

## HIDROKSIKISLINE IN KETOKISLINE

Hidroksikislina so karboksilne kisline, ki imajo v molekuli eno ali več OH-skupin. So zelo razširjene v rastlinskem in živalskem svetu. Številne med njimi imajo zelo pomembno vlogo pri biokemijskih presnovah v živalskem in človeškem organizmu. Poznamo tako alifatske kakor aromatske hidroksikislina.

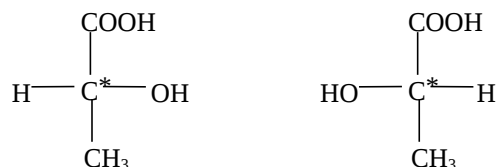
### 1. Monohidroksi - monokarboksilne kisline

**Glikolova kislina** (hidroksiocetna kislina),  $\text{HO-CH}_2\text{-COOH}$ , je začetni člen te vrste kislina.

Nahaja se v nezrelem grozdju in v soku sladkornega trsa. Je kristalinična snov s tališčem pri  $78^\circ\text{C}$ . Zelo dobro se raztaplja v vodi in alkoholu. Uporablja se pri strojenju kože.

**Mlečna kislina** (-hidroksipropionova kislina),  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ , je najvažnejša kislina v tej skupini. Nahaja se v hrani in krmilih, ki so bila podvržena mlečno kislinskemu vrenju; razen v kislem mleku se nahaja torej še v jogurtu, kislem zelju, kisli repi ter v silaži. Tudi nekatera vina in siri vsebujejo mlečno kislino. V vinih nastaja z dekarboksilacijo jabolčne kislina pod vplivom posebnih bakterij.

Mlečno kislino dobimo predvsem z mlečnokislinskim vrenjem mlečnega sladkorja, a tudi drugih ogljikovih hidratov. Obstajajo različne specifične bakterije, ki povzročajo mlečnokislinsko vrenje. V industriji se mnogo uporablja bacillus Delbrücki, ki deluje optimalno pri temperaturi  $50^\circ\text{C}$ . Pri takšni proizvodnji mlečne kislina je treba upoštevati, da ima kislina baktericidne lastnosti in bi, ko bi dosegla določeno koncentracijo, uničila oz. preprečila delovanje istih bakterij, ki jo producirajo. Da bi se temu izognili, poskrbijo za to, da se kislina takoj po nastanku nevtralizira. To dosežejo z dodajanjem kalcijevega karbonata. Pri tem se tvori kalcijeva sol mlečne kislina, ki se useda na dno. Iz te soli zatem sprostijo mlečno kislino z izračunano količino žveplove kislina. Soli mlečne kislina se imenujejo **laktati**. Mlečna kislina je pomemben tehnični produkt in se uporablja pri strojenju kož, v barvilarstvu kot redukcijsko sredstvo in v živilski industriji za izdelavo limonad, esenc itd. Uporablja se tudi v medicini, ravno tako njene soli, Mg- in Ca-laktat. Mlečna kislina ima v molekuli kiralni ogljikov atom, zaradi tega obstajata pri tej spojini dve optični izomeri : desnosučna (+)-mlečna kislina in levosučna (-)-mlečna kislina in razen tega še racemna zmes DL-mlečna kislina.



(-) - mlečna kislina      (+) - mlečna kislina

Pri mlečnokislinskem vrenju nastane lahko desno, levosučna in neaktivna racemna zmes mlečne kislina, kar je odvisno od vrste uporabljenih bakterij. Najpogostejša oblika tako dobljene kislina je racemna zmes mlečne kislina.

**Desnosučna mlečna kislina**, ima velik fiziološki učinek; nastaja v živalskem in človeškem organizmu iz glikogena in se nabira med napornim delom v mišičju, med mirovanjem pa iz mišičja izginja.

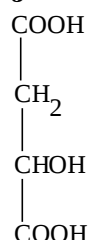
**Mandeljeva kislina**,  $C_6H_5-CHOH-COOH$ , je najenostavnejša aromatska hidroksikarboksilna kislina. Njen nitril se nahaja, v grenkih mandeljih in drugih semenih, v obliki glikozida amigdalina. Ker je v kislem mediju baktericidna, se uporablja za zdravljenje infekcij sečnih organov.

**Tropa kislina**,  $C_6H_5-CH(CH_2OH)-COOH$ , se nahaja v alkaloidu atropinu in se odtod s hidrolizo tudi pridobiva.

**Tioglikolova kislina**,  $SHCH_2-COOH$ , je žveplov derivat glikolove kisline. Amonijeva sol te kisline se uporablja kot aktivna komponenta v preparatih za hladno trajno ondulacijo.

## 2. Monohidroksi - dikarboksilne kisline

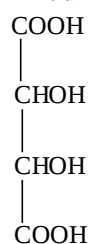
**Jabolčna kislina**, ali hidroksijantarjeva kislina



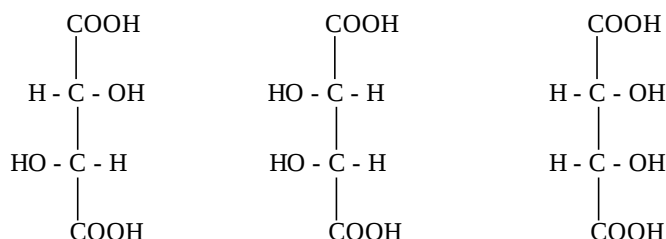
ima kiralni C-atom in je optično aktivna. V obliki L(-) nastopa v nezrelem sadju, posebno v kislih jabolkah, jerebiki in češminovih jagodah. Tvori se tudi kot pomemben metabolit pri biokemijski presnovi aktivirane očetne kisline v živalskem in človeškem organizmu. L(-)-jabolčna kislina, kristalizira v higroskopskih iglicah s tališčem pri  $100^{\circ}\text{C}$ .

## 3. Dihidroksi - dikarboksilne kisline

Izredno pomembna v tej skupini je **vinska kislina** ali dihidroksijantarjeva kislina.



Molekula te kisline ima dva kiralna C-atoma, ki sta strukturno enaka. Tako poznamo tri stereoizomerne vinske kisline : D(+)-vinsko kislino, L(-)-vinsko kislino in mezo-vinsko kislino.



(+)-vinska kislina    L(-)-vinska kislina    mezo-vinska kislina

Prvi dve kislini sta normalni optični izomeri, mezo-vinska kislina je optično neaktivna. Prvi dve kislini lahko kristalizirata skupaj v obliki racemata, ki se imenuje **grozdna kislina**.

V naravi se nahaja izključno le D(+)-vinska kislina. Našli so jo v številnih plodovih, posebno v grozdju in odtod v vinu. Soli vinske kisline se imenujejo **tartrati**. Slabo topen, kisli kalijev tartrat se nahaja v soku grozdja. Ko sok prevre v vino, se kalijev hidrogentartrat kot "vinski kamen" usede na dno, ker je v razredčenem alkoholu še težje topen kot v vodi.

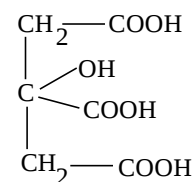
Vinska kislina se proizvaja skoraj izključno iz vinskega kamna, ki ga razkrajajo s solno kislino in sproščeno kislino čistijo prek prav tako težko topne kalcijeve soli. Vinska kislina je tipično hidrofilna snov, ki je topna le v vodi in v alkoholu in kristalizira brez kristalne vode. Je močno kislega okusa in močno razredčena deluje prijetno osvežujoče. Zaradi tega se uporablja v živilski industriji za izdelavo limonad, kislih bonbonov itd. Uporablja se tudi v tekstilni industriji kot močilo. Oksidacijska sredstva jo pretvarjajo v oksalno kislino. Njena sol **kalijev hidrogentartrat**,

KOOC-CHOH-CHOH-COOH, je bela kristalinična snov, slabo topna v vodi. Uporablja se za pripravo pecilnih praškov.

V analitiki se uporablja **kalijev-natrijev tartrat** (Seignetteova sol), KOOC-CHOH-CHOH-COONa<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O, ki kristalizira v brezbarvnih kristalih in se v vodi dobro raztaplja. Uporablja se za pripravo Fehlingove raztopine, preprečuje obarjanje Cu(OH)<sub>2</sub>, ker se z bakrom spaja v kompleksno sol modre barve, ki je topna v vodi.

#### 4. Monohidroksi - trikarboksilne kisline

**Citronska kislina,**



je izredno pomembna in razširjena kislina, ki ima v molekuli 6 ogljikovih atomov. Nahaja se v številnem sadju, pri nas predvsem v jagodah borovnic, brusnic itd. Posebno visok odstotek citronske kisline vsebuje citronov sok, iz katerega jo tudi pridobivajo preko težko topne kalcijeve soli. Poleg tega se nahaja v pomarančah, v soku pese, vinu itd. Nahaja se tudi v živalskem in človeškem organizmu, kjer ima kot metabolit pomembno fiziološko vlogo. Našli so jo v mleku, v krvi, v kostnem tkivu in drugih delih organizma. Citronsko kislino lahko pridobivamo tudi iz ogljikovih hidratov z oksidativnim vrenjem s pomočjo plesni "citromices".

Kristalizira brez vode in z 1 molekulo vode. Se izredno dobro raztaplja v vodi, raztopina je prijetno kislega okusa. Soli se imenujejo **citrat**. Ker je kislina tribazna, tvori tri vrste citratov.

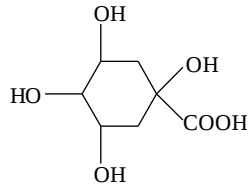
**Terciarni natrijev citrat** se uporablja v medicini, dodaja se krvi za preprečitev koagulacije (npr. kri za transfuzijo). Citronska kislina se uporablja v živilski industriji za izdelovanje limonad in bonbonov ter kot nadomestilo za očet. Uporablja se tudi v tekstilni industriji.

#### 5. Polihidroksi - monokarboksilne kisline

**Glicerolova kislina,** CH<sub>2</sub>OH-CHOH-COOH, je vmesni produkt alkoholnega vrenja. Vezana na fosforjevo kislino je metabolit pri fotosintezi. Srednji C-atom je kiralen, zato obstajata

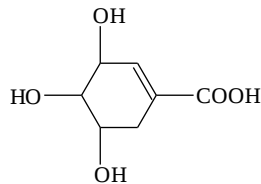
optični izomeri. Levosučno obliko glicerolove kisline najdemo v naravi. Glicerolova kislina je sirupozna tekočina, ki se raztaplja v vodi in alkoholu.

### **Kinova kislina,**



je aliciklična spojina. Kristalizira v belih prizmatičnih kristalih kislega okusa, ki se dobro raztapljajo v vodi in ledoctu. Tališče ima pri 162 °C. Nahaja se v skorji kininovca, odkoder so jo dobili kot stranski produkt pri predelavi kininovca v kinin. Nahaja se še v številnih drugih rastlinah, npr. v listju pese, borovnice, brusnice, v senu, v kavnih zrnih itd.

**Šikimova kislina** ima podobno strukturo kot kinova kislina.



V preteklem stoletju so jo izolirali iz japonskega janeža šikimi-no-ki. Našli so jo tudi v drugih rastlinah. To so iglice, topne v vodi, a slabo topne v alkoholu. Kislina je predhodna spojina, iz katere nastaja indol, triptofan, fenilalanin, tirozin in p-aminobenzojeva kislina. Vse kaže, da je tudi predhodnik aromatskih jeder v ligninu. Šikimova kislina je torej pomemben metabolit v rastlinskih celicah.

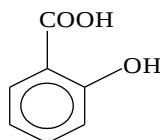
### **Glukuronska kislina, H-CO-(CHOH)<sub>4</sub>-COOH,**

je aldehyd hidrosikarboksilne kisline, ki nastane z oksidacijo sladkorjev. Je sirupasta tekočina, ki se raztaplja v vodi. Nahaja se v živalskem in človeškem organizmu kjer ima pomembno fiziološko vlogo.

## **6. Aromatske hidroksi - karboksilne kisline**

Te kisline imajo OH- in COOH-skupine na benzenovem jedru, lahko pa tudi v stranski verigi. Številne izmed teh spojin so v naravi močno razširjene.

### **Salicilna kislina, (o-hidroksi-benzojska kislina),**



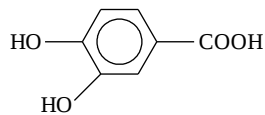
se nahaja v naravi vezana v obliki glikozida, pa tudi prosta. Sintetsko jo dobimo z učinkovanjem CO<sub>2</sub> na Na-ali K-fenolat v avtoklavu. Salicilna kislina kristalizira v brezbarvnih iglicah s tališčem pri 156 C. V vodi se raztaplja, še lažje v alkoholu. Ima sladkasto kisel okus. Spada med močnejše kisline. Ima antiseptične lastnosti in se je mnogo uporabljala za konzerviranje sadja, kompotov, marmelad, vina itd. Toda ker so v več primerih

dokazali njeno škodljivo delovanje (razne alergije itd.), so nekatere države uporabo salicilne kisline kot sredstvo za konzerviranje prepovedale. Njeno sol, **Na-salicilat**, so nekoč uporabljali za zdravljenje proti sklepni revmi in za zbijanje povišane telesne temperature (antipiretik). Acetilni derivat salicilne kisline je **acetil-salicilna kislina**,  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-OCOCH}_3$ . To je znan antipiretik s popularnim imenom ASPIRIN. Kristalizira v iglastih in

tudi lističastih kristalnih kiselkastega okusa. V vodi se slabo raztaplja, tališče ima pri 135 °C.

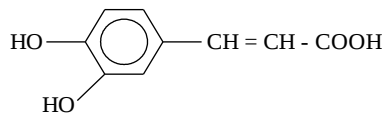
1\* Salicilna kislina in salicilati so manj toksični od fenola. Letalna doza Na-salicilata in aspirina je 20-30 g. Na acetil-salicilno kislino so še posebno občutljivi otroci. Pri lažjih zastrupitvah nastopi slabost, bruhanje, bolečine v želodcu, vrtoglavica, piskanje v ušesih. Pri uživanju večjih koncentracij nastopi zmedenost, zaspanost, kolaps, konvulzija.

**Prokatehova kislina**, (3,4-hidroksi benzojska kislina),



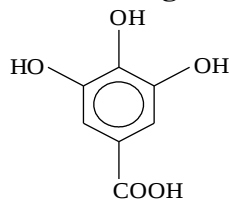
je v naravi močno razširjena aromatska dihidroksi monokarboksilna kislina. Nahaja se v raznih plodovih, smolah. Je kristalna snov s tališčem pri 195 °C. V hladni vodi se slabo raztaplja in je močan reducent. Derivat te kisline je **vanilinova kislina**, ki nastaja z oksidacijo njenega aldehida **vanilina**, ki je v naravi razširjena dišava. Vanilin se uporablja v slaščičarstvu.

**Kavova kislina**,



ima karboksil v nenasičeni stranski verigi. V naravi je razširjena v obliki derivatov. Našli so jo v smolah iglavcev in v kavnih zrnih.

**Šiškova ali galna kislina**, (3,4,5-trihidroksi benzojska kislina),



se nahaja v številnih rastlinah, tako prosta kot glikozidno vezana v hrastovih šiškah, hrastovem lubju, čajnem listju in mnogih drugih tropičnih rastlinah.

Šiškova kislina kristalizira v brezbarvnih iglicah s tališčem pri 222 °C. Je močan reducent in se na zraku zaradi oksidacije hitro obarva rjavo, še hitreje pa v alkalni raztopini. Z  $\text{FeCl}_3$  daje modro-črno oborino, kar se tudi praktično izkorišča. Iz nje ali pa kar iz tanina se namreč izdeluje čnilo. Uporablja se tudi za sinteze raznih barvil in v farmaciji za izdelavo **bazičnega bizmutovega galata**,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{-COOBi}(\text{OH})_2$ . To je rumen prašek, netopen v vodi in brez

vonja, ki se zaradi adstringirajočih in antiseptičnih lastnosti uporablja za posipanje ran in za zdravljenje črevesnih katarjev (popularno ime : dermatol).

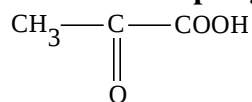
**Klorogenova kislina**, je depsid kavove in kinove kisline. Nahaja se v zelenih zrnih kave in v mladem vinu. Na njo je vezan kofein. V kavnih zrnih deluje kot nevtralizirajoča komponenta bazičnega alkaloida kofeina.

Podobni depsidi se nahajajo tudi v številnih lišajih.

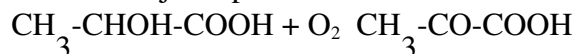
## 7. Ketokislina

Te kisline imajo v molekuli poleg karboksila še ketonsko, =CO skupino. Karbonil CO se lahko nahaja vezan na , , g ... ogljiku, vendar so pomembnejše - in -ketokarboksilne kisline. Številne ketokislinae so pomembne pri biokemijskih procesih, kjer pri presnovah nastopajo kot močno reaktivni metaboliti.

**Piruvična ali pirogrozdova kislina**,

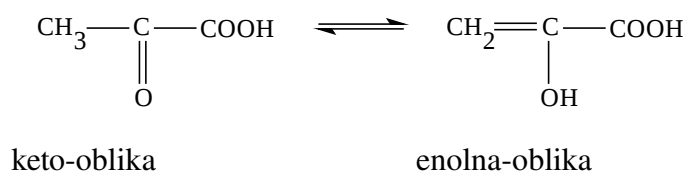


je najenostavnejša ketokislina. Ker jo odvajamo od propionove kisline, jo imenujemo še -keto-propionova kislina. Zaradi velike reaktivnosti v naravi ne nastopa v večjih količinah, predstavlja pa izredno pomemben vmesni produkt pri številnih vrenjih, pri oksidativni razgradnji ogljikovih hidratov, izgradnji in razgradnji aminokislin in podobno. Od teh biokemijskih procesov omenimo le oksidativno razgradnjo mlečne kisline :



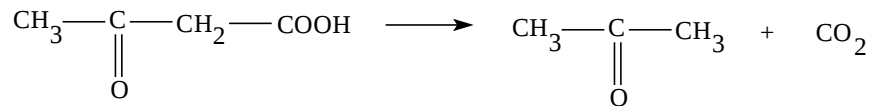
Pirogrozdova kislina je sirupasta tekočina, ki ima vrelišče pri 165 °C in se meša z vodo. Štejemo jo k srednje močnim kislinam. Ima oster vonj in je reducent. Z vodikom zelo lahko prehaja v mlečno kislino. Soli so **piruvati**.

Pirogrozdova kislina lahko nastopa v dveh tautomernih oblikah, in sicer gre za **keto-enolno tautomerijo**. Vodik iz CH<sub>3</sub>-skupine se premakne na CO-skupino, pri čemer se tvori hidroksi-skupina OH.



V enolni obliki se lahko na OH-skupino pirogrozdove kisline veže fosforjeva kislina v **fosfo-enol-pirogrozdovo kislino**, ki ima pomembno vlogo v metabolizmu živalskih organizmov. V nazivu "enol" pomeni "en" dvojno vez, ki nastaja pri prehodu iz keto- v enolno-obliko, "ol" pa alkoholno skupino OH.

**b- ketokislina**, imajo tako kot -ketokislina velik fiziološki pomen. Nastajajo namreč pri biokemijski razgradnji maščob v živalskem in človeškem telesu. Maščobe razgrajuje v telesu encim lipaza, v maščobne kisline in glicerol. Maščobne kisline se razgrajujejo najprej po oksidativni poti. Pri razgradnji maščob se oksidativno odcepljata po dva C-atoma, tako da stopnjema preostaja maščobna kislina, ki je za dva C-atoma krajša, dokler ne privede ta proces do tvorbe -ketomaslene kisline (acetocetne kisline). Zdravo telo lahko tudi to kislino dalje razgradi, pri motnjah v presnovi (sladkorna bolezen), se v končni fazi normalni razgraditveni proces ustavi. Tedaj nastopi -ketomaslena kislina v seču in poleg nje tudi aceton, kot produkt njene dekarboksilacije :



b-ketomaslena kislina

aceton