

MO 17 KARBOXYLOVÉ KYSELINY

1. Rozdělení karboxylových kyselin a jejich názvosloví.
2. Způsoby přípravy karboxylových kyselin.
3. Fyzikální a chemické vlastnosti.
4. Izomerie (kyselina ftalová – tereftalová, kyselina maleinová – fumarová)
5. Použití nejvýznamnějších karboxylových kyselin.

KARBOXYLOVÉ KYSELINY

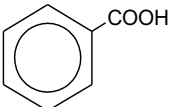
- obsahují karboxylovou funkční skupinu –COOH (jednovazná)

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
- podle počtu karboxylových skupin v molekule se dělí na monokarboxylové, dikarboxylové apod.

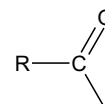
názvosloví:

1. systematické
 - a) je-li uhlík karboxylové kyseliny součástí základního řetězce **UHLOVODÍK + -OVÁ KYSELINA**
 - b) není-li součástí - **UHLOVODÍK + KARBOXYLOVÁ KYSELINA**
2. triviální

MONOKARBOXYLOVÉ KYSELINY

vzorec	1	2	acyl	latinský název
<i>nasycené</i>				
HCOOH	methanová	mravenčí	formyl	<i>acidum formicum</i>
CH ₃ COOH	ethanová	octová	acetyl	<i>acidum aceticum</i>
CH ₃ CH ₂ COOH	propanová	propionová	propionyl	
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	butanová	máselná	butyryl	
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	pentanová	valerová	valeryl	
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	hexadekanová	palmitová	palmitoyl	
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	oktadekanová	stearová	stearoyl	
<i>nenasycené</i>				
CH ₂ =CHCOOH	propenová	akrylová	akryloyl	<i>acidum acrylicum</i>
CH ₂ =C(CH ₃)COOH	2-methylpropenová	metakrylová	metakryloyl	
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	cis-oktadec-9-enová	olejová	oleoyl	
	oktadeca-9,12-dienová	linolová	linoloyl	
	oktadeca-9,12,15-trienová	linolenová	linolenoyl	
	benzenkarboxylová	benzoová	benzoyl	

acyl = zbytek karboxylové kyseliny vzniklý odštěpením –OH skupiny



CV:

- a) hexa-2,4-dienová k. (sorbová k.) b) 3-vinylhex-4-ynová k. c) 4-ethyl-2-propylhexandiová k.

dělení

- a) dle **počtu** karboxylových funkčních skupin
- **jednosytné** = monokarboxylové (1 –COOH skupina)
 - **vícesytné** = polykarboxylové (obs. i dikarboxylové k.)
- b) dle **druhu** uhlovodíkového **zbytku**
- **alifatické** (nasycené, nenasycené)
 - **aromatické**

výskyt:

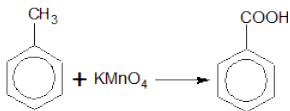
- v **přírodě** rozšířené (včetně **derivátů** karboxylových kyselin)
- v živých **organismech** (účastní se zde **biochemických** reakcí)
- se sudým počtem atomů uhlíku se nazývají **mastné kyseliny** = palmitová + stearová) – součást **tuků**, olejů a vosků (MO 19)

příprava:

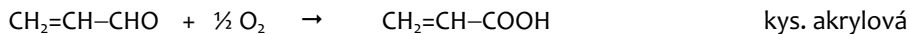
- získávají se z přírodních zdrojů nebo biosyntézou
- oxidace alkanů, alkenů (MO 12), arenů (MO 13) nebo primárních alkoholů (MO 15) či aldehydů (MO 16)

- 1) oxidace alkoholů - napište rovnici **oxidace methanolu**:

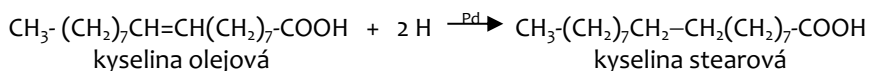
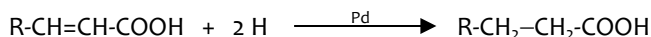
- 2) oxidace arenů:



- 3) oxidace akroleinu kyslíkem (nebo alkalickými chlornany)

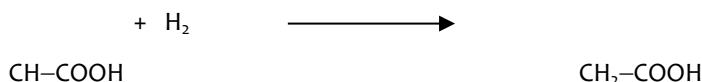


- 4) katalytická hydrogenace nenasyčených kyselin při zvýšené teplotě

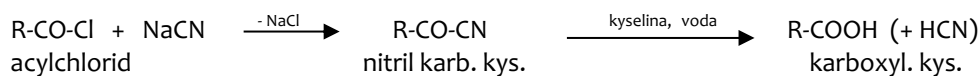


hydrogenací kyseliny maleinové (vzniká oxidací benzenu, kat. V_2O_5) vzniká kyselina jantarová:

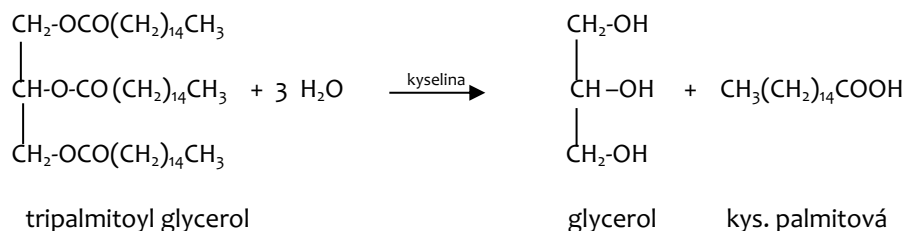




5) hydrolýzou chloridů karboxyl. kyselin v zásaditém prostředí



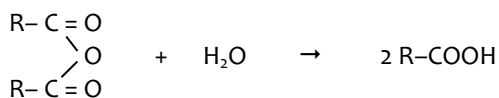
6) hydrolýzou esterů karboxylových kyselin



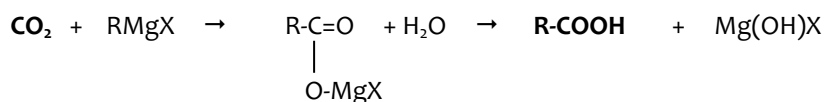
7) hydrolýzou nitrilů karboxylových kyselin (viz. aromatické kyseliny)



8) adicí vody na anhydridy karboxylových kyselin



9) adicí Grignardova činidla na oxid uhličitý



fyzikální vlastnosti:

- nižší kyseliny jsou **kapaliny ostrého zápachu** (neomezeně mísitelné s vodou)
- vyšší kyseliny jsou **kapaliny** nebo **voskovité látky**
- **dvojsytné** a **aromatické** jsou **krystalické látky**
- kyseliny se sudým počtem uhlíků mají vyšší t_f než sousední kyseliny
- vytváří **vodíkové můstky**
- jsou dobře **rozpuštěné** ve vodě (s ↑ M rozpustnost klesá)
- čím **vícysytné**, tím lépe ve vodě **rozpuštěné** (dikarboxylové se rozpouštějí lépe než monokarboxylové)

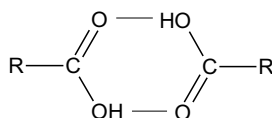
chemické vlastnosti:

- většina karboxylových kyselin patří mezi **slabé kyseliny !!!**
 - nejsilnější **mravenčí** HCOOH
 - kyselost roste se zmenšujícím se počtem atomů uhlíku

- alkylový řetězec **poskytuje** na základě **+I efektu elektrony** atomu **kyslíku** → atom vodíku se hůře odštěpuje (klesá jeho kyselost)



- často tvoří s ostatními molekulami **vodíkové vazby** – tvoří **dimery**



reakce

neutralizace

esterifikace

hydrolýza esterů

S_E

oxidace

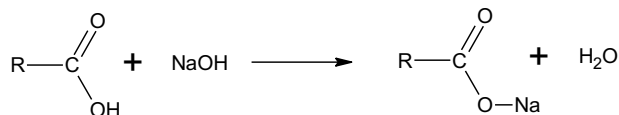
redukce

zahřívání

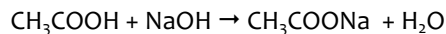
reakce $-\text{OH}$ skupiny → vznik funkčních derivátů

reakce uhlovodíkového zbytku → vznik substitučních derivátů

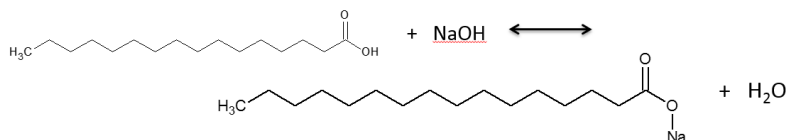
neutralizace – reakce kyseliny s hydroxidem → vznik solí



mravenčan draselný
kalium-formiát
kalium-methanoát



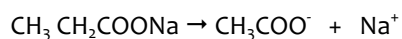
octan sodný
natrium-acetát
natrium-ethanoát



palmitan sodný

hydrolýza propionanu sodného:

!!!

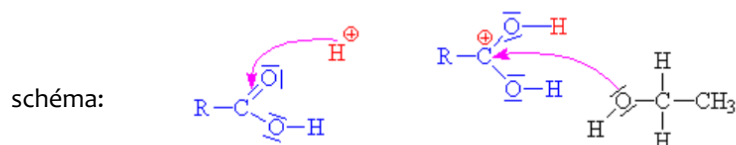


(anion silné zásady, v $\ominus$ zcela disociuje = hydrolýze podléhá anion)

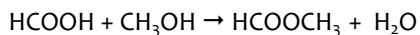
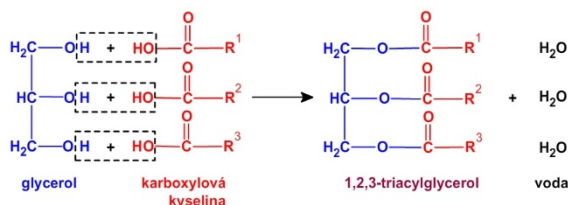


esterifikace

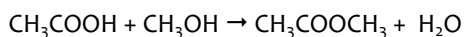
- reakce **karboxylových kyselin** s **alkoholem** za vzniku **esteru** a **vody** (-OH skupina náležela k.k.)
- podmínkou **kyselé prostředí !!!** (minerální H_2SO_4 (H^+))
- opačná reakce se nazývá kyselá hydrolýza (viz níže)



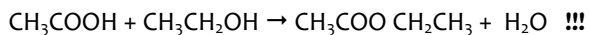
- naprostá většina lipidů jsou estery vyšších - mastných kyselin a trojsytného alkoholu glycerolu
- nejčastější složka tuků a olejů jsou **triacylglyceroly** (MO 19)
- nejznámější jsou tyto 3 vyšší mastné kyseliny: palmitová, stearová a olejová



methylester k. methanové (mravenčí)
methyl-**formiát** (od lat. názvu k.k.)



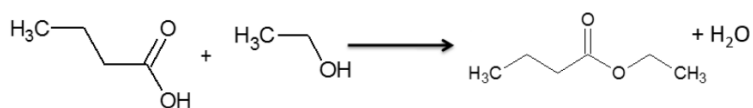
methylester kys. ethanové (octové)
methyl-**acetát**
methyl-ethanoát
(octan methylnatý)



ethylester kys. ethanové (octové)
ethyl-**acetát**
ethyl-ethanoát
(octan ethylnatý)

?

ethylester kyseliny propanové
ethyl-**propionát**
ethyl-propanoát

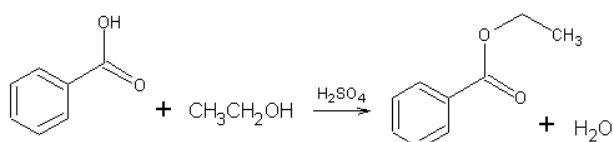


ethylester kyseliny butanové
ethyl-**butyrát**

?

!!!

methylester kyseliny máselné
methyl-butanoát

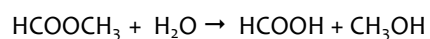
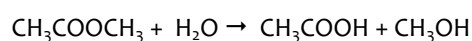
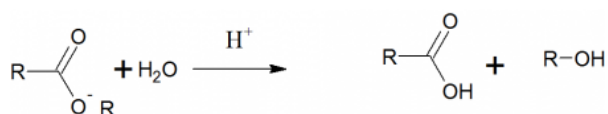


ethylester kyseliny benzoové
ethyl-**benzoát**

hydrolýza esterů – opačná reakce esterifikace

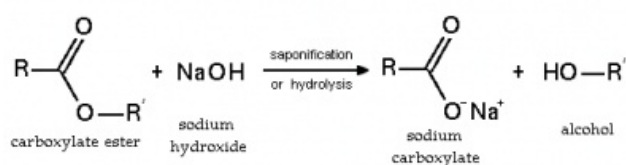
a) kyselá

- probíhá za přítomnosti anorganické kyseliny a vzniká **kyselina** a **alkohol**



b) **z á s a d i t á** (= **zmýdlnění** v případě esterů **vyšších** karboxylových kyselin – viz MO 19)

- probíhá za přítomnosti **zásady** a vzniká **sůl** a **voda**



„zmýdelnění“ methylacetátu:



octan sodný
natrium-acetát
natrium-ethanoát

S_E (FeBr_2)



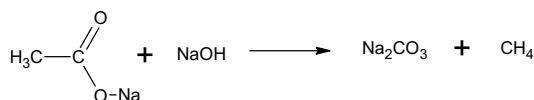
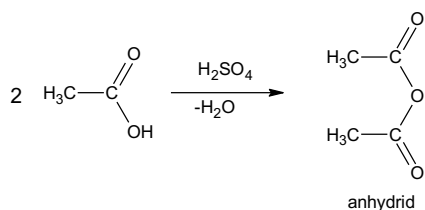
oxidace

- oxiduje pouze kyselina mravenčí HCOOH za vzniku H_2O a CO_2 (tedy slabá kyselina uhličitá H_2CO_3)

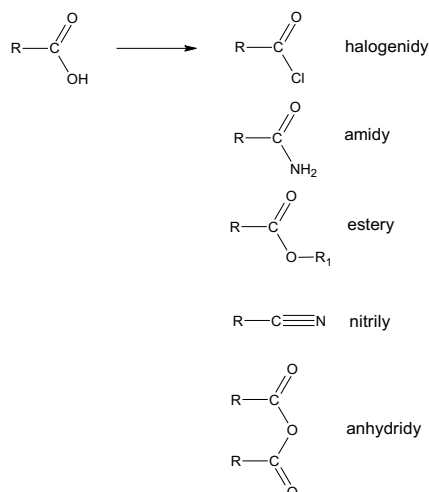
redukce

- $\text{R-COOH} \rightarrow \text{R-CHO} \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-OH}$

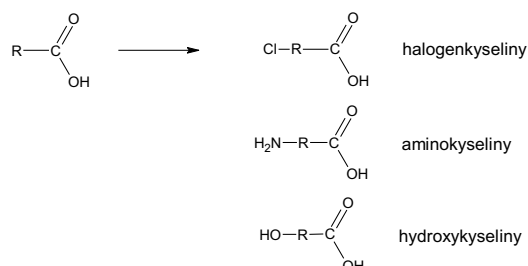
zahřívání kyselin a jejich solí (dehydratace)



reakce -OH skupiny → vznik funkčních derivátů



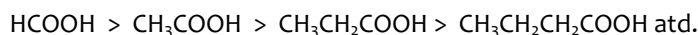
reakce uhlovodíkového zbytku → vznik substitučních derivátů



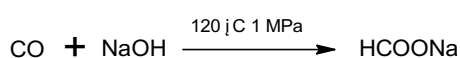
zástupci:

kyselina mravenčí

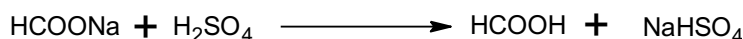
- ostře páchnoucí bezbarvá kapalina
- chová se zároveň jako **kyselina** i jako **aldehyd**
- vzhledem k přítomnosti **aldehydické** skupiny podléhá snadno **oxidaci** (proto se používá často jako silné **redukční činidlo**)
- je **nejsilnější** karboxylovou kyselinou, protože **alkylové** zbytky ostatních kyselin působí svým **+I efektem** proti odštěpení vodíkového kationtu:



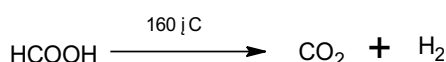
- je neomezeně mísitelná s vodou
- připravuje se působením CO na NaOH (KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ¹)



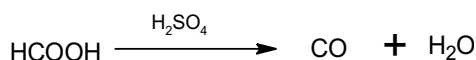
- vzniklý mravenčan se dále hydrolyzuje kyselinou sírovou



- teplem se rozkládá



- koncentrovanou kyselinou sírovou se rozkládá



- používá se k **odvápňování kůží** (koželužství), při zpracování přírodního kaučuku, k výrobě esterů ad.

kyselina octová

- kapalina ostrého zápachu
- při teplotě **17 °C tuhne** na látku podobnou ledu – **ledová kyselina octová**
- je **neomezeně** mísitelná s vodou
- její **8% ☉** se nazývá **ocet**
- vůči oxidaci je odolná², proto se často používá jako **rozpouštědlo** při oxidačních reakcích
- vyrábí se **oxidací acetaldehydu** nebo pro potravinářské účely biologickou oxidací zředěných ethanolových roztoků
- používá se v potravinářství (konzervační činidlo, pochutina), k výrobě léčiv, jako rozpouštědlo ad.
- její **solí** jsou **octany** (acetáty)
 - octan hlinitý ke snižování otoků
 - octan olovnatý (olověný cukr) - toxický

¹ probíhá za tlaku až 5 MPa a teplotě 160 °C

² karboxyl je nejvyšší oxidační stupeň uhlíku, a proto jsou karboxylové kyseliny vůči další oxidaci odolné

mastné kyseliny

- kyseliny, které se ve formě esterů vyskytují v tucích

- **kyselina máselná** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

- kapalina velmi nepříjemného zápachu
- ve volné formě obsažena v potu, výkalech aj.
- ve formě esterů s glycerolem je obsažena v másle z něhož se žluknutím uvolňuje

- **kyselina palmitová** $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$

- **kyselina stearová** $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

- ve formě esterů s glycerolem obsaženy v tucích
- z tuků se reakcí s alkalickými hydroxidy připravují jejich sodné nebo draselné soli - mýdla

- **kyselina olejová (cis-oktadec-9-enová)**³ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$

- vyšší nenasycená mastná kyselina, přítomná ve formě esterů především v rostlinných olejích
- její dvojnou vazbu lze nasýtit vodíkem – ztužování tuků

- **kyselina benzoová** $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$

- bílá krystalická látka, která snadno **sublimuje**
- je málo rozpustná ve vodě
- v přírodě se vyskytuje volná i ve formě esterů
- připravuje se oxidací toluenu
- používá se (i její soli) ke konzervaci potravin

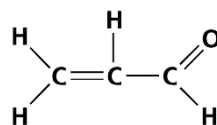
- **kyselina skořicová**⁴ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOH}$

- je obsažena ve skořicové silici
- používá se ve voňavkářství a lékařství

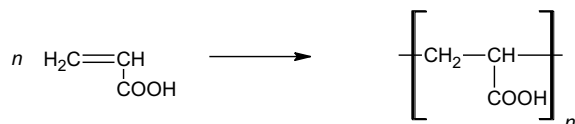
další kyseliny

- **kyselina akrylová** $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$

- k. propenová
- kapalina ostrého zápachu
- vzniká oxidací akroleinu →



- snadno podléhá polymeračním reakcím



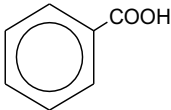
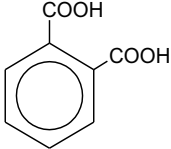
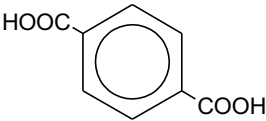
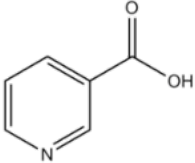
- **kyselina metakrylová** $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$

- výroba polymetakrylátů – organické sklo např. plexisklo

³ trans izomer se nazývá kyselina elaidová

⁴ v přírodě se vyskytuje trans izomer

DIKARBOXYLOVÉ KYSELINY

vzorec	1	2	acyl
<i>acyklické</i>			
HOOC-COOH	ethandiová	šťavelová	oxalyl
HOOC-CH ₂ -COOH	propandiová	malonová	malonyl
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	butandiová	jantarová	sukcinyl
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	pentandiová	glutarová	glutaryl
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	hexandiová	adipová	adipoyl
HOOC-CH=CH-COOH	Z-butendiová	maleinová	maleoyl
	E-butendiová	fumarová	fumaroyl
<i>aromatické</i>			
	benzenkarboxylová	benzoová	benzoyl
	benzen-1,2-dikarboxylová	ftalová	ftaloyl
	benzen-1,3-dikarboxylová	isoftalová	isoftaloyl
	benzen-1,4-dikarboxylová	tereftalová	tereftaloyl
	naftalen-1-karboxylová	1-naftoová	1-naftoyl
	bifenylyl-4-karboxylová k.	-	-
<i>heterocyklické</i>			
 doplňte!	furan-2-karboxylová	2-furoová	2-furoyl
	pyridin-3-karboxylová	nikotinová	nikotinoyl

--	--	--	--

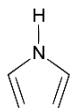
CV:

a) propan-1,2,3-trikarboxylová k.

b) hexan-2,3,5-trikarboxylová k.

c) Z-but-2-enová kyselina

d) pyrrol-3-karboxylová kyselina
(doplňte vzorec)



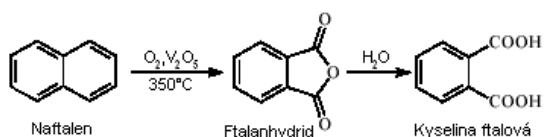
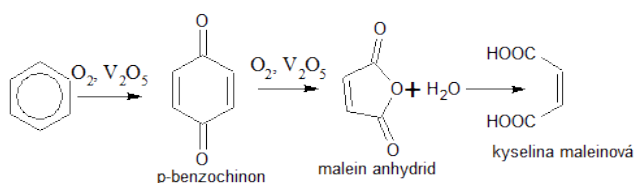
e) naftalen-1,3,5-trikarboxylová k.

f) cyklohexankarboxylová k.

fyzikální vlastnosti:

- většinou krystalické látky

příprava



chemické vlastnosti:

- jsou silnějšími kyselinami

reakce

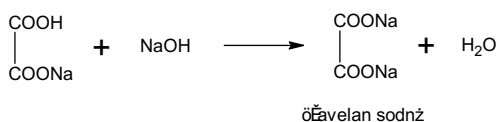
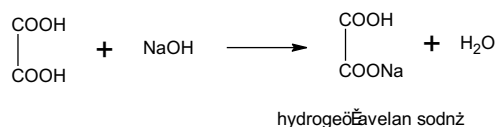
neutralizace
zahřívání

dekarboxylace ($\rightarrow$ karbox. kys. - 1C)
dehydratace ($\rightarrow$ anhydrid)
dekarboxylace + dehydratace ($\rightarrow$ keton)

polykondenzace ($\rightarrow$ PES, PA)

neutralizace - tvorba solí

- tvoří dva druhy solí:



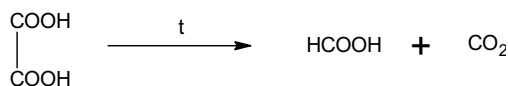
CV:

Zapište rovnici: k. jantarová (butandiová k.) s NaOH a KOH → kalium-natrium-sukcinát (kalium-natrium-butandioát) + H₂O

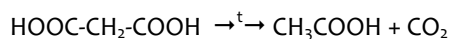
chování při zahřívání

- | | |
|--------------------------------|--|
| a) dekarboxylace | → o 1C kratší monokarboxylová k. (šťavelová, malonová, fumarová a tereftalová) |
| b) dehydratace | → anhydrid (jantarová, glutarová, maleinová, ftalová) |
| c) dehydratace a dekarboxylace | → o 1C kratší cykloketon (kyselina adipová) |

a) **dekarboxylace** (šťavelová, malonová, fumarová a tereftalová) → odštěpení CO₂

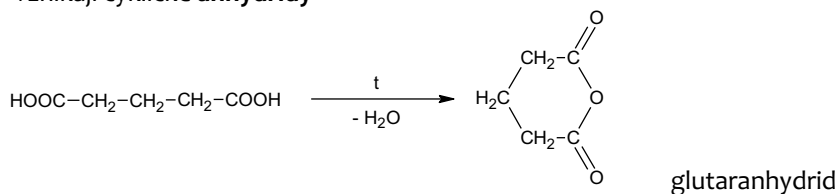


k. malonová



b) **dehydratace** (jantarová, glutarová, maleinová, ftalová) → odštěpení H₂O

- vznikají cyklické **anhydridy**



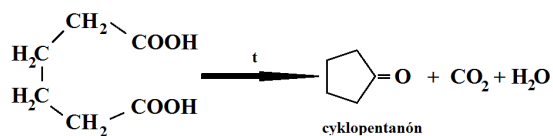
dehydratace k. maleinové (butendiové):

příprava **ftalanhydridu** (k. ftalová = k. benzen-1,2-dikarboxylová)

!!!

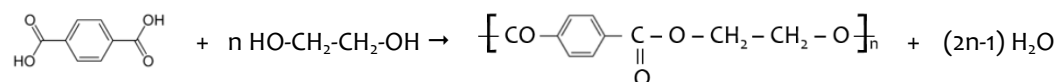
c) **dehydratace a dekarboxylace**

- zahřívání kyseliny adipové !!!

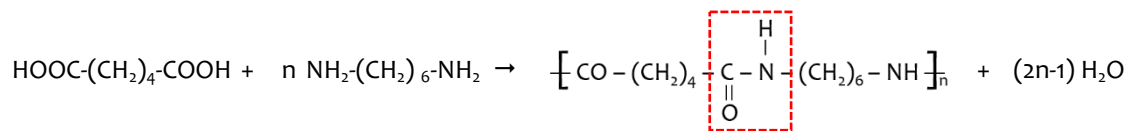


polykondenzace (→PES, PA)

- 1) dikarboxylová kyselina + dvojsytný alkohol → makromolekuly polyesterů (PES)



- 2) dikarboxylová kyselina + diamin → makromolekuly polyamidů (PA)

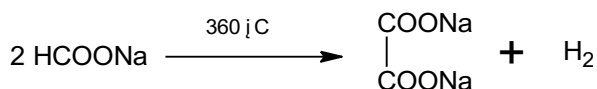


peptidová vazba v **nylonu**

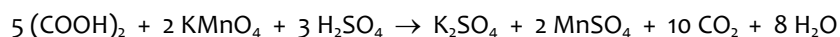
zástupci:

kyselina šťavelová $\text{HOOC} - \text{COOH}$

- bílá krystalická, jedovatá látka
- ve vodě málo rozpustná
- vyrábí se tepelným rozkladem mravenčanu sodného



- možná je i oxidace sacharosy kyselinou dusičnou
- ve formě dihydrátu je velmi stabilní a používá se jako základní látka v odměrné analýze
- zde se využívá její reakce s manganistanem draselným



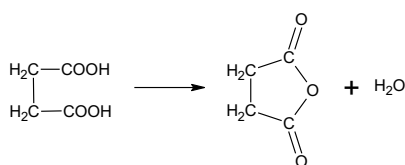
- soli se nazývají šťavelany (oxaláty)

kyselina malonová $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

- slouží k přípravě dalších karboxylových kyselin pomocí tzv. malonesterové syntézy

kyselina jantarová $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

- vyskytuje se v nezralých plodech
- zahřátím se mění na cyklický anhydrid



- její soli se nazývají sukcináty

kyselina adipová $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$

- bezbarvá krystalická látka
- vyrábí se oxidací cyklohexanolu
- zahříváním se mění na cyklopentanon⁵
- používá se na výrobu polyamidových vláken

kyselina ftalová o-benzendikarboxylová

- bílá krystalická látka
- vyrábí se oxidací naftalenu, nebo o-xylenu
- teplem se rozkládá na ftalannhydrid
- používá se na výrobu barviv a indikátorů (fenolftalein)

kyselina tereftalová p-benzendikarboxylová

- vyrábí se oxidací p-xylenu
- používá se na výrobu polyesterových vláken

⁵ probíhá současně dehydratace a dekarboxylace

