

Лекція №11

Тема: Оксикарбонові кислоти. Оптична ізомерія.

План

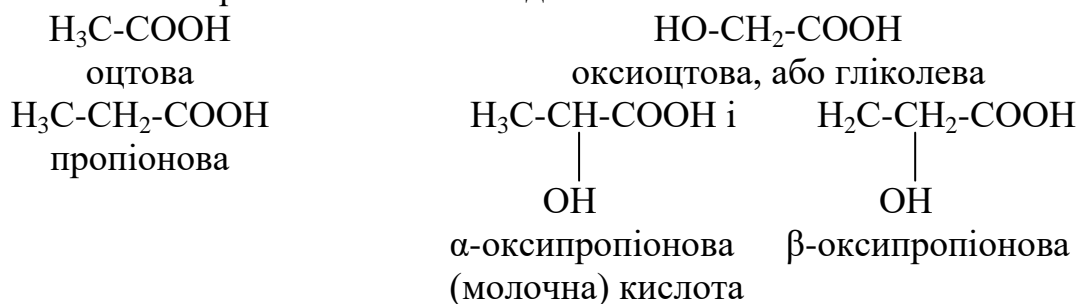
1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Оптична ізомерія.
3. Методи добування.
4. Фізичні та хімічні властивості.

1. Будова.

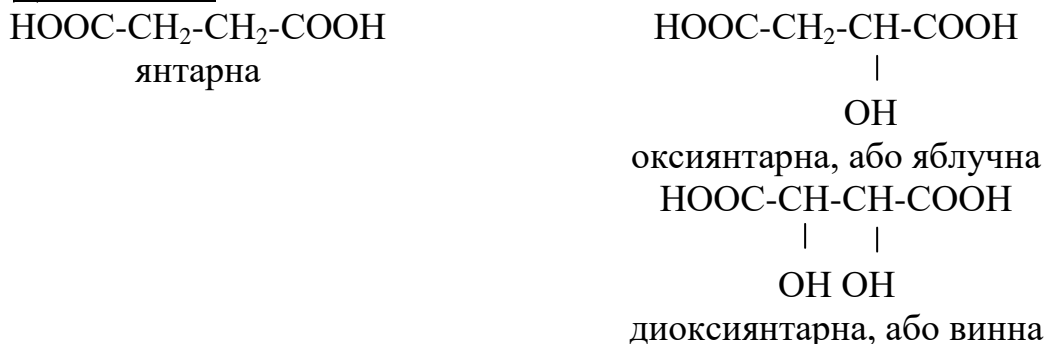
Оксикарбонові кислоти (оксикислоти), або спиртокислоти, - це органічні сполуки, молекули яких містять одночасно карбоксильну і гідроксильну групи. Отже, оксикислоти є біфункціональними органічними сполуками. Кількість функціональних груп в оксикислотах може бути різна: одна гідроксильна і одна карбоксильна, дві гідроксильні і одна карбоксильна, дві гідроксильні і дві карбоксильні.

Оксикислоти можна розглядати як гідроксильні похідні відповідних органічних кислот:

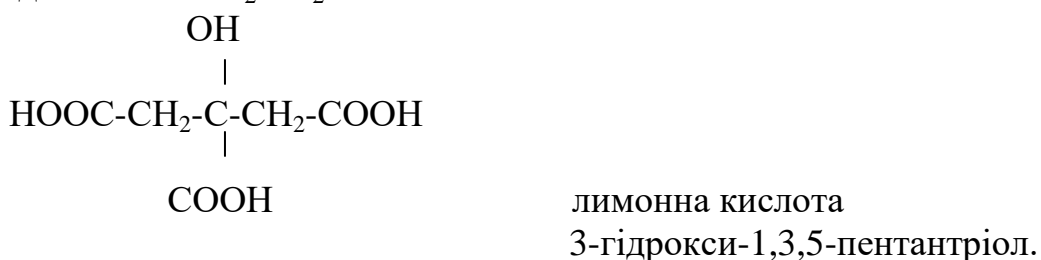
До насичених карбонових кислот відносять:



Двохосновні

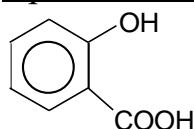


Гомологічний ряд оксикислот починається з оксимурашиної кислоти $\text{HO}-\text{COOH}$, яка називається вугільною. Ця кислота нестійка і легко розкладається на CO_2 і H_2O .

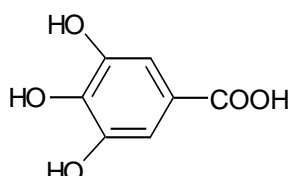


Ненасичені оксикислоти мають менше значення.

Ароматичні оксикислоти:



саліцилова, оксигідроксобензойна
1,2-оксибензенкарбонова кислота.



галова кислота (використовується в дубильних речовинах).

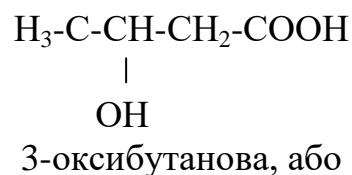
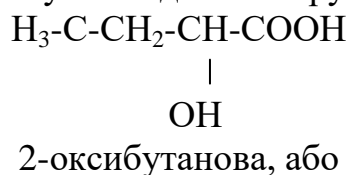
Оксикислоти класифікують за основністю і за атомністю. Кількість карбоксильних груп вказує на основність кислоти, а кількість гідроксильних груп, враховуючи і гідроксил карбоксилу – на її атомність. Наприклад, оксиоцтова кислота, α - і β -оксипропіонові кислоти є одноосновними двохатомними оксикислотами, а яблучна кислота – двохосновною трьохатомною оксикислотою, винна – двохосновною чотирьохатомною.

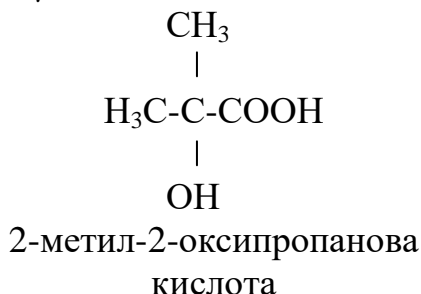
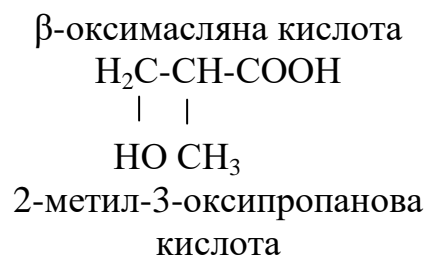
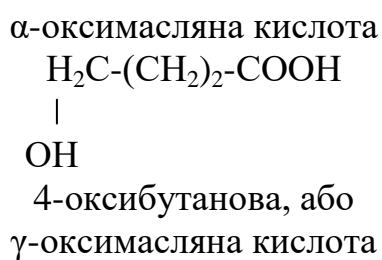
Номенклатура. Для оксикислот використовують переважно історичні назви, які походять від назв природних джерел знаходження цих оксикислот. Так, α -оксипропіонова кислота вперше була знайдена в кислому молоці і тому її називають молочною кислотою; оксиянтарна кислота вперше знайдена в яблуках і її називають яблучною; диоксиянтарна кислота міститься у винограді і тому її називають виноградною.

Часто оксикислоти називають за назвою відповідних карбонових кислот, позначаючи грецькими буквами положення спиртової групи в молекулі відносно карбоксилу, наприклад: α -оксипропіонова, β -оксипропіонова.

За систематичною номенклатурою назву оксикислоти утворюють з назви відповідної карбонової кислоти, перед якою ставлять префікс *окси-* (*гідрокси-*), що вказує на наявність OH-групи в молекулах цих кислот. Місце положення гідроксильної групи в ланцюгу вказують номером вуглецевого атома, з яким вона сполучена (наприклад, 2-оксипропанова кислота).

Ізомерія в ряду оксикислот залежить від структури вуглецевого ланцюга і положення спиртового гідроксилу. Наступний гомолог ряду оксикислот існує у вигляді двох ізомерів - α -оксипропіонової і β -оксипропіонової кислот, які відрізняються положенням спиртового гідроксилу. Одноосновна оксикислота з 4-ма вуглецевими атомами може існувати у вигляді 5-ти структурних ізомерів:





Перші 3 з наведених оксикислот є ізомерами, які відрізняються положенням спиртового гідроксилу, ізомерія останніх зумовлена ще й розгалуженням вуглецевого ланцюга. Крім того, оксикислоти, молекули яких містять асиметричні атоми вуглецю існують ще у вигляді оптичних ізомерів.

2. Оптична ізомерія. Відомо багато речовин, які здатні обертати (змінювати) площину поляризації світла, тобто відхиляти її вправо (за годинниковою стрілкою), або вліво (проти годинникової стрілки). Ця здатність речовин названа оптичною активністю, а самі речовини, що мають таку здатність, - оптично активними. Оптично активні речовини існують у вигляді оптичних ізомерів.

Якщо світло пропустити крізь призму Ніколя, то ця призма пропустить тільки ті частинки світла, коливання яких відбувається в первинній площині. Таке світло називають поляризованим. Площина, перпендикулярна до площини коливання частинок поляризованого світла, є площиною поляризації.

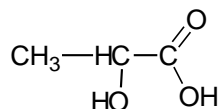
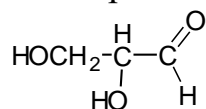
α - кут обертання площини поляризації.

Величину кута обертання визначають на спеціальному приладі – поляриметрі.

Якщо речовина обертає площину поляризації праворуч називається правообертаючою (+), якщо ліворуч – лівообертаючою (-).

Існування оптично активних ізомерів, що відхиляють площину поляризації світла вліво і вправо, пояснили в 1874 р. вчені Я. Вант-Гофф і Ж.Ле-Бель. Вчені сформулювали стереохімічну гіпотезу, що стала потім теорією. Основні положення цієї теорії можна сформулювати так:

1. Оптично активні речовини, як правило, містять асиметричні атоми вуглецю, які позначають зірочкою: C*. Асиметричним називається атом вуглецю, сполучений з чотирма різними атомами або групами атомів (лігандами). Наприклад, гліцериновий альдегід, молочна кислота містять один асиметричний атом вуглецю:



Існують органічні речовини, які мають не тільки один, а два, три і більшу кількість асиметричних вуглецевих атомів. Оптична активність може бути зумовлена наявністю в молекулі інших асиметричних атомів.

2. Молекули, які містять асиметричні атоми вуглецю, несиметричні, тому що в них немає таких елементів, як центр і площина симетрії. Несиметричні молекули не можна сумістити з їх дзеркальним відображенням. Тому такі молекули називають хіральними.

3. Молекули з асиметричними атомами вуглецю існують у вигляді правих (+)-форм (конфігурацій) і лівих (-)-форм (конфігурацій), тобто у вигляді стереоізомерів, які відрізняються різним розміщенням лігандів у просторі навколо асиметричного атома С*. Правий і лівий стереоізомери дзеркально подібні між собою, але не сумісні (хіральні), або енантіоморфні. Отже, оптична (дзеркальна) ізомерія – це вид просторової ізомерії, при якій стереоізомери відрізняються розміщенням у просторі лігандів навколо асиметричного атома вуглецю, але подібні між собою як предмет і його дзеркальне відображення, тобто є енантіоморфними.

Право (+)- і ліво (-)- обертаючі ізомери мають однакову структуру (однакову послідовність хімічних зв'язків у молекулі), однакові $t^0_{\text{кип.}}$ і $t^0_{\text{плавл.}}$, розчинність, теплопровідність, електропровідність тощо, але розрізняються між собою такими властивостями:

1) у рідкому, газоподібному стані і в розчинах вони відхиляють площину поляризації світла на однаковий кут, але в протилежних напрямках;

2) обидва ізомери кристалізуються в енантіоморфних (дзеркально протилежних) формах один відносно другого, тобто є оптичними антиподами;

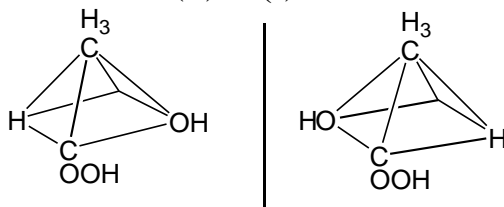
3) право (+)- і ліво (-)- обертаючі ізомери відрізняються реакційною здатністю відносно інших оптично активних реагентів;

4) ці ізомери виявляють різну фізіологічну дію на живі організми;

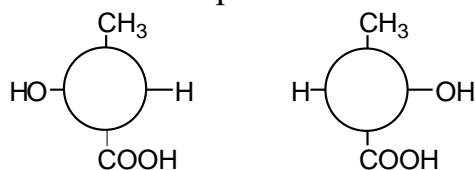
5) при змішуванні рівномольних кількостей (+)- і (-)- ізомерних форм утворюються оптично неактивні сполуки, які називають рацематами і позначають $\text{c}(i)$.

Дзеркальне відображення моделей молекул

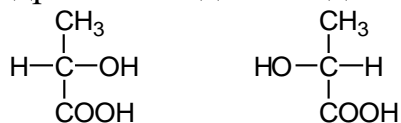
(+)- і (-)- молочних кислот:



Зображення за Ньюменом:



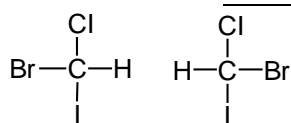
Е. Фішер у 1891 р. запропонував для зручності і простоти зображати стереоізомери у вигляді проєкційних формул, які являють собою проєкції тетрадричних моделей відповідних молекул на площину.



Конфігурація і знак обертання. У стереохімії розрізняють поняття абсолютної конфігурації, тобто дійсного просторового розміщення лігандів у оптично активному стереоізомері, і відносної конфігурації, в якій розміщення лігандів порівнюють зі стандартним (опорним) стереоізомером.

Позначення D і L означають конфігурацію оптично активної речовини (D – правообертаюча; L – лівообертаюча), а знаки (+)- і (-)- напрямком обертання площини поляризації світла оптично активною речовиною.

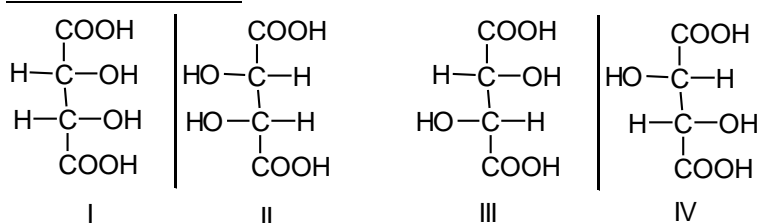
Абсолютна конфігурація за Інгольдом:



В даній конфігурації дивляться на молекулярну масу замісників (беруть найміцніший).

R- і S-ряди, що вказують на конфігурацію оптично активної речовини. (+)- і (-)- фізична характеристика що залежить від природи замісників.

Винна кислота:



I і II – ідентичні сполуки (мезовинна кислота)

III і IV – дзеркальні ізомери (просторові) і називаються енантіомерами

III – D (+) – винна кислота

IV – L (-) – винна кислота

Мезовинна кислота оптично неактивна.

Таким чином ми бачимо, що просторові ізомери з іншими ізомерами не є дзеркальними ізомерами (антиподами). Такі сполуки називають діастереоізомерами.

I по відношенню до III }
II по відношенню до III } є діастереоізомерами

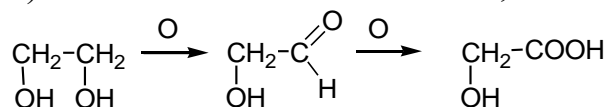
Якщо змішати III і IV – утворюється суміш структур, яка є оптично неактивною називається рацемічною сумішшю.

Рацемічна суміш D (+, -) – винна кислота.

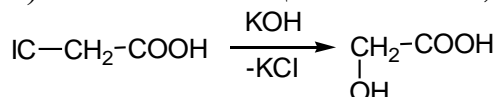
Рацемічна суміш може бути розділена на оптично активні ізомери, в той час, як для мезоформи це неможливо.

3. Методи добування.

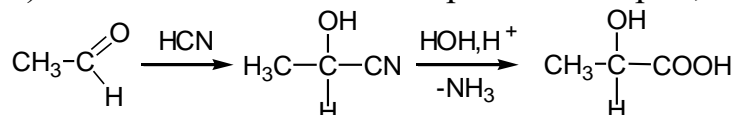
1) неповне окислення гліколей;



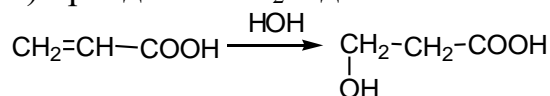
2) з галогензаміщених кислот;



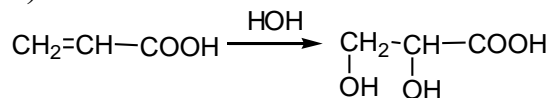
3) з альдегідів та кетонів через оксинитрил;



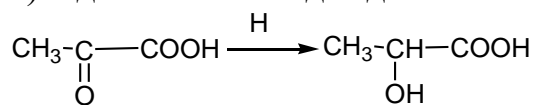
4) приєднання H_2O до ненасичених кислот;



5) окислення ненасичених кислот за Вагнером;



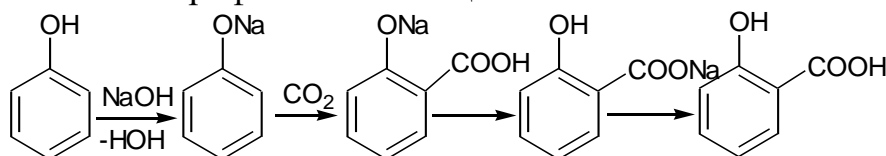
6) відновлення альдегідо- та кетокислот;



7) бродіння цукрів.

Ароматичні оксикислоти:

Саліцилову кислоту добувають за синтезом Кольба і відбувається за механізмом електрофільного заміщення:

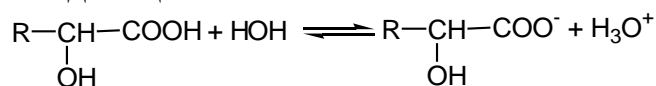


4. Фізичні та хімічні властивості.

Одноосновні оксикислоти з невеликою молекулярною масою – це густі сироподібні рідини, або тверді речовини. Двохосновні оксикислоти – кристалічні речовини. Оксикислоти краще розчиняються у воді, ніж відповідні їм карбонові кислоти, але обмежено розчиняються в ефірі та інших органічних розчинниках. Мають значно вищі температури плавлення і кипіння, ніж карбонові кислоти з такою самою кількістю вуглецевих атомів. Багато оксикислот виявляють оптичну активність.

Хімічні властивості. Оксикислоти містять дві функціональні групи і їх хімічні властивості визначаються наявністю як карбоксильної, так і гідроксильної груп. Тому оксикислоти одночасно виявляють властивості і карбонових кислот і спиртів. При чому карбоксильна і гідроксильна групи, можуть брати участь у хімічних реакціях окремо, незалежно одна від одної,

або обидві разом. Так, оксикислоти, як і карбонові кислоти, у водних розчинах дисоціюють:

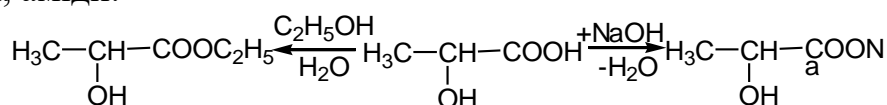


Однак оксикислоти, і в першу чергу α -оксикислоти, мають сильніші кислотні властивості, ніж відповідні їм карбонові кислоти. Наприклад, Кд гліколевої (Кд = $1,48 \cdot 10^{-4}$) і α -оксипропіонової (Кд = $1,38 \cdot 10^{-4}$) кислот приблизно в 8-10 разів більші, ніж відповідно оцтової (Кд = $1,75 \cdot 10^{-5}$) і пропіонової (Кд = $1,34 \cdot 10^{-5}$) кислот. Причиною посилення кислотних властивостей оксикислот є – I-ефект спиртової OH-групи, яка зумовлює зміщення електронів по системі α -зв'язків $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{H}$.



Тому атом водню карбоксильної групи легше протонізується, ніж в карбонових кислотах, і сила оксикислоти зростає. Чим ближче спиртовий гідроксил розміщений до карбоксильної групи, тим сильнішою є оксикислота, оскільки в міру віддалення OH-групи від COOH-групи вплив – I-ефекту поступово «затухає». Тому β -, γ -, δ -оксикислоти виявляють значно меншу кислотність, ніж відповідні їм α -оксикислоти.

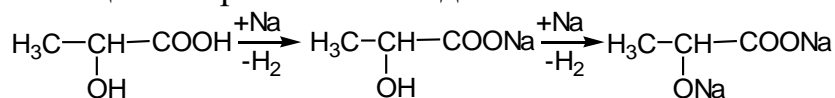
Оксикислоти, подібно до карбонових кислот утворюють солі, складні ефіри, амід:



Етиловий ефір молочної кислоти

Лактат натрію

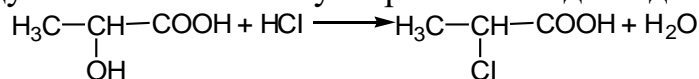
Оксикислоти, вступаючи в реакції, як спирти утворюють алкоголяти, прості ефіри, заміщують гідроксил на галоген. Так, при взаємодії оксикислот з лужними металами, лугами спочатку утворюються солі цих кислот, які далі реагують з цими ж речовинами і дають алкоголяти:



сіль молочної кислоти

алкоголят молочної кислоти

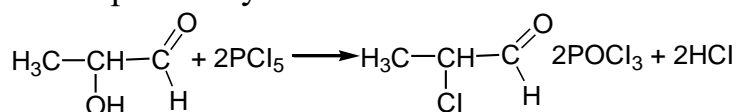
При дії на оксикислоти галогеноводнів спиртовий гідроксил їх молекул заміщується на галоген і утворюються відповідні галогенокислоти:



α -оксипропіонова кислота

α -хлорпропіонова кислота

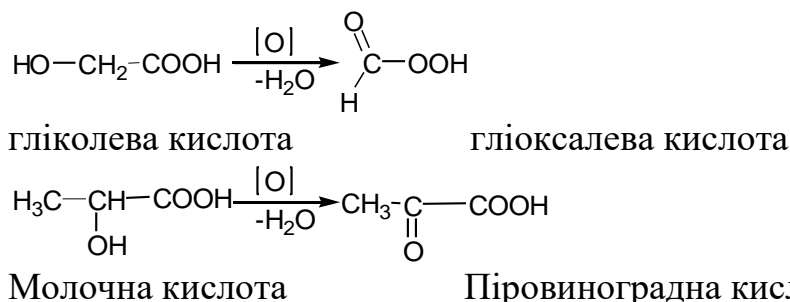
PCl_5 заміщує на галоген одночасно як спиртовий гідроксил, так і гідроксил карбоксилу:



α -оксипропіонова кислота

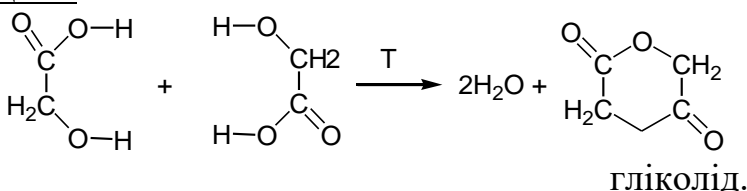
хлорангідрид α -хлорпропіонової кислоти

Оксикислоти, подібно до спиртів, можуть окислюватись. Оксикислоти, що містять первинну ОН-групу, при окисленні перетворюються на альдегідокислоти, а оксикислоти з вторинною ОН-групою – на кетокислоти:



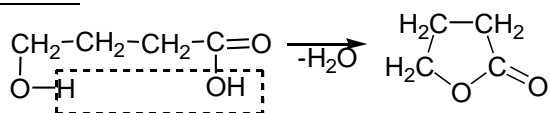
Також оксикислотам властиві специфічні реакції, зумовлені взаємним впливом 2-х функціональних груп у їх молекулі.

α -оксикислоти при нагріванні відщеплюють воду міжмолекулярно за рахунок гідроксиду карбоксильної групи однієї молекули оксикислоти і атома водню спиртової групи другої молекули оксикислоти. Продуктами такої дегідратації є циклічні міжмолекулярні складні ефіри, які називають лактидами:



Лактиди – достатньо напружені сполуки. Під дією лугів мінеральних кислот можуть гідролізувати.

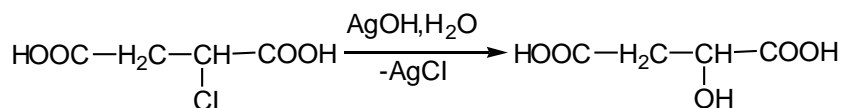
γ - і δ -оксикислоти при нагріванні вступають у внутрішню молекулярну етерифікацію між спиртовим гідроксидом і карбоксильною групою, утворюючи внутрішню молекулярні циклічні складні ефіри, які називають лактонами.



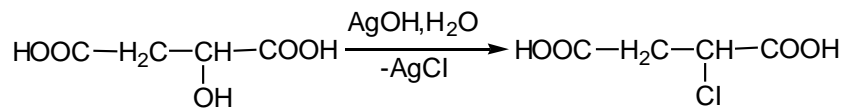
Стереохімія реакції заміщення (інверсія).

Велике теоретичне і практичне значення мають реакції, які відбуваються з участю зв'язків асиметричного атома C*, зокрема реакції заміщення. Такого типу реакції вперше спостерігав і вивчав П. Вальден у 1896 р. Він встановив, що реакції біля асиметричного атома C* у багатьох випадках супроводяться інверсією (обертанням) знака обертання площини поляризації світла. Це явище було назване вальденівським обертанням, тобто зміною конфігурації молекули в процесі реакції без реалізації її продукту.

Зміна або збереження знака обертання, а відповідно і конфігурації молекул, істотно залежить від умов і механізму реакції заміщення.



Хлор янтарна к-та



яблучна кислота

яблучна кислота



Хлор янтарна к-та

Отже, заміна біля асиметричного атома С* галогену на гідроксильну групу під час гідролізу водним розчином лугу і заміна біля асиметричного С* ОН-групи на Нal під дією PCl₅ відбувається із зміною конфігурації.

Вальденівське обертання дає можливість отримати різні механізми даного процесу.

Тема: Альдегідо- і кетокислоти.

План

5. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
6. Методи добування.
7. Хімічні властивості.
8. 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.

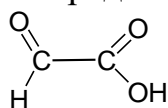
Назви оксикислот пов'язані переважно з методами їх добування з природних джерел. Інколи ці речовини розглядають як похідні монокарбонових кислот. Наприклад, кислоту $\text{H}_3\text{C}-\underset{\substack{| \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ називають ацетооцтовою.

О

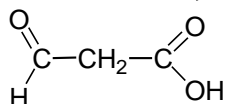
За систематичною номенклатурою назви оксикислот утворюють з назви відповідної монокарбонової кислоти. До якої додають префікс *-оксо*, і цифрою вказують положення карбонільної групи в молекулі. Так, ацетооцтова кислота за номенклатурою ІЮПАК називається 3-оксобутановою кислотою.

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

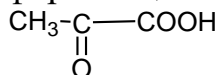
Альдегідо- і кетокислоти утворюють гомологічні ряди. Гомологічний ряд альдегідокислот починається з гліоксислової кислоти. А кетокислот – з пірвіноградної.



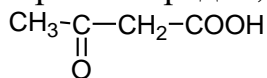
гліоксилова, альдегідооцтова, 2-оксоетанова кислота



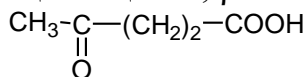
формілоцтова, 3- оксипропанова кислота



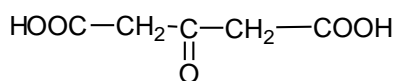
пірвіноградна, α -кетопропіонова, 2-оксипропанова



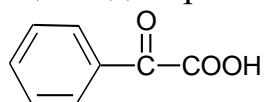
ацетооцтова, β -кетомасляна, 3-оксипропанова кислота



α -кетоглютарова



ацетондикарбонова кислота



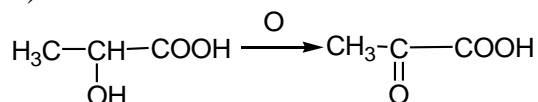
фенілгліоксалова

Ізомерія:

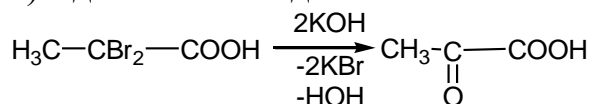
- 1) положення функції
- 2) карбонового скелету

2. Методи добування:

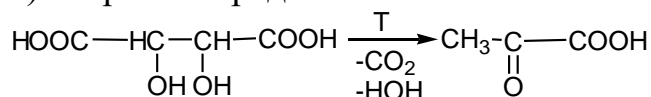
- 1) м'яке окислення оксикислот:



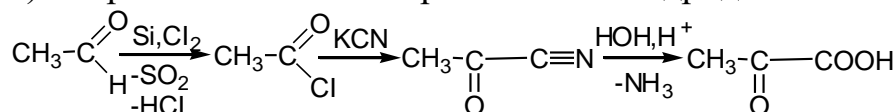
- 2) з дігалогенпохідних:



- 3) з пірвіноградної кислоти:



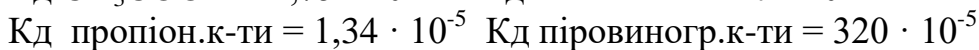
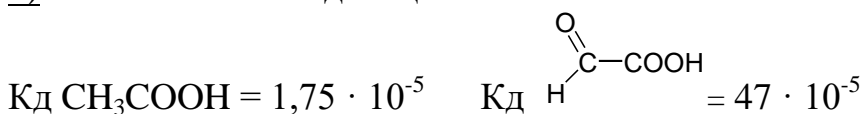
- 4) з карбонових кислот через галогенангідрид:



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.

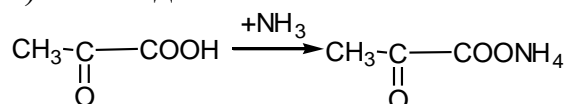
- 1) Як кислоти вони дисоціюють:



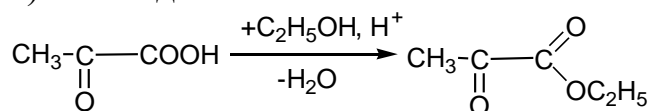
За карбоксильної групи утворюються всі похідні карбонової кислоти: естери, хлорангідриди, нітрили тощо.

- 2) Як альдегідо- та кетокислоти:

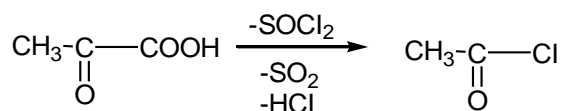
- a) взаємодія з аміаком:



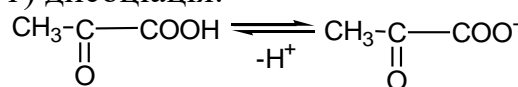
- б) взаємодія з етаном:



- в) взаємодія з тіохлоридом:

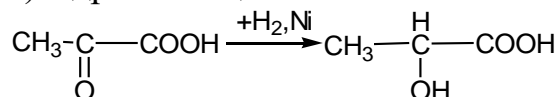


г) дисоціація:

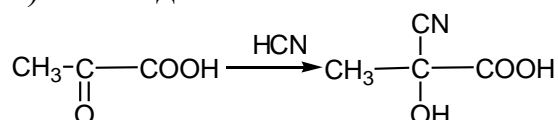


3) За оксогрупою:

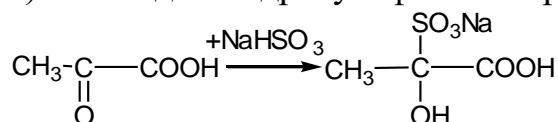
а) гідрогенізація:



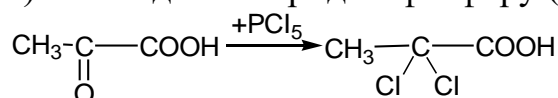
б) взаємодія з синільною кислотою:



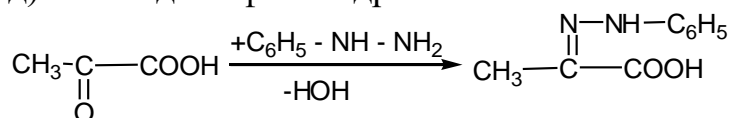
в) взаємодія з гідросульфитом натрію:



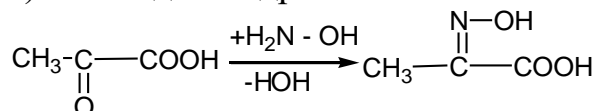
г) взаємодія з хлоридом фосфору (V):



д) взаємодія з фенілгідразином:

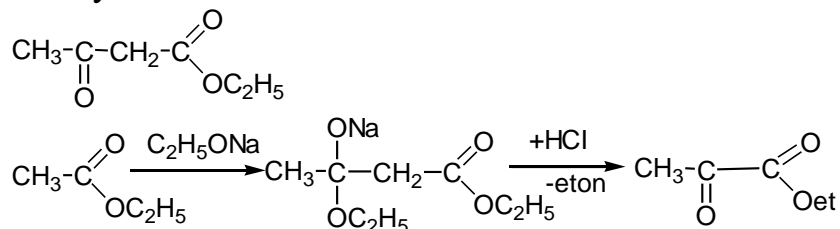


е) взаємодія з гідроксил аміном:



4) Взаємний вплив функціональних груп.

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



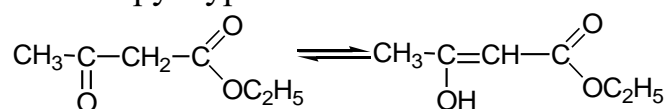
Ацеоцтовий ефір добувають нагріванням етилацетату з натрієм або етилатом натрію.

В даній реакції відбувається нуклеофільна атака карбону.

Будова ацеоцтового естеру – предмет дискусій хіміків протягом десятиліть.

Було запропоновано дві структури:

I кетоструктура

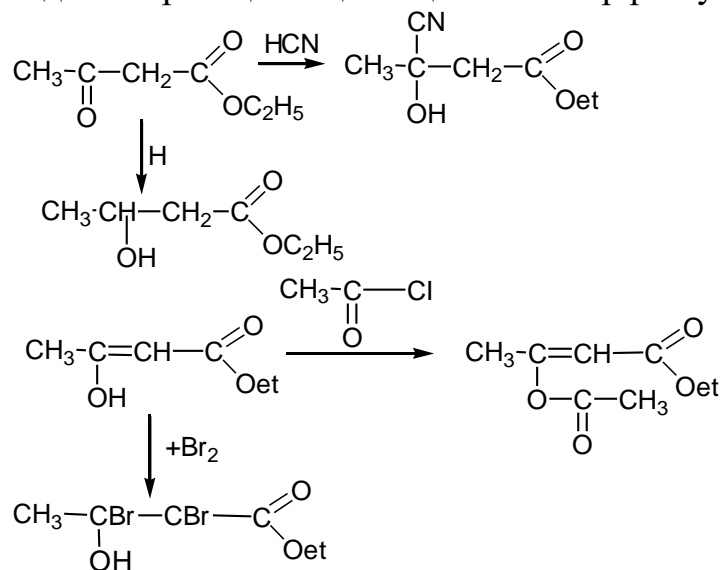


II енольна структура

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.

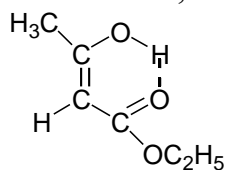
Таутомерія, при якій відбувається взаємний перехід кетонної й енольної форми називається кетоенольною таутомерією.

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 sp²-гібридизованого атома вуглецю нестійкі і перегруповуються в енергетично стійкіші карбонільні сполуки (правило Ельтекова). Однак при утворенні фенолу

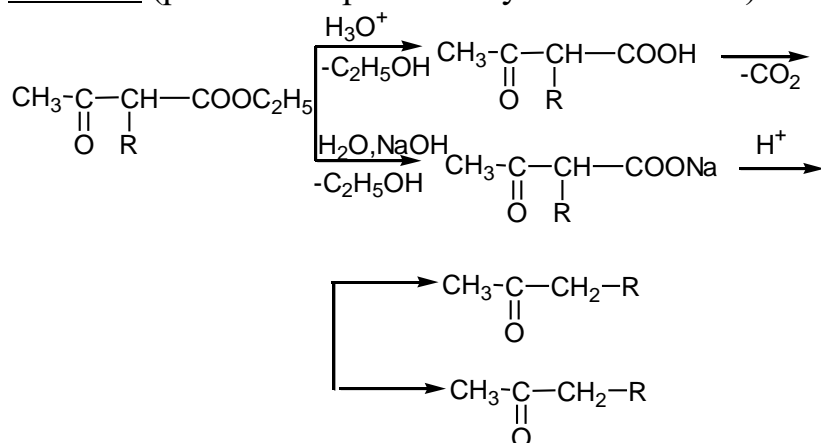
виникає спряжена система подвійних зв'язків і внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, які стабілізують фенольну форму:



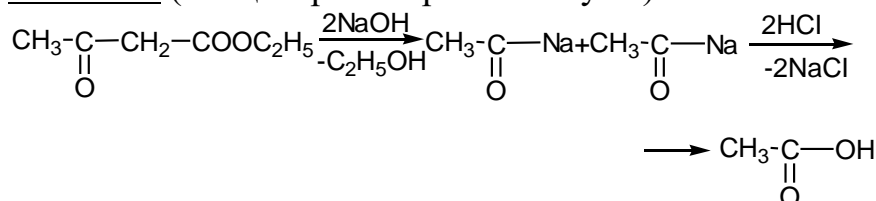
Ацетооцтовий естер розкладається під дією лугів. В залежності від умов проведення реакції ацетооцтовий естер розкладається по різному:

1) кетонне та кислотне розщеплення.

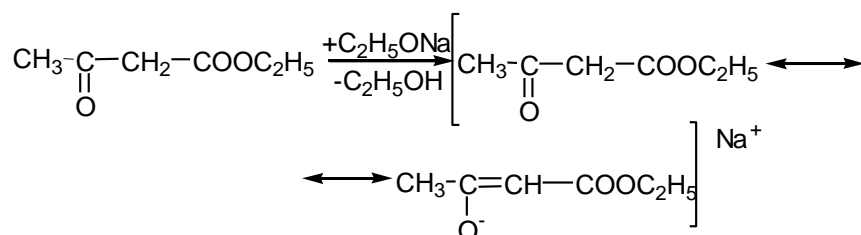
Кетонне (розбавлені розчини лугів або кислот):



Кислотне (концентровані розчини лугів):

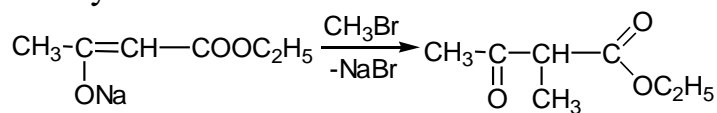


При дії натрію або алкоголятів утворюється натрій ацетооцтовий ефір:



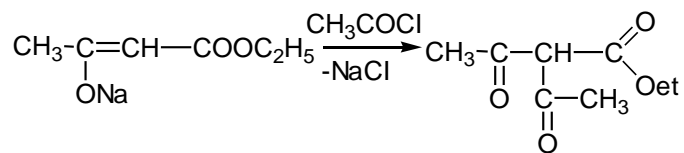
Натрійацетооцтовий естер виявляє двоїсту реакційну здатність: утворює два ряди похідних:

алкілювання:



метилацетооцтовий ефір

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:

