



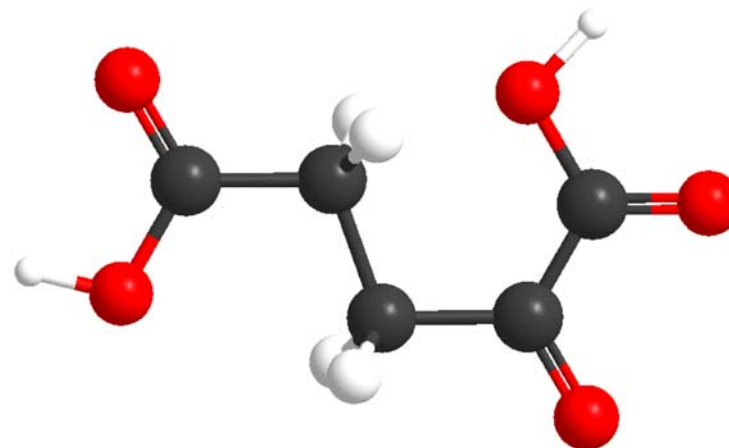
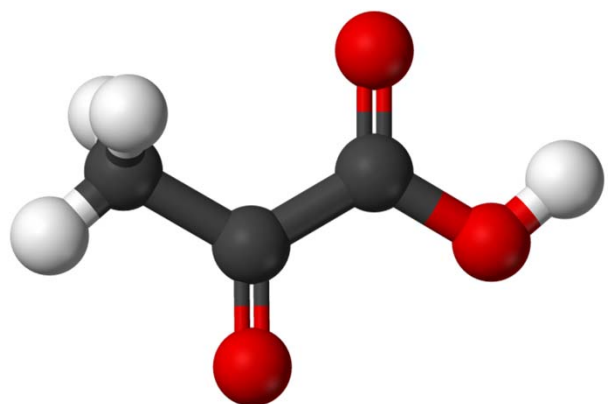
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

CHEMIE OBECNÁ

KARBOXYLOVÉ KYSELINY

SUBSTITUČNÍ DERIVÁTY II

Úvod



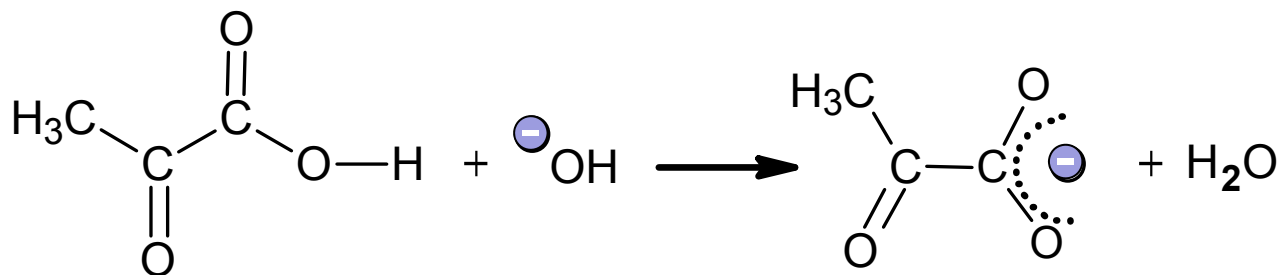
Oxokyseliny

- Uhlíkatý řetězec karboxylové kyseliny je substituován jednou nebo více =O skupinami. Oxoskupina svým –I efektem odčerpává elektrony z karboxylové skupiny, což ovlivňuje chování oxokyselin. Oxoskupina působí též svým – M efektem (jako každá karbonylová skupina), což dále ochuzuje uhlíkatý řetězec o elektronovou hustotu.
- Vliv oxoskupiny na sílu oxokyselin
 - oxoskupina odčerpává elektrony z karboxylové skupiny, kyselost kyselin se zvyšuje; se vzdáleností obou funkčních skupin vliv klesá.
 - porovnej:
 - ❖ pyrohroznová kyselina $pK_a = 2,5$; acetoctová kyselina $pK_a = 3,6$
 - ❖ oxaloctová kyselina $pK_{a1} = 2,2$; $pK_{a2} = 3,8$
 - ❖ propionová kyselina $pK_a = 4,9$; máselná kyselina $pK_a = 4,8$.

Oxokyseliny – tvorba solí

□ Tvorba solí

➤ Reakcí s basemi tvoří soli, např.:

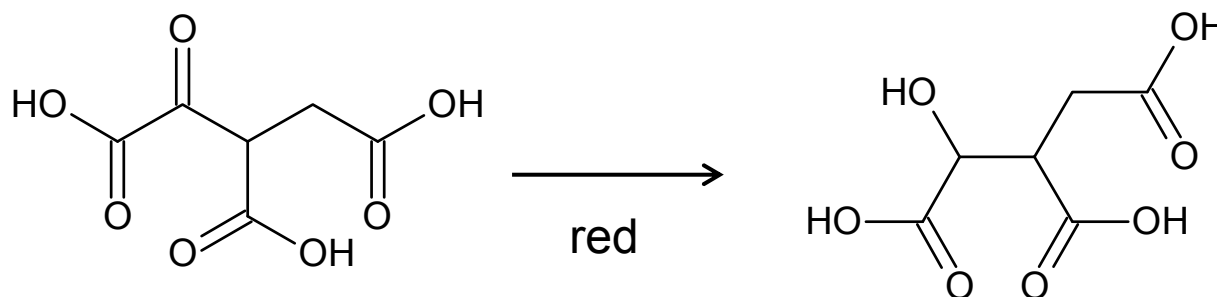


pyrohroznová kyselina

pyruvát

Oxokyseliny – redoxní reakce

- Oxokyseliny lze redukovat na příslušné hydroxykyseliny



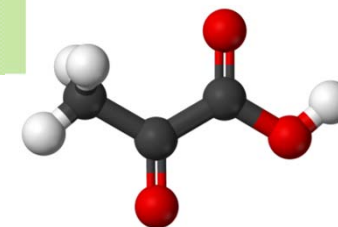
oxaljantarová kyselina

isocitronová kyselina

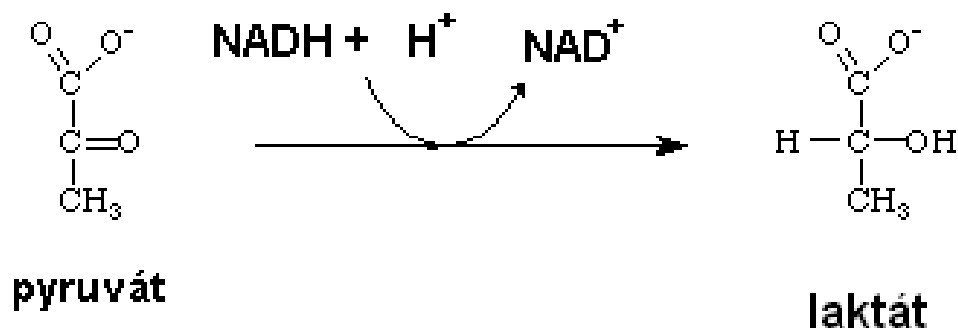
- ✓ Poznámka: pro citronovou kyselinu neexistuje odpovídající oxokyselina, neboť její hydroxylová skupina je terciální; nelze oxidovat na oxoskupinu.
- Oxokyseliny lze oxidovat na oxid uhličitý a vodu.

Oxokyseliny - příklady

Pyrohroznová kyselina (2-oxo-propanová, *acidum pyruvicum*)

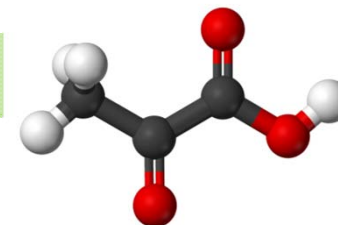


- Středně silná kyselina, její soli jsou pyruváty.
- Vyskytuje se běžně v živých organismech, právě ve formě svých solí.
- Snadno se redukuje na mléčnou kyselinu, reakce probíhá i enzymaticky:

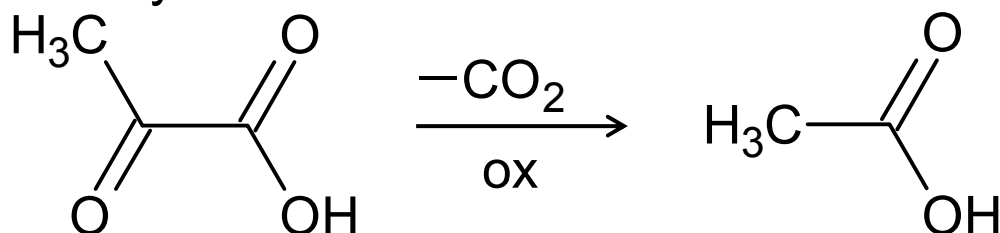


Oxokyseliny - příklady

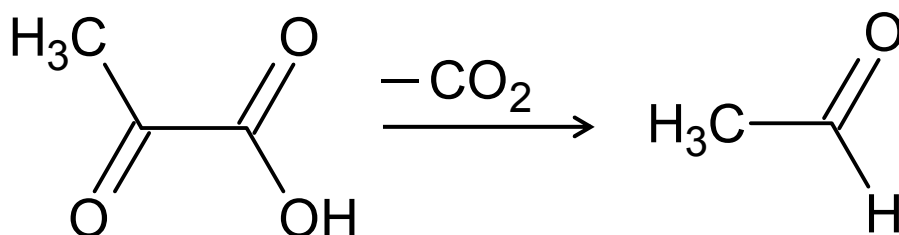
Pyrohroznová kyselina (2-oxo-propanová, *acidum pyruvicum*)



- Její oxidativní dekarboxylace poskytuje octovou kyselinu. Reakce probíhá v živých organismech, vzniká acetyl-CoA, „aktivní octová kyselina“:

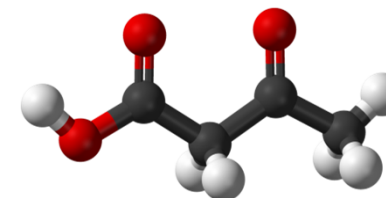


- Prostá, neoxidativní dekarboxylace poskytuje acetaldehyd, který může být převeden na ethanol (alkoholové kvašení).

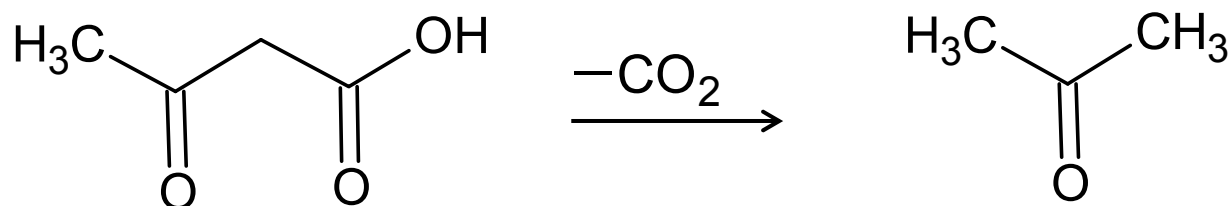


Oxokyseliny - příklady

Acetooctová kyselina (3-oxo-butanová)

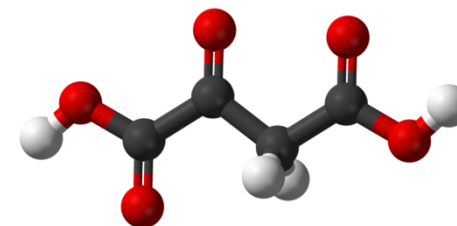


- Středně silná kyselina, její soli jsou acetooctany.
- Volná kyselina je nestálá, snadno dekarboxyluje a vzniká aceton.
 - ✓ Poznámka: Takto vzniká aceton při diabetes mellitus

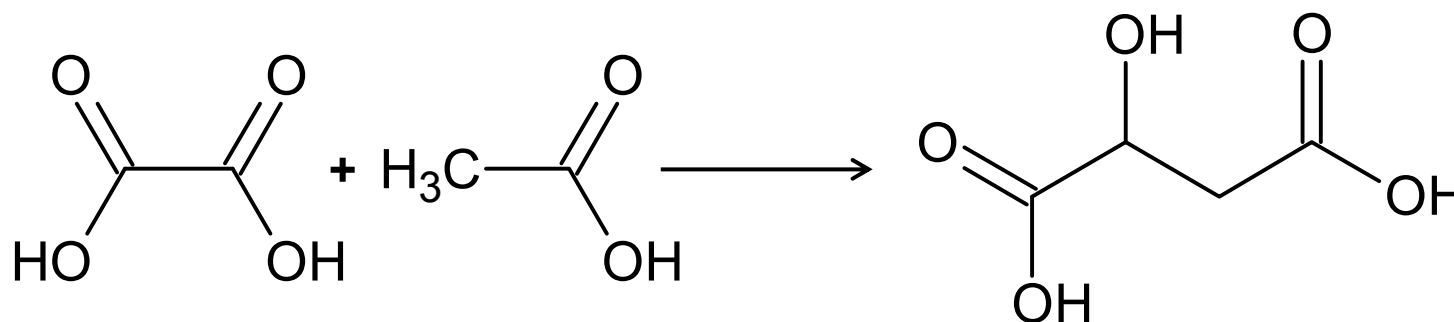


Oxokyseliny - příklady

Oxaloctová kyselina (2-oxo-butan-1,4-diová)

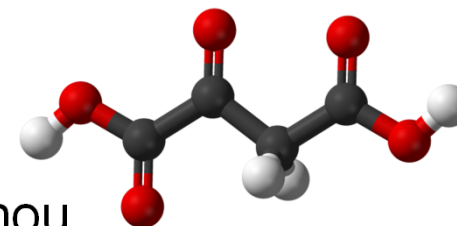


- Středně silná kyselina, její soli jsou oxalacetáty.
- Vyskytuje se běžně v živých organismech, právě ve formě svých solí.
- Formálně může vznikat kondenzací octové a šťavelové kyseliny, octová kyselina použije H_α (jako proton) a šťavelová kyselina použije hydroxylovou skupinu z jedné $-COOH$:

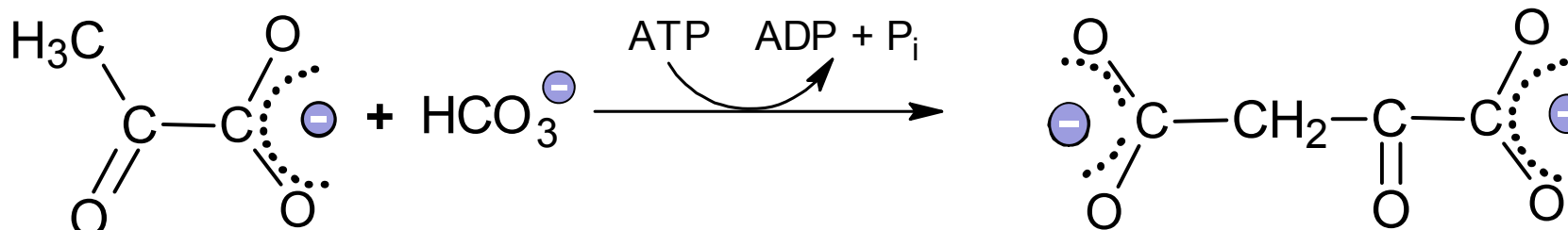


Oxokyseliny - příklady

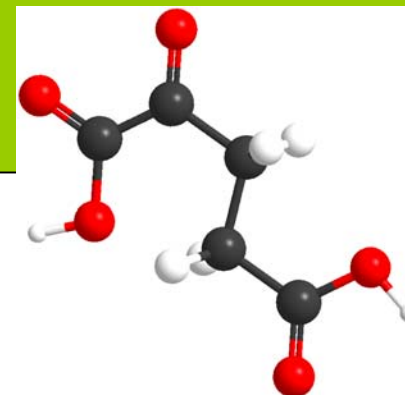
Oxaloctová kyselina (2-oxo-butan-1,4-diová)



- V organismech vzniká karboxylací pyruvátu (potřebnou energii dodá ATP)

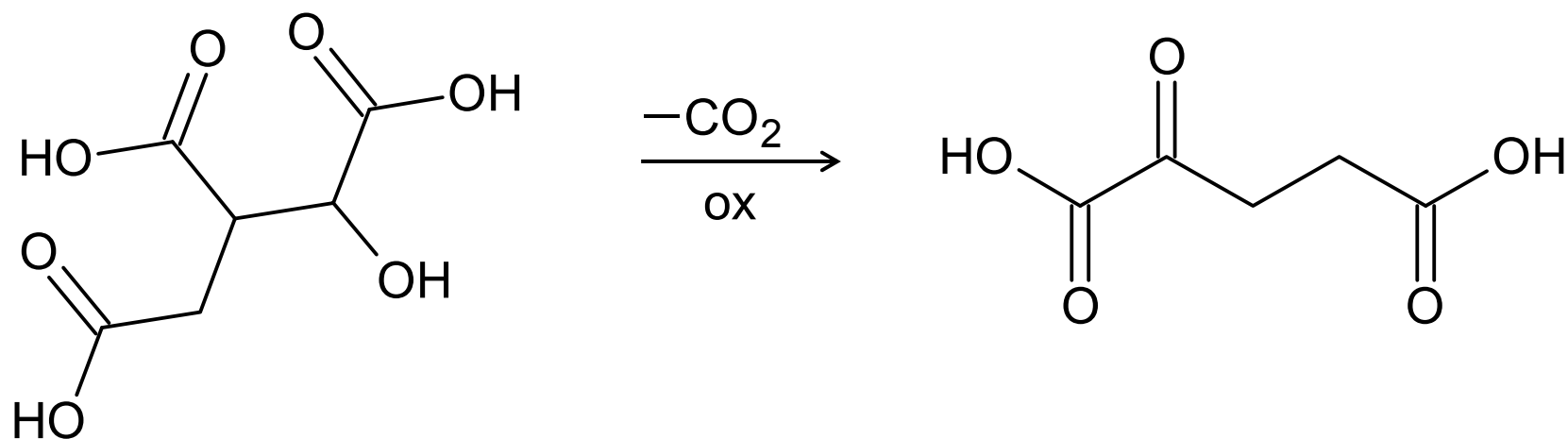


Oxokyseliny - příklady



α -ketoglutarová kyselina (2-oxo-pentan-1,5-diová)

- Významná kyselina Krebsova cyklu.
- V něm vzniká enzymatickou oxidativní dekarboxylací isocitronové kyseliny.



Využití – Krebsův cyklus

