

ЛЕКЦИЯ 9



РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_N) В РЯДУ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

ПЛАН

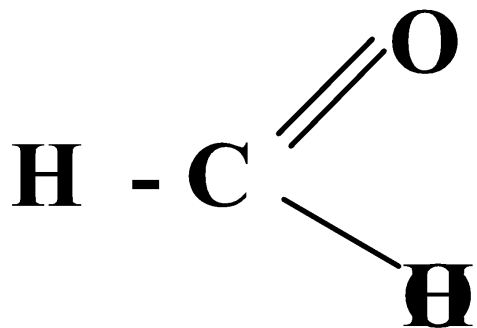
9.1 Классификация и номенклатура карбоновых кислот

9.2. Электронное и пространственное строение карбоксильной группы

9.3 Реакции нуклеофильного замещения (S_N), их роль

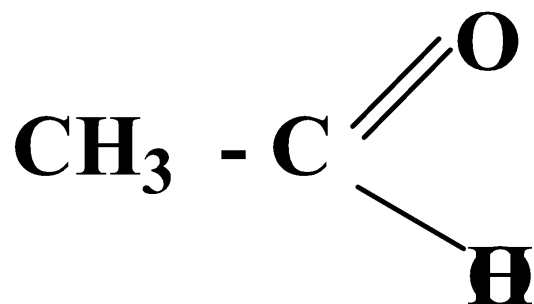
9.1 Классификация и номенклатура карбоновых кислот

Предельные одноосновные карбоновые кислоты

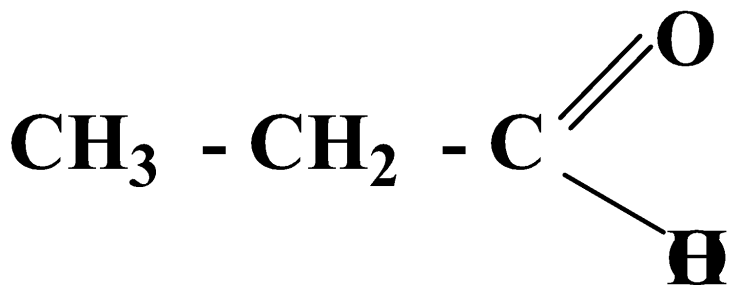


Метановая кислота
Муравьиная кислота

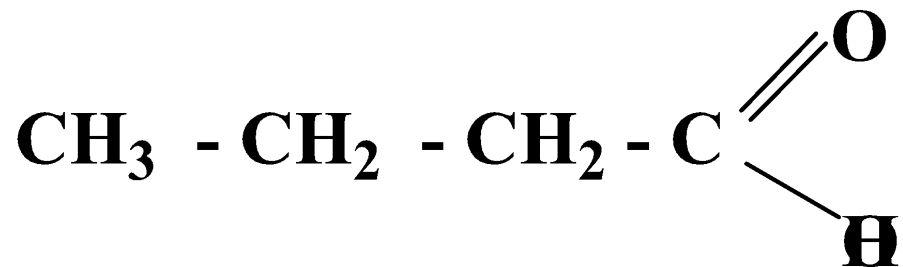




Этановая кислота
Уксусная кислота

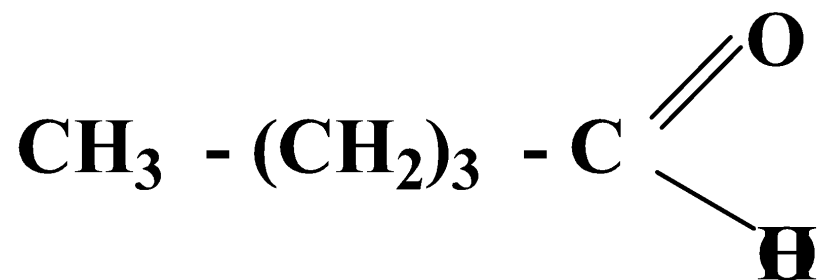


Пропановая кислота
Пропионовая кислота



Бутановая кислота

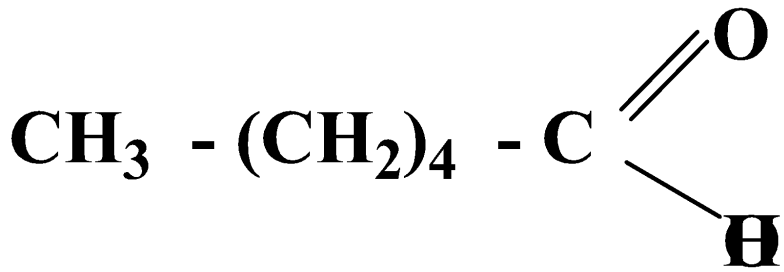
Масляная кислота



Пентановая кислота

Валериановая кислота





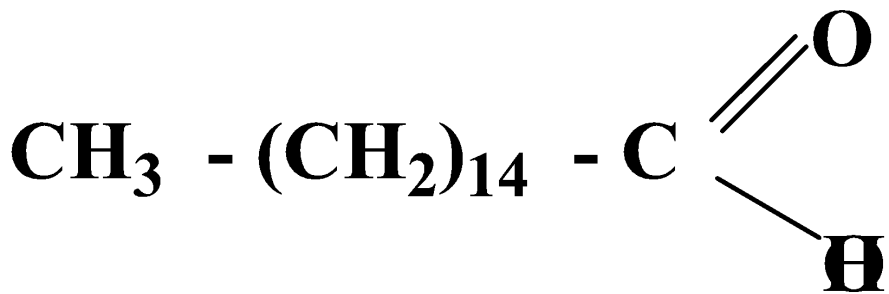
Гексановая кислота

Капроновая кислота

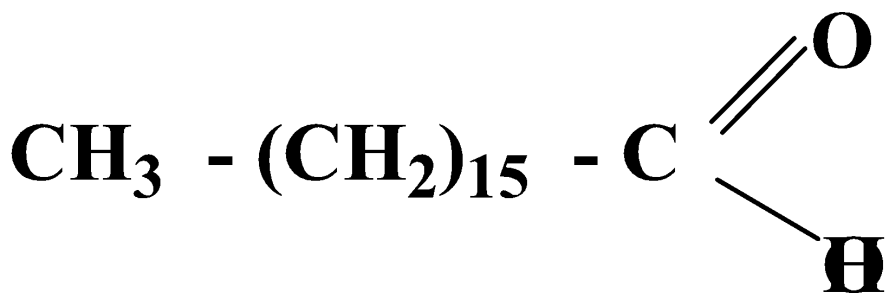


**Козы являются источником
капроновой, каприловой и
каприновой кислот:**

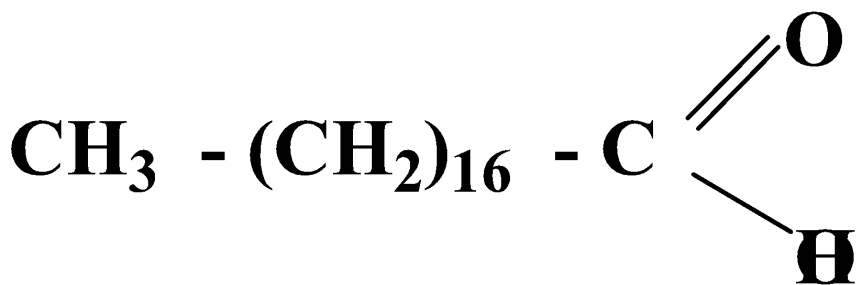




Пальмитиновая кислота



Маргариновая кислота



Стеариновая кислота

ДВУХОСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ



Этандиовая кислота

Щавелевая кислота



Пропандиовая кислота

Малоновая кислота



Бутандиовая кислота

Янтарная кислота



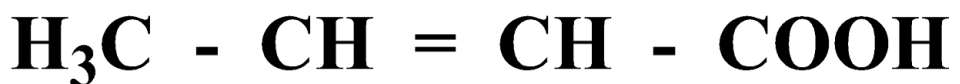
Пентандиовая

Глутаровая кислота

Непредельные одноосновные кислоты



пропеновая, акриловая



бутен-2-овая, кротоновая



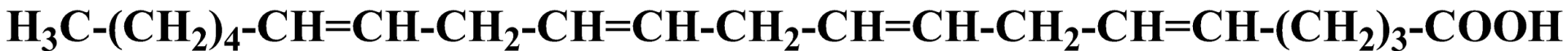
Олеиновая кислота



Линолевая кислота

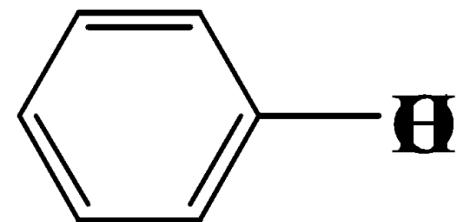


Линоленовая кислота

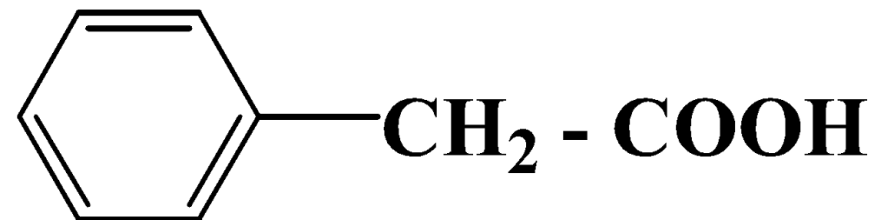


Арахидоновая кислота

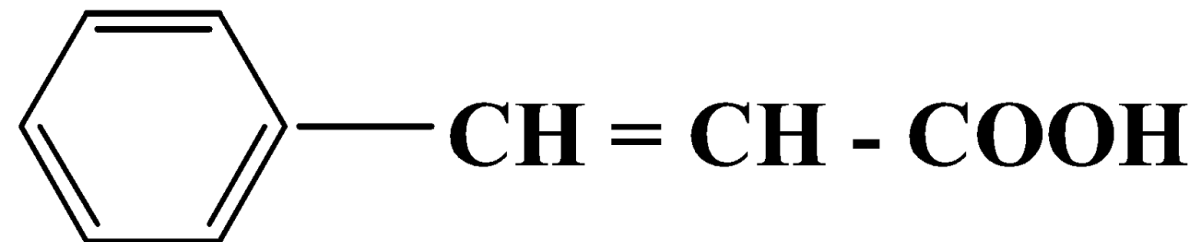
АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ



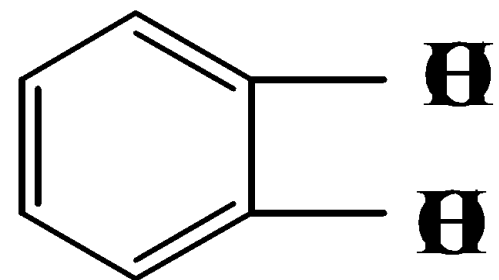
бензойная кислота



фенилуксусная кислота



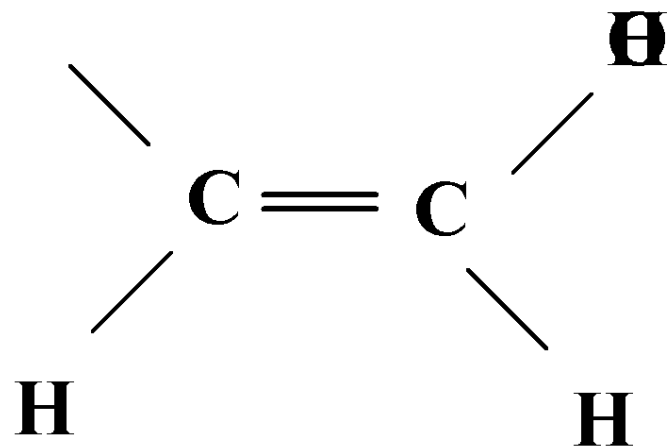
коричная кислота



фталевая кислота

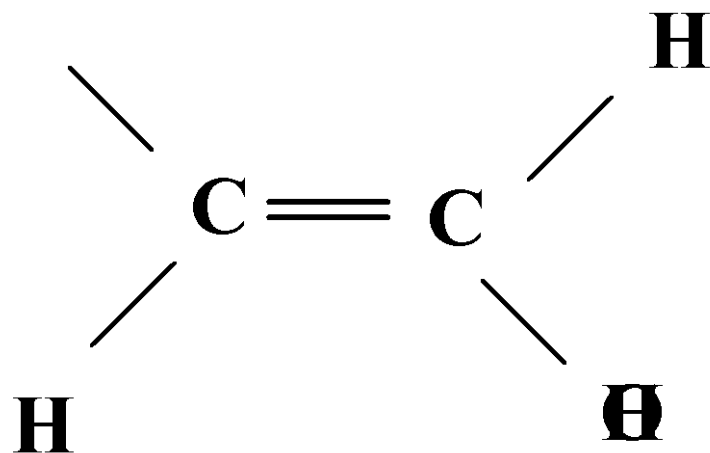
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

H



малеиновая кислота

H

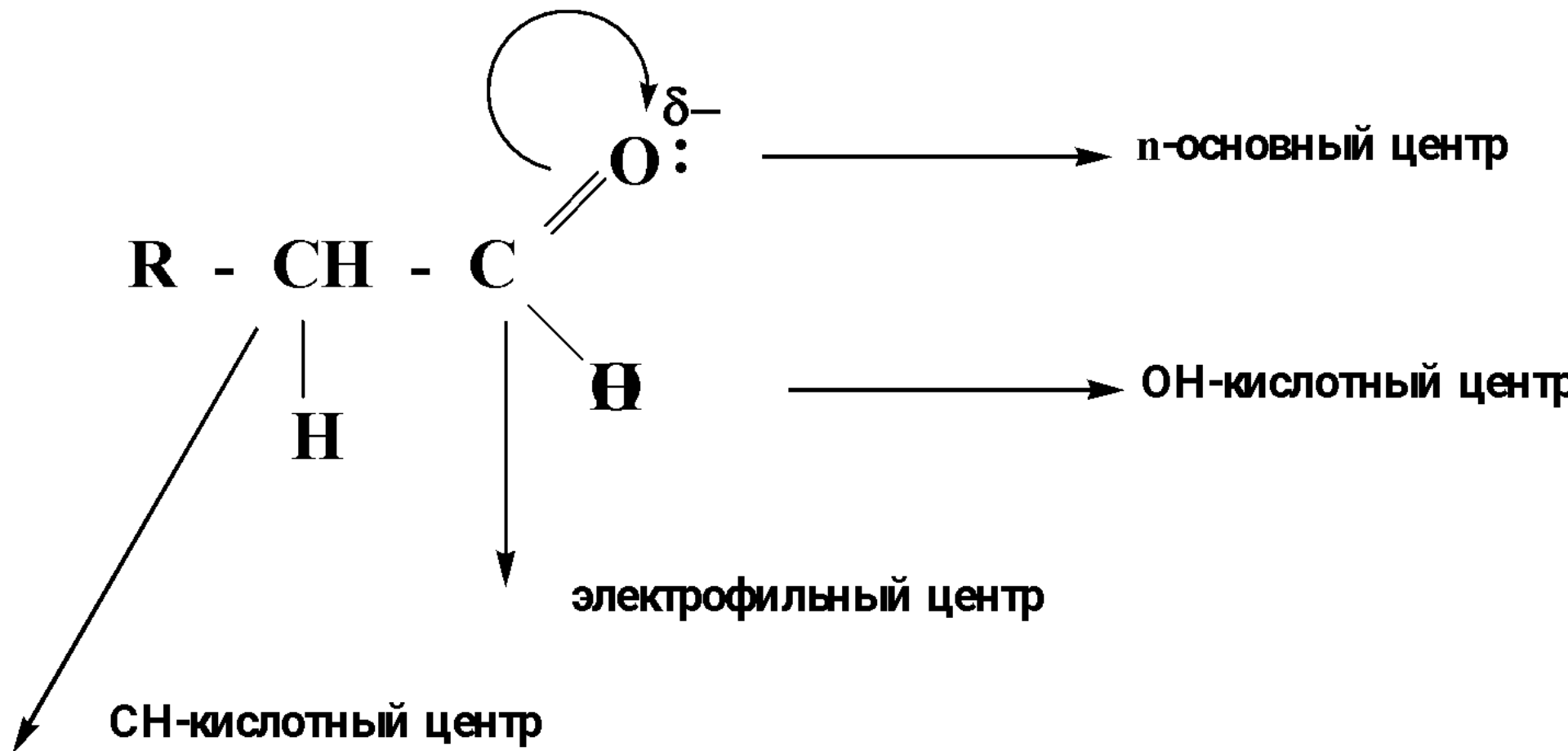


фумаровая кислота

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

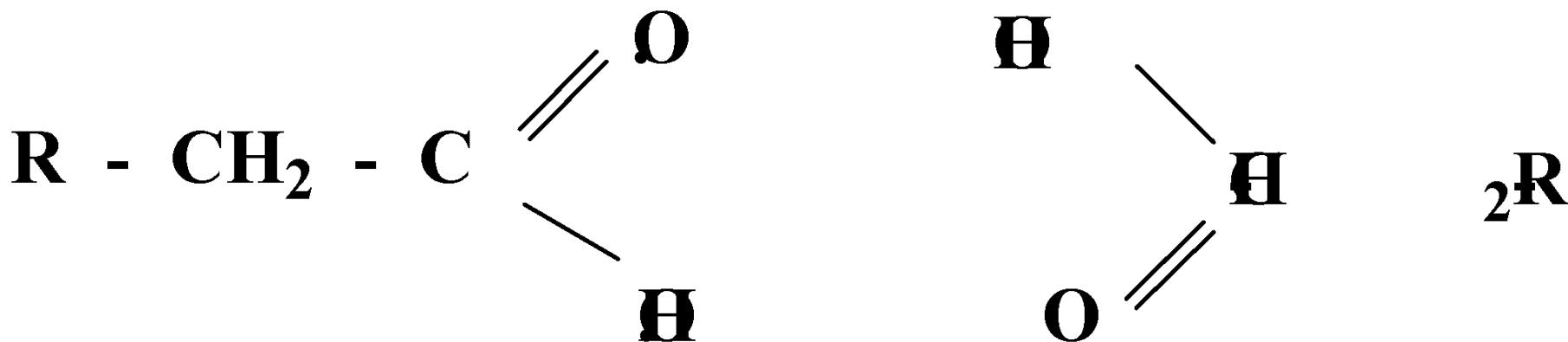


Характеристика реакционной способности карбоновых кислот:

- 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

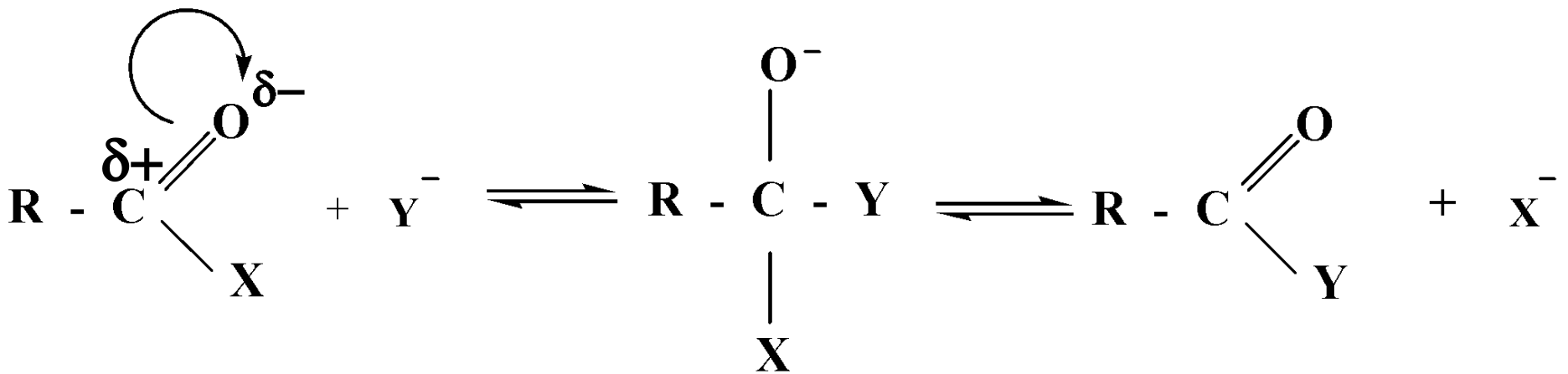


9.3 Реакции нуклеофильного замещения (S_N), их роль

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

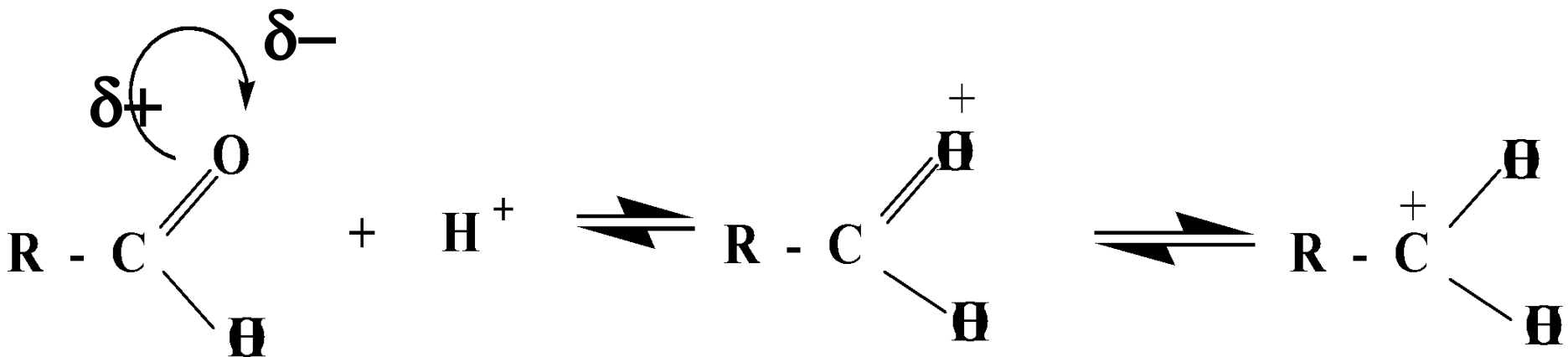
X - OH; -Hal; OR; -OCOR; -NH₂

СХЕМА МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ S_N У АТОМА УГЛЕРОДА В sp^2 ГИБРИДИЗАЦИИ

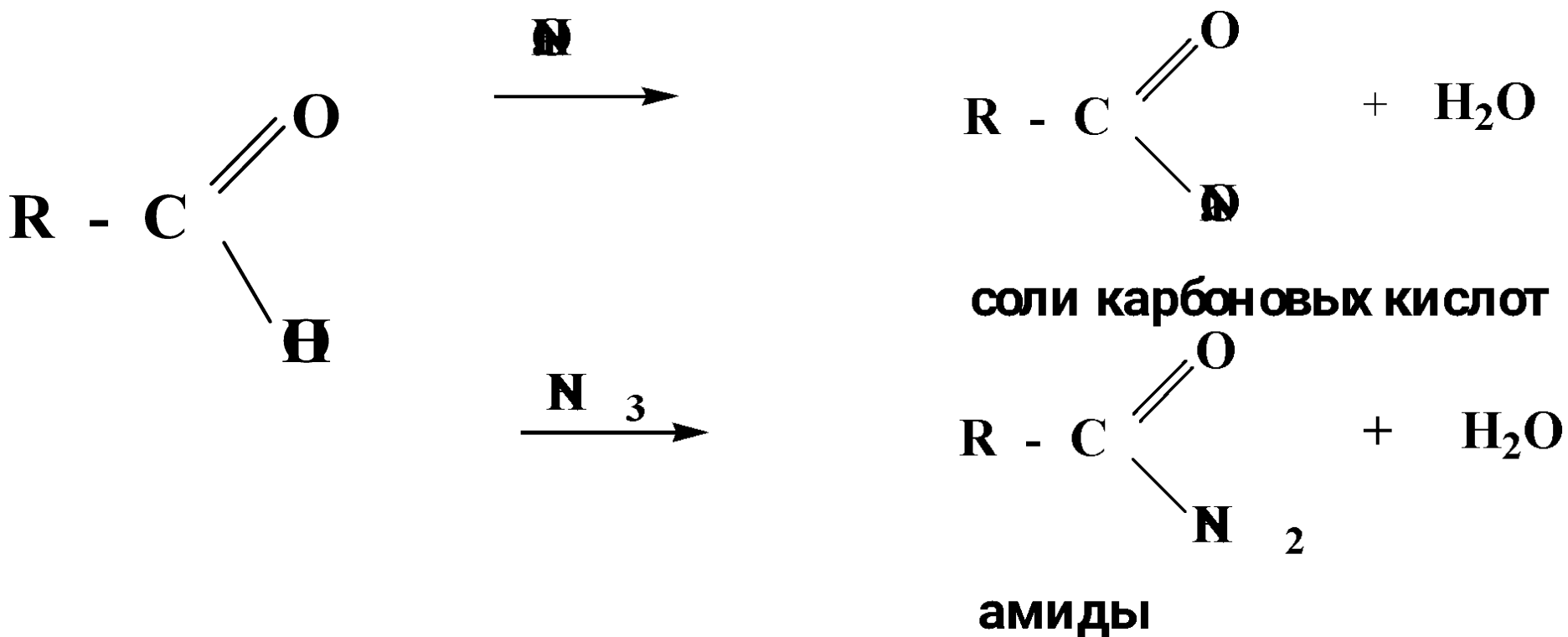


Реакция протекает при наличии сильного нуклеофила Y^- и хорошо уходящей группы X^- . Увеличение реакционной способности карбоновых кислот в S_N реакциях осуществляется путем повышения электрофильности атома углерода карбоксильной группы, что достигается либо использованием кислотного катализа, либо введением 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



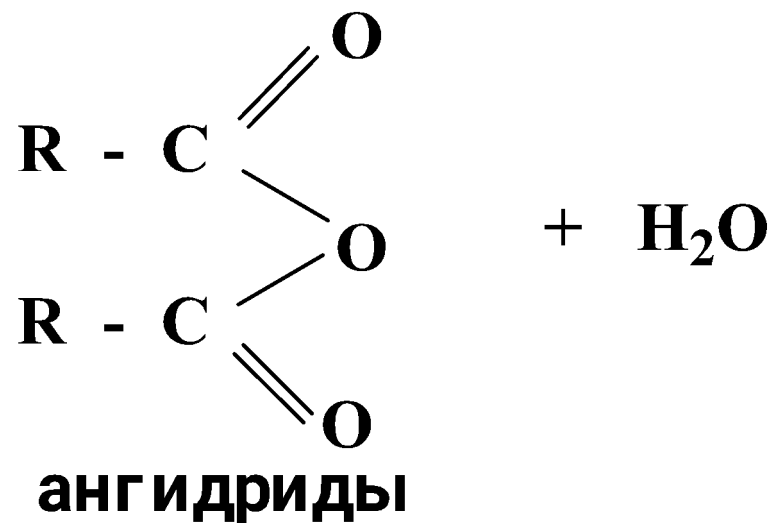
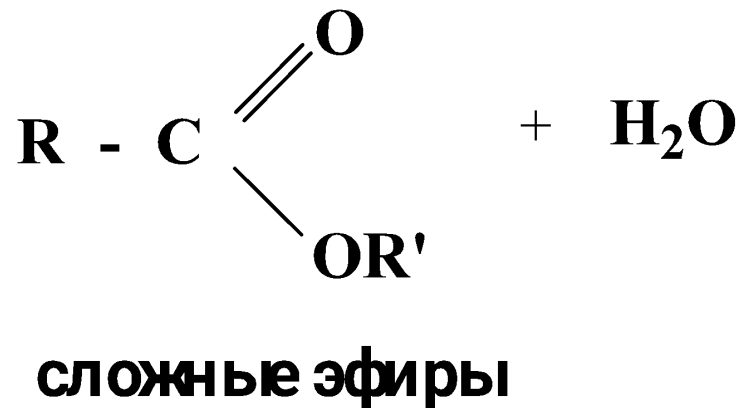
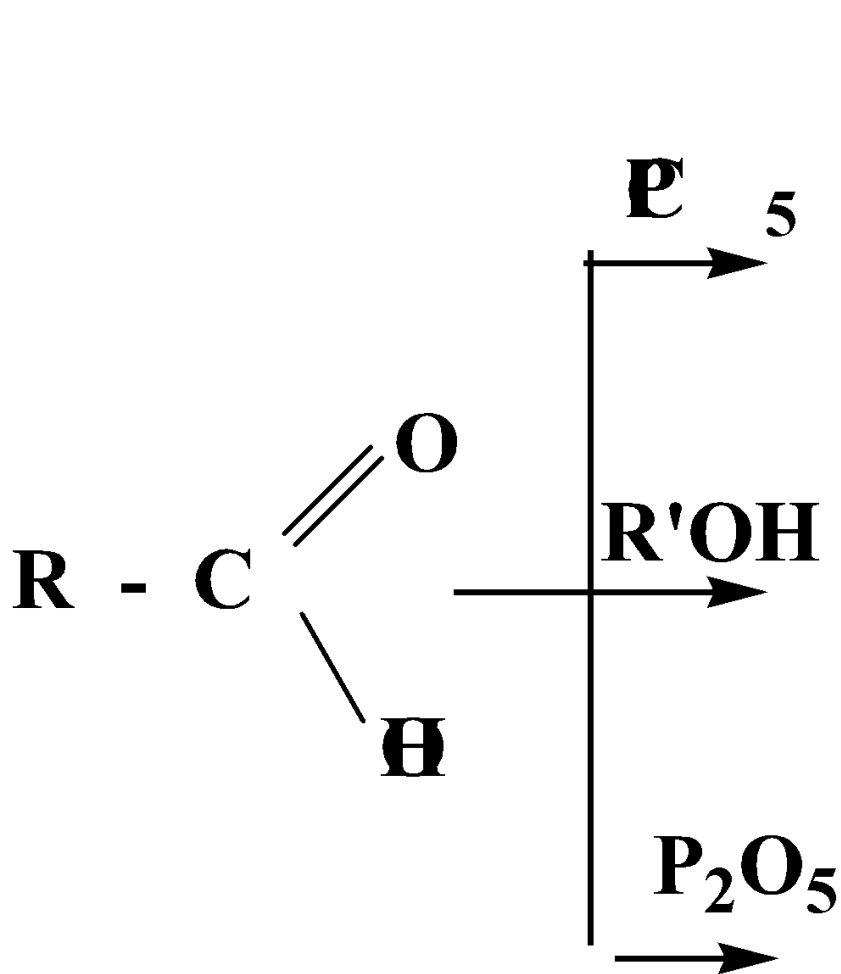
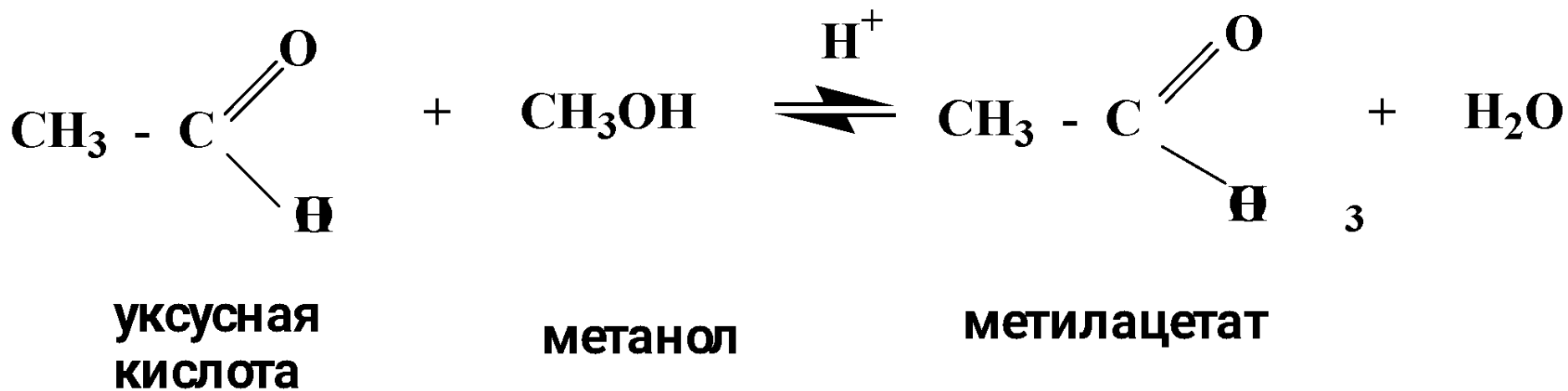
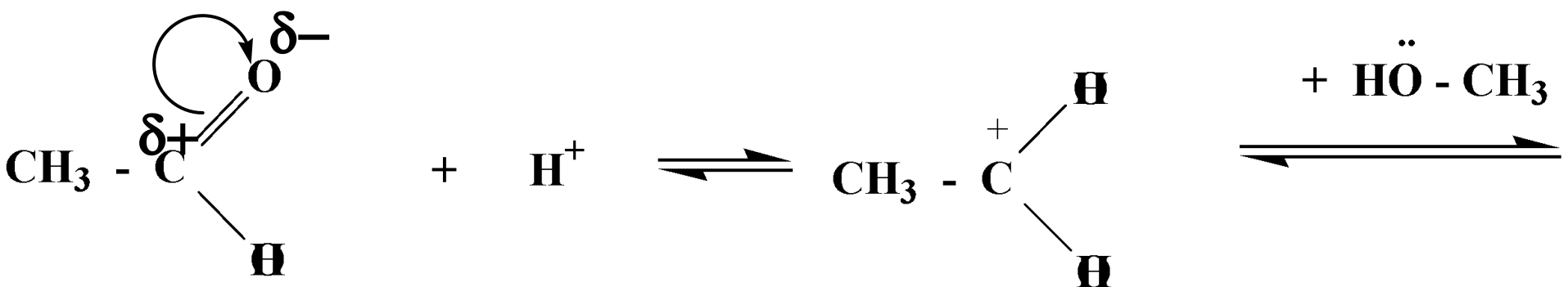
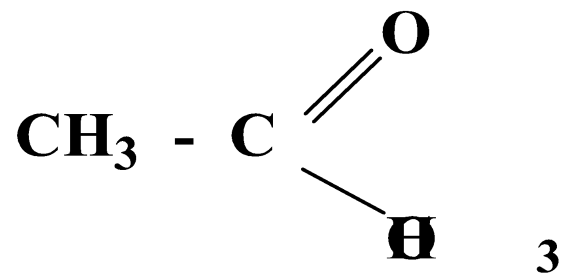
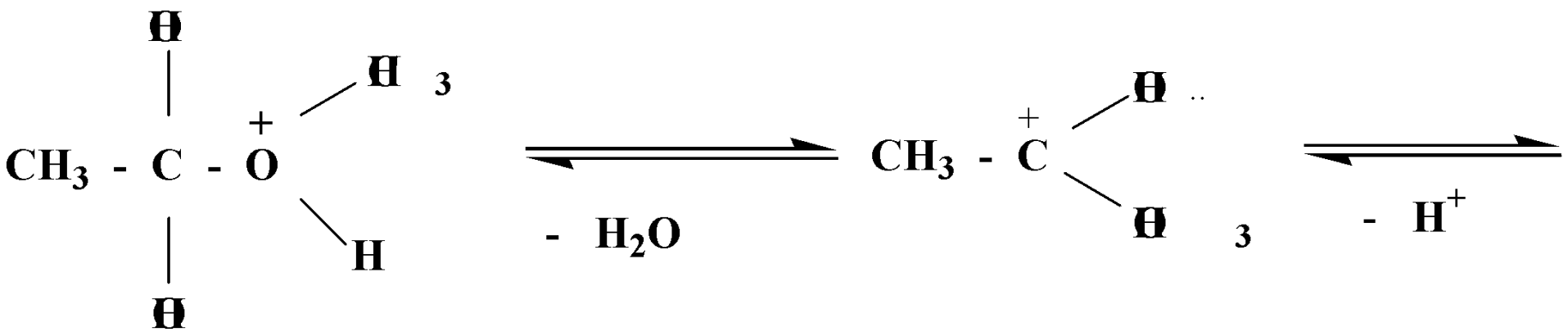


Схема реакции этерификации



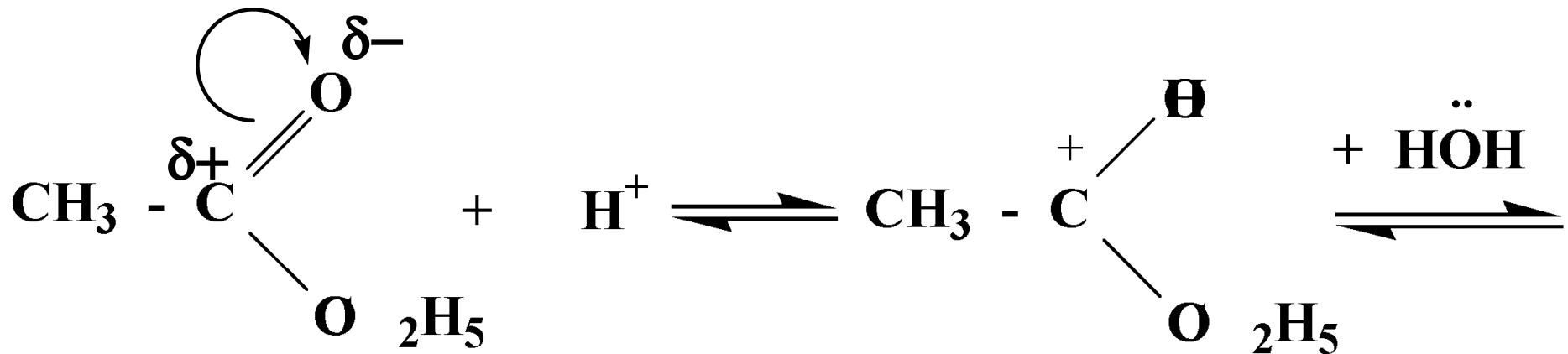
Механизм реакции этерификации

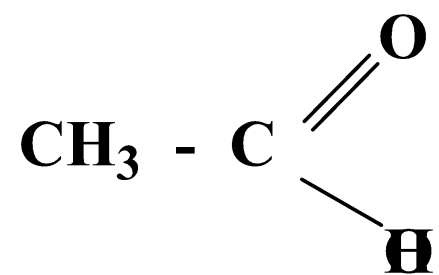
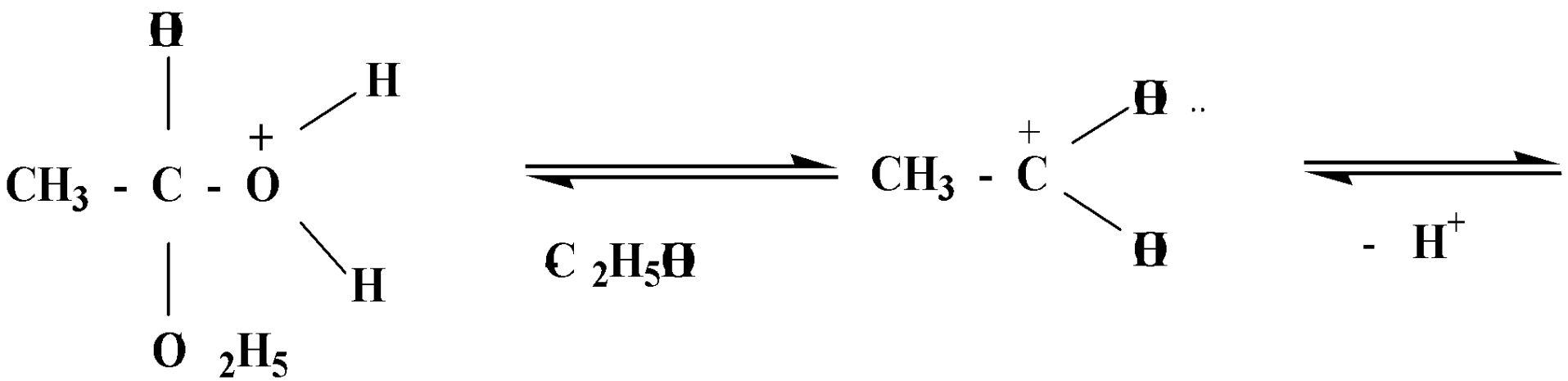




**Реакция этерификации протекает
в присутствии минеральных
кислот, т.к. спирт является
слабым нуклеофилом. Все стадии
обратимы, поэтому образующиеся
сложные эфиры являются
нестойкими соединениями и
гидролизуются в кислой среде**

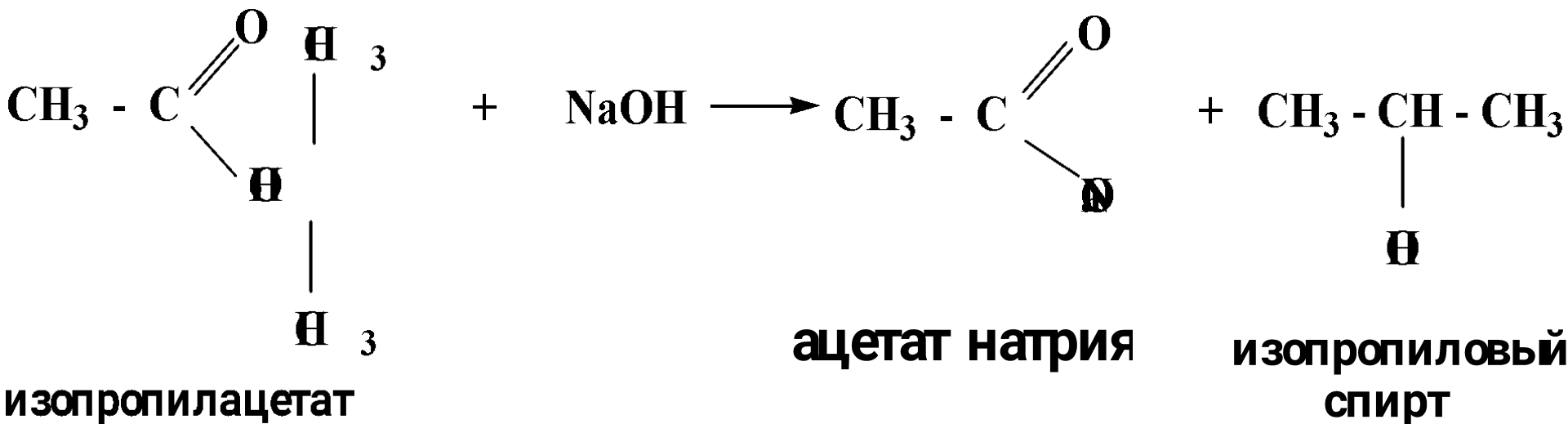
Механизм реакции кислотного гидролиза



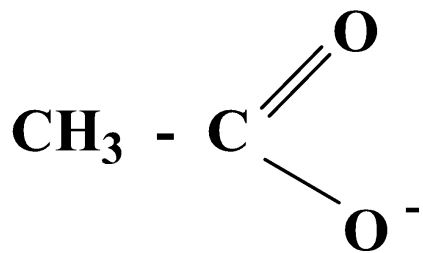
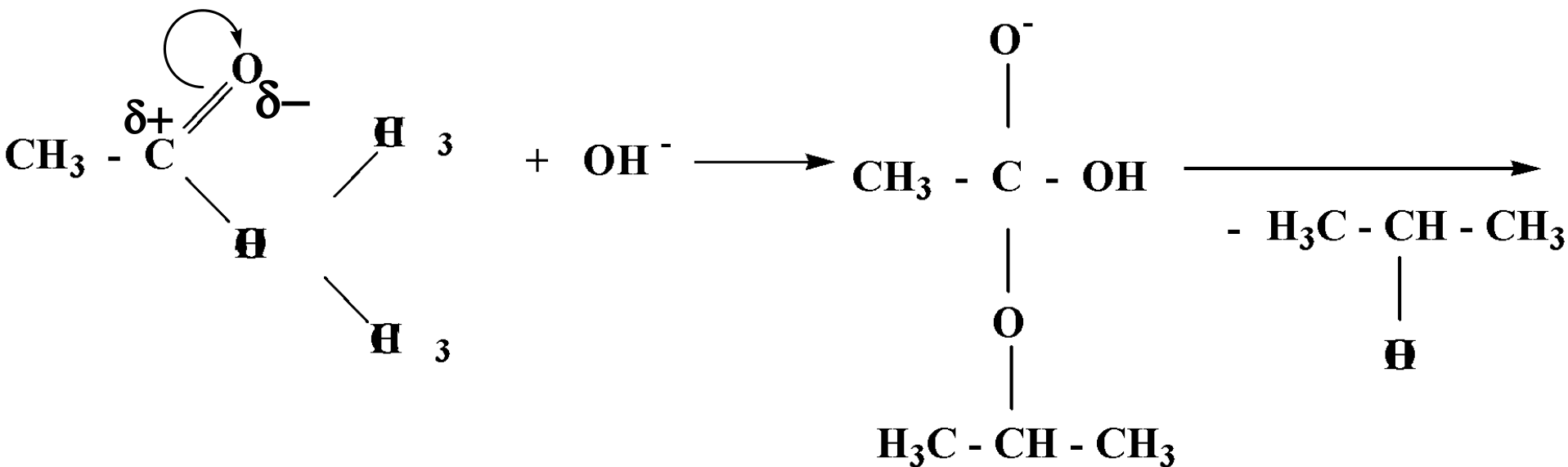


**В щелочной среде
гидролиз необратим,
причиной этого является
образование в щелочной
среде стабильного ацилат-
иона**

Схема реакции щелочного гидролиза сложного эфира



Механизм реакции щелочного гидролиза сложного эфира

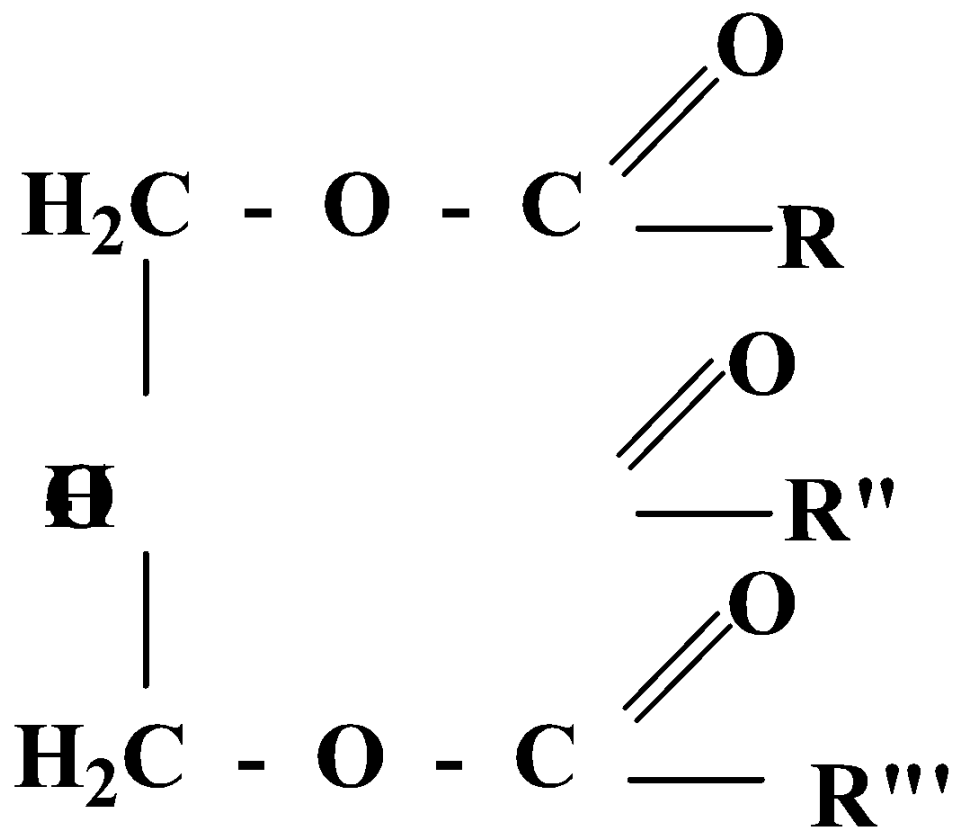


устойчивый анион

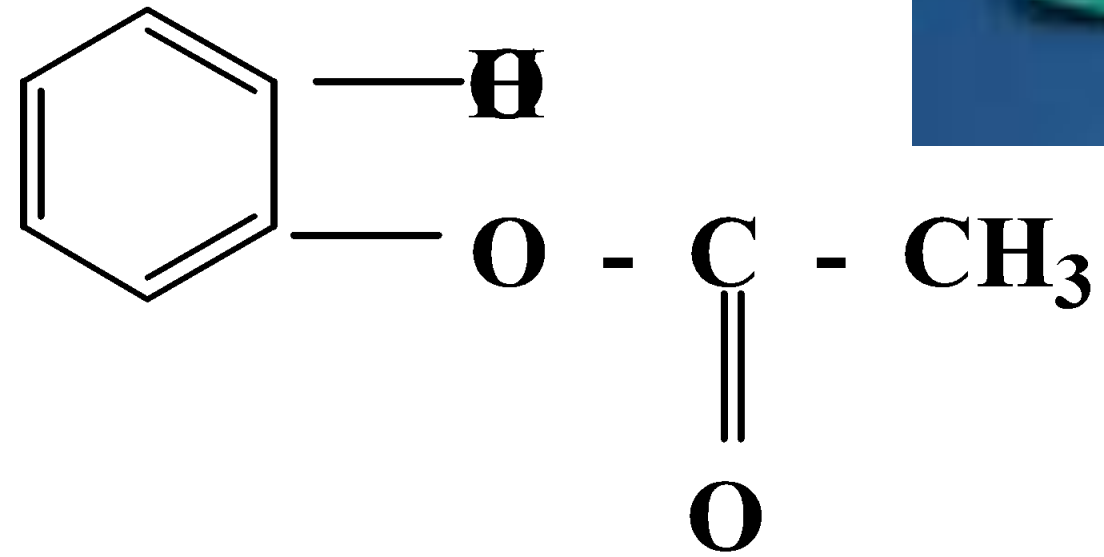
Для практического получения сложных эфиров обычно используют реакцию ацилирования спиртов галогенангидридами или ангидридами кислот, при этом выход эфиров составляет от 60 до 80 % (в отличие от ацилирования кислотами, где выход составляет приблизительно 30 – 40 %)

**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

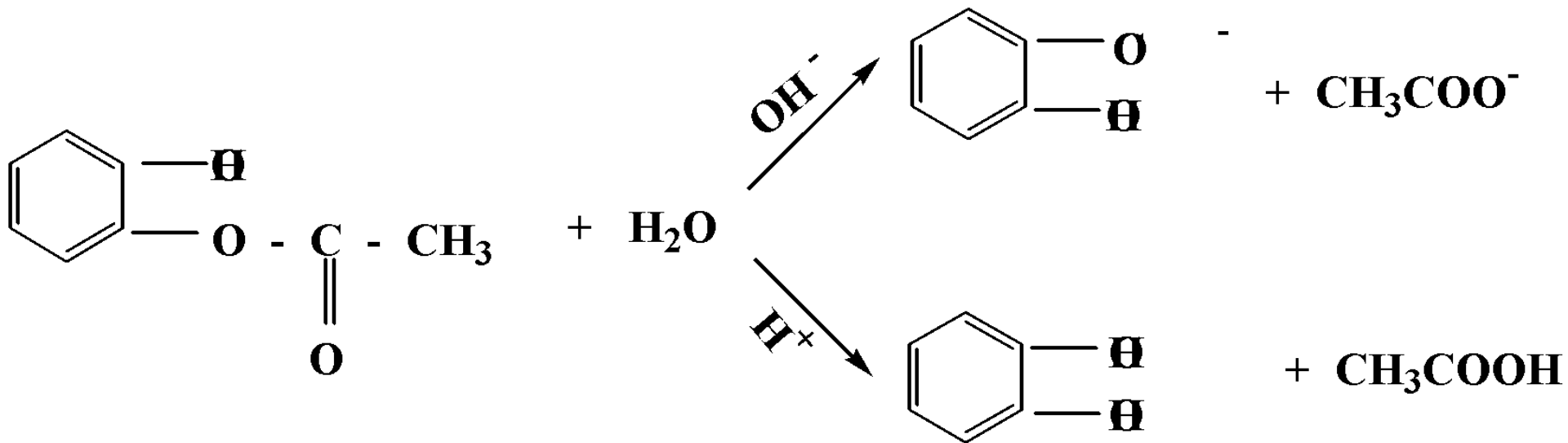


Аспирин

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

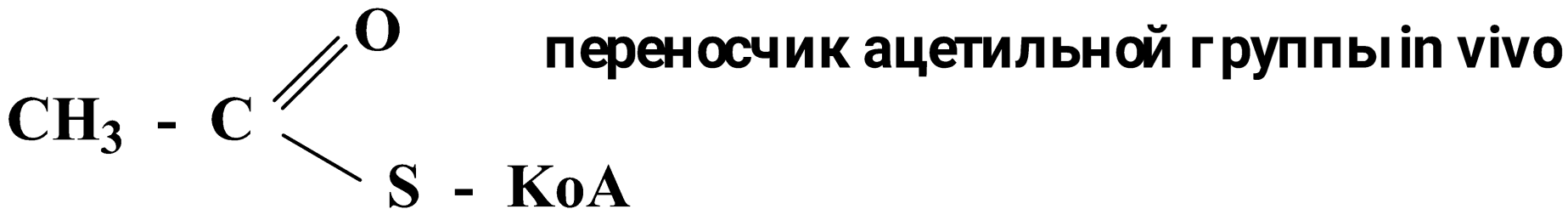


Схема реакции гидролиза аспирина

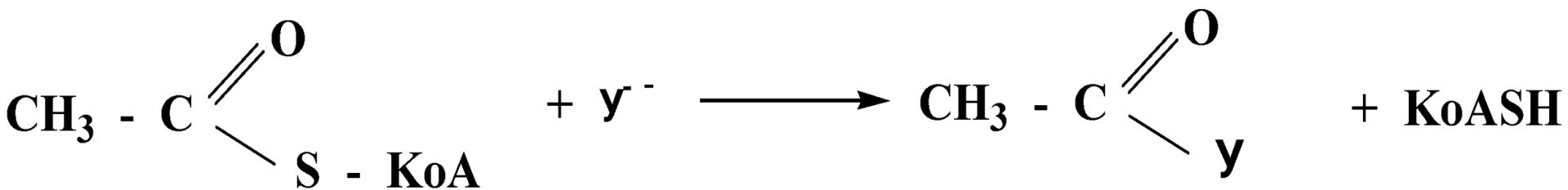


Ацетилсалициловая кислота
аспирин

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

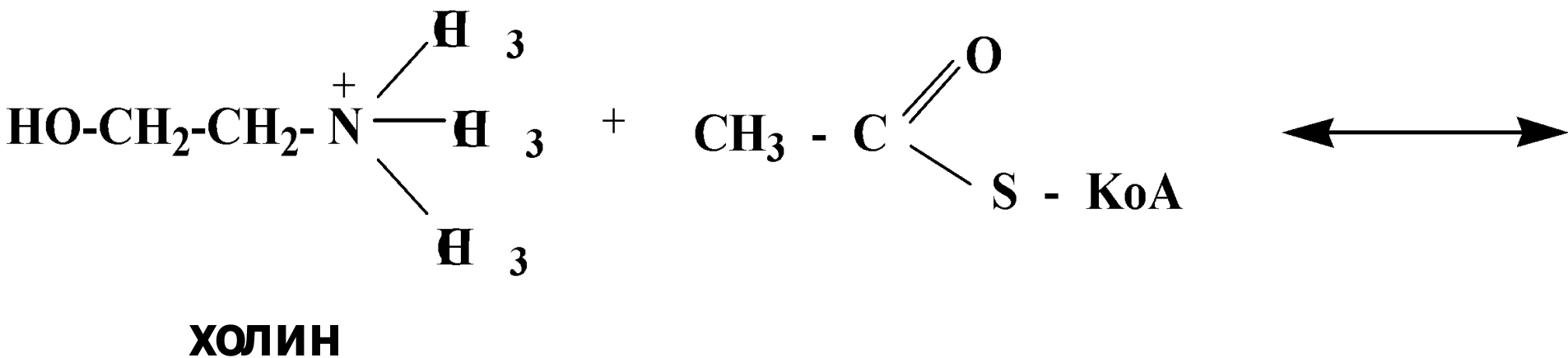


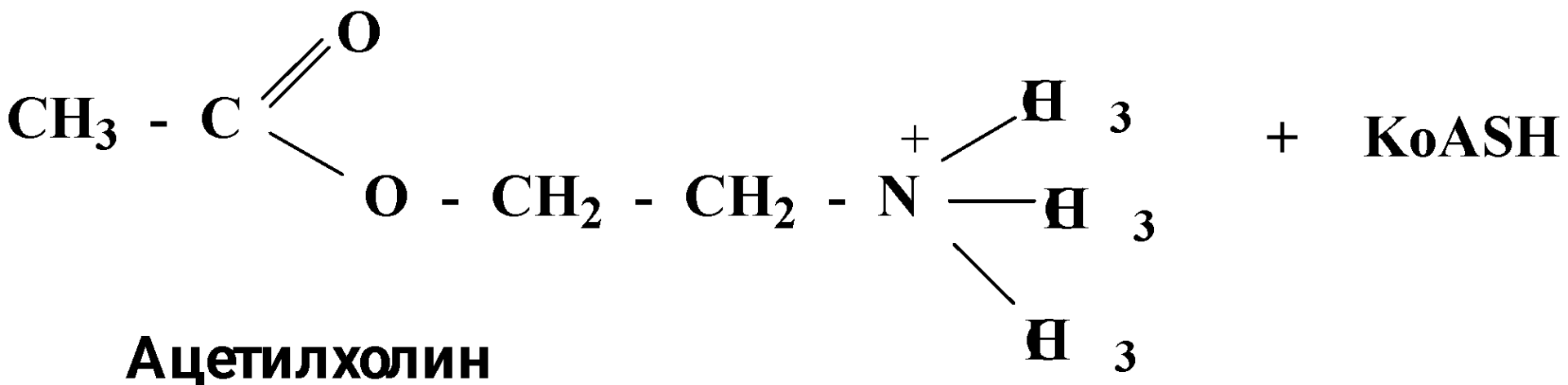
Ацетил КоА



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

Схема превращения холина в ацетилхолин





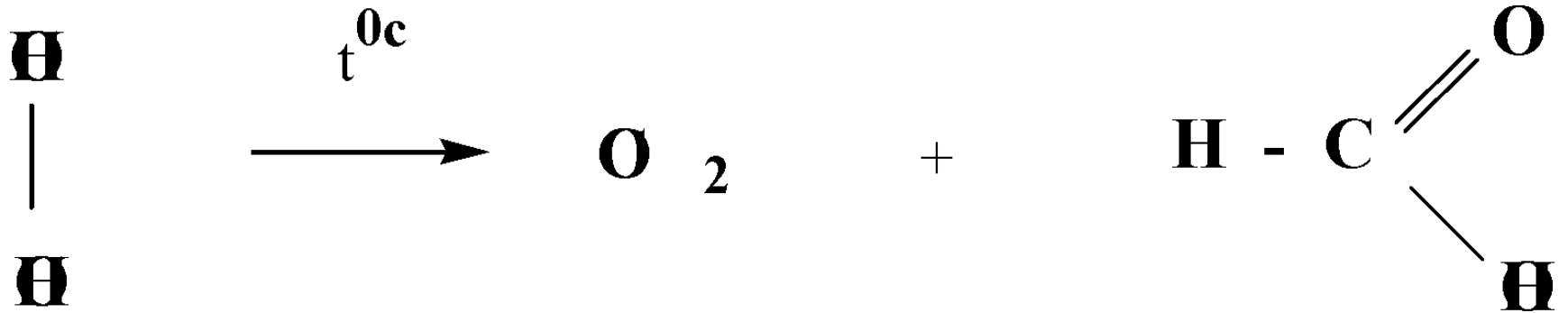
При передаче нервного импульса ацетилхолин синтезируется в окончаниях нервных волокон и мигрирует к белковому рецептору следующей нервной клетки. Связывание ацетилхолина с белковым рецептором является причиной передачи сигнала далее, а ацетилхолин гидролизует, оставляя клетку готовой для приема следующего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

Схемы реакций декарбоксилирования

Реакции декарбоксилирования
карбоновых кислот – энергетически
выгодный процесс

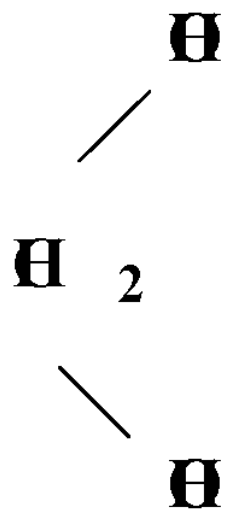
Декарбоксилирование характерно для
кислот у которых в α -положении
имеется электроноакцепторный
заместитель

Декарбоксилирование двухосновных кислот

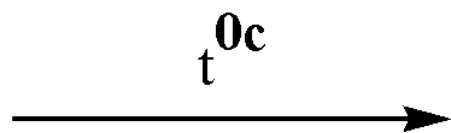


Щавелевая
кислота

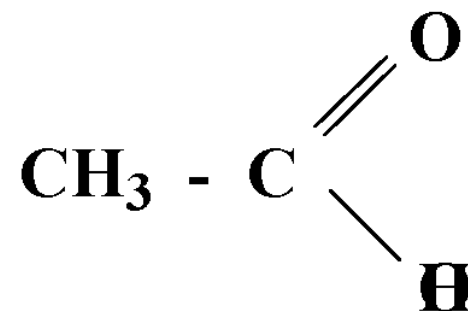
Муравьиная
кислота



**Малоновая
кислота**

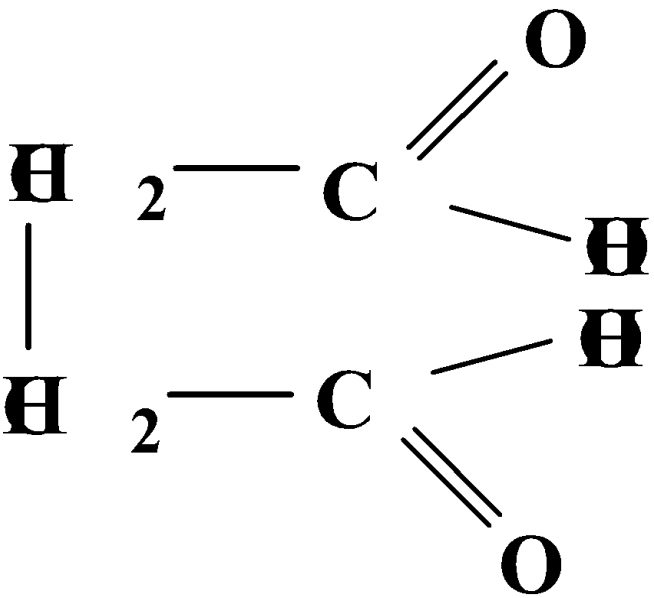


+

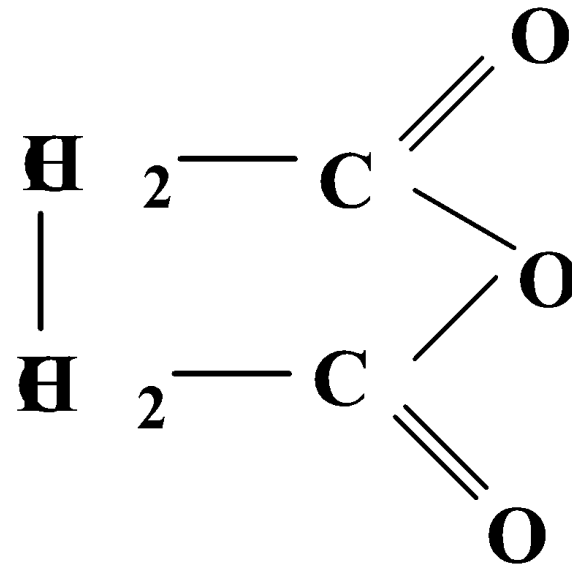
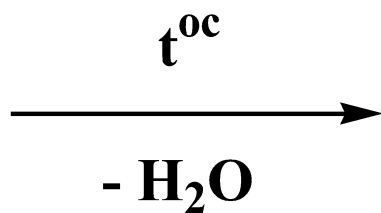


**Уксусная
кислота**

**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

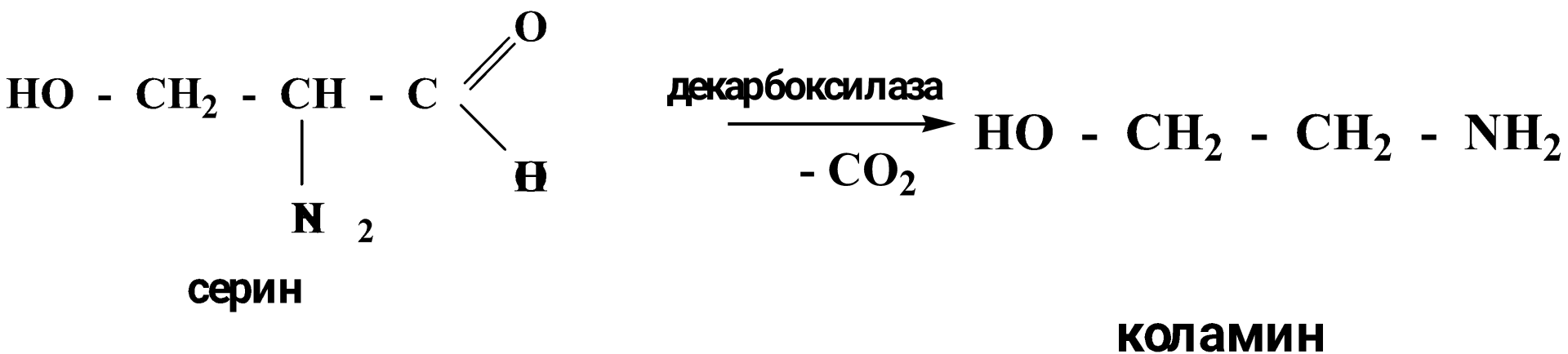


Янтарный ангидрид

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

**Декарбоксилирование
аминокислот приводит к
образованию биогенных аминов**

Схема реакции декарбоксилирования *in vivo*

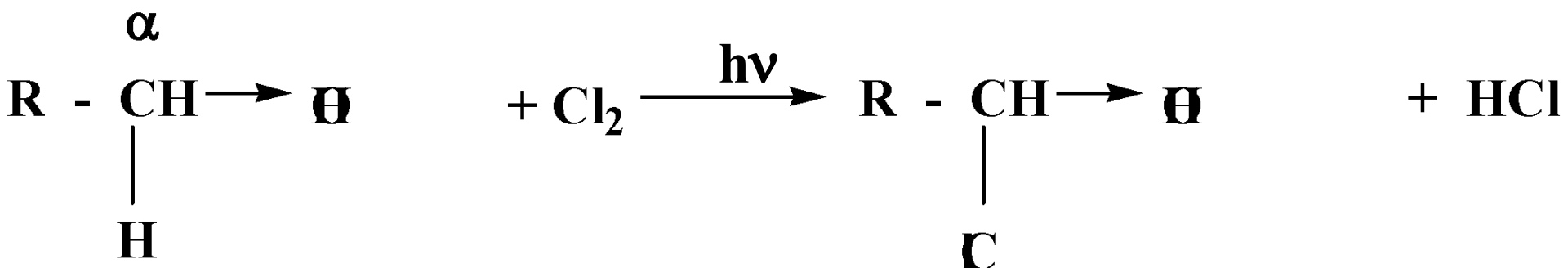


**В насыщенных
алифатических кислотах в
результате ЭА-влияния
карбоксильной группы
появляется**

**СН - кислотный центр у α -
углеродного атома**

Реакции СН-кислотного центра

Галогенирование



α -галогидзамещенная кислота

**Спасибо
за внимание !**

