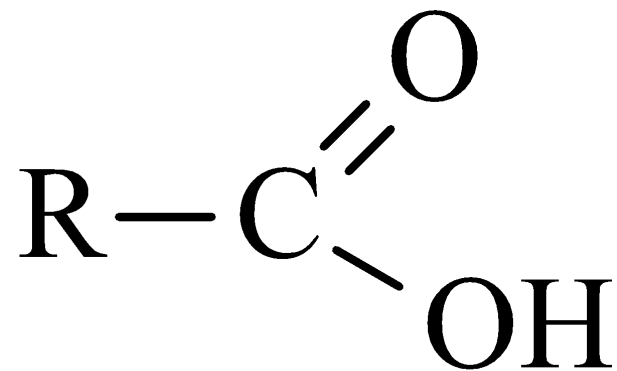


**КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ  
ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
ПРОИЗВОДНЫЕ :  
ГИДРОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ  
КИСЛОТЫ**

# Классификация

---

**Карбоновыми кислотами** называются соединения, содержащие карбоксильную группу —COOH.



# Классификация

---

---

1. По числу карбоксильных групп :

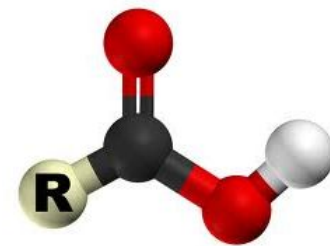
моно- , дикарбоновые кислоты и т.д.

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 кетоную)
- аминокислоты (содержат одну или несколько аминогрупп).




# МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



### Тривиальные и систематические названия некоторых monocarboxylic acids

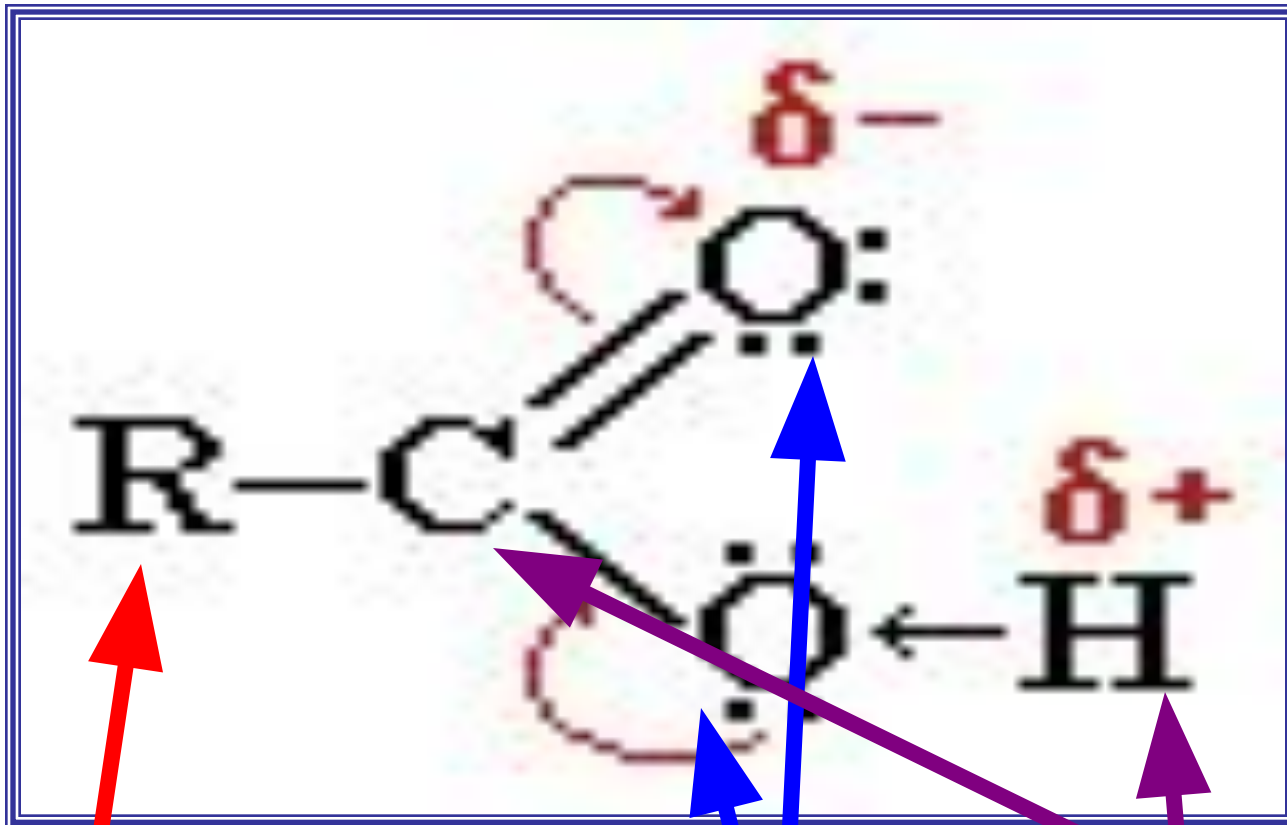
Формула кислоты	Тривиальное название	Систематическое название	Название аниона (в солях кислоты)	Формула ацильной группы	Название ацильной группы
$\text{HC}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$	Муравьиная кислота	Метановая кислота	Формиат	$\text{HC}\begin{matrix} \text{=O} \\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

ПОВТОРИТЬ!

The background is a repeating pattern of various chemistry-related symbols and structures in white on a purple background. These include chemical formulas like  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , as well as structural diagrams of molecules, atoms, and laboratory glassware like flasks and test tubes.

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

# Строение карбоксильной группы



радикалы

Электрофильные центры

Нуклеофильные центры

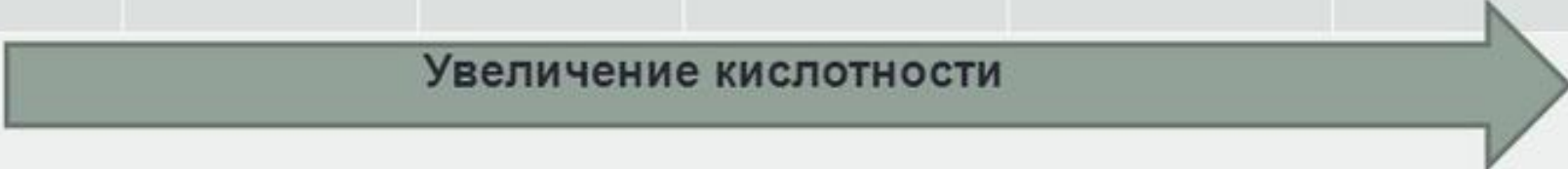
Сила КК зависит от природы R.

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

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

Формула кислоты	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HCOOH}$	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$
	Уксусная кислота	Муравьиная кислота	Хлоруксусная кислота	дихлоруксусная кислота	трихлоруксусная кислота
pKa	4,76	3,75	2,85	1,25	0,66

Увеличение кислотности

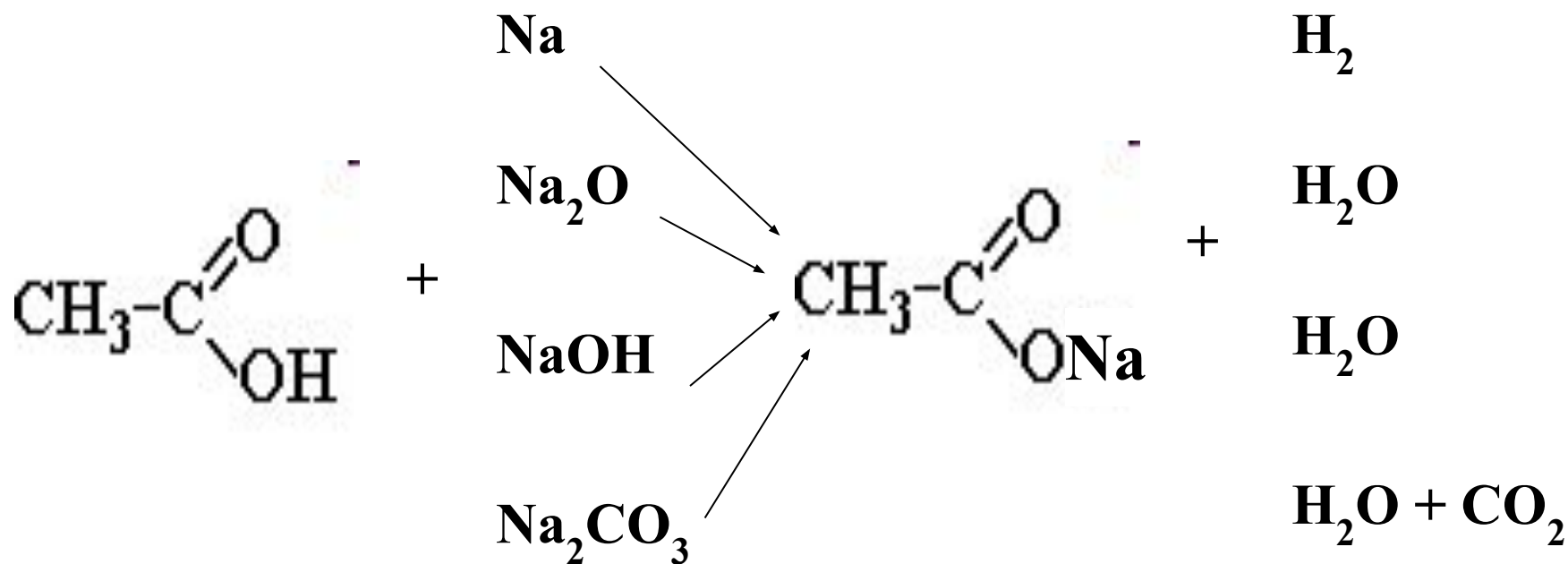


Чем ниже pKa, тем сильнее кислота.

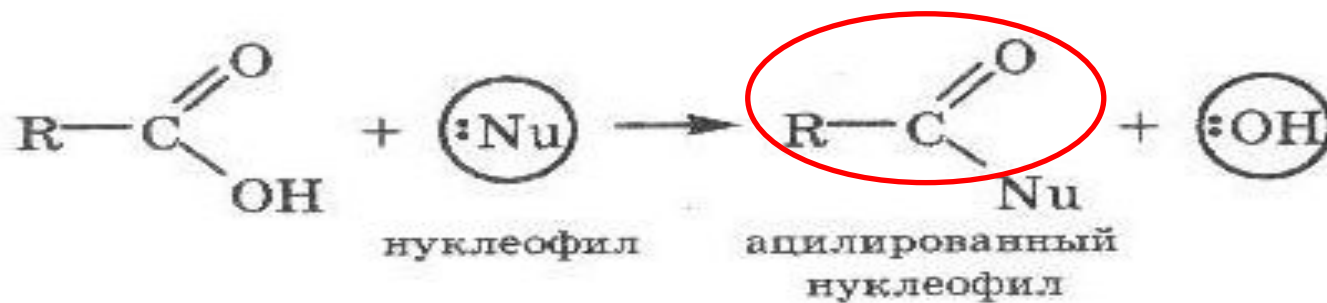


# Кислотные свойства КК

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

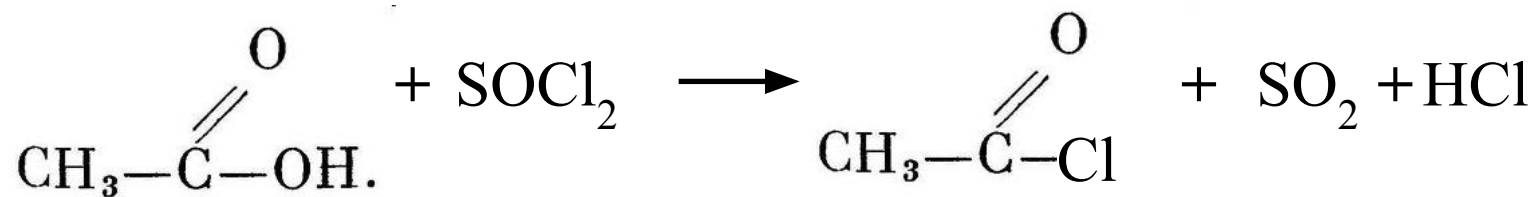


ацильный остаток

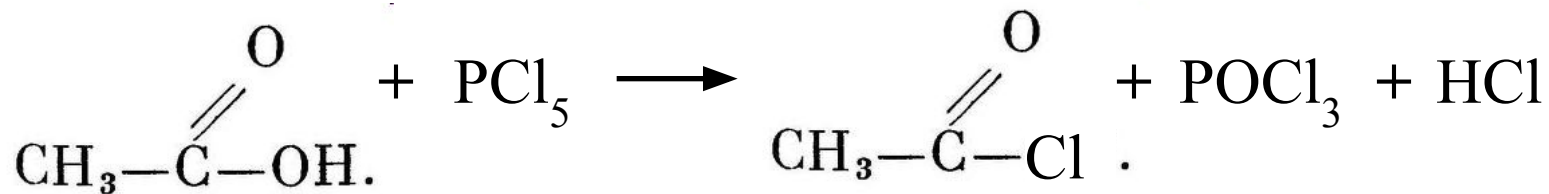
**Ацилирование** – реакция  $S_N$  по карбонильному углеродному атому, с образованием связи между ацильным остатком и нуклеофилом.

# 1. Галогенацилирование.

Образование галогенангидридов карбоновых кислот

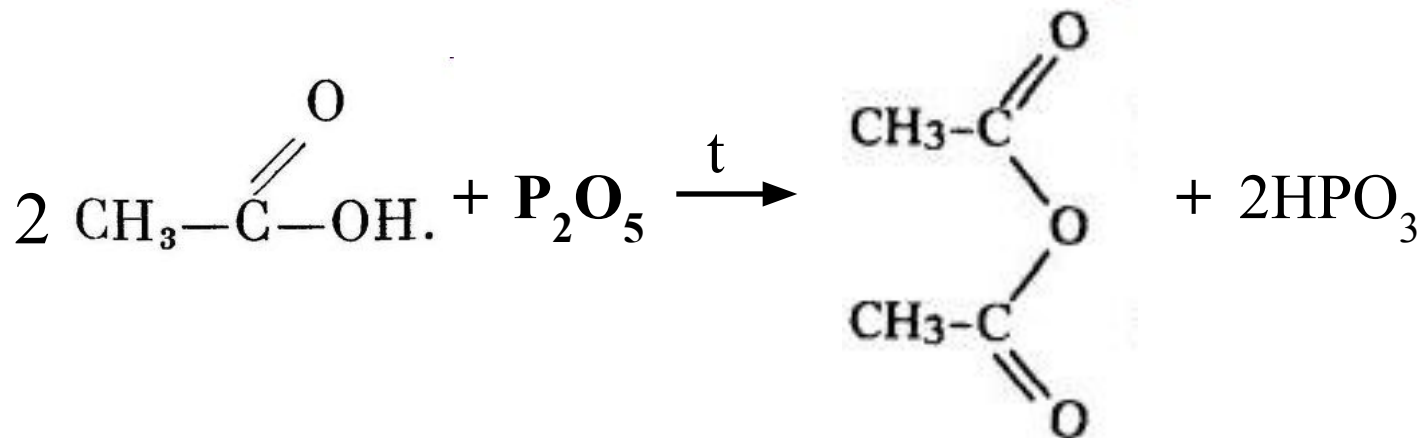
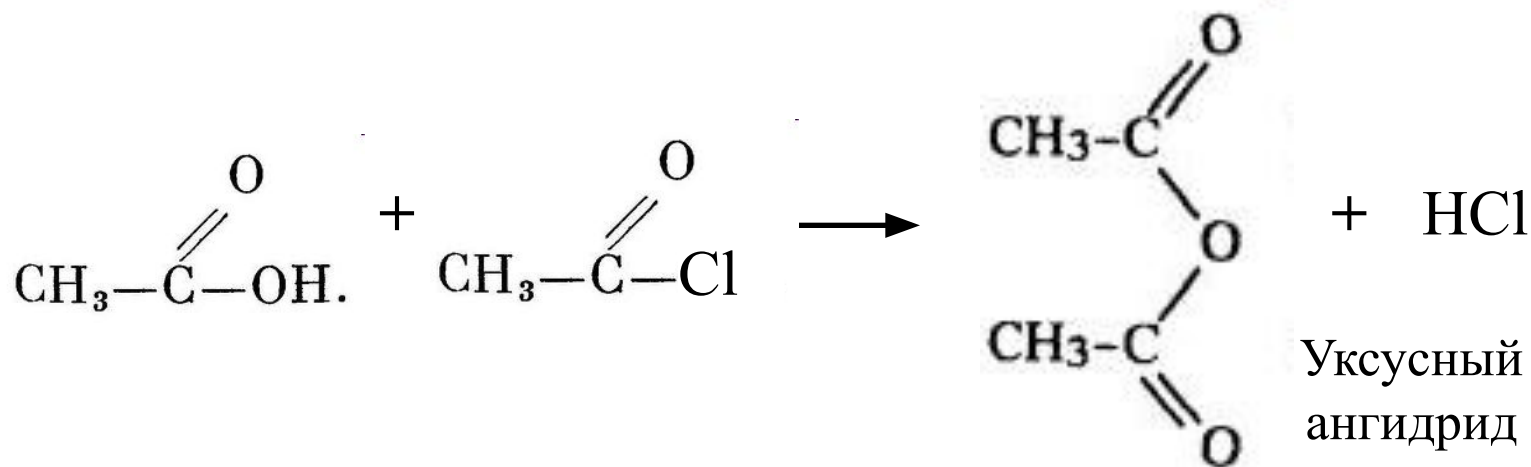


Хлорангидрид  
(ацилхлорид)



## 2. О-ацилирование карбоновых кислот.

Образование ангидридов карбоновых кислот





## 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.**

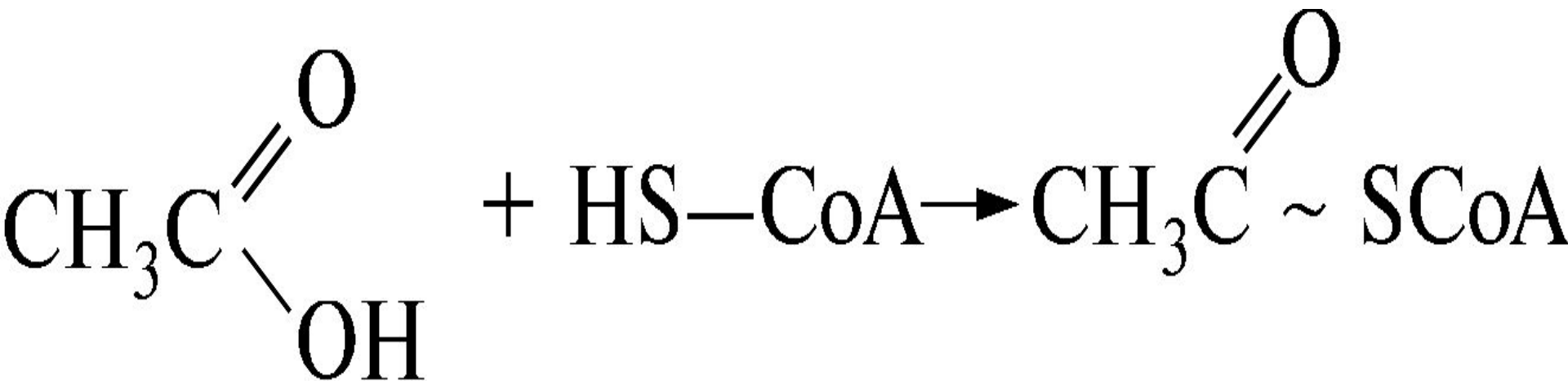
**В метаболизме карбоновых кислот большую роль играет их способность при участии АТФ ацилировать *кофермент А\** (Кофермент А - сложное соединение, содержащее остаток 2-амино-этанттиола  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}$ , где R включает пантотеновую кислоту и фосфатное производное аденозина. Кофермент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

## 5. S-ацилирование тиолов.

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



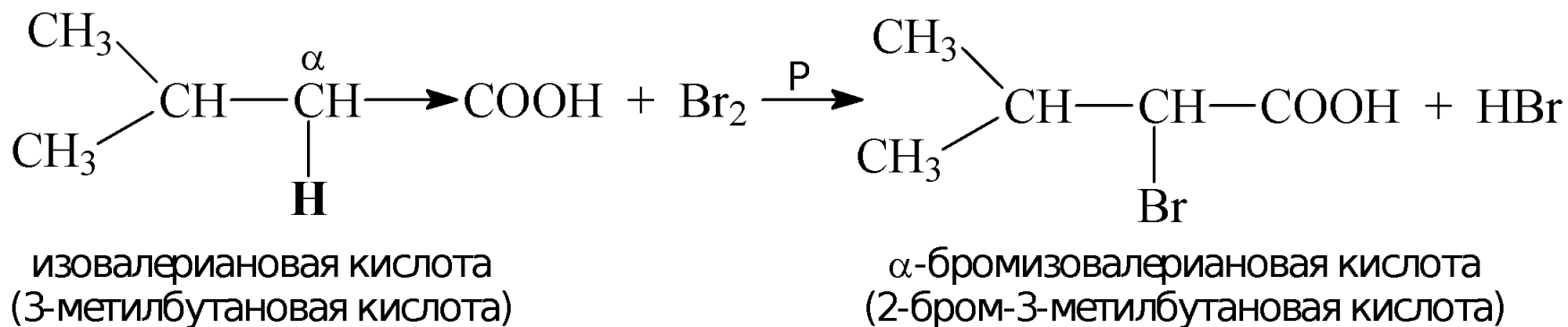
При участии уксусной кислоты образуется ацетилкофермент А (ацил-КоА)





# Реакции с участием радикалов монокарбоновых кислот

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





# **ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ**

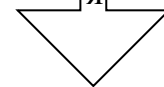
В живом мире наибольшее значение имеют:

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.

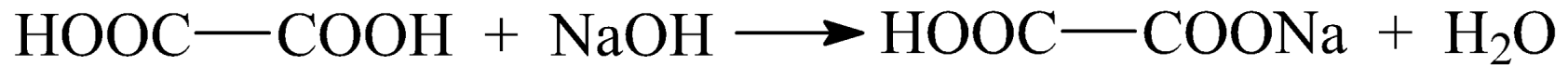
Кислотные свойства значительно выше, чем монокарбоновых, из-за электроноакцепторного влияния второй  $-\text{COOH}$  группы.

Сила уменьшается

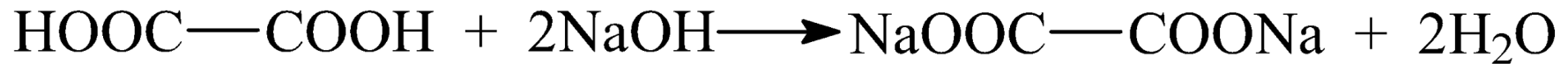


Дикарбоновые кислоты обладают **неспецифическими свойствами**, реакции могут протекать с участием одной или двух функциональных групп.

## 1. Дают два ряда солей:

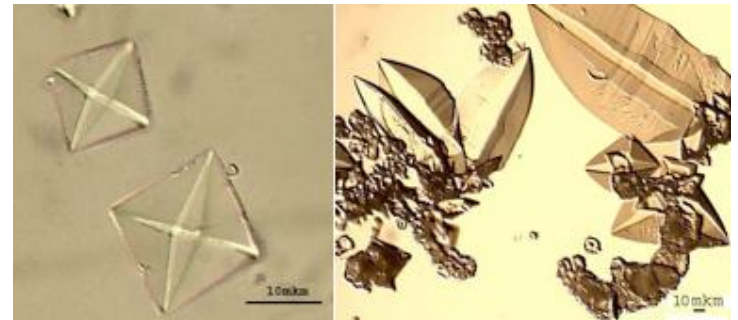


гидроксалат натрия  
(кислая соль)

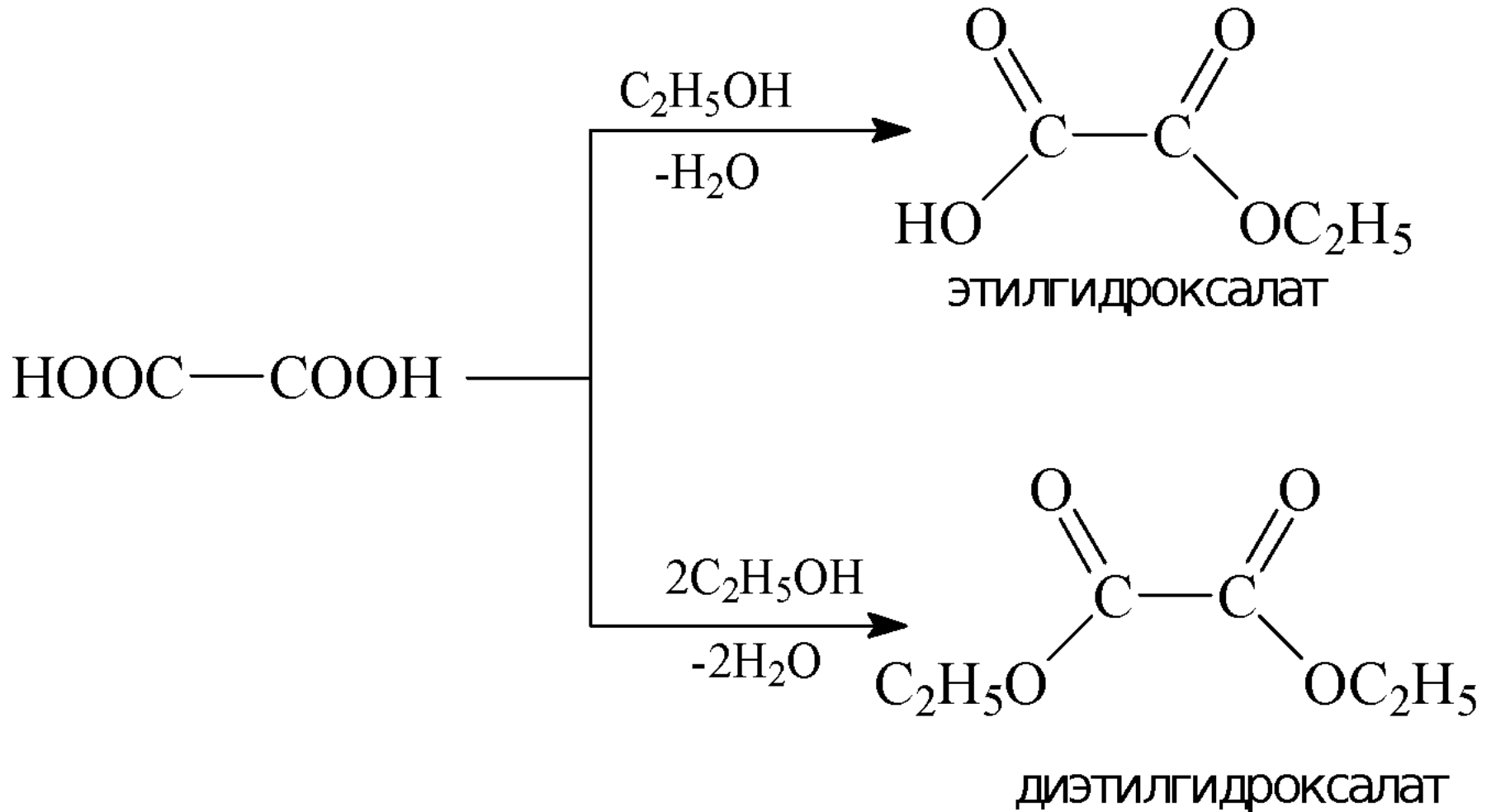


оксалат натрия  
(средняя соль)

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

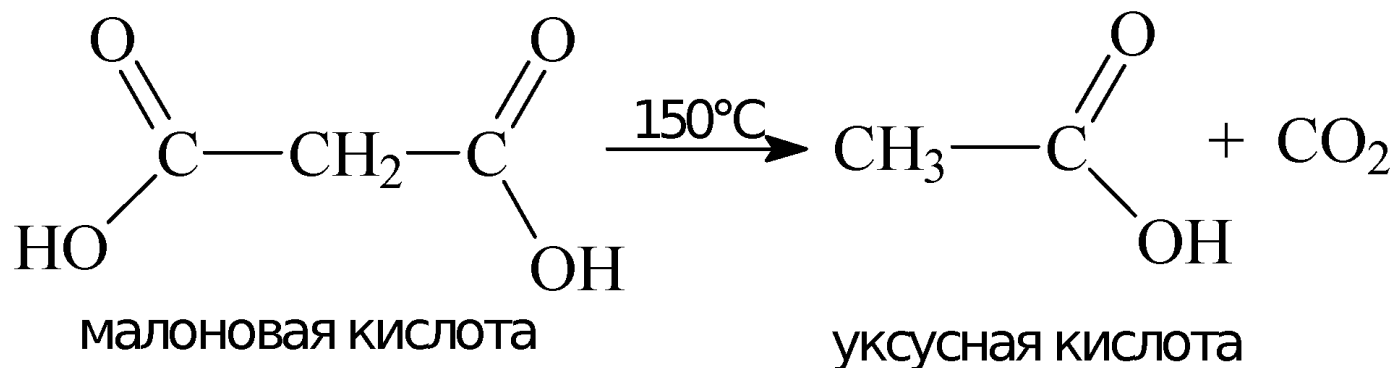
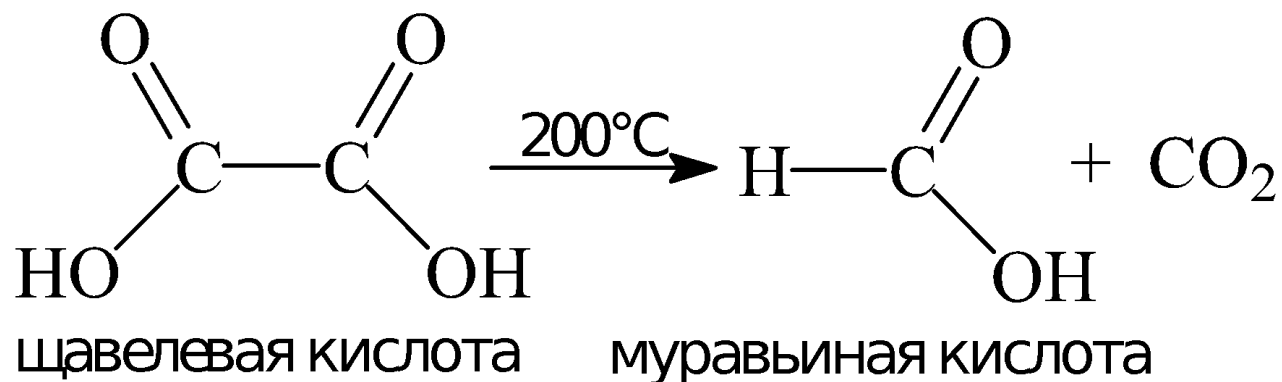


## 2. Образуют функциональные производные – полные и неполные эфиры (амиды):

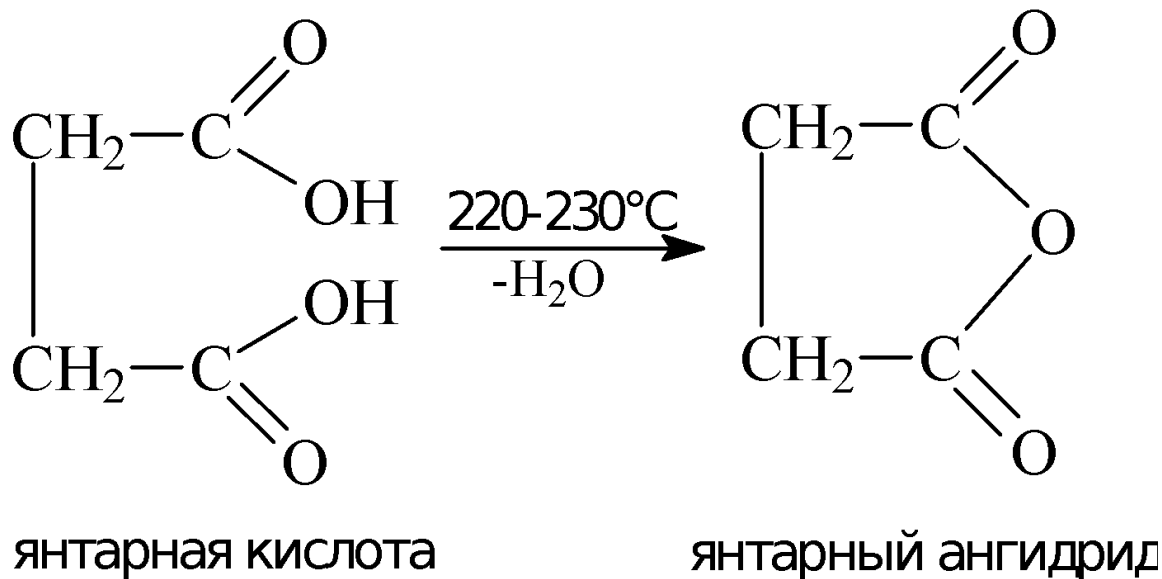


# Специфические свойства

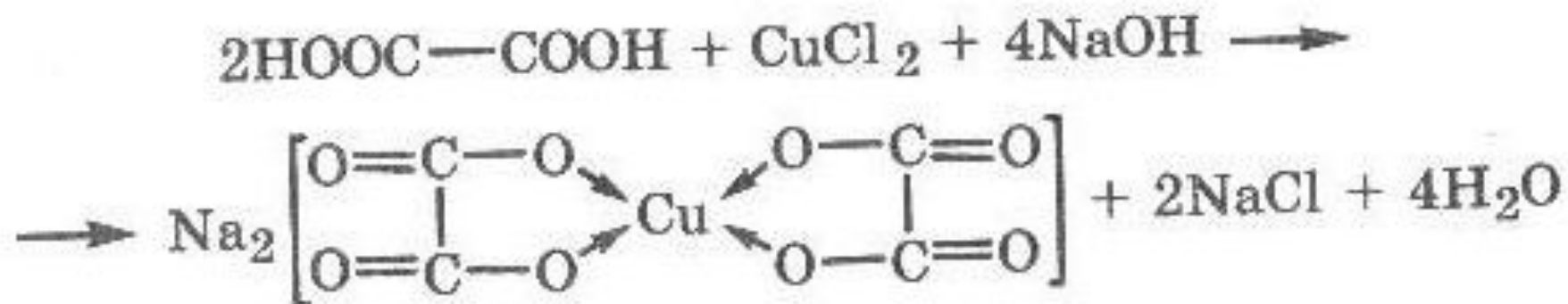
1. Первые два гомолога дикарбоновых кислот легко декарбоксилируются – отщепляют  $\text{CO}_2$



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



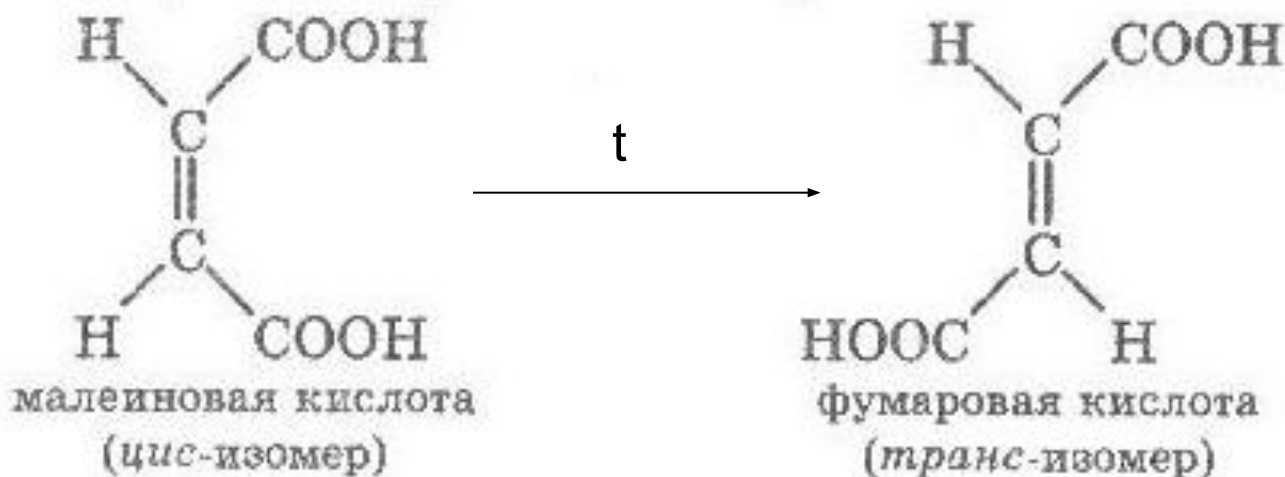
3. Дикарбоновые кислоты являются бидентатными лигандами и легко образуют прочные хелатные комплексы:





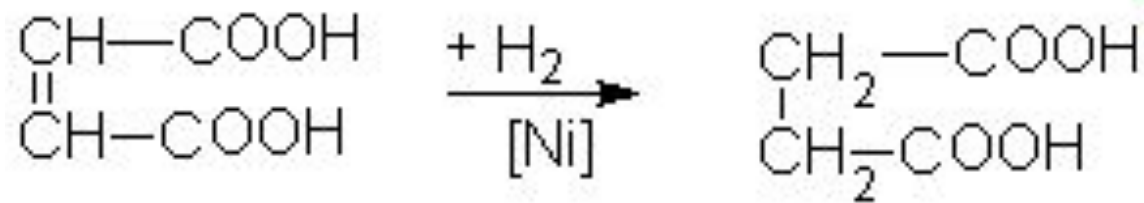
# Непредельные дикарбоновые кислоты

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

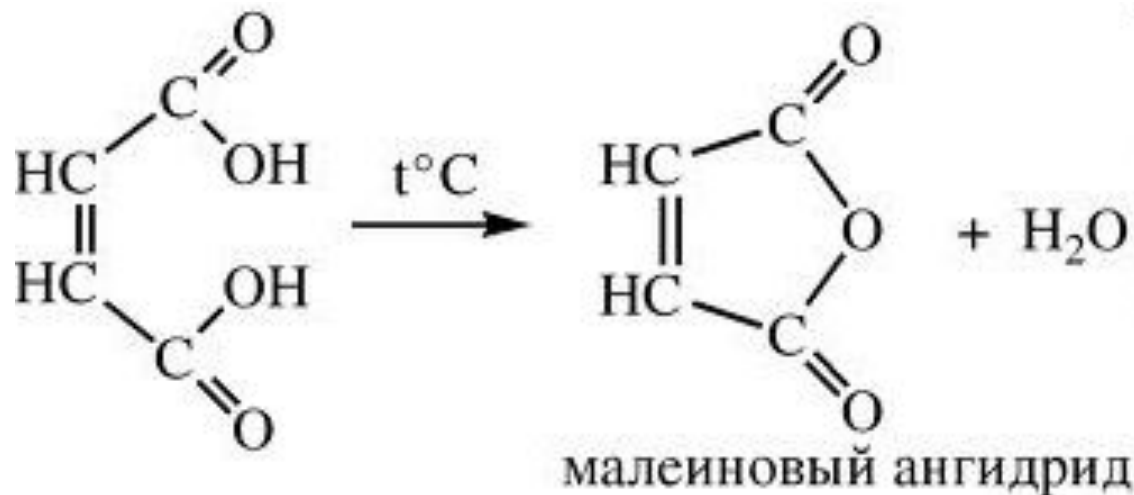


Малеиновая к-та менее устойчива, при нагревании и действии радикалообразующих веществ (иода, оксида азота, азотистой к-ты) превращается в фумаровую.

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



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



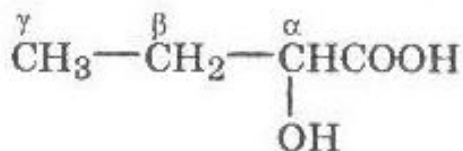


# ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

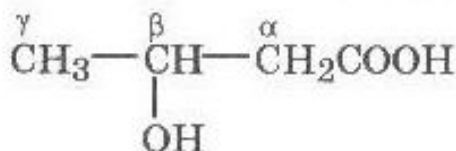
# Соединения, молекулы которых содержат и спиртовые и карбоксильные группы.

Наиболее значимыми являются:

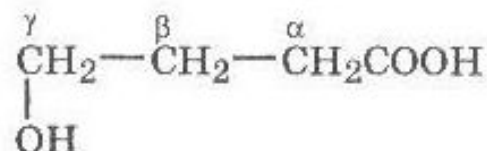
Формула	Тривиальное название кислоты	Название солей
$\text{CH}_3-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$	Молочная	Лактаты
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$	Яблочная	Малаты
$\text{HOOC}-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$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



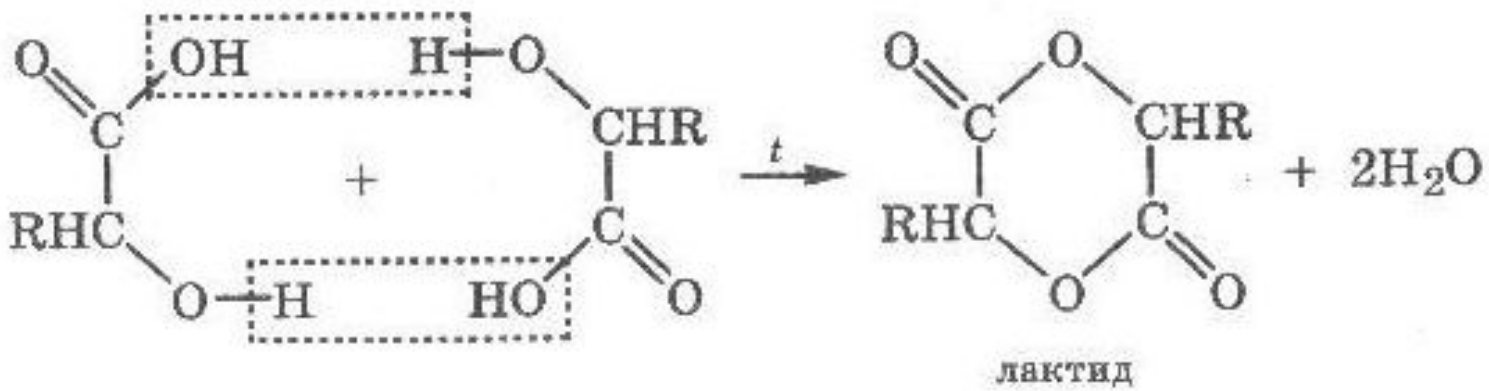
β-гидроксимасляная кислота



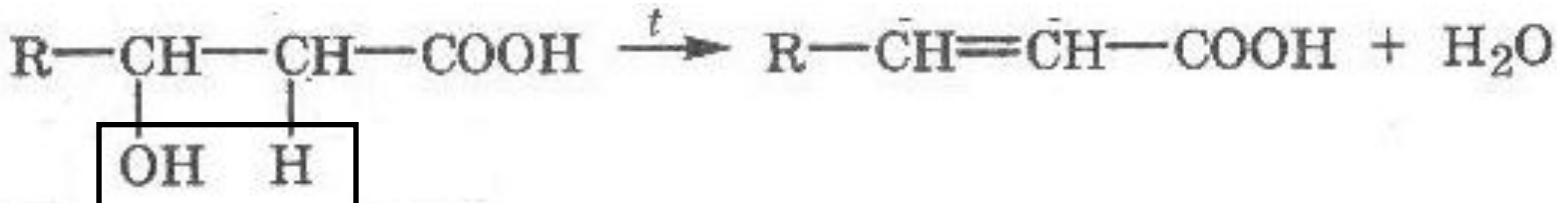
γ-гидроксимасляная кислота

# Специфические свойства

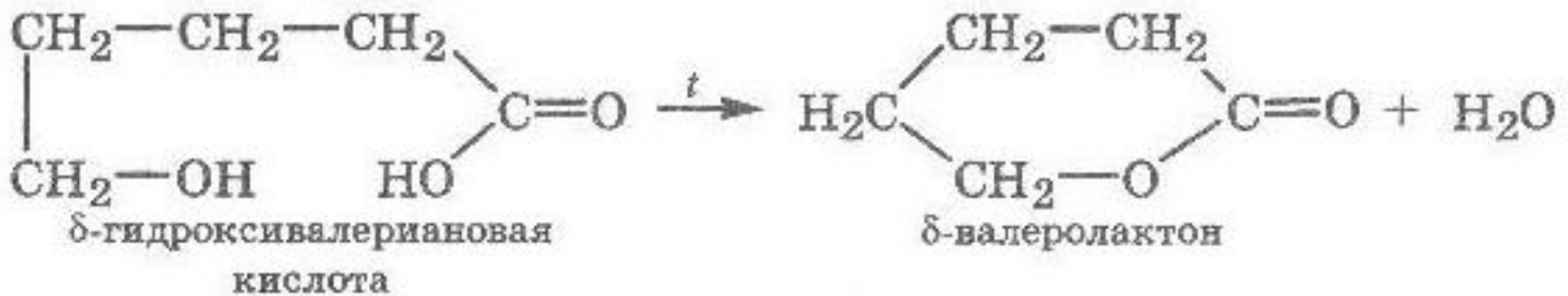
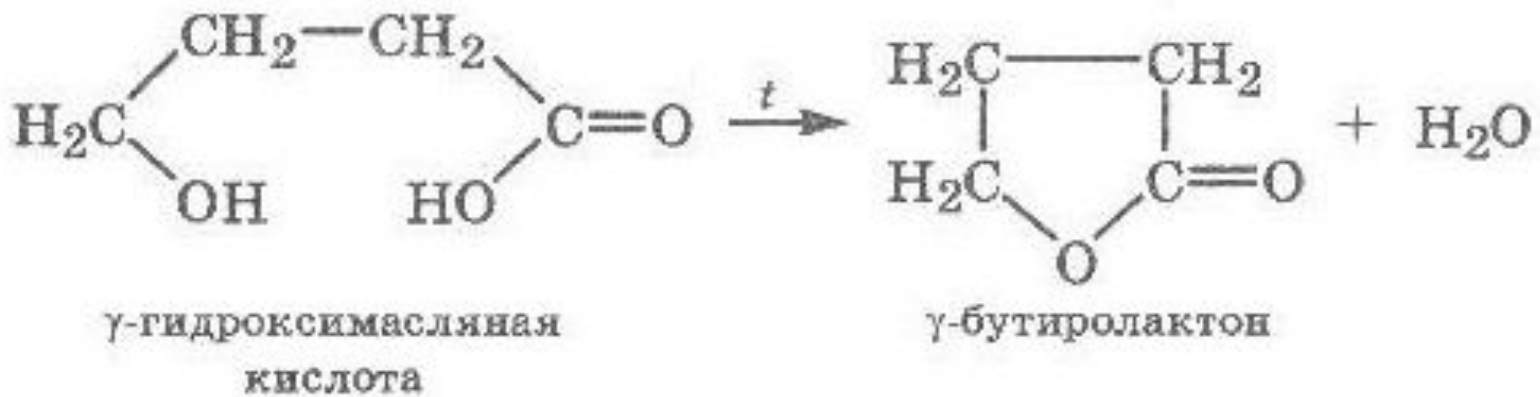
1. α-Гидроксикислоты дегидратируются **межмолекулярно**, с образованием *циклических сложных эфиров (лактидов)*



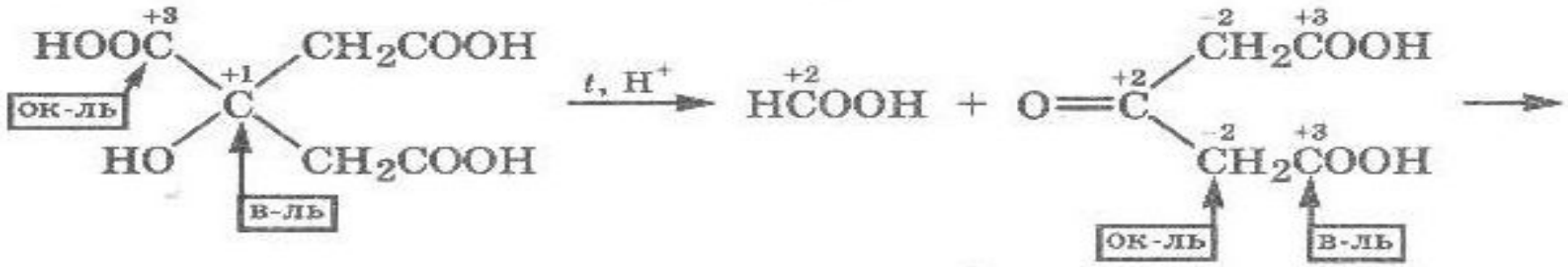
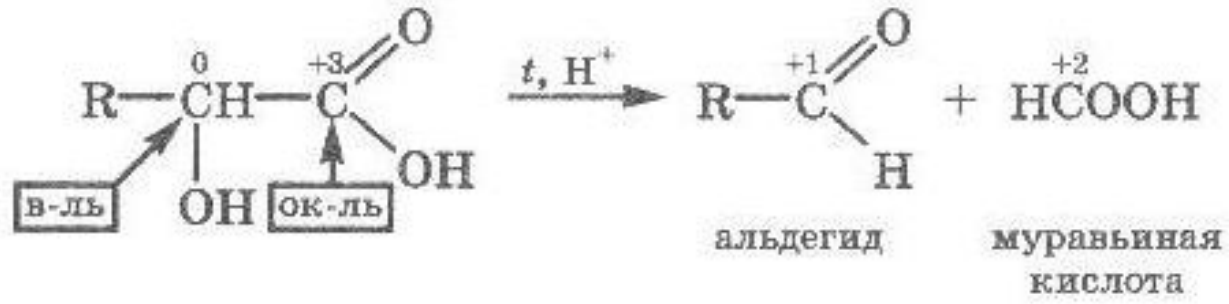
β-Гидроксикислоты дегидратируются **внутримолекулярно**, с образованием *непредельных кислот*.



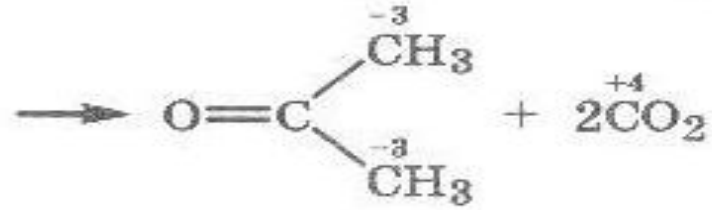
$\gamma$  и  $\delta$ -гидроксикислоты из-за близости  $-\text{OH}$  и  $\text{COOH}$  – групп легко дегидратируются с образованием циклических внутренних сложных эфиров - **лактонов**



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



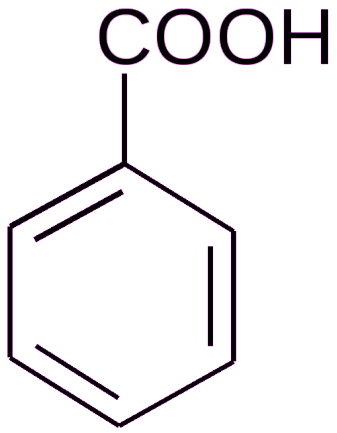
Лимонная к-та



**АРОМАТИЧЕСКИЕ  
И  
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ  
карбоновые кислоты**







## Бензойная кислота

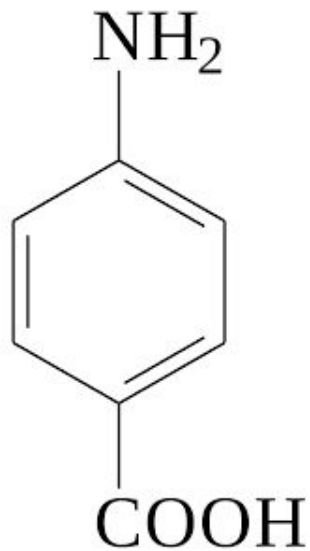
Применяют при кожных заболеваниях, как наружное антисептическое (противомикробное) и фунгицидное (противогрибковое) средства, а её натриевую соль — как отхаркивающее средство.

# Обезвреживание бензойной кислоты

глицинтрансфераза



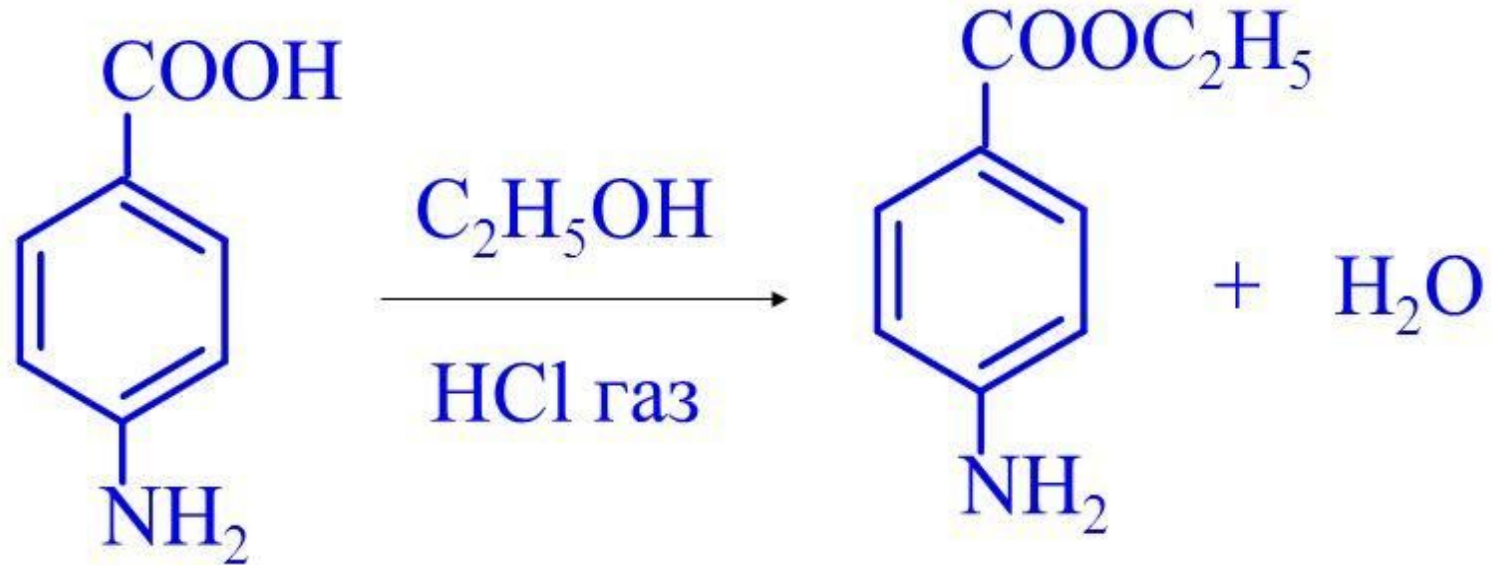
По скорости образования и выделения гиппуровой кислоты с мочой после приема бензойной кислоты судят о функции печени и ее роли в обезвреживании токсичных продуктов.

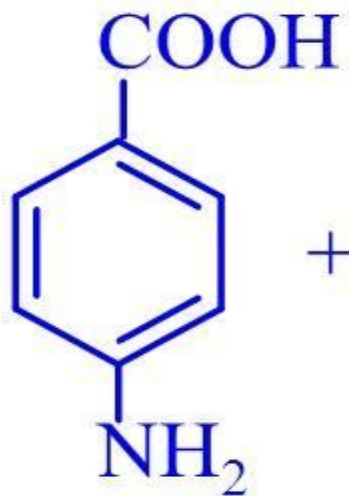


## **p-аминобензойная кислота** **(витамин В10)**

- 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**

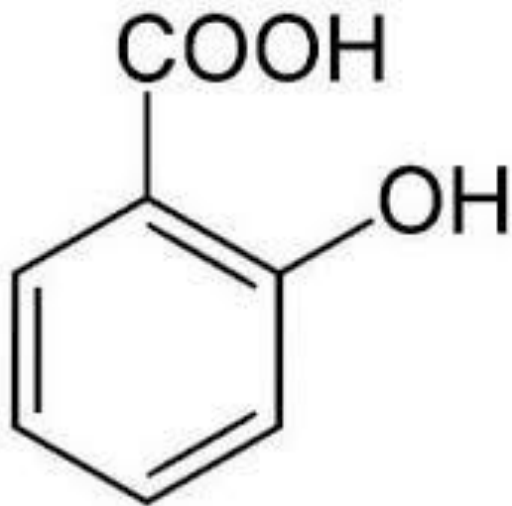


# ФЕНОКИСЛОТЫ

---

---

Сильные кислоты. Проявляют свойства фенолов и кислот.

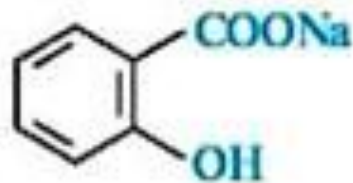


Обладает более кислотными свойствами, чем ее мета- и пара-изомеры.

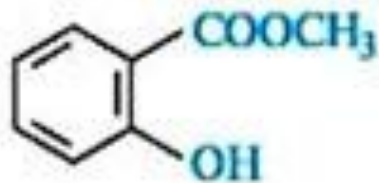
о-гидроксibenзойная кислота  
(салициловая кислота)

Салициловая кислота оказывает жаропонижающее, антигрибковое и болеутоляющее действие.

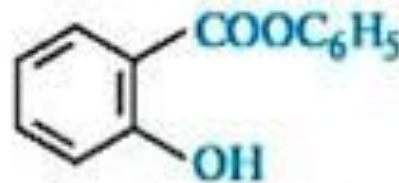
# Некоторые производные салициловой кислоты как лекарственные средства



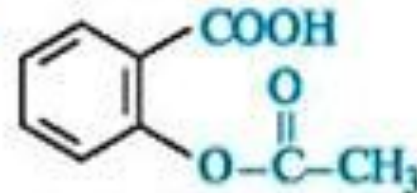
салицилат  
натрия



метилсалицилат



фенилсалицилат  
(Салол)



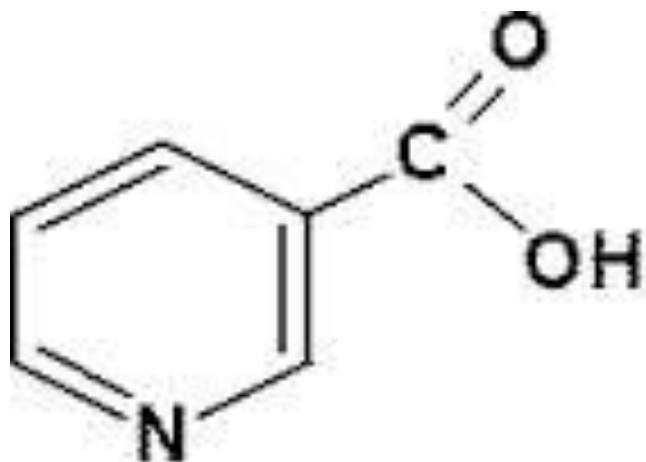
ацетилсалициловая  
кислота (аспирин)

## Написать самостоятельно реакции их получения

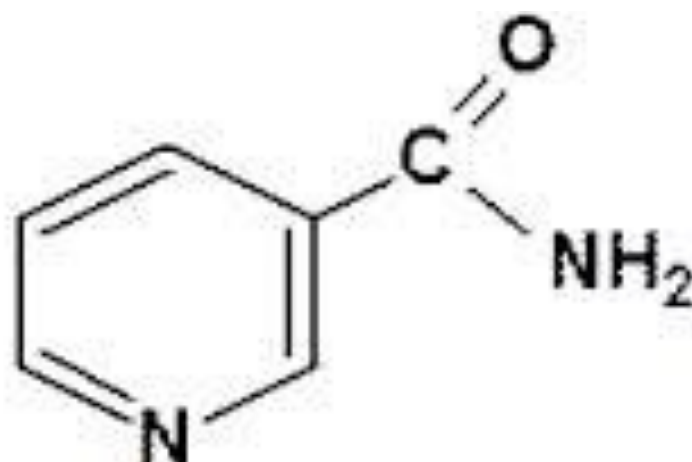
Препараты (кроме салола) оказывают  
анальгетическое, жаропонижающее и  
противовоспалительное действие.

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.



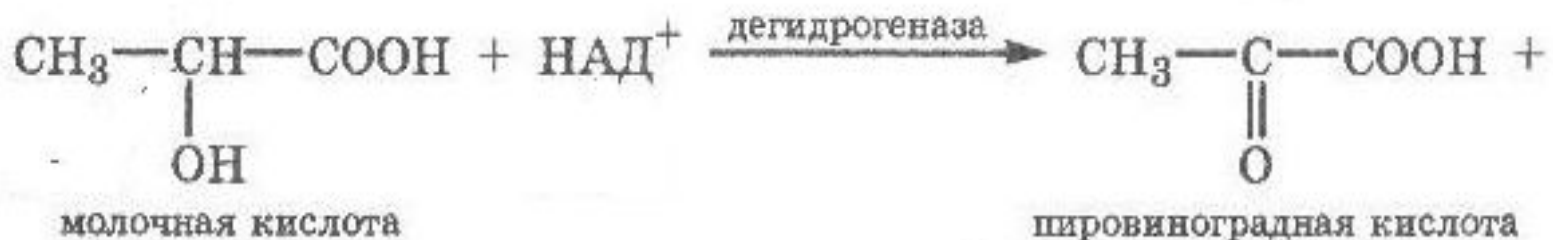


**ОКСОКАРБОНОВЫЕ  
КИСЛОТЫ**

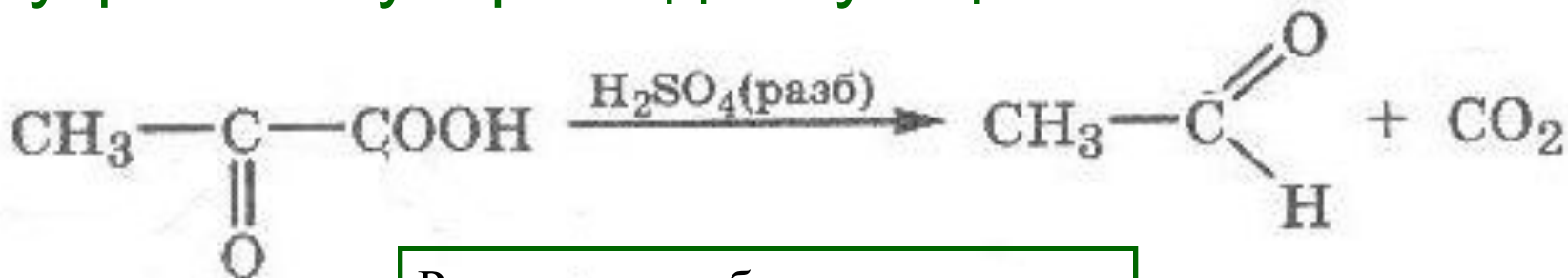
Формула	Название кислоты	Название солей	Биологическая роль кислоты
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Глиок- сидовая	Глиок- силаты	Это единственная $\alpha$ -альде- гидокислота. Встречается в недозрелых фруктах
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array}-\text{COOH}$	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 $\beta$ -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
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\alpha$ -Оксо- глутаро- вая	$\alpha$ -Оксо- глутара- ты	Метаболит, участвующий в цикле Кребса и в син- тезе глутаминовой и $\gamma$ - аминомасляной кислот

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

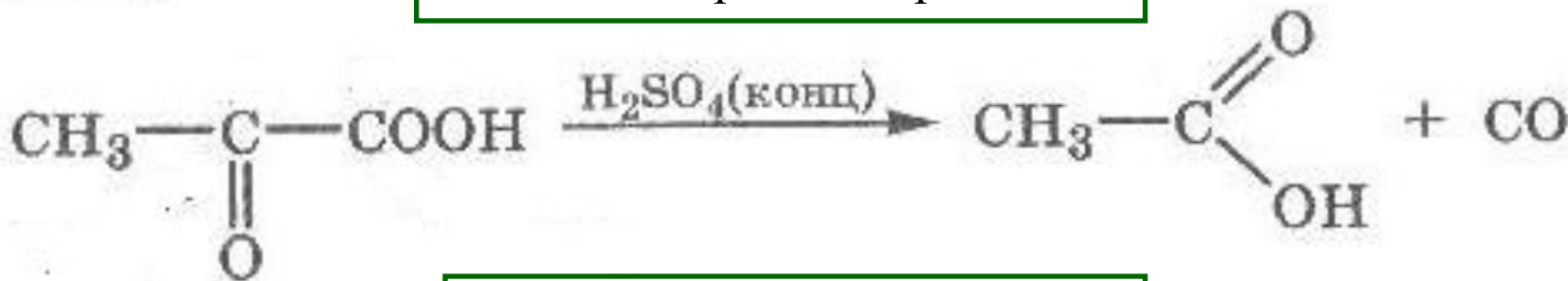
Данные кислоты в организме образуются при окислении соответствующих гидроксикарбоновых кислот с помощью дегидрогеназ с окисленной формой кофактора НАД<sup>+</sup>:



# Внутримолекулярная дисмутация



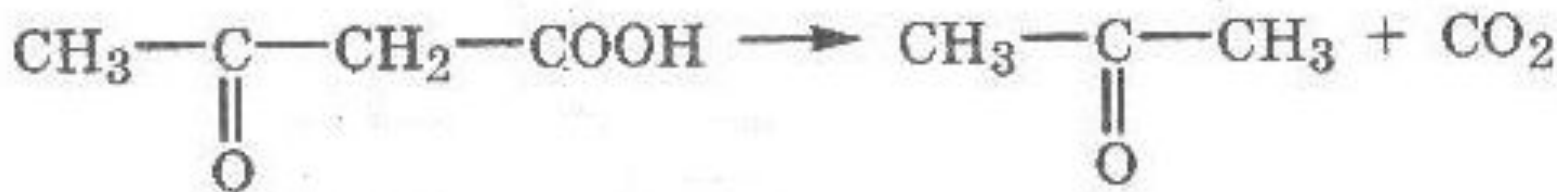
Реакция декарбоксилирования



Пировиноградная к-та

Реакция декарбонилирования

В отличие от  $\alpha$ -оксокарбоновых к-т, декарбоксилирование  $\beta$ -оксокарбоновых к-т протекает легче (даже при комнатной температуре).



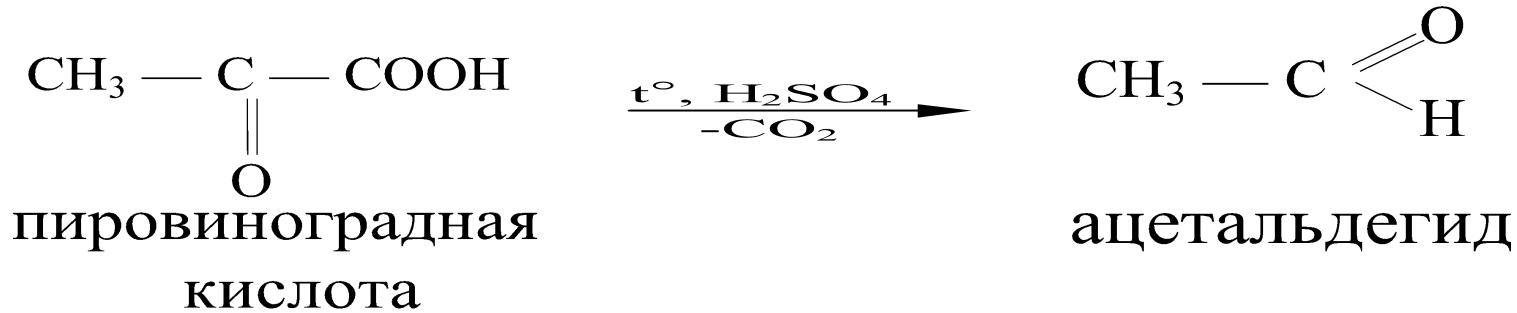
ацетоуксусная кислота

ацетон

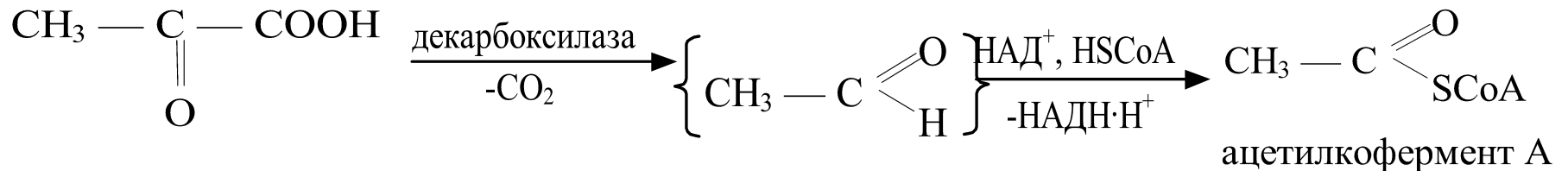
# ОКСОКИСЛОТЫ. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.

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

ПВК легко декарбоксилируется при нагревании с разбавленной  $H_2SO_4$

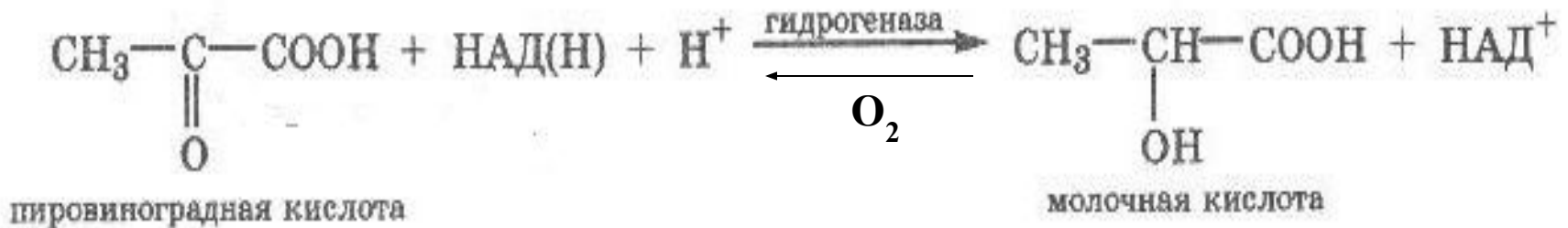


In vivo эта реакция протекает в присутствии фермента декарбоксилазы и соответствующего кофермента. Образующийся “активный ацетальдегид” далее окисляется в ацетилкофермент А.



# Реакции восстановления

## Гидрирование



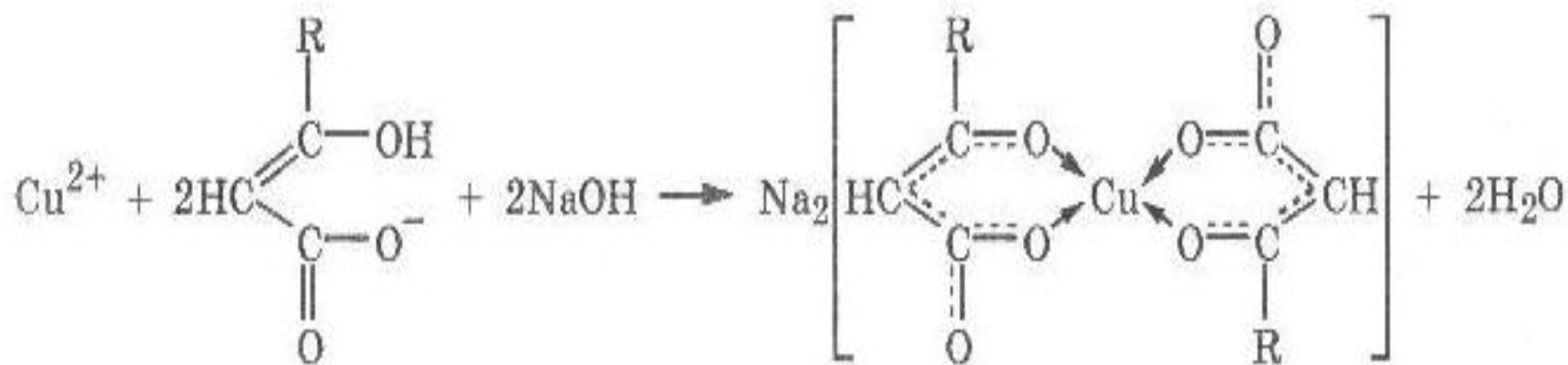
## Трансаминирование

Основной метод биосинтеза  $\alpha$ -аминокислот из  $\alpha$ -оксокислот.



## Реакции комплексообразования

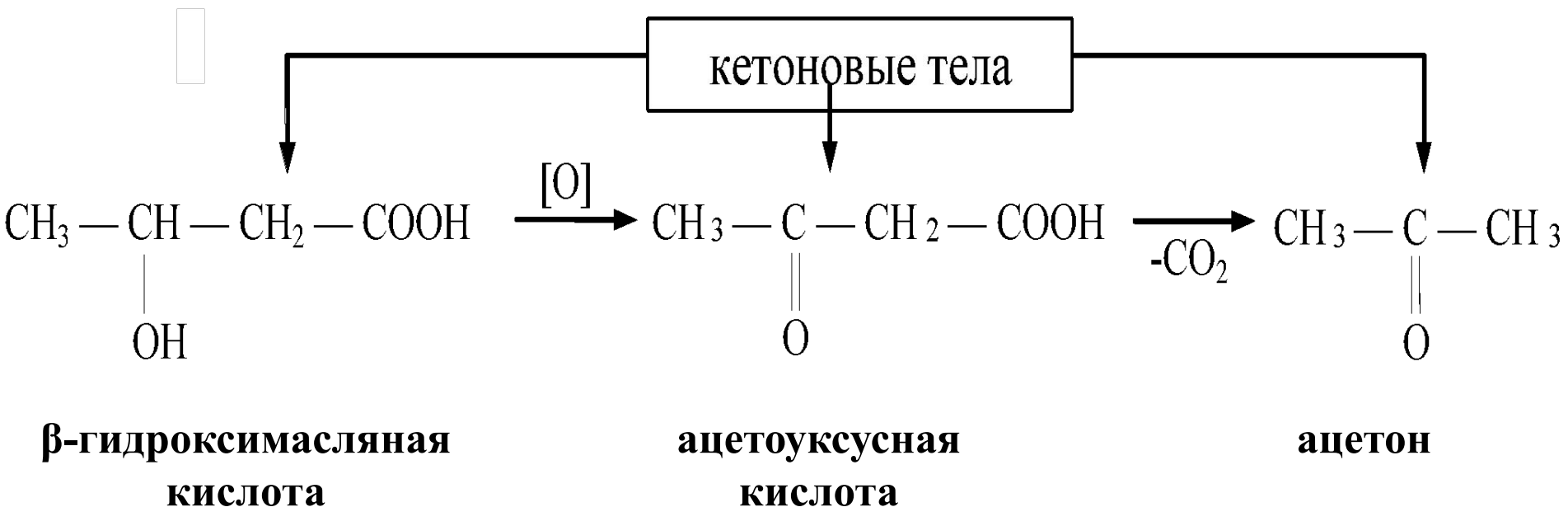
Оксокарбоновые к-ты являются активными ди- и полидентатными лигандами и образуют устойчивые хелаты с ионами-комплексообразователями:



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.

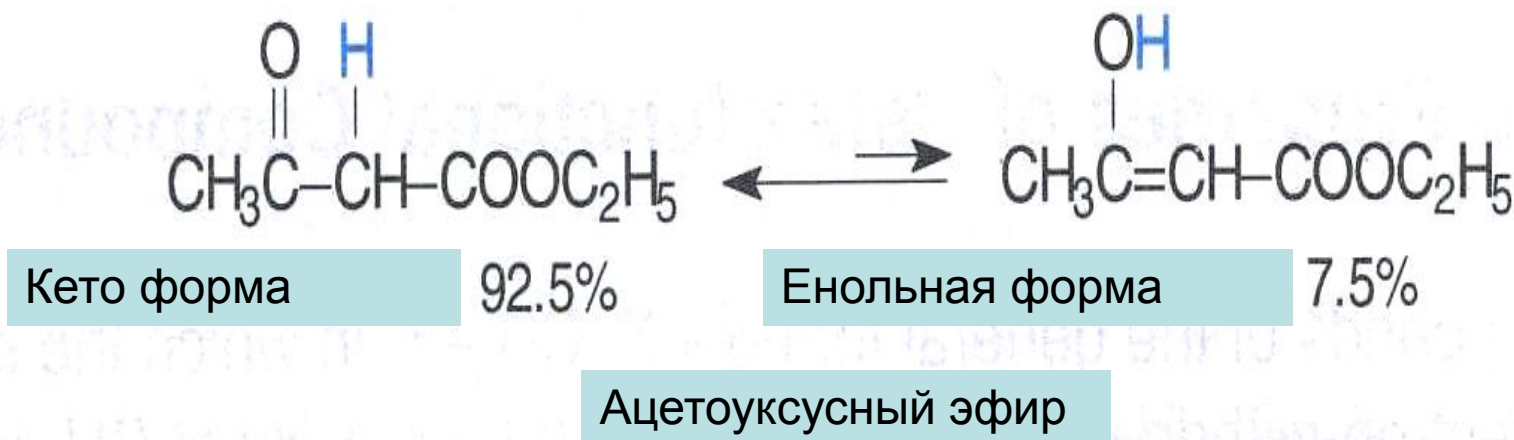




# ТАУТОМЕРИЯ. ТАУТОМЕРНЫЕ ФОРМЫ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

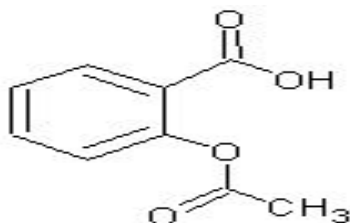
**Таутомерия** — вид динамической изомерии, при которой изомеры могут переходить друг в друга, находясь одновременно в растворе в состоянии подвижного термодинамического равновесия. Такие соединения могут прореагировать полностью как в одной, так и в другой форме.

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.

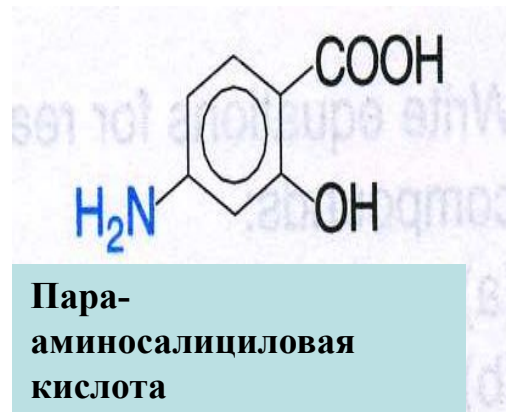


# Лекарственные средства на основе гетерофункциональных соединений

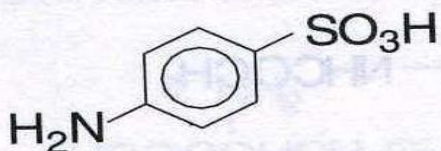
## Производные салициловой кислоты



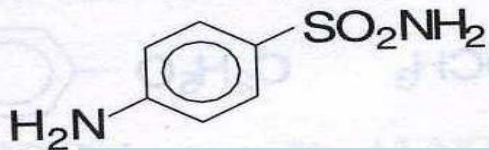
**Аспирин  
(ацетилсалициловая кислота)**



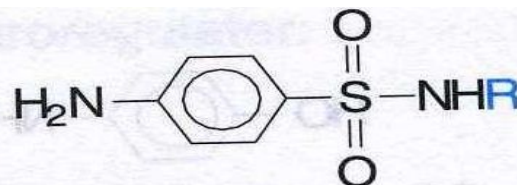
## Производные сульфаниловой кислоты



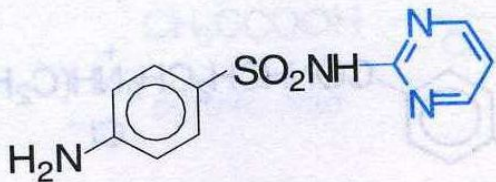
**Сульфаниловая кислота**



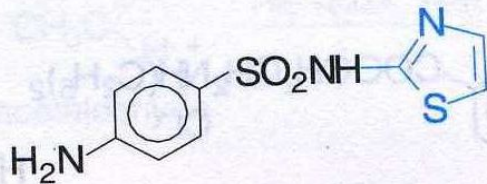
**Сульфаниламид**



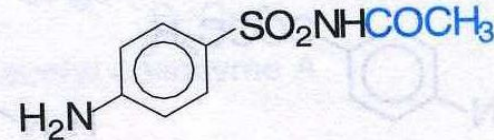
**Замещенный сульфаниламид**



**Сульфазин**



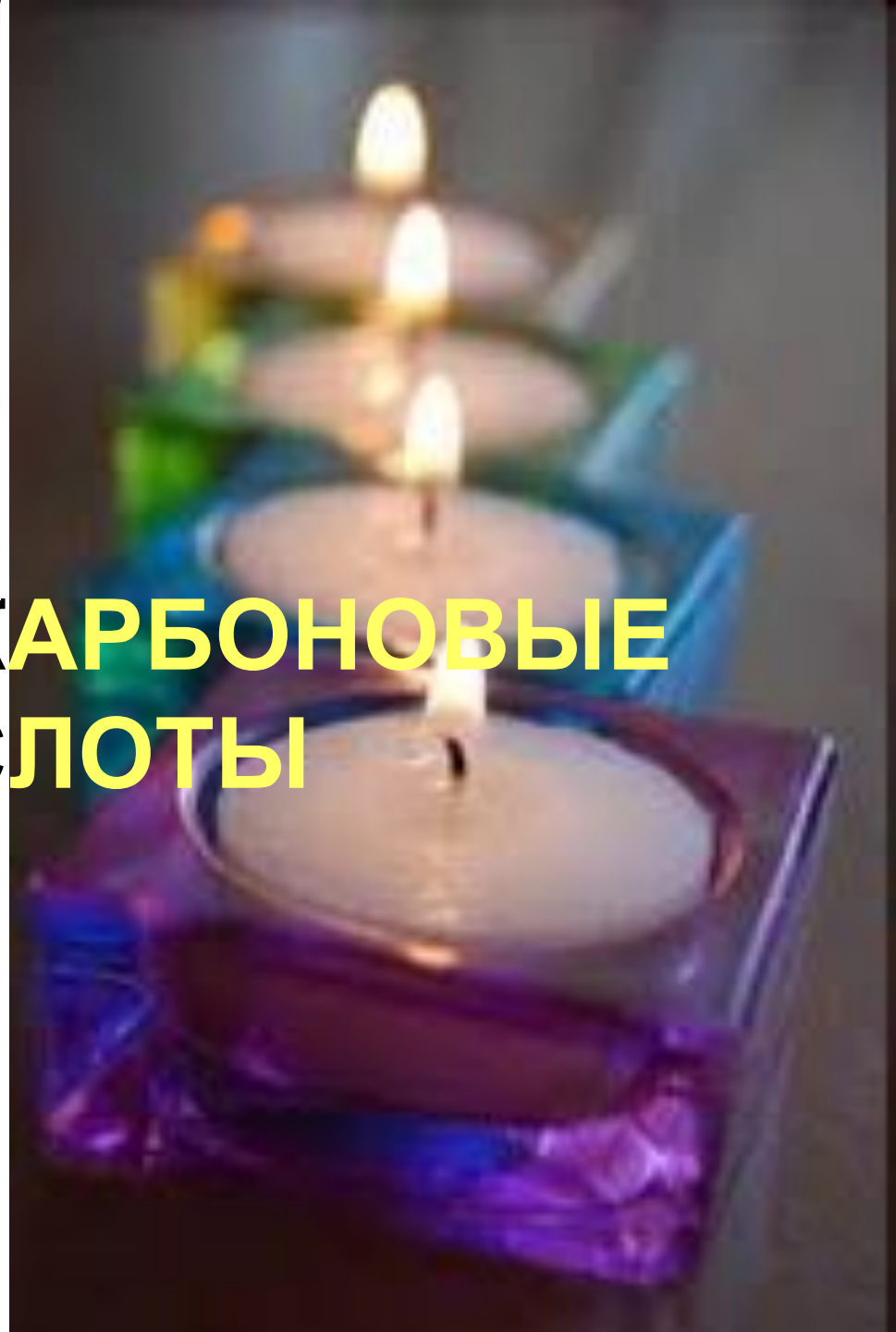
**Сульфатиазол**



**Альбуцид**



# ВЫСШИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



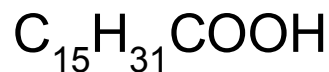
- это КК с числом углеродных атомов больше 10.

насыщенные

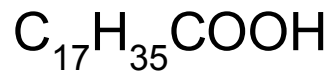
мононенасыщенные

полиненасыщенные

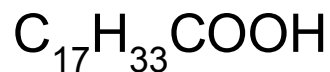
Пальмитиновая к-та



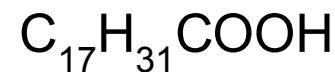
Стеариновая к-та



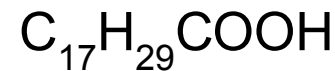
Олеиновая к-та



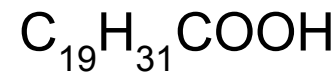
Линолевая к-та



Линоленовая к-та



Арахидоновая к-та



ТВЕРДЫЕ

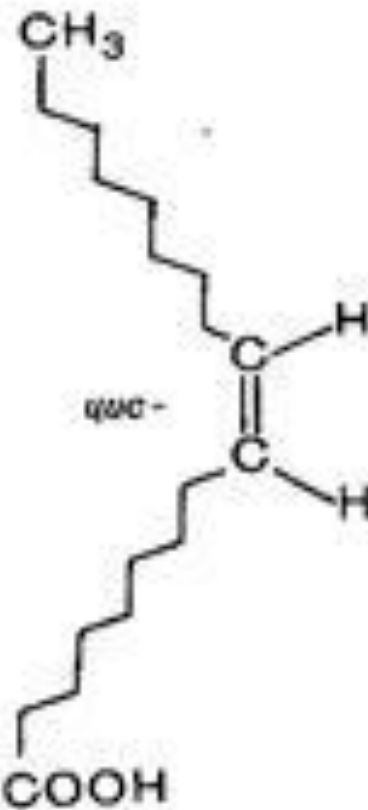
ЖИДКИЕ

# Изомерия ненасыщенных жирных

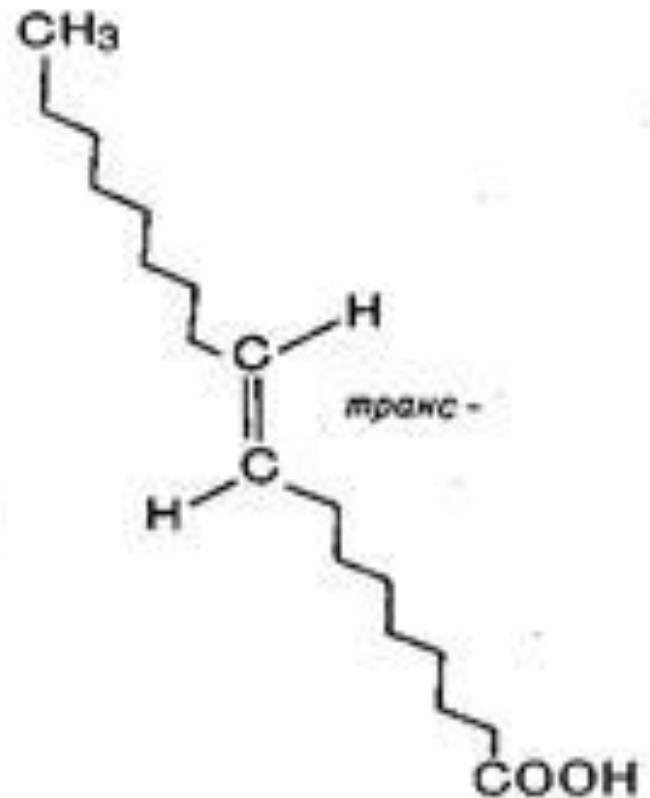


Стеариновая кислота

а



Олеиновая кислота

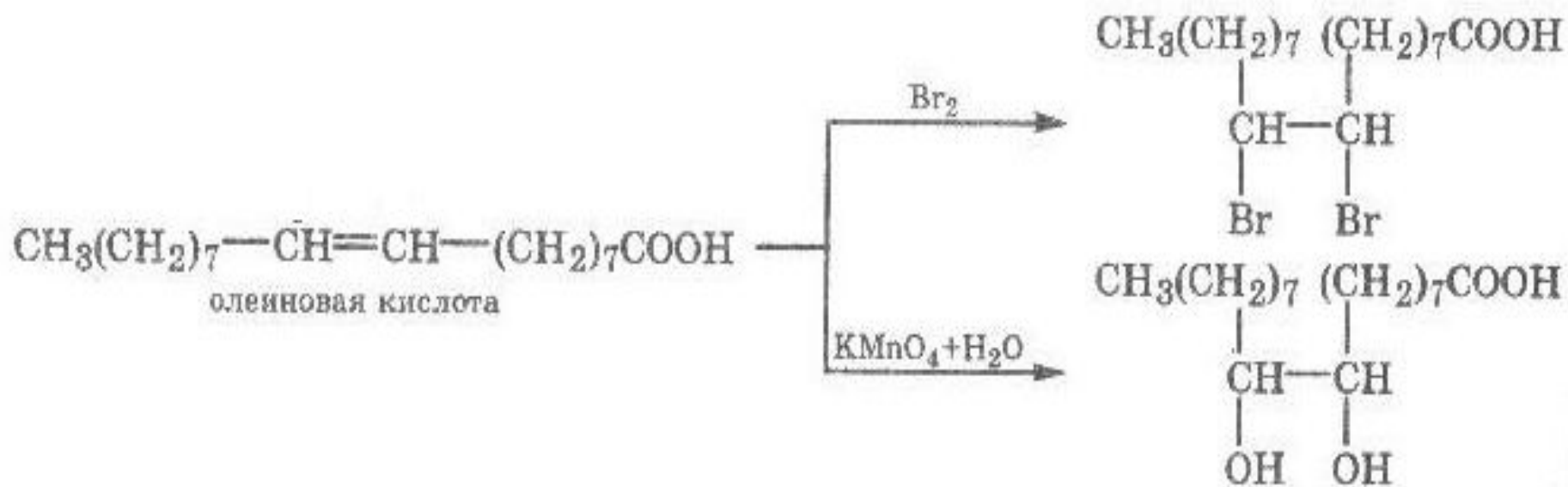


Элаидиновая кислота

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:

