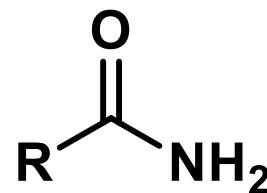
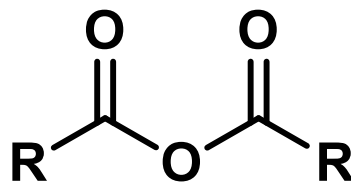
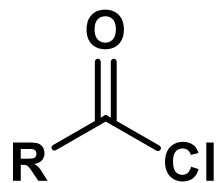
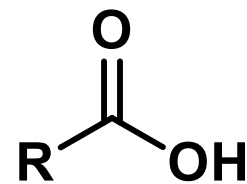
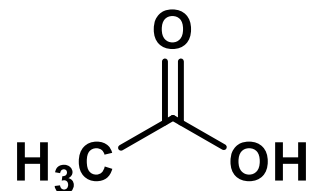
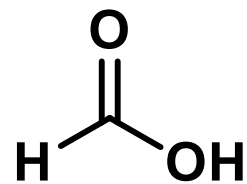
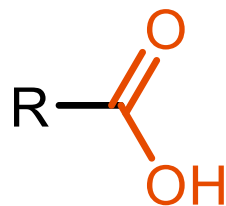
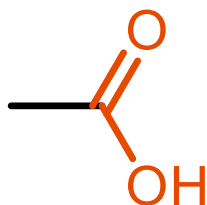


Karboxylové kyseliny a jejich funkční deriváty

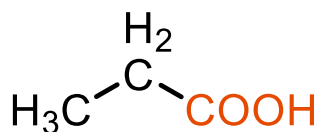


Karboxylové kyseliny jsou nejdůležitější organické kyseliny. Jejich funkční skupina je karboxylová skupina a tento název je složen ze slov **karbonyl** a **hydroxyl**.

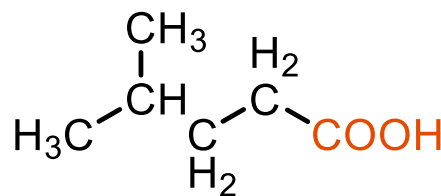


Názvosloví karboxylových kyselin.

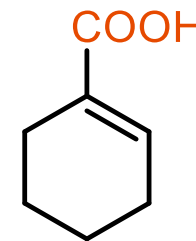
Podle systematického názvosloví jsou jejich názvy odvozeny od mateřských uhlovodíků pomocí zakončení **–ová kyselina**. U cyklických sloučenin se tvoří z názvu uhlovodíku, který dostaneme odtržením karboxylové skupiny, a zakončení **karboxylová kyselina**.



propanová kyselina
(propionová)

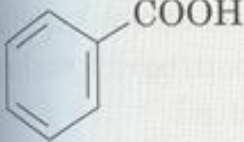
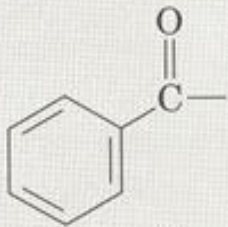
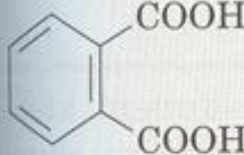
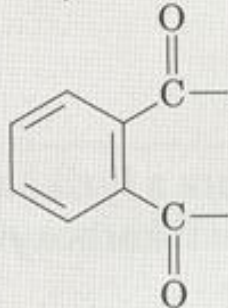


4-methylpentanová kyselina



cyklohex-1-enkarboxylová kyselina

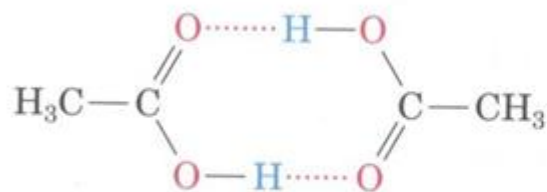
Triviální názvy

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	–OCO–
HOOCCH ₂ COOH	malonová	malonyl	–OCCH ₂ CO–
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	jantarová	sukcinyl	–OC(CH ₂) ₂ CO–
HOOCCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	glutarová	glutaryl	–OC(CH ₂) ₃ CO–
HOOCCH 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–
HOOCCH=CHCOOH	{ maleinová (<i>cis</i> -) fumarová (<i>trans</i> -)	{ maleinoyl fumaroyl }	–OCCH=CHCO–
	benzoová	benzoyl	
	ftalová	ftaloyl	

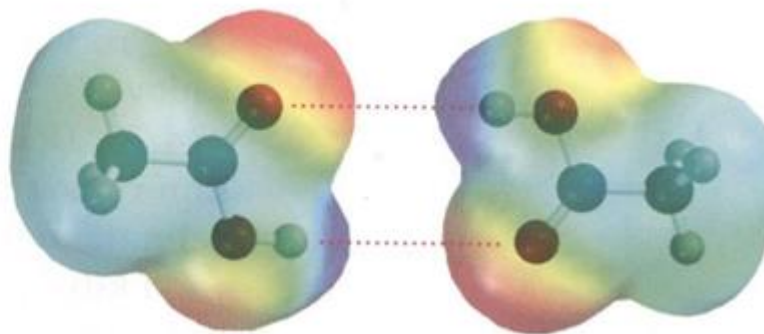
Fyzikální vlastnosti karboxylových kyselin

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

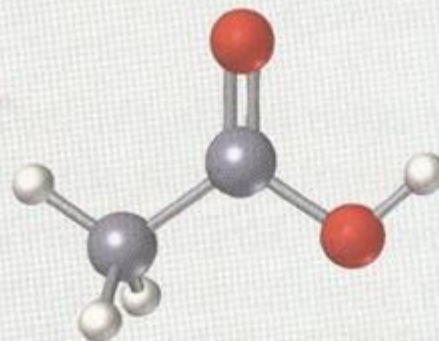
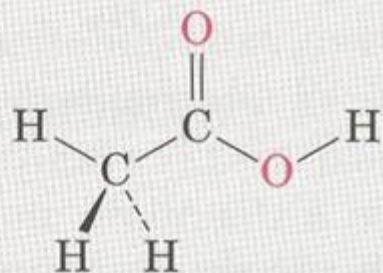


dimer octové kyseliny



Struktura karboxylových kyselin

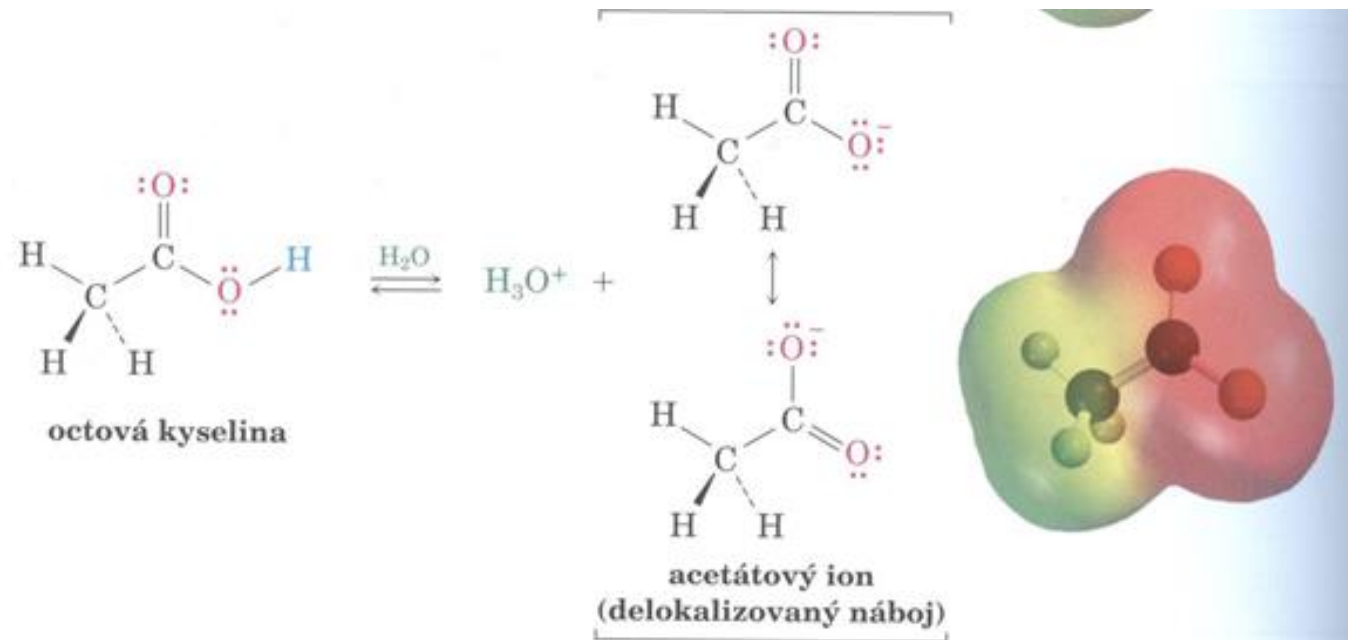
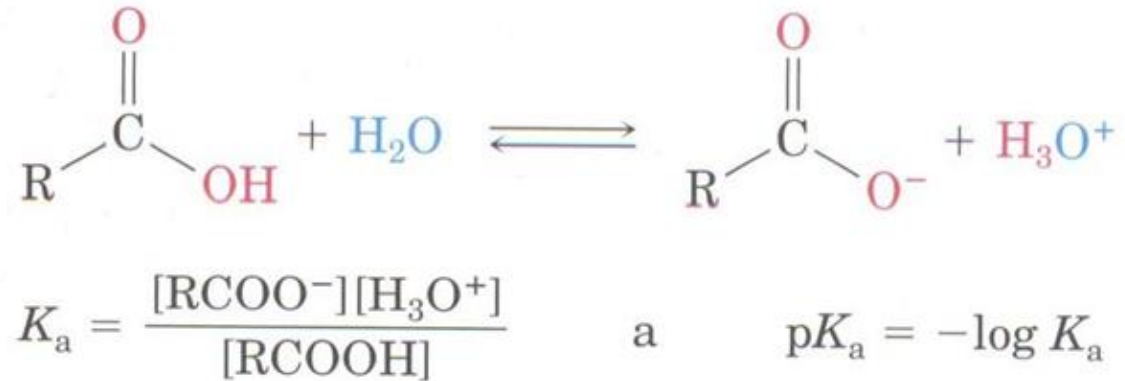
TABULKA 20.2 Délky vazeb a vazebné úhly v octové kyselině



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.



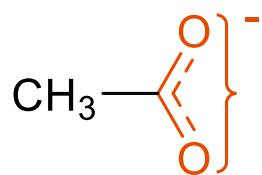
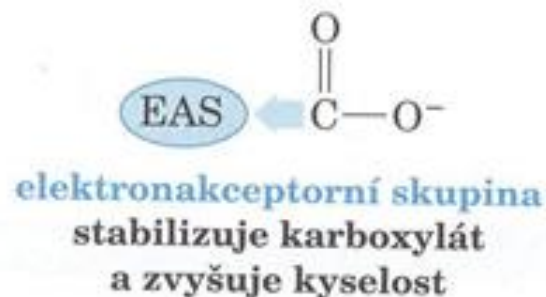
TABULKA 20.4 Kyselost některých karboxylových kyselin

Struktura	K_a	pK_a	
F_3CCOOH	0,59	0,23	 silnější kyselina slabší kyselina
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)	

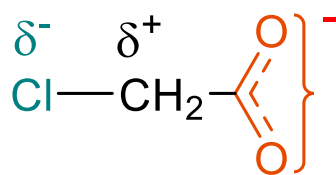
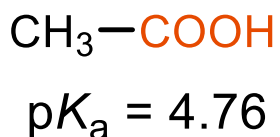
* Hodnota pro ethanol je uvedena pro srovnání.

Vliv struktury na disociační konstantu, indukativní efekt

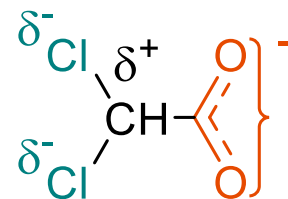
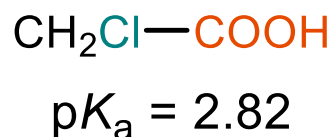
- Nejdůležitějším faktorem odpovědným za rozdíl kyselosti je **indukční efekt** skupin těsně sousedících s karboxylovou skupinou.
- Podobně jako u alkoholů a fenolů zde platí pravidlo, které říká, že **elektronakceptorové skupiny** (halogeny, nitro, kyano, atd.) zvyšují disociační konstantu a **elektrondonorové skupiny** ji naopak snižují.



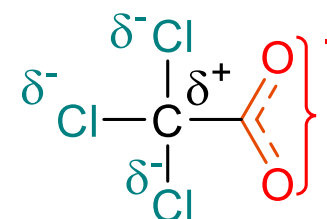
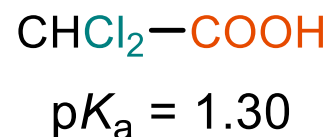
octan



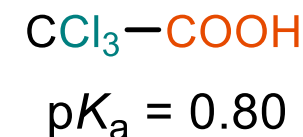
chlorooctan

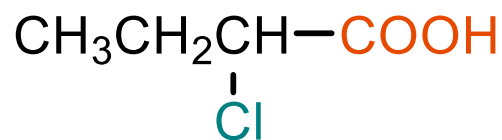


dichlorooctan

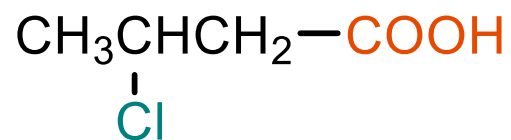


trichlorooctan

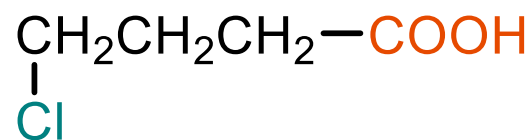




$$\text{p}K_{\text{a}} = 2.84$$



$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.06$$



$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.52$$



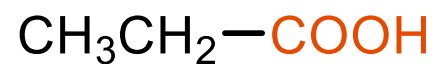
$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.82$$



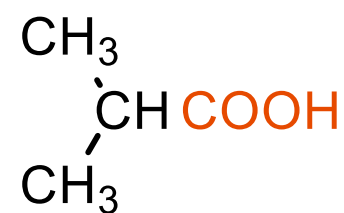
$$\text{p}K_{\text{a}} = 3.77$$



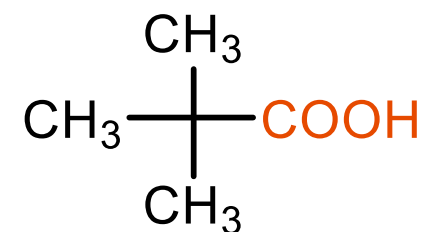
$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.75$$



$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.80$$



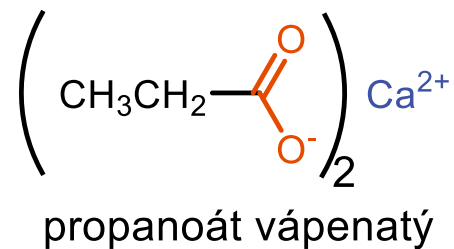
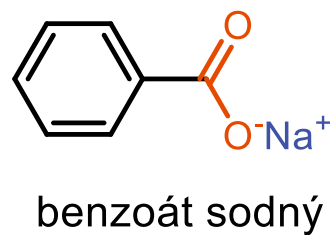
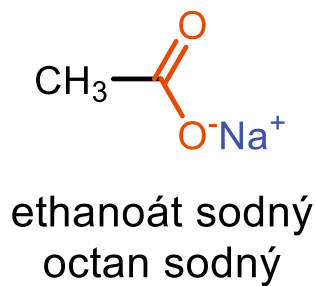
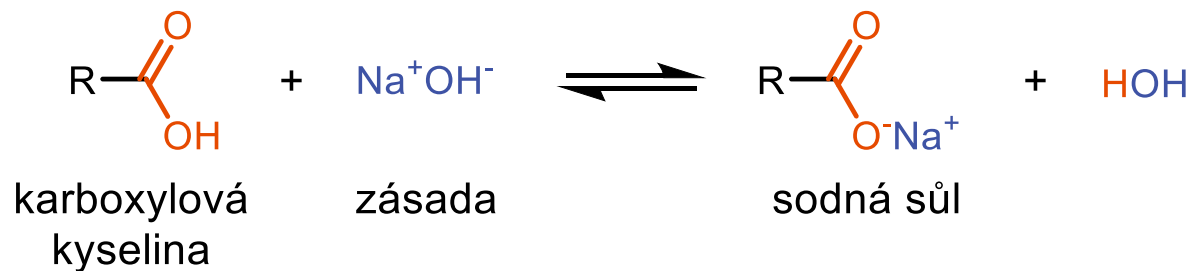
$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.85$$



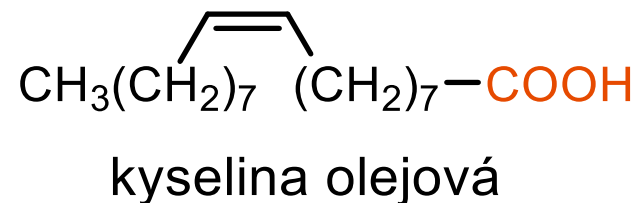
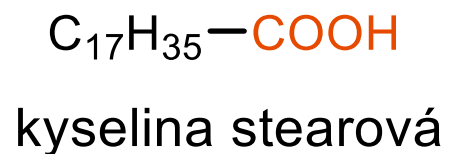
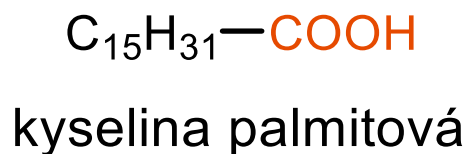
$$\text{p}K_{\text{a}} = 5.02$$

Tvorba solí karboxylových kyselin

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

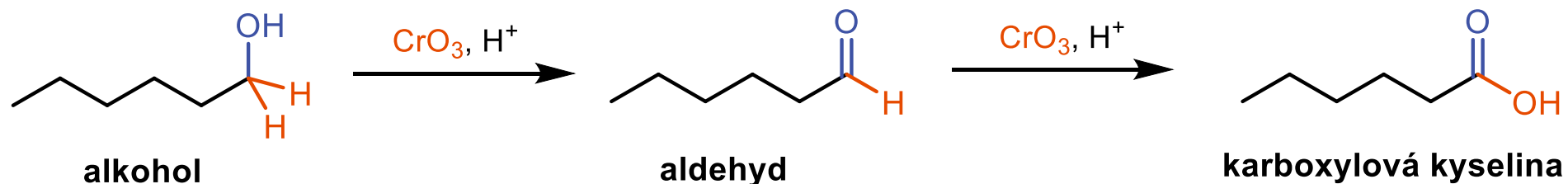


Některé soli karboxylových sloučenin jsou velmi důležité např. **octan hlinitý** se používá v lékařství k obkladům při otocích. Octan olovičitý je oxidační činidlo. **Sodné soli vyšších mastných kyselin** (palmitové, stearové, olejové, atd.) se používají jako **mýdla**.

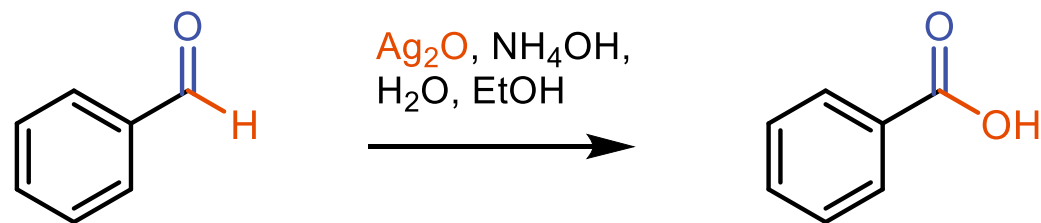


Příprava karboxylových kyselin

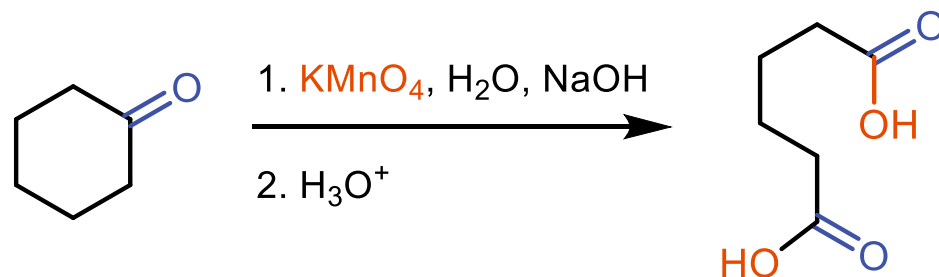
Oxidace primárních alkoholů - Pro tuto reakci se nejčastěji používají oxidační činidla jako manganistých draselný (KMnO_4), oxid chromový (CrO_3), **kyselina dusičná** a v případě aldehydů Ag_2O .



Tollensova reakce

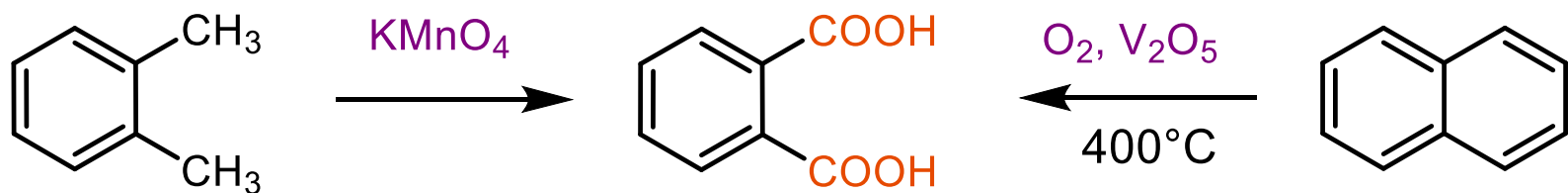
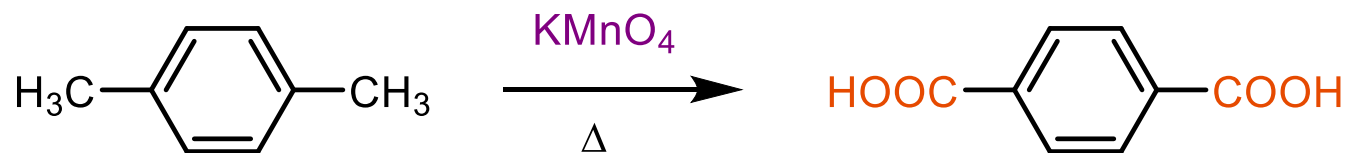
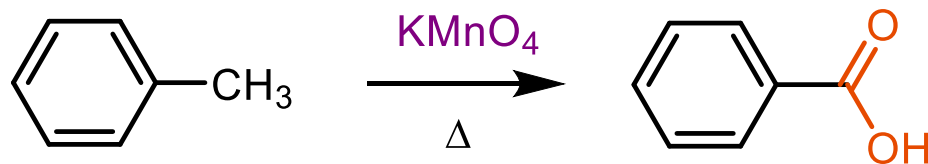


Ketony lze oxidovat pouze velmi silnými činidly na dikyseliny

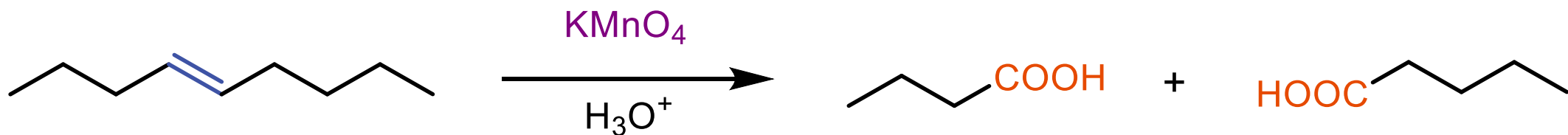


Oxidace alkylových skupin na aromátech

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

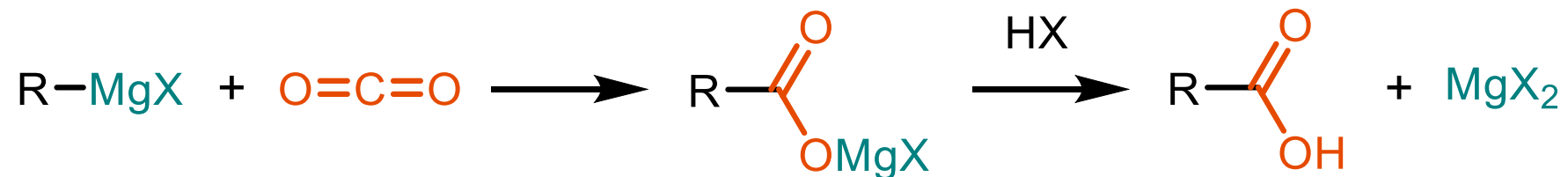


Karboxylové kyseliny je možné také připravit oxidačním štěpením (KMnO_4) alkenů.



Reakce Grignardových činidel s CO₂

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

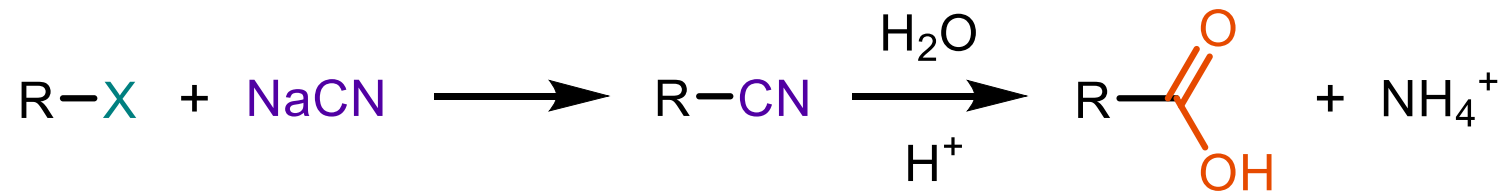
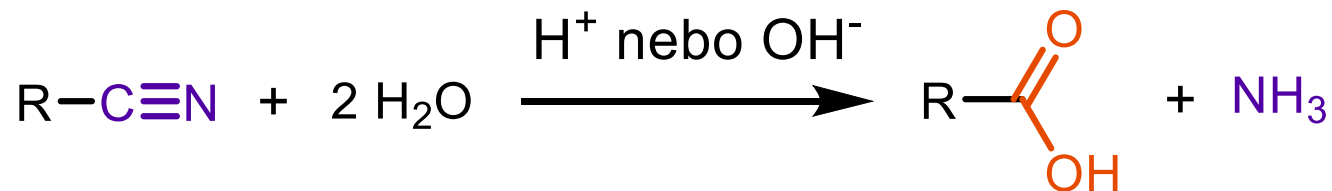


Reakce dává vysoké výtěžky a hodí se pro přípravu jak alifatických, tak aromatických karboxylových kyselin.

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.

Hydrolyza nitrilů

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

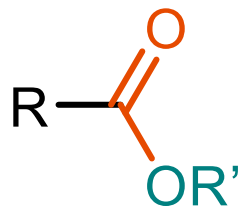


Názvosloví nitrilů vychází z názvosloví odpovídajících mateřských uhlovodíků. K názvu mateřského uhlovodíku se přidá přípona *-nitril* (například, butan, butannitrile atd).

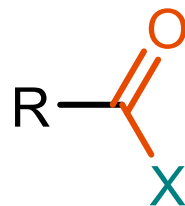
Funkční deriváty karboxylových kyselin



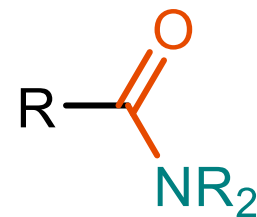
nitril



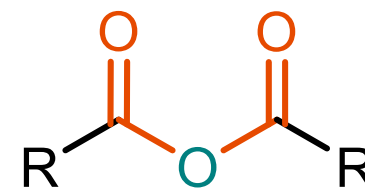
ester



$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$
acylhalogenid



amid



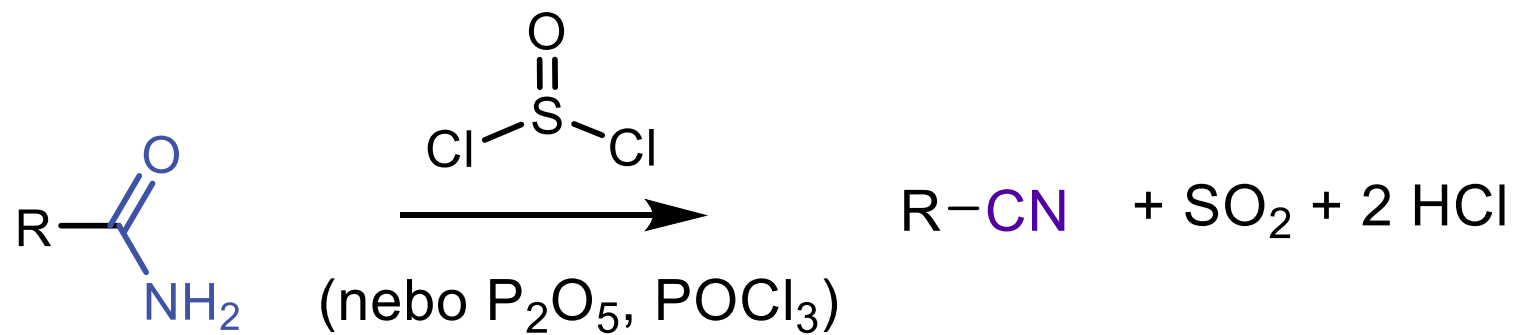
anhydrid

Příprava nitrilů

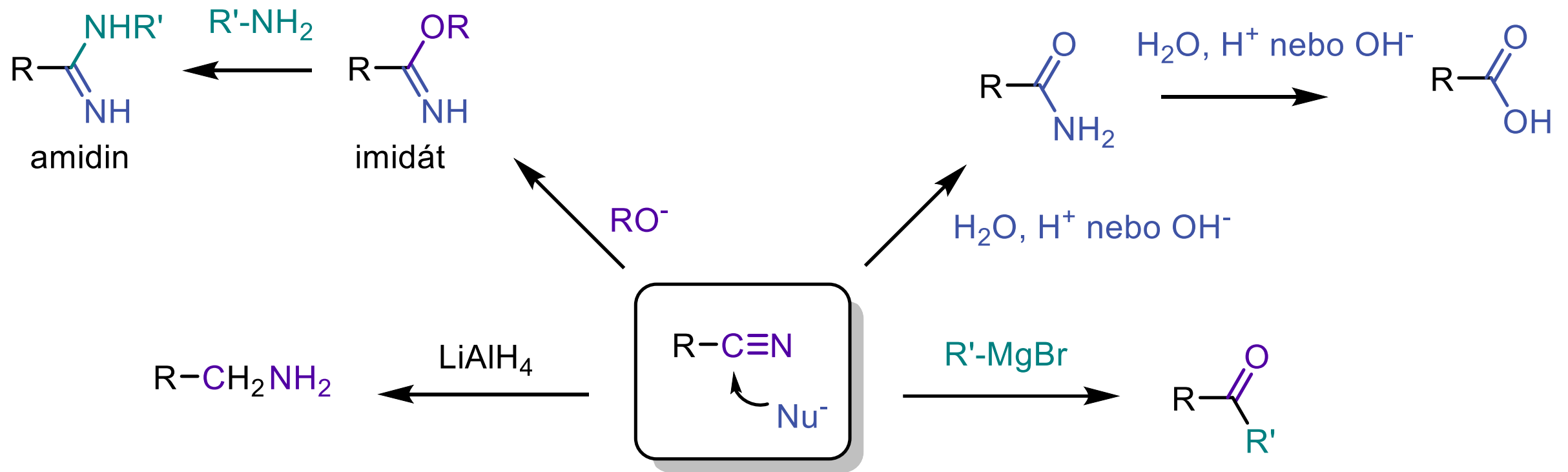
Reakce halogenalkanů s kyanidy



Dehydratace amidů

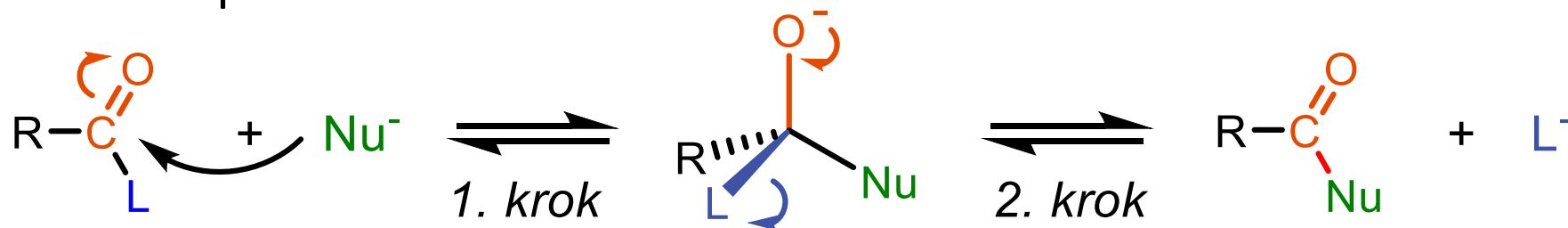


Reaktivita nitrilů

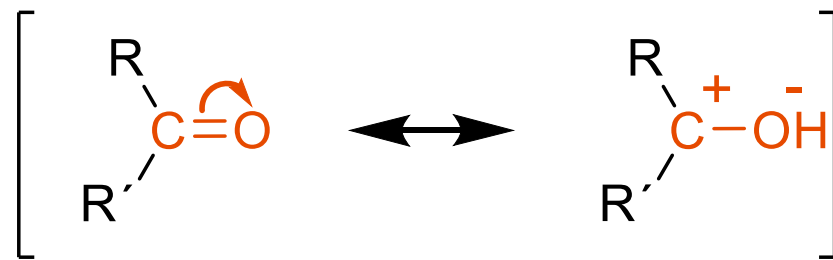


Reaktivita derivátů karboxylových kyselin

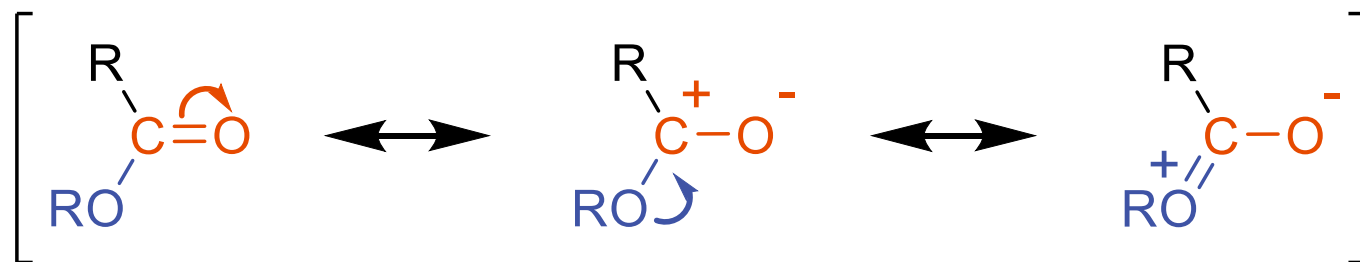
Většina reakcí karboxylových kyselin, esterů a podobných sloučenin zahrnuje nukleofilní atak na karbonylovou skupinu.



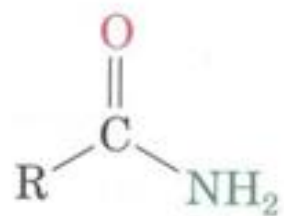
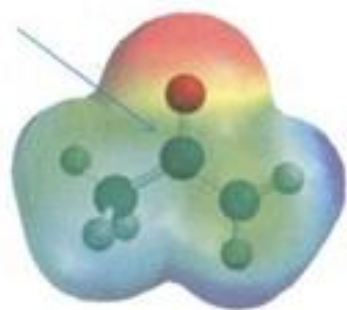
Z obecného hlediska jsou estery vůči nukleofilnímu ataku méně reaktivní než aldehydy a ketony. To je dáno tím, že pozitivní náboj na atomu uhlíku karbonylové skupiny může být delokalizován mezi dvěma atomy kyslíku a tak je atom uhlíku karbonylové skupiny je méně pozitivní.



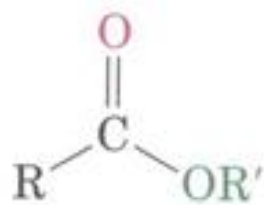
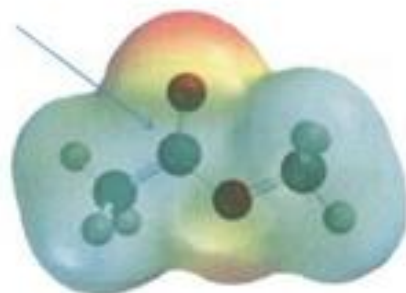
**rezonance
v aldehydech a ketonech**



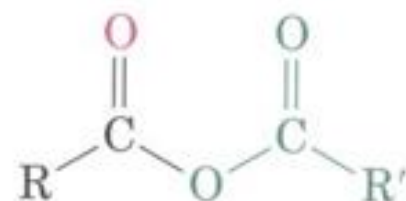
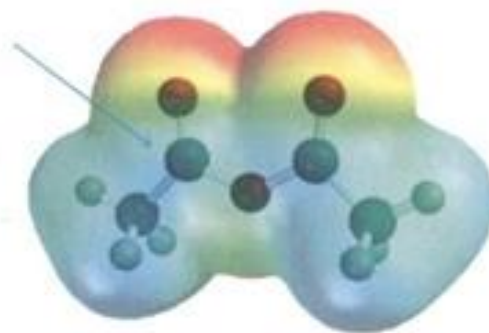
rezonance v esterech



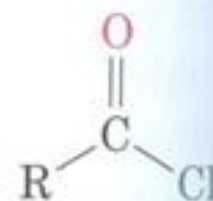
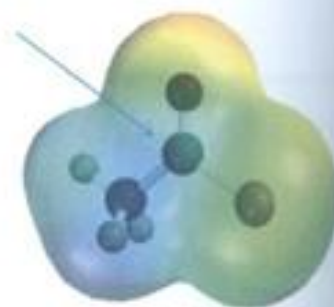
amid



ester



anhydrid kyseliny

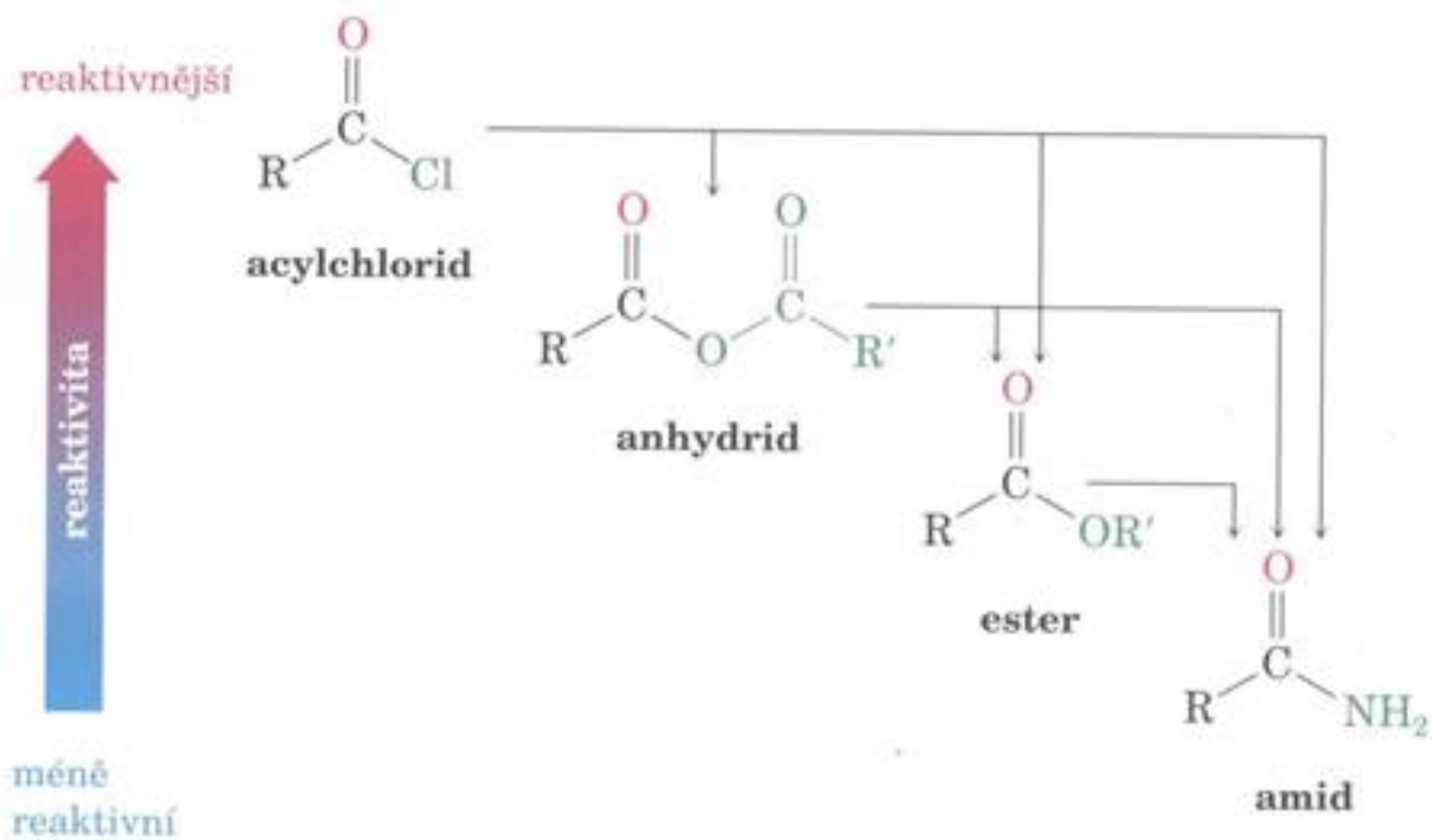


chlorid kyseliny

méně
reaktivní

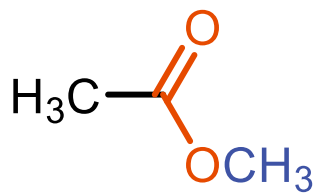
reaktivita

reaktivnější

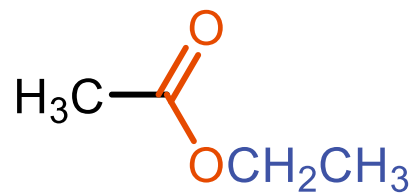


Estery

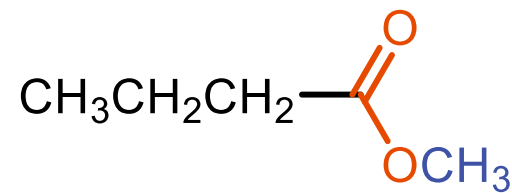
Estery jsou deriváty karboxylových kyselin u nichž je –OH skupina nahrazena –OR skupinou



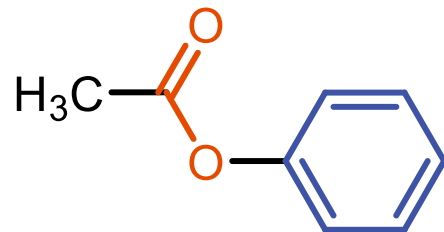
methyl ethanoát
t.v. 57 °C



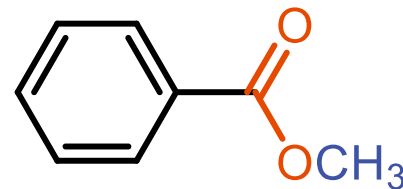
ethyl ethanoát
t.v. 77 °C



methyl butanoát
t.v. 102,3 °C



fenyl ethanoát
t.v. 195,7 °C

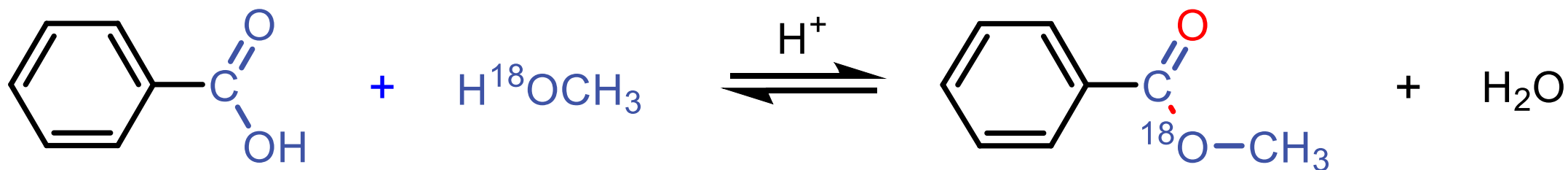
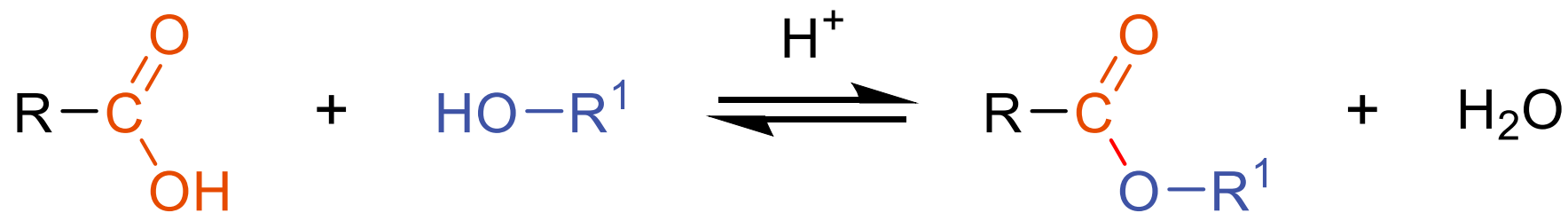


methyl benzoát
t.v. 196,6 °C

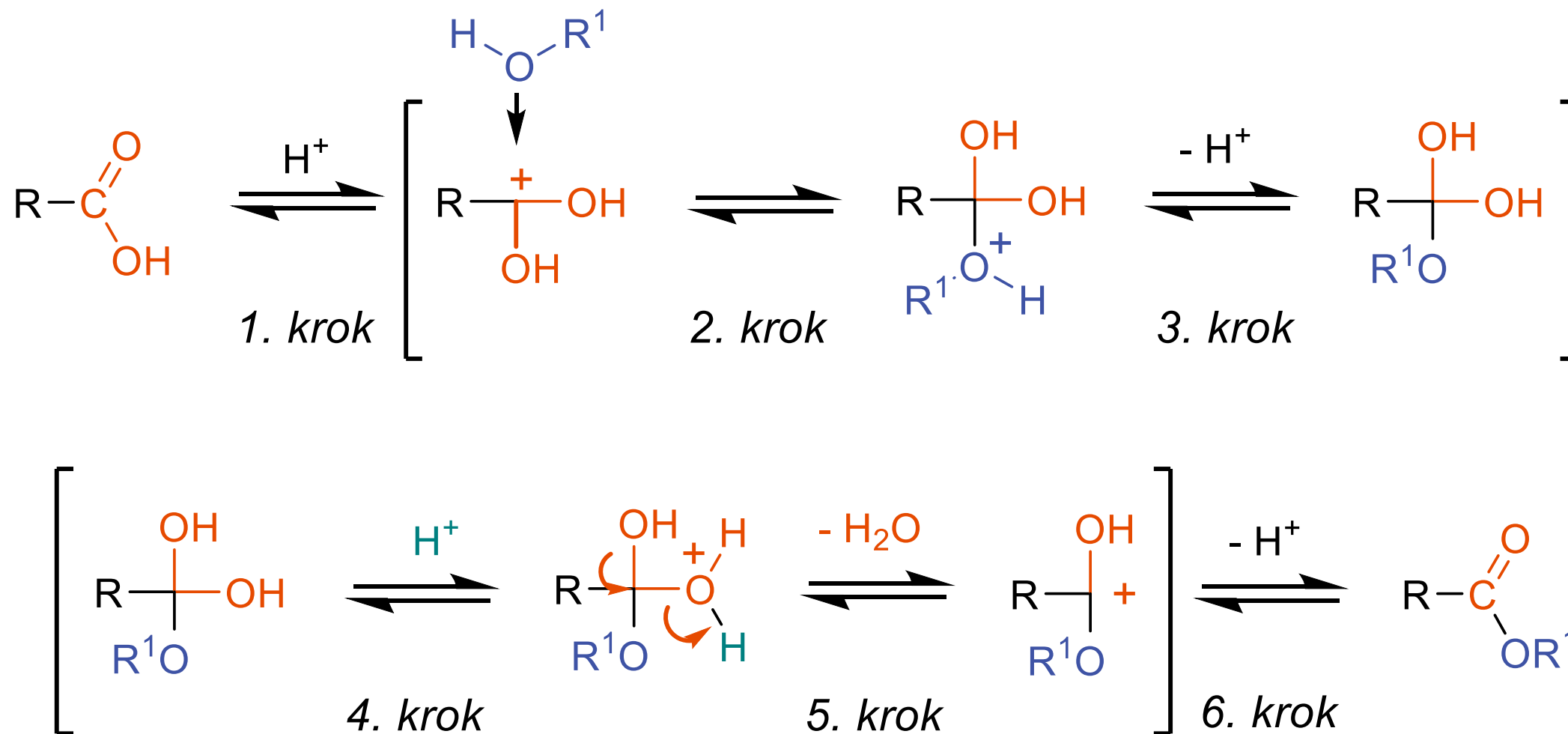
Většina esterů jsou příjemně vonící látky, které odpovídají za vůni či chuť v mnoha druzích ovoce a květin.

Syntéza esterů

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

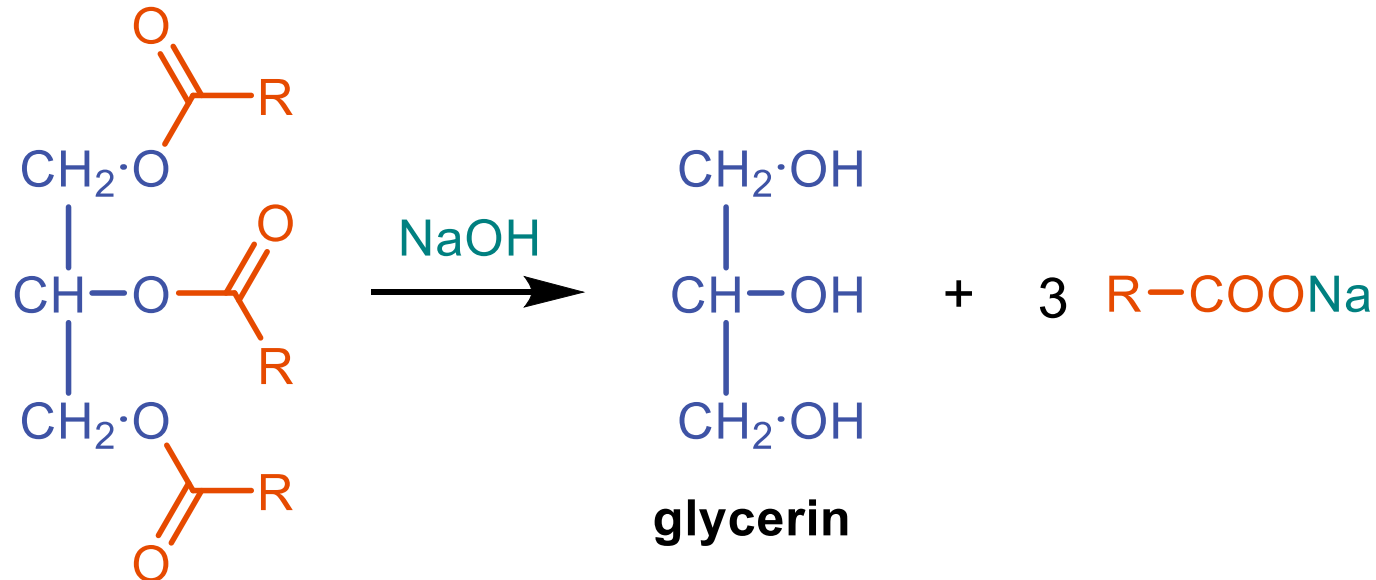
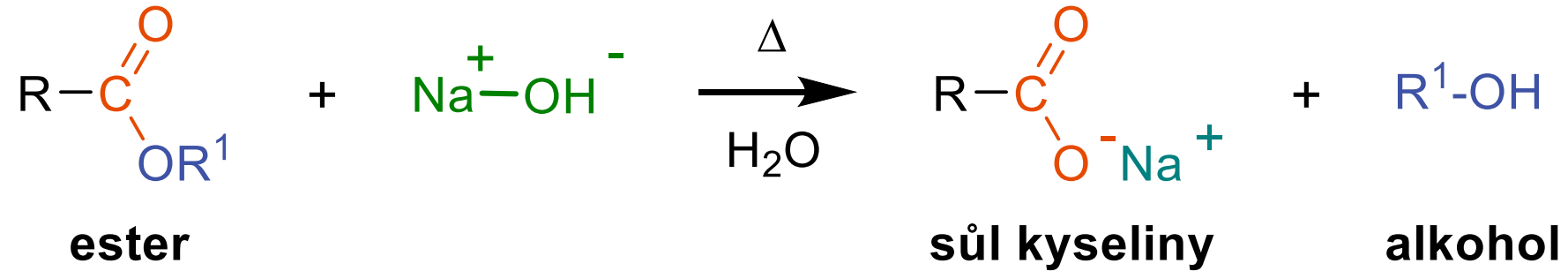


Mechanismus kysele katalyzované esterifikace

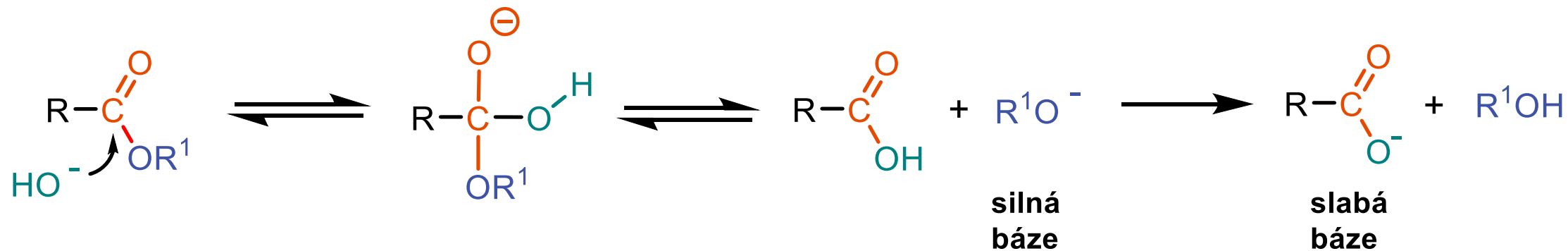


Hydrolýza esterů

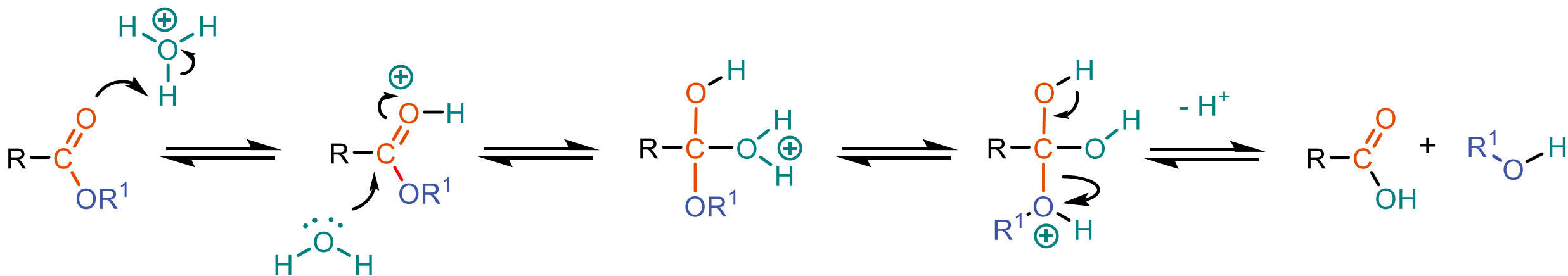
Bazická (**alkalická**) hydrolýza esterů se nazývá **zmýdelnatění** (saponifikace, z latinského sapon – mýdlo), protože se tato reakce používala při přípravě mýdla z tuků.



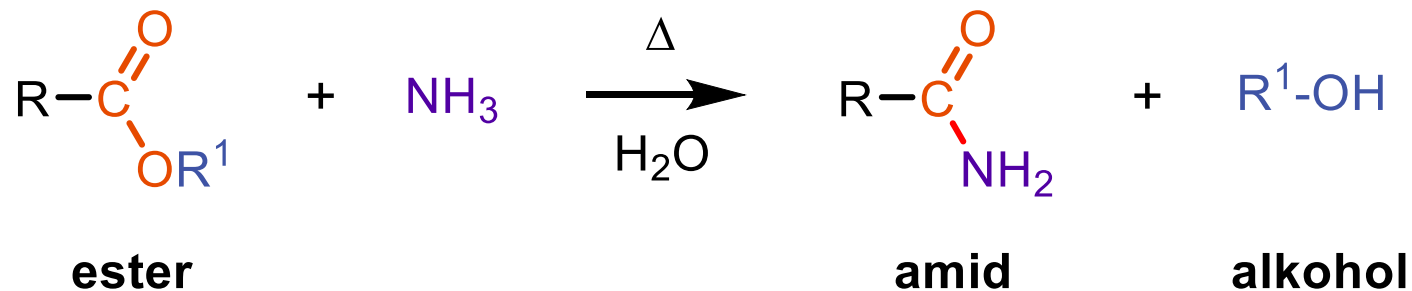
Bazická hydrolýza esterů



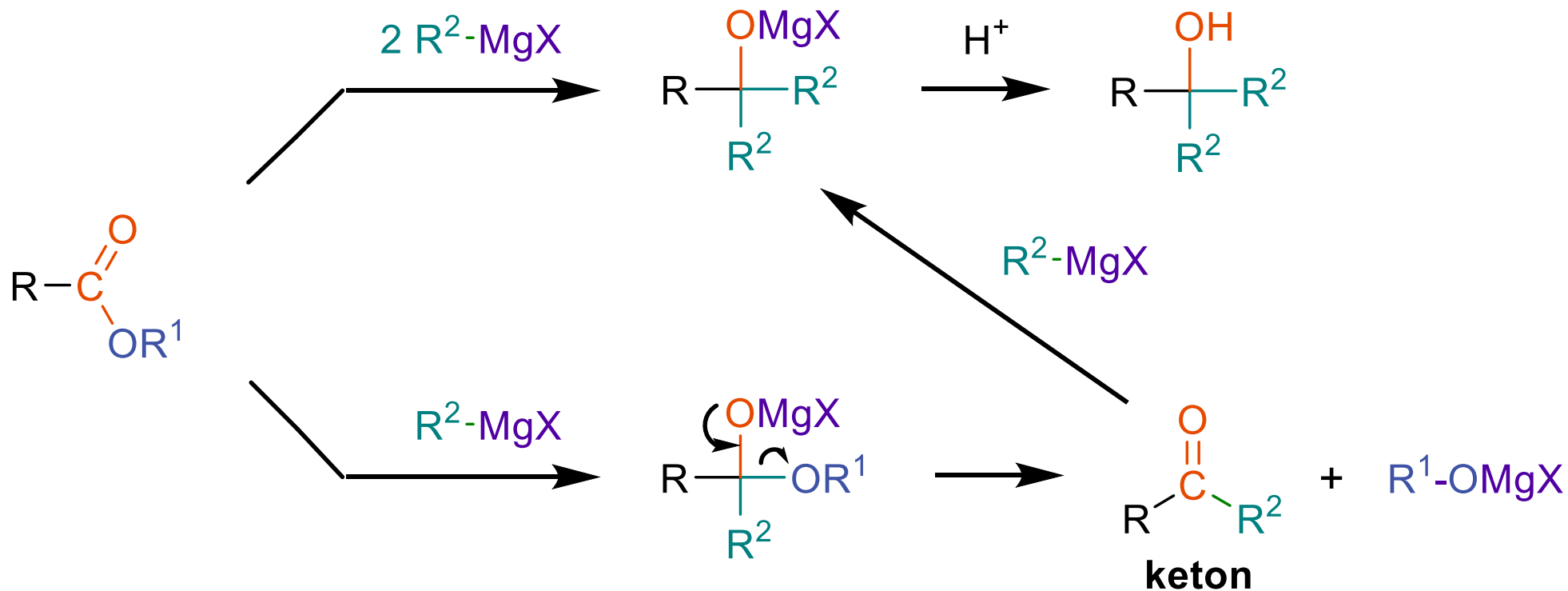
Kyselá hydrolýza esterů



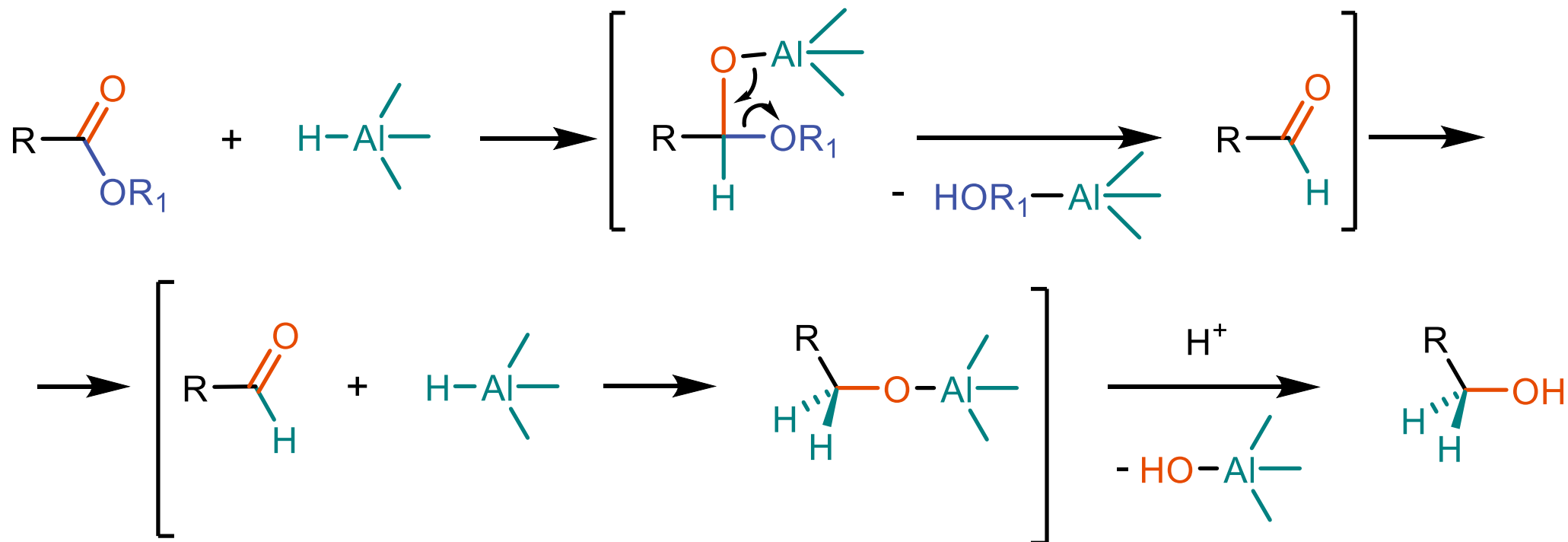
Aminolýza esterů - Aminolýza esterů **čpavkem** nebo **primárními a sekundárními aminy** je podobná saponifikaci a poskytuje amidy.



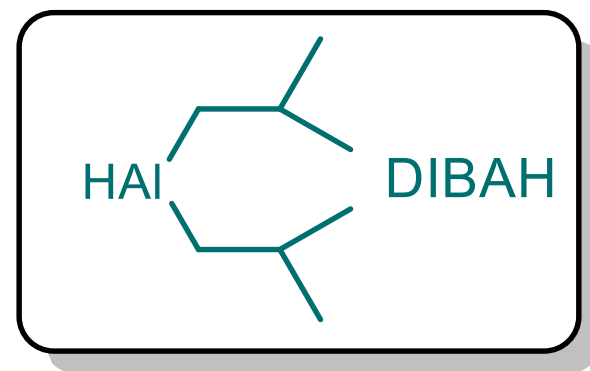
Reakce esterů s Grignardovými činidly - Reakce esterů karboxylových kyselin s Grignardovými nebo organolithnými činidly může probíhat v závislosti na molárním poměru obou reaktantů.



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

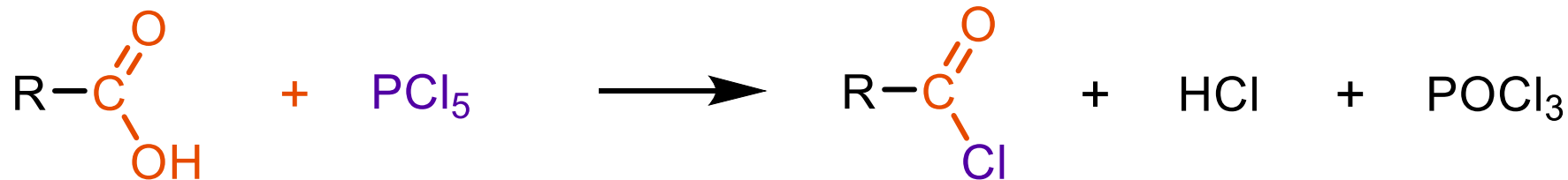
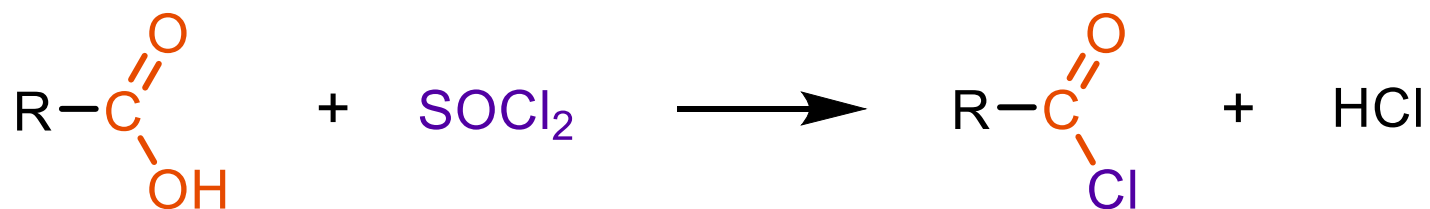


Zastavit redukci ve stadiu aldehydu lze jen s použitím méně reaktivního hydridu (**DIBAH**) za nízké teploty

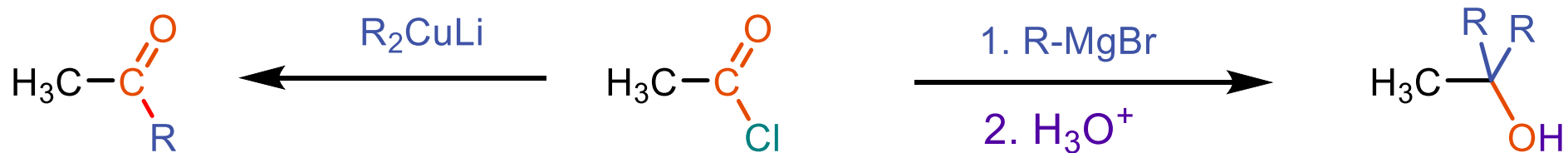
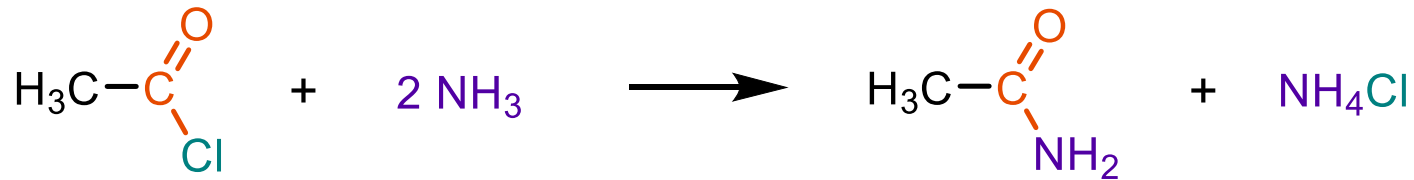
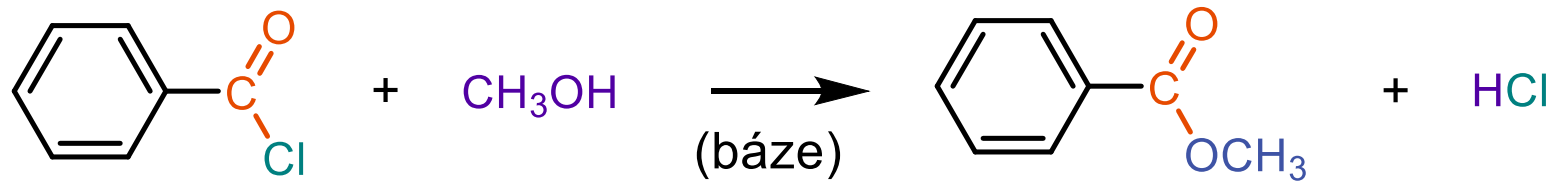
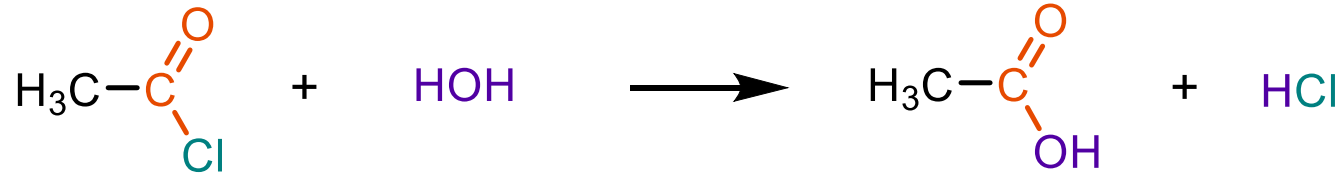


Acylhalogenidy

Acylhalogenidy 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.

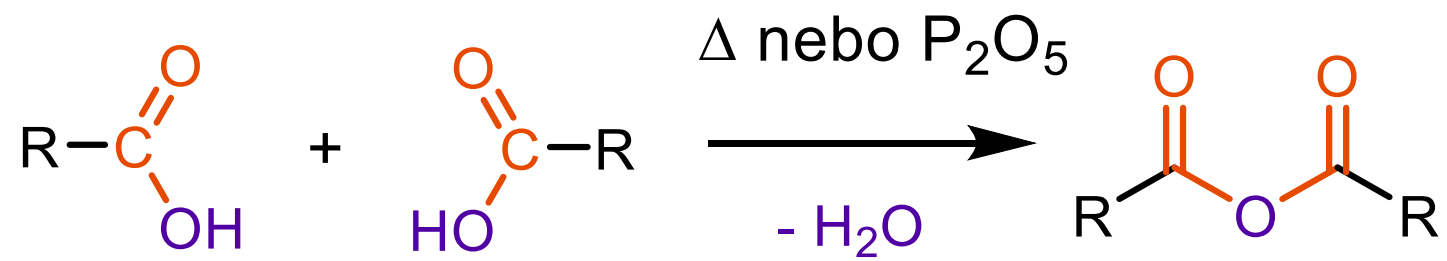


Acylohalogenidy jsou většinou velmi agresivní látky a mají dráždivé účinky, což je dáno tím, že většinou velmi rychle reagují s celou řadou nukleofilů.

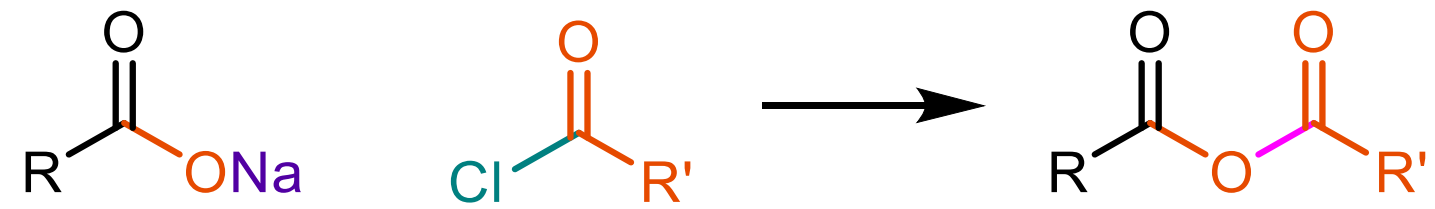


Anhydridy karboxylových kyselin

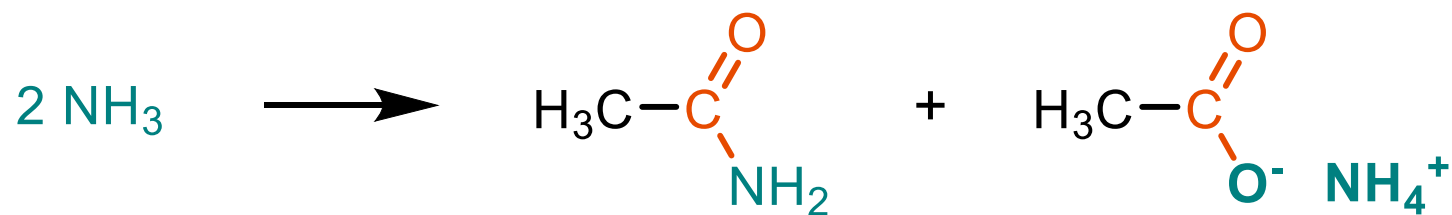
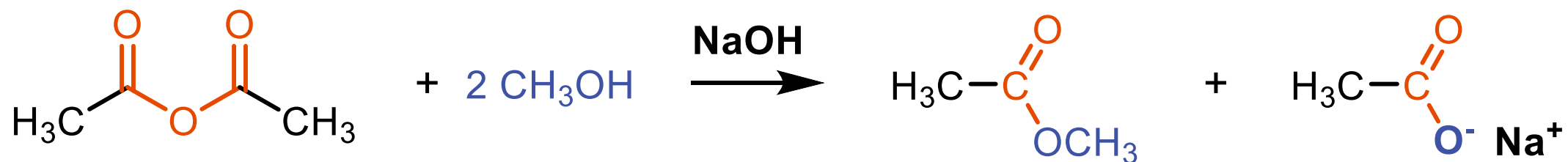
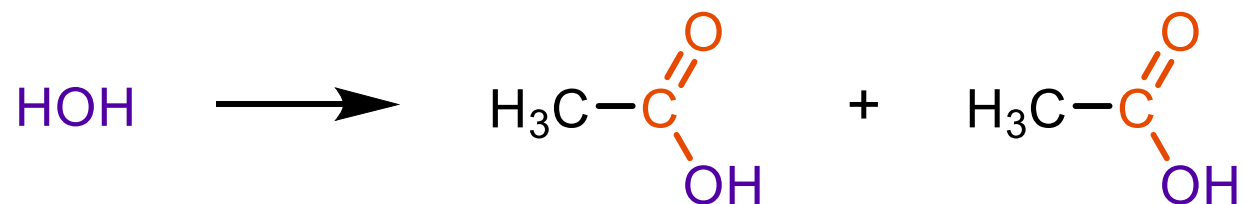
Anhydridy vznikají odštěpením molekuly vody ze dvou molekul karboxylových kyselin a spojením obou zbytků.



Příprava nesymetrických anhydridů



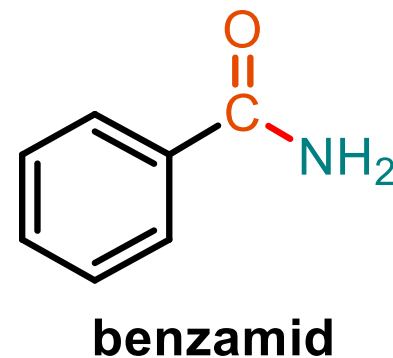
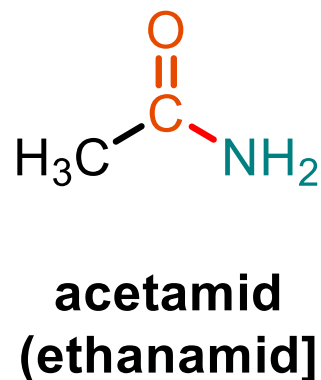
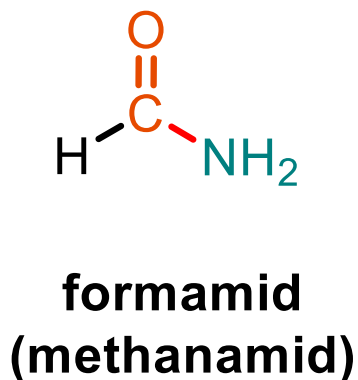
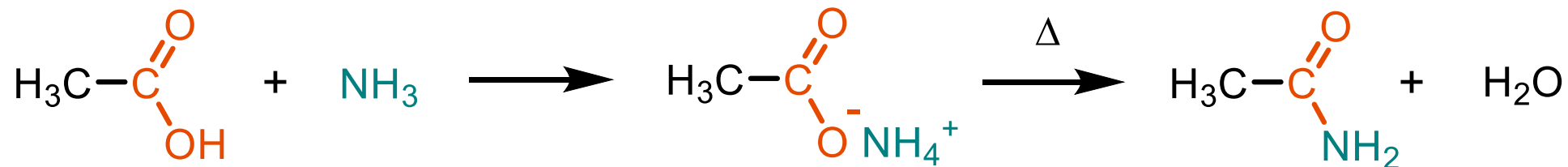
Anhydridy jsou vůči nukleofilům reaktivnější než estery, ale méně reaktivní acylhalogenidy.



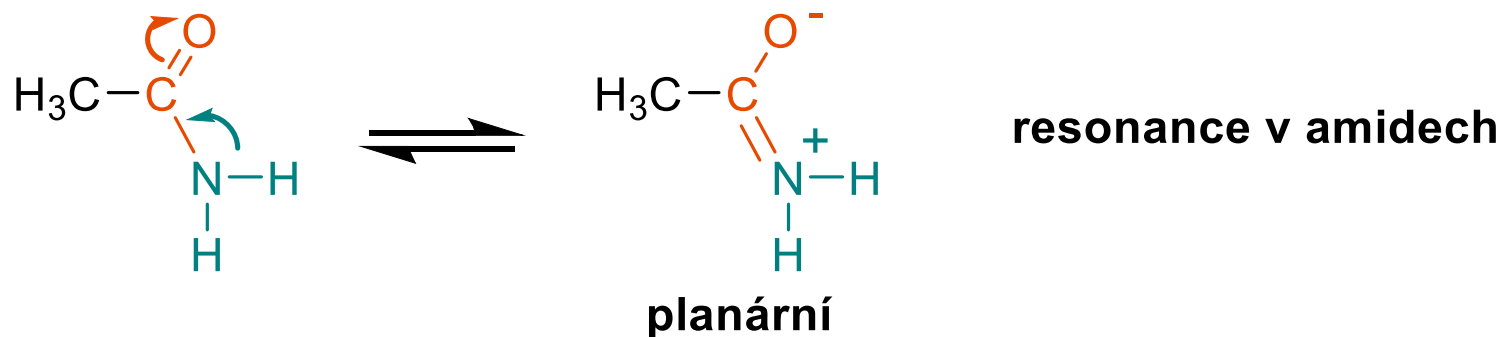
Amidy karboxylových kyselin

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.

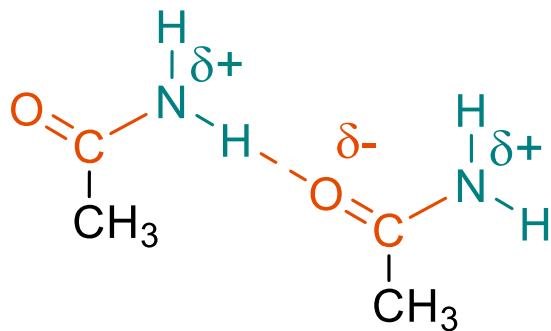


Amidy mají planární strukturu. To je způsobeno rezonancí, která je velmi důležitá.



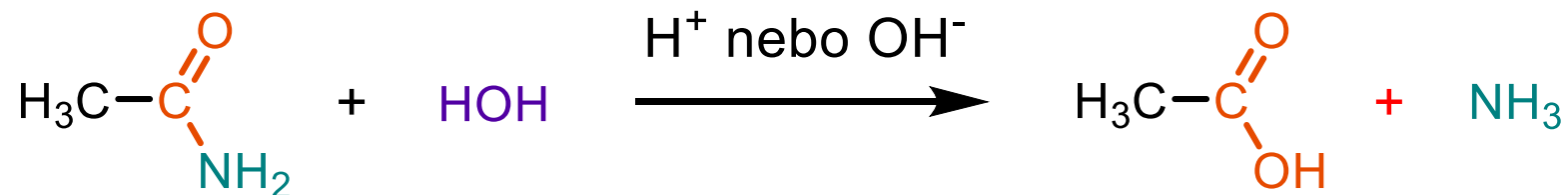
Délka vazby C-N je pouze 1.32 Å (délka normální vazba C-N je obvykle 1.47 Å).

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

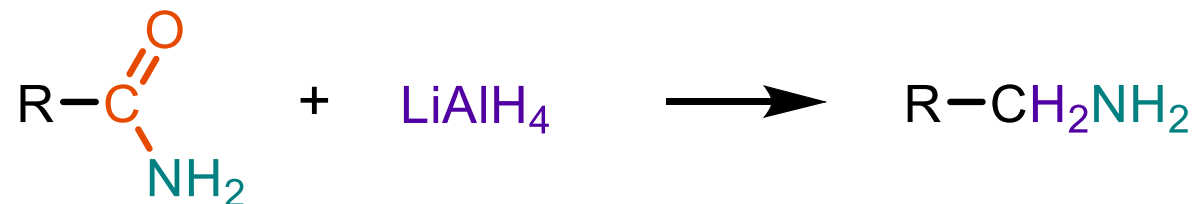


formamid	<i>N,N</i>-dimetylformamid	acetamid	<i>N,N</i>-dimetylacetamid
t.v. 210°C	t.v. 153°C	t.v. 222°C	t.v. 165°C
t.t. 2,5°C	t.t. -60,5°C	t.t. 81°C	t.t. -20°C

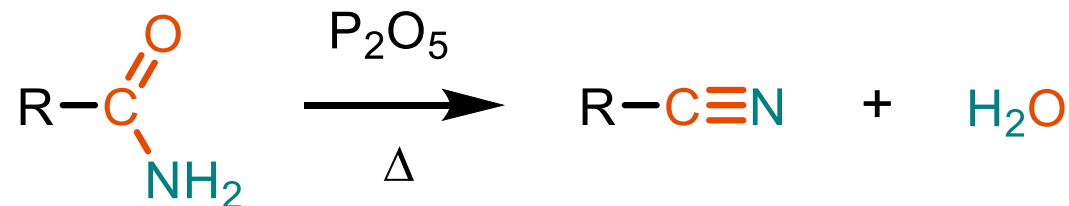
Stejně jako ostatní deriváty karboxylových kyselin reagují amidy s nukleofily. Typickým příkladem je jejich hydrolýza na karboxylové kyseliny.



Amidy je možné redukovat na aminy.

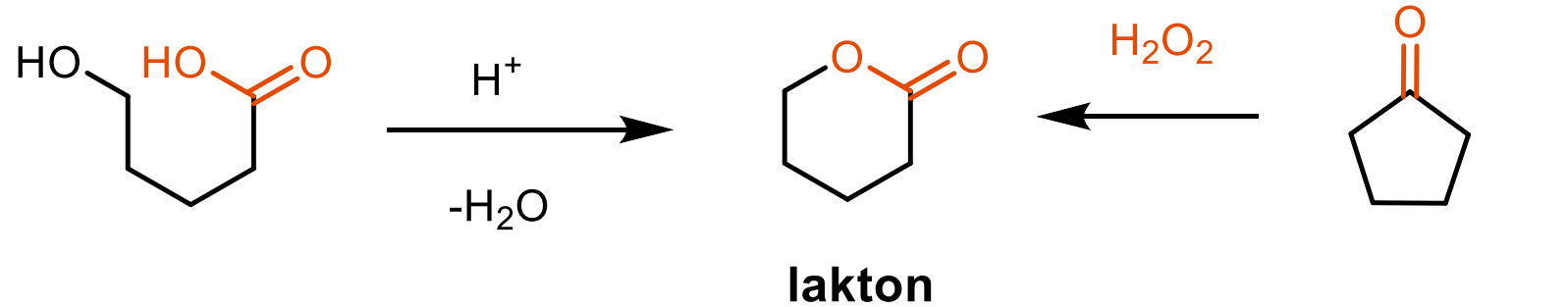


Amidy je možné dehydratovat na nitrily v přítomnosti silných dehydratačních činidel jako P_2O_5 .

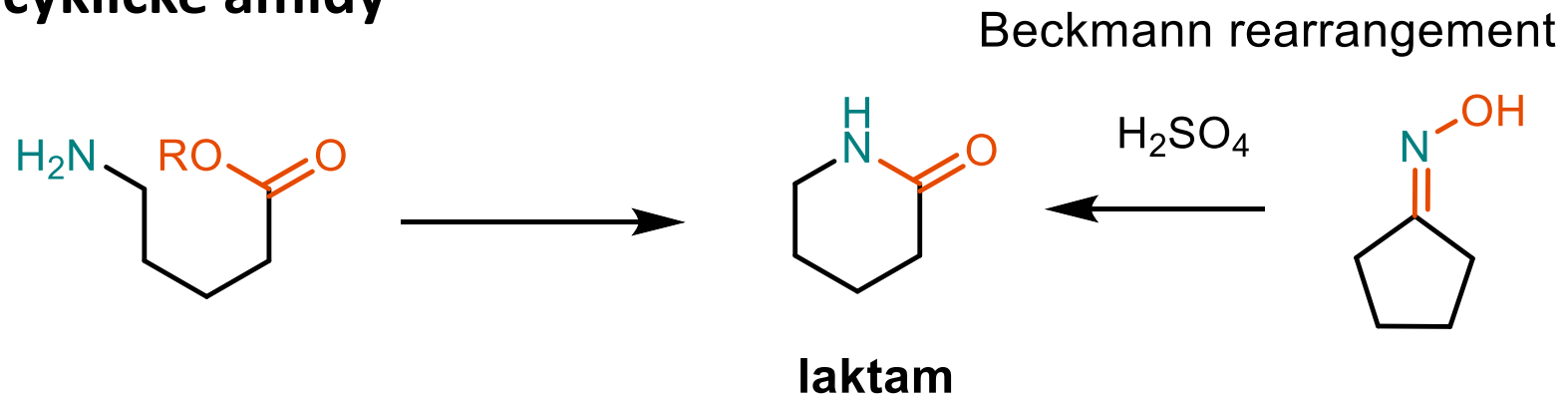


Cyklické funkční deriváty karboxylových kyselin

Laktony – cyklické estery



Laktamy – cyklické amidy



β -Laktamy – penicilinová antibiotika

