

Organická chemie

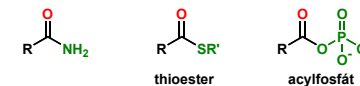
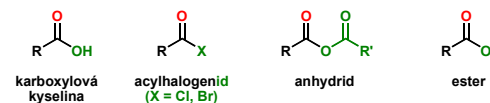
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin



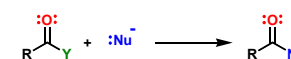
Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.

Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,
Palackého 1/3, 642 12 Brno

Úvod



- nukleofilní acylová substituce



2

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Názvosloví funkčních derivátů karboxylových kyselin

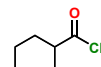
Acylhalogenidy – sufix *-oylhalogenid*, *-karbonylhalogenid*



ethanoylchlorid
acetylchlorid

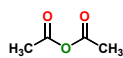


benzoylchlorid
(chlorid kyseliny
benzoové)

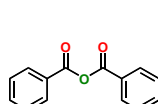


cyklohexankarbonylchlorid
(chlorid kyseliny
cyklohexankarboxylové)

Anhydridy kyselin – *anhydrid*



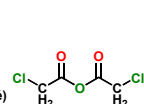
acetanhydrid
(anhydrid kyseliny octové)



benzanhydrid
(anhydrid kyseliny benzoové)



sukcinanhydrid
(anhydrid kyseliny jantarové)



chloracetanhydrid
(anhydrid kyseliny chloroctové)

3

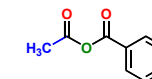
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Názvosloví funkčních derivátů karboxylových kyselin

nesymetrické anhydridy – opisný tvar s uvedením obou kyselin v abecedním pořadí

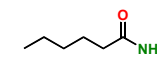


(smíšený) anhydrid
kyseliny benzoové a octové)

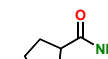
Amidy – sufix *-amid* nebo *-karboxamid*



acetamid
(amid kyseliny octové)



hexanamid
(amid kyseliny hexanové)



cyklopentankarboxamid
(amid kyseliny cyklopentankarboxylové)

4

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie

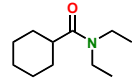


Názvosloví funkčních derivátů karboxylových kyselin

N-substituované amidy



N-methylpropanamid

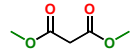


N,N-diethylcyclohexanecarboxamid

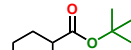
Estery – sufix -oát a -át, nebo opisně



ethyl-acetát
(ethyl-ethanoát, ethylester
kyseliny octové)



dimethyl-malonát
(dimethyl-propandioát, dimethylester
kyseliny malonové)



terc-butyl-cyklohexanecarboxylát
(terc-butylester kyseliny
cyklohexanecarboxylové)

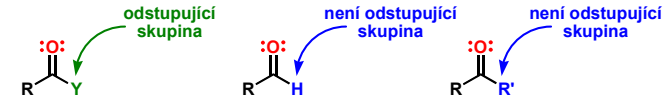
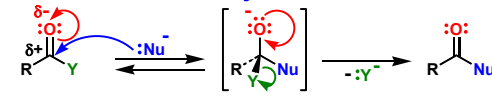
5

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

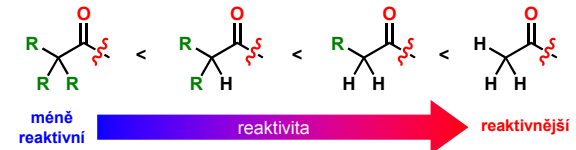
Organická chemie



Nukleofilní acylová substituce



Relativní reaktivita derivátů karboxylových kyselin



6

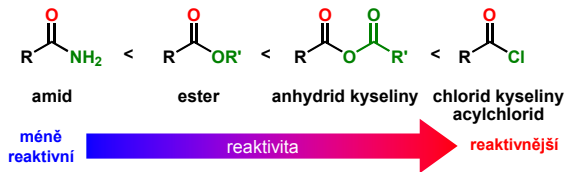
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Nukleofilní acylová substituce

Relativní reaktivita derivátů karboxylových kyselin



7

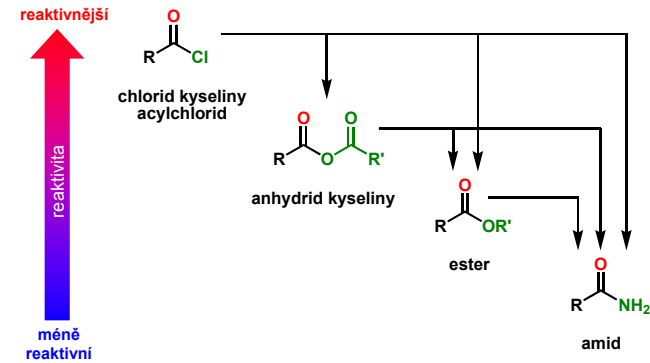
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Nukleofilní acylová substituce

Relativní reaktivita derivátů karboxylových kyselin



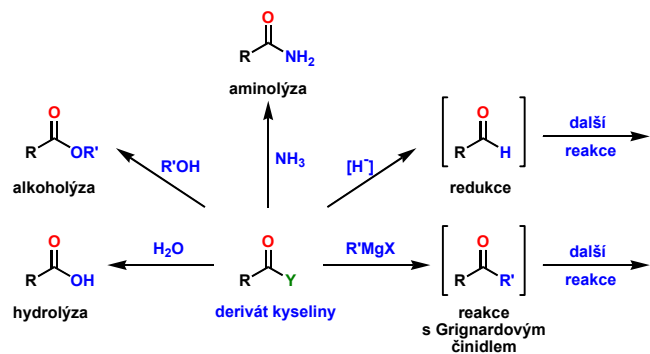
8

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Typy nukleofilních acylových substitucí

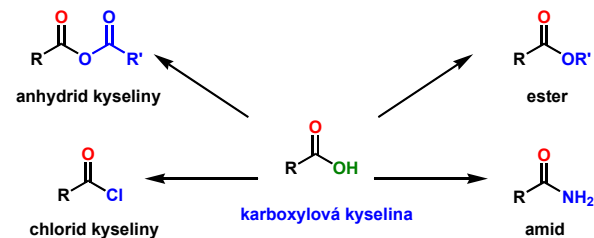


17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

9

Organická chemie

Nukleofilní acylová substituce v karboxylových kyselinách

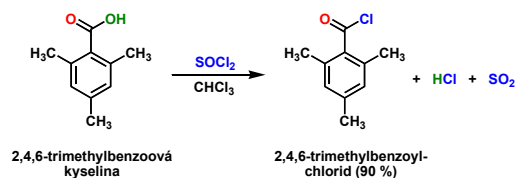


17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

10

Organická chemie

Nukleofilní acylová substituce v karboxylových kyselinách: Přeměna karboxylových kyselin na chloridy kyselin



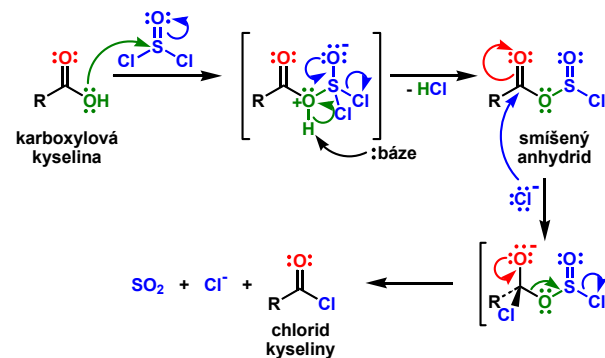
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

11

Organická chemie

Nukleofilní acylová substituce v karboxylových kyselinách: Přeměna karboxylových kyselin na chloridy kyselin

Mechanismus - McMurry



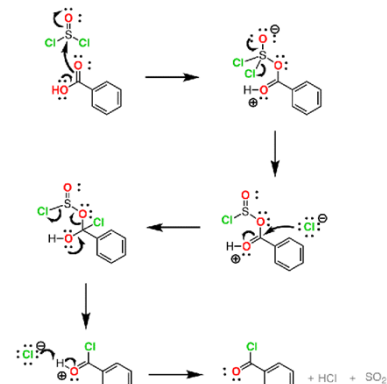
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

12

Organická chemie

Nukleofilní acylová substituce v karboxylových kyselinách: Přeměna karboxylových kyselin na chloridy kyselin

mechanismus



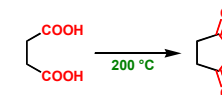
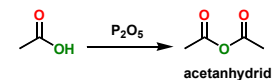
13

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Nukleofilní acylová substituce v karboxylových kyselinách: Přeměna karboxylových kyselin na anhydridy



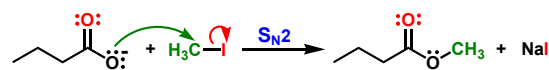
14

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

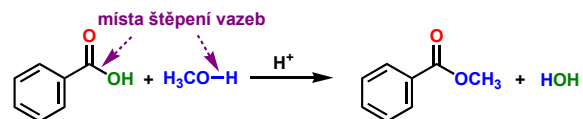
Organická chemie



Nukleofilní acylová substituce v karboxylových kyselinách: Přeměna karboxylových kyselin na estery



Fischerova esterifikace



15

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie

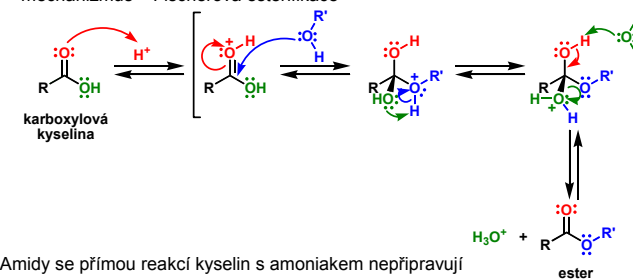


Nukleofilní acylová substituce v karboxylových kyselinách: Přeměna karboxylových kyselin na estery

Hermann Emil Louis Fischer
1852 – 1919
1902 – Nobelova cena za chemii



mechanismus – Fischerova esterifikace



Amidy se přímou reakcí kyselin s amoniakem nepřipravují

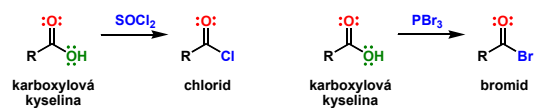
16

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

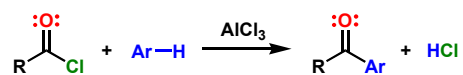
Organická chemie



Halogenidy kyselin: příprava



Halogenidy kyselin: reakce



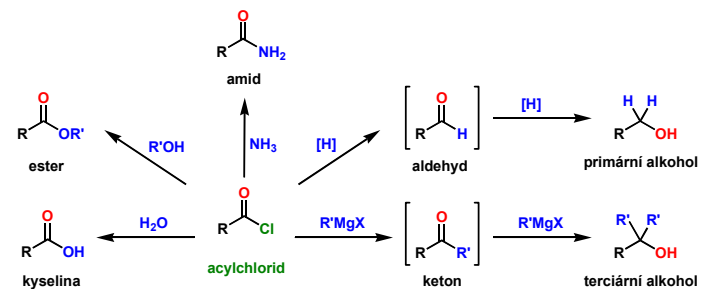
17

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Halogenidy kyselin: reakce



18

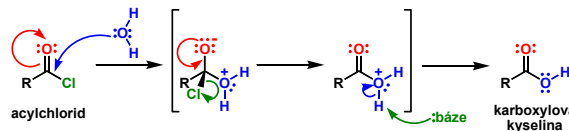
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie

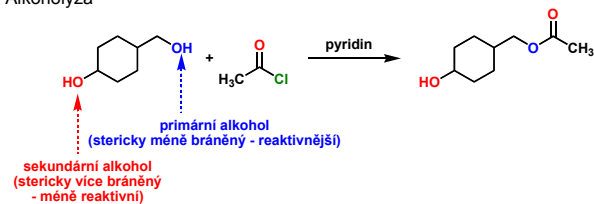


Halogenidy kyselin: reakce

Hydrolyzá



Alkoholýza



19

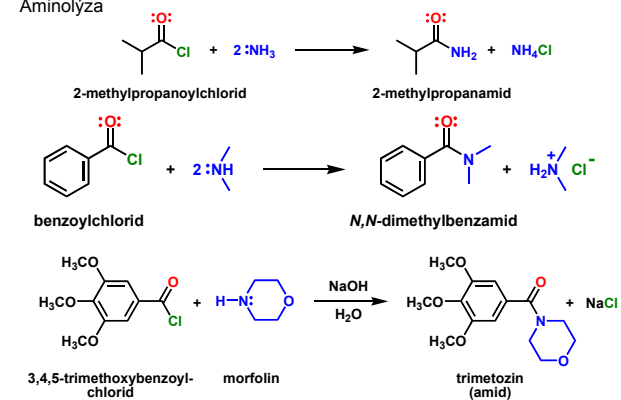
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Halogenidy kyselin: reakce

Aminolýza



20

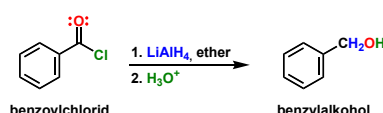
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



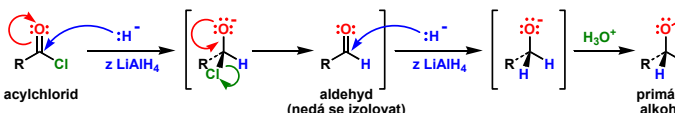
Halogenidy kyselin: reakce

Redukce



 benzoylchlorid $\xrightarrow[2. H_3O^+]{1. LiAlH_4, \text{ ether}}$ benzylalkohol

mechanismus

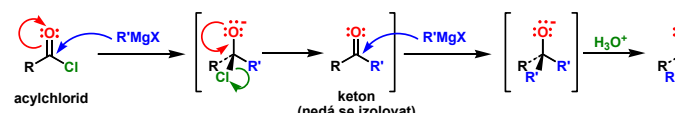


 acylchlorid $\xrightarrow[\text{z } LiAlH_4]{:H^-}$ aldehyd (nedá se izolovat) $\xrightarrow[\text{z } LiAlH_4]{:H^-}$ primární alkohol $\xrightarrow{H_3O^+}$

21 17. Funkční deriváty karboxylových kyselin Organická chemie

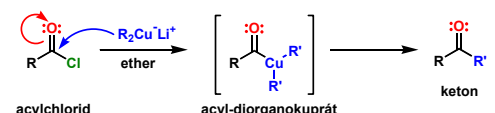
Halogenidy kyselin: reakce

Reakce s Grignardovými činidly



 acylchlorid $\xrightarrow{R'MgX}$ keton (nedá se izolovat) $\xrightarrow{H_3O^+}$

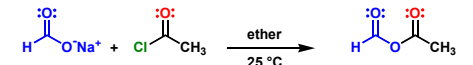
Reakce s Gilmanovými činidly



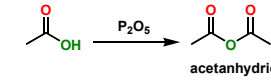
 acylchlorid $\xrightarrow[\text{ether}]{R_2CuLi^+}$ acyl-diorganokuprát \rightarrow keton

22 17. Funkční deriváty karboxylových kyselin Organická chemie

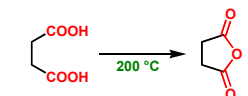
Anhydridy kyselin: příprava



 mravenčan sodný + acetylchlorid $\xrightarrow[25^\circ C]{\text{ether}}$ smíšený anhydrid mravenčí a octové kyseliny



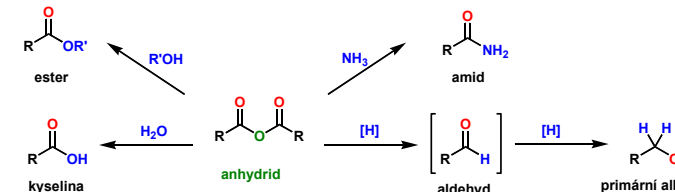
 kyselina $\xrightarrow{P_2O_5}$ acetanhydrid




 $\xrightarrow{200^\circ C}$

23 17. Funkční deriváty karboxylových kyselin Organická chemie

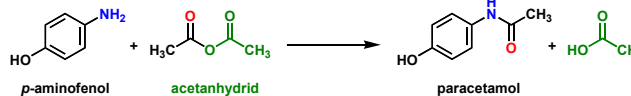
Anhydridy kyselin: reakce



 ester $\xleftarrow{R'OH}$ anhydrid $\xrightarrow{NH_3}$ amid $\xrightarrow{[H]}$ aldehyd $\xrightarrow{[H]}$ primární alkohol



 kyselina $\xleftarrow{H_2O}$ anhydrid

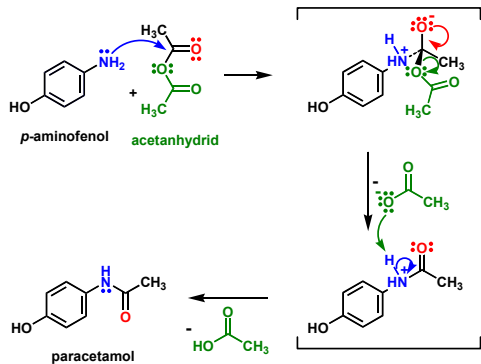


 p-aminofenol + acetanhydrid \rightarrow paracetamol + kyselina

24 17. Funkční deriváty karboxylových kyselin Organická chemie

Anhydridy kyselin: reakce

mechanismus



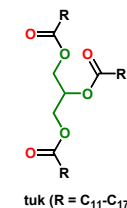
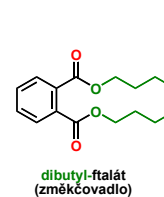
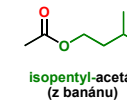
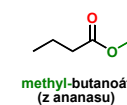
25

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Estery: úvod



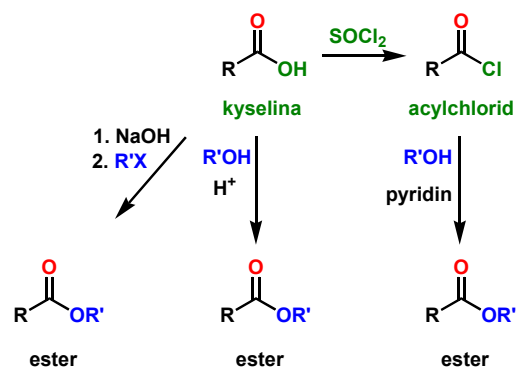
26

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Estery: příprava



27

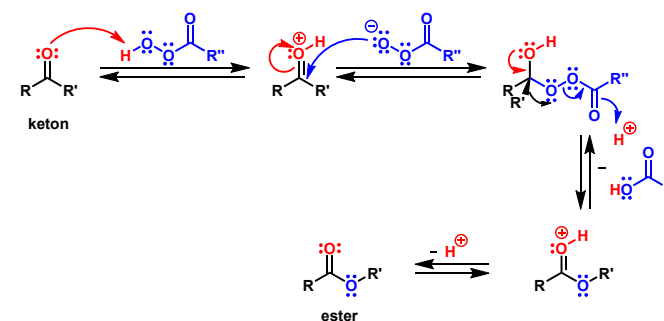
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Estery: příprava – Bayerova-Villigerova oxidace

mechanismus – Bayerova-Villigerova oxidace (přesmyk)



28

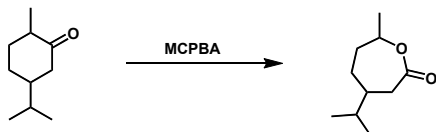
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Estery: příprava – Bayerova-Villigerova oxidace

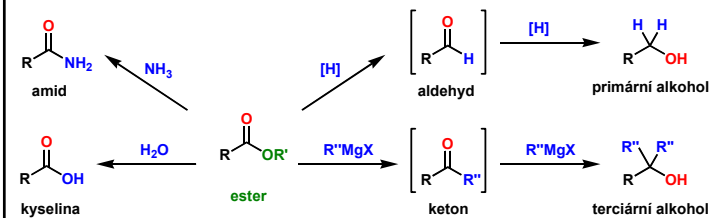
regioselektivita



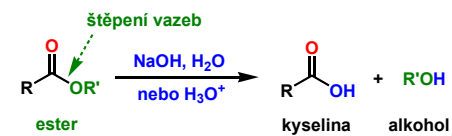
29

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie

**Estery: reakce**

Hydrolyza esterů – zmydelnění - saponifikace



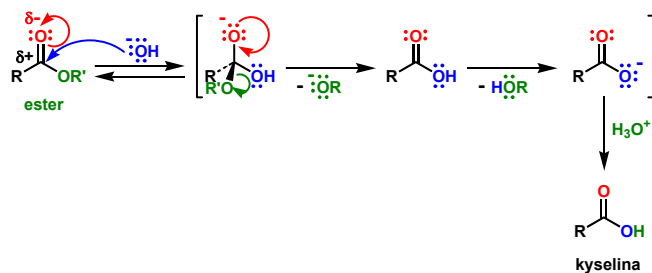
30

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie

**Estery: reakce**

Hydrolyza esterů – bazicky katalyzovaná - mechanismus



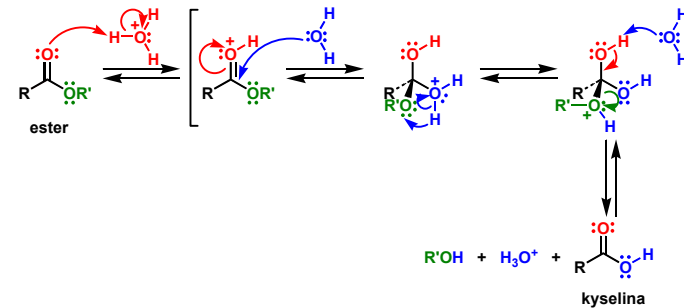
31

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie

**Estery: reakce**

Hydrolyza esterů – kyselé katalyzovaná - mechanismus



32


17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Estery: reakce

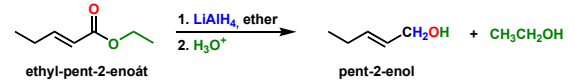
Aminolýza esterů – estery → amidy




methyl-benzoát benzamid + CH₃OH

- výhodnější z chloridů kyselin

Redukce esterů – estery → alkoholy



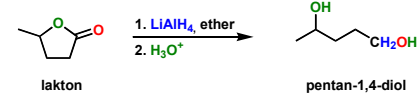
ethyl-pent-2-enoát pent-2-enol + CH₃CH₂OH

33 17. Funkční deriváty karboxylových kyselin 

Organická chemie

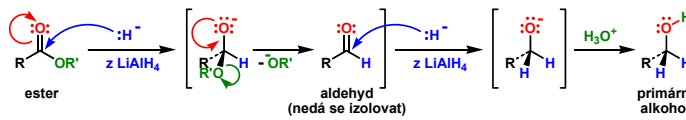
Estery: reakce

Redukce esterů – estery → alkoholy

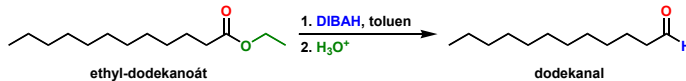


laktón pentan-1,4-diol


Redukce esterů – mechanismus



ester aldehyd (nedá se izolovat) primární alkohol



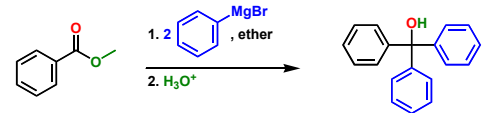
ethyl-dodekanoát dodekanal

34 17. Funkční deriváty karboxylových kyselin 

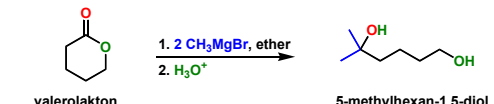
Organická chemie

Estery: reakce


Reakce esterů s Grignardovými činidly



methyl-benzoát trifenylmethanol

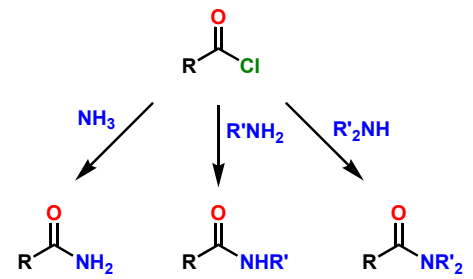



valerolaktón (pentano-5-laktón) 5-methylhexan-1,5-diol

35 17. Funkční deriváty karboxylových kyselin 

Organická chemie

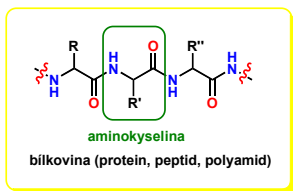
Amidy: příprava



36 17. Funkční deriváty karboxylových kyselin 

Organická chemie

Amidy: reakce



37

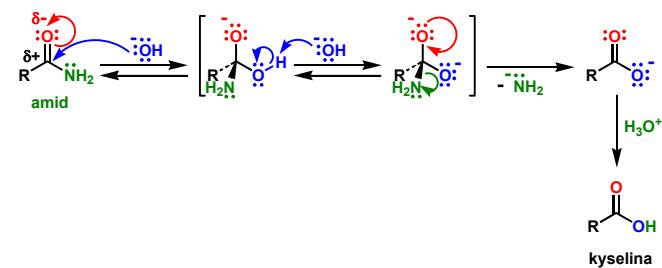
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Amidy: reakce

Hydrolyza amidů – bazicky katalyzovaná



38

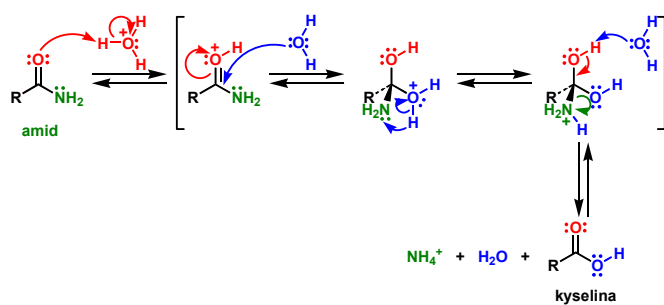
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Amidy: reakce

Hydrolyza amidů – kyselé katalyzovaná



39

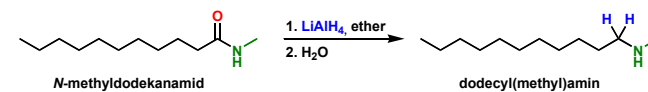
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie

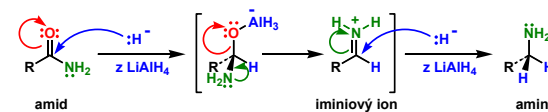


Amidy: reakce

Redukce amidů – příprava aminů



mechanismus



40

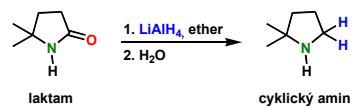
17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie



Amidy: reakce

Redukce amidů – příprava aminů



41

17. Funkční deriváty karboxylových kyselin

Organická chemie

