

Лекція №22

Тема: Альдегідо- і кетокислоти.

План

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Хімічні властивості.
4. Ацетооцтовий естер та його властивості.

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.

Альдегідо- і кетокислотами називають органічні сполуки у молекулах яких разом з карбоксильною групою одночасно міститься альдегідна або кетонна група. Ці речовини належать до сполук з 2-ма функціональними групами. У зв'язку з тим, що карбоксильна група називається ще оксогрупою, то альдегідо- і кетокислоти називають оксокислотами.

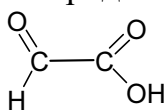
Назви оксикислот пов'язані переважно з методами їх добування з природних джерел. Інколи ці речовини розглядають як похідні монокарбонових кислот. Наприклад, кислоту $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ називають ацетооцтовою.



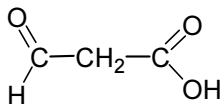
За систематичною номенклатурою назви оксикислот утворюють з назви відповідної монокарбонової кислоти. До якої додають префікс *-оксо*, і цифрою вказують положення карбонільної групи в молекулі. Так, ацетооцтова кислота за номенклатурою ІЮПАК називається 3-оксобутановою кислотою.

Залежно від положення функціональних груп в молекулах оксикислот розрізняють α -, β -, γ -альдегідо- і кетокислоти.

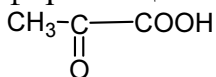
Альдегідо- і кетокислоти утворюють гомологічні ряди. Гомологічний ряд альдегідокислот починається з гліоксильної кислоти. А кетокислот – з пірвіноградної.



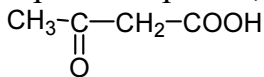
гліоксильна, альдегідооцтова, 2-оксоетанова кислота



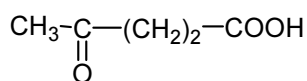
формілоцтова, 3- оксипропанова кислота



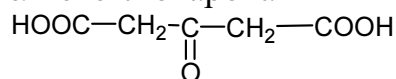
пірвіноградна, α -кетопропіонова, 2-оксипропанова



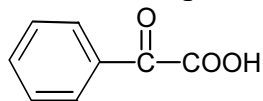
ацетооцтова, β -кетомасляна, 3-оксибутанова кислота



α -кетоглютарова



ацетондикарбонова кислота



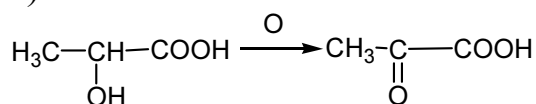
фенілгліоксалова

Ізомерія:

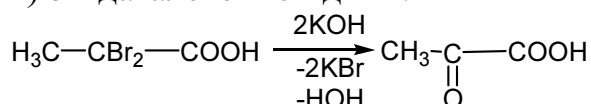
- 1) положення функції
- 2) карбонового скелету

2. Методи добування:

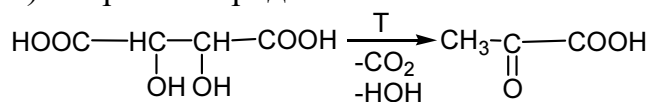
- 1) м'яке окислення оксикислот:



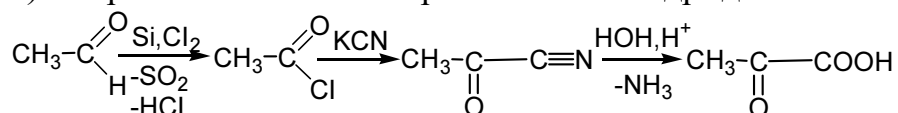
- 2) з гідгалогенпохідних:



- 3) з піровиноградної кислоти:



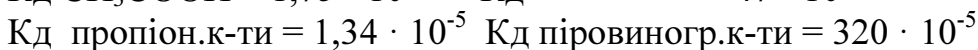
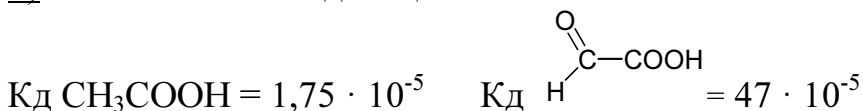
- 4) з карбонових кислот через галогенангідрид:



3. Хімічні властивості.

В зв'язку з тим, що ці сполуки мають дві функціональні групи їм характерні реакції взаємного впливу. Також вони одночасно виявляють властивості як карбонових кислот, так і альдегідів та кетонів.

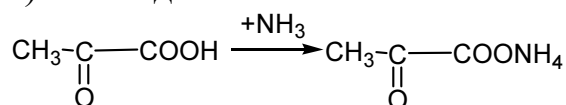
- 1) Як кислоти вони дисоціюють:



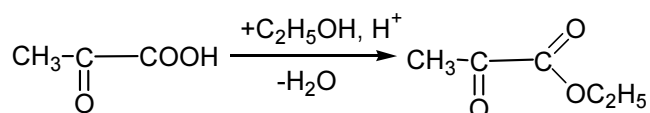
За карбоксильної групи утворюються всі похідні карбонової кислоти: естери, хлорангідриди, нітрили тощо.

- 2) Як альдегідо- та кетокислоти:

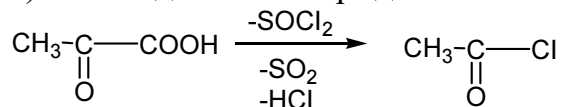
- a) взаємодія з аміаком:



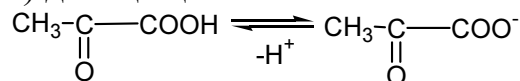
- б) взаємодія з етон:



в) взаємодія з тioxлоридом:

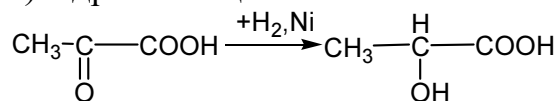


г) дисоціація:

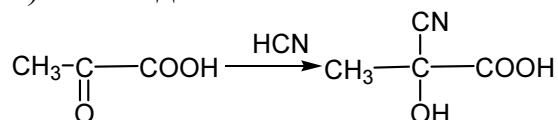


3) За оксогрупою:

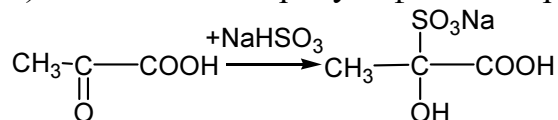
а) гідрогенізація:



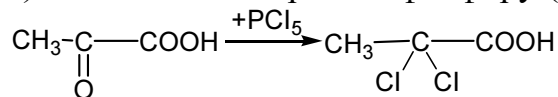
б) взаємодія з синільною кислотою:



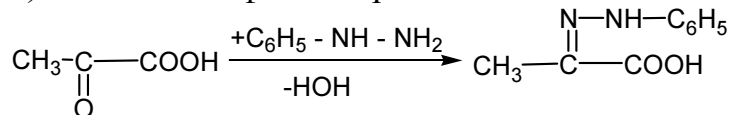
в) взаємодія з гідросульфїтом натрію:



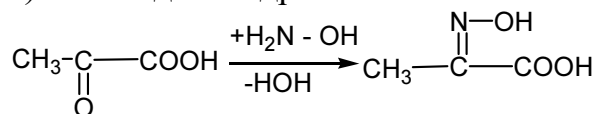
г) взаємодія з хлоридом фосфору (V):



д) взаємодія с фенїлгїдразином:

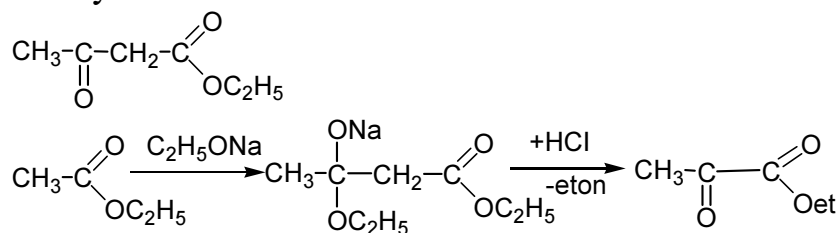


е) взаємодія з гїдроксил аміном:



4) Взаємний вплив функціональних груп.

4. Ацетоцтовий естер. З похідних кетокислот найбільше значення має етиловий естер ацетоцтової кислоти. Він має широке значення в органічному синтезі.



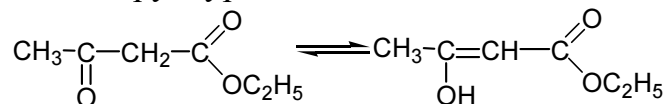
Ацетооцтовий ефір добувають нагріванням етилацетату з натрієм або етилатом натрію.

В даній реакції відбувається нуклеофільна атака карбону.

Будова ацетооцтового естеру – предмет дискусій хіміків протягом десятиліть.

Було запропоновано дві структури:

I кетоструктура

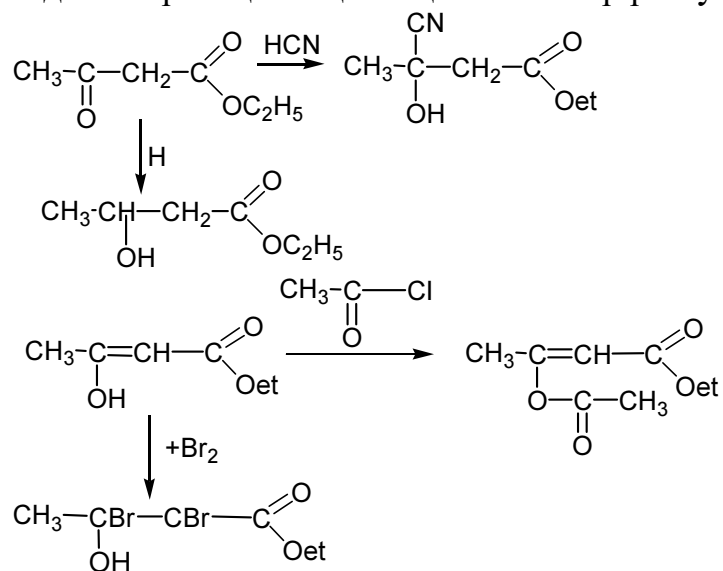


II енольна структура

Згідно з формули I ацетооцтовий естер є одночасно і кетоном і естером.

Відповідно до формули II ацетооцтовий естер є естером і ненасиченим спиртом – фенолом.

В деяких реакціях ацетооцтовий естер реагує як кетон:



етиловий естер β-ацетооксикротонової кислоти

Властивості кето групи і фенолу (ненасичений зв'язок):

Ацетооцтовий естер дає характерну реакцію на фенол. При взаємодії з FeCl₃ утворює фіолетове забарвлення.

Встановлено, що ацетооцтовий естер – суміш 2-х ізомерів: I (92,5%) і фенольна II (7,5%). Обидва ізомери знаходяться в рівновазі один з одним. Явище, коли речовина може існувати у вигляді кількох ізомерних форм, які легко переходять одна в одну та знаходяться у взаємній рівновазі називається таутомерією.

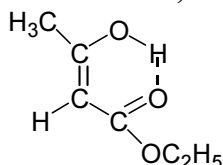
Ізомери – таутомери.

Таутомерія, при якій відбувається взаємний перехід кетонної й енольної форми називається кетоенольною таутомерією.

Кетоенольна таутомерія залежить від різних чинників: t⁰, концентрації та природи розчинника.

Полярні розчинники сприяють зміщенню рівноваги в бік кетонної форми, а в неполярних розчинниках – в бік енольної форми.

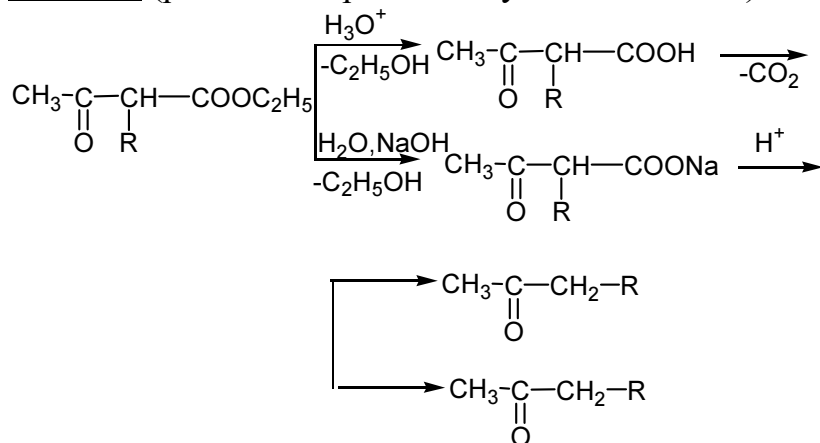
Внутрішня енергія нижча для кетонної форми. Різниця між значеннями внутрішньої енергії кетонної і енольної форм становить близько 75 кДж/моль. Тому ненасичені спирти з гідроксилом біля sp^2 -гібридизованого атома вуглецю нестійкі і перегруповуються в енергетично стійкіші карбонільні сполуки (правило Ельтекова). Однак при утворенні фенолу виникає спряжена система подвійних зв'язків і внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, які стабілізують фенольну форму:



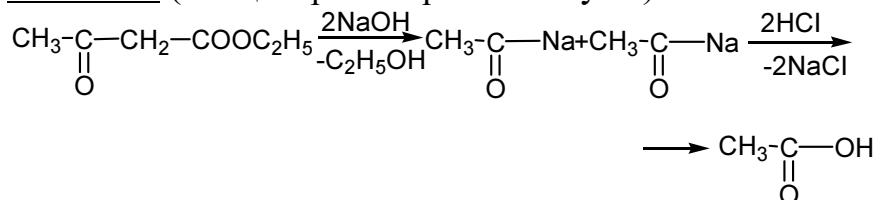
Ацетооцтовий естер розкладається під дією лугів. В залежності від умов проведення реакції ацетооцтовий естер розкладається по різному:

1) кетонне та кислотне розщеплення.

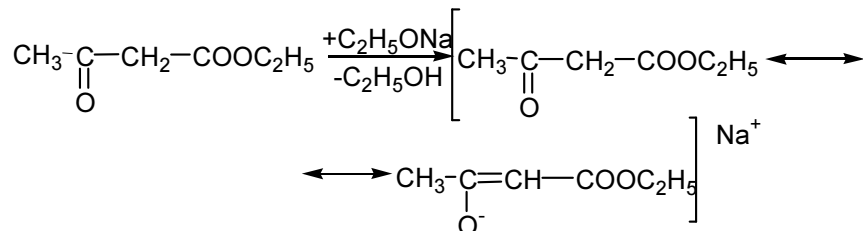
Кетонне (розбавлені розчини лугів або кислот):



Кислотне (концентровані розчини лугів):

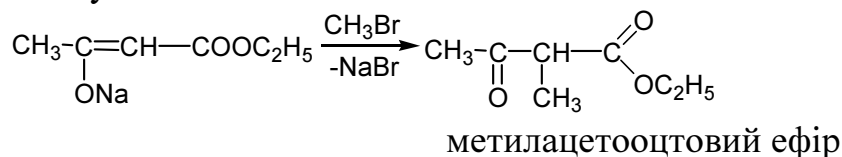


При дії натрію або алкоголятів утворюється натрій ацетооцтовий ефір:

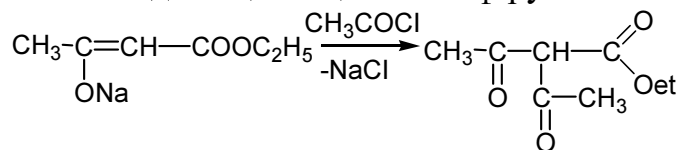


Натрійацетооцтовий естер виявляє двоїсту реакційну здатність: утворює два ряди похідних:

алкілування:

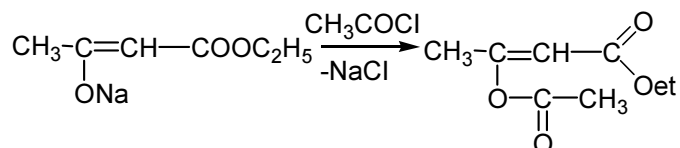


Якщо на натрійацетооцтовий ефір подіяти хлористим ацетилом, то реакція відбувається за $S_N(2)$ -механізмом і в результаті утворюється С-ацетильна похідна ацетооцтового ефіру:



Етиловий ефір -ацетил- -кетомасляної кислоти

Якщо ж взаємодію натрійацетооцтового ефіру з хлористим ацетилом проводити за $S_N(2)$ -механізмом з участю O^- -нуклеофільного центру амбідетного аніона:



Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991