

SEC VIII.	Deriváty uhľovodíkov
SEC VIII.4.8	Funkčné deriváty karboxylových kyselín

Cieľové požiadavky

Obsahový štandard: funkčné deriváty karboxylových kyselín (estery, amidy, anhydridy). Chirálny atóm uhlíka. Polykondenzácia

Výkonový štandard:

- Uviesť, ako vplýva prítomnosť funkčnej skupiny v molekule na fyzikálne a chemické vlastnosti a reaktivitu derivátu (indukčný a mezoméry efekt).
- Zaradiť danú zlúčeninu (podľa názvu alebo vzorca) do jednotlivých skupín derivátov uhľovodíkov.

Deriváty karboxylových kyselín

A. Funkčné	B. Substitučné
vznikajú nahradením -OH skupiny/ atómu vodíka v karboxylovej skupine iným atómom/skupinou atómov	vznikajú nahradením vodíka/ viacerých atómov vodíka v uhľovodíkovom reťazci kyseliny iným atómom/skupinou atómov

A. Funkčné deriváty karboxylových kyselín**Príprava**

Nukleofilnými substitúciami z karboxylových kyselín alebo z iných derivátov karboxylových kyselín

Zloženie derivátu

acyl	charakteristická skupina
zvyšok karboxylovej skupiny R-CO-	-X, -kov, -OR, -NH ₂ , -CN, -OCOR

Rozdelenie funkčných derivátov KK

	Typ funkčného derivátu	Charakteristická skupina
1.	acylhalogenidy	-CO-X (X= halogén)
2.	anhydridy	-COOCOR
3.	estery	-COOR' (alkoxy, aryloxy skupina)
4.	amidy	-CONH ₂
5.	soli	-COOKov

Názvoslovie

	systémové	opisné
acylhalogenidy	z latinského názvu kyseliny acyl + skupinový názov halogenid (napr. <i>acetylchlorid</i>)	skupinový názov halogenid + 2.pád názvu karboxylovej kyseliny (napr. <i>chlorid kyseliny octovej</i>)
anhydridy	názov acyl + anhydrid (napr. <i>butyranhydrid</i>)	skupinový názov anhydrid + 2.pád názvu kyseliny (napr. <i>anhydrid kyseliny maslovej</i>)
estery	základ latinského názvu kyseliny + át/ oát (-karboxylát) (napr. <i>metylacetát</i>)	názov alkylu alkoholu + 2.pád názvu kyseliny (napr. <i>metylester kyseliny octovej</i>)
amidy	názvu acylou príslušných kyselín náhradou zakončení yl/ oyl za amid/karboxamid (napr. <i>acetamid</i> , <i>formamid</i>)	skupinový názov amid + 2.pád názvu karboxylovej kyseliny (napr. <i>amid kyseliny octovej</i> , <i>amid kyseliny mravčej</i>)
nitrily	acyl (bez yl) + onitril (napr. <i>acetonitril</i>) uhl'ovodík + nitril (<i>etánnitril</i>) alkyl + kyanid (<i>etylkyanid</i>)	

- názvy acylov sa tvoria od latinského názvu kyseliny

Vlastnosti

A. fyzikálne

- Nižšie TV a TT oproti kyselinám (*chýbajú vodíkové mostíky, okrem amidov- silnejšie mostíky ako u kyselín*)
- Rozpustnosť závisí od skupiny (*vo vode amidy, v organických rozpúšťadlách acylhalogenidy, estery, anhydridy...*)

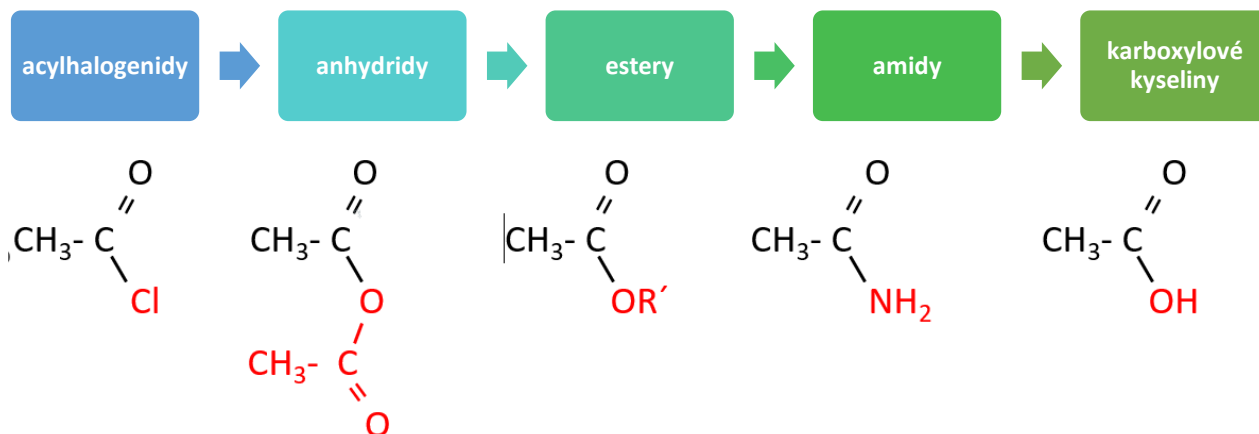
B. Chemické

- Závisia od vzájomného pôsobenia funkčnej skupiny a uhl'ovodíkového zvyšku
- **Reaktívnejšie ako kyseliny** (*reaktivita závisí od veľkosti δ^+ na karboxylovom uhlíku*)

acylhalogenidy	<ul style="list-style-type: none"> • Veľmi reaktívne • -M efekt kyslíka karboxylovej skupiny a polarita väzby C-X • -I efekt znižuje elektrónovú hustotu na karboxylovom uhlíku • acylfluoridy najreaktívnejšie (<i>kvôli najväčšej polarite väzby C-X</i>)
anhydridy	<ul style="list-style-type: none"> • znížená reaktivita oproti acylhalogenidom (<i>konjugácia karboxylovej skupiny s voľným elektrónovým párom kyslíka</i>)

	<i>a menší -I efekt oproti -I efektu halogénu)</i>
estery	<ul style="list-style-type: none"> +I efekt alkylu znižuje elektrónový deficit na C a stérické dôvody
amidy	<ul style="list-style-type: none"> voľný elektrónový pár N konjugácia s π- elektrónmi C= O amfoterné látky

Porovnanie reaktivity



Reakcie

- Najvýznamnejšou reakciou **nukleofilná substitúcia** (*s adično- eliminačným mechanizmom*)
- Halogenidy a anhydridy najreaktívnejšie- reagujú s nukleofilmi aj bez katalyzátorov

Acylhalogenidy

1. Nukleofilné substitúcie

- Alkoholýza (esterifikácia)** – vznik esteru
- Hydrolýza**- vznik karboxylovej kyseliny
- Amonolýza**- vznik amidov
- Acylácia**- vznik anhydridov

- Redukcia**- vznik v 1.stupni aldehydov a v 2. stupni alkoholov (*hydrogenáciou za katalýzy Pd*)

Anhydridy

1. Nukleofilné susbtitúcie

a. alkoholýza (esterifikácia)- vznik esterov

b. amonolýza- vznik amínov

c. hydrolýza- vznik karboxylových kyselín

Estery

1. Nukleofilné substitúcie

a. Hydrolýza

kyslá- vznik karboxylovej kyseliny a alkoholu(*pôvodné produkty esterifikácie*)

zásaditá- **vznik sodných a draselných mydiel**

b. alkoholýza(presterifikácia)- pôsobenie nadbytku alkoholu v prostredí minerálnej kyseliny, výmena alkoxykupiny, napr. **vznik polyesterov**

Amidy

1. Nukleofilné substúcie

a. Hydrolýza- dlhým varom len so zriedenými minerálnymi kyselinami alebo hydroxidmi, vznik karboxylových kyselín a solí

2. Redukcia- vznik amínov

3. Dehydratácia- vznik **nitrilov pôsobením** dehydratačných činidiel P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$ (nitrily sa využívajú na prípravu karboxylových kyselín, HCN jedovatý v mandliach, rozpúšťadlá CH_3CN)

Význam:

1. Acylhalogenidy

- **acylačné činidlá**, na esterifikáciu alkoholov namiesto kyselín
- Napr. **acetylchlorid a benzoylchlorid**

2. Anhydridy

- namiesto karboxylových kyselín na esterifikáciu alkoholov, **acylačné činidlá**, ochrana amino skupiny, výroba liečiv (*paralen, acylpyrin*),
- **ftalanhydrid**- výroba farbiva fenoftaleínu, zmäkčovadiel, živíc
- **maleínhydrid**- pesticídy, detergenty, regulátory rastu rastlín, aditíva do motorových olejov

3. Estery

- Rozpúšťadlá
- Estery nižších KK- v potravinárstve ako esencie (*kvôli príjemným vôňam*)
- Estery vyšších KK (nad C_{16}) – súčasť lipidov (*tuky a oleje*)

Etylformiát- Rumová vôňa

Etylacetát- Hrušková vôňa, rozpúšťadlo

Etylbutyrát- Ananásová vôňa

Vinylacetát- Výroba PVAC (*impregnácia textilu, papiera, lepidlá, náterové látky- latex*)

Dibutylacetát- Zmäkčovadlo plastov

Polyestery

- V makromolekulách sa pravidelne opakuje $-CO-O-$
- Syntetický polymér, ktorý vzniká polykondenzáciou
- Napr. *polyetylénglykoltereftalát*
- **Význam**- nátery, živice (*so sklenými vláknami tvoria polyesterové sklené lamináty*), syntetické textilné vlákna (*tesil- zmes syntetických vlákien s vlneným*)

4. Amidy

- Medziprodukty rôznych organických syntéz
- Príprava jedovatých **nitrilov**

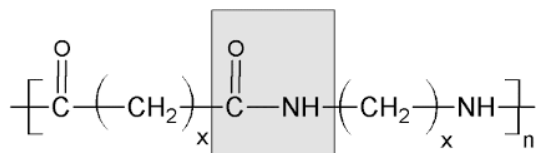
Formamid- rozpúšťadlo, zmäkčovadlo pri výrobe papiera, inhibítor korózie

Acetamid- zmáčadlo v kožiarstve a papierníctve, liečivá

Polyamidy

- Makromolekulové látky s pravidelne sa opakujúcou peptidovou väzbou **-CO-NH**
- Vznikajú polykondenzáciou

Význam- ozubené kolesá, ložiská syntetické vlákna (silon, obaly, fólie), súčasť bielkovín



5.Soli

- **Octan hlinitý**- medicína liečenie opuchy
- **Octan železitý a chromitý**- farbenie tkanín
- **Octan sodný a draselný**- katalyzátor v organickej syntéze
- **Benzoan sodný**- konzervačný prostriedok
- **Soli vyšších karboxylových kyselín**- mydlá