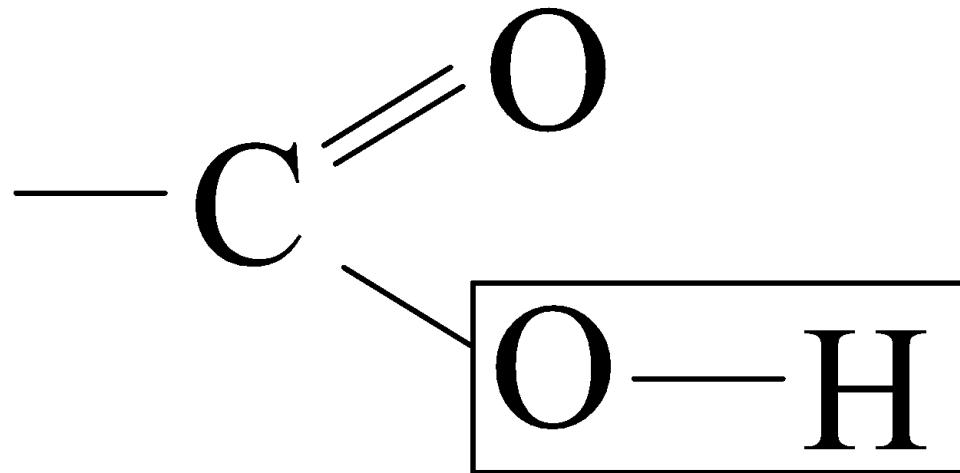


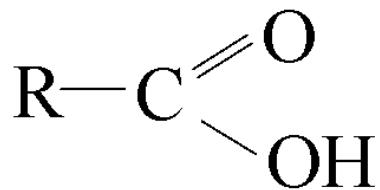
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

КЛАССИФИКАЦИЯ

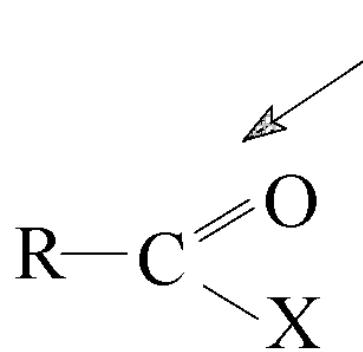
При замене гидроксила в карбоксильной группе карбоновой кислоты на другие функциональные группы



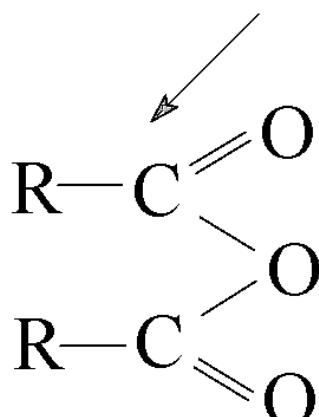
образуются разнообразные функциональные производные карбоновых кислот.



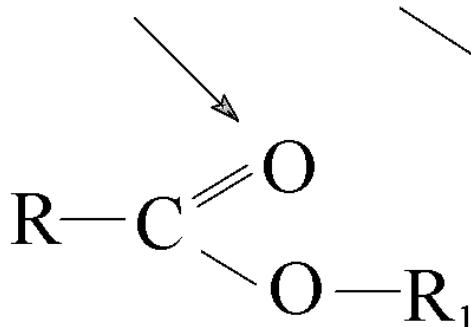
Карбоновая кислота



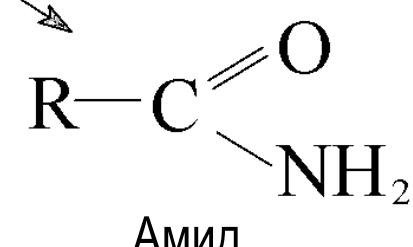
Галоген-
ангидрид



Ангидрид



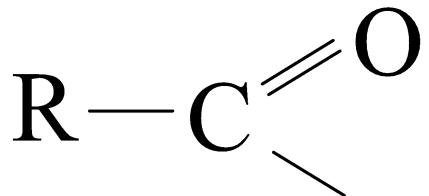
Сложный эфир



Амид
кислоты

К производным кислот относят и их соли.

Одновалентный кислотный остаток, образовавшийся после удаления гидроксильной группы, называют кислотным радикалом или ацилом:



Названия некоторых ацильных остатков:

$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$	формил	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{CH}_2\right)_2-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$	бутирил
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$	ацетил	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{CH}_2\right)_3-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$	валерил
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$	пропионил	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{CH}_2\right)_{16}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$	стеарил

АНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ



ПОЛУЧЕНИЕ

- Из карбоновых кислот при их термической ангидризации или при взаимодействии с сильными водоотнимающими реагентами (P_2O_5 , ангидрид трифторуксусной кислоты, карбодиимиды). При нагревании легче всего образуются циклические ангидриды дикарбоновых кислот (см. химические свойства карбоновых кислот).
- При взаимодействии ацилхлоридов с карбоновыми кислотами или их солями (см. свойства карбоновых кислот).

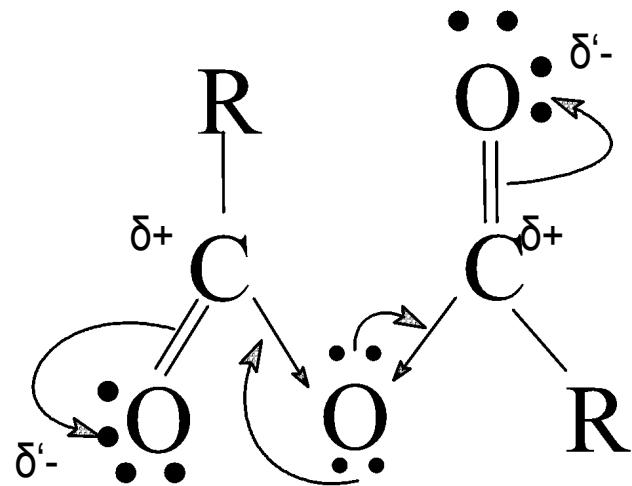
Первый представитель гомологического ряда – ангидрид муравьиной кислоты – нестабилен.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

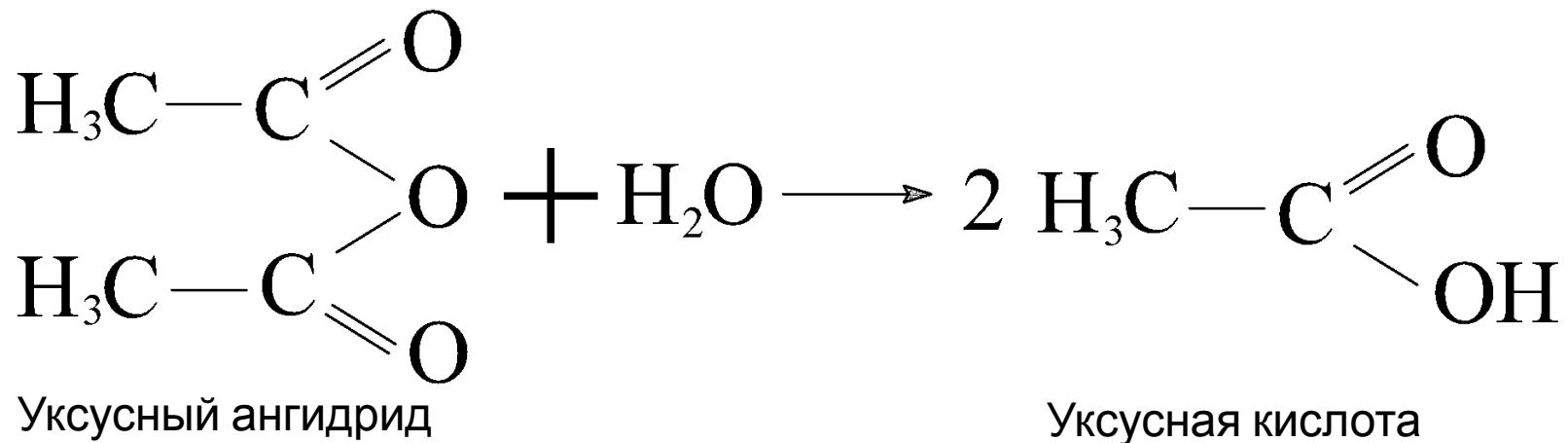
Ангидриды карбоновых кислот являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами. Первые представители гомологического ряда имеют острый раздражающий запах. В воде растворяются мало и с ней постепенно взаимодействуют.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

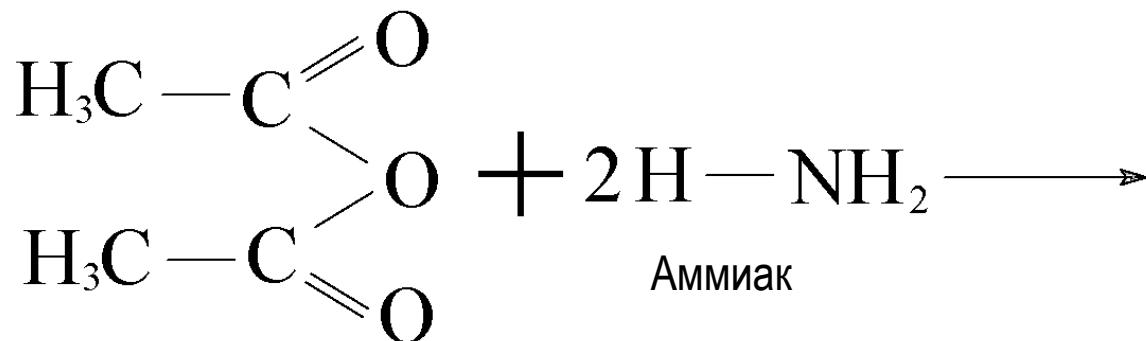
Связи в молекулах ангидридов карбоновых кислот сильно поляризованы. По сравнению с карбоновыми кислотами ангидриды имеют более электрофильный характер, так как в этом случае на один атом кислорода приходится две ацильные группы.



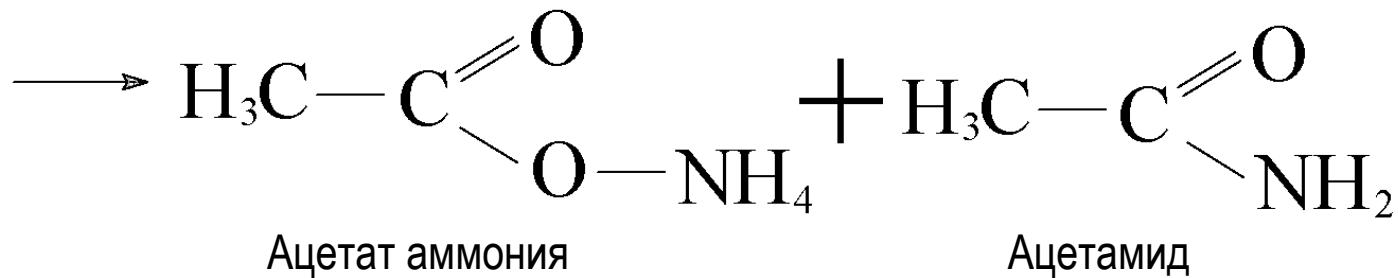
- Реакции ацелирования
- Взаимодействие с водой (гидролиз)



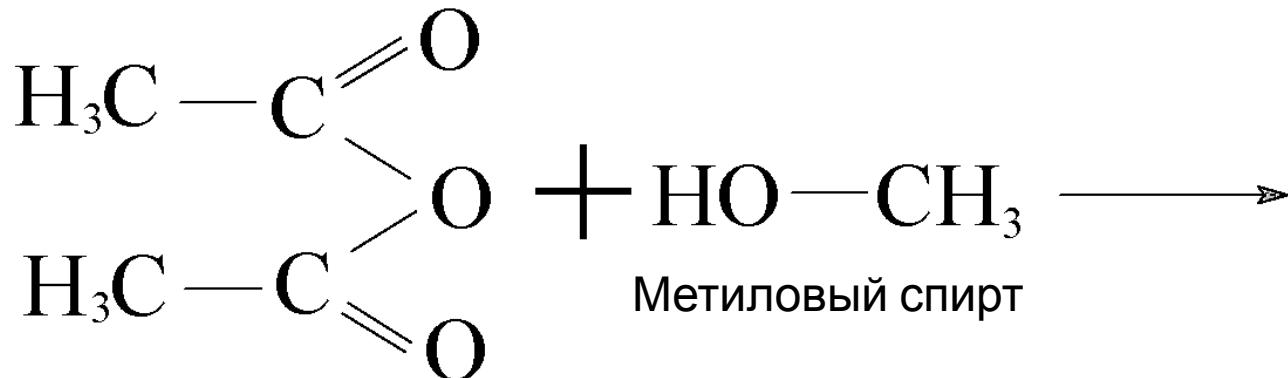
- Взаимодействие с аммиаком (аммонолиз)



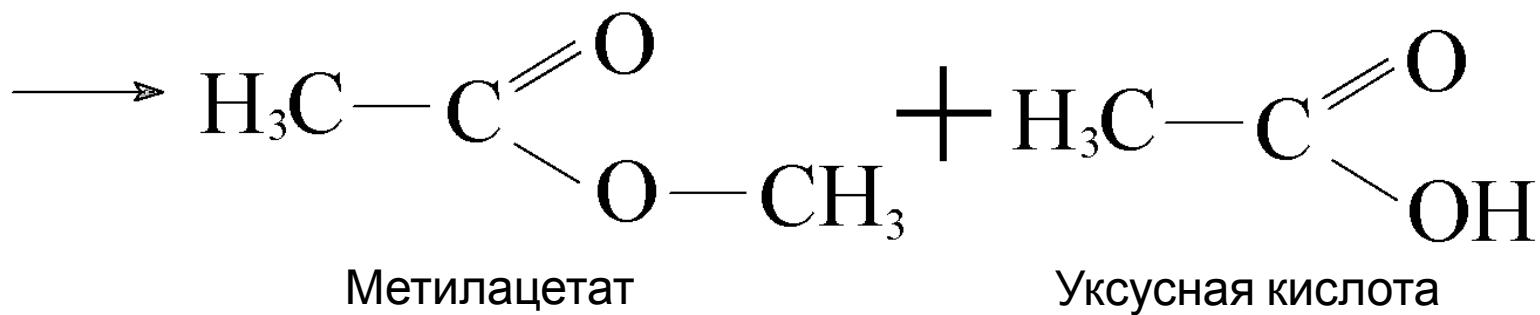
Уксусный ангидрид



- Взаимодействие со спиртами (алкоголиз)

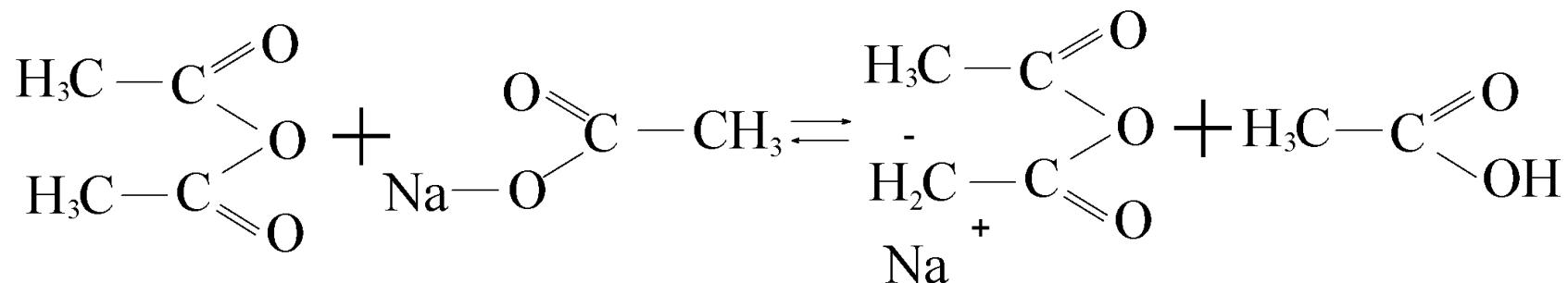


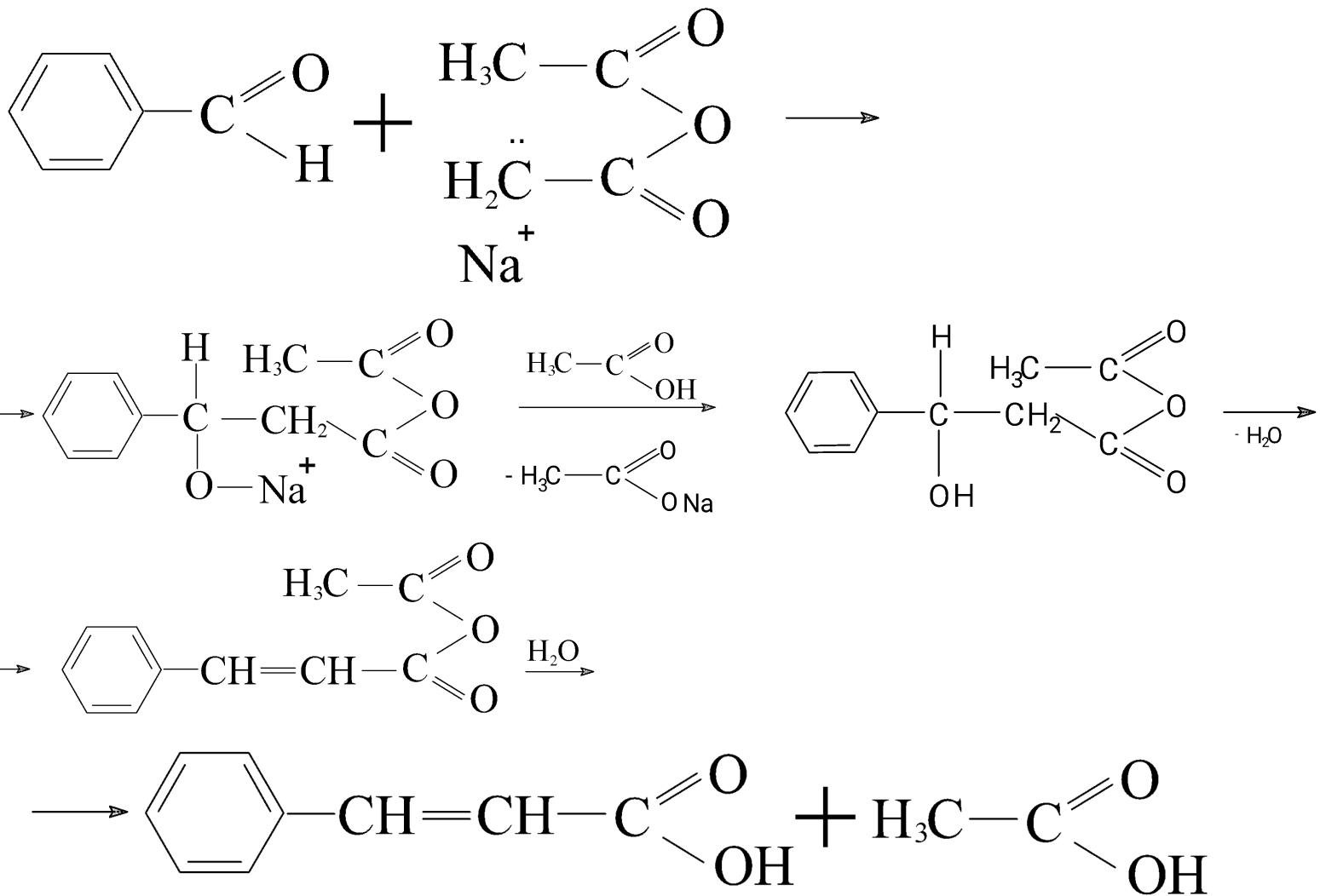
Уксусный ангидрид



- Реакции α -водородного атома

В присутствии оснований (соли карбоновых кислот, третичные амины) ангидриды карбоновых кислот, имеющих связь C–H в α -положении, конденсируются с аренкарбальдегидами, образуя ненасыщенные аренкарбоновые кислоты.





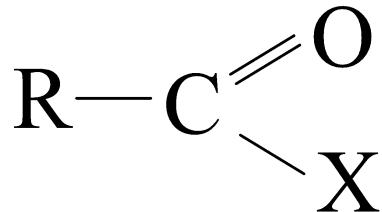
ПРИМЕНЕНИЕ

- В качестве ацилирующих агентов (получение ацетилцеллюлозы, лекарственных средств) (уксусный ангидрид)
- Для получения полимеров (сополимеры со спиртами, полиэфирные смолы), синтез гербицидов (малеиновый)
- Для получения термостойких полимеров (тримеллитовый и пиromеллитовый)

ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

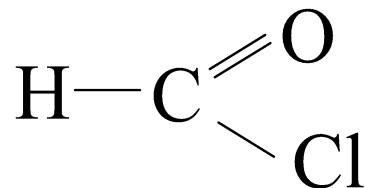


Общая формула галогенангидридов карбоновых кислот

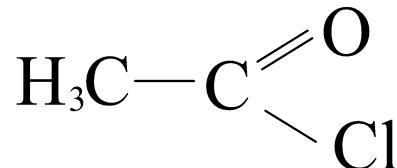


где X – фтор, хлор, бром, иод.

Названия их строятся по принципу галогеналкилов: называется ацил и атом галогена, например:



формилхлорид



Ацетилхлорид

ПОЛУЧЕНИЕ

Галогенангидриды карбоновых кислот образуются при действии галогенидов фосфора (PCl_3 , PCl_5) и тионилхлорида (SOCl_2) на кислоты и их ангидриды (см. химические свойства карбоновых кислот)

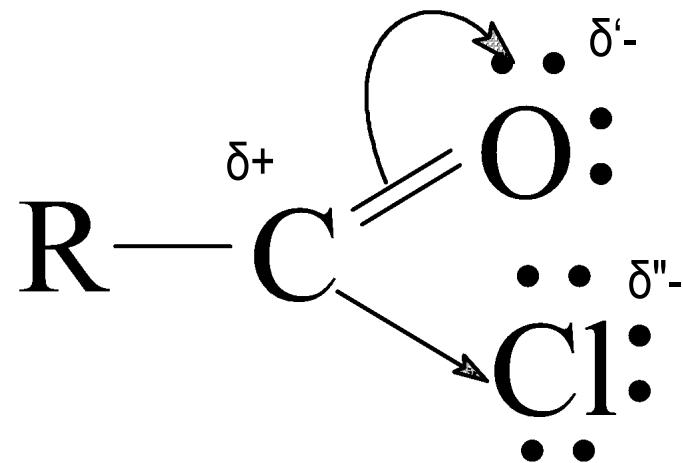
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галогенангидриды карбоновых кислот (ацилгалогениды) представляют собой бесцветные жидкости или кристаллические вещества с острым запахом, легколетучи – на воздухе «дымят». Простейшие ацилфториды газообразны.

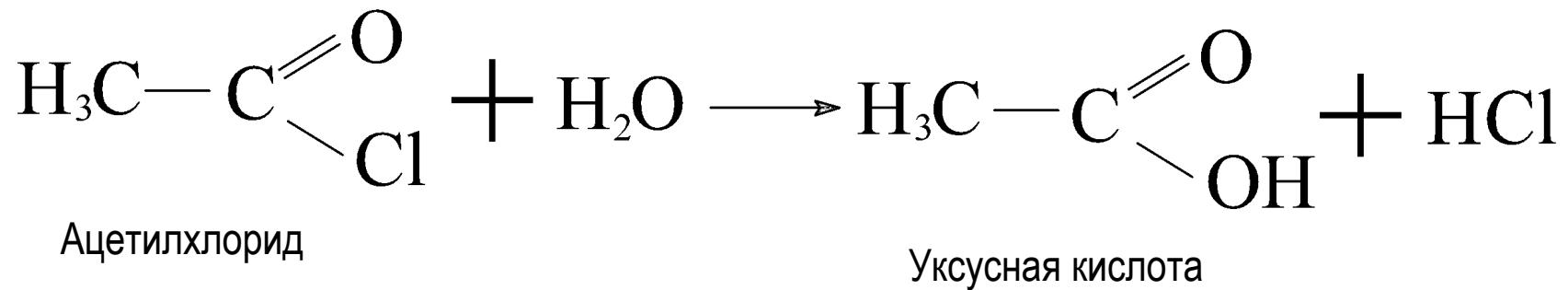
В воде галогенангидриды растворяются мало, но быстро реагируют с ней.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

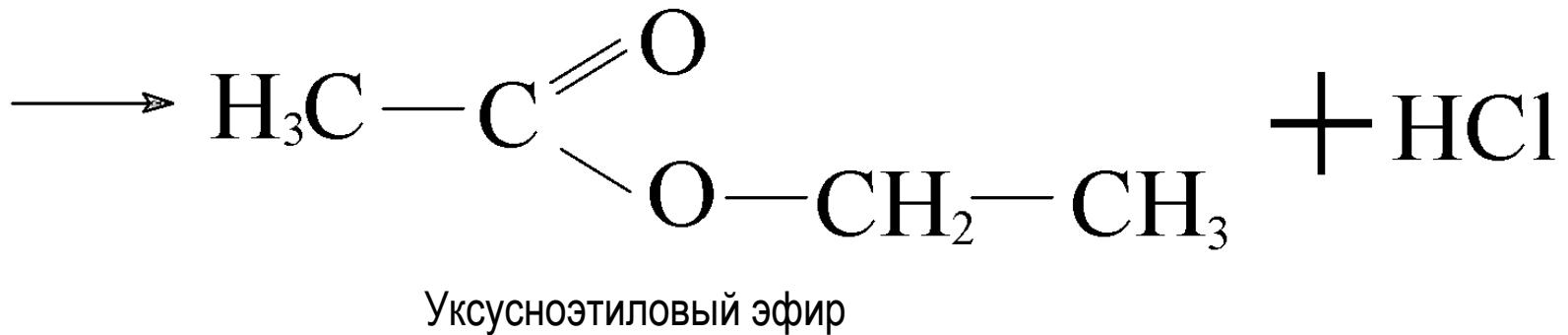
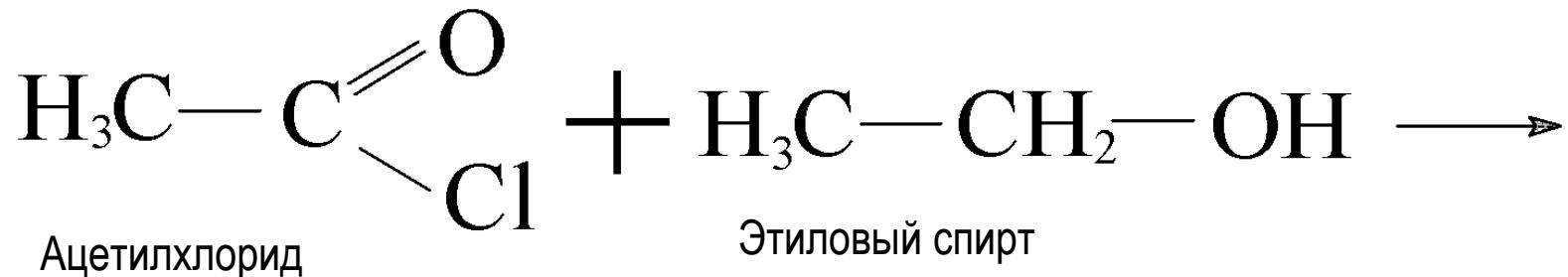
Для ацилгалогенидов характерна большая полярность связей, что вызвано электроотрицательным действием атома галогена.



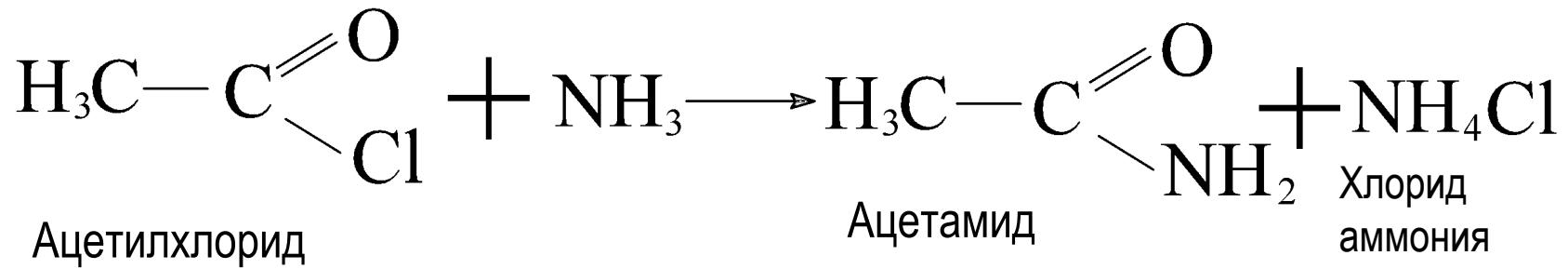
- Реакции ацилирования
 - Взаимодействие с водой (гидролиз)



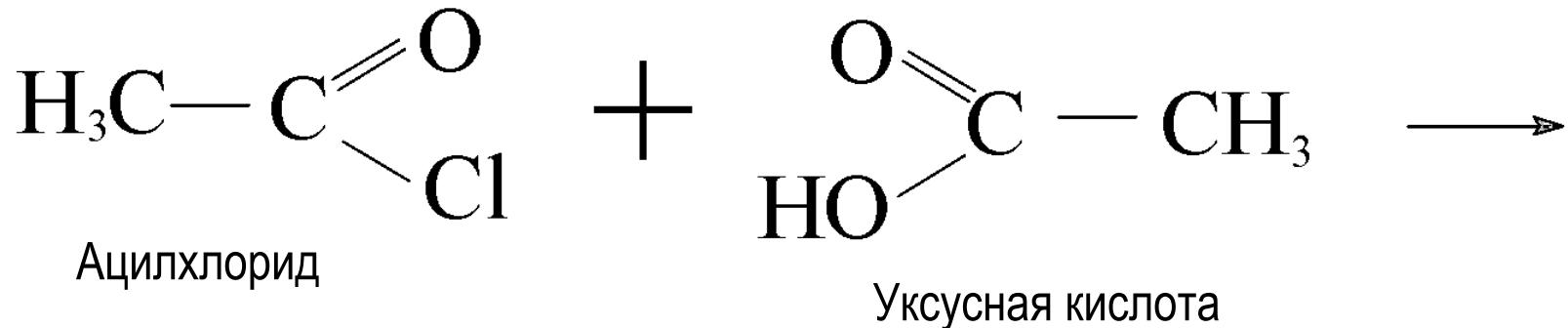
- Взаимодействие со спиртами (алкоголиз)



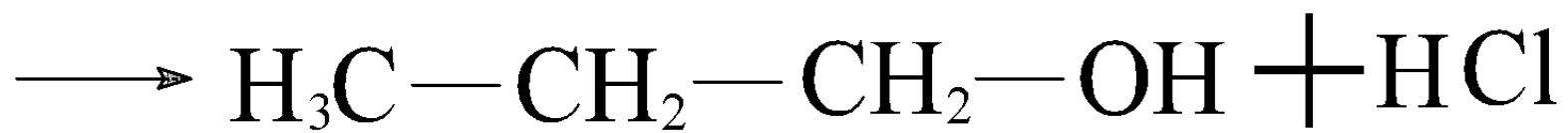
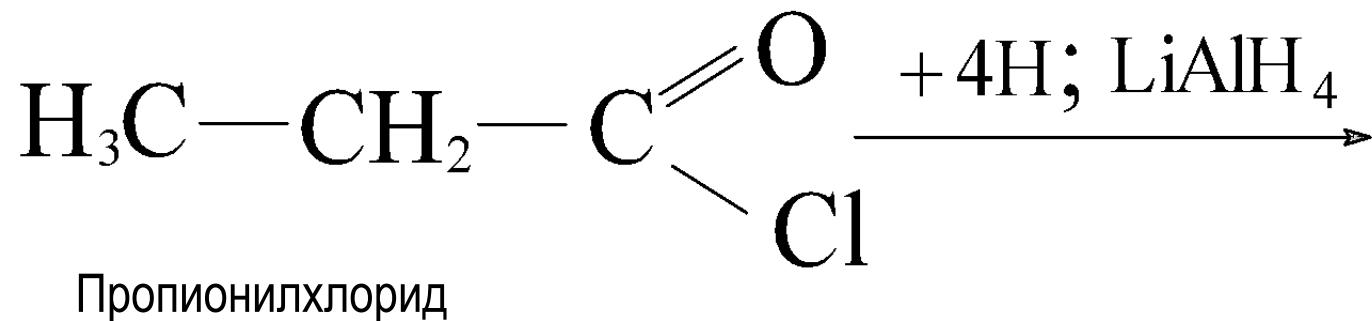
○ Взаимодействие с аммиаком (аммонолиз)



- Взаимодействие с карбоновыми кислотами (ацидолиз)



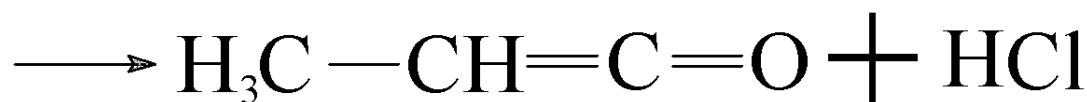
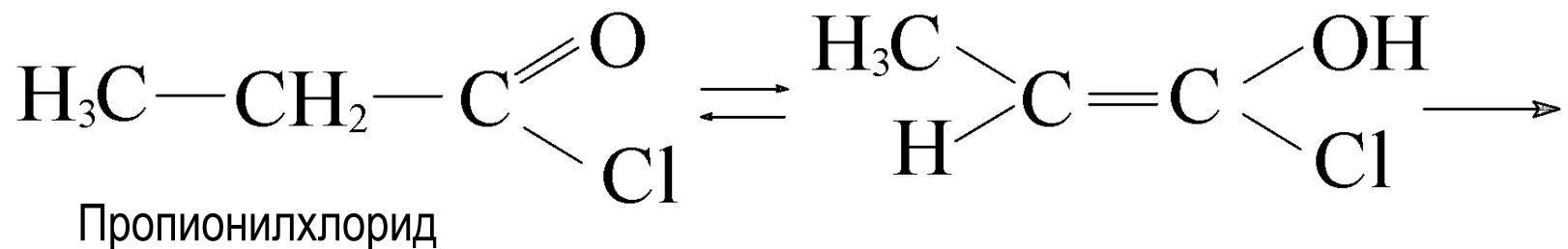
- Реакции восстановления



Пропанол-1

- Реакции α -водородного атома

Если в ацилгалогенидах имеется α -водородный атом, возможны реакции енолизации и отщепления галогеноводорода. Это вызвано повышенной полярностью связи С–Н.



Метилкетен

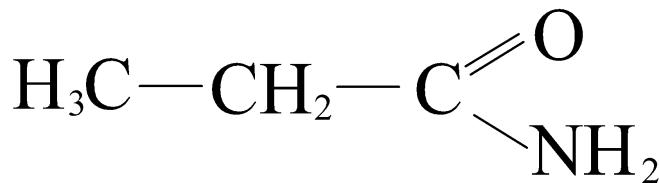
ПРИМЕНЕНИЕ

Ацилгалогениды применяются в основном для органического синтеза.

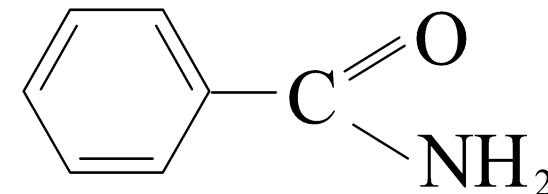
АМИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Амидами карбоновых кислот называют продукты замещения гидроксильной группы в карбоксиле на группу NH_2 .

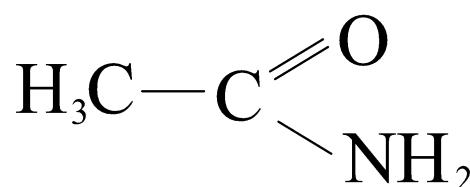
Названия амидов строятся из двух частей: слова «амид» и названия кислоты или ацила.



Амид пропионовой кислоты
пропиониламид



Амид бензойной кислоты
бензамид



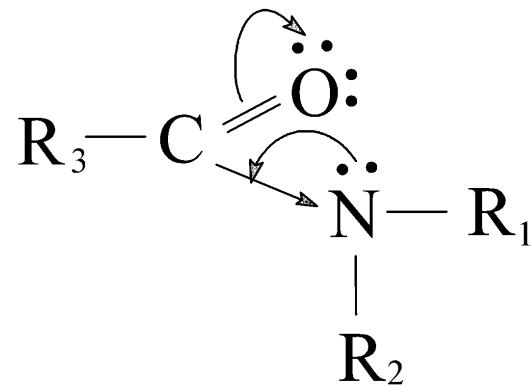
Амид уксусной кислоты
ацетамид

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

- Действие аммиака на хлорангидриды карбоновых кислот. (см. химические свойства галогенангидридов карбоновых кислот).
- Сухая перегонка аммониевых солей карбоновых кислот. (см. химические свойства карбоновых кислот)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

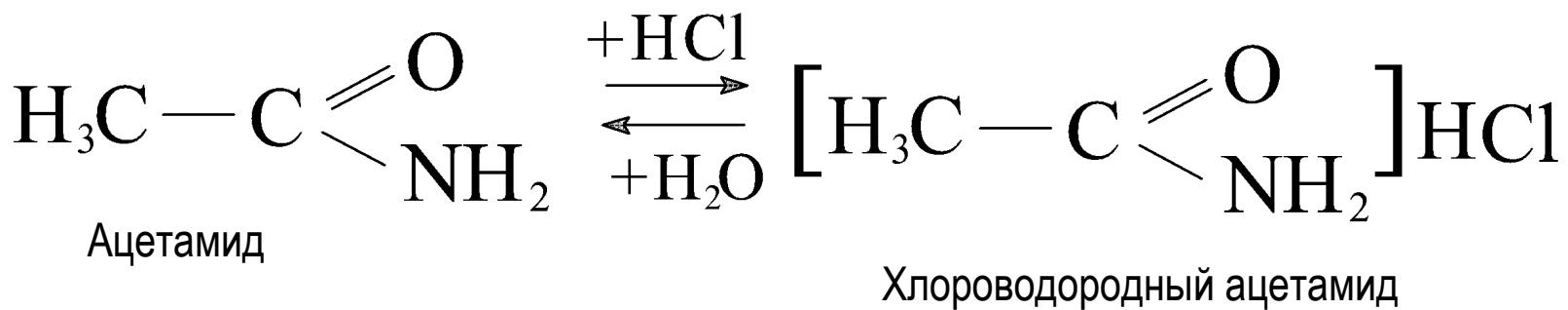
Амиды кислот представляют собой твердые вещества, за исключением формамида, являющегося жидкостью; ограниченно растворимы в воде, растворимость уменьшается с увеличением молекулярной массы. Растворы имеют нейтральную реакцию.



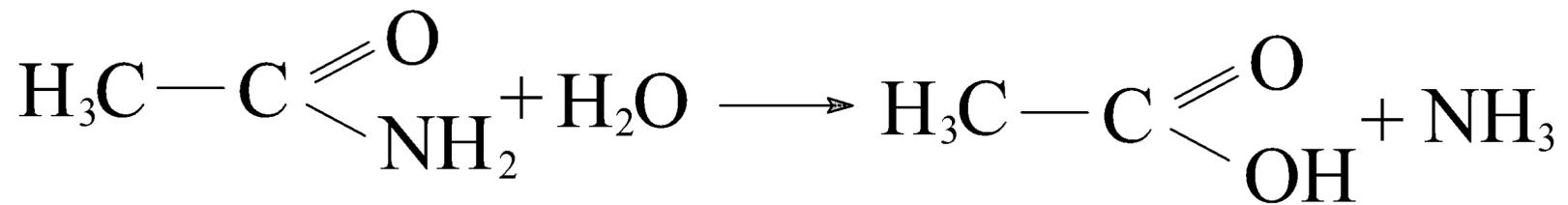
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Образование солей

Амиды почти не обладают основными свойствами. Они образуют соли только с сильными кислотами, которые легко разлагаются водой.



- Взаимодействие с водой (гидролиз)

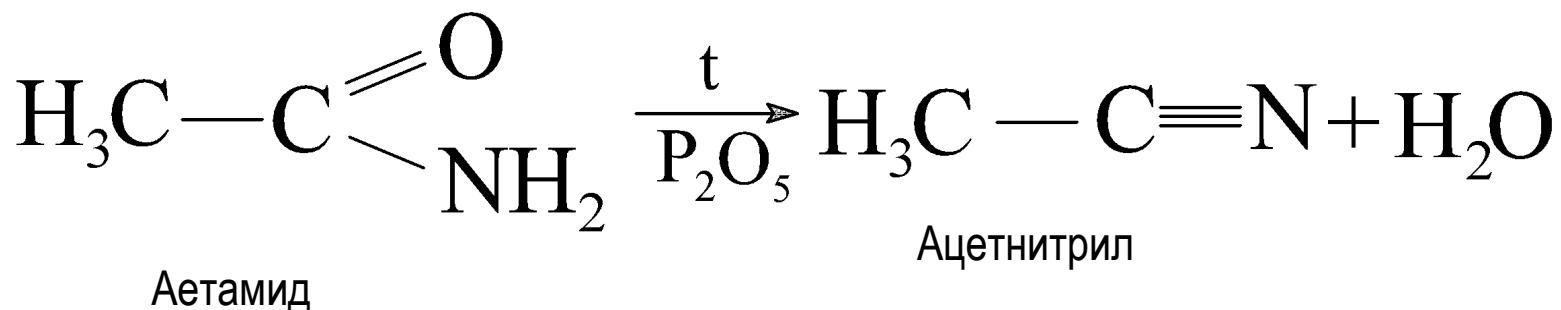


Ацетамид

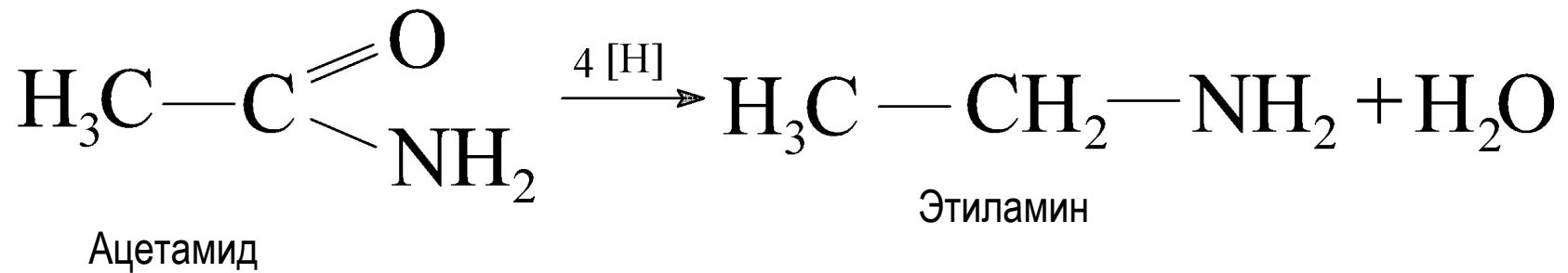
Уксусная кислота

- Дегидратация.

При нагревании амидов кислот с водоотнимающими веществами образуются соответствующие нитрилы.

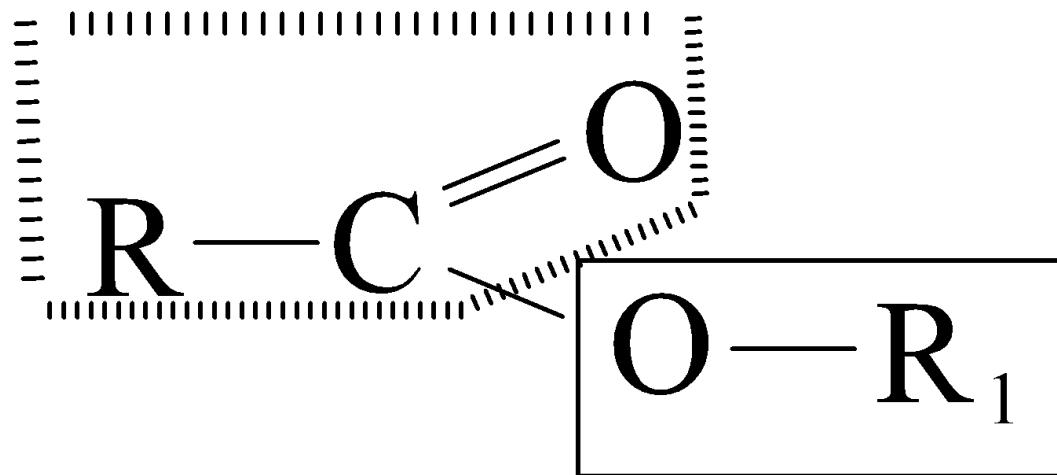


- Восстановление.



СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Сложные эфиры можно представить как производные карбоновых кислот, в которых ацильная группа связана с алcoxильной группой.



НОМЕНКЛАТУРА

По рациональной номенклатуре наименование эфира строится из двух частей: названия кислоты и спиртового радикала.

По IUPAC для наименования сложных эфиров к названию кислоты (заменив «овая» на «оат») прибавляют название спиртового радикала.

$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Этиловый эфир муравьиной кислоты	Этилфор-миат	Этилмета- ноат
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	Метиловый эфир уксусной кислоты	Метилацетат	Метилэта- ноат
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	Метиловый эфир 2- бром-3- бутеновой кислоты		Метил-2- бромбутен-3- оат

ИЗОМЕРИЯ.

Изомерия сложных эфиров определяется изомерией кислотных и спиртовых остатков.

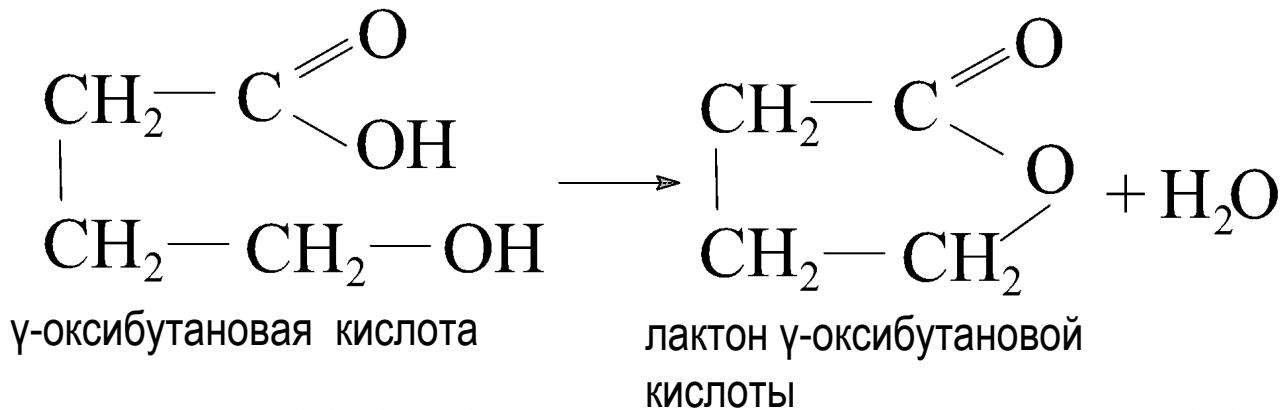
НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Сложные эфиры широко представлены в природе, но обычно в небольших количествах. Они участвуют в разнообразных процессах, протекающих в живом организме, являются ароматообразующими компонентами ряда растений. В значительных количествах в природе представлены только сложные эфиры высокомолекулярных (чаще многоатомных) спиртов и кислот.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ.

- Реакция этерификации. (см. химические свойства карбоновых кислот или спиртов)

Значительно легче и несравненно быстрее происходит образование внутримолекулярного сложного эфира (лактона) из молекул γ - или δ -оксикислот.



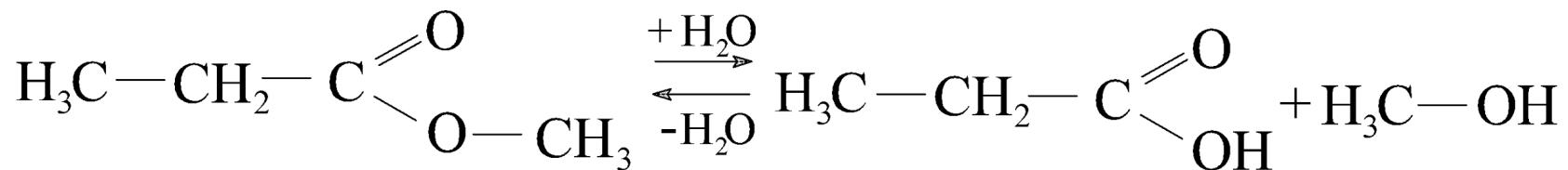
- Взаимодействие хлорангидридов или ангидридов карбоновых кислот со спиртами или фенолами. (см. химические свойства ацилгалогенидов или ангидридов)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

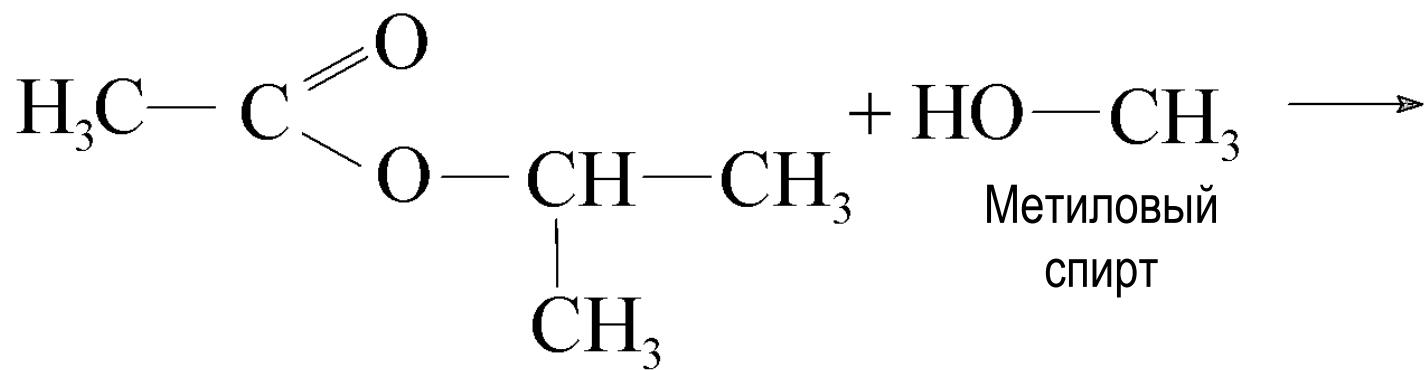
Сложные эфиры низкомолекулярных и среднемолекулярных кислот и спиртов – жидкости с приятным фруктовым запахом, высокомолекулярных – твердые вещества без запаха. Плохо (низшие гомологи) или совсем не растворимые в воде, хорошо растворимы во многих органических растворителях.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

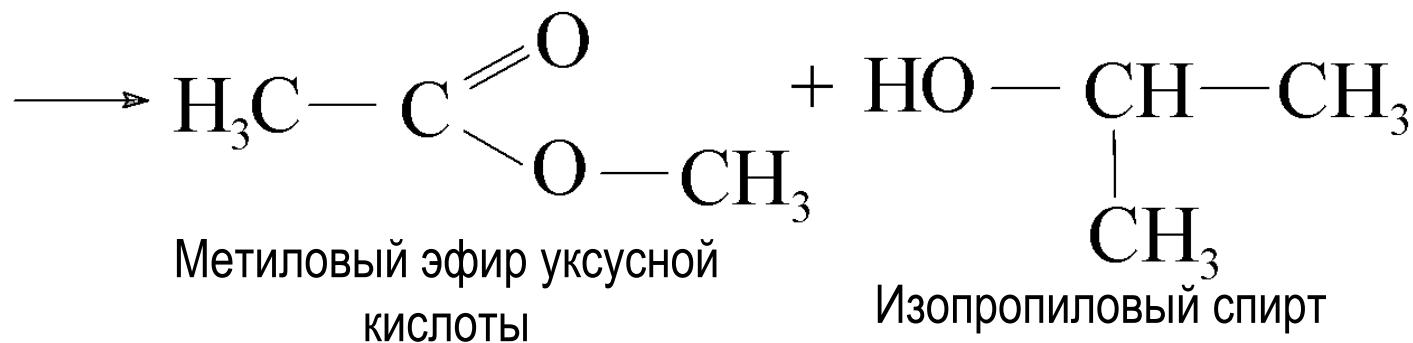
- Сложные эфиры вступают во все реакции нуклеофильного замещения, описанные ранее для ангидридов и галогенангидридов кислот, проявляя при этом меньшую активность.
- Гидролиз.



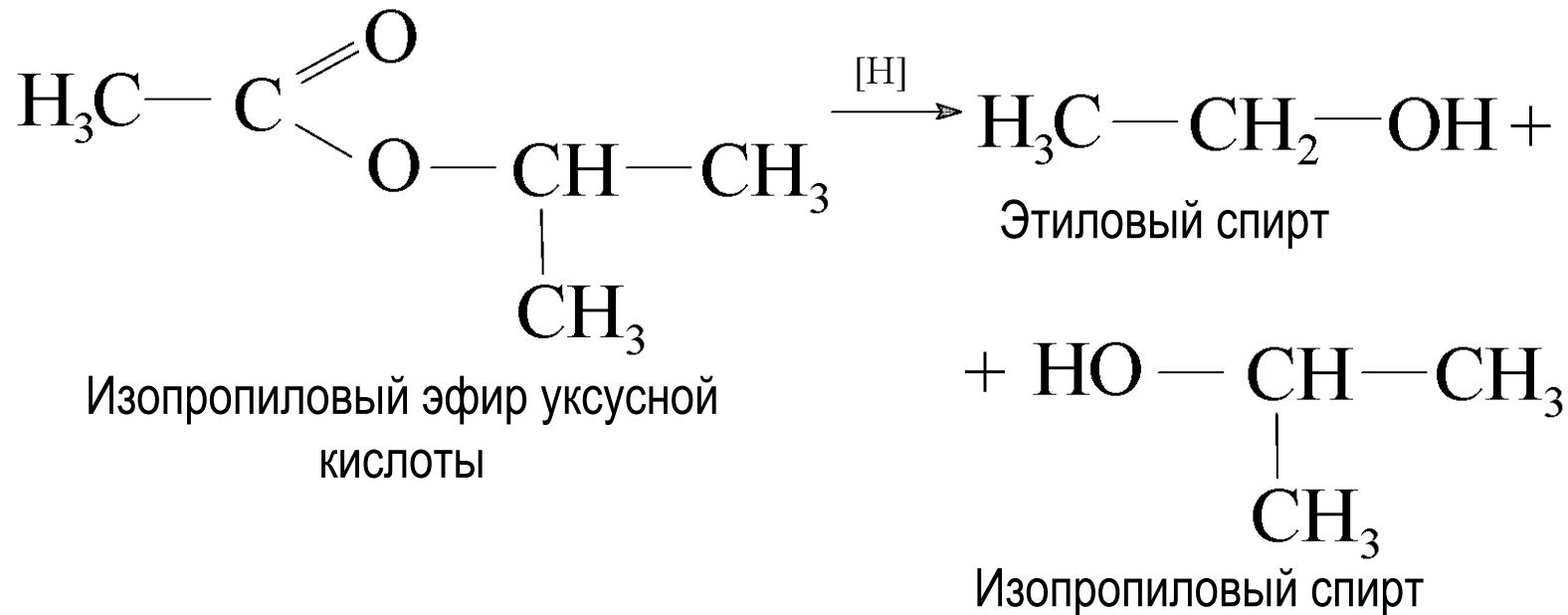
○ Переэтерификация



Изопропиловый эфир уксусной
кислоты



- Восстановление сложных эфиров.



ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

- Искусственные фруктовые эссенции

$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Этилформиат	ромовая
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Этилбутират	ананасовая
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Изоамил-бутират	грушевая
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$	Алкилизо-валераты	яблочная
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Бензилацетат	жасминовая

- Природные сложные эфиры относят к липидам.

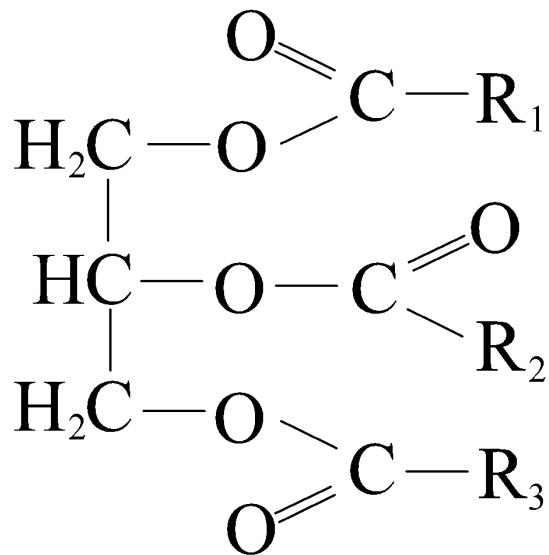
Различают:

- Простые липиды – жиры, воски, стеролы и стерины.
- Сложные липиды – фосфоросодержащие соединения и производные моносахаридов: фосфолипиды, гликолипиды, сфинголипиды

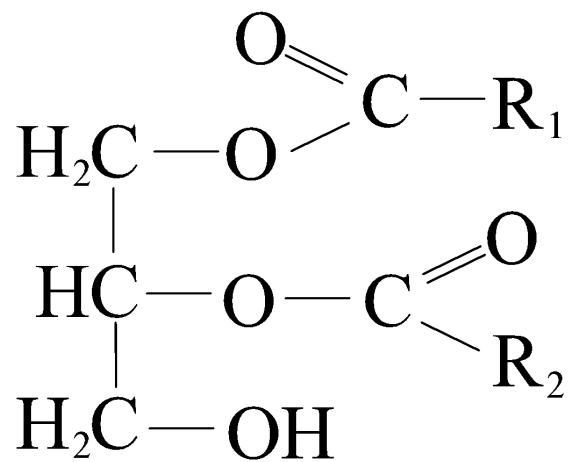
❖ ПРОСТЫЕ ЛИПИДЫ

- Жиры и масла – сложные эфиры высших жирных кислот (насыщенных и ненасыщенных) и глицерина. В состав жиров входят в основном триглицериды, но присутствуют и ди- и моноглицериды.

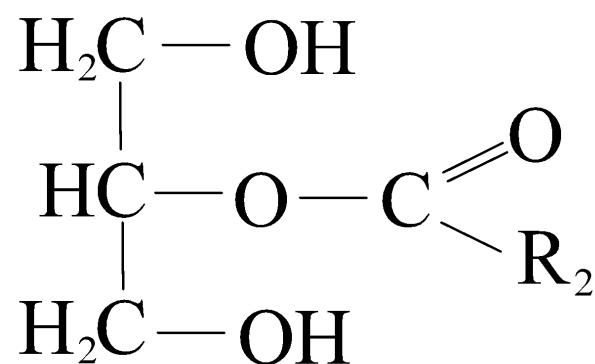
Молекулы большинства кислот имеют неразветвленную структуру и держат четное количество атомов углерода.



Триглицерид
триацилглицирин



1,2-диглицерид
1,2-диацилглицирин



2-моноглицерид
2-ацилглицирин

Кислоты жиров

Название	Формула
Насыщенные	
Капроновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Каприловая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_6 - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Каприновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_8 - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Лауриновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Миристиновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Пальмитиновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{14} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Стеариновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{16} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Арахиновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{18} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Бегеновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{20} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Церотиновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{24} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Монтановая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Мелиссиновая	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{28} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$

Название	Формула
Ненасыщенные	
Олеиновая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Линолевая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Линоленовая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Элеостеариновая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Арахидоновая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Эруковая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Оксикислоты	
Рицинолевая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

ИЗОМЕРИЯ

Изомерия глицеридов связана с различным положением ациллов в молекуле, их различным строением, положением двойных связей: возможна также цис- и транс-изомерия.

В глицеридах имеет место оптическая изомерия.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Триглицериды – жидкости или твердые вещества без цвета, вкуса и запаха, нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях.

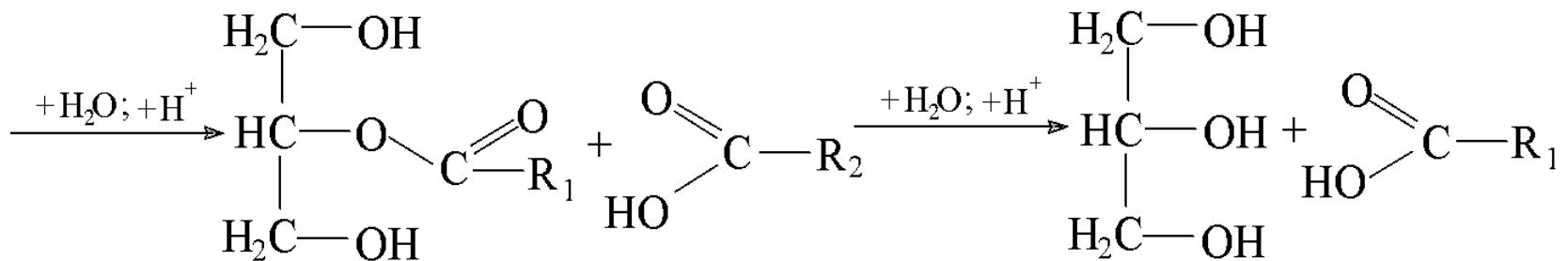
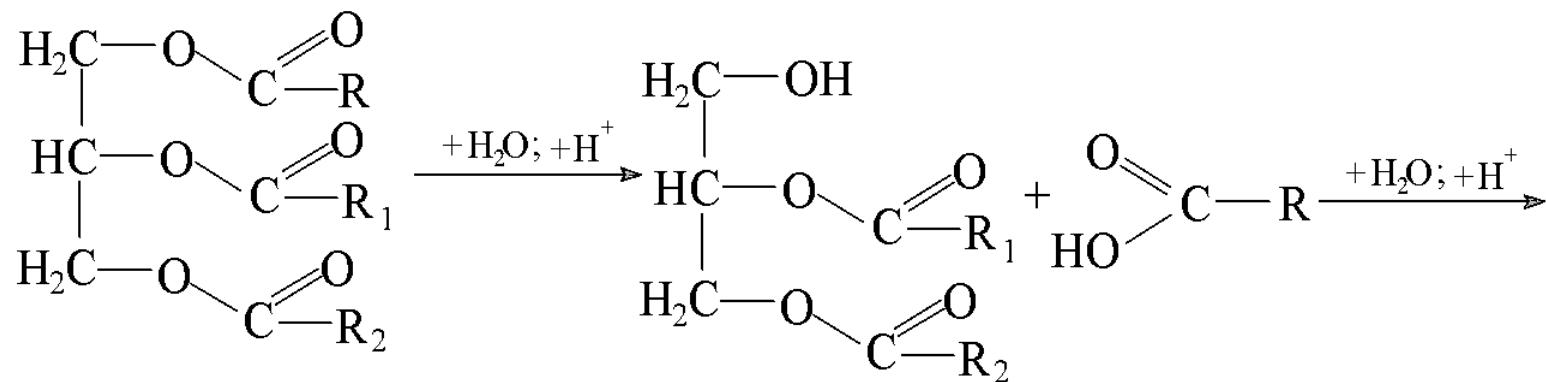
Плотность триглицеридов при 15°С составляет 900÷980 кг/м³.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Глицериды вступают во все реакции характерные для сложных эфиров:

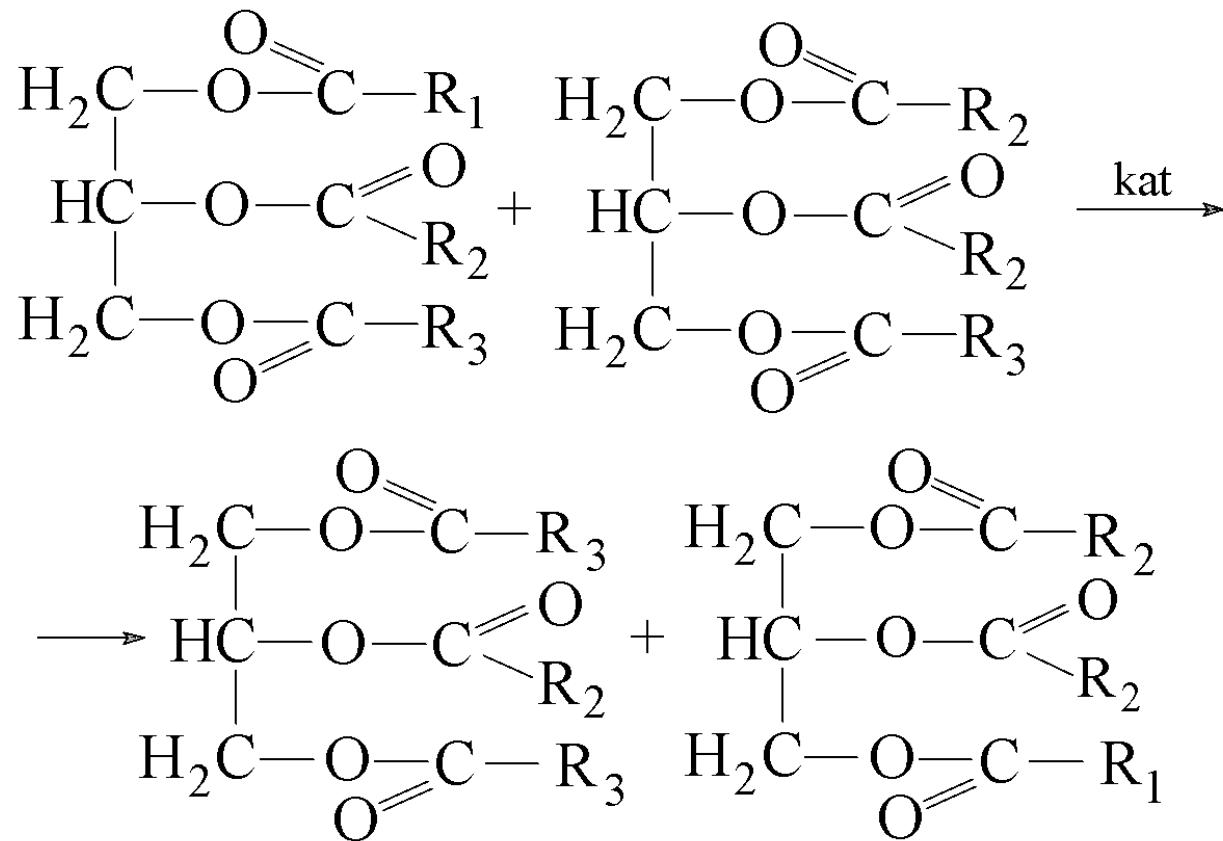
- Гидролиз. Протекает в присутствии кислот или щелочей, а также фермента – липазы, ступенчато. При повышении температуры сильно ускоряется.
- Переэтерификация протекает в присутствии, в качестве катализаторов, метилата и этилата натрия и калия, гидроксида натрия.
- Алкоголиз. При этом высвобождается глицерин.
- Ацидолиз.
- Гидрогенизация.
- Окисление.

- Гидролиз жиров.

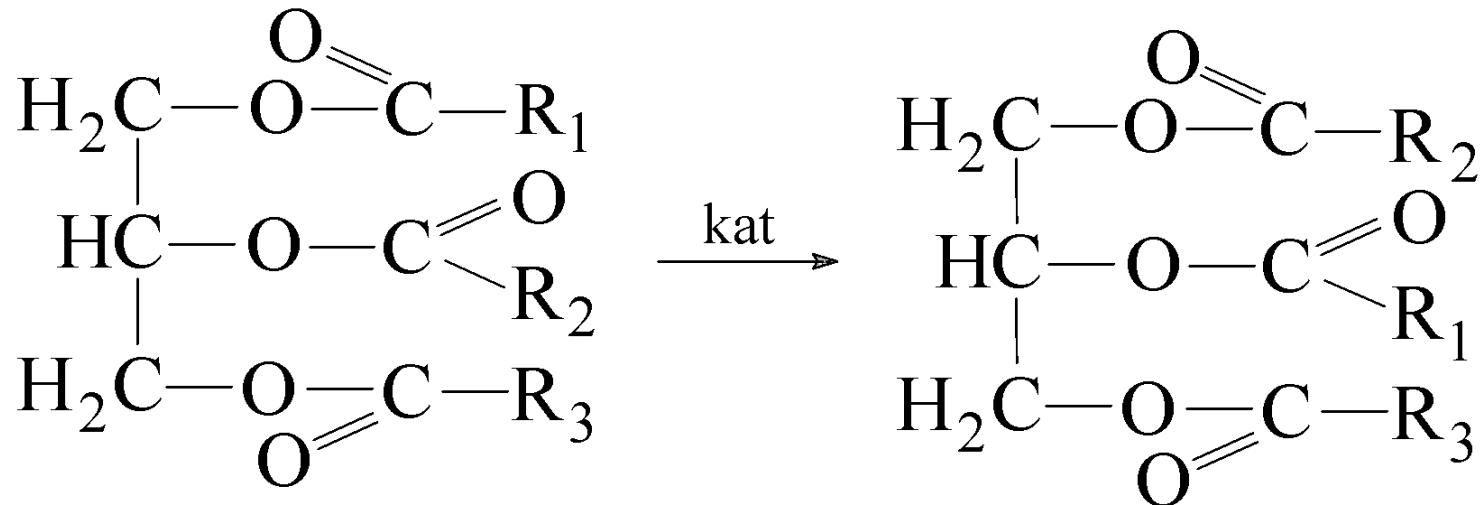


- Переэтерификация жиров.

- межмолекулярная

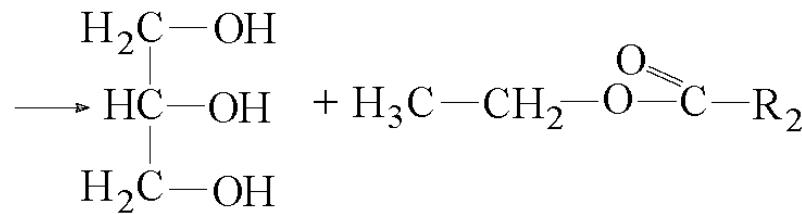
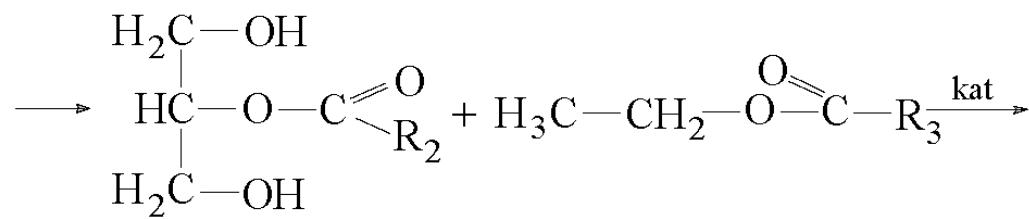
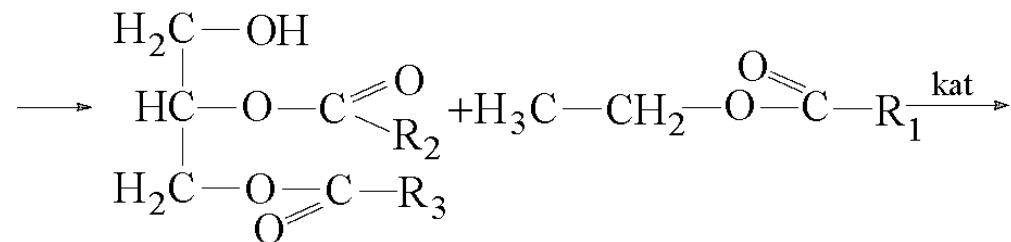
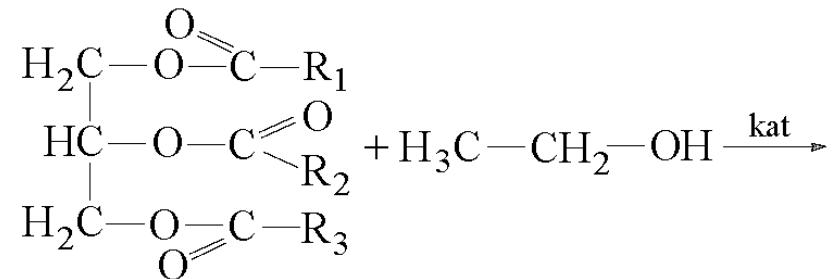


- Внутримолекулярная



В качестве катализатора могут быть: чистые калий или натрий; гидроксид натрия, метилат или этилат натрия.

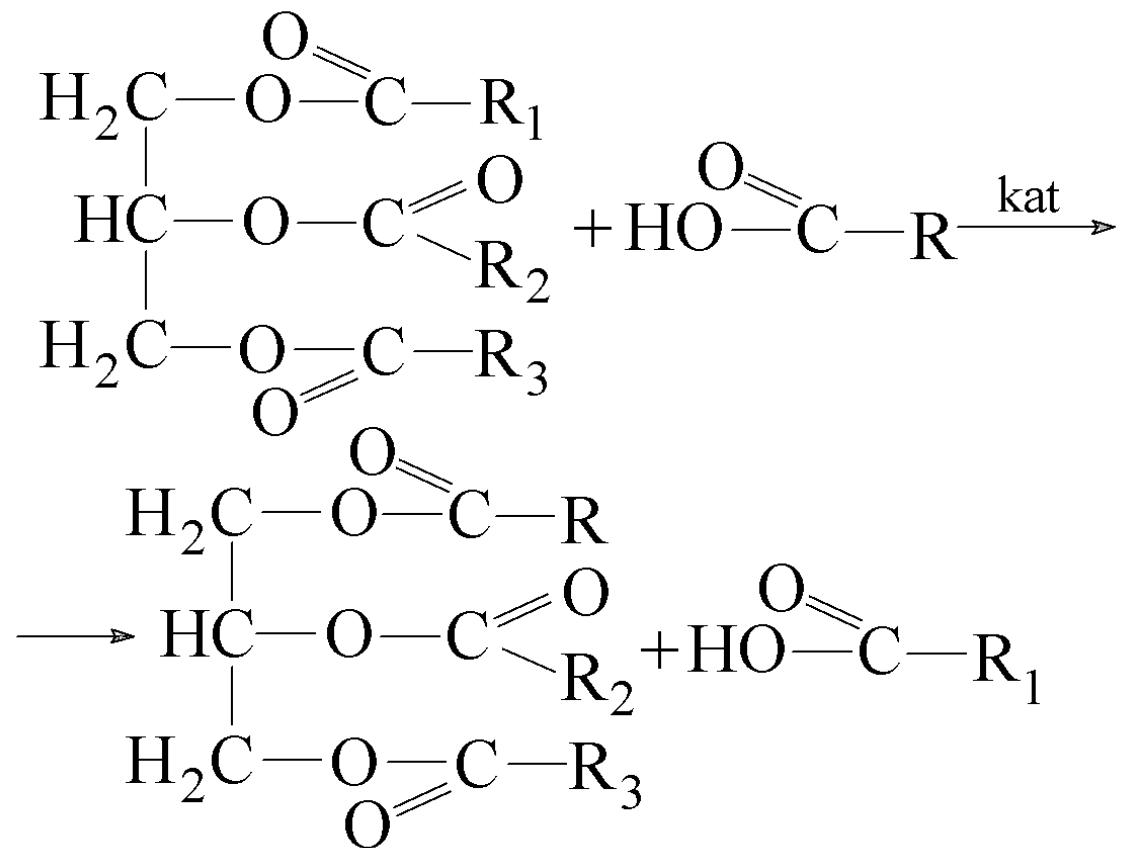
- Алкоголиз жиров.



В качестве катализаторов при алкоголизе применяют гидроксид натрия, алкоголяты щелочных металлов, серную кислоту, хлороводород.

Алкоголиз применяют для промышленного и лабораторного получения сложных эфиров жирных кислот,mono и диглицеридов (глицерин в качестве спирта – глицеролиз).

- Ацитодолиз.



Реакция ацитодолиза протекает в присутствии серной кислоты, воды или трифторида бора. Реакция ускоряется с увеличением силы свободной жирной кислоты.

- Гидрогенизация жиров.

Гидрирование жиров молекулярным водородом в промышленности проводят при температурах $180 \div 240^{\circ}\text{C}$ в присутствии никелевых и медно-никелевых катализаторов, как правило, при небольшом давлении. Подбирая соответствующие условия реакции, удается осуществить этот процесс селективно, гидрируя сначала радикалы линоленовой кислоты до линоловой, затем линоловой до олеиновой, а уже потом радикалы олеиновой (если это необходимо) до стеариновой кислоты. Полученный продукт с заранее заданным кислотным составом и свойствами называют саломасом.



- Окисление жиров.

Жиры и масла, особенно содержащие радикалы ненасыщенных жирных кислот, окисляются кислородом воздуха. Начальными (первичными) продуктами окисления являются разнообразные по строению перекиси и гидроперекиси.

В результате сложных превращений перекисей образуются вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны, кислоты с углеродной цепочкой различной длины, а также их производение, в частности продукты полимеризации.

- Воски.

Сложные эфиры высокомолекулярных одноосновных карбоновых кислот и однотомных высокомолекулярных спиртов.

В состав восков входят главным образом кислоты, содержащие 24÷32 атома углерода, и спирты, углеродная цепочка которых состоит из 14÷30 атомов углерода.

Воски широко распространены в природе. Воски покрывают тонким слоем листья, стебли и плоды растений.

Из растительных восков промышленное значение имеют воски, покрывающие листья пальм (карнаубский воск), воски липидов риса и подсолнечника. Из восков животного происхождения наибольшую роль играют спермацет и спермацетовое масло, шерстяной жир; из восков насекомых – пчелиный воск.

Спермацет – твердый кристаллический продукт белого цвета, состоящий в основном из цетилового эфира пальмитиновой кислоты. Выделяют спермацет из маслообразной массы, содержащейся в голове кашалота.

Шерстяной жир – жиропот овечьей шерсти, от желтого до темнокоричневого цвета, с резким неприятным запахом. После соответствующей обработки их него получают слабоокрашенный мазеобразный ланолин (состоит в основном из сложных эфиров кислот с $C_{10} \div C_{20}$ и спиртов с $C_{18} \div C_{20}$.

Пчелиный воск получают из пчелиных сот вытапливаемый или экстракцией после удаления меда. Он состоит главным образом из эфиров кислот $C_{26} \div C_{30}$ и спиртов $C_{14} \div C_{31}$ и содержит до 15% углеводородов.

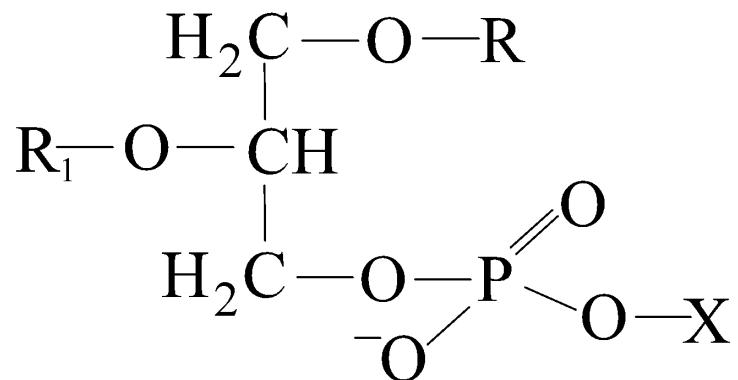
Воски гидролизуются труднее, чем жиры.

Не растворимы в воде, а в органических растворителях растворяются хуже, чем жиры.

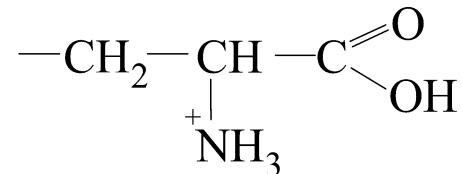
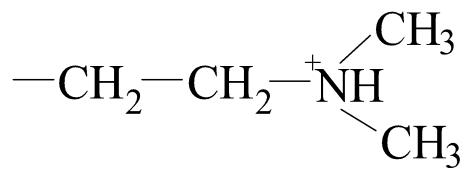
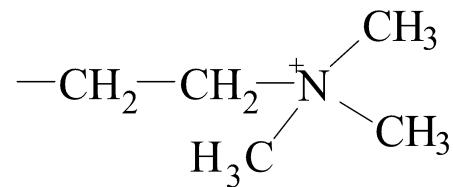
❖ СЛОЖНЫЕ ЛИПИДЫ

- Фосфатиды – липиды, дающие при гидролизе глицерин, высшие монокарбоновые кислоты, фосфорную кислоту и аминоспирты или другие сложные спирты. Могут быть разделены, в зависимости от строения полиола (центрального структурного фрагмента), на: глициерофосфолипиды, диольные фосфолипиды и сфинголипиды.

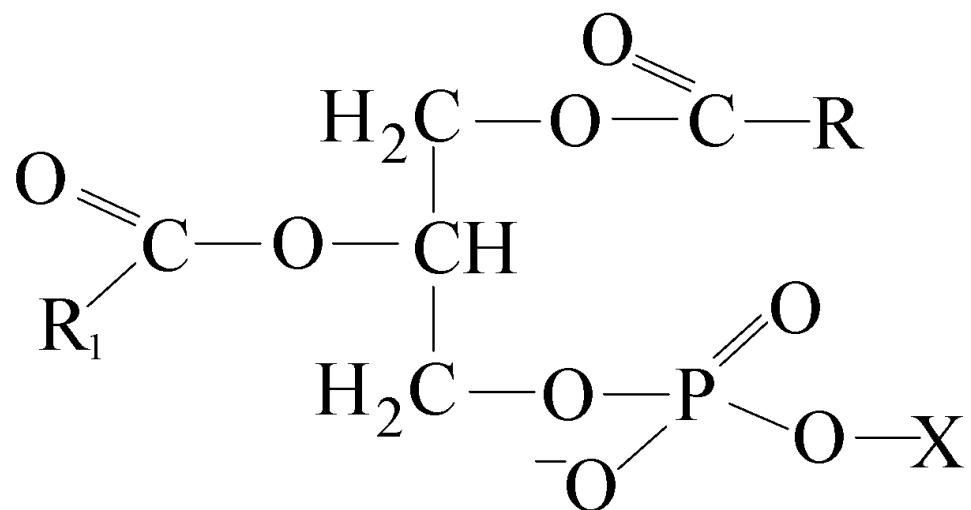
- Глициерофосфатиды.



Где X может быть представлен в виде атома водорода или следующих заместителей



Наиболее простое строение из глицерофосфолипидов имеют широкораспространенные в природе фосфатидные (фосфатидиновые) кислоты

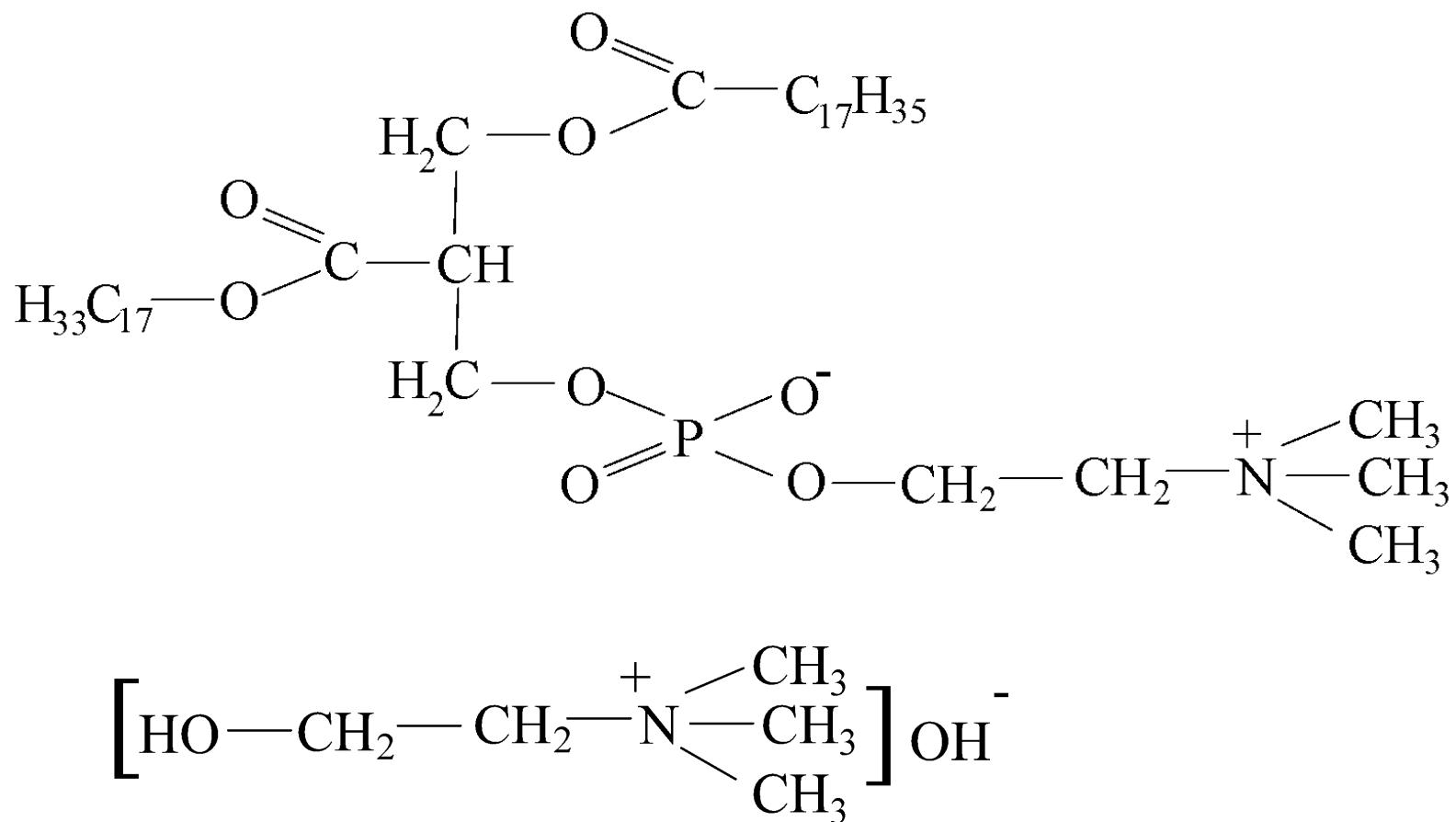


монофосфатидная кислота

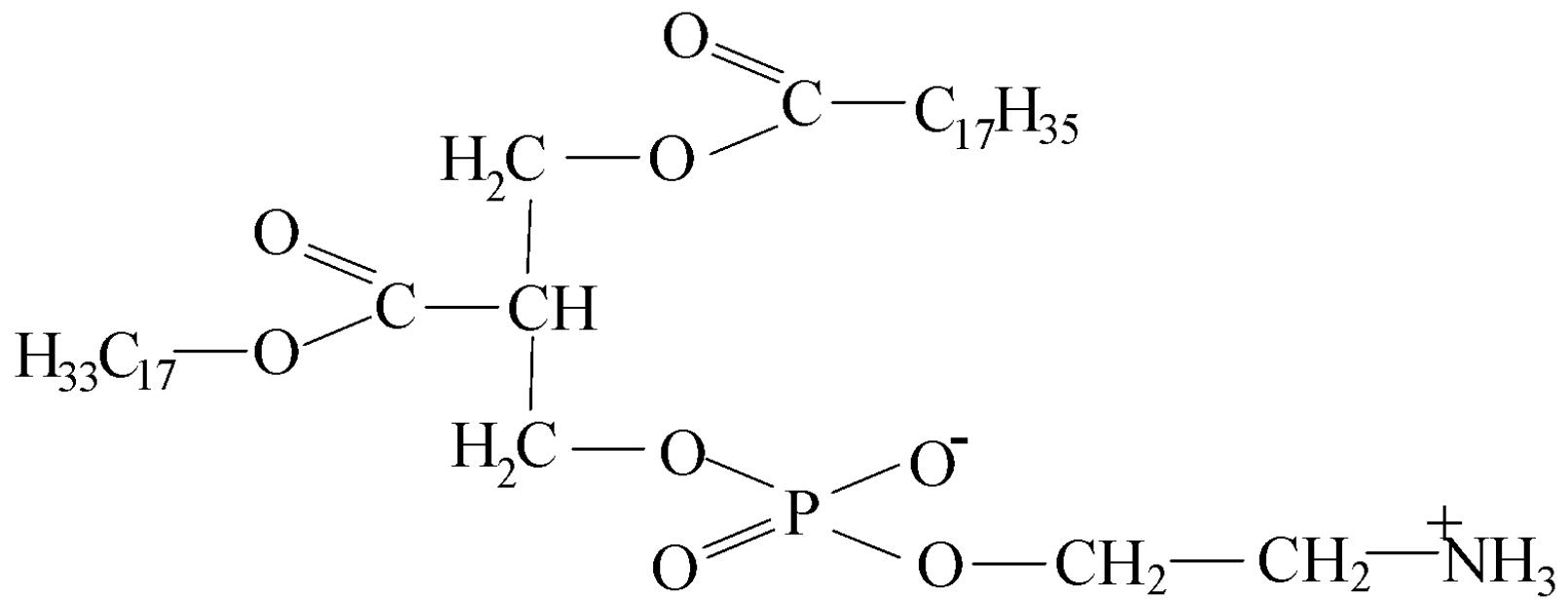
В растениях, микроорганизмах и некоторых животных тканях обнаружены молекулы, построенные из нескольких остатков фосфатидных кислот, например – триглицерофосfat.

Наиболее распространены среди фосфолипидов фосфатидилхолины (в их молекулах X представлен остатком аминоспирта холина) и фосфатидиэтаноламины (в их молекулах содержится остаток этаноламина).

- Ләцитины

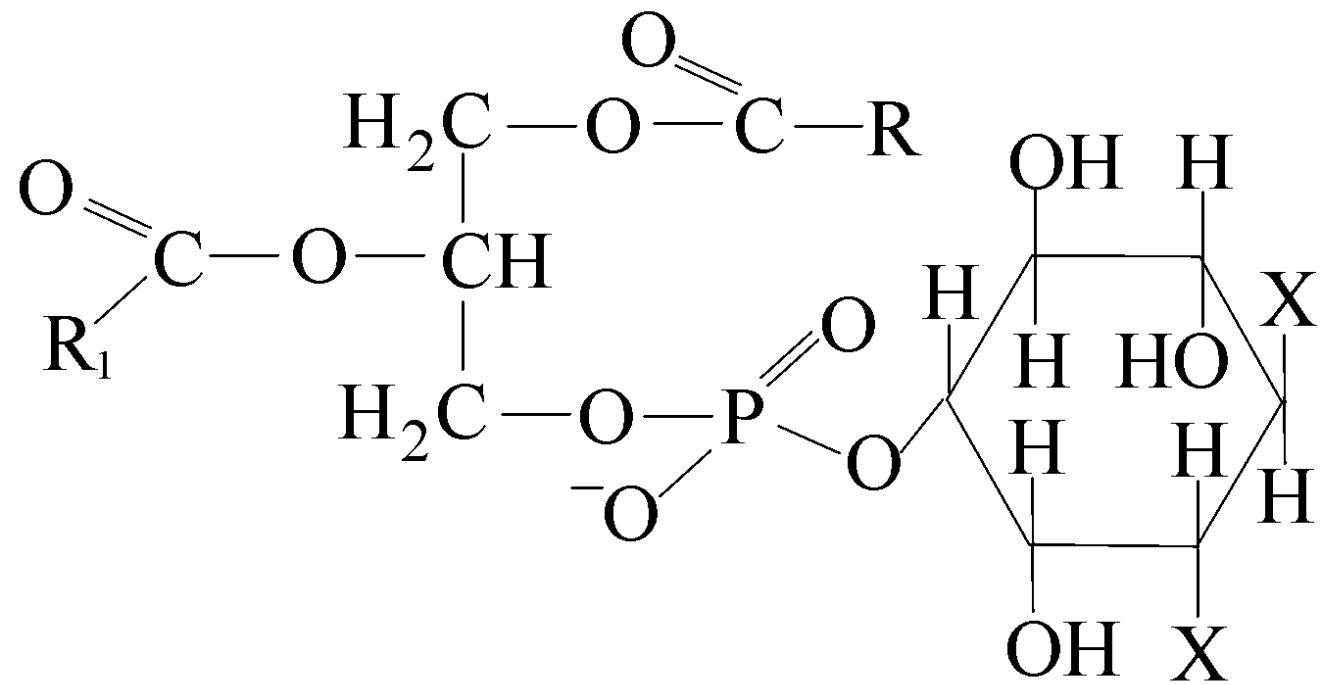


- Кефалины



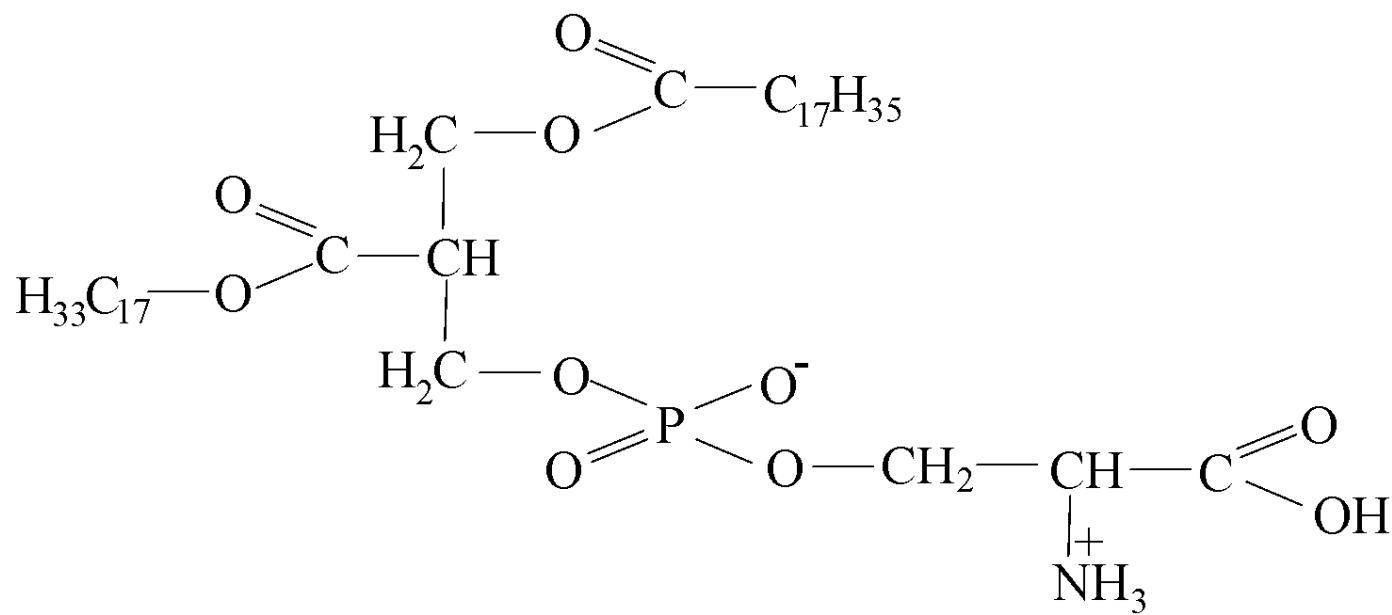
- Иноцитфосфатиды. Или фосфатидилинозитах X представлен остатком циклического спирта – гексаоксициклогексана (инозит).

Оксигруппы в миоинозите могут быть этерефицированы кислотами различного строения. Фосфоинозитиды, в молекулах которых спиртовые группы миоинозита (обычно в положении 4,5) этерефицированы ортофосфорной кислотой, называют полифосфоинозитидами..

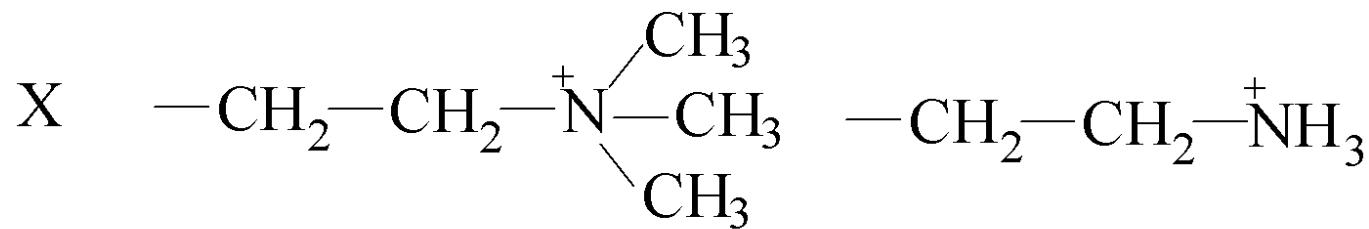
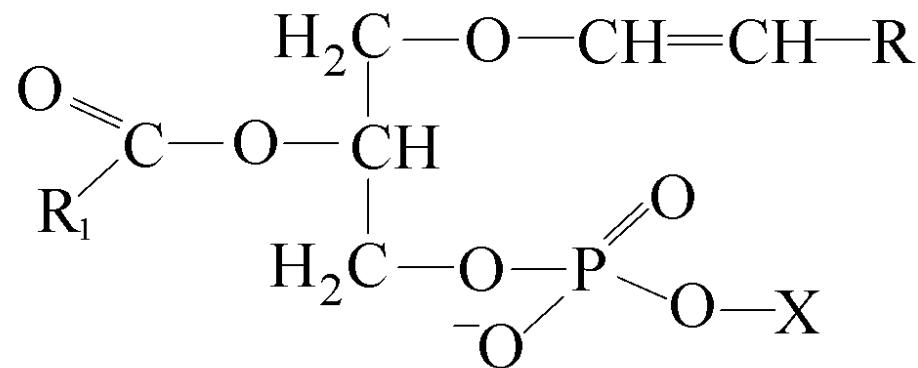


Где X – остатки кислот

В состав другой группы фосфолипидов входит фосфатидилсерин. Среди продуктов его гидролиза обнаружена аинокислота серин. В тканях живых организмов фосфатидилсерины присутствуют в виде солей калия, натрия и магния.

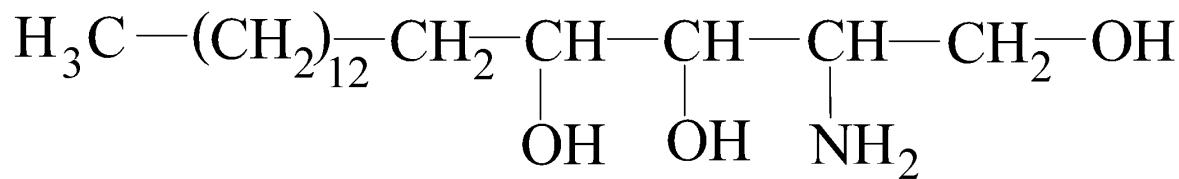
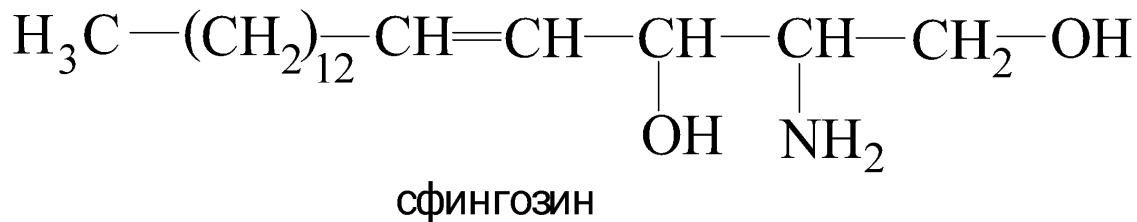


- Фосфорсодержащие плазмалогены. Эта группа соединений присутствует главным образом в фосфолипидах животных и человека. На их долю приходится до 30÷40% фосфолипидов мозга и сердечной мышцы.



- СФИНГОЛИПИДЫ

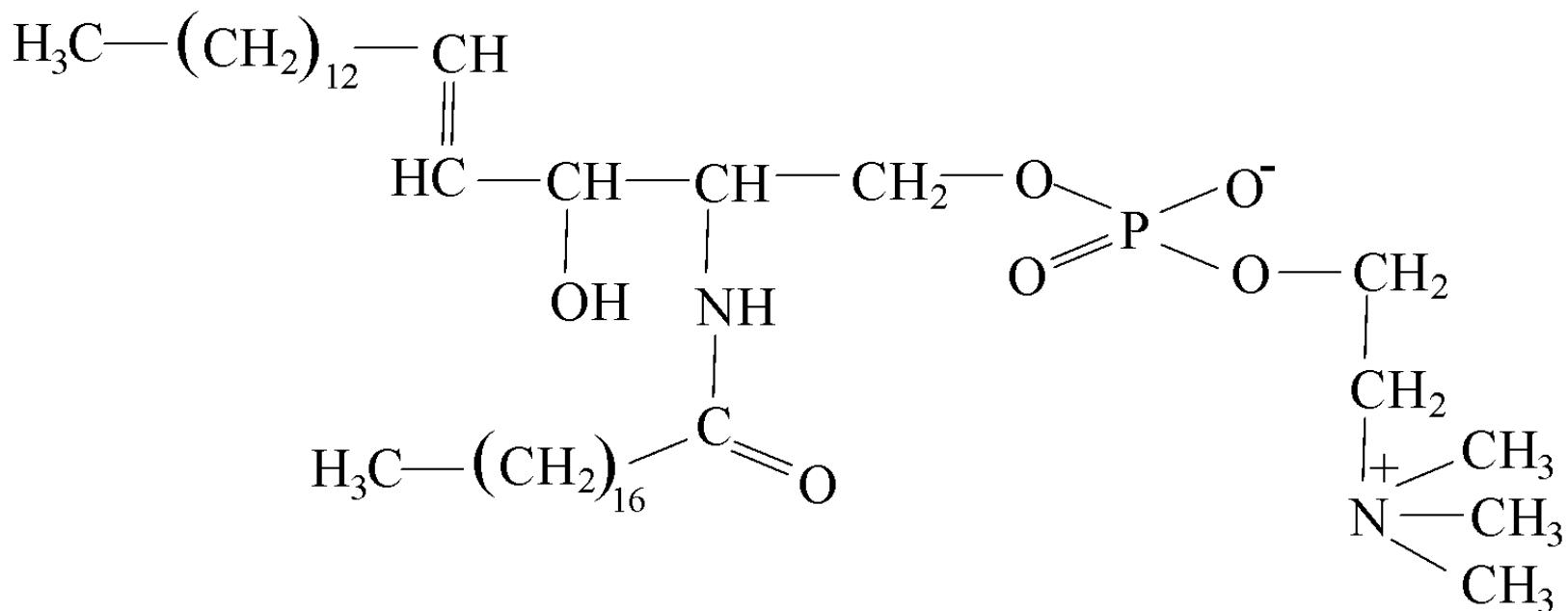
Так называют группу сложных липидов, основой молекулы которых являются алифатические аминоспирты, из которых наиболее распространены сфингозин и церебрин.



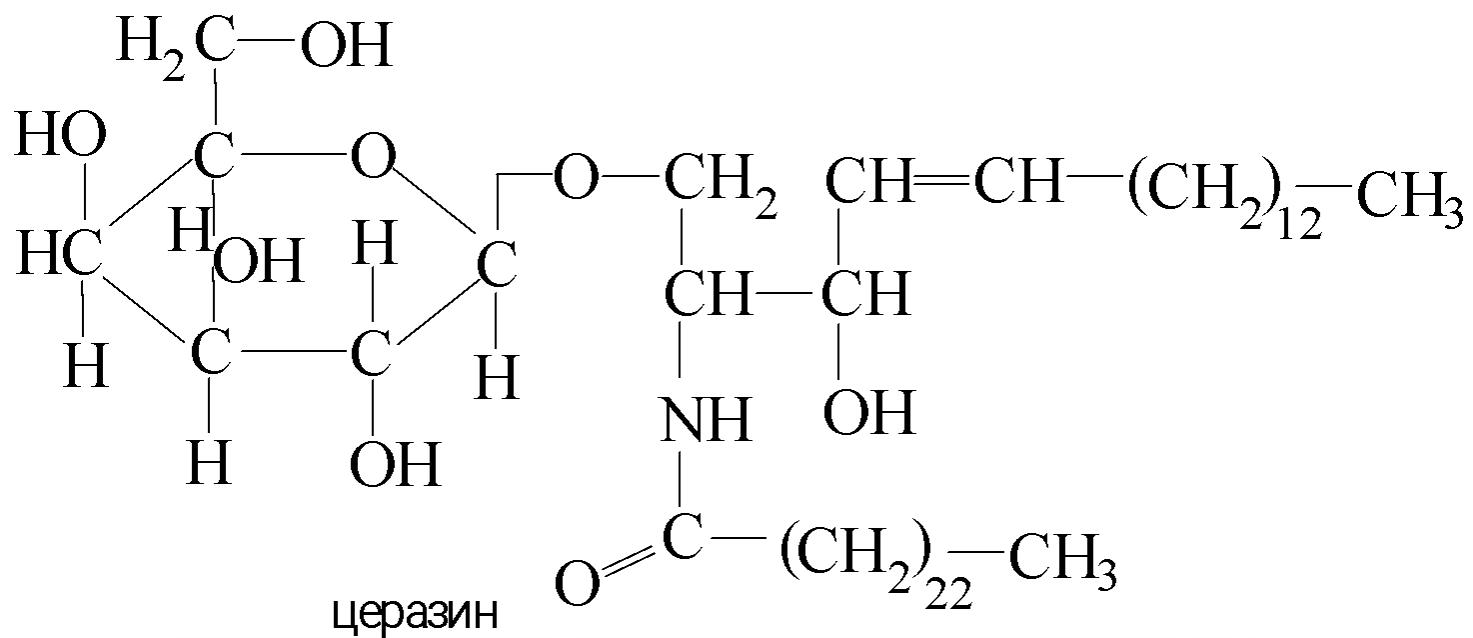
церебрин (фитосфингозин)

Сфинголипиды делятся на: фосфорсодержащие и гликосфинголипиды.

- Фосфорсодержащие сфинголипиды. Их молекулы содержат остатки холина.



- Гликосфингозины. Эта группа включает несколько типов соединений: цереброзиды, ганглиозиды, сульфолипиды и некоторые другие.
-  цереброзиды



□ Ганглиозиды.

✓ Сульфолипиды.