

ЗАНЯТИЕ №1

Тема: Химия биологически активных соединений. Карбоновые кислоты. Жиры

Учебно-целевые задачи: Изучить строение и химическое поведение карбоновых кислот и их производных. Изучить влияние заместителей на реакционные центры в молекуле.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных –**COOH**. Кислый вкус плодов и листьев многих растений обусловлен присутствием различных карбоновых кислот – веществами, в состав которых входит одна или несколько карбоксильных групп.

У древних греков представление о кислом вкусе связывалось, прежде всего, с уксусом – раствором уксусной кислоты, образующейся при скисании вина. Само слово «уксус», или, как говорили жители Эллады, «окис», означало «кислый». Получение уксуса при сухой перегонке – нагревании без доступа воздуха – древесины описано в сочинениях Иоганна Глаубера и Роберта Бойля. Однако природа этого вещества вплоть до XIX в. оставалась неизвестна. Лишь Якоб Берцелиус определил состав уксусной кислоты, а немецкий химик Адольф Вильгельм Герман Кольбе осуществил полный ее синтез из угля. Простейшую из карбоновых кислот – муравьиную кислоту HCOOH, впервые получил английский естествоиспытатель Джон Рей, нагревая муравьев в перегонной колбе. Муравьиная кислота обладает сильными бактерицидными свойствами. Поэтому ее водные растворы используют как пищевой консервант, а парами дезинфицируют тару для продовольственных товаров (в том числе винные бочки), уничтожают пчелиных клещей. Слабый водно-спиртовой раствор муравьиной кислоты (муравьиный спирт) применяют в медицине для растираний. В природе широко распространены и более сложные по составу кислоты. Такова, например, масляная кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, которая образуется при

прогоркании сливочного масла – это из-за нее испорченное масло так неприятно пахнет и горчит. Она обуславливает и запах пота. Родственная ей капроновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ входит в состав козьего масла. В корнях растения валерианы содержится некоторое количество изовалериановой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ – ее можно выделить, обработав высушенные корни растения перегретым водяным паром.

Высшие кислоты, например стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ и пальмитиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, впервые выделенная из пальмового масла, представляют собой бесцветные твердые вещества, не растворимые в воде. Долгое время основным их источником были природные жиры, например свиное сало или говяжий жир. Сейчас эти кислоты получают и синтетически – каталитическим окислением углеводородов нефти. Практическое значение имеют главным образом натриевые соли этих кислот – стеарат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, и пальмитат натрия – $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$: они являются основными компонентами мыла.

В щавеле, а также в ревене, кислице, шпинате содержится щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Эта простейшая двухосновная кислота – продукт распада некоторых аминокислот, например глицина. При нарушениях обмена веществ (в частности при недостатке витамина B_{12}) в организме человека откладывается ее малорастворимая соль – оксалат кальция, это и есть так называемое оксалатное отложение солей. Янтарная кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ впервые была выделена алхимиками. Еще Агрикола наблюдал при прокаливании янтаря образование похожего на соль белого налета янтарной кислоты (лат. *sal succini volatile* – «летучая янтарная соль»).

§ 1 Классификация карбоновых кислот

Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам: по числу карбоксильных групп различают одно-, двух-, трех- и полиосновные карбоновые кислоты. Число карбоксильных групп определяет **основность** кислот.

В зависимости от строения углеводородного радикала карбоновые кислоты могут быть **алифатическими** (насыщенные и ненасыщенные), **алициклические** и **ароматические** (карбоциклические и гетероциклические).

Общая формула предельных одноосновных кислот: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$).

1. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

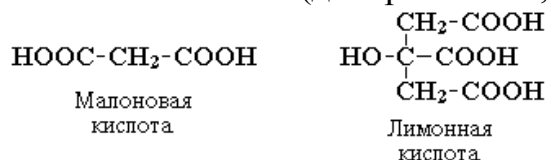
○ одноосновные (монокарбоновые)

Например:

$\text{H}-\text{COOH}$
Муравьиная
кислота

CH_3-COOH
Уксусная
кислота

- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



2. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);
- непредельные ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$);
- ароматические ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$).

§ 2 Номенклатура карбоновых кислот

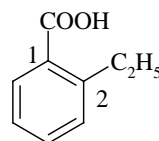
Для составления названий карбоновых кислот применяются различные виды номенклатуры. Используются названия, составленные по номенклатуре ИЮПАК, рационально-функциональная номенклатура, но наиболее распространены тривиальные названия, сложившиеся исторически. Многие из них связаны с наименованием продуктов, из которых они первоначально были выделены или в которых были обнаружены. Например, муравьиную кислоту получили из муравьев, уксусную – из укуса. По номенклатуре ИЮПАК к названию предельного углеводорода, соответствующего главной углеродной цепи, включая углерод карбоксила, добавляется окончание **–овая кислота**. Так, например, муравьиная кислота – метановая кислота, уксусная – этановая, пропионовая – пропановая и т. д. Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают от карбоксильной группы.

Таблица 1

Основные карбоновые кислоты

Название			Формула кислоты
кислоты		её соли (эфиры)	
муравьиная	метановая	формиат	НСООН
уксусная	этановая	ацетат	CH ₃ COOH
пропионовая	пропановая	пропионат	CH ₃ CH ₂ COOH
масляная	бутановая	бутират	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
валериановая	пентановая	валерат	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH
капроновая	гексановая	гексанат	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH
каприловая	октановая	октаноат	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
каприновая	декановая	деканат	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
акриловая	пропеновая	акрилат	CH ₂ =CH-COOH
бензойная	бензойная	бензоат	C ₆ H ₅ COOH
щавелевая	этандиовая	оксалат	HOOC-COOH
пальмитиновая	гексадекановая	пальмитат	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
стеариновая	октадекановая	стеарат	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH

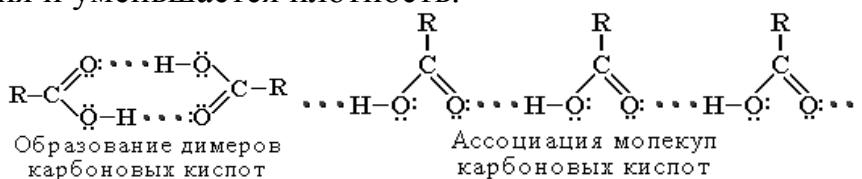
Названия ароматических кислот производят от бензойной кислоты, например:



2-этилбензойная кислота

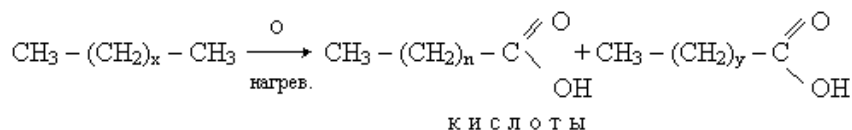
§ 3 Физические свойства карбоновых кислот

Первые три кислоты гомологического ряда (муравьиная, уксусная, пропионовая) – жидкости, хорошо растворимые в воде вследствие образования водородных связей. С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается. Следующие представители – маслянистые жидкости, слабо растворимые в воде. Все жидкие кислоты отличаются своеобразными запахами. Кислоты, начиная с каприновой C₉H₁₉COOH, – твердые вещества, нерастворимые в воде, но растворимые в спирте, эфире. Высокомолекулярные твердые кислоты запаха не имеют. С увеличением молекулярной массы кислот повышается их температура кипения и уменьшается плотность.

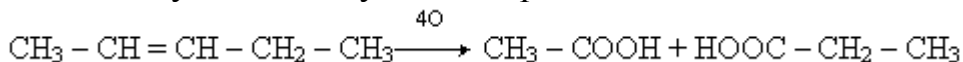


§ 4 Способы получения карбоновых кислот

1. Окисление предельных и непредельных углеводородов. В промышленности при каталитическом окислении и невысокой температуре из высокомолекулярных углеводородов нефти получают высшие жирные кислоты:

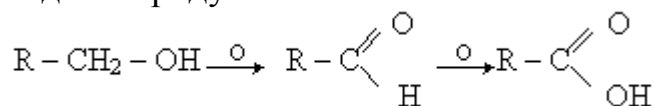


Кислоты могут быть получены энергичным окислением алкенов:

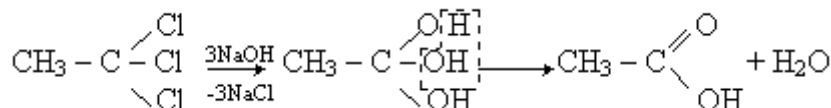


Как видно из уравнений реакций, при окислении углеводородов образуется смесь кислот с разным числом атомов углерода в молекуле.

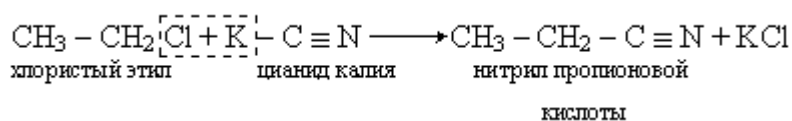
2. Окисление первичных спиртов и альдегидов. Карбоновые кислоты, получаемые этим способом, содержат то же число атомов углерода, что и исходные продукты:



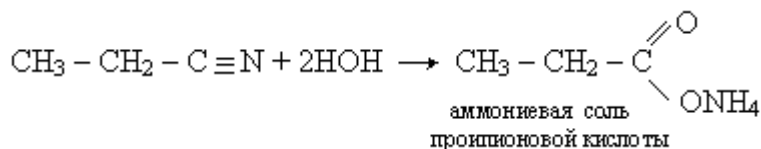
3. Гидролиз тригалогенопроизводных. При нагревании галогенопроизводных, содержащих три атома галогена при одном из крайних атомов углерода, с раствором щелочи вначале образуется неустойчивая форма трехатомного спирта (три гидроксильные группы при одном атоме углерода), которая сразу отщепляет воду и превращается в кислоту:



4. Гидролиз нитрилов. Нитрилы – производные кислоты, содержащие вместо карбоксила остаток синильной кислоты – нитрильную группу $-\text{C}\equiv\text{N}$. Их получают взаимодействием моногалогенопроизводных с цианидом калия (так называемый нитрильный синтез):



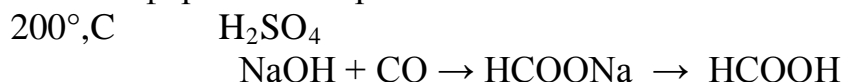
Далее нитрилы подвергают гидролизу (омылению) в присутствии минеральных кислот или щелочей. При этом азот превращается в аммиак и с образовавшейся кислотой дает соль аммония:



При нитрильном способе образуется кислота, содержащая на один атом углерода больше, чем в исходном моногалогенопроизводном соединении.

5. Для отдельных кислот существуют специфические способы получения:

Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода с порошкообразным оксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



Уксусную кислоту получают в промышленных масштабах каталитическим окислением кислорода воздуха:

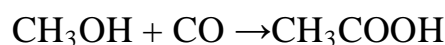


6. Взаимодействие реагента Гриньяра с CO_2

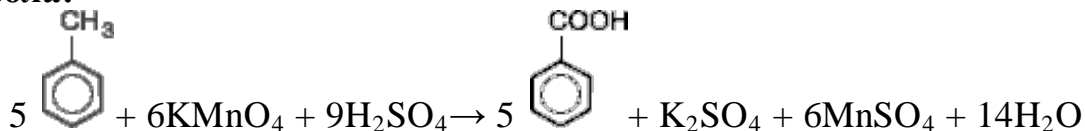
H_2O



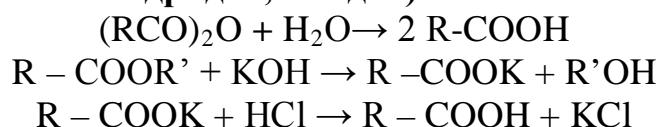
7. Нагреванием смеси оксида углерода (II) и метанола на катализаторе под давлением



8. Ароматические кислоты синтезируют окислением гомологов бензола:



9. Гидролиз функциональных производных (сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов).

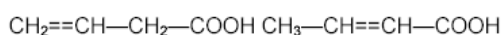


§ 5 Изомерия карбоновых кислот

В гомологическом ряду карбоновых кислот возможно наличие следующих видов изомерии:

1. Изомерия углеводородной цепи. Этот вид изомерии начинается с бутановой кислоты ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$), которая существует в виде двух изомеров: масляной кислоты и изомасляной (2-метилпропановой) кислоты.

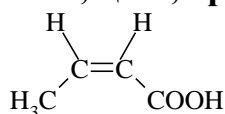
2. Изомерия положения кратной связи. Характерна для непредельных карбоновых кислот:



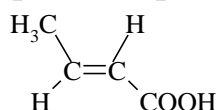
Бутен-3-овая кислота Бутен-2-овая кислота

(винилуксусная кислота) (кротоновая кислота)

3. Геометрическая, цис-, транс- изомерия, например:



цис-бутен-2-овая кислота

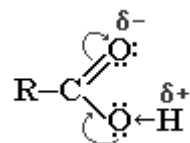


транс-бутен-2-овая кислота

4. Межклассовая изомерия. Класс карбоновых кислот по составу изомерен сложным эфирам карбоновых кислот. Например, для масляной кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) изомерен метиловый эфир пропановой кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$) и этиловый эфир уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$).

§ 6 Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа представляет собой p, π – сопряженную систему, возникающую в результате взаимодействия p -орбитали атома кислорода гидроксильной группы с p -орбиталью атома углерода карбоксильной группы:



В карбоновых кислотах атом кислорода карбонильной группы смещает к себе электронную плотность от атомов кислорода гидроксильной группы, увеличивая полярность связи в группе $\text{O}-\text{H}$, а следовательно, легкость отрыва атома водорода.

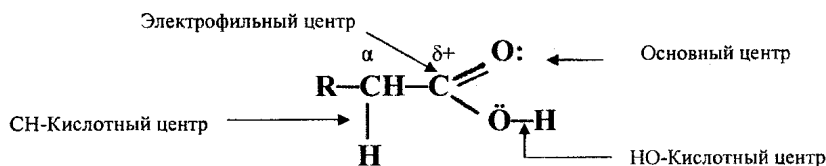
В карбоновых кислотах можно выделить несколько реакционных центров:

–**ОН – кислотный центр**, за счет которого карбоновые кислоты проявляют кислотные свойства в реакциях с основаниями;

–**электрофильный центр** – атом углерода карбоксильной группы, при участии которого карбоновые кислоты и их функциональные производные вступают в реакции нуклеофильного замещения;

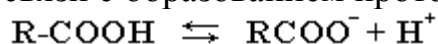
–**основный центр** – оксогруппа с неподеленной парой электронов, которая протонируется на стадии катализа в реакциях нуклеофильного замещения, чем активирует электрофильный центр молекулы;

–**СН- кислотный центр** – возникающий у α – атома углерода за счет индуктивного эффекта карбоксильной группы.

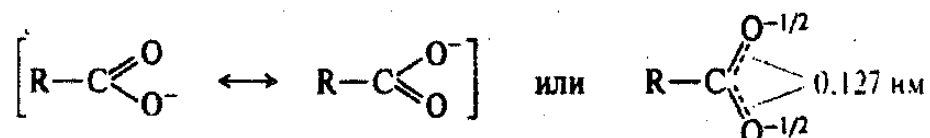


§ 7 Химические свойства

7.1 Кислотные свойства. Диссоциация кислот. Карбоновые кислоты, вследствие большой полярности и поляризуемости связи $\text{O}-\text{H}$, проявляют кислотные свойства. В водных растворах происходит диссоциация этой связи с образованием протона и аниона (карбоксилат-аниона):



Степень диссоциации карбоновых кислот различна. Самой сильной кислотой является муравьиная, в которой карбоксил не связан с радикалом. Степень диссоциации органических кислот по сравнению с неорганическими значительно меньшая. Поэтому они являются слабыми кислотами, но обладают более сильными кислотными свойствами, чем спирты и фенолы. Это объясняется влиянием карбонильной группы. Анион карбоксильной группы более стабилен, чем алкокси-анион, за счет сопряжения. В карбоксилат-анионе происходит полная делокализация π -электронной плотности, вследствие чего отрицательный заряд распределен поровну между двумя атомами кислорода:



На кислотные свойства карбоновых кислот оказывает влияние строение органического радикала. **Электроноакцепторные заместители** оттягивают электронную плотность на себя, способствуя повышению частичного положительного заряда на атоме углерода, и **усиливают** кислотные свойства карбоновых кислот. **Электронодонорные заместители** – **ослабляют** кислотные свойства карбоновых кислот, т.к. снижают заряд на карбоксильном атоме углерода. Например, в предложенном ряду понижение кислотных свойств происходит следующем порядке:

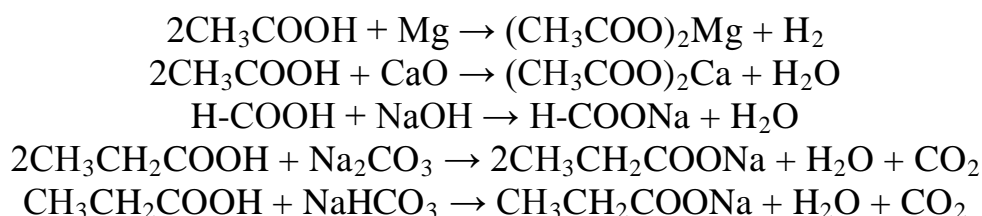


Органические кислоты, так же как и неорганические, дают характерные реакции на индикаторы.

Константы диссоциации карбоновых кислот

Формула кислоты	Ка (при 25°C)
НСООН	$1,77 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	$K_1=5,9 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	$3,46 \cdot 10^{-7}$

2.Образование солей. Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями, солями слабых кислот.



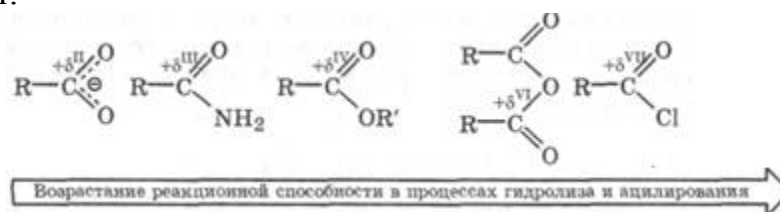
Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 и т.д.) и поэтому вытесняются ими из солей.

7.2 Реакции нуклеофильного замещения. Образование функциональных производных карбоновых кислот. Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют **функциональные производные**, т.е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе. Одной из важнейших групп реакций, характерных для карбоновых кислот, являются реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома углерода карбоксильной группы. В результате этих реакций гидроксильная группа замещается на другой нуклеофил. По отношению к нуклеофилу эти реакции могут рассматриваться как реакции ацилирования, поскольку сопровождаются введением в молекулу нуклеофила ацильной группы R-CO- . Важнейшими ацильными группами являются HCO- формил, $\text{CH}_3\text{CO-}$ ацетил, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-}$ бензоил.

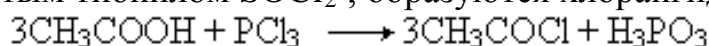
Функциональные производные, подобно карбоновым кислотам, также способны вступать в реакции ацилирования, что приводит к образованию других функциональных производных карбоновых кислот.

Ацилирующая способность функциональных производных зависит от природы нуклеофила и стабильности уходящей группы (чем стабильнее анион, тем выше реакционная способность функционального производного).

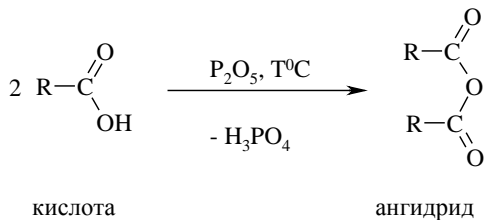
Наибольшей ацилирующей активностью обладают галогенангидриды и ангидриды, т. к. их ацильные остатки соединены со стабильными уходящими группами – галогенид -ионами и анионами карбоновых кислот. Сложные эфиры и амиды проявляют более низкую ацилирующую способность, потому что алкоксид - и амид -ионы не являются стабильными:



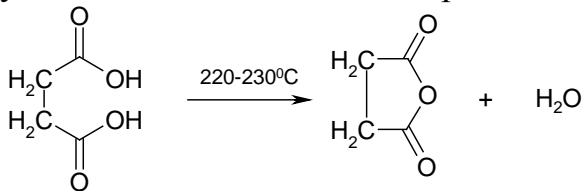
1. Образование галогенангидридов. При взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора (III) и (V), с фосфорилхлоридом POCl_3 , с хлористым тионилем SOCl_2 , образуются хлорангидриды кислот:



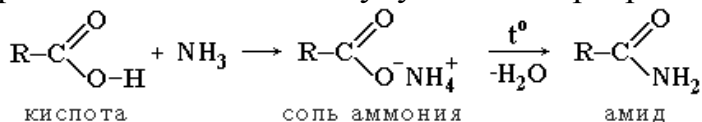
1. Ангидриды. Под действием сильных водоотнимающих средств, например, оксида фосфора (V), карбоновые кислоты превращаются в ангидриды:



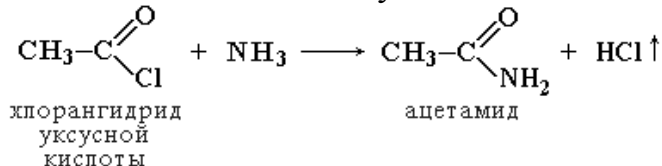
Ангидриды некоторых дикарбоновых кислот могут образовываться при нагревании и в отсутствие водоотнимающих средств:



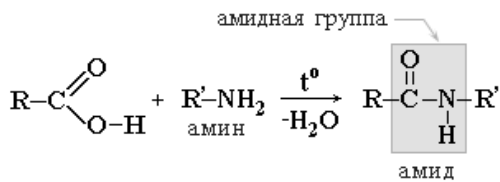
3. Образование амидов. Карбоновые кислоты, реагируя с первичными аминами ($R-NH_2$) или вторичными (R_2NH), вначале образуют аммониевые соли, которые при нагревании выше их температуры плавления внутримолекулярно отщепляют молекулу воды и превращаются в амиды:



Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды:

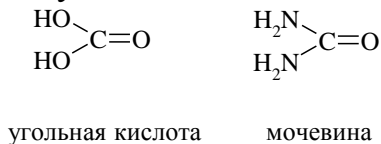


Амиды образуются также при взаимодействии карбоновых кислот (их галогенангидридов или ангидридов) с органическими производными аммиака (аминами):



Амиды являются одними из самых устойчивых к гидролизу функциональных производных карбоновых кислот, благодаря чему широко распространены в природе.

К амидам кислот относится мочеви́на. Это конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных. Образуется при распаде белков и выделяется вместе с мочой. Мочевину можно рассматривать как полный амид угольной кислоты:



Мочевина, или карбамид, – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Впервые была получена немецким ученым Велером в 1828г. из цианата аммония:

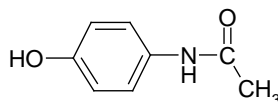


Это первое органическое соединение, полученное синтетическим путем. В промышленности мочевины получают из окиси углерод (IV) и аммиака при нагревании (150°) и высоком давлении:

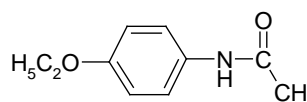


Мочевина – ценное высококонцентрированное азотное удобрение (46,6% азота), широко используется в сельском хозяйстве. Как источник азота, ее добавляют в корм животным. Применяется также как исходное вещество для получения мочевиноформальдегидных смол и лекарственных веществ (люминала, веронала и др.)

Амиды играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из α-аминокислот с участием амидных групп – пептидных связей. Многие амиды применяются в качестве лекарственных средств:

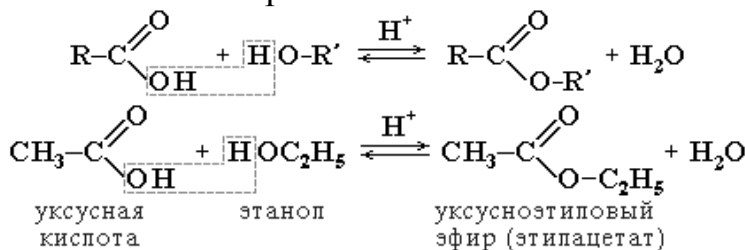


парацетамол

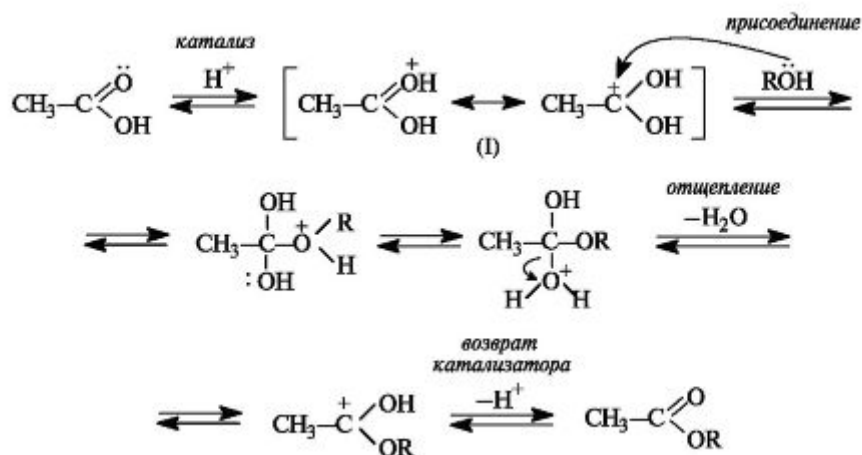


фенацетин

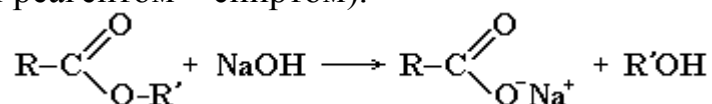
- 4. Сложные эфиры.** Сложные эфиры могут быть получены при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (*реакция этерификации*). Катализаторами являются минеральные кислоты.



Механизм этой реакции можно объяснить следующим образом: спирты – слабые нуклеофилы, поэтому необходим кислотный катализ (для протонирования карбонильного атома кислорода.). Гидроксильная группа не присоединяет протон, т.к. неподеленная пара электронов ее атома кислорода находится в сопряжении с карбонильной группой. Образовавшийся карбокатион (I) обладает более сильными электрофильными свойствами, чем исходная карбоновая кислота, и поэтому может присоединить даже такой слабый нуклеофил, как молекулу спирта. В образовавшемся катионе (II) происходит перенос протона к одной из гидроксильных групп, при этом формируется стабильная уходящая группа – молекула воды. После отщепления воды от оксониевого иона (III) возврата катализатора образуется сложный эфир:



Данная реакция обратима. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют **гидролизом** сложного эфира. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион RCOO^- не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом – спиртом).



Эта реакция называется **омылением** сложного эфира.

Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов имеют приятный запах цветов, ягод и фруктов. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов – основа природных восков. Например, пчелиный воск содержит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат). Этилформиат HCOOC_2H_5 и этилацетат $\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ используются как растворители целлюлозных лаков (на основе нитроцеллюлозы и ацетилцеллюлозы). Сложные эфиры на основе низших спиртов и кислот используют в пищевой промышленности при создании фруктовых эссенций, а сложные эфиры на основе ароматических спиртов – в парфюмерной промышленности.

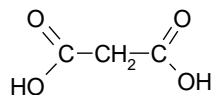
Таблица 4

Некоторые сложные эфиры, обладающие фруктовым или цветочным ароматом (фрагменты исходных спиртов в формуле соединения и в названии выделены жирным шрифтом)

Формула сложного эфира	Название	Аромат
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	Бутилацетат	грушевый
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$	Метиловый эфир масляной кислоты	яблочный
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этиловый эфир масляной кислоты	ананасовый
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этиловый эфир изовалериановой кислоты	малиновый

$C_4H_9COOC_5H_{11}$	Изоамиловый эфир изовалериановой кислоты	банановый
$CH_3COOCH_2C_6H_5$	Бензилацетат	жасминовый
$C_6H_5COOCH_2C_6H_5$	Бензилбензоат	цветочный

Дикарбоновые кислоты также способны к образованию эфиров по карбоксильной группе. Наибольший интерес в химическом отношении представляет малоновая кислота.

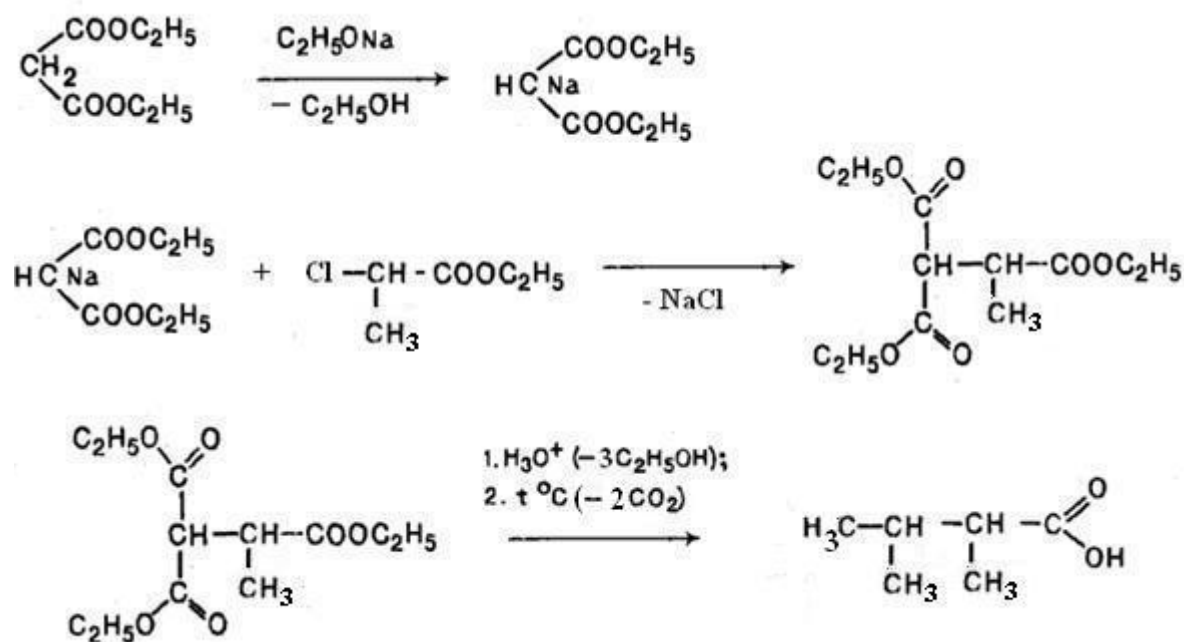


α -Водородные атомы метиленовой группы которой очень подвижны за счет взаимного влияния двух карбонильных групп. Поэтому в данном соединении возникает возможность замещения водородных атомов α -атома углерода.

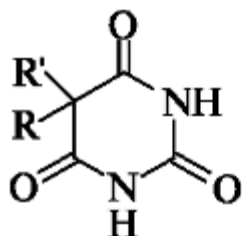
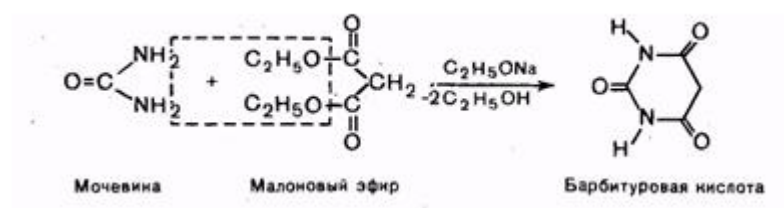
Эта особенность легла в основу многочисленных синтезов, в общем случае протекающих по схеме:



Из малонового эфира также синтезируют дикарбоновые кислоты и барбитуровую кислоту:



Производные барбитуровой кислоты (барбитураты) используются в качестве снотворных лекарственных препаратов

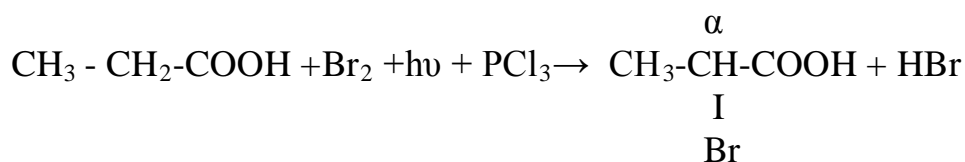


барбитал ($R = R' = \text{C}_2\text{H}_5$)

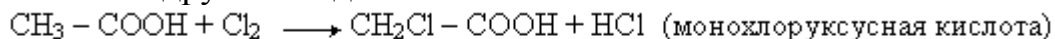
фенобарбитал ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$)

7.3 Реакции галогенирования С-Н кислотного центра радикала

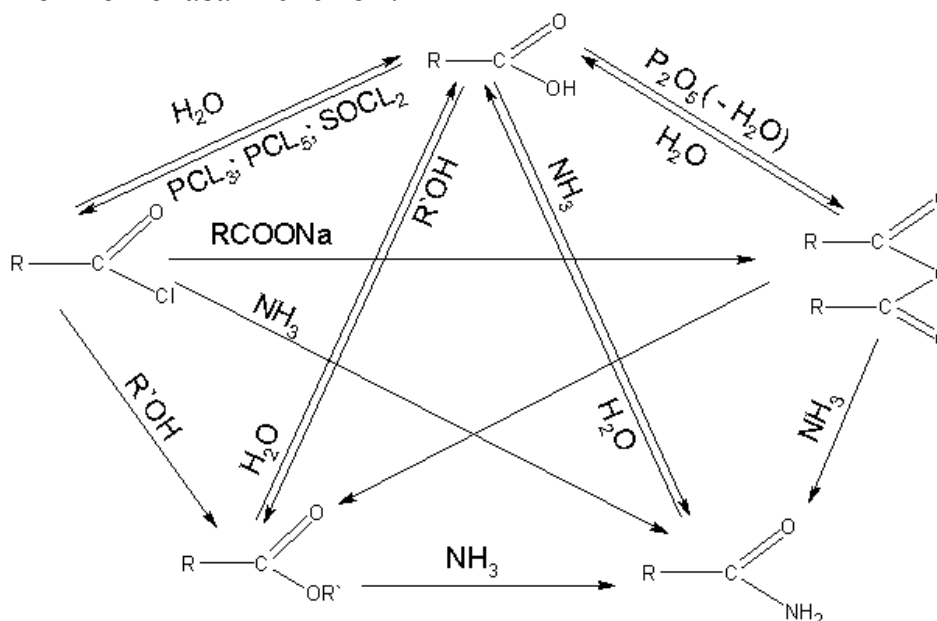
Электроноакцепторный центр карбоксильной группы повышает подвижность атомов водорода, связанных с α -углеродным атомом, и склонность этого атома углерода к окислительно-восстановительным превращениям. В результате галогенирования карбоновых кислот атомы галогена входят в α положение



Галогенозамещенные кислоты – более сильные кислоты, чем исходные. Например, трихлоруксусная кислота примерно в 10 тыс. раз сильнее уксусной. Они используются для получения оксикислот, аминокислот и других соединений.

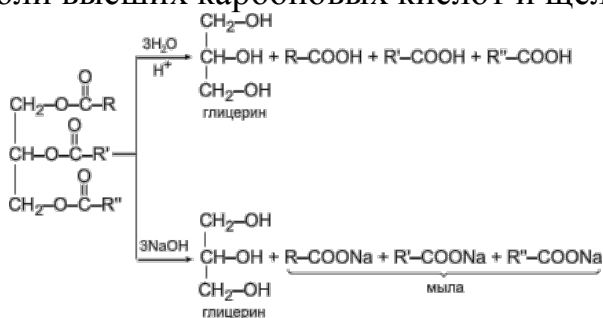


Гидролиз всех функциональных производных карбоновых кислот (ангидридов, хлорангидридов, сложных эфиров и др.) приводит в кислой среде к исходным карбоновым кислотам, а в щелочной среде – к их солям. Реакционную способность функциональных производных карбоновых кислот можно показать схемой:



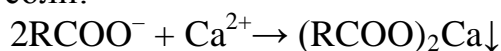
§ 8 Жиры

Жиры вместе с углеводами и белками составляют набор необходимых для питания пищевых продуктов, они входят в состав всех растительных и животных клеток, кроме того, накапливаясь в организме, играют роль энергетического запаса. Из-за низкой теплопроводности жировой слой хорошо предохраняет животных (в особенности, морских – китов или моржей) от переохлаждения. Главной составной частью растительных и животных жиров являются сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот (предельных – $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ пальмитиновой, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеариновой; непредельных: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеиновой; $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – линолевой; $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – линоленовой).



Натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также **омылением**.

Все загрязнения гидрофобны, вода их плохо смачивает, поэтому стирать в чистой воде малоэффективно. Молекула кислотного остатка состоит из двух частей: радикала R, который выталкивается водой, и группы --COO^- , которая полярна, гидрофильна и легко прилипает к частицам загрязнения. В мыльном растворе вода, выталкивая из своей среды углеводородные радикалы, удаляет вместе с ними и группу --COO^- , которая адсорбирована на поверхности загрязняющей частицы, и тем самым загрязнение удаляется вместе с кислотным остатком. Обычное мыло плохо стирает в жёсткой воде и совсем не стирает в морской воде, так как содержащиеся в ней ионы кальция и магния дают с высшими кислотами нерастворимые в воде соли:



В современных моющих средствах часто используют натриевые соли высших алкилсульфокислот, которые не связываются ионами Ca в нерастворимые соли.

Животные и растительные жиры представляют собой сырьё для получения высших карбоновых кислот, моющих средств и глицерина, используемого в косметической промышленности и как компонент различных смазок.

Липиды – называют сложную смесь органических соединений с близкими физико-химическими свойствами, которые содержатся в растениях, животных и микроорганизмах. Их общими признаками являются: нерастворимость в воде (гидрофобность) и хорошая растворимость в органических растворителях (бензине, диэтиловом эфире, хлороформе и др.). Липиды широко распространены в природе. Вместе с белками и углеводами они составляют основную массу органических веществ всех живых организмов, являясь обязательным компонентом каждой клетки.

Липиды - важнейший компонент пищи, во многом определяет ее пищевую ценность и вкусовое достоинство. В растениях они накапливаются главным образом в семенах и плодах. Содержание в них липидов зависит не только от индивидуальных особенностей растений, но и от сорта, места и условий произрастания. У животных и рыб липиды концентрируются в подкожных жировых тканях, в брюшной полости и тканях, окружающих многие важные органы (сердце, почки), а также в мозговой и нервной тканях. Особенно много липидов в подкожной жировой ткани китов (25-30 % от их массы), тюлений и других морских животных.

У наземных животных содержание липидов сильно колеблется от 33,3% (мясная свинина), 16,0% (говядина) до 3,0% (поросята) и 2,0 % (телятина); в тушке рыб (угорь) может достигать 30 %, сельди - 7,0-19,5, у трески - 0,6 %; в молоке животных: оленя - 17-18 %, козы - 5,0, коровы - 3,5-4,0 %.

Липиды выполняют различные функции:

- входят в состав биологических мембран – структурная функция;
- входят в состав мозговой и нервной ткани;
- энергетическая – при окислении пальмитиновой кислоты образуются 130 молекул АТФ;
- при сгорании 1 г. жира освобождается 9ккал теплоты;
- запасающая функция – откладывается жир в подкожной жировой клетке;
- поддерживают постоянную температуру тела;
- ненасыщенные жирные кислоты, такие как олеиновая $C_{17}H_{31}COOH$ ($\Delta 9-10$); линолевая $C_{17}H_{29}COOH$ ($\Delta 9-10; 12-13$ атомами «С»);
- в организме липиды соединяются с белками и в крови-липопротеиды ЛВП (высокой плотности) ЛНП (низкой плотности), хиломикроны.

По химическому строению липиды отличаются большим разнообразием. Молекулы их построены из различных структурных компонентов, в состав которых входят спирты и высокомолекулярные кислоты, а в состав отдельных групп липидов могут также входить остатки фосфорной кислоты, углеводов, азотистых оснований и другие компоненты, связанные между собой различными связями.

Классификация липидов



Омыляемые липиды часто делят на две группы: простые и сложные.

Простые липиды. Молекула простых липидов не содержит атомов азота, фосфора, серы. К ним относят производные одноатомных (высших с 14-22 атомами углерода) карбоновых кислот и одно- и многоатомных спиртов (в первую очередь трехатомного спирта - глицерина). Наиболее важными и распространенными представителями простых липидов являются ацилглицерины. Широко распространены воски.

Ацилглицерины (глицериды) - сложные эфиры глицерина высокомолекулярных карбоновых кислот. Они составляют основную массу липидов (иногда до 95-96 %) и именно их называют маслами и жирами.

В состав жиров входят в основном триацилглицерины (три глицериды), но присутствуют ди- и моноацилглицерины.

Одним из структурных компонентов всех ацилглицеринов является глицерин, поэтому свойства конкретных масел определяются составом жирных кислот, участвующих в построении их молекул и положением (1, 2, 3), которое занимают остатки (ацилы) этих кислот в молекулах ацилглицеринов.

В жирах и маслах обнаружено до 300 карбоновых кислот различного строения, однако большинство из них присутствует в небольшом количестве. Наиболее распространенные (их 5-6) растений, животных и рыб встречаются, как правило, в незначительном количестве (исключение - рицинолевая кислота в касторовом масле).

Природные жиры содержат главным образом триацилглицерины, в состав которых входят остатки различных кислот: насыщенных и ненасыщенных. В природных растительных триацилглицеринах положения

1 и 3 (см. формулу) заняты предпочтительно остатками насыщенных кислот, 2 - ненасыщенной. В животных жирах картина бывает обратная. Разнообразие триацилглицеринов связано с различным строением и положением (1, 2, 3) остатков жирных кислот в молекулах триацилглицеринов. Положение остатков жирных кислот в ацилглицеринах существенно влияет на их физико-химические свойства.

Ацилглицерины - жидкости или твердые вещества с низкими (до 40 °С) температурами плавления и довольно высокими температурами кипения, с повышенной вязкостью («маслообразные»), без цвета и запаха, легче воды, нелетучие. Относительно высокие температуры кипения жиров позволяют жарить на них пищу, так как жиры не испаряются со сковороды, а низкие температуры плавления создают приятное ощущение во рту. Они как указывалось, хорошо растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде. В твердом состоянии триацилглицерины существуют в нескольких кристаллических формах (поли морфизм).

Жирные кислоты, входящие в состав липидов имеют свои особенности:

- имеют четное число углеродных атомов;
- цепочка длинная неразветвленная;
- ненасыщенные жирные кислоты, находятся в цис-форме;
- первая двойная связь находится между 9-10 атомами «С» ($\Delta 9-10$)
- насыщенные–

Лауриновая C_{12} $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$

Миристиновая C_{14} $CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$

Пальмитиновая C_{16} $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$

Стеариновая C_{18} $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$

Арахидиновая C_{20} $CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$

Бегеновая C_{22} $CH_3-(CH_2)_{20}-COOH$

Лигноцериновая C_{24} $CH_3-(CH_2)_{22}-COOH$

– ненасыщенные–

Олеиновая C_{18} $C_{17}H_{33}COOH$

Линолевая C_{18} $C_{17}H_{31}COOH$

Линоленовая C_{18} $C_{17}H_{29}COOH$

Арахидононовая C_{20} $C_{19}H_{31}COOH$

Как уже упоминалось выше, нейтральные жиры (глицериды) – производные глицерина и высших жирных кислот. Жиры входят в состав подкожной жировой клетчатки.

Восками называют сложные эфиры высокомолекулярных одно основных карбоновых кислот и одноосновных высокомолекулярных (с 18-30 атомами углерода) спиртов, входящие в состав липидов. Они широко распространены в природе, покрывая тонким слоем листья, стебли, плоды растений, предохраняя их от смачивания водой, высыхания, действия микроорганизмов. Содержание их в зерне и плодах невелико. В оболочках семян подсолнечника содержится 0,2 % восков от массы оболочки, в семена сои - 0,01, риса - 0,05 %.

Сложные липиды. Наиболее важная и распространенная группа сложных липидов - фосфолипиды. Молекула их построена из остатков спиртов, высокомолекулярных жирных кислородсодержащих кислоты, азотистых оснований.

В молекуле фосфолипидов имеются группировки двух типов: гидрофильные и гидрофобные. В качестве гидрофильных (полярных) группировок выступают остатки фосфорной кислоты и азотистого основания, гидрофобных (неполярных) - углеводородные радикалы («хвосты»).



Фосфолипиды - обязательный компонент клеток. Вместе с белками и углеводами фосфолипиды участвуют в построении мембран (перегородок) клеток и субклеточных структур (органелл), выполняя роль несущих конструкций мембран.

Фосфолипиды, выделенные в качестве побочных продуктов при получении масел, - хорошие эмульгаторы. Они применяются в хлебопекарной и кондитерской промышленности, при производстве маргариновой продукции.

В состав простых и сложных липидов могут входить гликолипиды, содержащие в качестве структурных компонентов углеводные фрагменты (обычно остатки галактозы, глюкозы, маннозы).

По своим функциям, которые выполняют липиды в организме, их часто делят на две группы: запасные и структурные. Это деление условное, но оно широко применяется. Отдельные авторы, подчеркивая защитные функции липидов, выделяют их в особую группу. Запасные липиды, в основном ацилглицерины, обладают высокой калорийностью, являются энергетическим резервом организма и используются им при недостатке питания и заболеваниях. Следовательно, запасные липиды являются защитными веществами, помогающими организму переносить неблагоприятное воздействие внешней среды. Большая часть (до 90 %) растений содержит запасные липиды главным образом в семенах. У животных и рыб они, концентрируясь в подкожной жировой ткани, защищают организм от травм. В растениях и у животных опасные липиды являются основной по массе группой липидов (иногда до 95-96 %) и относительно легко извлекаются из жиросодержащего материала («свободные липиды»).

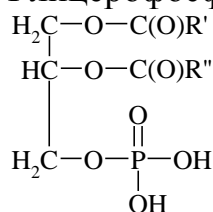
Воски, которые выполняют защитные функции, могут быть условно отнесены к защитным липидам.

Структурные липиды (в первую очередь фосфолипиды) образуют сложные комплексы с белками (липопротеиды), углеводами, из которых построены мембраны клеток и клеточных структур, они участвуют в разнообразных и сложных процессах, протекающих в клетках. По массе

структурные липиды составляют значительно меньшую группу липидов (в масличных семенах 3-5 %). Это трудно извлекаемые «связанные» и «прочносвязанные» липиды. Для извлечения липидов необходимо предварительно разрушить их связь с белками, углеводами и другими компонентами клетки. При выделении липидов из масличного сырья в масло переходит большая группа сопутствующих им жирорастворимых веществ: стероиды, пигменты, жирорастворимые витамины и некоторые другие соединения. Извлекаемая из природных объектов смесь, которая состоит из липидов и растворенных в них соединений, получила название «сырого» жира.

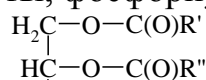
1. Фосфолипиды:

Глицерофосфолипиды



фосфатидная кислота

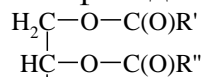
Фосфатидилэтаноламин при гидролизе дает: глицерин, жирные кислоты, фосфорную кислоту, аминоксирт – этанолами.



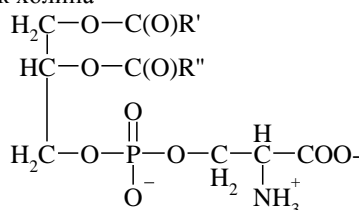
строение кефалина

остаток этаноламина

Фосфатидилхолин (лецитин)



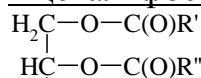
остаток холина



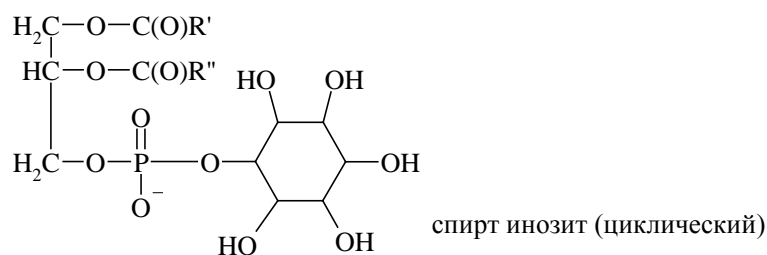
остаток серина

Фосфатидилсерин

Ацетальфосфатиды (плазмалогены)



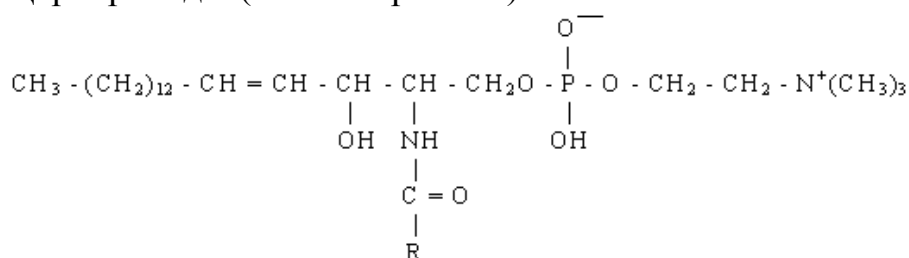
Инозитолфосфатиды



Фосфолипиды входят в состав биологических мембран, липосом.

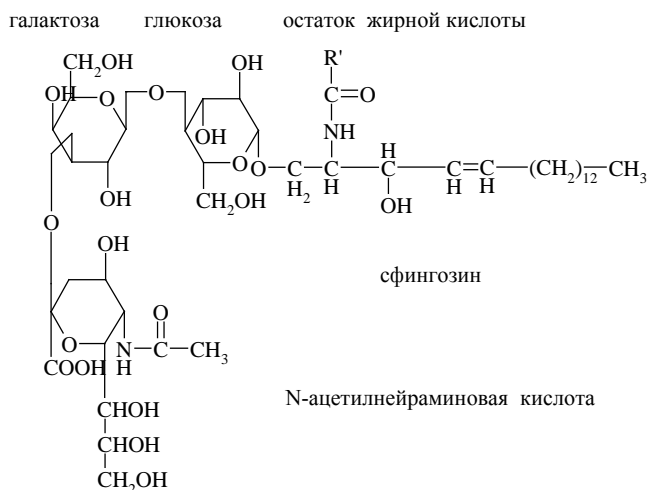
2. Сфинголипиды в своем составе содержат ненасыщенный двухатомный
- $$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{HC}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$$
- аминоспирт – сфингозин и углевод (R).

Цереброзиды (схема строения)



Сфингомиелины находятся в мембранах животных и растительных клеток. Особенно богата ими нервная ткань. Сфингомиелины обнаружены в почках и других органах. Цереброзиды в большом количестве содержатся в миелиновой оболочке.

Строение ганглиозидов (гематозида), выделенного из стромы эритроцитов.



Ганглиозиды выделяют серое вещество мозга и сосредоточены в плазматических мембранах нервных и глиальных клеток.

Все рассмотренные липиды – омыляемые, подвергаются гидролизу.

К неомыляемым липидам относятся стероиды и терпены (лабораторное занятие 24).

§ 9 Применение карбоновых кислот

Муравьиная кислота – в медицине, в пчеловодстве, в органическом синтезе, при получении растворителей и консервантов; в качестве сильного восстановителя.

Уксусная кислота – в пищевой и химической промышленности (производство ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, киноплёнку; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров). Уксусная кислота широко распространена в природе, содержится в моче, коже животных, в растительных организмах, образуется в процессах брожения при скисании молочнокислых продуктов, прогоркании масел и т. д. Способы получения. Кислоты в природе в основном входят в состав сложных эфиров, откуда их получают путем гидролиза, но встречаются и в свободном состоянии.

Масляная кислота – для получения ароматизирующих добавок, пластификаторов и флотореагентов.

Щавелевая кислота – в металлургической промышленности (удаление окалина). **Стеариновая** $C_{17}H_{35}COOH$ и **пальмитиновая кислота** $C_{15}H_{31}COOH$ – в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

Олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ – флотореагент и собиратель при обогащении руд цветных металлов.

Тема: Итоговая работа №6

Учебно-целевые задачи: Контроль знаний по части раздела 3

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Гомологический ряд галогенуглеводородов, строение, номенклатура и изомерия. Физические свойства галогенуглеводородов
2. Способы получения галогенуглеводородов. Химические свойства галогенуглеводородов. Применение галогенуглеводородов.
3. Определение. Классификация гидроксипроизводных (спиртов и фенолов). Номенклатура и изомерия. Основные представители.
4. Получение спиртов и фенолов. Физические свойства. Химические свойства спиртов и фенолов
5. Применение спиртов и фенолов. Влияние на здоровье человека.
6. Определение. Классификация, номенклатура, изомерия, физические свойства. аминов
7. Получение аминов. Химические свойства алифатических и ароматических аминов. Применение. Влияние на здоровье человека.
8. Спирты. Номенклатура. Классификация спиртов. Химические свойства предельных одноатомных спиртов.
9. Многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин, инозит. Образование хелатных комплексов как качественная реакция на α -диольный фрагмент. Полиамины: этилендиамин, путресцин, кадаверин. Их биологическая роль.
10. Фенолы. Общая характеристика. Кислотные свойства. Влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на кислотность фенолов. Реакции SE у фенолов. Окисление фенолов.
11. Электронное строение карбонильной группы. Реакции присоединения воды, синильной кислоты, спиртов, бисульфита натрия. Механизм альдольной конденсации и реакции Канницарро.
12. Реакции присоединения – отщепления (реакции с гидроксиламином, аминами, гидразином и его производными). Реакции окисления, восстановления, полимеризации карбонильных соединений.

13. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Химические превращения карбоновых кислот. Кислотность и основность органических соединений. Влияние заместителей на величину кислотности.
14. Непредельные карбоновые кислоты: акриловая, фумаровая, малеиновая. Характерные свойства. Сравнительная кислотность дикарбоновых кислот на примере щавелевой и малоновой кислоты. Реакции замещения атома водорода в малоновом эфире.
15. Двухосновные карбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая. Угольная кислота и её производные: уретаны, уреиды кислот, мочевины. Гуанидин.