

● Mendelova  
● univerzita  
● v Brně  
●

● MENDELU  
● Agronomická  
● fakulta  
●

# Karboxylové kyseliny

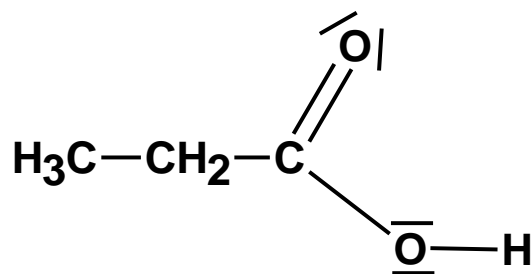
# Karboxylové kyseliny

Funkční skupina –COOH.

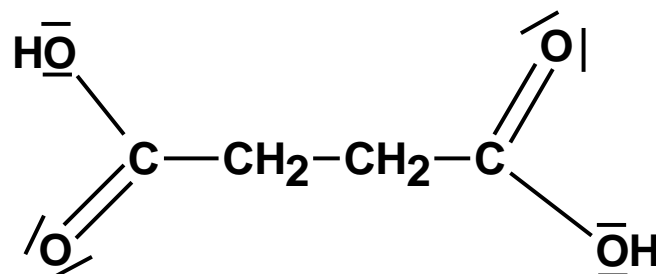
Dělení: **nasycené**, **nenasycené**, **aromatické**.

Dle počtu karboxylových skupin (**mono-**, **di-**, **tri-**, ...).

## Nasycené

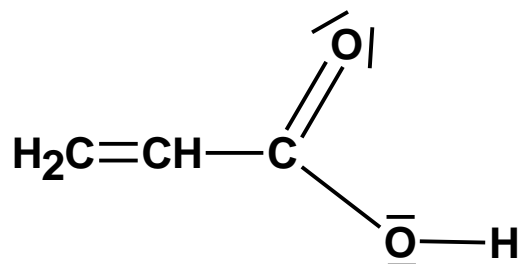


propanová kyselina

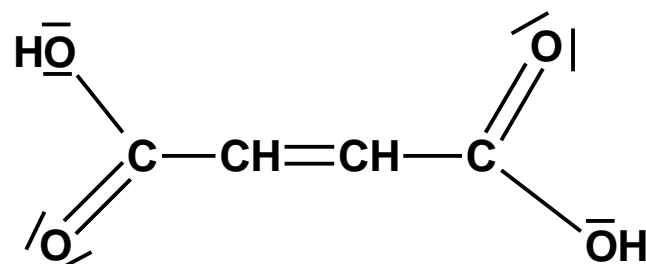


butandiová kyselina

## Nenasycené



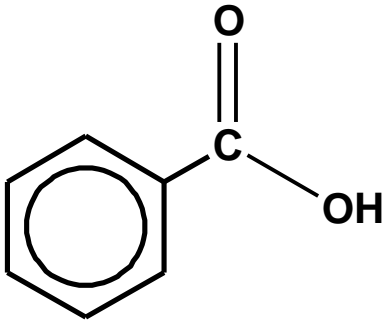
propenová kyselina  
(akrylová kyselina)



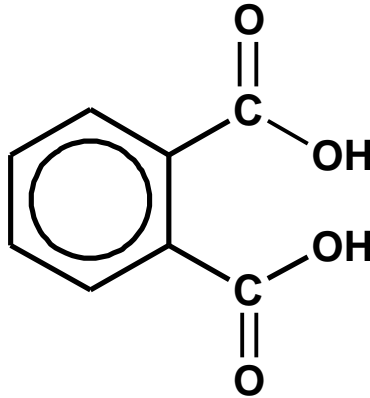
but-2-endiová kyselina

# Karboxylové kyseliny

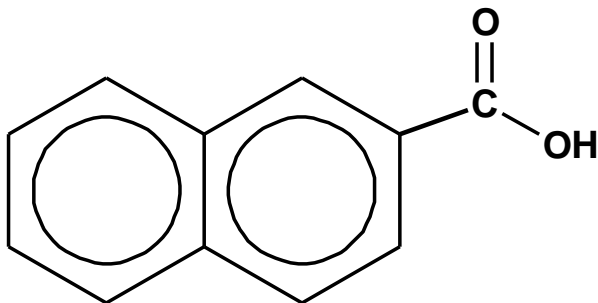
Aromatické



benzoová kyselina



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

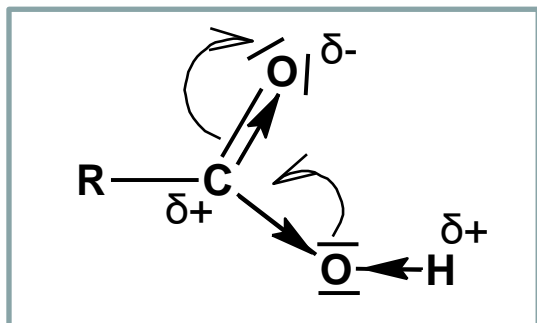


naftalen-2-karboxylová kyselina

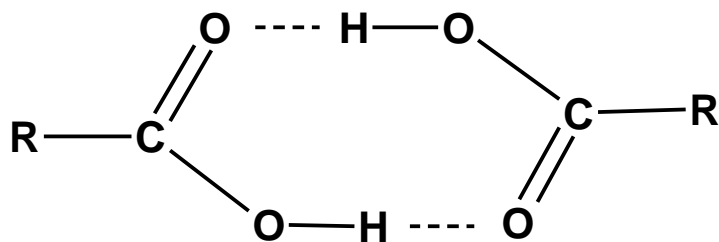
# Karboxylové kyseliny

## Povaha karboxylové skupiny

Karboxylová skupina se skládá z karbonylové a hydroxylové skupiny. Tyto 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:



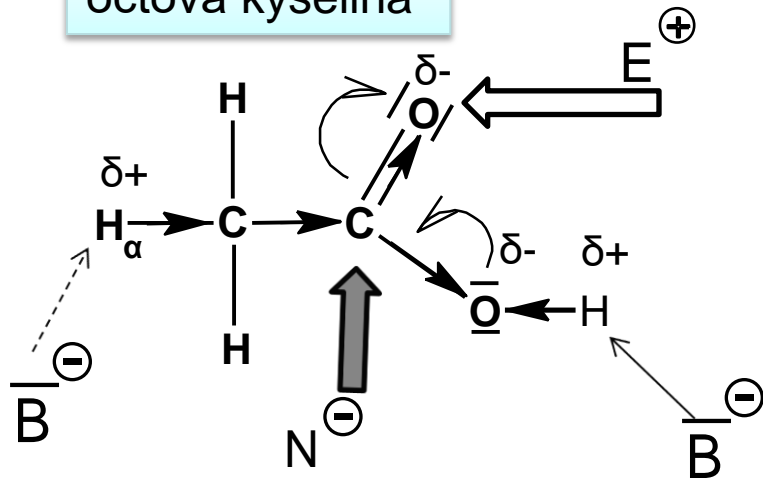
Karboxylové kyseliny snadno tvoří intermolekulární vodíkovou vazbu a tvoří se dimery:



# Karboxylové kyseliny

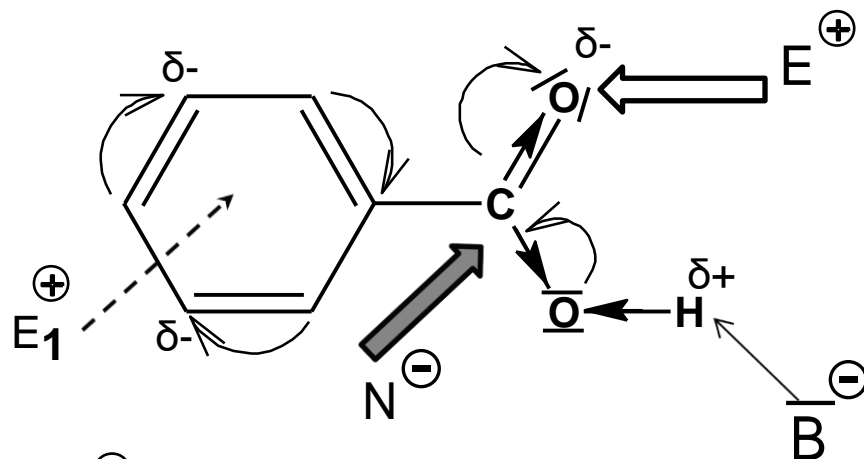
## Elektronové posuny a možná reakční centra karboxylových kyselin

octová kyselina



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

benzoová kyselina



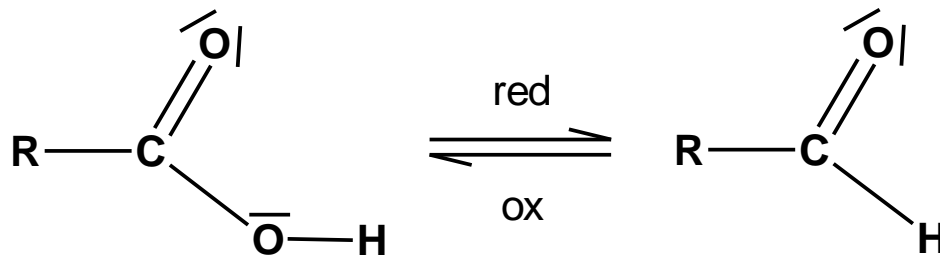
- $\text{E}^+$  Elektrofilní napadení  $\text{C}=\text{O}$
- $\text{N}^-$  Nukleofilní napadení  $\text{C}=\text{O}$
- $\text{B}^-$  Basické napadení  $\text{O}-\text{H}$
- $\text{E}_1^+$  Elektrofilní napadení benzenového jádra

# Karboxylové kyseliny - reaktivita

Poznámka: Z obecné povahy karbonylové skupiny víme, že její typickou reakcí je  $A_N$ , jejíž podmínky, snadnost a rychlost jsou ovlivňovány jejím vazebným okolím. Je však 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.

## Redoxní reakce

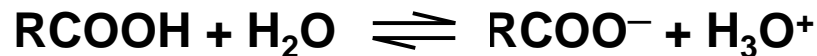
- **oxidace karboxylových kyselin:** karboxylové kyseliny jsou posledním oxidačním stupněm organických látek, jejich oxidace může být jen úplná, tedy na  $CO_2$  a  $H_2O$ .
- **redukce karboxylových kyselin:** karboxylové kyseliny lze redukovat na odpovídající aldehydy



# Karboxylové kyseliny - reaktivita

## Acidobazické reakce

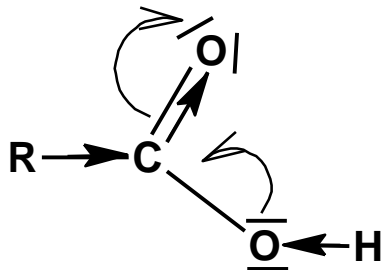
- **karboxylové kyseliny jako kyseliny:** indukční a mezomerní efekty na karboxylové skupině a možnost stabilizace vzniklého karboxylátového aniontu způsobují značnou kyselost karboxylových kyselin. Jejich disociaci, resp. výraz pro konstantu kyselosti (nadbytek vody zahrnut do konstanty) můžeme zapsat:



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

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. Některé příklady uvádí následující tabulky (názvy kyselin jsou většinou triviální).

# Karboxylové kyseliny - acidita

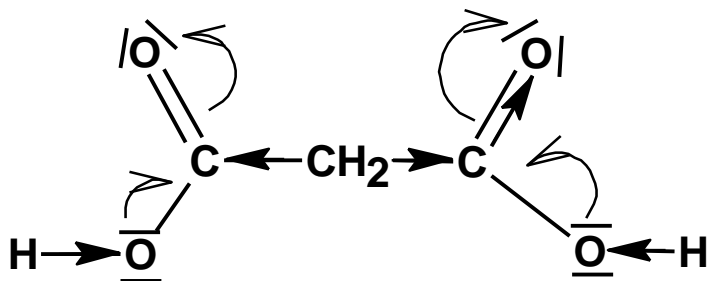


| <b>Monokarboxylové kyseliny alifatické<sup>(1)</sup></b> |                       | <b>pK<sub>a</sub></b> |
|--|-----------------------|-----------------------|
| HCOOH  | mravenčí              | 3,75                  |
| CH <sub>3</sub> COOH                                     | octová                | 4,76                  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH                     | propionová            | 4,88                  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH     | máselná               | 4,82                  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH                   | 2-methylpropanová     | 4,90                  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH                    | 2,2-dimethylpropanová | 5,02                  |

<sup>(1)</sup> Substituenty působí +I efektem, hodnoty pK<sub>a</sub> rostou, síla kyselin klesá.



# Karboxylové kyseliny - acidita



| Dikarboxylové kyseliny alifatické <sup>(2)</sup>    |                     | pK <sub>a1</sub> | pK <sub>a2</sub> |
|---|---------------------|------------------|------------------|
| HOCCOOH   | šřavelová           | 1,27             | 4,28             |
| HOOCCH <sub>2</sub> COOH                            | malonová            | 2,85             | 5,70             |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH            | jantarová           | 4,19             | 5,64             |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH            | glutarová           | 4,35             | 5,42             |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH            | adipová             | 4,43             | 5,41             |
| <sup>(3)</sup> CO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O | „kyselina uhličitá“ | 6,4              | 10,2             |

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

<sup>(3)</sup> Pro srovnání; většina org. kyselin vytěsňuje CO<sub>2</sub> z uhličitánů.

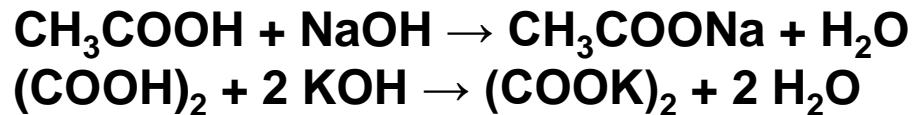
# Karboxylové kyseliny - acidita

| Aromatické karboxylové kyseliny <sup>(3)</sup>                                      |             | $pK_{a1}$ | $pK_{a2}$ |
|---|-------------|-----------|-----------|
|    | benzoová    | 4,36      | -         |
|    | ftalová     | 2,96      | 5,40      |
|    | isoftalová  | 3,82      | 4,60      |
|  | tereftalová | 4,03      | 4,46      |

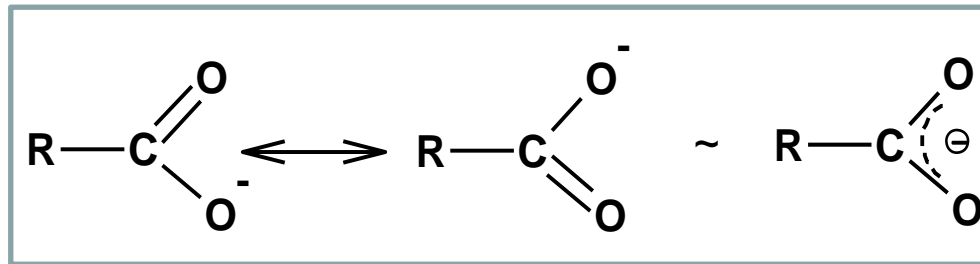
<sup>(3)</sup> U ftalových kyselin skupiny  $-COOH$  vzájemně „soupeří“ o elektrony, hodnoty  $pK_{a1}$  jsou oproti benzoové kyselině nižší, kyseliny jsou silnější, se vzdáleností skupin  $-COOH$  však vliv klesá.

# Karboxylové kyseliny - acidita

Karboxylové kyseliny reakcemi s bázemi tvoří soli. Např.:



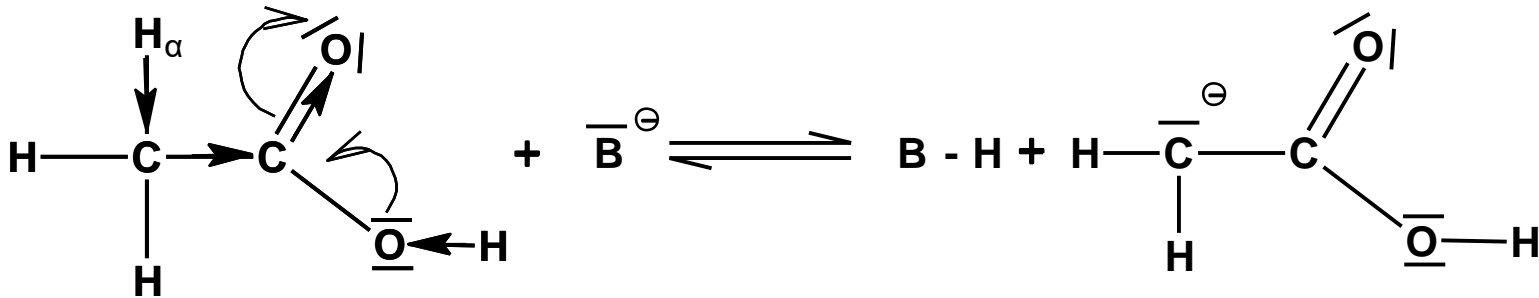
V aniontu (soli) jsou oba dva atomy kyslíku rovnocenné, neboť dochází k delokalizaci elektronů po systému O-C-O:



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

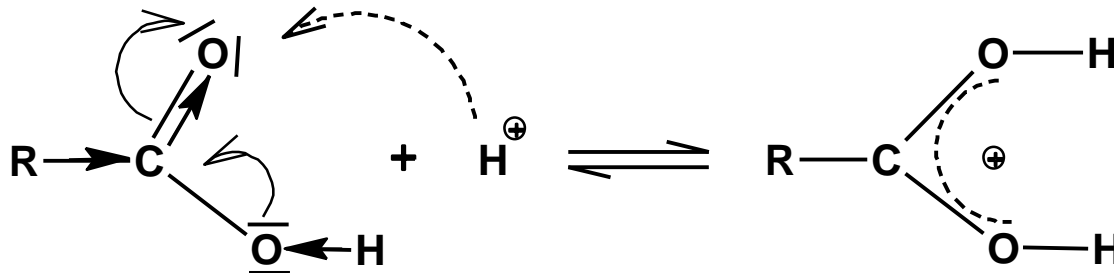
# Karboxylové kyseliny - acidita

Druhým možným místem ataku base je atak  $H_\alpha$  (obdobně jako aldehydů a ketonů), atak je snadnější u derivátů kyselin:



# Karboxylové kyseliny - basicita

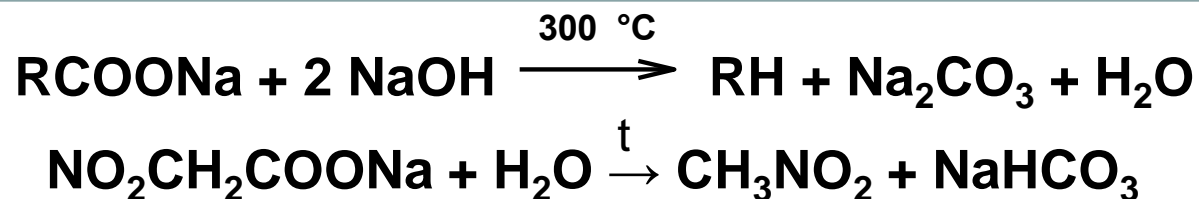
- **karboxylové kyseliny jako báze:** karbonylová skupina může být **atakována elektrofilně** (např.  $H^+$ ), chová se jako báze. Vzniklý karboxoniový ion je nestabilní, reakce musí dále pokračovat. (Takto je např. zahajována esterifikace)



# Karboxylové kyseliny - reaktivita

## Ostatní reakce karboxylových kyselin

- Dekarboxylace:** dochází k rozkladu skupiny –COOH a **uvolnění CO<sub>2</sub>, 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 je významnou reakcí v metabolismu živé hmoty.

# Výskyt a zdroje

Karboxylové kyseliny a jejich deriváty patří mezi nejrozšířenější organické sloučeniny v přírodě. Setkáváme se s nimi jak u rostlin, tak i u živočichů, a to buď s volnými nebo vázanými:

- **Volné:** v rostlinách a jejich částech – listech, semenech, plodech, kořenech apod. (kyselina mravenčí, vinná, hroznová, citrónová, jablečná, olejová, šťavelová...)

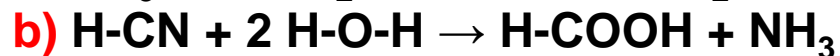
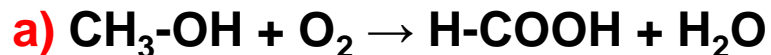
- **Vázané:** ve formě solí je to např. kyselina šťavelová, kyselina vinná; ve formě esteru v tucích, voscích, olejích (rostlinných), v ovoci, plodech, semenech apod.

Mnoho karboxylových kyselin je meziprodukty látkového metabolismu rostlin i živočichů.

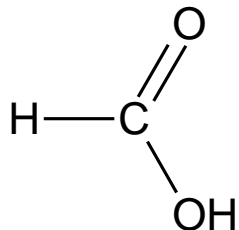
# Výskyt a zdroje

## Alifatické nasycené monokarboxylové kyseliny

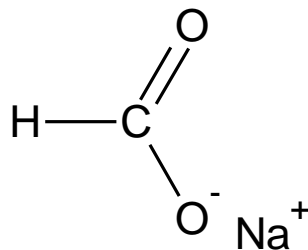
**Kyselina methanová (mravenčí):** H-COOH v přírodě volná v tělech mravenců nebo žahavých chlupcích kopřiv. Průmyslově se vyrábí např. oxidací methanolu, hydrolýzou kyanovodíku,



Bezvodá kyselina mravenčí je bezbarvá kapalina štiplavého zápachu. Její soli se nazývají **mravenčnany** neboli **formiáty**. Kyselina mravenčí má baktericidní a konzervační účinky. Používá se ke srážení latexu, při odvápnování kůží, při vybarvování vlny (mořidla).



kyselina mravenčí



mravenčnan sodný

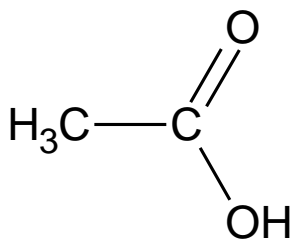


# Výskyt a zdroje

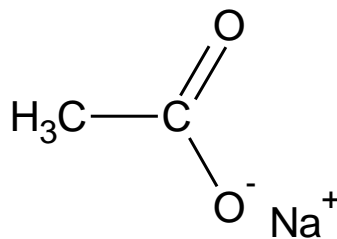
## Alifatické nasycené monokarboxylové kyseliny

**Kyselina ethanová (octová):**  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  je ve formě vinného octa známa odedávna. Připravuje se kvašením lihových roztoků nebo oxidací ethanalů. Je to čirá bezbarvá kapalina štiplavého zápachu, leptavá. Při teplotě  $17\text{ }^\circ\text{C}$  tuhne na bezbarvou, ledu podobnou hmotu – odtud název **ledová kyselina octová**. Je slabší než kyselina mravenčí. Její soli se nazývají **octany** neboli **acetáty**. Používá se k výrobě umělých hmot, v konzervárenství, ve farmaceutickém průmyslu i na výrobu rozpouštědel. Ocet je 8 % zředěná kyselina octová, přibarvuje se karamellem.

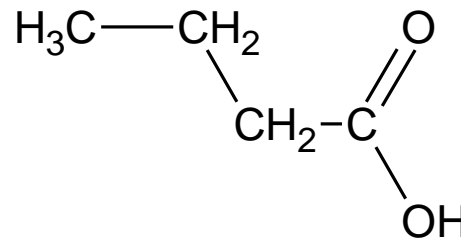
**Kyselina butanová (máselná):**  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$  je obsažena v másle a uvolňuje se při jeho žluknutí.



kyselina octová



octan sodný



kyselina máselná

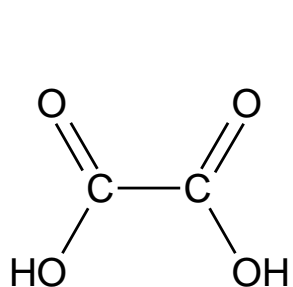
# Výskyt a zdroje

## Alifatické dikarboxylové kyseliny

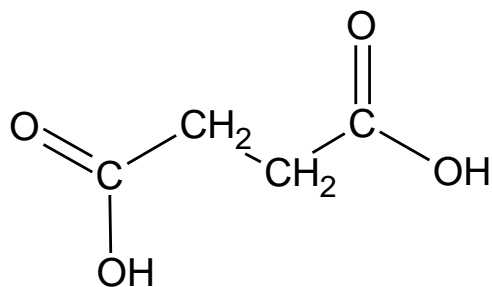
**Kyselina oxalová (šťavelová):**  $\text{HOOC-COOH}$ , se vyskytuje v přírodě v rostlinách ve formě solí (šťavelany, oxaláty). Má leptavé účinky a je jedovatá (tvoří nerozpustné vápenaté soli). Používá se v analytické chemii.

**Kyselina jantarová (sukcinová):**  $\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$  je obsažena v ovoci, cukrové řepě, víně. Součást biochemických přeměn v těle (Krebsův cyklus). Používá se jako barvivo, léčivo a ke změkčování plastů.

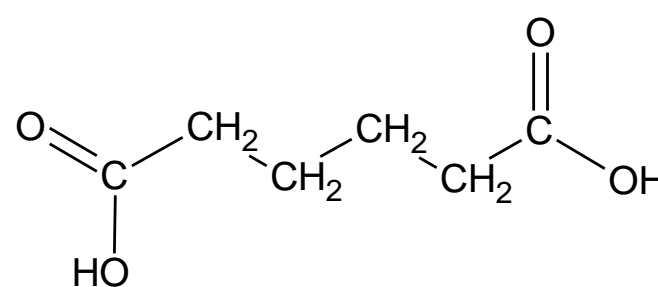
**Kyselina adipová (hexandiová) :**  $\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$  slouží k výrobě nylonu.



kyselina oxalová



kyselina sukcinová



kyselina adipová

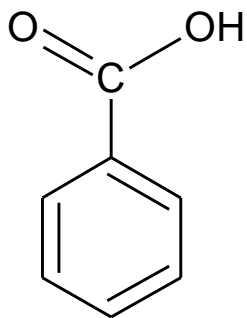
# Výskyt a zdroje

## Aromatické karboxylové kyseliny

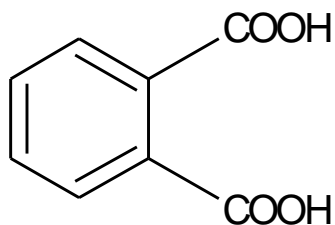
**Kyselina benzoová (benzenkarboxylová):**  $C_6H_5-COOH$

V přírodě se vyskytuje v pryskyřici benzoe, z níž se získávala sublimací. Vyskytuje se v černouhelném dehtu. Vyrábí se oxidací toluenu. Má antiseptické a antioxidační účinky. Její soli se nazývají benzoany. Používá se v potravinářském průmyslu (konzervant), v lékařství a v chemickém průmyslu pro výrobu aromatických sloučenin.

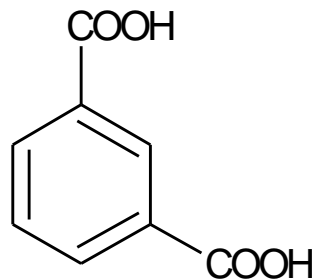
**Kyselina ftalová, isoftalová a tereftalová:** izomery benzendikarboxylové kyseliny. Kyselina ftalová se používá pro výrobu změkčovadel – ftalátů.



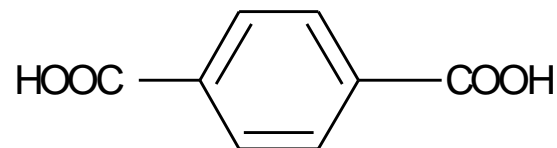
benzoová kyselina



ftalová k.



k. izoftalová

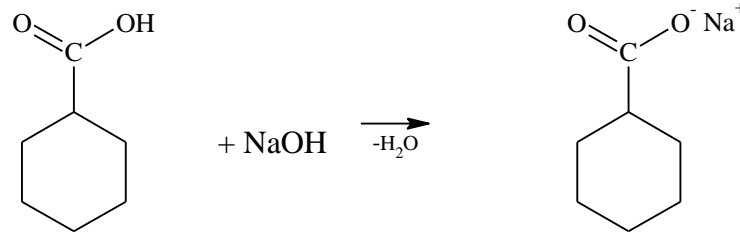


k. tereftalová

# Opakování

## A) neutralizace

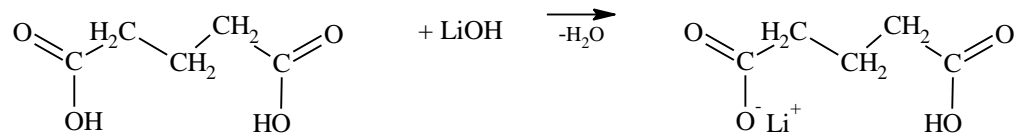
cyklohexankarboxylová kys. + hydroxid sodný



cyklohexankarboxylová kys.

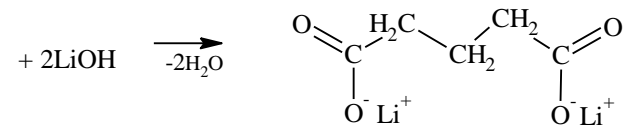
cyklohexankarboxylát sodný  
natrium-cyklohexankarboxylát

pentandiová kys. + hydroxid lithný  
(porovnejte výsledky reakcí s jedním a dvěma moly hydroxidu)



pentandiová kys.

hydrogen-pentandioát lithný  
lithium-hydrogen-pentandioát

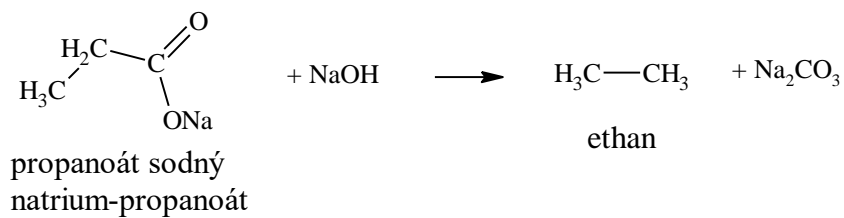


pentandioát lithný  
dilithium-pentandioát

# Opakování

## C) dekarboxylace

propanoát sodný + hydroxid sodný



cyklopent-2-enkarboxylát vápenatý + hydroxid vápenatý

