

SEC VIII.	Deriváty uhľovodíkov
SEC VIII.4.9	Substitučné deriváty uhľovodíkov

**Cieľové požiadavky:**

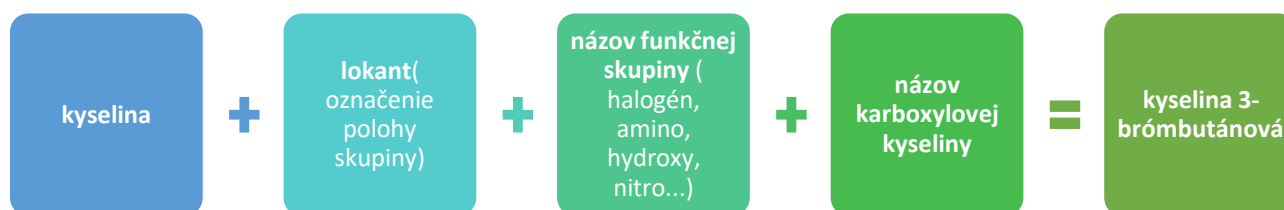
**Obsahový štandard:** Substitučné deriváty karboxylových kyselín (aminokyseliny, chlórderiváty). Chirálny atóm uhlíka.

**Výkonový štandard:** Vysvetliť amfoterné vlastnosti aminokyselín

- Okrem karboxylovej skupiny majú v uhlíkovom reťazci najmenej jednu ďalšiu charakteristickú skupinu (skupiny sa navzájom ovplyvňujú)

**Rozdelenie**

1.halogénderiváty	2.hydroxyderiváty	3.aminokyseliny	4.oxokyseliny(ketokyseliny)
-------------------	-------------------	-----------------	-----------------------------

**Názvoslovie****1. Systémový názov**

**2.Triviálny názov**- namiesto číselného lokantu sa používajú grécke písmená  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  + triviálny názov karboxylovej kyseliny, napr. kyselina  $\beta$ -brómmaslová

**Poloha substituentov****Príprava :****1. Halogénkyseliny**

- $\alpha$  kyseliny- katalytickou halogenáciou
- $\beta$  a  $\gamma$  kyseliny - adíciou halogénvodíka na nenasýtenú kyselinu

**2. Hydroxykyseliny**

- hydrolyzou halogénkarboxylových kyselín

**3. Aminokyseliny**

- pôsobením  $\text{NH}_3$  na  $\alpha$  – halogénkyseliny
- reakcia  $\text{NH}_3$  s nenasýtenými kyselinami

## 4. oxokyseliny

### a. hydrolyzou dihalogénkarboxylových kyselín

#### 1. Halogénkyseliny

- karboxylové kyseliny s **halogénom** na postrannom reťazci

**Význam:** - v prírode sa nevyskytujú

<b>Kyselina trichlóroctová</b>	jedna z najsilnejších org. kyselín, leptavé účinky, spôsobuje zrážanie bielkovín, herbicíd
<b>Kyselina chlóroctová</b>	organické syntézy

#### Vlastnosti

- Kvapalné alebo tuhé bezfarebné látky, rozpustné vo vode
- Prítomnosť X ovplyvňuje kyslosť kyseliny
- V dôsledku **-I efektu X** je zoslabená väzba O-H, **ľahšie sa odštiepi H<sup>+</sup>**

**Sila halogénkyselín závisí:**

Typ X	Počet X	Vzdialenosť od COOH
fluórkyseliny najsilnejšie ( <i>najsilnejší -I efektu X</i> )	s vyšším počtom X sila kyselín rastie	s rastúcou vzdialenosťou X od -COOH kyslosť klesá

#### Porovnanie sily halogénkarboxylových kyselín



#### Reakcie

- Nukleofilné substitúcie** (-I efekt zvyšuje elektrónový deficit na C nesúcom X)

- Eliminácie**

- tvorba dvojitej väzby( *konjugovanej s karboxylom*) pôsobením zásady
- Vznik  $\alpha$  a  $\beta$  – **nenасыtených kyselín**

## 2. Hydroxykarboxylové kyseliny

- Karboxylové kyseliny s hydroxylovou skupinou na postrannom reťazci

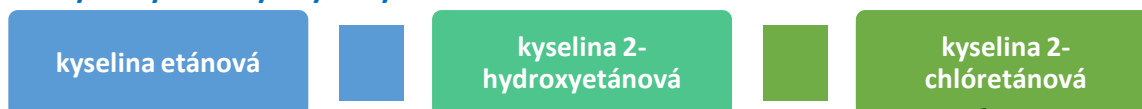
### Význam:

<b>jablčná</b>	2-hydroxybutándiová $\alpha$ -hydroxyjantárová	<ul style="list-style-type: none"> <li>• v nezrelom ovocí</li> <li>• výroba vína, ovocných štiav, cukrárenských výrobkov, liečiv</li> </ul>
<b>citrónová</b>	2-hydroxy-1,2,3-propántrikarboxylová <i>Nemá chirálny uhlík</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ovocie</li> <li>• viaže <math>\text{Ca}^{2+}</math> a zabraňuje zrážaniu krvi, konzervovanie krvi, súčasť Krebsovho cyklu</li> <li>• konzervovanie, nápoje, regulátor kyslosti</li> <li>• odstránenie vodného kameňa</li> </ul>
<b>mliečna</b>	2-hydroxypropánová	<ul style="list-style-type: none"> <li>• v kyslom mlieku a uhorkách, silážne krmivo</li> <li>• Pri anaeróbnom odbúravaní sacharidov vo svaloch- pravotočivá L (+)- svalovica</li> <li>• kvasenie sacharidov (-)</li> <li>• farbiarstvo, odvápnovanie koží, kvasný priemysel</li> </ul>
<b>vínna</b>	2,3-dihydroxybutándiová dihydroxyjantárová	<ul style="list-style-type: none"> <li>• v hroznovej šťave vínan <math>\text{K}^+</math>, pri kvasení na stenách sudov vínny kameň</li> <li>• vínan <math>\text{Na}^+</math> a <math>\text{K}^+</math>- Seignettová soľ- Fehling</li> <li>• vínan <math>\text{K}^+</math>- vínny kameň- sudy</li> </ul>
<b>salicylová</b>	2-hydroxybenzoová	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lieky- acylpyrín/aspirín (k. acetylsalicylová)- antipyreticum, antisepticum</li> <li>• konzervovanie, analytika</li> </ul>

### Vlastnosti

- Sirupovité alebo kryštalické látky, vo vode rozpustné
- -OH ovplyvňuje kyslosť menej ako X

### Sila hydroxykarboxylových kyselín



### Reakcie

na -COOH	na -OH (oxidácie)	Dehydratácia (zahrievanie)
vznik solí, esterov, amidov	vznik ketónov, aldehydov	vznik laktidov, nenasýtených kyselín, laktónov, olysterov

**1. Dehydratácia**

- **$\beta$ -hydroxykyseliny**- vnútromolekulová dehydratácia, vznik  **$\alpha$ ,  $\beta$ - nenasýtených kyselín**
- **$\epsilon$ -hydroxykyseliny**- medzimolekulová dehydratácia ( esterifikácia), v kyslom prostredí, vznik **polyesterov**

**Kyselina uhličitá** ( *k. hydroxymravčia*)- aj jej soli zaradujeme do anorganických zlúčenín

**Deriváty kyseliny uhličitej**

- Vznikajú nahradením hydroxylových skupín v jej molekulách inými skupinami
- Patria medzi organické zlúčeniny

**Močovina**  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (*diamid kyseliny uhličitej* )

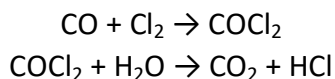
- Kryštalická vo vode rozpustná látka
- Konečný produkt metabolizmu dusíka u cicavcov- v moči
- **Význam**- Výroba aminoplastov, kyseliny barbiturovej a jej soli- lieky, hnojivo, krmivo pre dobytok

**Deriváty močoviny**

- **acylderiváty** ( **k. barbiturátová a jej soli barbituráty**)- *liečivá ( upokojujúce, narkotické, upokojujúce účinky)*
- **aminomočovina**( guanidín)- *súčasť kreatinínu, kreatínu*
- **tiomočovina**- *redukčné činidlo, pokovanie, hnojivo*

**Fosgén**  $\text{COCl}_2$  (*dichlorid kyseliny uhličitej*)

- Bezfarebný jedovatý plyn
- Bojová látka v 1. svetovej vojne (*dráždenie DS, cyanóza, poškodenie pľúc, smrť*)



### 3. Aminokyseliny

- Karboxylové kyseliny s **aminoskupinou** na postrannom reťazci

#### Význam

- základné stavebné jednotky bielkovín
- v prírode 300 druhov AMK ( z toho 20 *proteinogénnych, kódované AMK*)

#### Názvoslovie

1.systémové	2.triviálne	2. skratkami ( trihláskové)

#### Rozdelenie AMK podľa významu:

A. neesenciálne (10)	B. esenciálne (10)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nahraditeľné</li> <li>• organizmus ich dokáže syntetizovať ( <i>transamináciou z oxokyselín</i>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nenahraditeľné</li> <li>• organizmus ich nedokáže syntetizovať, potrebný príjem v potrave</li> <li>• obsahujú aromatické jadro, rozvetvený reťazec, heterocyklus</li> </ul>
	VAL, LEU, ILE, THR, LYS, MET, PHE, TRP

**Poloesenciálne**- esenciálne iba v období rastu (*arginín, histidín*)

**Potenciálne esenciálne**- tyrozín a cysteín ak je fenylalanín a metionín tvoria sa z nich

#### Transaminácia

#### Vlastnosti

##### Fyzikálne

- Kryštalické látky, rozpustné vo vode( *závisí od uhľovodíkového reťazca*), vysoké teploty topenia(*kvôli iónovej štruktúre*)

##### Chemické

- **Proteinogénne AMK:  $\alpha$ - aminokyseliny** (  *$-NH_2$  skupina naviazaná stále na  $\alpha$ - uhlíku*), všetky chirálne ( *okrem glycínu*) s chirálnym  $\alpha$ - uhlíkom, s **L- konfiguráciou**
- **iónové zlúčeniny** ( tvoria kation, anión, amfión)
- **amfoterný charakter**( amfolyty)- skupiny navzájom vo vnútri molekuly reagujú
  1.  $-COOH$  skupina kyslý charakter
  2.  $-NH_2$  skupina zásaditý

**Rozdelenie AMK****1. podľa pomeru  $-\text{COOH}/-\text{NH}_2$** 

kyslé	neutrálne	zásadité
Pri fyziologickom pH výskyt ako anióny, viažu sa s kationmi		Pri fyziologickom pH výskyt ako kationy a môžu viazať anióny

**II. podľa polarity**

polárne	nepolárne
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Postranný reťazec uhľovodíkový zvyšok</li> <li>• Lahko tvoria vodíkové mostíky s vodou</li> <li>• Zvyšujú rozpustnosť bielkovín vo vode</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Postranný reťazec polárne funkčné skupiny</li> <li>• Dodávajú schopnosť viazať nepolárne nízkomolekulové látky (lipidy)</li> <li>• Dodávajú bielkovinám hydrofóbnosť</li> </ul>

**Štruktúra AMK**

neiónová štruktúra

iónová štruktúra AMK  
( *betaínová vnútorná soľ, amfión, zwiterion* )  
v izoelektrickom bode

**Izoelektrický bod(3-11)**

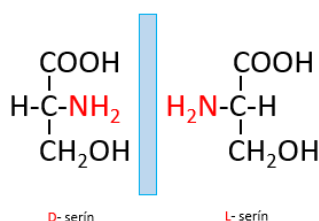
- určité pH, pri ktorom má AMK dokonale iónovú štruktúru- v stave amfiónu
  - charakteristický pre určitú AMK(*závisí od počtu skupín  $-\text{COOH}/-\text{NH}_2$* )
  - najmenšia rozpustnosť v polárnych rozpúšťadlách
  - navonok nevykazuje žiaden náboj, neprebíha elektrolýza ( *neputujú k elektródam* )
- v alkalickom a kyslom prostredí tvoria + a – štruktúry
  - Vplyvom elektrického prúdu sa v rôznom pH môžu pohybovať k elektródami
    1. v kyslom ku katóde ( tvoria amóniový kation )
    2. v zásaditom k anóde ( tvoria karboxylátový anión )

## Optická izoméria

- Priestorová konfiguračná izoméria

### Enantioméry( optické antipódy)

- dvojica optických izomérov, predmet a zrkadlový obraz
- Rovnaké vlastnosti (  $T_v$ ,  $T_t$ , *rozpustnosť*,  $KA$ ), no líšia sa niektorými fyzikálnymi vlastnosťami ( *napr. otáčavosť polarizovaného svetla*)
- **Opticky aktívne**- otáčajú rovinu o rovnaký uhol, ale opačným smerom ( *všetky AMK okrem glycínu*)- veľkosť a smer rotácia typická podľa druhu AMK- polarimeter
- **Racemická zmes**- ekvimolárna zmes dvoch enantiomérov v pomere 1:1, opticky neaktívna
- D a L enantioméry- podľa štruktúry serínu, -ľavotočivé/ + pravotočivé enantioméry



- Počet enantiomérov  $2^n$  – n= počet chirálnych uhlíkov

## Reakcie

- Vzájomné ovplyvňovanie skupín, no zanechávajú si aj svojich charakteristických vlastností

### 1. Kondenzácia- vznik peptidov

### 2. Reakcie s kyselinami a zásadami

## 4.Oxokyseliny( keto alebo aldokyseliny)

- karboxylové kyseliny s **ketoskupinou ( oxoskupinou) skupinou** na postrannom reťazci

<b>pyrohroznová</b>	2-oxopropánová $\alpha$ - oxopropionová	Produkt glykolýzy u cicavcov
<b>oxáloctová</b>	2-oxobutándiová	Citrátový cyklus
<b><math>\alpha</math> - ketoglutárová</b>	2- oxopentándiová	Citrátový cyklus
<b>acetocťová</b>	3-oxobutánová $\beta$ - oxomaslová	metabolizmu tukov