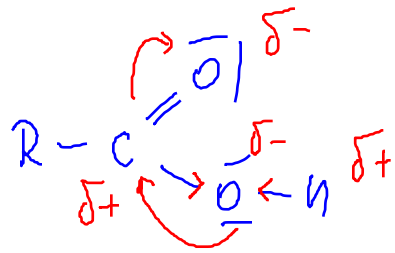


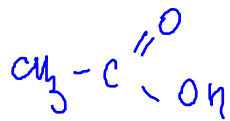
# Karboxylové kyseliny

## Karboxylové kyseliny

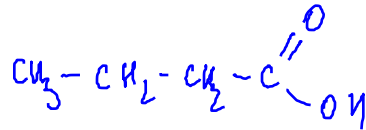


1. kyselost vodíkového atomu
2. citlivost karboxylového kyslíku k atomu elektrofilem (protonem)
3. interakce karboxylového uhlíku s nukleofilem

Návozní: zakončení -ová kyselina



ethanová kyselina kys. octová



butanová kyselina

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  kys. palmátová (mastné kys.)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  kys. stearátová

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  kys. pent-2-enová

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  kys. pent-3-enová

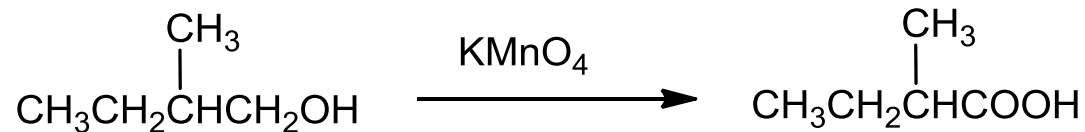
kys. propionátová  
máselná,  
valerátová

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$   
kys. olejová

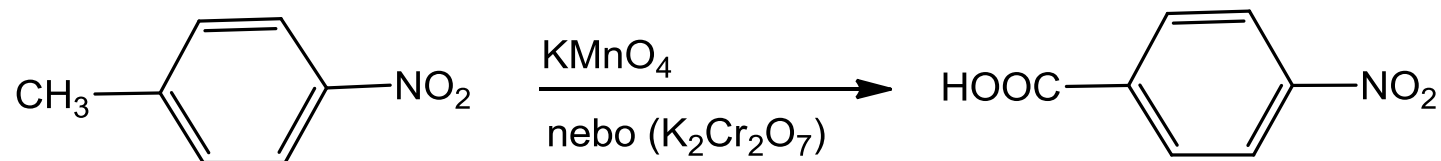


# Příprava karboxylových kyselin

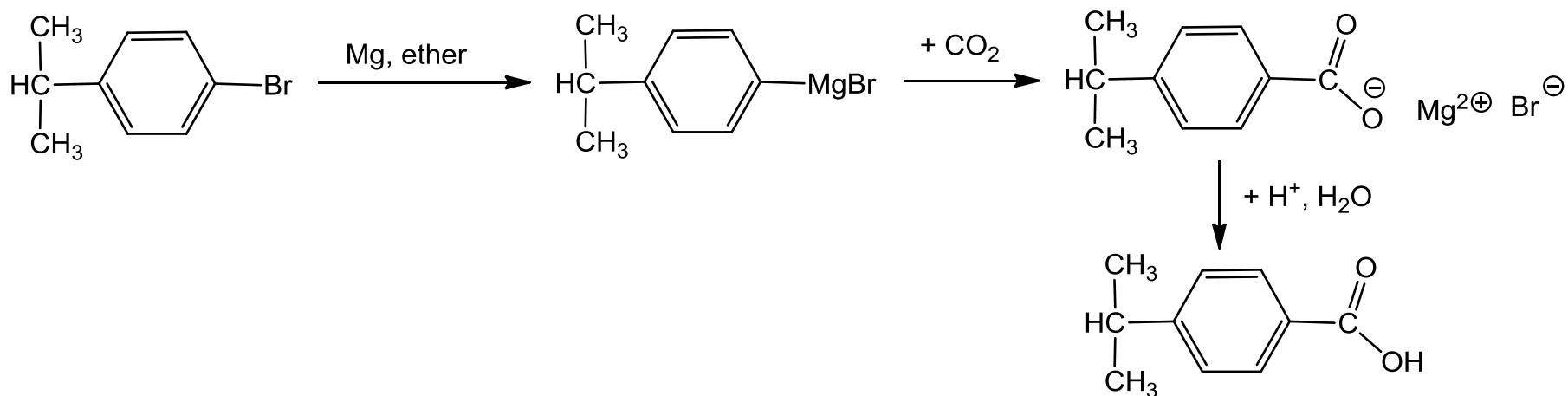
## oxidace primárních alkoholů



## oxidace alkylbenzenů

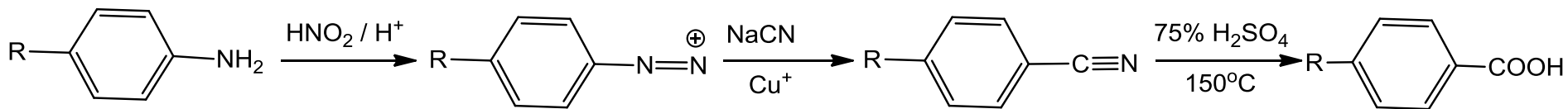
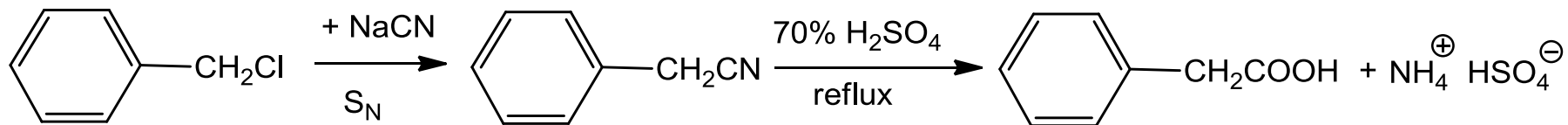


## využití Grignardova reagentu při reakci s $\text{CO}_2$



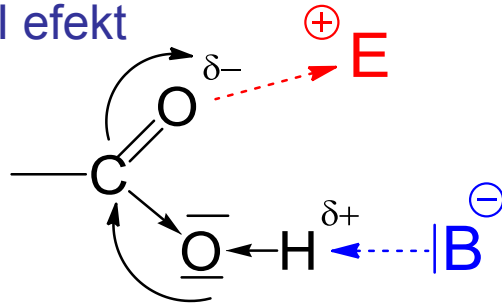
# Příprava karboxylových kyselin

## hydrolýza nitrilů



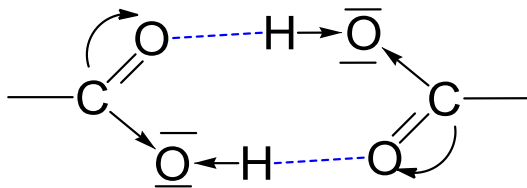
# Reaktivita karboxylové funkce

- M efekt, - I efekt



- I efekt < + M efekt

- I efekt kyslíku



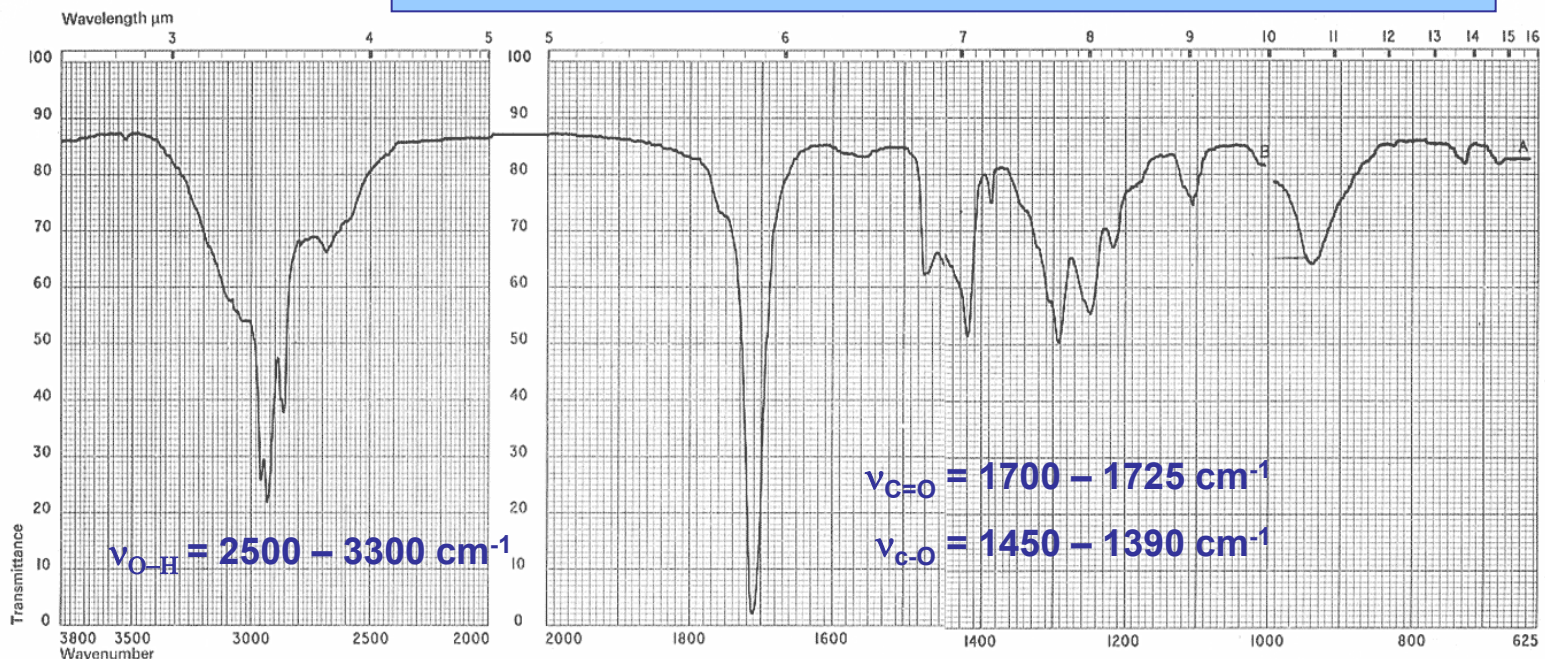
**tvorba dimerů**

## Reaktivita:

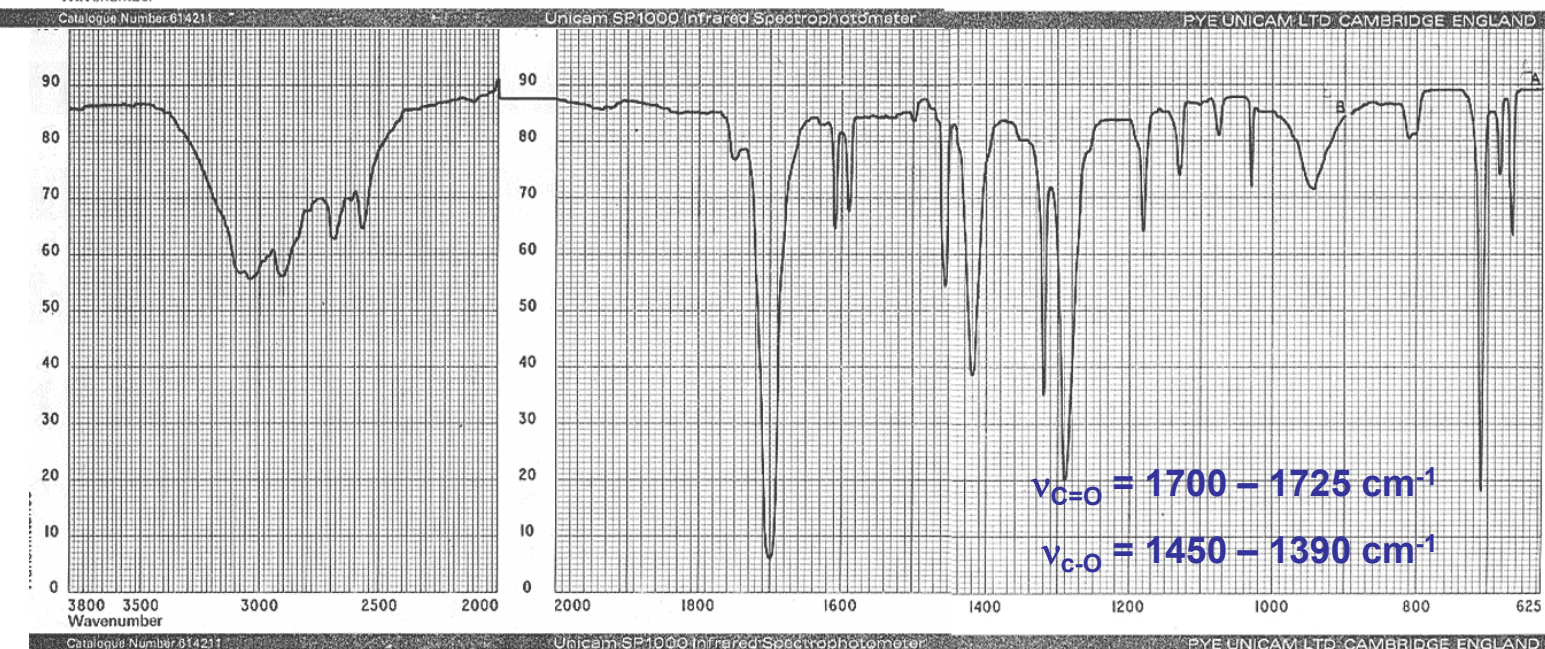
- 1) Citlivost na působení bází - tvorba solí karboxylových kyselin (také většina nukleofilů zde působí jako báze)
- 2) Citlivost na působení elektrofilů - (obecně kyselin), které aktivují karbonylový uhlík na nukleofilní atak
- 3) Citlivost karbonylového uhlíku na nukleofilní atak je omezená

# Infračervená spektra karboxylových kyselin

26



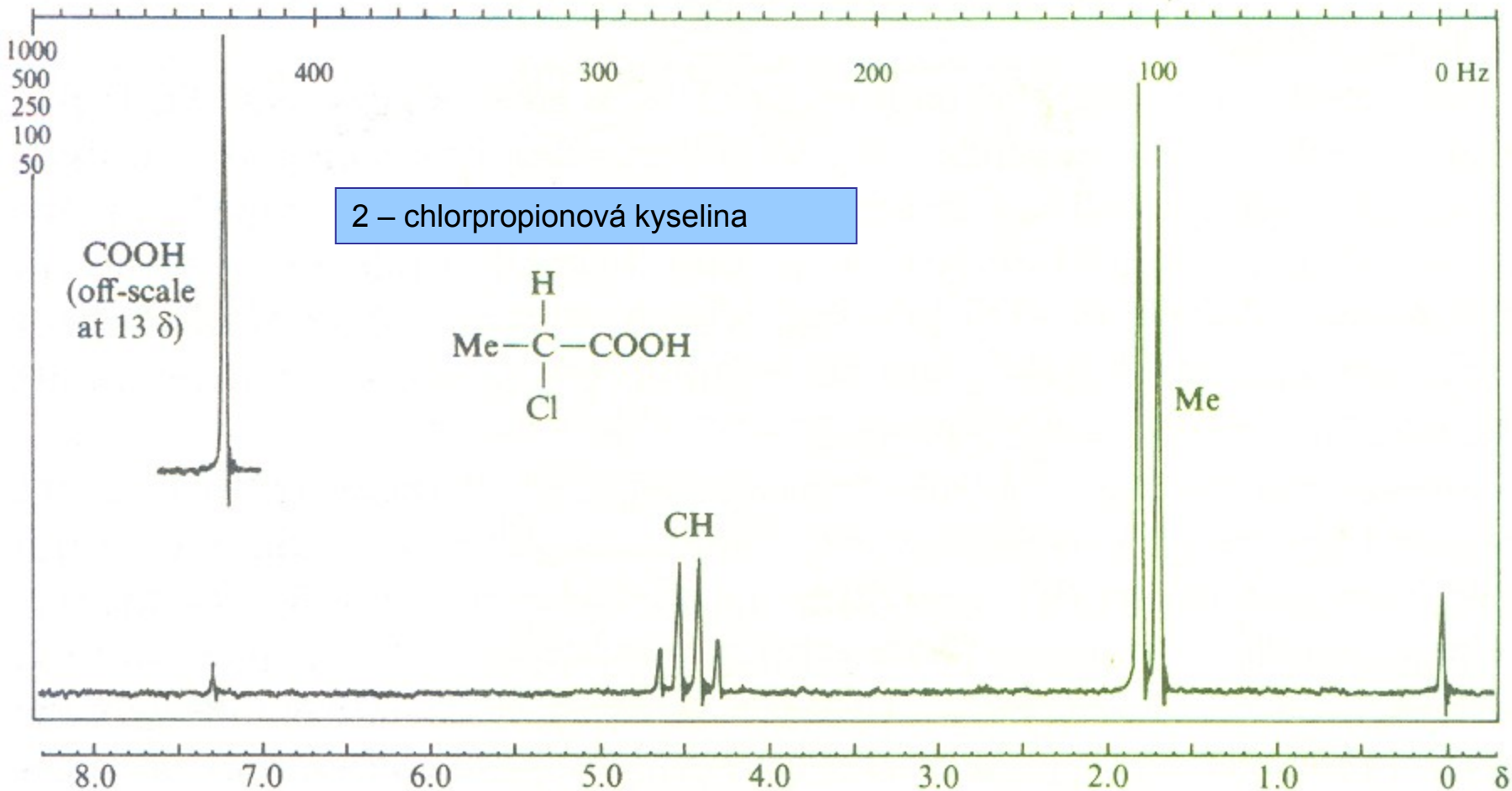
Sample	<i>n</i> -HEPTANOIC ACID A. 2% CS <sub>2</sub> SOLUTION B. 2% CCL <sub>4</sub> SOLUTION
Formula	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH
Phase	LIQUID
Thickness	A. 0.12 m.m. B. 0.15 m.m.
Reference	A. CS <sub>2</sub> , B. CCL <sub>4</sub>
Operator	
Date	



Sample	BENZOIC ACID A. 2% CS <sub>2</sub> SOLUTION B. 2% CCL <sub>4</sub> SOLUTION
Formula	<chem>c1ccccc1C(=O)O</chem>
Phase	LIQUID
Thickness	0.2 m.m.
Reference	A. CS <sub>2</sub> , B. CCL <sub>4</sub>
Operator	
Date	

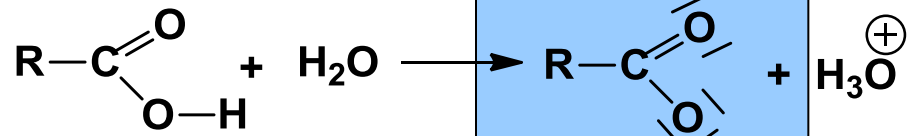


# NMR spektra karboxylových kyselin

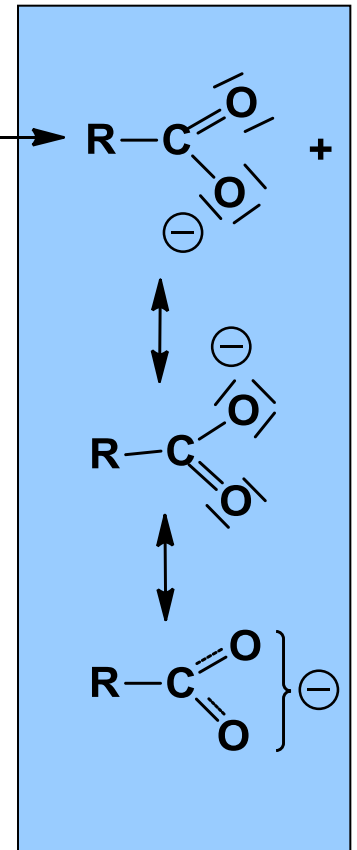


Spektrum měřeno v  $\text{CDCl}_3$  (stopy nedeuterovaného chloroformu vidíme při  $\delta = 7,3$  ppm)

# TABULKA pK<sub>a</sub> hodnot kyselin

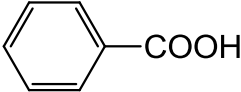
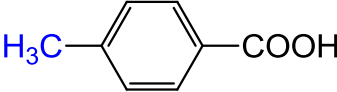
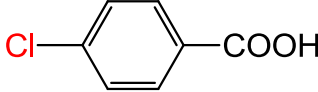
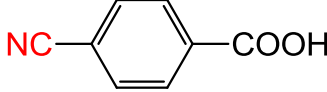
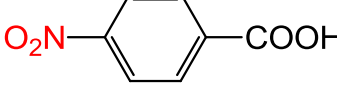
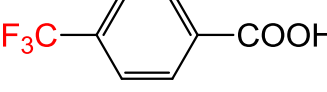
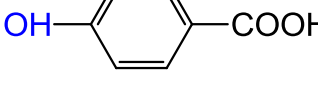
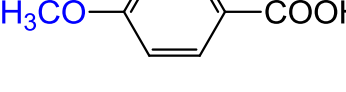


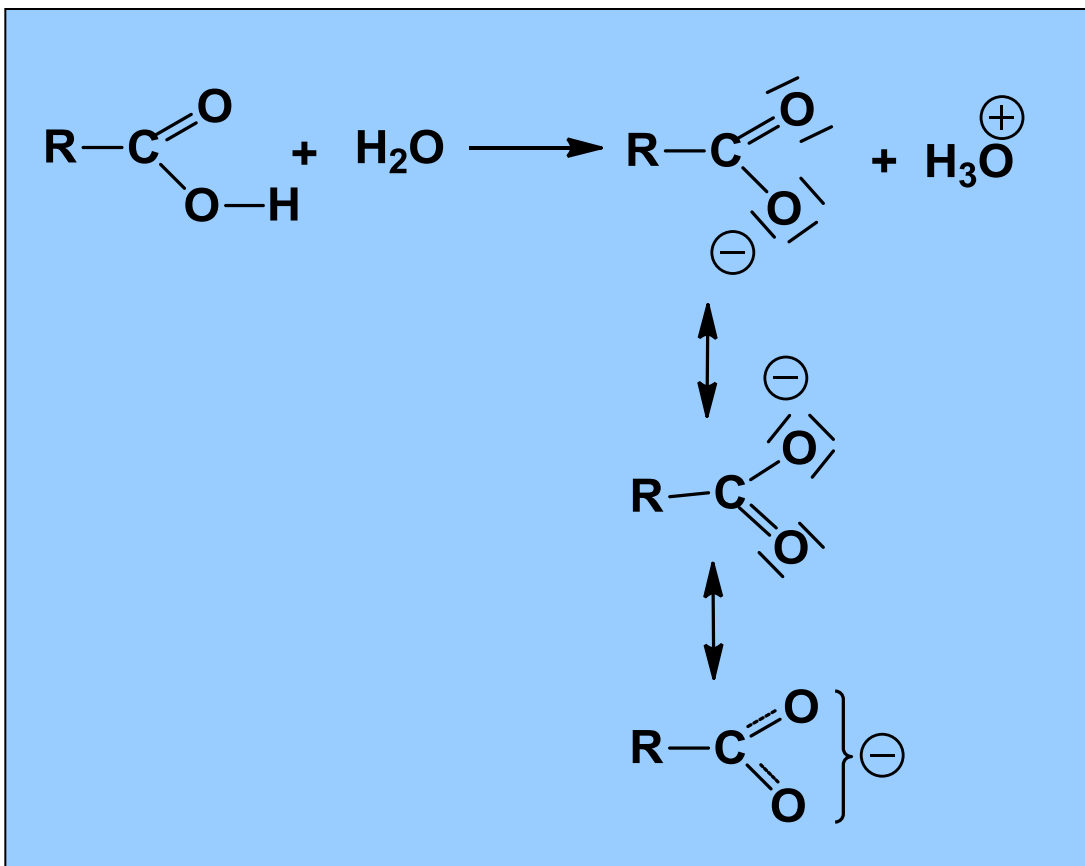
Kyselina	pK <sub>a</sub>	Kyselina	pK <sub>a</sub>
HCOOH	3,70		
CH <sub>3</sub> COOH	4,74	Cl-CH <sub>2</sub> -COOH	2,9
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,87	Cl <sub>2</sub> CH - COOH	1,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,82	Cl <sub>3</sub> C - COOH	0,7
F-CH <sub>2</sub> COOH	2,59		
Cl-CH <sub>2</sub> COOH	2,85		
Br-CH <sub>2</sub> COOH	2,90		
N <sup>+</sup> C-CH <sub>2</sub> COOH	2,47		
CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> COOH	3,06		
CH <sub>3</sub> O-CH <sub>2</sub> COOH	3,57		
HO-CH <sub>2</sub> COOH	3,83		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> COOH	4,31		





# Tabulka pK<sub>a</sub> hodnot aromatických kyselin

	4,2
	4,38
	3,97
	3,55
	3,42
	3,66
	4,57
	4,47



# Hammettova rovnice

# Taftova rovnice

## Taftova rovnice

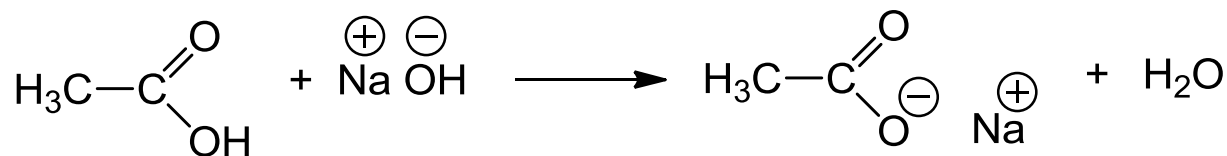
$$\log k / k_0 = \rho^* \cdot \sigma^*$$

	$\sigma^*$				$\sigma^*$
$\text{CH}_3^-$	0,0			$\text{H}^-$	0,49
$\text{C}_2\text{H}_5^-$	-0,1			$\text{Cl-CH}_2^-$	1,05
$\text{C}_3\text{H}_7^-$	-0,115			$\text{Cl}_2\text{CH}^-$	1,94
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$	-0,30			$\text{Cl}_3\text{C}^-$	2,65
				$\text{HO-CH}_2^-$	0,55
				$\text{NC-CH}_2^-$	1,30

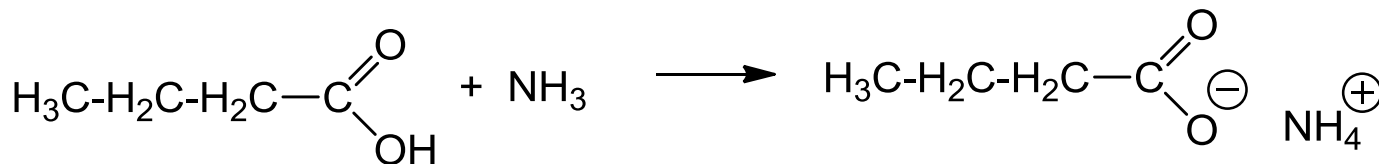
Taftovy konstanty substituentů s hodnotou větší než nula naznačují, že substituent má vlastnosti oproti methylu akceptornější; naopak konstanty s hodnotou menší než nula, představují skupiny elektrondonorní. Míru jejich elektronového vlivu můžeme tímto kvantifikovat.

# Reaktivita karboxylové funkce

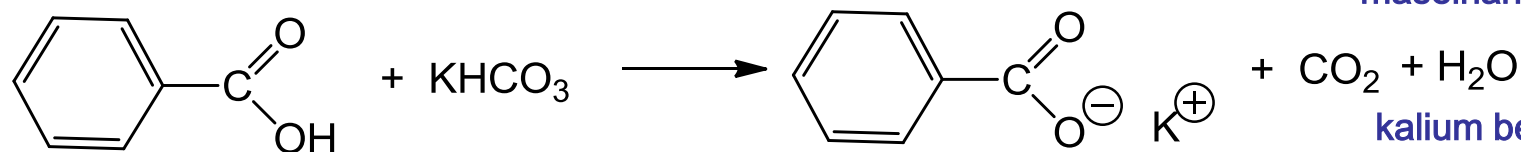
Působením bází vznikají soli karboxylových kyselin



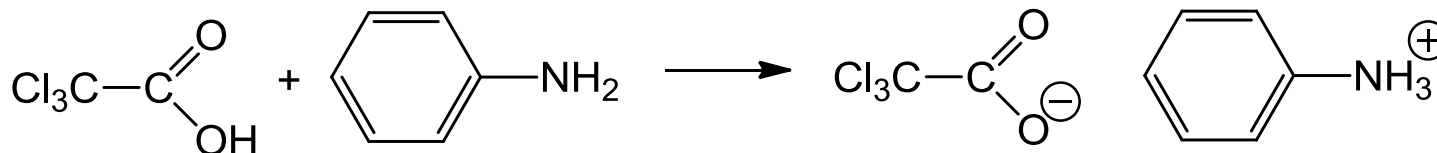
natrium acetát  
octan sodný



amonium butanoát  
máselnan amonný



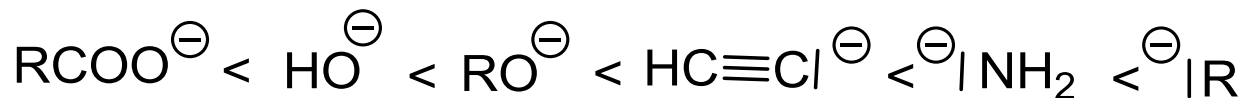
kalium benzoát  
benzoát draselný



anilinium trichloracetát  
trichloracetát anilina

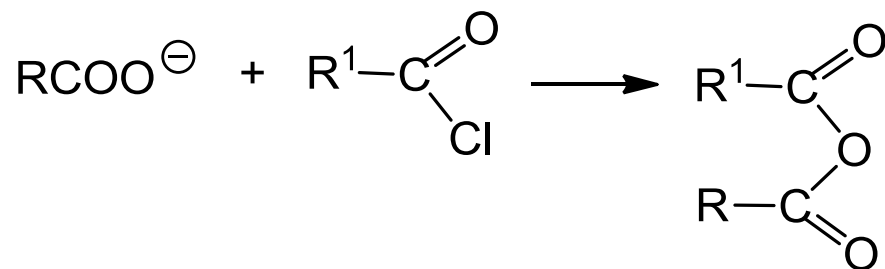
## Soli karboxylových kyselin

Bazicitu karboxylátových aniontů je malá díky delokalizaci záporného náboje,

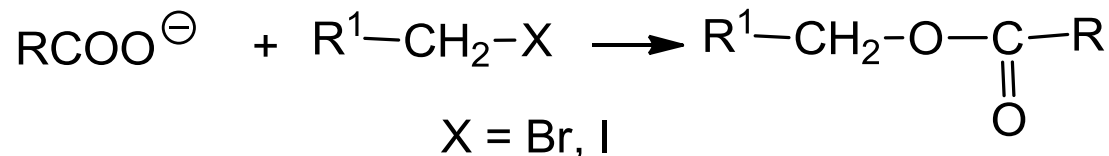


ale bude např. dostatečně silnou bází k aktivaci Perkinovy syntézy

přesto může reagovat jako nukleofil s odpovídajícím elektrofilním centrem



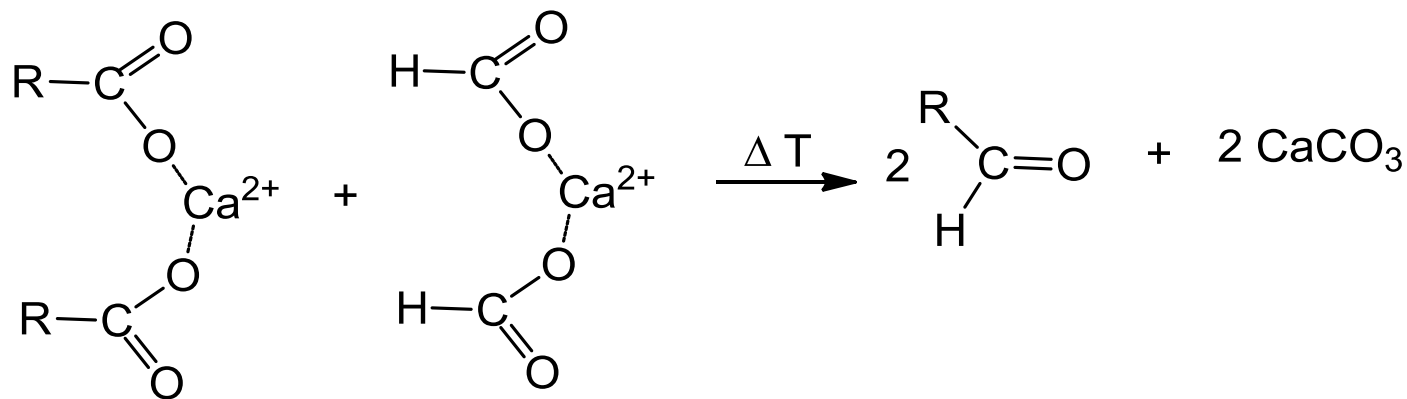
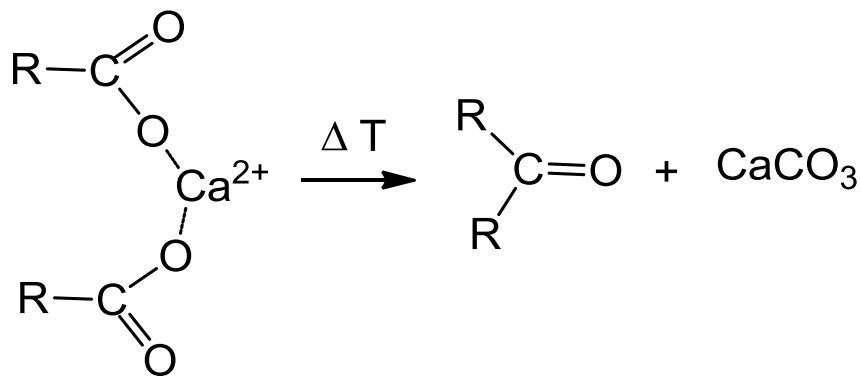
**tvorba nesymetrických  
anhydridů**



**tvorba esterů**

# Soli karboxylových kyselin

využití  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Ba}^{2+}$  solí k přípravě ketonů

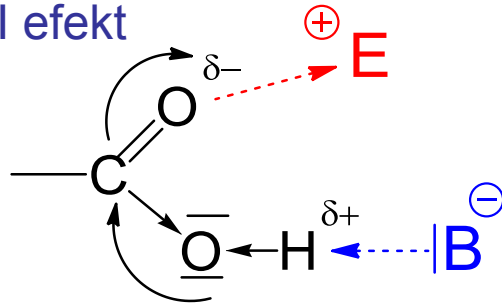


kombinací s mravenčanem vápenatým připravíme aldehyd



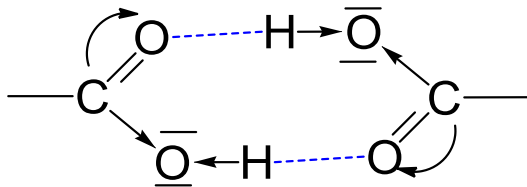
# Reaktivita karboxylové funkce

- M efekt, - I efekt



- I efekt < + M efekt

- I efekt kyslíku



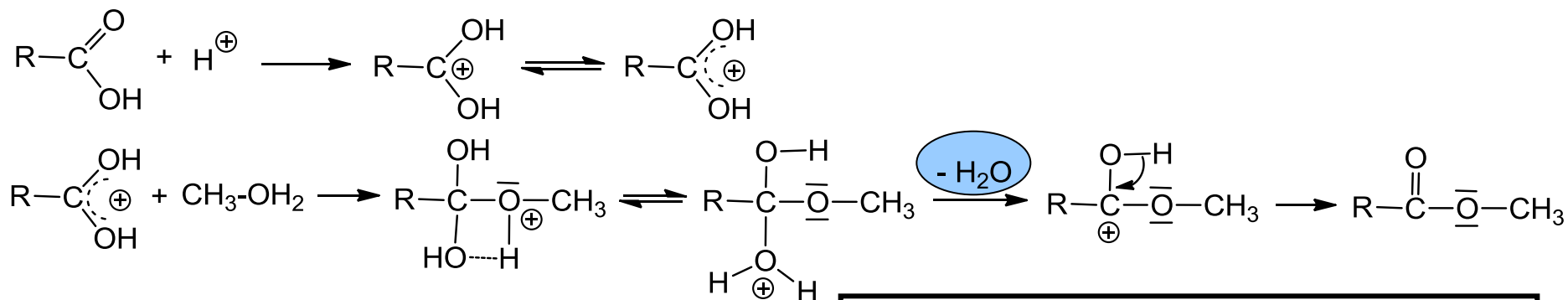
tvorba dimerů

## Reaktivita:

- 1) Citlivost na působení bází - tvorba solí karboxylových kyselin (také většina nukleofilů zde působí jako báze)
- 2) Citlivost na působení elektrofilů - (obecně kyselin), které aktivují karbonylový uhlík na nukleofilní atak
- 3) Citlivost karbonylového uhlíku na nukleofilní atak je omezená

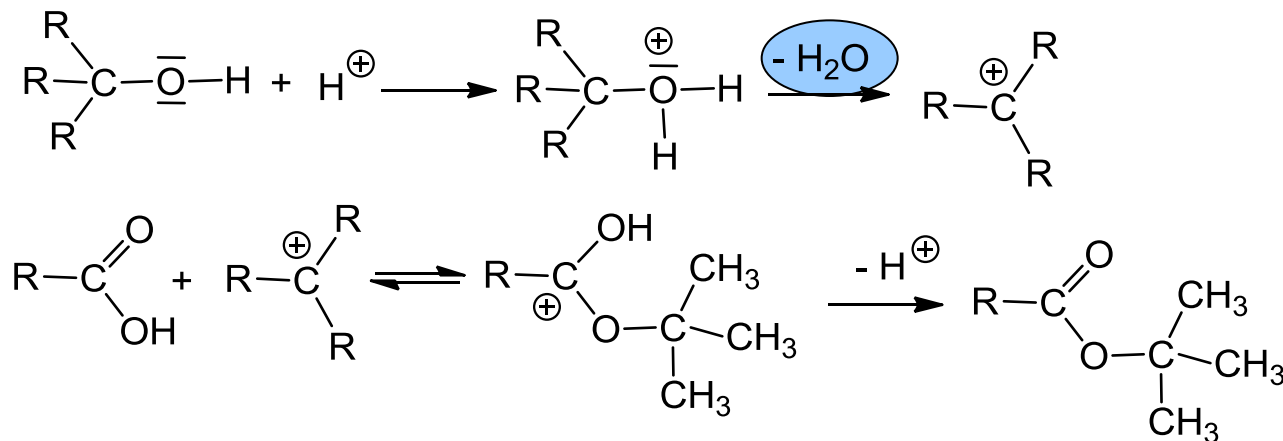
# Reaktivita karboxylové funkce

Aktivitu karbonylu budeme vyvolávat kyselým katalyzátorem



mechanismus potvrzen experimenty s isotopem  $^{18}\text{O}$   
je charakteristický pro reakce prim. a sek. alkoholů

proton katalyzuje vytvoření kladného náboje na karbonylu a současně potlačuje disociaci kyseliny



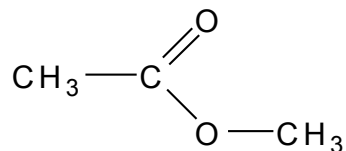
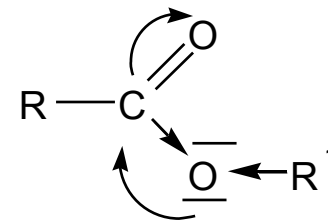
mechanismus typický pro esterifikace s terciárními alkoholy

# Reaktivita karboxylové funkce

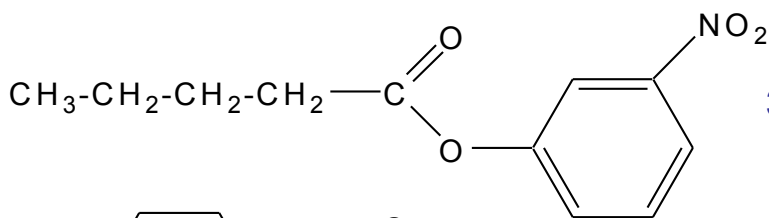
## Estery karboxylových kyselin

Názvosloví:

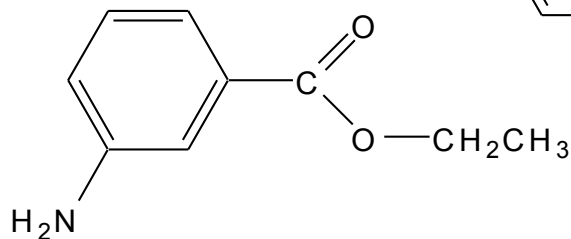
Alkyl (aryl) alkanoát



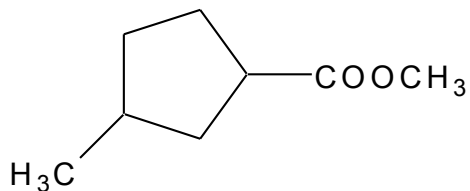
**methyl acetát, octan methylnatý,  
methyl ester kys. octové**



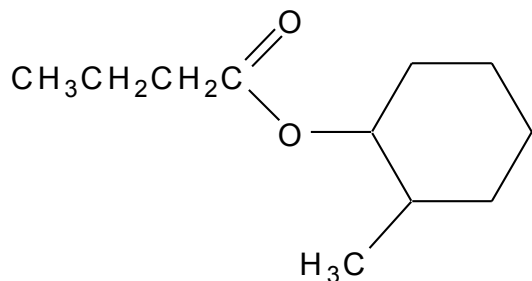
**3-nitrofenyl-pentanoát, 3-nitrofenyl ester kys. pentanové**



**ethyl-3-aminobenzoát, ethyl ester kys. 3-aminobenzoové**



**methyl-3-methylcyklopentankarboxylát**

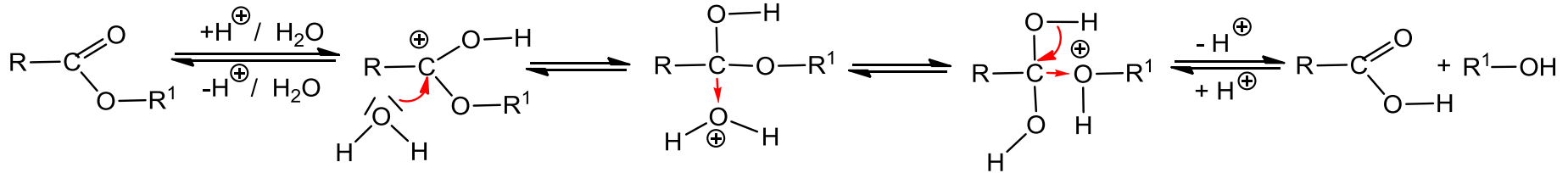


**2-methylcyklohexyl-butanoát, 2-methylcyklohexyl  
ester kyseliny butanové**

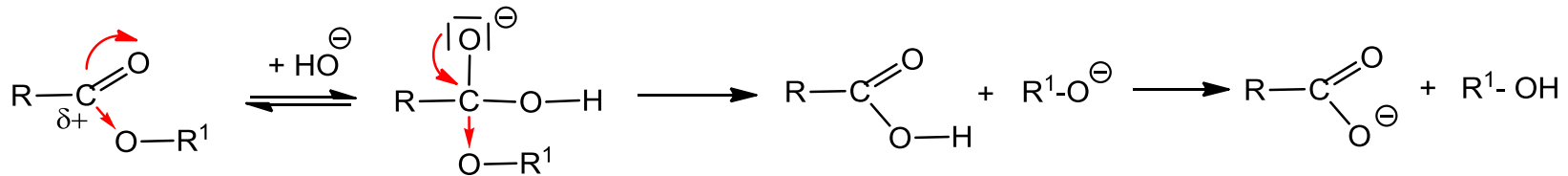
# Reaktivita esterů karboxylových kyselin

## Hydrolyza esterů

### kyselá katalýza

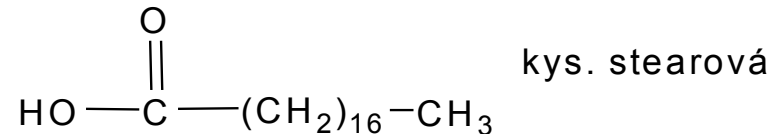
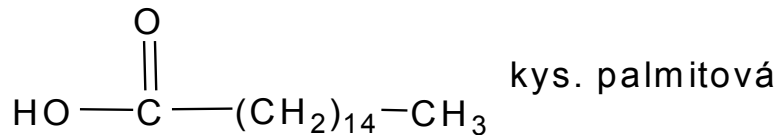


### bazická katalýza (zmýdelnění)



při bazické hydrolyze vznikají soli karboxylových kyselin

**soli vyšších mastných kyselin se nazývají mýdla,**  
(získávají se zmýdelněním tuků působením NaOH, KOH)

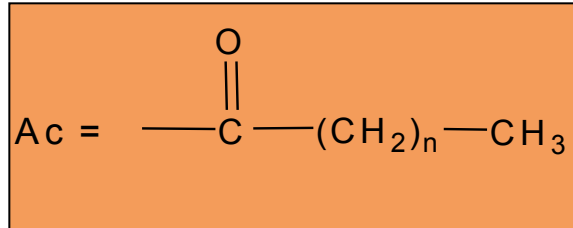
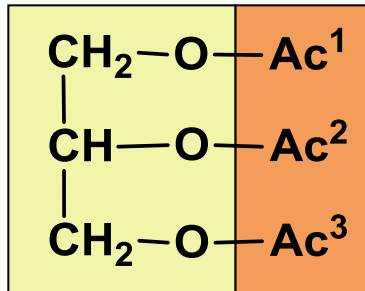


nerozpustnost  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$  solí

# Reaktivita esterů karboxylových kyselin

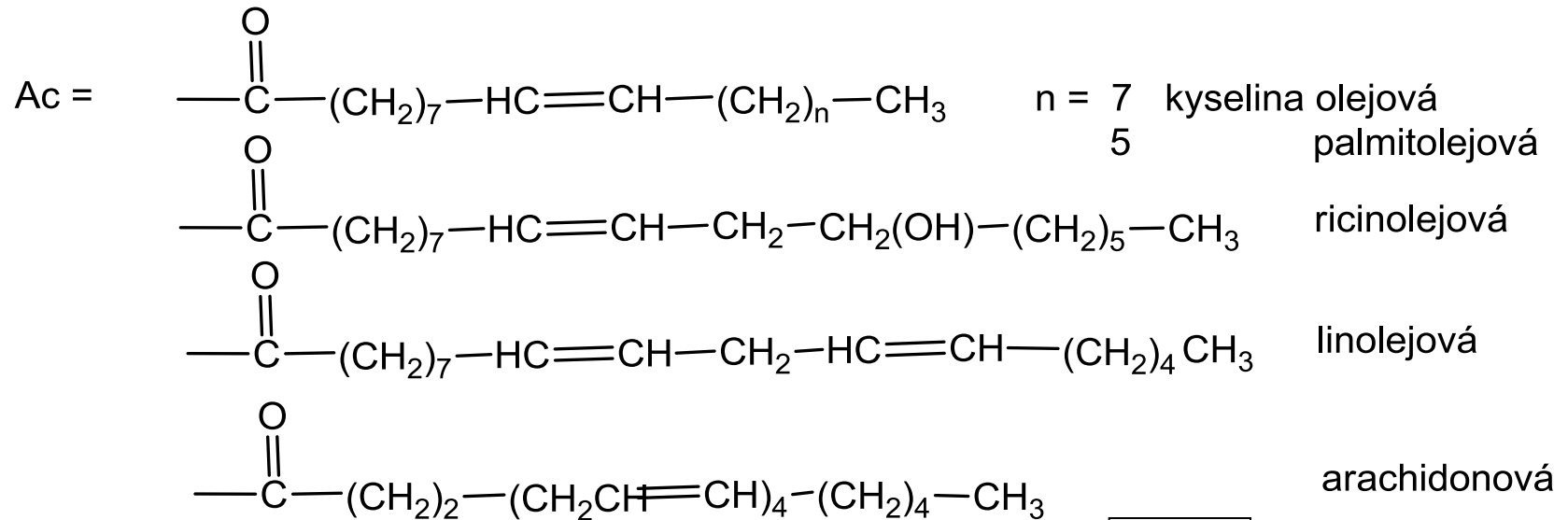
## Tuky (triglyceridy)

### estery vyšších mastných kyselin s glycerolem



n = 10	kyselina laurová
12	myristová
14	palmitová
16	stearová
18	arachidová

### nenasycené kyseliny v živých tkáních vždy *cis*- konfigurace



ztužování tuků

vosky

# Reaktivita esterů karboxylových kyselin

## Alkalická hydrolýza tuků - zmýdelnění

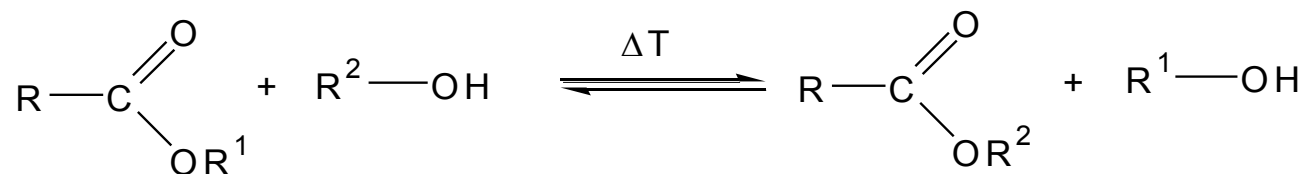
probíhá mechanismem alkalické hydrolýzy esterů

po reakci vznikají sodné či draselné soli mastných kyselin – **mýdla** a **glycerin**

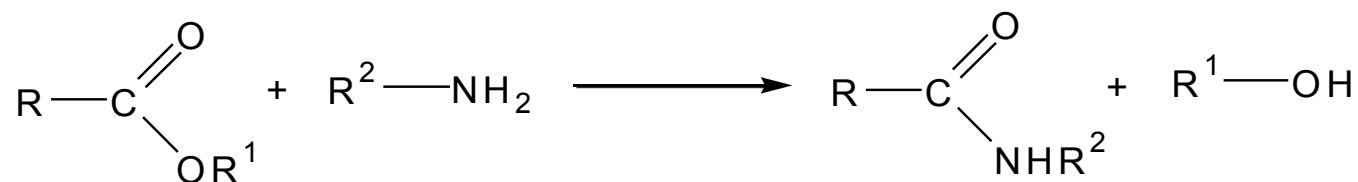
Použití mýdel : mazadla, detergenty

# Reaktivita esterů karboxylových kyselin

## Reesterifikace



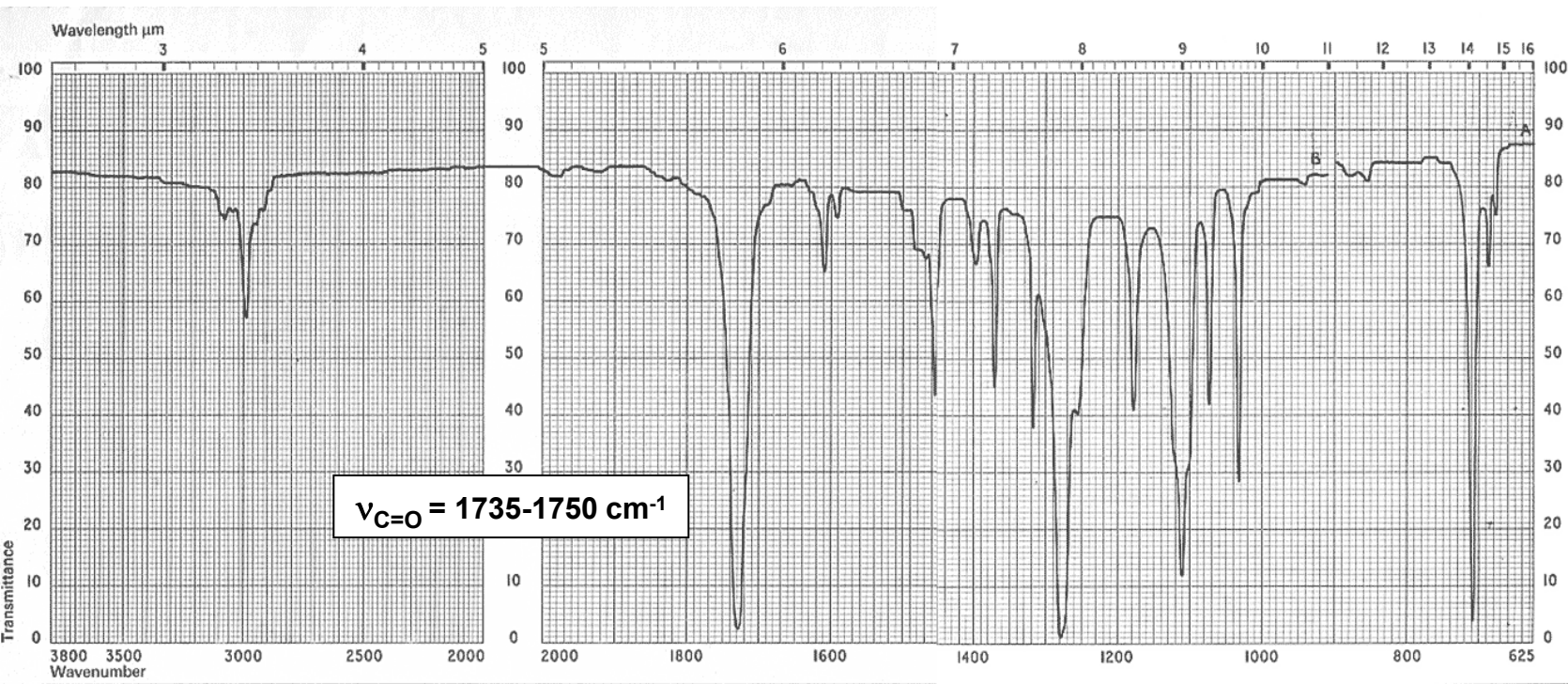
Působením výševroucího alkoholu za varu dochází k výměně alkoholické části esteru za jiný zbytek; níže vroucí alkohol se z reakční směsi oddestilovává.



Působením nukleofilnějšího amoniaku nebo aminu lze nahradit zbytek alkoholu v molekule esteru za amino skupinu – příprava amidu karboxylové kyseliny.



# Infračervená spektra esterů



$\nu_{C=O} = 1735-1750 \text{ cm}^{-1}$

30

Sample	ETHYL BENZOATE A. 2% CS <sub>2</sub> SOLUTION B. 2% CCL <sub>4</sub> SOLUTION
Formula	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> 
Phase	LIQUID
Thickness	A) ~ 0.15 mm. B)
Reference	A. CS <sub>2</sub> , B. CCL <sub>4</sub>
Operator	
Date	

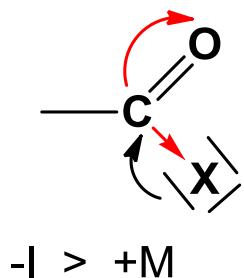
# NMR spektra esterů karboxylových kyselin



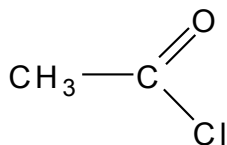
# Reaktivita karboxylové funkce

# Funkční deriváty karboxylových kyselin

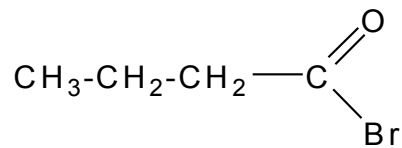
## Halogenidy karboxylových kyselin



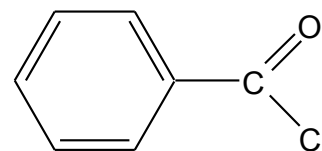
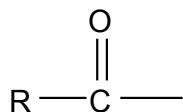
## Halogenid kyseliny ..... Acyl halogenid



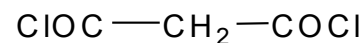
acetylchlorid  
chlorid kys. octové



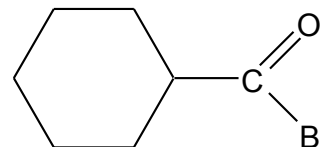
butyrylbromid  
bromid kys. máselné  
bromid kys. butanové



chlorid kys. benzoové  
benzoylchlorid



malondichlorid  
chlorid kys. malonové



cyklohexankarbonyl  
bromid

## Reaktivita:

- 1) Citlivost na působení bází - tvorba solí karboxylových kyselin (také většina nukleofilů zde působí jako báze)
- 2) Citlivost na působení elektrofilů - (obecně kyselin), které aktivují karbonylový uhlík na nukleofilní atak
- 3) Citlivost karbonylového uhlíku na nukleofilní atak je omezená – příprava jiných derivátů

# Funkční deriváty karboxylových kyselin

## Příprava acylhalogenidů

