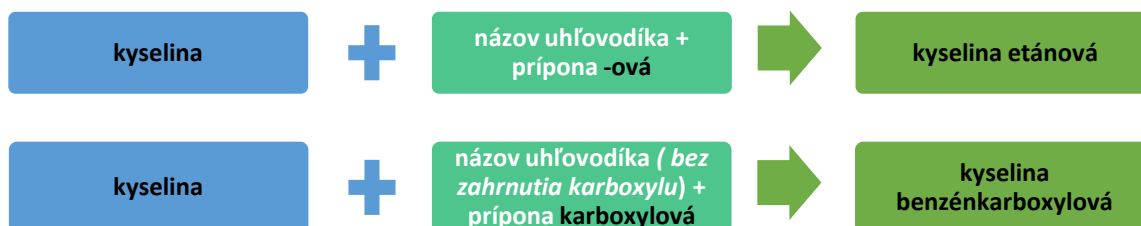


SEC VIII.	Deriváty uhľovodíkov
SEC VIII. 4. 7	Karboxylové kyseliny

Cieľové požiadavky:**Obsahový štandard:** Dekarboxylácia. Esterifikácia. Karboxylové kyseliny**Výkonový štandard:**

- Rozlíšiť a pomenovať skupiny derivátov uhľovodíkov na základe charakteristickej skupiny -COOH)
 - Zaradiť danú zlúčeninu (podľa názvu alebo vzorca) do jednotlivých skupín derivátov uhľovodíkov)
 - Napísať vzorce a uviesť triviálne názvy derivátov uhľovodíkov: kyselina mravčia, octová, šťavelová, benzoová.
 - Utvoriť názov a napísať vzorec derivátov odvodených od benzénu a alkánov $C_1 - C_{10}$ s maximálne jednou funkčnou skupinou uvedenou vyššie.
 - Uviesť, ako vplýva prítomnosť funkčnej skupiny v molekule na fyzikálne a chemické vlastnosti a reaktivitu derivátu (indukčný a mezoméry efekt).
 - Uviesť využitie karboxylových kyselín (octová, benzoová)
 - Porovnať silu monokarboxylových kyselín $C_1 - C_4$.
 - Aplikovať princípy priebehu S_R , S_E , S_N , A_E , A_N reakcií a efektov (Markovnikovovo pravidlo, vplyv prvého substituenta pri orientácii na benzénové jadro) pri určovaní priebehu reakcií konkrétnych uhľovodíkov a ich derivátov.
- Deriváty uhľovodíkov s charakteristickou **karboxylovou skupinou -COOH (karboxyl)**, zloženej z karbonylovej a hydroxylovej skupiny
 - R- alkyl, aryl, vodík

Názvoslovie

Triviálne názvy vybraných karboxylových kyselín			
Systémový názov	Triviálny názov	Systémový názov	Triviálny názov
metánová	mravčia	benzén-1,4- dikarboxylová	tereftalová
etánová	octová	butánová	maslová
propánová	propionová	hexadekánová	palmitová
etándiová	šťavelová	oktadekánová	stearová
propándiová	malónová	propénová	akrylová
butándiová	jantárová	propénová	akrylová
hexándiová	adipová	Cis- buténdiová	maleínová
benzén karboxylová	benzoová	Trans- buténdiová	fumarová
benzén-1,2- dikarboxylová	ftalová	Cis- 9-oktadecénová	olejová

Rozdelenie kyselín

1. podľa uhľovodíkového zvyšku viazaného na karboxyl	
a. alifatické- nasýtené a nenasýtené	b. aromatické

2. Podľa počtu karboxylových kyselín	
a. jednosýtne- monokarboxylové	b. viacsýtne- dikarboxylové, trikarboxylové....

Štruktúra karboxylovej kyseliny

- sp^2 hybridizácia, väzbový uhol 120° ,
 - planárna molekula
 - väzby C- O rovnocenné, rovnako dlhé, záporný náboj na O rovnomerne rozložený
 - jeden elektrónový pár na kyslíku zapojený do konjugácie s π elektrónmi C= O:
1. Zmenšenie δ^+ na karboxylovom uhlíku (*-COOH menej reaktívna k nukleofilnému činidlu ako karbonylová*)
 2. kyslé vlastnosti karboxylových kyselín – kvôli polarizácii –O-H väzby a zvýšenej reaktivite kyslíka (schopnosť odštiepiť H^+)- **viac kyslé ako alkoholy**

Fyzikálne vlastnosti

nižšie karboxylové kyseliny (C_1-C_4)- neobmedzene rozpustné vo vode, kvapalné, štipľavo zapáchajúce

stredné (C_5-C_{10})- rozpustnosť klesá, olejové, nepríjemná vôňa

vyššie (viac ako C_{10}) - nerozpustné vo vode, kryštalické, zapáchajúce

- rozpustnosť klesá s rastúcim uhľovodíkovým reťazcom (*nižšie dobre kvôli vodíkovým mostíkom*)
- TV- vyššia vďaka tvorbe vodíkových väzieb v ich diméroch (*v kvapalnom skupenstve*)
- TT- s párnym počtom C vyššie kvôli van der Waalovým silám

Chemické vlastnosti

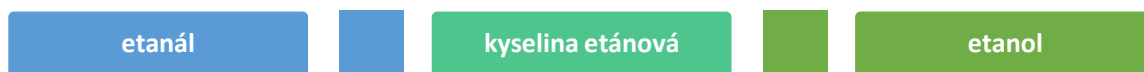
1. Bázicita kyslíka- v prítomnosti silnejších kyselín prijíma H^+ - správa sa ako **zásada**

2. Polarita väzby O-H- polárna skupina (*rozdielne hodnoty elektronegativity atómov, čiastkové náboje*)

3. δ^+ na karbonylovom uhlíku

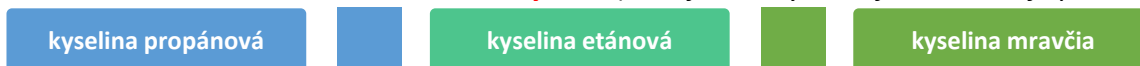
4. Kyslosť karboxylových kyselín

- ľahké odštiepenie H^+ z karboxylovej kyseliny
- slabé kyseliny - viac ako H_2CO_3 , menej ako HCl , H_2SO_4
- silnejšie kyseliny ako alkoholy - vo vodnom prostredí vzniká karboxylátový anión (stabilnejší ako alkoholátový)



Faktory vplývajúce na silu kyselín

- charakter a dĺžka uhľovodíkového reťazca naviazaného na $-COOH$
 - s rastúcim + I-efektom klesá sila kyselín (znižuje kladný náboj na C, znižuje polaritu)



- Elektroakceptorové skupiny (s -I efektom) zvyšujú, elektrodonorné (s +I efektom) znižujú silu kyselín



- Prítomnosť aromatického jadra zvyšuje kyslosť kyseliny
- -Mefekt karboxylu kyseliny benzoovej narušuje aromatický systém, +Iefektu alkylu kyseliny octovej zhoršuje



- **Prítomnosť druhého substituenta na aromatickom jadre zvyšuje/znižuje kyslosť kyseliny**

s -Mefektom zvyšuje kyslosť kyseliny, s +Mefektom znižuje

kyselina 3-nitrobenzoová

kyselina benzoová

kyselina 3-hydroxybenzoová

- **prítomnosť násobnej väzby zvyšuje kyslosť**

kyselina propénová

kyselina propánová

4. počet karboxylových skupín

- **dikarboxylové - disociujú do dvoch stupňov**

1.stupeň- silnejšia kyselina(*elektroakceptorový účinok druhého karboxylu*)

2.stupeň- slabšia kyselina(*vzniknutý anión nepriaznivo ovplyvní ďalšie štiepenie H^+*)

Príprava kyselín

1. **oxidácia** alkánov, alkénov, arénov, alkoholov, aldehydov

2. **hydrolýza anhydridov**

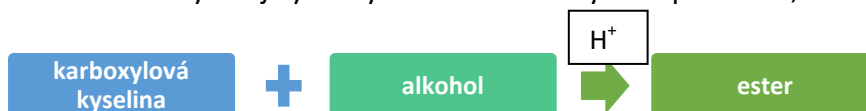
Typické reakcie karboxylových kyselín

1. Neutralizácia

- reakcia kyselín so zásadou, **vznik solí karboxylových kyselín**
- Rovnováha posunutá na stranu nedisociovaných molekúl(naľavo)
- soľ karboxylovej kyseliny hydrolyzuje za vzniku pôvodných produktov (*hydroxid a slabá kyselina = zásaditý roztok*), neutralizácia a hydrolýza v rovnováhe

2. Esterifikácia

- reakcia karboxylovej kyseliny s alkoholom v kyslom prostredí, **vznik esterov**



Mechanizmus:

-_N s adično-eliminačným priebehom
 - Nukleofilná adícia alkoholu** (*slabý nukleofil alkohol na karbonylový uhlík*)v kyslom prostredí
 - Eliminácia vody**- dehydratácia (*odstránením vody posun rovnováhy k produktom.... zvýšenie výťažku esteru*)
- Vratná reakcia

Zjednodušene:

Hydrolýza esterov

- 1. Kyslá hydrolýza**- premena esteru pôsobením zriedenej kyseliny- vznik pôvodných látok



2. Zásaditá hydrolýza (zmydelňovanie)- pôsobením zásady na ester, vznik alkoholu a soli (príprava mydiel)



3. Vznik halogenidov kyselín

4. Vznik amidov kyselín

5. Reakcie kyselín pri zahrievaní

A. Dehydratácia- vznik anhydridov

- Zahrievaním, pôsobením H_2SO_4 , P_2O_5
- Odštiepenie molekuly vody
 - a. **Monokarboxylové**

- b. **Dikarboxylové $\text{C}_4\text{-C}_5$**

B. dekarboxylácia- vznik nižších kyselín

- pri zahrievaní, pôsobením tepla
- odštiepenie molekuly CO_2 z karboxylu
- **dikarboxylové $\text{C}_2\text{-C}_3$**

C. dekarboxylácia + dehydratácia- nad C_6

6. redoxné reakcie – oxidácii nepodliehajú, redukcia iba silnými redukčnými činidlami

Zástupcovia

Kyselina metánová (mravčia)

- Bezfarebná kvapalina, ostro zapáchajúca, dobre rozpustná vo vode (*ale aj v org. rozpúšťadlách*)
- leptá pokožku, **súčasť jedu blanokřídlcov**(*mravce, osy, včely*)- spôsobuje pálenie pokožky, nachádza sa aj v príhlave
- redukčné vlastnosti (*obsahuje aj aldehydovú skupinu*)

vyžitie- textilný a kožiarsky priemysel (*čistenie kože*), konzervovanie potravín (*baktericídne účinky*)

- E236(zákaz používania , podozrenie na poškodenie pečene, obličiek, obehového systému)
- Včelári na ochranu včelstva pred chorobami
- Estery- vôňa maliny, rum

Kyselina etánová(octová)

- bezfarebná kvapalina, štiplavo zapáchajúca, žieravina a horľavina
- 10x slabšia ako mravčia, s vodou neobmedzene miešateľná
- vzniká oxidáciou etanolu (*víno zmení chuť aj vôňu*)
- koncentrovaná sa volá ľadová

vyžitie- Plasty, syntetické vlákna, liečivá (*acylpyrín*), drogy (*heroín*)

- Lepidlá a laky, soli octany v lekárske na opuchy, farbenie tkanín, organické syntézy
- Rozpúšťadlo, potravinárstvo- 8% roztok = ocot- dochucovanie jedla, konzervovanie potravín
- odstránenie vodného kameňa, čistenie, estery- vôňa banánov, hrušiek, pomarančov

Kyselina butánová(maslová)

- Olejovitá kvapalina, nepríjemný zápach
- Viazaná v esteroch v masle(pri starnutí/žltnutí tukov sa uvoľňuje a spôsobuje zápach)

Využitie- estery v potravinárstve, kozmetika (*voňavky*), chemická ochrana plotov okolo diaľnic pred zverov

Kyselina etándiová (šťavelová, oxálová)

- Toxická (*soli- šťavelany poškodzujú obličky*)- obličkové kamene
- Vo forme solí v rastlinách

Využitie: titrácie v laboratóriu- manganometria, morene a bielenie dreva, odstraňovače hrdze, včelári na ochranu úľov proti chorobám

Kyselina benzoová

- Biela kryštalická látka

Využitie- Konzervant v potravinárstve (*kedysi v energetických nápojoch- hyperaktivita, alergie*) ochrana proti plesniam a kvasinkám, východisková látka v organických syntézach(fenol)

- Liečivá- možné infekcie, repelenty, kozmetika

Kyselina adipová- syntetické vlákna

Kyselina maleínová- polyesterové živice

Kyselina ftalová- syntetické živice, zmäkčovadlá do PVC, farbivá, plasty

Kyselina tereftalová- výroba polyetylénglykoltereftalátu(*surovina na polyesterové vlákna*)

Mastné kyseliny

- karboxylové kyseliny s vyšším počtom atómov uhlíka (v lipidoch od C₁₂)
- monokarboxylové, alifatické
- párnny počet atómov uhlíka (na výživu preferované cis izoméry kyselín)

Rozdelenie mastných kyselín:

nasýtené	palmitová	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
	palmitová	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
nenasýtená	olejová	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
	linolová	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
	linolénová	$CH_3CH_2(CH=CHCH_2)_3(CH_2)_6COOH$

Esenciálne mastné kyseliny

- **masťné karboxylové kyseliny s viac ako jednou násobnou väzbou medzi atómami uhlíka**
- organizmus ich nedokáže syntetizovať (*potrebný príjem potravou*)
- čím vyšší obsah v lipidoch , tým biologická hodnota lipidov väčšia
- neukladajú sa vo forme telesného tuku
- protizápalový, ochranný a stimulačný účinok na telo

ω-3, 6-mastné kyseliny

- **esenciálne masťné kyseliny (jedna z násobných väzieb v polohe 3 alebo 6 , na omega- konci uhľovodíkového reťazca)**
- v metabolizme si konkurujú, výživovo vhodnejšie ω-3 kyseliny
- význam- pozitívny účinok na imunitu, úprava hladiny cholesterolu, protizápalový účinok, prevencia voči kardiovaskulárnym ochoreniam
- zdroj- ryby, ľanové semená, rybáci tuk, vajcia, mlieko
- *napr. kyselina alfa- linolénová (oktadeka-9,12,15-triénová)*