

ЛЕКЦІЯ 6

Тема: КАРБОНОВІ КИСЛОТИ І ЇХ ПОХІДНІ

Мета: сформуванати знання про фізичні та хімічні властивості карбонових кислот та їх похідних; вивчити номенклатуру та добування; ознайомитись із областями їх застосування в народному господарстві, масштаби виробництва і споживання; ознайомитись із структурною будовою карбонових кислот та їх похідних.

Вступ.

Карбонowymi кислотами називаються похідні вуглеводнів, які містять у молекулі одну або кілька карбоксильних груп ($-\text{COOH}$). Карбоксильна група складається з карбонільної $>\text{C}=\text{O}$ і гідроксильної $-\text{OH}$. Кількість карбоксильних груп визначає основність кислоти, тобто зі скількома молями основи буде реагувати один моль даної кислоти. Так, $\text{R} - \text{COOH}$ одноосновна або монокарбонова кислота, $\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH}$ двоосновна або дикарбонова тощо. Карбонoві кислоти поділяються на насичені й ненасичені. Крім того, відомі функціональні похідні карбонових кислот (галогенангідриди, ангідриди, естери, амідн, нітрили та ін.), а також похідні карбонових кислот, у яких поряд з групою $-\text{COOH}$ є також гідроксильні, аміногрупи, галогени та ін.

План:

1. Карбонoві кислоти і їх похідні;
 - 1.1. Одноосновні насичені карбонoві кислоти;
 - 1.2. Двохосновні насичені карбонoві кислоти;
 - 1.3. Одноосновні ненасичені карбонoві кислоти;
 - 1.4. Ароматичні карбонoві кислоти;
2. Складні ефіри;
3. Ліпіди;
4. Мила;
5. Воски;
6. Оксикислоти;
7. Оптична активність органічних речовин;
8. Альдегідокислоти і кетокислоти (оксикислоти).

Зміст лекції

1. Карбонові кислоти і їх похідні.

Містять одну або кілька карбоксильних груп – COOH.

За вуглеводневим радикалом розрізняють:

- жирні кислоти (насичені і ненасичені),
- ароматичні кислоти і кислоти ряду циклопарафінів.

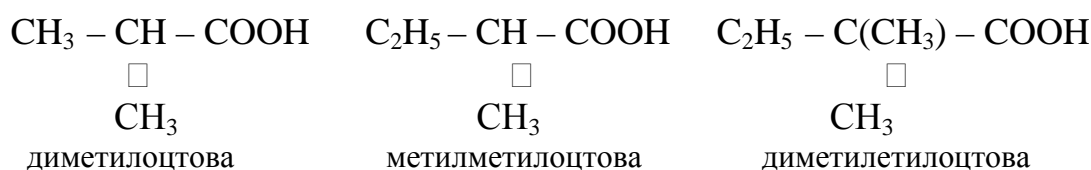
За кількістю карбоксильних груп – одно (1), дво (2), трьох (3) і багатоосновні.

1.1. Одноосновні насичені карбонові кислоти.

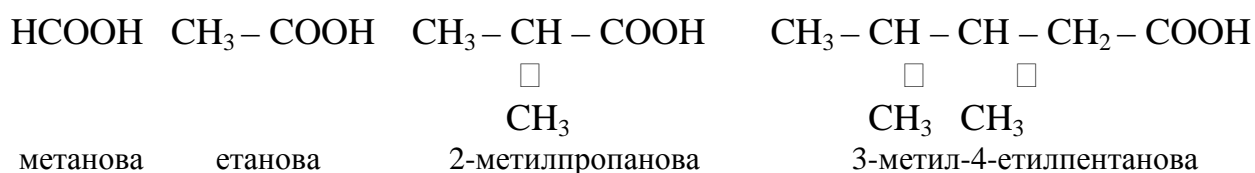
Загальна формула – $C_nH_{2n+1}COOH$

Номенклатура.

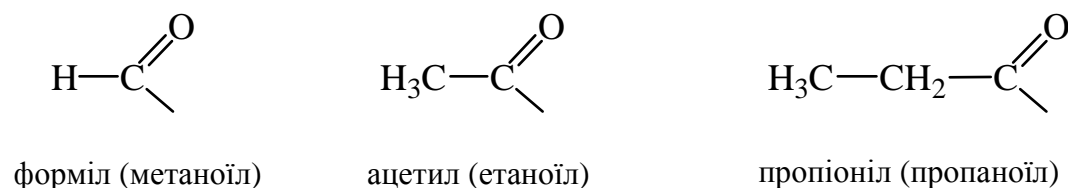
Раціональна – кислоти з нерозгалуженим ланцюгом атомів карбону мають тривіальні назви – мурашина, оцтова, пропіонова, масляна і т.д. Кислоти з розгалуженим ланцюгом розглядають як похідні оцтової кислоти:



Міжнародна – назви утворюють від назв насичених вуглеводнів, додаючи "-ова кислота". Ланцюг нумерують, починаючи з карбоксильної групи:

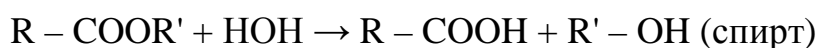


Залишки кислот, утворені відніманням гідроксильної групи від карбоксила кислоти, називаються кислотним або ацильним залишком.

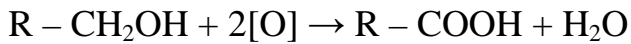


Способи добування.

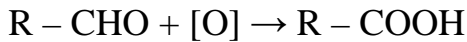
1. Омилення складних ефірів (в кислотному або лужному середовищах):



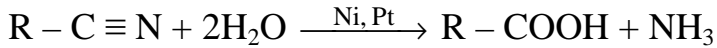
2. Окислення первинних спиртів:



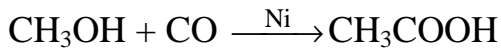
3. Окислення альдегідів:



4. Гідроліз або омилення нітрилів:

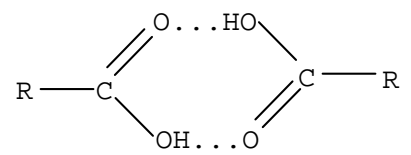


5. Окремий синтез:



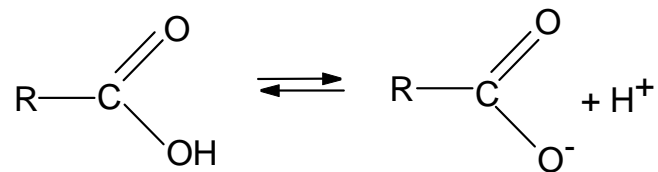
Фізичні властивості.

Карбонові кислоти C_1-C_3 – безбарвні, маслянисті, з гострим запахом поту; рідини, починаючи з C_9 (каприлової) – тверді. Перебувають у вигляді циклічних димерів.

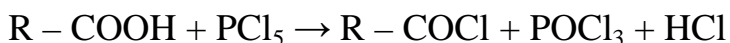


Хімічні властивості.

1. Властивості атома гідрогену карбоксильної групи:



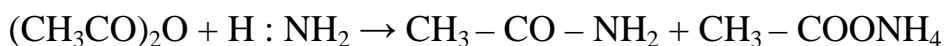
2. Властивості гідроксилу карбонільної групи (утворення галогенангідридів):



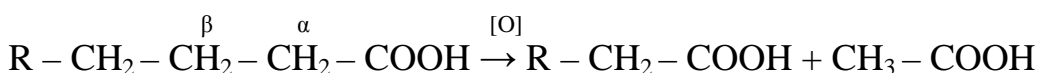
при взаємодії хлорангідриду з кислотою (солями) утворюються ангідриди кислот:



ангідриди миттєво реагують з нуклеофільними реагентами:

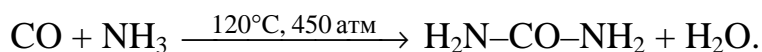


4. β -окислення жирних кислот (під час окислення жирних кислот):

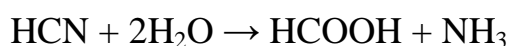
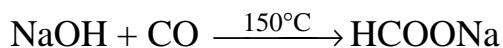
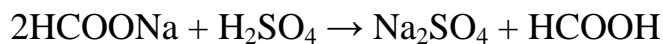


Окремі представники.

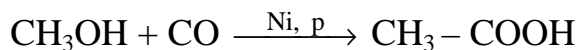
Сечовина (карбамід) – повний амід вугільної кислоти $\text{CO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$, безбарвні кристали з температурою плавлення 133°C . За добу людина виділяє 28 – 30 г сечовини. Добувають у промисловості:



Мурашина кислота – рідина з різким запахом. Добувають:



Оцтова кислота – температура плавлення дорівнює $16,50^\circ\text{C}$.



Пальмітинова кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеаринова $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. Разом з ненасиченими (олеїною) входять до складу гліцеринових ефірів, які є основними складовими рослинних і тваринних жирів.

1.2. Двохосновні насичені карбонові кислоти.

Загальна формула – $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$.

Номенклатура.

За *раціональною* номенклатурою кислоти з нерозгалуженим ланцюгом називають, виходячи з назви відповідного вуглеводню (карбонової групи):

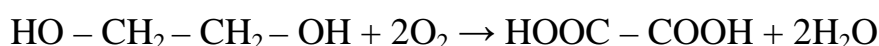
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – пропандикарбонова кислота, пентадіова (тривіальна назва – глутарова).

За міжнародною номенклатурою назви двухосновних кислот утворюють від назв відповідних вуглеводнів + "-діова кислота":

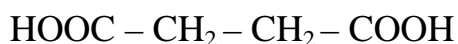
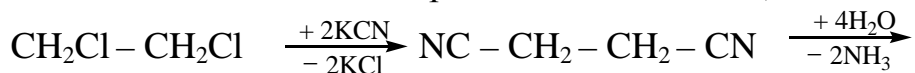
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	етандіова кислота (щавлева)
$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	метитилпентандіова кислота
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	малонова (пропандіова)
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	янтарна (бутандіова)
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	адипінова (гександіова)

Добування.

1. Окислення первинних двохатомних спиртів:



2. З дигалогенпохідних через ціаністі похідні (омилення динітрилів):

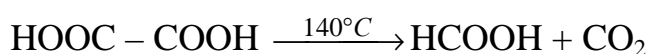


Хімічні властивості.

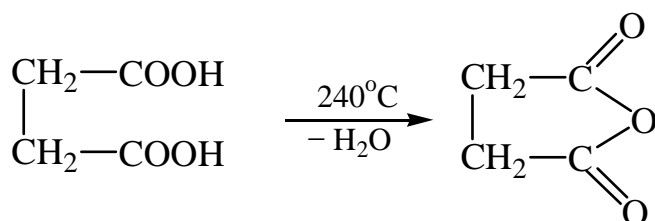
1. Утворення кислих і середніх солей:



2. Розклад (декарбоксілювання):



3. Утворення циклічних похідних (ангідридів):



щавлевий (янтарний)
ангідрид

Окремі представники.

Щавлева кислота у вигляді $\text{HOOC} - \text{COOH}$ міститься у щавлі.

Розкладається:



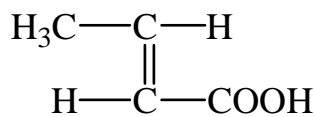
Янтарна є у неспілому винограді.

Адипінова міститься в соку ріпи.

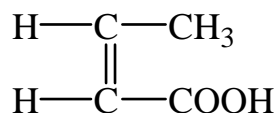
1.3. Одноосновні ненасичені карбонові кислоти.

Крім ізомерії будови вуглецевого ланцюга та за місцем подвійного зв'язку, їм властива просторова (цис-, транс) ізомерія. Так, кислот з 4 атомами вуглецю є 4:



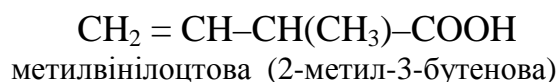


трансізомер
(кротонова кислота)



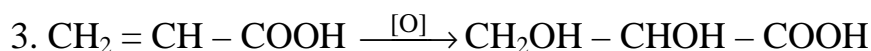
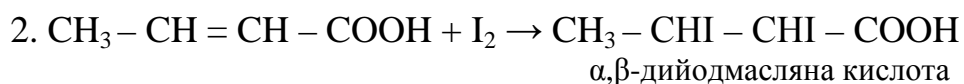
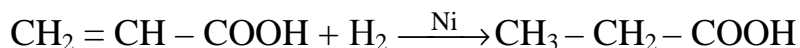
цисізомер
(ізокротонова кислота)

За *раціональною* номенклатурою одноосновні ненасичені карбонові кислоти називають, виходячи з назви першого члена гомологічного ряду одноосновних ненасичених кислот – акрилової:



Хімічні властивості.

1. Приєднання водню (гідрування):



утворюється α,β -диоксипропіонова кислота при обережному окисленні, а при різкому – розпад по подвійному зв'язку.

Окремі представники.

Найважливіша ненасичена кислота – олеїнова ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$).

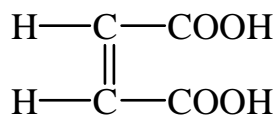


Двохосновні ненасичені кислоти.

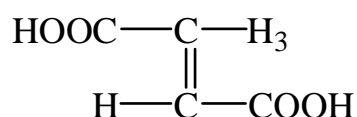
Найпростіший представник – етилендикарбонова кислота:



Існує у вигляді двох ізомерів (геометричних):

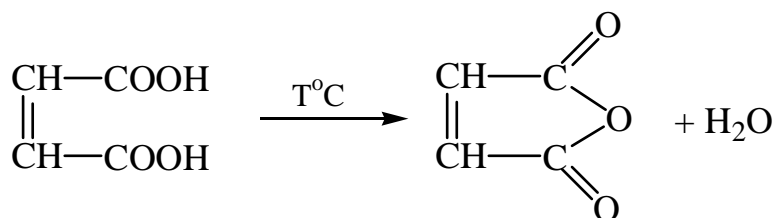


малеїнова (цис-)



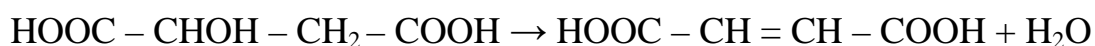
фумарова (транс-)

Добута синтетично, у природі її немає. При нагріванні малеїнової кислота перетворюється в малеїновий ангідрид:



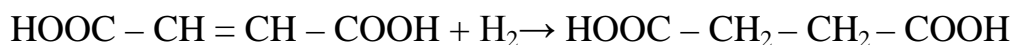
Малеїнова кислота – кристалічна речовина з температурою плавлення 130,5°C, легко розчиняється у воді. Фумарова має температуру плавлення 288°C, у воді розчиняється погано. Багато її у грибах.

При нагріванні яблучної кислоти виділяється вода і утворюються фумарова і малеїнові кислоти:

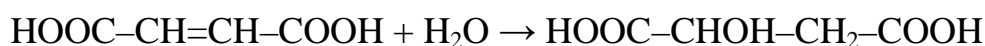


При слабкому обережному нагріві утворюється переважно фумарова кислота, а при сильному – малеїнова.

В результаті відновлення обидві кислоти утворюють одну – янтарну:



Воду вони приєднують з утворенням яблучної кислоти:



1.4. Ароматичні карбонові кислоти.

Це похідні бензолу, в ядрі якого один або кілька атомів водню заміщені карбоксильними групами. Кислоти, в яких –COOH група міститься в бічному ланцюгу ароматичного ядра, є жирно-ароматичними.

Номенклатура.

За *раціональною* номенклатурою кислоти називають, виходячи з назви бензойної кислоти, позначаючи усі групи (крім карбоксилу), які заміщали атом гідрогену: C₆H₅-COOH – бензойна кислота (бензенкарбонова кислота); C₆H₄SO₃-COOH – m-сульфобензойна, C₆H₄NO₂-COOH – o-нітробензойна.

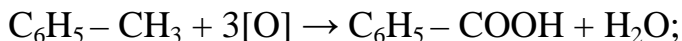
Назви кислот з карбоксилем у бічному ланцюгу утворюють від назв відповідних кислот жирного ряду: C₆H₅-CH₂-COOH – фенілоцтова.

Фізичні властивості.

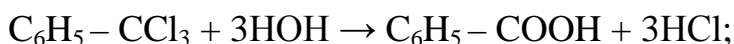
Ароматичні кислоти – тверді кристалічні речовини з температурою плавлення більше 100°C. C₆H₅–COOH – температура плавлення 125°C, сублимується, антисептик (медицина, консервація).

Добування.

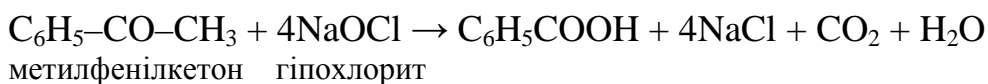
Основний спосіб отримання – окислення толуолу (KMnO₄ в кислоті, 140°C):



Або гідролізом галогенопохідних:

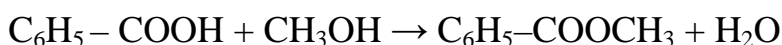
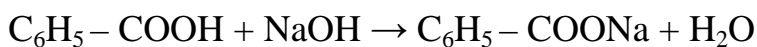


Або окисленням:

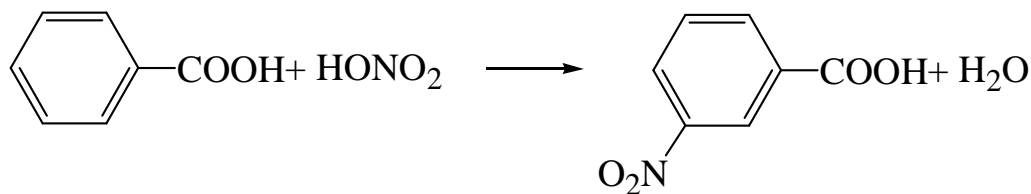
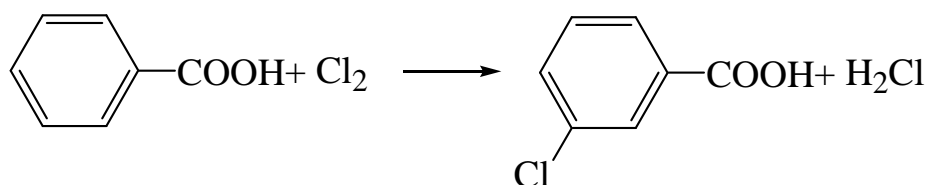


Хімічні властивості.

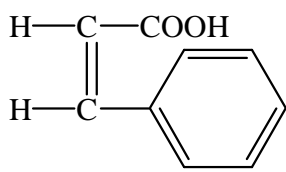
1. Реакції карбоксильної групи (утворення солей і складних ефірів):



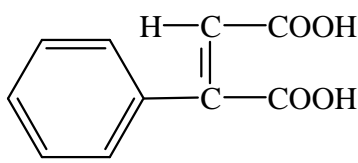
2. Реакції заміщення в бензольному ядрі:



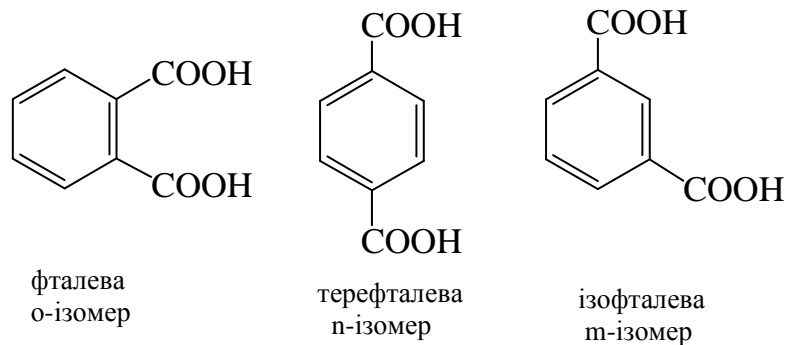
Із одноосновних ненасичених жирно-ароматичних кислот найбільше значення має корична кислота. Найпростішими представниками двохосновних ароматичних карбонових кислот є:



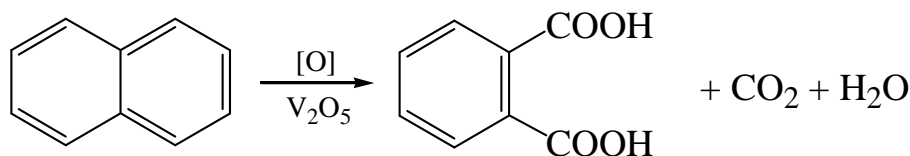
цис-корична



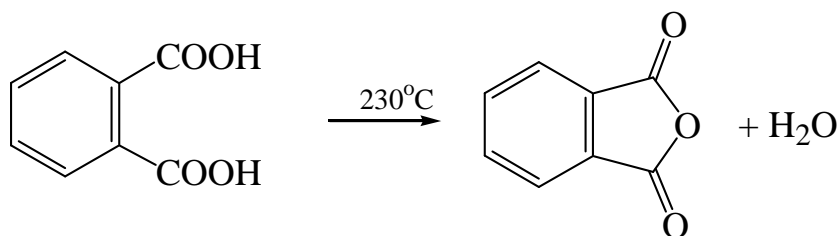
транс-корична



У промисловості фталеву кислоту добувають окисненням нафталіну киснем повітря при 480°C:



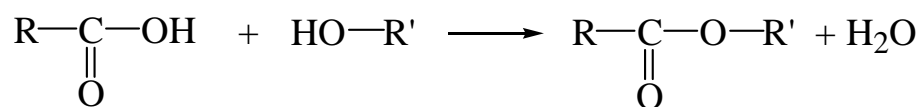
При нагрівання більше 199°C фталева кислота утворює ангідрид:



Разом з кислотою утворюють масляну основу для синтетичних барвників.

2. Складні ефіри.

Це сполуки, що утворюються із карбонових кислот і спиртів в результаті відщеплення води:



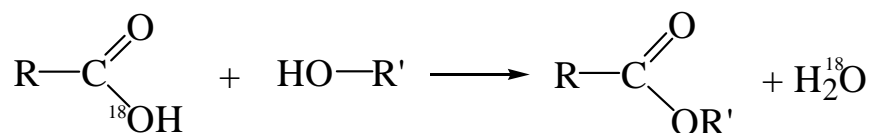
Номенклатура.

За *раціональною* номенклатурою складні ефіри називають, виходячи з назв кислоти і спирту: $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ – оц.товоетиловий ефір.

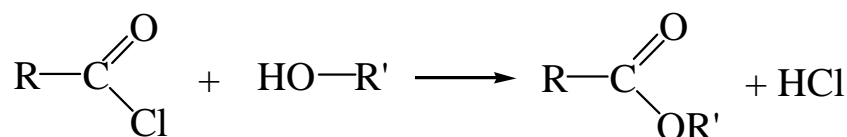
За *міжнародною* номенклатурою – до назви карбонової кислоти додають "-ат" замість "-ова" $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{OCH}_3$ (метилацетат).

Складні ефіри поширені в природі (запах квіток, плодів, ягід, жири). Основний спосіб синтезу – взаємодія спиртів з кислотами (етерифікація етер – лат ефір).

За допомогою мічених атомів (важкого ізотопу ^{18}O) було встановлено, що вода утворюється за рахунок атома Н спирту і групи OH^- кислоти:



Складні ефіри утворюються також при взаємодії спирту і галогенангідриду кислоти:



Фізичні властивості.

Леткі, легші за воду рідини. Більшість мають приємний запах фруктів, етилформіат $\text{H}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ має запах рому, $\text{H}-\text{CO}-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ – вишні, ізоамілформіат – груш. Застосовують їх для добування ліків, в харчовій і парфумерній промисловості.

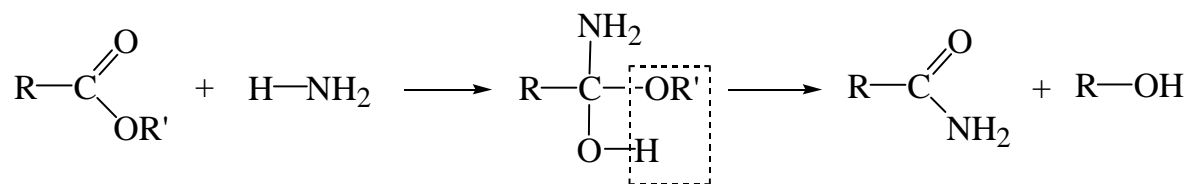
Температура кипіння і плавлення складних ефірів нижчі, ніж у вихідних карбонових кислот, у воді розчинні лише складні ефіри з мінімальною кількістю атомів карбону у молекулі, у спирті і ефірі розчиняються добре.

Хімічні властивості.

1. Гідроліз (омилення) складних ефірів. Зв'язок $\text{O}-\text{R}'$ в молекулі складного ефіру легко розривається навіть при дії води (омилення). Ця реакція відбувається повільно, але якщо додати кислоти (каталізатор), то прискорюється: $\text{R}-\text{COOR}' + \text{HOH} \rightarrow \text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'$

В лужному середовищі реакція відбувається ще швидше.

2. Аміноліз складних ефірів. При дії аміаку молекули складних ефірів розщеплюються з утворенням амідів кислот:



3. Ліпіди.

До ліпідів відносяться жири і жироподібні речовини рослинного і тваринного походження. Звичайно їх поділяють на 2 підгрупи: прості ліпіди (жири) і воски і складні ліпіди - фосфатиди і церебризиди.

Прості ліпіди – жири.

Жири – це суміші складних ефірів, утворені трьохатомним спиртом гліцерином і ВЖК, в молекулах яких є від 4 до 26 атомів карбону.

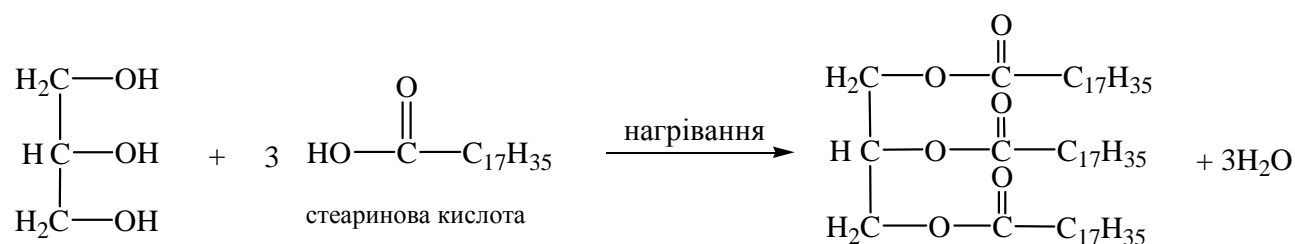
Найважливіші кислоти виділені з жирів:

Капронова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$
Каприлова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$
Капринова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$
Лауринова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$
Міристинова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{COOH}$
Пальмітинова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$
Стеаринова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$
Арахінова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{COOH}$
Олеїнова	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
Лінолева	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

Пальмітинова кислота входить до складу всіх жирів (15-50%).

Добування жирів.

Синтез жирів економічно не вигідний. Тому практичне значення має добування жирів з тварин і рослин. Вперше жир синтезував Бертло в 1854р нагріванням гліцерину з кислотами в запаяних трубках:



Фізичні властивості.

Жири, в молекулах яких переважають насичені кислоти – тверді, а коли переважають залишки ненасичених кислот – рідкі.

Аналітичні характеристики жирів.

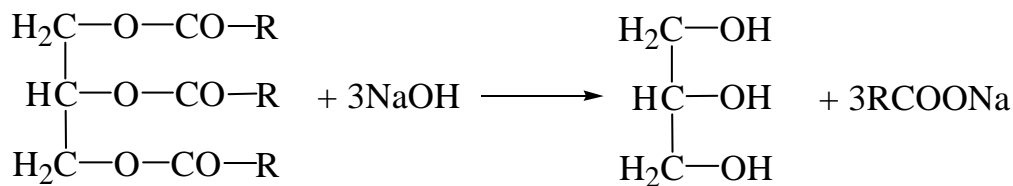
КЧ – кислотне число. Природні жири нейтральні, але при зберіганні із-за окислення або омилення утворююся вільні кислоти. *КЧ* – це кількість мг КОН, яка потрібна для нейтралізації вільних жирних кислот, що містяться в 1 г жиру.

ЧО – число омилення. *ЧО* – кількість мг КОН, яка витрачається на омилення 1г жиру кип'ятінням його з надлишком КОН в спиртовому розчині. *ЧО* чистого триолеїну – 192. Велике *ЧО* вказує на присутність низькомолекулярних, а мале – на присутність більш ВМС, які не омилюються.

ЙЧ – йодне число. *ЙЧ* – це кількість г йоду, яка може приєднатись (за місцем подвійних зв'язків) до 100г жиру. Застосовують розчини ІСІ, ІВr, які більш реакційно здатні, ніж вільний йод. *ЙЧ* є мірою ненасиченості жирних кислот (використовується для оцінки якості висихаючі олій).

Хімічні властивості.

1. Омилення лугами. Омилення лугами приводить до утворення солей ВЖК (тобто мила) і гліцерину:



2. Омилення водою. Трудність полягає в тому, що жири погано розчиняються у воді і поверхня контакту жиру і води дуже мала. Луги здатні утворювати емульсії жирів, внаслідок чого поверхня стикання жиру з водою значно збільшується. При високій температурі і тиску розчинність жирів у воді значно підвищується. Продуктами реакції є ВЖК і гліцерин (у водному шарі).

3. Омилення за допомогою ферментів. У тваринних і рослинних організмах є ферменти ліпази, які легко гідролізують жири. В кишечнику жири омилюються і всмоктуються у вигляді гліцерину і мил. Вони надають організму значно більше енергії, ніж білки і вуглеводи.

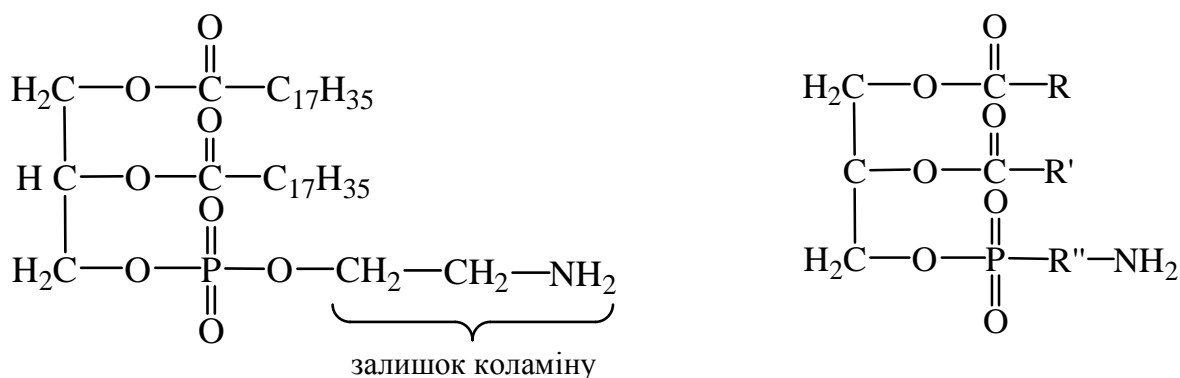
4. Гідрогенізація жирів. Це процес приєднання водню до залишків ненасичених кислот з утворенням насичених. Каталізатор - порошок Ні. Утворюється маргарин. При зберіганні жири гіркнуть під впливом ферментів або мікроорганізмів (утворююся вільні жирні кислоти, альдегіди та кетони).

5. Висихання олії. Деякі олії, що містять гліцериди кислот з 2 і більше подвійними зв'язками, в результаті окислення утворюють прозорі плівки (полімеризуються). До висихаючих олій відносять льняну, конопляну. Напіввисихаючі олії містять меншу кількість ненасичених кислот – соняшникова.

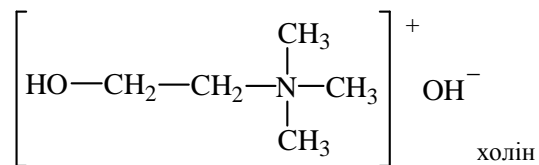
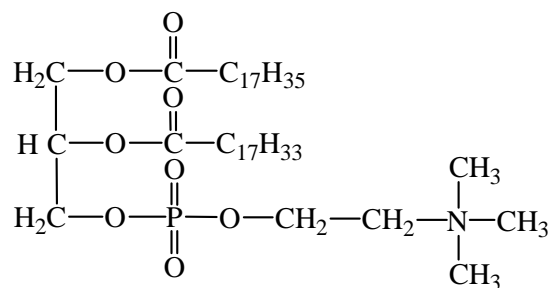
Складні ліпіди.

Якщо жирові відкладення складається переважно з гліцеридів, то тканини головного і спинного мозку містять складні структурні одиниці, побудовані з білка, холестерину і фосфоліпідів – фосфатидів.

Фосфатиди – ліпіди, подібні до жирів, але замість одного з залишків ВЖК містять залишок фосфорної кислоти., ефіроподібно зв'язаної з аміноспиролом. Як аміноспирти до їх складу часто входять коламін і холін, тому фосфатиди поділяють на лецитини і цефаліни. Лецитини – це складні ефіри



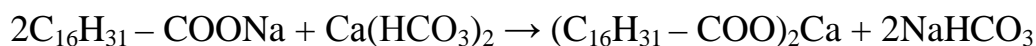
гліцерину, в молекулі якого 2 гідроксильні групи заміщено на залишки двох різних жирних кислот (стеаринової і олеїнової). А третя – на залишок складного ефіру фосфорної кислоти і холіну. Найбільше лецитину є в мозку тварин, нервових тканинах, спермі, жовтку яйця. У рослин – в насінні і проростках.



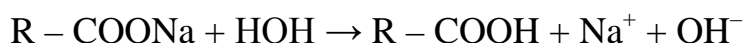
Цефаліни – складні ефіри гліцерину, побудовані так само, як і лецитини, але замість холіну міститься коламін (або етаноламін). Кефаліни вперше були виділені з головного мозку.

4. Мила.

Це солі вищих жирних кислот (ВЖК). Натрієві мила – тверді, калієві – рідкі. При пранні в твердій воді, що містить солі Ca і Mg, велика частина мила втрачається, випадаючи в осад у вигляді пластівців, оскільки солі ВЖК і лужноземельних металів (Ca, Mg і Ba), а також важких металів не розчиняються у воді:

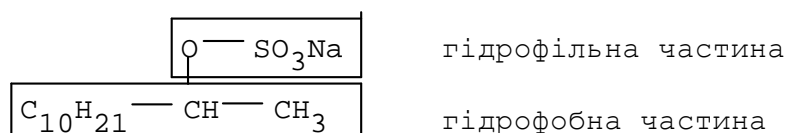


Під час розчинення мил відбувається їх гідроліз, внаслідок чого водні розчини мил мають лужну реакцію:



Бруд у більшості випадків містить жири з різними добавками. Молекули мил складаються з довгого вуглеводневого радикала і карбоксильної групи. При утворенні емульсії молекули мила розміщуються навколо крапельки жиру (бруду) так, що вуглеводневі радикали (гідрофобні кінці молекул) обернені до крапельки, а карбоксильні групи (гідрофільні) – до водної фази. Внаслідок цього кожна крапля жиру набуває негативного заряду і намагається відштовхнутися від інших таких крапель, що призводить до утворення стійкої емульсії.

Є й інші миючі засоби – зокрема складні ефіри вищих спиртів і H_2SO_4 (натрієва сіль ефіру додецилового спирту).



5. Воски.

Складаються переважно з ефірів вищих насичених або ненасичених кислот (рідше двохатомних спиртів). І кислоти, і спирти містять переважно парну кількість атомів С ($C_8 - C_{36}$). Крім цього, воски завжди містять вільні кислоти, спирти і часто вуглеводні.

До рослинних відноситься карнаубський віск (віск пальмового листа, Бразилія), віск стебел льону.

До тваринних – спермацет (добувають з спермацетового масла кашалота). Тверда речовина складається переважно із цетилового ефіру пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$.

Бджолиний віск складається переважно з мірицилового ефіру пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$. Крім цього, в ньому є 10-14% церотинової кислоти $C_{15}H_{31}COOH$ і 12-17% вуглеводнів.

6. Оксикислоти.

Це карбонові кислоти, в молекулах яких крім карбоксильних груп міститься одна або кілька гідроксильних груп. Кількість карбоксильних груп в молекулі кислоти визначає її основність. За кількістю гідроксилів, враховуючи гідроксили карбоксильних груп, визначають атомність оксикислоти. Так, молочна кислота $CH_3 - CHOH - COOH$ - одноосновна двохатомна кислота.

Одноосновні двохатомні оксикислоти.

Мають часто емпіричні назви $CH_3 - CHOH - COOH$ – молочна. Іноді їх називають як оксипохідні відповідних карбонових кислот:

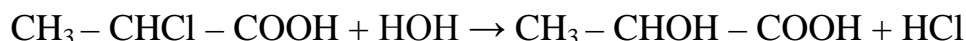
$CH_3 - CHOH - COOH$ (α -оксипропіонова) $HOCH_2 - CH_2 - COOH$ (β -оксипропіонова)

За міжнародною до назви відповідних карбонових кислот додають префікс "окси-" ("гідрокси-") $CH_3 - CHOH - COOH$ – 2-оксипропіонова кислота.

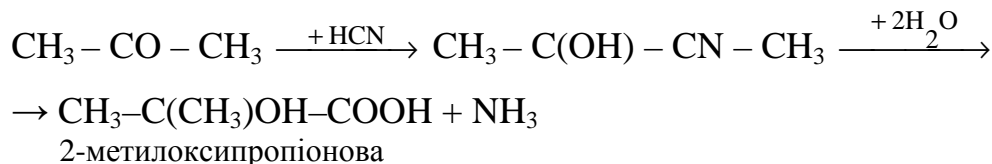
Гомологічний ряд одноосновних оксикислот починається з $HO - COOH$ – оксимурашина (або вугільна кислота); $CH_2OH - COOH$ – гліколева, або оксиоцтова кислота, далі має два ізомери – α -оксипропіонова і β -оксипропіонова.

Способи добування.

1. Гідроліз галогенозаміщених кислот:



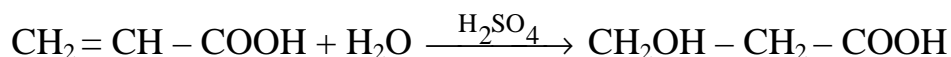
2. Омилення оксинітрилів:



3. Неповне окислення гліколів:



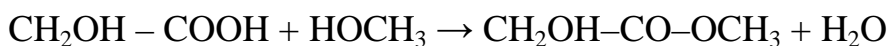
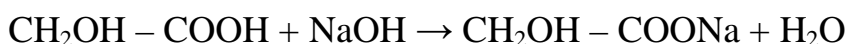
4. Приєднання води до ненасичених кислот – акрилова кислота в присутності сірчаної кислоти приєднує воду з утворенням β-оксипропіонової кислоти:



Фізичні і хімічні властивості.

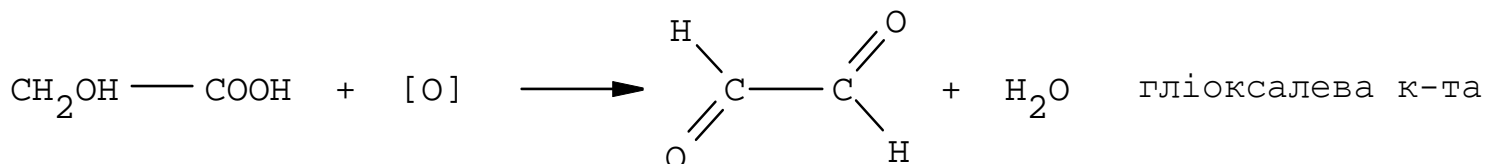
Одноосновні оксикислоти – переважно густі, сироподібні рідини. Всі двохосновні оксикислоти – кристалічні речовини.

1. Утворення солей, складних ефірів, амідів:



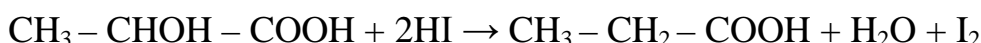
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{COCl} + \text{H}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} - \text{CONH}_2 + \text{HCl}$ – хлорангідрид гліколевої кислоти реагує з утворенням амиду α-оксицтової кислоти.

2. Окислення – оксикислоти перетворюються в альдегідокислоти або кетокислоти:

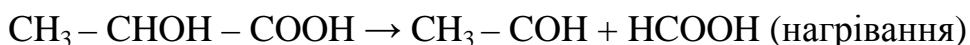


$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (піровиноградна кислота)

3. Реакції, характерні лише для оксикислот. Усі перетворення зумовлені взаємним впливом гідроксильної і карбоксильної груп, особливо коли вони поряд; так, α-оксикислоти відновлюються до карбонової кислоти при нагріванні з концентрованим HI:



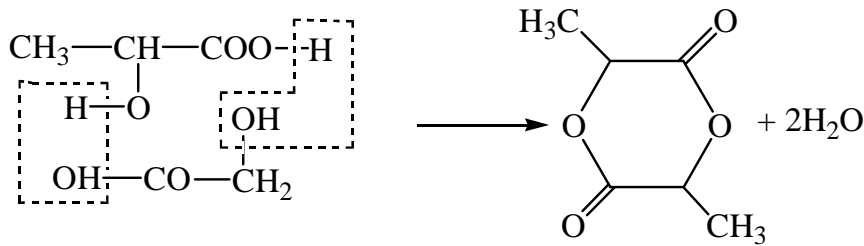
4. При кип'ятінні з розбавленими кислотами α-оксикислоти розщеплюються з утворенням мурашиної кислоти:



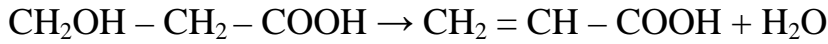
α-,β-,γ- і δ-оксикислоти по-різному відносяться до нагрівання.

α-оксикислоти при нагріванні відщеплюють воду з утворенням лактидів

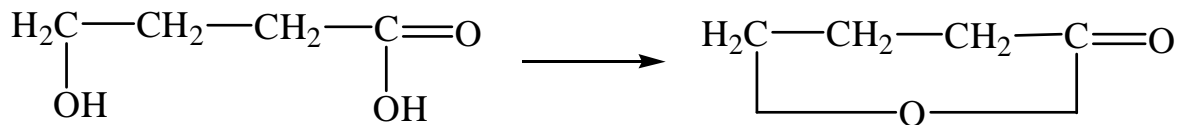
- циклічних складних ефірів:



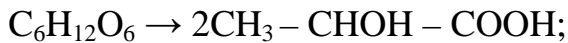
β -оксикислоти виділяють воду і утворюють ненасичені кислоти:



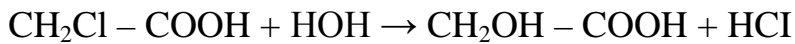
γ і δ -оксикислоти при нагріванні утворюють лактони – внутрішні складні ефіри:



Гліколева кислота $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$ міститься в неспілому винограді, листках дикого винограду. Отримують кислоту в результаті бродіння цукристих речовин (молочної кислоти):



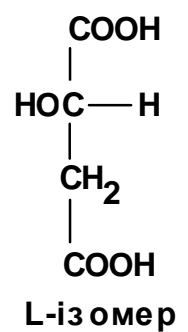
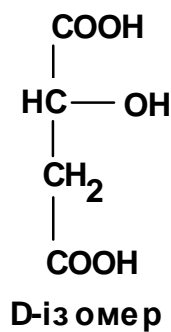
Отримують з монохлороцтової кислоти:



Двохосновні трьохатомні оксикислоти.

Яблучна (монооксиянтарна кислота).

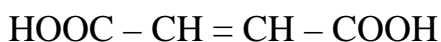
У природі міститься лівообертаюча яблучна кислота (яблука, плоди горобини). Це кристалічна речовина, яка розчиняється у воді і спирті. При відновленні яблучна кислота утворює янтарну



(бурштинову) кислоту: $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$

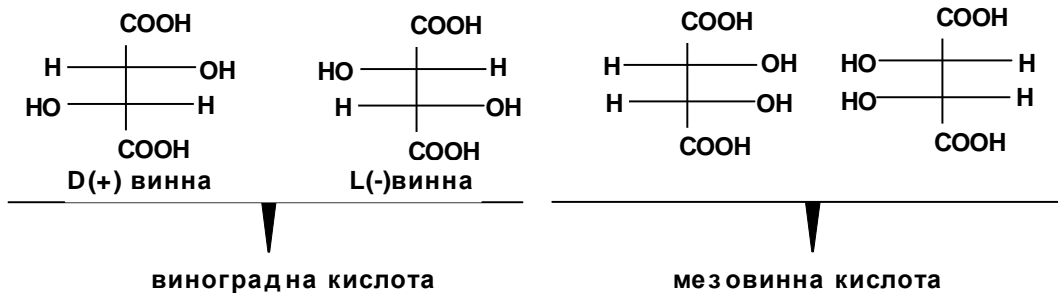
При дегідратації – етилендикарбонові кислоти (малеїнову і фумарову)

Під час синтезів утворюється рацемічна яблучна кислота (температура плавлення становить 180°C).

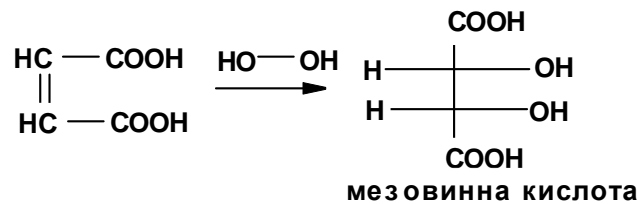


Двохосновні чотирьохатомні оксикислоти.

Найважливіші винні кислоти, які відрізняються просторовою конфігурацією. Диоксиянтарна (диоксибурштинова), або винна кислота, має два асиметричні атоми вуглецю. Кожному асиметричному атому відповідають два антиподи і один рацемат.

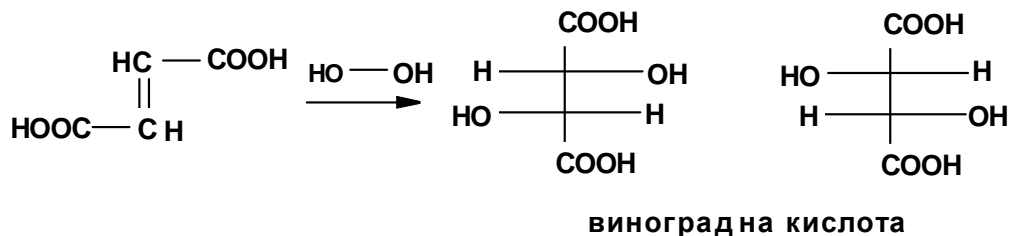


Природна винна кислота дістала назву виннокам'яна, за джерелом, з якого вона була вперше виділена Шеєле – з "винного каменю" (осаду, що випадає в бочках виноградного вина).



При нагріванні з водою поступово перетворюється в оптично неактивну мезовинну (або антивинну) кислоту, а далі теж в оптично неактивну виноградну кислоту.

Синтетично добувають при приєднанні перекису водню до малеїнової і фумарової кислот – утворюються мезовинна і виноградна кислоти:

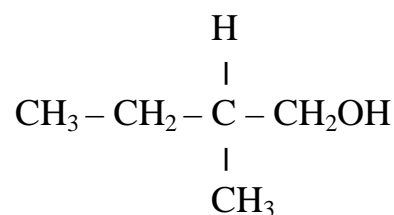


7. Оптична активність органічних речовин.

Світло (електромагнітні хвилі) коливається перпендикулярно до напрямку поширення. Коли пропустити світло крізь призму, то промінь вийде поляризованим (в площині поляризації). Серед сполук, які існують у природі,

зустрічаються речовини, здатні обертати площину поляризації світла - оптично активні речовини.

У 1874р голландський хімік Вант-Гоф і французький вчений Ле-Бель встановили, що в молекулах всіх оптично активних речовин міститься принаймні один атом карбону, зв'язаний з чотирма різними замісниками. Це – асиметричні атоми карбону. Оптичну активність вимірюють за допомогою поляриметра.



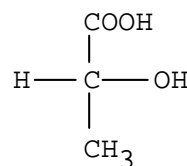
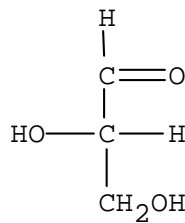
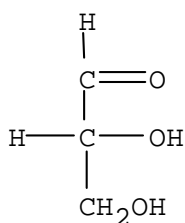
Молочна кислота $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ зустрічається в трьох формах – одна обертає площину поляризації світла вправо (за годинниковою стрілкою – правообертаюча, виділена з м'язів тварин); друга – вліво (проти годинникової стрілки) – лівообертаюча молочна кислота. Виділяється бактеріями при ферментації сахарози.

Ізомери, які відрізняються знаком обертання площини поляризації світла - оптичні антиподи (енантіомери).

Молочна кислота з молока (або синтетична) не впливає на поляризоване світло, бо є сумішшю однакових кількостей правої і лівої форм і є оптично неактивною. Така суміш називається рацемічною.

За розміщенням замісників навколо асиметричного атому карбону ці форми кислот є ізомерами. Це – дзеркальна (оптична ізомерія).

При зображенні оптично активних сполук користуються відносною конфігурацією у проекції на площину. У 1891р Фішер запропонував користуватися як стандартом правообертаючим гліцериновим альдегідом, якому приписали D-конфігурацію. Відповідно лівообертаючий антипод -L.



D-гліцериновий альдегід
(*lat dextre* - правий)

L-гліцериновий альдегід
(*lat - laesus* - лівий)

D-молочна кислота

Оптична ізомерія має значення, оскільки органічні сполуки, що беруть

участь у життєвих процесах є складними асиметричними сполуками. В результаті організми засвоюють або виробляють тільки певний тип оптичних ізомерів.

Розділення рацематів проводять такими способами:

1. Фізичний спосіб. При кристалізації рацемати розпадаються на *D*- і *L*-ізомери, які кристалізуються у вигляді енантіомерів, кристали яких можна механічно розділити за їх зовнішнім виглядом

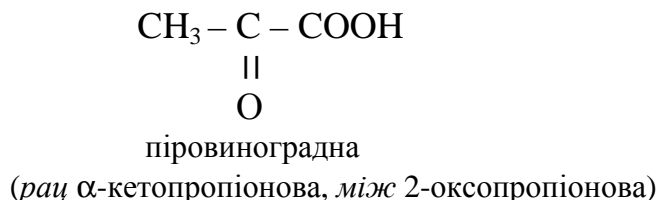
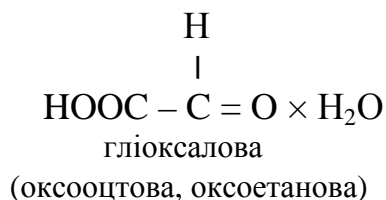
2. Біохімічний спосіб ґрунтується на тому, що певний вид мікроорганізмів в процесі життєдіяльності споживає переважно один оптичний ізомер.

3. Хімічний спосіб ґрунтується на тому, що солі антиподів по різному розчиняються.

8. Альдегідокислоти і кетокислоти (оксокислоти).

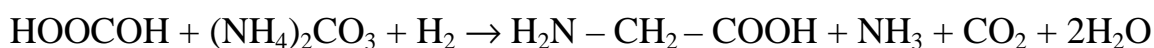
Це похідні карбонових кислот, в молекулах яких крім карбоксильної міститься альдегідна (кетонна) група.

Найпростіші представники:

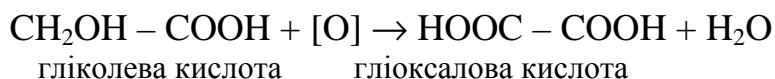


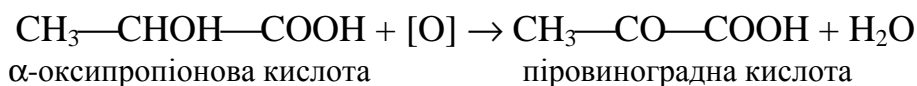
Добування.

Гліоксалева і піровиноградна кислоти досить поширені в природі. Вони є проміжними продуктами обміну речовин в живих організмах. Так, гліоксалева кислота, реагуючи з вуглекислим амонієм, дає початок амінооцтовій кислоті (глікоколю), тобто приймає участь у синтезі білкових речовин (під дією ферментів):

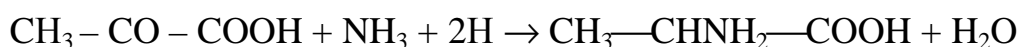


Добувають в основному шляхом окислення оксикислот. В залежності від наявності в молекулі первинної чи вторинної спиртової групи утворюються альдегідокислоти або кетокислоти:





Піровиноградна кислота – рідина з температурою кипіння 165°C, з водою змішується в будь-яких співвідношеннях. Бере участь в утворенні амінокислот:



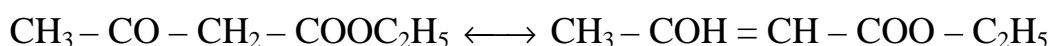
Для піровиноградної кислоти, як і для інших кетокислот, характерна кетенольна таутомерія:



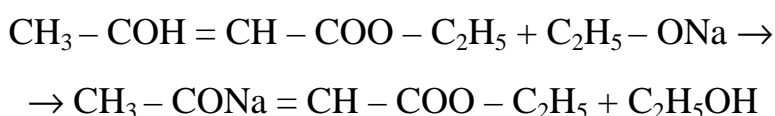
Ацетооцтова кислота (β-кетомасляна) є найпростішою β-кетокислотою:



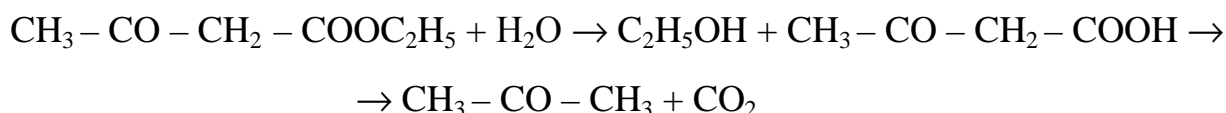
Ацетооцтовий ефір – має практичне значення. Це – рідина з приємним запахом, що кипить при температурі 181°C. Існує у кетонній і енольній формах (92 і 8% відповідно):



Атом гідрогену в гідроксилі енольної форми рухливий:



Натрій-ацетооцтовий ефір ОАЕ здатен до розщеплення (кетонно) під впливом кислот:



або кислотне (під впливом міцних лугів):



Література

1. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – 864 с.
2. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия / Под общ. ред. В.П. Черных. – 2-е изд. – Х., 2007.
3. Ю. А. Овчинников. Біоорганічна хімія. М.: Просвещение, 1987
4. Ю. А. Овчинников. Хімія життя (Вибрані праці). М.: Наука, 1990

5. А. Є. Браунштейн. На стику хімії та біології. М.: Наука, 1987
6. Г. Б. Шульпин. Хімія для всіх. М.: Знание, 1987
7. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Н. І. Штеменко, З. П. Соломко, В. І. Авраменко. – Дніпропетровськ : В-цтво ДНУ, 2003. – 665 с.