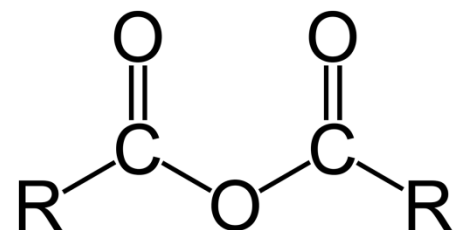
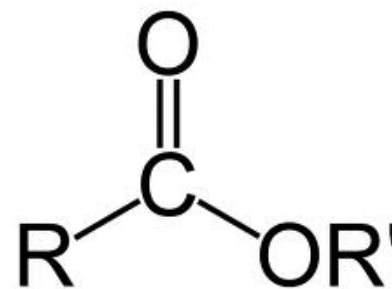
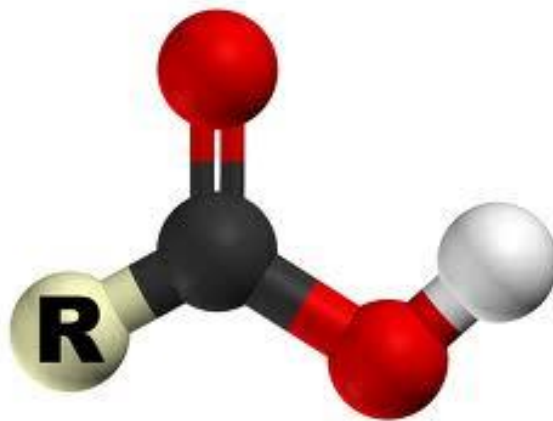
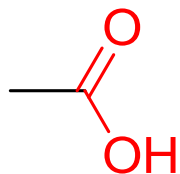


Karboxylové kyseliny a jejich funkční deriváty



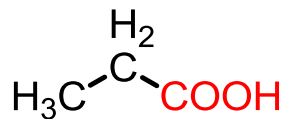
Úvod

Karboxylové kyseliny jsou nejdůležitější organické kyseliny. Jejich funkční skupina je karboxylová skupina a tento název je složen ze slov **karbonyl** a **hydroxyl**.

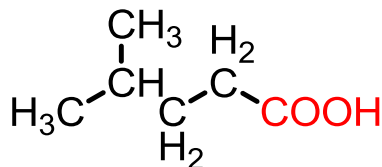


Názvosloví karboxylových kyselin.

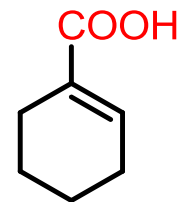
Podle systematického názvosloví jsou jejich názvy odvozeny od mateřských uhlovodíků pomocí zakončení **-ová kyselina**. U cyklických sloučenin se tvoří z názvu uhlovodíku, který dostaneme odtržením karboxylové skupiny, a zakončení **karboxylová kyselina**.



propanová kyselina
(propionová)

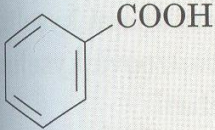
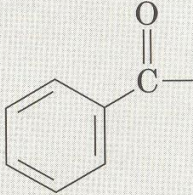
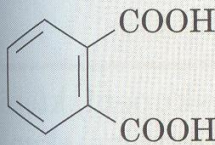
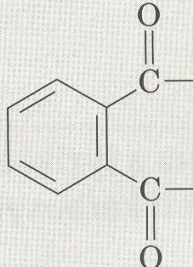


4-methylpentanová kyselina



cyklohex-1-enkarboxylová
kyselina

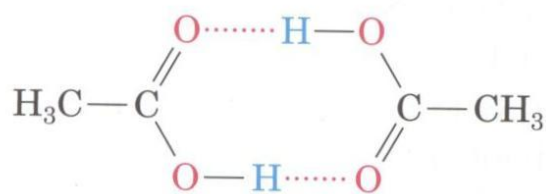
Triviální názvy

Karboxylová kyselina		Acyl	
Struktura	Název	Název	Struktura
HCOOH	mravenčí	formyl	HCO–
CH ₃ COOH	octová	acetyl	CH ₃ CO–
CH ₃ CH ₂ COOH	propionová	propionyl	CH ₃ CH ₂ CO–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	máselná	butyryl	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO–
(CH ₃) ₃ CCOOH	pivalová	pivaloyl	(CH ₃) ₃ CCO–
HOOC-COOH	šťavelová	oxalyl	–OCCO–
HOOCC-CH ₂ -COOH	malonová	malonyl	–OCCH ₂ CO–
HOOCC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	jantarová	sukcinyl	–OC(CH ₂) ₂ CO–
HOOCC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	glutarová	glutaryl	–OC(CH ₂) ₃ CO–
HOOCC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	adipová	adipoyl	–OC(CH ₂) ₄ CO–
H ₂ C=CHCOOH	akrylová	akryloyl	H ₂ C=CHCO–
H ₂ C=C(CH ₃)COOH	methakrylová	methakryloyl	H ₂ C=C(CH ₃)CO–
HOOCC-CH=CHCOOH	{ maleinová (<i>cis</i> -) fumarová (<i>trans</i> -)	{ maleinoyl fumaroyl }	–OCCH=CHCO–
	benzoová	benzoyl	
	ftalová	ftaloyl	

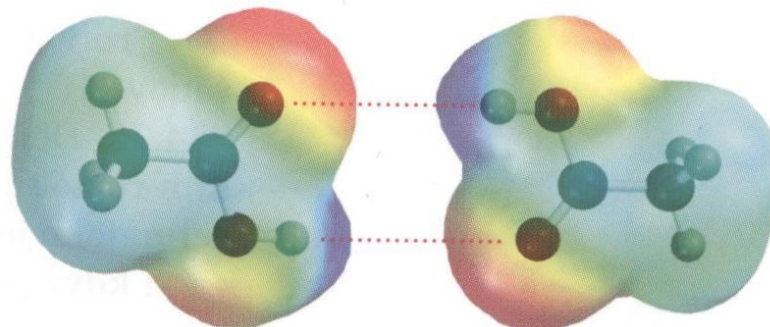
Fyzikální vlastnosti karboxylových kyselin

Tabulka 11.2. Fyzikální vlastnosti některých karboxylových kyselin.

Vzorec	Název	t.v. °C	t.t. °C	Rozpustnost g/100g H ₂ O při 25°C
HCOOH	mravenčí	101	8	∞
CH ₃ COOH	octová	118	17	∞
CH ₃ CH ₂ COOH	propionová	141	-22	∞
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	másečná	164	-8	∞
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	kapronová	205	-1,5	1.0
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	kaprinová	240	17	0.06
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	kaprová	270	31	0.01
C ₆ H ₅ COOH	benzoová	249	122	0.4

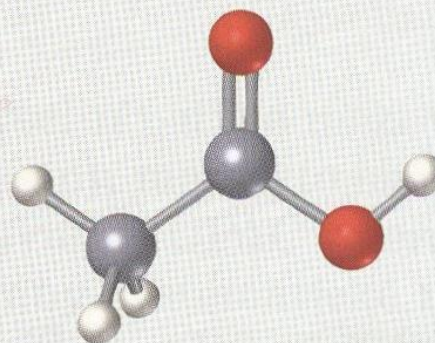
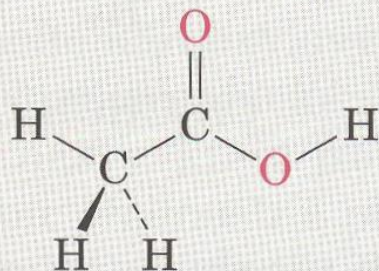


dimer octové kyseliny



Struktura karboxylových kyselin

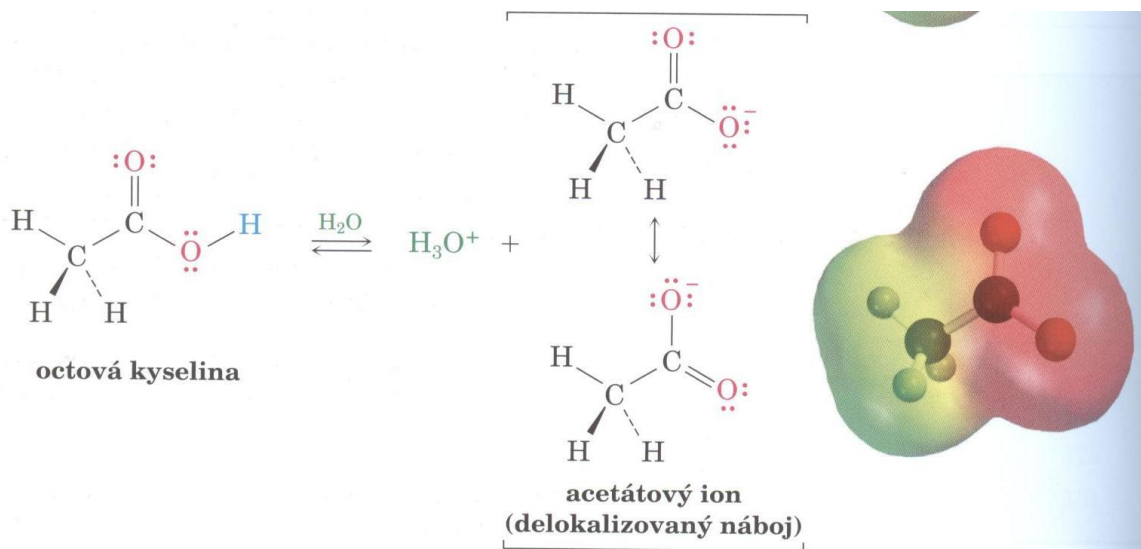
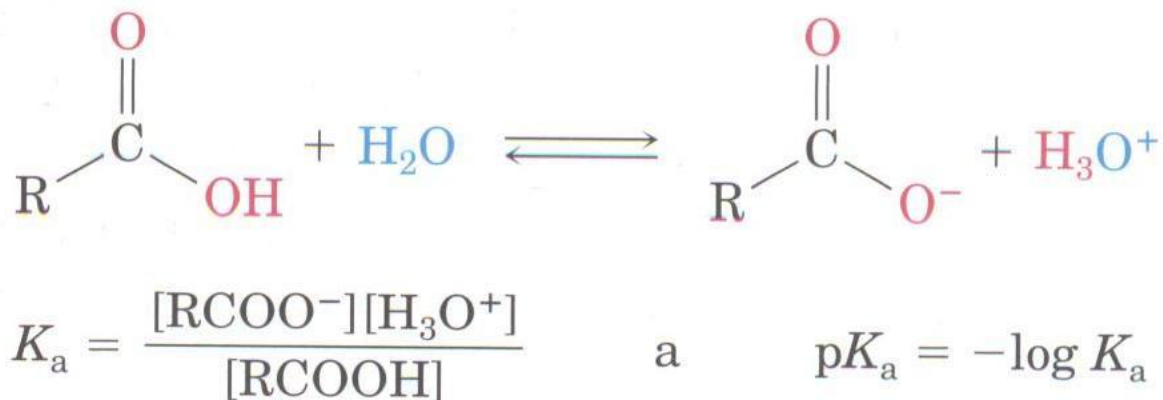
TABULKA 20.2 Délky vazeb a vazebné úhly v octové kyselině



Vazebný úhel	(stupně)	Vazebná délka	(pm)
C—C=O	119	C—C	152
C—C—OH	119	C=O	125
O=C—OH	122	C—OH	131

Kyselost a disociační konstanty karboxylových kyselin

Karboxylové kyseliny disociují ve vodě za vzniku karboxylového anionu a protonu.



TABULKA 20.4 Kyselost některých karboxylových kyselin

Struktura	K_a	pK_a
F_3CCOOH	0,59	0,23
FCH_2COOH	$2,6 \cdot 10^{-3}$	2,59
$ClCH_2COOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
$BrCH_2COOH$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,68
ICH_2COOH	$7,5 \cdot 10^{-4}$	3,12
$HCOOH$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
$HOCH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
C_6H_5COOH	$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19
$H_2C=CHCOOH$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	4,25
CH_3COOH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
CH_3CH_2COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,87
CH_3CH_2OH (ethanol)*	(10^{-16})	(16)

silnější kyselina

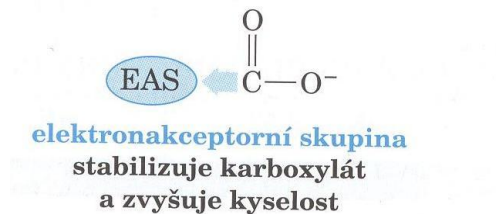


slabší kyselina

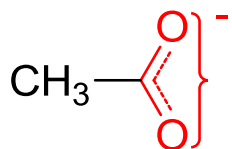
* Hodnota pro ethanol je uvedena pro srovnání.

Vliv struktury na disociační konstantu, indukční efekt

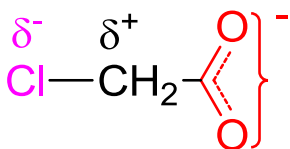
Nejdůležitějším faktorem odpovědným za rozdíl kyselosti je indukční efekt skupin těsně sousedících s karboxylovou skupinou.



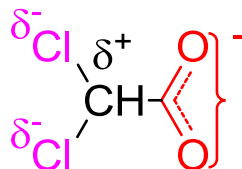
Podobně jako u alkoholů a fenolů zde platí pravidlo, které říká, že elektronakceptorové skupiny (halogeny, nitro, kyano, atd.) zvyšují disociační konstantu a elektrondonorové skupiny ji naopak snižují.



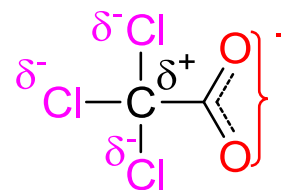
octan



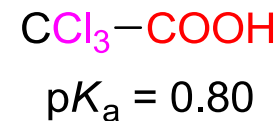
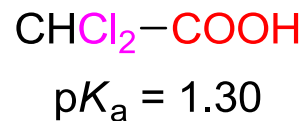
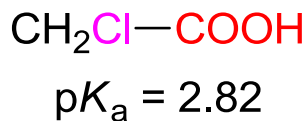
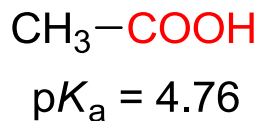
chlorooctan

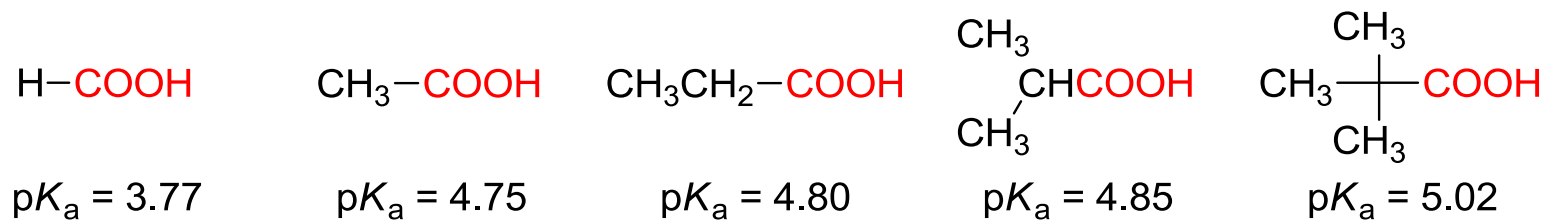
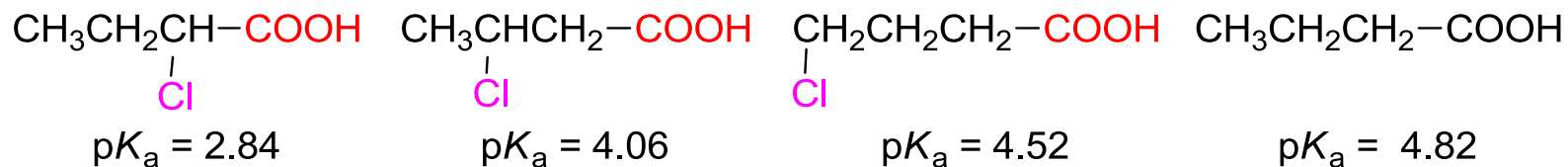


dichlorooctan



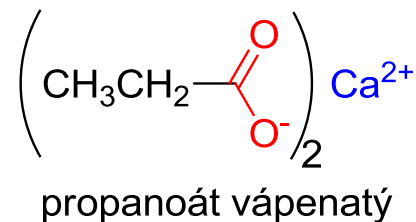
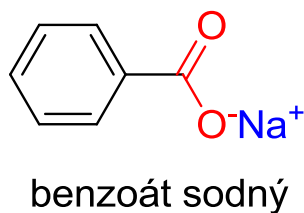
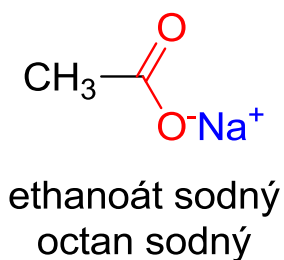
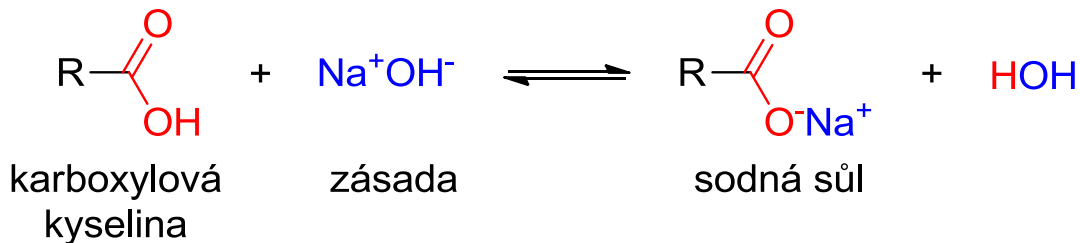
trichlorooctan



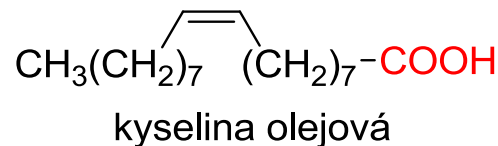
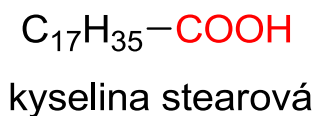
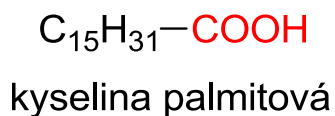


Tvorba solí karboxylových kyselin

Karboxylové kyseliny vytvářejí nejrůznější soli například reakcí s hydroxidy nebo uhličitany kovů.



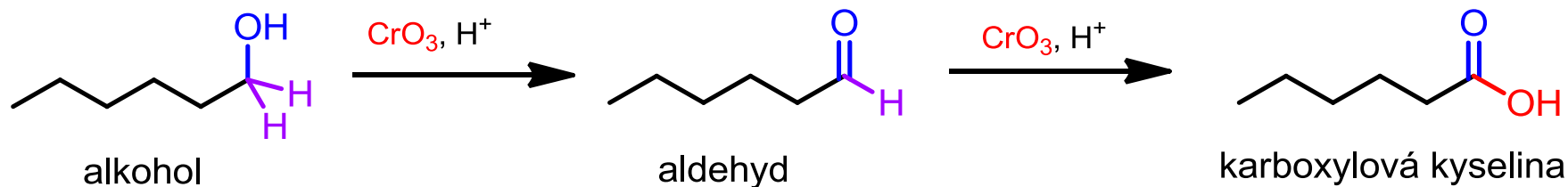
Některé soli karboxylových sloučenin jsou velmi důležité a setkáváme se s nimi i v běžném životě. Například octan hlinitý se používá v lékařství k obkladům při otocích. Octan olovičitý je oxidační činidlo. Sodné soli vyšších mastných kyselin (palmitové, stearové, olejové, atd.) se používají jako mýdla.



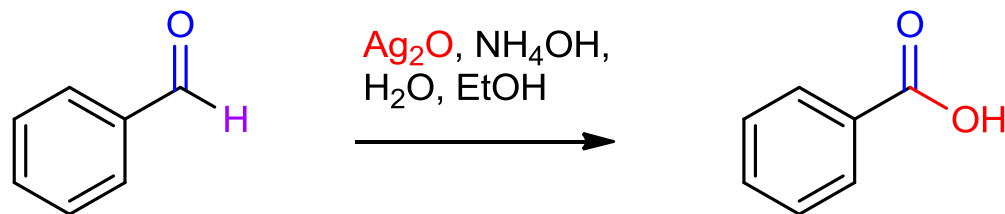
Příprava karboxylových kyselin

Oxidace primárních alkoholů

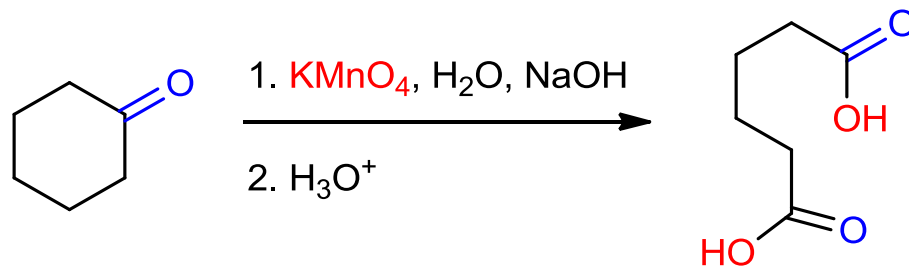
Pro tuto reakci se nejčastěji používají oxidační činidla jako manganistých draselný (KMnO_4), oxid chromový (CrO_3), kyselina dusičná a v případě aldehydů Ag_2O .



Tollensova reakce

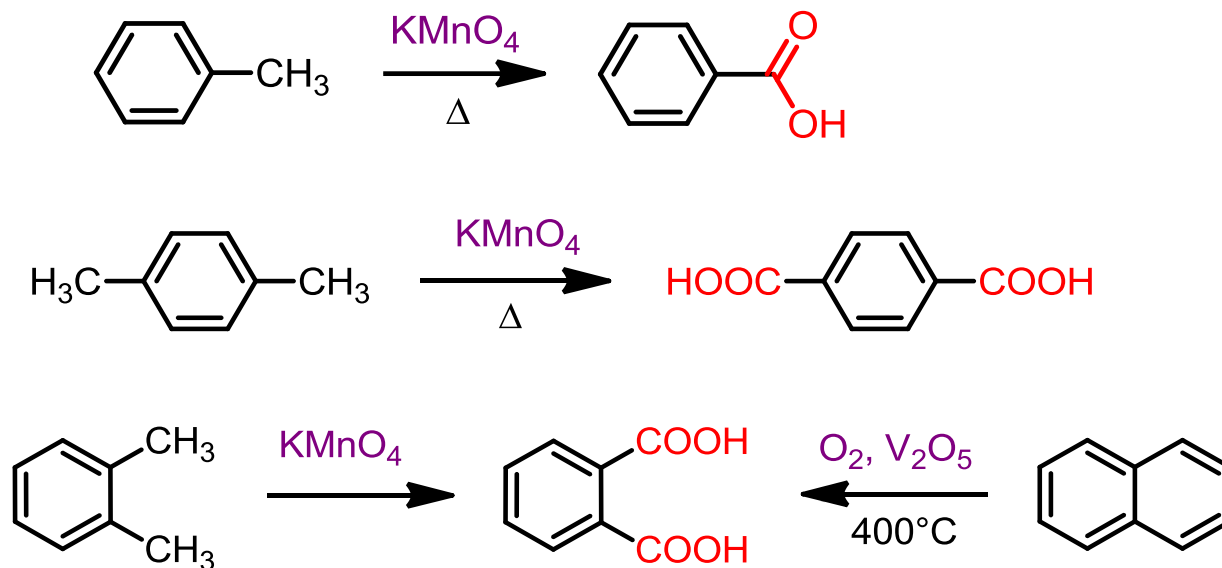


Ketony lze oxidovat pouze velmi silnými činidly na dikyseliny

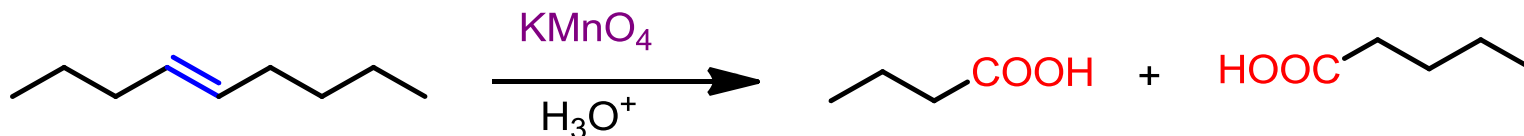


Oxidace alkylových skupin na aromátech

Aromatické karboxylové kyseliny je možné připravit oxidací (KMnO_4 nebo $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) postranního řetězce navázaného na aromatický kruh.

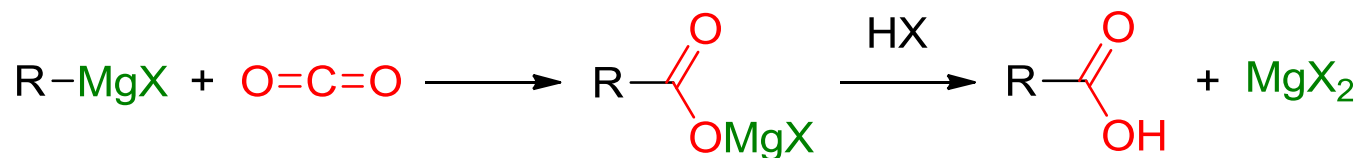


Karboxylové kyseliny je možné také připravit oxidačním štěpením (KMnO_4) alkenů.



Reakce Grignardových činidel s CO₂

Grignardova činidla se adují na karbonylovou skupinu oxidu uhličitého za vzniku kyselin.

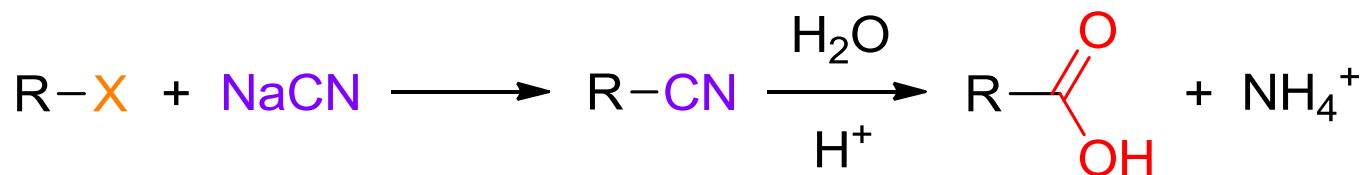
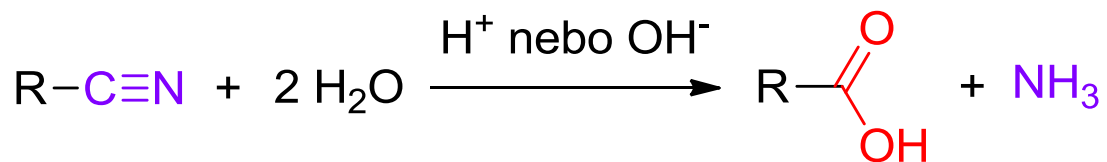


Reakce dává vysoké výtěžky a hodí se pro přípravu jak alifatických, tak aromatických karboxylových kyselin.

V tomto případě je dobré si všimnout, že na rozdíl od předešlých metod, dochází k prodloužení uhlíkatého řetězce o jeden atom uhlíku, než bylo v mateřském alkyl nebo arylhalogenidu.

Hydrolýza nitrilů

Nitrily mohou být hydrolyzovány na karboxylové kyseliny buď v kyselém nebo bazickém prostředí.

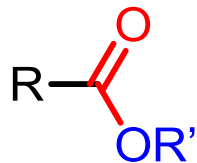


Názvosloví nitrilů vychází z názvosloví odpovídajících mateřských uhlovodíků. K názvu mateřského uhlovodíku se přidá přípona *-nitril* (například, butan, butannitrile atd).

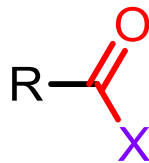
Funkční deriváty karboxylových kyselin



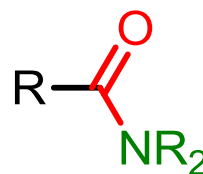
nitril



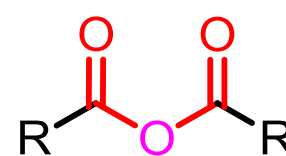
ester



X = Cl, Br, I
acylhalogenid



amid



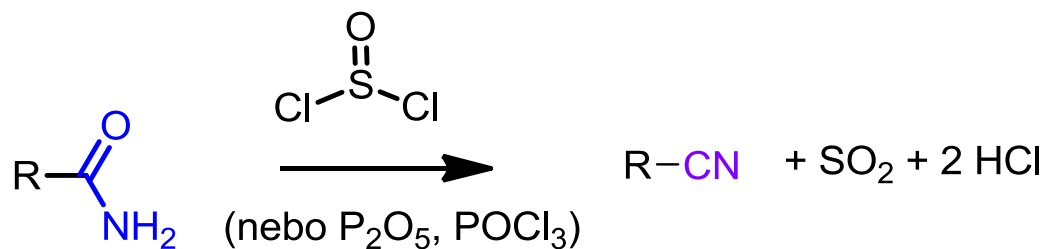
anhydrid

Příprava nitrilů

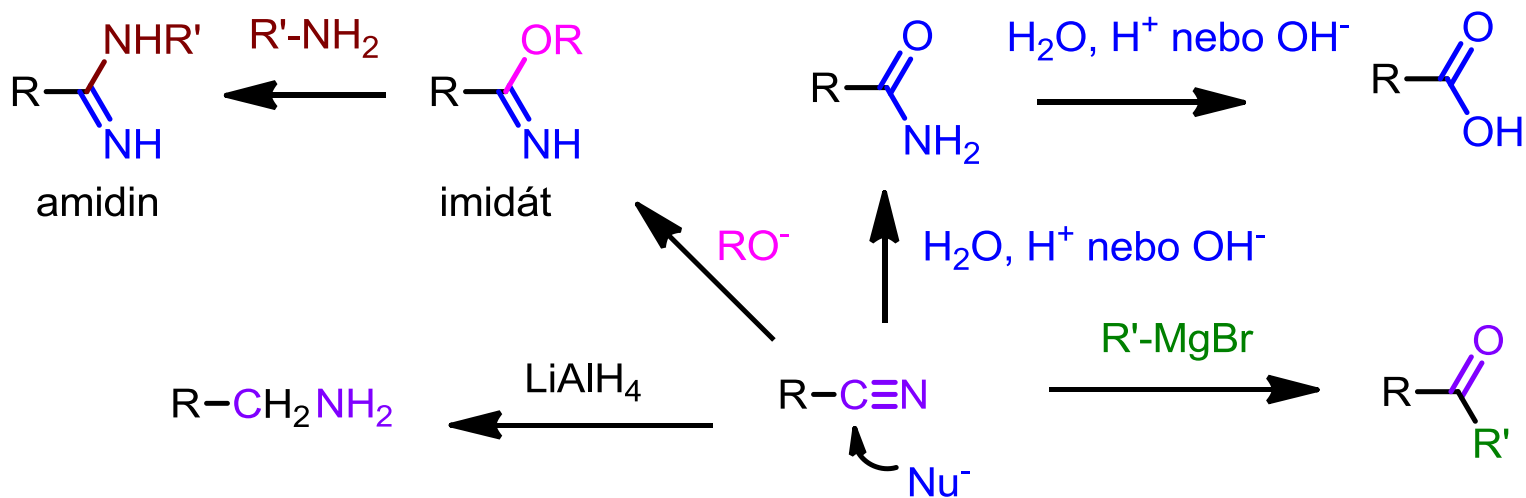
Reakce halogenalkanů s kyanidy



Dehydratace amidů

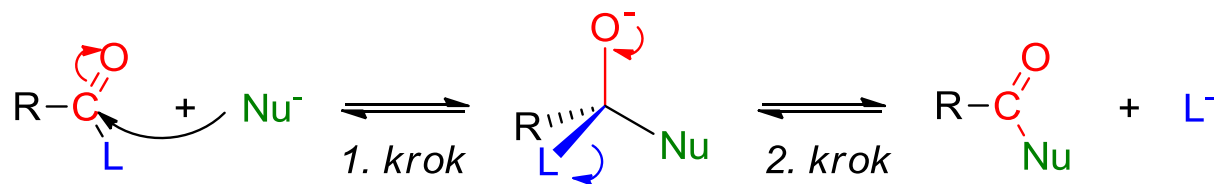


Reaktivita nitrilů

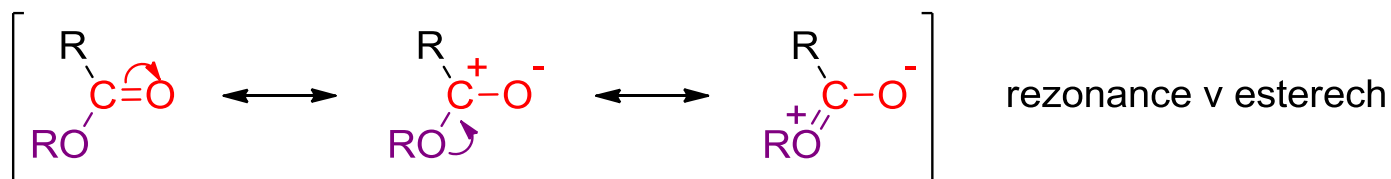
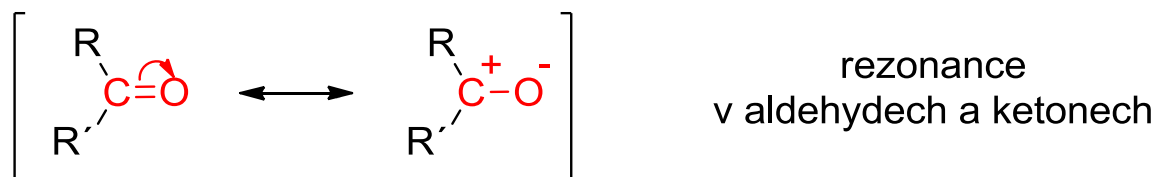


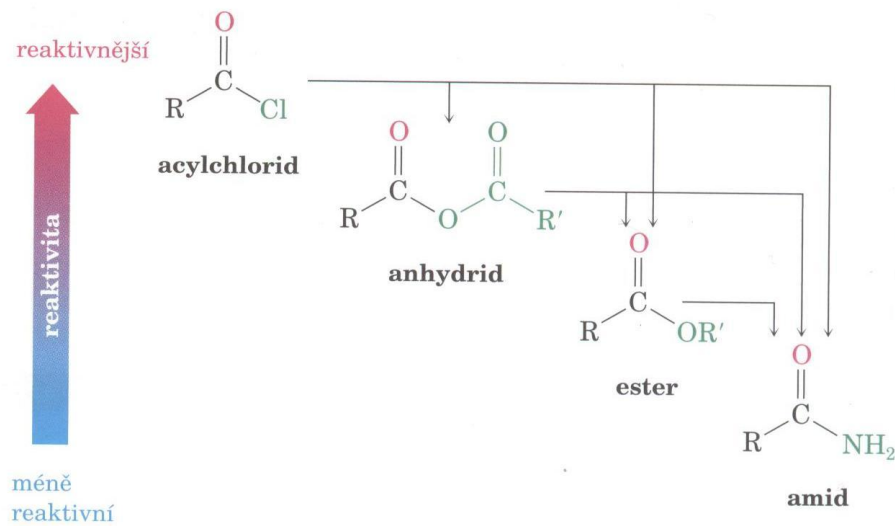
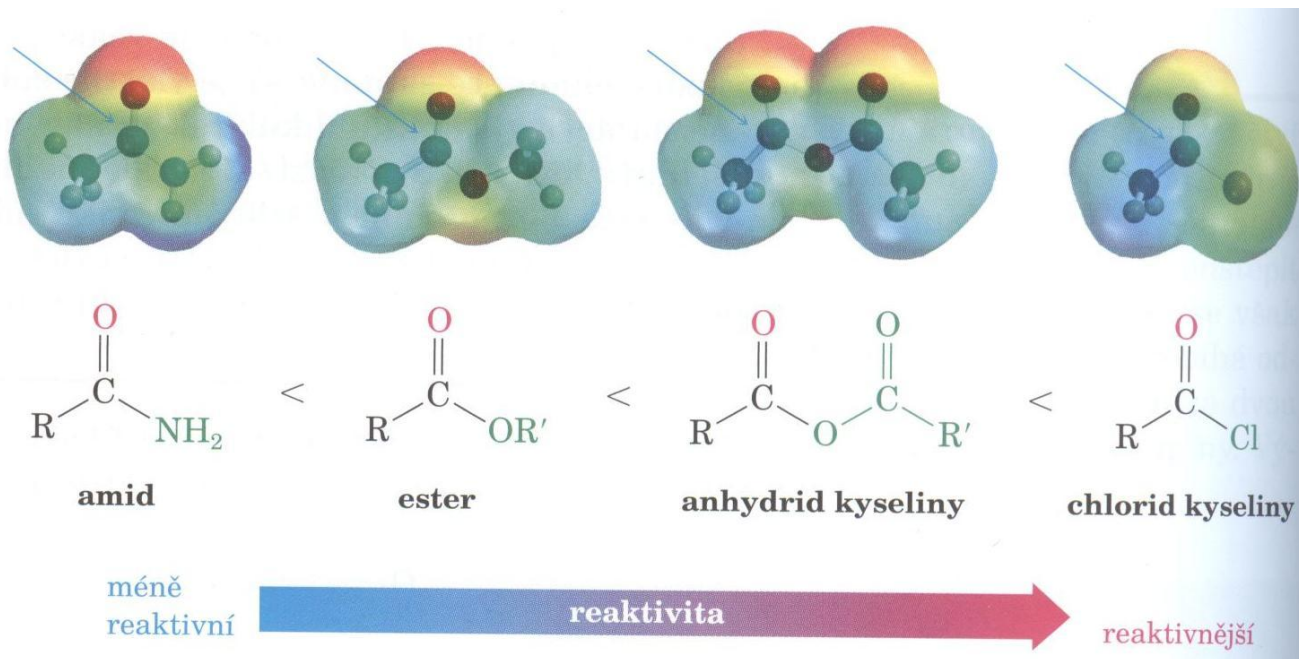
Reaktivita derivátů karboxylových kyselin

Většina reakcí karboxylových kyselin, esterů a podobných sloučenin zahrnuje nukleofilní atak na karbonylovou skupinu.



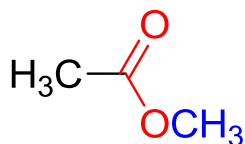
Z obecného hlediska jsou estery vůči nukleofilnímu ataku méně reaktivní než aldehydy a ketony. To je dáno tím, že pozitivní náboj na atomu uhlíku karbonylové skupiny může být delokalizován mezi dvěma atomy kyslíku a tak je atom uhlíku karbonylové skupiny je méně pozitivní.



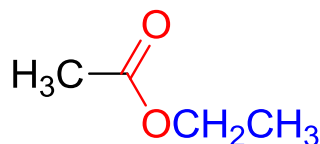


Estery

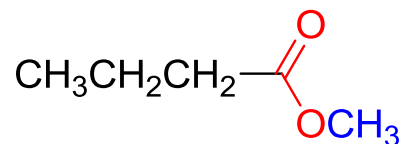
Estery jsou deriváty karboxylových kyselin u nichž je –OH skupina nahrazena –OR skupinou



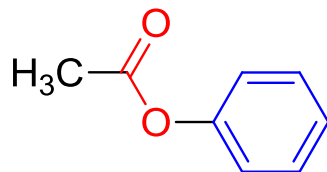
methyl ethanoát
t.v. 57 °C



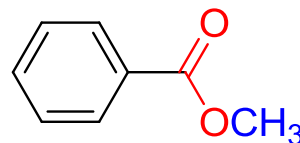
ethyl ethanoát
t.v. 77 °C



methyl butanoát
t.v. 102,3 °C



fenyl ethanoát
t.v. 195,7 °C

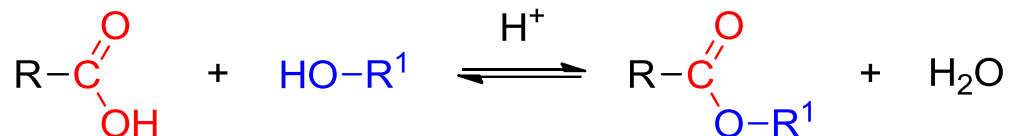


methyl benzoát
t.v. 196,6 °C

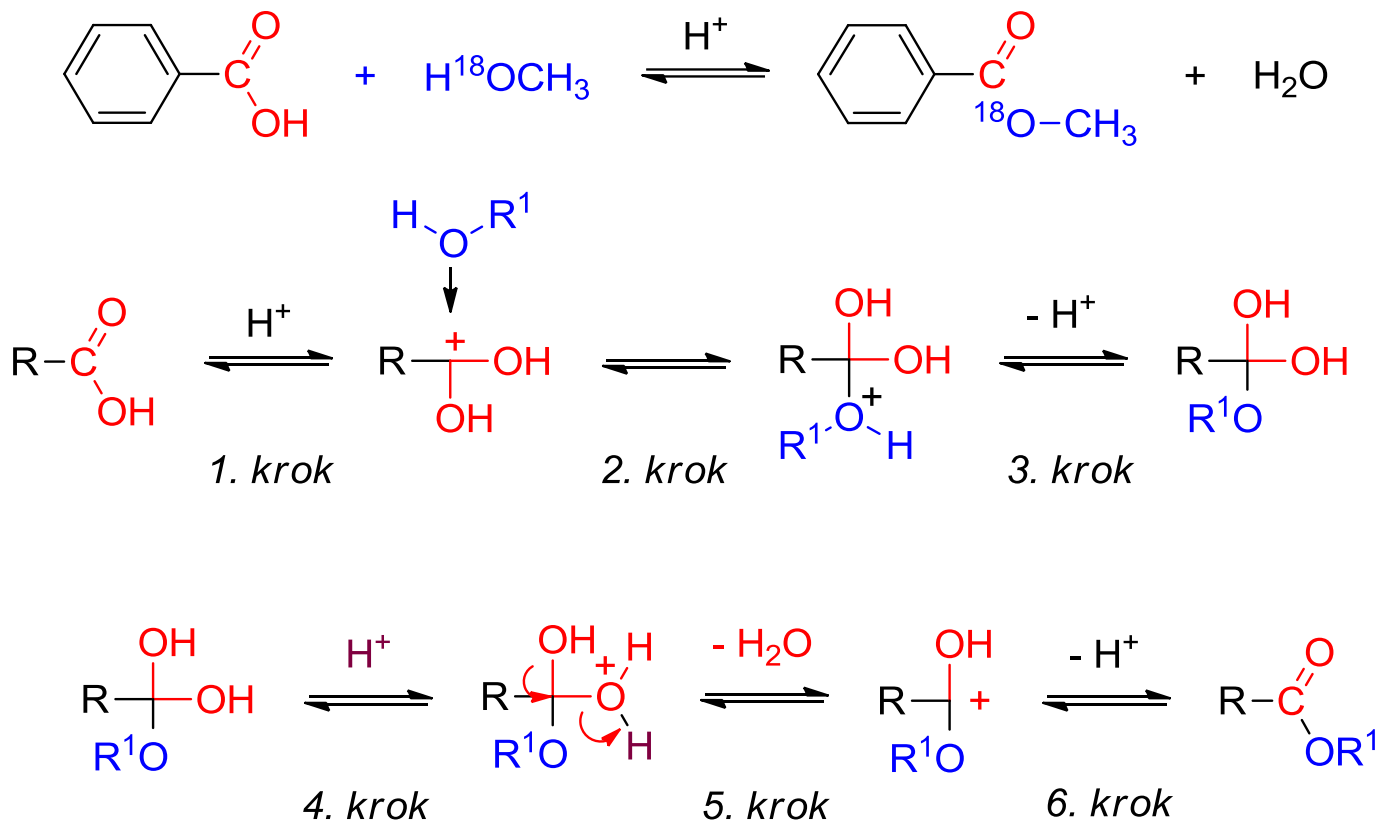
Většina esterů jsou příjemně vonící látky, které odpovídají za vůni či chuť v mnoha druzích ovoce a květin.

Syntéza esterů

Nejběžnější příprava esterů je založena na reakci karboxylových kyselin s alkoholy v přítomnosti kyselých katalyzátorů (HCl, H₂SO₄, CH₃C₆H₄SO₃H, atd.)

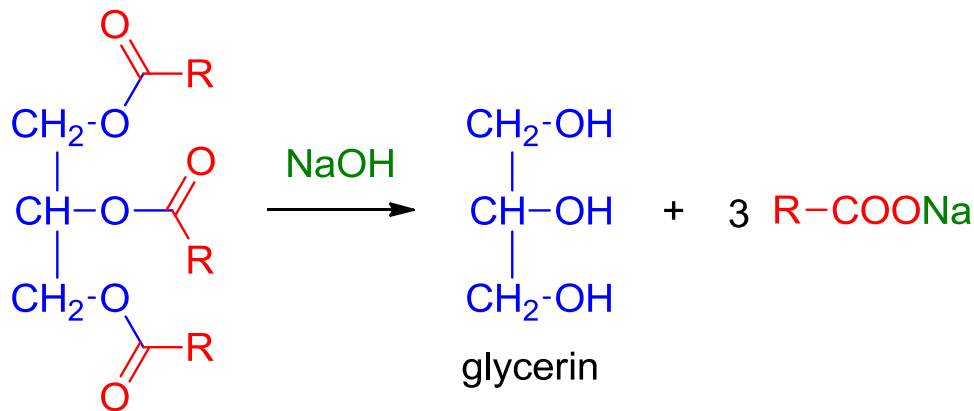
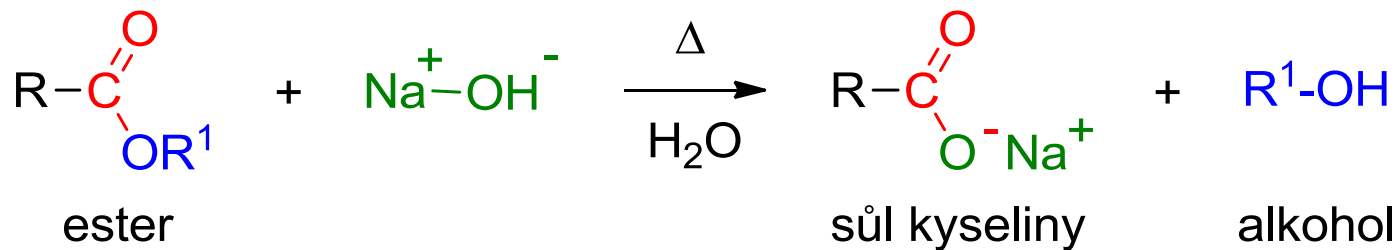


Mechanismus kyselě katalyzované esterifikace

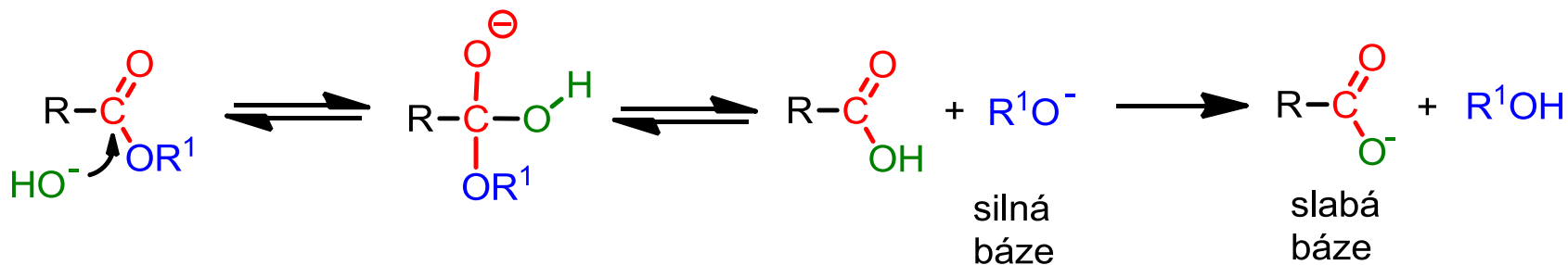


Hydrolýza esterů

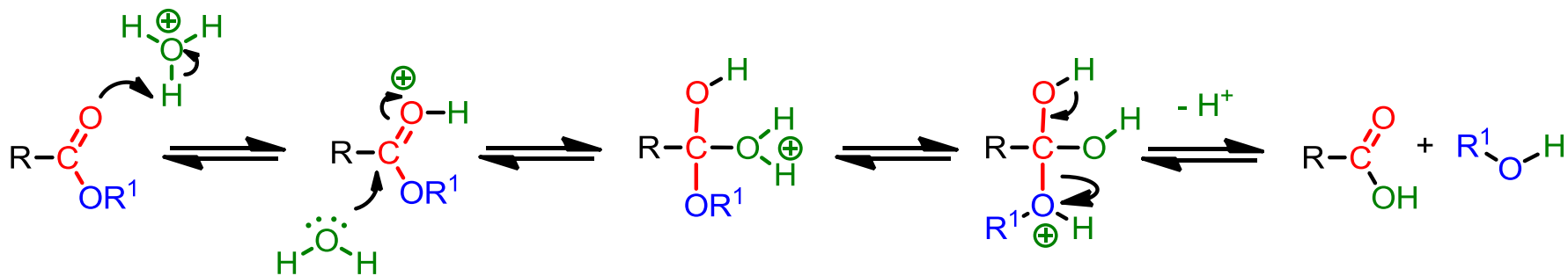
Bazická (alkalická) hydrolýza esterů se nazývá zmýdelnatění (saponifikace, z latinského sapon – mýdlo), protože se tato reakce používala při přípravě mýdla z tuků.



Bazická hydrolyzá esterů

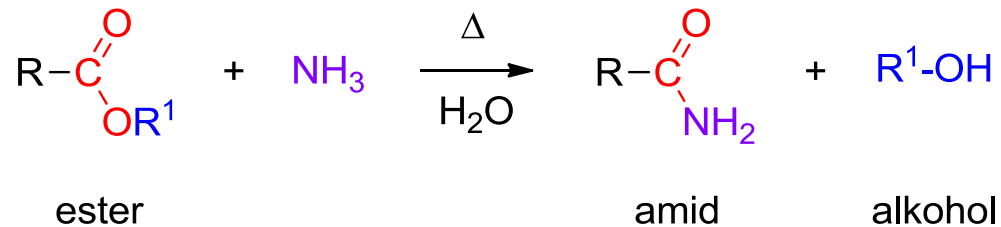


Kyselá hydrolyzá esterů



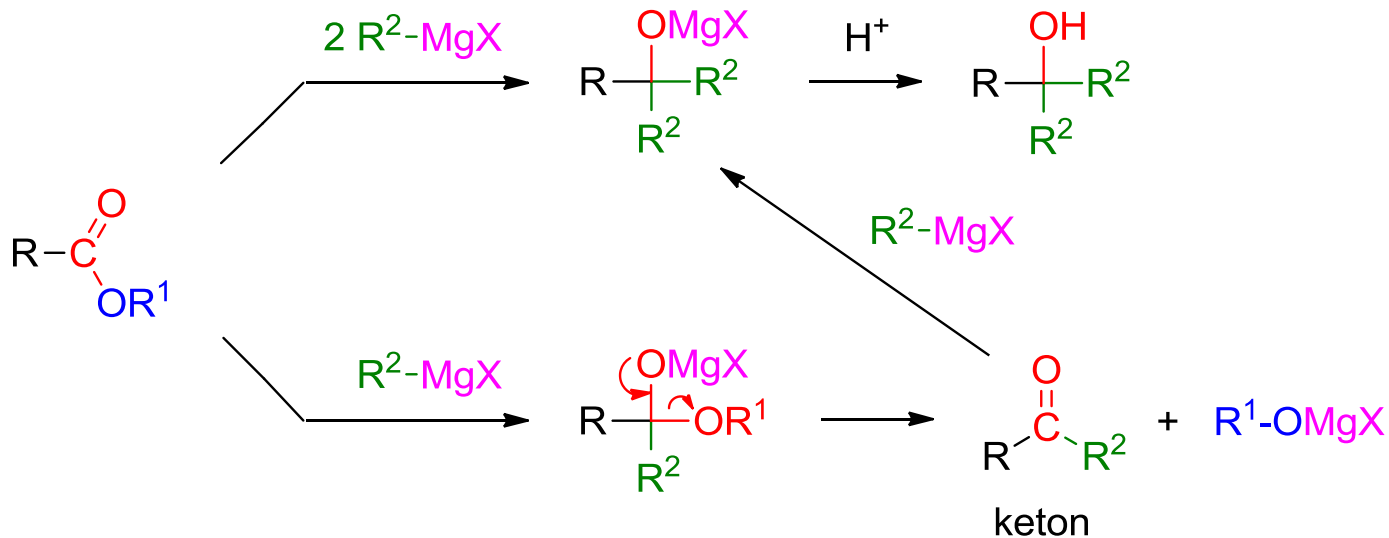
Aminolýza esterů

Aminolýza esterů čpavkem nebo primárními a sekundárními aminy je podobná saponifikaci a poskytuje amidy.



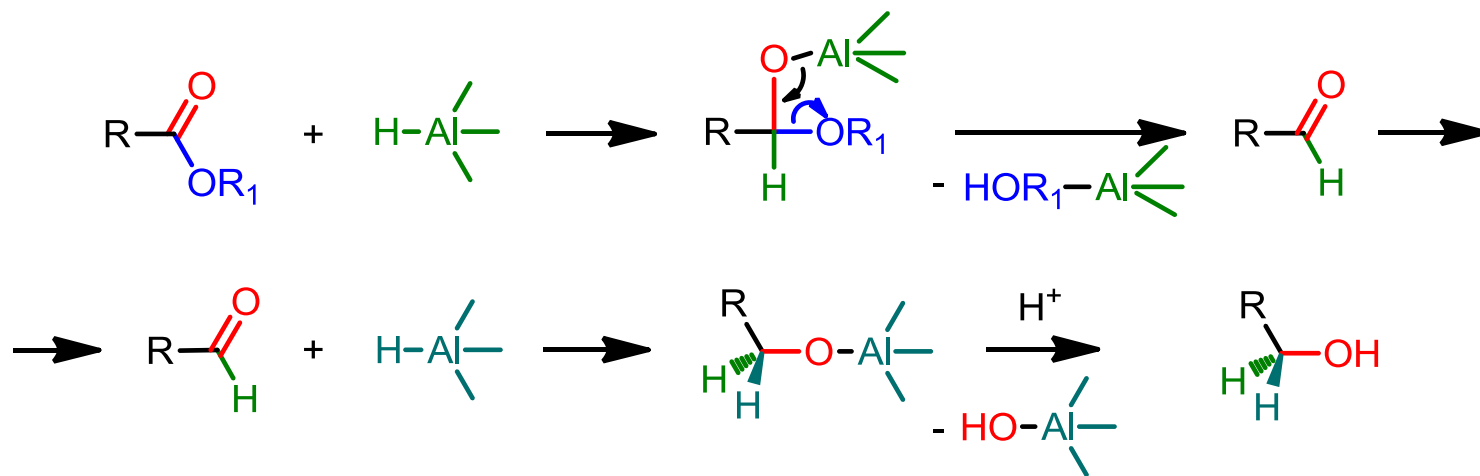
Reakce esterů s Grignardovými činidly

Reakce esterů karboxylových kyselin s Grignardovými nebo organolithnými činidly může probíhat v závislosti na molárním poměru obou reaktantů.

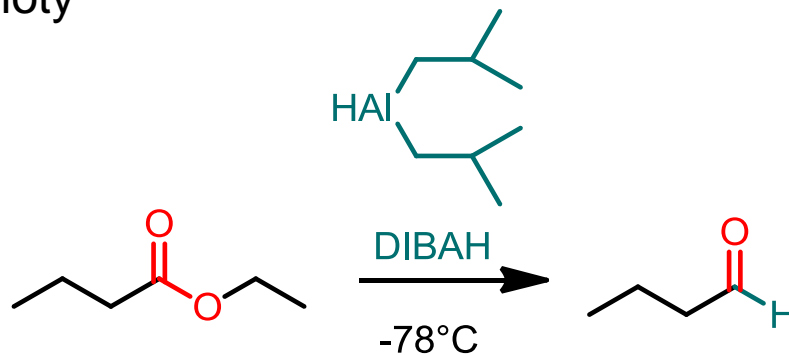


Redukce esterů

Estery se redukují na alkoholy nejlépe pomocí tzv. komplexních hydridů jako LiAlH_4 (tetrahydridohlinitan lithný).

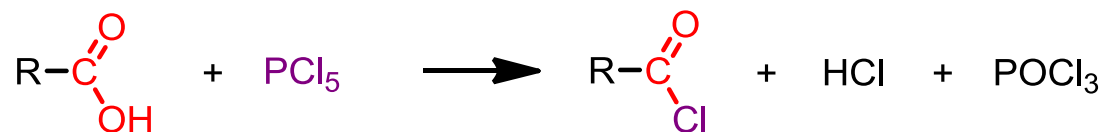
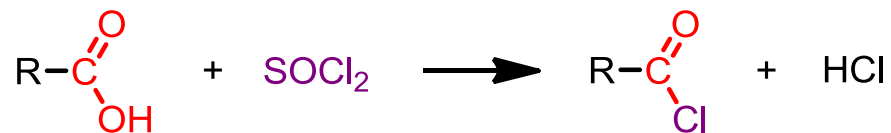


Zastavit redukci ve stadiu aldehydu lze jen s použitím méně reaktivního hydridu (DIBAH) za nízké teploty

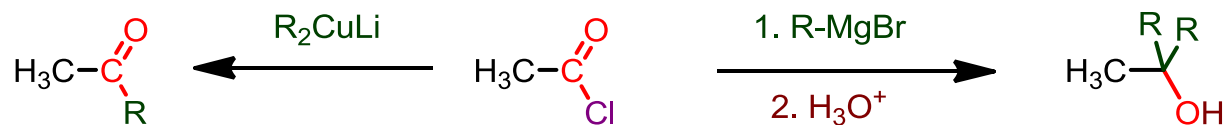
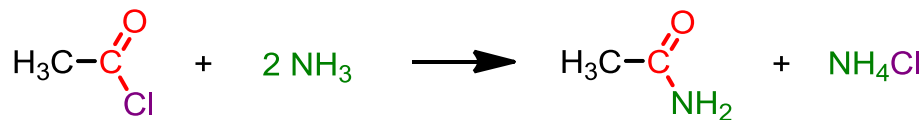
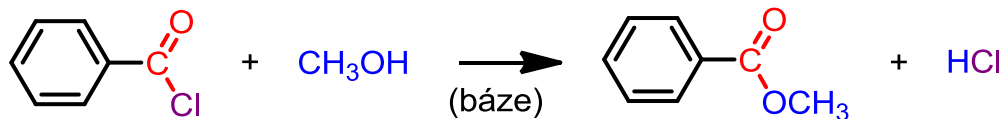
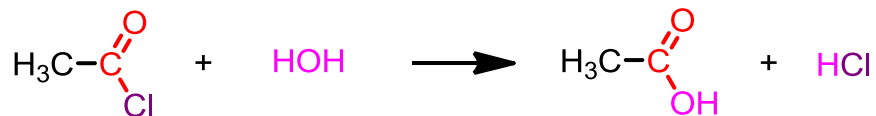


Acylohalogenidy

Acylohalogenidy patří mezi nejreaktivnější deriváty karboxylových kyselin, což je dáno velkou elektronegativitou atomu chloru, který silně přitahuje elektrony a tím činí atom uhlíku náchylný k nukleofilní substituci.

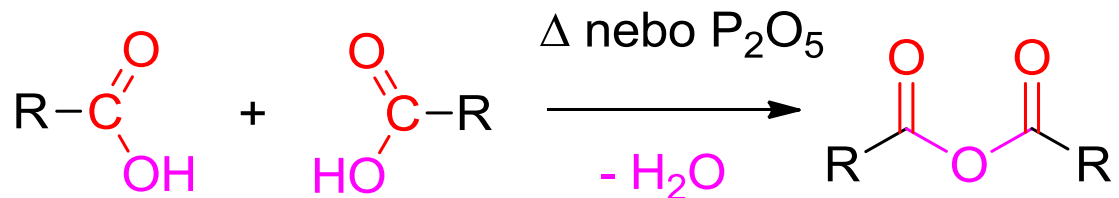


Acylohalogenidy jsou většinou velmi agresivní látky a mají dráždivé účinky, což je dáno tím, že většinou velmi rychle reagují s celou řadou nukleofilů.

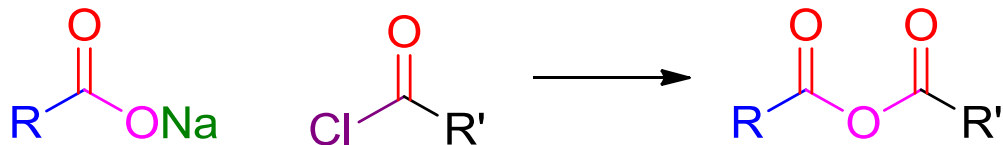


Anhydridy karboxylových kyselin

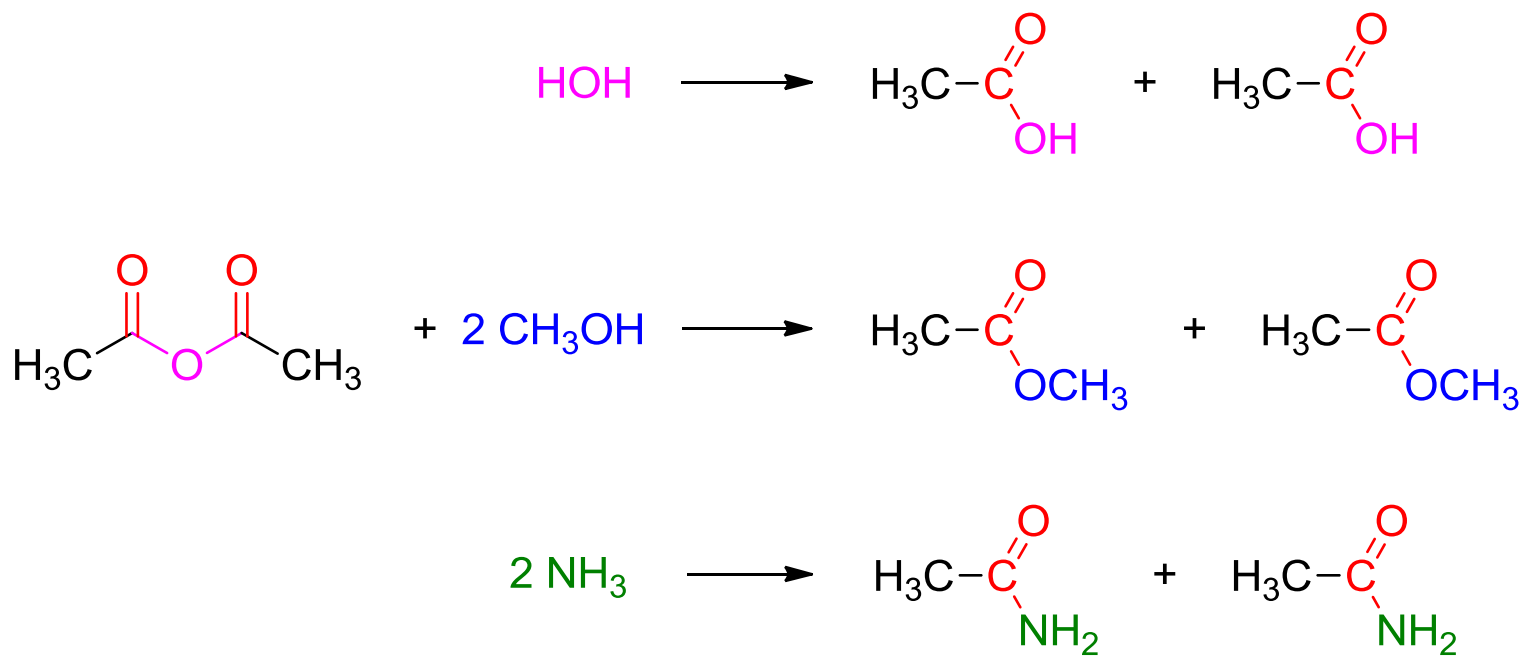
Anhydridy vznikají odštěpením molekuly vody ze dvou molekul karboxylových kyselin a spojením obou zbytků.



Příprava nesymetrických anhydridů



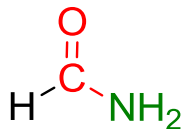
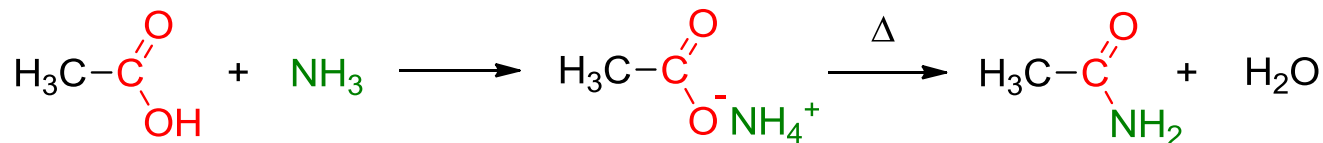
Anhydridy jsou vůči nukleofilům reaktivnější než estery, ale méně reaktivní acylhalogenidy.



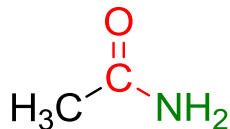
Amidy karboxylových kyselin

Amidy jsou nejméně reaktivní mezi běžnými deriváty karboxylových kyselin a to je hlavní příčina proč se často vyskytují v přírodě.

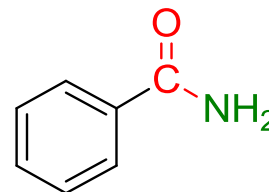
Mezi nejdůležitější zástupce amidů patří proteiny, jejich chemie však bude probírána později.



formamid
(methanamid)

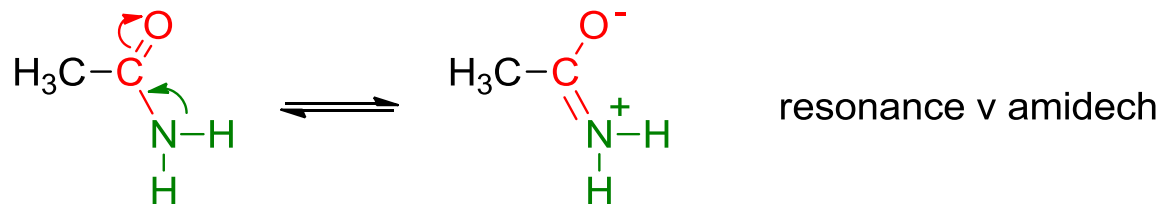


acetamid
(ethanamid]



benzamid

Amidy mají planární strukturu. To je způsobeno rezonancí, která je velmi důležitá.

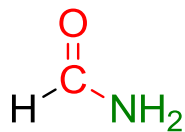
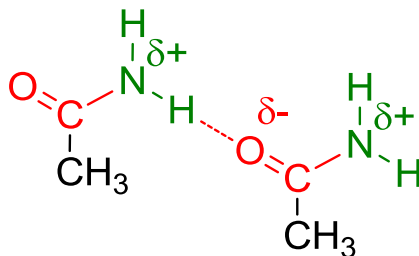


Jednoduchá vazba uhlík-dusík chová jako skoro jako dvojná vazba.

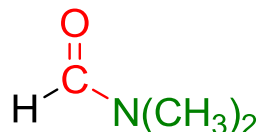
Atom dusíku a karbonylový atom uhlíku a další atomy na ně navázané ve stejné rovině a rotace kolem vazby C-N je tak omezena.

Délka vazby C-N je pouze 1.32 Å (délka normální vazba C-N je obvyčejně 1.47 Å).

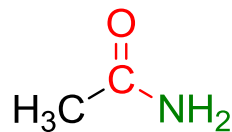
Přítomnost dipólových momentů znamená, že amidy jsou velmi polární látky a snadno tvoří vodíkové vazby.



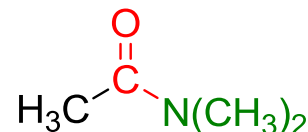
formamid
t.v. 210°C
t.t. 2,5°C



N,N-dimetylformamid
t.v. 153°C
t.t. -60,5°C

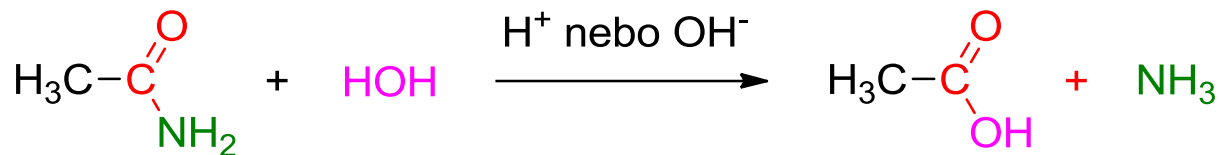


acetamid
t.v. 222°C
t.t. 81°C

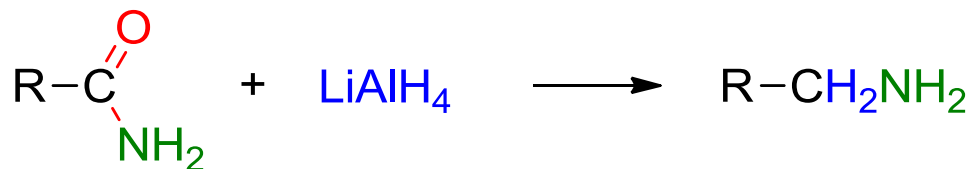


N,N-dimetylacetamid
t.v. 165°C
t.t. -20°C

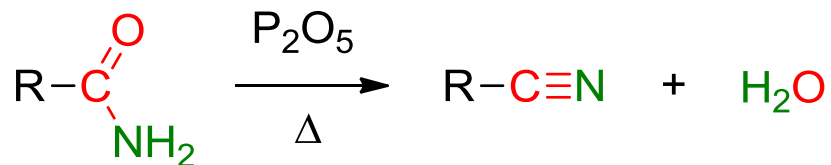
Stejně jako ostatní deriváty karboxylových kyselin reagují amidy s nukleofily. Typickým příkladem je jejich hydrolýza na karboxylové kyseliny.



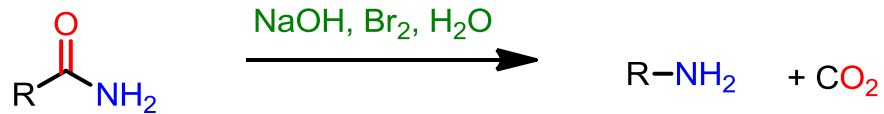
Amidy je možné redukovat na aminy.



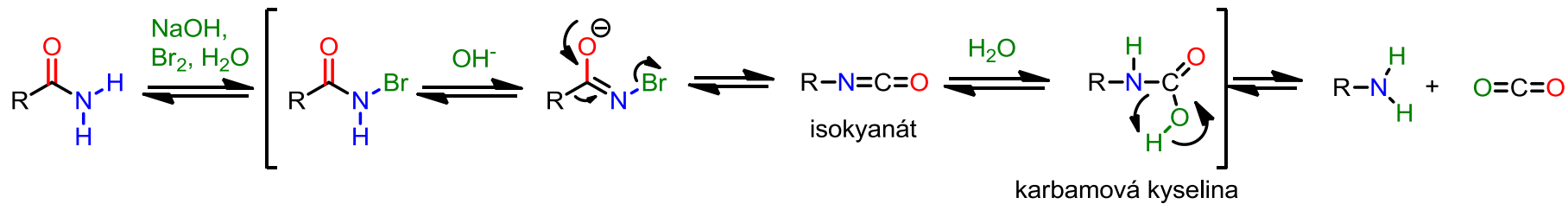
Amidy je možné dehydratovat na nitrily v přítomnosti silných dehydratačních činidel jako P_2O_5 .



Hoffmanovo odbourávání

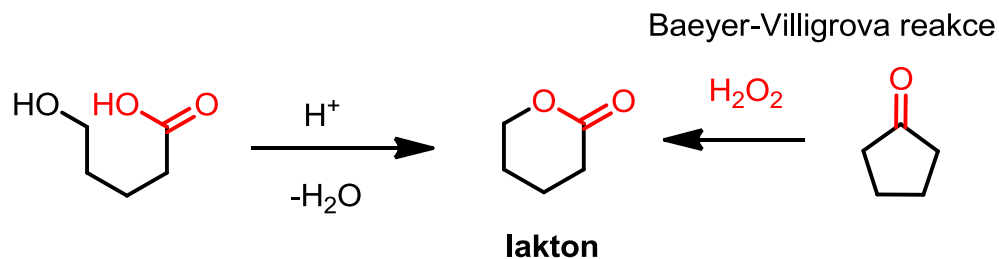


amid karboxylové kyseliny

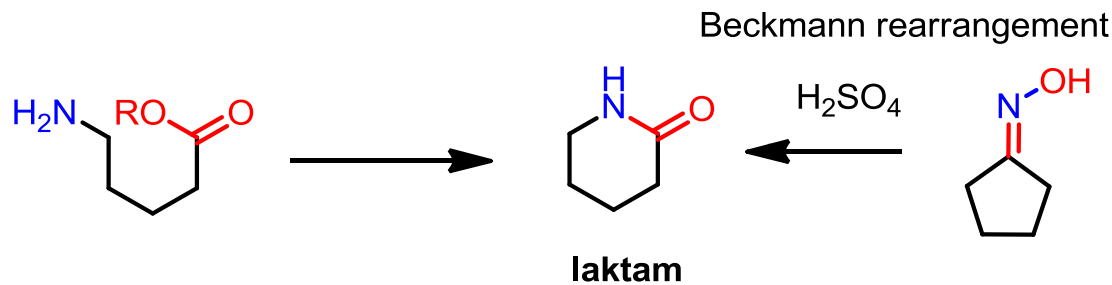


Cyklické funkční deriváty karboxylových kyselin

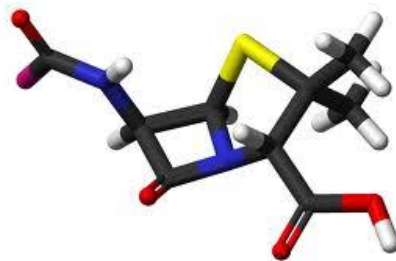
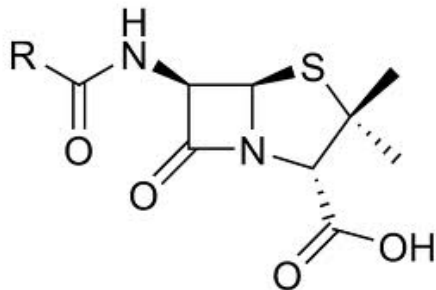
Laktony – cyklické estery



Laktamy – cyklické amidy



β -Laktamy – penicilinová antibiotika



V - Penicilin 250 mg - Slovakofarma®
30 tabliet
Pre perorálne použitie
Phenoxymethylpenicillinum kalicum 278 mg, čo zodpovedá
Phenoxymethylpenicillinum 250 mg (440 000 m.j.) v 1 tablete.
Pomocné látky: Mliečny cukor, mikrokryštalická celulóza,
sodná soľ kroskarmelózy

250

SLOVAKOFARMA HLOHOVEC