

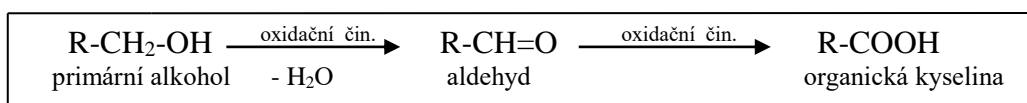
KARBOXYLOVÉ KYSELINY

Karboxylové kyseliny alifatické a alicyklické R-COOH

Karboxylové kyseliny patří do skupiny karbonylových sloučenin a obsahují karboxylovou skupinu -COOH. Podle počtu těchto skupin rozlišujeme *kyseliny mono-, di-, tri- až polykarboxylové*. Typ radikálu \underline{R} (alifatický *alkyl*) nebo \underline{R} (aromatický *aryl*) charakterizuje kyseliny *alifatické a aromatické*. Podle povahy (násobnosti) vazeb v radikálu dělíme kyseliny dále na *nasyčené a nenasycené*. Slovo „kyselina“ souvisí se schopností těchto sloučenin odštěpovat v přítomnosti zásad vodíkový proton H^+ . Karboxylové kyseliny jsou konečnými oxidačními produkty primárních alkoholů.

Příprava karboxylových kyselin

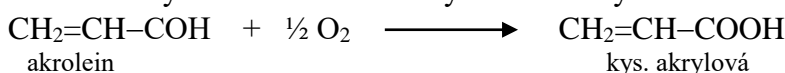
1. *Oxidace primárních alkoholů a aldehydů (ox. č. může být $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, kyslík apod.)*



Např.: v praxi se používá katalytická oxidace ethanolu na kyselinu octovou vzdušným kyslíkem

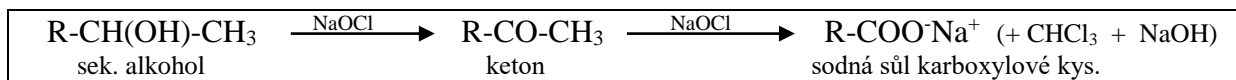


nebo oxidace akroleinu kyslíkem nebo alkalickými chlornany



2. *Oxidace sekundárních alkoholů a ketonů (ox. č. je nejčastěji vodní roztok alkalického chlornanu nebo bromnanu).*

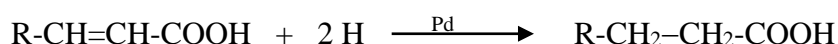
Produktem je zpravidla směs různých kyselin s rozdílným počtem atomů uhlíku v řetězci (viz. vlastnosti ketonů). Jsou-li výchozími surovinami methylketony typu $R-CO-CH_3$ nebo alkoholy typu $R-CH(OH)-CH_3$, pak produkt je jednotný.



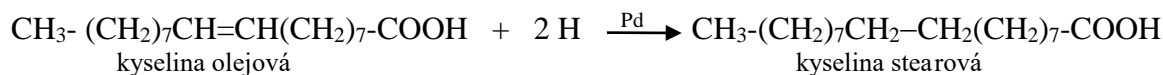
Metoda se uplatňuje spíše v preparativní chemii zejména pro přípravu aromatických kyselin, např. kyseliny 4-methylbenzoové.

Cyklické sekundární alkoholy nebo cyklické ketony se oxidují na alifatické *dikarboxylové kyseliny*. Tak se připravuje např. kyselina adipová nebo kyselina glutarová. Oxidačním činidlem je vzdušný kyslík, kyselina dusičná nebo manganistan draselný. Katalyzátorem jsou Mn^{2+} či Co^{2+} soli, příp. V_2O_5 .

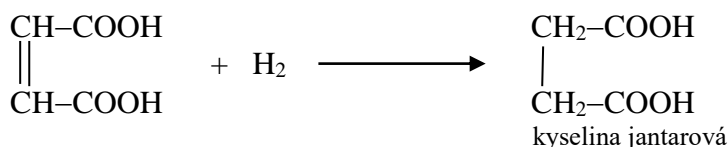
2. *katalytická hydrogenace nenasycených kyselin při zvýšené teplotě*



Např.: hydrogenací kyseliny olejové vzniká kyselina stearová:



nebo hydrogenací kyseliny maleinové (vzniká oxidací benzenu, kat. V_2O_5) vzniká kyselina jantarová:

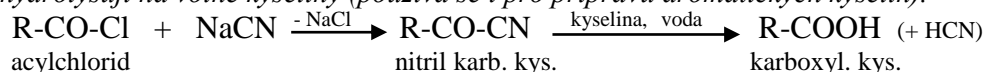


4. z některých derivátů karboxylových kyselin, např.

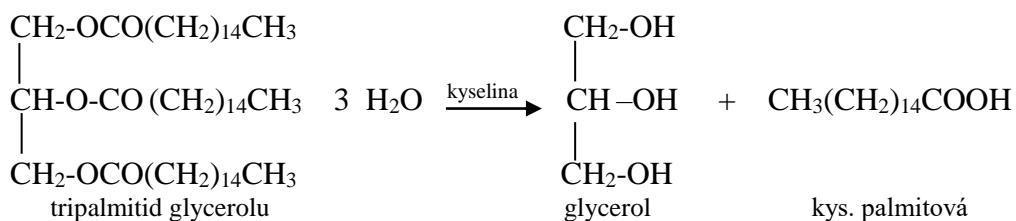
a) hydrolyzou chloridů karboxyl.kyselin v zásaditém prostředí *



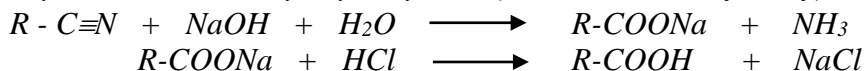
* acylchloridy se často převádějí na nitrily (nitrilová syntéza) karboxylových kyselin a ty se dále hydrolysuji na volné kyseliny (používá se i pro přípravu aromatických kyselin).



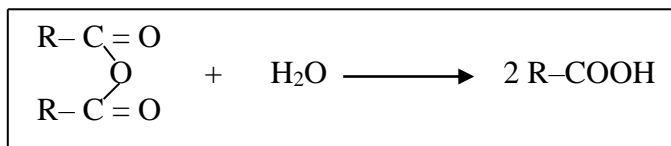
b) hydrolyzou esterů karboxylových kyselin – metoda se uplatňuje pro přípravu vyšších mastných kyselin hydrolyzou přírodních esterů čili tuků a olejů, např. hydrolyzou tripalmitidu glycerolu v kyselém prostředí vzniká kyselin palmitová a glycerol



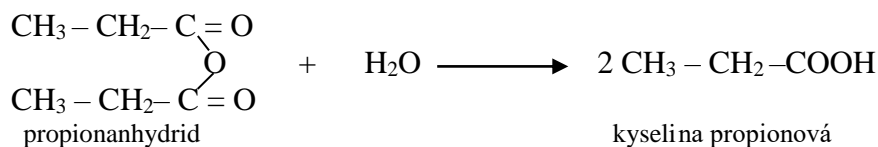
c) hydrolyzou nitrilů karboxylových kyselin (viz. aromatické kyseliny)



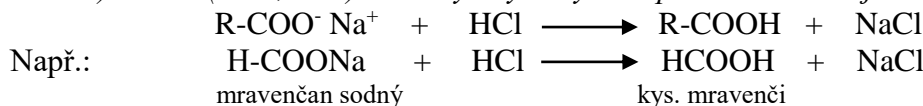
d) adicí vody na anhydridy karboxylových kyselin



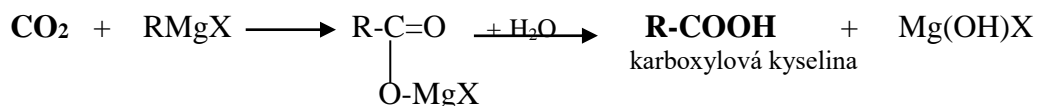
Např.: při výrobě kyseliny propionové probíhá reakce



e) ze solí ($\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$) karboxylových kyselin působením silnějších minerálních kyselin



5. adicí Grignardova činidla na oxid uhličitý



Tato metoda má preparativní využití a lze jí připravit i aromatické kyseliny, např. kys. 1-naftoovou. Pracuje se za nízké teploty a s pevným CO₂.

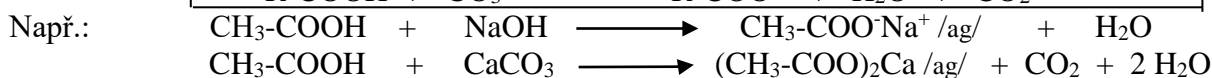
6. z 3-substituovaných (dříve β-substituovaných) kyselin – vznikají nenasycené kyseliny s dvojnou vazbou mezi 2 a 3 uhlíkem (2-enové kyseliny, dříve označ. α,β-nenasycené kyseliny) odštěpením jednoduché molekuly – HCl, H₂O, NH₃ apod. Dále viz. substituované kyseliny.

Vlastnosti karboxylových kyselin

1. Monokarboxylové kyseliny (C₁ – C₉) jsou za normálních podmínek kapaliny ostrého dráždivého zápachu rozpustné ve vodě. S rostoucím počtem C atomů v řetězci klesá rozpustnost ve vodě a stoupá bod varu a tání.

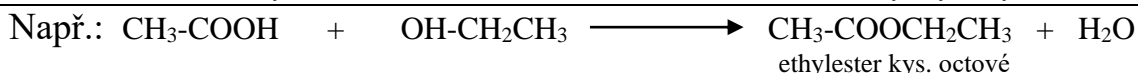
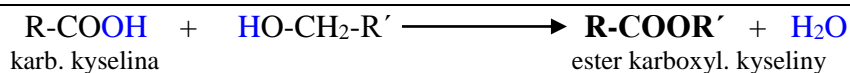
2. Po chemické stránce se jeví jako slabé kyseliny (pK ≥ cca 5). Nejsilnější z těchto kyselin je kyselina methanová neboli mravenčí H-COOH. S rostoucím počtem C atomů v řetězci síla kyselin klesá.

Reagují: a) s alkalickými hydroxidy nebo uhličitany za vzniku soli, které ve vodných roztocích v důsledku hydrolyzy reagují alkalicky.

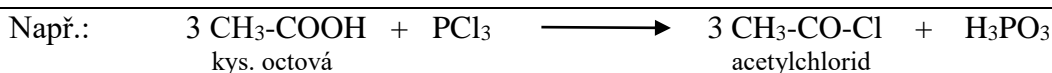
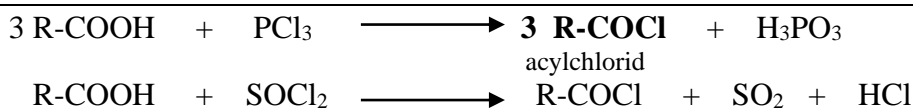


Účinkem minerálních kyselin se soli zpět rozkládají na organickou kyselinu a sůl minerální kyseliny
 $\text{R-COO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{R-COOH}$ (viz. např. výroba kys. mravenčí nebo kys. šťavelové)

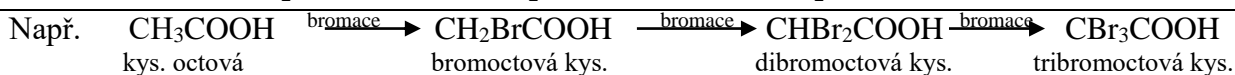
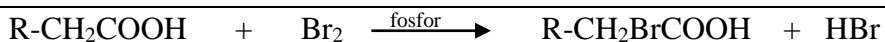
b) s alkoholy v kyselém prostředí za vzniku esterů kyselin (esterifikace)



c) s chloridem fosforitým, fosforečným nebo thionylchloridem SOCl₂ za vzniku acylchloridu



d) s halogenem za přítomnosti červeného fosforu, kdy vznikají α-substituované kyseliny

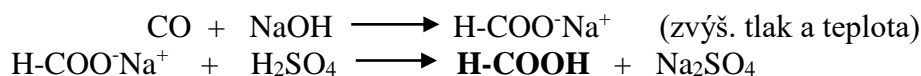


e) redukují se LiAlH₄ na aldehydy a dále až na primární alkoholy (viz příprava alkoholů)



Přehled důležitějších alifatických karboxylových kyselin

kyselina methanová (mravenčí) $H-COOH$ – je obsažená v mravencích, kopřivách, v žihadlech bodavého hmyzu, v jehličí apod. Vyrábí se odlišnou metodou z oxidu uhelnatého a hydroxidu sodného. Vzniklý mravenčan sodný se rozkládá na kyselinu a sůl kyselinou sírovou



K přípravě lze použít místo NaOH také hydroxid vápenatý, vzniká mravenčan vápenatý, který se kyselinou dále rozkládá na kyselinu mravenčí.

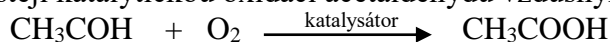
Zahříváním s konc. kys. sírovou se rozkládá na CO a vodu. Toho se využívá k laboratorní přípravě čistého oxidu uhelnatého.

Jako jediná má kyselina mravenčí redukční účinky (obsahuje aldehydickou skupinu) a reaguje např. s Tollensovým činidlem.

Do ochodu se dodává v konc. 80-90%. Používá se v textilním průmyslu do barvicích lázní, v koželužství, v potravinářském průmyslu ke konzervaci ovocných šťáv, k desinfekci, k výrobě derivátů (methyl- a ethylester kys. mravenčí – ovocné a likérové esence, amid a dimethylamid kys. mravenčí – rozpouštědla v org. syntéze).

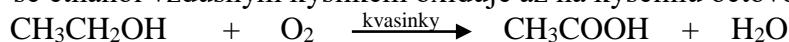
kyselina ethanová (octová) CH_3COOH – je nejrozšířenější organickou kyselinou. Připravuje se průmyslově

1. nejčastěji katalytickou oxidací acetaldehydu vzdušným kyslíkem (kat. octan manganatý)



Rektifikací zředěné kyseliny octové vzniká čistá bezvodá kyselina octová zv. ledová kys. octová.

2. v octárnách vzniká octovým kvašením lihových roztoků za přítomnosti octových bakterií, kdy se ethanol vzdušným kyslíkem oxiduje až na kyselinu octovou



Vzniká 8-10% roztok octové kyseliny, který se používá v potravinářském průmyslu.

Koncentrovaná kyselina octová (často také její anhydrid) se používají k esterifikačním a acetylačním reakcím v organické technologii, především k výrobě acetátu celulosy, ethyl-, vinyl- a butylacetátu, dále k výrobě acetonu.

kyselina butanová (máselná) $CH_3CH_2CH_2COOH$ – vzniká tzv. máselným kvašením cukrů jako vedlejší produkt kvašení mléčného. Jinak vzniká oxidací aldehydu kys. máselné (získává se z ethanolu, acetaldehydu nebo butan-1-olu). Používá se k výrobě ananasové esence – ethylester kys. máselné.

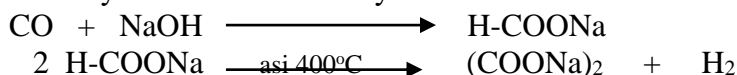
kyselina pentanová (valerová) $CH_3(CH_2)_3COOH$ – je známá ve 4 izomerech a některé z nich se vyskytují jako estery v kozlíku lékařském

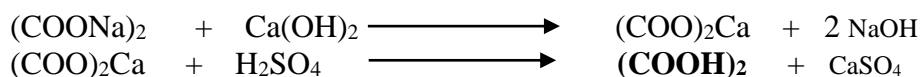
kyselina hexanová (kapronová) $CH_3(CH_2)_4COOH$ – je vázaná v tucích (máslo, kokosový nebo palmojádrový), laktam této kyseliny (kaprolaktam) je surovinou na výrobu polyamidů (umělá vlákna).

vyšší mastné (nasycené) kyseliny – kys. *palmitová (hexadekanová) $C_{15}H_{31}COOH$* , kys. *stearová (oktadekanová) $C_{17}H_{35}COOH$* – jsou pevné látky, vznikají kyselou hydrolyzou tuků (přírodních esterů těchto kyselin s glycerinem). Používají se ve směsi např. k výrobě svíček, k impregnaci apod.

Mezi známé a důležité dikarboxylové kyseliny patří hlavně

kyselina ethandiová (šťavelová) $HOOC-COOH$ – vyrábí se z CO a NaOH, kdy vzniká nejdříve mravenčan sodný H-COONa a dále při teplotě asi 400°C přechází na sůl kyseliny šťavelové šťavelan sodný NaOOC-COONa. Ten se převede vápenným mlékem na vápenatou sůl $(COO)_2Ca$ a dále rozloží kyselinou sírovou na kyselinu šťavelovou





Kyselina šťavelová se používá v barvářství a v tiskařství. Čistá krystalizuje s 2 molekulami vody a používá se v analytické chemii.

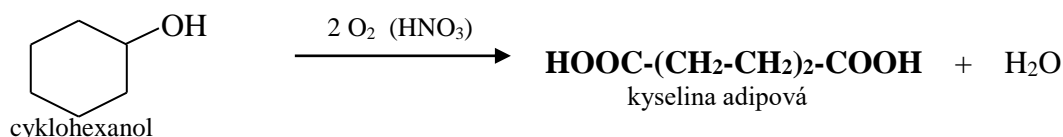
kyselina malonová (propandiová) – je obsažená v nezralém ovoci a ve formě Ca^{2+} soli v cukrové řepě. Používá se v preparativní organické chemii (malonové syntézy).

kyselina jantarová (butandiová) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – vzniká hydrogenací kyseliny maleinové a používá se ve formě esterů v průmyslu umělých hmot.



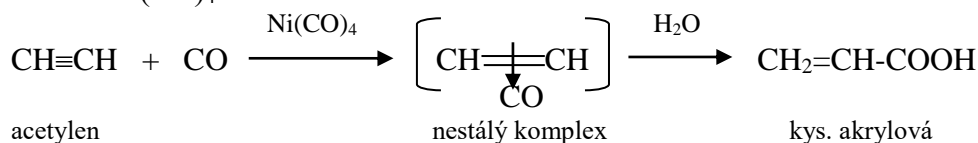
Jiný způsob výroby vychází z ethylendibromidu, který reakcí s kyanidem draselným poskytuje dinitril kyseliny jantarové. Ten následnou hydrolyzou se mění na kyselinu jantarovou.

kyselina adipová (hexandiová) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ – se vyrábí oxidací cyklohexanolu přes cyklohexanon



Používá se k výrobě syntetických vláken - polyamidů (např. Nylon 66) a ve formě esterů (např. cyklohexylester kys. adipové) při zpracování umělých hmot (jako rozpouštědla a zvláčňovadla).

kyselina propenová (akrylová) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – je nenasycená kyselina, vzniká mj. oxidací akroleínu, hydrolyzou akrylonitrilu nebo reakcí acetylenu s oxidem uhelnatým za zvýš. tlaku a katal. účinku $\text{Ni}(\text{CO})_4$



Kyselina akrylová se používá k výrobě esterů a dále v průmyslu umělých hmot.

kyselina 2-methylpropenová (metakrylová) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ – se připravuje hydrolyzou methylesteru kys. metakrylové. Sama nemá použití, používá se její ester – methylmetakrylát $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ k polymeraci na výrobu lepidel, lakařských pryskyřic, organického skla apod.

kyselina oktadec-9-enová, (olejová), $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ – je nenasycená kyselina, tvoří dva izomery. Cis-izomer (b. t. 13°C) je olejovitá kapalina, vyskytuje se v tucích spolu s vyššími mastnými kyselinami. Pod názvem olein se používá k impregnaci. Její trans-izomer vzniká působením oxidu dusíku na cis-izomer a nazývá se *kys. elaidová* (b. t. 44°C).*

kyselina oktadeca-9,12-dienová (linolová) $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ a **kyselina oktadeca-9,12,15-trienová (linolenová)** $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)\text{COOH}$.

Obě kyseliny jsou rovněž v rostlinných olejích (lněný, makový, pozemnicový).

kyselina butendiová $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ – je známá ve dvou izomerech, a to cis-izomer zvaný *kys. maleinová* (umělé připravená) a přírodní trans-izomer zvaný *kys. fumarová* (vyskytuje se např. v houbách)

kys. maleinová – se vyrábí jako anhydrid kys. maleinové $(\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO})\text{O}$ katalytickou oxidací benzenu. Ten se používá stejně jako kyselina k výrobě lakařských pryskyřic, kyseliny jantarové (hydrogenací kys. maleinové) a kyseliny jablečné. Anhydrid kys. maleinové se používá při tzv. Dielsových-Alderových syntézách.

kyselina fumarová – se vyskytuje v houbách, vzniká jako meziprodukt při metabolismu cukrů. Přípravuje se isomerací kyseliny maleinové a vzniká také při zahřívání kyseliny jablečné její dehydratací při teplotě 150°C.

*Poznámka: Podle nového názvosloví je pro vyjádření *cis-trans* izomerie na dvojných vazbách preferováno označení E/Z. **Symbol E** odpovídá **označení cis-**, **symbol Z** odpovídá **označení trans-**.

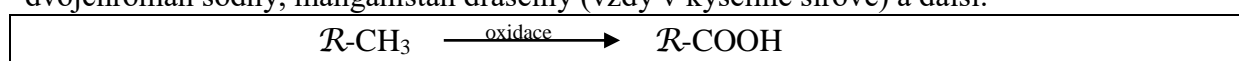
Aromatické karboxylové kyseliny

mají skupinu karboxylovou –COOH vázanou přímo na aromatické jádro. Podle počtu těchto skupin rozlišujeme mono-, di-, tri- a více karboxylové kyseliny.

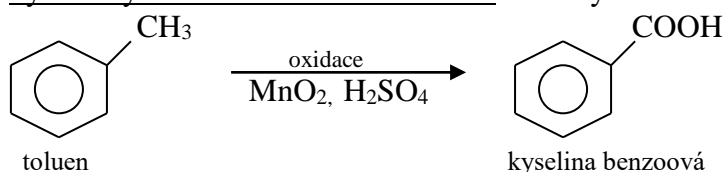
Mezi nejdůležitější způsoby a metody přípravy a výroby aromatických karboxylových kyselin řadíme:

1. *oxidace alkylbenzenů* – metoda se používá v laboratorním i průmyslovém měřítku.

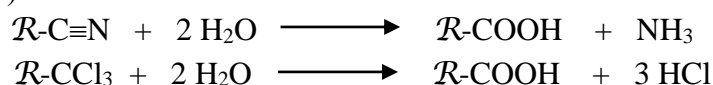
Je-li na aromatickém jádře delší řetězec, oxiduje se celý a výsledkem je vždy kyselina benzoová. Oxidačním činidlem mohou být běžná oxidační činidla jako kyselina chromová, dvojchroman sodný, manganistan draselný (vždy v kyselině sírové) a další.



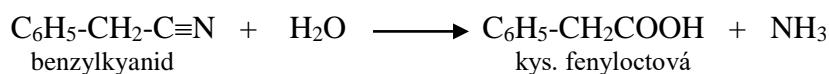
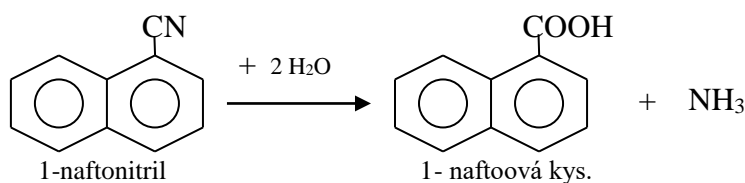
např. výroba kys. benzoové oxidací toluenu nebo kys. tereftalové oxidací p-xylynu.



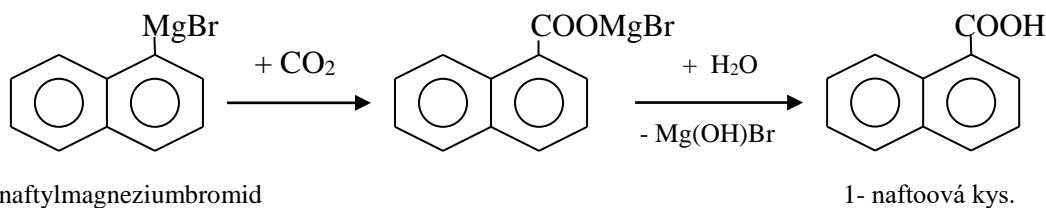
1. *hydrolýza nitrilů a monotopických trihalogenderivátů* alkalickými hydroxidy nebo minerálními kyselinami – používáme pro snadno přístupné nitrily (jsou hlavně aromatické)



Tímto způsobem lze získat např. kys. fenylactovou nebo 1-naftoovou.



3. *adici Grignardova činidla na oxid uhličitý* – viz alifatické kyseliny



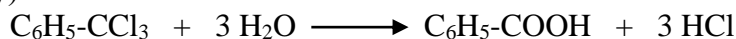
4. *oxidace primárních alkoholů nebo aldehydů* – viz příprava alifatických kyselin.

Vlastnosti aromatických karboxylových kyselin.

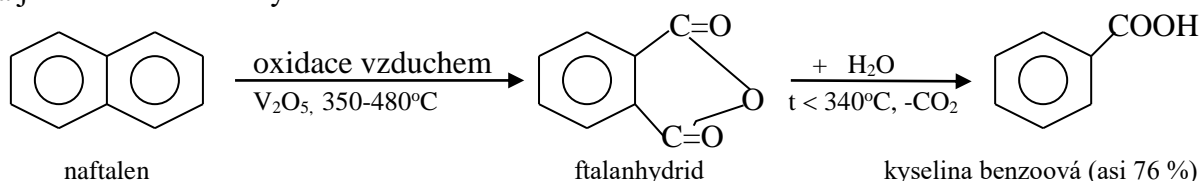
Jsou podobné alifatickým kyselinám, všechny jsou pevné látky, málo rozpustné ve vodě. Jinak aromatické kyseliny jsou vlivem aromatického jádra asi 2 – 4krát silnější než kyseliny alifatické. Snadno podléhají substitučním reakcím (chloraci, bromaci, nitraci, sulfonaci) na jádře. Jelikož karboxylová skupina patří mezi substituenty II. řádu, probíhá substituce do polohy meta-.

K důležitějším kyselinám patří:

kyselina benzenkarboxylová (benzoová kyselina) C_6H_5-COOH – bílá krystalická látka, vyrábí se katalytickou oxidací toluenu (rovnice viz výše), hydrolýzou benzotrichloridu (viz halgenderiváty)



V dnešní době se vyrábí hlavně oxidací naftalenu na ftalanhydrid (anhydrid kys. ftalové) a jeho další dekarboxylací



Kyselina benzoová i její sodná sůl se používají ke konzervaci potravin. Je rovněž meziproductem k výrobě barviv. Reakcí s PCl_3 vzniká benzoylchlorid C_6H_5-COCl , důležité benzoylační činidlo.

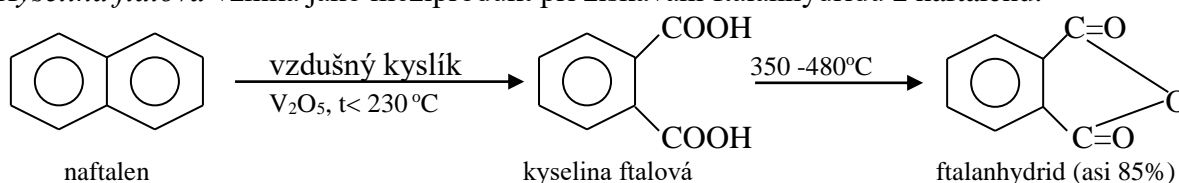
kyselina o-chlorbenzoová $C_6H_4Cl-COOH$ – vyrábí se oxidací o-chlortoluenu a používá se k výrobě sacharinu a organických barviv.

kyselina fenylctová $C_6H_5-CH_2-COOH$ – se získává hydrolýzou benzylnyanidu (rovnice viz výše). Je to krystalická látka vonící po medu. V přírodě vzniká rozkladem bílkovin. Používá se k výrobě některých léčiv, např. luminalu nebo penicilinu.

kyselina skořicová $C_6H_5CH=CH-COOH$ – vyskytuje se v přírodě volná ve skořici jako trans-izomer. Dá se připravit reakcí benzalacetonu s chlornanem sodným. Používá se ve voňavkářství a v lékařství.

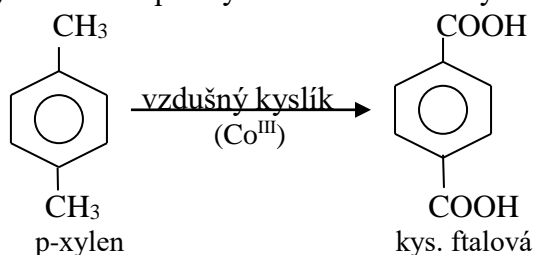
kyselina benzen-1,2-dikarboxylová (ftalová) a benzen-1,4-dikarboxylová (tereftalová) $C_6H_4(COOH)_2$ – jsou isomerní, mají z aromatických kyselin největší význam.

Kyselina ftalová vzniká jako meziproduct při získávání ftalanhydridu z naftalenu.



Místo kyseliny ftalové se mnohem častěji používá její anhydrid – **ftalanhydrid**, který se získává oxidací naftalenu vzdušným kyslíkem (viz kyselina benzoová). Používá se k výrobě kyseliny benzoové a kyseliny antranilové (o-aminobenzoová), ftaleinových barviv (např. fenolftalein, indigo), esterů kyseliny ftalové (dibutylftalát, dioktylftalát – změkčovadla plastických hmot, dimethylftalát – repelent proti bodavému hmyzu (výrobek se nazývá Repudin).

Kyselina tereftalová – se průmyslově získává katalytickou oxidací p-xylynu (kat. je Co^{III})



Používá se k výrobě dimethyltereftalátu (dimethylester kys. tereftalové). Ten polykondensací s ethylenglykolem poskytuje polyester zv. polyethylentereftalát, základ umělých vláken (*polyesterová vlákna*). Jejich obchodní názvy jsou např. Dacron nebo Terylen (výroba textilních vláken a oděvů nebo kordů pneumatik) a Mylar (výroba záznamových nosičů).