



Проф. др Недељко Манојловић



## Алкил-халогениди (халогеналкани)

- Општа формула  $C_nH_{2n+1}X$  или  $R-X$  при чему је  $R$ -било која алкил група. Ако је халоген везан за ароматични прстен онда је реч о арил-халогенидима.
- Арил-халогениди су у поређењу са алкил-халогенидима екстремно нереактивни.
- Веза угљеник-халоген у алкил-халогенидима настаје преклапањем  $sp^3$  хибридне орбитале угљеника са  $p$ -орбиталом халогена.
- Од флуора до јода величина  $p$ -орбитала се повећава, а са њом и дужина угљеник-халоген везе. То значи да слаби угљеник-халоген веза.



# Номенклатура

У употреби су два система номенклатуре:

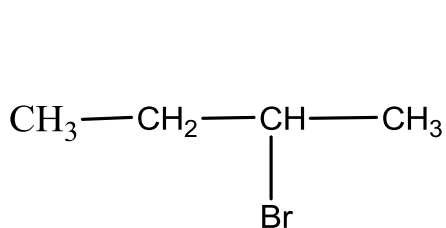
Уобичајена имена

Заснива се на старијем термину алкил-халогенид

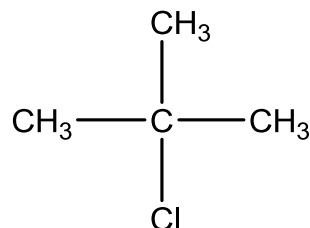
- $\text{CH}_3\text{Cl}$  метил-хлорид
- $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  *terc*-бутил-хлорид

IUPAC номенклатура

- атом халогена се третира као супституент алкановог скелета
- ова једињења се именују тако што се имену основног угљоводоника додају префикси флуор-, хлор-, бром- или јод-.



2-бромпентан

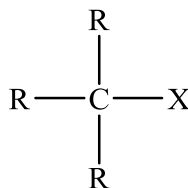
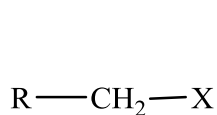


2-хлор-2-метилпропан



# Номенклатура

- Неки алкил-халогениди се широко примењују као растварачи, па су познатији под својим уобичајеним именима, као на пример:
  - угљен-тетрахлорид,  $\text{CCl}_4$
  - хлороформ,  $\text{CHCl}_3$
  - метилен-хлорид,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- Деле се на примарне, секундарне и терцијарне у зависности од тога за који угљеников атом је везан атом халогена.



примарни

секундарни

терцијарни

- Халогенметани се обично групишу у примарне халогениде иако они припадају одвојеној групи, посебно када је у питању њихова реактивност



## Физичке особине

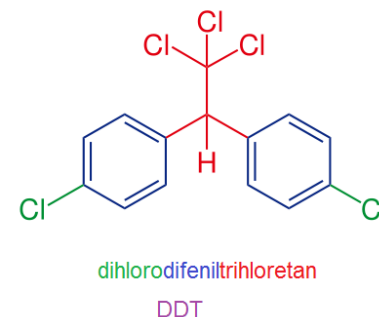
- Због веће молекулске масе, имају знатно више тачке топљења од алкана са истим бројем угљеникових атома.
- Поларни су али нерастворни у води.
- Растворни су у уобичајеним органским растварачима, а и сами су добри растварачи за многа органска једињења.
- Испарљивост опада са:
  - порастом молекулске масе дуж халогене серије
  - порастом атомског броја халогена
- Имају већу густину од угљоводоника.
- Густина им расте са порастом дужине низа због повећања Van der Waals-ових сила
- Халогеновани алкани који имају више од 65 % халогена у молекулу тежи су од воде



## Физиолошко дејство:

- Испарљиви алкил-халогениди при удисању, ако су у великим концентрацијама, имају анестетичко дејство
- Изложеност организма чак и ниским концентрацијама у току дужег периода доводи до деградације јетре
- Акутна токсичност угљен-тетрахлорида изгледа да је иста као и  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCN}$

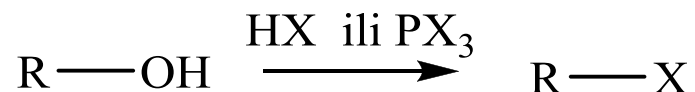
инсектицид





## Добијање алкил-халогенида

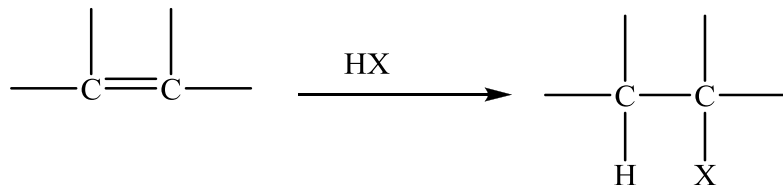
1. Из алкохола:



2. Халогеновање угљоводоника

1. Слободно-радикалско халогеновање алкана
2. Алилна супституција алкена
3. Бензилна супституција

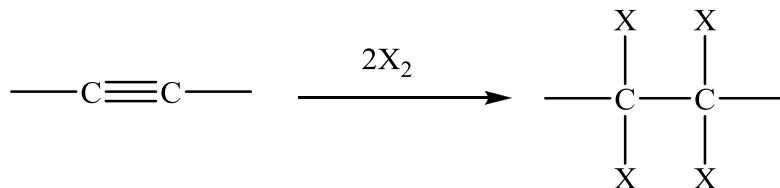
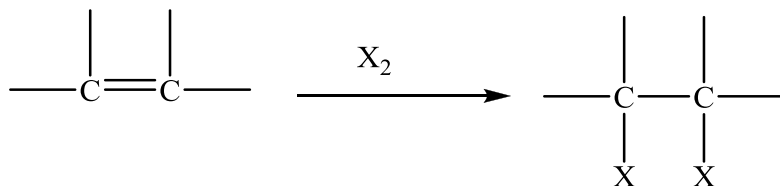
3. Адиција халогеноводоника на алкене (Марковниковљево и анти-Марковниковљево правило)





# Добијање алкил-халогенида

## 4. Адиција халогена на алкене и алкине



## 5. Измена халогена







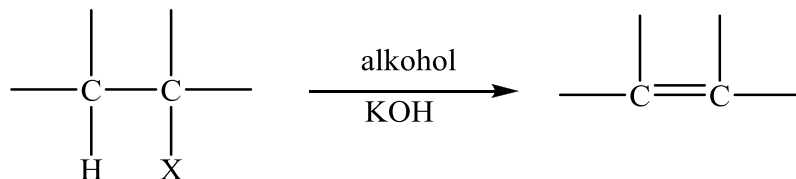
# Реакције алкил-халогенида

- Алкил-халогениди су поларни молекули при чему је највише поларизована угљеник-халоген веза
  - Ова чињеница има два ефекта на реактивност:
    - електронегативност чини да халоген релативно лако дисосује као  $X^-$
    - позитивна шаржа на  $\alpha$ -C-атому тежи да привуче електроне од суседног  $\beta$ -C-атома што са друге стране повећава лакоћу уклањања протона са  $\beta$ -C-атома.
1. Први ефекат омогућава замену халогенидног јона другим нуклеофилом преко 2 механизма:
    - $S_N2$  (супституција, нуклеофилна, бимолекулска) – има кинетику другог реда
    - $S_N1$  (супституција, нуклеофилна, мономолекулска) – има кинетику првог реда
  2. Други ефекат води елиминацији халогеноводоничних киселина такође преко 2 механизма:
    - $E1$  (елиминација мономолекулска)
    - $E2$  (елиминација бимолекулска)

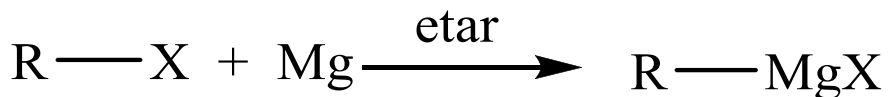


# Реакције алкил-халогенида

## 1. Дехидрохалогеновање алкил-халогенида



## 2. Добијање Грињаровог реагенса



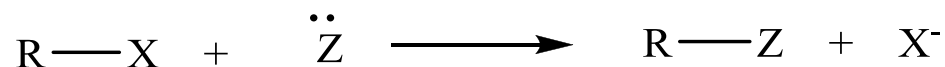
## 3. Редукција





## Алкилхалогениди

### Нуклеофилна супституција

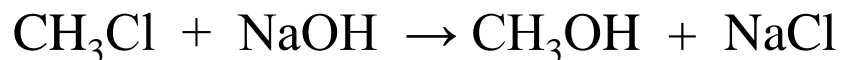


Z је нуклеофил и то може бити:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{O}^-$ ,  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ....

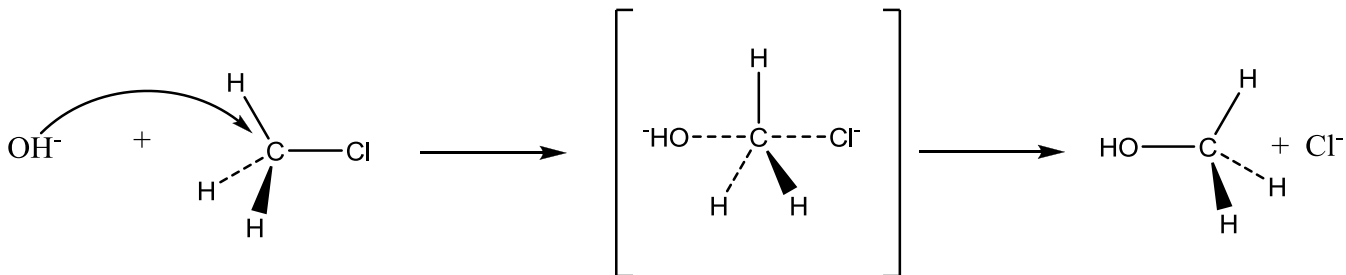


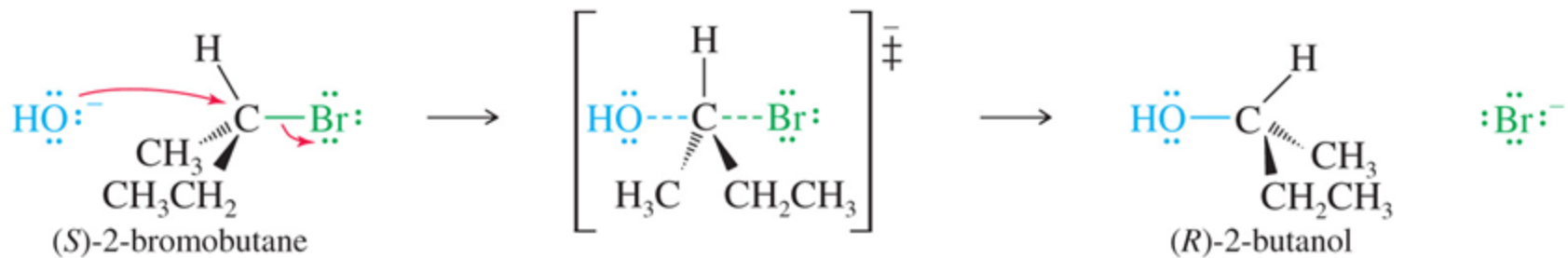
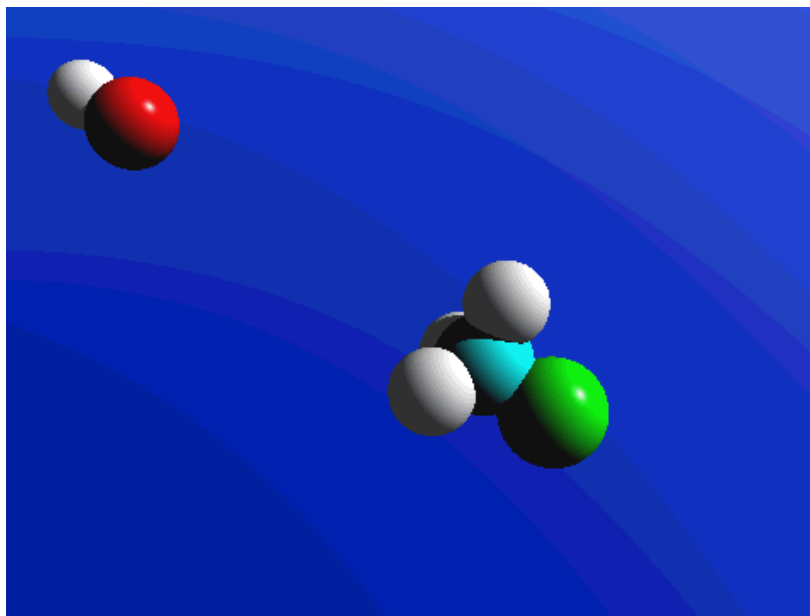
## Реакције $S_N2$ типа

- Загревањем метил-хлорида и натријум-хидроксида у води добијају се у високом приносу метанол и натријум-хлорид



- Ова реакција има кинетику другог реда, односно припада  $S_N2$  типу
- На основу производа  $S_N2$  реакција оптички активних једињења утврђено је да при овим реакцијама долази до промене конфигурације



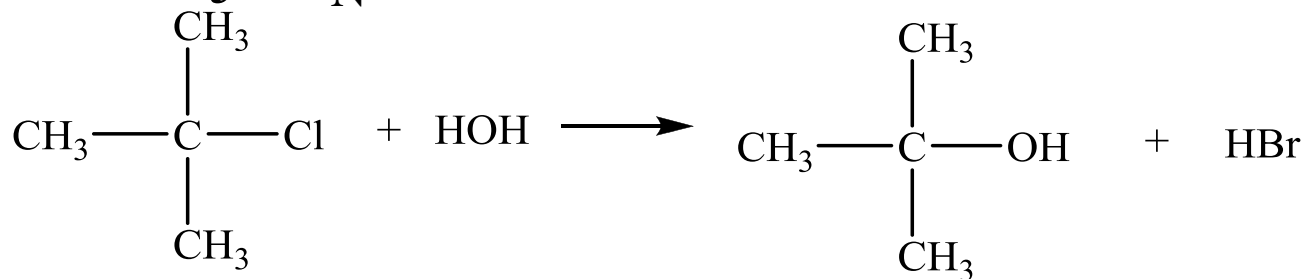




- Нуклеофил  $\text{OH}^-$  се приближава метил-хлориду са супротне стране од групе која одлази ( $\text{Cl}^-$ )
- Симултано грађење нове и раскидање старе везе
- Walden-ова инверзије - промена конфигурације
- Реактивност у овим реакцијама зависи од лакоће замене одлазеће групе  
способност одласка групе:  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
- Веће негативно наелектрисање и већа базност нуклеофила условљава већу реактивност
- У апротичним растварачима је реакција бржа
- Ред реактивности алкил-халогенида:  
метил-халогениди > примарни > секундарни > терцијарни



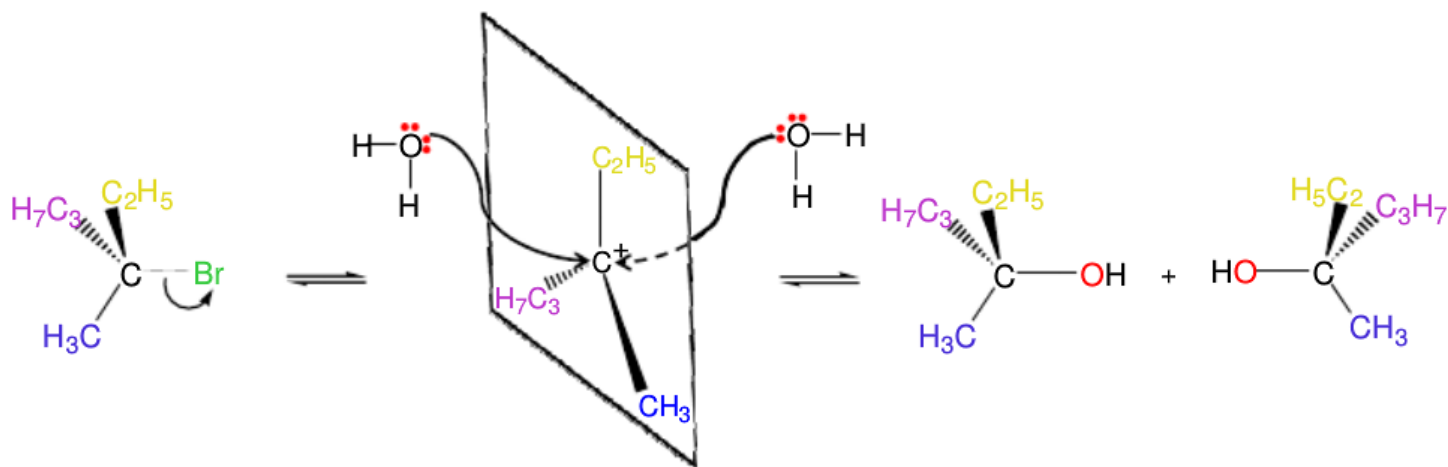
## Реакције $S_N1$ типа



2-хлор-2-метил-пропан

2-метил-2-пропанол

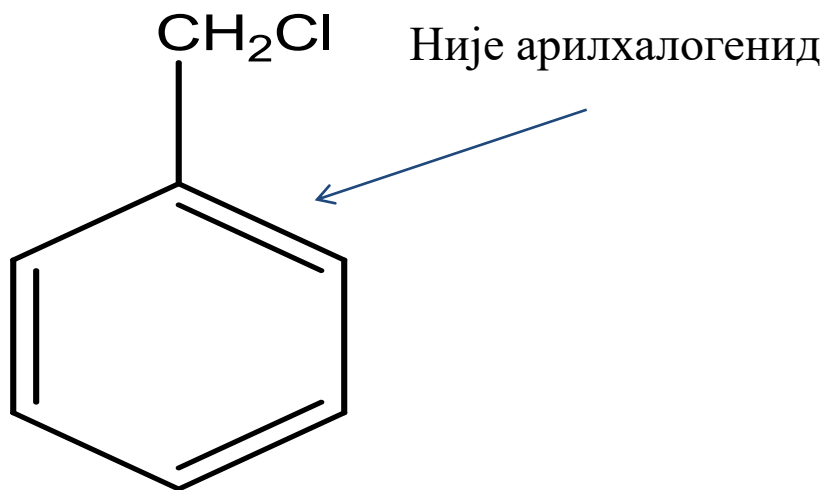
- Овакве реакције у којима долази до супституције у молекулу супстрата молекулама који су делови растварача, назива се *солволиза*. У конкретном случају реч је о *хидролизи*, јер је растварач вода.





## Арилхалогениди

- Једињења код којих је халогенид директно везан за ароматични прстен
- Општа формула  $\text{Ar-X}$
- Арилхалогенид није свако једињење које садржи халогенид и ароматични прстен



бензил-хлорид

Арилхалогениди се по својим особинама и начину добијања веома разликују од арилхалогенида:

- релативно су неактивни према реакцијама нуклеофилне супституције
- за ова једињења су карактеристичне реакције нуклеофилне ароматичне супституције



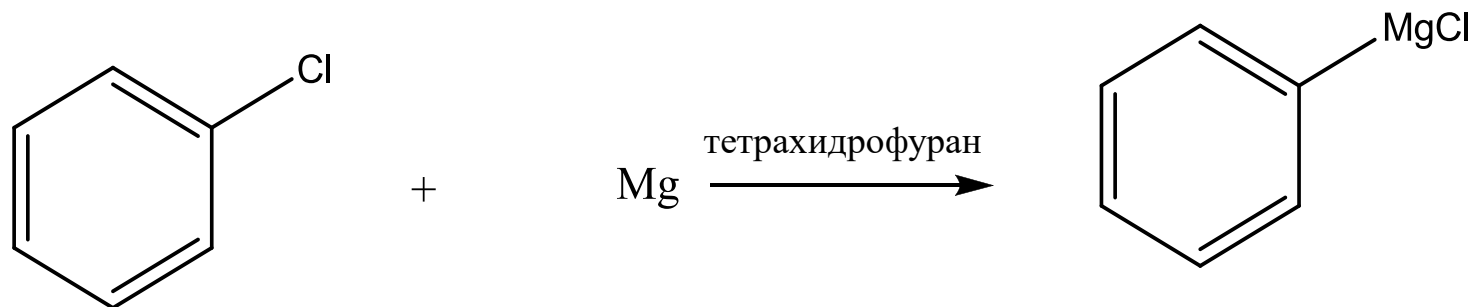
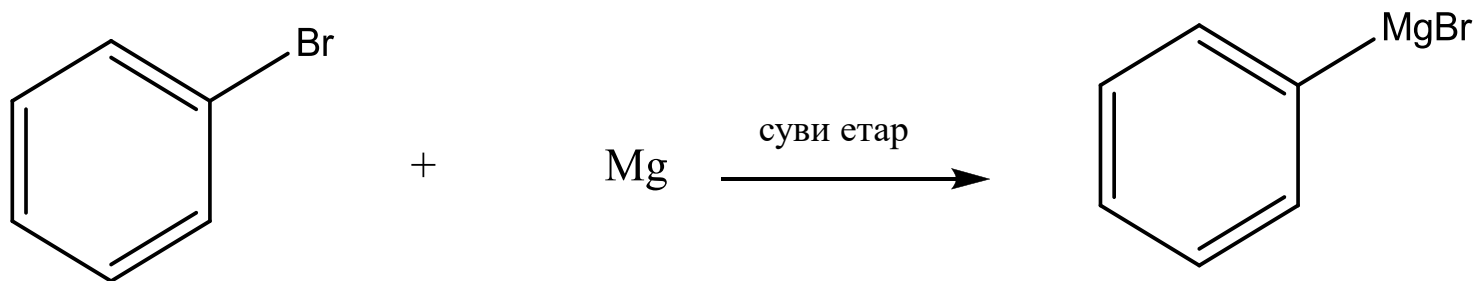


- Арилхалогениди лакше подлежу супституцији ако се на ароматском прстену налазе, осим халогенида и групе које привлаче електроне ( $-\text{NO}_2$  ,  $-\text{NO}$ ,  $-\text{CN}$ )
- Ароматични прстен може бити подвргнут реакцијама електрофилне ароматске супституције нитровању, сулфоновању, халогеновању и Friedel-Crafts-овом алкиловању.
- Халоген делује дезактивирајуће и диригује супституцију у о- и р- положај



# Реакције арилхалогенида

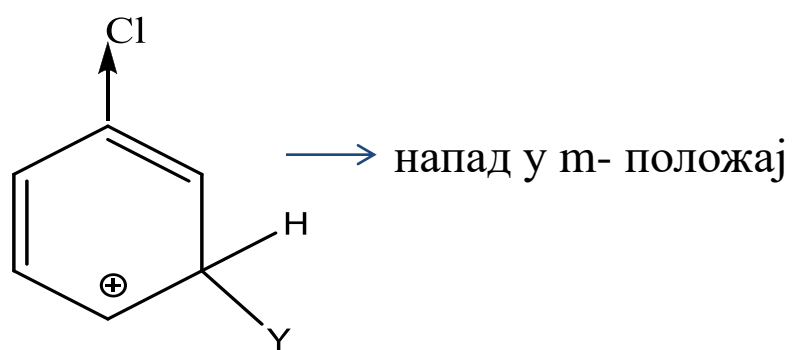
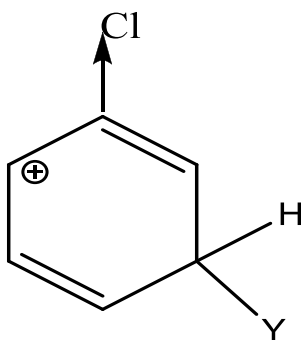
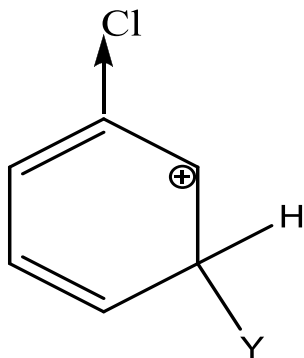
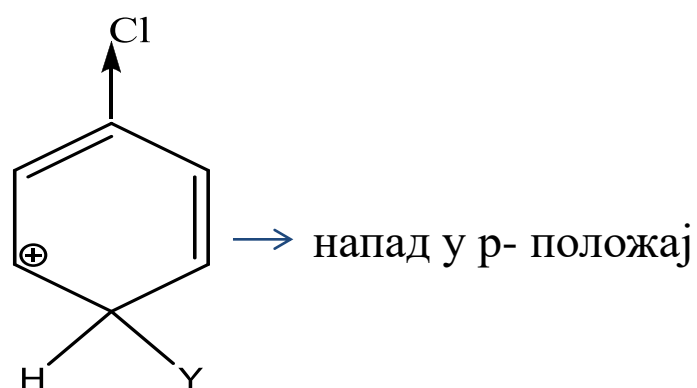
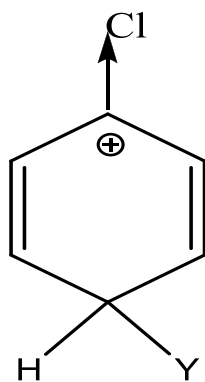
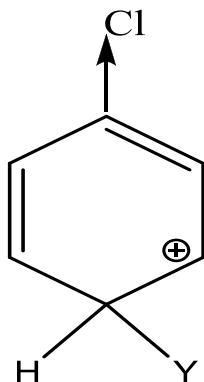
## 1. Добијање Grignard-ових реагенса



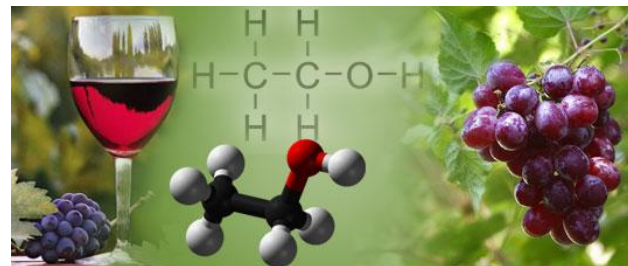


## 2. Супституција у прстену, електрофилна ароматична супституција

- X (халоген) дезактивира и диригује супституцију у о- и р- положај

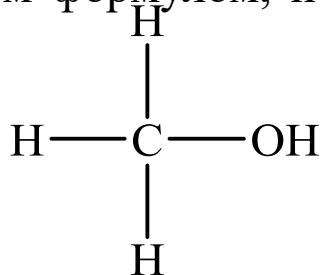


- Алкохоли су једињења која имају хидроксилну (-ОН) групу везану за угљоводонични низ
- Могу се сматрати дериватима воде, где је један атом водоника замењен алкил групом

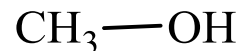


## Структура и номенклатура

- Општа формула засићених монохидроксилних алкохола отвореног низа је  $C_nH_{2n+2}O$
- Први члан хомологичног низа има молекулску формулу  $CH_4O$
- Са овом молекулском формулом, поштујући правила валенце могућа је само једна структура



или





- Алкохоли се класификују у:
  - Примарне ( $R-CH_2-OH$ )
  - Секундарне ( $R_2-CH-OH$ )
  - Терцијарне ( $R_3-C-OH$ )

Метил алкохол се обично сврстава у групу са примарним алкохолима

Према броју хидроксилних група алкохол се дели на:

монохидроксилне

двохидроксилне

трохидроксилне

полихидроксилне

У зависности од структуре угљоводоничног низа, могу бити алифатични (незасићени или засићени), циклични или ароматични који се називају феноли.

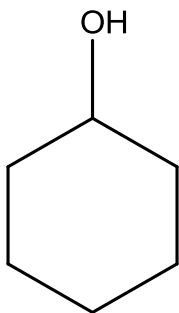


- Реч алкохол се, почев од 18. века, односи на активан принцип опојних пића.
- Сматра да ова реч води порекло од арапске речи al-kul, која је коришћена за ситно спрашен антимон-сулфид, који су Арабљанке употребљавале као козметичко средство за црњење трепавица.
- Касније је израз употребљаван за ма коју fino уситњену супстанцу, а затим у 16. веку у смислу „есенција” тј. основни или кључни састојак (алкул-вини – есенција из вина)
- У првој половини 19. века израз алкохол почео је да се употребљава за алкохол из вина
- Три система номенклатуре:
  - Радикал-функцијски: по алкил групи, за коју је везана хидроксилна група, даје се назив, па се томе дода посебна реч алкохол. Између ове две речи ставља се цртица
  - Као деривати карбинола (друго име метил-алкохола): имена се граде из назива супституената – алкил групе (или група, поређаних по абecedном реду) као префикса и речи карбинол
  - IUPAC номенклатура

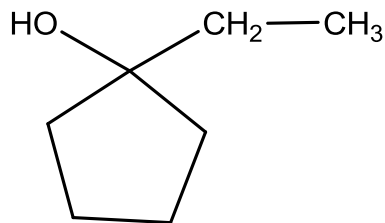


## Правила IUPAC номенлатуре за алкохоле

- Најдужи угљеников низ који садржи хидроксилну групу одређује главни део назива
  - То не мора бити увек и најдужи низ у молекулу!
- Називу одговарајућег засићеног угљоводоника додаје се наставак –ол
- Угљоводонични низ обележава се бројевима, почев од краја који је ближи ОН- групи
- Бочним низовима даје се назив и њихов положај такође означава одговарајућим бројевима, према правилима која важе за угљоводонике
- Циклични алкохоли зову се циклоалканоли
  - Угљеников атом прстена за који је везана хидроксилна група аутоматски се означава бројем 1



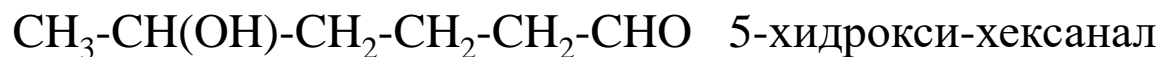
циклохексанол



1-етил-циклопентанол



- Као супституент, ОН група се зове “хидроксилна група”
- Означава се префиксом “хидрокси-” када је присутна и друга група, која има предност при навођењу, или када се хидроксилна група налази у бочном низу.



## Физичке особине

- Када се упореде са алканима, имају абнормално високе тачке кључања
- Разлог за високе тачке кључања је исти као и код воде: асоцијације молекула преко водоничне везе
- Привлачне силе између молекула алкохола нису тако велике као оне између молекула воде, зато што водоникови атоми алкил-група не граде водоничну везу
- С друге стране, волуминозност алкил група смањује вероватноћу повољне оријентације два молекула алкохола за грађење водоничне везе између двеју хидроксилних група





- Са порастом молекулске масе долази и до пораста тачке кључања за примарне алкоhole, и тај пораст за сваку нову метиленску групу износи око  $18^{\circ}\text{C}$
- За дату молекулску масу, рачвање угљоводоничког низа смањује тачку кључања као и код угљоводоника
  - Тачке кључања n-, i- и t-бутил-аклохола су  $117$  и  $25,5^{\circ}\text{C}$ .
- Додецил-алкохол је први алкохол са нормалним (правим) низом који је чврст на собној температури
- Алкохол који садрже три или мање од три C-атома као и t-бутил-алкохол мешају се са водом на  $20^{\circ}\text{C}$ 
  - већ n-бутил-алкохол растворљив је у води само  $8\%$  док су примарни алкохоли са више од 5 C-атома растворљиви у води чак мање од  $1\%$
- Молекули алкохола могу градити водоничну везу са молекулима воде, па тако долази до мешања две течности

## Добијање алкохола може бити:

- Индустрijско
  - Хидратација алкена
  - Врење угљених-хидрата
- Лабораторијско



# Етанол

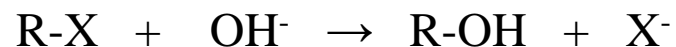
- Етанол је један од најстаријих синтетских органских једињења којим се човек користи.
- Има велику примену у индустрији као растварач за боје, лакове, мирисе и зачине, а такође се користи и као растварач за извођење многих реакција.
- Етанол се налази у алкохолним пићима. За ту сврху се добија ферментацијом шећера.
- Медицински етил-алкохол се класификује као хипнотик (успављивач). Мање је токсичан од осталих алкохола.
- У продаји се среће алкохол који је 95 %
- Чист етил-алкохол назива се апсолутни алкохол и знатно је скупљи од 95%-ног алкохола.





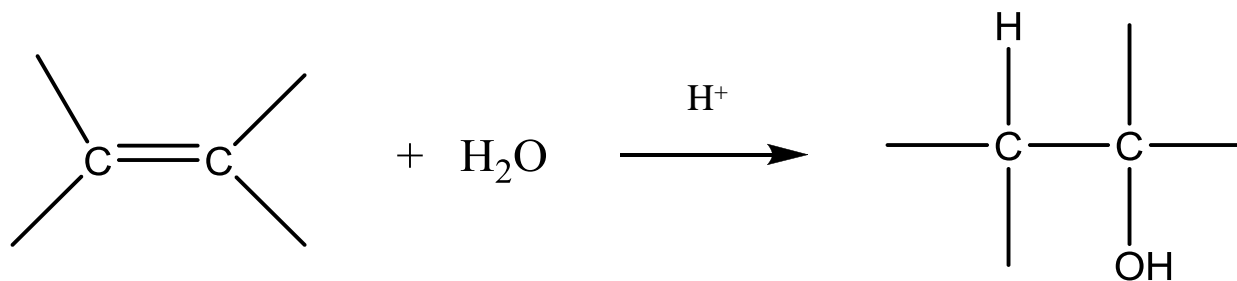
# Лабораторијско добијање алкохола

## 1. Хидролизам алкил – халогенида



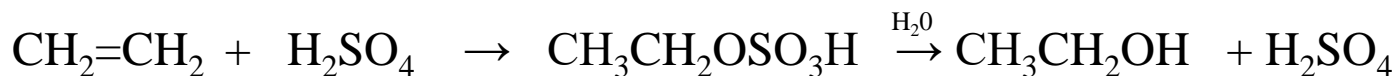
## 2. Из алкена

– Каталитичком адицијом воде

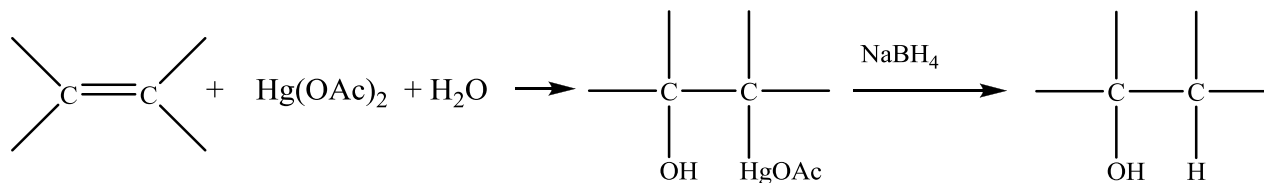




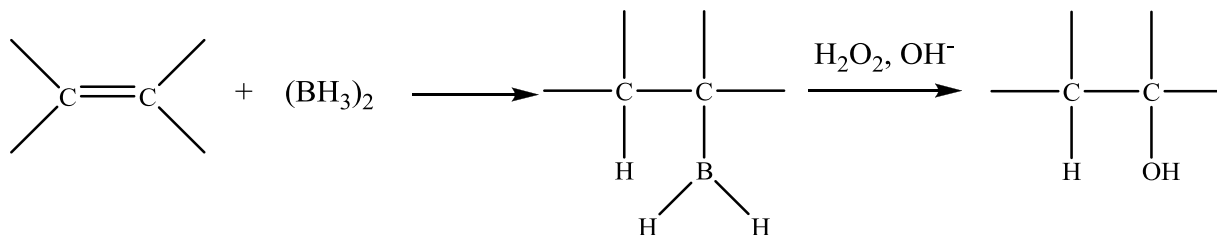
- Адицијом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на алкене и хидролизом добијеног алкил-хидрогенсулфата



- Оксимеркурирање и демеркурирање (Марковниковљево правило)

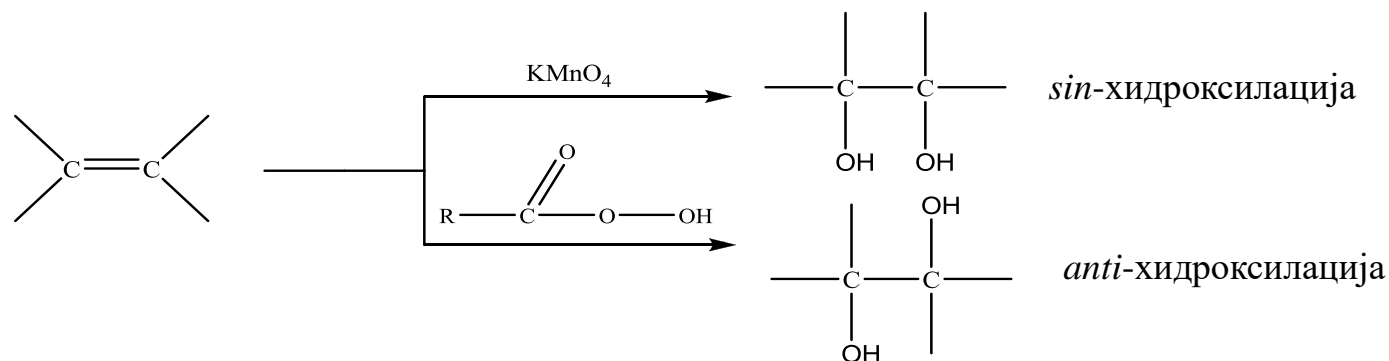


- Хидроборовањем-оксидацијом алкена (анти-Марковниковљево правило)

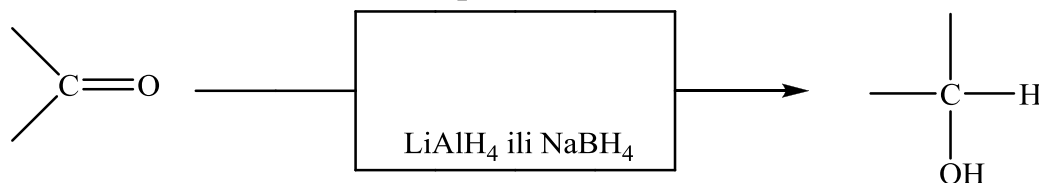




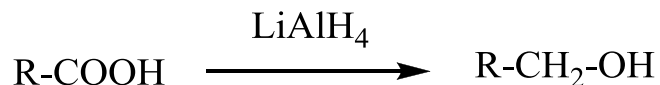
– Хидроксилација алкена (добиају се диоли)



3. Редукција карбонилних једињења  
 $\text{H}_2, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$



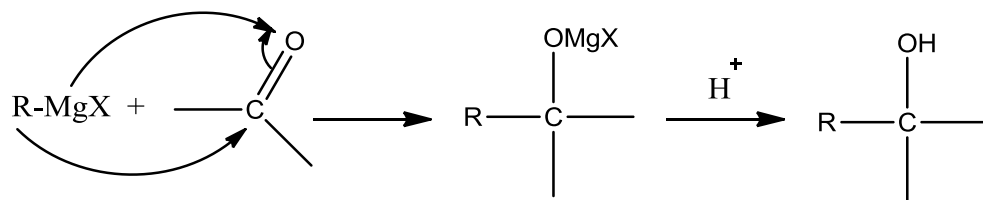
4. Редукција киселина и естара





5. Реакцијом Grignard-овог реагенса са:

- Алдехидима и кетонима (настају примарни, секундарни и терцијарни алкохоли)



- Етилен-оксидом
- Естрима

6. Алдолна кондензација (добијају се β-хидрокси-карбонлна једињења) – код карбонилних једињења



## Хемијске особине алкохола

- Реакције алкохола обухватају раскидање или C-OH везе (уз уклањање OH групе) или O-H везе (уз уклањање H – атома).
- Ова два типа реакција могу укључити супституцију, у којој долази до замене -OH групе или H-атома, или елиминацију, која води формирању двоструке везе.

## Реакције са раскидањем C-O везе

1. Реакција са халогеноводоничном киселином



- Халогеноводоничне киселине преводе алкоhole у алкил-халогениде
- HCl (најмање реактиван од свих халогеноводоника), захтева присуство Lewis-ове киселине, обично  $\text{ZnCl}_2$  за реакцију са примарним и секундарним алкохолима
- Реактивност халогеноводоника:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$
- Реактивност алкохла: алил-, бензил  $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$



- Лукас-ов тест служи за разликовање примарних, секундарних и терцијалних алкохола заснива се на њиховим релативним брзинама реакције са  $\text{HCl}$ .
- Реагенс је раствор  $\text{ZnCl}_2$  у  $\text{HCl}$ .
- Примарни алкохоли растварају се у овом реагенсу градећи оксонијум-соли, па раствор остаје бистар дуже време, због мале брзине настајања алкил-халогенида.
- Секундарни алкохоли дају најпре бистар раствор, који постаје мутан после пет минута, и на крају се одвајају два слоја.
- Терцијарни алкохоли реагују са реагенсом тако брзо, да се стварање раствора тешко детектује, јер се одмах издваја хлорид.

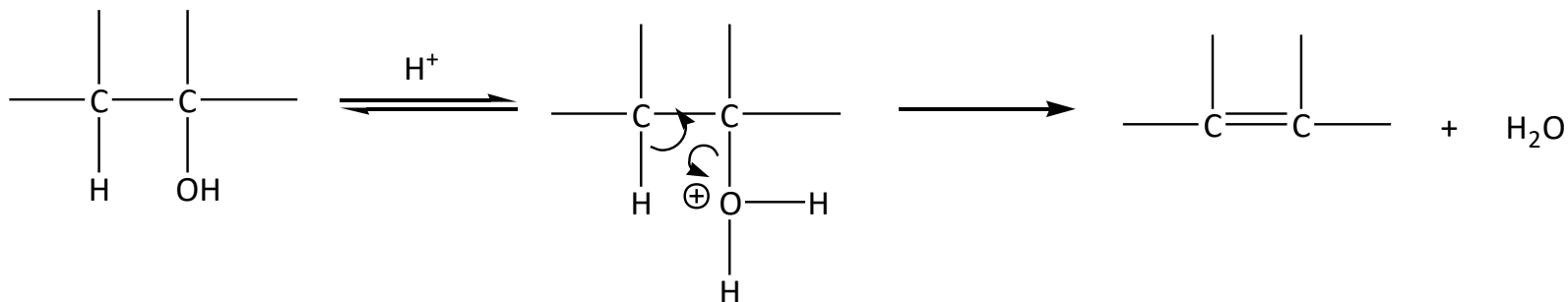




## 2. Реакција са фосфортрихалогенидима



## 3. Дехидратација алкохола



Ред реактивности алкохола је:

терцијарни > секундарни > примарни

Интермедијер је карбонијум-јон, па су могућа премештања

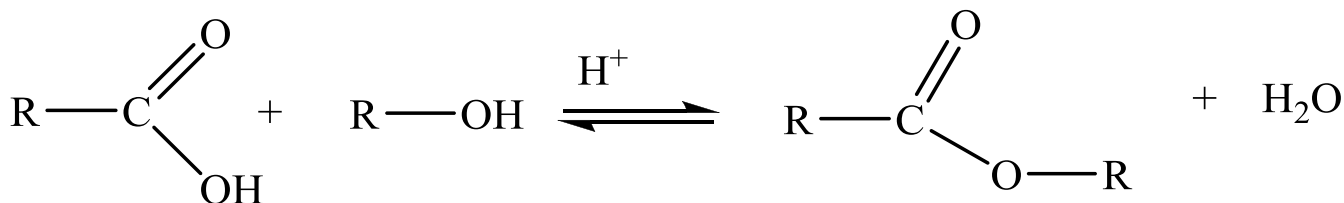


## Реакције са раскидањем О-Н везе

### 4. Реакција са активним металима (алкохоли као киселине)



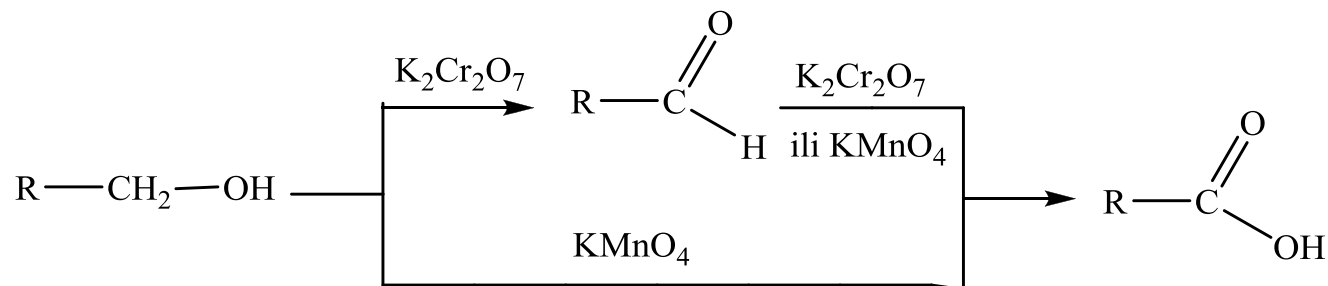
- Реакција са алкохолима је спорија од реакције са водом
    - Опада са порастом молекулске масе алкохола
    - Киселост алкохола опада у низу  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$
  - На основу међусобних реакција појединих група једињења, а према правилу да јача киселина истискује слабију из њене соли, утврђен је релативни ацидитет неких група једињења
  - Релативна киселост  $\text{H}_2\text{O} > \text{R-OH} > \text{HC}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3 > \text{R-H}$
  - Релативна базност  $\text{OH}^- < \text{RO}^- < \text{HC}\equiv\text{C}^- < \text{NH}_2^- < \text{R}^-$
- ### 5. Естерификација (Реакције добијања естара са органским киселинама су реверзибилне и катализоване малом количином јаке киселине, најчешће сумпорне)



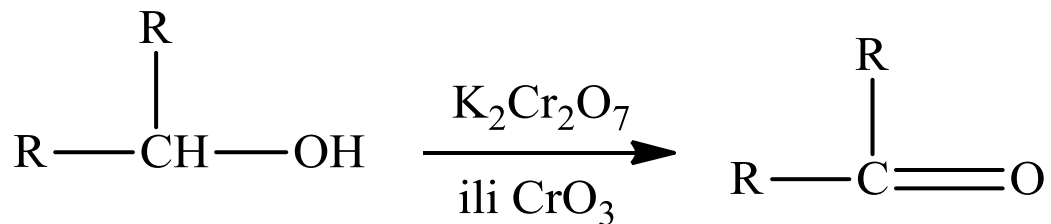


## 6. Оксидација у алдехиде и кетоне

- Примарни алкохоли се оксидују до алдехида помоћу калијум-дихромата или директно до карбоксилних киселина помоћу калијум-перманганата.



- Секундарни алкохоли се оксидују до кетона

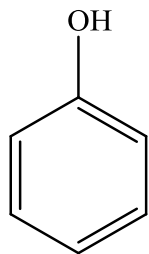


- Терцијарни алкохоли не подлежу реакцијама оксидације

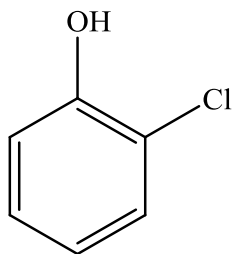


## Феноли

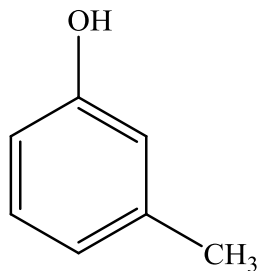
- Општа формула Ar-OH



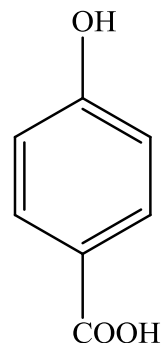
**фенол**



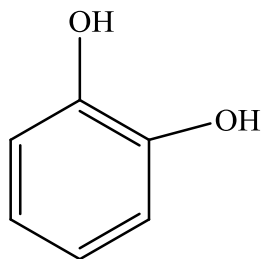
**о-хлор-фенол**



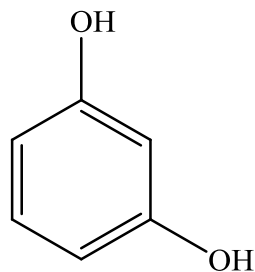
**т-крезол**



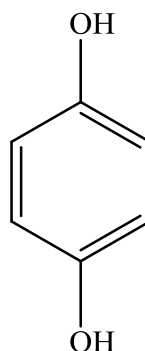
**р-хидрокси-бензоева киселина**



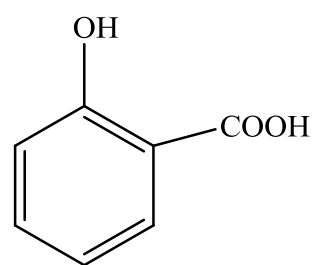
**катехол**



**резорцинол**



**хидрохинон**



**салицилна киселина**



- Распрострањени су у природи
- Имају изражено физиолошко дејство, па налазе, примену у медицини, затим као хербициди, а поједини су важни индустријски материјали
- Према броју хидроксилних група деле се на: моно-, ди- и полихидроксилне феноле
- Носе име по свом најједноставнијем представнику фенолу,  $C_6H_5OH$

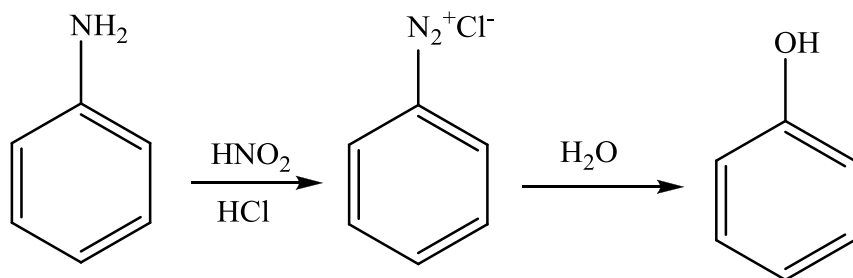
## Физичке особине

- Чисти феноли су бистре течности или чврсте супстанце са ниском тачком топљења, али прилично високом тачком кључања. Имају високе тачке кључања јер су им молекули везани интермолекулским водоничним везама.
- Сам фенол је донекле растворан у води (9 г. у 100 г. воде на  $25^{\circ}C$ ), углавном због водоничних веза које гради са водом
- Уколико нису присутне неке групе које узрокују обојеност, сами феноли су безбојни. Међутим, лако се оксидишу. Зато, уколико нису пажљиво пречишћени, већина фенола је обојена црвенкастом бојом, која потиче од оксидованих продуката
- Течни феноли имају више тачке кључања од нормалних алифатичних хомолога који имају исту молекулску масу, због водоничне везе међу молекулима

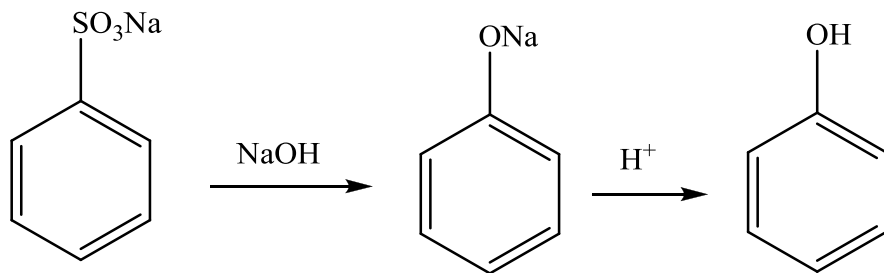


## Добијање фенола

### 1. Хидролиза диазонијумових соли.



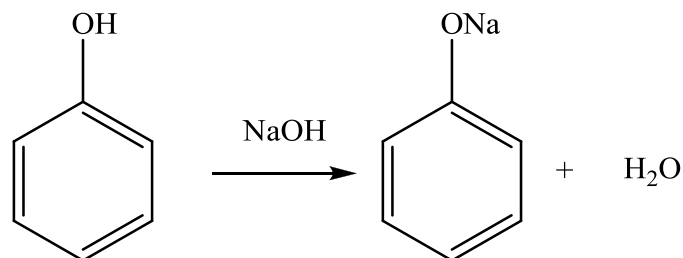
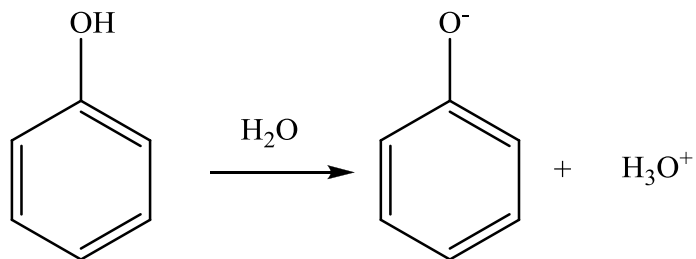
### 2. Реакција сулфоната с алкалијама





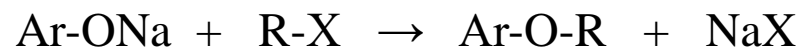
## Реакције фенола

### 1. Киселост. Стварање соли.



Групе које отпуштају електроне смањују киселост фенола.

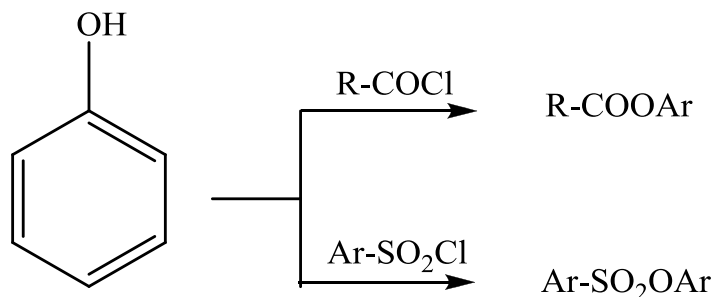
### 2. Добијање етара. Вилиамсонова синтеза





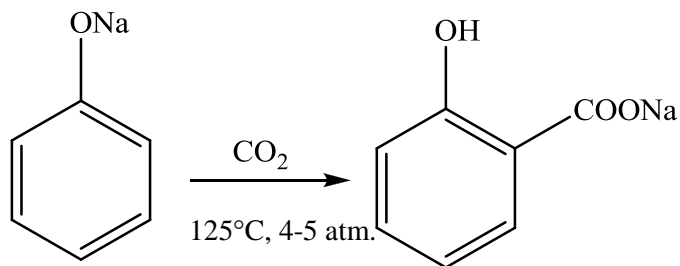
## Реакције фенола

### 3. Добијање естара.



4. Електрофилна ароматична супституција. (хидроксилна група је снажно активирајућа група која диригује даљу електрофилну ароматичну супституцију у *ortho* и *para* положајима). Феноли могу да подлежу реакцијама електрофилне ароматичне супституције и то: сулфоновање, нитровање, ациловање, алкиловање, халогеновање.

### 5. Колбеова реакција.

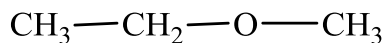




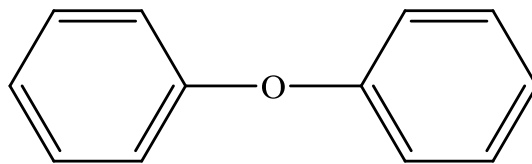


## Етри

- Најпростији етри имају општу формулу  $C_nH_{2n+2}O$  па су стога изомерни са алкохолима
- Општа формула етра се може приказати  $R-O-R$ ,  $R-O-Ar$ ,  $Ar-O-Ar$
- Први члан серије има молекулску формулу  $C_2H_6O$
- Структура  $CH_3-O-CH_3$



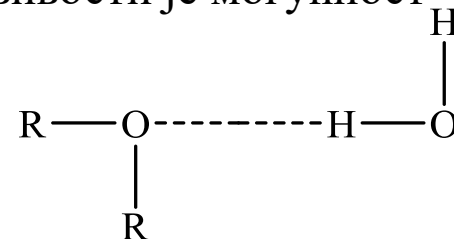
етил-метил-етар



дифенил-етар

### Физиче особине

- Етри поседују јако мали диполни моменат.
- Температуре кључања су због мале поларности врло ниске, а приближно су исте као код алкана.
- Растворни су у води скоро као алкохоли. Разлог добре растврљивости је могућност грађења водоничне везе са молекулима воде.



# Добијање етара

МЕДИЦИНСКИ ФАКУЛТЕТ  
УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ

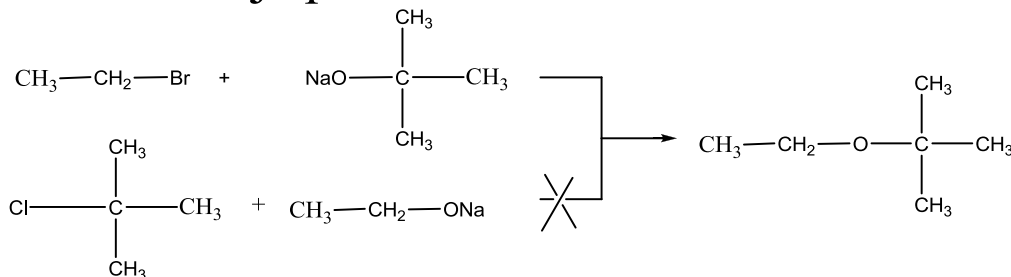


THE MEDICAL FACULTY  
UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC

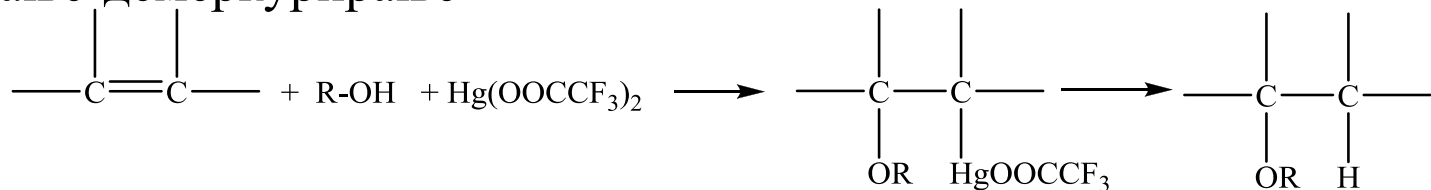
## 1. Вилиамсонова синтеза



- За ову реакцију се не могу употребити арил-халогениди јер су слабо реактивни за нуклеофилне супституције.
- Терцијарни алкил-халогениди не подлежу реакцији Вилиамсонове синтезе.
- За синтезу несиметричних диалкил-етара, у принципу постоје увек две комбинације реагенаса, од којих је једна боља.
- Нпр. за синтезу *tert*-бутил-етил-естра теоретски су могуће следеће комбинације реактаната:

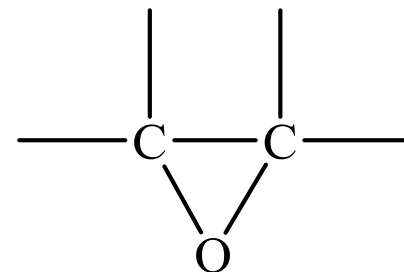


## 2. Алкоксимеркурирање-демеркурирање



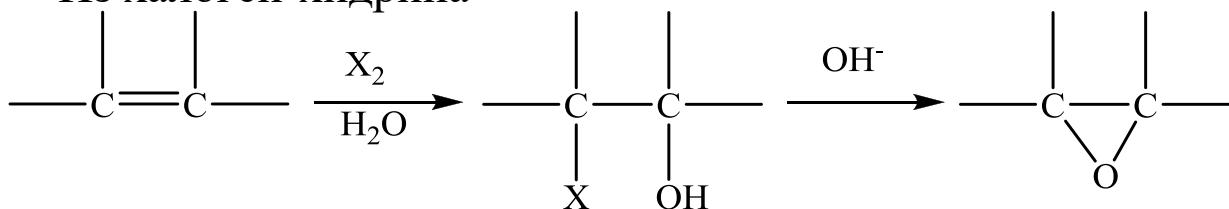


## Епоксиди

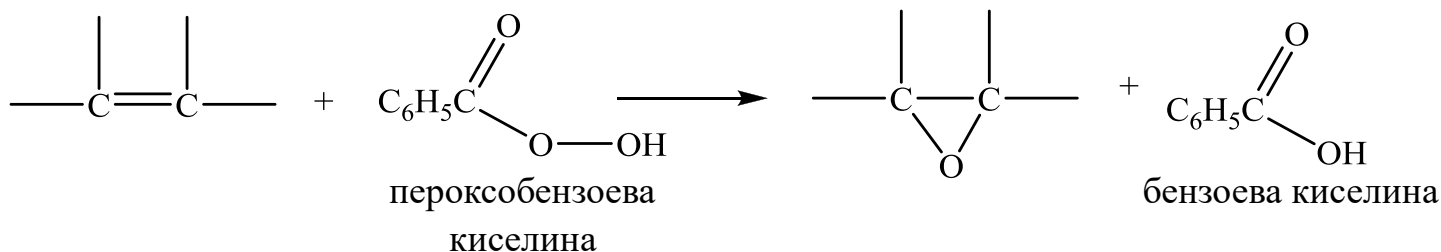


- Епоксиди су трочлани циклични етри.

1. Из халоген-хидрина



2. Деловањем пероксида на двоструку везу угљеник-угљеник

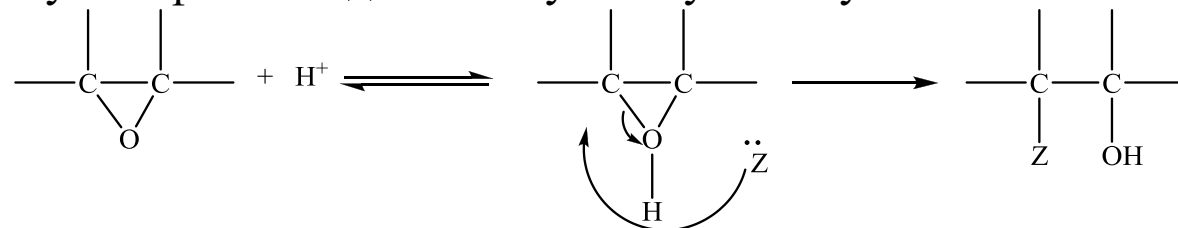




# Реакције епоксида

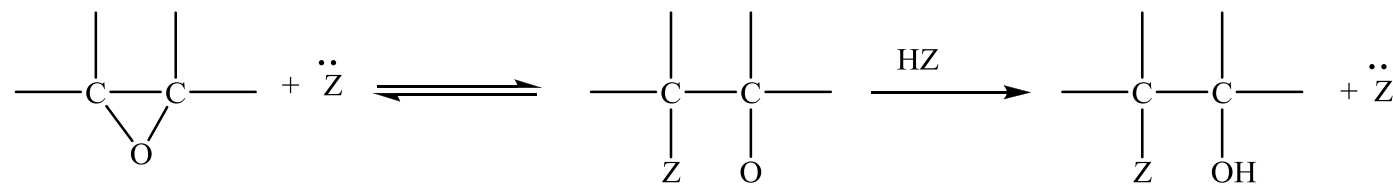
## 1. Кисело-катализовано цепање епоксида

Нуклеофил напада више супституисани угљеников атом.



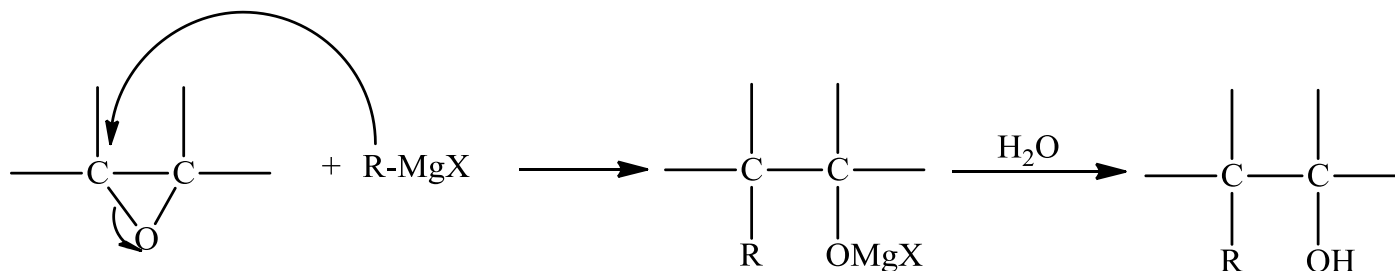
## 2. Базно-катализовано цепање епоксида

Нуклеофил напада мање супституисани угљеников атом.



## 3. Реакција с Грињаревим реагенсом

Нуклеофил напада мање супституисани угљеников атом

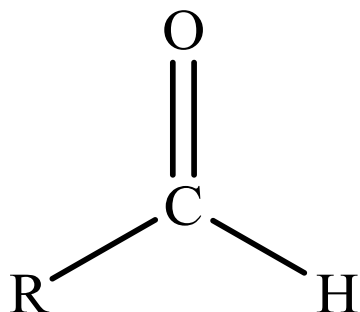




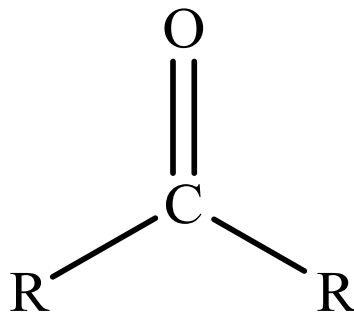
## *Алдехиди и кетони*

### Структура и номенклатура

- Општа формула алдехида:  $\text{RCHO}$
- Општа формула кетона:  $\text{RCOR'}$
- Групе R и R' могу бити алифатичне или ароматичне.
- Обе групе једињења садрже карбонилну групу,  $>\text{C}=\text{O}$ , па се често називају једним именом **карбонилна једињења**.



алдехид



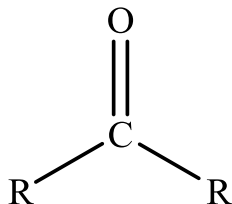
кетон



- Због сличности у структури алдехиди и кетони показују и сличности код већине својих карактеристика
- Међутим, чињеница да алдехиди имају један Н-атом везан за карбонилну групу, док су код кетона за карбонилну групу везана два С-атома, има за последицу:
  - (1) лако оксидовање алдехида у односу на кетоне, код којих је оксидација врло отежана
  - (2) већу реактивност алдехида у односу на кетоне према реакцији нуклеофилне адиције, која је карактеристична за карбонилна једињења



Структура карбонилне групе указује на то да:



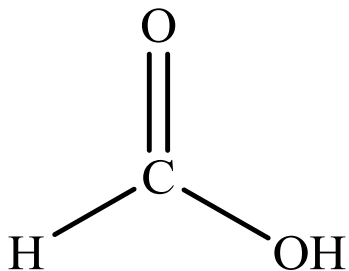
- Карбонилни угљеник има три  $\sigma$  везе.
- Пошто је карбонилни угљеников атом  $sp^2$  хибридизован све три  $\sigma$  везе леже у једној равни под углом од  $120^\circ$
- Преостала р орбитала карбонилног угљеника се преклапа са кисеоником и гради  $\pi$  везу што чини везу између карбонилног угљеника и кисеоника двоструком.
- Таква веза између карбонилног угљениковог атома и атома кисеоника је поларна ковалентна веза и представља главни реакциони центар свих карбонилних једињења, одговорна је за већину физичких и хемијских особина карбонилних једињења.



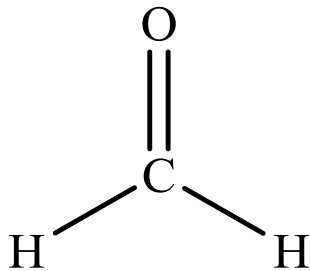
## Номенкатура

- Алдехиди

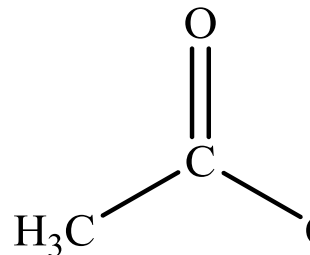
- Тривијална имена изводе се из тривијалних имена одговарајућих карбоксилних, тј. киселина са истим бројем С-атома. Корену латинског имена киселине додаје се реч алдехид.
- Пример: Формалдехид и ацеталдехид – одговарајуће киселине су “мравља” (acidum formicum) и сирћетна (acidum aceticum)



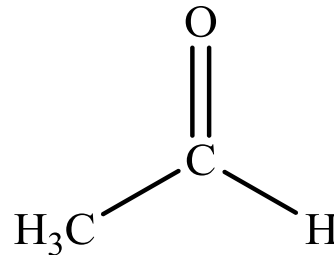
мравља киселина



формалдехид



сирћетна киселина



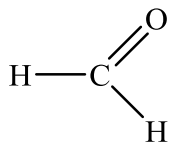
ацеталдехид



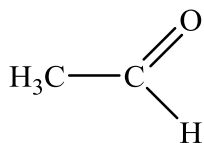


## IUPAC номенклатура

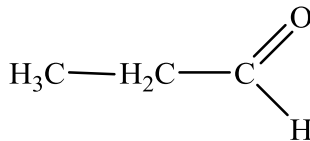
- Алдехиди добијају имена тако што се имену угљоводоника са најдужим низом дода наставак –ал. Тако би се претходно наведена два алдехида звала метанал и етанал.
- Основни низ се нумерише увек полазећи од карбонилне групе



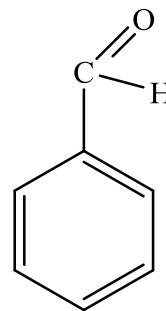
метанал



етанал



пропанал

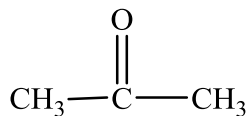


бензалдехид

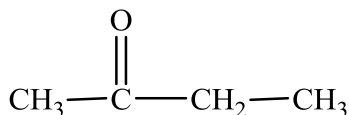


## Номенклатура кетона

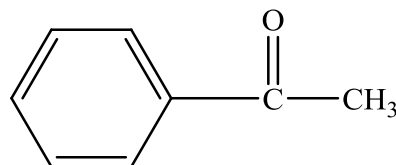
- По IUPAC номенклатури кетони добијају имена тако што се на име најдужег угљоводоничног низа додаје наставак **–он**. Положај карбонилне групе се обележава најмањим могућим бројем.



ацетон



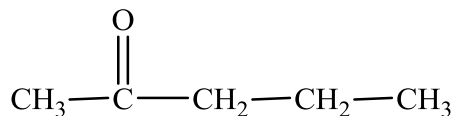
бутанон



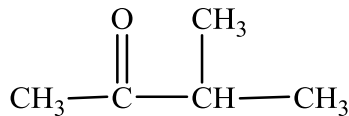
фенил-метил-кетон

етил-метил-кетон

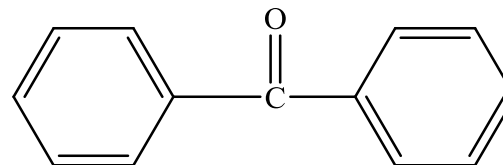
ацетофенон



метил-пропил-кетон



метил-изопропил-кетон



бензофенон



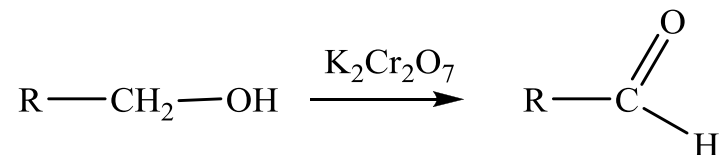
## Физичке особине

- Поларност молекула узрокује дипол-дипол интеракције, због чега имају више тачке кључања од неполарних једињења исте молекулске масе.
- Не граде интермолекулске водоничне везе, јер је код њих водоник везан само за угљеник. Због тога имају ниже тачке кључања него одговарајући алкохол или карбоксилне киселине.
- Нижи алдехиди и кетони су у приличној мери растворни у води, пре свега због водоничних веза са молекулима воде. Граница растворљивости је на око 5 C-атома.
- Алдехиди и кетони имају карактеристичан мирис и укус и увелико су одговорни, заједно са испарљивим масним киселинама, за укус и киселост – ужегlost устајале хране.

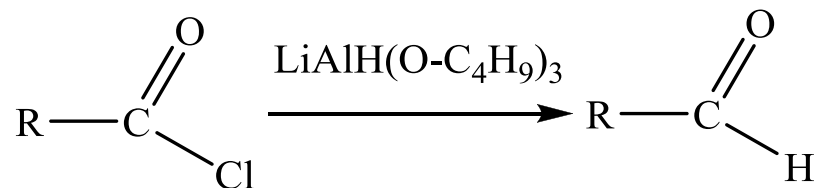


## Добијање алдехида

### 1. Оксидација примарних алкохола



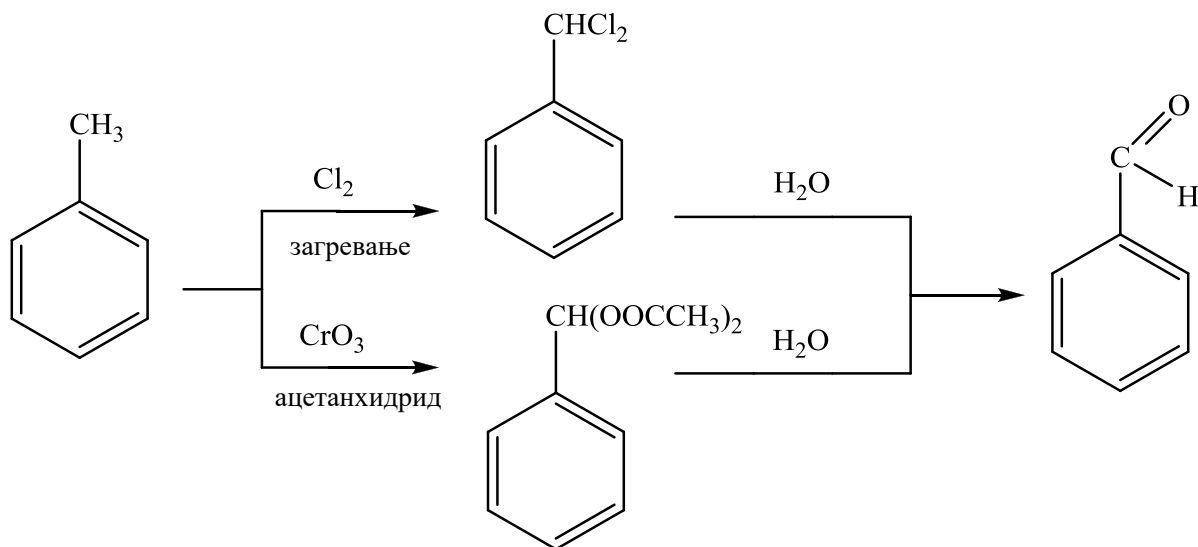
### 2. Редукција киселинских хлорида



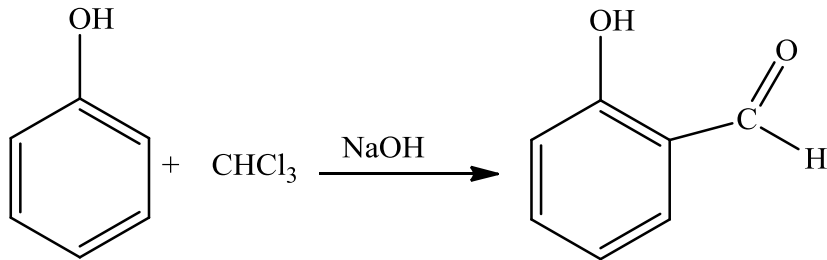


## Добијање алдехида

### 3. Оксидација метил-бензена



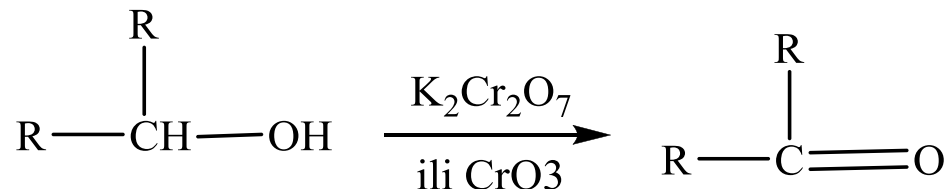
### 4. Рајмер-Тиманова реакција (Reimer-Tiemannova). Грађење фенолних алдехида.



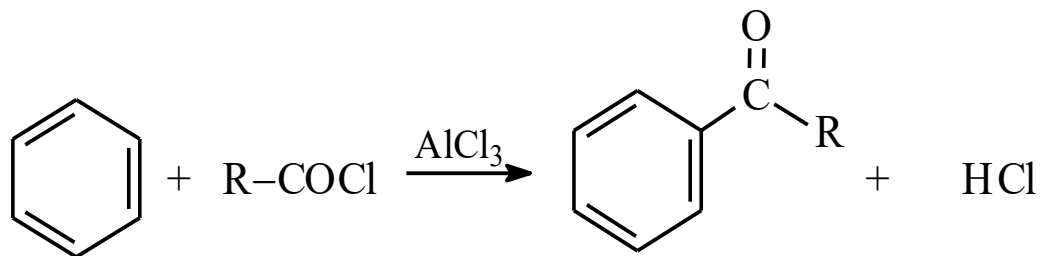


## Добијање кетона

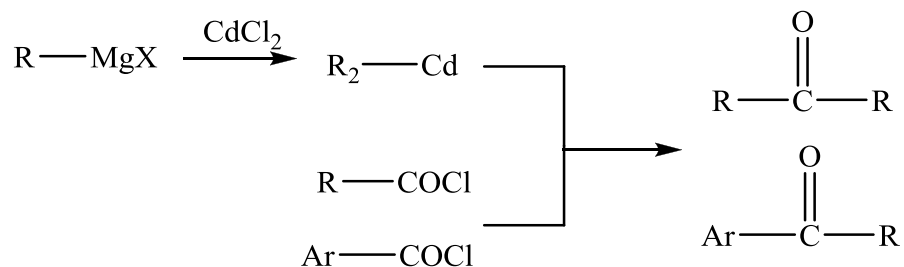
### 1. Оксидација секундарних алкохола



### 2. Фридел-Крафтсово ациловање (Friedel-Craftsovo)



### 3. Реакција између киселинских хлорида и органокадмијевих једињења.



### 4. Синтеза кетона помоћу ацетосирћетног естра



## Реакције карбонилних једињења

Карбонилна група одређује реакције алдехида и кетона, а то су:

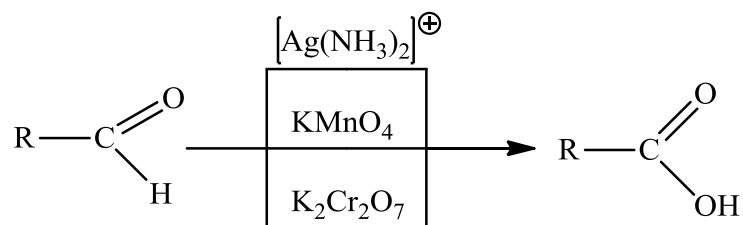
- Нуклеофилна адиција на карбонилну групу
- Повећање киселости водоникових атома који се налазе на  $\alpha$ -угљениковом атому.
- Карактеристична реакција за алдехиде и кетоне је реакција **нуклеофилне адиције**.
- Алдехиди подлежу лакше реакцијама нуклеофилне адиције у односу на кетоне.



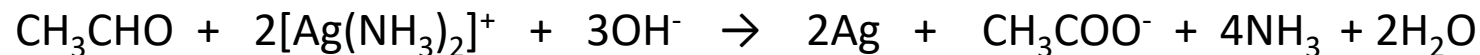
## Реакције алдехида и кетона

### 1. Оксидације

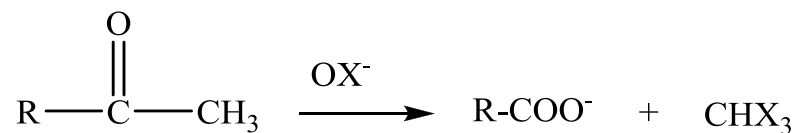
- Алдехида (ова реакција служи за доказивање алдехида)



Толенов тест (реакција сребрног огледала)



- Метил-кетона (доказна реакција-халоформска реакција)

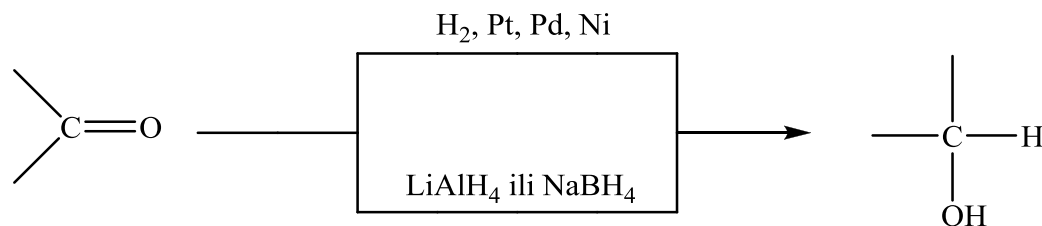






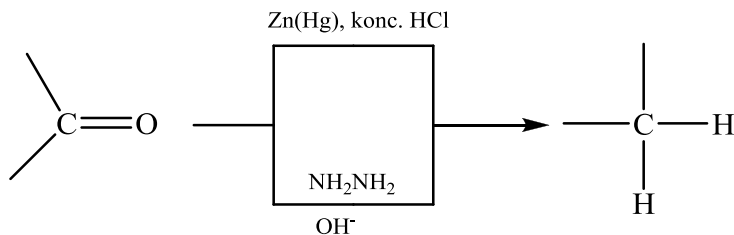
## 2. Редукција

- Редукција до алкохола



- Редукција до угљоводоника

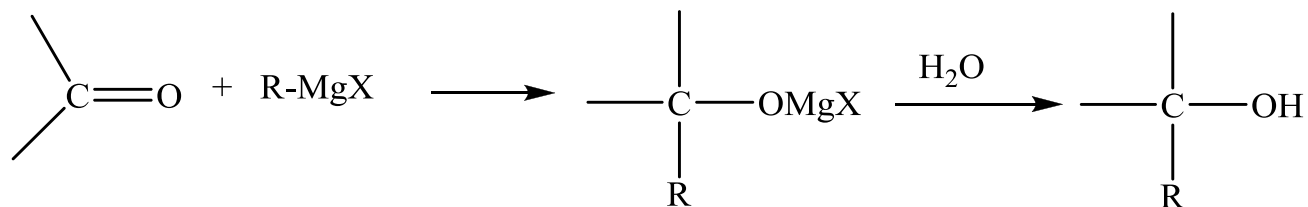
Клеменсенова редукција



Волф-Кишнерова редукција



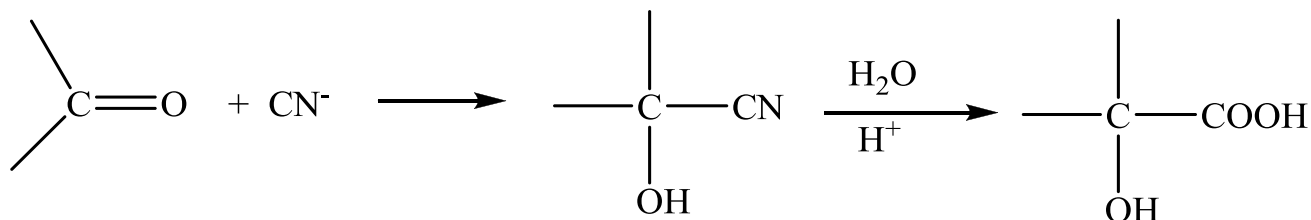
### 3. Адиција Грињаровог реагенса



У реакцији формалдехида са Грињаровим реагентом настају примарни алкохоли, остали алдехиди дају секундарне алкоhole док кетони дају овом реакцијом терцијарне алкоhole.

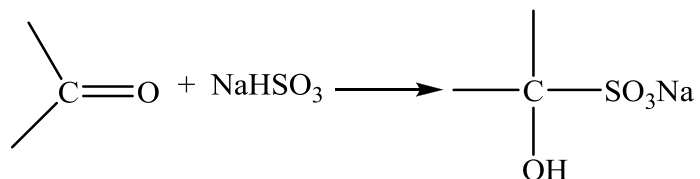
### 4. Адиција цијанида.

Овом реакцијом настају цијанхидрини. Ако тако настали молекули хидролизујемо настаће α-хидрокси карбоксилна киселина.

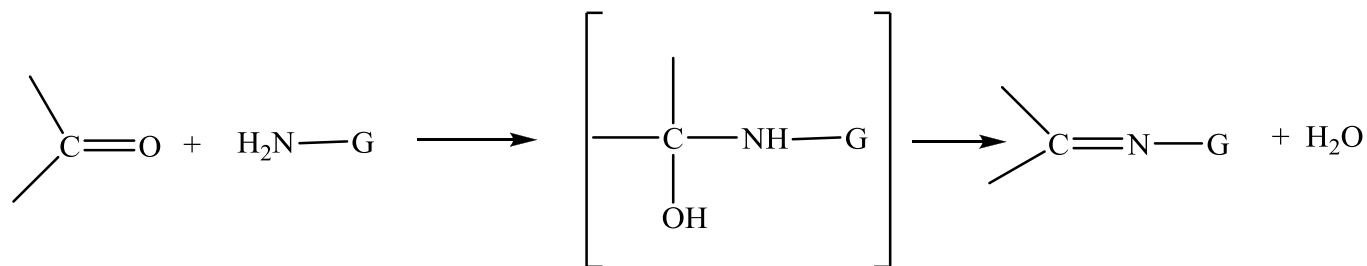




## 5. Адиција бисулфита



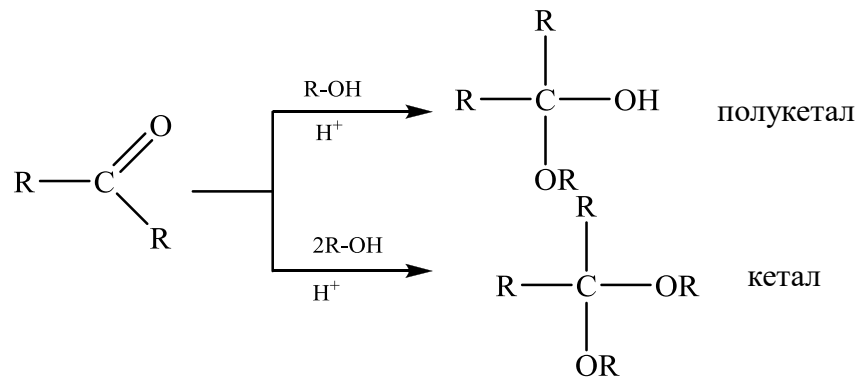
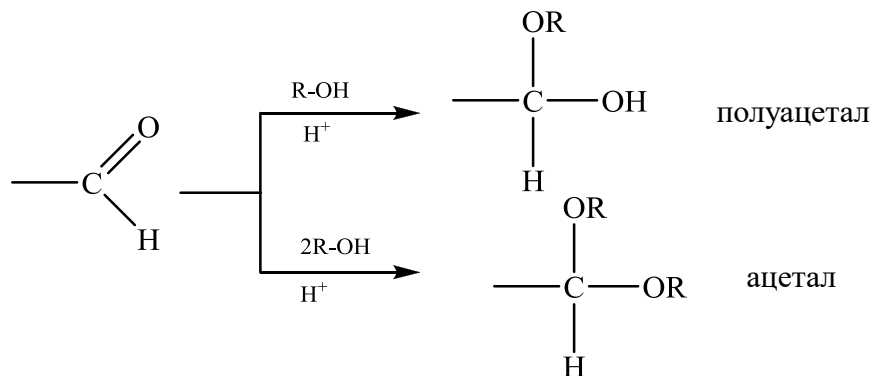
## 6. Адиција деривата амонијака



- Хидроксиламина ( $\text{NH}_2\text{---OH}$ )  $\rightarrow$  оксим
- Хидразин ( $\text{NH}_2\text{---NH}_2$ )  $\rightarrow$  хидразон
- Фенилхидразин ( $\text{NH}_2\text{---NH---C}_6\text{H}_5$ )  $\rightarrow$  фенилхидразон
- Семикарбазид ( $\text{NH}_2\text{---NHCONH}_2$ )  $\rightarrow$  семикарбазон



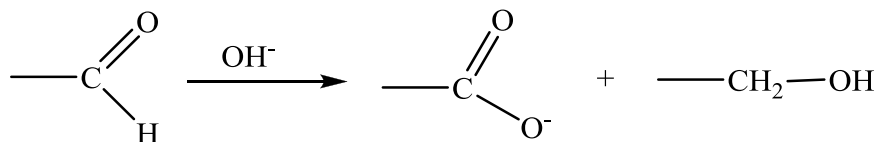
## 7. Адиција алкохола





## 8. Каницарова реакција (Cannizzarova)

Алдеҳиди који у свом молекулу не садрже  $\alpha$ -водоникове атоме у присуству концентрованих или алкохолних раствора база подлежу реакцијама аутоксидације и ауторедукције. Овом реакцијом настаје смеша алкохола и соли карбоксилне киселине.



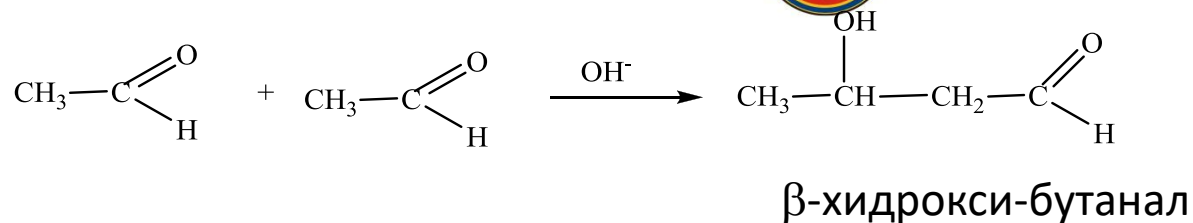
## 9. Халогеновање кетона



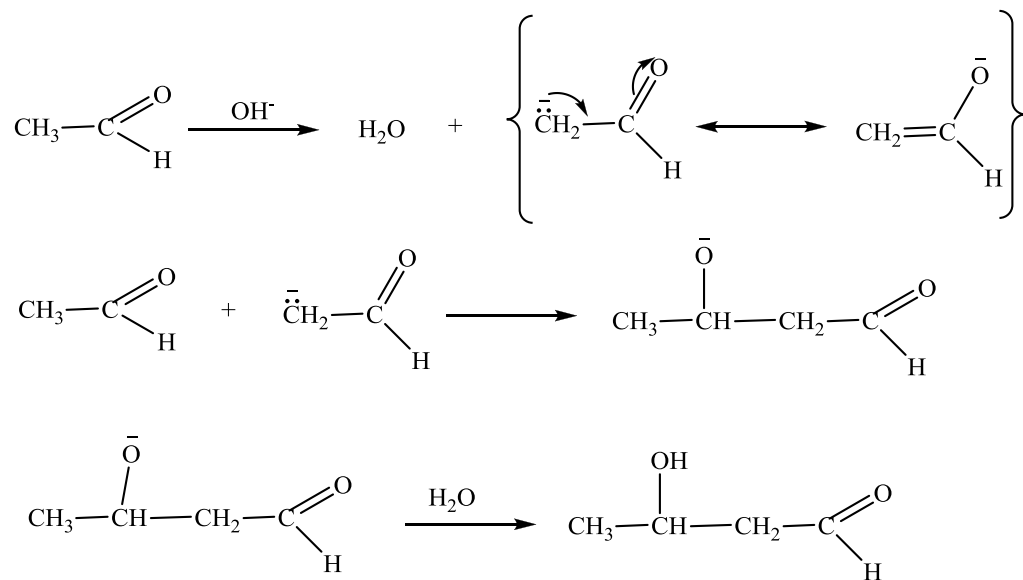


## 10. Алдолна кондензација

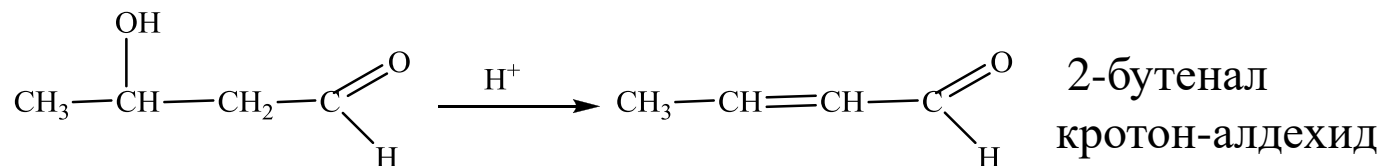
- Алдолна кондензација је реакција између два молекула алдехида, два молекула кетона или између алдехида и кетона.
- Услов да дође до реакције је да макар на једном од учесника реакција постоји  $\alpha$ -водоников атом. При томе један молекул даје  $\alpha$ -водоник, а други даје карбонилну групу.
- Овом реакцијом готово увек настају  $\beta$ -хидрокси-карбонилна једињења. Натали производ алдолне кондензације,  $\beta$ -хидрокси-карбонилна једињења, могу подлећи реакцији дехидратације у присуству неке минералне киселине при чему настају  $\alpha,\beta$ -незасићена карбонилна једињења.



### Механизам алдолне кондензације



### Дехидратација $\beta$ -хидрокси-карбонилних једињења

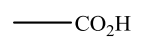
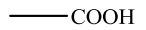
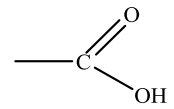


# КАРБОКСИЛНЕ КИСЕЛИНЕ

МЕДИЦИНСКИ ФАКУЛТЕТ  
УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ

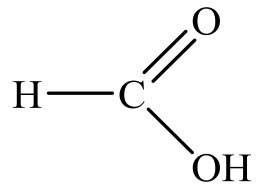


THE MEDICAL FACULTY  
UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC

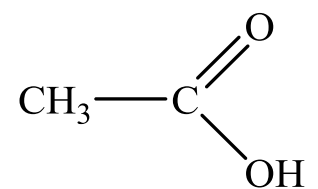


## Номенклатура

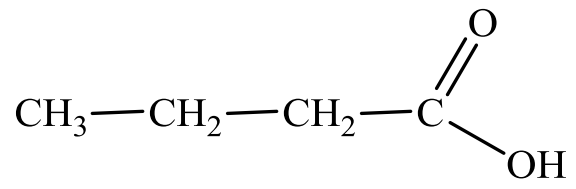
- Алифатичне карбоксилне киселине су већ одавно познате, па имају тривијална имена која више подсећају на њихове изворе.



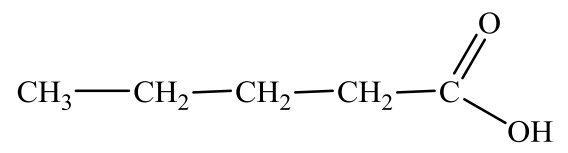
мравља  
киселина



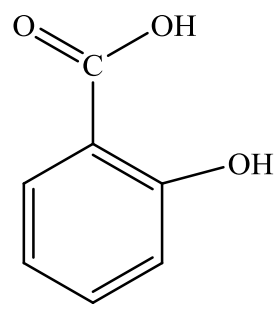
сирћетна  
киселина



маслачна киселина



валеријанска киселина

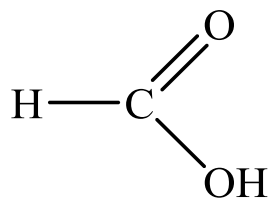


салицилна киселина

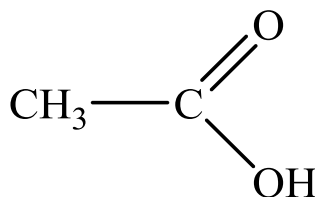




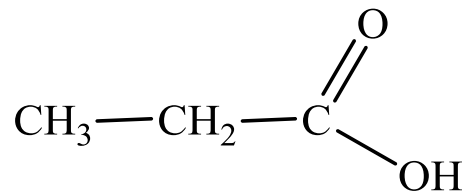
- Према IUAC номенклатури име карбоксилне киселина се изводи тако што се одреди најдужи низ у коме се налази карбоксилна група. Обележавање угљеникових атома се врши тако што је први угљеников атом заправо угљеник из карбоксилне групе. На име угљоводоника са истим бројем угљеникових атома додаје се наставак —ска киселина.



метанска  
киселина

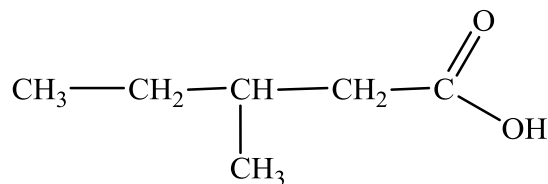


етанска  
киселина



пропанска киселина

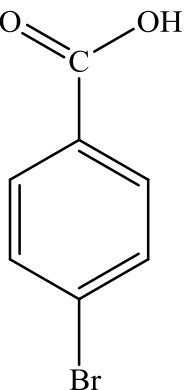
- Обележавање угљеникових атома се може вршити и словима при чему је први суседни угљеников атом до карбоксилне групе  $\alpha$  угљеник, следећи је  $\beta$ ...



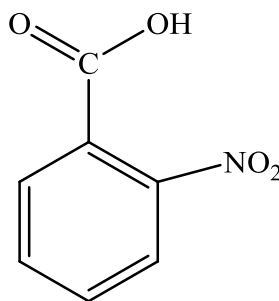
$\beta$ -метил-пентанска киселина



- Ароматичне киселине се сматрају дериватима матичне киселине, бензоеве киселине.

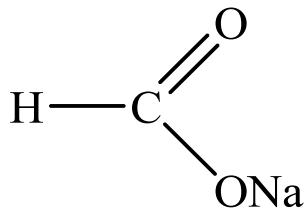


*p*-бром-бензоева  
киселина

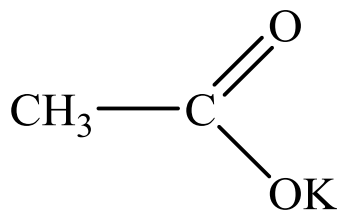


*o*-нитро-бензоева  
киселина

- Имена соли се добијају тако што се од назива киселине склони наставак –ска и дода наставак –ат.



натријум-формијат  
натријум-метанат



калијум-ацетат  
калијум-етанат



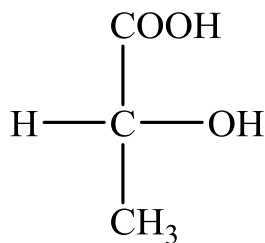
## Подела органских киселина

- Према карактеру угљоводоничног остатка R
  - Ацикличне (засићене и незасићене)
  - Цикличне (циклоалканске, ароматичне)
  - Хетероцикличне
- Према броју карбоксилних група
  - Монокарбоксилне
  - Дикарбоксилне
  - Трикарбоксилне киселине

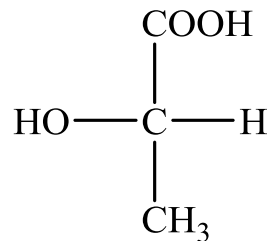


## Млечна киселина

- Налази се у сиру, киселом млеку и киселом купусу (L или D)
- Нагомилава се приликом напрезања мишића (L-(+)).
- Има један хиралан угљеников атом и јавља се у два енантиомерна облика, D- и L- млечна киселина
- Соли млечне киселине се називају лактати



D-(-)-млечна киселина



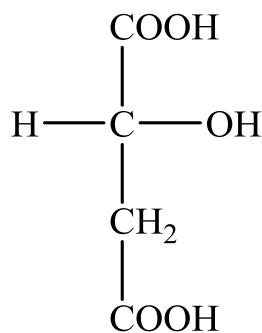
L-(-)-млечна киселина



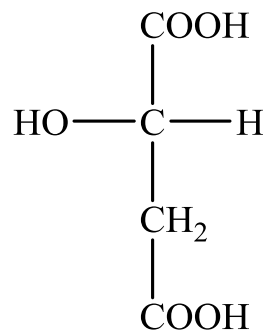
# Дикарбоксилне моноокси киселине

## Јабучна киселина

- Монооксићилибарна или јабучна киселина
- Налази се у незрелим плодовима јабуке, оскоруше, грозђа итд.
- Има један асиметричан угљеников атом
- Соли јабучне киселине се називају малати



D-(-)-јабучна киселина



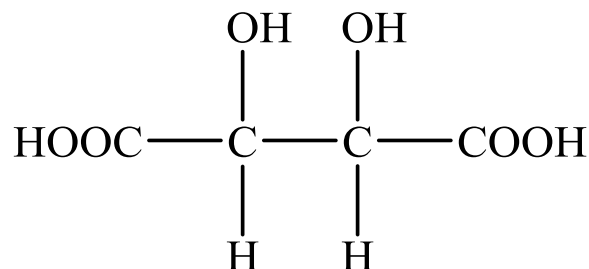
L-(-)-јабучна киселина



# Дикарбоксилне диокси киселине

## Винска киселина

- Винска киселина је диоксићилибарна киселина
- Налази се у плодовима воћа, највише у соку грожђа (К-хидротартарат)
- Соли се називају тартарати
- Састојак је “винског камена”

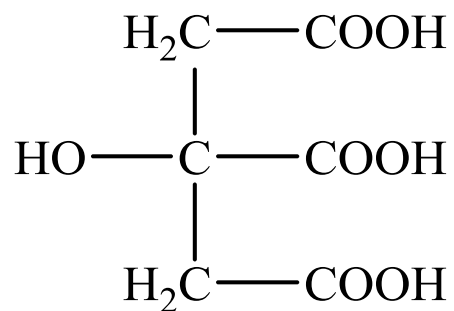




# Трикарбоксилне моноокси киселине

## Лимунска киселина

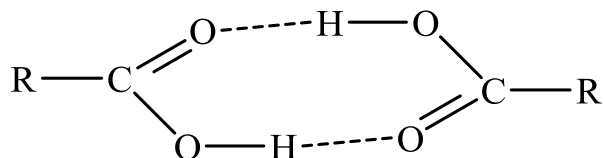
- Лимунска киселина, 2-оксипропан-1,2,3-трикарбоксилна киселина
- Налази у плодовима малине, огрозда, грожђа, док је незрели лимун садржи 6-7%
- Соли се називају цитрати





## Физичке особине

- Прве четири карбоксилне киселине су добро растворне у води, пета само делимично док су остале готово нерастворне.
- Растворљиве су у мање поларним растварачима као што су етар, алкохол, бензен итд.
- Имају више тачке кључања од алкохола, а то је последица могућности грађења две водоничне везе



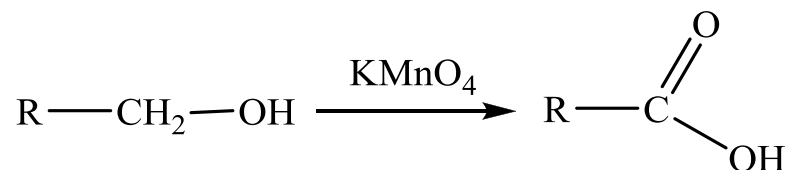
- Ниже алифатичне киселине, мравља и сирћетна, имају оштар надражујући мирис. Маслачна и валеријанска имају непријатан мирис.



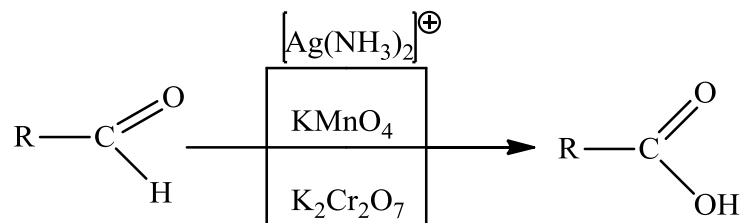


## Добијање карбоксилних киселина

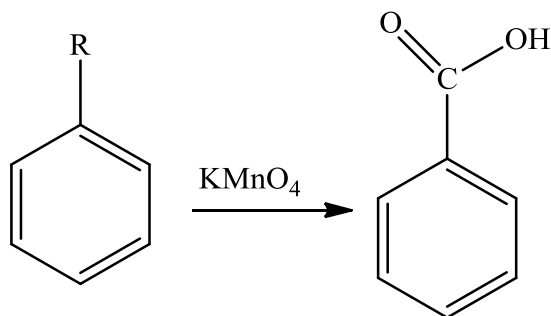
### 1. Оксидација примарних алкохола



### 2. Оксидација алдехида



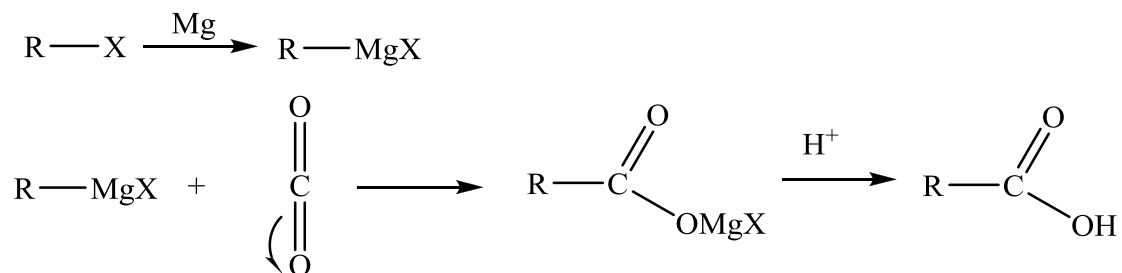
### 3. Оксидација алкил-бензена



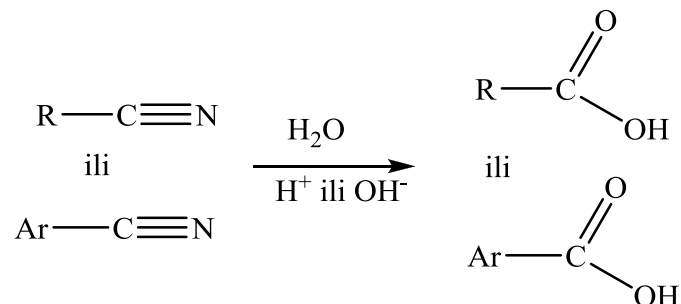


## Добијање карбоксилних киселина

### 4. Реакција Грињаревог реагенса и угљендиоксида



### 5. Хидролиза нитрила

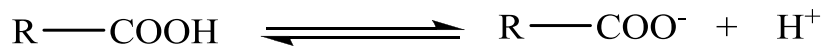


### 6. Малонестарска синтеза



## Реакције карбоксилних киселина

### 1. Киселост. Стварање соли

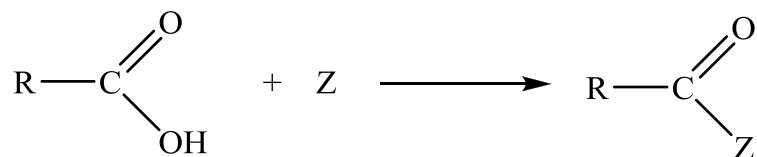


- Групе које привлаче електроне и халогени појачавају киселост карбоксилних киселина.
- Што је такав супституент ближи карбоксилној групи то је киселина јача.
- Највећи утицај на јачину киселине код халогена има атом флуора, хлора, брома и најмањи атом јода.
- Ако у молекулу киселине постоји више халогена то је киселина јача

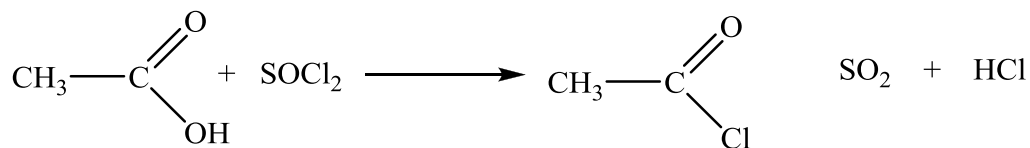
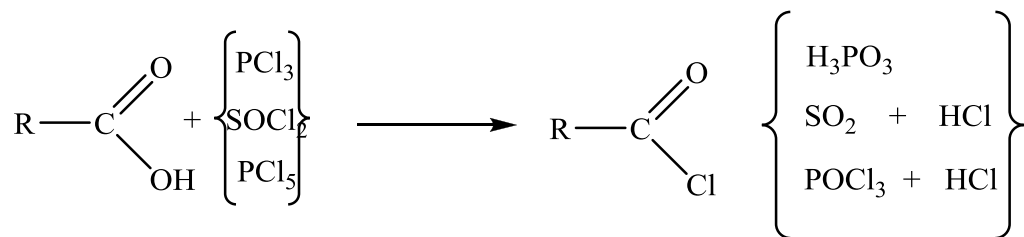


## Реакције карбоксилних киселина

### 2. Превођење у функционалне деривате



#### – Превођење у киселинске хлориде

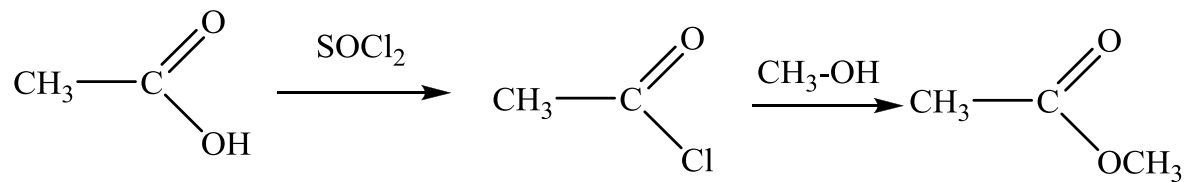
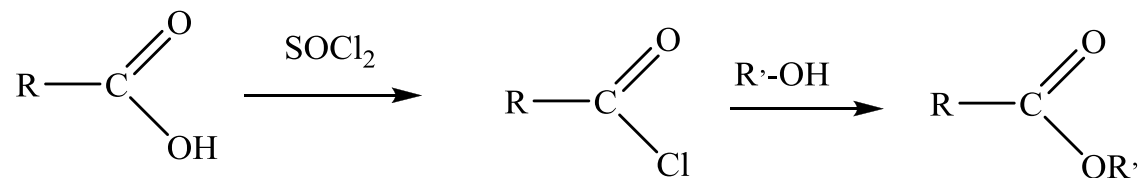
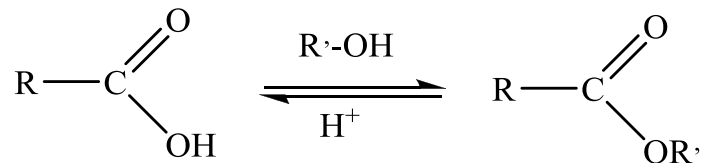


етаноил хлорид

ацетоил хлорид



– Превођење у естре



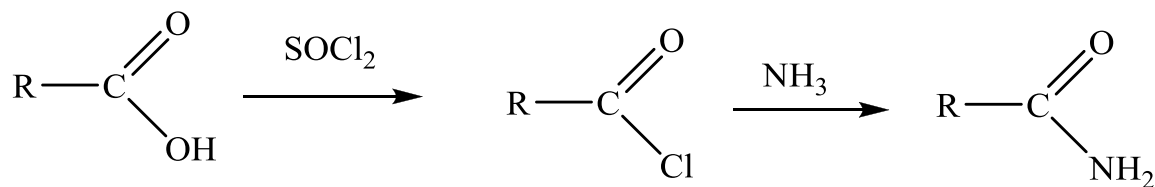
метил естар етанске киселине

метил-етаноат

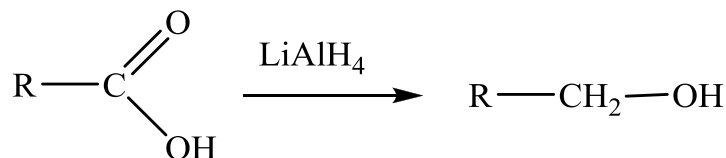
метил-ацетат



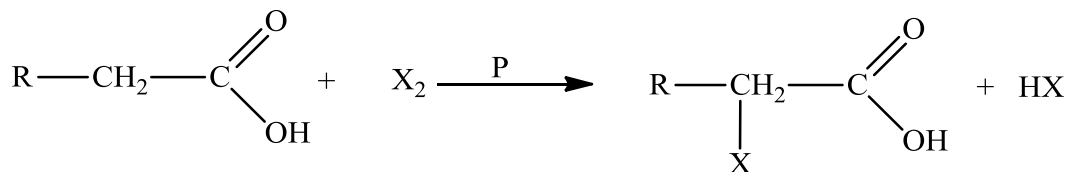
– Превођење у амиде



3. Редукција



4. Алфа-халогеновање алифатичних киселина



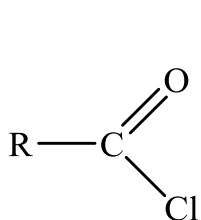


5. Супституција у прстену код ароматичних киселина.

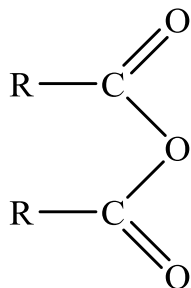
- -COOH група је дезактивирајућа група и диригује даљу електрофилну ароматичну супституцију у *meta* положају.
- Ароматичне карбоксилне киселине подлежу следећим реакцијама електрофилне ароматичне супституције:
  - Сулфоновање
  - Нитровање
  - Халогеновање
  - Алкиловање
  - Ациловање



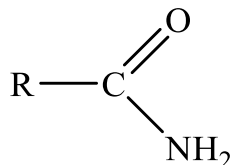
## Функционални деривати карбоксилних киселина



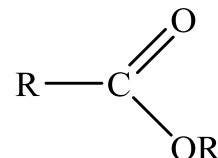
киселински  
хлорид



анхидрид  
киселина



амид



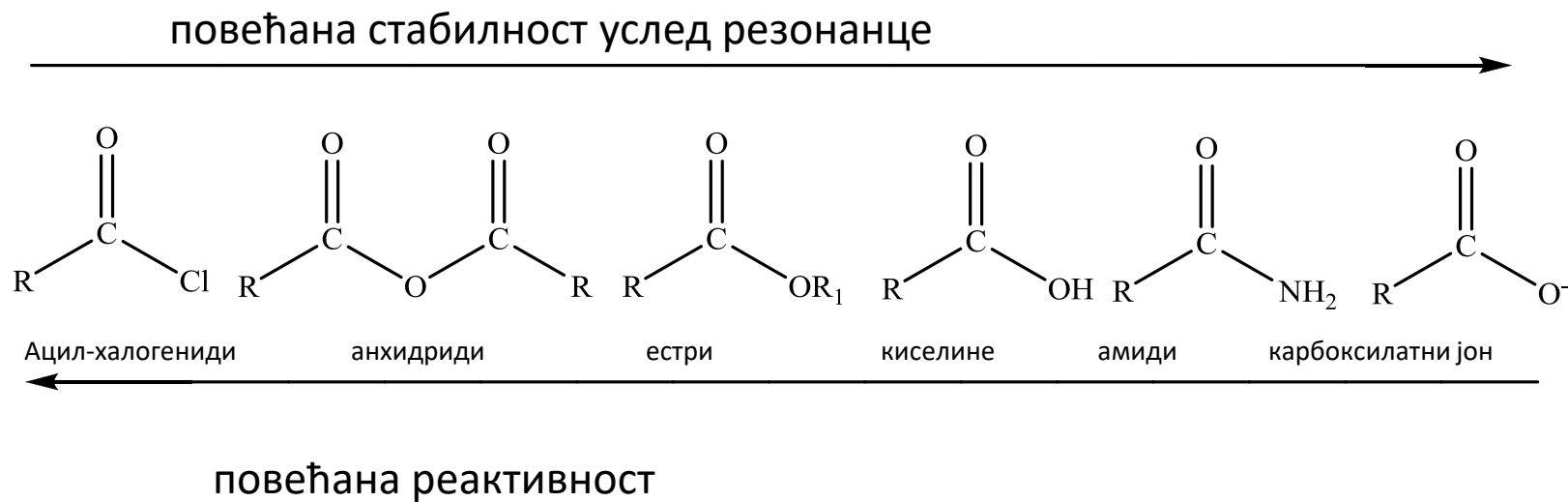
естар

- Присутност карбонилне групе даје дериватима киселина поларни карактер.
- Киселински хлориди и анхидриди имају приближно тачке кључања као алдехиди и кетони сличне молекулске масе.
- Амиди имају необично високе тачке кључања јер могу градити јаке интермолекулске водоничне везе.





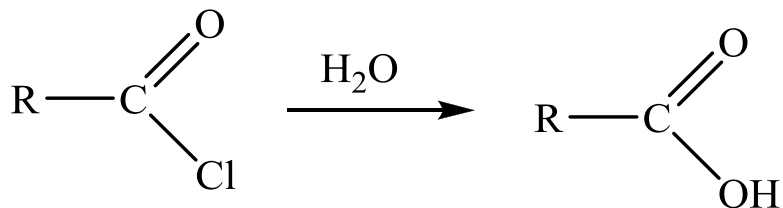
# Реактивност деривата киселина



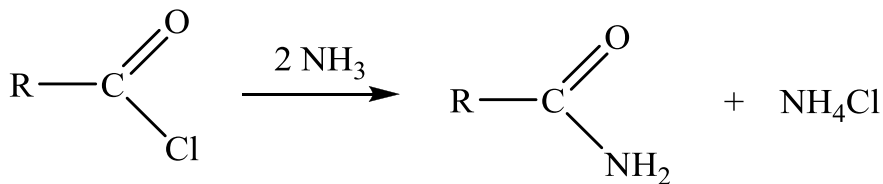


## Киселински хлориди - реакције

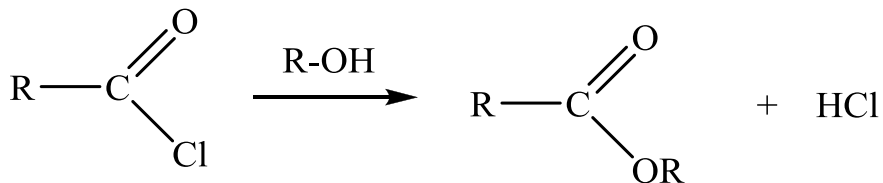
1. Хидролиза. Превођење у карбоксилне киселине.



2. Амонолиза. Превођење у амиде.

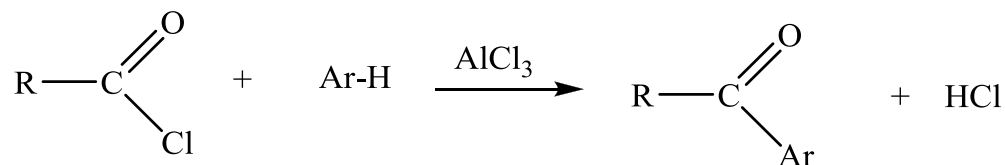


3. Алкохолиза. Превођење у естре.

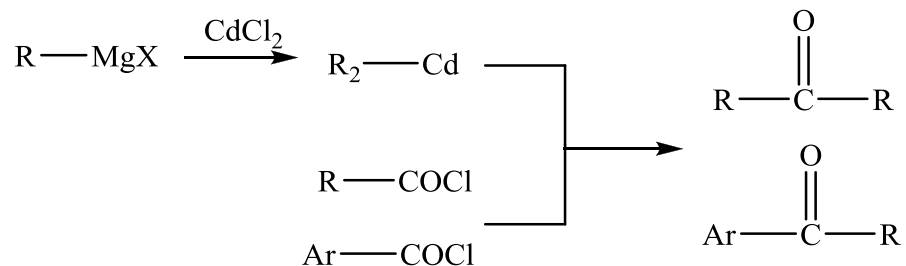




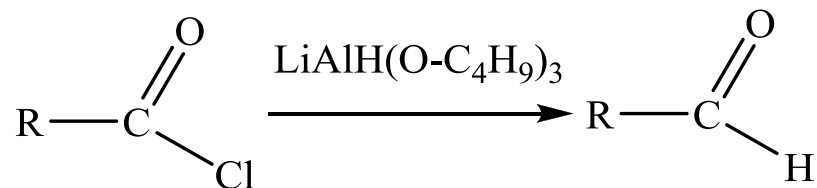
#### 4. Настајање кетона. Фридел-Крафтсово ациловање



#### 5. Настајање кетона. Реакција с оргонокадмијумовим једињењима

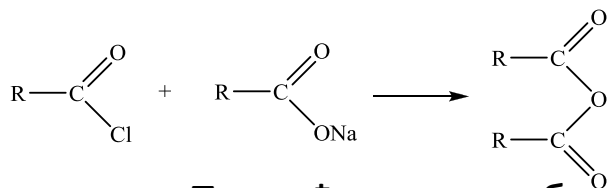


#### 6. Настајање алдехида редукцијом

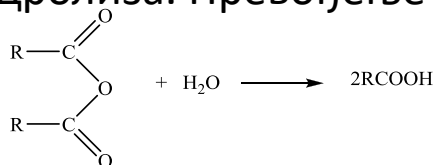




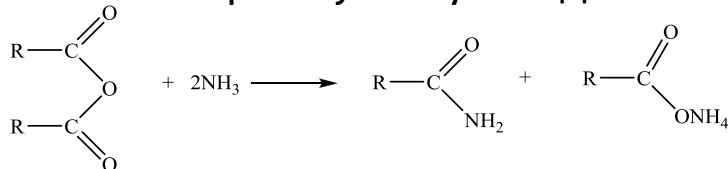
1. Добијање анхидрида полазећи од киселинског хлорида и соли карбоксилне киселине



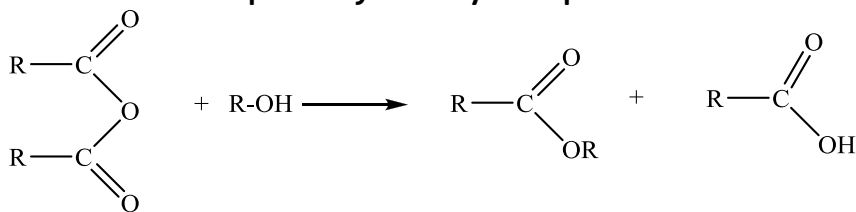
1. Хидролиза. Превођење у карбоксилне киселине



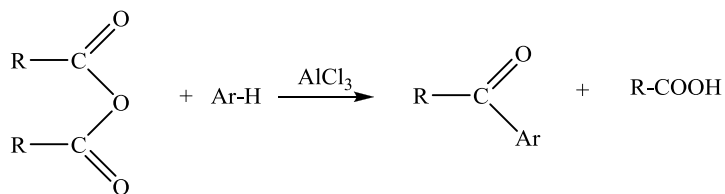
2. Амонолиза. Превођење у амиде



3. Алкохолиза. Превођење у естре



4. Настајање кетона. Фридел-Крафтсово ациловање

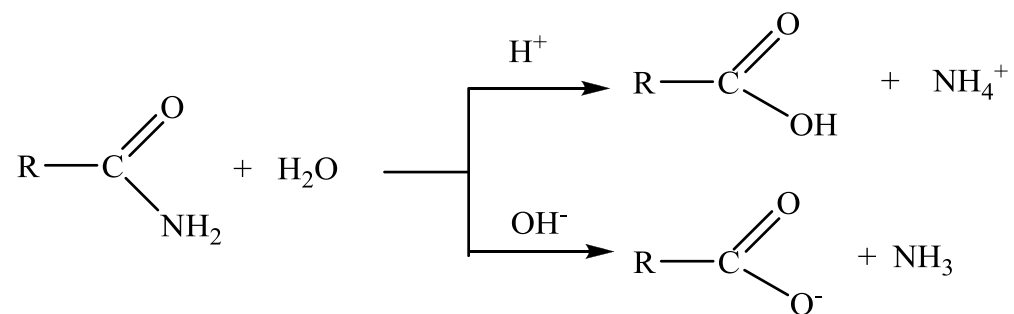


Анхидриди  
карбоксилних  
киселина -  
реакције

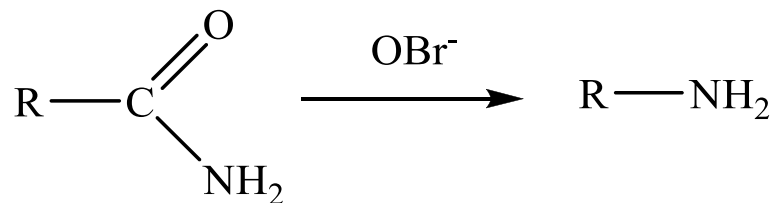


## Амиди - реакције

### 1. Хидролиза



### 2. Хофманова разградња амида

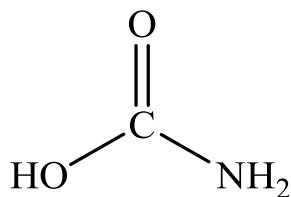
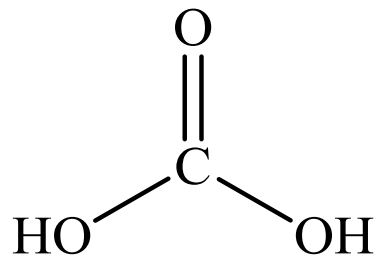




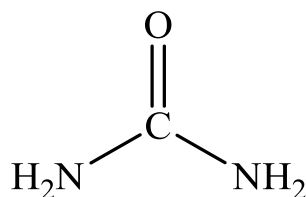
## Диамид угљене киселине. Карбамид (уреа)



угљена киселина



моноамид



диамид

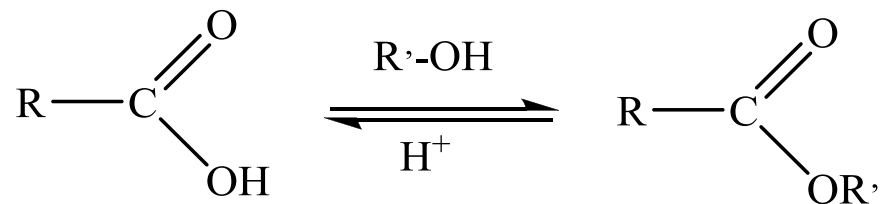
карбамид (уреа)

Користи се као азотно ђубриво  
Производња пластичних маса

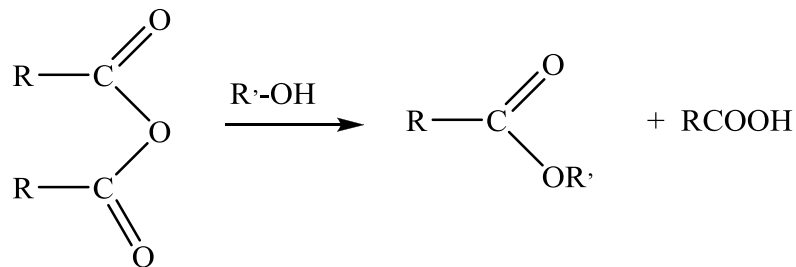
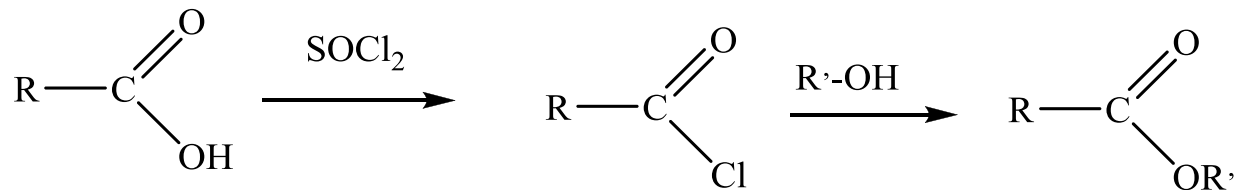


## Естри - добијање

1. Из киселине и алкохола. Ред реактивности алкохола  $1^\circ > 2^\circ (>3^\circ)$

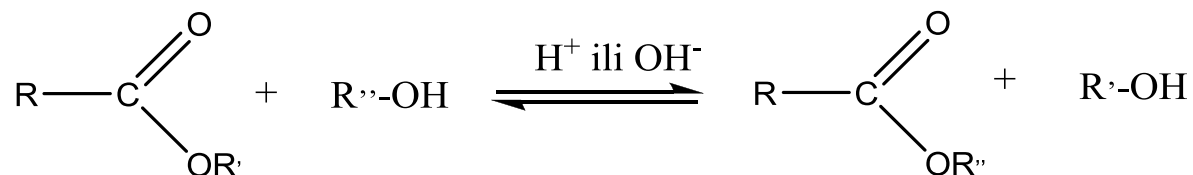


2. Из киселинских хлорида или анхидрида киселина





### 3. Из естара. Трансестерификација



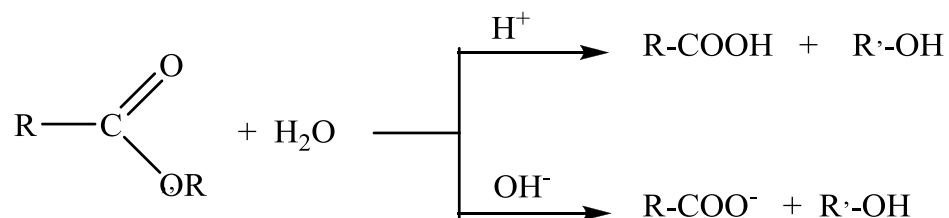
- Једињења из групе естара се налазе у свим ћелијама: основни су састојци масти, уља и воска, познати су фосфатни естри шећера и они који се налазе у нуклеинским киселинама и фосфолипидима
- Примена: растварачи и ароме
- Најпознатија је реакција хидролизе (са водом) позната под називом сапонификација



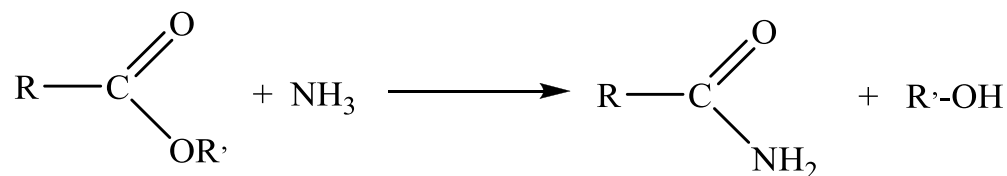


## Естри - реакције

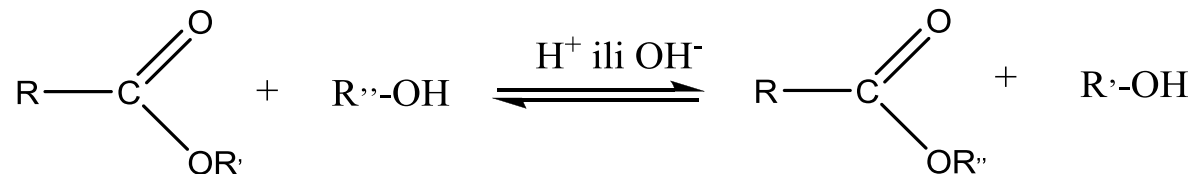
### 1. Хидролиза. Превођење у киселине



### 2. Амонолиза. Превођење у амиде

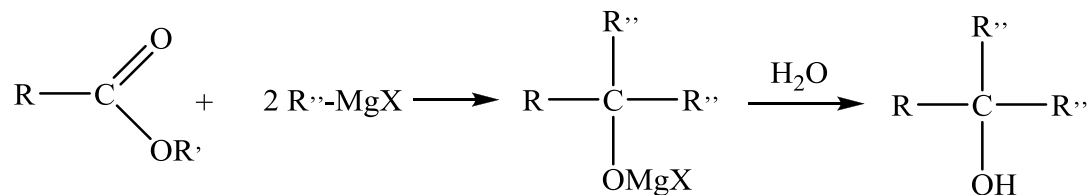


### 3. Трансестерификација. Алкохолиза. Превођење у естре



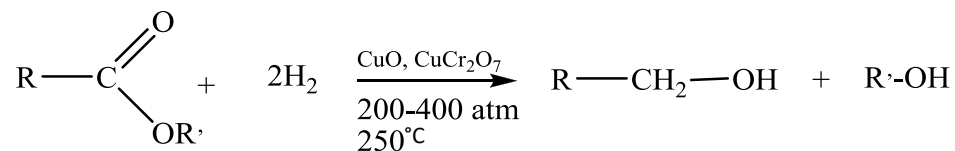


#### 4. Реакција с Грињаровим реагенсом

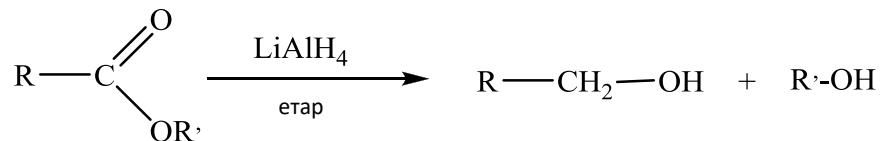


#### 5. Редукција до алкохола

– Каталитичко хидрирање. Хидрогенолиза



– Хемијска редукција



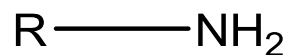
#### 4. Реакција с карбанјонима. Клаизенова кондензација



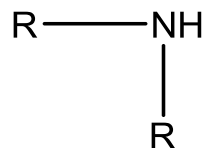
## АМИНИ

- Општа формула амина  $R-NH_2$ . Могу бити:

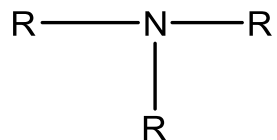
- Примарни



- Секундарни



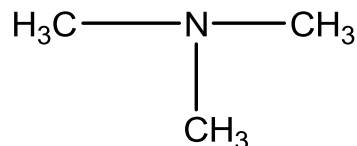
- Терцијарни



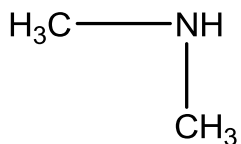


## Номенклатура

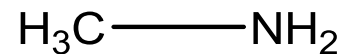
- Имена алифатичних амина се добијају тако што се имену алкил остатка дода наставка –амин.



триметил-амин

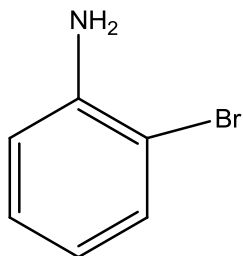


диметил-амин



метил-амин

- Имена ароматичних амина се изводе из најједноставнијег ароматичног амина анилина



о-бром-анилин



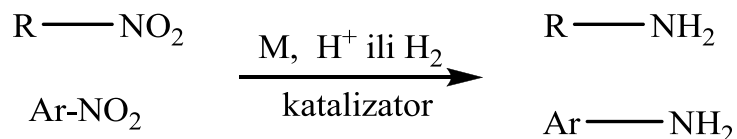
## Физичке особине

- Амини су поларна једињења
- Осим терцијарних амина сви могу градити водоничну везу
- Имају вишу тачку кључања у односу на неполарна једињења са сличном молекулском масом
- Амини који садрже до шест угљеникових атома су растворни у води
- Ароматични амини су углавном отровни
- Ароматични амини су углавном безбојни али се лако могу обојити неким оксидационим средством

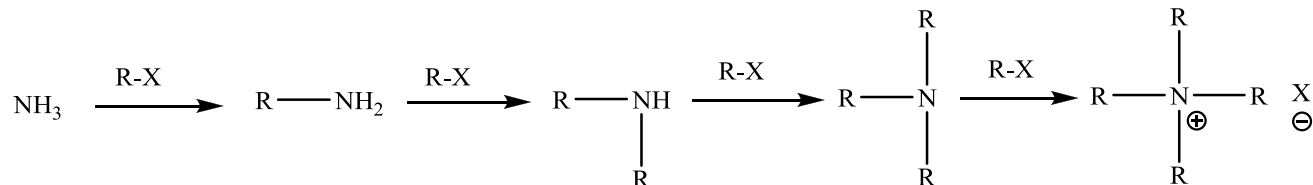


## Добијање амина

1. Редукција нитро једињења (служи најпре за добијање ароматичних и примарних алифатичних амина)



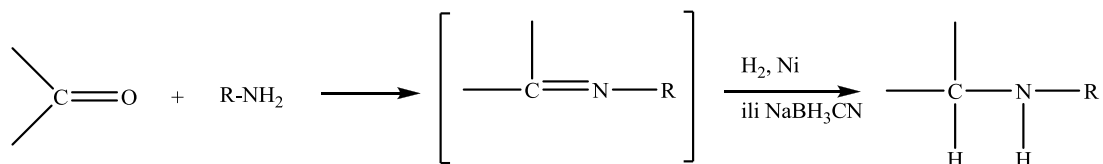
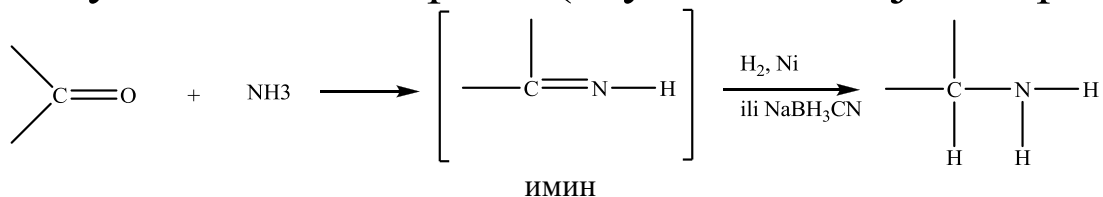
2. Реакција алкил-халогенида с амонијаком или аминима. Служи за добијање примарних, секундарних, терцијарних амина али и кватернерних амонијумових соли.



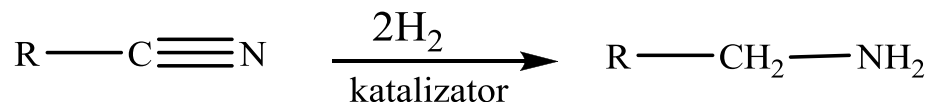


# Добијање амина

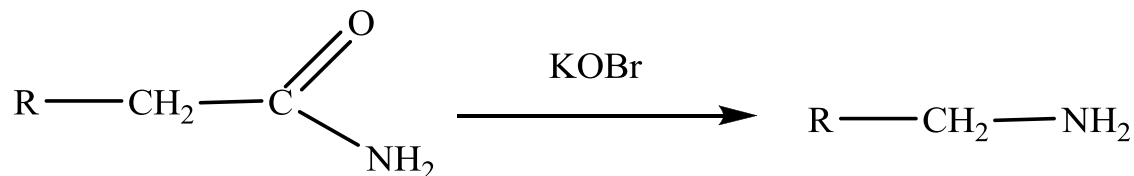
3. Редуктивно аминирање (служи за добијање примарних и секундарних амина)



4. Редукција нитрила (само служи за добијање примарних амина)



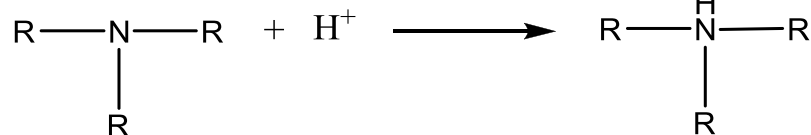
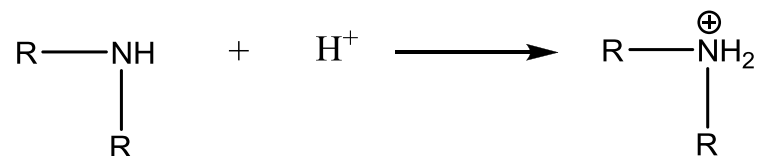
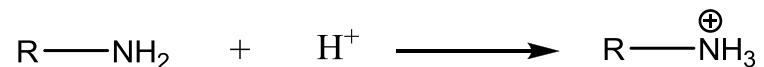
5. Хофманова разградња амида (добијају се амини са једним угљениковим атомом мање)



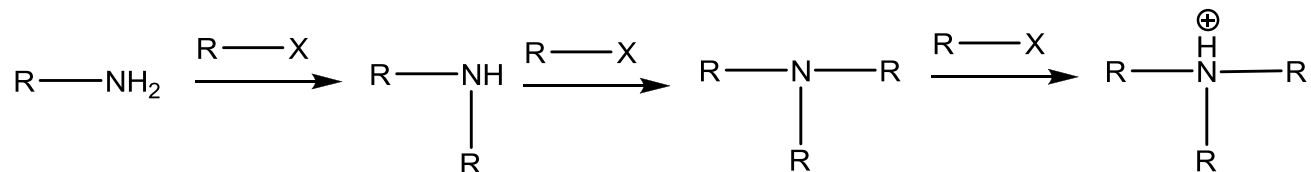


# Реакције амина

## 1. Базност амина. Настајање соли



## 2. Аликлирање

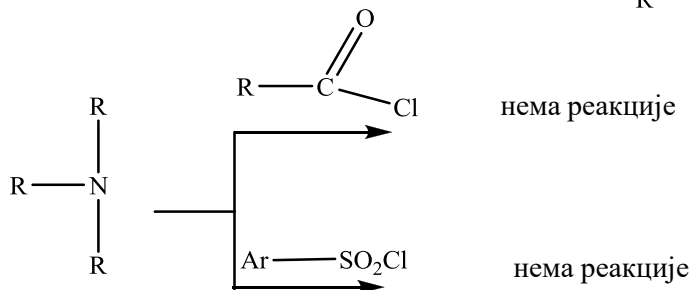
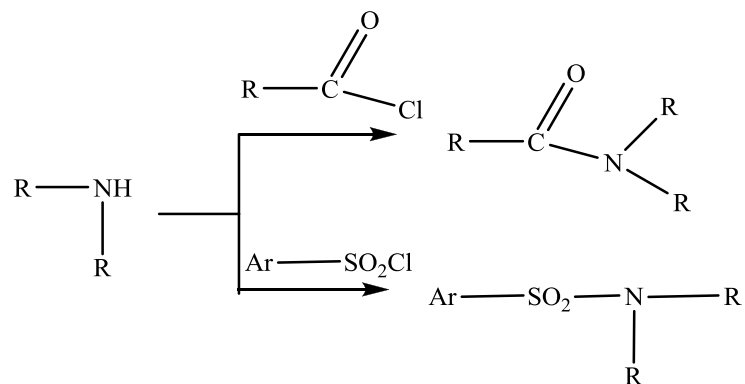
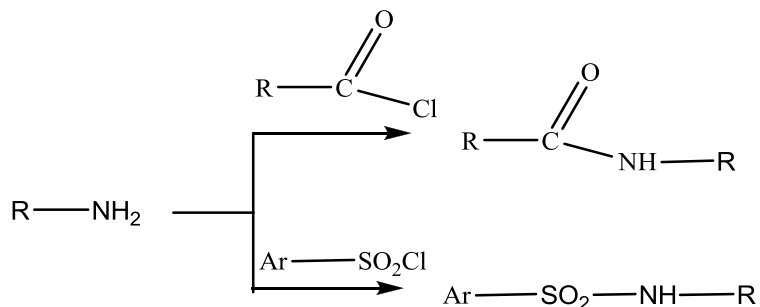






# Реакције амина

## 3. Превођење амина у амиде





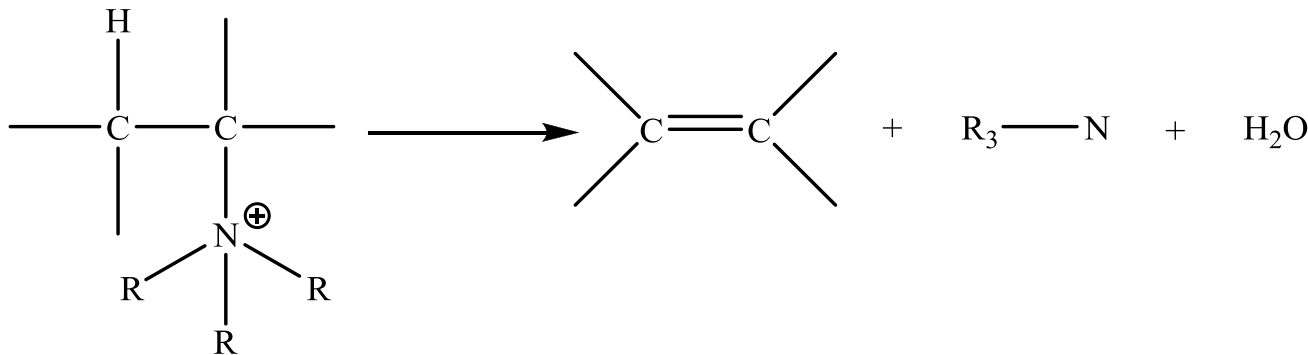
# Реакције амина

## 4. Супституција у прстену код ароматичних амина

$-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$  су снажно активирајуће групе које диригују у *orto* и *para* положајима.

$-\text{NHCOR}$  слабије активирајућа група па диригује само у *para* положају.

## 5. Хофманова елиминација кватернерних амонијумових соли

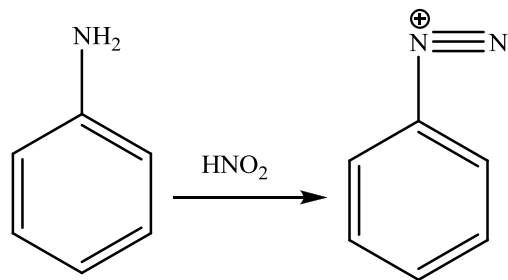




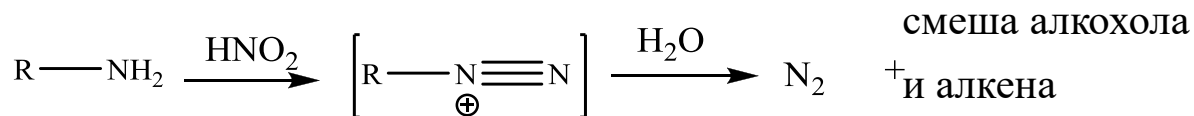
# Реакције амина

## 6. Реакције с азотастом киселином

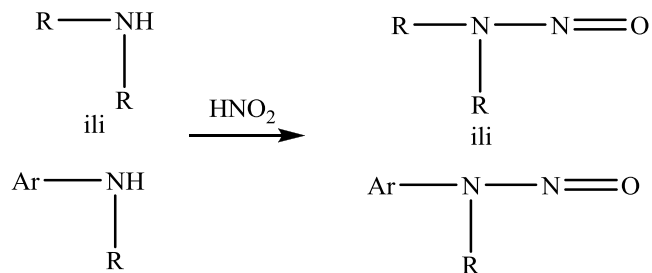
### – Примарни ароматични амини



### – Примарни алифатични амини



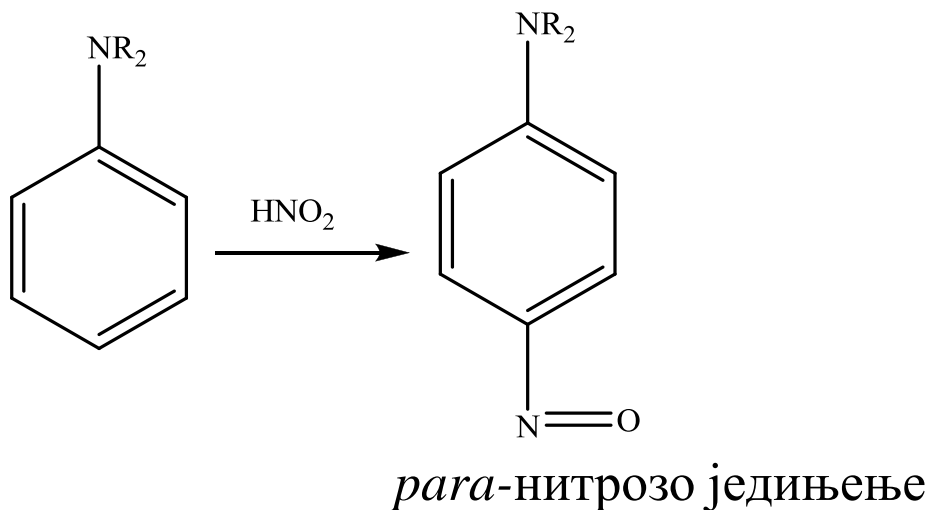
### – Секундарни ароматични или алифатични аминиа





# Реакције амина

## – Терцијарни ароматични амини

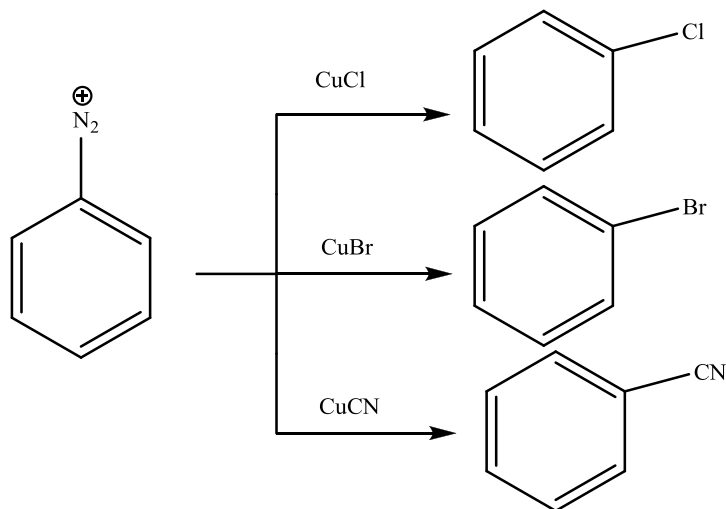




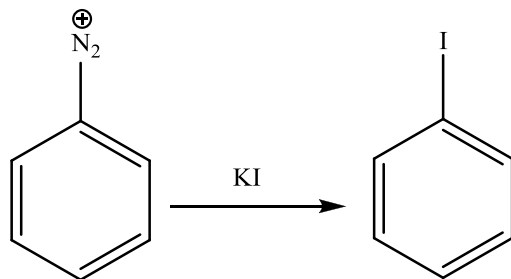
## Реакције диазонијумових соли

### 1. Замена азота

#### 1. Замена атомом хлора, брома и цијанидним јоном



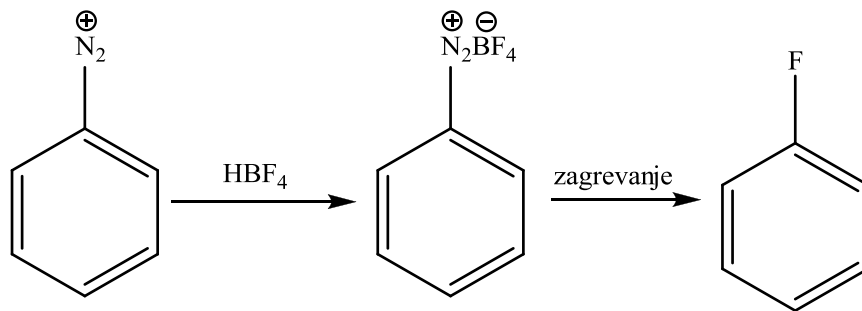
#### 2. Замена атомом јода



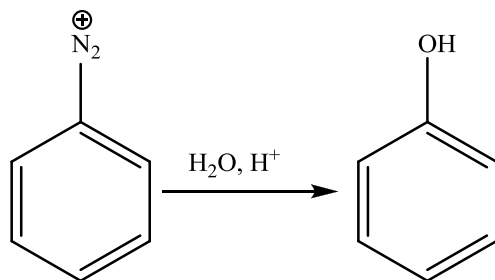


## Реакције диазонијумових соли

### 3. Замена атомом флуора



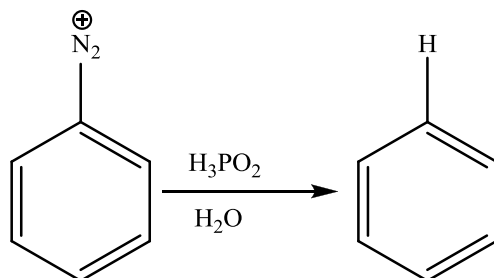
### 4. Замена –ОН групом



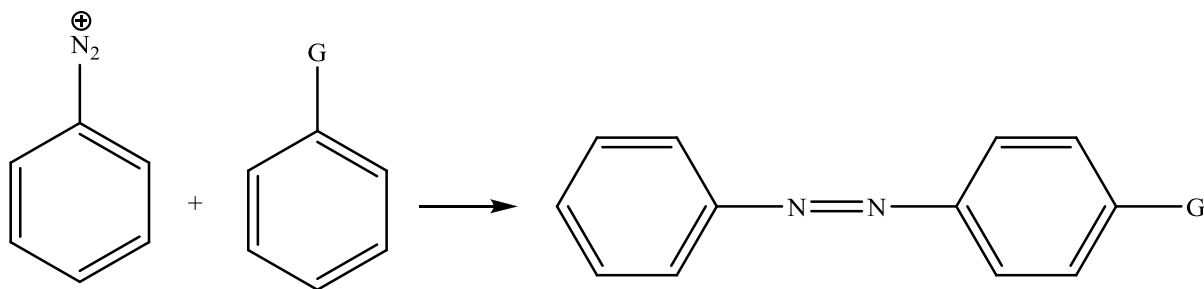


## Реакције диазонијумових соли

### 5. Замена атомом водоника



### 2. Копулација диазонијумових соли



азо-једињење

Група G може бити  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NH}_2$



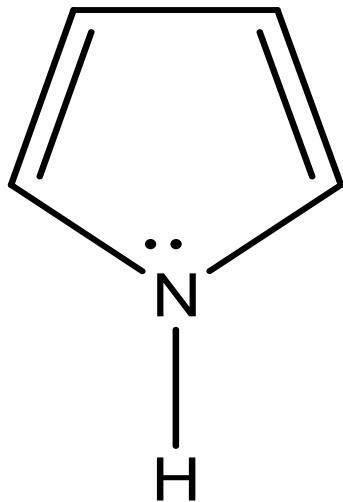
## Хетероциклична једињења

- Циклична једињења код којих у састав прстена осим атома С улазе и један или више других елемената-хетероатома (N, S, O, P...)
- Величина прстена у молекулу хетероатома веома варира од трочланог до вишечланог
- Најраспрострањенији су петочлани и шесточлани хетероатоми

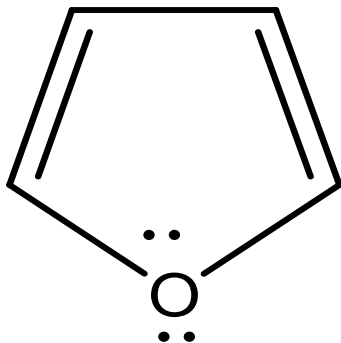




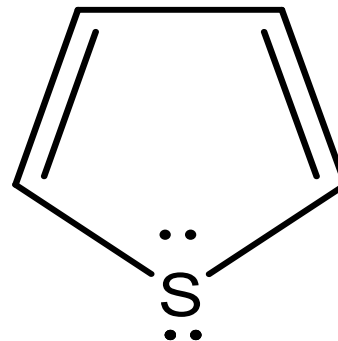
# Петочлана хетероциклична једињења са једним хетероатома



Пирол

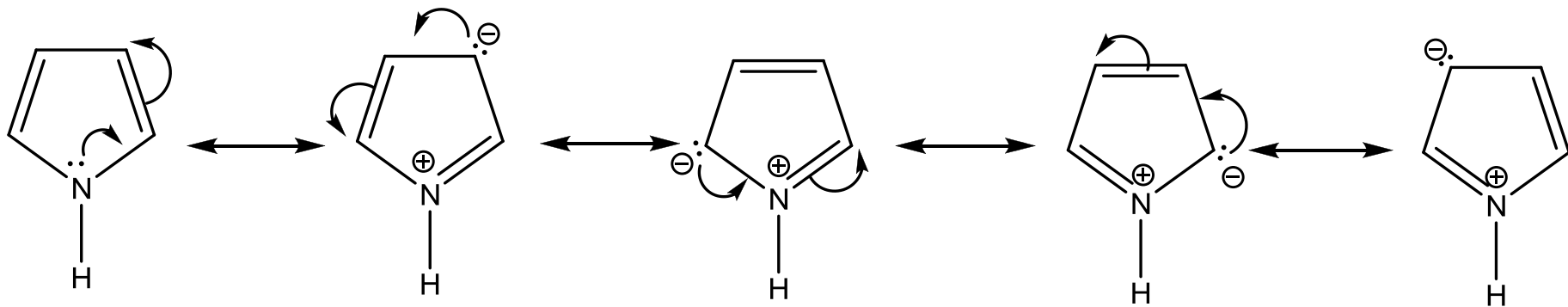


Фуран



Тиофен

- Молекули пирила, фурана и тιοфена су резонанциони хибриди у чијим структурама учествује по неколико резонанционих облика
- Енергија резонанције им је нижа од енергије резонанције бензена, али је већа од оне коју имају обични диени

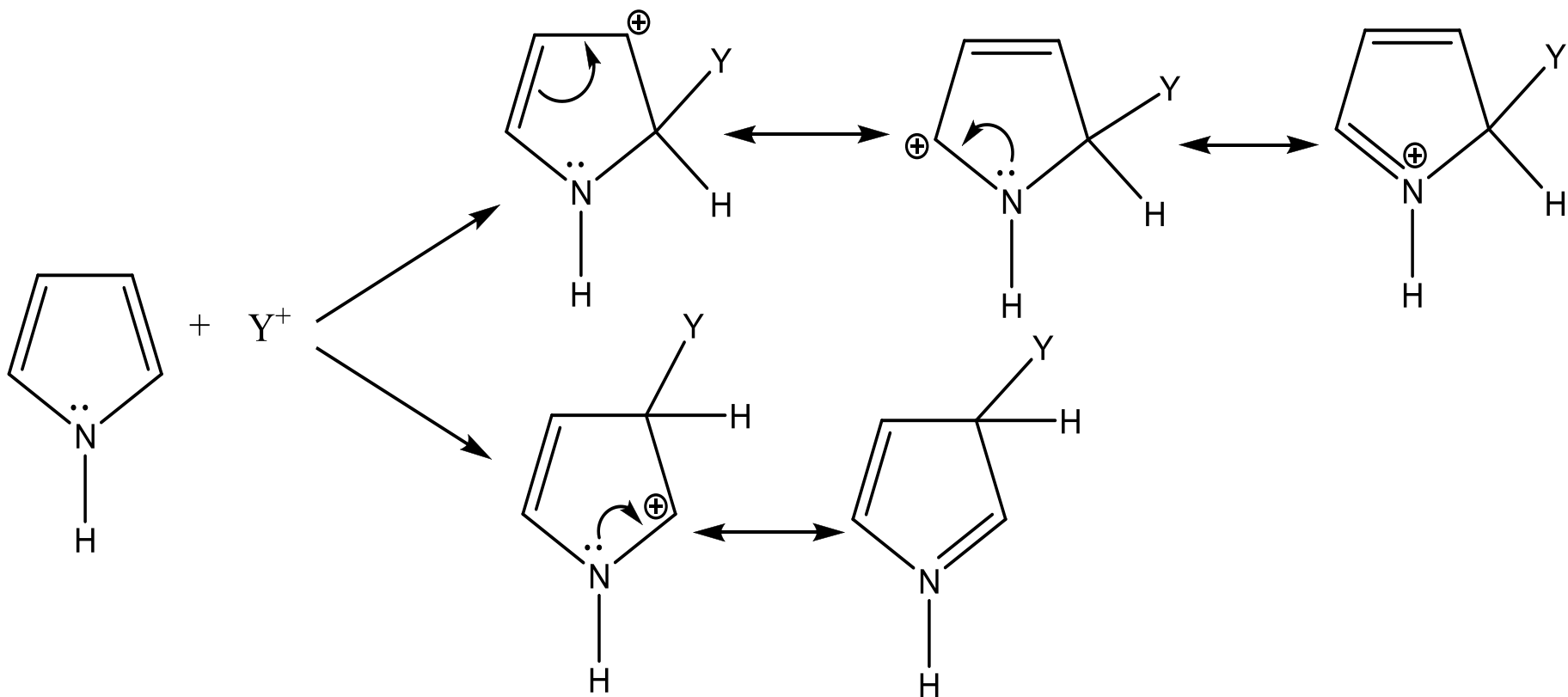


- Пирол не показује базне особине- слободан електронски пар на N није слободан, већ представља део  $\pi$  електронског секстета



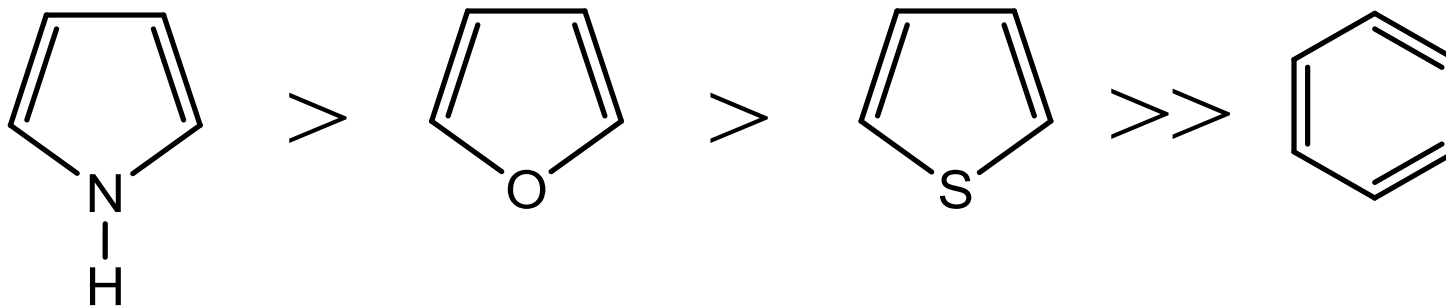
# Електрофилна ароматска супституција (ЕАС)

- Пирол, фуран и тиофен подлежу електрофилној супституцији (халогеновању, нитровању, сулфоновању, ациловању) и у овим реакцијама су реактивнији од бензена
- Реакције сулфоновања и нитровања се врше под другачијим условима у односу на бензен- под дејством киселина хетероцикли полимеризују
- Електрофилни напад се врши у положају 2.



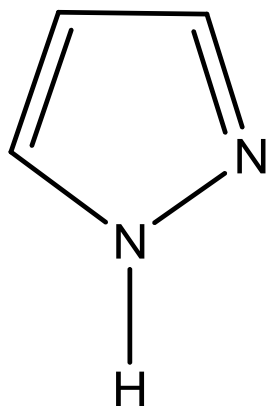


- Релативна реактивност с електрофилним реагенсима ( $Y^+$ ) опада у низу:

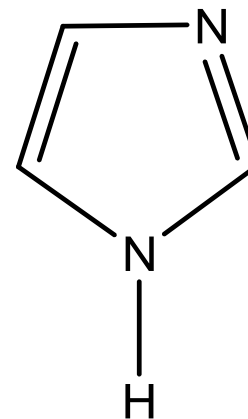




# Петочлани хетероциклични системи са два азота (диазоли)



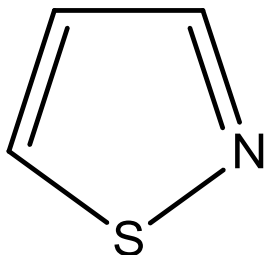
1,2-дiazол (пиразол)



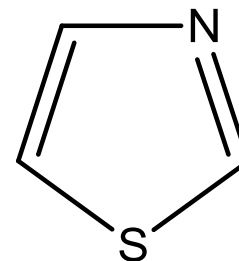
1,3-дiazол (имидазол)



# Петочлани хетероциклични системи са сумпором и азотом



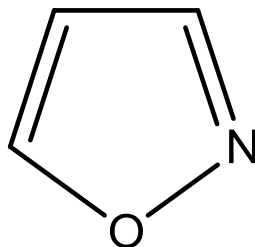
1,2-тиазол (изотиазол)



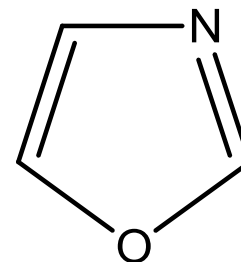
1,3-тиазол (тиазол)



# Петочлани хетероциклични системи са кисеоником и азотом



1,2-оксазол (изооксазол)



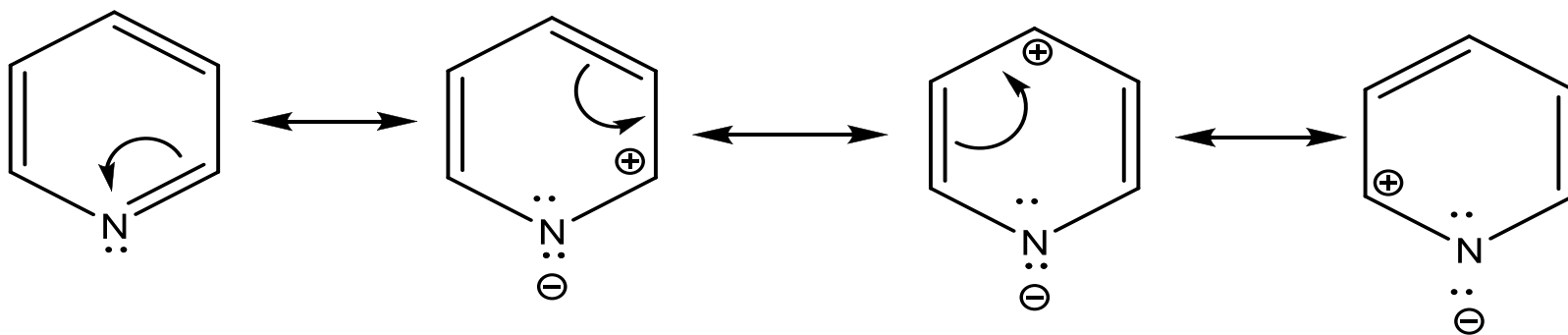
1,3-оксазол (оксазол)





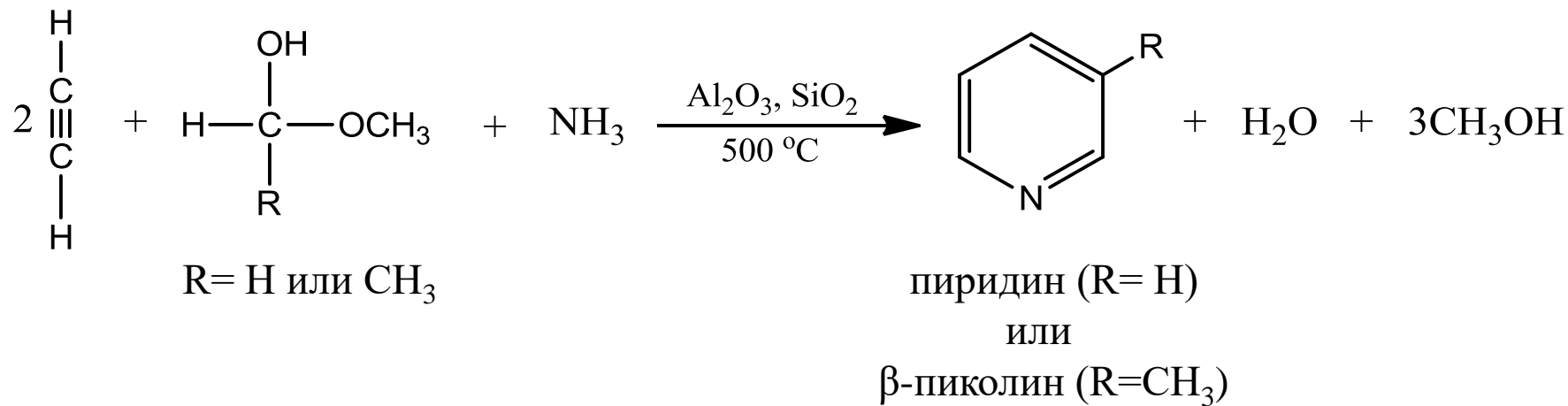
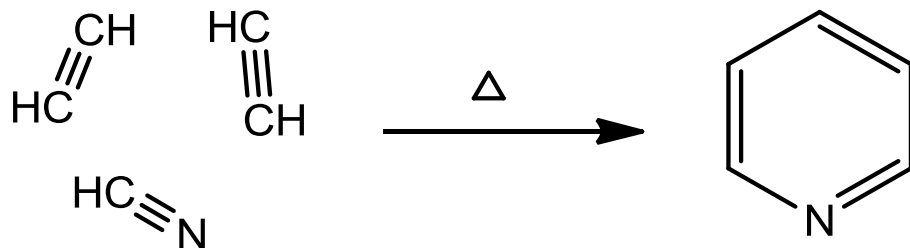
# Шесточлана хетероциклична једињења са једним хетероатомом

- Најважније једињење је пиридин
- Пиридин је јача база од пирола, али знатно слабија од алифатичних амина





# Добијање пиридина





# Хемијске реакције пиридина

## 1. Нуклеофилна супституција

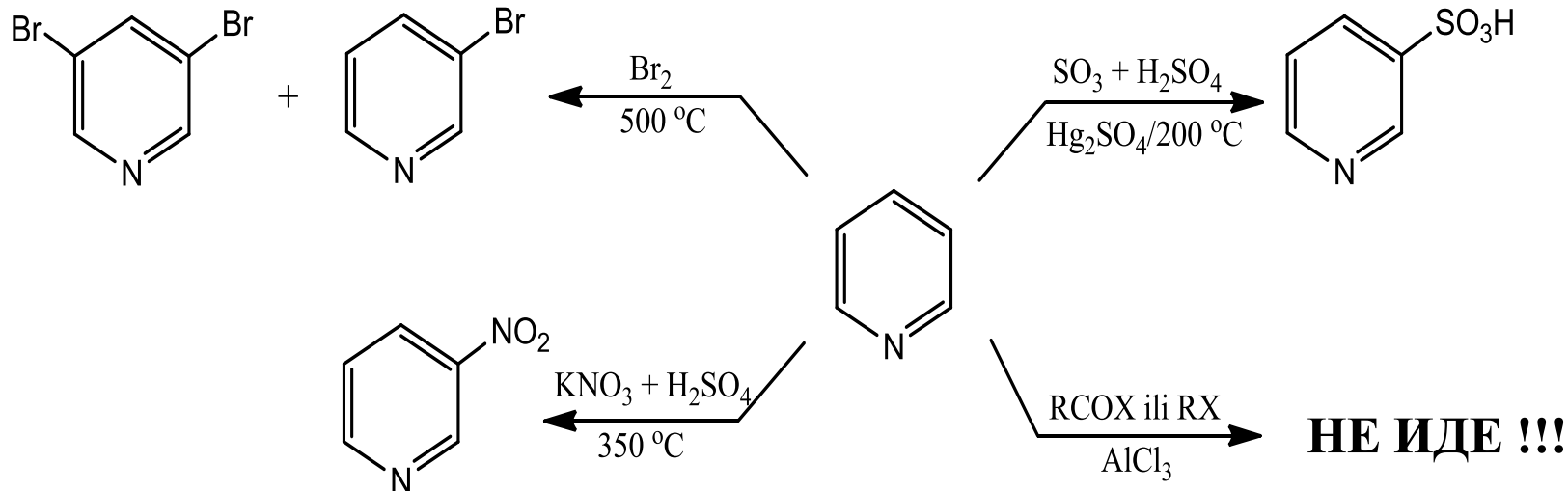
- Понаша се слично као бензен који је супституисан групом која привлачи електроне
- Одвија се веома лако, посебно у положајима 2. и 4.

## 2. Електрофилна супституција

- Понаша се као врло дезактивирани бензенов дериват
- Може да се изврши нитровање, сулфоновање и халогеновање само у драстичним условима, а ациловање се не врши ни тада
- До супституције долази у положају 3.

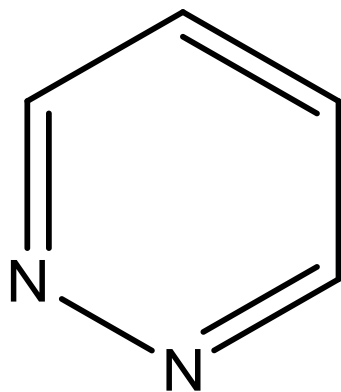


# ЕАС код пиридина

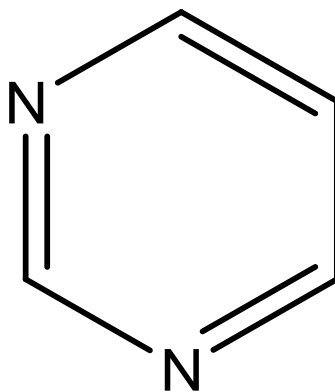




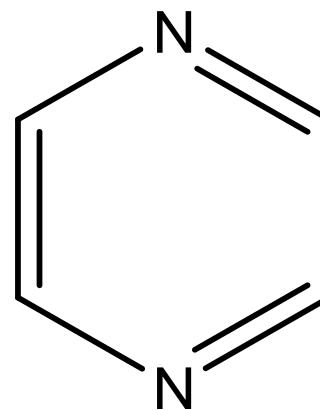
# Шесточлана хетероциклична једињења са два хетероатома



1,2-дiazин (пиридазин)



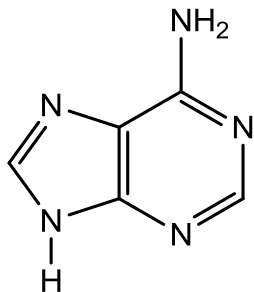
1,3-дiazин (пиримидин)



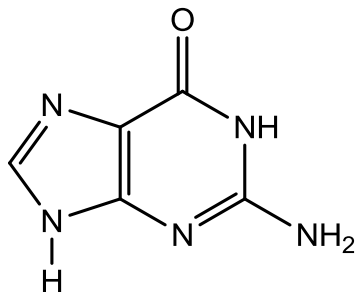
1,4-дiazин (пиразин)



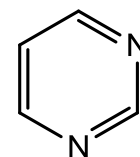
# Пуринске и пиримидинске базе



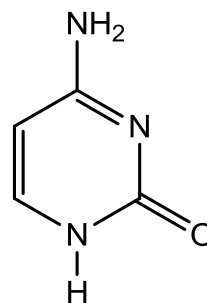
аденин  
(A)



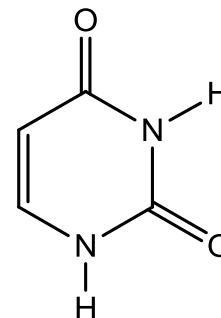
гуанин  
(G)



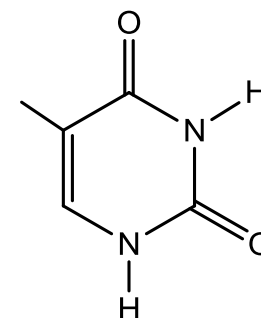
пиримидин



цитозин  
(C)



урацил  
(U-само код РНК)



тимин  
(T-само код ДНК)