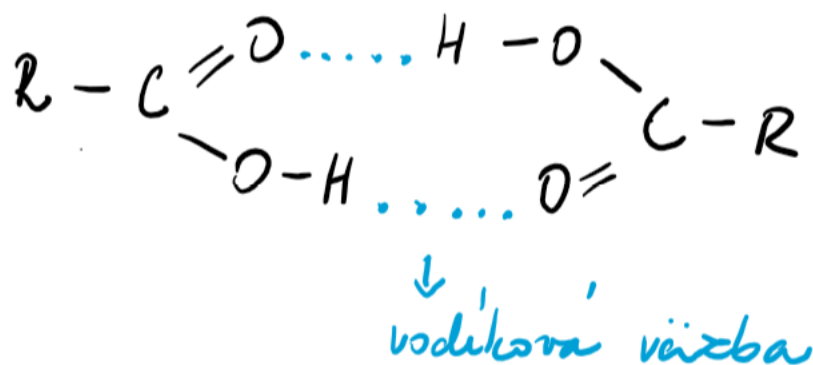


VLASTNOSTI KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN (KK)

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI KK

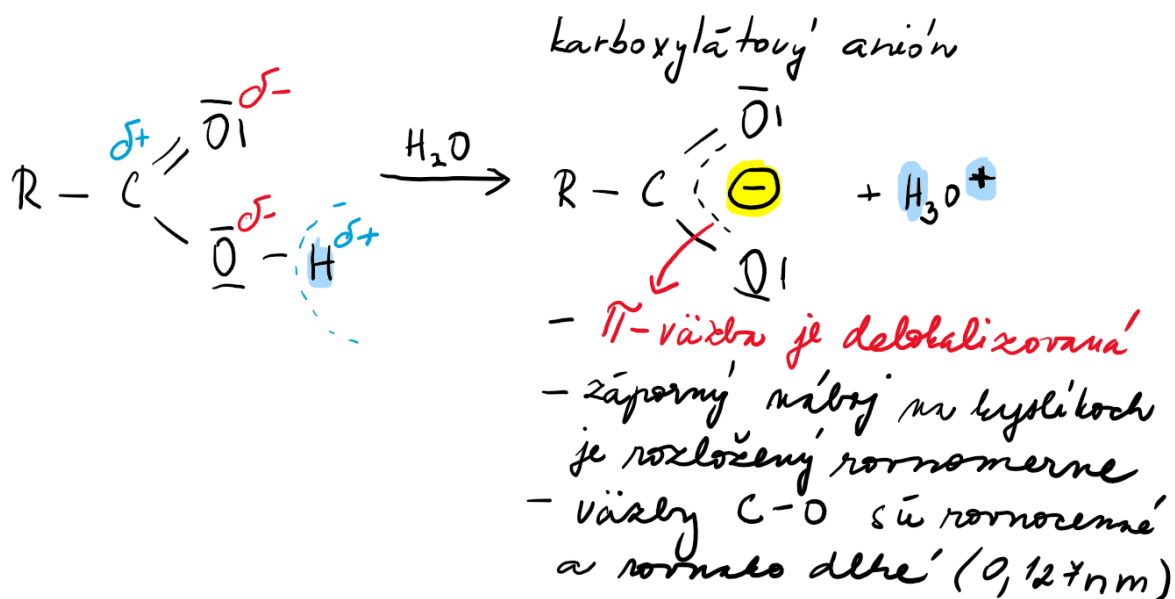
- nižšie = kvapaliny prenikavého zápachu, miešateľné s vodou, (prvé 4 KK sú neobmedzlene rozpustné vo vode, s rastúcou dĺžkou reťazca rozpustnosť klesá)
- vyššie = olejovité látky, vo vode obmedzene rozpustné
- najvyššie = tuhé látky, vo vode nerozpustné (viac ako 10 at.C)
- tuhé látky - sú aj dikarboxylové kyseliny a kyseliny s aromatickým systémom
- medzi molekulami KK vznikajú vodíkové väzby, vyskytujú sa ako **diméry**:



Vodíkové mostíky zvyšujú teploty varu KK /napr. v porovnaní s alkoholmi s podobnou hmotnosťou/.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI KK

- určuje polárna karboxylová skupina s kyslým atómom vodíka, ktorý sa odštiepuje:



Sila kyselín:

Väčšina KK patrí medzi slabé kyseliny, $K_a < 10^{-4}$.

- mieru sily - určuje **disociačná konštanta K_a** – čím je hodnota K_a väčšia, tým je kyselina silnejšia, tj. čím viac molekúl kyseliny disociuje na ióny, tým je väčšia K_a a kyselina silnejšia/
- alebo hodnota pK_a - čím väčšie pK_a , tým slabšia kyselina, **$pK_a = -\log K_a$**
- prítomnosť aromatického jadra v blízkosti karboxylovej skupiny silu kyselín zvyšuje
- sila kyseliny závisí od uhľovodíkového zvyšku -R (dĺžka, forma, počet)

Pr.: K_a

názov KK	vzorec	hodnota K_a
kyselina mravčia	HCOOH	$1,7 \cdot 10^{-4}$
kyselina benzoová	C_6H_5COOH	$6,5 \cdot 10^{-5}$
kyselina octová	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
kyselina propánová	C_2H_5COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$

názov KK	hodnota K_a	hodnota pK_a
Kyselina mravčia	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,7
Kyselina octová	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7
Kyselina chlóractová	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,8
Kyselina dichlóractová	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3
Kyselina trichlóractová	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,7
Kyselina fluóractová	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,7
Kyselina brómactová	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
Kyselina jódoctová	$8,0 \cdot 10^{-4}$	3,1
Kyselina maslová	$1,2 \cdot 10^{-5}$	4,9
Kyselina α -chlórmaslová	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,8
Kyselina β -chlórmaslová	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,0
Kyselina γ -chlórmaslová	$3,2 \cdot 10^{-5}$	4,4

a) Alifatické nesubstituované nasýtené KK – s rastúcim +I efektom uhľovodíkových zvyškov klesá kyslosť KK (lebo sa znižuje kladný náboj na karboxylovom C), sila KK klesá v poradí:

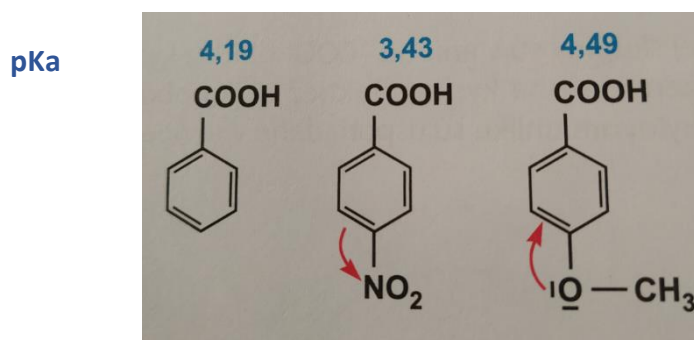
$HCOOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$ (z alifatických je najsilnejšia kyselina mravčia)

b) Alifatické substituované kyseliny

- elektrónakceptorné skupiny (- I efekt) – zvyšujú silu kyselín
- elektrónodonorové skupiny (+ I efekt)- znižujú kyslosť

c) Aromatické kyseliny nesubstituované – karboxylová skupina vykazuje – M efekt
 - kys. benzoová je slabšia ako kys. mravčia ale je silnejšia než kys. octová (+ I efekt metylovej skupiny kys. octovej je silnejší ako – M efekt karboxylu kyseliny benzoovej (narušenie aromatického systému)

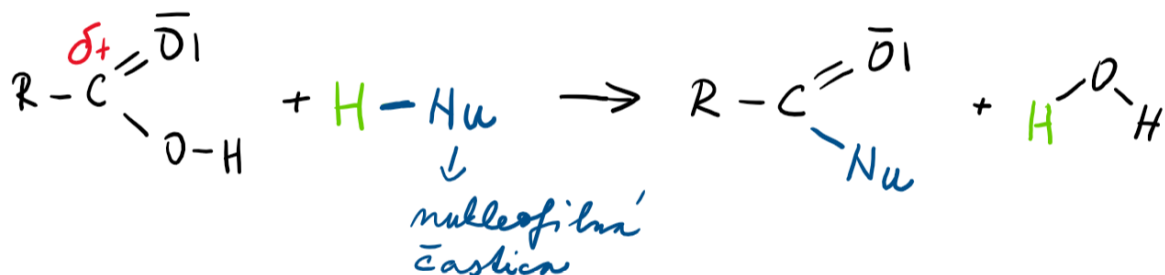
d) Aromatické kyseliny so substituentom na benzénovom jadre – C
 - elektrónakceptorové substituenty – zvyšujú silu kyselín (s – M efekt v polohe o- / p-)
 - elektróndonorové substituenty - znižujú kyslosť



e) Nenasýtené kyseliny – prítomnosť dvojitej väzby silu kyselín zvyšuje,
 α-β nenasýtené kyseliny sú silnejšie ako nasýtené (napr. CH₂=CH-COOH)

Reakcie na karbonylovom uhlíku KK

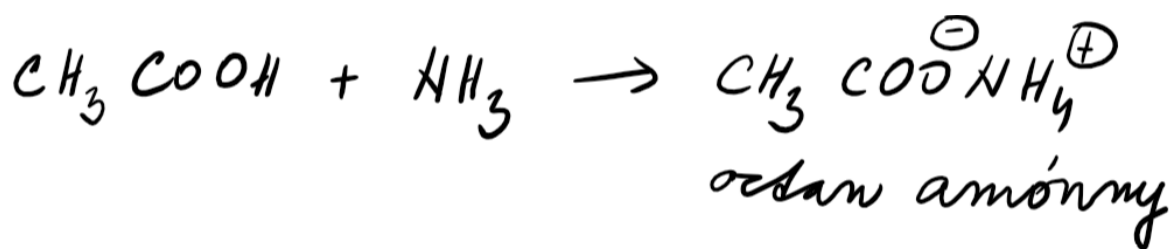
všeobecne najčastejšia: nukleofilná substitúcia:



Dôležité reakcie KK

1. NEUTRALIZÁCIA

- reakcia **karboxylových kyselín s hydroxidmi**, pri ktorej vzniká **voda a soľ karboxylovej kyseliny**
- je to vratná reakcia, t.j. soli s vodou hydrolyzujú

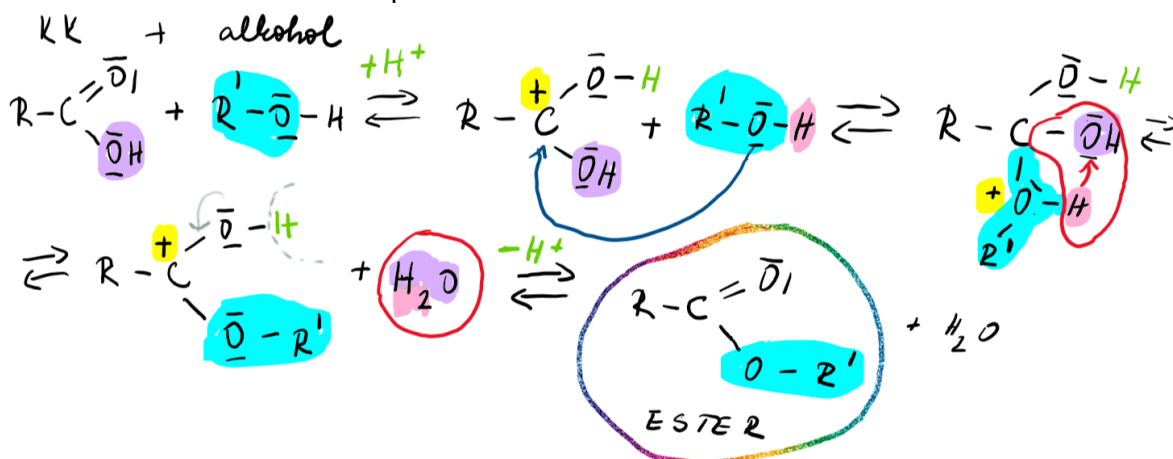

$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$$

kyselina stearová

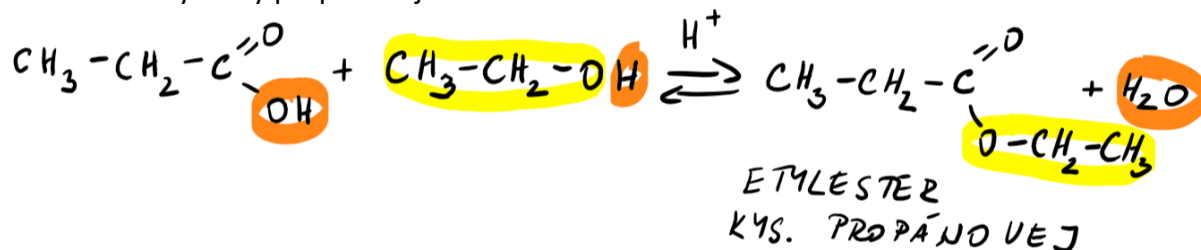
stearan sodný/stearát sodný/sodné mydlo

CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-][Na+] + H2O

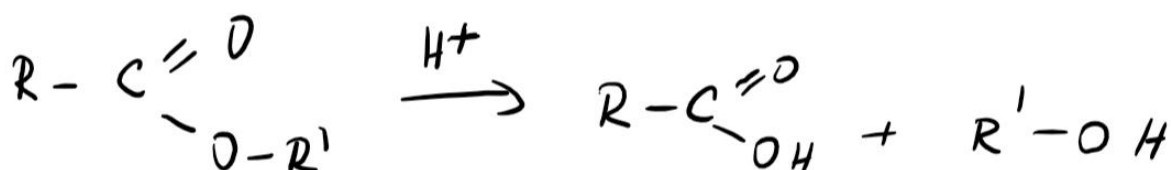
- je vratná, kyslo katalyzovaná **reakcia karboxylovej kyseliny a alkoholu** (t.j. prebieha v kyslom prostredí), vzniká **ester a voda**
- alkohol sa naviaže na $C^{\delta+}$ karboxylovej skupiny prostredníctvom svojho atómu kyslíka a pri vzniku esteru sa súčasne odštiepi voda:



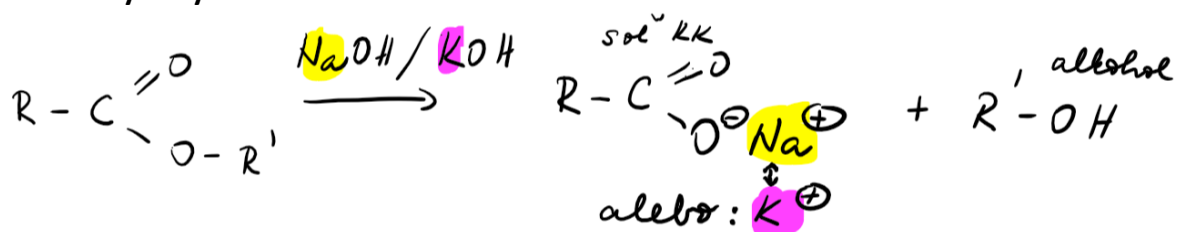
Pr.: Reakcia kyseliny propánovej s etanolom:



- opačným smerom prebieha **HYDROLÝZA ESTEROV**, ktorá sa môže uskutočniť v:
- kyslom prostredí – t.j. katalyticky kyselinou – opäť vznikne **karboxylová kyselina a alkohol**:
kyslá hydrolýza:



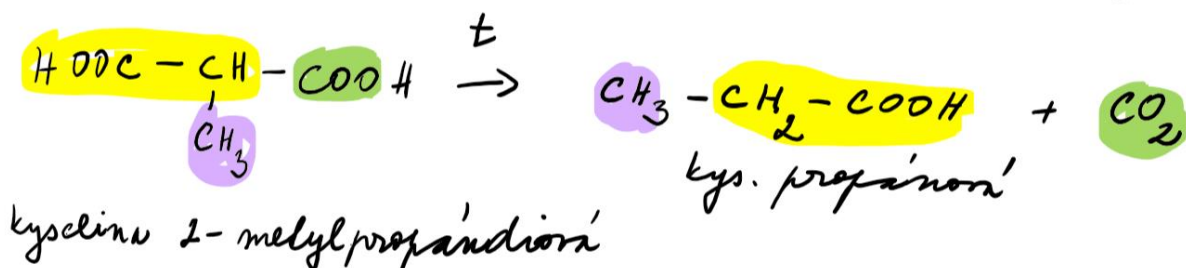
- zásaditom prostredí (v prítomnosti NaOH / KOH) = tzv. zmydelňovanie esterov – vzniká **soľ karboxylovej kyseliny a alkohol** - soli vyšších masných kyselín = sodné a draselné mydlá
alkalická hydrolýza:



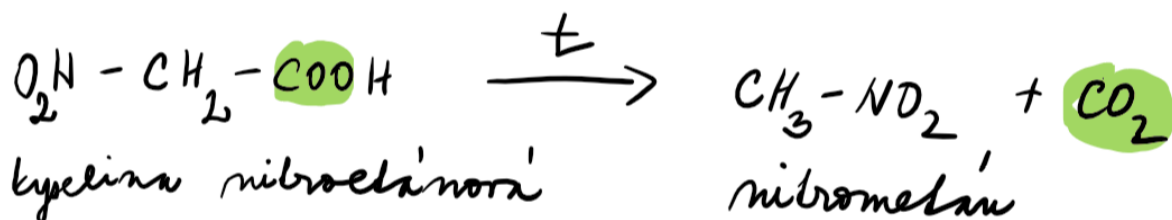
3. DEKARBOXYLÁCIA

- je reakcia, pri ktorej dochádza k **odštiepeniu CO₂ z karboxylovej skupiny** (t.j. k zániku karboxylovej skupiny) **pri zahrievaní** niektorých karboxylových kyselín
- nastane, ak je na α – uhlíku naviazaná skupina s -I efektom alebo ďalší karboxyl

Pr.:1

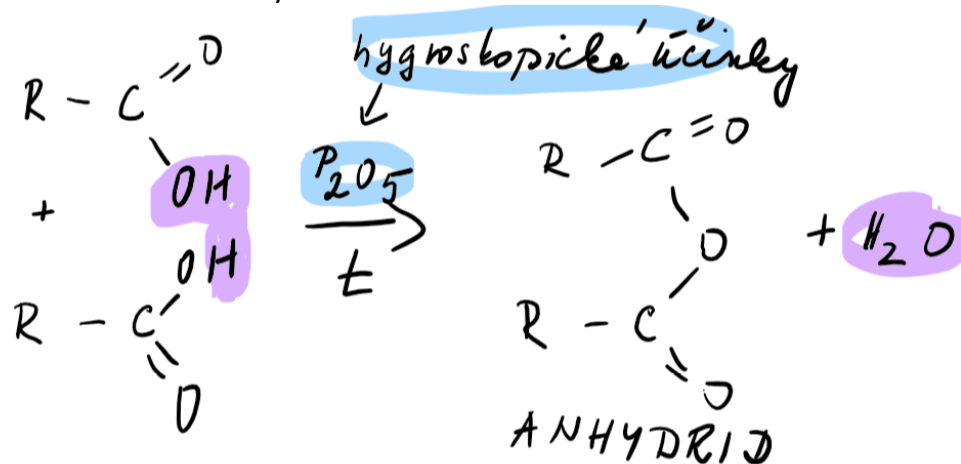


Pr.:2



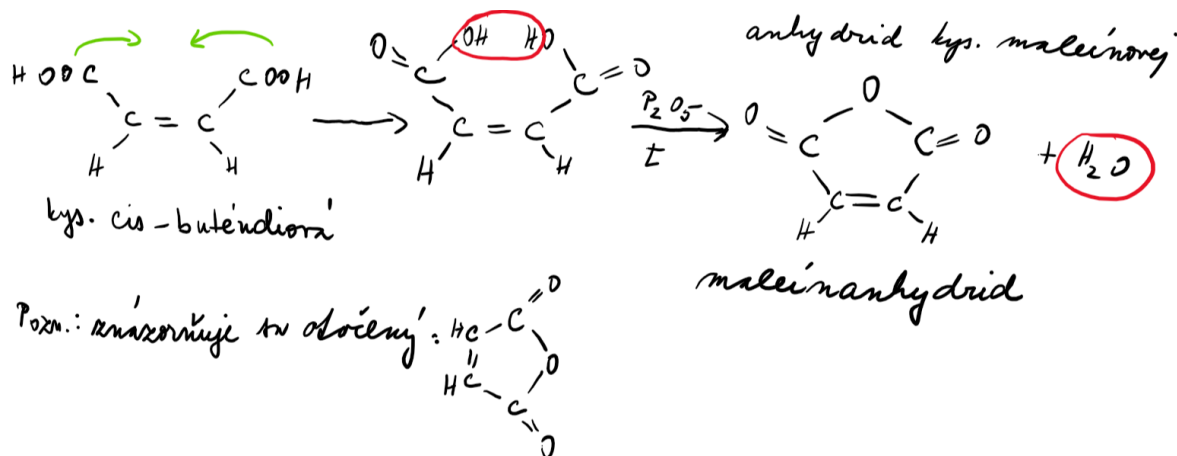
4. DEHYDRATÁCIA

- je reakcia, ktorá nastane pôsobením **čínidiel odoberajúcich vodu pri zvýšenej teplote**
- vznikajú **anhydridy kyselín**
- z niektorých dikarboxyloých kyselín môže vzniknúť vnútromolekulový anhydrid najmä ak vznikne 5 alebo 6-článkový kruh



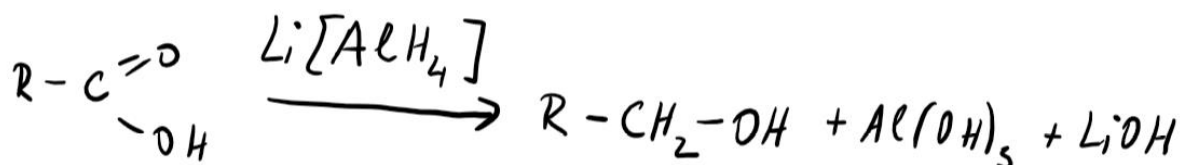
zapisuje sa aj: $R-CO-O-CO-R$; $R-\overset{O}{\parallel}C-O-\overset{O}{\parallel}C-R$

Pr.: vznik vnútromolekulového anhydridu z kyseliny maleínovej:



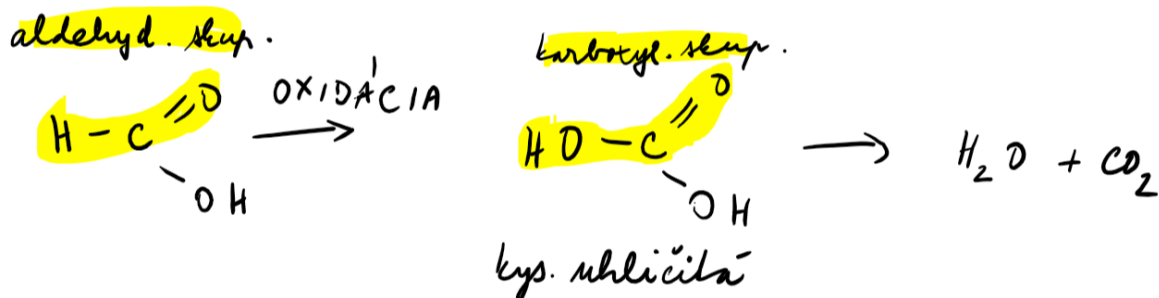
5. REDUKCIA KK

- napr. pôsobením tetrahydridolitnu lítneho vzniká ako produkt primárny alkohol



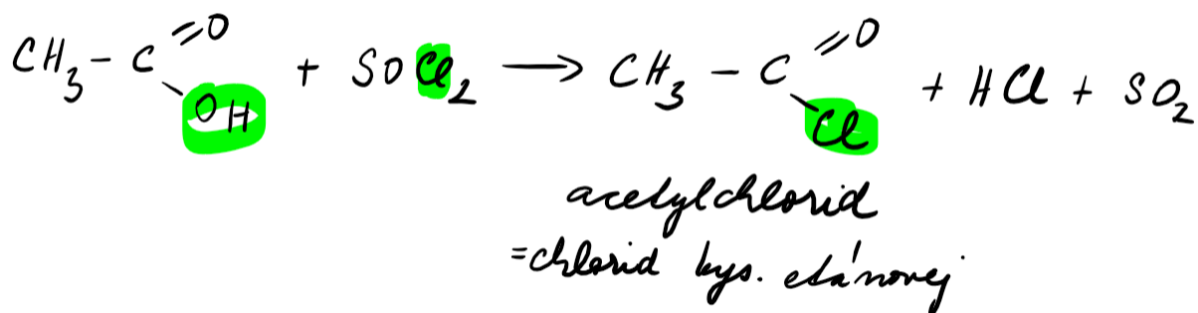
6. OXIDÁCIA KK

- KK sa nedajú ďalej kontrolované oxidovať použitím oxidačných činidiel,
- nekontrolovaná oxidácia = horenie – produkty sú ako pri všetkých uhľovodíkoch – oxid uhličitý a vodná para
- špecifický prípad oxidácie je najjednoduchšia KK – kys. mravčia HCOOH , pretože štruktúrne predstavuje KK aj aldehyd, dá sa oxidovať na nestabilnú H_2CO_3 :



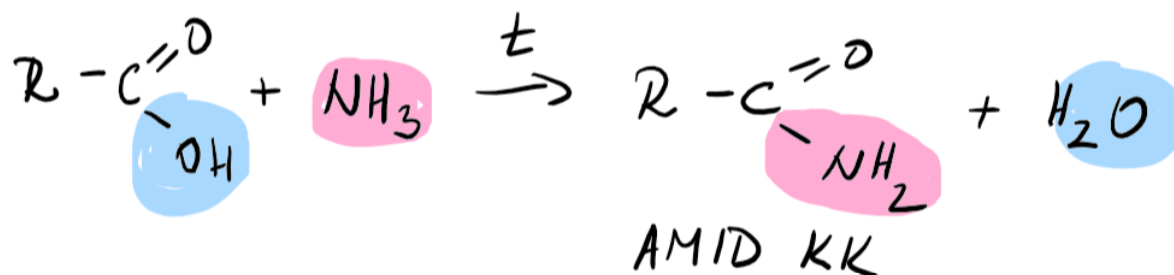
7. PRÍPRAVA HALOGENIDOV KK

- reakciou s niektorými zlúčeninami obsahujúcimi najmä atóm chlóru, napr. PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2



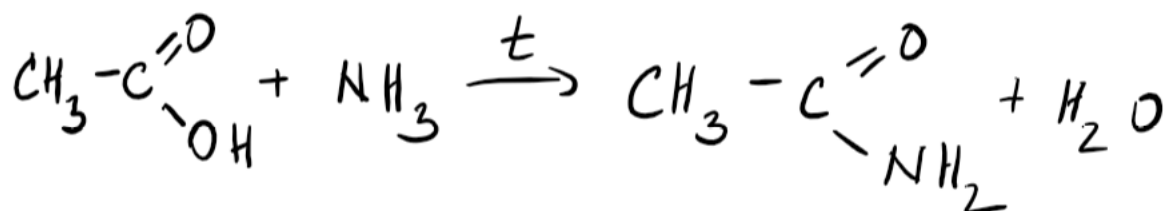
7. PRÍPRAVA AMIDOV KK

- reakciou s amoniakom alebo amínmi pri vyššej teplote



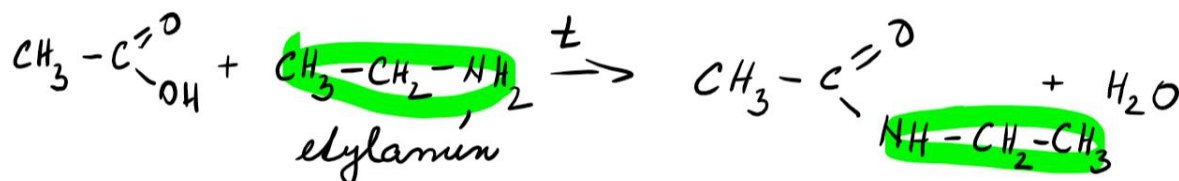
Pr.:

príprava amidu kyseliny octovej:



Pr.2:

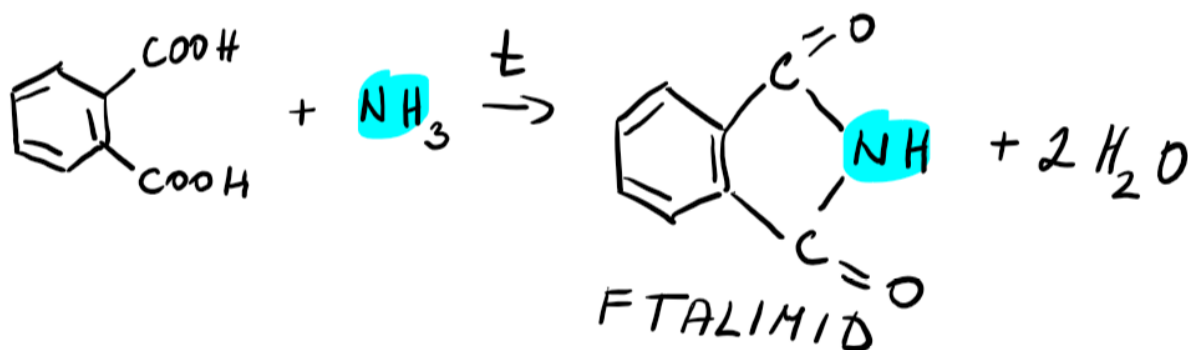
príprava N-etyl amidu kyseliny octovej:



- z niektorých dikarboxylových kyselín môže vzniknúť **imid**, najčastejšie, ak vznikne 5 alebo 6-článkový cyklus:

kyselina ftalová

imid kys. benzén-1,2-dikarboxylovej



Výskyt a využitie KK

KYSELINA MRAVČIA (kys. metánová)

- bezfarebná, ostro páchnuca kvapalina, má leptavé a konzervačné účinky, neobmedzene rozpustná vo vode
- má redukčné schopnosti – pretože obsahuje aj aldehydovú skupinu, ktorá sa môže za určitých podmienok oxidovať
- produkovaná mravcami ako obranná a signálna látka, vyskytuje sa aj vo včelom jede, v listoch prhlavy, na koži spôsobuje vznik pľuzgierov
- priemyselne sa vyrába napr.: oxidáciou metanolu
- používa sa pri spracovaní siláže (krmivo pre dobytok), konzervovaní potravín, ako dezinfekčný prostriedok, v kožnom lekárstve, v kožiarskom priemysle

KYSELINA OCTOVÁ (kys. etánová)

- bezfarebná kvapalina štiplavého zápachu, leptavé účinky
- vyrába sa oxidáciou butánu, octovým kvasením liehových roztokov alebo oxidáciou acetaldehydu vzdušným kyslíkom
- kvasením liehových roztokov vzniká aj v prírode – ide o octové kvasenie spôsobené niektorými druhmi baktérií, ktoré oxidujú alkohol na kyselinu octovú
- používa sa ako rozpúšťadlo, na výrobu acetátového hodvábu, farbív, konzerváciu potravín, pri výrobe liečiv (acylpyrín),
- v potravinárstve – jej 5-8% vodný roztok = ocot
- koncentrovaná kyselina octová tuhne už pri 17°C = nazývame ju ľadová kyselina octová

KYSELINA MASLOVÁ (kys. butánová)

- olejovitá, nepríjemne páchnuca kvapalina, vo forme esteru je súčasťou masla

- vzniká starnutím tukov, napr. žltnutie povrchu starého masla (je viazaná v mliečnom tuku a pri jeho žltnutí spôsobuje charakteristický zápach)

KYSELINA ŠŤAVEĽOVÁ

- kryštalická jedovatá látka, má leptavé účinky
- vyskytuje sa v rastlinách vo forme solí = šťaveľany (oxaláty) = vyskytujú sa v rastlinách, napr.: v šťaveli, rebarbore, špenáte a v ľudskom tele viažu vápnik za vzniku šťaveľanu vápenatého, ktorý je zložkou obličkových kameňov
- používa sa na prípravu moridiel, na odstraňovanie škvrn, v analytickej chémii manganometrii

KYSELINA AKRYLOVÁ

- bezfarebná štiplavo zapáchajúca kvapalina
- **ľahko polymerizuje** na sklovitú hmotu – kys. polyakrylovú, ktorej estery sa používajú na výrobu organického skla

KYSELINA BENZOOVÁ

- bezfarebná kryštalická látka – je rozpustná v teplej vode a v etanole
- vyrába sa oxidáciou toluénu, v prírode sa vyskytuje voľná (čučoriedky, slivky, brusnice) aj viazaná vo forme esterov (živice, balzamy)
- pre svoje antioxidačné a konzervačné účinky sa používa v potravinárstve (pôsobí ako ochrana proti plesniam a kvasinkám) E210 a v zdravotníctve pri kožných infekciách (lebo má antioxidačné a konzervačné účinky), ako surovina na výrobu mnohých aromatických zlúčenín

KYSELINA FTALOVÁ

- biela kryštalická látka, pri zahrievaní stráca vodu a rozkladá sa na ftalanhydrid = výroba farbív, indikátorov a plastov

KYSELINA TEREFTALOVÁ

- biela kryštalická látka, používa sa pri výrobe plastov a umelých vlákien (polyesterov)

KYSELINA CHOLOVÁ

- nachádza sa v ľudskej žlči a ako emulgátor sa podieľa na trávení tukov

KYSELINA SORBOVÁ

- hexa-2,4-diénová
- konzervant /kečupy, horčica, majonéza/- E200 + jej sodné a vápenaté soli E202 a 203/

Mastné kyseliny:

KYSELINA PALMITOVÁ a STEAROVÁ

- biele pevné látky, obe sa nachádzajú vo forme svojich esterov s glycerolom v tukoch, ich alkalickou hydrolýzou vznikajú soli týchto kyselín /mydlá/
- kys. palmitová bola zneužitá na výrobu napalmu /bojová chemická látka/

KYSELINA OLEJOVÁ (kys. cis oktadec-9-énová) – obsahuje 1 dvojité väzbu

- nachádza sa v rastlinných olejoch vo forme esterov s glycerolom, uvoľňuje sa z nich štiepením

- patrí medzi mastné kyseliny, hydrogenáciou sa mení na kys. stearovú (dochádza k stužovaniu olejov)
- používa sa v textilnom priemysle a na výrobu mazľavých mydiel
- kys. linolová $C_{17}H_{31}COOH$ - má 2 dvojité väzby, kys. linolénová $C_{17}H_{29}COOH$ - má 3 dvojité väzby
- sú dôležité pre výživu, sú súčasťou tzv. tuhnúcich olejov, napr. ľanový, konopný, makový (vplyvom vzdušného kyslíka sa nenasýtené karboxylové kyseliny pozvoľna oxidujú a polymerizujú na živičné látky, z ktorých sa pripravujú fermeže)