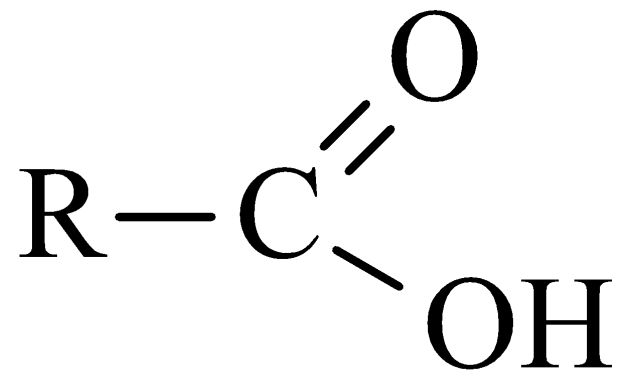


**КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ
ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ :
ГИДРОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ
КИСЛОТЫ**

Классификация

Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие карбоксильную группу —COOH.



Классификация

1. По числу карбоксильных групп :

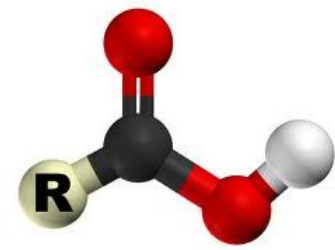
моно- , дикарбоновые кислоты и т.д.

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 monocarboxylic acids

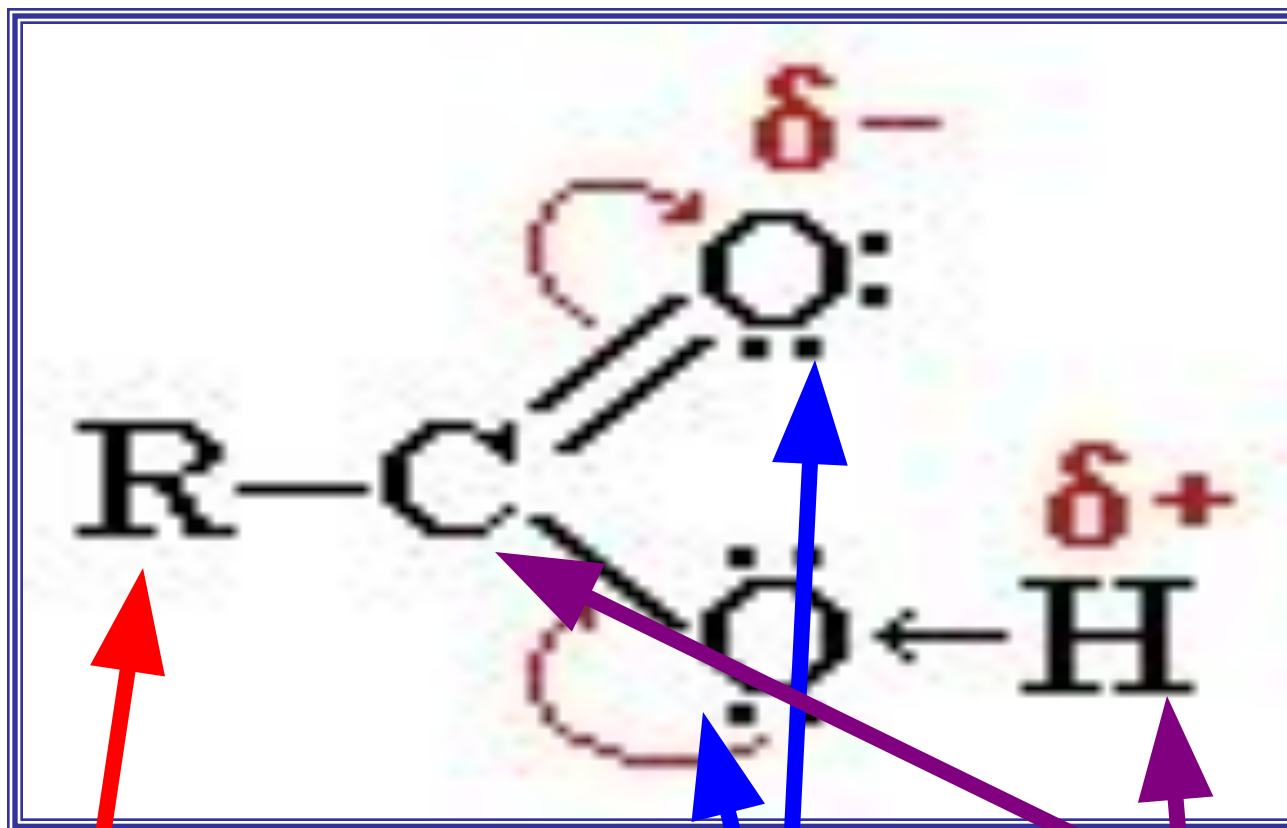
| Формула кислоты | Тривиальное название | Систематическое название | Название аниона (в солях кислоты) | Формула ацильной группы | Название ацильной группы |
|--|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------|
| $\text{HC}\equiv\text{O}$ OH | Муравьиная кислота | Метановая кислота | Формиат | $\text{HC}\equiv\text{O}$ | Формил |
| $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}$ OH | Уксусная кислота | Этановая кислота | Ацетат | $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}$ | Ацетил |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}$ OH | Пропионовая кислота | Пропановая кислота | Пропионат | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}$ | Пропионил |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}$ OH | <i>n</i> -Масляная кислота | Бутановая кислота | Бутират | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}$ | Бутирил |
| $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}$ OH CH_3 | Изомасляная кислота | 2-Метилпропановая кислота | Изобутират | $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}$ CH_3 | Изобутирил |
| $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ | Пальмитиновая кислота | Гексадекановая кислота | Пальмитат | $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{C}\equiv\text{O}$ | Пальмитил |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ | Стеариновая кислота | Октадекановая кислота | Стеарат | $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}\equiv\text{O}$ | Стеарил |
|  | Бензойная кислота | Бензоилкарбоновая кислота | Бензоат |  | Бензоил |

ПОВТОРИТЬ!

The background is a repeating pattern of various chemistry-related symbols and structures in a light purple color on a darker purple background. These include: chemical formulas like H_2O , CO_2 , H_2SO_4 , H_2O_2 , NH_3 , CH_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_3)$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_3)$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)$; molecular models like ball-and-stick and space-filling; atomic models with a central nucleus and orbiting electrons; and laboratory glassware like flasks and test tubes.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Строение карбоксильной группы



радикалы

Электрофильные центры

Нуклеофильные центры

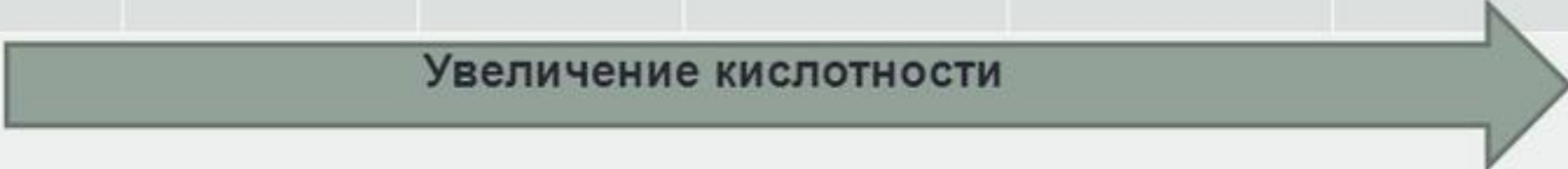
Сила КК зависит от природы R.

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 |

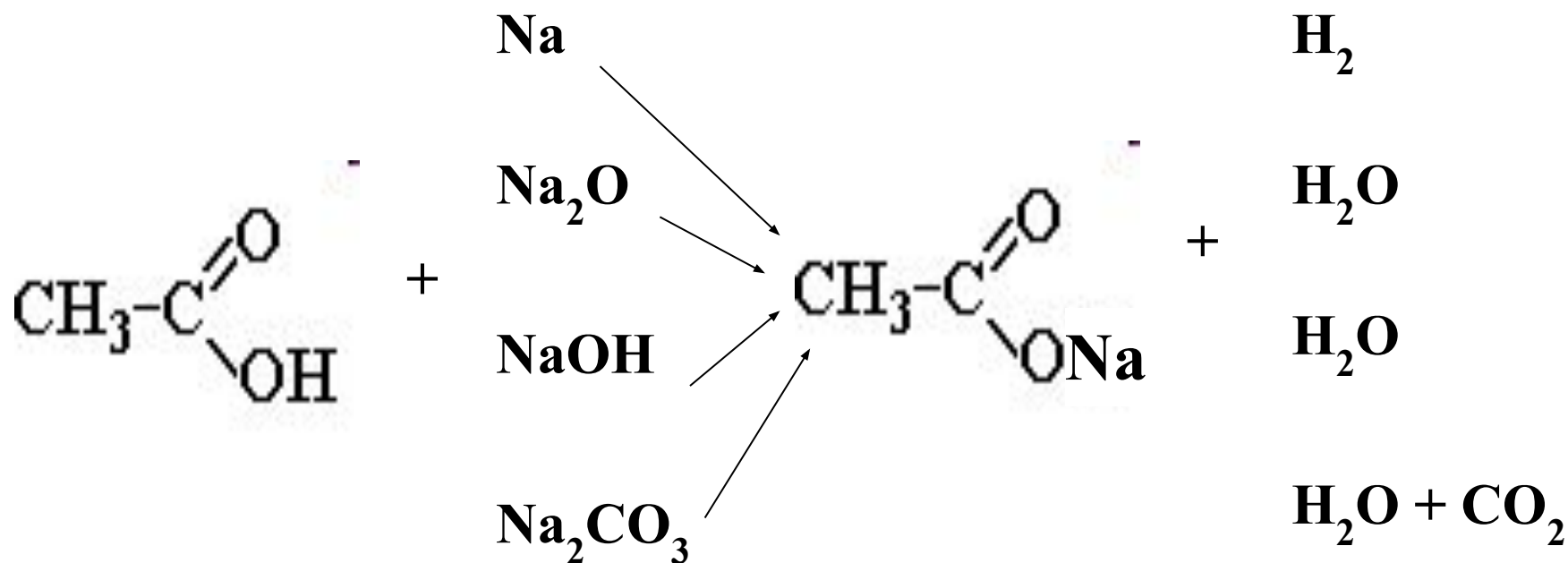
Увеличение кислотности



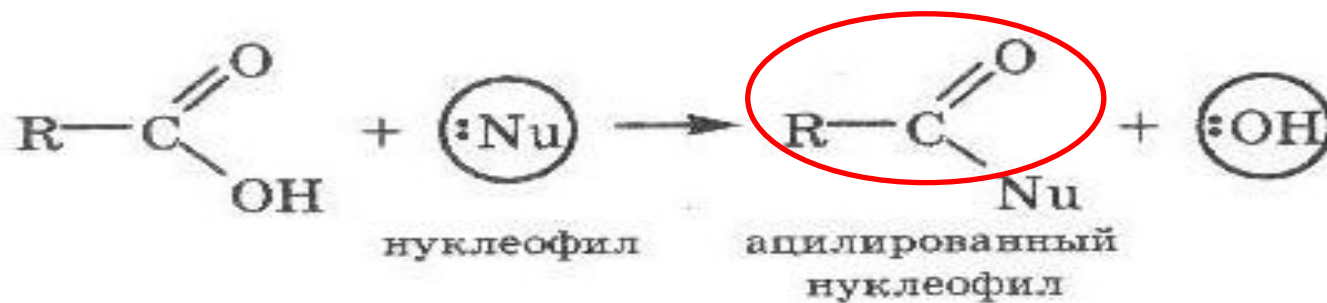
Чем ниже pKa, тем сильнее кислота.

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

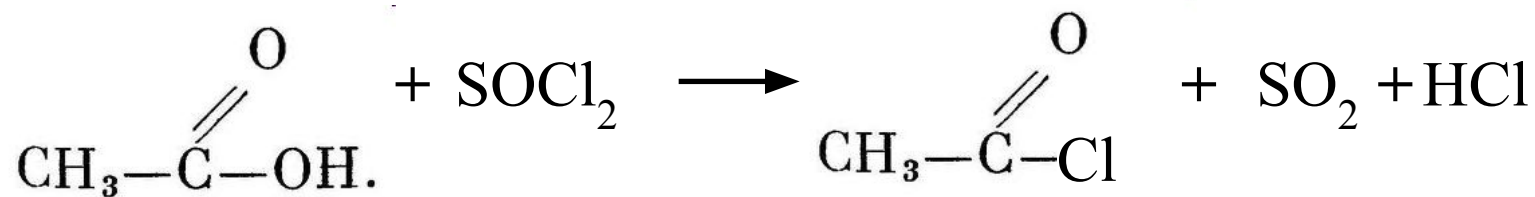


ацильный остаток

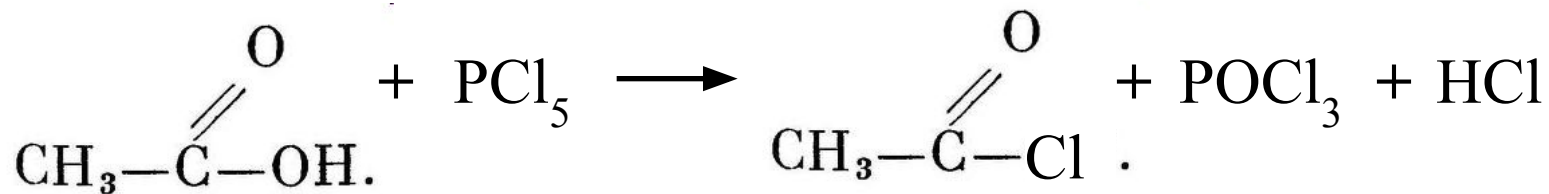
Ацилирование – реакция S_N по карбонильному углеродному атому, с образованием связи между ацильным остатком и нуклеофилом.

1. Галогенацилирование.

Образование галогенангидридов карбоновых кислот

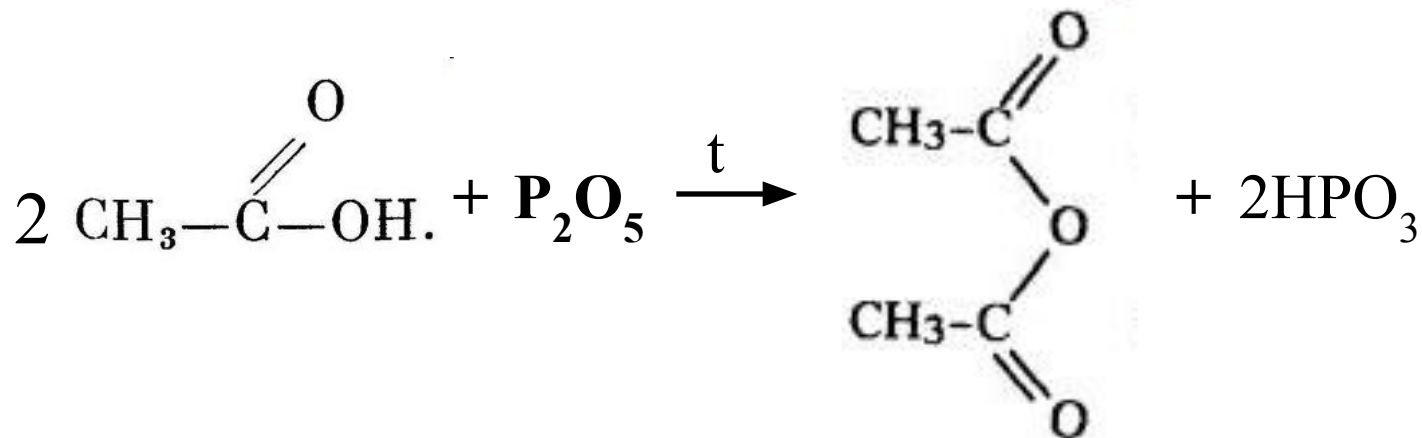
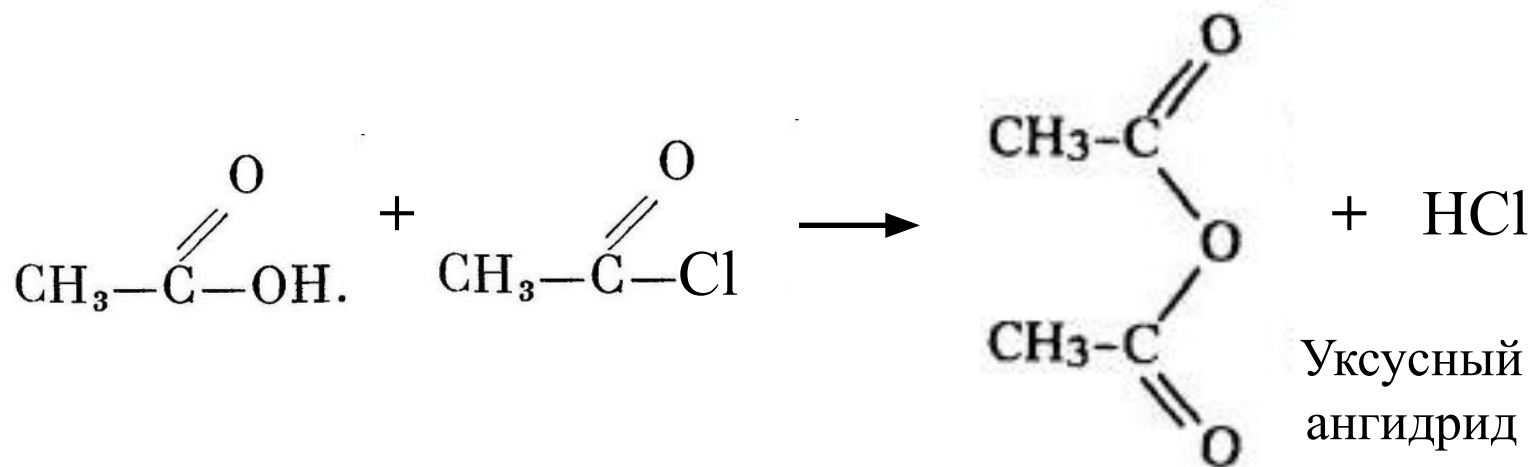


Хлорангидрид
(ацилхлорид)



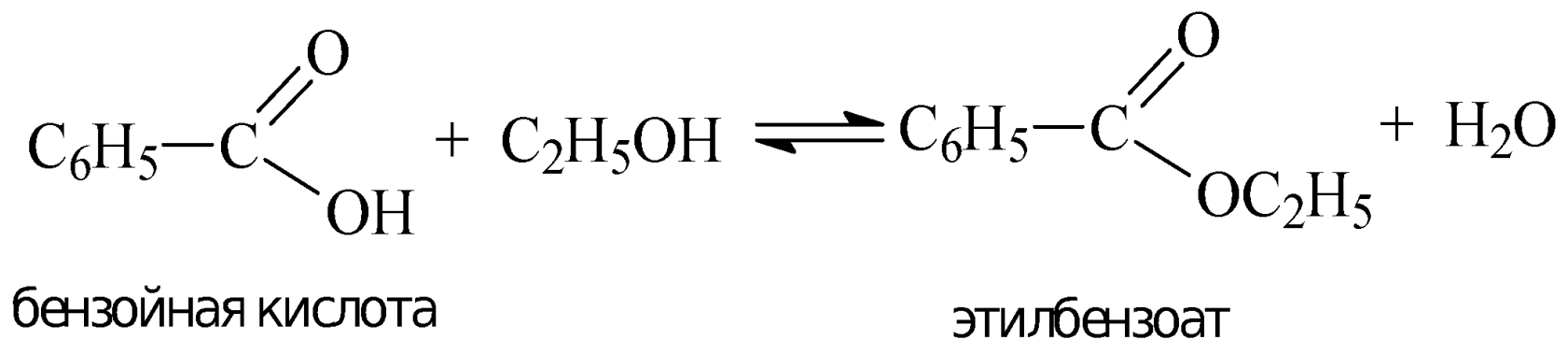
2. О-ацилирование карбоновых кислот.

Образование ангидридов карбоновых кислот



3. О-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.

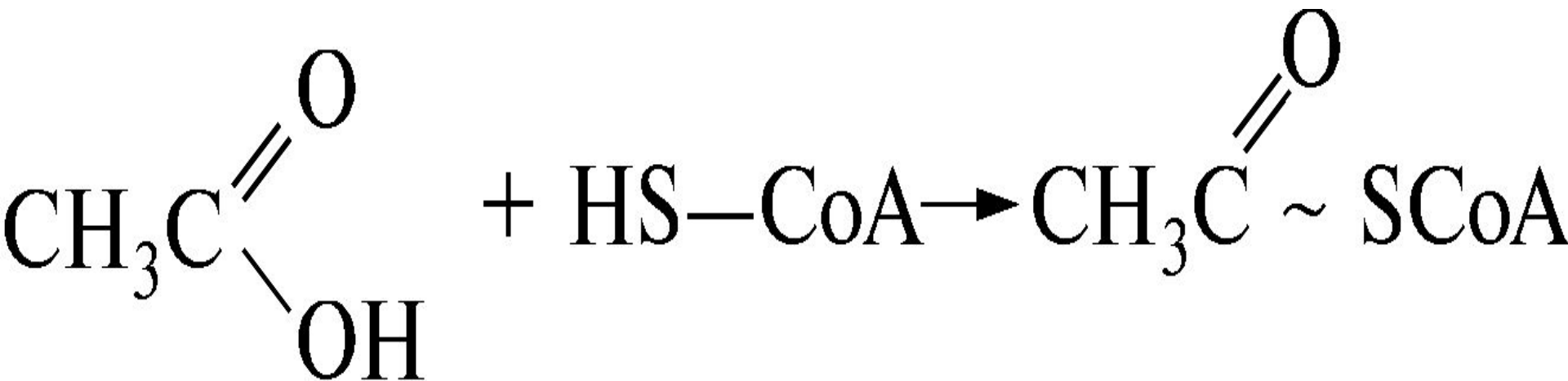
В метаболизме карбоновых кислот большую роль играет их способность при участии АТФ ацилировать *кофермент А (Кофермент А - сложное соединение, содержащее остаток 2-амино-этанттиола $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}$, где R включает пантотеновую кислоту и фосфатное производное аденозина. Кофермент А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

5. S-ацилирование тиолов.

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

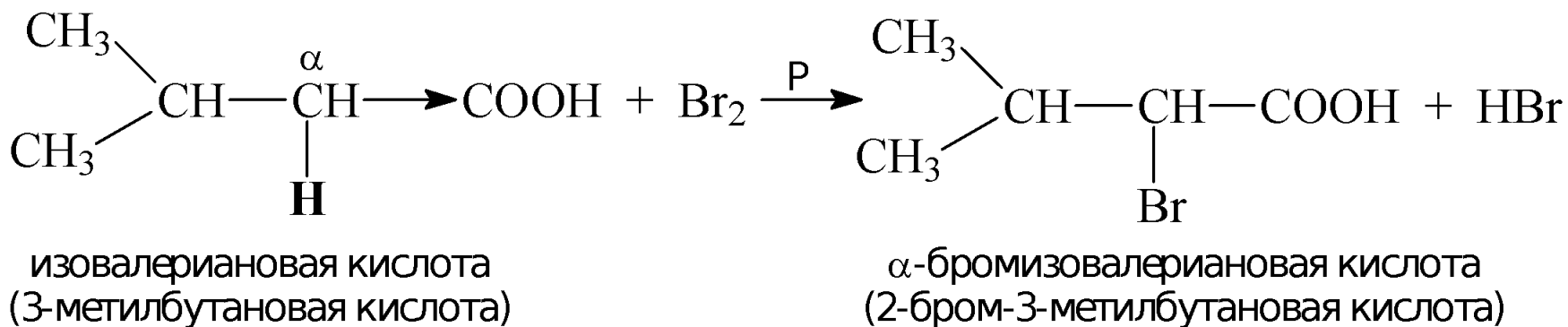


При участии уксусной кислоты образуется ацетилкофермент А (ацил-КоА)



Реакции с участием радикалов монокарбоновых кислот

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





ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

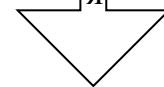
В живом мире наибольшее значение имеют:

| 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.

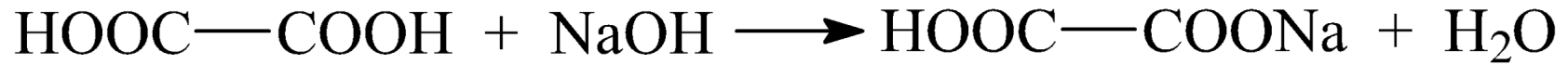
Кислотные свойства значительно выше, чем монокарбоновых, из-за электроноакцепторного влияния второй $-\text{COOH}$ группы.

Сила уменьшается

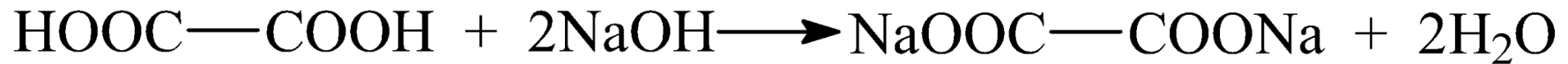


Дикарбоновые кислоты обладают **неспецифическими свойствами**, реакции могут протекать с участием одной или двух функциональных групп.

1. Дают два ряда солей:

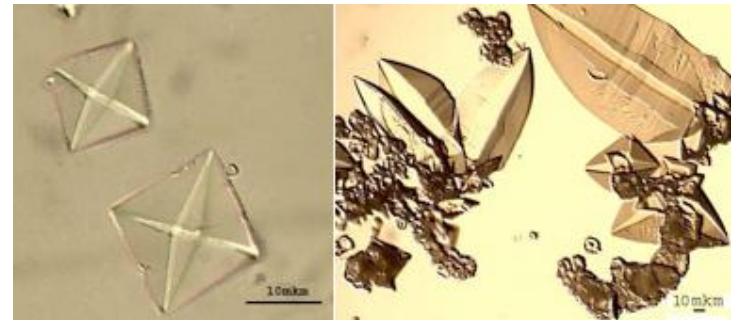


гидроксалат натрия
(кислая соль)

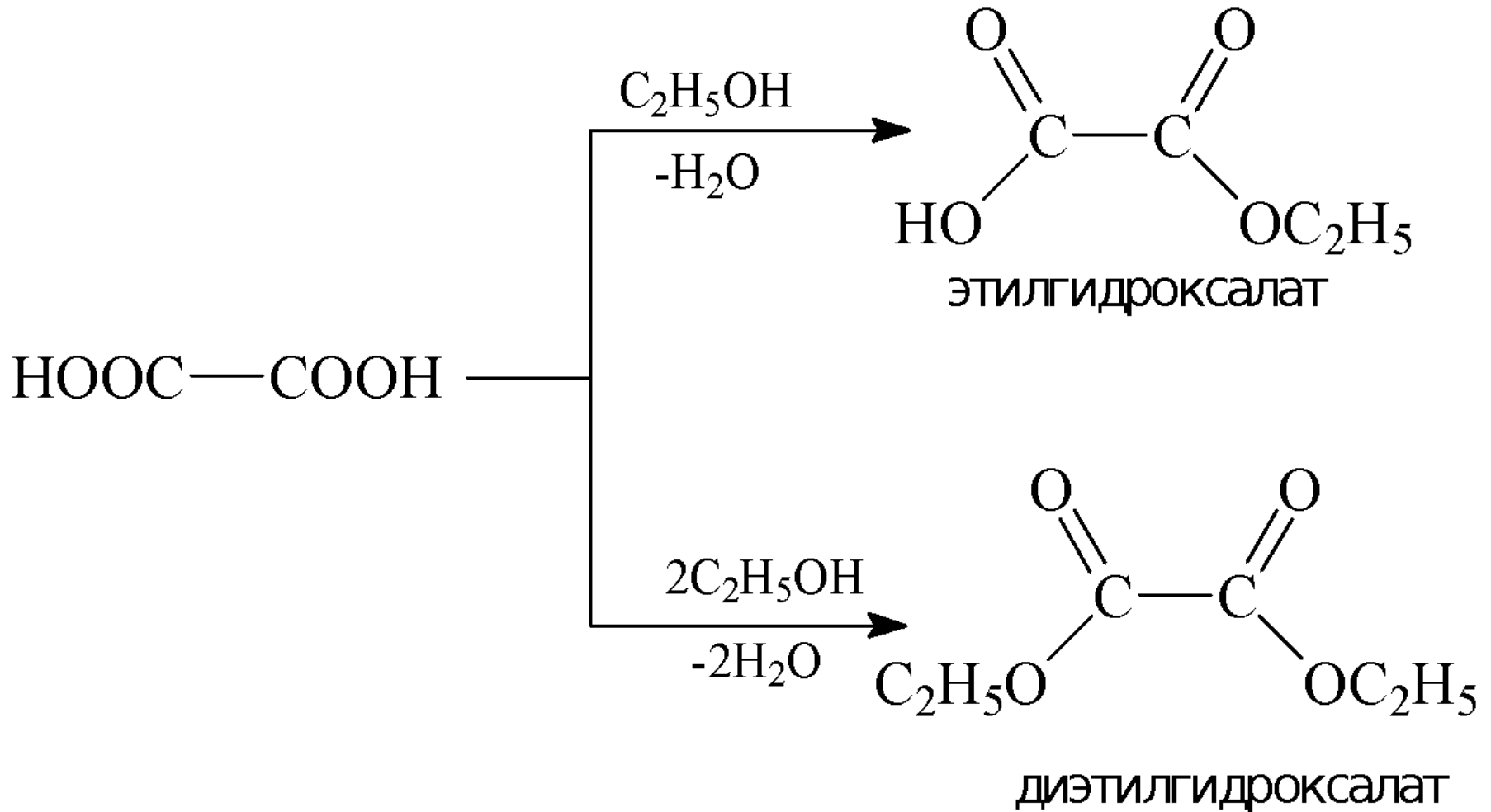


оксалат натрия
(средняя соль)

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

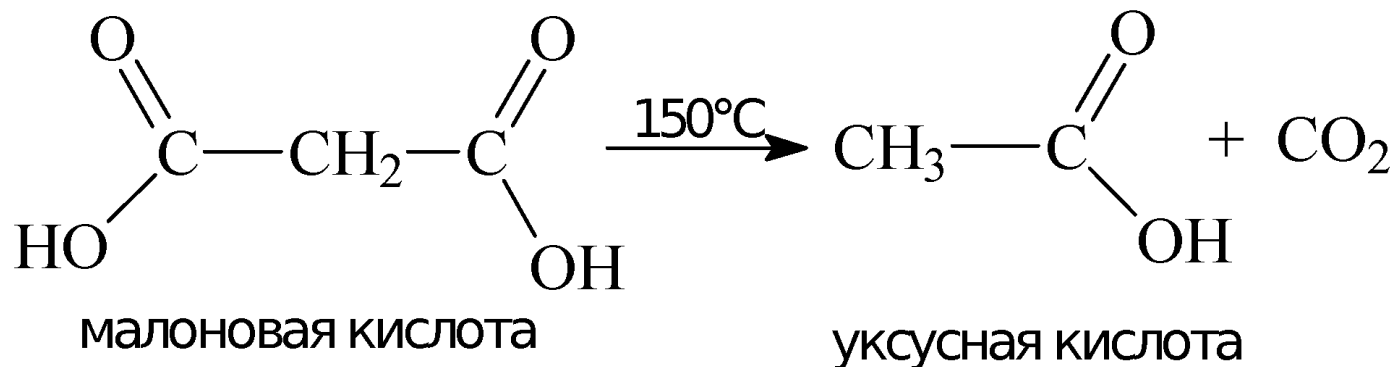
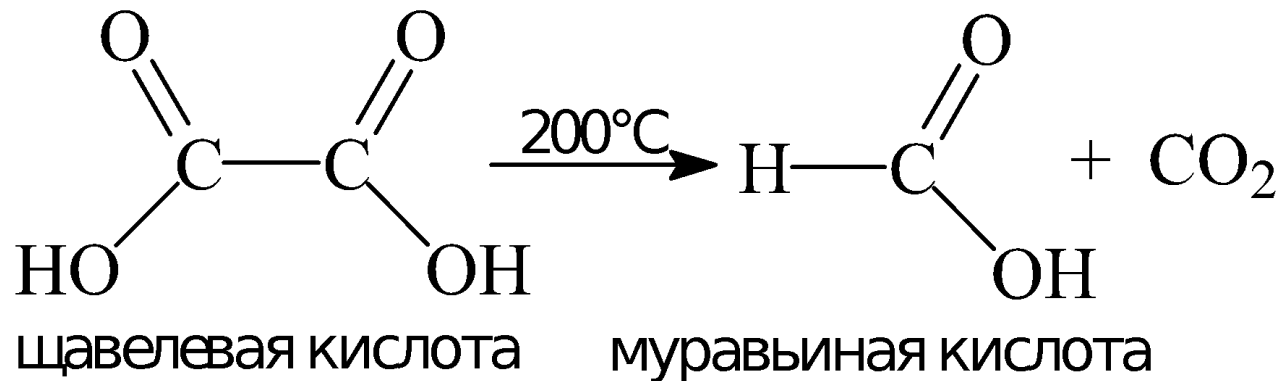


2. Образуют функциональные производные – полные и неполные эфиры (амиды):

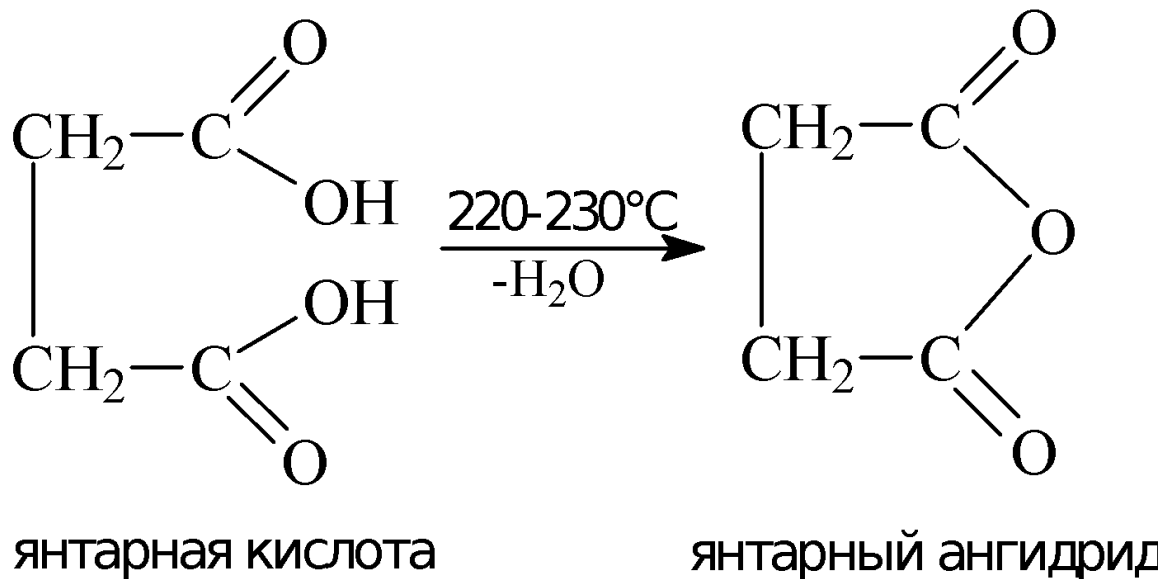


Специфические свойства

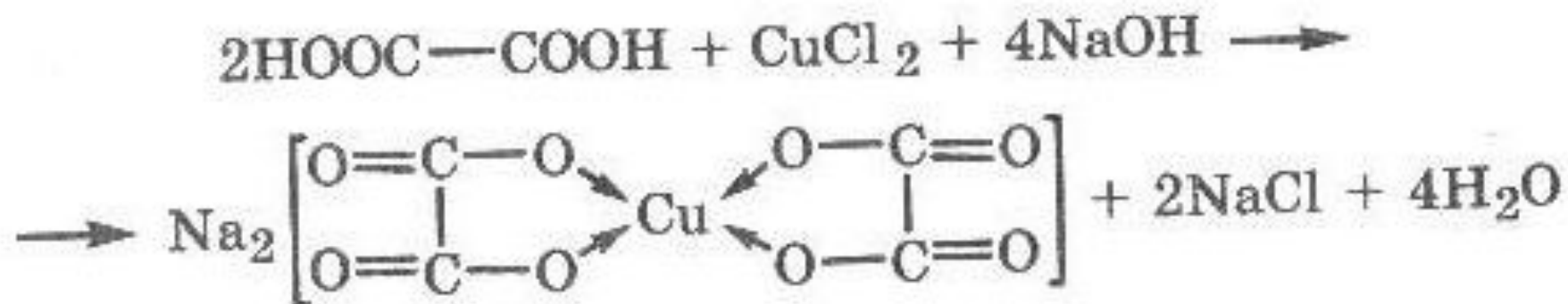
1. Первые два гомолога дикарбоновых кислот легко декарбоксилируются – отщепляют CO_2



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

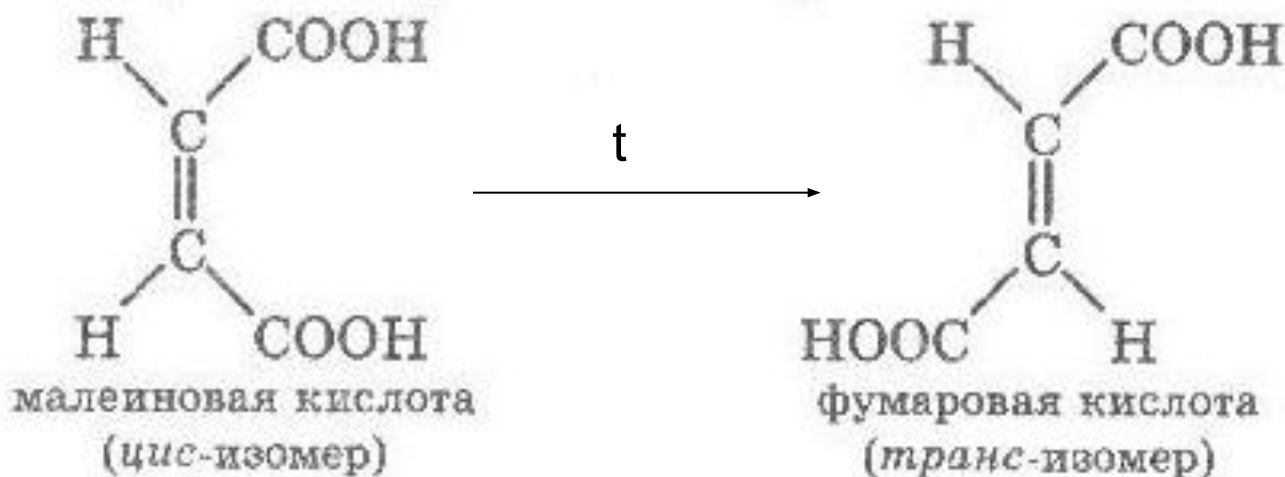


3. Дикарбоновые кислоты являются бидентатными лигандами и легко образуют прочные хелатные комплексы:



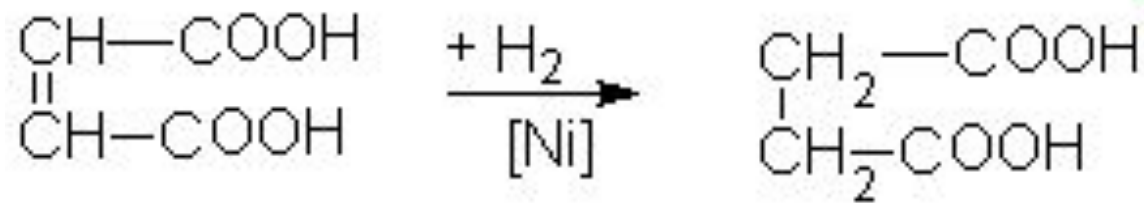
Непредельные дикарбоновые кислоты

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

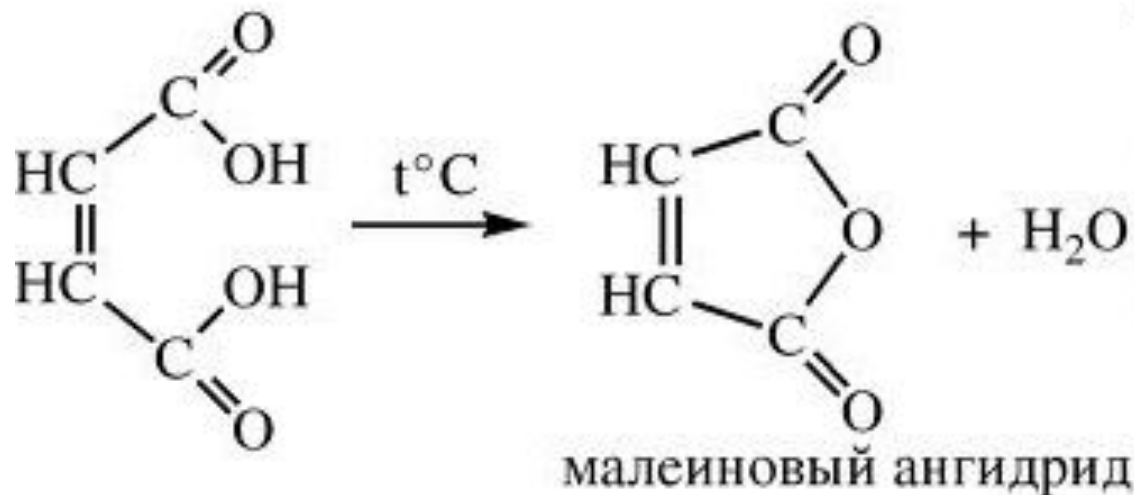


Малеиновая к-та менее устойчива, при нагревании и действии радикалообразующих веществ (иода, оксида азота, азотистой к-ты) превращается в фумаровую.

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



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



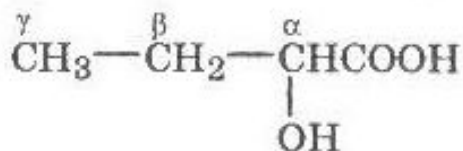


ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

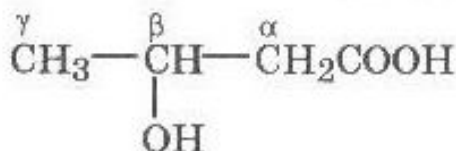
Соединения, молекулы которых содержат и спиртовые и карбоксильные группы.

Наиболее значимыми являются:

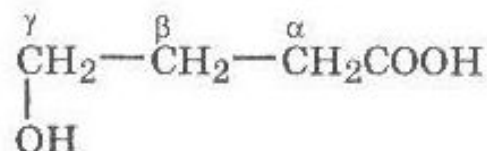
| Формула | Тривиальное название кислоты | Название солей |
|---|------------------------------|----------------|
| $\text{CH}_3-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$ | Молочная | Лактаты |
| $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$ | Яблочная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



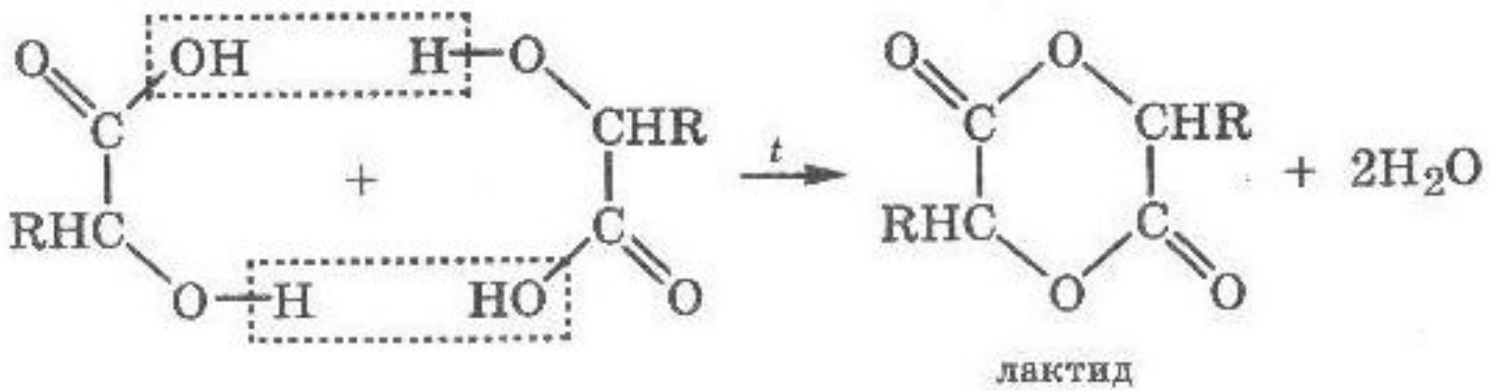
β-гидроксимасляная кислота



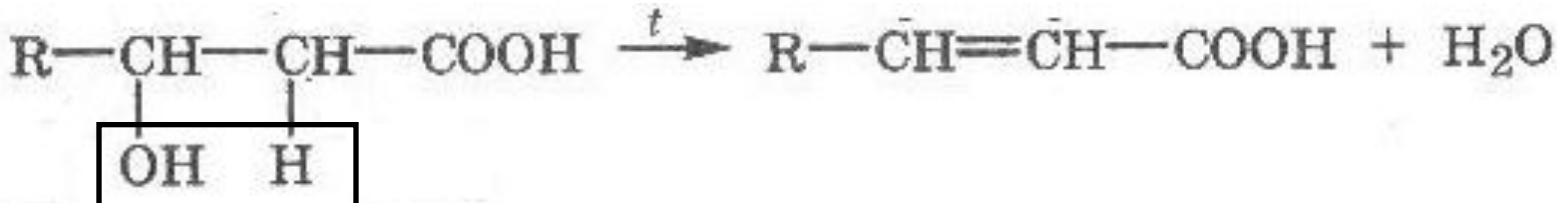
γ-гидроксимасляная кислота

Специфические свойства

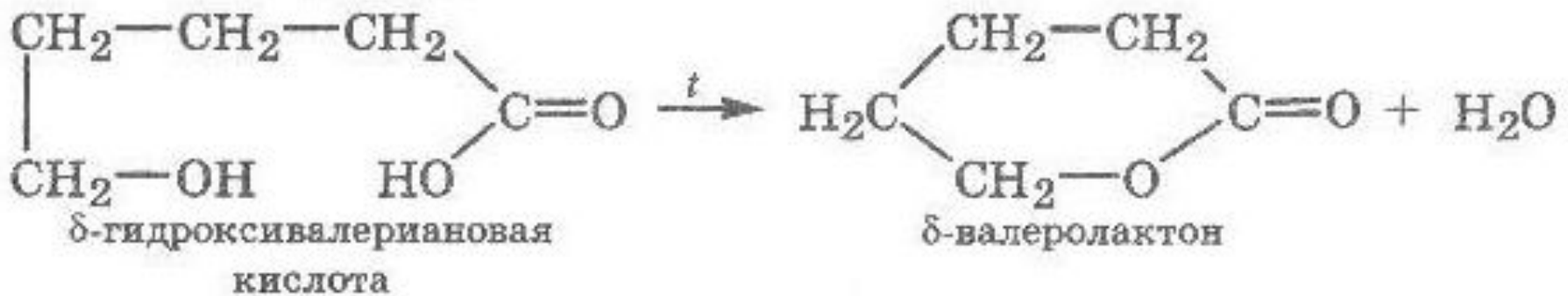
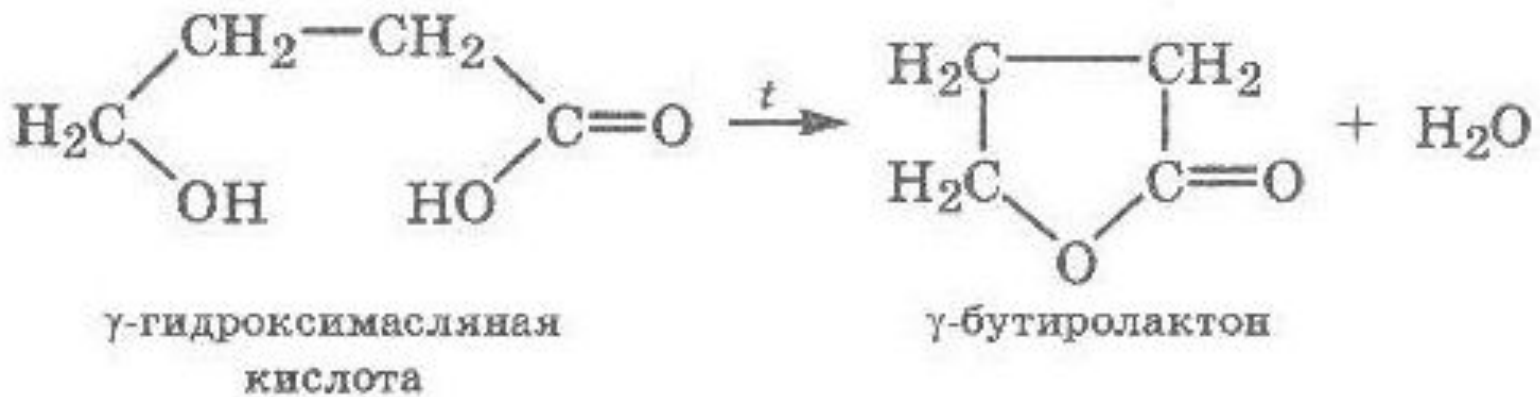
1. α-Гидроксикислоты дегидратируются **межмолекулярно**, с образованием *циклических сложных эфиров (лактидов)*



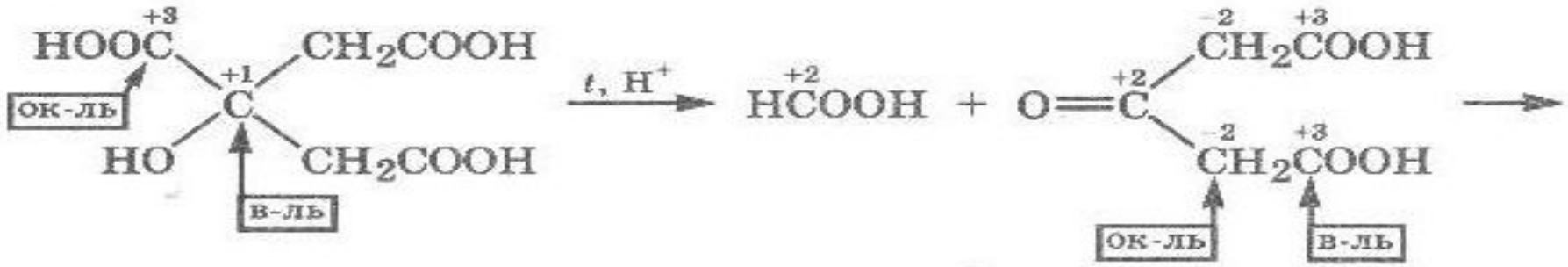
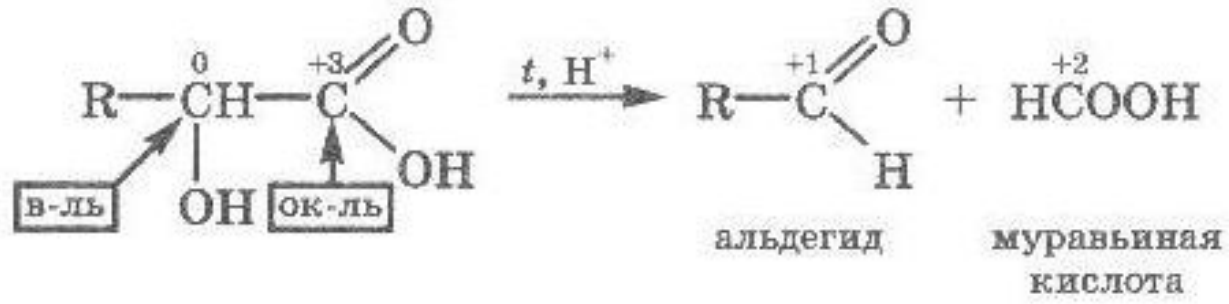
β-Гидроксикислоты дегидратируются **внутримолекулярно**, с образованием *непредельных кислот*.



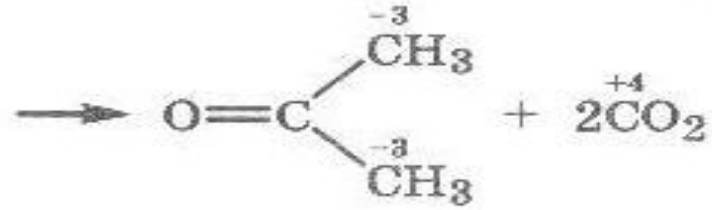
γ и δ -гидроксикислоты из-за близости $-\text{OH}$ и COOH – групп легко дегидратируются с образованием циклических внутренних сложных эфиров - **лактонов**



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

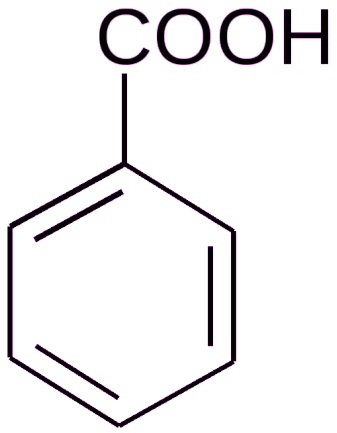


Лимонная к-та



**АРОМАТИЧЕСКИЕ
И
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ
карбоновые кислоты**





Бензойная кислота

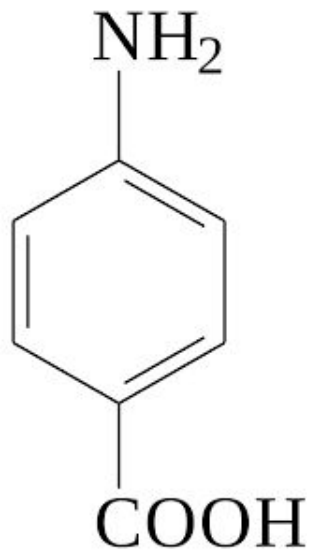
Применяют при кожных заболеваниях, как наружное антисептическое (противомикробное) и фунгицидное (противогрибковое) средства, а её натриевую соль — как отхаркивающее средство.

Обезвреживание бензойной кислоты

глицинтрансфераза



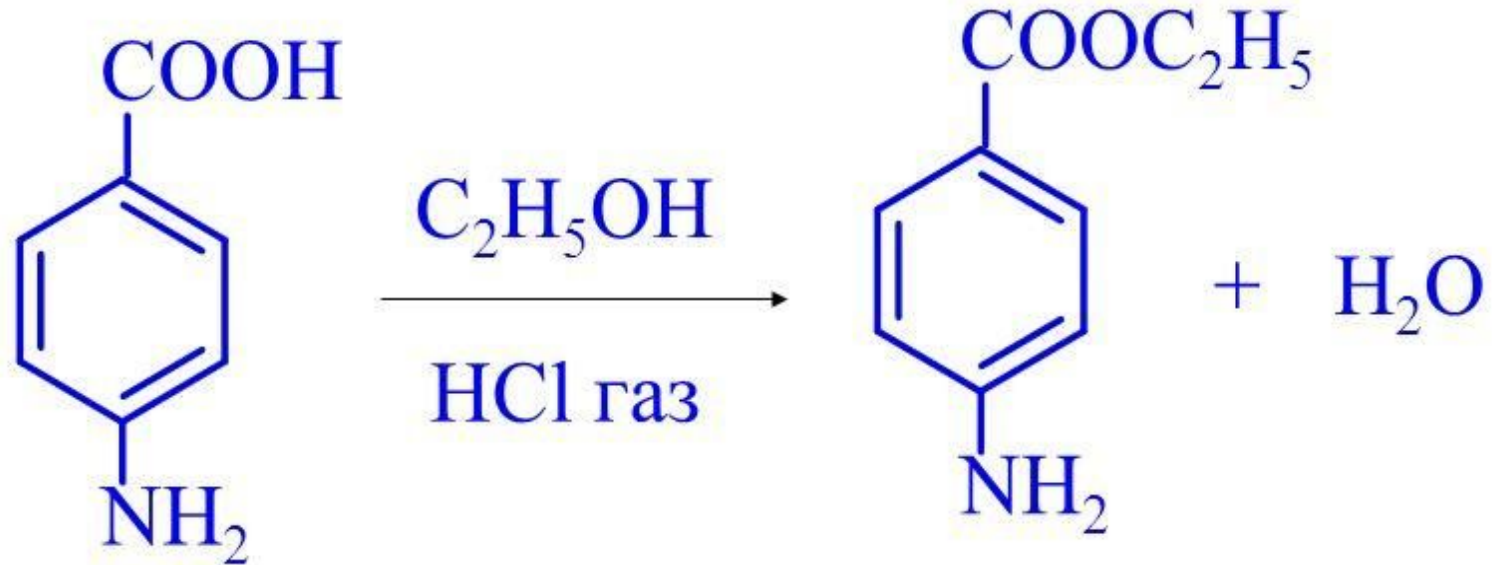
По скорости образования и выделения гиппуровой кислоты с мочой после приема бензойной кислоты судят о функции печени и ее роли в обезвреживании токсичных продуктов.

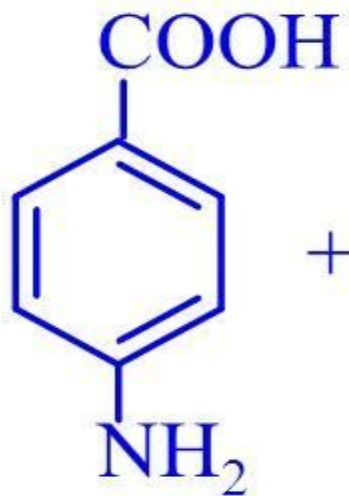


p-аминобензойная кислота **(витамин В10)**

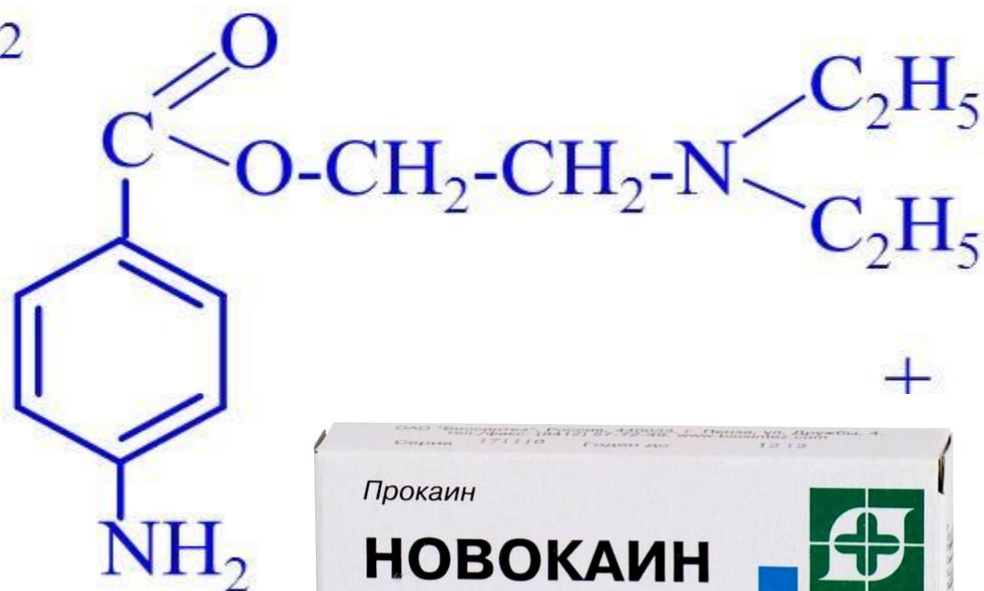
- участвует: в усвоении белка, в выработке красных кровяных телец;
- активизирует: кишечную микрофлору, синтез интерферона;
- повышает эффективность витамина С;
- препятствует образованию тромбов;
- антиоксидант и др.

Местноанестезирующие средства:



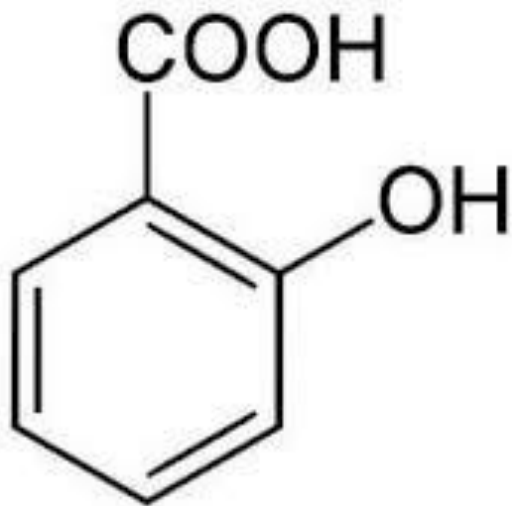


N,N-диэтиламиноэтанол



ФЕНОКИСЛОТЫ

Сильные кислоты. Проявляют свойства фенолов и кислот.

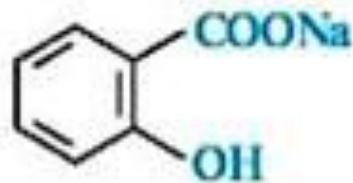


Обладает более кислотными свойствами, чем ее мета- и пара-изомеры.

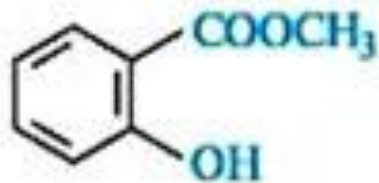
о-гидроксibenзойная кислота
(салициловая кислота)

Салициловая кислота оказывает жаропонижающее, антигрибковое и болеутоляющее действие.

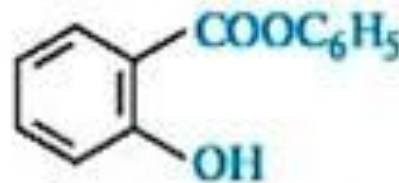
Некоторые производные салициловой кислоты как лекарственные средства



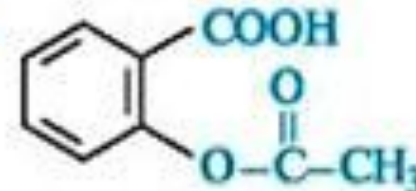
салицилат
натрия



метилсалицилат



фенилсалицилат
(Салол)



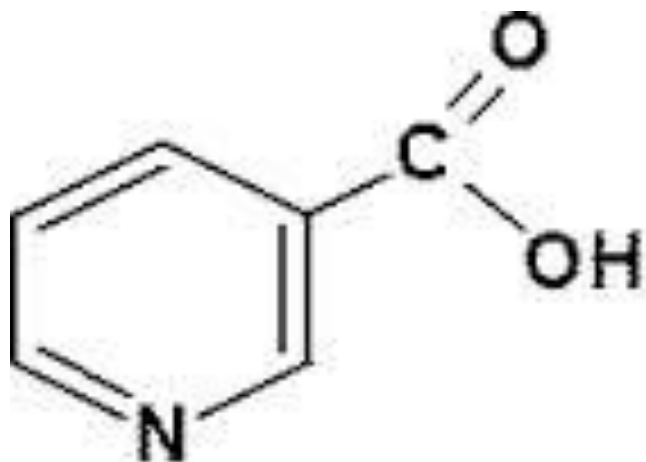
ацетилсалициловая
кислота (аспирин)

Написать самостоятельно реакции их получения

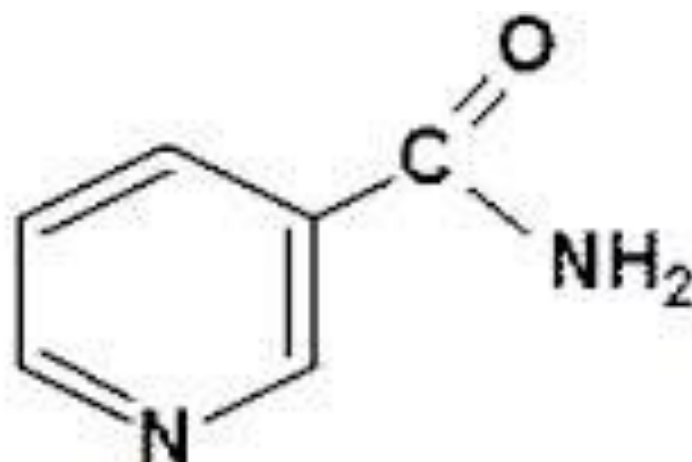
Препараты (кроме салола) оказывают анальгетическое, жаропонижающее и противовоспалительное действие.

Салол - дезинфицирующее средство при кишечных заболеваниях.

В кислой среде не гидролизует, 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.

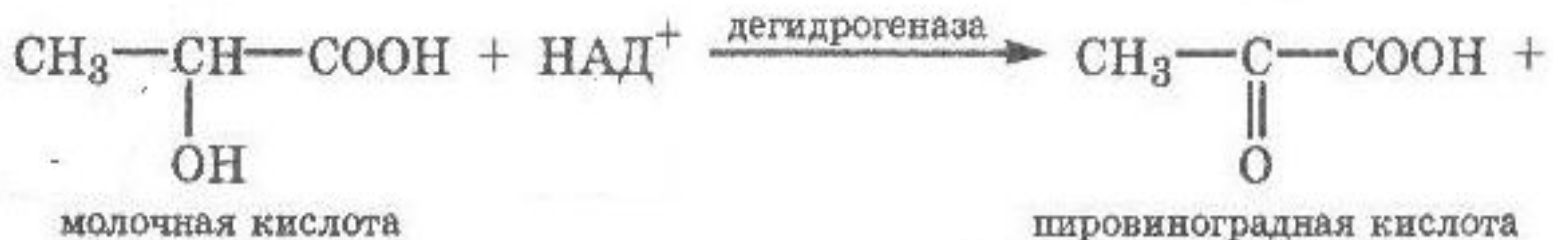


**ОКСОКАРБОНОВЫЕ
КИСЛОТЫ**

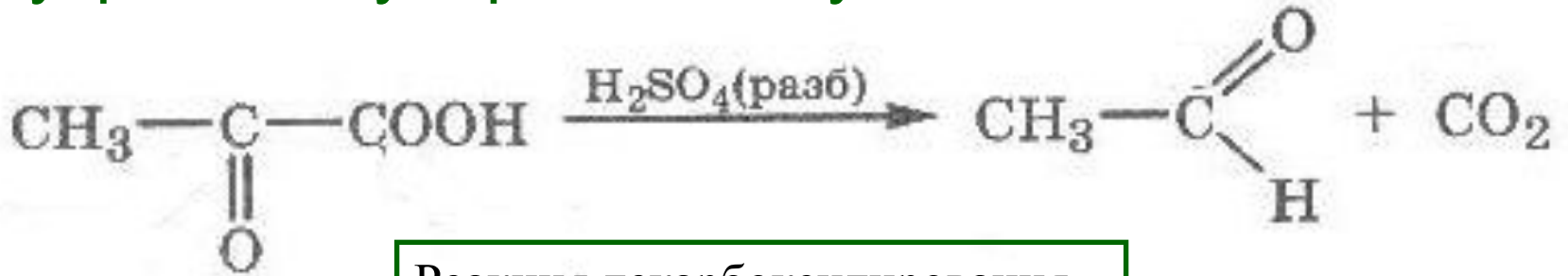
| Формула | Название кислоты | Название солей | Биологическая роль кислоты |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|---|
| $\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$ | Глиок- сидовая | Глиок- силаты | Это единственная α -альде- гидокислота. 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.

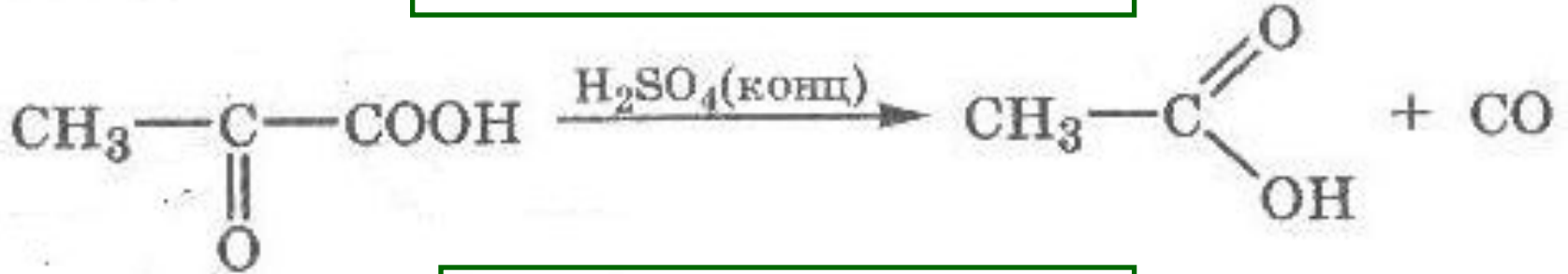
Данные кислоты в организме образуются при окислении соответствующих гидроксикарбоновых кислот с помощью дегидрогеназ с окисленной формой кофактора НАД⁺:



Внутримолекулярная дисмутация



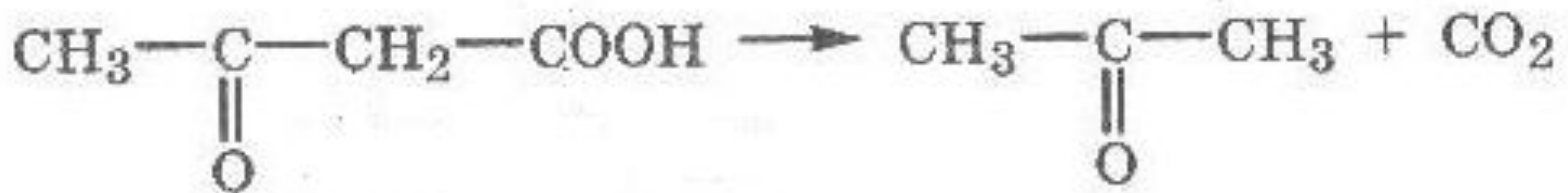
Реакция декарбоксилирования



Пировиноградная к-та

Реакция декарбонилирования

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



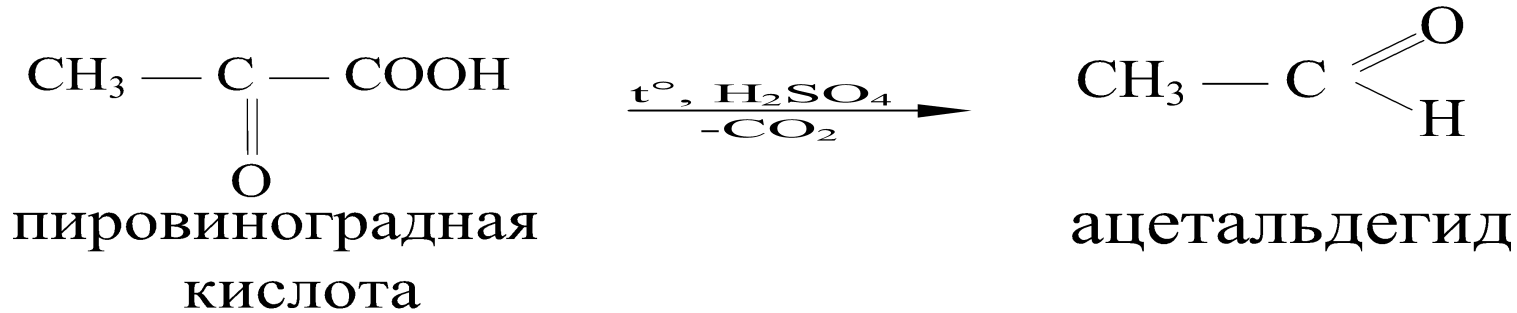
ацетоуксусная кислота

ацетон

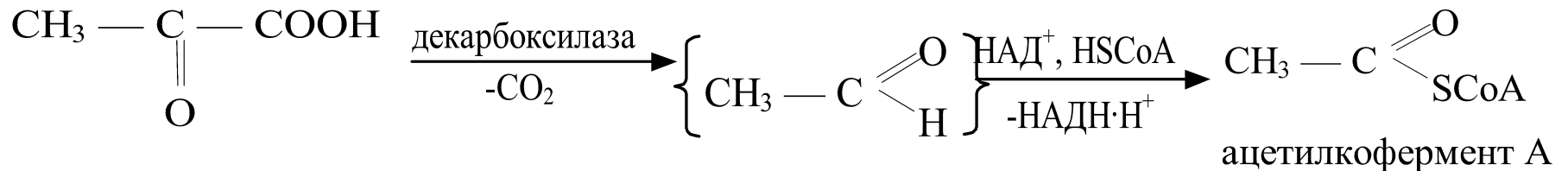
ОКСОКИСЛОТЫ. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.

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

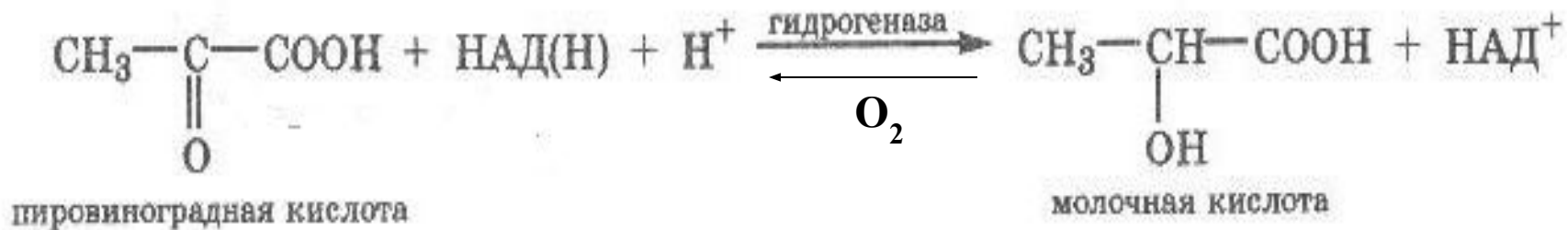


In vivo эта реакция протекает в присутствии фермента декарбоксилазы и соответствующего кофермента. Образующийся “активный ацетальдегид” далее окисляется в ацетилкофермент А.



Реакции восстановления

Гидрирование



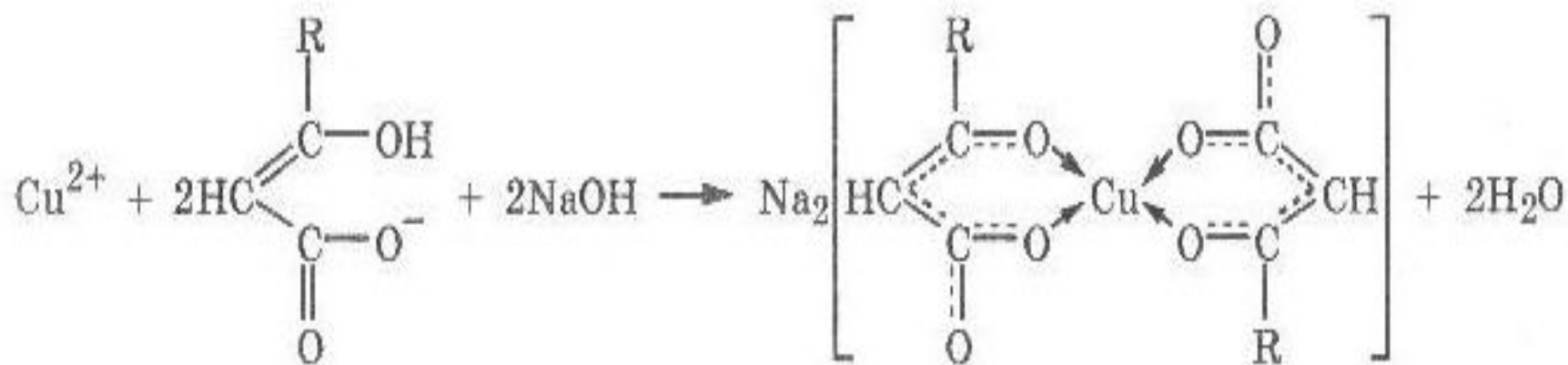
Трансаминирование

Основной метод биосинтеза α -аминокислот из α -оксокислот.



Реакции комплексообразования

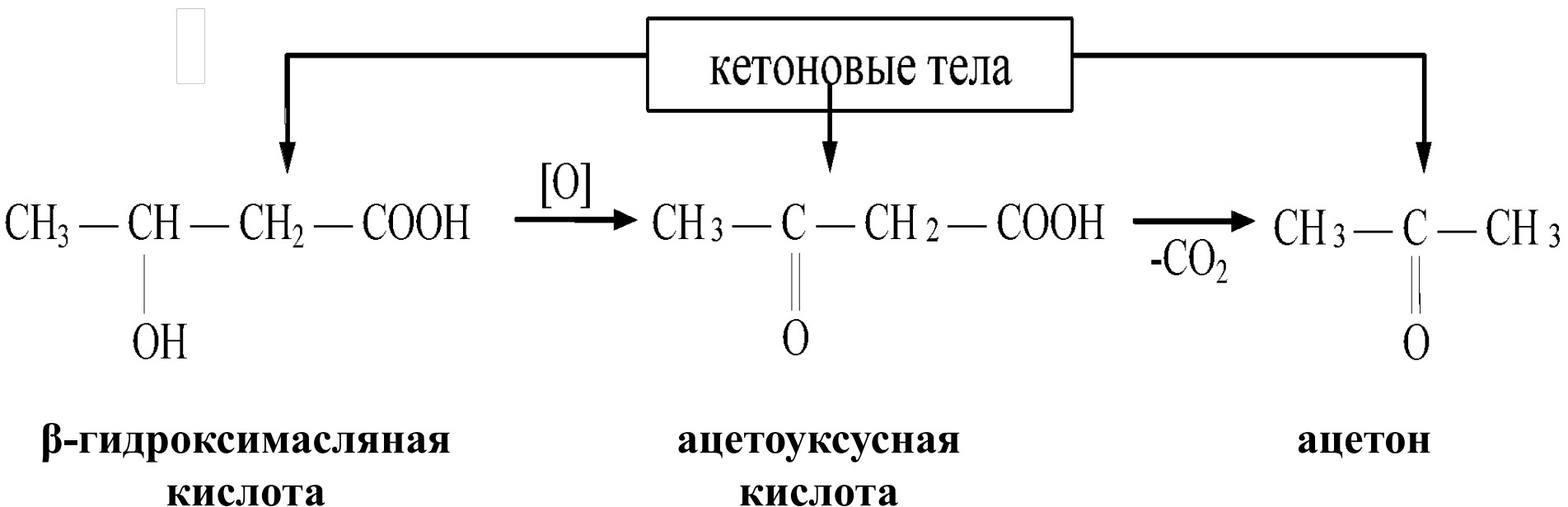
Оксокарбоновые к-ты являются активными ди- и полидентатными лигандами и образуют устойчивые хелаты с ионами-комплексообразователями:



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

«КЕТОНОВЫЕ» ТЕЛА.

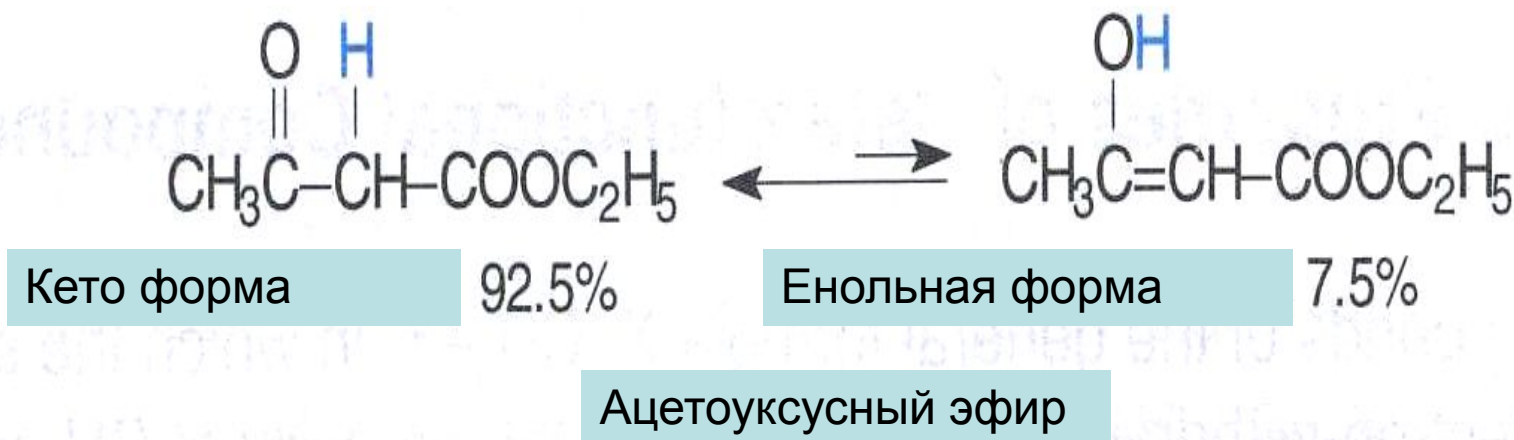
«Кетоновые» или «ацетоновые» образуются *in vivo* в процессе метаболизма высших жирных кислот. Процесс образования кетоновых тел активируется при сахарном диабете и голодании.



ТАУТОМЕРИЯ. ТАУТОМЕРНЫЕ ФОРМЫ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

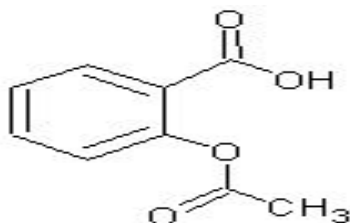
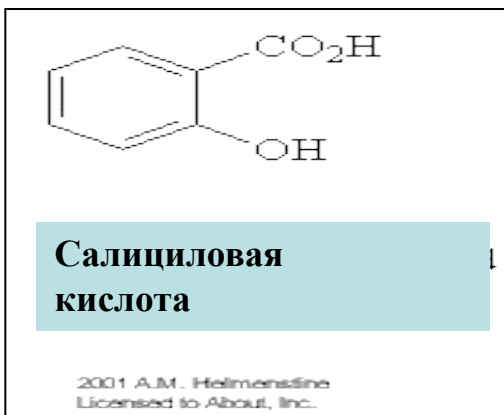
Таутомерия — вид динамической изомерии, при которой изомеры могут переходить друг в друга, находясь одновременно в растворе в состоянии подвижного термодинамического равновесия. Такие соединения могут прореагировать полностью как в одной, так и в другой форме.

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.

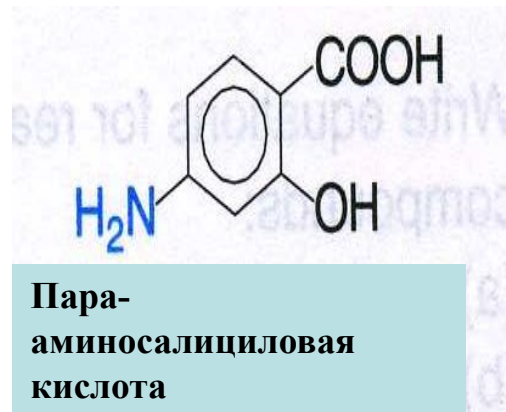


Лекарственные средства на основе гетерофункциональных соединений

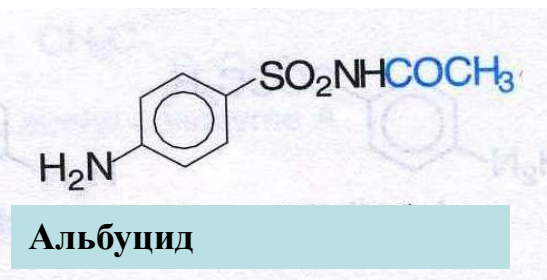
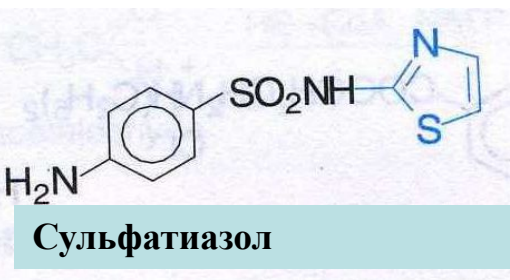
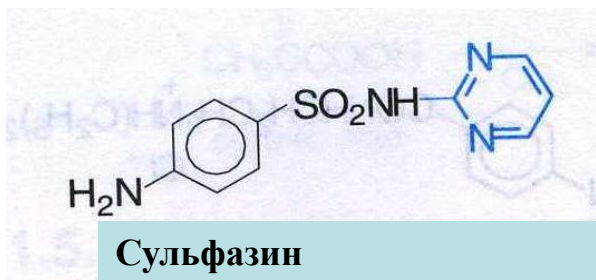
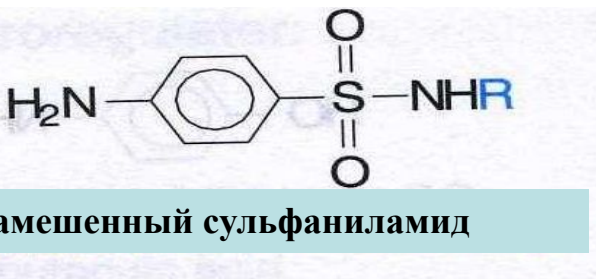
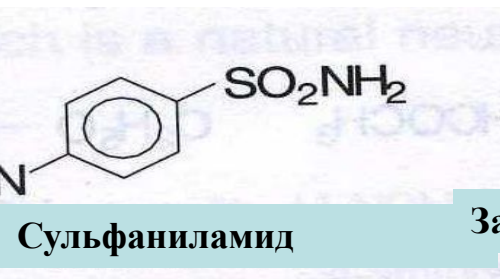
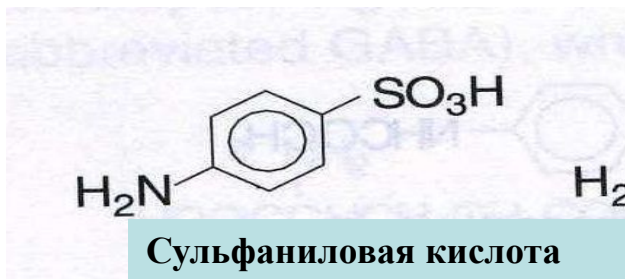
Производные салициловой кислоты



**Аспирин
(ацетилсалициловая кислота)**

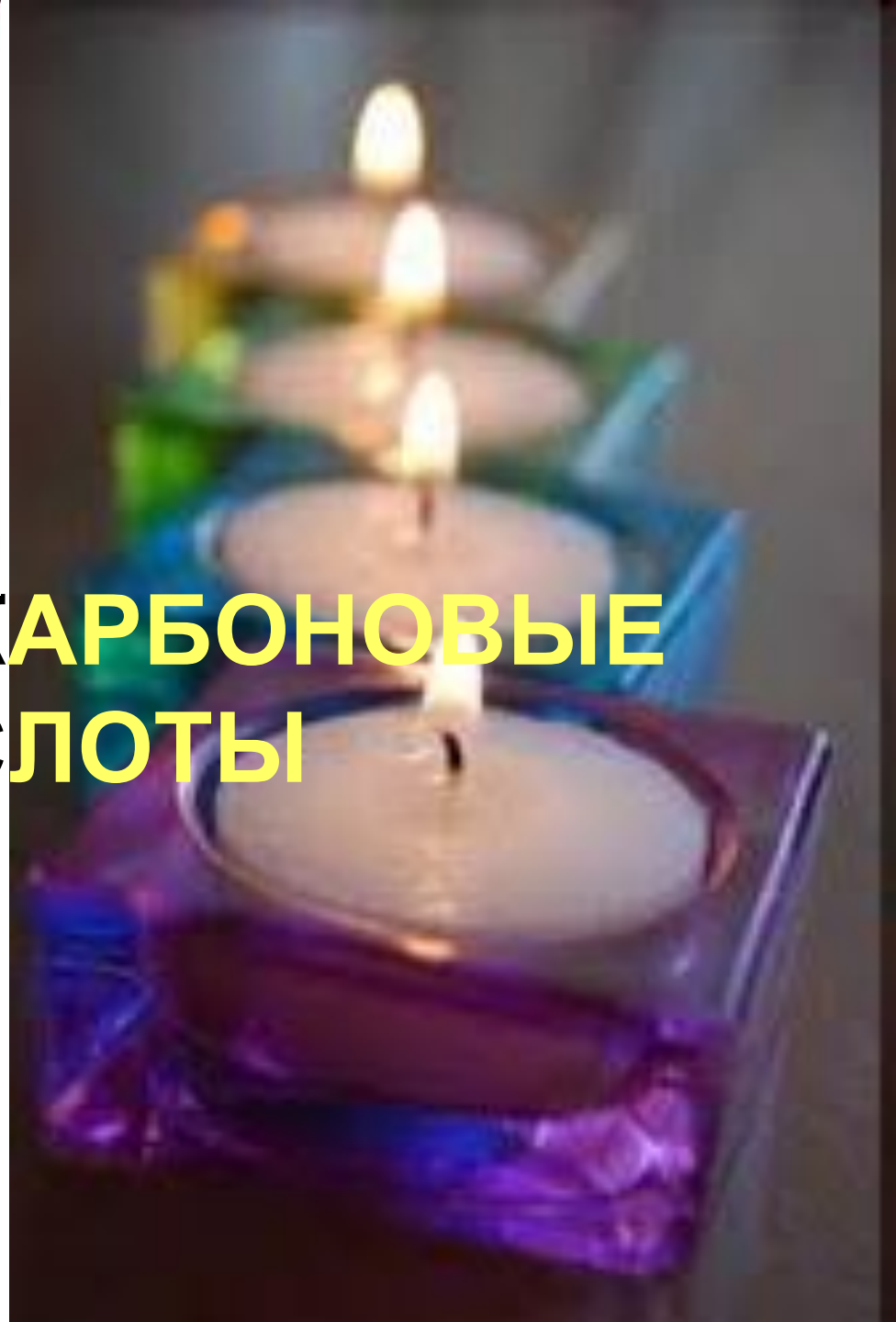


Производные сульфаниловой кислоты





ВЫСШИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



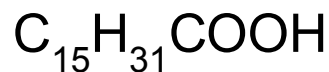
- это КК с числом углеродных атомов больше 10.

насыщенные

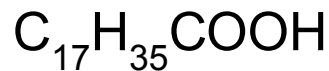
мононенасыщенные

полиненасыщенные

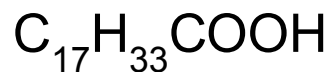
Пальмитиновая к-та



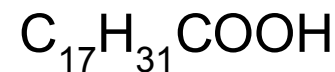
Стеариновая к-та



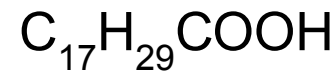
Олеиновая к-та



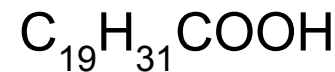
Линолевая к-та



Линоленовая к-та



Арахидоновая к-та



ТВЕРДЫЕ

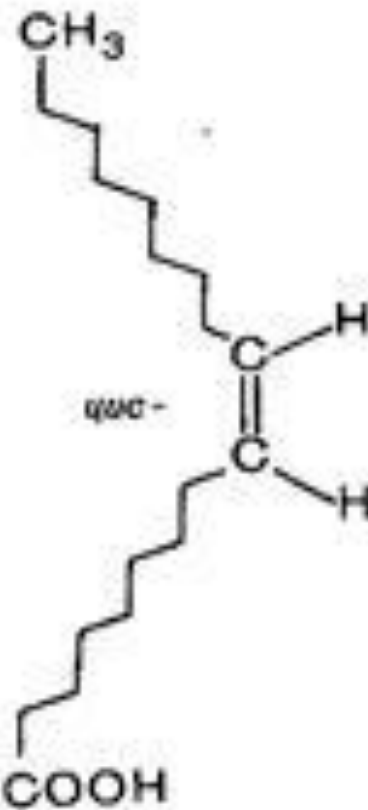
ЖИДКИЕ

Изомерия ненасыщенных жирных

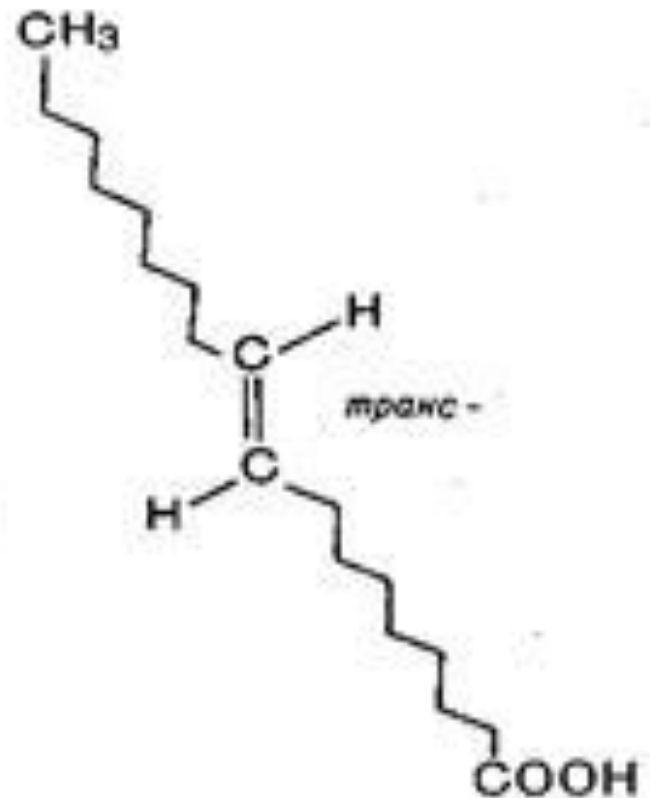


Стеариновая кислота

а



Олеиновая кислота

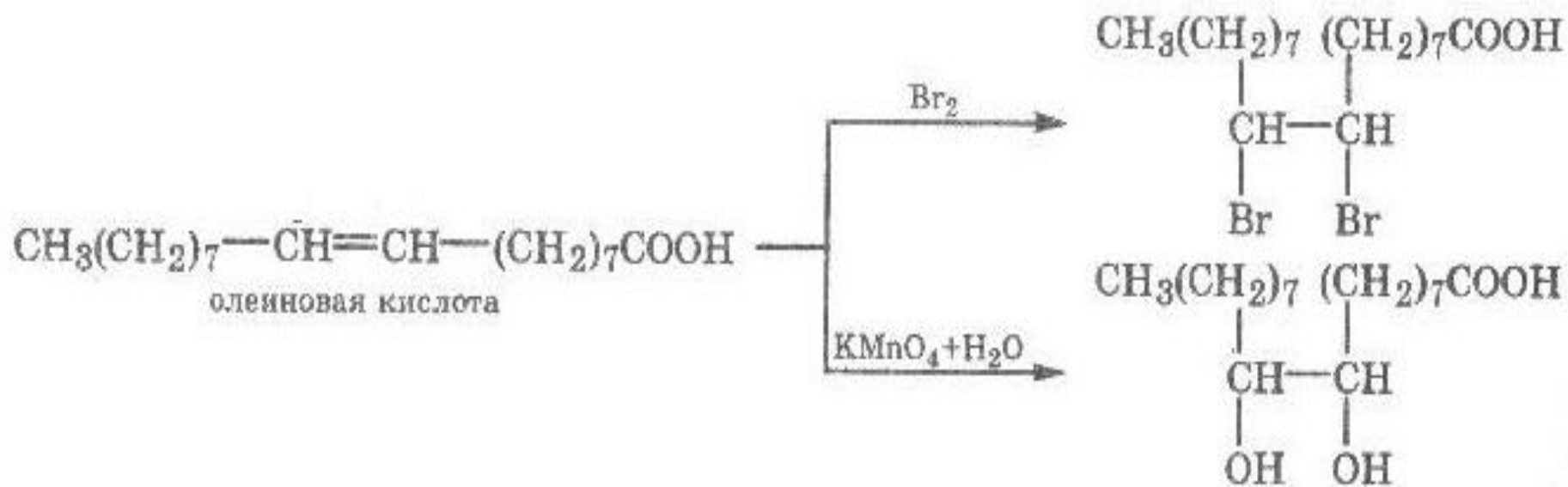


Элаидиновая кислота

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:

