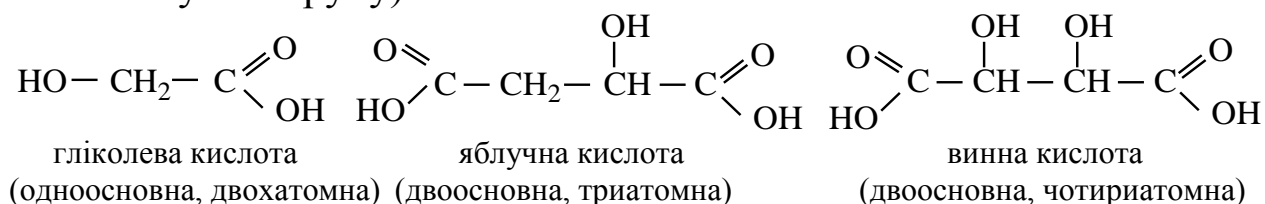


ЛЕКЦІЯ №16

РОЗДІЛ 17. ГІДРОКСИКИСЛОТИ Й ОКСОКИСЛОТИ

17.1 Гідроксикислоти

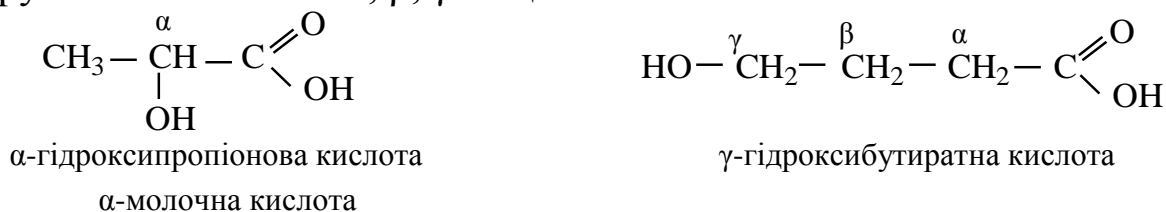
Гідроксикислоти містять у молекулі одночасно гідроксильну й карбоксильну групи. Їх класифікують за *основністю* (кількістю COOH-груп) та *атомністю* (кількістю OH-груп, включаючи карбоксильну OH-групу):



За правилами номенклатури IUPAC їх називають за відповідною карбоною кислотою з додаванням префікса *гідрокси-*. Нумерація починається з атома карбону карбоксильної групи:



За раціональною номенклатурою положення гідроксильної групи позначається α , β , γ тощо:



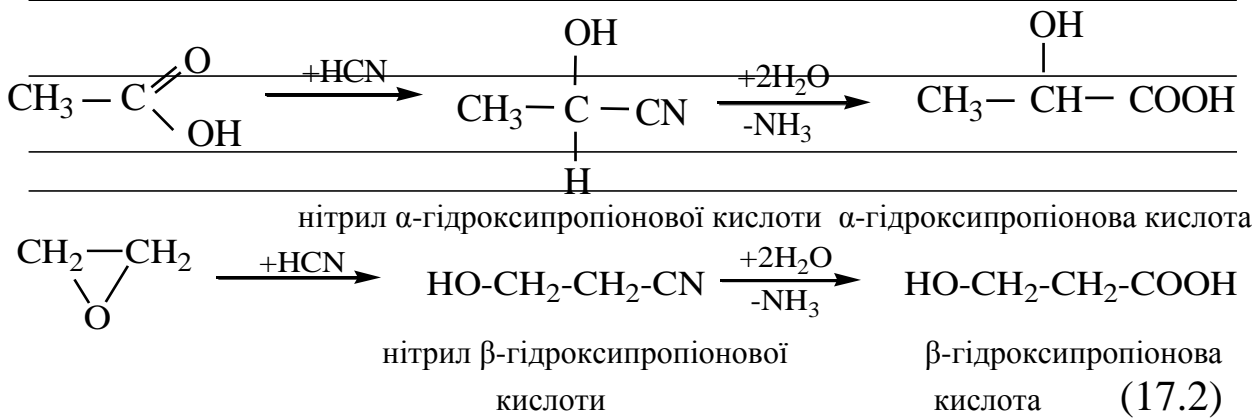
Крім того, для гідроксикислот характерне збереження історичних (емпіричних) назв – гліколева, молочна, винна, яблучна тощо.

Методи одержання гідроксикислот

1. Гідроліз галогензаміщених кислот під час нагрівання з водою або лугом:

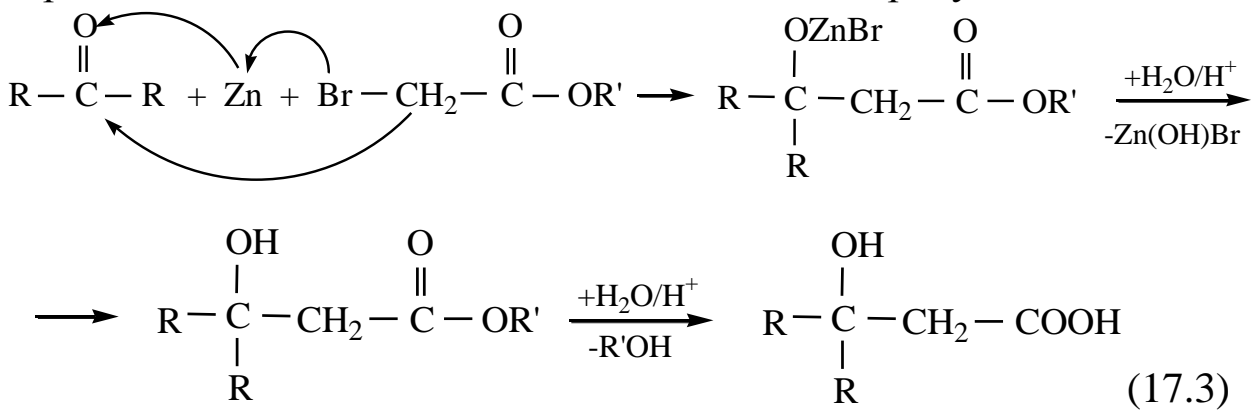


2. Одержання з альдегідів, кетонів й органічних оксидів через гідроксинітрили (ціаногідрини). Під час взаємодії альдегідів і кетонів або органічних оксидів із ціанідною кислотою утворюються *ціаногідрини*, які далі гідролізують у лужному або кислотному середовищі:



3. Синтез β -гідроксикислот за реакцією Реформатського.

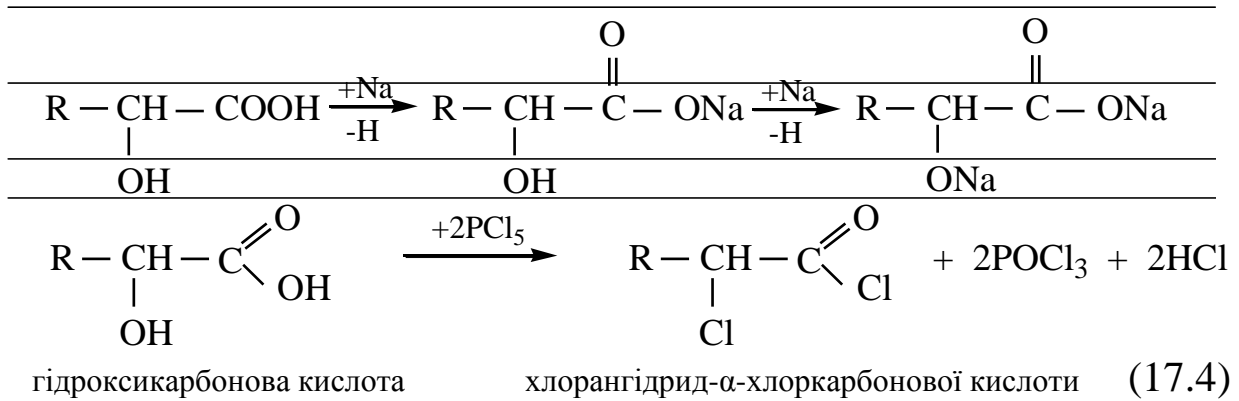
Цей метод полягає у взаємодії естерів α -бромкарбонових або α -хлоркарбонових кислот з альдегідами й кетонами в присутності Zn:



Фізичні й хімічні властивості

Гідроксикислоти – це рідкі або кристалічні речовини, які добре розчиняються у воді. Вони мають вищі температури кипіння і топлення, ніж відповідні незаміщені карбонові кислоти, унаслідок додаткового утворення водневих зв'язків гідроксильними групами. Для всіх α -похідних, крім гліколевої кислоти, властива *енантіомерія* (прояв оптичної активності) завдяки наявності асиметричного атома карбону. Гідроксикислоти, особливо α -похідні, сильніші, ніж карбонові незаміщені аналоги, що пояснюється впливом на кислотність *-I*-ефекту OH-групи.

Для гідроксикислот характерні властивості як кислот, так і спиртів. Як кислоти вони утворюють солі, аміди, естери, а як спирти – алкоголяти, етери й естери, галогенпохідні тощо. У ряді випадків гідроксильна та карбоксильна групи реагують практично одночасно. Так, під час дії металічного натрію спочатку утворюється сіль за карбоксильною групою, а потім алкоголят за гідроксильною. Дія сполук на зразок PCl_5 приводить до одночасного синтезу α -галогенацилогалогенідів:

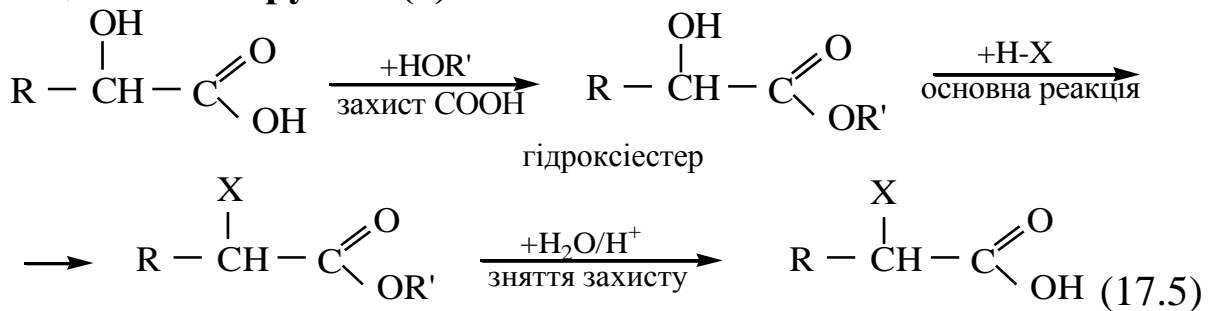


Майже одночасно відбувається також взаємодія гідроксикислот з утворенням *етероестерів*.

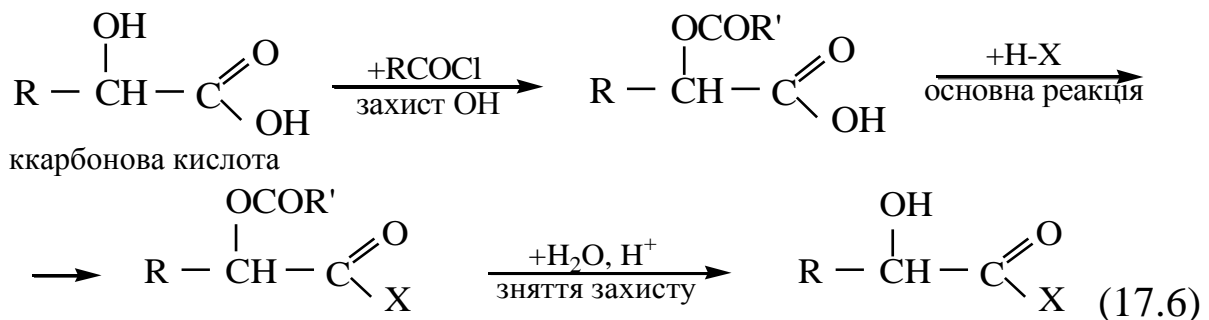
З іншого боку, під час дії гідрогенгалогенідів заміщується галогеном лише спиртова ОН-група, а карбоксильна ОН-група залишається без змін. Під час дії водного розчину лугу натрієву сіль утворює тільки СООН-група.

Для запобігання одночасній взаємодії гідроксильної і карбоксильної груп з реагентами застосовують так званий *метод захисту функціональних груп*. Наприклад, при реакції спиртової ОН-групи (1) карбоксильну групу перетворюють в естерну, а під час реакції СООН-групи (2) спиртовий гідроксил переводять в етерну або естерну групу. Після закінчення основної реакції захищена група, шляхом гідролізу, перетворюється (регенерується) у вихідну. Така операція називається *зняттям захисту*.

Реакція за ОН-групою (1):

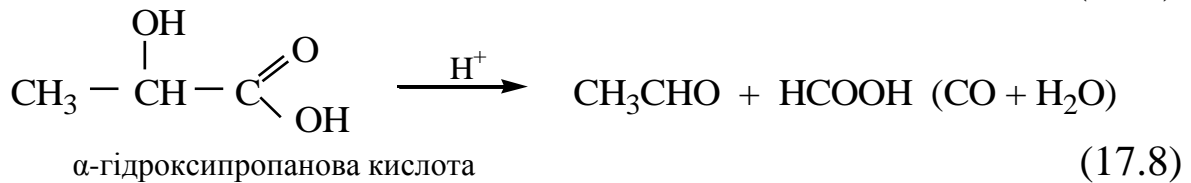
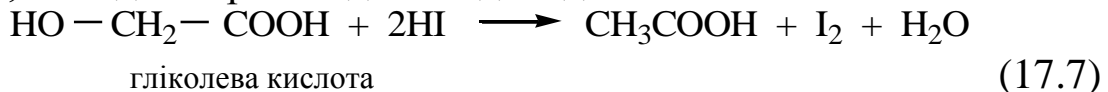


Реакція за СООН-групою (2):



1. Особливості взаємного впливу функціональних груп гідроксикислот

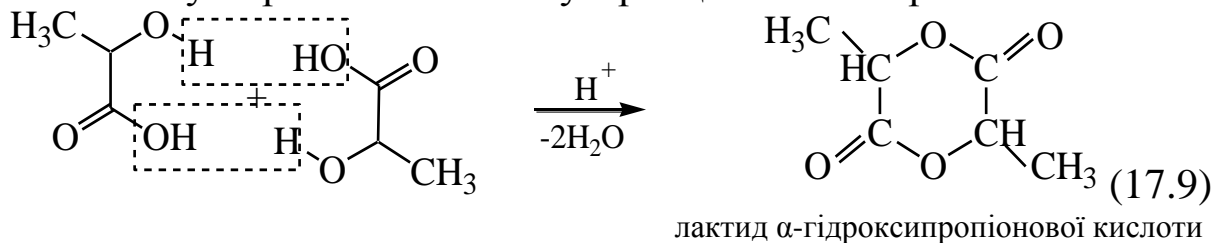
Для незахищених гідроксикислот спостерігається взаємний вплив гідроксильної і карбоксильної груп, що особливо проявляється за їх суміжного розташування. Так, α -гідроксикислоти легко відновлюються до карбонових кислот під дією HI, а під час кип'ятіння з розведеною H_2SO_4 виділяється обов'язково мурашина кислота, яка здатна розкладатися далі до CO і H_2O :



За відщепленням води можна прослідкувати за відмінністю між α -, β -, γ -гідроксикислотами.

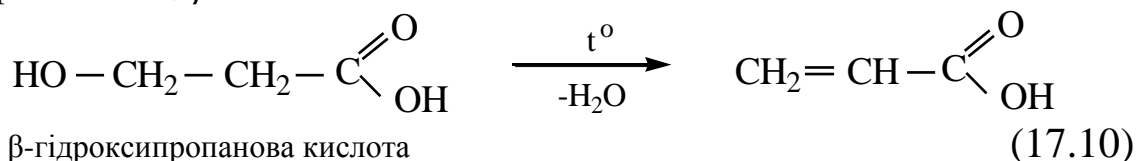
17.1.1 Реакції дегідратації α -, β -, γ -, δ -гідроксикислот

α -Гідроксикислоти в присутності каталітичної кількості мінеральних кислот утворюють міжмолекулярні циклічні естери – лактиди:

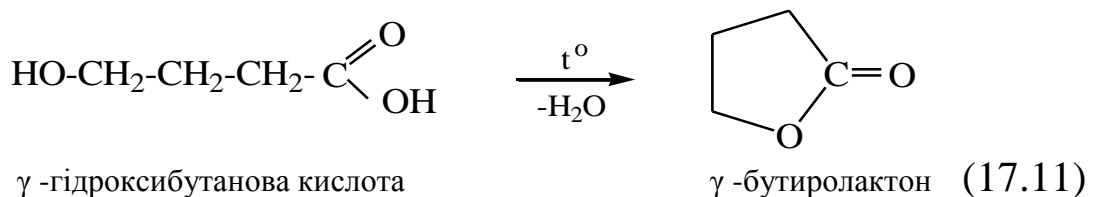


У кислому середовищі під час кип'ятіння реакція проходить у зворотному напрямку (гідроліз лактидів).

β -Гідроксикислоти при нагріванні легко відщеплюють воду з утворенням α -, β -ненасичених кислот:

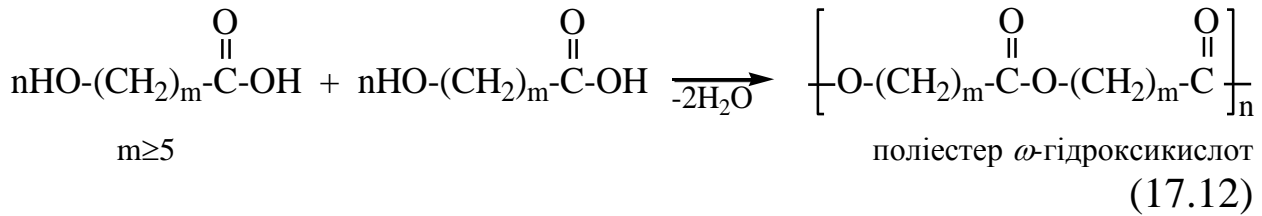


γ -, δ -Гідроксикислоти за аналогічних умов утворюють внутрішні циклічні естери – лактони:



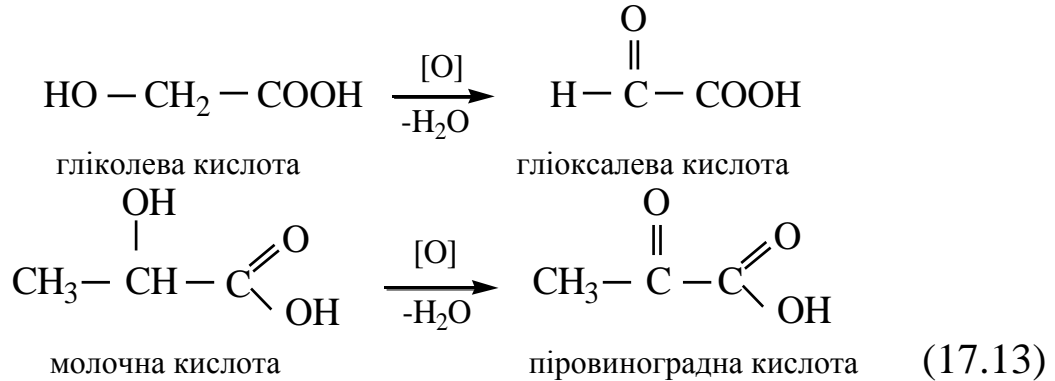
Лактони під дією розчинів лугів гідролізуються до вихідних кислот.

ω -Гідроксикислоти під час нагрівання вступають у реакцію поліконденсації з утворенням поліестеру:



Окиснення гідроксикислот

Гідроксикислоти окиснюються значно легше порівняно з їх насиченими карбоновими аналогами. При цьому сполуки з первинною гідроксильною групою окислюються до альдегіду, а з вторинною – до кетону з утворенням відповідно альдегідо- і кетокислот:



17.2 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*.

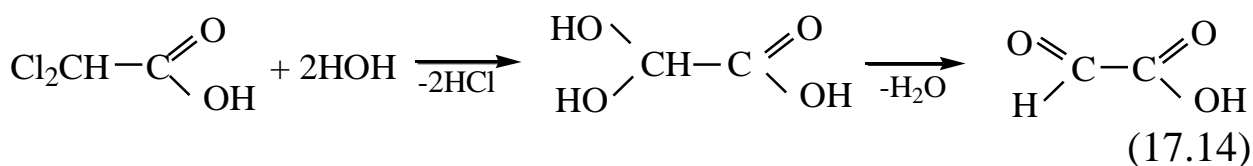
Номенклатура

За номенклатурою IUPAC назви оксокислот складаються з назви карбонових кислот із додаванням префікса *оксо-* (табл. 1.5). За раціональною номенклатурою їх назви складаються з назв відповідних кислот із додаванням назви ацилу (альдегідокислоти) або префікса *кето-* (кетокислоти). За аналогією з іншими похідними карбонових кислот оксокислоти бувають α -, β -, γ - тощо. Збережені також деякі тривіальні назви.

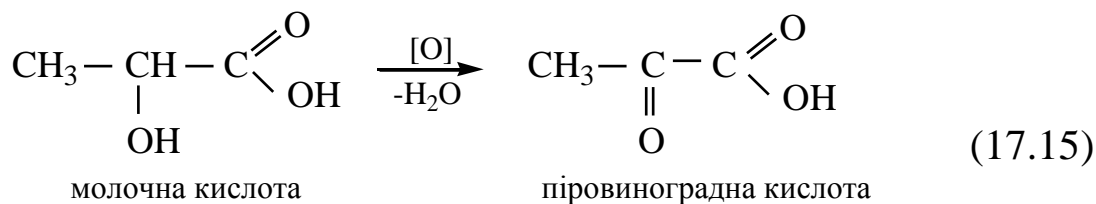
Назви оксокислот			
Формула	Номенклатура		
	IUPAC	раціональна	тривіальна
Альдегідокислоти			
	2-оксоетанова	форміл-мурашина	гліоксилова
	3-оксопропанова	формілоцтова	малон-альдегідна
	2-формілбутандіова	форміл-бурштинова	-
Кетокислоти			
	2-оксопропанова	α-кетопропіонова	пірвиноградна
	3-оксобутанова	ацетилоцтова	ацетоцтова
	2-оксопропандіова	кетомалонова	мезоксалова

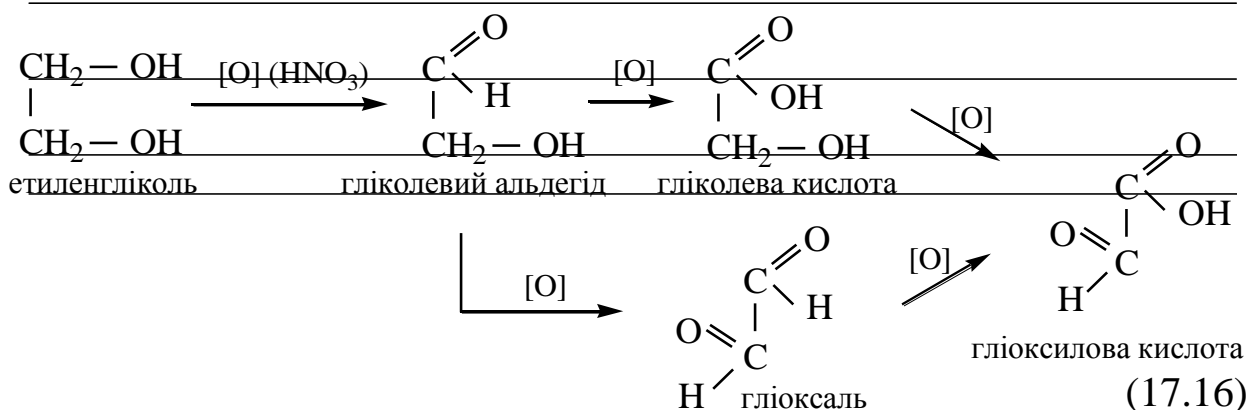
Спосіб отримання оксокислот

1. Гідроліз гемінальних дигалогенкарбонових кислот:

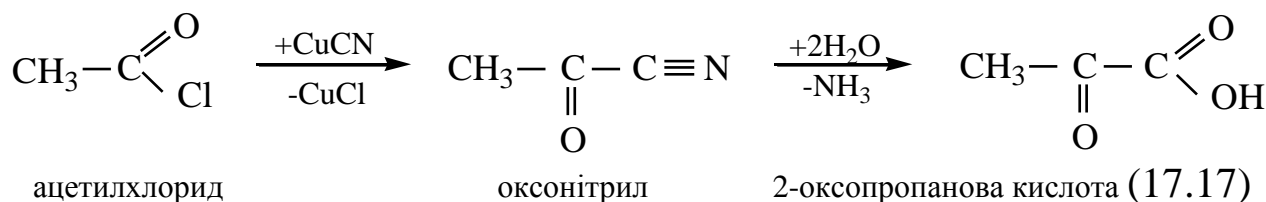


2. Окиснення гідроксикислот, спиртів, гліколів:



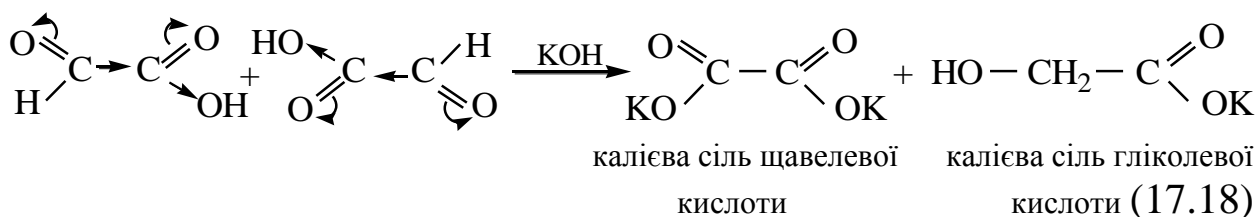


3. Взаємодія ацилгалогенідів з ціанідами з наступним гідролізом оксонітрилів:

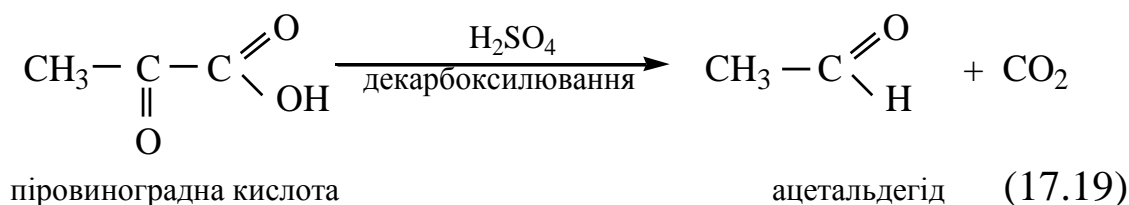


Хімічні властивості оксокислот

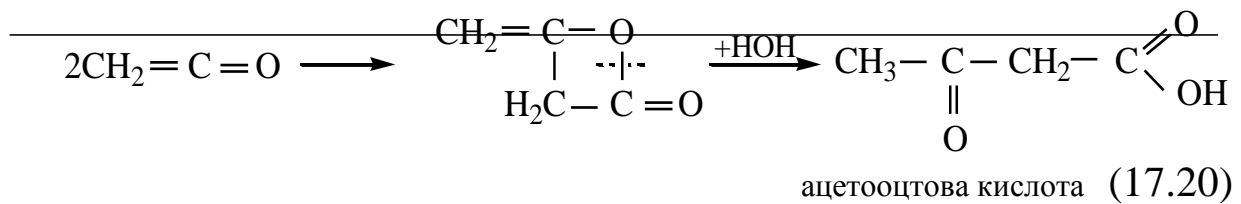
Кислотні властивості оксокислот виражені сильніше, ніж відповідних гідроксикислот. Для α -оксокислот характерні всі реакції, типові для карбоксильної і карбонільної груп. Взаємний індуктивний вплив вказаних груп збільшує їх реакційну здатність. Так, наприклад, гліоксилова кислота, унаслідок високої поляризації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



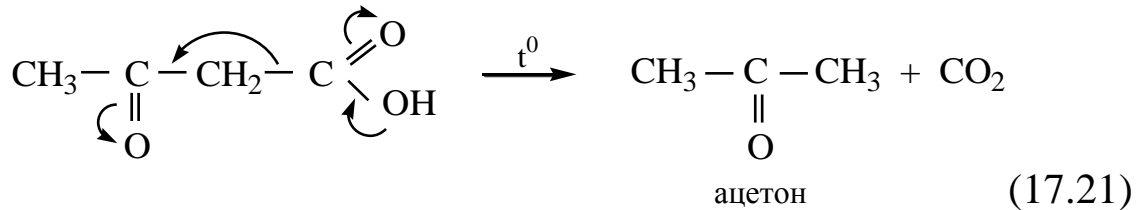
Такий взаємний вплив функціональних груп у випадку, наприклад, пірвіноградної кислоти приводить до її розщеплення в присутності сульфатної кислоти або під час її нагрівання:



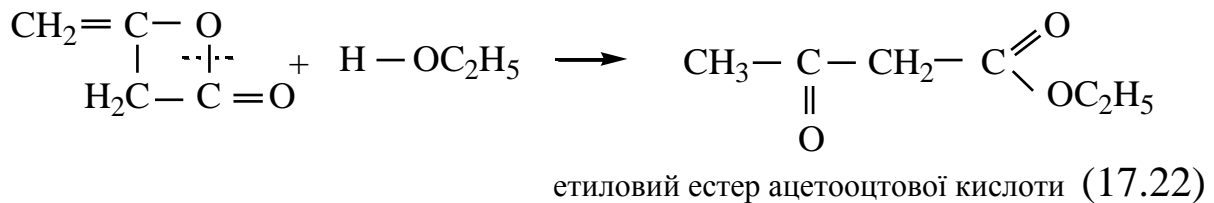
На особливу увагу заслуговує ацетооцтова кислота, унаслідок широкого використання її естерів (натрійацетооцтового естеру) в органічному синтезі. Її отримують із кетена за реакцією:



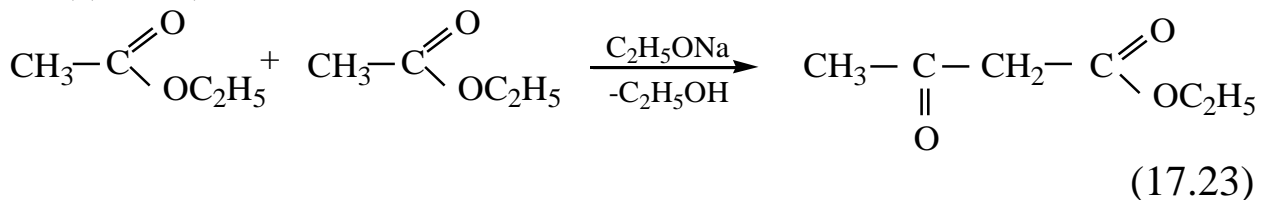
Ацетооцтова кислота легко декарбоксилюється:



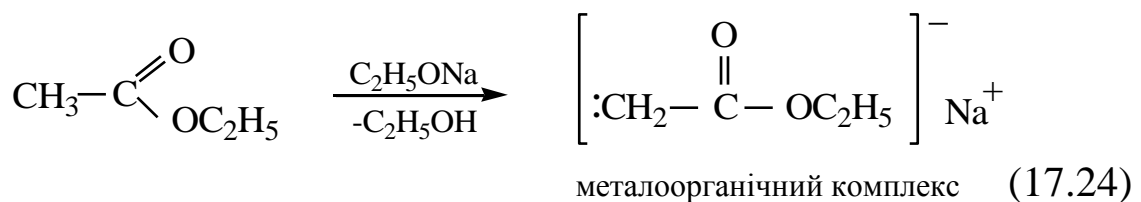
Важливим похідним цієї кислоти є етиловий естер ацетооцтової кислоти, який отримують з дикетену й етанолу:



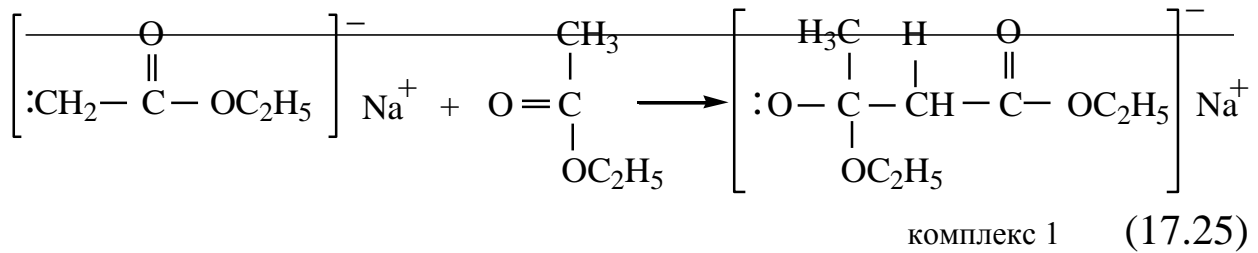
Класичною реакцією отримання ацетооцтового естеру є *конденсація Кляйзена* з етилацетату за аналогією з альдольною конденсацією:



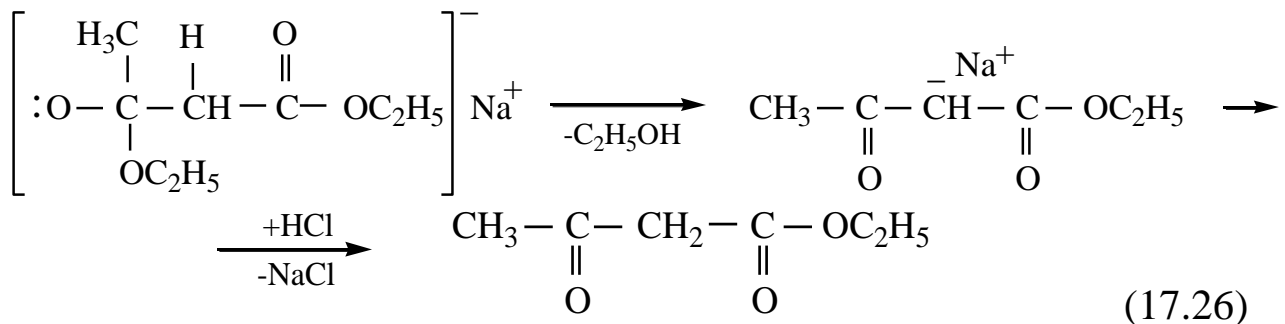
Механізм конденсації Кляйзена. Під впливом оксогрупи в молекулі етилацетату атом гідрогену отримує підвищену рухливість і в присутності каталізатора етилату натрію відщеплюється за схемою:



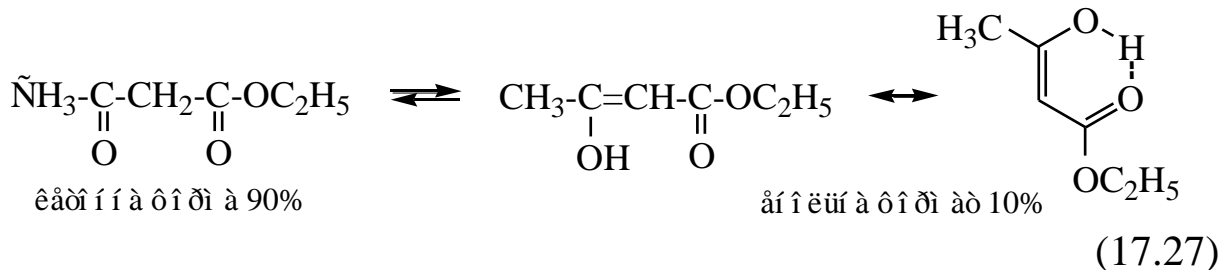
Карбаніон є сильним нуклеофілом і реагує з наступною молекулою етилацетату за карбонільною групою з утворенням комплексу 1:



Комплекс 1 відщеплює молекулу спирту з утворенням найтрій-похідного ацетооцтового естеру:



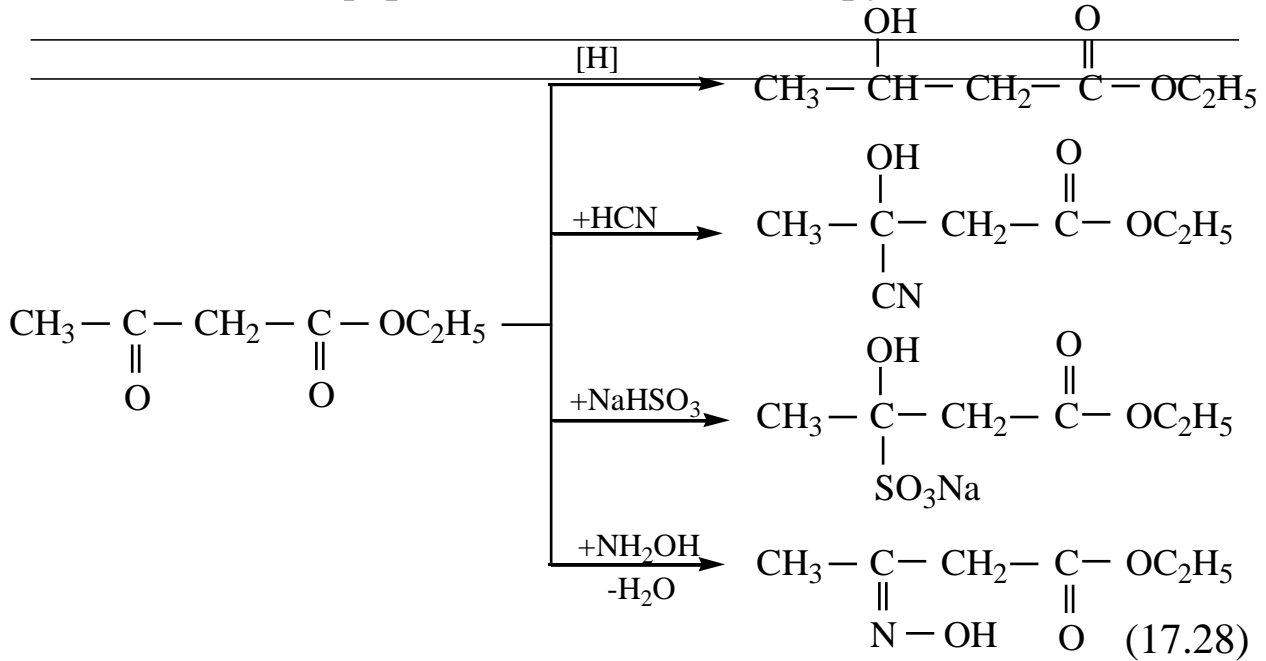
Ацетооцтовий естер, завдяки своїй будові, проявляє кето-енольну таутомерію:



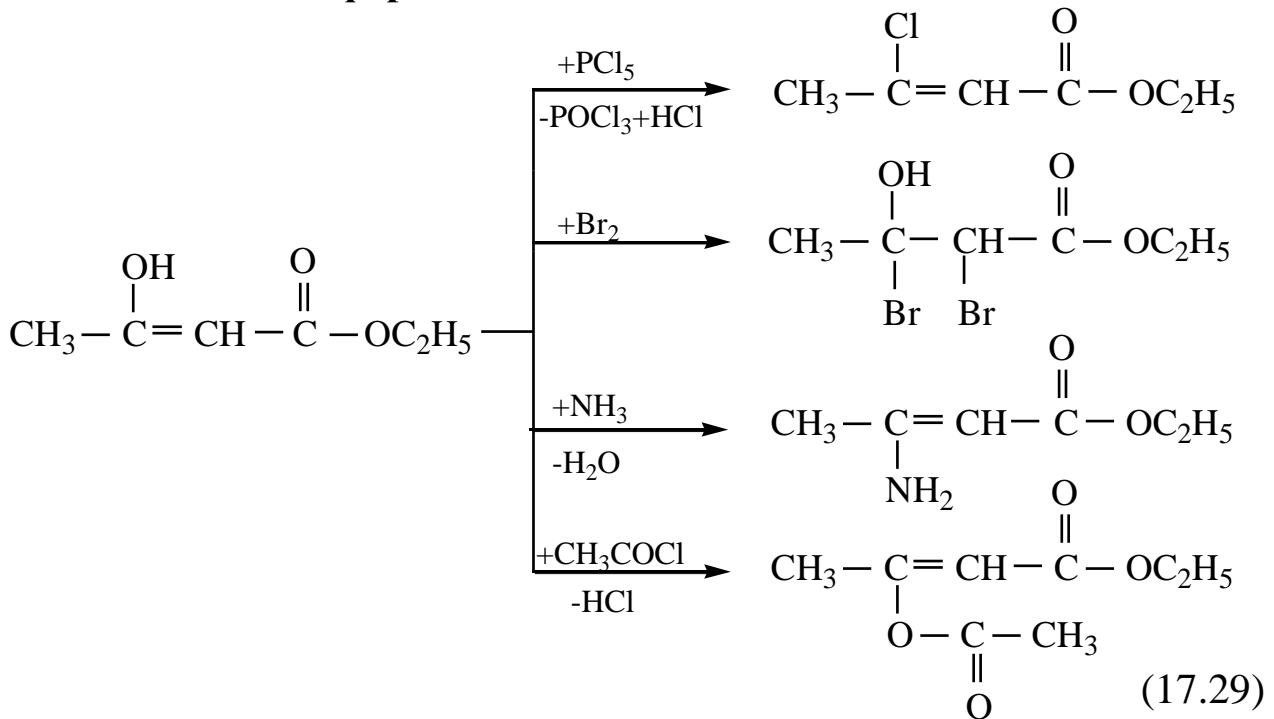
Енольна форма енергетично менш вигідна, але за рахунок виникнення спряженої системи кратних зв'язків і внутрішньомолекулярного водневого зв'язку існує в кількості приблизно 10%. Кето-енольна таутомерія називається також прототропною ізомерією, тому що супроводжується переміщенням протона. Виходячи з таутомерних властивостей для ацетооцтового естеру, він здатний вступати в реакції в кетонній або енольній формі.

17.2.1 Синтези на основі ацетооцтового естеру

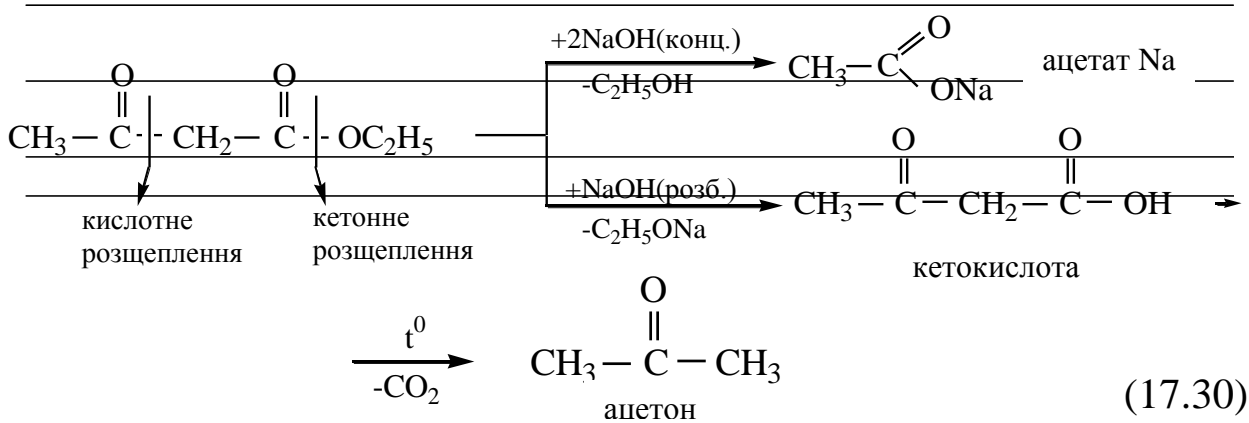
Реакції кетонної форми ацетооцтового естеру:



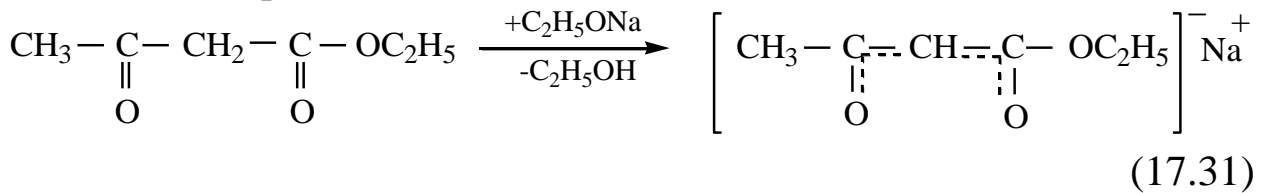
Реакції енольної форми:



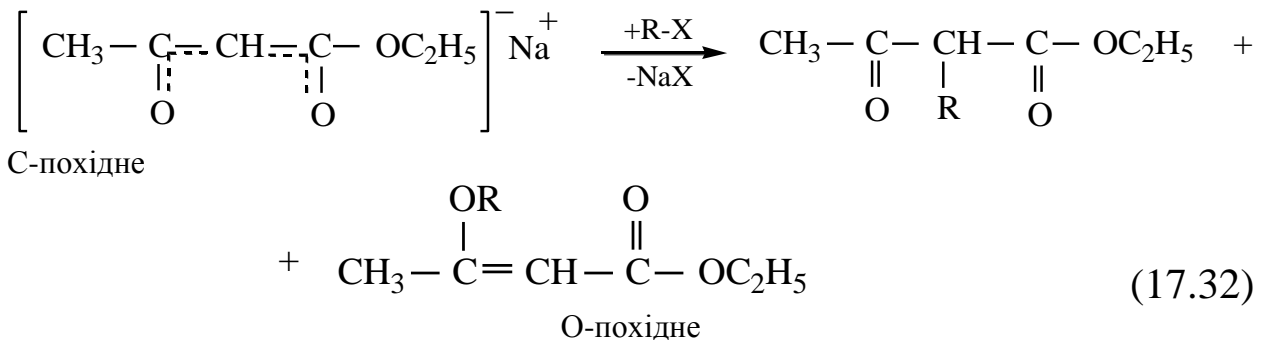
За допомогою ацетооцтового естеру можна синтезувати карбонові моно- і дикислоти, кетони й дикетони. Утворення кислоти або кетону залежить від концентрації лугу, який використовують для розщеплення. У випадку концентрованого NaOH спостерігається кислотне розщеплення, а в разі розбавленого – кетонне розщеплення:



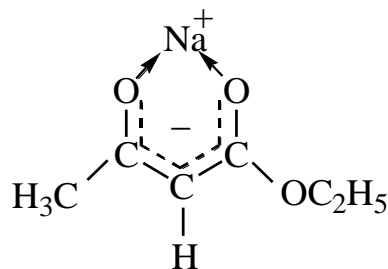
Натрійацетооцтовий естер володіє двоякою реакційною здатністю, що добре видно зі схеми:



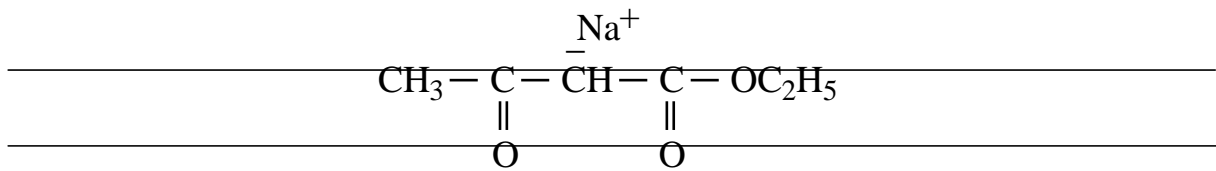
Даний аніон ацетооцтового естеру містить спряжену систему з урівноваженими зв'язками й делокалізованим негативним зарядом. Тому в реакціях він реагує як по оксигену, з утворенням О-похідних, так і по карбону з утворенням С-похідних. Так, наприклад, алкілювання й ацилювання протікає, головним чином, біля атома карбону. Утворення О- або С-похідних можна показати на прикладі реакції алкілювання:



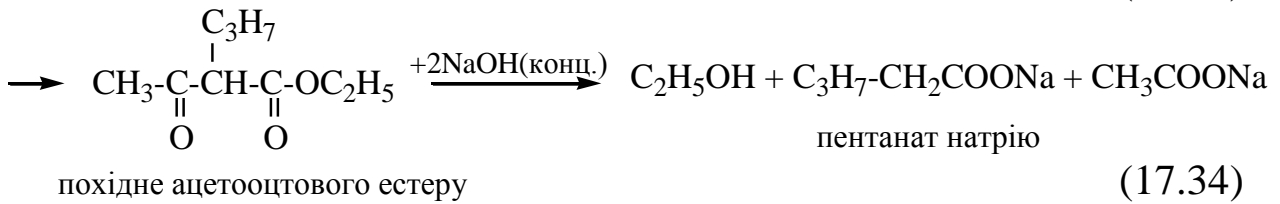
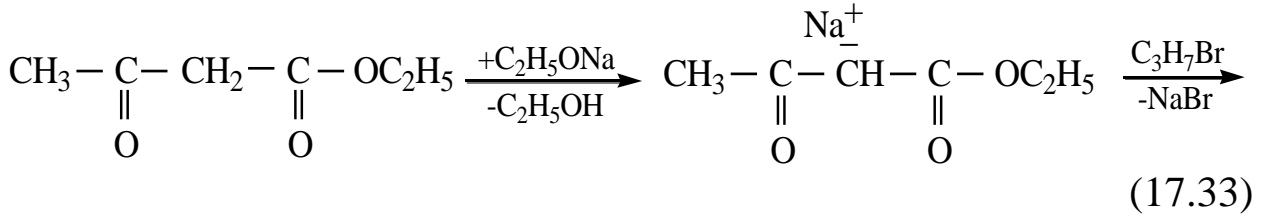
Іноді натрійацетооцтовий естер зображують у циклічному вигляді:



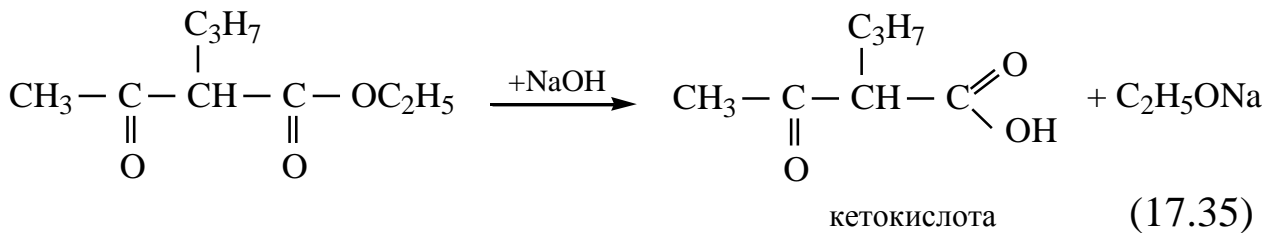
Надалі для викладу матеріалу ми зупинимося на формі:



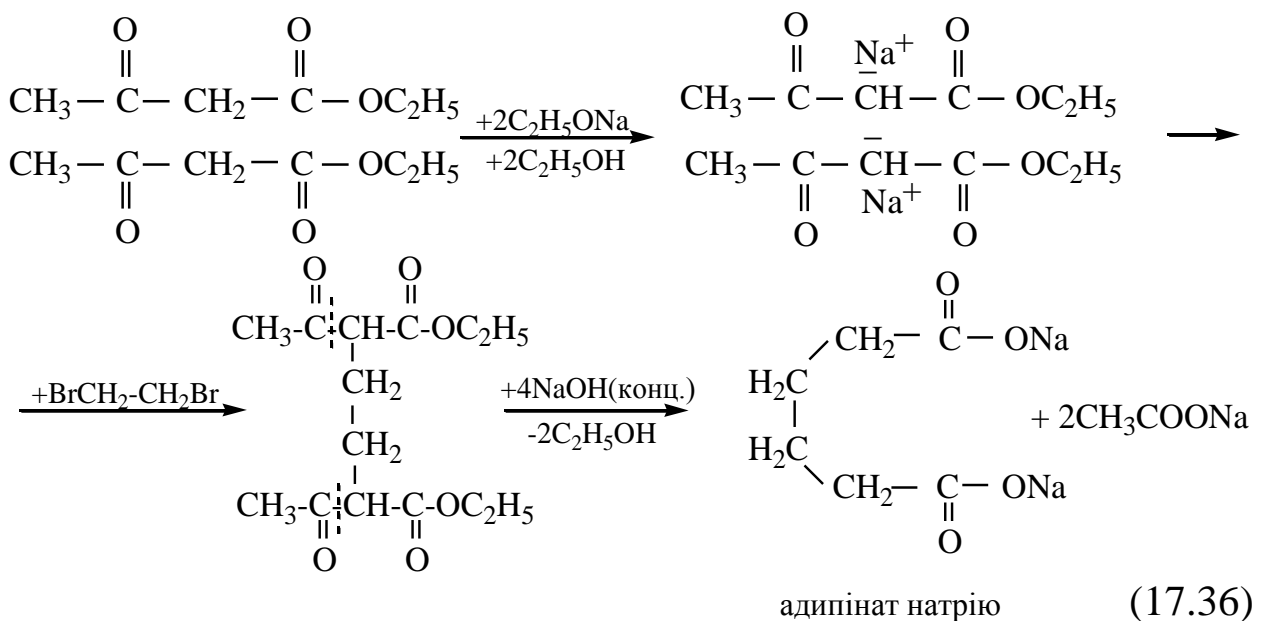
1. Отримання монокарбонових кислот і монокетонів реакцією алкілування:



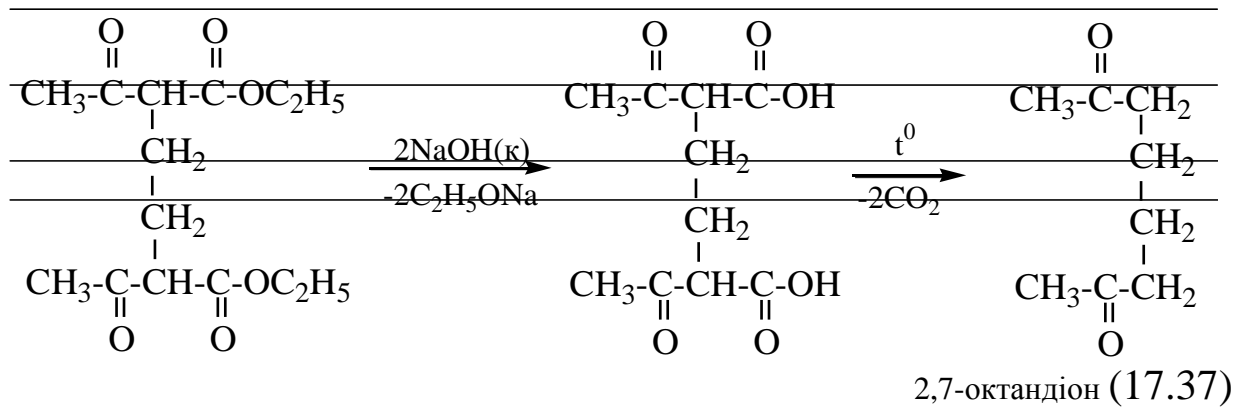
У випадку розбавленого NaOH протікає кетонне розщеплення:



2. Отримання дикарбонових кислот і дикетонів реакцією алкілування (кислотне розщеплення):

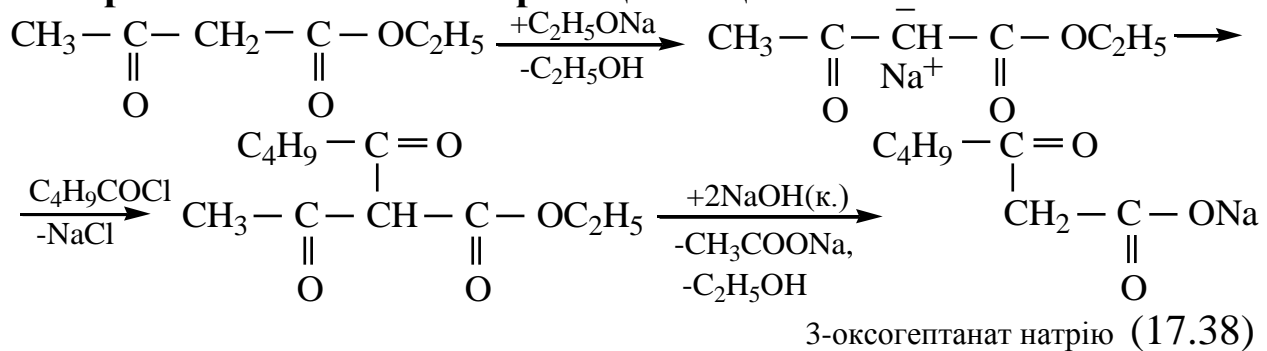


Кетонне розщеплення:

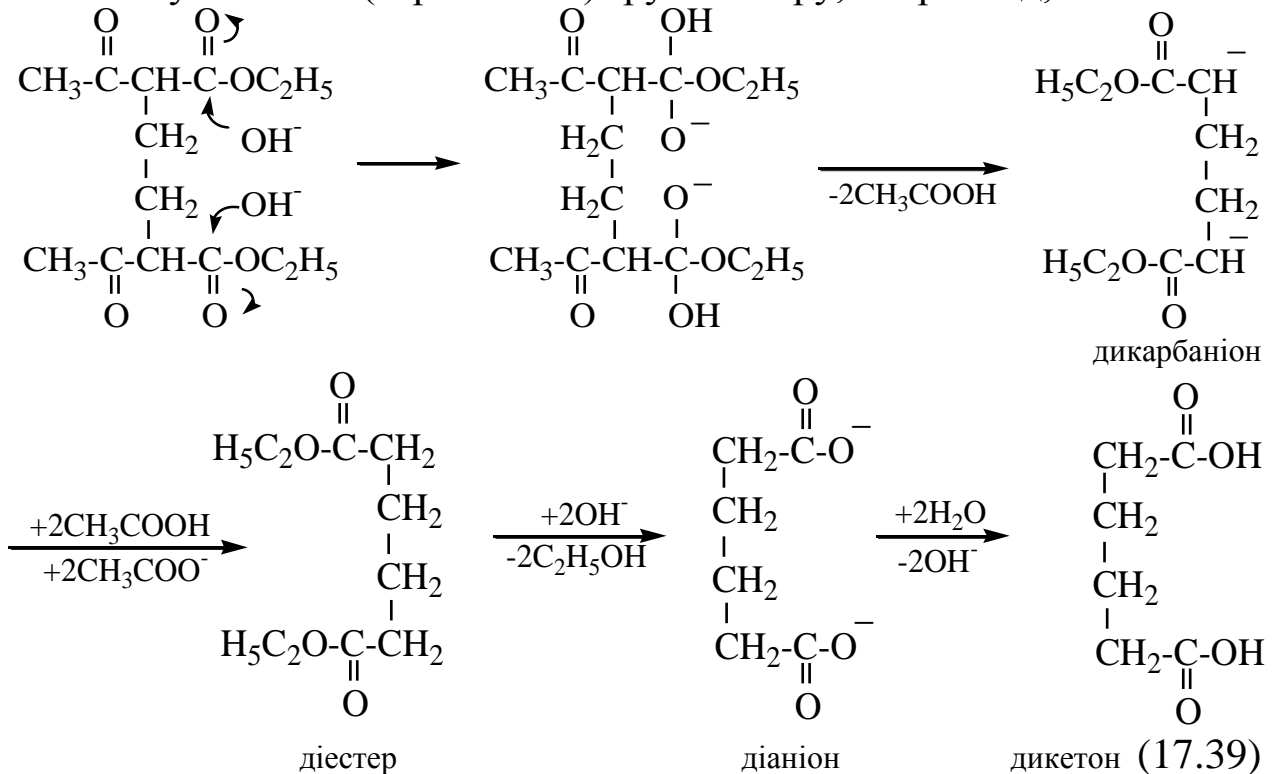


Аналогічно протікають реакції ацилювання натрійацетоцтового естеру.

3. Отримання кетокислот реакцією ацилювання:



На тип розщеплення має вплив концентрація лугу. Так, розведений луг омилює естер до кислоти, яка під час нагрівання декарбоксилюється як було сказано раніше. Концентрований луг за рахунок OH^- атакує кетонні (карбонільні) групи естеру, наприклад, за схемою:



Гідроксокислоти й оксокислоти
