

● Mendelova
● univerzita
● v Brně
●

● MENDELU
● Agronomická
● fakulta
●

Funkční deriváty karboxylových kyselin

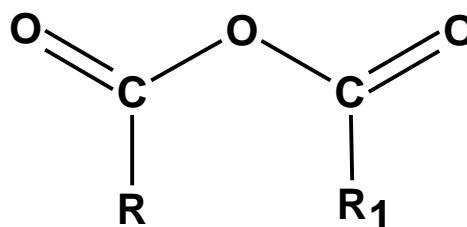
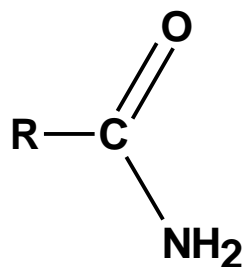
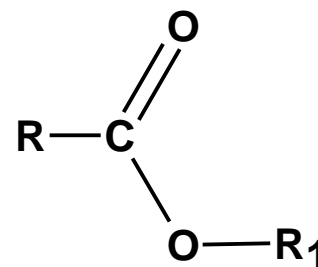
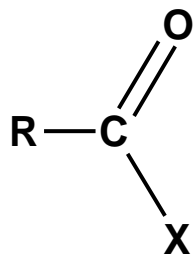
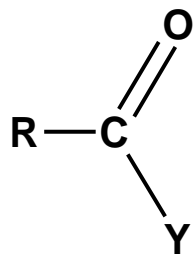
Karboxylové kyseliny – funkční deriváty

Funkční deriváty karboxylových kyselin jsou látky, u níž byla modifikována karboxylová skupina, většinou je skupina -OH nahrazena jinou nukleofilní skupinou. Nejběžnější jsou:

Obecný vzorec

halogenid

ester



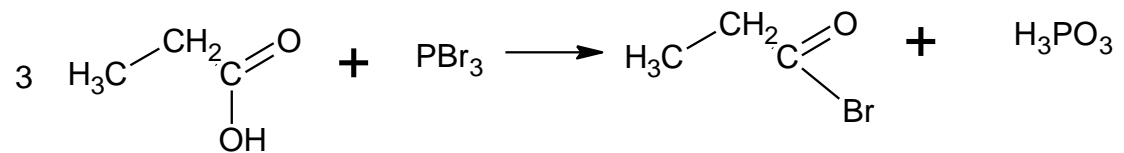
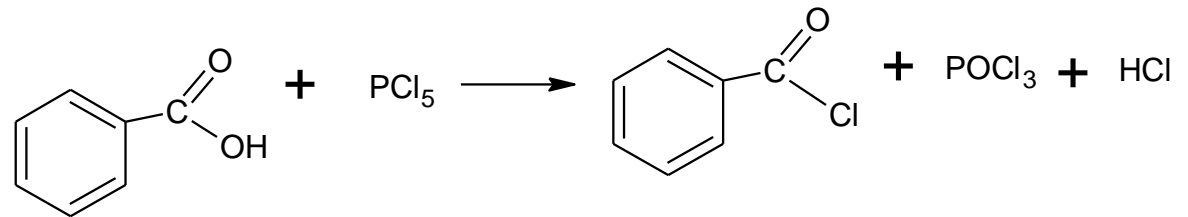
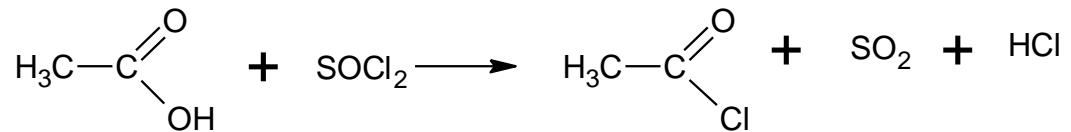
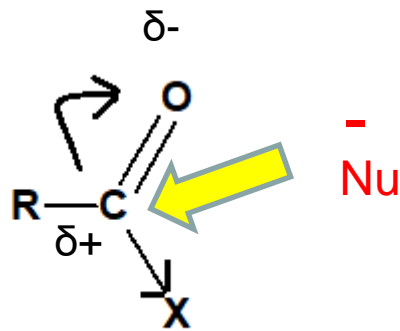
amid
(může být N-substituovaný)

anhydrid

nitril

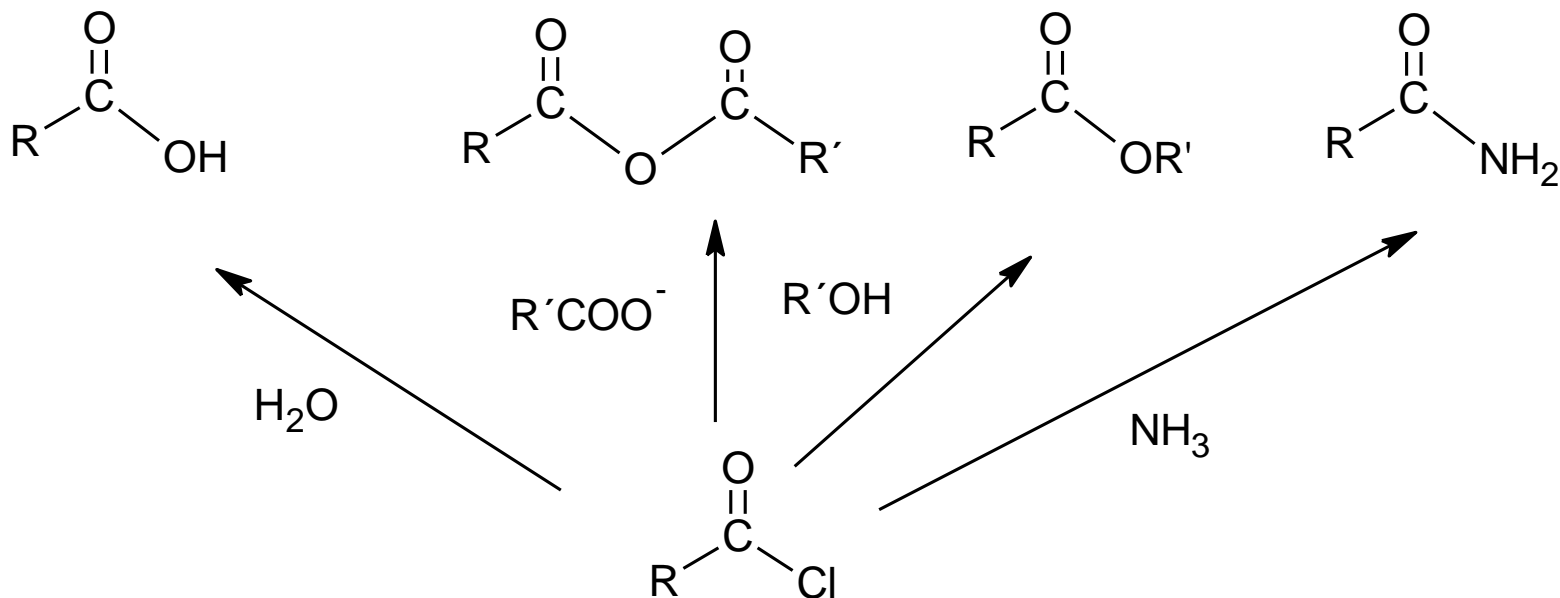
Halogenidy karboxylových kyselin

Vznik halogenidů karboxylových kyselin



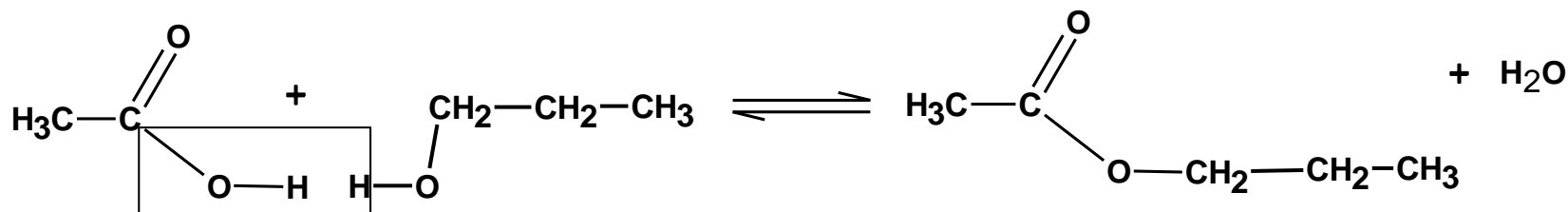
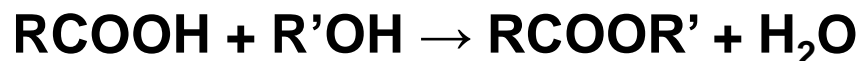
Halogenidy karboxylových kyselin

- příprava ostatních funkčních derivátů karboxylových kyselin



Estery - esterifikace

- reakce karboxylových kyselin s hydroxyderiváty, nejčastěji s alkoholy, ale také s přírodními látkami, např. sacharidy. Průběh reakce odpovídá nukleofilní adici na karbonylové skupině, reakce může probíhat jen v kyselém, příp. neutrálním prostředí (v alkalickém prostředí vzniká sůl, tuto nelze esterifikovat!). Většinou je nezbytná kyselá katalýza. Souhrnně lze reakci popsat takto:



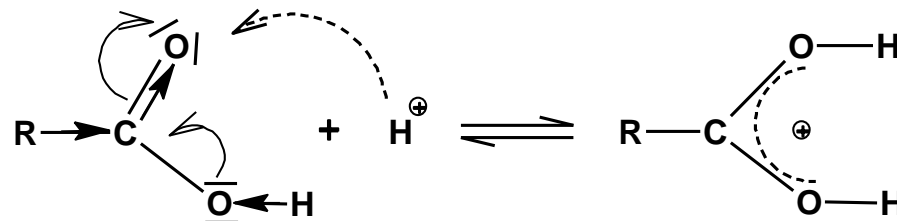
octová kyselina + propan-1-ol → propylacetát + voda

Reakce probíhá tak, že můstkový kyslík odpovídá hydroxysloučenině, kyslík hydroxylové skupiny z -COOH je součástí vznikající vody. Reakce je rovnovážná, ve směru produktů se rovnováha posunuje přebytkem hydroxysloučeniny, resp. odstraňováním z jednoho produktů (např. vody, zachytávané koncentrovanou kyselinou sírovou).

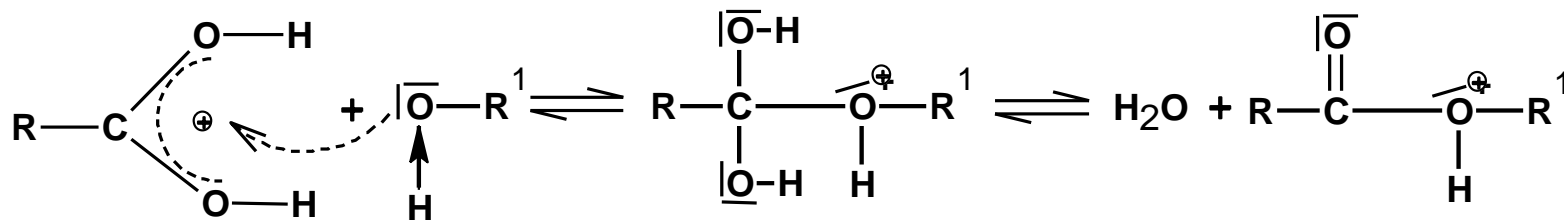
Estery - esterifikace

Obecný průběh esterifikace:

protonace karbonylové skupiny

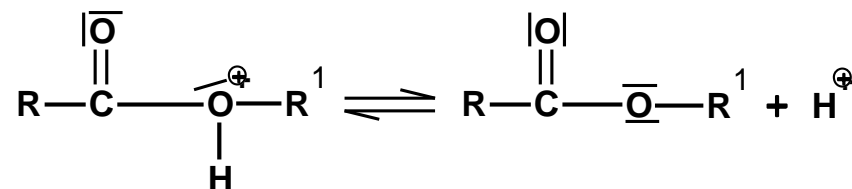


adice hydroxyderivátu



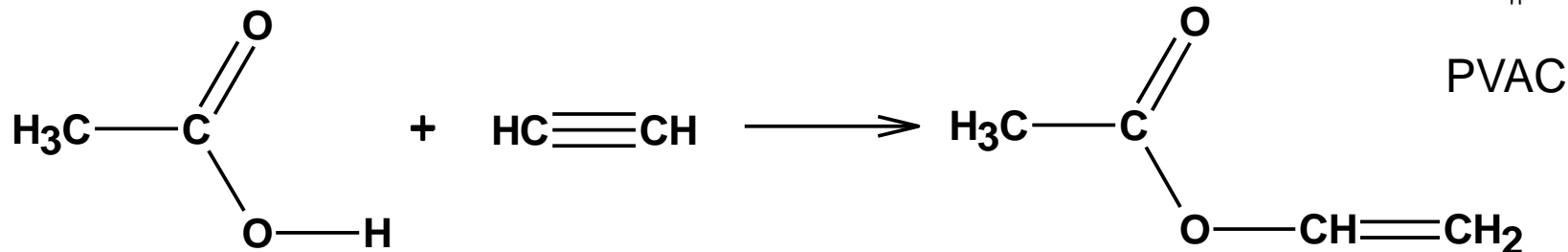
obnova karbonylu; odštěpení vody

zpětné odštěpení protonu, tvorba produktu



Estery – další možnosti vzniku esterů

Vynylace



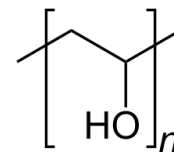
kyselina octová

ethyn

vinyl - acetát

Význam této reakce: vzniklý vinylacetát může polymerovat na polyvinylacetát (PVAC), jehož hydrolýza vede k polyvinylalkoholu (PVAL).

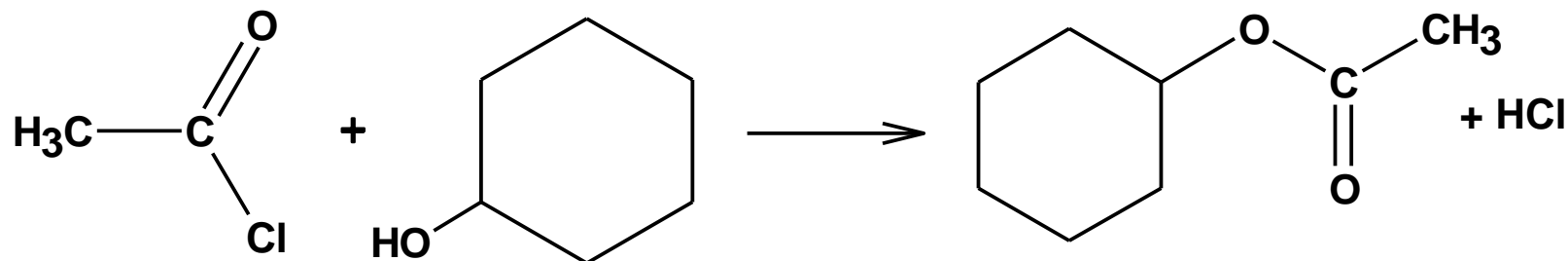
Poznámka: Přímá polymerace vinylalkoholu není možná, viz keto-enol tautomerie.



PVAL

Estery - další možnosti vzniku esterů

Reakce chloridu kyseliny a hydroxysloučeniny

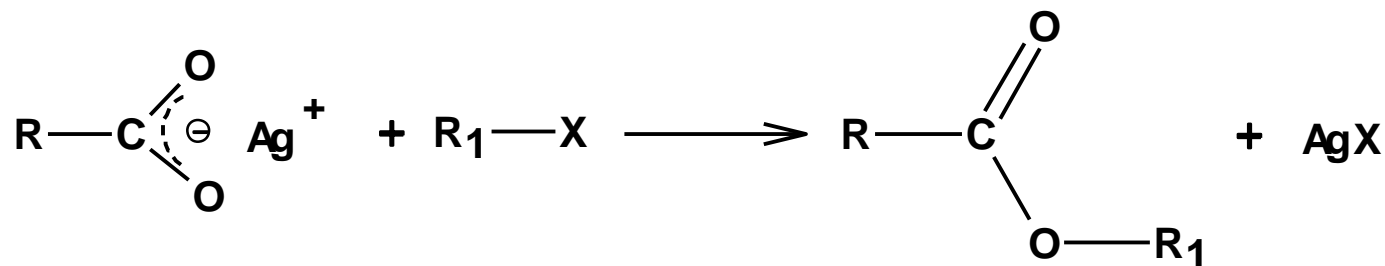


acetylchlorid

cyklohexanol

cyklohexylacetát

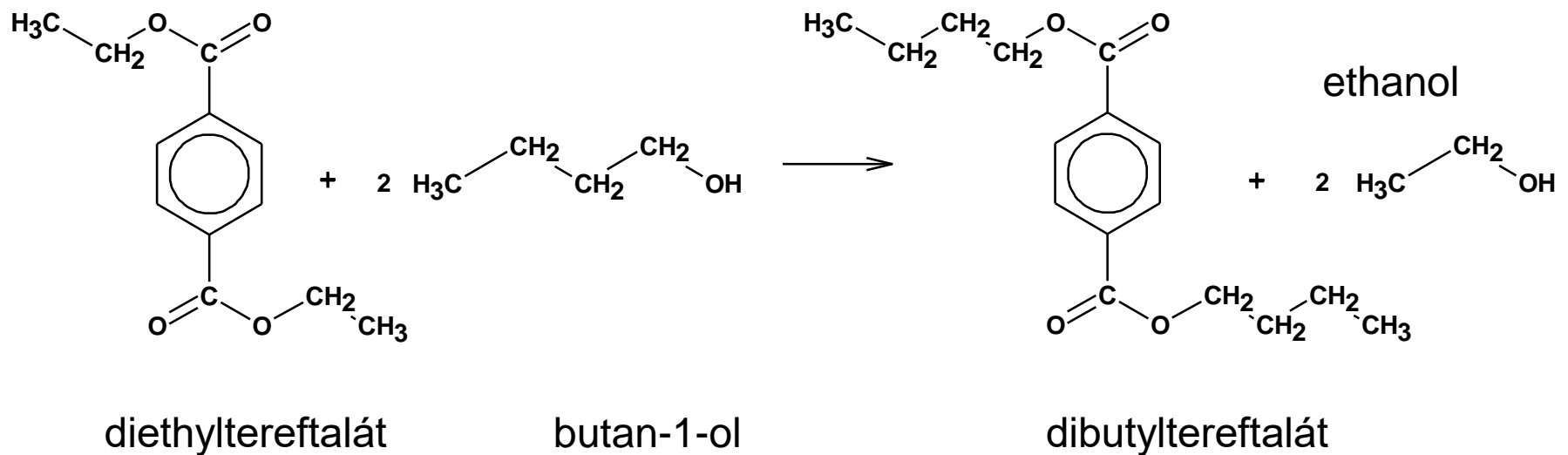
Reakce stříbrných solí s alkyhalogenidy



V tomto případě vzniká ester ze soli karboxylové kyseliny, hnací silou je vznik nerozpustného halogenidu stříbra.

Estery – reesterifikace (transesterifikace)

Reakce esterů s nadbytkem alkoholu v kyselém prostředí vede k výměně „alkoholové části“ esteru, proběhne reesterifikace. Např.:



DBTF: změkčovadlo, např. u PVC z tuhého plastu do jeho měkčené formy (až 30 % hm). Toxikologie: Ftaláty ohrožují funkce ledvin a jater, zvyšují riziko vzniku alergií, či astmatu. Dále u dospívajících způsobují atrofii mužských reprodukčních orgánů (varlat) - narušují plodnost.

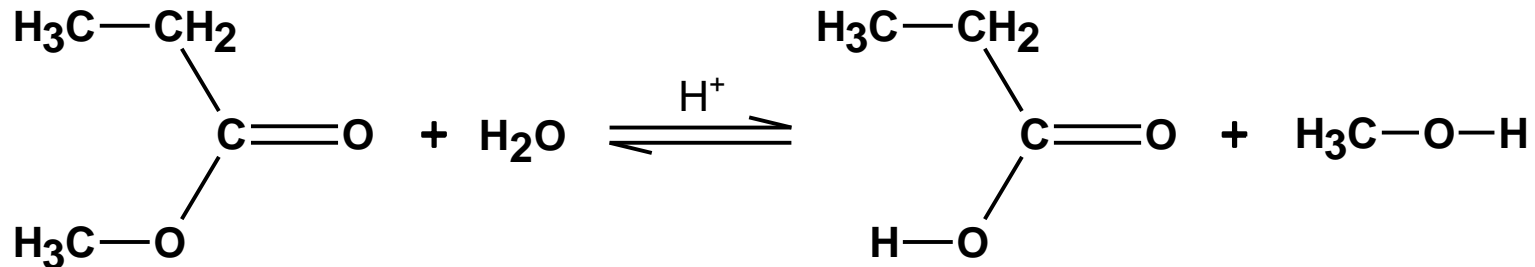
Estery – rozklad

Významné rozkladné reakce jsou hydrolýza (kyselá i alkalická) a amonolýza. Alkalickou hydrolýzou esterů karboxylových kyselin s dlouhým alifatickým řetězcem vznikají povrchově aktivní látky – mýdla.

Kyselá hydrolýza

Je vlastně opakem vzniku esterů. Produktem je volná kyselina a hydroxysloučenina.

Např.:



methylpropionát

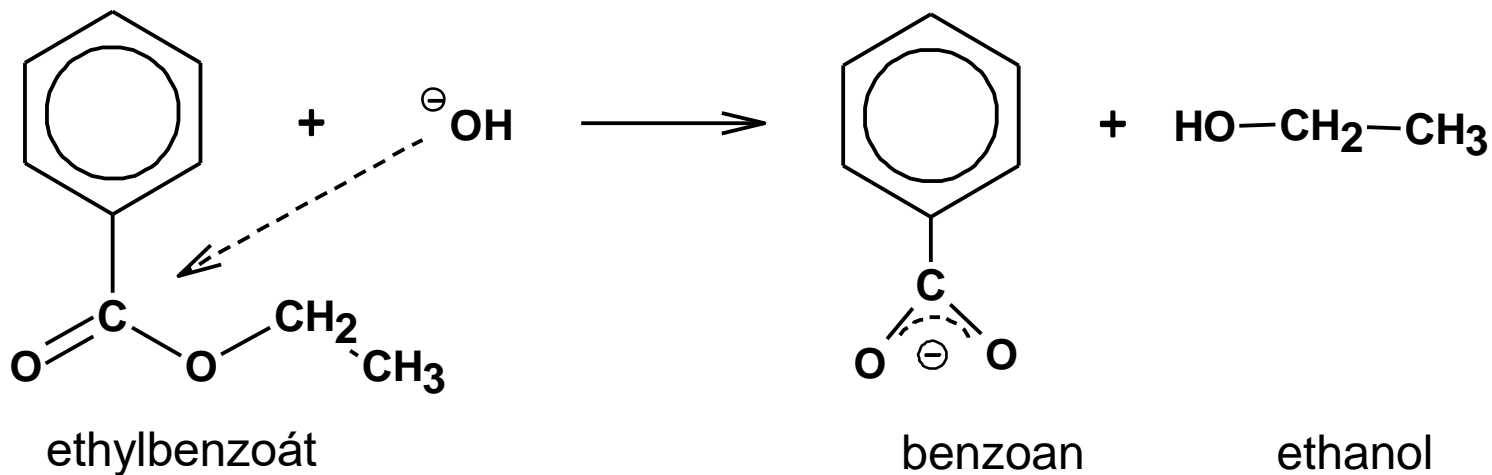
propionová kyselina

methanol

Estery – rozklad

Alkalická hydrolýza (zmýdelnění)

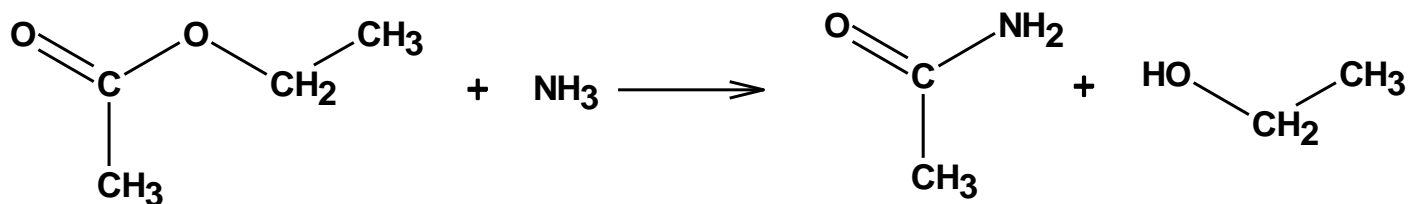
Je zahájena nukleofilním atakem (OH^-) na karbonylový uhlík. **Produktem je sůl karboxylové kyseliny (dle počtu uhlíků mýdlo) a hydroxysloučenina.** Např.:



Estery – rozklad

Amonolýza

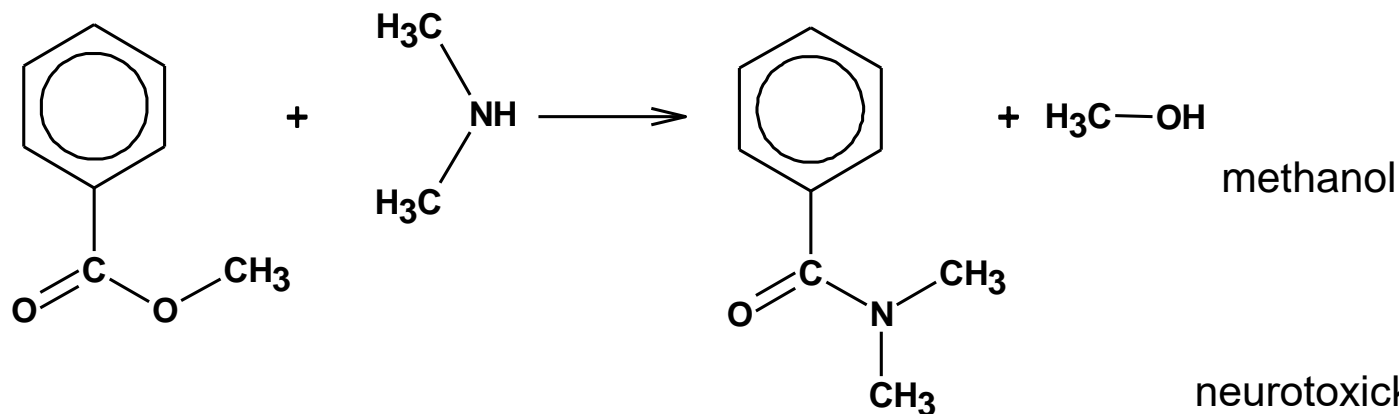
Amoniak nebo aminy rozkládají estery za vzniku amidů (substituovaných amidů) a hydroxysloučeniny. Např.:



ethylacetát

acetamid

ethanol



methylbenzoát

dimethylamin

N,N-dimethylbenzamid

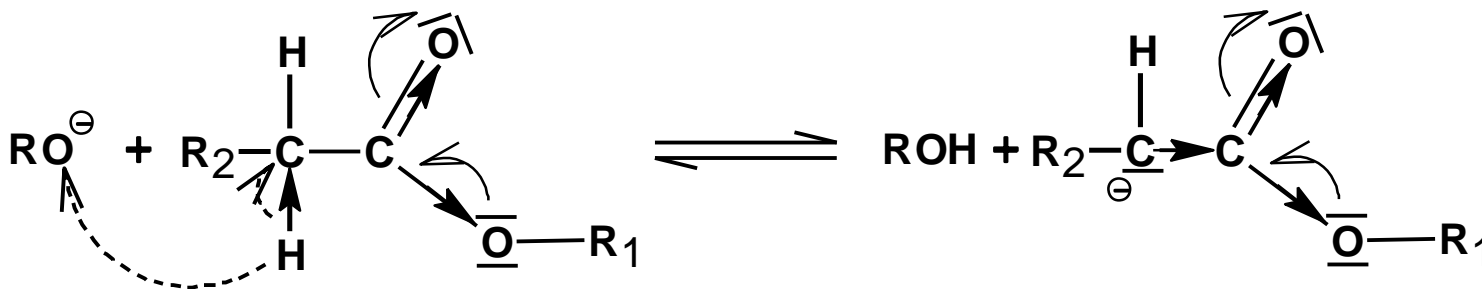
methanol

neurotoxická látka,
používá se do repelentů

Estery – ostatní reakce

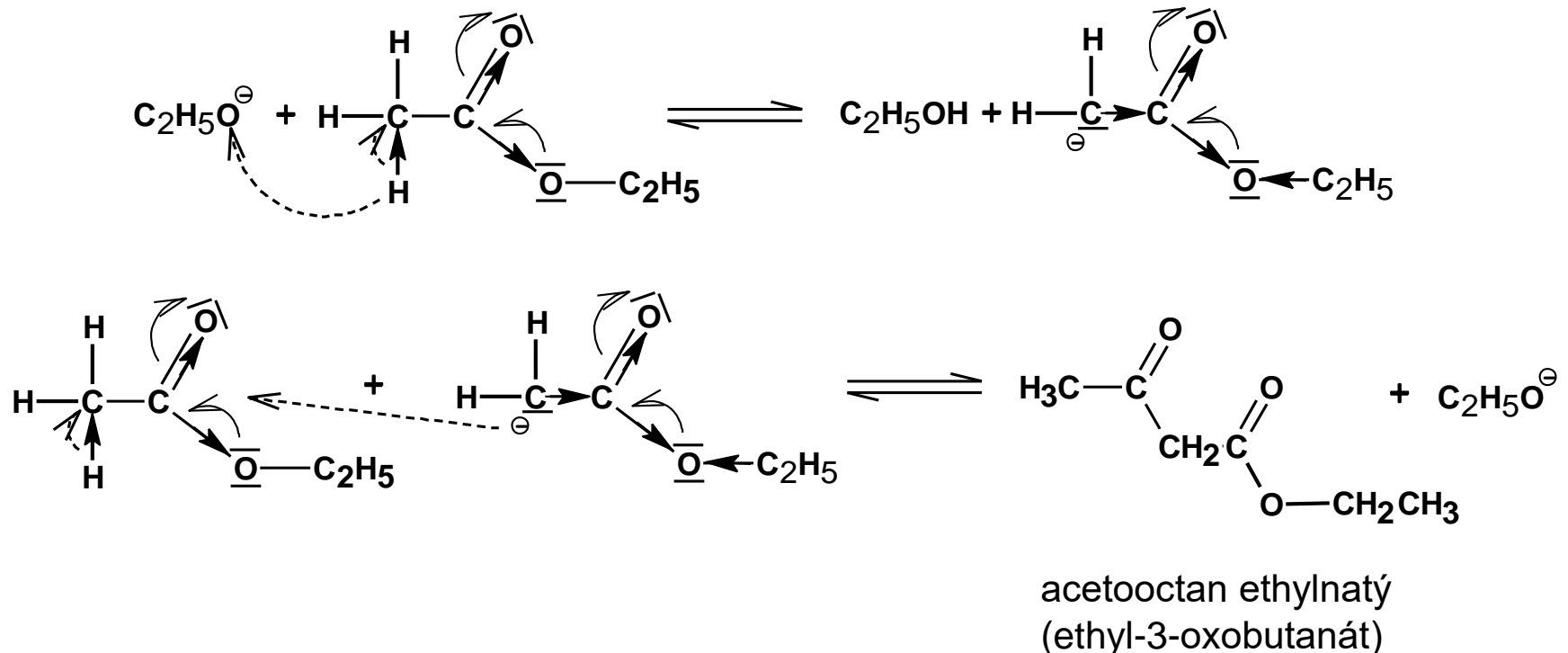
Reakce na C_α esterů (ester jako C – kyselina)

Atomy vodíku na C_α (vztaženo k poloze karbonylové skupiny) jsou vázány polární vazbou a mohou být převzaty vhodnou basí. Takovou basí může být např. alkoholátový anion, reakce pak probíhá v bezvodém prostředí:



Estery – ostatní reakce

Vzniklý karbanion může dále reagovat s další molekulou esteru, nastává **aldolová kondenzace** (obdobně jako u aldehydů a ketonů):

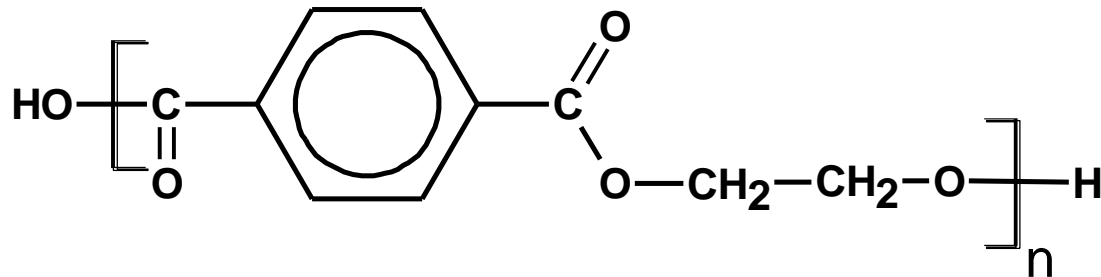
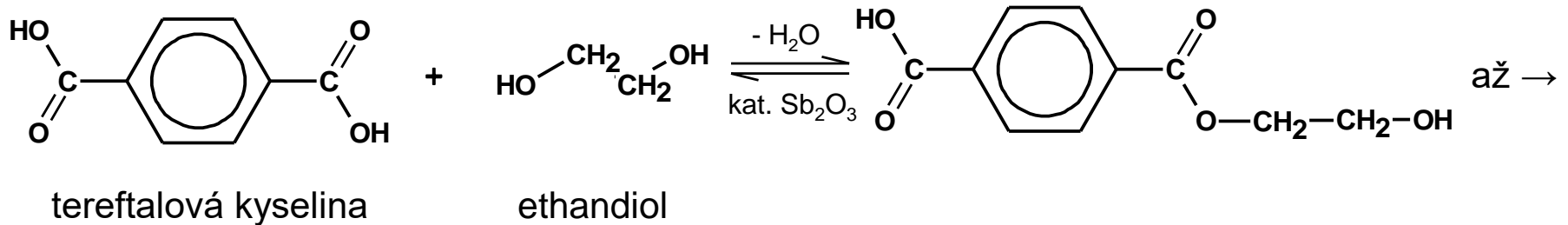


Acetoctan ethylnatý: meziprodukt pro výrobu aminokyselin, analgetik, antibiotik, antimalarik, vitamínu B1. Dále při výrobě barviv (žlutých), inkoustů, laků, parfémů. Samotný se používá k ochucení jídel.

Polyestery

Polykondenzace

Dikarboxylové kyseliny s dihydroxysloučeninami (většinou dioly), případně hydroxykyseliny, poskytují za podmínek esterifikace makromolekulární sloučeniny, kterým odpovídají polykondenzátům. Vznik těchto látek je postupný, nejprve vznikají dimery, trimery, atd. Např.:



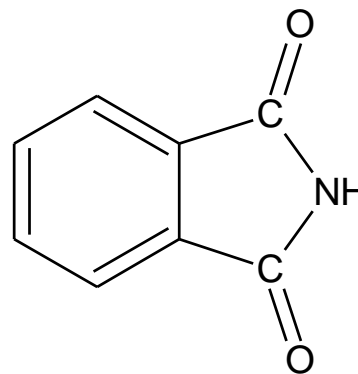
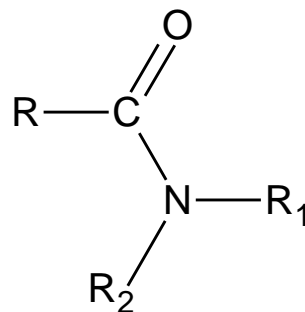
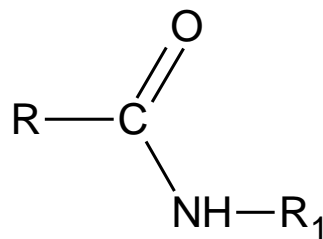
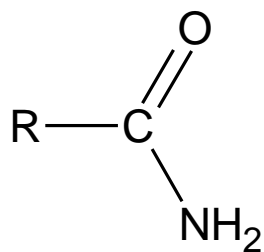
polyethylentereftalát
(PET)



Amidy

Obecná charakteristika

Amidy jsou funkční deriváty karboxylových kyselin, u nichž je skupina hydroxylová (-OH) nahrazena buď prostou amidovou skupinou (-NH₂) nebo substituovanou (-NHR, -NR₁R₂). Jsou to relativně málo reaktivní látky. Dikarboxylové kyseliny mohou vytvářet cyklické **imidy** (je to vlastně forma substituovaného amidu).



ftalimid
(benzen-1,2-di-
karboximid)

Vznik amidů

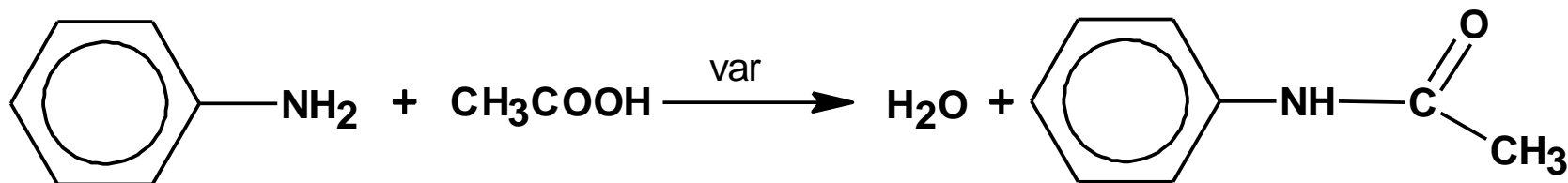
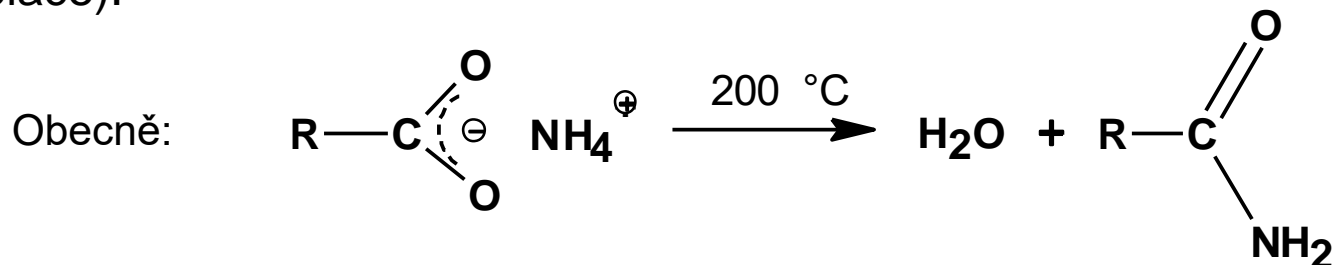
Amidy mohou vznikat např. **amonolýzou esterů** (viz výše u esterů), **termickým rozkladem** (dehydratací) **amonných solí karboxylových kyselin**, reakcí **karboxylových kyselin a aminů** s větším počtem uhlíků (využívá se např. při přípravě polyamidů).

Amidy nelze připravit přímou reakcí kyselin a amoniaku – přednost má acidobasická rovnováha, vznikají amonné soli (ty lze ovšem tepelně rozložit).

Amidy - vznik

Termický rozklad amonných solí karboxylových kyselin

Amidy mohou vznikat tepelnou dehydratací izolovaných amonných solí (suchý rozklad) i tepelným rozkladem směsí obsahujících amonnou sůl (bez předchozí izolace).



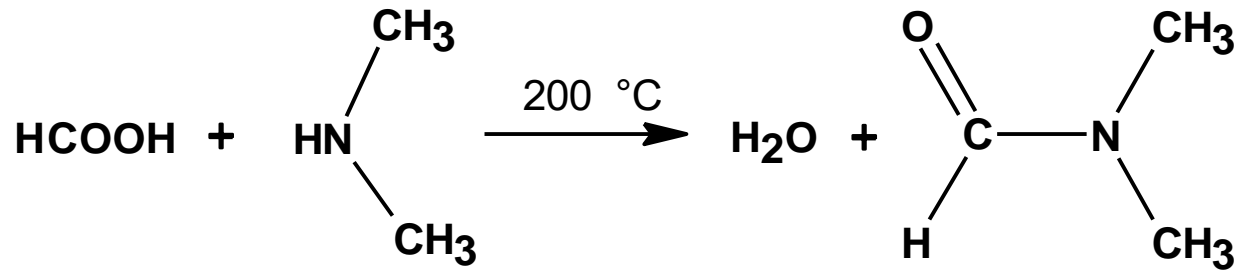
anilín

octová kyselina

acetanilid

acetanilid = fenylacetamid: dříve antipyretikum a antirevmatikum, nyní farmaceutický meziprodukt výroby sulfonamidů. Prekurzor pro syntézu penicilinu.

Amidy - vznik

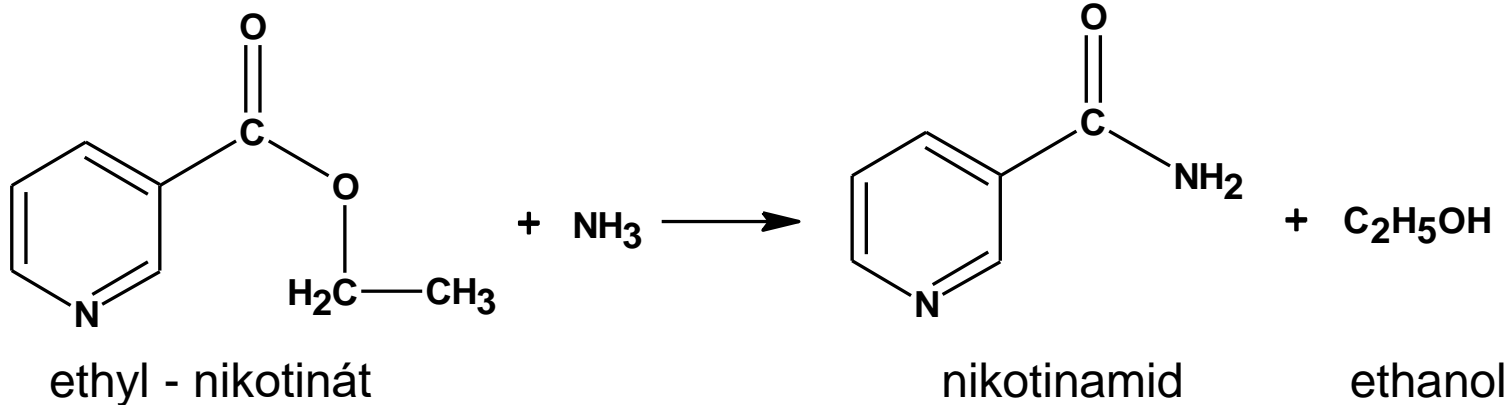


mravenčí kyselina dimethylamin

dimethylformamid

DMF – polární aprotické rozpouštědlo plastů.
(výroba akrylátů)

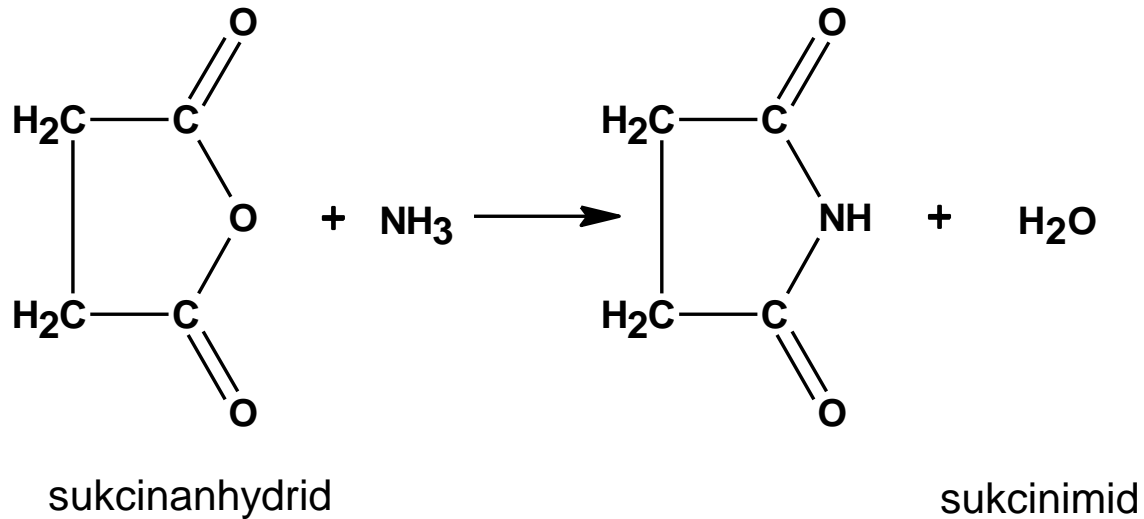
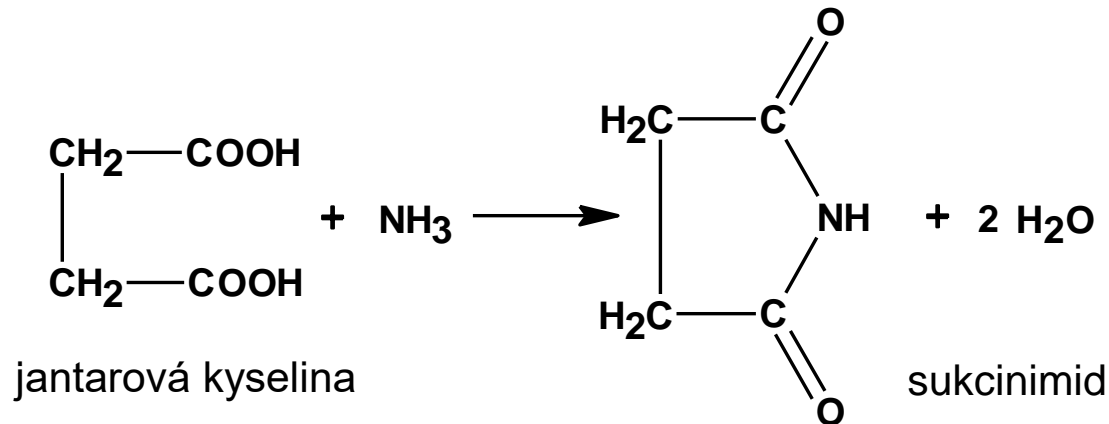
Amonolýza esterů



vitamín B3, složkou nikotinamidadenindinukleotidu (NADH)

Imidy

Vznik imidů

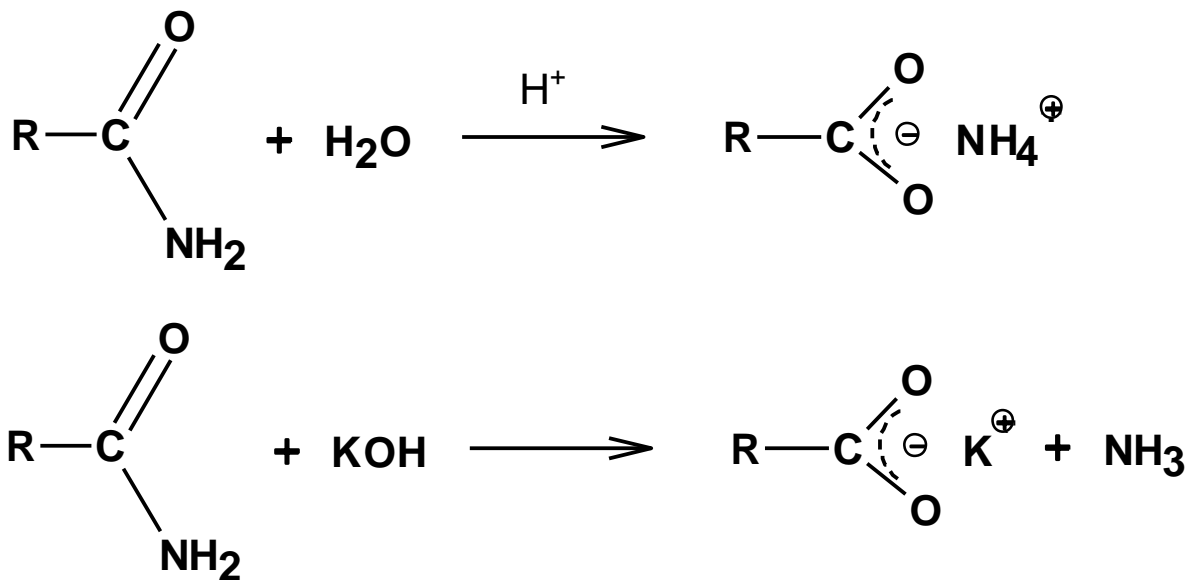


deriváty sukcinimidu se používají jako antiepileptika

Amidy - reakce

Hydrolyzá

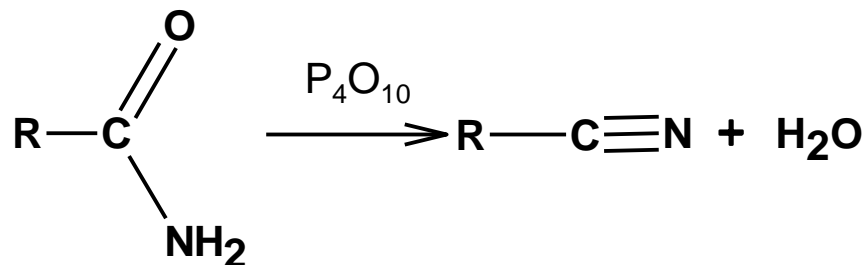
Hydrolyzá může probíhat jak v kyselém prostředí (vznikají amonné soli), tak za horka v prostředí alkalického hydroxidu (vznikají alkalické soli kyselin):



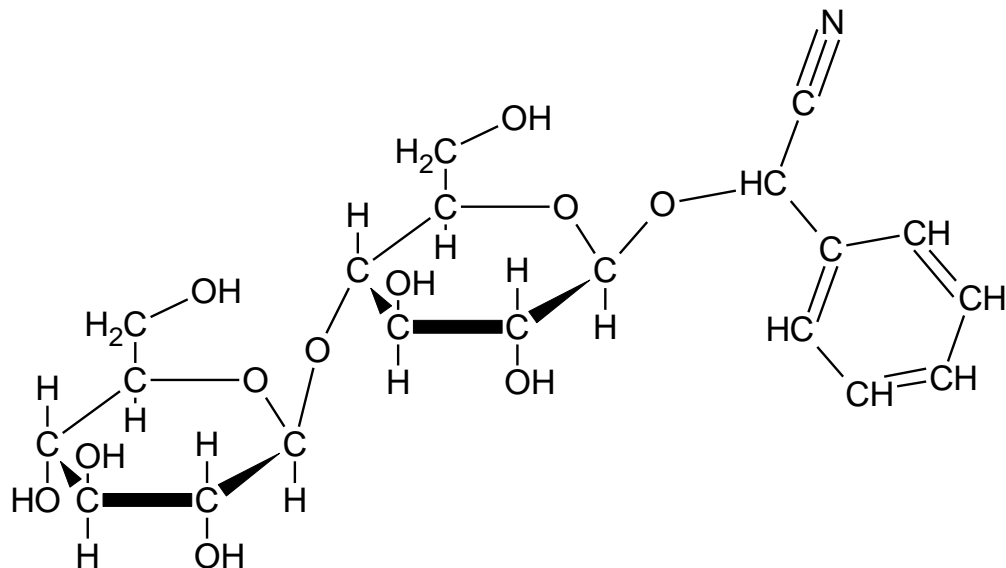
Amidy - reakce

Dehydratace

Dehydratace vyžaduje přítomnost vhodného dehydratačního činidla (např. P_4O_{10}), jejím produktem jsou **nitrily**.



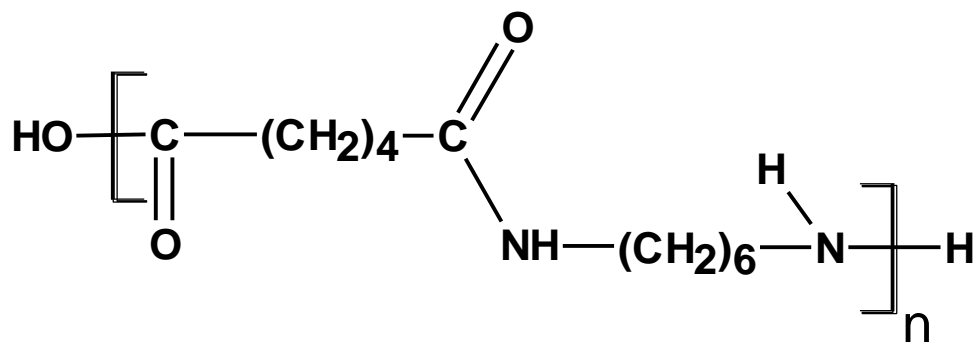
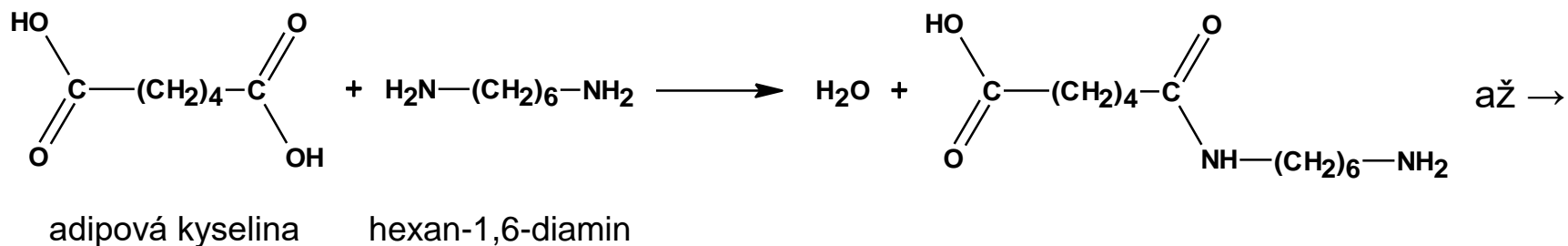
Nitrily: z přírody je nejznámější **amygdalin** [6-O-β-D-Glukopyranosyl-β-D-glukopyranosyl)oxy]-2-fenylacetonitril, kyanogenní glykosid vyskytující se v hořkých mandlích, peckách broskví a meruněk. Amygdalin je součástí léku proti rakovině – **Laevomandelonitrile** (komerční název **Laetrile**).



Polyamidy

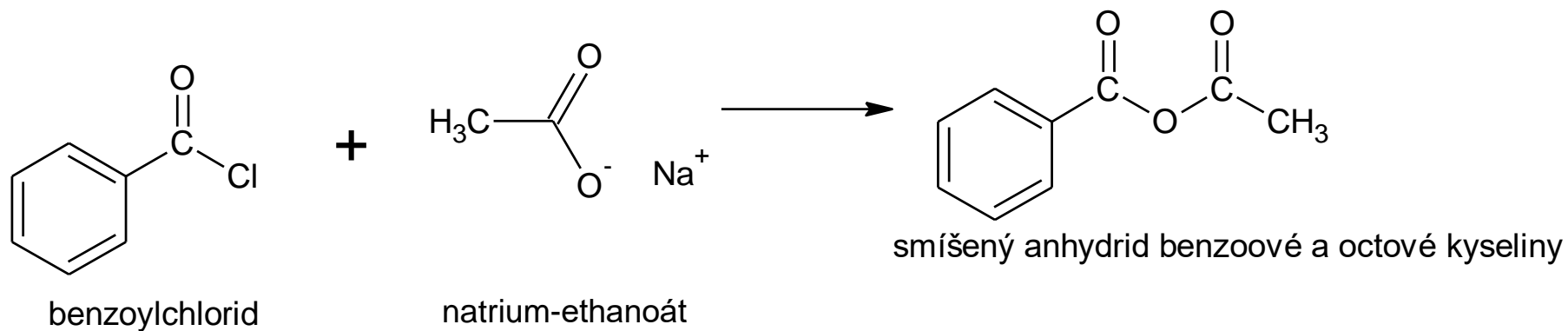
Polykondenzace

Dikarboxylové kyseliny s diaminy (obě látky s větším počtem uhlíků), případně aminokyseliny, poskytují makromolekulární sloučeniny, které odpovídají polykondenzátům. Vznik těchto látek je postupný, nejprve vznikají dimery, trimery, atd. Např.:

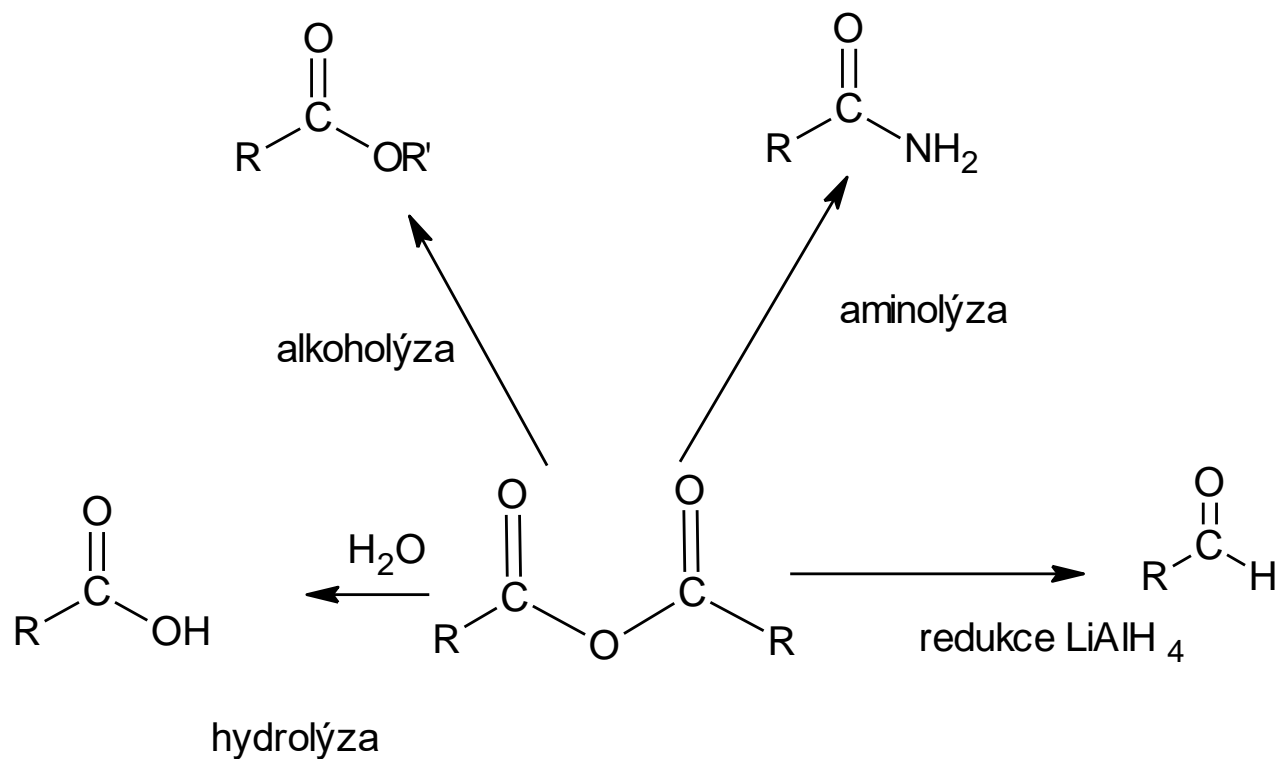


poly(hexan-1,6-diyladipamid)
[polyamid 66, NYLON]

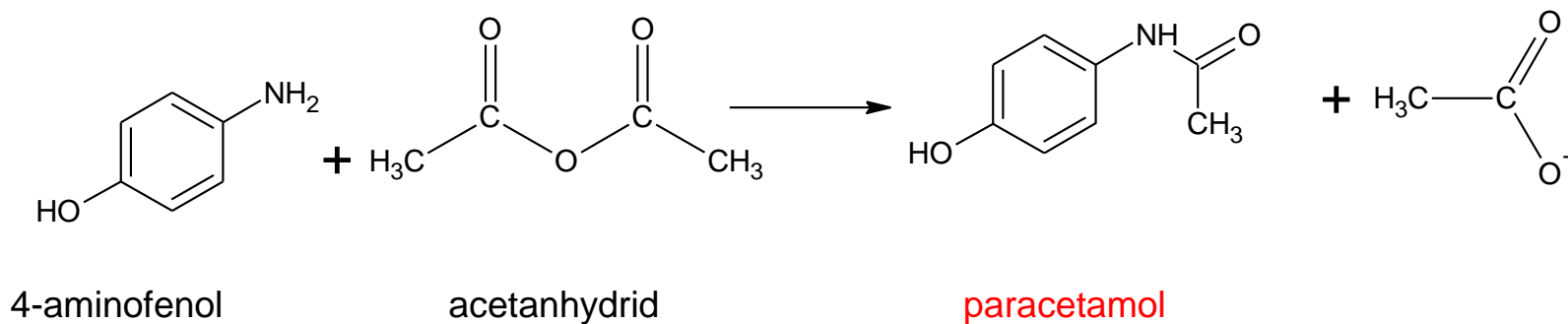
Anhydridy - vznik



Anhydridy - reakce



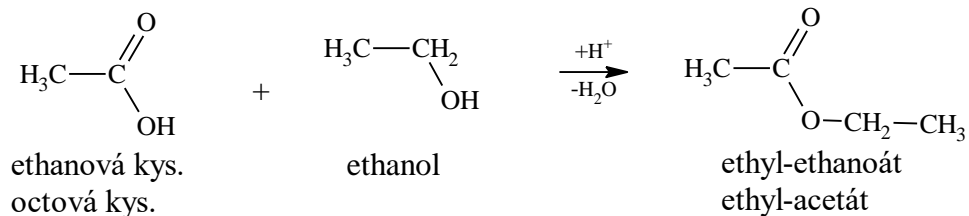
Anhydridy - využití



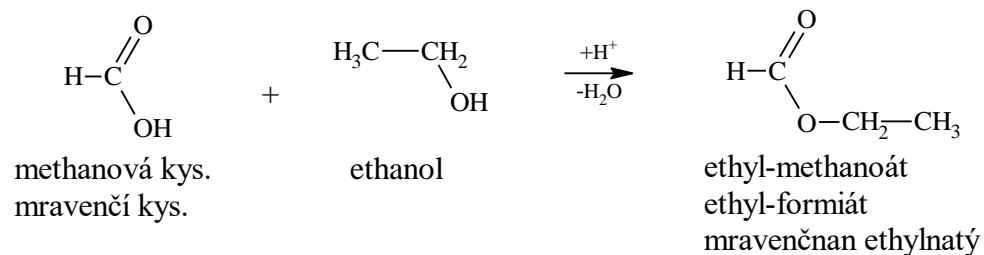
Opakování

A) esterifikace

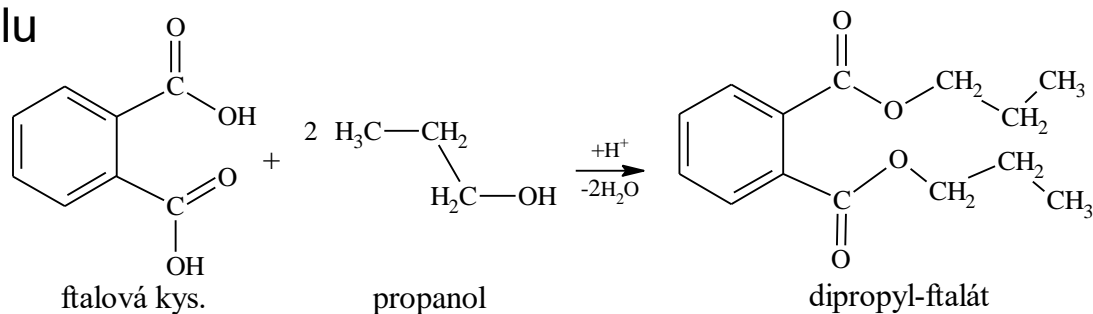
octová (ethanová) kys. + ethanol



mravenčí (methanová) kys. + ethanol

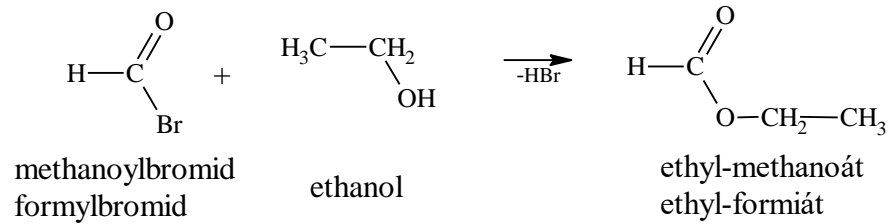


ftalová kys. + 2 moly propanolu

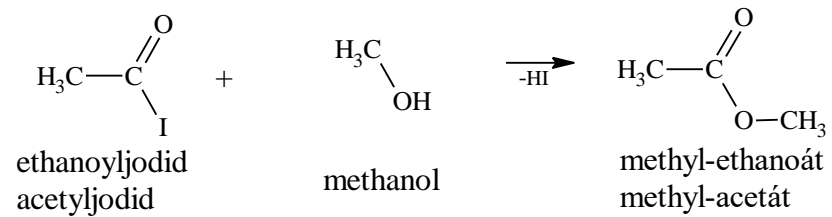


Opakování

methanoylbromid + ethanol



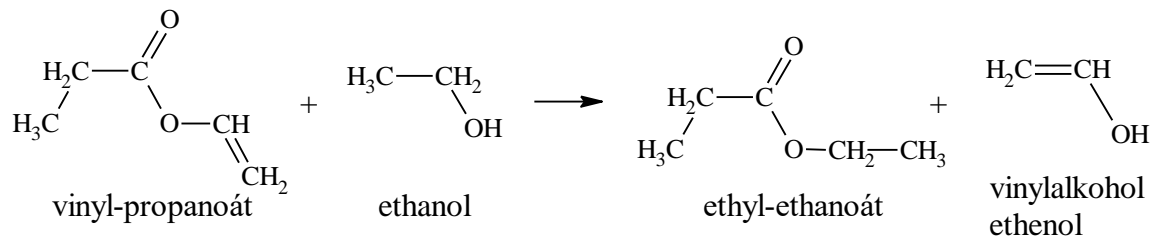
acetyljodid + methanol



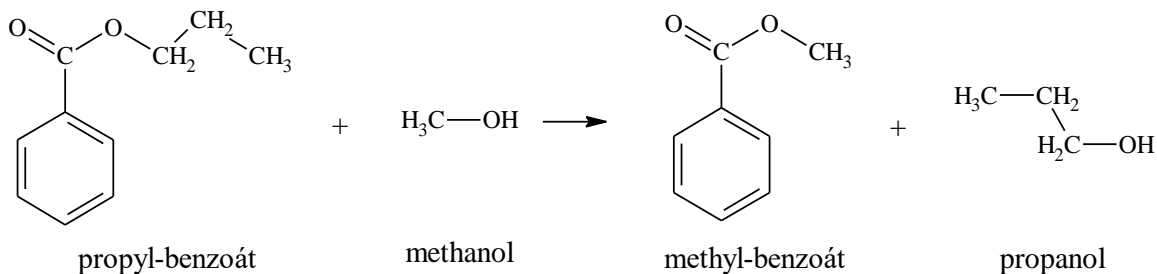
Opakování

C) reesterifikace

vinyl-propanoát + ethanol

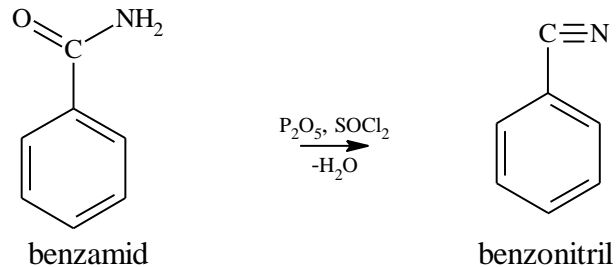


propyl-benzoát + methanol



D) amidy dehydratace

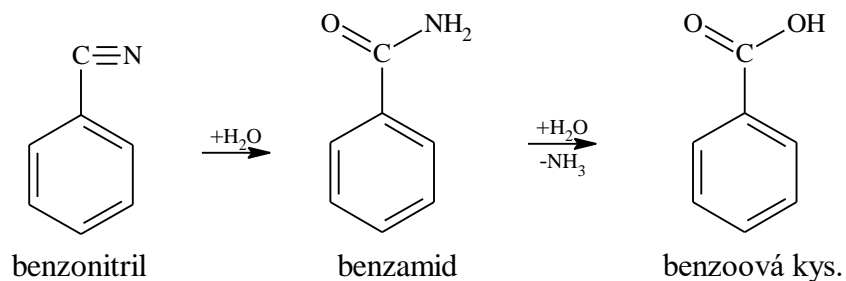
benzamid + oxid fosforečný a thionylchlorid



Opakování

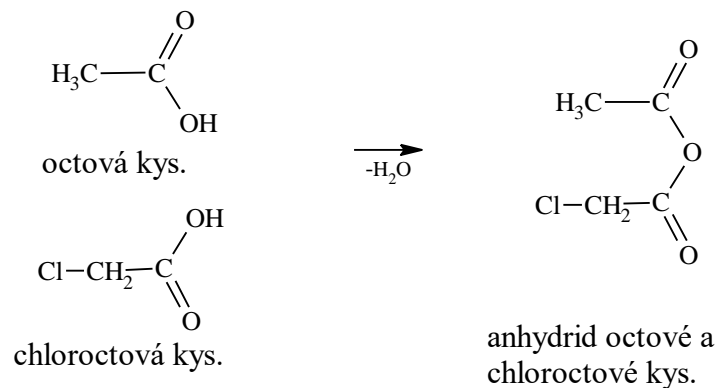
E) hydrolýza nitrily

benzonitril + voda → (2 kroky)



F) vznik a hydrolýza anhydridů

octová kyselina + chlorooctová kyselina



anhydrid 3-hydroxybutanová a octové kyseliny hydrolýza

