



Органическая химия

Лектор: к.х.н., доц. Яркова Татьяна Александровна

Добрый день, уважаемые студенты!

В этом семестре мы приступаем к изучению гетерофункциональных органических соединений.

□ Основные темы этого семестра:

- - Гидроксикислоты
- - Оксокислоты
- - Аминокислоты
- - Углеводы



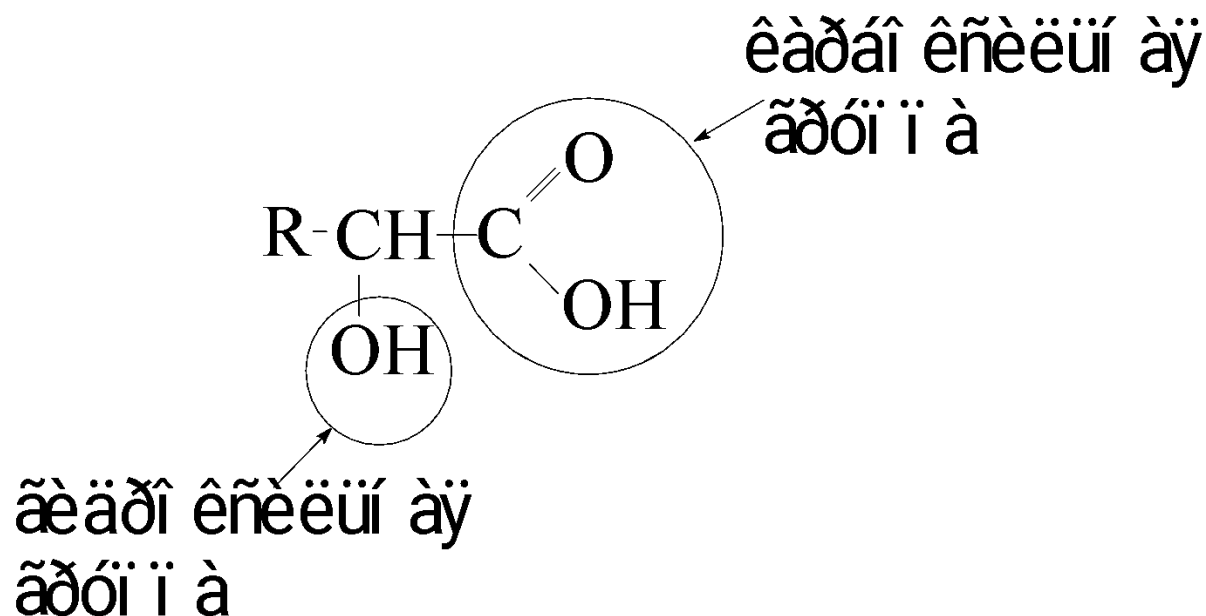
Успехов в изучении органической химии!

Литература по курсу «Органическая химия»

- 1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. /Под ред. Стадничука М. Д.- СПб.: Иван Федоров, 2002.- 624 с.
- 2. Нечаев А.П., Еременко Т.В. Органическая химия. Уч. для пищ. ин-тов. — М.: Высш. шк., 1985. — 463 с.
- 3. Артеменко А.И. Органическая химия. — М.: Высш. шк., 1987. — 459 с.
- 4. Гранберг И.И., Нам Н.Л. Органическая химия. – М.: Юрайт., 2015. - 608 с.

Гидроксикислоты (оксикислоты)

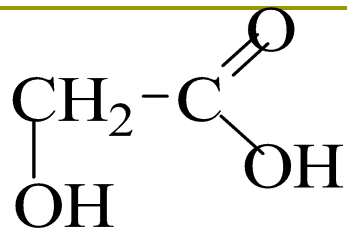
Оксикислотами (ОК) называются производные углеводородов, в молекулах которых одновременно содержатся гидроксильная и карбоксильная группы.



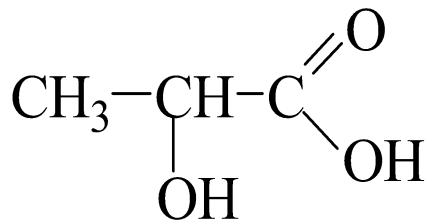
Классификация ОК

- 1. По строению углеводородного радикала: алифатические и ароматические
- 2. По взаимному расположению функциональных групп различают α -, β -, γ - и т.д. ОК
- 3. В зависимости от количества карбоксильных групп различают одно-, двух- и многоосновные ОК, а от числа гидроксильных групп (включая гидроксильную, входящую в состав карбоксильной) – двух-, трех- и много атомные кислоты

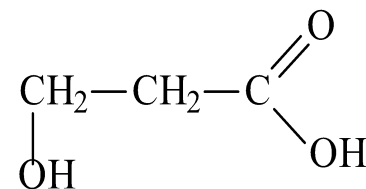
Изомерия и номенклатура ОК



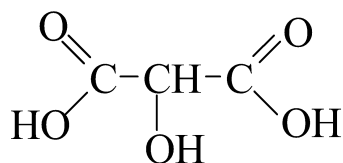
оксиэтановая
(гликолевая) кислота



2-оксипропановая
(молочная)



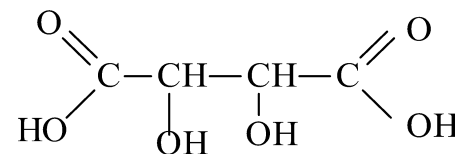
3-оксипропановая
кислота



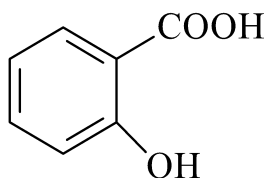
оксипропандиовая
кислота



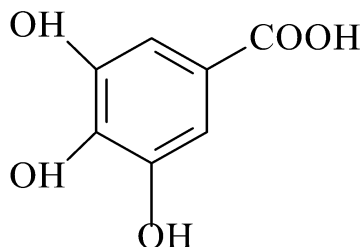
оксипропандиовая
(яблочная) кислота



2,3 - диоксипропандиовая
(винная) кислота



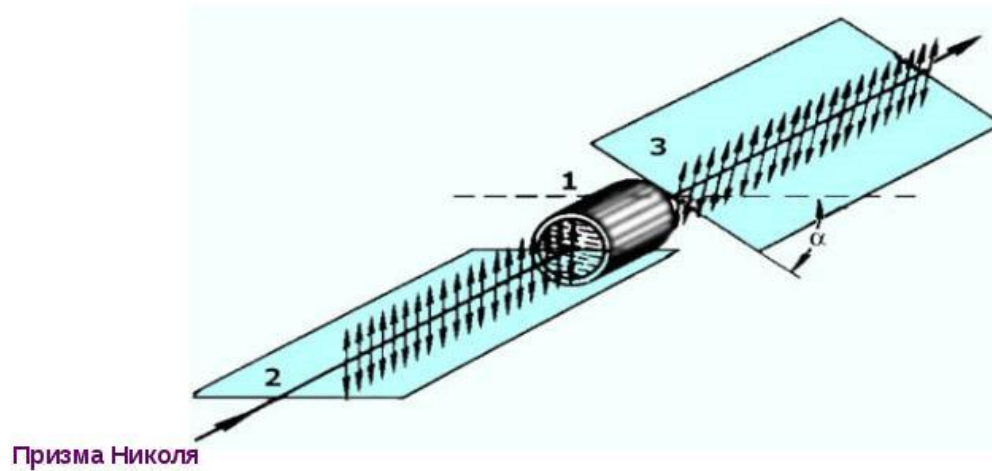
2-оксибензойная
(салициловая) кислота



3,4,5- триоксибензойная (галловая) кислота

Кроме рассмотренных видов изомерии (углеродного скелета, положению и количеству функциональных групп), для ОК характерна **оптическая изомерия**.

Оптическая изомерия.



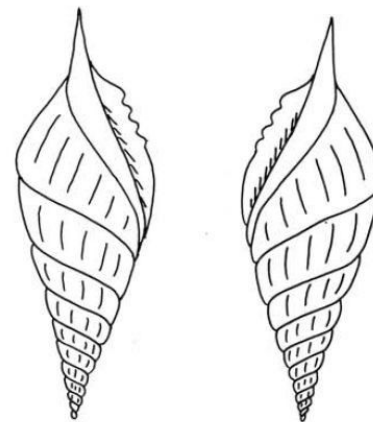
Оптическая активность - это свойство отклонять плоскость поляризованного света, а вещества которые проявляют оптическую активность называются **оптически активными**.

Хиральными называют объекты, не имеющие элементов симметрии (оси, плоскости). Название происходит от греческого слова «рука».

ХИРАЛЬНОСТЬ



свойство молекулы
быть
несовместимой со
своим зеркальным
отражением
любой
комбинацией
вращений и
перемещений в
трёхмерном
пространстве.

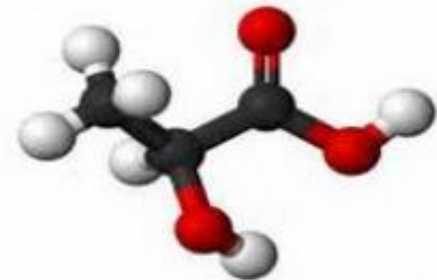
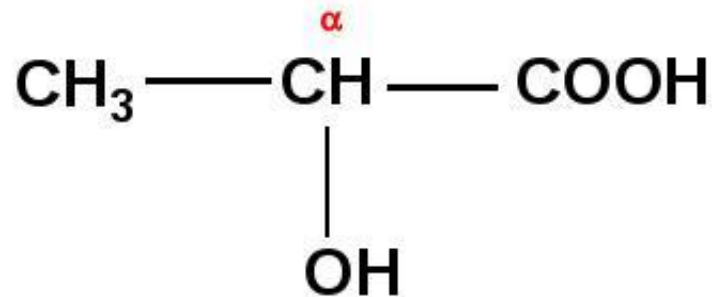


Условие оптической активности молекулы вещества — отсутствие симметрии в ней.

В органических молекулах хиральным объектом является атом С, окруженный 4-мя различными заместителями (С в sp^3 гибридизации). Этот атом называется асимметрическим (Вант-Гофф, конец XIXв.)



Оптическая изомерия гидроксикислот

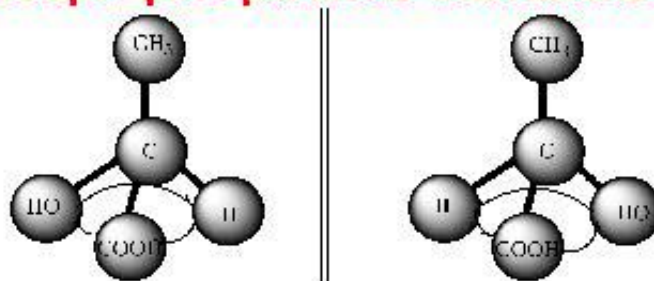


2 –гидроксипропановая кислота
α-гидроксипропионовая,
молочная, соли – лактаты.

Молочная кислота-одна из
важнейших α - гидроксикислот

Известны три разновидности молочной кислоты

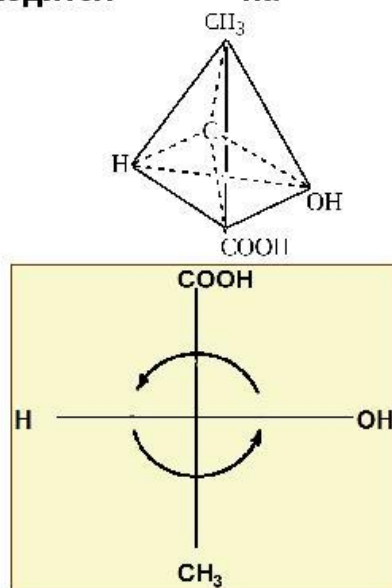
✓ два оптических изомера (число энантиомеров $N=2^1$) :
L(+)- правовращающая молочная кислота и D (-) –левовращающая



✓ оптически неактивная рацемическая **молочная кислота** -

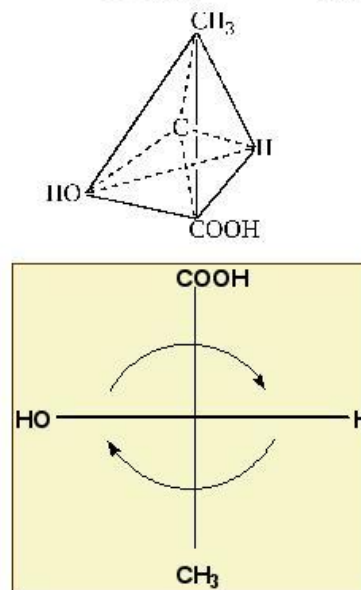
Проекционные формулы Фишера

Для изображения оптических изомеров на плоскости используют проекционные **формулы Фишера**. Ребро **H-OH (Th)** занимает горизонтальное положение, а противоположное ребро **COOH-CH₃ (Th)** принимает вертикальное положение. Асимметрический атом углерода находится на пересечении обеих линий.



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

левовращающая молочная кислота
(D(-)-молочная)



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

Правовращающая молочная кислота
(L(+)-молочная) -мясомолочная



Правовращающая L(+)-молочная кислота открыта Либихом (1847) и получила название **мясомолочной кислоты**

Она всегда присутствует в организме человека, является **конечным продуктом гликолиза** – распада **глюкозы** с образованием **молочной кислоты** и источника энергии – АТФ.

Образуется в мышцах при физической нагрузке.

Молочная кислота – это показатель обмена углеводов, **отражающий степень насыщения мышц и тканей кислородом**

Чистая левовращающая молочная D(-) кислота может быть получена брожением **сахаристых** веществ при посредстве особого возбудителя брожения (*Bacillus acidi laevolactici*)

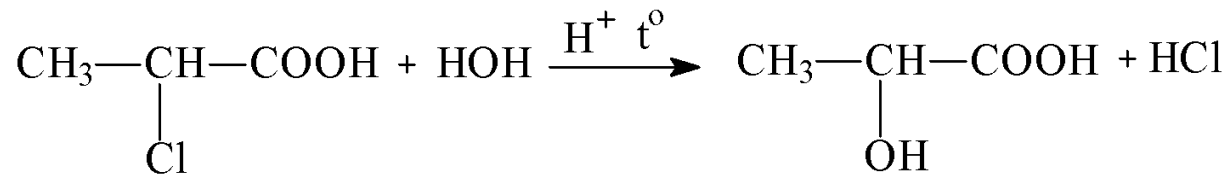
Рацемическая молочная кислота - оптически неактивная, не вращает плоскость поляризации, так как она состоит из смеси **равных количеств** двух зеркальных изомеров. Один из них вызывает **правое вращение**, второй - на такой угол-левое.

Такой является **молочная кислота**, полученная под действием молочнокислых бактерий при скисании молока, квашении капусты, солении огурцов, помидоров.



Получение α-оксикислот

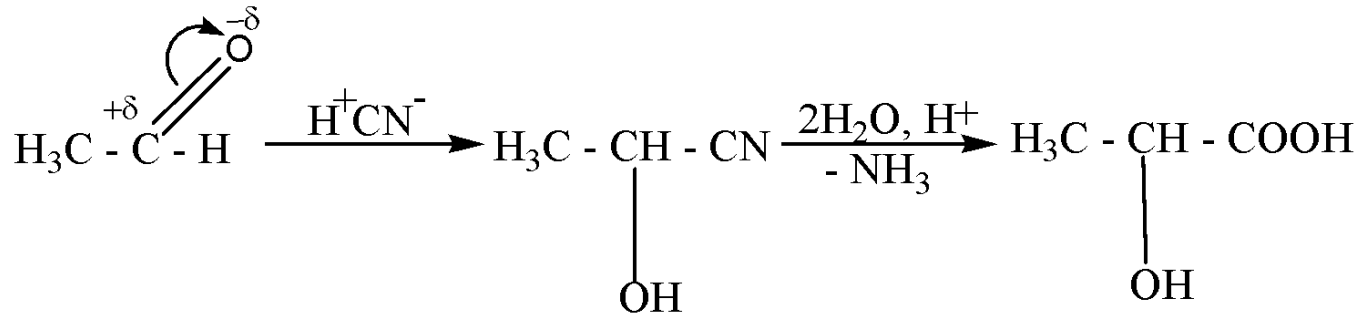
1. Щелочной или кислотный гидролиз галогенпроизводных кислот (α-галогенпроизводные легко доступны). В условиях щелочного гидролиза получается соль, которую затем переводят в кислоту; при кислотном гидролизе сразу получается оксикислота:



2-хлорпропановая кислота

2-оксипропановая кислота (молочная к-та)

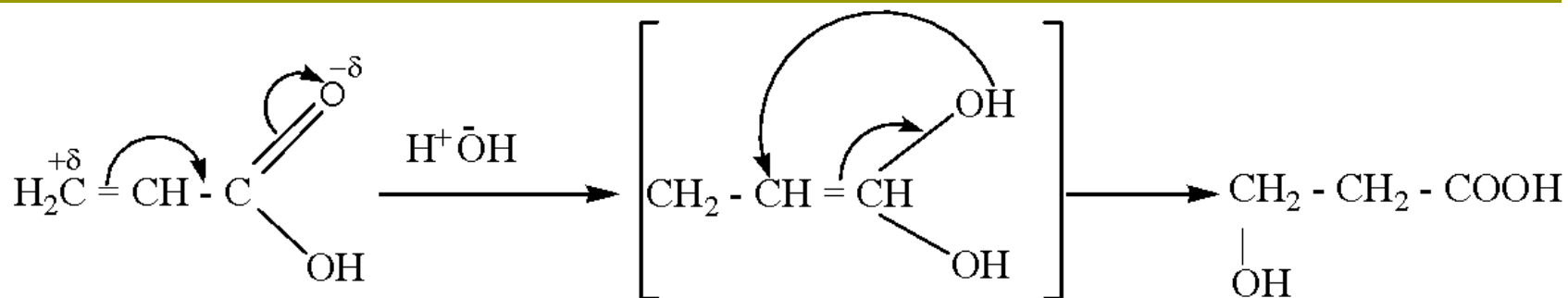
2. Кислотный гидролиз циангидридов (оксинитрилов), которые получают из альдегидов или кетонов и синильной кислоты:



молочная кислота

Получение β -оксикислот

3. Кислотно-каталитической гидратацией непредельных кислот:

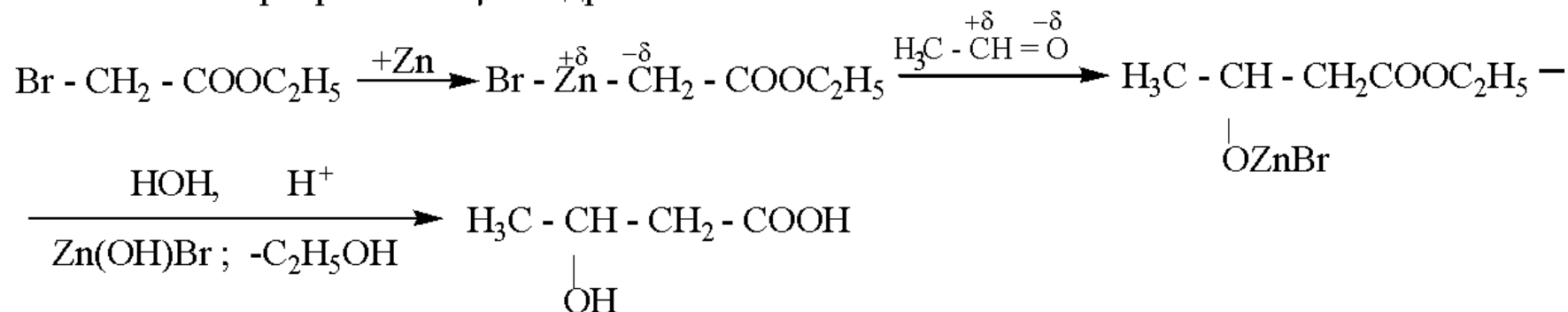


акриловая кислота

β -гидроксипропионовая кислота.

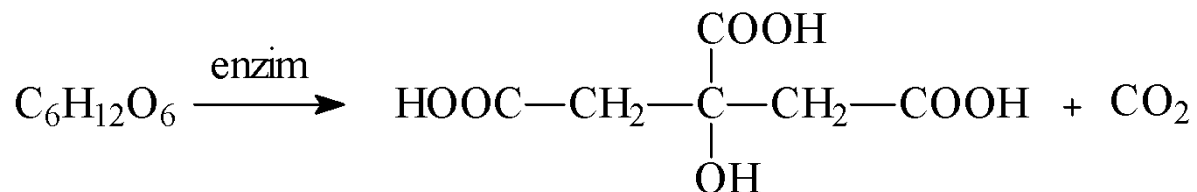
Присоединение воды происходит против правила Марковникова. Гидроксигруппа присоединяется к наиболее удаленному от карбоксильной группы атому углерода.

4. Реакцией Реформатского (1887 г.), который установил, что сложные эфиры α – галогенкарбоновых кислот в присутствии цинка взаимодействуют с карбонильными соединениями и образуют сложные эфиры β – гидроксикислот. Последние омылением можно легко превратить в β – гидроксикислоты.



Технический способ получения оксикислот - брожение

Ферментативное брожение глюкозы является техническим способом получения гидроксикислот. Результат реакции зависит от природы используемого фермента (энзима). Так, при действии плесневых грибов лимоннокислого брожения получается лимонная кислота:

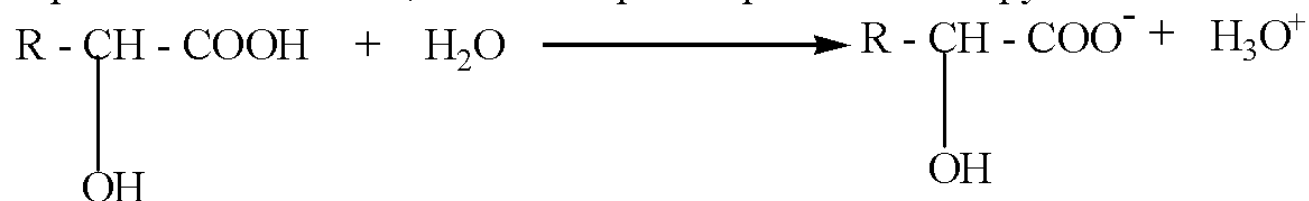


Для образования систематического названия лимонной кислоты за основу берётся пропан – три центральных атома углерода в структуре:
2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота

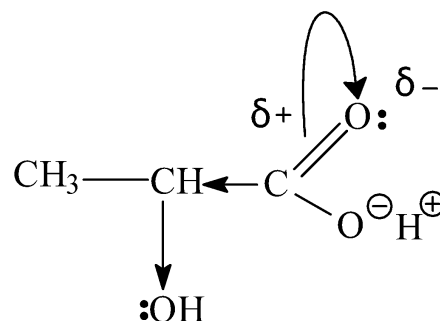


Химические свойства ОК

Гидрокислоты содержат две функциональные группы, и их химические свойства определяются присутствием как карбоксильной, так и гидроксильной групп. Поэтому гидроксикислоты одновременно проявляют свойства карбоновых кислот и спиртов. Причем карбоксильная и гидроксильная группы могут участвовать в химических реакциях отдельно, независимо одна от другой, или обе вместе. Так, гидроксикислоты, как карбоновые кислоты, в водных растворах диссоциируют:

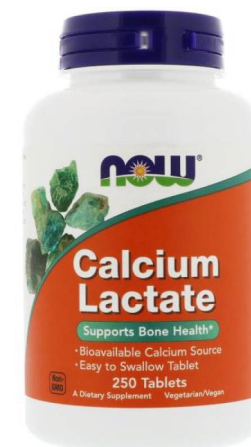


Гидроксикислоты, и в первую очередь α – гидроксикислоты, имеют более сильные кислотные свойства, чем соответствующие им карбоновые кислоты. Причиной усиления кислотных свойств гидроксикислот является (–) I – эффект спиртовой OH-группы, которая обуславливает смещение электронов по системе σ – связей.



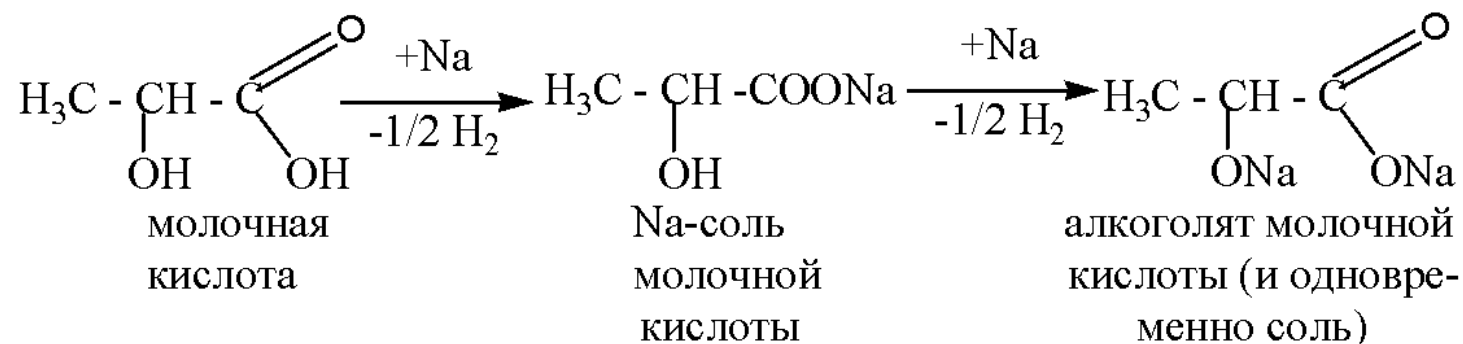
Свойства карбоксильной группы

Гидроксикислоты, как и карбоновые кислоты, образуют соли, сложные эфиры, амиды и т.д. Например:

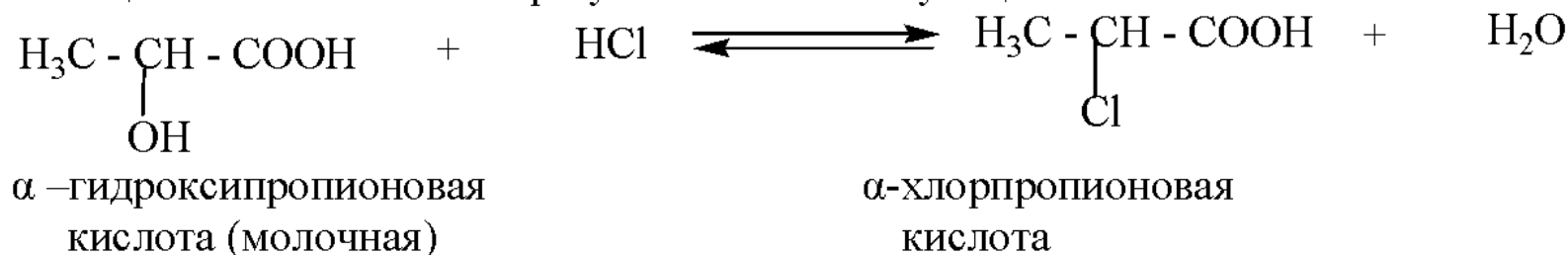


Свойства спиртовой группы

Гидроксикислоты, вступая в реакции как спирты, образуют алкоголяты, простые эфиры, замещают гидроксил на галоген. Так, при взаимодействии гидроксикислот со щелочными металлами сначала образуются соли этих кислот. Которые далее реагируют с этими же веществами и образуют алкоголяты:

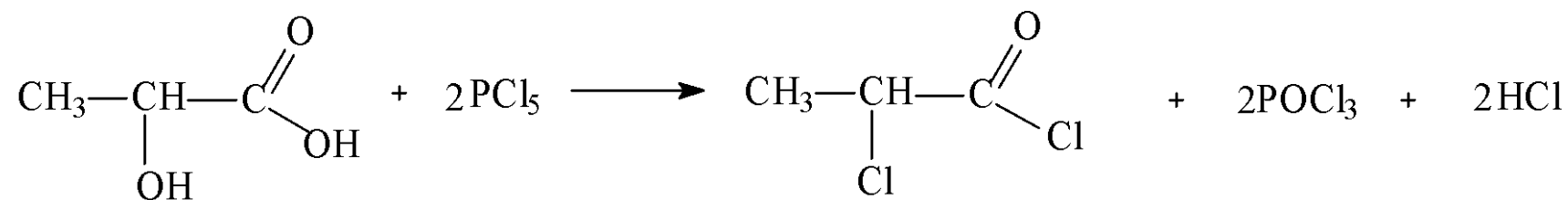


При действии на гидроксикислоты галогенводородов спиртовый гидроксил их молекул замещается на галоген и образуются соответствующие галогенкислоты:



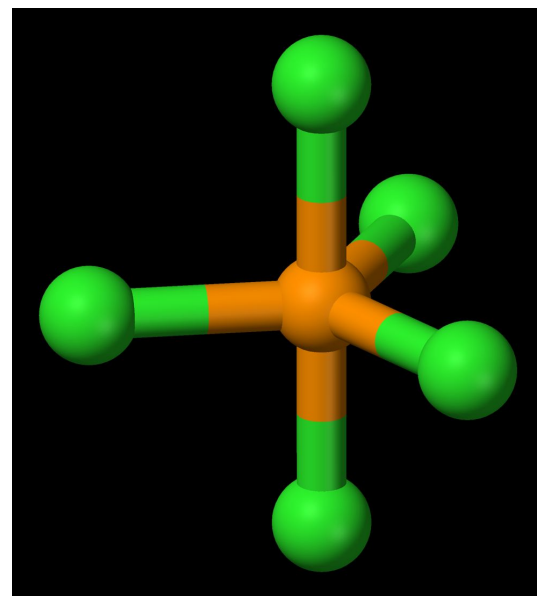
Взаимодействие с пентахлоридом фосфора

Пятихлористый фосфор замещает на галоген одновременно как спиртовый гидроксил, так и гидроксил карбоксила молекулы гидроксикислот и превращает их таким образом в хлорангидриды хлорорганических кислот:



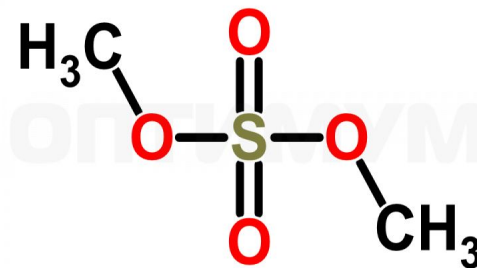
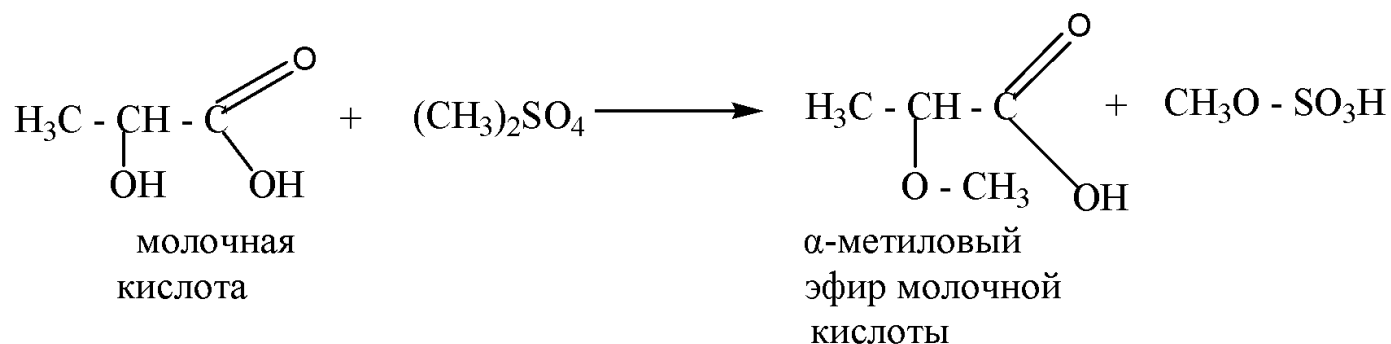
α -гидроксипропионовая
кислота

хлорангидрид
 α -хлорпропионовой
кислоты



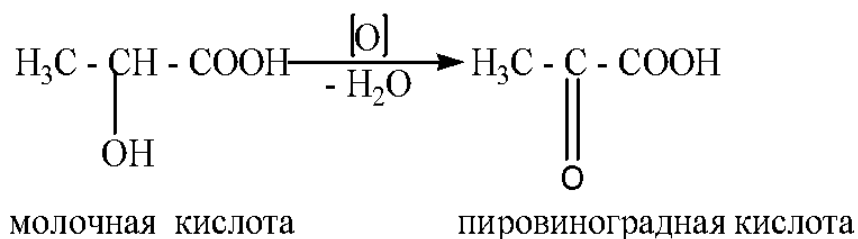
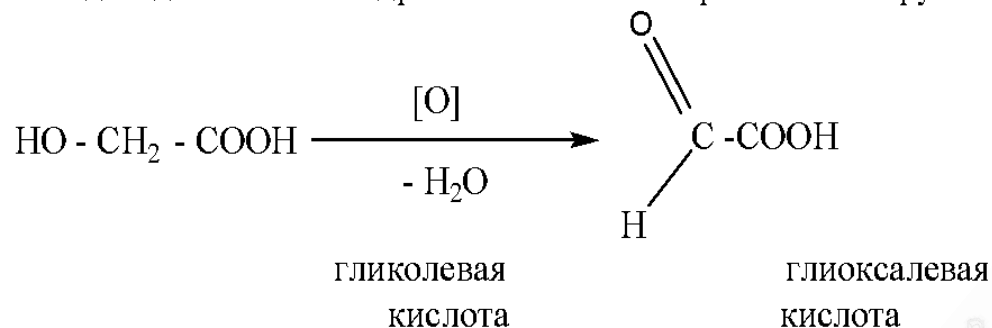
Взаимодействие ОК с диметилсульфатом по спиртовой группе

При взаимодействии гидроксикислот с диметилсульфатом образуются простые эфиры:

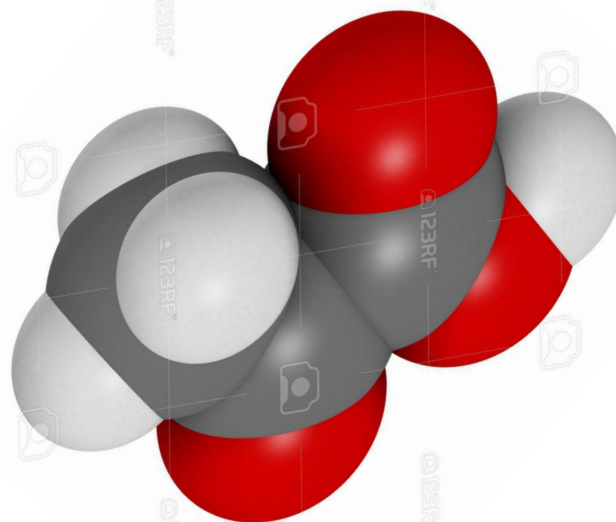


Окисление ОК

Гидроксикислоты, как и спирты, могут окисляться. Это свойство гидроксикислот отличает их от карбоновых кислот, которые, как правило, устойчивы к окислению. Гидроксикислоты, которые содержат первичную OH-группу, при окислении превращаются в альдегидокислоты. Гидроксикислоты с вторичной OH-группой - в кетокислоты:



Аналогичное окисление молочной кислоты в пировиноградную осуществляется и в живых организмах.



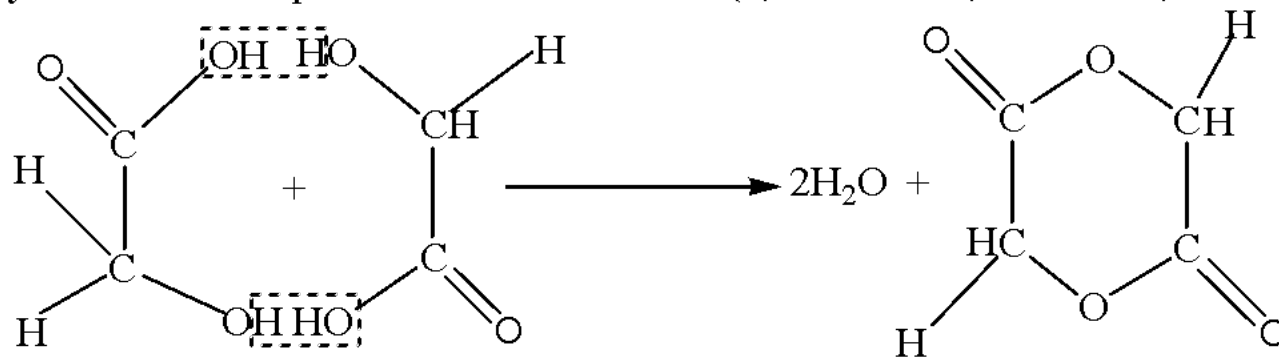
Специфические реакции

Кроме реакций, которые осуществляются с участием карбоксильной и спиртовой групп, гидроксикислотам свойственны также специфические реакции, обусловленные взаимным влиянием двух функциональных групп в их молекулах. Так, α -, β -, γ -, δ - и ϵ -гидроксикислоты по-разному превращаются при нагревании. Гидроксикислоты при повышенных температурах дегидратируются, но в зависимости от взаимного расположения спиртовой и карбоксильной групп дегидратация их происходит по-разному и с образованием разных продуктов реакции.

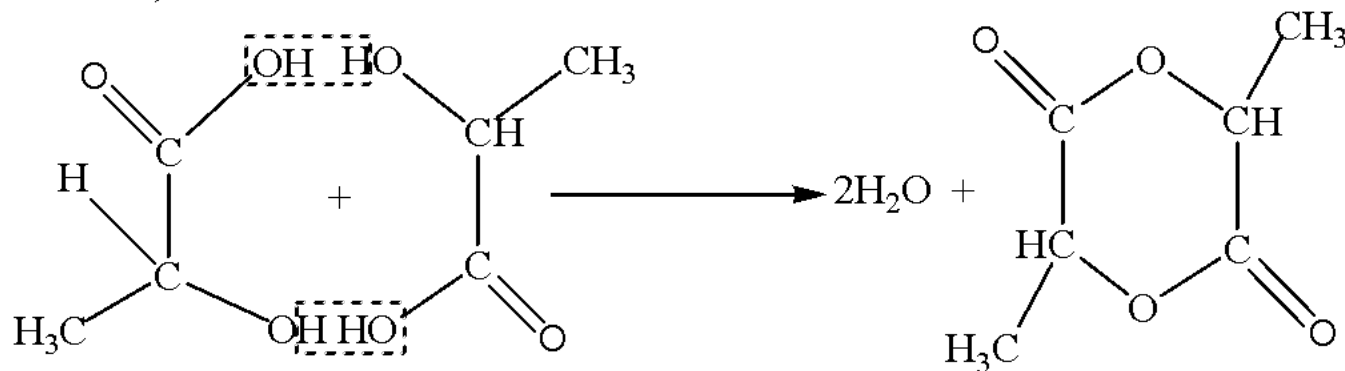


Дегидратация α -гидроксикислот

α -Гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду межмолекулярно за счет гидроксила карбоксильной группы одной молекулы гидроксикислоты и атома водорода спиртовой группы другой молекулы гидроксикислоты. Продуктами такой дегидратации являются циклические межмолекулярные сложные эфиры - *лактиды*. Так, гликолевая кислота в таких условиях дает кристаллический лактид (2,5-диоксо-1,4-диоксан, или гликолид):

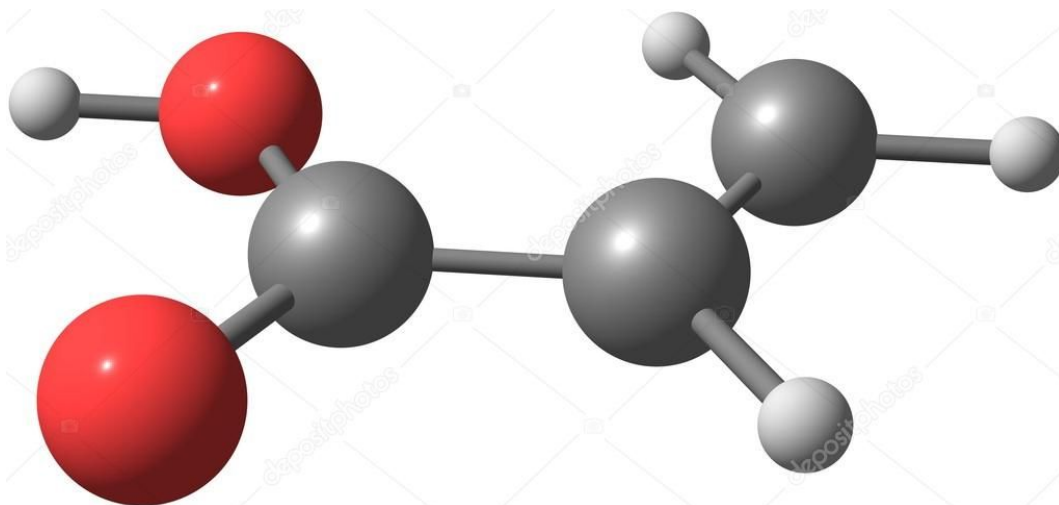
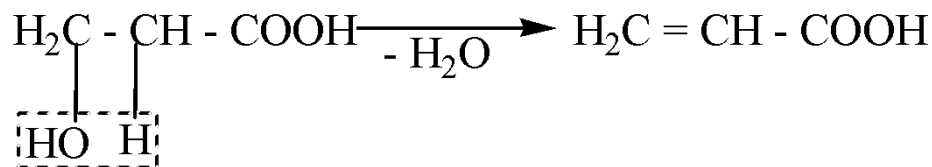


Молочная кислота при дегидратации также образует лактид (3,6-диметил-2,5-диоксо-1,4-диоксан):



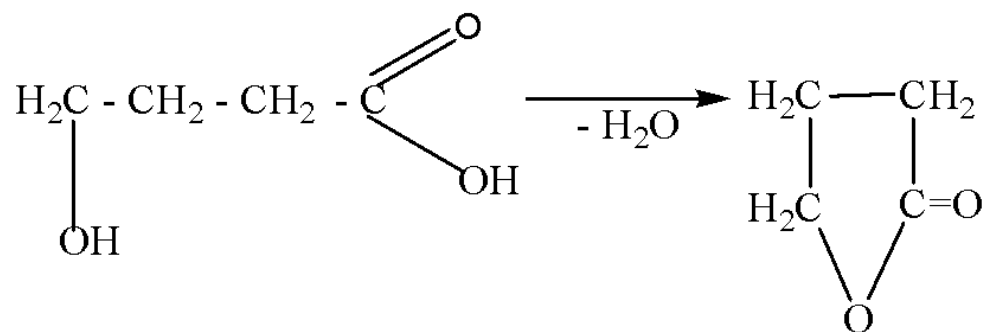
Дегидратация β-гидроксикислот

β-Гидроксикислоты при нагревании дегидратируются внутримолекулярно. Вода при этом отщепляется за счет спиртового гидроксила и весьма подвижного α-водородного атома метиленовой группы. В результате образуются α-, β - непредельные кислоты. Так, β-гидроксипропионовая кислота при этом превращается в акриловую кислоту:



Дегидратация γ - и δ - гидроксикислот

γ - и δ -гидроксикислоты при нагревании вступают во внутримолекулярную этерификацию между спиртовым гидроксилом и карбоксильной группой, образуя внутримолекулярные циклические сложные эфиры, которые называют *лактонами*. Так, γ -гидроксимасляная кислота при дегидратации превращается в бутиролактон ($t_{\text{кип.}}=204^{\circ}\text{C}$):

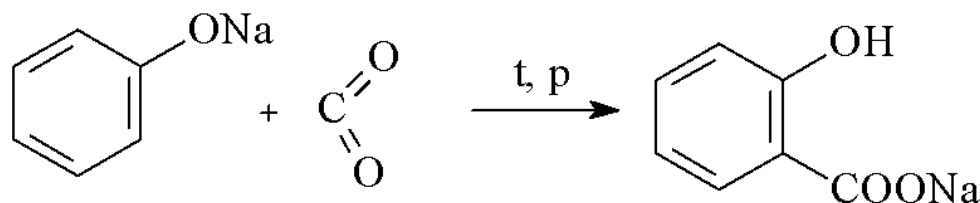


Реакцию лактонизации гидроксикислот открыл в 1873 г. А.М. Зайцев. Лактоны являются биологически активными веществами и используются для синтеза кровезаменителей. Некоторые лактоны имеют приятный запах и их используют в парфюмерии.

ε -Гидроксикислоты и гидроксикислоты с еще более удаленной спиртовой группой при нагревании вступают в реакции конденсации и образуют при этом линейные полимеры.

Ароматические оксикислоты

Наибольшее значение имеет *o*-оксибензойная или *салициловая кислота*. Её получают способом Кольбе-Шмидта:

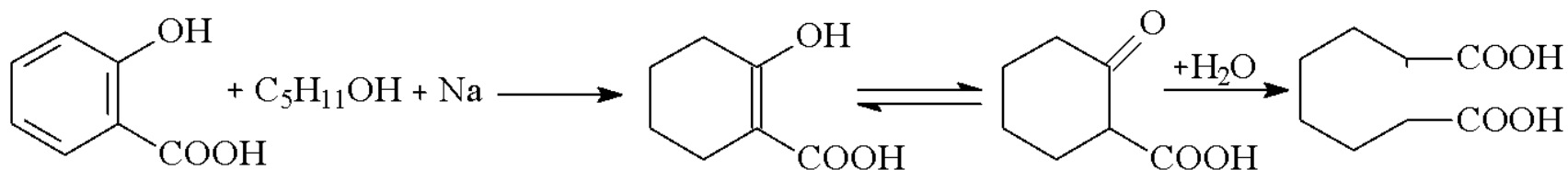


твёрдый

фенолят натрия

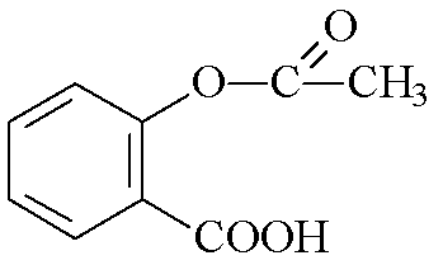
Хорошо растворяется в воде, с FeCl_3 даёт фиолетовое окрашивание, реагирует как фенол и как кислота.

Легко восстанавливается до пимелиновой кислоты:

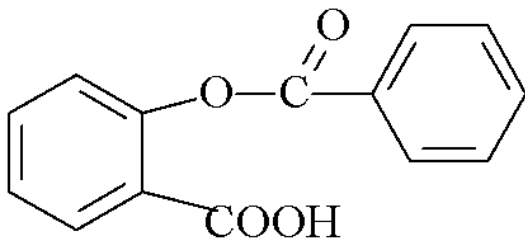


Препараты на основе салициловой кислоты

Аспирин – жаропонижающее средство – *ацетилсалициловая кислота*:



Фениловый эфир салициловой кислоты – салол – средство, дезинфицирующее кишечник:



Применение гидроксикислот

- **Молочная кислота** в пищевой промышленности используется как консервант, пищевая добавка E270. Применяется в консервной, мясоперерабатывающей, рыбной, молокоперерабатывающей, масложировой и других отраслях пищевой промышленности. Молочная кислота находит применение в сельском хозяйстве для приготовления и консервирования кормов; в ветеринарии как препарат, обладающий антисептическим и противобродильным действием. Образуется в дрожжевом тесте. Также кислота применяется в производстве сыров (в силу своей малой кислотности), майонезов, йогуртов, кефиrow и других кисломолочных продуктов. Также встречается в безалкогольных напитках и кондитерских изделиях.

Применение гидроксикислот

- ▣ **Яблочная кислота** в пищевой промышленности яблочную кислоту используют в качестве регулятора кислотности или как вкусовую добавку, при изготовлении вин, кондитерских изделий и фруктовых вод. В медицине - для производства слабительного и лекарств от хрипоты, компонент косметически



Применение гидроксикислот

- **Винная кислота** применяется в пищевой промышленности как пищевая добавка E334. Она используется в качестве регулятора кислотности при производстве консервов, джема, желе и различных кондитерских изделий. Добавляется при изготовлении напитков и столовых вод. Находит широкое применение в сфере виноделия.
- В фармацевтической промышленности винная кислота используется для производства растворимых лекарств, шипучих таблеток и некоторых других препаратов.
- В косметологической промышленности находит применение при производстве кремов и лосьонов для лица и тела.
- В текстильной промышленности используется для окрашивания тканей.
- В аналитической химии с помощью винной кислоты обнаруживают альдегиды и сахара.



Спасибо за внимание!

Далее вам предстоит выполнить лабораторную работу и подготовиться к сдаче экзамена по органической химии.

Просьба: на лабораторное занятие приносить халат!!!

