



Кафедра общей и медицинской химии

Лекция 4

**Карбоновые кислоты и их функциональные производные.
Хроматографические методы исследования**

Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие **COOH-** карбоксильную группу.

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.

классификация карбоновых кислот:

а) по строению углеводородного радикала:

- предельные (уксусная, стеариновая)
- непредельные (акриловая, олеиновая, линолевая)
- ароматические (бензойная, фенилуксусная)
- гетероциклические (никотиновая)
- алициклические

б) по числу карбоксильных групп:

- монокарбоновые (муравьиная)
- дикарбоновые (щавелевая)
- поликарбоновые (аконитовая)

Предельные монокарбоновые кислоты

Формула	Номенклатура	Кислота	Соль и эфир	Ацил (RCO)
HCOOH	Тривиальная	муравьиная кислота	формиат	формил
	Систематическая заместительная ИЮПАК	метановая	метаноат	метаноил
CH₃COOH	Тривиальная	уксусная кислота	ацетат	ацетил
	ИЮПАК	этановая	этанат	этанойл
CH₃CH₂COOH	Тривиальная	пропионовая	пропионат	пропионил
	ИЮПАК	пропановая	пропанат	пропаноил

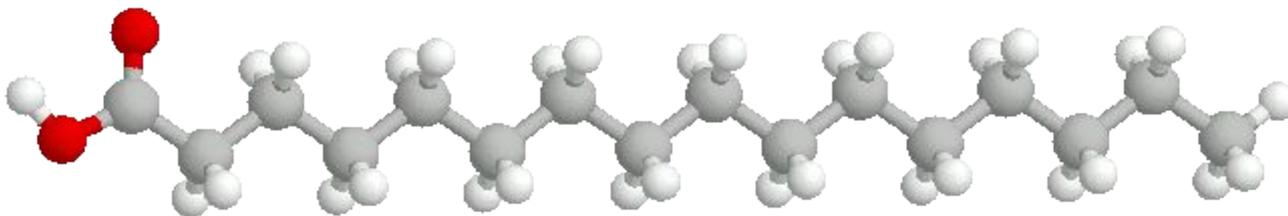
Предельные монокарбоновые кислоты

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Тривиальная	масляная	бутират	бутирил
	ИЮПАК	бутановая	бутаноат	бутаноил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Тривиальная	валериановая	валерат	валерил
	ИЮПАК	пентановая	пентаноат	пентаноил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Тривиальная	капроновая	капронат	капронил
	ИЮПАК	гексановая	гексаноат	гексаноил

Высшие предельные карбоновые кислоты



1. Тривиальная номенклатура - **пальмитиновая** ,
соли-**пальмитаты**, ацил-**пальмитоил**
2. Систематическая заместительная номенклатура-
ИЮПАК - **гексадекановая**



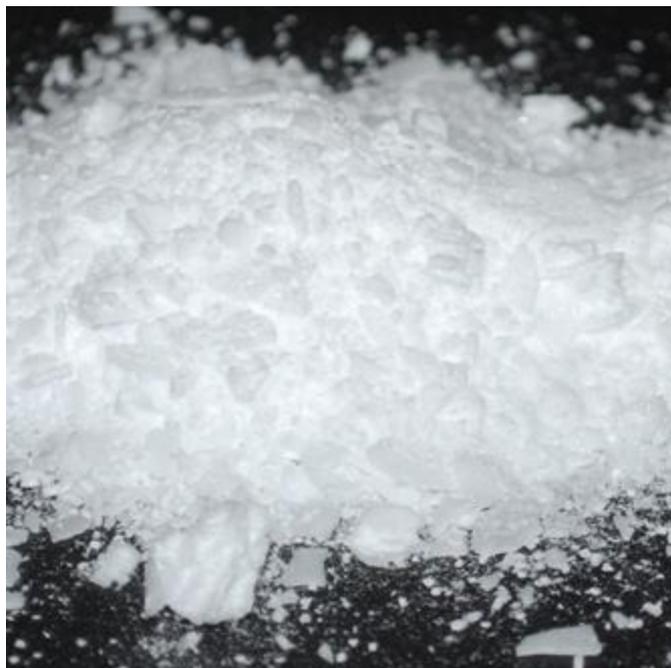
Высшие предельные карбоновые кислоты



1. Тривиальная номенклатура -

стеариновая, соли-**стеараты**, ацил-**стеароил**

2. Систематическая заместительная н-ра ИЮПАК-
октадекановая



Предельные дикарбоновые кислоты

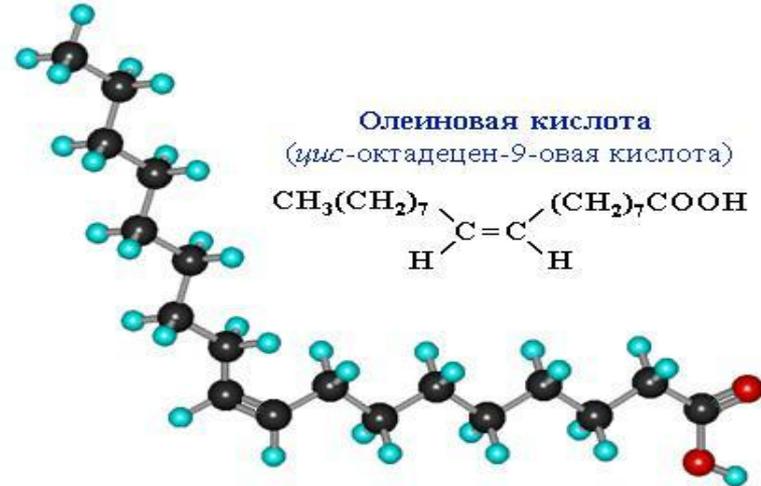
Формула	Номенклатура	Кислота	Соль и эфир	Ацил (RCO)
HOOC – COOH	Тривиальная	щавелевая	оксалат	оксалил
	Систематическая заместительная ИЮПАК	этандиовая		
HOOC – CH₂ – COOH	Тривиальная	малоновая	малонат	малонил
	ИЮПАК	пропандиовая		
HOOC – (CH₂)₂ – COOH	Тривиальная	янтарная	сукцинат	сукцинил
	ИЮПАК	бутандиовая		
HOOC – (CH₂)₃ – COOH	Тривиальная	глутаровая	глутарат	глутарил
	ИЮПАК	пентандиовая		
HOOC – (CH₂)₄ – COOH	Тривиальная	адипиновая	адипинат	адипинил
	ИЮПАК	гександиовая		

Формула	Номенклатура	Кислота	Соль и эфир	Ацил (RCO)
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$	Тривиальная	акриловая	акрилат	акрилил
	Систематическая заместительная ИЮПАК	пропеновая	пропеноат	пропеноил
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Тривиальная	винилуксусная	винилацетат	винилацетил
	ИЮПАК	бутен-3-овая		
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$	Тривиальная	кротоновая	кротонат	кротонил
	ИЮПАК	Транс - бутен-3-овая		
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$	Тривиальная	изокротоновая	изокротонат	изокротонил
	ИЮПАК	Цис-бутен-3-овая		
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Тривиальная	метакриловая	метакрилат	метакрилил
	ИЮПАК	2-метилпропеновая		8

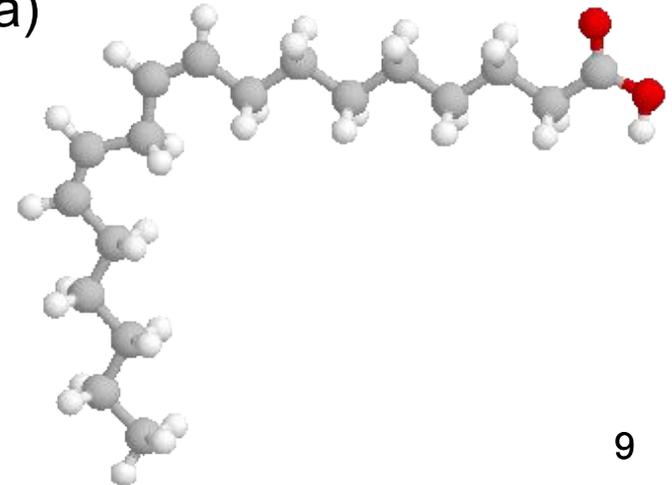
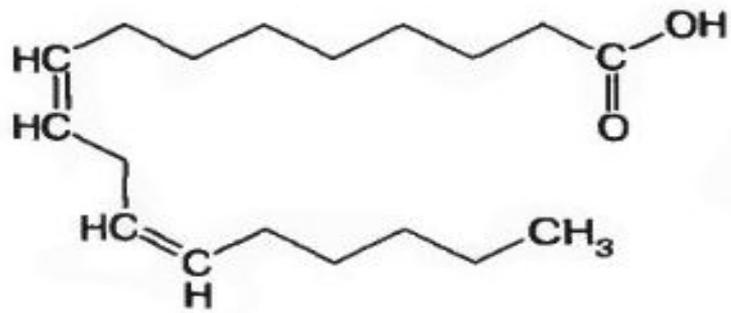
Высшие непредельные монокарбоновые кислоты

$C_{17}H_{33}COOH$ – олеиновая, соли-олеаты, ацил -олеоил

(Двойная связь у 9 атома С, цис-кислота)

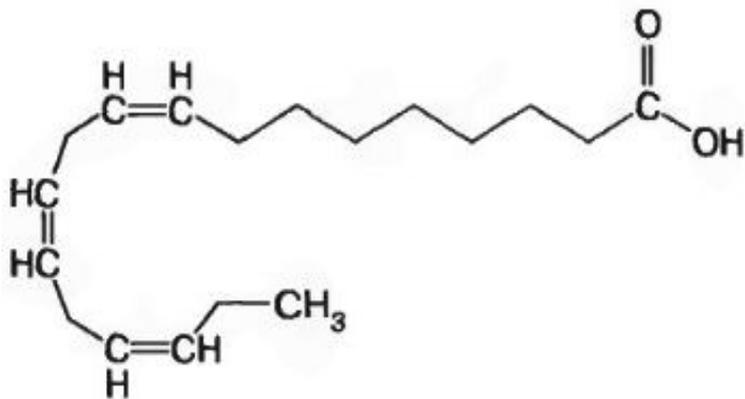


$C_{17}H_{31}COOH$ – линолевая (две двойные связи у 9,12 атомов С, цис-кислота)

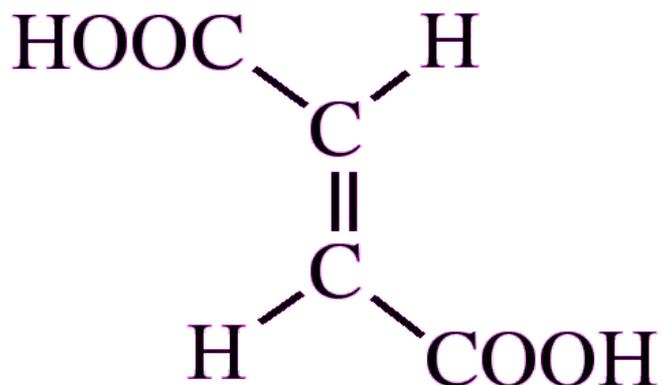


Высшие непредельные монокарбоновые кислоты

$C_{17}H_{29}COOH$ – линоленовая (три двойные связи у 9,12,15 атомов С, цис-кислота)

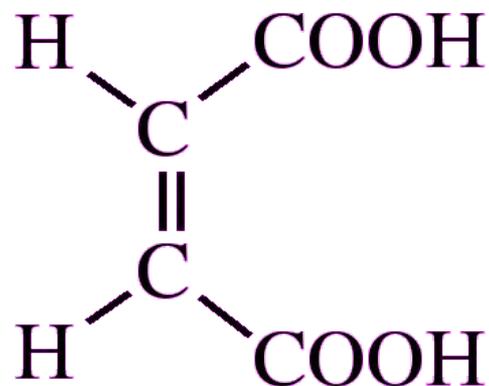
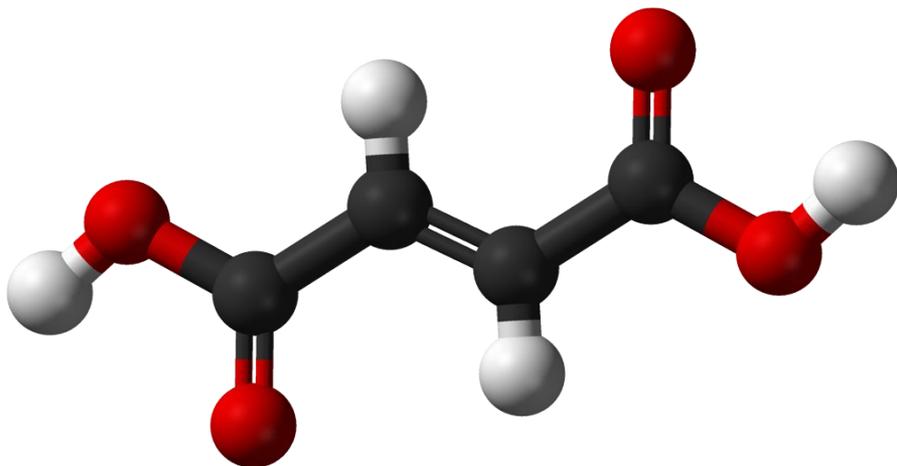


Непредельные дикарбоновые кислоты



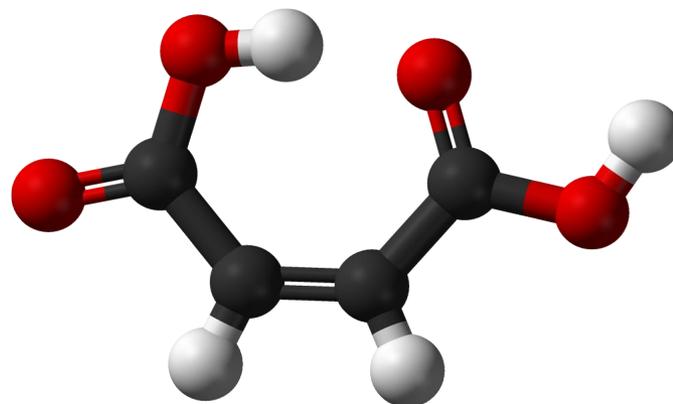
фумаровая кислота

Транс- бутендиовая

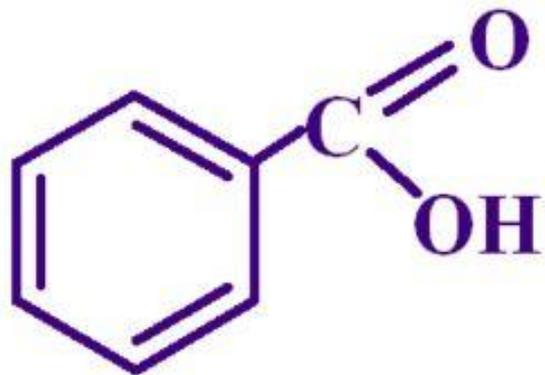


малеиновая кислота

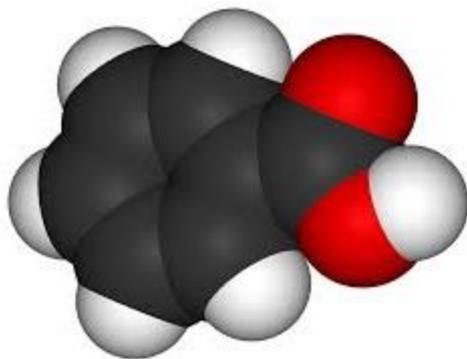
Цис-бутендиовая



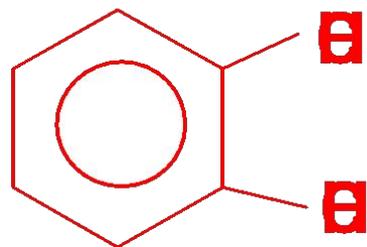
Ароматическая монокарбоновая кислота



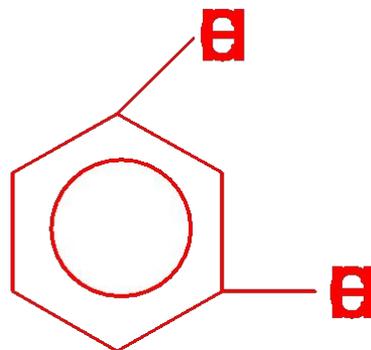
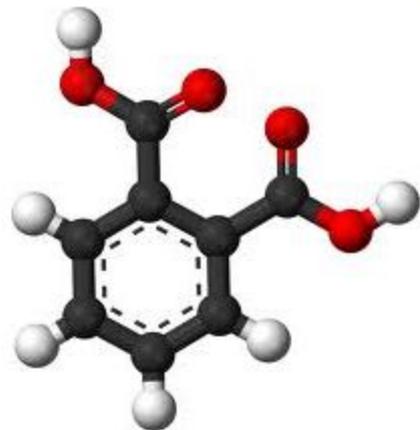
Бензойная кислота



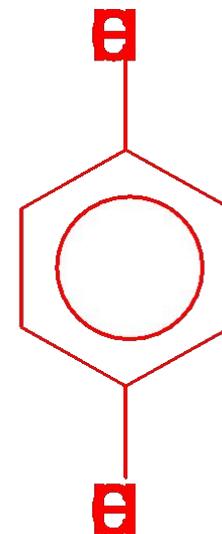
Ароматические дикарбоновые кислоты



о-фталевая кислота
1,2-бензолдикарбоновая



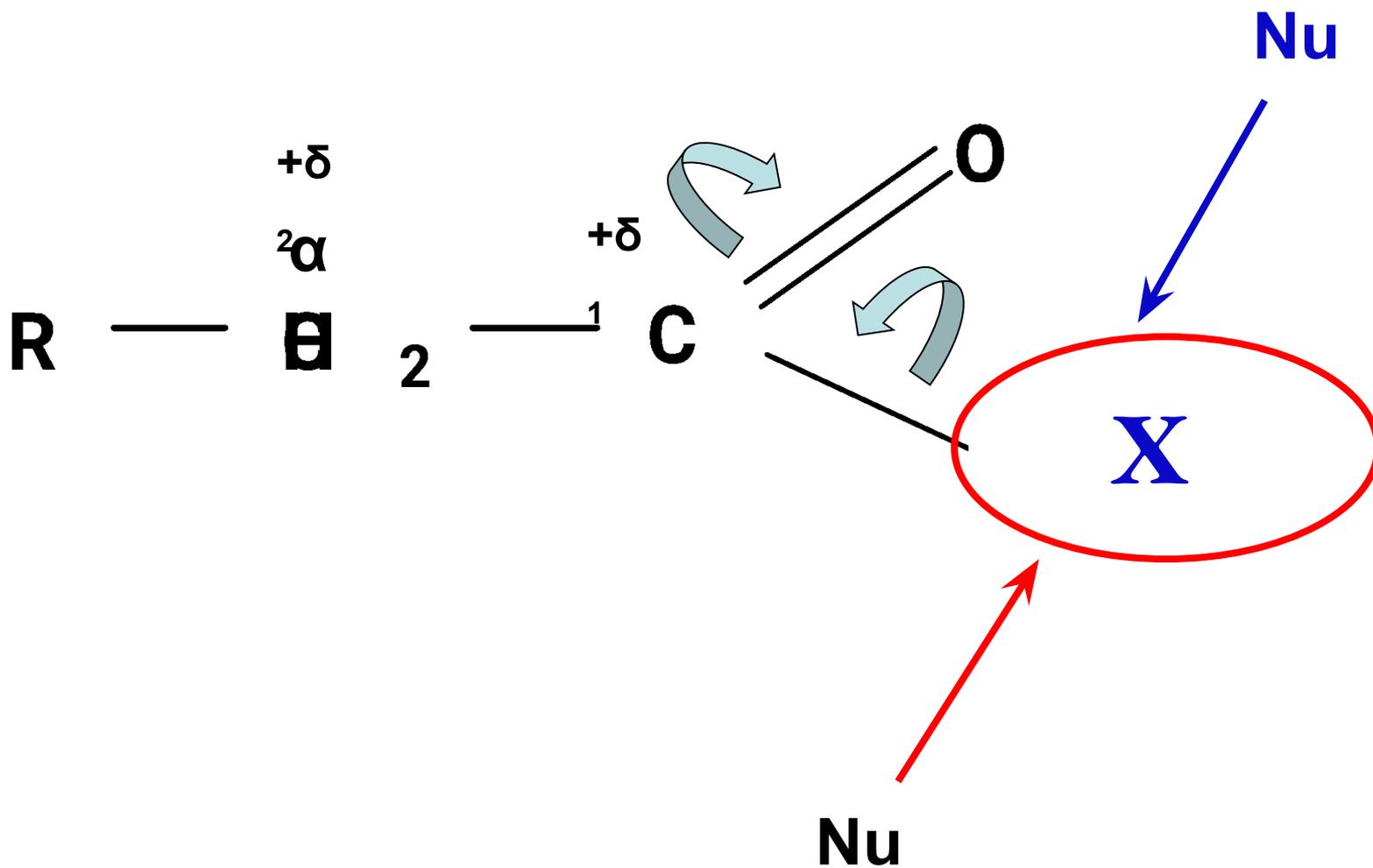
м-фталевая кислота
1,3-бензолдикарбоновая



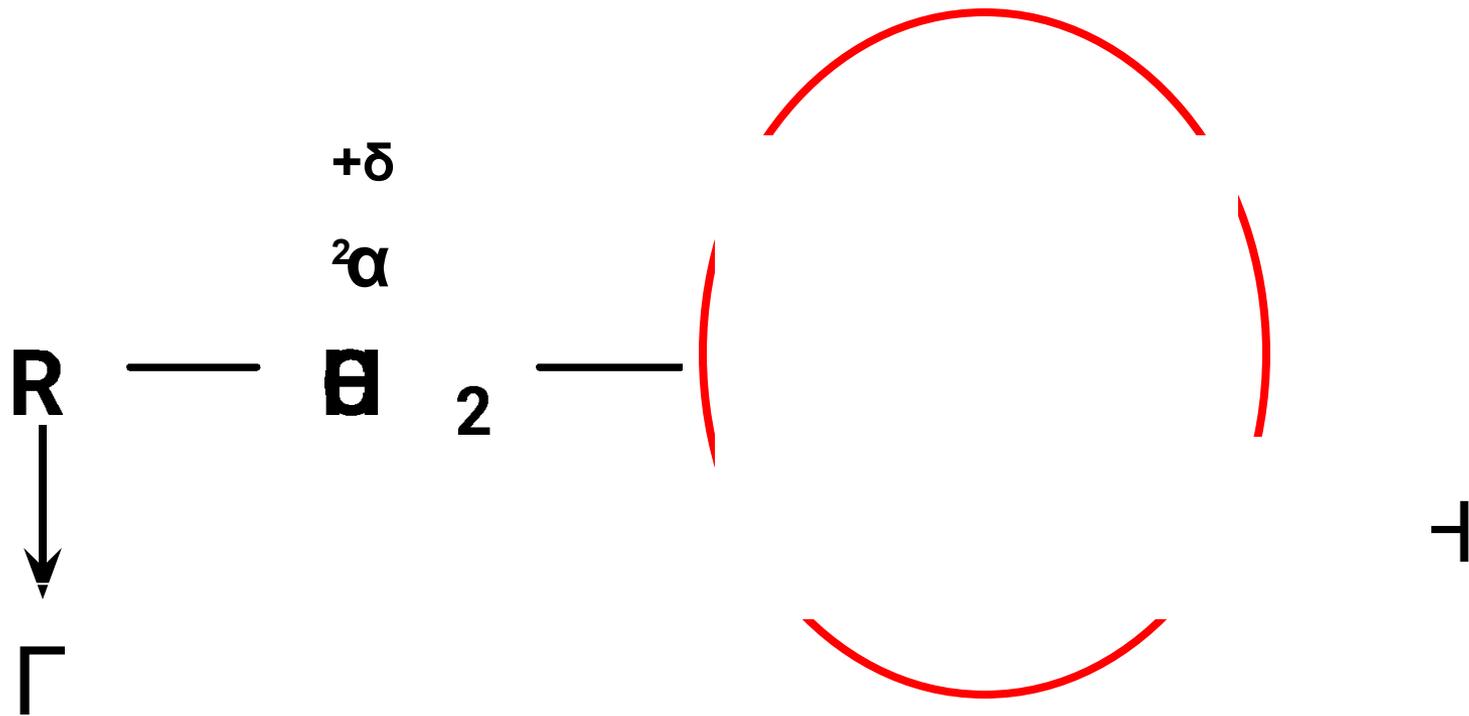
п-фталевая кислота
1,4-бензолдикарбоновая



ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

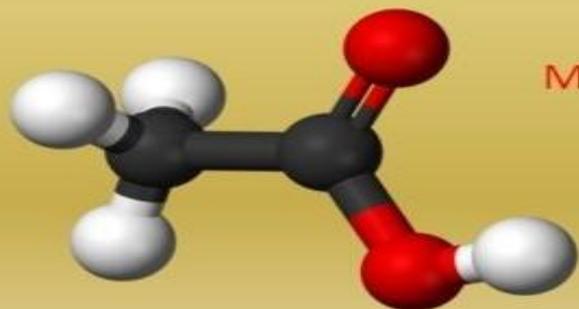


Декарбоксилирование в карбоновых кислотах



Природа химической связи в муравьиной кислоте

Строение родоначальника



Уксусная кислота

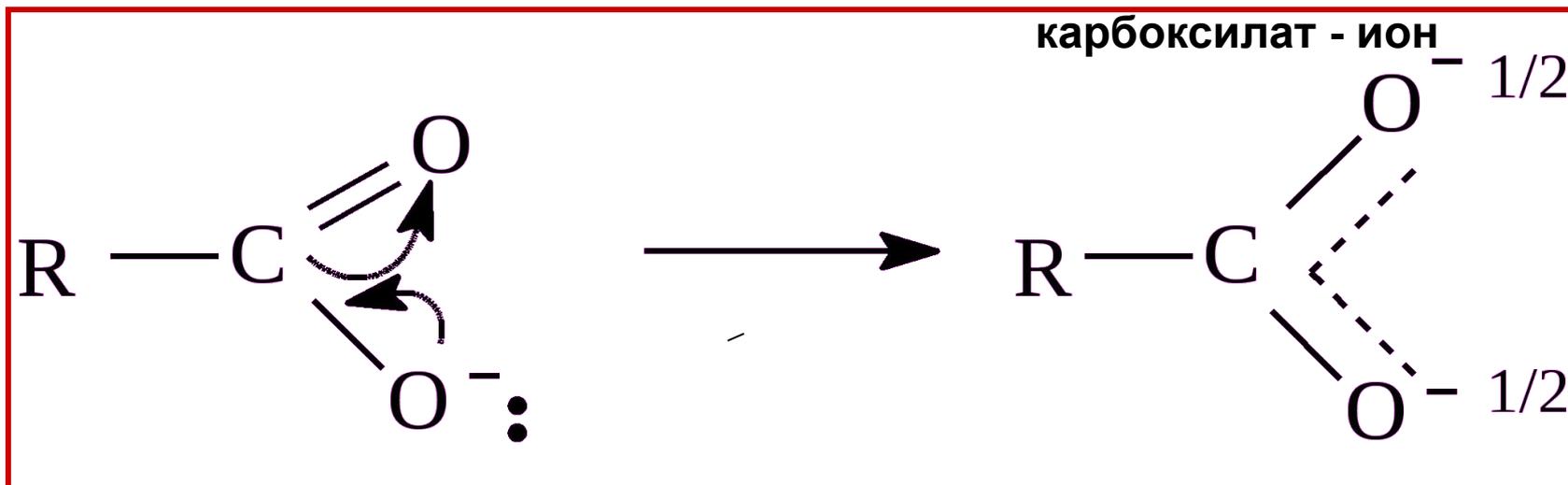
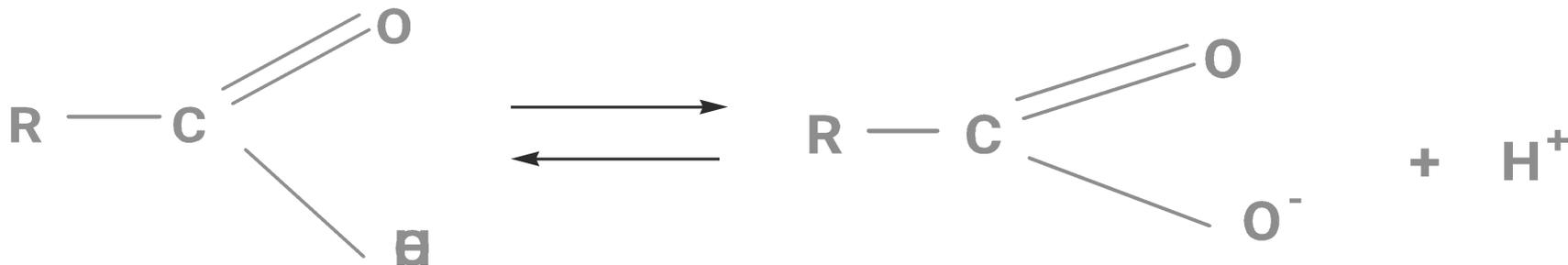
Большинство химических реакций карбоновых кислот можно разделить на 4 типа:

- I. Реакции, связанные с разрывом связи O-H - кислотные свойства, образование солей.**
- II. Реакции S_n – образование сложных эфиров, амидов, ангидридов и т.д .- функциональных производных карбоновых кислот**
- III. Реакции **декарбоксилирования** (потеря CO_2)**
- IV. Реакции с участием R (особенно по α -C атому)**

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Кислотные свойства

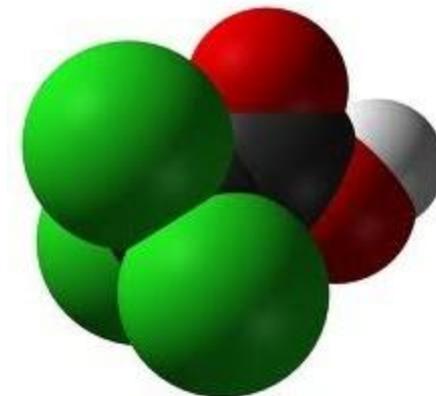
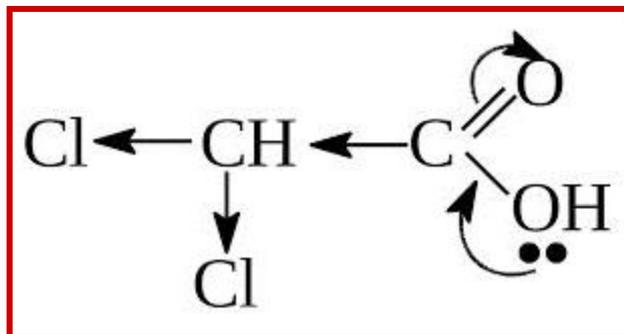
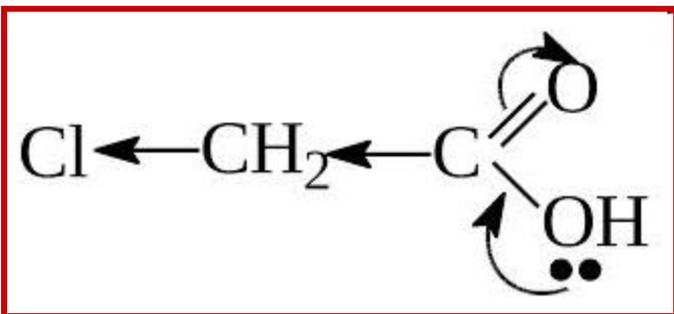
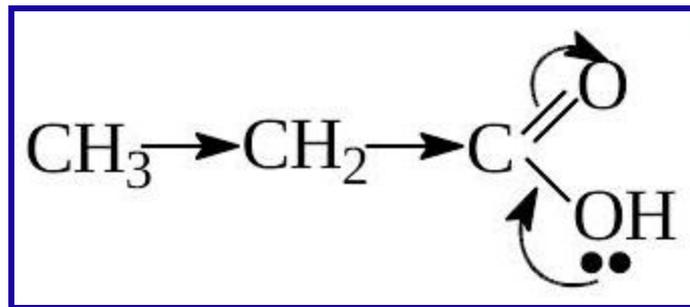
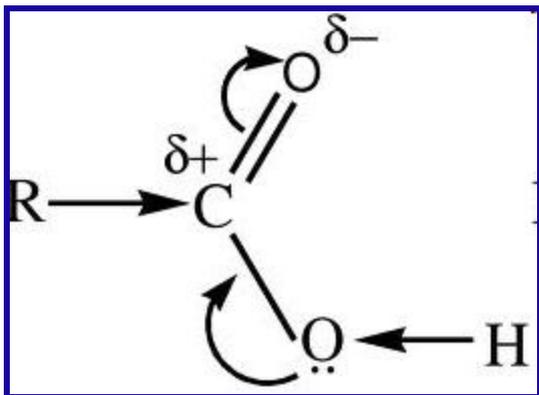
Карбоновые кислоты- слабые электролиты, но обладают более высокой кислотностью, чем спирты и фенолы



Причина более **высокой кислотности-образование** стабильного карбоксилат-иона: связи и заряды в нем выравнены.

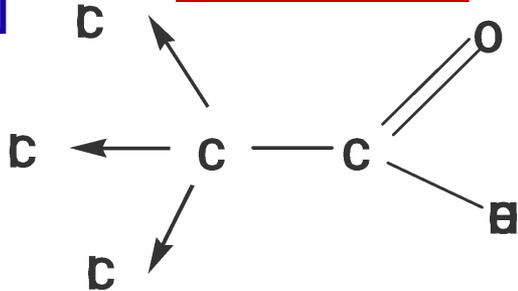
Кислотные свойства карбоновых кислот.

1. В монокарбоновых кислотах на кислотность влияют **заместители** в углеводородном радикале: **ЭА – усиливают**, **ЭД – ослабляют** кислотность.



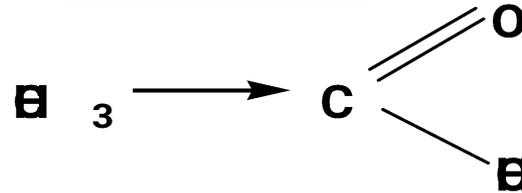
ЭА

- I эффект



>

+ I эффект



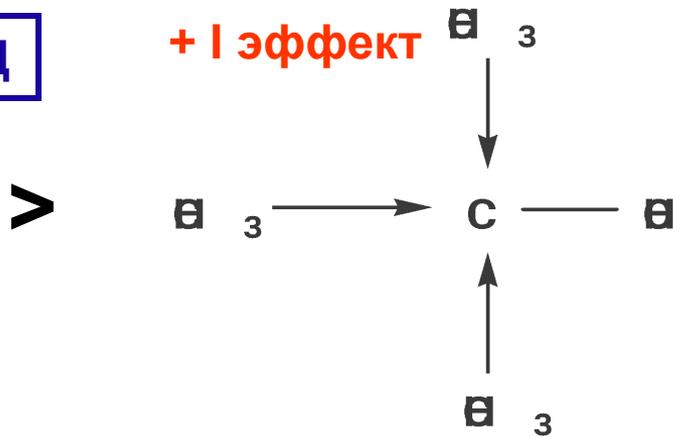
трихлоруксусная кислота $pK = 0,66$

уксусная кислота $pK = 4,75$



ЭД

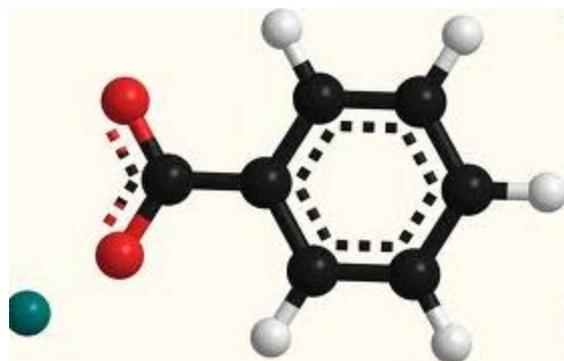
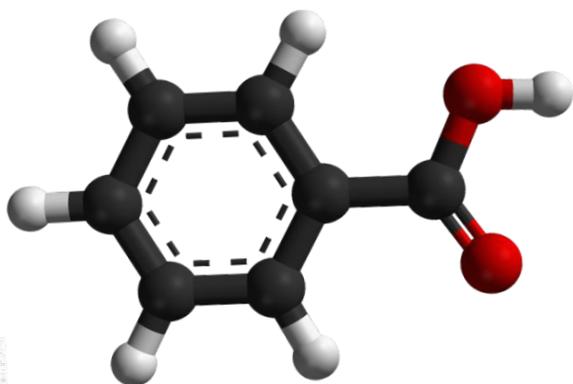
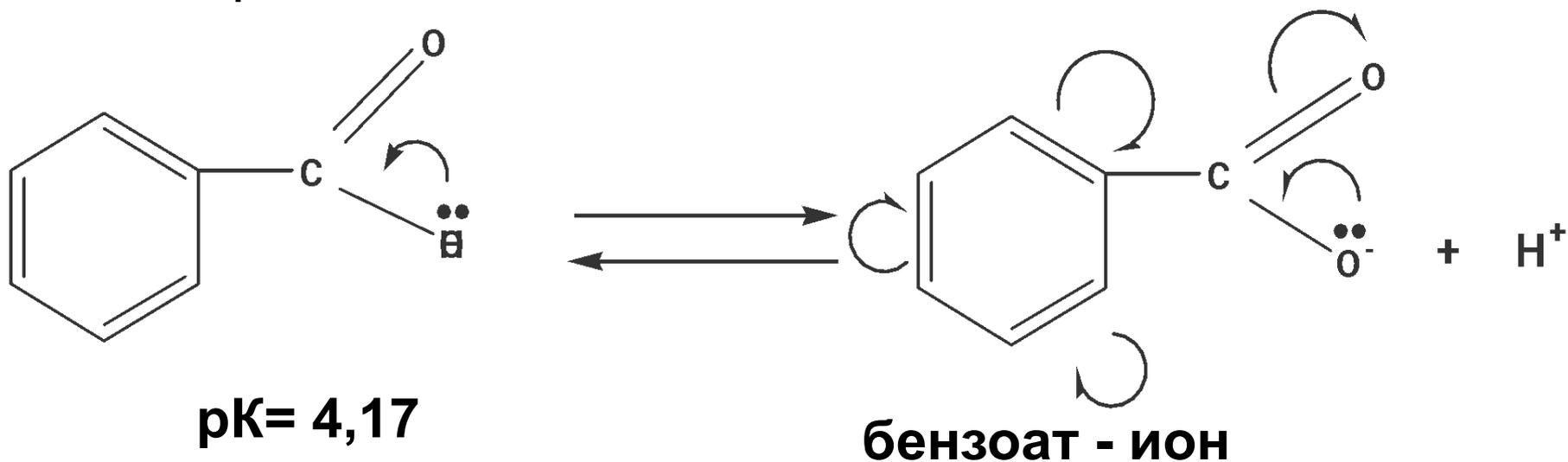
+ I эффект



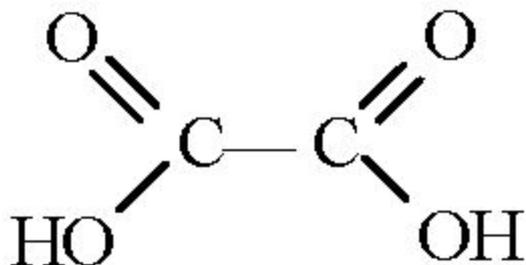
триметилуксусная кислота

$pK = 5,03$

2. **Ароматические** кислоты обладают **большими кислотными** свойствами, чем алифатические из-за участия **–COOH – группы в p – π сопряжении** с электронами бензольного кольца.



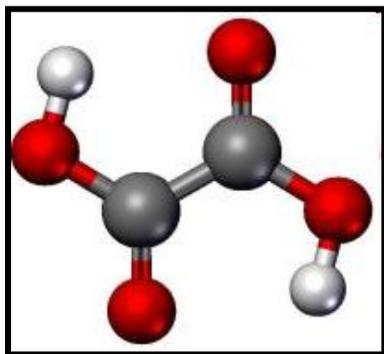
3. Дикарбоновые (двухосновные) кислоты более сильные, чем монокрбонные из-за влияния второй COOH группы



щавелевая кислота, этандиовая

2-ая COOH группа обладает $-I$ эффектом, увеличивает кислотность H в 1-ой COOH , по сравнению с CH_3COOH

$\text{pK} = 1,27$, ($\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$)



Щавелевая кислота



Щавелевая кислота накапливается, когда листья стареют, в молодых листьях ее не-много

Щавелевая кислота и ее соли токсичны

Оксалатные камни в почках



Пища, богатая оксалатами





Малоновая кислота,
пропандиовая

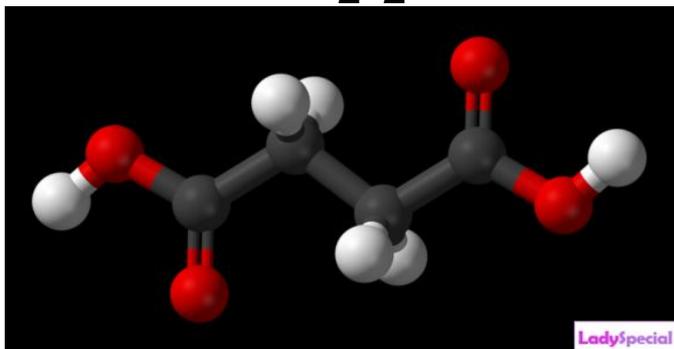


$pK=2,86$ кислотность **меньше**, чем у щавелевой кислоты, так как 2COOH группы **разделены**

Малоновая кислота участвует в синтезе барбитуратов



янтарная кислота, $pK=4,21$



- **Чем дальше COOH – группы друг от друга, тем меньше их взаимное влияние.**

Янтарная кислота оказывает мощное оздоровительное действие на организм



Получается в результате переработки натурального янтаря

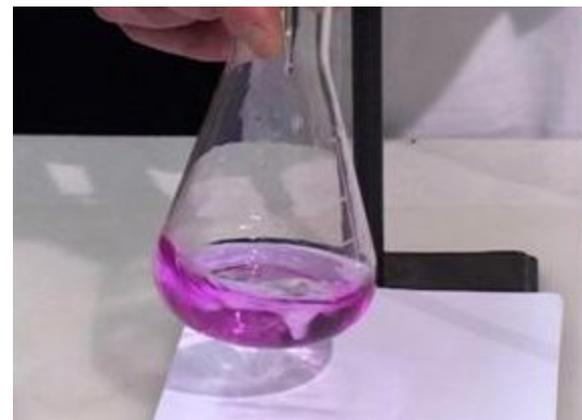
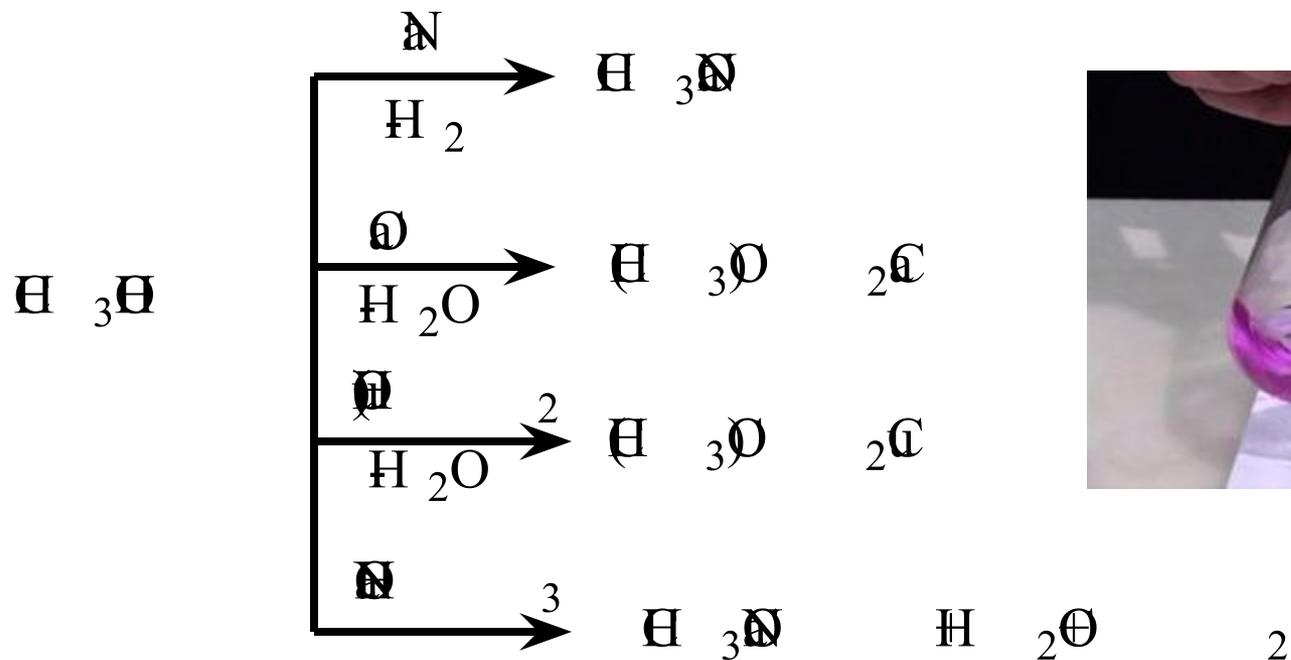
Содержится в небольших количествах- в сыре, кисломолочных продуктах и морепродуктах



Используется против старения кожи



Образование солей КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ



Ледяная уксусная кислота (концентрация близка к 100%)

Действие уксусной кислоты на биологические ткани зависит от ее концентрации. **Опасная концентрация - свыше 30%**



Безводная CH_3COOH при 15 С переходит в кристаллическое состояние, похожее на лед

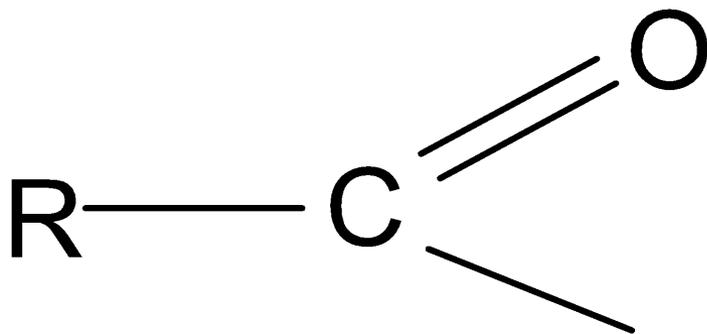


II. Реакции S_N – образование функциональных производных

При замещении группы OH в карбоновых кислотах образуются соединения с общей формулой



Все функциональные производные вступают в реакции S_N , превращаясь друг в друга.



Галогенангидрид

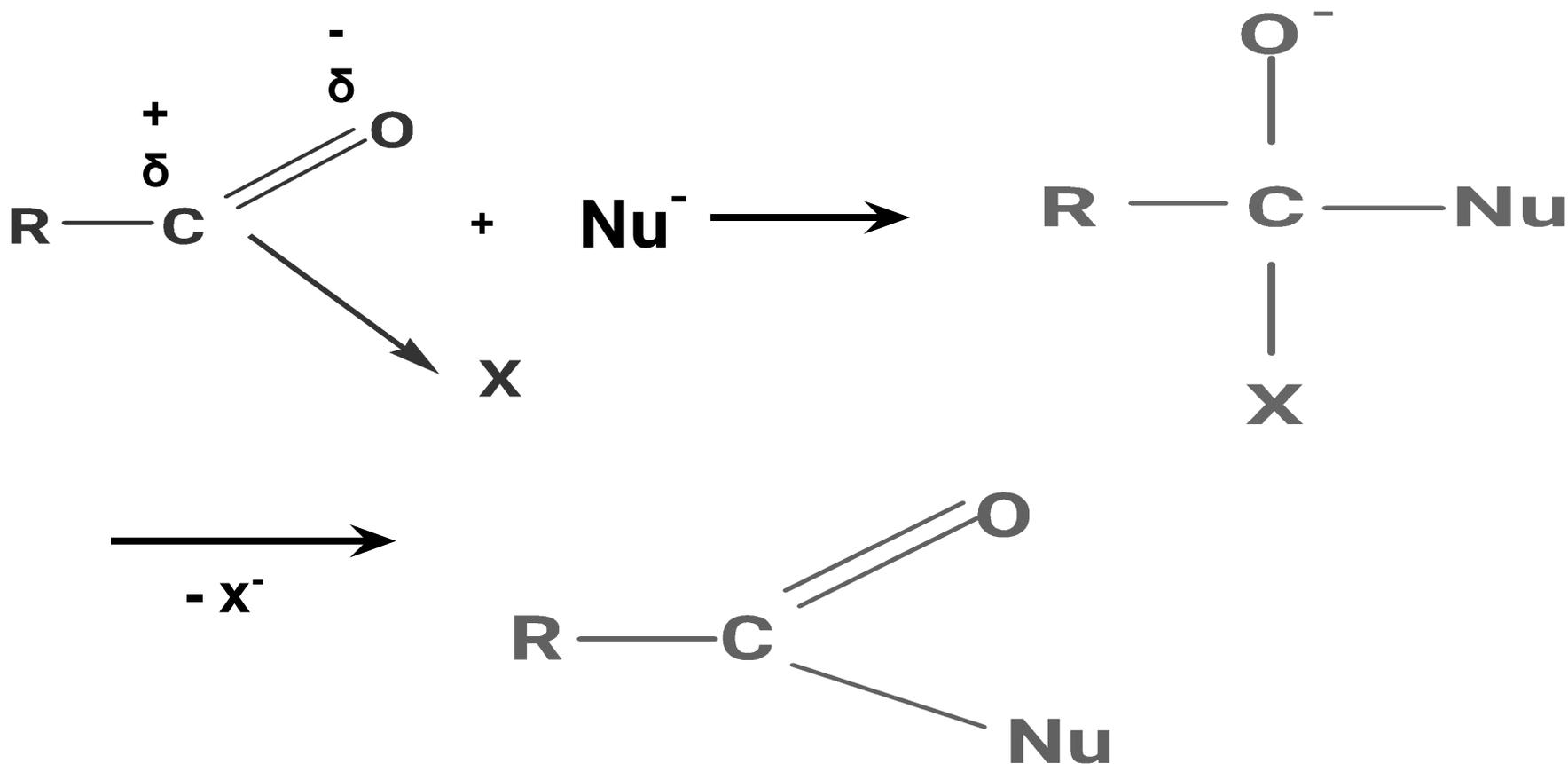
Сложный эфир

Ангидрид

Амид

Уреид

Общая схема механизма реакций нуклеофильного замещения S_N



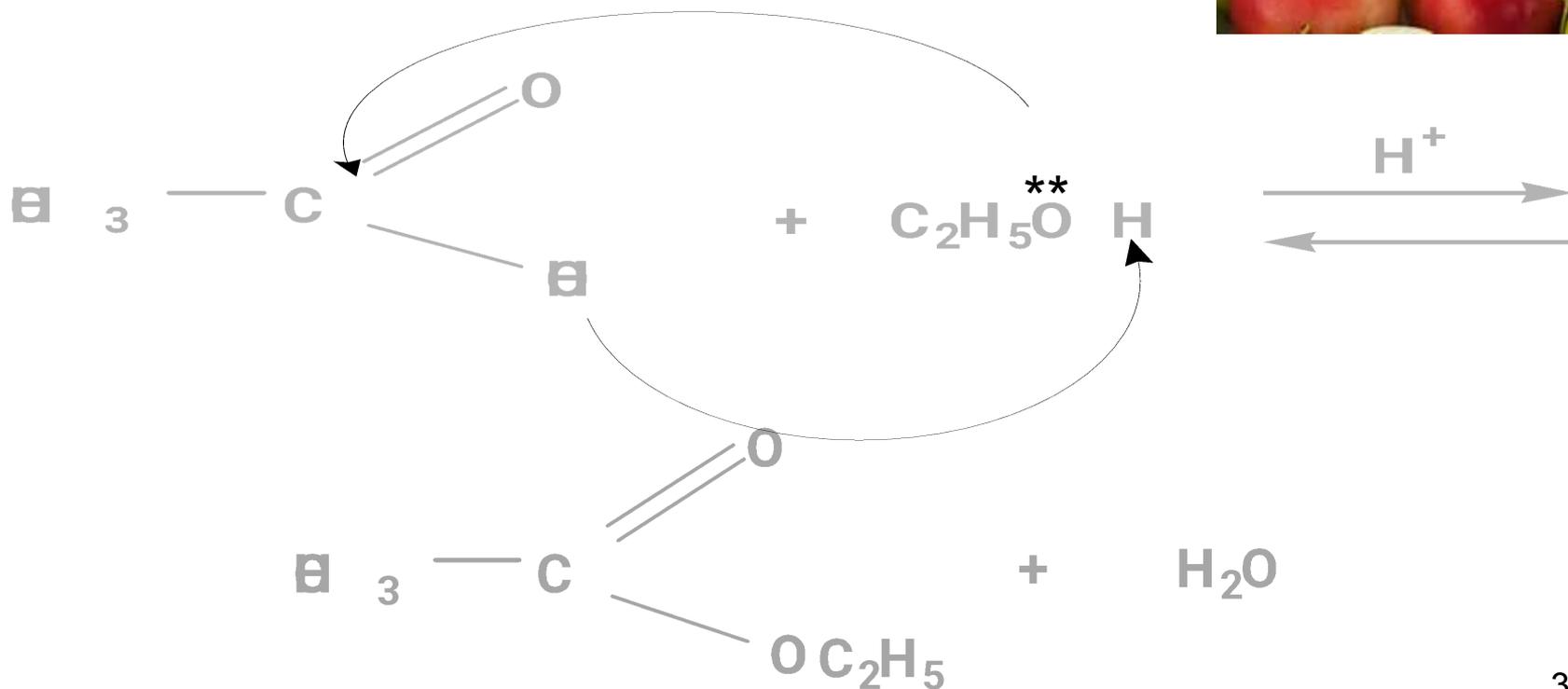
1. Сложные эфиры.

Образование сложных эфиров

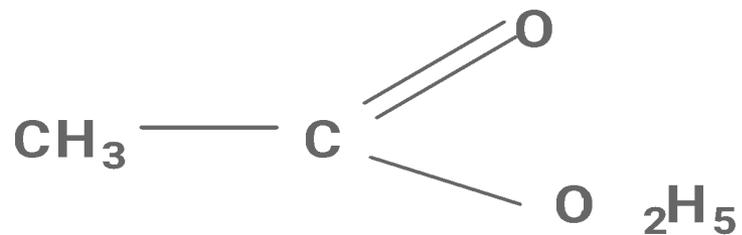
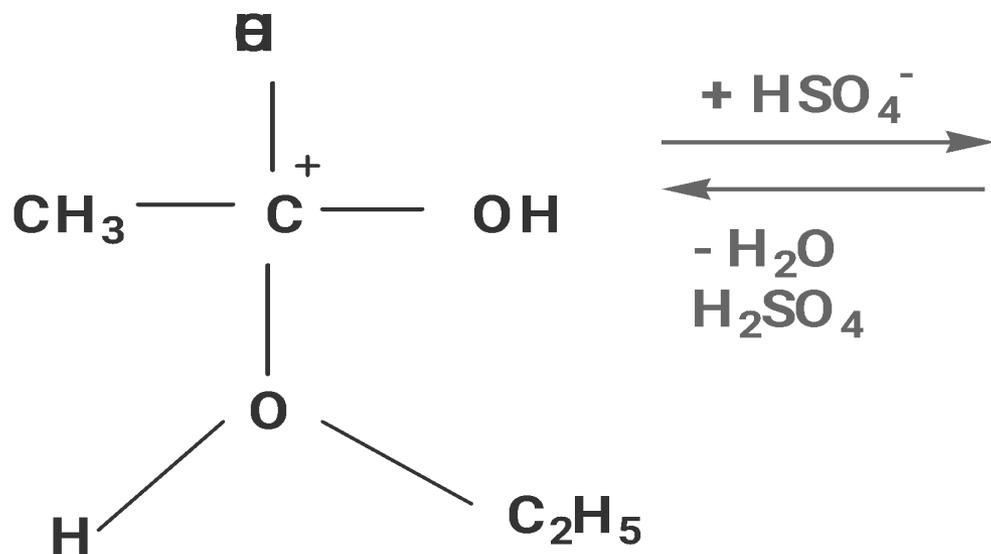
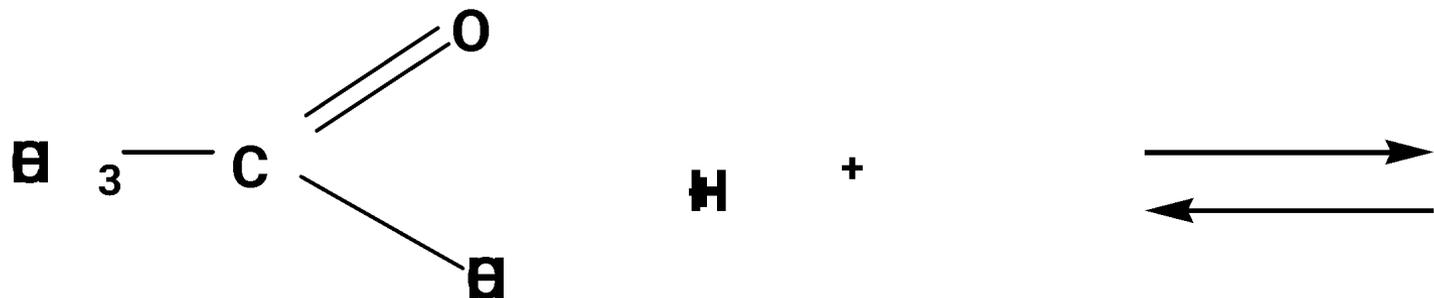
Образование сложных эфиров – реакция этерификации!

Реагент – спирты ROH (CH₃OH, C₂H₅OH и т.д.)

Условие – кислая среда, H⁺, реакция обратимая



Механизм реакции этерификации S_N

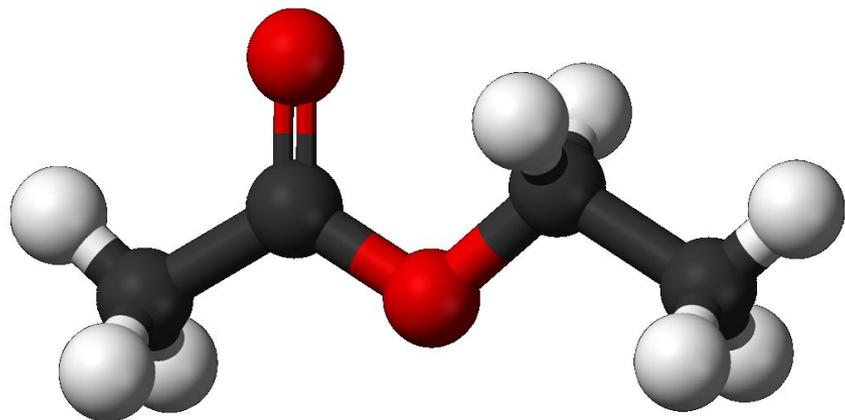
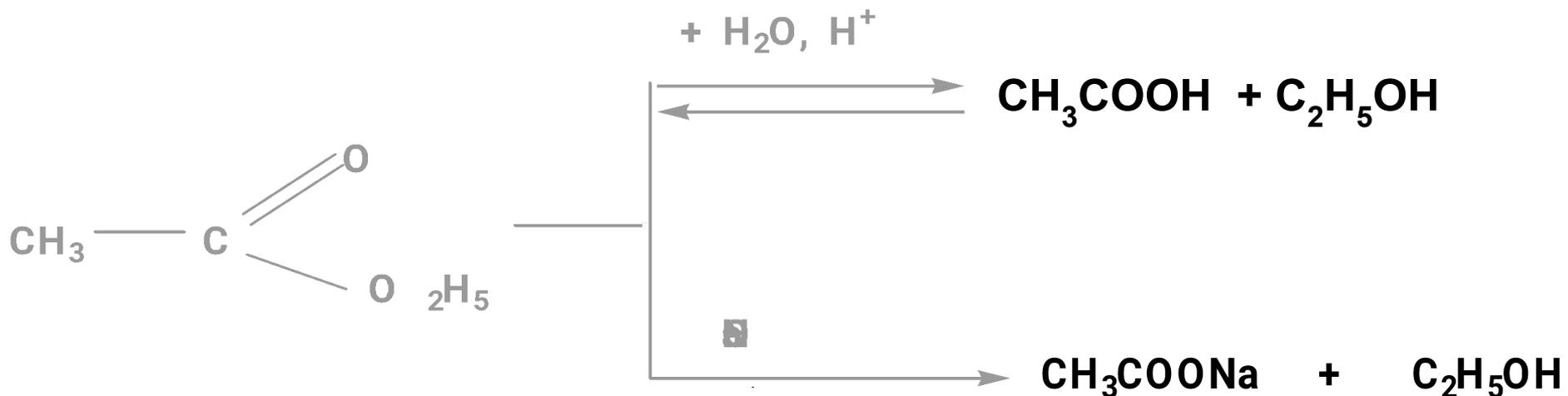


этилацетат

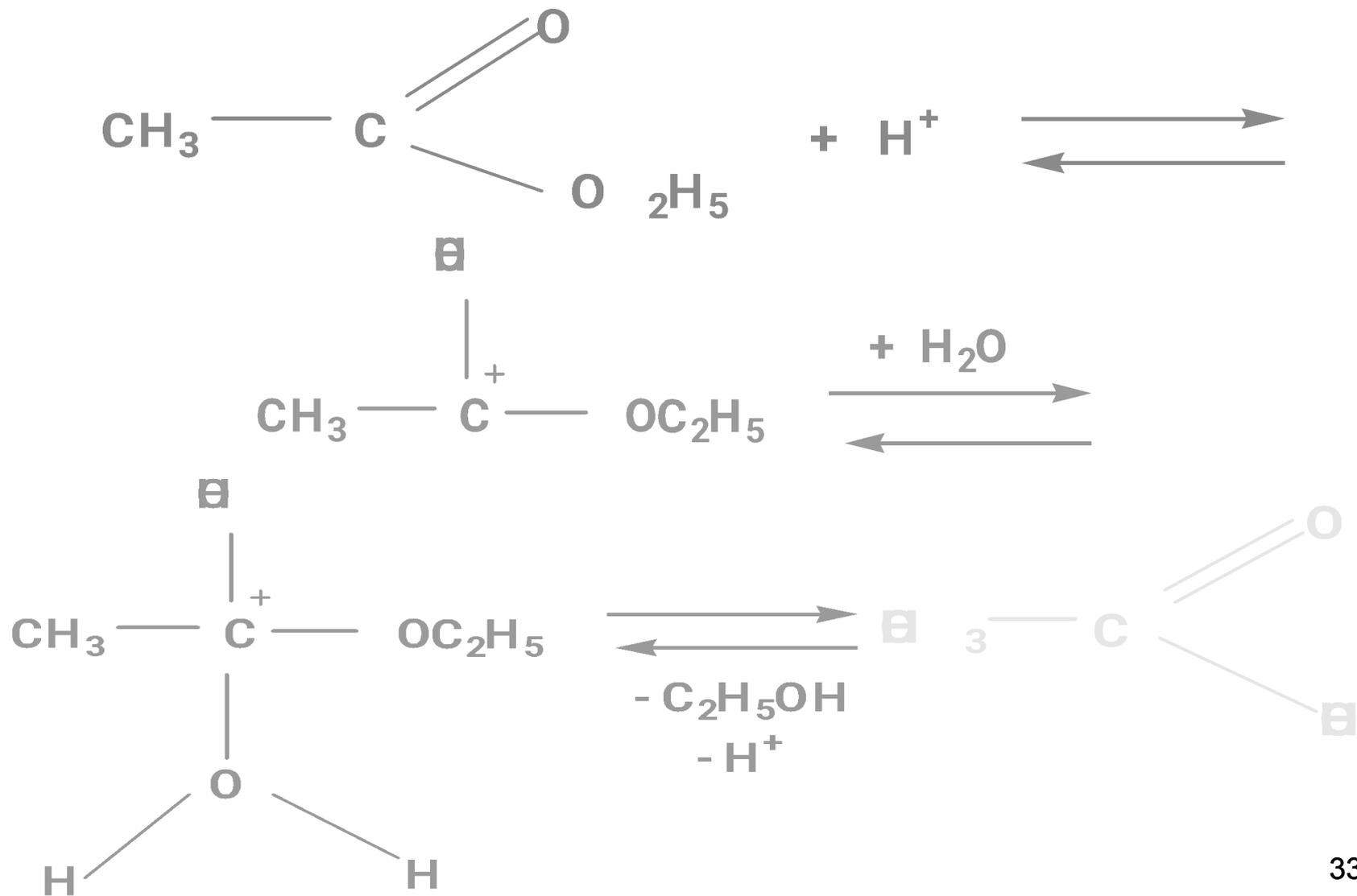
этилэтаноат



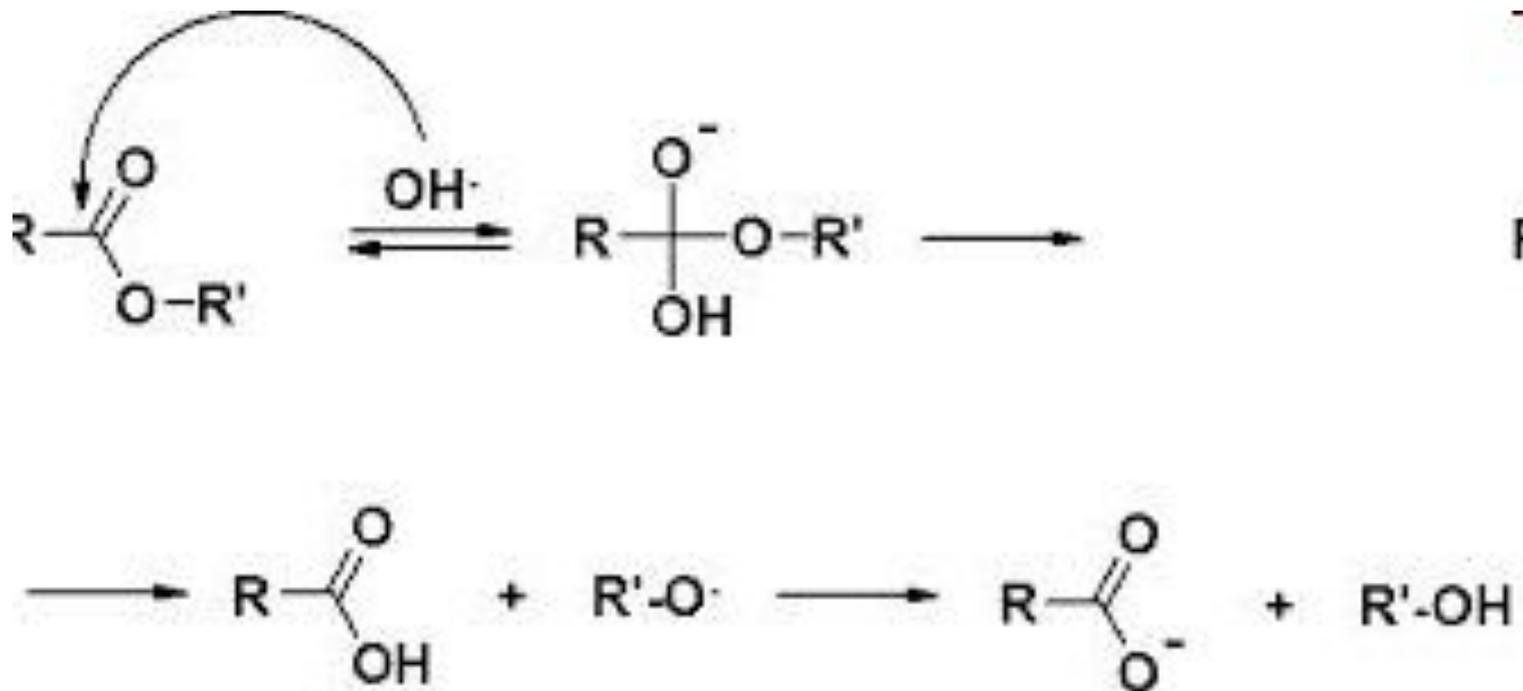
Гидролиз в кислой среде протекает обратимо,
в щелочной- необратимо. Причина необратимого гидролиза-
в образовании **стабильного карбоксилат-иона**



Механизм кислотного гидролиза



Механизм щелочного гидролиза

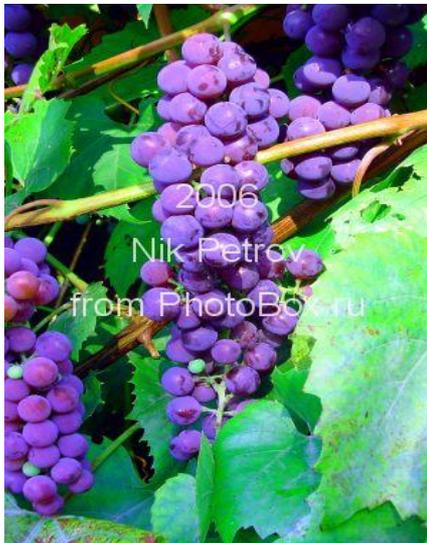
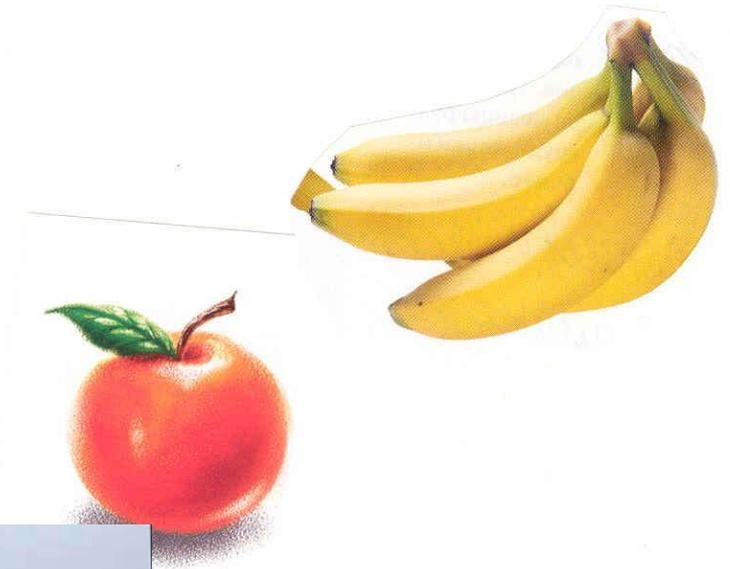


Причина **необратимости** гидролиза в щелочной среде
 - образование **стабильного карбоксилат – иона**.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ в природе и нашей жизни

Распространены в живой природе – входят в состав цветов, ягод, фруктов, определяя аромат.

пентилацетат – банановый
этилбутират – абрикосовый
бензилацетат – жасминовый
этилбутаноат- ананасовый



Когда число атомов С в исходных карбоновой кислоте и спирте не превышает **6–8**, соответствующие сложные эфиры представляют собой бесцветные маслянистые жидкости, чаще всего с **фруктовым запахом**. Они составляют группу **фруктовых эфиров**.

Бутилацетат-
грушевый аромат



Метилбутират-
яблочный



Этилизовалерат-
малиновый

Если в образовании сложного эфира участвует ароматический спирт (содержащий ароматическое ядро), то такие соединения обладают, как правило, **цветочным запахом**.

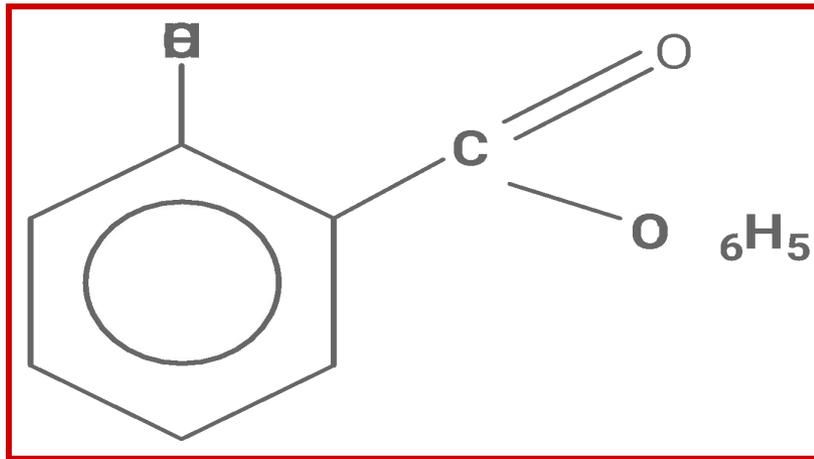


Бензилацетат-жасминовый

Некоторые из них вначале были выделены из растений, а позже синтезированы **искусственно**.



Многие **лекарственные препараты** – это сложные эфиры.



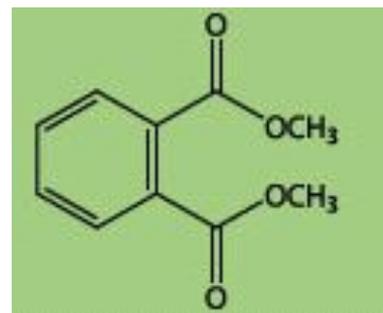
фенилсалицилат
салол



Диметилфталаты-сложные эфиры о-фталевой КИСЛОТЫ.



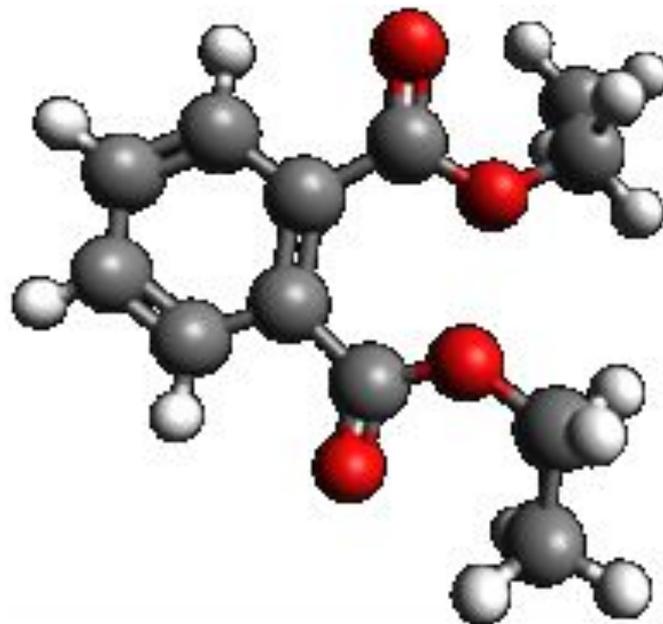
спасают от клеща



спасают от комаров
(репелленты)

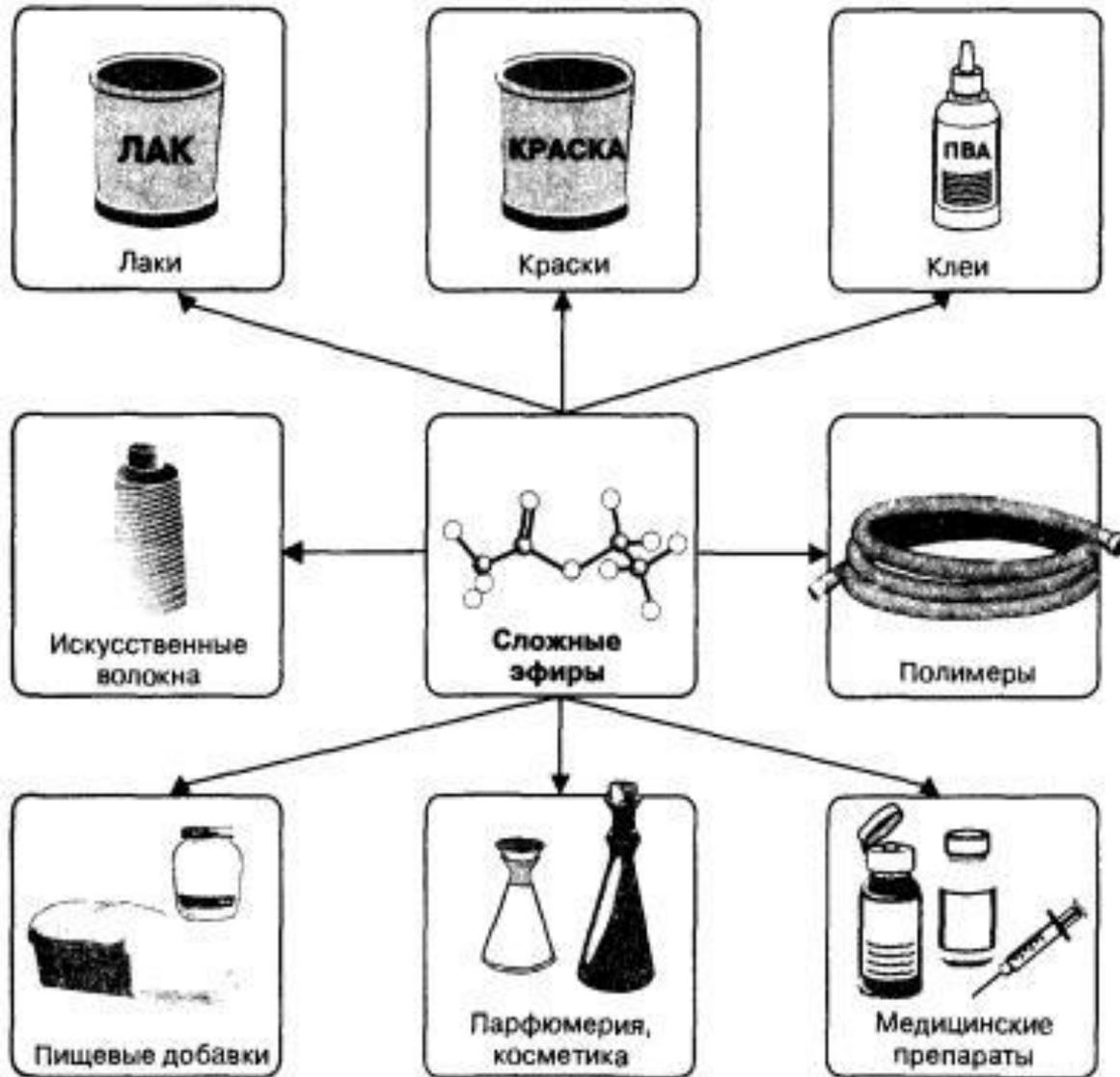


Но фталаты – вредные составляющие косметических средств



SAFE FOR CHILDREN
NON TOXIC MATERIAL
PHTHALATE
FREE

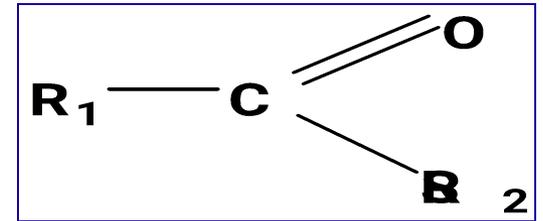
Применение сложных эфиров



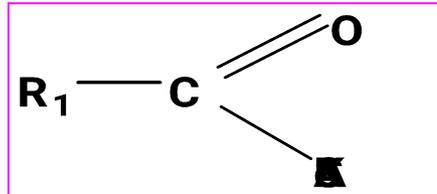
2. Тиоэфиры. Образование тиоэфиров.

Реакции карбоновых кислот могут проходить с **R – SH**- тиолами, в результате чего образуются **тиоэфиры**.

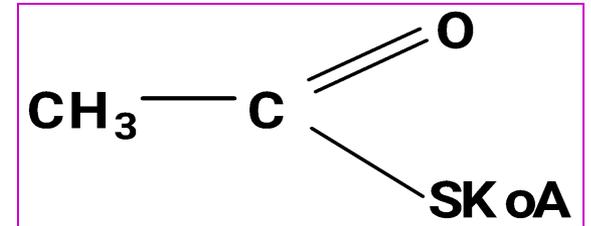
Они играют важную роль в метаболизме.



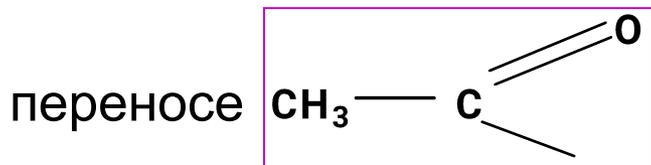
Карбоновые кислоты ацилируют **CoA SH** с образованием тиоэфиров



Наиболее важный из них ацетилкофермент А

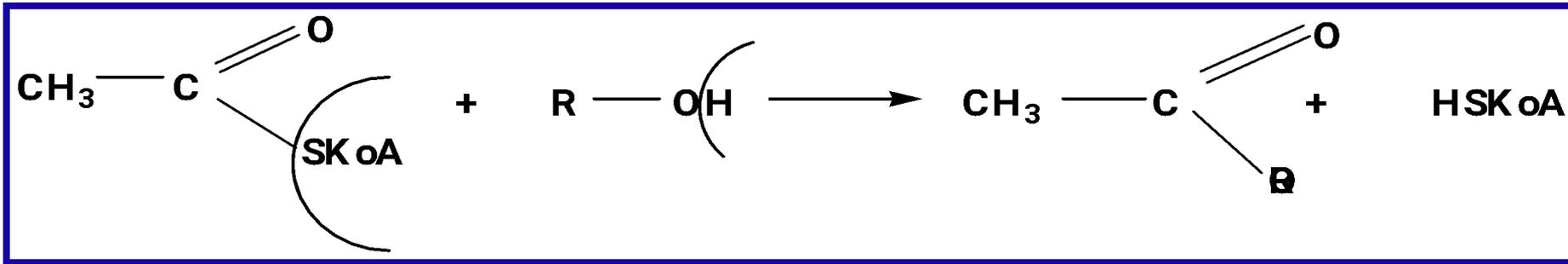


Он называется коферментом ацетилирования, так как участвует в

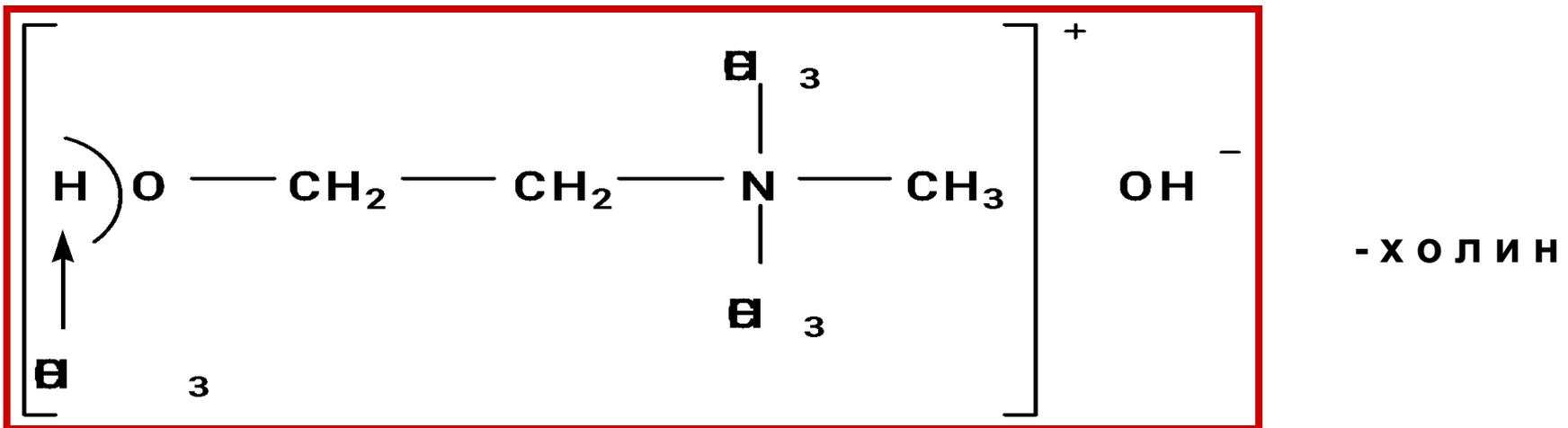


на спирты, амины.

НАПРИМЕР:



В организме таким образом превращается **холин в ацетилхолин**



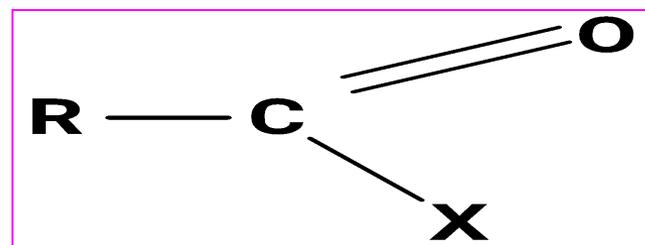
С помощью КоА производится биосинтез **жирных кислот, гормонов, а в некоторых микроорганизмах- антибиотиков.**

3. Галогенангидриды.

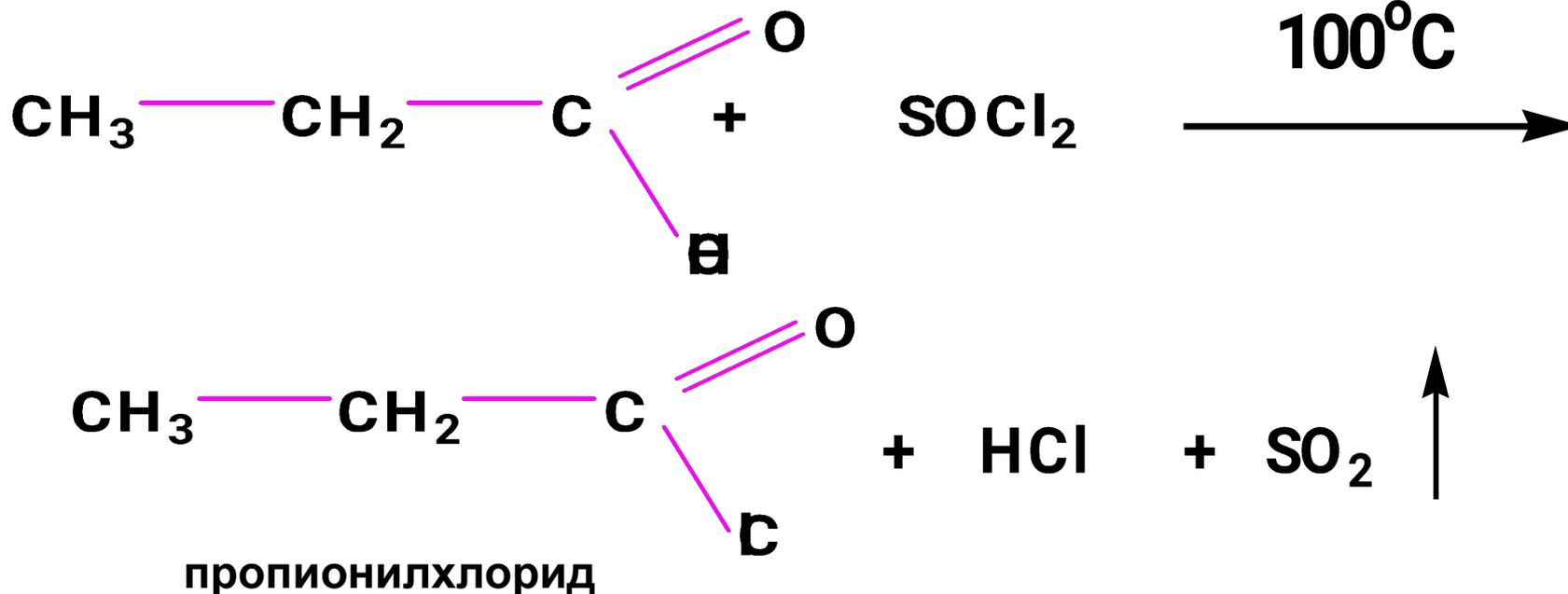
Образование галогенангидридов.

Получаются при действии на карбоновые кислоты PCl_5 , SOCl_2 , PBr_3 — сильно полярных реагентов

HCl с карбоновыми кислотами не взаимодействует!



X - галоген



Хлорангидриды или ацилхлориды простых карбоновых кислот – жидкости, часто лакриматоры (вызывают слёзы).

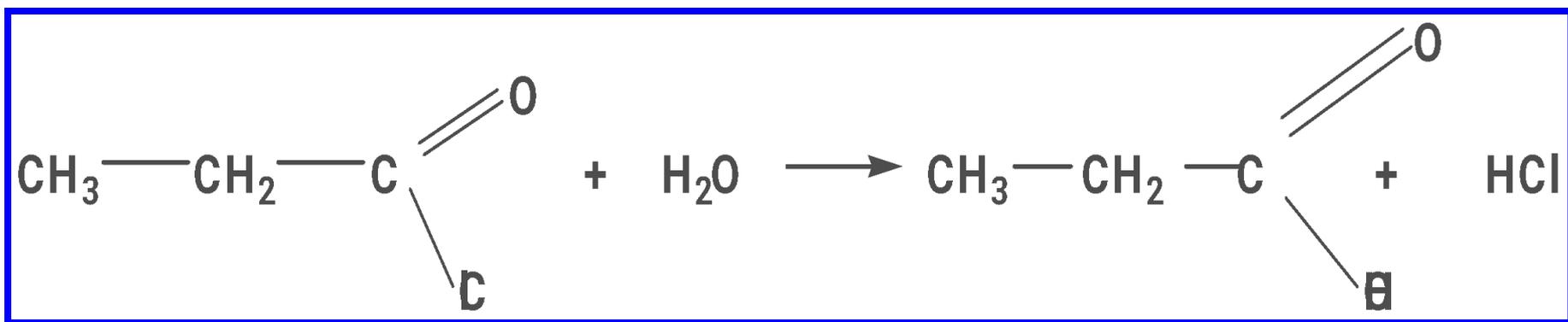


**Хлорангидрид
уксусной кислоты**



Свойства и значение галогенангидридов

- 1) ГИДРОЛИЗ (необратим) – энергично взаимодействуют с водой (это необходимо учитывать при хранении реактивов).

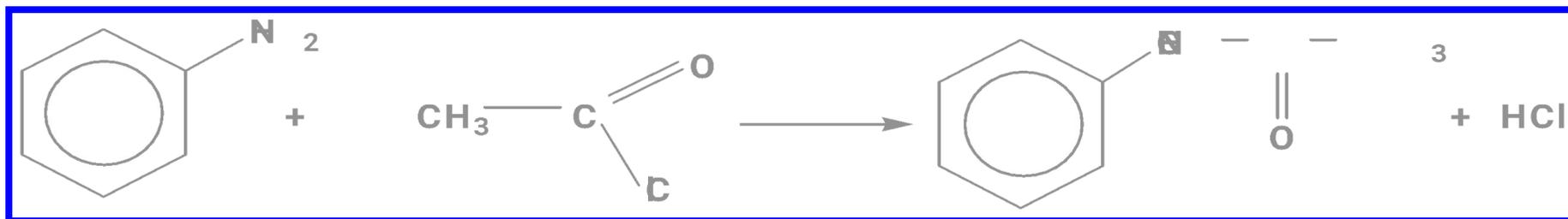


Ацилхлориды проявляют лакриматорные свойства из-за гидролиза до HCl и карбоновой кислоты, который происходит на слизистых оболочках глаз и дыхательных путей

2) Участие в реакциях ацилирования (введение RCO)

а) в ароматическое кольцо

б) в амины и аминокислоты для защиты NH_2

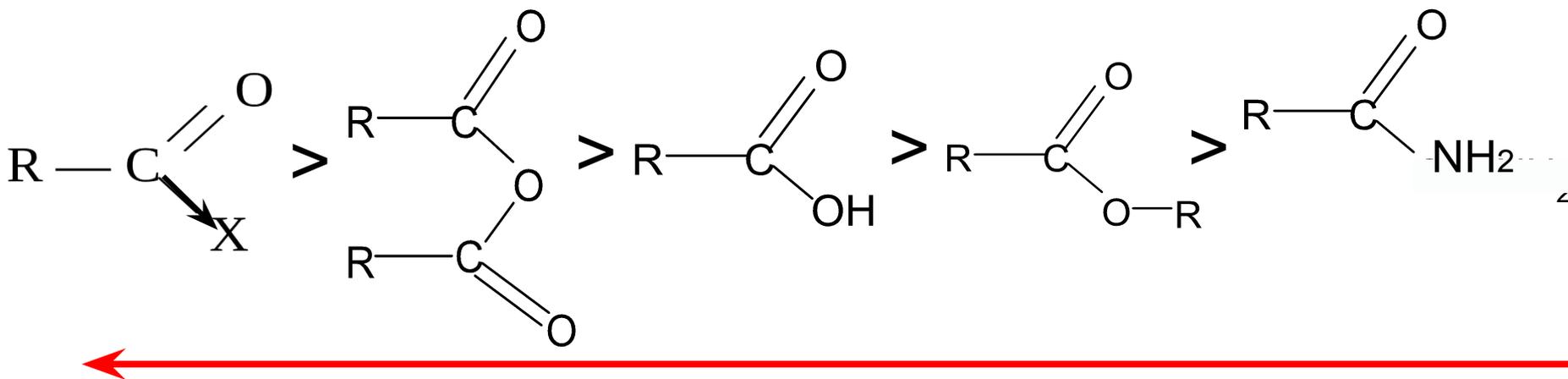


ацетанилид

Амин превратился в амид и потерял свои основные свойства

Галогенангидриды обладают самой **большой ацилирующей способностью** среди **функциональных производных карбоновых кислот!**

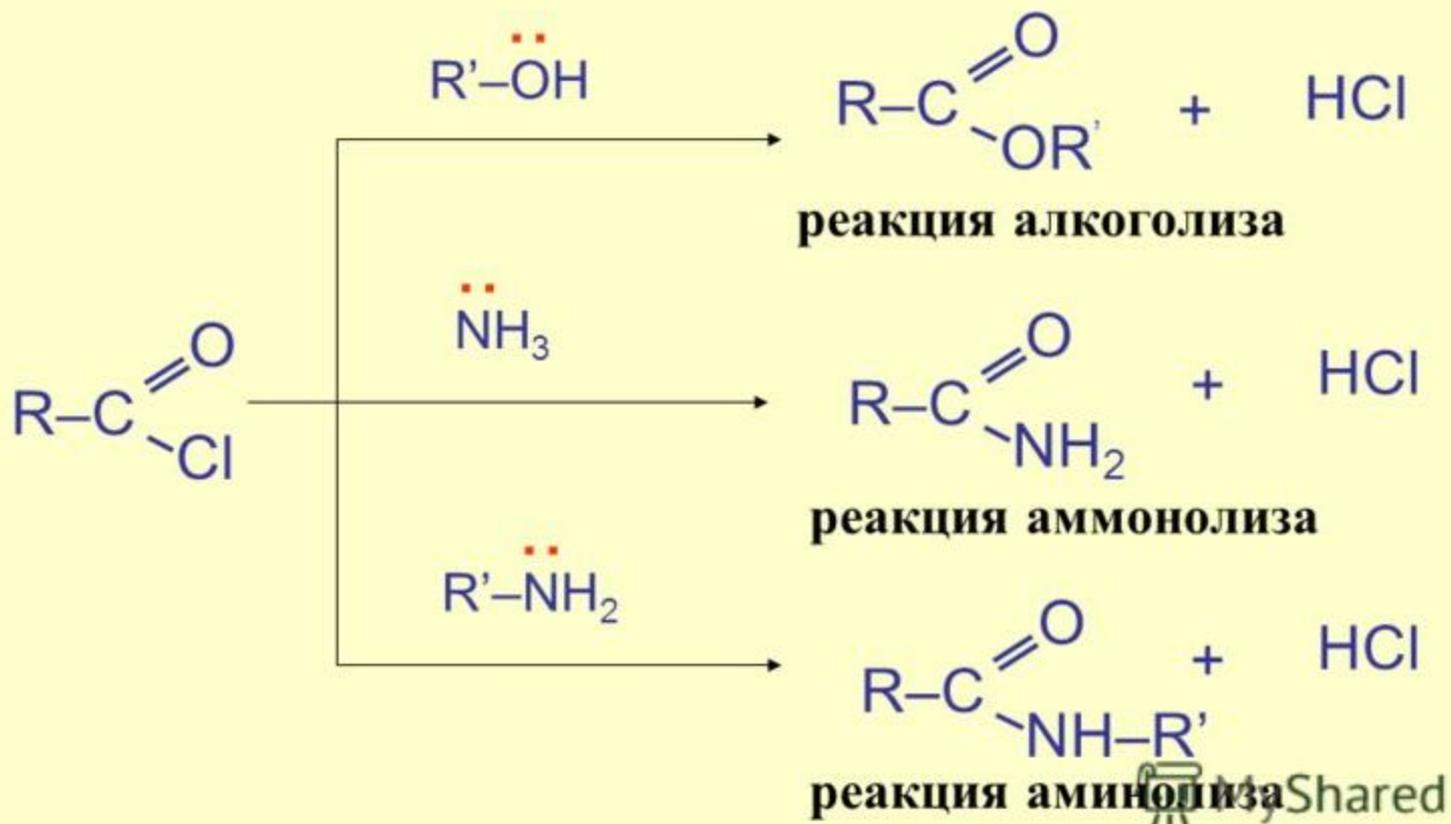
Ряд по убыванию ацилирующей способности (по реакционной способности в реакциях S_N)



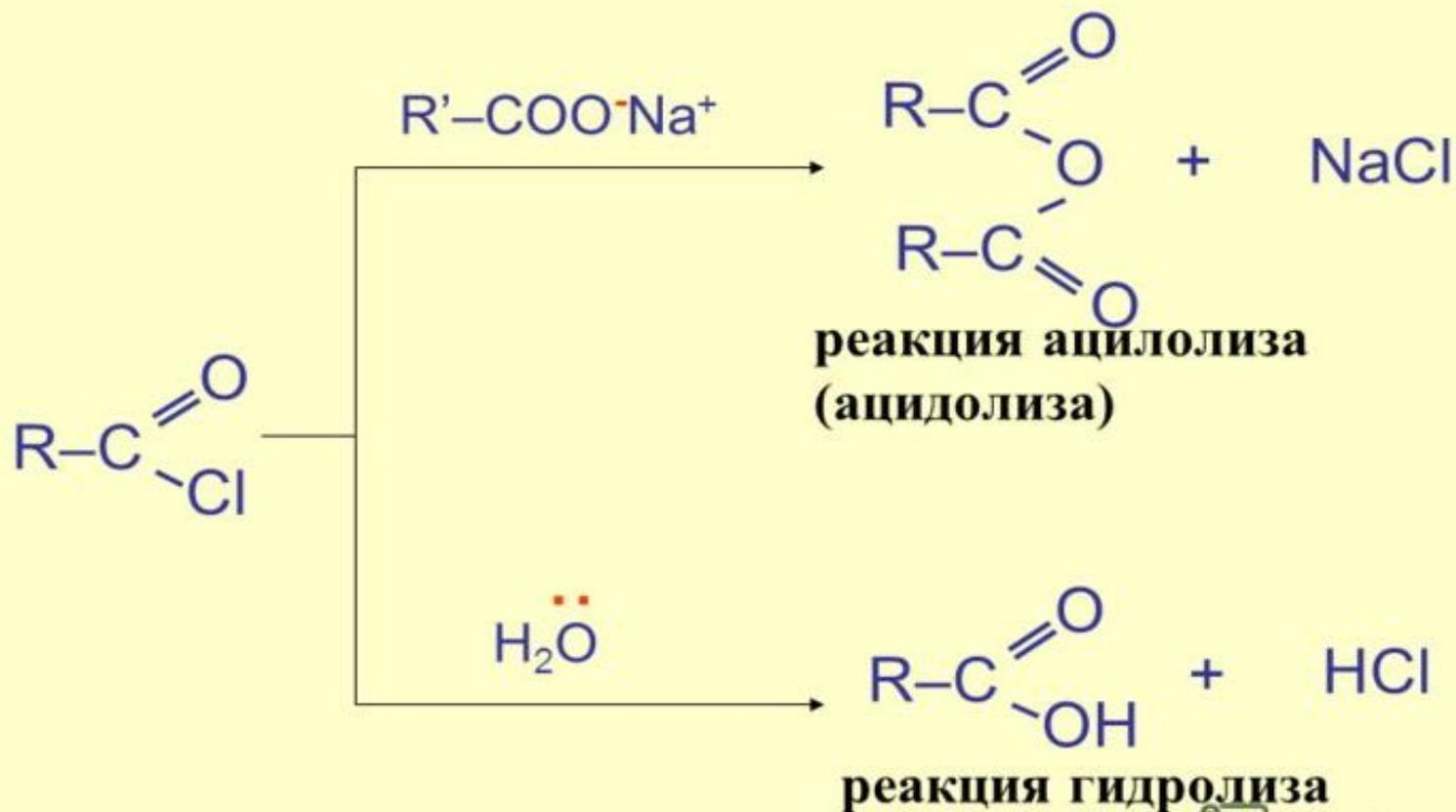
Максимальная
ацилирующая
способность

Минимальная
ацилирующая
способность

Свойства хлорангидридов кислот



Свойства хлорангидридов кислот



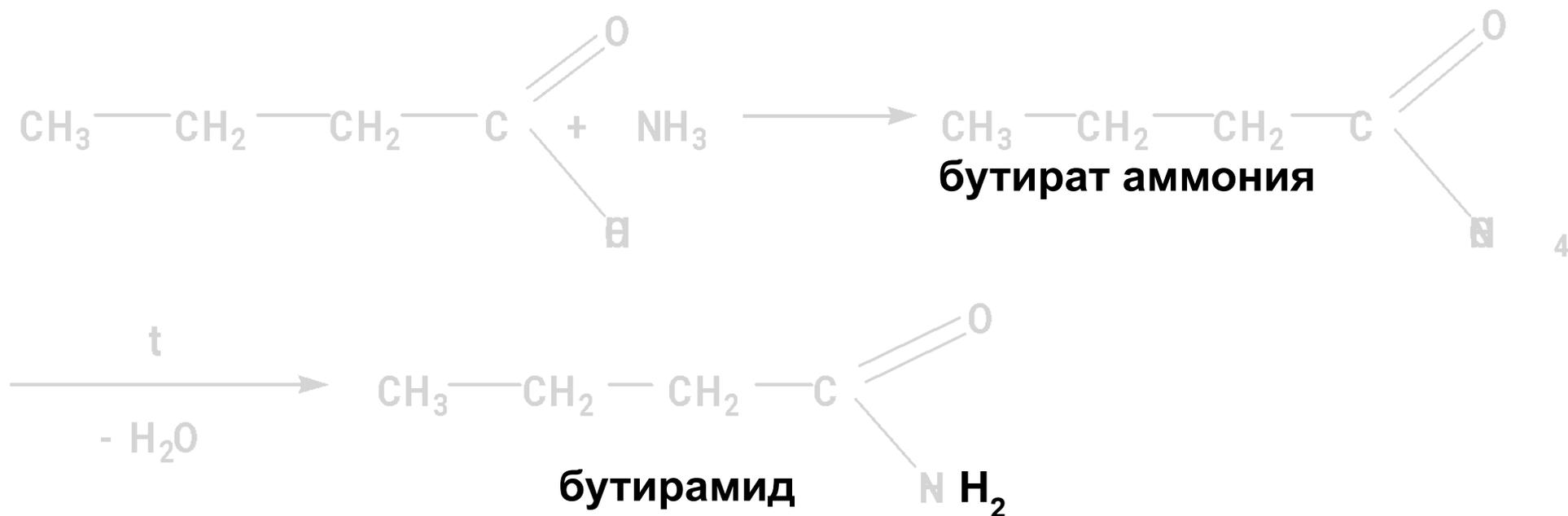
4. Амиды.

Образование амидов.

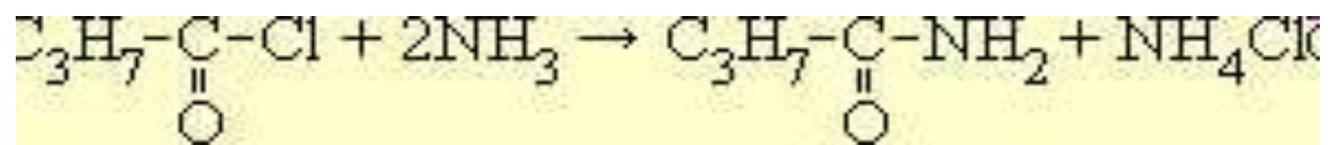
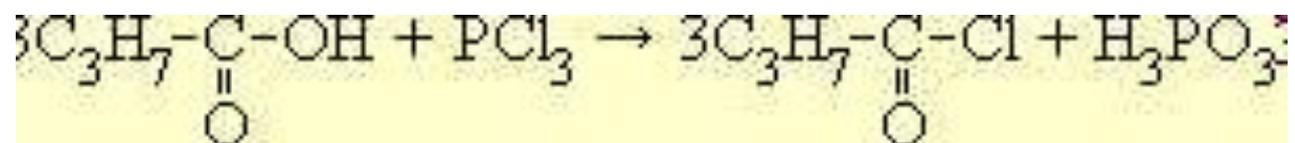
1 способ получения амидов - карбоновая кислота + NH₃

Сначала образуется бутират аммония (аммонийная соль).

Затем при нагревании отщепляется вода

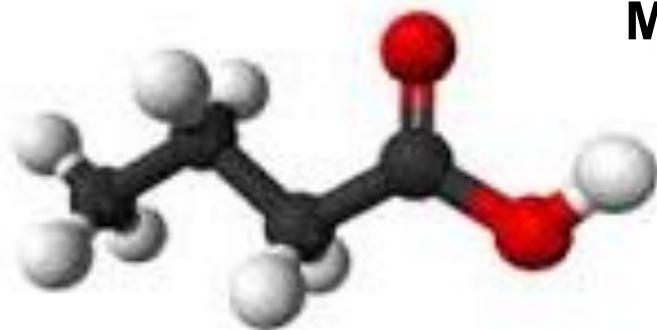


2 способ получения амидов - ацилирование аммиака
(аминирование ацилхлоридов)

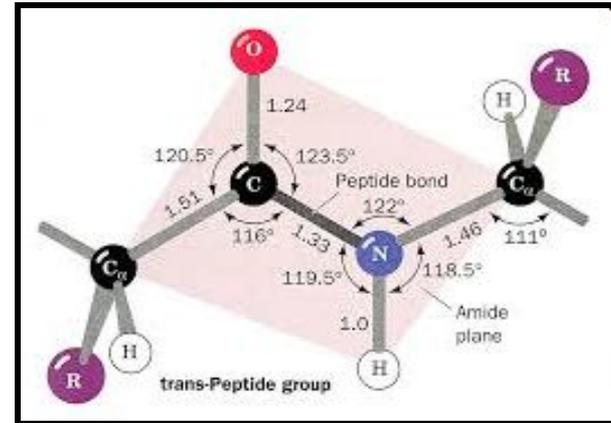
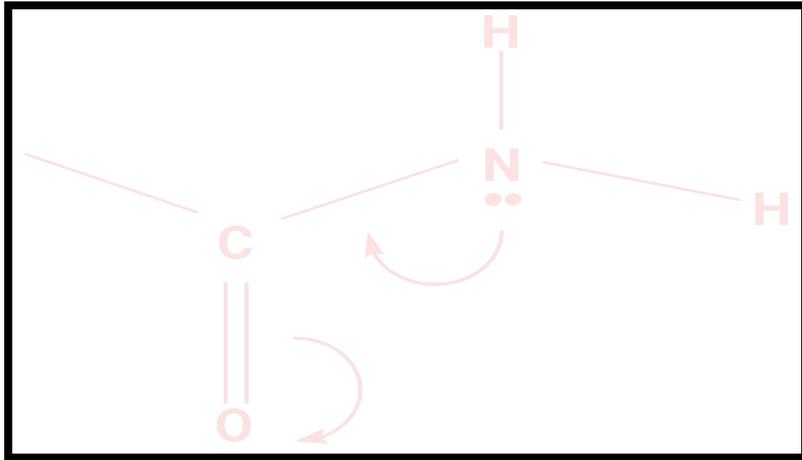


бутирамид

Масляная кислота



Амиды содержат амидную группировку, которая встречается в пептидах и белках!



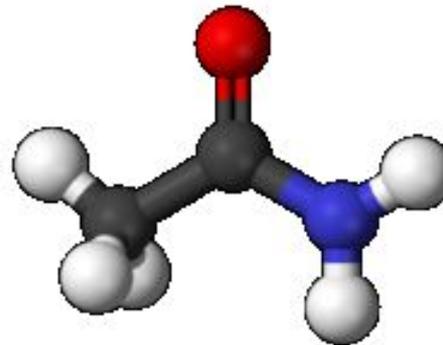
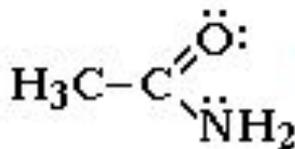
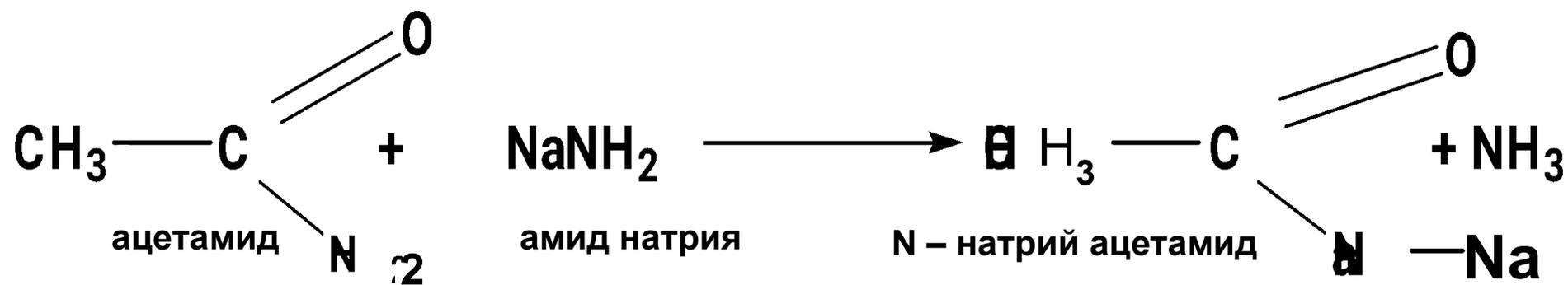
За счет **$p - \pi$ сопряжения** неподеленной пары азота и π -связи в $C=O$ групп:

а) геометрия пептидной связи близка к плоской

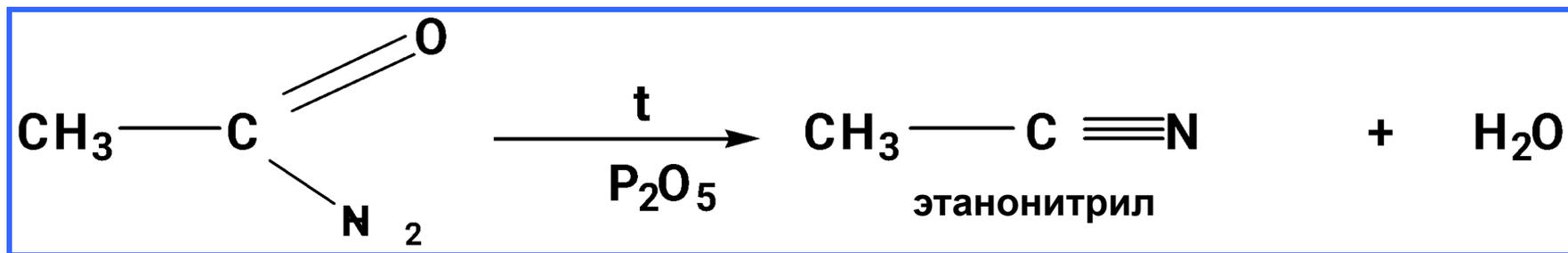
б) основные свойства азота понижены по сравнению с аминами

Химические свойства амидов

1) Слабокислые свойства

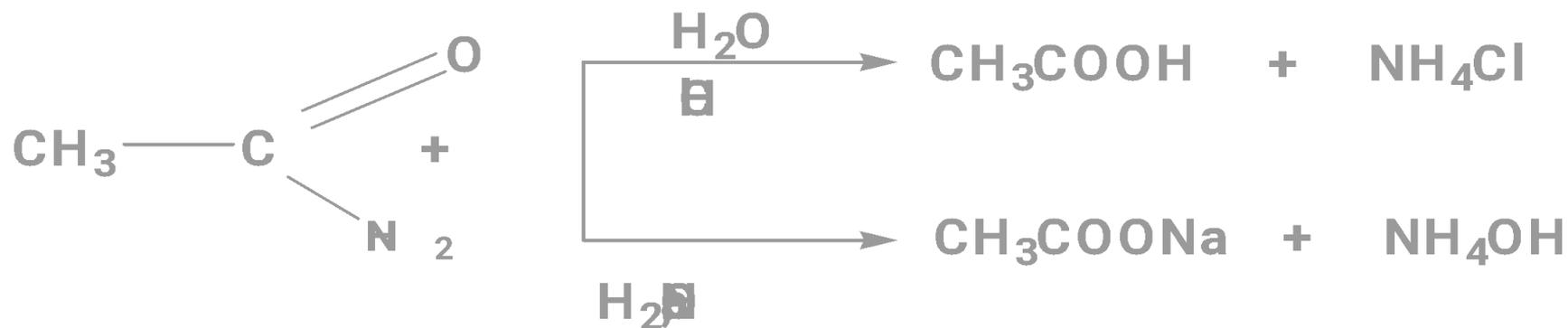


2) Образование нитрилов

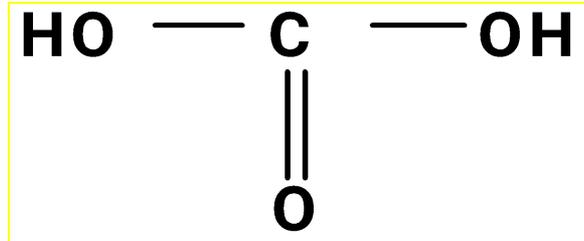
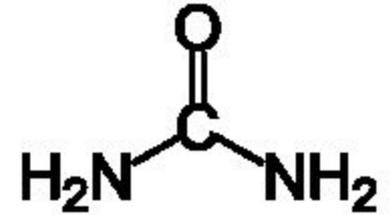
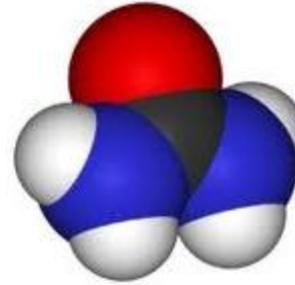


ацетонитрил

3) Гидролиз протекает только в жестких условиях, при кипячении



Мочевина –диамид угольной кислоты

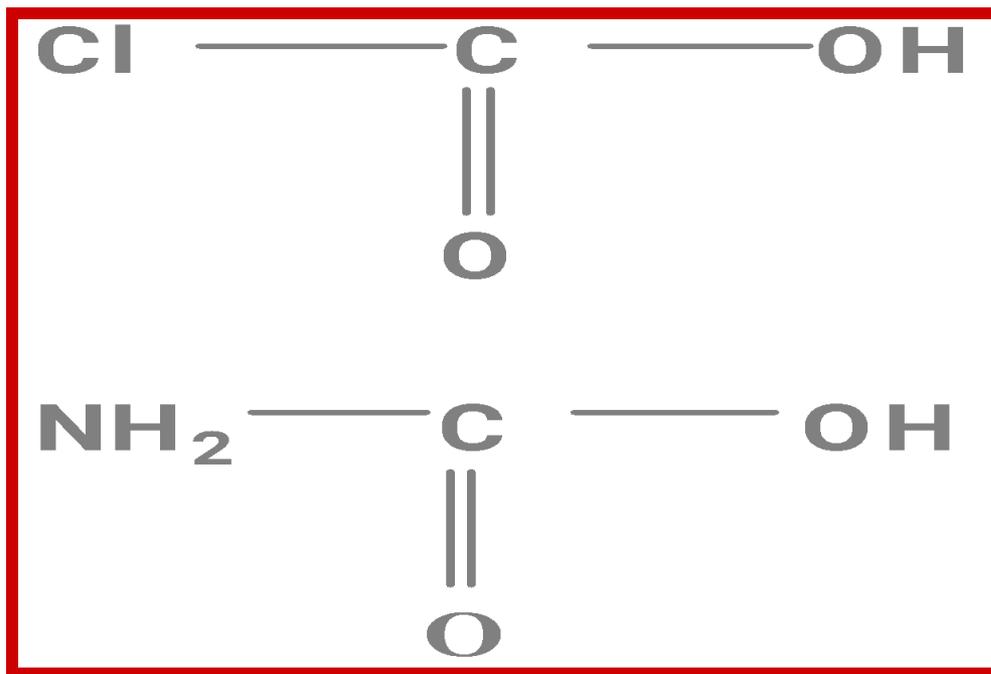


гидроксимуровьяная
угольная кислота H_2CO_3

Функции угольной кислоты в организме:

- входит в состав буферных систем организма,
- участвует в щелочно – кислотном равновесии (процесс дыхания),
- входит в состав лекарственных препаратов.

Производные угольной кислоты

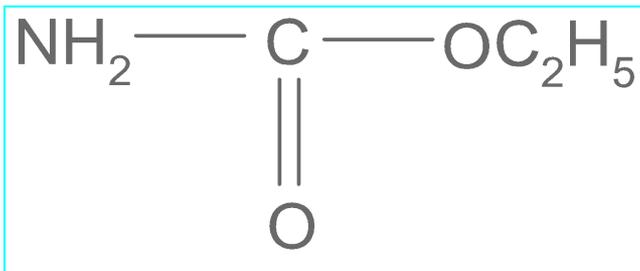


хлормуравьиная кислота

карбаминовая кислота

Уретаны – эфиры карбаминной кислоты. Оказывают психотропное

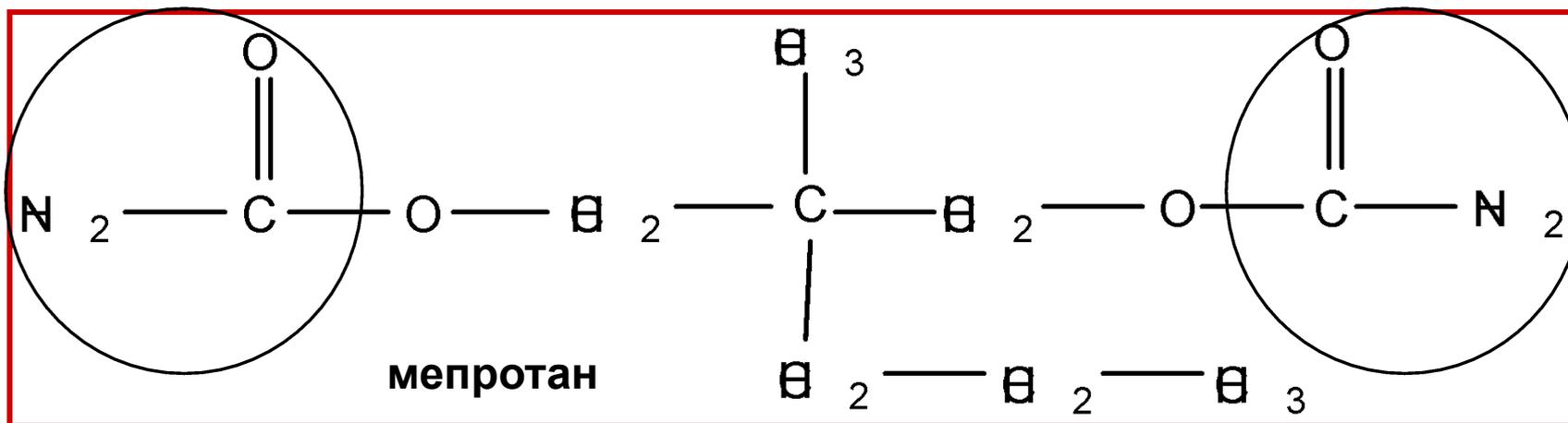
действие.



этилуретан



Некоторые из них оказывают снотворное действие, применяются при нервно-психических заболеваниях, используются как транквилизаторы.

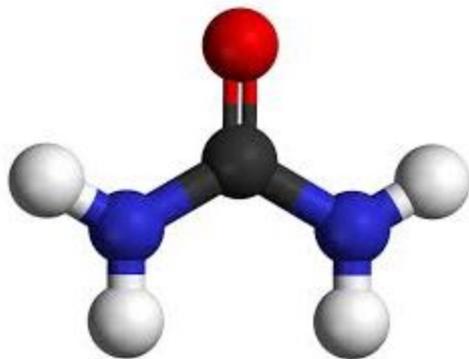
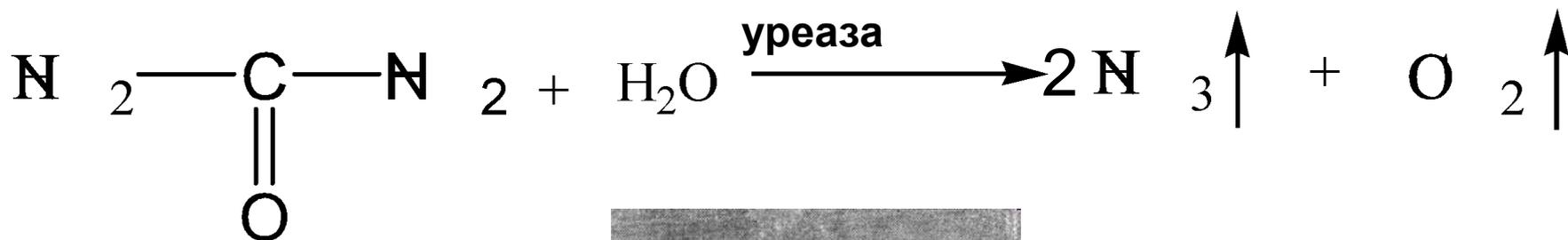


Свойства мочевины

1) Гидролиз мочевины

а) ферментативно протекает в живом организме- *in vivo*

б) кислотный или щелочной (H^+ , OH^- , t) - *in vitro*

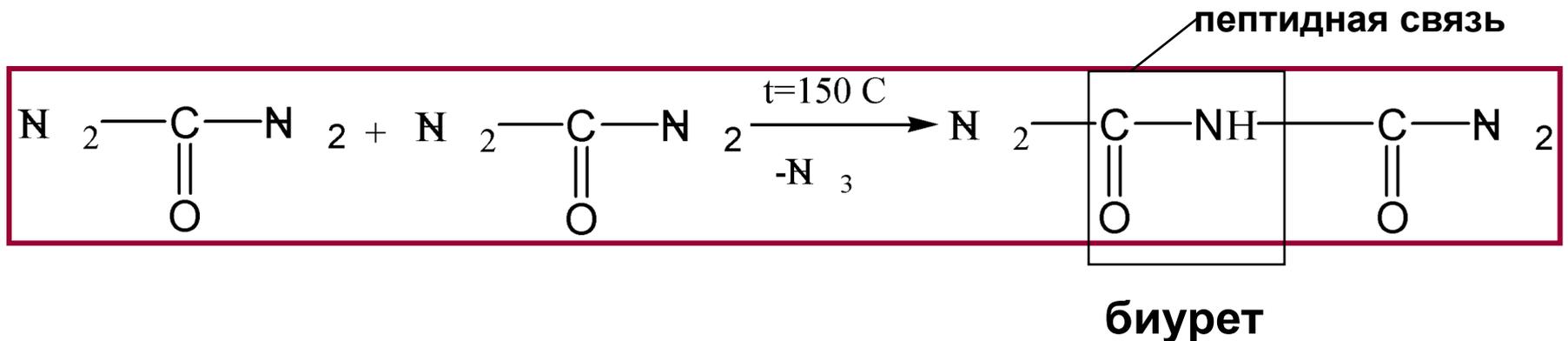


Фридрих Вёлер -
автор первого в
истории химии
органического синтеза

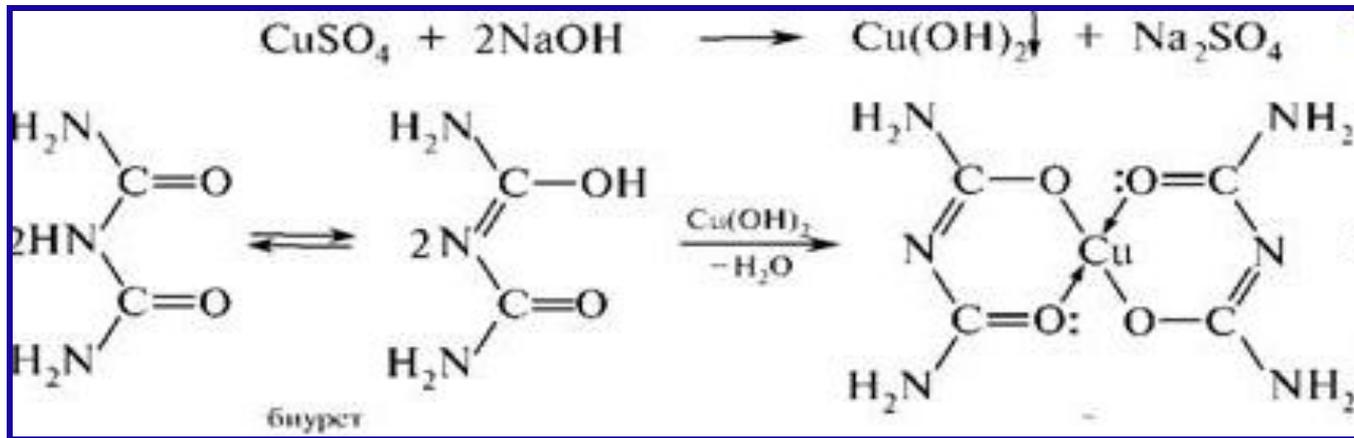
2) Основные свойства (центр основности – *Кислород*, а не азот)



3) При медленном нагревании до 150° мочевины образуют биурет и аммиак



Биуретовая реакция служит для обнаружения пептидных связей в пептидах и белках.



При взаимодействии **биурета** в **щелочных растворах** с ионами меди (II) наблюдается **фиолетовое** окрашивание, принадлежащее хелатному комплексу.

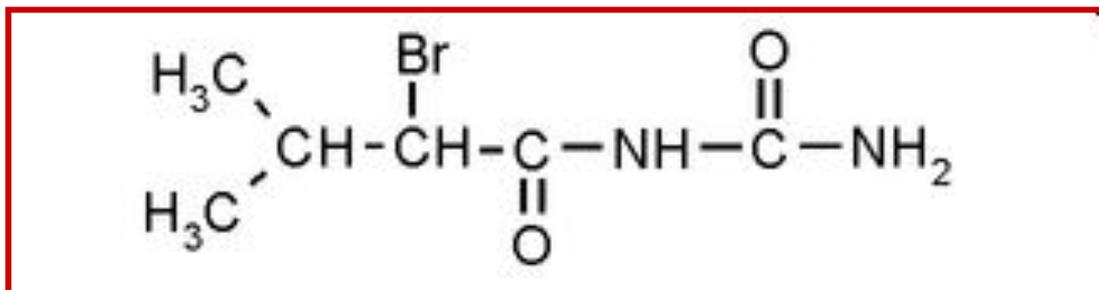


5. Уреиды.

Образование уреидов.

Важными производными карбоновых кислот, содержащими остаток мочевины в качестве заместителя X, являются уреиды.

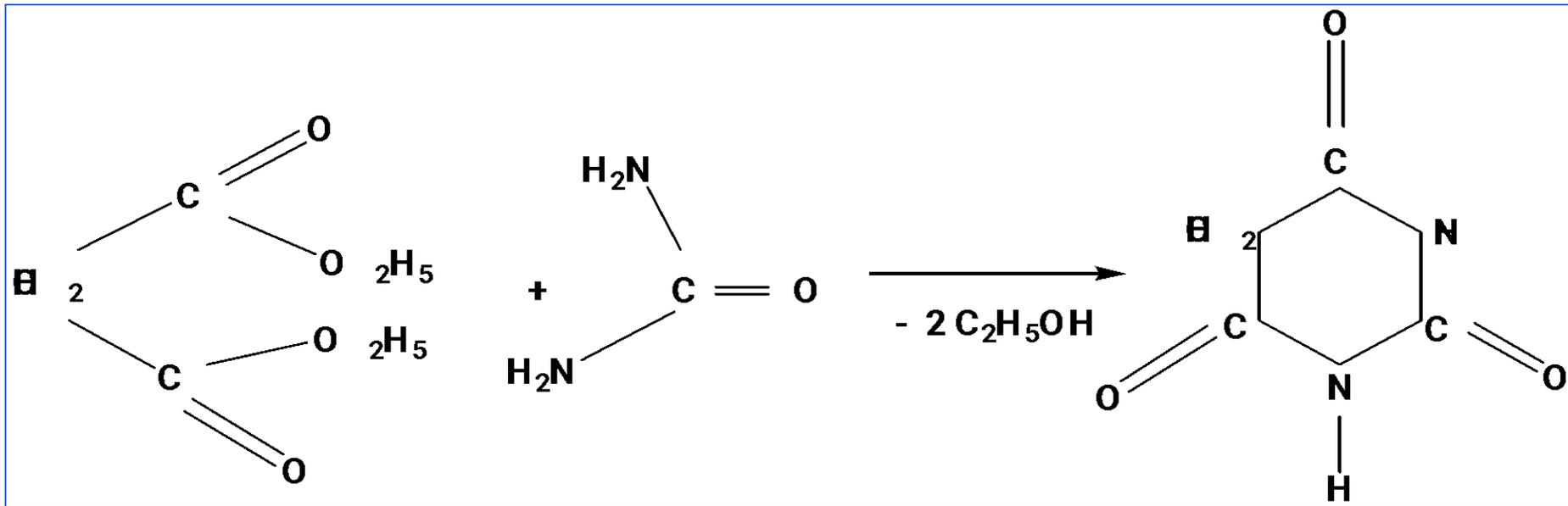
Некоторые уреиды кислот, замещенных в α-положении на галоген, применяются как снотворные средства: **уреид α-бромизовалериановой** кислоты, или **бромурал** (т. пл. 154).



уреид α - бромизовалерьяновой кислоты



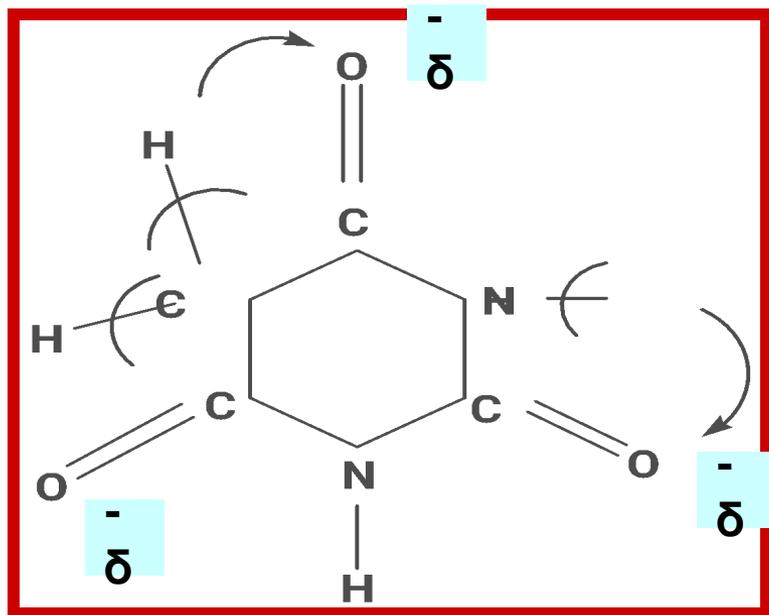
Большое значение имеют циклические уреиды малоновой кислоты – барбитураты!



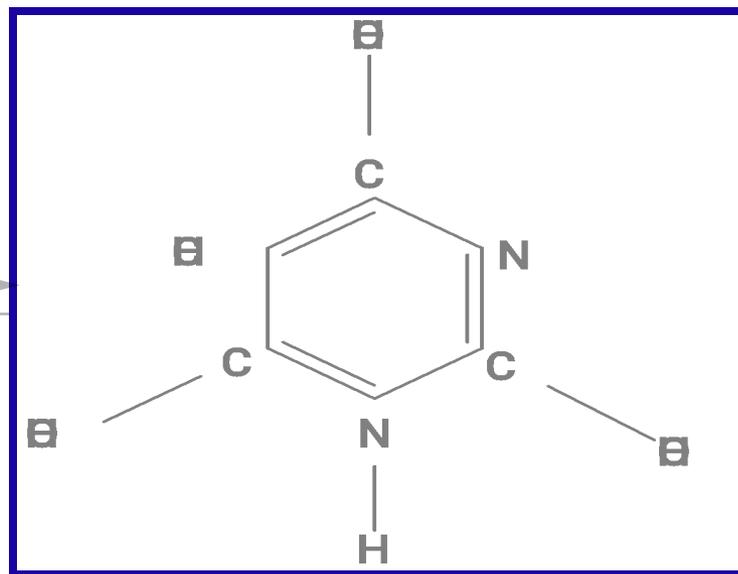
диэтилмалонат

барбитуровая кислота

Барбитуровая кислота существует в двух формах: **триоксоформа** и **тригидроксиформа**. Так как атомы водорода в CH_2 – группе обладают кислотными свойствами – триоксоформа переходит в тригидроксиформу в результате **лактим-лактаминной** и **кето-енольной таутомерии**.



триоксоформа



тригидроксиформа

Лекарственные препараты (барбитураты)



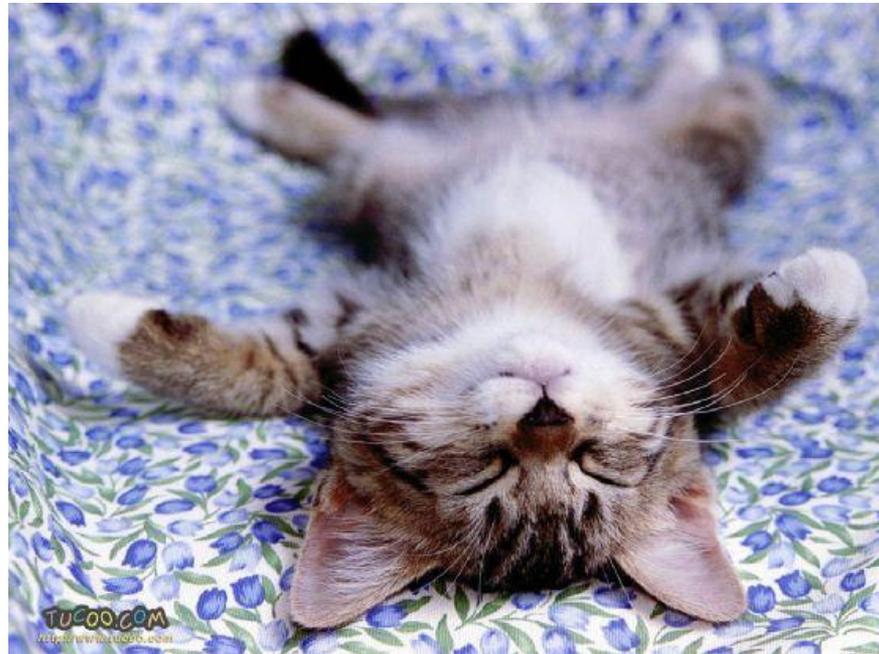
Действие на организм

- Барбитуровая кислота не оказывает ни снотворного ни наркотического действия; этой способностью обладают её производные.



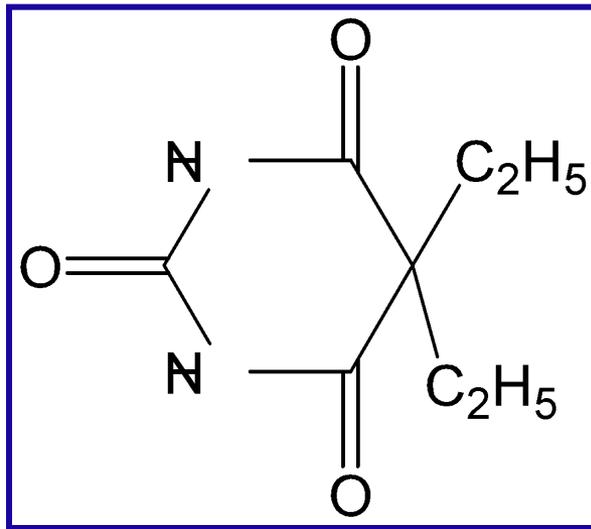
- Барбитураты оказывают тормозящее влияние на ЦНС и используются в медицине в качестве успокаивающих средств, снотворных, противосудорожных средств(бензонал, бензобамил) и средств для наркоза(гексенал, тиопенталнатрий)

- Сон вызываемый барбитуратами **отличается** от естественного сна. Они **облегчают засыпание**, но **укорачивают фазу интенсивного сна**.
- В механизме действия барбитуратов играет роль их **влияние на метаболические процессы мозга и на синоптическую передачу нервных импульсов**, оказывают **стимулирующие влияние на систему тормозного медиатора – ГАМК** (гамма-аминомасляной кислоты).



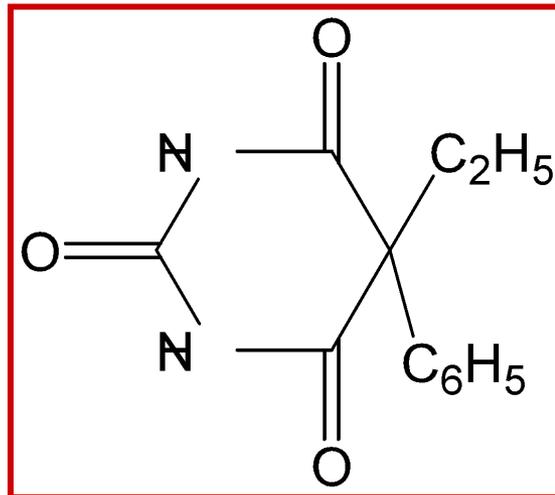
Барбитураты длительного действия (8-12ч)

**Барбитал
(веронал)**



Вызывает **глубокий, устойчивый сон**.
Побочные явления: слабость,
тошнота, рвота, головная боль;
препарат вызывает привыкание.

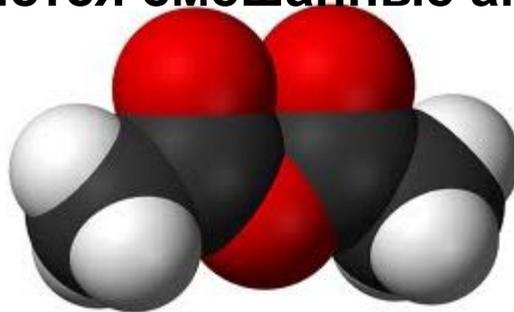
**Фенобарбитал
(люминал)**



Оказывает **успокаивающее, снотворное и выраженное противосудорожное действие**. Применяют при бессоннице, повышенной возбудимости, эпилепсии, хорее, Побочные явления: **головная боль, нарушения походки.**

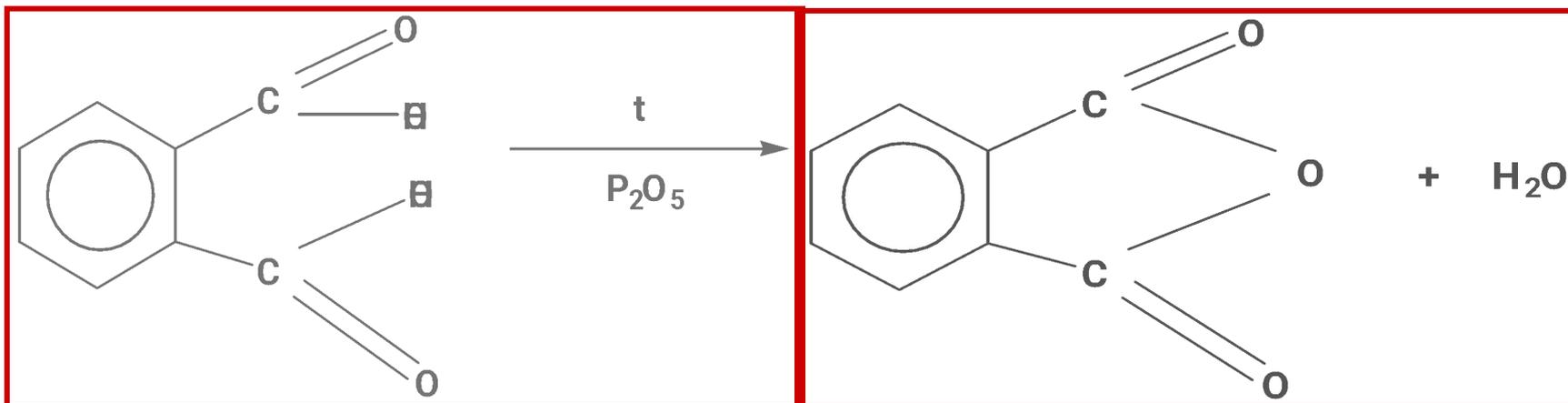
6. ОБРАЗОВАНИЕ АНГИДРИДОВ (RCO)₂O

Ангидриды образуются за счет **отщепления молекулы воды** от двух молекул **карбоновых кислот**: либо одинаковых, либо разных - тогда получаются смешанные ангидриды



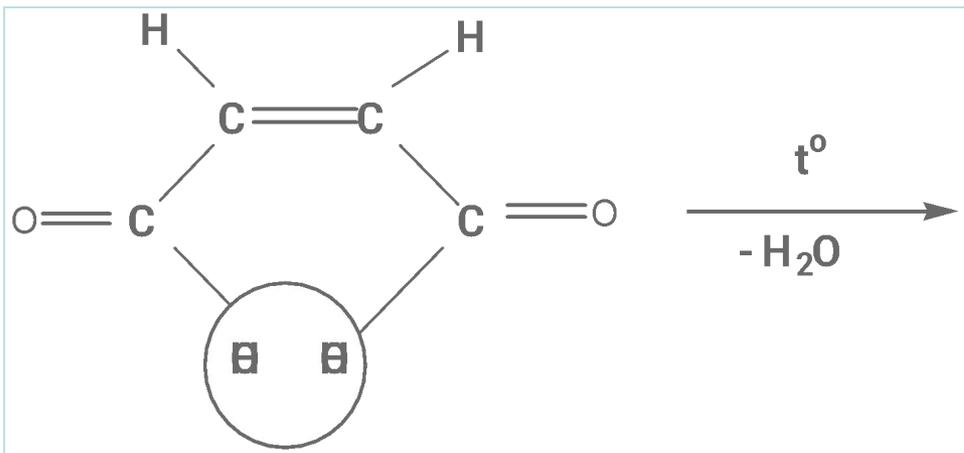
О- фталевая кислота

о – фталевый ангидрид

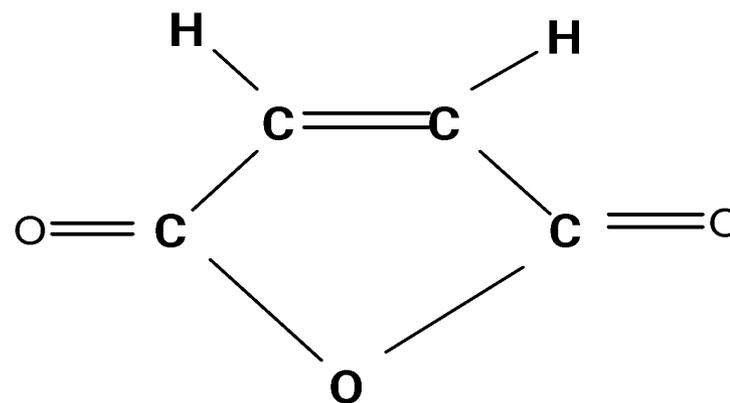


ОБРАЗОВАНИЕ АНГИДРИДОВ (RCO)₂O

Малеиновый ангидрид образуется в результате внутримолекулярной дегидратации малеиновой кислоты, которая протекает в относительно мягких условиях



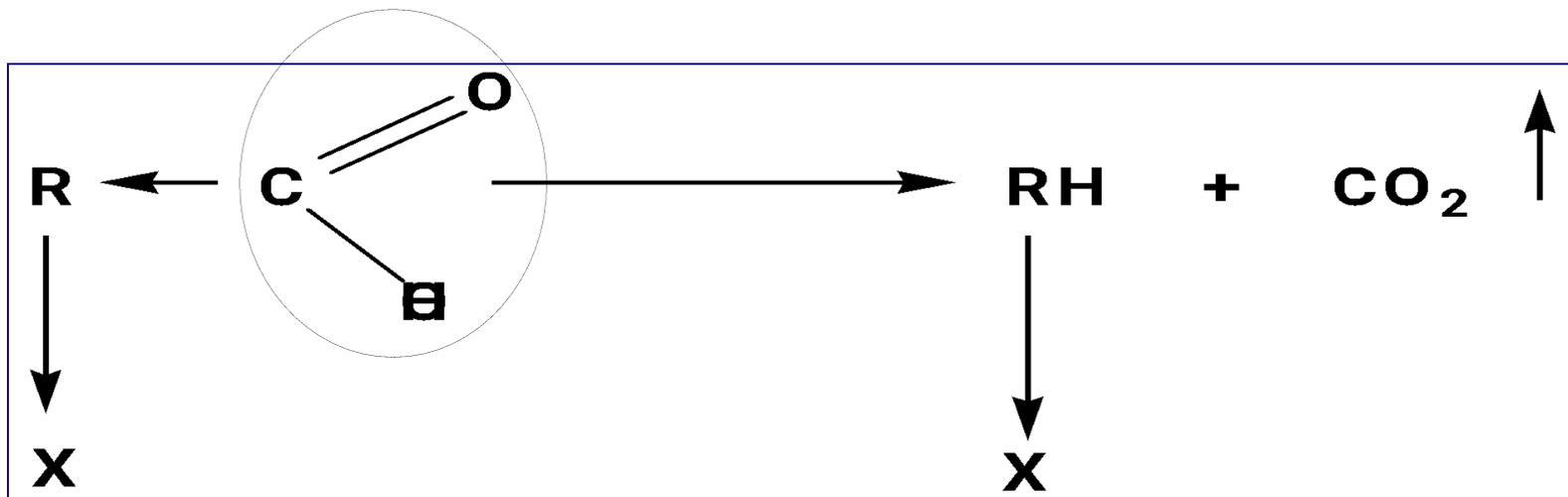
малеиновая кислота



малеиновый ангидрид

III РЕАКЦИИ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ

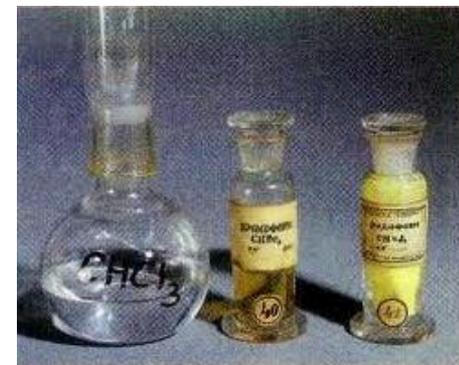
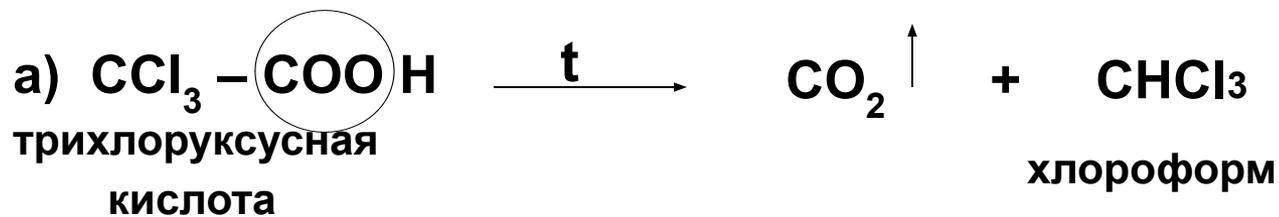
Реакции декарбоксилирования характерны для карбоновых кислот, имеющих заместители с –I эффектом (или ЭА)



где X – электроноакцепторный заместитель

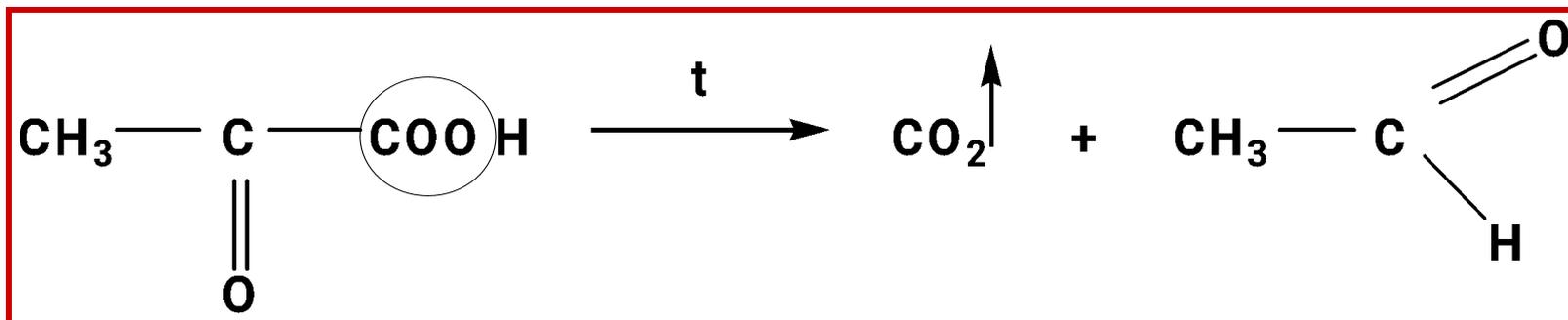
Способность к декарбоксилированию зависит от **строения радикала**:

- 1) в кислотах с обычным **предельным** радикалом декарбоксилирование протекает **с трудом**.
- 2) наличие **электроноакцепторного заместителя** в радикале **облегчает** процесс декарбоксилирования.

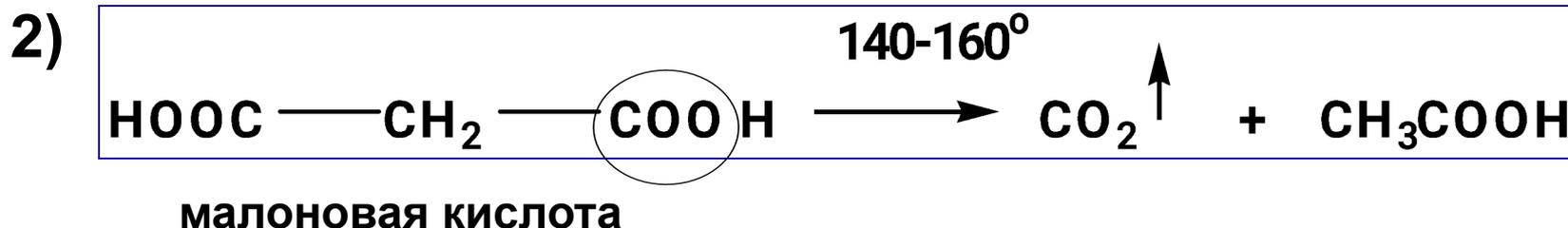
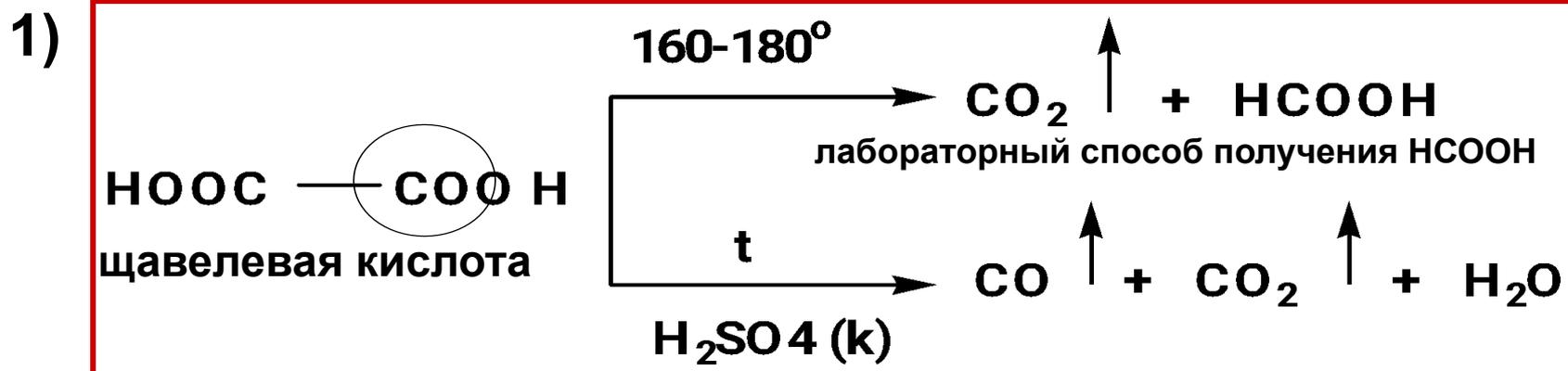


пировиноградная кислота

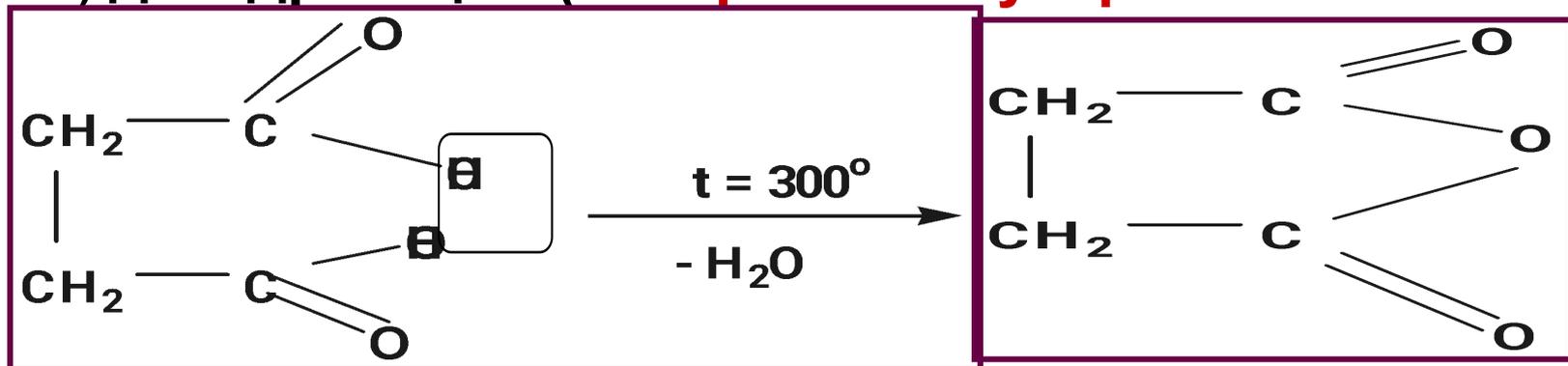
этаналь



б) реакции декарбосилирования в дикарбоновых кислотах протекают при температуре



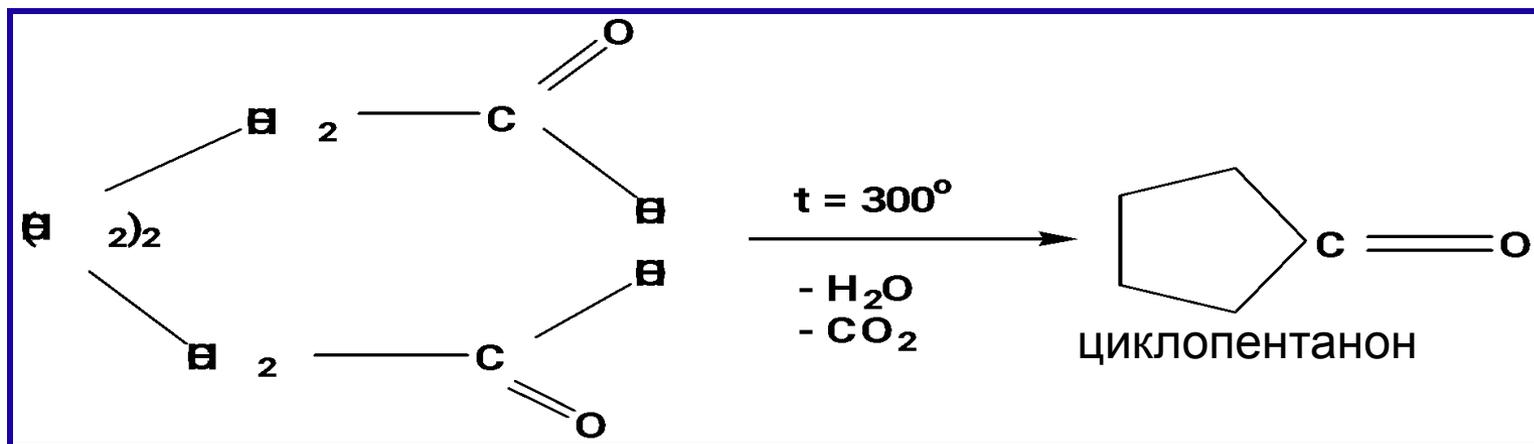
в) дегидратация (**янтарная и глутаровая кислоты**)



янтарная кислота

циклический ангидрид
янтарной кислоты

г) декарбоксилирование и дегидратация (**адипиновая кислота**)



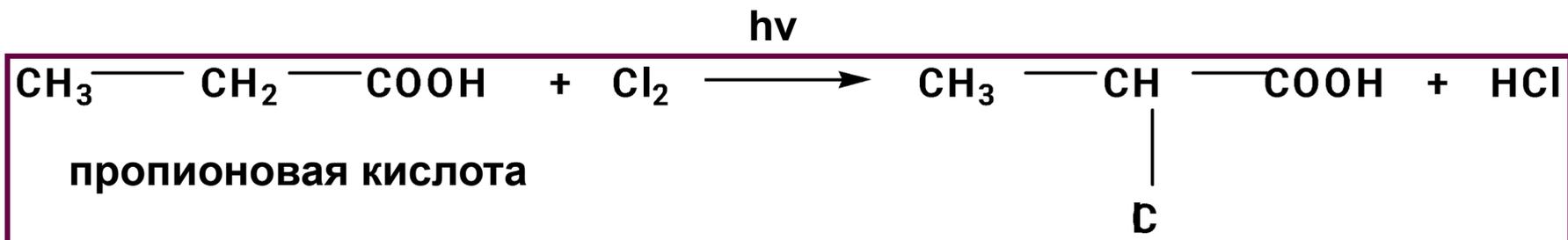
адипиновая кислота

устойчивый пятичленный цикл

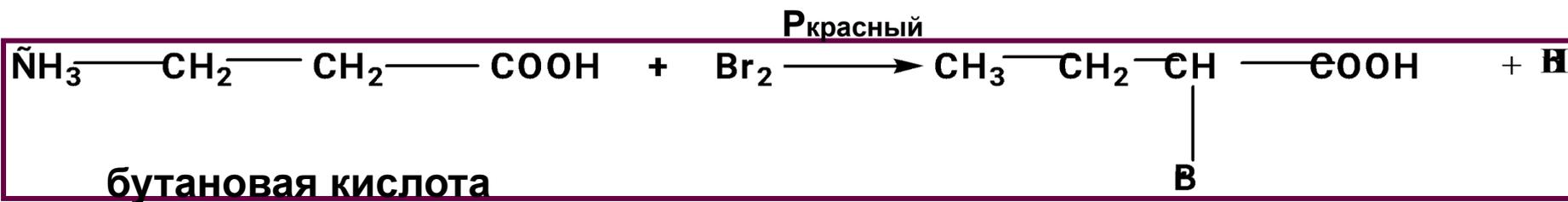
IV. Реакции в радикале

1. Для предельных карбоновых кислот характерны реакции радикального замещения S_R (в α -положении).

Условия – Cl_2 , $h\nu$ или Br_2 , $P_{\text{красный}}$



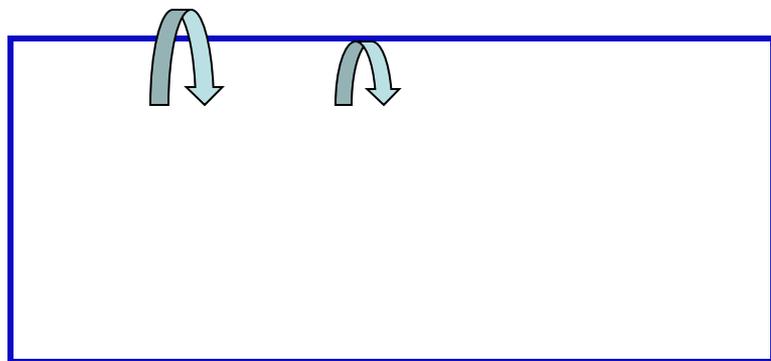
α - хлорпропионовая кислота



α - бромбутановая кислота

2. Для **непредельных карбоновых кислот** характерны реакции - **электрофильного присоединения A_E**

Присоединение к атому углерода в α и β положении происходит **против правила Марковникова**. (смещение электронной плотности из-за **π - π сопряжения**)

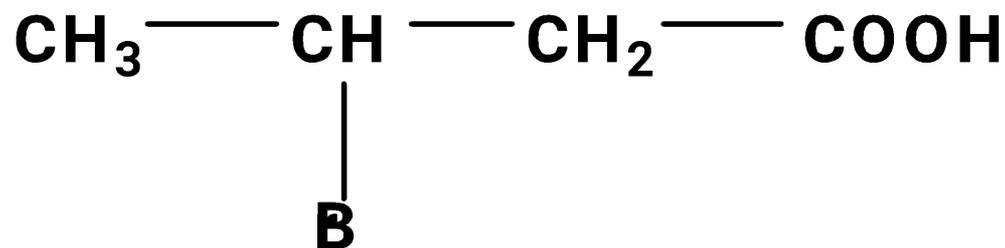
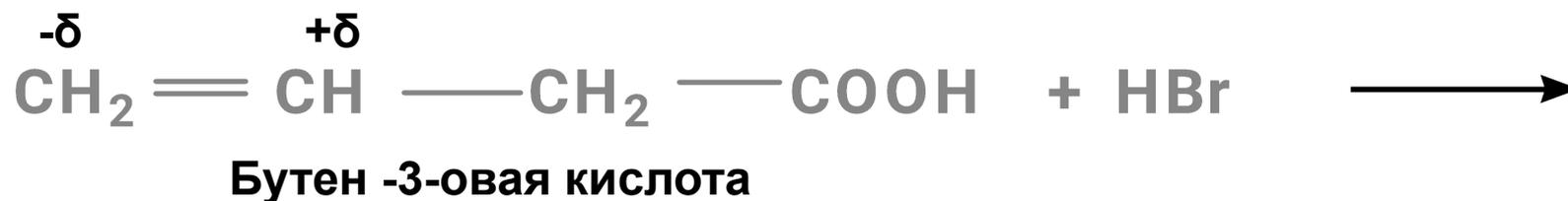


метилпропеновая кислота



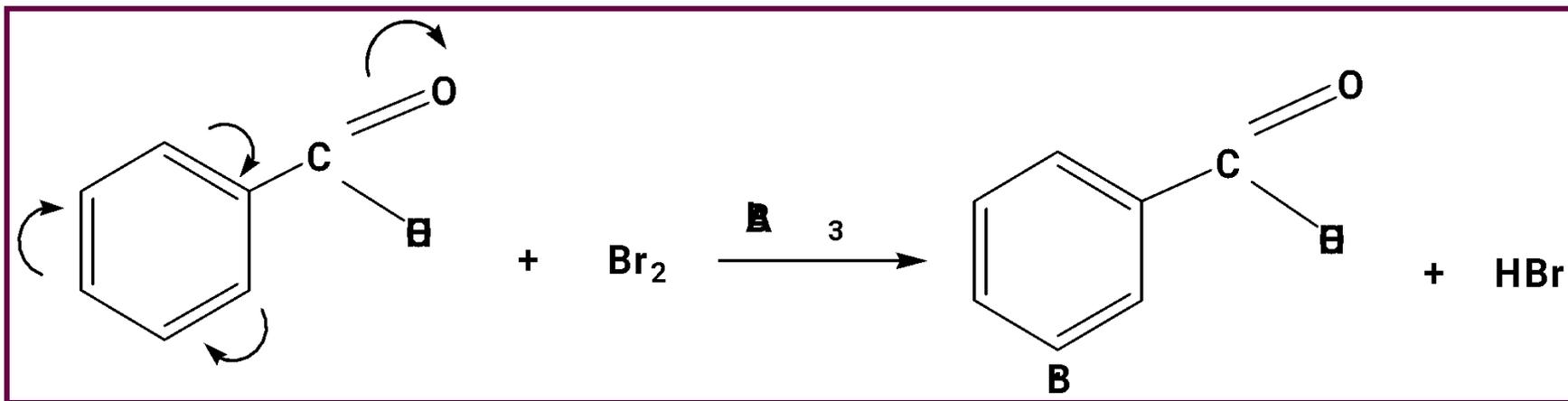
3-бром-2-метилпропановая кислота

Присоединение к атому углерода в β и γ положении происходит по правилу **Марковникова** (нет π - π сопряжения).



3-бромбутановая кислота

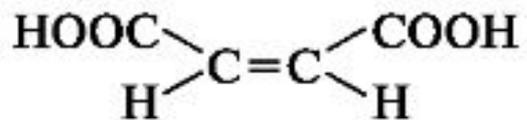
3. Для ароматических кислот – характерны реакции электрофильного замещения S_E в бензольном кольце. Замещение происходит в мета-положении.



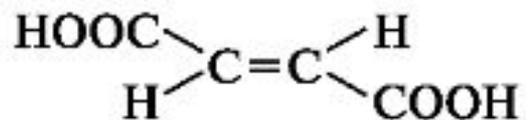
бензойная кислота

3-бромбензойная кислота

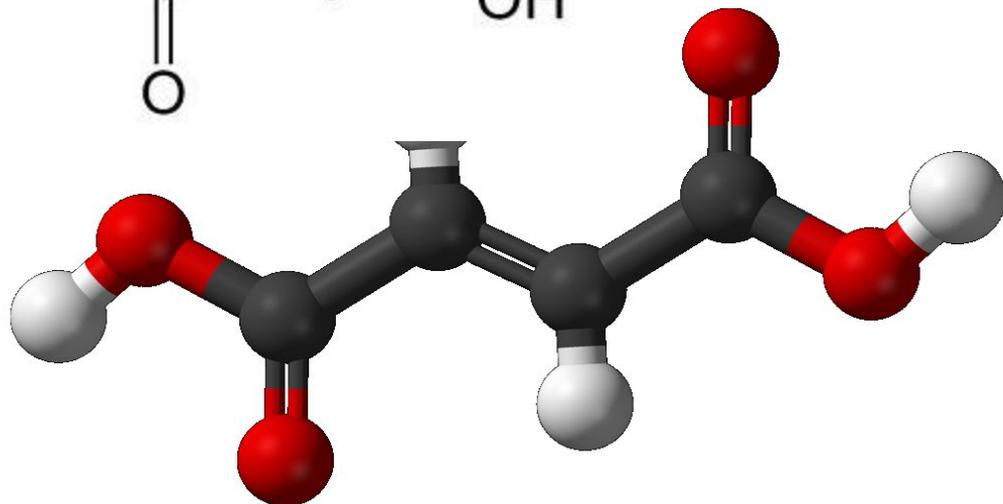
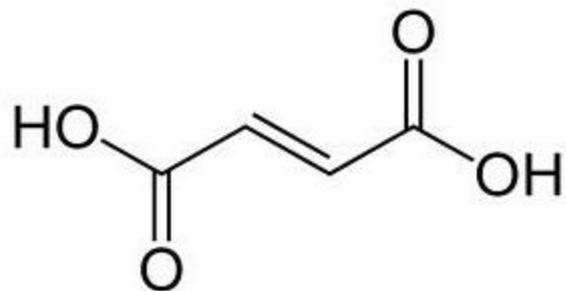
Непредельные дикарбоновые кислоты



малеиновая кислота
(*цис*-изомер)



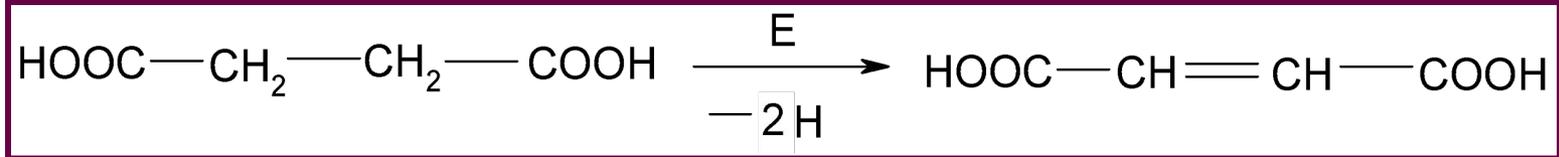
фумаровая кислота
(*транс*-изомер)



НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

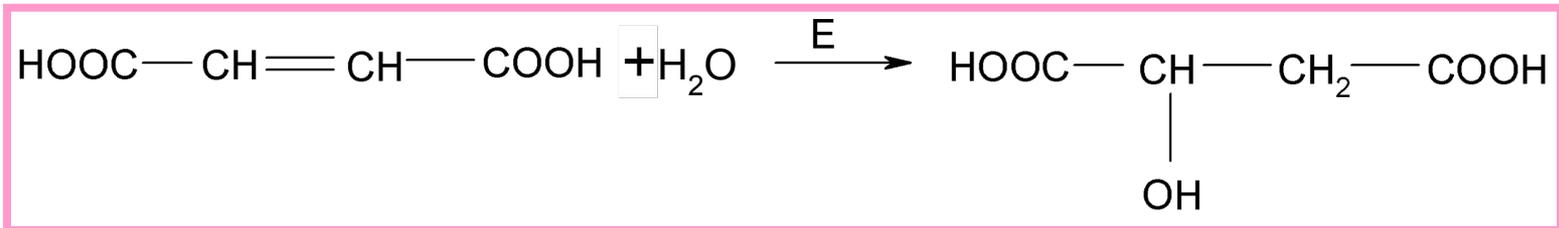
1) **Фумаровая** – trans – бутендиовая , распространена в природе. Участвует в цикле **трикарбонových** кислот, являясь промежуточным звеном.

Получается в организме из янтарной и затем при гидратации образует яблочную.



янтарная кислота

фумаровая кислота



яблочная кислота

2) **Малеиновая кислота** – cis- бутендиовая – менее устойчивая, легко превращается в малеиновый ангидрид.

Геометрическая изомерия(цис-,транс) имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение, например, в медицине:

Трудно излечимое кожное заболевание *псориаз* (чешуйчатый лишай) оказалось нарушением обмена веществ, при котором нарушена изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую. Последняя (в виде эфиров) оказалась весьма полезной при лечении псориаза.



Физико-химические методы исследования

Для анализа и идентификации карбоновых кислот и их функциональных производных используются методы:

- **Электронной спектроскопии.**
- **ИК-спектроскопии**
- **Спектроскопия ЯМР**
- **Хроматография**

Хроматографические методы исследования

- **Хроматограф газовый** входит в состав лабораторного комплекса и осуществляет хроматографический анализ сложных веществ.

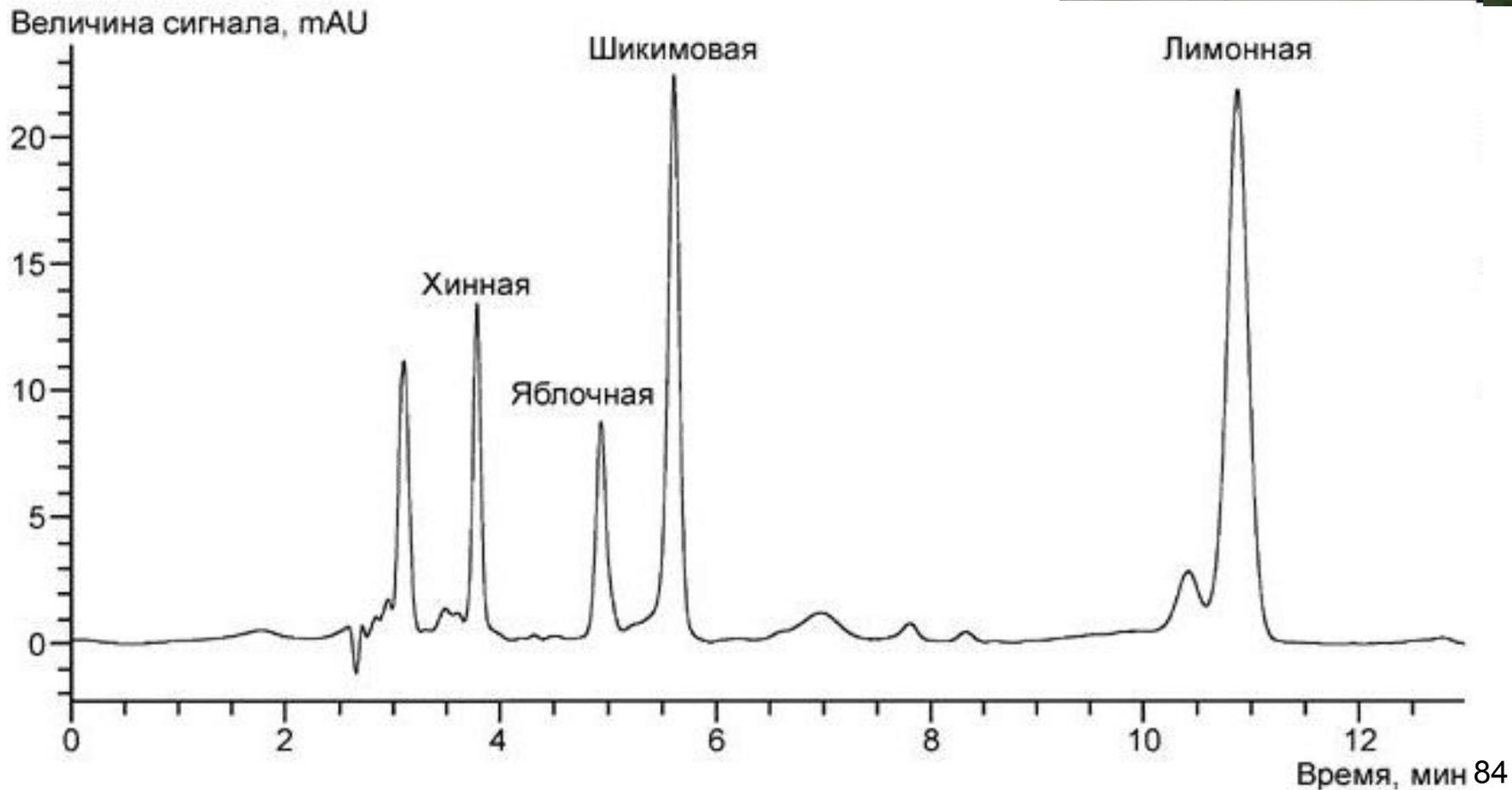


Высокоэффективная жидкостная хроматография является незаменимым методом при проведении исследований в различных областях органической, физической и аналитической химии, биохимии и фармакологии.

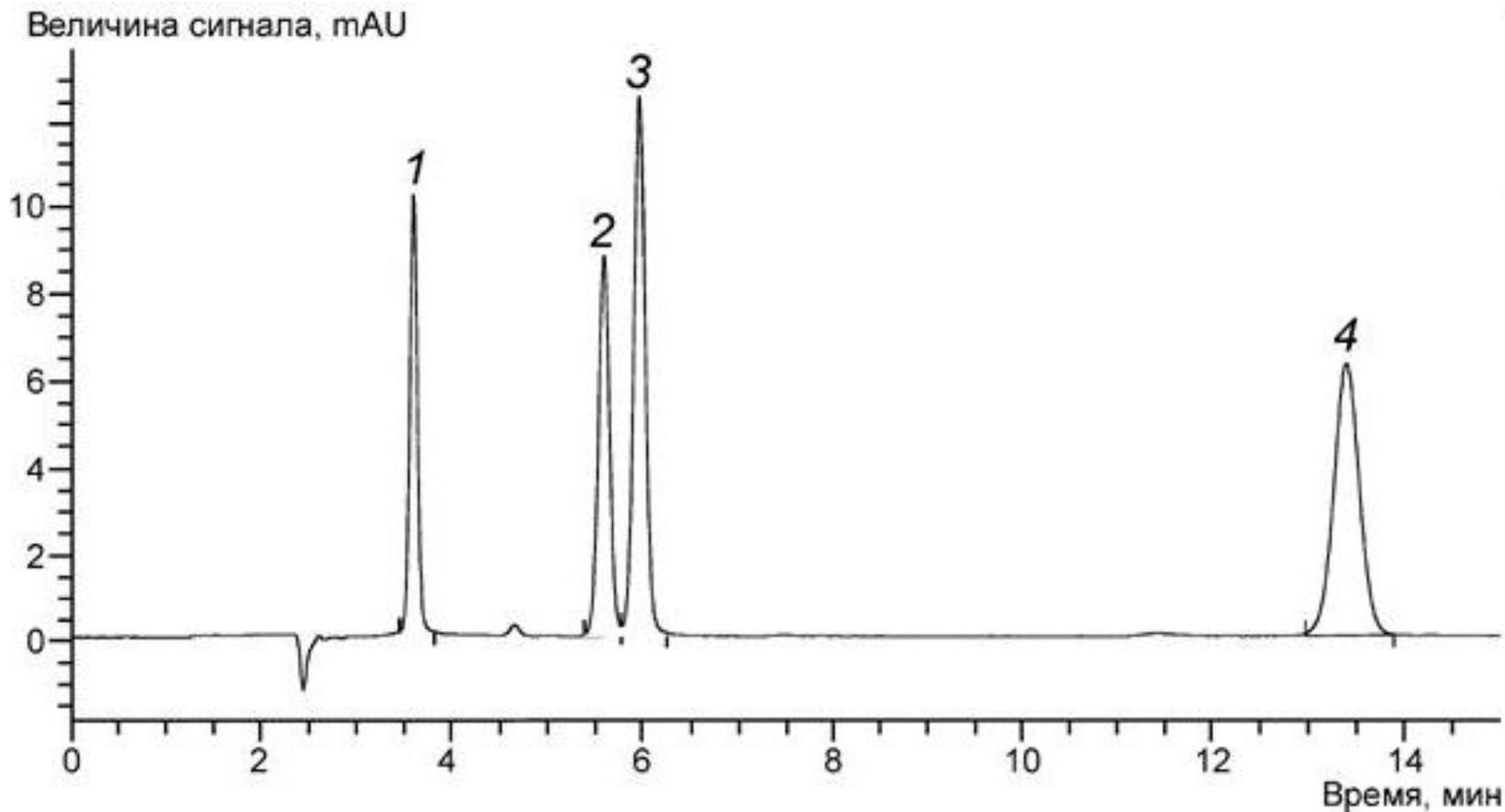


Жидкостную хроматографию можно использовать для разделения веществ, которые растворимы в каком-либо растворителе, таких как нуклеотиды, нуклеозиды, антибиотики, витамины, пищевые добавки, косметические средства, лекарственные препараты, гигиенические средства, продукты органического синтеза, пестициды, биологические жидкости и т.д.

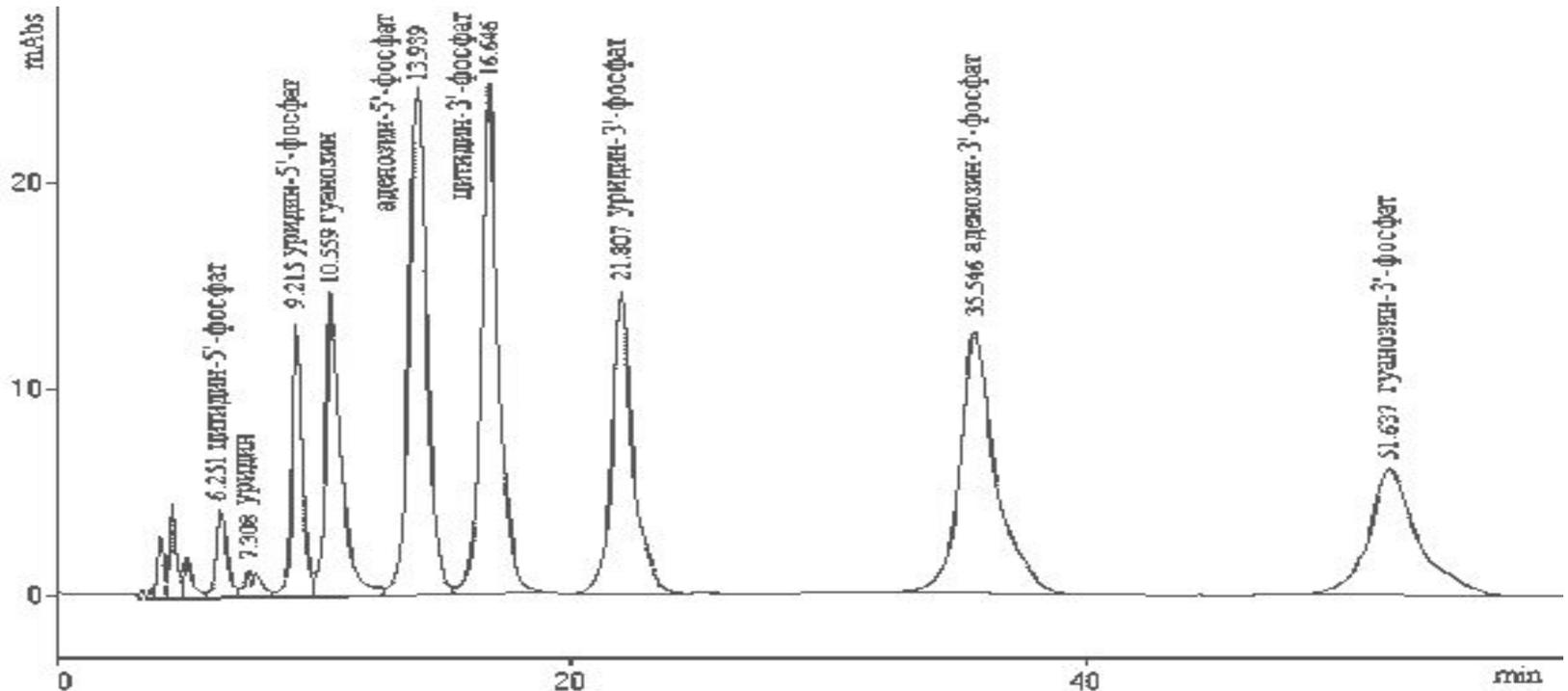
Хроматограмма сока черники



Хроматограмма стандартного раствора модельной смеси органических кислот



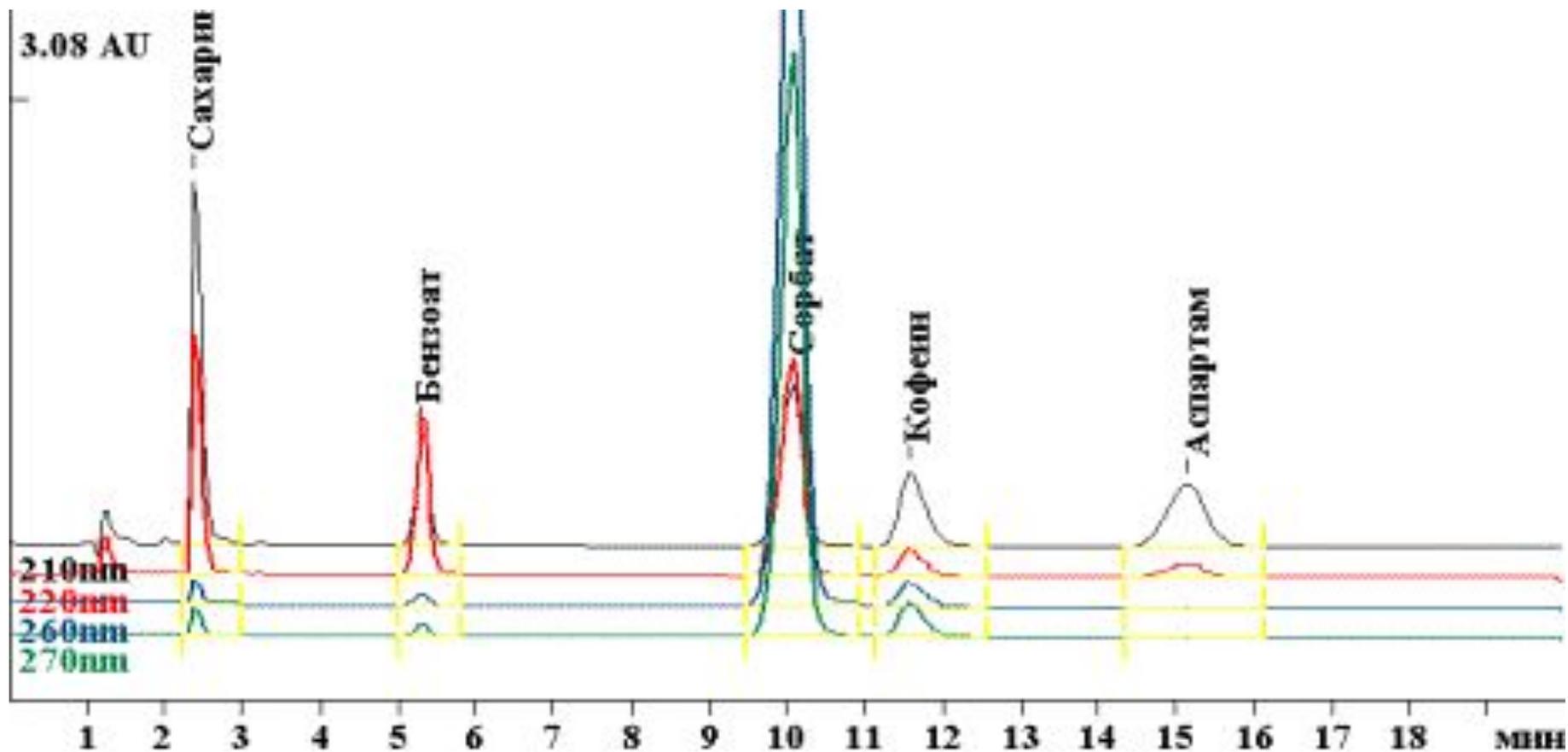
Хроматограмма гидролизата рибонуклеиновой КИСЛОТЫ



Определяемые компоненты:

- цитидин-5'-фосфат
- уридинуридин-5'-фосфатгуанозин
- аденозин-5'-фосфат
- цитидин-3'-фосфатуридин-3'-фосфат
- аденозин-3'-фосфат
- гуанозин-3'-фосфат

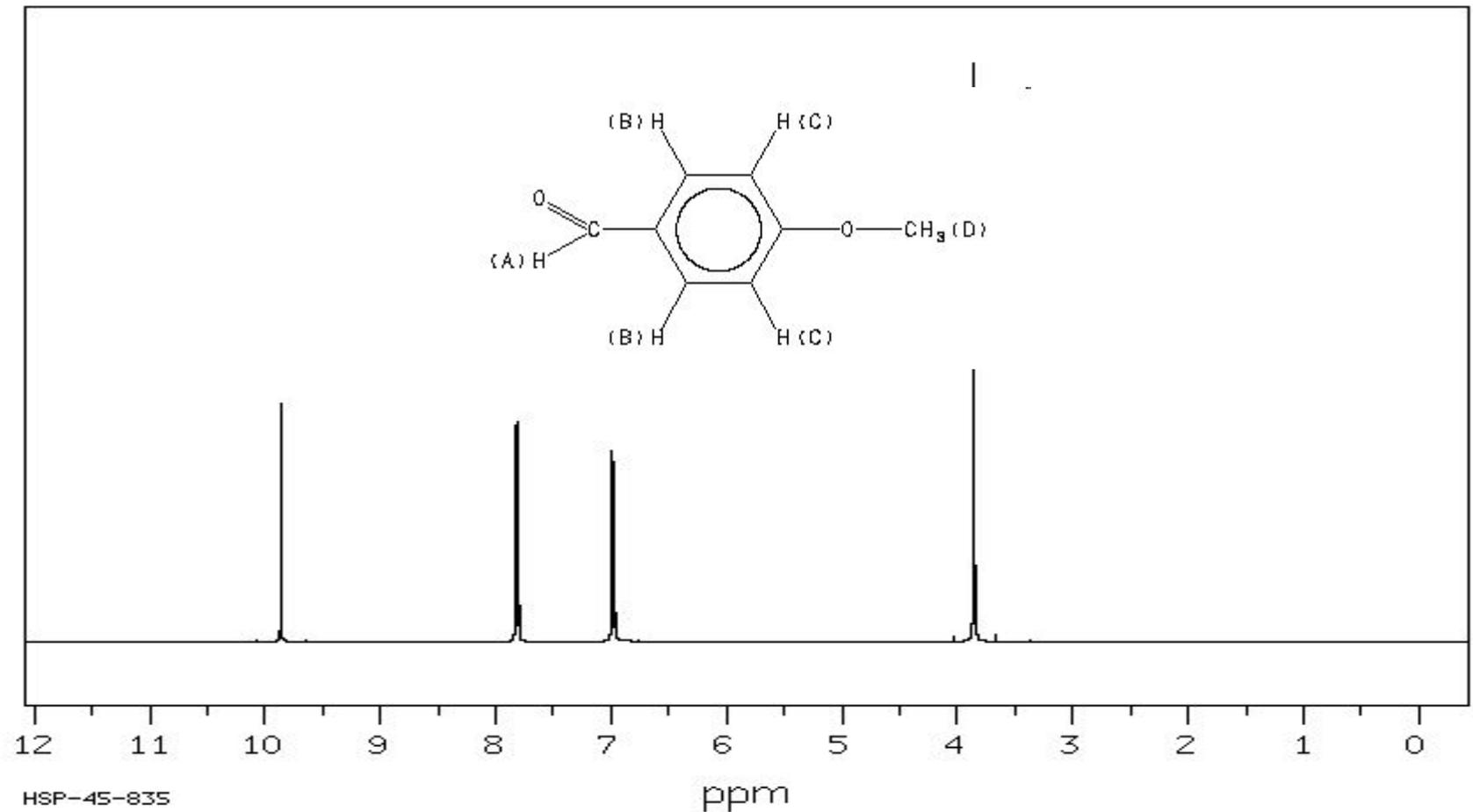
Наряду с газовой хроматографией жидкостная хроматография - самый востребованный метод анализа во всем мире



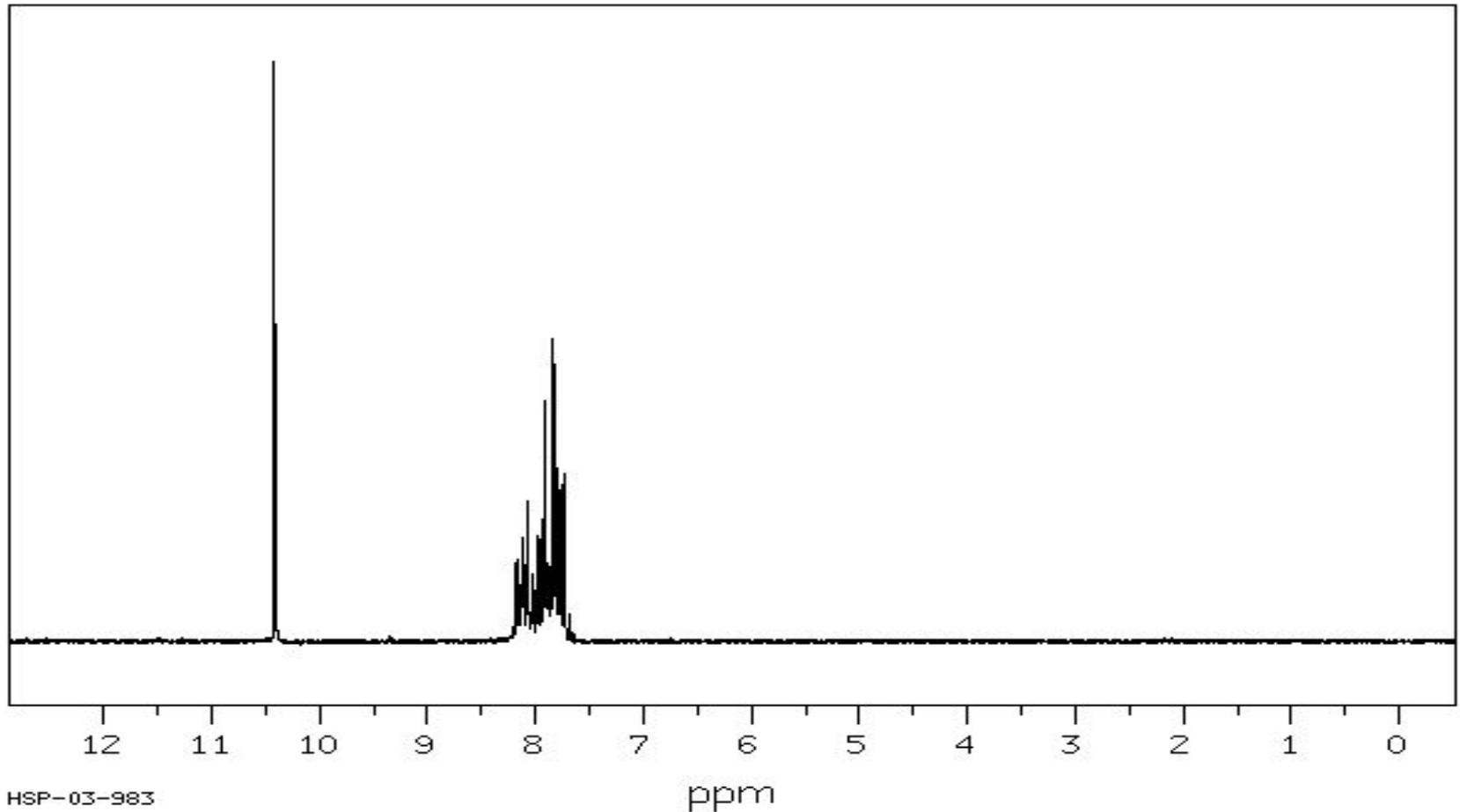
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса ЯМР

- **Спектроскопия ядерного магнитного резонанса основана на магнитных свойствах ядер, имеющих спиновое квантовое число I , отличное от 0.**
- **Ядра, в которых имеется нечетное число протонов или нейтронов обладают магнитным моментом: ^1H , ^{13}C (изотоп природного ^{12}C) и др.**
- **При помещении вещества в сильное магнитное поле такие ядра ориентируются вдоль силовых линий поля с небольшим преобладанием .**
- **Поглощение энергии поля регистрируется в виде резонансного пика.**

ЯМР-спектр ^1H анисового альдегида



ЯМР ^1H спектр нитробензальдегида

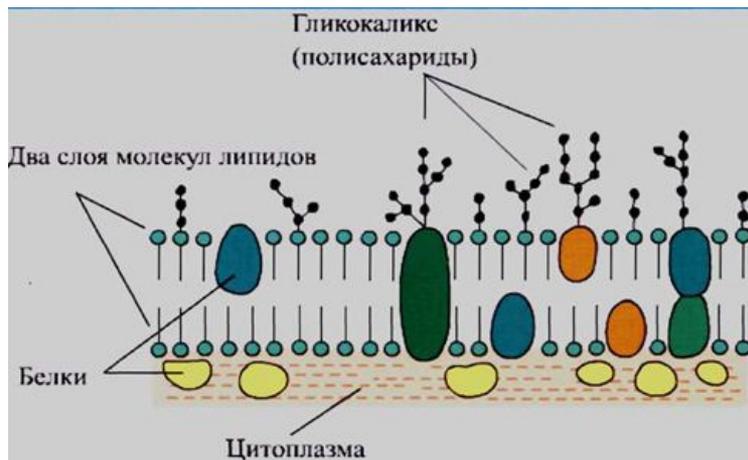


HSP-03-983

Жиры. Фосфолипиды

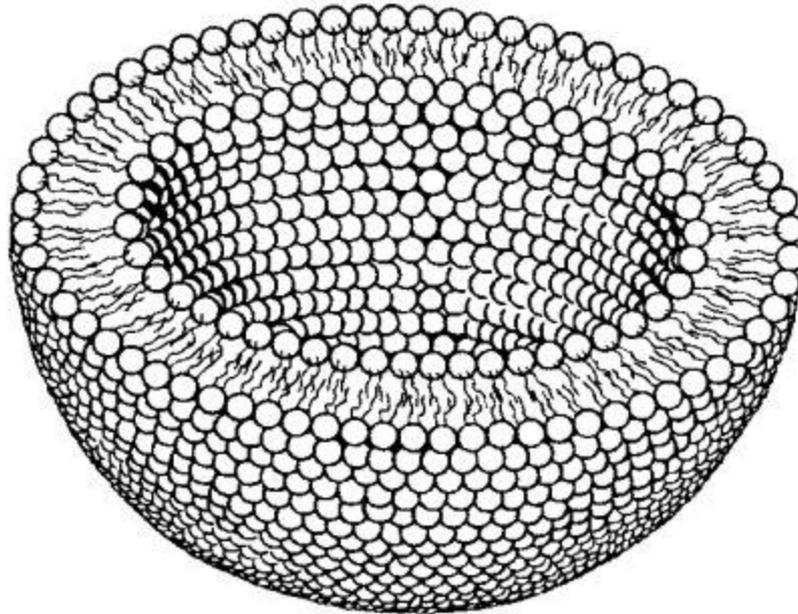
Липиды – большая и довольно разнообразная группа веществ, выполняющая чрезвычайно важные функции в организме:

- Липиды – структурные компоненты клеточных мембран
- Выполняют защитную функцию
- В форме липидов транспортируется и запасается энергетическое топливо



В молекулах липидов присутствуют одновременно полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные) группировки.

Дифильная структура позволяет им осуществлять свои функции на границе раздела фаз.

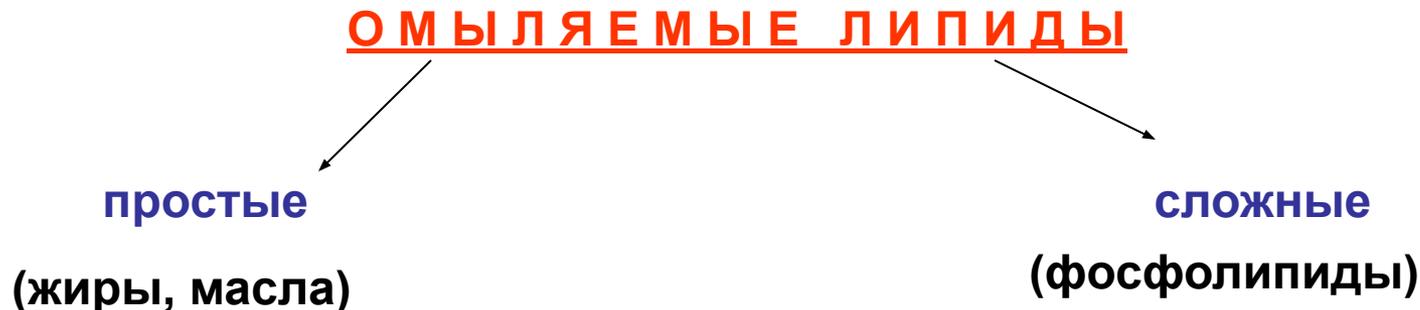


В молекулах липидов присутствуют одновременно полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные) группировки.

Дифильная структура позволяет им осуществлять свои функции на границе раздела фаз.

Классифицируют липиды по способности гидролизироваться – омыляемые (подвергающиеся гидролизу) и неомыляемые (не гидролизующиеся).

В свою очередь омыляемые липиды делятся на простые и сложные.



продукты гидролиза:

глицерин, высшие карбоновые кислоты

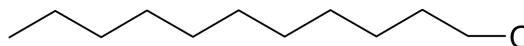
глицерин, высшие карбоновые кислоты, аминспирты, фосфорная кислота

Жиры, масла

По химическому составу жиры и масла – сложные эфиры, образованные глицерином и высшими карбоновыми кислотами.

Высшие карбоновые кислоты: **предельные** $C_{15}H_{31}COOH$ – пальмитиновая

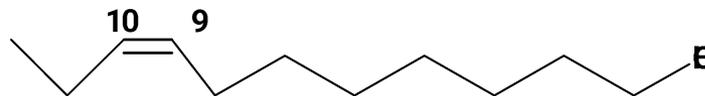
$C_{17}H_{35}COOH$ – стеариновая



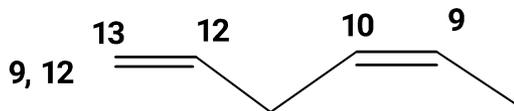
Непредельные кислоты – cis – изомеры

(all cis)

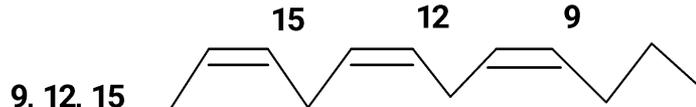
$C_{17}H_{33}COOH$ – олеиновая



$C_{17}H_{31}COOH$ – линолевая



$C_{17}H_{29}COOH$ – линоленовая



Значение жирных кислот липидов

Особо следует подчеркнуть роль полиненасыщенных **линолевой и линоленовой** кислот как соединений, незаменимых для человека (в организме они не могут быть синтезированы и должны поступать с пищей в количестве около 5 г в сутки).

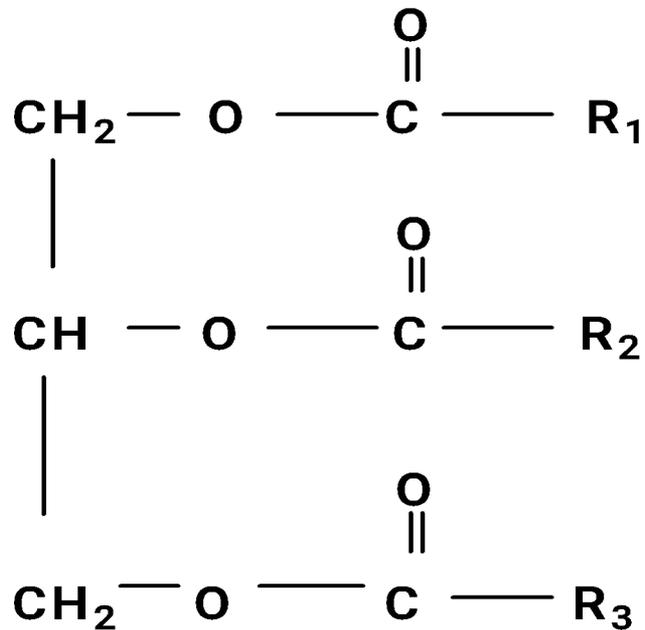


Эти кислоты содержатся в основном в **растительных маслах**. Они способствуют снижению содержания в крови холестерина – одного из факторов развития атеросклероза, для профилактики и лечения которого применяется **линетол – смесь этиловых эфиров высших жирных непредельных кислот льняного масла**.

История

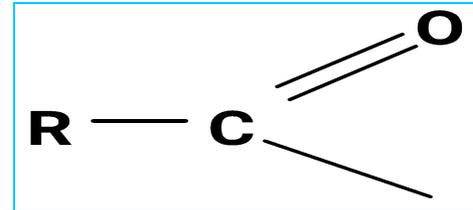
- В 1854г французский химик *Марселен Бертло* провел реакцию этерификации между глицерином и жирными кислотами и таким образом впервые





триацилглицерин (ид)

ОБЩАЯ ФОРМУЛА



ацилы высших карбоновых кислот



Если в триацилглицерине преобладают высшие предельные (насыщенные) карбоновые кислоты – это твердые жиры животного происхождения; если – непредельные (ненасыщенные) – это жидкие жиры. Их называют маслами. Они имеют растительное происхождение.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИРОВ

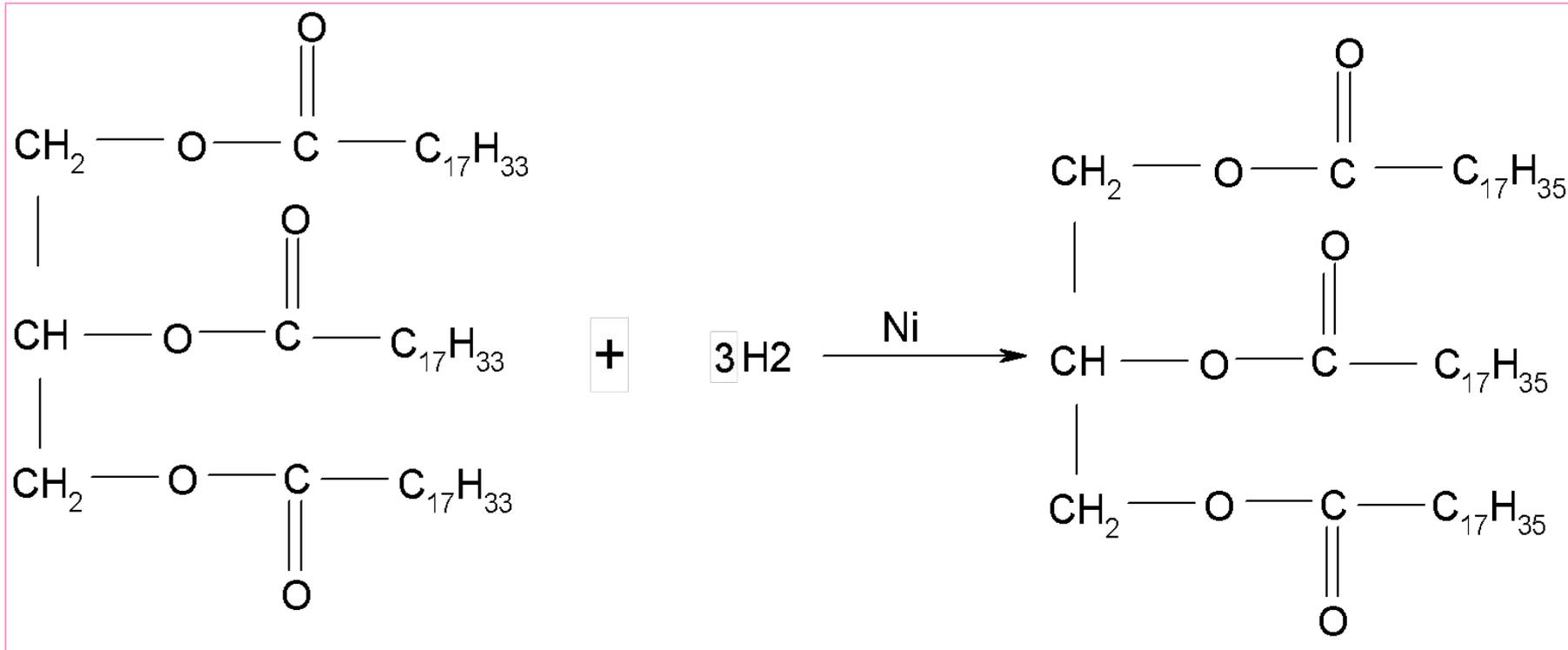
Из химических свойств особенно интересны гидрирование (присоединение) по двойной связи жидких жиров и гидролиз жиров.

- 1) Гидрирование или гидрогенизация для получения твердых жиров из масел
- 2) Гидролиз имеет большое значение в технологических и биохимических процессах



При гидролизе фосфолипидов получается больше веществ, чем при гидролизе жиров: кроме высших карбоновых кислот и глицерина, образуются H_3PO_4 и аминокспирты, то есть 4 типа разных веществ.

1) Гидрирование или гидрогенизация - для получения твердых жиров из масел



триолеилглицерин



тристеароилглицерин



2) Гидролиз имеет большое значение в технологических и биохимических процессах. **Щелочной гидролиз - омыление**

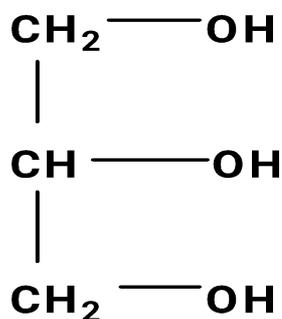


OH^-

тристеарин
+ H_2O

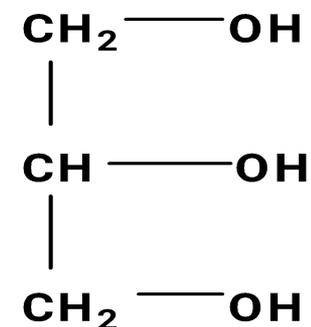
+ H^+
(H_2SO_4)

3 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
+



Прибор для гидролиза жиров

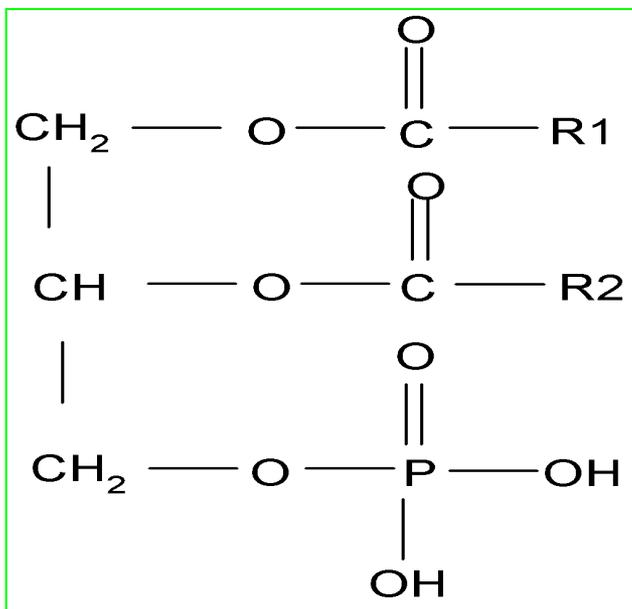
3 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$
стеарат натрия +



ФОСФОЛИПИДЫ

При гидролизе фосфолипидов кроме высших карбоновых кислот и глицерина образуются H_3PO_4 и аминокспирты,.

Структурной основой фосфолипидов является **фосфатидная кислота**:



ацилы, остатки высших карбоновых кислот (предельных или непредельных)

- остаток H_3PO_4 - H_2PO_3 -

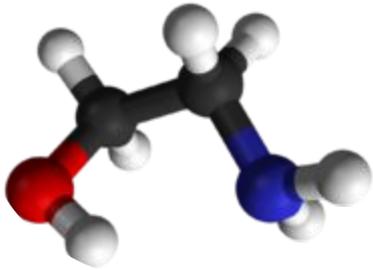


В молекуле существует три сложноэфирные связи.

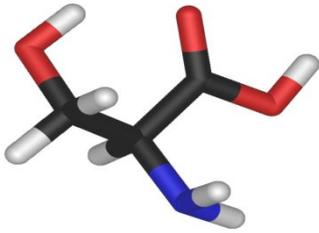
Если остаток H_3PO_4 в свою очередь проэтерифицирован **аминокспиртом**, то получается еще одна сложноэфирная связь, а соединение называется **фосфатидом** (так как аминокспиртов, участвующих в образовании фосфолипидов несколько, то они образуют несколько типов соединений).

Аминоспирты, входящие в состав фосфолипидов

- 1) **Коламин** $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ - образует фосфатидилколамины (коламинкефалины)
↓
(аминоэтанол)
образует сложноэфирную связь с фосфатидной кислотой

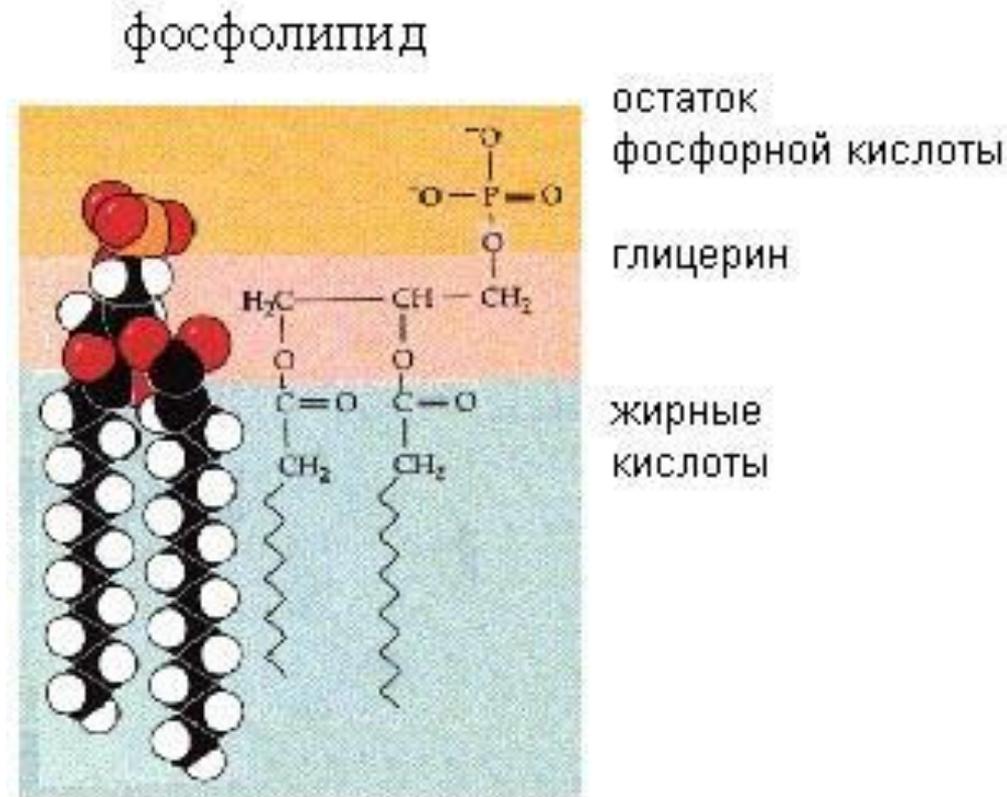


- 2) **Серин** $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ - фосфатидилсерины (серинкефалины)
|
 NH_2



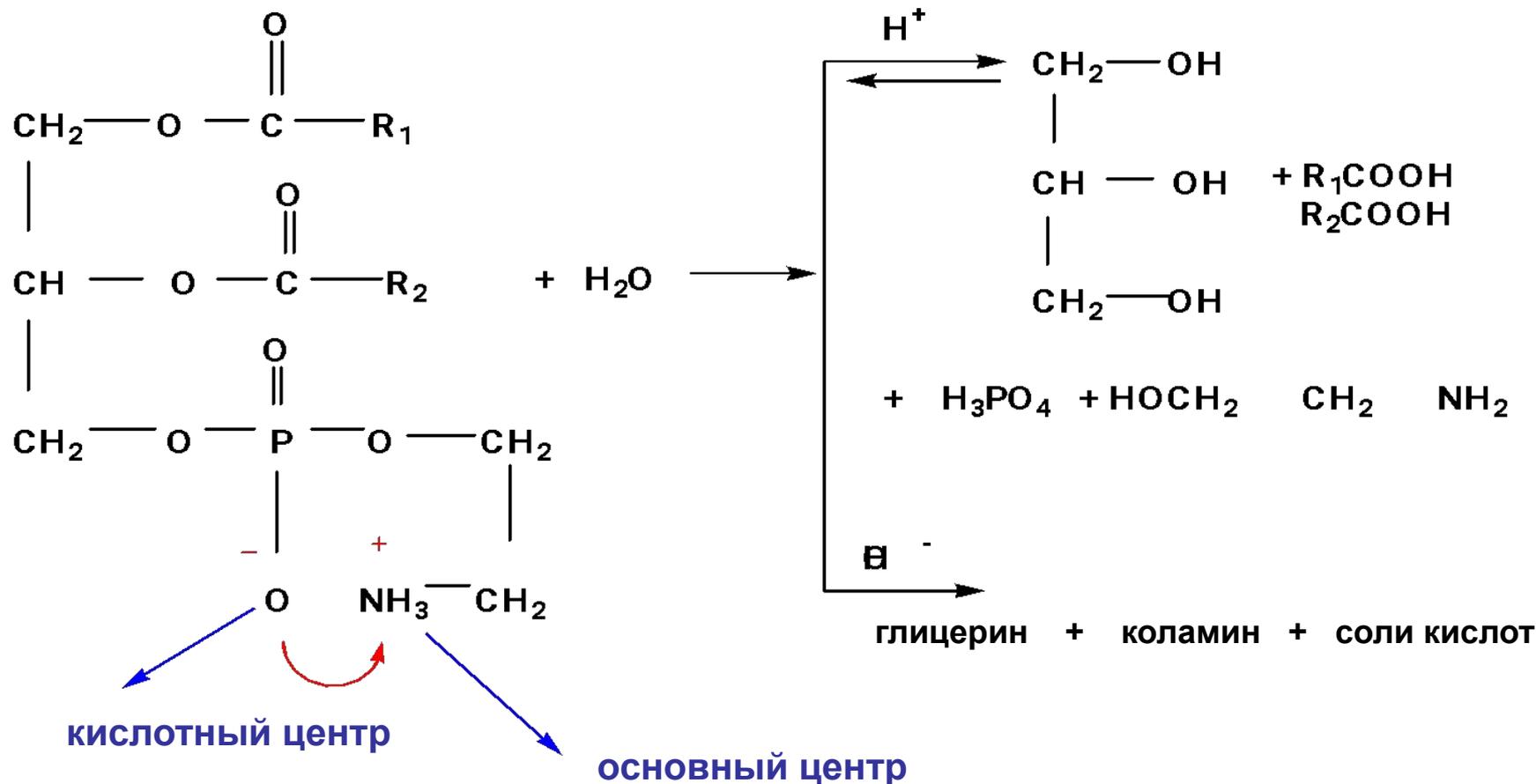
- 3) **Холин** $[\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{OH}^-$ - фосфатидилхолин
гидроксид (2-гидроксиэтилтриметиламмония) (лецитины)

Молекулярная модель фосфолипида.



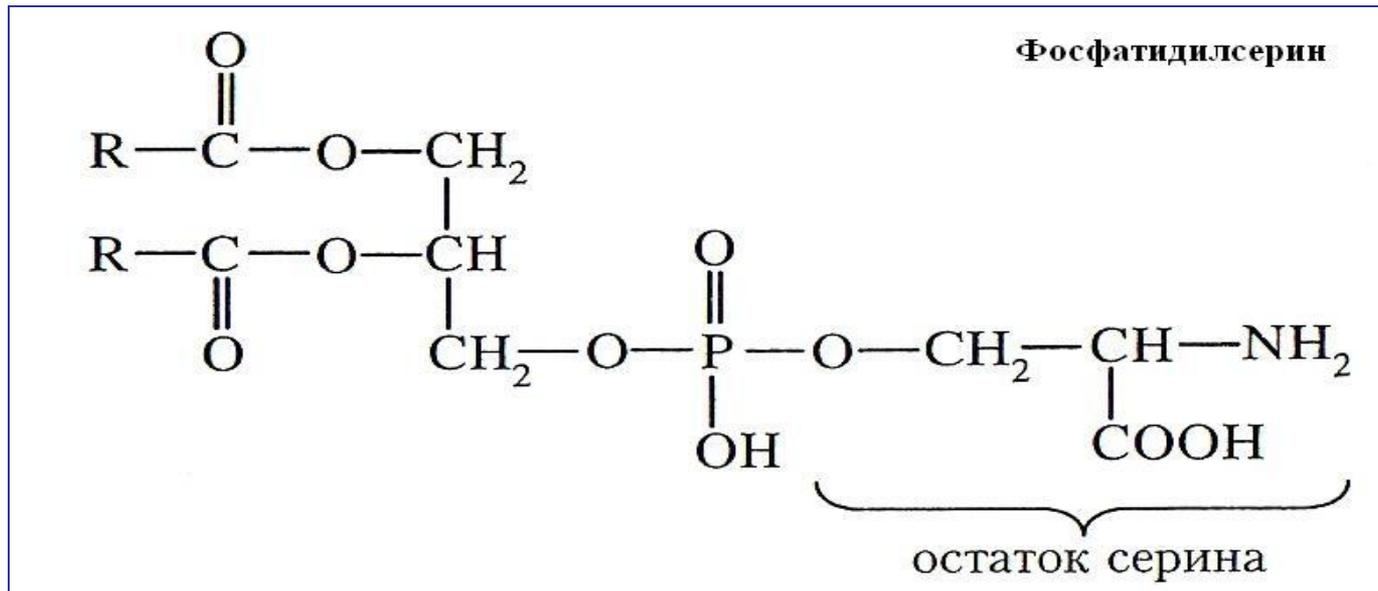
Молекулы фосфолипидов имеют **полярную** (то есть гидрофильную, хорошо растворимую) группу на одном конце молекулы и **длинный гидрофобный хвост**.

Структура фосфатидилколамина

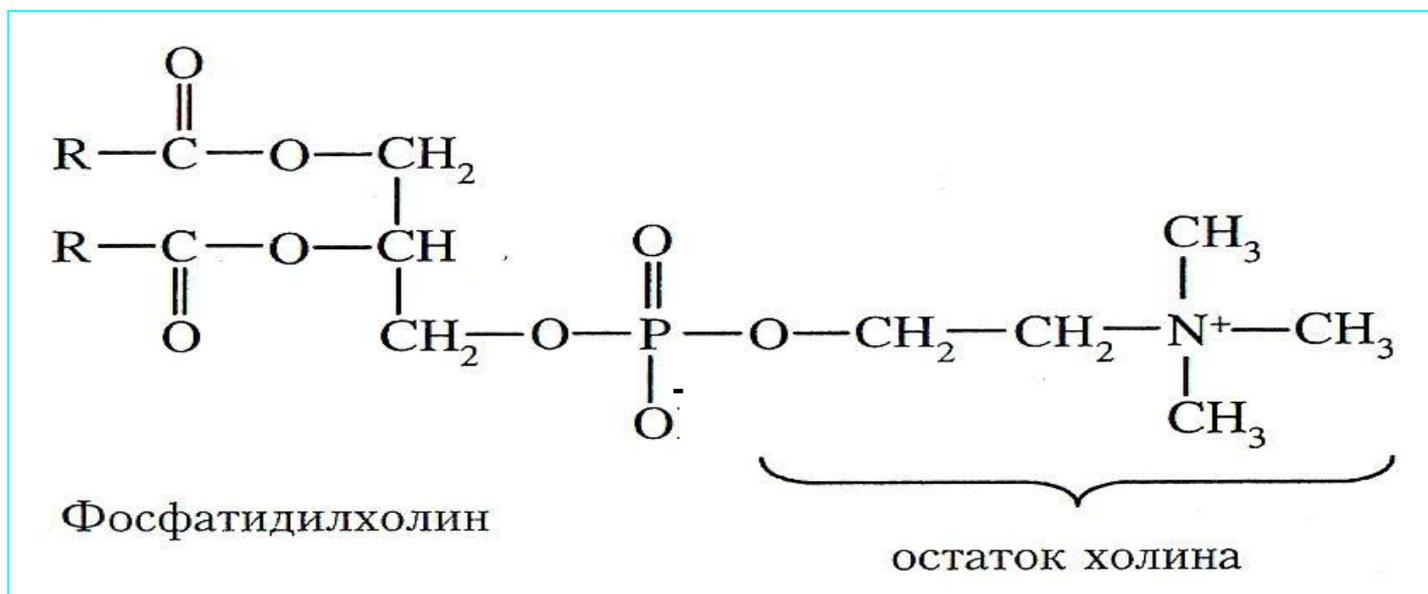
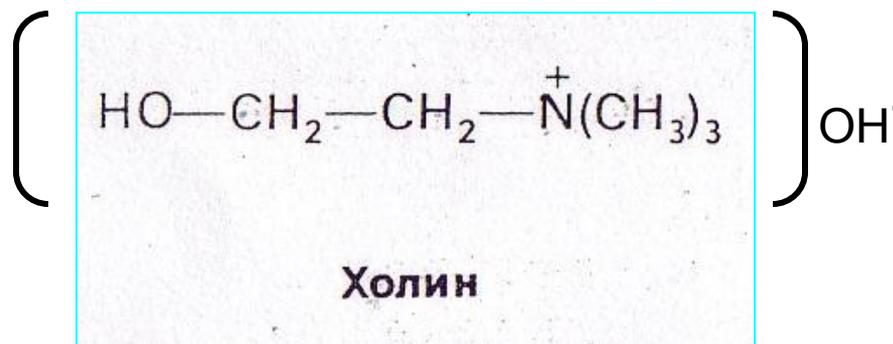


Образовалась внутренняя соль

Структура фосфатидилсеринов



Структура лецитинов (фосфатидилхолинов)

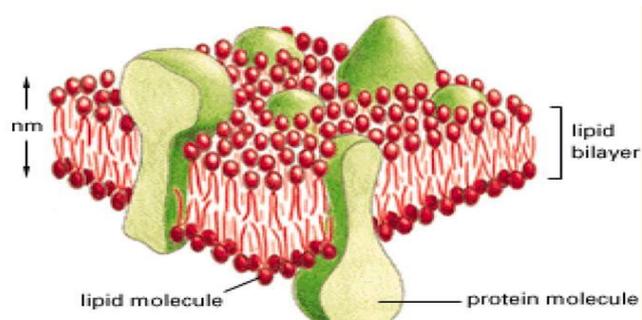


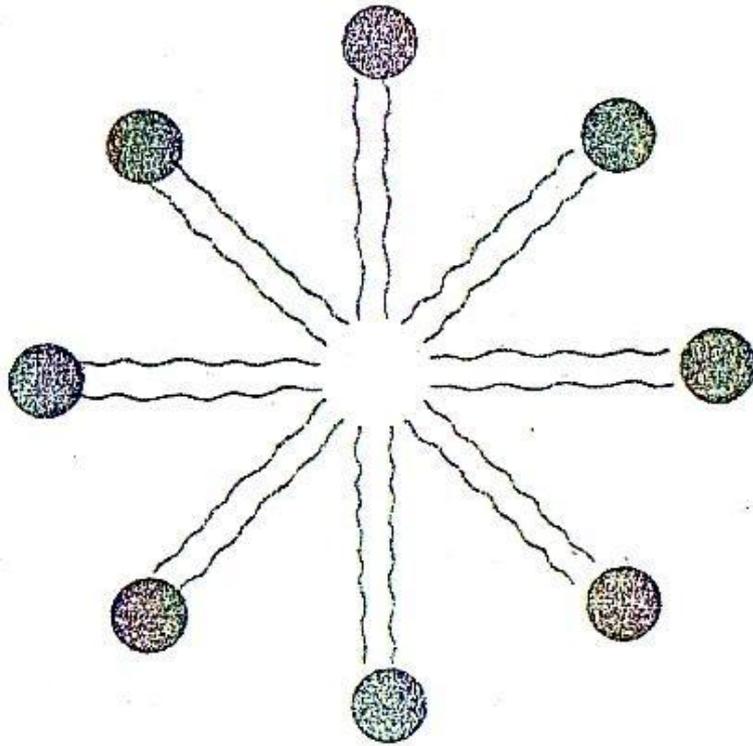
Фосфатидилхолины

Наиболее распространенные глицерофосфолипиды – это фосфатидилхолины (лецитины).

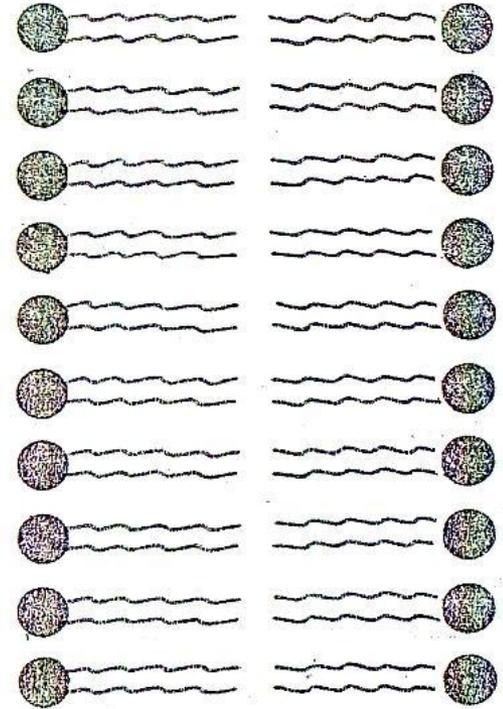


Лецитины - сложные эфиры глицерина с фосфорилхолином и двумя остатками жирных кислот, из которых одна - ненасыщенная; содержатся во всех клетках, преимущественно в биологических мембранах, участвуя в процессах переноса через них различных веществ.



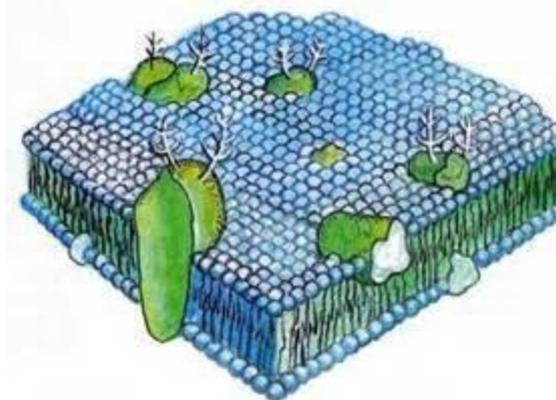
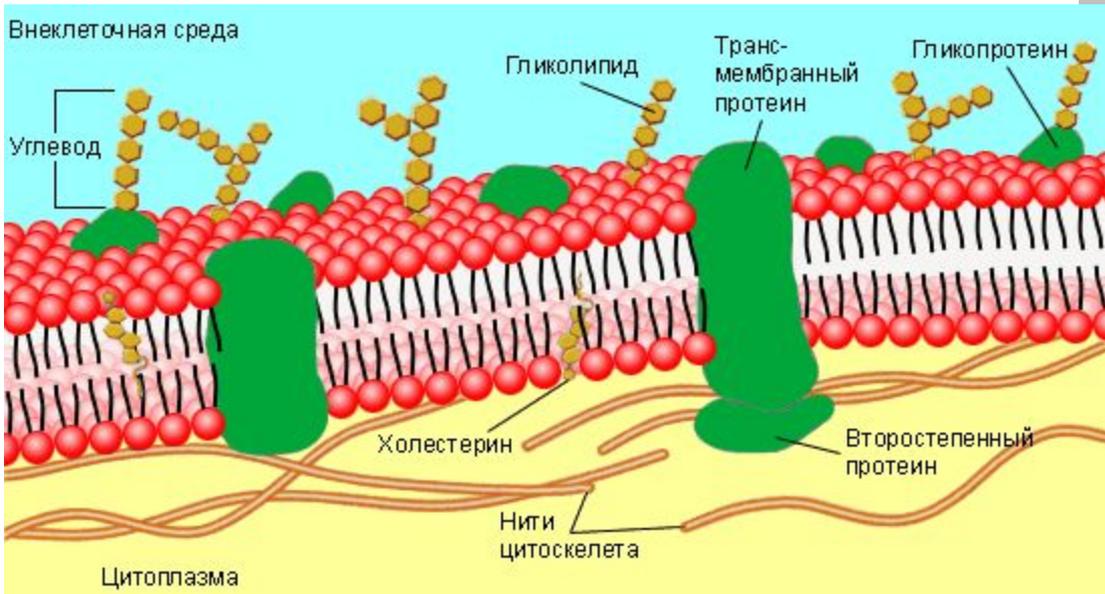
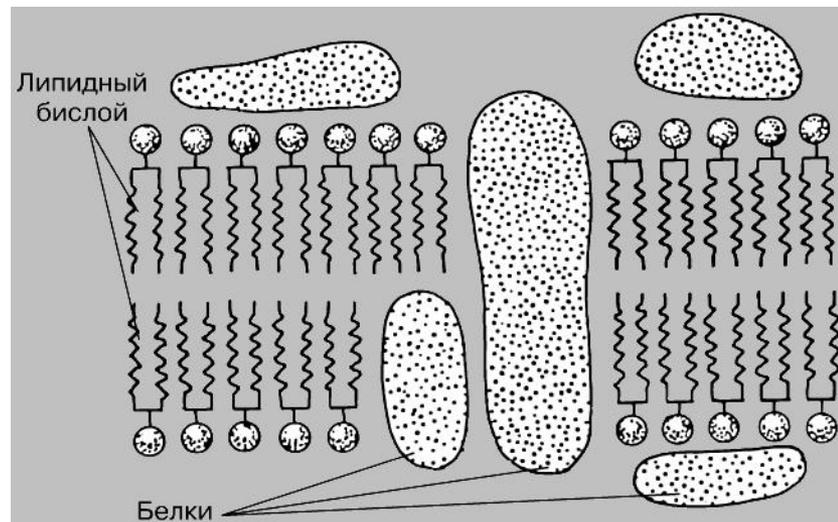
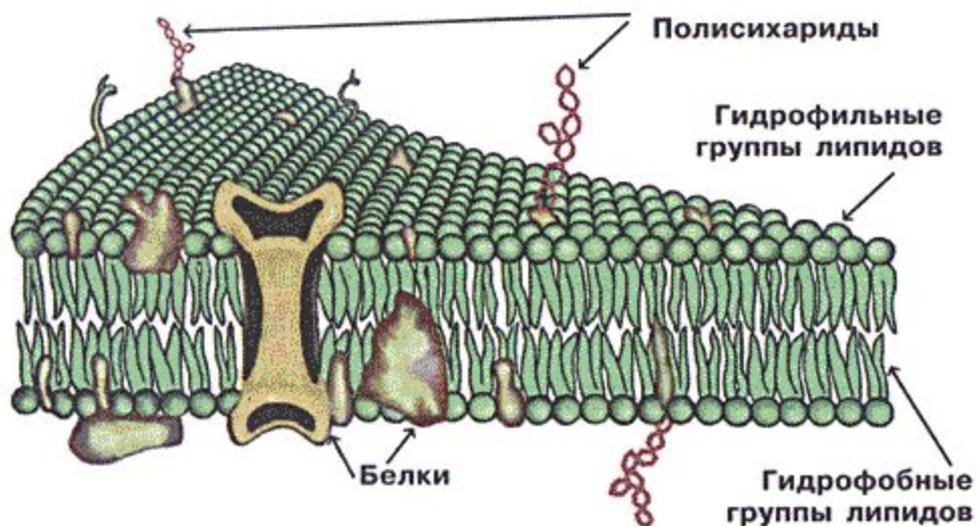


Схематическое изображение отрезка мицеллы, образованной молекулами фосфолипида.



Схематическое изображение отрезка двуслойной мембраны, образованной молекулами фосфолипидов.

Строение клеточной мембраны





СПБГПМУ

*СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ!*