

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

<http://aplchem.upol.cz>

CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Tento projekt je spolufinancován
Evropským sociálním fondem a státním
rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

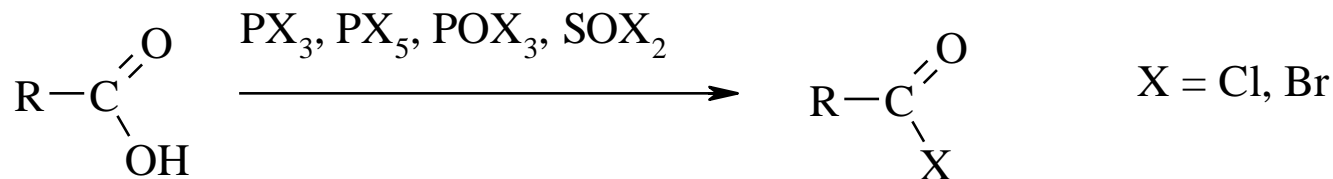


OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUČ

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

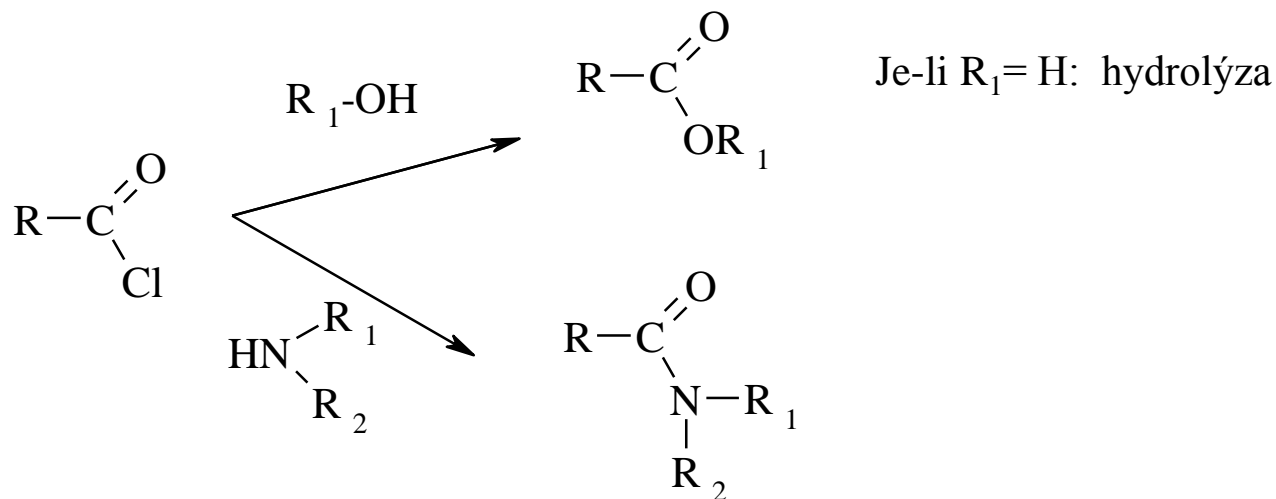
Acylhalogenidy

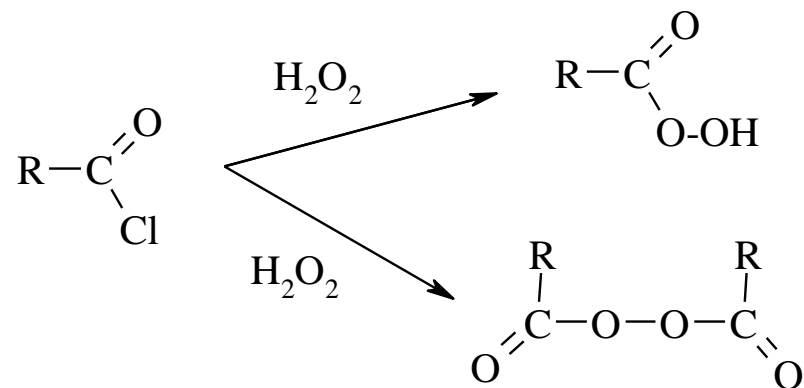
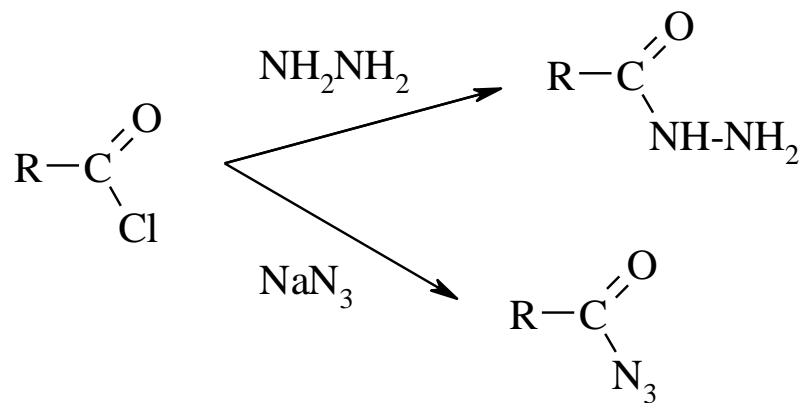
Příprava:



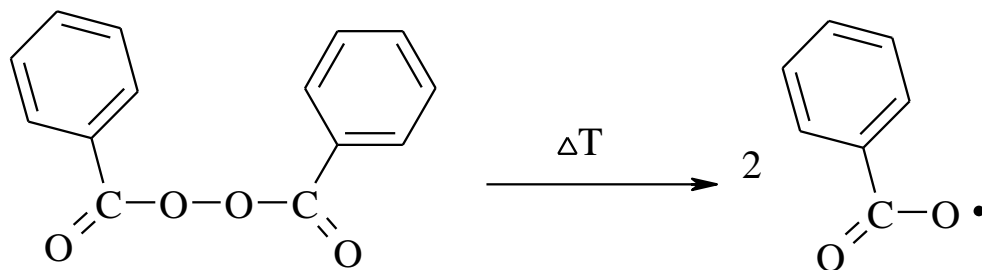
Reaktivita:

Nejreaktivnější acylační činidla [Acylace (S_N) – vnášení kyselinového zbytku (acylu) do molekul]



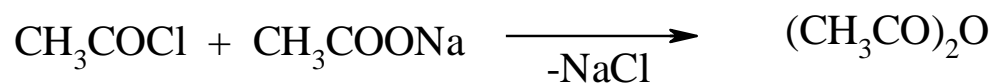
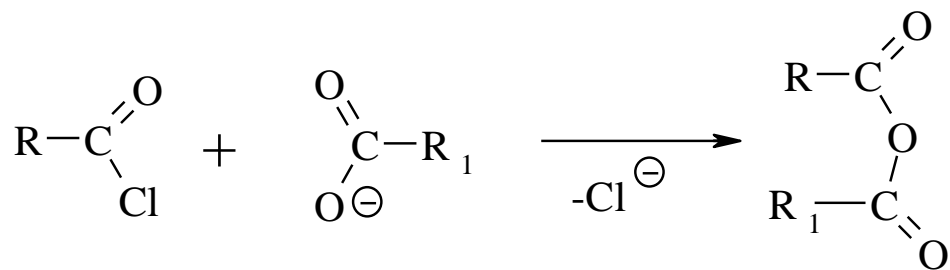


Dibenzoylperoxid –
iniciátor radikálových
polymerací

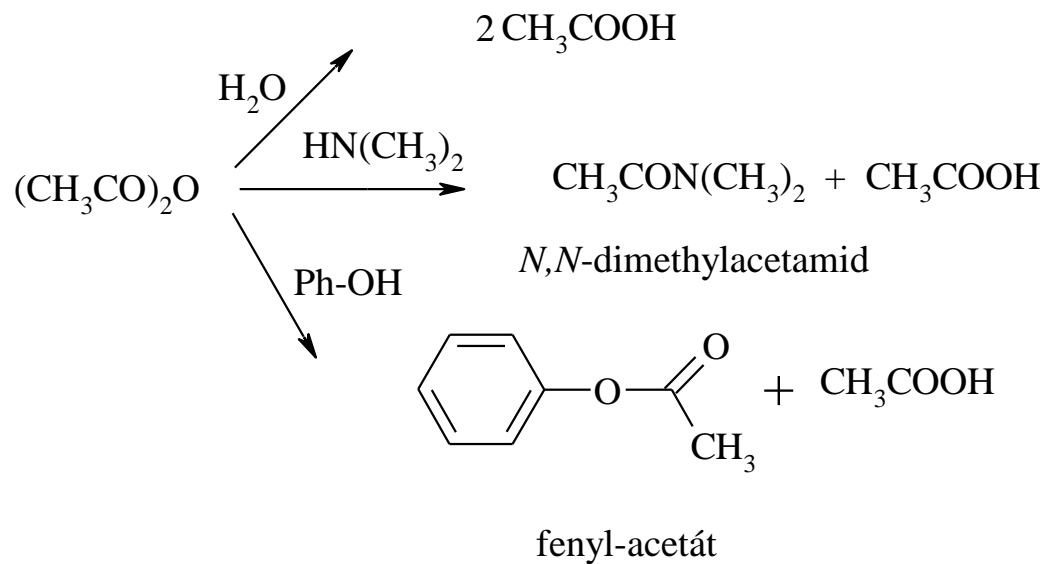


Anhydridy

Příprava:

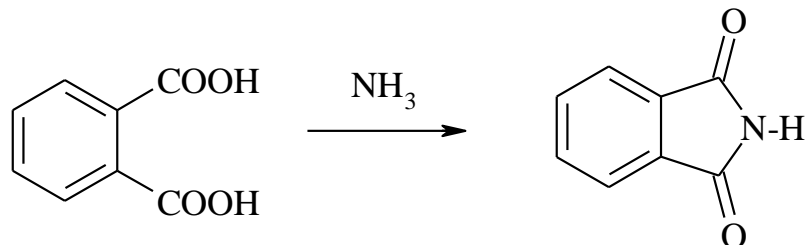
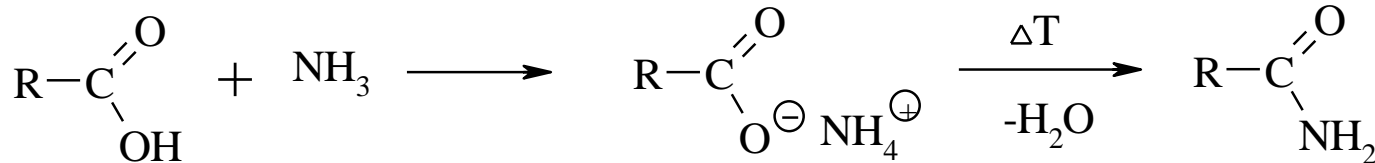


Reaktivita: Acylační činidla



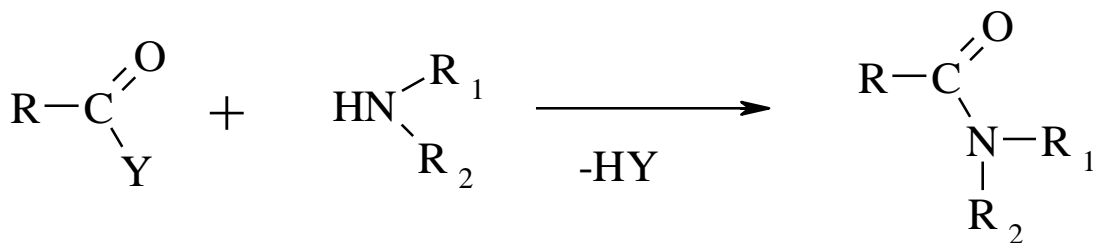
Amidy

Příprava:



ftalimid (imid kyseliny ftalové)

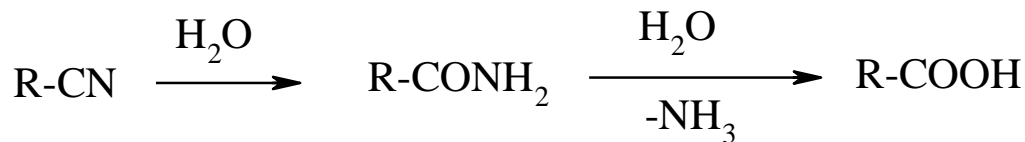
Acylace aminů:



Y = X, OCOR, OR, OH

klesá acylační schopnost

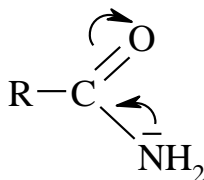
Hydrolyza nitrilů



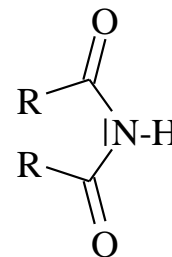
Acidobazické vlastnosti amidů:



amoniak -
bazické vlastnosti



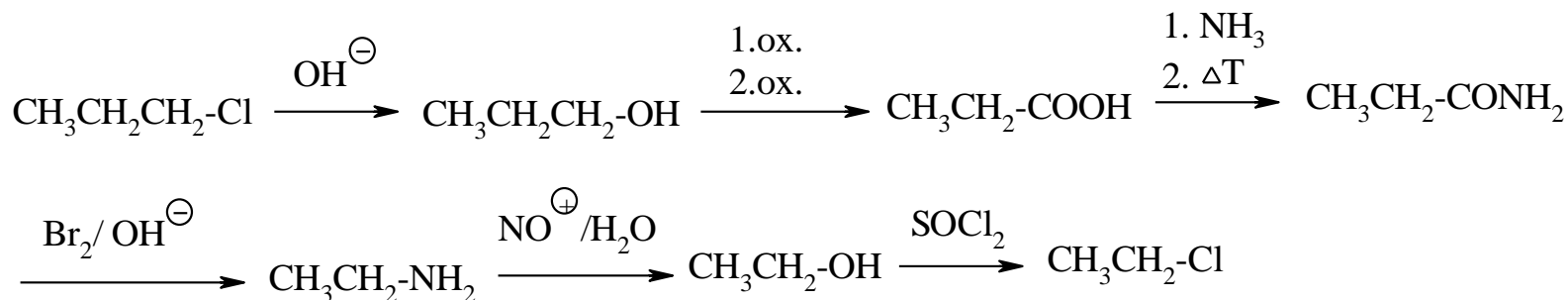
amidy -
neutrální vlastnosti



imidy -
kyselé vlastnosti !!!

Reaktivita: viz. hydrolýza, Hofmannovo odbourání (zkrácení řetězce, primární aminy)

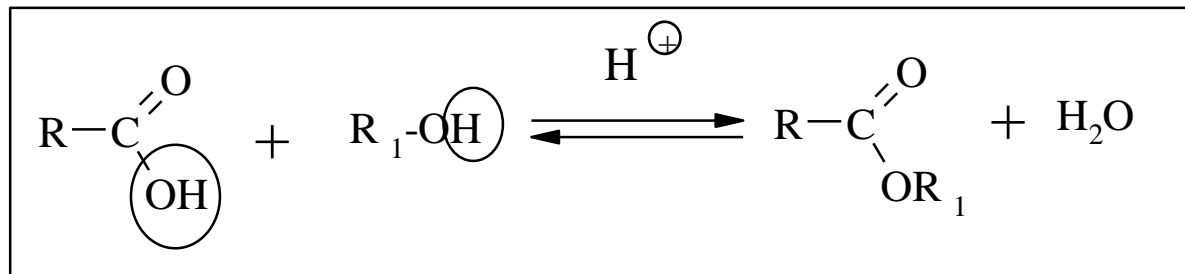
Z chlorpropanu připravte chlorethan:



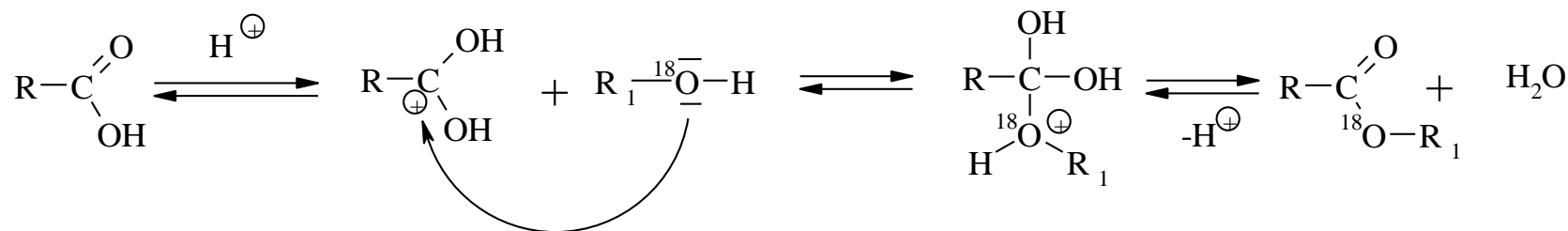
Estery

Příprava:

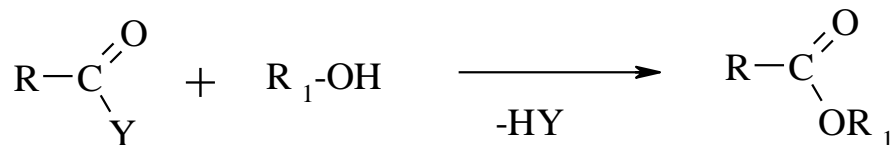
1. Esterifikace (A_N)



Mechanismus:



2. Acylace hydroxysloučenin



$\text{Y} = \text{X}, \text{OCOR}, \text{OR}, \text{OH}$
klesá acylační schopnost

$\text{Y} = \text{OR}$ - reesterifikace

Zástupci esterů

Nízkomolekulární estery – příjemně vonící kapaliny, málo rozpustné ve vodě, používají se při výrobě umělých esencí a jako rozpouštědla laků a lepidel.

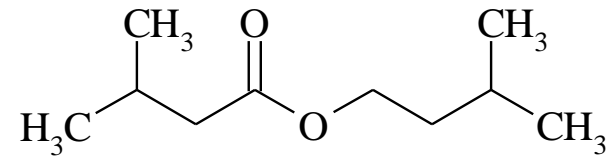
Ethyl-formiát – rumová esence

Ethyl-acetát – rozpouštědlo

3-methylbutyl-acetát – hrušková esence

Butyl-butanoát – ananasová esence

3-methylbutyl-3-methylbutanoát – jablečná esence

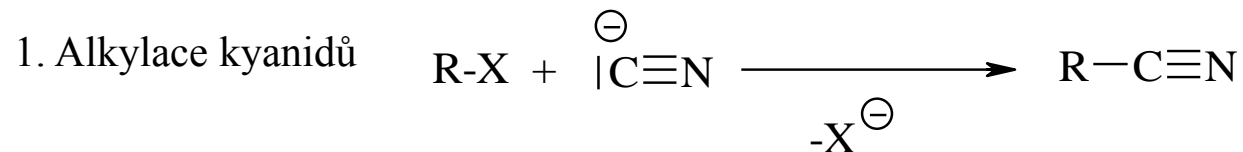


3-methylbutyl-3-methylbutanoát

Estery ve formě tuků a olejů a vosků...

Nitrily

Příprava:

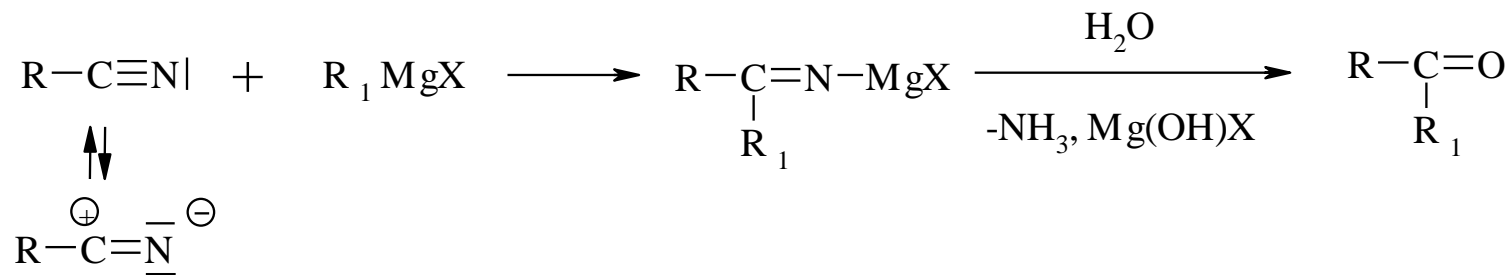


3. V aromatické řadě navíc Sandmeyerová metoda

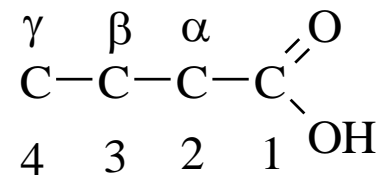
Reaktivita:

Hydrolyza: viz. amidy; Redukce: viz aminy

Reakce s Grignardovými sloučeninami (A_N)



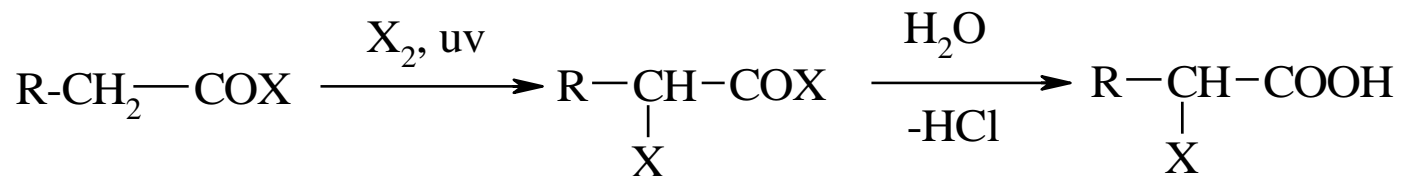
Substituční deriváty karboxylových kyselin



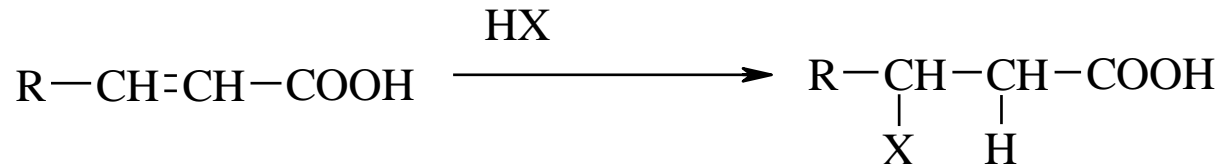
Halogenkyseliny

Příprava:

S_R

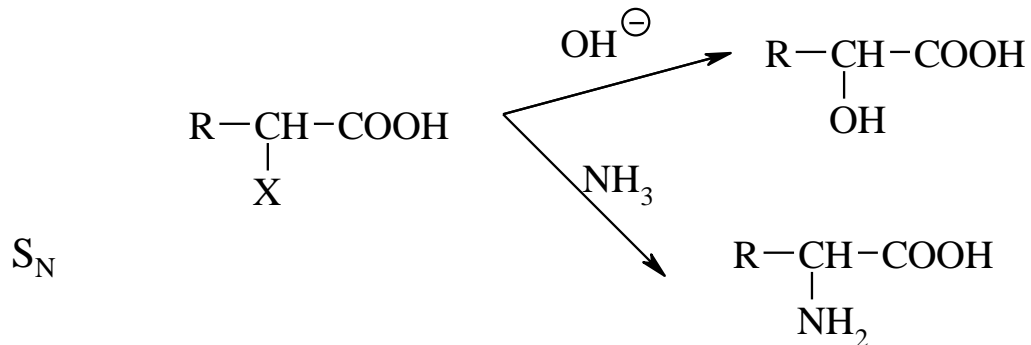


A_E



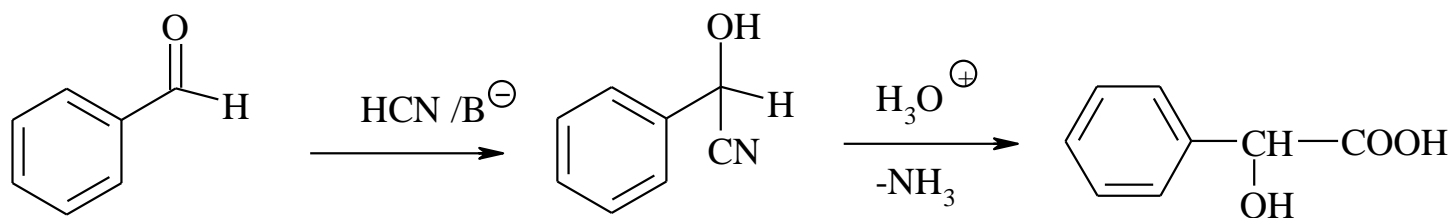
Vlastnosti: 1. Přítomnost halogenu v řetězci \rightarrow zvýšení acidity COOH

2. Zvýšená reaktivita halogenu v α -poloze



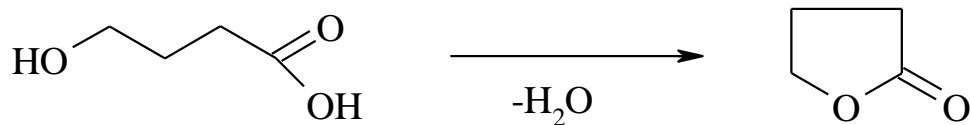
Hydroxykyseliny

Příprava: 1. α -hydroxykyseliny: kyanhydrinová syntéza (viz. karbonylové sloučeniny)

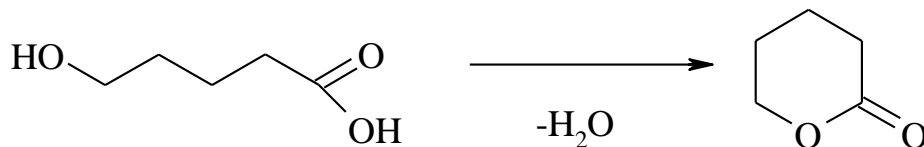


2. β -hydroxykyseliny: adice H_2O na α - β nenasycené kyseliny

Vlastnosti:



lakton 4-hydroxybutanové kyseliny
(butano-4-lakton)



lakton 5-hydroxypentanové kyseliny
(pentano-5-lakton)

Zástupci hydroxykyselin:

Kyselina glykolová (hydroxyoctová kyselina) – v cukrové řepě a v nezralém hroznovém víně

Kyselina mléčná (2-hydroxypropanová kyselina) – vzniká při mléčném kvašení sacharidů (kyselé zelí, okurky, kysané mléko); ve svalech při tělesné námaze.

Kyselina jablečná (hydroxybutandiová kyselina) – v nezralém ovoci

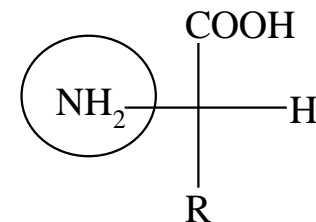
Kyselina vinná (2,3-dihydroxybutandiová) – tvoří 3 optické izomery, v přírodě je L(+)- vinná v hroznové šťávě; v potravinářství. Směs L a D formy – kyselina hroznová

Kyselina citrónová (2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová) – v citrusových plodech, v potravinářství (př. konzervace masa...)

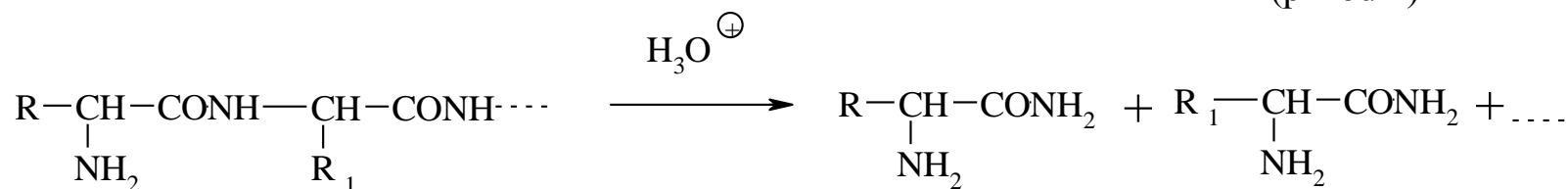
Kyselina salicylová (2-hydroxybenzoová kyselina) – v rostlinách (vrba), dříve lék proti horečkám, na výrobu aspirinu (acetylsalicylová kyselina)

Kyselina galová (3,4,5-trimethoxybenzoová kyselina) – v dubové kůře a čaji, kde je složkou tříslovin (taninu)

Aminokyseliny

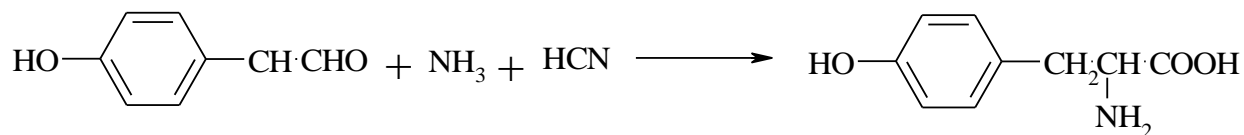
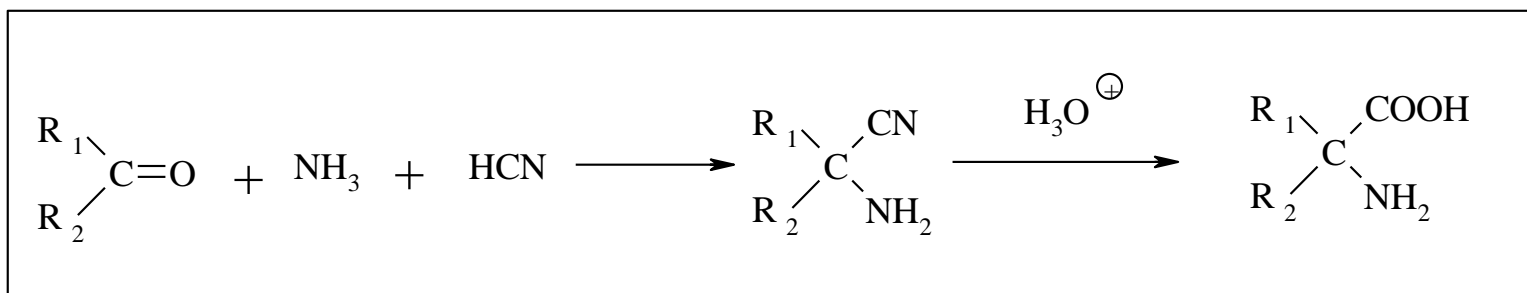


Příprava: 1. Hydrolýza peptidů



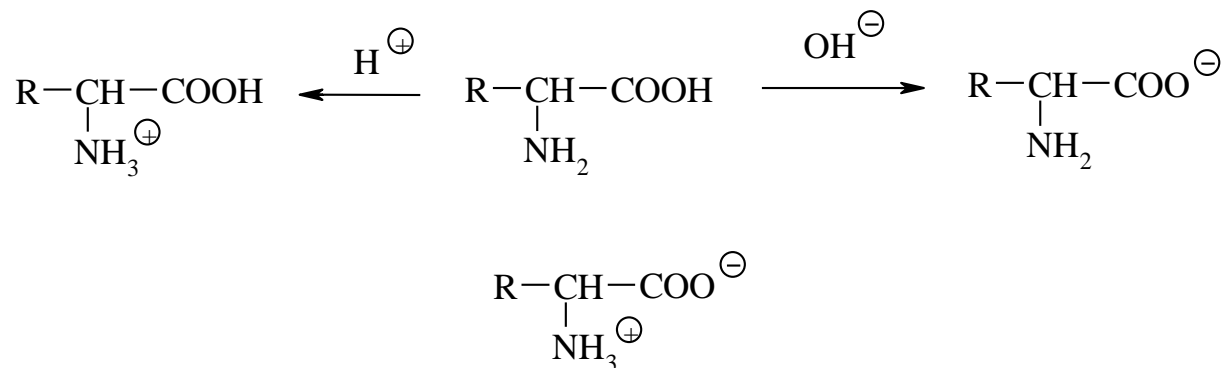
L-aminokyseliny
(přírodní)

2. Streckerova syntéza

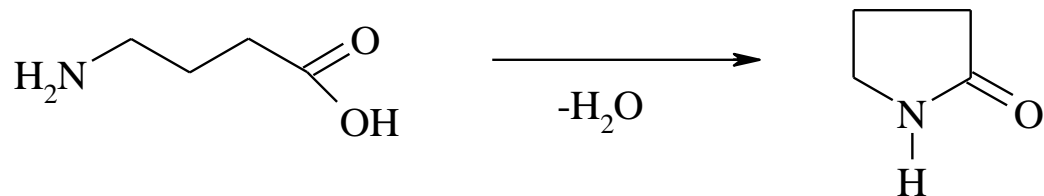


Tyrosin (TYR)

Vlastnosti:

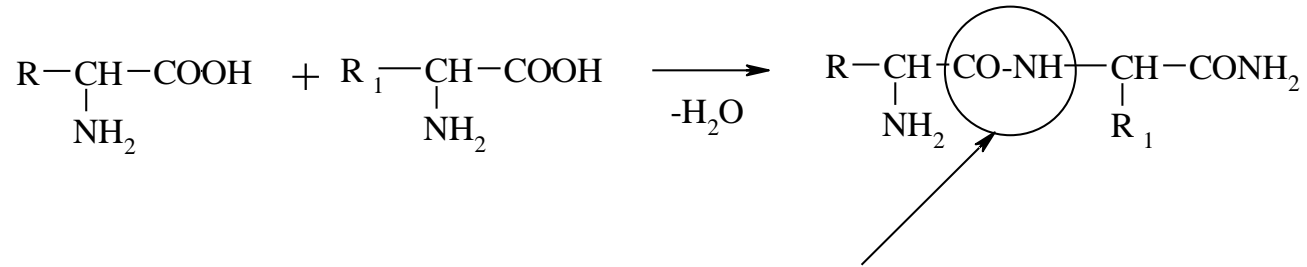


Izoelektrický bod – pH, při kterém je aminokyselina ve formě své vnitřní soli



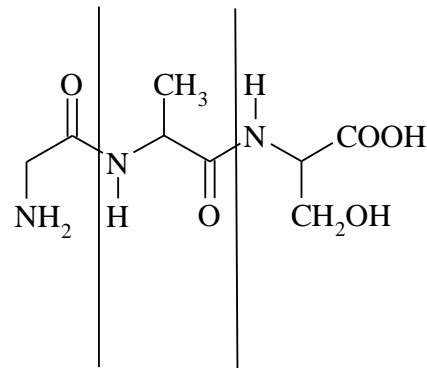
laktam 4-aminobutanové kyseliny

Tvorba peptidů:



amidická vazba
peptidová (peptidická vazba)

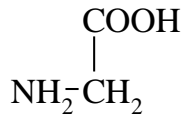
Tripeptid: Gly-Ala-Ser



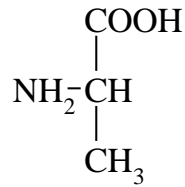
Gly-Ala-Ser

Přehled L-aminokyselin

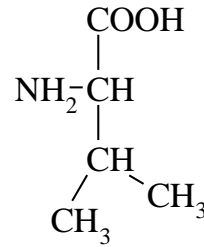
Aminokyseliny s nepolárním zbytkem



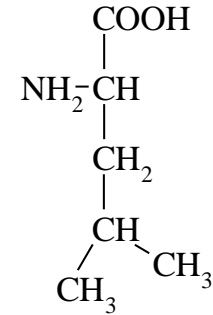
glycin
(Gly)



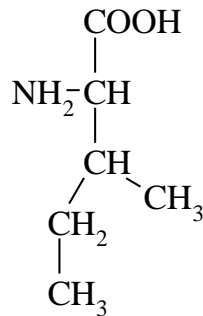
alanin
(Ala)



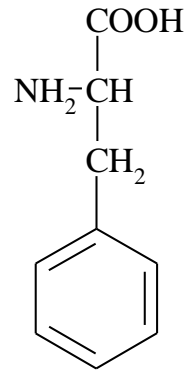
valin
(Val)



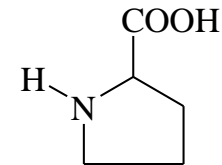
leucin
(Leu)



isoleucin
(Ile)

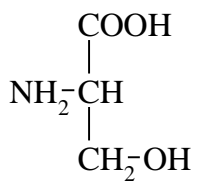


fenylalanin
(Phe)

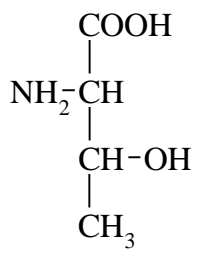


prolin
(Pro)

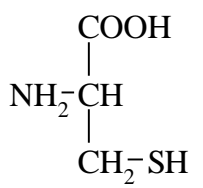
Aminokyseliny s polárním zbytkem



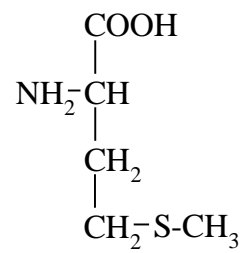
serin
(Ser)



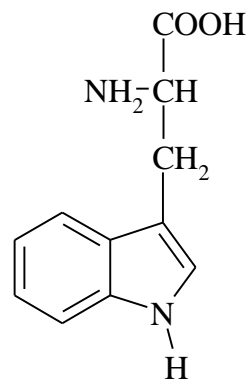
threonin
(Thr)



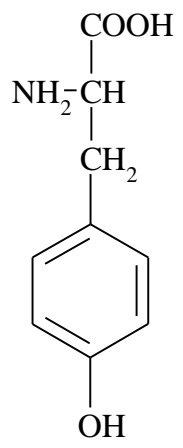
cystein
(Cys)



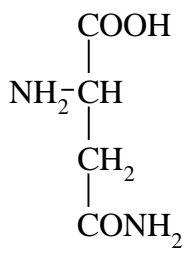
methionin
(Met)



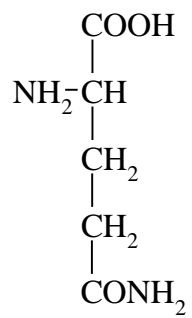
tryptofan
(Try)



tyrosin
(Tyr)



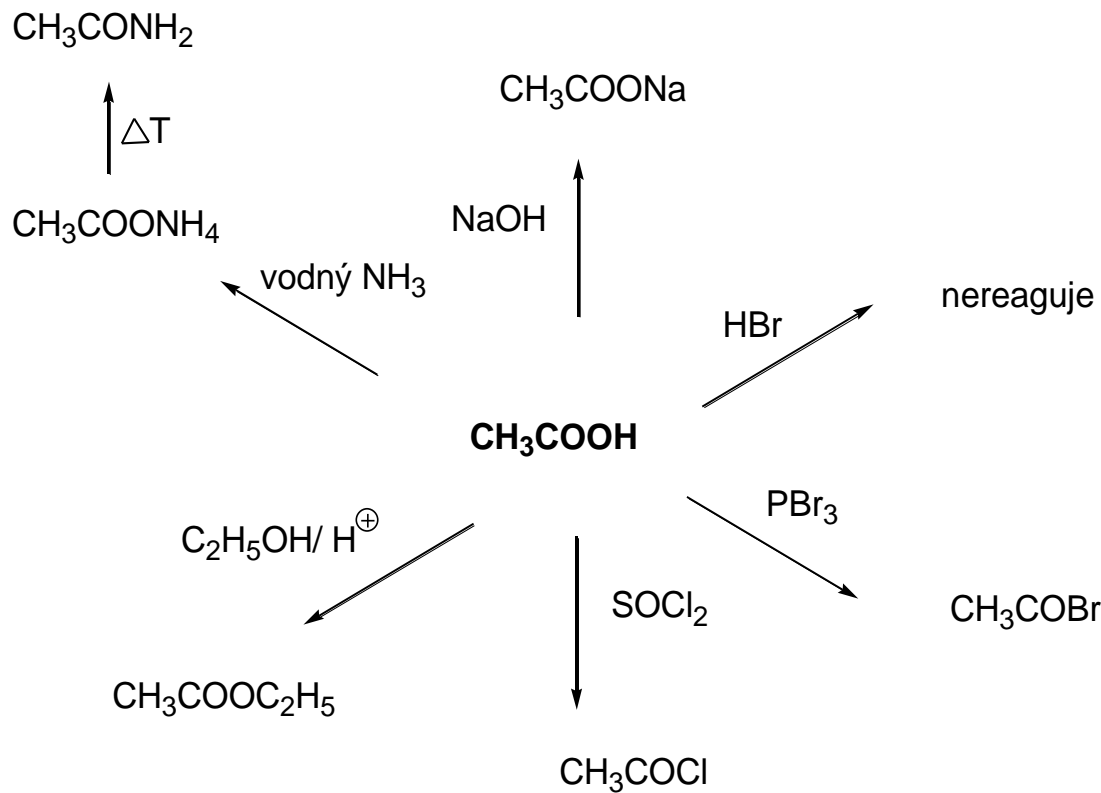
asparagin
(Asn)



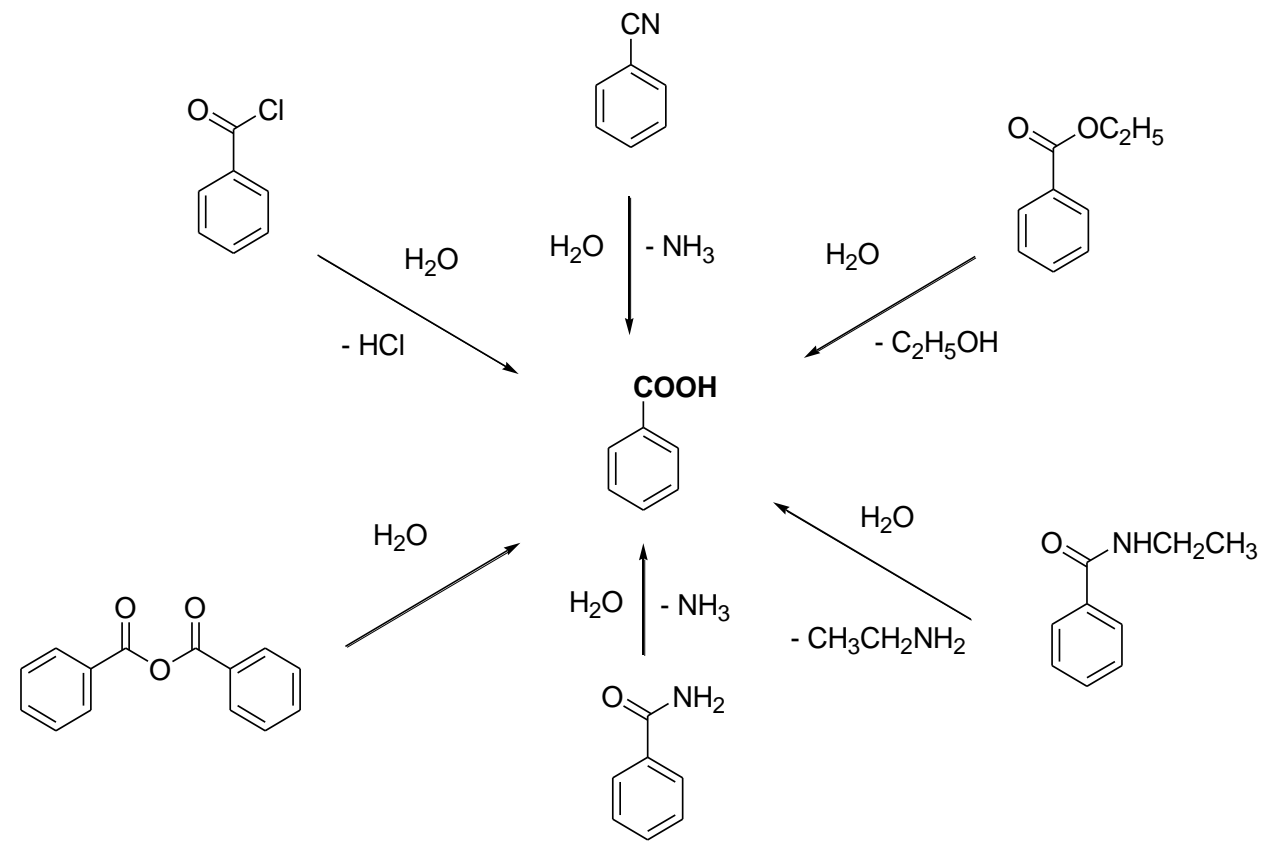
glutamin
(Glu)

Řešené úlohy a schémata

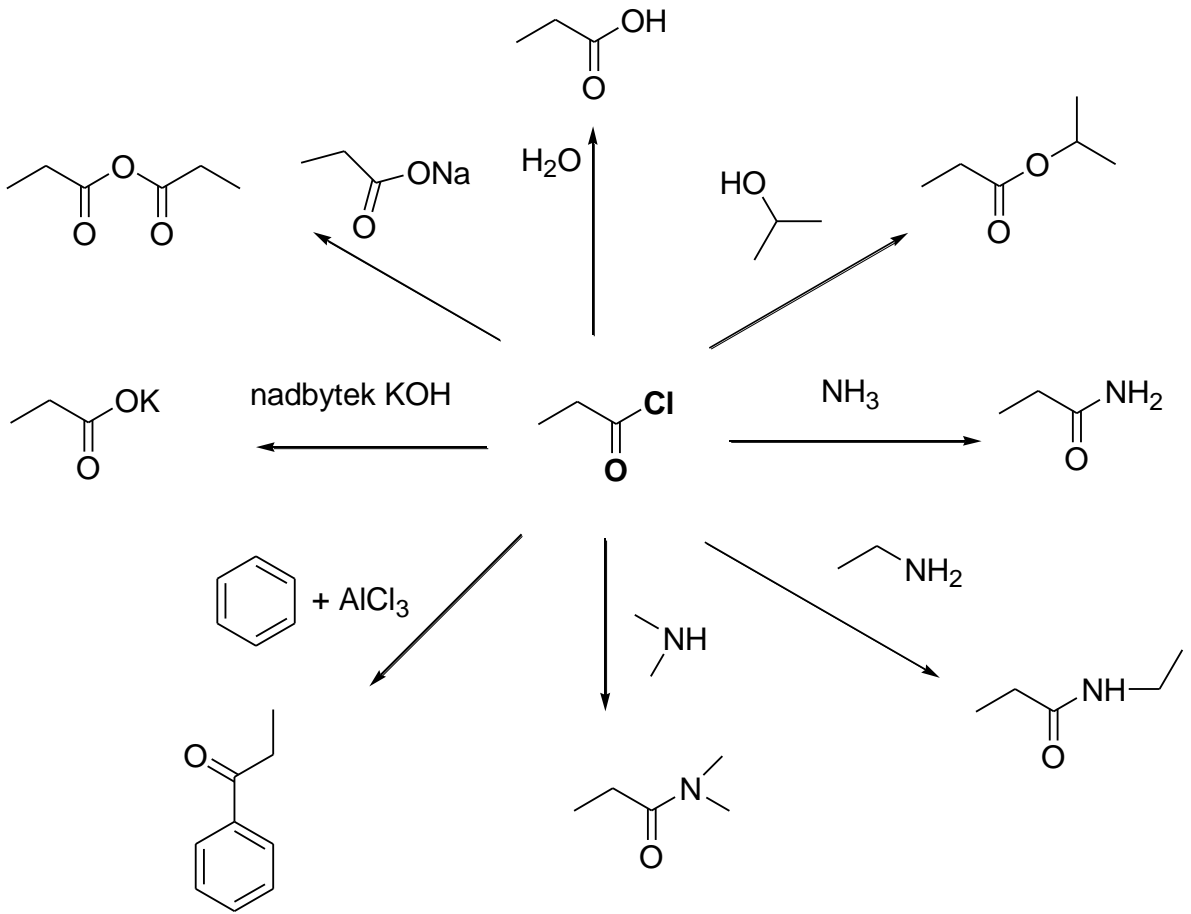
1. Co vznikne reakcí těchto reaktantů s kyselinou octovou?



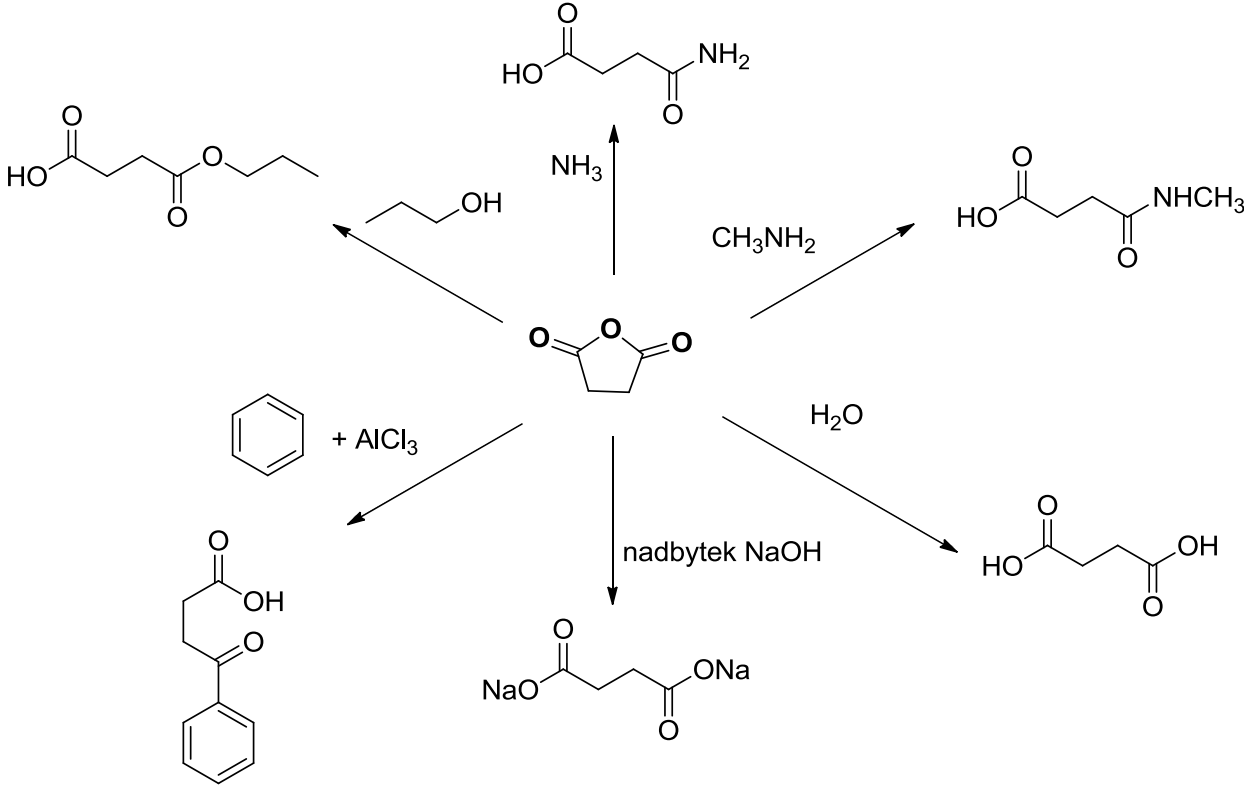
2. Co obecně vzniká hydrolyzou (za kyselé nebo bazické katalýzy) funkčních derivátů karboxylových kyselin?
Demonstrujte na příkladech funkčních derivátů benzoové kyseliny.



3. Určete produkty reakce propionylchloridu (propanoylchloridu) s následujícími reaktanty:



4. Jaké produkty vzniknou reakcí sukcinanhydridu (anhydrid kyseliny butandiové) s následujícími reaktanty:



Seminární úkoly:

1. Při nitraci aromatických aminů hrozí díky oxidačním schopnostem nitrační směsi jejich oxidace. A proto se NH_2 skupina chrání acylací. Jakých činidel lze použít k ochraně NH_2 skupiny? Jak zpět se dá tato chránicí skupina odstranit? Demonstrujte při nitraci anilinu.
2. Napište a pojmenujte produkt reakce 1 molu methanolu s a) acetanhydridem b) anhydridem kyseliny ftalové. Totéž proveďte s 1 molem ethylaminu.
3. Částečnou hydrolyzou nitrilu **A** byla získána sloučenina **B**, která s bazickými roztoky nemůže netvořit soli. Tato látka byla Hofmannovým odbouráním přeměněna na sloučeninu **C**. Výše uvedený nitril **A** byl podroben reakcí s ethylmagnezium-bromidem a následná hydrolyza vzniklého aduktu poskytla hexan-3-on. Tento alifatický keton společně se sloučeninou **C** pak za podmínek reduktivní aminace poskytl sekundární amin **D**. Zobraďte tyto pochody reakčním schématem.
4. Z fenyloctové kyseliny připravte tyto funkční deriváty: a) propylester b) libovolný smíšený anhydrid c) azid d) hydrazid e) *N*-methyl-*N*-naftylamid f) peroxykyselinu a pojmenujte je.
5. Jakým způsobem lze zredukovat methylester kyseliny fenyloctové na fenethylalkohol?
6. Znázorněte přírodní kyselinu L-methionin Fisherovou projekcí, prostorovým vzorcem, určete absolutní konfiguraci na chirálních atomech a systematicky pojmenujte.
7. Z toluenu připravte kyselinu a) 3-chlorbenzoovou b) 2- a 4-chlorbenzoovou.
8. Z naftalenu připravte libovolný substituční derivát aromatické kyseliny (nst)
9. Z benzenu (přes maleinanhydrid) připravte kyselinu jablečnou (nst)
10. Z glyoxalu (ethandial) připravte na principu kyanhydrinové syntézy kyselinu hroznovou (nst).
11. Z fenolu připravte kyselinu salicylovou (bez přítomnosti 4-izomeru!!) a následně z ní acylpyrin.(nst).

12. Streckerovou syntézou připravte aminokyselinu fenylalanin.
13. Strukturním vzorcem znázorněte tento tripeptid VAL-SER-CYS
14. Srovnejte bazické vlastnosti těchto dusíkatých látek: amoniak, ethylamin, anilin, ethanamid (acetamid), *N,N*-diethylacetamid.
15. Nakreslete strukturními vzorci tyto sloučeniny: 2-(chlorkarbonylmethyl)benzoová kyselina; propanoylchlorid, cyklohexankarbonylbromid, smíšený anhydrid kyseliny benzoové a hexanové, *N*-ethyl-*N*-methylfuran-2-karboxamid, *N*-methyl-3-chlorbenzamid, 3-methylbutyl-acetát, methyl-4-kyanocyklohexankarboxylát, 2,3,4-trichlorbenzoylchlorid, laktam kyseliny 3-chlor-2-methyl-4-aminobutanové