

karboxylové sloučeniny

- **karboxylové kyseliny** – kyslíkaté deriváty uhlovodíků, obsahují vazbu mezi C a O
- funkční skupina – karboxyl – **COOH**
- obsahuje karbonyl a hydroxyl
- **KK a jejich deriváty (substituční a funkční) patří mezi fyziologicky významné látky**

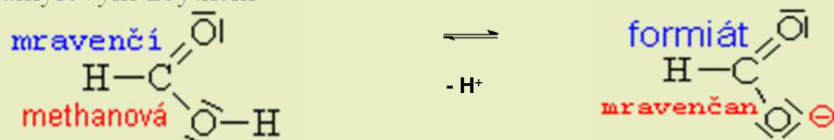
Milan Haminger BiGy Brno 2010

karboxylové kyseliny - charakteristika

- ☐ síla kyselin – schopnost odštěpovat vodík
závisí na tom, zda se u dané kyseliny uplatňuje I nebo M efekt
- u kyselin platí, že:
pokud na hydroxylový kyslík přichází částečně kladný náboj, pak kyselina snadněji odštěpí vodíkový kation, je tedy silnější

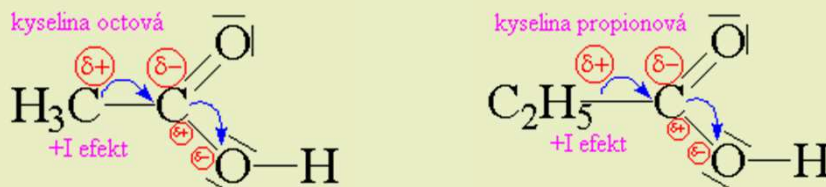
karboxylové kyseliny - síla

- ❑ u všech jednosytných karboxylových kyselin působí alkylový zbytek + I efektem
- ❑ zvyšuje elektronovou hustotu na karboxylovém uhlíku
- ❑ zvyšuje záporný náboj δ^- a ten se odsud přenáší na hydroxylový kyslík
- ❑ + I efekt odštěpování ztíží
- ❑ u kyseliny mravenčí nepůsobí žádný efekt (nemá alkyl)
- ❑ kyselina mravenčí je tedy nejsilnější ze všech jednosytných kyselin z alkylovým zbytkem



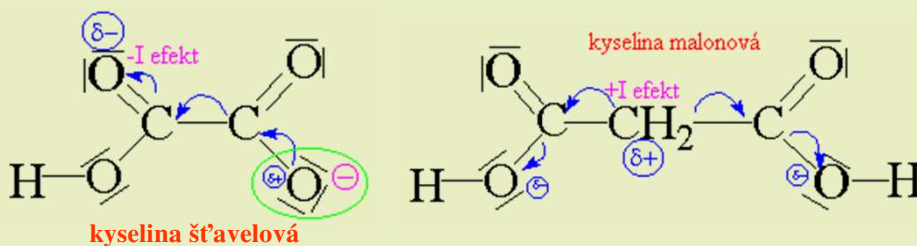
karboxylové kyseliny - síla

- ❑ čím větší je alkylový zbytek, tím větším + I efektem působí
- ❑ více zvyšuje elektronovou hustotu na karboxylovém uhlíku
- ❑ způsobuje větší částečně záporný náboj δ^- a ten se více přenáší na hydroxylový kyslík
- ❑ větší alkylový zbytek způsobuje, že kyselina je slabší
- ❑ kyselina octová je tudíž silnější než kyselina propionová.



karboxylové kyseliny - síla

- ❑ čím je kyselina rozvětvenější, tím větším + I efektem působí a kyselina je slabší
- ❑ - I efekt odštěpování usnadní – dikarboxylové kys. jsou silnější než monokarboxylové
- ❑ která z nich je silnější ?



kyseliny - rozpustnost

- ❑ nižší kyseliny se dobře rozpouští ve vodě - tvoří vodíkové můstky mezi kyselinou a vodou
- ❑ s rostoucím hydrofobním řetězcem se zhoršuje přístup vody ke karboxylu a rozpustnost se zmenšuje
- ❑ v organických rozpouštědlech se kyseliny rozpouští snadno

kyseliny - názvosloví

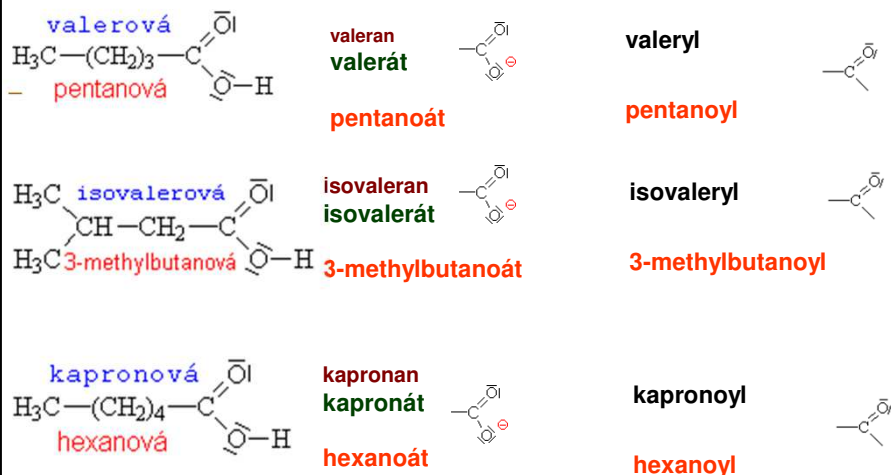
☐ v následující tabulce je:

- názvosloví triviální
- systematické
- vzorec
- názvy zbytků

české koncovky -an by se správně již neměly používat!!!

kyselina (vzorec, název triviální a systematický)	název soli (česky a latinsky)	název zbytku
<p>mravenčí $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{H}$ methanová</p>	<p>formiát</p> HCO_2^-	<p>formyl</p> HCO
<p>octová $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{H}$ ethanová</p>	<p>octan acetát</p> CH_3CO_2^-	<p>acetyl</p> CH_3CO
<p>propionová $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{H}$ propanová</p>	<p>propionan propionát</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	<p>propionyl</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$
<p>máselná $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{H}$ butanová</p>	<p>máselnan butyrát</p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^-$	<p>butyryl</p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}$
<p>isomáselná $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{H}$ 2-methylpropanová</p>	<p>isomáselnan isobutyřát</p> $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2^-$	<p>isobutyryl</p> $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$

u všech následujících kyselin (a jejich zbytků) by se správně měli používat již jen systematické názvy (zde psané dole pod vzorcem) !!!



kyseliny - typické reakce

- nukleofilní adice na karbonyl – nelze
činnidla jsou většinou bazická a vytrhnou proton místo adice
- reakce s vodíkem karboxylu**
 - s hydroxidy nebo uhličitany kovů - tvorba solí – neutralizace
 - ◆ soli vyšších mastných kyselin – mýdla
 - ◆ Na a K mýdla - rozpustná
 - ◆ Ca mýdlo - nerozpustné
- s alkoholy - tvorba esterů – esterifikace – viz alkoholy
- alkalická hydrolýza esterů - zmýdelnění
- oxidace**
- skupina je velmi odolná vůči oxidaci, často dochází k roztržení řetězce
- dekarboxylace** - hlavně kyselina malonová.

typické reakce – funkční deriváty

❑ halogenidy karboxylových kyselin - acylhalogenidy

CH_3COCl – acetylchlorid

- velmi reaktivní sloučeniny, nejméně reaktivní jsou acylfluoridy
- s vodou reagují explozivně za vzniku původní kyseliny

❑ anhydridy – vznikají dehydratací KK

- vnitřní – u vícekarboxylových kyselin
 - ◆ anhydrid kys.jantarové - sukcinanhydrid
- vnější – ze stejných nebo různých kyselin
 - ◆ anhydrid kys.octové - acetanhydrid

amidy karboxylových kyseliny

❑ amidy KK - náhrada H v NH_3 acylem

- alkylsubstituované amidy
nahradíme-li jeden nebo dva vodíky alkylem, arylem
 - laktamy jsou cyklické amidy
 - imidy - 2H jsou nahrazeny acylem
 - acylimidy kyselin
- porovnání basicity - aminy - amidy - imidy, protože el.pár N se zapojí do rezonančního vzorce
nejznámější - formamid a dimethylformamid - rozpouštědla
sukcinimid

kyseliny - nitrily

☐ nitrily - C je vázán k N trojnou vazbou

jsou spíše nepolární, většinou prudce jedovaté kapaliny

- kyanovodík - nitril kys.mravenčí, bod varu 26 C°

laboratorní příprava rozkladem anorganických kyanidů silnou

- kyselinou
- akrylonitril - výroba adicí HCN na acetylén. Jeho polymerací
- polyakrylonitril – umělé vlákno
- acetonitril - rozpouštědlo

substituční deriváty KK

☐ halogenkyseliny

- vlastnosti, ovlivněné halogenem i karboxylem
- čím více jsou skupiny blíže, tím více se ovlivňují
- kyselost stoupá s počtem halogenů v poloze alfa
- vliv halogenu na kyselost klesá od $F \rightarrow I$ a s jeho vzdáleností od karboxylu
- nukleofilní substituce S_N – typická reakce
 - ✦ s NH_3
 - ✦ s $NaOH$
 - ✦ s HCN
- ♦ *kys.trichloroctová* - silná jako anorg.kyselina
- ♦ *kys.fluoroctová* - jedovatá, v některých australských a afrických rostlinách

kyseliny - substituční deriváty

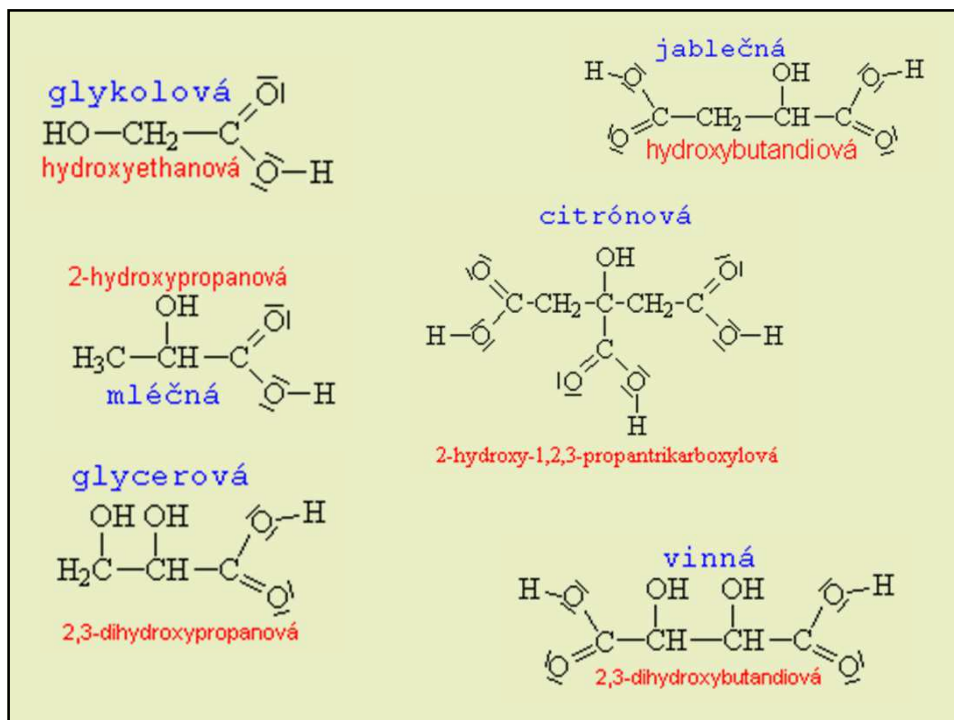
☐ Aminokyseliny – aminokarboxylové kyseliny

- obsahují karboxyl a aminoskupinu
- nejznámější jsou alfa aminokyseliny
- Jejich konfigurace aminoskupiny je vždy doleva
- mimo glycin mají chirální uhlík
- tvoří amfionty – obojetné ionty při pI
- konfigurace D,L, nespojuje s optickou aktivostí
- disociace v kyselém prostředí a v alkalickém
- izoelektrický bod, aminokyselina je zde nejméně rozpustná a nejméně pohyblivá
- každá aminokyselina má svůj izoelektrický bod

kyseliny - substituční deriváty

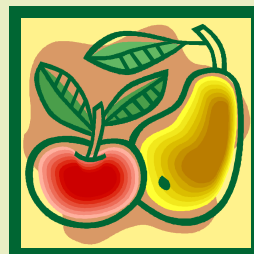
☐ hydroxykyseliny

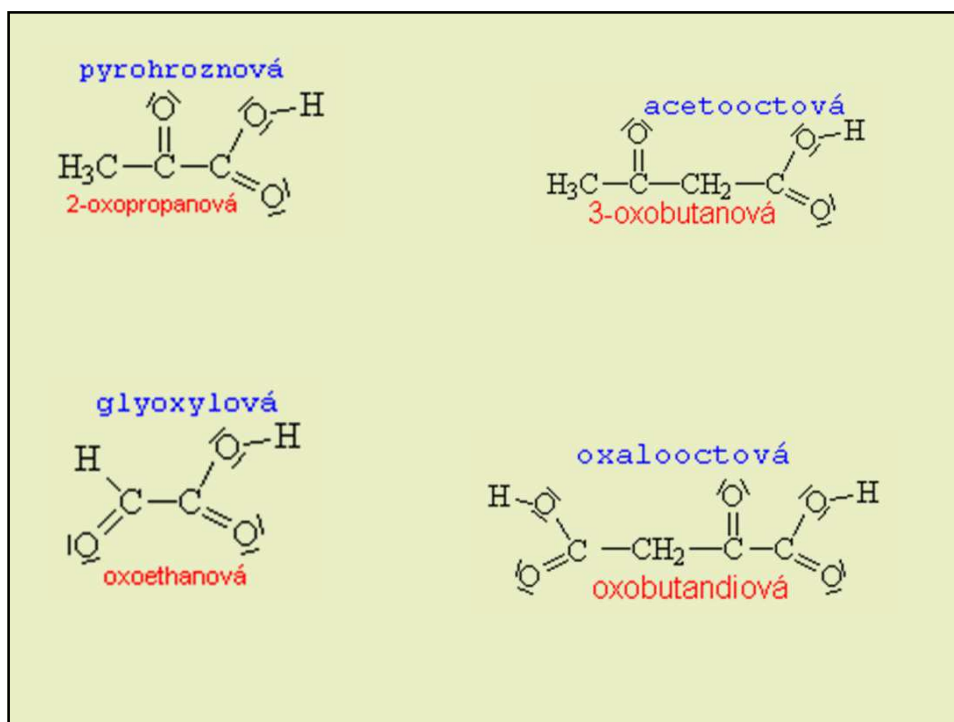
- spojují vlastnosti alkoholu i karboxylu
- záleží na tom, v jaké poloze je skupina -OH
- -OH ovlivňuje kyselost méně než halogeny
- ◆ laktony - od gama polohy mohou tvořit - vnitřní estery mezi karboxylem a -OH skupinou
- ◆ laktidy - je-li hydroxyskupina v nižších polohách (alfa), vznikají ze dvou kyselin.
- ✦ laktony snadno hydrolyzují v alkalickém prostředí za vzniku hydroxykyselin nebo jejich solí
- ➔ kys. hydroxyoctová - glykolová, v nezralých plodech
kys. mléčná - alfa-hydroxypropionová - v kys. mléce, ve svačecích
kys. g-hydroxymáselná - tvoří butyrolakton
kys. alfa hydroxyjantarová - a. malicum /jablečná/
kys. vinná - a. tartaricum
kys. citronová - a. citricum
kys. vinná - 2,3-dihydroxyjantarová, lat. a. tartaricum



kyseliny - substituční deriváty

- oxo (keto) kyseliny
 - kys. acetocetová, dekarboxyluje na aceton
 - kys. oxalocetová
- kys. pyrohroznová
- všechny v metabolických cyklech



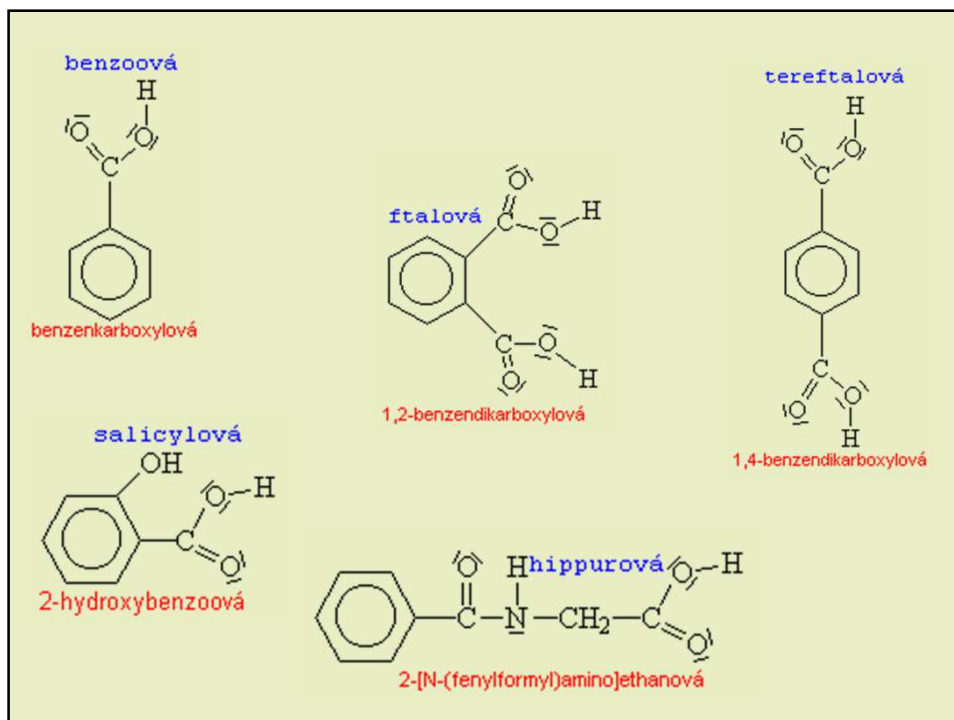


aromatické karboxylové kyseliny

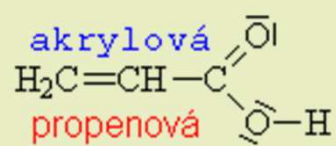
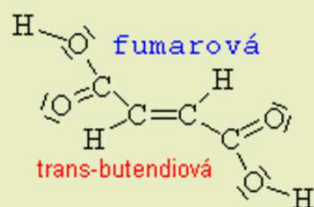
- je-li karboxyl vázán přímo na jádro, jsou kyselější než alifatické - zapojení do kruhu - a stálější ve formě aniontu
- je-li zde ještě navíc možnost substituentu –nitro - u kys. para-nitrobenzoové, roste stabilita aniontu ještě více, protože nitro skupina se zapojuje do konjugace
- kyselost zvyšuje i skupina OH v poloze orto vedle karboxylu. anion se totiž stabilizuje vodíkovým můstkem.
- současně se ale kyselost zvýší i -I efektem OH skupiny
- reakce:** reagují podobně jako kys. alifatické.

aromatické karboxylové kyseliny

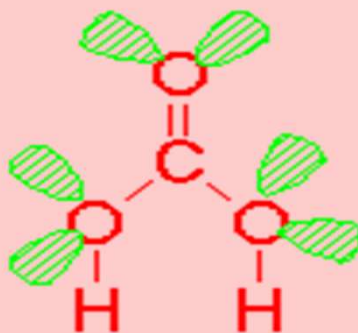
- ❑ **kys. benzoová** - acidum benzoicum
 - ◆ volná i v esterech, krystalická látka, výroba dekarboxylací
 - ◆ anhydridu kys. ftalové
 - ◆ od ní odvozený acyl - benzoyl
 - ◆ ve formě benzoylderivátu glycinu se jako **kys. hippurová** vylučuje močí z těla býložravců
 - ◆ má oxidační a desinf. účinky, karcinogenní
- ❑ **kys. salicylová** - o-hydroxybenzoová
 - ◆ její acetylací vzniká
- ❑ **kys. acetylsalicylová**
- ❑ **kys. p-aminosalicylová** - PAS - TBC



nenasyčené kyseliny



deriváty kyseliny uhličité



močovina - urea

- tato kyselina tvoří sloučeniny náhradou svých dvou hydroxylů:
 - fosgen - náhradou obou hydroxylů chlorem
 - kyselina karbamová – náhrada jednoho hydroxylu NH_2
urethany a jejich deriváty
 - náhradou obou OH dostaneme močovinu - latinsky **urea**

močovina – urea

- náhradou kyslíku na dvojně vazbě:
 - NH skupinou – guanidin
 - sírou – thiomčovina

močovina

