

TARTU ÜLIKOOL  
TEADUSKOOL

**TÄIENDAVID TEEMASID KOOLIKEEMIALE III**

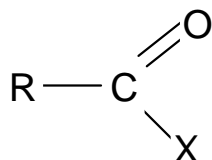
**FUNKTSIONAALSED RÜHMAD. II OSA**

Heiki Timotheus

Õppevahend TK õpilastele  
Tartu 2007

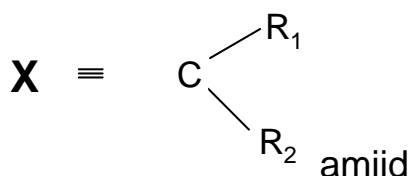
## Funktsionaalsed rühmad. II osa

Karboksüülhappeid ja nende derivaate võib esitada järgmise struktuurvalemi abil:

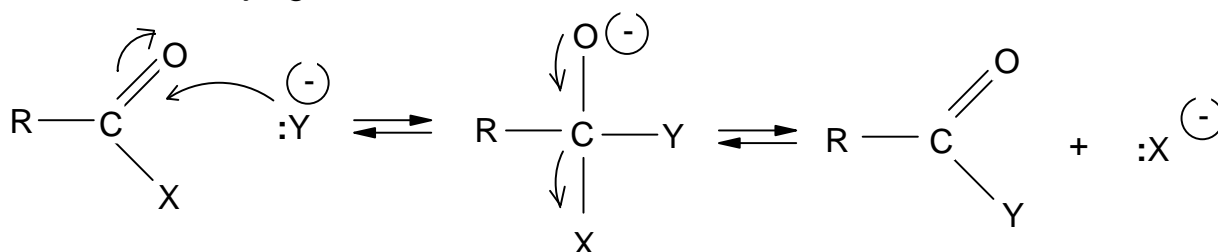


kus X on mitmesugused negatiivsed (esimesel aatomil vabu elektronpaare omavad) rühmad.

X ≡ OH	karboksüülhape
X ≡ OR	ester
X ≡ Cl	klooranhüdriid
X ≡ OCOR	anhüdriid



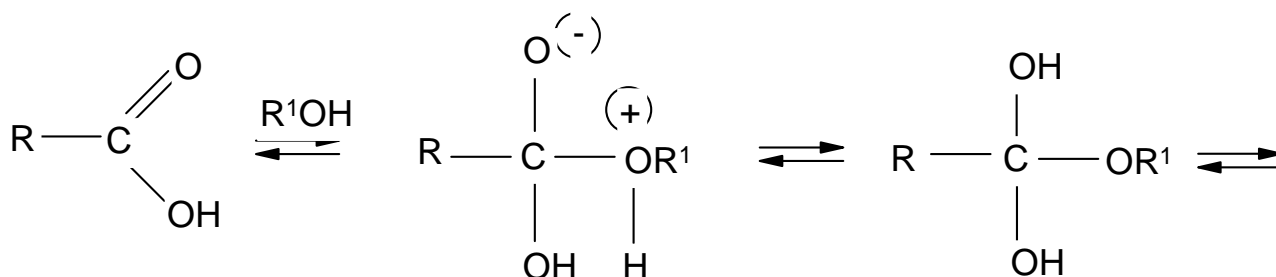
Karboksüülhapete derivaadid lähevad kergesti üksteiseks üle järgmise üldise skeemi järgi:

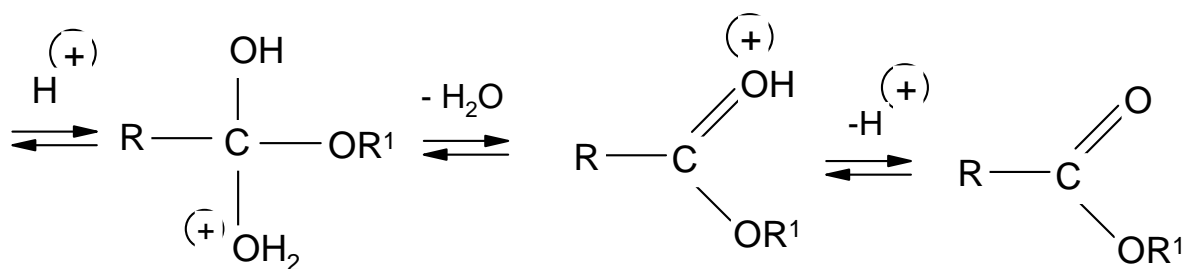


Iseloomulik on siin see, et lähteoleku karbonüülne ( $sp^2$ ) süsinik läheb vaheproduktis alati üle tetraeedriliseks ( $sp^3$  valentsolekusse). Sellist reaktsiooni võib vaadelda kui nukleofiilset asendust karbonüülse süsiniku juures.

### Näited

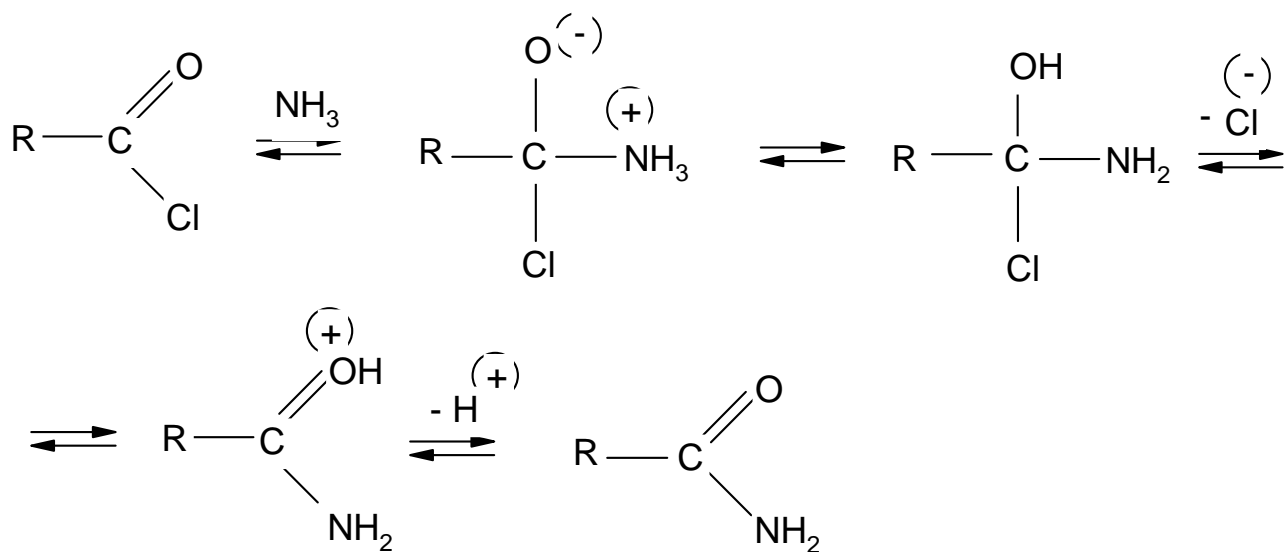
#### 1. Esterdamine (esterifikatsioon)



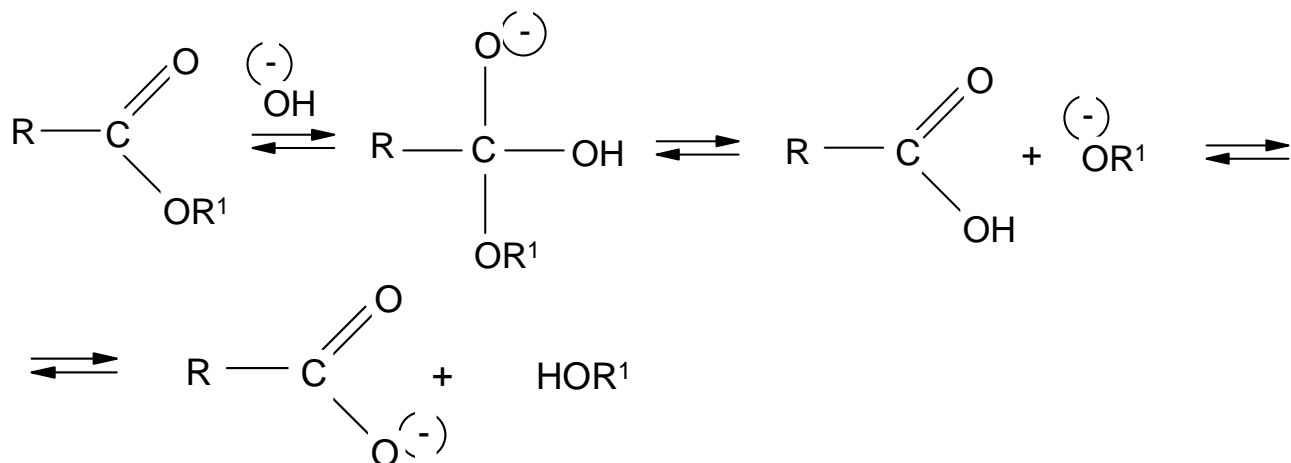


Reaktsioonis on kõik etapid pöörduvad, paremalt vasakule kulgev reaktsioon on estri happeline hüdrolüüs.

## 2. Amiidi saamine



## 3. Estri leeline hüdrolüüs (seebistamine).

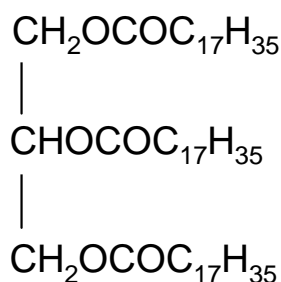


Estri leeline hüdrolüüs kulgeb lõpuni, kuna produktina tekkivas karboksülaat-anioonis ei ole enam elektrofiilset tsentrit (negatiivne laeng on resonantsi tõttu määratud laiali ka süsinikuaatomile).

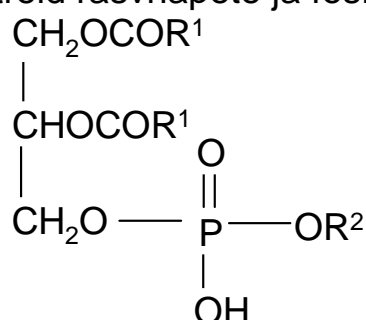
Karboksüülhapete estritest on tähtsamad etaanhappe ja madalamate alkoholide estrid, mida kasutatakse lahustitena ja lõhnaainetena (nad on meeldiva puuvilja lõhnaga). Tselluloosi kui alkoholi etanaate kasutatakse tehisiidi (atsetaatsiidi) valmistamiseks. Nende saamine kulgeb tavalisel viisil:



molekuliga (C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub>) karboksüülhapetega - taimsed ja loomsed rasvad ning õlid. Näiteks searasva põhikomponendiks on glütserooli tristearaat:

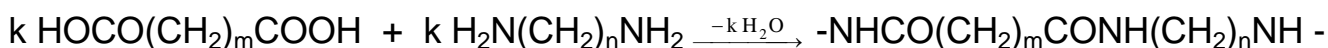


Glütserooli estrid küllastumatute hapetega on vedelate taimeõlide peamiseks koostisosadeks. Rasvadega on lähedalt seotud fosfolipiidid, mis kujutavad endast glütserooli segaestereid rasvhapete ja fosforhappega, näiteks:

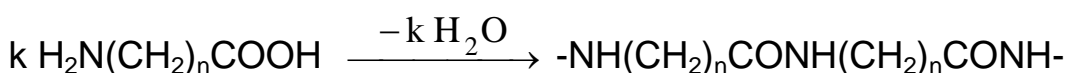


Seega kuuluvad fosfolipiidid nii karboksüülhapete kui mineraalhapete estrite hulka. Nad on looduses laialt levinud, eriti loomsete organismide närvikudedes.

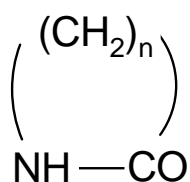
Amiididest on tähtsamad polüamiidid. Neid võib saada näiteks dikarboksüülhapete reageerimisel diamiinidega:



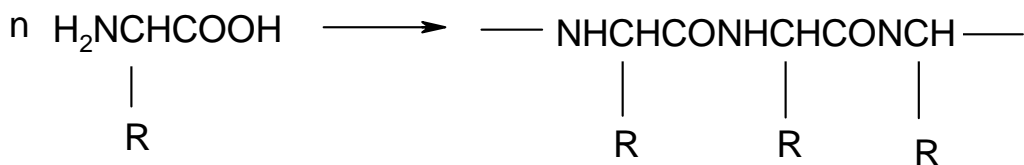
või aminohapetest:



Saadud polümeere kasutatakse tähtsate tekstiilikiudainete (nailon, kapron) valmistamiseks. Tööstuses kasutatakse aminohappe asemel sageli vastavat tsüklilist amiidi (laktaani; analoogne tsüklilise estri laktooniga, millest oli ülal juttu):

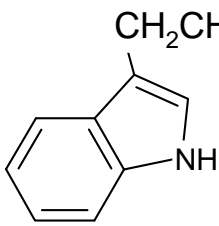
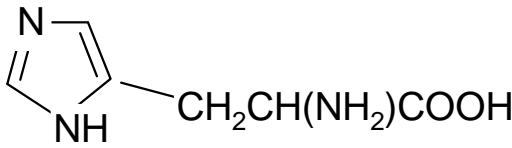


α - Aminohapete reageerimisel üksteisega tekivad samuti polüamiidid, neid nimetatakse polüpeptiidideks:

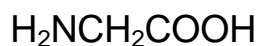


Amiidrühma -CONH- sellises polümeerses ahelas nimetatakse peptidrühmaks e. peptiidsidemeks. Polüpeptiidid koosnevad enamasti erinevate  $\alpha$  - aminohapete jääkidest. Nad on looduses erakordselt tähtsad ja laialt levinud. Polüpeptiidid, mille ahela koostises on aminohapete jääke kuni 100, on sageli füsioloogiliselt aktiivsed ained (antibiootikumid, hormoonid, mürgid), suuremate molekulidega polüpeptiide nimetatakse lihtvalkudeks e. proteiinideks. Proteiinide koostisse kuulub ~20 erinevat aminohapet. Osa neist on sellised, mis tekivad ainult taimedes, loomad peavad neid omandama taimsest toidust (nn. asendamatud aminohapped). Mõningaid aminohappeid on aga loomsed organismid võimelised ise tootma (nn. asendatavad aminohapped). Tähtsamad aminohapped on järgmised (sulgudes on toodud tähistus):

#### asendamatud

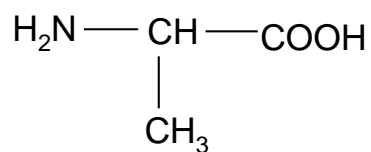
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	valiin	(Val)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	leutsiin	(Leu)
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	isoleutsiin	(Ile)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	treoniin	(Thr)
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	metioniin	(Met)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	fenüülalaniin	(Phe)
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 	trüptofaan	(Trp)
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	lüsiin	(Lys)
	histidiin	(His)
$\text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{NH}$	arginiin	(Arg)

asendatavad



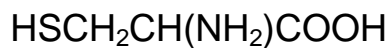
glütsiin

(Gly)



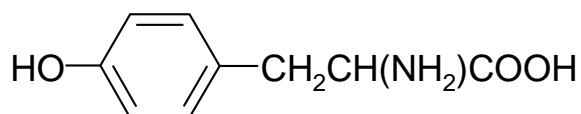
alaniin

(Ala)



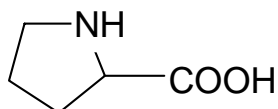
tsüsteiin

(Cys)



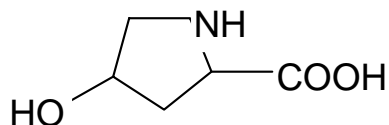
türosiin

(Tyr)



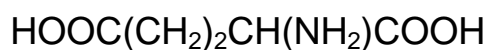
proliin

(Pro)



hüdrosüproliin

(Hyp)



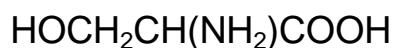
glutamiinhape

(Glu)



asparagiinhape

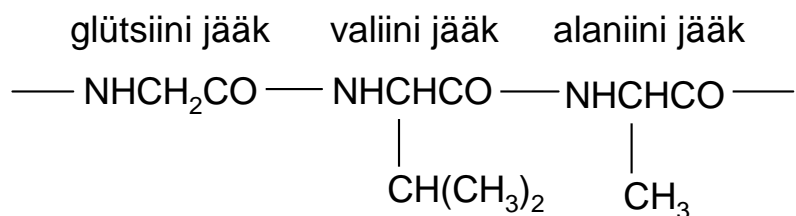
(Asp)



seriin

(Ser)

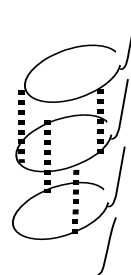
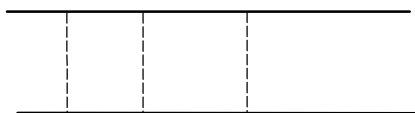
Tähistuste abil on võimalik polüpeptiidset ahelat väga kompaktselt esitada, näiteks:



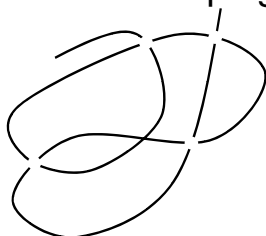
on lühemalt - Gly - Val - Ala -

Peale lihtvalkude on palju erinevaid liitvalke e. proteiide, mille polüpeptiidse osa külge on seotud veel mitmesuguseid muid ühendeid (rasvad, polüsahhariidid, nukleiinhapped, värvained jt.).

Valkude struktuur on väga keeruline. Primaarseks struktuuriks nimetatakse aminohapete jääkide järjestust polüpeptiidahelas. Sekundaarse struktuuri määrab polüpeptiidahelate omavaheline seotus mitmesuguste põiksidemetega (kovalentsed, ioonsed, vesiniksidemed jt.). Polüpeptiidahel võib olla ka keerdunud spiraaliks, mille keerdusid seovad omavahel vesiniksidemed.



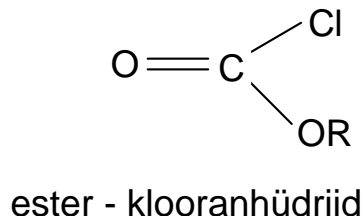
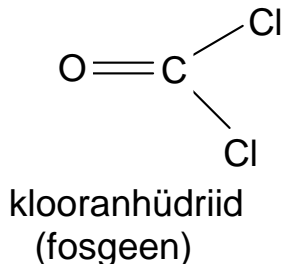
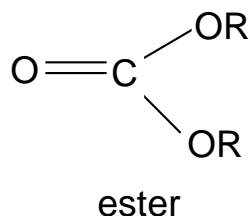
Tertsiaarseks struktuuriks nimetatakse polüpeptiidahelate osade omavahelist paigutust ruumis, näiteks:



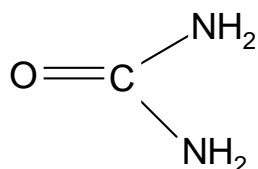
Tertsiaarse struktuuri põhjal jagatakse proteiinid fibrillaarseteks (kiulisteks) ja globulaarseteks (kerakujulisteks). Globulaarne tertsiaarne struktuur võib olla fikseeritud samalaadsete sidemete abil kui sekundaarne.

Valkude kvaternaarne struktuur tähendab üksteisega liitunud (assotsieerunud) väiksemate valgumolekulide omavahelist paigutust. Valk omandab vajaliku biokeemilise aktiivsuse alles vastava kvaternaarse struktuuri olemasolul.

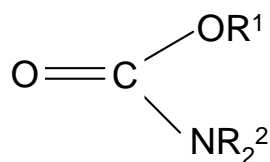
Karboksüülhapete derivaatidega on mitmeti sarnased ka süsihappe derivaadid. Süsihape on nõrk hape (nõrgem kui karboksüülhapped) ning püsib ainult lahjades lahustes, kuid ta annab mitmesuguseid derivaate, mis on enamasti püsivad. Tähtsamad süsihappe derivaadid on järgmised:





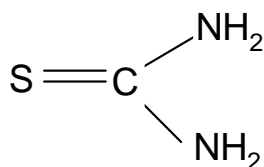


amiid (karbamiid)

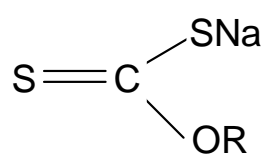


ester - amiid (kretaan)

Süsihappest on võimalik saada ka tioderivaate, kus hapniku aatomid on asendatud väevli aatomitega. Neist on tähtsamad:

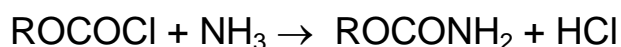
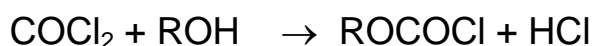
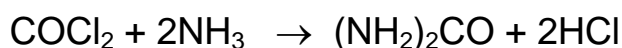
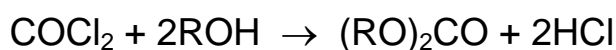


triokarbamiid

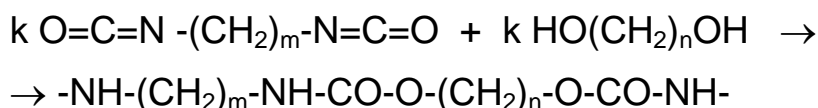


Na - ksantogenaat

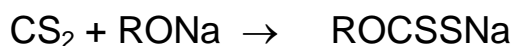
Enamik süsihappe derivaatidest on sünteesitavad lähtudes fosgeenist (väga mürgine iseloomuliku lõhnaga gaas), näiteks:



Omadustelt sarnanevad nad karboksüülhapete vastavate derivaatidega. Tähtsaks polümeerseks materjaliks on polükretaanid, mida saadakse diisotsüanaatide ja dioolide reageerimisel:



Ksantogenaate (ksantogeenhape ise ei ole püsiv) saadakse süsinikdisufiidi  $\text{CS}_2$  ja alkoholaatide reageerimisel:



Ksantogenaadi lahus on üks väheseid keskkondi, milles tselluloos lahustub. Kuna lahuse hapustamisel tselluloos eraldub uuesti, kasutatakse seda tehissiidi (viskoossiidi) tootmiseks.

## KIRJANDUS.

1. A. Talvik, Orgaaniline keemia. Trt., TRÜ 1974.
2. I. Grandberg, Orgaaniline keemia. Tln., Valgus 1979.
3. A. T. Talvik, Orgaaniline keemia, Tallinn, OÜ Greif, 1996