

Лекция 3.

Гетерофункциональные
органические соединения.

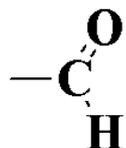
Основные классы и
особенности реакционной
способности.

- **Гетерофункциональными** называют соединения, в молекулах которых имеются различные функциональные группы.
- **Функциональная группа** – это атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и ответственные за его химические свойства.

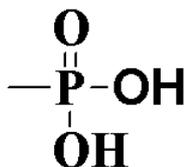
Наиболее важные функциональные группы



галоген



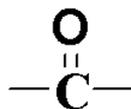
альдегидная
группа



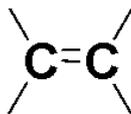
фосфатная
группа



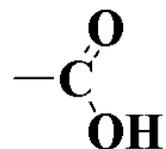
гидроксильная
группа



кетогруппа



тиогруппа



карбоксильная
группа

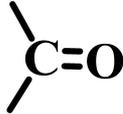
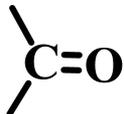


аминогруппа



сульфогруппа

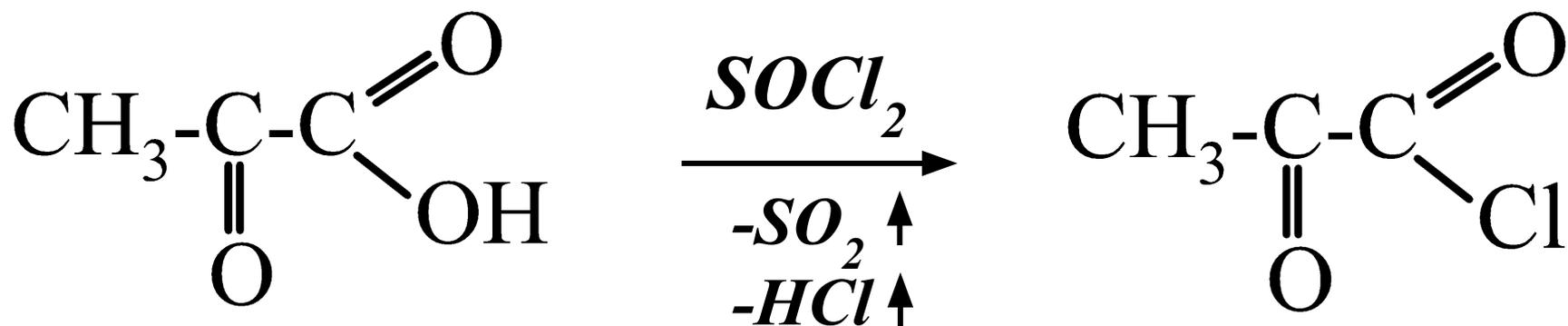
Основные классы гетерофункциональных соединений

Гетерофункциональные классы	Функциональные группы		Формула	Тривиальное название
Аминоспирты	$-\text{NH}_2$	$-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Коламин
Гидрокси-карбонильные соединения	$-\text{OH}$			Углеводы
Гидроксикислоты	$-\text{OH}$	$-\text{COOH}$	HOCH_2COOH	Гликолевая кислота
Оксокислоты		$-\text{COOH}$	$\text{HC}(\text{O})\text{COOH}$	Глиоксальная кислота
Аминокислоты	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	Глицин

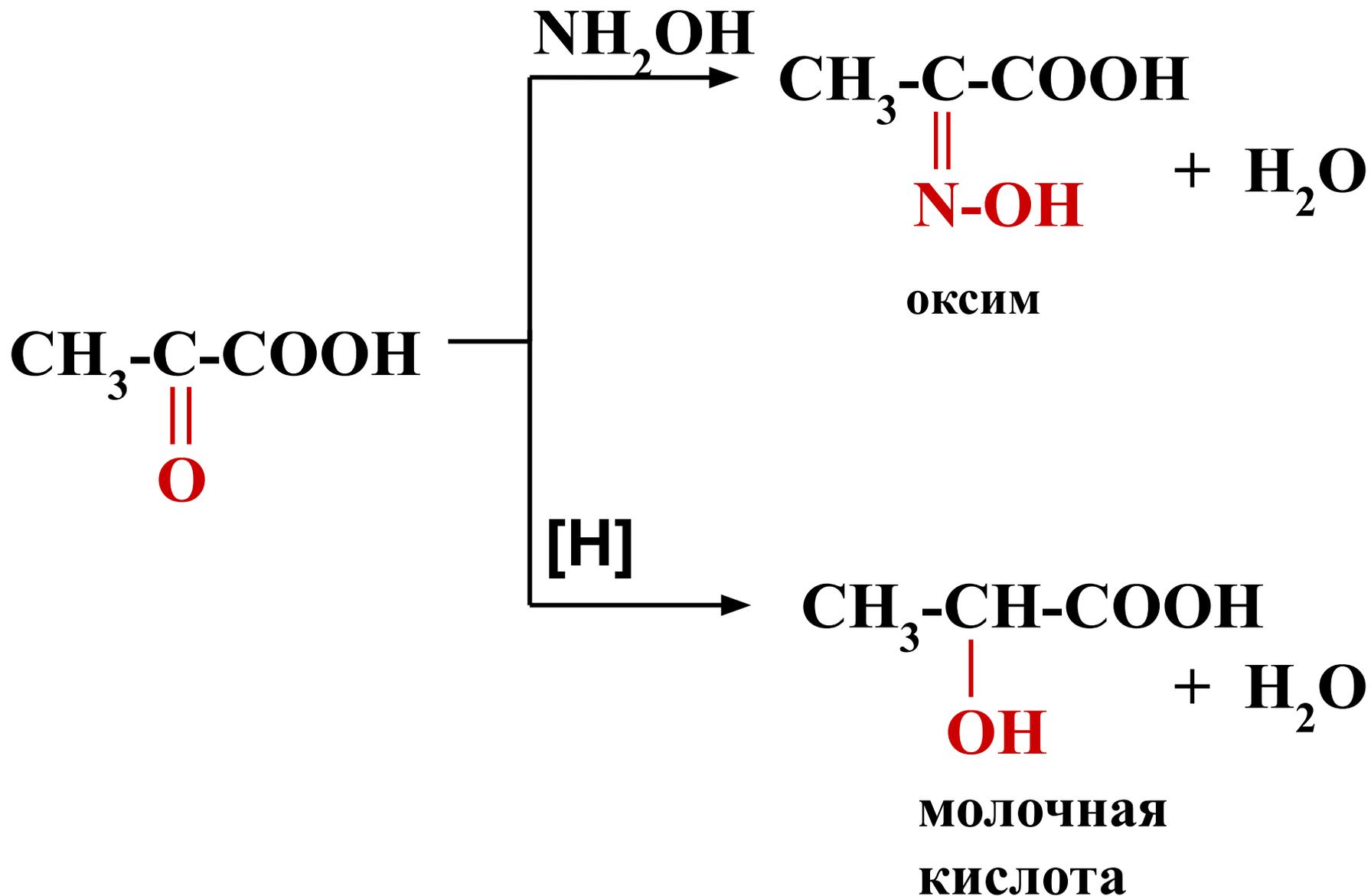
Химические свойства гетерофункциональных соединений

1. Проявляют свойства,
присущие монофункциональным соединениям
(по каждой функциональной группе).

Реакции по карбоксильной группе



Реакции по карбонильной группе

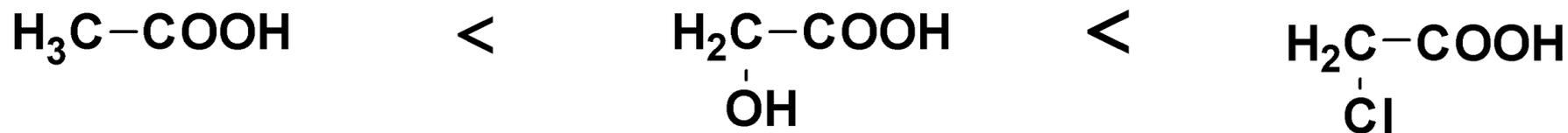


2. Особенности реакционной способности.

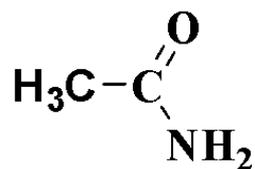
Функциональные группы оказывают взаимное влияние друг на друга, что приводит к усилению, ослаблению или появлению новых (специфических) свойств гетерофункциональных соединений.

Например: наличие дополнительных функциональных групп изменяет кислотно-основные свойства вещества.

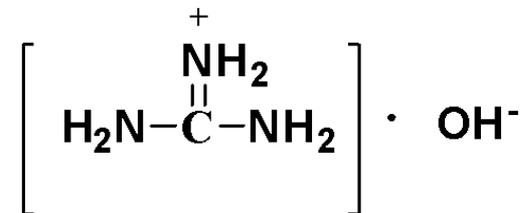
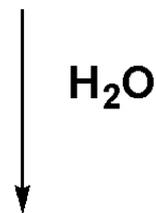
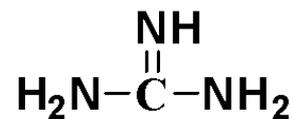
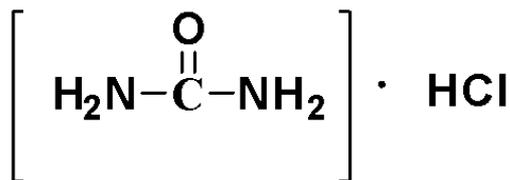
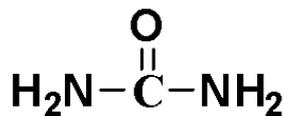
1. Появление дополнительных электроноакцепторных групп приводит к увеличению кислотности, чем ближе данная группа к кислотному центру, тем выше кислотность.



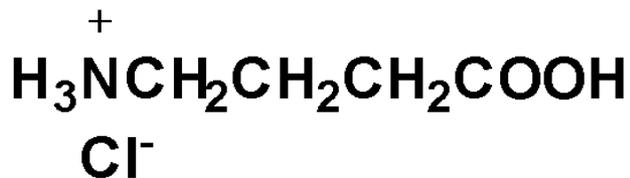
2. Основность соединений с увеличением количества аминогрупп повышается.



не реагирует

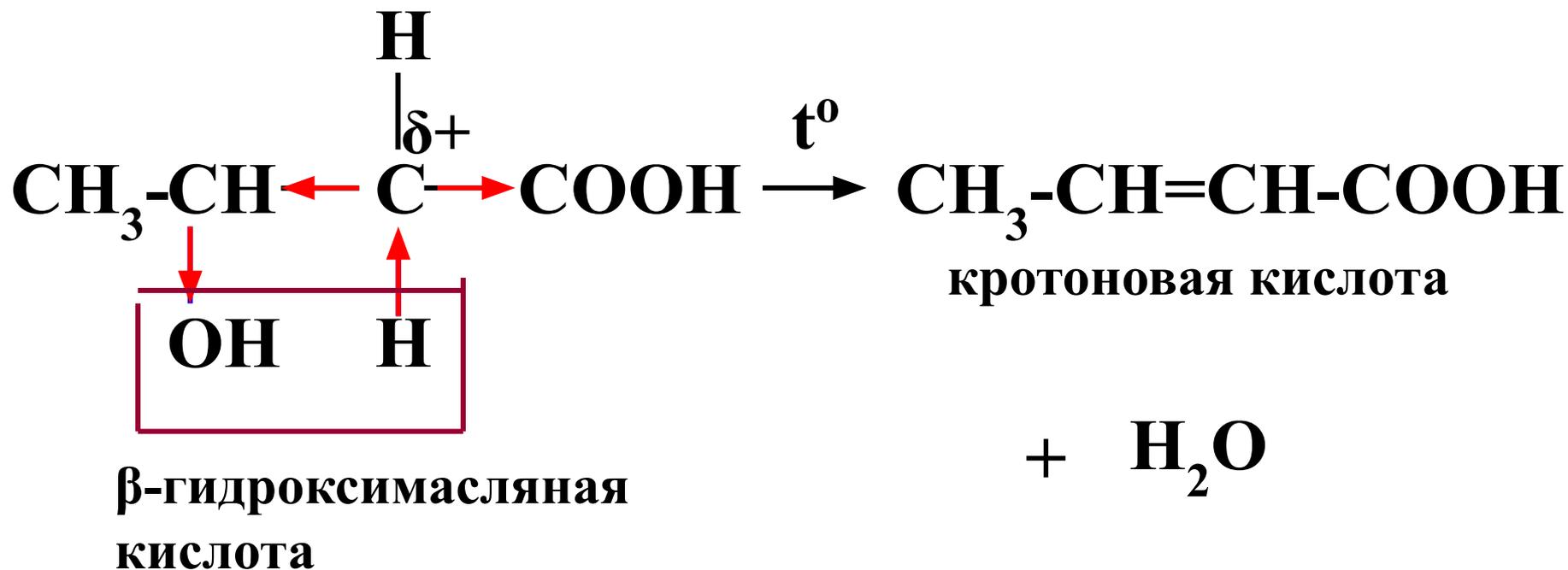


3. Гетерофункциональные соединения, содержащие кислотные и основные группы, проявляют амфотерность.

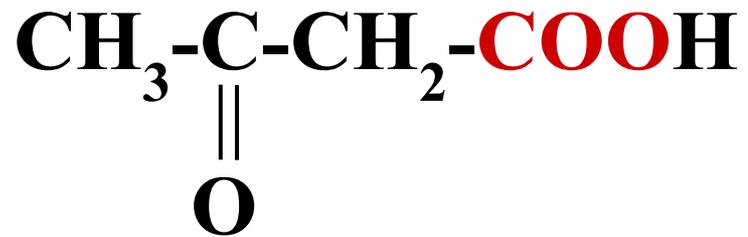


Например: Наличие дополнительных групп способствует дополнительной поляризации связи углерод-гетероатом и увеличению реакционной способности.

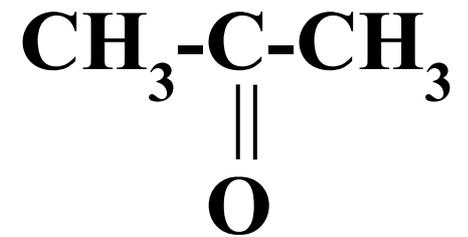
Внутримолекулярная дегидратация β -гидроксикислот



Декарбоксилирование β-оксокислот



ацетоуксусная кислота



ацетон

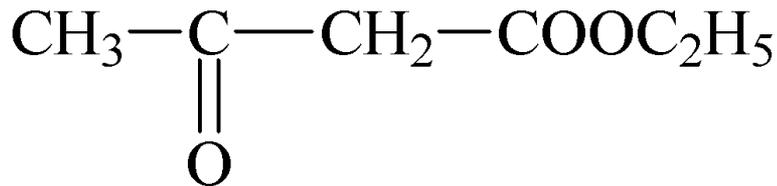


3. Специфические свойства гетерофункциональных соединений

1. **Таутомерия (динамическая изомерия)** — это подвижное равновесие между взаимопревращающимися структурными изомерами за счет переноса подвижной группы и перераспределения электронной плотности.

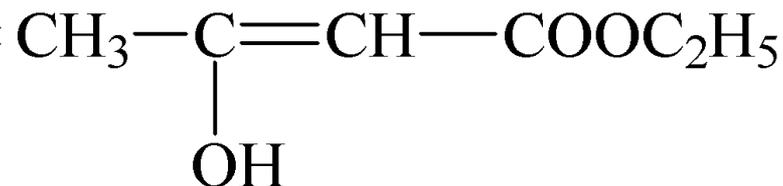
Таутомерия ацетоуксусного эфира

кетонная



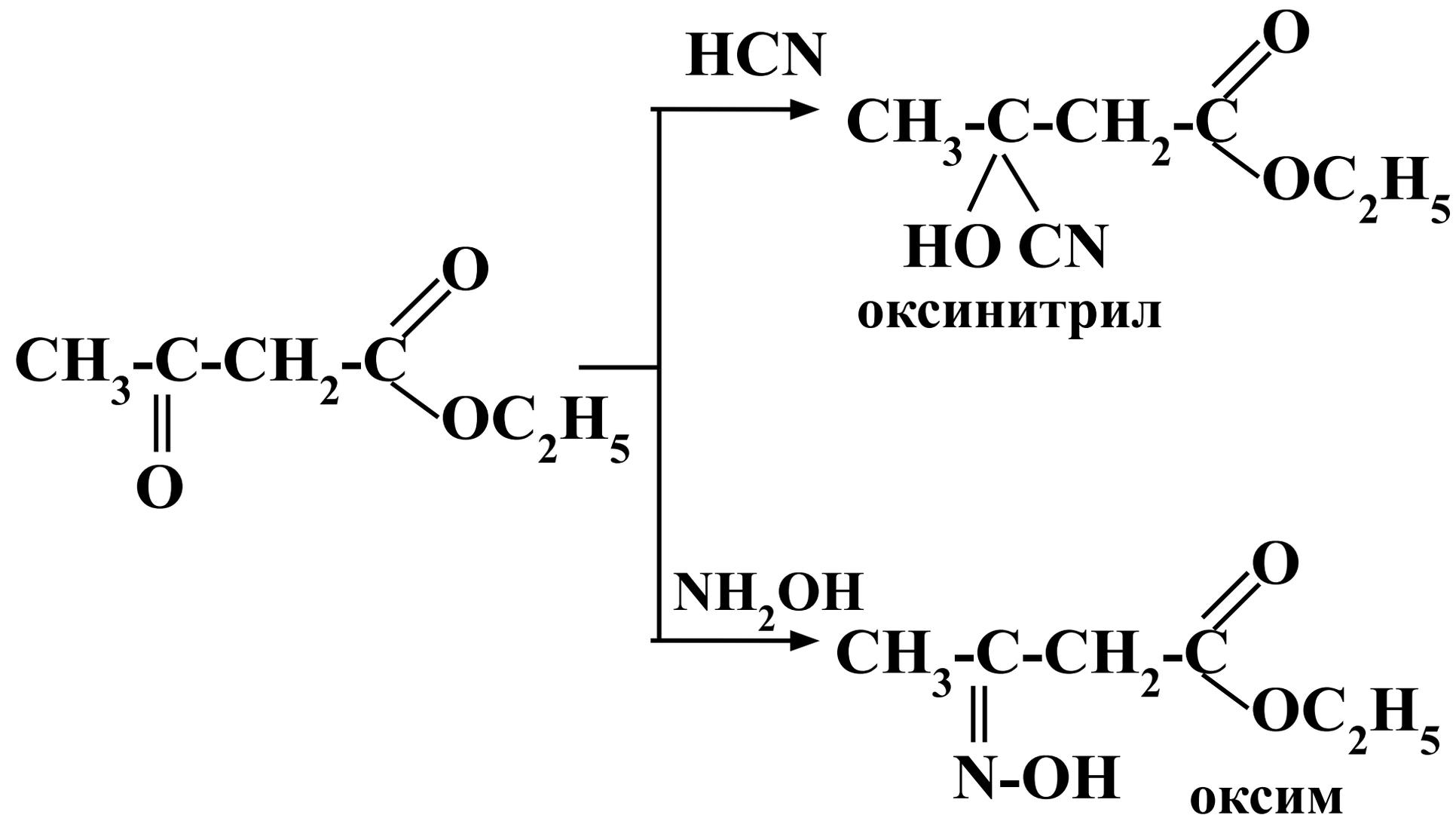
92,5%

енольная

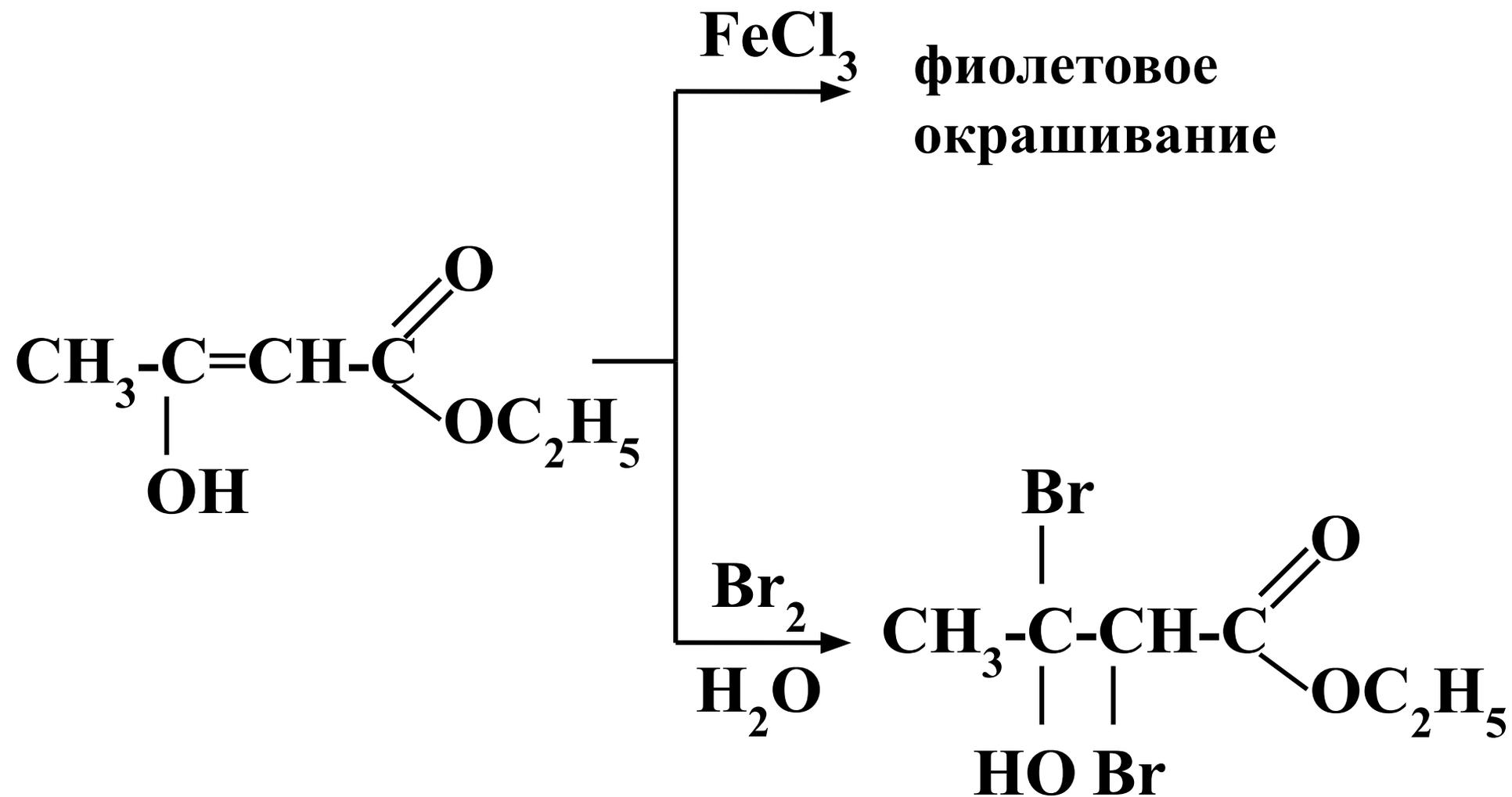


7,5%

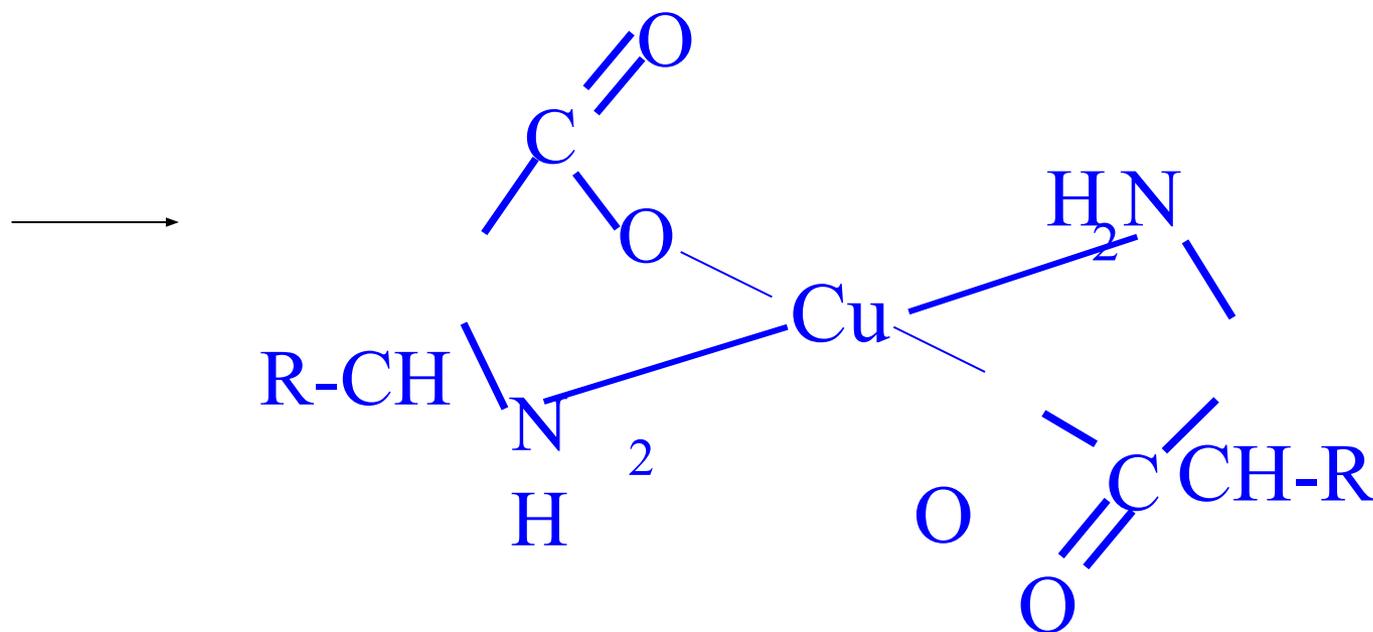
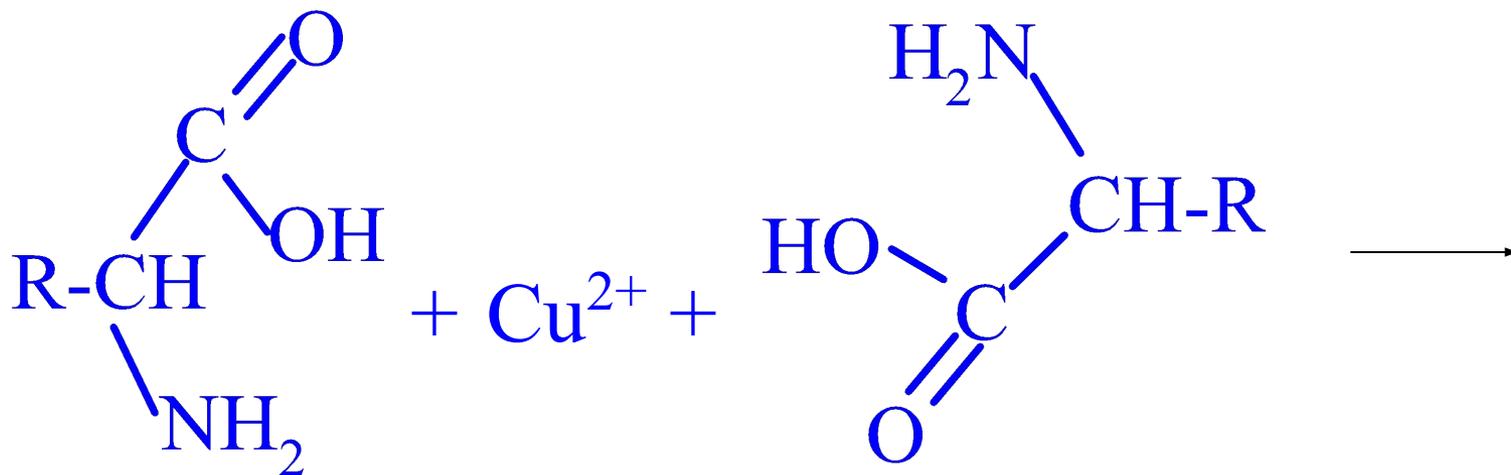
Свойства кето-таутомера



Свойства енольного таутомера



2. Образование внутрикомплексных (хелатных) соединений



КОМПЛЕКСНАЯ МЕДНАЯ СОЛЬ α -АМИНОКИСЛОТЫ

3. Межмолекулярная циклизация
 α -гидрокси- и α -аминокарбоновых кислот

4. Внутримолекулярная циклизация
 γ -гидрокси-, δ -гидрокси-, γ -амино-,
 δ -аминокарбоновых кислот

5. Разложение α -гидроксикислот (дисмутация)

При нагревании в присутствии минеральных кислот α -гидроксикислоты разлагаются с образованием карбонильных соединений и муравьиной кислоты

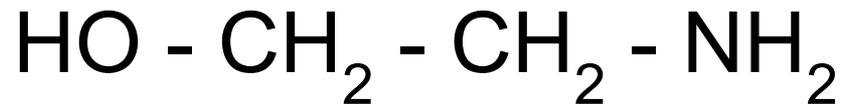


Аминоспирты и аминафенолы

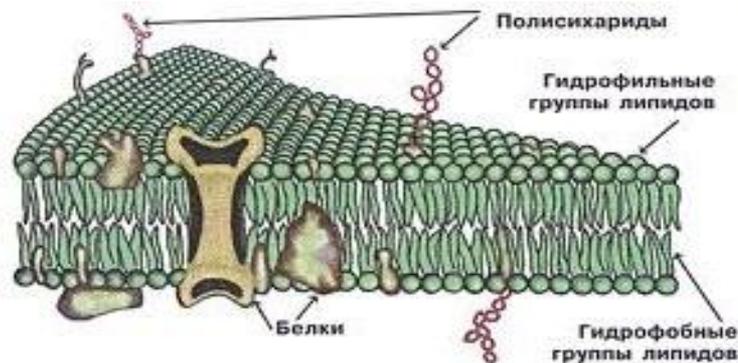
Аминоспирты

Аминоспирты, органические соединения, содержащие —NH₂- и —ОН- группы у разных атомов углерода в молекуле.

Простейший амин спирт – **АМИНОЭТАНОЛ (КОЛАМИН)** :

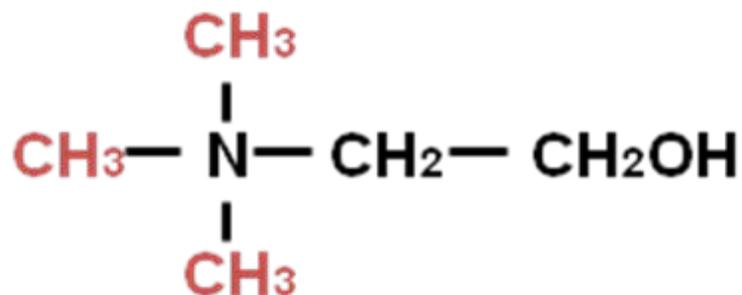


Структурный компонент сложных липидов - фосфатидилэтаноламинов



Холин

Триметил-2-гидроксиэтиламмоний- структурный элемент сложных липидов.



Имеет большое значение как витаминоподобное вещество (витамин В4), регулирующее жировой обмен.

В организме холин может образовываться из аминокислоты серина.

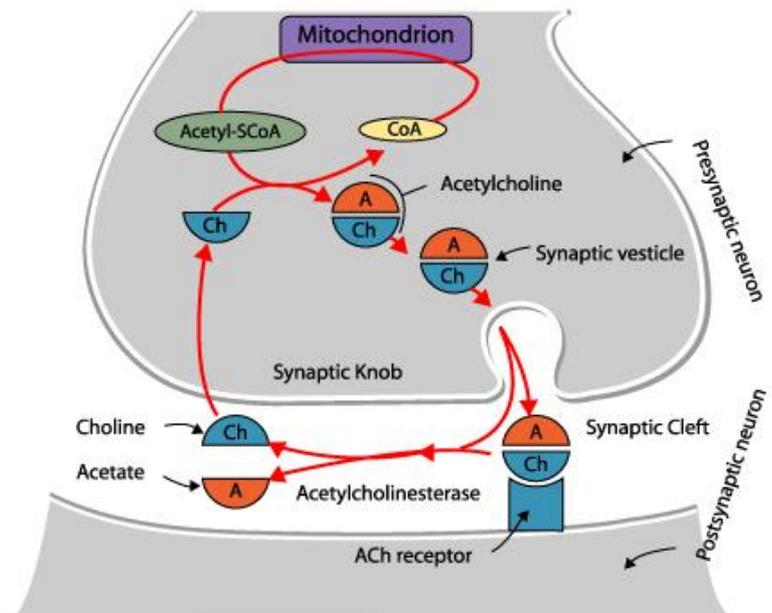
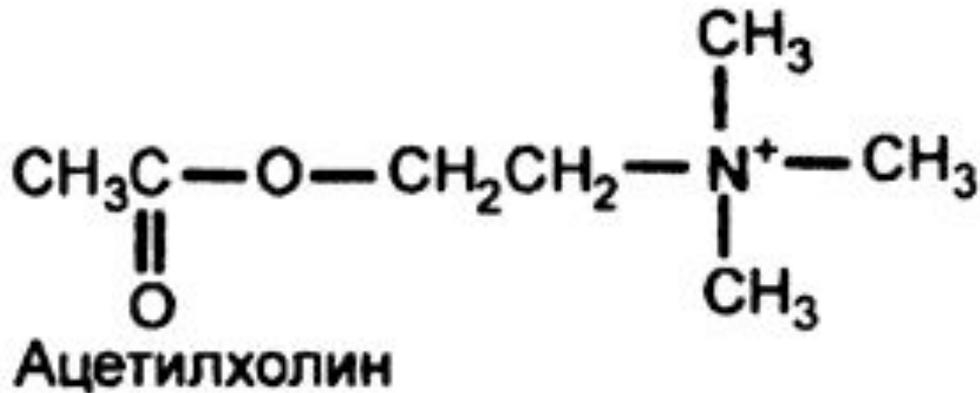


Ацетилхолин

Ацетилхолин- уксуснокислый эфир холина

Посредник при передаче нервного возбуждения в нервных тканях (нейромедиатор)

Он образуется в организме при **ацетилировании холина** с помощью **ацетилхолинэстеразы А**.



Аминофенолы

Аминофенолы, содержащие остаток пирокатехина, называются **катехоламины - биогенные амины**, т.е. образующиеся в организме в результате процессов метаболизма.

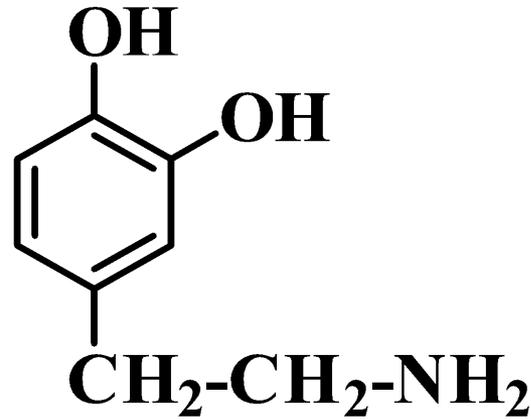
- Катехоламины - **гормоны** мозгового слоя надпочечников и медиаторы нервной системы. Они отражают и определяют состояние симпатического отдела **вегетативной нервной системы**, играют важную роль в нейрогуморальной регуляции и нервной трофике.

К ним относятся:

- **Дофамин**
- **Норадреналин**
- **Адреналин**

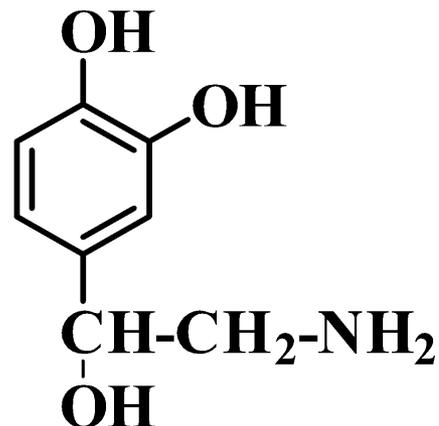


дофамин

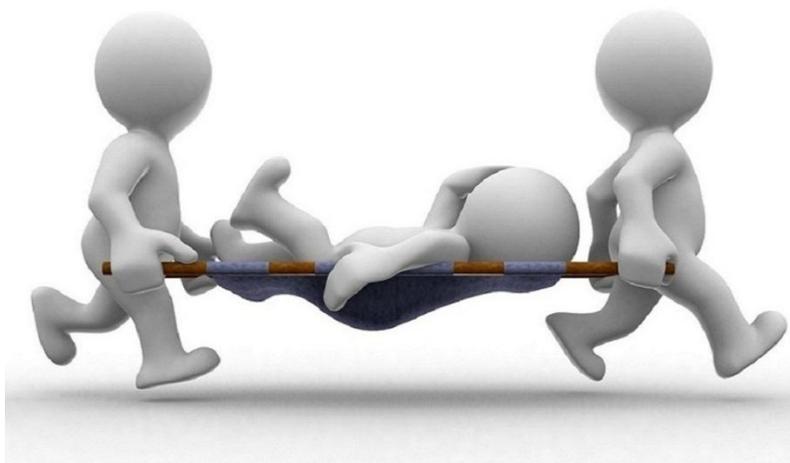


- **Дофамин** - промежуточный продукт биосинтеза катехоламинов, образующийся в результате декарбоксилирования диоксифенилаланина (**ДОФА**).
- Ряд органов и тканей (печень, лёгкие, кишечник и др.) содержат преимущественно **дофамин**.
- Дофамин (ДОФА) – важнейший **нейромедиатор**, участвующий в так называемой **«системе награды»**. Когда мы делаем что-то хорошее в мозге выделяется дофамин, что и создаёт ощущение **удовольствия**

НОРАДРЕНАЛИН

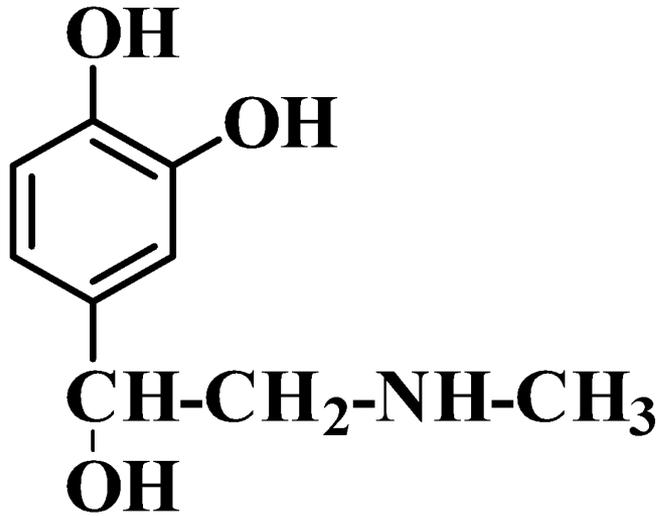


По действию на сердце, кровеносные сосуды, гладкие мышцы, а также на углеводный обмен **норадреналин** обладает свойствами гормона. Уровень **норадреналина** в крови, органах и выделениях организма позволяет судить о состоянии (тонусе и реактивности) **симпатической нервной системы** .



Норадреналин применяется в медицинской практике:
при падении кровяного давления, при коллапсе, шоке, кровопотерях и т. д.

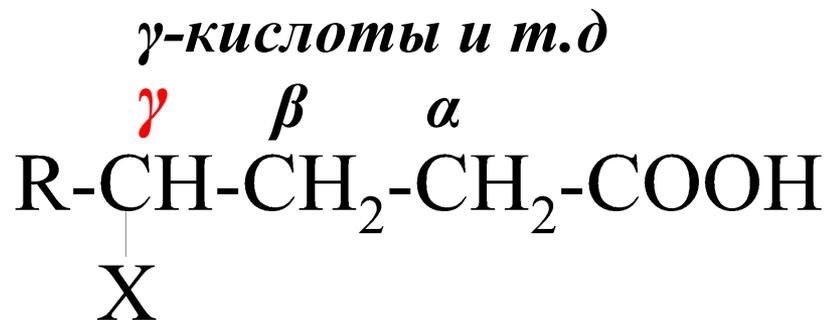
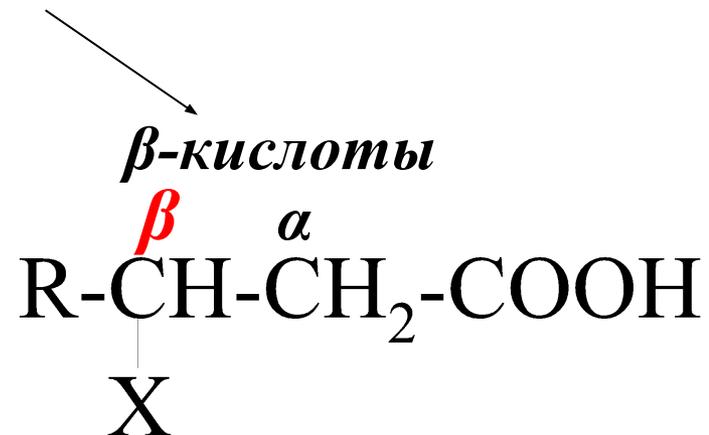
адреналин – гормон страха.



□ Интересно, что лишь левовращающий (природный) адреналин обладает биологической активностью, тогда как правовращающий биологически неактивен.

Классификация гетерофункциональных карбоновых кислот

X (-NH₂; -OH; >C=O)

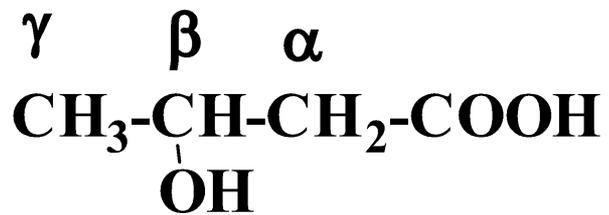




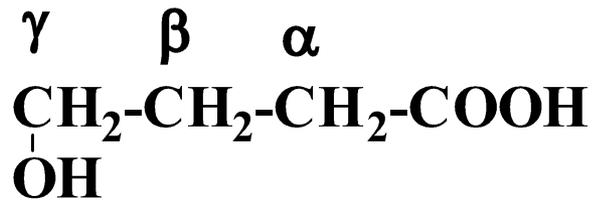
ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ и ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

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



β-Гидроксимасляная кислота – промежуточный продукт β-окисления жирных кислот. Накапливается у больных сахарным диабетом.

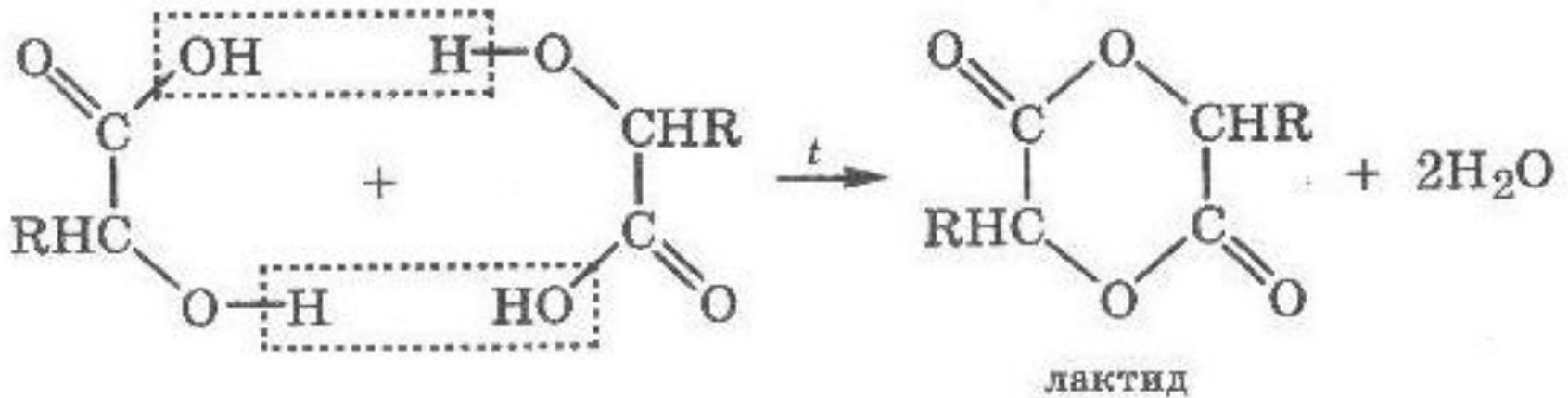


γ-Гидроксимасляная кислота (ГОМК).
Натрия оксибутират – ноотропное, снотворное, анестезирующее средство.

Специфические свойства

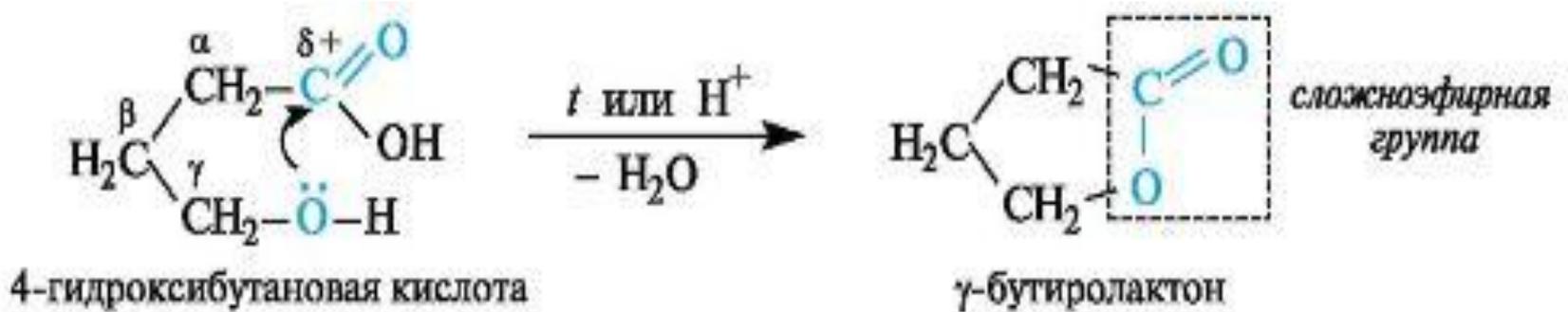
1. Межмолекулярная циклизация.

α -Гидроксикислоты дегидратируются **межмолекулярно** с образованием *циклических сложных эфиров* – **лактидов**.



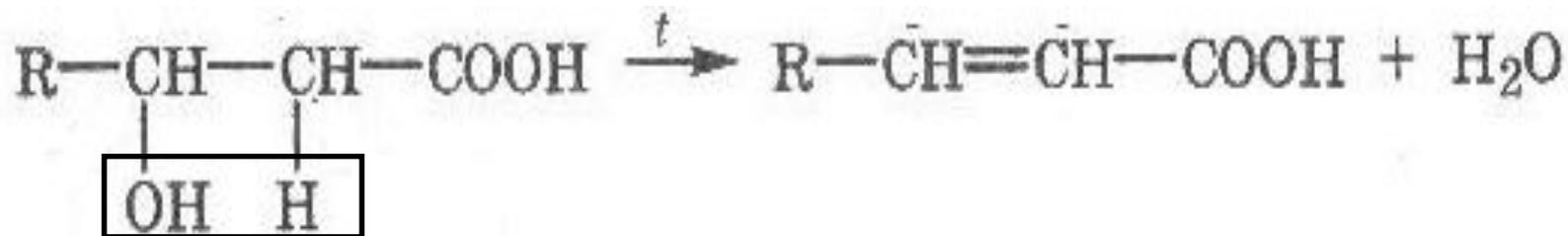
2) Внутримолекулярная циклизация.

γ -Гидроксикислоты дегидратируются **внутримолекулярно** с образованием *циклических сложных эфиров* – **лактонов**.

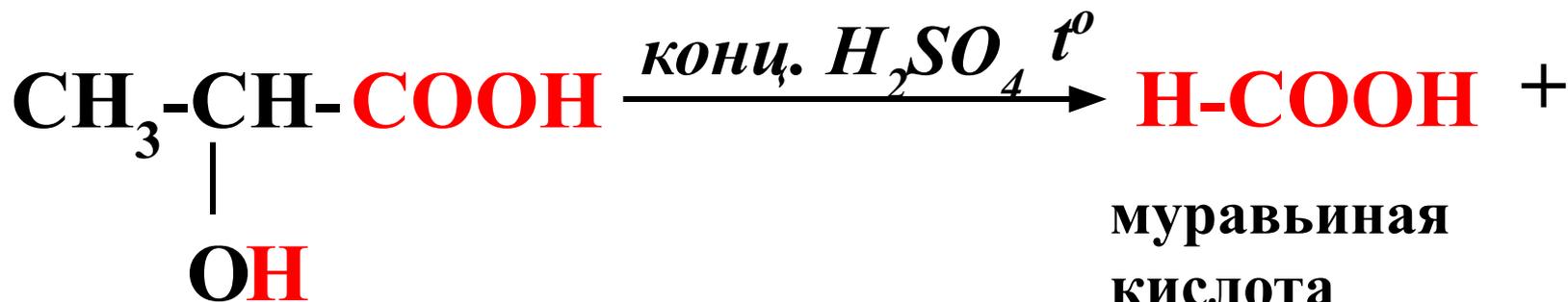


3. Внутримолекулярная дегидратация.

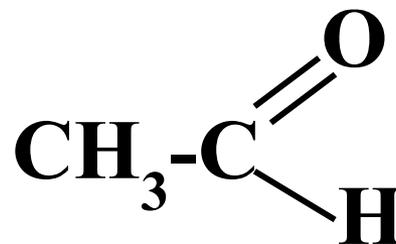
β -Гидроксикислоты дегидратируются **внутримолекулярно** с образованием *непредельных кислот*.



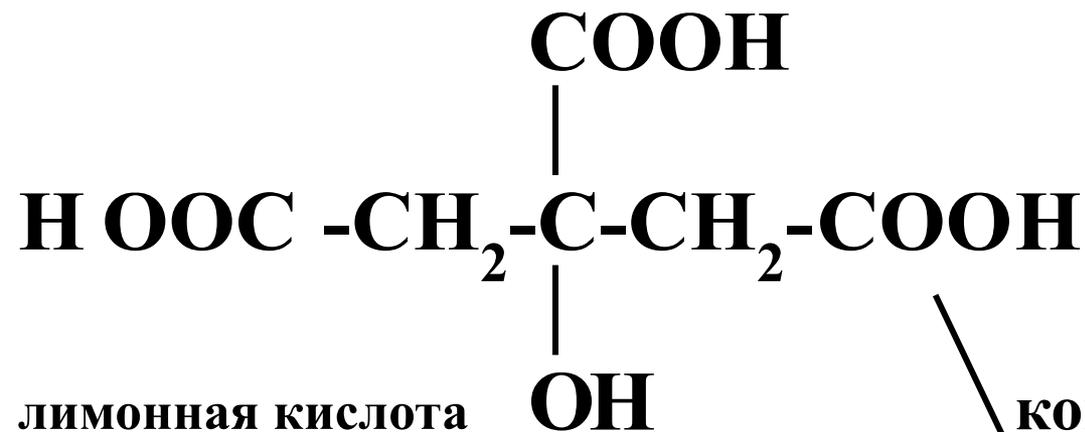
4. Разложение кислот (дисмутация) Разложение молочной кислоты



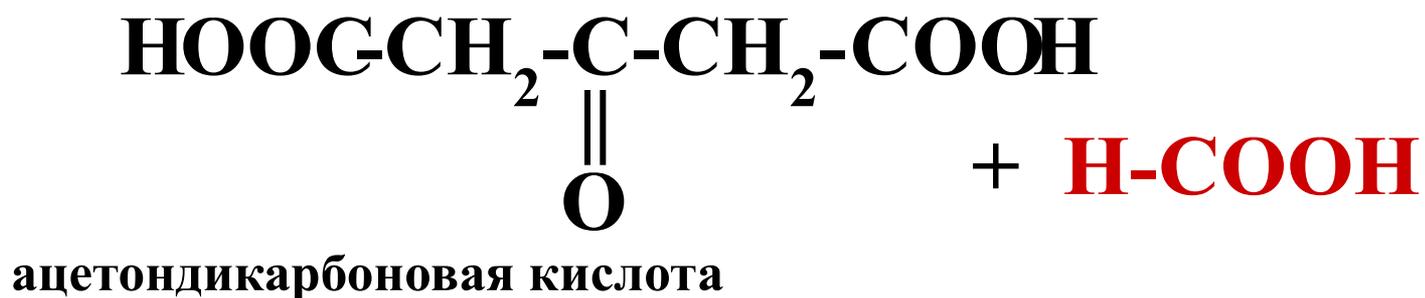
муравьиная
кислота



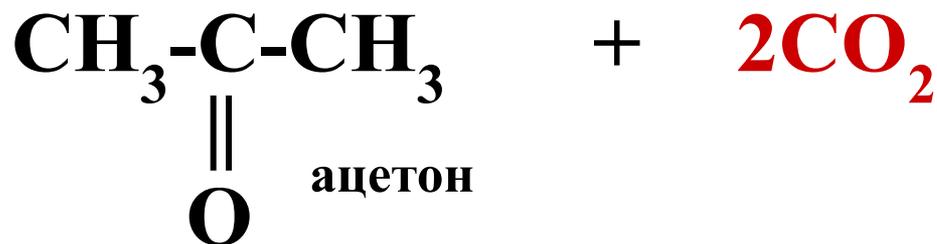
уксусный
альдегид



конц. H_2SO_4 , t°



t°

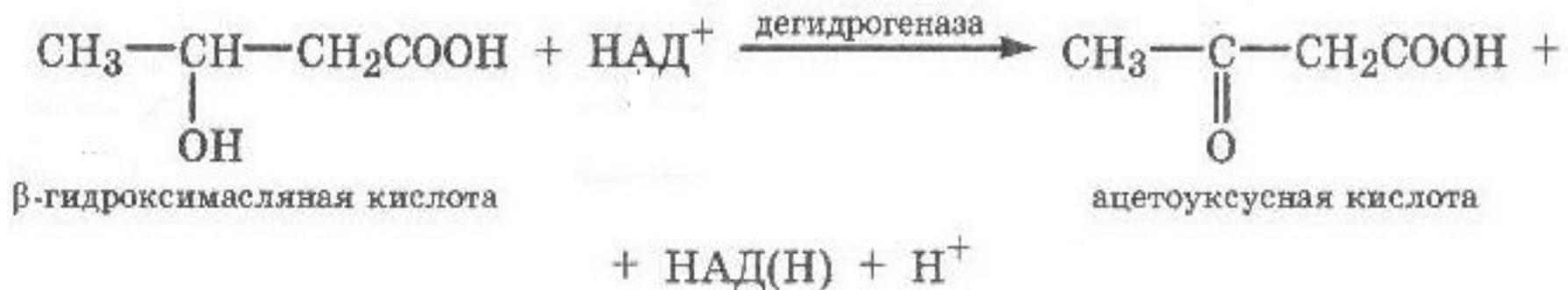
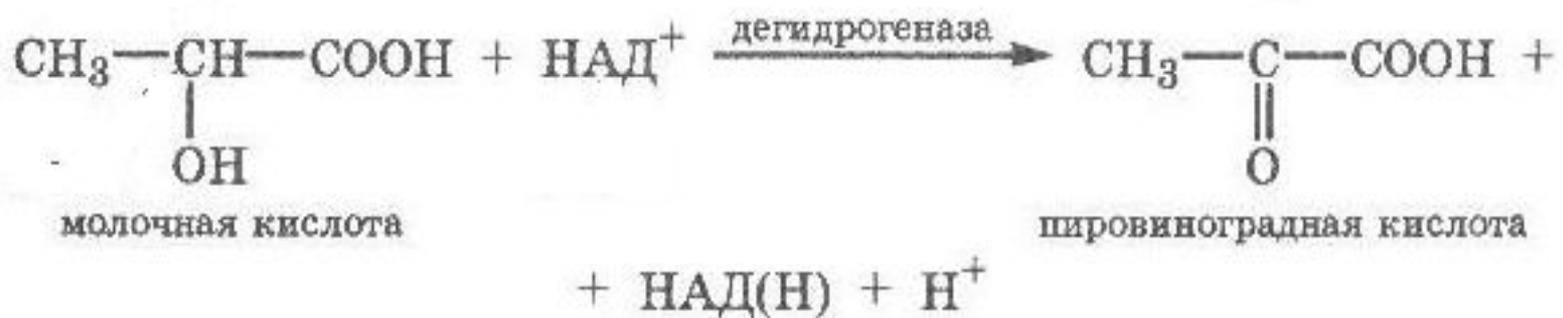


ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Формула	Название кислоты	Название солей	Биологическая роль кислоты
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Глиок- силовая	Глиок- силаты	Это единственная α-альде- гидокислота. Встречается в недозрелых фруктах
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{---COOH} \\ \text{=O} \end{array}$	Пирови- ноград- ная	Пирува- ты	Важнейший промежуточ- ный метаболит в живых системах
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{---CH}_2\text{COOH} \\ \text{=O} \end{array}$	Ацето- уксус- ная	Ацето- ацетаты	Образуется в организме при β-окислении жирных кислот; накапливается при сахарном диабете
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{---CH}_2\text{COOH} \\ \text{=O} \end{array}$	Щавеле- воуксус- ная	Оксало- ацетаты	Метаболит, участвующий в цикле Кребса
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{=O} \end{array}$	α-Оксо- глутаро- вая	α-Оксо- глутара- ты	Метаболит, участвующий в цикле Кребса и в син- тезе глутаминовой и γ- аминомасляной кислот

Оксокарбоновые кислоты являются естественными продуктами обмена веществ (**метаболитами**). Обладают свойствами, характерными для кислот, альдегидов и кетонов.

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

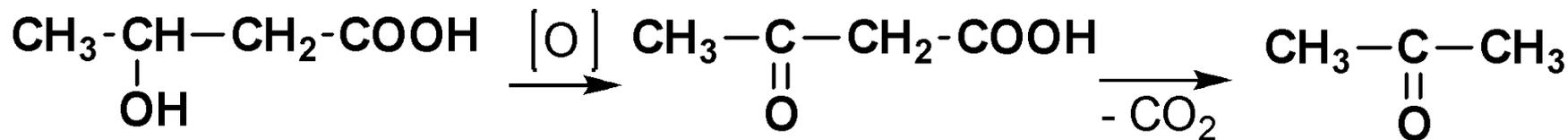


Ацетоуксусная кислота - представитель β -оксокислот.

В норме ацетоуксусная кислота подвергается гидролитическому расщеплению с образованием двух молекул уксусной кислоты. Уксусная кислота, вовлекаясь в обменные процессы, окисляется до конечных продуктов CO_2 и H_2O .

При патологии (сахарный диабет) в организме больных накапливаются так называемые ацетоновые (кетонные) тела - β -гидроксимасляная кислота, ацетоуксусная кислота и продукт ее декарбоксилирования – ацетон.

АЦЕТОНОВЫЕ ТЕЛА

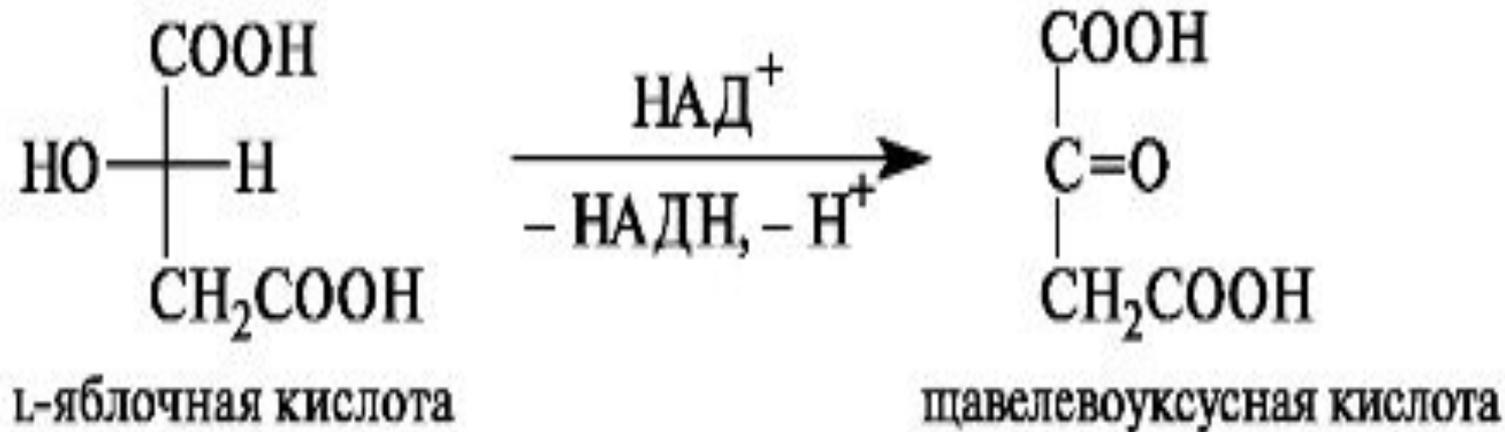


β -гидроксимасляная кислота

ацетоуксусная кислота

ацетон

Щавелевоуксусная кислота одновременно является α - и β -оксокислотой. Она образуется при окислении яблочной кислоты.

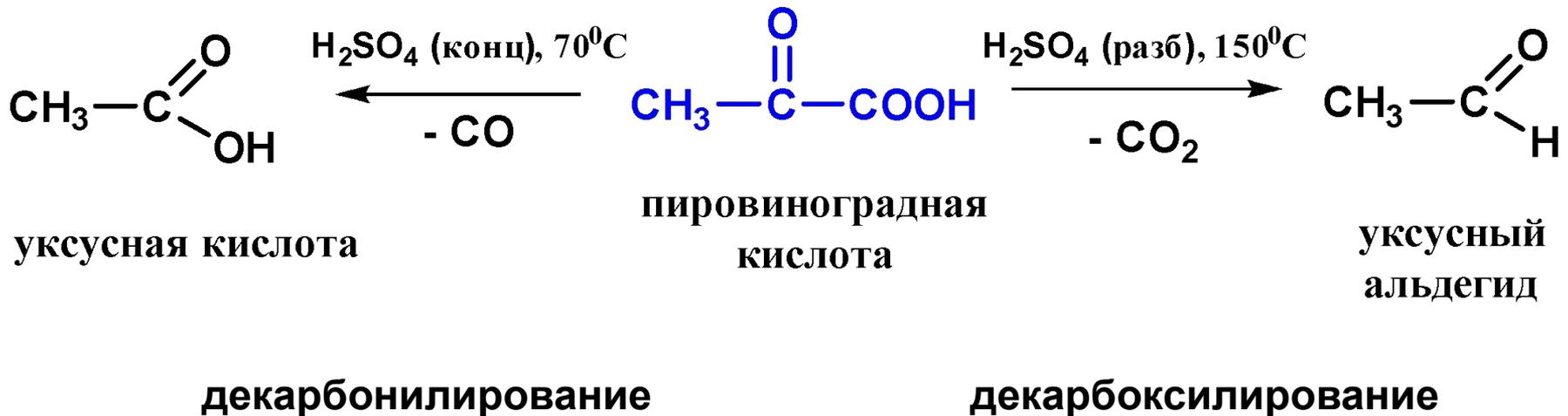


Далее щавелевоуксусная кислота при конденсации с ацетилкоферментом А превращается в лимонную кислоту.

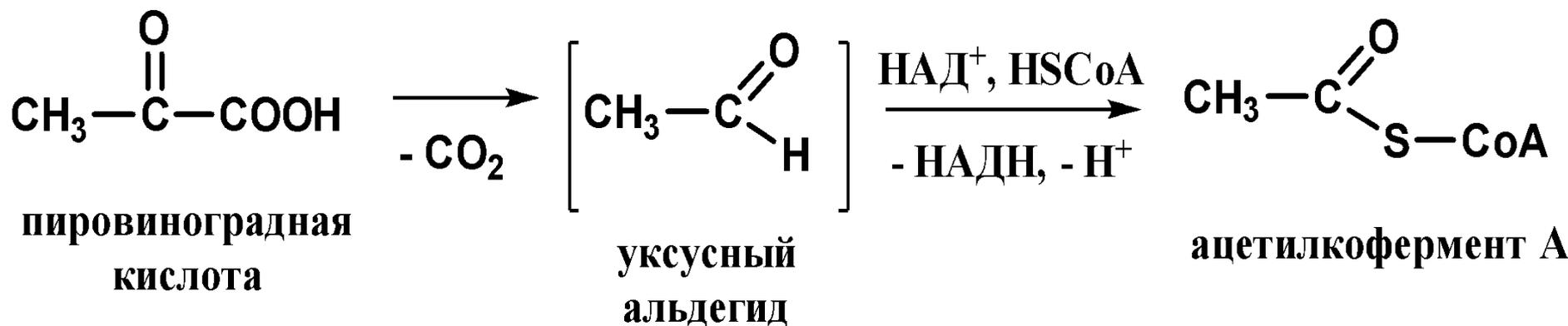
ОКСОКИСЛОТЫ. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.

1. Внутримолекулярная дисмутация.

- **Пировиноградная кислота** является одним из промежуточных продуктов молочнокислого и спиртового брожения углеводов.

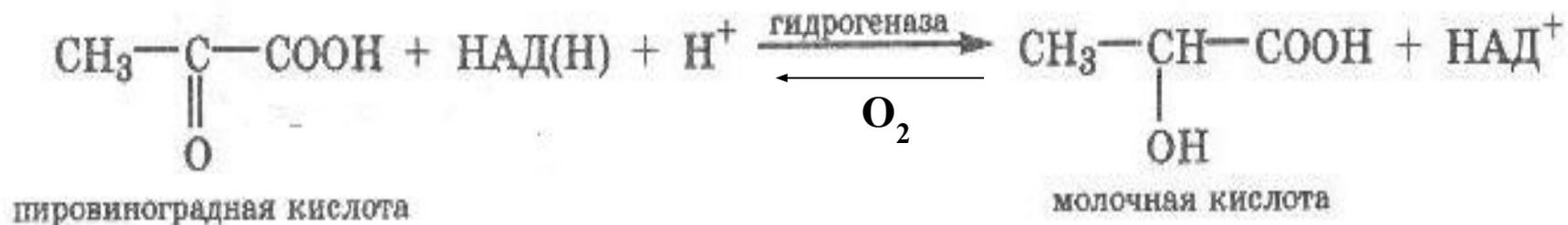


In vivo декарбоксилирование **пировиноградной кислоты** протекает в присутствии фермента декарбоксилазы и соответствующего кофермента. Образующийся “активный ацетальдегид” далее окисляется в ацетилкофермент А.



2. Реакции восстановления

Гидрирование

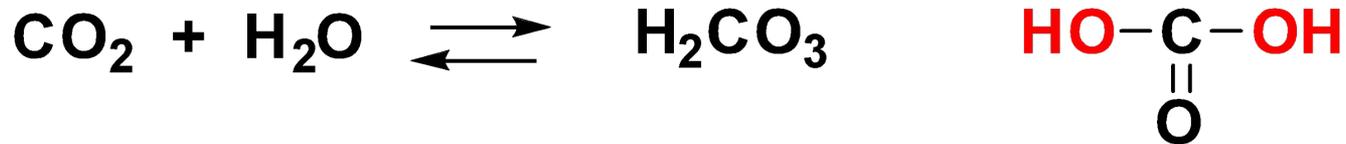


Трансаминирование

Основной метод биосинтеза **α -аминокислот** из **α -оксокислот**.

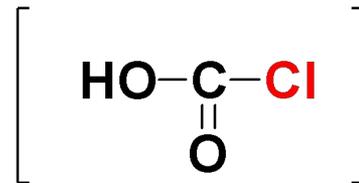


Гетерофункциональные производные угольной кислоты

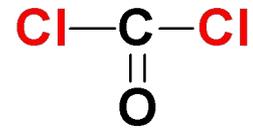


Угольная кислота дает два ряда функциональных производных – **неполные** (кислые, нестабильные) и **полные** (средние, стабильные)

1. Хлорангидриды.

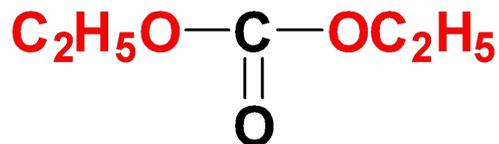


монохлорангидрид
угольной кислоты



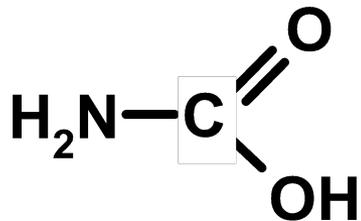
фосген
дихлорангидрид
угольной кислоты

2. Эфиры.

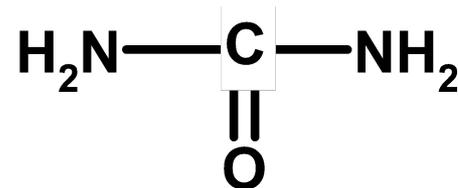


диэтиловый эфир угольной кислоты

3. Амиды угольной кислоты

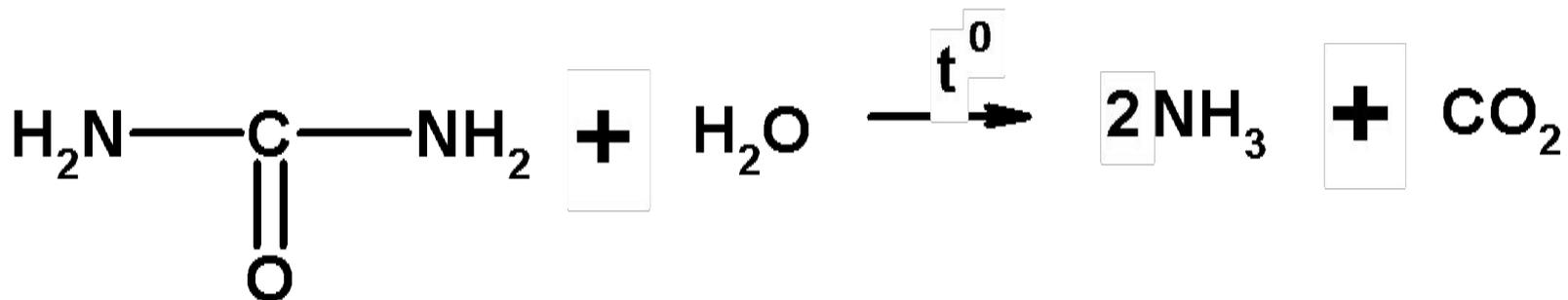


Карбаминовая кислота -
неполный амид угольной
кислоты



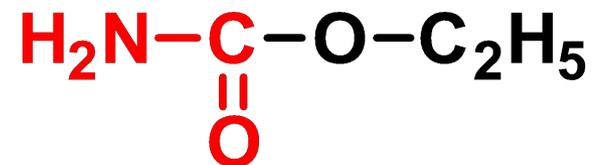
Мочевина (карбамид) –
полный амид угольной
кислоты

Гидролиз мочевины



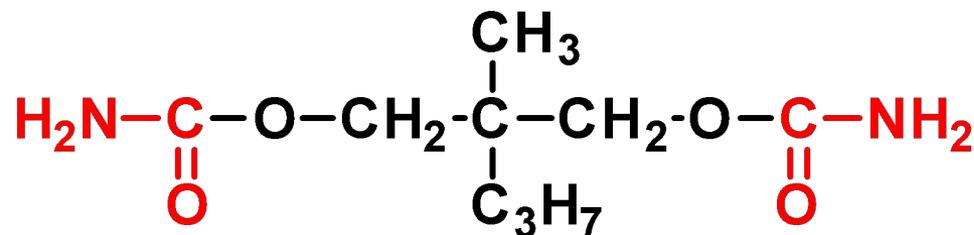
Уретаны – эфиры карбаминовой кислоты

- Этиловый эфир карбаминовой кислоты (**этилуретан**) применяется в качестве успокаивающего и снотворного средства.



этилуретан

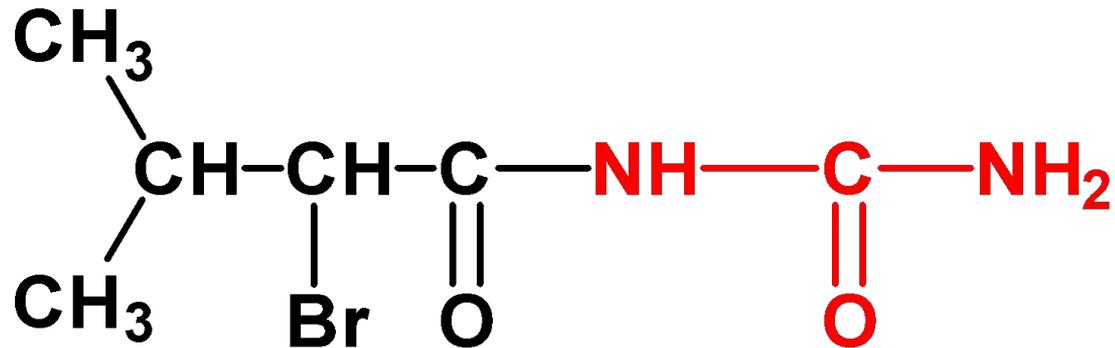
- Дикарбамат 2-метил-2-пропилпропандиола-1,3 (**мепробамат**, андаксин) применяется как транквилизатор.



мепробамат

Уреиды – амиды мочевины

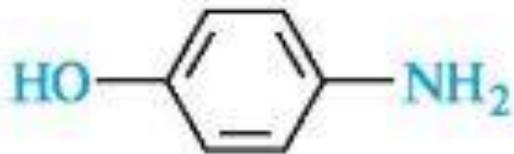
- Уреид α-бромизовалерьяновой кислоты (бромизовал) применяется в качестве успокаивающего и снотворного средства.



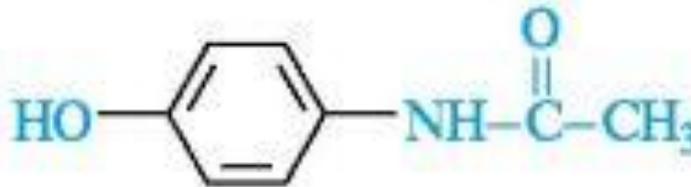
бромизовал

Ароматические гетерофункциональные соединения.

п-Аминофенол и его производные



п-аминофенол



п-ацетаминофенол (парацетамол)

ПАРАЦЕТАМОЛ (Paracetamolum) применяется в качестве болеутоляющего и жаропонижающего средства.

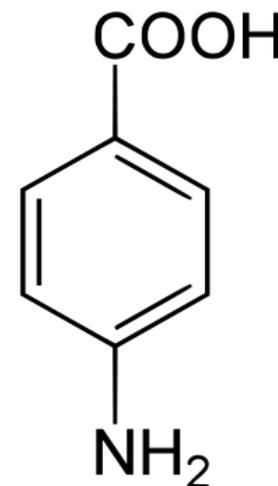
Одним из побочных эффектов является способность вызывать образование метгемоглобина.

п-Аминобензойная кислота и ее производные

п-Аминобензойная кислота (ПАБК) (витамин В10)

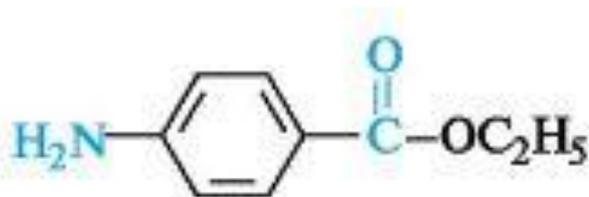
- участвует в усвоении белка, в выработке красных кровяных телец;
- активизирует кишечную микрофлору, синтез интерферона;
- повышает эффективность витамина С;
- препятствует образованию тромбов;
- антиоксидант и др.

ПАБК является фактором роста микроорганизмов, поскольку участвует в синтезе фолиевой кислоты (витамина В9).



Эфиры ароматических аминокислот обладают способностью вызывать **местную анестезию**.

В медицине используют **анестезин** и **новокаин**.



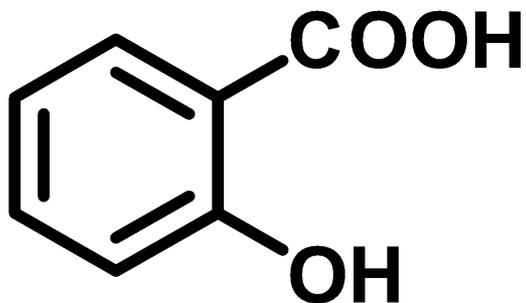
анестезин



новокаин

Фенолокислоты

о-Гидроксibenзойная, или салициловая кислота

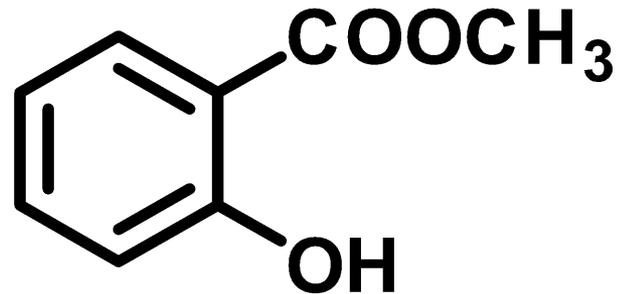


Салициловая кислота применяется в медицине в виде спиртовых растворов и мазей как антисептическое лекарственное средство.



Производные салициловой кислоты

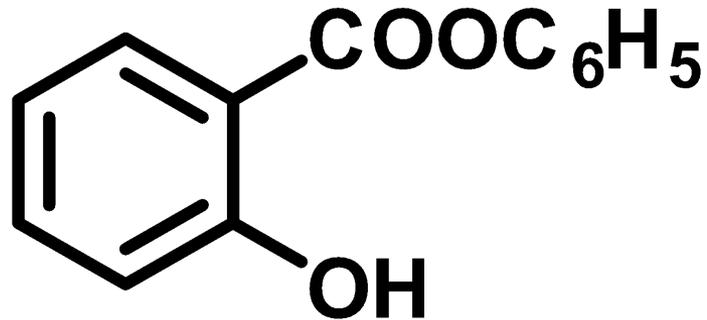
1) Метилсалицилат Methyl salicylas



Используется наружно (из-за раздражающего действия) как обезболивающее, жаропонижающее и противовоспалительное средство.

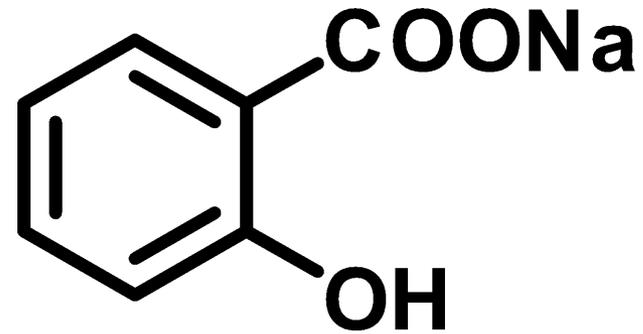


2) Фенилсалицилат (салол) Phenyl salicylas



- **Салол** - дезинфицирующее средство при кишечных заболеваниях.
- В кислой среде не гидролизуется, используют как материал для защитных оболочек лекарственных средств.

3) Салицилат натрия:

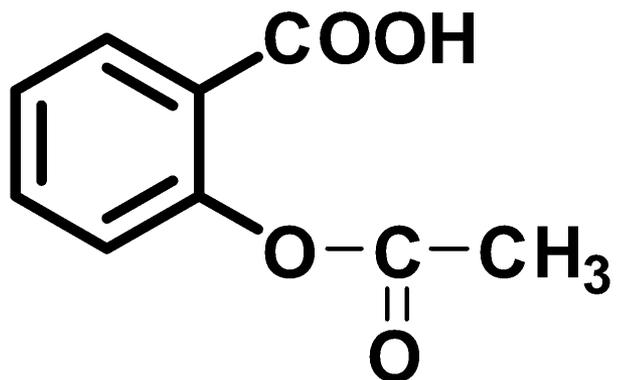


Натрия салицилат применяется в качестве болеутоляющего и жаропонижающего средства. Относится к возможным заменам ацетилсалициловой кислоты для чувствительных к ней людей.



4) Ацетилсалициловая кислота (аспирин)

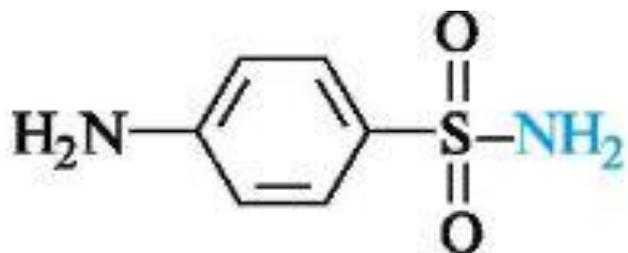
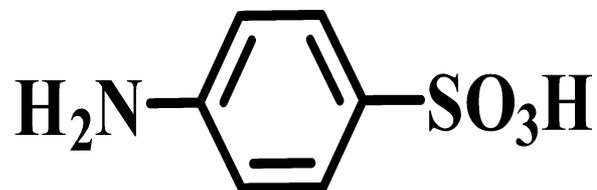
Acidum acetylsalicylicum



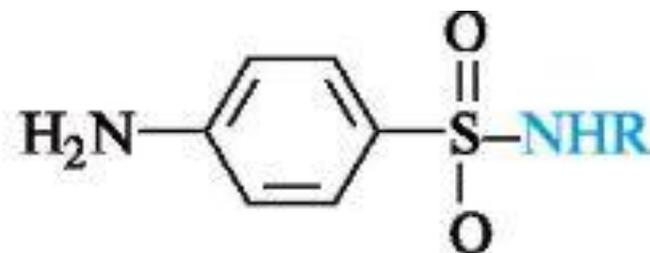
Ацетилсалициловая кислота используется в качестве анальгетического, жаропонижающего средства.



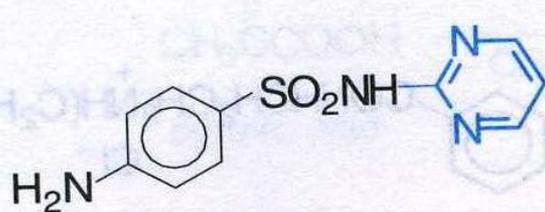
Сульфаниловая кислота и ее производные



сульфаниламид (стрептоцид)

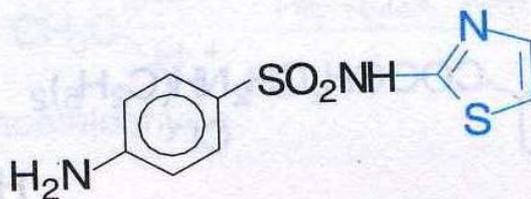


замещенный сульфанилами



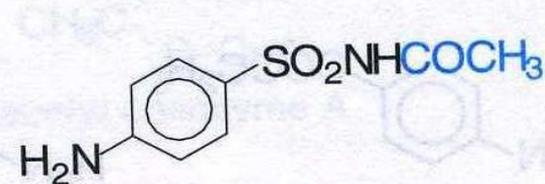
Sulfazin (Sulfadiazine)

Сульфазин



Norsulfazole (Sulfathiazole)

Сульфатиазол



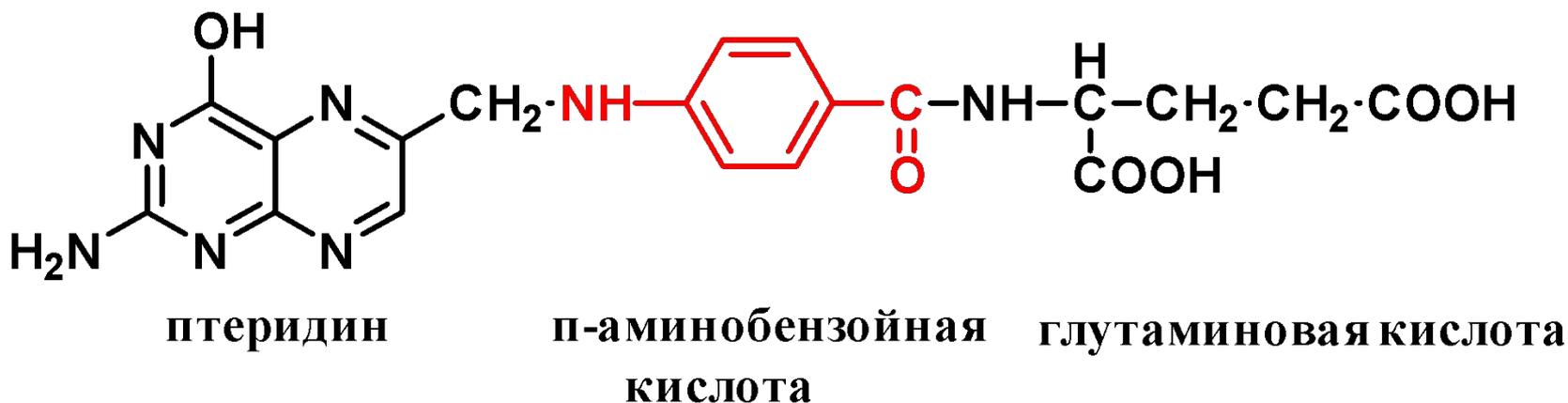
Sulfacyl (Albucid)

Альбуцид

Сульфаниламидные препараты - противомикробные средства, действуют бактериостатически..

Их действие связано с нарушением образования микроорганизмами необходимых для их развития **ростовых факторов - фолиевой и дигидрофолиевой кислот** и других веществ, в молекулу которых входит **п-аминобензойная кислота (ПАБК)**.

Фолиевая кислота



Контрольные вопросы:

1. Дайте определение понятию «гетерофункциональные соединения».
2. Назовите особенности химических свойств гетерофункциональных соединений
3. Дайте определение понятию «таутомерия»
4. Назовите специфические химические свойства гидроксикислот
5. Приведите примеры оксокарбоновых кислот