



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

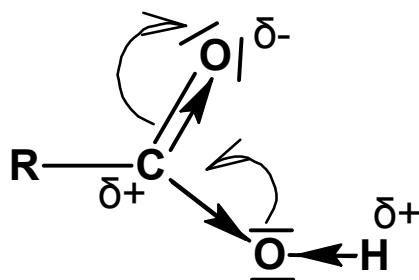
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

CHEMIE OBECNÁ

KARBOXYLOVÉ KYSELINY

Karboxylové kyseliny

- Obsahují karboxylovou skupinu, což je karbonylová skupina s navázanou hydroxylovou skupinou. Obecný vzorec je:

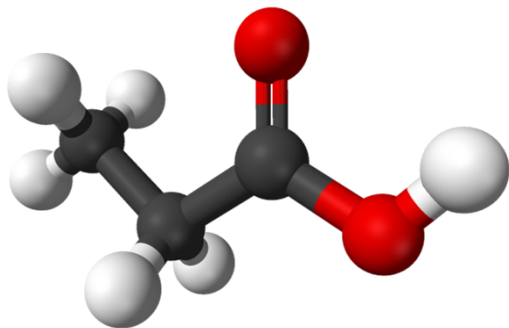
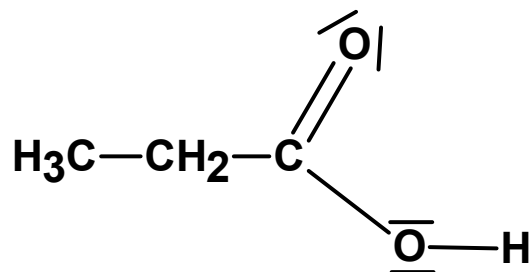


Substituent R může být uhlovodíkový zbytek povahy alkyly, alkenylu či arylu.

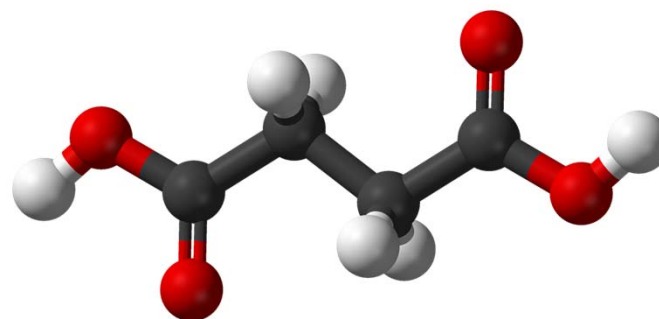
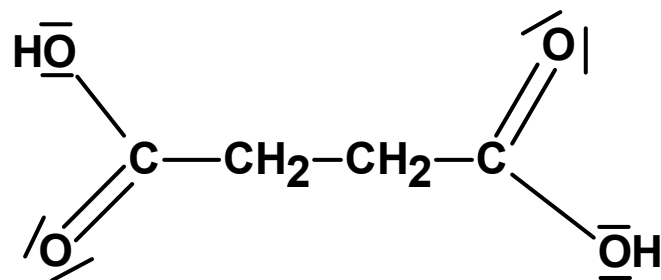
(Poznámka: Pokud je zbytek substituován, jedná se o substituční derivát)

- Karboxylová skupina může být vázána jen na konci řetězce nebo mimo kruh.
- Karboxylové kyseliny dělíme:
 - dle charakteru uhlíkatého skeletu na nasycené, nenasycené, aromatické
 - dle počtu karboxylových skupin na mono-, di- tri-, ...

Karboxylové kyseliny - nasycené

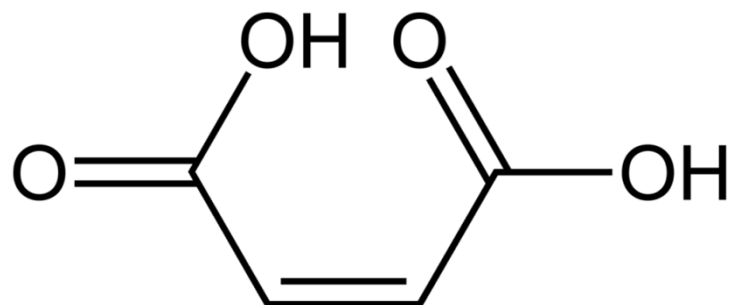


propanová kyselina
propionová kyselina
acidum propionicum

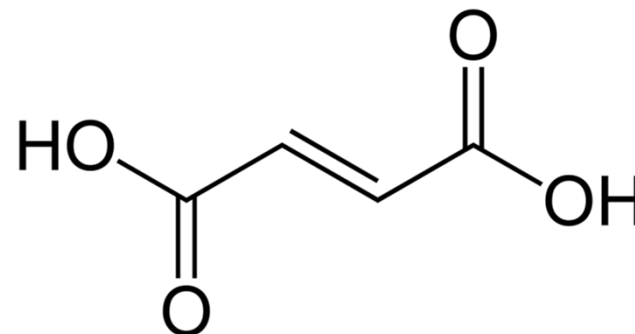
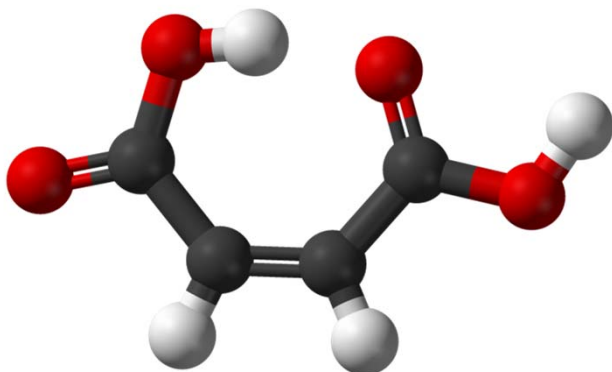


butandiová kyselina
jantarová kyselina
acidum succinicum

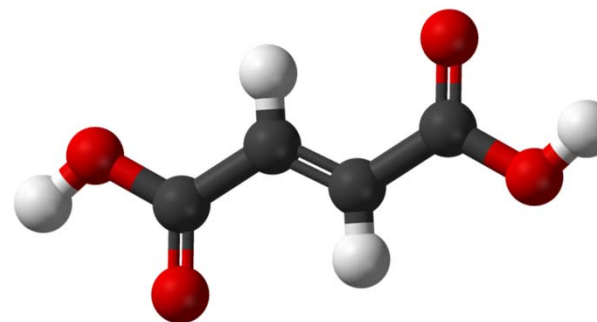
Karboxylové kyseliny - nenasycené



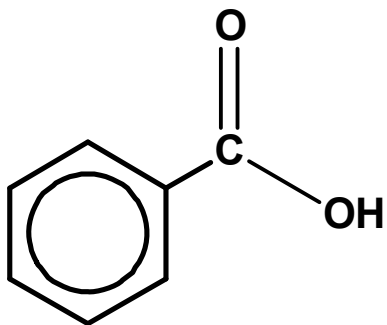
cis - butendiová kyselina
maleinová kyselina
acidum maleinicum



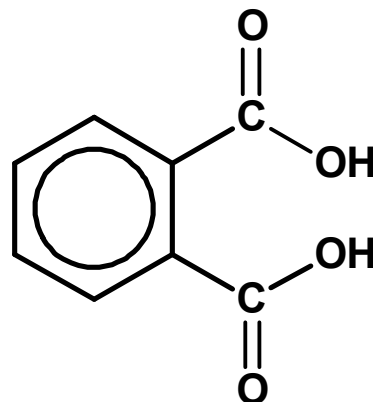
trans - butendiová kyselina
fumarová kyselina
acidum fumaricum



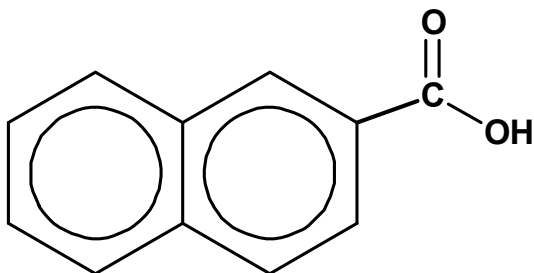
Karboxylové kyseliny - aromatické



benzoová kyselina
acidum benzoicum



benzen – 1, 2 – dikarboxylová kyselina
(ftalová kyselina)

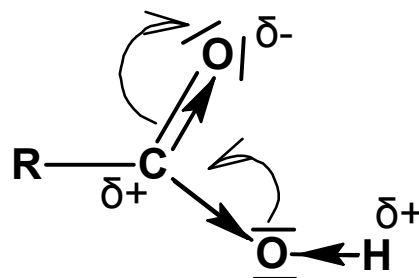


naftalen - 2 - karboxylová kyselina

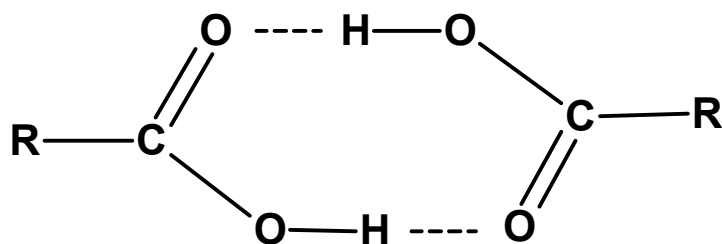
Karboxylové kyseliny - povaha

Povaha karboxylové skupiny

- Karbonylová a hydroxylová skupina se vzájemně ovlivňují, takže karbonylová skupina je méně reaktivní (oproti aldehydům a ketonům), naopak hydroxylová skupina je kyselejší (oproti alkoholům a fenolům). Základní rozložení elektronové hustoty:



- Karboxylové kyseliny snadno tvoří intermolekulární vodíkovou vazbu a tvoří se dimery.

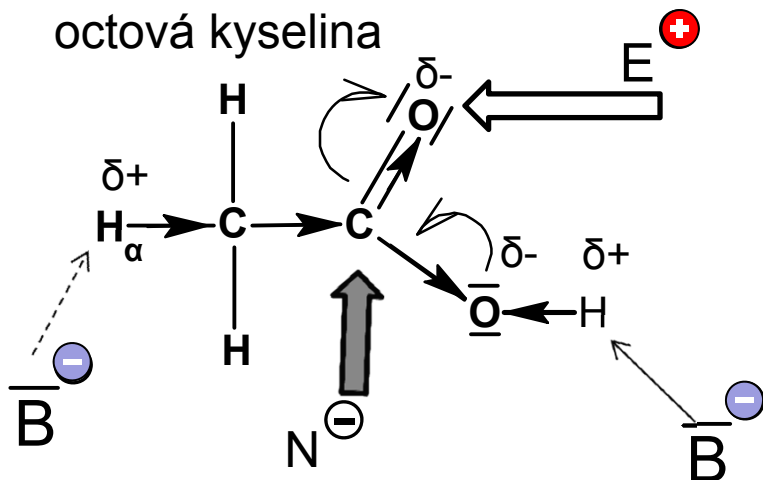


Tvorba dimerů zvyšuje bod varu, např. octová kyselina 118 °C, ale ethanol jen 78 °C.

Karboxylové kyseliny – reakční centra

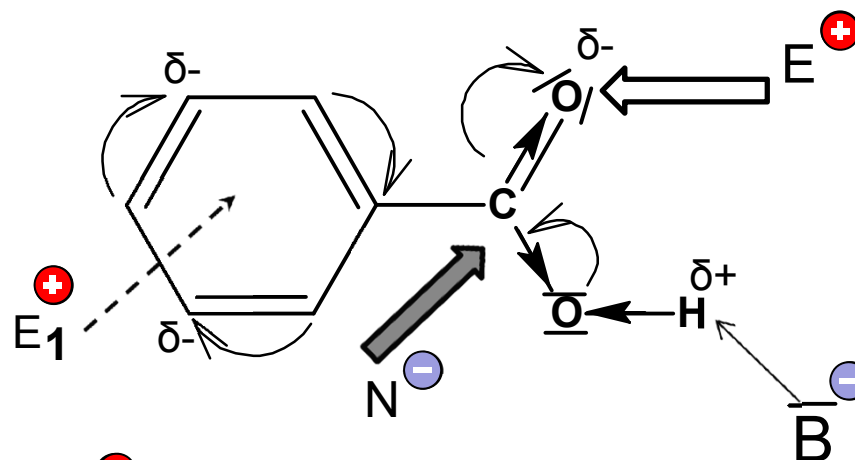
Elektronové posuny a možná reakční centra karboxylových kyselin

octová kyselina



- E^+ Elektrofilní napadení $C=O$
 N^- Nukleofilní napadení $C=O$
 \overline{B} Basické napadení $O-H > H_\alpha$

benzoová kyselina



- E^+ Elektrofilní napadení $C=O$
 N^- Nukleofilní napadení $C=O$
 \overline{B} Basické napadení $O-H$
 E_1^+ Elektrofilní napadení benzenového jádra

Karboxylové kyseliny - reaktivita

- ❑ Karboxylové kyseliny se chovají jako kyseliny, první pohled je tedy jejich chování v acidobasické rovnováze, zajímá nás síla těchto kyselin.
- ❑ Obsahují karbonylovou skupinu, jejíž typickou reakcí je A_N ; podmínky, snadnost a rychlost této reakce jsou ovlivňovány jejím vazebným okolím.
 - Je třeba si uvědomit rozdíl mezi aldehydy a ketony na jedné straně a karboxylovými kyselinami na straně druhé.
 - Zatímco adice u aldehydů a ketonů je konečnou reakcí, u karboxylových kyselin nastává druhý krok, jehož výsledkem je obnovení karbonylové skupiny (zdánlivě to tedy vypadá jako substituce skupiny – OH). Toto je třeba mít u karboxylových kyselin vždy na paměti.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



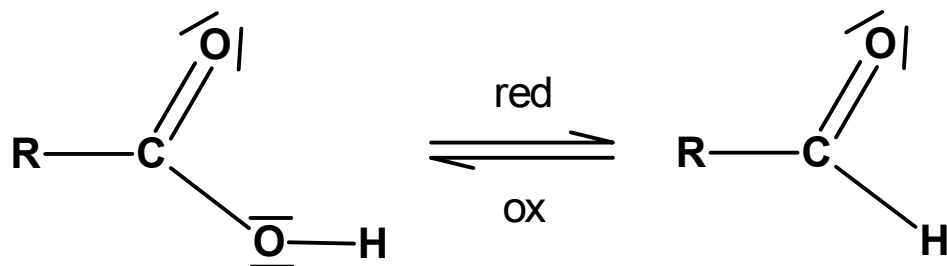
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Karboxylové kyseliny

Karboxylové kyseliny – redoxní reakce

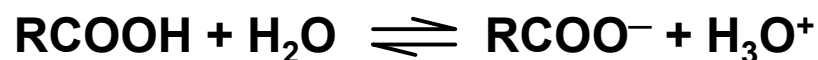
- oxidace karboxylových kyselin: karboxylové kyseliny jsou posledním oxidačním stupněm organických látek, jejich oxidace může být jen úplná, tedy na CO_2 a H_2O .
- redukce karboxylových kyselin: karboxylové kyseliny lze redukovat na odpovídající aldehydy



Karboxylové kyseliny – acidobasické reakce

□ karboxylové kyseliny jako kyseliny

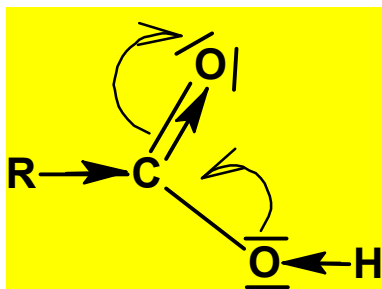
- indukční a mezomerní efekty na karboxylové skupině a možnost stabilizace vzniklého karboxylátového aniontu způsobují značnou kyselost karboxylových kyselin.
- Jejich disociaci, resp. výraz pro konstantu kyselosti (nadbytek vody zahrnut do konstanty) můžeme zapsat:



$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

- ❖ Nesubstituované karboxylové kyseliny patří mezi slabé kyseliny, jejich $\text{p}K_a$ se často pohybuje v rozmezí 4 – 5. Konkrétní síla ovšem závisí na charakteru zbytku R.
- ❖ Pokud obsahuje substituenty, které odčerpávají elektronovou hustotu z karboxylové skupiny, potom se jejich síla zvyšuje.
- ❖ Pokud obsahují substituenty, které zvyšují elektronovou hustotu na karboxylové skupině, potom se jejich síla snižuje.

Karboxylové kyseliny - acidita

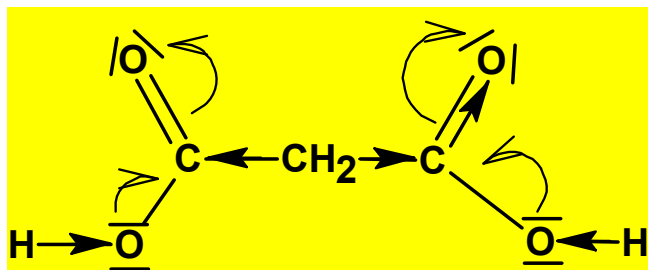


Monokarboxylové kyseliny alifatické⁽¹⁾

		pK _a
HCOOH	mravenčí	3,75
CH ₃ COOH	octová	4,76
CH ₃ CH ₂ COOH	propionová	4,88
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	máselná	4,82
(CH ₃) ₂ CHCOOH	2 - methylpropanová	4,90
(CH ₃) ₃ CCOOH	2, 2 - dimethylpropanová	5,02

(1) Substituenty působí +I efektem, hodnoty pK_a rostou, síla kyselin klesá.

Karboxylové kyseliny - acidita

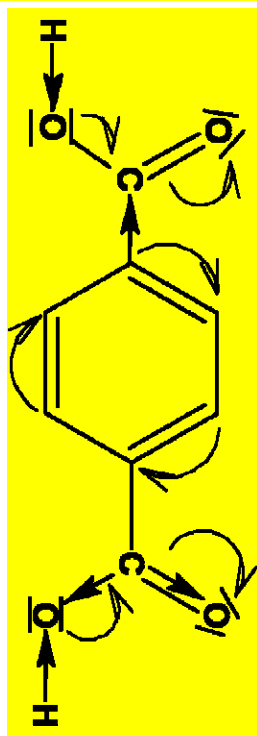
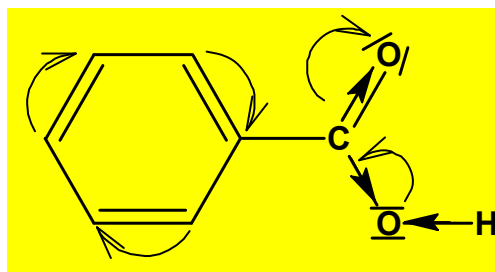


Dikarboxylové kyseliny alifatické ⁽²⁾		pK _{a1}	pK _{a2}
HOOC-COOH	šťavelová	1,27	4,28
HOOC-CH ₂ -COOH	malonová	2,85	5,70
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	jantarová	4,19	5,64
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	glutarová	4,35	5,42
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	adipová	4,43	5,41
(x) CO ₂ · x H ₂ O	„kyselina uhličitá“	6,4	10,2

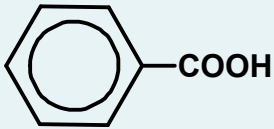
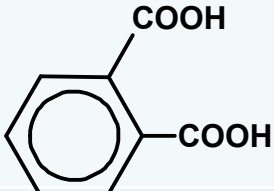
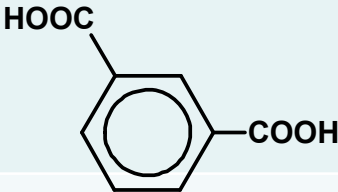

⁽²⁾ Karboxylové skupiny vzájemně „soupeří“ o elektrony, hodnoty pK_a jsou oproti monokarboxylovým kyselinám (se stejným počtem uhlíků) nižší, kyseliny jsou silnější, se vzdáleností skupin –COOH však vliv klesá.

(x) Pro srovnání; většina organických kyselin vytěsňuje CO₂ z uhličitánů.

Karboxylové kyseliny - acidita



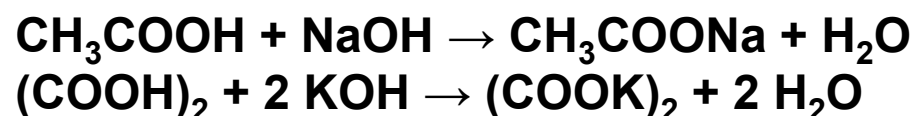
Aromatické karboxylové kyseliny ⁽³⁾

		pK_{a1}	pK_{a2}
	benzoová	4,36	-
	ftalová	2,96	5,40
	isoftalová	3,82	4,60
	tereftalová	4,03	4,46

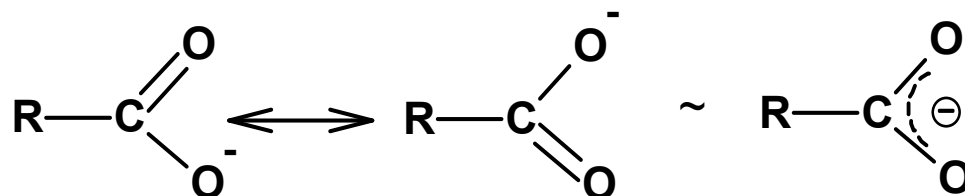
⁽³⁾ U ftalových kyselin skupiny $-COOH$ vzájemně „soupeří“ o elektrony, hodnoty pK_{a1} jsou oproti benzoové kyselině nižší, kyseliny jsou silnější, se vzdáleností skupin $-COOH$ však vliv klesá.

Karboxylové kyseliny - acidita

- Karboxylové kyseliny reakcemi s basemi tvoří soli. Např.:



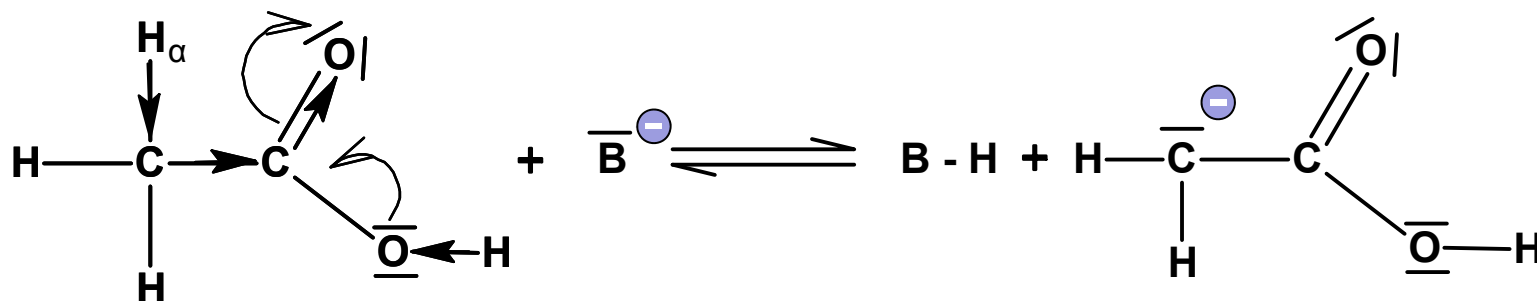
- V aniontu (soli) jsou oba dva atomy kyslíku rovnocenné, neboť dochází k delokalizaci elektronů po systému O – C – O:



- Soli karboxylových kyselin s dlouhým řetězcem (často vznikají alkalickou hydrolýzou tuků) jsou mýdla (povrchově aktivní látky).

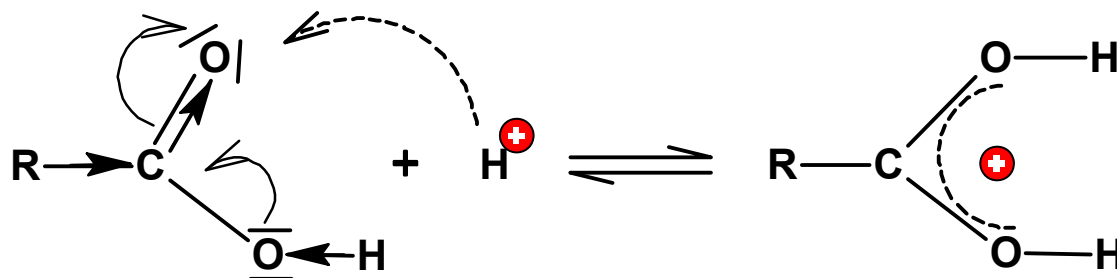
Karboxylové kyseliny – acidita (H_{α})

- Druhým možným místem ataku base je atak H_{α} (obdobně jako aldehydů a ketonů), atak je snadnější u derivátů kyselin:



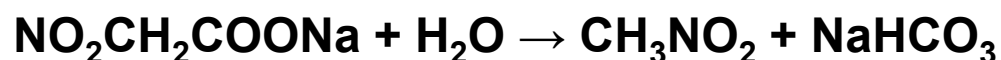
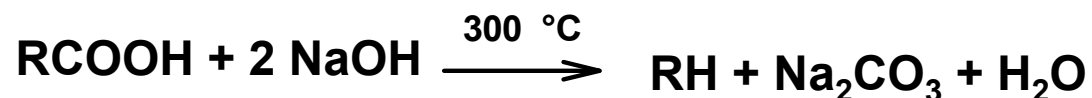
Karboxylové kyseliny - basicita

- karbonylová skupina může být atakována elektrofilně (např. H^+), chová se jako base. Vzniklý karboxoniový ion je nestabilní, reakce musí dále pokračovat. (Takto je např. zahajována esterifikace)



Karboxylové kyseliny - dekarboxylace

- **dekarboxylace:** reakce, při níž dochází k rozkladu skupiny – COOH a uvolnění CO₂, uhlíkatý řetězec se zkracuje o jeden atom uhlíku. Alkyl- a arylkarboxylové kyseliny reagují obtížně, dekarboxylaci podléhají jejich soli při tavení s alkalickými hydroxidy. Snadněji reagují substituované kyseliny (zvláště v poloze α, ty již při zahřívání vodných roztoků solí), nenasycené kyseliny při zahřívání nad 100 °C:



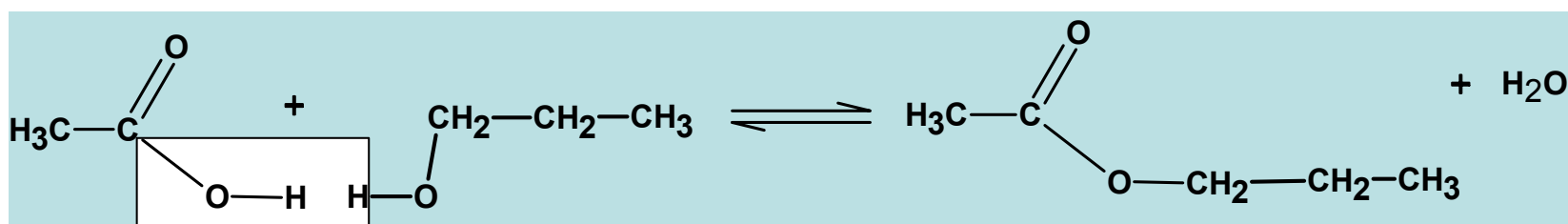
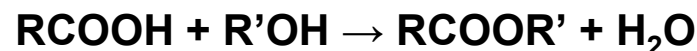
Dekarboxylace může mít i radikálový průběh, může probíhat i elektrochemicky (pak je oxidací; Kolbeho syntéza), vznikající alkylradikály pak koligují na alkan:



Dekarboxylace je významnou reakcí v metabolismu živé hmoty.

Karboxylové kyseliny - esterifikace

- ❑ esterifikace je reakce karboxylových kyselin s hydroxyderiváty, nejčastěji s alkoholy, ale také s přírodními látkami, např. sacharidy
- ❑ Průběh reakce odpovídá nukleofilní adici na karbonylové skupině
- ❑ reakce může probíhat jen v kyselém, příp. neutrálním prostředí (v alkalickém prostředí vzniká sůl, tuto nelze esterifikovat!).
- ❑ Většinou je nezbytná kyselá katalýza.
- ❑ Souhrnně lze reakci popsat takto:



octová kyselina + propan – 1 – ol → propyl - acetát + voda

Karboxylové kyseliny - esterifikace

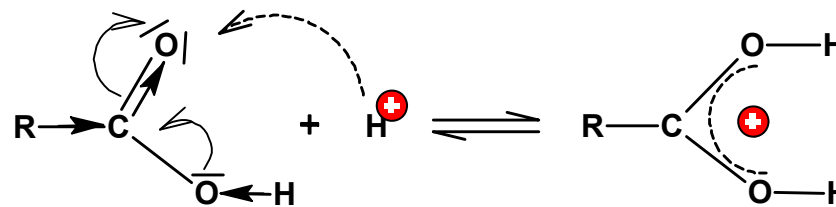
- ❑ Reakce probíhá tak, že můstkový kyslík odpovídá hydroxysloučenině, kyslík hydroxylové skupiny z - COOH je součástí vznikající vody.
- ❑ Reakce je rovnovážná, ve směru produktů se rovnováha posunuje přebytkem hydroxysloučeniny, resp. odstraňováním z jednoho produktů (např. vody, zachytávané koncentrovanou kyselinou sírovou).

✓ Poznámka: Další reakce karboxylových kyselin jsou řazeny k derivátům

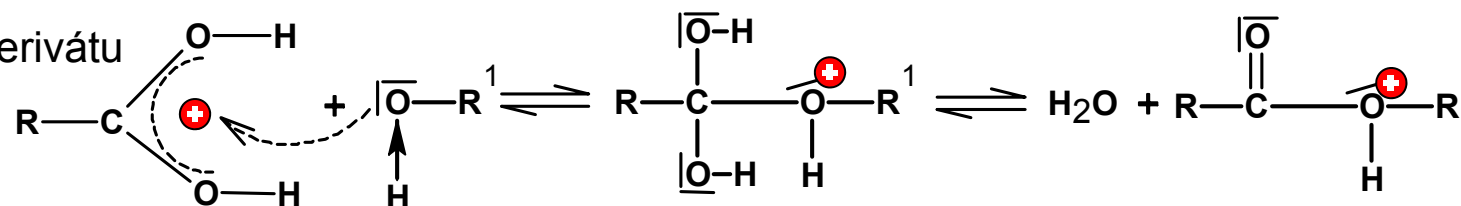
Karboxylové kyseliny - esterifikace

Obecný průběh esterifikace:

Protonace karbonylové skupiny

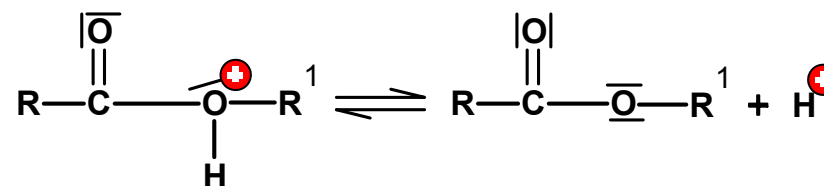


Adice hydroxyderivátu



Obnova karbonylu; odštěpení vody

Zpětné odštěpení protonu, tvorba produktu



Karboxylové kyseliny - využití

