

* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 13

- 1.** Дикарбоновые кислоты
- 2.** Ароматические кислоты
- 3.** Производные угольной кислоты
- 4.** Гидроксикислоты
- 5.** Оксикислоты

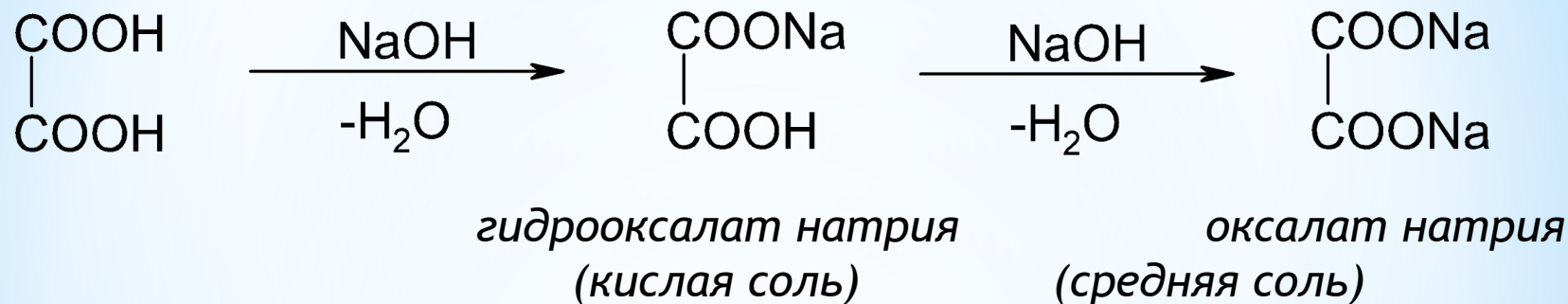
* ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

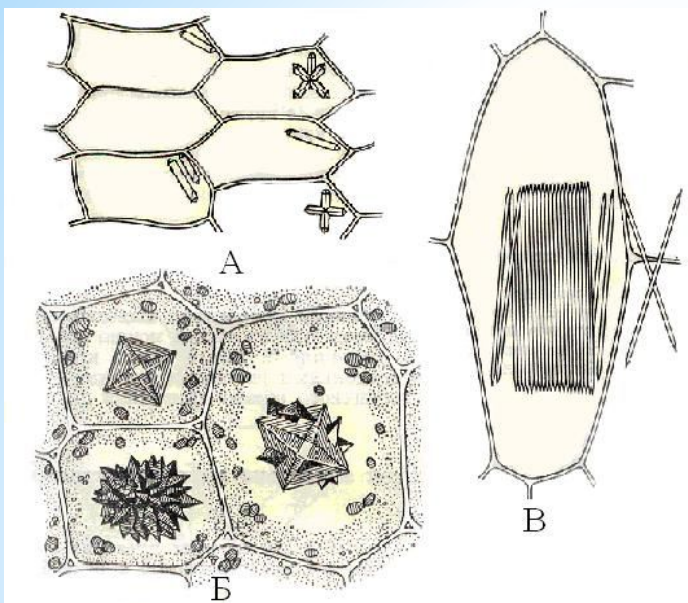
Формула	Название кислоты по IUPAC	Тривиальное название кислоты	Тривиальное название соли	Т. пл., °C
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Этандиовая	Щавелевая	Оксалат	189
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Пропандиовая	Малоновая	Малонат	136
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Бутандиовая	Янтарная	Сукцинат	185
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Пентандиовая	Глутаровая	Глутарат	98
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Гександиовая	Адипиновая	Адипинат	151

- * Карбоксильная группа проявляет сильные электроноакцепторные свойства, и поэтому дикарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем соответствующие монокарбоновые.
- * Свойства дикарбоновых кислот похожи на свойства монокарбоновых кислот, за некоторыми исключениями, которые особенно проявляются для первых членов гомологического ряда. Начиная с адипиновой кислоты, никаких особенных “аномалий” уже не наблюдается.

* 1. Химические свойства

* 1.1. Образование солей





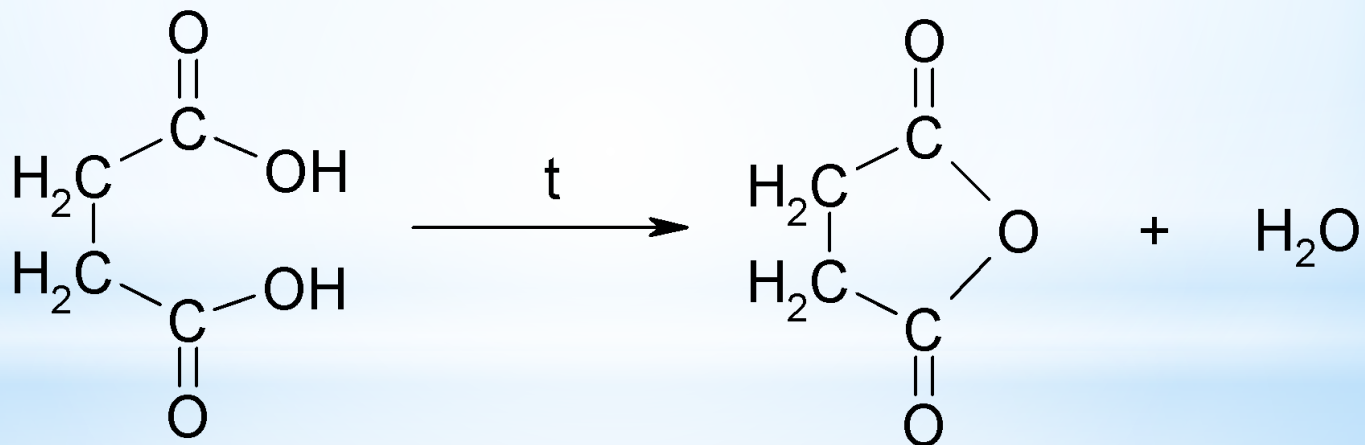
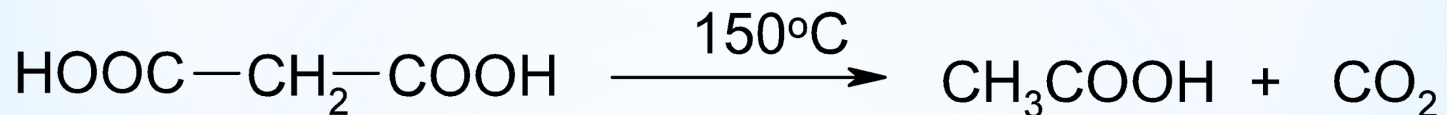
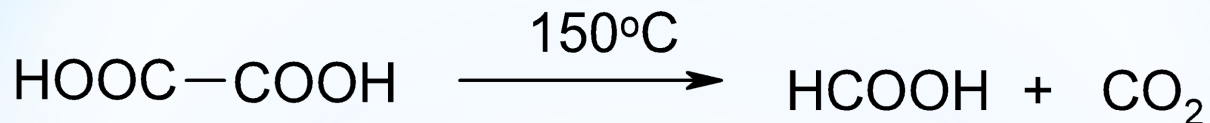
http://e-lib.gasu.ru/eposobia/papina/malprak1/R_2_7.html



http://uroclinica.ru/mochekamennaya_bolezn

Около 80% почечных камней образуется из оксалата кальция

*2. Поведение при нагревании

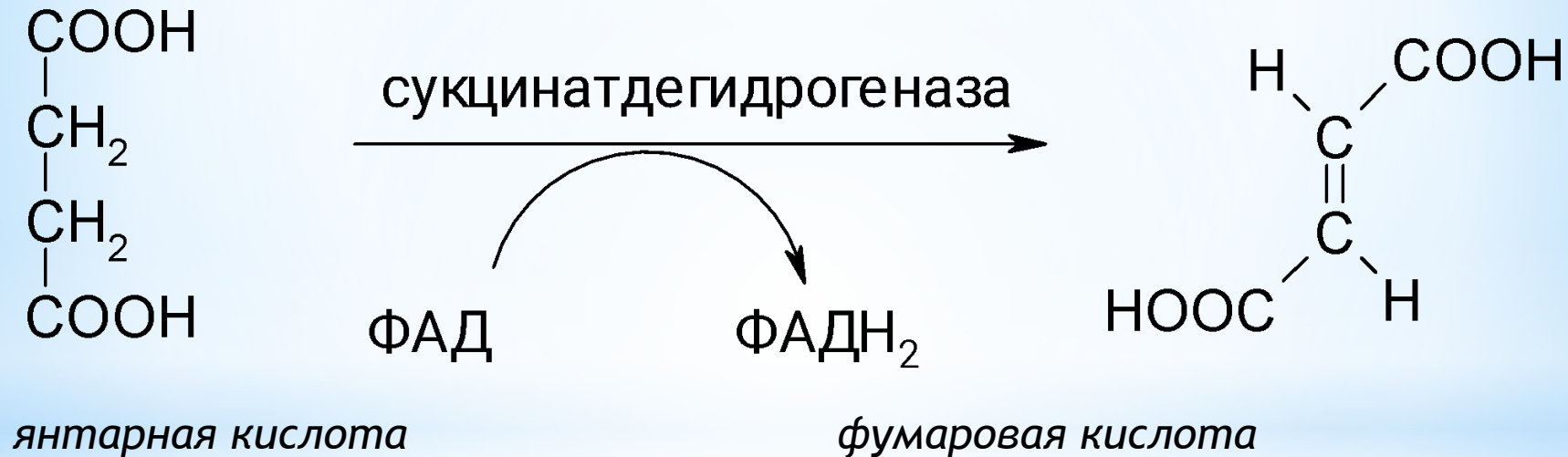
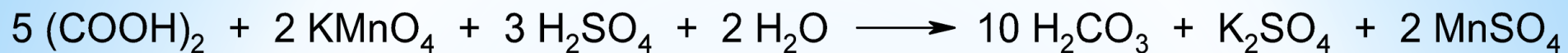


янтарная кислота

ангидрид янтарной кислоты

22.04.2011

*3. Окисление дикарбоновых кислот



* 4. Другие реакции

* Среди очень важных реакций производных дикарбоновых кислот следует отметить:

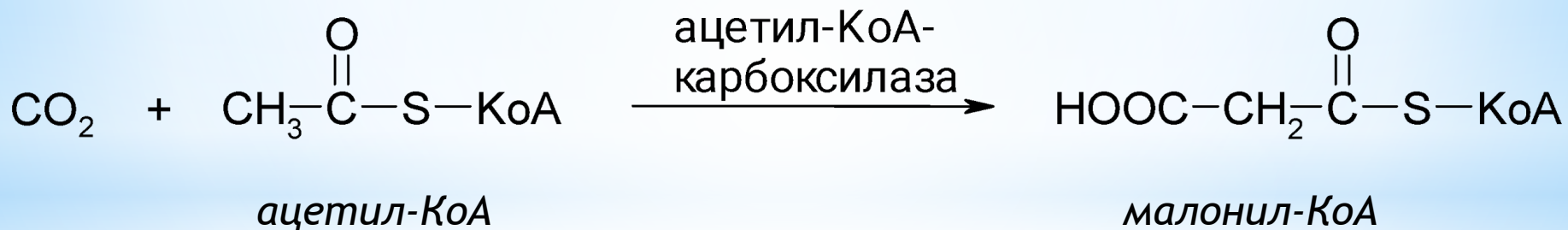
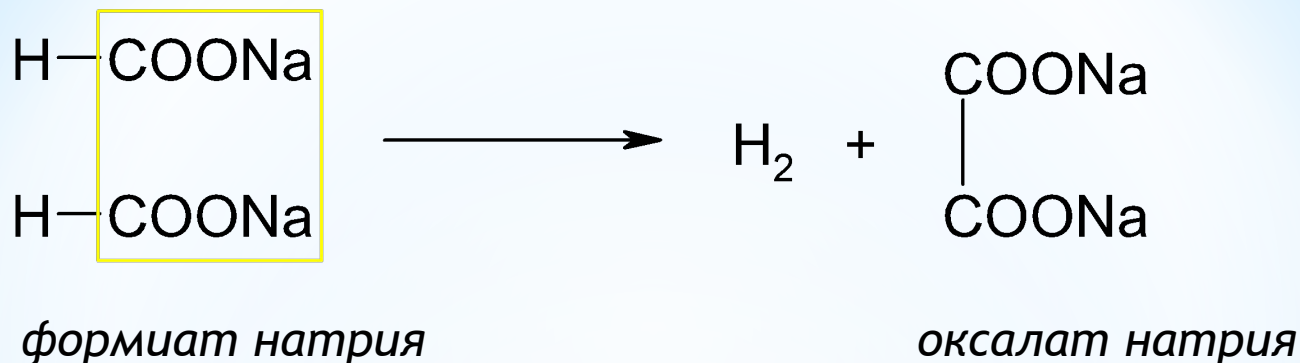
* синтезы с использованием малонового эфира (включая реакцию Кнёвенагеля и реакцию Михаэля),

* конденсацию Дикмана (аналог сложноэфирной конденсации Кляйзена),

* ацилоиновую конденсацию

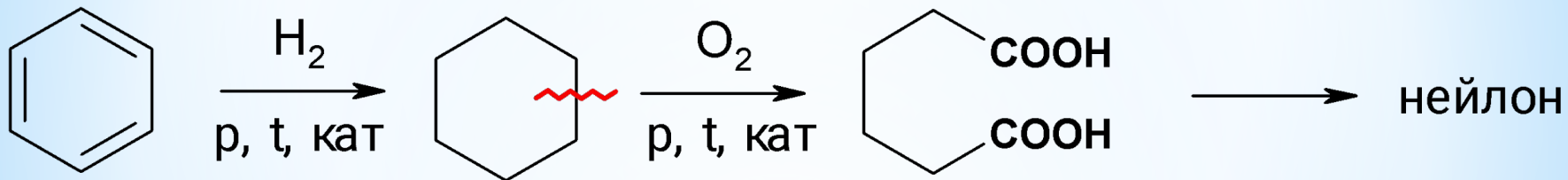
* термическое разложение солей с образованием циклических кетонов.

*2. Получение дикарбоновых кислот

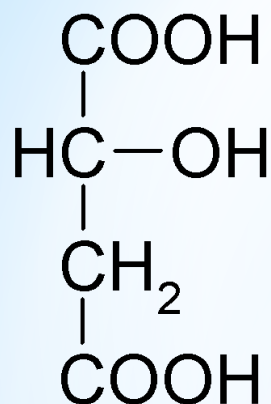


Процесс сопровождается гидролизом АТФ и идёт с участием биотина (витамин Н), который является коферментом ацетил-КоА-карбоксилазы.

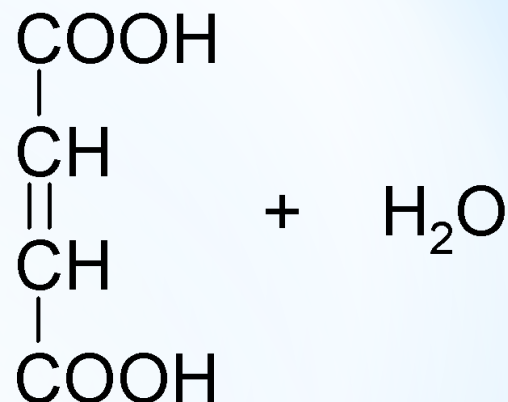
* Промышленно важную адипиновую кислоту получают окислением циклогексана кислородом (катализатор - стеарат кобальта).



* НЕНАСЫЩЕННЫЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

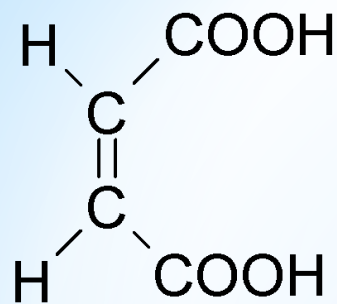


Яблочная кислота

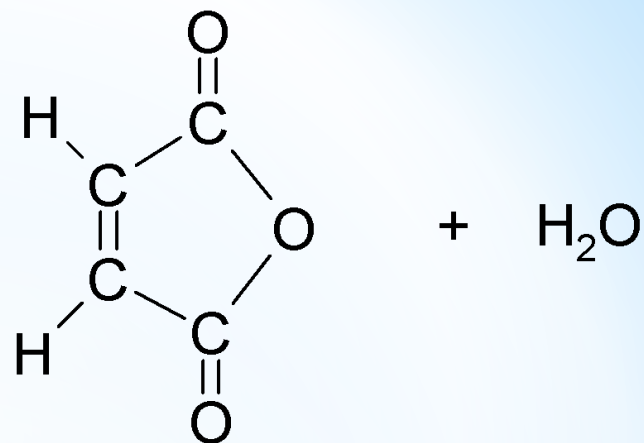
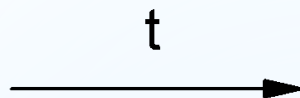


бутендиовая кислота

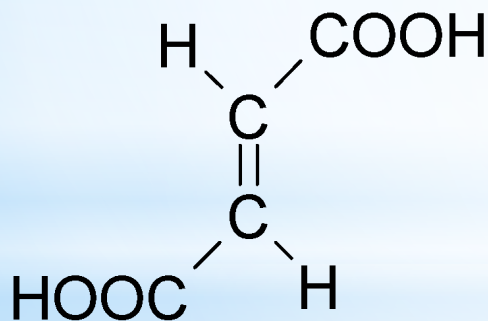
Бутендиовая кислота существует в виде двух изомеров



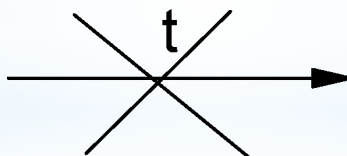
малеиновая кислота



малеиновый ангидрид

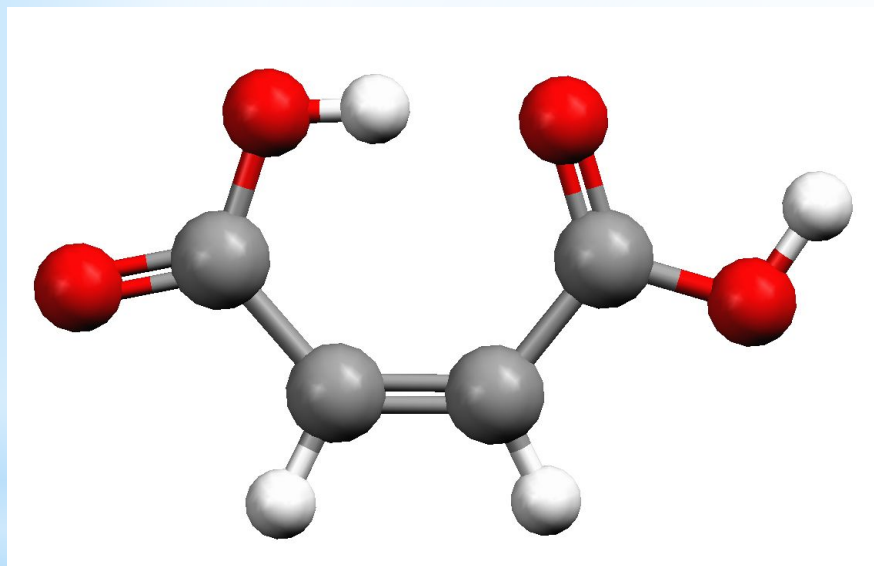


фумаровая кислота

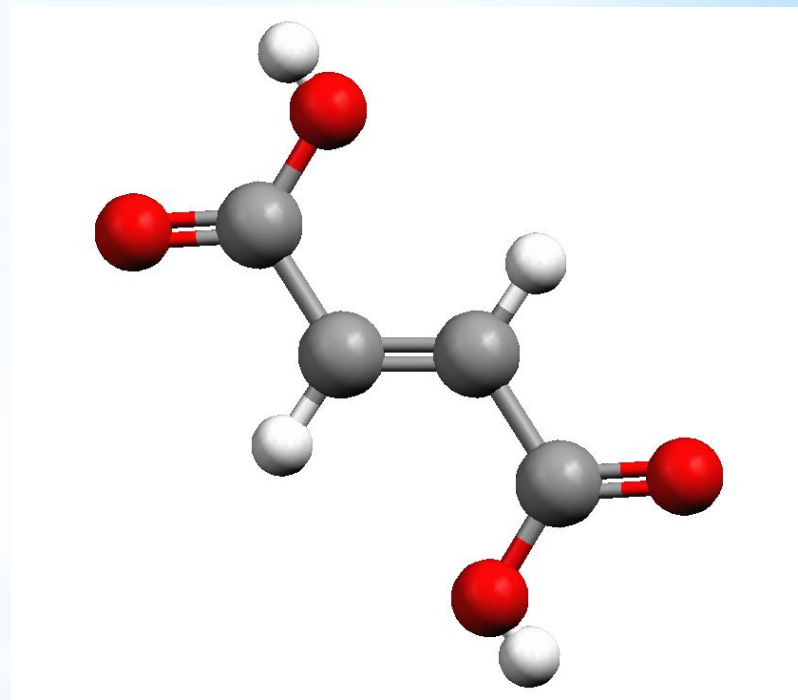


ангидрид

- * Фумаровая и малеиновая кислоты стали прообразом всех цис- и транс-изомеров;
- * раньше цис-изомеры назывались также малеиноидными, а транс-соединения - фумароидными.



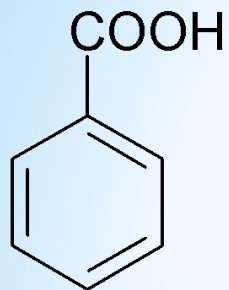
Малеиновая кислота



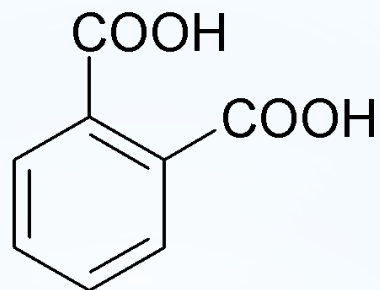
фумаровая кислота

M.N.G.James, G.J.B.Williams // Acta Crystallogr., Sect. B., 1974, Vol. 30, p.1249;
A.L.Bednowitz, B.Post // Acta Crystallogr., 1966, Vol.21, p.566

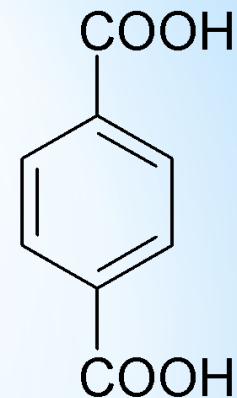
* АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ



бензойная кислота



фталевая кислота

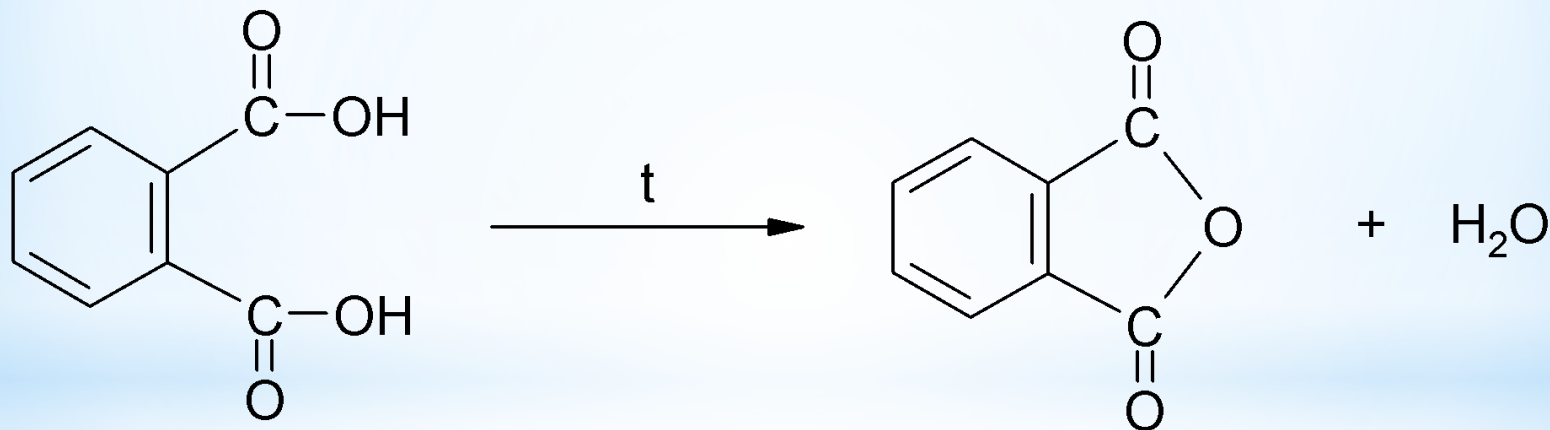


терефталевая кислота

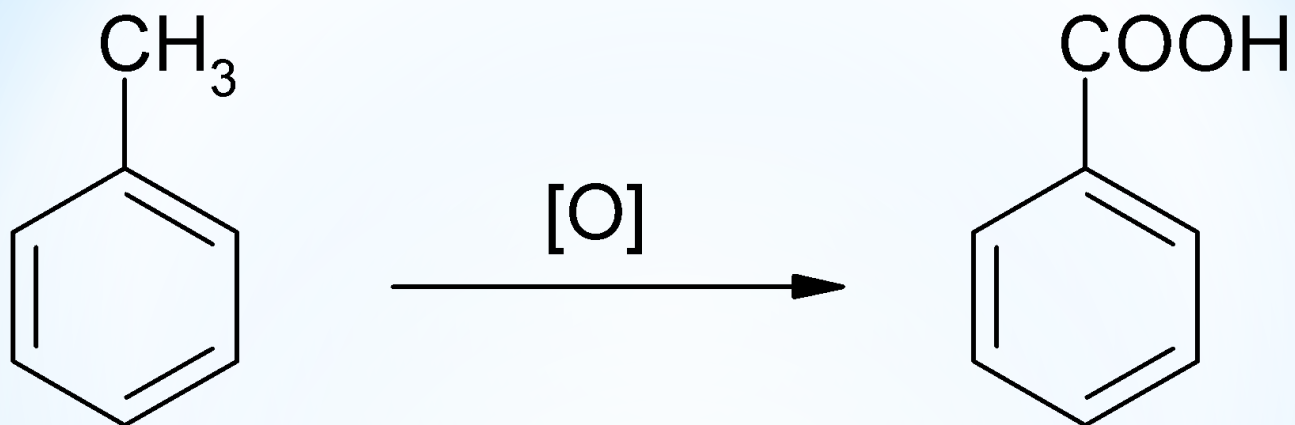
* 1. Химические свойства

* Ароматические кислоты проявляют более выраженные кислотные свойства, чем обычные карбоновые кислоты жирного ряда.

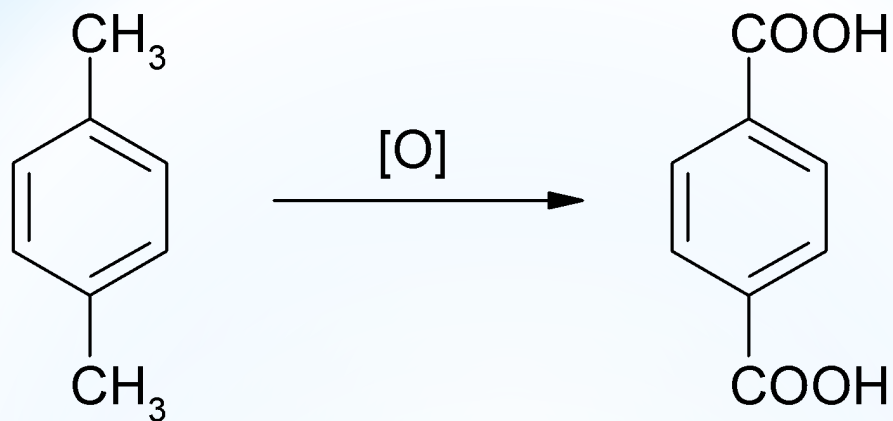
* Фталевая кислота, являясь дикарбоновой кислоты, при нагревании образует ангидрид



*2. Получение ароматических карбоновых кислот



Бензойная кислота, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}} 122,4\text{ }^\circ\text{C}$. Применяют в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ, алкидных смол, в медицине применяется как наружное средство противомикробного и фунгицидного действия; бензоат натрия — отхаркивающее средство, консервант для пищевых продуктов. Бензойная кислота является одной из наиболее давно известных органических кислот. Ещё в начале 17 века её получили, возгоняя бензойную смолу (отсюда название и бензойной кислоты и бензола).

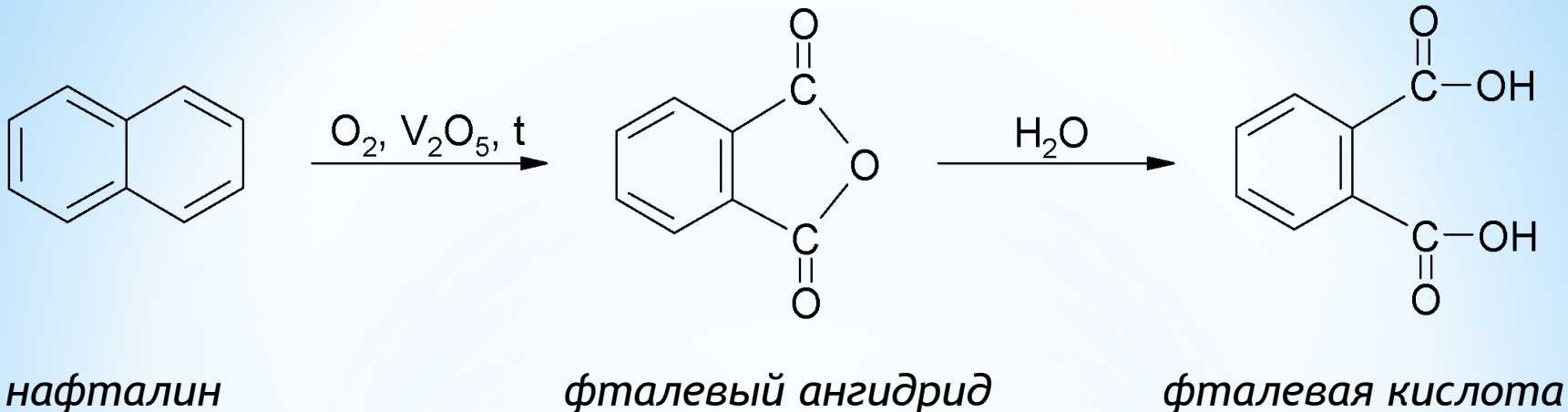


п-ксилол

терефталевая кислота

Терефталевая кислота и её диметилловый эфир используются для производства полиэтилентерефталата, из которого получают полиэфирное волокно лавсан, более известный как полиэстер.

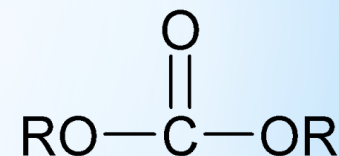
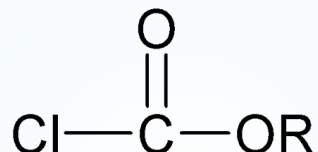
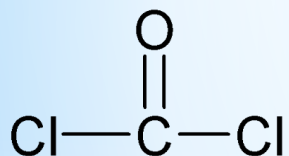
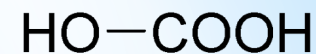
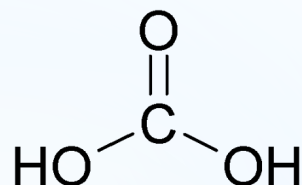
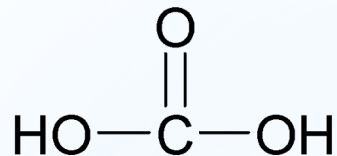
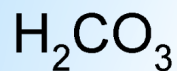
Хлорангидрид терефталевой кислоты используется для изготовления сверхпрочного полимера кевлара



Фталевый ангидрид, бесцветные кристаллы, $t_{пл} 130,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ (с возгонкой). Сырье в производстве алкидных смол (глифталевых смол), пластификаторов (эфиров фталевой кислоты), многообразных красителей, лекарственных препаратов.

В частности из фталевого ангидрида и фенола синтезируют фенолфталеин - индикатор и лекарственный препарат слабительного действия (пурген).

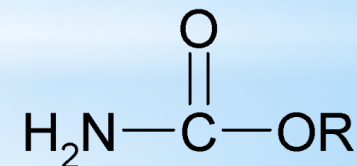
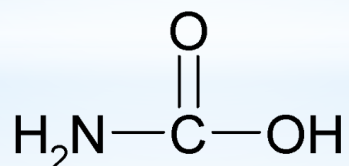
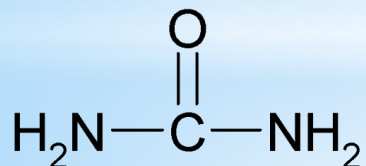
*ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ



фосген

эфиры хлоругольной кислоты

эфиры угольной кислоты



мочевина

карбаминовая кислота

уретаны

Нижник Я.П.

<http://morgchem.professorjournal.ru>

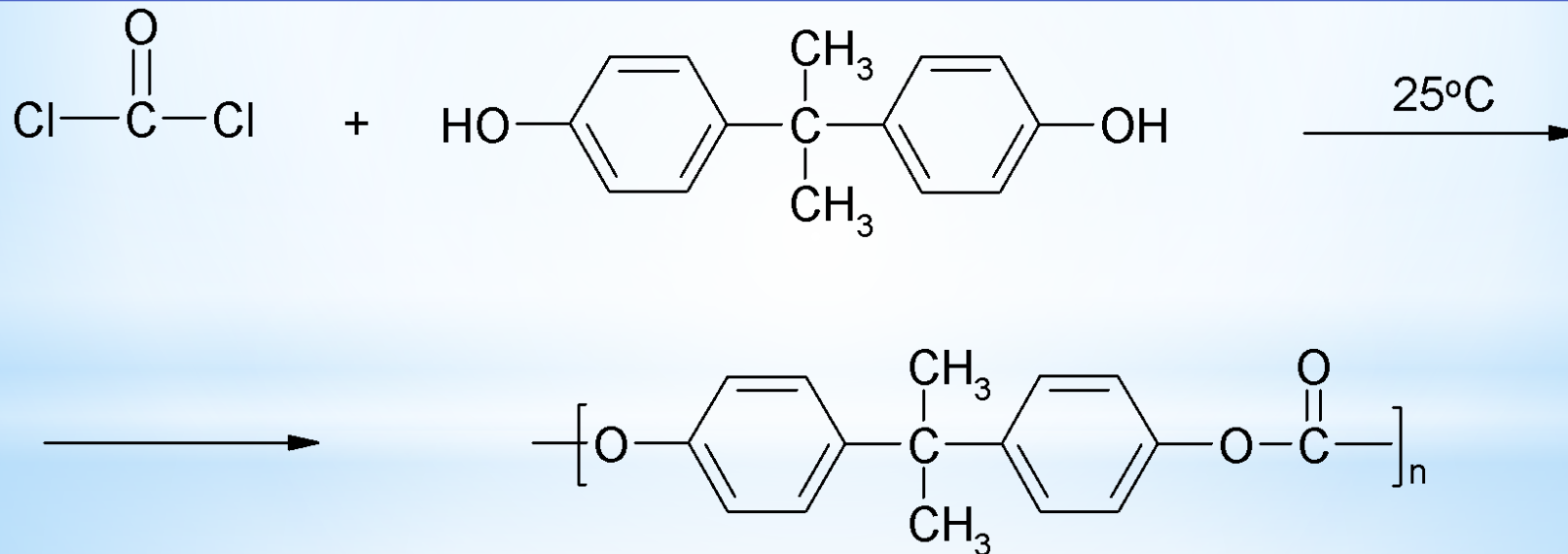
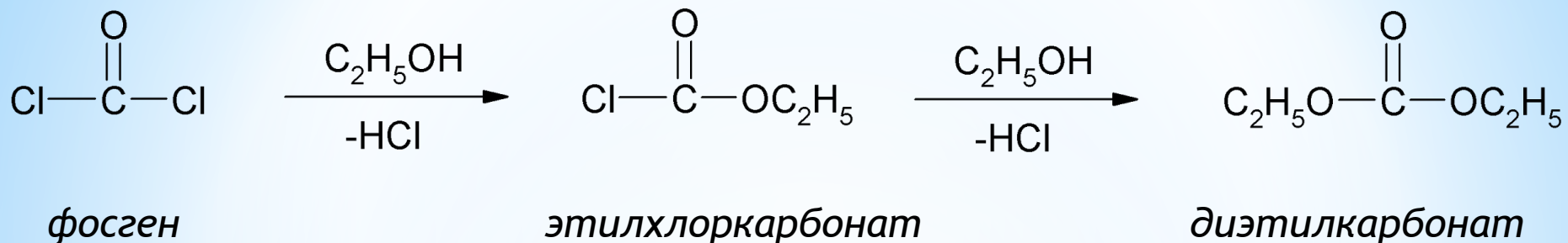
карбаминовой

(эфиры

22.04.2011

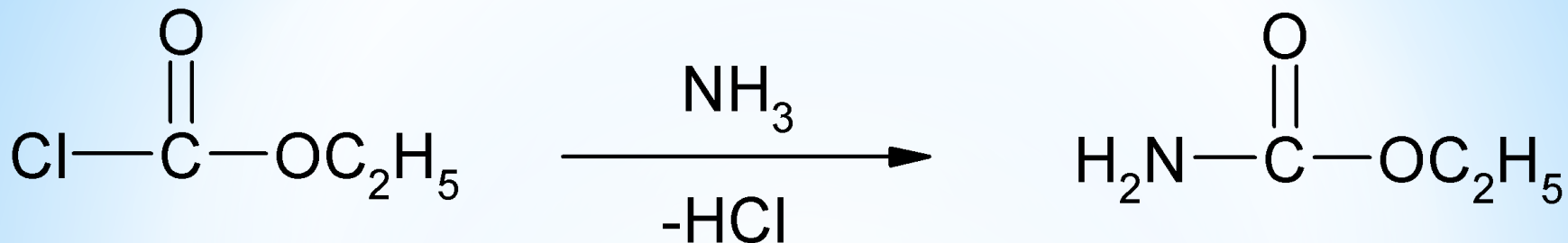
кислоты)

*1. Эфиры угольной и хлоругольной кислоты



Лексан - используется для изготовления броневых окон и шлемов для космонавтов

*2. Уретаны



этилхлоркарбонат

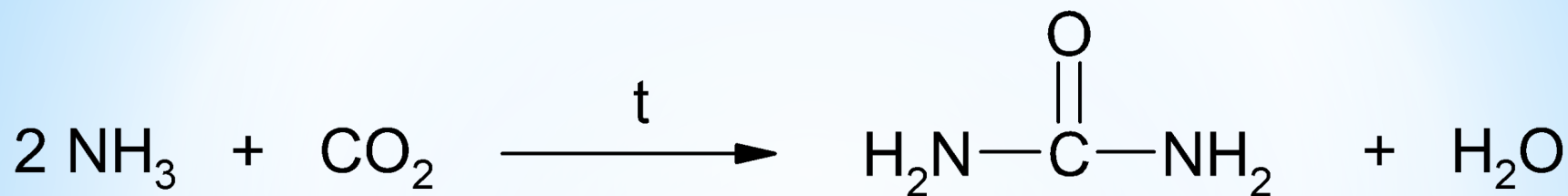
этилкарбамат (уретан)

Многие уретаны используются как:
лекарственные препараты (прозерин, карбахолин, мепротан)
гербициды (барбан, фенмедифам).

Полиуретаны используются для изготовления полиуретанового волокна (лайкра), клеёв, пенопластов и лаков.

*3. Мочевина

*В промышленности мочевины получают по реакции Базарова:

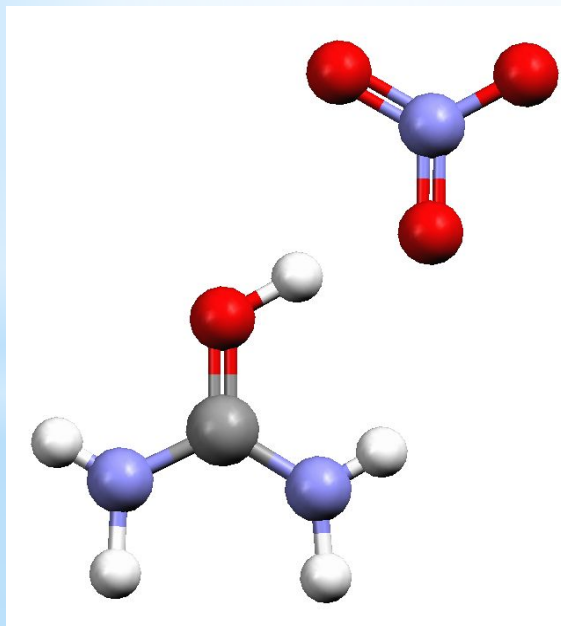
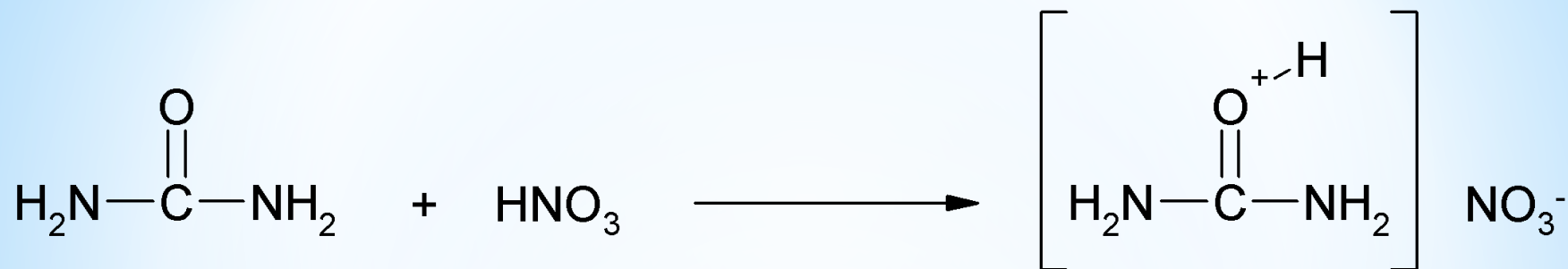


Мочевина (карбамид), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}} 132,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Хорошо растворима в воде. Применяют для получения мочевиноформальдегидных смол, карбамидный клеев, красителей, снотворных средств и успокаивающих средств (барбитала, фенбарбитала, бромизовала), для депарафинизации нефтей.

Мочевина – отличное азотное удобрение для разных почв под различные сельскохозяйственные культуры (содержит 46% N). В животноводстве используется как азотная подкормка для жвачных животных.

* 3.1. Химические свойства мочевины

* 3.1.1. Взаимодействие с кислотами



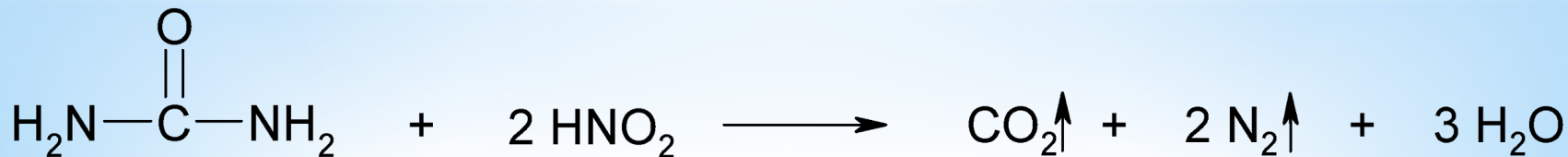
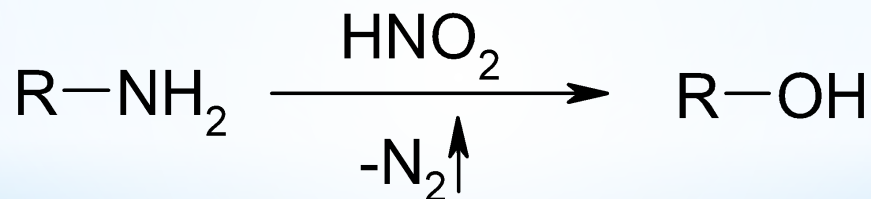
Структура нитрата мочевины

S.Harkema, D.Feil // Acta Crystallogr., Sect. B, 1969, 25, 589.

*3.1.3. Термическое разложение

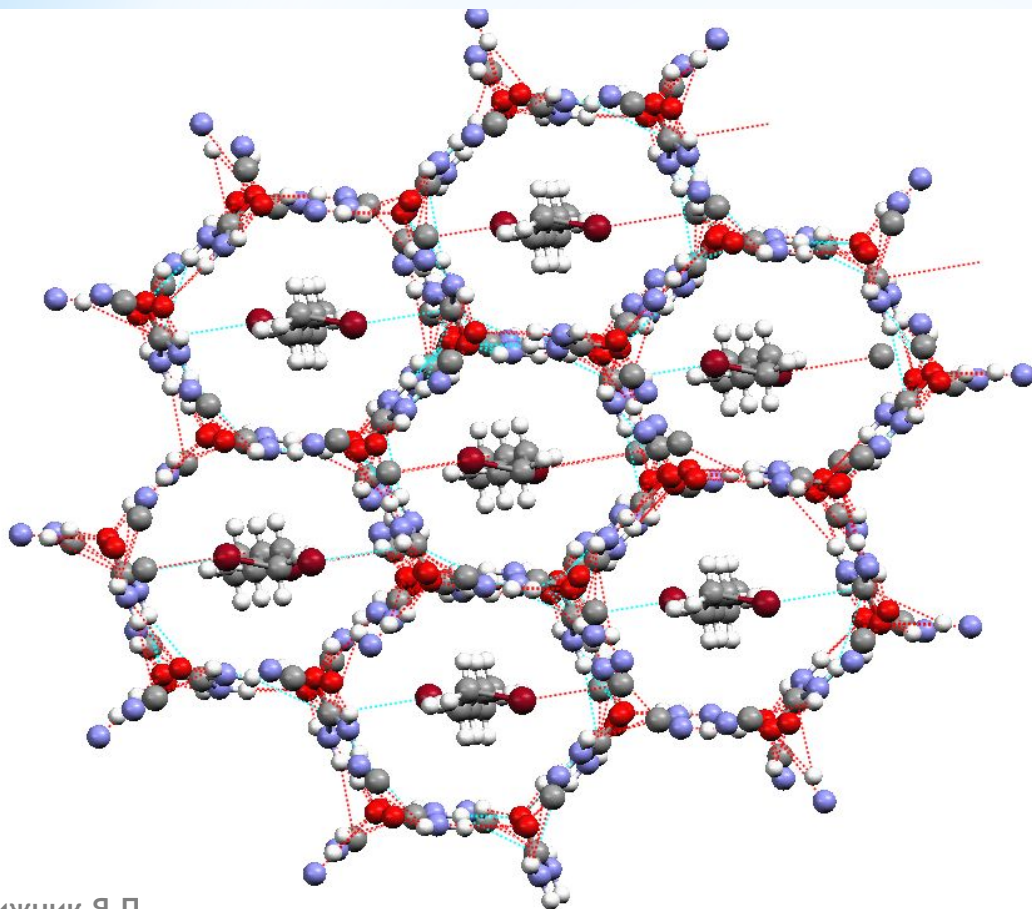


*3.1.4. Разложение под действием азотистой кислоты



* 3.1.5. Образование клатратов

* Клатраты - это соединения включения. Молекулы «хозяина» образуют пространственный каркас, а молекулы «гостя» располагаются в полостях каркаса.



Клатрат, образованный мочевиной и 1-бром-6-хлоргексаном (1:6).

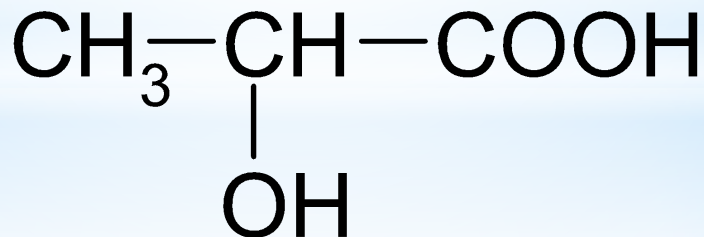
M.D.Hollingsworth,
U.Werner-Zwanziger, M.E.Brown,
J.D.Chaney, J.C.Huffman, K.D.M.Harris,
S.P.Smart // J.Am.Chem.Soc., 1999,
Vol.121, p.9732

*ГИДРОКСИКИСЛОТЫ (ОКСИКИСЛОТЫ)

Гидроксикислоты содержат в молекуле две функциональные группы - карбоксильную (COOH) и гидроксильную (OH)

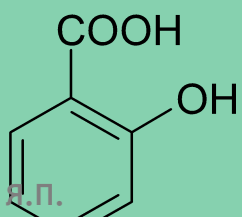
1. Номенклатура

Карбоксильная группа (COOH) по номенклатурным правилам является более старшей, чем гидроксигруппа (OH), поэтому карбоксильная группа определяет в названии кислоты окончание (-овая), а гидроксигруппа - приставку



2-гидроксипропановая кислота

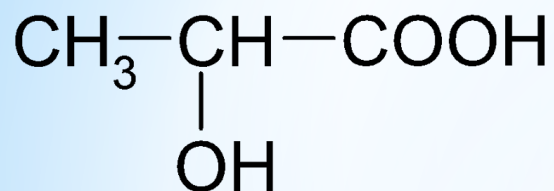
Формула	Название по IUPAC [рациональное название]	Тривиальное названия кислоты и соли	Т. пл. °С *
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Гидроксиэтановая кислота	Гликолевая, Гликолаты	80
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-гидроксипропановая кислота, [α-оксипропионовая]	Молочная, Лактаты (лат. lactis - молоко)	18
$\begin{array}{c} \text{HOOC—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Гидроксипутандиовая кислота, [оксиянтарная]	Яблочная кислота Малаты (лат. malus - яблоня)	128

$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	<p>2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота</p>	<p>Лимонная кислота, Цитраты (лат. citrus - лимон)</p>	<p>153</p>
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	<p>1-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота</p>	<p>Изолимонная кислота, Изоцитраты</p>	<p>100</p>
$ \begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $	<p>2,3-дигидроксибутандиовая кислота, [α,β-диоксиянтарная кислота]</p>	<p>Винная кислота, Тартраты</p>	<p>205</p>
 <p>Нижник В.П. http://norgchem.professorjournal.ru</p>	<p>2-гидроксибензойная кислота, орто-гидроксибензойная</p>	<p>Салициловая кислота, Салицилаты (лат. Salix - ива)</p>	<p>159</p>

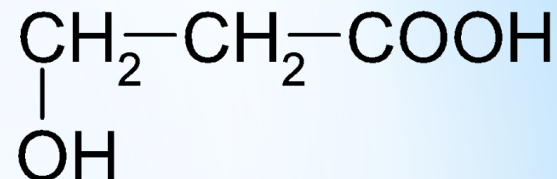
* 2. Изомерия

* 2.1. Структурная изомерия

* 2.1.1. Изомерия положения гидроксигруппы

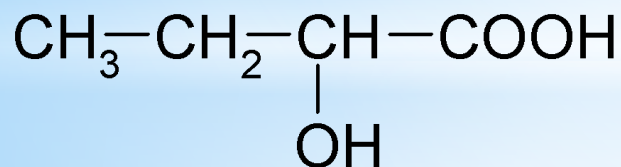


2-гидроксипропановая кислота

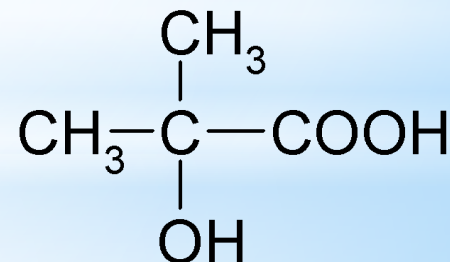


3-гидроксипропановая кислота

* 2.1.2. Изомерия углеродного скелета

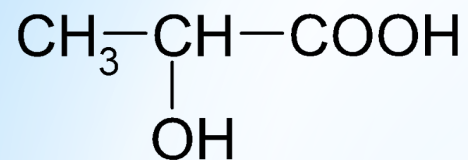


2-гидоксибутановая кислота



2-гидокси-2-метилпропановая кислота

*2.1.3. Межклассовая изомерия



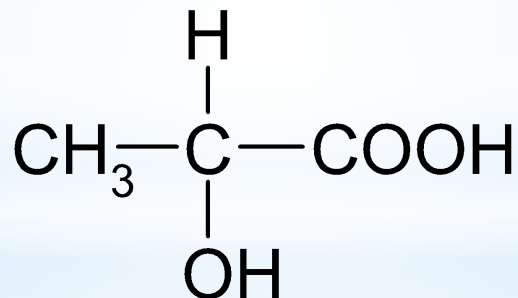
2-гидроксипропановая кислота

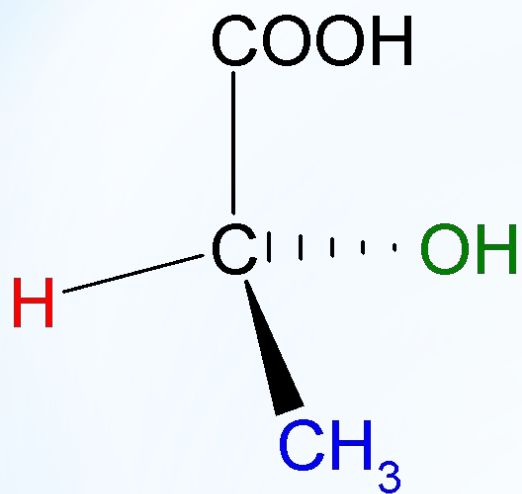


метоксиуксусная кислота

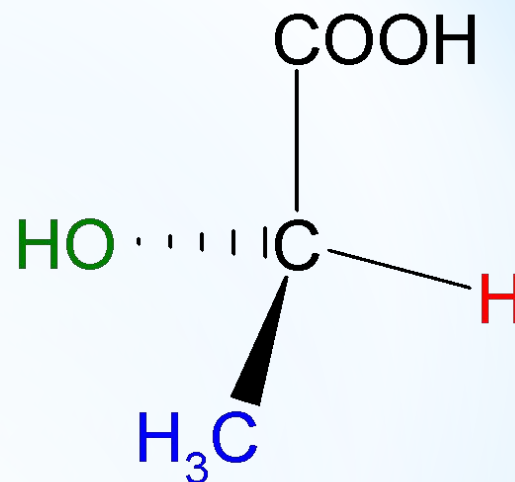
* 2.2. Пространственная изомерия

- * Пространственная изомерия делится на оптическую изомерию (энантиомерию) и диастереомерию.
- * Энантиомерия возможна в том случае, если через молекулу невозможно провести плоскость симметрии - плоскость, делящую молекулу на две абсолютно равные половины.





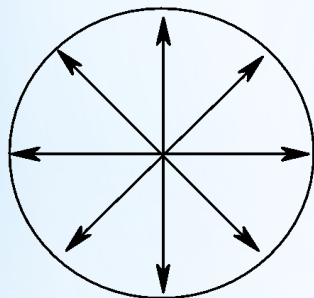
L - молочная кислота



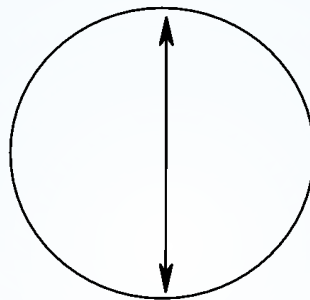
D - молочная кислота

Несовместимость предмета и его зеркального отражения называется **хиральностью** (греч. χεῖρ - рука).

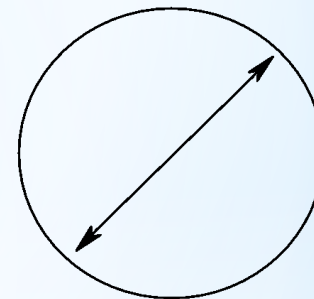
- * В ахиральных системах химические и физические свойства энантиомеров одинаковы.
- * В хиральных системах они проявляют разные свойства.
- * Энантиомеры вращают плоскость поляризации света на один угол, но в разные стороны



Неполяризованный свет



поляризованный свет



*поляризованный свет,
прошедший через кювету с
оптически активным веществом*

*Такая способность веществ вращать плоскость поляризации света называется **оптической активностью**. Вещество, способное вращать плоскость поляризации света называется **оптически активным**.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l c}$$

Где, $[\alpha]$ - удельное вращение

α - наблюдаемое вращение. Определяется при помощи прибора - поляриметра.

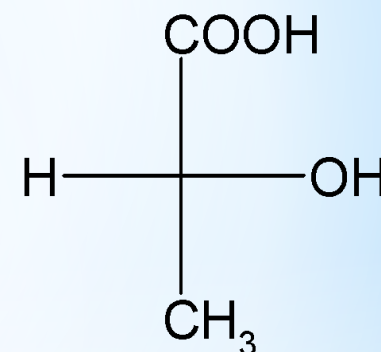
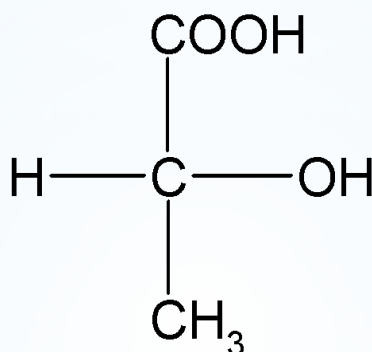
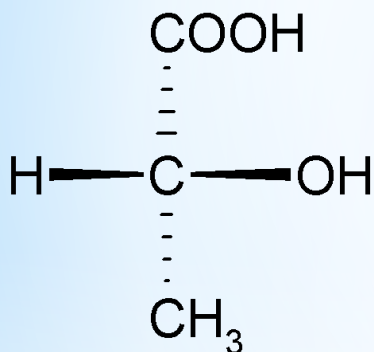
t - температура

λ - длина волны (обычно используется 589 нм, обозначаемая "D")

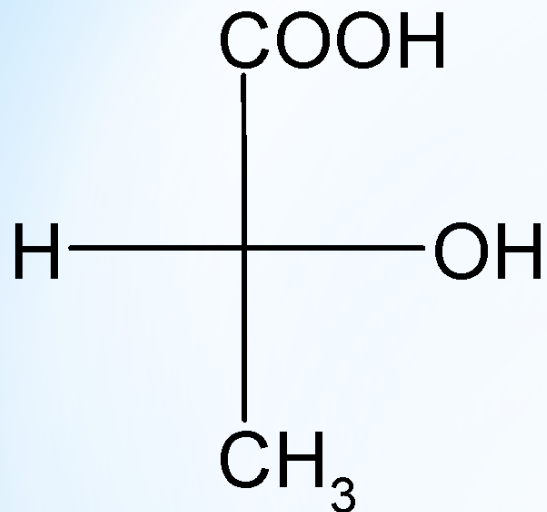
l - длина кюветы, дм

c - концентрация (г вещества / мл раствора)

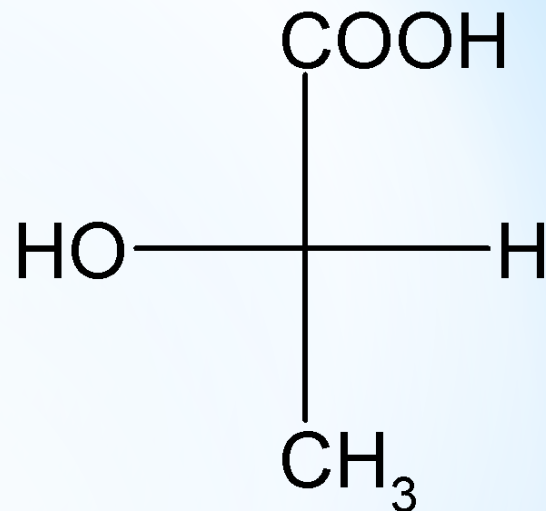
* Эквимольные смеси энантиомеров называются **рацематами** или **рацемическими смесями**. Плоскость поляризации света растворы рацематов не вращают. При обычных химических синтезах образуются рацематы.



проекционных формул Фишера для D-молочной кислоты



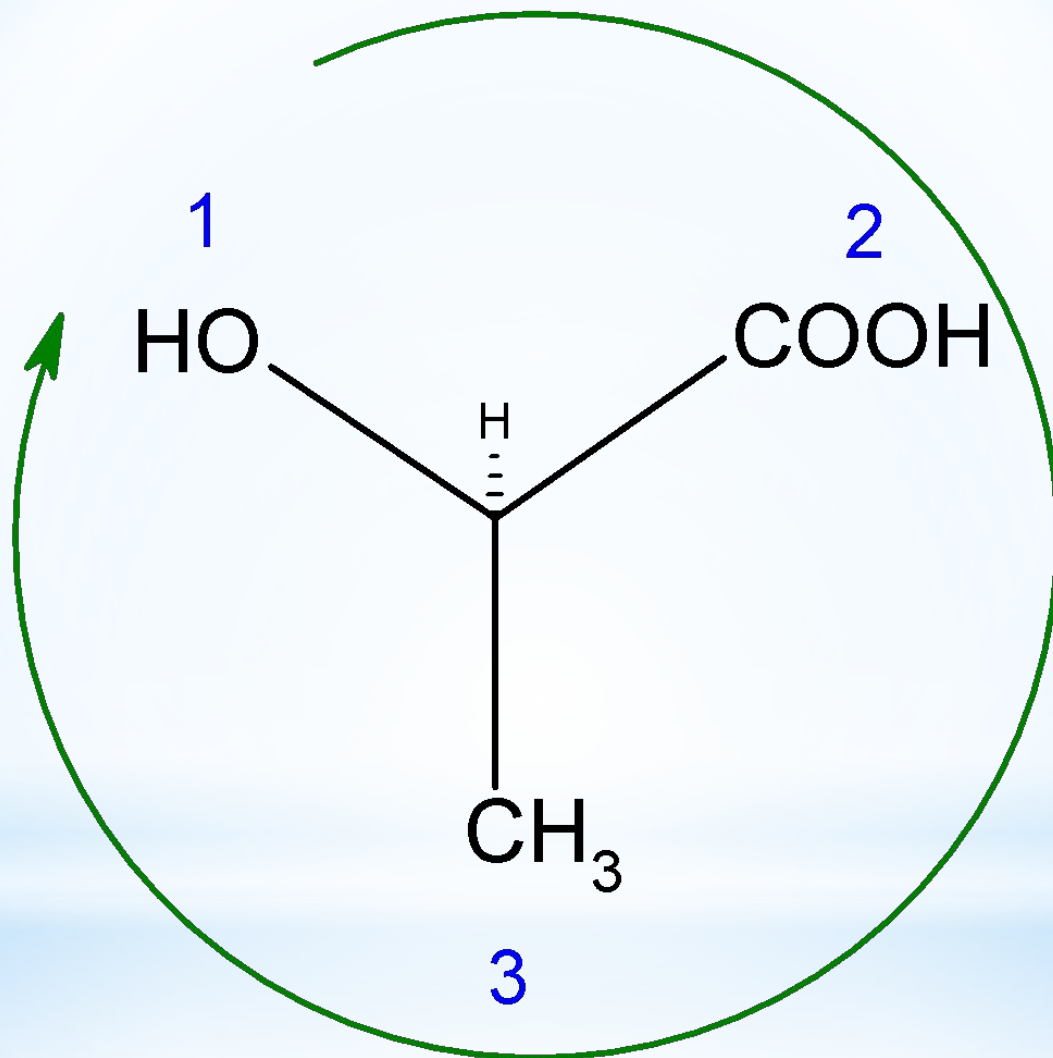
D-молочная кислота



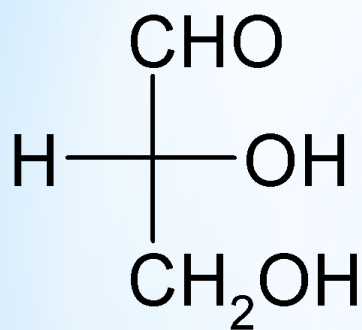
L-молочная кислота

(лат. dextrus - правый, laevus (читается “лэвус”) - левый).

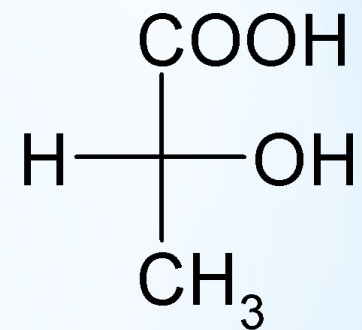
* система Кана-Ингольда-Прелога (R,S-система)



- * Как отличаются энантиомеры структурно? Оптические изомеры отличаются конфигурацией - то есть взаимным расположением атомов в пространстве. Различают абсолютную конфигурацию и относительную.
- * Относительная конфигурация определяется по конфигурационному стандарту - глицериновому альдегиду (Розанов М.А, 1906). Правовращающему глицериновому альдегиду произвольно приписали D-конфигурацию.
- * Если какое-либо вещество в результате химических превращений давало D-глицериновый альдегид (или наоборот образовывалось из него), то этому веществу приписывали конфигурацию D-глицеринового альдегида.

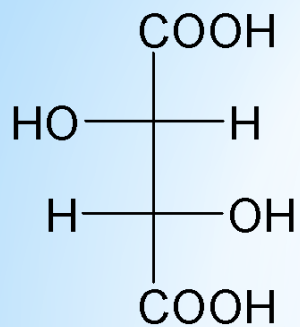


D-глицериновый альдегид

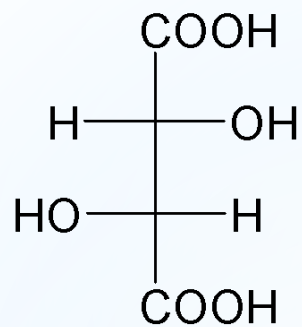


D-молочная кислота

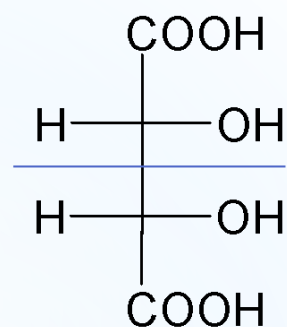
ДИАСТЕРЕОМЕРЫ



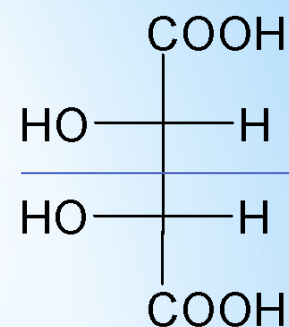
L-винная кислота



D-винная кислота



мезовинная кислота



ЭНАНТИОМЕРЫ

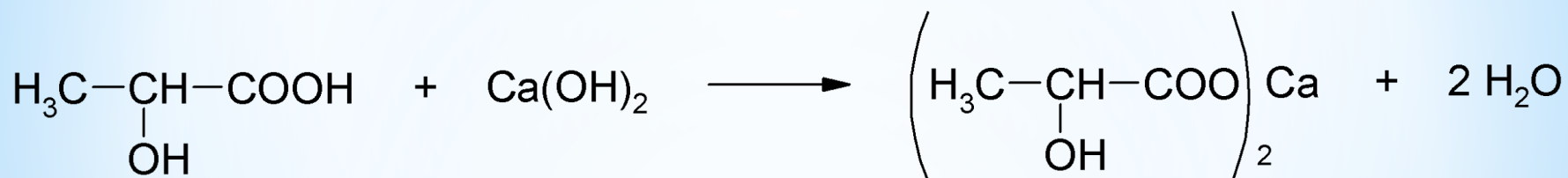
* 2. Физические и биологические свойства

- * Гидроксикислоты являются, как правило, твёрдыми телами. Рацемическая молочная кислота может быть жидкой (т. пл. 18°C).
- * Запахом гидроксикислоты почти не обладают.
- * Гидроксикислоты имеют очень большое значение в биологической химии; их можно встретить во многих очень важных метаболических путях - цикле Кребса, гликолизе, пентозофосфатном цикле, β -окислении жирных кислот, биосинтезе жирных кислот и т.д.

* 3. Химические свойства

* Гидроксикислоты являются одновременно и кислотами и спиртами, поэтому могут проявлять свойства и карбоновых кислот и спиртов.

* 3.1. Кислотные свойства

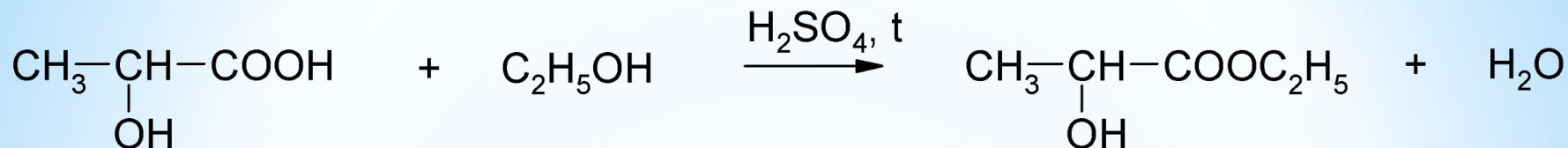


молочная кислота

лактат кальция

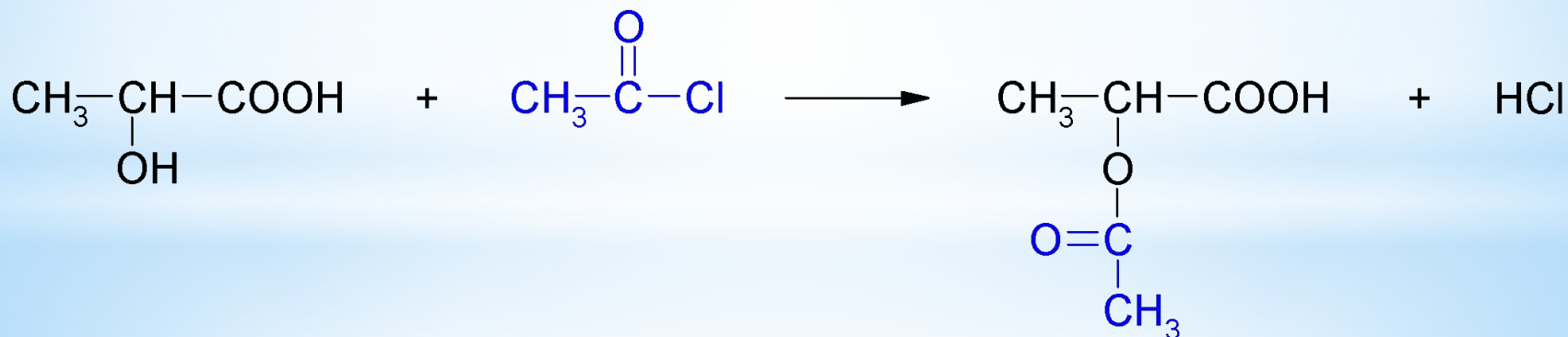
Лактат кальция используется как модификатор в кондитерской промышленности, в медицине как кальциевый препарат, растворы используются для опрыскивания фруктов с целью их сохранения

*3.2. Образование сложных эфиров

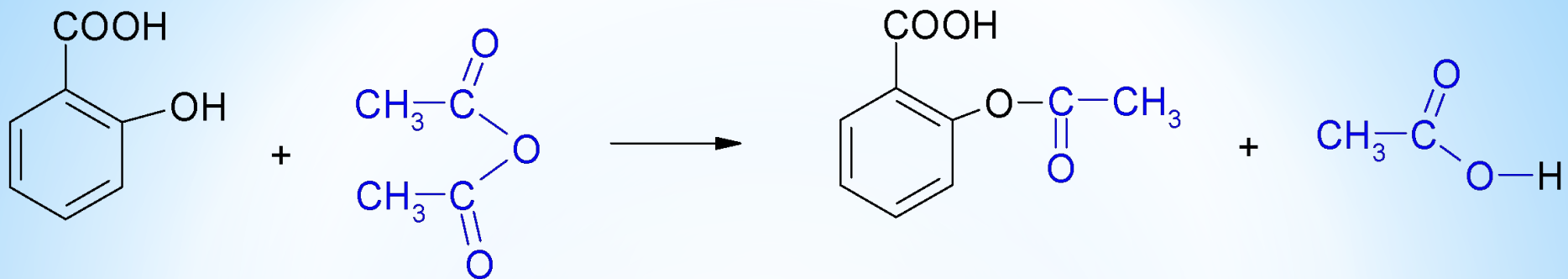


этиллактат

Этиллактат (этиловый эфир молочной кислоты), бесцветная жидкость, т. кип. 154 °С. Используется как растворитель эфиров целлюлозы и олиф и как ароматизирующее вещество для пищевых продуктов.



ацетилхлорид 2-ацетоксипропановая кислота



*салициловая
кислота*

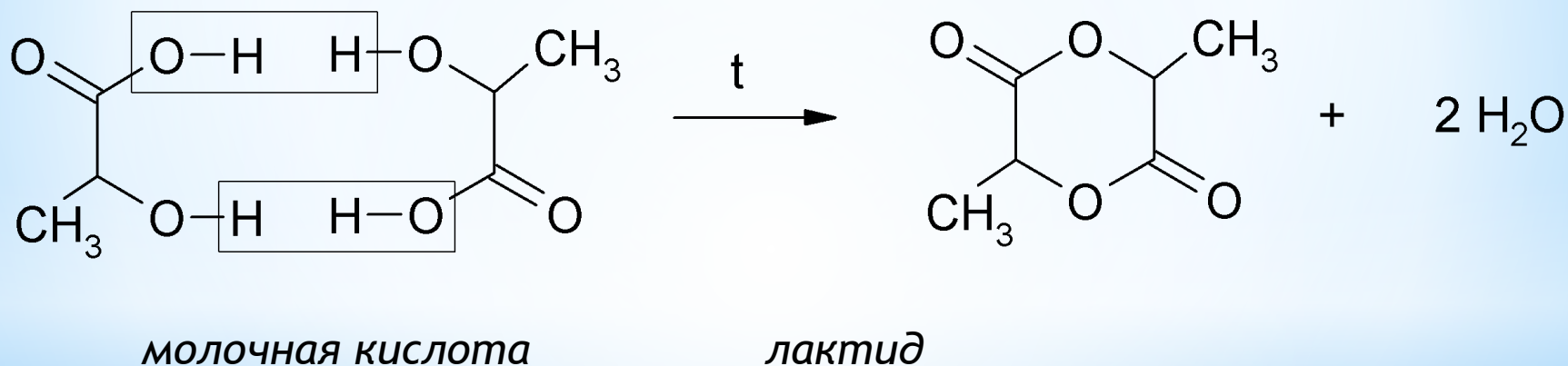
*уксусный
ангидрид*

*ацетилсалициловая
кислота*

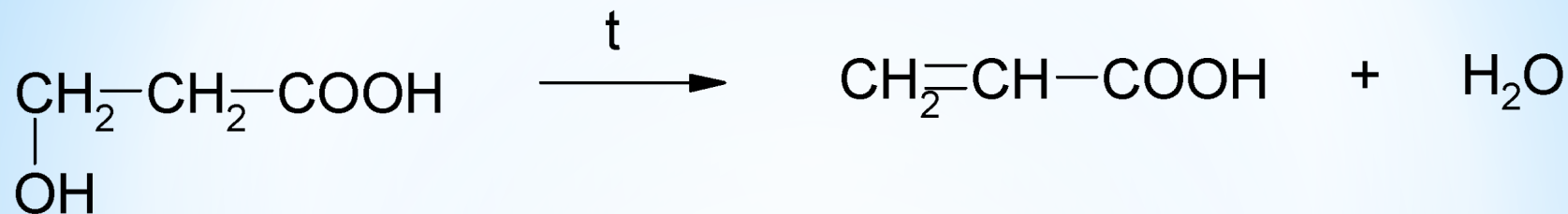
Ацетилсалициловая кислота (аспирин), *t.пл.* 133-138°C. Анальгезирующее, противовоспалительное, жаропонижающее и разжижающее кровь средство.

*3.3. Поведение при нагревании

* α -Гидроксикислоты при нагревании дают лактид - циклический сложный эфир, содержащий две сложноэфирные группы в составе цикла:



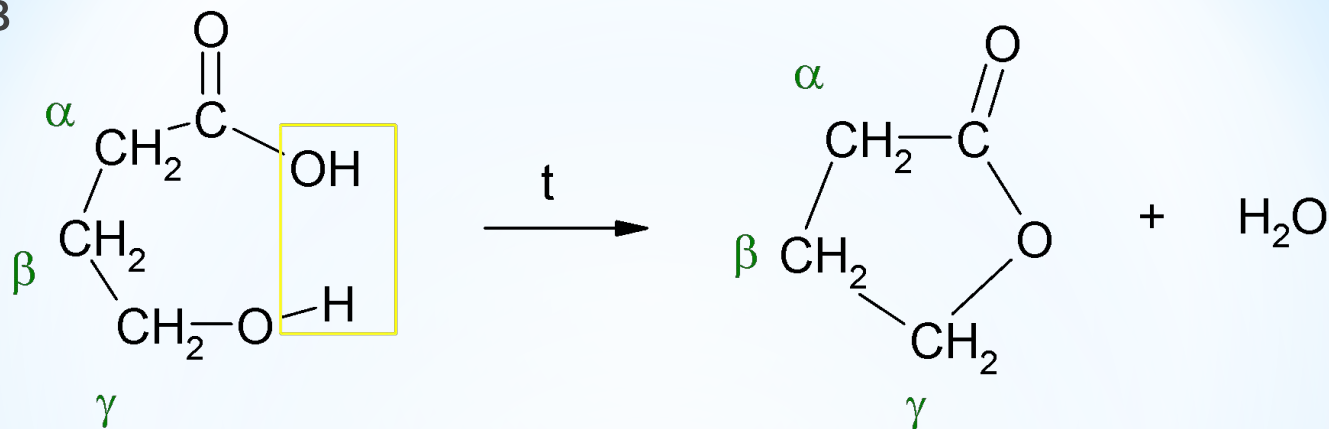
*β-Гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду (реакция элиминирования), образуя ненасыщенные кислоты:



*β-гидроксипропионовая
кислота*

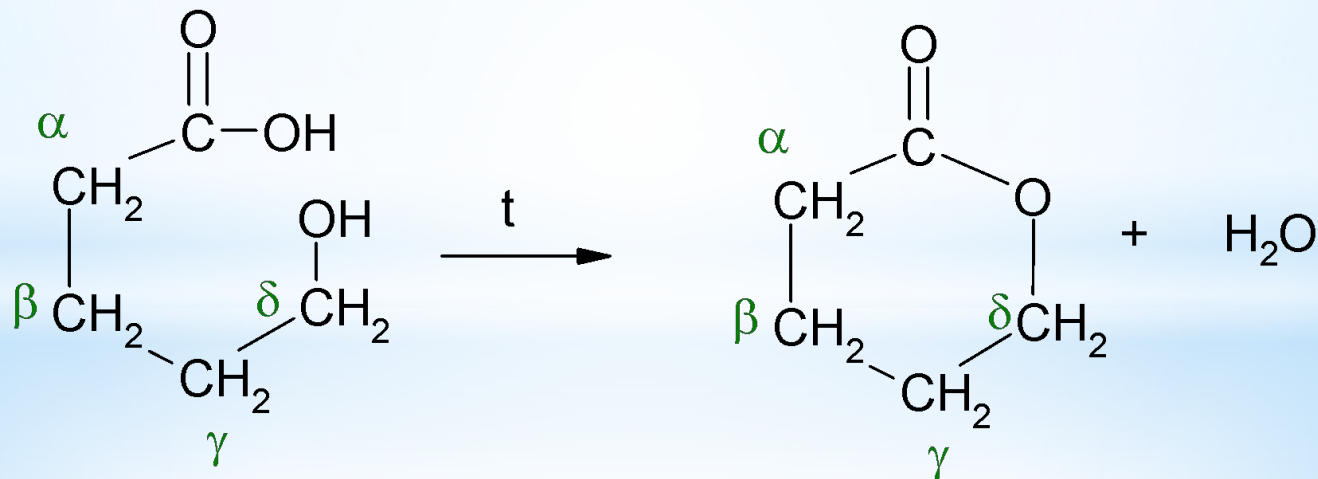
*пропеновая (акриловая)
кислота*

* γ - и δ -гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду, циклизируются с образованием лактонов - циклических сложных эфиров



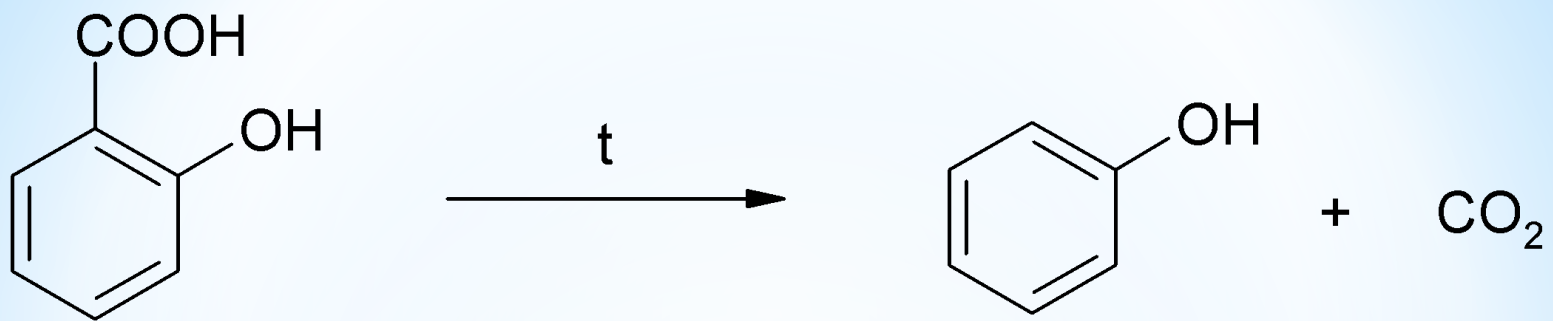
γ -гидроксимасляная кислота

γ -бутиролактон

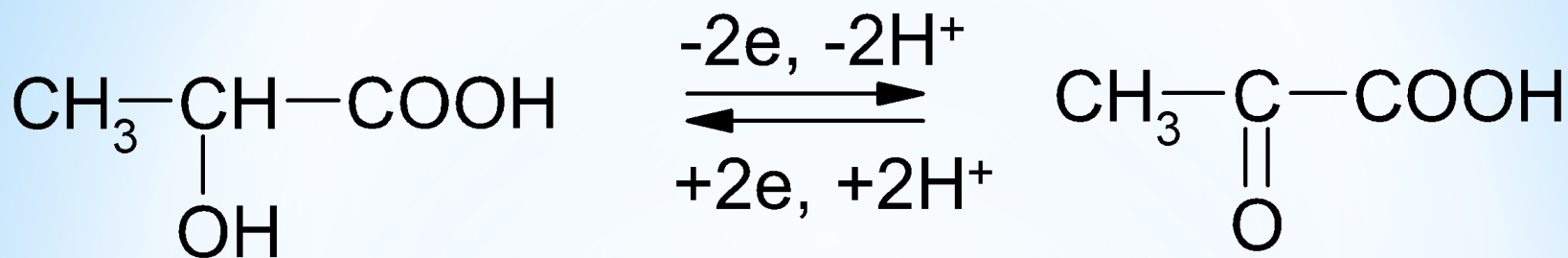


δ -гидроксивалериановая кислота

δ -валеролактон

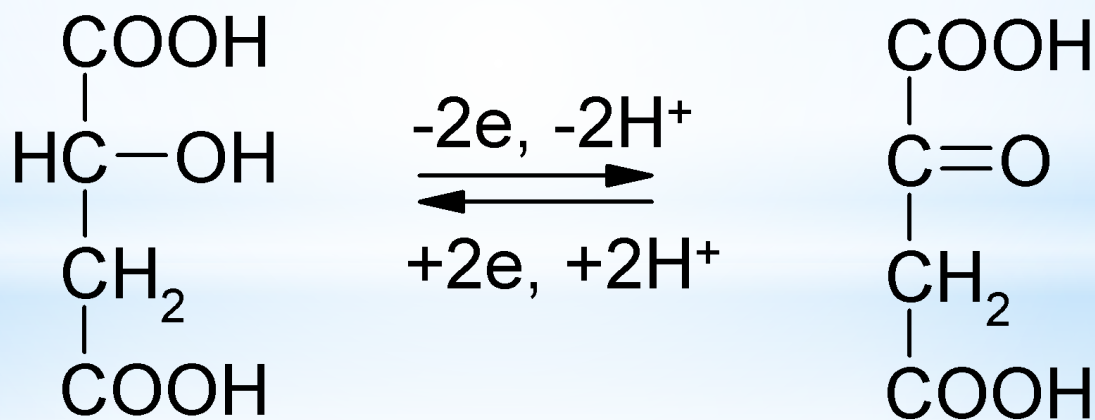


*3.4. Окисление до оксокислот



молочная кислота

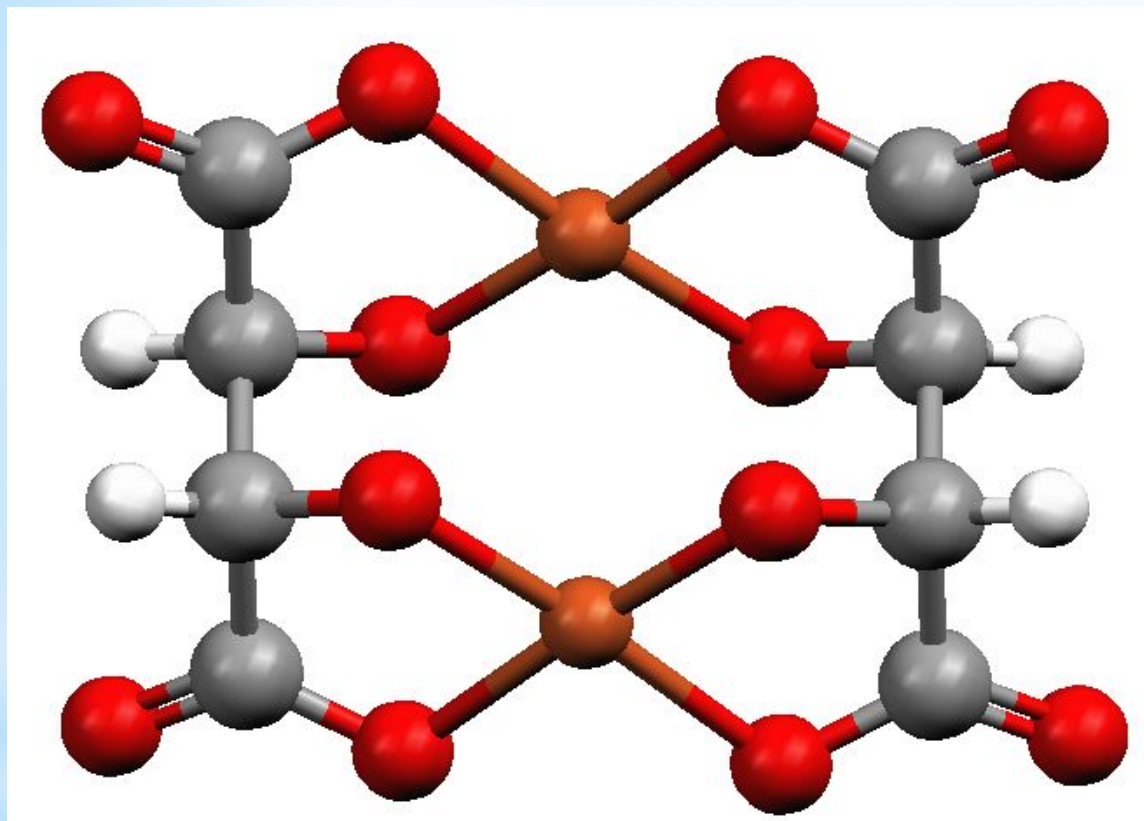
пировиноградная кислота



яблочная кислота

щавелевоуксусная кислота

*3.5. Специфические свойства винной кислоты - образование хелатных комплексов с ионами металлов



R.J.Missavage, R.L.Belford, I.C.Paul //
J.Coord.Chem., 1972, 2, p.145.

* 4. Получение

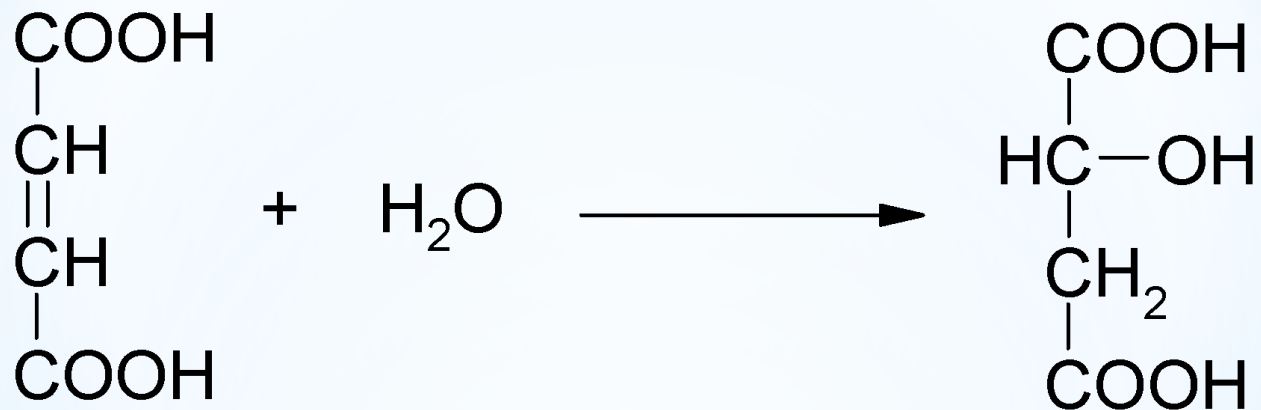
* 1. Из природных источников

- * молочная кислота - из скисшего молока (К. Шееле, 1780),
- * яблочная - из яблок (К. Шееле),
- * винная кислота - из винного камня (К. Шееле, 1769).



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/96/Weinkristalle_cr.jpg

*2. Присоединение воды к ненасыщенным кислотам



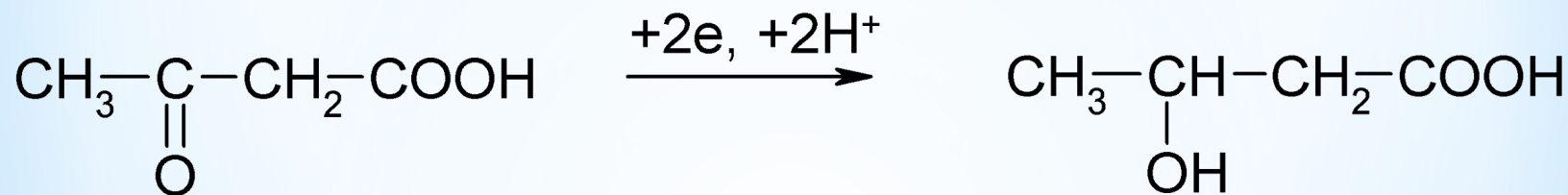
малеиновая кислота

яблочная кислота

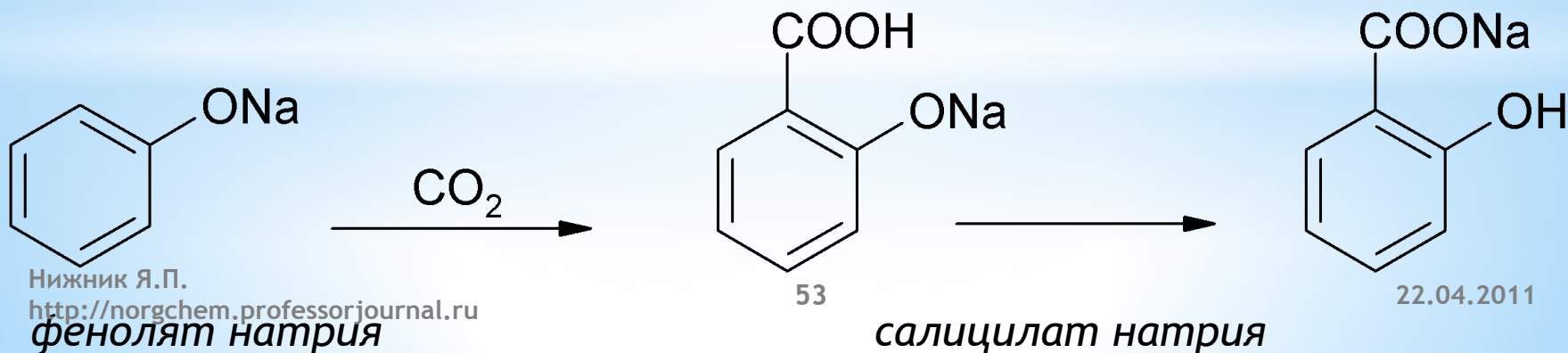
Яблочная кислота (HOOC—CHON—CH₂—COOH), бесцветные кристаллы, *t*_{пл} 100 °С; содержится в яблоках, плодах рябины, малине, листьях махорки и хлопчатника. Применяется в пищевой промышленности - в производстве вина, фруктовых вод, кондитерских изделий.



3. Восстановление оксокислот

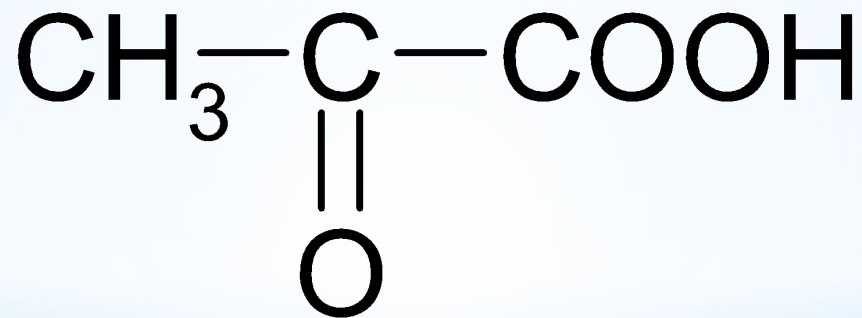


5. Получение салициловой кислоты - реакция Кольбе-Шмитта



* ОКСОКИСЛОТЫ

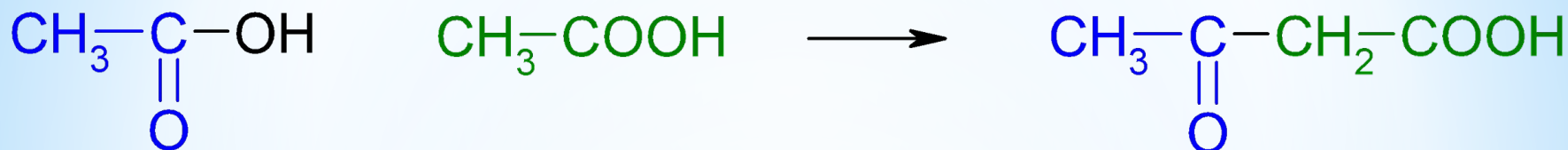
Оксокислоты содержат в молекуле две функциональные группы - карбоксильную (COOH) и оксогруппу (C=O).



Формула	Название по IUPAC [рациональное название]	Тривиальное название, [название соли]	Т. пл. °C или агрегатное состояние
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	оксоэтановая кислота	Глиоксалева кислота, глиоксилева кислота, [глиоксалаты]	Вязкая жидкость
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	2-оксопропановая кислота [α-оксопропионовая]	Пировиноградная кислота, [пируваты]	13,6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	3-оксобутановая кислота [β-оксомасляная]	Ацетоуксусная кислота, [ацетоацетаты]	Вязкая жидкость

$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<p>4-оксопентановая кислота</p>	<p>Левулиновая кислота, [левулинаты]</p>	<p>37</p>
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Оксобутандиовая кислота [оксоянтарная, кетоянтарная]</p>	<p>Щавелевоуксусная кислота, [оксалоацетаты]</p>	<p>-</p>
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>2-оксопентандиовая кислота [α-оксоглутаровая, α-кетоглутаровая]</p>	<p>-</p>	<p>135</p>
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>1-оксо-1,2,3- пропантрикарбоновая кислота</p>	<p>Щавелевоянтарная кислота, [оксалосукцинаты]</p>	<p>-</p>

* **Ацетоуксусная кислота** (соли - ацетоацетаты) может быть представлена как продукт конденсации двух молекул уксусной кислоты (соли ацетаты):

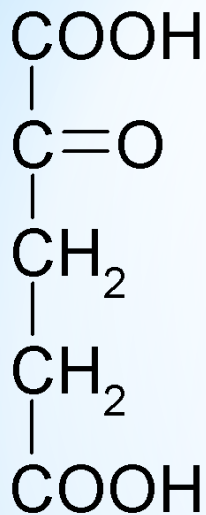


*уксусная
кислота*

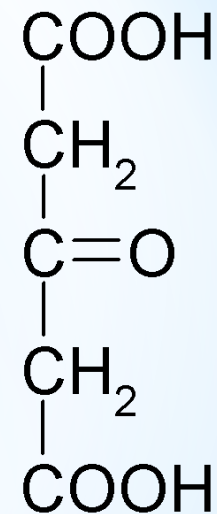
*уксусная
кислота*

*ацетоуксусная
кислота*

*2. Изомерия



2-оксопентандиовая кислота



3-оксопентандиовая кислота

* 3. Физические и биологические свойства

- * В отличие от гидроксикислот имеют более низкие температуры плавления
- * Простейшие оксокислоты представляют собой сиропообразные жидкости. Дикарбоновые оксокислоты являются белыми ~~кристаллическими веществами.~~
- * Пировиноградная кислота образуется в процессе гликолиза и далее участвует в окислительном декарбоксилировании с образованием ацетил-КоА, который “сгорает” в цикле Кребса.
- * Щавелевоуксусная, щавелевоянтарная и α -кетоглутаровая кислоты являются компонентами цикла трикарбоновых кислот (цикла Кребса),
- * Щавелевоуксусная и глиоксалева кислоты являются компонентами глиоксалатного цикла.
- * Пировиноградная, щавелевоуксусная и α -кетоглутаровая кислоты участвуют в метаболизме аминокислот.
- * Левулиновая кислота участвует в синтезе порфиринов и

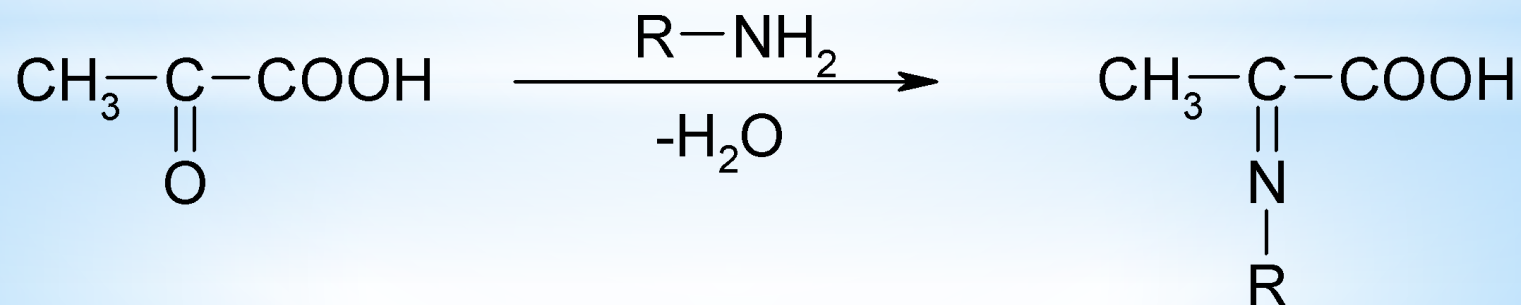
* 3. Химические свойства

* 3.1. Кислотные свойства

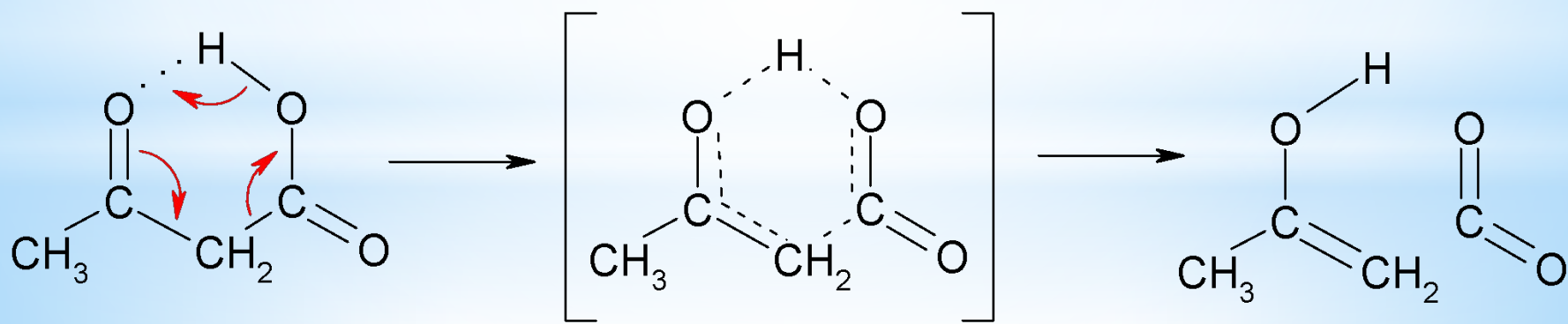
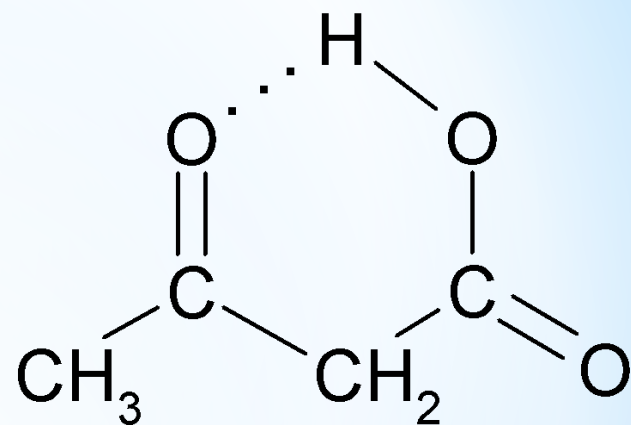
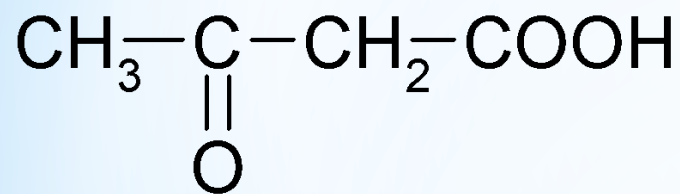
* Оксогруппа проявляет более сильные электроноакцепторные свойства, чем гидроксигруппа, поэтому оксокислоты являются более сильными кислотами, чем соответствующие гидроксикислоты.

* 3.2. Восстановление до гидроксикислот (см. получение гидроксикислот).

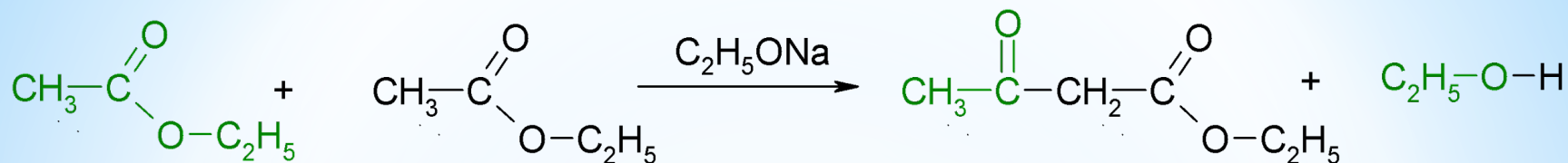
* 3.3. Образование оснований Шиффа



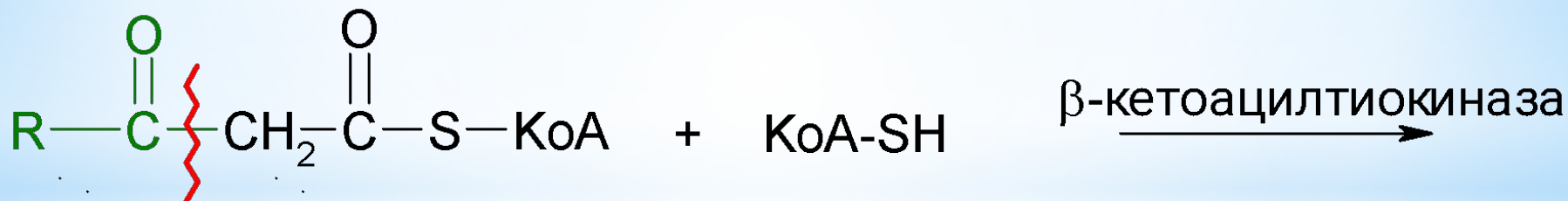
*3.4. Декарбоксилирование



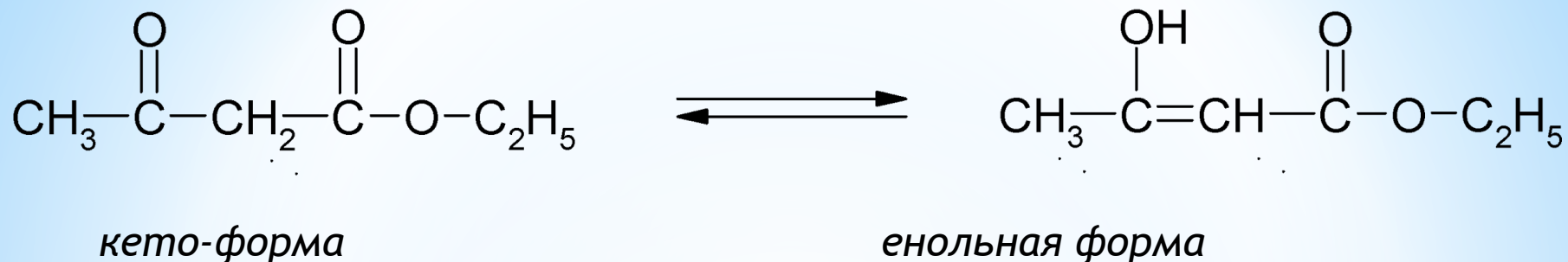
*3.5. Сложноэфирная конденсация Кляйзена



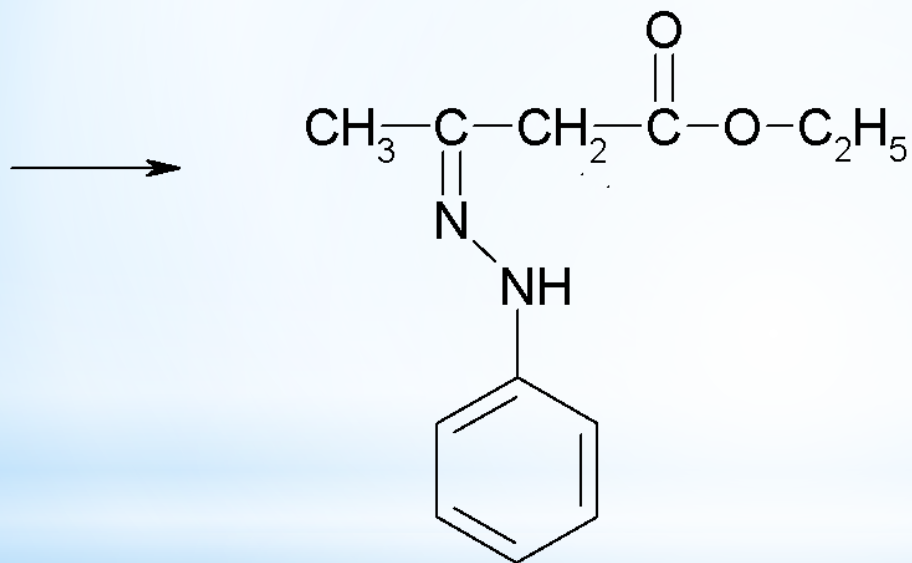
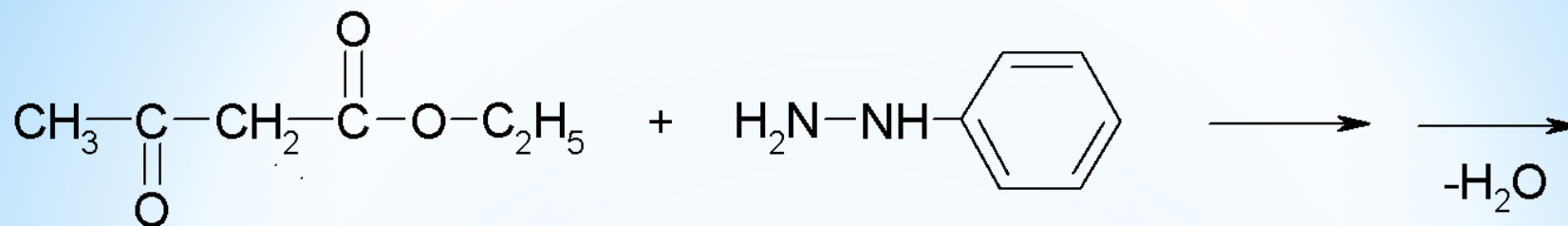
(ацетоуксусный эфир)

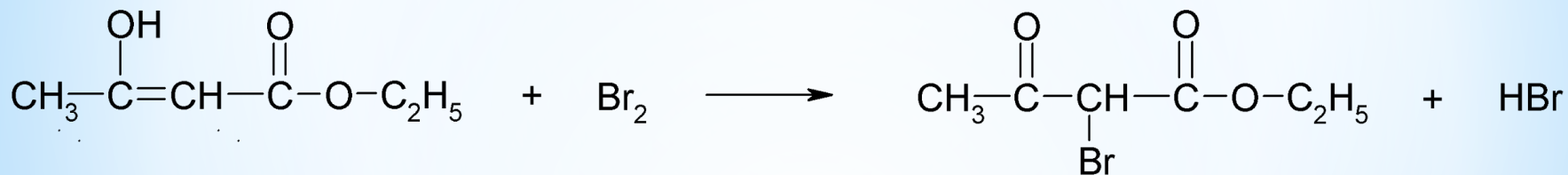


*3.5.1. Свойства ацетоуксусного эфира



*Ацетоуксусный эфир, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, бесцветная жидкость с приятным фруктовым запахом, $t_{\text{кип}} 181^\circ\text{C}$. Сырье в производстве лекарственных средств (напр., амидопирин, акрихин, витамина B_1), азокрасителей, кислот и кетонов.



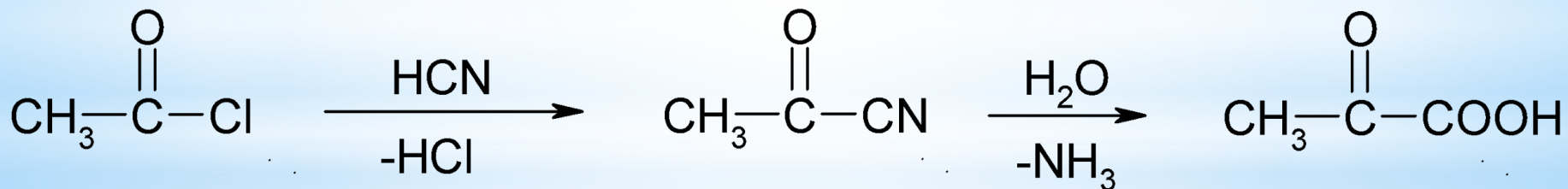


енольная форма

3-бромацетоуксусный эфир

*4. Получение оксокислот

- *1. Пировиноградную кислоту получают пиролизом винной кислоты (Берцелиус).
- *2. Ацетоуксусную кислоту получают гидролизом ацетоуксусного эфира, который получают из этилацетата.
- *3. Окисление соответствующих гидроксикислот (см. окисление гидроксикислот).
- *4. Гидролиз оксонитрилов, которые легко получают из галогеноангидридов и синильной кислоты:



**Спасибо
за
Ваше внимание!**