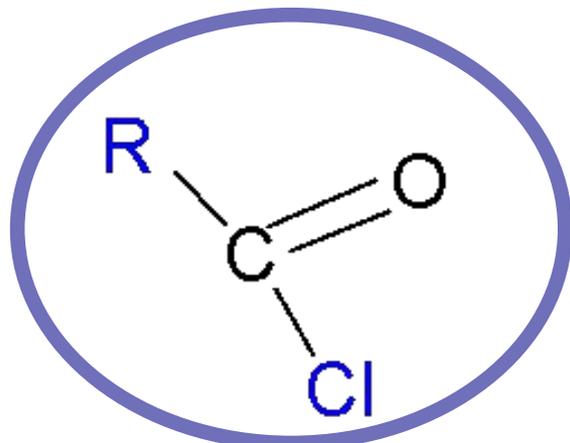
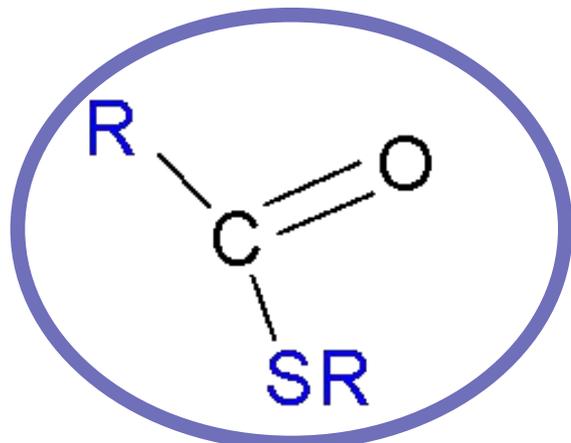
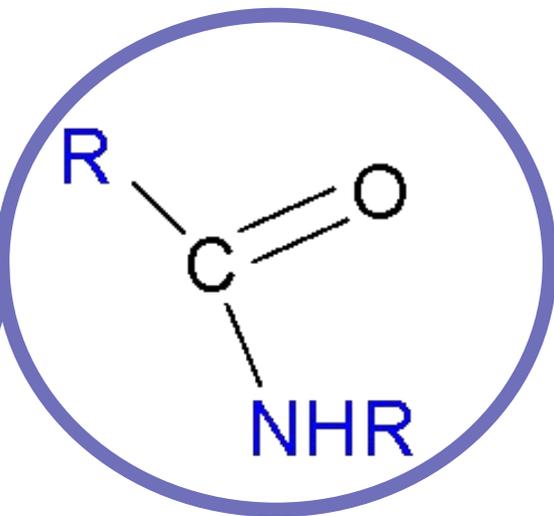
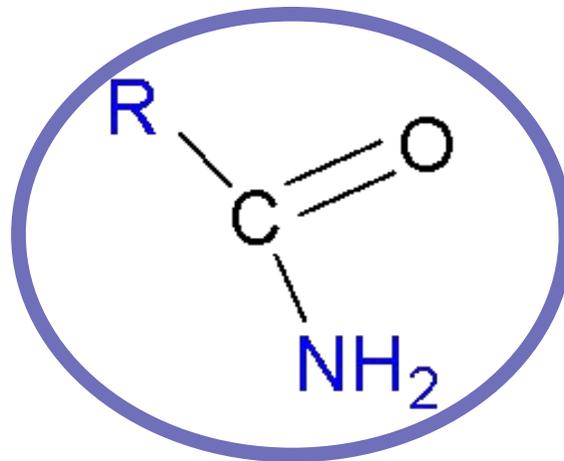
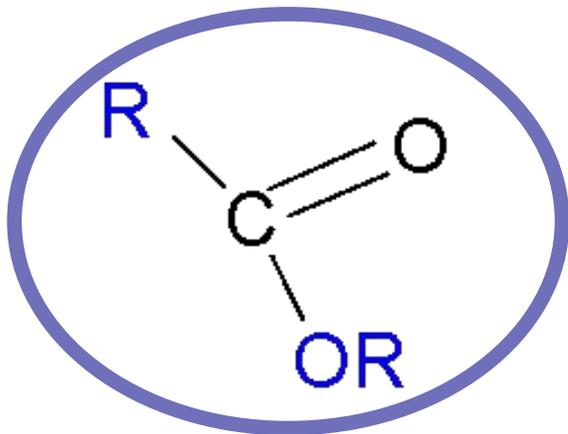
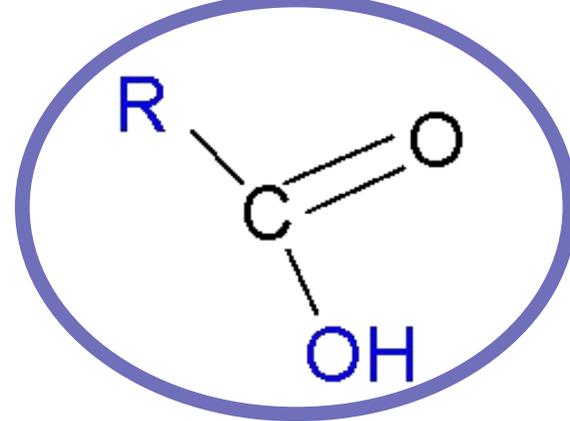
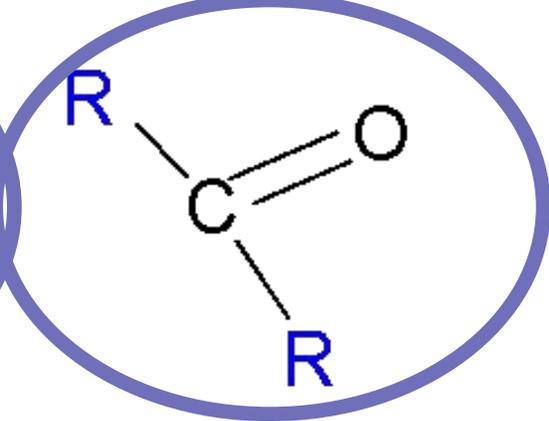
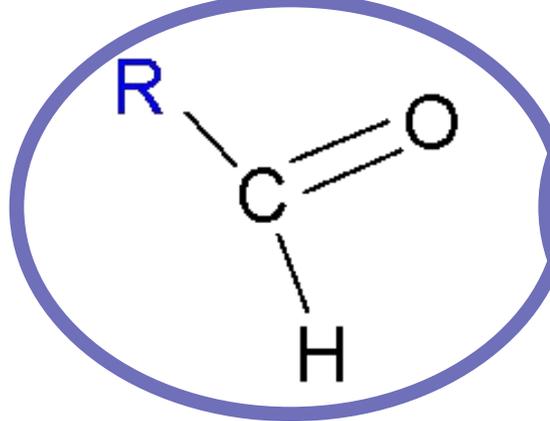
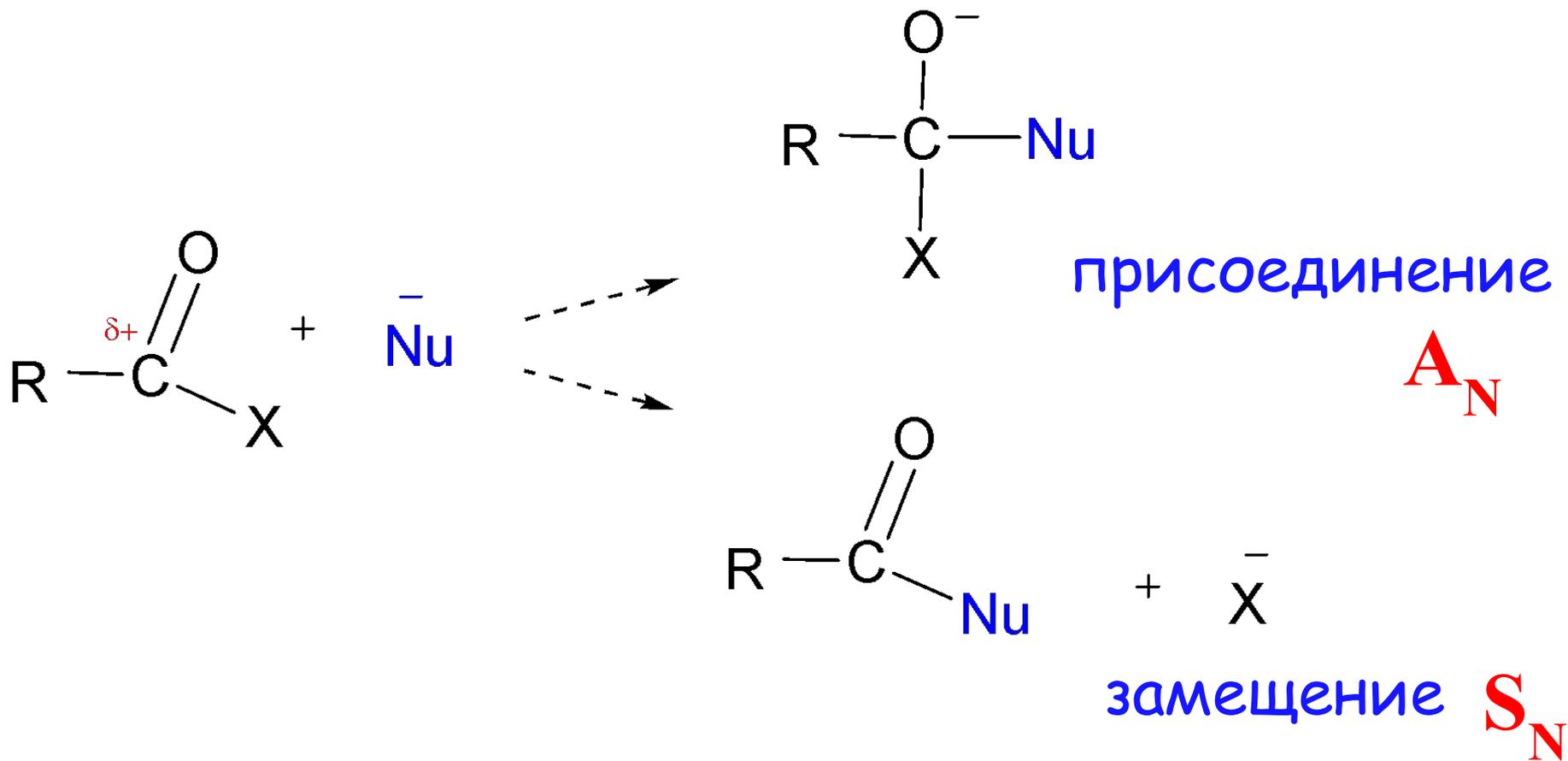


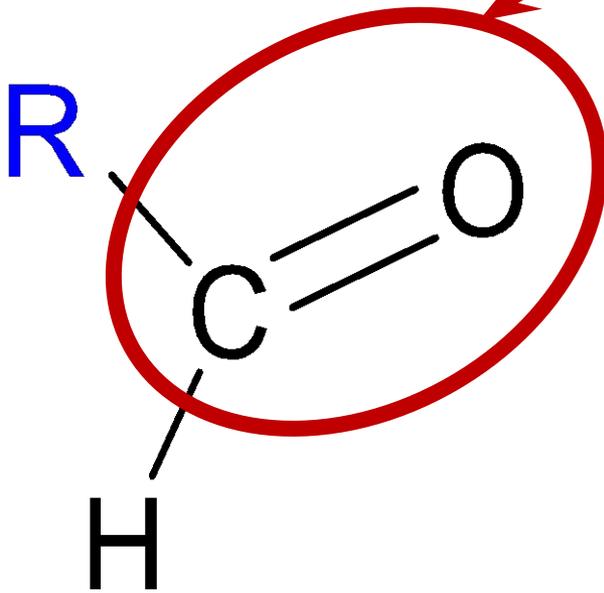
Реакционная способность карбонильных соединений



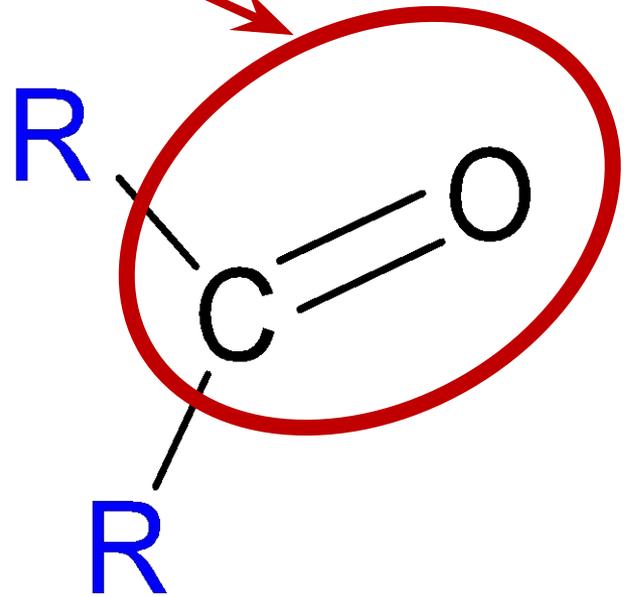


Реакционная способность альдегидов и кетонов

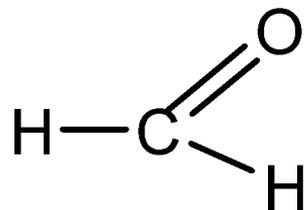
Карбонильная группа



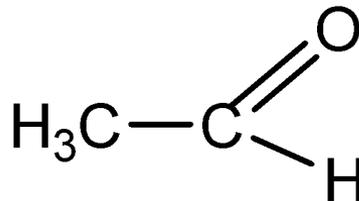
альдегиды



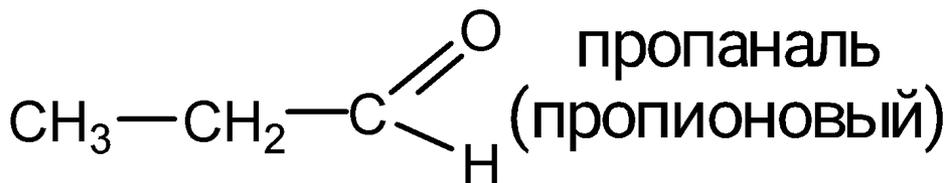
кетоны



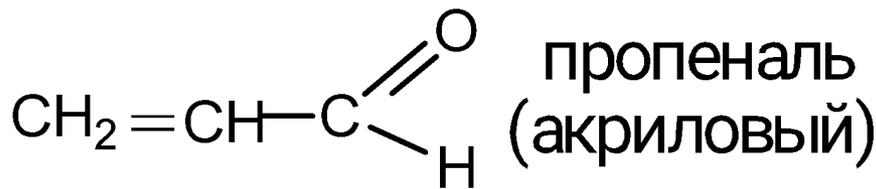
метаналь
формальдегид



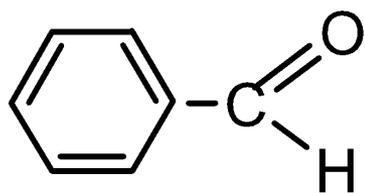
этаналь
ацетальдегид



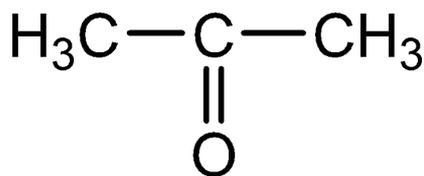
пропаналь
(пропионовый)



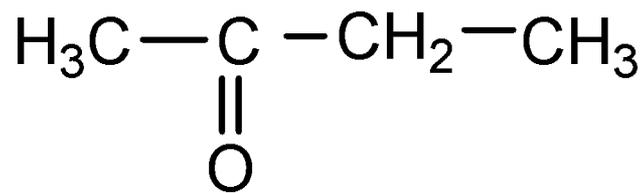
пропеналь
(акриловый)



бензальдегид



пропанон
(ацетон)

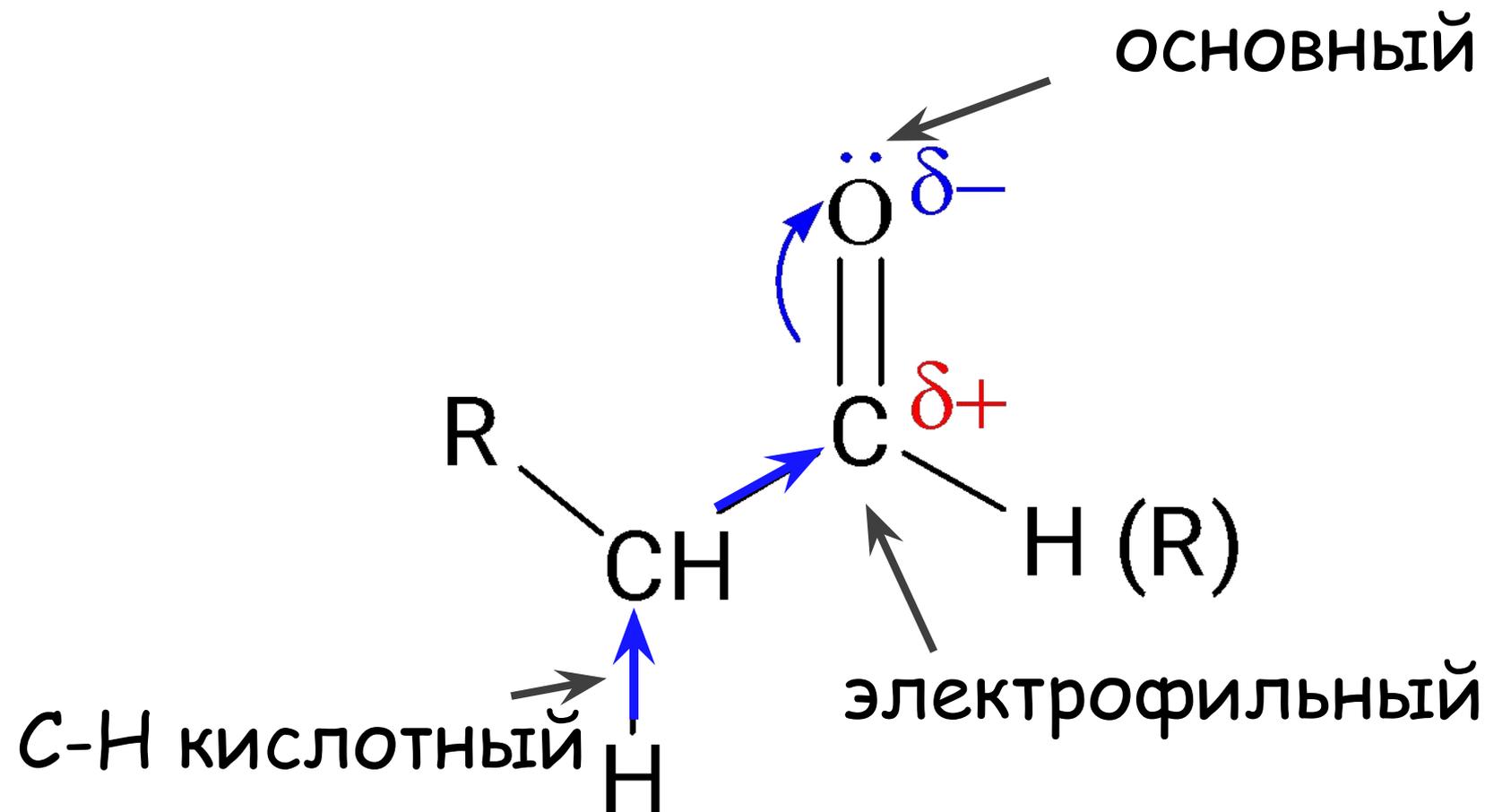


бутанон

Физические свойства

- **низшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде**
- **ацетон летуч**

Реакционные центры

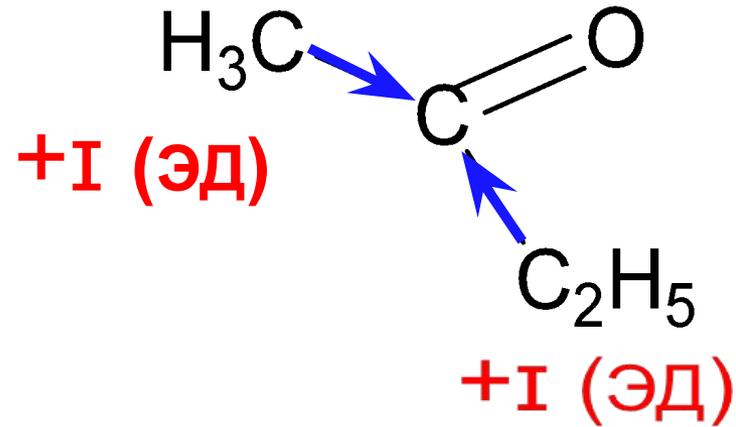


A_N - нуклеофильное
присоединение

Скорость реакций A_N зависит:

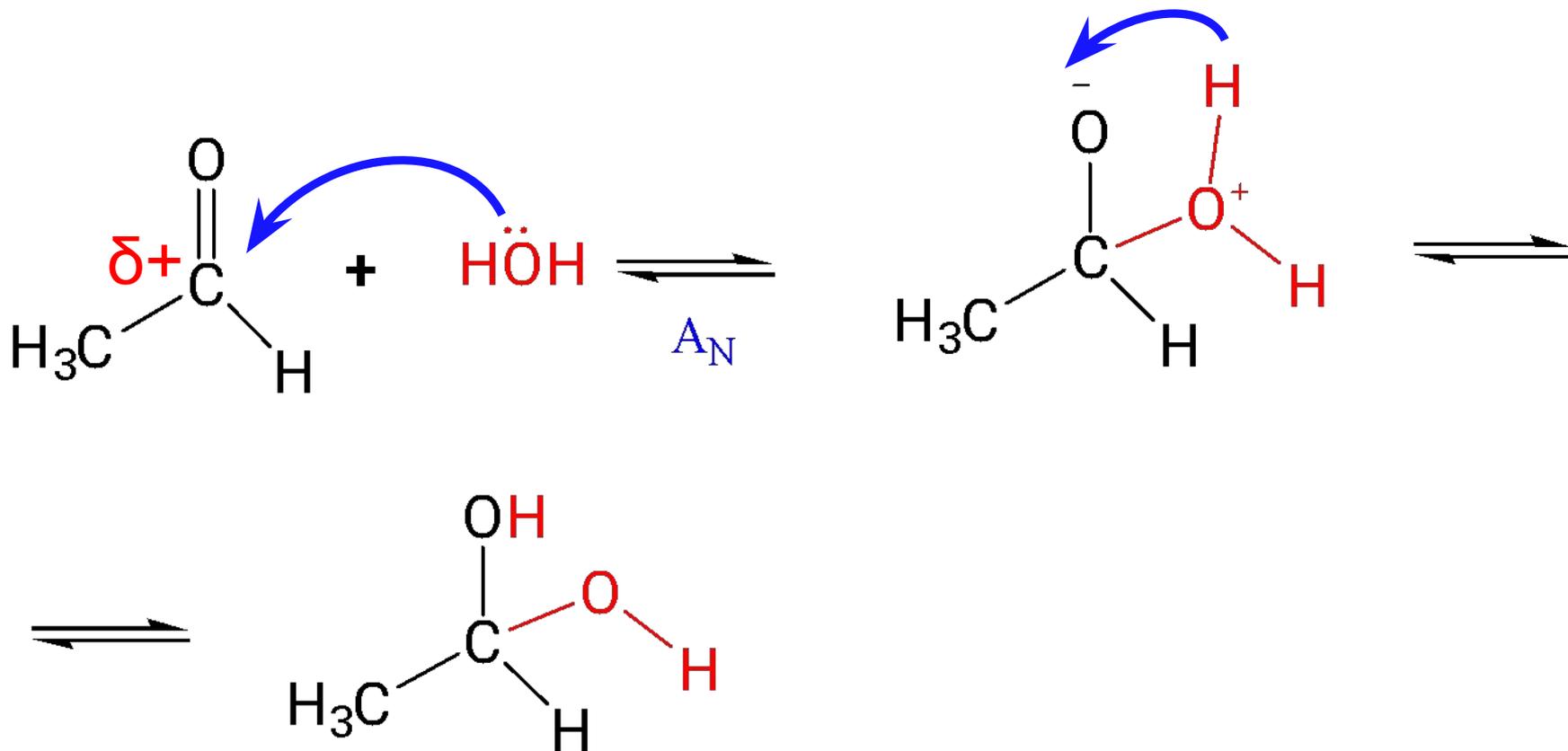
- 1) от величины положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы
- 2) пространственной доступности электрофильного центра

У кетонов реакции A_N идут труднее

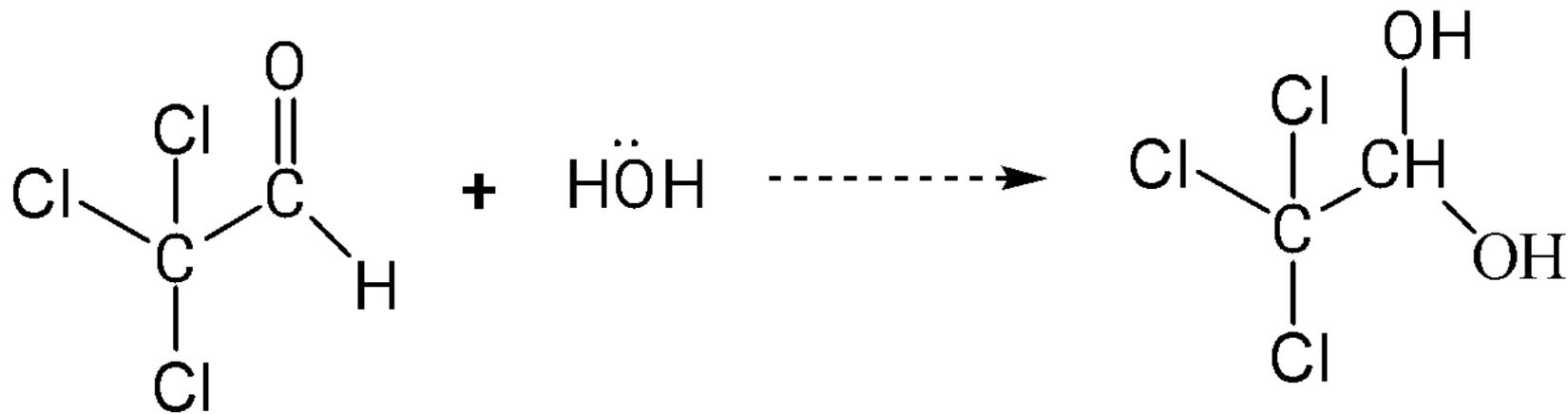


- +I-эффект R снижает электрофильность карбонильного атома C;
- гидрофобные радикалы создают пространственные затруднения для атаки электрофильного центра нуклеофилом.

Реакция с водой

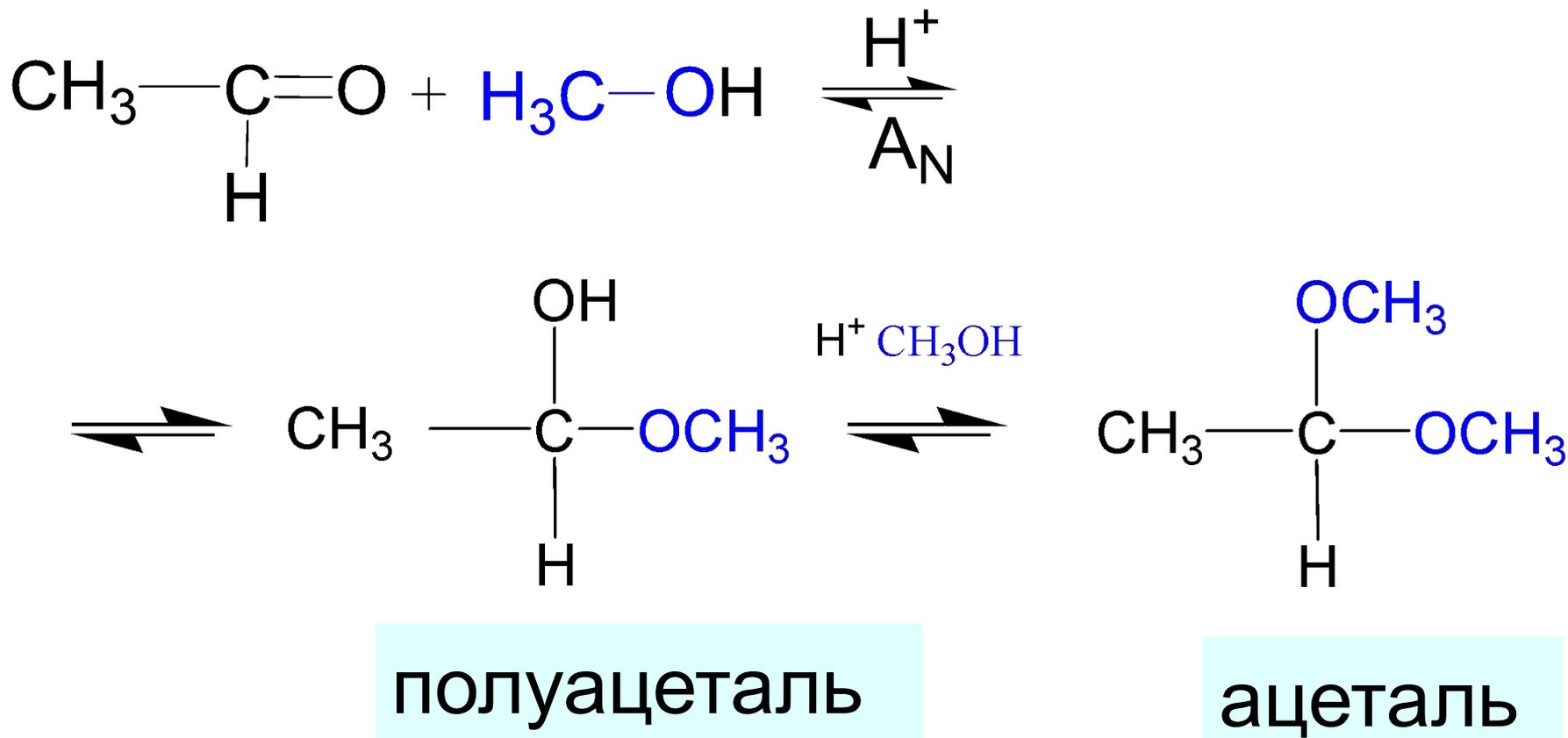


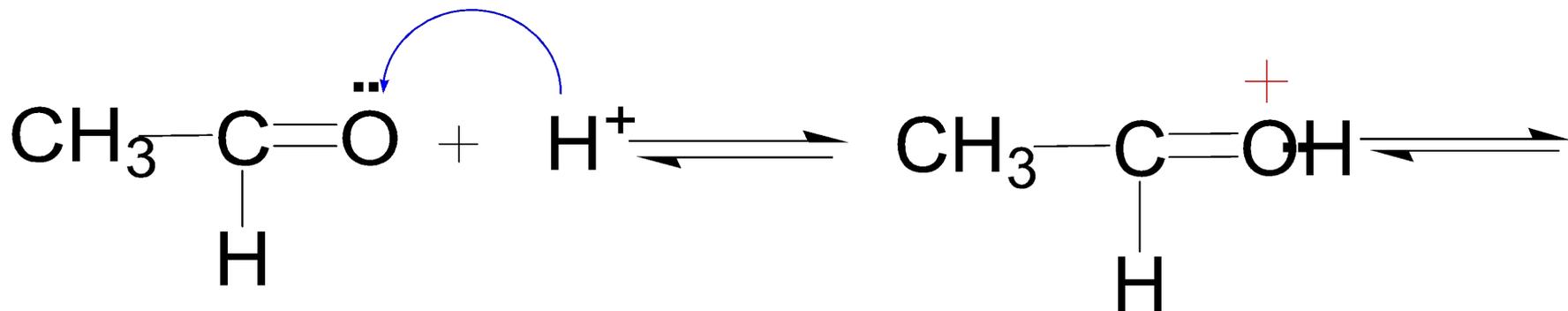
гемдиол
(Геминальный диол)



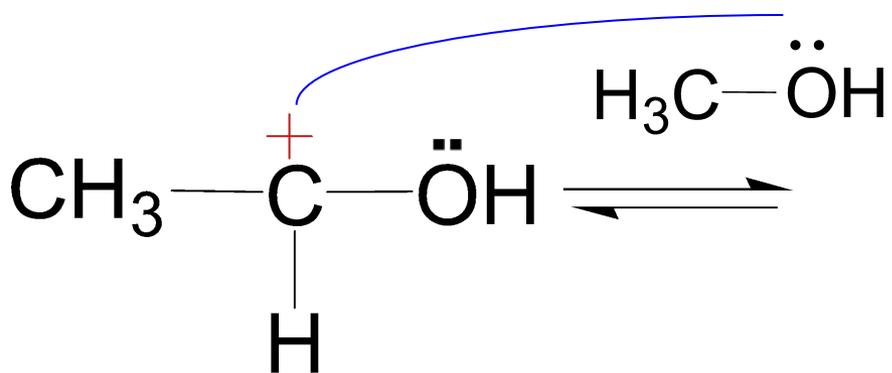
Хлоральгидрат
(устойчив)

Взаимодействие со спиртами - реакция ацетализации

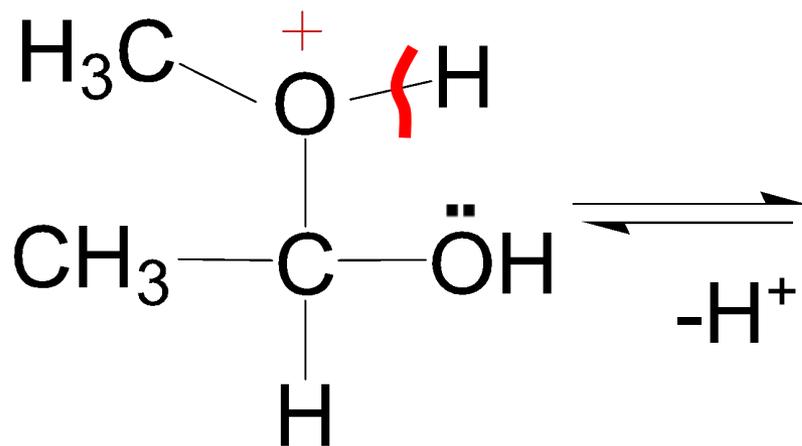


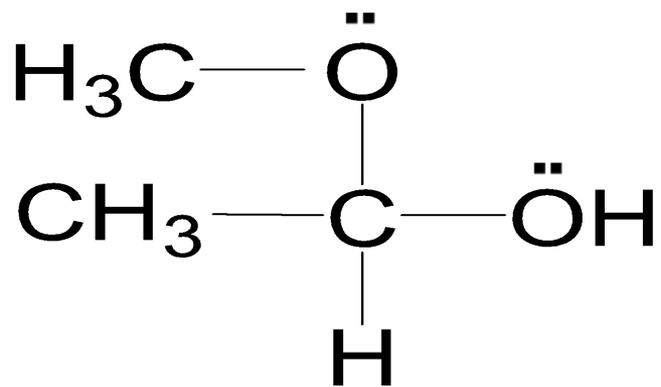


ОКСИКАТИОН

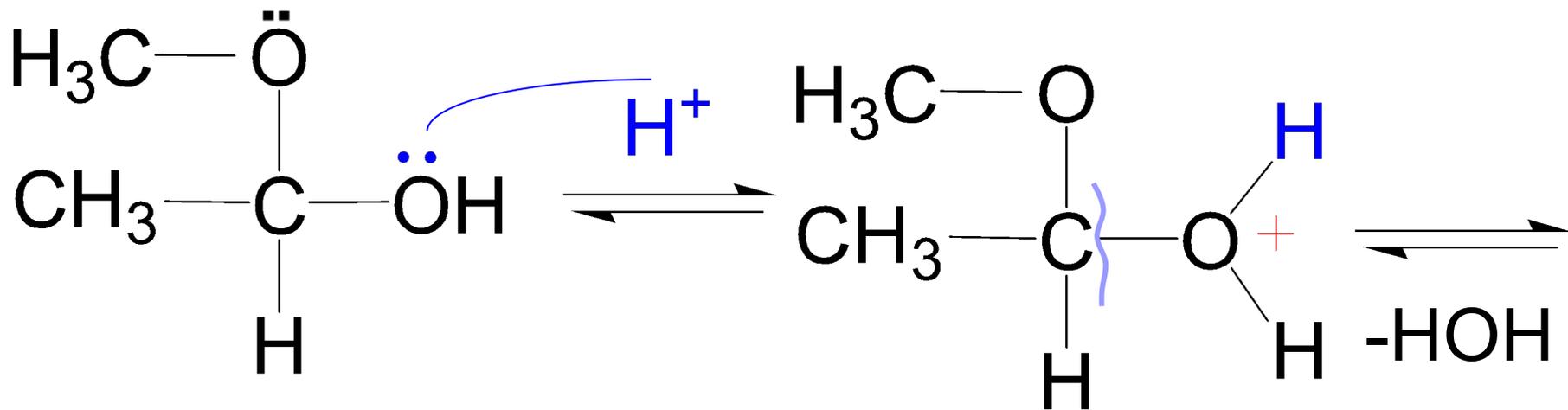


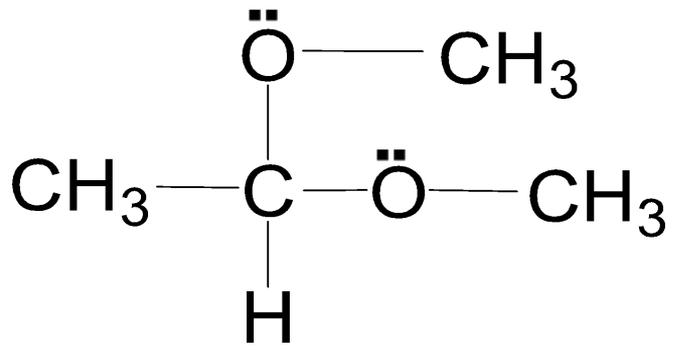
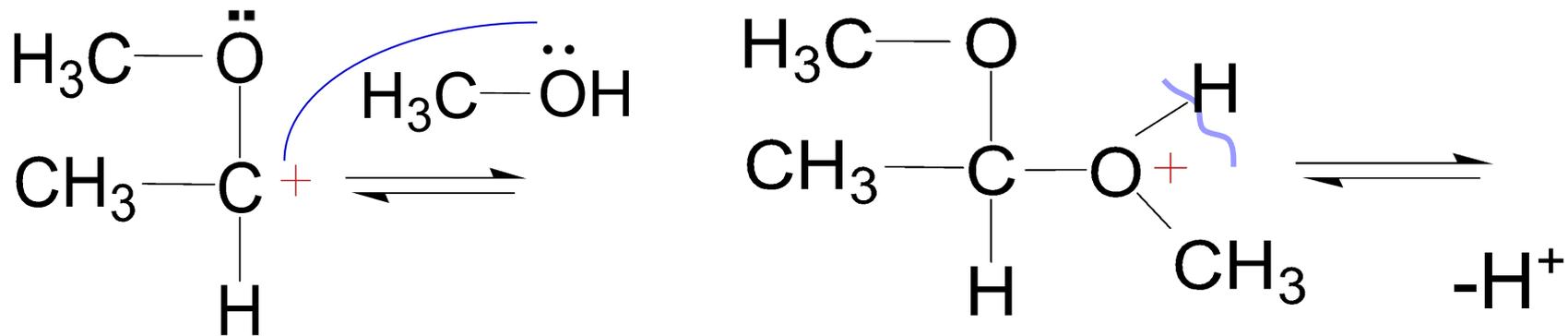
карбокатион





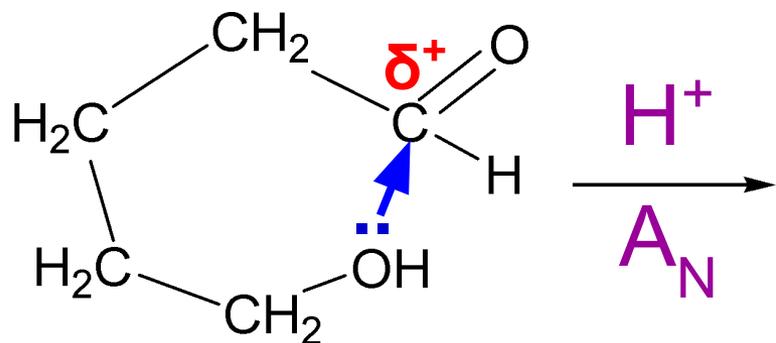
1-метоксиэтанол



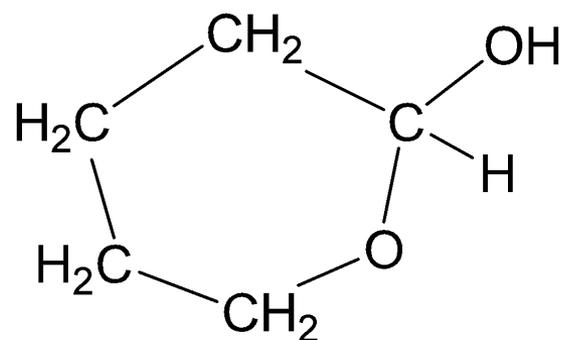


1,1-диметоксиэтан

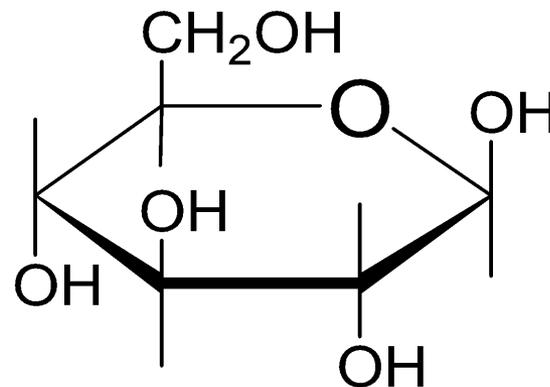
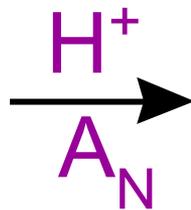
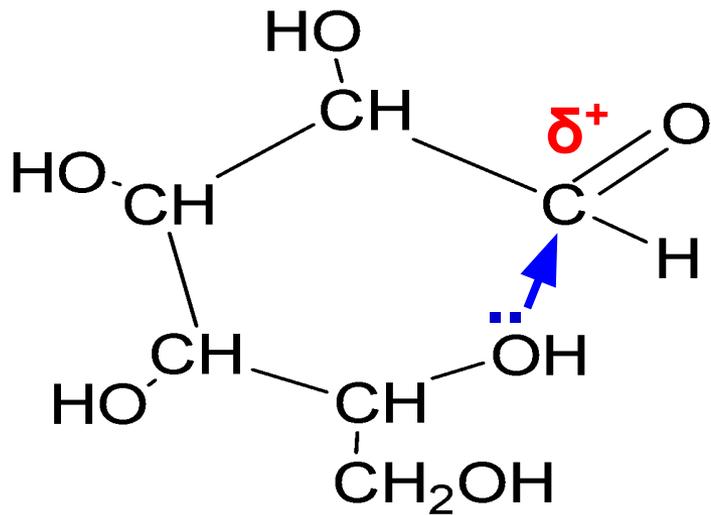
**Реакция ацетализации
лежит в основе образования
циклических форм
моносахаридов**



5-гидроксипентаналь



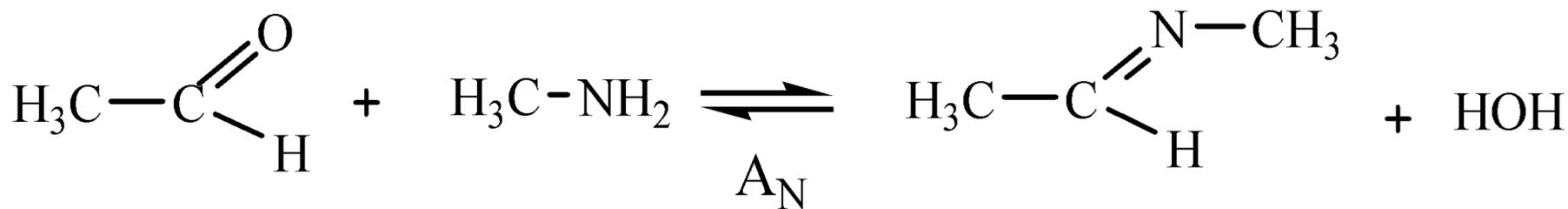
циклический
полуацеталь



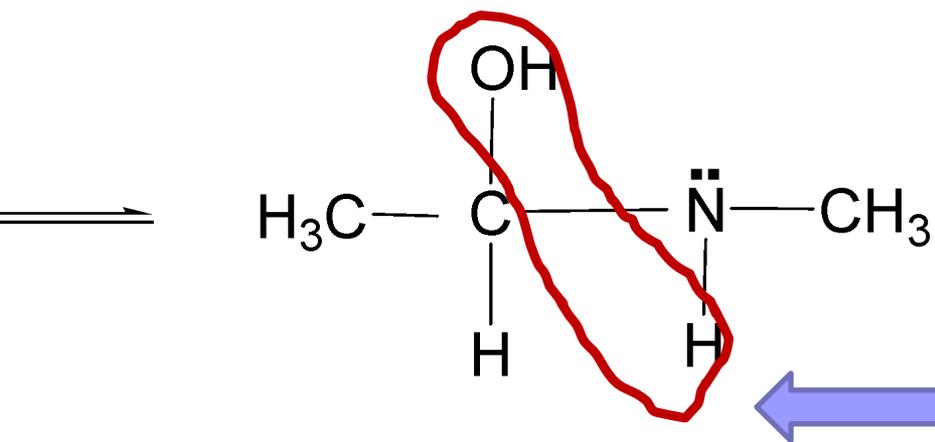
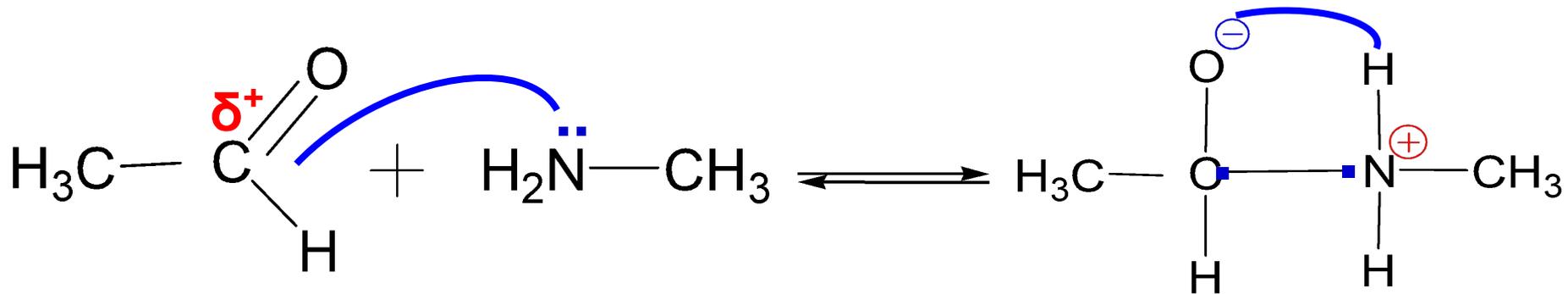
2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналь
(ациклическая форма глюкозы)

Глюкоза
(циклическая форма)

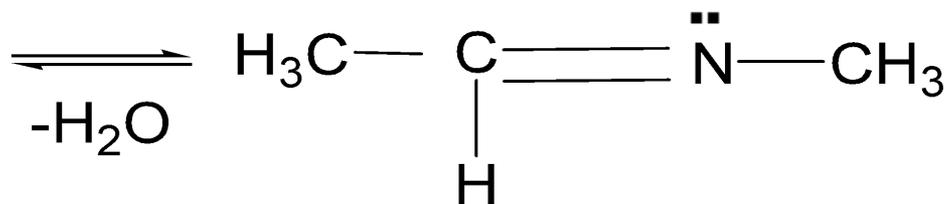
Реакция карбонильных соединений с аминами



основание
Шиффа



Две ЭА-группы (ОН и NH₂)
 при одном атоме углерода,
 аминспирт неустойчив



Основание Шиффа

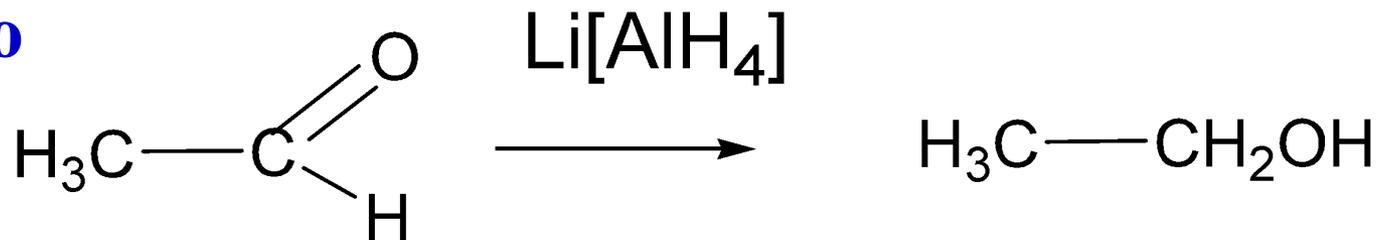
Восстановление карбонильных соединений идет по механизму A_N

- *in vitro* - с участием $Li[AlH_4]$
- *in vivo* - с участием фермента НАДН + H^+

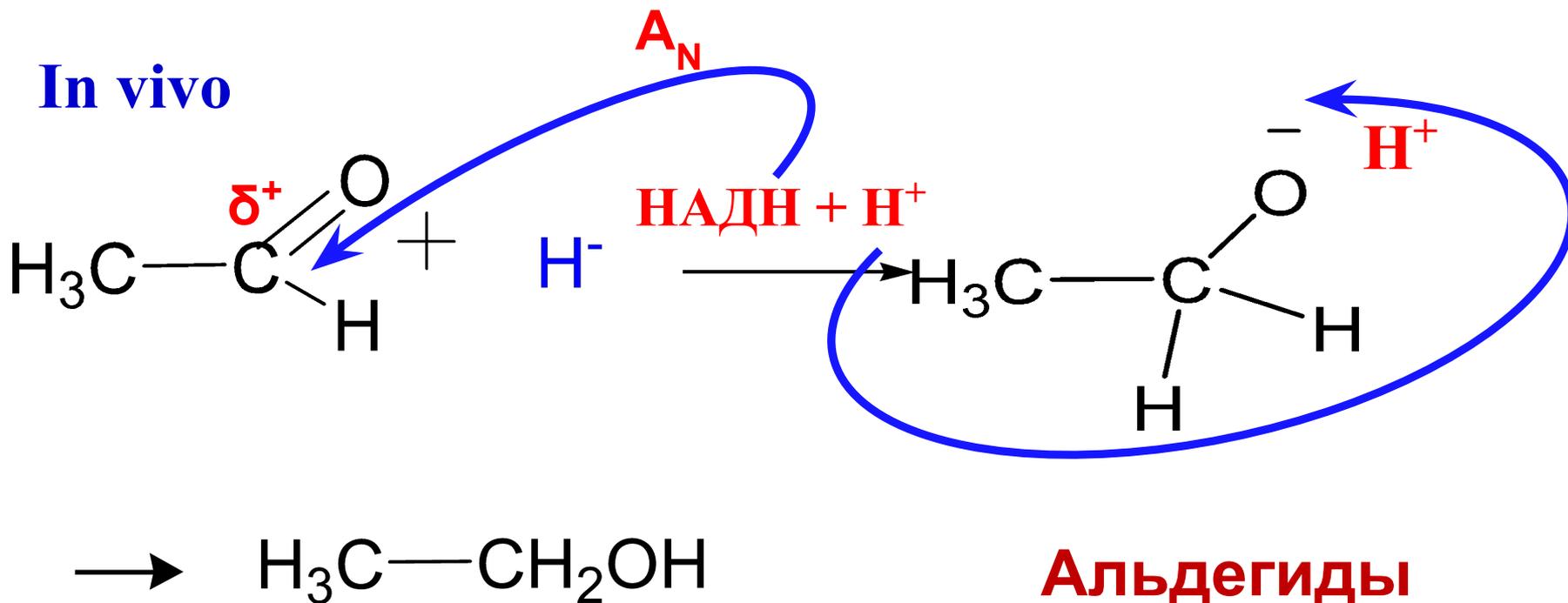
нуклеофил в обоих случаях -

гидрид-анион - H^-

In vitro

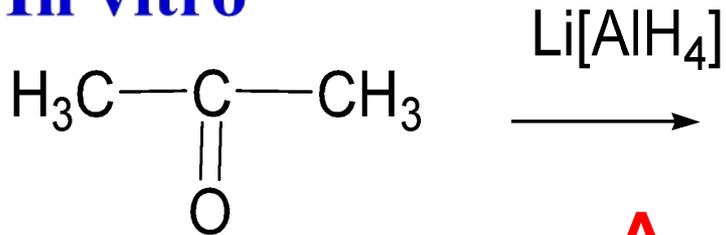


In vivo



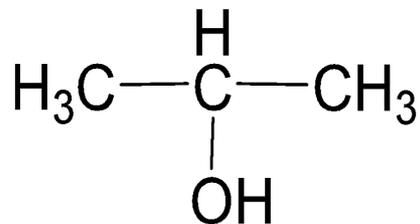
**Альдегиды
восстанавливаются
до первичных
спиртов**

In vitro



пропанон

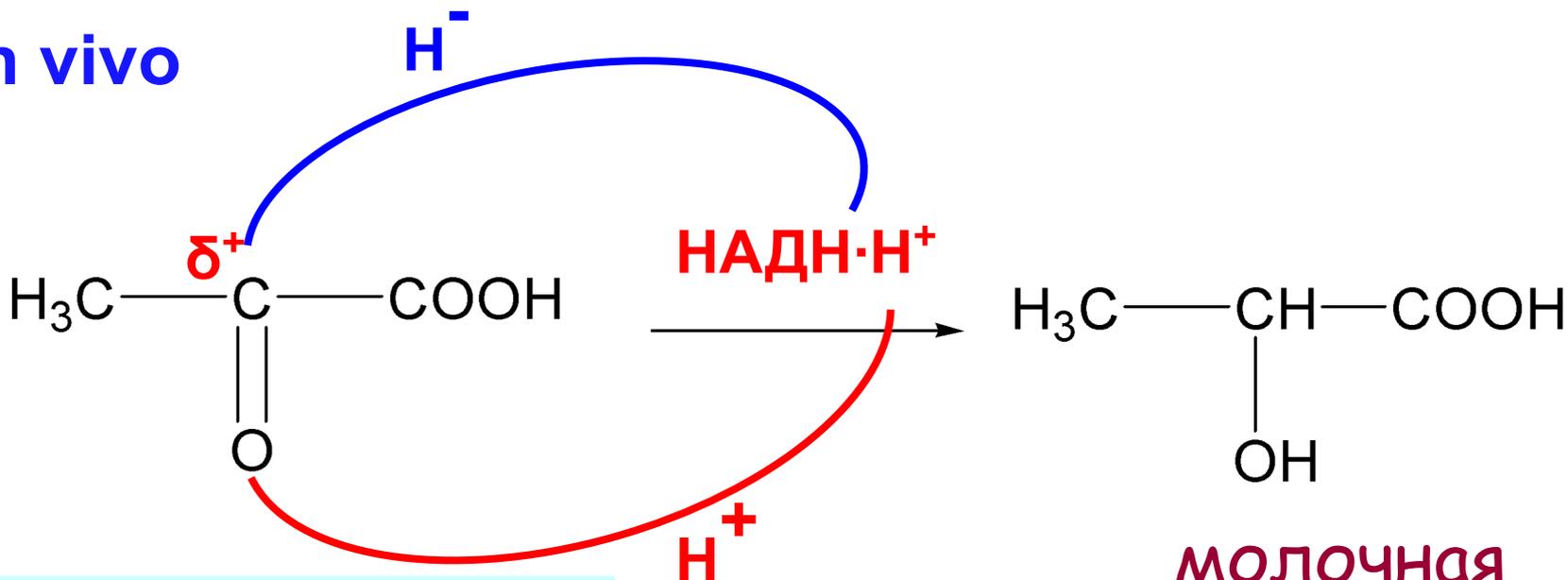
A_N



пропанол-2

**Кетоны
восстанавливаются
до вторичных
спиртов**

In vivo



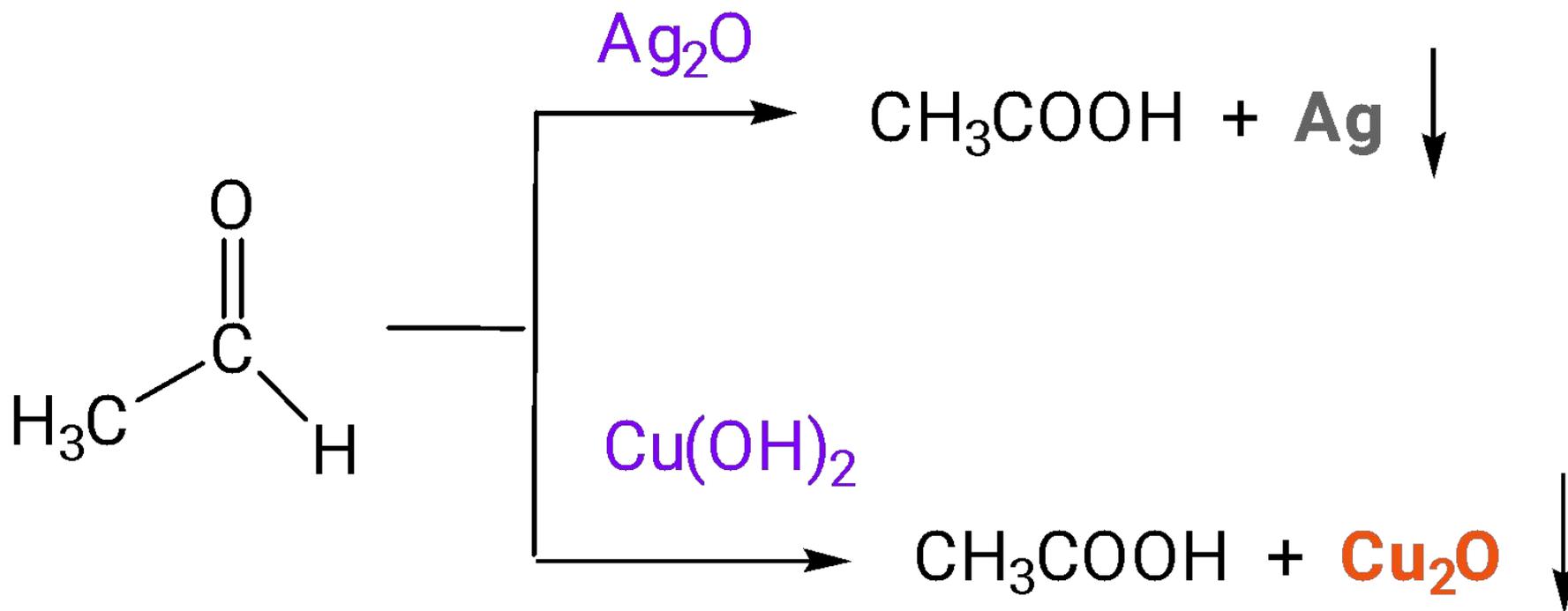
пировиноградная
кислота

молочная
кислота

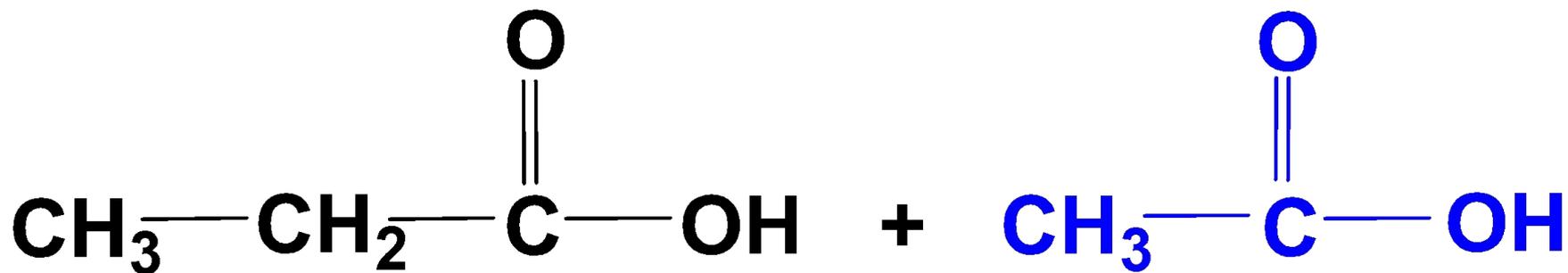
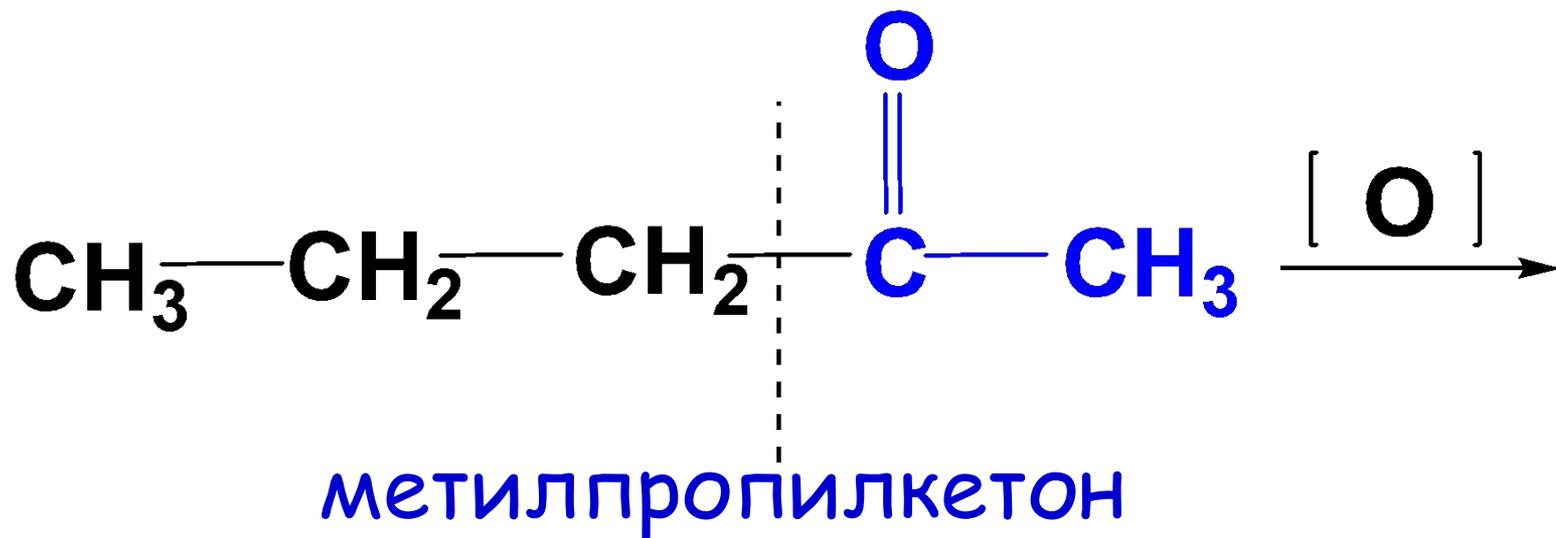
ОКИСЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- альдегиды окисляются легко, до карбоновых кислот
- кетоны - трудно, с разрывом C-C связей

ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ



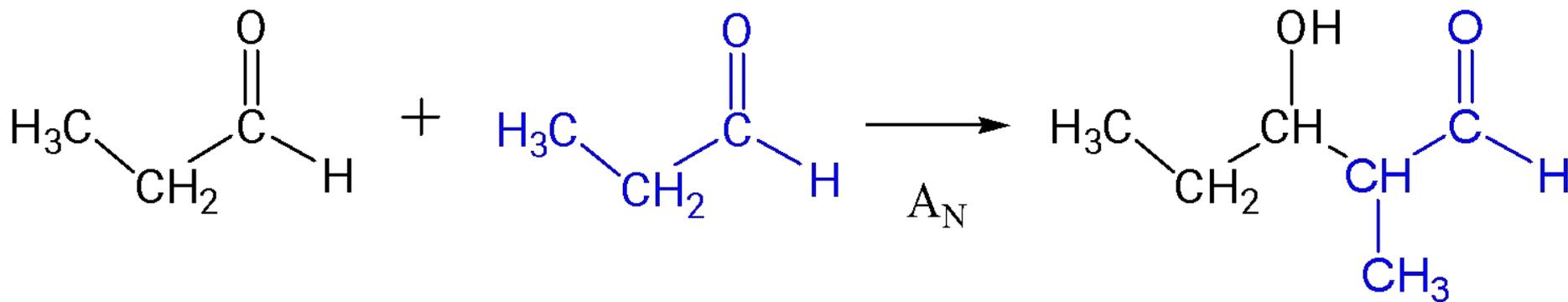
ОКИСЛЕНИЕ КЕТОНОВ

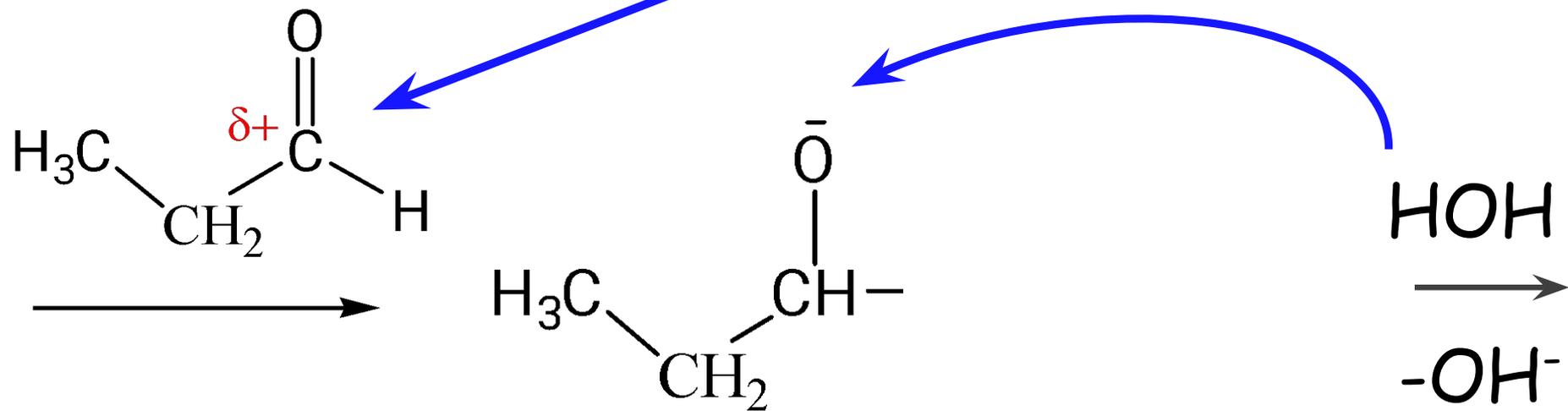
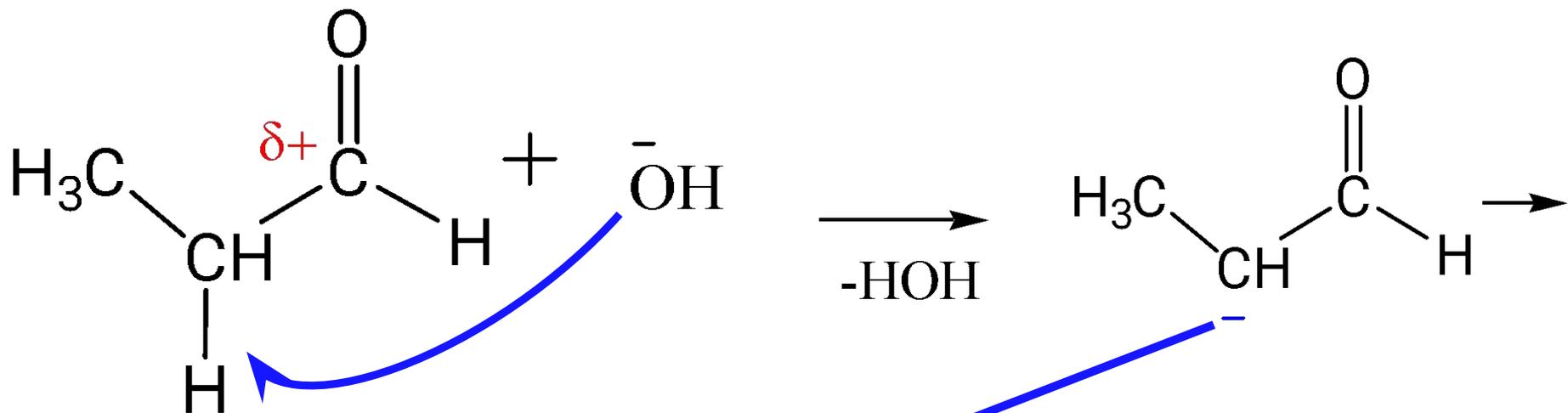


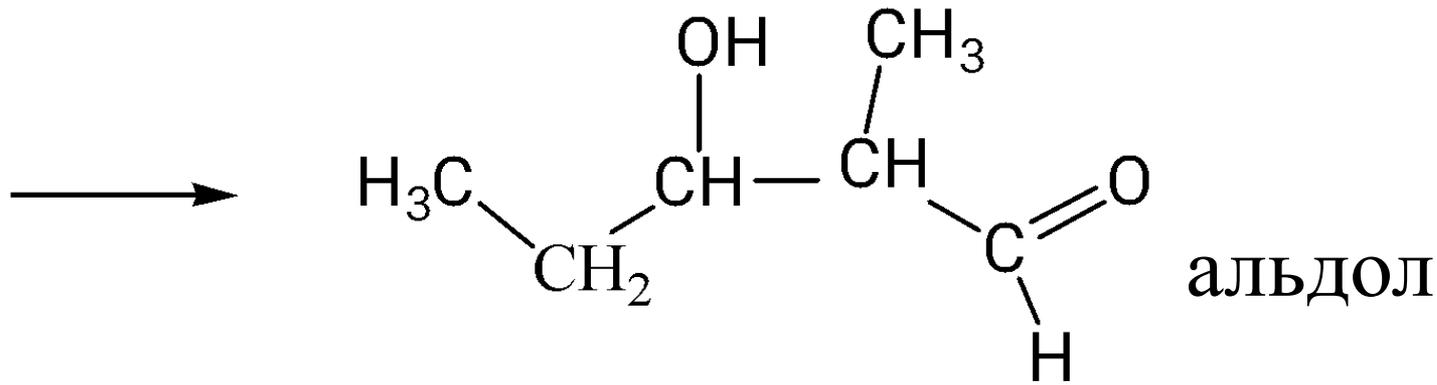
РЕАКЦИЯ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

-характерна для карбонильных соединений, имеющих С-Н-кислотный центр в α-положении

-протекает *in vitro* в щелочной среде







Альдольная конденсация протекает при синтезе лимонной кислоты, нейраминовой кислоты и др.

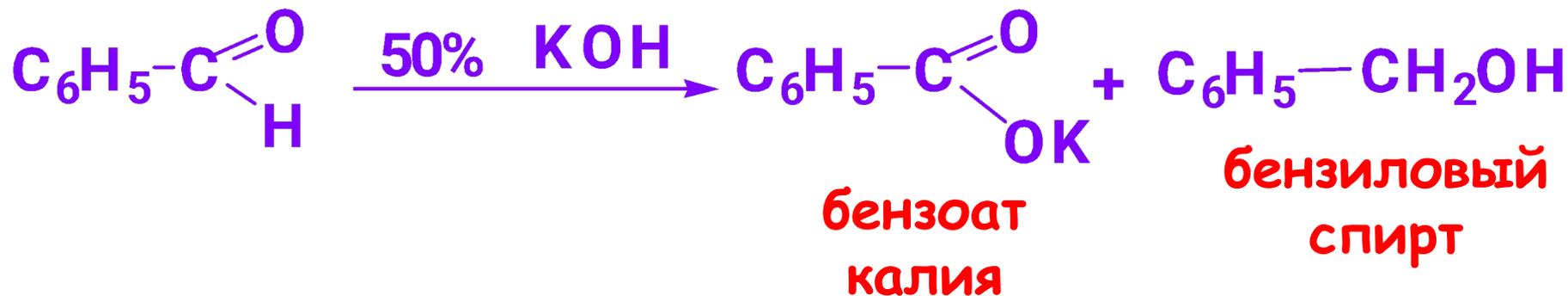
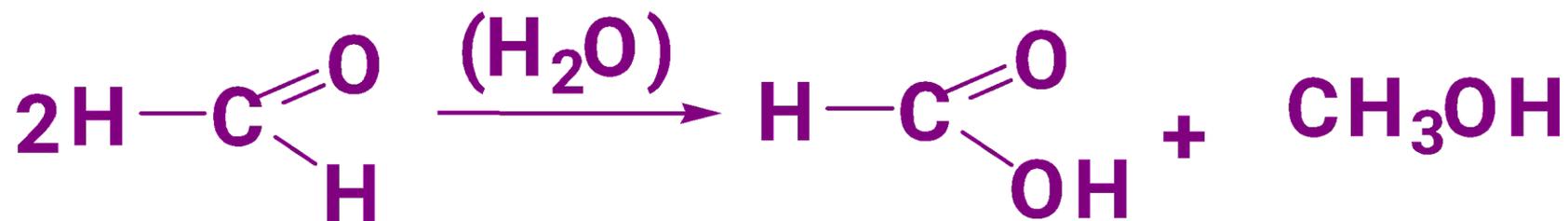
В клетке идут также реакции альдольного расщепления:

- фруктозы - в ходе гликолиза
- серина - с образованием глицина и формальдегида

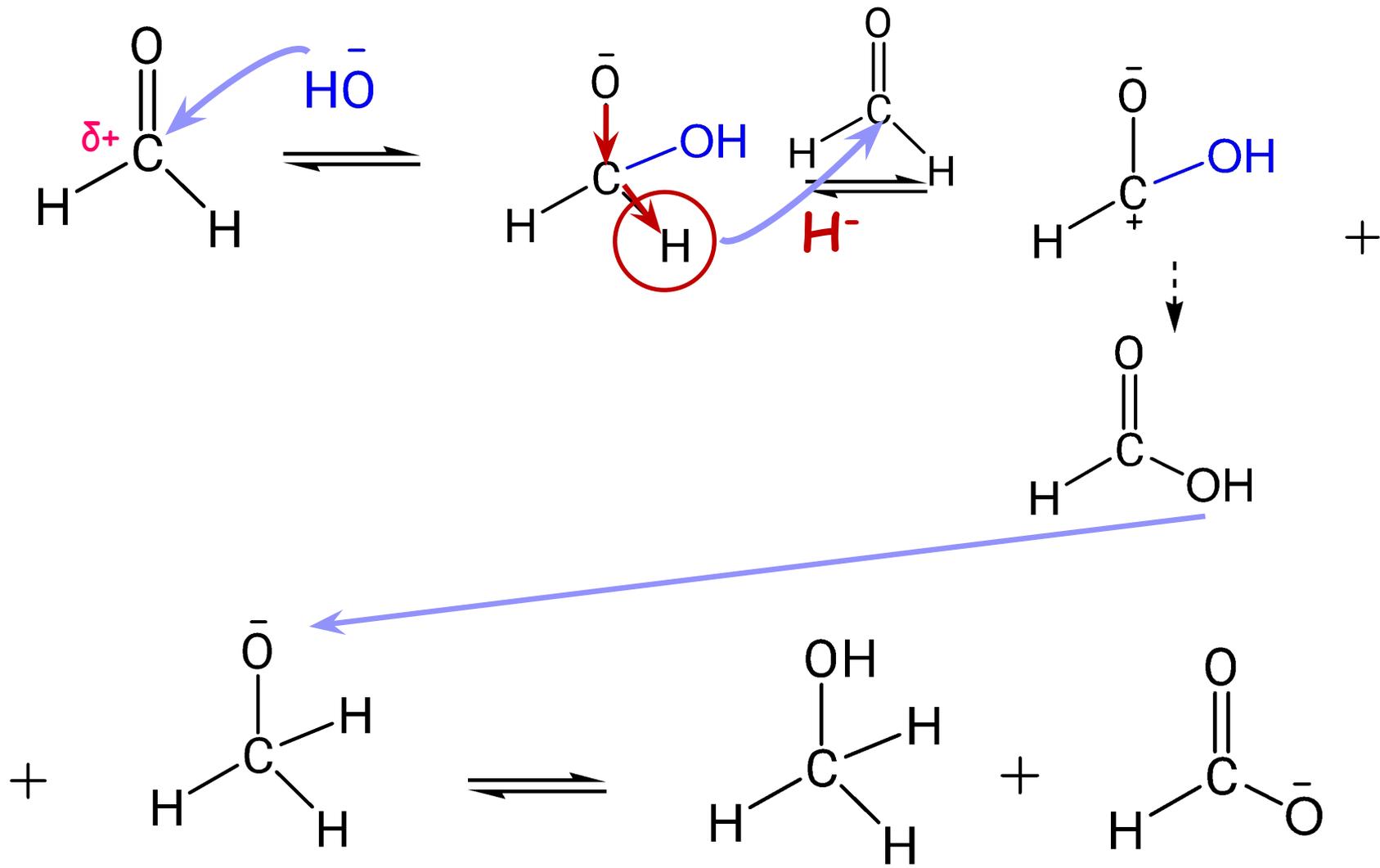
Реакция диспропорционирования

- характерна для альдегидов, не имеющих С-Н-кислотного центра в α -положении
- протекает *in vitro* в щелочной среде

Реакция диспропорционирования



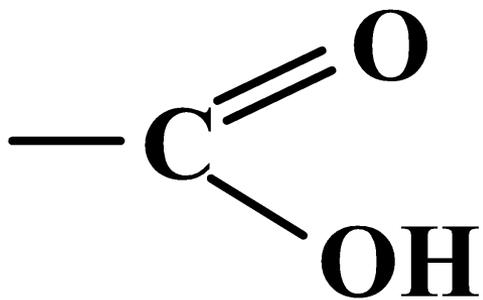
Механизм реакции диспропорционирования



Формалин - 40% р-р формальдегида

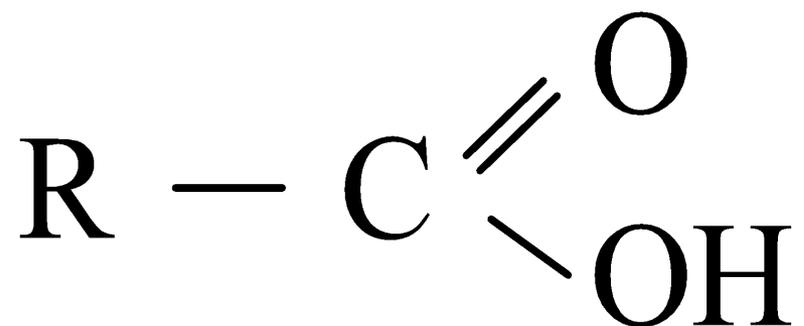
- используется для консервирования анатомических препаратов
- как дезинфицирующее средство
- вызывает денатурацию белков за счет взаимодействия с NH_2 -группами

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ



Карбоксильная группа

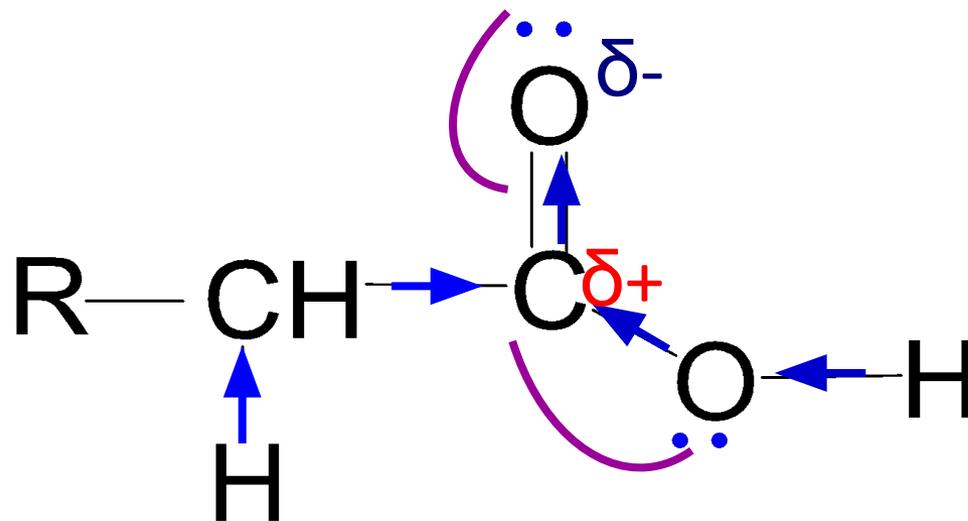
Общая формула карбоновой кислоты



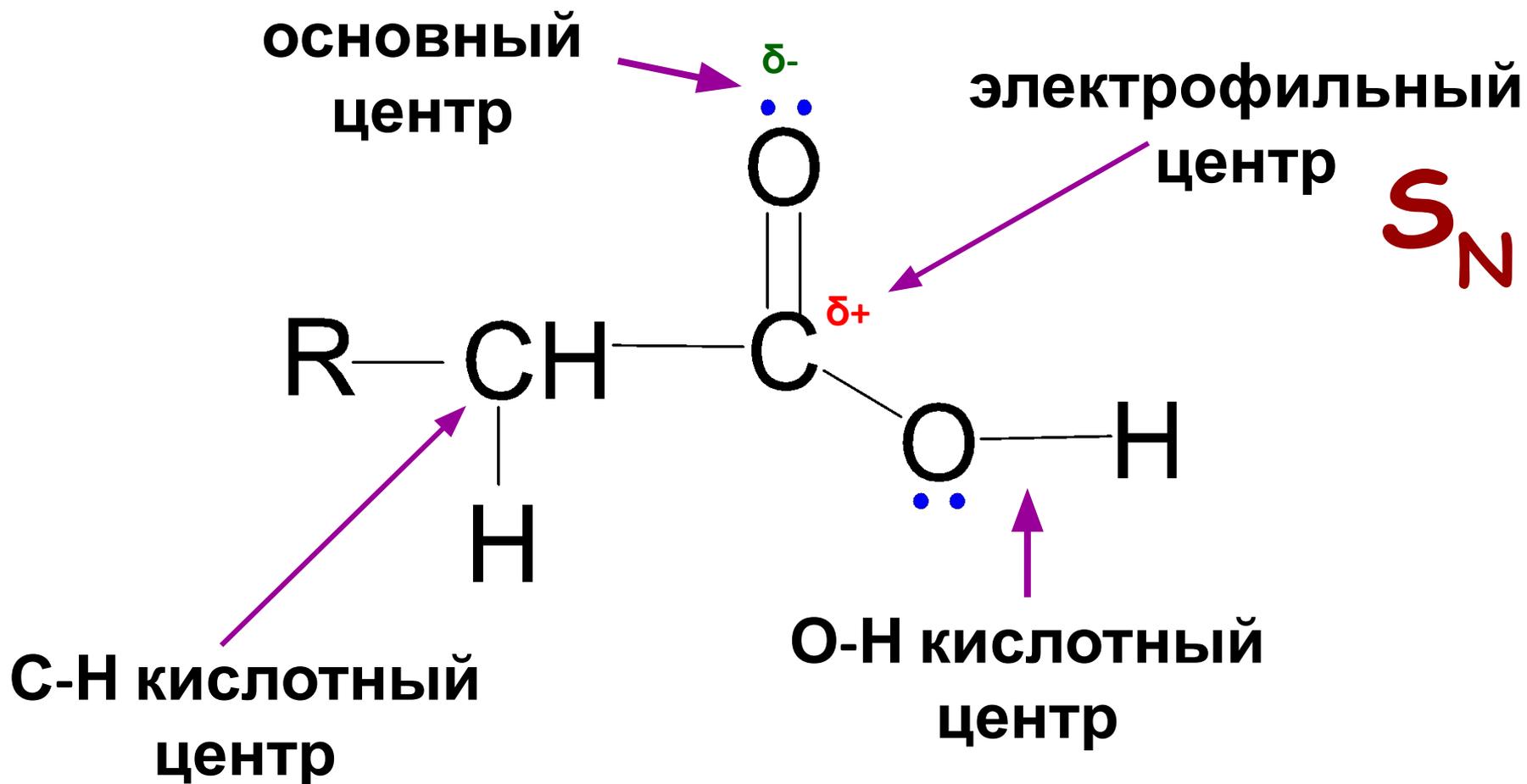
Физические свойства

- Низшие кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая) бесцветные жидкости, хорошо растворимы в воде
- Кислоты с числом 4-9 атомов углерода - маслянистые жидкости с неприятным запахом
- Высшие кислоты - твердые вещества, нерастворимые в воде

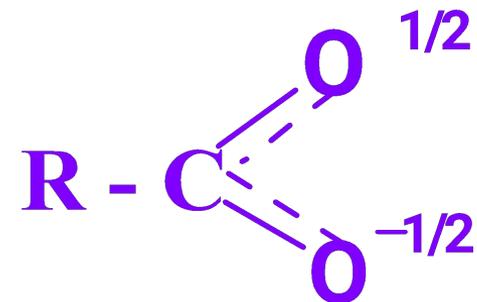
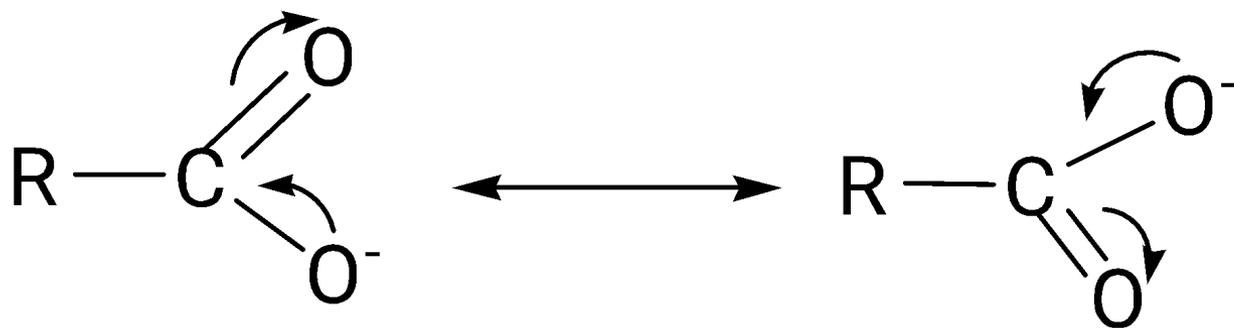
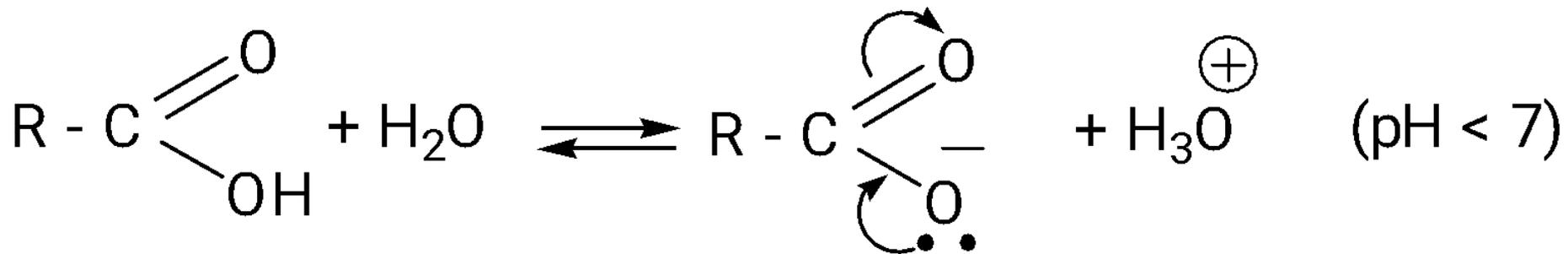
Строение карбоксильной группы



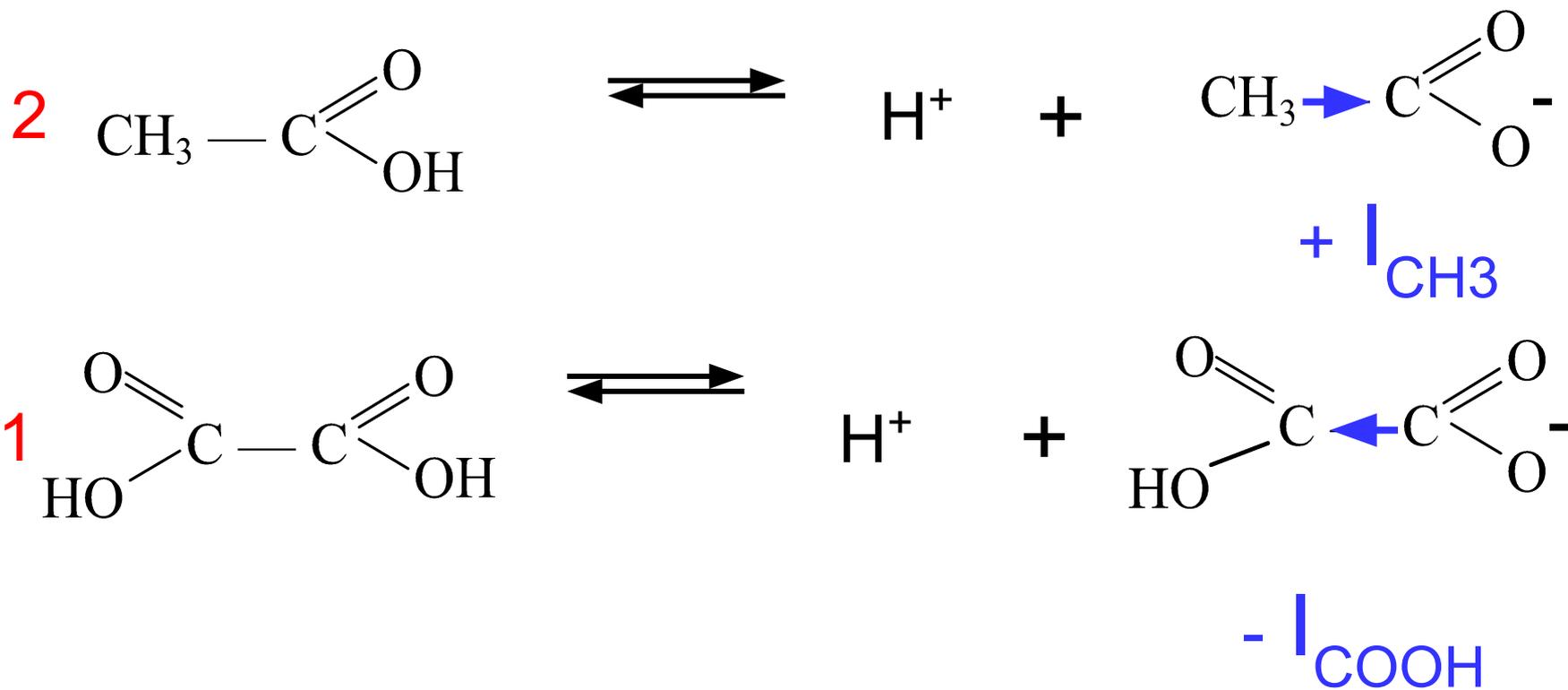
РЕАКЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ



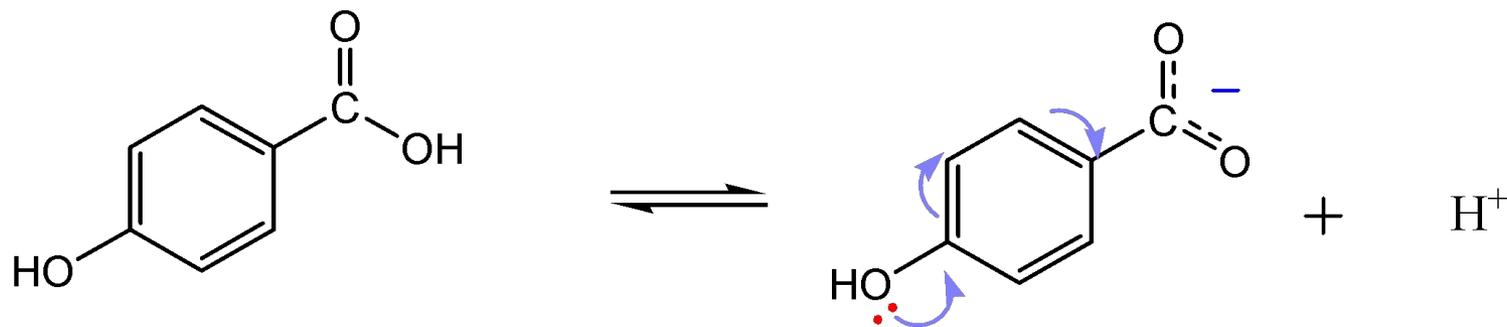
Кислотные свойства



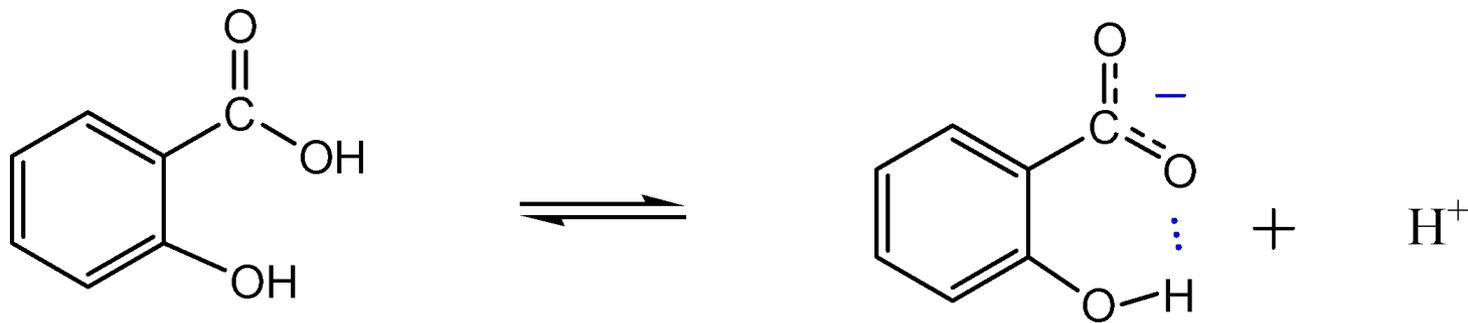
Сравнение кислотности этановой кислоты, этандиовой кислоты



Сравнение кислотности *p*-гидроксibenзойной кислоты и *o*-гидроксibenзойной кислоты

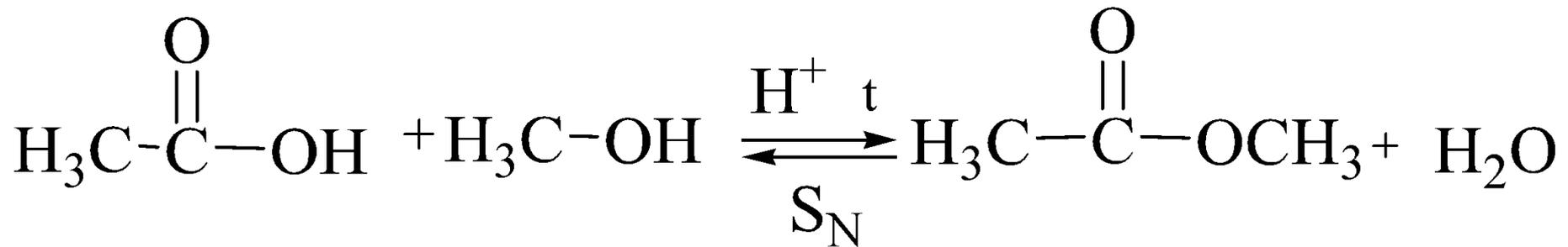


pK_a 4,58

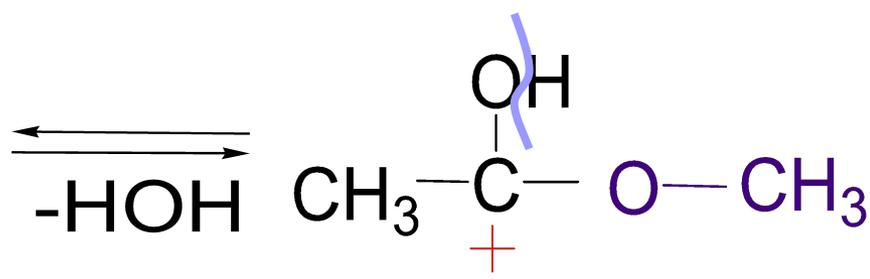
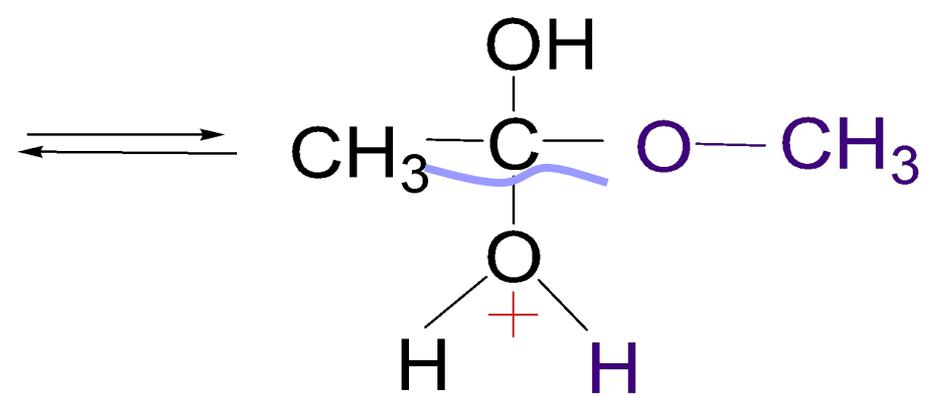
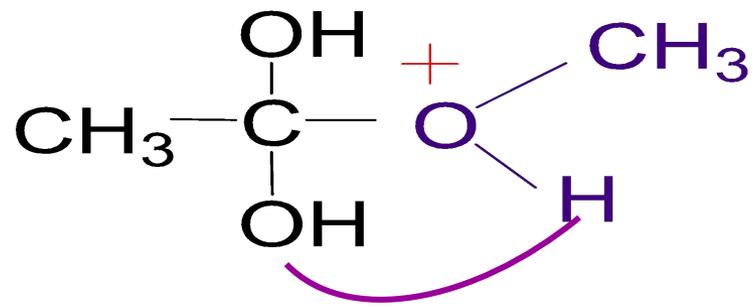
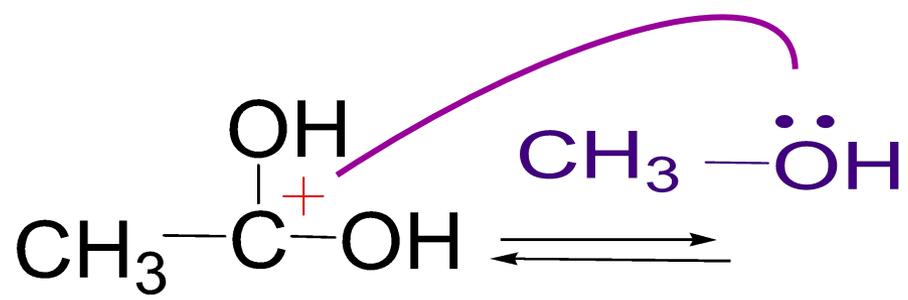
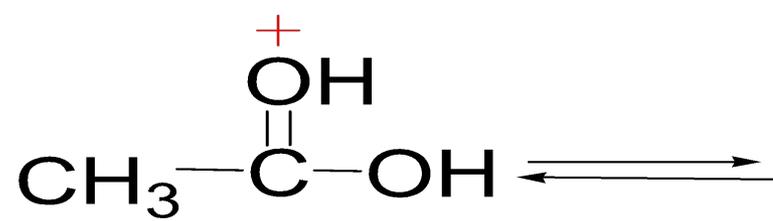
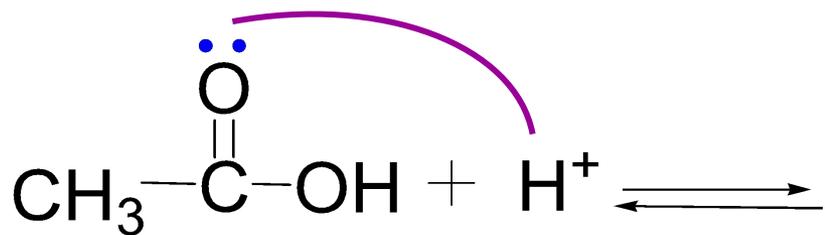


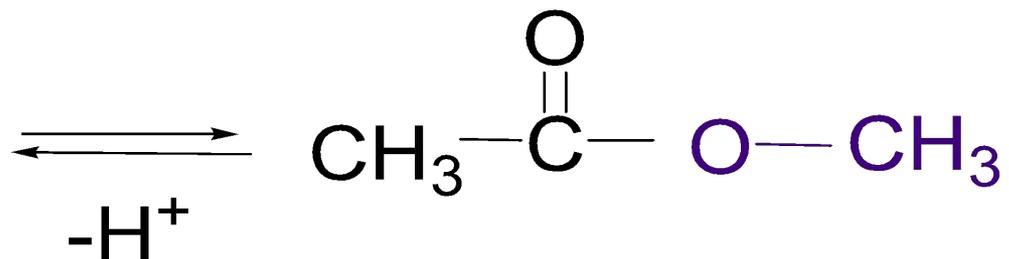
pK_a 2,98

Реакция этерификации



МЕТИЛЭТАНОАТ



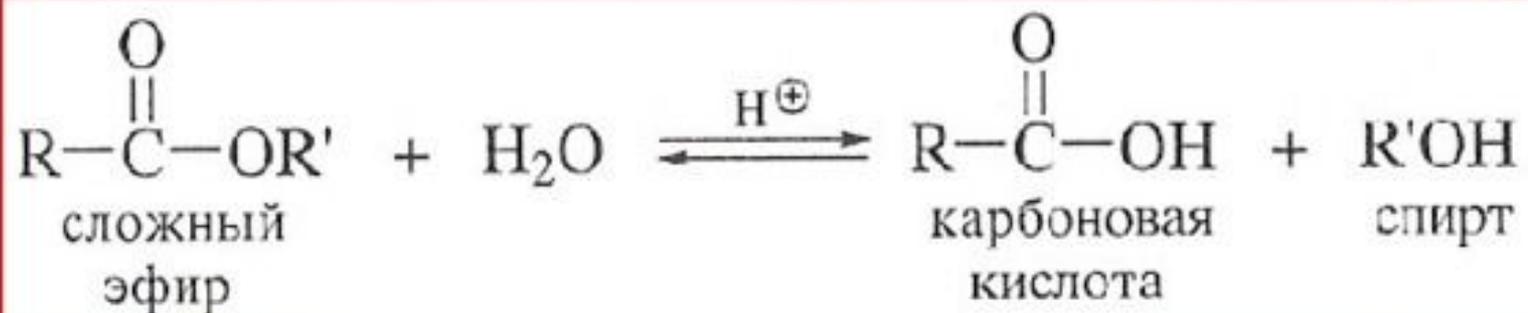


Реакция этерификации
обратима

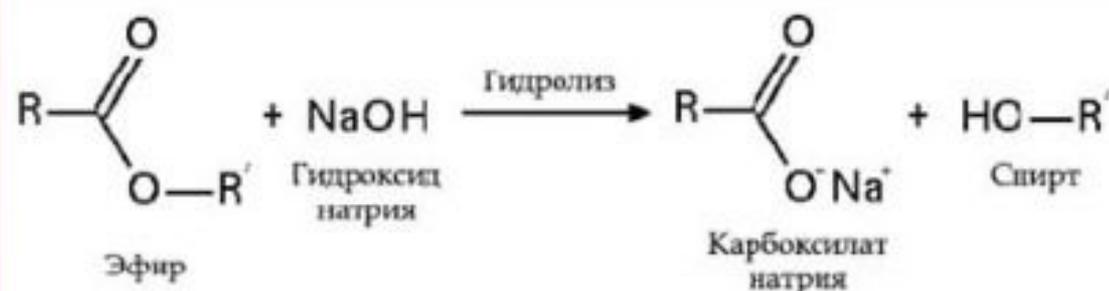
(т.е. кислотный гидролиз
сложных эфиров - обратим)

Химические свойства

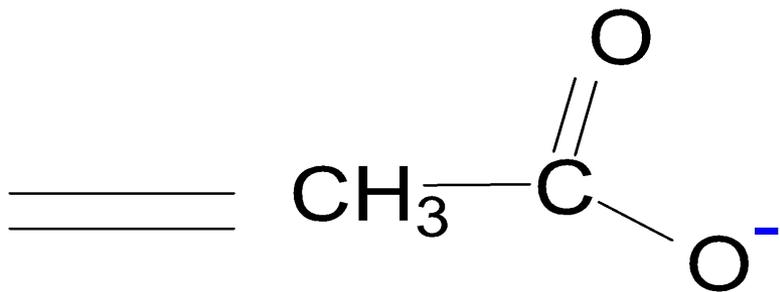
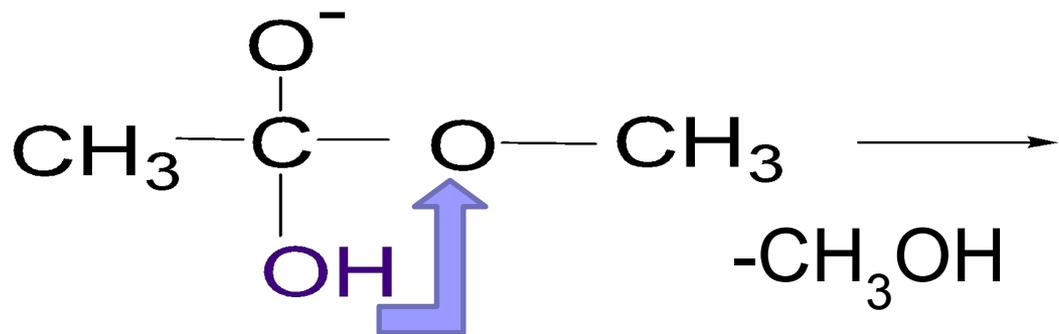
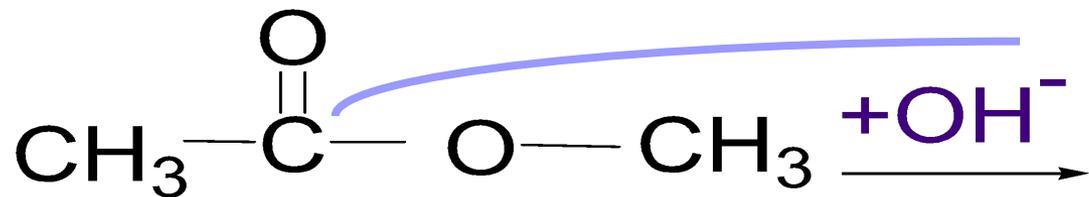
1. Кислотный гидролиз



2. Щелочной гидролиз

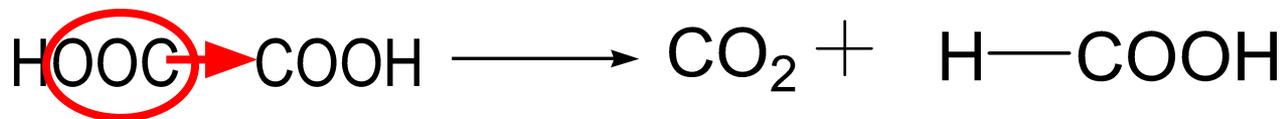


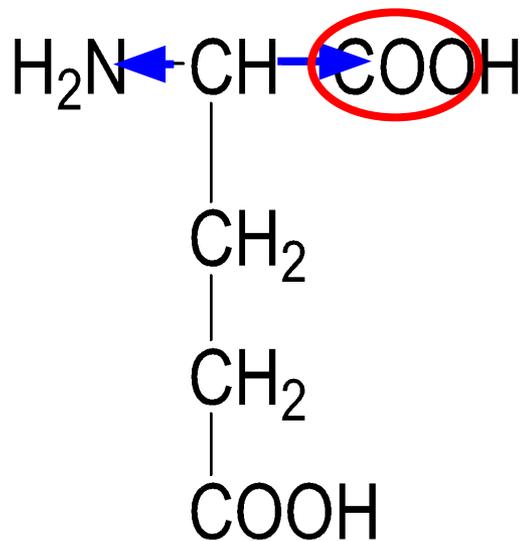
Щелочной гидролиз необратим



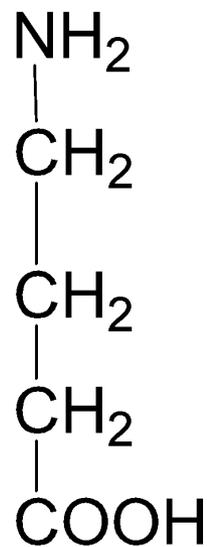
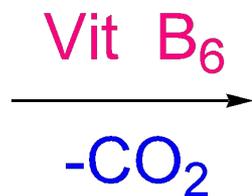
Реакции декарбоксилирования

- Отщепление CO_2
- Характерны для карбоновых кислот, содержащих в α -положении электроноакцептор





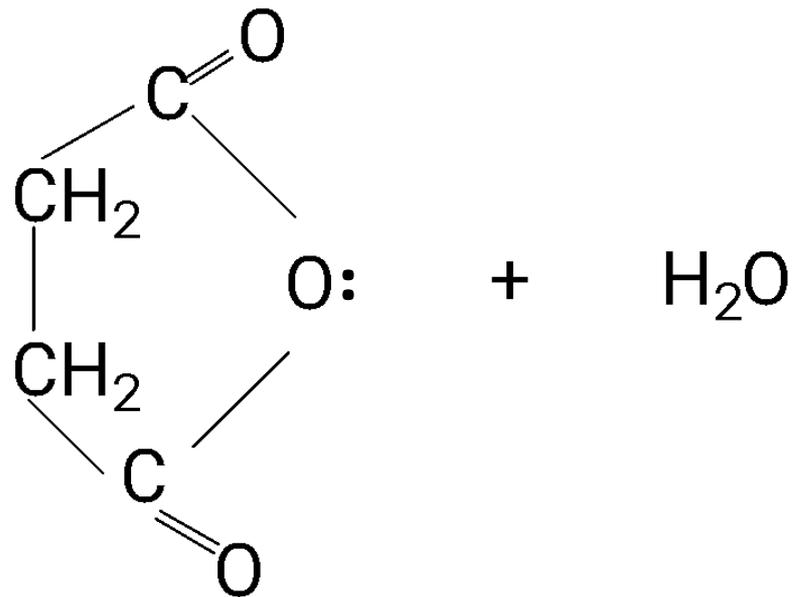
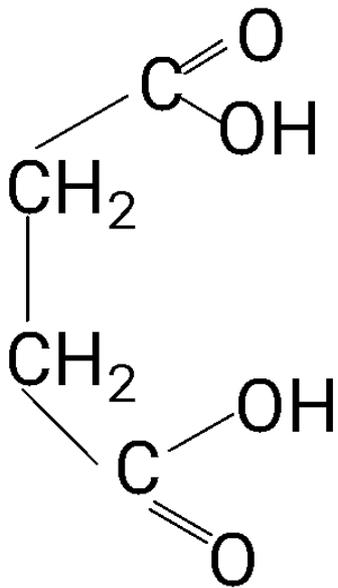
ГЛУТАМИНОВАЯ
КИСЛОТА



γ-АМИНОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА
ГАМК

Образование ангидридов

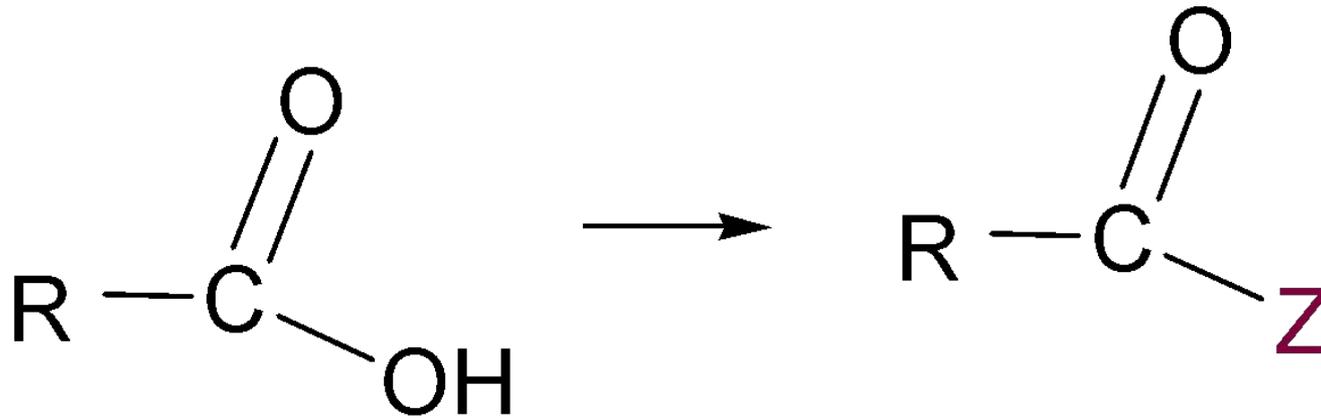
π -р- π сопряжение



янтарная кислота

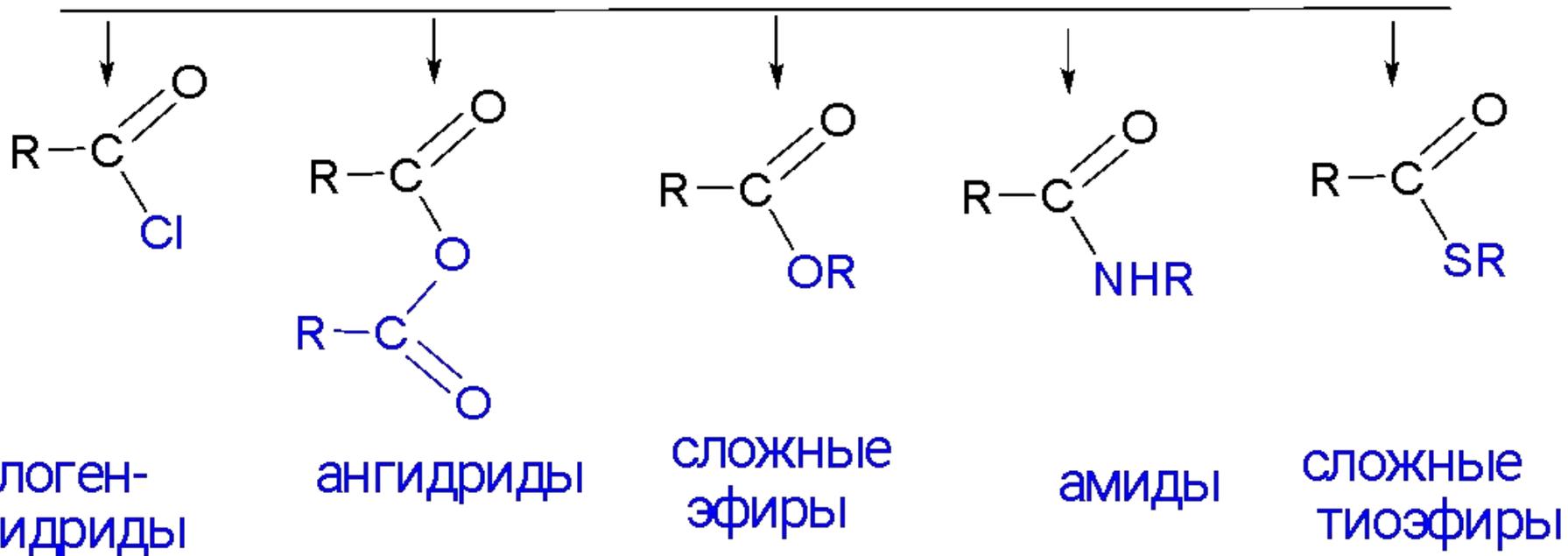
янтарный ангидрид

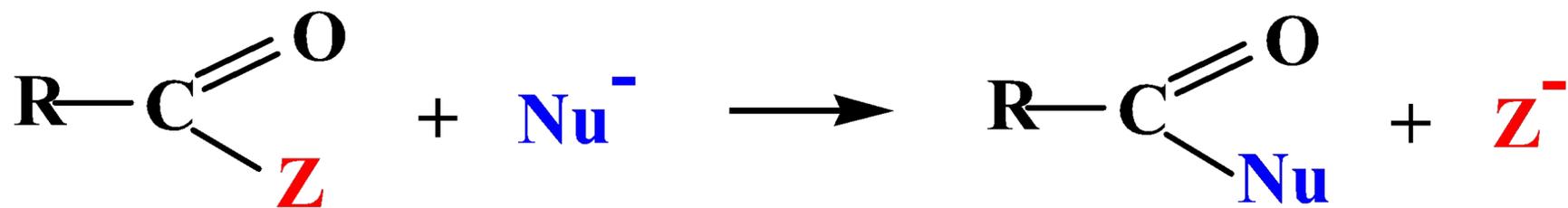
Функциональные производные карбоновых кислот



ОН - группа в COOH замещена на другой нуклеофильный фрагмент $Z = \text{Hal}, -\text{OCOR}, -\text{OR}, -\text{NH}_2$

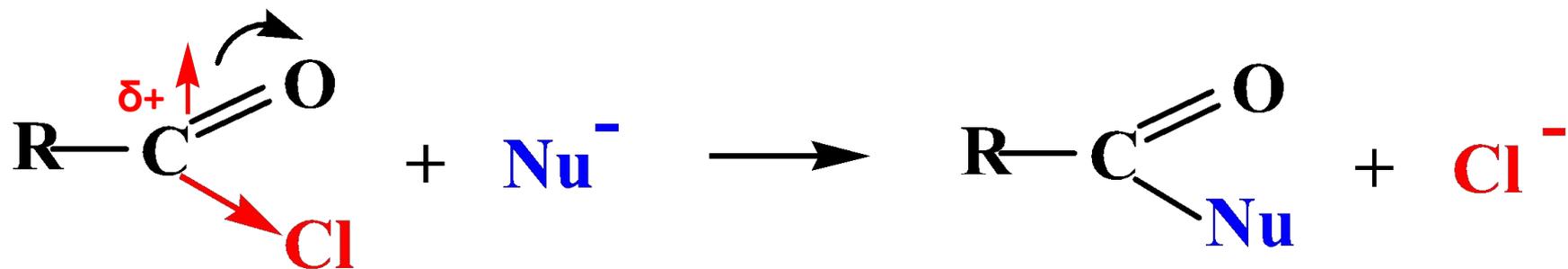
Функциональные производные карбоновых кислот





Реакция ацилирования - это перенос ацильного остатка на нуклеофил

Реакции ацилирования (*in vitro*)



Cl – ЭА

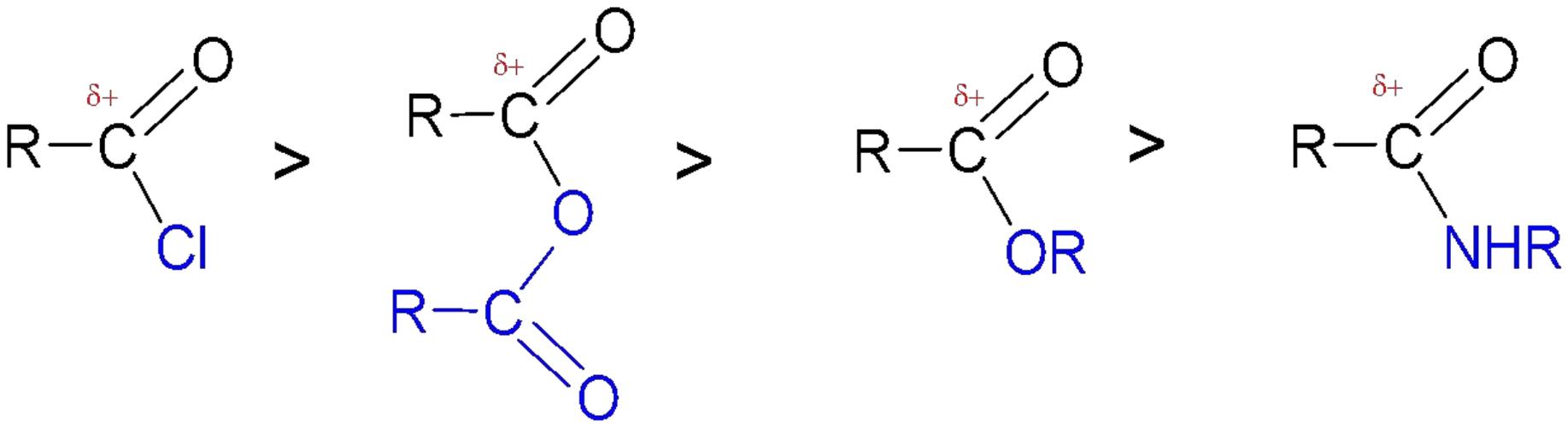
**Наибольшей ацилирующей способностью
обладают галогенангидриды**

Реакционная способность в реакциях S_N (ацилирующая способность) определяется:

- Величиной эффективного положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы
- Стабильностью уходящей группы

In vitro

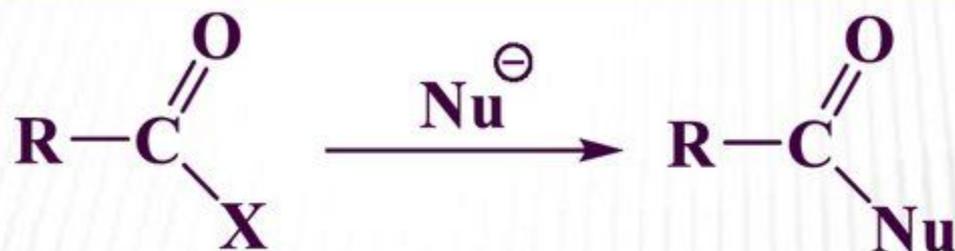
$\delta+$ уменьшается



стабильность уходящей группы уменьшается

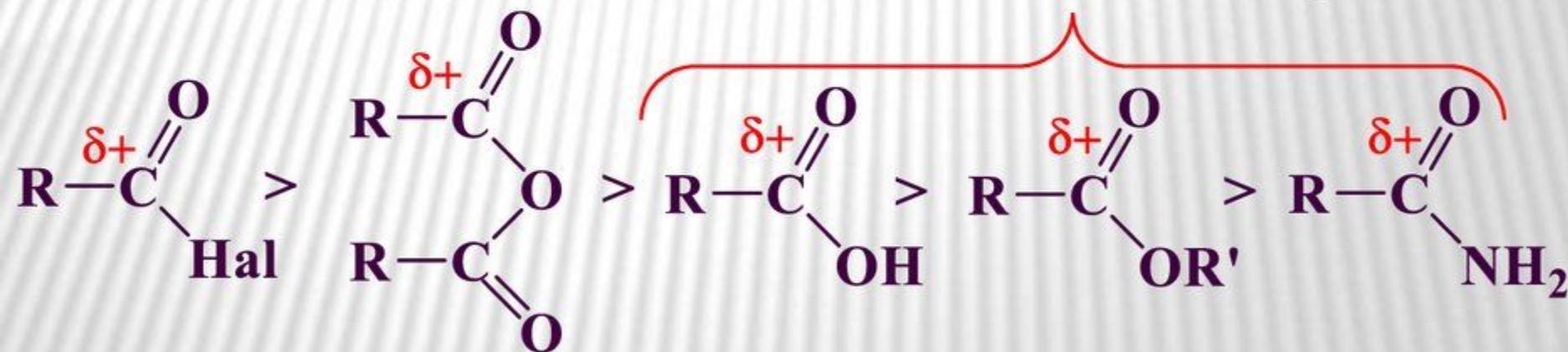
реакционная способность уменьшается

Ацилирующая способность производных карбоновых кислот



Чем стабильнее анион X, тем выше реакционная способность ацильного производного.

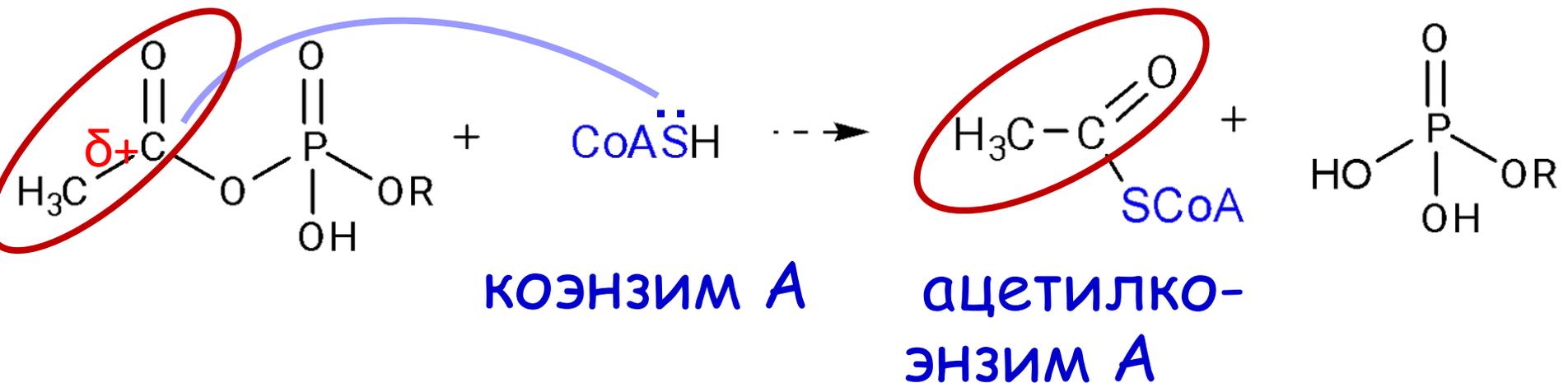
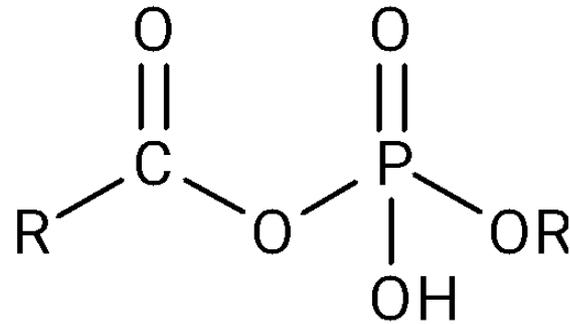
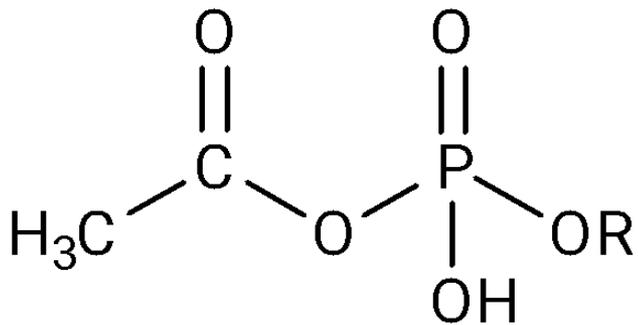
для реакции требуется кислый катализатор



Уменьшение ацилирующей способности

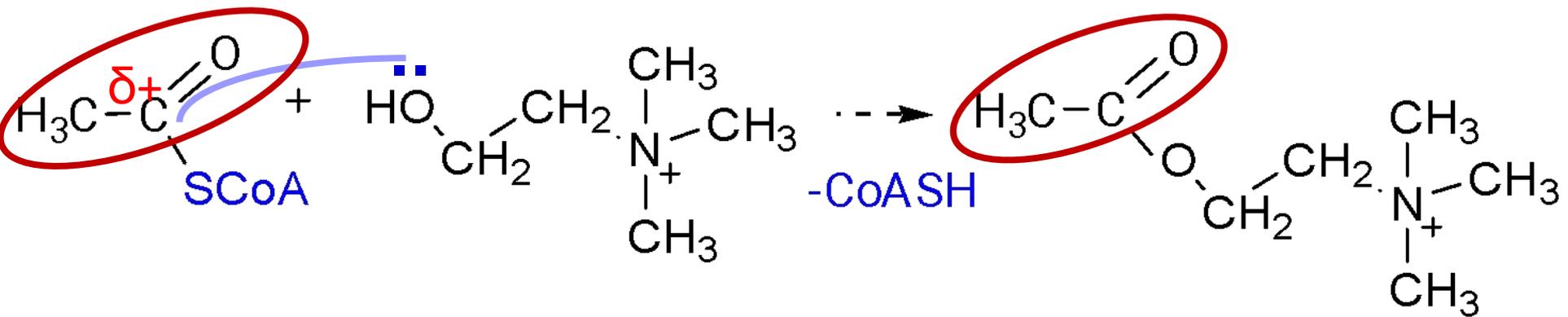
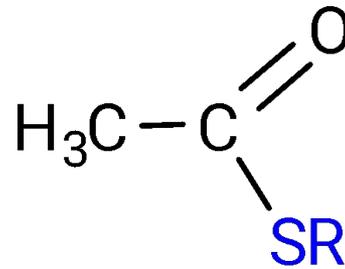
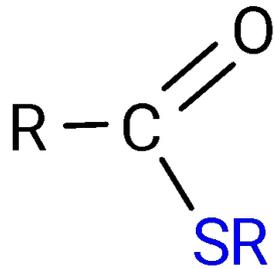
Реакции ацилирования (*in vivo*) идут с участием:

-СМЕШАННЫХ АНГИДРИДОВ



Реакции ацилирования (*in vivo*) идут с участием:

-СЛОЖНЫХ ТИОЭФИРОВ

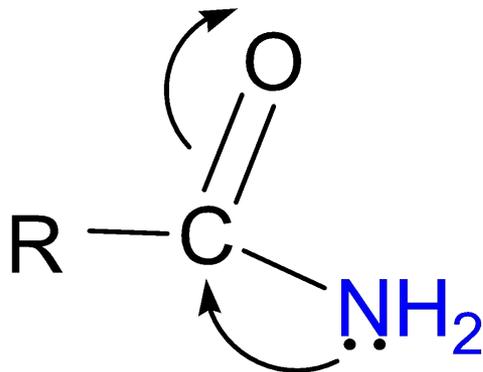


ХОЛИН

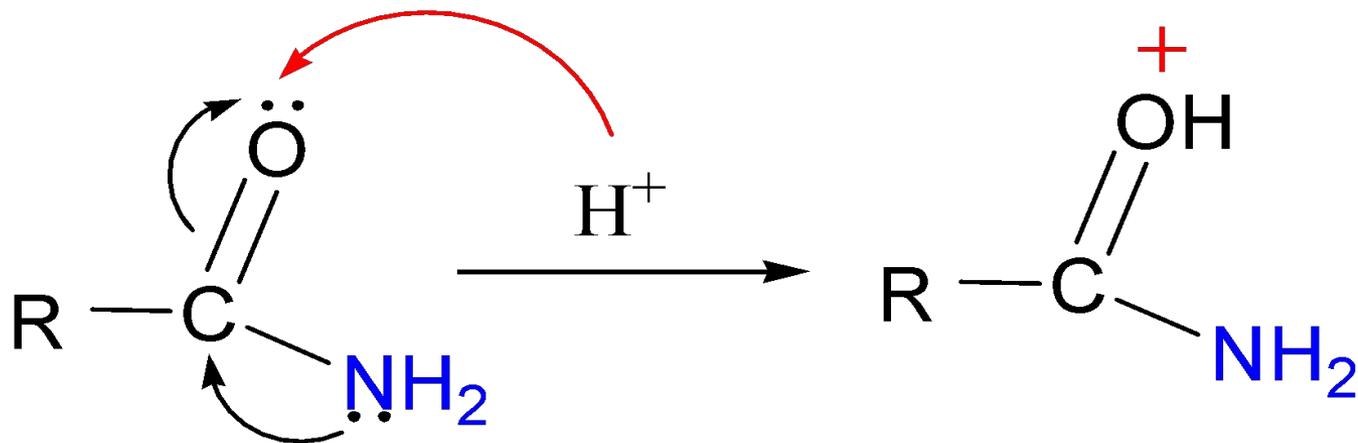
ацетилхолин

АМИДЫ

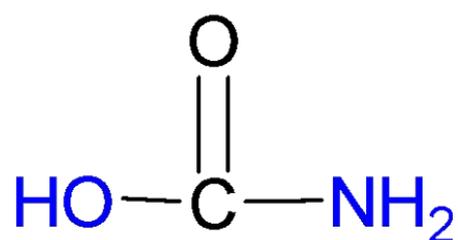
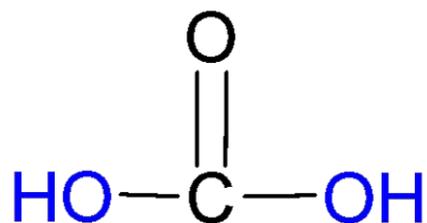
Амиды карбоновых кислот - продукты замещения гидроксильной группы на аминогруппу или на замещенную аминогруппу



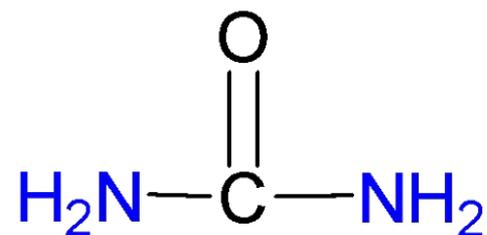
Только в сильноокислых средах амиды присоединяют протон, причем ионизация проходит преимущественно по атому кислорода:



Биологически важными амидами являются мочевины, пептиды, белки и др.



карбаминовая
кислота



мочевина

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

