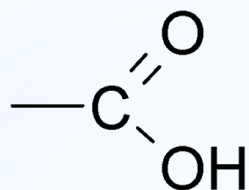
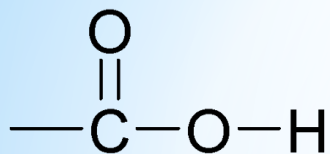


* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

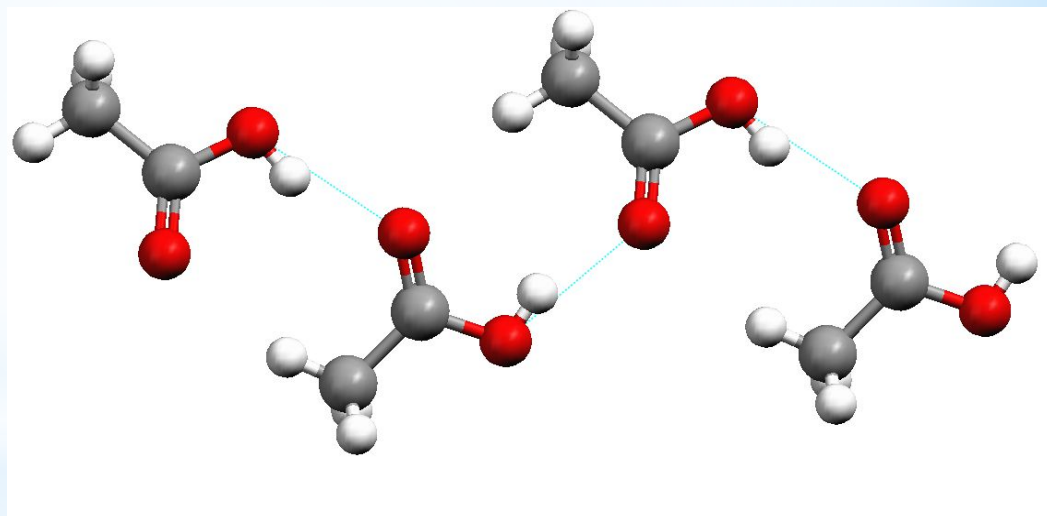
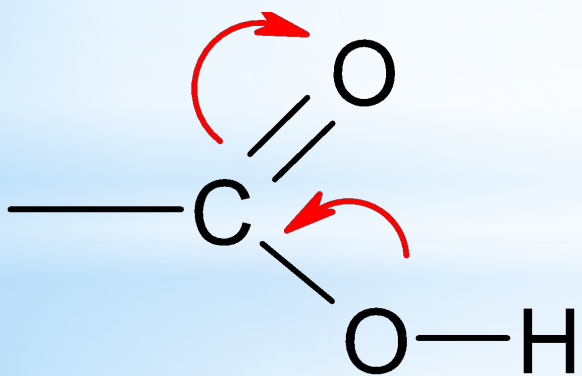
Лекция 12

- 1.** Карбоновые кислоты
- 2.** Производные карбоновых кислот

* Карбоновые кислоты - производные углеводородов, содержащие карбоксильную группу -COOH



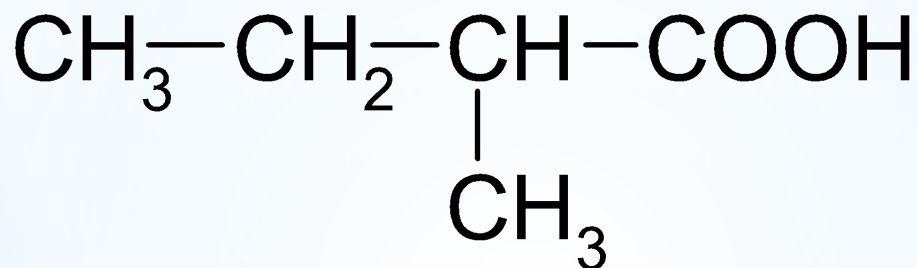
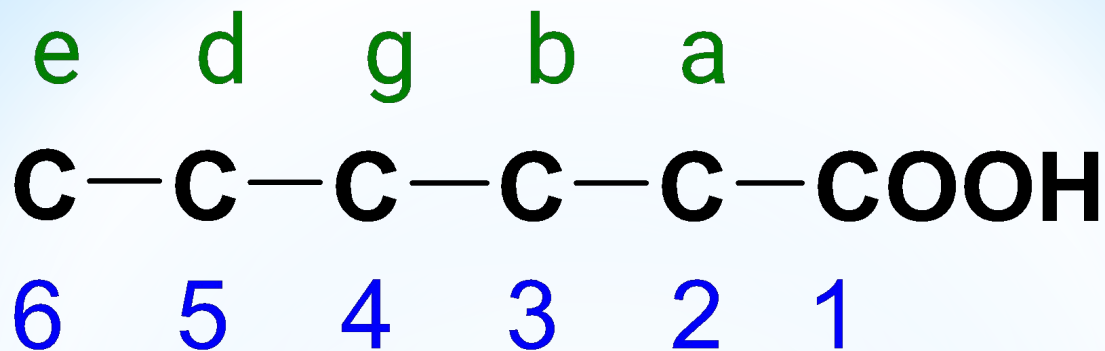
* 1. Структура



R.Boese, D.Blaser, R.Latz, A.Baumen // Acta Crystallogr. C., 1999, Vol.55, P. 991.

*2. Номенклатура

Число атомов С	Название кислоты по ИЮПАК	Название соли по ИЮПАК	Тривиальное название кислоты	Тривиальное название соли	Этимология тривиального названия
1	Метановая	Метаноат	Муравьиная	Формиат	лат. Formica - муравей
2	Этановая	Этаноат	Уксусная	Ацетат	лат. Acetum - уксус
3	Пропановая	Пропаноат	Пропионовая	Пропионат	гр. πρωτος - первый, ριον - жир
4	Бутановая	Бутаноат	Масляная	Бутират	лат. Butyrum - масло
5	Пентановая	Пентаноат	Валерьяновая	Валерат	лат. Valeriana - валериана (valere - быть сильным)
6	гексановая	гексаноат	Капроновая	Капронат	лат. Capra - коза



α -метилмасляная кислота

2-метилмасляная кислота

2-метилбутановая кислота

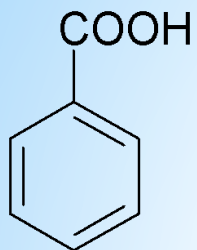
* Названия солям обычно дают, используя тривиальные названия:

* HCOONH_4 - формиат аммония

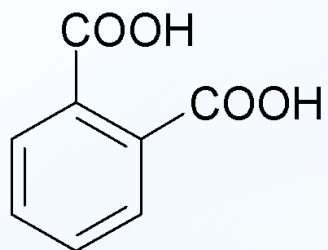
* CH_3COONa - ацетат натрия,

* $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$ - пропионат кальция,

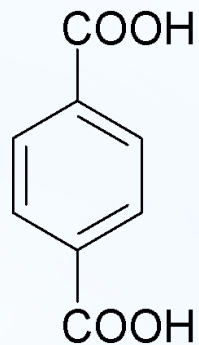
* $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ - ацетат железа(III).



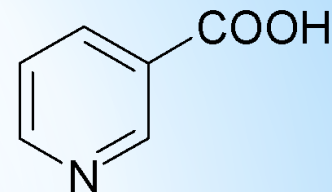
*бензойная
никотиновая
кислота*



*фталевая
кислота*



*терефталевая
кислота*

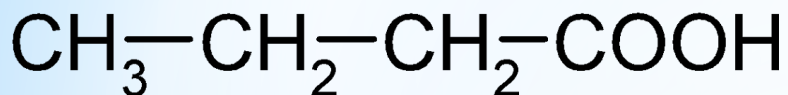


кислота

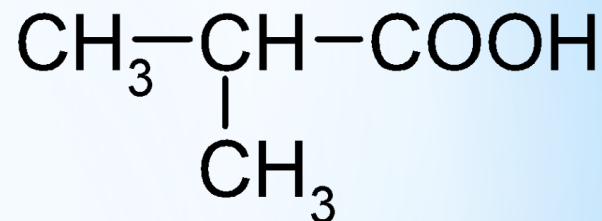
* 3. Изомерия

* 3.1. Структурная изомерия

* 3.1.1. Изомерия углеродного скелета

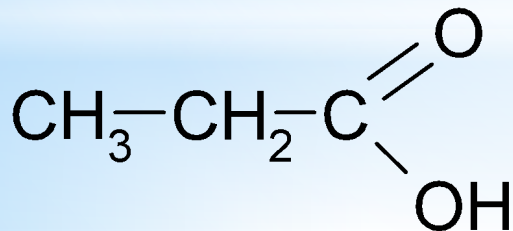


бутановая кислота

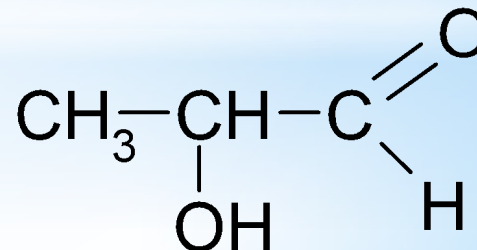


2-метилпропановая кислота

* 3.1.2. Межклассовая изомерия

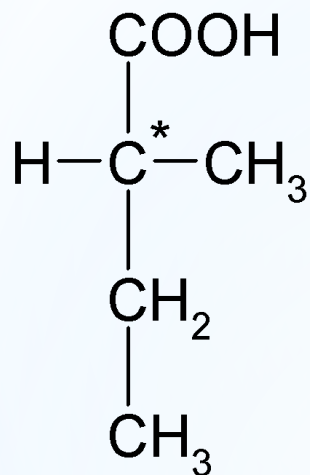


пропановая кислота

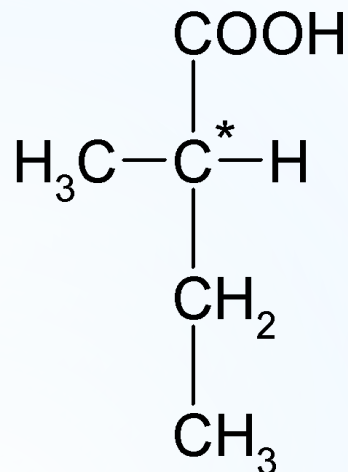


2-гидроксипропаналь

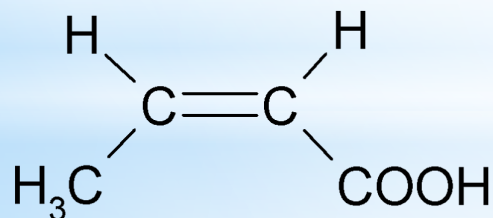
*3.1.3. Пространственная изомерия



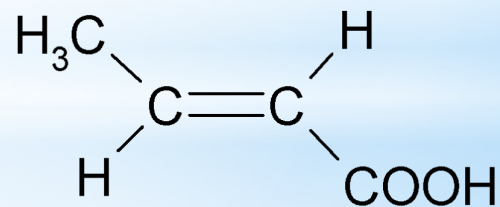
(R)-2-метилмасляная кислота



(S)-2-метилмасляная кислота



цис-бутеновая кислота



транс-бутеновая кислота

* 4. Физические и биологические свойства

Низшие жирные кислоты представляют собой легкоподвижные жидкости, средние члены - масла, высшие - твёрдые кристаллические вещества.

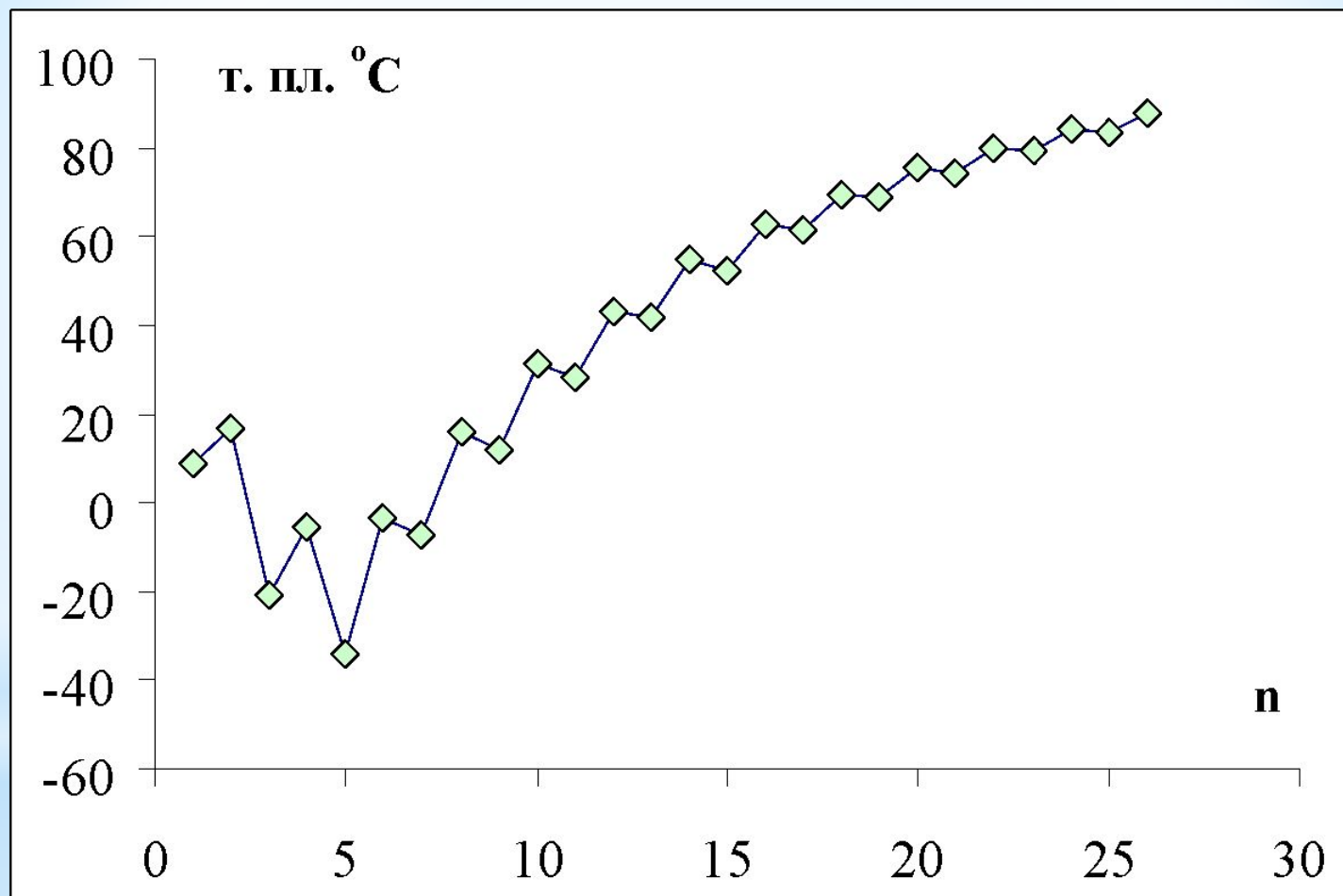


Рис. 1. Температуры плавления карбоновых кислот.

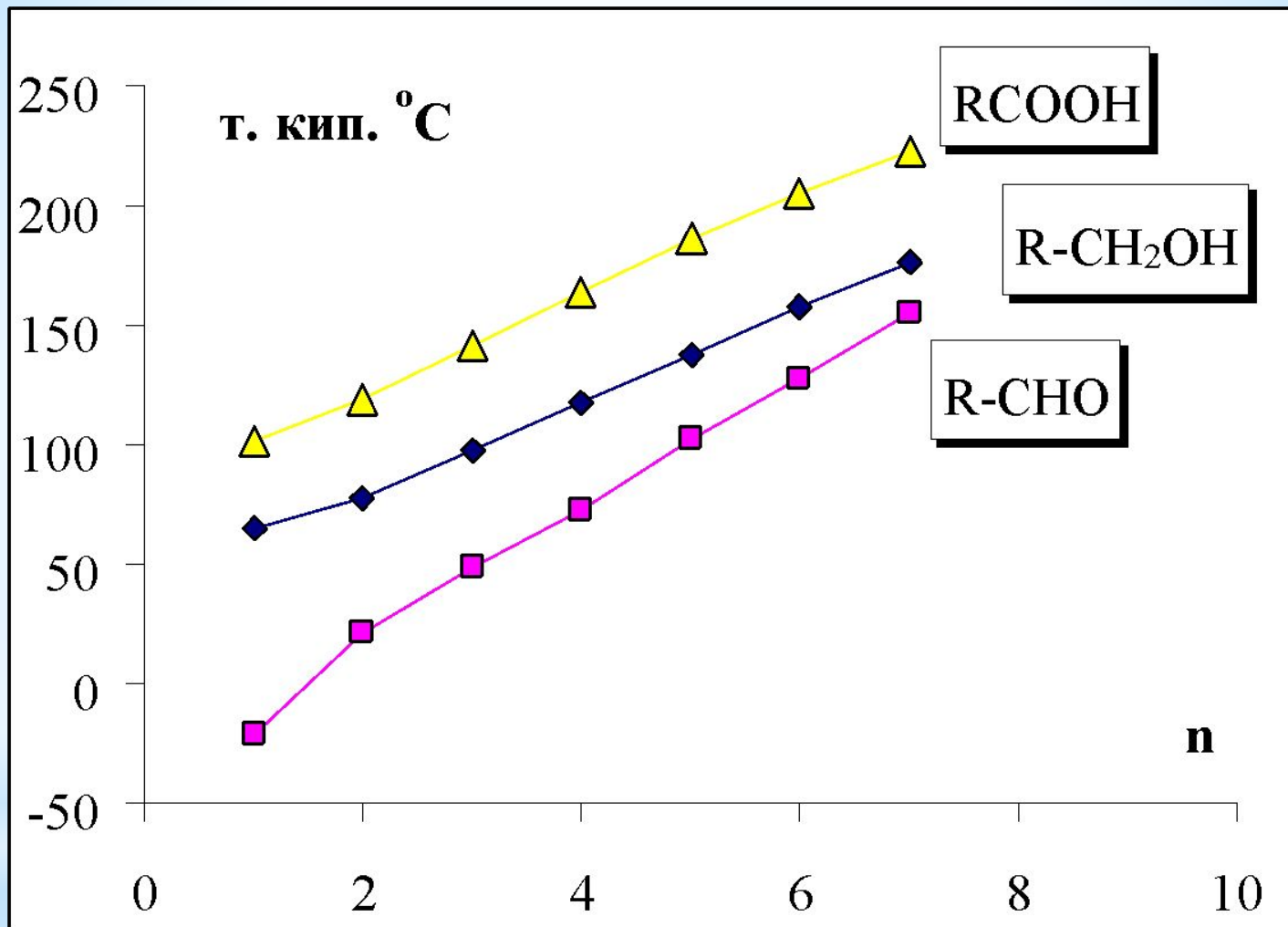
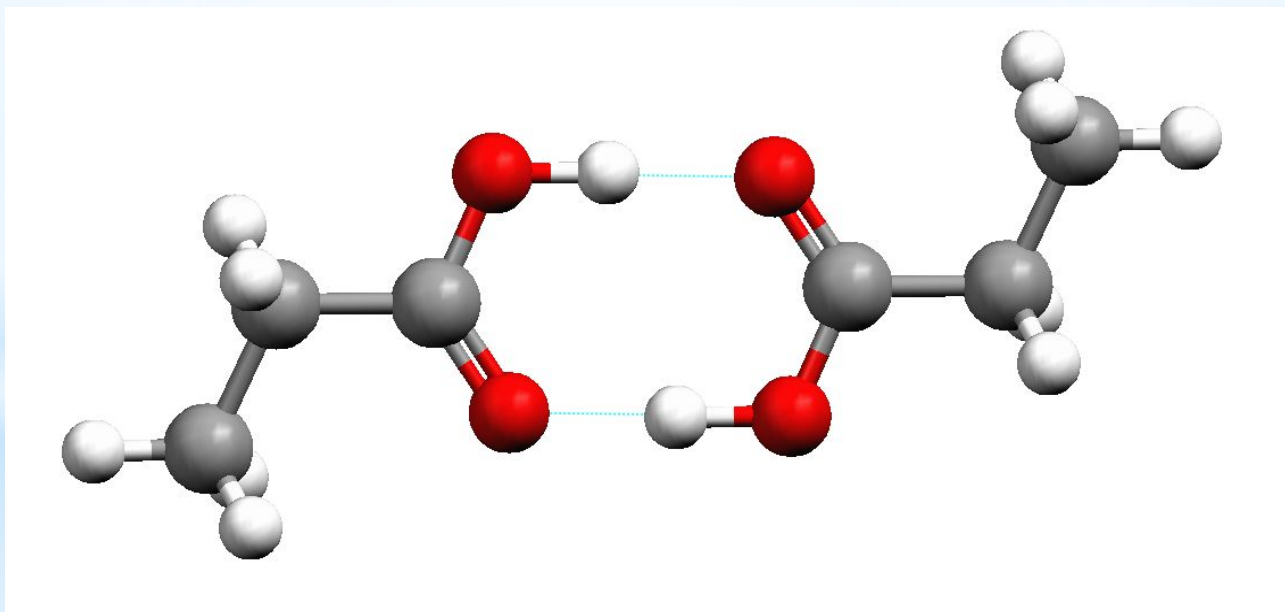
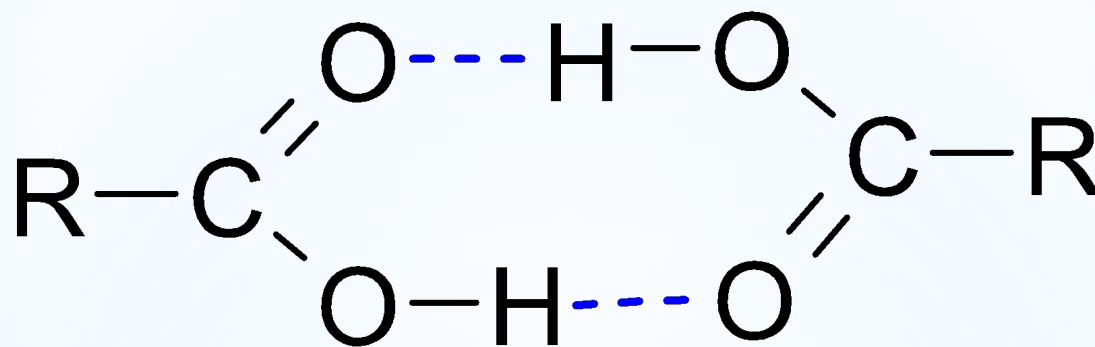


Рис. 2. Температуры кипения в гомологическом ряду карбоновых кислот, альдегидов и спиртов.

* Почему же температуры кипения кислот больше, чем соответствующих спиртов?



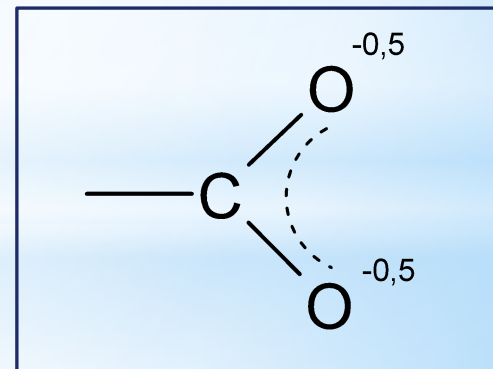
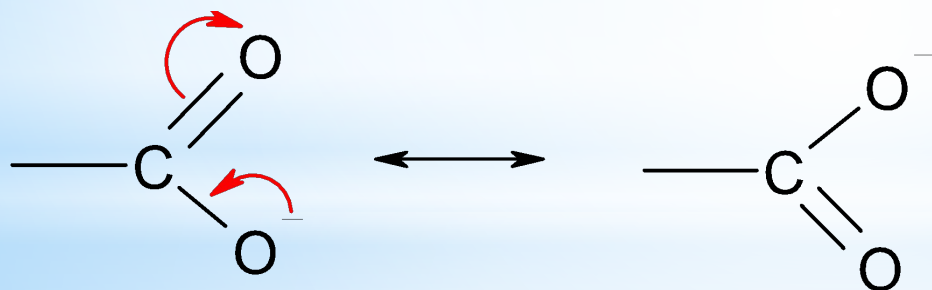
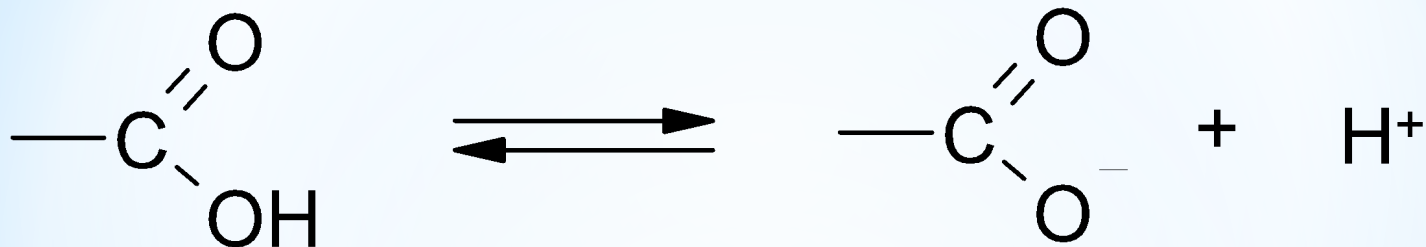
F.J.Strieter, D.H.Templeton, R.F.Scheurman, R.L.Sass // Acta Crystallogr., 1962, Vol.15, P. 1233

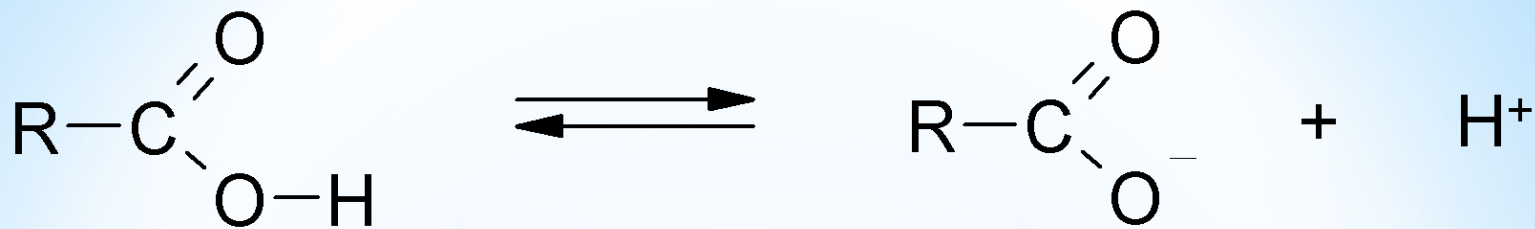
28.03.2011

- * Первые члены гомологического ряда карбоновых кислот обладают резким запахом, средние - прогорклым, неприятным, например, масляная кислота пахнет потом, высшие карбоновые кислоты вследствие нелетучести лишены запаха.
- * Карбоновые кислоты, как правило, не ядовиты, однако приём внутрь концентрированных растворов (например, уксусной эссенции) вызывает тяжёлые ожоги. Нежелательно попадание этих растворов на кожу и тем более внутрь.

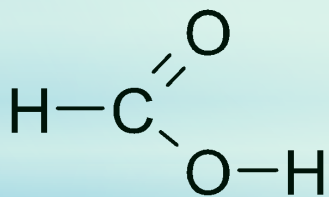
* 5. Химические свойства

* 5.1. Кислотные свойства

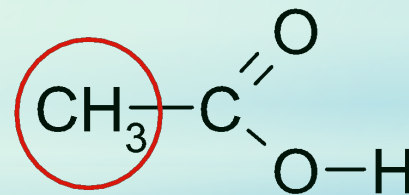




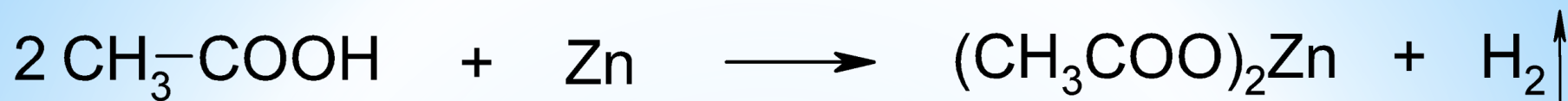
$$K = \frac{[\text{RCOO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$



$$K = 2.14 \cdot 10^{-4}$$

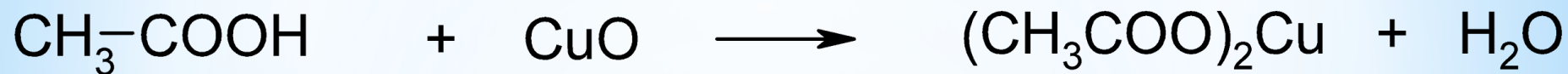


$$K = 1.75 \cdot 10^{-5}$$



уксусная кислота

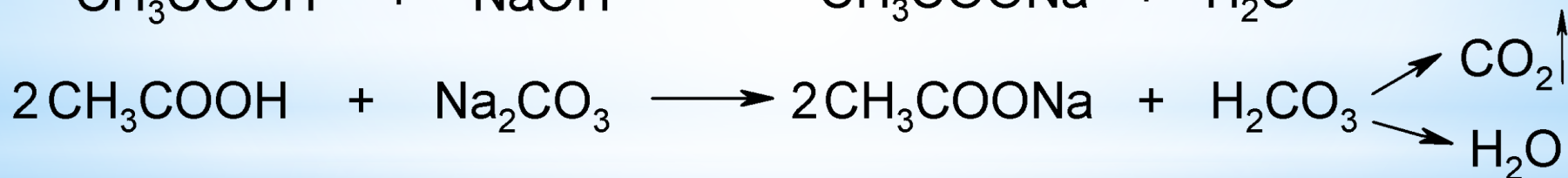
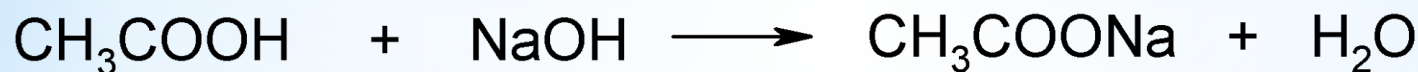
ацетат цинка



уксусная кислота

оксид меди(II)

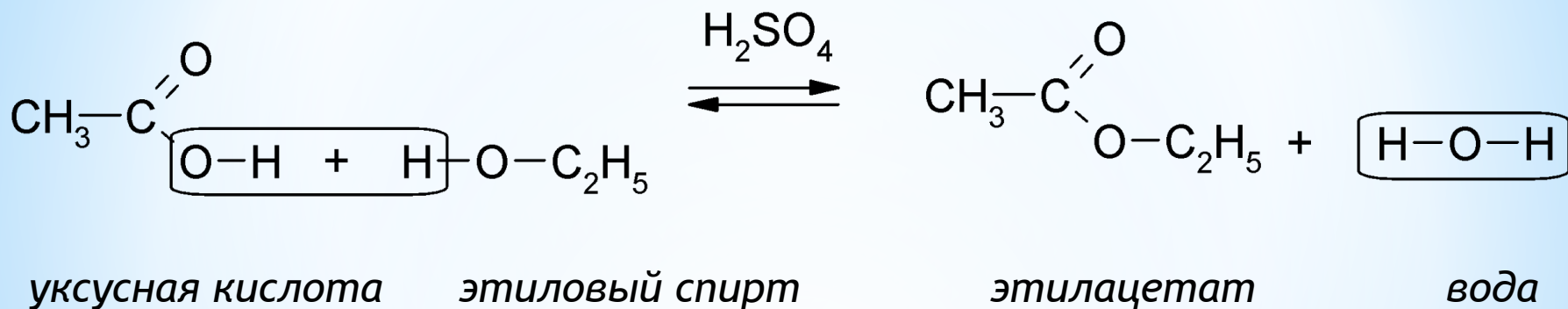
ацетат меди(II)



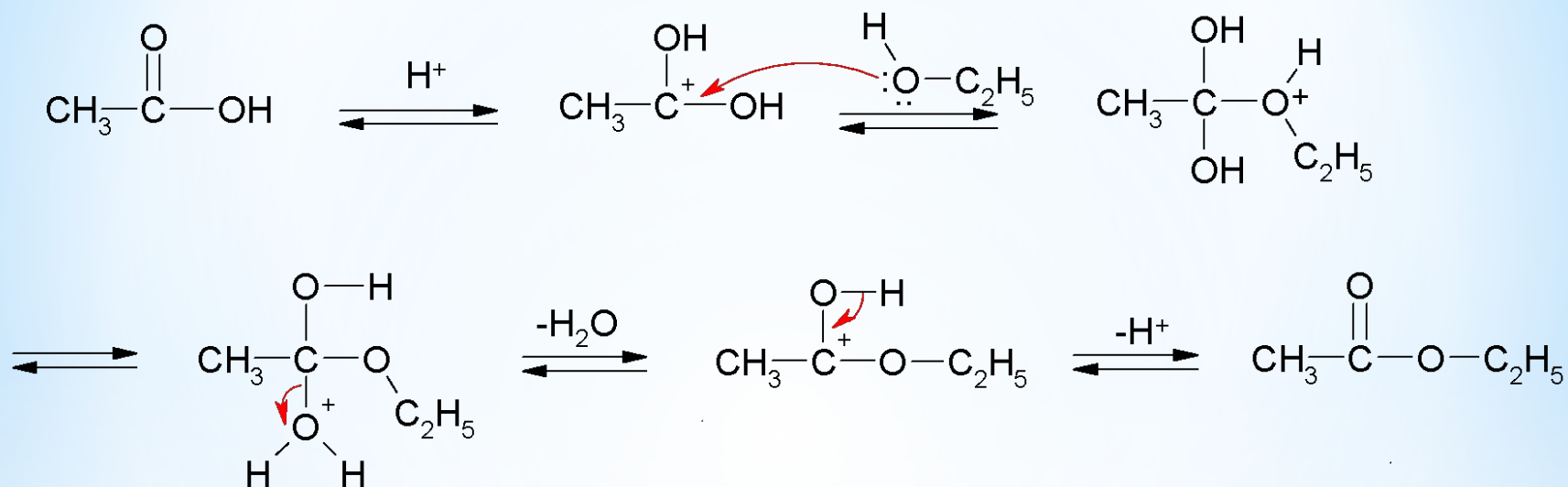
*5.2. Нуклеофильное ацильное замещение



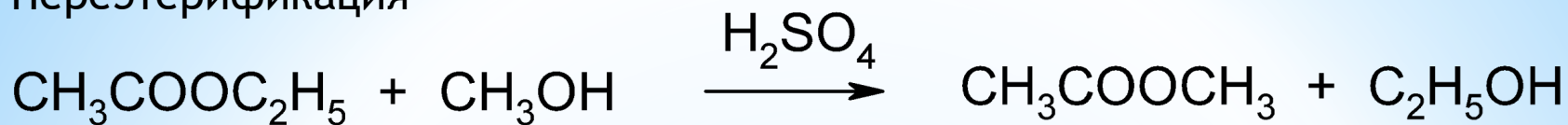
*5.2.1. Образование сложных эфиров - этерификация по Фишеру.



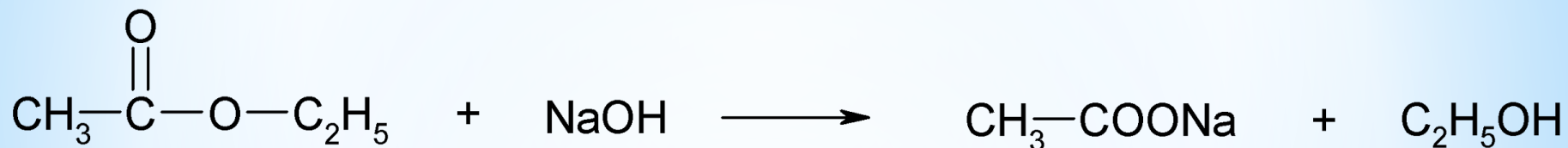
Механизм реакции этерификации



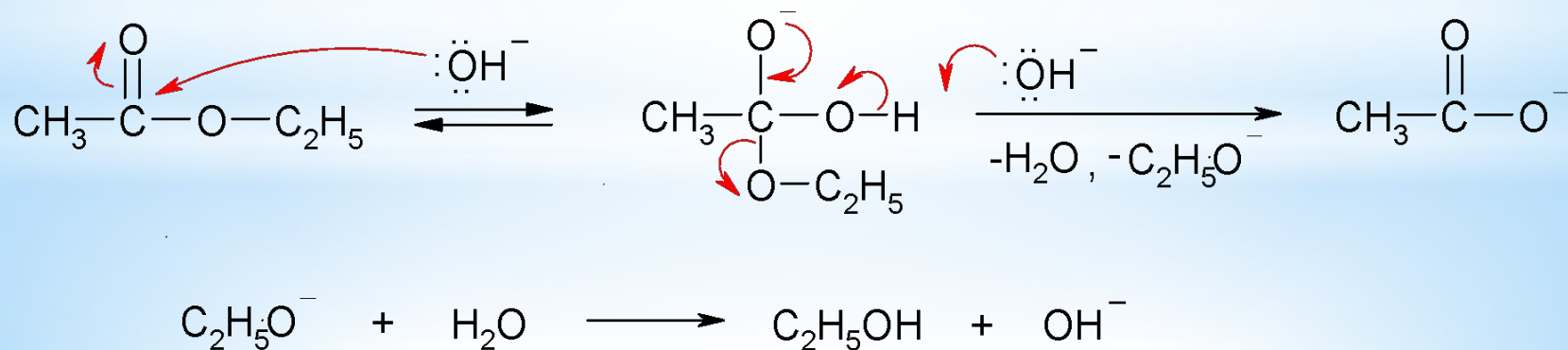
Переэтерификация



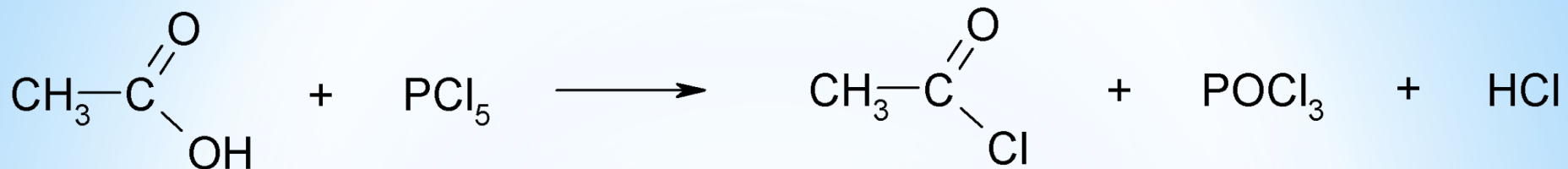
Гидролиз сложных эфиров под действием щелочи



Механизм

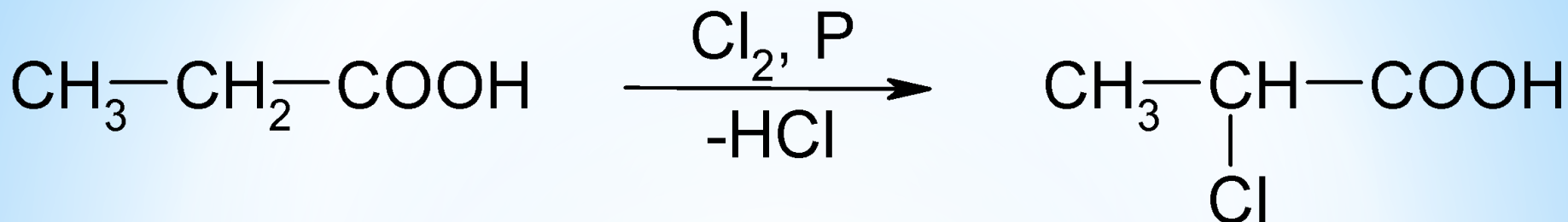


*5.2.2. Образование галогенангидридов



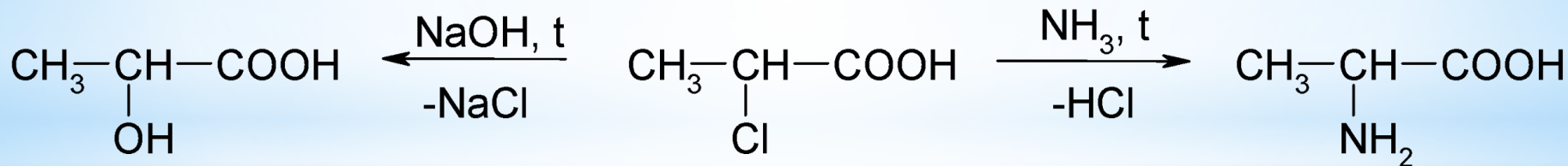
Атомы галогена в галогенангидридах могут легко замещаются при действии различных нуклеофилов, поэтому галогенангидриды являются основой для синтеза разнообразных производных карбоновых кислот

*5.3. Реакция Геля-Фольгарда-Зелинского



пропионовая кислота

2-хлорпропионовая кислота

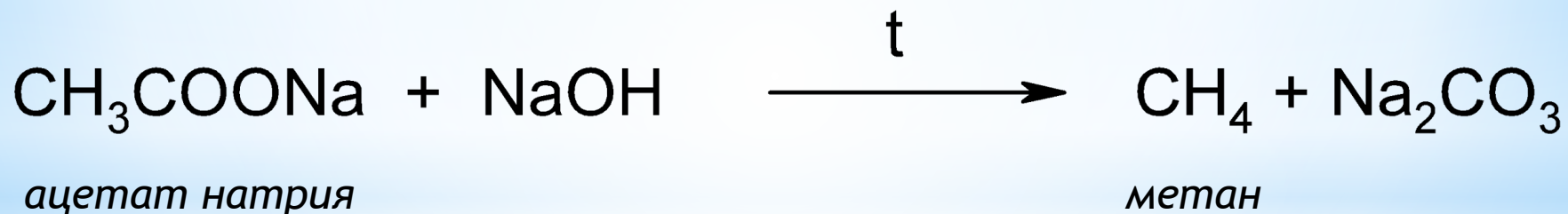
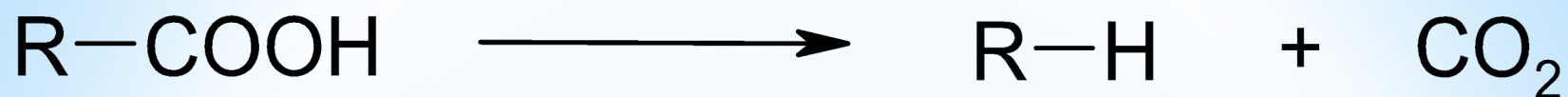


*2-гидроксипропионовая
кислота*

*2-хлорпропионовая
кислота*

*2-аминопропионовая
кислота*

*5.4. Декарбоксилирование

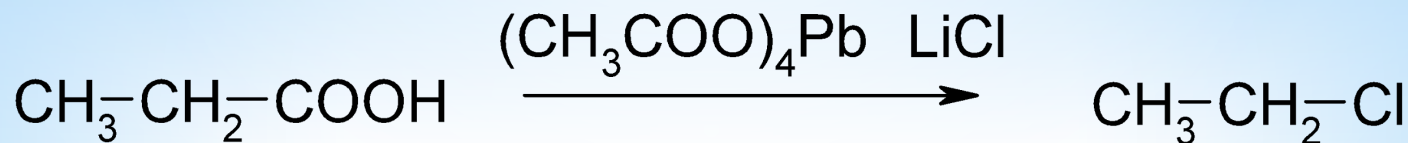


*Если при декарбоксилировании происходит ещё и окисление кислоты, то такое декарбоксилирование называется окислительным.

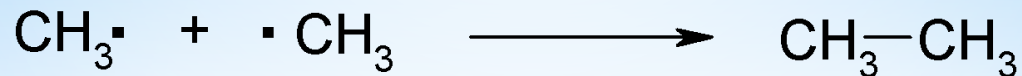
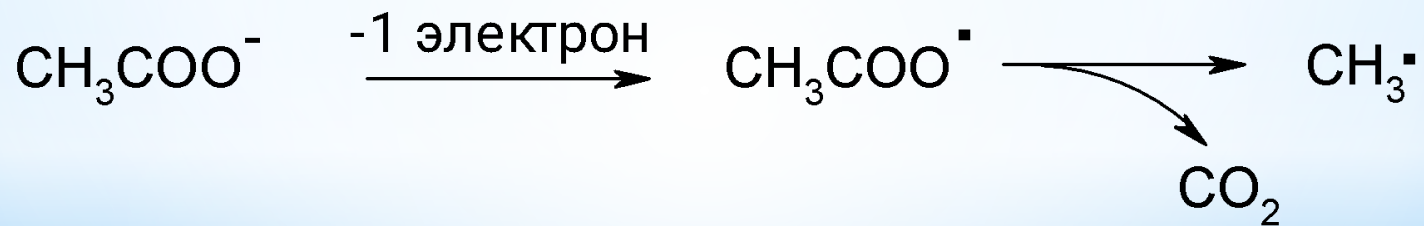
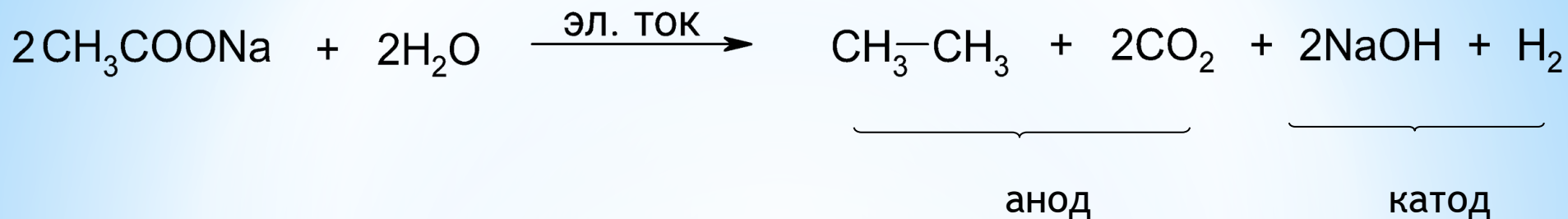
*5.4.1. Реакция Бородина-Хунсдиккера



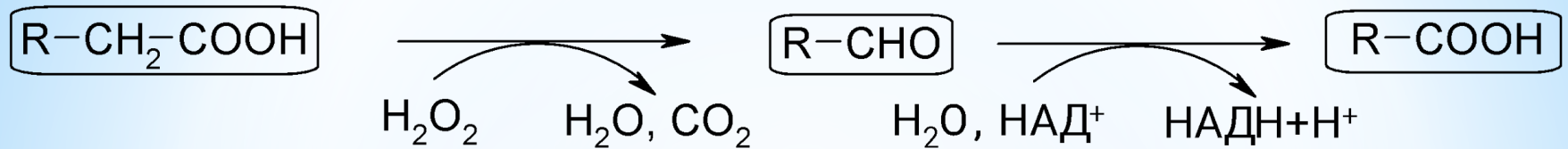
Реакция Кочи



*5.4.2. Реакция Кольбе



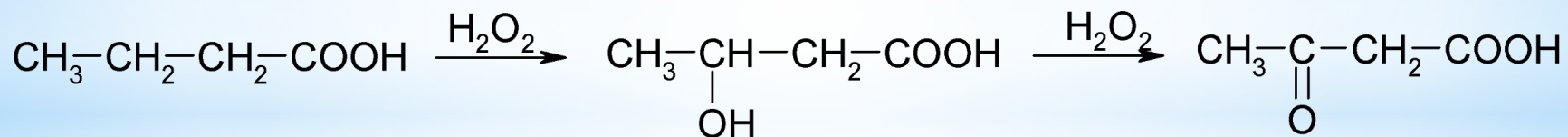
*5.4.3. α -Окисление



Процесс идёт в пероксисомах. При нарушении этого процесса развивается синдром Рефсума, характеризующийся накоплением фитановой кислоты в мозге

* 5.5. Окисление и восстановление карбоновых кислот

- * Все карбоновые кислоты горят с образованием углекислого газа и воды (например, горение стеариновой и пальмитиновой кислот наблюдается при горении стеариновой свечи).
- * В организме карбоновые кислоты окисляются в основном за счёт т.н. β -окисления. Кроме того *in vivo* встречается также α - и ω -окисление.
- * *In vitro* некоторые аналогичные реакции β -окисления можно осуществить с помощью 3% перекиси водорода.

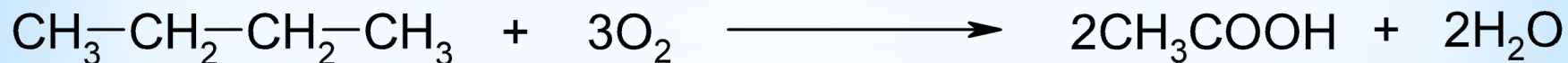


- * Карбоксильная группа восстанавливается с большим трудом. Для того чтобы восстановить карбоновую кислоту до углеводорода требуется длительное кипячение с H₂ в присутствии фосфора.
- * Прямое восстановление карбоновых кислот до спиртов водородом достигается при использовании высоких давлений и катализаторов (Cu, Ni, Co, Zn-Cr-Cu-Cd, Шраут, Норманн).

* 6. Получение карбоновых кислот

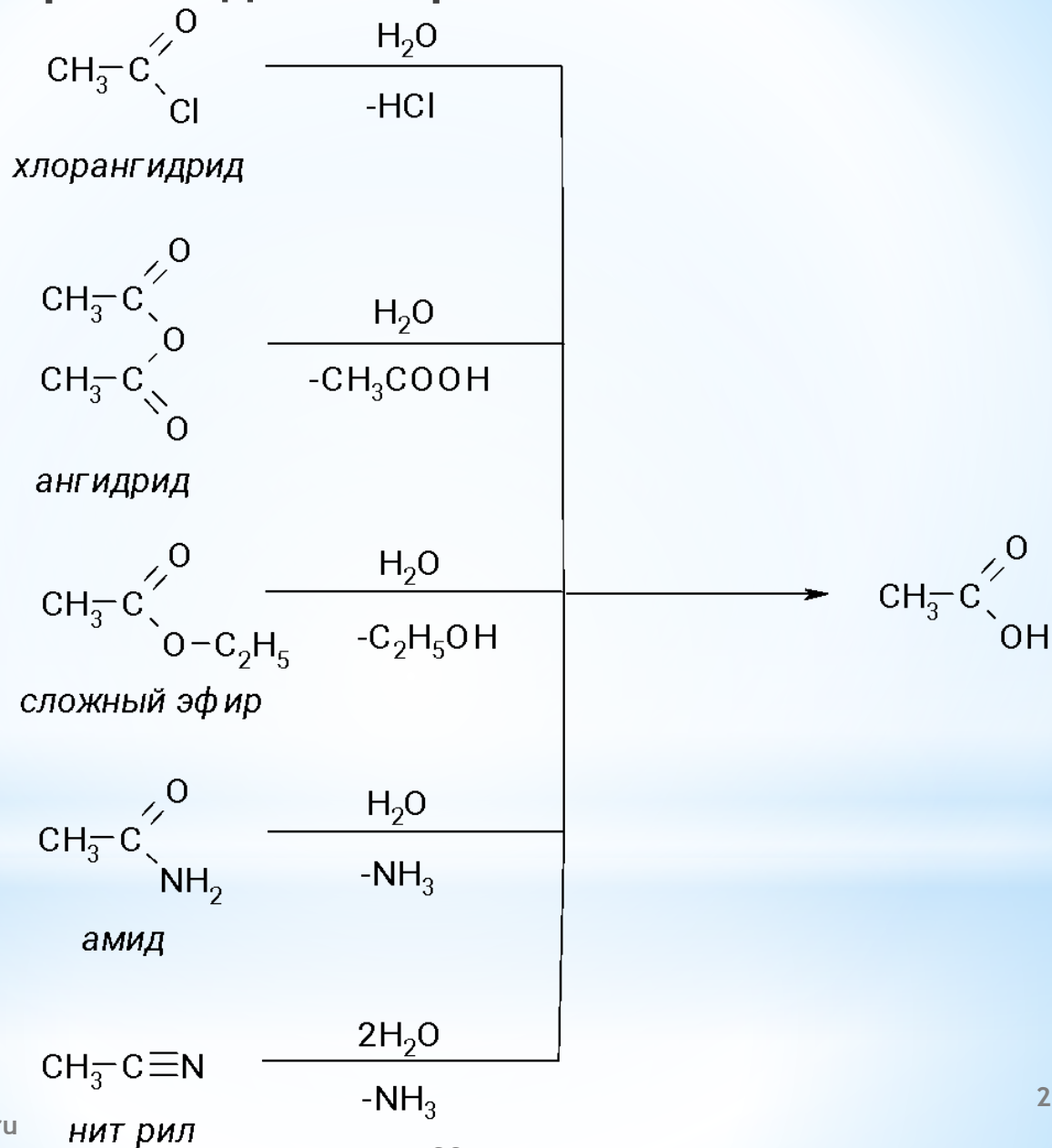
* 6.1. Из природных источников

* 6.2. Окисление углеводородов

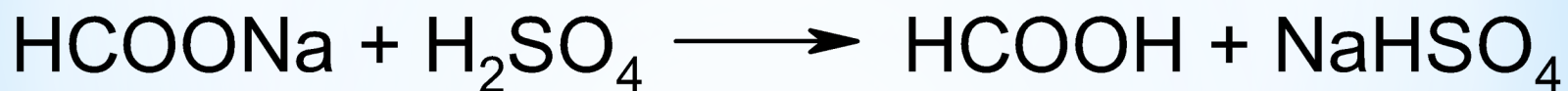
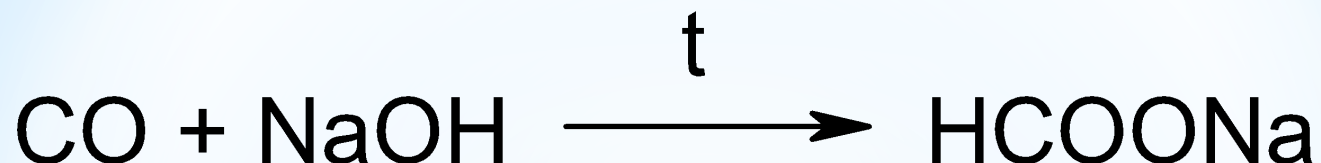


Уксусная кислота, CH_3COOH , бесцветная с резким запахом жидкость. Т.пл. $16,75^\circ\text{C}$, т. кип. $118,1^\circ\text{C}$. Применяют в пищевой промышленности, для получения солей, эфиров, уксусного ангидрида, ацетилхлорида, ацетатного волокна, лекарственных (аспирин) и душистых веществ, хлоруксусных кислот, как растворитель, например, в производстве ацетата целлюлозы (ацетатного волокна).

*6.3. Гидролиз производных карбоновых кислот

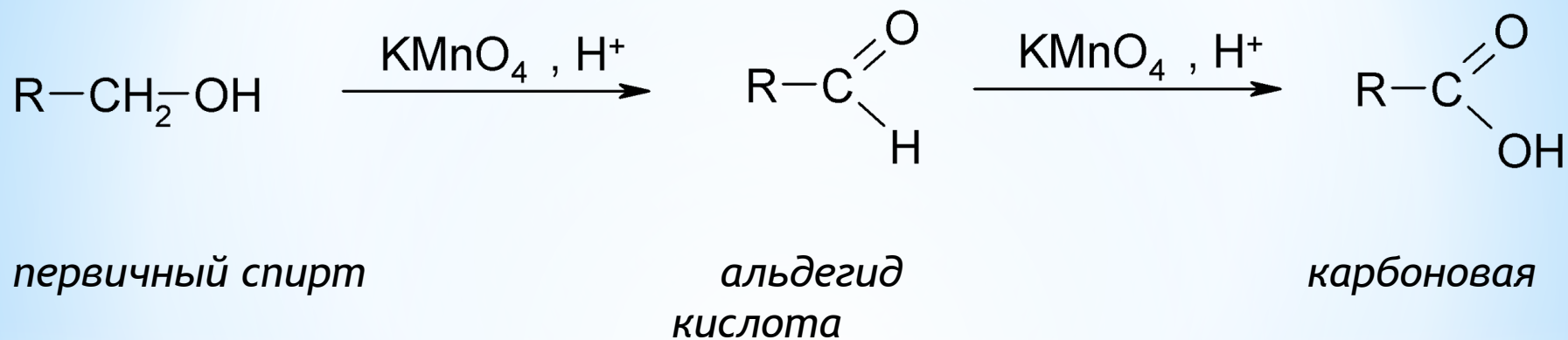


*6.4. Вытеснение из солей сильными кислотами



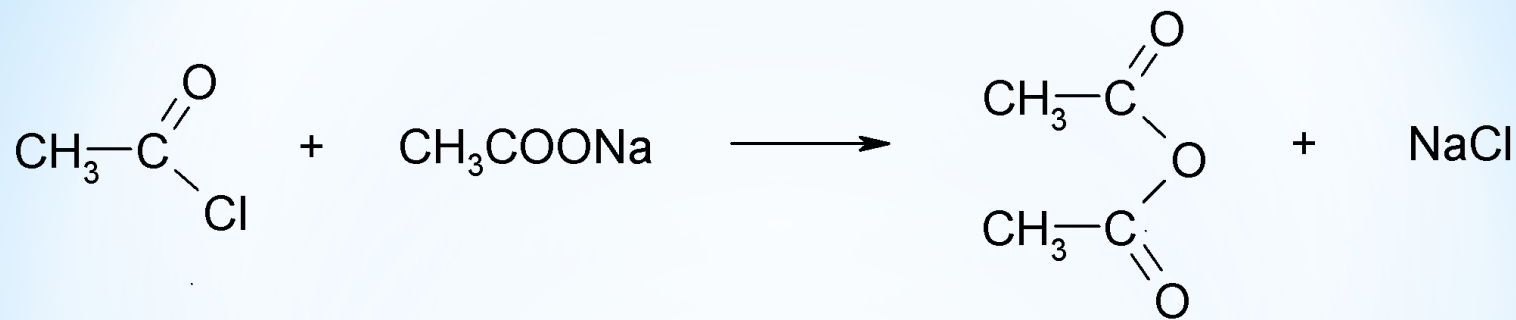
Муравьиная кислота, HCOOH, жидкость с резким запахом, $t_{\text{кип}} 100,8 \text{ } ^\circ\text{C}$. Применяют в качестве протравы при крашении текстиля и бумаги, обработки кожи, для получения лекарственных средств, пестицидов, растворителей (ДМФА), как консервант фруктовых соков, сена и для дезинфекции бочек для пива и вина.

*6.5. Окисление альдегидов и спиртов

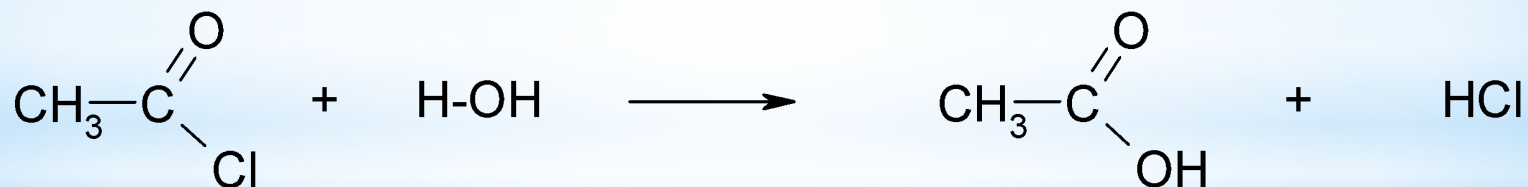


* ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

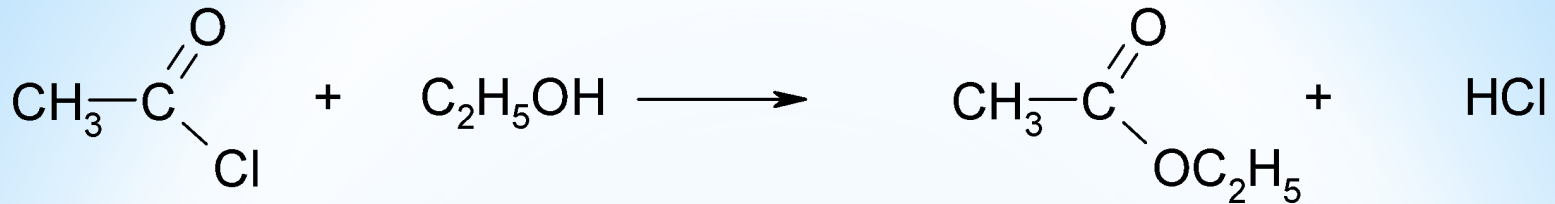
* 1. Галогеноангидриды



ацетилхлорид ацетат натрия ангидрид уксусной кислоты

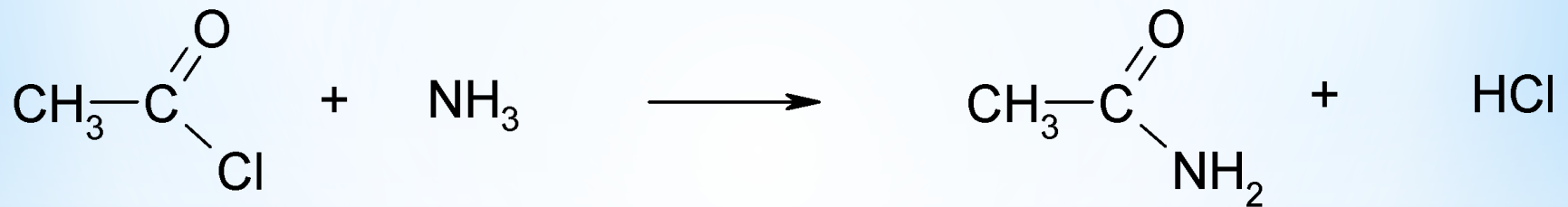


ацетилхлорид уксусная кислота



ацетилхлорид

этилацетат



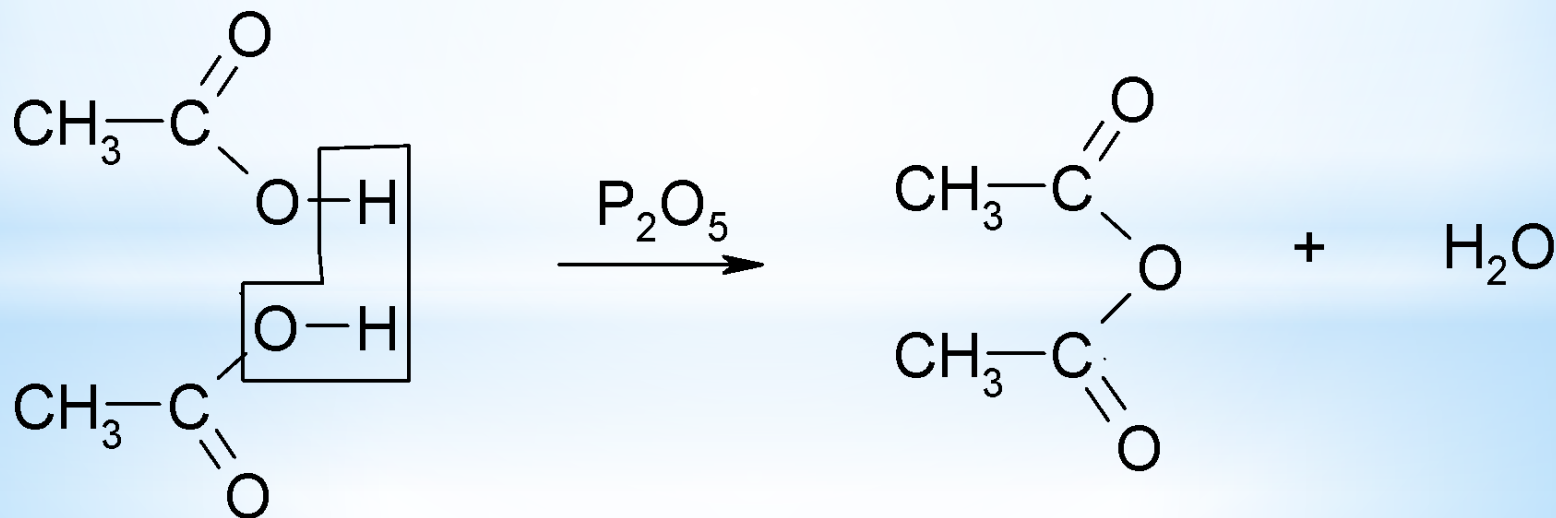
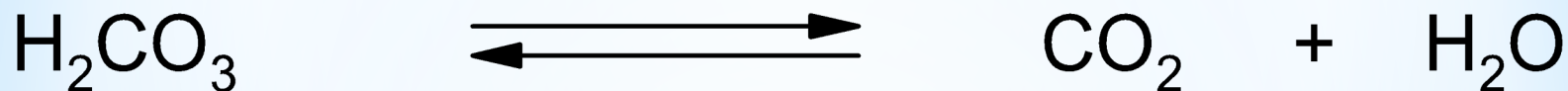
ацетилхлорид

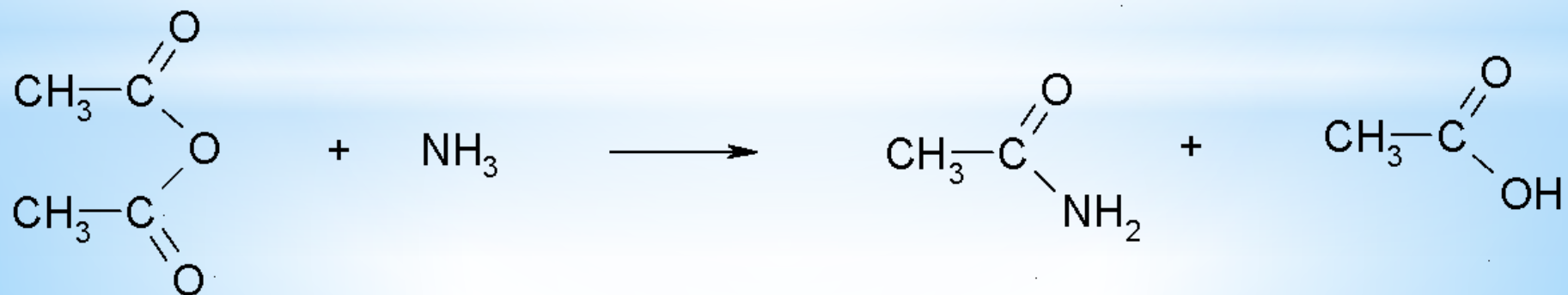
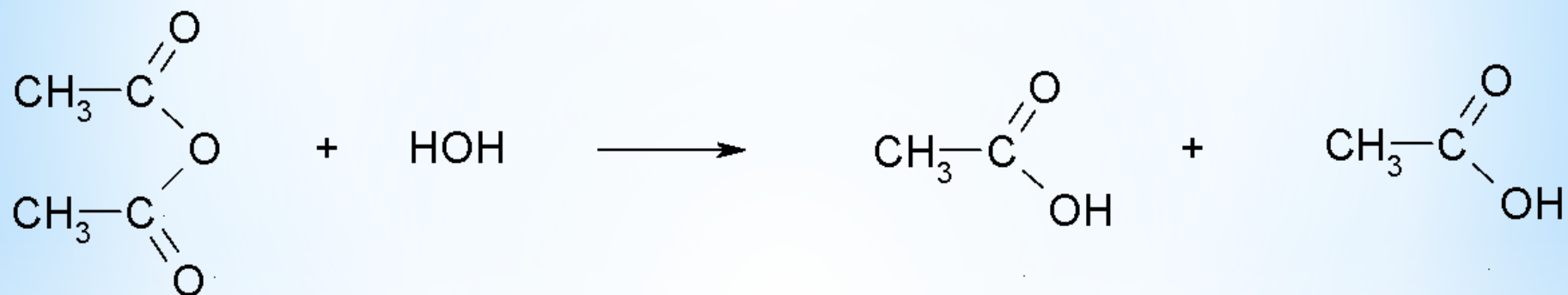
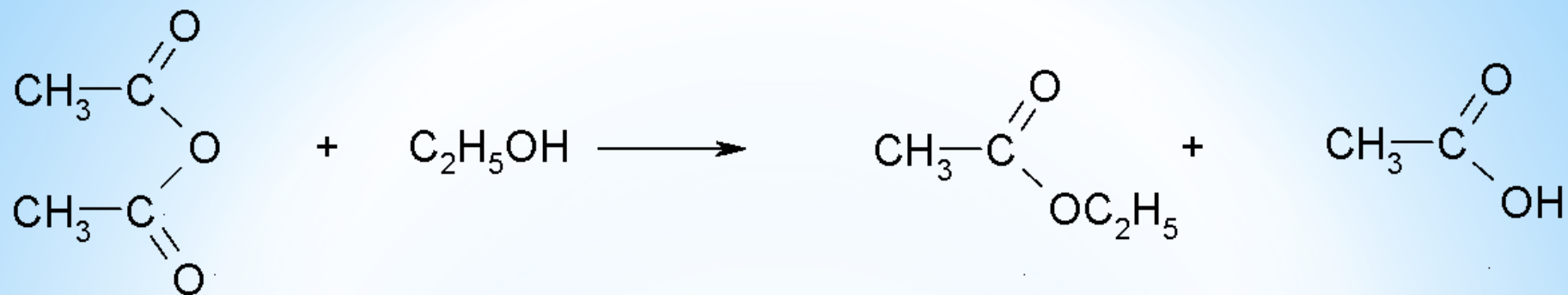
ацетамид

*2. Ангидриды

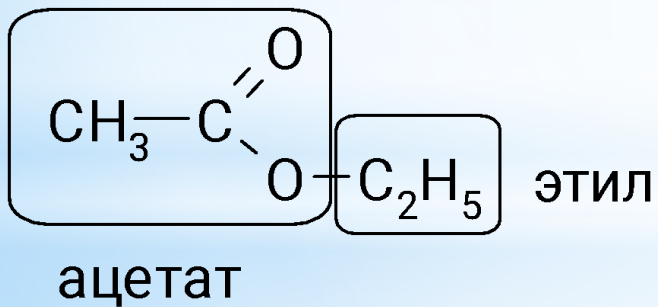
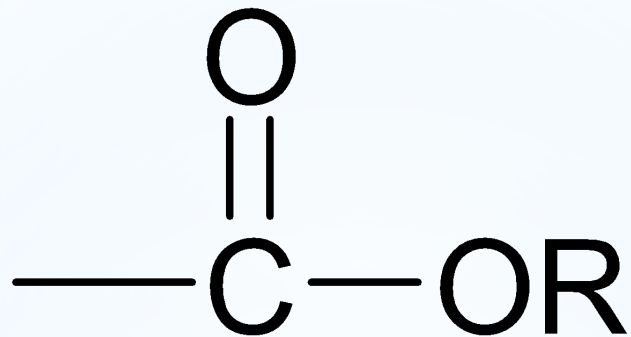
*Ангидриды - это соединения, образующиеся при отщеплении воды от кислот.

(an - отрицающая частица, греч. υδωρ - вода; т.е. “Ангидрид” означает “лишённый воды”).



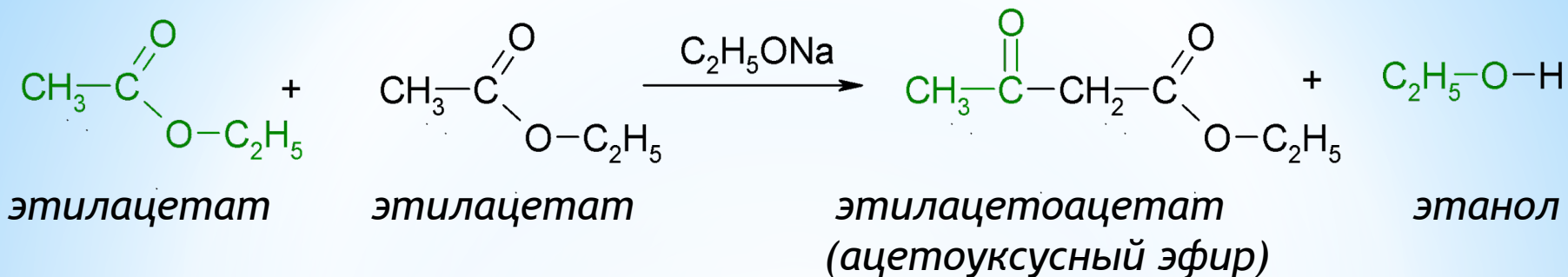


*3. Сложные эфиры

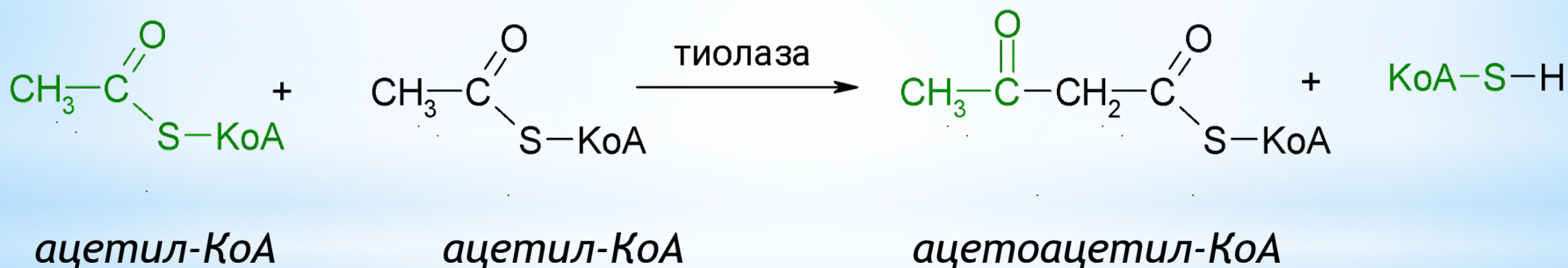


этил + ацетат = этилацетат

Сложноэфирная конденсация Кляйзена

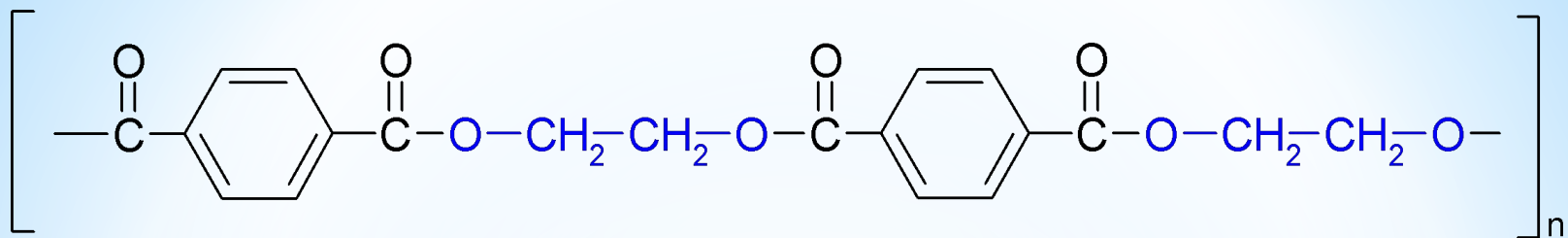


Ацетоуксусный эфир является сырьём для получения многих лекарственных веществ (напр., амидопирин, антипирин, акрихин, витамин В₁)



Реакция является первой стадией синтеза стероидов (в частности холестерина), терпенов и процесса кетогенеза

* Полимерные сложные эфиры

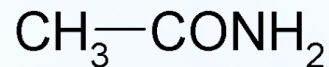
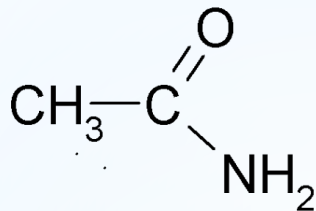
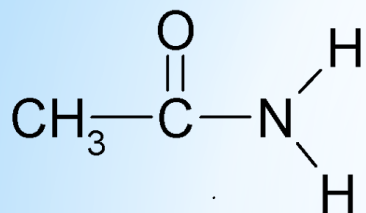


Полиэтилентерефталат - синтетический полимер, продукт поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (или ее диметиловым эфиром);

Полиэтилентерефталат перерабатывают главным образом в полиэфирные волокна - лавсан (дакрон, терилен и др. торговые названия), идущие на производство тканей.

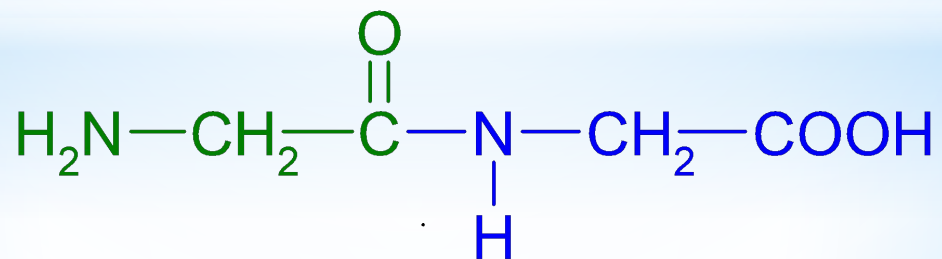
Глифталевые смолы являются продуктами поликонденсации фталевой кислоты и глицерина (в промышленности их получают из глицерина и фталевого ангидрида). Являются вязкими, липкими веществами, которые используются для производства алкидных лаков и олифы.

*4. Амиды



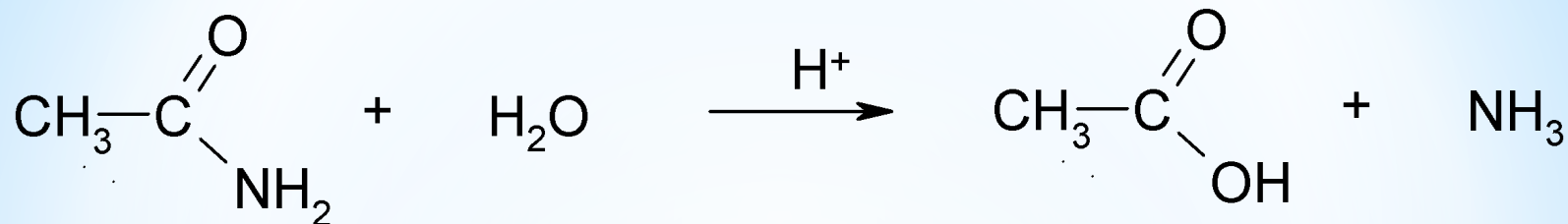
Ацетамид (этанамид)

Белки и пептиды также являются амидами, в которых амидная связь (которая в биохимии называется пептидной связью) образуется между остатками двух аминокислот:



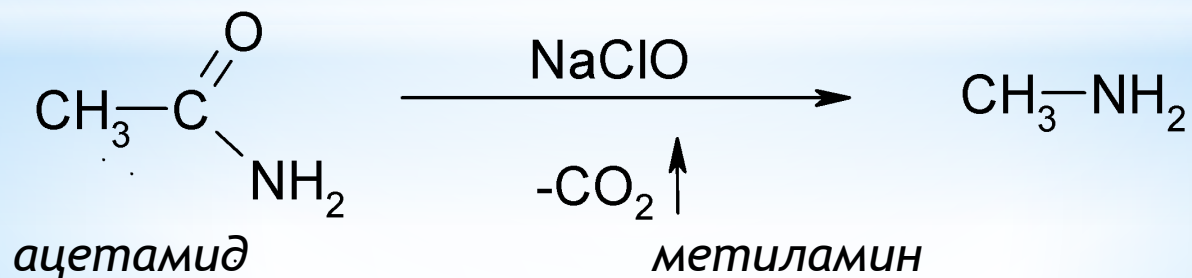
*Химические свойства амидов

Гидролиз



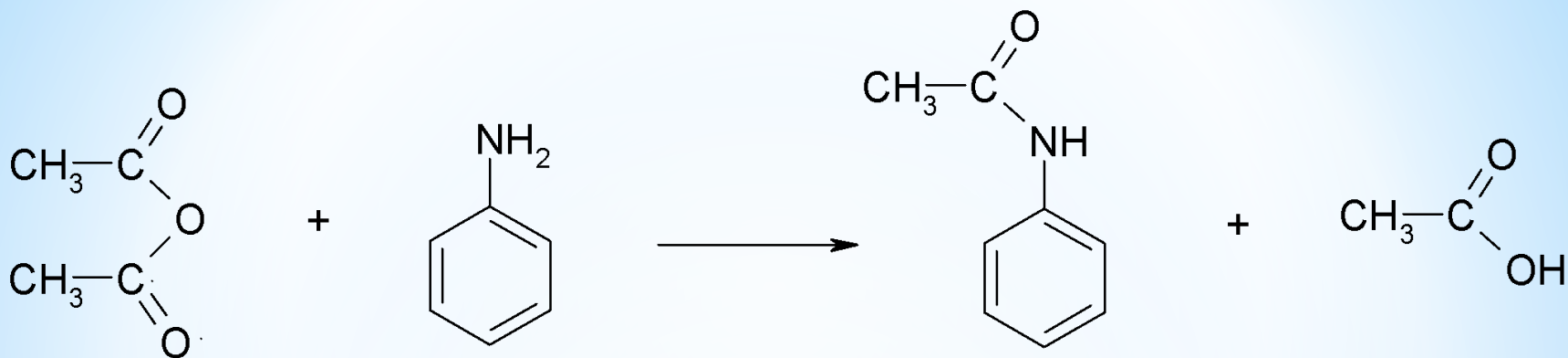
In vivo пептидные связи очень легко гидролизуются под действием ферментов, например, в желудке белки гидролизуются под действием фермента пепсина, в двенадцатиперстной кишке - под действием трипсина, химотрипсина и ряда других ферментов.

Реакция Гофмана



28.03.2011

*Получение амидов



уксусный ангидрид

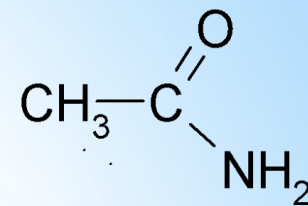
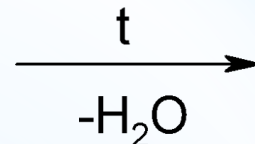
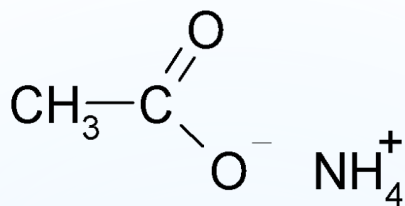
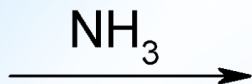
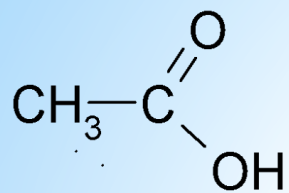
анилин

(ацетанилид)

N-ацетиланилин

уксусная кислота

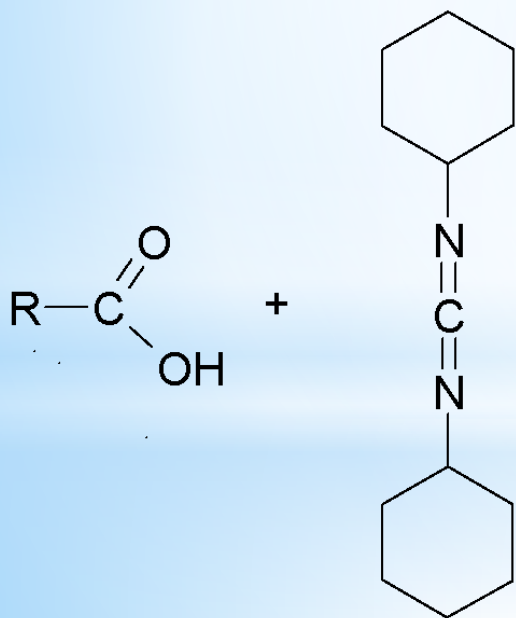
Ацетанилид (антифебрин), C₆H₅NHCOCH₃, Бесцветные кристаллы, t_{пл} 114,3 °С. Первое лекарственное вещество, полученное синтетически; обладает жаропонижающим и болеутоляющим действием, используется в ветеринарии. Применяется в синтезе сульфамидных препаратов, стабилизатор H₂O₂, пластификатор для нитратов целлюлозы.



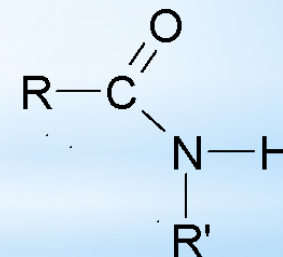
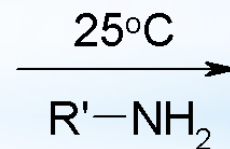
уксусная кислота

ацетат аммония

ацетамид



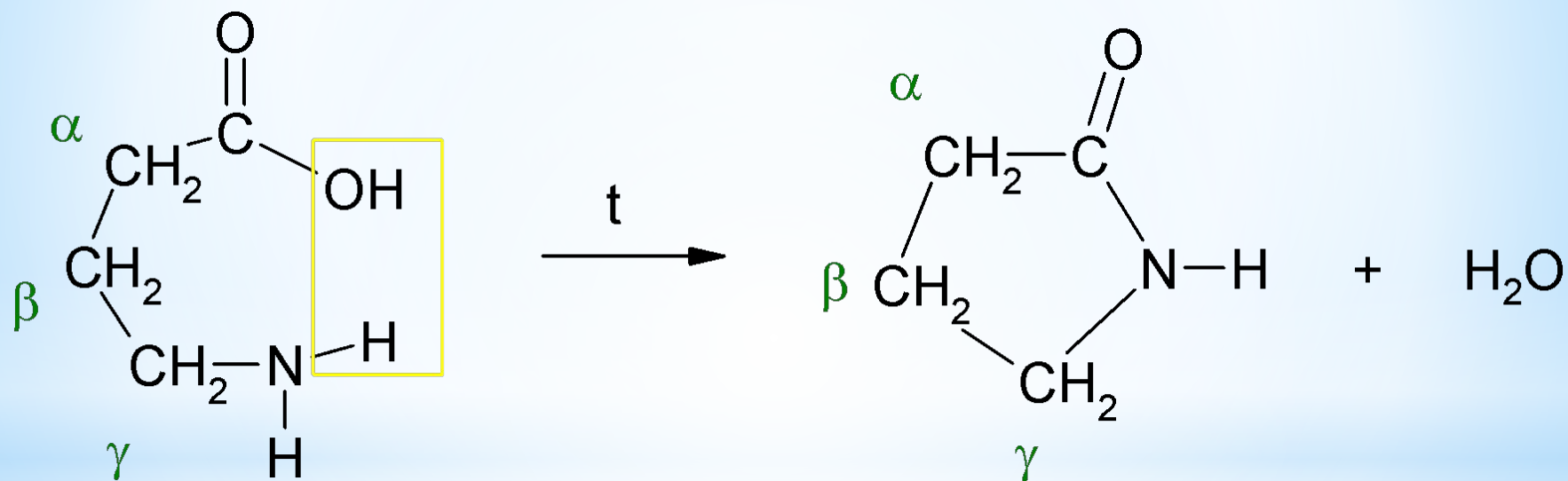
интермедиат



* Лактамы

* Циклические амиды называются лактамами.

* Обычно они легко образуются при нагревании γ - и δ -аминокислот

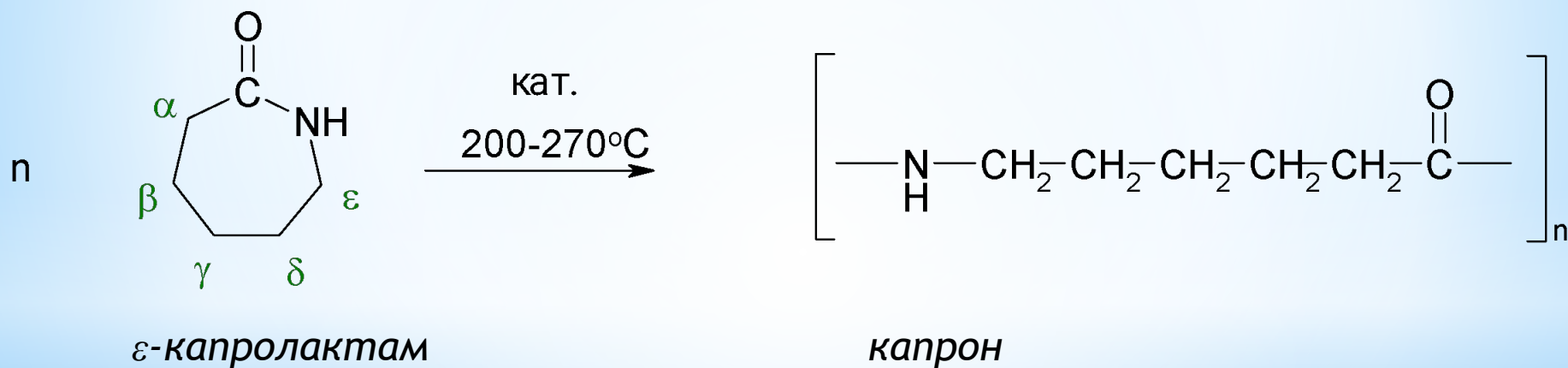


γ -аминомасляная кислота

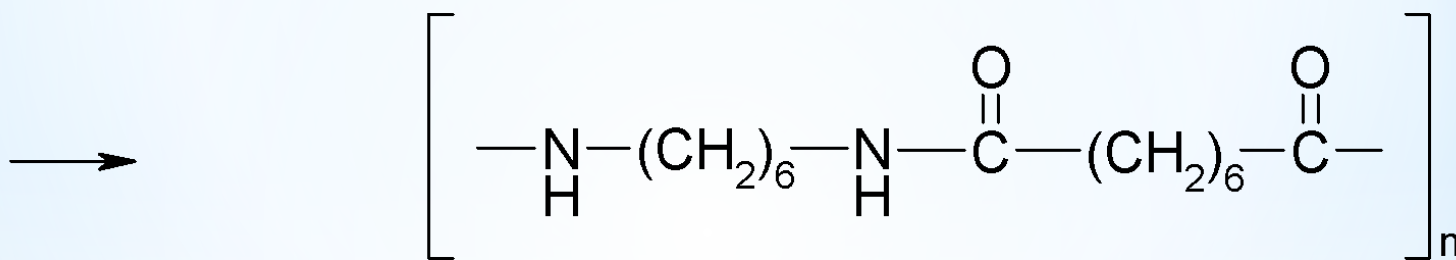
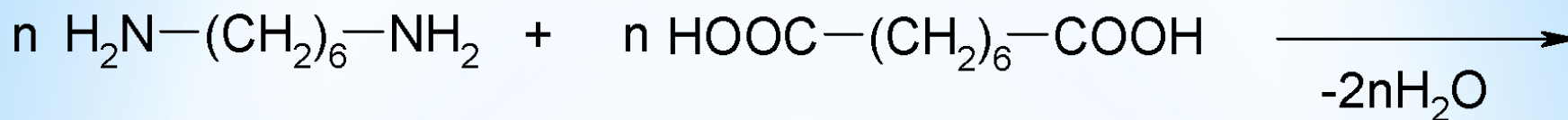
γ -бутиролактam

* Полимерные амиды - полиамиды.

* Синтетические полиамиды отличаются высокой механической прочностью, износостойкостью, химической устойчивостью.



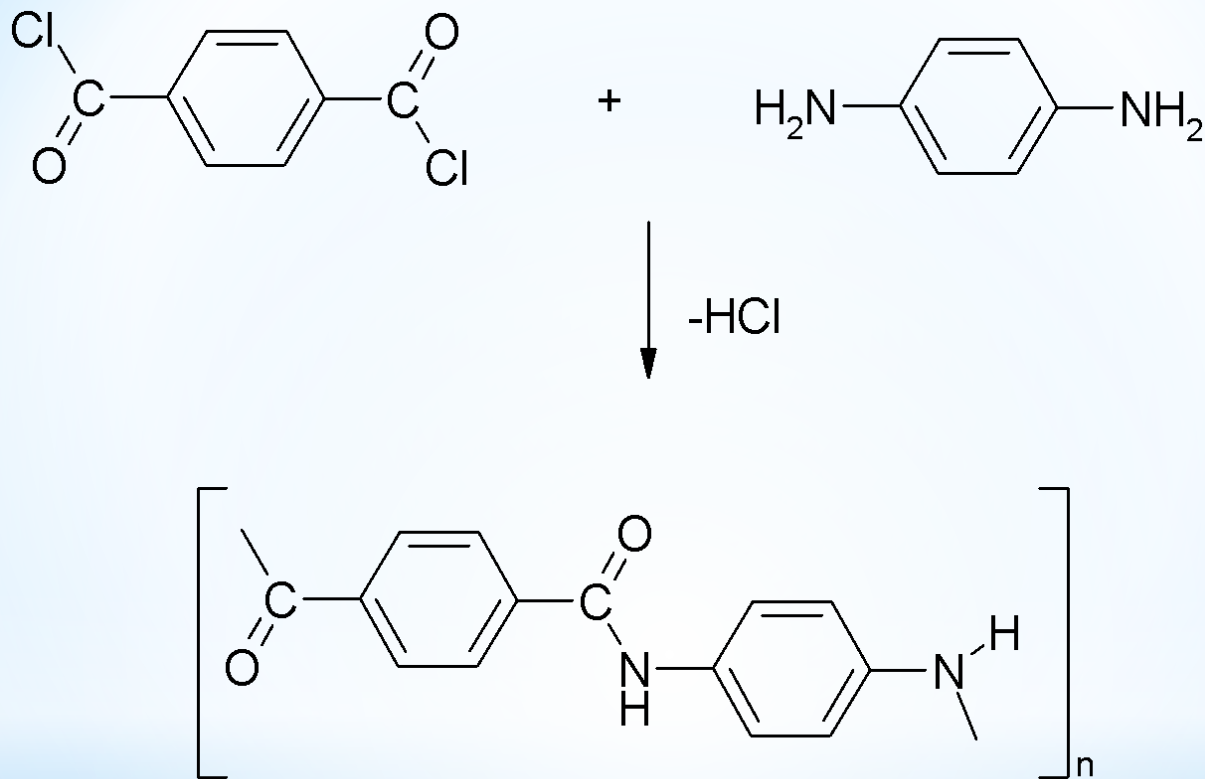
найлон - получают сплавлением (180-300°C, Карозерс)
адипиновой кислоты и гексаметилендиамина



Найлон “nylon” (ny - New York). был первым промышленным синтетическим волокном (1936, Карозерс, США).

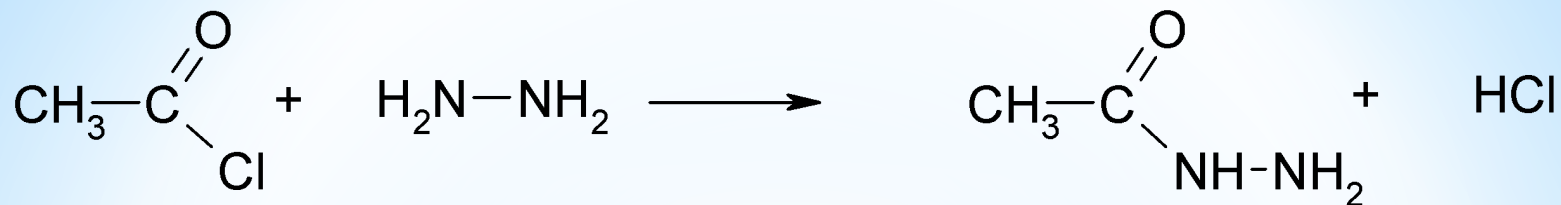
Из найлона и капрона получают полиамидное волокно, которое применяется в производстве тканей, трикотажа и т.д. Из нейлона делают струны для классической гитары и арфы.

* Конденсация хлорангидрида терефталевой кислоты с п-фенилендиамином приводит к кевлару:



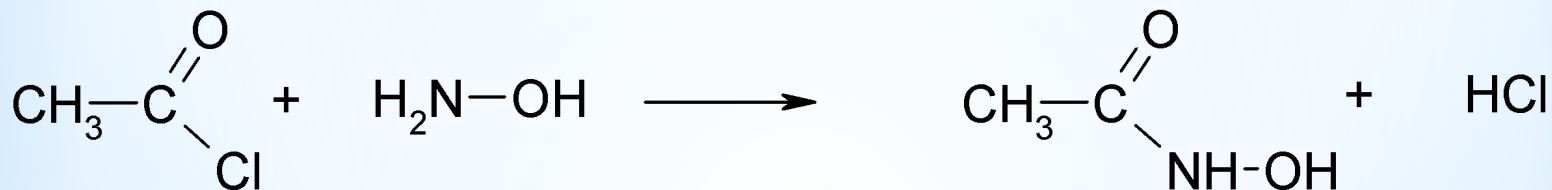
Прочность кевлара в пять раз выше, чем у стали и в 10 раз выше, чем у алюминия. Из кевлара изготавливают пуленепробиваемые жилеты, паруса для гоночных яхт, арматуру для пневматических шин и каски для гонщиков

*Прочие производные



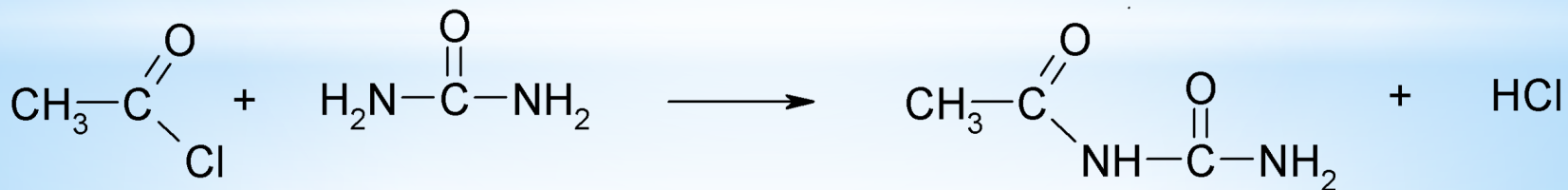
ацетилхлорид гидразин

гидразид уксусной кислоты



ацетилхлорид гидроксилламин

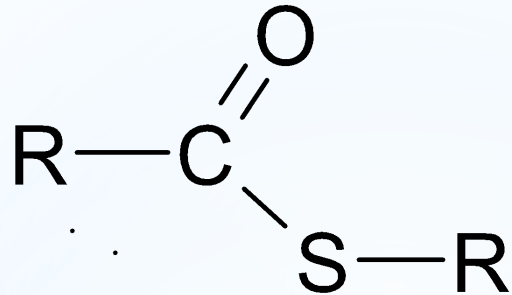
гидроксамовая кислота



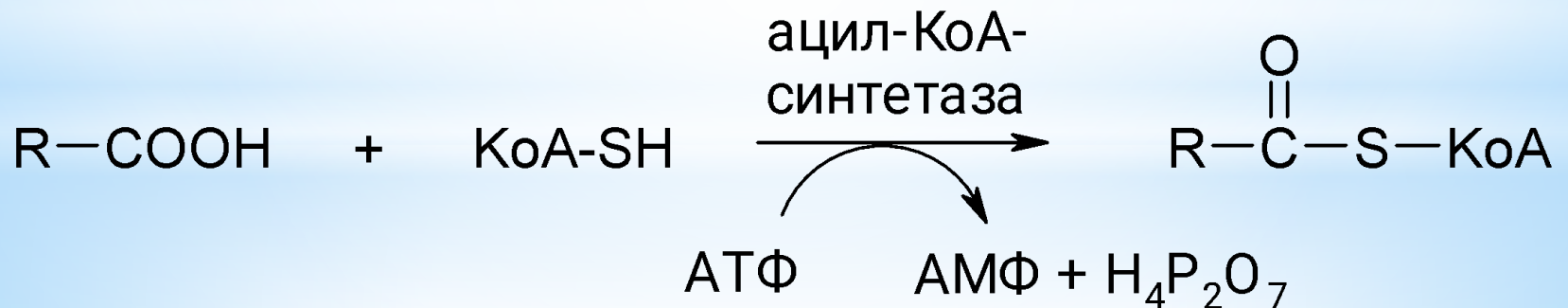
ацетилхлорид мочевина

уреид уксусной кислоты

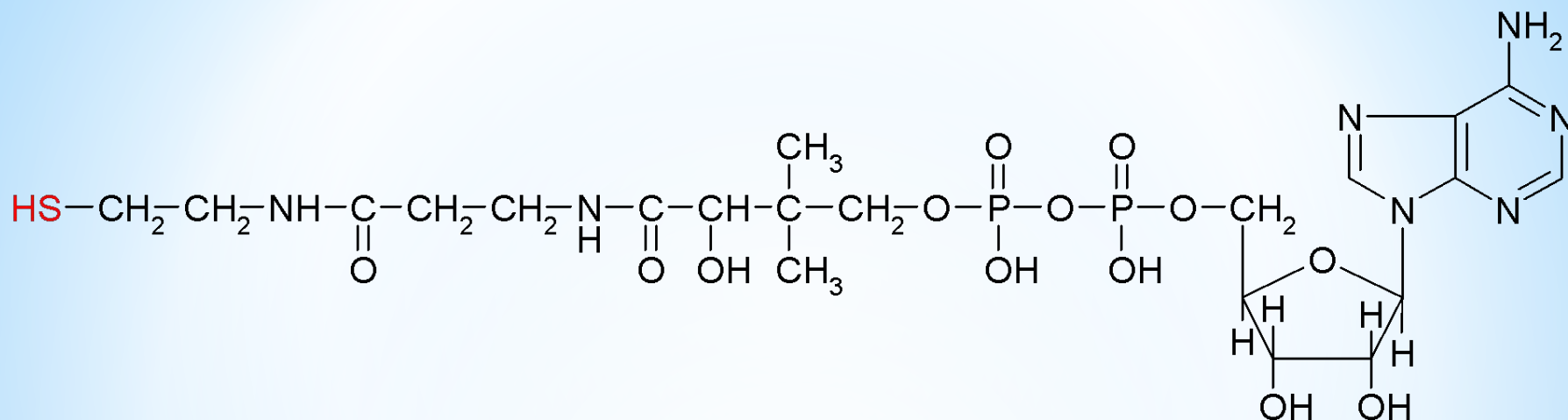
*Тиопроизводные карбоновых кислот



In vivo ацилирование происходит с помощью производного - ацил-КоА, который, в свою очередь может образовываться из свободной карбоновой кислоты и коэнзима А с участием АТФ



* Структура Коэнзима А



**Спасибо
за
Ваше внимание!**