

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

Cieľové požiadavky**Obsahový štandard:** funkčné deriváty karboxylových kyselín (estery, amidy, anhydrydy). Polykondenzácia**Výkonový štandard:**

- Uviestť, ako vplýva prítomnosť funkčnej skupiny v molekule na fyzikálne a chemické vlastnosti a reaktivitu derivátu (indukčný a mezmérny 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****a.z karboxylových kyselín****b.z iných derivátov karboxylových kyselín****c. oxidáciou arénov**

Zloženie derivátu

acyl	charakteristická skupina
zvyšok karboxylovej skupiny R-CO-	-X, -kov, -OR, -NH₂, -CN, -OCOR

Rozdelenie funkčných derivátov KK

	Typ funkčného derivátu	Charakteristická skupina
1.	acylhalogenidy	-CO-X (X= halogén)
2.	anhydrydy	-COOCOR
3.	estery	-COOR' (alkoxy, aryloxy skupina)
4.	amidy	-CONH₂
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>)
anhydrydy	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, formamid</i>)	skupinový názov amid + 2.pád názvu karboxylovej kyseliny (napr. <i>amid kyseliny octovej, amid kyseliny mravčej</i>)

- názvy acylov sa tvoria od latinského názvu kyseliny

Vlastnosti**A. fyzikálne**

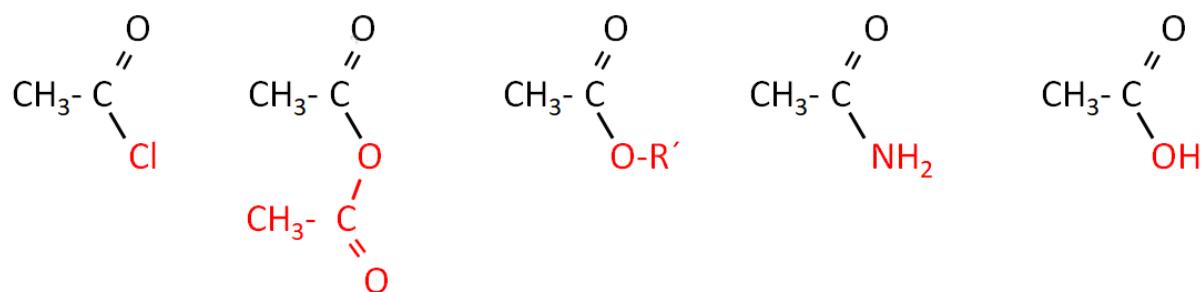
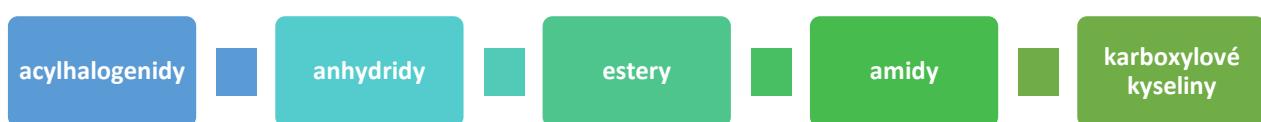
- Nižšie TV a TT oproti kyselinám (chýbajú vodíkové mostíky, okrem amidov- silnejšie mostíky ako u kyselín)
- Rozpustnosť závisí od skupiny (vo vode amidy, v organických rozpúšťadlách acylhalogenidy, estery, anhydrydy...)

B. Chemické

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

acylhalogenidy	<ul style="list-style-type: none"> • Veľmi reaktívne • -M efekt kyslíka karbonylovej skupiny a -I efekt halogénu znižuje elektrónovú hustotu na karbonylovom uhlíku • acylfluoridy najreaktívnejšie (<i>kvôli najväčšej polarite väzby C-X</i>)
anhydrydy	<ul style="list-style-type: none"> • znížená reaktivita oproti acylhalogenidom • voľný elektrónový pár kyslíka konjugácia s karbonylovou skupinou • menší -I efekt kyslíka oproti -I efektu halogénu
estery	<ul style="list-style-type: none"> • +I efekt alkylOV znižuje elektrónový deficit na C • stérické dôvody
amidy	<ul style="list-style-type: none"> • voľný elektrónový pár dusíka konjugácia s π- elektrónmi C=O, znižuje kladný náboj na karbonylovom uhlíku • amfoterné látky

Porovnanie reaktivity



Reakcie

- Najvýznamnejšou reakciou **nukleofílna substitúcia** (*s adično- elimináčným mechanizmom*)
 - Halogenidy a anhydrydy najreaktívnejšie- reagujú s nukleofilmi aj bez katalyzátorov

Acylhalogenidy

1. Nukleofilné substitúcie

- a. Alkoholýza (esterifikácia) – vznik esteru

- b. **Hydrolyza**- vznik karboxylovej kyseliny

c. **Amonolýza**- vznik amidov

d. **Acylácia**- vznik anhydridov

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

Anhydrydy

1. Nukleofilné susbtitúcie

a. **alkoholýza (esterifikácia)**- vznik esterov

b. **amonolýza**- vznik amínov

c. **hydrolýza**- vznik karboxylových kyselín

Estery

1. Nukleofilné substitúcie

a. **Hydrolýza**

- **kyislá**- vznik karboxylovej kyseliny a alkoholu(*pôvodné produkty esterifikácie*)
- **zásaditá**- vznik sodných a draselných mydiel

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

Polykondenzácia- polyreakcia s dvoch rôznych monomérov s odlišnými funkčnými skupinami, s adičnoeliminačným stupňovitým priebehom a vedľajším produktom

Amidy

1. Nukleofilné substitúcie

Hydrolýza- dlhým varom len so zriadenými 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. Anhydrydy

- namiesto karboxylových kyselín na esterifikáciu alkoholov, **acylačné činidlá**, ochrana amino skupiny, výroba liečív (*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 C16) – 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**

- syntetické polyméry, v makromolekulách sa pravidelne opakuje **-CO-O-**
- Vznikajú polykondenzáciou
- nátery, živice (*so sklenými vláknami tvoria polyesterové sklené lamináty*), syntetické textilné vlákna (*tesil- zmes syntetických vláken s vlneným*), PET fľaše

4. Amidy

- Medziprodukty rôznych organických syntéz
- Príprava jedovatých nitrilov

Formamid- rozpúšťadlo, zmäkčovadlo pri výrobe papiera, inhibítorm korózie**Acetamid**- zmäčadlo v kožiarstve a papiernictve, 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