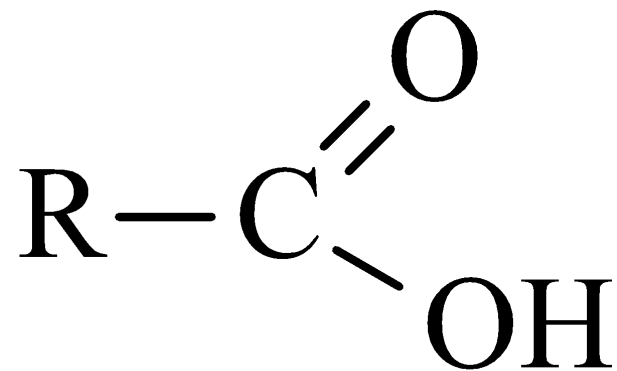


**КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ
ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ :
ГИДРОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ
КИСЛОТЫ**

Классификация

Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие карбоксильную группу —COOH.



Классификация

1. По числу карбоксильных групп :

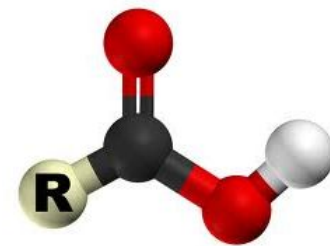
моно- , дикарбоновые кислоты и т.д.

2. В зависимости от строения радикала:

- алифатические предельные (ациклические, циклические)
- непредельные (содержат одну или несколько кратных связей)
- ароматические (карбо- и гетероароматические)

3. В связи с присутствием в радикале других функциональных групп:

- гидроксикарбоновые (содержат одну или несколько гидроксильных групп)
- оксокарбоновые (содержат карбонильную группу-альдегидную или кетонную)
- аминокислоты (содержат одну или несколько аминогрупп).




МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



Тривиальные и систематические названия некоторых монокарбоновых кислот

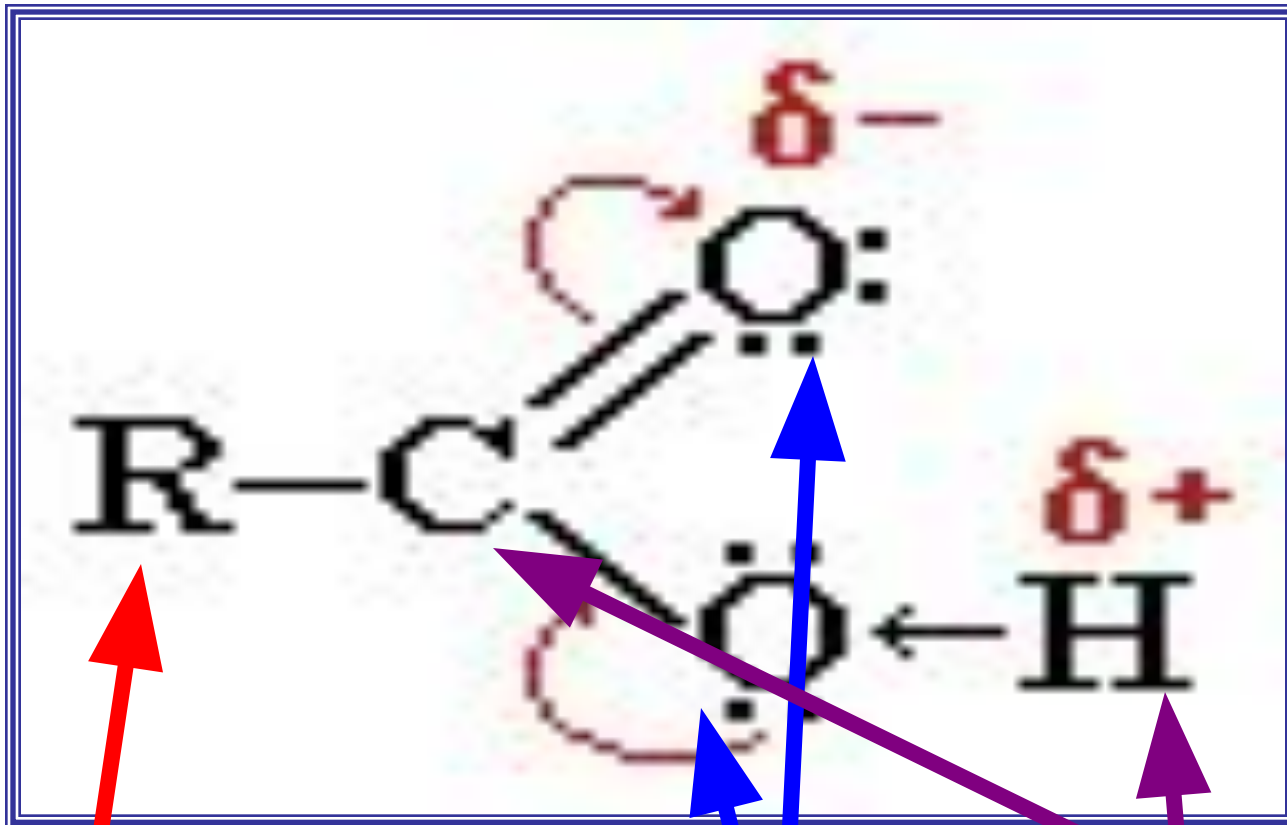
Формула кислоты	Тривиальное название	Систематическое название	Название аниона (в солях кислоты)	Формула ацильной группы	Название ацильной группы
$\text{HC}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$	Муравьиная кислота	Метановая кислота	Формиат	$\text{HC}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	Формил
$\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$	Уксусная кислота	Этановая кислота	Ацетат	$\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	Ацетил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$	Пропионовая кислота	Пропановая кислота	Пропионат	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	Пропионил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$	<i>n</i> -Масляная кислота	Бутановая кислота	Бутират	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	Бутирил
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$	Изомасляная кислота	2-Метилпропановая кислота	Изобутират	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	Изобутирил
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Пальмитиновая кислота	Гексадекановая кислота	Пальмитат	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	Пальмитил
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	Стеариновая кислота	Октадекановая кислота	Стеарат	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$	Стеарил
	Бензойная кислота	Бензоилкарбоновая кислота	Бензоат		Бензоил

ПОВТОРИТЬ!

The background is a dark purple color with a repeating pattern of white chemistry-related icons and symbols. These include various chemical structures such as benzene rings, alkanes, and functional groups, as well as laboratory glassware like flasks and test tubes, and atomic models. The overall theme is chemistry.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Строение карбоксильной группы



радикалы

Электрофильные центры

Нуклеофильные центры

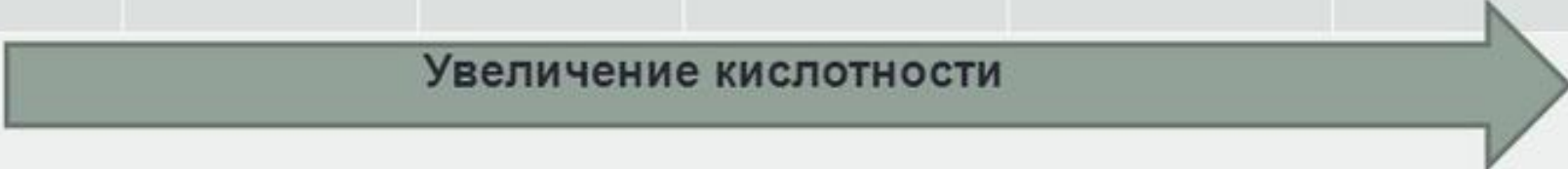
Сила КК зависит от природы R.

Электронодонорные (+I-эффект) ослабляют кислотные свойства (R – алкильные радикалы).

Электроноакцепторные (-I-эффект) – усиливают (Hal, OH и др.).

Формула кислоты	CH_3COOH	HCOOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
	Уксусная кислота	Муравьиная кислота	Хлоруксусная кислота	дихлоруксусная кислота	трихлоруксусная кислота
pKa	4,76	3,75	2,85	1,25	0,66

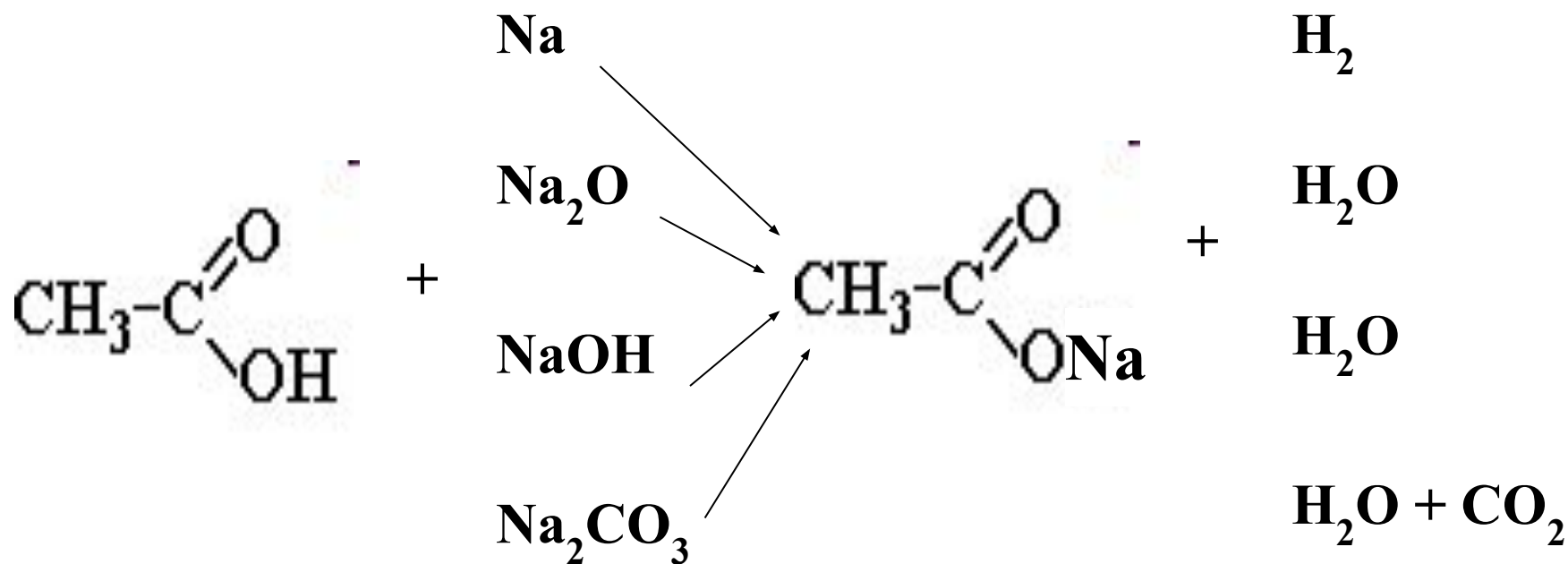
Увеличение кислотности



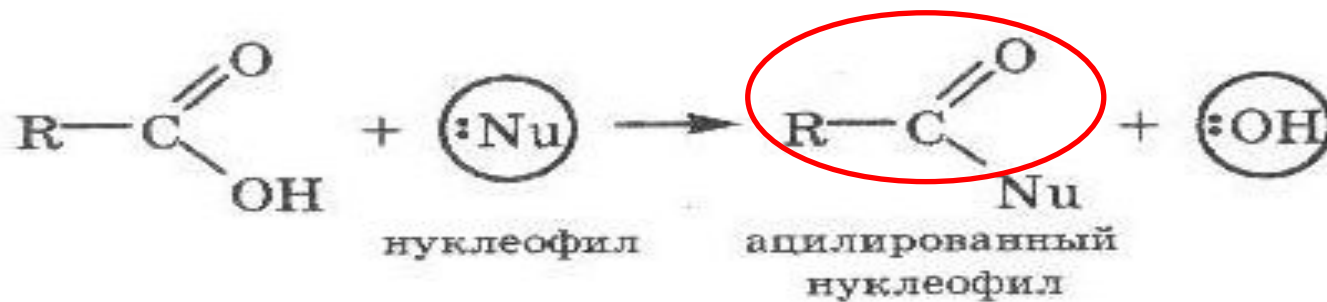
Чем ниже pKa, тем сильнее кислота.

Кислотные свойства КК

Взаимодействие с Me, MeO, MeOH,
солями слабых кислот:



Реакции ацилирования - это замещение любого атома или группы атомов на ацил. В зависимости от атома к которому присоединяют ацил различают C-, N-, O-, S- ацилирование

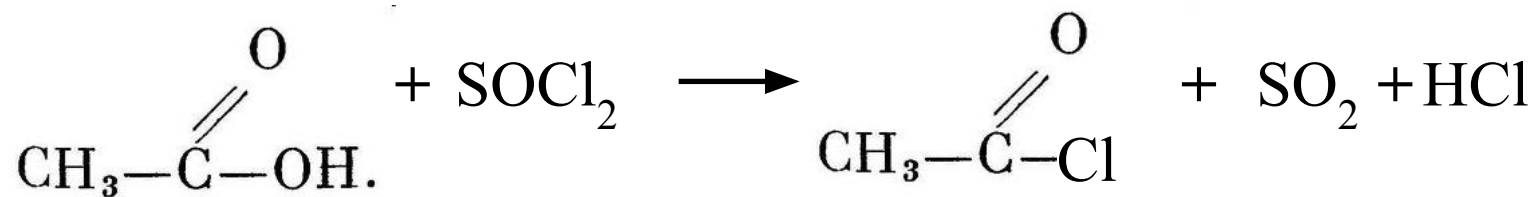


ацильный
остаток

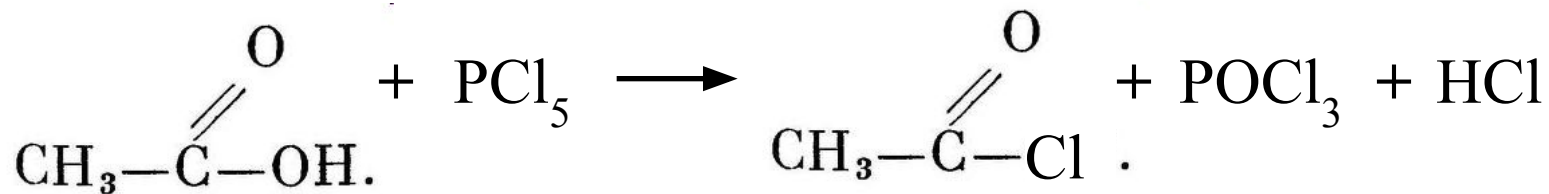
Ацилирование – реакция S_N по карбонильному углеродному атому, с образованием связи между ацильным остатком и нуклеофилом.

1. Галогенацилирование.

Образование галогенангидридов карбоновых кислот

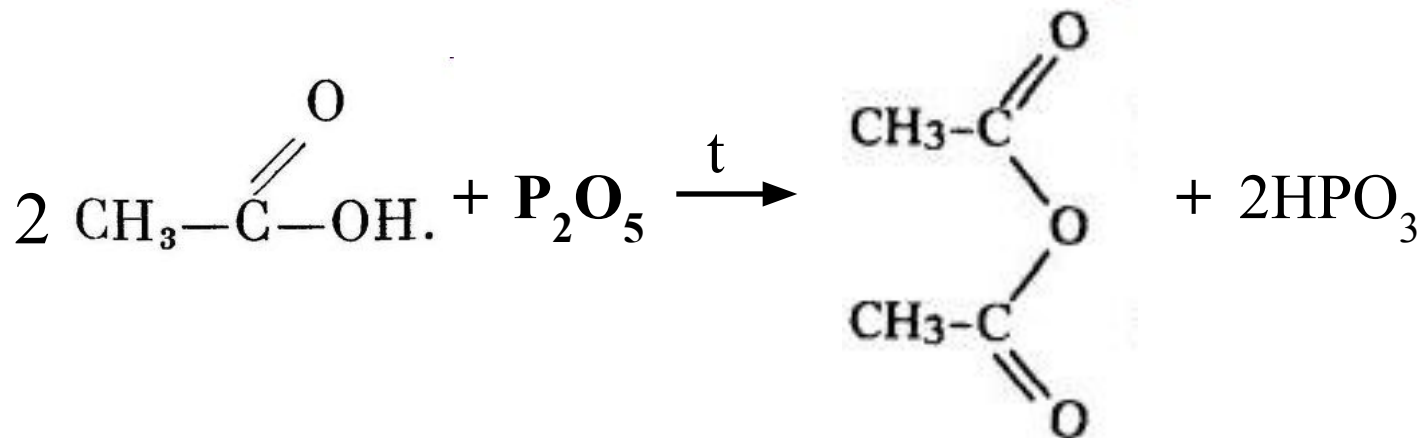
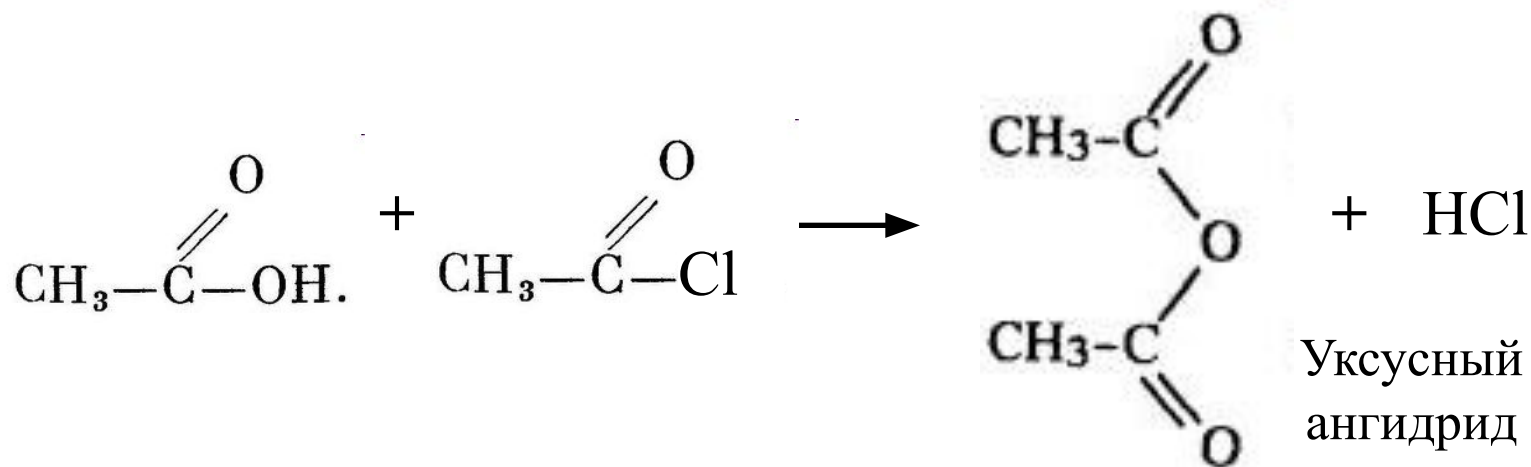


Хлорангидрид
(ацилхлорид)



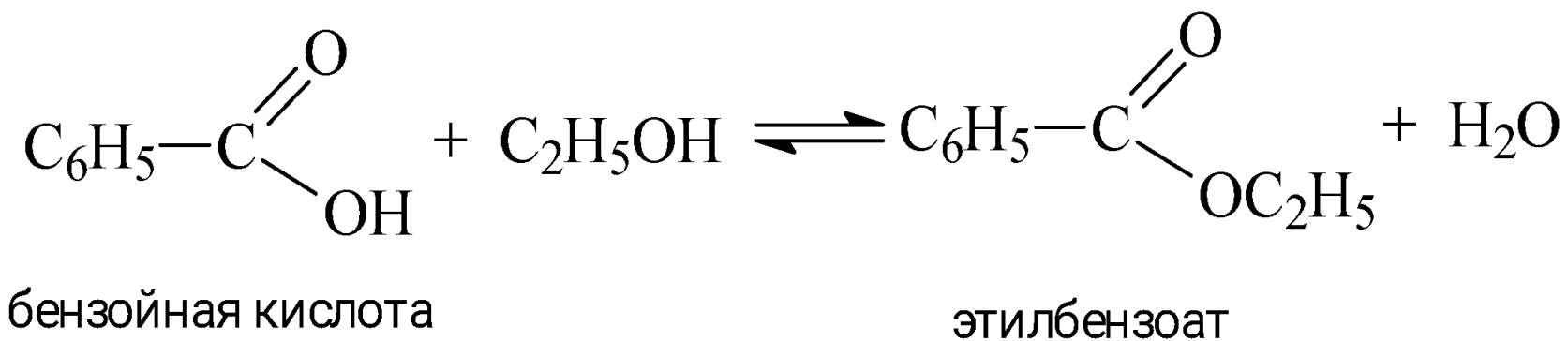
2. О-ацилирование карбоновых кислот.

Образование ангидридов карбоновых кислот



3. **O-ацилирование спиртов.**

Реакция этерификации (образование сложных эфиров)



4. N-ацилирование аминов.

Образование амидов карбоновых кислот



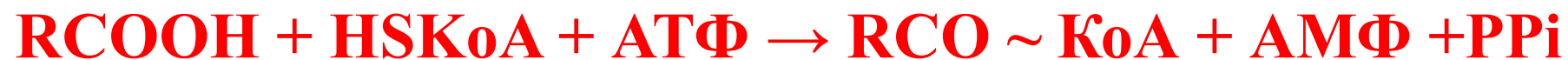
Реакция образования амидов играет большую роль в организме: за счет этой реакции происходит обезвреживание токсичного аммиака.

S-Ацилирование тиолов.

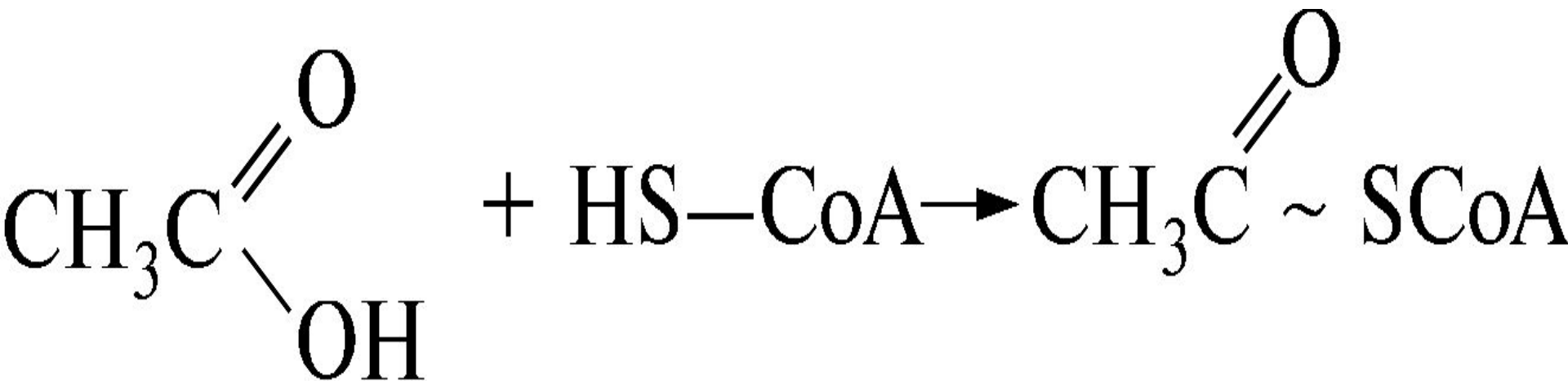
В метаболизме карбоновых кислот большую роль играет их способность при участии АТФ ацилировать *кофермент А (Кофермент А - сложное соединение, содержащее остаток 2-амино-этанттиола $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}$, где R включает пантотеновую кислоту и фосфатное производное аденозина. Кофермент А кратко записывается HSKoA), который содержит тиольную группу (—SH), с образованием сложных тиоэфиров, называемых *ацилкоферментами А* (ацил- KoA или RCOSKoA):**

5. S-ацилирование тиолов.

Жирные кислоты должны быть активированы, т.е. связаны макроэргической связью с коферментом А (ацетил-КоА)

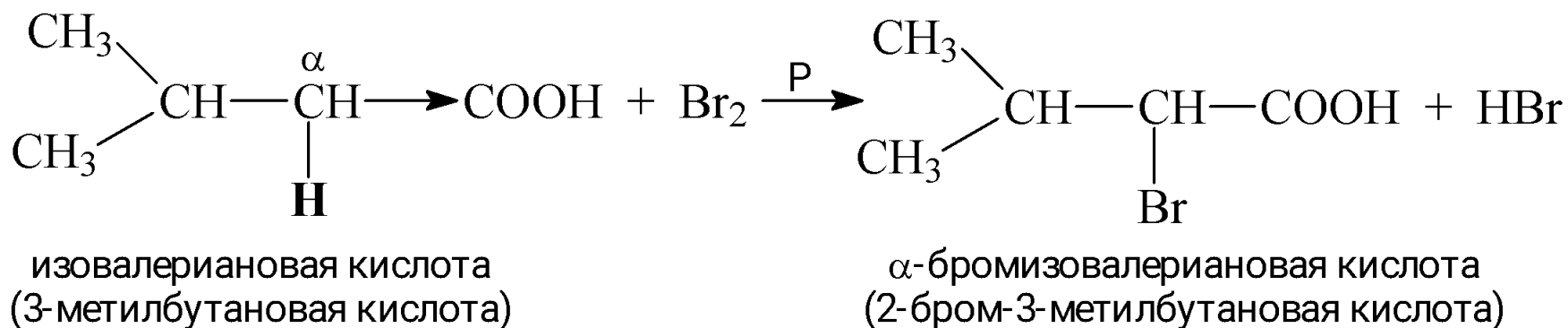


При участии уксусной кислоты образуется ацетилкофермент А (ацил-КоА)



Реакции с участием радикалов монокарбоновых кислот

Галогенирование насыщенных алифатических кислот (реакция Гелля—Фольгарда—Зелинского)





ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

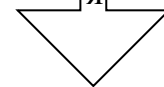
В живом мире наибольшее значение имеют:

Формула	Тривиальное название кислоты	Название солей	Название ацильного остатка
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Щавелевая	Оксалаты	Оксалил
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Малоновая	Малонаты	Малонил
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Янтарная	Сукцинаты	Сукцинил
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Глутаровая	Глутараты	Глутарил

Диссоциируют ступенчато.

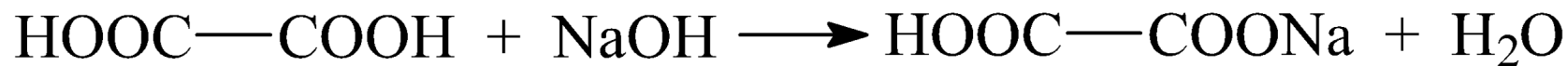
Кислотные свойства значительно выше, чем монокарбоновых, из-за электроноакцепторного влияния второй $-\text{COOH}$ группы.

Сила уменьшается

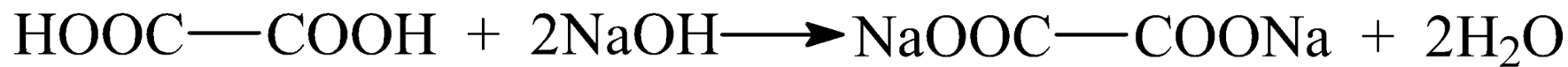


Дикарбоновые кислоты обладают **неспецифическими свойствами**, реакции могут протекать с участием одной или двух функциональных групп.

1. Дают два ряда солей:

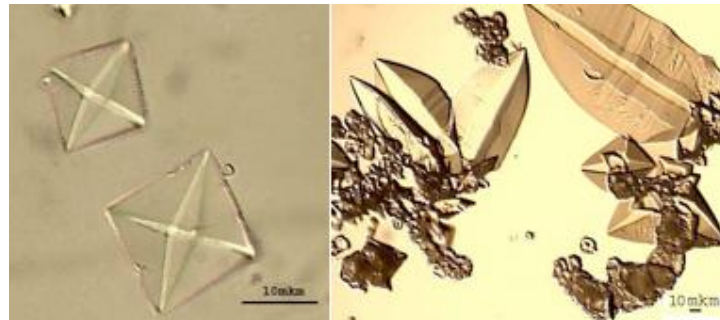


гидроксалат натрия
(кислая соль)

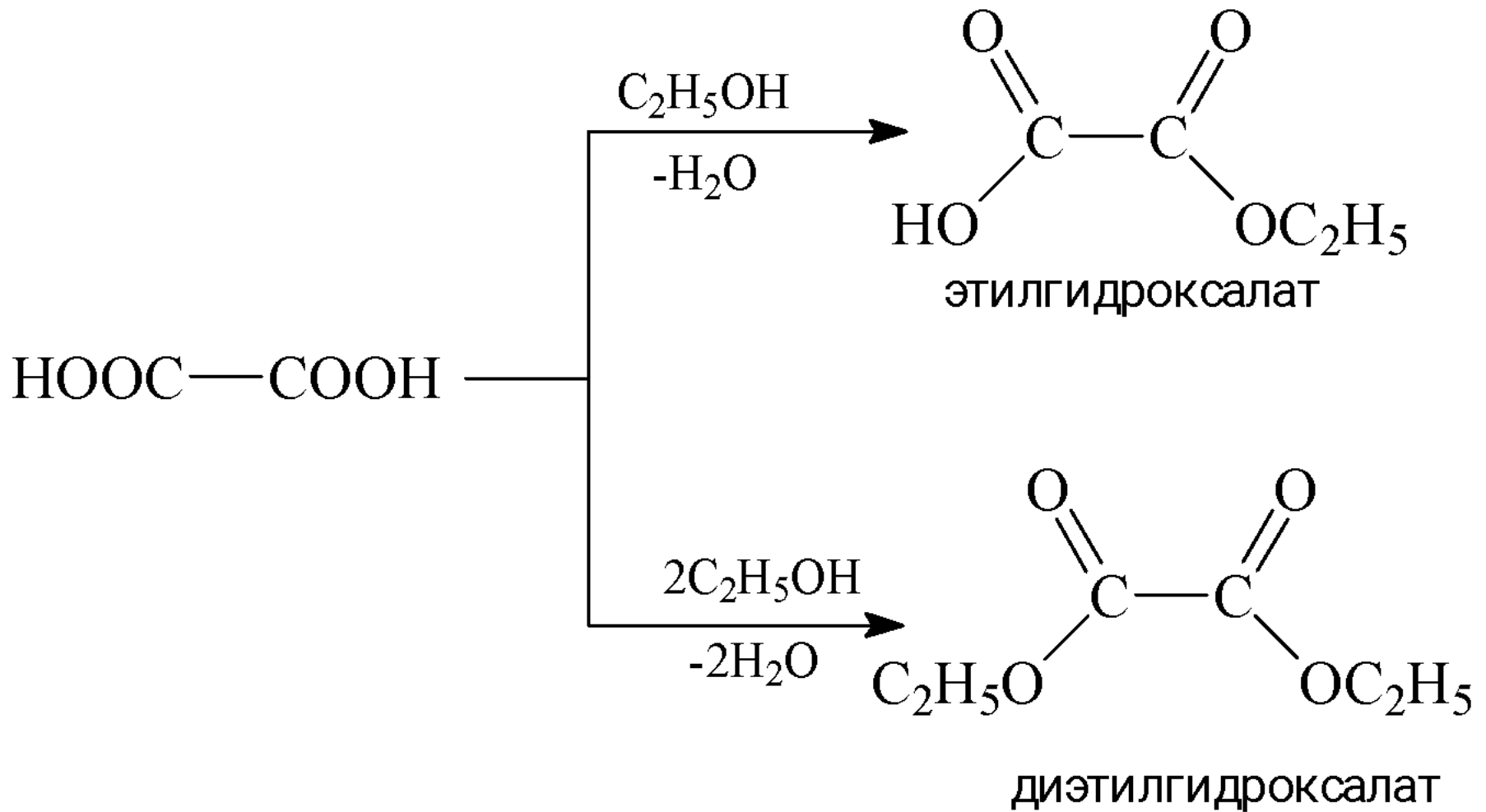


оксалат натрия
(средняя соль)

Кальциевые соли щавелевой кислоты малорастворимы — они являются причиной образования оксалатных камней в почках и мочевом пузыре.

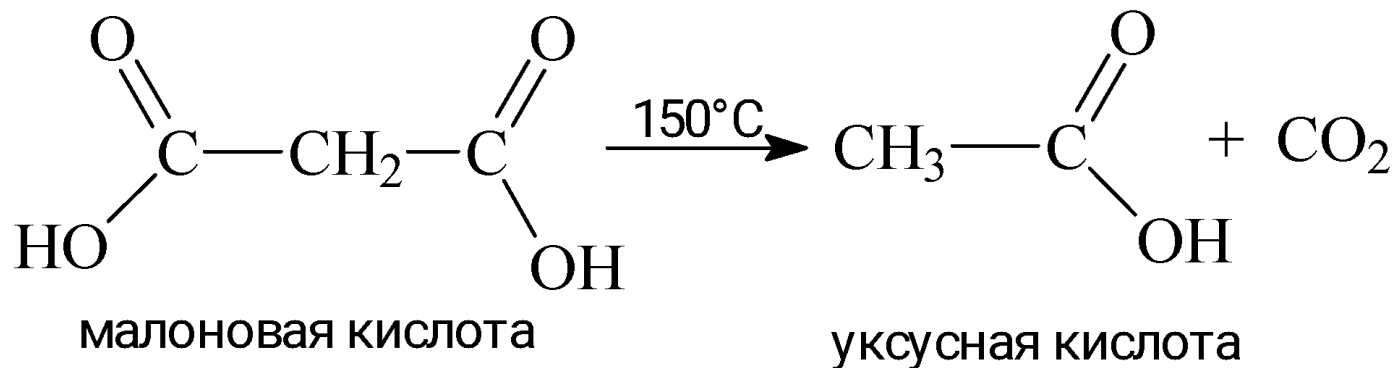
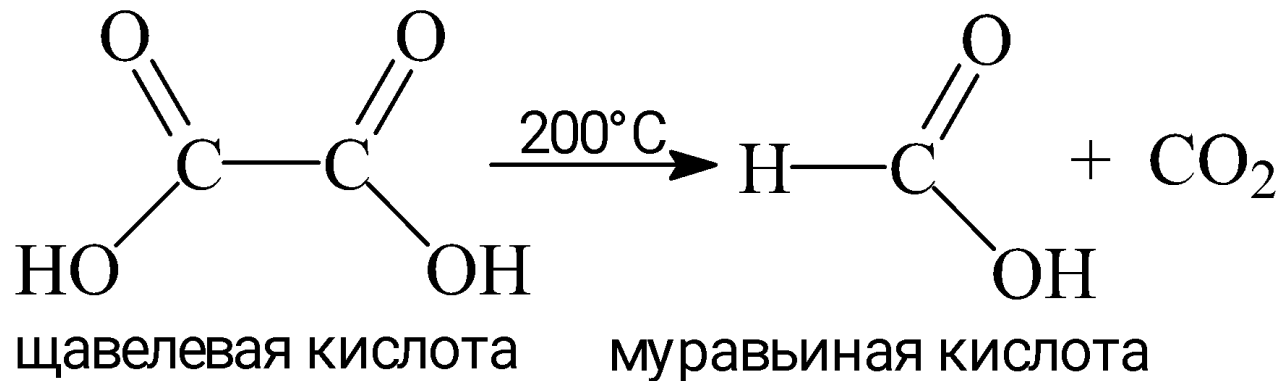


2. Образуют функциональные производные – полные и неполные эфиры (амиды):

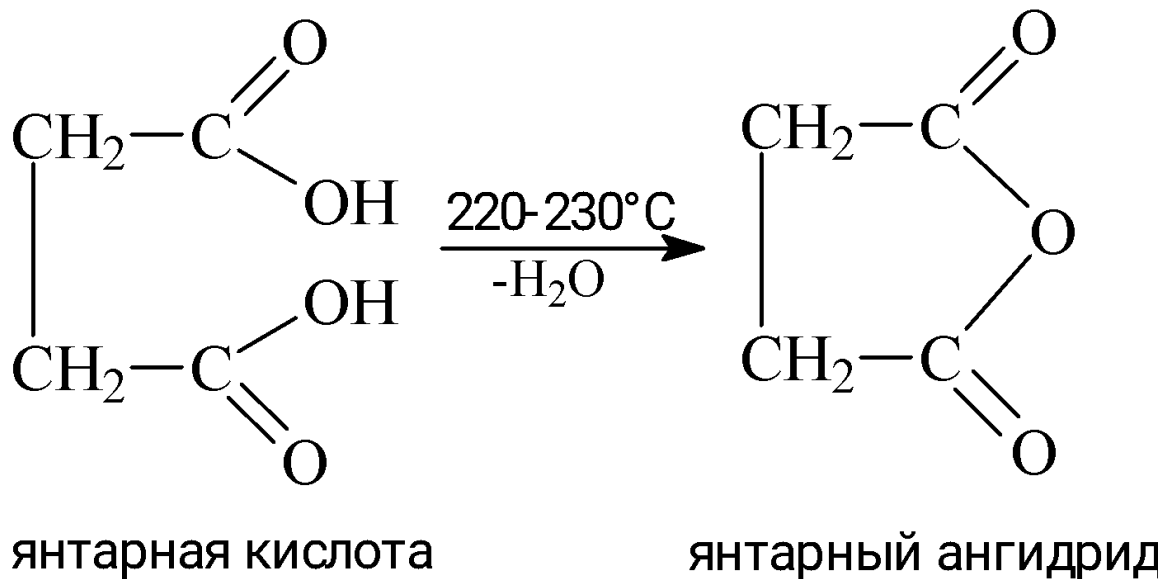


Специфические свойства

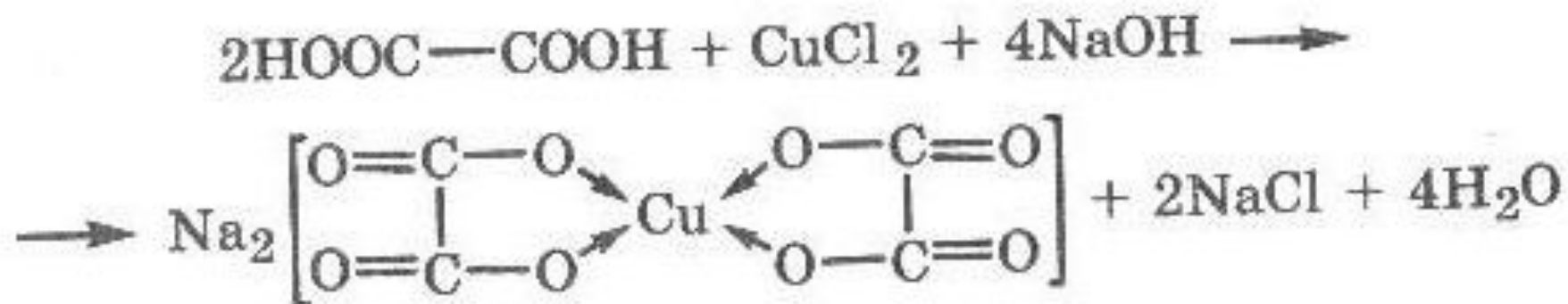
1. Первые два гомолога дикарбоновых кислот легко декарбоксилируются – отщепляют CO_2



2. Янтарная и глутаровая кислоты с более длинной цепью изгибаются и при нагревании не декарбоксилируются, а происходит **внутримолекулярное ацилирование**, с образованием циклических ангидридов.

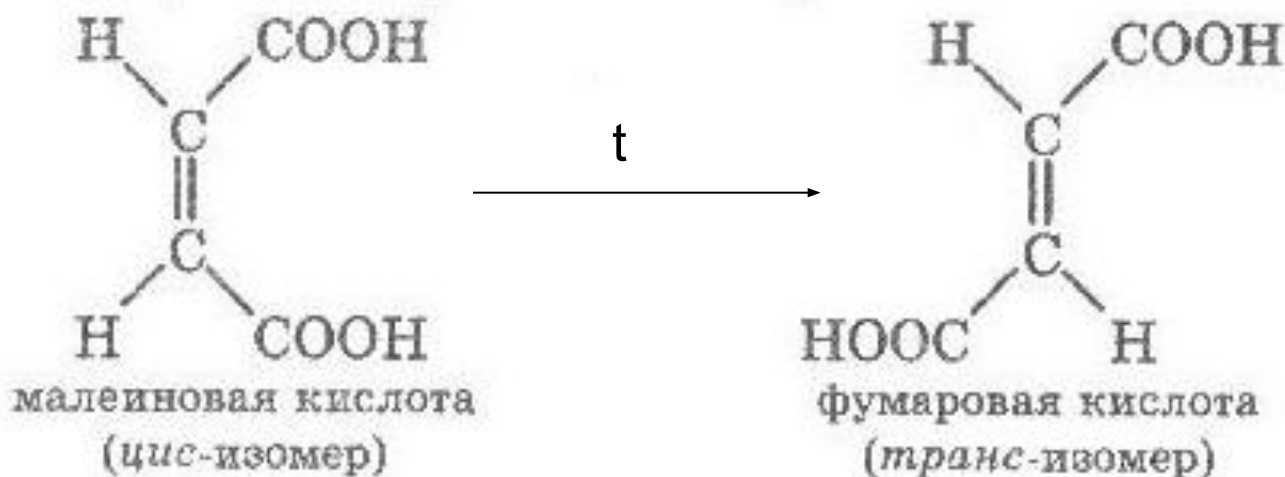


3. Дикарбоновые кислоты являются бидентатными лигандами и легко образуют прочные хелатные комплексы:



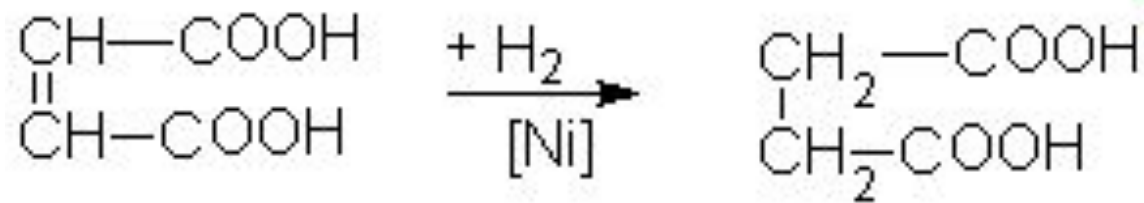
Непредельные дикарбоновые кислоты

Простейшими с одной двойной связью, являются **малеиновая** и **фумаровая** кислоты:

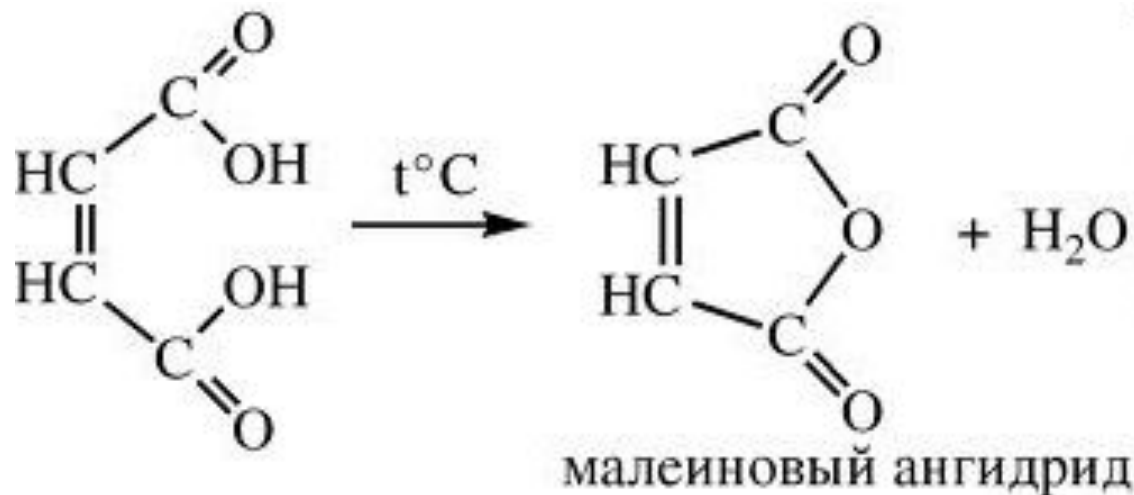


Малеиновая к-та менее устойчива, при нагревании и действии радикалообразующих веществ (иода, оксида азота, азотистой к-ты) превращается в фумаровую.

По химическим свойствам отличаются от предельных способностью присоединять галогены, галогенводороды, водород и т.д.



Только *малеиновая кислота* способна давать *циклический ангидрид* (вследствие близкого расположения $-\text{COOH}$).



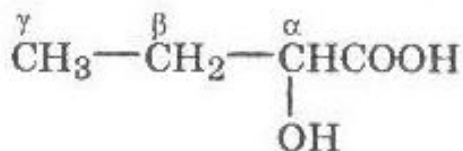


ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

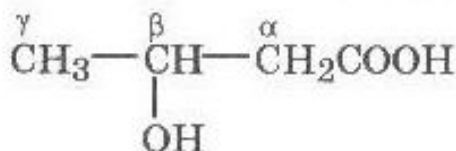
Соединения, молекулы которых содержат и спиртовые и карбоксильные группы.

Наиболее значимыми являются:

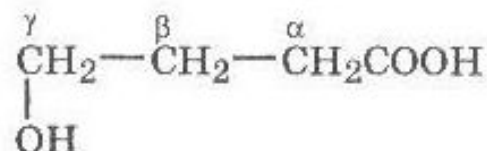
Формула	Тривиальное название кислоты	Название солей
$\text{CH}_3-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$	Молочная	Лактаты
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$	Яблочная	Малаты
$\text{HOOC}-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$	Винная	Тартраты
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Лимонная	Цитраты



α-гидроксимасляная кислота



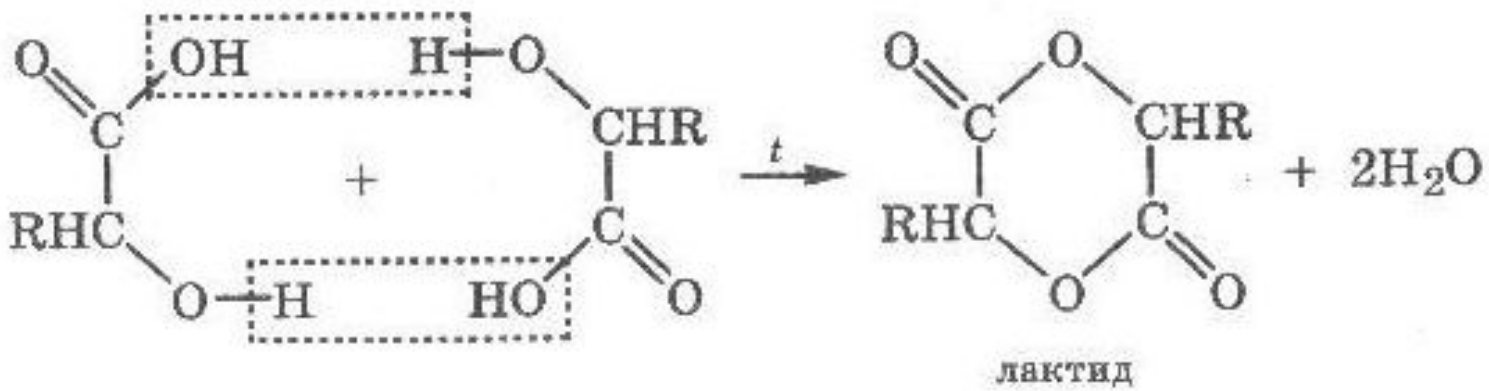
β-гидроксимасляная кислота



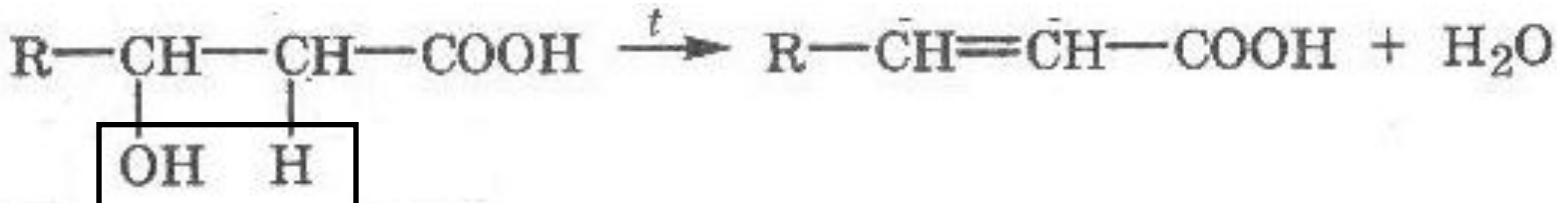
γ-гидроксимасляная кислота

Специфические свойства

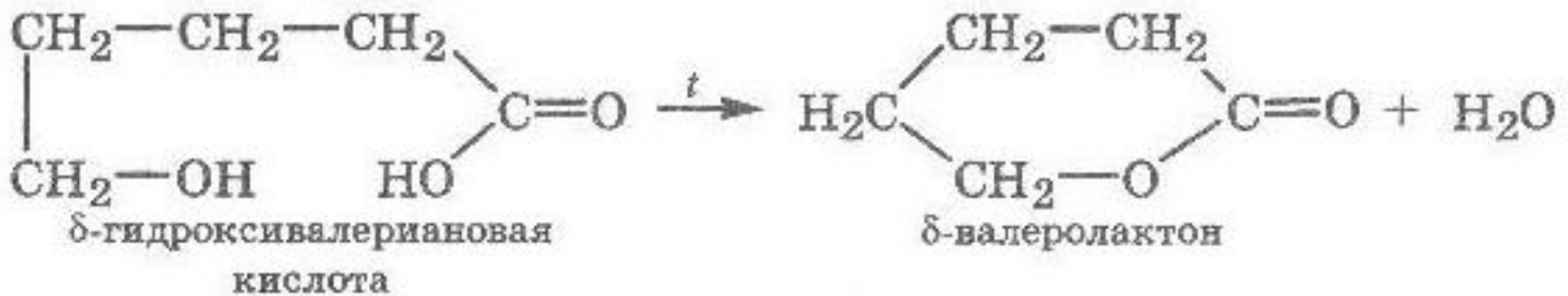
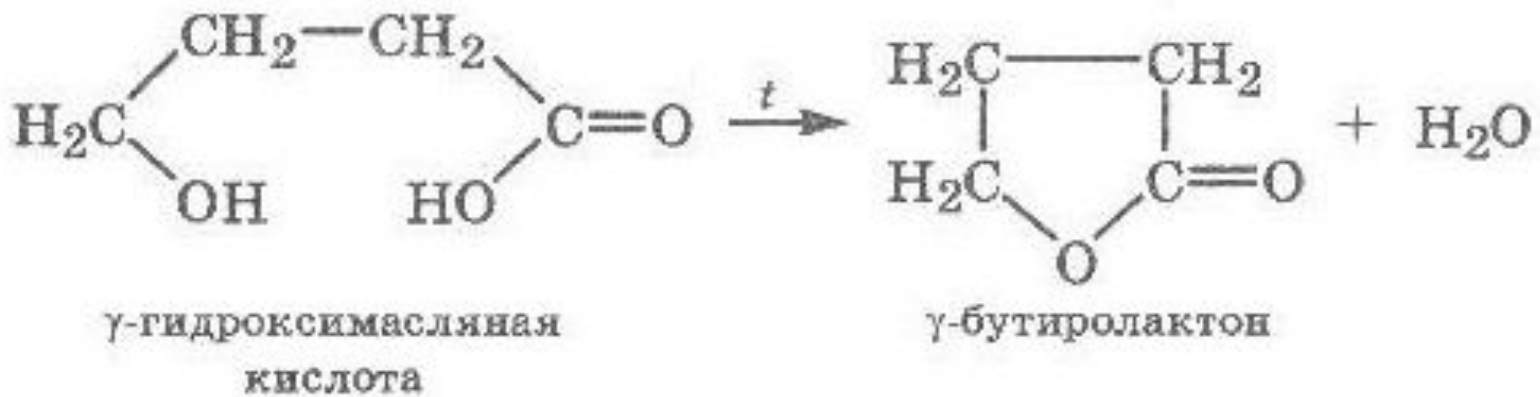
1. α-Гидроксикислоты дегидратируются **межмолекулярно**, с образованием *циклических сложных эфиров (лактидов)*



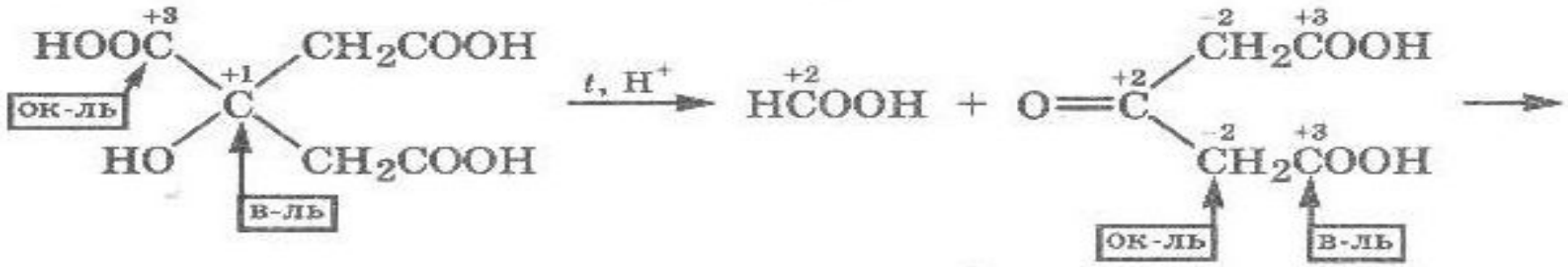
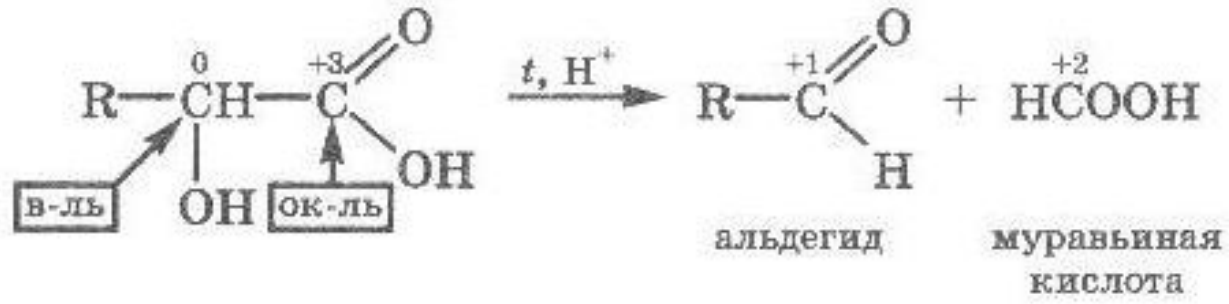
β-Гидроксикислоты дегидратируются **внутримолекулярно**, с образованием *непредельных кислот*.



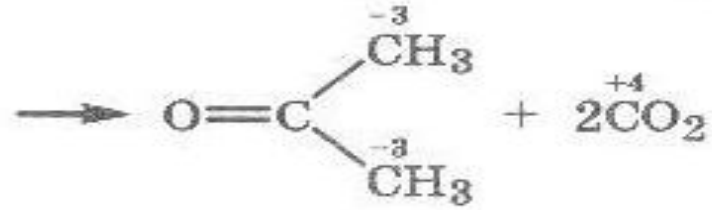
γ и δ -гидроксикислоты из-за близости $-\text{OH}$ и COOH – групп легко дегидратируются с образованием циклических внутренних сложных эфиров - **лактонов**



2. Внутримолекулярная Ох/Red дисмутация α -гидроксикислот приводит к образованию муравьиной к-ты и альдегида или кетона:

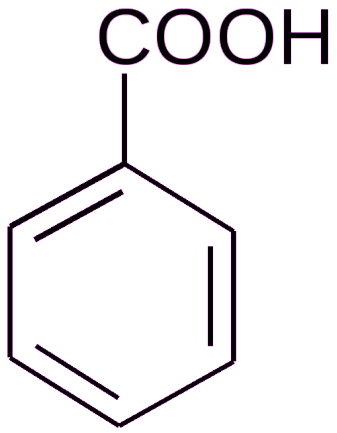


Лимонная к-та



**АРОМАТИЧЕСКИЕ
И
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ
карбоновые кислоты**





Бензойная кислота

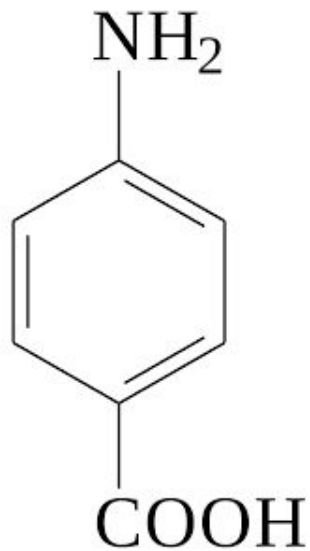
Применяют при кожных заболеваниях, как наружное антисептическое (противомикробное) и фунгицидное (противогрибковое) средства, а её натриевую соль — как отхаркивающее средство.

Обезвреживание бензойной кислоты

глицинтрансфераза



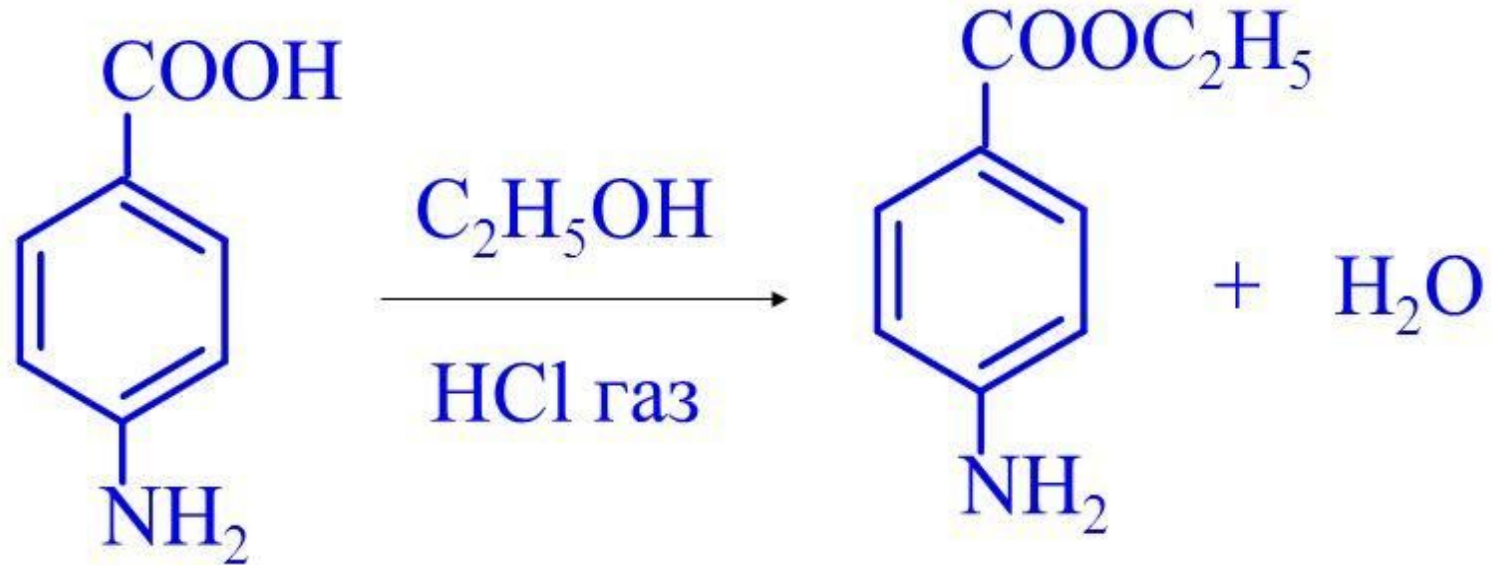
По скорости образования и выделения гиппуровой кислоты с мочой после приема бензойной кислоты судят о функции печени и ее роли в обезвреживании токсичных продуктов.

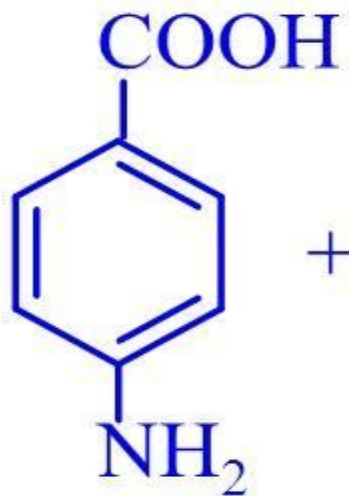


p-аминобензойная кислота **(витамин В10)**

- участвует: в усвоении белка, в выработке красных кровяных телец;
- активизирует: кишечную микрофлору, синтез интерферона;
- повышает эффективность витамина С;
- препятствует образованию тромбов;
- антиоксидант и др.

Местноанестезирующие средства:



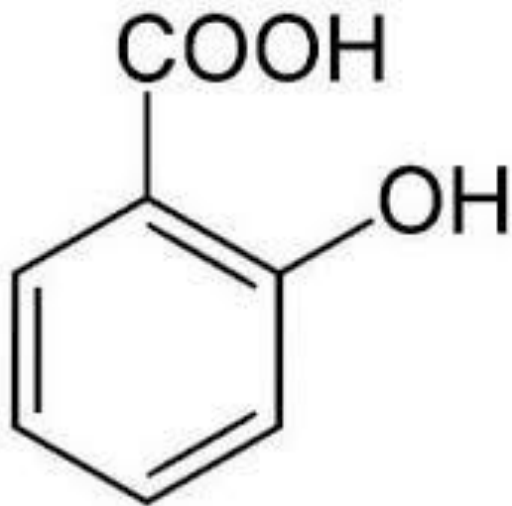


N,N-диэтиламиноэтанол



ФЕНОКИСЛОТЫ

Сильные кислоты. Проявляют свойства фенолов и кислот.

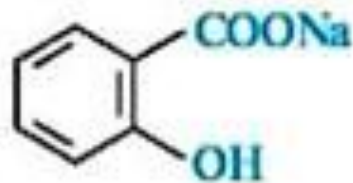


Обладает более кислотными свойствами, чем ее мета- и пара-изомеры.

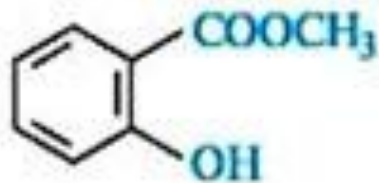
о-гидроксibenзойная кислота
(салициловая кислота)

Салициловая кислота оказывает жаропонижающее, антигрибковое и болеутоляющее действие.

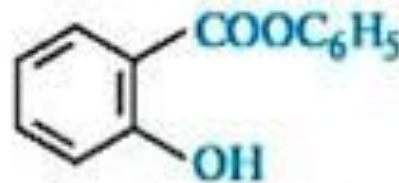
Некоторые производные салициловой кислоты как лекарственные средства



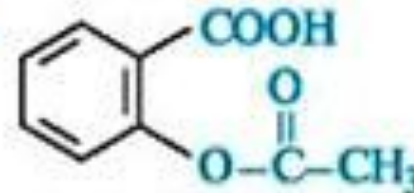
салицилат
натрия



метилсалицилат



фенилсалицилат
(Салол)



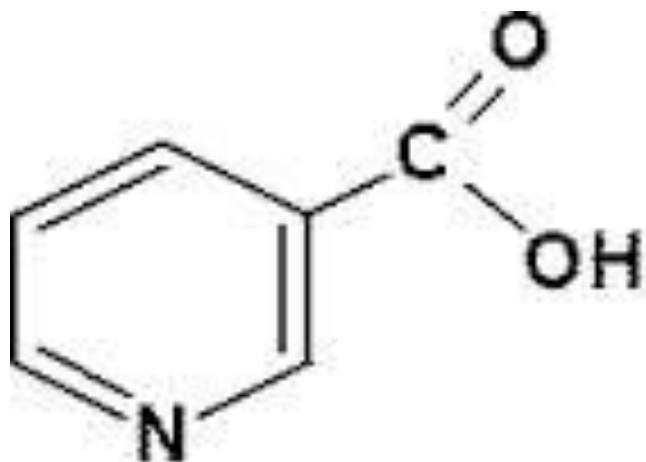
ацетилсалициловая
кислота (аспирин)

Написать самостоятельно реакции их получения

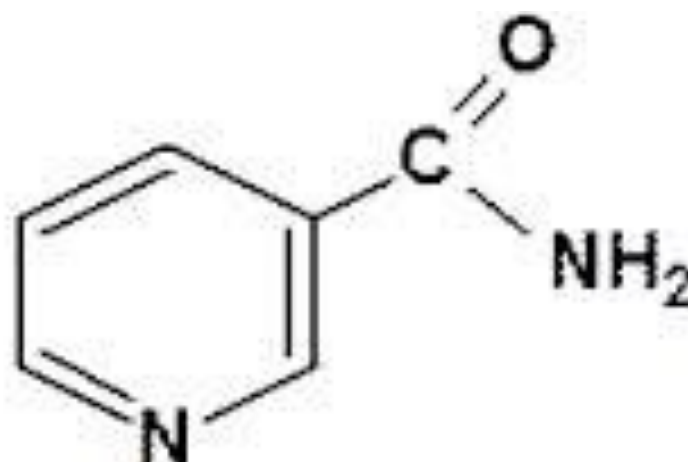
Препараты (кроме салола) оказывают
анальгетическое, жаропонижающее и
противовоспалительное действие.

Салол - дезинфицирующее средство при кишечных
заболеваниях.

В кислой среде не гидролизуется, используют как
материал для защитных оболочек лекарственных
средств.



Никотиновая кислота
(витамин РР, витамин В3)



Никотинамид

В организме никотиновая кислота превращается в никотинамид, который связывается с коферментами НАД и НАДФ, переносящими водород, участвует в метаболизме белков, жиров, аминокислот, пуринов, тканевом дыхании.

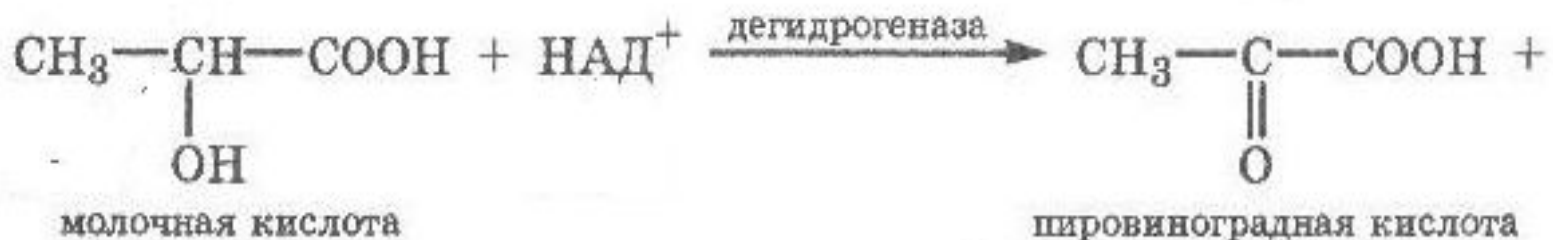


**ОКСОКАРБОНОВЫЕ
КИСЛОТЫ**

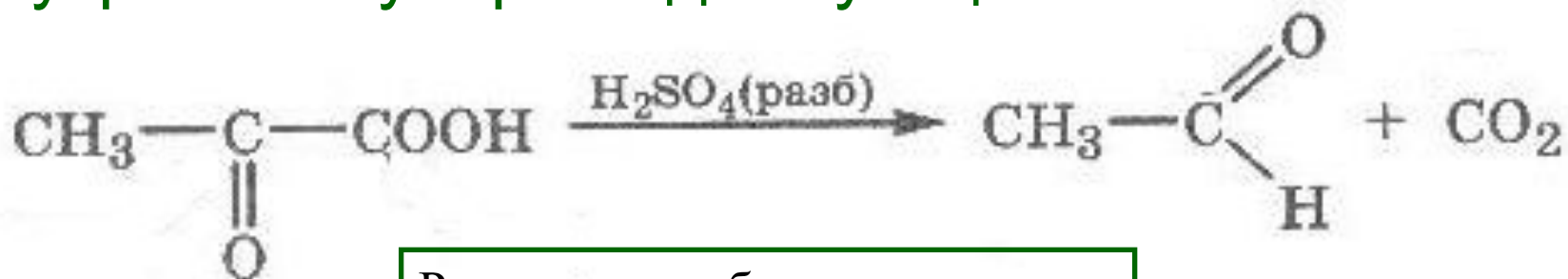
Формула	Название кислоты	Название солей	Биологическая роль кислоты
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Глиок- силловая	Глиок- силаты	Это единственная α -альде- гидокислота. Встречается в недозрелых фруктах
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array}-\text{COOH}$	Пирови- ноград- ная	Пирува- ты	Важнейший промежуточ- ный метаболит в живых системах
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2\text{COOH}$	Ацето- уксус- ная	Ацето- ацетаты	Образуется в организме при β -окислении жирных кислот; накапливается при сахарном диабете
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2\text{COOH}$	Щавеле- воуксус- ная	Оксало- ацетаты	Метаболит, участвующий в цикле Кребса
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	α -Оксо- глутаро- вая	α -Оксо- глутара- ты	Метаболит, участвующий в цикле Кребса и в син- тезе глутаминовой и γ - аминомасляной кислот

Являются естественными продуктами обмена веществ. Обладают свойствами, характерными для кислот, альдегидов и кетонов.

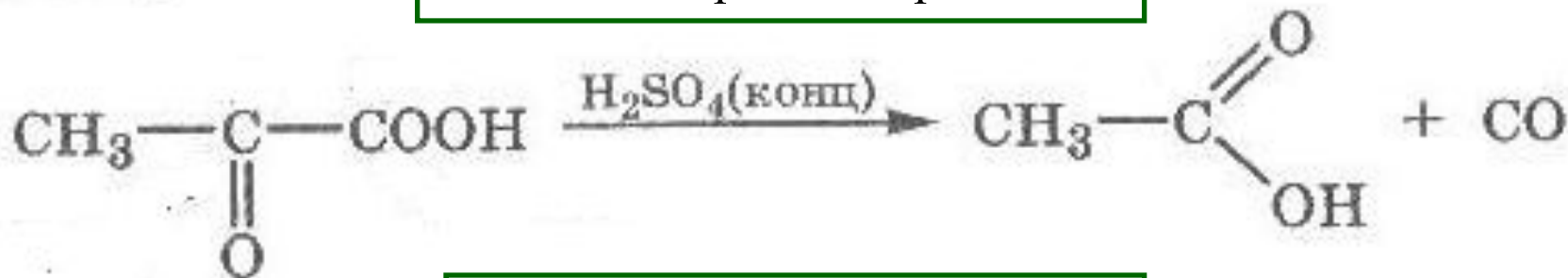
Данные кислоты в организме образуются при окислении соответствующих гидроксикарбоновых кислот с помощью дегидрогеназ с окисленной формой кофактора НАД⁺:



Внутримолекулярная дисмутация



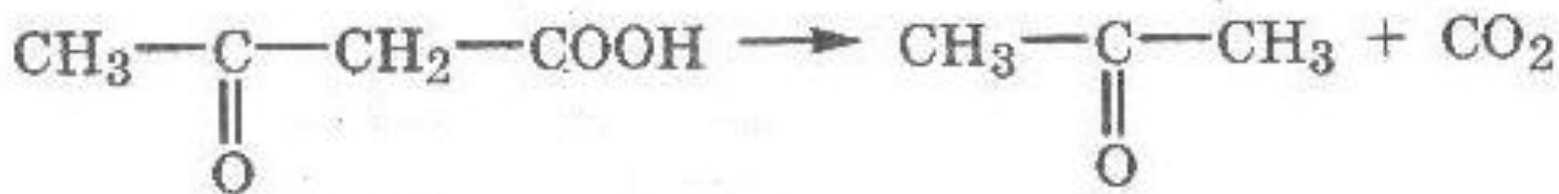
Реакция декарбоксилирования



Пировиноградная к-та

Реакция декарбонилирования

В отличие от α -оксокарбоновых к-т, декарбоксилирование β -оксокарбоновых к-т протекает легче (даже при комнатной температуре).



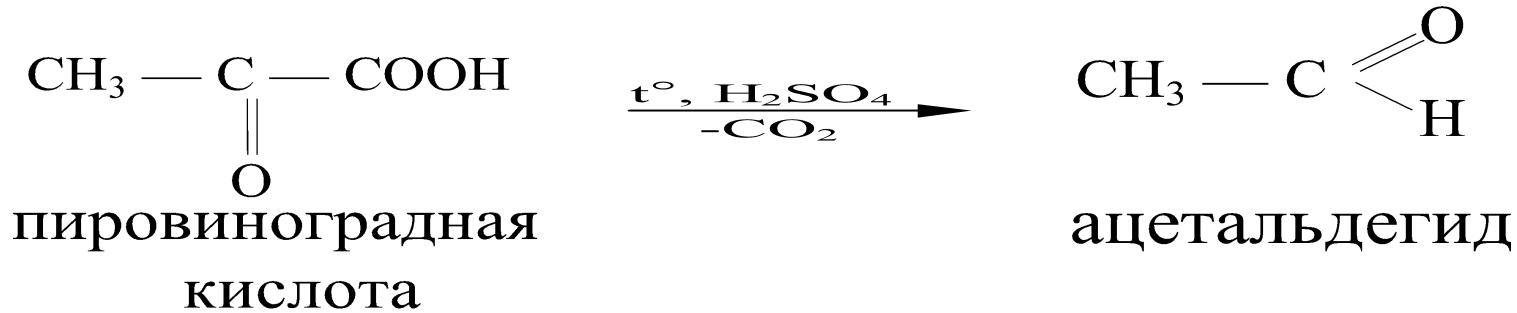
ацетоуксусная кислота

ацетон

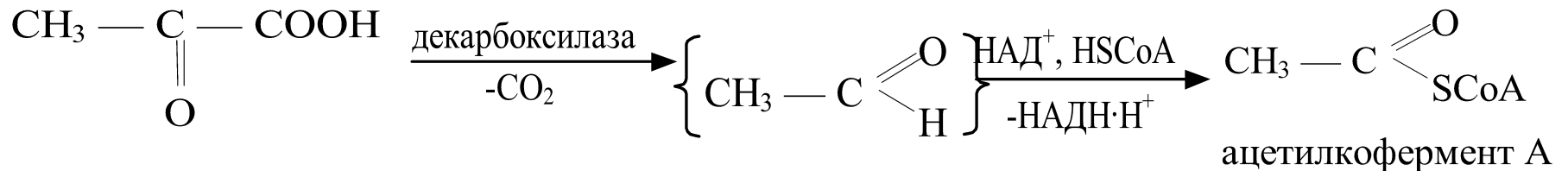
ОКСОКИСЛОТЫ. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.

Пировиноградная кислота является одним из промежуточных продуктов молочнокислого и спиртового брожения углеводов, ее соли называют пируватами.

ПВК легко декарбоксилируется при нагревании с разбавленной H_2SO_4

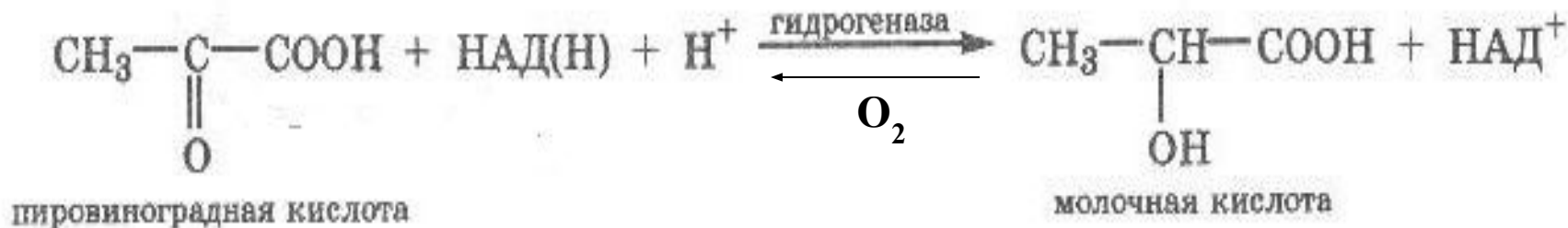


In vivo эта реакция протекает в присутствии фермента декарбоксилазы и соответствующего кофермента. Образующийся “активный ацетальдегид” далее окисляется в ацетилкофермент А.



Реакции восстановления

Гидрирование



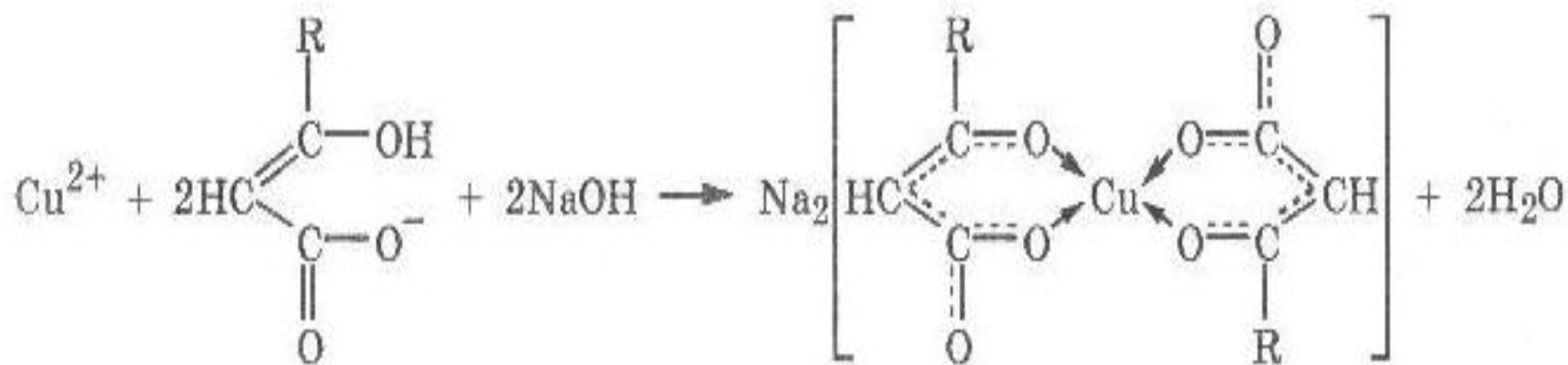
Трансаминирование

Основной метод биосинтеза α -аминокислот из α -оксокислот.



Реакции комплексообразования

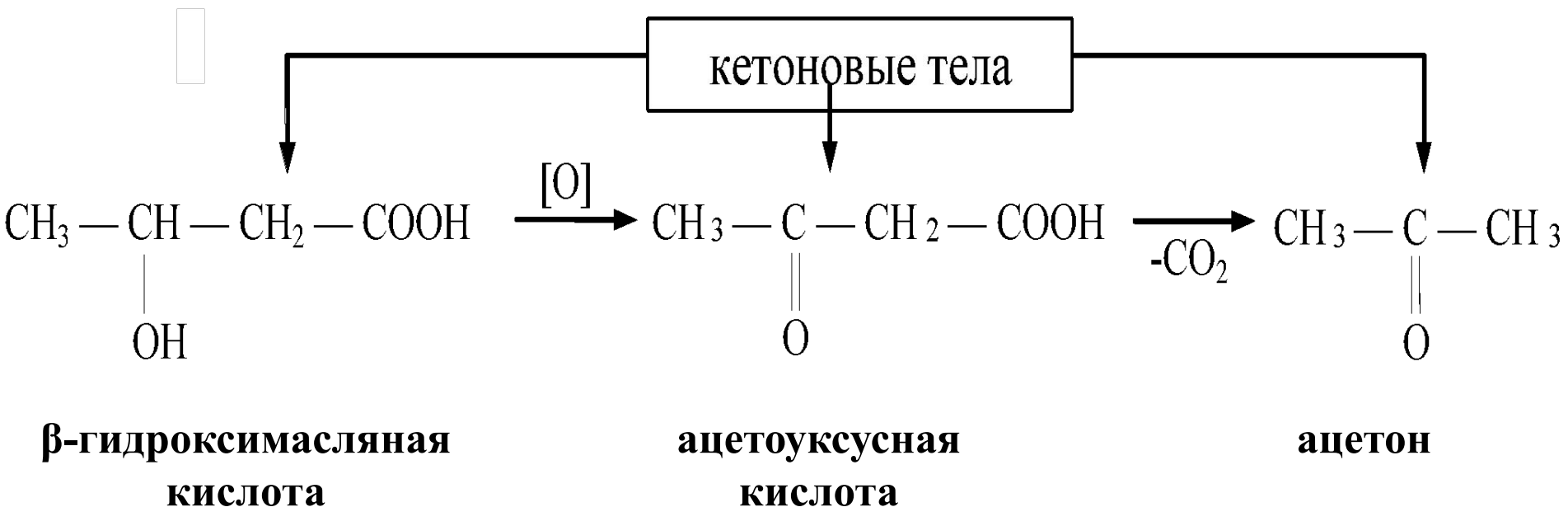
Оксокарбоновые к-ты являются активными ди- и полидентатными лигандами и образуют устойчивые хелаты с ионами-комплексообразователями:



На данных реакциях основано применение оксокарбоновых кислот для приготовления лекарственных препаратов для вывода ионов металлов-токсикантов из организма.

«КЕТОНОВЫЕ» ТЕЛА.

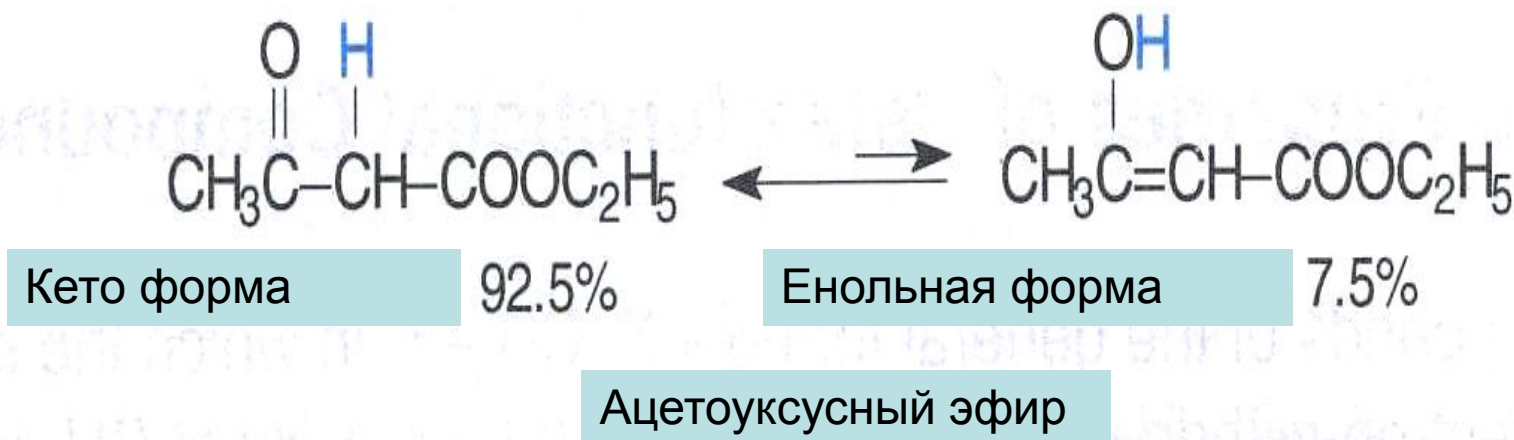
«Кетоновые» или «ацетоновые» образуются *in vivo* в процессе метаболизма высших жирных кислот. Процесс образования кетоновых тел активируется при сахарном диабете и голодании.



ТАУТОМЕРИЯ. ТАУТОМЕРНЫЕ ФОРМЫ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

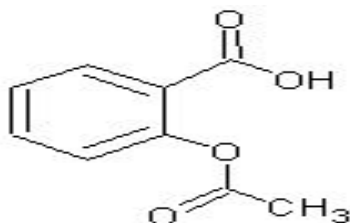
Таутомерия — вид динамической изомерии, при которой изомеры могут переходить друг в друга, находясь одновременно в растворе в состоянии подвижного термодинамического равновесия. Такие соединения могут прореагировать полностью как в одной, так и в другой форме.

Специальные исследования показали, что ацетоуксусный эфир находится в растворе в виде двух форм: “кето” и “енольной”, находящихся в термодинамическом равновесии. Атом водорода метиленовой группы, находящейся между двумя карбонильными группами, обладает подвижностью, поэтому протон С–Н кислотного центра может присоединиться к основному центру кислорода карбонильной группы.

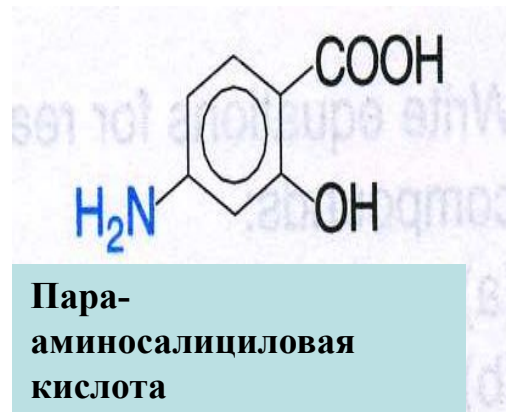


Лекарственные средства на основе гетерофункциональных соединений

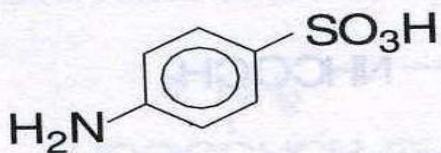
Производные салициловой кислоты



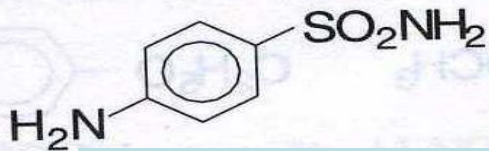
**Аспирин
(ацетилсалициловая кислота)**



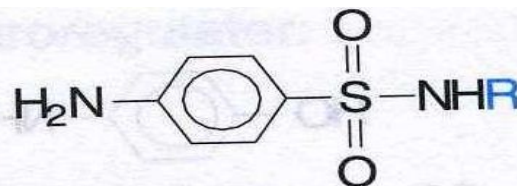
Производные сульфаниловой кислоты



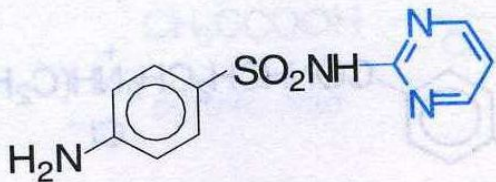
Сульфаниловая кислота



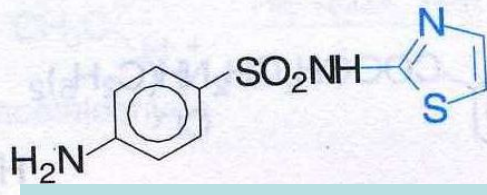
Сульфаниламид



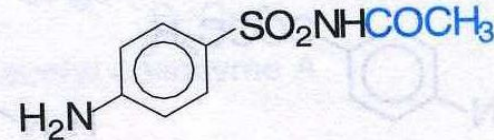
Замещенный сульфаниламид



Сульфазин



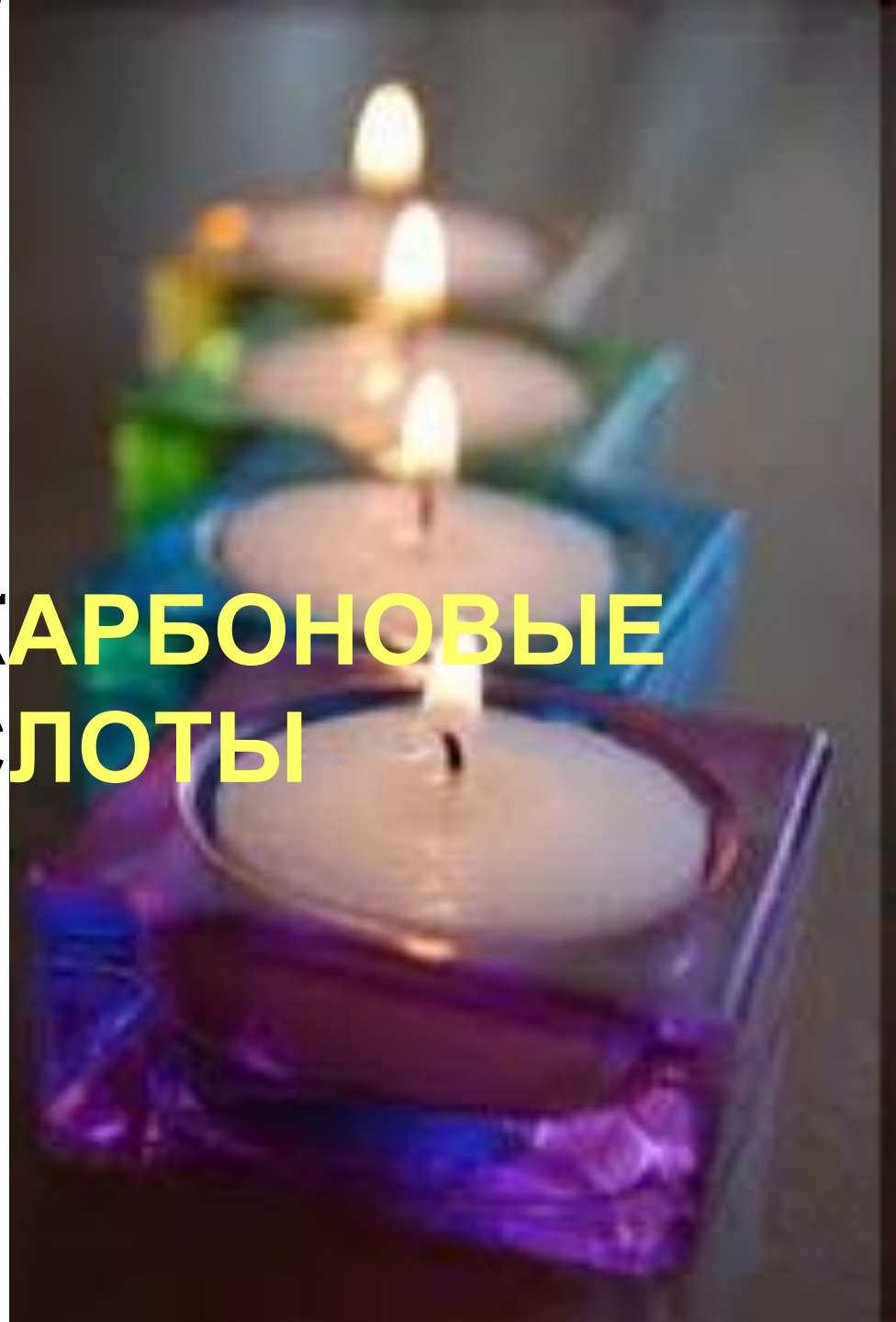
Сульфатиазол



Альбуцид



ВЫСШИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



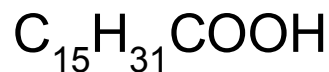
- это КК с числом углеродных атомов больше 10.

насыщенные

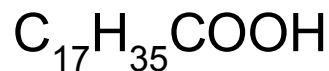
мононенасыщенные

полиненасыщенные

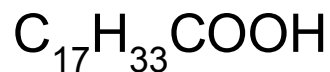
Пальмитиновая к-та



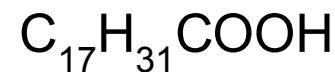
Стеариновая к-та



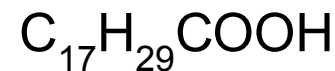
Олеиновая к-та



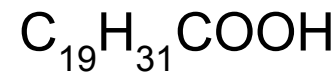
Линолевая к-та



Линоленовая к-та



Арахидоновая к-та



ТВЕРДЫЕ

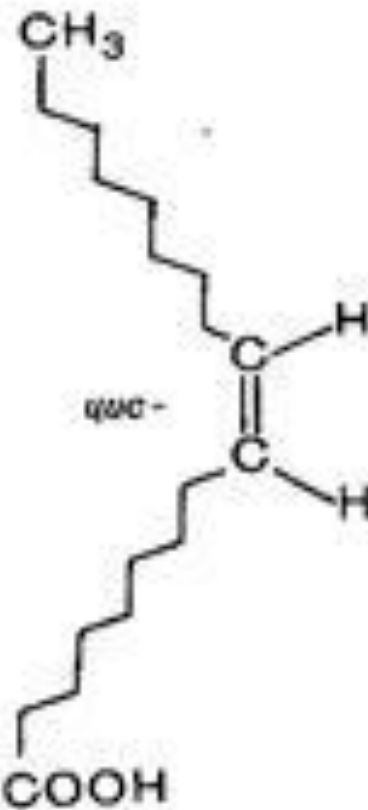
ЖИДКИЕ

Изомерия ненасыщенных жирных

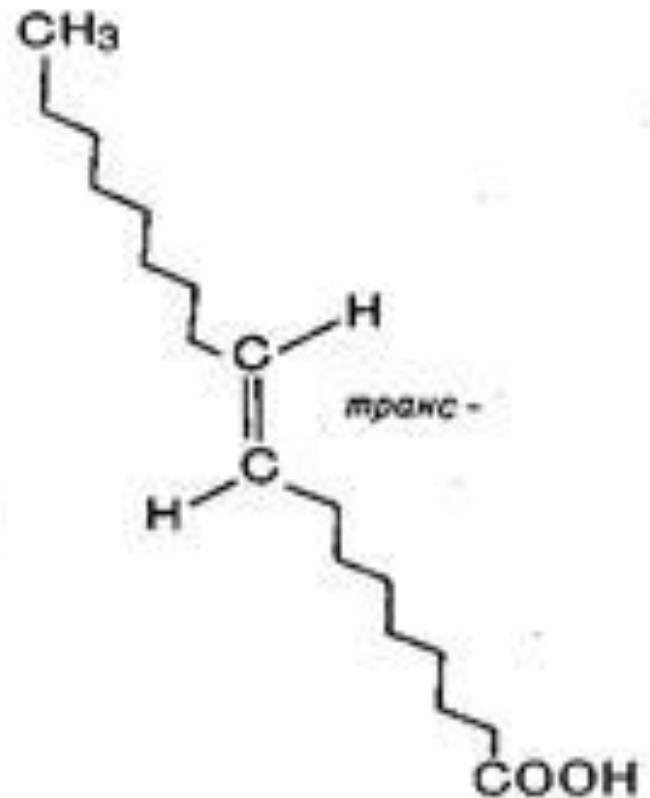


Стеариновая кислота

а



Олеиновая кислота

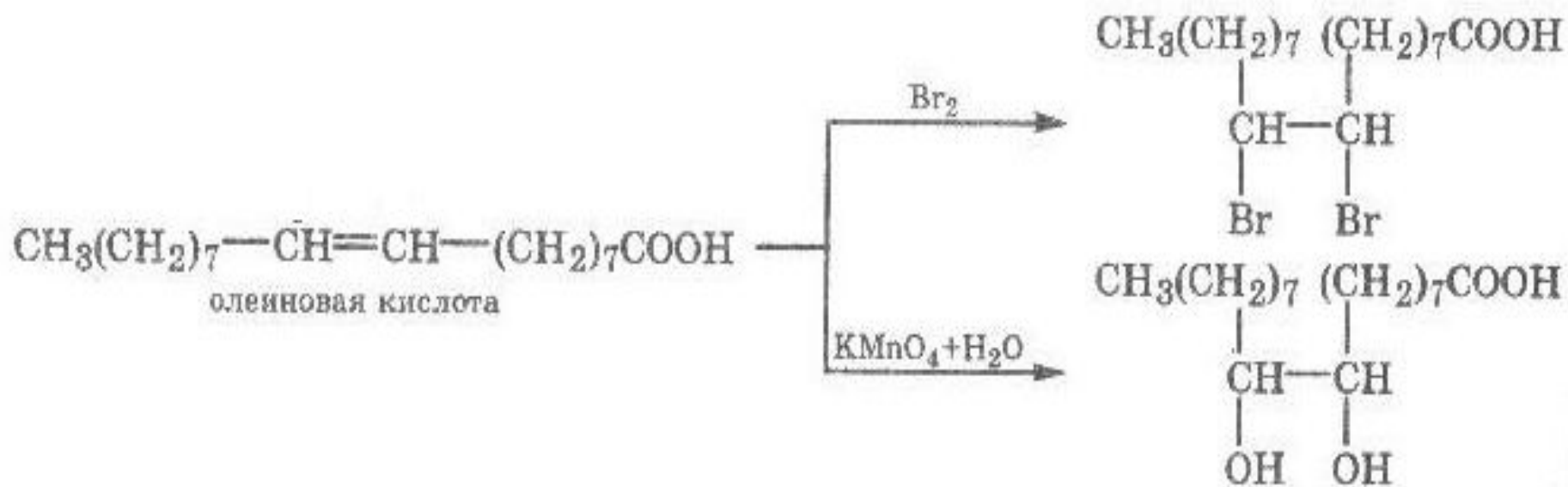


Элаидиновая кислота

б

Высшие карбоновые кислоты проявляют свойства низших карбоновых кислот.

Ненасыщенные легко вступают в реакции по кратным связям.



Ненасыщенные ВКК значительно легче окисляются в организме и могут ограничивать в нем свободнорадикальное окисление.

При полном гидрировании превращаются в предельные:

