

20. Karboxylové sloučeniny a jejich deriváty

- Karboxylové kyseliny

o Obecný vzorec: R-COOH

- Karboxylová skupina – je polární a jednovazná
- Má výrazně kyselé vlastnosti, odštěpují vodík z COOH
- Karboxylátový iont – R-COO⁻
- Vzájemná vzdálenost uhlíku a kyslíků je stejná, nenachází se zde ani jednoduchá ani dvojná vazba, i když se tak zapisují, nachází se zde vazba 1,5
- Vznikají oxidací aldehydů a arénů s postranním řetězcem, katalytickou oxidací aromatických uhlovodíků nebo energickou oxidací primárních alkoholů

o Základní dělení kyselin

- Jednosytné – mají pouze jednu karboxylovou skupinu
- Vícesytné – mají 2 a více karboxylových skupin

o Vlastnosti karboxylových kyselin

- Nižší monokarboxylové kyseliny jsou kapaliny dobře mísitelné s vodou, s typickým zápachem
- Vyšší monokarboxylové kyseliny jsou pevné látky, voskového typu s „šupinami“ a nejsou moc dobře rozpustné ve vodě
- Dvojsytné a aromatické jsou pevné krystalické látky, které jsou nerozpustné ve vodě, vyjma nižších dikarboxylových
- Kapalné vytváří vodíkové můstky, proto jsou dobře mísitelné s vodou a mají relativně vysoké teploty varu
- Sílu kyselin určuje uhlovodíkový zbytek – nejsilnější mravenčí – čím delší řetězec tím je slabší
- Dvojná vazba a blízkost benzenového jádra k COOH skupině také zvyšuje sílu kyselin
- Sílu zvyšují také halogeny, jejich počet a blízkost k COOH skupině
- V přírodě se karboxylové kyseliny nachází spíše ve formě derivátů, spousta z nich se podílí na biochemických dějích v organických bytostech
- Vyšší mastné kyseliny – jsou součástí tuků a olejů
 - Kyselina hexadekanová – palmitová
 - Kyselina oktadekanová – stearová
 - Kyselina oktadecenová – olejová

o Reakce karboxylových kyselin

- Neutralizace
 - $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-COONa}$
 - Ethanoát sodný, sodná sůl kyseliny octové, sodná sůl kyseliny ethanové
- Dekarboxylace
 - Odštěpení oxidu uhličitého
 - $\text{CH}_3\text{-COOH} + (\text{t}) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
 - $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH} + (\text{t}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{-COOH}$

- Esterifikace – reakce karboxylové kyseliny s alkoholem za vzniku esteru a vody
 - Kysele katalyzovaná
 - $\text{H-COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H-COO-CH}_3$
- Kyselá hydrolýza – ester + voda za vzniku karboxylové kyseliny a alkoholu
 - Zpětná reakce k esterifikaci
- Zásaditá hydrolýza – reakce esteru s hydroxidem sodným/draselným
 - $\text{R-COO-R}' + \text{NaOH} \rightarrow \text{R-COO-Na} + \text{R}'\text{-OH}$
 - Zmýdelnění – vyšší mastné kyseliny, nižší nemají vlastnosti mýdla
 - $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO-Na} + \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$
- Vůči oxidacím a redukčním jsou karboxylové kyseliny stálé
- R-COOH na benzenovém jádře řídí substituce do polohy meta kvůli zápornému mezomernímu efektu

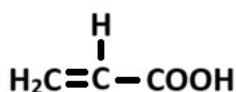
○ Zástupci

▪ Monokarboxylové nasycené kyseliny

- Kyselina methanová – mravenčí – H-COOH
 - V těle mravenců a vos; v listech kopřiv
 - Bezbarvá kapalina ostrého zápachu
 - Má leptavé, redukční a konzervační účinky
 - Používá se: dezinfekce – ničení bakterií, barvení látky, zpracování kůží
 - Estery – vonné přísady v potravinářství
 - Ethylester kyseliny mravenčí – rumová esence
- Kyselina ethanová – octová – $\text{H}_3\text{C-COOH}$
 - Má typický zápach, leptavé účinky
 - Je slabší než methanová
 - Vyrábí se oxidací uhlovodíků, acetaldehydu nebo octovým kvašením ethanolu nebo acetaldehydu
 - Používá se: acetátové hedvábí, konzervace, ocet (8% roztok), acylpyrin
 - Soli
 - Octan sodný – katalyzátor při některých syntézách
 - Octan draselný – katalyzátor při některých syntézách
 - Octan hlinitý – v lékařství na otoky
 - Octan chromitý – barvení tkanin
- Kyselina propanová – propionová – $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-COOH}$
- Kyselina butanová – máselná – $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
 - Olejovitá kapalina páchnoucí po žluklém tuku
 - Máslo – ve formě esteru z glycerolu
 - Vyskytuje se v potu a tuku
- Kyselina pentanová – valerová – $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- Kyselina hexanová – kapronová – $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

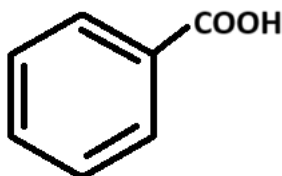
▪ **Monokarboxylové nenasycené kyseliny**

- Kyselina prop-2-enová – akrylová

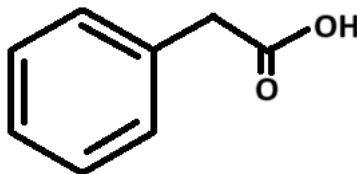


▪ **Monokarboxylové aromatické kyseliny**

- Kyselina benzoová
 - Vyrábí se oxidací toluenu
 - Bezbarvá až bílá pevná krystalická látka
 - Vyskytuje se v přírodě i ve formě esterů
 - Benzoan sodný – antioxidační a konzervační účinky



- Kyselina fenylactová



▪ **Dikarboxylové kyseliny nasycené**

- Kyselina ethandiová – šťavelová – HOOC-COOH
 - Jedovatá pevná látka, ve vodě poměrně dobře rozpustná
 - Využívá se na výrobu mořidel (výroba dřeva), v analytické chemii v odměrové analýze
 - Její soli – šťavelany – jsou součástí některých rostlin – šťovík, špenát
 - Šťavelan vápenatý je součástí ledvinových kamenů
- Kyselina propandiová – malonová
- Kyselina butandiová – jantarová
- Kyselina pentandiová – glutarová
- Kyselina hexandiová – adipová – HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-COOH
 - Na výrobu syntetických vláken – nylon

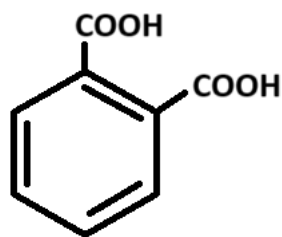
▪ **Dikarboxylové kyseliny nenasycené**

- Kyselina transbutendiová – fumarová
- Kyselina cisbutendiová – maleinová

- Na výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic

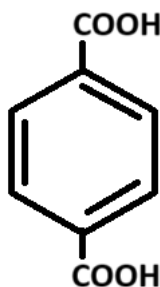
▪ Dikarboxylové kyseliny aromatické

- Kyselina benzen-1,2-dikarboxylová – ftalová
 - Bílá krystalická pevná látka
 - Vyrábí se oxidací naftalenu, ortoxyleny
 - Na výrobu barviv, indikátorů, plastů, syntetických pryskyřic
 - Estery jako změkčovadla pro PVC



○

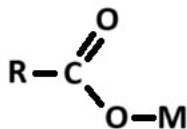
- Kyselina benzen-1,4-dikarboxylová – tereftalová
 - Bílá krystalická pevná látka
 - Vyrábí se oxidací paraxylenu
 - Na výrobu polyesterových vláken



○

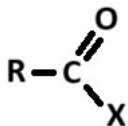
- Deriváty karboxylových kyselin

- **Funkční** – vznikají, že se zasahuje do skupiny COOH (příklad.: estery)
 - Nezůstávají kyselinami
 - **Soli**



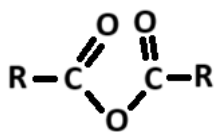
-
- Neutralizace
- Reakce KK s uhličitánem daného kovu, vznikne voda, oxid uhličitý a sůl od dané kyseliny
- Reakce KK s kovem (většinou s neušlechtilým)
- Dekarboxylace – $R-COONa + NaOH \rightarrow R-H + Na_2CO_3$
- Hydrolýza – reakce soli s vodou
- Sodné a draselné soli vyšších mastných kyselin se používají jako mýdla

▪ Halogenidy



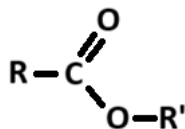
-
- Nevyskytují se běžně v přírodě
- Vznikají náhradou OH skupiny
- Velmi reaktivní, kapalné, krystalické pevné látky, ostře páchnoucí látky
- Mnohem reaktivnější než karbonylové sloučeniny
- Používají se organické syntéze jako acylační činidlo
- Acyl = zbytek kyseliny R-CO-
- Reakce s vodou – $\text{R-CO-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{R-COOH}$
- Reakce s alkoholem – $\text{R-CO-Cl} + \text{R}'\text{-OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{R-COO-R}'$
- Reakce s amoniakem $\text{R-CO-Cl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{R-CO-NH}_2$

▪ Anhydridy



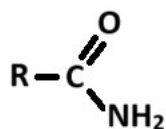
-
- Kondenzací dvou karboxylových kyselin a odštěpení vody
- $2 \text{R-COOH} \rightarrow \text{R-CO-O-OC-R} + \text{H}_2\text{O}$
- Výroba v praxi: $\text{CH}_3\text{-COO-Na} + \text{CH}_3\text{-CO-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-O-OC-CH}_3 + \text{NaCl}$
 - Acetanhydrid
 - Anhydridy jsou od nižších karboxylových kyselin kapaliny a od vyšších karboxylových kyselin pevné krystalické látky
 - Acylační činidlo – vnášení R-CO v syntézách organických látek – méně reaktivní
 - Hydrolýzou anhydridu vznikají zpětně kyseliny
 - $\text{R-CO-O-OC-R} + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{R-COO-Na} + \text{H}_2\text{O}$
 - Vzniká sůl a voda
 - $\text{R-CO-O-OC-R} + \text{R}'\text{-OH} \rightarrow \text{R-COO-R}' + \text{R-COOH}$
 - Vzniká ester a kyselina

▪ Estery



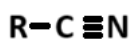
-
- Významná skupin přírodních látek – výskyt ve všech tucích a olejích
- Připravují se esterifikací – reakce karboxylové kyseliny s alkoholem
- Většinou se provádí v kyselém prostředí nějaké anorganické kyseliny
- $\text{R-COOH} + \text{R}'\text{-OH} \rightarrow \text{R-COO-R}' + \text{H}_2\text{O}$
- Hydrolýza
 - Kyselá: $\text{R-COO-R}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COOH} + \text{R}'\text{-OH}$
 - Zásaditá: $\text{R-COO-R}' + \text{NaOH} \rightarrow \text{R-COO-Na} + \text{R}'\text{-OH}$
 - Zásaditá hydrolýza vyšších mastných kyselin se nazývá „zmýdelnění“
- Vlastnosti
 - Kapaliny, výjimečně pevné látky nerozpustné ve vodě, řada z nich má charakteristickou vůni
 - Jsou součástí přírodních esencí, tuků a olejů
 - Použití: esence v potravinářství, rozpouštědlo, na výrobu umělé hmoty
 - Rumová esence: ethylester kyseliny mravenčí
 - Ananasová esence: butylester kyseliny octové
 - Výroba plastů: vinylacetát
- Reakcí glycerolu s třemi vyššími kyselinami vznikán triacylglycerol

▪ Amidy



-
- Připravují se reakcí kyseliny a amoniaku
- $\text{R-COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{R-COO-NH}_4) \xrightarrow{t} \text{R-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{R-COO-Cl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{R-CO-NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{R-COO-R}' + \text{NH}_3 \rightarrow \text{R-CO-NH}_2 + \text{R}'\text{-OH}$
- $\text{R-CO-O-OC-R} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{R-CO-NH}_2 + \text{R-COOH}$
- Vlastnosti: kapaliny nebo pevné krystalické látky, vysoké teploty tání – vodíkové můstky, bývají mezi produkty organických syntéz
 - Formamid – laboratorní rozpouštědlo
 - Amid kyseliny asparagové – bílkoviny

- **Nitrily**



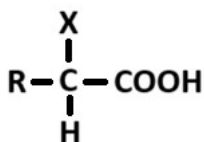
-
- Vznikají reakcí kyanidu s alkalickými kovem s alkylhalogenidem
- $\text{NaCN} + \text{R-X} \rightarrow \text{R-CN} + \text{NaX}$
- Jedovaté kapaliny nebo pevné látky
- Nitril kyseliny akrylové – akrylonitril – $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$

- **Amidy a chloridy kyseliny uhličitě** (– funkční deriváty anorganické kyseliny)

- Diamid kyseliny uhličitě – močovina – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
 - $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - dusíkaté hnojivo, krmné směsi
 - První organická látka, která byla připravena z neorganické látky
- Dichlorid kyseliny uhličitě – Fosgen – COCl_2
 - $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$
 - Organická syntéza

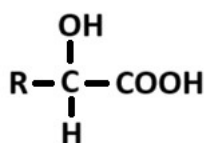
- **Substituční** – vznikají, tak že se nahrazuje vodík v řetězci (zůstávají kyselinami)

- **Halogenkyseliny**

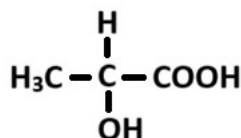


-
- Vznikají reakcí kyseliny s jednoduchými vazbami a halogenu – zde musí být použit halogen – halogenace; u kyselin s násobnými vazbami lze použít HCl – adice
 - Touto reakcí vznikají většinou alfa-kyseliny
- Jsou většinou pevné krystalické jedovaté látky, které leptají pokožku
- Čím je halogen blíže k COOH skupině tím je kyselina silnější a zároveň čím je na kyselinu navázáno více halogenů, tím je též silnější
- Krubtův cyklus
- Fluorkyseliny jsou jedovaté jen když mají sudý počet uhlíků
- Fluoroctová – její soli jsou součástí některých tropických keřů

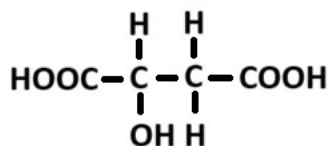
▪ **Hydroxykyseliny**



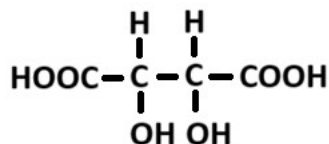
-
- Příprava: adicí vody na nenasycené kyseliny, kvašení
- Slabší než halogenkyseliny, ale silnější než karboxylové kyseliny
- PŘ.: Kyselina mléčná – kyselina alfa-hydroxypropionová
 - Její aniont se nazývá laktát
 - Vzniká mléčným kvašením cukrů; přítomná v kyselém mléce či ve svazech



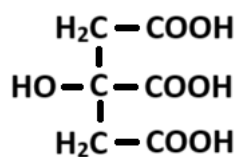
-
- PŘ.: Kyselina jablečná – kyselina 2-hydroxybutandiová – kyselina alfa-hydroxyjantarová
 - V nezralém ovoci



-
- PŘ.: kyselina vinná – kyselina 2,3-dihydroxybutandiová



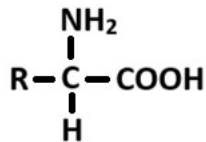
-
- PŘ.: kyselina citronová – kyselina 2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová



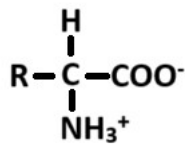
-
- PŘ.: kyselina salicylová – 2-hydroxybenzoová
 - Poprvé získána z vrby

- Acetylsalicylová – aspirin

▪ Aminokyseliny



-
- Obsahují karboxylovou skupinu a aminoskupinu
- Nejčastěji se v přírodě vyskytují α -aminokyseliny
 - Připravují se reakcí α -halogenkyselin s amoniakem
- Aromatické aminokyseliny se většinou připravují z aromatických nitrosloučenin
- Amfion



-
- navenek neutrální
- forma vnitřní soli
- reakcí s OH^- se odštěpuje voda
- reakcí s kationtem vodíku se vodík připojuje na COO^- zbytek
- Vlastnosti
 - Krystalické látky
 - Bezbarvé a pevné s vysokou teplotou tání
 - Jsou rozpustné ve vodě
 - Jsou nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech – organických
 - Protože obsahují bazickou skupinu (NH_2) i kyselou skupinu (COOH) jsou amfoterní – reagují jak s kyselinami, tak se zásadami
 - V zásaditém prostředí se chovají jako kyseliny a odštěpují vodík
 - V kyselém prostředí se chovají jako zásady a přijímají vodík
 - Řadí se mezi neutrální kyseliny
 - Pokud je více karboxylových skupin, jsou kyselé
 - Pokud je více aminoskupin, jsou zásadité

- **Izoelektrický bod**

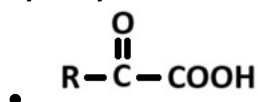
- Hodnota pH, při které se aminokyselina chová navenek neutrálně
- Hodnotu pH má každá kyselina jinou a charakteristickou
- V izoelektrickém bodě je kyselina nejméně rozpustná ve vodě
- Hodnoty izoelektrického bodu bývají různé, závisí na počtu skupin COOH a NH₂

- Jsou součástí bílkovin

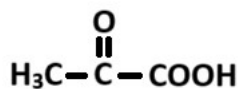
- Mohou mezi sebou reagovat a spojovat se, tvoří se peptidy a odštěpuje se voda

- Spojují se peptidovou vazbou
- Reakcí dvou peptidů se odštěpuje voda a vzniká dipeptid
- Reakcí dvou glycinů se odštěpuje voda a vzniká glycylglycin

- **Oxokyseliny**



- Obsahují buďto aldehydickou nebo ketonickou skupinu
 - Ketokyseliny mají větší zastoupení
- Kyselina glyoxylová – aldehydická
- Kyselina pyrohroznová – ketonická
 - Pyruvát – tato kyselina je ve formě iontů
 - Kyselina oxopropanová



-
- Součástí Krebsova cyklu – biochemických metabolických procesů
 - Vznikají při metabolismu a odbourávání tuků