

# Organická chemie

## 29. Deriváty kyseliny uhličitě

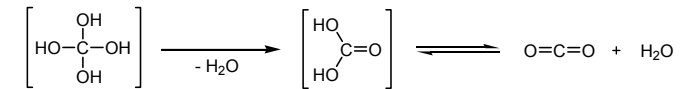


Ing. Pavel Bobál, CSc.

Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,  
Palackého tř. 1946/1, 642 12 Brno

### Úvod

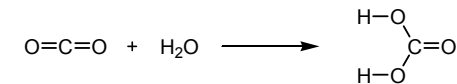
- Deriváty "anorganické" kyseliny uhličitě  
 - atom uhlíku funkční skupiny v oxidačním stupni IV  
 - nesou na atomu uhlíku více jak jednu hydroxylovou skupinu  
 - neexistují v čistém stavu



kyselina orthouhličitá

kyselina uhličitá

- hydrataci oxidu uhličitěho



2

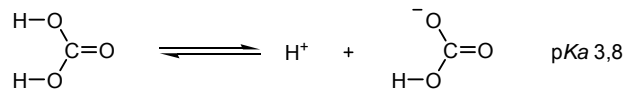
29. Deriváty kyseliny uhličitě

Organická chemie

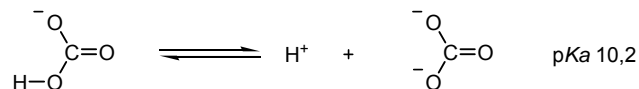


### Úvod

- disociaci do prvního stupně - hydrogenuhličitánový (bikarbonátový) anion



- disociaci do druhého stupně - anion uhličitánový



3

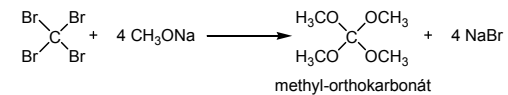
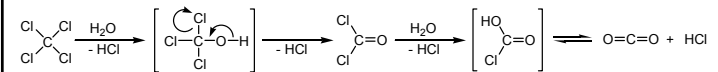
29. Deriváty kyseliny uhličitě

Organická chemie

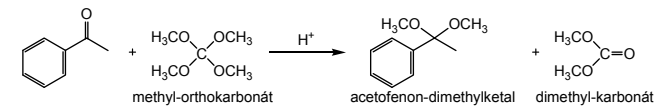


### Deriváty kyseliny orthouhličitě

- halogenidy orthouhličitě kyseliny



- použití - chránění karbonylových sloučenin



4

29. Deriváty kyseliny uhličitě

Organická chemie



### Deriváty kyseliny uhličité

- kyselina uhličitá - považována za nejjednodušší dikarboxylovou kyselinu  
 - náhradou jedné hydroxylové skupiny jinými heteroatomy nebo skupinou atomů – monofunkční deriváty kyseliny uhličité

$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right] \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{HCl}$

chlormravenčí kyselina

$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{CO} \end{array} \right] \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

ethyl-hydrogen-karbonát

$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right] \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$

karbamová kyselina

5

29. Deriváty kyseliny uhličité

Organická chemie

### Deriváty kyseliny uhličité

- pouze náhradou obou hydroxylových skupin v molekule kyseliny uhličité se získávají stálé funkční deriváty

Přehled:

$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \right]$ 

uhličitá kyselina

$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]$ 

chlormravenčí kyselina

$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right]$ 

karbamová kyselina

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 

fosgen

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 

ethyl-chlorformiát  
chlormravenčan ethylatý

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ 

močovina

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{S} \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ 

thiomočovina

6

29. Deriváty kyseliny uhličité

Organická chemie

### Deriváty kyseliny uhličité

Přehled:

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 

karbamoylchlorid

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ 

ethyl-karbamát  
urethan

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{NH} \end{array}$ 

hydrazid kyseliny karbamové  
semikarbazid

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{NH} \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ 

diamid-imid kyseliny uhličité  
guanidin

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ 

nitril kyseliny karbamové  
kvanamid

$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$ 

chlorkyan

$\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$ 

kyselina kyanatá

$\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ 

kyselina isokyanatá

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{S} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{NH} \end{array}$ 

hydrazid kyseliny thiokarbamové  
thiosemikarbazid

$\left[ \text{HN}=\text{C}=\text{NH} \right]$ 

diimid kyseliny uhličité  
karbodiimid

$\text{HS}-\text{C}\equiv\text{N}$ 

kyselina thiokyanatá

$\text{HN}=\text{C}=\text{S}$ 

kyselina isothiokyanatá

7

29. Deriváty kyseliny uhličité

Organická chemie

### Deriváty kyseliny uhličité

Přehled:

$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>kyselina orthouhličitá</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>fosgen</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]$ <p>kyselina uhličitá</p>	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{NHNH}_2 \end{array}$ <p>semikarbazid</p>	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$ <p>chlorkyan</p>	$\left[ \text{HN}=\text{C}=\text{NH} \right]$ <p>karbodiimid</p>
$\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{Br} \\   \\ \text{Br} \end{array}$ <p>tetrabrommethan</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]$ <p>kyselina chlormravenčí</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]$ <p>kyselina karbamová</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{S}=\text{C} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>thiofosgen</p>	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ <p>kvanamid</p>	$\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$ <p>dialkyl-karbodiimid</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>tetrachlormethan</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{OR} \end{array}$ <p>alkyl-chlorformiát</p>	$\begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>alkyl-karbamát (urethan)</p>	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{S}=\text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>thiomočovina</p>	$\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$ <p>kyselina kyanatá</p>	$\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ <p>kyselina isokyanatá</p>
$\begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{RO}-\text{C}-\text{OR} \\   \\ \text{OR} \end{array}$ <p>alkyl-karbonát</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>karbamoylchlorid</p>	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>močovina</p>	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{S}=\text{C} \\   \\ \text{NHNH}_2 \end{array}$ <p>thiosemikarbazid</p>	$\text{HS}-\text{C}\equiv\text{N}$ <p>kyselina thiokyanatá</p>	$\text{HN}=\text{C}=\text{S}$ <p>kyselina isothiokyanatá</p>

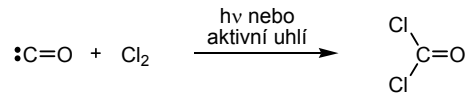
8

29. Deriváty kyseliny uhličité

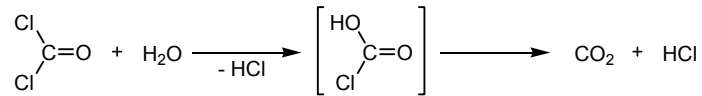
Organická chemie

### Deriváty kyseliny uhličité - fosgen

- nejdostupnějším derivátem kyseliny uhličité je **fosgen**



- **toxicita**



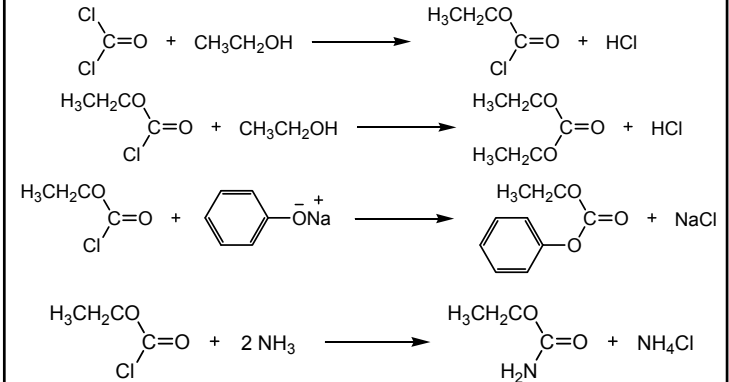
9

29. Deriváty kyseliny uhličité  
Organická chemie



### Deriváty kyseliny uhličité - fosgen

- nukleofilní acylová substituce



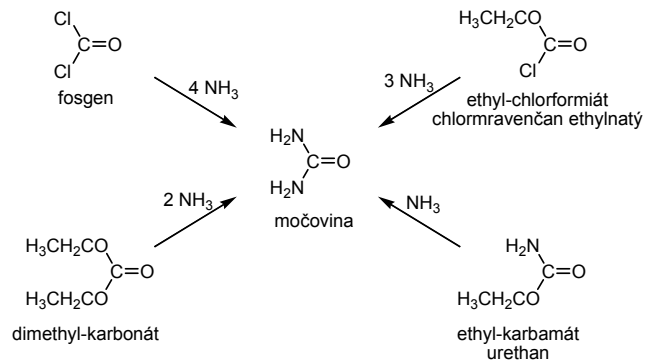
10

29. Deriváty kyseliny uhličité  
Organická chemie



### Deriváty kyseliny uhličité - fosgen

- nukleofilní acylová substituce



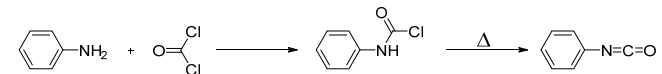
11

29. Deriváty kyseliny uhličité  
Organická chemie

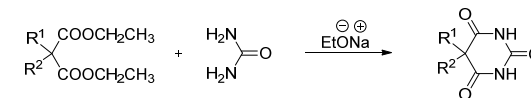


### Deriváty kyseliny uhličité - fosgen

- reakce s primárním aminem



- **močovina** - diamid kyseliny uhličité - bazičtější než amidy karboxylových kyselin, ale méně bazičná než aminy,
- podléhá alkylní acylaci na kyslíku a vytváří alkyloiso-močoviny,
- alkylní acylace na dusíku - s alkylamoniem hydrochloridy,
- podléhá Hofmannovu odbourávání za vzniku hydrazinu,
- možnost acylace - vznik ureidů,
- diacylace močoviny - deriváty kyseliny barbiturové.



12

29. Deriváty kyseliny uhličité  
Organická chemie



### Deriváty kyseliny uhličité - heterokumuleny

#### Heterokumuleny

$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{O}=\text{C}=\text{S}$	$\text{S}=\text{C}=\text{S}$
oxid uhličitý	karbonylsulfid	sírouhlík
$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
kyselina isokyanatá	alkylisokyanáty	arylisokyanáty
$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	$\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$
kyselina isothiokyanatá	alkylisothiokyanáty	arylisothiokyanáty
$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$	$\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ar}$	
dialkylkarbodiimidy	diarylkarbodiimidy	

13

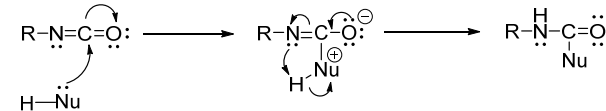
29. Deriváty kyseliny uhličité  
Organická chemie



### Deriváty kyseliny uhličité - heterokumuleny

#### Heterokumuleny

- Alkyl- a arylisokyanáty - reakce aminů s fosgenem,
- taky při odbourávání amidů (Hofmannovo), acylazidů (Curtiovo) nebo hydroxamových kyselin (Lossenovo),
- s vodou reagují za vzniku nestabilních derivátů kyseliny karbamové, které se dále rozkládají na amin a oxid uhličitý,
- vzniklý amin může reagovat se zbytkem isokyanátu a produktem bude disubstituovaná močovina,
- adice alkoholů - tvorba karbamátů (urethanů),
- obdobné reakce poskytují i sírné analogy isokyanátů,
- fenylisothiokyanát se využívá při stanovení primární struktury peptidů (Edmanovo odbourávání),
- reakce isokyanátu s nukleofilem



14

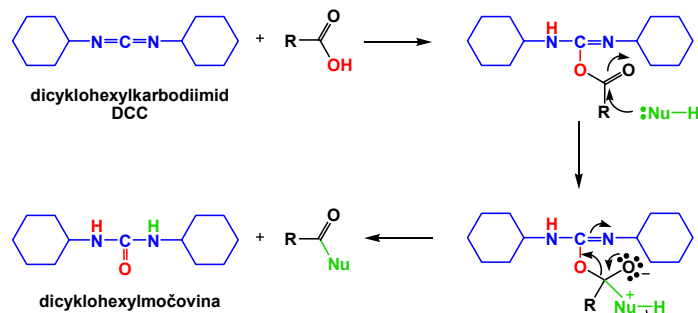
29. Deriváty kyseliny uhličité  
Organická chemie



### Deriváty kyseliny uhličité - heterokumuleny

#### Heterokumuleny

- karbodiimidy
- kondensační reakce - DCC - mechanismus



15

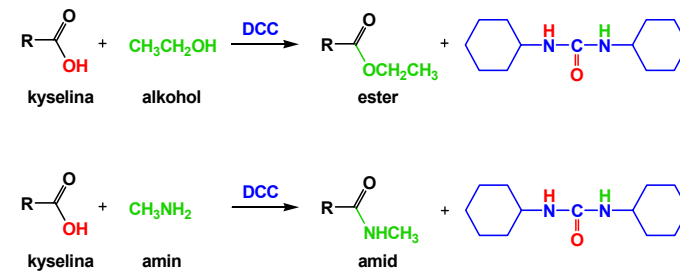
29. Deriváty kyseliny uhličité  
Organická chemie



### Deriváty kyseliny uhličité - heterokumuleny

#### Heterokumuleny

- kondensační reakce - DCC



16

29. Deriváty kyseliny uhličité  
Organická chemie

