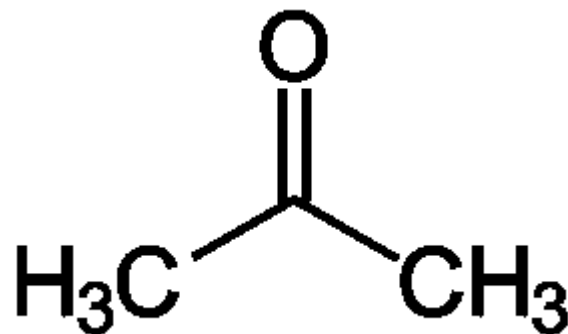
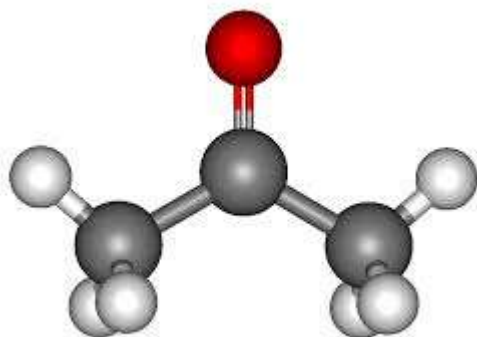


**МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Кафедра біохімії  
Непорада К.С.

**КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ**

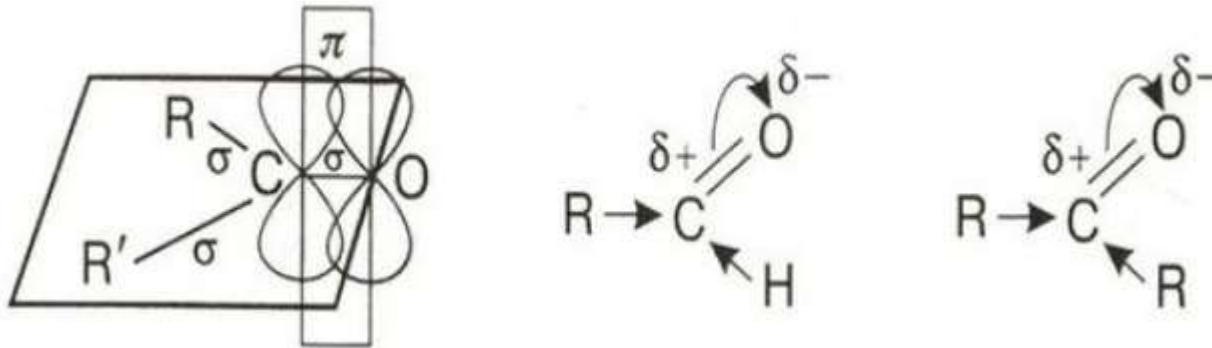


# План

- Характеристика будови карбонільної групи.
- Хімічні властивості альдегідів та кетонів. Реакції нуклеофільного приєднання (AN) до альдегідів таких сполук як вода, ціаніди, спирти, аміни. Реакція альдольної конденсації і її значення для подовження вуглецевого ланцюга.
- Реакції окислення та відновлення альдегідів та кетонів. Якісні реакції на виявлення альдегідної групи (Толленса, Троммера, Фелінга), їх значення в клінічних лабораторіях. Реакція диспропорціонування (дисмутації, реакція Канніццаро).
- Галоформні реакції альдегідів та кетонів. Йодоформна проба
- Класифікація карбонових кислот.
- Будова та властивості карбонових кислот.
- Реакції нуклеофільного заміщення (SN) біля  $sp^2$  -гібридизованого атома вуглецю оксогрупи. Реакції естерифікації та їх біохімічне значення. Реакції амідування та їх біохімічне значення.
- Будова та властивості дикарбонових та трикарбонових кислот. Хімічні властивості. Біологічне значення окремих представників (щавлевої, маленової, бурштинової, глутарової, фумарової).

# КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ

- **Карбонільні сполуки** – органічні речовини які мають у своєму складі карбонільну (оксо-) групу.
- До карбонільних сполук відносяться альдегіди, кетони та карбонові кислоти.
- Атом Карбону карбонільної групи знаходиться в стані  $sp^2$ -гібридизація (3 гібридні орбіталі та 1 негібридизована, яка утворює  $\pi$ -зв'язок з киснем).

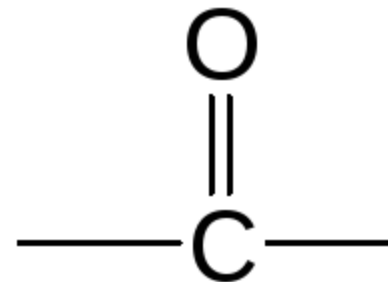
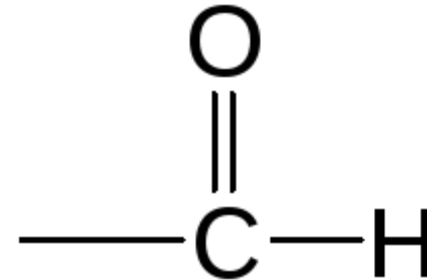


- Висока електронегативність атома Оксигену карбонільної групи сприяє утворенню електрофільного центру на атомі вуглецю.

# Альдегіди. Кетони

У **альдегідах** карбонільна група сполучена з атомом Гідрогену та з вуглеводним радикалом, а в **кетонах** – з двома вуглеводними радикалами.

Альдегіди й кетони в основному є важливими проміжними продуктами обміну речовин, вони утворюються в організмі людини як продукти метаболізму моносахаридів, жирних кислот, амінокислот.



## НОМЕНКЛАТУРА АЛЬДЕГІДІВ ТА КЕТОНІВ

- За номенклатурою IUPAC **альдегіди** називають за назвою відповідного вуглеводня з додаванням закінчення **-аль**. **Кетони** - з додаванням закінчення **-он**. Нумерація ланцюга в молекулах альдегідів починається з вуглецевого атома оксогрупи, а у кетонів - з того кінця ланцюга, до якого ближче розташована карбонільна група, при цьому положення оксогрупи вказують локантом.
- За радикало-функціональною номенклатурою кетони називають, вказуючи за алфавітним порядком вуглеводневі залишки, що зв'язані з карбонільною групою з додаванням суфіксу **-кетон**. Тривіальні назви альдегідів походять, як правило, від назв кислот, в які вони перетворюються при окисненні, з додаванням у кінці слова "**альдегід**".

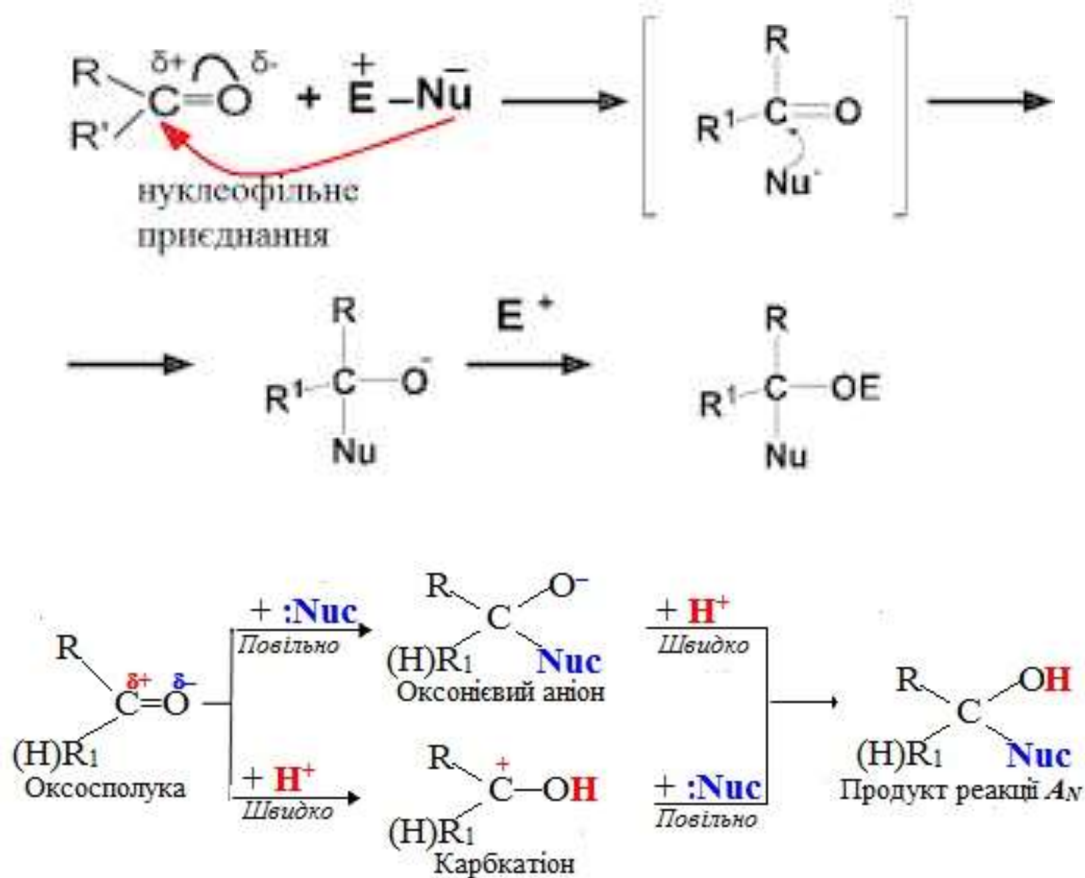
## Приклади назв альдегідів і кетонів

Структурна формула	Номенклатура	
	Замісникова	Радикало-функціональна (тривіальна)
<b>Альдегіди</b>		
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}$	Метаналь	(Мурашиний альдегід, формальдегід)
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	Етаналь	(Оцтовий альдегід, ацетальдегід)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	Пропаналь	(Пропіоновий або пропіонатний альдегід)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	Бутаналь	(Масляний або бутиратний альдегід)
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	2-Метилпропаналь	(Ізомасляний або ізобутиратний альдегід)
<b>Кетони</b>		
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	Пропанон	Диметилкетон (ацетон)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Бутанон	Етилметилкетон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-Пентанон	Метилпропілкетон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	3-Метил-2-бутанон	Ізопропілметилкетон

# Реакційна здатність карбонільних сполук

- Вуглець карбонільної групи виявляє електрофільні властивості, а кисень - нуклеофільні. Завдяки цьому, атом вуглецю карбонільної групи здатний реагувати з нуклеофільними реагентами, а атом кисню з електрофільними.
- Головними типами хімічних реакцій альдегідів і кетонів є реакції **нуклеофільного приєднання -A<sub>N</sub>** та окисно-відновні.

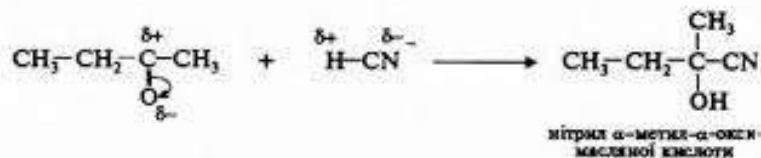
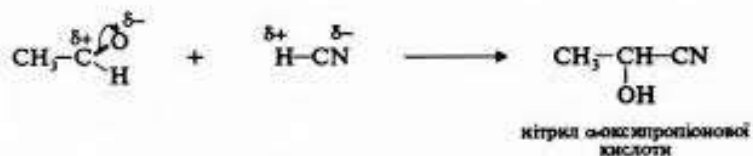
# Принцип нуклеофільного приєднання ( $A_N$ ) до карбонільної групи



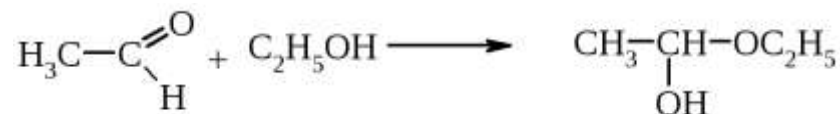
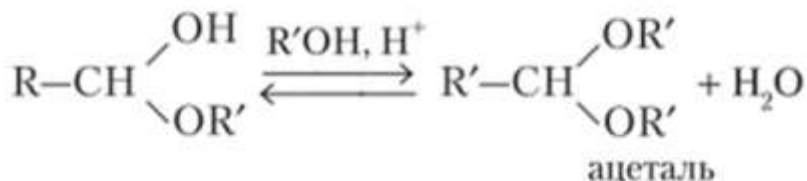
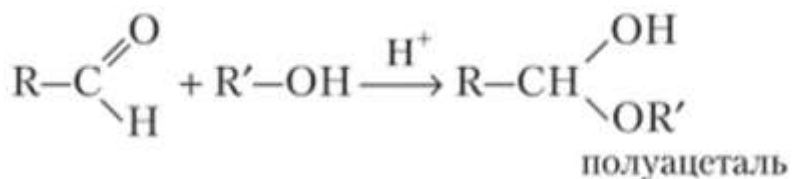
## Реакції нуклеофільного приєднання карбонільних сполук

- Реакції нуклеофільного приєднання ( $A_N$ ):

### 1. Приєднання ціановодневої кислоти (HCN)

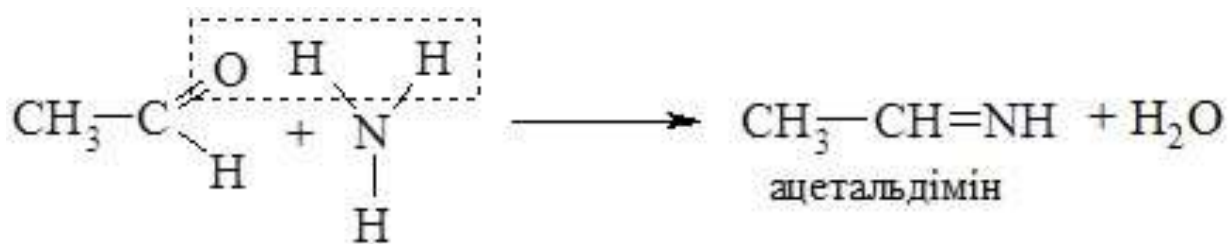


### 2. Приєднання спиртів



### 3. Приєднання аміаку

Альдегіди приєднують аміак з утворенням гідроксиамінів. Дана реакція практично завжди закінчується відщепленням води і утворенням зв'язку C=N. Одержані сполуки називають альдімінами.



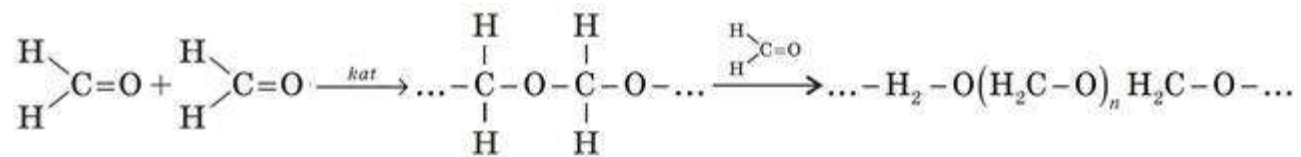
Кетони з аміаком реагують складніше і значно повільніше.

# Реакції полімеризації і конденсації

- Реакції полімеризації характерні тільки для альдегідів.

## Полімеризація формальдегіду

У присутності певних каталізаторів формальдегід здатний до полімеризації за рахунок розкриття  $\pi$ -зв'язку карбонільної групи (аналогічно до полімеризації алкенів):

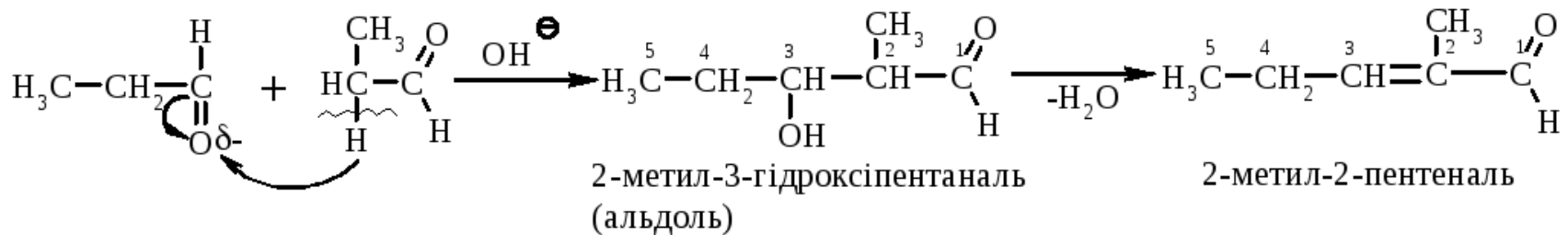


При цьому утворюється лінійний високомолекулярний поліформальдегід, який застосовується для виробництва синтетичного волокна. У випадку протікання ступінчастої полімеризації у водних розчинах, в залежності від умов, утворюється  $\alpha$ -поліоксиметилен або параформальдегід (параформ).

# Реакції альдольної конденсації

Особливу групу реакцій альдегідів і кетонів складають реакції конденсації, зумовлені рухливістю атомів водню що зв'язані з  $\alpha$ -вуглецевим атомом. За рахунок альдольної конденсації відбувається подовження вуглецевого ланцюга.

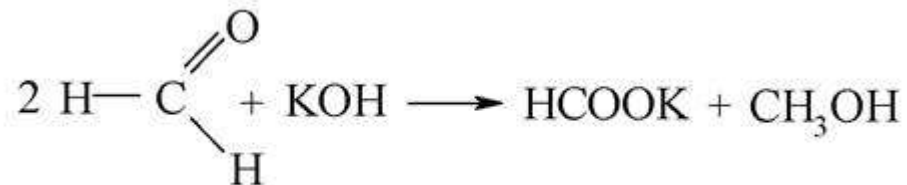
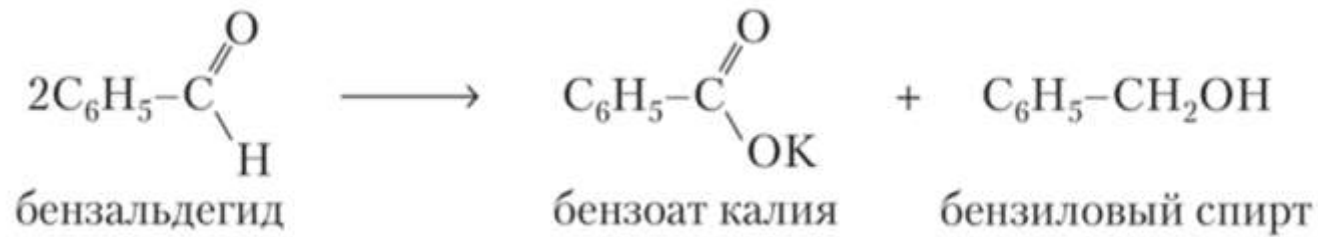
## Альдольна конденсація або альдольне приєднання



Реакція альдольної конденсації має велике практичне значення, тому що дозволяє збільшувати довжину карбонового ланцюга. Прикладом у біохімії для подовження карбонового ланцюга в циклі Кребса відбувається взаємодія щавлевооцтової кислоти з ацетилкоферментом А з утворенням лимонної кислоти.

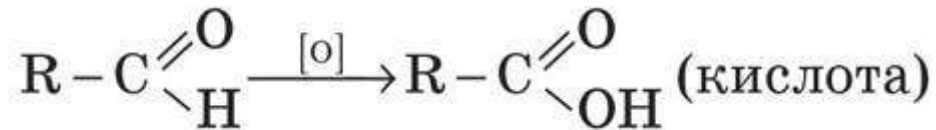
## Реакція диспропорціювання (Канніццаро 1853)

Формальдегід і альдегіди при  $\alpha$ -вуглецевому атомі, які в  $\alpha$ -положенні до групи не мають атомів водню (четвертинний атом вуглецю), вступають в реакцію диспропорціювання (окиснення-відновлення). Одна молекула альдегіду відновлюється і перетворюється на спирт, а друга окиснюється і перетворюється на карбонову кислоту.

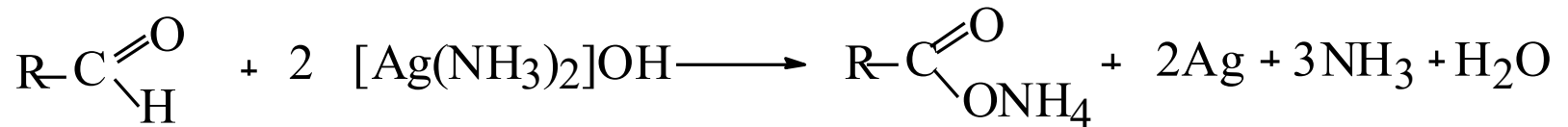


## Реакції окиснення

- При окисненні альдегідів утворюються відповідні карбонові кислоти:



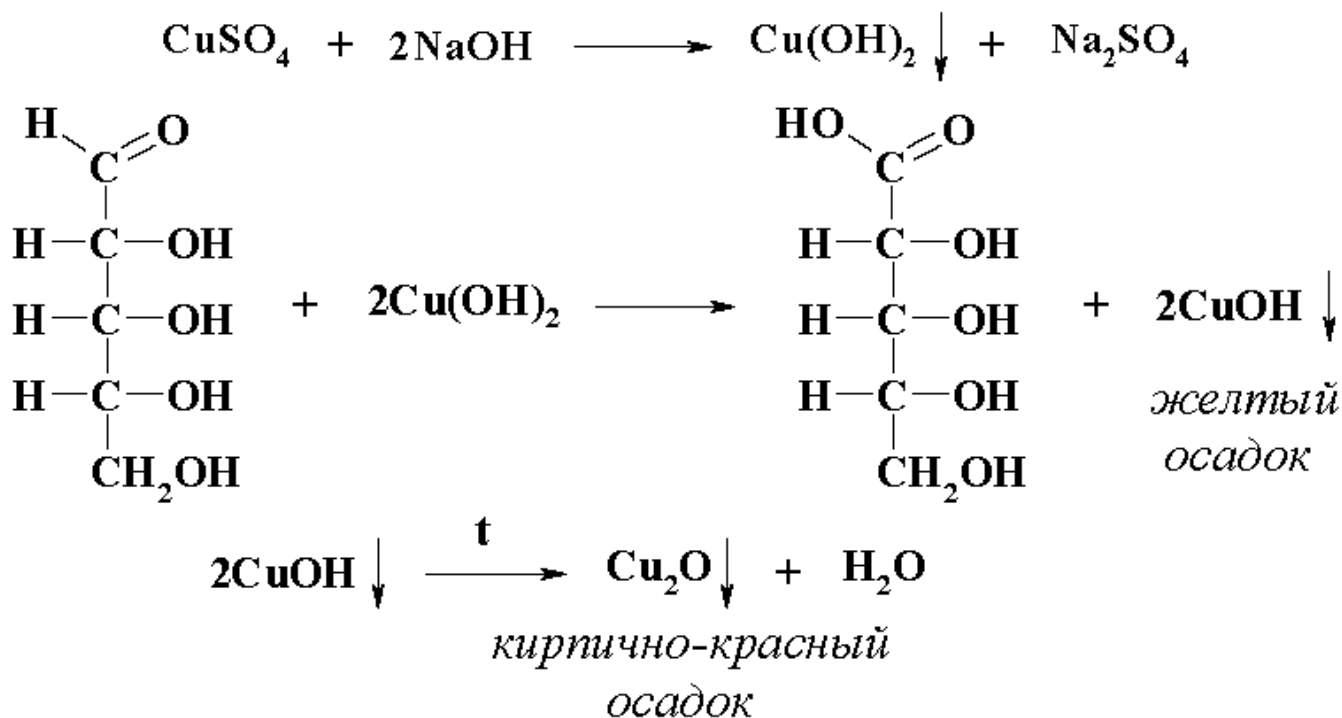
- Окиснення аміачним розчином оксиду срібла (реактивом Толленса) називається "реакцією срібного дзеркала" і може служити якісною реакцією на альдегідну групу:



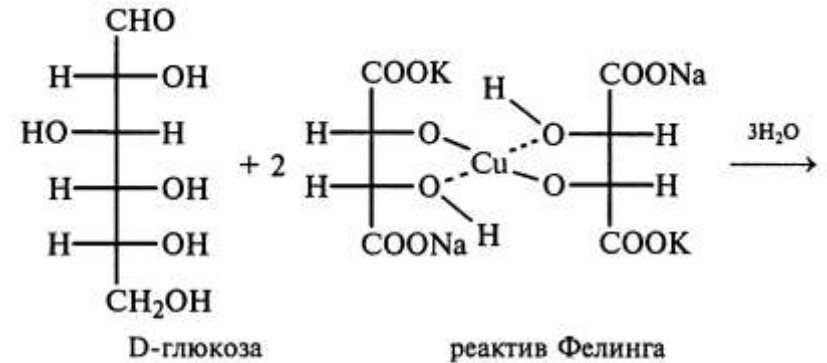
- Кетони в "реакцію срібного дзеркала" не вступають.

# Реакції окиснення (Троммера)

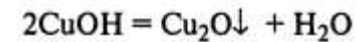
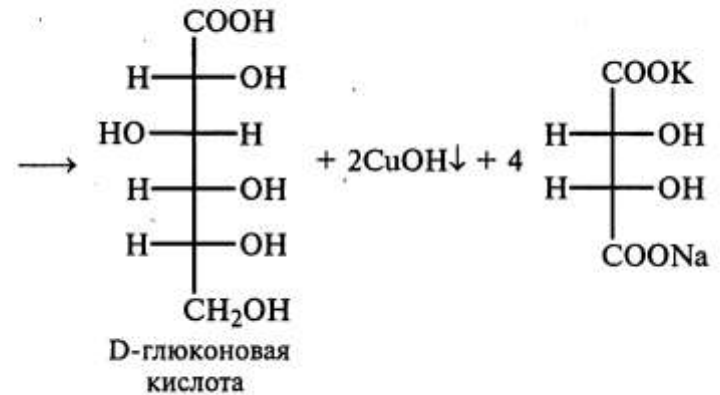
Реакція Троммера — якісна реакція для визначення наявності моносахаридів-альдоз, що ґрунтується на окисненні альдоз гідроксидом міді(II) із випадінням червоного осаду оксиду міді  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



# Реакції окиснення (Фелінга)

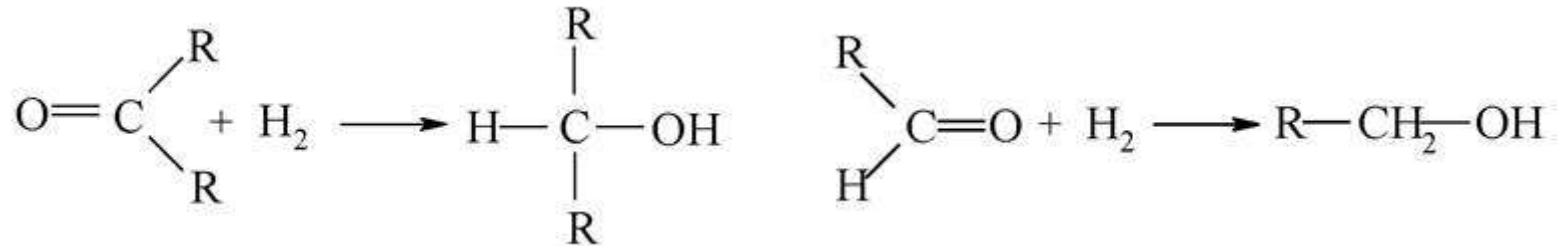


Реактив Фелінга (мідно-тарtratний реактив, фелінгова рідина) - складається з рівних об'ємів розчину складної солі тарtratату натрію-калію (сегнетова сіль) в 10% розчині NaOH і розчину сульфату міді.

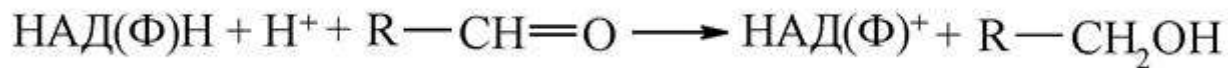


# Реакції відновлення

- Альдегіди відновлюються у первинні спирти
- Кетони відновлюються у вторинні спирти

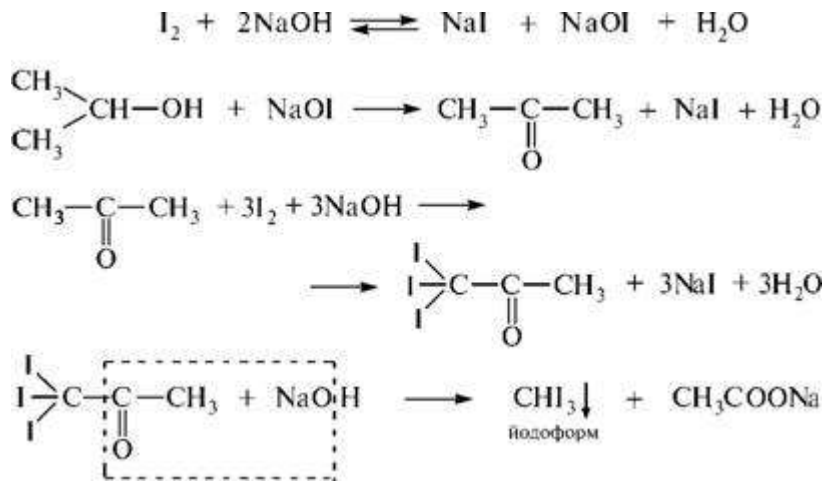


У біохімічних системах відновлення карбонільних сполук з утворенням первинних і вторинних спиртів каталізується ферментами дегідрогеназами, а донорами атомів гідрогену є відновлювальні форми спеціальних коферментів НАД (нікотинамідадениндинуклеотид) і НАДФ (нікотинамідадениндинуклеотидфосфат). Реакція відбувається за схемою:



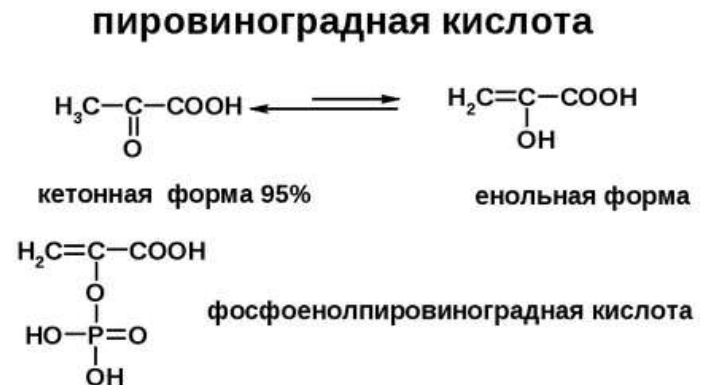
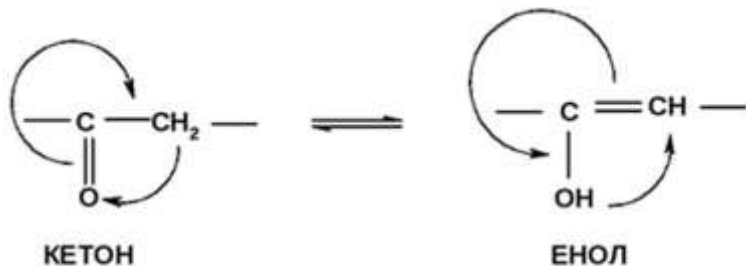
# Галоформні реакції альдегідів та кетонів. Йодоформна проба

Якісна реакція на метилкетони (R-CO-CH<sub>3</sub>), зокрема, ацетон.



# Кето-енольна таутомерія карбонільних сполук

Кето-енольна таутомерія — вид таутомерії, що проявляється у рівноважному співіснуванні кетонної та енольної форм карбонільних сполук. Кето-енольна таутомерія належить до класу прототропних перетворень — вона зумовлена великою рухливістю атома Гідрогену на сусідньому до карбонільної групи  $\alpha$ -атомі Карбону та може пояснюватися протіканням через стадію утворення стійкого карбаніону після відщеплення атома Н від  $\alpha$ -С.

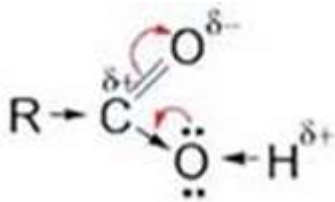
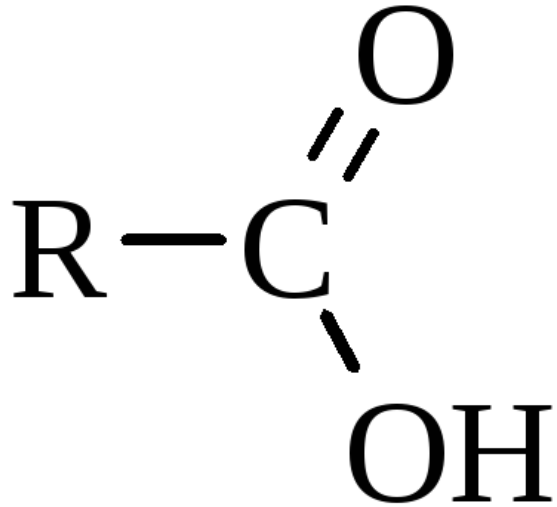


# НЕНАСИЧЕНІ АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

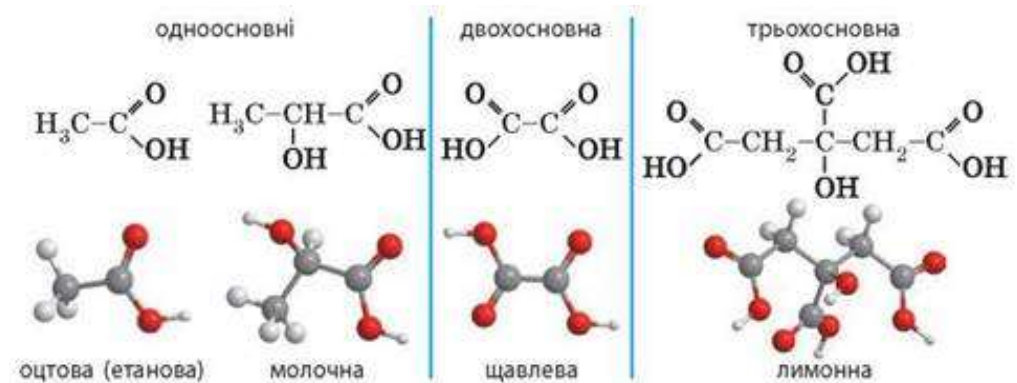
Структурна формула	Номенклатура	
	Замісникова	Радикало-функціональна (тривіальна)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	2-Пропеналь	(Акролеїн)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	2-Бутеналь	(Кротоновий альдегід)
$\text{CH} \equiv \text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Пропіналь	(Пропаргіловий альдегід)
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3-Бутен-2-он	Вінілметилкетон
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C} \equiv \text{CH}$	4-Пентин-2-он	Метилпропаргілкетон

# КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Карбонові кислоти — це похідні вуглеводнів, у молекулах яких міститься одна або декілька карбоксильних груп -COOH.



За замісничовою номенклатурою IUPAC назви монокарбонових кислот утворюють з назв вуглеводнів, відповідних за кількістю атомів Карбону, до яких додається закінчення *-ова* та слово *кислота*.



# Класифікація карбонових кислот

Назви деяких монокарбонових кислот

Формула	Назва за номенклатурою		
	тривіальною	замісничковою	раціональною
$\text{HCOOH}$	Мурашина кислота	Метанова кислота	—
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Оцтова кислота	Етанова кислота	Оцтова кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропіонова кислота	Пропанова кислота	Метилоцтова кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Масляна кислота	Бутанова кислота	Етилоцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изомасляна кислота	2-Метилпропанова кислота	Диметилоцтова кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Валеріанова кислота	Пентанова кислота	Пропілоцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изовалеріанова кислота	3-Метилбутанова кислота	Изопропілоцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\alpha$ -Метилмасляна кислота	2-Метилбутанова кислота	Метилетилоцтова кислота
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капронова кислота	Гексанова кислота	<i>n</i> -Бутилоцтова кислота
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Лауринова кислота	Додеканова кислота	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Міристинова кислота	Тетрадеканова кислота	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Пальмітинова кислота	Гексадеканова кислота	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Стеаринова кислота	Октадеканова кислота	

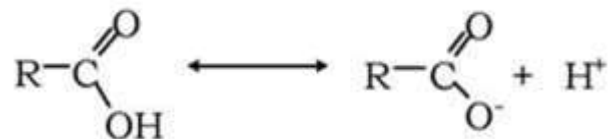


<https://history.vn.ua/pidruchniki/grygorovich-chemistry-10-class>

# Реакційна здатність карбонових кислот

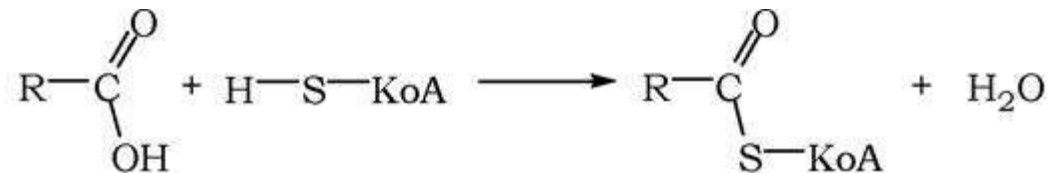


Карбовим кислотам належать здатність до реакцій **нуклеофільного заміщення ( $S_N$ )**, дисоціації Гідрогену гідроксильної групи карбоксилу.

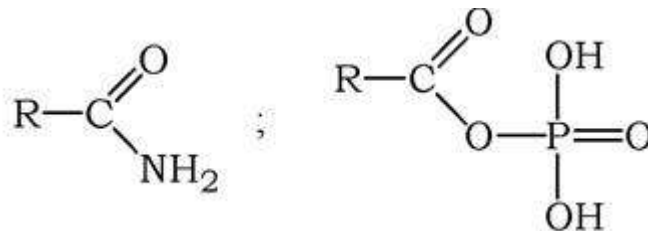


# Реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ )

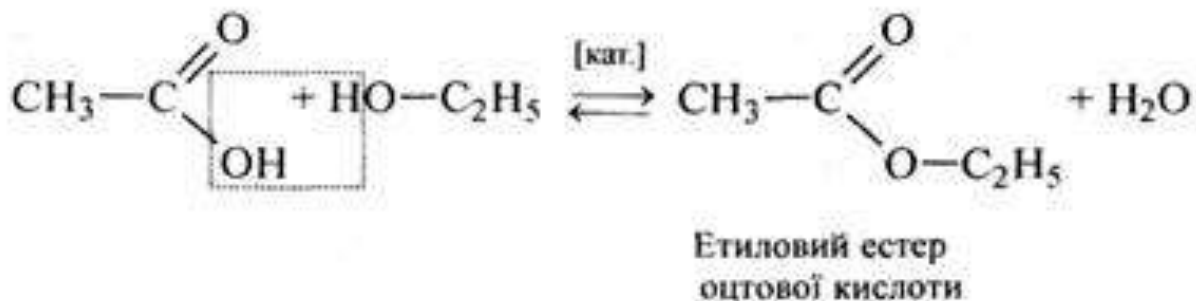
Серед реакцій нуклеофільного заміщення в біохімії важливе значення мають реакції етерифікації з утворенням складних ефірів ( $R_1\text{-COO-R}_2$ ), до яких належать численні фізіологічно важливі біомолекули, наприклад ліпіди. Кофермент А активує карбонові кислоти, перетворюючи їх на реакційноздатні ефіри тіолів:



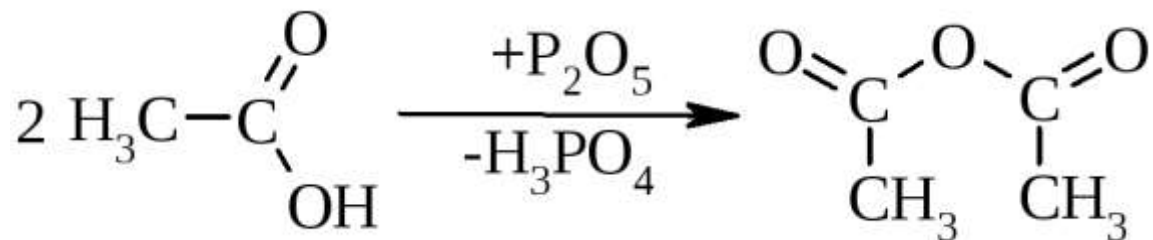
У біохімії важливе значення мають реакції амідування (заміщення OH-групи карбоксилу на  $\text{NH}_2$ -групу) з утворенням амідів і реакції ангідридикації - заміщення тієї самої групи на фосфатну або пірофосфатну групи з утворенням ацилфосфатів:



# Реакція естерифікації

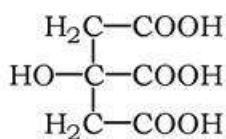


- Утворення ангідридів – це реакція міжмолекулярної дегідратації, що відбувається за наявності водовбирних засобів, наприклад, фосфор(V) оксиду.

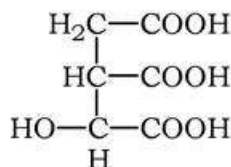


# Біологічно важливі представники ди- та трикарбонових кислот

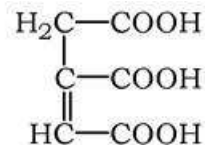
Біологічно важливими представниками трикарбонових кислот є їхні гідроксипохідні – лимонна (цитрат) (1), ізолимонна (ізоцитрат)(2) і цисаконітова (3). Всі вони є проміжними речовинами циклу лимонної кислоти (Кребса):



1



2



3

Етандіова (щавлева, оксалат) кислота **HOOC-COOH**. Порушення обміну оксалату призводить до сечокам'яної хвороби.

Пропандіова (малонова) кислота **HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH**. Відіграє важливу роль в обміні ліпідів, зокрема, у біосинтезі вищих жирних кислот (**HOOC-CH<sub>2</sub>-COS-коА**).

Бутандіова (бурштинова, сукцинат) кислота **HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH**. Є проміжним продуктом внутрішньоклітинного обміну речовин, зокрема, циклу Кребса, обміну амінокислот, використовується на синтез Гему.

Пентандіова (глутарова) кислота **HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COOH**

# ЛІТЕРАТУРА

1. Біологічна і біоорганічна хімія: у 2 кн.: підручник. Кн. 1 Біоорганічна хімія / [Зіменковський Б.С., Музиченко В.А., Ніженковська І.В. та ін.]; за ред. Б.С. Зіменковського – К.: ВСВ «Медицина», 2014. – 272 с.
2. Губський Ю. І. Біоорганічна хімія. - Вінниця: НОВА КНИГА, 2004. - 464 с.
3. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И. Биорганическая химия. – М.: Медицина, 1985. – 480с.
4. Овчинников Ю.А. Биорганическая химия. - М.: Просвещение, 1987. - 815 с.
5. Сирова Г.О. та ін. Основи біоорганічної хімії (навчальний посібник) / Г. О. Сирова, В. М. Петюніна, В. О. Макаров, Л. В. Лук'янова. – Харків: ХНМУ. – 2018. – 238 с.