



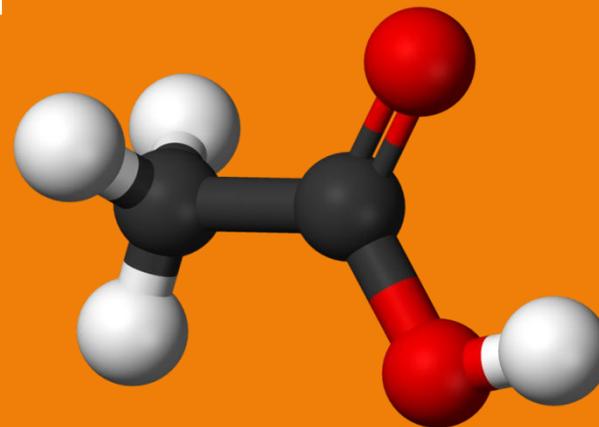
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

ЛЕКЦИЯ №9

для студентов 1 курса,
обучающихся по специальности
медицинская кибернетика

лектор: ст. преподаватель
кафедры биохимии
Шадрина Людмила Борисовна

Красноярск 2017



АКТУАЛЬНОСТЬ

- Карбоновые кислоты и их функциональные производные (сложные эфиры и тиоэфиры, амиды, гидразиды, галогенангидриды и ангидриды) широко распространены в природе.
- Работа функциональных групп этих классов лежит в основе различных процессов жизнедеятельности.
- Их взаимопревращаемость используется в органическом синтезе.
- Функциональные группы карбоновых кислот и их производных входят в состав биомолекул и лекарственных веществ.
- Знание электронного строения функциональных групп данных классов и прогнозирование реакционной способности важно для понимания процессов, протекающих в организме и возможностей проведения синтезов.

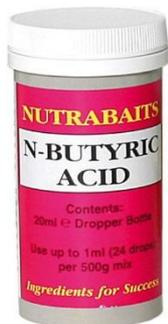
ЦЕЛЬ ЛЕКЦИИ

- На основе электронного строения функциональных групп типа $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$ где X = -OH, -OR, -SR, -NH₂, -Hal, -OCOR и т.д.

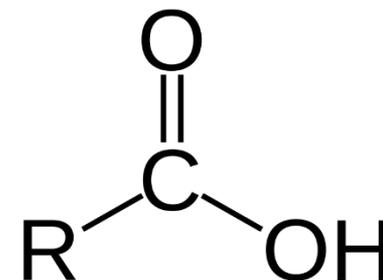
рассмотреть основные закономерности химического поведения карбоновых кислот и их функциональных производных.

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. Карбоновые кислоты: классификация, природные источники.
2. Предельные одноосновные карбоновые кислоты: общая формула, гомологический ряд.
3. Реакционные центры карбоновых кислот и их функциональных производных.
4. Сравнение кислотности карбоновых кислот.
5. Реакции нуклеофильного замещения S_N у тригонального атома углерода. Механизм и схема в общем виде.
6. Реакции этерификации и гидролиза. Условия протекания.



Муравьиный спирт
(1,25 % спиртовой
раствор муравьиной
кислоты) –
бактерицидное средство



**Уксусная
кислота**
в пищевой и
химической
промышленности
и, домашнем
хозяйстве



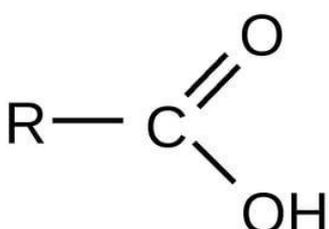
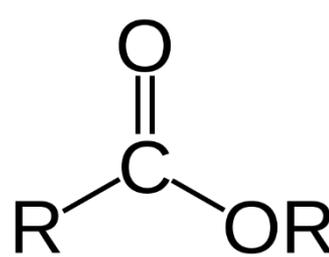
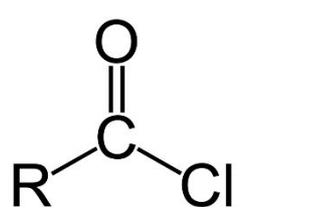
**Масляная
кислота** —
синтезируется в
кишечнике.
Является основным
энергетическим
материалом для
эпителиоцитов и
поддерживает
кишечный
гомеостаз.

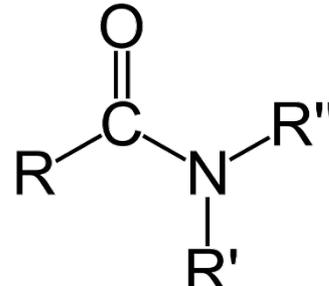
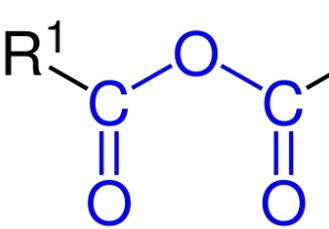
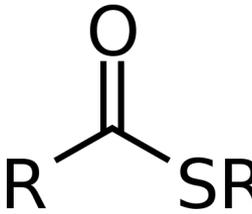
**Карбоновые
кислоты**

**Соли карбоновых
кислот и щелочных
металлов
применяют как мыла**



Общий вид карбоновых кислот и их производных

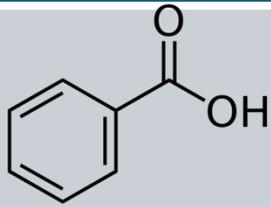
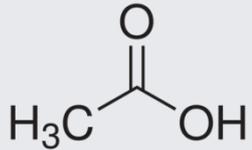
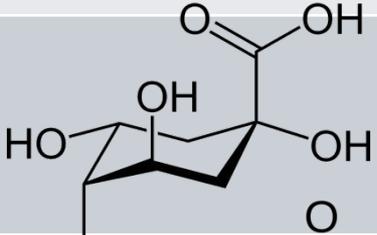
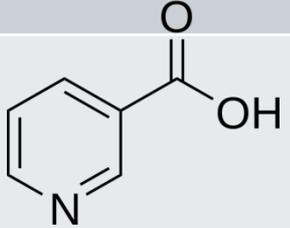
ФОРМУЛА КЛАССА	НАЗВАНИЕ КЛАССА
	Карбоновые кислоты
	Сложные эфиры
	Хлорангидриды

ФОРМУЛА КЛАССА	НАЗВАНИЕ КЛАССА
	Амиды
	Ангидриды карбоновых кислот
	Сложные тиоэфиры

□ **КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ** – класс органических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп –**COOH**.

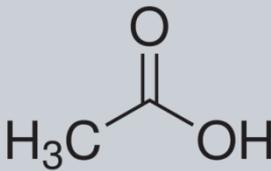
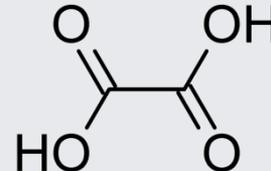
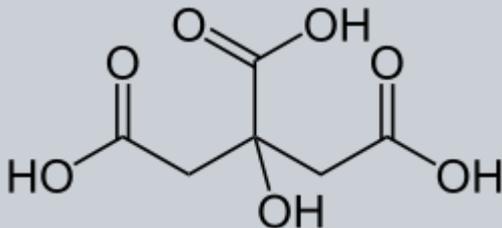
Классификация

1. По характеру радикала, связанного с группой –**COOH**:

Класс	Пример	Название
Ароматические		Бензойная кислота
Алифатические		Уксусная кислота
Алициклические		Хинная кислота
Гетероциклические		Никотиновая кислота

2. Классификация по числу карбоксильных групп.

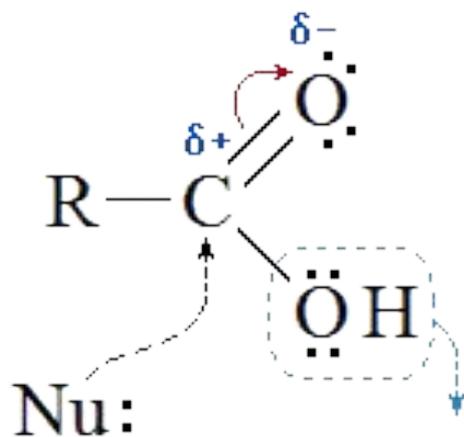
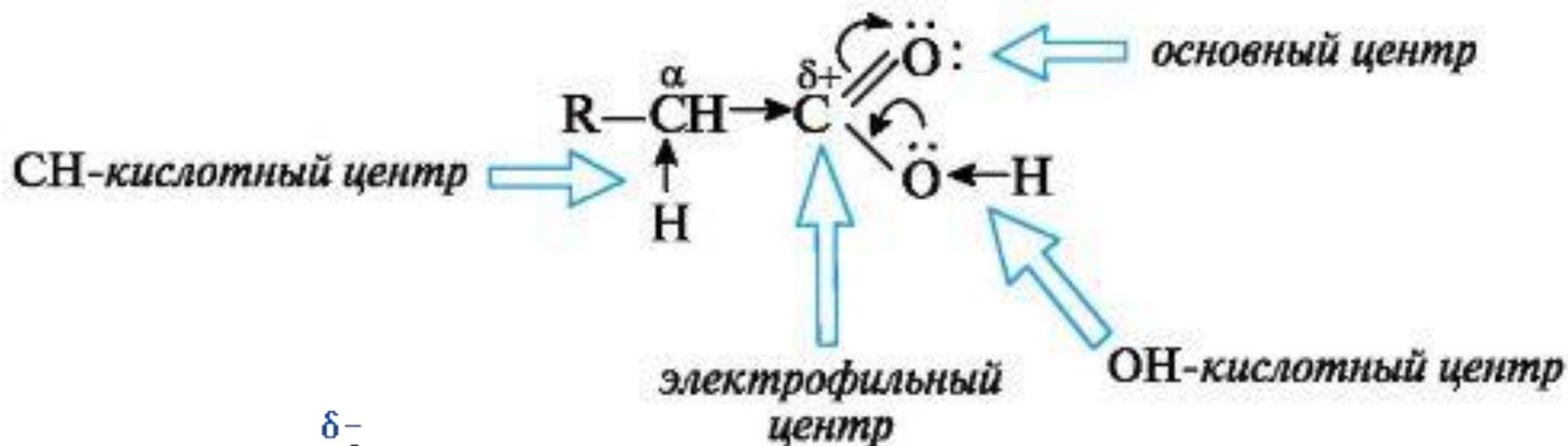
$R(\text{COOH})_n$, n – ОСНОВНОСТЬ КИСЛОТЫ.

Класс	Пример	Название
Одноосновные $n = 1$		Уксусная кислота
Двухосновные $n = 2$		Щавелевая кислота
Трехосновные $n = 3$		Лимонная кислота

Предельные одноосновные карбоновые кислоты $C_n H_{2n+1} COOH$

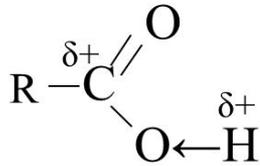
Формула	Название кислоты по ИЮПАК	Тривиальное название	Природный источник
$HCOOH$	Метановая	Муравьиная	Выделения муравьев
CH_3COOH	Этановая	Уксусная	Продукты окисления
CH_3CH_2COOH	Пропановая	Пропионовая	Древесная смола
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Бутановая	Масляная	Сливочное масло
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Пентановая	Валериановая	Валериана
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Гексановая	Капроновая	Нефть
$CH_3(CH_2)_8COOH$	Декановая	Каприновая	Кокосовое масло
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Гексадекановая	Пальмитиновая	Жиры
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Октадекановая	Стеариновая	Жиры

РЕАКЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

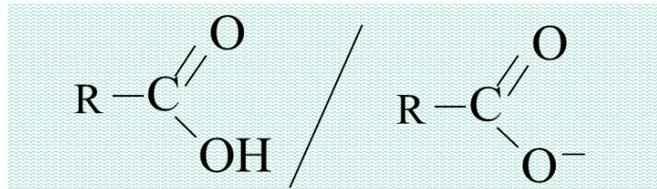


Для получения производных карбоновых кислот используют реакцию нуклеофильного замещения.

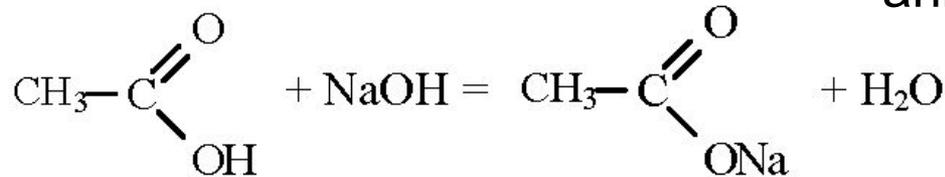
Кислотные свойства



С работой по теме связаны реакции образования солей при взаимодействии кислот со щелочами или основными оксидами

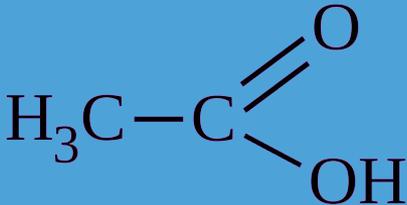
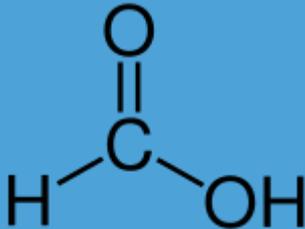
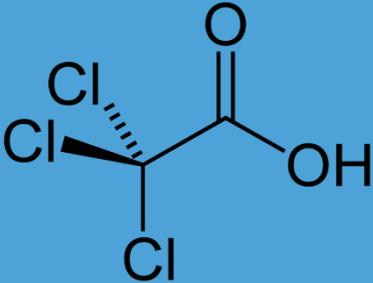


Карбоновая кислота и её сопряженный анион.



- **Электроакцепторные заместители (ЭА)** усиливают кислотность карбоновых кислот (Hal, OH и другие).
- **Электродонорные заместители (ЭД)** ослабляют кислотность карбоновых кислот (R – алкильные радикалы).

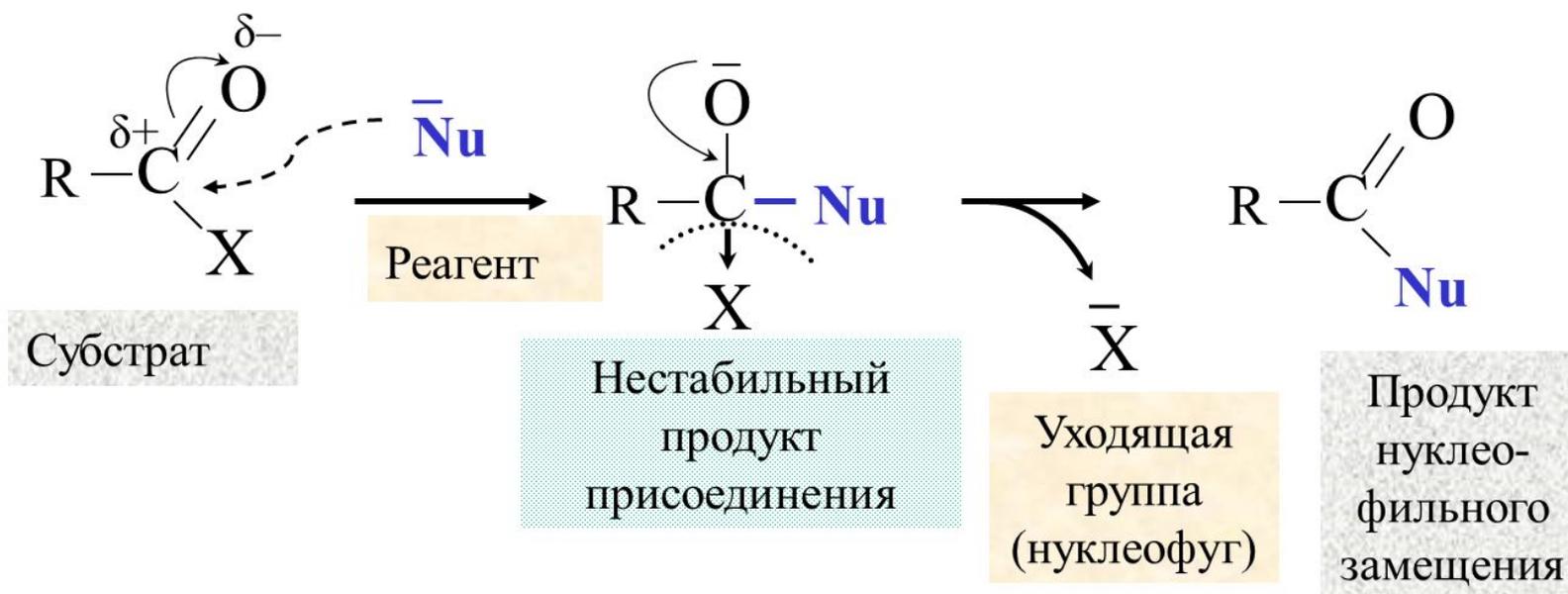
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СИЛЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Формула кислоты			
название	Уксусная кислота	Муравьиная кислота	Трихлоруксусная кислота
pKa	4,76	3,75	0,66

Увеличение кислотности

Чем ниже pKa, тем сильнее кислота!

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ S_N (НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ)



Такой механизм нуклеофильного замещения называют тетраэдрическим (по имени нестабильного продукта)

УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ S_N

1. Наличие хорошей уходящей группы.
2. Наличие сильного нуклеофильного реагента или сильного электрофильного центра

!!! Если нуклеофильный реагент и электрофильный центр являются слабыми, то **необходим катализатор (H^+)**.



СРАВНЕНИЕ СИЛЫ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

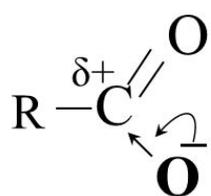
Величина эффективного положительного заряда карбонильной группы

- Зависит от соотношения $-I$ и $+M$ -эффектов группы X :
с увеличением $-I$ -эффекта и уменьшением $+M$ -эффекта группы X эффективный положительный заряд на атоме углерода увеличивается.



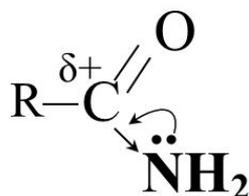
СРАВНЕНИЕ СИЛЫ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Увеличение δ^+ на карбонильном атоме углерода



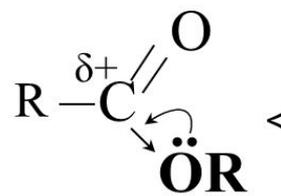
$+I, +M$

Ацилат-ионы



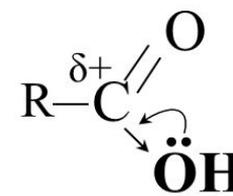
$-I \ll +M$

Амиды



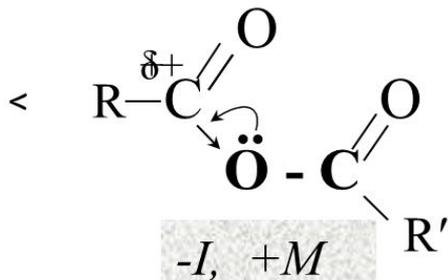
$-I < +M$

Сложные эфиры



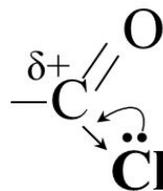
$-I < +M$

Карбоновые
кислоты



$-I, +M$

Ангидриды



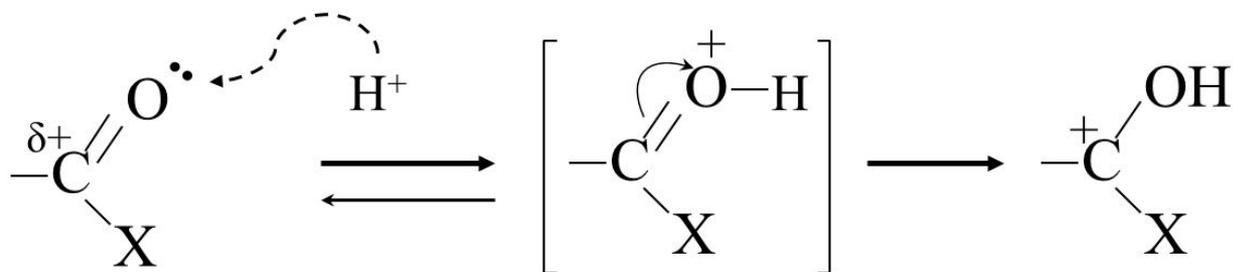
$-I > +M$

Хлорангидриды

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ S_N

Активация электрофильного центра

Для усиления электрофильного центра обычно используют кислотный катализатор:

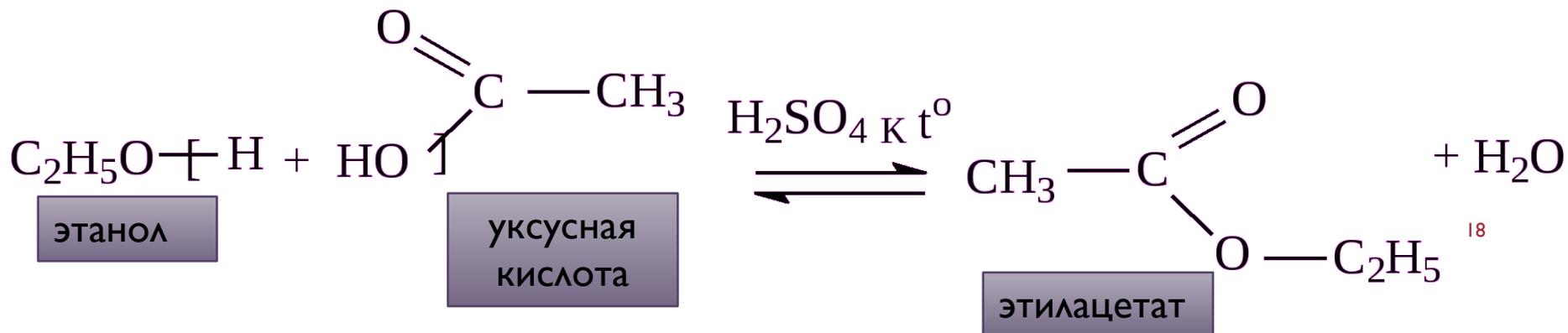
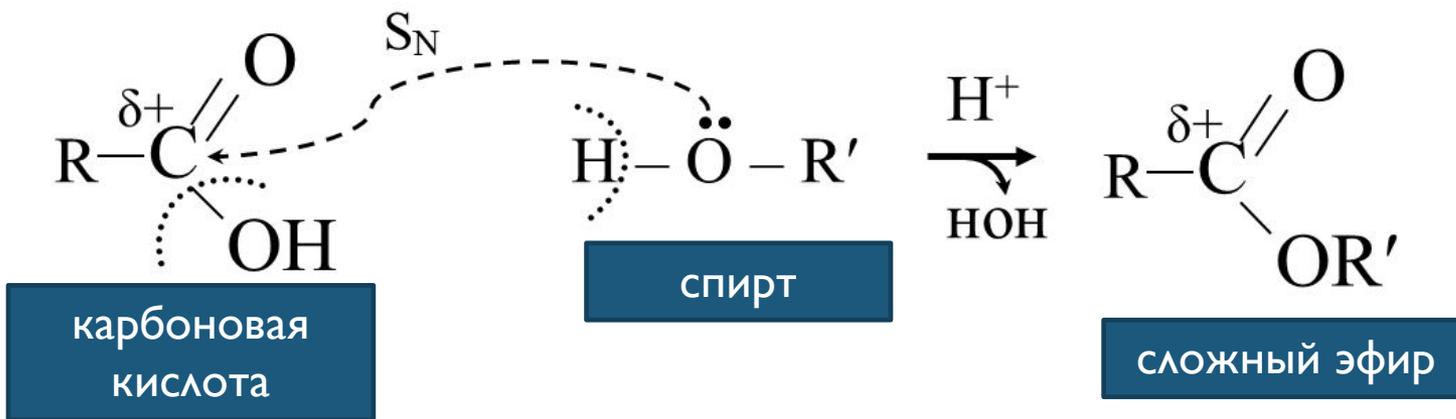


Исходная
функциональная
группа

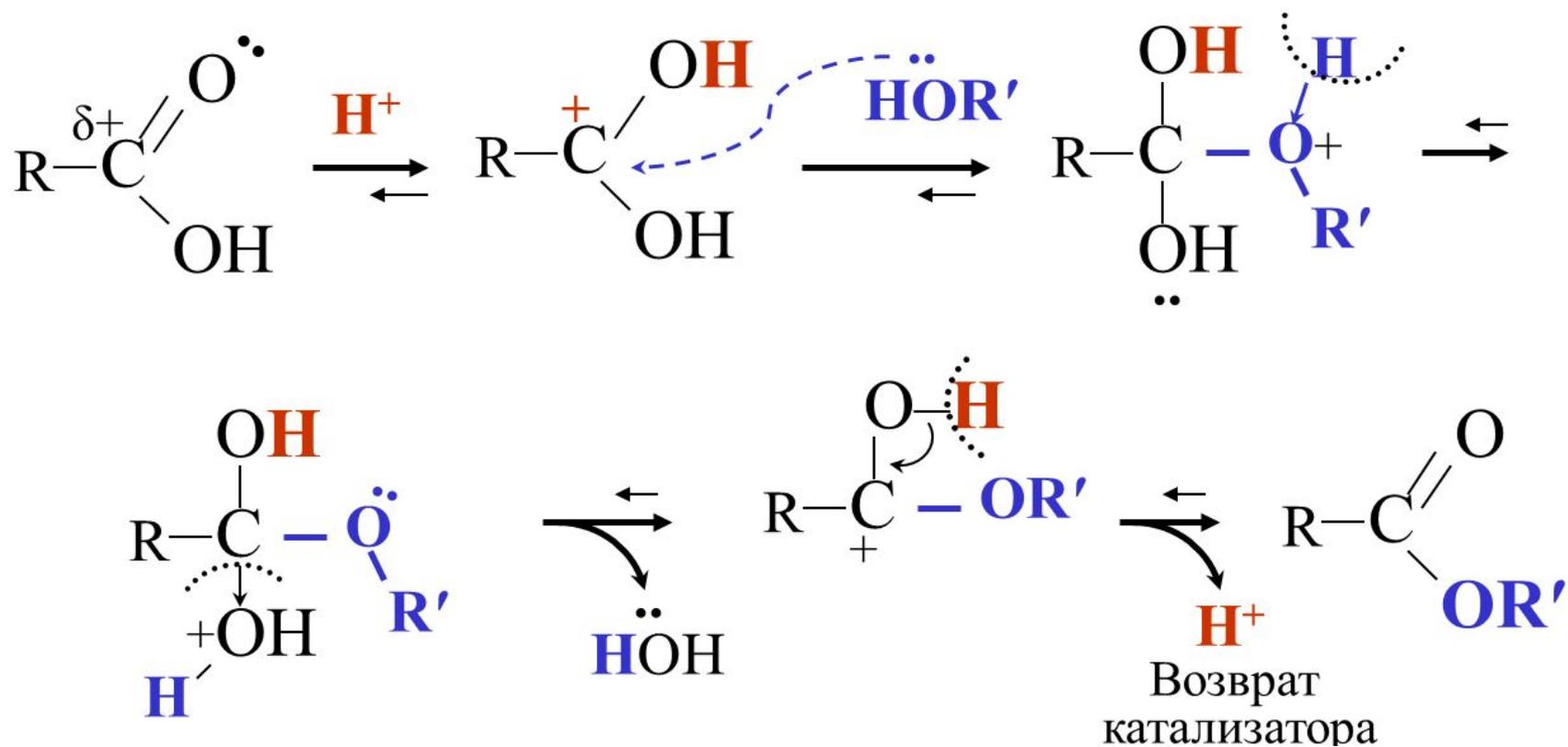
Активированная
функциональная
группа

РЕАКЦИЯ ЭТЕРИФИКАЦИИ (ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ)

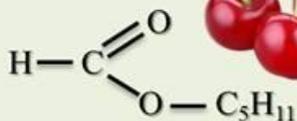
- **Схема:**



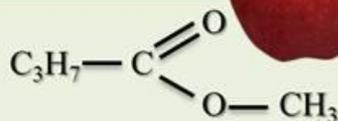
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ



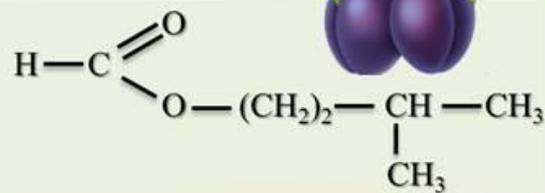
ЗАПАХИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ



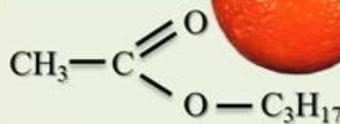
амилформиат



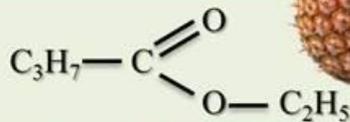
метилбутират



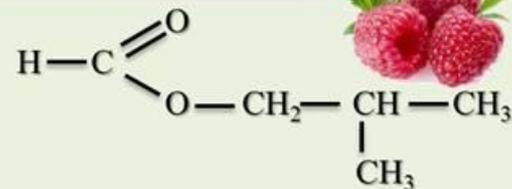
изоамилформиат



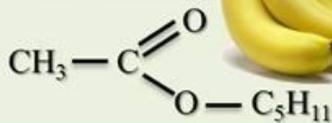
октилацетат



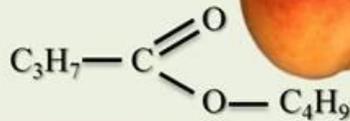
этилбутират



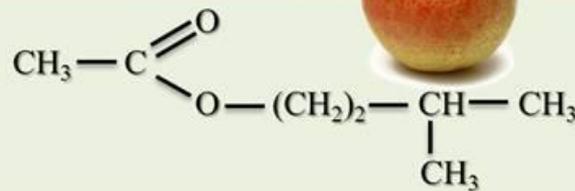
изобутилформиат



амилацетат



бутилбутират

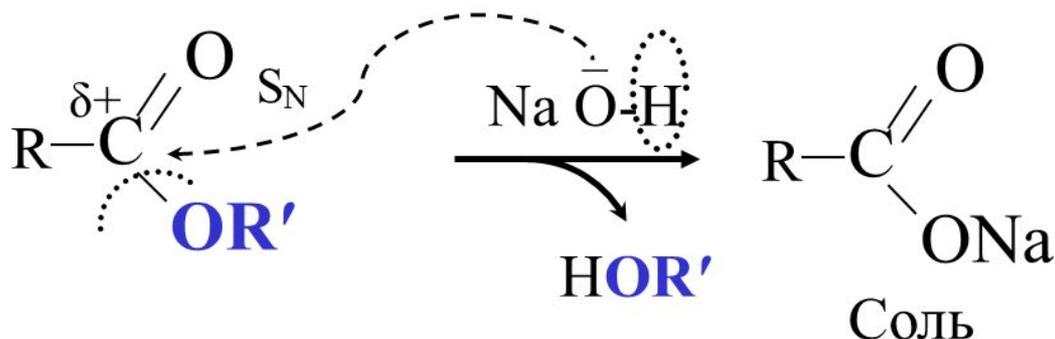


изоамилацетат

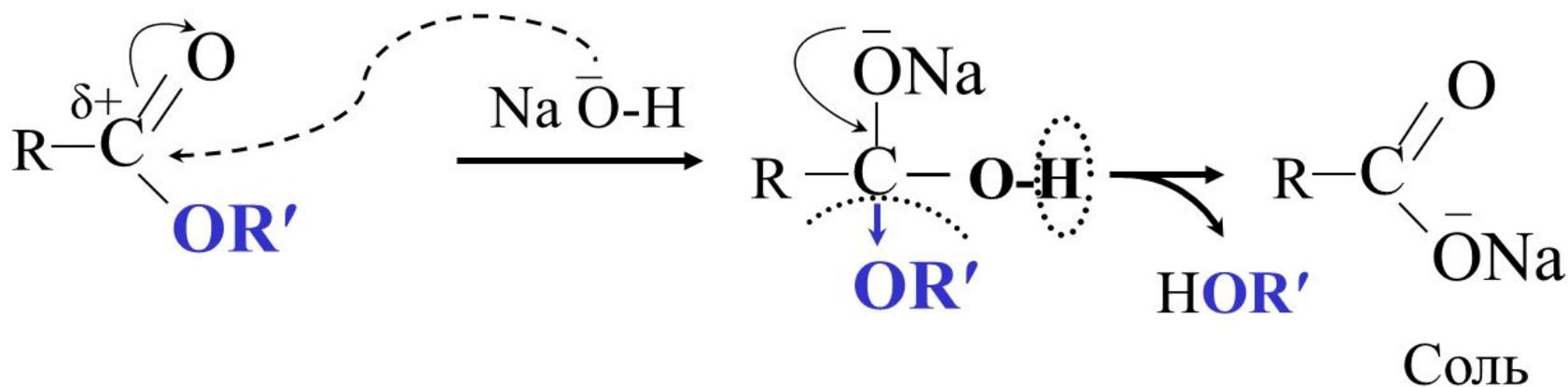
ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

1. Кислотный гидролиз.
2. Щёлочной гидролиз (омыление).
3. Ферментативный гидролиз (под действием фермента липазы).

Схема щёлочного гидролиза



МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА



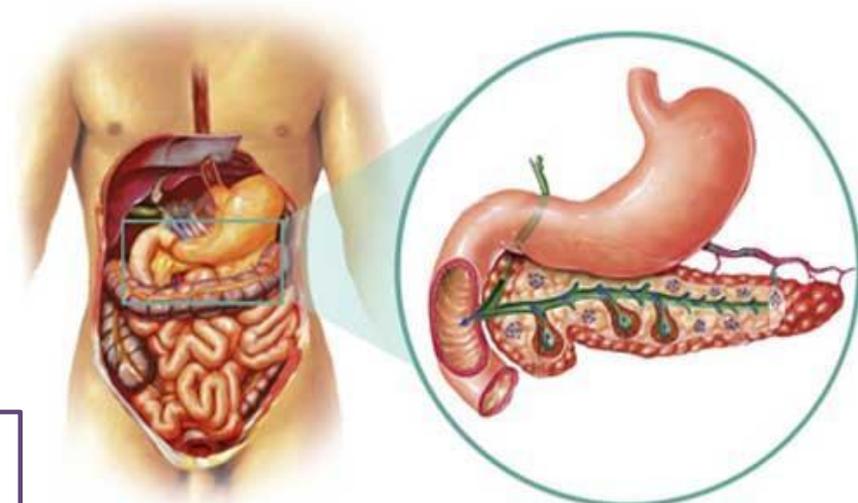
Процесс необратим, так как ацилат-анион стабилизирован резонансом.

Значение

Гидролиз

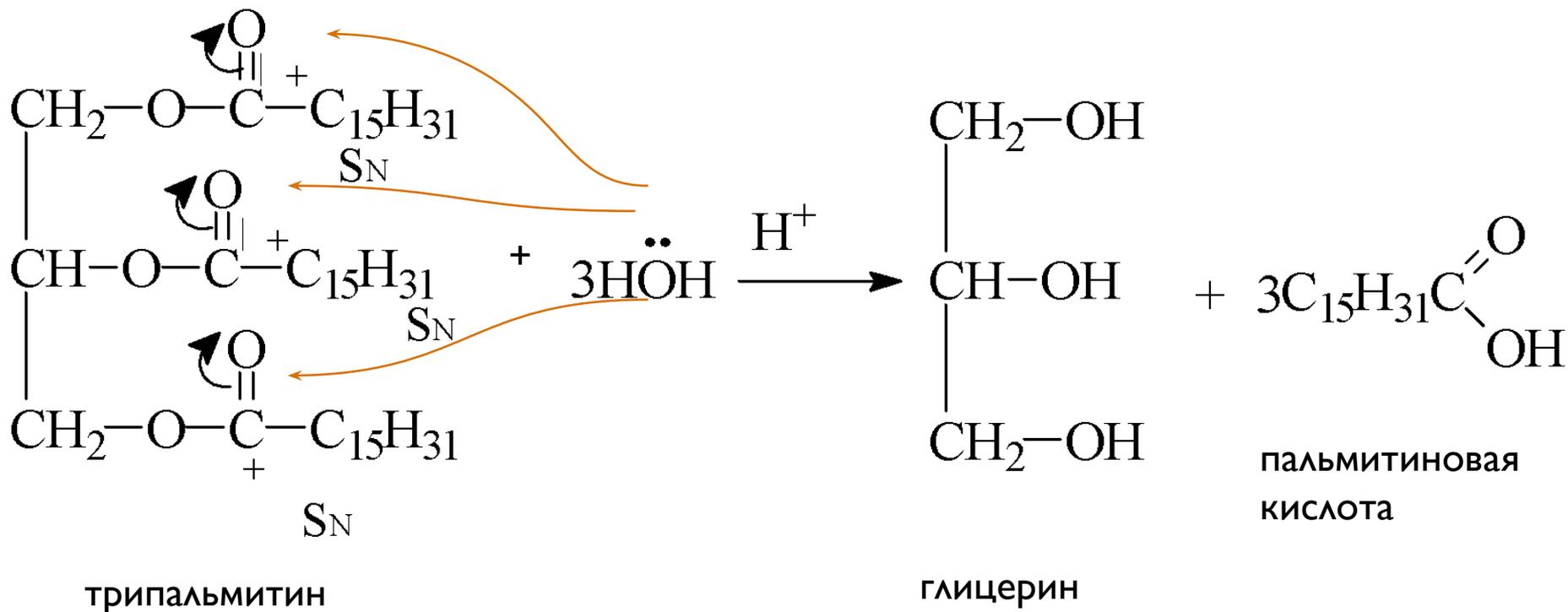
- В организме по принципу кислотного гидролиза расщепляются жиры, белки, углеводы.
- Роль кислотных катализаторов в этом процессе выполняют ферменты (липаза, протеаза, амилаза – компоненты панкреатина).

Панкреатин пищеварительное ферментное средство, представляющее собой экстракт содержимого поджелудочной железы.

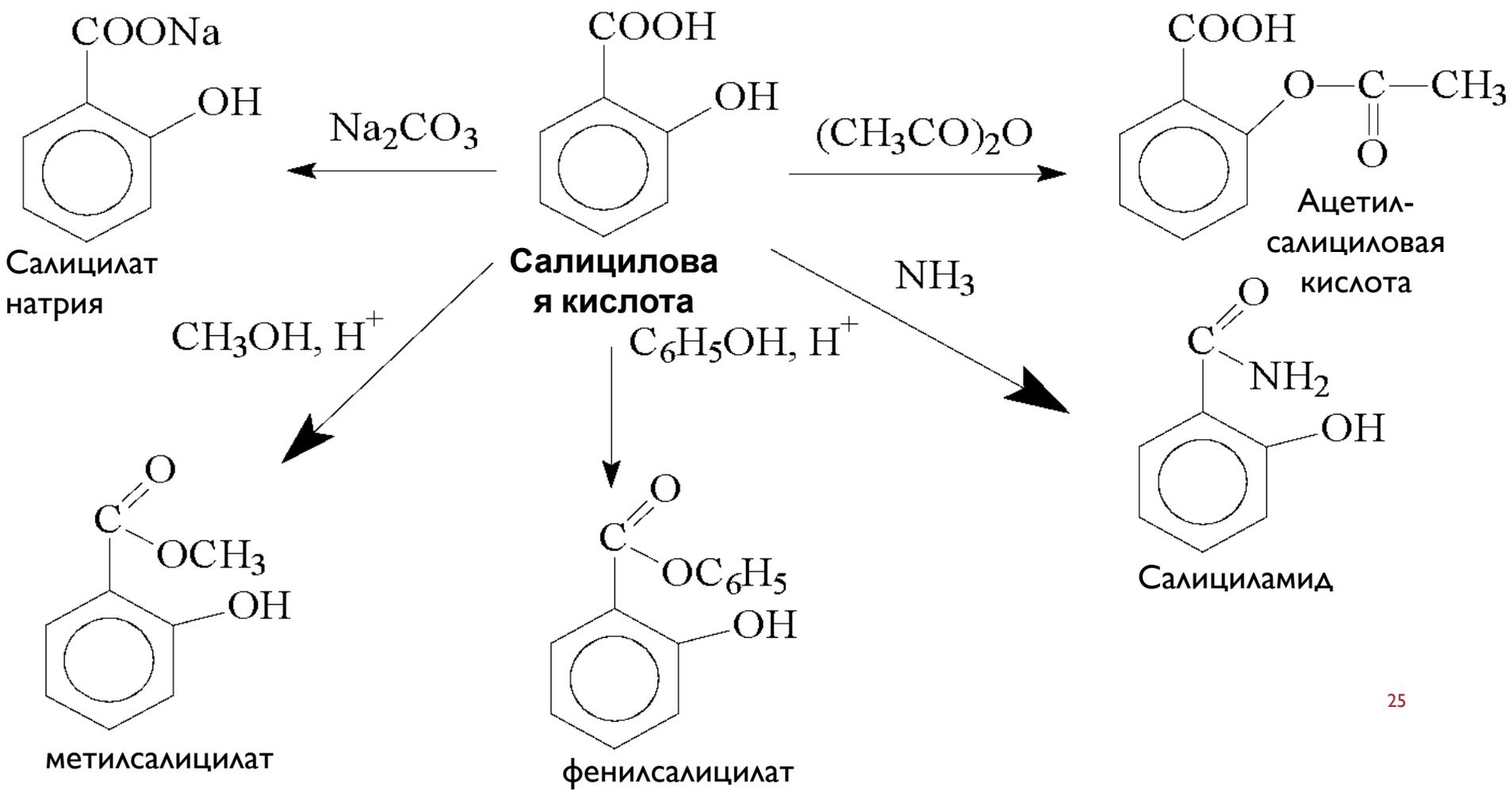


**Поджелудочная
железа**

СХЕМА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ЖИРА (ТРИПАЛЬМИТИНА)



ПРОИЗВОДНЫЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!



ЛИТЕРАТУРА

- Слесарев В.И. – Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов. – 3-е изд., испр. – СПб: Химиздат. – 2007. – 784с.
- Тюкавкина Н. А., Бауков Ю.И. – Биоорганическая химия : Учебник. – М.: ДРОФА. – 2006. – С. 36 – 46