

Функціональні похідні карбонових кислот та гетерофункціональні сполуки

ПЛАН

- 1)Оксикислоти як сполуки зі змішаними функціями;
- 2)Оптична ізомерія. Оптична активність оксикислот;
- 3)Хімічні властивості і біологічна роль гідроксикислот
- 4)Хімічні властивості і біологічна роль оксокислот
- 5)Молочна, винна, яблучна, лимонна. саліцилова кислоти. Їх застосування у фармації

Оксикислоти (оксикарбонові кислоти), або спиртокислоти, — це органічні сполуки, молекули яких містять одночасно карбоксильну і гідроксильну групи.

Оксикислоти — це **біфункціональні** органічні сполуки. Їх можна розглядати як гідроксильні похідні відповідних органічних кислот.

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

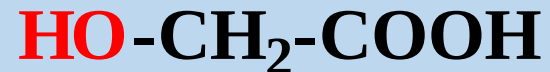
Органічна кислота

Оксикислота

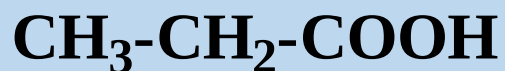
1. оцтова



оксіоцтова (або гліколева)

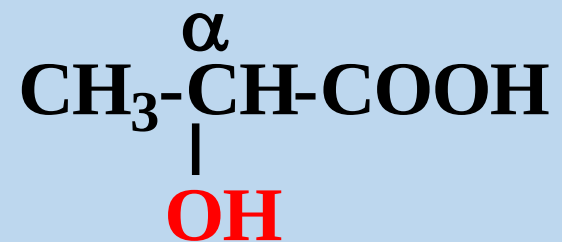


2. пропіонова

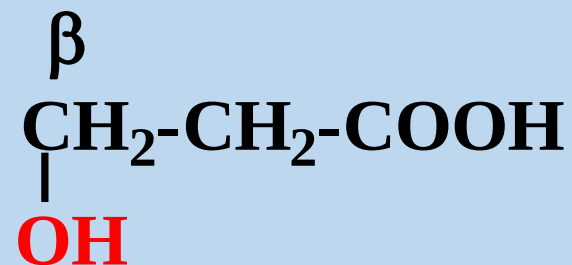


α -оксипропіонова

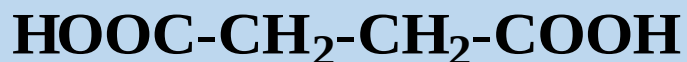
(або молочна)



β -оксипропіонова

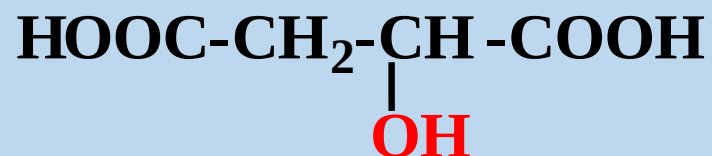


3. янтарна
(бутандиова)



оксиянтарна

(або яблучна)



диоксиянтарна

(або винна)



Найважливіші гідроксикислоти

Назва	Формула
Гліколева кислота (2-гідроксіетанова)	$\text{CH}_2\text{OH} - \text{COOH}$
Молочна кислота (2-гідроксипропанова)	$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$
Яблучна кислота (2-гідроксибутандіова)	$\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
Винні кислоти (2, 3-дигідроксибутандіова)	$\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$
Лимонна кислота (2-гідроксипропан-1,2,3-трикарбонова)	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \text{ COOH} \text{ COOH} \end{array} $

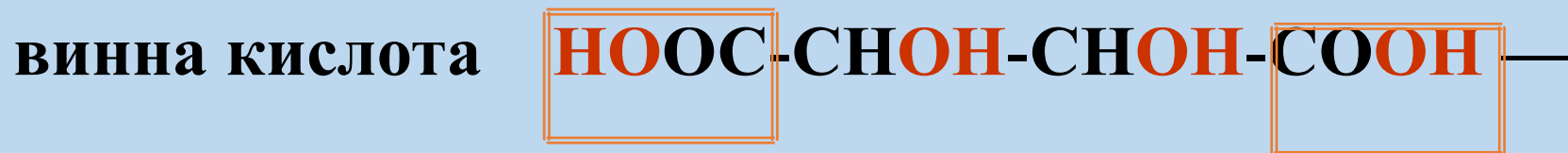
Кількість карбоксильних, груп у молекулі
кислоти визначає її *основність*.

За кількістю гідроксилів, враховуючи й гідроксили
карбоксильних груп, визначають *атомність* оксикислоти.

Наприклад:



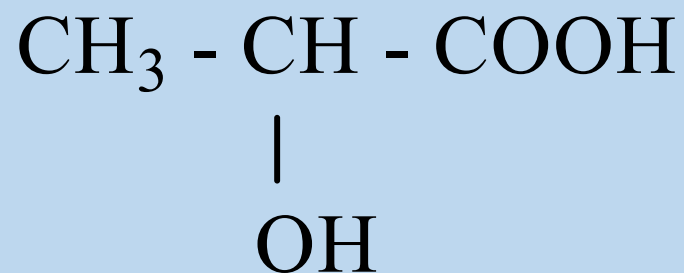
одноосновна двохатомна кислота



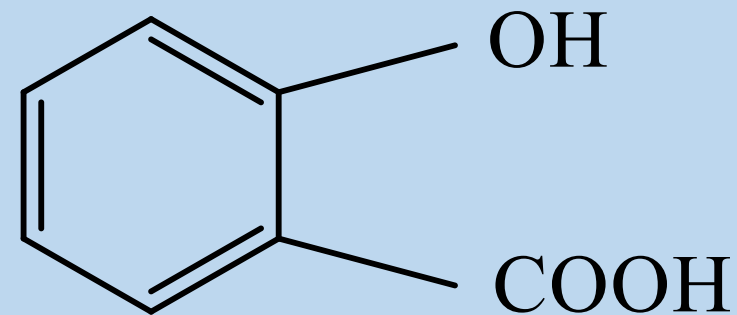
двохосновна чотирьохатомна кислота.

Класифікація

1. За характером радикалу (алкіл, арил):



**α-оксипропіонова
(молочна)**



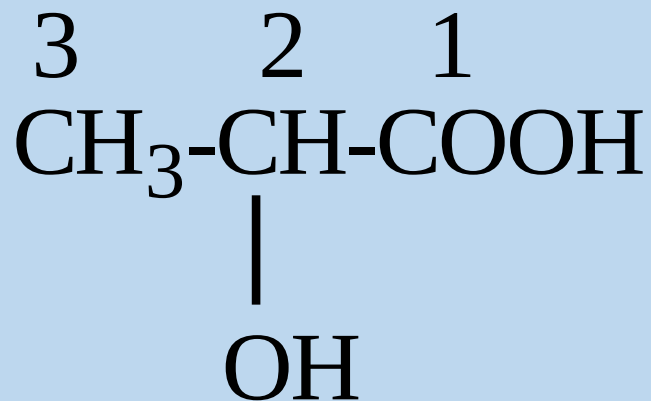
**o—оксибензойна кислота
(саліцилова кислота)**

2. За основністю (кількістю карбоксильних груп);

3. За атомністю (кількістю гідроксильних груп).

Номенклатура

За номенклатурою **IUPAC** назви оксикислот утворюють від назв (відповідних карбонових кислот, додаючи префікс *окси-(гідрокси-)*, перед яким ставлять цифру, що вказує на місце гідроксигрупи у ланцюзі. Вуглецевий ланцюг нумерують, починаючи з карбоксильної групи



**2-гідроксипропанова
кислота**

молочна кислота (α-молочна кислота)

Для оксикислот використовують переважно **історичні назви**: α -оксипропіонова кислота вперше була знайдена в кислому молоці і тому її називають молочною кислотою; оксибурштинова кислота вперше знайдена в яблуках і її називають яблучною; диоксибурштинова 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.

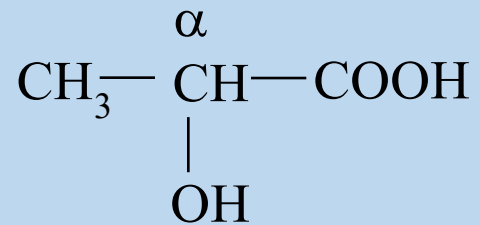
За **систематичною номенклатурою** назву оксикислоти утворюють з назви відповідної карбонової кислоти, перед якою ставлять префікс *окси-* (*гідрокси-*), що вказує на наявність ОН-групи в молекулах цих кислот. Місце положення гідроксильної групи в ланцюгу вказують номером вуглецевого атома, з яким вона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

Ізомерія

1. Ізомерія карбонового ланцюга;

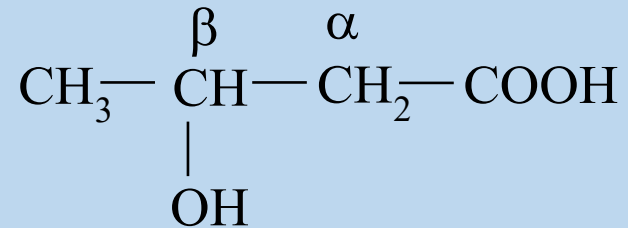
2. Ізомерія положення спиртової групи у карбоновому ланцюзі (α -, β -, γ - ...оксикислоти);

α -гідроксикислоти:



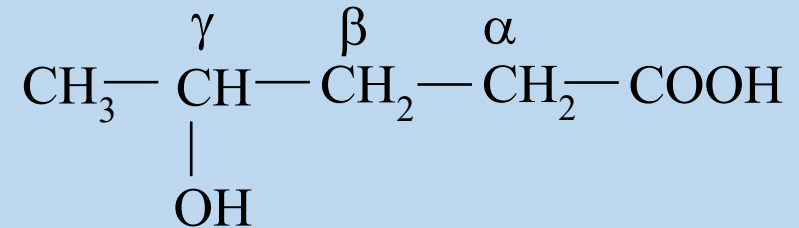
молочна кислота

β -гідроксикислоти:



β -гідроксимасляна

γ -гідроксикислоти:

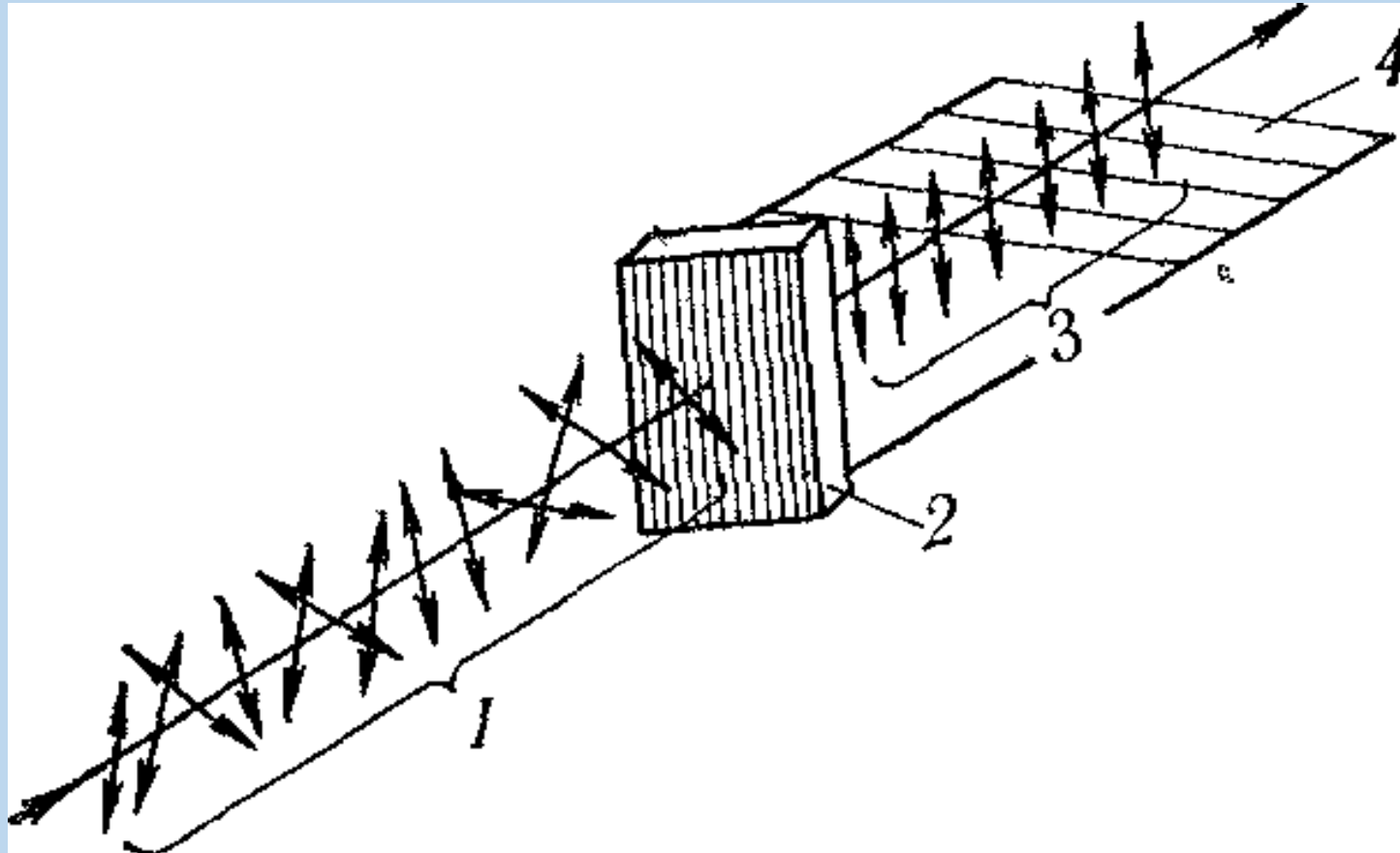


γ -гідроксивалеріанова

3. Оптична ізомерія .

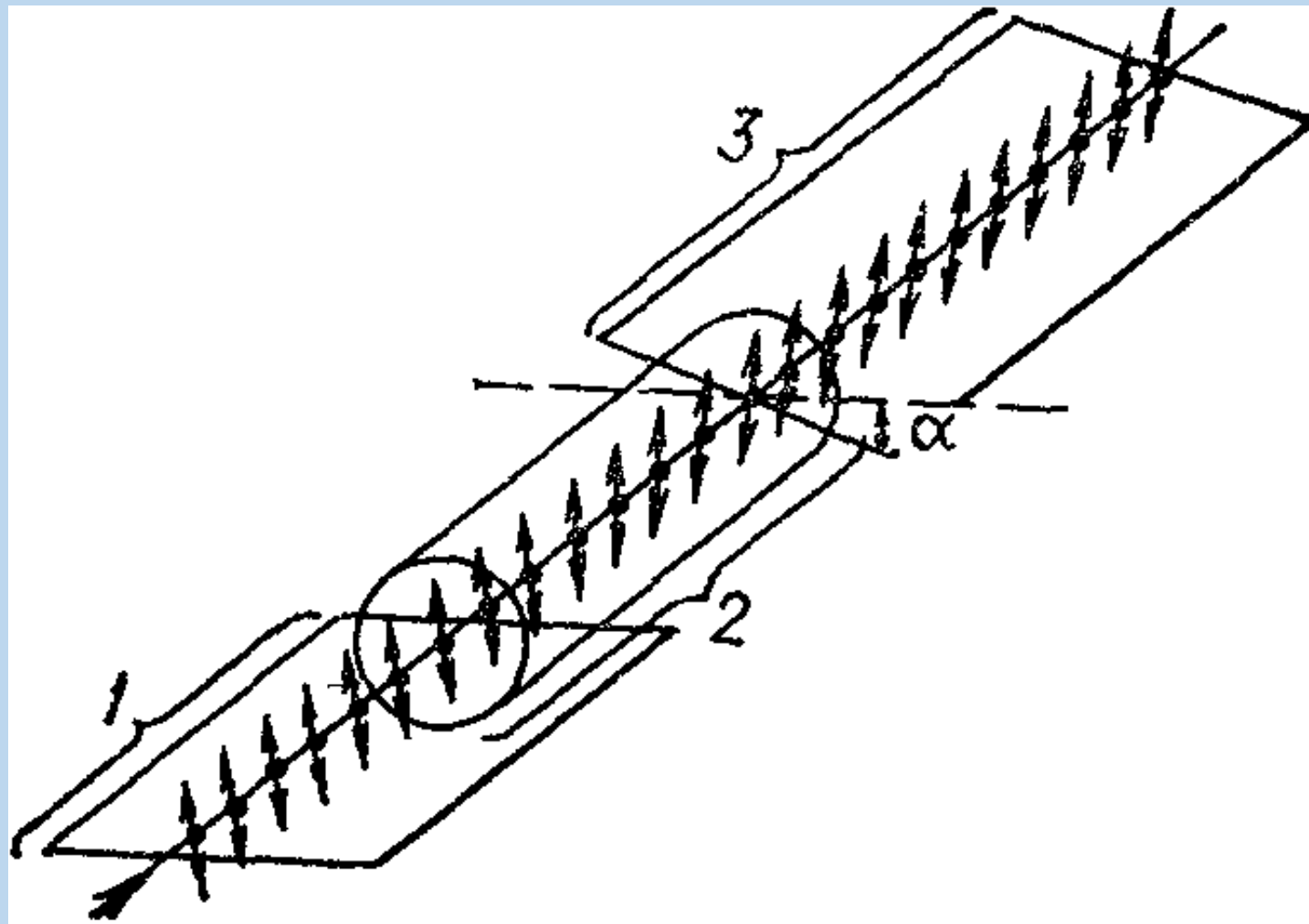
Оптична ізомерія

Схематичне зображення коливань у звичайному і поляризованому промені світла:

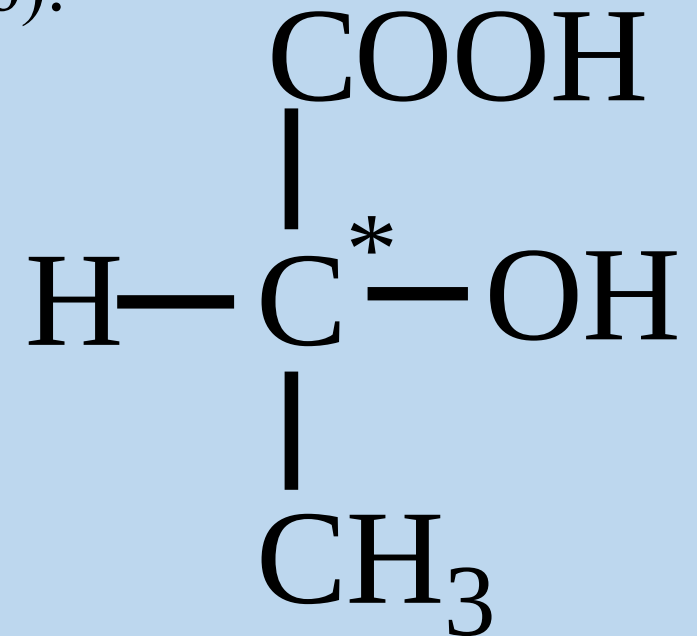


1 — коливання у звичайному світлі, 2 — призма-поляризатор; 3 — коливання у поляризованому світлі; 4 — площина поляризації

Речовини, які здатні обертати площину поляризації
поляризованого світла називаються *оптично*
активними



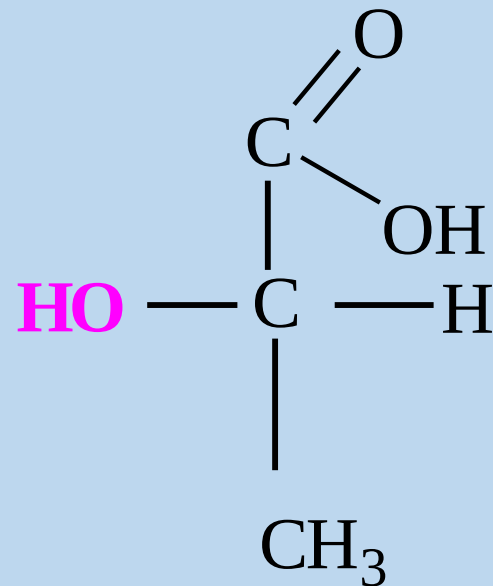
У 1874 р. голландський хімік Я. Вант-Гофф і французький учений Ле Бель встановили, що в молекулах усіх оптично активних речовин міститься хоча б один атом Карбону, зв'язаний з чотирма різними замісниками. Такий атом Карбону називається **асиметричним атомом** (позначається зірочкою):



МОЛОЧНА КИСЛОТА

Молочна кислота в природі зустрічається у трьох формах, які відрізняються одна від одної за відношенням до поляризованого світла.

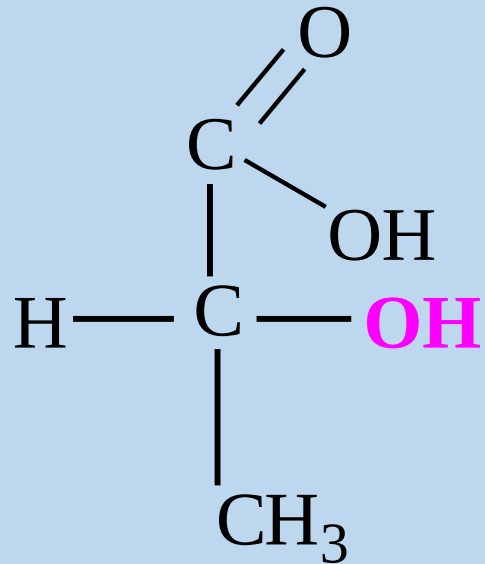
1. Одна - обертає площину поляризації вправо (за годинниковою стрілкою) і називається ***правообертаючою*** (правою) молочною кислотою. Позначають її (+)-молочна кислота (м'ясомолочна кислота).



L(+) молочна кислота

+3,82

2. Друга – обертає площину поляризації вліво (проти годинникової стрілки), утворюється при ферментації сахарози. Ця форма кислоти називається *лівообертаючою* (лівою) молочною кислотою, або (–)-молочною кислотою.

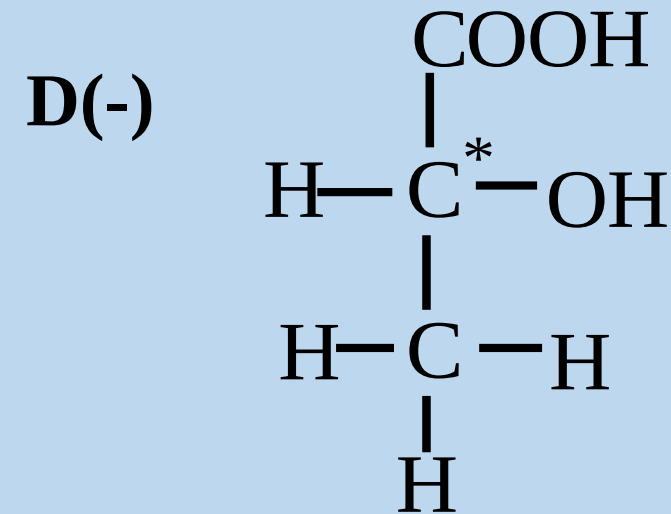
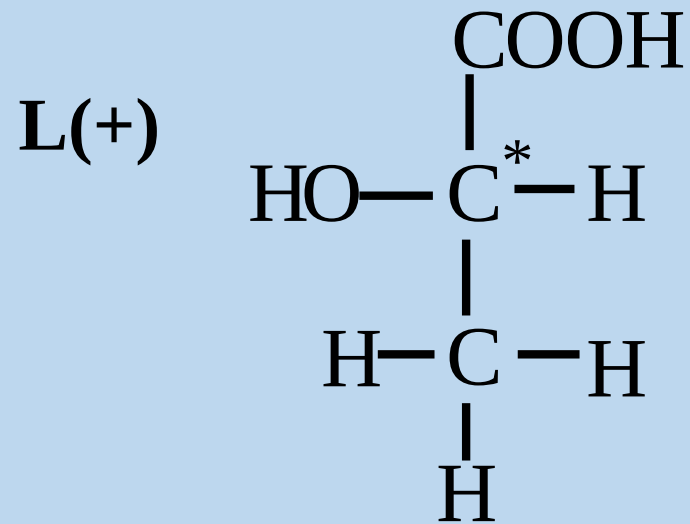


D(-) молочна кислота

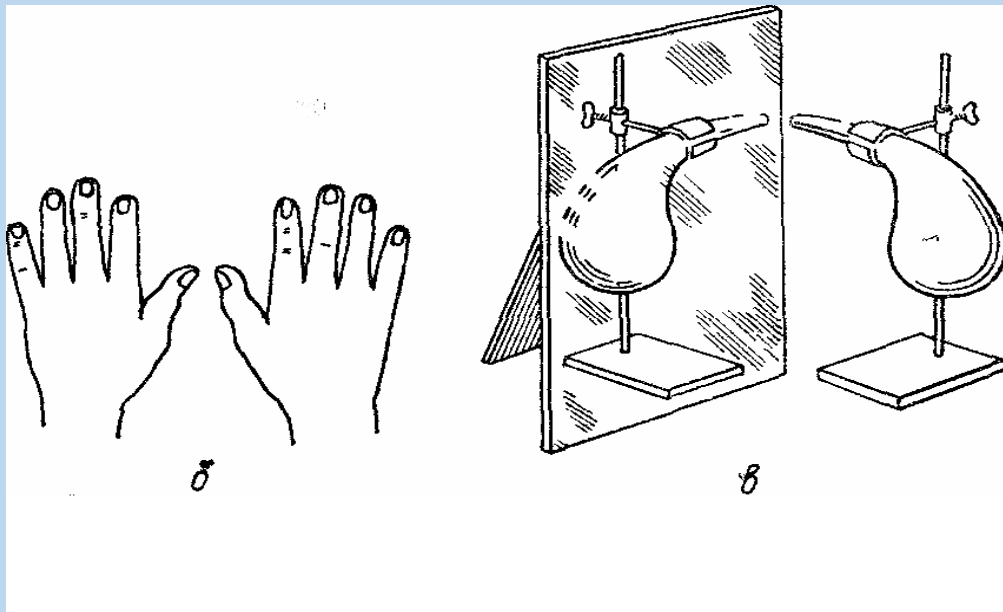
Ізомери, які відрізняються знаком обертання площини поляризації, називають **антиподами**.

Молочна кислота, одержана з кислого молока або синтетично, не впливає на поляризоване світло. Вона є сумішшю однакових кількостей правої і лівої форм і називається *оптично неактивною* (+,–) -молочною кислотою.

Суміш однакових кількостей право- і лівообертаючих ізомерів називають *рацематом*



Позначення *D* отримують ті оксикислоти, у яких гідроксильна група в проекційній формулі розташована справа; *L* – гідроксильна група розташована зліва біля асиметричного атому Карбону. Напрям обертання речовин позначають знаками (+) і (–).

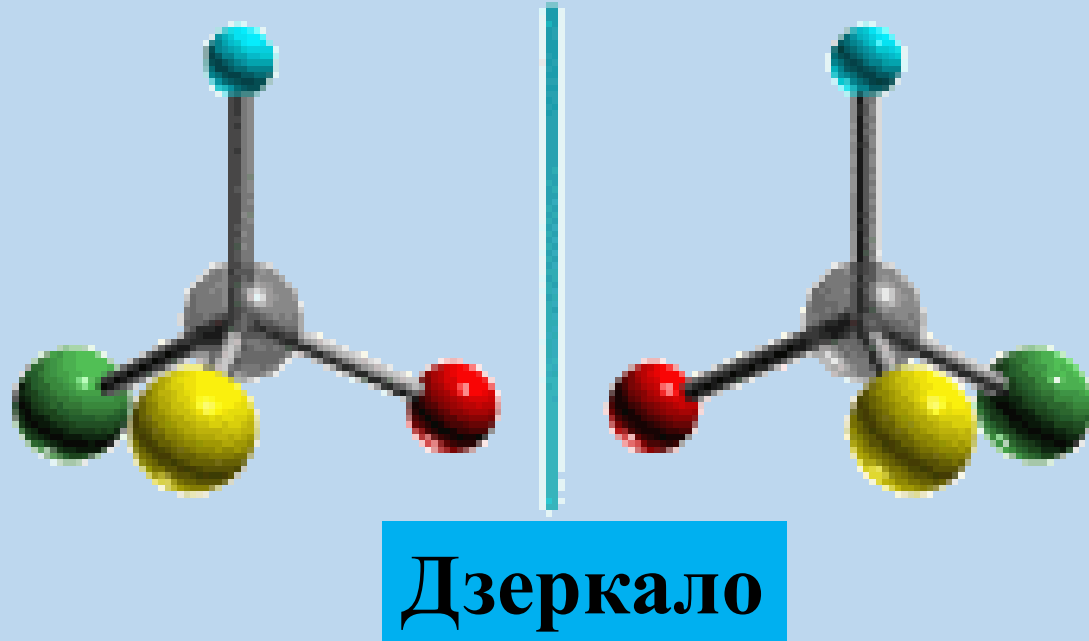


Замісники розміщуються навколо асиметричного атома вуглецю у просторі, утворюючи такі два ізомери, які подібні один до одного так, як предмет і його дзеркальне відображення

Такий вид просторової ізомерії називається **оптичною ізомерією (або дзеркальною)**.

Позначення *D* отримують ті оксикислоти, у яких гідроксильна група в проекційній формулі розташована справа; *L* – гідроксильна група розташована зліва біля асиметричного атому Карбону. Напрям обертання речовин позначають знаками (+) і (–)

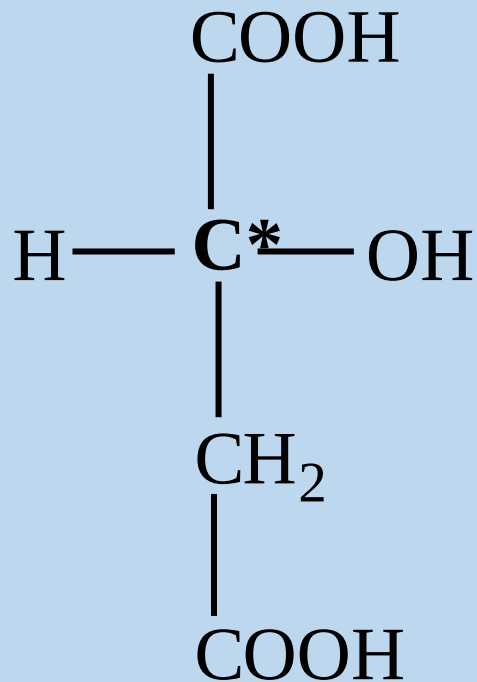
ОПТИЧНА ІЗОМЕРІЯ



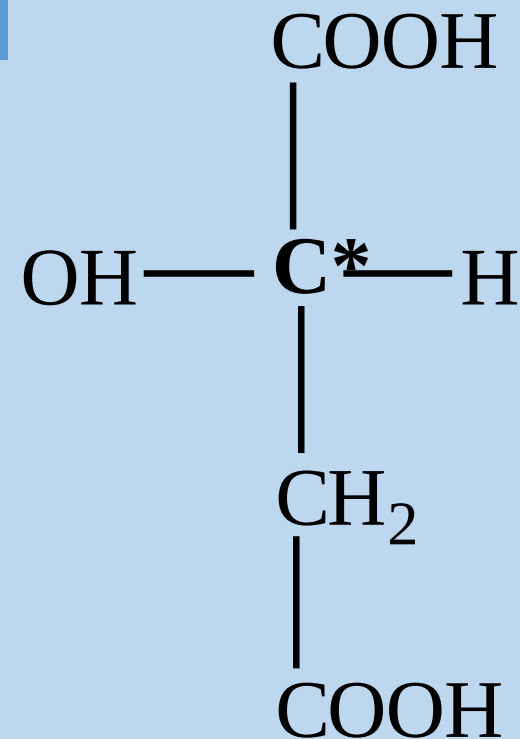
Таким чином, *оптичними ізомерами* називаються просторові ізомери, молекули яких відносяться між собою як предмет і несумісне з ним дзеркальне зображення.

Двохосновні трьохатомні оксикислоти

Яблучна кислота



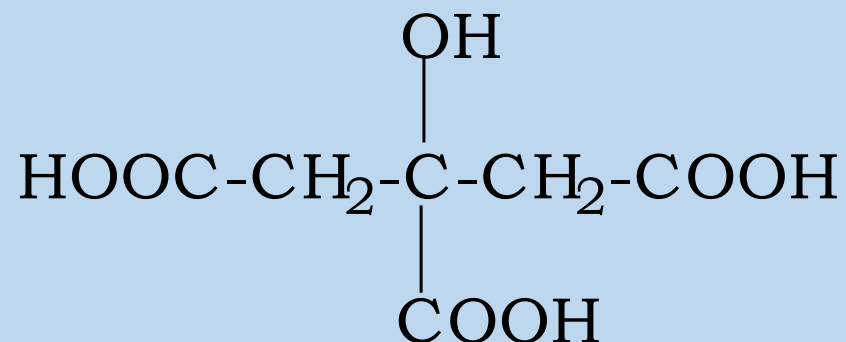
***D*(+)** правообертаючий
ізомер



***L*(-)** лівообертаючий
ізомер

Трьохосновна чотирьохатомна кислота

Лимонна кислота:



Оптично неактивна

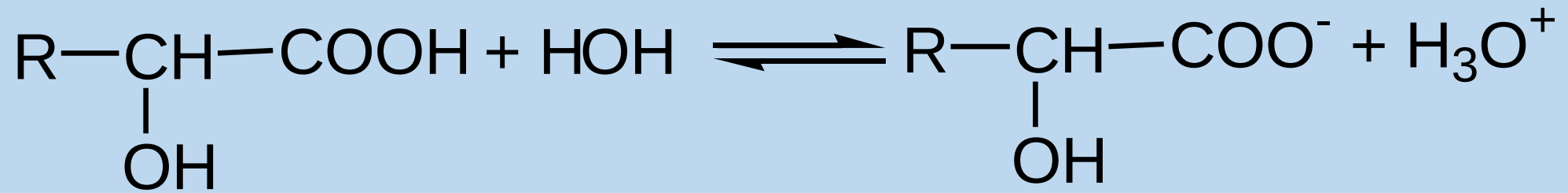
Фізичні властивості

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.

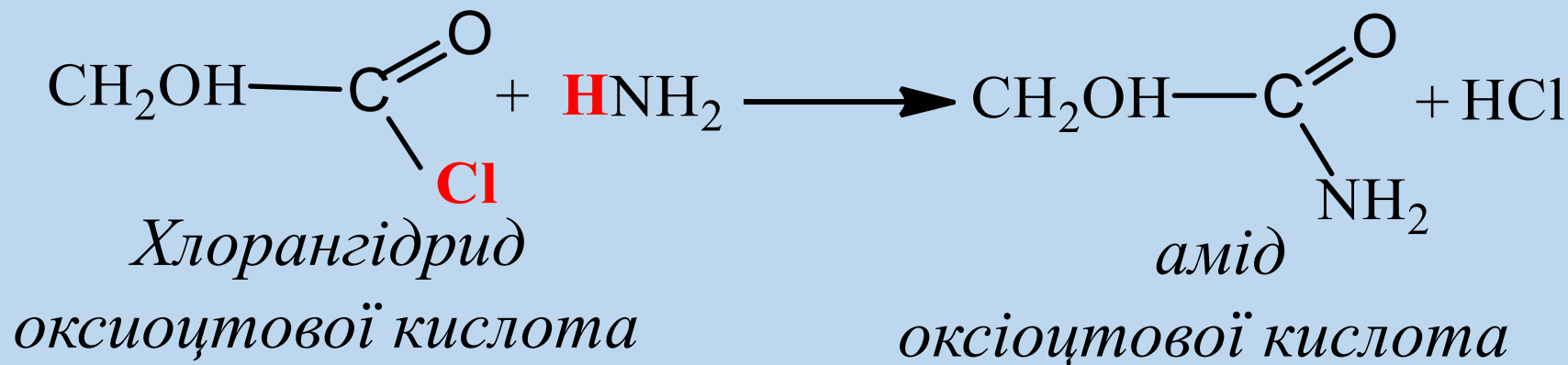
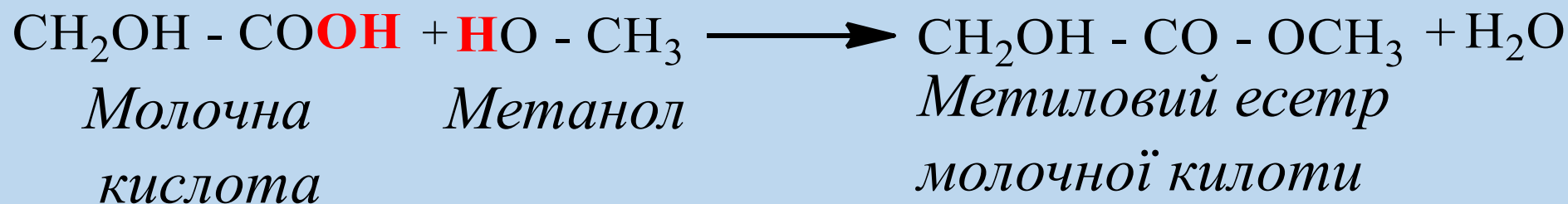
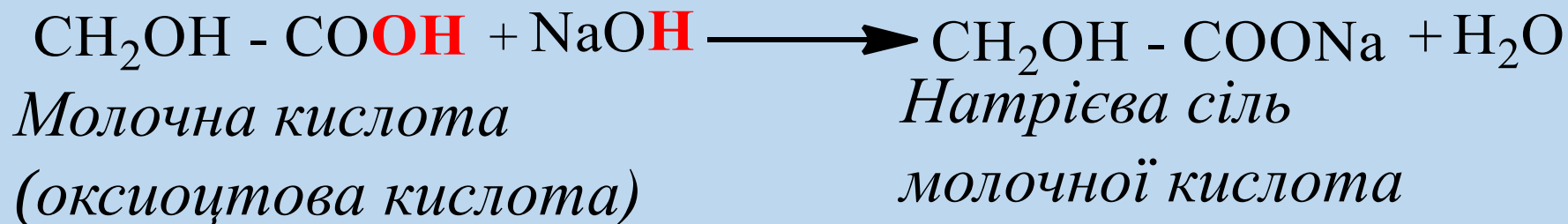
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

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 й 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

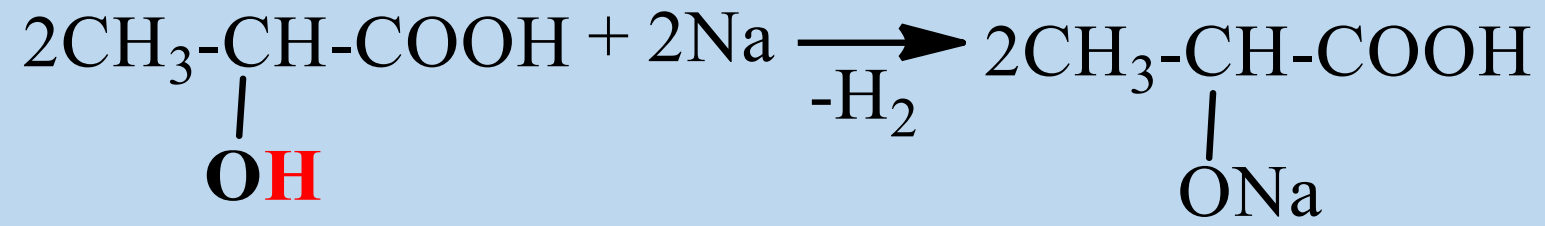


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

1. **Як кислоти** вони утворюють *солі, естери, аміди* та інші класи сполук:



2. **Як спирти** вони утворюють *алкоголяти, етери*, заміщують гідроксил на галоген, наприклад:



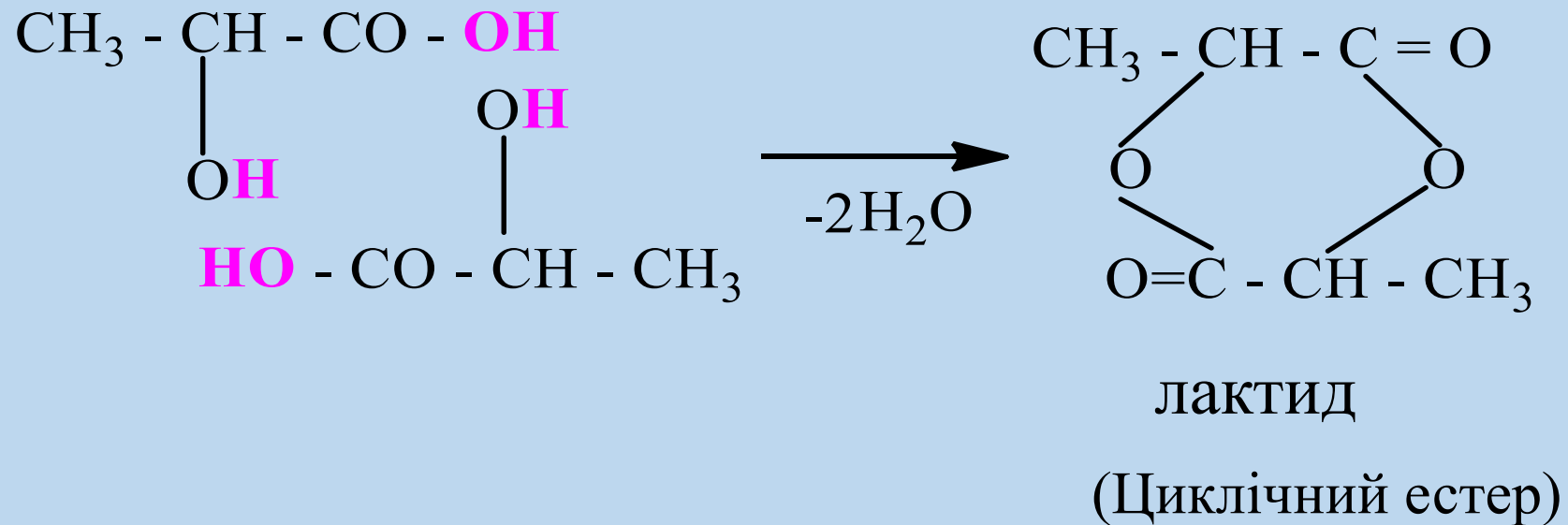
алкоголят молочної кислоти

САМОСТІЙНО: утворення етерів.

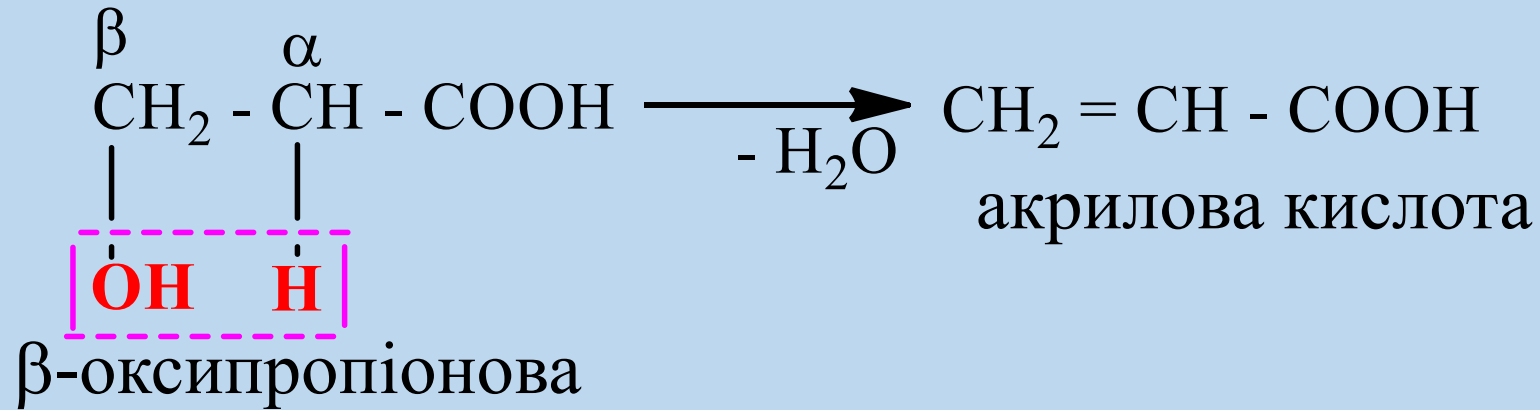
Реакції, характерні для оксикислот

α -, β - і γ - Оксикислоти по-різному реагують на нагрівання.

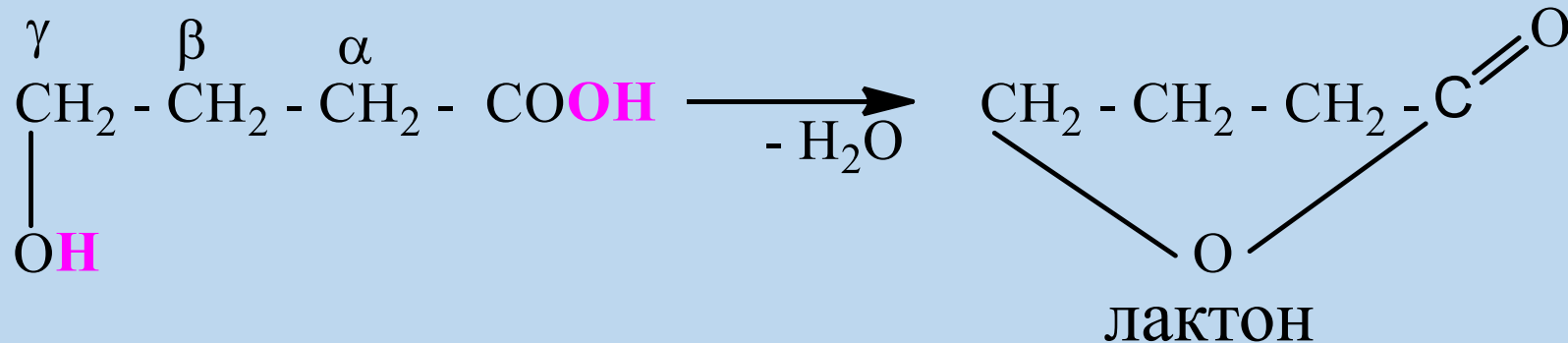
1. **α -Оксикислоти** при нагріванні відщеплюють воду з утворенням *лактидів* (циклічних естерів)



2. β -Оксикислоти виділяють воду і утворюють ненасичені кислоти.



3. γ - і δ -Оксикислоти при нагріванні утворюють *лактони* (внутрішні естери):



Оксокислоти (альдегідокислоти й кетокислоти)

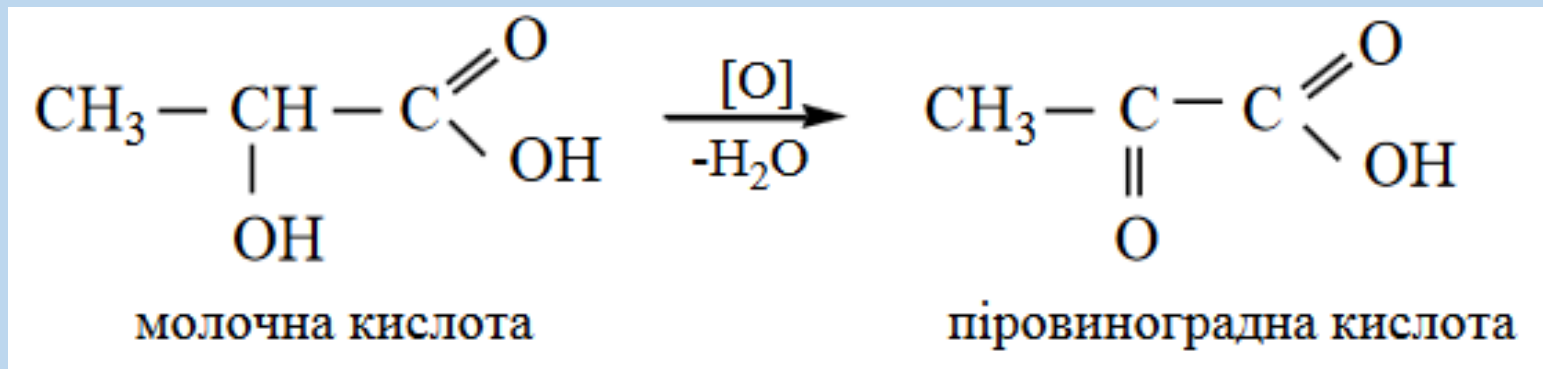
Сполуки, до складу молекул яких поряд з карбоксильною групою входить *альдегідо-* або *кетогрупа* (карбонільна), називаються ***оксокислотами*** (альдегідокислотами чи кетокислотами). Карбонільна група $>\text{C}=\text{O}$ називається ***оксогрупою***.

Приклади і номенклатура оксокислот

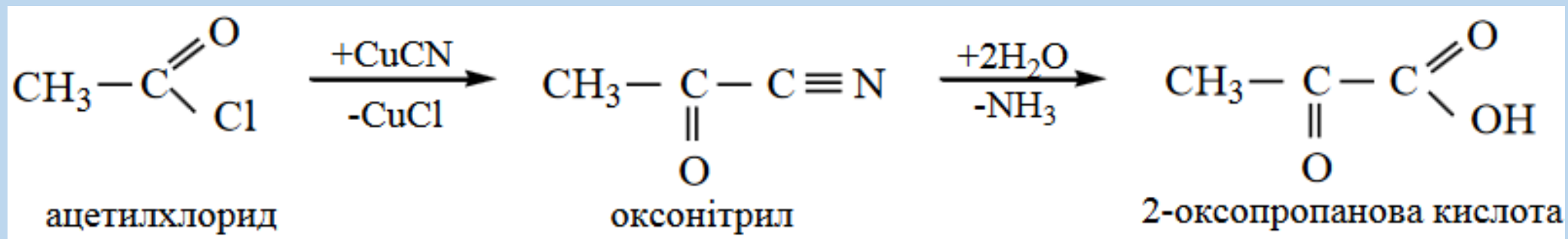
Назва	Формула
піровиноградна кислота (ПВК) (2-оксопропанова)	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{COOH}$
ацетооцтовакислота (2-оксобутанова)	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
щавлевооцтова кислота (ЩОК) (2-оксобутандіова)	$\text{HOOC} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
α -кетоглутарова кислота (2-оксопентандіова)	$\text{HOOC} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

Одержання оксокислот

1. Окиснення гідроксикислот, спиртів, гліколів:

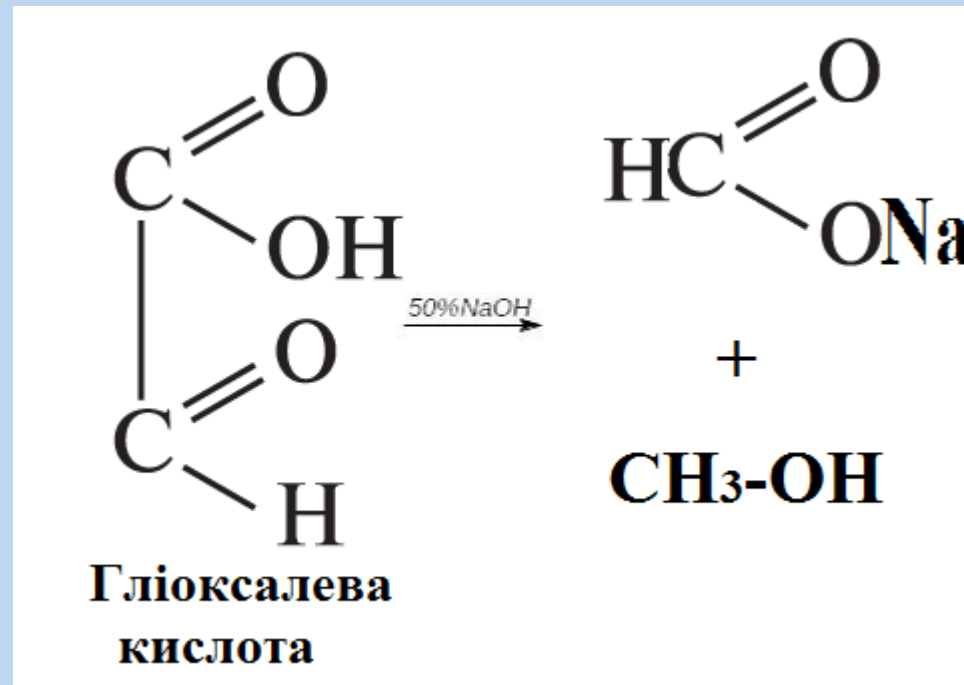


2. Взаємодія ацилгалогенідів з ціанідами з наступним гідролізом оксонітрилів:

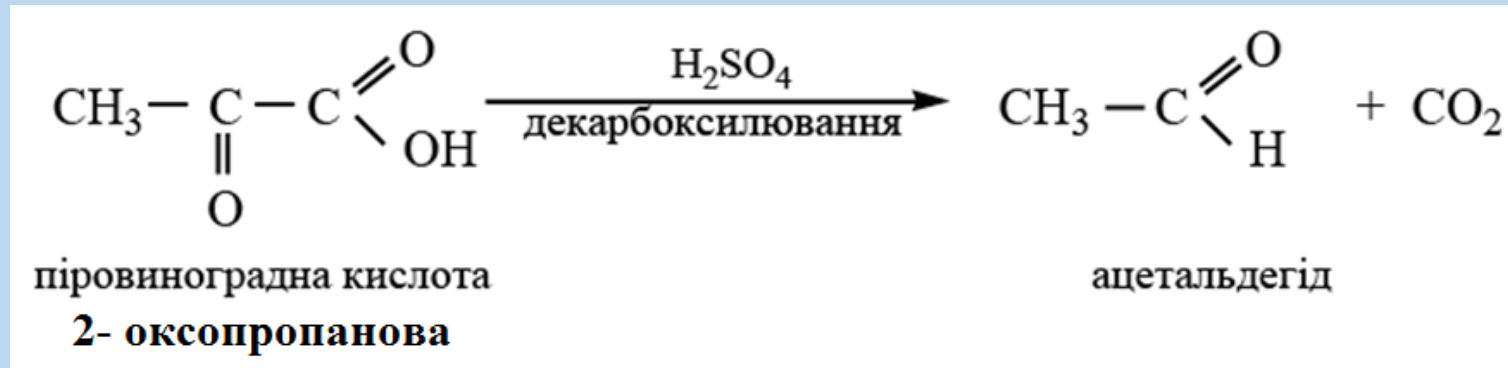


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСОКИСЛОТ

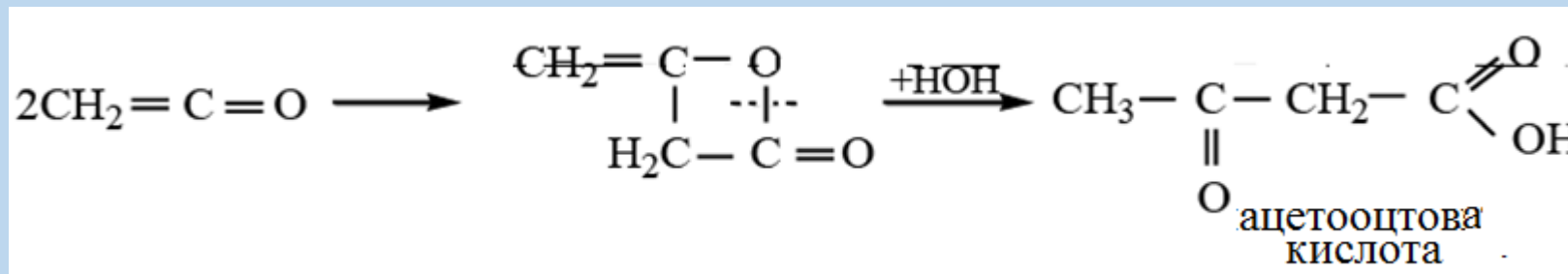
Кислотні властивості оксокислот виражені сильніше, ніж відповідних гідроксикислот. Для α -оксокислот характерні всі реакції, типові для карбоксильної і карбонільної груп. Взаємний індуктивний вплив вказаних груп збільшує їх реакційну здатність. Так, наприклад, гліоксалева кислота (оксоетанова), унаслідок високої поляризації альдегідної групи під дією карбоксильної, вступає в реакцію Канніццаро (окиснення-відновлення).



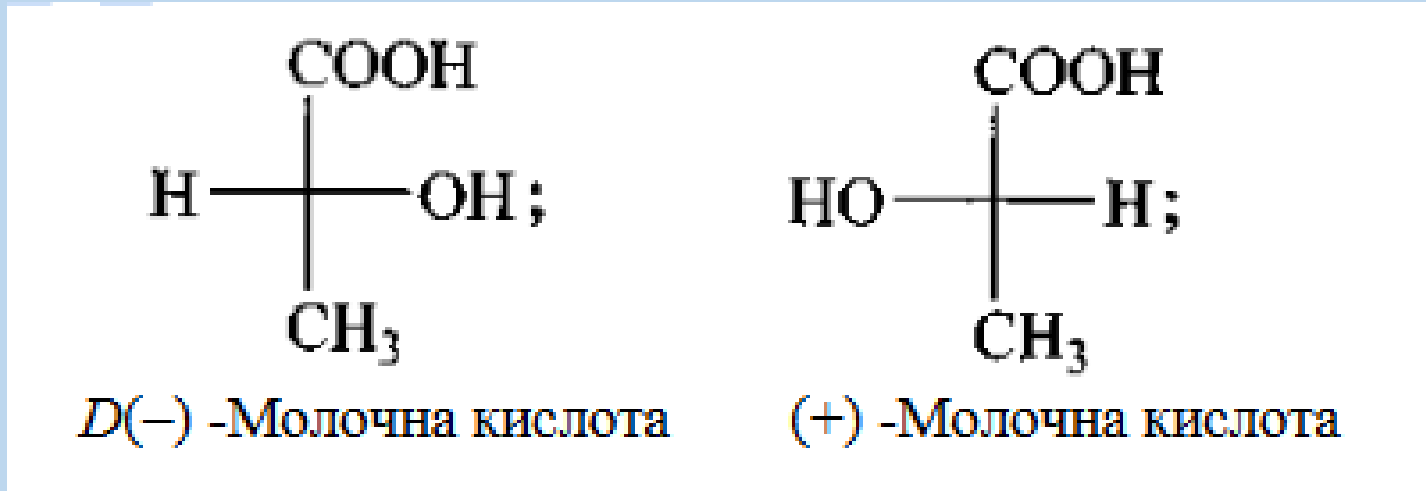
Такий взаємний вплив функціональних груп у випадку, наприклад, піровиноградної кислоти приводить до її розщеплення (декарбоксилювання) у присутності сульфатної кислоти або під час її нагрівання:



На особливу увагу заслуговує ацетооцтова кислота, унаслідок широкого використання її естерів (натрійацетооцтового естеру) в органічному синтезі. Її отримують із *кетена* ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) за реакцією:



У молекулі молочної кислоти $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$ є один асиметричний атом Карбону і, відповідно, вона має два оптичні ізомери (D- і L-):



Два оптичних ізомери (D- і L-) є оптично активні: один обертає площину поляризованого світла праворуч (+), інший – ліворуч (–).

Оптичні ізомери є стереоізомерами, які поділяються на *енантиомери* та діастереомери.

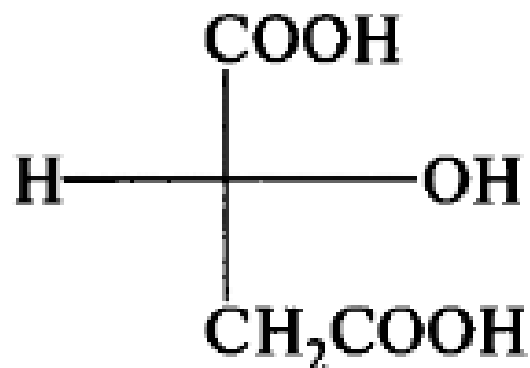
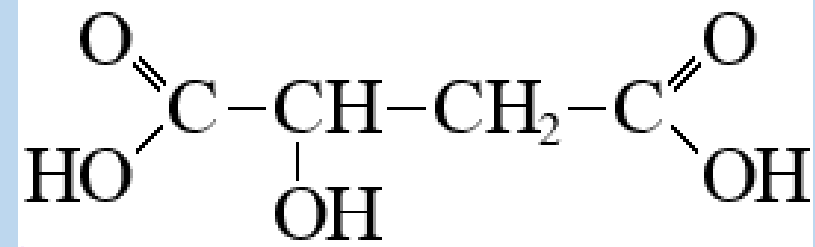
Молочна кислота зволожує шкіру, нормалізує процес оновлення клітин епідермісу, підсилює синтез глікозоаміногліканів і колагену; сприяє зміцненню ліпідного бар'єру шкіри за рахунок збільшення синтезу керамідів, що містять лінолеат, нормалізує процес епітелізації у вивідних протоках сальних залоз і гирлах волосяних фолікулів, зменшує щільність комедонів і розміри пір.

ВИННА ГІДРОКСОКИСЛОТА

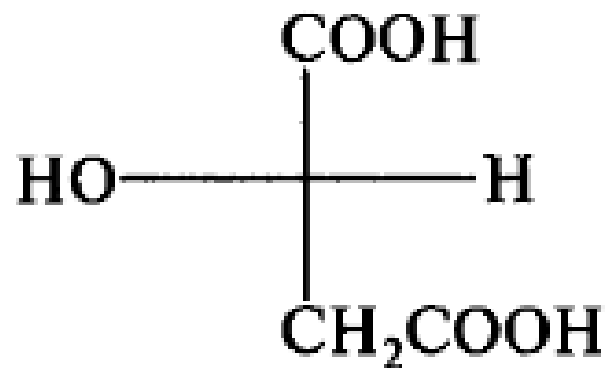


Винні кислоти широко використовують у фармацевтичній та харчовій промисловості. Входить до складу пероральних, парентеральних фармацевтичних препаратів та препаратів для місцевого використання як підкислювач, а також як ізолюючий агент та носій ароматичних речовин. У складі шипучих гранул, порошків і таблеток вони використовуються в комбінації з бікарбонатами як кислотний компонент.

ЯБЛУЧНА КИСЛОТА



D-(+)-яблучна кислота



L-(-)-яблучна кислота

Саліцилова кислота - Фармакологічні ефекти. Антисептичний, подразнювальний, кератолітичний, відволікаючий.

Лимонна кислота у фармацевтичній промисловості використовується солі. Цитрат натрію — антикоагулянт, використовується для консервації донорської крові.

Кислота лимонна та її солі широко використовують у харчовій промисловості як сполуки, що додають смаку, як компоненти в буферних розчинах, для запобігання прогірклості жирів.

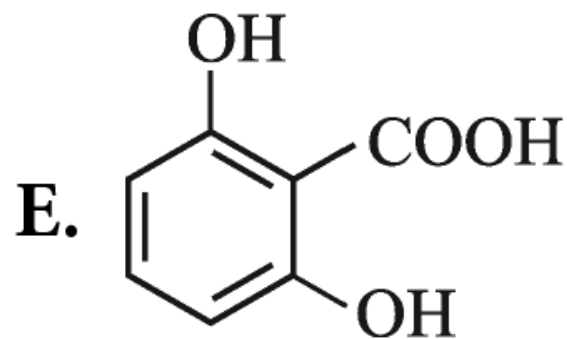
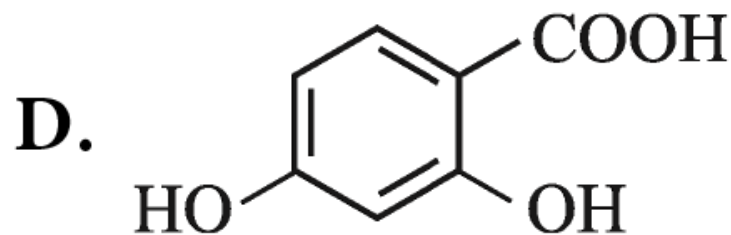
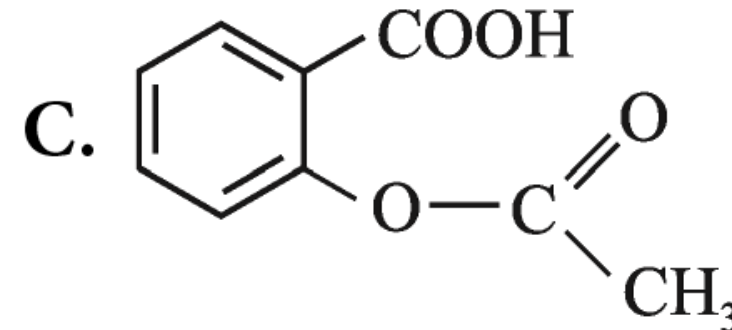
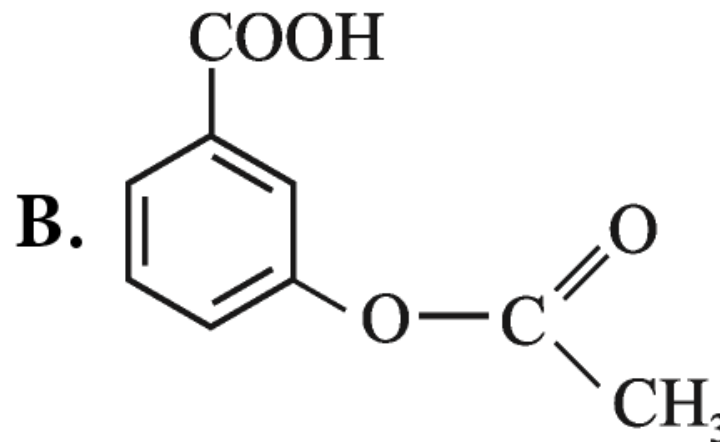
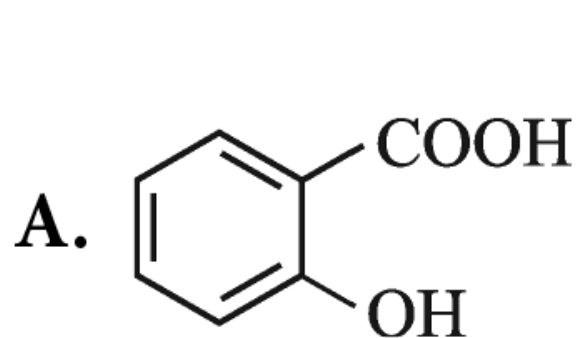
Яблучна кислота. Використовують у складі фармацевтичних препаратів як *підкислювач* загального призначення, як альтернативу кислоті лимонній у шипучих порошках і таблетках, рідинах для полоскання рота і таблетках для очищення зубів.

Молочну кислоту використовують у фармацевтичній, косметичній та харчовій промисловості як діючу та допоміжну речовину. Входить до складу фармацевтичних препаратів, косметичних засобів, напоїв та харчових продуктів як регулятор рН, підкиснювач та консервант.

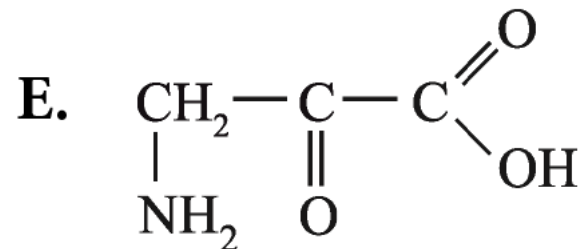
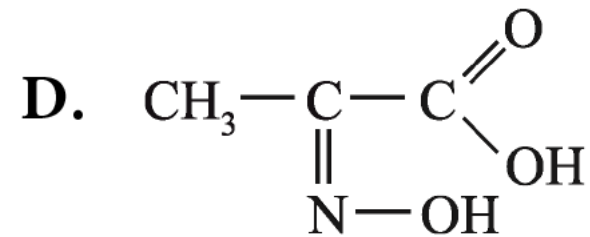
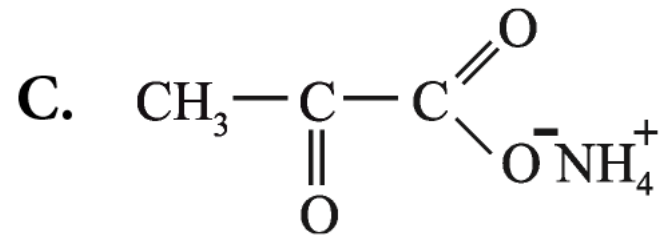
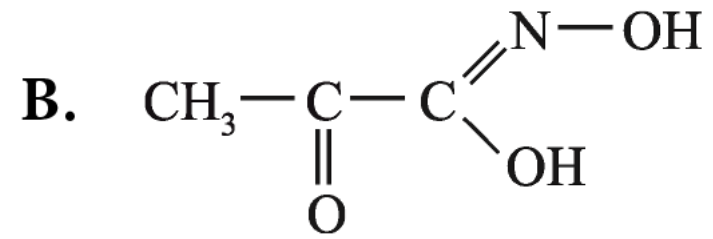
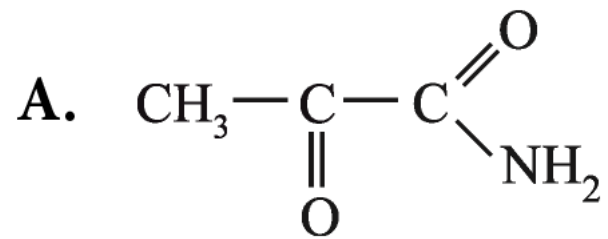
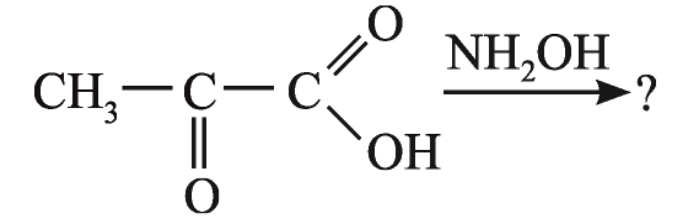
Кислоту винну широко використовують у фармацевтичній та харчовій промисловості. Входить до складу пероральних, парентеральних фармацевтичних препаратів та препаратів для місцевого використання як підкислювач, а також як ізолюючий агент та носій ароматичних речовин. У складі шипучих гранул, порошків і таблеток Кислота використовується в комбінації з бікарбонатами як кислотний компонент.

ТЕСТИ

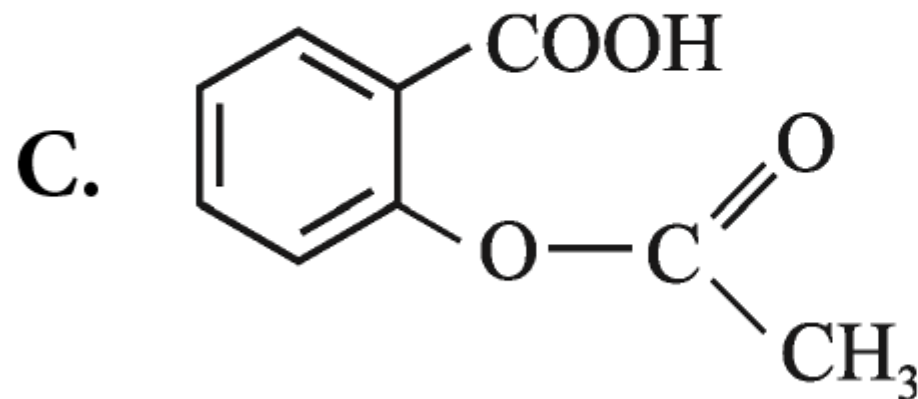
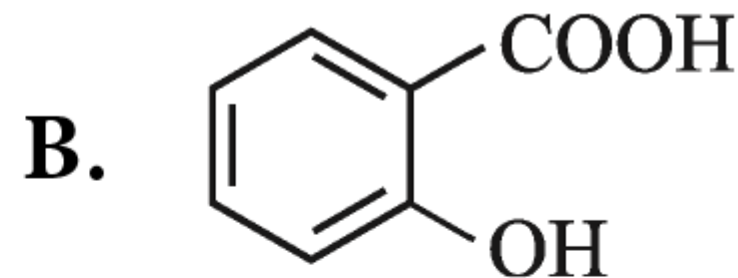
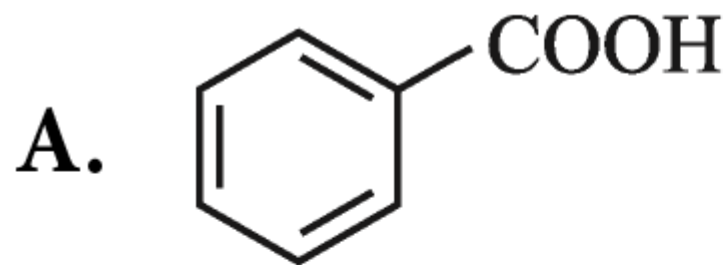
1. Яка із наведених формул відповідає ацетилсаліциловій кислоті:



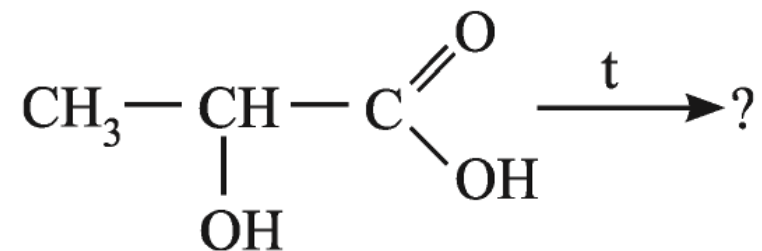
2. Визначте продукт реакції пірвіноградної кислоти з гідроксиламіном та, утворенням оксиму пірвіноградної кислоти :



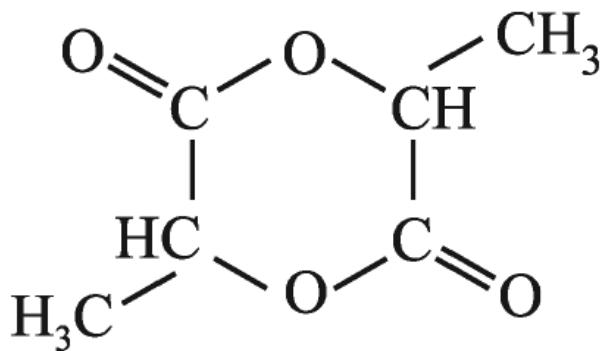
3. Ферум (III) хлорид з органічними сполуками, які мають фенольний гідроксил, утворює фіолетове забарвлення. Яку із кислот можна якісно виявити за допомогою цієї реакції:



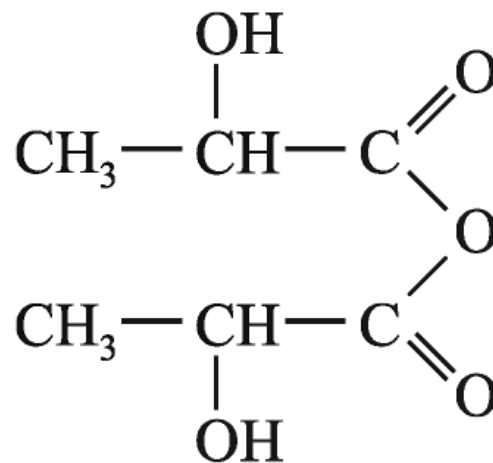
4. Яка сполука утворюється при нагріванні α -гідроксипропіонової кислоти:



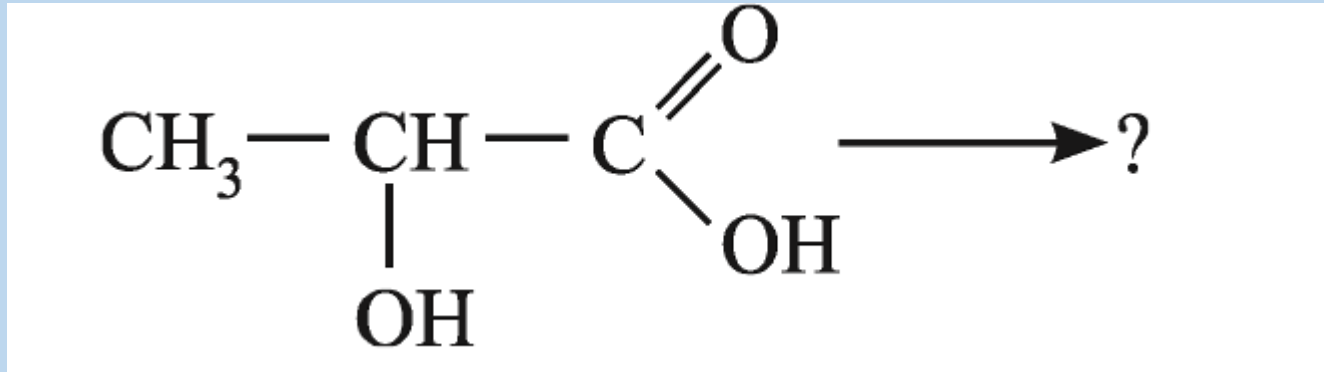
A.



B.



5. З яким із наведених реагентів молочна кислота реагує тільки за гідроксильною групою:



- A. NH_2OH .
- B. $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$
- C. NaHCO_3
- D. HBr
- E. NaCl