

Лекция № 14

ГИДРОКСИ- И ОКСОКИСЛОТЫ

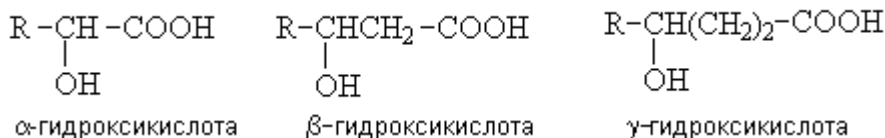
План

1. Гидроксиды.
 - 1.1. Методы получения.
 - 1.2. Химические свойства.
 - 1.3. Биологически важные гидроксиды.
2. Оксокислоты.
 - 2.1. Методы получения.
 - 2.2. Химические свойства

Большинство биологически важных органических соединений (метаболиты, биорегуляторы, структурные элементы биополимеров, лекарственные средства) являются гетерофункциональными соединениями. Наиболее важные из них - гидроксиды-, оксо- и аминокислоты.

1. Гидроксиды

Гидроксиды – гетерофункциональные соединения, содержащие карбоксильную и гидроксильную группы. По взаимному расположению функциональных групп различают α -, β -, γ - и т.д. гидроксиды.

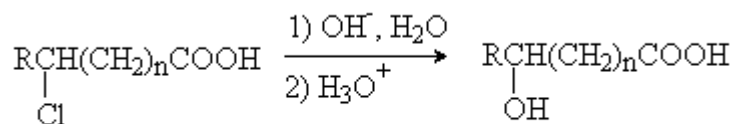


В природе широко распространены полигидроксикарбоновые кислоты (содержат несколько гидроксильных групп) и гидроксиполикарбоновые кислоты (содержат несколько карбоксильных групп).

1.1. Методы получения.

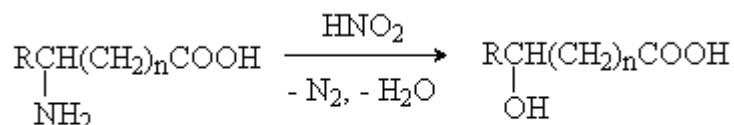
Общие методы получения.

- 1) Гидролиз галогензамещенных кислот.



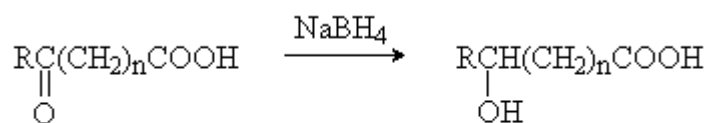
$n=0,1,2,3$

2) Взаимодействие аминокислот с азотистой кислотой.



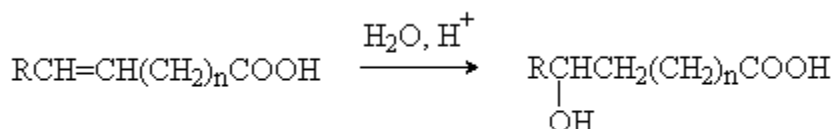
$n=0 - 3$

3) Восстановление оксокислот.



$n=0 - 3$

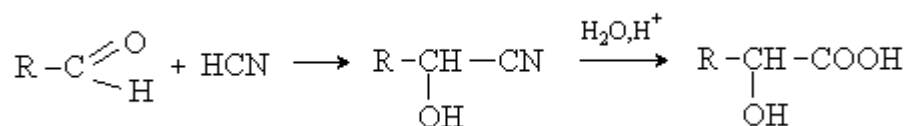
4) Присоединение воды к непредельным кислотам.



$n=0 - 3$

Методы получения α -гидроксикислот.

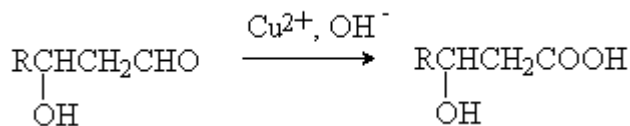
α -Гидроксикислоты получают из доступных α -галогензамещенных аминокислот (метод 1), из природных α -аминокислот (метод 2), восстановлением α -оксокислот (метод 3). Специфический метод получения α -гидроксикислот – циангидринный синтез.



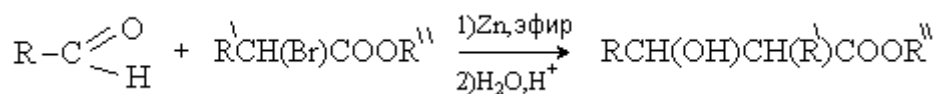
Методы получения β -гидроксиокислот.

β -Гидроксикислоты получают восстановлением доступных β -оксокислот (метод 3), присоединением воды (против правила Марковникова) к α, β -непредельным кислотам (метод 4). Специфическими методами синтеза β -гидроксикислот являются следующие.

Окисление β -гидроксикарбонильных соединений (продуктов альдольной конденсации).



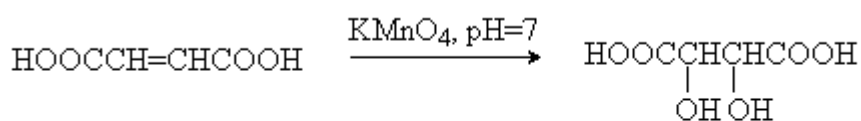
Реакция Реформатского (из карбонильных соединений и α -галогенэфиров).



Получение полигидроксиполикарбоновых кислот.

1) Окисление моносахаридов (см. лек. №16)

2) Окисление непредельных кислот.



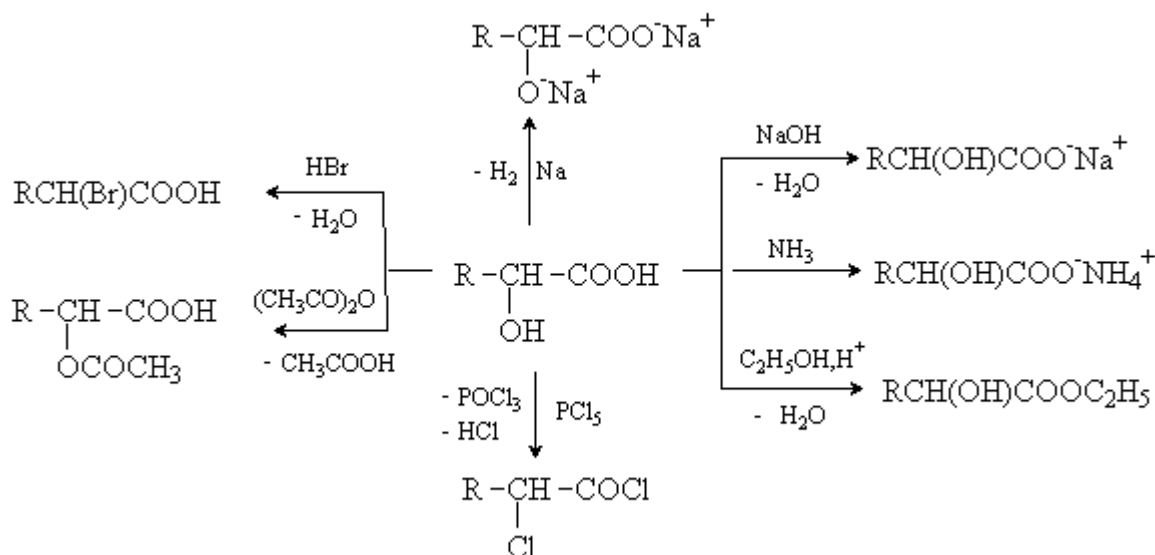
Малеиновая кислота
Фумаровая кислота



Мезовиная кислота
D,L- Винная (виноградная) кислота

1.2. Химические свойства.

Гидроксикислоты дают реакции, характерные для карбоновых кислот и спиртов, при этом могут затрагиваться как одна, так и обе функции. Наиболее характерные реакции приведены на схеме.

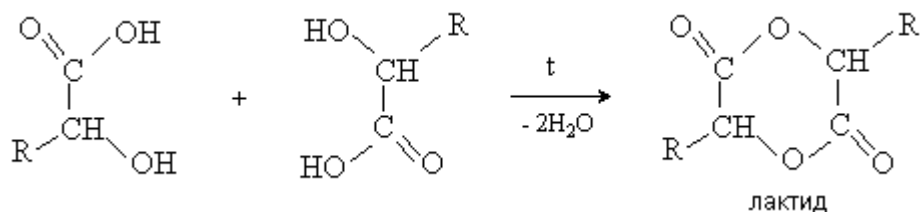


Кроме того, гидроксикислоты имеют ряд специфических свойств, обусловленных присутствием обеих групп и их взаимным расположением.

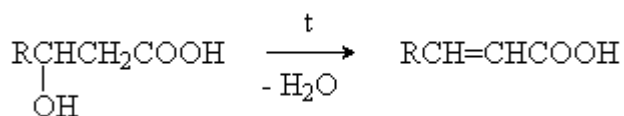
Отношение гидроксикислот к нагреванию.

Превращения гидроксикислот при нагревании определяются возможностью образования термодинамически стабильных 5-ти- 6-тичленных циклов

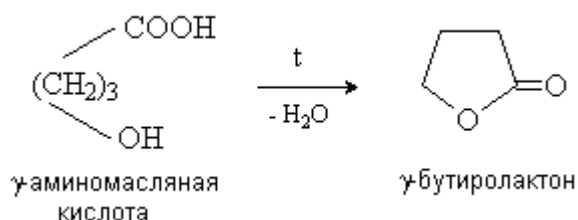
α -Гидроксикислоты вступают в реакцию межмолекулярного самоацилирования. При этом образуются циклические сложные эфиры – *лактиды*.



β -Гидроксикислоты при нагревании переходят α, β -непредельные кислоты.

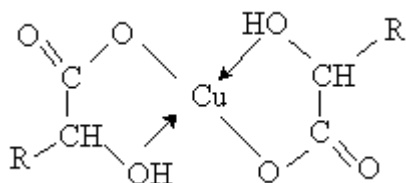


γ - и δ -Гидроксикислоты претерпевают внутримолекулярное ацилирование с образованием циклических сложных эфиров – *лактонов*.

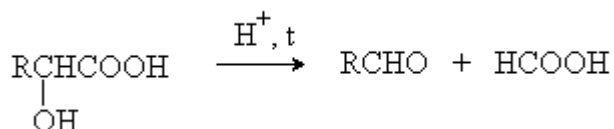


Специфические реакции α -гидроксикислот.

α -Гидроксикислоты образуют хелатные комплексы с ионами переходных металлов (Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.), которые содержат металл в составе устойчивого 5-тичленного цикла.



В присутствии минеральных кислот α -гидроксикислоты разлагаются с образованием муравьиной кислоты и соответствующего альдегида.



1.3. Биологически важные гидроксикислоты.

Гликолевая кислота HOCH_2COOH содержится во многих растениях, например, свекле и винограде.

Молочная кислота (соли *лактаты*) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.

Широко распространена в природе, является продуктом молочнокислого брожения

стереоизомеров в присутствии щелочи и при окислении малеиновой кислоты (см. выше).

2. Оксокислоты

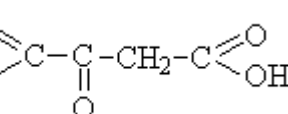
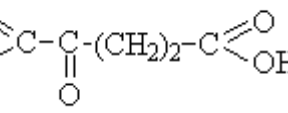
Оксокислоты – гетерофункциональные соединения, содержащие карбоксильную и карбонильную (альдегидную или кетонную) группы. В зависимости от взаимного расположения этих групп различают α -, β -, γ - и т.д. оксокарбоновые кислоты.

2.1. Методы получения.

Для получения оксокислот применимы обычные методы введения карбоксильной и оксогрупп. Специфический метод синтеза β -кетокислот – сложноэфирная конденсация. Методы получения и биологические функции наиболее важных оксокислот приведены в таблице 10. .

Таблица 10. Методы получения и биологическая роль оксокислот.

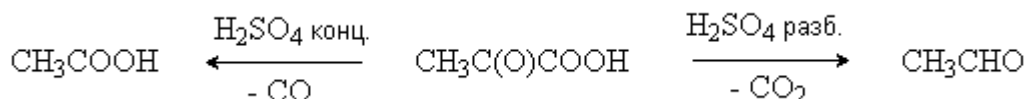
Оксокислота	Методы получения	Распространенность в природе и биологическая роль
 <p>Глиоксильная</p>	<p>Окисление этиленгликоля:</p> $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{HNO}_3 \text{ конц.}} \text{OHC-COOH}$	<p>Содержится в незрелых фруктах. Является промежуточным продуктом в ферментативном глиоксилатном цикле.</p>
 <p>Пировиноградная (соли пируваты)</p>	<p>Окисление молочной кислоты:</p> $\text{CH}_3\text{COCl} \xrightarrow[\text{- HCl}]{\text{KCN}} \text{CH}_3\text{C(O)CN} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O, H}^+} \text{CH}_3\text{C(O)COOH}$ <p>Их ацетилхлорида и KCN с последующим гидролизом нитрила:</p> $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2, \text{Fe}^{2+}} \text{CH}_3\text{C(O)COOH}$	<p>Центральное соединение в цикле трикарбоновых кислот. Промежуточный продукт при молочнокислом и спиртовом брожении углеводов.</p>
 <p>Ацетоуксусная</p>	<p>Сложноэфирная конденсация:</p> $2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{- C}_2\text{H}_5\text{COONa, - 1/2H}_2]{\text{Na}} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	<p>Образуется в процессе метаболизма высших жирных кислот и как продукт окисления β-гидроксимасляной кислоты.</p>

		кислоты накапливается в организме больных диабетом.
 Фавелевоуксусная или оксалоацетаты)	Конденсация диэтилоксалата с этилацетатом: $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{Na}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCOSCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + 1/2\text{H}_2$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+} \text{HOOC-CO-CH}_2\text{-COOH}$	Промежуточное соединение в цикле трикарбоновых кислот. Образует при окислении яблочной кислот превращается далее в лимонную (см. выше). При переаминировании даёт аспаргиновую кислоту (см. лекция №16)
 -Кетоглутаровая		Участвует в цикле трикарбоновых кислот и является предшественником важных аминокислот – глутаминовой и аминомасляной.

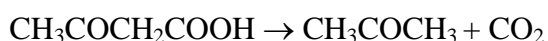
2.2. Химические свойства

Оксокислоты вступают в реакции, характерные для карбоксильной и карбонильной групп. Отличительная черта оксокислот – легкость, с которой протекает их декарбоксилирование.

α -Оксокислоты легко отщепляют CO_2 и CO при нагревании в присутствии серной кислоты.

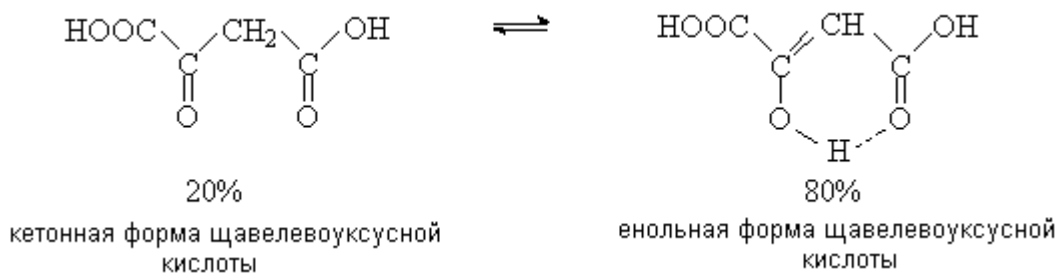
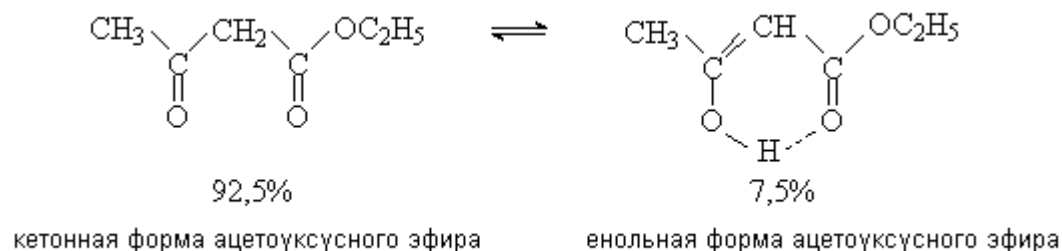


β -Оксокислоты неустойчивы и самопроизвольно декарбоксилируются с образованием кетонов.



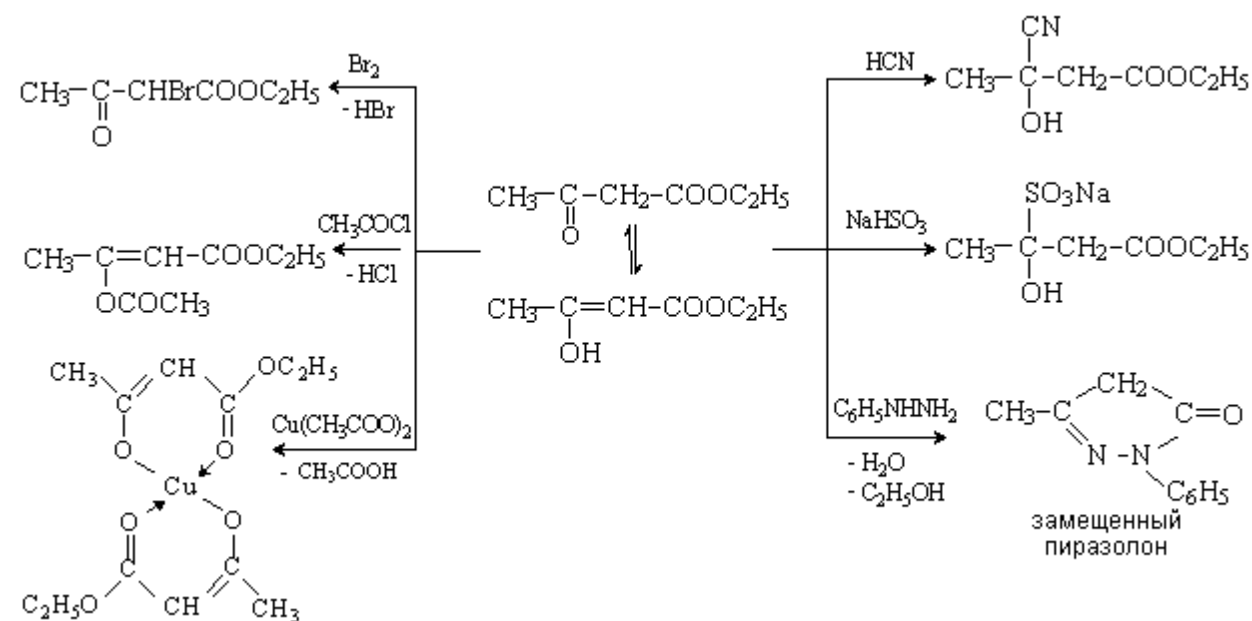
β -Оксокислоты и их эфиры обладают специфическими свойствами, которые связаны с их повышенной CH -кислотностью. Повышенная подвижность протонов метиленовой группы обусловлена электроноакцепторным влиянием двух карбонильных групп. В результате β -оксокислоты существуют в виде двух

таутомерных форм: кетонной и енольной (см. лек. №11), причем содержание енольной формы в равновесной смеси значительное. Енольные формы дополнительно стабилизируются за счет наличия в них системы сопряженных π -связей и внутримолекулярной водородной связи.



Центральное место среди β -оксокислот и их производных занимает ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты). Существование в виде двух таутомерных форм обуславливает его двойственную реакционную способность. Как кетон, ацетоуксусный эфир присоединяет нуклеофильные реагенты: HCN, NaHSO₃, фенилгидразин. Как енол, присоединяет бром, образует хелатные комплексы с ионами переходных металлов, ацилируется хлорангидридами кислот.

При действии на ацетоуксусный эфир какого-либо реагента в реакцию вступает один из таутомеров. Поскольку второй таутомер за счет смешения равновесия восполняет убыль первого, таутомерная смесь реагирует в данном направлении как единое целое.



Ацетоуксусный эфир широко применяется в органическом синтезе как исходное вещество для получения кетонов, карбоновых кислот, гетерофункциональных соединений, в том числе производных гетероциклов, представляющих интерес в

качестве лекарственных средств. Так, производные пиразолона используют как исходные вещества в синтезе ненаркотических анальгетиков – антипирина, амидопирина и анальгина.

Уважаемый посетитель, Вы зашли на сайт как незарегистрированный пользователь. Мы рекомендуем Вам [зарегистрироваться](#) либо войти на сайт под своим именем.

ВНИМАНИЕ! Если вы не можете скачать файл пишите об этом в комментариях, предварительно почитав [это](#)

Другие новости по теме:

- [Лекция № 12. Карбоновые кислоты](#)
- [Лекция № 11. Альдегиды и кетоны](#)
- [Лекция № 13. Амины](#)
- [Лекция № 10. Гидроксилпроизводные углеводов](#)
- [Лекция № 6 Алканы](#)