

Л.1. Тема. Гідроксиислоти. Загальна характеристика. Гомологічний ряд. Фізичні та хімічні властивості. Застосування. Добування.

План.

1. Поняття про гідроксикислоти.
2. Класифікація гідроксикислот.
3. Фізичні властивості гідроксикислот.
4. Хімічні властивості.
5. Уявлення про оптичні ізомери, рацемічну суміш.

Ключові слова: гідроксикислота, оптична ізомерія, поляризація світла, кут питомого обертання, оптична активність, асиметричний (хіральний) атом Карбону, проєкційні формули Фішера, рацемічна суміш, оптичні антиподи(енантіомери), молочна кислота, ціангідринний синтез, лактид, лактон.

1. Класифікація, ізомерія, номенклатура гідроксикислот

Гідроксикислоти — органічні сполуки, молекули яких містять дві функціональні групи: карбоксильну та гідроксильну. Залежно від кількості карбоксильних груп розрізняють одно-, двох- та багатоосновні кислоти, а від кількості гідроксогруп (включаючи гідроксогрупу, яка входить до складу карбоксильної групи) — двох-, трьох- та багатоатомні оксикислоти.

За будовою вуглеводневого радикалу, з яким зв'язані окси- і карбоксильні групи, оксикислоти поділяють на аліфатичні (насичені і ненасичені), ароматичні, гетероциклічні.

Для назв оксикислот широко використовують тривіальні назви, а також номенклатуру IUPAC та раціональну.

Гідроксикислоти – похідні карбонових кислот, в яких один чи декілька атомів Гідрогену в радикалі заміщені однією чи кількома гідроксильними (спиртовими) групами, тобто гідроксикислоти мають дві різні функціональні групи– карбоксильну (кислотну) та гідроксильну (спиртову). За числом карбоксильних груп їх поділяють на одно-, двох- та трьохосновні; за числом спиртових груп– на моно-, ди та тригідроксикислоти і т.д. За номенклатурою

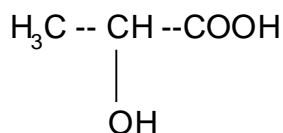
IUPAC назви гідроксикислот утворюють введенням префікса гідроксидо назви карбонової кислоти з позначенням атома Карбону, біля якого знаходиться гідроксильна група.

2. Класифікація. Методи добування γ - та β -, α гідроксикислот.

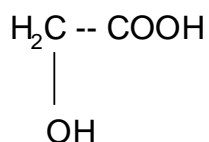
Гідроксикислоти класифікуються : 1) за основністю:

Одноосновні (1 груп COOH)

молочна

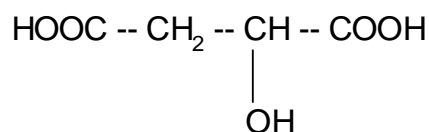


гліколева

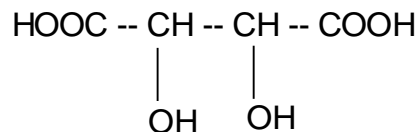


2.) Двоосновні 2 групи COOH

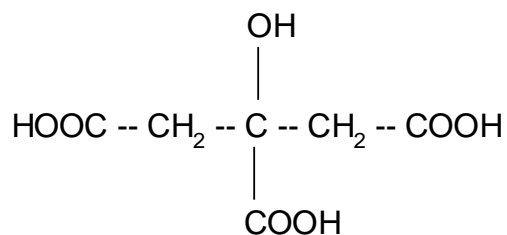
Яблучна



винна

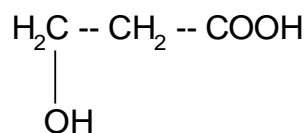


3) триосновні 3 групи COOH



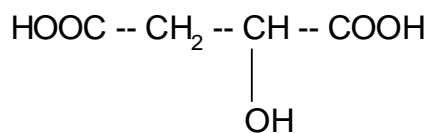
2 за атомністю – кількість груп OH , враховуючи групи OH в карбоксильних групах

двохатомні



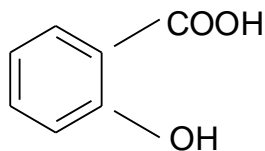
β - гідроксипропіонова

триатомні – яблучна або 2-гідроксипропандіонова

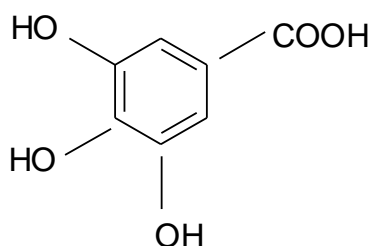


3) за радикалом:

а) аліфатичні (всі наведені вище) б) ароматичні – гідроксильні та і карбоксильні групи гідроксикислот зв'язані з ароматичним ядром

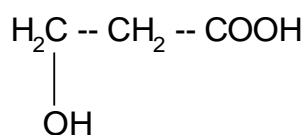


2-гідроксибензенова кислота або саліцилова

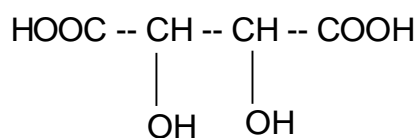


3,4,5 тригідроксибензенова (галова) кислота

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

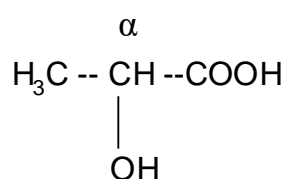


3-гідроксипропанова



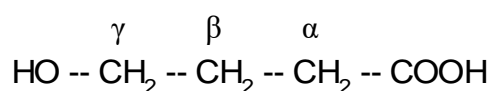
2,3 дигідроксибутандіова кислота (винна)

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



α –гідроксипропіонова кислота

α -молочна



γ - гідроксибутиратна

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

Більшість природних гідроксикислот – біополімери, які утворюються в організмі при перетворенні вуглеводів, амінокислот, жирних кислот, тобто є інтермедіантами внутріклітинного обміну речовин. Особливо важливими є гідроксипохідні дикарбонових кислот – яблучна, та три карбонових – лимонна – 2-гідрокси-1,2,3 –пропантрикарбонова кислота.

3. Фізичні властивості гідроксикислот

Уявлення про поляризацію світла, площину поляризації, величину кута обертання. Схема будови поляриметра. Питоме обертання. Молярне обертання.

Оптична активність - здатність речовин обертати площину поляризації променю поляризованого світла. Речовини, які мають такі властивості є оптично-активними речовинами.

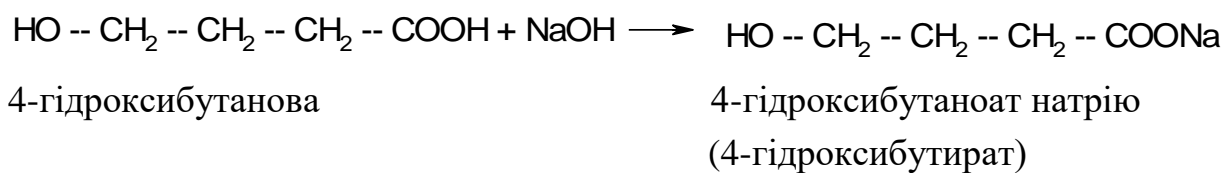
Здатність обертання площини поляризації світла пов'язана з асиметрією в просторовій будові молекул оптично активних речовин. Якщо в молекулі речовини є хоч один атом Карбону, який з'єднаний із чотирма різними атомами або групами, то такі молекули асиметричні, тобто не мають площини симетрії. Це є причиною оптичної активності речовин.

Атоми Карбону, що з'єднані з чотирма різними атомами або групами атомів називають асиметричними (хіральними) атомами Карбону. Асиметричний атом Карбону в формулі молекули позначається зірочкою.

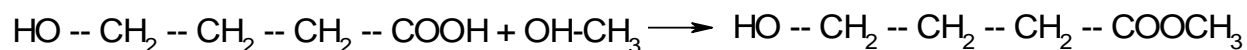
4. Хімічні властивості гідроксикислот визначаються наявністю в їх молекулах двох функціональних груп - карбоксильної та гідроксильної. Карбоксильна зумовлює кислотні властивості, а гідроксильна спиртові.

Карбоксильна група зумовлює утворення солей, естерів, амідів, галогенангідридів:

1. Взаємодія з лугами

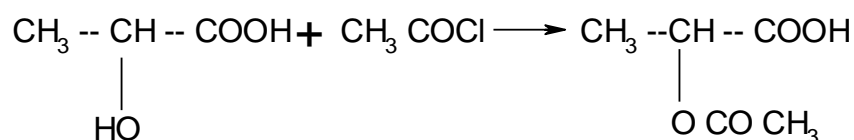


2. Утворення естерів:



За гідроксильною групою гідроксикислоти утворюють алкоголяти, етери та естери. При окисненні групи OH- утворюються альдегідо та кетонкислоти

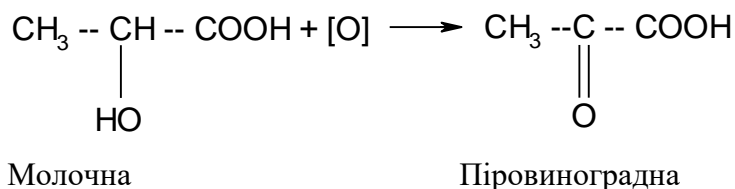
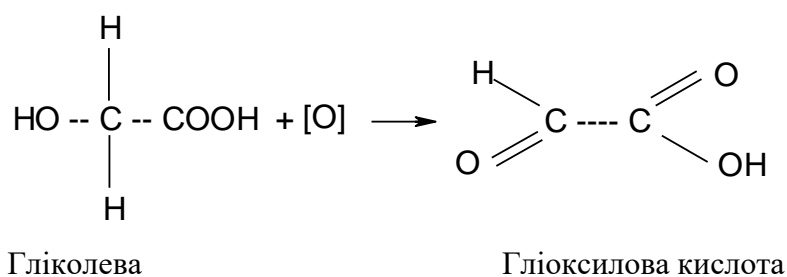
Утворення естерів при ацилуванні гідроксикислот (використовують галогенангідриди або ангідриди кислот)



2-гідроксипропанова (молочна)

2-ацетопропанова

2. Окиснення гідроксикислот з утворенням оксокарбонових кислот



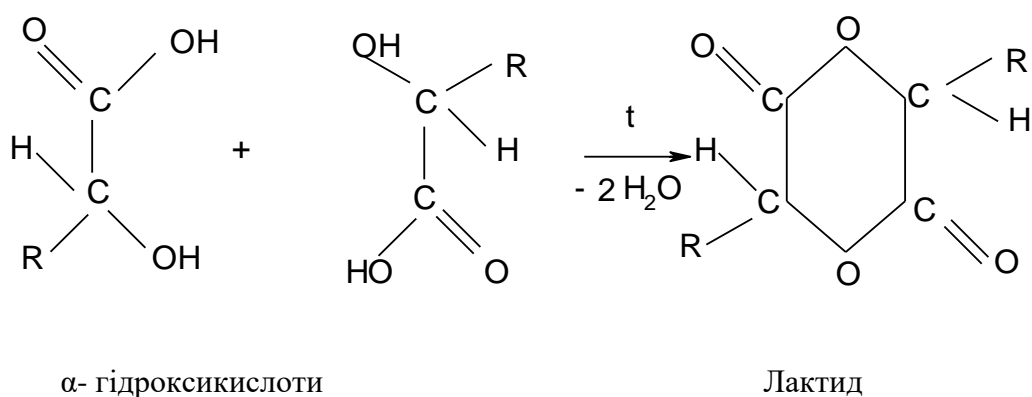
Окиснення гідроксикислот в біохімічних системах також відбувається шляхом дегідрування за участю спеціальних ферментів дегідрогеназ. Окиснення в організмі гідроксипохідних довголанцюгових карбонових кислот здійснюється шляхом дегідрування OH груп, які знаходяться в β –положенні,

після переведення жирної кислоти в спеціальну активовану молекулярну форму – комплекс із коферментом ацилування – коензимом А.

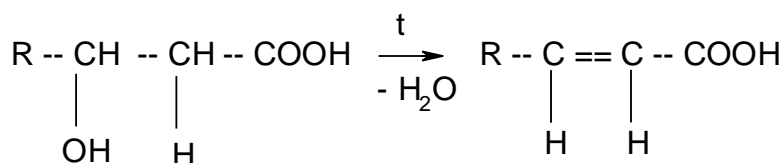
Дегідратація гідроксикислот.

Подібно до амінокислот, гідроксикислоти при нагріванні вступають у реакції внутрімолекулярної та міжмолекулярної дегідратації з утворенням лактидів та лактонів

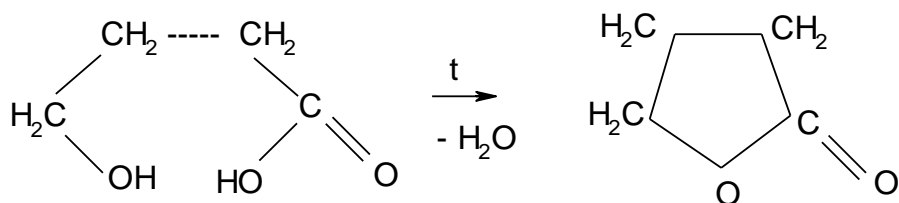
а) α - гідроксикислоти при нагріванні вступають в реакцію міжмолекулярної дегідратації, утворюючи лактиди – циклічні естери, які мають 2 естерні угруповання:



β - гідроксикислоти при нагріванні відщеплюють воду внутрімолекулярно при кімнатній температурі. В результаті утворюються α і β –ненасичені карбонові кислоти



γ та σ гідроксикислоти найлегше вступають в реакції внутрімолекулярної дегідратації при кімнатній температурі з утворенням естерів –лактонів.



Як і в разі утворення лактамів з амінокислот, формуванню лактонів сприяє перебування молекул гідроксикислот у клішнєподібній конформації. Лактони

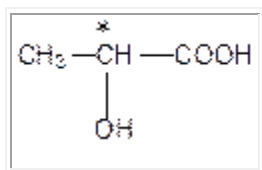
і лактиди здатні до гідролітичного розщеплення з утворенням вихідних гідроксикислот.

Уявлення про оптичні ізомери, рацемічну суміш. Оптичні ізомери відрізняються різним розташуванням атомів або груп атомів у просторі навколо асиметричного атому Карбону. Їх кількість (N) дорівнює $N = 2^n$, де n- кількість асиметричних атомів Карбону в молекулі.

Оптичні антиподи (дзеркальними ізомерами або енантіомерами) - це оптичні ізомери, які подібні між собою як предмет і його дзеркальне відображення. Вони виявляють однакові фізичні, хімічні властивості, але різну фізіологічну дію.

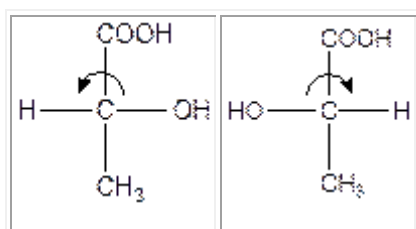
Для просторового відображення оптичних ізомерів, крім тетраедричних моделей, широко використовуються проекційні формули Фішера.

Розглянемо оптичні ізомери на прикладі молочної кислоти:



Між кількістю асиметричних атомів Карбону в молекулі (n) і кількістю оптичних ізомерів (N) існує певна залежність: $N = 2^n$.

У молочній кислоті один асиметричний атом Карбону, тому її молекула існує у вигляді двох оптичних ізомерів:



Ці ізомери обертають площину поляризованого світла на один і той же кут, але один ліворуч (-), а другий праворуч (+).

Суміш однакової кількості ліво- і правообертаючих ізомерів — рацемічна суміш, або рацемат, оптично неактивна і позначається dl або r.

Оптичні ізомери розрізняють не тільки за напрямком обертання, але й за конфігурацією, тобто за розташуванням замісників навколо останнього

асиметричного атому Карбону, відносячи їх до D- або L-ряду. Оптично активні сполуки, в молекулах яких гідроксогрупа –ОН біля останнього асиметричного атому Карбону розміщується праворуч, відносять до D-ряду, і відповідно, речовини, в молекулах яких вона розміщена ліворуч — до L-ряду.

Література

1. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: “Перун”, 2002. – 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
3. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.:Вища школа,1992. – 503с
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 592 с.
5. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. – М.: “Просвещение”, 1973.
6. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія: У 3 кн. – Харків: “Основа”, 1997. – Кн. 1. – 145 с.; Кн. 2. – 480 с.; Кн. 3. – 256 с.
7. Глубіш П.А. Органічна хімія. – К.: Вища шк., 2002.
8. Органічна хімія. Методичні вказівки / Укл.: Скрипська О.В., Андрійчук Ю.М. – Чернівці: Рута, 2007. – 58 с.
9. Органічна хімія: рекомендації до лабораторних робіт з органічної хімії / укл. О.В. Скрипська, О.М. Букачук, А.Ф. Чобан. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2009. – 92 с.
10. Біохімія: Підручник / М.Є.Кучеренко, Р.П. Виноградова, Ю.Д. Бибенюк та ін. – К.: Либідь, 1995 – 464 с.
12. Боєчко Л.Ф. Основні біохімічні поняття, визначення та терміни: Навч. Посібник. / Л.Ф. Боєчко, Л.О. Боєчко. – К.: Вища школа, 1993. – 528 с.
13. Боєчко Ф.Ф. Біологічна хімія: навч. посібник. – 2-е вид., перероб і допов. /Ф.Ф. Боєчко. – К.: Вища шк., 1995. – 536 с.

14. Геваза Ю.І. Основи органічної хімії : навч. посіб. / Ю.І. Геваза, Ю.П. Гетьманчук. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2013. – 356 с. ISBN 978-966-629-642-2