

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Е. В. ВОРОБЬЕВА

**Органическая химия
с основами биохимии растений:
природные гидроксикислоты и оксокислоты**

Практическое пособие

для студентов специальности
1-75 01 01 «Лесное хозяйство»

Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2018

УДК 577.11:581.19(076)
ББК 28.072.51я73+28.572я73
В751

Рецензенты:

доктор технических наук А. С. Неверов,
кандидат химических наук А. В. Хаданович

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Воробьева, Е. В.

В751 Органическая химия с основами биохимии растений:
природные гидроксикислоты и оксокислоты : практическое
пособие / Е. В. Воробьева ; Гомельский гос. ун-т им.
Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2018. – 31 с.
ISBN 978-985-577-474-8

Целью настоящего практического пособия является оказание помощи студентам в усвоении теоретических основ по теме «Природные гидроксиды и оксокислоты», которая изучается студентами самостоятельно. Издание содержит программный теоретический материал, а также вопросы и практические задания для контроля и (самоконтроля) степени усвоения материала.

Адресовано студентам специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство».

УДК 577.11:581.19(076)
ББК 28.072.51я73+28.572я73

ISBN 978-985-577-474-8

© Воробьева Е. В., 2018
© Учреждение образования «Гомельский
государственный университет
имени Франциска Скорины», 2018

Оглавление

Предисловие	4
Тема 1. Алифатические гидроксикислоты.....	5
Тема 2. Ароматические гидроксикислоты (фенолокислоты).....	16
Тема 3. Оксокислоты	23
Вопросы для самоконтроля.....	27
Упражнения и задания.....	28
Список использованной литературы	31

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

Предисловие

Гидроксикислоты (оксикислоты) весьма часто встречаются в самых различных природных источниках. Они были выделены из ланолина, пчелиного воска, коры, корней, воскообразного слоя листьев, семян, бактерий и грибов. Наиболее часто встречаются α -гидроксикислоты, а в комбинации со сфингозинами животных и фитосфингозинами растений и микроорганизмов они, очевидно, входят в состав всего живого. β -гидроксикислоты играют важную роль в биосинтезе и катаболизме жирных кислот. Жирные кислоты с длинной цепью с одной и более гидроксильными группами обнаружены в жирах растительного и животного происхождения. В таких молекулах гидроксильные функции находятся, главным образом, на некотором расстоянии от карбоксильной группы. Некоторые оксикислоты являются ключевыми соединениями на главных путях биосинтеза (глицериновая, лимонная и др.), пантовая кислота входит в состав кофермента А. Простейшая оксикислота гликолевая, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, содержится в незрелом винограде, свекле, сахарном тростнике. Природная яблочная кислота, имеющая конфигурацию, содержится в кислых плодах, таких как незрелые яблоки, крыжовник, рябина, ревень. Лимонная кислота – важный продукт обмена веществ в живых организмах, некоторыми растениями накапливается в значительных количествах – в плодах цитрусовых – 6–8 %, в листьях махорки – 8–14 %, культуральными жидкостями некоторых бактерий – до 10 %.

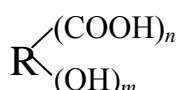
Оксикислоты в природе распространены значительно меньше, чем гидроксикислоты, они редко встречаются в свободном состоянии, не накапливаются в организмах, хотя и образуются на различных стадиях биосинтеза. По поводу последнего факта нужно отметить, что в биосинтезе они играют зачастую важнейшую роль, являясь ключевыми соединениями ряда биосинтезов.

В предлагаемом практическом пособии представлены теоретические основы строения и общие закономерности реакционной способности гидрокси- и оксикислот, отдельно рассмотрены алифатические и ароматические гидроксикислоты, также уделено внимание органическим соединениям растительного происхождения – таннидам.

Данное издание даёт возможность студенту самостоятельно и максимально всесторонне рассмотреть тему «Природные гидрокси- и оксикислоты», произвести самоконтроль и подготовиться к текущему или экзаменационному ответу по этой теме.

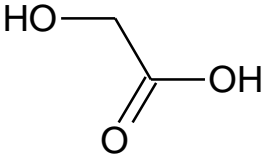
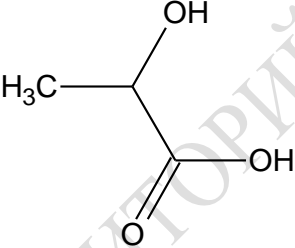
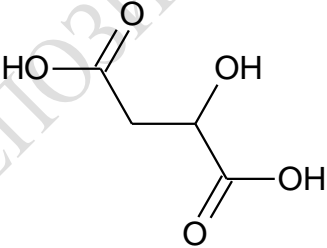
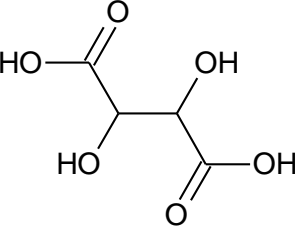
Тема 1. Алифатические гидроксикислоты

Гидроксикислоты, или оксикислоты – это органические кислоты (одно-, двух-, трехосновные), содержащие одну или несколько OH групп. Нумерация в молекулах оксикислот идет от старшей карбоксильной группы. Младшая гидроксильная группа указывается в префиксе как окси(гидрокси)-группа.

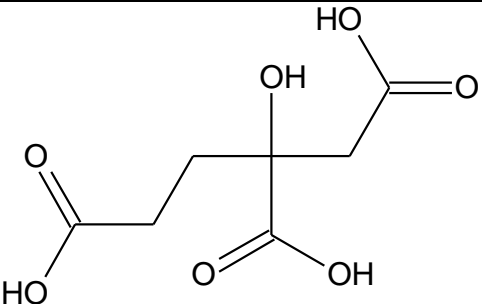


Радикал может быть как жирным, так и ароматическим. Рассмотрим основные алифатические гидроксикислоты (таблица 1).

Таблица 1 – Основные представители гидроксикислот

Структурная формула	IUPAC	Тривиальное название
1	2	3
	оксиэтановая оксиуксусная	гликолевая кислота
	2-оксипропановая (пара энантиомеров)	молочная кислота
	оксибутандиовая (пара энантиомеров)	яблочная кислота
	диоксибутандиовая (3 стереоизомера и 1 рацемат)	винные кислоты

Окончание таблицы 1

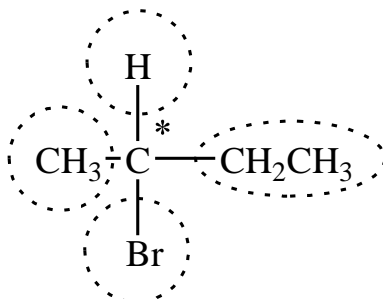
1	2	3
	3-(гидр)окси-3-карбоксивпентандиовая	лимонная кислота

Моноксимонокарбоновые кислоты по взаимному расположению гидроксильной и карбоксильной групп делятся на $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ -оксикислоты.

Основы стереохимии и понятие оптической изомерии

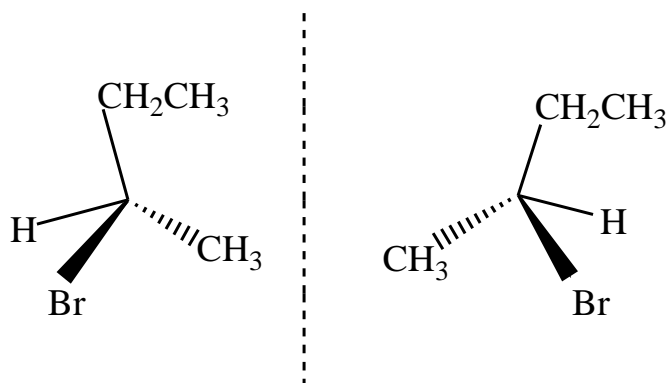
Сtereохимия изучает пространственное строение молекул (их конфигурации). **Конфигурация** – относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле органического соединения.

В органической химии имеется большая группа соединений, которые существуют в виде пространственных изомеров, конфигурации которых соотносятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное отражение. Такие пространственные изомеры называются **энантиомерами** (от греч. «enantios» – находящийся напротив, противоположный). Проявление такого свойства называется хиральностью (от греч. «chiros» – рука). Необходимым условием наличия хиральности является общая асимметрия молекулы, одной из причин которой является присутствие в молекуле **асимметрического атома углерода**, имеющего четыре различных заместителя (обозначается C^*).

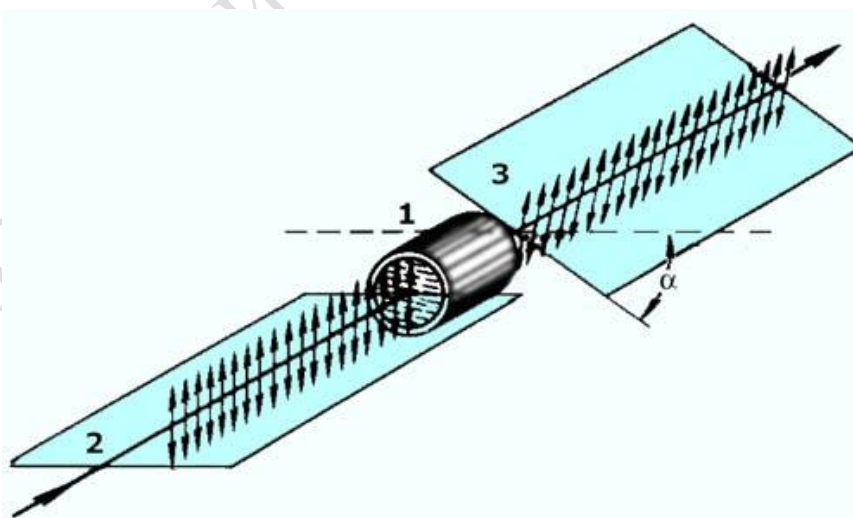


2-Бромбутан имеет C^* и, как следствие, два варианта пространственных изомеров или **стереоизомеров**, конфигурации которых соотносятся между собой как предмет и несовместимое с ним

пространственное отражение. Эти стереоизомеры называются **энантиомерами** и изображены ниже, вертикальный пунктир обозначает «зеркало».



Так как порядок связей между атомами в энантиомерах одинаков, то они обладают идентичными химическими свойствами, но различаются по способности вращать плоскость поляризации **плоскополяризованного света**. Поскольку энантиомеры вращают плоскость в разные стороны, поэтому они также называются **оптическими изомерами** (или **оптические антиподы**). Для изучения взаимодействия оптических изомеров с плоскополяризованным светом используют приборы поляриметры, которые измеряют удельный угол вращения плоскополяризованного света $[\alpha]$ растворов оптических изомеров, помещенных в кювету (рисунок 1).



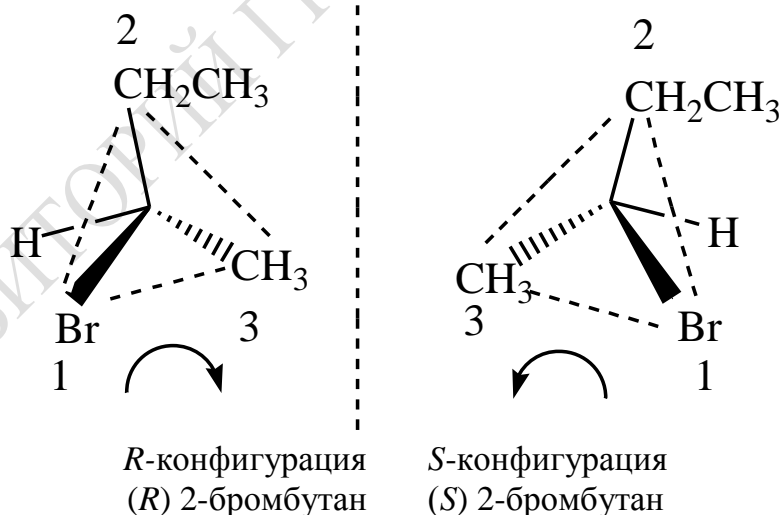
1 – оптически активное вещество,
2 – первоначальная плоскость поляризации,
повернутая на угол α после прохождения света через оптически активное вещество

Рисунок 1 – Схема прохождения поляризованного света

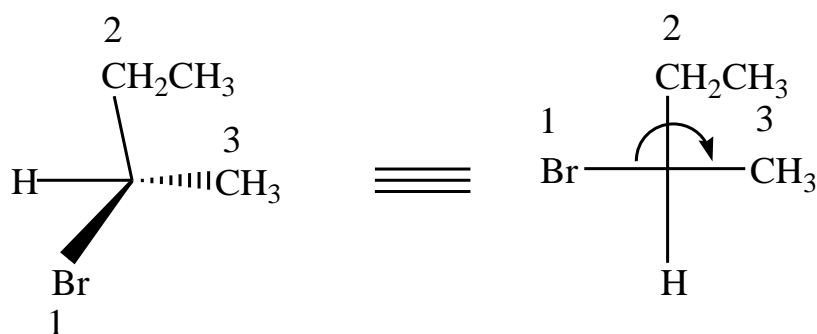
Удельный угол вращения может иметь положительное (+) или отрицательное (-) значение. У пары энантиомеров в одинаковых условиях съемки величины значений $[\alpha]$ одинаковы по модулю, но противоположны по знаку. Определить величину $[\alpha]$ и его знак можно только с помощью эксперимента. Величина $[\alpha]$ и его знак не является константой и зависят от условий определения.

Для того, чтобы назвать энантиомеры, используют ***R, S-номенклатуру***, основанную на старшинстве заместителей по Кану-Ингольду-Прелогу, в которой старшинство атомов определяется по номеру атома в периодической таблице Д. И. Менделеева. Чем больше атомный номер атома, связанного с C^* , тем старше данный заместитель. Для оксикислот, аминокислот и углеводов, кроме *R, S-номенклатуры*, которая является универсальной, применяют ***D, L-номенклатуру***.

Для 2-бромбутана старшинство заместителей по Кану-Ингольду-Прелогу распределяется следующим образом: Br (1) > CH_2-CH_3 (2) > CH_3 (3) > H (4). Для того чтобы назвать энантиомер, необходимо разместить младший заместитель (H) на заднем плане, тогда старшие заместители образуют условный треугольник, в котором старшинство заместителей меняется по часовой стрелке или вправо – «rectus», отсюда обозначение *R*, или против часовой стрелки («влево» – «sinister»), отсюда обозначение *S*.

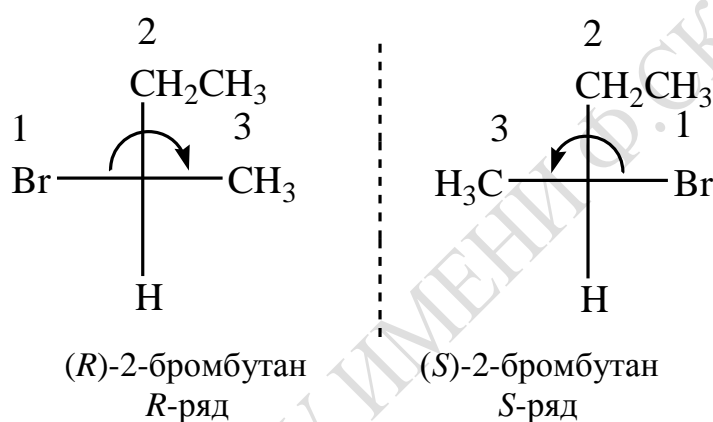


При использовании ***D, L-номенклатуры*** используют плоские изображения молекул, так называемые ***проекции Фишера***. Правила перехода к ним следующие: связи, которые находятся в плоскости бумаги, в данном случае C-H и C- CH_2-CH_3 , образуют вертикаль. Связи, находящиеся вне плоскости бумаги, образуют горизонталь. При этом C^* находится на перекрестии и не обозначается.



R-конфигурация

Написание пары энантиомеров в виде проекций Фишера приведено ниже:

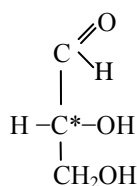


В стереохимии существуют понятия абсолютная и относительная конфигурация. **Абсолютная конфигурация** – истинное расположение атомов в молекуле (определяют с помощью физических методов). Определение принадлежности к *R*- или *S*- ряду считается определением абсолютной конфигурации. **Относительную конфигурацию** – конфигурацию хиральных молекул, сравнивают с базовой эталонной и приписывают по аналогии к тому или иному ряду. Относительные конфигурации определяют в *D,L*-номенклатуре.

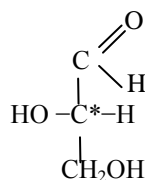
Рацемат – смесь, которая состоит из абсолютно равных количеств энантиомеров. Имеет физико-химические константы, отличные от констант энантиомеров. Оптически не активен $[\alpha] = 0$. Рацемат обозначают знаком (\pm).

Оптическая изомерия оксикислот

Для окси-, аминокислот, углеводов традиционно используют *D,L*-номенклатуру. В этой номенклатуре определяется относительная конфигурация хирального центра, эталоном являются конфигурации *D*- и *L*- глицеринового альдегида.



D(+)-глицериновый альдегид



L(-)-глицериновый альдегид

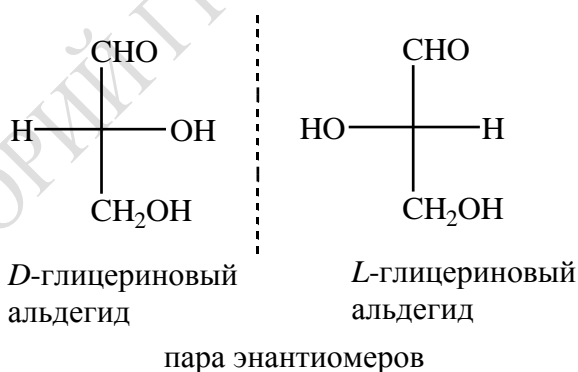
Количество стереоизомеров определяется по формуле: $2^n = 2$ (n = количество C^* , в данном случае $C^* = 1$).

Для изображения конфигураций *D*- и *L*-энантиомеров используются проекционные формулы Фишера. Для их написания выполняются следующие правила:

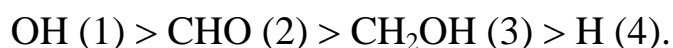
1. В верхней части проекции располагается старшая группа.
2. На горизонтали располагаются атом водорода и -ОН группа.

Альдегидная и -CH₂ОН группы располагаются на вертикальной линии, а водород и гидроксил на горизонтальной.

Если гидроксил расположен справа, это *D*-конфигурация изомера. Если гидроксил расположен слева, это *L*-конфигурация изомера.

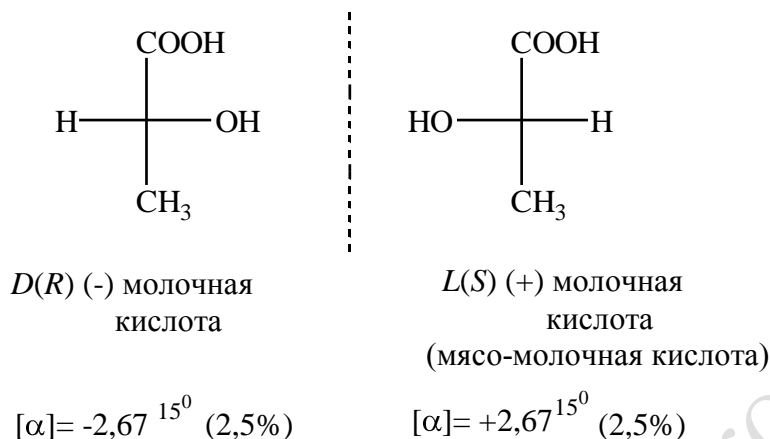


Для того, чтобы установить *R*, *S*-конфигурацию приведенных энантиомеров, определяют старшинство групп по Кану – Ингольду – Прелогу, которые в данном случае следующие:



Делают четное число перестановок у хирального центра C^* , при этом младший заместитель должен располагаться в нижней части проекции Фишера. Определяют, как изменяется старшинство

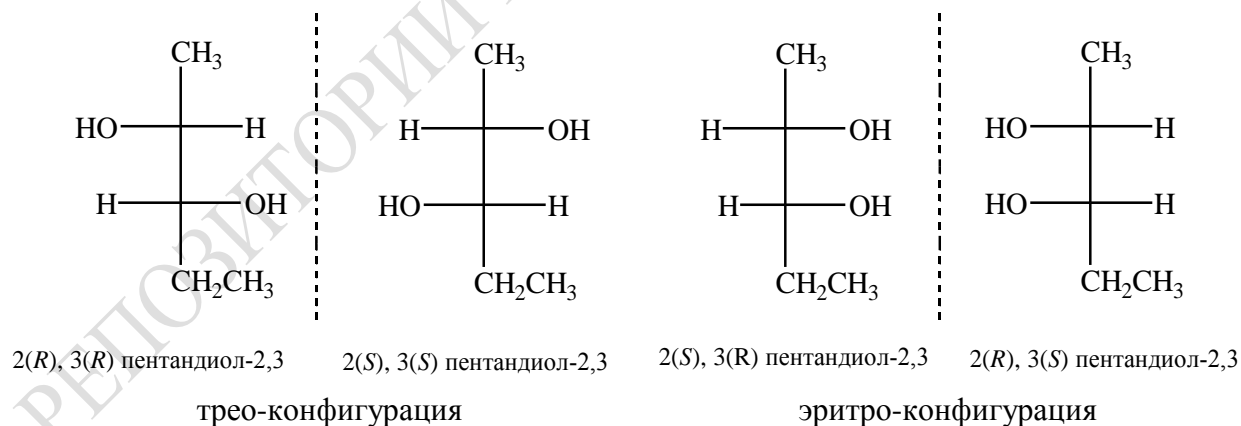
заместителей у хирального центра: если по часовой стрелке, то это *R*-конфигурация, если против – конфигурация.



$[\alpha]$ – удельный угол вращения (зависит от температуры и концентрации раствора),
 (+) – вращение плоскополяризованного света «вправо»,
 (-) – вращение плоскополяризованного света «влево».

В человеческом организме в процессе активной работы глюкоза, содержащаяся в мышцах, превращается в *L* (+) молочную кислоту. В процессе кисломолочного брожения углеводы превращаются в *D* (-) молочную кислоту, либо в рацемат *D,L* (\pm). Рацемат молочной кислоты оптически неактивен.

Для того чтобы рассмотреть стереоизомерию двухосновных оксикислот, необходимо ввести понятия *эритро-* и *трео-конфигураций* на примере строения стереоизомеров двухатомных спиртов.

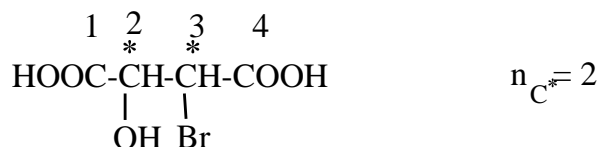


В *трео-конфигурации* заместители (одинаковые или разные) находятся по разные стороны вертикали (в данном случае OH-группы).

В *эритро-конфигурации* заместители находятся по одну сторону вертикали. Если диол несимметричен, то он описывается полным набором изомеров. Стереоизомеры, которые не являются энантиомерами (зеркальными отражениями), называются *диастереомерами*.

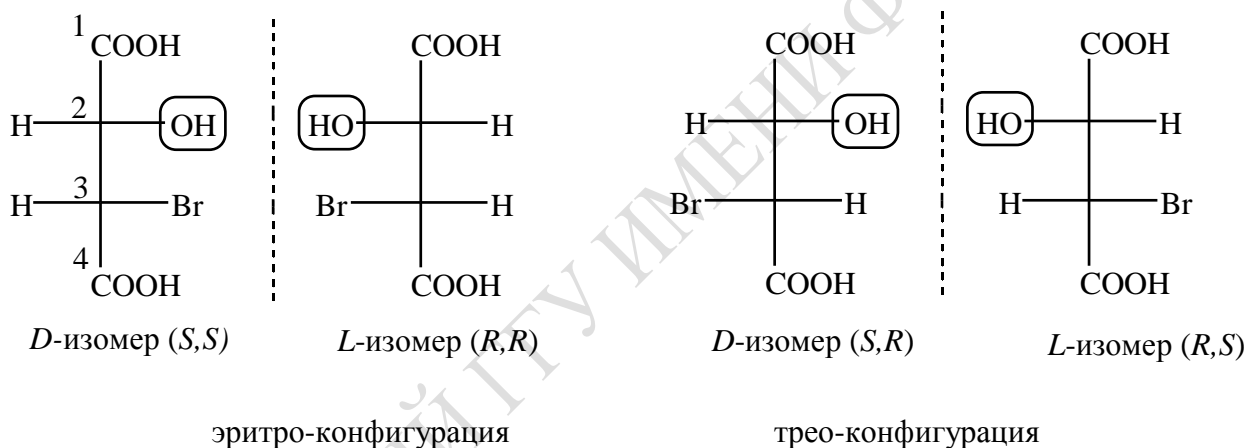
Поскольку в эритроите два асимметрических атома углерода C^* , то возможно существование четырех оптических изомеров $N^2 = 2^2 = 4$, т. е. двух пар энантиомеров. Поскольку эритроит симметричен, реально имеется одна пара и **оптически неактивная мезо-форма**.

Аналогичная ситуация будет наблюдаться и для двухосновных кислот:



2-Окси-3-бромянтарные кислоты

Две D,L-пары стереоизомеров (всего 4 стереоизомера).



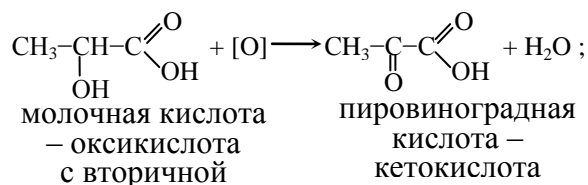
Отношение двухосновных оксикислот к D- или L-ряду определяется по конфигурации (C_2^*). Кроме двух пар энантиомеров у приведенной кислоты есть два рацемата.

В отличие от предыдущего примера у винной кислоты имеется только одна пара энантиомеров трео-конфигурации (D- и L- – винные кислоты). Причиной является симметричное строение винной кислоты. Кроме пары энантиомеров имеется мезо-форма (мезовинная кислота), которая оптически неактивна, и рацемат (виноградная кислота).

Температура плавления виноградной кислоты (рацемата) 205°C .

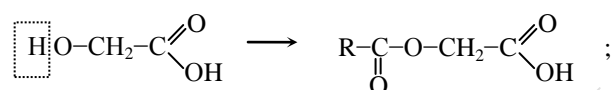
D-винная и мезовинная кислоты, L-винная и мезовинная кислоты являются диастереомерами.

Полное название D-винной кислоты по R,S-номенклатуре: 2(R),3(R)- диоксибутандиовая кислота.



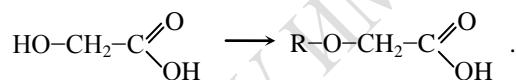
Оксикислоты, подобно спиртам, способны окисляться (в отличие от обычных кислот, которые, как правило, стойки к окислению). При окислении спиртовая группа превращается в карбонильную группу альдегида или кетона в зависимости от наличия первичной или вторичной спиртовой группы. При этом оксикислоты превращаются в альдегидокислоты или кетонкислоты;

2) образование сложных эфиров:



При замещении в спиртовом гидроксильном атоме водорода кислотным остатком оксикислоты дают сложные эфиры;

3) образование простых эфиров:



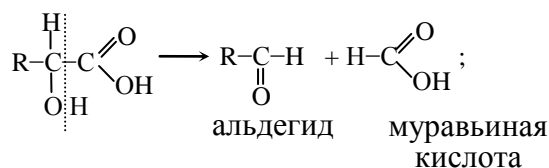
При замещении в спиртовом гидроксильном атоме водорода радикалом образуются простые эфиры.

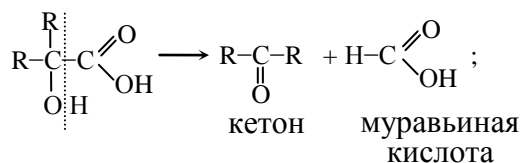
Таким образом, оксикислоты могут дать ряд эфиров, а именно: сложные эфиры (со спиртами), в которых оксикислоты играют роль кислоты; сложные эфиры (с кислотами), в которых оксикислоты играют роль спиртов; простые эфиры, в которых оксикислоты играют роль спиртов; дважды сложные эфиры (со спиртами и кислотами), в которых оксикислоты одновременно играют роль и кислот и спиртов.

Свойства, характерные лишь для оксикислот:

1) расщепление α -оксикислот на альдегиды (или кетоны) и муравьиную кислоту.

Эта реакция протекает легко при нагревании α -оксикислот с минеральными кислотами:

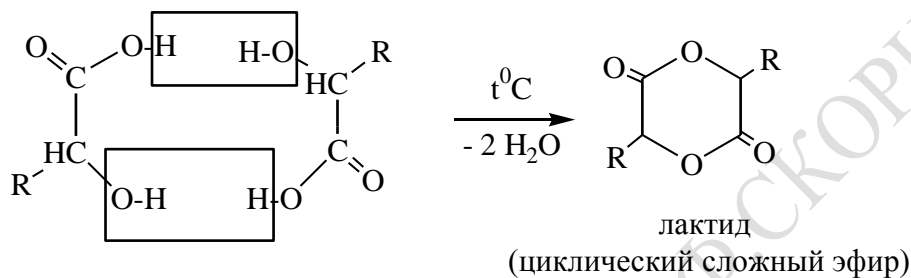




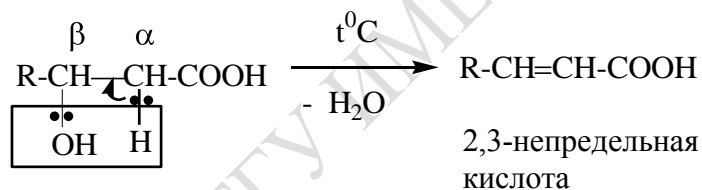
2) выделение воды.

Протекает легко и приводит в случае α -, β - и γ -оксикислот к образованию различных продуктов.

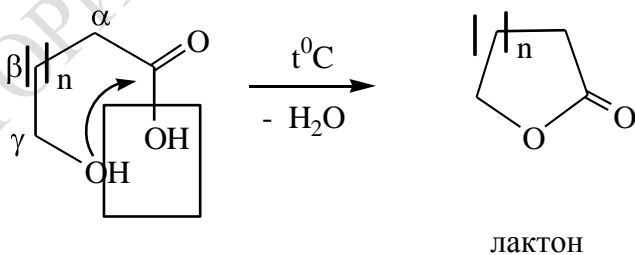
а) α -оксикислоты



б) β -оксикислоты



в) γ , δ -оксикислоты



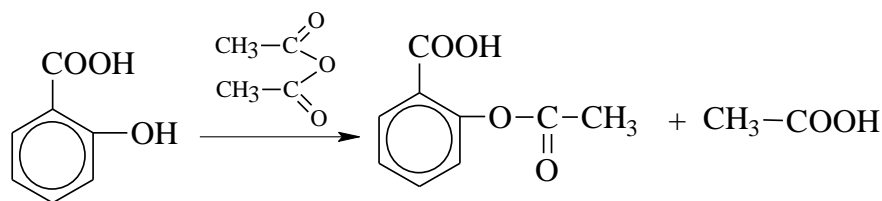
$n = 1$, бутиролактон; $n = 2$, валеролактон; $n = 3$, капролактон

Аналогично для δ - и ε -оксикислот.

Методы получения оксикислот

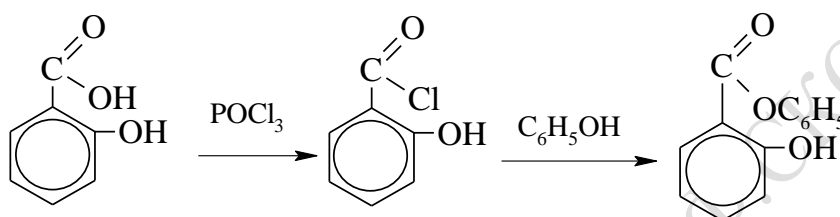
1. Из α -галогензамещенных карбоновых кислот

– с галогенангидридами и ангидридами она реагирует по фенольной группе:



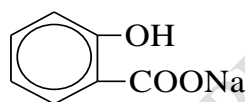
ацетилсалициловая кислота
(аспирин)-жаропонижающее

– хлорангидрид салициловой кислоты образует с фенолами или спиртами сложные эфиры по карбоксилу:

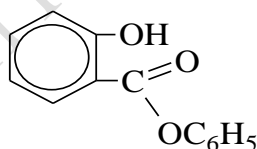


фенилсалицилат
(салол) антисептик –
желудочно-кишечные
заболевания

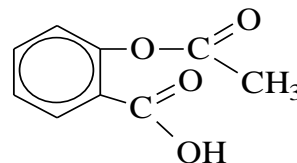
В больших масштабах салициловая кислота используется в производстве красителей и лекарственных препаратов. Вот, например, широко известные лекарства:



салициловокислый
натрий

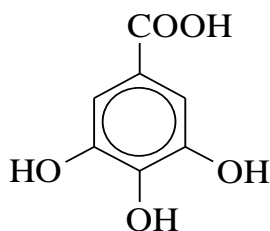


(фениловый эфир
салициловой
кислоты) салол
(дезинфицирует
кишечник)



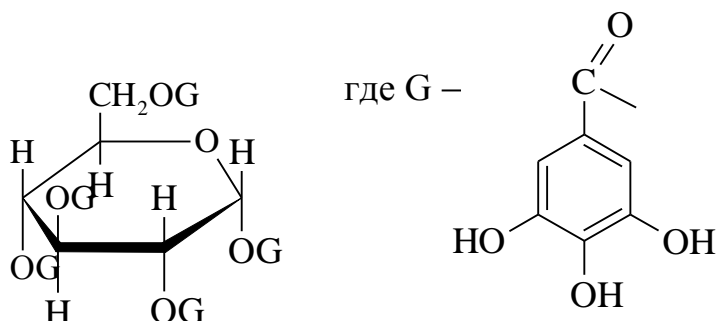
аспирин
(уксуснокислый эфир
салициловой кислоты)
(жаропонижающее)

Из полигидроксикарбоновых кислот наиболее известна 3,4,5-тригидроксибензойная или **галловая кислота**:



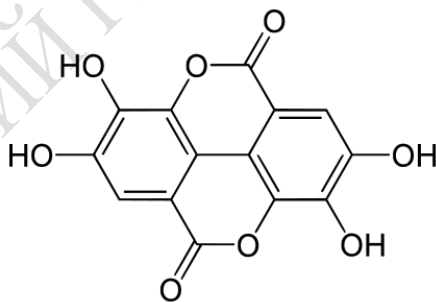
Она входит в состав природных дубильных веществ, находится в чае, чернильных орешках.

Танины, извлекаемые из дубильных орешков, представляют собой глюкозу, ацилированную галловой кислотой:



Метилвый эфир галловой кислоты в растворе аммиака самоокисляется до гексагидроксибензойной кислоты, которая в результате внутримолекулярной переэтерификации превращается в эллаговую кислоту.

Эллаговая кислота — дилактонгексагидроксибензойной кислоты, относится к низкомолекулярным фенольным соединениям, принадлежит к фенолкарбоновым кислотам. В связанном виде является компонентом эллаготанинов — дубильных веществ гидролизуемой группы.



Встречается более чем в 700 видах высших растений. Практически не встречается в отделах Хвойные и Папоротникообразные, в классе Однодольные. Присутствие в растениях может иметь таксономическое значение, к примеру, в семействе Розоцветные содержится только в растениях подсемейства Розовые.

Имеет широкий спектр биологической активности – проявляет гипотензивное, кровоостанавливающее, антиоксидантное, противовоспалительное, анти-ВИЧ, противоопухолевое, антимуtagenное, ферментингибиторное действие.

На основе эллаговой кислоты и её производных разработаны косметические средства для наружного применения с отбеливающим и фотопротекторным действием.

Дубильные вещества (таниды) – это органические соединения растительного происхождения, имеющие вяжущий вкус. Особенно много их в коре дуба. Применяются, например, для дубления сырых кож. Дубление с химической точки зрения – процесс соединения дубильных веществ с белками кожи (денатурация белков). Отсюда: «дубленка». При этом образуется термически и химически стойкий слой, трудно проницаемый для воды и газов. Получены и синтетические дубители.

В медицине дубильные вещества употребляются как противоядие при отравлении алкалоидами, желудочно-кишечных заболеваниях, при ожогах (таннин) и т. д. Большое значение имеют дубильные вещества в пищевой промышленности, где они нередко определяют характер переработки и вкусовые достоинства готового продукта. Например, производство черного чая основано на превращении дубильных веществ, содержащихся в молодых побегах чайного растения. От правильно проведенного окисления дубильных веществ при ферментации зависит в основном цвет, вкус и аромат чая. Дубильные вещества используются также в производстве какао и ряда других пищевых продуктов.

Дубильные вещества представляют собой сложные смеси растительных высокомолекулярных полимеров фенольных соединений с молекулярной массой от 300 до 5000 (порядка 500–3000), обладающие вяжущим вкусом, способные образовывать прочные связи с белками, превращая невыделанную шкуру животных в дубленую кожу.

Сущность процесса дубления заключается в образовании прочных водородных связей между фенольными гидроксильными группами дубильных веществ и молекулами белка коллагена. В результате возникает прочная поперечно связанная структура, устойчивая к воздействию тепла, влаги, микроорганизмов, ферментов, то есть не поддающаяся гниению.

Полифенольные соединения с более низкой молекулярной массой (менее 300) только адсорбируются на белках, но не способны образовывать устойчивые комплексы и в качестве дубителей не используются. Высокомолекулярные полифенолы (с молекулярной массой более 5 000) также не являются дубителями, так как их молекулы слишком велики и не проникают между фибриллами коллагена. Таким образом, главное отличие дубильных веществ от других полифенольных соединений – это способность образовывать прочные водородные связи с белками.

Термин «дубильные вещества» был впервые использован французским ученым Сегеном в 1796 г. для обозначения

присутствующих в экстрактах некоторых растений веществ, способных осуществлять процесс дубления. Другое название дубильных веществ – «танниды» происходит от латинизированной формы кельтского названия дуба – «*tan*», кору которого издавна использовали для обработки кож.

Классификация дубильных веществ

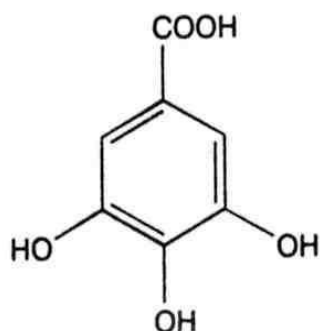
Так как дубильные вещества представляют собой смеси различных полифенолов с разнообразным химическим составом, классификация их затруднена.

Наибольшее признание получила классификация Г. Поварнина (1911) и К. Фрейденберга (1933), основанная на химической природе дубильных веществ и их отношении к гидролизующим агентам. Согласно этой классификации дубильные вещества делятся на две большие группы:

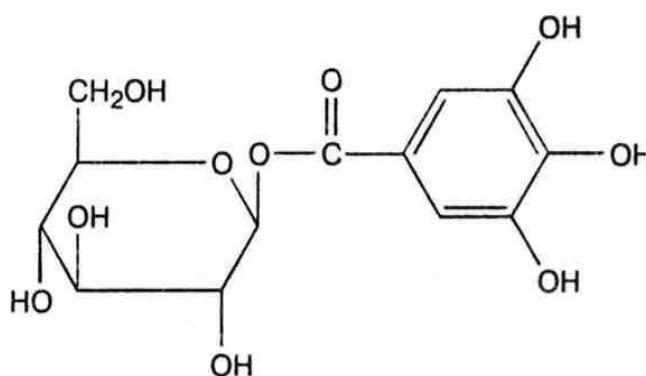
- 1) гидролизуемые танниды;
- 2) конденсированные танниды.

Гидролизуемые дубильные вещества – это смеси сложных эфиров фенолкарбоновых кислот с сахарами и несакаридами. В водных растворах под действием кислот, щелочей и ферментов они способны гидролизоваться на составные части фенольной и нефенольной природы. Гидролизуемые дубильные вещества можно разделить на три группы.

Галлотаннины – сложные эфиры кислоты галловой, дигалловой и других ее полимеров с циклическими формами сахаров (обычно D-глюкозой).



галловая кислота

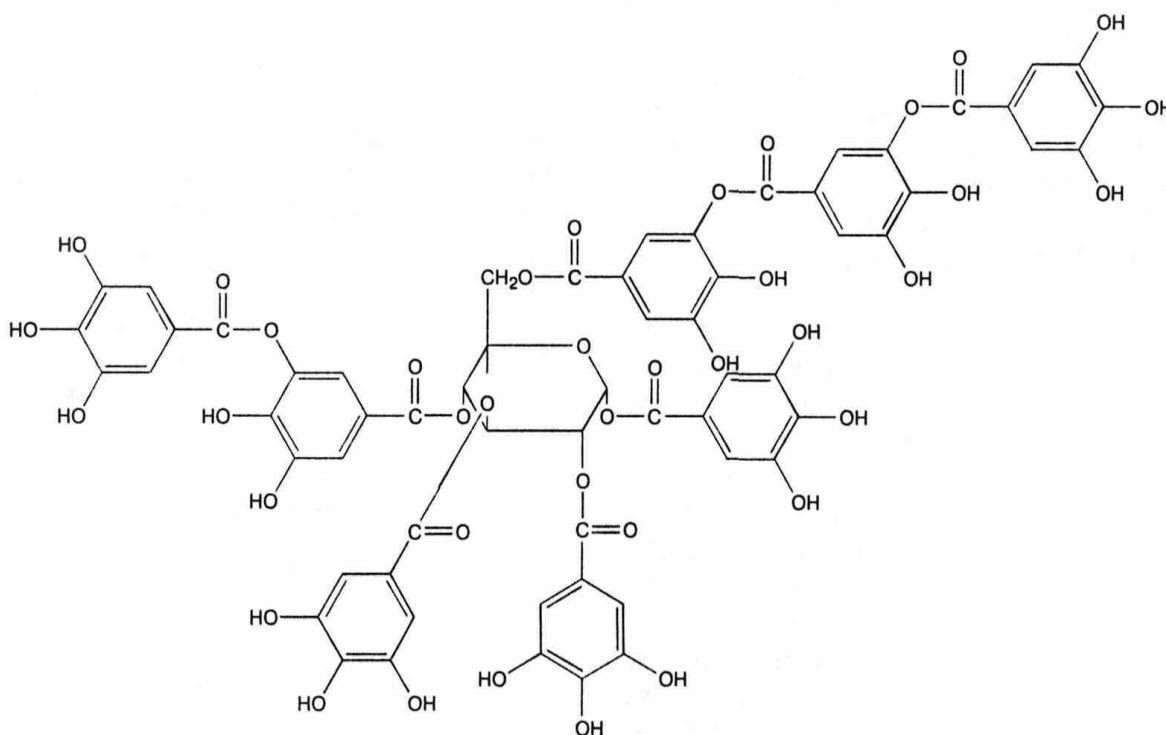


бета-глюкогаллин

Промышленными источниками галлотаннинов, применяемых в медицине (медицинского таннина), являются галлы турецкие – патологические наросты, образующиеся на дубе красильном

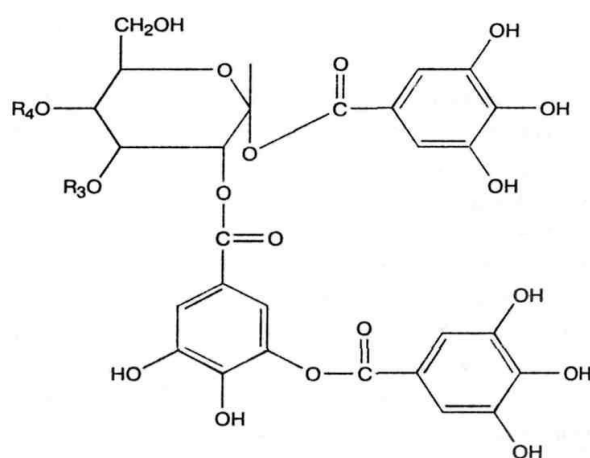
(*Quercusinfectoria* Oliv.), галлы китайские, образующиеся на сумахе китайском (*Rhuschinensis* Mill.), листья сумаха дубильного (*Rhuscoriaria* L.) и листья скумпии кожевенной (*Cotinuscogygia* Scop.). Таннин представляет собой гетерогенную смесь веществ различного строения. Встречаются моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и полигаллоильные эфиры.

Детальная расшифровка строения таннина была дана в 1961–1963 гг. В. Хэуорсом. Китайский таннин, выделенный из китайских галлов, является окта- и нонагаллоилглюкозой.



Структура китайского таннина

Турецкий таннин, выделенный из турецких галлов, представляет собой гекса- и гептагаллоилглюкозу.

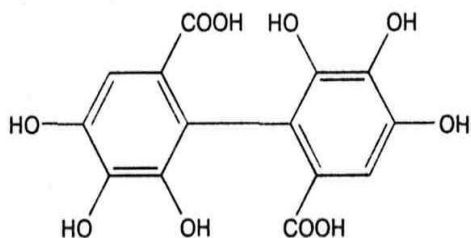


Структура турецкого таннина

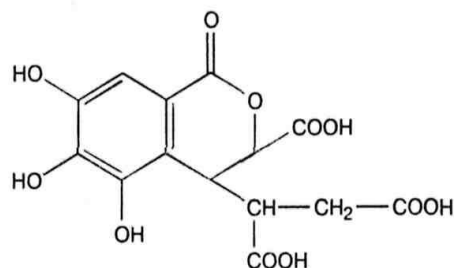
(R₃ – кислота галловая; R₄ – кислота m-дигалловая)

Дубильные вещества этой группы содержатся и преобладают в корневищах и корнях кровохлебки, корневищах змеевика, корневищах бадана, соплодиях ольхи, коре дуба.

Эллаготаннины – эфиры кислоты эллаговой и других кислот, имеющих с ней биогенетическое родство, с циклическими формами сахаров (D-глюкозой).



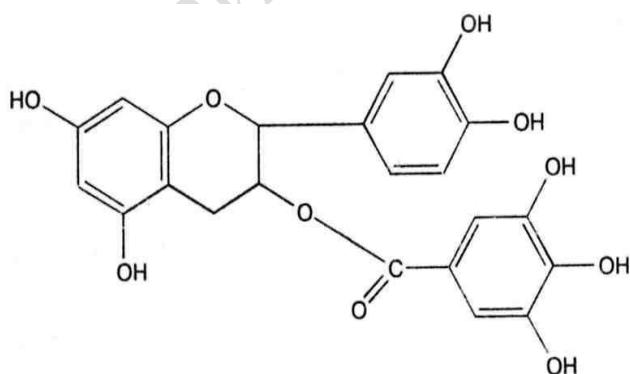
гексагидроксиdifеновая кислота



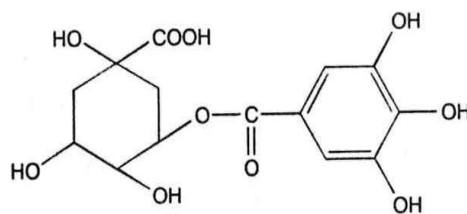
хебуловая кислота

Эллаготаннины сложны по структуре и содержатся главным образом в тропических и субтропических растениях. Найдены в околоплоднике плодов гранатника, коре эвкалипта, околоплоднике грецкого ореха, коре дуба, соплодиях ольхи, листьях и соцветиях кипрея узколистного (иван-чая).

Несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот представляют собой эфиры кислоты галловой с кислотами хинной, гидроксикоричными (хлорогеновой, кофейной, гидроксикоричной), а также с флаванами (катехингаллат). Эта группа широко распространена в растениях. Эфиры кислоты галловой и катехинов находятся в листьях чая китайского – *Camelliasinensis* (L.) Kuntze. Из зеленого чая выделен теогаллин, представляющий собой эфир кислот хинной и галловой (кислота 3-О-галлоилхинная).



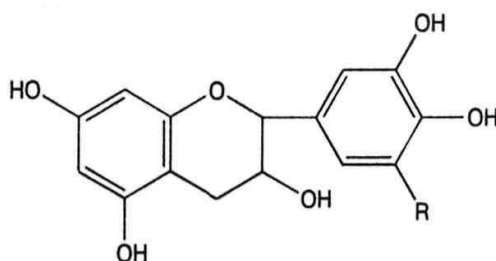
катенгаллат



теогаллин

Конденсированные дубильные вещества не обладают характером эфиров, полимерная цепь этих соединений образована посредством

углерод-углеродных связей (-C-C-), что обуславливает их устойчивость к воздействию кислот, щелочей и ферментов. При действии минеральных кислот они не расщепляются, а увеличивают молекулярную массу с образованием продуктов окислительной конденсации – *флобафенов* красно-коричневого цвета.



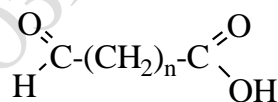
R = H – катехин (флаван-3-ол)
R = OH – галлокатехин

Конденсированные дубильные вещества – это продукты конденсации катехинов (флаван-3-олов), лейкоантоцианидинов (флаван-3,4-диолов), реже гидроксистильбенов (фенилэтиленов).

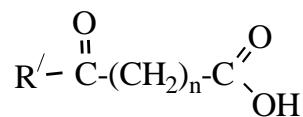
Тема 3. Оксокислоты

Оксокарбоновые кислоты, то есть альдегидо- и кетонокислоты, – это соединения, содержащие наряду с карбоксильной и карбонильную группу (альдегидную или кетонную).

Общая формула:



альдегидокислоты



n=0,1,2...

кетонокислоты

По взаимному расположению карбоксильной и карбонильной групп различают α -, β -, γ - и т. д. оксокислоты.

Таблица 2 – Номенклатура оксокислот

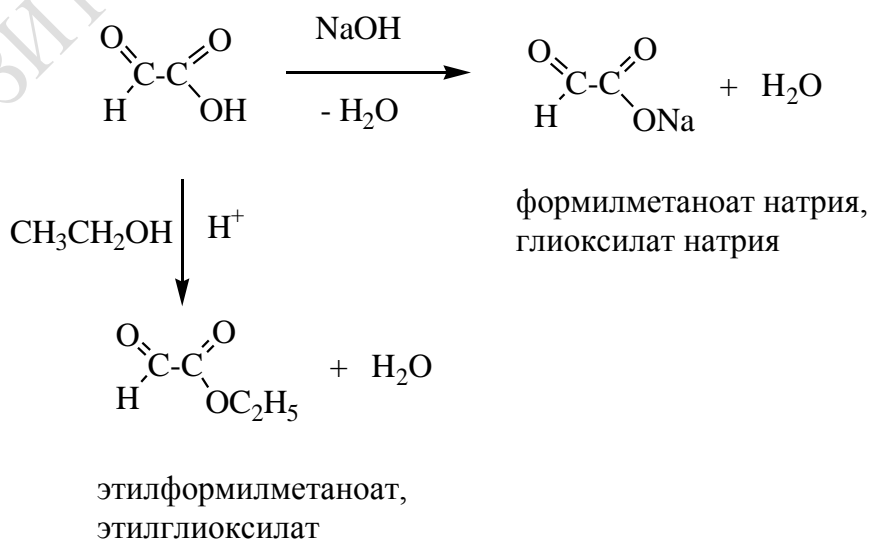
Структурная формула	IUPAC	Тривиальное название
$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{OH} \end{array}$	формилметановая	Глиоксиловая (глиоксалева) кислота
$\begin{array}{c} 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_3\text{C}- & \text{C}- & \text{C} \\ & \parallel & \parallel \\ & \text{O} & \text{OH} \end{array}$	2-оксопропановая	Пировиноградная α -оксопропионовая кислота
$\begin{array}{c} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{C} \\ & \parallel & & \parallel \\ & \text{O} & & \text{OH} \end{array}$	3-оксобутановая	ацетоуксусная β -оксомасляная кислота

В названиях альдегидо- и кетонкислот наличие карбонильной группы обозначают префиксом *оксо-*. Для некоторых оксокислот укоренились тривиальные названия (пировиноградная); для оксокислот, участвующих в биохимических циклах живых организмов, используются традиционно сложившиеся названия – ацетоуксусная, щавелевоуксусная и др.

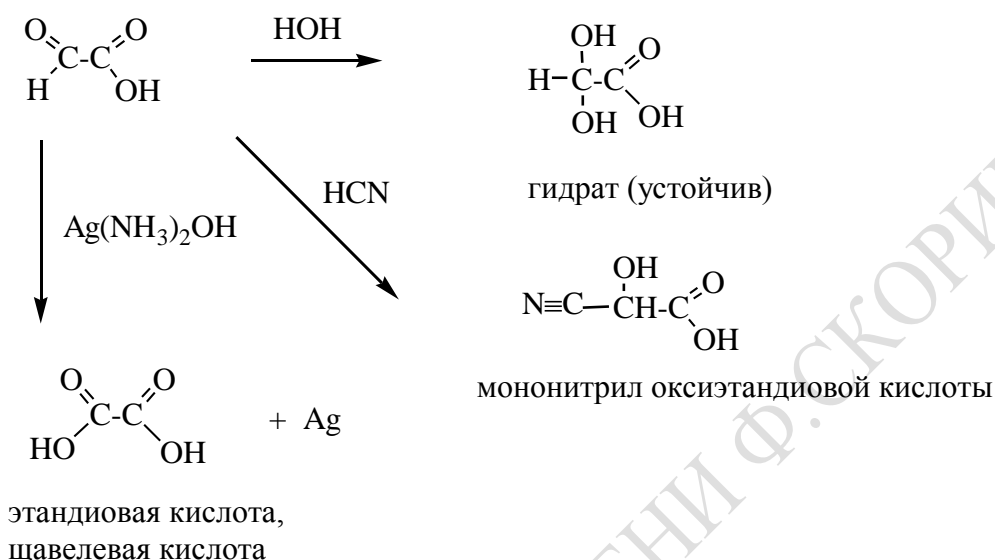
Особенности химических свойств

Оксокислоты более сильные кислоты, чем карбоновые (влияние акцепторной карбонильной группы). Кислотные свойства оксокарбоновых кислот снижаются по мере удаления оксогруппы от карбоксильной группы.

Реакции идут по двум функциональным группам. Ниже приведены реакции по карбоксильной группе, а именно получение соли глиоксилата натрия и сложного эфира этилглиоксилата:

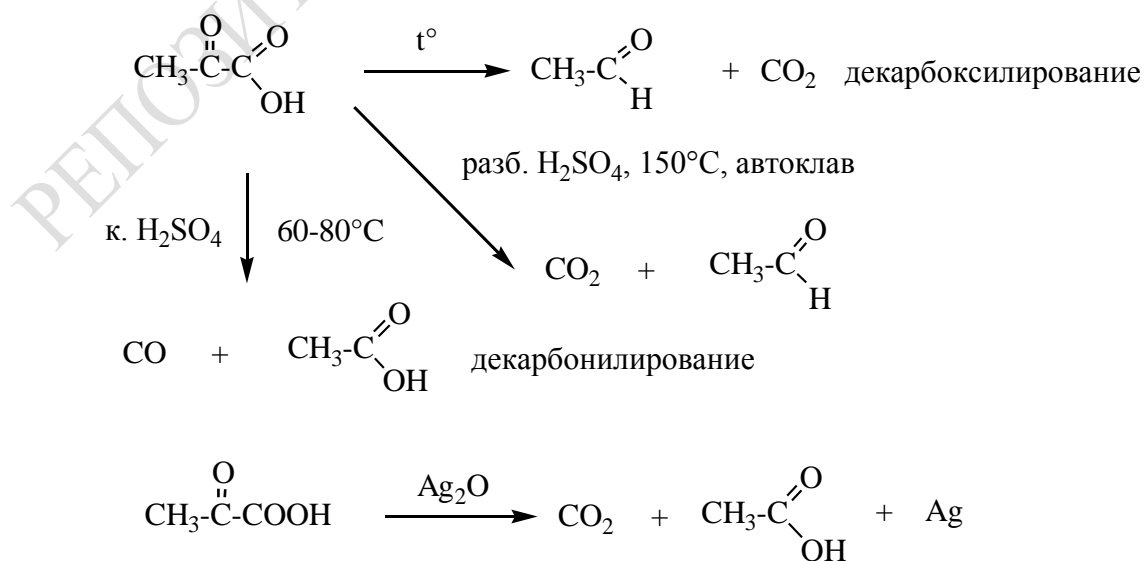


Реакции, протекающие с участием карбонильной группы, ведут к образованию гидратных форм соединений (реакция гидратации), нитрилов. Для глиоксалевой кислоты (единственная природная α -альдегидокислота) характерны все качественные реакции на альдегидную группу, например, реакция «серебряного зеркала»:



Специфические свойства оксокислот

Под действием разбавленных минеральных кислот α -оксокислоты подвергаются декарбоксилированию (отщеплению оксида углерода (IV)); нагревание с концентрированной серной кислотой приводит к декарбонилированию (отщеплению оксида углерода (II)). Декарбоксилирование происходит и при нагревании α -оксокислот, а также при воздействии слабых окислителей, например, аммиачного раствора оксида серебра. Все описанные реакции представлены в виде схемы:



Наибольшее практическое значение среди оксокислот имеют β -оксокислоты. Специфика их химических свойств обусловлена наличием сильного СН-кислотного центра, возникновение которого связано с β -расположением функциональных групп. В ряду β -оксокислот наиболее ярко проявляется один из видов динамической изомерии – кето-енольная таутомерия.

Таутомерия – способность химических соединений существовать в виде двух или нескольких, находящихся в равновесии, структурных изомеров, образовавшихся за счет внутримолекулярной миграции протона водорода.

Ацетоуксусный эфир – классический пример соединения, способного к кето-енольной таутомерии (рисунок 2).

Одна из изомерных форм ацетоуксусного эфира содержит кетогруппу (кетоформа), другая – гидроксильную группу у ненасыщенного атома углерода (енольная форма):

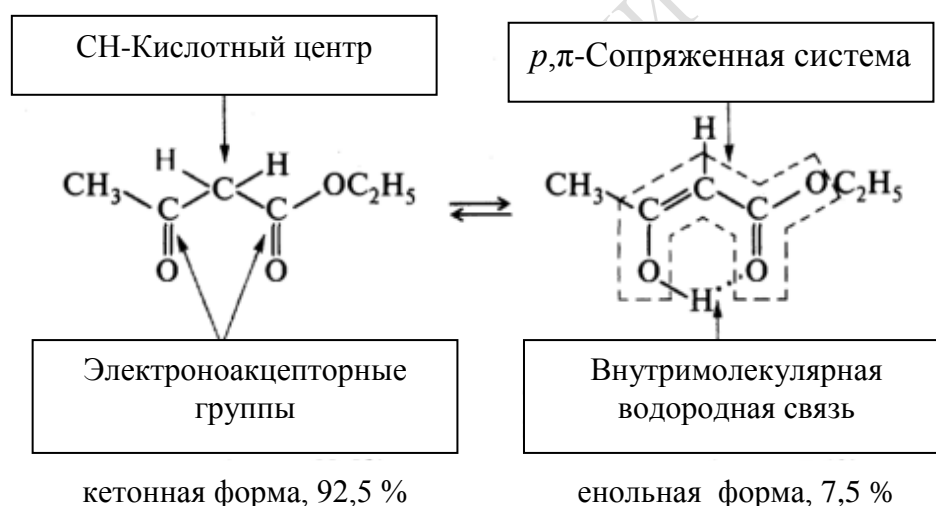
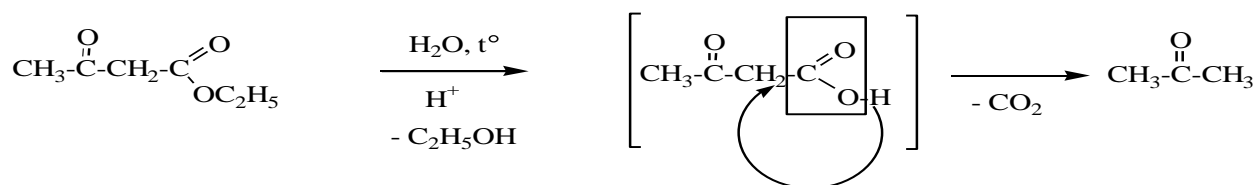


Рисунок 2 – Схема кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира

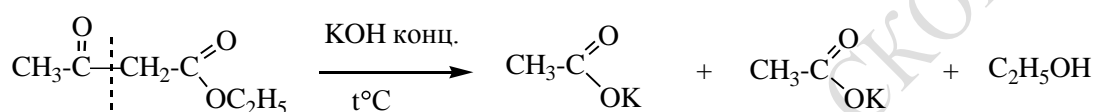
Наличие у соединения таутомеров значительно повышает его реакционную способность. Такое соединение способно не только вступать в реакции, характерные для каждого таутомера, но и проявлять еще двойственную реакционную способность, характерную для их общего амбидентного аниона. Поскольку все компоненты таутомерной системы находятся в равновесии, то убыль реагирующего компонента сразу восполняется за счет других компонентов, поэтому таутомерная система реагирует как единое целое.

Ацетоуксусная кислота декарбоксилируется при нагревании выше 100 °С, ацетоуксусный эфир стабильнее, его декарбоксилирование

происходит после гидролиза в слабокислых условиях с образованием кетонов (кетонное расщепление):

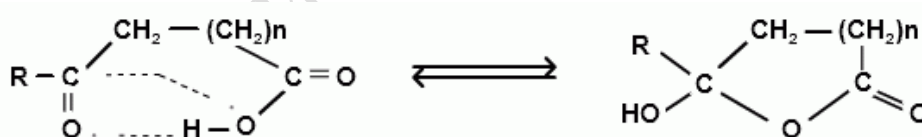


В присутствии концентрированного раствора щелочи идет разрыв связи C₂ – C₃ и образуются соли карбоновых кислот (кислотное расщепление).



Качественной пробой для обнаружения енольной формы ацетоуксусного эфира служит реакция с хлоридом железа (III), приводящая к появлению вишневого окрашивания реакционной смеси.

Специфическим свойством γ - и δ -оксикислот является их способность к другому виду таутомерии – *кольчато-цепной* (цикло-оксо) таутомерии. Возникновение этого вида таутомерии обусловлено тем, что гидроксильная группа как нуклеофил обратимо присоединяется к кетонной группе:



Открытая (ациклическая) форма γ - и δ -оксикислот находится в равновесии с соответствующими гидроксилактонами – соединениями, которые, с одной стороны, можно рассматривать как циклический полуацеталь, а с другой – как сложный эфир.

Вопросы для самоконтроля

1. Рассмотрите стереохимию α -гидроксикарбоновых кислот. Приведите формулы молочной, яблочной, лимонной, винной кислот.

2. Укажите особенности химических свойств гидроксикислот (дегидратация α -, β - и γ -оксикислот, образование лактидов, лактонов).

3. Назовите пути использования фенолокарбоновых кислот и её производных (салициловая кислота и др.).

4. Приведите формулы биологически важных альдегидо- и кетоникислот.

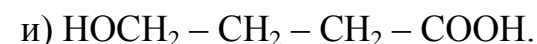
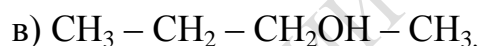
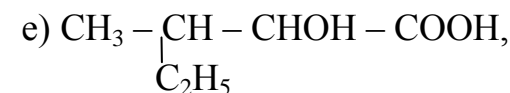
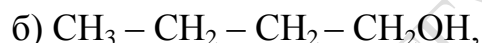
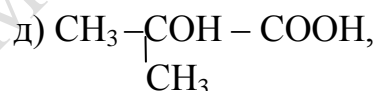
5. Приведите уравнения химических реакций, показывающих методы получения и свойства оксокислот.

6. Напишите схему получения ацетоуксусного эфира из этилацетата, его таутомерные формы.

Упражнения и задания

1. Напишите структурные формулы оксикислот и их производных: а) α -оксипропионовой кислоты; б) β -оксимасляной кислоты; в) яблочной кислоты; г) сегнетовой соли; д) оксалата кальция; е) пентанол-2-овой кислоты; ж) 2-метилпропанол-2-овой кислоты; и) гидроксиэтановой кислоты.

2. Какой углеродный атом называется асимметричным? Какие из следующих соединений являются оптически активными:

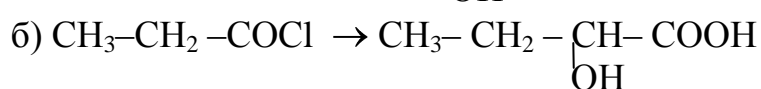
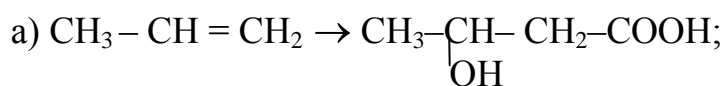


3. Приведите проекционные формулы стереоизомерных яблочных кислот: D-(R) яблочной, L-(S) яблочной, D-(R) глицериновой, L-(S) глицериновой.

4. Напишите структурные формулы всех изомерных гидрокси-, и бромзамещенных пропионовых кислот. Назовите их. Отметьте те, для которых возможно явление оптической изомерии. Приведите проекционные формулы энантиомеров. Отнесите их к D- и L- ряду, а также назовите их по R, S-номенклатуре.

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: а) этилена в 3-гидроксипропановую кислоту; б) ацетилен в 2-гидроксипропановую и 3-гидроксипропановую кислоты.

6. Как осуществить следующие превращения:

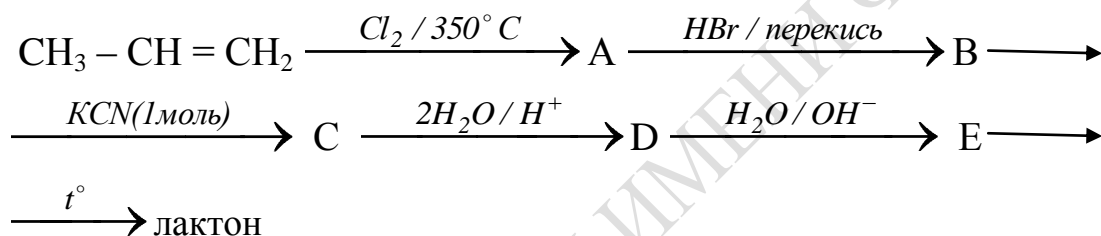


7. Получите из пропионовой кислоты молочную и напишите для последней уравнения реакций: а) с уксусным ангидридом; б) с хлоридом фосфора (V); в) с этиловым спиртом (в присут. конц. H_2SO_4).

8. Какие соединения получатся при нагревании следующих кислот: а) 3-гидросипропановой; б) 2-гидроксипропановой; в) 4-гидроксипентановой; г) 4-гидрокси-5-метилгексановой?

9. Гидратацией соответствующей непредельной кислоты получите β -гидроксивалериановую кислоту. Для последней напишите уравнение реакции с NaOH .

10. Осуществите следующие превращения:



11. Из пропионового альдегида через продукт альдольной конденсации получите 3-гидрокси-2-метилпентановую кислоту.

12. Приведите структурные формулы следующих кислот: а) формилуксусной; б) α -оксипропионовой (пировиноградной); в) α -метил- β -оксималяной; г) α, α -диметил- γ -кетовалериановой; д) β -формилакриловой; е) β -кетоглутаровой (ацетондикарбоновой). Назовите их по систематической номенклатуре.

13. Напишите структурные формулы соединений: а) метилового эфира глиоксиловой кислоты; б) нитрила пировиноградной кислоты; в) метилового эфира ацетоуксусной кислоты; г) амида γ -кетовалериановой кислоты; д) натриевой соли ацетоуксусной кислоты.

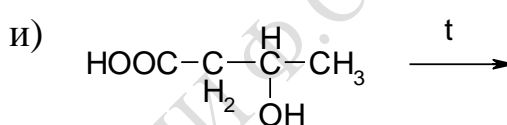
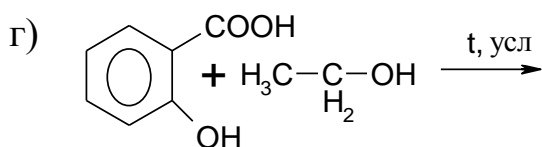
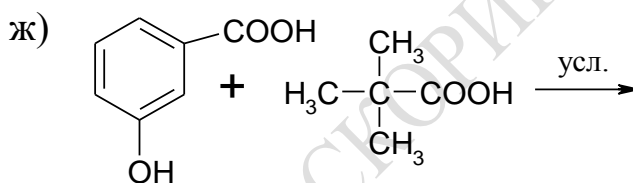
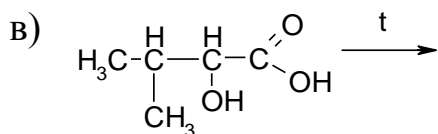
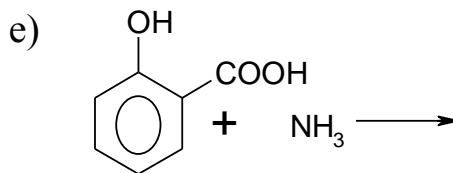
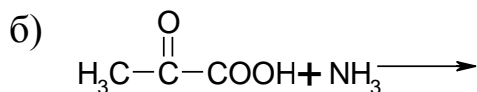
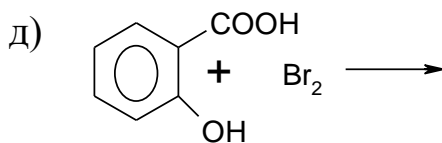
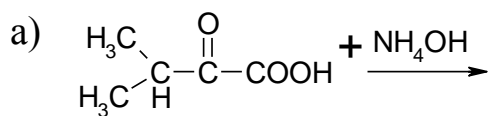
14. Отметьте сходство и различие химических свойств следующих пар соединений: а) β -формилпропионовой и масляной кислот; б) γ -кетовалериановой и валериановой кислот.

15. Напишите схемы реакций глиоксиловой кислоты с указанными реагентами: а) NaHSO_3 ; б) HCN ; в) NH_2OH ; г) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$. Назовите продукты.

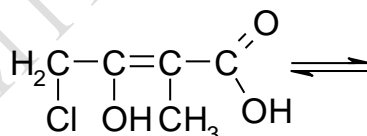
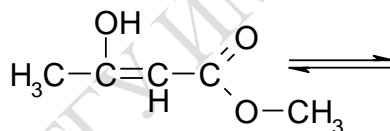
16. Напишите, какие соединения образуются при нагревании указанных кислот: а) β -кетокaproновой; б) α -метил- β -кетовалериановой;

в) этилацетоуксусной; г) диметилацетоуксусной.

17. Допишите уравнения реакций:

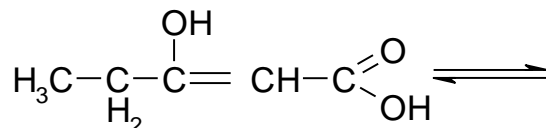


18. Допишите другую таутомерную форму:



Какая из них и как будет реагировать с Br_2 , NH_2-OH , CH_3-COOH ?

19. Допишите вторую таутомерную форму:



Для нужной таутомерной формы напишите уравнения реакций с KMnO_4 (H_2O), NH_2-OH .

Список использованной литературы

1. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, С. Э. Зурабян. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 416 с.
2. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии / под ред. Н. А. Тюкавкиной. – М. : Дрофа, 1999. – 459 с.
3. Попков, В. А. Общая химия: учебник для вузов / В. А. Попков. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2007. – 976 с.
4. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М. : Высшая школа, 2001. – 768 с.
5. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Санкт-Петербург : Наука, 2002. – 622 с.
6. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 кн. / В. Л. Белобородов [и др.]; под ред. Н. А. Тюкавкиной. – 2-е изд., стереотип. – М. : Дрофа, 2003, 2008. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.; Кн. 2: Специальный курс. – 592 с.

Производственно-практическое издание

Воробьева Елена Валерьевна

**Органическая химия с основами биохимии растений:
природные гидроксикислоты и оксокислоты**

Практическое пособие

Редактор *В. И. Шкредова*
Корректор *В. В. Калугина*

Подписано в печать 11.12.2018. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 1,86.
Уч.-изд. л. 2,03. Тираж 25 экз. Заказ 814.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1452 от 17.04.2017.
Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013.
Ул. Советская, 104, 246019, Гомель.