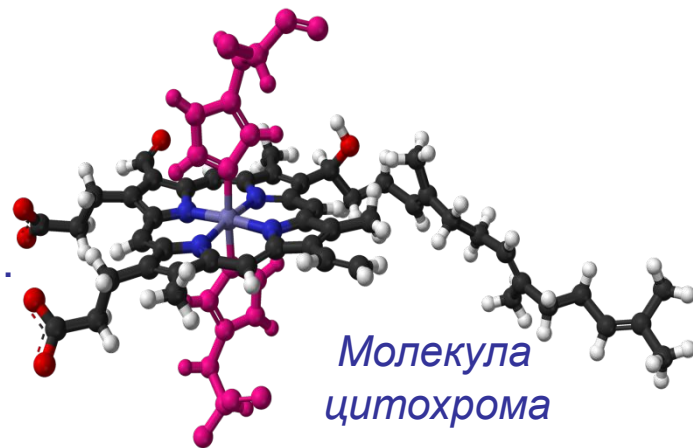


**Гидроксикислоты.
Оксокислоты
(семинар)**

Стереохимия (от греч. *stereos-пространственный*) - раздел химии, изучающий пространственное строение молекул, его влияние на физические и химические свойства.

Стереохимия также необходима для:

- изучения механизмов химических реакций и процессов, происходящих в живых организмах;
- исследования биологической активности веществ.



Сtereoизомеры – изомеры, имеющие одинаковое строение, но отличающиеся расположением атомов в пространстве.

конформационные

- **изомеры**, молекулы которых переходят друг в друга за счет свободного вращения атомов и групп атомов вокруг одной или нескольких σ -связей.

конфигурационные

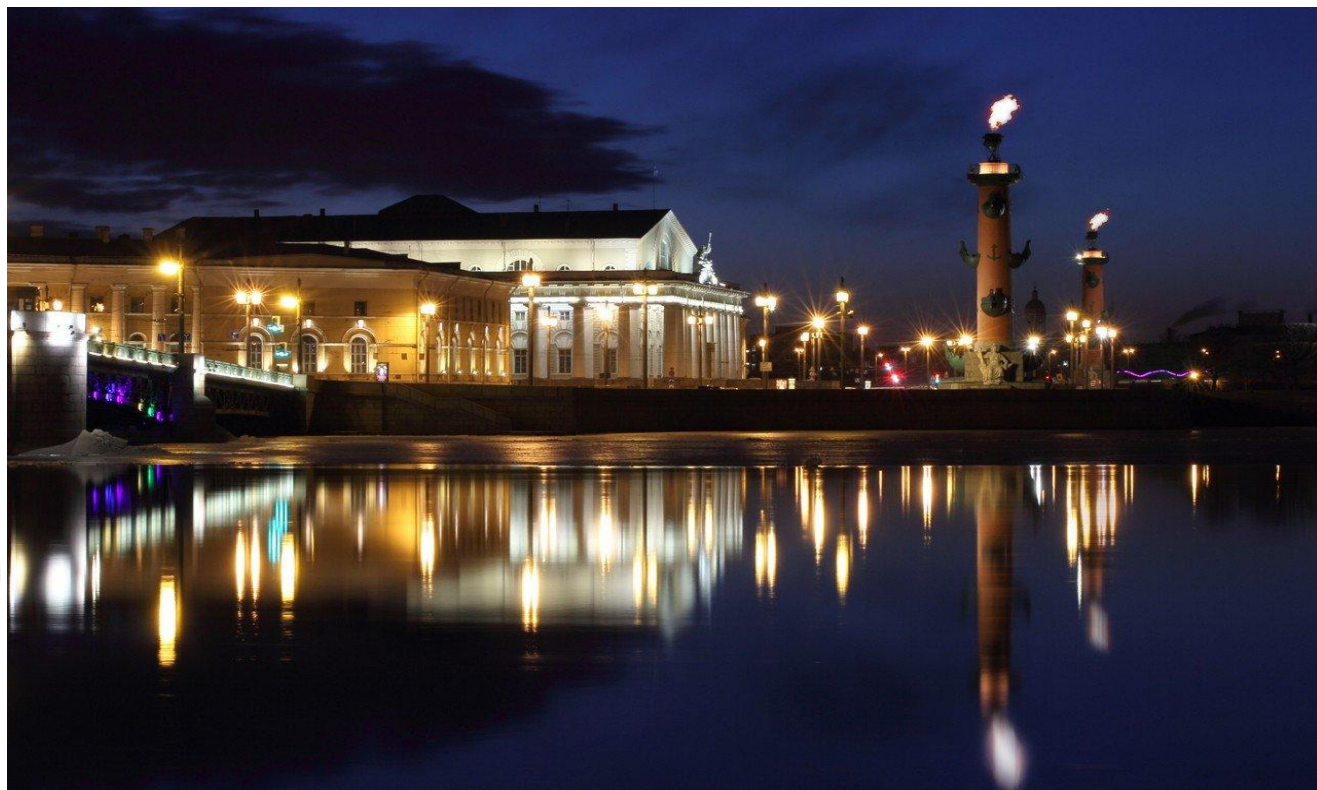
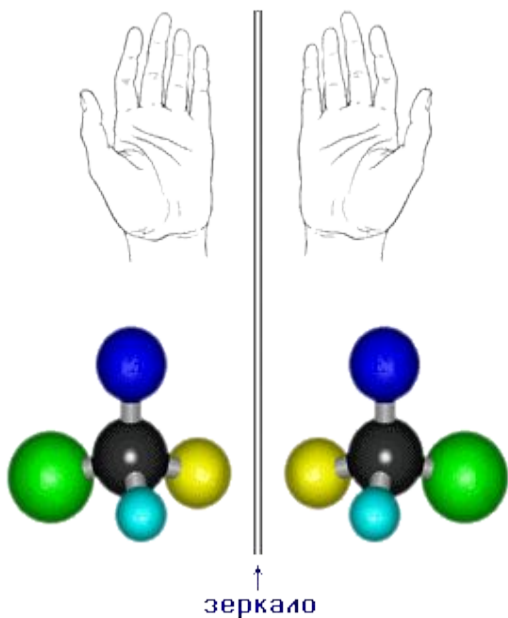
энантиомеры

диастереоизомеры

Конфигурационными изомерами называются стереоизомеры, молекулы которых имеют различное расположение атомов в пространстве без учета конформаций. Конфигурационные изомеры не могут превращаться друг в друга без разрыва химических связей.

Энантиомеры – стереоизомеры, относящиеся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

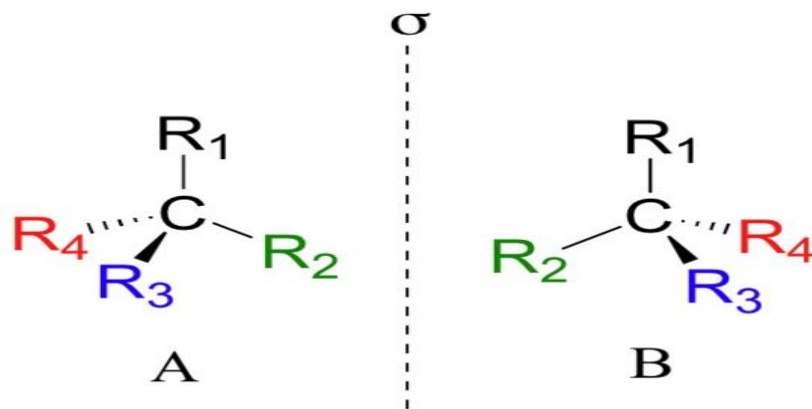
Хиральность (*cheir* (греч.) *рука*) - свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным изображением любой комбинацией вращений и перемещений в трехмерном пространстве.



Энантиомерами являются только те соединения, в которых содержится один или несколько асимметрических (хиральных) атомов углерода.

Асимметрическим (хиральным) будет такой атом углерода, для которого выполняются следующие условия:

- sp^3 гибридное состояние;
- все четыре заместителя разные.

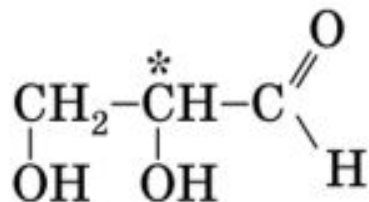


Количество энантиомеров определяется по формуле $N=2^n$, где n – количество хиральных атомов в молекуле.

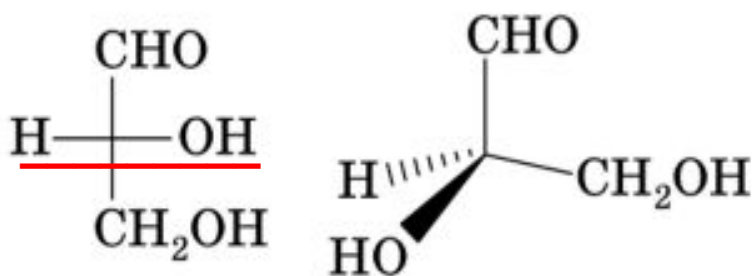
Энантиомеры (*оптические изомеры*) имеют одинаковые химические и физические свойства (одинаковые температуры кипения и плавления, плотность, растворимость, теплопроводность и т.д.).

Отличаются противоположными знаками оптической активности и биологической активностью.

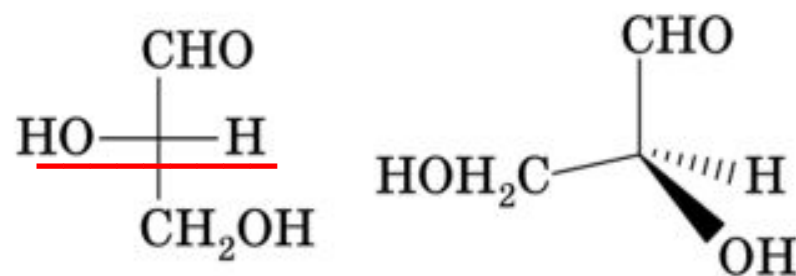
Для стереоизомеров, содержащих асимметрические атомы, применяют проекционные **формулы Фишера**. За конфигурационный стандарт принят глицериновый альдегид (Розанов А.М., 1906 г). Отнесение оптически активных соединений к D- или L-ряду проводят путем сравнения конфигурации их асимметрического атома с конфигурацией D- и L-глицеринового альдегида.



глицериновый альдегид
(2,3-дигидроксипропаналь)



D(+)-глицериновый альдегид

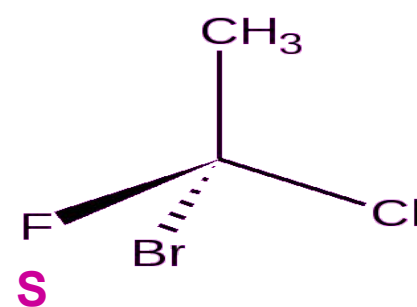
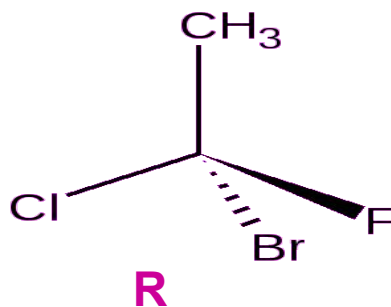


L(-)-глицериновый альдегид

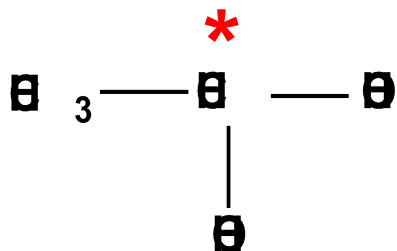
R,S – система

(от лат. rectus – правый, sinister – левый)

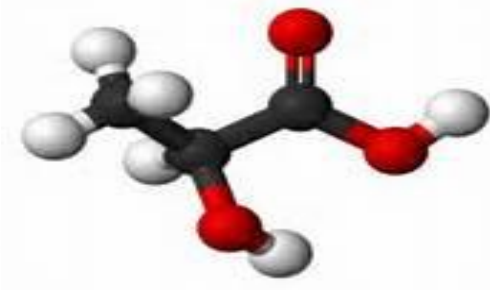
по принципу старшинства заместителей, связанных с центром хиральности.



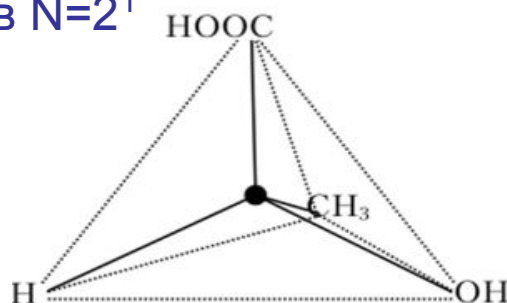
Оптическая изомерия гидроксикислот



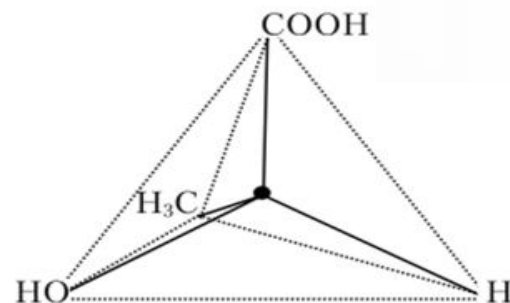
2 –гидроксипропановая кислота,
α-гидроксипропионовая,
молочная



число энантиомеров $N=2^1$

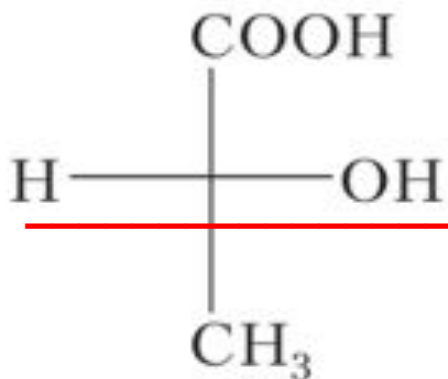


D (-) $\alpha = - 3,82^\circ$

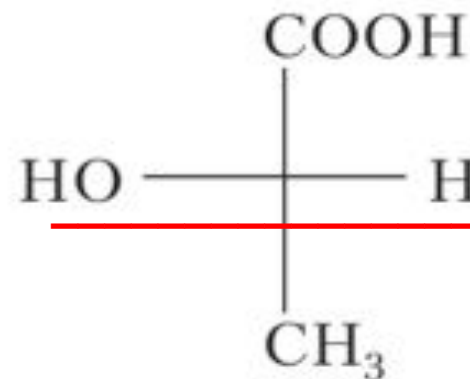


L (+) $\alpha = + 3,82^\circ$

(при брожении)



(-)*D*-молочная
кислота



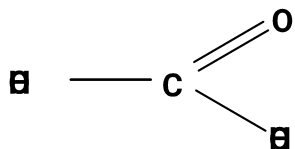
(в мышцах)

(+)*L*-молочная
кислота

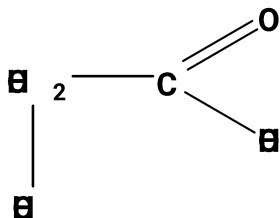
Рацемическая (рацемат) молочная кислота -
оптически неактивная **форма**, т.е.
равномолекулярная смесь 2-х энантиомеров.

Гидроксикислоты - гетерофункциональные соединения, содержащие в молекуле **одновременно** карбоксильную (**-COOH**) и гидроксильную группы (**-OH**).

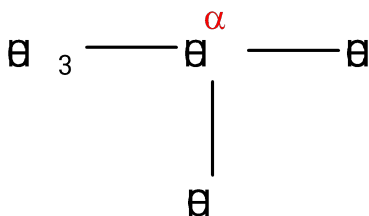
Гомологический ряд гидроксикислот



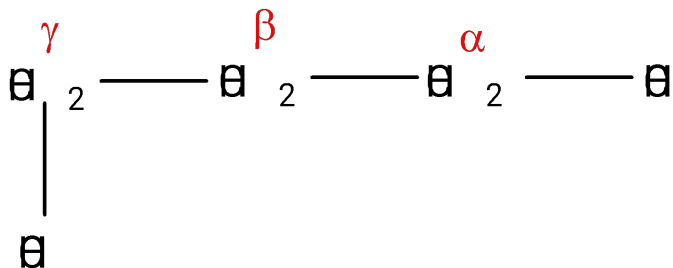
гидроксиметановая кислота
гидроксимуравьиная
угольная (H_2CO_3)



гидроксиэтановая кислота
гидроксиуксусная
гликолевая



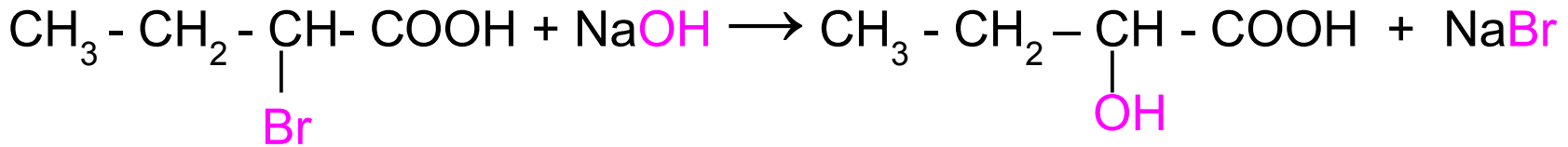
2-гидроксипропановая
 α -гидроксипропионовая
молочная кислота



4-гидроксипропановая,
 γ -гидроксимасляная

Получение

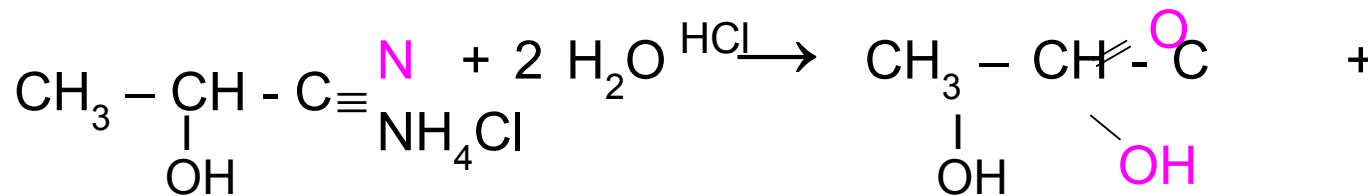
1. Из галогензамещенных карбоновых кислот



2-бромбутановая кислота

2-гидроксибутановая кислота

2. Из α -гидроксинитрилов (получают только α -гидроксикислоты).



2-гидроксипропанонитрил

*2-гидроксипропановая
(молочная) кислота*

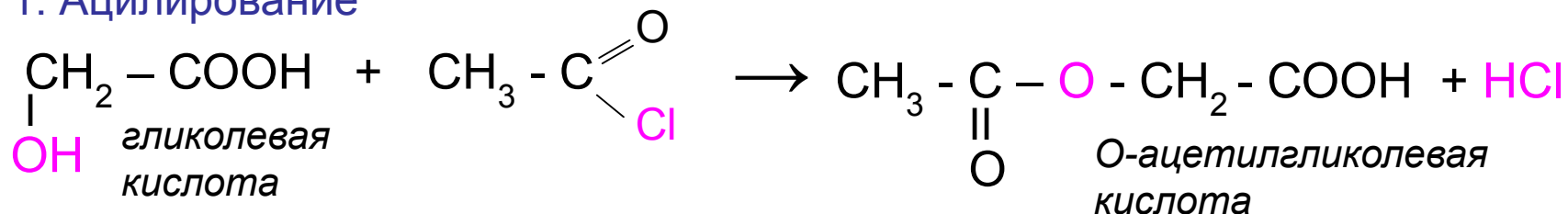
3. Гидратация непредельных карбоновых кислот.

4. Восстановление оксокислот.

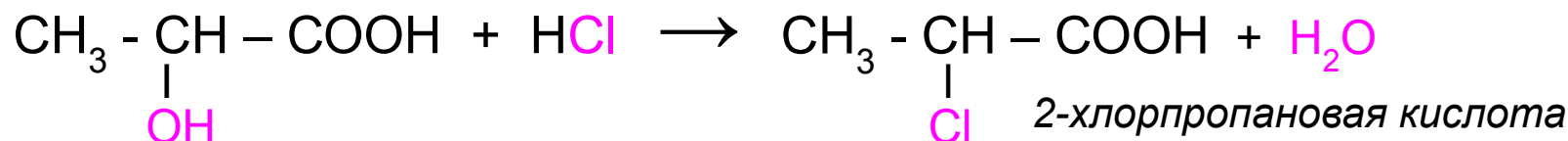
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

I. Реакции –ОН группы

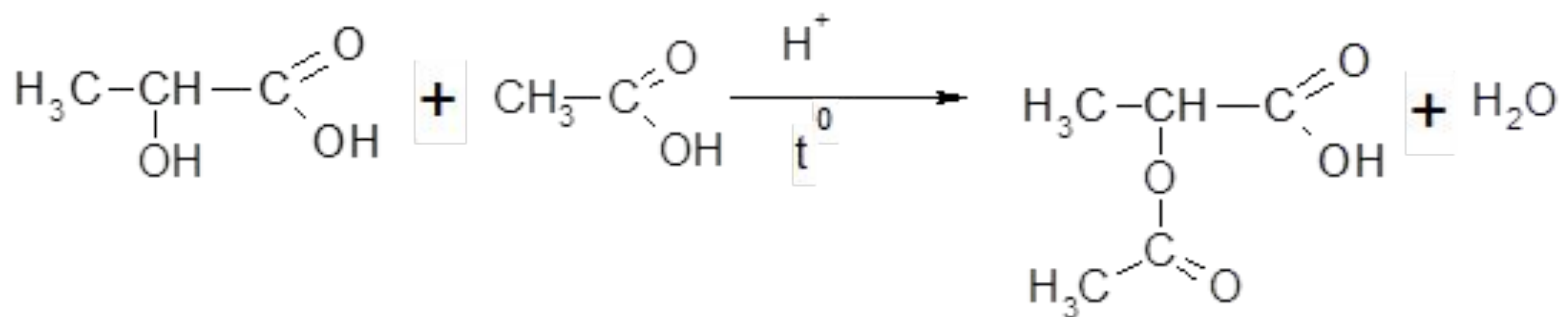
1. Ацилирование



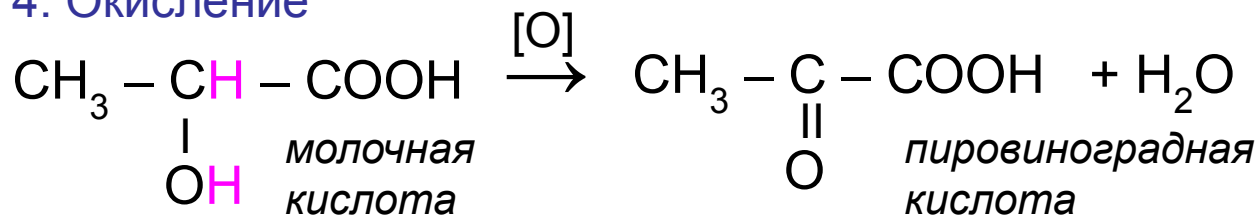
2. Взаимодействие с галогенводородами (HCl, HBr)



3. Взаимодействие с карбоновыми кислотами

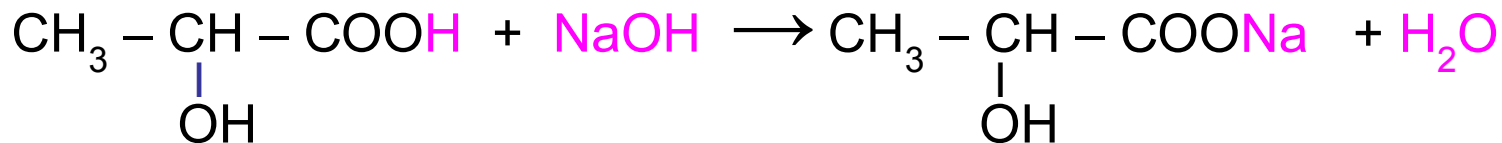


4. Окисление

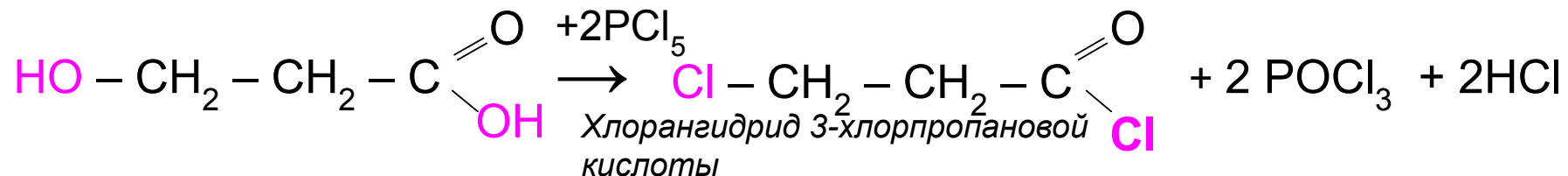


II. Реакции –COOH группы

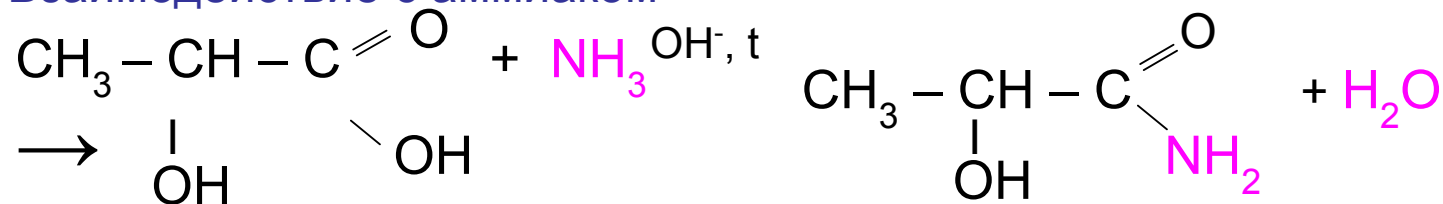
1. Взаимодействие со щелочами



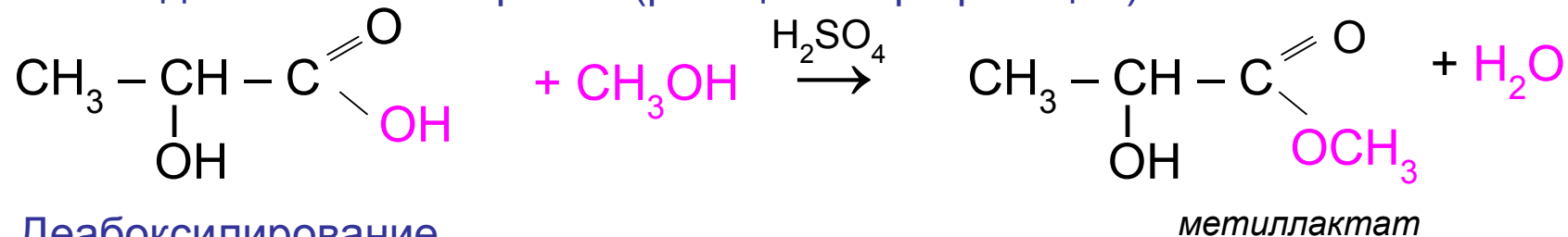
2. Взаимодействие с галогенидами фосфора



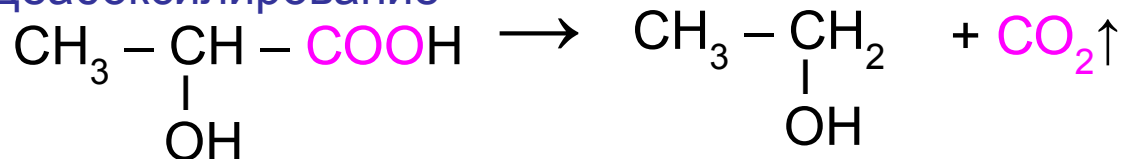
3. Взаимодействие с аммиаком



4. Взаимодействие со спиртами (реакция этерификации)

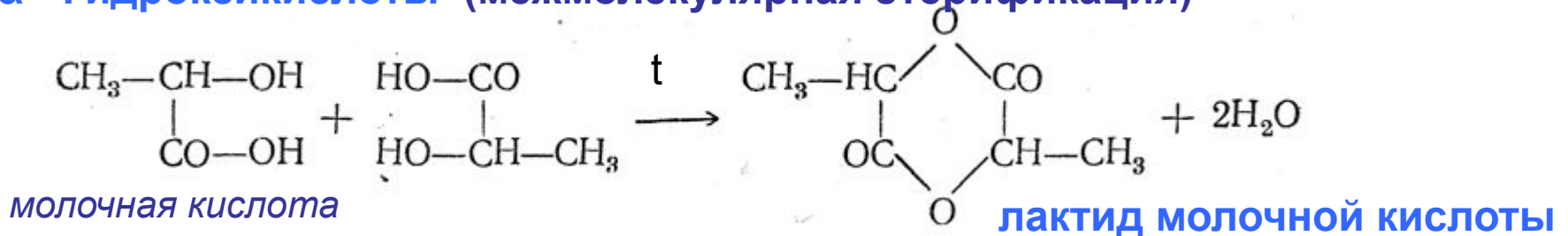


5. Деабоксилирование

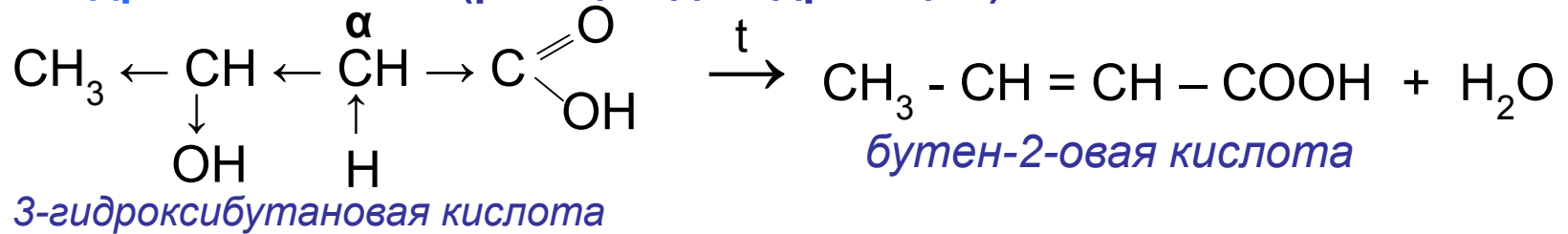


III. Специфические реакции α , β , γ , - гидроксикарбоновых кислот

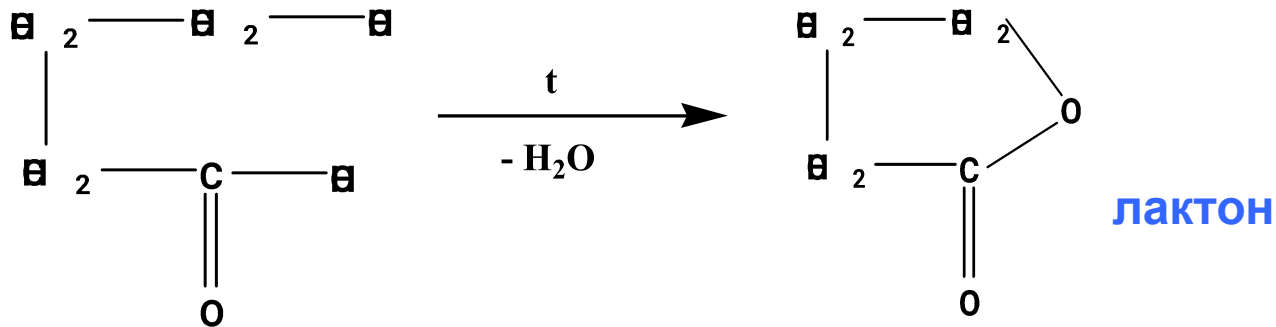
α - Гидроксикислоты (межмолекулярная этерификация)



β - Гидроксикислоты (реакция дегидратации)



γ - Гидроксикислоты (внутримолекулярная этерификация)

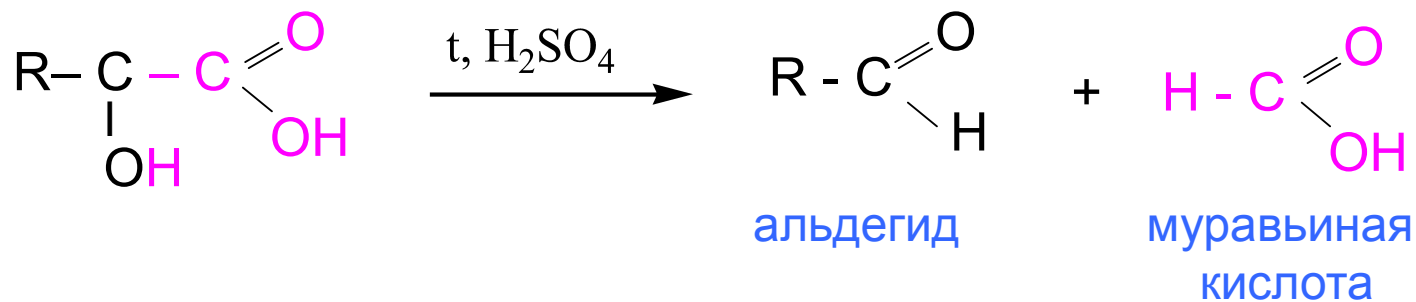


*γ - гидроксимасляная кислота
(4-гидроксипропановая кислота)*

*γ -
бутиролактон*

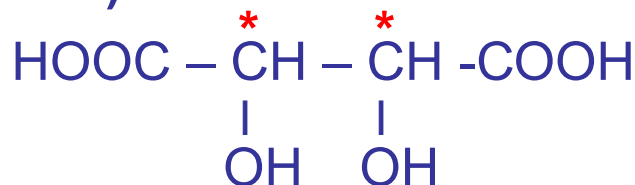
IV. Разложение α - гидроксикарбоновых кислот

При действии сильных минеральных кислот углеродный скелет α - гидроксикислот расщепляется по связи C-1 – C-2 с образованием карбонильного соединения (альдегида или кетона) и муравьиной кислоты.

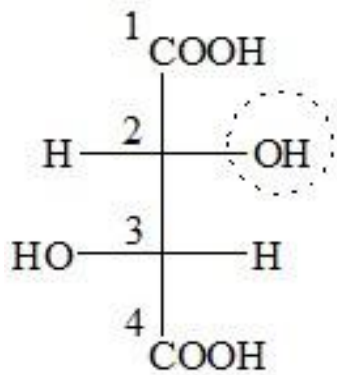


Винная (2,3 –дигидроксибутандиовая, α, α'-дигидроксиантарная) кислота

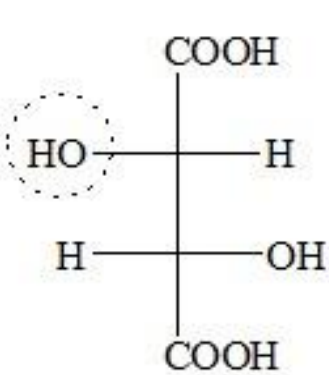
**Дикарбоновые
гидроксикислоты**



3 стереоизомера



D(R,R) (+)-винная кислота



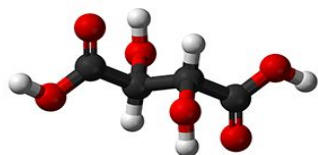
L(S,S) (-)винная кислота

$T_{\text{пл}} 170^{\circ}\text{C}$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11,98^{\circ}$

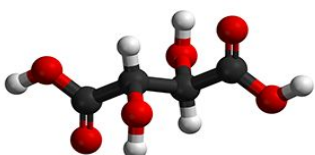
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11,98^{\circ}$

Виноградная кислота
 $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$



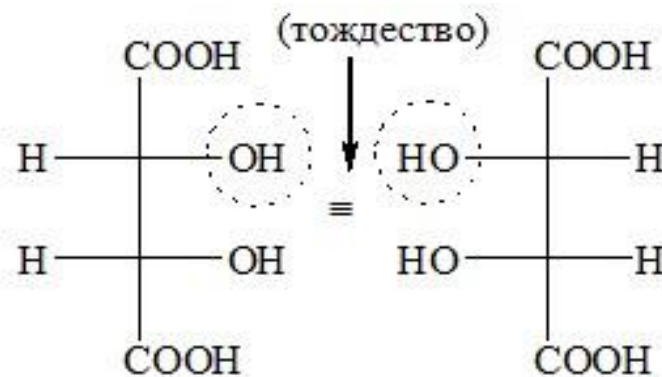
D

винная кислота



L

винная кислота



мезовинная кислота $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0$

$T_{\text{пл}} 140^{\circ}\text{C}$

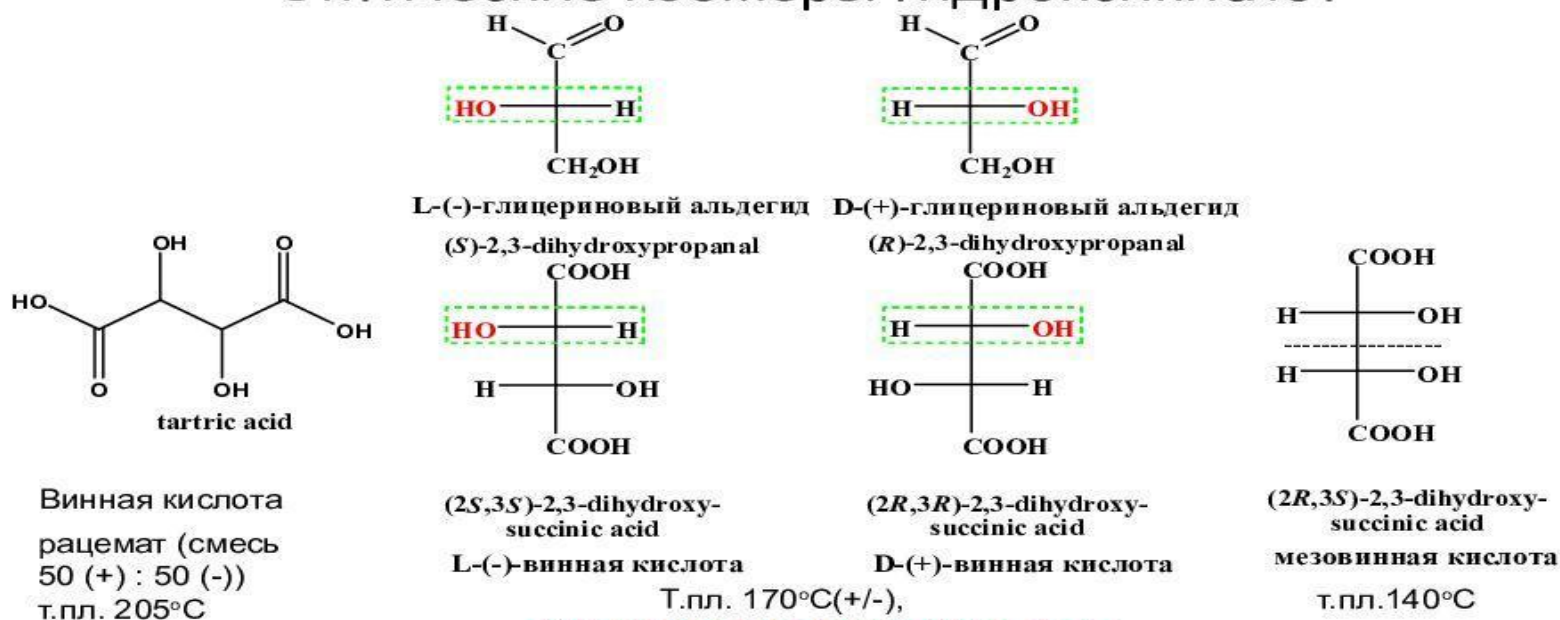
D(+)



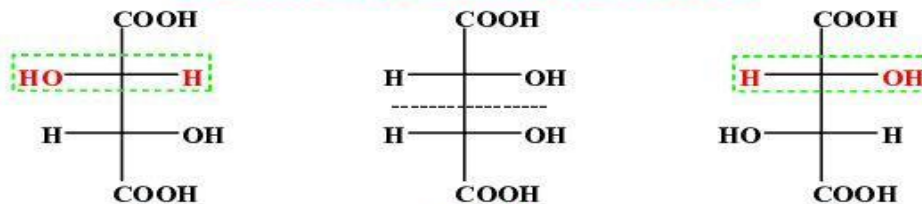
←
Рацемат – смесь
равных количеств
D- и L-виноградной
кислот

Диастереомеры - стереоизомеры, не являющиеся зеркальными отражениями друг друга. Диастереомерия возникает, когда соединение имеет несколько стереоцентров (асимметричных атомов). У диастереомеров конфигурация различается у некоторых (а не у всех стереоцентров). Если диастереомеры отличаются конфигурацией лишь одного стереоцентра, то они называются **эпимерами**.

Оптические изомеры гидроксикислот



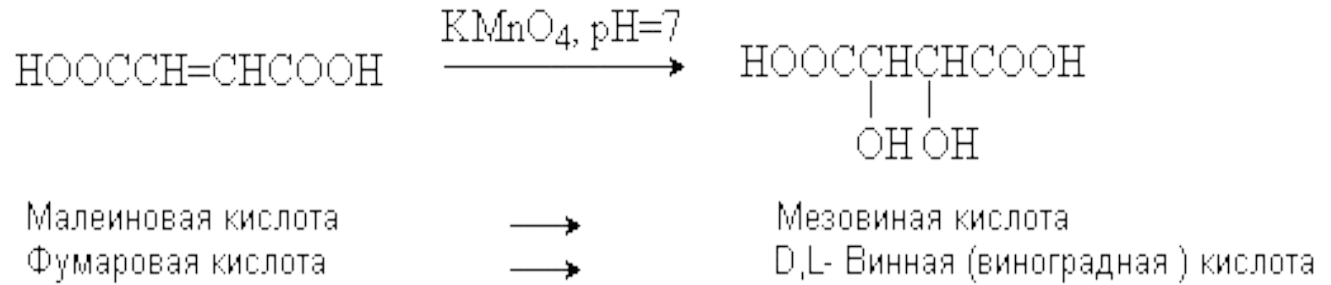
Энантиомеры винной кислоты



Пары σ-диастереомеров винной кислоты

Винную кислоту выделяют в виде малорастворимой кислой калиевой соли (“винный камень”) в процессе винного брожения виноградного сока. Кислота образуется при действии минеральных кислот на соль.

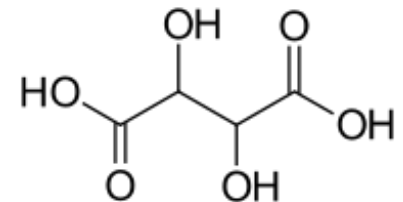
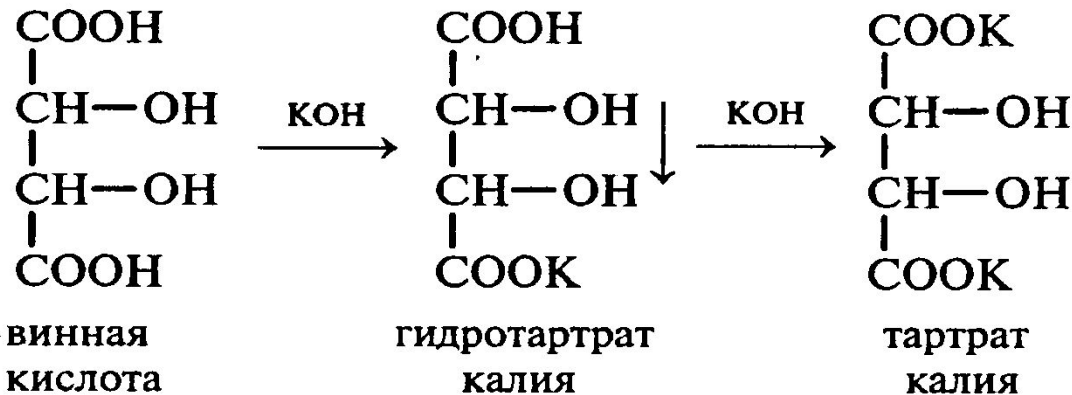
В лаборатории:



Химические свойства

Характерные для карбоновых кислот (-COOH группы)

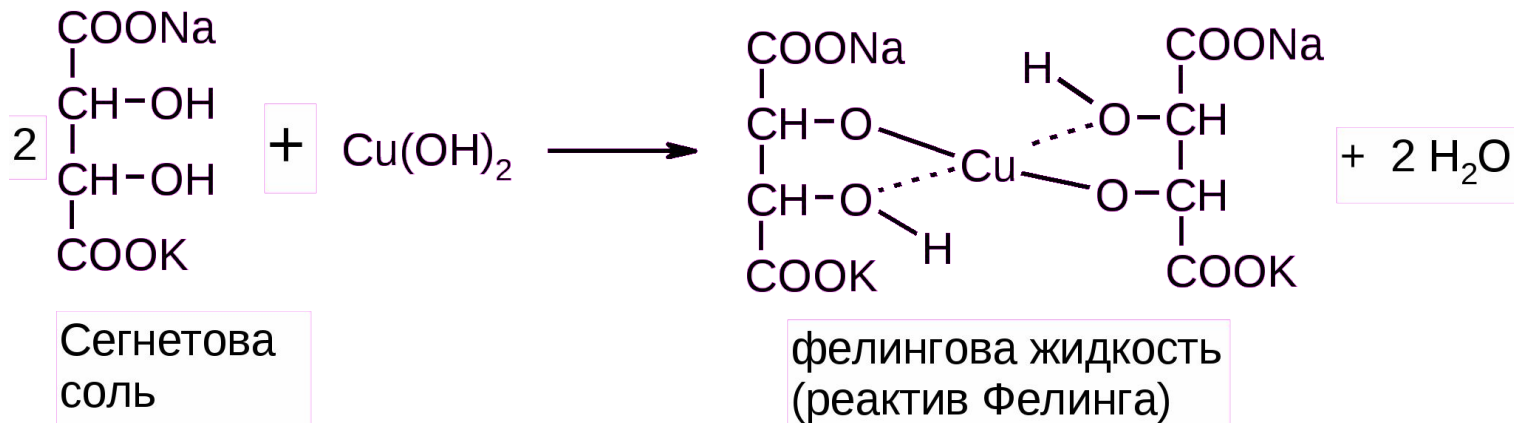
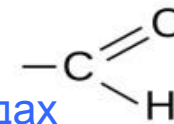
-Обазование солей



Качественная реакция на ионы K^+

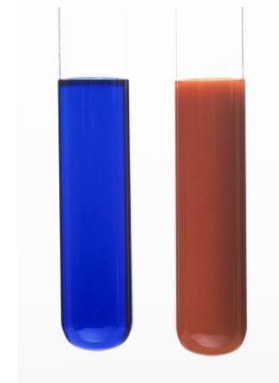
- Получение реактива Фелинга

Для обнаружения
в альдегидах и углеводах



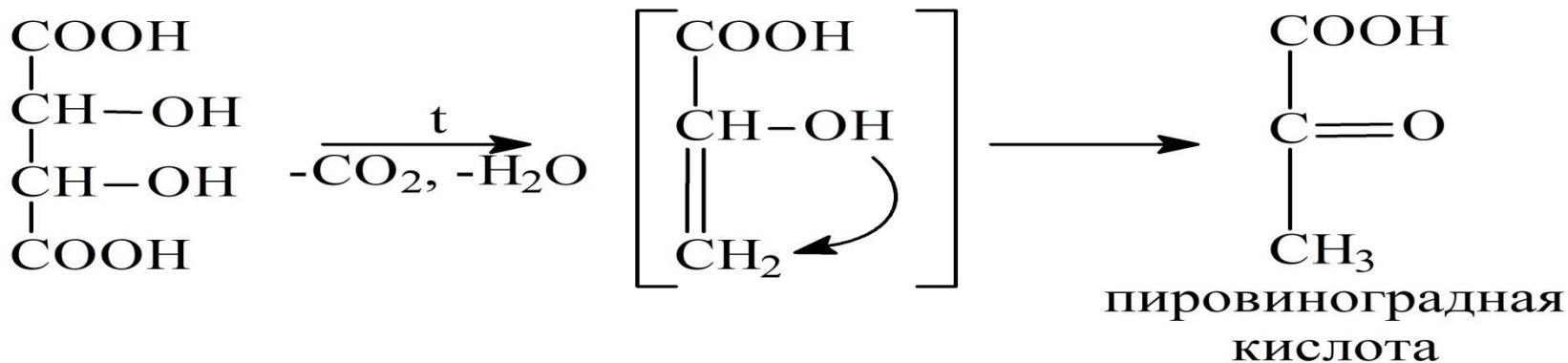
Сегнетова
соль

фелингова жидкость
(реактив Фелинга)



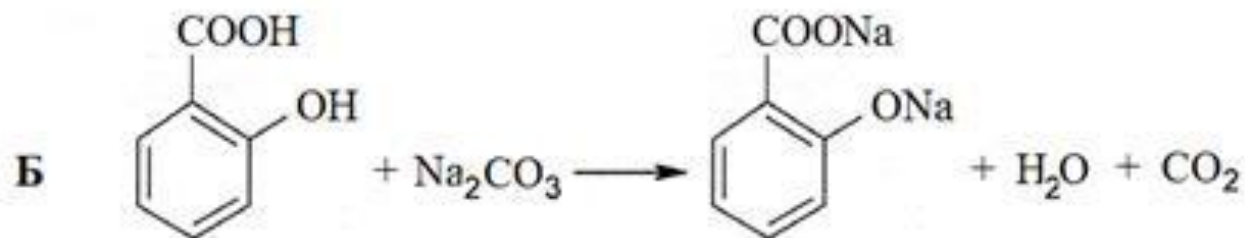
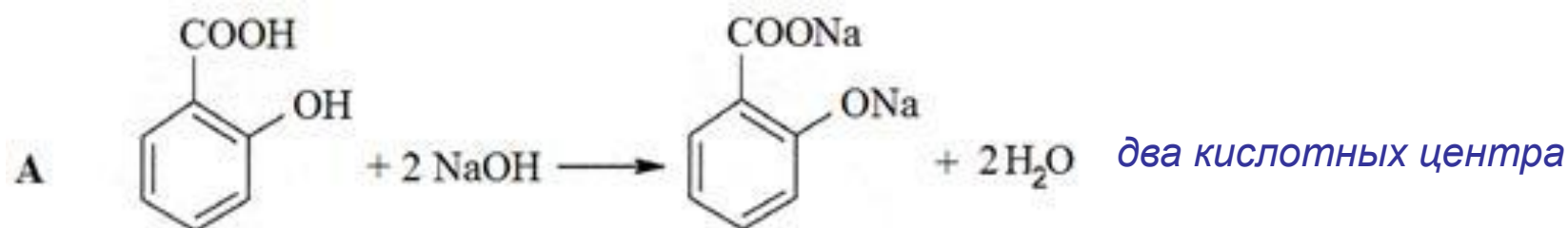
(тарترات калия-натрия)

- Декарбоксилирование

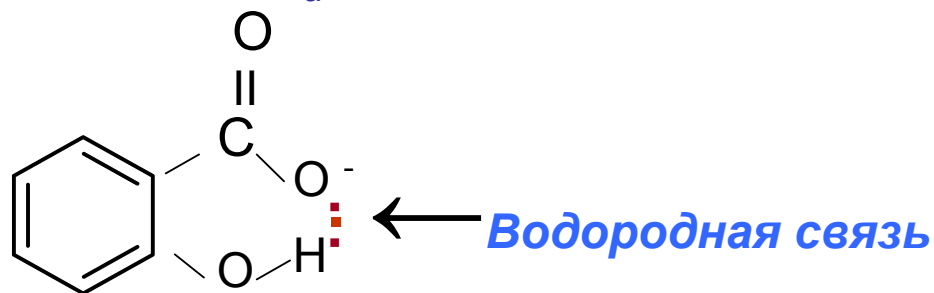


Химические свойства

1. Кислотные свойства

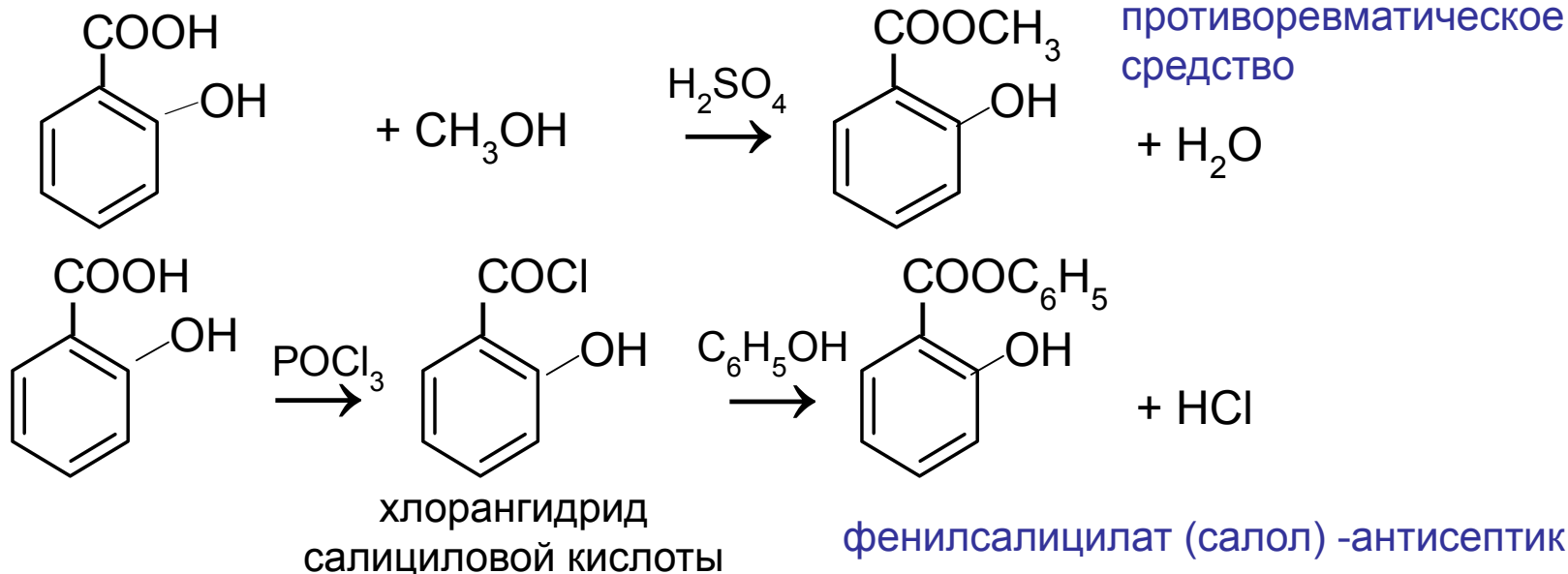


Салициловая кислота обладает более сильными кислотными свойствами ($pK_a=2,98$), чем ее мета- ($pK_a=4,00$) и пара- ($pK_a=4,50$) изомеры.

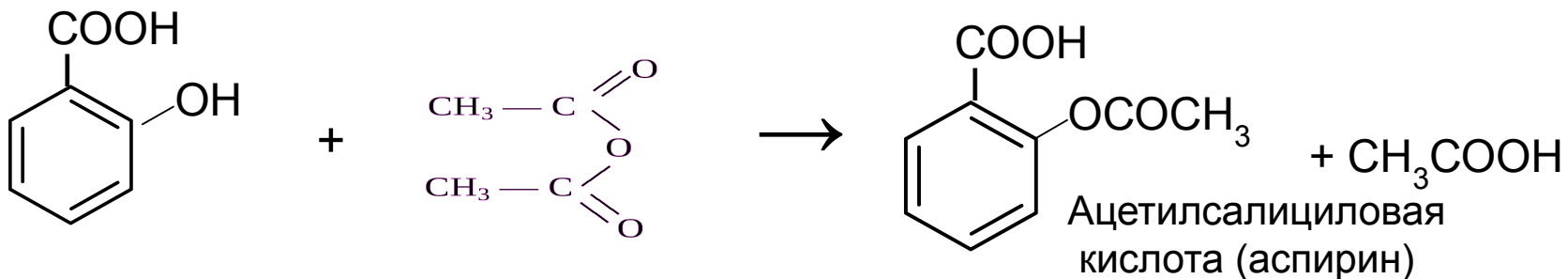
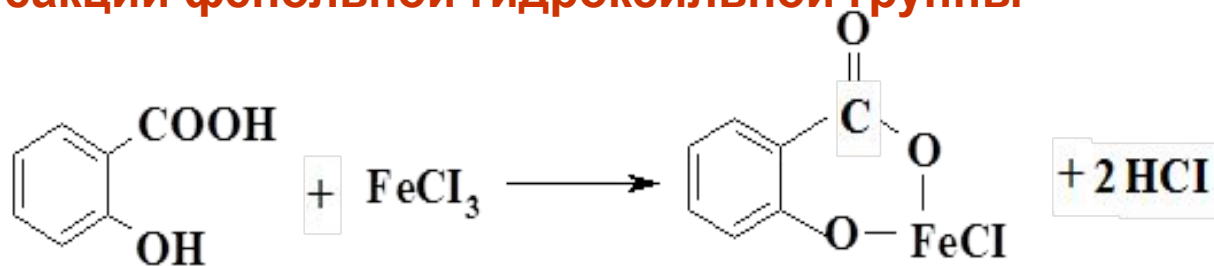


Т.к. анион дополнительно стабилизируется внутримолекулярной водородной связью, возможность образования которой обусловлена орто-положением функциональной группы.

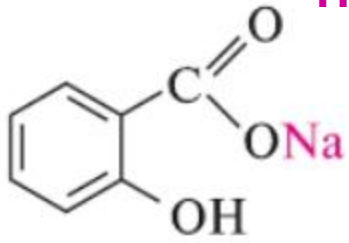
2. Реакции карбоксильной группы



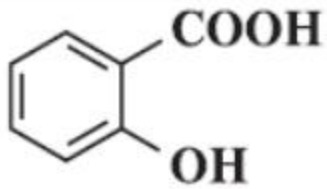
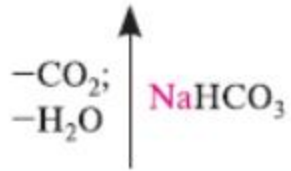
3. Реакции фенольной гидроксильной группы



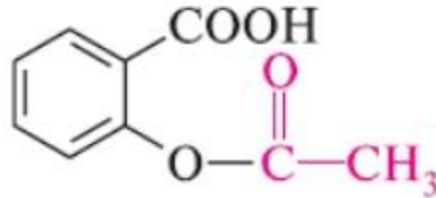
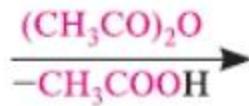
Получение производных салициловой кислоты



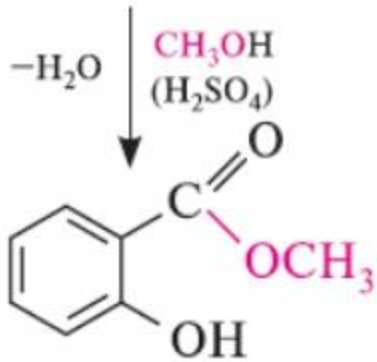
натрия салицилат



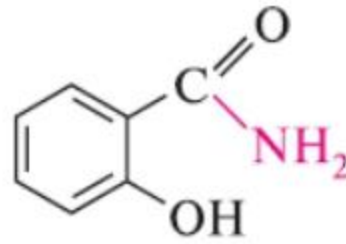
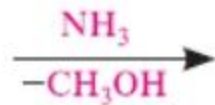
салициловая кислота



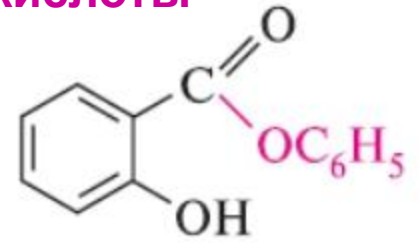
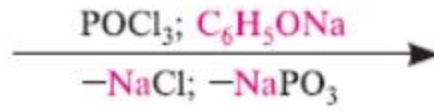
ацетилсалициловая кислота;
аспирин



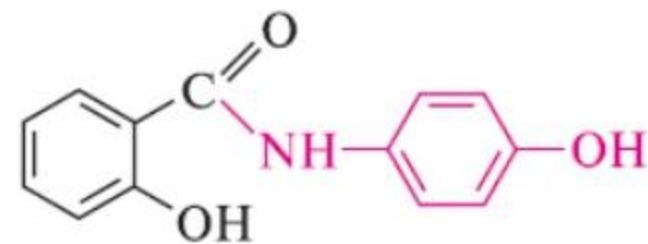
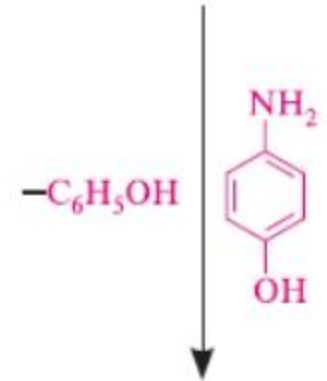
метилсалицилат



салициламид

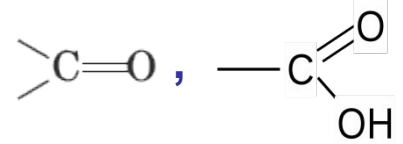


фенилсалицилат;
салол

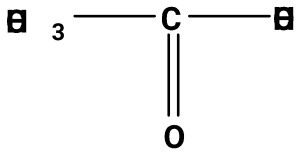
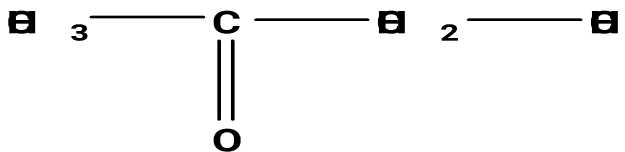
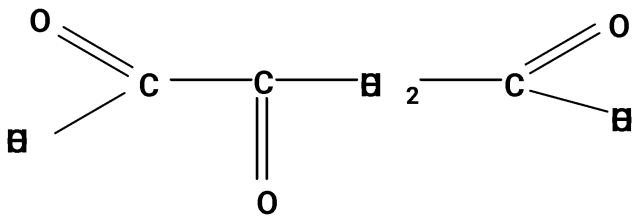
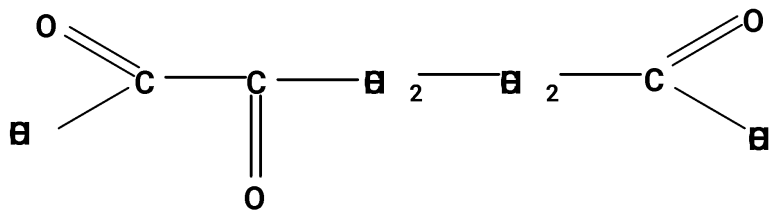


оксафенамид

Кетонокислоты



Некоторые биогенные оксокарбоновые кислоты

	<p>Пировиноградная к-та (ПВК)</p> <p>2 - оксопропановая</p>
	<p>Ацетоуксусная к-та (АУК)</p> <p>3 - оксобутановая</p>
	<p>Щавелевоуксусная к-та (ЩУК)</p> <p>2 - оксобутандиовая</p>
	<p>α- Оксоглутаровая к-та</p> <p>2 - оксопентандиовая</p>

Химические свойства оксокарбоновых кислот

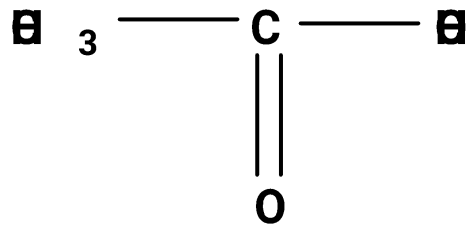
определяются наличием 2-х функциональных групп:

>C=O - реакции A_N , восстановления;

-COOH - реакции S_N , образования солей.

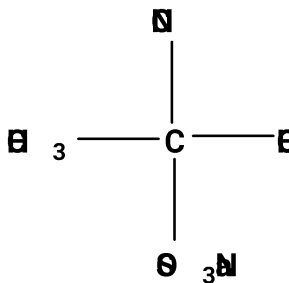
Специфические реакции – обусловлены взаимным влиянием 2х групп.

Реакции >C=O : A_N



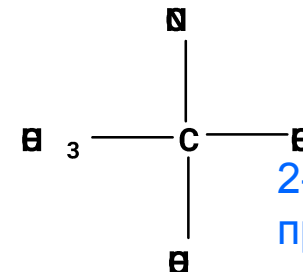
ПВК

NaHSO_3



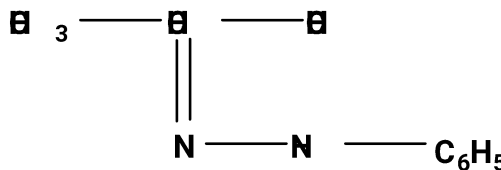
качественная реакция на >C=O

HCN



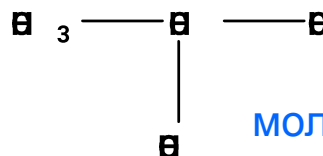
2-циано-2-гидрокси-пропановая кислота

$\text{NH}_2 - \text{NHC}_6\text{H}_5$



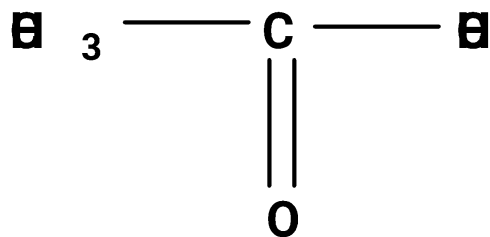
фенилгидразон ПВК

H_2, Pd

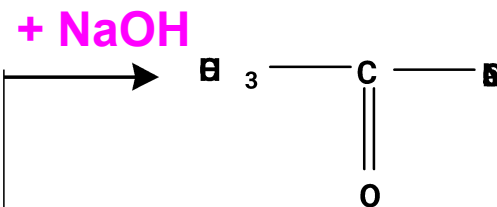


молочная кислота

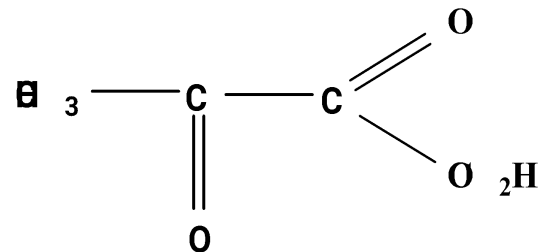
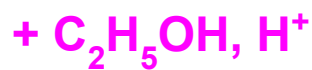
Реакции $-\text{COOH}$: S_N



ПВК



пируват Na



этилпируват Na

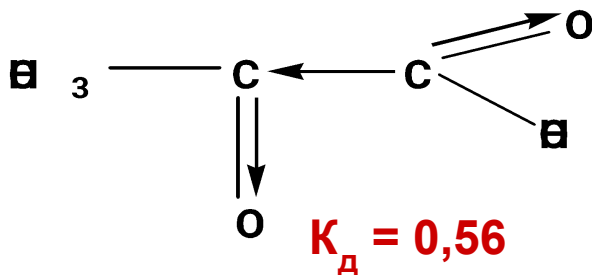


галогенангидрид ПВК

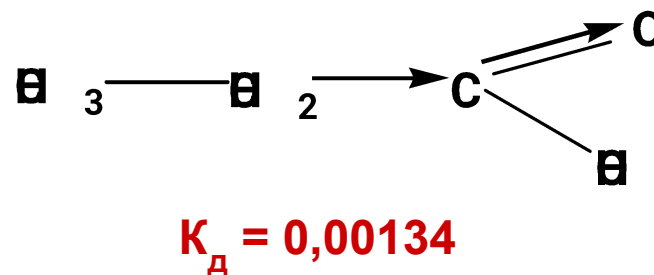


амид ПВК

Оксикарбоновые кислоты проявляют более сильные кислотные свойства, чем карбоновые кислоты из-за присутствия ЭА $>\text{C}=\text{O}$ группы.

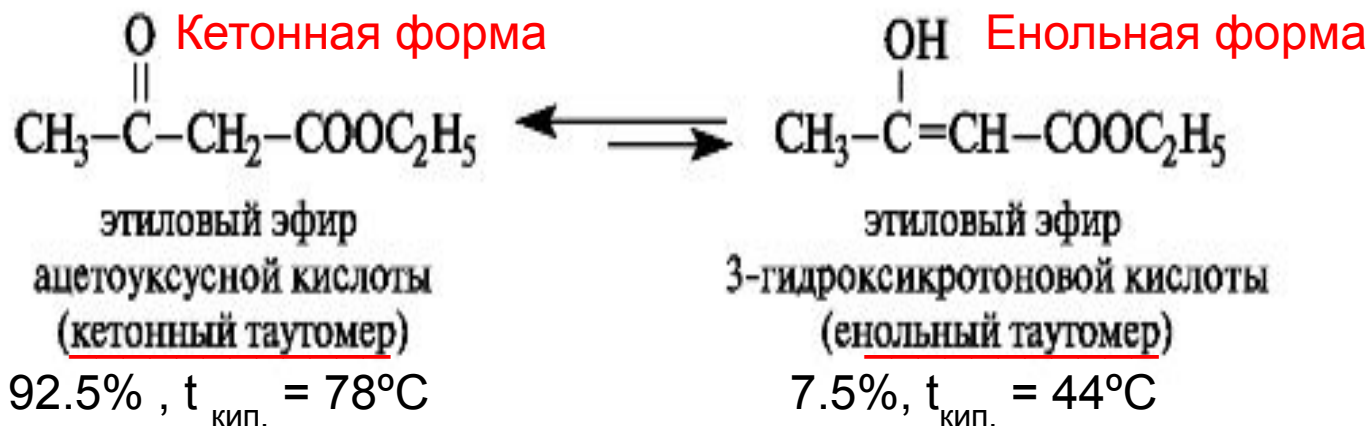


>



Ацетоуксусный эфир

Проявляет двойственную реакционную способность, причиной которой является кето-енольная таутомерия. **Таутомерия** – подвижное равновесие между взаимопревращающимися структурными изомерами.

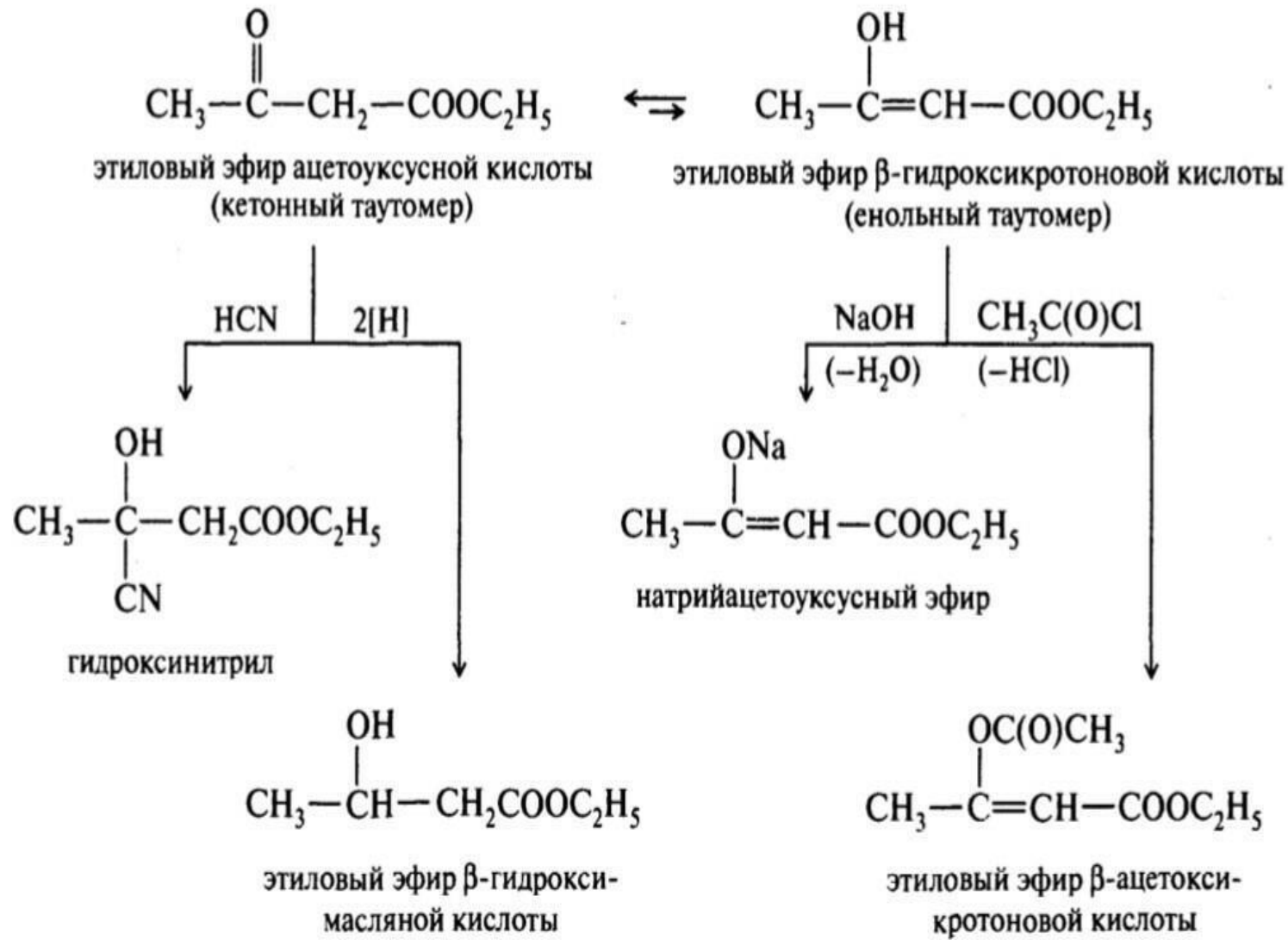


При добавлении избытка FeCl_3 появляется фиолетовая окраска (реакция енола). При приливании Br_2 фиолетовый цвет исчезает, так как комплекс разрушается, бром присоединяется по двойной связи, но появляется желтая окраска вследствие отщепления FeCl_3 . Через некоторое время фиолетовая окраска вновь постепенно появляется в результате превращения новых порций кетонной формы в енольную.

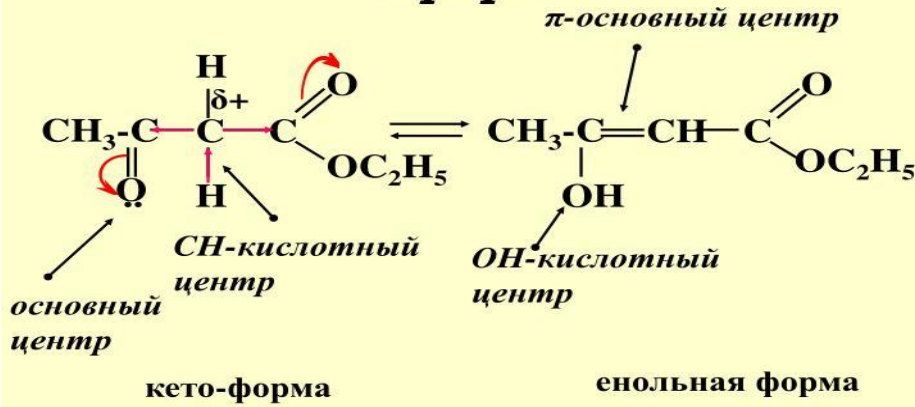


Химические свойства

(примеры некоторых реакций)

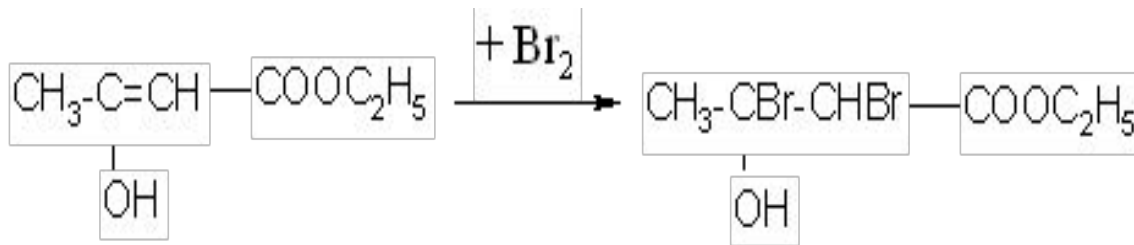


Таутомерия ацетоуксусного эфира



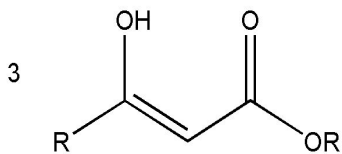
А также:

Енольная форма стабилизируется за счет сопряжения двойной углерод-углеродной связи с карбонильной группой и образования внутримолекулярной водородной связи

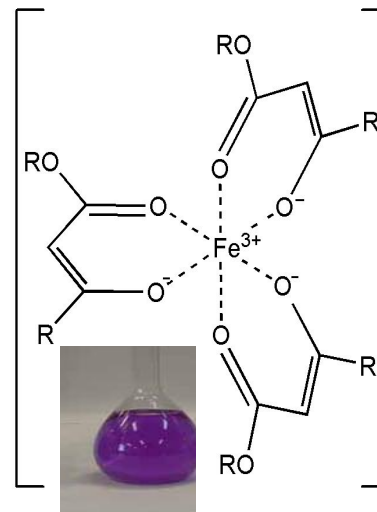
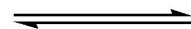


Как енол ацетоуксусный эфир мгновенно обесцвечивает раствор Br_2 (реакция служит для количественного определения енола)

+ FeCl_3 , образуется комплекс – интенсивного **фиолетового окрашивания**



+ Fe^{3+}



+ 3 H^+

Реакция характерна для енольных соединений и отсутствует у кетонов.

Задания

1. Написать структурные формулы изомерных одноосновных предельных гидроксикислот, содержащих четыре атома углерода. Какие изомеры существуют в виде оптических антиподов?
2. Написать уравнения реакций взаимодействия молочной кислоты с бромистоводородной кислотой; пятихлористым фосфором; реакцию разложения (кипячения)
3. Написать реакции дегидратации α -гидроксипропионовой; γ -гидроксивалериановой кислоты.