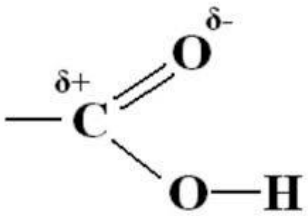
Karboxylové kyseliny a deriváty

Jedna (jednosytné) či více skupin (vícesytné) **–COOH**

Hojně se vyskytují v přírodě (vč. derivátů) – účastní se biologických reakcí



Karboxylové kyseliny

Vlastnosti:

- Fyzikální:
  - Nižší monokarboxylové – kapaliny, rozpustné ve vodě, pronikavý/čpavý zápach
  - Vyšší monokarboxylové – voskovité pevné látky, omezeně rozpustné ve vodě
  - Polykarboxylové a aromatické – krystalické pevné látky, pouze nižší rozpustné ve vodě
- Vazba:
  - –COOH snadno odštěpí proton → karboxylátový anion ($RCOO^-$)
    - Rezonanční struktura- na aniontu náboj rozložení mezi oba kyslíky → 1,5 násobná vazba
    - Kyselejší než alkoholy ← kyslík karbonylové skupiny (C=O) přitahuje elektrony a oslabí tak vazbu hydroxylové skupiny (–O-H) → snadněji odštěpí proton
  - Vodíkové můstky (-C=O···H-O-C) → relativně vysoké T_V
- Síla kyseliny (K_A)- závisí na:
  - Uhlovodíkovém zbytku → nejsilnější mravenčí
  - Násobná vazba → silnější
  - Aromatický cyklus → silnější
  - Kladný indukční efekt sníží kyselost[1] (← posílí –O-H vazbu)
  - Záporný indukční efekt zvýší kyselost → silné halogenkyseliny
- Silnější než kyselina uhličitá, ale slabší než anorganické kyseliny

Výroba:

- Oxidace
  - Katalytická oxidace vyšších alkanů vzdušným kyslíkem → směs alkoholů, ketonů, karboxylových kyselin
  - Katalytická oxidace arenů → anhydrid kyseliny → hydrolýzou na kyselinu
  - Oxidace alkenů/alkynů roztokem $KMnO_4$
  - Oxidace primárního alkoholu $KMnO_4$ → aldehyd → karboxylová kyselina

Reakce

Nepodléhají oxidacím a redukcím

Neutralizace

Karboxylová kyselina + hydroxid → soli karboxylových kyselin

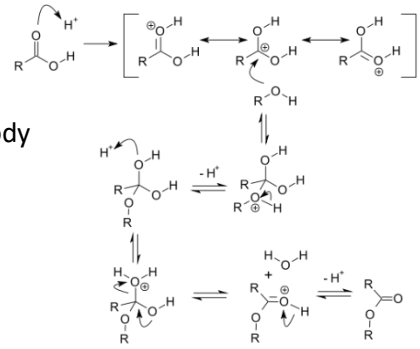
[1] Kladný indukční efekt má i uhlovodíkový zbytek → delší řetězec=slabší kyselina

Dekarboxylace

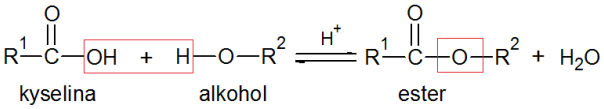
Odštěpení oxidu uhličitého (CO_2) při zahřívání

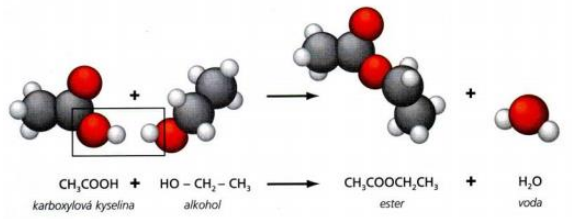
Esterifikace

Karboxylová kyselina + alkohol (+kyselá katalýza) → alkohol se aduje na parciální kladný náboj na uhlíku –COOH → ester + voda

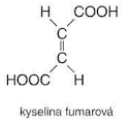


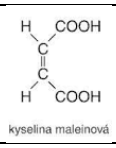
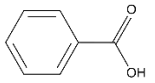
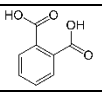
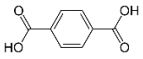
1) Protonace C=O vazby v karboxylové skupině → vyšší elektronový deficit na uhlíku
2) Kyslík alkoholu atakuje uhlík karboxylové skupiny → vazba + odštěpení vody





Zástupci

Triviální název	Systematický název	Vzorec
Nasycené monokarboxylové kys.		
Mravenční	Methanová	HCOOH
Octová	Ethanová	CH_3COOH
Propionová	Propanová	C_2H_5COOH
Máselná	Butanová	C_3H_7COOH
Valerová	Pentanová	C_4H_9COOH
Palmitová	Hexadekanová	$C_{15}H_{31}COOH$
Stearová	Oktadekanová	$C_{17}H_{35}COOH$
Nasycené dikarboxylové kys.		
Šťavelová	Ethandiová	HOOC–COOH
Malonová	Propandiová	HOOC–CH_2–COOH
Jantarová	Butandiová	HOOC–C_2H_4–COOH
Adipová	Hexandiová	HOOC–$(CH_2)_4$–COOH
Nenasycené monokarboxylové kys.		
Akrylová	Propenová	CH_2=CH–COOH
Olejová	(Z)-oktadec-9-enová	C_8H_{17}–CH=CH$(CH_2)_7$–COOH
Nenasycené dikarboxylové kys.		
Fumarová	(E)-butendiová	 kyselina fumarová

Maleinová	(Z)-butendiová	 kyselina maleinová
Aromatické karboxylové kys.		
Benzoová	Benzenkarboxylová	
Ftalová	Benzen-1,2-dikarboxylová	
Tereftalová	Benzen-1,4-dikarboxylová	

*vyšší monokarboxylové kyseliny=mastné kyseliny

- Kyselina mravenčí
  - Kapalina- bezbarvá, leptavá, ostře páchnoucí, baktericidní
  - Jed mravenců, vos, včel a kopřiv
  - Výroba: oxidace methanolu O_2, reakce CO a NaOH
  - Využití: konzervant, odstraňování bradavic, dezinfekce, zpracování kůže
- Kyselina octová
  - Kapalina- bezbarvá, štiplavý zápach
  - Výroba: kvašení ethanolových roztoků (Acetobakter), oxidace acetaldehydu vzdušným kyslíkem, $CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$ (katalýza komplexem iridia)
  - Využití: acetátové hedvábí, konzervant, ocet (5-8% roztok), výroba acylpyrinu
- Kyselina máselná
  - Olejovitá kapalina- nepříjemně páchnoucí
  - V másle/tucích jako ester, při žluknutí (reakce s O_2) uvolnění → zápach
  - Výskyt: žluklé tuky, zvratky a pot savců
- Kyselina palmitová/stearová
  - Pevné bílé látky
  - Jako estery (s glycerolem) součástí tuků → alkalickou hydrolýzou soli= mýdlo
- Kyselina olejová- nenasycená vyšší mastná kys.- součást olejů- hydrogenací vazby ztužení olejů (→ margarín)
- Kyselina šťavelová
  - Bezbarvá krystalická látka- jedovatá
  - Šťavelany (soli) v rostlinách (např. špenát)- v lidském těle vážou Ca^{2+} → nejčastější příčina ledvinových kamenů
  - Využití: mořidlo, titrační standard
- Kyselina benzoová
  - Bílá krystalická látka
  - Výskyt- volně i v esterech- ve většině bobulí, hořčice
  - Výroba: oxidace toluenu
  - Využití: natrium-benzoát konzervant (proti plísním a kvasinkám), lék proti akné a kožním infekcím
- Kyselina adipová – bílá krystalická- výroba z tetrahydrofuranu- monomer[2] nylonu, polyurethanu, plastifikátor v PVC, tavidlo v pájkách

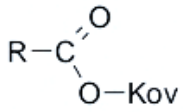
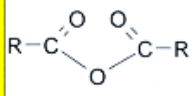
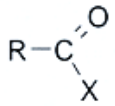
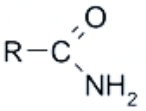
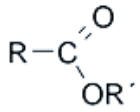
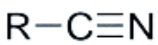
[2] Tyto polymerace jsou polykondenzační (stupňovitá polymerace polyadicí)

- Kyselina akrylová – estery polymerují na organická skla → plexisklo, sklo aut, letadel, kontaktní čočky
- Kyselina ftalová- estery změkčovadly (ftaláty → PVC Novoplast), výroba fenoftaleinu
- Kyselina tereftalová- výroba polymerů Tesil a PET

Deriváty

Funkční deriváty

Substituce přímo na karboxylové skupině (–COOH)

SOLI		**ANHYDRIDY**	
HALOGENIDY		**AMIDY**	
ESTERY		**NITRILY**	

*výrazně odlišné vlastnosti od karboxylových kyselin ← karboxylová skupina pozměněna

Soli

Vodík –COOH nahrazen kovem

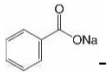
Vlastnosti:

- Slabé kyseliny → kovy solí snadno vytěsněny anorganickými kyselinami
- Dekarboxylace- zahřívání sodné soli s NaOH → alkan + uhličitan sodný

Výroba:

- Neutralizace karboxylové kyseliny hydroxidem/uhličitanem kovu
  - $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
- Přímá reakce s neušlechtilým kovem (např. Zn)

- Octan hlinitý ($(CH_3COO)_3Al$)- léčba otoků
- Octan železitý/chromitý ($(CH_3COO)_3Fe$/$(CH_3COO)_3Cr$)- barvení tkanin
- Octan sodný/draselný (CH_3COONa/ CH_3COOK)- katalyzátory syntéz organických kyselin

- Benzoan sodný  - konzervant (E211)[3]
- Soli vyšších mastných kyselin (stearové, palmitové)=mýdla (sodné=tvrdé, draselné=tekuté)
- Citronan sodný- antikoagulant krve (zkumavky, transfúze…)- vychytává vápníkové ionty

**Systematické názvy (IUPAC): aluminium-triethanoát, natrium-benzoát, kalium-ethanoát…*

Acylhalogenidy[4]

—OH skupina v –COOH nahrazena halogenem

Vlastnosti:

- Ostře páchnoucí
- Velmi reaktivní (více než aldehydy a ketony) ← halogen snižuje hustotu na karbonylovém uhlíku více než kyslík
- Reakce (většinou nukleofilní substituce):
    - S alkoholy → estery + odštěpení halogenvodíku (viz esterifikace)
    - Hydrolýza → halogenvodík + organická kyselina

Výroba- zahřívání karboxylových kyselin s trichloridem kyseliny fosforečné ($POCl_3$) / dichloridem kyseliny sírové (SO_2Cl_2)

Využití: acylační činidla (vnášení acylů do organik)

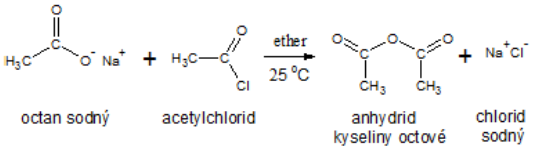
Anhydridy

Kondenzace dvou –COOH skupin za odštěpení H_2O

Vlastnosti:

    - Nižší- ostře páchnoucí kapaliny
    - Vyšší- krystalické látky
- Méně reaktivní než acylhalogenidy
- Leptavé, rozpustné v polárních rozpouštědlech
- Reakce:
    - Hydrolyzují na původní karboxylové kyseliny
    - S hydroxidy alkalických kovů → sůl kyseliny + H_2O
    - S alkoholy/fenoly → ester + karboxylová kyselina

Výroba- reakce acylhalogenidu kyseliny s její sodnou solí



Využití: acylační činidla

*polykarboxylové kyseliny mohou tvořit vnitřní anhydridy

[3] Ve vyšších koncentracích karcinogenní- s vitaminem C tvoří benzen
[4] Zbytek po odtržení –OH=acyl

Estery

—OH skupina v –COOH nahrazena skupinou –OR (zbytek alkoholu)

Vlastnosti:

- Většinou kapalné, nerozpustné ve vodě
- Netvoří vodíkové můstky → nižší body varu než původní látky
- Tvoří:
    - Přírodní vůně (rum, ovoce, ananas, hrušky, broskve, máta, orchideje, karamel…)
    - Tuky a oleje (ester vyšších mastných kyselin a glycerolu)
- Hydrolýza
    - Kyselá → původní části (alkohol + karboxylová kyselina)
    - Alkalická → sůl + alkohol
        - *Výroba mýdel- z esterů vyšších mastných kyselin (součástí tuků)*

Výroba- reakce alkoholu a karboxylové kyseliny v kyselém prostředí

*estery sekundárních/terciálních alkoholů se snadněji syntetizují přes acylchlorid/anhydrid

Využití: vonné a chuťové přísady (parfémy, potraviny…)

- Ethyl-methanoát[5] (ethylester kyseliny mravenčí)- rumová esence, částečně maliny, rozpouštědlo
- Butyl-ethanoát (butylester kyseliny octové)- hrušková esence, rozpouštědlo
- Oktyl-ethanoát- pomeranče, grapefruity
- Methyl-butanoát / ethyl-butanoát - jablka, ananasy
  …
- Vinyl-acetát- výroba PVA (bakelit, Herkules)

Amidy

—OH skupina v –COOH nahrazena $–NH_2$ (aminoskupina)

- Vodíkové vazby → vyšší teploty tání a varu

Výroba: reakce amoniaku s anhydridy/estery/acylhalogenidy/aminy karboxylových kyselin, termický rozklad amonných solí karboxylových kyselin

- Glutamin (amid kyseliny glutamové)- jedna z 23 biogenních aminokyselin, neesenciální

Nitrily

Obsahují skupinu –C≡N

Vlastnosti:

- Jedovaté
- Nižší teploty varu než základní kyseliny
- Hydrolyzují → amidy nebo původní kyseliny

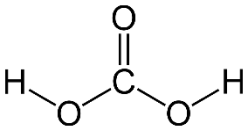
[5] Starší názvy: methanoát=formiát, ehtanoát=acetát, butanoát=butyrát…

Výroba: dehydratace amidů, reakce kyanidů alkalických kovů s alkylhalogenidy

- Akrylonitril (CH_2=CH-CN)- výroba umělých vláken

<u>Deriváty kyseliny uhličité</u>

H_2CO_3 = karbonylová skupina (-C=O) s dvěma hydroxylovými skupinami (-OH)



- Močovina (diamid kyseliny uhličité)
  - Odpadní produkt těla při metabolismu dusíkatých látek (v moči)
  - Výroba- $CO_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_2 - CO - NH_2 + H_2O$
  - Využití: dusíkaté hnojivo, do krmných směsí dobytka, aminoplasty
- Kyselina karbamová (amid kyseliny uhličité) → polymery karbamáty=urethany → PU
- Fosgen (dichlorid kyseliny uhličité=dichlorid karbonylu)
  - Bojový plyn- při hydrolýze na sliznici rozklad na HCl a CO_2 → edém plic, naleptání sliznice
  - Výroba: $CO + Cl_2 \xrightarrow{přes\ aktivní\ uhlí} COCl_2$

<u>Substituční deriváty</u>

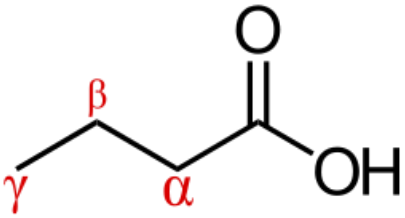
Náhrada vodíků (—H) v uhlovodíkovém řetězci kyseliny, —COOH se nemění:

- **Halogenkyseliny** – halogen —X
- **Hydroxykyseliny** – hydroxylová skupina –OH
- **Oxokyseliny** – oxoskupina =O → aldehydokyseliny, ketokyseliny
- **Aminokyseliny** – aminoskupina –NH_2

Podobné vlastnosti jako karboxylové kyseliny ← substituce nezasahuje do funkční skupiny

Vzdálenost karboxylové skupiny ovlivňuje substituce (alfa, beta, gama uhlík)

Karboxylová skupina=substituent **2. třídy**



<u>Halogenkyseliny</u>

Vlastnosti[6]:

- Většinou krystalické, dobře rozpustné v polárních rozpouštědlech
- Jedovaté
- Silnější než základní KK → leptají kůži
  - Halogen blíže –COOH → silnější
  - Více halogenů → silnější
  - Nejsilnější fluor, nejslabší jod
- Zahřátím s vodným roztokem hydroxidů → hydroxykyseliny
- Zahřátí α,α-dihalogenkyselin s vodou → oxokyseliny

Výroba:

[6] Fluorokyseliny odlišné díky vazbě F—C

a) α-halogenkyseliny – elektrofilní substituce- přímo halogenem (katalýza fosforem)
b) β-halogenkyseliny – adice halogenvodíku na α,β-nenasycené kyseliny
c) α,β-dihalogenkyseliny- adice halogenu na α,β-nenasycené kyseliny

- Kyselina fluoroctová (CH_2F—COOH)- leptá, jedovatá (→ otravy dobytka)- v těle zaměněna za kyselinu octovou → zablokuje Krebsův cyklus
- Kyselina trichloroctová (CCl_3—COOH)- herbicid na plevel

Hydroxykyseliny

Vlastnosti:

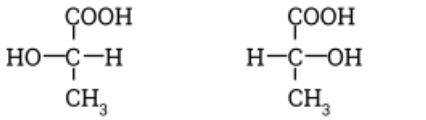
- Krystalické, dobře rozpustné ve vodě
- Silnější než nesubstituované (← záporný indukční efekt –OH), ale slabší než halogenkyseliny

Výroba:

- α-hydroxykyseliny – hydrolýza sodných solí halogenkyselin (viz Halogenkyseliny)
- Aromatické – zahřívání fenolátu s CO_2 za zvýšeného tlaku

Výskyt: produkty kvašení, přírodní materiály (např. kyselina citronová)

- Kyselina mléčná (2-hydroxypropanová)
  - Vznik- mléčné kvašení laktózy (→ kyselé mléko/okurky, sýr, tvaroh, jogurt), při svalové činnosti metabolismem sacharidů
  - 2 enantiomery- jinak stáčí světlo (kruhová polarizace):



L-kyselina mléčná D-kyselina mléčná

- Kyselina jablečná (2-hydroxybutandiová)- v nezralém ovoci
- Kyselina vinná (2,3-dihydroxyvutandiová)- kyselina hroznová=pravotočivá (+) forma- kyselost vína, sladkostí a nápojů, brání žluknutí tuků (váže kovové ionty katalyzující oxidaci)
- Kyselina citronová (2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová)- v ovoci (zvl. citrusech)- meziprodukt metabolismu (Krebsův cyklus), konzervant (E330)
- Kyselina salicylová (2-hydroxybenzoová)- léčba akné
  - Kyselina acetylsalicylová- vodík –OH nahrazen acetylem- aspirin

Aminokyseliny

α-aminokyseliny tvoří veškeré bílkoviny

Vlastnosti:

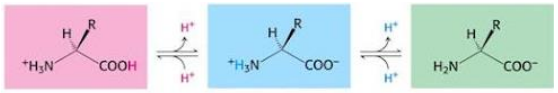
- Krystalické, vysoké teploty tání
  - Krátký R[7] → vodíkové můstky, polární → dobrá rozpustnost ve vodě
  - Dlouhý R → nepolární → nerozpustné ve vodě

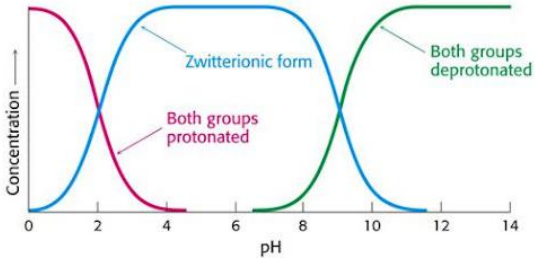
[7] Alkyl/aryl

- Amfoterní → pH vodného roztoku závisí na relativním počtu funkčních skupin:
  - $–NH_2$ bazická skupina
  - –COOH kyselá skupina

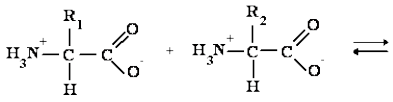
Izoelektrický bod:

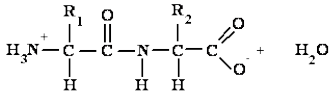
- V roztoku kyseliny:
  - ➔ –COOH snížená schopnost uvolnit proton
  - ➔ $–NH_3^+$
- V roztoku zásady:
  - ➔ $–COO^-$
  - ➔ $–NH_2$ neschopna přijmout proton
- Izoelektrický bod= pH při kterém existuje anion ($–COO^-$) i kation ($–NH_3^+$) zároveň = tzv. vnitřní sůl (amfion)
  - Nejnižší rozpustnost ve vodě
  - Pro každou aminokyselinu jiné rozmezí





Peptidická vazba (di-, tri-…peptidy)- kyselá a zásaditá skupina dvou aminokyselin se mohou navzájem neutralizovat= kondenzovat (R-CO-NH-R) za odštěpení vody





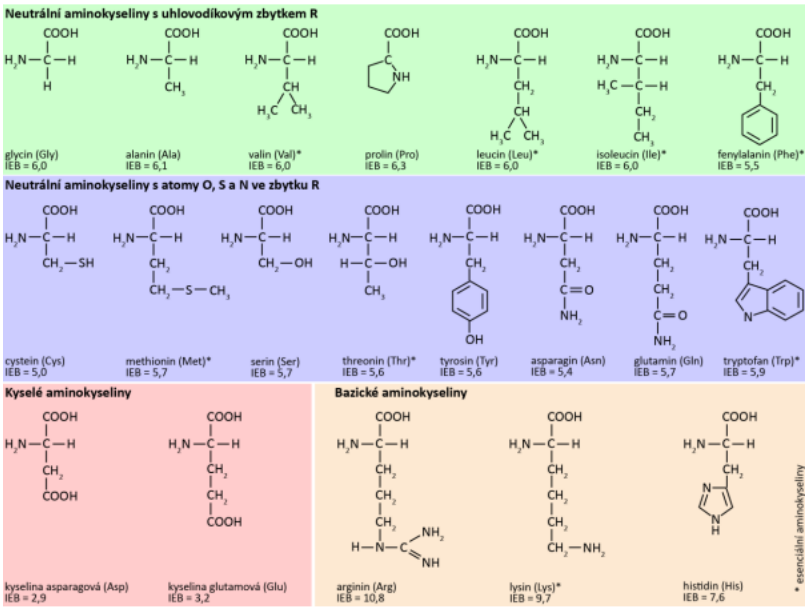
Proteinogenní aminokyseliny- 20 α-aminokyselin tvořících bílkoviny- rostliny syntetizují všechny, živočichové jen některé:

a) Neesenciální- syntéza transkripcí z DNA, nemusí být přijímány v potravě
b) Esenciální- musí být přijímány v potravě

Bílkoviny- peptidy vysoce nad 100 aminokyseliny

Výroba: reakce halogenkyselin s amoniakem, adice amoniaku na nenasycené kyseliny, redukce nitrosloučenin

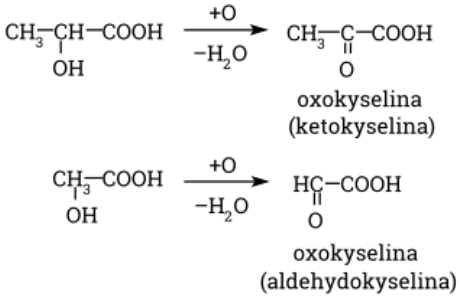
- Aspartam- dipeptid- umělé sladidlo bez kalorií
- Glutaman sodný- ochucovadlo- „bílkovinná“ chuť (umami)
- Penicilin, aktinomycin, bacitracin (Framykoin) – antibiotika
- Prokain, benzokain – lokální anestetika- estery kyseliny para-aminobenzoové
- Oxytocin, inzulin, antidiuretin… -- hormony



<u>Oxokyseliny</u>

V molekule kyseliny aldehydová/keto skupina

- Aldehydokyseliny – reagují jako aldehydy i jako kyseliny
- Ketokyseliny

Výskyt- biochemické reakce

- Kyselina pyrohroznová (2-oxopropanová)- ketokyselina- produkt glykolýzy