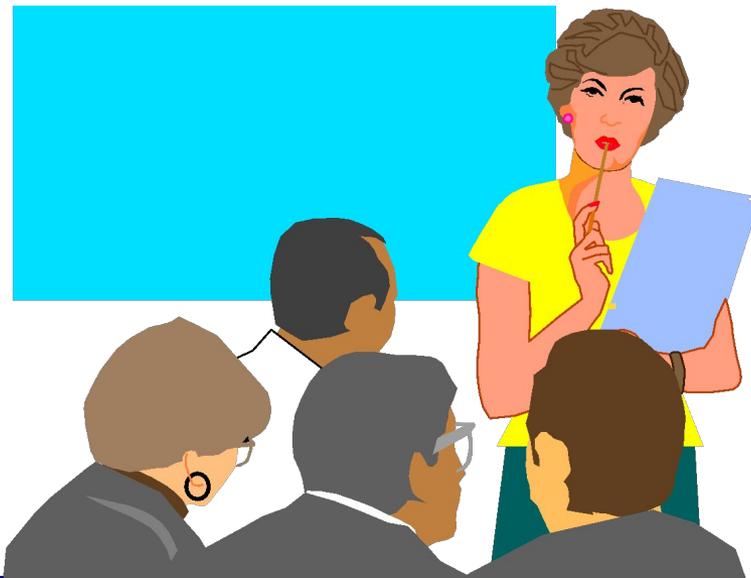


# ЛЕКЦИЯ 9



## РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ( $S_N$ ) В РЯДУ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

# ПЛАН

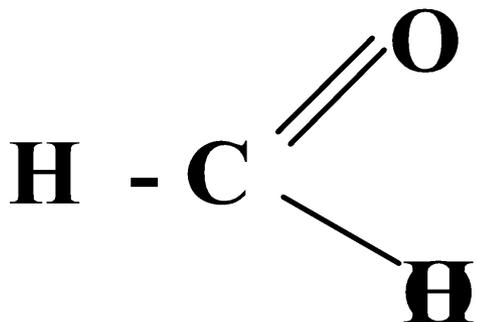
**9.1 Классификация и номенклатура карбоновых кислот**

**9.2. Электронное и пространственное строение карбоксильной группы**

**9.3 Реакции нуклеофильного замещения ( $S_N$ ), их роль**

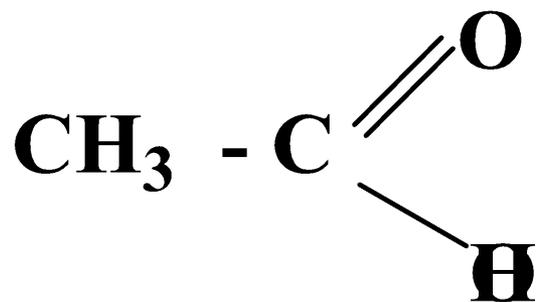
# 9.1 Классификация и номенклатура карбоновых кислот

## Предельные одноосновные карбоновые кислоты

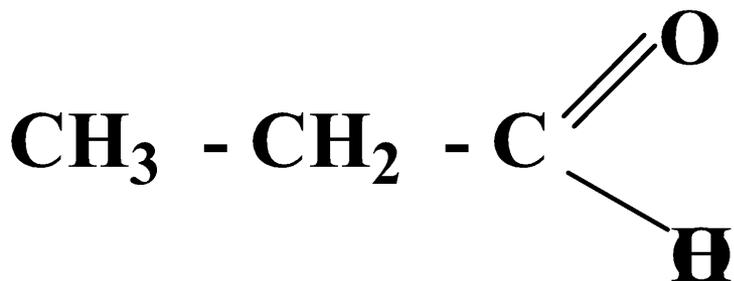


Метановая кислота  
Муравьиная кислота

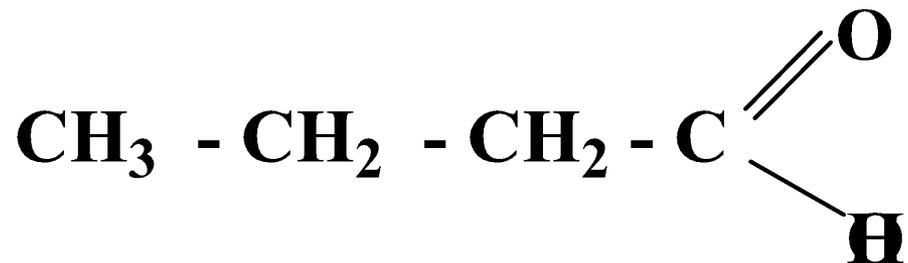




**Этановая кислота**  
**Уксусная кислота**

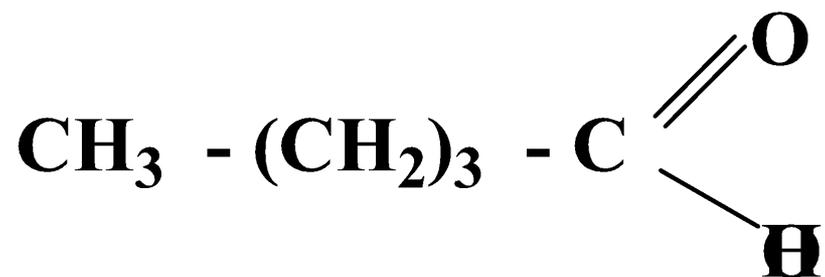


**Пропановая кислота**  
**Пропионовая кислота**



**Бутановая кислота**

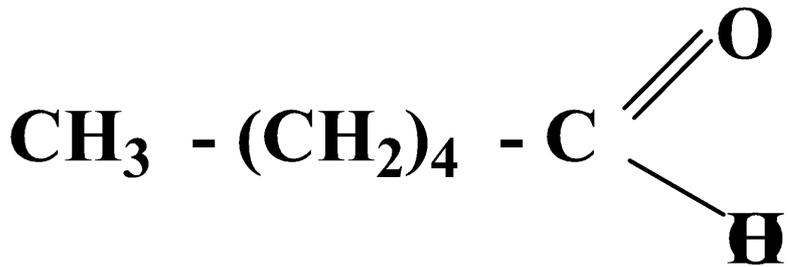
**Масляная кислота**



**Пентановая кислота**

**Валериановая кислота**





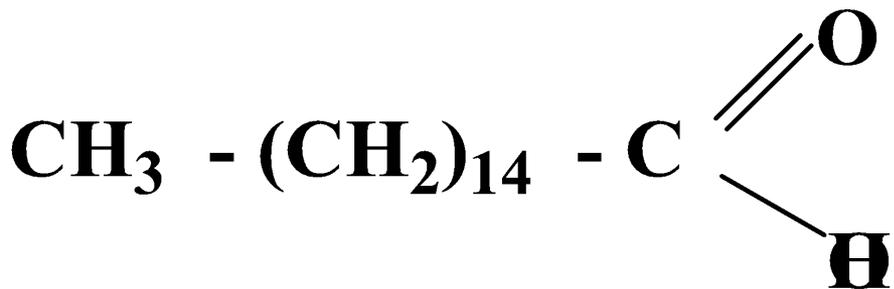
Гексановая кислота

Капроновая кислота

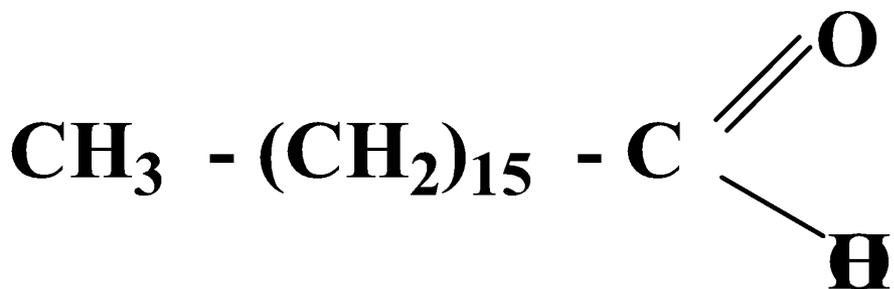


**Козы являются источником  
капроновой, каприловой и  
каприновой кислот:**

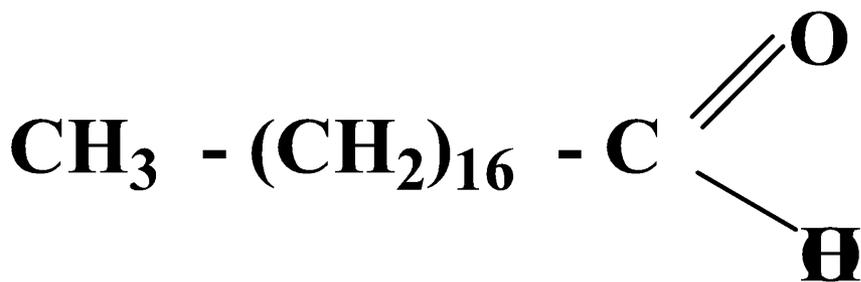




**Пальмитиновая кислота**



**Маргариновая кислота**



**Стеариновая кислота**

# **ДВУХОСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ**



**Этандиовая кислота**

**Щавелевая кислота**



**Пропандиовая кислота**

**Малоновая кислота**



**Бутандиовая кислота**

**Янтарная кислота**



**Пентандиовая**

**Глутаровая кислота**

# Непредельные одноосновные кислоты



пропеновая, акриловая



бутен-2-овая, кротоновая



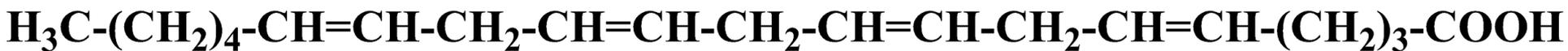
**Олеиновая кислота**



**Линолевая кислота**

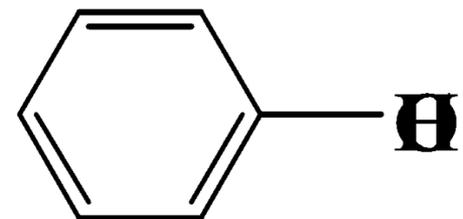


**Линоленовая кислота**

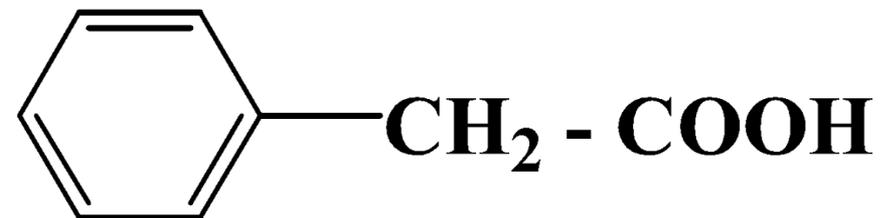


**Арахидоновая кислота**

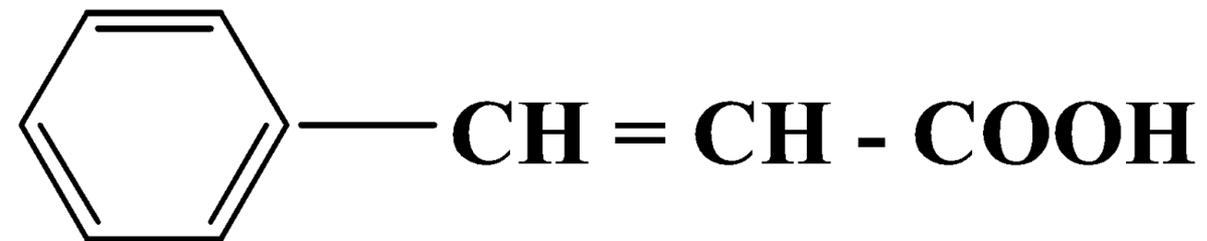
# АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ



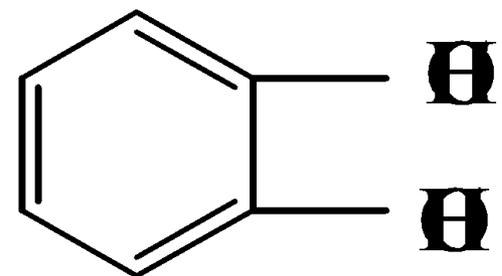
**бензойная кислота**



**фенилуксусная кислота**

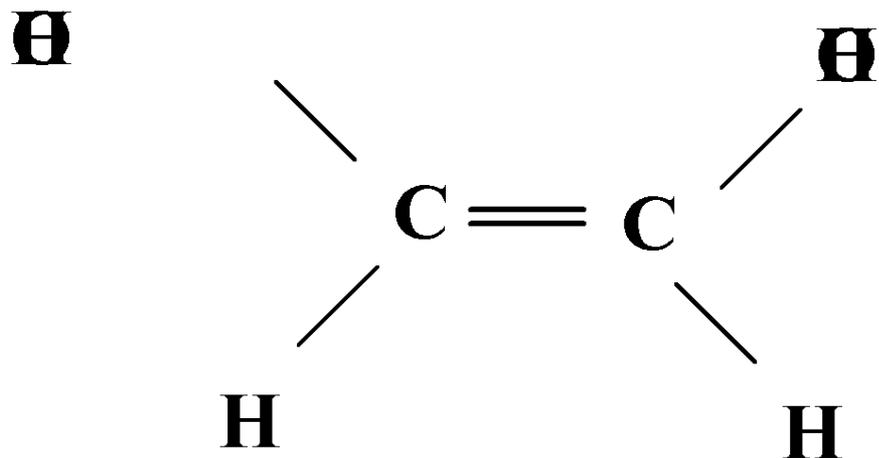


**коричная кислота**

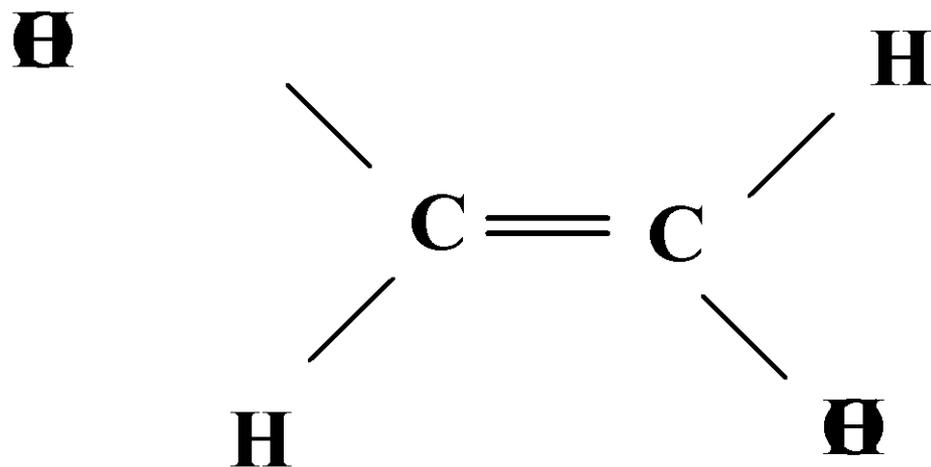


**фталевая кислота**

# НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ



**малеиновая кислота**

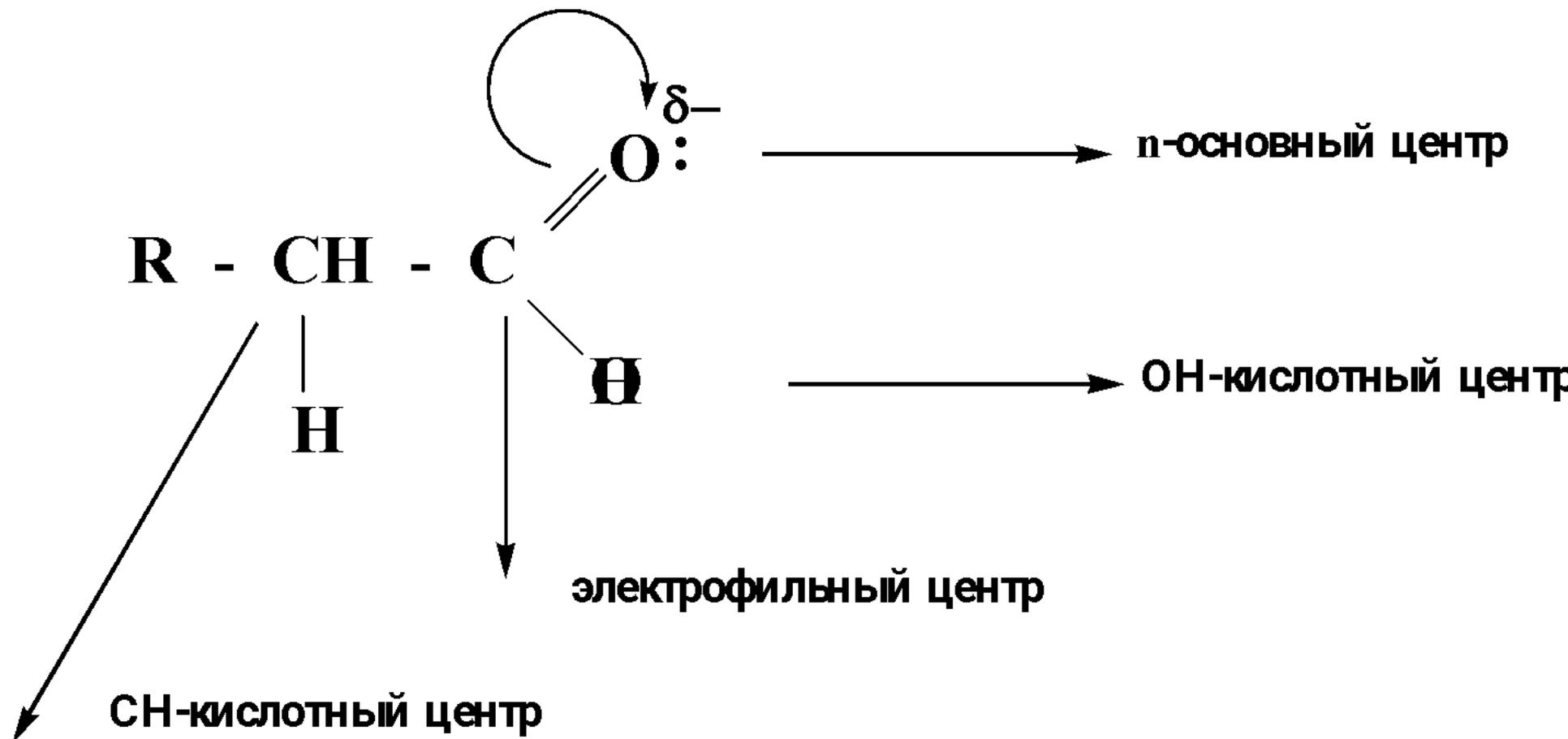


**фумаровая кислота**

## **9.2. Электронное и пространственное строение карбоксильной группы**

**Карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп, взаимно влияющих друг на друга, что приводит к новому качеству**

# Реакционные центры в молекулах карбоновых кислот

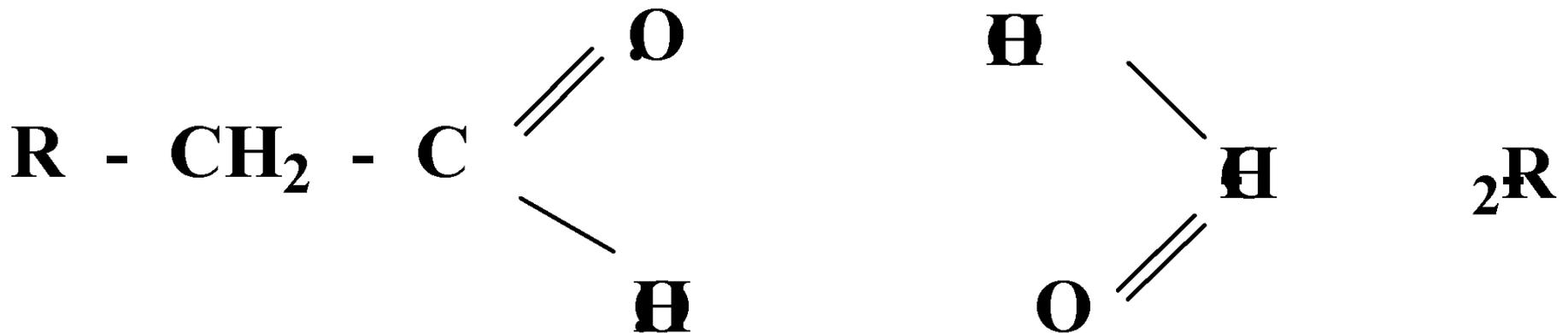


## **Характеристика реакционной способности карбоновых кислот:**

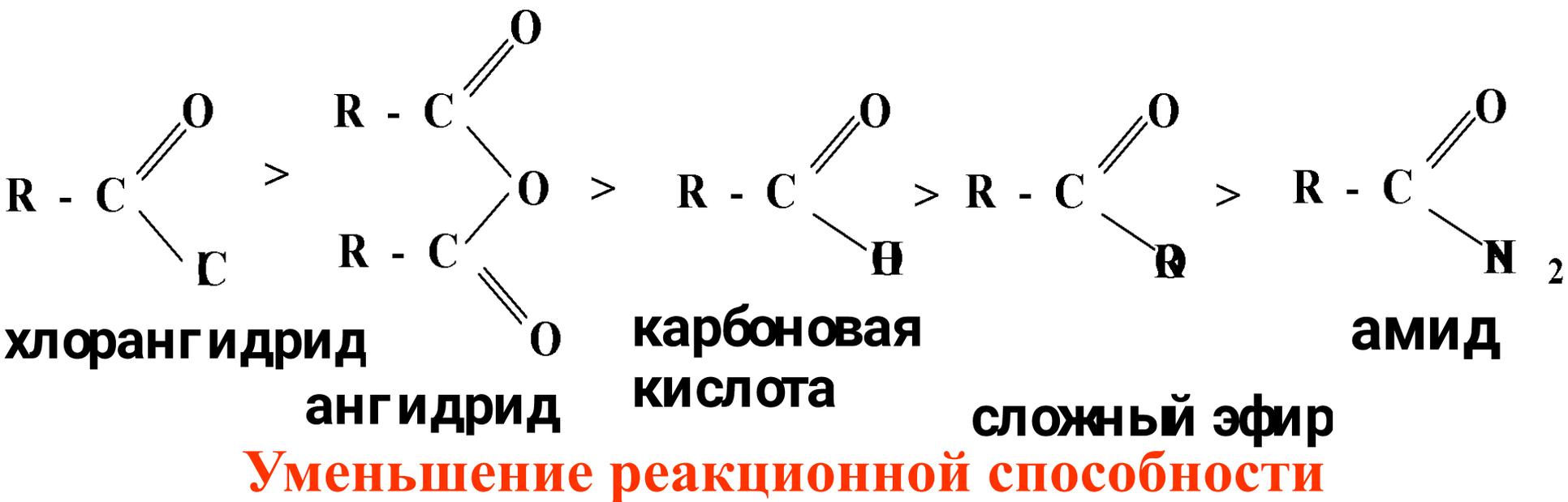
- У карбоновых кислот повышены основные свойства атома кислорода по сравнению с оксосоединениями;**
- За счет р,π-сопряжения в карбоксильной группе кислотность по сравнению со спиртами сильно повышена;**

• У карбоновых кислот частичный положительный заряд на карбоксильном атоме углерода меньше, чем в оксосоединениях, т.е. кислоты менее активны к восприятию атаки нуклеофильным реагентом, поэтому для кислот характерны реакции  $S_N$ , а не  $A_N$ , как для оксосоединений

- За счет одновременного наличия и кислотных и основных центров, карбоновые кислоты способны к ассоциации, существуют в виде димеров



# Реакционная способность производных карбоновых кислот в реакциях $S_N$

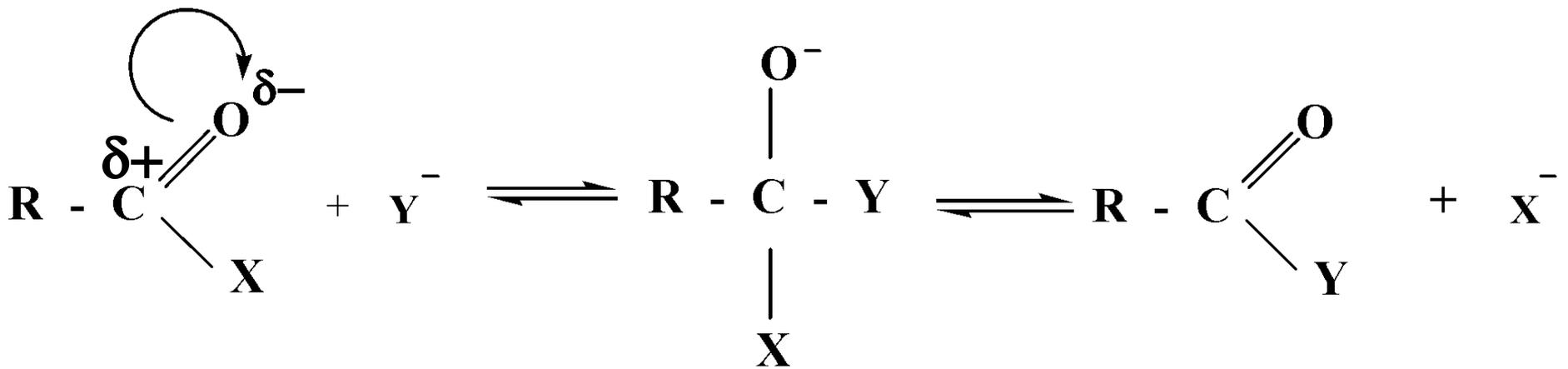


## 9.3 Реакции нуклеофильного замещения ( $S_N$ ), их роль

Реакции  $S_N$  характерны для карбоновых кислот и их функциональных производных, что обусловлено полярностью связи C - X

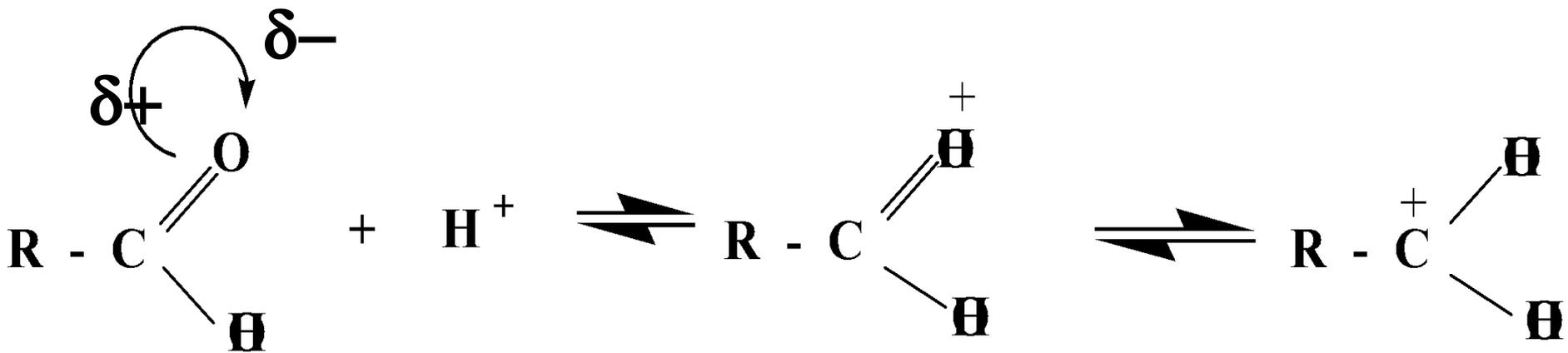
X - OH; -Hal; OR; -OCOR; -NH<sub>2</sub>

# СХЕМА МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ $S_N$ <sub>N</sub> У АТОМА УГЛЕРОДА В $sp^2$ ГИБРИДИЗАЦИИ

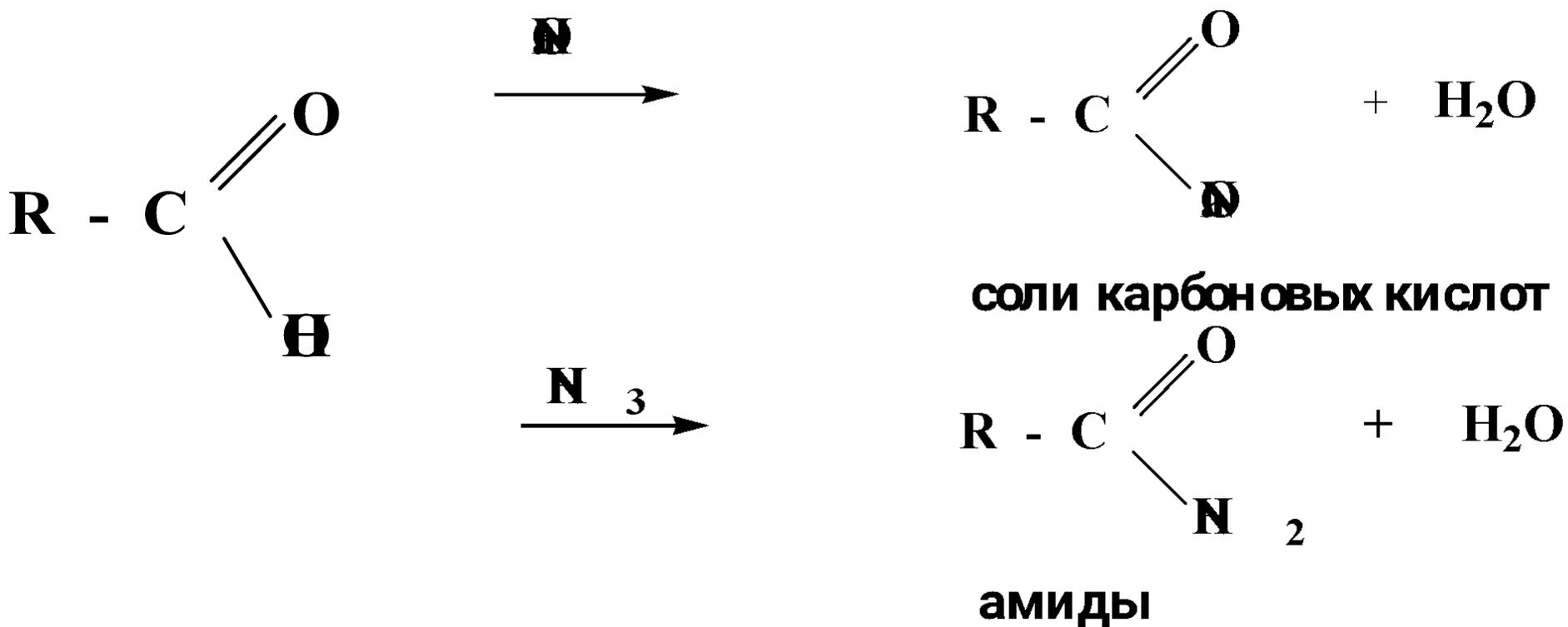


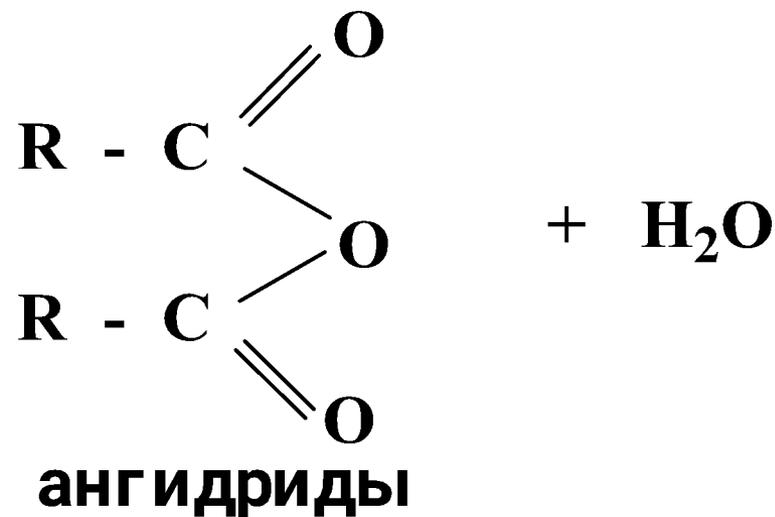
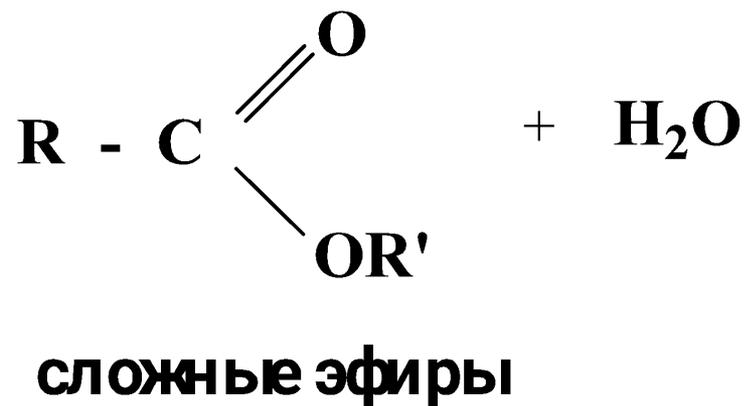
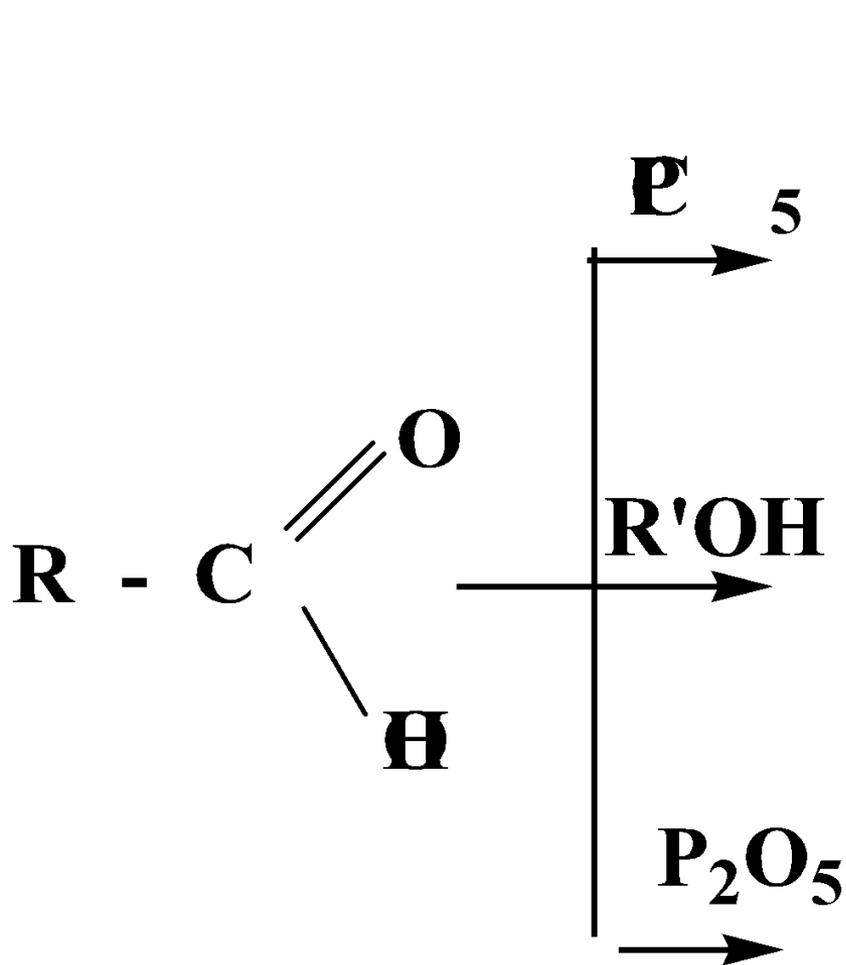
Реакция протекает при наличии сильного нуклеофила  $Y^-$  и хорошо уходящей группы  $X^-$ . Увеличение реакционной способности карбоновых кислот в  $S_N$  реакциях осуществляется путем повышения электрофильности атома углерода карбоксильной группы, что достигается либо использованием кислотного катализа, либо введением в карбоксильную группу более сильных электроноакцепторов, чем ОН-группа, например галогена

**Наличие катализатора приводит к усилению электрофильного центра**

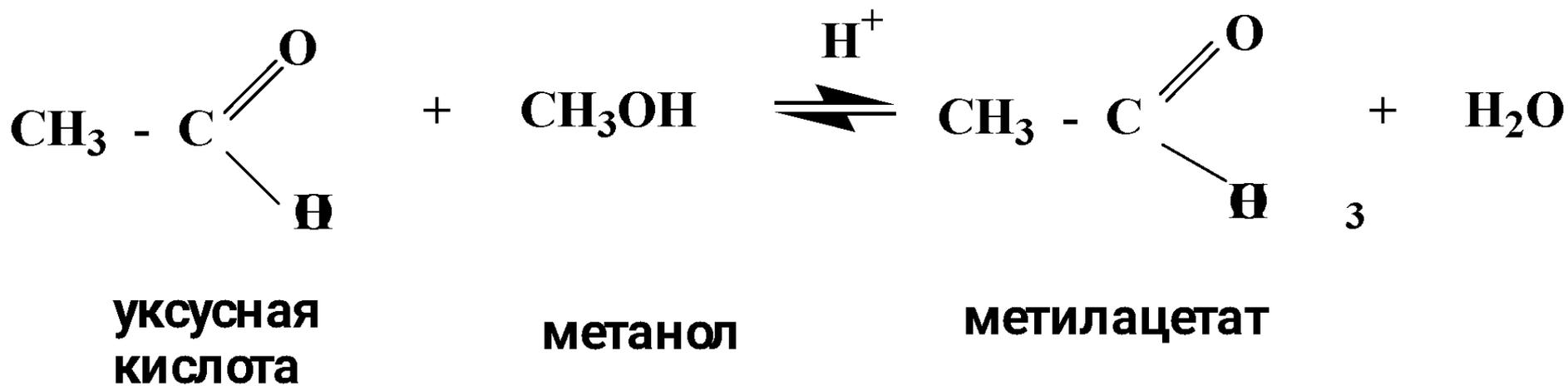


# ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ $S_N$ В РЯДУ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

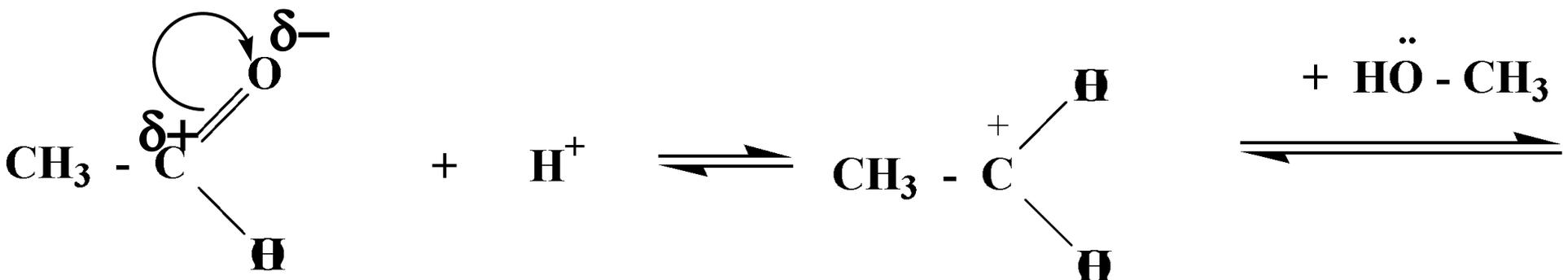


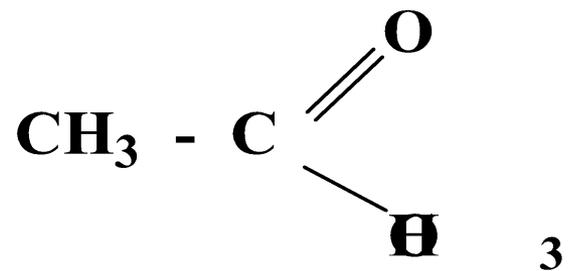
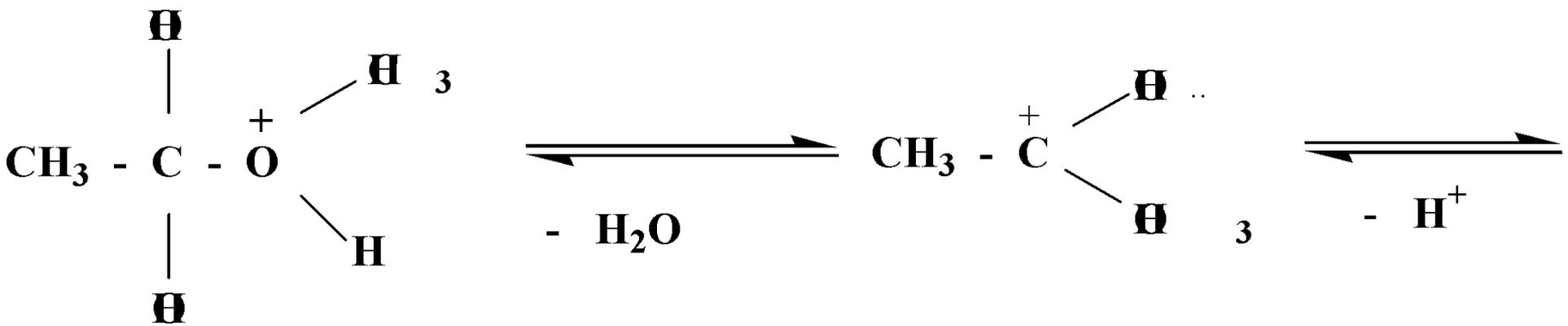


# Схема реакции этерификации



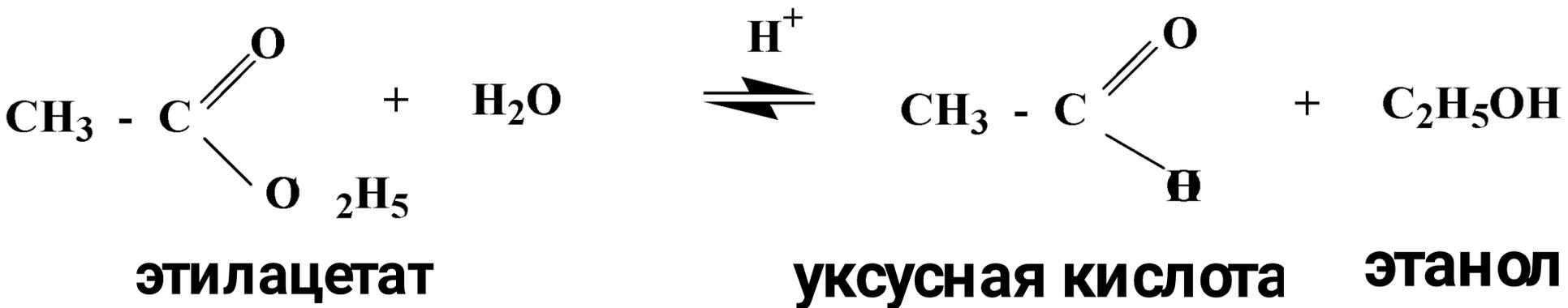
# Механизм реакции этерификации



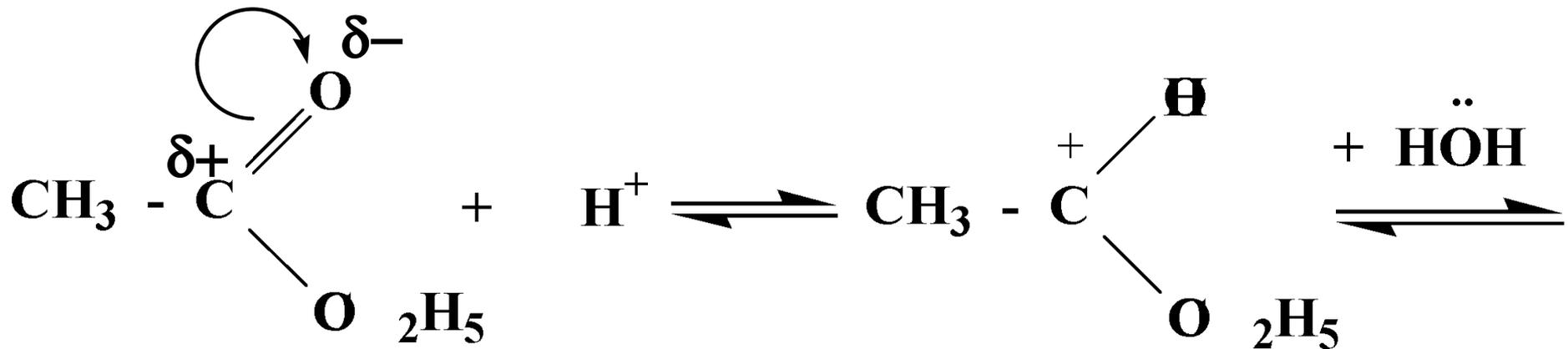


**Реакция этерификации протекает  
в присутствии минеральных  
кислот, т.к. спирт является  
слабым нуклеофилом. Все стадии  
обратимы, поэтому образующиеся  
сложные эфиры являются  
нестойкими соединениями и  
гидролизуются в кислой среде**

# Схема реакции кислотного гидролиза сложного эфира



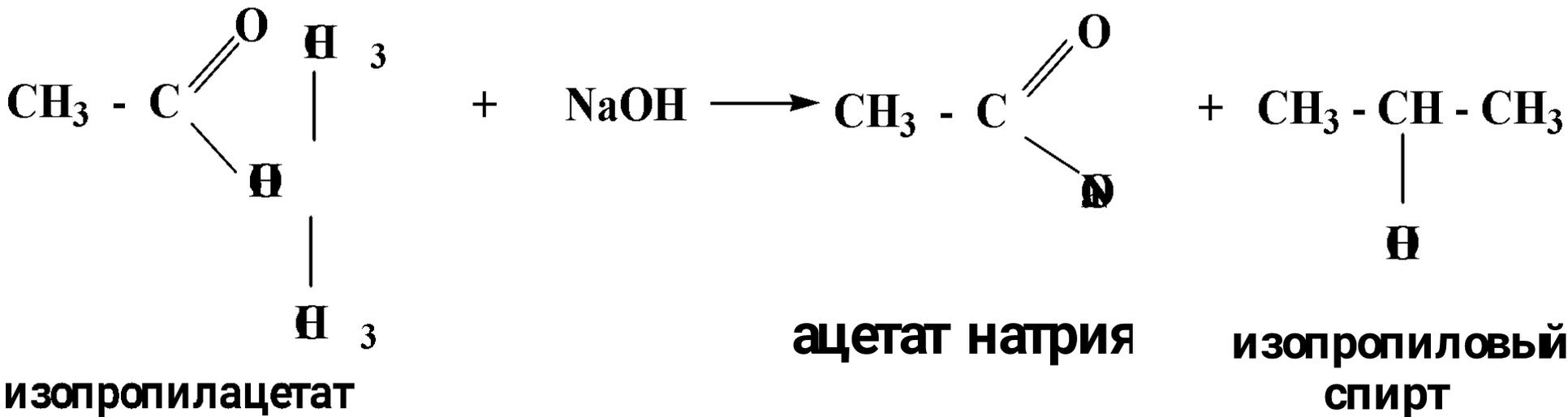
# Механизм реакции кислотного гидролиза



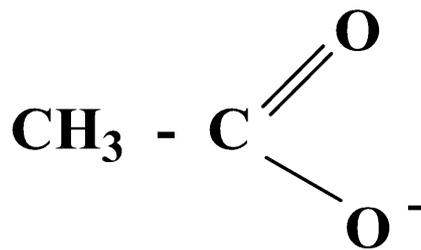
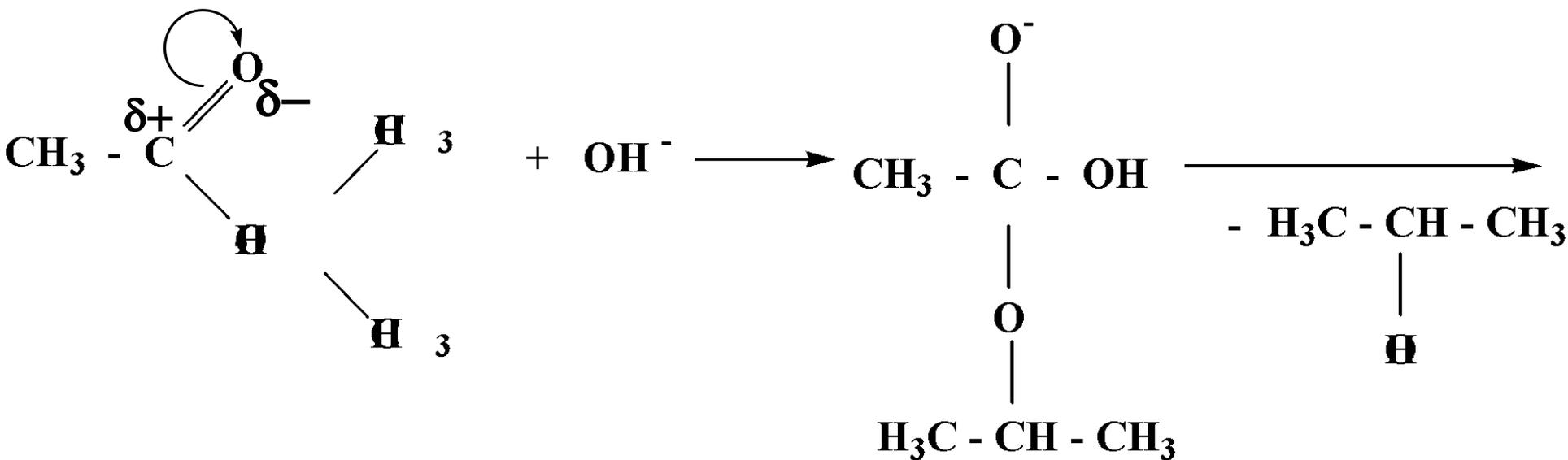


**В щелочной среде  
гидролиз необратим,  
причиной этого является  
образование в щелочной  
среде стабильного ацилат-  
иона**

# Схема реакции щелочного гидролиза сложного эфира



# Механизм реакции щелочного гидролиза сложного эфира

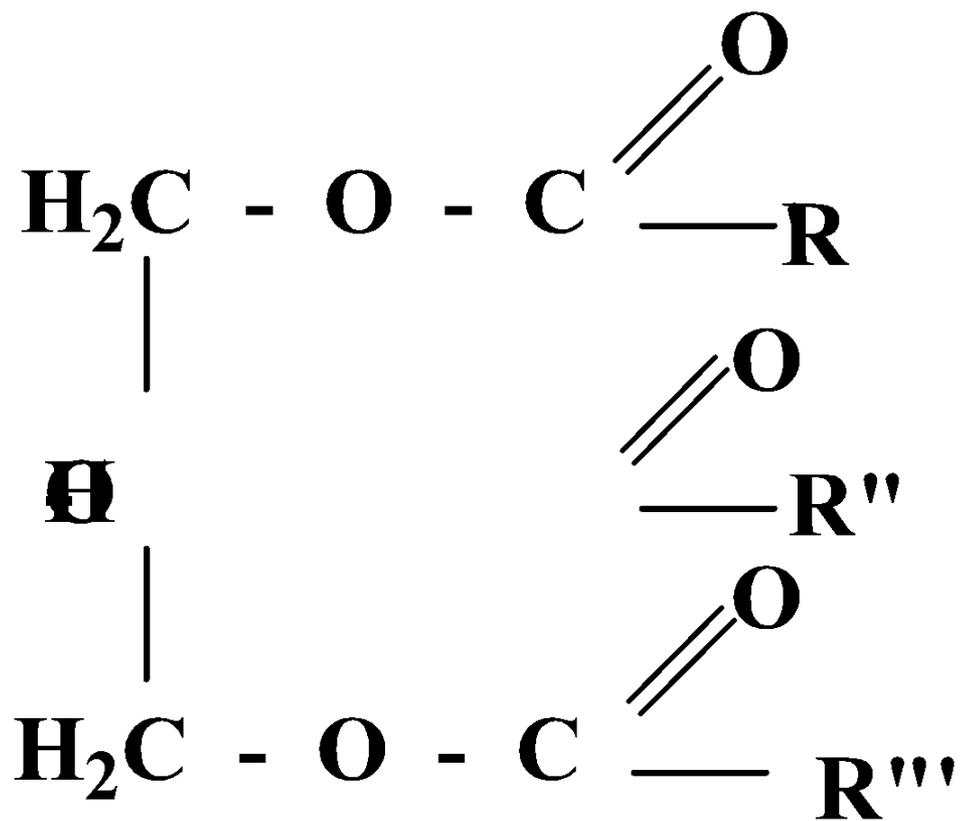


устойчивый анион

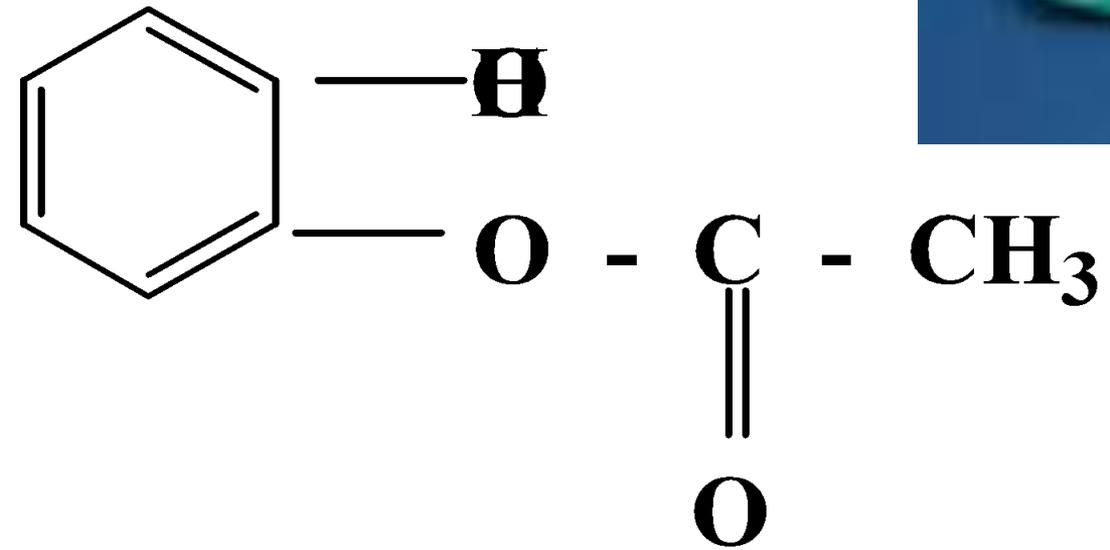
**Для практического получения  
сложных эфиров обычно используют  
реакцию ацилирования спиртов  
галогенангидридами или  
ангидридами кислот, при этом выход  
эфиров составляет от 60 до 80 % ( в  
отличие от ацилирования кислотами,  
где выход составляет приблизительно  
30 – 40 %)**

**Сложными эфирами  
являются жиры и липиды,  
в образовании которых  
принимают участие  
многоатомные спирты и  
ВЖК**

# ОБЩАЯ ФОРМУЛА НЕЙТРАЛЬНОГО ЖИРА



**Многие лекарственные  
препараты являются  
сложными эфирами. Поэтому  
всегда следует учитывать  
возможность их гидролиза в  
кислой среде желудка и  
щелочной – кишечника**

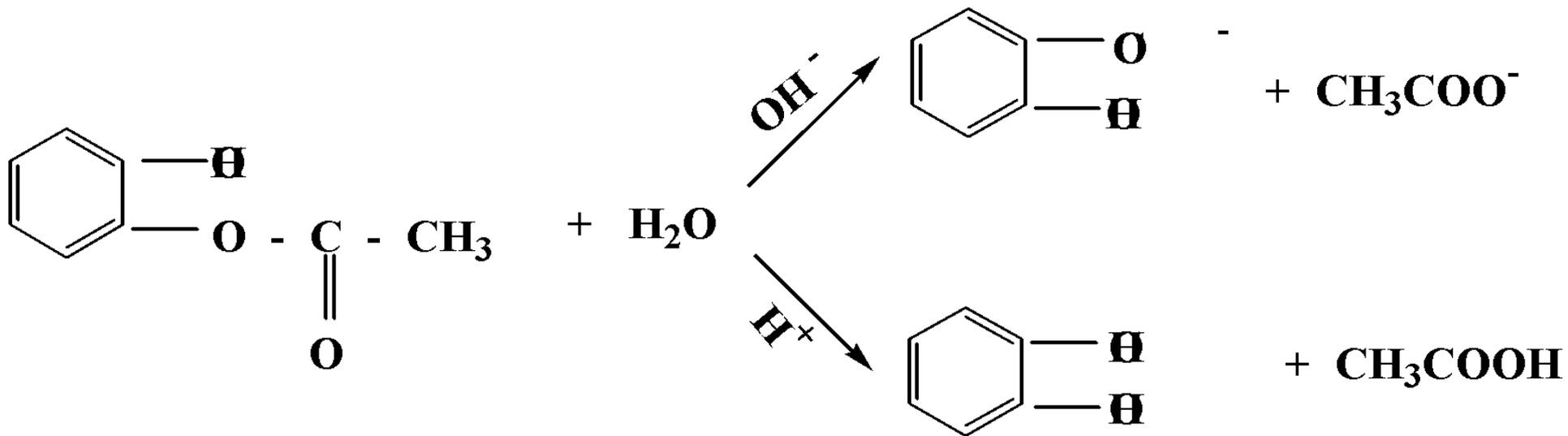


# **Аспирин**

**использовали при  
лечении зубной,  
головной боли и  
артритов на  
протяжении 100  
лет. Но только в  
1969 Джон Вейн  
пояснил механизм  
его действия**

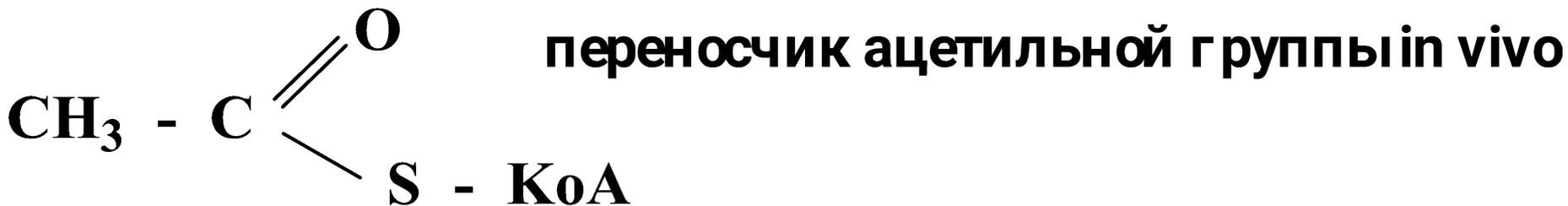


# Схема реакции гидролиза аспирина

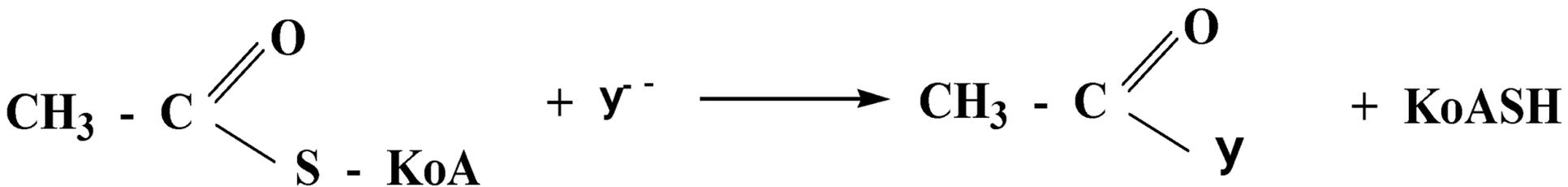


Ацетилсалициловая кислота  
аспирин

**Сложные тиоэфиры наряду со  
сложными эфирами  
являются наиболее  
распространенными  
в природе производными  
карбоновых кислот. В  
организме таким  
представителем биологически-  
активных тиоэфиров является  
ацетил КоА**

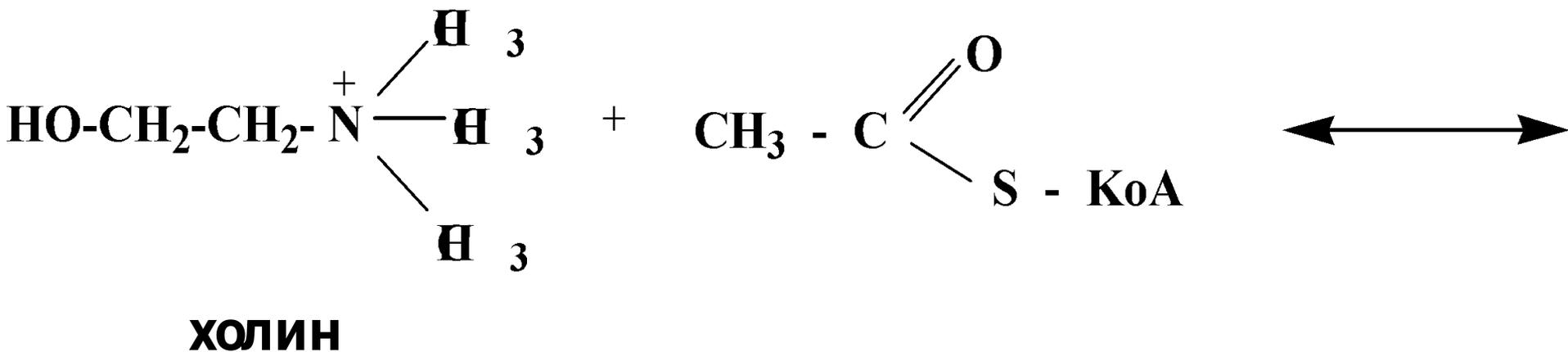


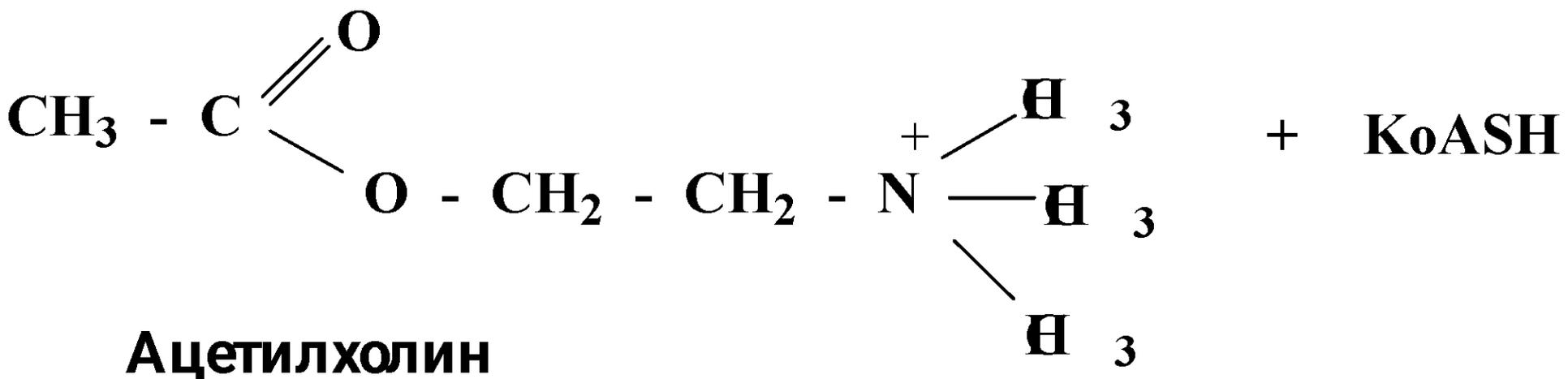
## **Ацетил КоА**



**Таким образом  
осуществляется превращение  
холина в ацетилхолин –  
нейромедиатор, посредник  
при передаче нервного  
импульса**

# Схема превращения холина в ацетилхолин





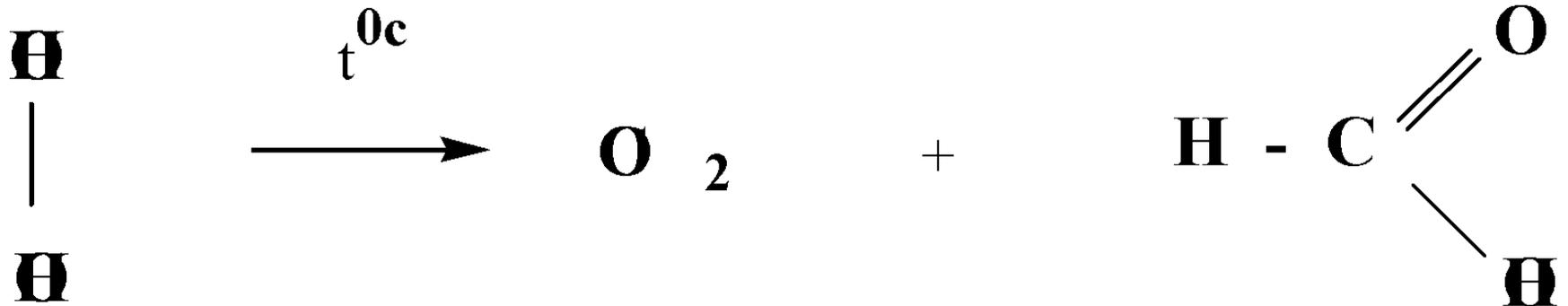
**При передаче нервного импульса ацетилхолин синтезируется в окончаниях нервных волокон и мигрирует к белковому рецептору следующей нервной клетки. Связывание ацетилхолина с белковым рецептором является причиной передачи сигнала далее, а ацетилхолин гидролизует, оставляя клетку готовой для приема следующего сигнала**

# Схемы реакций декарбоксилирования

Реакции декарбоксилирования  
карбоновых кислот – энергетически  
выгодный процесс

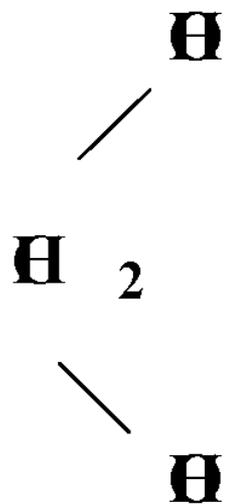
Декарбоксилирование характерно для  
кислот у которых в  $\alpha$ -положении  
имеется электроноакцепторный  
заместитель

# Декарбоксилирование двухосновных кислот

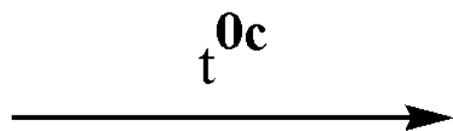


Щавелевая  
кислота

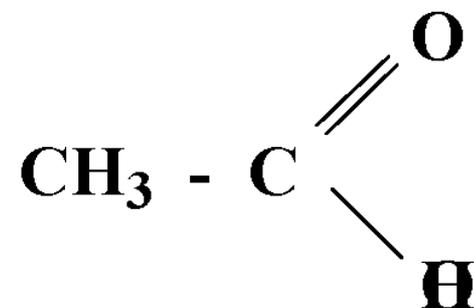
Муравьиная  
кислота



Малоновая  
кислота

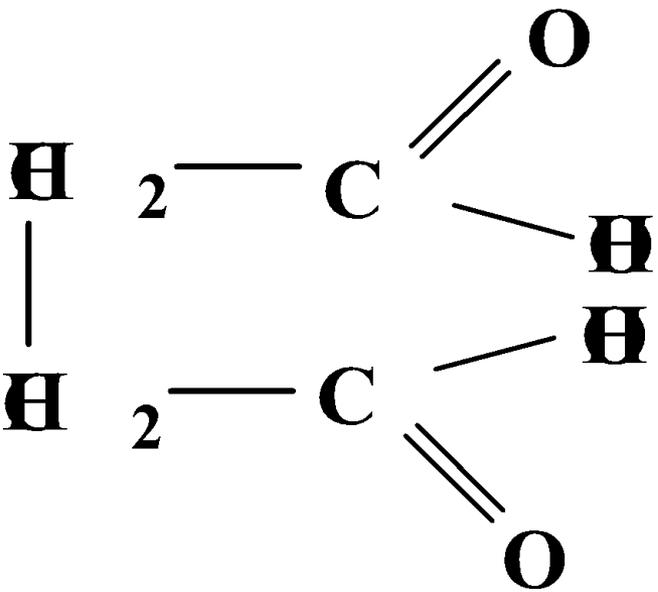


+

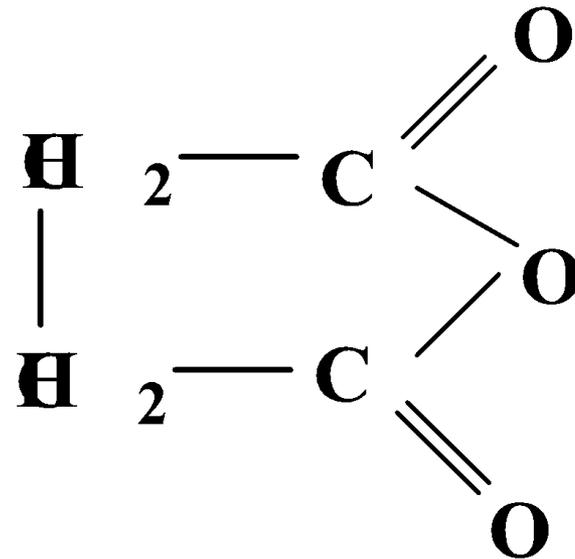
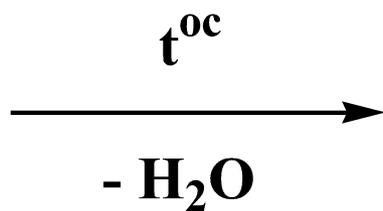


Уксусная  
кислота

**При декарбоксилировании  
янтарной и глутаровой кислот  
происходит образование  
циклических ангидридов, что  
обусловлено образованием пяти-  
или шестичленных  
гетероциклов, имеющих  
устойчивые конформации  
"полукресла" и "кресла"**



**Янтарная  
кислота**

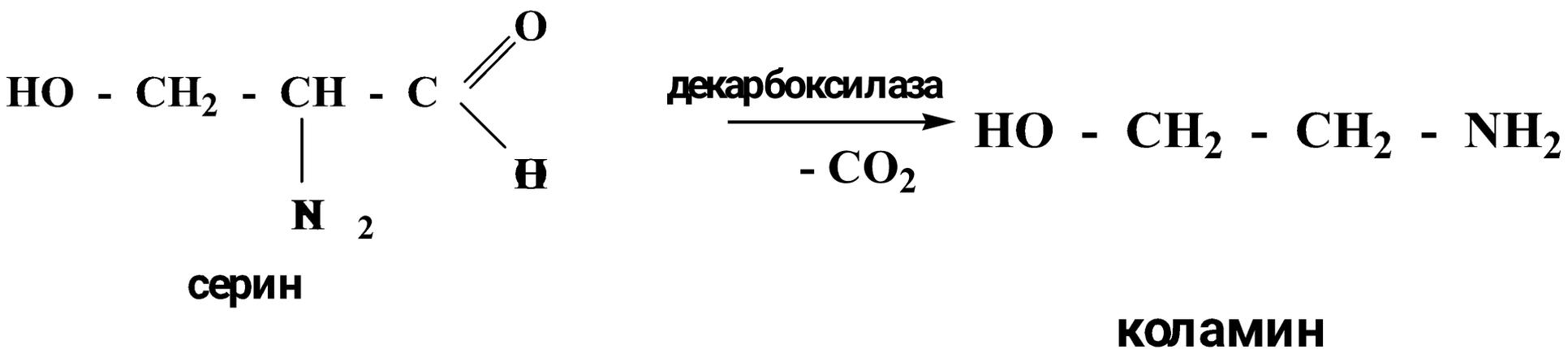


**Янтарный ангидрид**

**В биологических системах  
реакции декарбоксилирования  
протекают с участием  
ферментов – декарбоксилаз**

**Декарбоксилирование  
аминокислот приводит к  
образованию биогенных аминов**

# Схема реакции декарбоксилирования *in vivo*

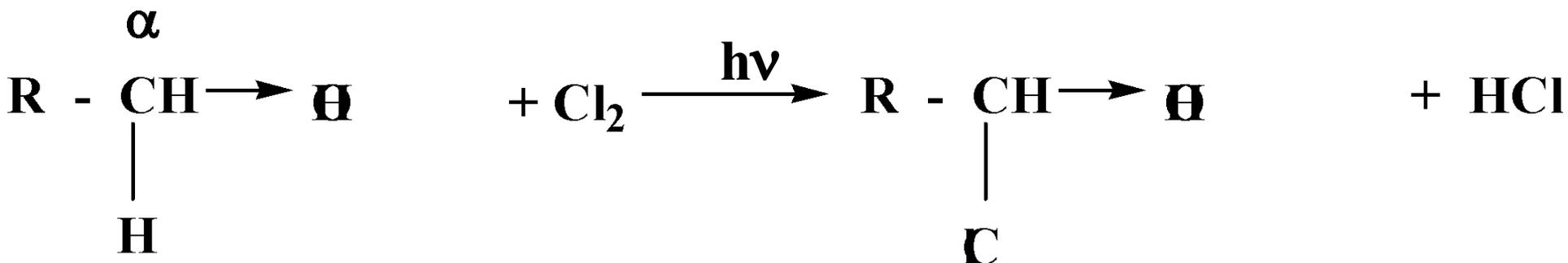


**В насыщенных  
алифатических кислотах в  
результате ЭА-влияния  
карбоксильной группы  
появляется**

**СН - кислотный центр у  $\alpha$ -  
углеродного атома**

# Реакции СН-кислотного центра

## Галогенирование



$\alpha$ -галогидзамещенная кислота

**Спасибо  
за внимание !**

