



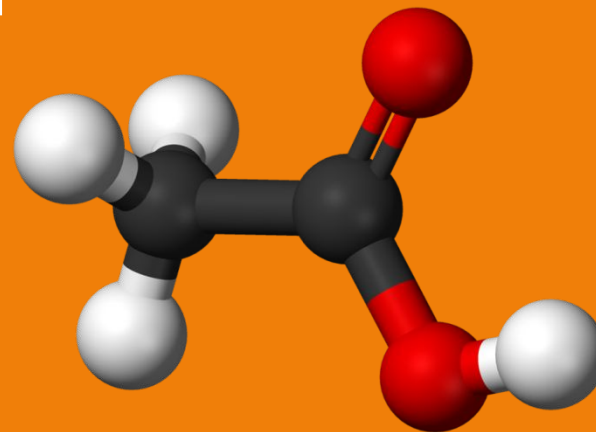
# КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

## ЛЕКЦИЯ №9

для студентов 1 курса,  
обучающихся по специальности  
медицинская кибернетика

лектор: ст. преподаватель  
кафедры биохимии  
Шадрина Людмила Борисовна

Красноярск 2017



# АКТУАЛЬНОСТЬ

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

# ЦЕЛЬ ЛЕКЦИИ

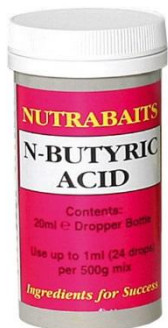
- На основе электронного строения функциональных групп типа  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$  где X = -OH, -OR, -SR, -NH<sub>2</sub>, -Hal, -OCOR и т.д.

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

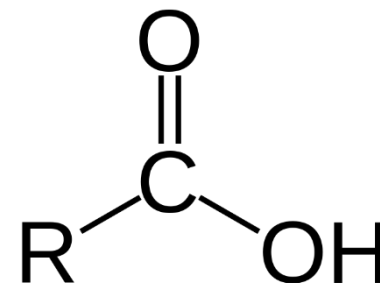
# ПЛАН

## ЛЕКЦИИ

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



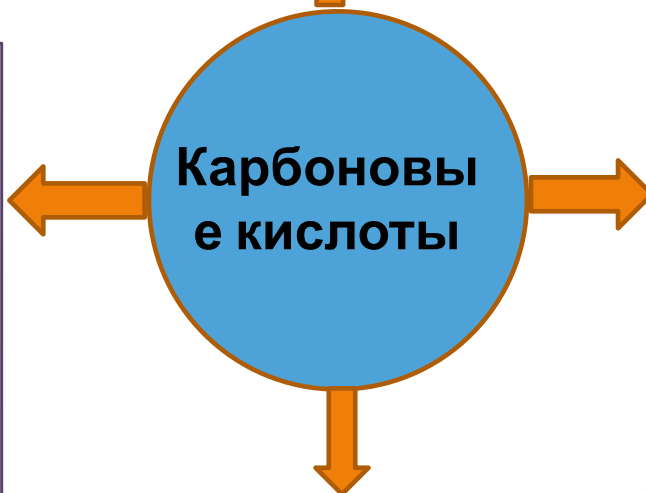
**Муравьиный спирт**  
(1,25 % спиртовой  
раствор муравьиной  
кислоты) –  
бактерицидное средство



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



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



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



# Общий вид карбоновых кислот и их производных

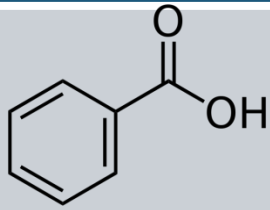
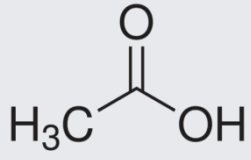
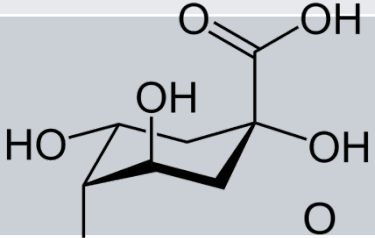
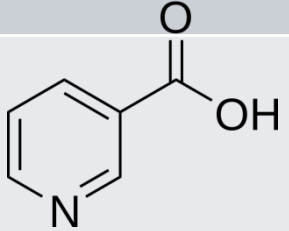
ФОРМУЛА КЛАССА	НАЗВАНИЕ КЛАССА
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоновые кислоты
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OR}' \end{array}$	Сложные эфиры
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{Cl} \end{array}$	Хлорангидриды

ФОРМУЛА КЛАССА	НАЗВАНИЕ КЛАССА
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{N} \begin{array}{l} \text{R}'' \\ \text{R}' \end{array} \end{array}$	Амиды
$\text{R}^1-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \text{R}^2$	Ангидриды карбоновых кислот
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{SR}' \end{array}$	Сложные тиоэфиры

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

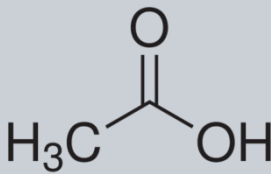
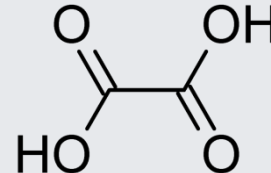
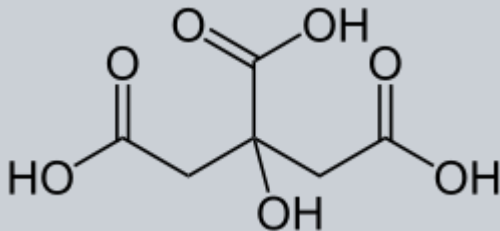
**Классификация**

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

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

## 2. Классификация по числу карбоксильных групп.

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

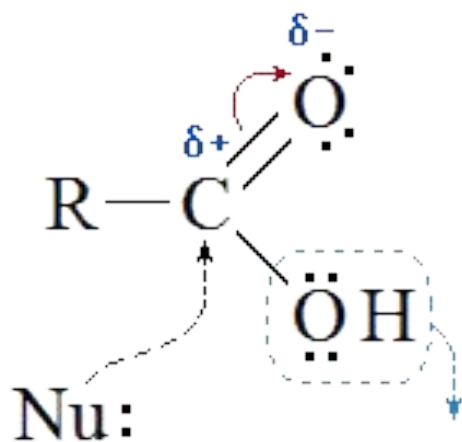
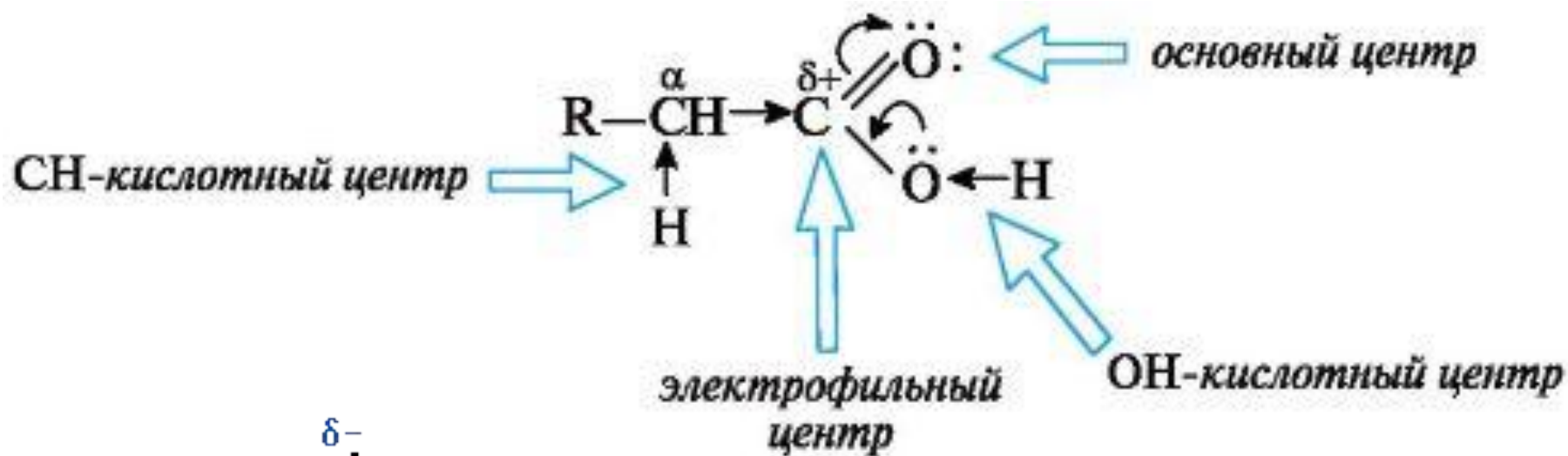
Класс	Пример	Название
Одноосновные $n = 1$		Уксусная кислота
Двухосновные $n = 2$		Щавелевая кислота
Трехосновные $n = 3$		Лимонная кислота



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

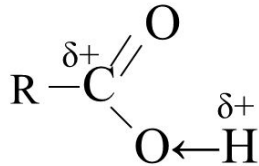
Формула	Название кислоты по ИЮПАК	Тривиальное название	Природный источник
$HCOOH$	Метановая	Муравьиная	Выделения муравьев
$CH_3COOH$	Этановая	Уксусная	Продукты окисления
$CH_3CH_2COOH$	Пропановая	Пропионовая	Древесная смола
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Бутановая	Масляная	Сливочное масло
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Пентановая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

# РЕАКЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

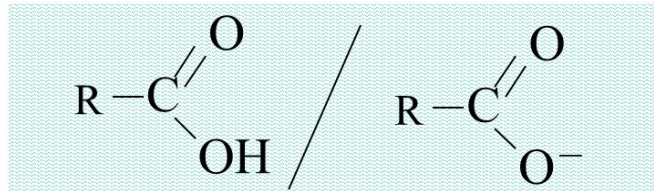


Для получения производных карбоновых кислот используют реакцию нуклеофильного замещения.

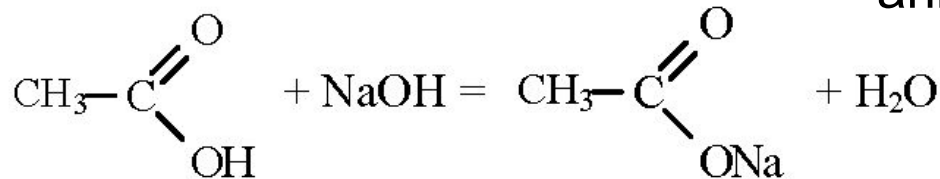
# Кислотные свойства



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

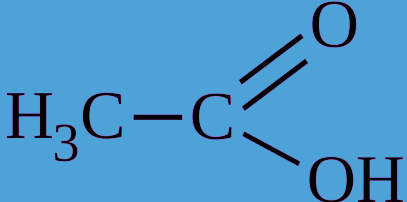
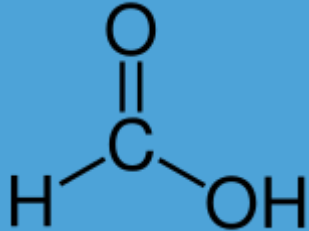
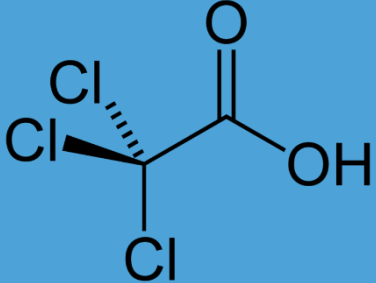


Карбоновая кислота и её сопряженный анион.



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

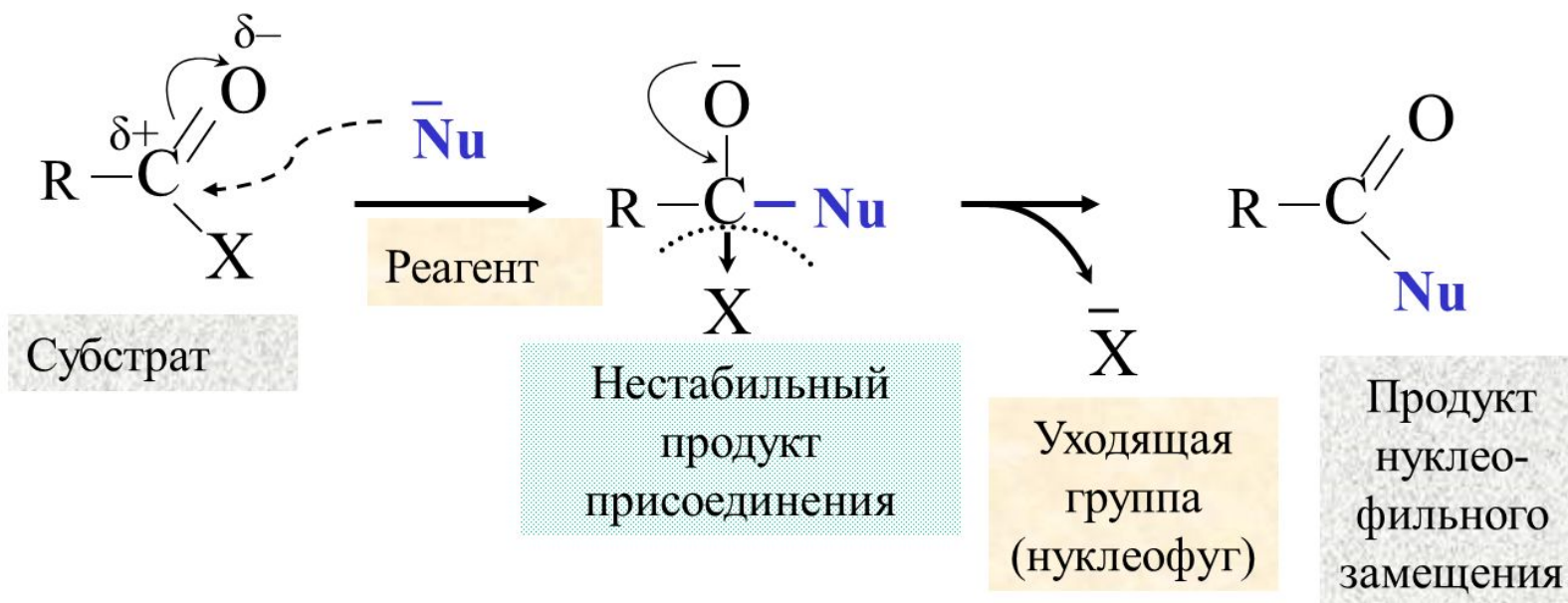
# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СИЛЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Увеличение кислотности

Чем ниже pKa, тем сильнее кислота!

# МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ $S_N$ (НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ)



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

# УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ $S_N$

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

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

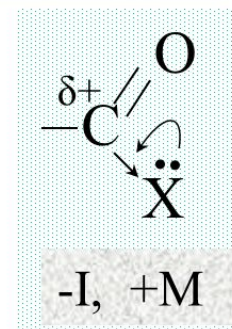




# СРАВНЕНИЕ СИЛЫ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

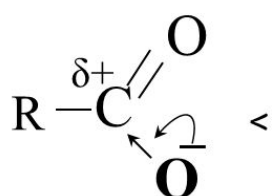
Величина эффективного положительного заряда карбонильной группы

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



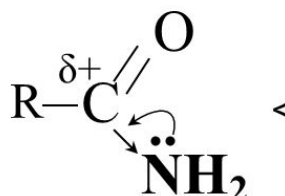
# СРАВНЕНИЕ СИЛЫ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Увеличение  $\delta^+$  на карбонильном атоме углерода



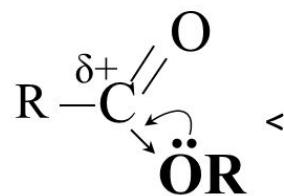
$+I, +M$

Ацилат-ионы



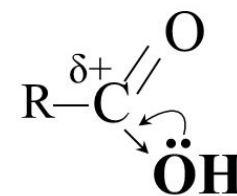
$-I \ll +M$

Амиды



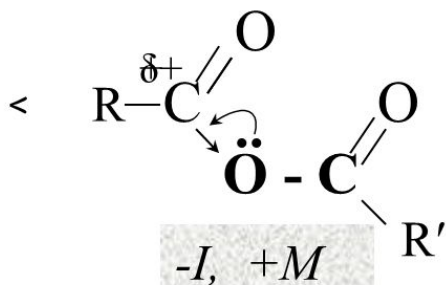
$-I < +M$

Сложные эфиры



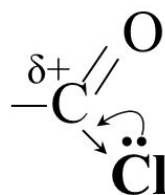
$-I < +M$

Карбоновые  
кислоты



$-I, +M$

Ангидриды



$-I > +M$

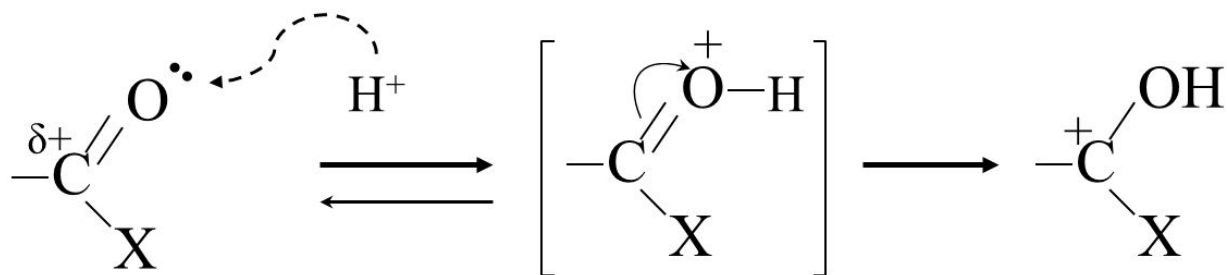
Хлорангидриды



# МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ $S_N$

## Активация электрофильного центра

Для усиления электрофильного центра обычно используют кислотный катализатор:

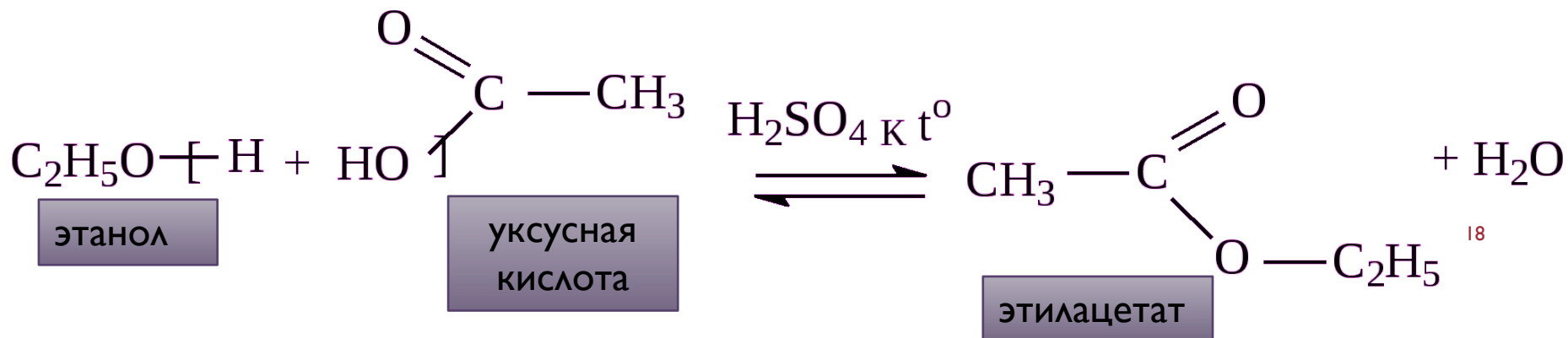
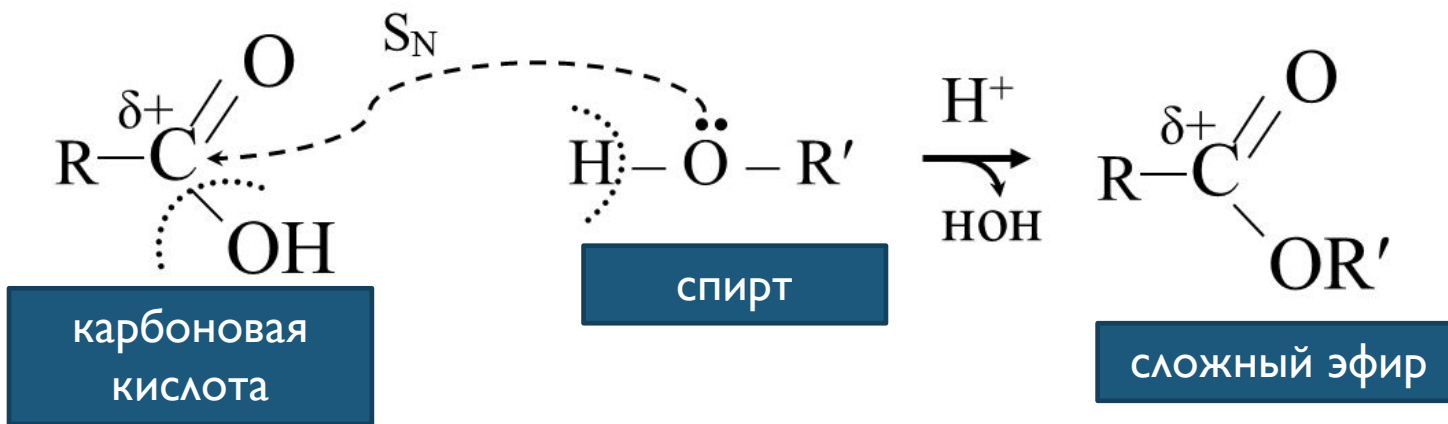


Исходная  
функциональная  
группа

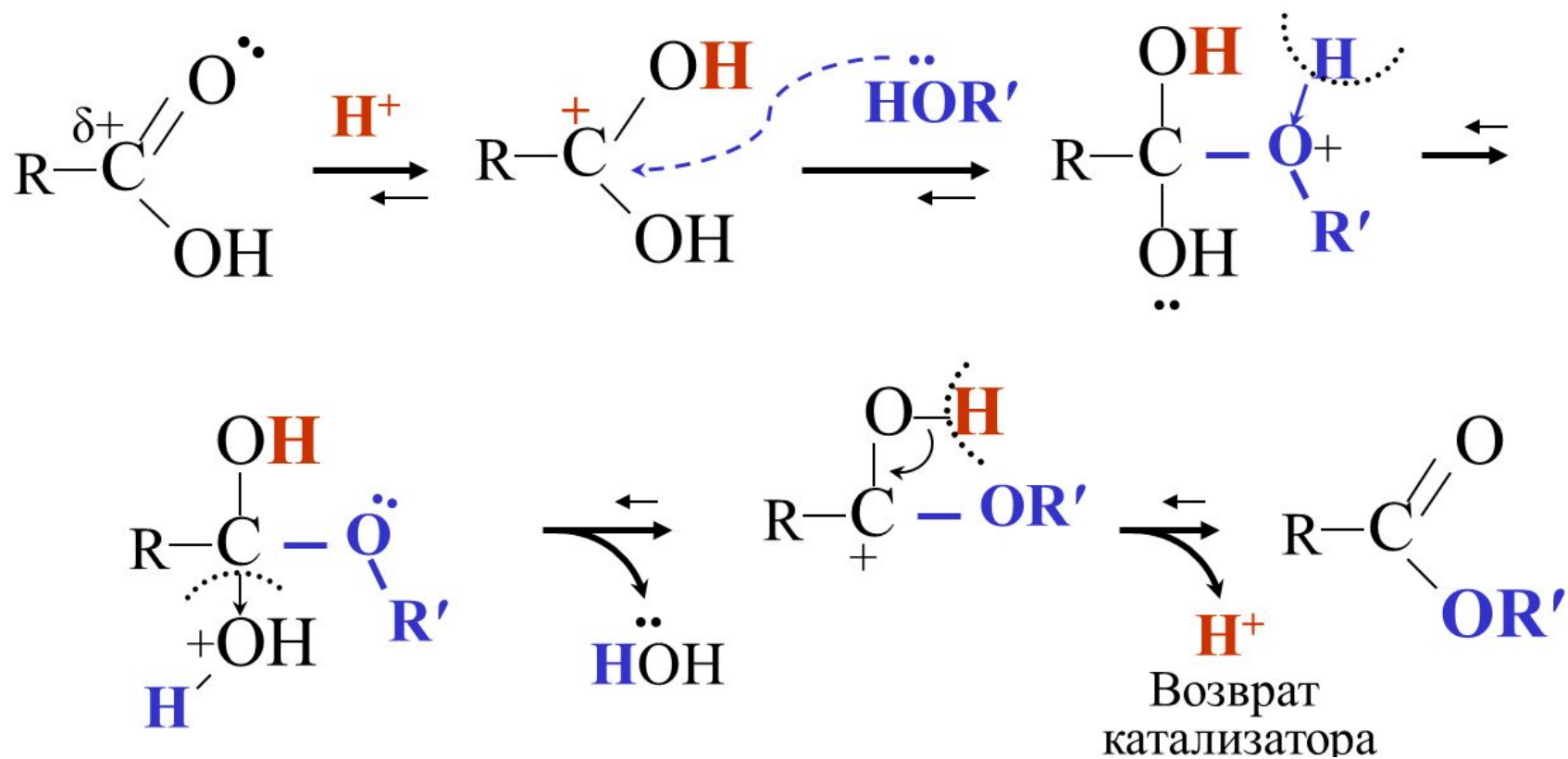
Активированная  
функциональная  
группа

# РЕАКЦИЯ ЭТЕРИФИКАЦИИ (ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ)

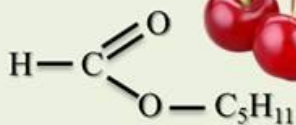
- **Схема:**



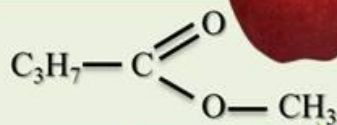
# МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ



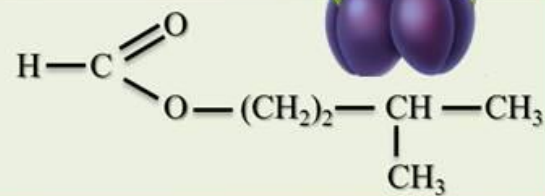
# ЗАПАХИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ



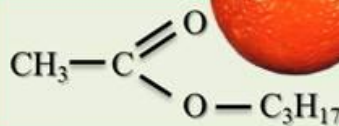
**амилформиат**



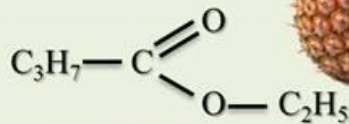
**метилбутират**



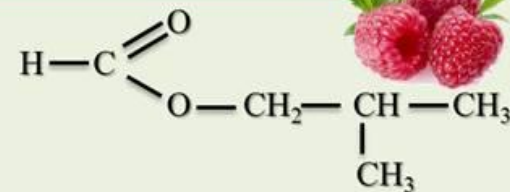
**изоамилформиат**



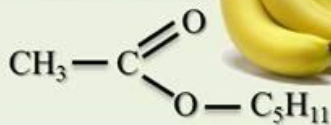
**октилацетат**



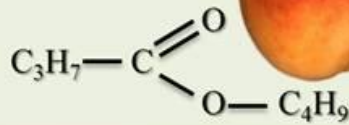
**этилбутират**



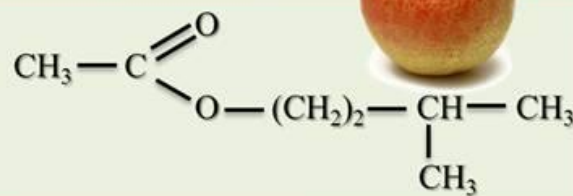
**изобутилформиат**



**амилацетат**



**бутилбутират**



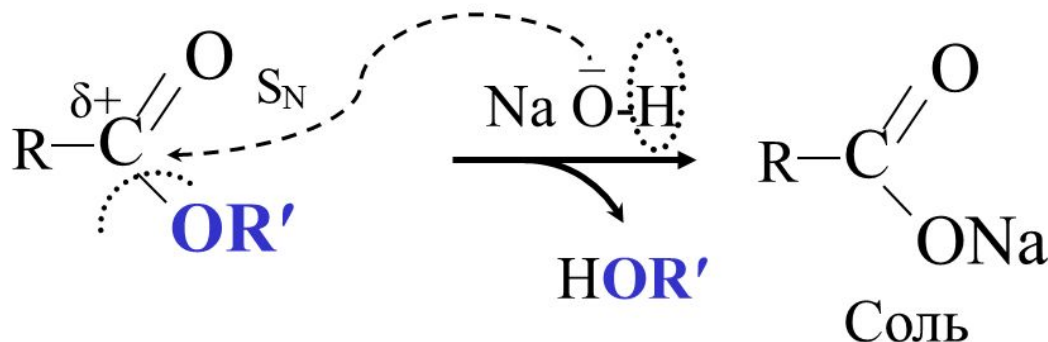
**изоамилацетат**



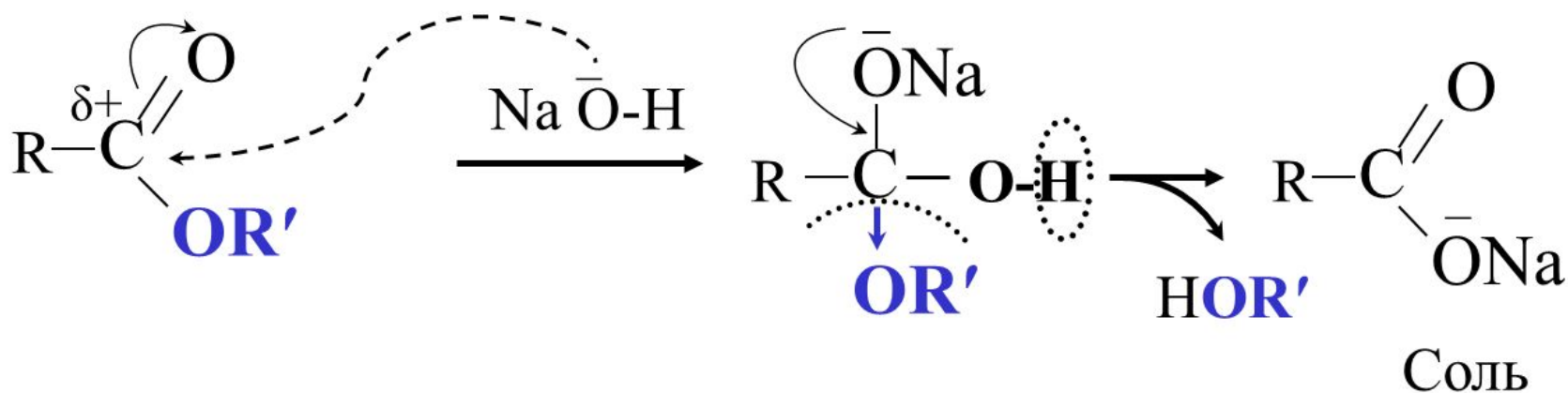
# ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

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

## Схема щёлочного гидролиза



# МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА



# Процесс необратим, так как ацилат-анион стабилизирован резонансом.

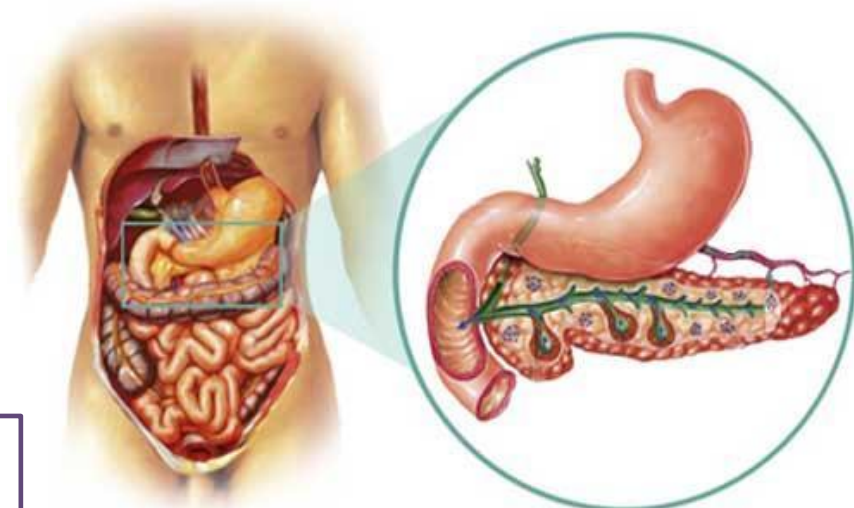


# Значение

## гидролиз

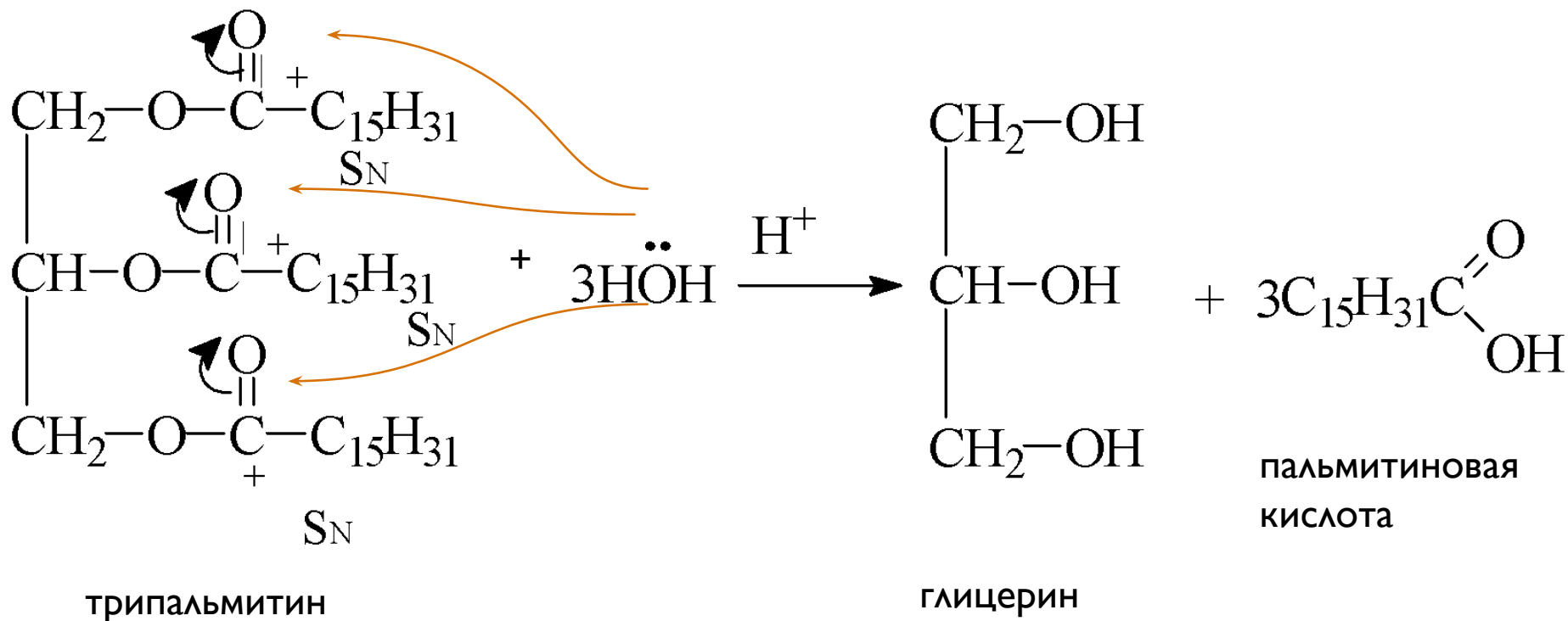
- В организме по принципу кислотного гидролиза расщепляются жиры, белки, углеводы.
- Роль кислотных катализаторов в этом процессе выполняют ферменты (липаза, протеаза, амилаза – компоненты панкреатина).

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



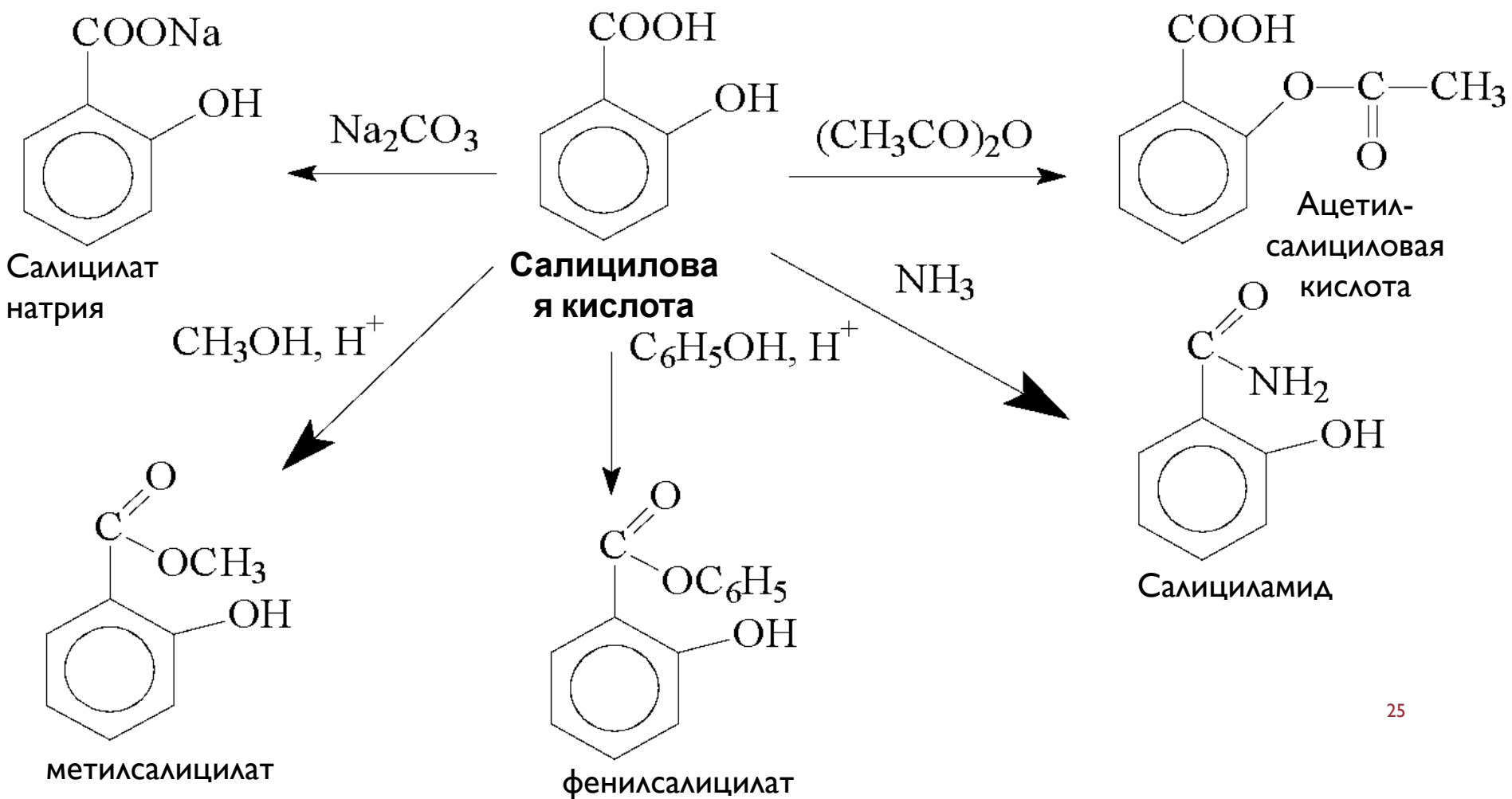
**Поджелудочная  
железа**

# СХЕМА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ЖИРА (ТРИПАЛЬМИТИНА)





# ПРОИЗВОДНЫЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**



# ЛИТЕРАТУРА

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