

Organická chemie

16. Karboxylové kyseliny a nitrily



Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.
Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,
Palackého 1/3, 642 12 Brno



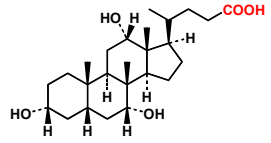
Úvod

- obsahují skupinu -COOH

—COOH
 kyselina octová

$\text{—CH}_2\text{—COOH}$
 kyselina máslenná


$\text{—(CH}_2)_4\text{—COOH}$
 kyselina kapronová
 caper - kozel


 kyselina cholová

- průmyslová výroba kyseliny octové

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{\text{Rh katalyzátor}} \text{H}_3\text{C—C(=O)OH}$$

2 16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie



Názvosloví karboxylových kyselin a nitrilů

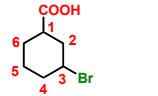
- sufix -ová kyselina

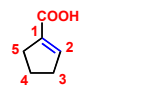
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$
 propanová
 kyselina

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—COOH}$
 4-methylpentanová
 kyselina

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$
 3-ethyl-6-methyloktanová
 kyselina


- sufix -karboxylová kyselina – COOH není součástí hlavního řetězce


 3-bromcyclohexan-1-ylkarboxylová
 kyselina


 cyklopent-1-enkarboxylová
 kyselina

- triviální názvy – učebnice str. 739 (Tabulka 20.1) !

3 16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie



Názvosloví karboxylových kyselin a nitrilů


- obsahují skupinu $\text{—C}\equiv\text{N}$

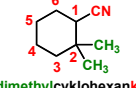
- sufix -nitril (-karbonitril)

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CN}$
 4-methylpentannitril


- prefix – kyan-

$\text{H}_3\text{C—C}\equiv\text{N}$
 acetonnitril

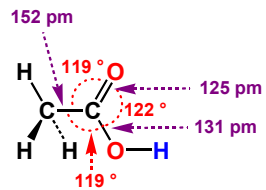

 benzonitril


 2,2-dimethylcyclohexan-1-ylkarbonitril

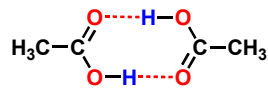
4 16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie



Struktura a fyzikální vlastnosti karboxylových kyselin



- vodíkové vazby – vysoké teploty varu



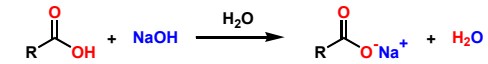
dimer kyseliny octové

5

16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie



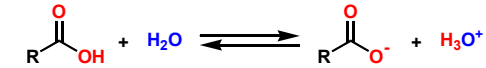
Disociace karboxylových kyselin



karboxylová kyselina
(nerozpustná ve vodě)

sůl karboxylové kyseliny
(rozpustná ve vodě)

- disociace – kyselé vlastnosti



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

$\text{p}K_a = 16$

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

$\text{p}K_a = 4,75$

HCl

$\text{p}K_a = -7$

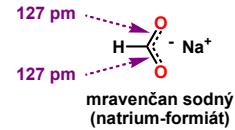
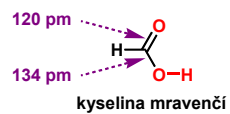
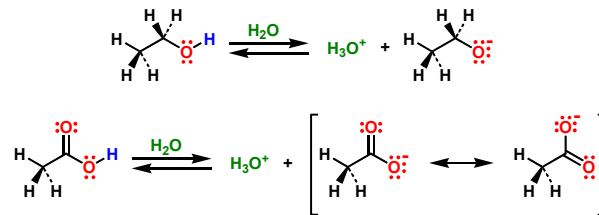
kyselost

6

16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie



Disociace karboxylových kyselin



7

16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie



Vliv substituentů na kyselost



elektronakceptorní skupina
stabilizuje karboxylát
a zvyšuje kyselost



elektrondonorní skupina
destabilizuje karboxylát
a snižuje kyselost

8

16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie



Vliv substituentů na kyselost

Kyselost některých karboxylových kyselin

	K_a	pK_a	
CF_3CO_2H	0.59	0.23	
HCO_2H	1.77×10^{-4}	3.75	
$HOCH_2CO_2H$	1.5×10^{-4}	3.84	
$C_6H_5CO_2H$	6.46×10^{-5}	4.19	
$H_2C=CHCO_2H$	5.6×10^{-5}	4.25	
CH_3CO_2H	1.75×10^{-5}	4.76	
$CH_3CH_2CO_2H$	1.34×10^{-5}	4.87	
CH_3CH_2OH (ethanol)	(1.00×10^{-16})	(16.00)	

9

16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Vliv substituentů na kyselost

CC(=O)O
 $pK_a = 4.76$

ClCC(=O)O
 $pK_a = 2.85$

ClC(Cl)C(=O)O
 $pK_a = 1.48$

ClC(Cl)(Cl)C(=O)O
 $pK_a = 0.64$

kyselost

ClCC(=O)O
 $pK_a = 4.52$

ClC(Cl)C(=O)O
 $pK_a = 4.05$

ClC(Cl)(Cl)C(=O)O
 $pK_a = 2.86$

kyselost

10

16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Vliv substituentů na kyselost

Y	$K_a \times 10^{-5}$	pK_a	
$-NO_2$	39	3.41	deaktivující skupiny
$-CN$	28	3.55	
$-CHO$	18	3.75	
$-Br$	11	3.96	
$-Cl$	10	4.0	
$-H$	6.46	4.19	aktivující skupiny
CH_3	4.3	4.34	
$-OCH_3$	3.5	4.46	
$-OH$	3.3	4.48	

11

16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Vliv substituentů na kyselost

COc1ccc(cc1)C(=O)O
p-methoxybenzoová kyselina ($pK_a = 4,46$)
 slabší kyselina

c1ccccc1C(=O)O
 benzoová kyselina ($pK_a = 4,19$)

O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)C(=O)O
p-nitrobenzoová kyselina ($pK_a = 3,41$)
 silnější kyselina

kyselost

12

16. Karboxylové kyseliny a nitrily


Organická chemie

Příprava karboxylových kyselin: oxidace

Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1 $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O, 95 }^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4}$ OC(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
p-nitrotoluen \rightarrow *p*-nitrobenzoová kyselina

CCCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)O $\xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{KMnO}_4}$ CCCCCCCCC(=O)O + OC(=O)CCCCCCCC(=O)O
 olejová kyselina \rightarrow nonanová kyselina + nonandíová kyselina

13 16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie




Příprava karboxylových kyselin: oxidace

CCCCCCCCCO $\xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{CrO}_3}$ CCCCCCCCC(=O)O
 dekan-1-ol \rightarrow dekanová kyselina

CCCCC=O $\xrightarrow[\text{NH}_4\text{OH}]{\text{Ag}_2\text{O}}$ CCCCC(=O)O
 hexanal \rightarrow hexanová kyselina

14 16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie




Příprava karboxylových kyselin: hydrolyza nitrilů

R-CH2-Br $\xrightarrow[\text{S}_{\text{N}}2]{\text{NaCN}}$ R-CH2-CN $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ R-CH2-C(=O)OH + NH4+

CC(C)Br $\xrightarrow[3. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{NaCN}, 2. \text{HO}^-, \text{H}_2\text{O}}$ CC(C)C(=O)OH
 fenoprofen

15 16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie




Příprava karboxylových kyselin: karboxylace Grignardových činidel

Cc1cc(C)c(Br)cc1C $\xrightarrow[\text{ether}]{\text{Mg}}$ Cc1cc(C)c(MgBr)cc1C $\xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{CO}_2, \text{ ether}}$ Cc1cc(C)c(C(=O)O)cc1C

mechanismus

R-MgBr + O=C=O \rightarrow R-C(=O)O^-MgBr^+ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ R-C(=O)OH

16 16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie



Příprava sulfinových kyselin: adice Grignardových činidel na oxid siřičitý

mechanismus

17

16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Příprava kyseliny salicylové: Kolbeho-Schmittova reakce

Hermann Kolbe
1818 – 1884

Rudolf Schmitt
1830 – 1898

18

16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Příprava kyseliny salicylové: Kolbeho-Schmittova reakce

mechanismus

19

16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Reakce karboxylových kyselin

20

16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Redukce karboxylových kyselin

olejová kyselina



$$\text{olejová kyselina} \xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{LiAlH}_4, \text{THF}} \text{cis-oktadec-9-en-1-ol (87\%)}$$

cis-oktadec-9-en-1-ol (87 %)

p-nitrofenyloctová kyselina

$$\text{p-nitrofenyloctová kyselina} \xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{BH}_3, \text{THF}} \text{2-(p-nitrofenyl)ethanol (94\%)}$$

2-(p-nitrofenyl)ethanol (94 %)

21 16. Karboxylové kyseliny a nitrily  

Organická chemie

Příprava nitrilů

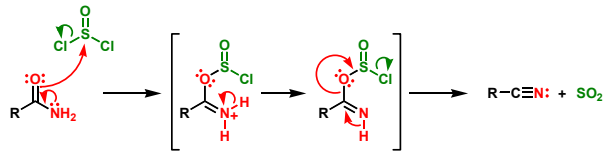
$$\text{R-Br} \xrightarrow[\text{S}_{\text{N}}2]{\text{NaCN}} \text{R-C}\equiv\text{N}$$



2-ethylhexanamid

$$\text{2-ethylhexanamid} \xrightarrow[80\text{ }^\circ\text{C}]{\text{SOCl}_2, \text{benzen}} \text{2-ethylhexannitril (94\%)} + \text{SO}_2 + 2 \text{HCl}$$

2-ethylhexannitril (94 %)

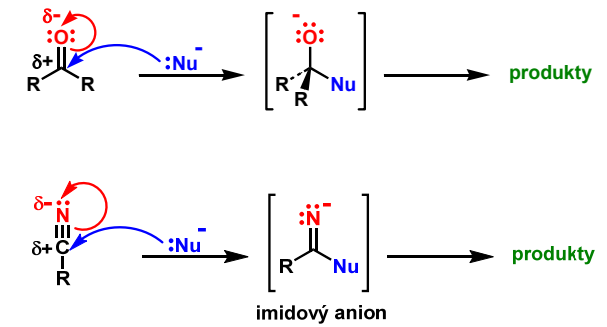
mechanismus





22 16. Karboxylové kyseliny a nitrily  

Organická chemie

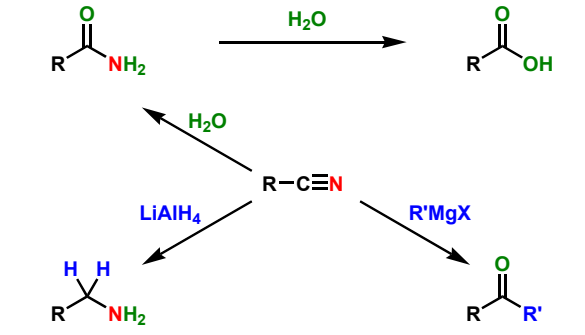
Reakce nitrilů





23 16. Karboxylové kyseliny a nitrily  

Organická chemie

Reakce nitrilů



24 16. Karboxylové kyseliny a nitrily  

Organická chemie

Reakce nitrilů

$$R-C\equiv N \xrightarrow{H_3O^+ \text{ nebo } ^-OH} R-C(=O)OH + NH_3$$

Cc1ccccc1C#N
 $\xrightarrow[2. H_2O]{1. LiAlH_4, \text{ ether}}$
Cc1ccccc1CN

25 16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Reakce nitrilů

26 16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie

Reakce nitrilů

nitril imidový anion dianion amin

nitril imidový anion keton

c1ccccc1C#N
 $\xrightarrow[2. H_3O^+]{1. CH_3CH_2MgBr, \text{ ether}}$
CCC(=O)c1ccccc1

benzonitril propiofenon (89 %)

27 16. Karboxylové kyseliny a nitrily

Organická chemie