



ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ

КАФЕДРА ХИМИИ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция

Оксокислоты

- 1. Определение. Классификация. Номенклатура.**
- 2. Реакционная способность оксокислот (по карбоксильной, альдегидной, кетонной группам).**
- 3. Специфические свойства кетонокислот (отношение к нагреванию). ПВК в митохондриях.**
- 4. Кето–енольная таутомерия. Реакции кетонной и енольной форм ацетоуксусного эфира.**

Цели лекции:

1. **Обучающая** - Сформировать знания о строении, номенклатуре и реакционной способности оксокислот.
2. **Развивающая** – Расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний; развивать логическое мышление.
3. **Воспитательная** – Содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины «Органическая химия»

Определение. Классификация. Номенклатура.

Оксокислоты – производные карбоновых кислот, у которых в радикале имеется карбонильная или оксогруппа $>\text{C}=\text{O}$.

Классификация.

- I. По положению оксогруппы различают альдегидо- и кетонокислоты*
- II. По взаимному расположению карбоксильной и оксогрупп различают α , β , γ , δ и т.д. оксокарбоновые кислоты*
- III. По количеству карбоксильных групп различают основность оксокислот (одно-, двух-, и т.д.)*

Определение. Классификация. Номенклатура.

Номенклатура.

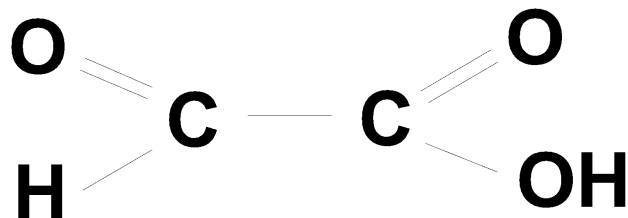
В названиях альдегидо- и кетонокислот наличие карбонильной группы обозначают префиксом оксо-. Для некоторых оксокислот часто используются тривиальные названия или традиционно сложившиеся в биохимической литературе.

Определение. Классификация. Номенклатура.

Отдельные представители:

1. Глиоксалевая кислота:

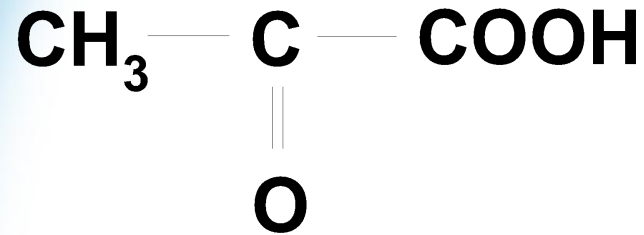
2-оксоэтановая кислота



Содержится в незрелых фруктах.

Определение. Классификация. Номенклатура.

2. Пировиноградная кислота:

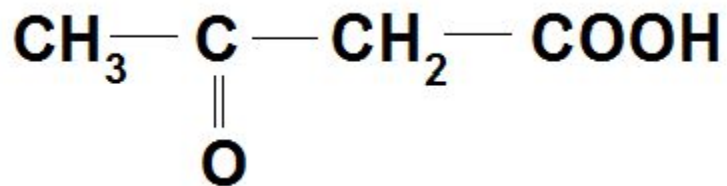


2-оксопропановая кислота, ПВК

Промежуточный продукт обмена углеводов и белков в живых организмах, один из основных метаболитов в цикле трикарбоновых кислот. Образуется также при кислотном и спиртовом брожении углеводов.

Определение. Классификация. Номенклатура.

3. Ацетоуксусная кислота:



3-оксобутановая кислота

Образуется при нарушении обмена веществ.

Определение. Классификация. Номенклатура.

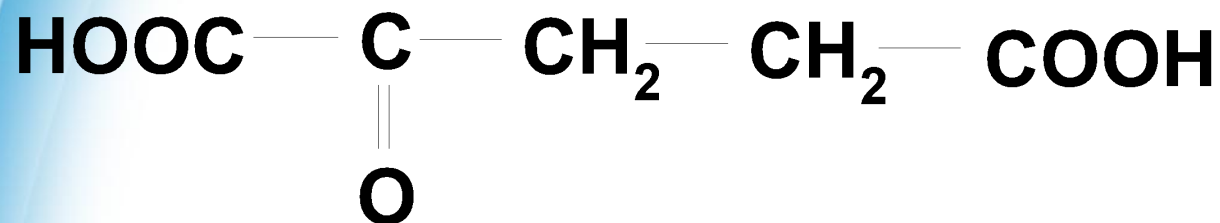


2-оксобутандиовая кислота, ЩУК

Одновременно является и α и β кетонокислотой. В живых организмах образуется из яблочной кислоты и в дальнейшем превращается в яблочную кислоту(участвует в цикле трикарбоновых кислот)

Определение. Классификация. Номенклатура.

5. α - кетоглутаровая:

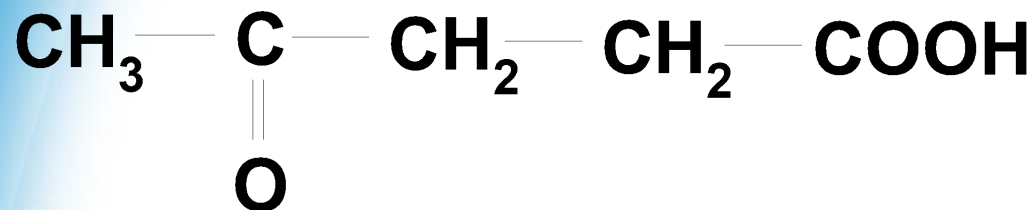


2-оксопентандиовая кислота

Предшественник α-аминокислот, имеет важное биохимическое значение.

Определение. Классификация. Номенклатура.

6. Левулиновая кислота:



4-оксопентановая кислота

Образуется при обработке фруктозы минеральными кислотами.

Реакционная способность оксокислот.

Реакционная способность.

Альдегидо- и кетонокислоты являются более сильными кислотами по сравнению с соответствующими карбоновыми кислотами, что объясняется электроноакцепторным влиянием карбонильной группы.

Кислотные свойства уменьшаются по мере удаления оксогруппы от карбоксильной группы, например:

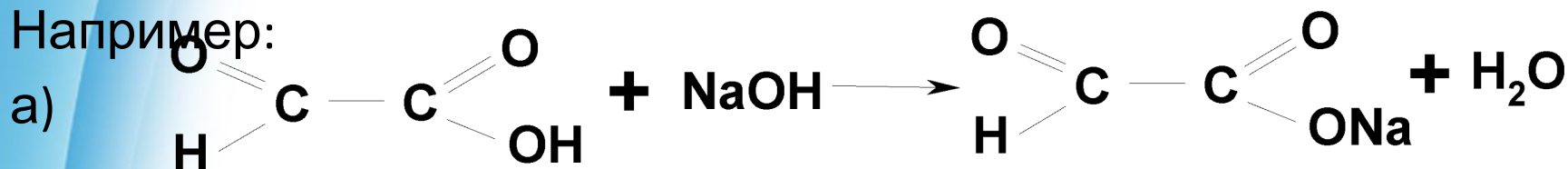
2-оксопентановая $pK_a = 2,49$

5-оксопентановая $pK_a = 4,66$

Реакционная способность оксокислот.

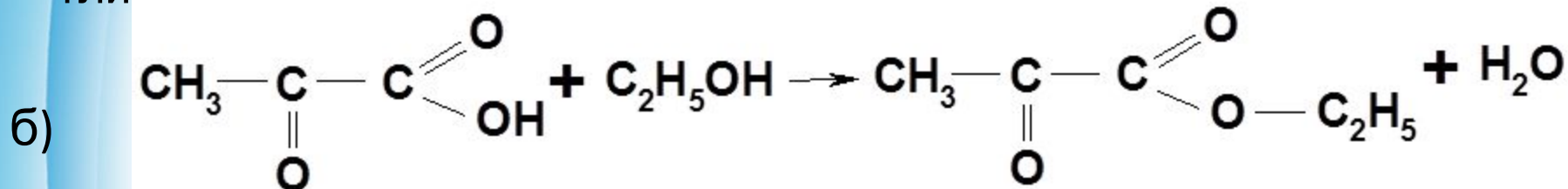
I. По карбоксильной группе образуют функциональные производные : соли, сложные эфиры и др.

Например:



гликолевая кислота

гликолят натрия



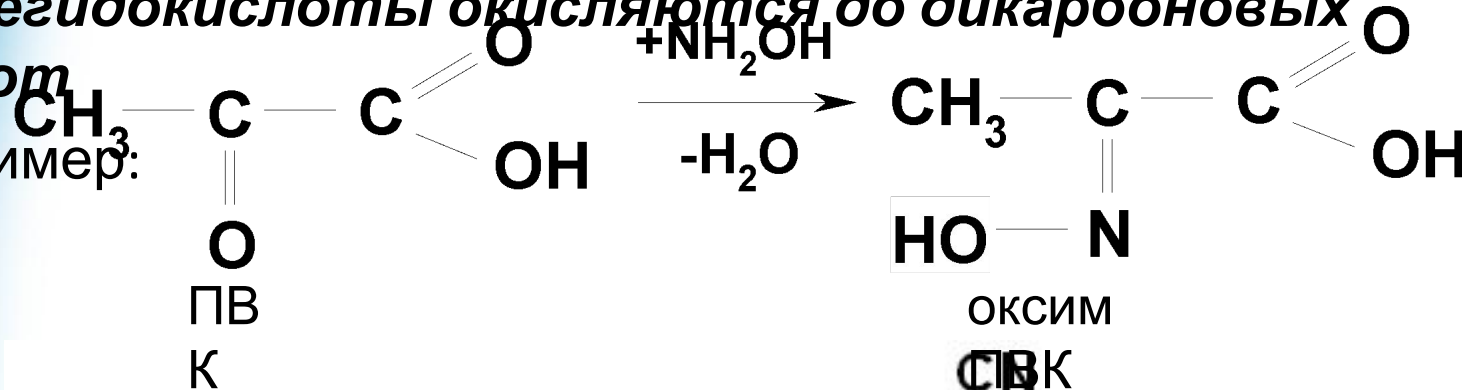
этилпироват(этиловый эфир
пировиноградной кислоты)

Реакционная способность оксокислот.

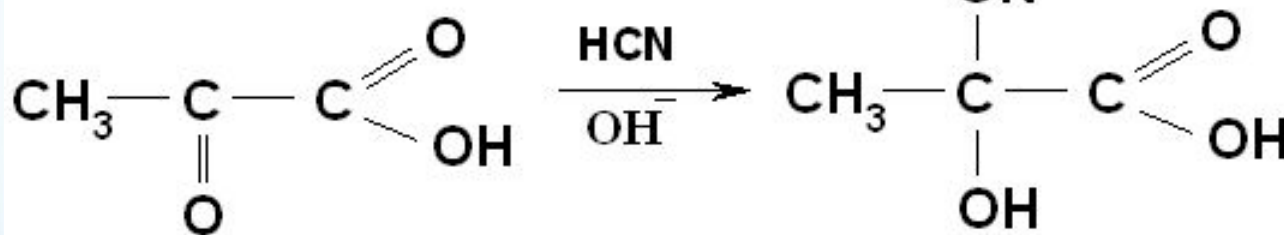
II. По карбонильной группе оксокислоты вступают в реакции нуклеофильного присоединения, характерные для альдегидов и кетонов, т.е. образуют оксимы, циангидриды и др.; альдегидокислоты окисляются до дикарбоновых кислот

Например:

а)



б)

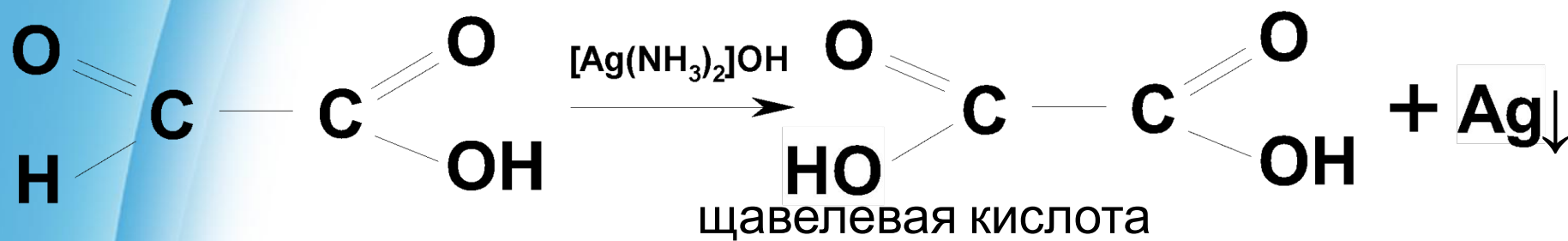


ПВК

2-гидрокси-2-циано-
пропановая кислота

Реакционная способность оксокислот.

В)

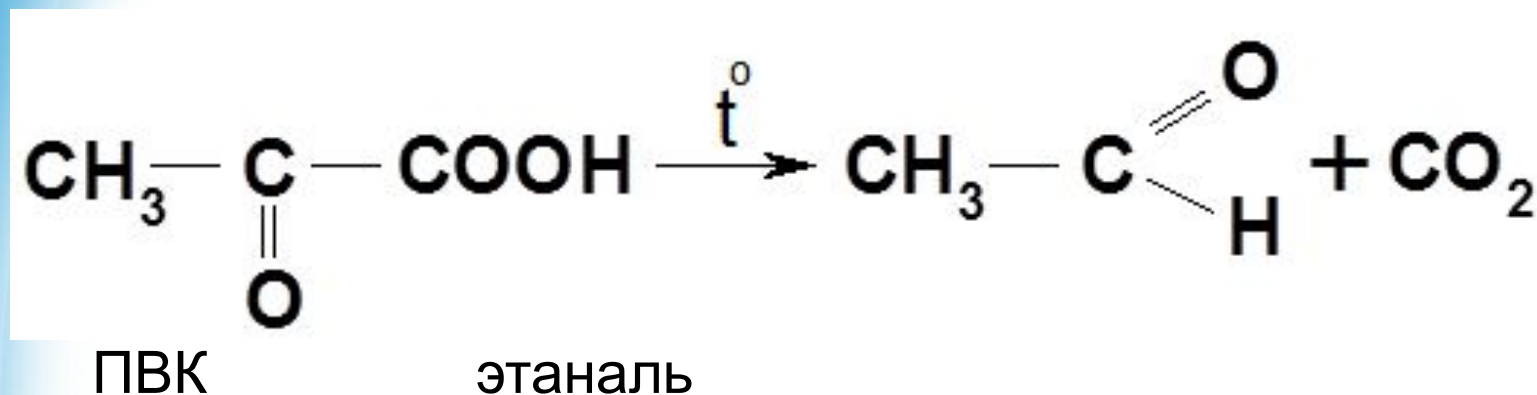


Специфические свойства кетонокислот.

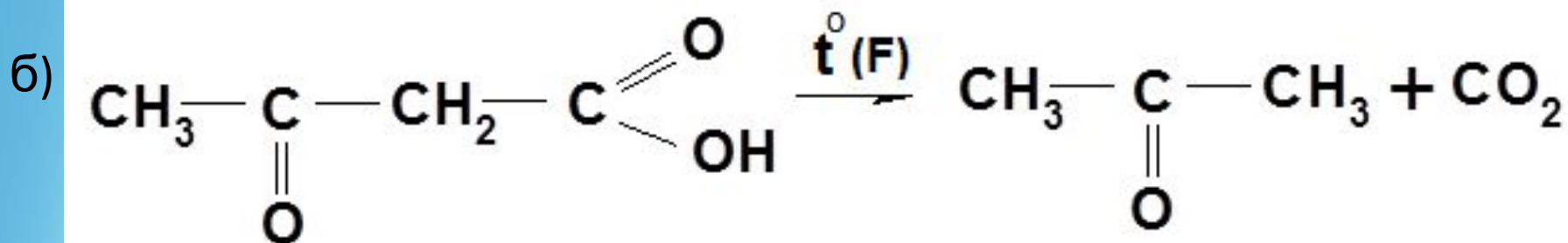
Специфические свойства кетонокислот
(отношение к нагреванию).

I. α и β -оксокислоты легко подвергаются
декарбоксилированию, например:

а)



Специфические свойства кетонокислот.



ацетон

В организме реакции декарбоксилирования протекают с участием ферментов F(декарбоксилаз).

При сахарном диабете идет декарбоксилирование ацетоуксусной кислоты и в крови больных накапливаются кетоновые тела.

в) γ -кетонокислоты устойчивы к нагреванию.

ПВК в митохондриях.

II. in VIVO возможны реакции окислительного декарбоксилирования.

Например, превращение ПВК в митохондриях с участием декарбоксилазы (F), дегидрогеназы (НАД⁺) и кофермента А (HS-KoA):

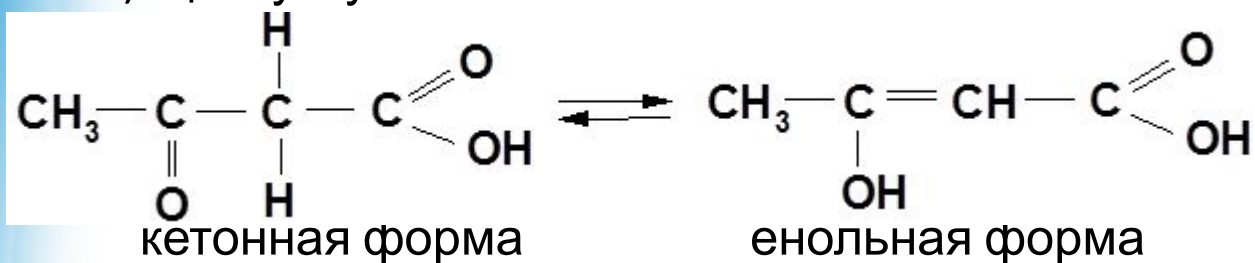


Ацетилкофермент А довольно активен, он вовлекается в цикл трикарбоновых кислот.

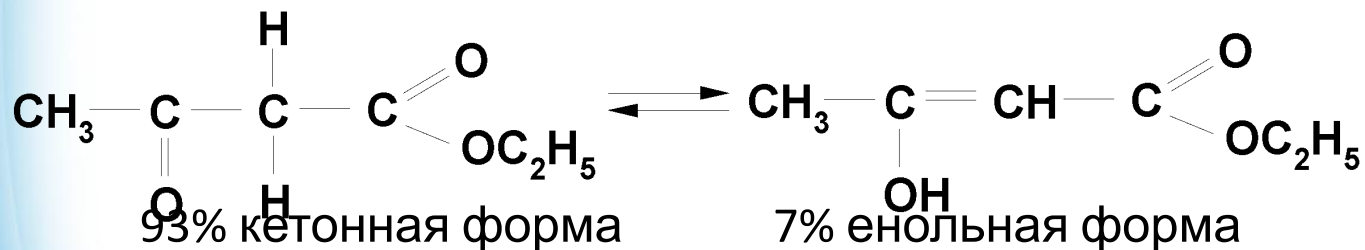
Кето-енольная таутомерия



а) ацетоуксусная кислота



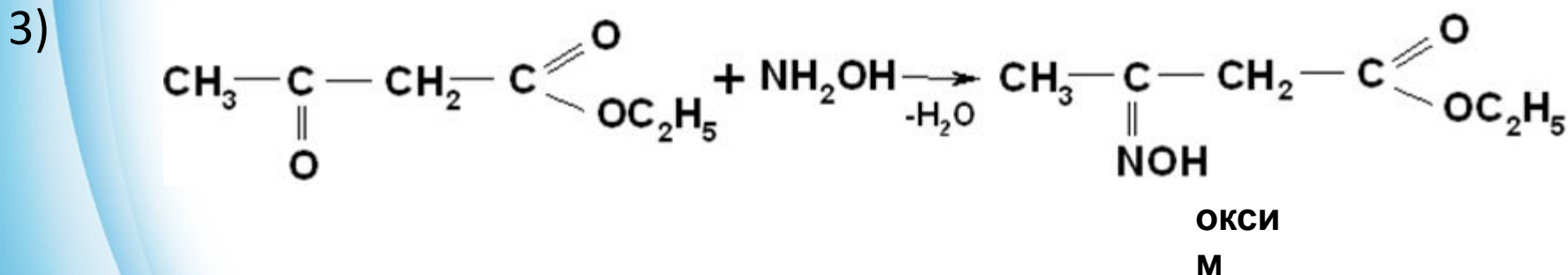
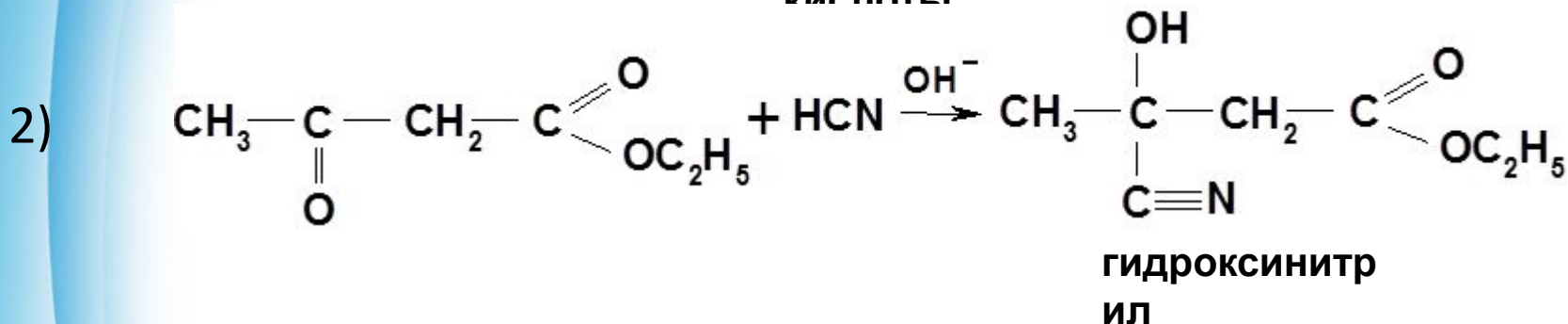
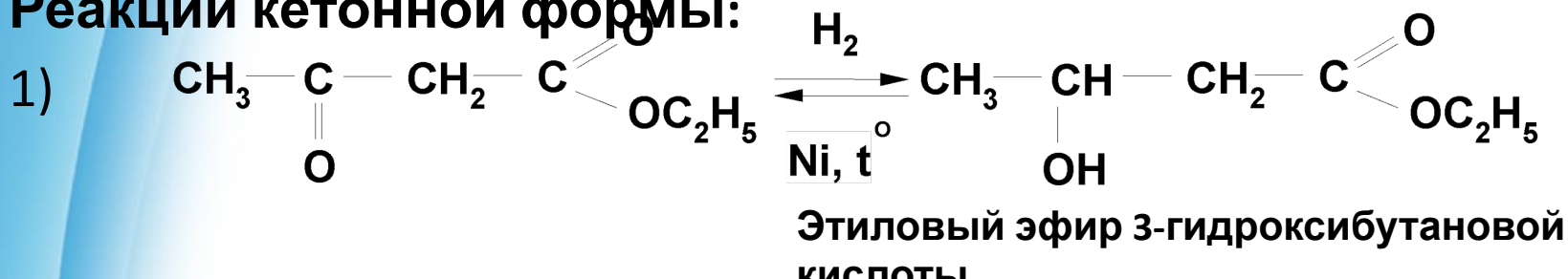
б) ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты)



Кето-енольная таутомерия.

Реакции кетонной и енольной форм ацетоуксусного эфира.

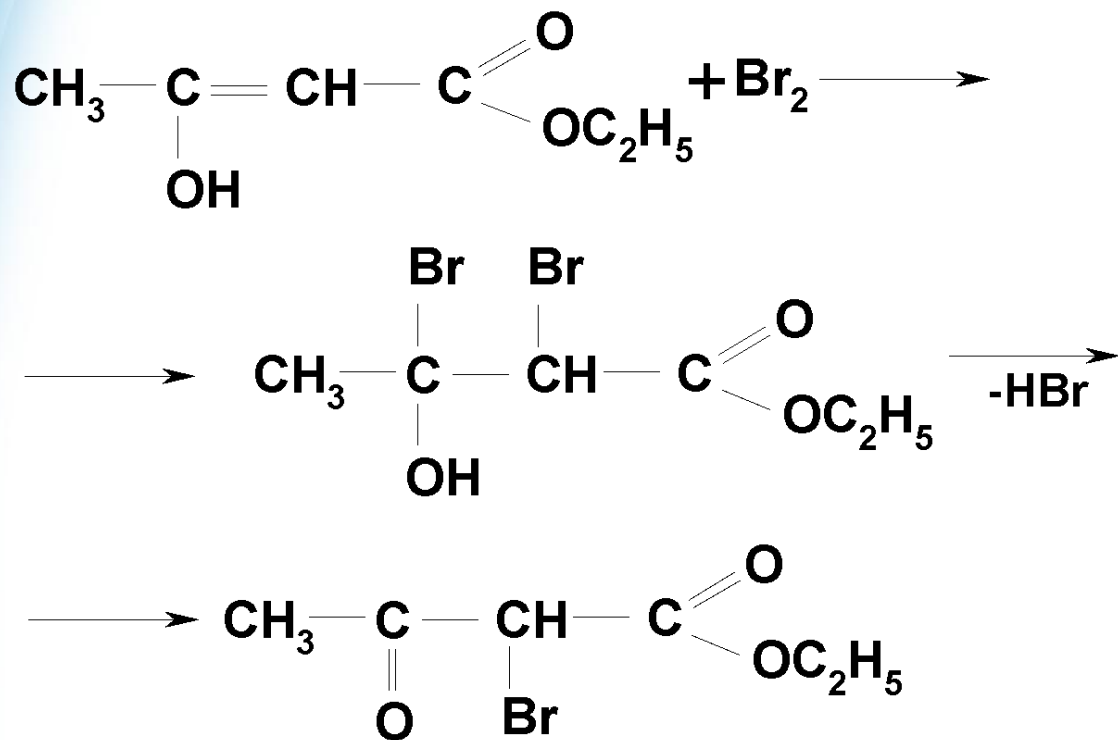
I. Реакции кетонной формы:



Кето-енольная таутомерия.

II. Реакции енольной формы:

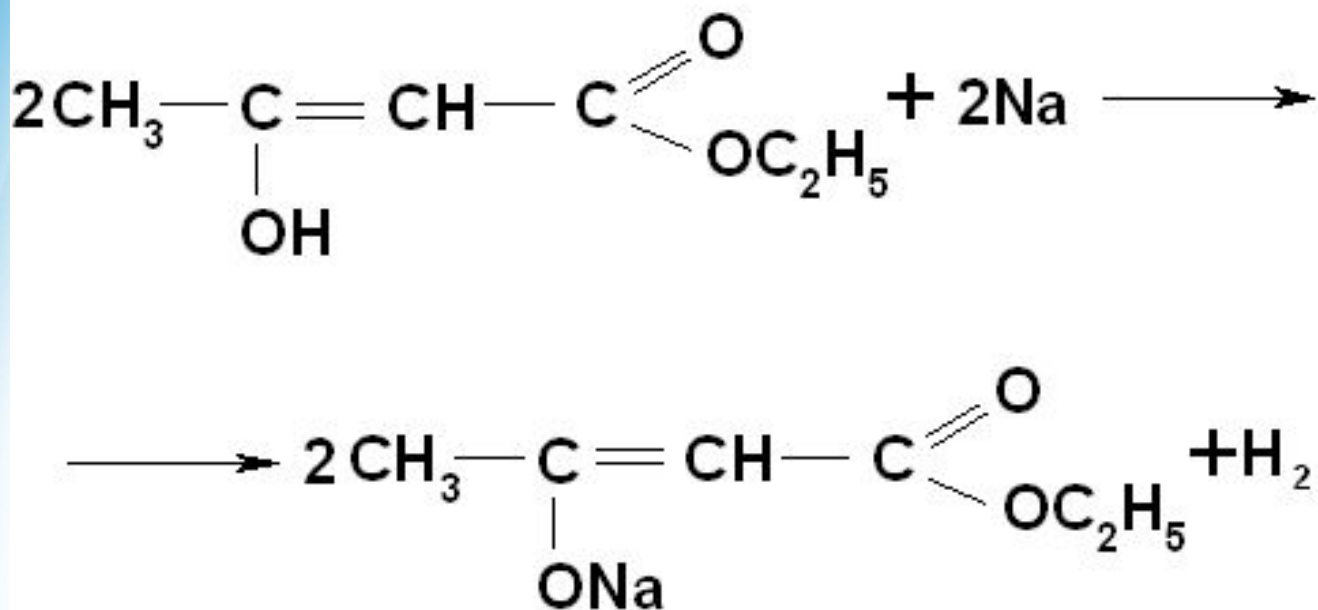
1) галогенирование:



этиловый эфир α -бromo- β -кетомасляной кислоты

Кето-енольная таутомерия.

2) Взаимодействие со щелочными металлами, например:



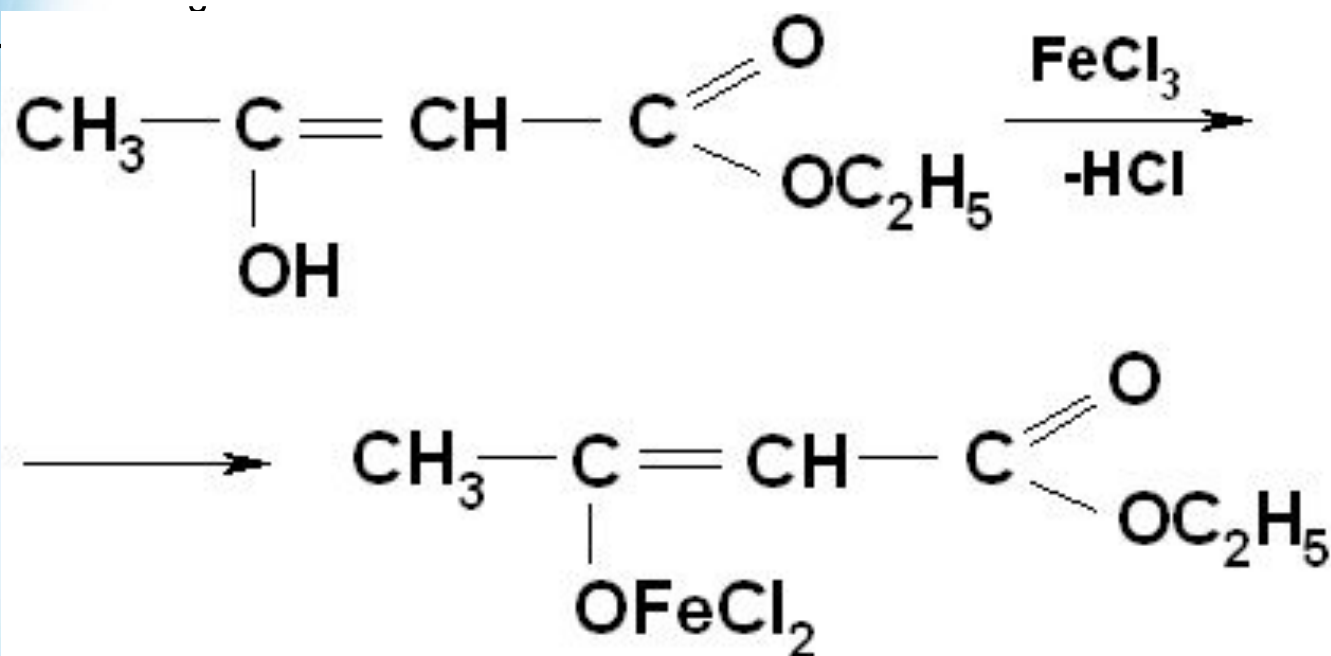
**Натрийацетоуксусный
эфир**

Кето-енольная таутомерия.

3) Взаимодействие с хлоридом железа(III)

(качественная реакция для обнаружения енольной формы).

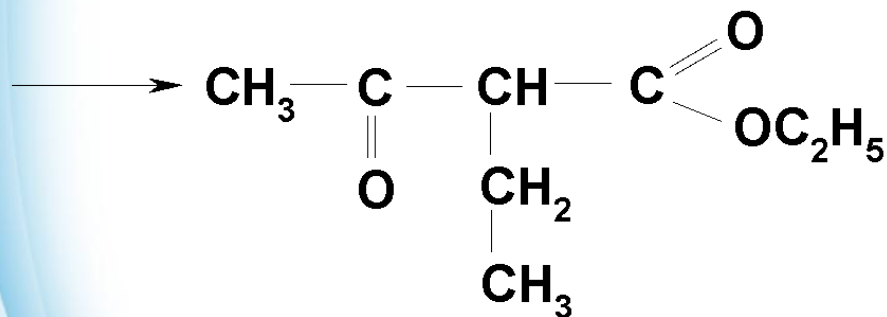
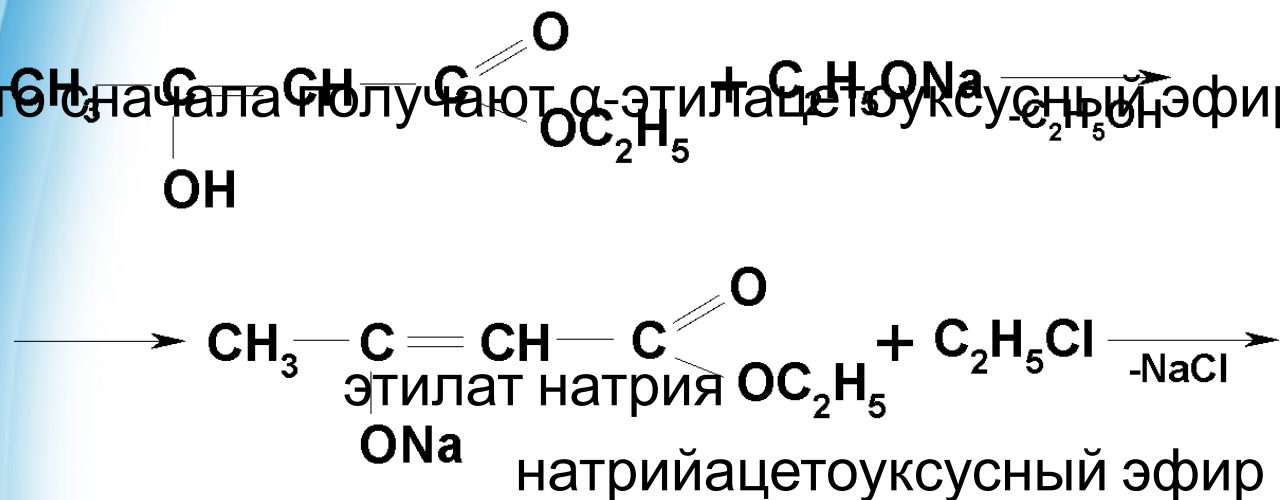
При этом образуется вишнево-красное окрашивание реакц



Кето-енольная таутомерия.

4) В органическом синтезе ацетоуксусный эфир используют для получения различных метилкетонов и карбоновых кислот.

Для этого сначала получают α -этилацетоуксусный эфир по схеме:



α -этилацетоуксусный эфир

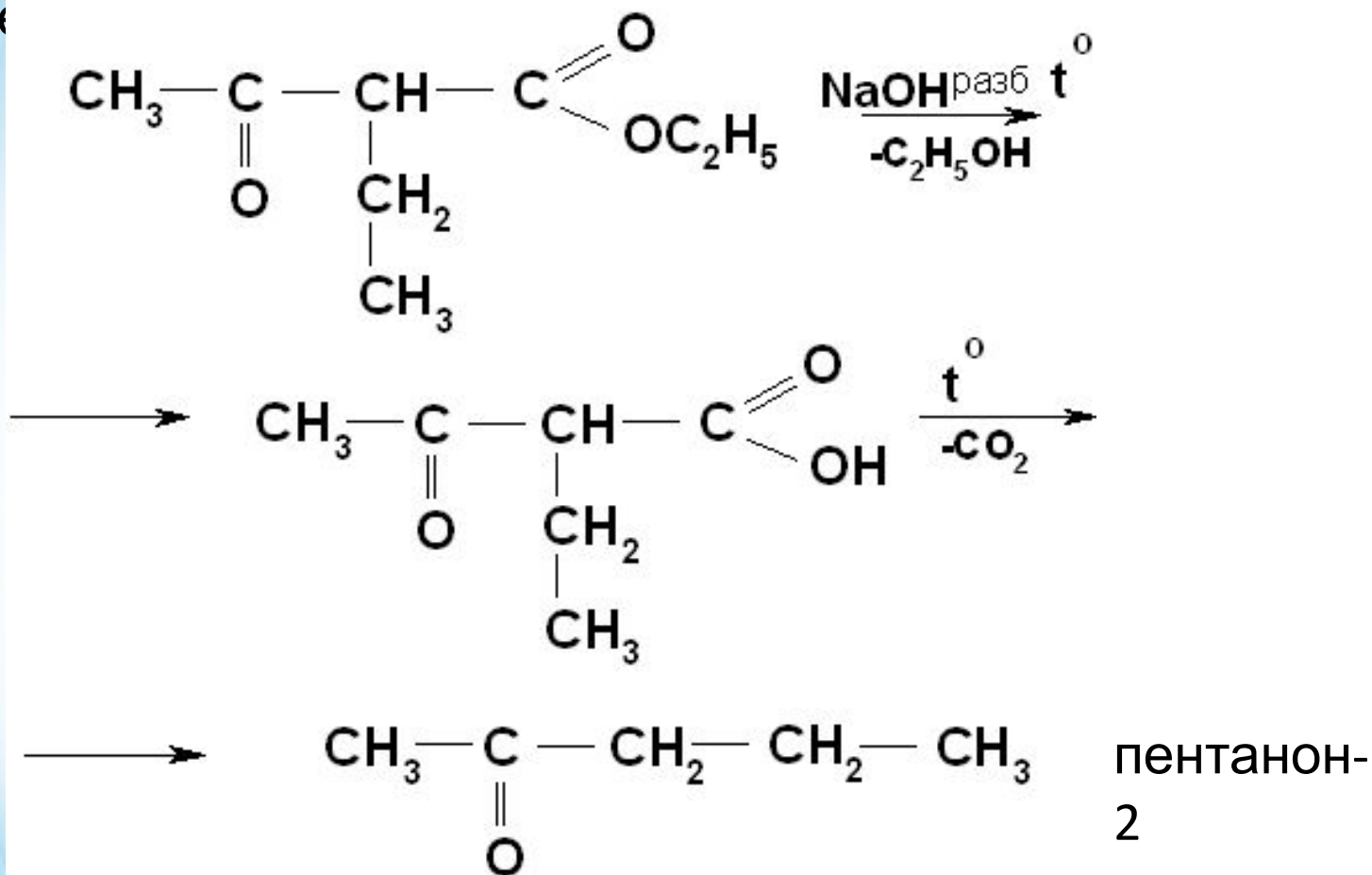
Кето-енольная таутомерия.

Затем проводят его кетонное или кислотное расщепление:

а) кетонное расщепление проводят разбавленными

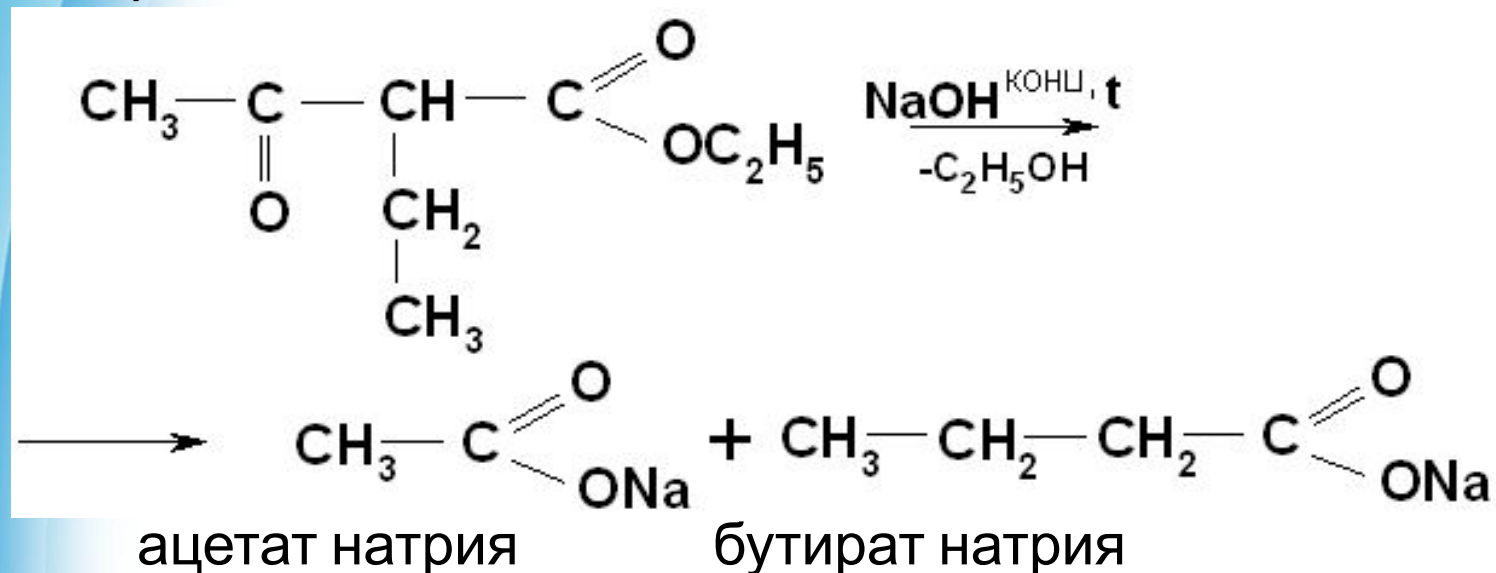
кислотами

или щелочами

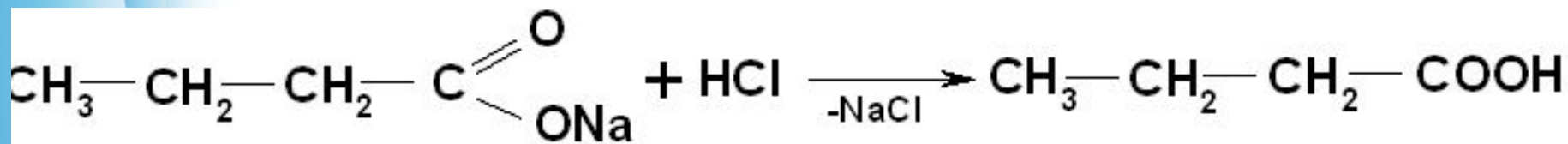


Кето-енольная таутомерия.

б) кислотное расщепление проводят концентрированными растворами щелочей:



Бутират натрия при взаимодействии с соляной кислотой образует масляную кислоту:



A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of several overlapping, curved, light blue shapes that create a sense of depth and movement.

**Спасибо
за
Ваше внимание!**