

ОКСОКИСЛОТИ

- Оксокислотами називають гетерофункціональні сполуки, що містять у молекулі одночасно карбоксильну групу і карбонільну групу.



Інша назва карбонільної групи – оксогрупа, звідки стає зрозумілою назва цього класу сполук – оксокислоти.

- Оксогрупа може бути кетонною, якщо вона сполучена з двома радикалами, або входить до складу альдегідної групи. Тому

оксокислоти поділяють на **кетокислоти та альдегідокислоти.**

- За взаємним розташуванням карбоксильної та карбонільної груп вони поділяються на **α , β , γ** і так далі, за аналогією до ***гідроксикислот.***

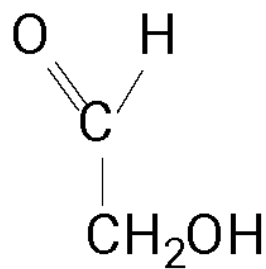
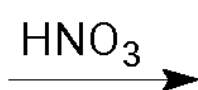
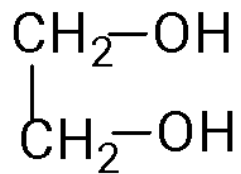
НОМЕНКЛАТУРА

Формула	Назва за номенклатурою IUPAC	
	Заміниковою	Радикало-функціональною (тривіальна назва)
<p>Альдегідокислоти</p> $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	<p>Оксоетанова</p> <p>3-Оксопропанова</p>	<p>Формілмурашина (гліоксилова)</p> <p>Формілоцтова</p>
<p>Кетокислоти</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	<p>2-Оксопропанова</p> <p>3-Оксобутанова</p>	<p>Ацетилмурашина (Піровиноградна)</p> <p>Ацетилоцтова (Ацетоцтова)</p>

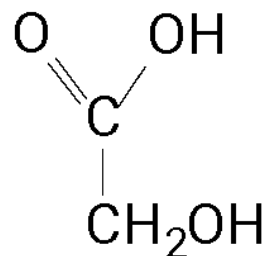
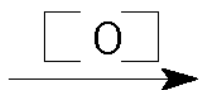
За замісничковою номенклатурою IUPAC назви оксокислот утворюються з назв відповідних карбонових кислот додаванням префікса *оксо-*.

За радикало-функціональною номенклатурою до назви карбонової кислоти додається назва ацила, що містить оксогрупу.

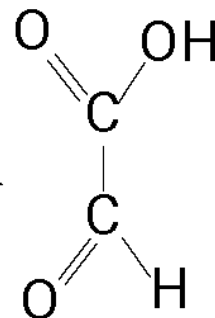
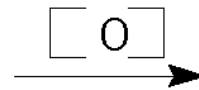
Збережені також деякі тривіальні назви.



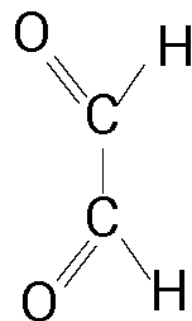
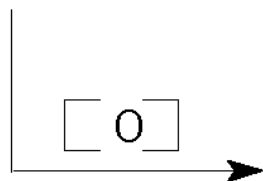
Гліколевий
альдегід



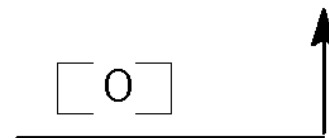
Гліколева
кислота

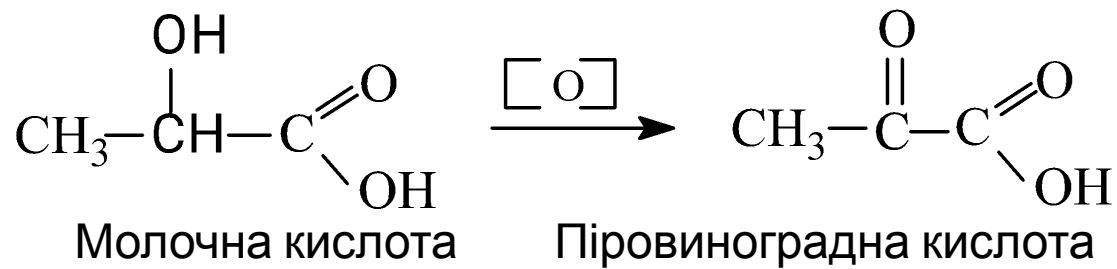


Гліоксилова
кислота

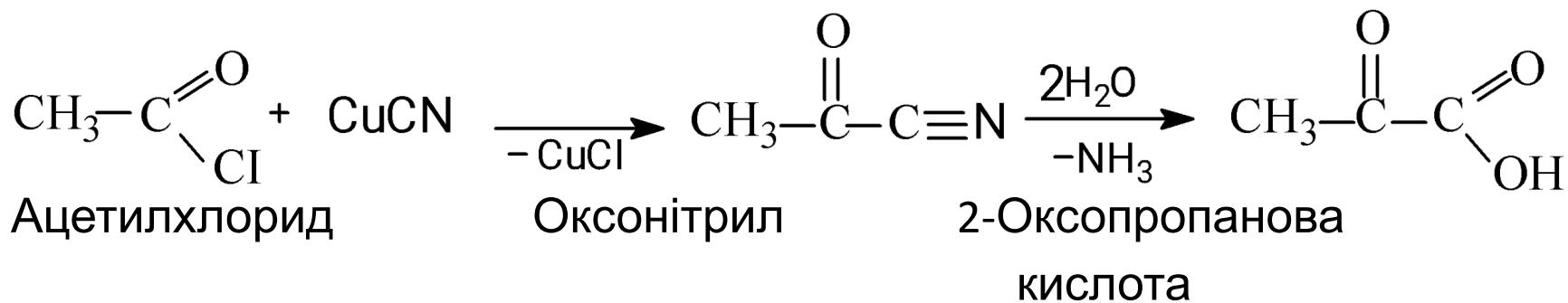


Формальдегід





3. Взаємодія ацилгалогенідів з ціанідами з наступним гідролізом оксонітрилів

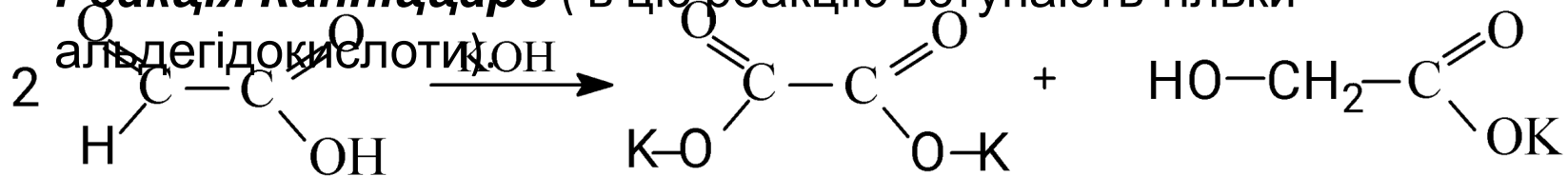


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Оксокислоти сильніші кислоти, ніж відповідні їм незаміщені і, навіть, гідрокси кислоти. Так, константа дисоціації піровиноградної кислоти $320 \cdot 10^{-5}$; молочної $13,7 \cdot 10^{-5}$ а пропіонової $1,35 \cdot 10^{-5}$.
- Для них характерні властивості, як карбонільних сполук, так і карбонових кислот. Причому, взаємний вплив цих груп за рахунок як індукційного, так і мезомерного ефектів збільшує їх реакційну здатність.

- **1. Реакції за участю карбонільної групи:**

- **Реакція Канніццаро** (в цю реакцію вступають тільки

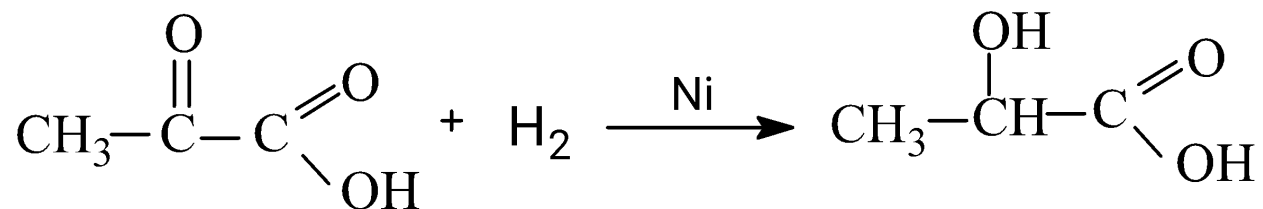


Калій оксалат

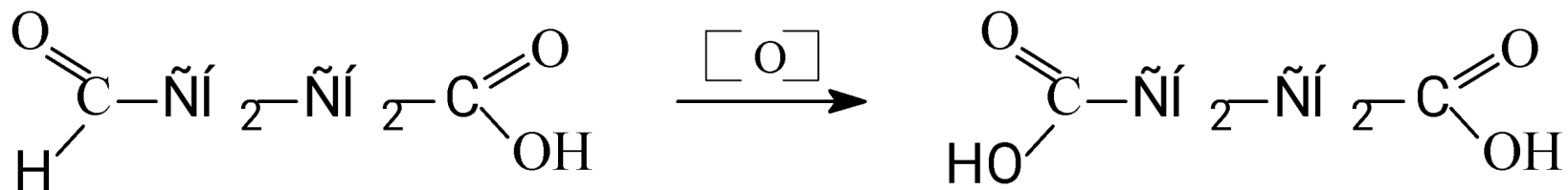
Калієва сіль

гліколевої кислоти

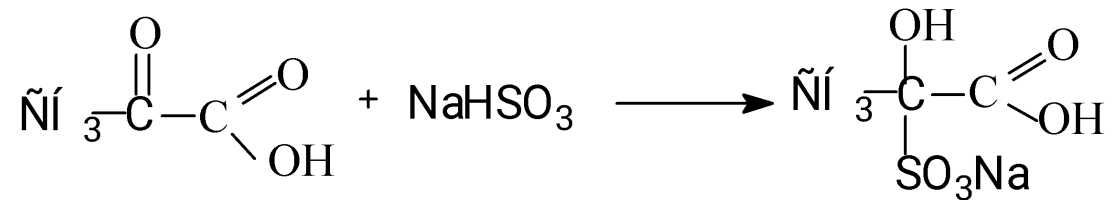
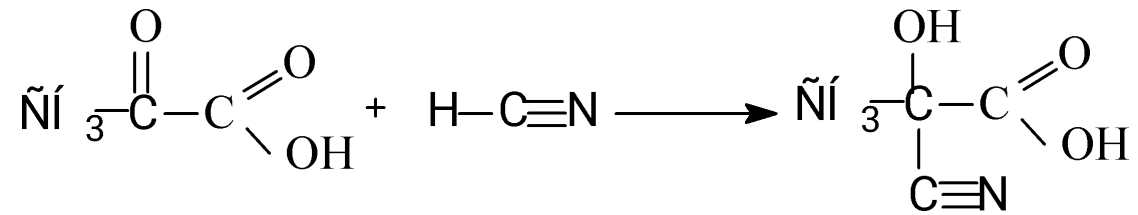
Відновлення карбонільної групи



Окиснення за альдегідною групою



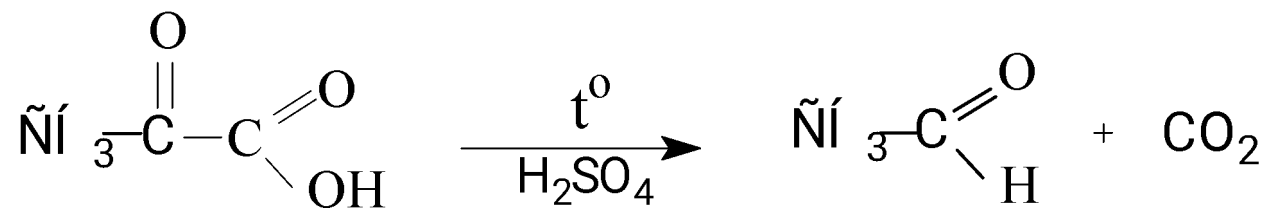
Реакції нуклеофільного приєднання:



2. Реакції за участю карбоксильної групи:

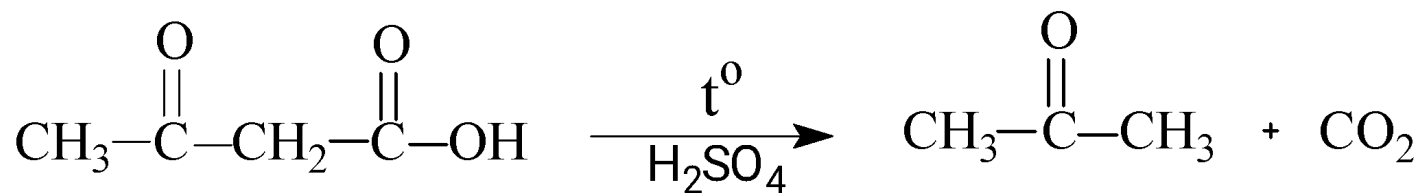
оксокислоти утворюють солі, аміді, естери тощо

α - і β -Оксокислоти при нагріванні, особливо в присутності сильних кислот, легко декарбоксілюють.



2-Î êñî ï ðî ï áî î âà
êèñëî òà

Àòáí àëÛ

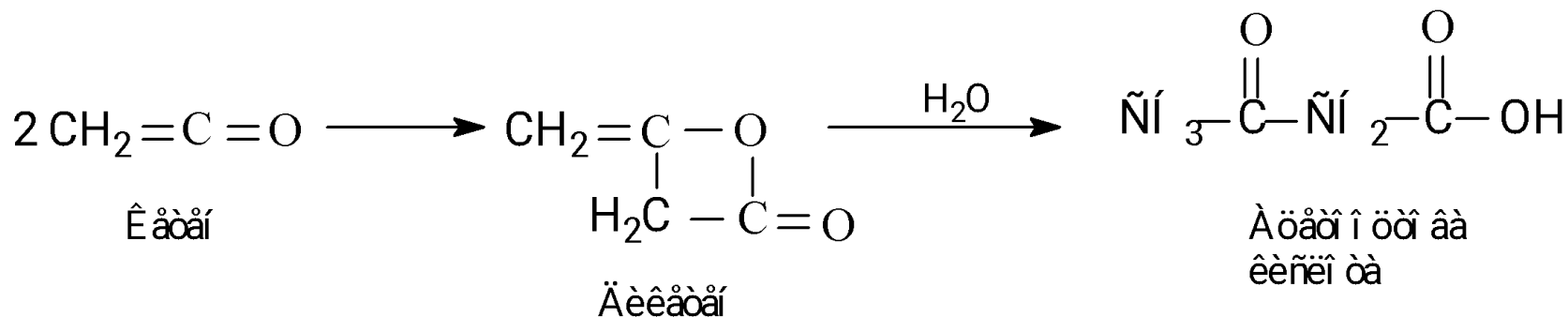


3-Î êñî áóòáí î âà
êèñëî òà

ï ðî ï áî î í

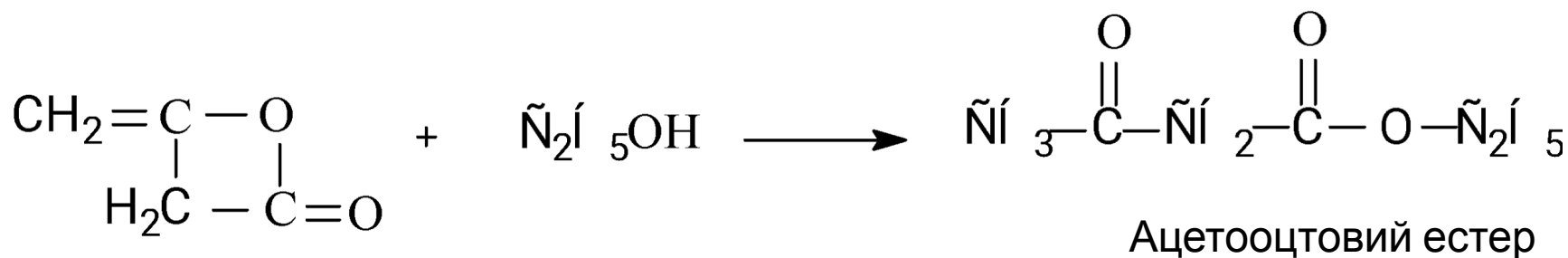
АЦЕТООЦТОВА КИСЛОТА ТА АЦЕТООЦТОВИЙ ЕСТЕР

Особливої уваги заслуговує 3-оксобутанова або ацетооцтова кислота, у зв'язку з широким застосуванням її естерів в органічному синтезі. Її отримують із кетену за реакцією:

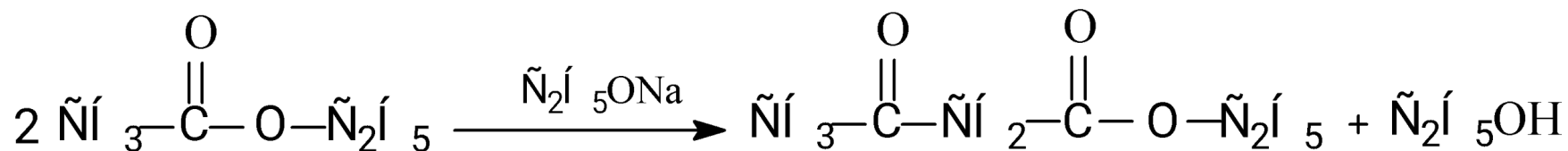


Ацетооцтова кислота легко декарбоксилюється; тому в синтезах використо-вують не саму кислоту, а її етиловий естер – **ацетооцтовий естер**.

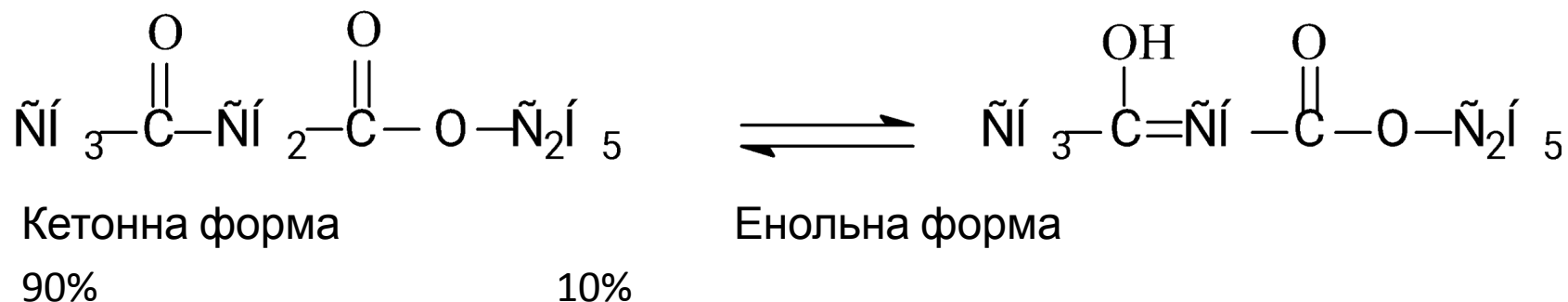
Ацетооцтовий етер (АОЕ) також отримують з дикетену



Іншою реакцією одержання АОЕ може служити **конденсація Кляйзена** етилацетату. Ця реакція протікає за аналогією з альдольною конденсацією у присутності алкоголятів лужних металів:

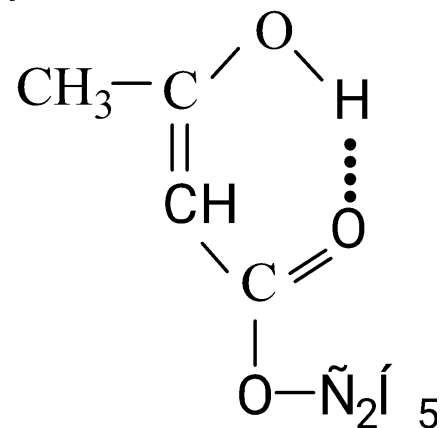


Ацетооцтовий естер завдяки особливостям своєї будови виявляє кето-енольну таутомерію

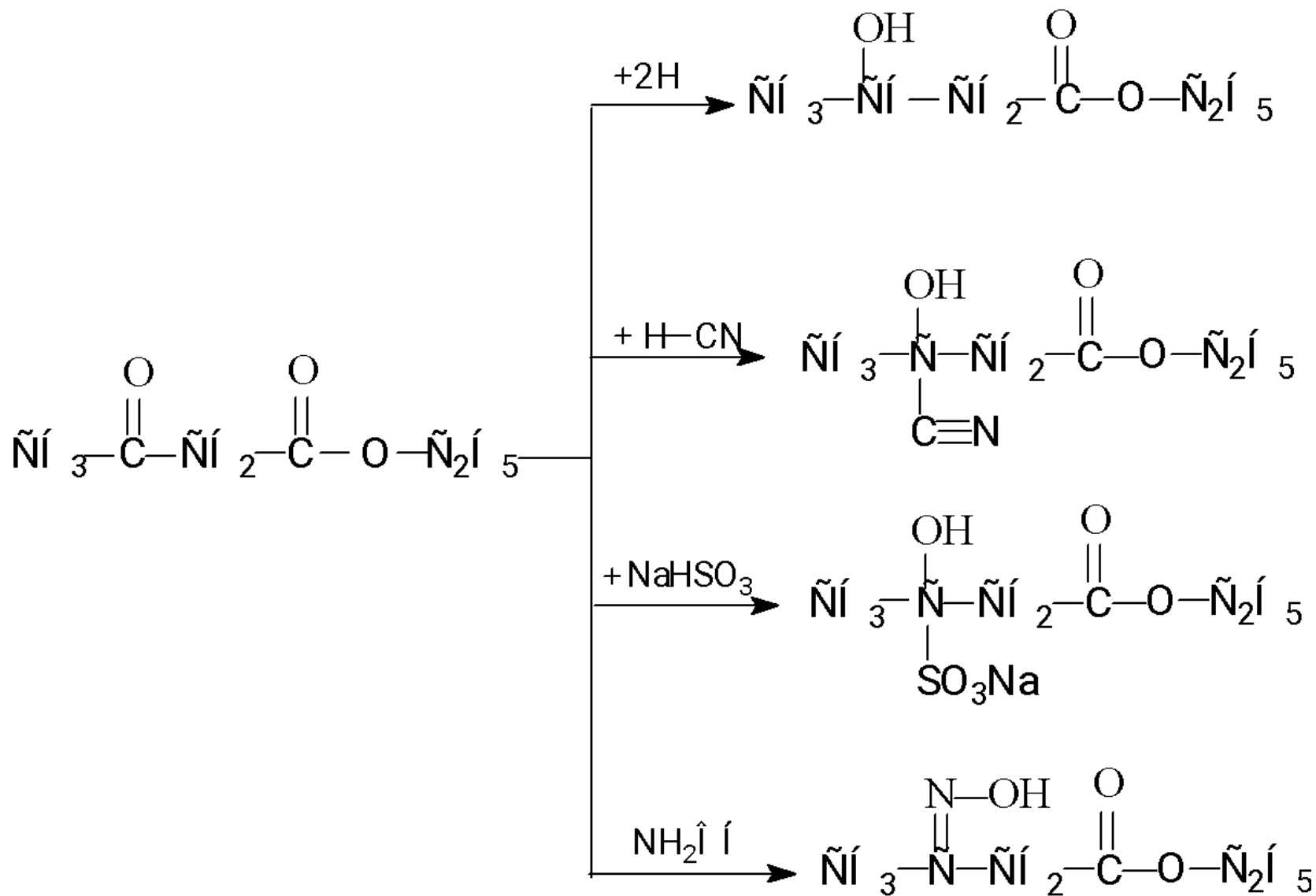


Як правило, енольна форма енергетично менше вигідна, але в даному випадку за рахунок виникнення спряженої системи кратних зв'язків і внутрішньомолекулярного водневого зв'язку вона дещо стабілізується.

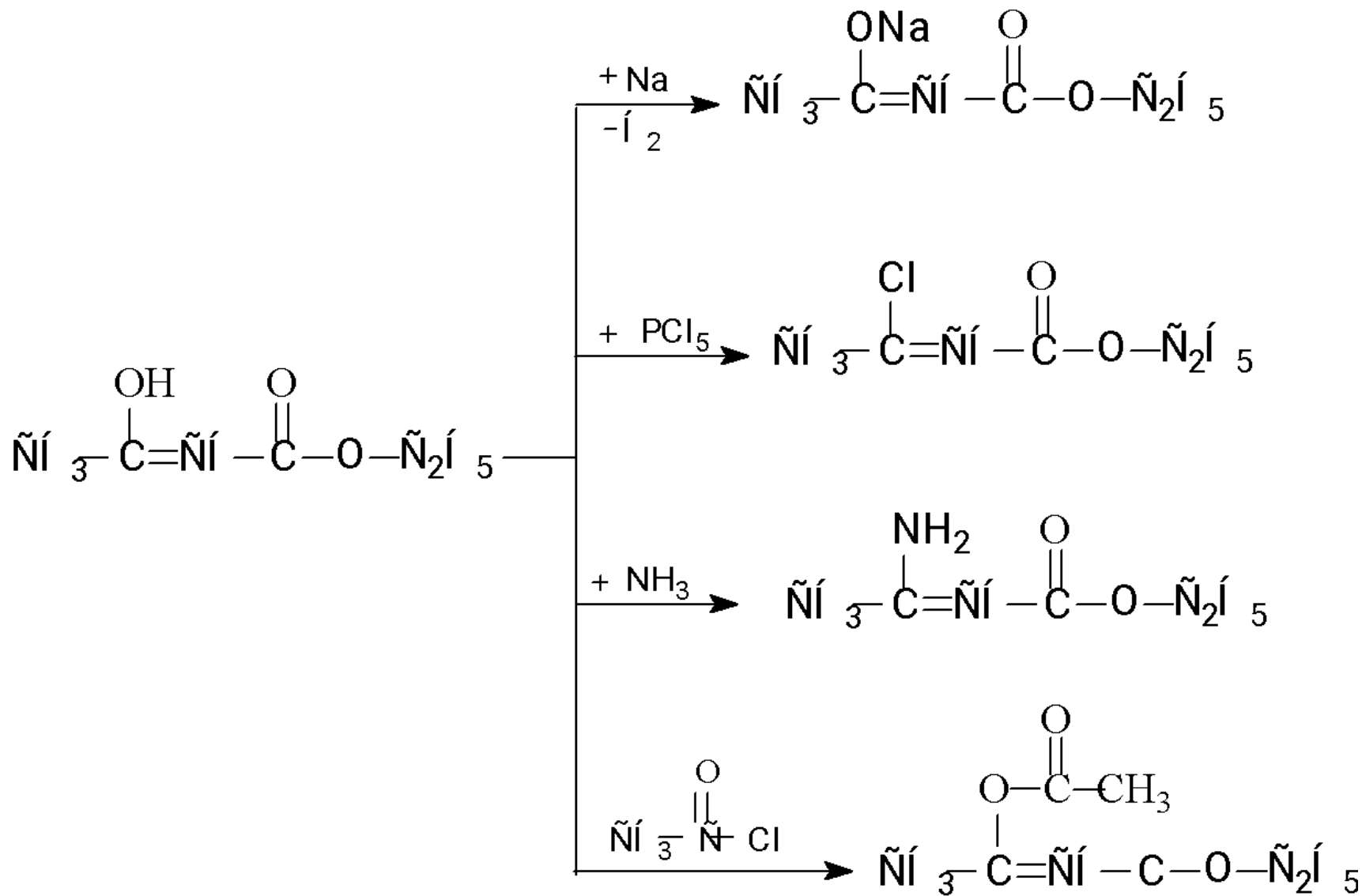
Завдяки таутомерним перетворенням АОЕ здатний вступати в реакції, як в кетонній, так і в енольній формах.



Реакції кетонної форми:

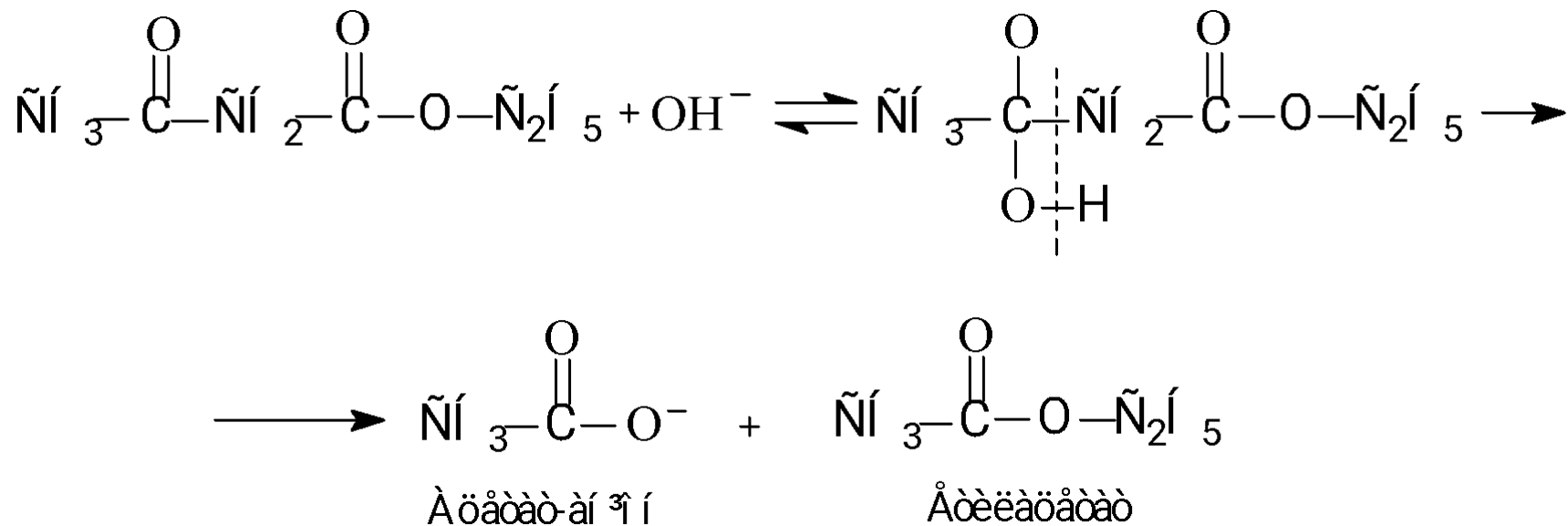


Реакції енольної форми



Важливою властивістю АОЕ є його здатність розкладатися при нагріванні з водними розчинами лугів. Причому, напрям розкладання залежить від концентрації лугу.

Концентрований луг виступає як сильний нуклеофіл і атакує карбонільний атом вуглецю в молекулі АОЕ. Утворений у результаті приєднання аніон розщеплюється на ацетат-аніон і етилацетат.

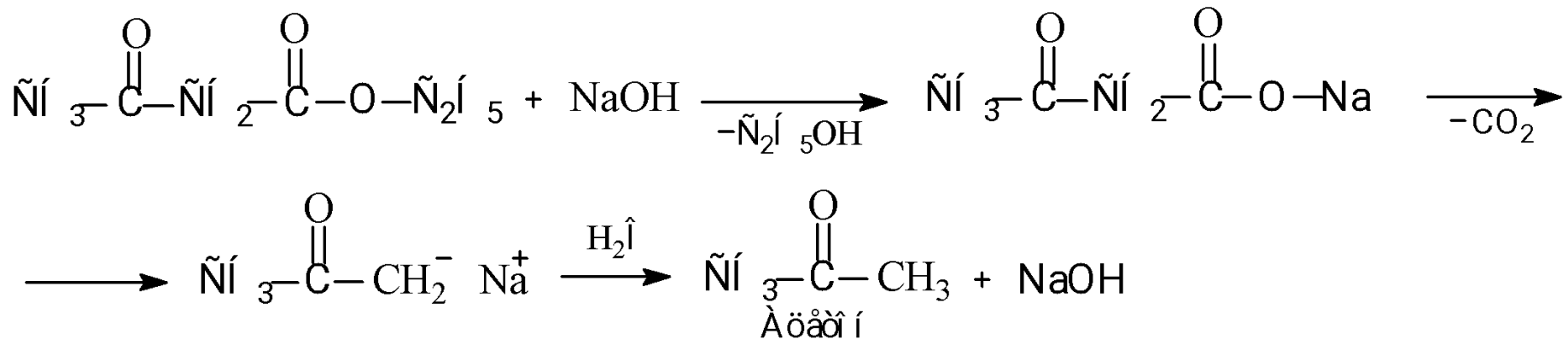


Етилацетат в лужному середовищі гідролізується до ацетату натрію і етанолу:



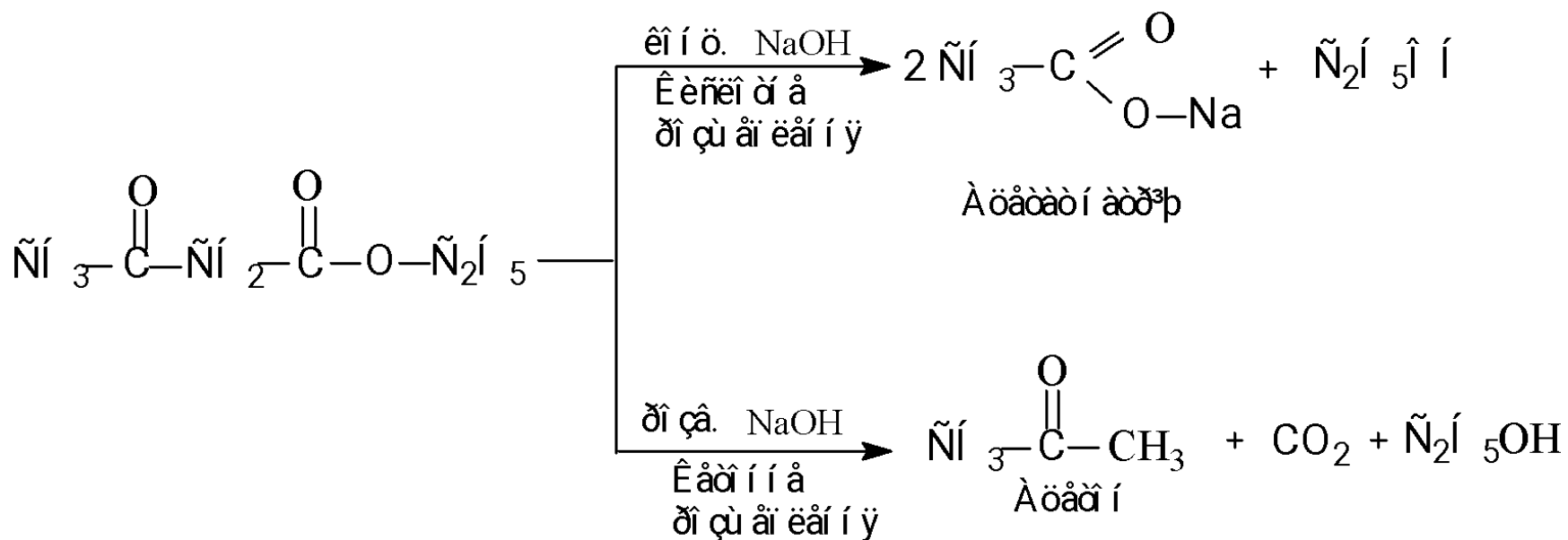
Це, так зване кислотне розщеплення АОЕ. Продукт кислотного розщеплення – натрій ацетат і спирт.

У присутності **розведеного лугу** спочатку відбувається гідроліз АОЕ і утворена сіль ацетооцтової кислоти декарбоксилює з утворенням ацетону:

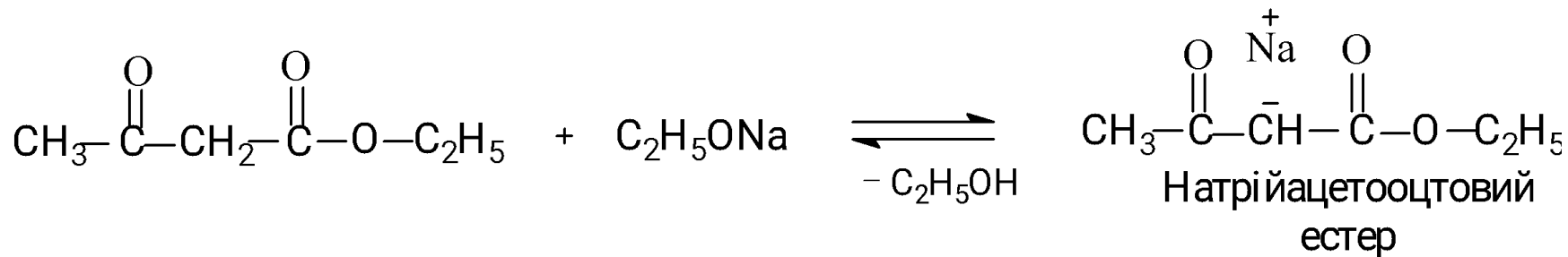


Це кетонне розщеплення АОЕ.

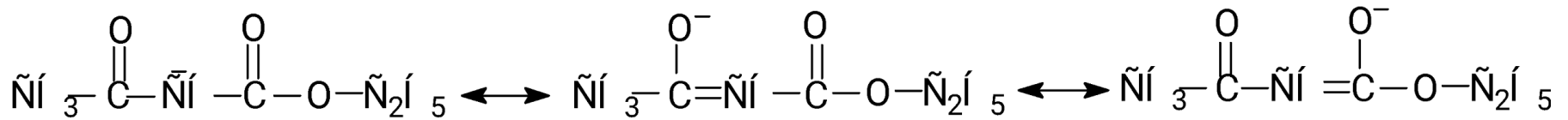
Отже схема лужного розщеплення АОЕ виглядає так:



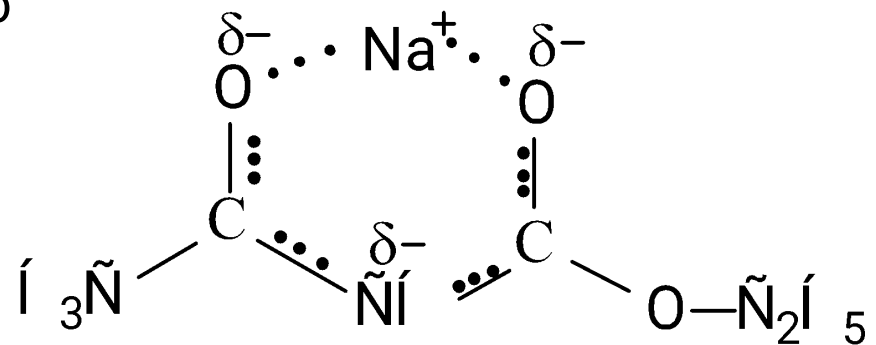
Ще однією особливістю АОЕ є те, що атоми водню метиленової групи протонізовані за рахунок прояву -I-еф. двох сусідніх карбонільних груп і при дії на АОЕ алкоголятів лужних металів (наприклад етилату натрію) можуть обмінюватись на натрій з утворенням *натрійацетооцтового естеру*



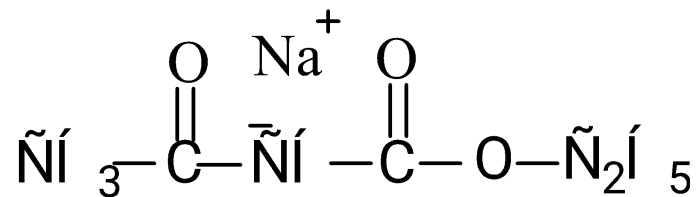
Негативний заряд аніону натрійацетооцтового естеру за рахунок спряження делокалізується між атомом вуглецю і двома атомами кисню, що можна подати граничними структурами:



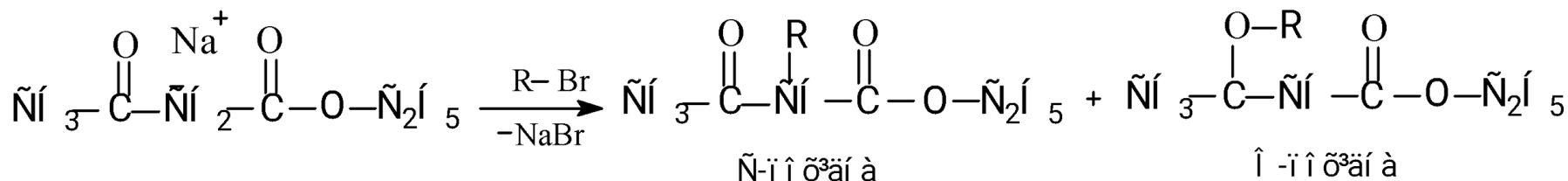
Тому натрійацетооцтовий естер інколи записують так:



Надалі для спрощення зупинимося на формі:



Аніон АОЕ містить спряжену систему з вирівняними зв'язками і делокалізованим негативним зарядом. Отже, у реакціях він реагує як за киснем з утворенням О-похідних, так і за вуглецевим атомом з утворенням С-похідних. Тому для нього характерна подвійна реакційна здатність. Так, наприклад, алкілювання і ацилювання протікає, головним чином, у вуглецевого атома. Утворення О- або С-похідних можна показати на прикладі реакції алкілювання.

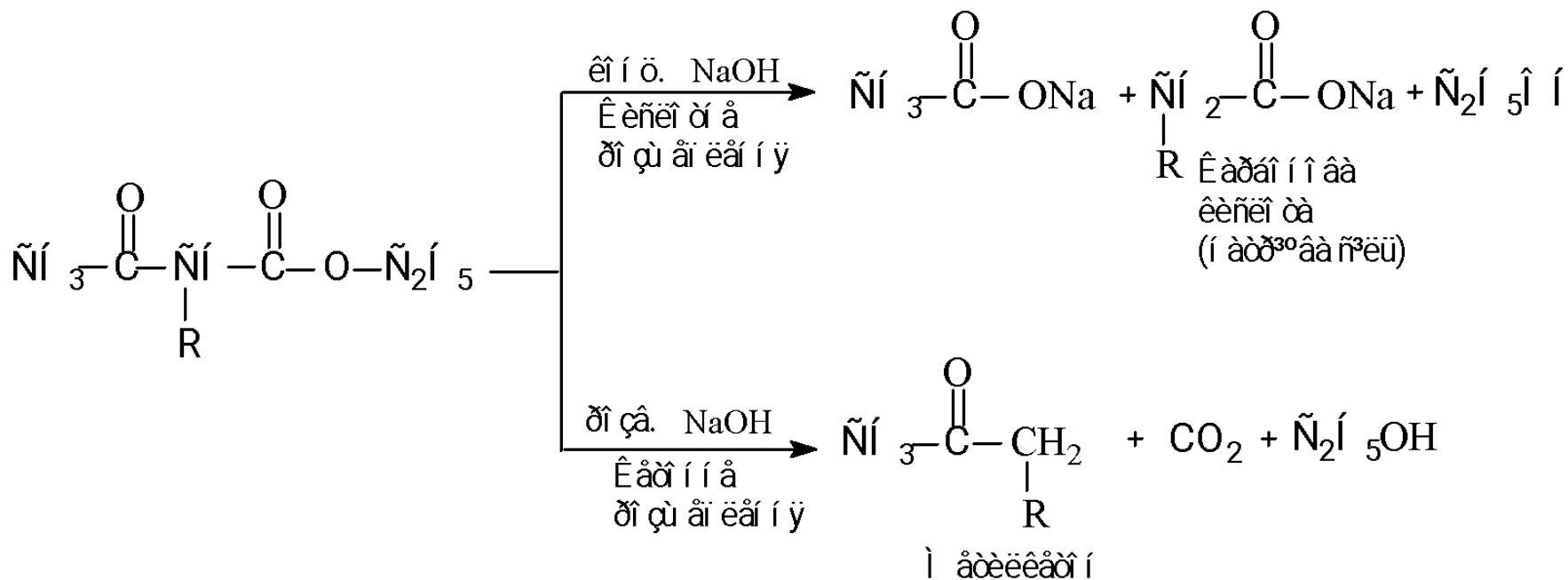
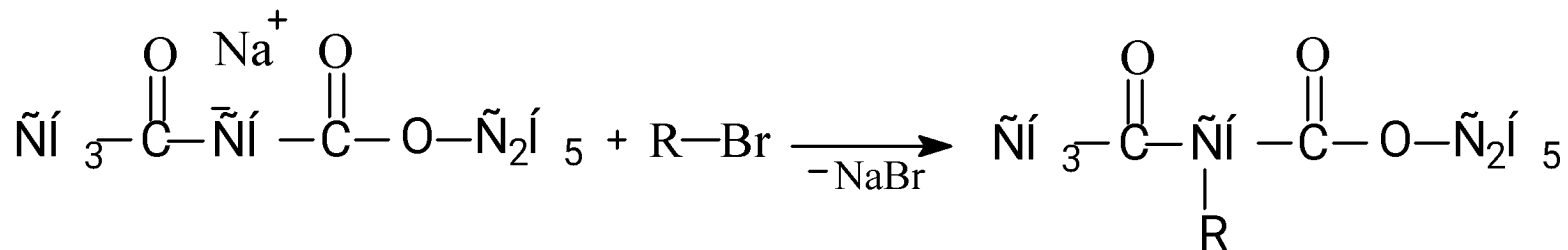


Але слід зауважити, що алкілювання і ацилювання протікає, головним чином, у вуглецевого атома.

Здатність натрійацетооцтового естеру утворювати С-похідні, а також розщеплюватись під дією лугів використовують для синтезу на його основі карбонових кислот та метилкетонів.

1. Синтези на основі натріяцетооцтового естеру

Синтез монокарбонових кислот і метилкетонів



1.2. Одержання дикарбонових кислот і дикетонів

