



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ  
АКАДЕМИЯ  
КАФЕДРА ХИМИИ  
БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Лекция 4  
Карбоновые кислоты**

**План**

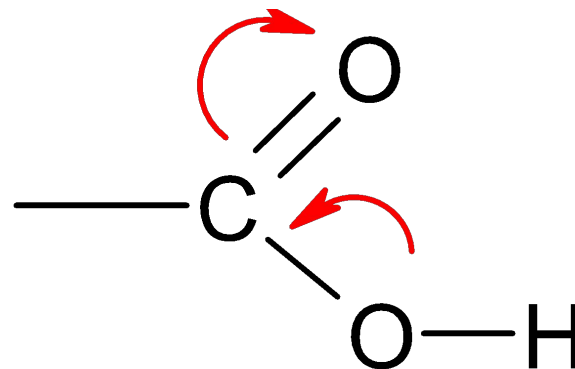
- 1. Классификация.**
- 2. Химические свойства.**
- 3. Салициловая кислота, фарм. препараты на ее основе.**

Лектор: доктор биологических наук, профессор, зав.  
кафедрой химии Ирина Петровна Степанова

<http://prezentacija.biz/>

## Карбоновые кислоты

**Карбоновые кислоты – это органические вещества, содержащие в своем составе карбоксильную группу (-COOH).**



## *Классификация карбоновых кислот*

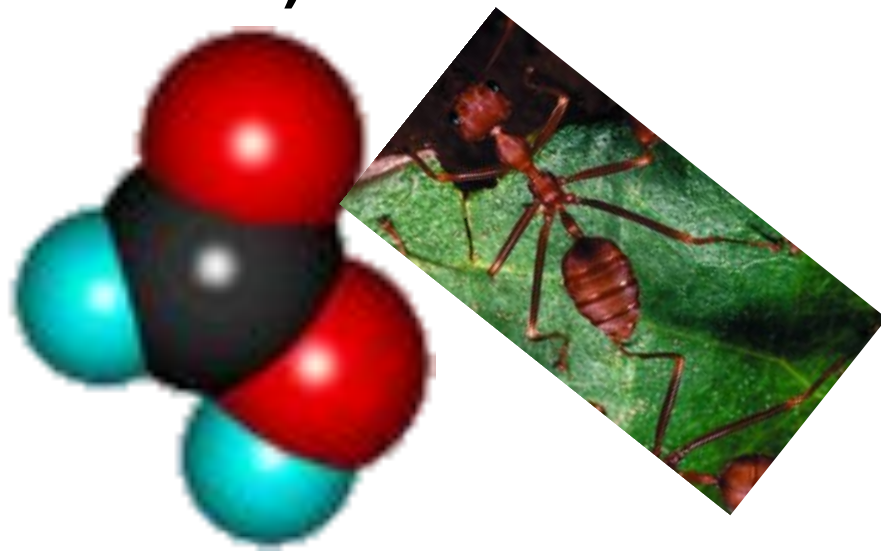
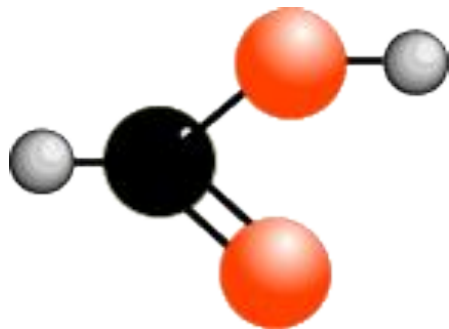
**I. По числу карбоксильных групп различают:**

**а) монокарбоновые – содержат одну карбоксильную группу.**

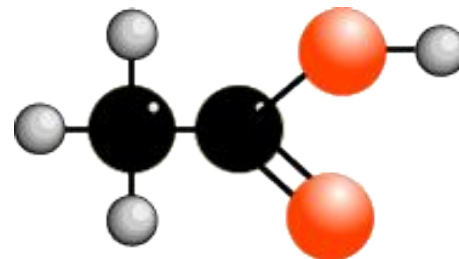
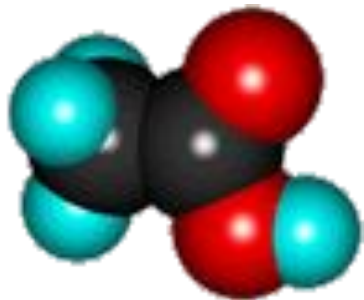
**Пример:** гомологический ряд предельных одноосновных кислот



**HCOOH муравьиная (метановая) кислота  
(соли – формиаты)**

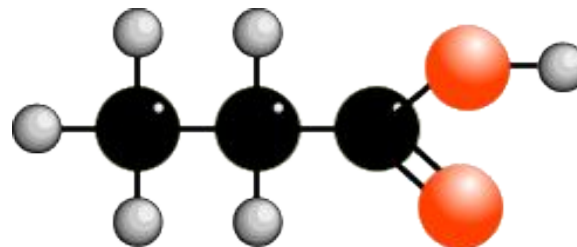
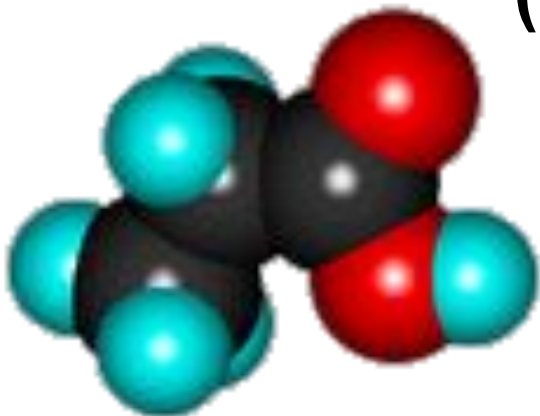


**$\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}$  уксусная (этановая) кислота  
(соли – ацетаты)**



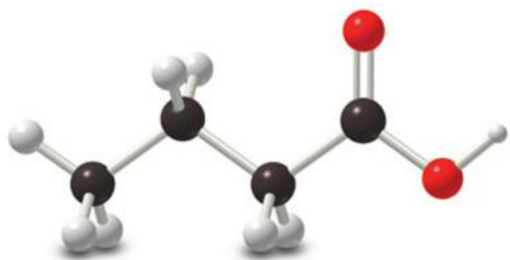
**$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  пропионовая (пропановая)  
кислота**

**(соли – пропионаты)**

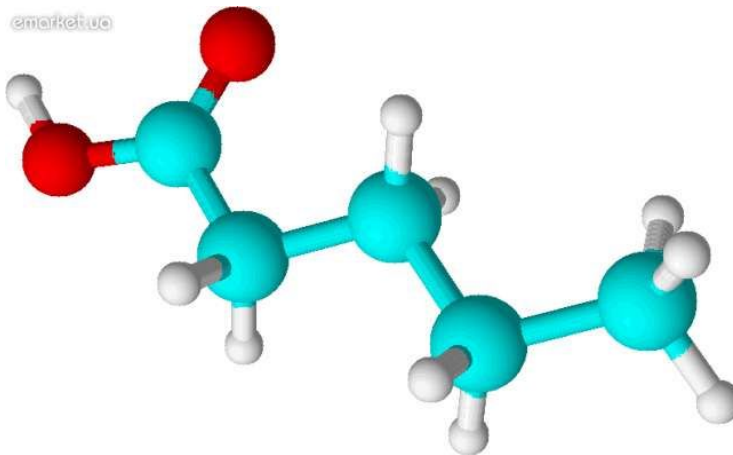


*Классификация карбоновых кислот*

**$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  масляная  
(бутановая) кислота (соли – бутираты)**

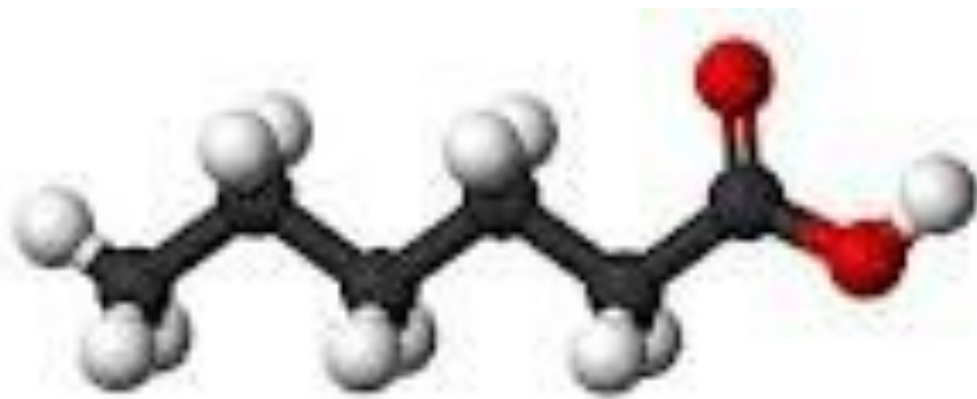


**$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  валериановая  
(пентановая кислота) кислота (соли –  
валераты)**





**капроновая (гексановая) кислота (соли – гексаноаты)**



**в) поликарбоновые – содержат в своем составе две и более карбоксильные группы.**

**Пример: гомологический ряд предельных дикарбоновых кислот**

**$\text{HOOC} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{COOH}$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$**

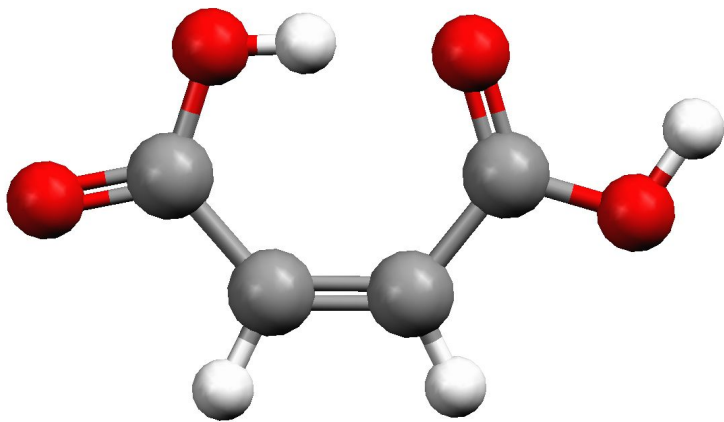
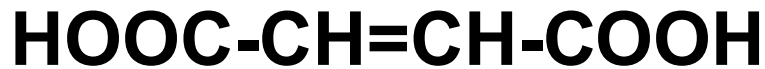
**$\text{HOOC} - \text{COOH}$  щавелевая (этандиовая) кислота  
(соли – оксалаты),**

**$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  малоновая (пропандиовая)  
кислота (соли – малонаты),**

**$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  янтарная (бутандиовая)  
кислота (соли – сукцинаты),**

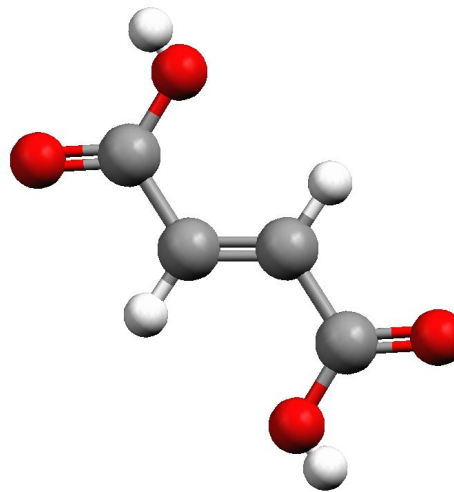
**$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  глутаровая  
(пентандиовая) кислота (соли – глутараты).**

**Пример: непредельная дикарбоновая кислота**  
**бутендиовая кислота**



**малеиновая кислота**  
**(цис-бутендиовая**  
**кислота)**

**Токсична, в природе**  
**не встречается.**



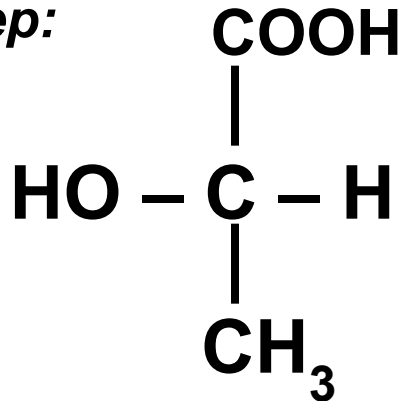
**фумаровая кислота**  
**(транс-бутендиовая**  
**кислота)**

**Продукт обмена**  
**углеводов в анаэробных**  
**условиях.**

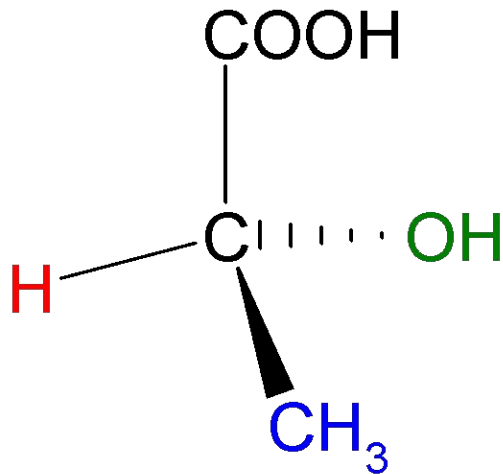


II. В зависимости от наличия младших функциональных групп различают: **а) гидроксикислоты**

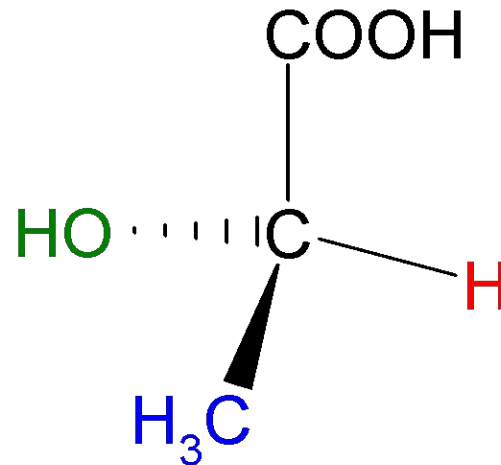
Пример:



L (+) - молочная  
(2 – гидроксипропановая) кислота  
(соли – лактаты)

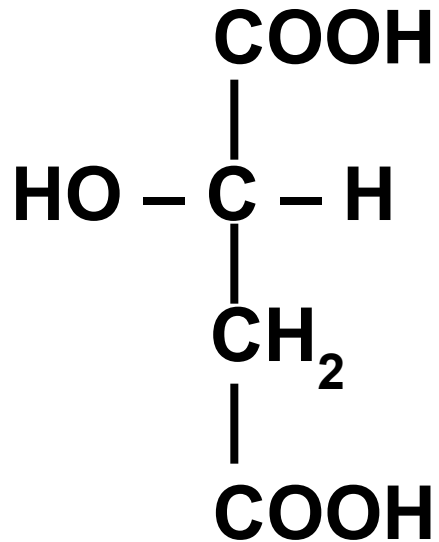


L – молочная кислота



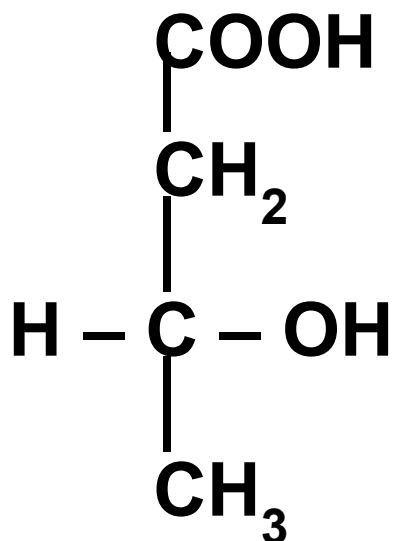
D – молочная кислота

*Классификация карбоновых кислот*

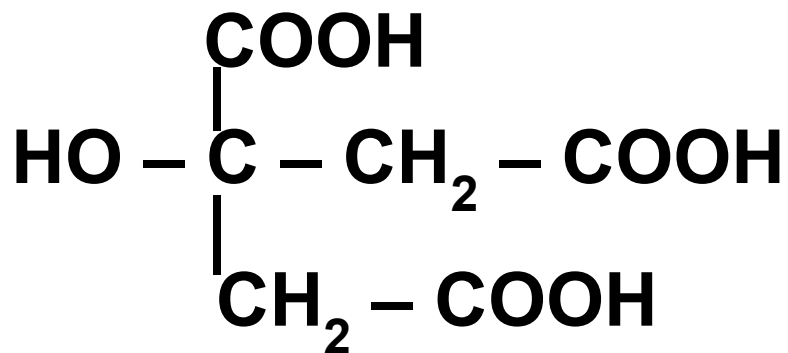


**L (-) –яблочная кислота  
(2- гидроксипутандиовая) кислота  
(соли – малаты)**

*Классификация карбоновых кислот*



**D(+)** –  $\beta$ -гидроксимасляная  
(2-гидроксипропановая) кислота,  
соли –  $\beta$ -гидроксипропанаты



**лимонная**  
(2-гидроксипропан-  
1,2,3-трикарбоновая)  
кислота, соли –  
цитраты

## *Классификация карбоновых кислот*

**Гидроксикислоты являются, как правило, твёрдыми телами. Рацемическая молочная кислота может быть жидкой (т. пл. 18°C).**

**Запахом гидроксикислоты почти не обладают.**

**Гидроксикислоты имеют очень большое значение в биологической химии; их можно встретить во многих очень важных метаболических путях – цикле Кребса, гликолизе, пентозофосфатном цикле,  $\beta$ -окислении жирных кислот, биосинтезе жирных кислот и т.д.**

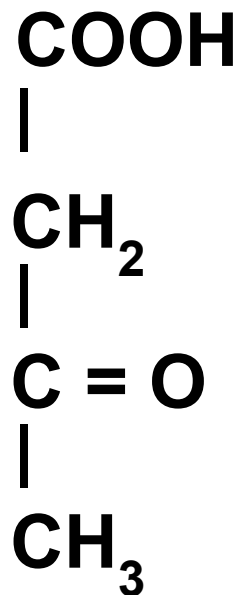
**в) оксо- (кетано-) кислоты – содержат в своем составе карбонильную группу. Пример:**



пировиноградная (2-оксопропановая) кислота (ПВК), соли – пируваты

щавелевоуксусная (2-оксобутандиовая) кислота (ЩУК), соли – соли щавелевоуксусной кислоты

*Классификация карбоновых кислот*



**ацетоуксусная (3-оксобутановая)  
кислота,  
соли – соли ацетоуксусной кислоты**

**III. Особую группу составляют высшие (жирные) карбоновые кислоты (ВЖК); входят в состав липидов.**

**Различают ВЖК:**

**а) предельные.**

**Пример:  $C_{15}H_{31}COOH$  – пальмитиновая кислота,**

**$C_{17}H_{35}COOH$  – стеариновая кислота,**

**$C_{23}H_{47}COOH$  – лигноцириновая кислота,**

**$C_{23}H_{46}(OH)COOH$  – цереброновая кислота;**

**в) непредельные.**

**Пример:  $C_{17}H_{33}COOH$  – олеиновая кислота  
(одна двойная связь),**

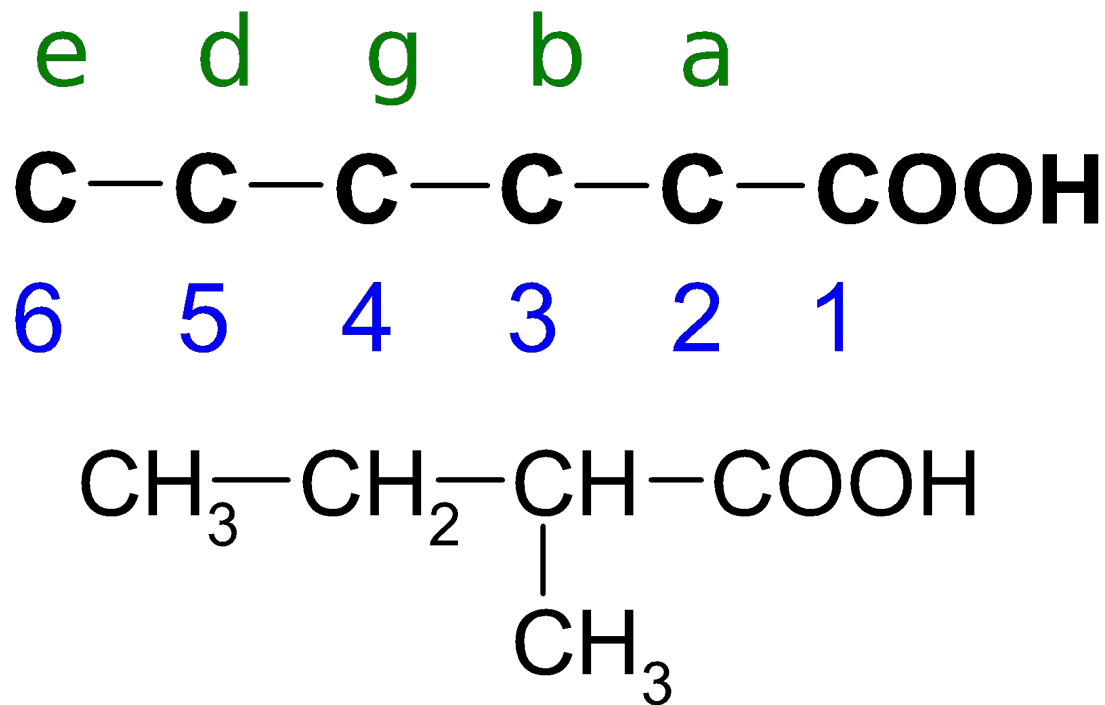
**$C_{17}H_{31}COOH$  – линолевая кислота (две  
двойных связи),**

**$C_{17}H_{29}COOH$  – линоленовая кислота (три  
двойных связи),**

**$C_{23}H_{45}COOH$  – нервоновая кислота (одна  
двойная связь).**



*Номенклатура карбоновых кислот*

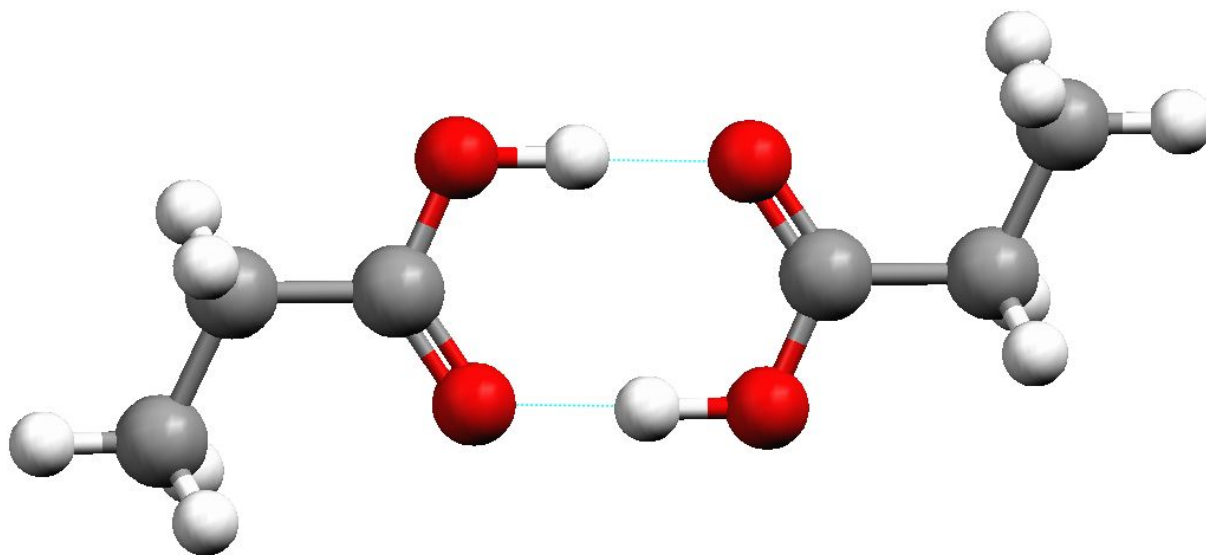
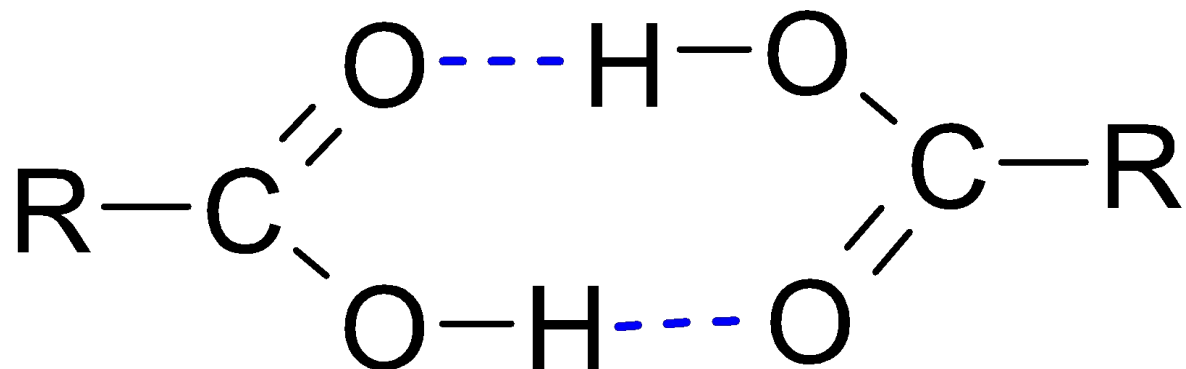


*$\alpha$ -метилмасляная кислота*

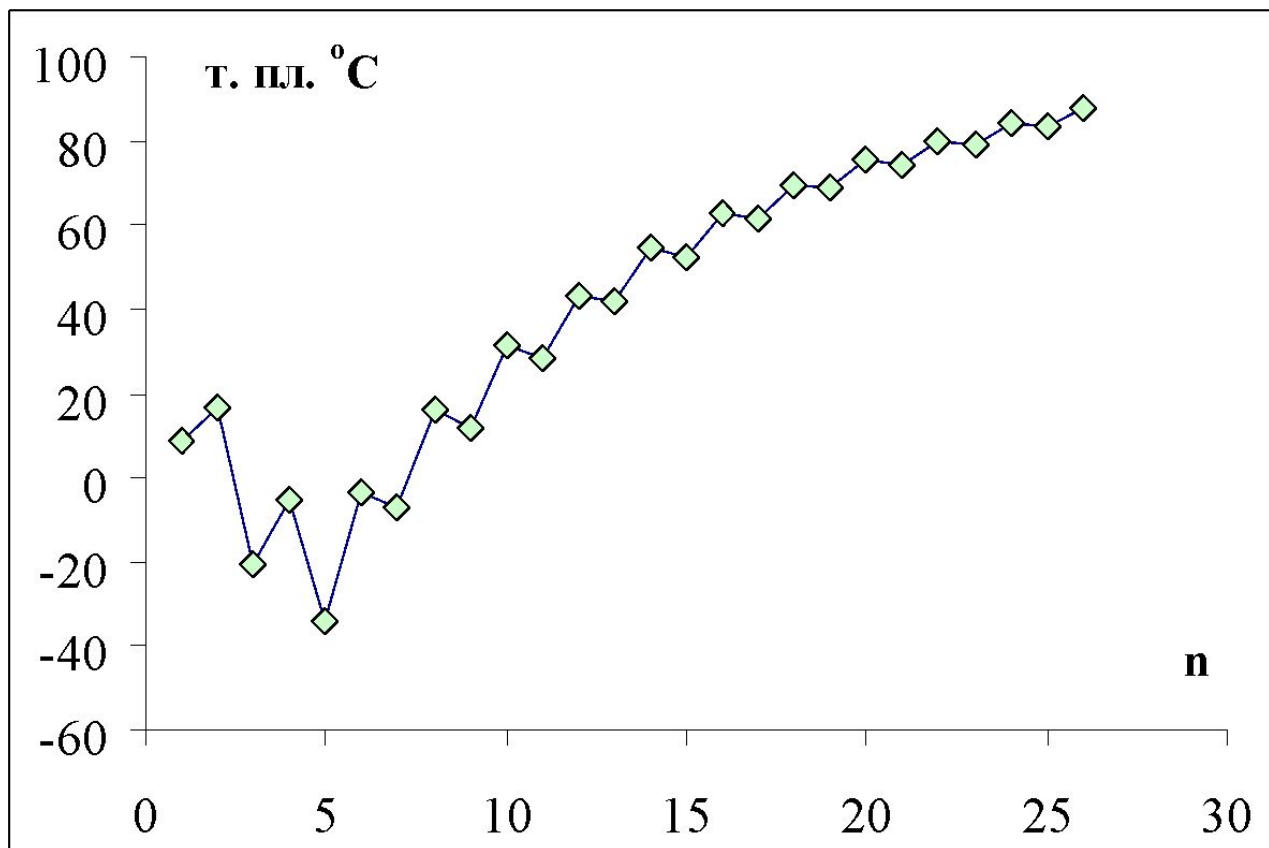
*2-метилбутановая кислота*

## *Физические свойства*

**Карбоновые кислоты в растворе находятся в виде димеров.**

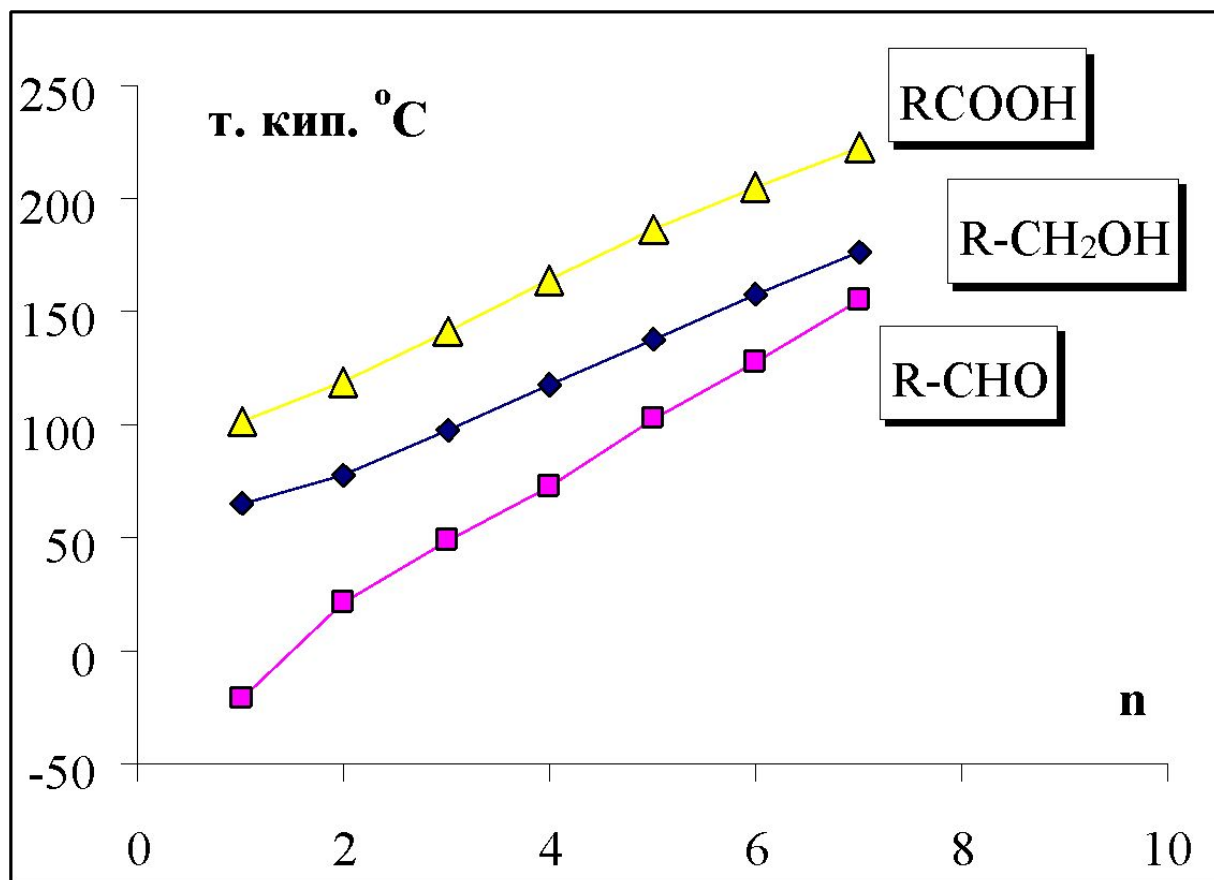


**Низшие жирные кислоты представляют собой легкоподвижные жидкости, средние члены – масла, высшие – твёрдые кристаллические вещества.**



**Рис. 1. Температуры плавления карбоновых кислот.**

## Физические свойства



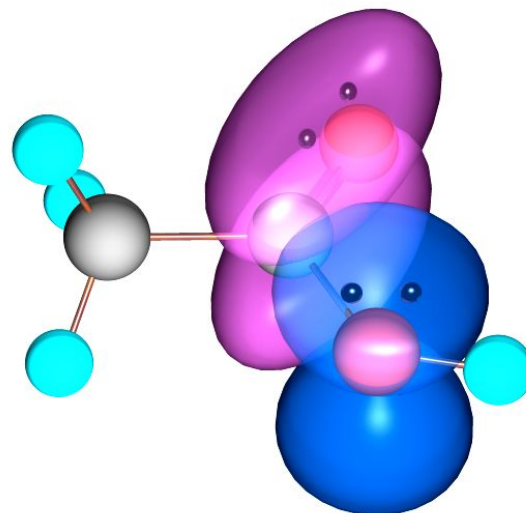
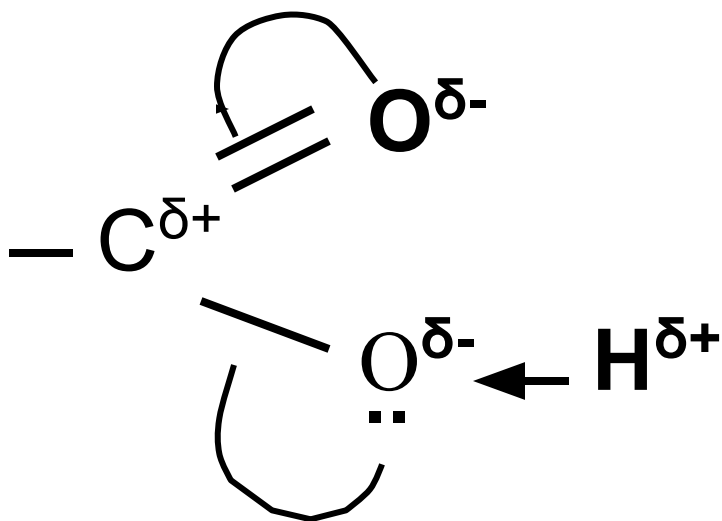
**Рис. 2. Температуры кипения в гомологическом ряду карбоновых кислот, альдегидов и спиртов.**

## *Физические свойства*

**Первые члены гомологического ряда карбоновых кислот обладают резким запахом, средние – прогорклым, неприятным, например, масляная кислота пахнет потом, высшие карбоновые кислоты вследствие нелетучести лишены запаха.**

**Карбоновые кислоты, как правило, не ядовиты, однако приём внутрь концентрированных растворов (например, уксусной эссенции) вызывает тяжёлые ожоги. Нежелательно попадание этих растворов на кожу и тем более внутрь.**

## Строение карбоксильной группы



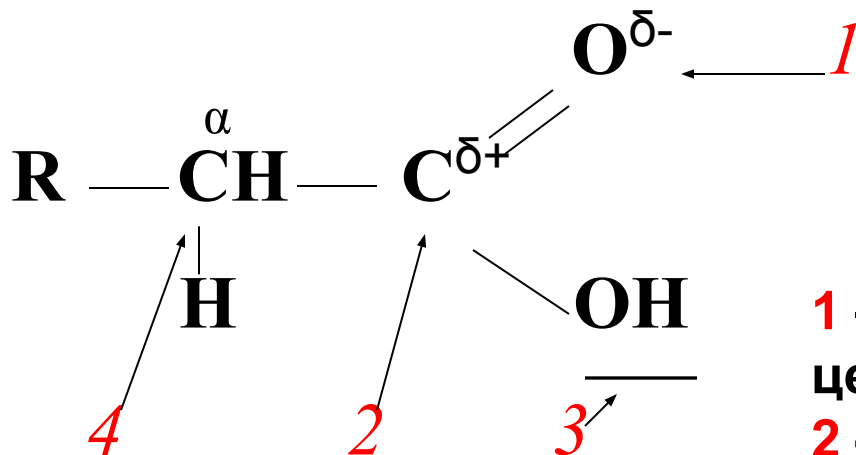
**Карбоксильная группа представляет собой плоскую p-π –сопряженную систему за счет взаимодействия  $p_z$ -АО кислорода гидроксигруппы с π-связью карбонильной группы. Это приводит к повышению кислотных свойств карбоновых кислот по сравнению со спиртами.**

## *Строение карбоксильной группы*

**В карбоновых кислотах частичный положительный заряд на атоме углерода меньше, чем в альдегидах и кетонах, поэтому для карбоновых кислот менее характерны реакции нуклеофильного присоединения ( $A_N$ ) по сравнению с альдегидами и кетонами.**

## Строение карбоксильной группы

В карбоновых кислотах выделяют следующие реакционные центры:



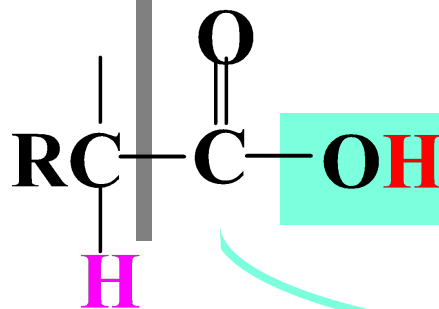
- 1** – основной, нуклеофильный центр,
- 2** – электрофильный центр,
- 3** – «ОН» - кислотный центр,
- 4** – «СН» - кислотный центр.



# Химические свойства

Взаимодействие с  
нуклеофильными реагентами  
по карбонильному углероду

Кислотные свойства



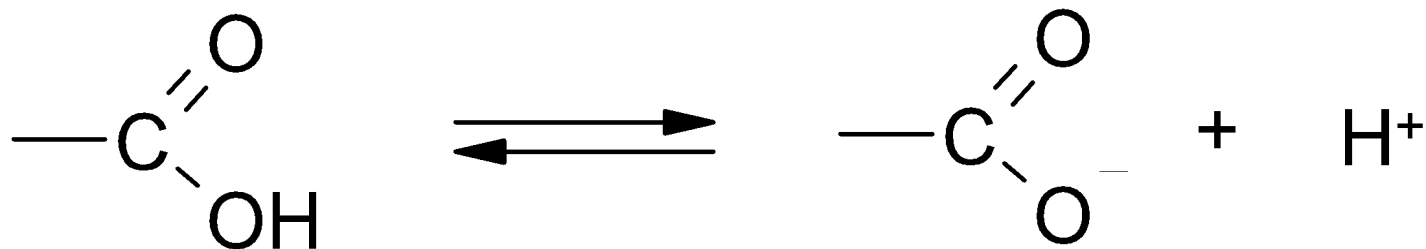
Восстановление до  $\text{CH}_2$

$\alpha$ -H реакции

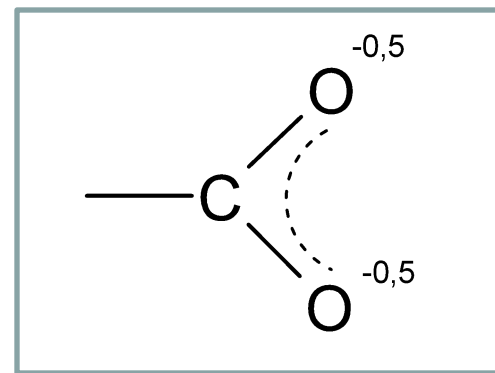
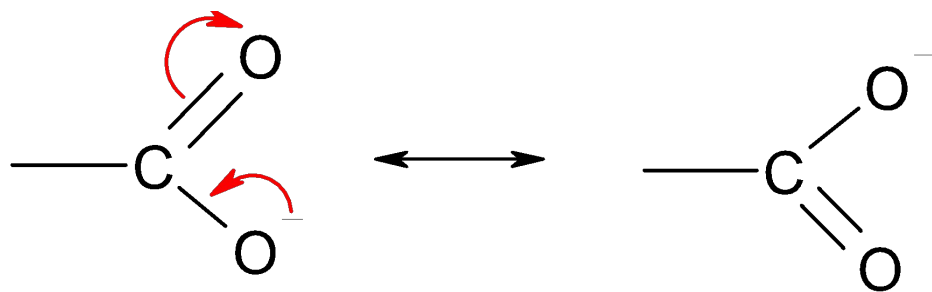
Декарбоксилирование

# Химические свойства

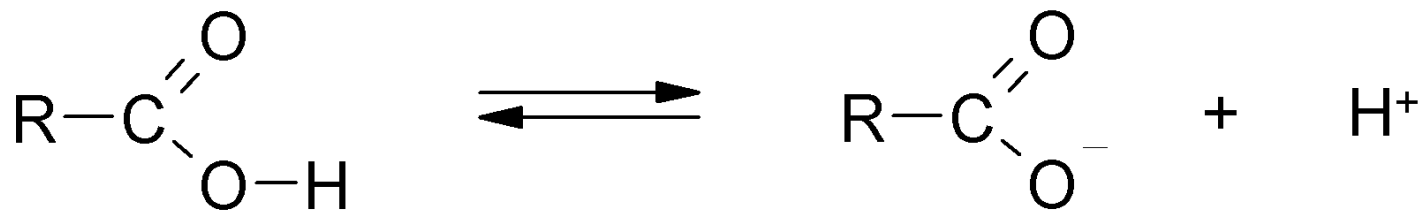
## I. Реакции диссоциации (в «ОН»-кислотном центре):



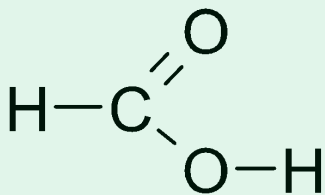
За счет р-π –сопряжения отрицательный заряд в ацилат-ионе делокализован между двумя атомами кислорода:



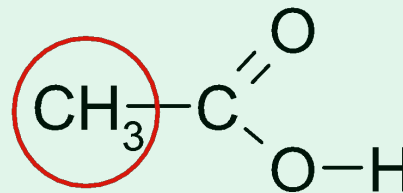
*Химические свойства*



$$K = \frac{[\text{RCOO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$



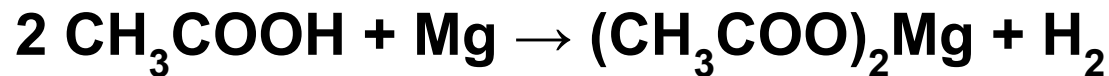
$$K = 2.14 \cdot 10^{-4}$$



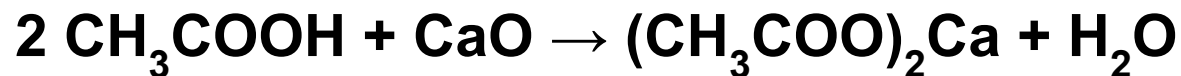
$$K = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

## II. Образование солей:

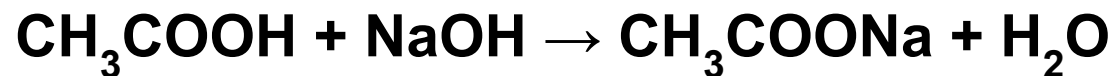
**а) С активными металлами:**



**б) С основными оксидами:**



**в) Со щелочами (реакция нейтрализации):**



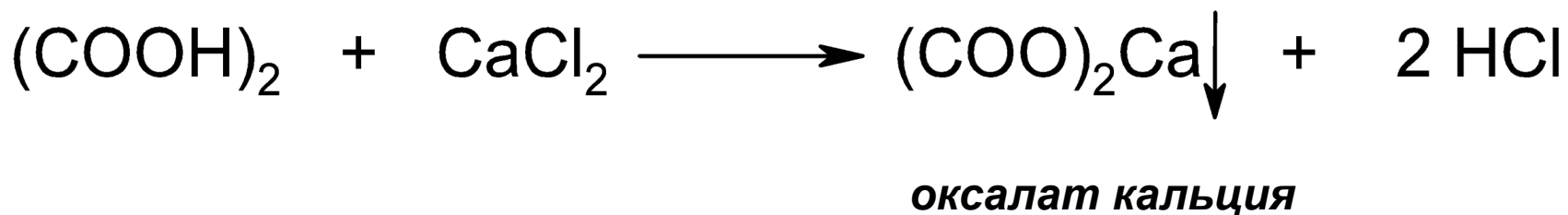
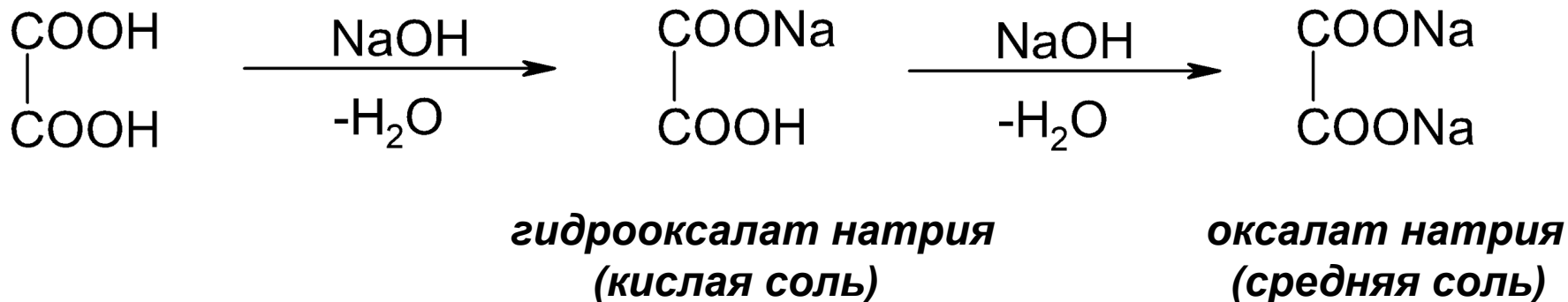
**г) С солями более слабых кислот:**



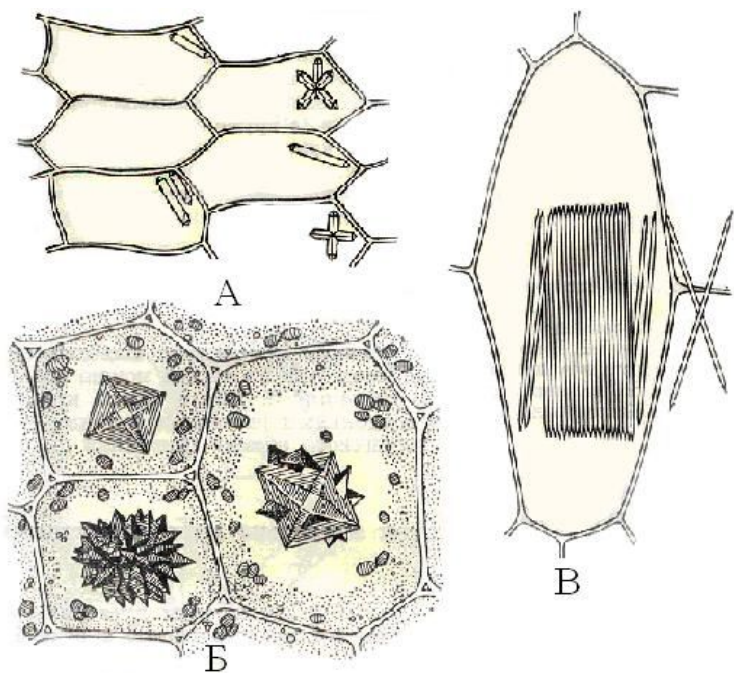
Эти реакции используются как качественные на карбоксильную группу (по выделению пузырьков  $\text{CO}_2$ ).

*Химические свойства*

**Образование солей дикарбоновыми кислотами:**

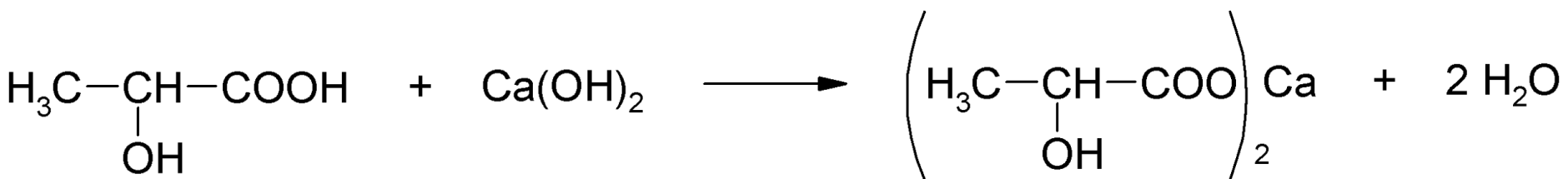


## *Химические свойства*



**Около 80% почечных камней образуется из оксалата кальция.**

## Образование солей гидроксикислотами:

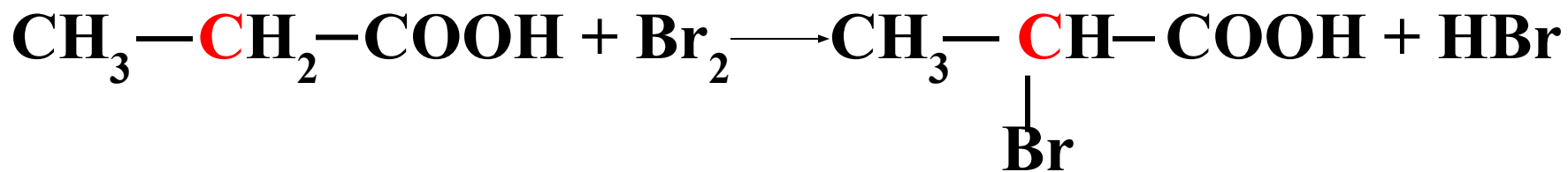


*молочная кислота*

*лактат кальция*

**Лактат кальция используется в медицине как кальциевый препарат.**

**III. Реакции галогенирования (в СН - кислотном центре):**



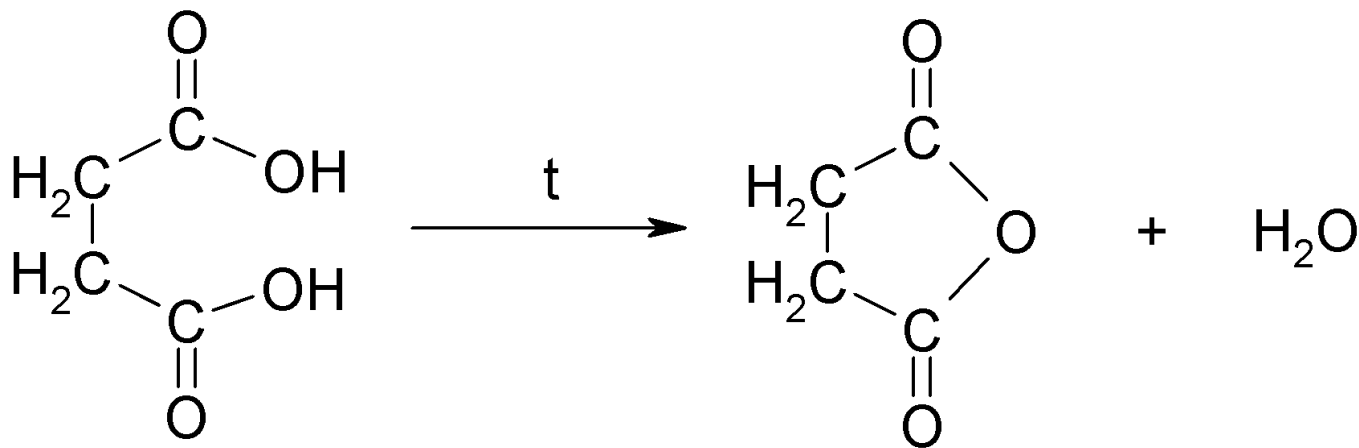
*пропионовая кислота*

*α- бромпропионовая кислота*



## **IV. Реакции декарбоксилирования**

**In vitro** реакции протекают при нагревании, **in vivo** с участием ферментов декарбоксилаз.

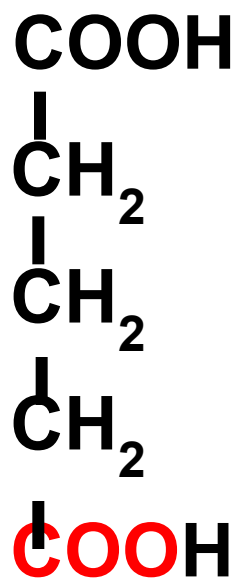


*янтарная кислота*

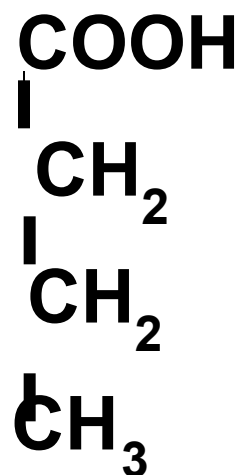
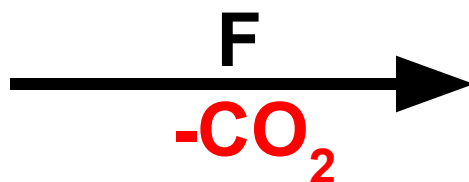
*ангидрид янтарной кислоты*

*Химические свойства*

**б) in vivo:**



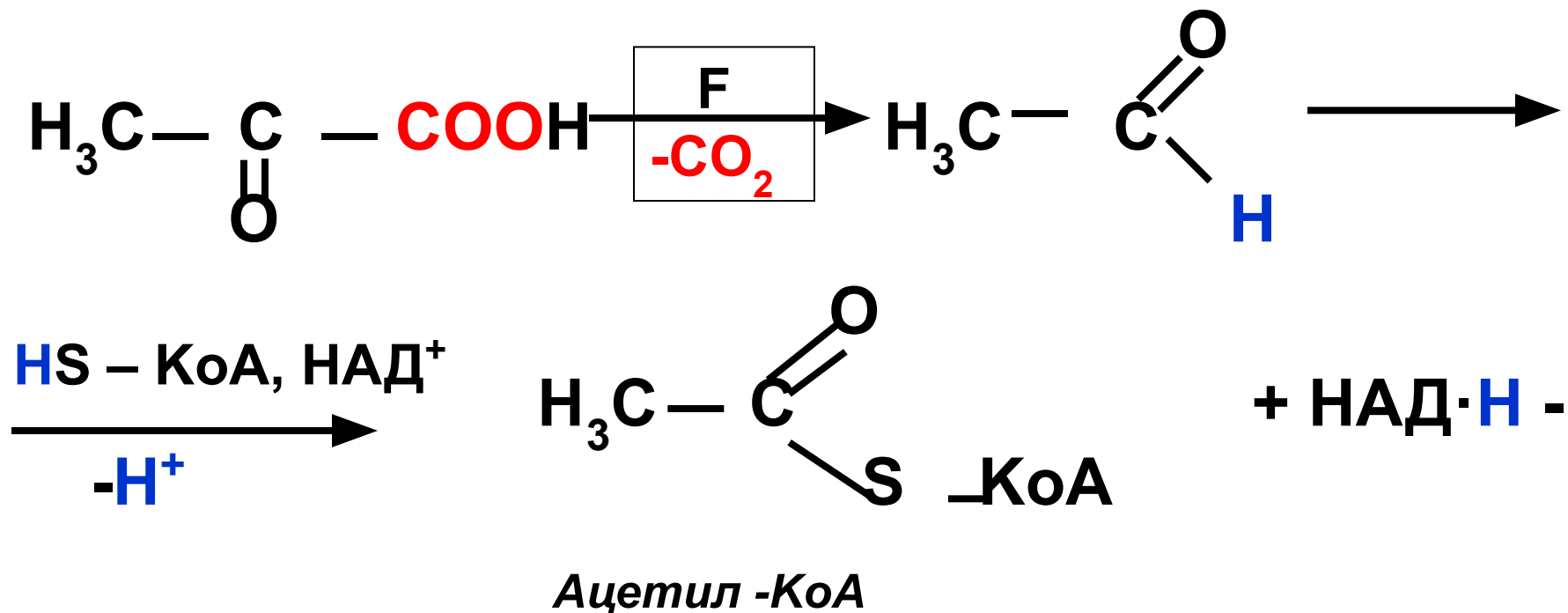
***глутаровая кислота***



***масляная кислота***

### с) Реакции окислительного декарбоксилирования

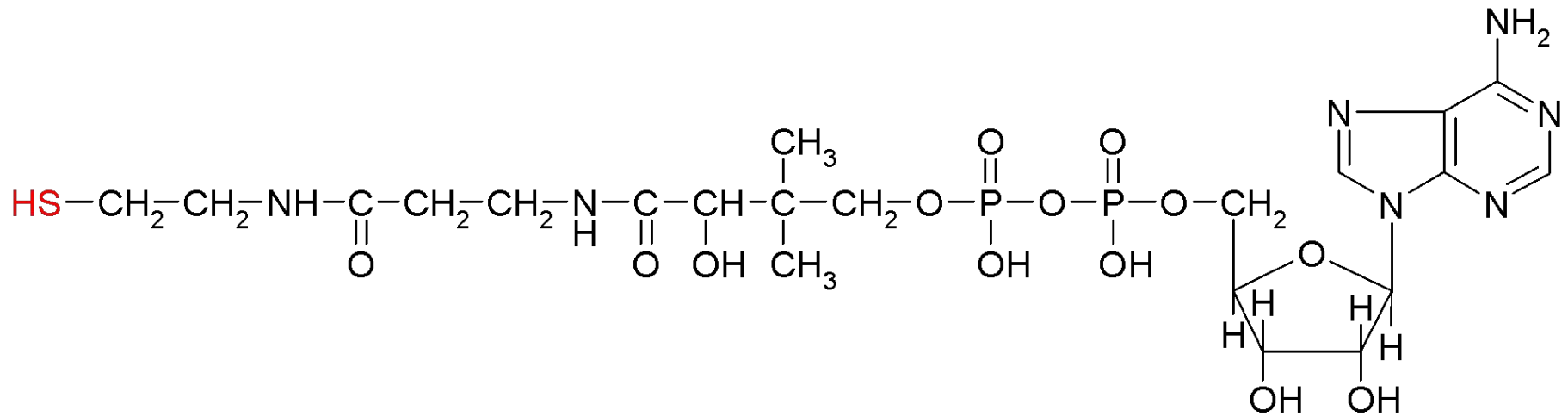
Пример: Превращение ПВК в митохондриях с участием декарбоксилазы (F), дегидрогеназы (НАД<sup>+</sup>) и кофермента А (HS – КоА).



Ацетилкофермент А вовлекается в цикл трикарбоновых кислот или цикл Кребса.

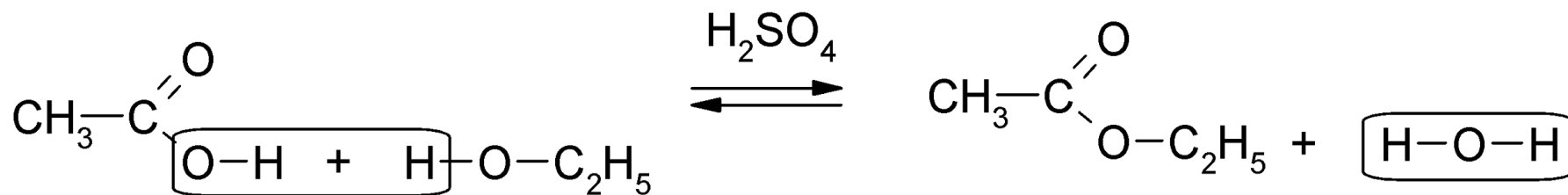
*Химические свойства*

**Структура Коэнзима А:**



## V. Реакции этерификации или нуклеофильного замещения ( $S_N$ ) у $sp^2$ -гибридизованного атома углерода

Пример:



*уксусная кислота*

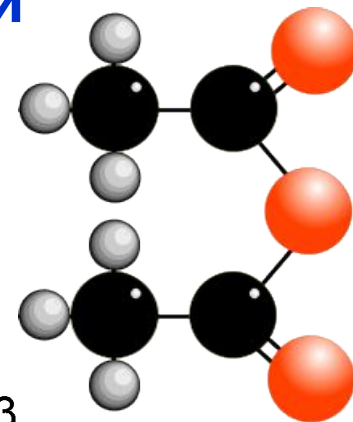
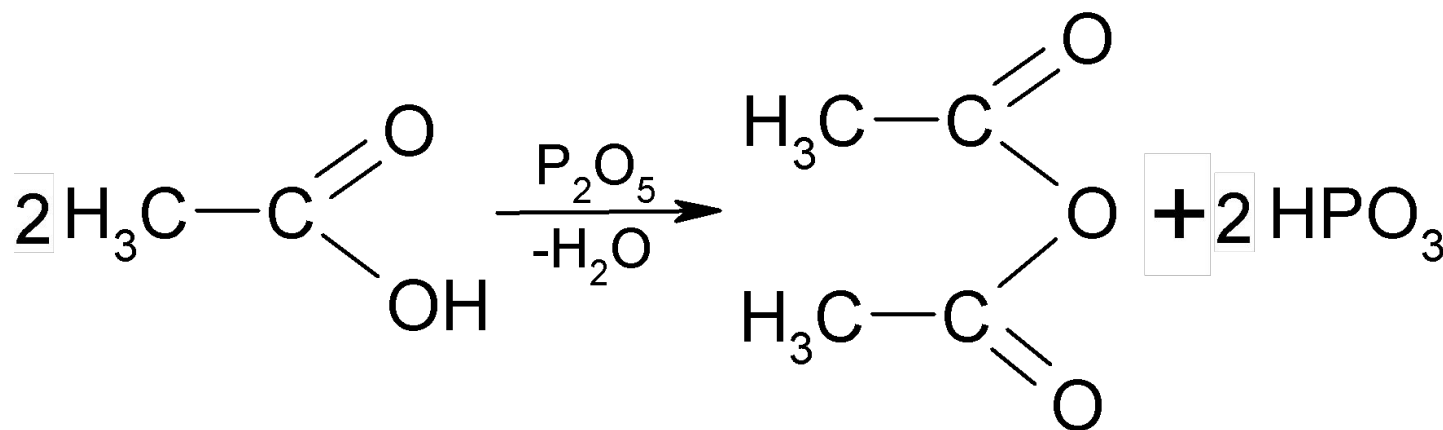
*этиловый спирт*

*этилацетат*

*вода*

**VI. Межмолекулярная дегидратация с образованием ангидридов (при пропускании паров кислот над водоотнимающими средствами**

**$P_2O_5$ ,  $H_2SO_{4\text{конц}}$ :**



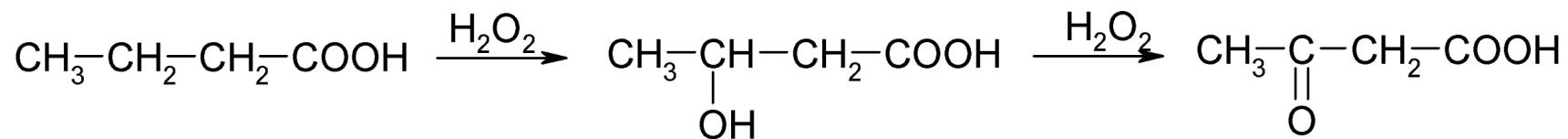
уксусный ангидрид

**“Ангидрид” (an – отрицающая частица, греч. idor – вода) означает “лишённый воды”.**

## VII. Окисление карбоновых кислот

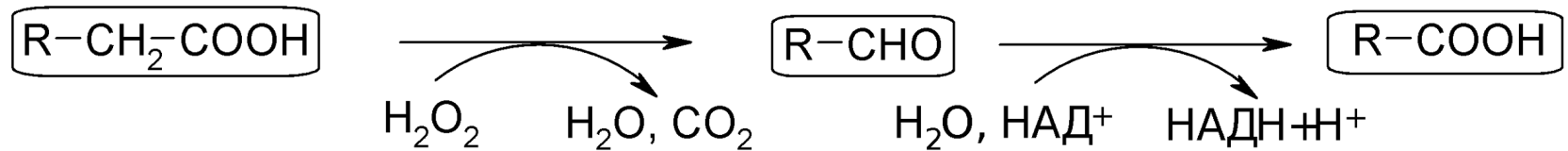
В организме карбоновые кислоты окисляются в основном за счёт т.н.  $\beta$ -окисления. Кроме того *in vivo* встречается также  $\alpha$ - и  $\omega$ -окисление.

*In vitro* некоторые аналогичные реакции  $\beta$ -окисления можно осуществить с помощью 3% перекиси водорода.



**Процесс  $\alpha$ -окисления идёт в пероксисомах. При нарушении этого процесса развивается синдром Рефсума, характеризующийся накоплением фитановой кислоты в мозге.**

***$\alpha$ -Окисление:***





## Окисление дикарбоновых кислот *in vivo*:

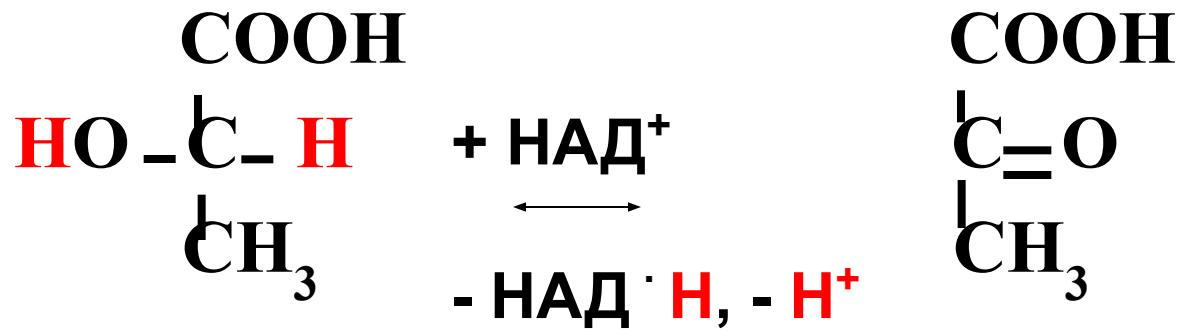


***янтарная кислота***

***фумаровая кислота***

## VII. Реакции окисления гидроксикислот

### а) Окисление молочной кислоты

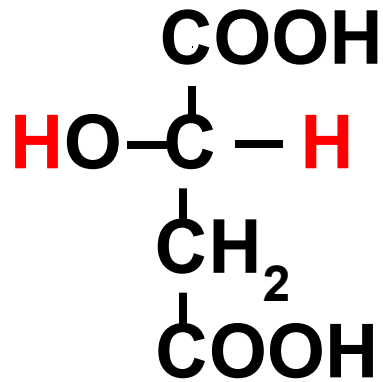


*молочная кислота*

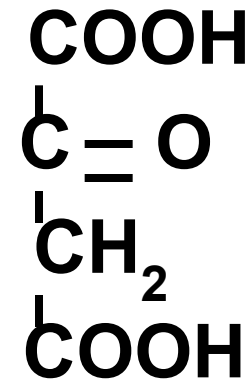
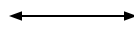
*пировиноградная кислота*



## б) Окисление яблочной кислоты

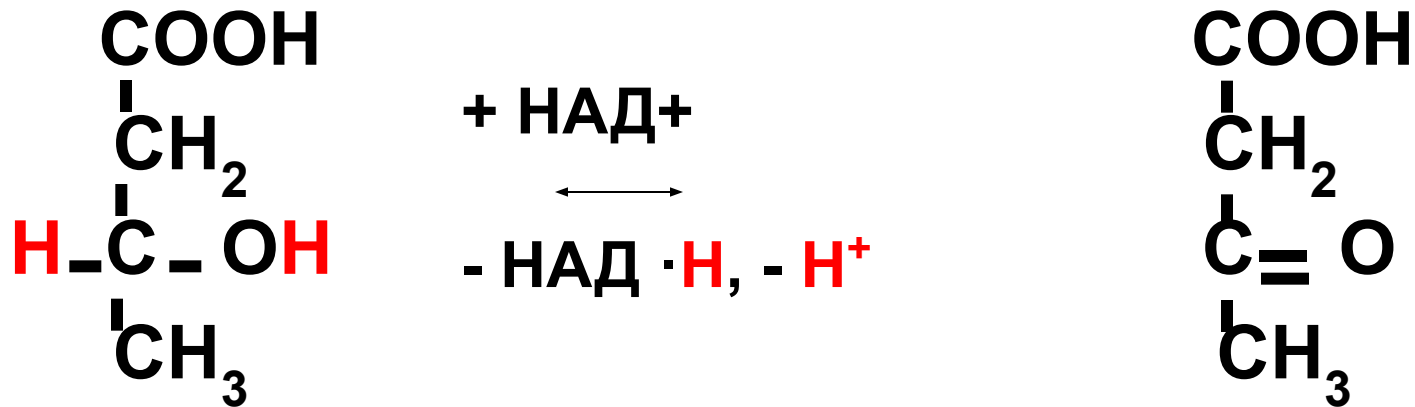


*яблочная кислота*



*щавелевоуксусная  
кислота*

## с) Окисление $\beta$ -гидроксимасляной кислоты

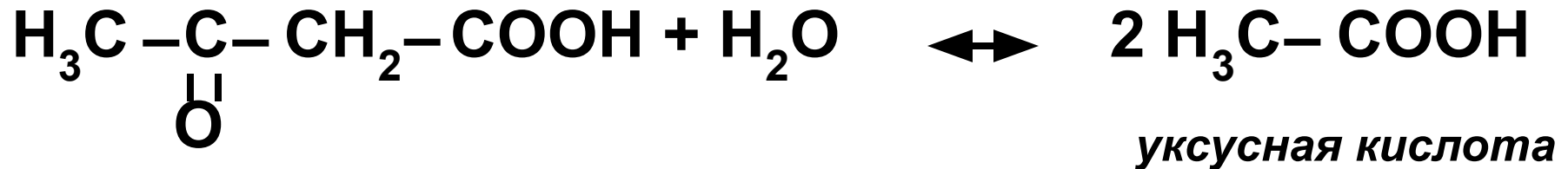


*$\beta$  –гидроксимасляная  
кислота*

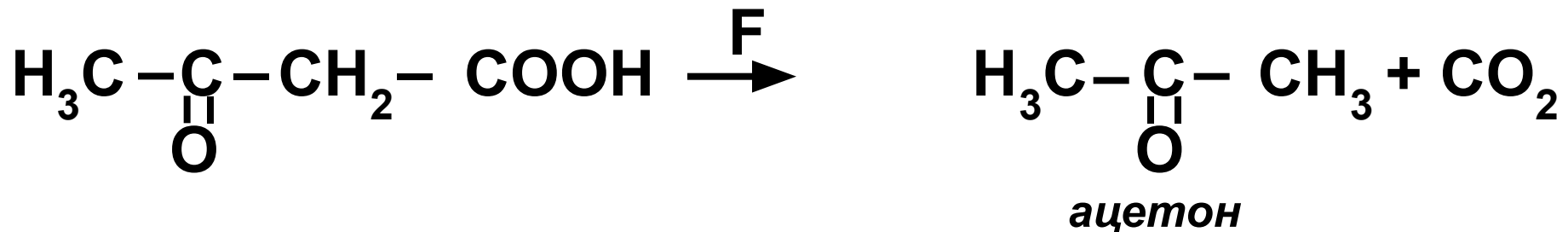
*ацетоуксусная кислота*

## *Химические свойства*

В норме ацетоуксусная кислота подвергается гидролитическому расщеплению с образованием двух молекул уксусной кислоты.

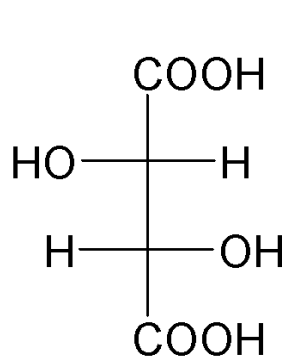


Уксусная кислота, вовлекаясь в обменные процессы, окисляется до конечных продуктов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При патологии (сахарном диабете) идет декарбоксилирование уксусной кислоты.

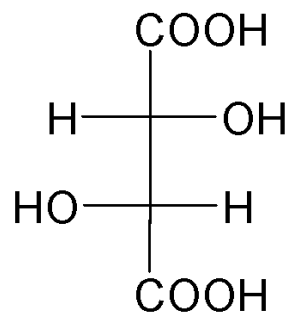


В крови больных накапливаются кетоновые тела:  
 $\beta$ -гидроксимасляная кислота, ацетоуксусная кислота, ацетон.

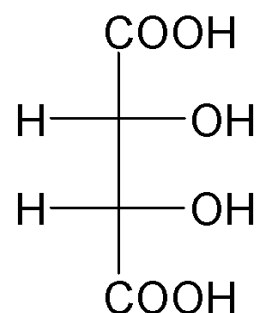
# Специфические свойства винной кислоты – образование хелатных комплексов с ионами металлов.



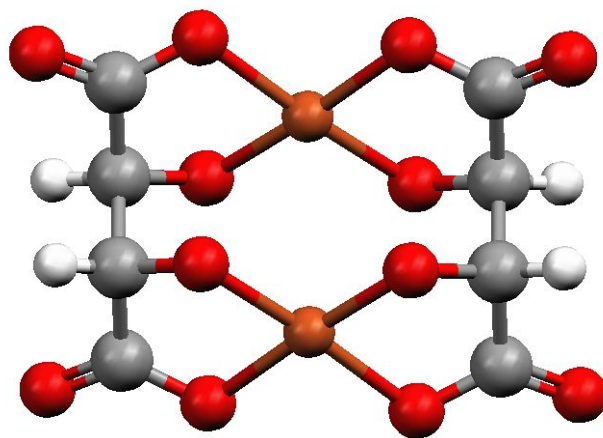
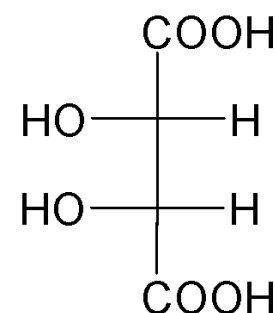
*L-винная кислота*



*D-винная кислота*



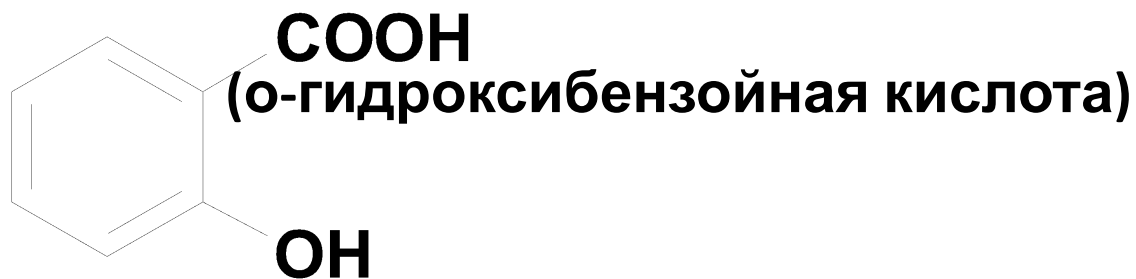
*мезовинная кислота*



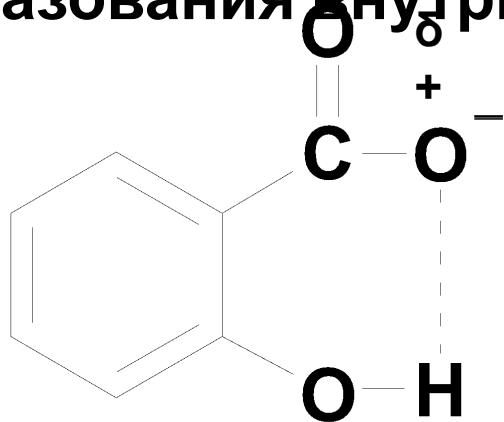
*Салициловая кислота, фарм. препараты на её основе*

## Салициловая кислота, фарм. препараты на её основе

Салициловая кислота:

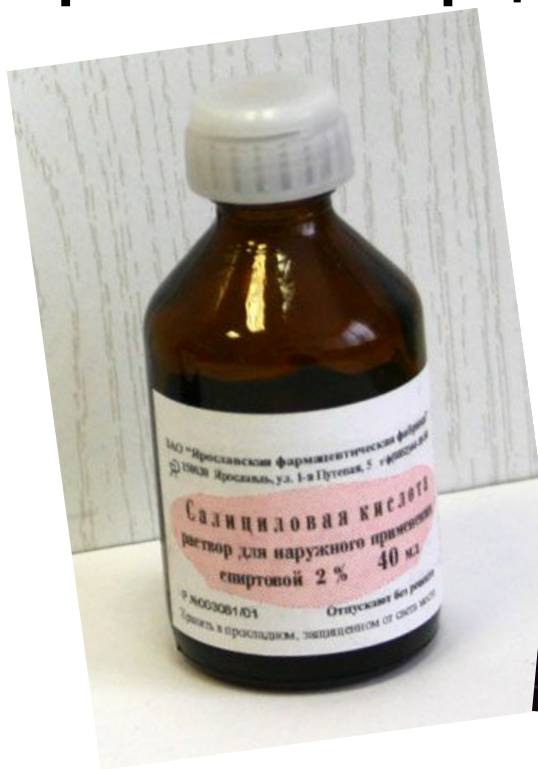


Обладает большей кислотностью, чем бензойная кислота, а также мета- и пара- изомеры. Это объясняется стабилизацией аниона за счет образования внутримолекулярной водородной связи:



*Салициловая кислота, фарм. препараты на её основе*

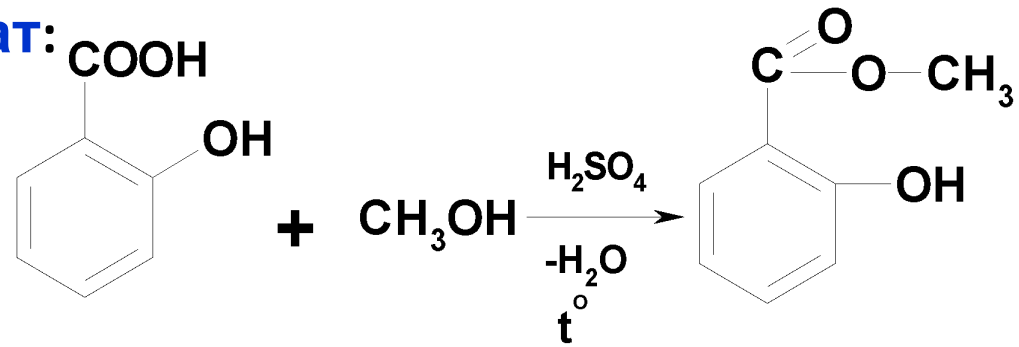
**Салициловая кислота применяется в медицине в виде спиртовых растворов и мазей как антисептическое лекарственное средство.**





Салициловая кислота, фарм. препараты на её основе

1) Метилсалицилат:

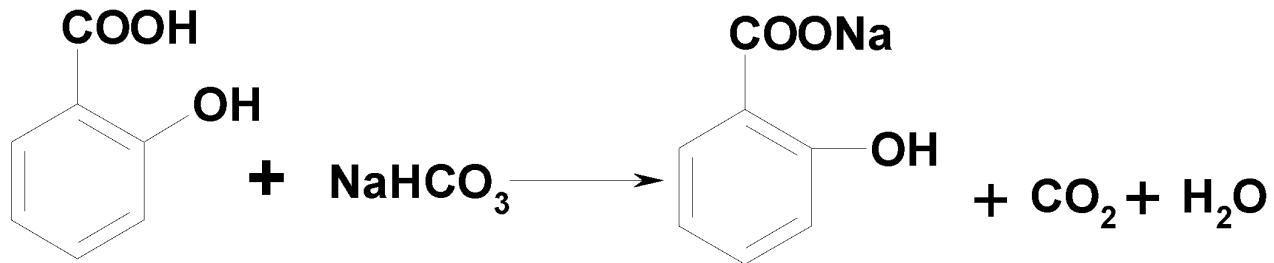


Используется как противовоспалительное, анальгетическое средство наружно (в виде мазей).



*Салициловая кислота, фарм. препараты на её основе*

## 2) Салицилат натрия:

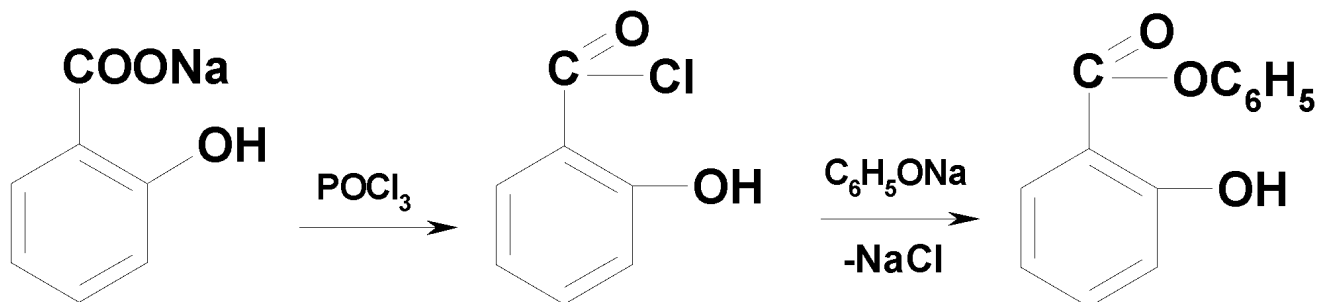


**Применяется в качестве анальгетического, противовоспалительного, жаропонижающего средства.**



Салициловая кислота, фарм. препараты на её основе

### 3) Фенилсалицилат:



*салицилат*

*хлорангидрид*

*фенилсалицилат*

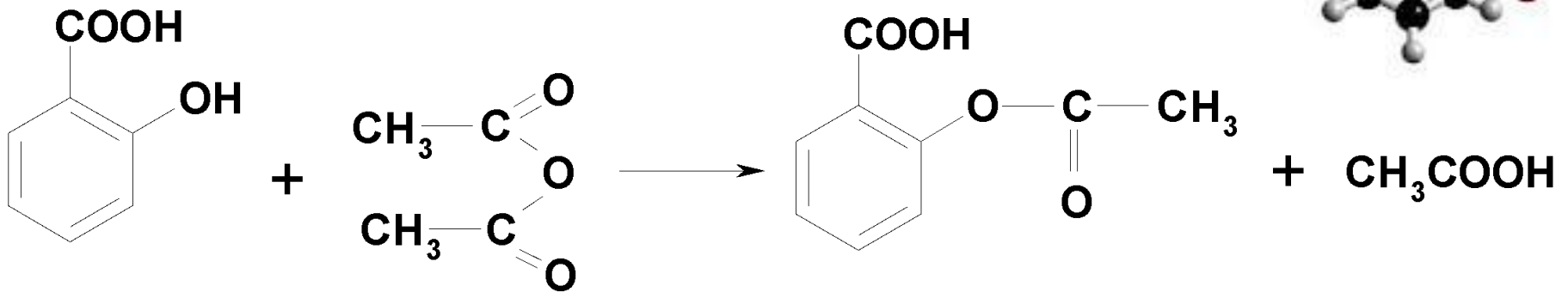
*натрия салициловой кислоты*

**Фенилсалицилат входит в состав фарм. препаратов.**



Салициловая кислота, фарм. препараты на её основе

## 4) Ацетилсалициловая кислота (аспирин)



Ацетилсалициловая кислота используется в качестве анальгетического, жаропонижающего средства.



*Салициловая кислота, фарм. препараты на её основе*

**Салициловая кислота и её производные со свободной гидроксильной группой дают с раствором хлорида железа (III) фиолетовое окрашивание, характерное для фенолов, что используется в качественном анализе.**



**СПАСИБО ЗА**

**ВАШЕ ВНИМАНИЕ!**