

ÚVOD

Základní charakteristika

Od karboxylových kyselin můžeme odvodit celou řadu různých derivátů. V této kapitole se budeme zabývat funkčními deriváty karboxylových kyselin, které vznikají z karboxylových kyselin náhradou (substitucí) hydroxylové skupiny –OH v karboxylové funkční skupině –COOH za jinou funkční skupinu (výjimkou jsou nitrily, v nichž dochází k náhradě jak skupiny –OH tak i =O). Mezi funkční deriváty karboxylových kyselin řadíme mnoho významných tříd organických sloučenin. Mezi ty nejznámější patří například **solí, halogenidy, estery, anhydridy a amidy** karboxylových kyselin a **nitrily**.

Základní charakteristika

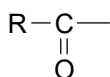
Kromě funkčních derivátů tvoří karboxylové kyseliny i deriváty substituční, které vznikají náhradou vodíkových atomů v uhlíkatém řetězci karboxylové kyseliny.

náhrada –H v –COOH	náhrada –OH v –COOH	náhrada –OH a =O v –COOH
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^{\ominus} \oplus_{\text{kov}} \end{array}$ <p>solí</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Y} \end{array}$ <p>Y = halogen acylhalogenidy</p> <p>= –O–R estery</p> <p>= $\begin{array}{c} \text{—O—C—R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ anhydridy</p> <p>= –NH₂ amidy</p>	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ <p>nitrily</p>

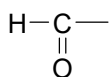
Názvosloví

Názvosloví

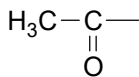
Při tvorbě názvů funkčních derivátů karboxylových kyselin postupujeme podle pravidel systematického substitučního názvosloví. Před tím, než se začneš učit názvosloví funkčních derivátů karboxylových kyselin, si nastuduj názvosloví karboxylových kyselin. Zopakuj si především názvy acylových zbytků (acylů), které se často uplatňují právě při tvorbě názvů některých derivátů karboxylových kyselin:



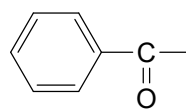
obecný vzorec acylu



methanoyl
(formyl)



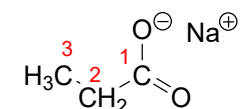
ethanoyl
(acetyl)



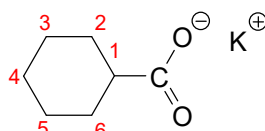
benzoyl

Soli karboxylových kyselin

Soli karboxylových kyselin vyjadřujeme obecným vzorcem $R-COO^-M^+$, kde M zastupuje atom kovu. Systematické názvy solí karboxylových kyselin jsou tvořeny mezinárodním názvem kovu (**kationtu**) a názvem **aniontu**. Název aniontu vychází z názvu příslušné karboxylové kyseliny a tvoří se nahrazením přípony -ová kyselina za příponu **-oát**, popřípadě **-át** u triviálních názvů. Končí-li název karboxylové kyseliny příponou -karboxylová kyselina, použijeme příponu **-karboxylát**. Mezi názvem kationtu a aniontu se uvádí spojovník. V případě většího počtu rozdílných kationtů se mezinárodní názvy kovů uvádějí v abecedním pořadí.



natrium-propanoát



kalium-cyklohexankarboxylát****

*Názvoslovní solí
karboxylových
kyselin*

*Mezinárodní
(latinské) názvy
některých kovů:*

Na – natrium

K – kalium

Mg – magnesium

Ca – kalcium

Pb – plumbum

Al – aluminium

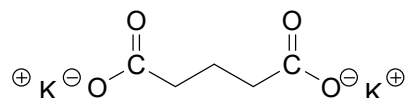
Kromě systematických názvů solí karboxylových kyselin se můžeš setkat i s opisnými* či **triviálními názvy**, které jsou vytvářeny z triviálních názvů karboxylových kyselin stejným způsobem, jakým se tvoří názvy solí anorganických kyselin:

Vzorec	Název	
	systematický	alternativní
CH_3COONa	natrium-ethanoát	octan sodný natrium-acetát
	natrium-benzenkarboxylát	bezoan sodný natrium-benzoát

* Opisné názvy pro soli uvedené v tabulce jsou: *sodná sůl kyseliny octové* a *sodná sůl kyseliny benzoové*.

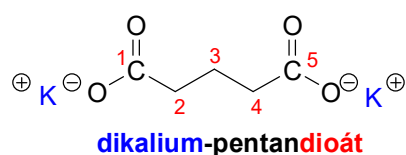
Řešené úkoly k procvičení

1. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:



Řešení:

- Identifikujeme charakteristickou skupinu soli karboxylové kyseliny $-\text{COO}^- \text{M}^+$, která se objevuje na začátku i na konci řetězce, který tvoří základ názvu, zakončení názvu tedy bude -dioát.
- Očíslujeme nejdelší uhlíkatý řetězec, jelikož sloučenina obsahuje v hlavním řetězci pět uhlíků, v základu názvu aniontu se objeví *pentan*. Název aniontu je tedy -pentandioát.
- Kationtem je v této soli draslík, latinsky kalium.
- Celkový název sestavíme tak, že nejprve uvedeme název kationtu a následně název aniontu, přičemž oba názvy spojíme spojovníkem. Systematický název sloučeniny je tedy dikalium-pentandioát.



Estery

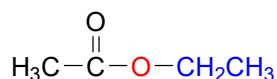
Názvoslovi esterů

Estery odvozujeme z karboxylových kyselin náhradou $-\text{OH}$ skupiny za $-\text{OR}'$ skupinu alkoholu. Názvy esterů karboxylových kyselin tvoříme stejným způsobem, jako tomu bylo u solí. Nejprve se uvede název alkylové či arylové skupiny (R'), která pochází z alkoholu, pokud je těchto skupin více, uvedou se za sebou v abecedním pořadí. Následuje název karboxylové kyseliny, v němž se nahradí zakončení -ová kyselina za příponu **-oát** (v případě triviálních názvů kyselin se použije přípona **-át**) nebo zakončení -karboxylová kyselina za **-karboxylát**. Mezi oběma částmi názvu se uvede spojovník. Podobně jako u solí můžeme použít opisné názvy.

systematický název

triviální název

opisný název



ethyl-ethanoát

ethyl-acetát

ethylester octové kys.

Řešené úkoly k procvičení

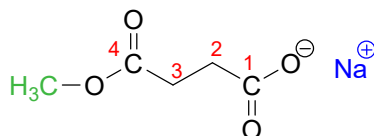
1. Uveď vzorec pro následující sloučeninu:

Natrium-methyl-butandioát

Řešení:

(a) Z názvu je patrné, že jde o sodnou sůl $R-COO^-Na^+$ a ester $R-C(O)O-R'$ kyseliny butan-1,4-diové, zapíšeme tedy čtyři uhlíky hlavního řetězce.

(b) K jednomu z koncových uhlíků řetězce doplníme skupiny charakterizující sůl karboxylové kyseliny a k druhému substituenty esterové skupiny, v názvu sloučeniny je uvedena alkylová skupina *methyl*, tedy $-CH_3$, kterou navážeme na kyslíkový atom esterové skupiny.



Halogenidy karboxylových kyselin

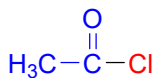
Názvy halogenidů (acylhalogenidů) karboxylových kyselin $RCOX$ jsou složeny z názvu **acylu** (často i triviálního) a názvu příslušného **halogenidu**. Názvy acylů se tvoří pomocí zakončení **-oyl** nebo **-karbonyl**, kterým se nahrazuje zakončení **-ová** kyselina nebo **-karboxylová** kyselina. Opisný název se tvoří názvem příslušného halogenidu a druhým pádem názvu příslušné karboxylové kyseliny.

Názvosloví halogenidů

systematický název

triviální název

opisný název



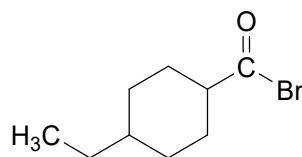
ethanoylchlorid

acetylchlorid

chlorid octové kys.

Řešené úkoly k procvičení

1. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:

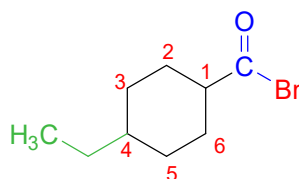


Řešení:

(a) Identifikujeme funkční skupinus nejvyšší názvoslovnou prioritou, což je acylhalogenid (acylbromid). V molekule se dále objevuje uhlovodíkový zbytek (ethyl).

(b) Kmen názvu bude tvořit *cyklohexan*, a protože uhlík hlavní skupiny není součástí tohoto řetězce, použijeme příponu -karbonylbromid.

(c) Alkylový substituent vyjádříme příslušnou předponou (ethyl-), pozici substituentu upřesníme lokantem, který píšeme před předponou.



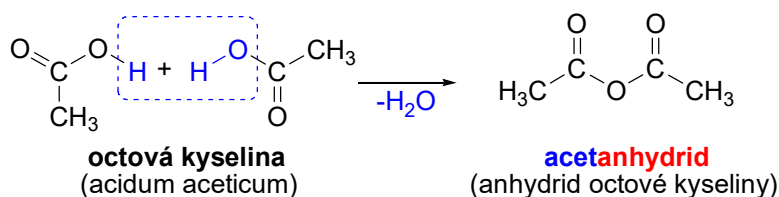
4-ethyl-cyklohexankarbonylbromid

Anhydridy

Anhydridy můžeme odvodit dehydratací dvou molekul karboxylových kyselin. Jedná se o sloučeniny s obecným vzorcem R–CO–O–CO–R. Názvy jednoduchých (symetrických) anhydridů, kde jsou oba dva uhlovodíkové zbytky (R) stejné, odvozujeme z kmene latinských nebo systematických názvů příslušných karboxylových kyselin, v nichž nahradíme zakončení -ová kyselina či -karboxylová kyselina za příponu **-anhydrid** či **-karboxanhydrid**. Stejně jako u předchozích funkčních derivátů karboxylových kyselin můžeme použít názvy opisné, které jsou složeny ze skupinového názvu anhydrid a druhého pádu příslušné karboxylové kyseliny.

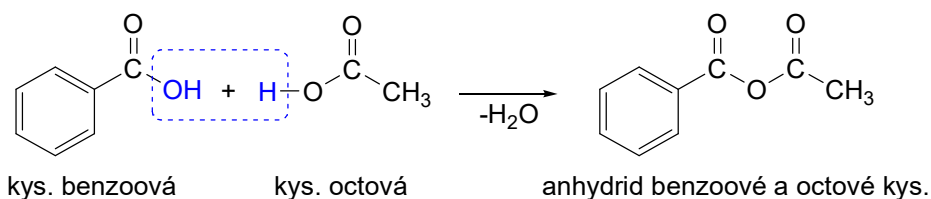
Názvoslovní
anhydridů

Slovo anhydrid pochází z řečtiny, an- je předpona vyjadřující zápor, hydor znamená voda. Anhydrid tedy doslova znamená „bezvodý“.



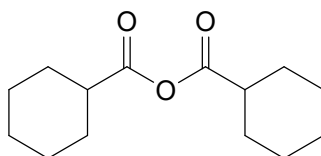
Funkční deriváty karboxylových kyselin

Názvy smíšených (nesymetrických) anhydridů $R-CO-O-CO-R'$ tvoříme výhradně opisem, přičemž názvy jednotlivých karboxylových kyselin řadíme abecedně.



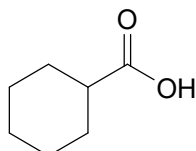
Řešené úkoly k procvičení

1. Pojmenuj následující sloučeninu systematickým i opisným názvem:



Řešení:

(a) Povaha zbytků R ve vzorci ukazuje, že se jedná o symetrický anhydrid. Dále ze vzorce odvodíme karboxylovou kyselinu, ze které vznikl uvedený anhydrid – jde o kyselinu cyklohexankarboxylovou.



(b) Zakončení názvu sloučeniny bude tedy -karboxanhydrid. V základu názvu se objeví kmen názvu příslušné karboxylové kyseliny, tedy *cyklohexan*.

(c) Kompletní systematický název uvedené sloučeniny tedy zní cyklohexankarboxanhydrid. Opisný název této sloučeniny zní anhydrid cyklohexankarboxylové kyseliny.

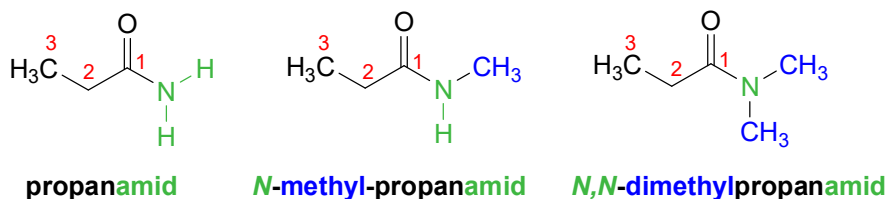
Amidy

Názvoslovní amidů

Systematické názvy nesubstituovaných amidů $R-CO-NH_2$, se odvozují od názvů acylů nahrazením zakončení -oyl za příponu **-amid** nebo nahrazením zakončení -karboxylová kyselina za **-karboxamid**. U substituovaných amidů $R-CO-NH-R$, nebo $R-CO-N(R)_2$ se před název amidu připojí předpony

Funkční deriváty karboxylových kyselin

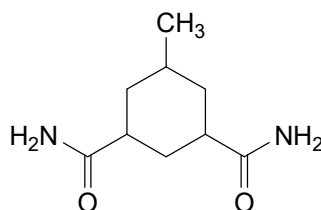
označující substituenty na atomu dusíku. Aby bylo patrné, že jde o substituenty navázané na atom dusíku amidové skupiny, uvede se před název substituentu lokant *N*-.



K pojmenování amidů taktéž můžeme použít opisný název, který sestává z podstatného jména amid a druhého pádu názvu příslušné karboxylové kyseliny.

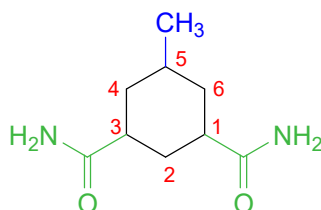
Řešené úkoly k procvičení

1. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:



Řešení:

- Identifikujeme funkční skupiny s nejvyšší názvoslovnou prioritou – nesubstituované amidové skupiny.
- Žádná z amidových skupin není součástí cyklického řetězce – cyklohexanu. Zakončení názvu tedy bude -dikarboxamid.
- Cyklohexan očíslováme tak, aby uhlíky nesoucí amidové skupiny nesly co nejnižší lokant, tzn., amidové skupiny budou navázány na uhlíky C1 a C3 cyklohexanu.
- Na uhlíku C5 identifikujeme substituent (methyl), který vyjádříme příslušnou předponou. Pozice všech substituentů upřesníme lokanty.

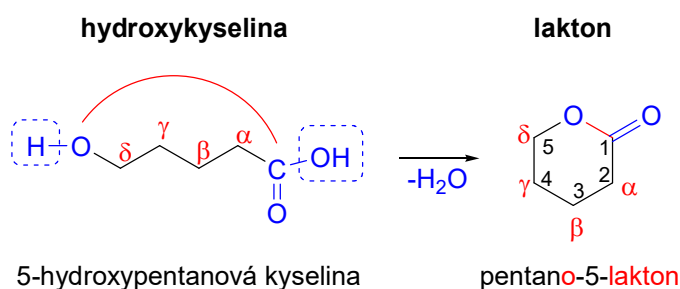


5-methylcyklohexan-1,3-dikarboxamid

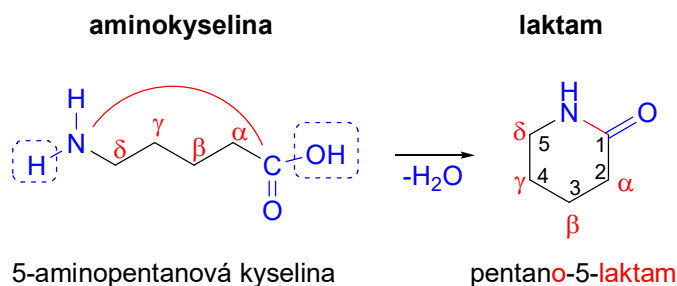
Laktony a laktamy

*Názvoslovi laktanů
a laktamů*

Laktony jsou cyklické estery, které vznikly reakcí karboxylové skupiny $-\text{COOH}$ s hydroxyskupinou $-\text{OH}$ v rámci jedné molekuly **hydroxykyseliny**. Systematické názvy laktanů tvoříme z názvu příslušné hydroxykyseliny (nejčastěji jde o γ - nebo δ -hydroxykyselinu) nahrazením zakončení $-\text{ová kyselina}$ za příponu **-olaktan**. V názvu navíc uvedeme lokant označující atom uhlíku, který nesl v původní hydroxykyselině hydroxyskupinu $-\text{OH}$.

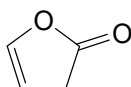


Laktamy jsou cyklické amidy, které vznikly reakcí karboxylové skupiny $-\text{COOH}$ s aminovou skupinou $-\text{NH}_2$ v rámci jedné molekuly **aminokyseliny**. Systematický název laktamu je odvozen z názvu příslušné aminokyseliny (nejčastěji jde o γ - nebo δ -aminokyselinu) nahrazením zakončení $-\text{ová kyselina}$ za příponu **-olaktam**. Stejně jako tomu bylo u laktanů i v názvech laktamů uvedeme lokant označující atom uhlíku, ke kterému byla v původní aminokyselině připojena aminoskupina $-\text{NH}_2$.



Řešené úkoly k procvičení

1. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:

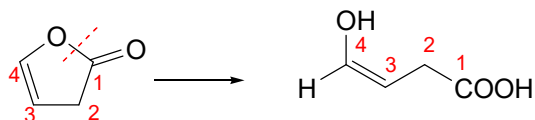


Funkční deriváty karboxylových kyselin

Řešení:

(a) Ve sloučenině identifikujeme charakteristickou skupinu – lakton. Zakončení názvu tedy bude -olakton.

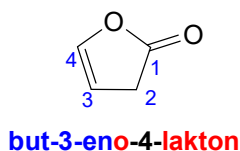
(b) Určíme výchozí hydroxykyselinu – 4-hydroxybut-3-enová kyselina.



(c) V základu názvu laktonu se tedy objeví *but-3-en*.

(d) Nakonec upřesníme pomocí lokantu číslo uhlíku, na kterém byla v původní hydroxykyselině vázaná –OH skupina, jde o uhlík C4.

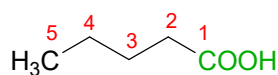
(e) Název sloučeniny tedy zní:



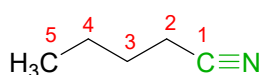
Nitrily

Názvosloví nitrilů

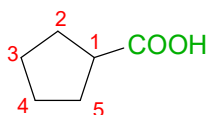
Nitrily jsou sloučeniny obsahující **nitrilovou funkční skupinu** $-\text{C}\equiv\text{N}$. Názvy nitrilů se odvozují z názvů odpovídajících karboxylových kyselin nahrazením koncovky -ová či -karboxylová kyselina za **-nitril** či **-karbonitril**.



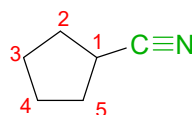
pentanová kyselina



pentannitril

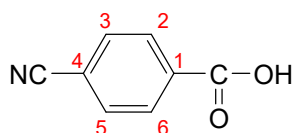


cyklopentan**karboxylová**
kyselina



cyklopentan**karbonitril**

V případě, že nitrilová skupina není hlavní charakteristickou skupinou, vyjádříme její přítomnost předponou **kyan-**.



4-**kyan**benzoová kyselina

Názvy nitrilů odvozených z triviálních názvů karboxylových kyselin, tvoříme nahrazením koncovky -yl v názvu acylu příslušné kyseliny příponou **-nitril** nebo **-onitril**.

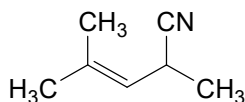
Příponu -onitril volíme u takových názvů nitrilů, u nichž zjednodušuje vyslovení (např. acetonitril místo acetnitril).

kyselina	acyl	nitril
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$
kyselina octová	acetyl	acetonitril

V literatuře můžete narazit i na **opisné názvy nitrilů**, například nitril kyseliny octové (místo acetonitril) nebo nitril kyseliny máselné (místo butannitril).

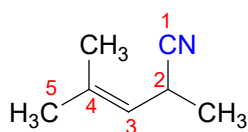
Řešené úkoly k procvičení

1. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:



Řešení:

- V molekule se vyskytuje jediná funkční skupina a to nitrilová skupina $-\text{CN}$. Zakončení názvu tedy bude -nitril.
- Identifikuje hlavní řetězec, číslování provedeme tak, aby uhlík nitrilové skupiny nesl číslo 1.
- Sloučenina má v hlavním řetězci pět atomů uhlíku, přičemž mezi třetím a čtvrtým uhlíkem je dvojná vazba, v základu názvu se tedy objeví *pent-3-en*.
- Ostatní substituenty (v tomto případě methyly) vyjádříme příslušnou předponou a pozice substituentů upřesníme lokantem.



2,4-dimethylpent-3-ennitril

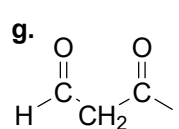
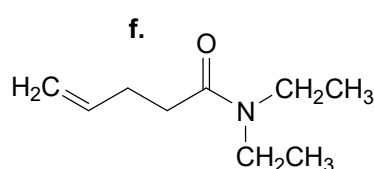
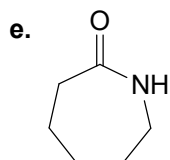
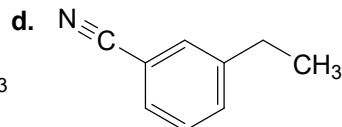
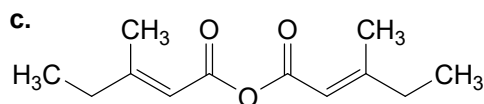
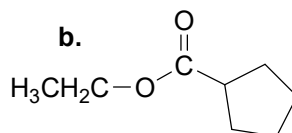
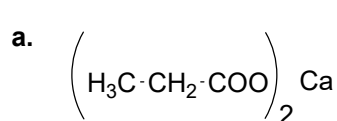
Přehled charakteristických skupin funkčních derivátů karboxylových kyselin podle klesající priority pro volbu hlavní skupiny:

Přehled názvosloví funkčních derivátů

skupina	vzorec	předpona	přípona
solí	$R-COO^- M^+$	karboxylato-	(kation)-...-oát (kation)-...-karboxylát
karboxylové kyseliny	$R-COOH$	karboxy-	-ová kyselina -karboxylová kyselina
anhydridy	$R-CO-O-CO-R$	-	-anhydrid -karboxanhydrid
estery	$R-C(O)O-R'$	alkoxykarbonyl- R-oxykarbonyl	-oát -karboxylát
halogenidy	$R-CO-X$	halogenkarbonyl-	-oylhalogenid -karbonylhalogenid
amidy	$R-CO-NH_2$	karbamoyl-	-amid -karboxamid
nitrily	$R-C\equiv N$	kyan-	-(o)nitril -karbonitril

Úkoly k samostatnému řešení

1. Systematicky pojmenuj následující sloučeniny:



Řešení:

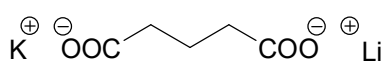
- kalcium-propanoát
- ethyl-cyklopentankarboxylát
- 3-methylpent-2-enanhydrid
- 3-ethylbenzenkarbonitril
- hexano-6-laktam
- N,N*-diethylpent-4-enamid
- 3-oxopropanoyljodid

2. Nakresli strukturní vzorec látky, která má název:

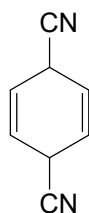
- kalium-lithium-pentandioát
- cyklohexan-2,5-dien-1,4-dikarbonitril
- smíšený anhydrid benzoové a octové kyseliny
- benzoylbromid
- N*-methylpentanamid
- ethyl-3,4-dimethylbenzenkarboxylát

Řešení:

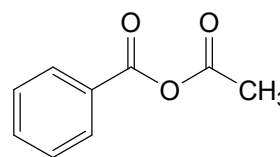
a.



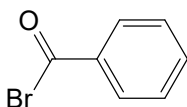
b.



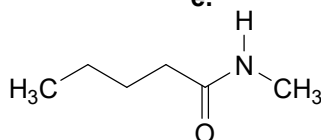
c.



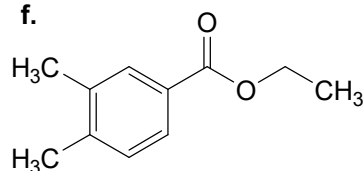
d.



e.



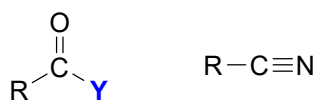
f.



FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

*Fyzikální
vlastnosti*

Z obecné struktury funkčních derivátů karboxylových kyselin je patrné, že fyzikální vlastnosti budou záviset jednak na charakteru uhlovodíkového zbytku (R), ale především na charakteru substituentu (Y), který nahrazuje v původní karboxylové skupině –COOH hydroxylovou či jinou skupinu.



obecná struktura derivátu

Nižší funkční deriváty karboxylových kyselin jsou zpravidla kapalné až olejovité látky, vyšší funkční deriváty kyselin jsou pak zpravidla tuhé, krystalické látky. Funkční deriváty karboxylových kyselin se často vyznačují příjemnou vůní (např. některé estery, nitrily) či ostrým až dráždivým zápachem (např. halogenidy, anhydridy).

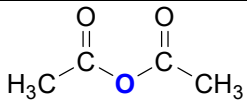
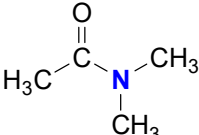
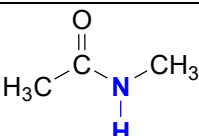
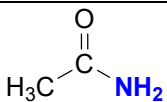
Teplota varu

Teplota varu

Porovnáme-li teploty varů **acylhalogenidů**, nižších **esterů** a **nitrilů** karboxylových kyselin s teplotami varů jim odpovídajících karboxylových kyselin, zjistíme, že tyto deriváty mají výrazně nižší teploty varu. Zmíněné funkční deriváty totiž, oproti karboxylovým kyselinám, netvoří mezimolekulové vazby. Naproti tomu **anhydridy kyselin** a **primární** či **sekundární amidy** mají teploty varu vyšší než jim odpovídající karboxylové kyseliny. Zmíněné amidy jsou schopny tvořit vodíkové vazby, což jejich teplotu varu značně zvyšuje. Anhydridy tuto schopnost nemají, avšak jejich teplotu varu ovlivňuje velmi výrazně velikost molekuly. Obecně platí, že teploty varů stoupají v řadě: **chlorid < methylester < nitril < karboxylová kyselina < anhydrid < amid**

Sloučenina	Vzorec	Teplota varu v °C
acetylchlorid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	52
methylester kyseliny octové	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	58
nitril kyseliny octové	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	82
kyselina octová	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	118

Funkční deriváty karboxylových kyselin

acetanhydrid		140
<i>N,N</i> -dimethylacetamid		165
<i>N</i> -methylacetamid		205
acetamid		222

U **halogenidů**, **esterů**, **nitrilů** a **anhydridů** kyselin navíc platí, že s rostoucím počtem atomů uhlíku v uhlovodíkovém řetězci roste i teplota varu. Teplota varu u halogenidů současně závisí i na typu halogenu. Se zvětšující se atomovou hmotností halogenu roste teplota varu halogenidů.

Rozpustnost

Rozpustnost funkčních derivátů ve vodě závisí na několika faktorech. Vždy záleží na délce hydrofobního řetězce funkčního derivátu a charakteru skupiny, která je relativně hydrofilní – jde o schopnost přijímat a poskytovat vodíkovou vazbu. **Nižší amidy a nitrily** jsou ve vodě dobře rozpustné, ale s rostoucí molekulovou hmotností jejich rozpustnost ve vodě klesá kvůli prodlužujícímu se hydrofobnímu uhlíkovému řetězci. **Vyšší amidy a estery** jsou proto lépe rozpustné v nepolárních nebo málo polárních rozpouštědlech, například v ethanolu či diethyletheru. **Halogenidy a anhydridy** jsou ve vodě nerozpustné, naopak s vodou velmi prudce reagují. Anhydridy jsou dobře rozpustné v diethyletheru, halogenidy například v benzenu nebo sulfidu uhličitém. **Soli karboxylových kyselin** jsou díky své iontové vazbě $\text{COO}^- \text{kov}^+$ obecně velmi dobře rozpustné ve vodě, záleží však na kationtu – například vápenaté či hořečnaté soli jsou ve vodě nerozpustné.

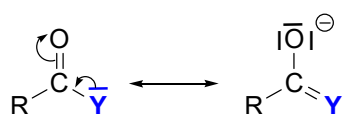
Rozpustnost

CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Reaktivita

Reaktivita

Stejně jako u aldehydů a ketonů je i u funkčních derivátů karboxylových kyselin dvojná vazba C=O karbonylové skupiny **polární** (π - i σ -elektrony jsou přitahovány elektronegativnějším atomem kyslíku). U funkčních derivátů kyselin však reaktivitu karbonylové skupiny významně ovlivňuje vázaná **skupina** -Y, která nese vždy alespoň jeden volný elektronový pár schopný konjugace s π -elektrony karbonylové skupiny. Elektrofilita, tedy reaktivita vůči nukleofilům, atomu uhlíku v karbonylové skupině je touto konjugací snížena.



Reakce funkčního derivátu s nukleofilem probíhá v několika krocích. O rychlosti reakce (tedy o reaktivitě) rozhoduje obvykle rychlost prvního kroku reakce – adice nukleofilu na karbonyl, nikoliv následující přeměny.

Elektronové efekty na vazbách

Elektronové efekty na vazbách

Relativní reaktivita derivátů závisí na charakteru skupiny -Y. U **acylhalogenidů** je elektrofilita atomu uhlíku karbonylové skupiny mírně zvýšená, protože vázaná skupina -X (kde X zastupuje elektronegativní halogen) svým induktivním efektem odtahuje elektrony z karbonylového uhlíku, čímž zvyšuje jeho elektrofilitu. Acylhalogenidy patří mezi nejreaktivnější funkční deriváty karboxylových kyselin.

Elektronegativita

F = 3,98

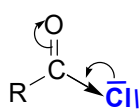
Cl = 3,16

Br = 2,96

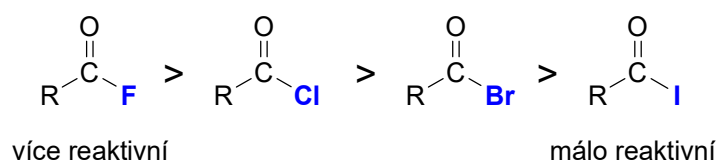
I = 2,66

C = 2,55

O = 3,44

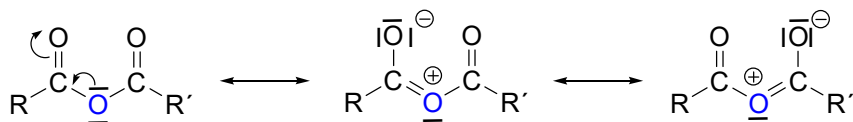


Reaktivita uhlíkového atomu karbonylové skupiny **acylhalogenidů** závisí na typu halogenu. Fluor má oproti ostatním halogenům vysokou elektronegativitu, atomy chloru, bromu a jodu jsou však větší a hůře se proto konjugují s p-orbitaly karbonylu, takže uhlíku neposkytují takovou elektronovou hustotu. Proto jsou acylhalogenidy reaktivnější než anhydridy či estery, které na karbonylu obsahují vysoce elektronegativní kyslík. Reaktivita acylhalogenidů se tedy snižuje od acylfluoridů k acyljodidům:



Funkční deriváty karboxylových kyselin

I **anhydridy kyselin** jsou relativně reaktivní sloučeniny. Kyslík má v anhydridech menší elektronegativitu než např. fluor v halogenidech, zároveň i velikost atomu kyslíku je srovnatelná s velikostí atomu uhlíku, což vede k relativně snadné konjugaci volného elektronového páru kyslíku s karbonylovou skupinou. O elektronovou hustotu atomu kyslíku se však v molekule anhydridu dělí dvě karbonylové skupiny (na rozdíl od esterů, kde je karbonylová skupina jedna). Výsledkem je, že anhydridy reagují s nukleofily pomaleji a méně ochotně než halogenidy, ale pořád snadněji a rychleji než estery.



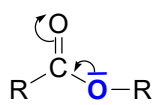
Reaktivita **esterů** a **amidů** s nukleofily je v porovnání s již zmíněnými deriváty velmi snižena, protože jak alkokyskupiny tak aminoskupiny poskytují své elektrony atomu uhlíku karbonylové skupiny, snižují tak jeho elektrofilitu, což vede ke snížení reaktivity uhlíku vůči nukleofilům. Vůbec nejméně reaktivní z funkčních derivátů karboxylových kyselin jsou vůči nukleofilům právě amidy, neboť atom dusíku se navíc svou hodnotou elektronegativity velmi blíží hodnotě elektronegativity uhlíku.

Elektronegativita

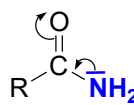
$$O = 3,44$$

$$N = 3,04$$

$$C = 2,55$$

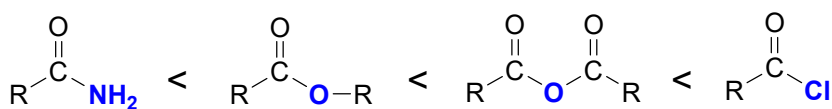


estery



amidy

Reaktivita funkčních derivátů karboxylových kyselin tedy roste v řadě:

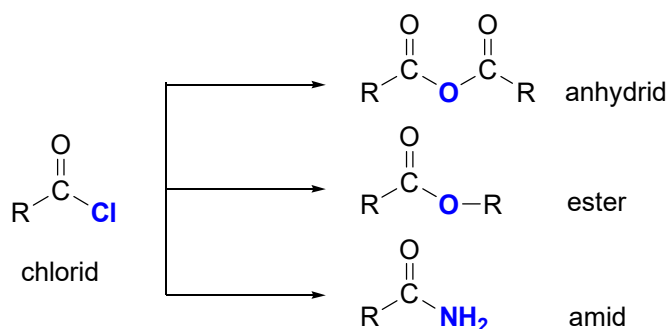


málo reaktivní

více reaktivní

Reaktivitu karbonylové skupiny vůči nukleofilům lze významně ovlivnit kyselou katalýzou.

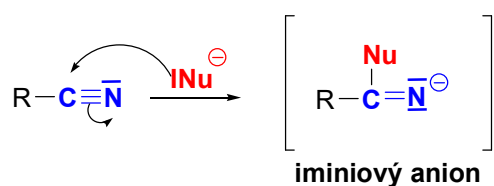
Těchto výrazných rozdílů v reaktivitě funkčních derivátů karboxylových kyselin lze využít, chceme-li předpovědět vzájemné přeměny derivátů. Nejreaktivnější acylchloridy lze velmi snadno přímo transformovat na anhydridy, estery či amidy:



Funkční deriváty karboxylových kyselin

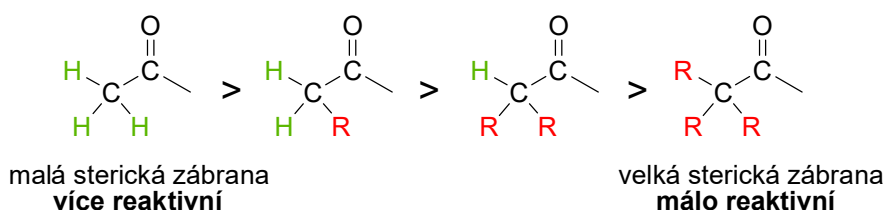
Anhydridy kyselin zase snadno přímo přeměníme na estery či amidy. Avšak přeměna anhydridů na acylchloridy je obtížná. Stejné pravidlo pak platí i pro ostatní funkční deriváty karboxylových kyselin, reaktivnější deriváty lze vždy snadno přímo přeměnit na méně reaktivní deriváty, ale přeměna opačným směrem je často velmi komplikovaná.

Reaktivita **nitrilů** je velmi podobná reaktivitě karboxylových kyselin a karbonylových sloučenin. Podobně jako vazba C=O v karbonylových sloučeninách je i nitrilová funkční skupina C≡N silně polarizována. Uhlík v nitrilové skupině je relativně dobrý elektrofil, který podléhá nukleofilním útokům za vzniku reaktivního iminiového aniontu:



Sterické efekty

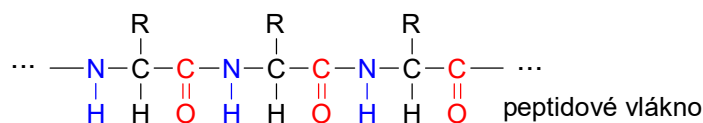
Na reaktivitě funkčních derivátů karboxylových kyselin se kromě elektronového efektu podílí i efekt sterický. Mnohem ochotněji reagují sloučeniny, v nichž je sterická zábrana minimální:



Sterické efekty

Reaktivita – výskyt v přírodě

Reaktivita funkčních derivátů karboxylových kyselin se odráží v jejich výskytu v přírodě. Estery a amidy jsou relativně stálé sloučeniny, které se poměrně často vyskytují v přírodě. Estery vyšších mastných kyselin a glycerolu jsou běžnou součástí tuků a olejů, estery nižších kyselin jsou součástí vonných esencí plodů rostlin. Amidová funkční skupina se zase běžně vyskytuje v peptidovém řetězci bílkovin,

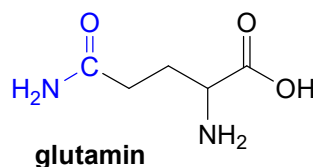
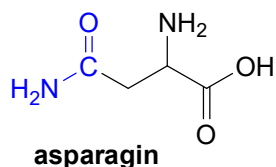


nebo například v aminokyselině asparaginu (amid kyseliny asparagové) a glutaminu (amid kyseliny glutamové).

Výskyt v přírodě



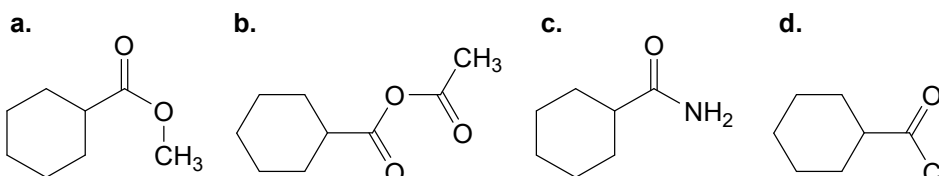
Např. ethylhexanoát je součástí aroma ananasu.



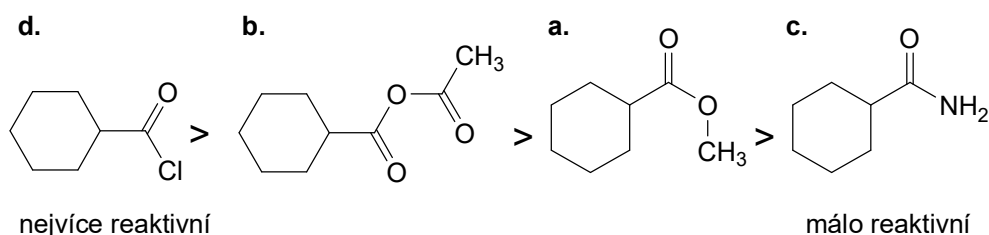
Naproti tomu acylhalogenidy a anhydridy kyselin jsou, jak jsme již v předchozích podkapitolách několikrát zmiňovali, látky velmi reaktivní. V živých organismech nemohou existovat, neboť velmi rychle reagují s vodou. Acylhalogenidy a anhydridy kyselin nejsou tedy v přírodě tak běžné, většinou jde o látky vyrobené uměle.

Úkoly k samostatnému řešení

1. Seřad' následující sloučeniny od nejreaktivnější po nejméně reaktivní vůči nukleofilům:



Řešení: Reaktivita funkčních derivátů karboxylových kyselin je závislá jednak na sterických efektech, které jsou ale u uvedených sloučenin stejné, jednak na indukčních a mezomerních efektech skupin vázaných na karbonylový uhlík. Reaktivita funkčních derivátů kyselin roste od amidů přes estery a anhydridy k acylhalogenidům:



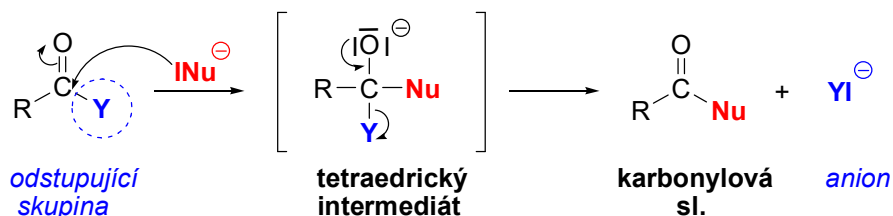
Nukleofilní acylová substituce

Nukleofilní acylová substituce je typickou reakcí funkčních derivátů karboxylových kyselin. Funkční deriváty totiž ve své struktuře obsahují, na rozdíl od aldehydů a ketonů, skupinu $-Y$, vázanou na karbonylový uhlík, která při nukleofilní acylové substituci odstupuje.

Nukleofilní acylová substituce

Funkční deriváty karboxylových kyselin

Při nukleofilní acylové substituci reaguje karbonylová skupina C=O funkčních derivátů kyselin s nukleofilem **adičně-eliminačním mechanismem**, kdy v prvním kroku vzniká adicí nukleofilu na karbonyl tetraedrický intermediát, v druhém kroku pak dojde k odštěpení dobře odstupující skupiny (–Y) vázané na karbonylový uhlík tetraedrického intermediátu. Výsledkem reakce je nová sloučenina s karbonylovou skupinou:



Aldehydy ani ketony nemohou podléhat nukleofilním acylovým substitucím, neboť ve své struktuře neobsahují odstupující skupiny.

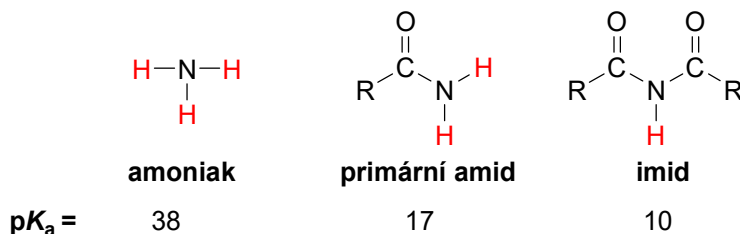
Otázka pro zvědavé chemiky

Výsledek nukleofilní acylové substituce připomíná výsledek nukleofilní substituce S_N2. Mechanismus reakcí je však odlišný. Srovnaj mechanismus nukleofilní substituce S_N2 s mechanismem nukleofilní acylové substituce. Zaměř se na počet kroků reakce, počet meziproduktů a konfiguraci výchozí látky a produktu.

Acidobazické vlastnosti amidů

Amidy jsou v porovnání s aminy relativně kyselé sloučeniny. Porovnáme-li pK_a hodnoty amoniaku, aminů a amidů, zjistíme, že elektronakceptorní acylová skupina amidů výrazně zvyšuje kyselost atomů vodíků vázaných na atomu dusíku.

Acidobazické vlastnosti amidů



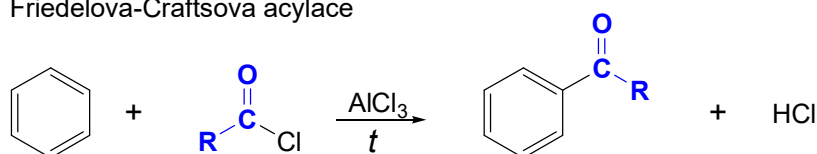
Vliv elektronakceptorních acylových skupin se výrazně projevuje u imidů, ve kterých jsou na dusíku tyto skupiny vázány dvě.

Acylace

Acylace jsou velmi významné reakce, s nimiž se budeme v následujících podkapitolách často setkávat. Acylace je zavedení acylové skupiny $R-C=O$ na různé nukleofilní skupiny. Funkční deriváty karboxylových kyselin, především acylhalogenidy a anhydridy kyselin, vystupují v acylačních reakcích jako tzv. **acylační činidla**. Acylace probíhá převážně mechanismem acylové nukleofilní substituce.

V předchozích kapitolách jsme se již setkali s **Friedelovou–Craftsovou acylací**, což je zvláštní případ acylace.

Friedelova-Craftsova acylace



Acylace

Acetylací morfinu vzniká heroin, proto je acetanhydrid, jakožto acylační činidlo, řazen mezi sledované látky.

PŘÍPRAVA FUNKČNÍCH DERIVÁTŮ

Některé funkční deriváty karboxylových kyselin, jako jsou **acylhalogenidy**, **anhydridy** a **estery**, připravujeme přímo z příslušných karboxylových kyselin. Protože ale hydroxyskupina $-OH$ karboxylových kyselin není dobrou odstupující skupinou a není proto snadné ji přímo nahradit patřičným substituentem, je třeba vždy zvolit vhodné reakční podmínky, jako například přidání silné kyseliny jako katalyzátoru, například při esterifikační reakci pro zvýšení reaktivity karboxylové kyseliny. Druhou možností, jak dosáhnout požadované reaktivity karboxylové skupiny, je přeměnit hydroxylovou skupinu karboxylových kyselin na lépe odstupující skupinu, viz příprava acylhalogenidů.

Většinu **amidů** však přímou reakcí příslušné karboxylové kyseliny s amoniakem připravit nemůžeme. Jednalo by se totiž o neutralizační reakci, při které by nevznikl amid, ale málo reaktivní karboxylátový anion. Průmyslově i laboratorně se však jednodušší amidy touto cestou připravují, vznikají totiž zahříváním amonných solí na vysokou teplotu.

Příprava acylhalogenidů

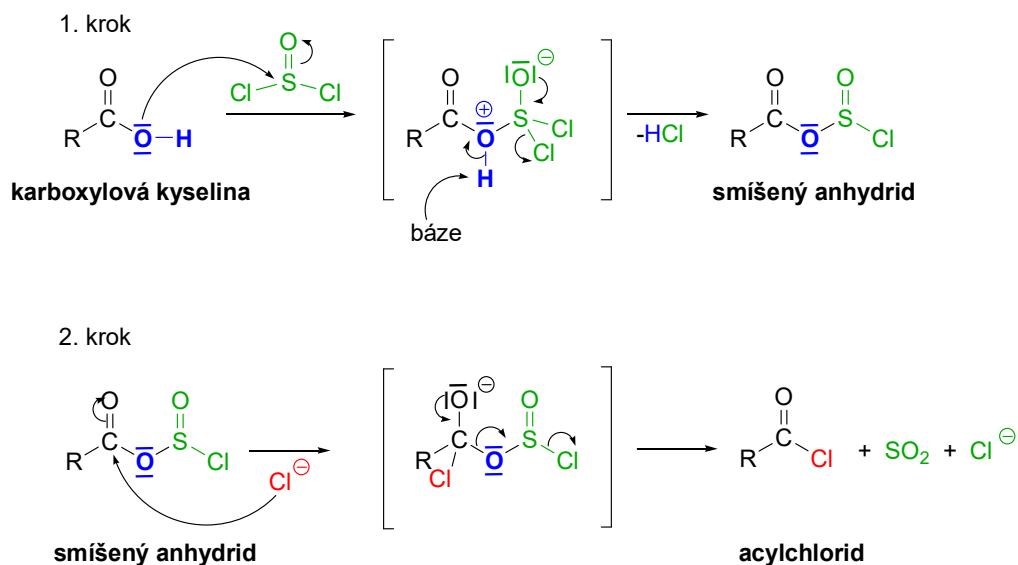
Acylhalogenidy připravujeme z příslušných karboxylových kyselin působením halogenidů fosforu nebo síry. Jako chlorační činidlo se nejčastěji používá thionylchlorid (**SOCl₂**), chlorid fosforitý (**PCl₃**), chlorid fosforečný (**PCl₅**) a trichlorid fosforilylu (**POCl₃**) pro zavedení bromu je nejvhodnější bromid fosforitý (**PBr₃**).

Příprava funkčních derivátů

Příprava acylhalogenidů

Funkční deriváty karboxylových kyselin

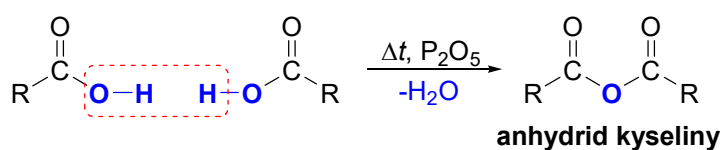
První krok reakce spočívá v přeměnění hydroxylové skupiny $-OH$ karboxylové kyseliny v lépe odstupující skupinu (např. $-OSOCl$). Meziproduktem reakce je smíšený anhydrid výchozí karboxylové kyseliny a kyseliny chlořsiřičité, který následně reaguje mechanismem **nukleofilní acylové substituce** s chloridovým aniontem (nukleofil) za vzniku acylchloridu.



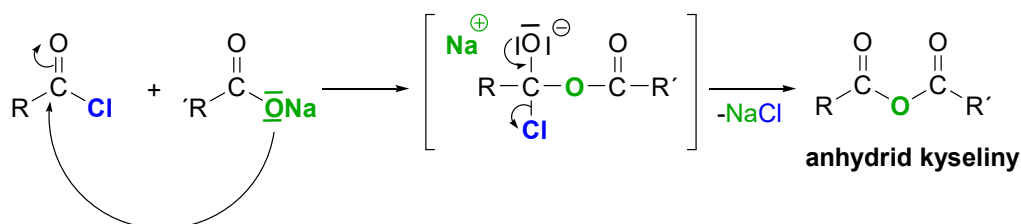
Příprava anhydridů kyselin

Acyklické anhydridy karboxylových kyselin můžeme připravit například zahříváním příslušné karboxylové kyseliny s vhodným dehydratačním činidlem, jako je např. oxid fosforečný (P_2O_5). Zahříváním se ze dvou karboxylových kyselin odštěpí molekula vody za vzniku anhydridu.

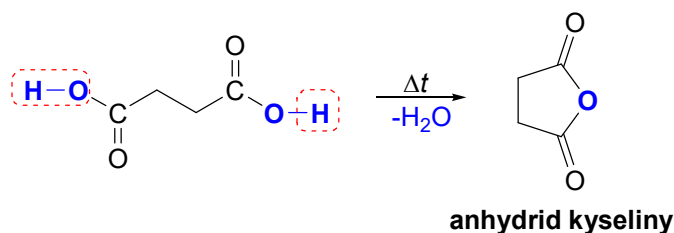
Příprava anhydridů



Symetrické i nesymetrické anhydridy kyselin můžeme také připravit nukleofilní acylovou substitucí halogenidového aniontu acylhalogenidu sodnou či draselnou solí karboxylové kyseliny:



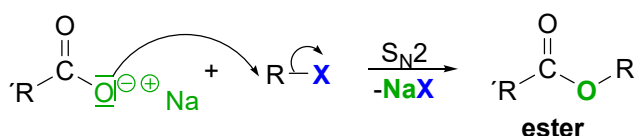
Pěti a šestičlenné cyklické anhydridy pak připravujeme dehydratací odpovídajících dikarboxylových kyselin za zvýšené teploty:



Příprava esterů

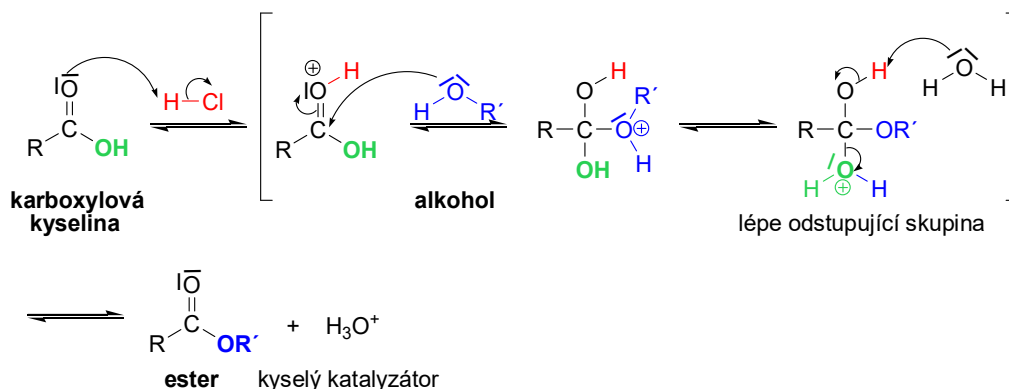
Příprava esterů

Jednou z metod příprav esterů je například reakce primárního alkylhalogenidu (R–X) se sodnou či draselnou solí karboxylové kyseliny, přičemž jde o reakci probíhající mechanismem S_N2. Tento způsob přípravy esterů však není univerzální metodou, vždy je nutné použít primární alkylhalogenid, což omezuje spektrum esterů, které lze připravit.



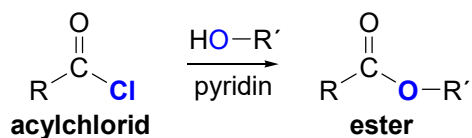
Dalším způsobem přípravy esterů je reakce zvaná **Fischerova esterifikace**. Jedná se o reakci, v níž reaguje karboxylová kyselina s alkoholem v přítomnosti silné kyseliny (HCl nebo H₂SO₄) jako katalyzátoru. Jde o kyselou katalyzovanou nukleofilní acylovou substituci, při které nejprve kyselý katalyzátor aktivuje karboxylovou kyselinu protonací kyslíkového atomu karbonylové skupiny, aby mohlo následně dojít k nukleofilnímu útoku alkoholu na karbonylový uhlík a vzniku tetraedrického intermediátu. V posledním kroku reakce odstoupí z tetraedrického intermediátu za pomoci kyseliny voda, regeneruje se kyselý katalyzátor a vznikne ester kyseliny. Jde o vratnou reakci.

Fischerova esterifikace



Všimněte si, že atom kyslíku v esteru pochází z alkoholu, nikoliv z karboxylové kyseliny.

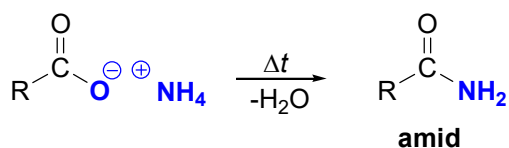
Nejobecnější metodou přípravy esterů je, kromě transesterifikace (viz dále reaktivita esterů), reakce acylchloridů nebo anhydridů s alkoholy, která probíhá v bazickém prostředí, opět se jedná o acylovou substituci:



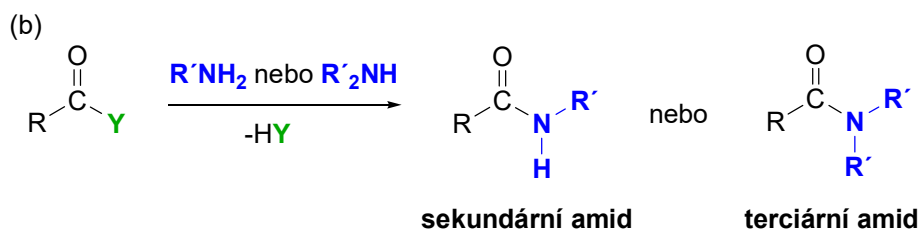
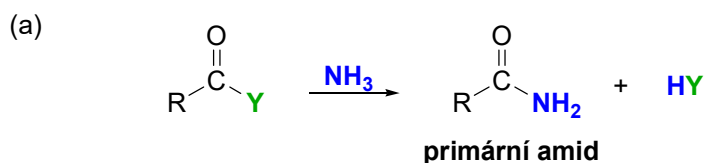
Příprava amidů

Příprava amidů

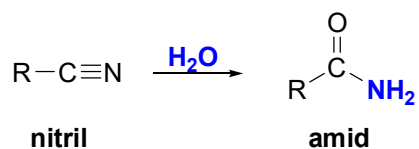
Amidy můžeme připravit hned několika různými způsoby. Amidy například vznikají **termickým rozkladem** (dehydratací) amonných solí karboxylových kyselin:



Další možností přípravy amidů je reakce anhydridů, esterů či acylhalogenidů s **amoniakem** (a), nebo s **aminy** (b):



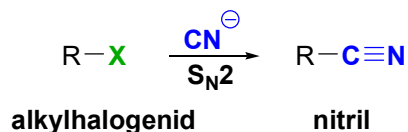
Amidy karboxylových kyselin můžeme také připravit kyselé nebo bazicky katalyzovanou **hydrolýzou nitrilů**:



Příprava nitrilů

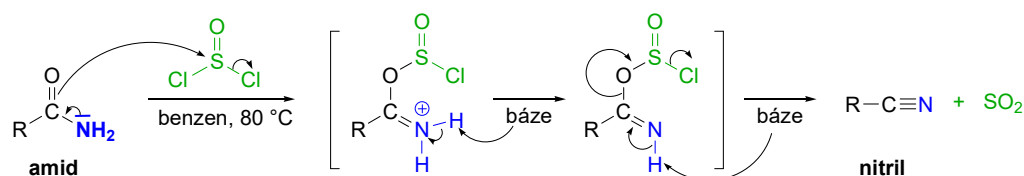
Příprava nitrilů

Nitrily můžeme připravit buď nukleofilní bimolekulární substitucí (S_N2) kyanidového aniontu (nukleofil) s primárními alkylhalogenidy:



Reakcí CN^- s primárními alkylhalogenidy dostáváme nitril, který je o jeden uhlíkový atom delší než výchozí alkylhalogenid.

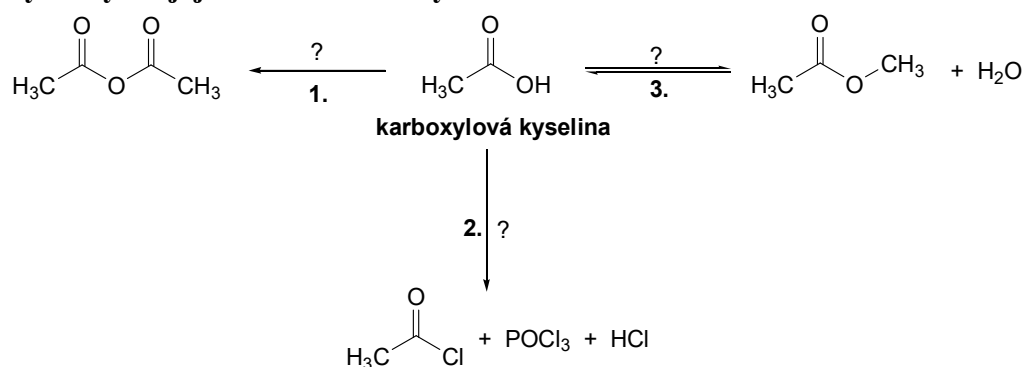
Nebo **dehydratací primárních amidů**, za použití dehydratačního činidla. Pro dehydrataci amidů se nejčastěji používá SOCl_2 , P_2O_5 nebo POCl_3 :



Metoda přípravy nitrilů dehydratací amidů je obecnější, protože není omezena sterickými nároky tak jako substituční reakce S_N2 , kterou lze připravit pouze nitrily stericky málo bráněné. Navíc hrozí, že při použití terciárních alkylhalogenidů dojde místo k substituční reakci S_N2 k nežádoucí $E1$ -eliminaci.

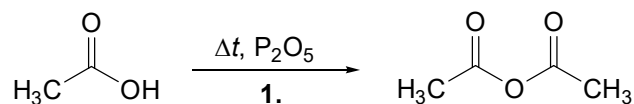
Řešené úkoly k procvičení

1. Doplňte reakční podmínky k následujícím přeměnám karboxylové kyseliny na její funkční deriváty:

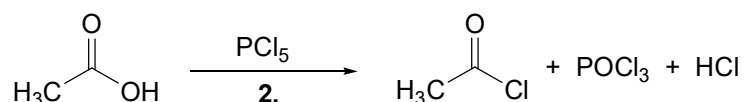


Řešení:

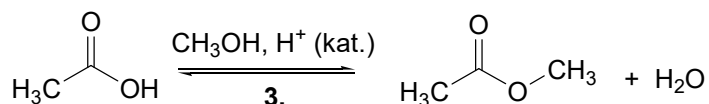
- (1) V prvním případě jde o přeměnu karboxylové kyseliny na její anhydrid, čehož dosáhneme, budeme-li karboxylovou kyselinu zahřívat v přítomnosti vhodného dehydratačního činidla:



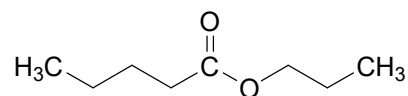
(2) V druhém případě vzniká chlorid kyseliny, který můžeme připravit působením některého z chloračních činidel (SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5) na uvedenou karboxylovou kyselinu. V tomto případě však vzniká jako vedlejší produkt kyselina chlorovodíková s trichloridem fosforylu, což ukazuje na použití chloridu fosforečného.



(3) V posledním případě chceme z uvedené karboxylové kyseliny připravit její ester. Toho dosáhneme působením příslušného alkoholu (v tomto případě methanolu) v prostředí silné kyseliny jako katalyzátoru:

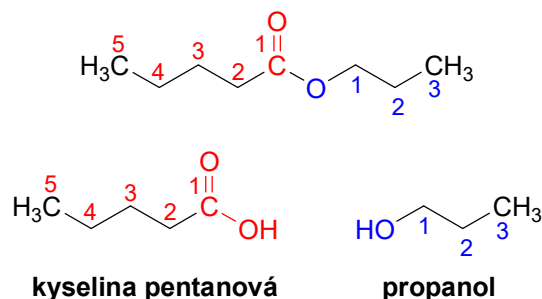


2. Jaká je struktura karboxylové kyseliny a alkoholu, ze kterých vznikl kysele katalyzovanou esterifikační reakcí následující produkt?

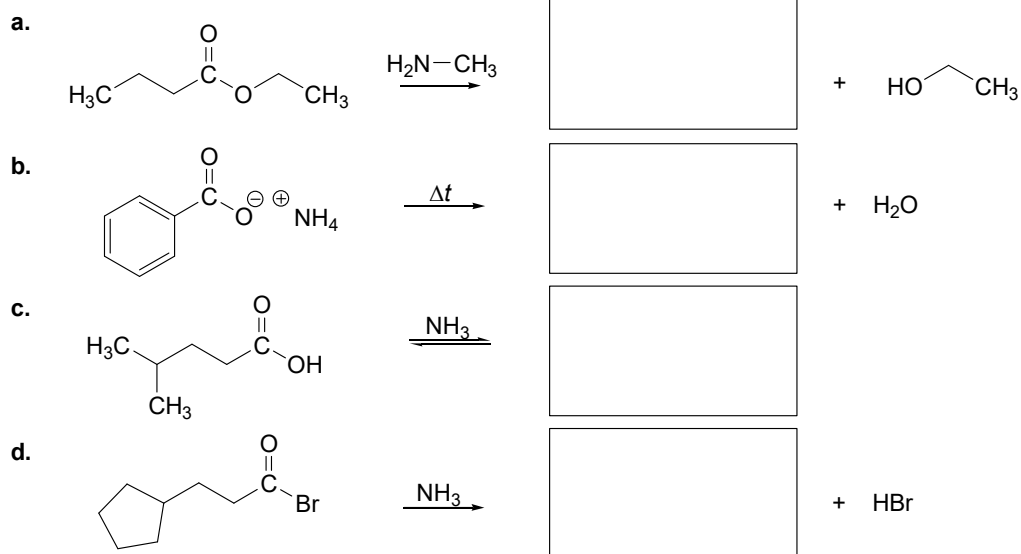


Řešení:

(1) Produkt – propyl-pentanoát vznikl reakcí kyseliny pentanové a propanolu:

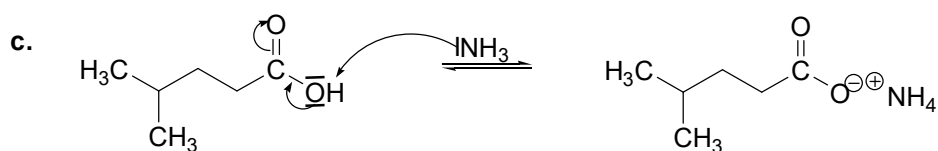


3. Z následujících reakcí vyberte ty, kterými lze připravit amidy karboxylových kyselin, a u jednotlivých reakcí doplňte produkty:

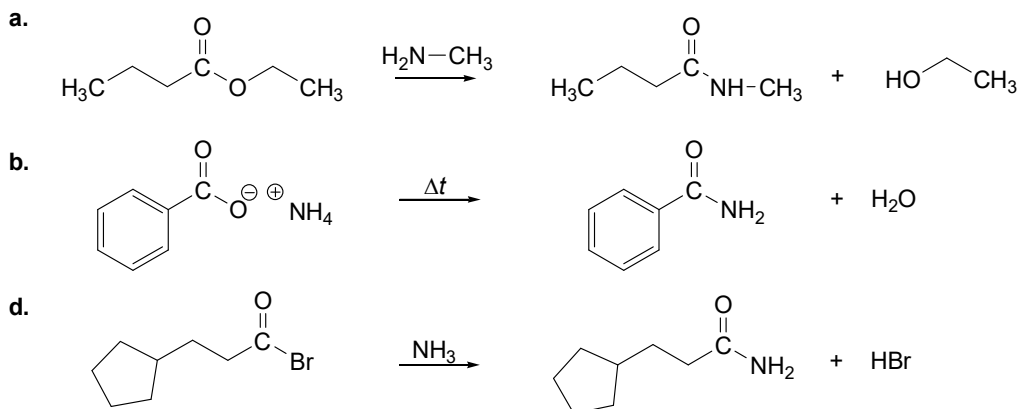


Řešení:

- (1) Amidy vznikají v případech a., b., d., v případě c., tedy přímou reakcí karboxylové kyseliny s amoniakem nemůže vzniknout amid, místo něj vzniká karboxylátový anion (amonná sůl karboxylové kyseliny):

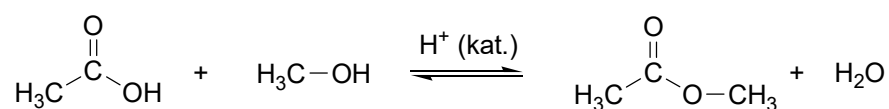


- (2) Produkty zbylých reakcí jsou následující:



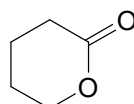
4. Esterifikace je rovnovážná reakce, která může být řízena volbou vhodných reakčních podmínek buď směrem k produktům (esteru a vody) nebo směrem k výchozím látkám (karboxylové kyselině a alkoholu). Napište rovnici reakce kyselě katalyzované esterifikace, při níž vzniká methylester kyseliny octové, a navrhnete reakční podmínky, které povedou
- ke vzniku karboxylové kyseliny
 - ke vzniku esteru

Řešení:



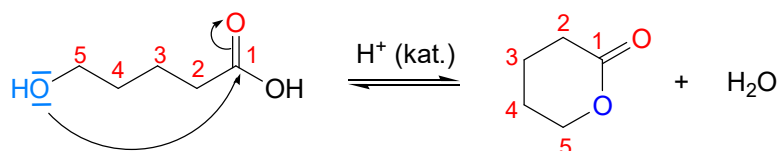
Rovnováhu posuneme tím, že použijeme jeden z reaktantů v přebytku, a nebo tím, že jeden z reaktantů odebíráme. Vznik esteru podpoříme, použijeme-li velký nadbytek alkoholu, nebo budeme-li z reakční směsi odebírat vodu. Ke vzniku kyseliny a alkoholu naopak dochází v přítomnosti velkého množství produktů.

5. Napište výchozí látku a reakční podmínky, za kterých mohla být připravena následující sloučenina:

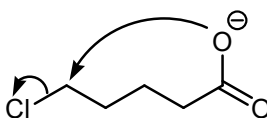


Řešení:

- (1) Jde o kyselě katalyzovanou intramolekulární esterifikaci:

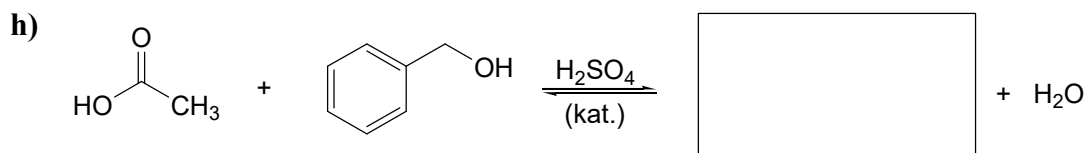
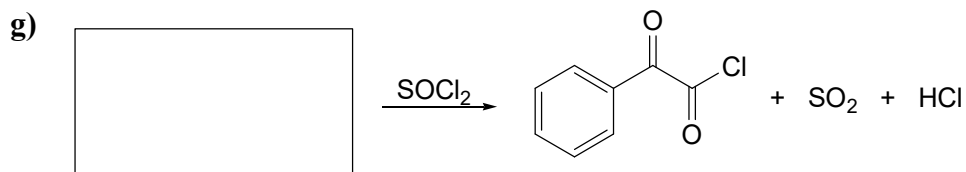
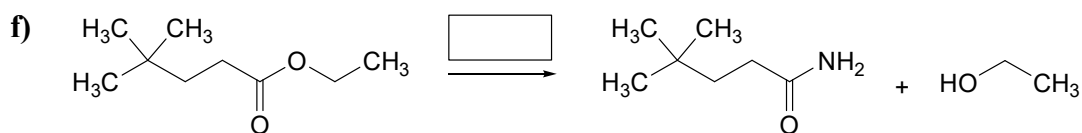
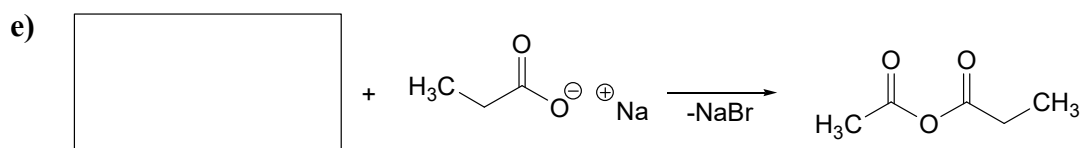
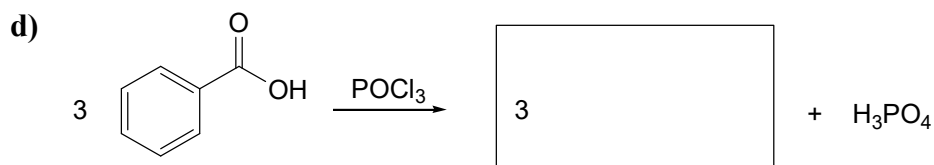
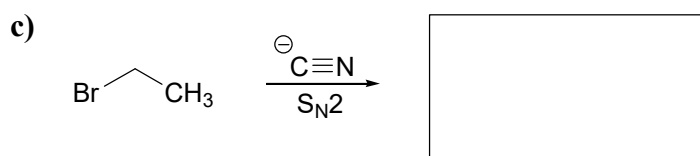
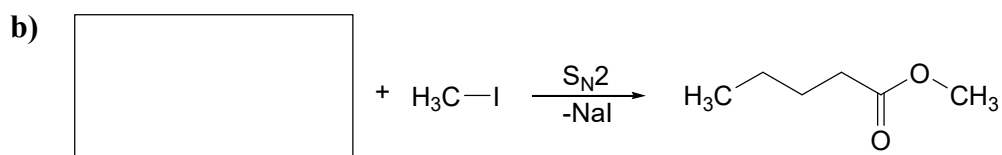
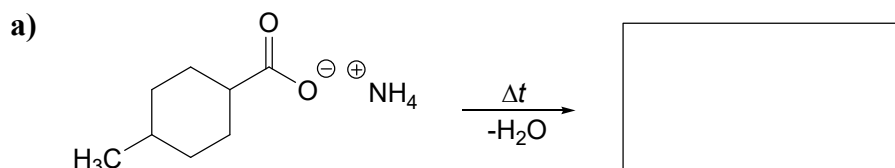


- (2) Další možností vzniku esteru může být intramolekulární substituce.



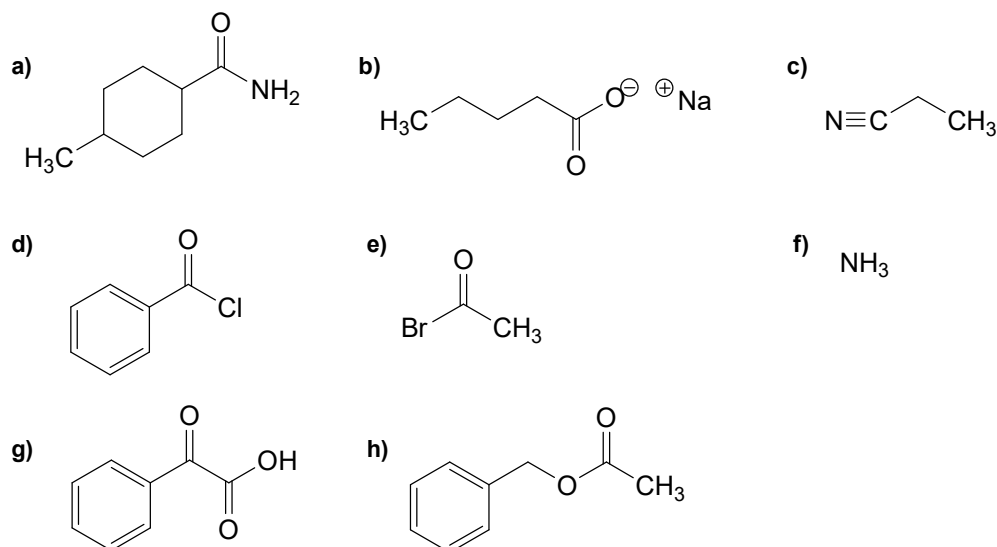
Úkoly k samostatnému řešení

1. Doplňte následující reakční schémata příprav funkčních derivátů karboxylových kyselin:



Řešení:

1.



REAKCE FUNKČNÍCH DERIVÁTŮ

Některé reakce jsou pro funkční deriváty karboxylových kyselin stejné, nebo jsou si alespoň velmi podobné, mnohdy se liší pouze detaily v mechanismu. Většina reakcí funkčních derivátů totiž probíhá mechanismem nukleofilní acylové substituce. Například hydrolyzou všech funkčních derivátů kyselin můžeme připravit karboxylové kyseliny. Redukcí acylhalogenidů, anhydridů a esterů připravujeme primární alkoholy. Acylhalogenidy a anhydridy kyselin zase pro jejich vysokou reaktivitu využíváme při Friedelových-Craftsových acylacích jako acylační činidla apod.

Reakce funkčních derivátů

Acylhalogenidy

Acylhalogenidy

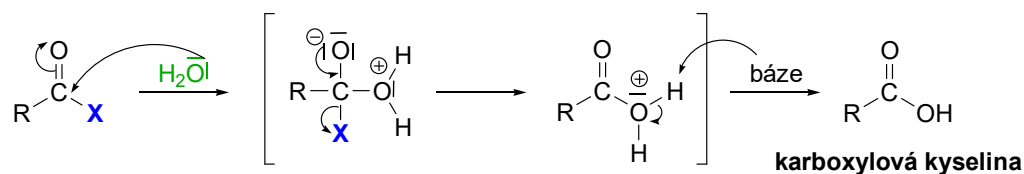
Hydrolyza acylhalogenidů

Hydrolyza acylhalogenidů vede ke vzniku **karboxylových kyselin**. Reakce probíhá mechanismem nukleofilní acylové substituce, přičemž voda vystupuje jako nukleofil. Reakce je zahájena atakem nukleofilu na karbonylový uhlík, vzniká tetraedrický intermediát, ze kterého odstupuje halogenidový anion (X^-).

Halogenidy jsou vůbec nejreaktivnější funkční deriváty karboxylových kyselin, využívají se proto k syntéze ostatních funkčních derivátů a mnoha dalších sloučenin.

Pozn. následující mechanismus ukazuje hydrolyzu vodou, pokud bychom však nechali reakci probíhat v přítomnosti báze (např. NaOH), tak se nukleofilem stane OH^- a bude vznikat sůl karboxylové kyseliny.

Funkční deriváty karboxylových kyselin

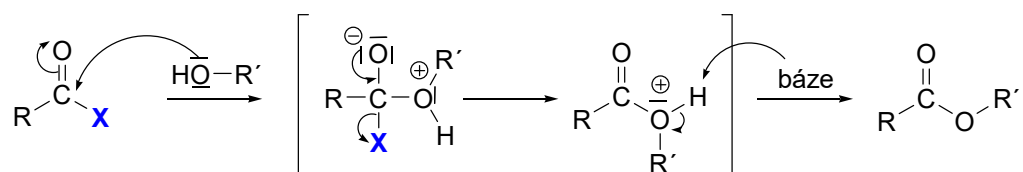


Otázka pro zvědavé chemiky

Vysvětli zvýšenou reaktivitu aromatických acylhalogenidů vůči vodě. Srovnej ji s reaktivitou alifatických halogenidů.

Alkoholýza

Další nukleofilní acylovou substitucí, které acylhalogenidy podléhají, je reakce acylhalogenidu s alkoholem za vzniku **esteru**. I v tomto případě je lepší reakci provádět v bazickém prostředí, aby nedocházelo k vedlejším reakcím.

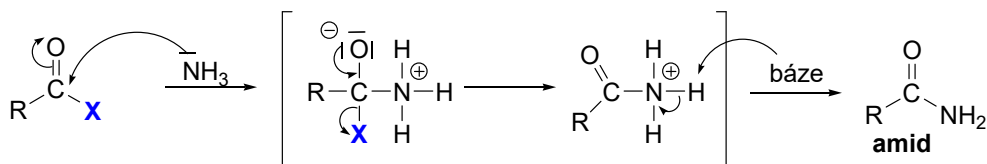


Reaktivita acylhalogenidů vůči alkoholům velmi závisí na sterických efektech v reagentech. Nejlépe tedy budou s acylhalogenidy reagovat alkoholy primární a nejhůře alkoholy terciární.

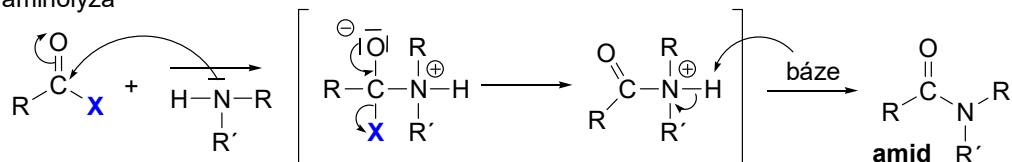
Amonolýza a aminolýza

Nukleofilní acylovou substituční reakcí acylhalogenidů s amoniakem (**amonolýza**) nebo s primárními či sekundárními aminy (**aminolýza**) můžeme připravit **amidy**. Uvolněný halogenovodík můžeme zachytit buď přidáním báze, nebo necháme reagovat dva ekvivalenty amoniaku či aminu, přičemž jeden ekvivalent reaguje s acylhalogenidem za vzniku amidu a druhý s halogenovodíkem.

amonolýza

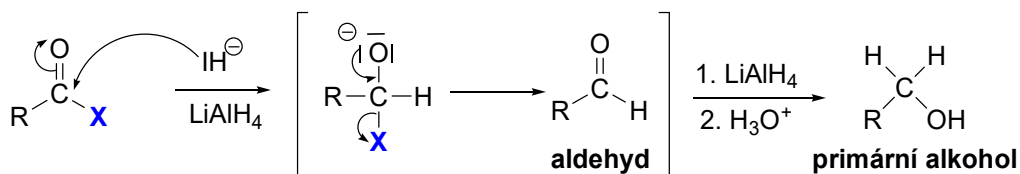


aminolýza

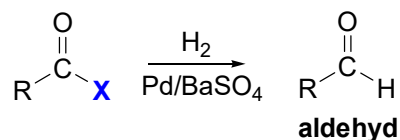


Redukce acylhalogenidů

Acylhalogenidy můžeme působením hydridových redukčních činidel, jako je např. tetrahydridohlinitan lithný ($LiAlH_4$) nebo tetrahydridoboritan sodný ($NaBH_4$), redukovat na **primární alkoholy**. Opět se jedná o nukleofilní acylovou substituci, při níž nukleofilní hydridový anion (H^-) atakuje karbonylový uhlík. Následným odstoupením halogenidového iontu z tetraedrického intermediátu vzniká **aldehyd**. Aldehydy však nelze z reakční směsi izolovat, dochází totiž k jejich další redukci až na primární alkoholy.

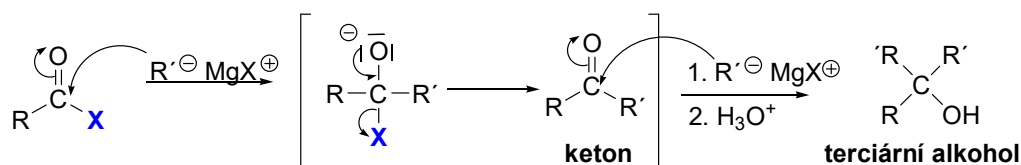


Pozn. Reakci je možné zastavit ve stadiu aldehydu změnou reakčních podmínek. Příkladem je **Rosenmundova reakce**, využívající k redukcí molekulu vodíku (hydrogenace). Reakce je katalyzovaná palladiem otráveným stopami síry (např. $Pd-BaSO_4$) pro snížení reaktivity redukčního činidla.

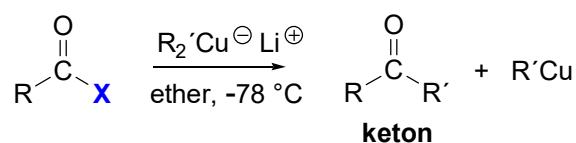


Reakce s organokovovými činidly

Organohořečnatá činidla poskytují reakci s acylhalogenidy terciární alkoholy. Mechanismus reakce je obdobný redukcí acylhalogenidů, první ekvivalent organokovového činidla reaguje s acylhalogenidem za vzniku tetraedrického intermediátu, ze kterého je eliminován halogenidový anion. Vzniklý meziprodukt – keton následně velmi rychle podléhá adici dalšího ekvivalentu organokovového činidla za vzniku terciárního alkoholu.



Za určitých podmínek můžeme reakci zastavit ve stadiu intermediárního ketonu. Použijeme-li namísto Grignardových činidel **organokupráty** (Gilmanova činidla) a provedeme-li reakci v roztoku etheru za výrazného snížení teploty, získáme keton v relativně vysokém výtěžku:



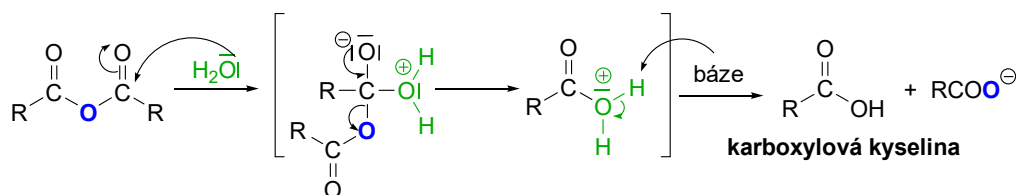
Anhydridy

Anhydridy

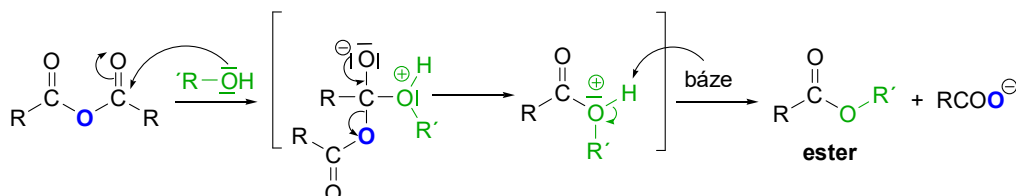
Reaktivita anhydridů se velmi podobá reaktivitě acylhalogenidů. Anhydridy reagují nukleofilní acylovou substitucí se stejnými nukleofily jako acylhalogenidy a poskytují s nimi stejné produkty, vedlejším produktem však není halogenvodík, ale karboxylová kyselina. Stejně jako acylhalogenidy i anhydridy kyselin slouží v organické syntéze jako acylační činidla.

Nukleofilní acylové substituce anhydridů

Hydrolýzou vznikají karboxylové kyseliny:

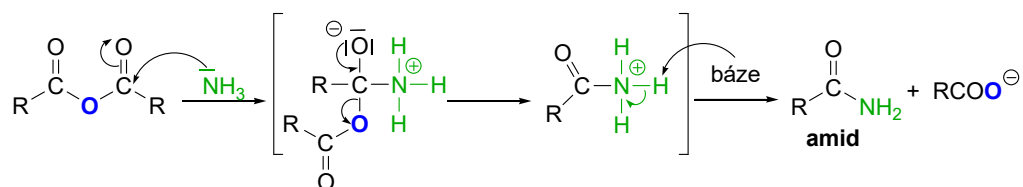


Alkoholýzou vznikají estery:

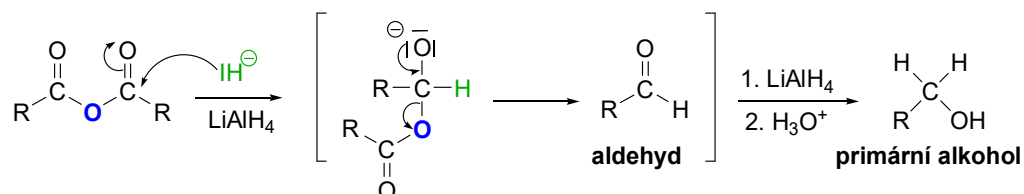


Amonolýzou a aminolýzou vznikají amidy primární, sekundární a terciární:

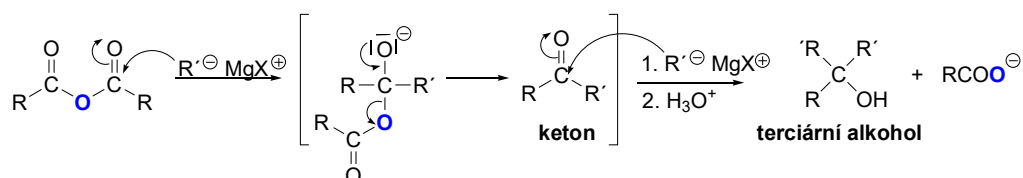
Funkční deriváty karboxylových kyselin



Redukcí vznikají primární alkoholy:

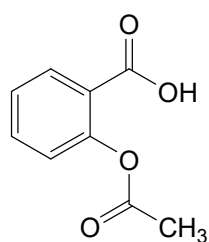


Reakcí s Grignardovými činidly vznikají terciární alkoholy:

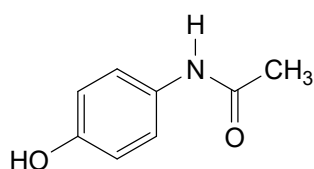


Otázka pro zvědavé chemiky

Léčiva aspirin (ester kyseliny octové) a paracetamol (amid kyseliny octové) se připravují acetylací alkoholu či aminu acetanhydridem. Napiš výchozí látky a mechanismus reakce přípravy aspirinu a paracetamolu.



aspirin



paracetamol

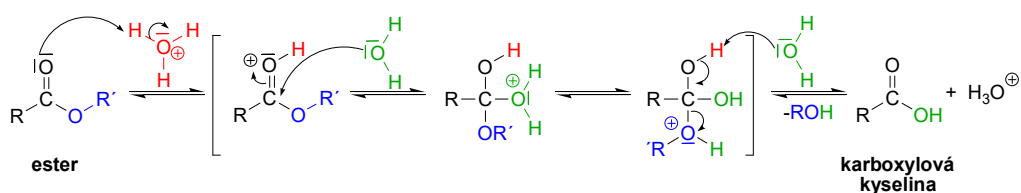
Estery

Hydrolyza esterů

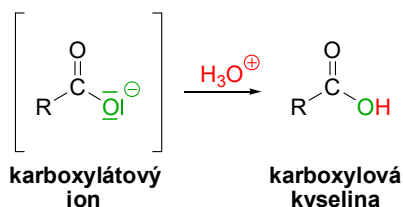
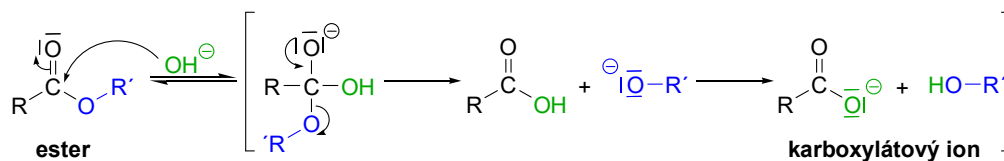
V kapitole o přípravách funkčních derivátů karboxylových kyselin jsme se dozvěděli, že estery můžeme připravit reakcí zvanou **Fischerova esterifikace**, jejíž všechny kroky jsou vratné.



- I. Kyselé katalyzovaná hydrolyza esterů** tedy vede ke vzniku karboxylové kyseliny a alkoholu a probíhá stejným mechanismem jako příprava esteru, tzn. nukleofilní acylovou substitucí.



- II. Bazická hydrolyza esterů**, někdy také označována jako **zmýdelnění** (saponifikace). Jejím výsledkem je opět vznik karboxylové kyseliny. Saponifikací živočišných tuků, které ve své struktuře obsahují esterové vazby, připravujeme soli vyšších mastných kyselin (mýdla). Reakce je zahájena nukleofilním atakem hydroxidového aniontu na karbonylový uhlík esteru vedoucím ke vzniku tetraedrického intermediátu. Odštěpením alkoxidového iontu z tetraedrického intermediátu vzniká karboxylová kyselina, která je ale vzápětí deprotonována. Karboxylová kyselina vzniká až následnou protonací karboxylátového iontu minerální kyselinou.

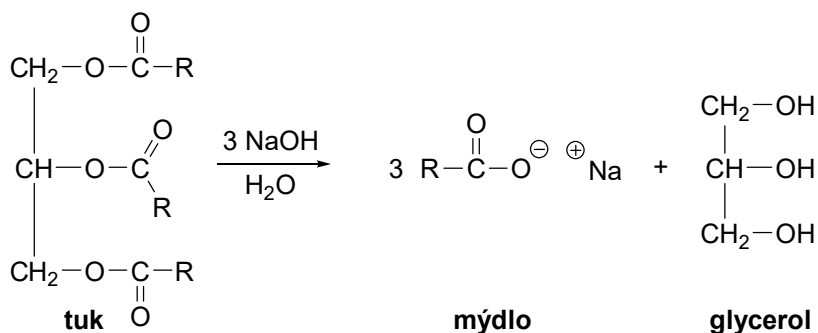


Funkční deriváty karboxylových kyselin

Bazická hydrolyza esteru je díky deprotonaci uvolněné kyseliny reakcí nevratnou, což je z preparativního hlediska výhodnější, než reakce katalyzovaná kyselé. Ireverzibilita reakce je zajištěna vznikem karboxylátového iontu, tím dochází k odebrání vznikající kyseliny z reakční směsi. Díky tomu, že jde o reakci kyseliny se silnou bází, je tato navazující rovnováha výrazně posunuta v neprospekch výchozích látek.

Výroba mýdla

Mýdla připravujeme zahříváním tuků, tedy esterů vyšších mastných kyselin a glycerolu, s alkalickým hydroxidem (např. NaOH) ve vodě. Nejběžnějšími vyššími mastnými kyselinami tuků jsou nasycené kyseliny palmitová ($C_{15}H_{31}COOH$) a stearová ($C_{17}H_{35}COOH$) a nenasycené kyseliny olejová ($C_{17}H_{33}COOH$) a linolová ($C_{17}H_{31}COOH$).



Výroba mýdla

Mýdlo je po chemické stránce sodná či draselná sůl vyšších mastných kyselin.



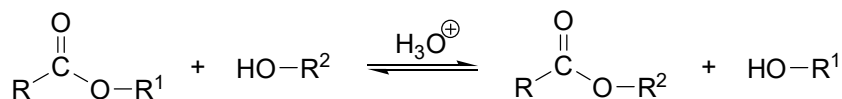
Obr. mýdlo

Transesterifikace

Transesterifikační reakce slouží k přeměně esteru alkoholu na ester alkoholu jiného. Transesterifikace je možná za kyselé i bazické katalýzy (např. bionafta se vyrábí bazicky katalyzovanou transesterifikací). Jde o reakci vratnou, rovnováhu reakce můžeme posunout směrem k produktům oddestilováním vznikajícího alkoholu, nebo přebytkem výchozího alkoholu. **Pozn.** Problematikou posouvání rovnováhy se zabývá úkol č. 4 v řešených úkolech k procvičení, podkapitola Příprava funkčních derivátů.

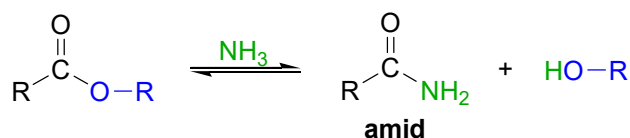
Transesterifikace

Transesterifikace se využívá např. k výrobě methylesterů mastných kyselin, které jsou základem bionafty.



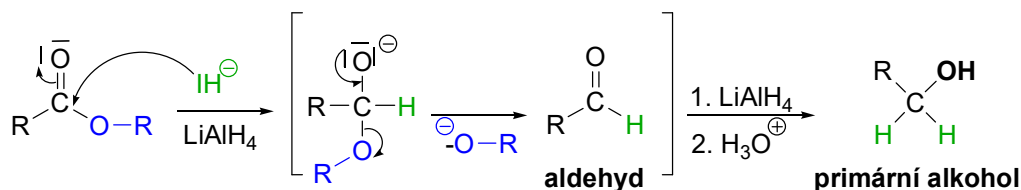
Amonolýza a aminolýza

Reakcí esterů s amoniakem nebo aminy vznikají amidy. Reakce však nemá praktické využití. Mnohem snazší je proto připravovat amidy z reaktivnějších acylhalogenidů.

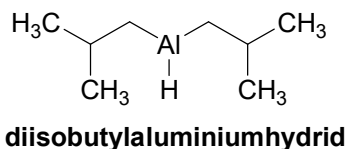


Redukce esterů

Redukcí esterů vznikají **primární alkoholy**. Jako redukční činidlo nejčastěji používáme tetrahydridohlinitan lithný (LiAlH₄). Meziproduktem reakce je aldehyd, který je dále redukován za vzniku primárního alkoholu.

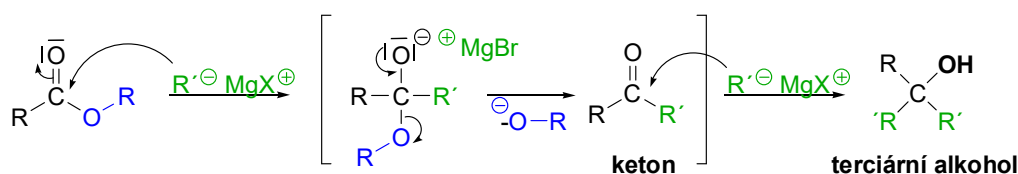


Redukci lze zastavit ve stupni aldehydu, jestliže použijeme jako redukční činidlo jeden ekvivalent diisobutylaluminiumhydridu (DIBALH). Reakci provádíme za snížené teploty (-78 °C).



Reakce s organokovovými činidly

Estery reagují s Grignardovými a organolithnými činidly mechanismem nukleofilní acylové substituce, následnou adicí pak vznikají terciární alkoholy. Intermediátem reakce je karbonylová sloučenina (keton), která podléhá dalšímu nukleofilnímu ataku organokovu za vzniku terciárního alkoholu.



Amidy

Z předchozích kapitol již víme, že jsou amidy ve srovnání s jinými funkčními deriváty kyselin relativně stabilní látky. I pro amidy je typickou reakcí nukleofilní acylová substituce, pokud ale mají amidy reagovat, je třeba silných nukleofilních činidel a energických podmínek.

Hydrolyza amidů

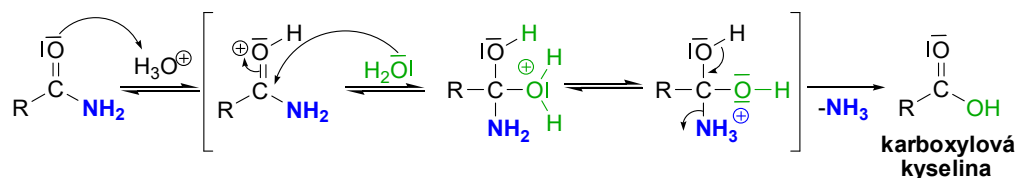
Chceme-li amidy hydrolyzovat, je třeba reakční směs zahřívát s vodným roztokem kyseliny či báze jako katalyzátorem. Hydrolyza amidů poskytuje

Redukcí acylhalogenidů, anhydridů a esterů vznikají primární alkoholy. Redukcí amidů a nitrilů vznikají aminy.

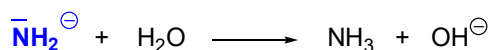
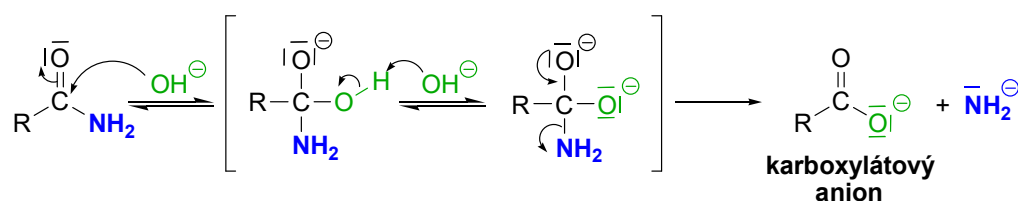
V případě esteru kyseliny mravenčí by reakcí vznikl sekundární alkohol.

Amidy

příslušnou **karboxylovou kyselinu** a **amoniak** (nebo **amin**). Kyselá hydrolyza je zahájena protonací karbonylového kyslíku v amidu následovaná nukleofilním atakem vody na karbonylový uhlík. Z tetraedrického intermediátu je posléze eliminován amoniak či amin, který je dále protonován na amoniovou sůl. Reakce je ireversibilní.



Bazickou hydrolyzu zahajuje nukleofilní adice hydroxidového aniontu na karbonylový uhlík amidu. Následně dochází k deprotonaci hydroxylové skupiny a odstoupení amidového aniontu. Reakce je ireversibilní. Amidový aniont nemůže ve vodném roztoku existovat, reaguje s vodou za vzniku amoniaku.

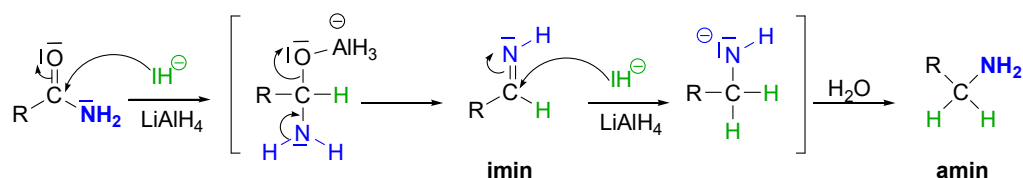


Otázka pro zvědavé chemiky

Zamysli se nad průběhem kyselá a bazické hydrolyzy amidu a vysvětli, proč jde o reakci nevratnou (ireversibilní).

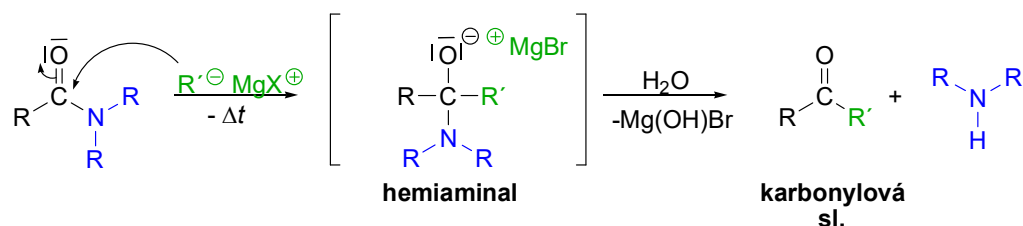
Redukce amidů

Další významnou reakcí amidů je jejich redukce komplexními hydridy na primární, sekundární či terciární **aminy**. Pro redukci nejčastěji používáme tetrahydridohlinitan lithný LiAlH_4 . Redukce amidů hydridovým činidlem probíhá jako nukleofilní acylová substituce, která je zahájena adicí hydridového aniontu na uhlík karbonylové skupiny. Vzniká tetraedrický intermediát, v němž dochází k eliminaci komplexního hlinitanového aniontu, za vzniku **iminu** nebo **iminia**. Imin následně podléhá další redukci, která již vede ke vzniku aminu.



Reakce s organokovovými činidly

Terciární amidy reagují s Grignardovými činidly za vzniku meziprojektu – **hemiaminalu**, následným rozkladem vodou získáváme **karbonylovou sloučeninu**, vedlejším produktem reakce je amin.

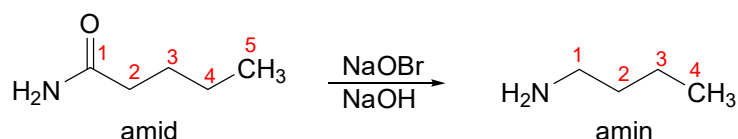


Adukt je díky přítomnosti aminové a O^- skupiny stabilizován tvorbou chalátů s hořečnatými nebo lithnými ionty, takže nedojde k eliminaci. Reakci můžeme podpořit snížením teploty.

Hofmannovo odbourávání primárních amidů

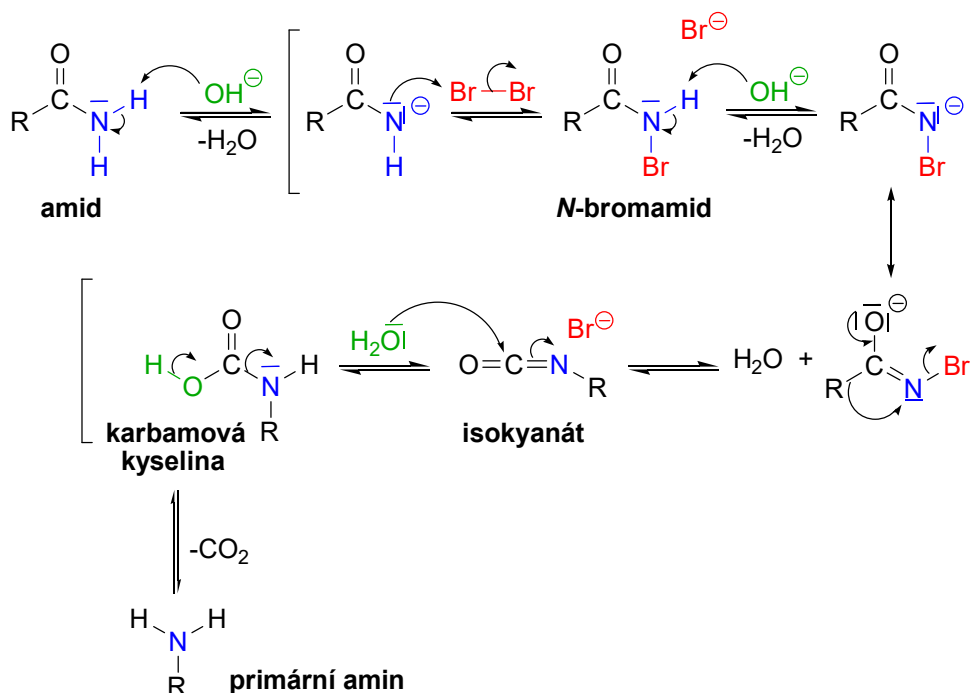
Hofmannovým odbouráváním primárních amidů připravujeme **primární aminy**, které mají uhlíkový řetězec o jeden uhlík kratší, než byl původní uhlíkový řetězec amidu:

Hofmannovo odbourávání primárních amidů



Hofmannovo odbourávání provádíme buď alkalickým roztokem chlornanu (např. **NaClO**) či bromnanu (**NaBrO**), nebo působíme na amid bromem (**Br₂**) za přítomnosti báze. Mechanismus reakce je značně komplikovaný. Reakci zahajuje báze, která odštěpí kyselý atom vodíku z dusíku amidové skupiny, následně dochází k elektrofilní bromaci amidu, čímž vzniká meziprojekt **N-bromamid**. Připojený atom bromu v *N*-bromamidu zvyšuje kyselost posledního vodíku připojeného k atomu dusíku, tento vodík je působením báze snadno odštěpen, vzniká **bromamidový anion**. Nestabilní bromamidový anion podlehne eliminaci bromidového aniontu a při této příležitosti přesmykne na **isokyanát**, který následně podléhá nukleofilní adici vody za vzniku **karbamové kyseliny**. Posledním krokem reakce je

dekarboxylace (uvolnění oxidu uhličitého) nestabilní karbamové kyseliny, čímž vzniká konečný produkt – **amin**.

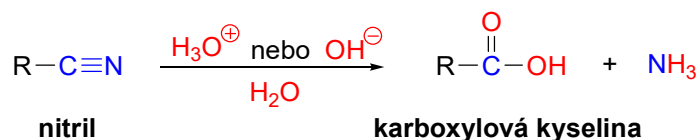


Nitrily

Nitrily

Hydrolýza nitrilů

Stejně jako u všech funkčních derivátů karboxylových kyselin je i pro nitrily typickou reakcí **hydrolýza**, jejímž výsledkem je vznik **karboxylové kyseliny**. Hydrolýza nitrilů probíhá jak v prostředí kyselém tak bazickém. Bazická hydrolýza nitrilů poskytuje v prvním kroku **amidy**, následně karboxylové kyseliny nebo jejich soli. Reakční doba závisí na zvolených reakčních podmínkách. Zahříváním reakční směsi a použitím silné báze jako katalyzátoru (např. KOH) získáme karboxylovou kyselinu, mírnější podmínky pak vedou ke vzniku amidu.

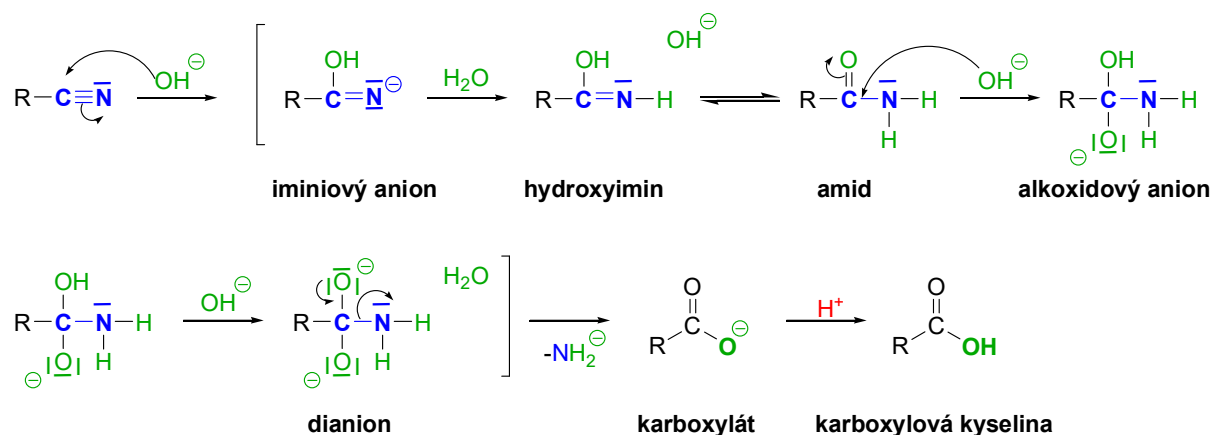


I. Bazicky katalyzovaná hydrolýza nitrilu

Mechanismus začíná nukleofilní adicí hydroxidového aniontu na elektrofilní uhlík nitrilové skupiny, čímž vzniká iminiový anion, který je tautomerem amidu a na amid ve vodném prostředí přechází. Vzniká hydroxyimin, který se tautomerním přesmykem mění na amid. Následně dochází k druhé nukleofilní adici hydroxidového aniontu na karbonylový

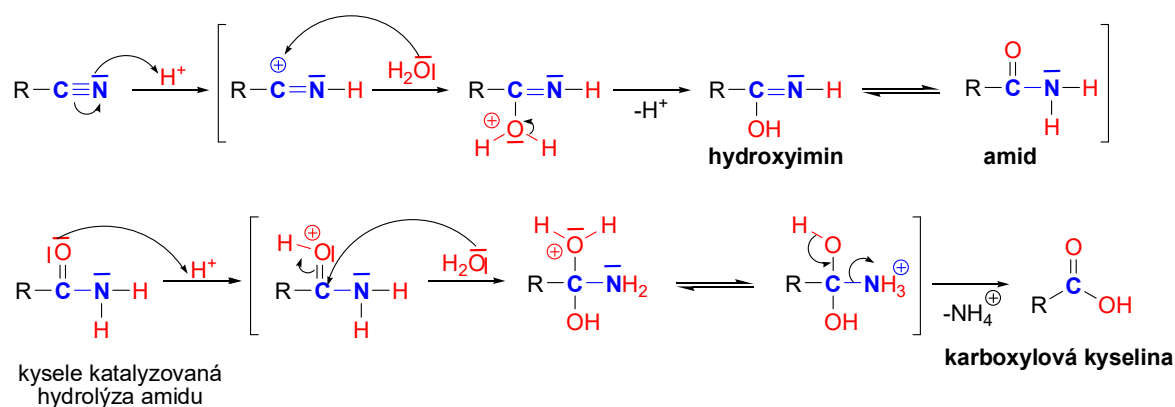
Prvním krokem bazicky katalyzované hydrolýzy nitrilu je vlastně adice vody.

uhlík amidu. Dochází ke vzniku tetraedrického alkoxidového aniontu, který je vzápětí bázi deprotonován na dianion. Poslední krok, vedoucí ke vzniku karboxylové kyseliny, probíhá stejně jako u hydrolyzy amidů.



II. Kyselě katalyzovaná hydrolyza nitrilu

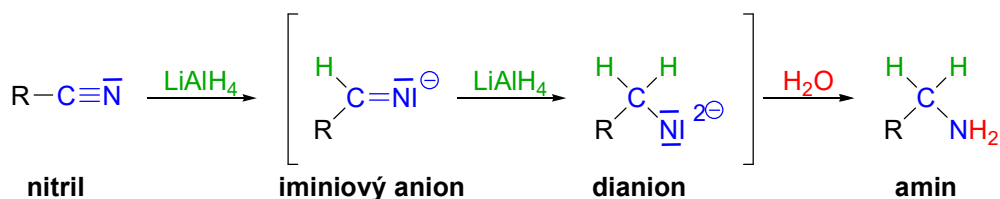
Mechanismus je zahájen protonací dusíkového atomu nitrilové skupiny, následovanou nukleofilní adicí molekuly vody na atom uhlíku nitrilu. Meziprodukt tautomeruje na amid, který může dále hydrolyzovat. Mechanismus byl již probrán u amidů.



Redukce nitrilů

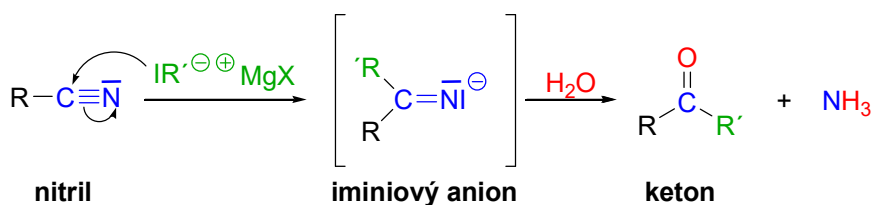
Další významnou reakcí nitrilů je jejich redukce poskytující **primární aminy** ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). Jako redukční činidlo nejčastěji používáme tetrahydridohlinitan lithný (LiAlH_4), který představuje zdroj hydridových iontů.

V prvním kroku reakce dochází k nukleofilní adici hydridového iontu (H^-) na uhlík nitrilové funkční skupiny, čímž vzniká meziprodukt – iminiový anion. Následně dochází k druhé nukleofilní adici hydridového iontu, čímž vzniká dianion. Posledním krokem reakce je protonace dianionu vodou a vznik primárního aminu.



Reakce s organokovovými činidly

Reakcí nitrilů s organokovovými sloučeninami, jako jsou například Grignardova činidla (RMgX), vznikají **ketony**. Nukleofilní adice Grignardových činidel na nitrilovou funkční skupinu poskytuje iminiový anion, který je následně hydrolyzován za vzniku iminu a dále pak ketonu. Nukleofilem je v tomto případě karbanion R^- .



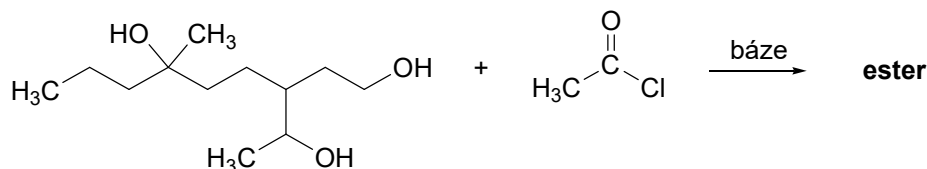
Reakce funkčních derivátů s různými nukleofily

Shrnutí

derivát	hydrolýza H_2O	alkoholýza ROH	aminolýza RNH₂	redukce $[\text{H}^-]$	organokov	
					RMgX RLi	R₂CuLi
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}-\text{R} \end{array}$	RCH_2OH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}-\text{R} \end{array}$	RCH_2OH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}-\text{R} \end{array}$	RCH_2OH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	—	—	RCH_2NH_2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	—
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	—	—	RCH_2NH_2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	—	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	—	RCH_2OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \end{array}$

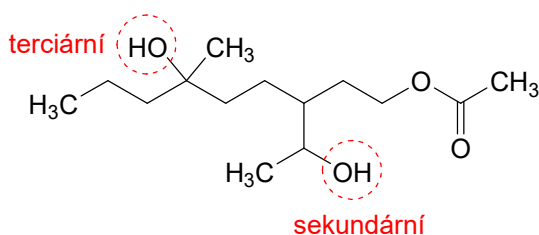
Řešené úkoly k procvičení

1. Napiš produkt následující jednonásobné acetylace – reakce alkoholu s acylchloridem. Zamysli se nad strukturou výchozího alkoholu, rozhodni, která hydroxylová skupina bude reagovat a vysvětli proč.

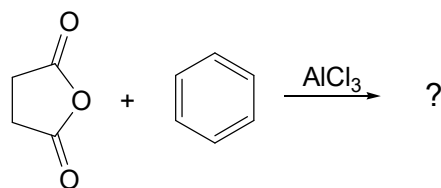


Řešení:

- (1) Výchozí alkohol obsahuje ve své struktuře tři hydroxylové skupiny: primární, sekundární a terciární. Sterické efekty u sekundárního a terciárního alkoholu snižují jejich reaktivitu. Naopak primární alkohol, který je stericky nejméně bráněný reaguje nejrychleji. Produktem reakce je následující ester:

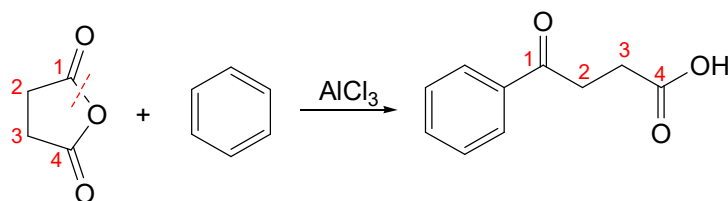


2. Napiš produkt následující reakce a urči, o jakou reakci jde.

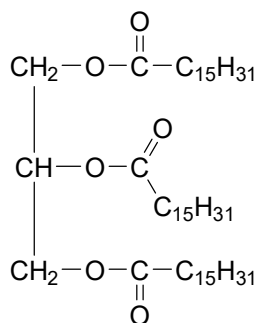


Řešení:

- (1) Jde o Friedelovu-Craftsovou acylaci, v níž je acylačním činidlem cyklický anhydrid. Produktem reakce je následující sloučenina:



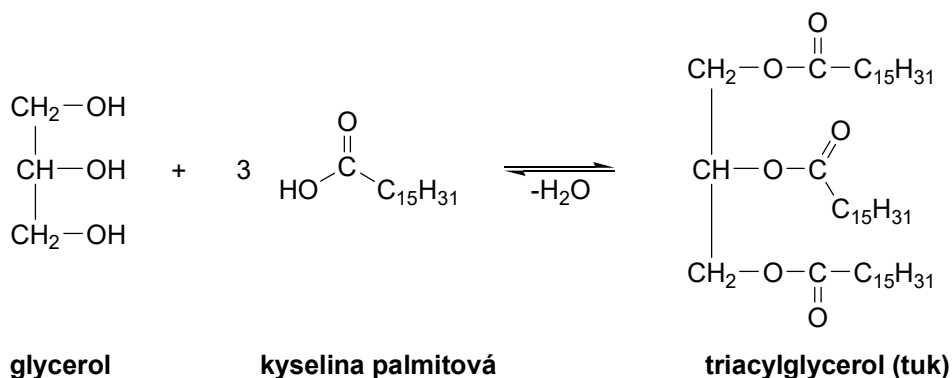
3. Z jakých složek se skládá následující triacylglycerol? Uvedený triacylglycerol použij pro výrobu mýdla. Reakci napiš a pojmenuj. Uveď systematický či triviální název připravené sloučeniny (mýdla).



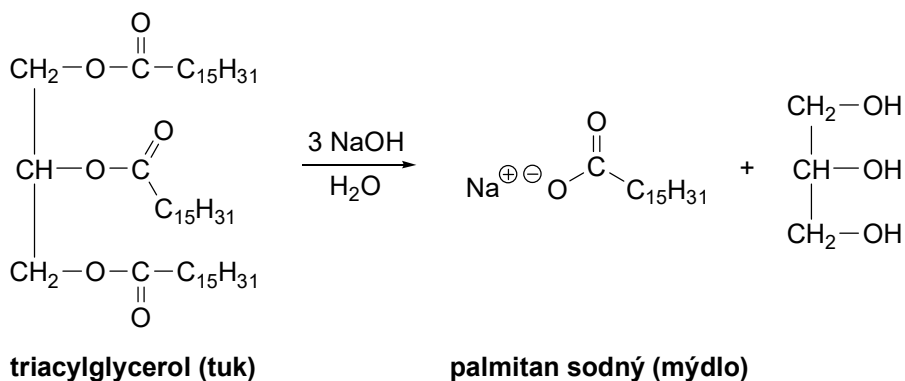
Řešení:

- (1) Uvedený triacylglycerol (tuk) se skládá z glycerolu a kyseliny palmitové (hexadekanové).
- (2) Bazickou hydrolyzou (saponifikací) triacylglycerolu připravíme sodnou či draselnou sůl kyseliny palmitové, neboli palmitan sodný/draselný (mýdlo), záleží na zvoleném hydroxidu.

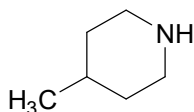
1. Esterifikace



2. Saponifikace

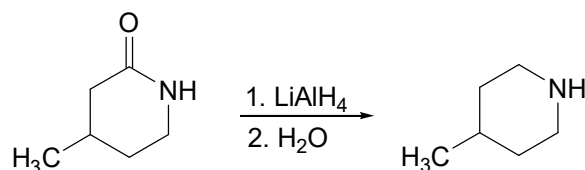


4. Napiš reakci přípravy následujícího cyklického aminu z amidu. Do které skupiny látek řadíme výchozí sloučeninu?

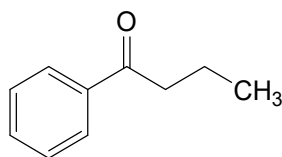


Řešení:

- (1) Cyklický amin můžeme připravit redukcí příslušného cyklického amidu – tedy laktamu.

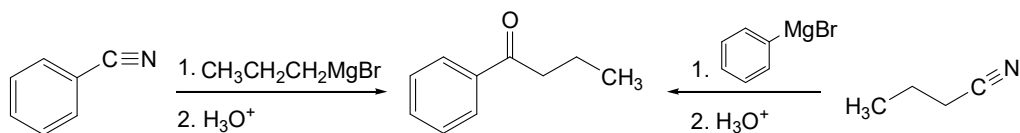


5. Navrhni dva způsoby, jakými lze připravit následující sloučeninu z nitrilu.

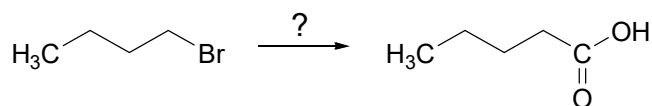


Řešení:

- (1) Požadovaná sloučenina je keton, který lze připravit reakcí nitrilu s vhodným Grignardovým činidlem. Jako výchozí nitril si můžeme zvolit buď benzonitril nebo butannitril:

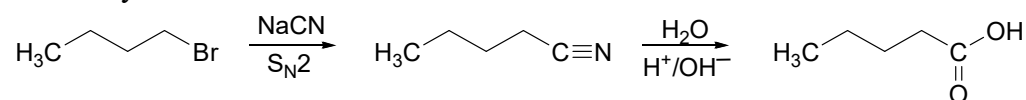


6. Napiš reakci přípravy kyseliny pentanové z 1-brombutanu.



Řešení:

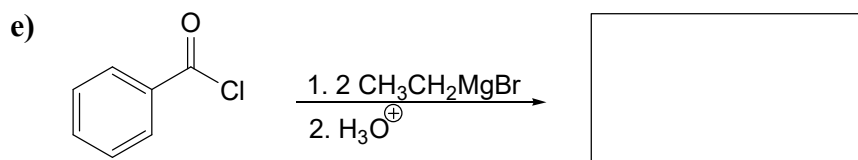
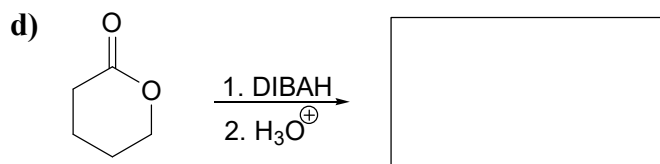
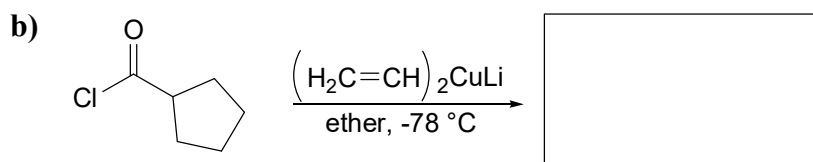
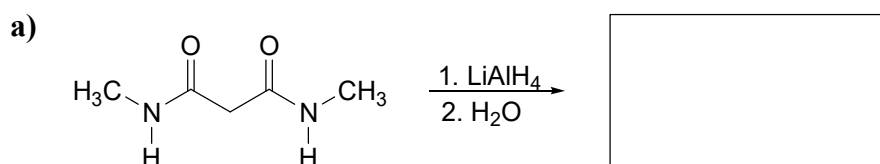
- (1) Karboxylovou kyselinu, která je o jeden uhlík delší než výchozí alkylhalogenid, můžeme připravit ve dvou jednoduchých krocích. Nejprve připravíme nitril kyseliny působením vhodného činidla (např. kyanidu sodného) na alkylhalogenid. Druhým krokem je kyselá či bazická katalyzovaná hydrolyza nitrilu vedoucí ke karboxylové kyselině:

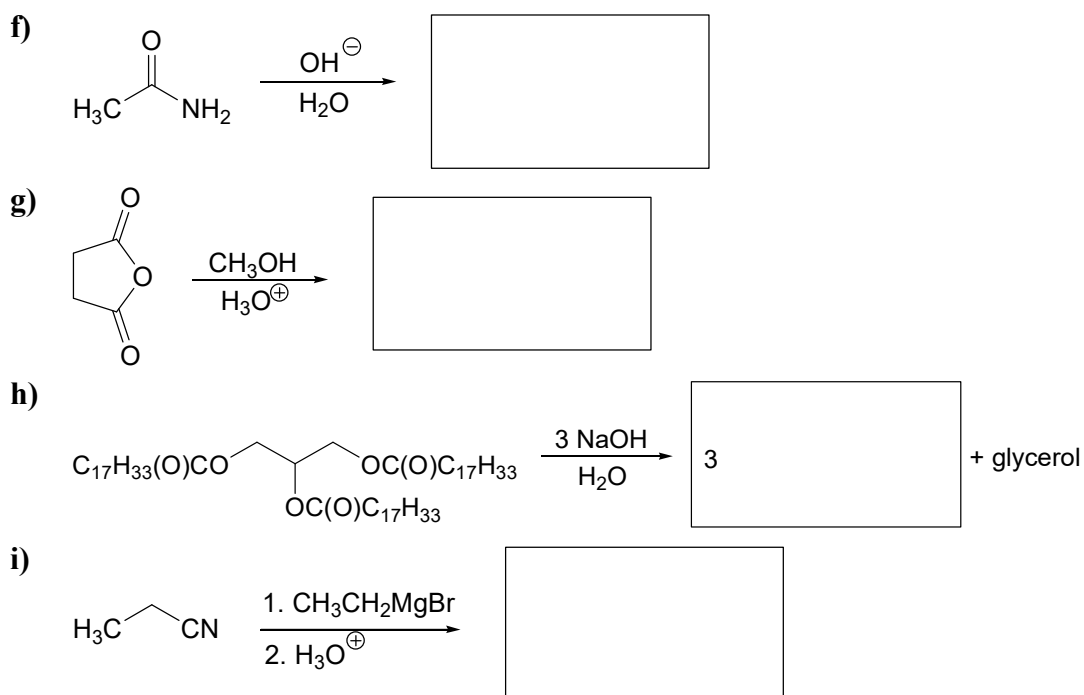


- (2) Další možností je převedení halogenidu na organokov a následná reakce s oxidem uhličitým.

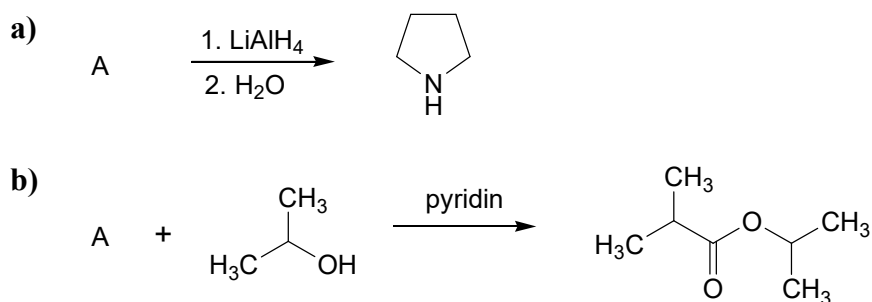
Úkoly k samostatnému řešení

1. Dopln produktů následujících reakcí:

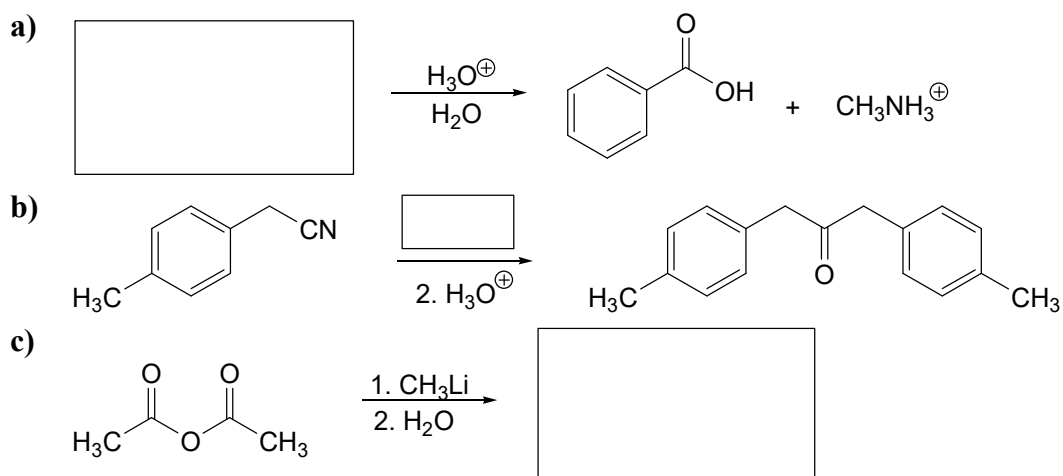




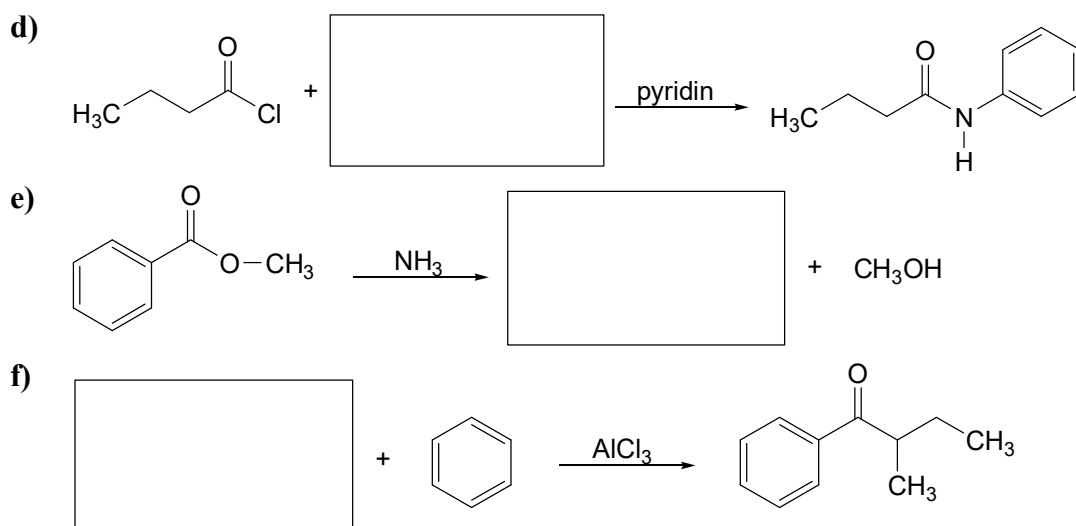
2. Navrhni strukturu sloučeniny A a reakci pojmenuj:



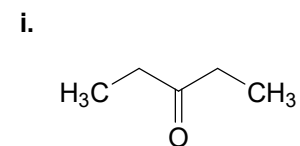
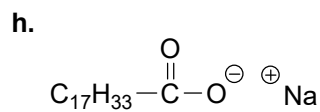
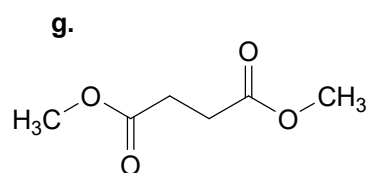
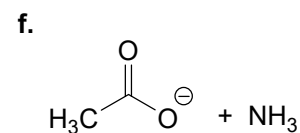
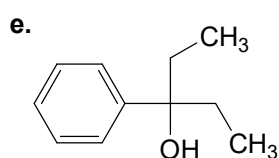
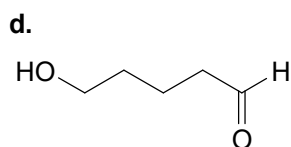
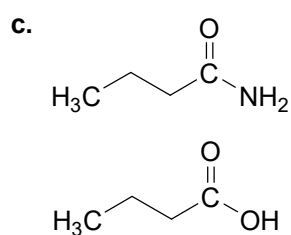
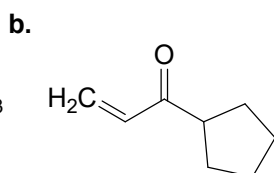
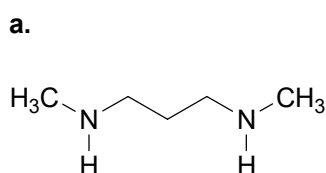
3. Doplň následující reakční schémata.



Funkční deriváty karboxylových kyselin

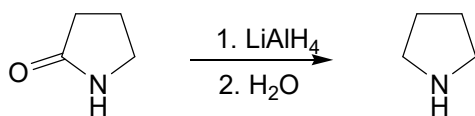


Řešení:1.

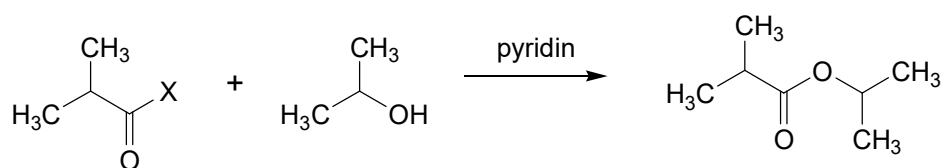


Řešení:2.

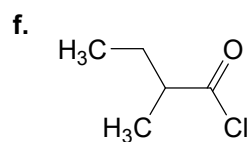
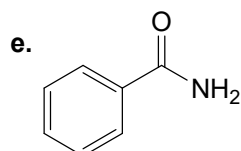
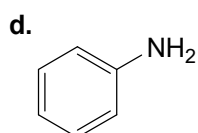
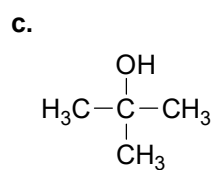
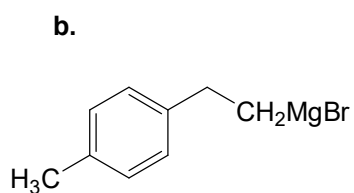
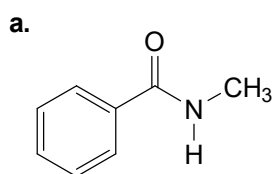
a. redukce laktamu



b. alkoholýza acylhalogenidu

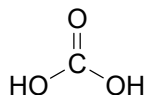


Řešení:3.



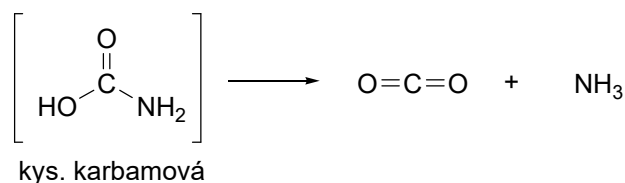
ORGANICKÉ DERIVÁTY KYSELINY UHLIČITÉ

Kyselina uhličitá (H_2CO_3) se řadí mezi látky anorganické. Napíšeme-li její strukturní vzorec, zjistíme, že obsahuje, stejně jako organické kyseliny, karbonylovou funkční skupinu:



Kyselinu uhličitou tedy můžeme, stejně jako jiné nejen organické kyseliny, modifikovat nahrazením (substitucí) jedné nebo obou hydroxylových skupin za jinou funkční skupinu či heteroatom, takovou substitucí pak vznikají deriváty kyseliny uhličitě. Tyto deriváty pak mohou patřit mezi organické látky.

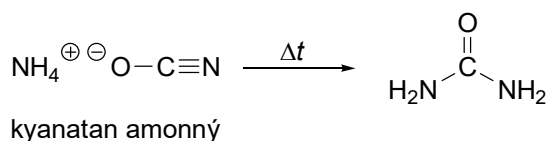
Substitucí jedné hydroxylové skupiny kyseliny uhličitě vznikají deriváty, které, stejně jako kyselina uhličitá, nejsou stálé – nelze je izolovat. Bezprostředně po svém vzniku se totiž rozkládají na oxid uhličitý a další jednodušší sloučeniny:



Naopak substitucí obou hydroxylových skupin kyseliny uhličitě vznikají stálé funkční deriváty. Mezi nejznámější organické deriváty kyseliny uhličitě patří **močovina**, **fosgen**, **urethan**, **biuret** nebo **kyselina karbamová**.

Močovina

Diamid kyseliny uhličitě neboli **močovina** je bílá krystalická látka, která byla poprvé izolována z moči v roce 1773 a poprvé připravena Friedrichem Wöhlerem v roce 1828 zahříváním anorganické látky – kyanatanu amonného. F. Wöhler tak vyvrátil vitalistickou teorii, podle které se v každé organické sloučenině vyskytuje „životní síla“ (vis vitalis), zatímco v anorganických sloučeninách nikoliv, podle této teorie by tedy bylo nemožné z anorganických sloučenin připravit látku organickou, což ale F. Wöhler dokázal.



Dnes se močovina průmyslově vyrábí reakcí oxidu uhličitěho s amoniakem při teplotě 150 °C a tlaku 3,55 MPa. Prvním krokem reakce je adice amoniaku na oxid uhličitý, čímž vzniká kyselina karbamová. Následnou

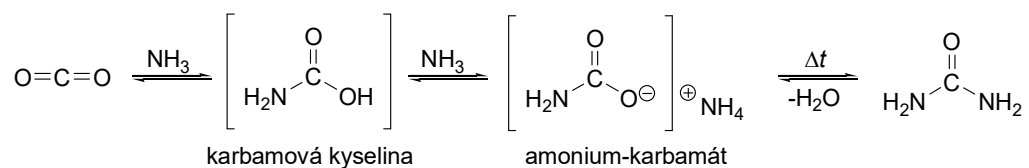
*Organické
deriváty kyseliny
uhličitě*

*Kyselina uhličitá
je nestálá
sloučenina,
neexistuje
v čistém stavu.
Naopak mnohé
její funkční
deriváty jsou látky
stabilní.*

Močovina

Funkční deriváty karboxylových kyselin

reakcí kyseliny karbamové s další molekulou amoniaku vzniká amonium-karbamát. Posledním krokem reakce je eliminace vody za vzniku močoviny:

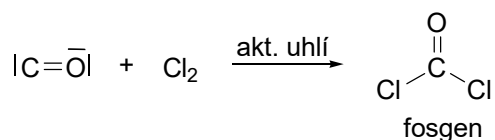


V lidském organismu vzniká močovina v ornitinovém (močovinovém) cyklu. Lidský organismus tak přeměňuje toxický amoniak na močovinu, která je následně snadno vyloučena z organismu spolu s močí ven. Močovina se vyskytuje v moči všech savců, obojživelníků a některých ryb. Ptáci místo močoviny vylučují kyselinu močovou.

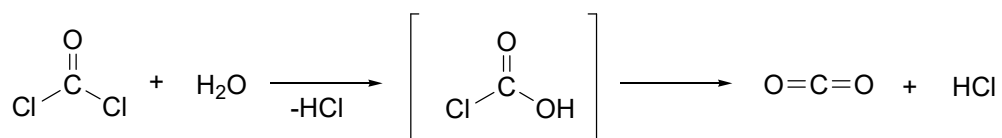
Močovina je bohatým zdrojem dusíku, používá se proto jako hlavní složka dusíkatých hnojiv nebo jako přísada krmiv pro dobytek. Močovina také slouží jako nepostradatelná surovina při výrobě močovino-formaldehydových pryskyřic.

Fosgen

Dichlorid kyseliny uhličité neboli **fosgen**. Jedná se o toxický, bezbarvý plyn nasládlého zápachu. Průmyslově se připravuje reakcí oxidu uhelnatého s chlorem v přítomnosti aktivního uhlí jako katalyzátoru reakce.



Fosgen je vysoce **reaktivní látka**. Snadno **hydrolyzuje** za vzniku kyseliny chlorovodíkové a oxidu uhličitého. Právě snadná hydrolyza je příčinou jeho vysoké toxicity. Fosgen hydrolyzuje již při kontaktu s vlhkou sliznicí dýchacích cest a plic. Vznikající kyselina chlorovodíková a oxid uhličité následně reagují s bílkovinami buněčných membrán, které oddělují vzduch obsažený v plicích od krevního řečiště. Porušením těchto membrán dochází ke vzniku plicního edému a následné smrti organismu. Fosgen byl pro svou vysokou toxicitu (až 10× vyšší než plynného chloru) používán v 1. světové válce jako bojová látka.



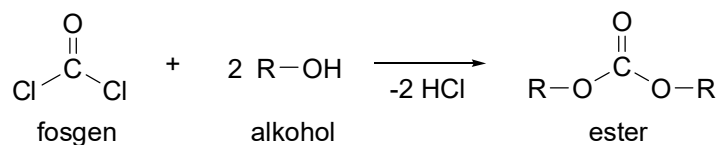
Dnes se fosgen pro svou vysokou reaktivitu využívá v organické syntéze k přípravě nejrůznějších chlorovaných derivátů či k zavedení karboxylové skupiny, například k výrobě polykarbonátů nebo isokyanátů, ze kterých jsou vyráběny

Fosgen

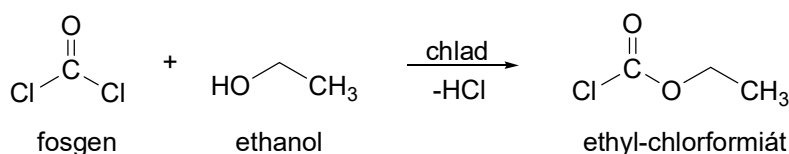
Poprvé byl fosgen připraven působením slunečního záření na směs oxidu uhelnatého s chlorem. Právě způsob přípravy dal vzniknout názvu „fosgen“, který vychází z řeckého phos = světlo a genes = vznikat.

Funkční deriváty karboxylových kyselin

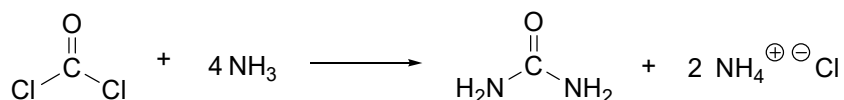
polymery nebo pesticidy. Fosgen lze snadno převést **nukleofilní acylovou substitucí** na jiné funkční deriváty, například na estery, anhydridy či amidy. Reakcí fosgenu s přebytkem alkoholu můžeme připravit estery kyseliny uhličitě:



Reakcí fosgenu s ethanolem za snížené teploty vzniká látka zvaná ethylchlorformiát, což je výchozí látka pro přípravu **urethanů** nebo jiných derivátů kyseliny uhličitě.



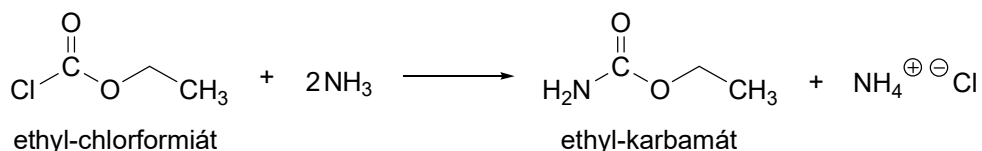
Fosgen snadno reaguje i s **amoniakem** za vzniku močoviny – diamidu kyseliny uhličitě:



Urethan

Urethan

Urethan neboli ethyl-karbamát (ester kyseliny karbamové) byl poprvé syntetizován v 19. století. Jedná se o bílou krystalickou látku, která se připravuje reakcí ethyl-chlorformiátu s amoniakem:



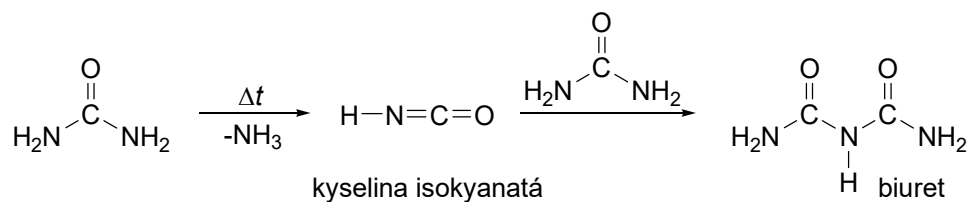
Od urethanu je odvozen obecný název esterů kyseliny karbamové – tzv. **urethany**. Dříve se urethan používal pro nejrůznější lékařské účely. Dnes se používá například jako anestetikum pro laboratorní zvířata.

Biuret

Biuret

Biuret je bílá krystalická látka, která vzniká mírným zahříváním močoviny. Meziproduktem reakce je kyselina isokyanatá, na kterou se aduje další molekula močoviny, čímž vzniká biuret. Principiálně jde o kondenzační reakci dvou molekul močoviny, při které dochází k odštěpení molekuly amoniaku:

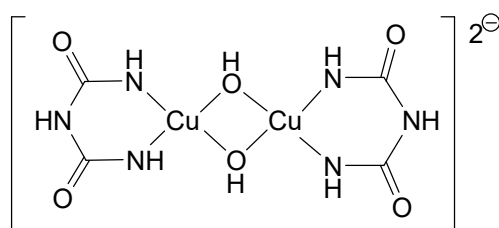
Funkční deriváty karboxylových kyselin



Biuret v alkalickém prostředí reaguje s měďnatými solemi za vzniku charakteristicky zbarveného komplexu. Podobnou reakci poskytují také peptidy. Odtud pochází název důkazové reakce bílkovin: **biuretová reakce**. Peptidové vazby (–NH–CO–), které spojují jednotlivé aminokyseliny v bílkovinách a které se vyskytují i v molekule biuretu, tvoří v alkalickém prostředí s měďnatými solemi komplexní sloučeninu modrofialové barvy.

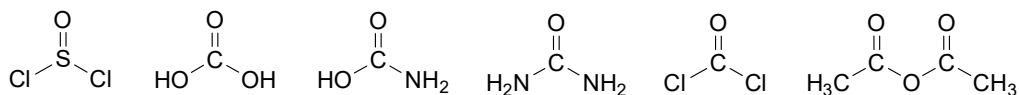


Obr. Biuretová reakce:
vlevo – biuret,
vpravo – mléko.

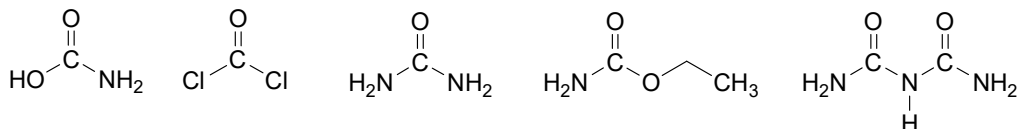


Úkoly k samostatnému řešení

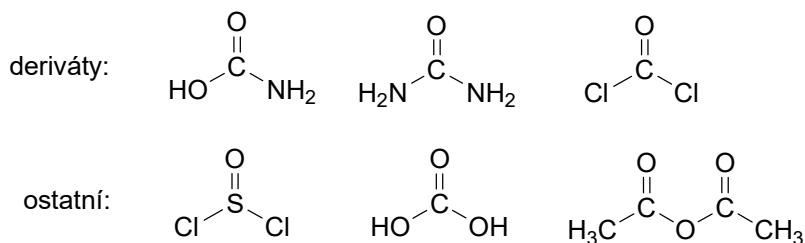
1. Z následujících sloučenin vyber organické deriváty kyseliny uhličitě.



2. U následujících derivátů kyseliny uhličitě urči oxidační číslo uhlíku.



Řešení: 1.



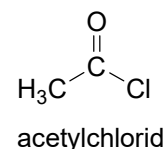
Řešení:2.

Všechny deriváty kyseliny uhličité mají uhlík v oxidačním čísle +IV.

NEJDŮLEŽITĚJŠÍ FUNKČNÍ DERIVÁTY

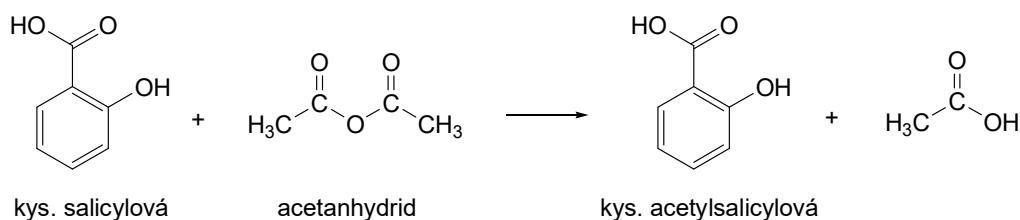
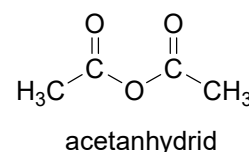
Acetylchlorid

Jde o nejvýznamnější acylhalogenid. V organické syntéze slouží k vnášení acylové skupiny do molekul – tzv. **acetylační činidlo**. Acetylchlorid je hořlavá, nízkovroucí kapalina vyznačující se ostrým zápachem.



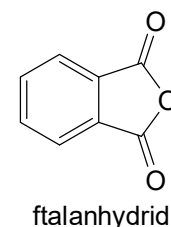
Acetanhydrid

Stejně jako acetylchlorid je i acetanhydrid ostře páchnoucí kapalina, která slouží v organické syntéze jako **acetylační činidlo**. Používá se k výrobě léčiv, např. kyseliny acetylsalicylové, známější pod názvem acylpyrin. Acetanhydrid patří mezi sledované látky, zneužívá se totiž k acylaci morfinu a výrobě diacetylmorfinu (heroinu).



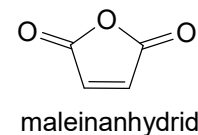
Ftalanhydrid

V průmyslu slouží jako surovina k výrobě plastů, barviv, změkčovadel či polyesterových pryskyřic. Jedná se o pevnou látku bílé barvy. Vyrábí se oxidací naftalenu či *o*-xylenu vzdušným kyslíkem, obě reakce probíhají v přítomnosti V_2O_5 na SiO_2 jako katalyzátoru při teplotě 350–410 °C.



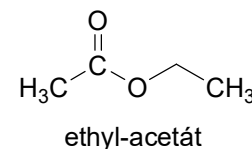
Maleinanhydrid

Slouží k výrobě nenasycených polyesterů, kyseliny fumarové, hroznové a jablečné či k výrobě pesticidů a fungicidů. Jedná se o bílou látku vyznačující se ostrým zápachem. Dříve se maleinanhydrid vyráběl oxidací benzenu za katalýzy V_2O_5 modifikovaným oxidem molybdenovým, dnes převažuje výroba maleinanhydridu oxidací butanu nebo butenu za katalýzy V_2O_5 modifikovaným oxidy titanu či molybdenu.



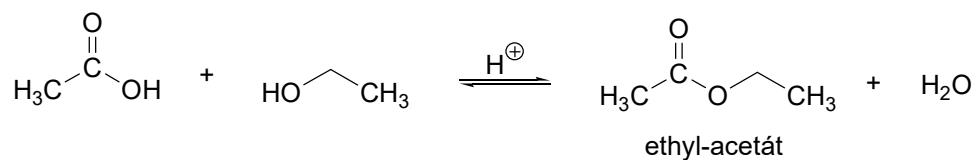
Ethyl-acetát

Jedná se o velmi důležité rozpouštědlo a ředidlo využívané například ve farmaceutickém průmyslu či v průmyslu barviv. Jde o bezbarvou sladce vonící



Funkční deriváty karboxylových kyselin

látku, která je obsažena v mnoha druzích ovoce a podílí se na jejich charakteristické vůni. Používá se například i při výrobě nejrůznějších parfémů a vonných esencí. Vyrábí se kyselé katalyzovanou esterifikací kyseliny octové ethanolem. Ethyl-acetát je nutné v průběhu reakce odebírat (např. destilací), neboť esterifikace je reakcí vratnou.



Další významná rozpouštědla

Formamid (HCONH ₂),	slouží jako polární rozpouštědlo.
Acetonitril (CH ₃ CN),	jedovaté rozpouštědlo.
Butyl-acetát (CH ₃ COOC ₄ H ₉),	rozpouštědlo tuků, olejů, vosků,...
<i>N,N</i> -dimethylformamid (DMF),	laboratorní aprotické rozpouštědlo.

SHRNUTÍ

Funkční deriváty karboxylových kyselin (FD) se odvozují nahrazením hydroxylové skupiny. Mezi nejvýznamnější FD řadíme: **solí**, **halogenidy**, **anhydridy**, **estery**, **amidy** a **nitrily**. Všechny FD (kromě nitrilů) obsahují ve své struktuře **karbonylovou skupinu**, C=O. Fyzikální vlastnosti FD závisejí jak na charakteru uhlovodíkového zbytku (R), tak i na charakteru substituentu (např. –NH₂ v amidech, –X v halogenidech atd.). **Teploty varů** jednotlivých skupin FD stoupají v řadě chlorid < methylester < nitril < karboxylová kyselina < anhydrid < amid. Obecně platí, že jsou FD velmi **málo rozpustné** ve vodě. Často se vyznačují výrazným zápachem či vůní. Anhydridy a halogenidy jsou látky umělé, vyrobené člověkem, zatímco soli, estery a amidy jsou látky vyskytující se v přírodě. FD nejčastěji podléhají **nukleofilní acylové substituci**. Reaktivitu karbonylové skupiny C=O ve funkčních derivátech vůči nukleofilu výrazně ovlivňuje vázaný nukleofilní substituent (Y) a sterické efekty sousedních skupin. Obecně roste **reaktivita FD** vůči nukleofilům v řadě: amid < ester < anhydrid < halogenid. Nukleofilní acylové substituce probíhají **adičně–eliminačním mechanismem**. Reakce je zahájena nukleofilním atakem na karbonylový uhlík funkčního derivátu, čímž vzniká tetraedrický intermediát, ze kterého je následně eliminována dobře odstupující skupina (Y). Mezi nejvýznamnější nukleofilní acylové substituce FD patří **hydrolyza** – reakce FD s vodou, která vede ke vzniku karboxylové kyseliny; **alkoholýza** – reakce FD s alkoholem vedoucí k esteru; **amonolýza** či **aminolýza** – reakce FD s amoniakem či aminem poskytující amid; **redukce** FD hydridovými redukčními činidly vedoucí ke vzniku aldehydu či alkoholu; reakce FD s **Grignardovým činidlem** poskytující keton či alkohol. Acylhalogenidy a anhydridy kyselin jsou významná **acylační činidla** např. při Friedel–Craftsových acylacích. Mezi další významné reakce FD patří bazicky katalyzovaná hydrolyza živočišných tuků (esterů), která vede ke vzniku mýdla, reakce se nazývá **zmýdelnění** (saponifikace). Významnou reakcí amidů je **Hofmannovo odbourávání primárních amidů** pomocí alkalických roztoků NaClO nebo NaBrO, které vede ke vzniku aminu s uhlovodíkovým řetězcem o jeden uhlík kratším. Mezi nejvýznamnější FD patří např. acetylační činidla **acetylchlorid** a **acetanhydrid**, dále **ftalanhydrid** a **maleinanhydrid** – významné suroviny nejrůznějších chemických průmyslových odvětví a **ethyl-acetát**, **formamid**, **acetonitril** a další významná rozpouštědla. Další skupinou velmi významných látek jsou **organické deriváty kyseliny uhličitě**, kam patří **močovina**, **fosgen**, **biuret**, **urethan** či **kyselina karbamová**.

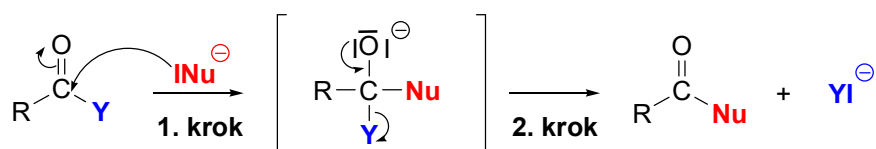
KLÍČOVÁ SLOVA

Funkční deriváty karboxylových kyselin, soli, estery, acylhalogenidy, anhydridy, amidy, nitrily, laktony, laktamy, indukční a mezomerní efekt, sterický efekt, elektronegativita, elektrofil, nukleofil, nukleofilní acylová substituce, karbonylové sloučeniny, karboxylová kyselina, alkohol, amin, odstupující skupina, Friedel-Craftsova acylace, chlorační činidlo, Fischerova esterifikace, hydrolýza, alkoholýza, amonolýza, aminolýza, Rosenmundova reakce, organokovová činidla, Grignardova činidla, organokupráty, Gilmanova činidla, zmýdelnění (saponifikace), mýdlo, glycerol, vyšší mastná kyselina, transesterifikace, redukce, tetrahydridohlinitan lithný, diisobutylaluminiumhydrid, Hofmannovo odbourávání primárních amidů, kyselina uhličitá, močovina, fosgen, biuret, uretan, kyselina karbamová, acetylchlorid, acetanhydrid, ftalanhydrid, maleinanhydrid, formamid, acetonitril, ethyl-acetát, butyl-acetát.

Odovědi na otázky pro zvědavé chemiky

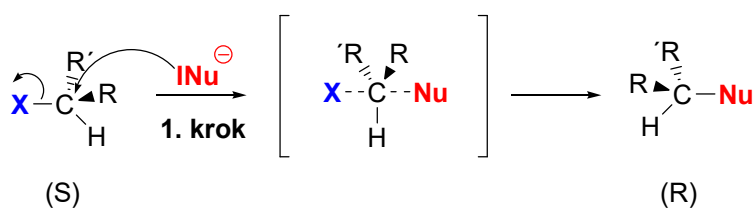
1. Výsledek nukleofilní acylové substituce připomíná výsledek nukleofilní substituce S_N2 . Mechanismus reakcí je však odlišný. Srovnej mechanismus nukleofilní substituce S_N2 s mechanismem nukleofilní acylové substituce. Zaměř se na počet kroků reakce, počet meziproduktů a konfiguraci výchozí látky a produktu.

nukleofilní acylová substituce:



Nukleofilní acylová substituce probíhá ve dvou krocích, v prvním kroku dojde k adici nukleofilu na karbonylový uhlík, čímž vzniká tetraedrický intermediát. Ve druhém kroku dojde k odstoupení dobře odstupující skupiny za vzniku nové karbonylové sloučeniny.

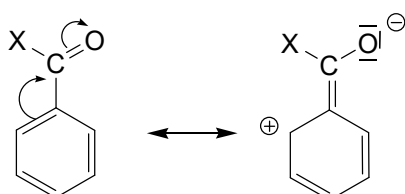
nukleofilní substituce S_N2 :



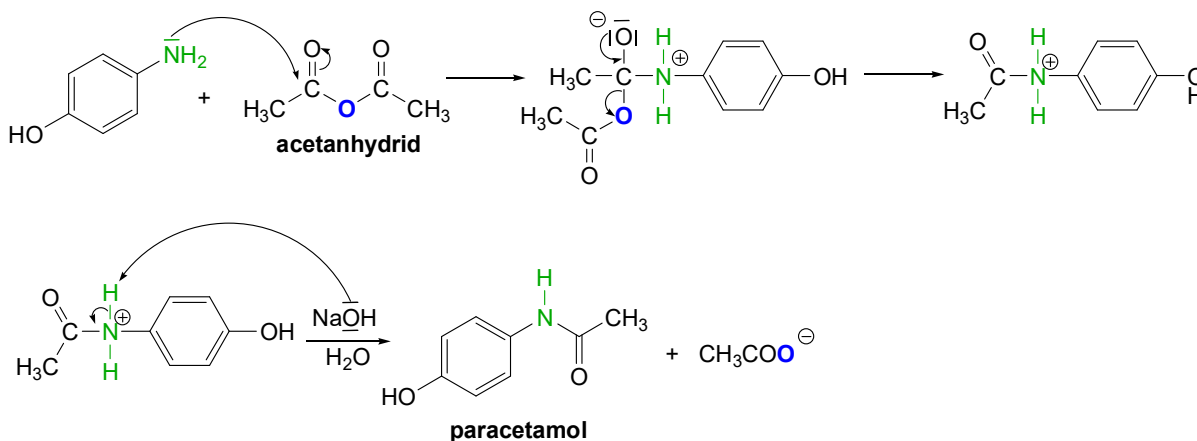
Nukleofilní substituce S_N2 probíhá pouze v jednom kroku. Nukleofil přistupuje k substrátu z opačné strany, než se nachází odstupující skupina, což dochází ke změně konfigurace. Předpokládá se, že reakce má jen jeden tranzitní stav.

2. Vysvětli zvýšenou reaktivitu aromatických acylhalogenidů vůči vodě. Srovnej ji s reaktivitou alifatických halogenidů.

Aromatické acylhalogenidy reagují s vodou méně energicky než acylhalogenidy alifatické. Rozdíl v reaktivitě je dán konjugací π -elektronů aromatického jádra s π -elektrony karbonylové skupiny, karbonylový uhlík aromatických acylhalogenidů má díky této konjugaci sníženou elektrofilitu – reaktivitu vůči nukleofilům.

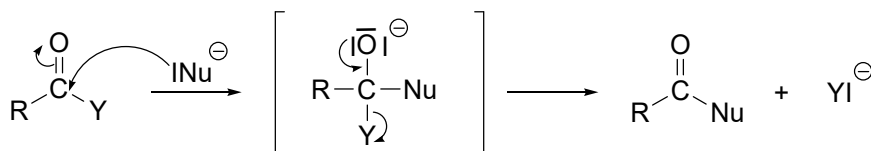


3. Léčiva aspirin (ester kyseliny octové) a paracetamol (amid kyseliny octové) se připravují acetylací alkoholu či aminu acetanhydridem. Napiš výchozí látky a mechanismus reakce přípravy aspirinu a paracetamolu.

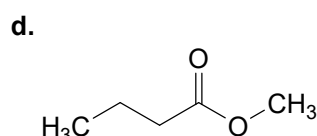
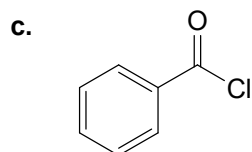
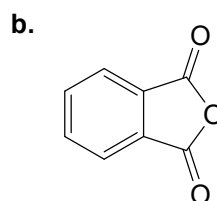
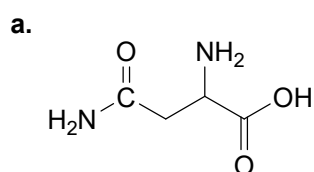


V případě acetylace 4-aminofenolu i salicylové kyseliny nemusí být bázi pouze NaOH, reakce lze provést ve vodném prostředí, přičemž jako druhý produkt vzniká kyselina octová. Při syntéze acetylsalicylové kyseliny se dokonce přidává katalytické množství koncentrované kyseliny sírové.

2. Která látka má podle tebe vyšší teplotu varu a proč?
Acetylchlorid nebo acetylbromid?
3. Jak nazýváme reakci typickou pro funkční deriváty karboxylových kyselin, kterou vystihuje následující mechanismus?



4. Rozhodni, které z následujících látek se vyskytují přirozeně v přírodě, a které jsou produkty lidské činnosti:



5. K následujícím metodám příprav funkčních derivátů karboxylových kyselin v levém sloupci přiřaď funkční derivát z pravého sloupce, který touto metodou připravujeme.

a. dehydratace dikarboxylových kyselin	halogenid
b. reakce funkčních derivátů s amoniakem	nitril
c. působení halogenidů fosforu na kyselinu	anhydrid
d. dehydratace 1° amidů s chloračným činidlem	1° amid
e. reakce funkčních derivátů s aminy	ester
f. Fischerova esterifikace	2° a 3°amid
g. reakce acylhalogenidu se solí kyseliny	cyklický anhydrid

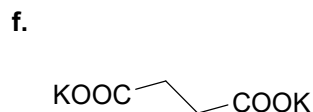
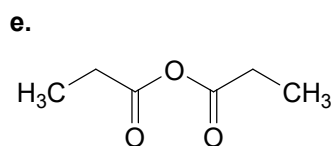
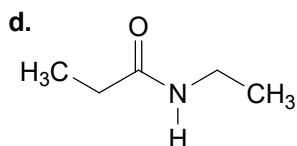
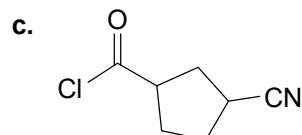
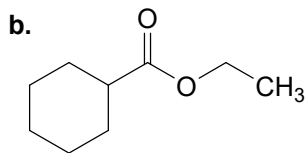
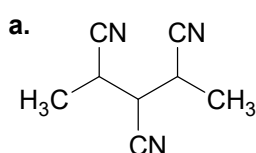
6. Spoj typy nukleofilních acylových substitucí acylhalogenidů z prvního sloupce s odpovídajícími produkty uvedenými ve druhém sloupci.

a. aminolýza	ester
b. redukce	2° / 3° amid
c. alkoholýza	karboxylová kys.
d. reakce s Grignardovým činidlem	1° amid
e. amonolýza	3° alkohol
f. hydrolýza	1° alkohol

PROCVIČUJ

Názvosloví

1. Pojmenuj následující sloučeniny.

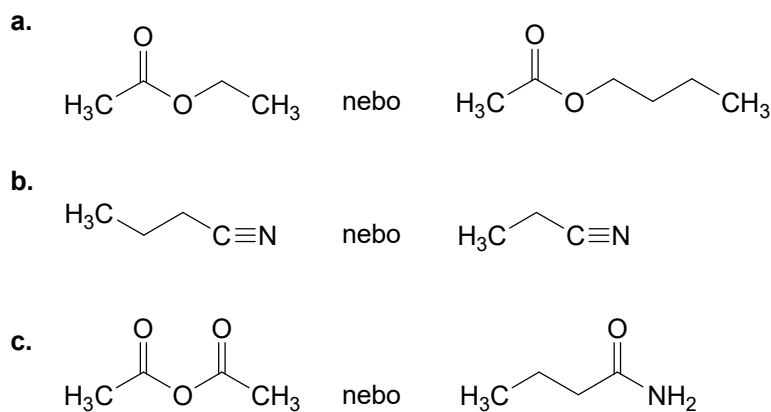


2. Nakresli vzorce následujících sloučenin.

- methyl-methanoát
- maleinanhydrid
- propionitril
- benzoylbromid
- ethylester octové kyseliny
- N,N*-dimethyl-pent-3-enamid

Vlastnosti funkčních derivátů

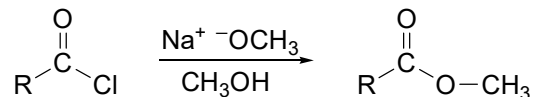
1. U následujících dvojic sloučenin rozhodni, která ze sloučenin má vyšší teplotu varu.



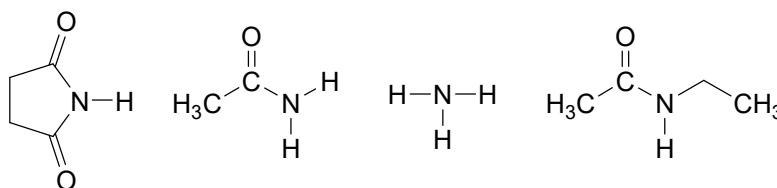
2. Seřad' následující funkční deriváty podle klesající elektrofily jejich karbonylového uhlíku.

- 2,2-dimethylpropanamid
- ethanoylchlorid
- 2,2-dimethylpropanoylchlorid

3. Navrhni mechanismus nukleofilní acylové substituce při níž transformujeme acylchlorid na ester:



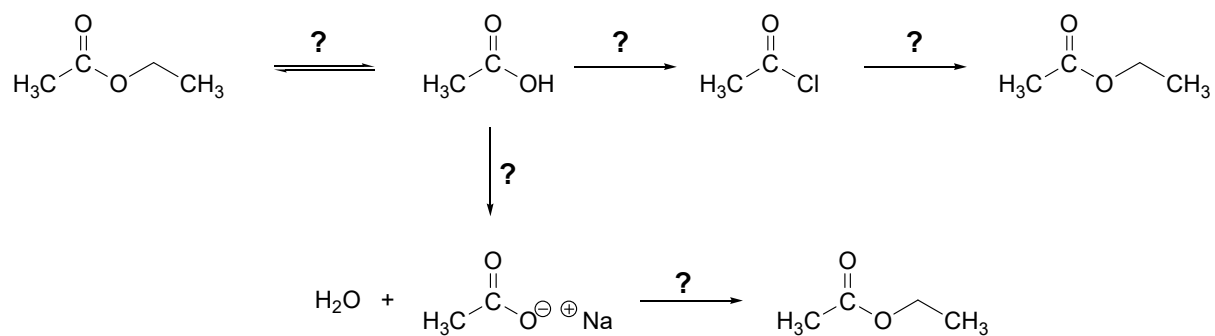
4. U následujících sloučenin označ nejkyslejší atom(y) vodíku a seřad' sloučeniny podle rostoucí kyselosti.



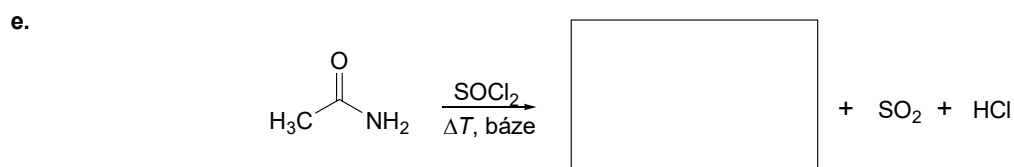
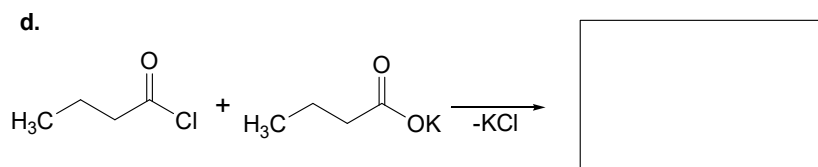
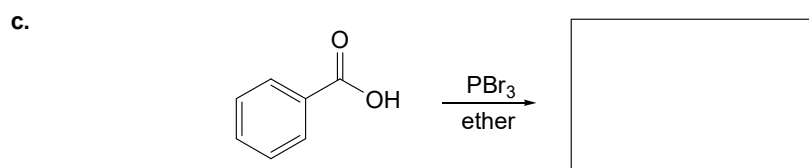
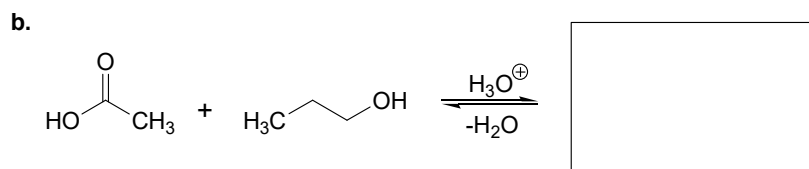
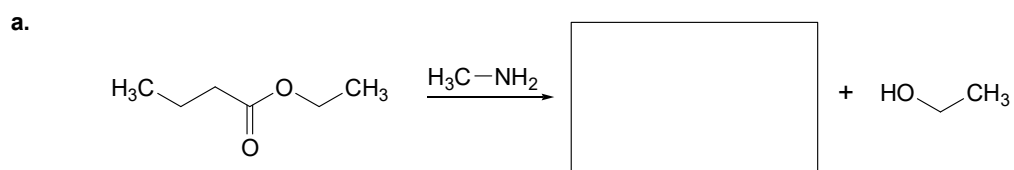
Příprava funkčních derivátů

1. Doplň vhodné reakční podmínky do následujícího schématu, které shrnuje metody příprav esterů.

Funkční deriváty karboxylových kyselin

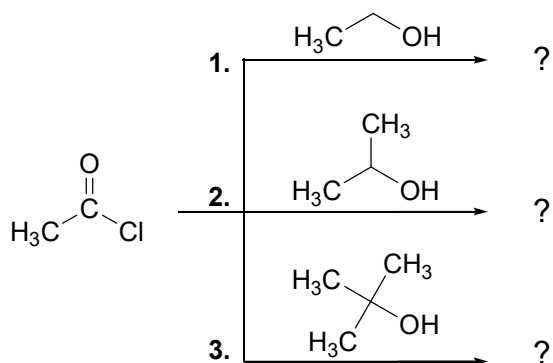


2. Doplň následující reakční schémata.

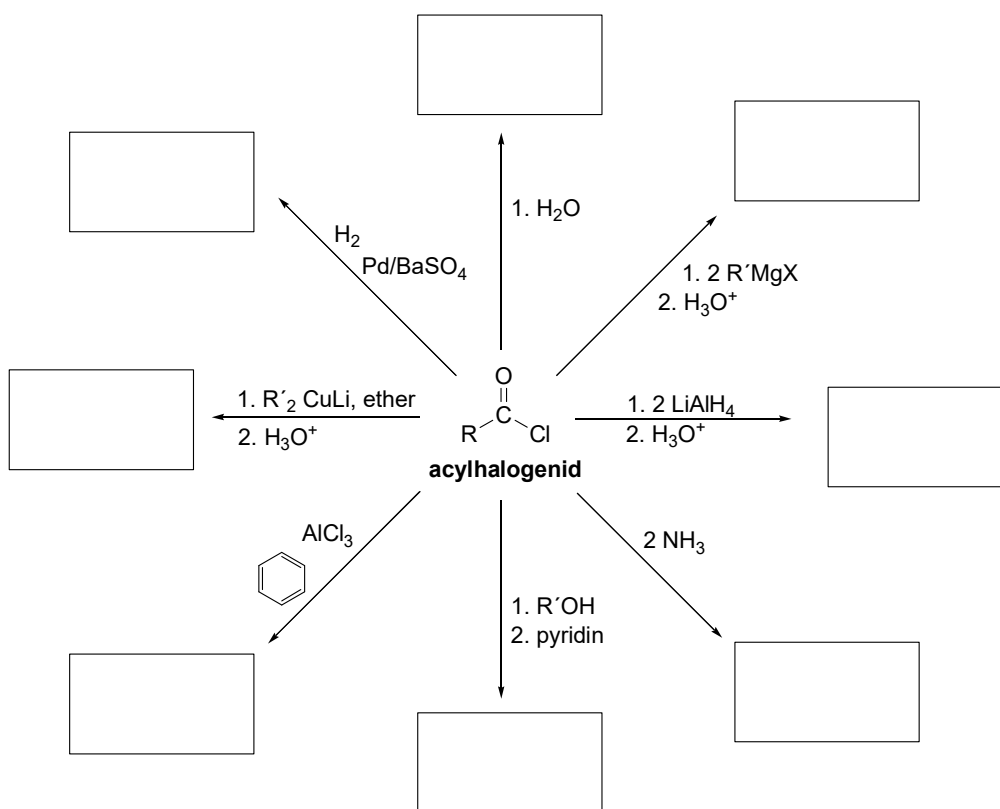


Reakce funkčních derivátů

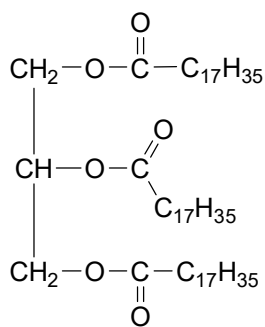
1. Doplň produkty v následujícím schématu a rozhodni, která z uvedených reakcí proběhne nejrychleji, a která nejpomaleji. Svě tvrzení zdůvodni.



2. Doplň produkty v následujícím reakčním schématu, které shrnuje reaktivitu halogenidů karboxylových kyselin.

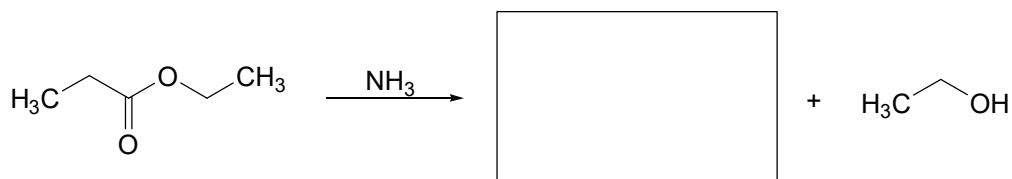


3. Z jakých složek se skládá následující triacylglycerol? Uvedený triacylglycerol použij pro výrobu mýdla. Reakci napiš a pojmenuj. Uved' název připravené sloučeniny (mýdla).

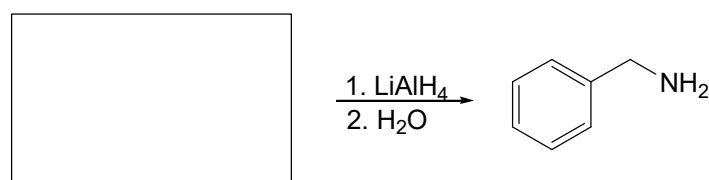


4. Doplň následující reakční schémata.

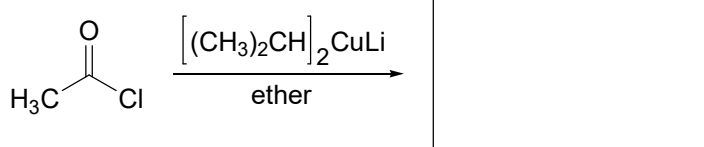
a.



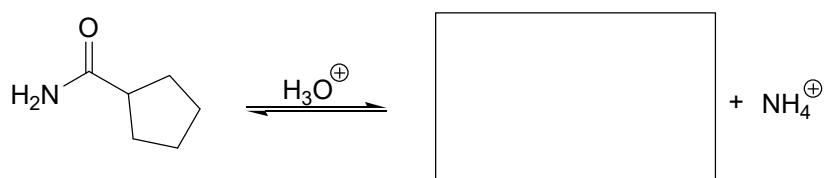
b.



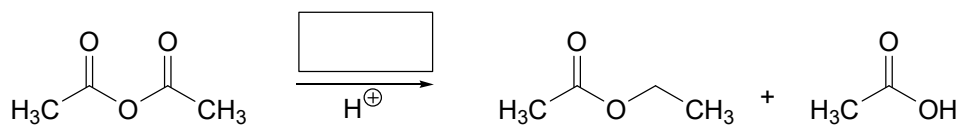
c.



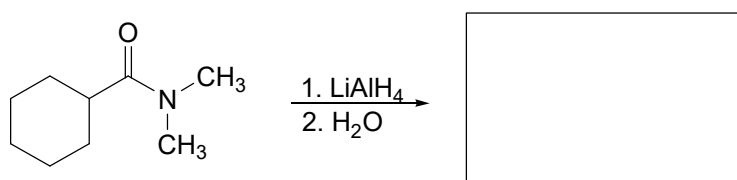
d.



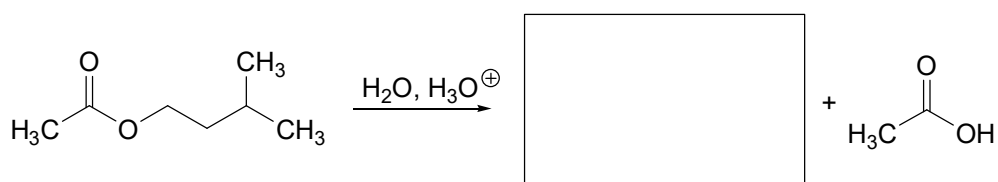
e.



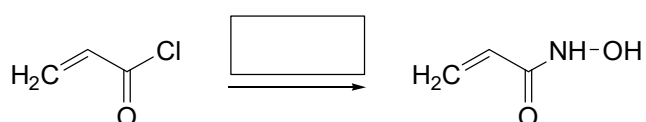
f.



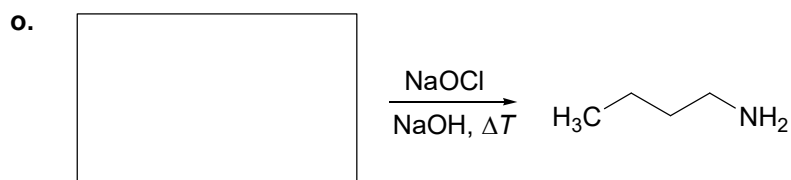
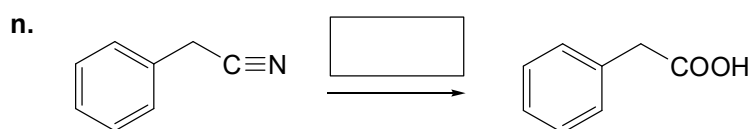
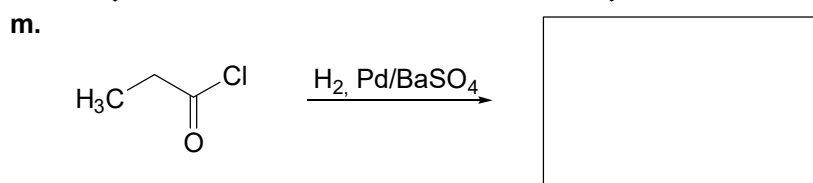
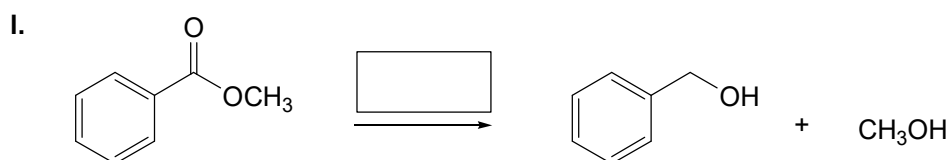
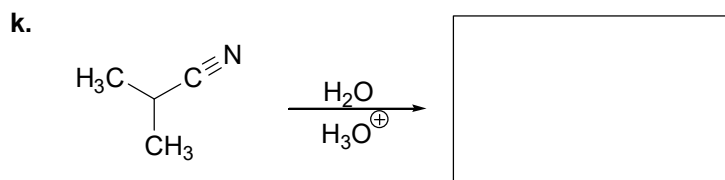
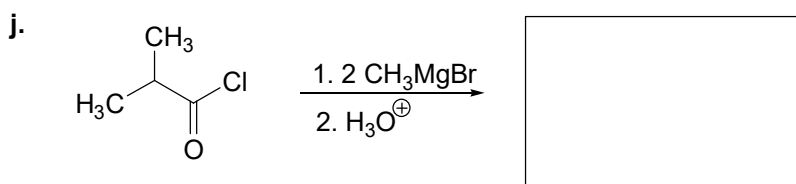
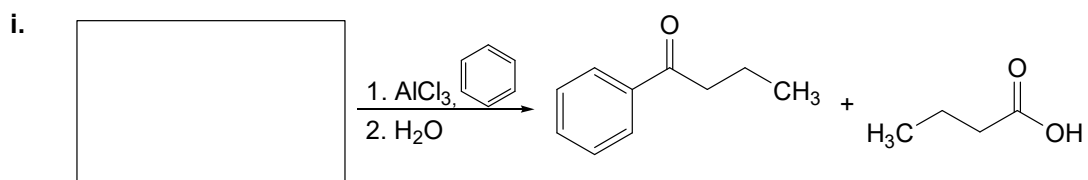
g.



h.



Funkční deriváty karboxylových kyselin



ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ

Názvosloví

1. Pojmenuj následující sloučeniny.

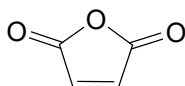
- pentan-2,3,4-trikarbonitril
- ethyl-cyklohexankarboxylát
- 3-kyancyklopentankarbonylchlorid
- N*-ethyl-propanamid
- propananhydrid
- dikalium-butandioát

2. Nakresli vzorce následujících sloučenin.

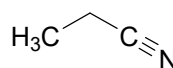
a.



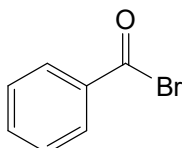
b.



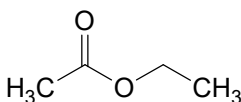
c.



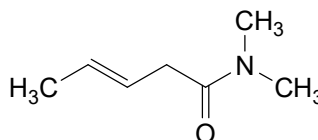
d.



e.



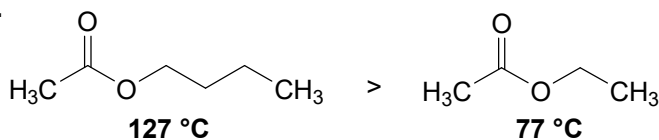
f.



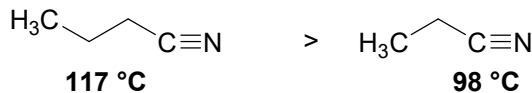
Vlastnosti funkčních derivátů

1. U následujících dvojic sloučenin rozhodni, která ze sloučenin má vyšší teplotu varu.

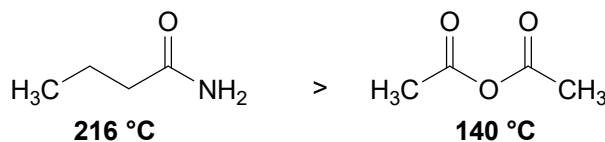
a.



b.



c.

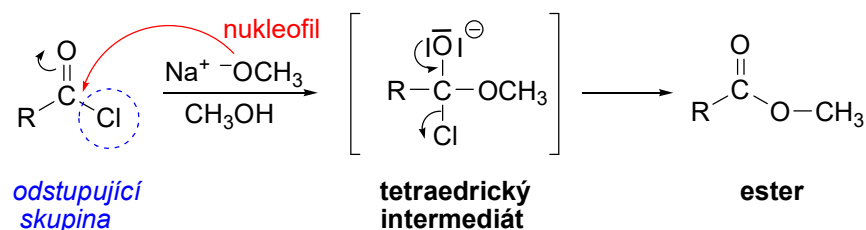


2. Seřad' následující funkční deriváty podle klesající elektrofily jejich karbonylového uhlíku.

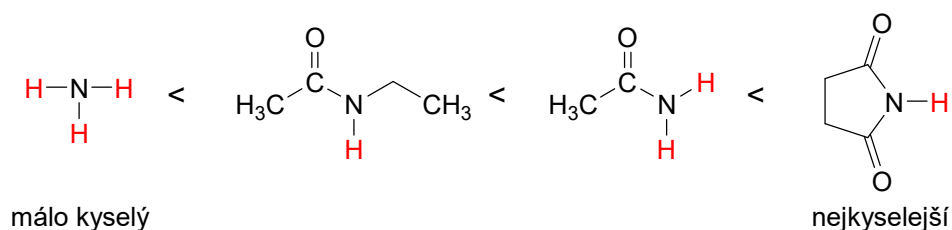
Funkční deriváty karboxylových kyselin

nejelektrofilnější = ethanoylchlorid > 2,2-dimethylpropanoylchlorid > 2,2-dimethylpropanamid

3. Navrhni mechanismus nukleofilní acylové substituce při níž transformujeme acylchlorid na ester:

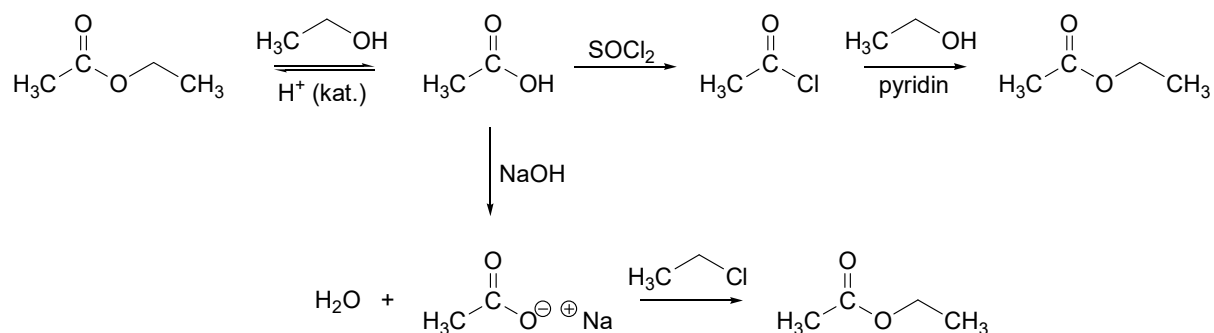


4. U následujících sloučenin označ nejkyselejší atom(y) vodíku a seřaď sloučeniny podle rostoucí kyselosti.

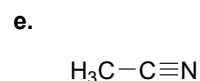
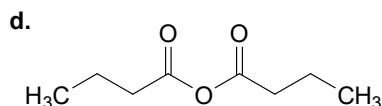
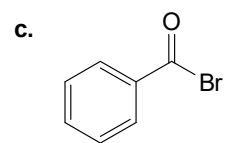
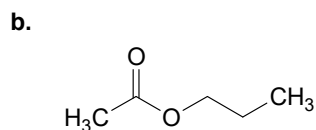
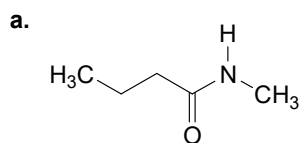


Příprava funkčních derivátů

1. Doplň vhodné reakční podmínky do následujícího schématu, které shrnuje metody příprav esterů.



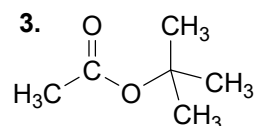
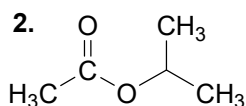
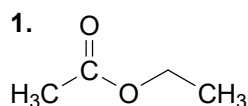
2. Doplň následující reakční schémata.



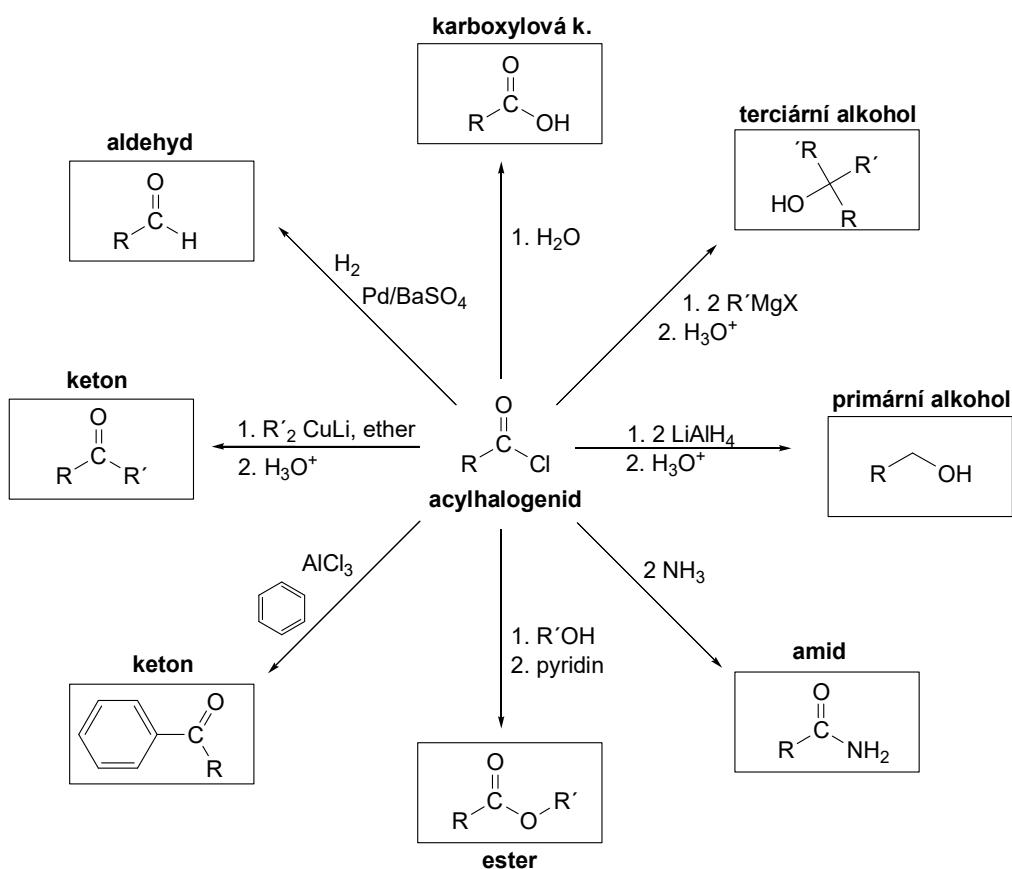
Reakce karbonylových sloučenin

1. Doplň produkty v následujícím schématu a rozhodni, která z uvedených reakcí proběhne nejrychleji, a která nejpomaleji. Své tvrzení zdůvodni.

Nejrychleji proběhne reakce č. 1, protože s acetylhalogenidem reaguje primární alkohol, který je nejméně stericky bráněný. Nejpomaleji proběhne třetí reakce, v níž reaguje terciární alkohol, velmi stericky bráněn substituenty. Produkty reakcí jsou estery:

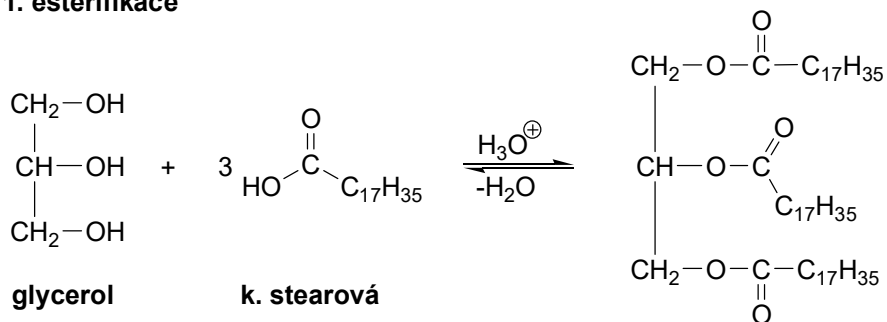


2. Doplň produkty v následujícím reakčním schématu, které shrnuje reaktivitu halogenidů karboxylových kyselin.

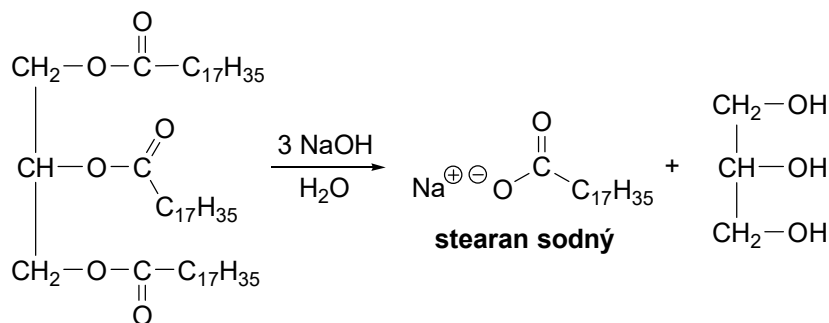


3. Z jakých složek se skládá následující triacylglycerol? Uvedený triacylglycerol použij pro výrobu mýdla. Reakci napiš a pojmenuj. Uveď název připravené sloučeniny (mýdla).

1. esterifikace



2. saponifikace



V případě použití KOH připravíme stearan draselný.

3. Doplň následující reakční schémata.

