

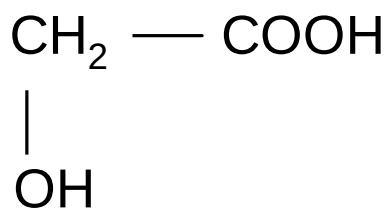
ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

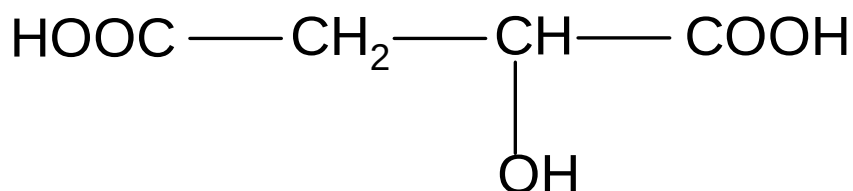


Число COOH - групп определяет основность гидроксикислот.

Число OH -групп определяет атомность гидроксикислот.

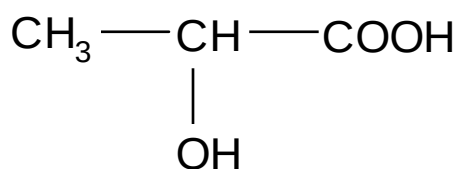


2 - гидроксипропановая кислота ,
гликолевая кислота
одноосновная, двухатомная
соли - гликолаты

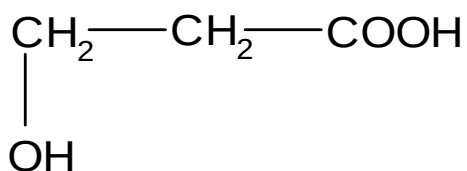


2 - гидроксипропандиовая кислота, яблочная кислота
 двухосновная трехатомная
 соли - малаты

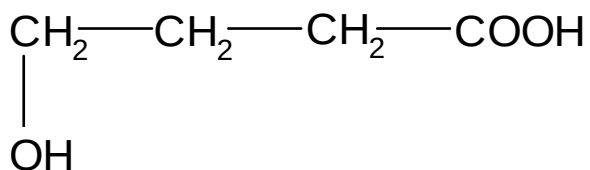
**В зависимости от расположения групп
 –ОН и –СООН различают
 α, β, γ, δ-оксикислоты.**



α - гидроксипропионовая кислота
 молочная кислота



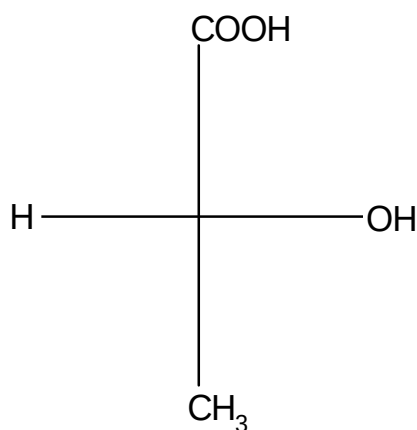
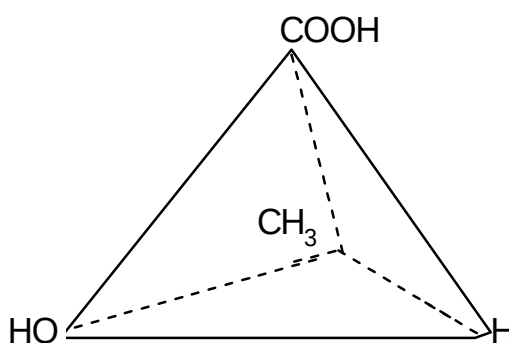
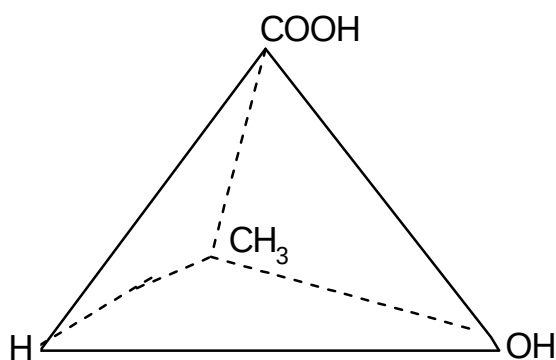
β - гидроксипропионовая кислота



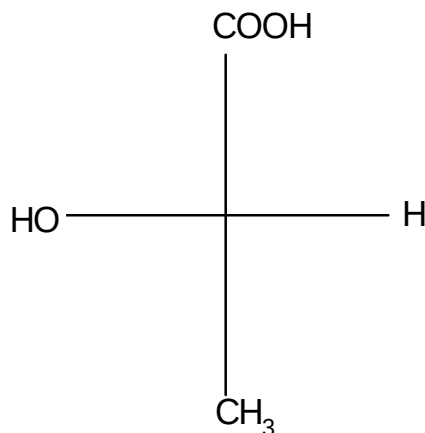
γ - гидроксимасляная кислота

Многие гидроксикислоты содержат один или несколько асимметричных (или хиральных) атомов углерода и существуют в виде оптических изомеров.

Оптические изомеры молочной кислоты



D (-)

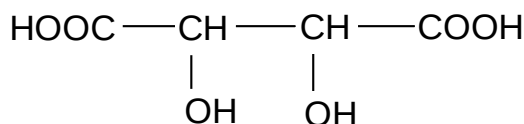


L (+)

D – правовращающий изомер

L – левовращающий изомер

Смесь (1:1) D и L изомеров - рацемат или рацемическая смесь; обозначается ($\pm$).



винная кислота



D – изомер виннокаменная кислота.

Рацемат из D- и L-изомеров - виноградная кислота.

Физические свойства

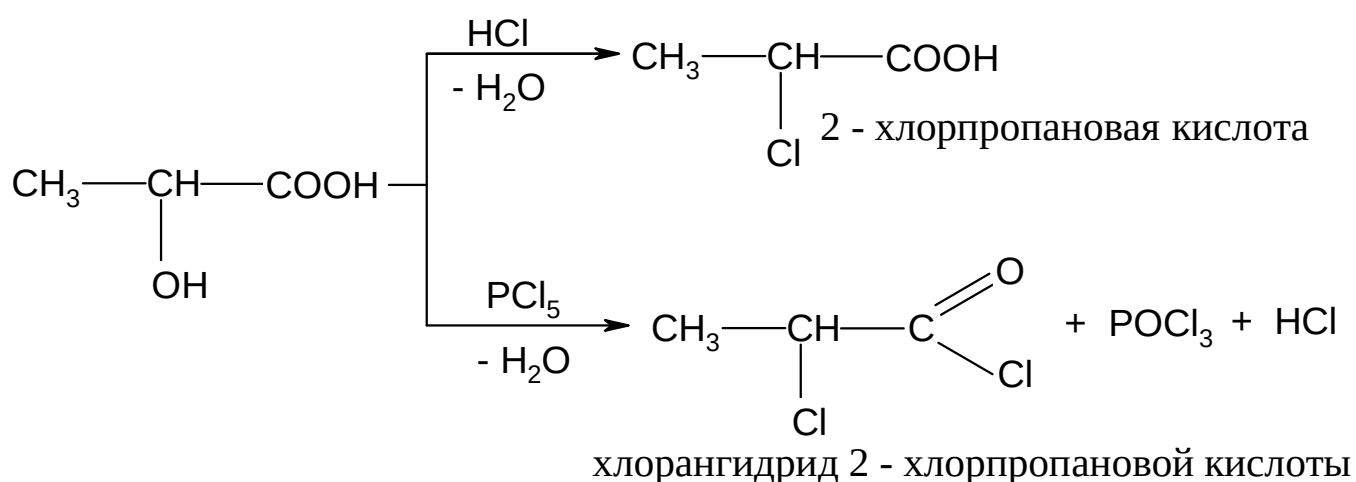
Гидроксикислоты – кристаллические вещества.

Низшие гидроксикислоты из-за сильной гигроскопичности – густые сиропообразные жидкости, хорошо растворимые в воде.

Химические свойства

Гидроксикислоты вступают в реакции, характерные для карбоновых кислот и спиртов.

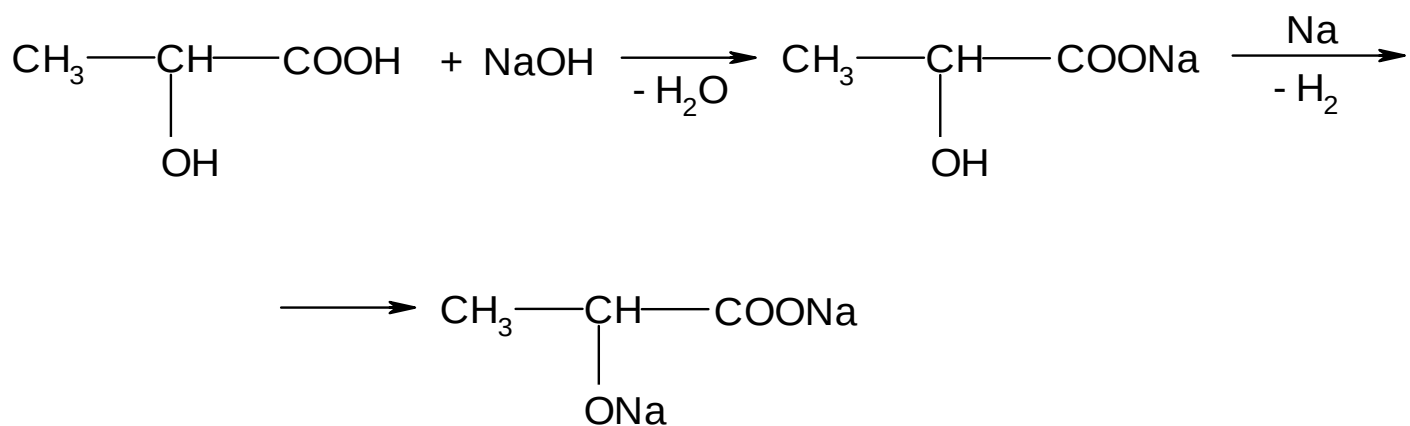
Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксила определяется выбором реагента и условиями реакции.



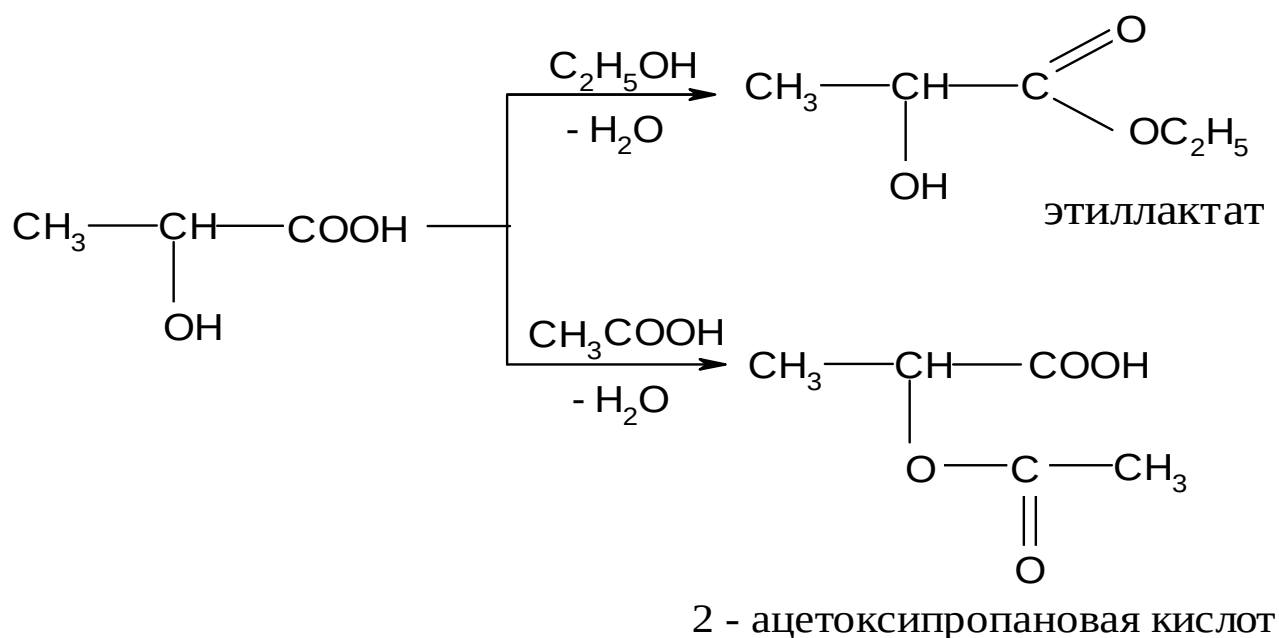
Кислотные свойства.

Гидроксикислоты – более сильные кислоты, чем карбоновые кислоты.

Это объясняется существованием внутримолекулярной водородной связи между группами –ОН и –СООН в α и β-кислотах, а также индуктивным эффектом группы –ОН.

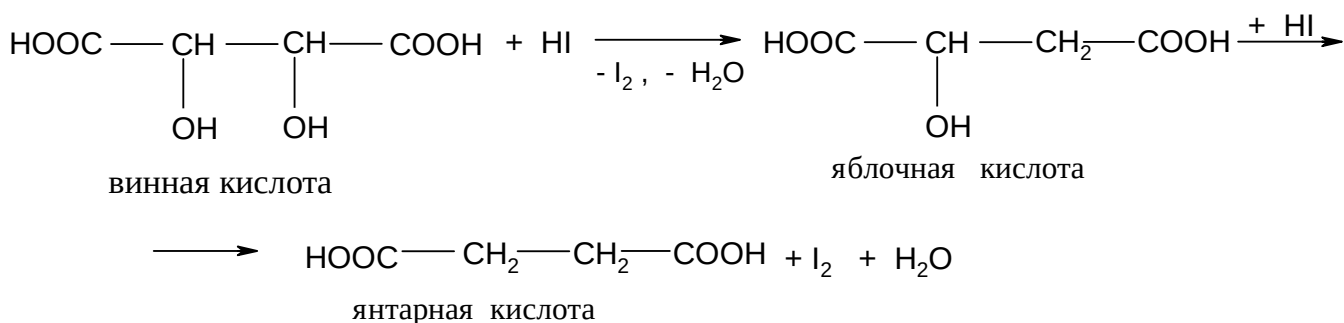
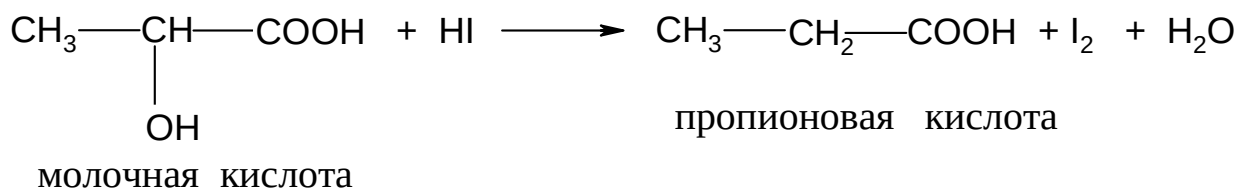


Алкилирование (спиртами) и ацилирование (напр., карбоновыми кислотами):

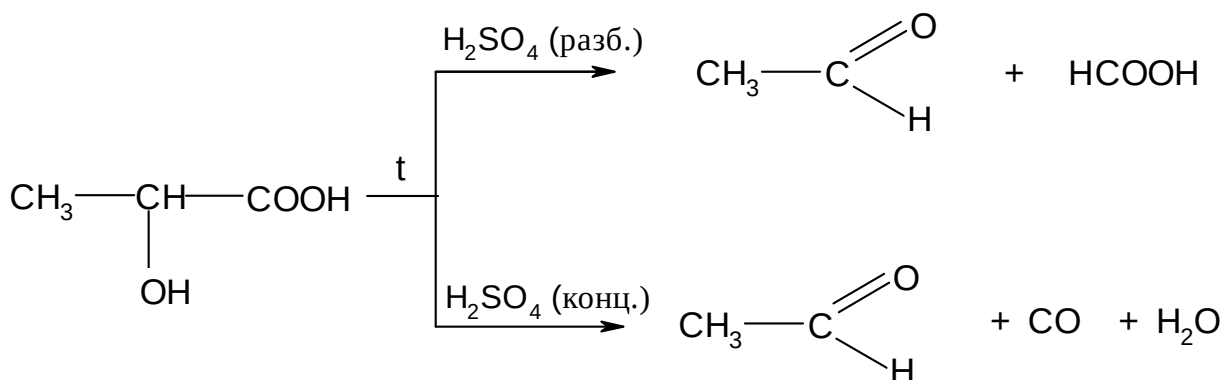


Специфические свойства гидроксикислот.

1. Восстановление:

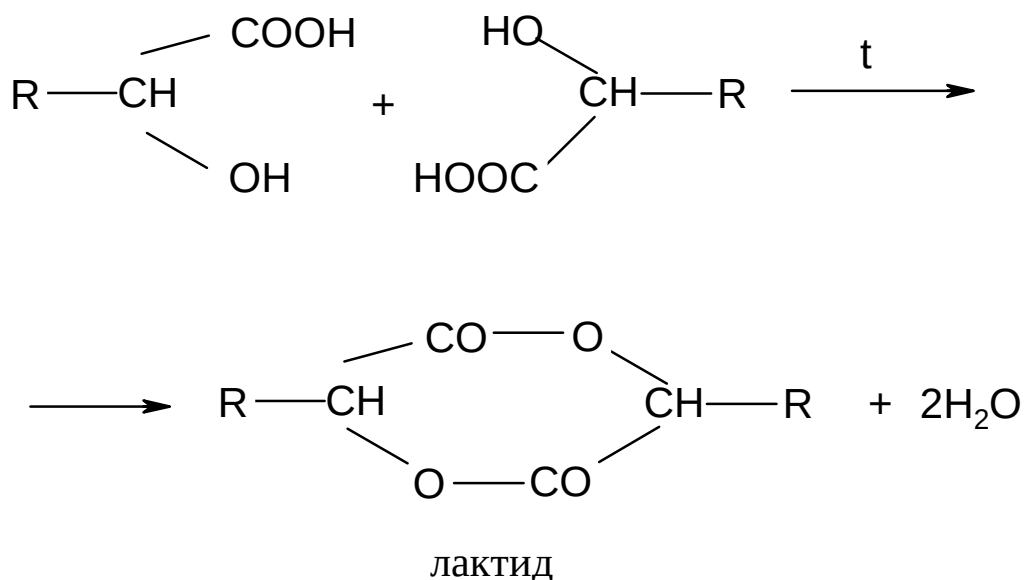


2. Нагревание в присутствии кислот:

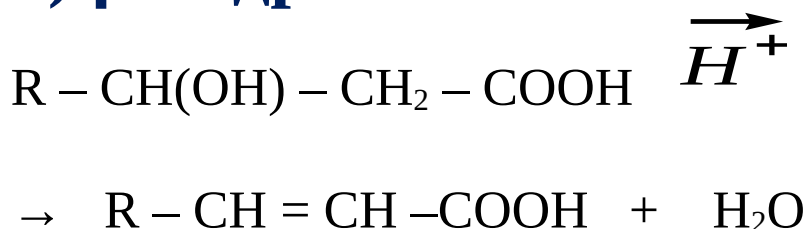


1. Дегидратация

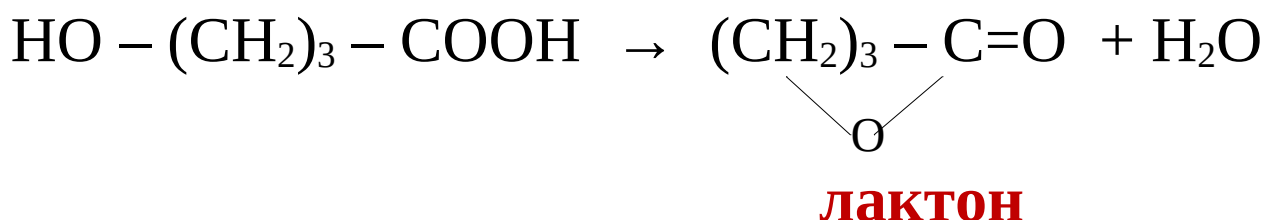
а) α- гидроксикислоты



б) β-гидроксикислота



в) γ и δ-гидроксикислоты



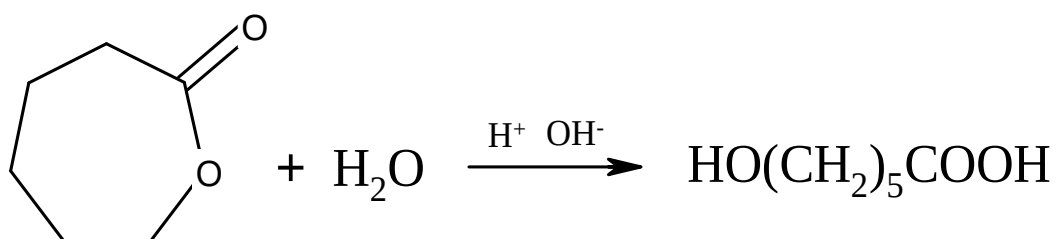
Легкость лактонизации γ и δ – гидроксикислот объясняется

повышенной термодинамической устойчивостью пяти- и шестичленных циклических соединений.

Лактонам присущи многие свойства сложных эфиров.

Так, при нагревании со щелочами или кислотами, а иногда и просто в водном растворе они гидролизуются в соответствующие гидроксикислоты.

Например, гидролиз ϵ -капролактона с образованием 6-гидроксигексановой кислоты :



Наибольшую устойчивость к гидролизу проявляют γ -лактоны.

Лактоны содержатся в молоке и молочных продуктах, в мускусах – в пахучих веществах, облагораживающих и фиксирующих запах парфюмерных композиций.

Оксикислоты широко распространены в природе.

Гликолевая кислота содержится в незрелом винограде, свекле, тростниковом сахаре.

Молочная кислота – продукт жизнедеятельности бактерий.

Кефир, кислое молоко, простокваша – продукты молочнокислого брожения молока.

Молочный сахар (лактоза) превращается в молочную кислоту,

которая свертывает белок (казеин молока).

Из мышц животных выделяется D-молочная (мясомолочная) кислота, которая образуется из глюкозы и накапливается во время работы мышц. Ее предшественником является пировиноградная кислота.

Яблочная кислота найдена в рябине, в незрелых яблоках, в винограде.

Лимонная кислота содержится в свекле, малине, винограде, в лимонах ее 6–7 %.

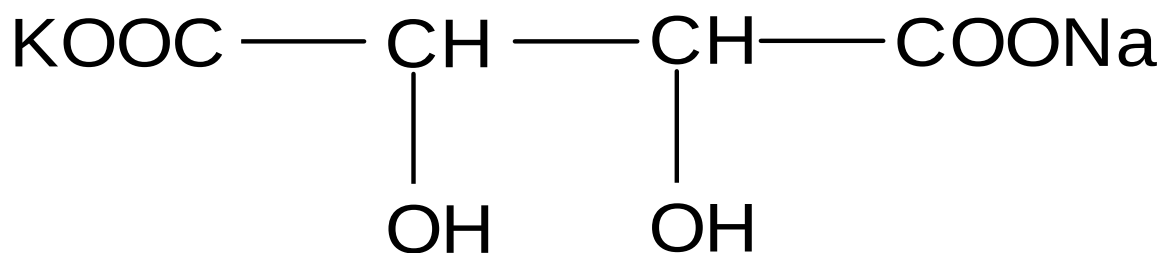
Яблочная и лимонная кислоты – ключевые продукты цикла трикарбоновых кислот в организме.

Винные кислоты. D – винная кислота содержится во многих растениях,

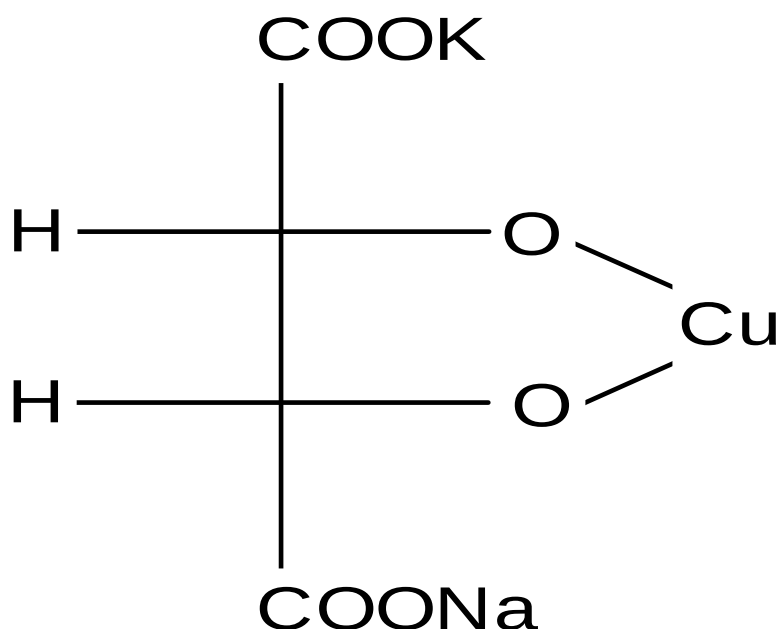
особенно много ее в виноградном соке.

«Винный камень» - это гидротартрат калия, мало растворим в воде.

Двойная соль – тартрат калия – натрия известна под названием **сегнетова соль**



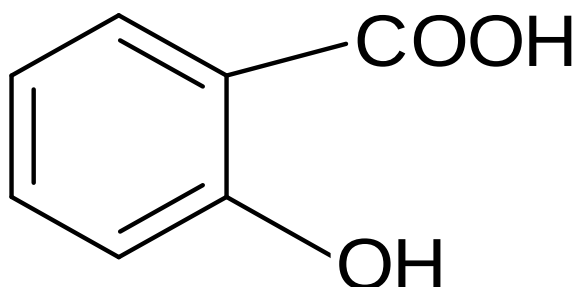
Сегнетова соль образует с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворимое в воде комплексное соединение ярко-синего цвета, которое используется для определения карбонильной группы под названием **реактива Фелинга**



β - и ω -Оксикислоты – промежуточные продукты метаболизма жирных кислот.

γ -Гидроксимасляная, фенолокарбоновые кислоты используются в производстве лекарственных препаратов.

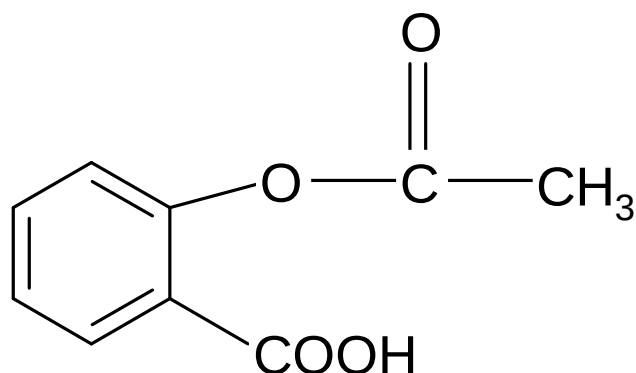
Салициловая кислота —
кристаллическое вещество, плохо
растворимое в воде. Достаточно
сильная кислота ($pK_a = 2,98$);



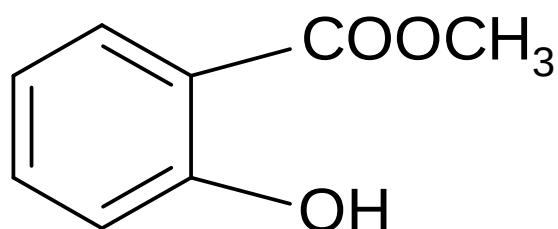
Обладает антисептическими
свойствами.

В медицине более широко
используются производные
салициловой кислоты.

Ацетилсалициловая кислота

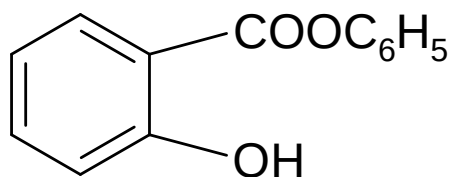


Метилсалицилат:



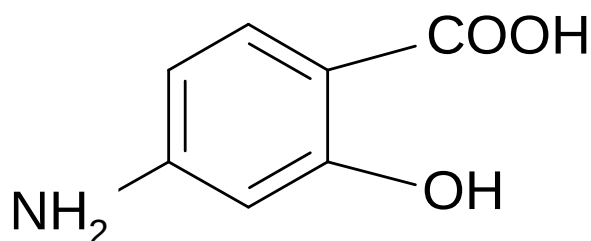
Метилсалицилат используется в виде мазей наружно (из-за сильного раздражающего действия) в качестве обезболивающего и противовоспалительного средства при ревматизме.

Салол (фенилсалицилат):

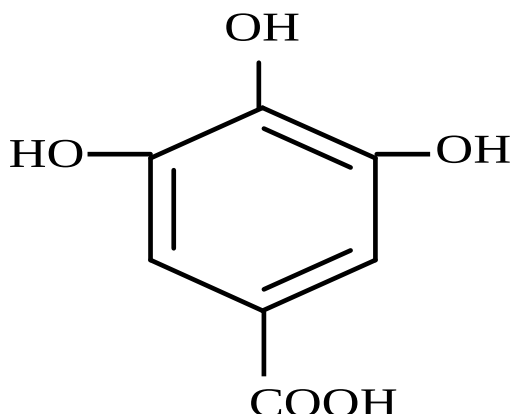


Фенисалицилат — антисептик, рекомендуется при желудочно-кишечных заболеваниях.

п — **Аминосалициловая кислота** используется как противотуберкулезное средство:

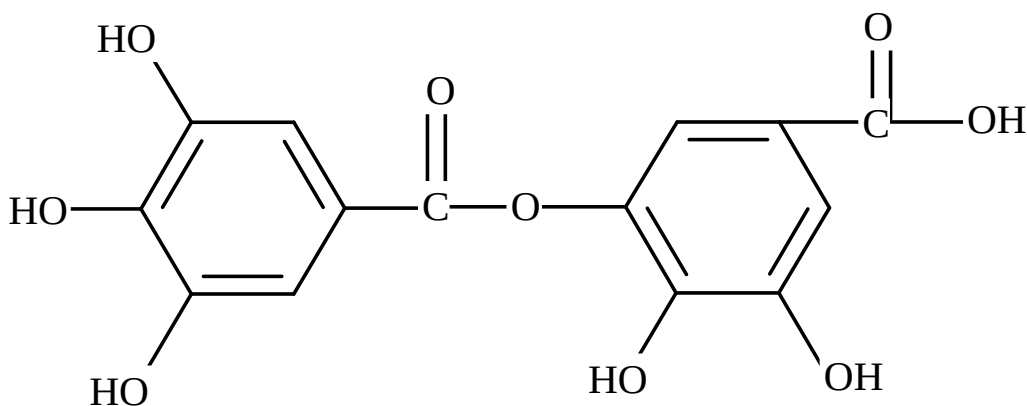


Триоксибензойные кислоты



3,4,5-триоксибензойная кислота
(галловая) (листья чая, кора дуба, корни гранатового дерева)

Сложные эфиры, образованные двумя молекулами ароматических поликислот, в которых одна выступает как кислота, а другая как фенол, называются **депсидами**:
м-дигаллоилгалловая (м-дигалловая) кислота:



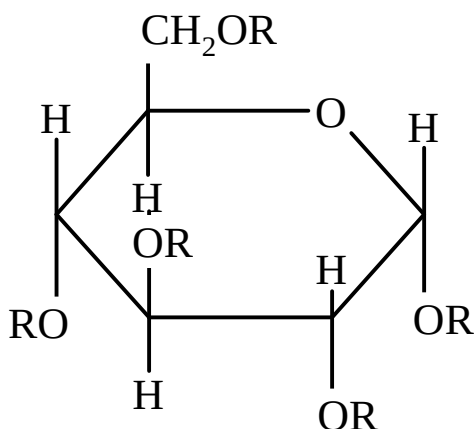
Галловая и м-дигаллоилгалловая кислоты - представители дубильных веществ, выделяемых из некоторых растительных тканей.

Танины – группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество ОН-групп; обладают дубящими свойствами.

Дубящее свойство танинов основано на их способности образовывать прочные связи с белками, полисахарами и другими биополимерами.

Танины – это сложные эфиры галловой кислоты или родственной ей дигалловой и тригалловой кислот с многоатомными спиртами, например, глюкозой.

Общая формула:



**R-остаток галловой или
м-галоилгалловой кислоты**

Оксокислоты

Это соединения, содержащие в молекуле карбоксильную ($-\text{COOH}$) и карбонильную ($-\text{C} = \text{O}$) группы.

Классификация:

Альдегидокислоты
– $\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COOH}$.

$\text{OHC}-\text{COOH}$ – глиоксиловая кислота
(глиоксолаты)

$\text{OHC} - \text{CH}_2 - \text{COOH} -$
формилуксусная кислота

Кетокислоты $\searrow \text{C}=\text{O}, -\text{COOH}.$

$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{COOH} -$ пировиноградная
кислота (пируваты)

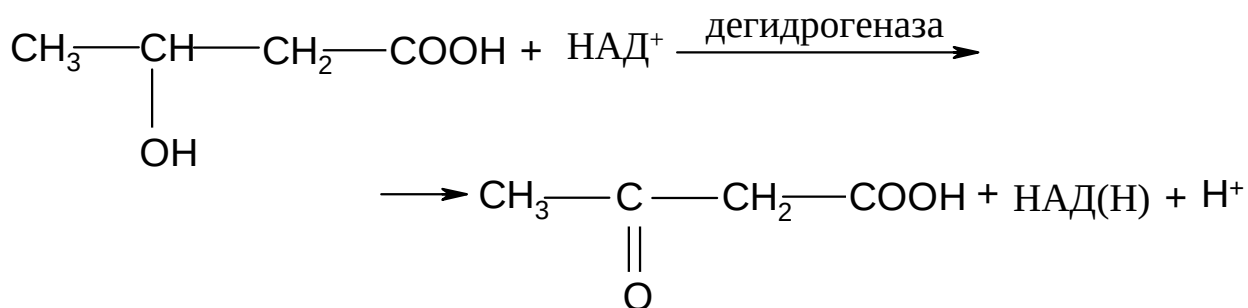
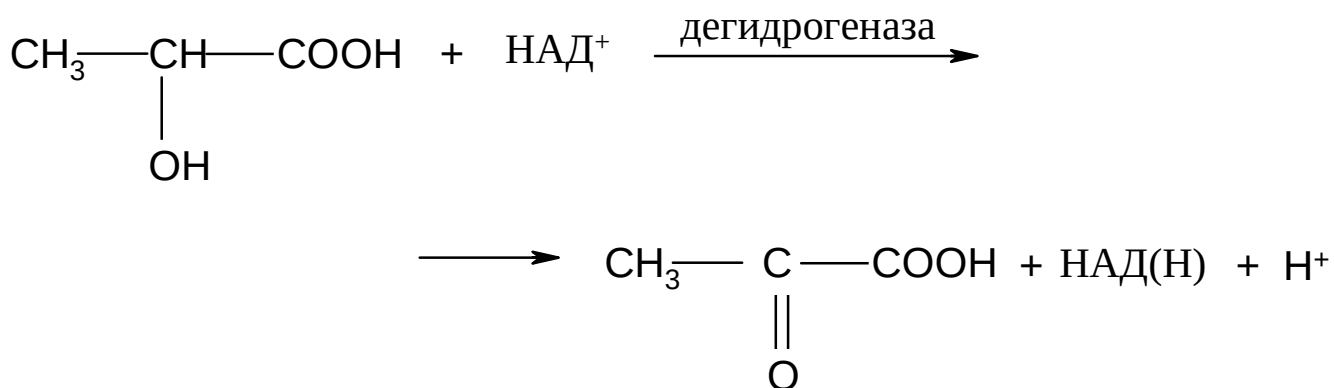
$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{COOH} -$
ацетоуксусная кислота (ацетоацетаты)

$\text{HOOC} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{COOH} -$
щавелевоуксусная кислота
(оксолоацетаты)

$\text{HOOC} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} -$
 α – кетоглутаровая кислота
(α -оксоглутараты)

В зависимости от положения
функциональных групп различают
 α , β , γ , δ -оксокислоты.

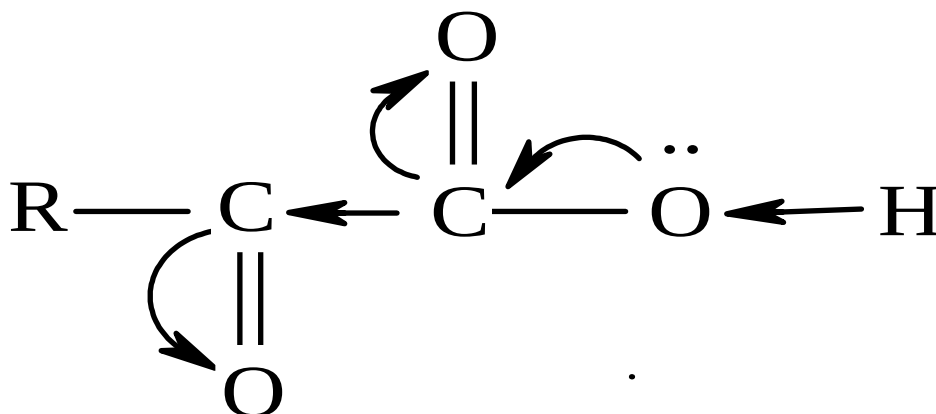
Получение в организме



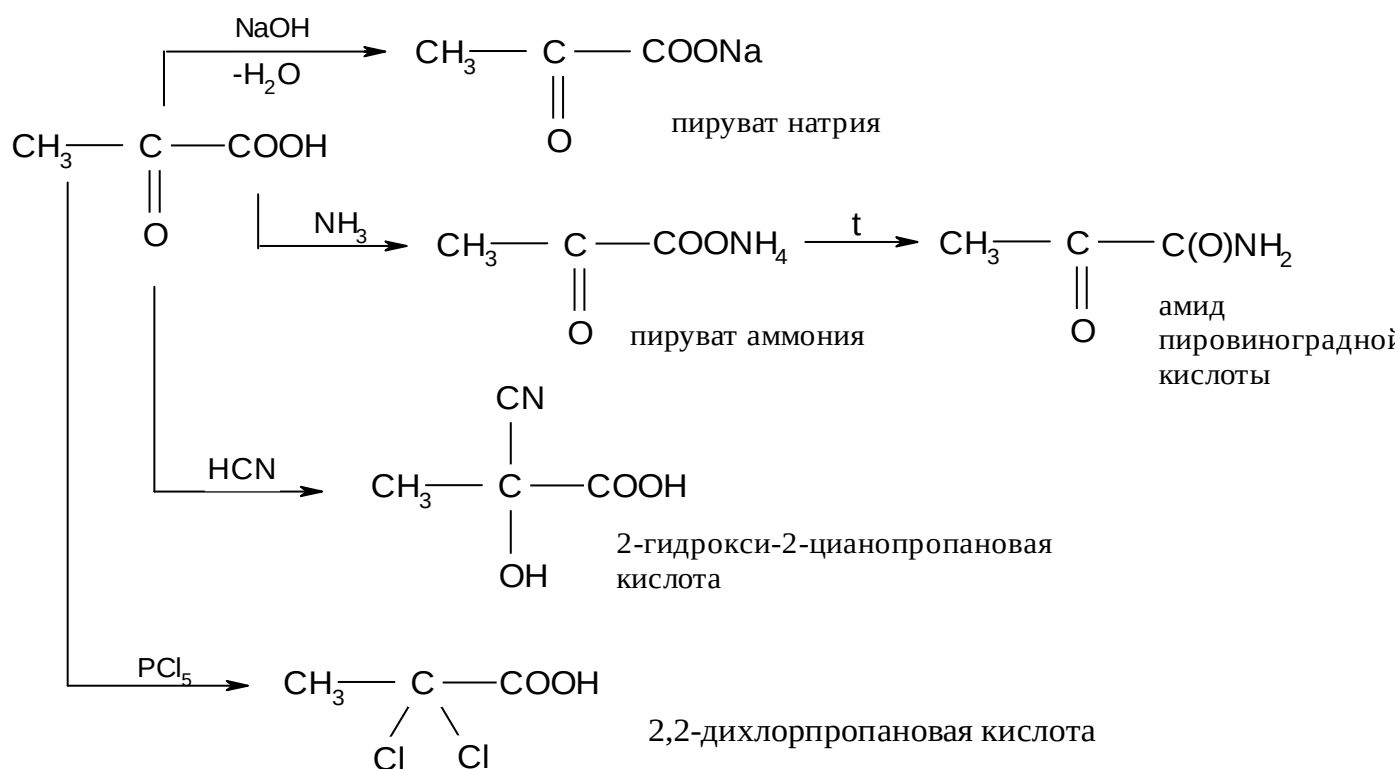
Оксокислоты **сильнее**
соответствующих карбоновых и
гидроксикислот, что связано с

отрицательным индуктивным влиянием карбонильной группы.

Самые сильные **α -оксокислоты**

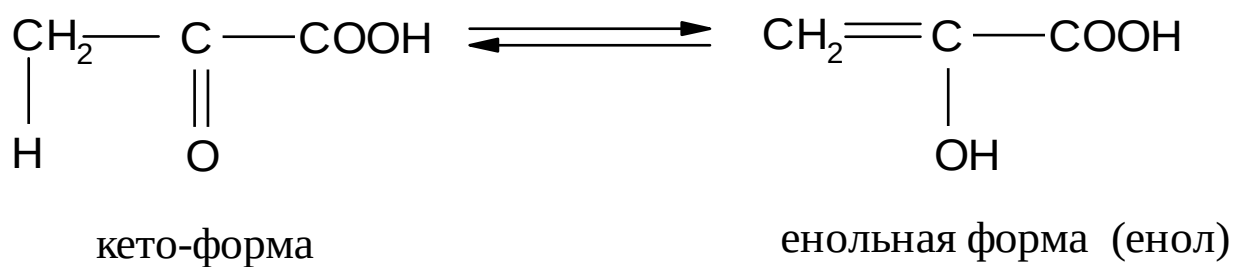


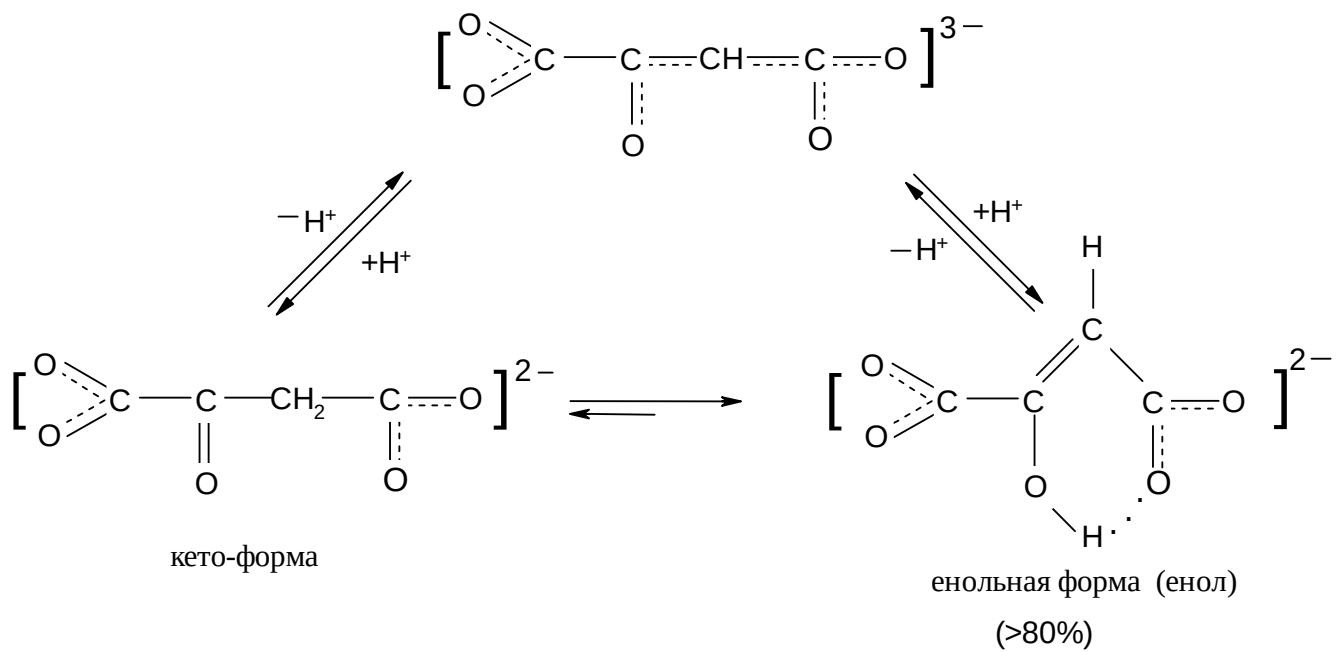
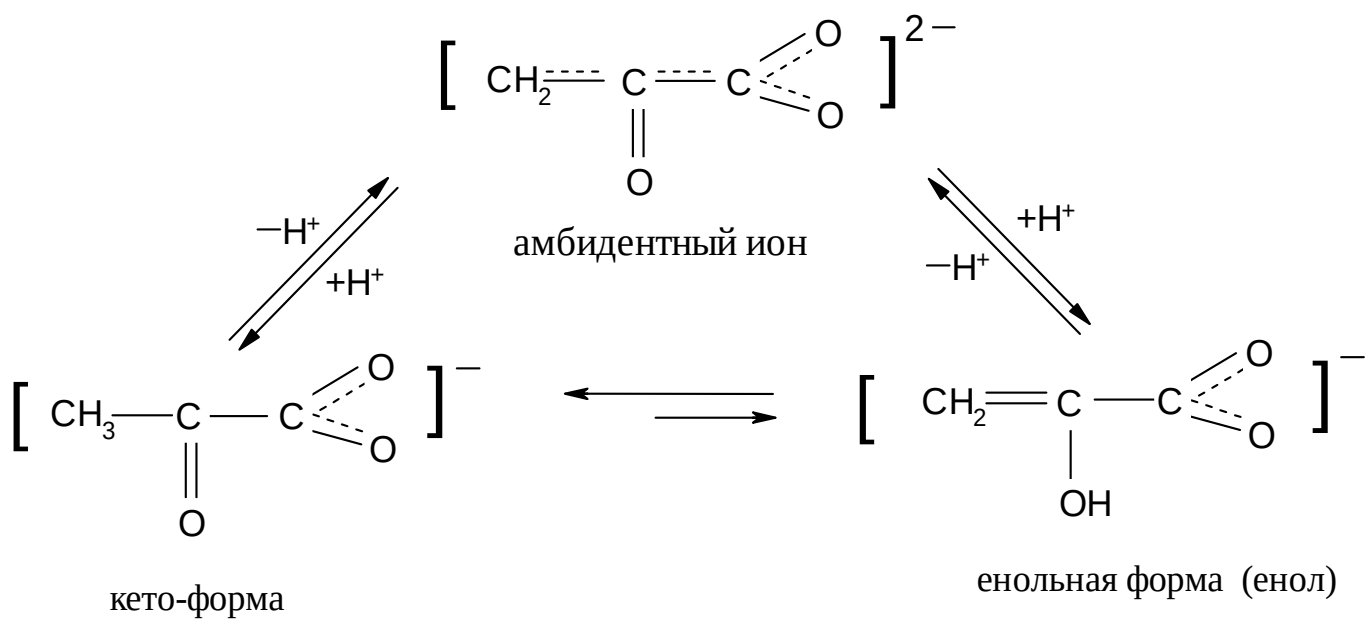
Альдегидо- и кетокислоты вступают в реакции, характерные для карбоновых кислот и карбонильных соединений.



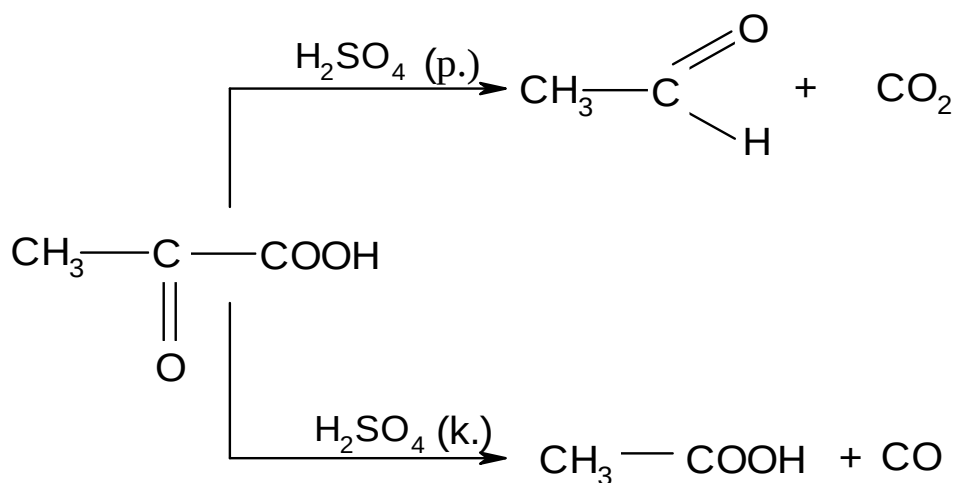
Специфические свойства оксокислот

1) кето-енольная таутомерия

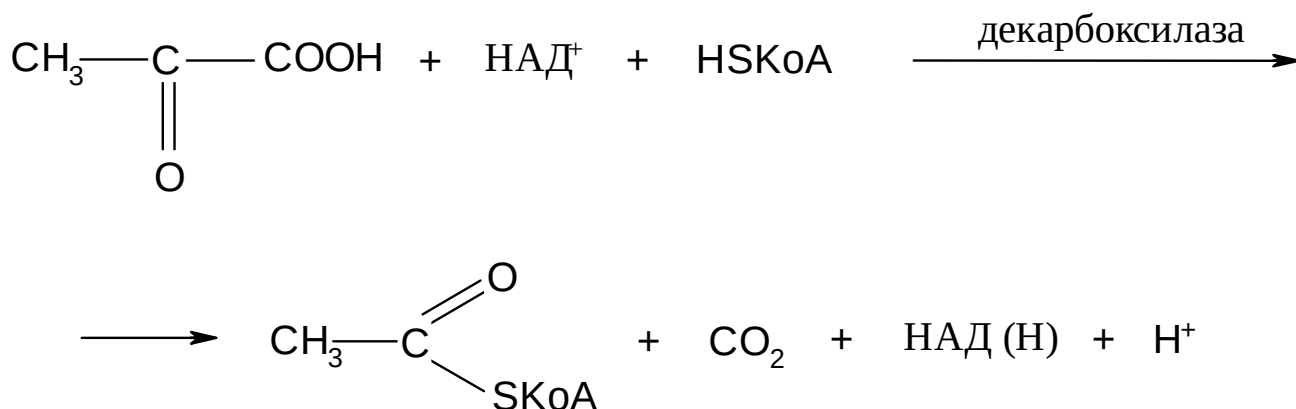




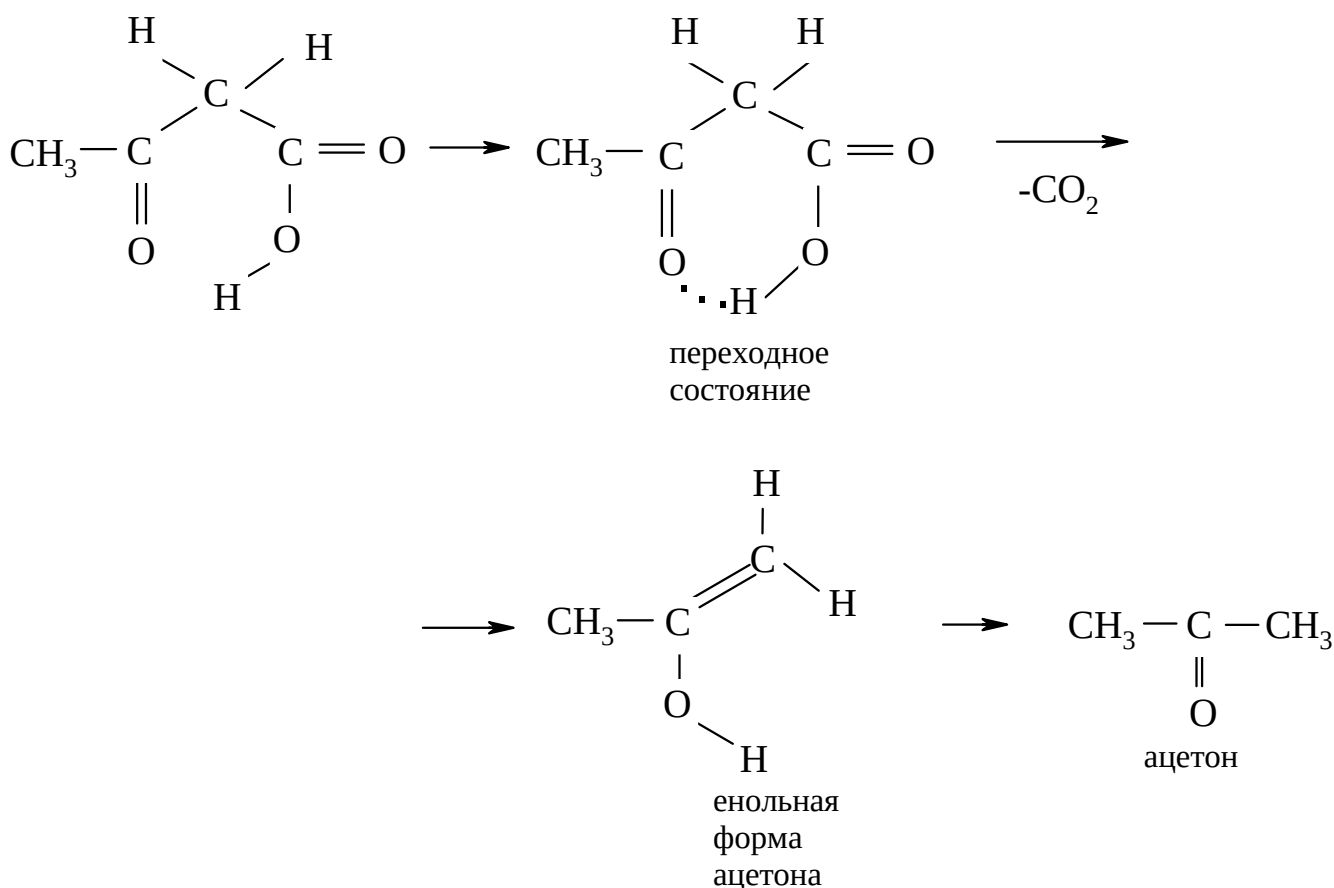
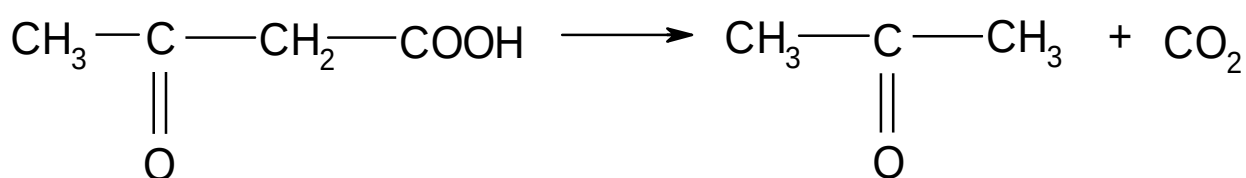
2) Реакции с расщеплением С – С – связи



Расщепление ПВК в организме:

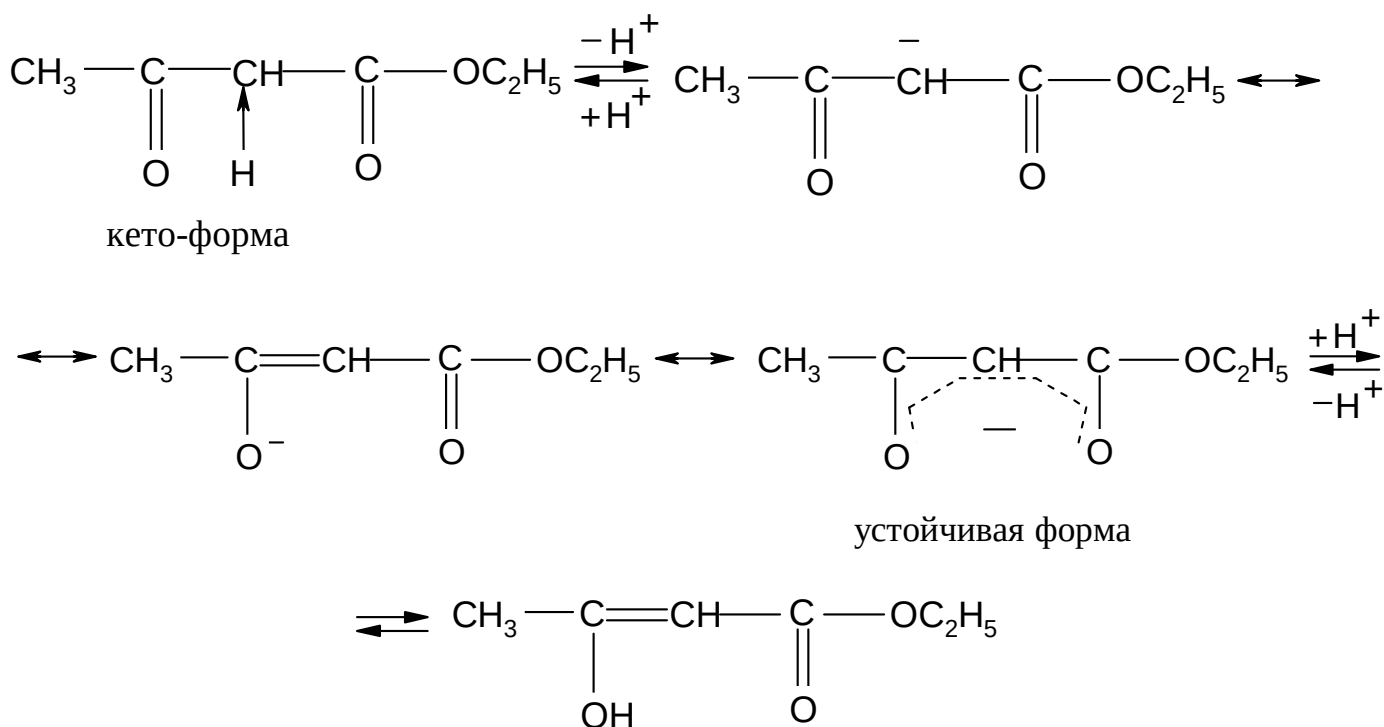


β-Оксокислоты и их соли термически нестабильны, при небольшом нагревании декарбоксилируются, что обусловлено образованием шестизвенного переходного состояния с низкой энергией



Ацетоуксусный эфир – жидкость с приятным запахом, не растворима в воде.

Является классическим примером соединения, способного к кето-енольной таутомерии



Обе формы могут быть получены в свободном виде, однако они не устойчивы и легко превращаются в равновесную смесь с содержанием енола менее 10 %.

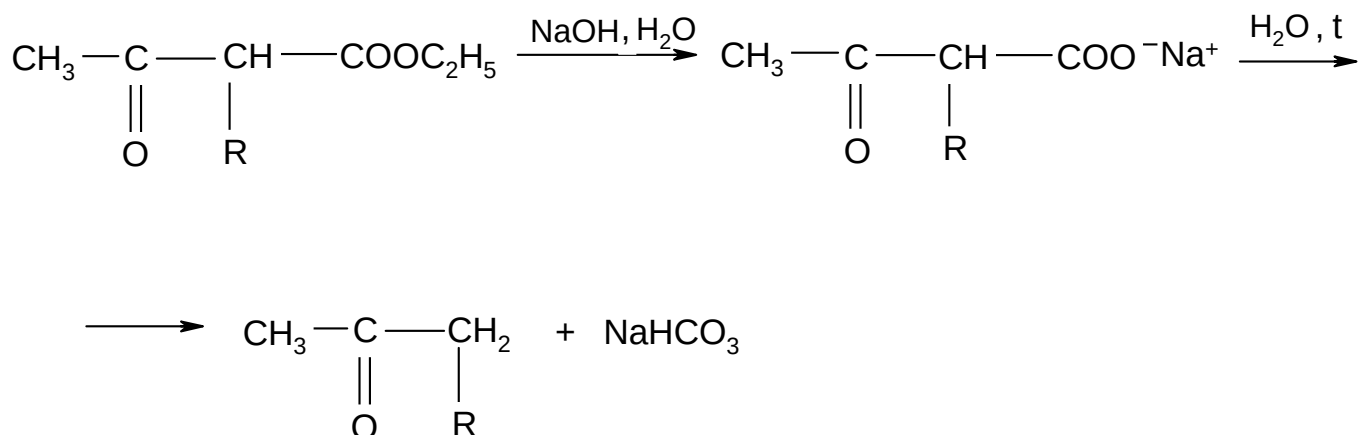
Чем более полярен растворитель, тем больше содержание кетонной формы.

В воде содержание енола 0,4 %, в этаноле – 12 %.

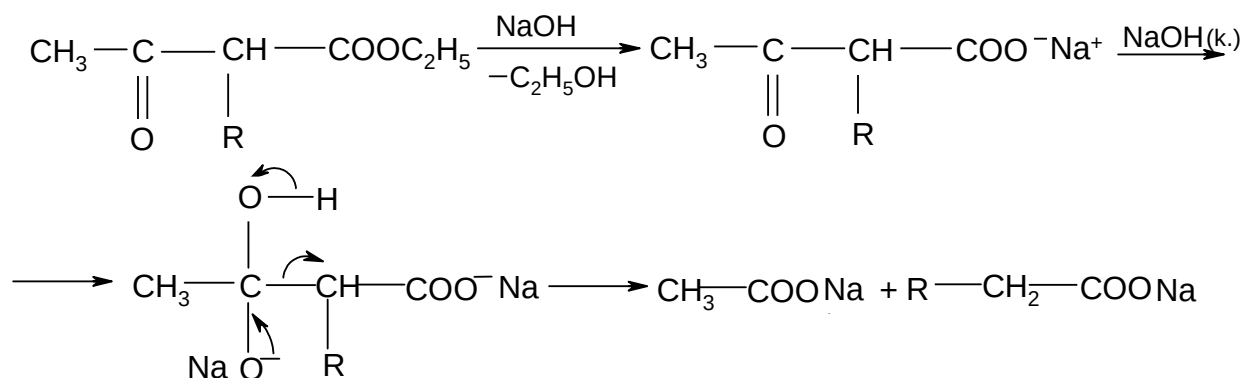
В химических превращениях ацетоуксусный эфир ведет себя как кетон и как енол.

Алкилпроизводные ацетоуксусного эфира являются исходными веществами в синтезе кетонов и карбоновых кислот.

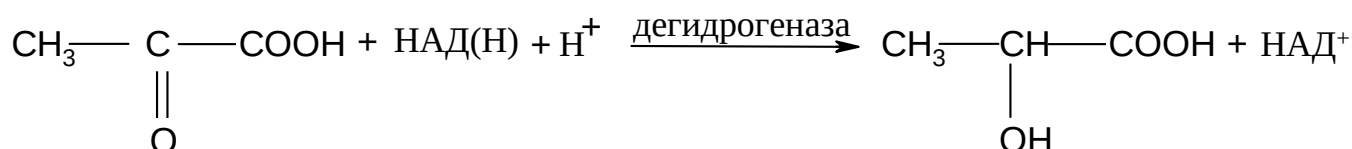
1. Кетонное расщепление



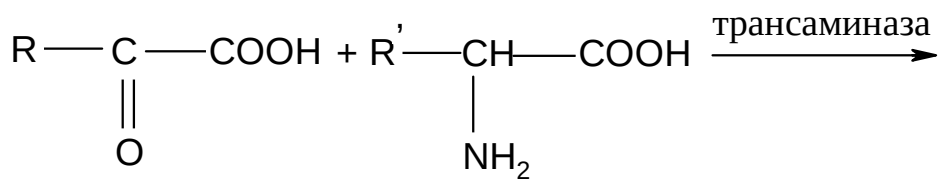
2. Кислотное расщепление



3. Восстановление



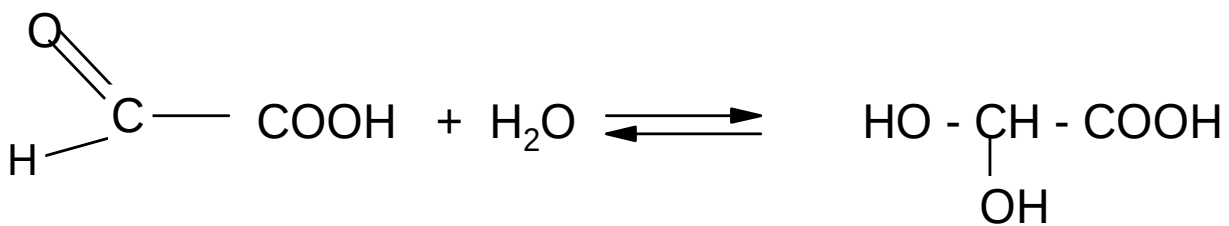
4. Трансаминирование



Глиоксиловая кислота – бесцветная жидкость, встречающаяся в незрелых фруктах.

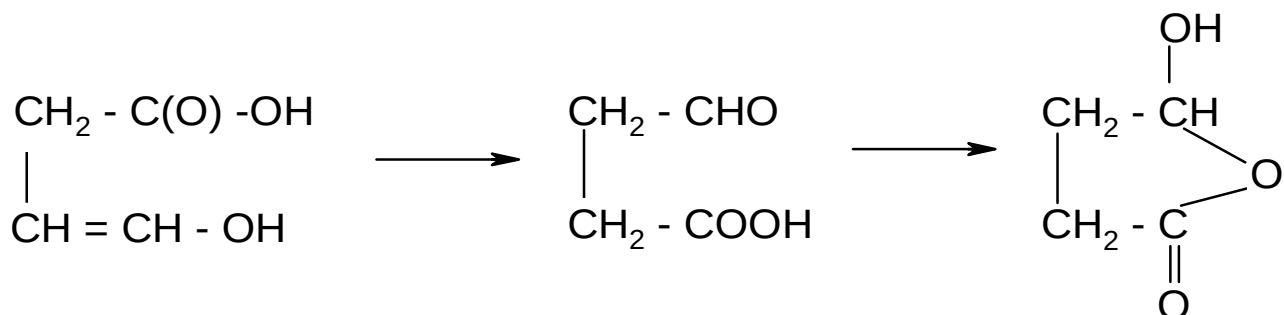
Н – С(О) – СООН – формилмуравьиная кислота

Альдегидная группа под влиянием COOH – группы легко присоединяет нуклеофилы, H_2O , HCN , NaHSO_3 и т. д., например, воду:



гидрат

2) Для γ и δ -оксокислот характерны кето-енольная (как для ацетоуксусного эфира) и кольчато-цепная таутомерия, например



енол

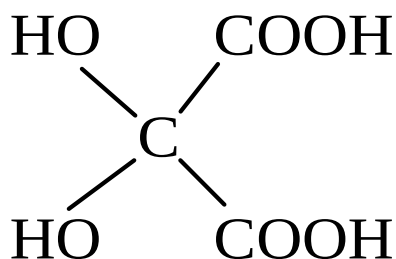
оксокислота

гидроксилактон

**Мезоксалева (кетомалоновая)
кислота**



существует только в виде гидрата



Получается при гидролизе ее уреида – аллоксана (образуется в организме при сахарном диабете), окислении малоновой или мочевой кислот.

Легко разлагается в водном растворе на глиоксалевую кислоту и CO_2 ; обладает сильным восстановительными свойствами.

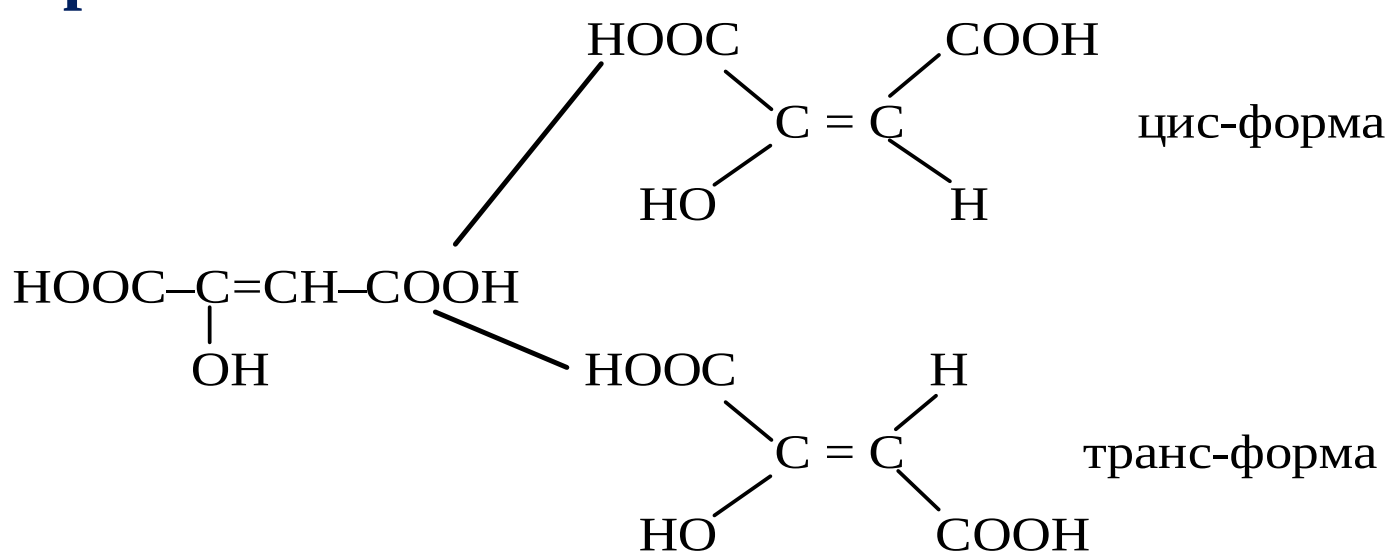
Щавелевоуксусная (α -кетоянтарная) кислота



неустойчива, в чистом виде существует исключительно в виде – гидроксималеиновой и гидроксифумаровой кислот.

В растворах устанавливается равновесие между стереоизомерными енолами и кетоформой.

Играет важную роль в углеводном обмене в живых организмах является метаболитом, участвующим в цикле Кребса.



Лекция 12

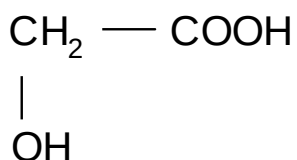
**Гетерофункциональность как причина появления
специфических свойств. Гидроксикислоты.
Оксокислоты.**

**Гидроксикислоты алифатического и ароматического
ряда.**

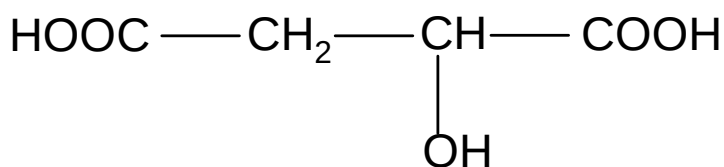


**Число карбоксильных групп
определяет основность
гидроксикислот.**

**Число гидроксильных групп
определяет атомность
гидроксикислот.**



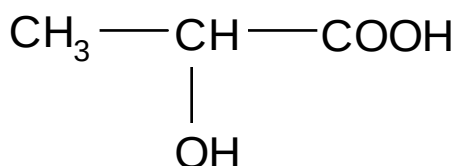
2 - гидроксипропановая кислота , гликолевая кислота
одноосновная, двухатомная
соли - гликолаты



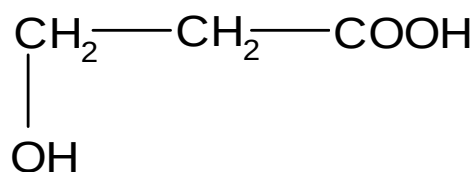
2 - гидроксипропандиовая кислота, яблочная кислота
 двухосновная трехатомная
 соли - малаты

**В зависимости от расположения групп
 –ОН и –СООН различают**

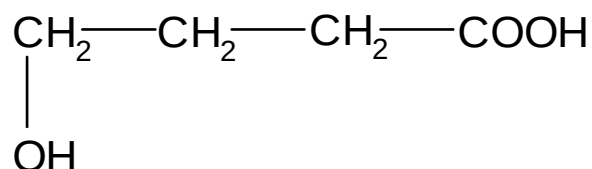
α, β, γ, δ-оксикислоты.



α - гидроксипропионовая кислота
 молочная кислота



β - гидроксипропионовая кислота

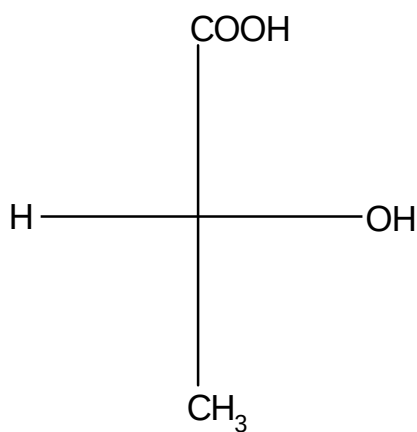
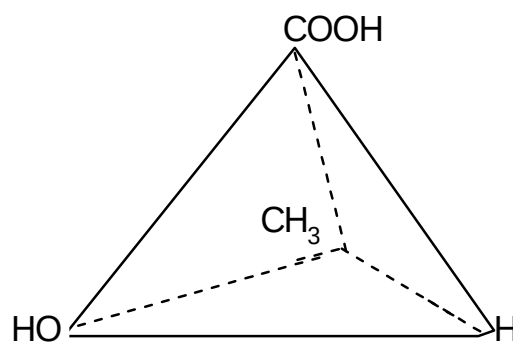
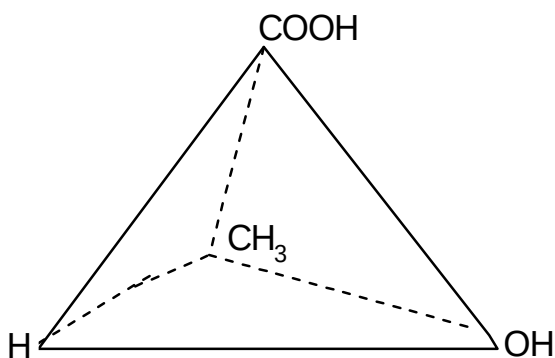


γ -гидроксимасляная кислота

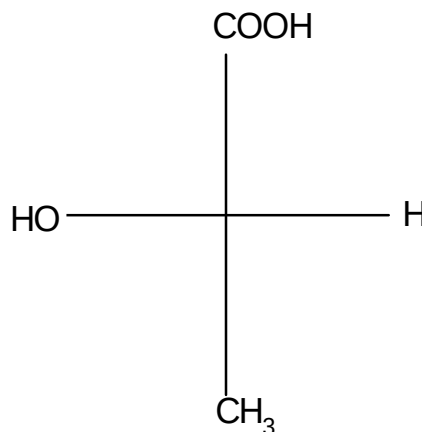
**Многие гидроксикислоты содержат
 один или несколько асимметричных
 (или хиральных) атомов углерода и**

**существуют в виде оптических
изомеров.**

Оптические изомеры молочной кислоты



D (-)

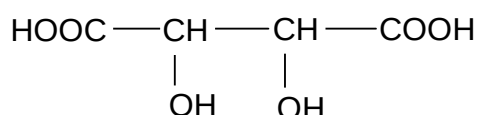


L (+)

D – правовращающий изомер

L – левовращающий изомер

Смесь (1:1) право- и левовращающих изомеров называется рацематом или рацемической смесью; обозначается ($\pm$).



винная кислота



D — изомер называется виннокаменной кислотой.

Рацемат из D- и L-изомеров называется виноградной кислотой.
Физические свойства

Гидроксикислоты – кристаллические вещества.

Низшие гидроксикислоты из-за сильной гигроскопичности – густые сиропообразные жидкости, хорошо растворимые в воде.

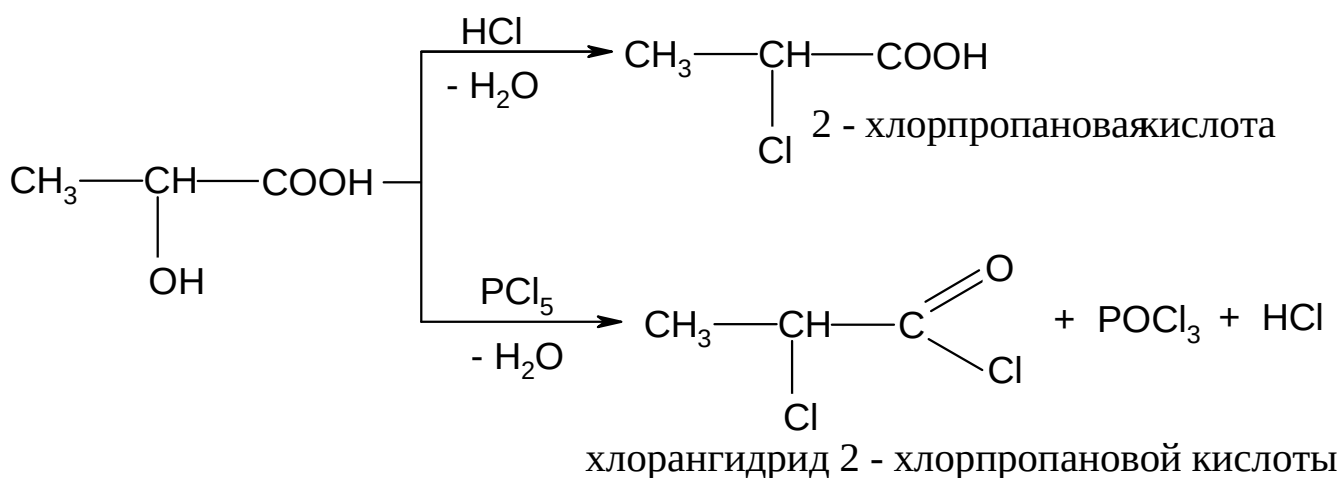
Химические свойства

Гидроксикислоты вступают в реакции, характерные для карбоновых кислот и спиртов.

Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксила определяется выбором реагента и условиями реакции.

Например, при действии галогенводородов замещается галогеном только спиртовой

гидроксил, а при действии PCl_5 – и кислотный и спиртовой.

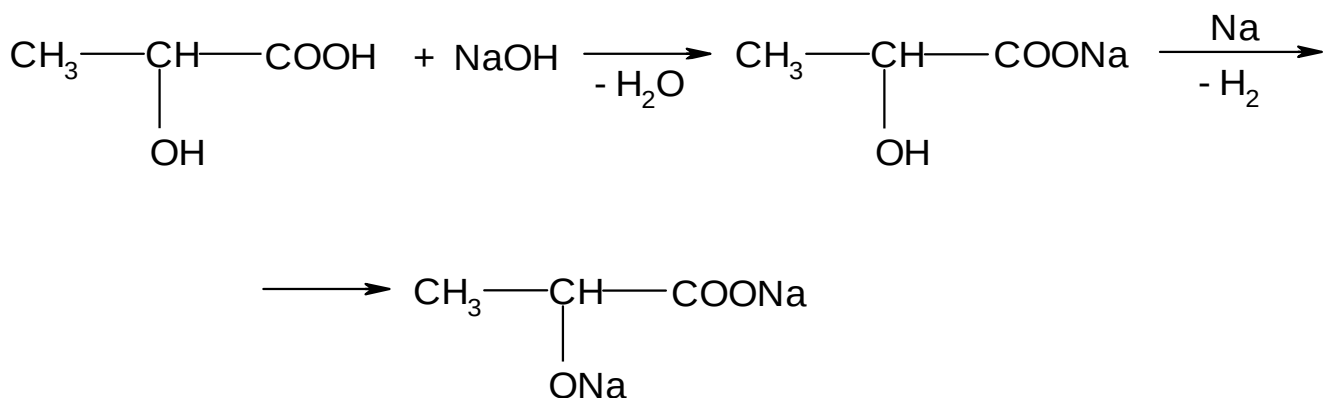


Кислотные свойства.

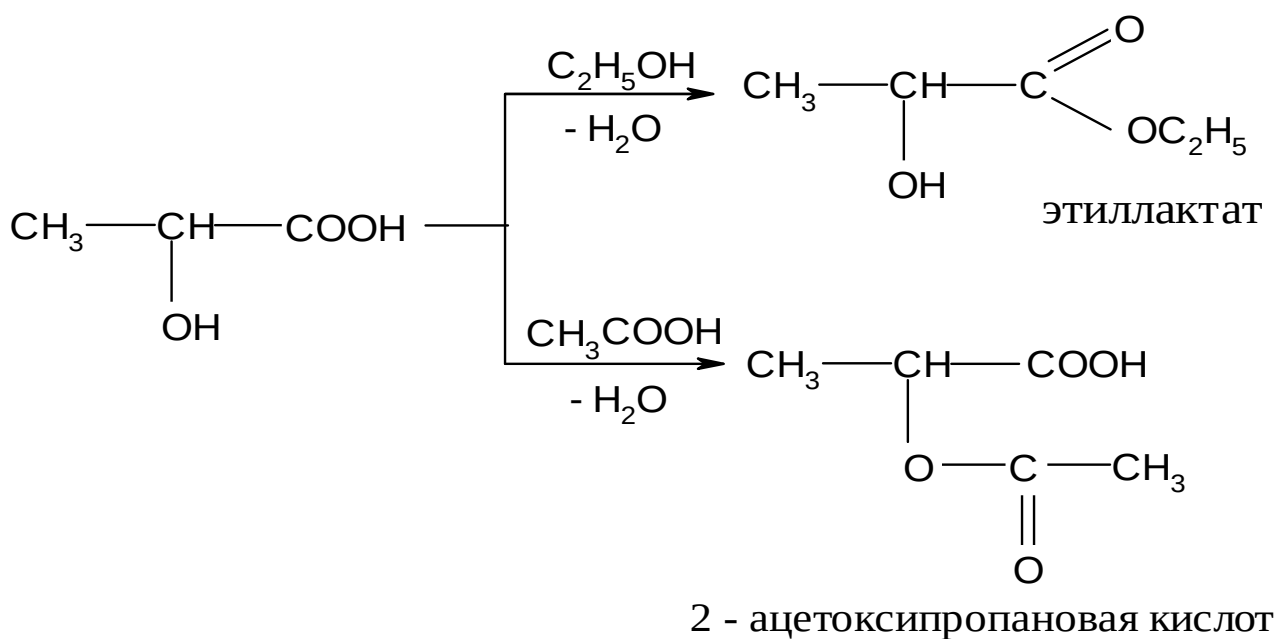
Гидроксикислоты – более сильные кислоты, чем карбоновые кислоты.

Это объясняется существованием внутримолекулярной водородной связи между группами –ОН и –СООН в α и β -кислотах, а также индуктивным эффектом группы –ОН.

При действии щелочей в первую очередь получают соли кислот, а затем могут образоваться алкоголяты:

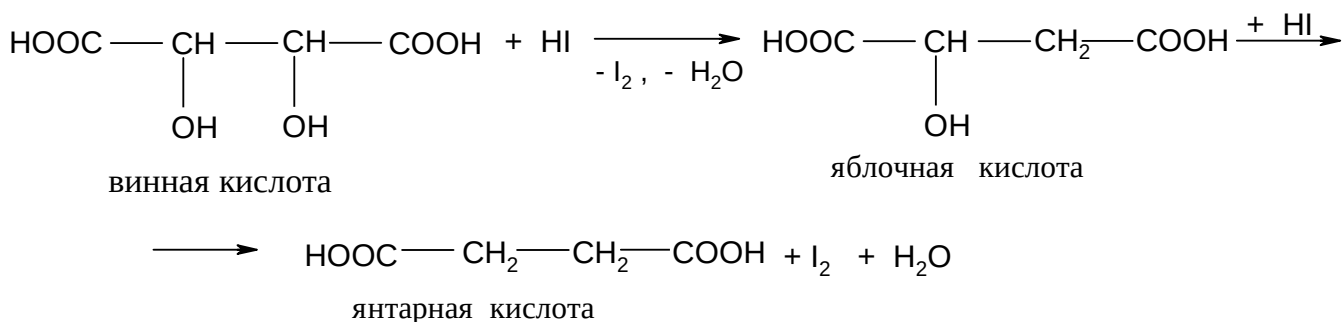
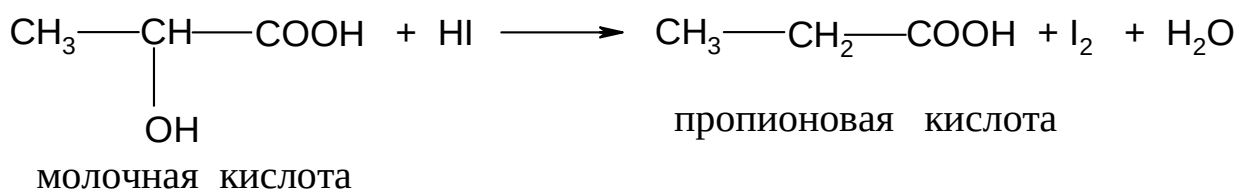


Гидроксикислоты могут алкилироваться (спиртами) и ацилироваться (напр., карбоновыми кислотами):

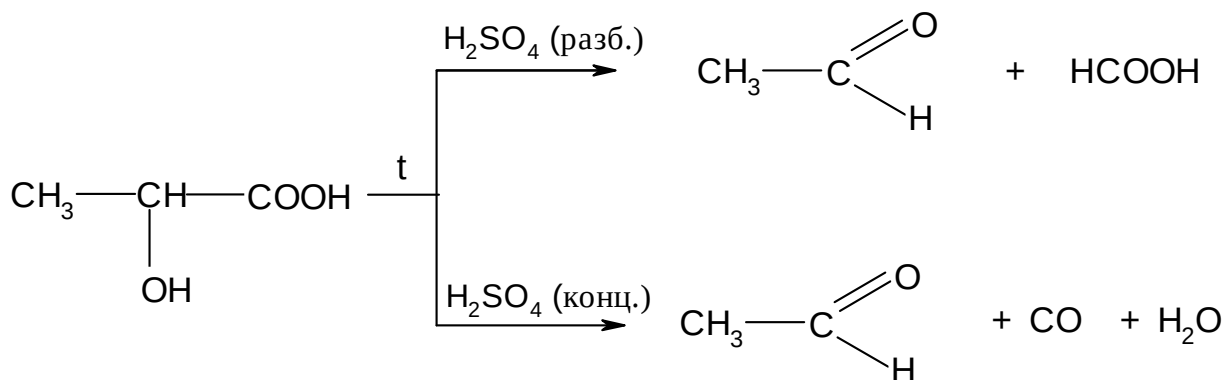


Специфические свойства гидроксикислот.

2. Восстановление:

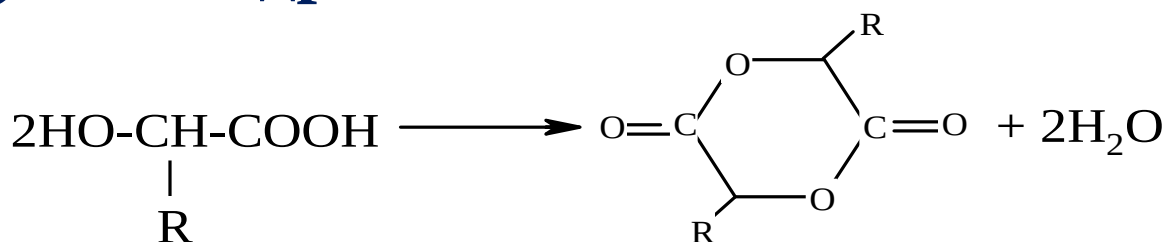


3. Нагревание в присутствии кислот:



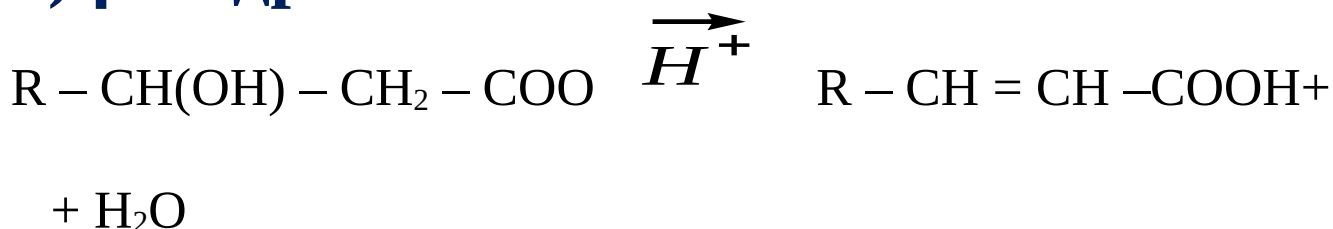
4. Дегидратация

а) α-гидроксикислоты



лактид

б) β-гидроксикислота



в) γ и δ-гидроксикислоты



О

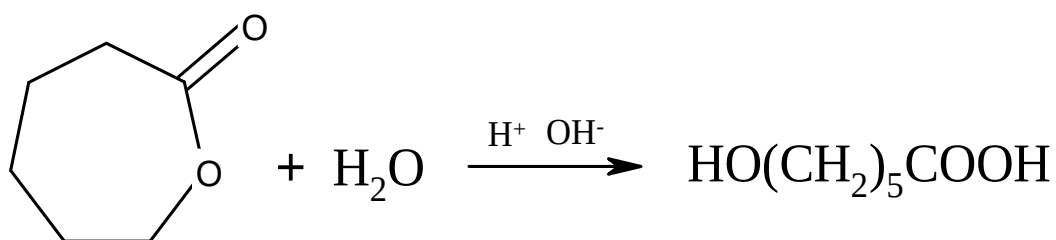
лактон

Легкость лактонизации γ и δ – гидроксикислот объясняется повышенной термодинамической устойчивостью пяти- и шестичленных циклических соединений.

Лактонам присущи многие свойства сложных эфиров.

Так, при нагревании со щелочами или кислотами, а иногда и просто в водном растворе они гидролизуются в соответствующие гидроксикислоты.

Например, гидролиз ϵ -капролактона с образованием 6-гидроксигексановой кислоты :



Наибольшую устойчивость к гидролизу проявляют γ -лактоны.

Лактоны содержатся в молоке и молочных продуктах, в мускусах – в пахучих веществах, облагораживающих и фиксирующих запах парфюмерных композиций.

Оксикислоты широко распространены в природе.

Гликолевая кислота содержится в незрелом винограде, свекле, тростниковом сахаре.

Молочная кислота – продукт жизнедеятельности бактерий.

Кефир, кислое молоко, простокваша – продукты молочнокислого брожения молока.

Молочный сахар (лактоза) превращается в молочную кислоту, которая свертывает белок (казеин молока).

Из мышц животных выделяется D-молочная (мясомолочная) кислота, которая образуется из глюкозы и накапливается во время работы мышц. Ее предшественником является пировиноградная кислота.

Яблочная кислота найдена в рябине, в незрелых яблоках, в винограде.

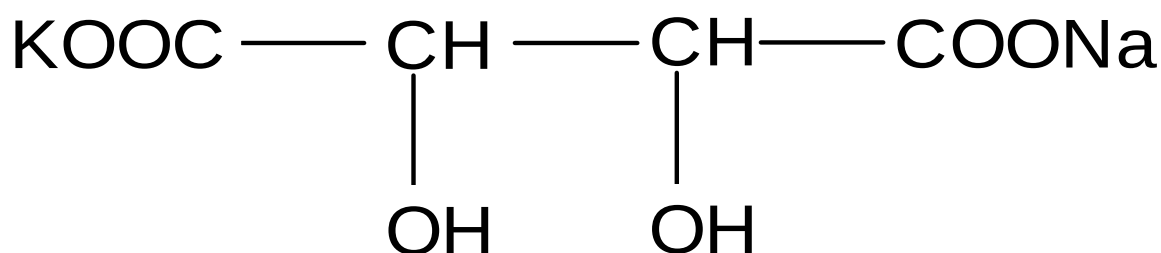
Лимонная кислота содержится в свекле, малине, винограде, в лимонах ее 6–7 %.

Яблочная и лимонная кислоты — ключевые продукты цикла трикарбоновых кислот в организме.

Винные кислоты. D – винная кислота содержится во многих растениях, особенно много ее в виноградном соке.

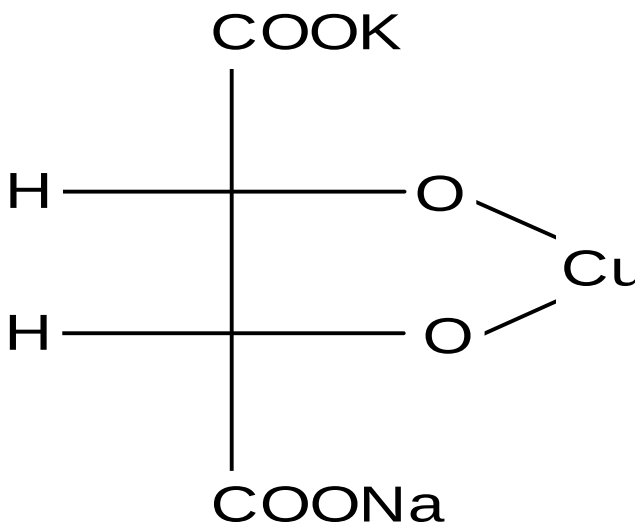
«Винный камень» - это гидротартрат калия, мало растворим в воде.

Двойная соль – тартрат калия – натрия известна под названием **сегнетова соль**



Сегнетова соль образует с гидроксидом меди (II) растворимое в воде комплексное соединение ярко-синего цвета, которое используется для определения карбонильной

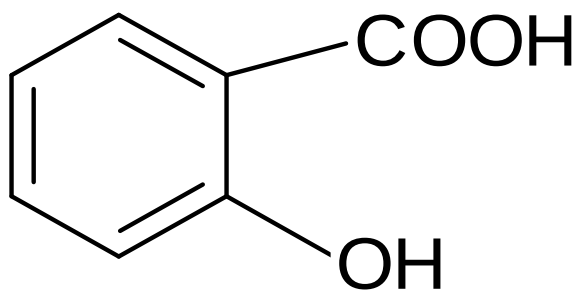
группы под названием **реактива Фелинга**



β- и ω-Оксикислоты – промежуточные продукты метаболизма жирных кислот.

γ-Гидроксимасляная, фенолокарбоновые кислоты используются в производстве лекарственных препаратов.

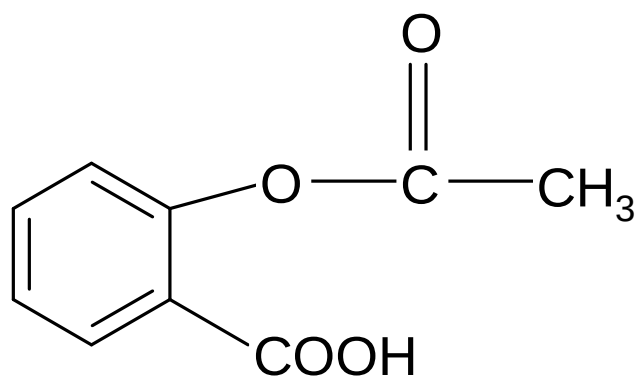
Салициловая кислота – кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде. Достаточно сильная кислота ($\text{pK}_a = 2,98$);



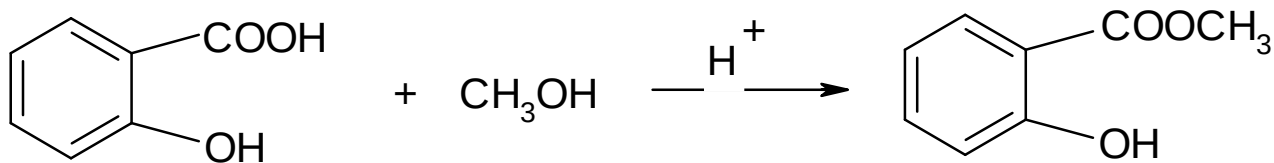
По кислотности превосходит все монозамещенные бензойные кислоты. Обладает антисептическими свойствами.

В медицине более широко используются производные салициловой кислоты.

Ацетилсалициловая кислота



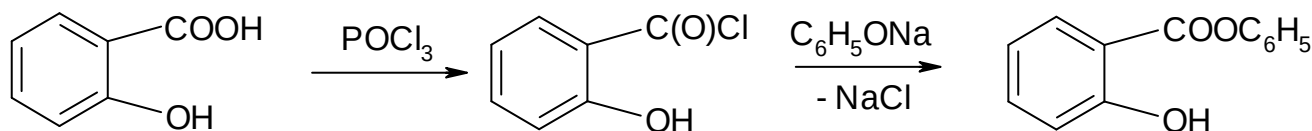
Метилсалицилат:



метилсалицилат

Метилсалицилат используется в виде мазей наружно (из-за сильного раздражающего действия) в качестве обезболивающего и противовоспалительного средства при ревматизме.

Салол (фенилсалицилат):

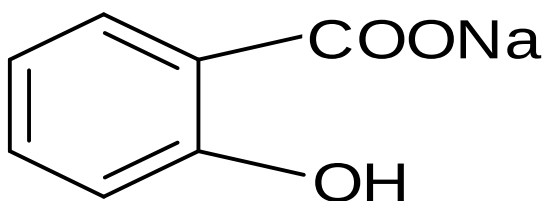


хлорангидрид
салициловой кислоты

фенилсалицилат

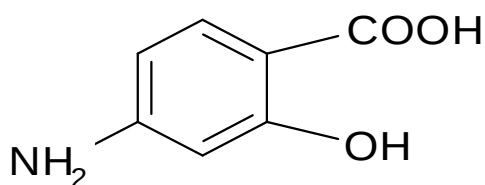
Фенилсалицилат — антисептик, рекомендуется при желудочно-кишечных заболеваниях.

Салицилат натрия:



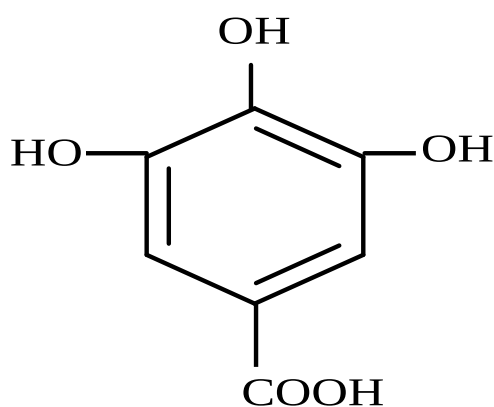
Салицилат натрия – назначается при суставном ревматизме как болеутоляющее и противовоспалительное средство.

п – Аминосалициловая кислота используется как противотуберкулезное средство:



п - аминсалициловая кислота (ПАСК)

Триоксибензойные кислоты

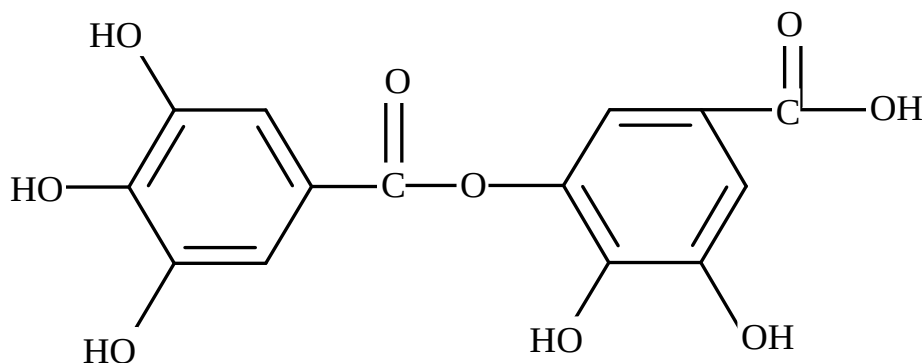


3,4,5-триоксибензойная кислота
(галловая)

Встречается в листьях чая, в коре дуба, корнях гранатового дерева.

Сложные эфиры, образованные двумя молекулами ароматических поликислот, в которых одна выступает как кислота, а другая как фенол, называются **депсидами**.

Примером может служить м-ди-галлоилгалловая (м-дигалловая) кислота:



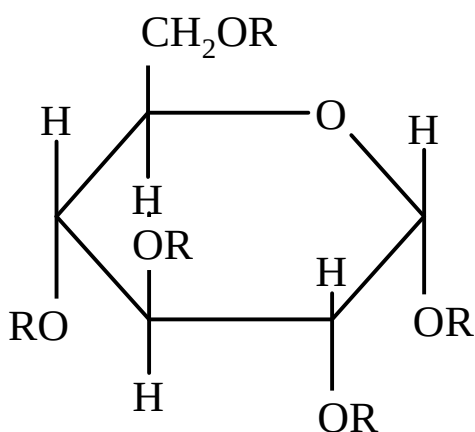
Галловая и м-дигаллоилгалловая кислоты являются представителями дубильных веществ, выделяемых из некоторых растительных тканей.

Танины — группа фенольных соединений растительного

происхождения, содержащих большое количество ОН-групп; обладают дубящими свойствами.

Дубящее свойство танинов основано на их способности образовывать прочные связи с белками, полисахарами и другими биополимерами.

Танины – это сложные эфиры галловой кислоты или родственной ей дигалловой и тригалловой кислот с многоатомными спиртами, например, глюкозой. Общая формула:



R-остаток галловой или

м-галоилгалловой

КИСЛОТЫ

Оксокислоты

Это соединения, содержащие в молекуле карбоксильную ($-\text{COOH}$) и карбонильную ($-\text{C} = \text{O}$) группы.

Классификация:

Альдегидокислоты – $\text{CH}=\text{O}$, – COOH .

$\text{OHC}-\text{COOH}$ – глиоксиловая кислота
(глиоксолаты)

$\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ –
формилуксусная кислота

Кетокислоты \ $\text{C}=\text{O}$, – COOH .

$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{COOH}$ – пировиноградная кислота (**пируваты**)

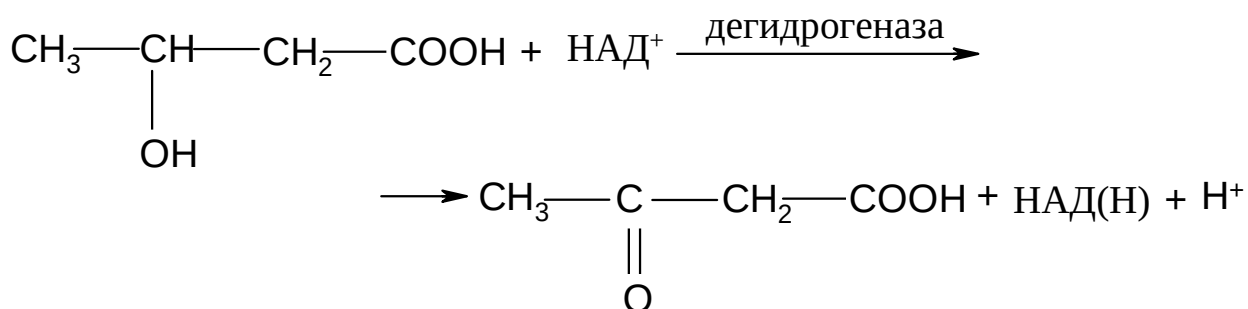
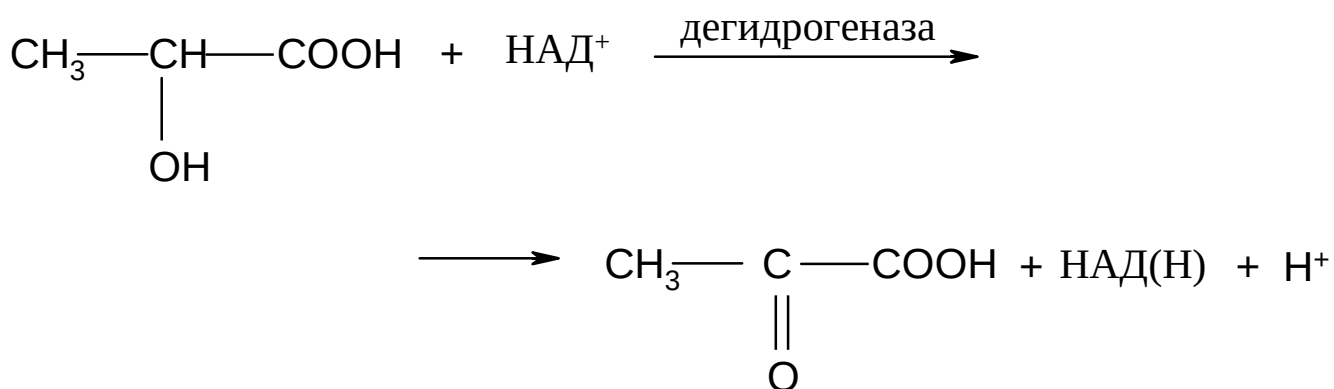
$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – ацетоуксусная кислота (**ацетоацетаты**)

$\text{HOOC} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – щавелевоуксусная кислота (**оксалоацетаты**)

$\text{HOOC} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – α – кетоглутаровая кислота (**α -оксоглутараты**)

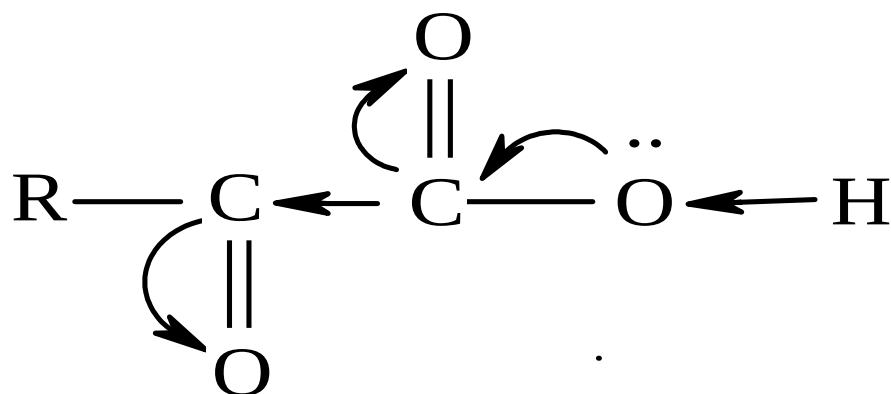
В зависимости от положения функциональных групп различают α , β , γ , δ -оксокислоты.

Получение в организме

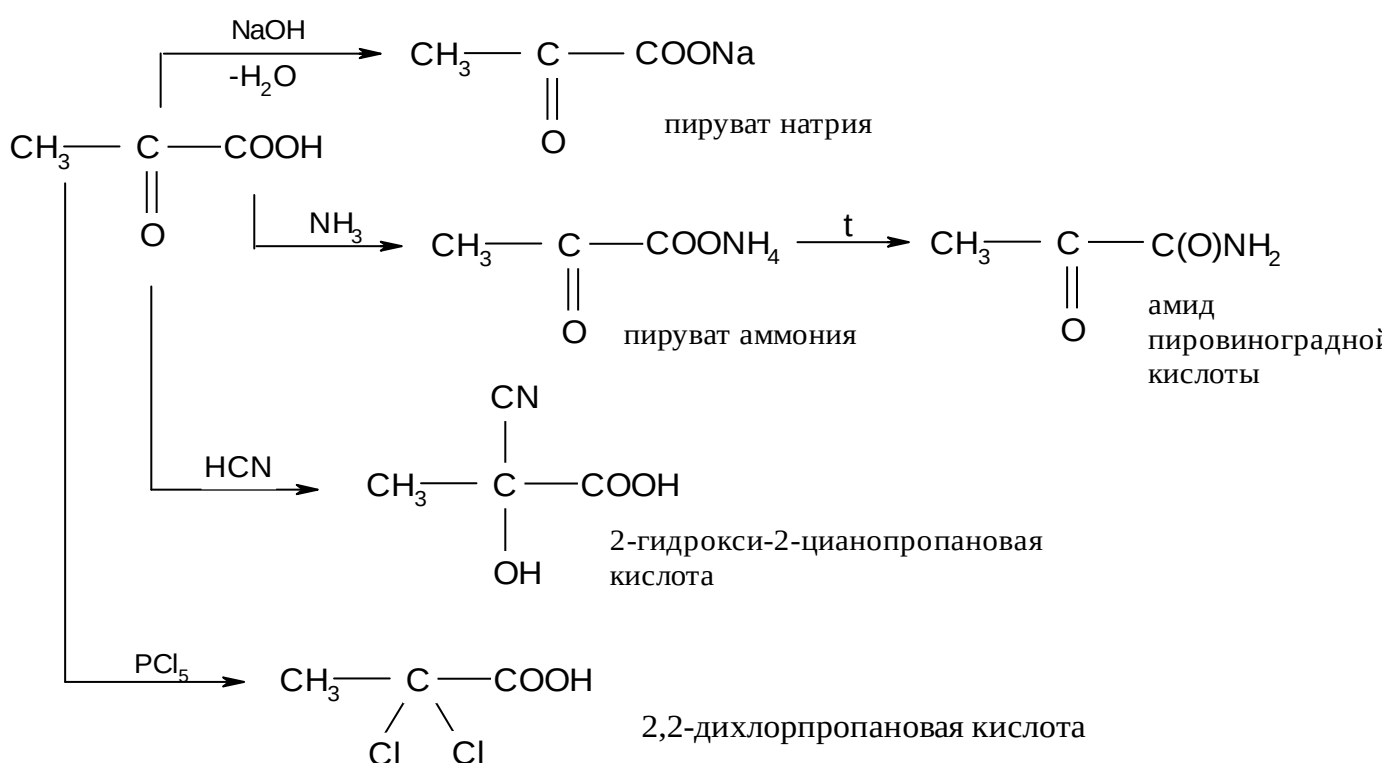


Оксокислоты сильнее соответствующих карбоновых и гидроксикислот, что связано с отрицательным индуктивным влиянием карбонильной группы.

Самые сильные α -ОКСОКИСЛОТЫ



Альдегидо- и кетокислоты вступают в реакции, характерные для карбоновых кислот и карбонильных соединений.



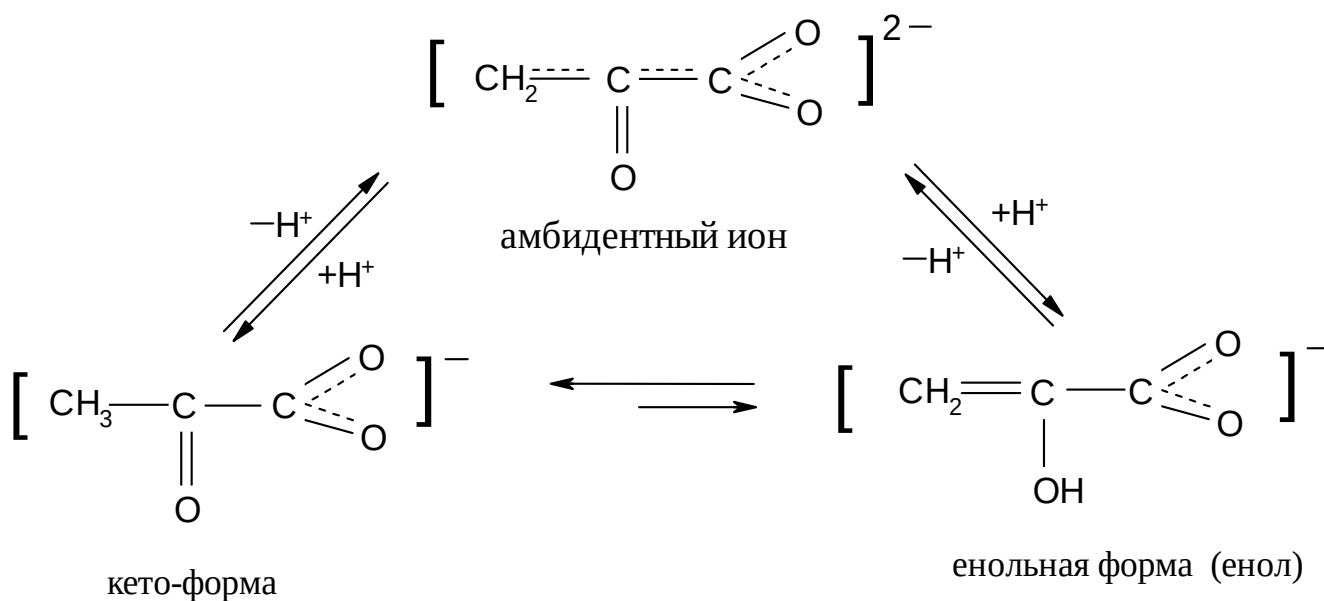
Специфические свойства оксокислот

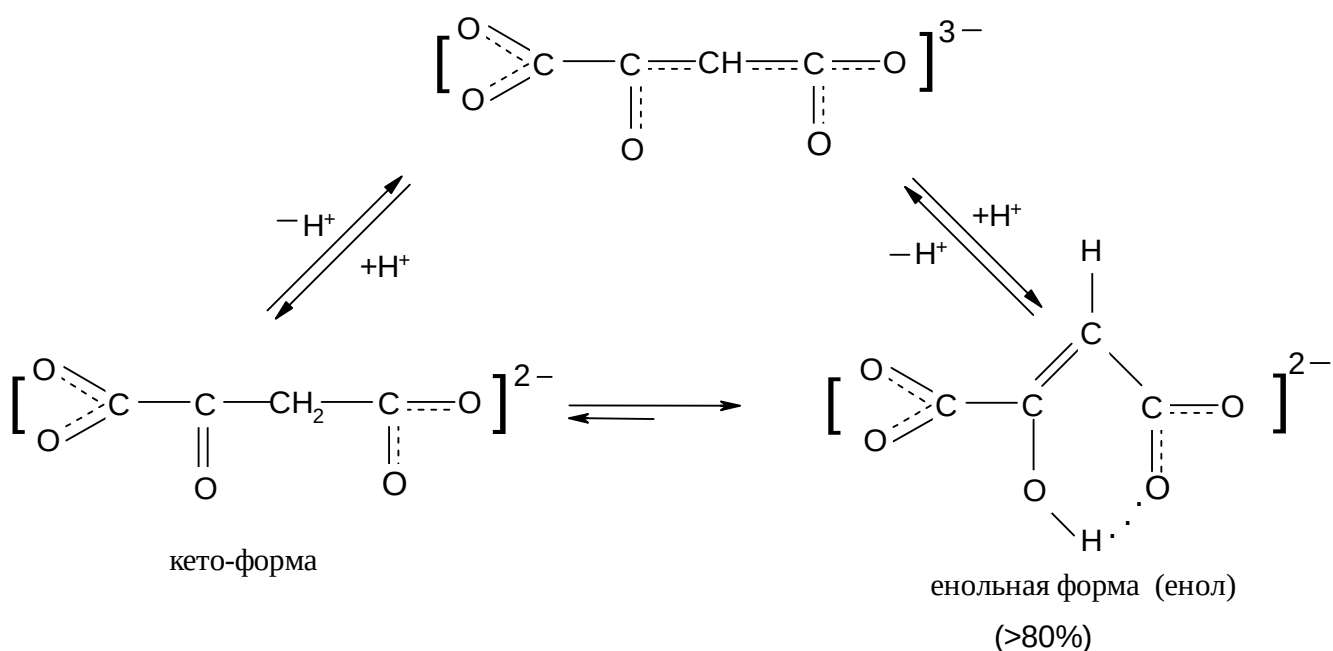
1) кето-енольная таутомерия



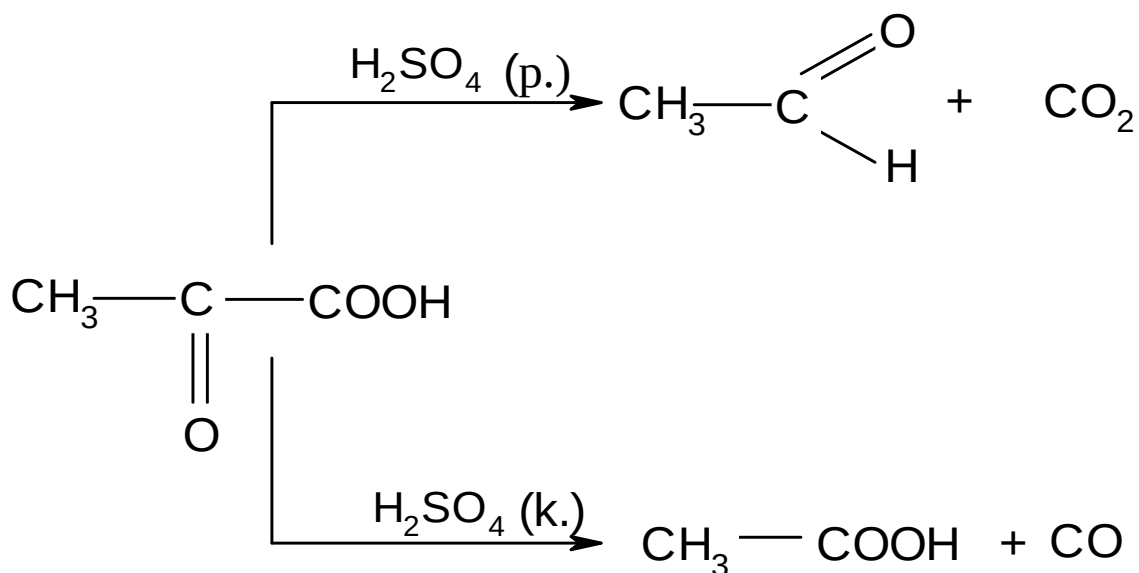
кето-форма

енольная форма (енол)

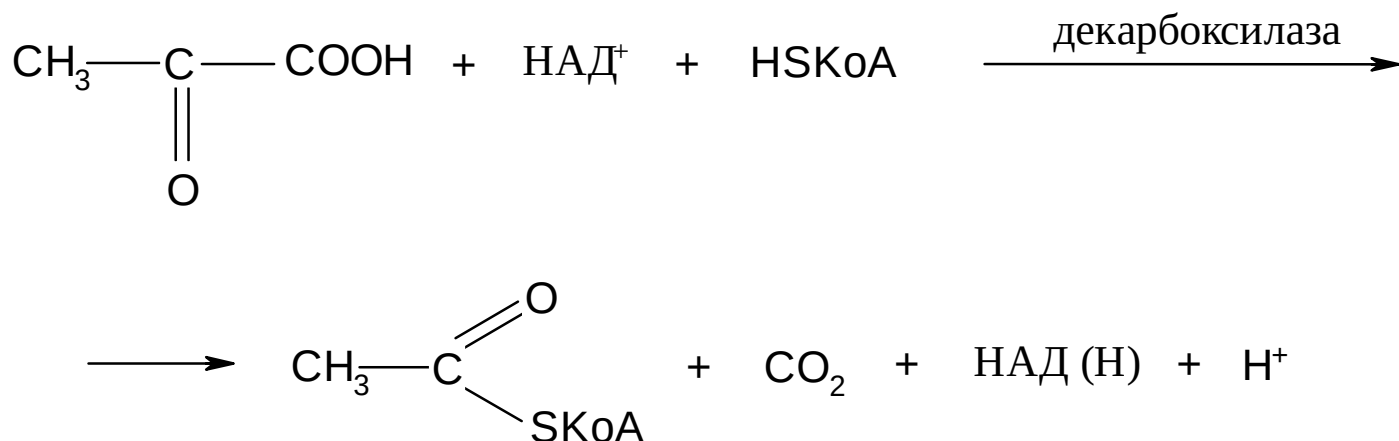




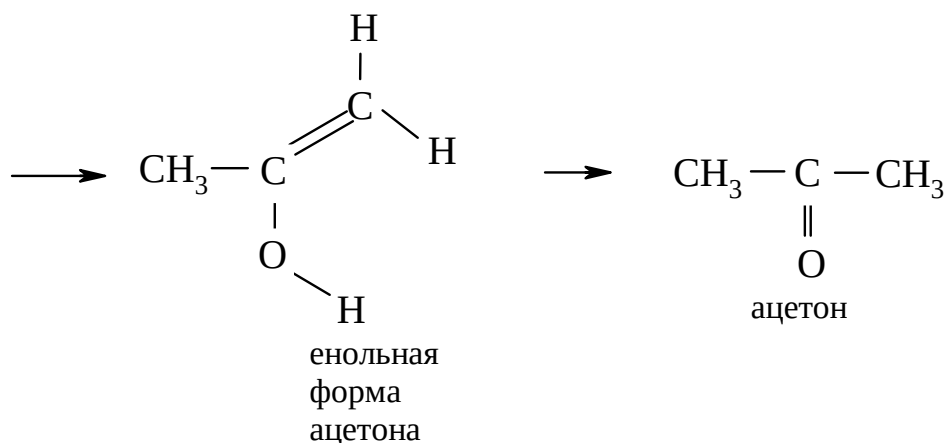
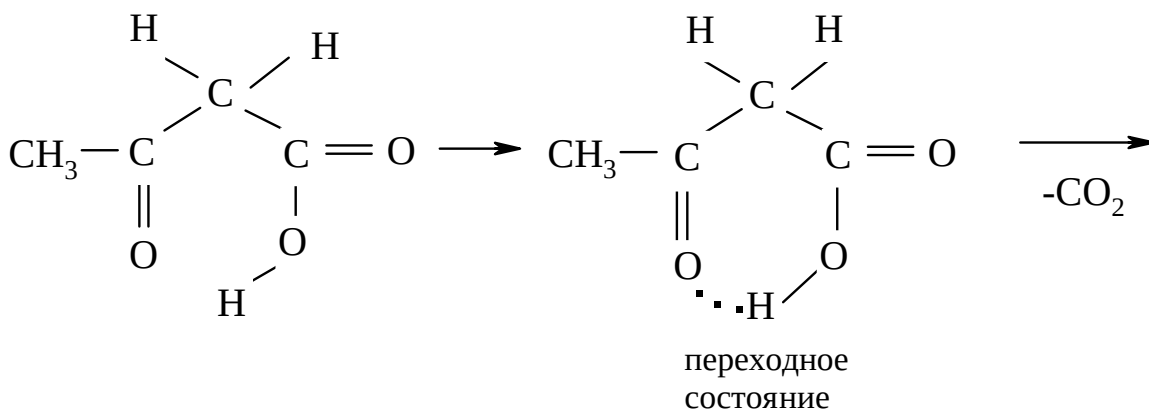
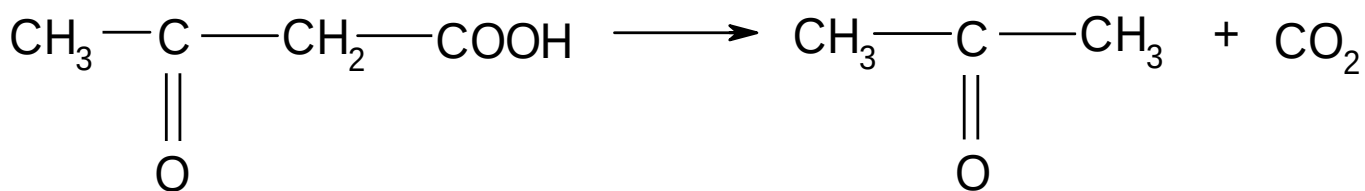
2) Реакции с расщеплением С – С – связи



Расщепление ПВК в организме:

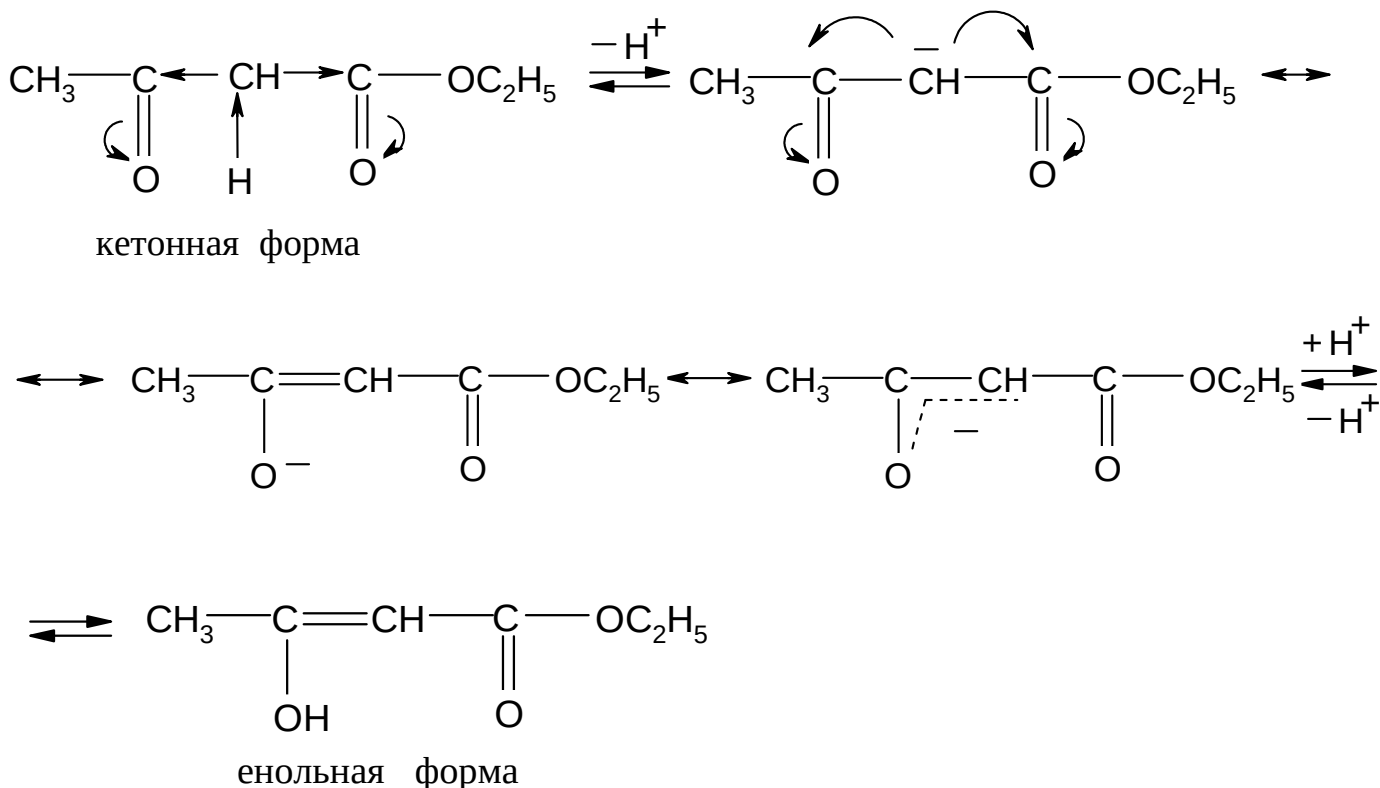


β-Оксокислоты и их соли термически нестабильны, при небольшом нагревании декарбоксилируются, что обусловлено образованием шестизвенного переходного состояния с низкой энергией



**Ацетоуксусный эфир —
жидкость с приятным
запахом, не растворима в
воде.**

Кето-енольная таутомерия



Обе формы могут быть получены в свободном виде, однако они не устойчивы и легко превращаются в равновесную смесь с содержанием енола менее

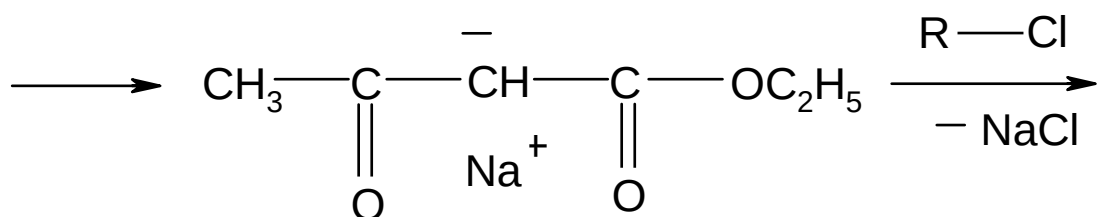
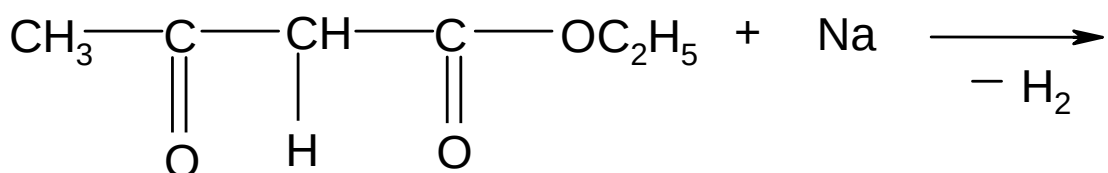
10 %.

**Чем более полярен
растворитель, тем больше
содержание кетонной формы.**

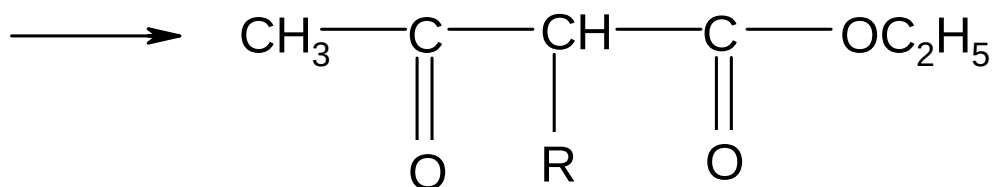
**В воде содержание енола
0,4 %,
в этаноле – 12 %.**

**В химических превращениях
ацетоуксусный эфир ведет
себя как кетон и как енол.**

**Алкилпроизводные
ацетоуксусного эфира
являются исходными
веществами в синтезе
кетонов и карбоновых
кислот.**

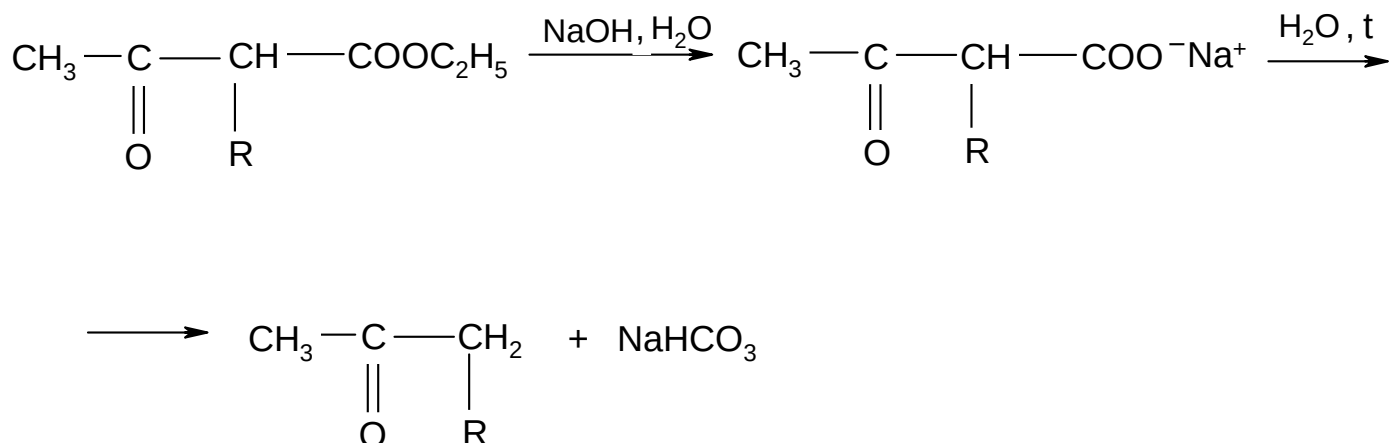


натрий ацетоуксусный эфир

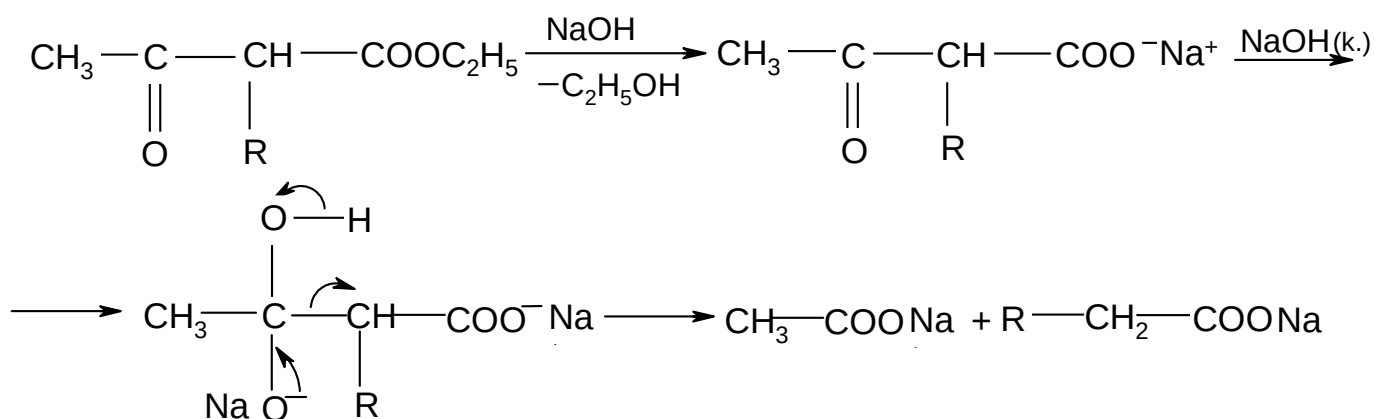


алкилацетоуксусный эфир

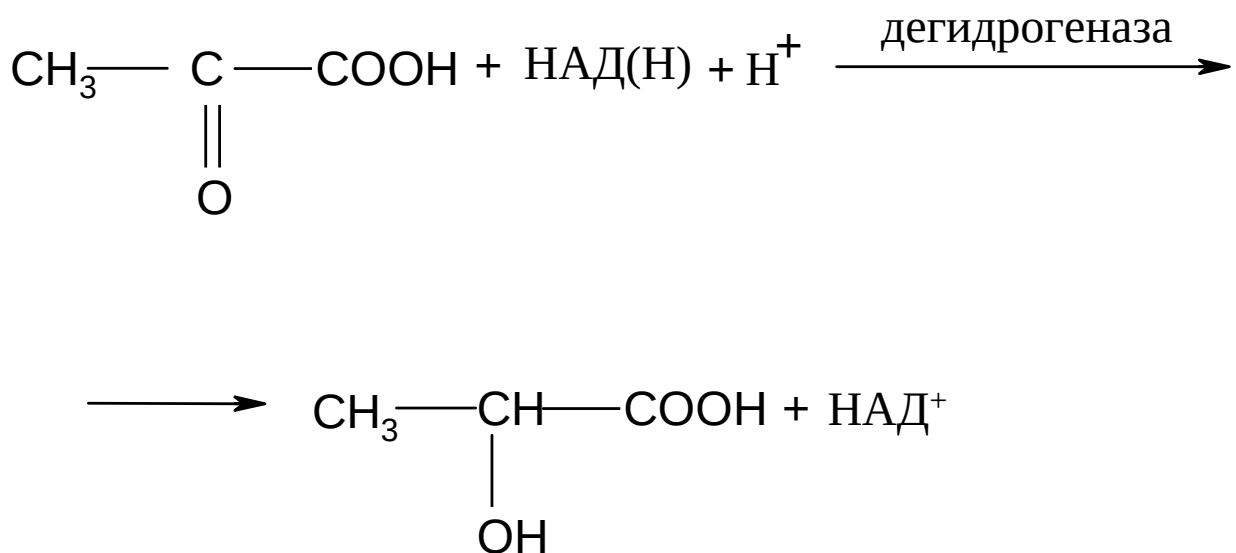
Кетонное расщепление



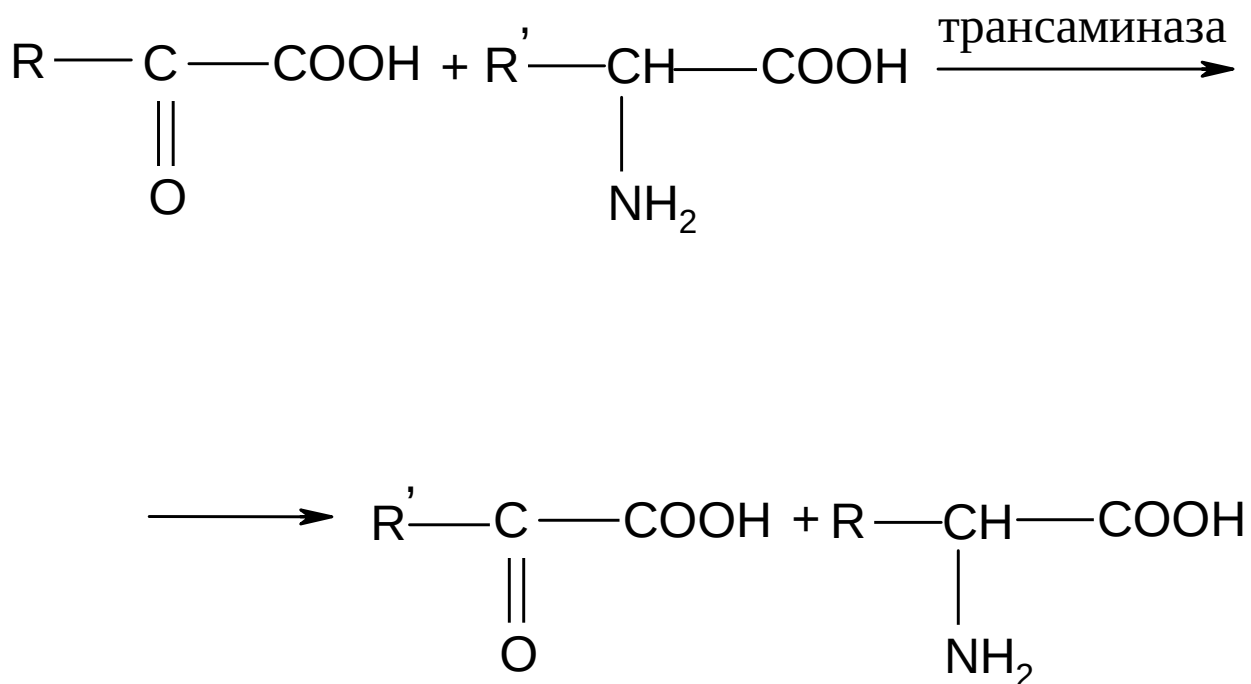
Кислотное расщепление



3) Восстановление



4) Трансаминирование

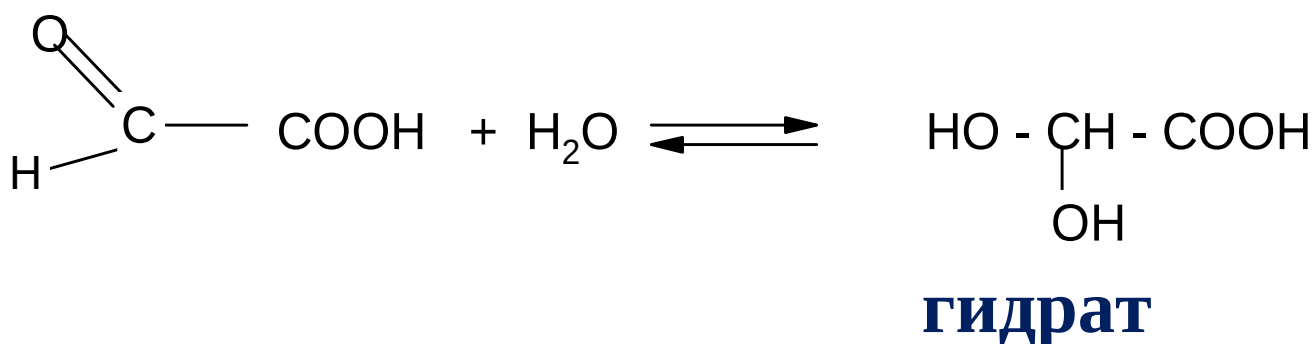


Единственный представитель

**α -альдегидокислот –
глиоксиловая кислота –
бесцветная жидкость,
встречающаяся в недозрелых
фруктах.**

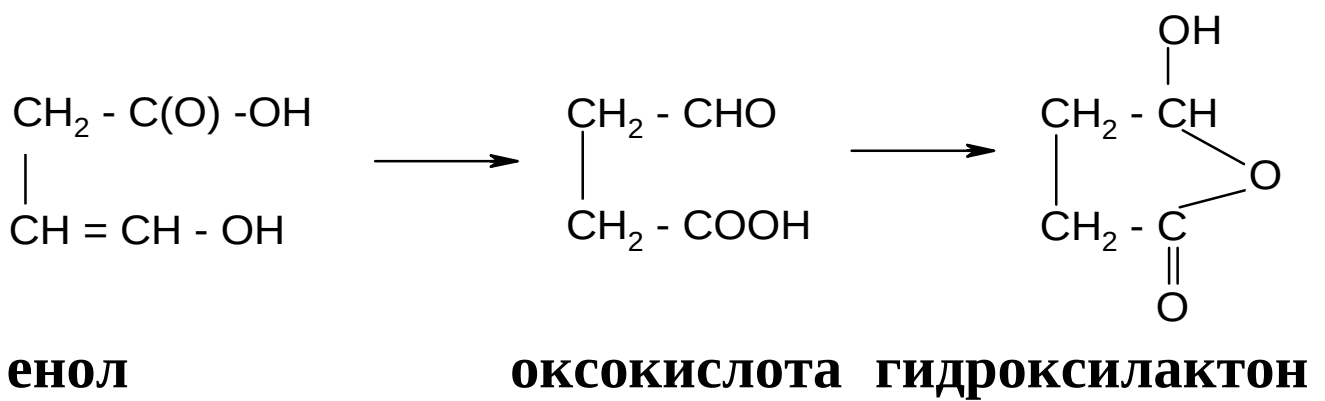
**$\text{H} - \text{C}(\text{O}) - \text{COOH}$ –
формилмуравьиная кислота**

**Альдегидная группа под
влиянием COOH – группы
легко присоединяет
нуклеофилы, H_2O , HCN ,
 NaHSO_3 и т. д.**



Следующая в ряду кислота –
формилуксусная – в
 свободном виде не существует
 $\text{HC(O)} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

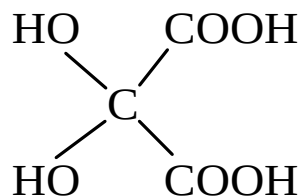
Для γ и δ -оксокислот
 характерны кето-енольная
 (как для
 ацетоуксусного эфира) и
 кольчато-цепная таутомерия:



Мезоксалева (кетомалоновая) кислота



существует только в виде
гидрата



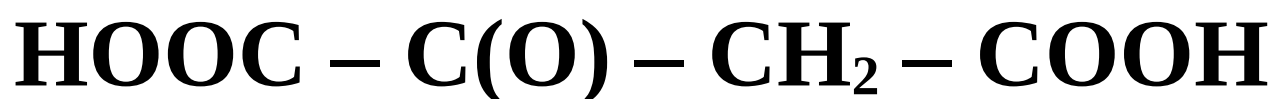
Получается при гидролизе ее
уреида — аллоксана
(образуется в организме при

сахарном диабете), окислении
малоновой или мочевой
кислот.

Легко разлагается в водном
растворе на глиоксалевую
кислоту и CO_2 ;

обладает **сильным**
восстановительным
свойствами.

**Щавелевоуксусная (α -
кетоянтарная) кислота**



**неустойчива,
в чистом виде существует
исключительно в виде —
гидроксималеиновой и
гидроксифумаровой кислот.**

**В растворах устанавливается
равновесие между
стереоизомерными енолами и
кетотормой.**

**Играет важную роль в
углеводном обмене в живых
организмах является
метаболитом, участвующим в
цикле Кребса.**

