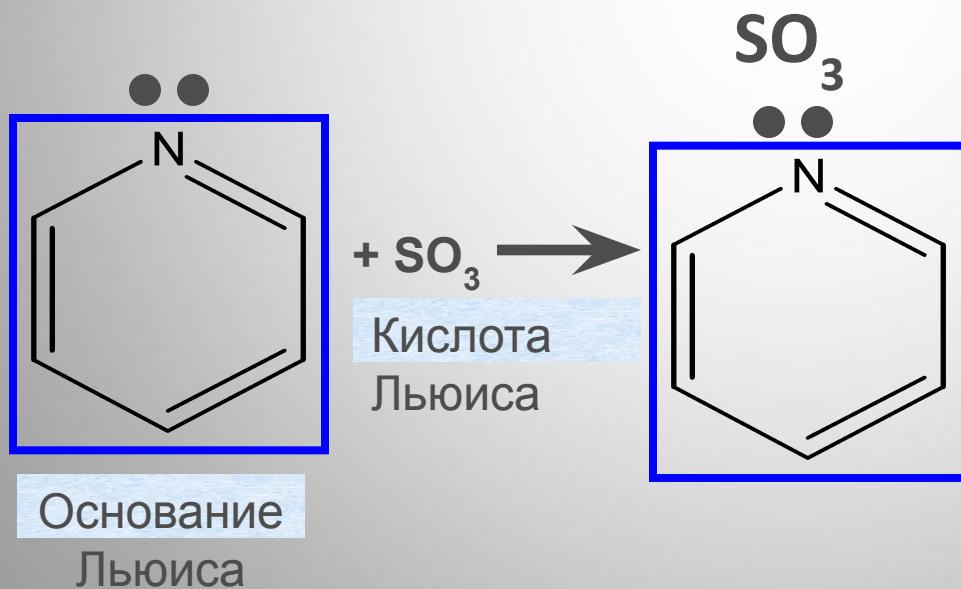


Теории кислотности и основности

1. **Льюиса** (1923) – теория электронных пар.

Кислота – акцептор электронных пар, **основание** – донор.



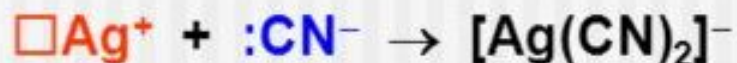
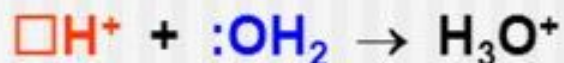
КИСЛОТА И ОСНОВАНИЕ



Гилберт Льюис:

Кислота – частица-акцептор **электронной пары**
(H^+ , BF_3 , AlCl_3 , Ag^+ , Ni^{2+})

Основание – частица-донор **электронной пары**
(OH^- , NH_3 , CO_3^{2-} , CN^- , H_2O)



значение теории Льюиса для координационной химии:

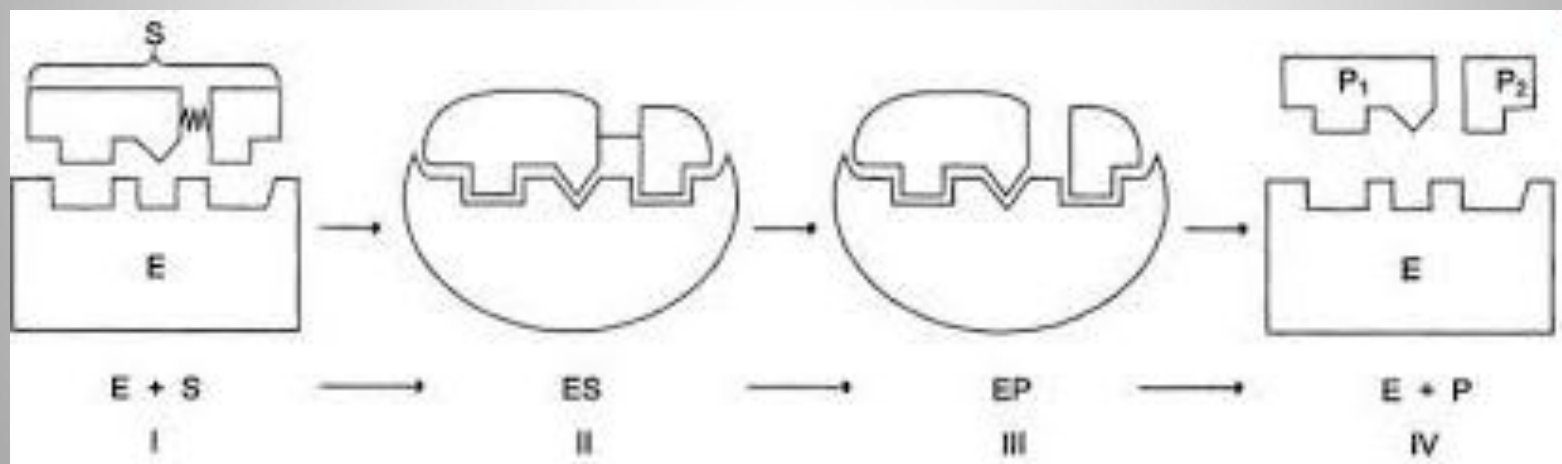
кислоты Льюиса – типичные комплексообразователи

основания Льюиса – потенциальные лиганды

2. Протолитическая теория **Бренстеда-Лоури** (1923) связывает **кислотность** и **основность** с участием протонов



Протекание многих биохимических реакций связано с переносом H^+ между атомами O, N, S. Большую роль в биохимических процессах играет **кислотный** или **оснóвный** катализ, осуществляемый с участием соответствующих групп ферментов.



Кислоты Бренстеда

- Кислота Бренстеда – вещество, способное **отдавать протоны**, т.е. **донор H^+** .

В зависимости от природы элемента, с которым связан

H, кислоты делятся на:

C – H (углеводороды и их производные)

N – H (амины, амиды, имины)

S – H (тиоспирты)

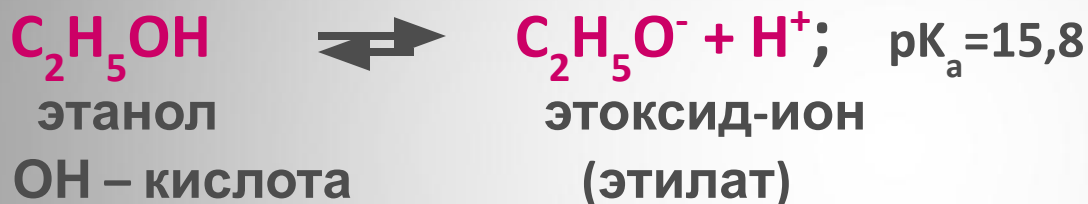
O – H (спирты, фенолы, карбоновые кислоты)

H и связанный с ним атом называют **кислотным центром**.

Факторы, определяющие кислотность (стабильность аниона)

1. Влияние электроотрицательности (ЭО) атома в кислотном центре

Чем больше ЭО, тем сильнее кислотность, тем стабильнее анион.

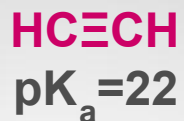
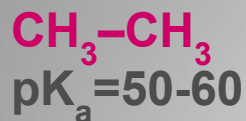


$$\text{pK}_a = -\lg K_a$$

$\text{ЭО}_O > \text{ЭО}_N$, O прочнее удерживает электрон и менее доступен протону, т.е. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ стабильнее, чем $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^-$, следовательно, кислотные свойства $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ более выражены, чем у $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

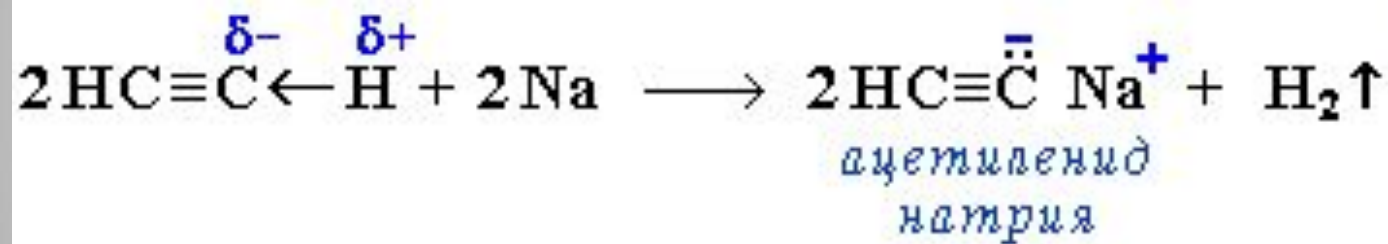


Влияние ЭО



ЭО C(sp) > ЭО C(sp³),
поэтому

C_2H_2 проявляет **кислотные** свойства,
что подтверждается химическими
реакциями:



Ацетиленид меди (I) – качественная реакция на кислотный H,
связанный с C при тройной связи (**HC≡C-**),

2. Влияние радиуса

атома



$$\text{pK}_a = 15,8$$



$$\text{pK}_a = 10,5$$

Чем больше радиус аниона, тем слабее он связан с протоном.



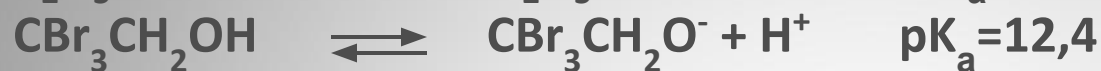
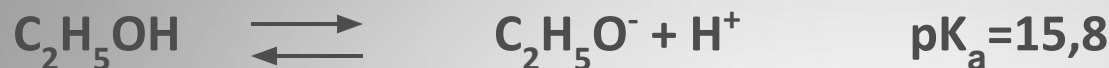
а, тем



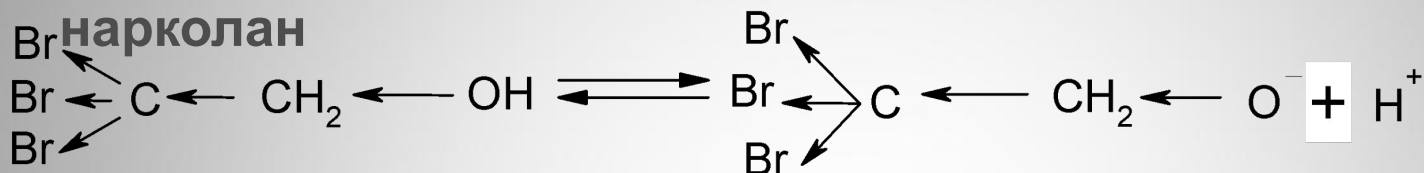
а и



3. Влияние заместителей



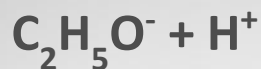
Br нарколоан



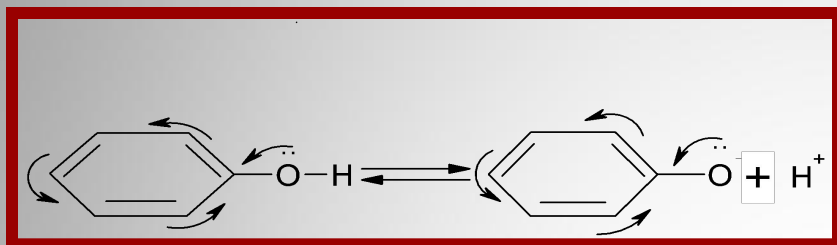
Заместители с -I эффектом усиливают кислотность, а с +I – ослабляют.

ЭД	(+ M > - I)	OH, OR, NH ₂ , NHR, NR ₂ , SH
	(+ I)	R
ЭА	(- I, - M)	COOH, CHO, NO ₂ , CN, SO ₃ H
	(- I > + M)	(- I > + M)

4. Участие неподелённой пары аниона в сопряжении (делокализация)



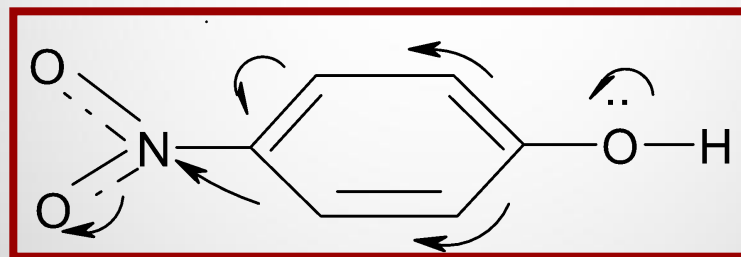
$$pK_a = 15,8$$



$$pK_a = 10$$

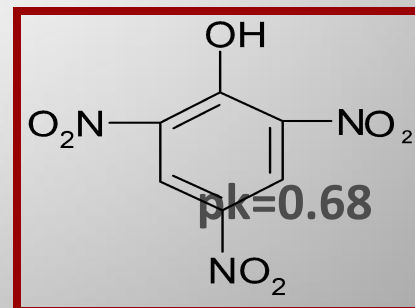
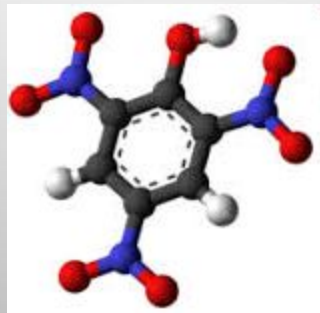
Введение ЭА-заместителей в кольцо усиливает кислотные свойства.

p-нитрофенол

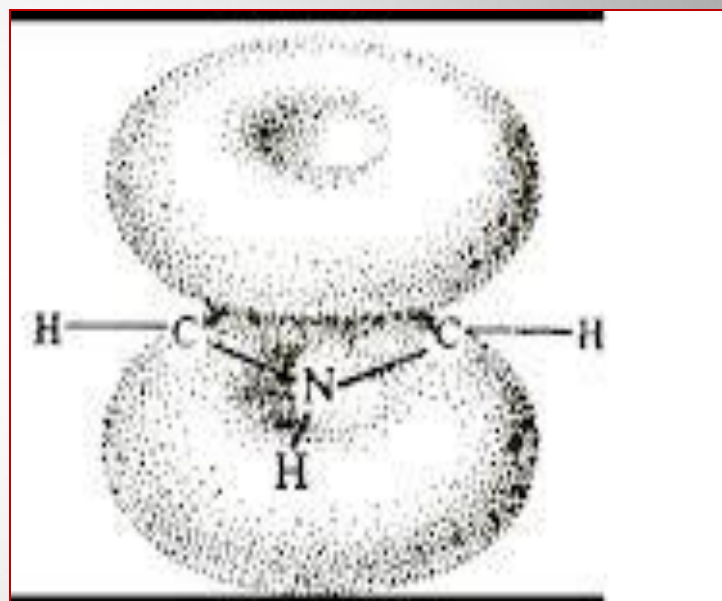
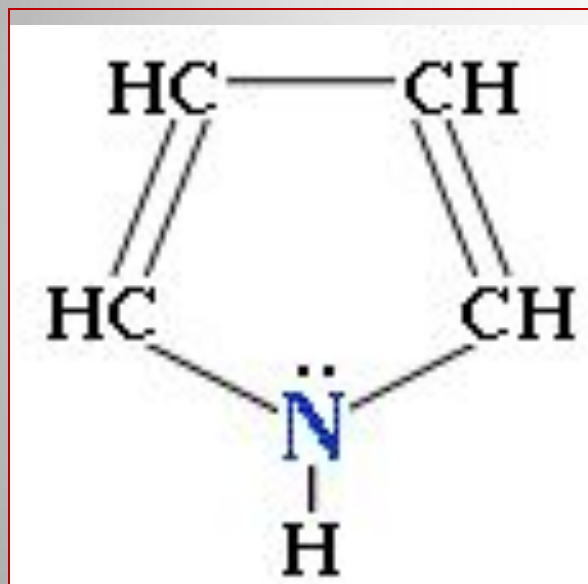


2,4,6-тринитрофенол

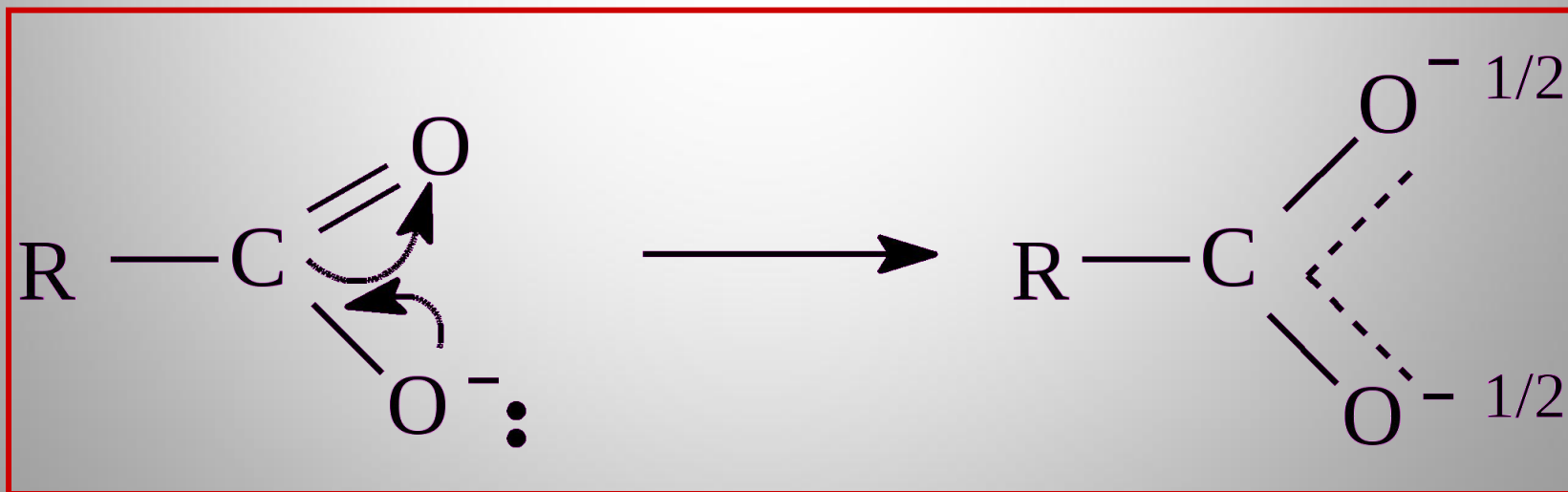
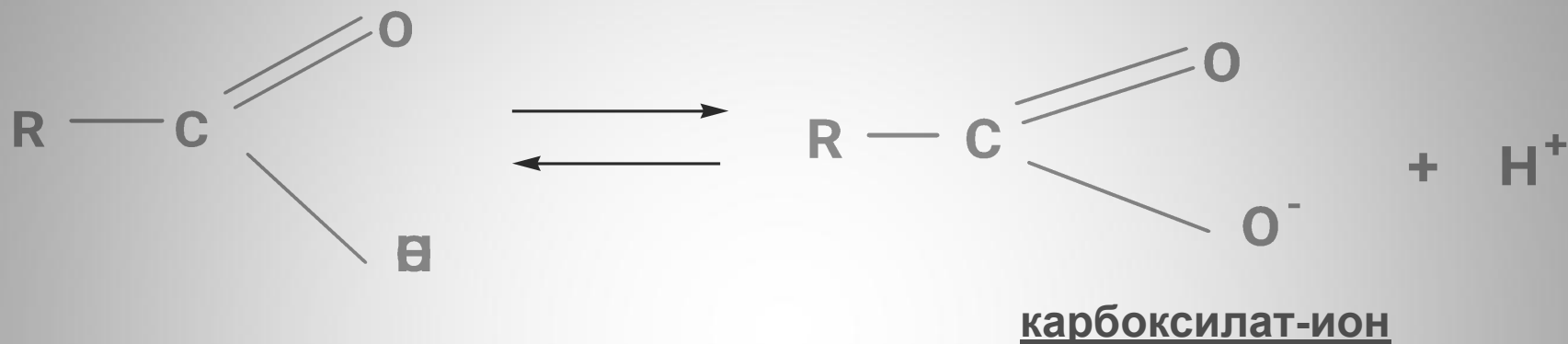
(пикриновая кислота)



Пиррол проявляет **кислотные** свойства, так как пиррольный атом азота имеет **неподеленную электронную пару** и участвует в ***p-π-сопряжении***, в результате этого связь **H-N** ослабляется, и **H** становится подвижным.

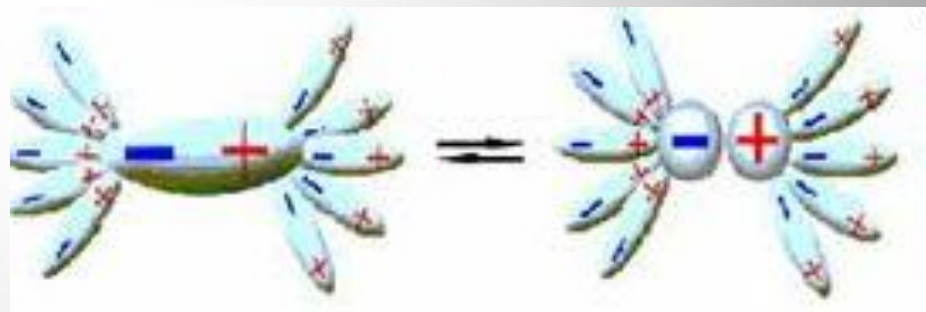
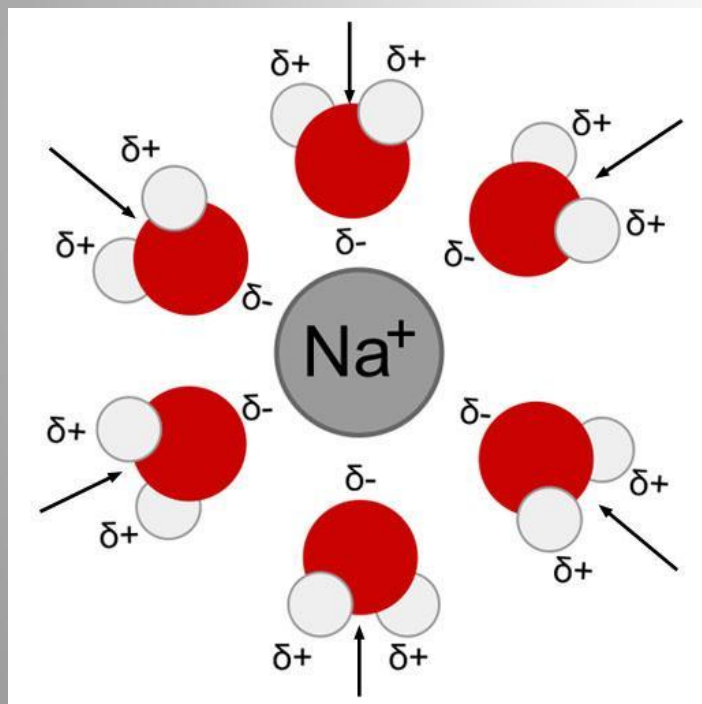


Более высокой кислотностью, чем спирты и фенолы, обладают **карбоновые кислоты**, в которых **p-π-сопряжение** приводит к образованию высокостабильного **карбоксилат-иона**: **связи и заряды в нём выравнены**:



5. Влияние сольватации

При сольватации увеличивается делокализация заряда, благодаря этому анион становится более стабильным.



Кислотные свойства спиртов, фенолов, тиолов

Спирт можно рассматривать как углеводород, в котором один или более атомов **H** замещены на **ОН-группы**.

Спирты классифицируются:

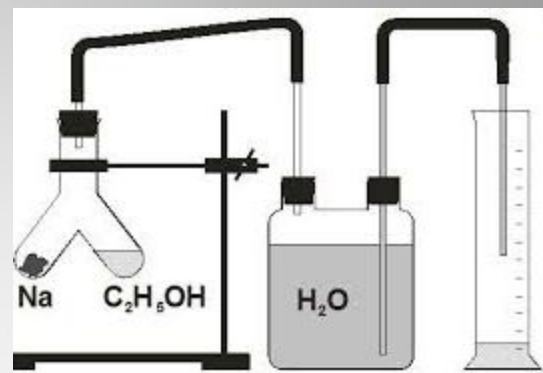
по **природе радикала** (по характеру радикала): (предельные, непредельные – алифатические, алициклические, ароматические);

по **характеру атома С** (первичный, вторичный, третичный), с которым связана ОН-группа;

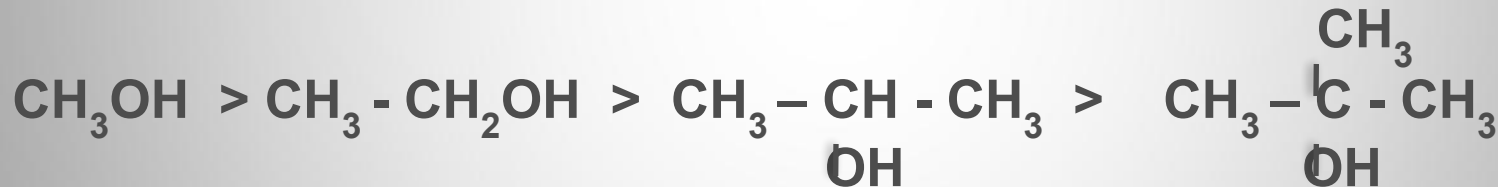
по **количеству ОН** (одно-, двух- и многоатомные) .

I. Спирты

1. Одноатомные спирты – очень слабые кислоты



Кислотность спиртов уменьшается в следующей последовательности:



метанол
 $\text{pK}_a = 15,2$

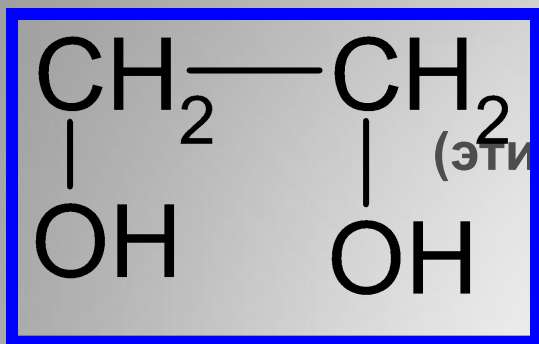
этанол
 $\text{pK}_a = 15,8$

пропанол-2
 $\text{pK}_a = 16,9$

2-метилпропанол-2
 $\text{pK}_a = 19,2$

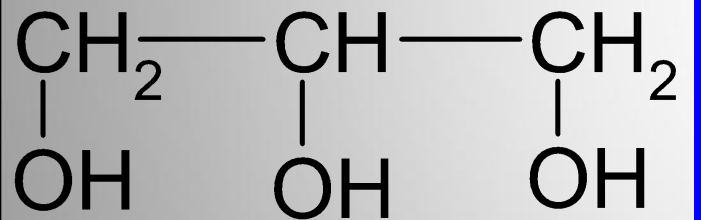
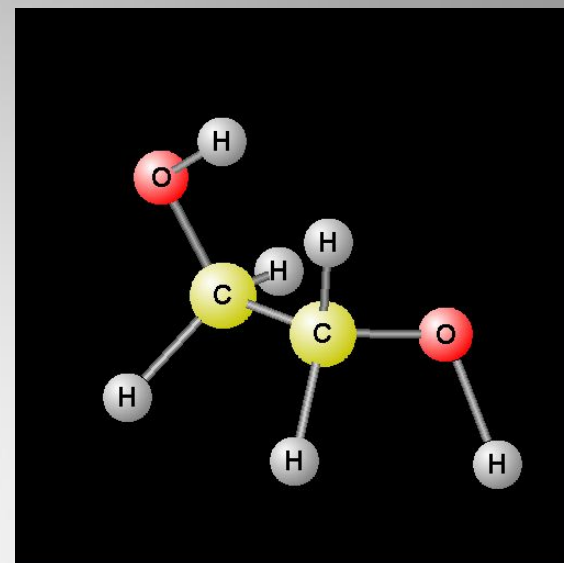


2. Двух- и трёхатомные спирты



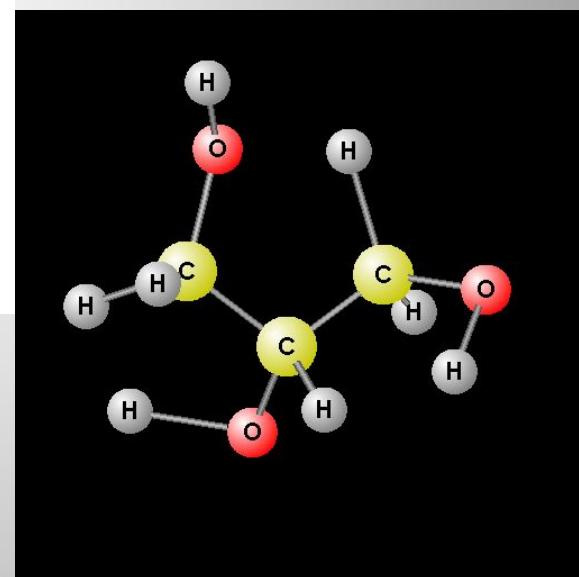
Этандиол-1,2

(этиленгликоль)



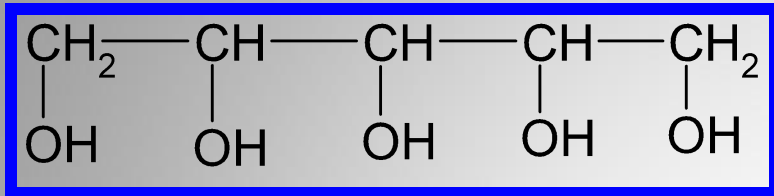
Пропантриол-1,2,3

(глицерин)

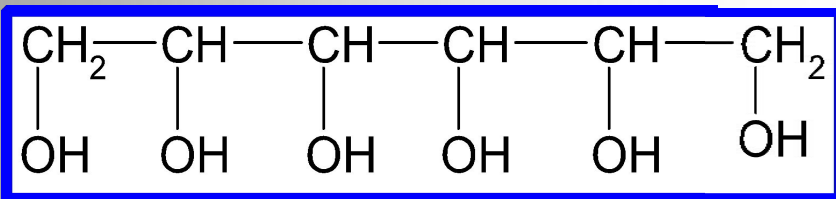


Многоатомные спирты

Накопление OH-групп ведет к появлению сладкого вкуса:



пентанпентаол-1,2,3,4,5
(ксилит)



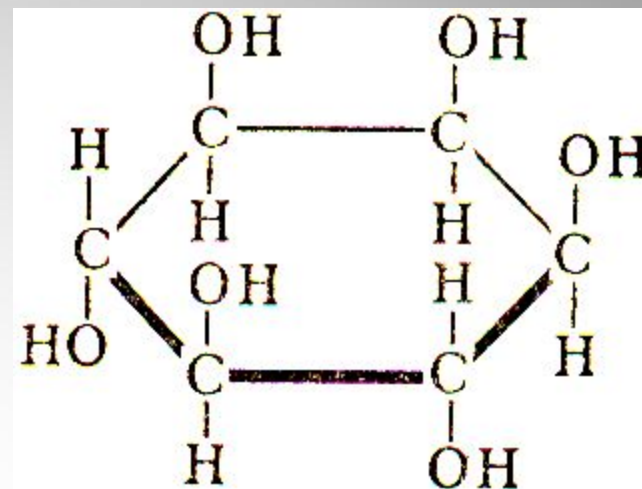
гексангексаол-1,2,3,4,5,6
(сорбит)

Ксилит и сорбит – заменители сахара, используются при заболевании сахарным диабетом.



Многоатомный циклический спирт-Инозит

- циклогексангексаол - шестиатомный спирт.
- Из 9-и возможных стереоизомеров инозита свойствами **витамина** обладает **только мезоинозит**.



Мезоинозит.

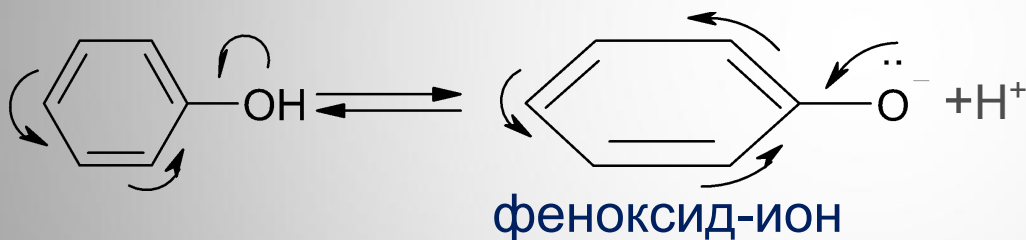


II. Фенолы

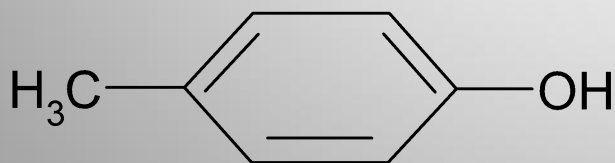
Фенолы – соединения, содержащие одну или несколько **ОН-групп**, связанных с ароматическим кольцом.



У одноатомных фенолов кислотность значительно выше, чем у спиртов из-за участия **НО-группы** в **p-π-сопряжении**.



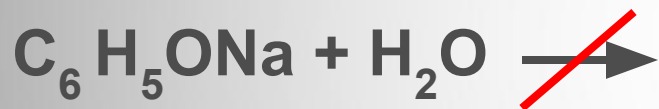
(p-, m-, o-)-крезол содержит **CH₃ (+I)**, кислотные свойства уменьшаются.



p-крезол, 4-метилфенол

Кислотные свойства фенола

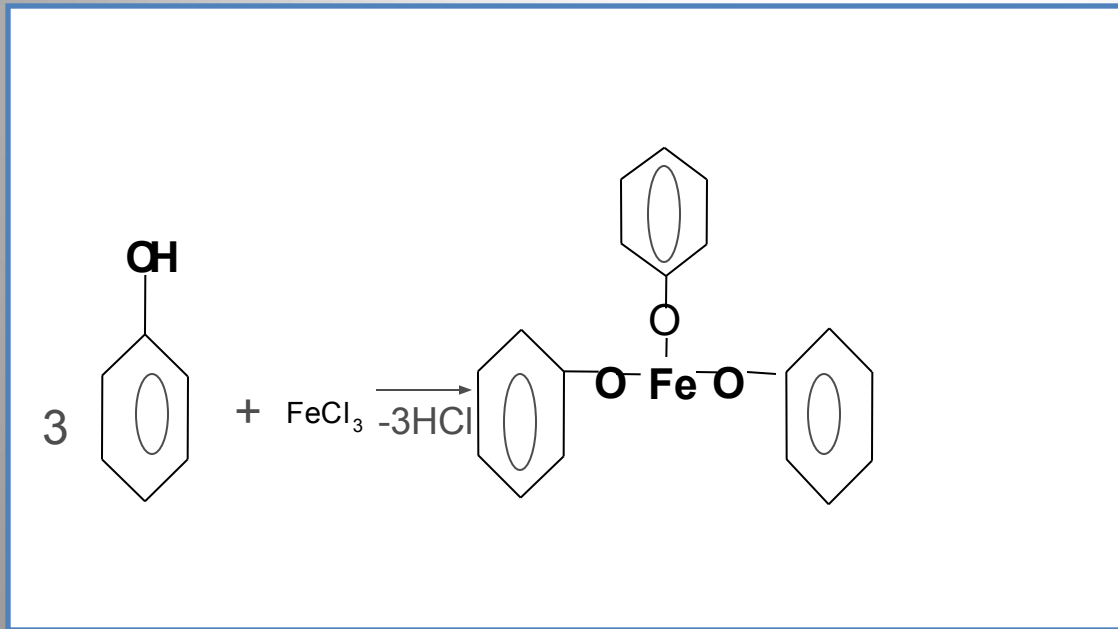
Химические реакции доказывающие, что фенол обладает более сильными кислотными свойствами, чем спирт:



Кислотные свойства фенола, слабее, чем неорганических кислот (слабых).

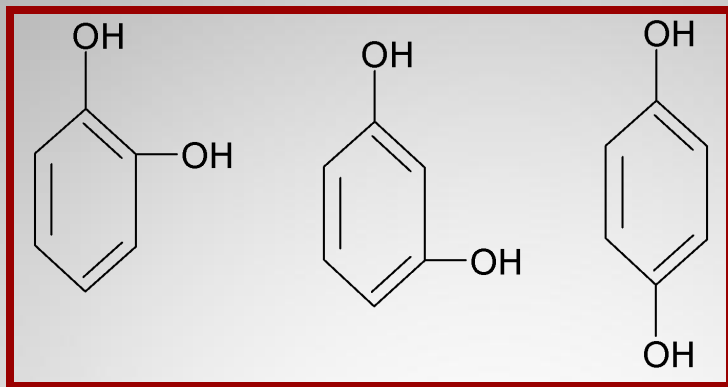
Качественная реакция на C_6H_5OH

взаимодействие с $FeCl_3$ с образованием соединения фиолетового цвета



фиолетовое окрашивание

Двухатомные фенолы



1,2-дигидроксибензол
пирокатехин, $pK_a=10.3$

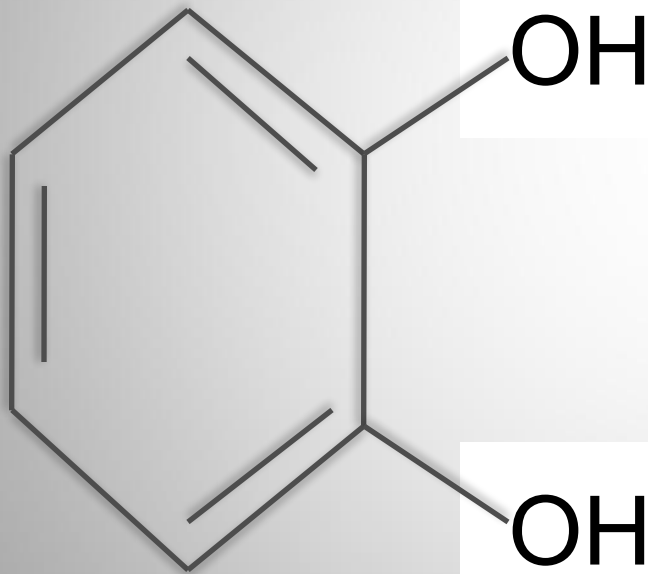
1,3-дидроксибензол
резорцин, $pK_a=9$

1,4-дидроксибензол
гидрохинон, $pK_a=9.9$



Биологическая роль двухатомных фенолов

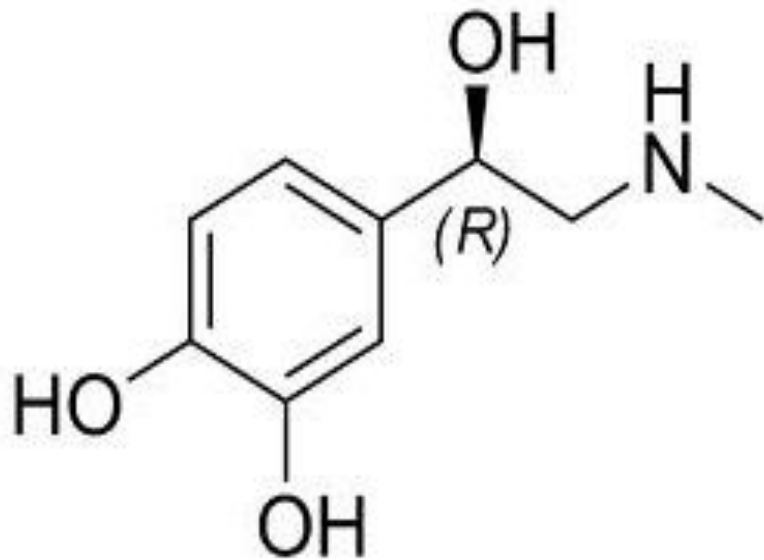
1. Пирокатехин является структурным элементом многих биологически активных веществ – **катехоламинов** – представителей **биогенных аминов**, образующихся в результате процесса метаболизма веществ: **адреналин, норадреналин и дофамин**, которые выполняют **роль нейромедиаторов**.



Пирокатехин

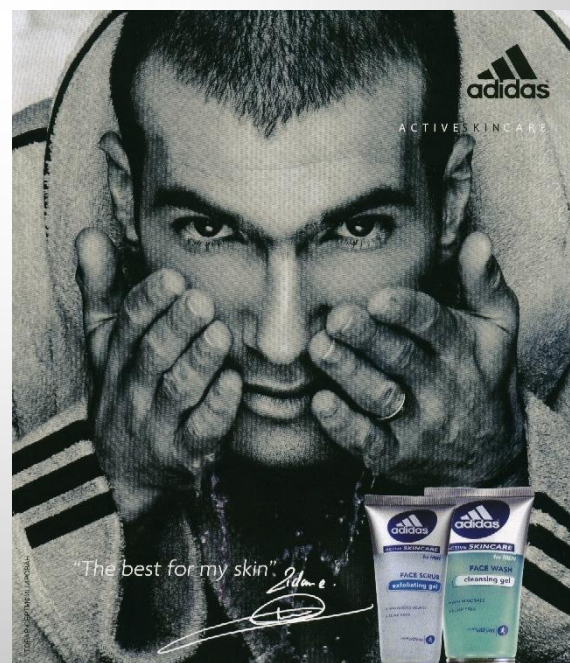
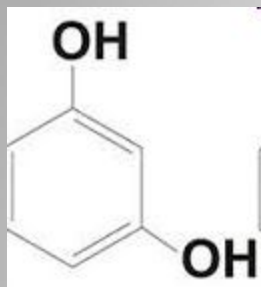


□ **Адреналин** – гормон мозгового вещества надпочечников, гормон страха.



Биологической активностью обладает лишь L-изомер, тогда как D – биологически неактивен.

Резорцин используется в составе **мазей** или примочек при кожных заболеваниях.



□ Норадреналин – предшественники адреналина

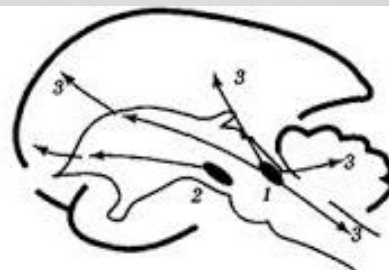
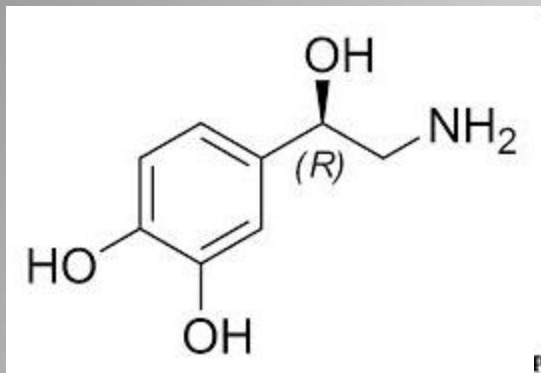
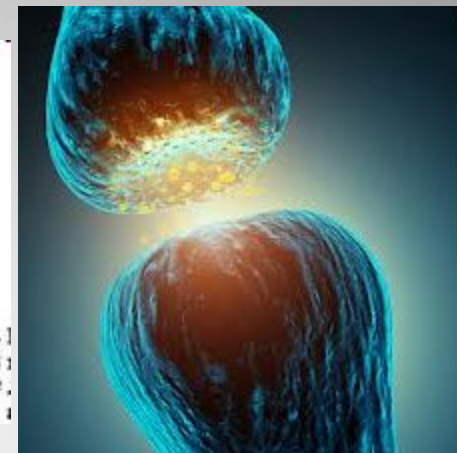
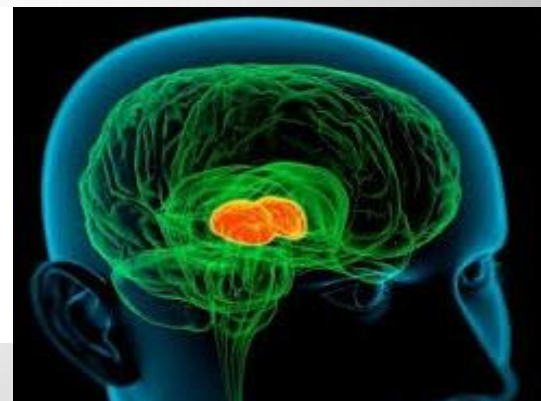
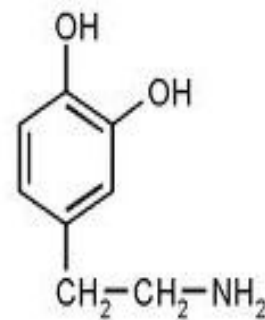
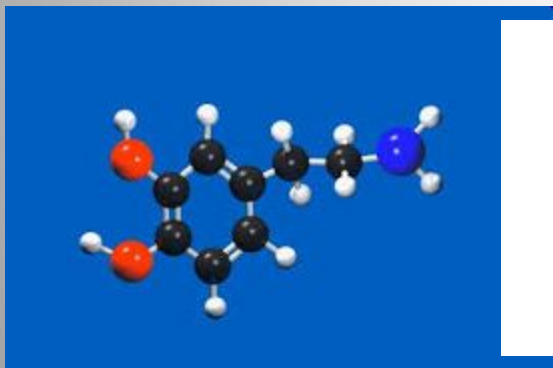


Рис. 3.28. Схема распределения в головном мозге нейронов, вырабатывающих норадреналин: 1 — голубое пятно моста; 2 — межжонковое ядро среднего мозга; 3 — распределение аксонов по ЦНС

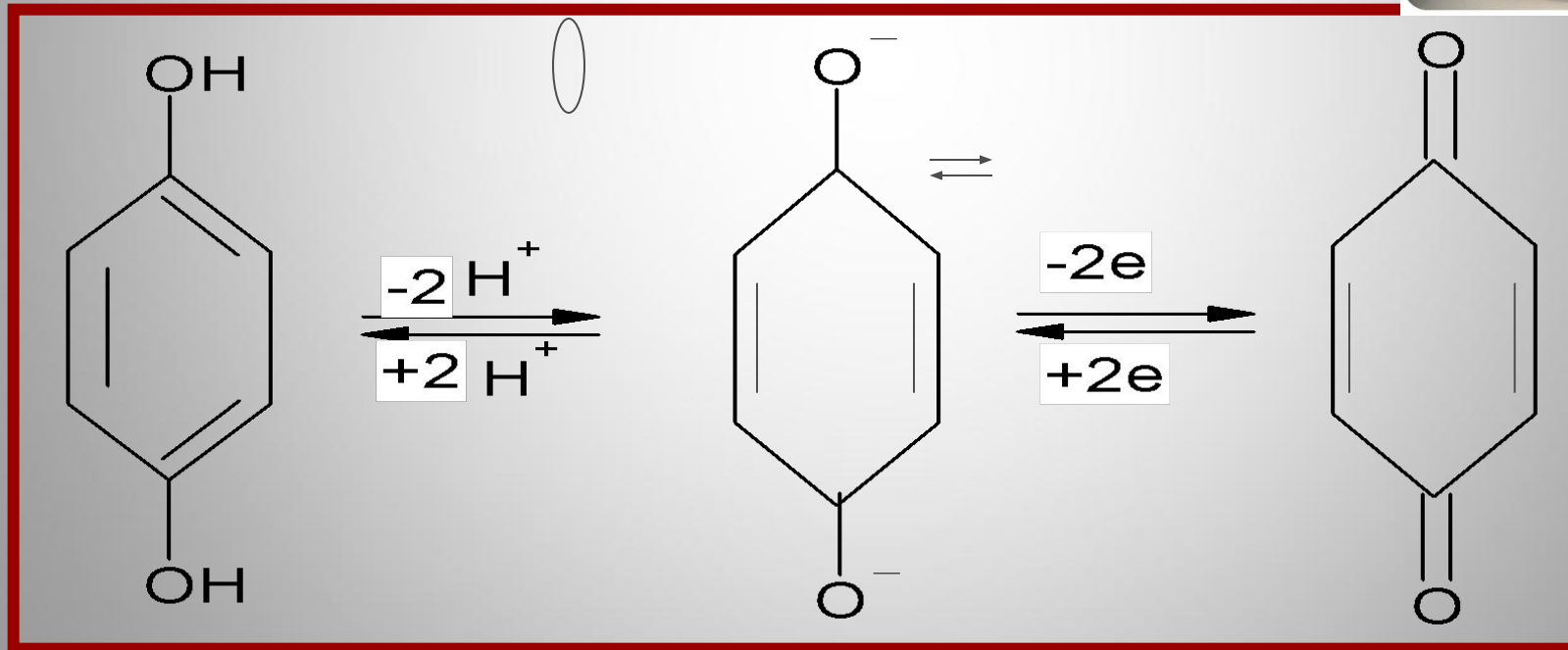


□ Дофамин - гормон целеустремленности и концентрации



Биологическая роль **гидрохинона** связана с окислительно-восстановительными свойствами: окисленная форма (хинон) и восстановленная (гидрохинон) входят в состав убихинонов.

Убихиноны присутствуют в липидной фазе всех клеточных мембран и принимают участие в окислительно-восстановительных процессах

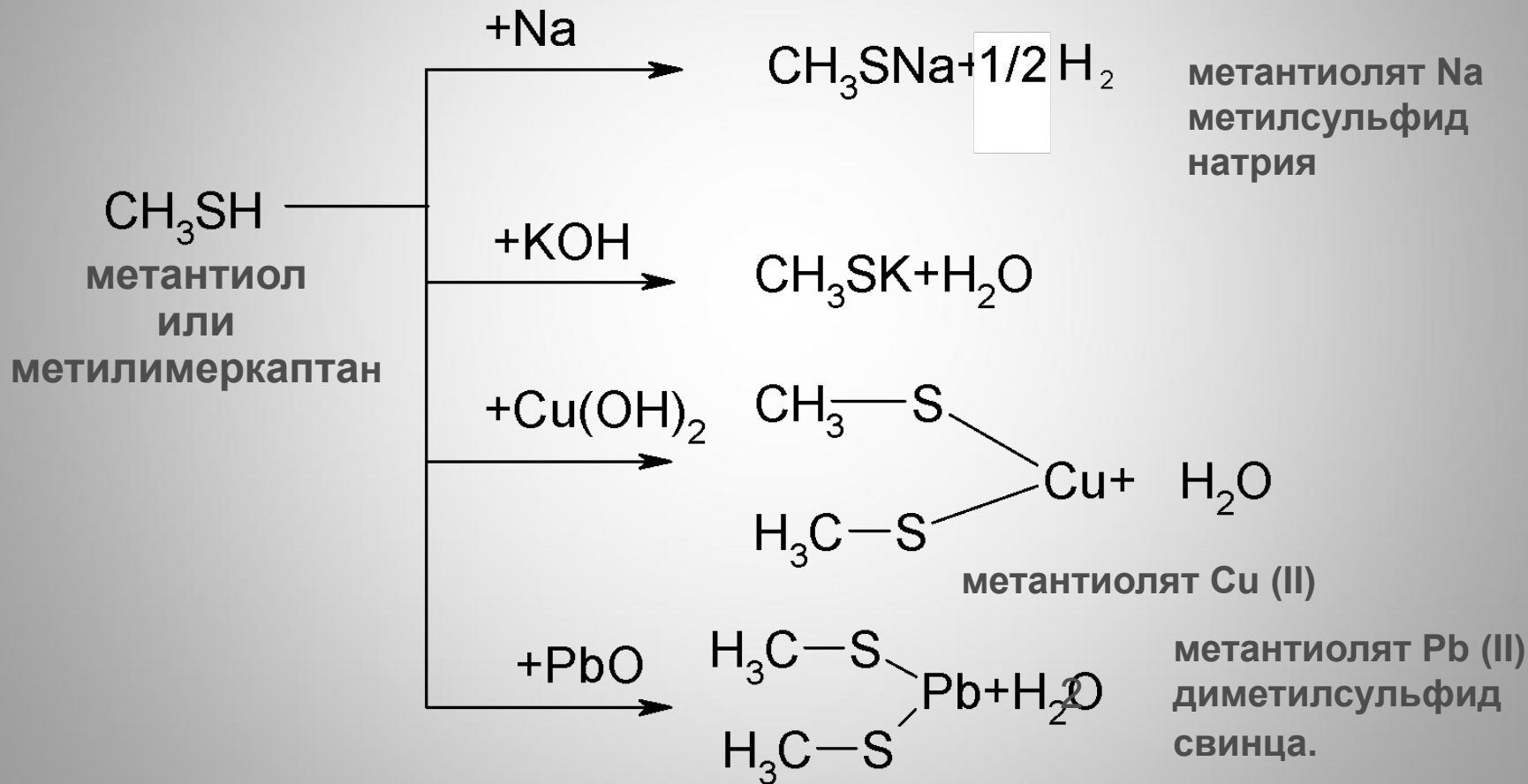


гидрохинон

ХИНОН

Тиоспирты R-SH – (тиолы, меркаптаны)

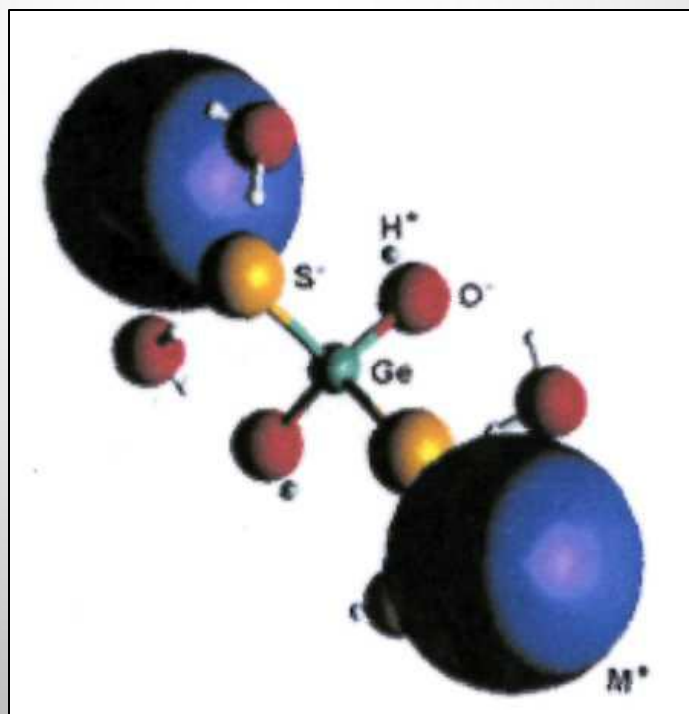
Кислотность RSH больше кислотности ROH: больший радиус атома серы, по сравнению с кислородом, большая делокализация отрицательного заряда на атоме S.



Особенность тиолов – образование труднорастворимых соединений с оксидами, гидроксидами, солями тяжёлых металлов (Hg, Pb, Sb, Bi).

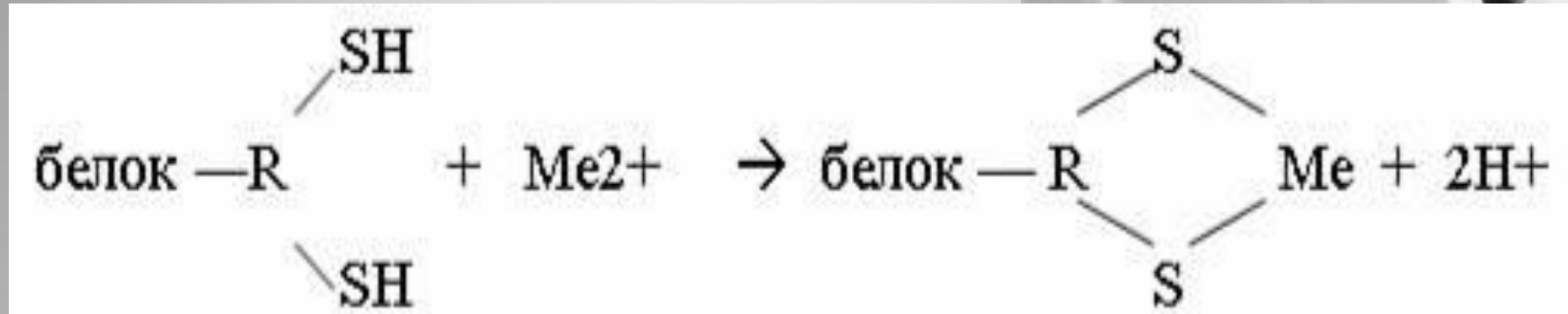


В результате образуются **МЕРКАПТИДЫ**

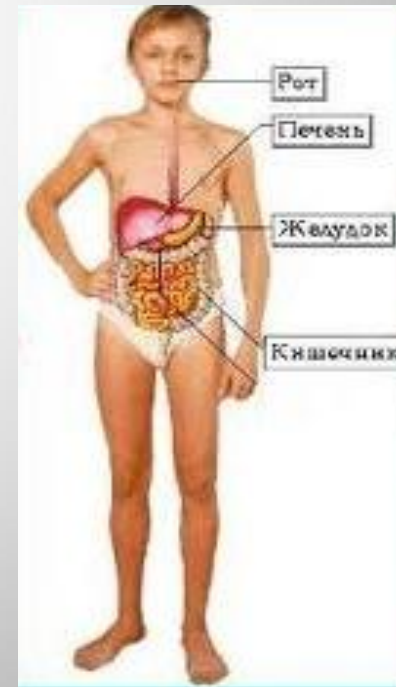


Токсическое действие тяжёлых металлов:

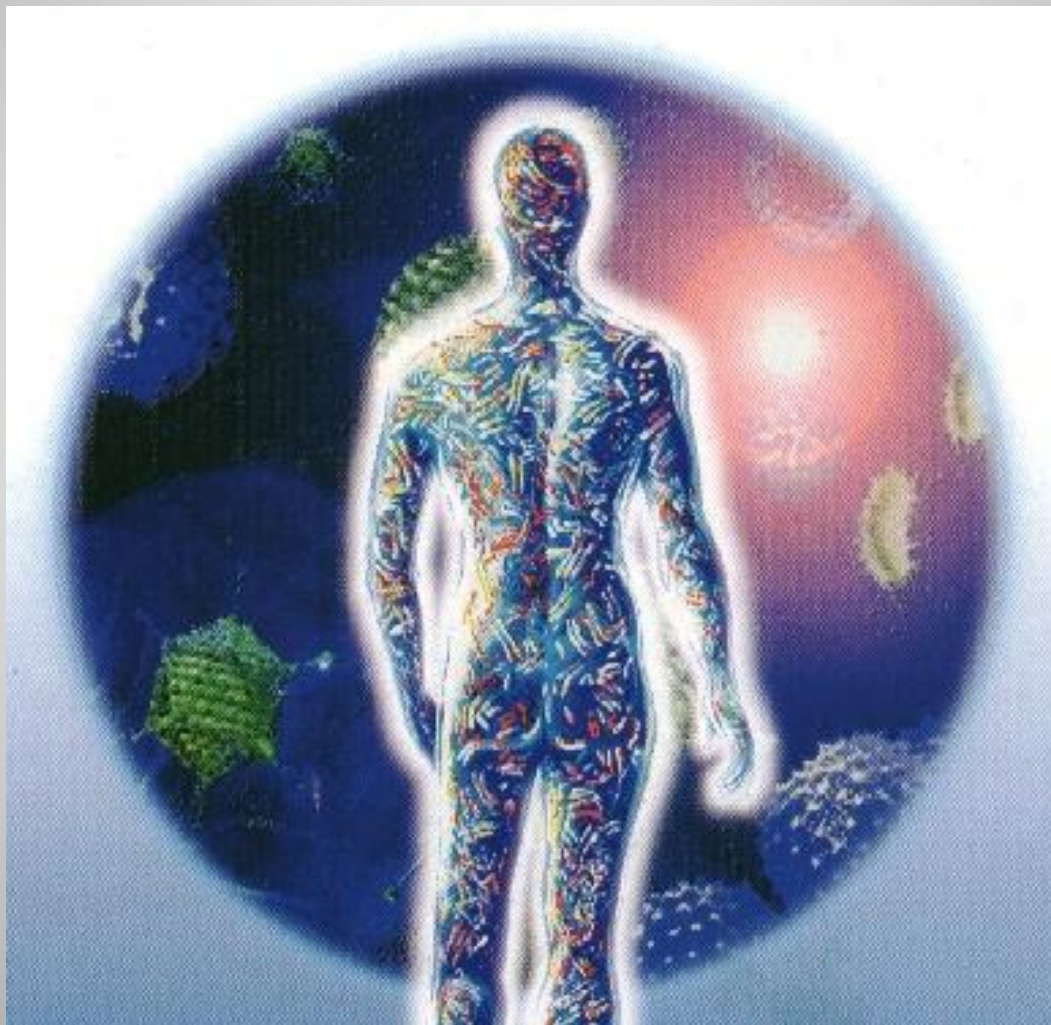
SH-группы ферментов связываются с металлами:



Результат – блокирование SH-групп ферментов, приводящее к их ингибированию.

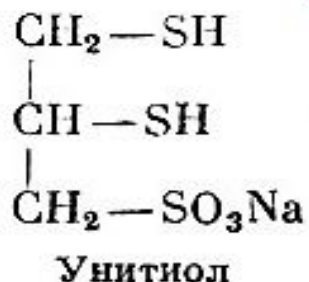
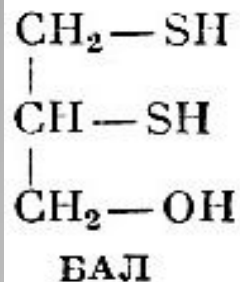


Антидоты – противоядия – содержат несколько **НС-групп, образующих более прочные** растворимые комплексы с тяжёлыми металлами, связывают свободный яд и освобождают инактивированный фермент.

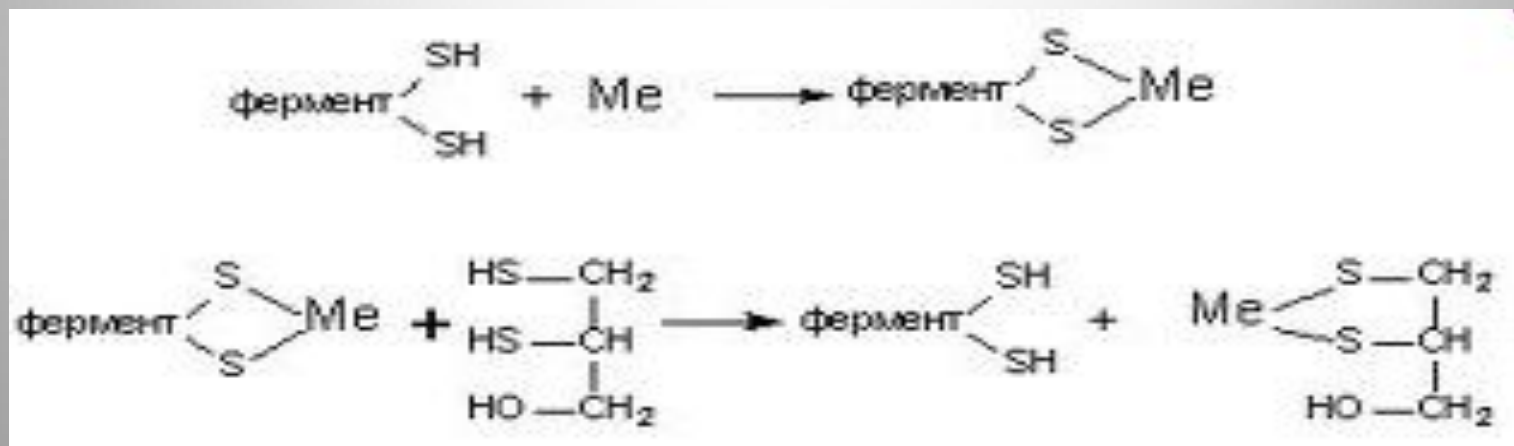


Одним из первых антидотов был 2,3-димеркаптопропанол -1, получивший название

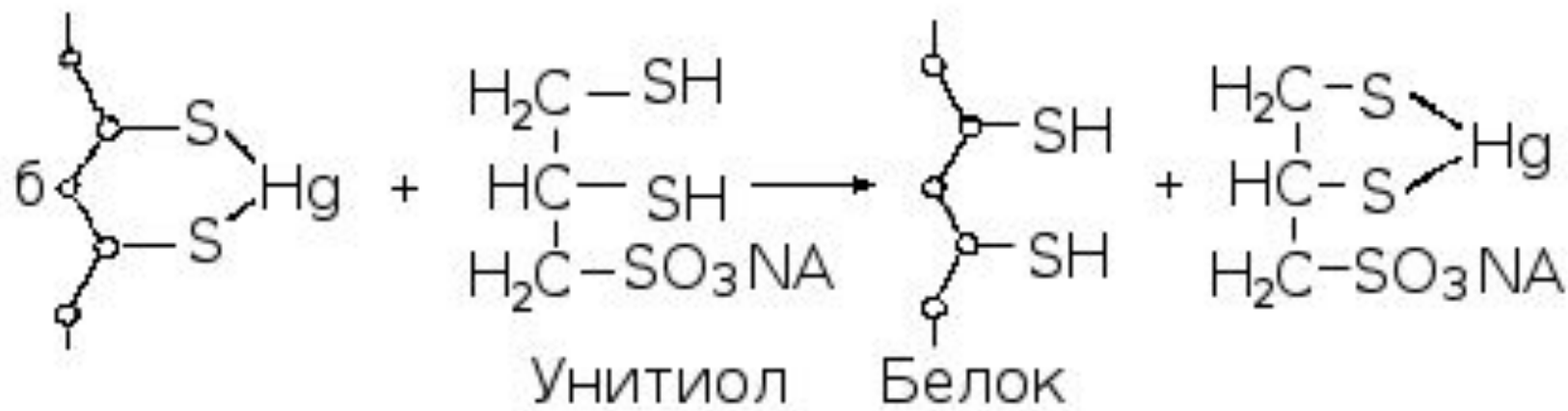
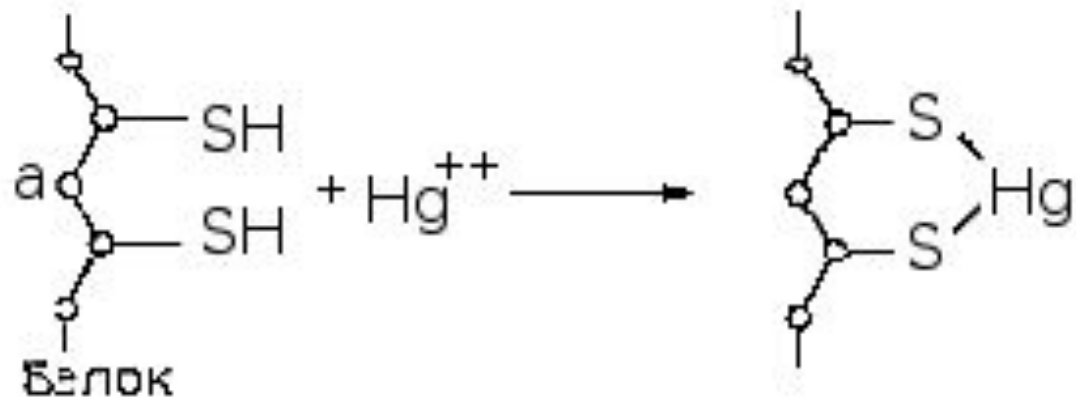
б р и т а н с к о г о а н т и л ю и з и т а (БАЛ)



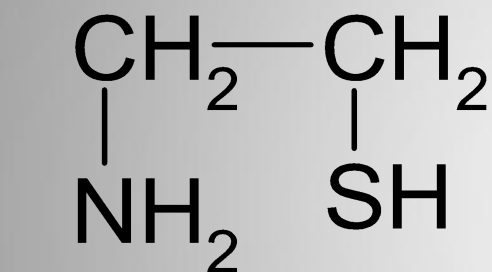
Принцип действия **антидотов** – образование **прочных комплексов с ионами тяжёлых металлов**



Действие унитиола в качестве противоядия при отравлении ртутью:

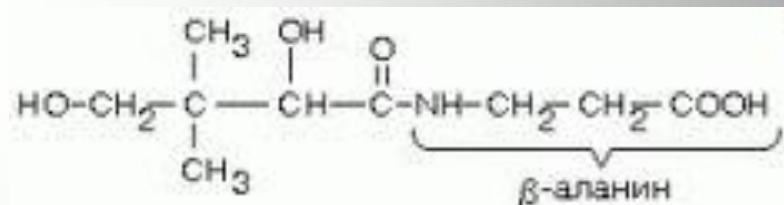


Наиболее распространенный **тиол** в организме – **кофермент А** (кофермент ацилирования, обычно обозначаемый - КоASH).



2-аминоэтантиол

+ пантотеновая + аденозиндифосфат
кислота



Пантотеновая кислота (витамин В₃)

□ **КоASH** играет важную роль в процессах обмена веществ, в частности **активирует карбоновые** кислоты, превращая их в реакционно-способные сложные эфиры **ТИОЛОВ**.

**РЕАКЦИИ
НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ S_N
И ЭЛИМИНИРОВАНИЯ E**

Для спиртов характерны:

1) кислотные свойства; $R - \overset{\curvearrowright}{O} - H$

2) реакции нуклеофильного замещения S_N ;

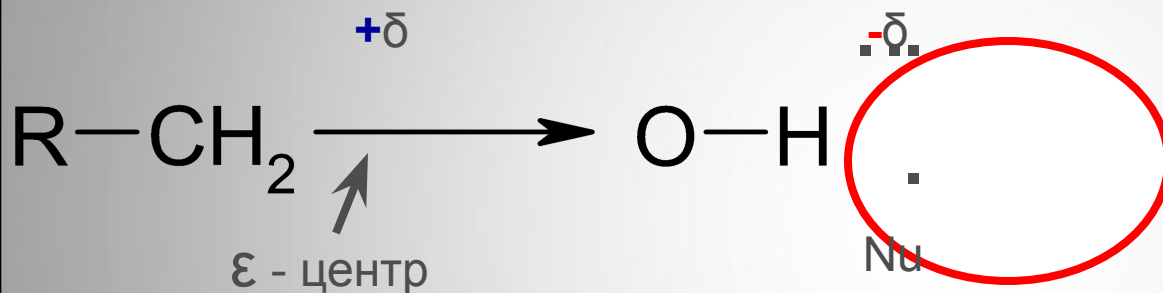


3) Реакции элиминирования E; (дегидратация)

4) Реакции окисления (ОВР).

Реакции нуклеофильного замещения S_N

Природа химической связи



$\epsilon O_o > \epsilon O_c$, связь C-O – полярна. OH-группа является нуклеофилом. На атоме C образуется $+δ$ (электрофильный центр). C может быть атакован другим нуклеофилом, который встанет на место OH. Такая реакция называется **реакцией нуклеофильного замещения** – S_N .

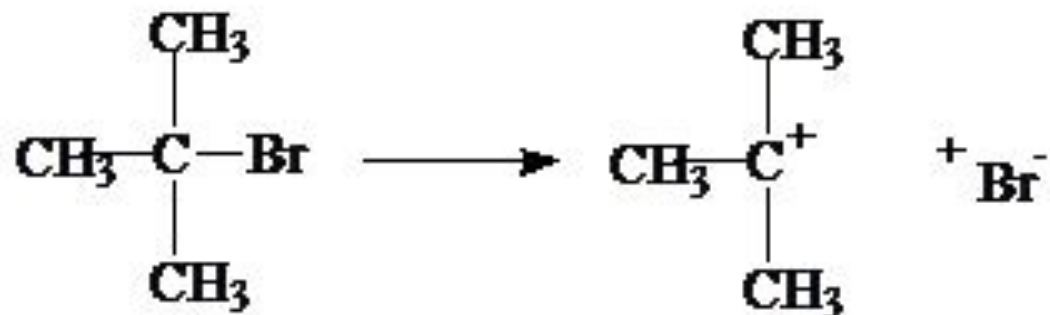
Реакции S_N

- Реакции **нуклеофильного замещения S_N** характерны для соединений, содержащих нуклеофил, связанный с sp^3 -гибридным атомом **C**.
- **ROH** - спирты
- **R-Hal** – галогенпроизводные
- **R-SH** – тиоспирты
- **R-NH₂** – амины

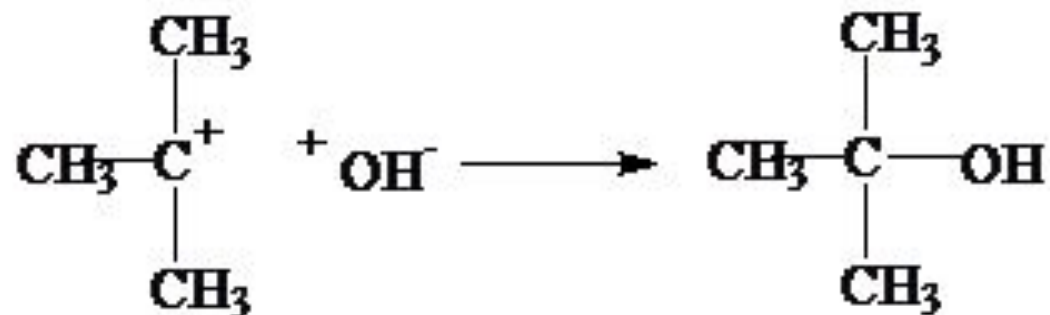
Общая схема S_N

- S_{N1}

1 стадия (медленно)

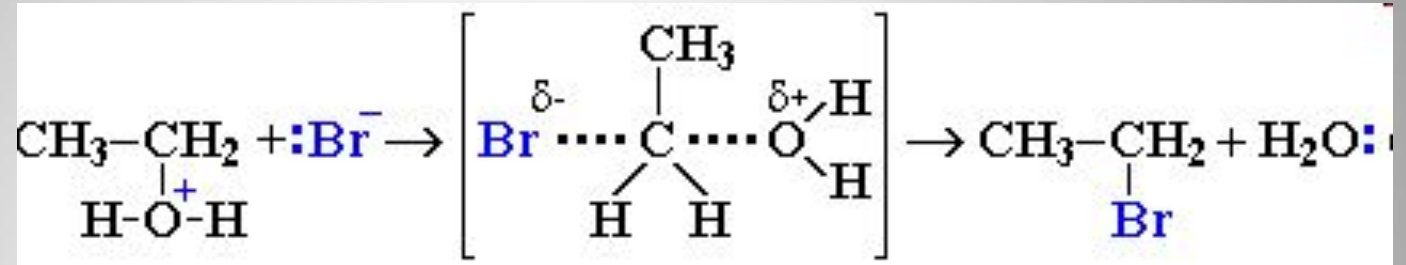


2 стадия (быстро)



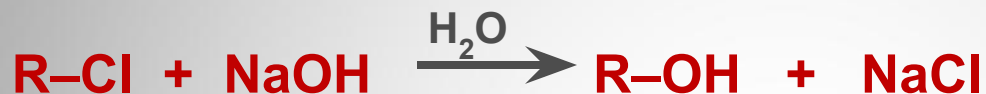
Общая схема S_N

- S_{N2}



Уходящий анион должен быть более устойчивым, чем атакующий.

Самые стабильные анионы – галогениды (Hal^-): Cl^- , Br^- , I^- , поэтому реакции S_{N} с RHal протекают легко:

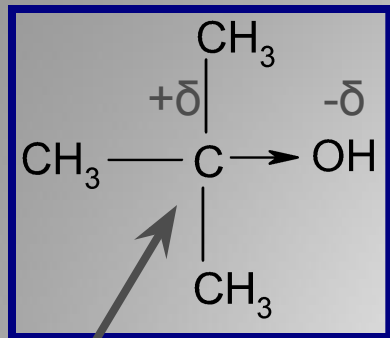


Для ROH , RSH , RNH_2 реакции протекают трудно, т.к. соединения содержат плохо уходящие группы: OH , SH , NH_2

Для протекания реакции S_N необходимо из **плохо уходящей** группы создать **хорошо уходящую**. Это делается с помощью катализатора (часто H^+).

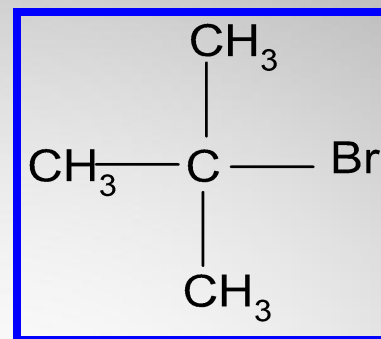
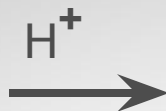


Механизм S_N (на примере ROH)

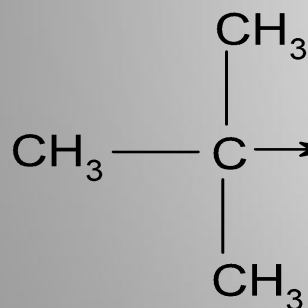


ε - центр

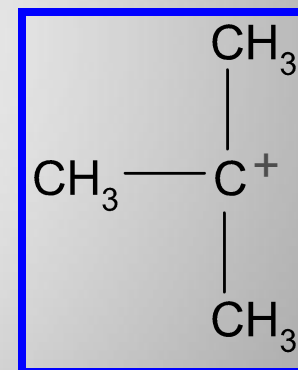
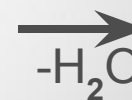
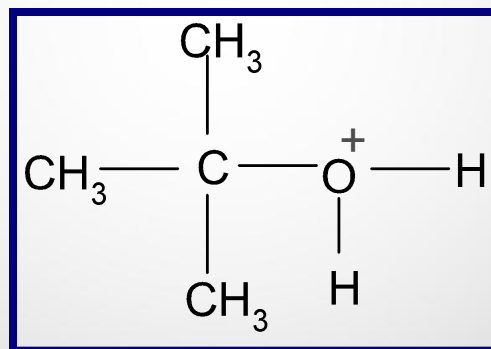
+ HBr



+ H₂O

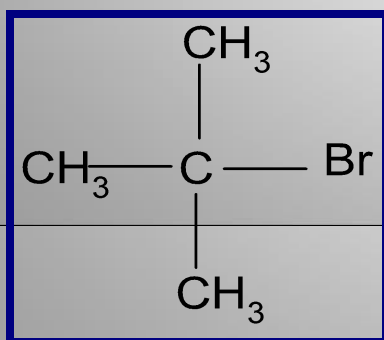


+ H⁺
Kt



устойчивый
карбокатион

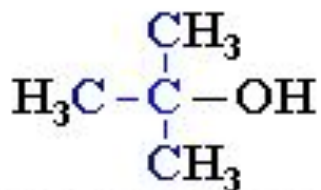
Br⁻



- Спирты (субстраты) с **третичными** радикалами реагируют по **S_{N1}** , а с **первичными** – по **S_{N2}** - механизму.
- Соединения со **вторичными** радикалами могут реагировать по любому механизму в зависимости от **природы нуклеофила, уходящей группы и растворителя.**

Лёгкость вступления в реакцию S_N в классе спиртов:
третичные > вторичные > первичные

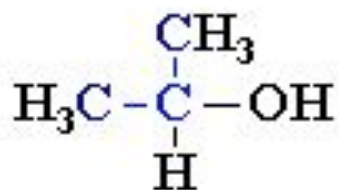
Третичный



2-Метилпропанол-2

>

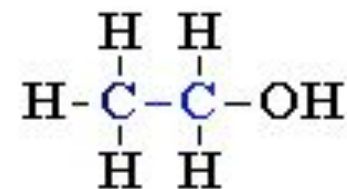
Вторичный



Пропанол-2

>

Первичный

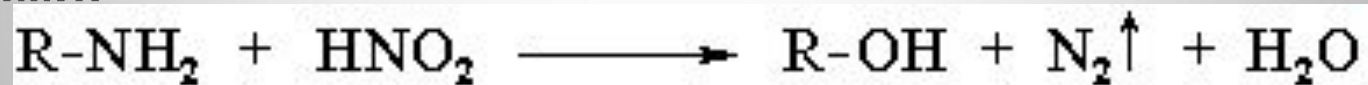


Этанол

В целом способность вступать в реакцию нуклеофильного замещения для соединений различных классов меняется в следующей последовательности:

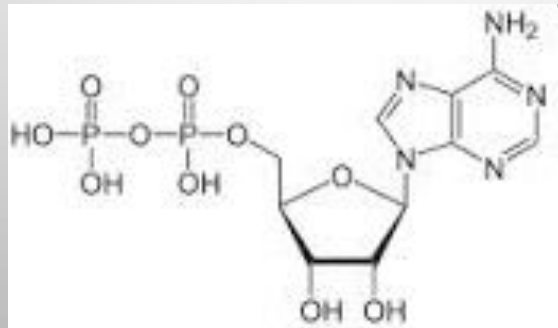
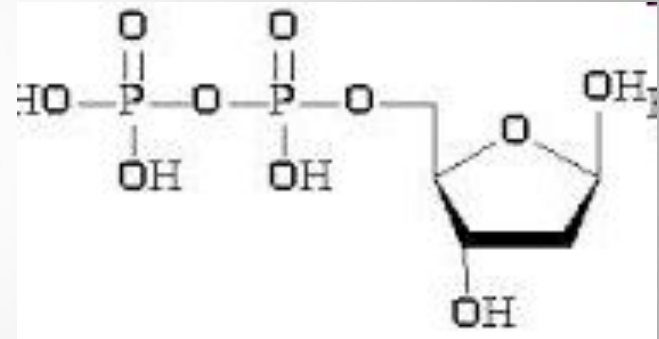
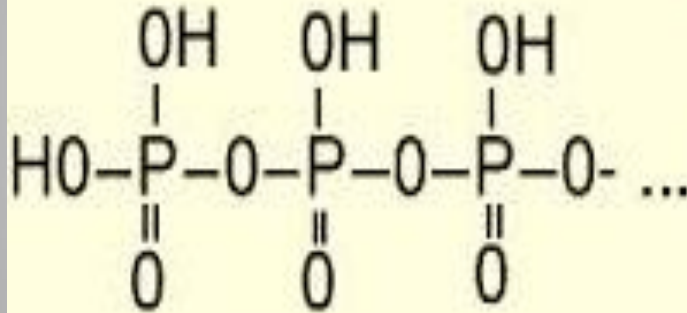


Группы **SH**, **NH₂**, **NHR**, **NR₂** – *чрезвычайно плохо уходящие*. Их нуклеофильное замещение осуществляется специальными реакциями:



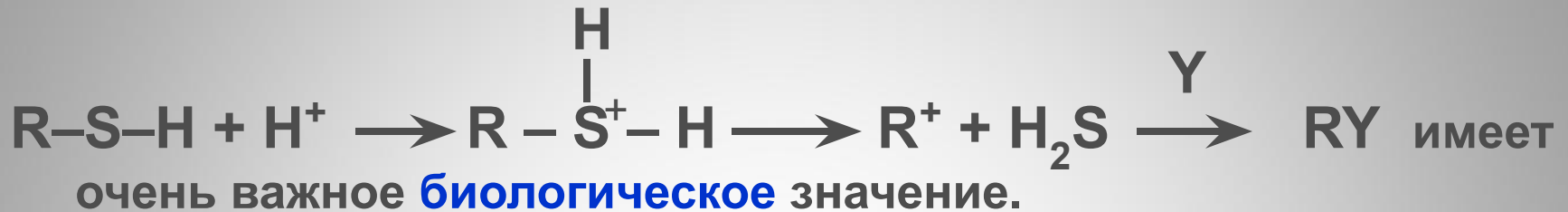
Биологическое значение S_N

- 1) Замещение в организме **ОН-группы** осуществляется, как правило, после её превращения в эфиры H_3PO_4 , дифосфорной и трифосфорной кислот, т.к. **анионы этих кислот – хорошо уходящие группы.**



Биологическое значение S_N

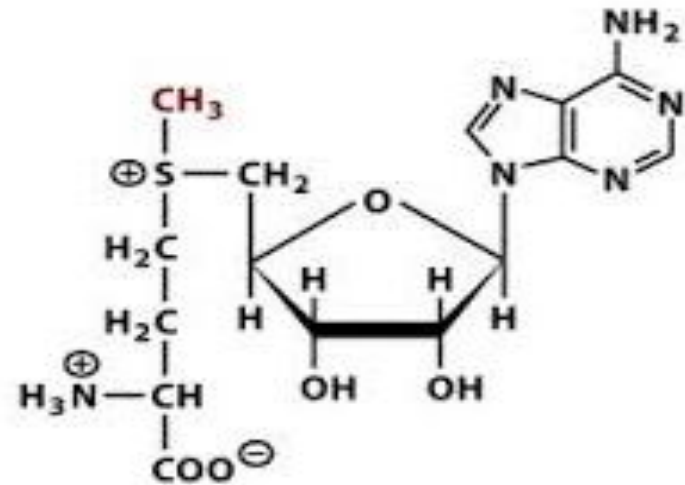
2) Замещение **SH** – также происходит по S_N , после превращения в **ониевые группы**:



Так биологическое метилирование осуществляется при помощи **S-метилсульфониевых** солей.

Наиболее универсальный **S-донор** – **S-аденозилметионин (SAM)**.

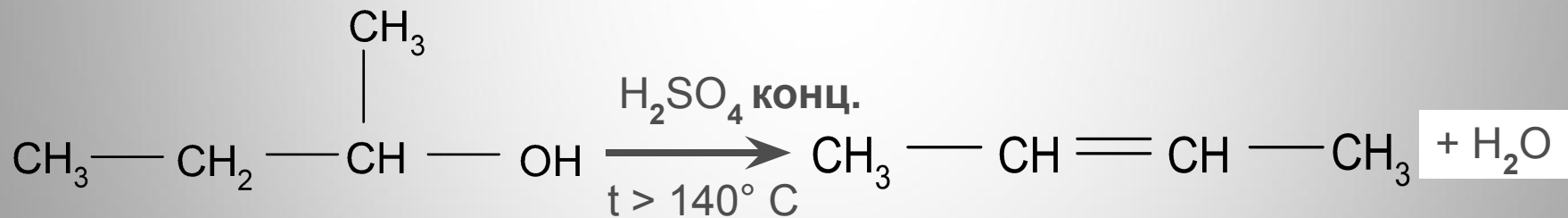
С его участием метилируется коламин, норадреналин.



S-Adenosylmethionine

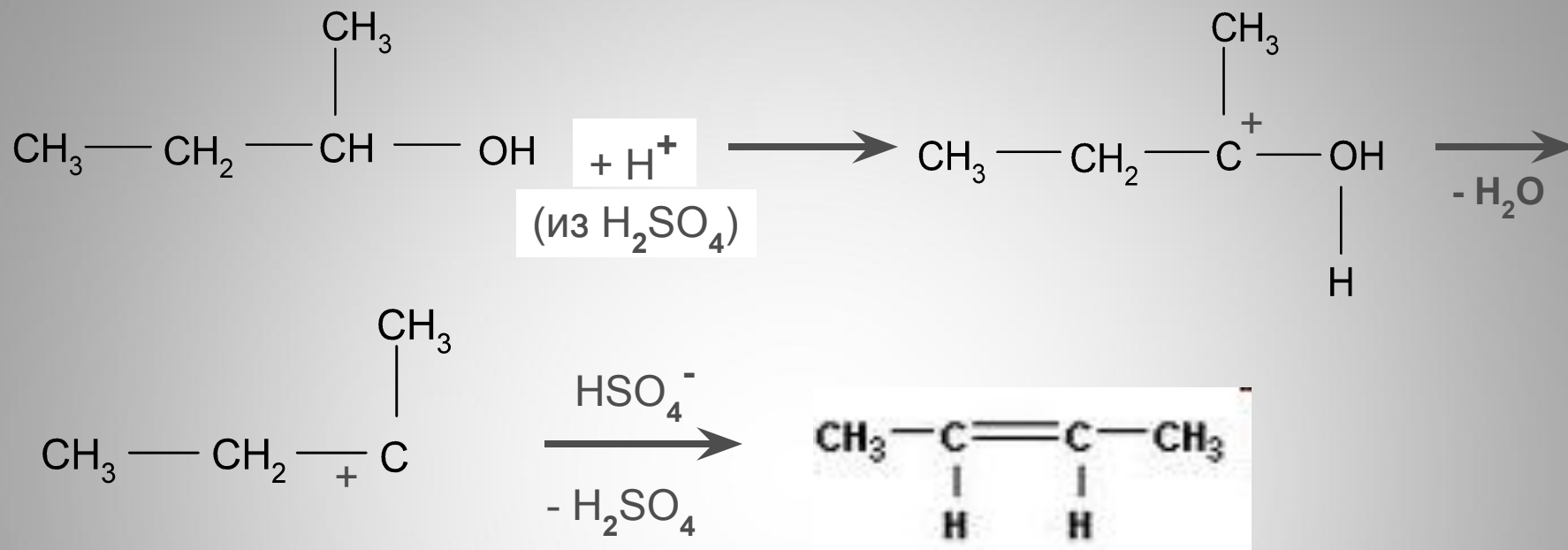
Реакции E (элиминирования)

1. **Реакции нуклеофильного замещения S_N и элиминирования E – конкурентные реакции.** В зависимости от условий реакция может стать реакцией элиминирования или нуклеофильного замещения.



Условия реакции: $t > 140^\circ \text{C}$ – реакция E – образование алкенов
 $t < 140^\circ \text{C}$ – реакция S_N – образование простых эфиров

Механизм E



Отщепление происходит по правилу Зайцева.

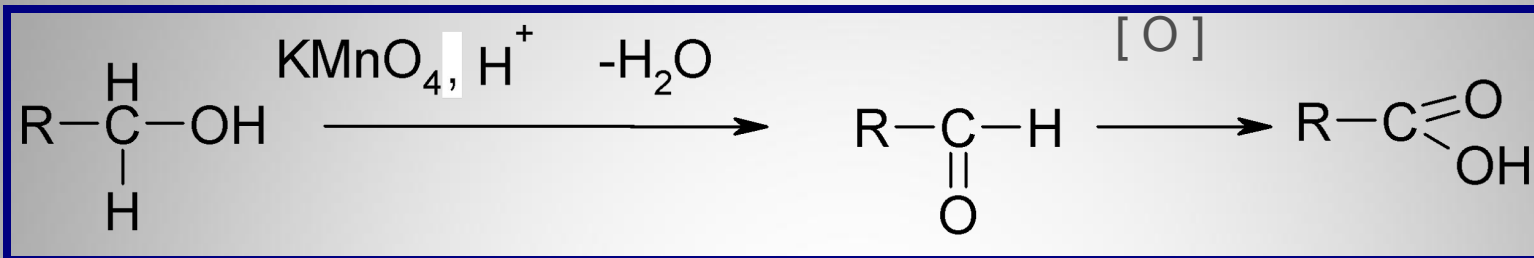
Лёгкость протекания реакции: **третичные > вторичные > первичные спирты**

Аналогично реакции E протекают и в классе галогенпроизводных. Элиминирование в тиоспиртах, аминах протекает через образование сульфониевых или аммониевых катионов.

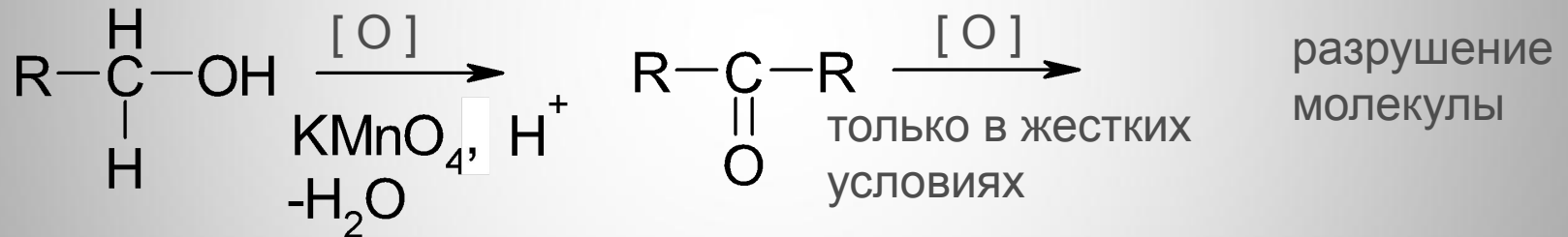
Окисление спиртов, фенолов и тиолов

I. Окисление спиртов

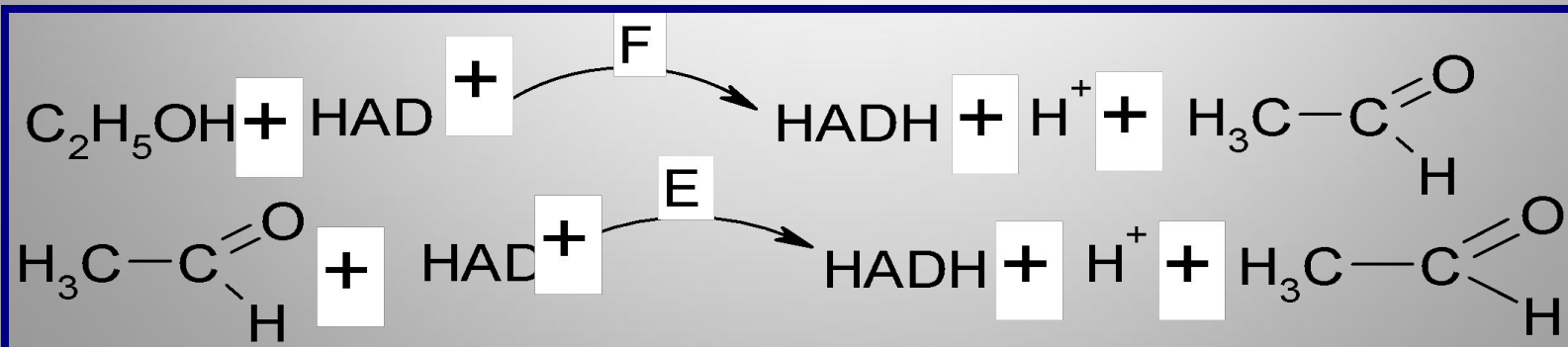
1) первичные спирты $\xrightarrow{[O]}$ альдегиды $\xrightarrow{[O]}$ карбоновые кислоты



2) вторичные спирты окисляются в кетоны



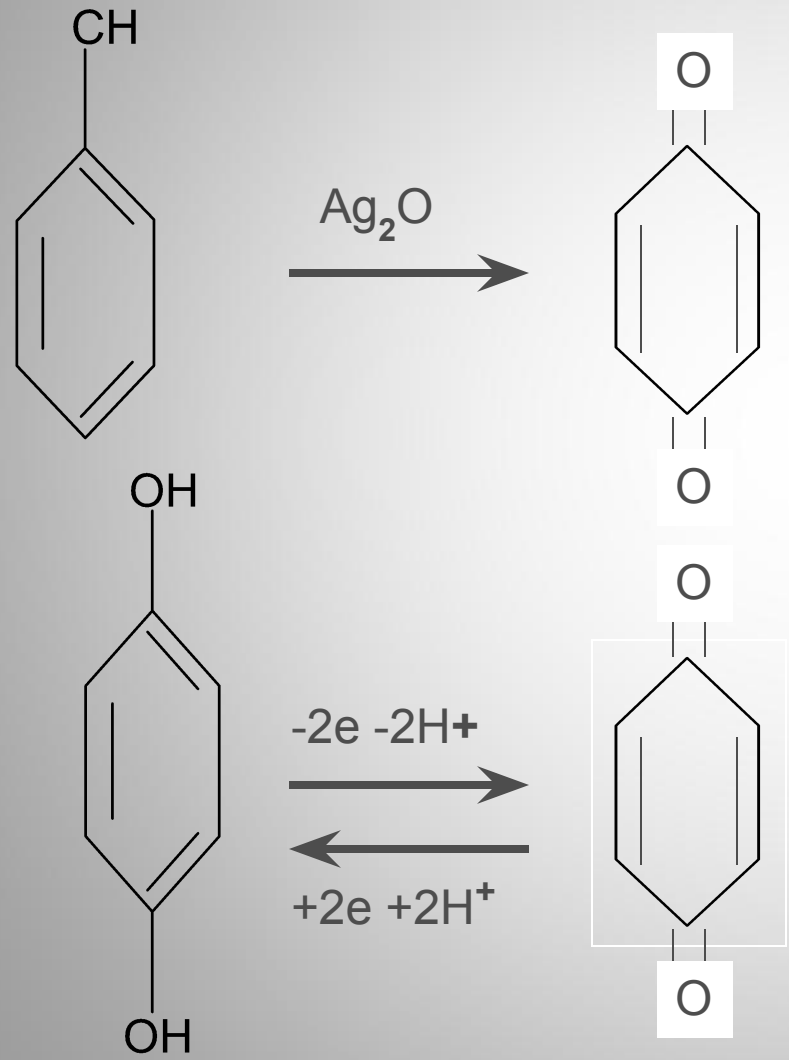
В организме с участием NAD^+



II. Многоатомные спирты $\xrightarrow{[O]}$
или оксокислоты.

карбоновые кислоты

III. Окисление фенолов



бензохинон
(п-хинон)

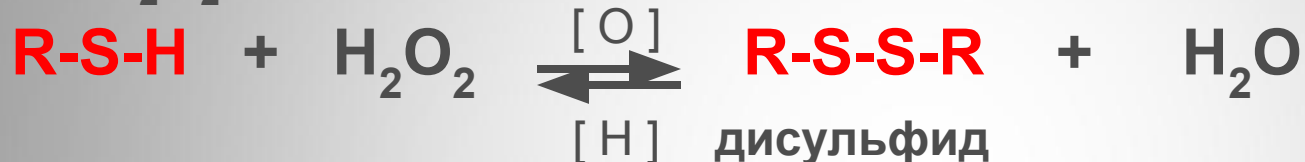
IV. Окисление S-H.

В организме под влиянием ферментов:



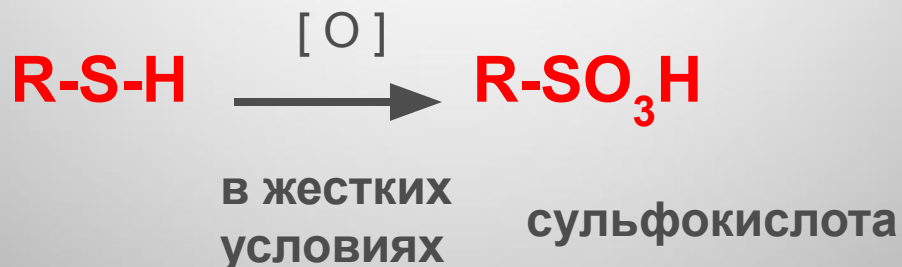
$$E_{\text{св S-H}} = 330 \text{ кДж/моль}, \quad E_{\text{св O-H}} = 462 \text{ кДж/моль}$$

S-H расщепляются даже, когда реагируют с мягкими окислителями (H_2O_2)



Спирты в аналогичных условиях не окисляются.

В **спиртах** подвергается окислению более слабая связь C-H, это приводит к другим продуктам окисления.



Основность органических соединений.

Биологически важные реакции аминов.

Основания Бренстеда

Основания Бренстеда – нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протоны (акцепторы H^+).

- а) **π-ОСНОВАНИЯ**: молекулы с двойной или тройной связью, арены.
- б) **«ОНИЕВЫЕ»** или **п-ОСНОВАНИЯ**, молекулы или ионы, содержащие гетероатом **S, N, O**:
- «S»** – сульфониевые
 - «O»** – оксониевые
 - «N»** – аммониевые

Факторы, влияющие на основность

а) ЭО атома в основном центре

Чем меньше ЭО, тем сильнее основность

б) размер гетероатома

Чем радиус меньше, тем основность больше

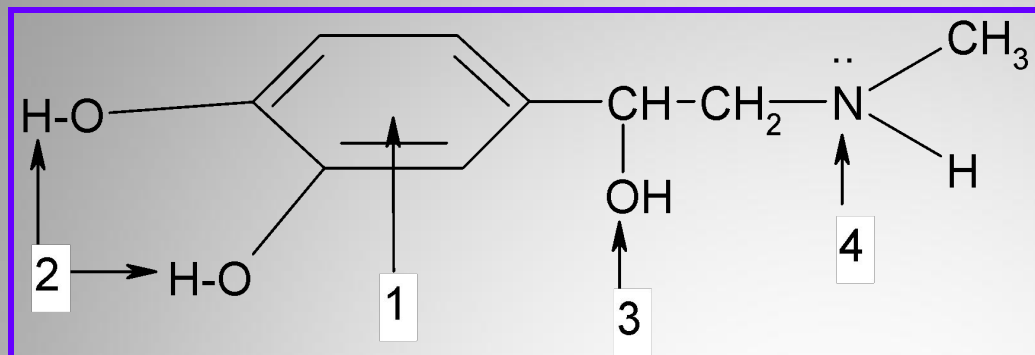
в) влияние заместителей

ЭД-заместители увеличивают основность, ЭА – уменьшают

г) влияние сопряжения

Участие в сопряжении ослабляет основность

Основные центры в адреналине



1 - π-основный центр
2,3 – оксониевые центры
4 – аммониевые центры

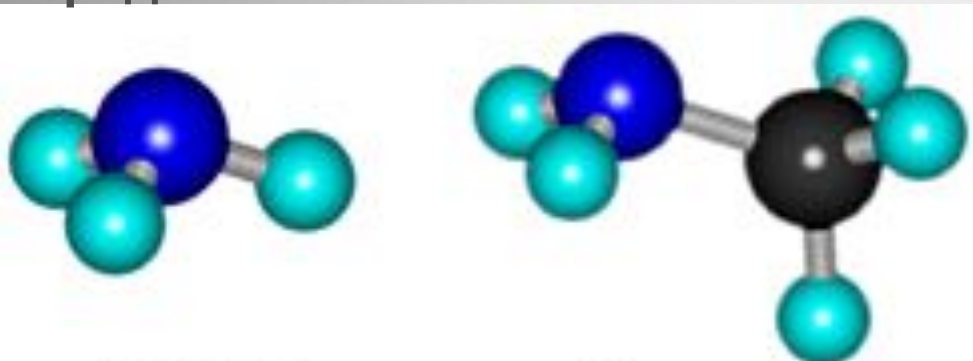
Основность этих центров (с учётом влияния всех факторов) уменьшается в ряду: $4 > 3 > 2 > 1$

Основность в ряду соединений различных классов, имеющих одинаковые радикалы, **уменьшается** в следующей последовательности: $R-NH_2 > R-OH > R-SH$

! Наиболее сильными органическими основаниями являются амины.

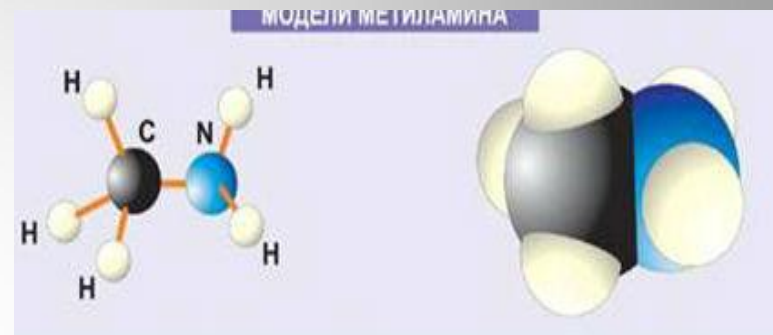
Амины – органические основания

АМИНЫ – соединения, которые можно представить как производные аммиака, полученные заменой атомов Н на радикал.



Аммиак

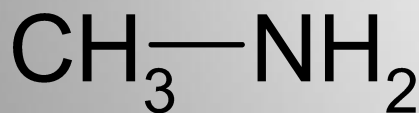
Метиламин



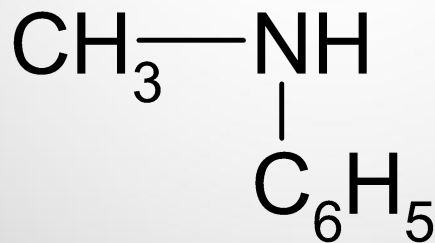
Классификация аминов, номенклатура

В зависимости от **количества замещённых атомов Н** различают амины:

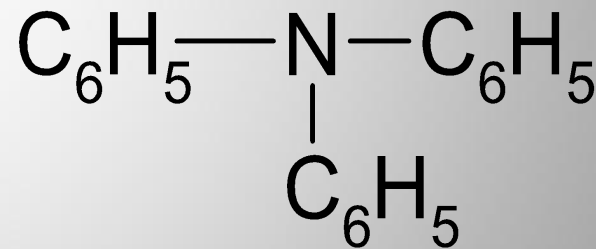
- ✓ первичные
- ✓ вторичные
- ✓ третичные



метиламин



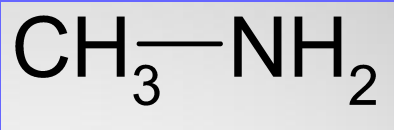
метилфениламин



трифениламин

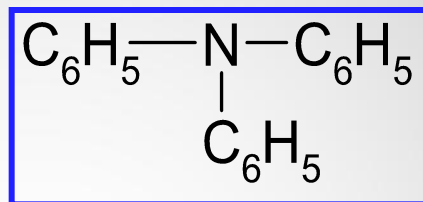
б) В зависимости от **природы органического радикала**, амины делятся на:

✓ алифатические



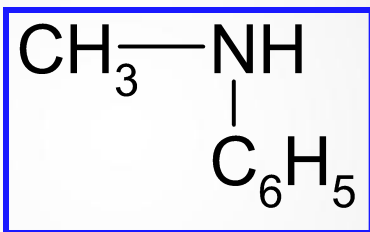
метиламин

✓ ароматические



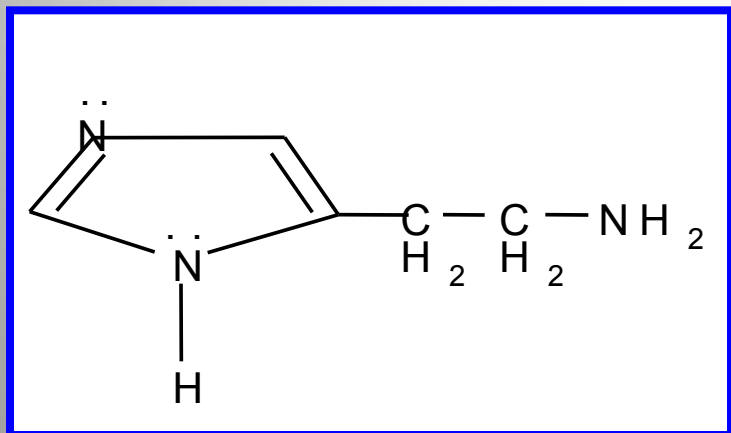
трифениламин

✓ смешанные



метилфениламин

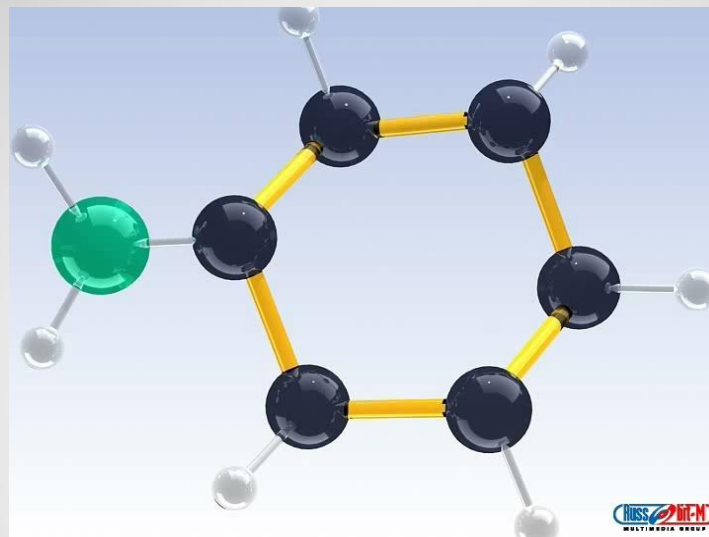
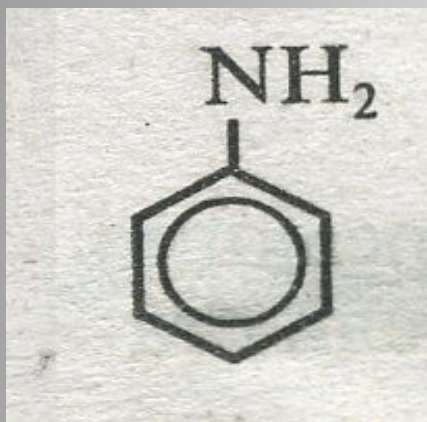
✓ гетероциклические



ГИСТАМИН



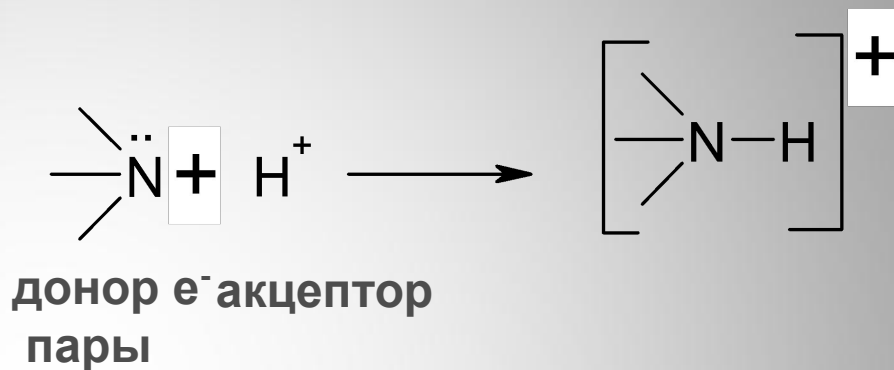
Анилин — простейший представитель первичных ароматических аминов



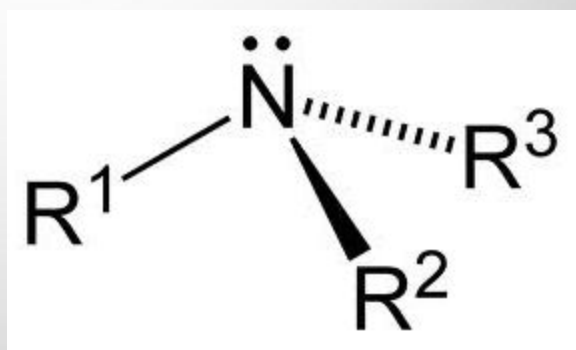
бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом, малорастворим в воде, ядовит.

Основные свойства аминов

Амины проявляют **основные свойства** за счёт **неподеленной** электронной пары N ($1s^2 2s^2 2p^3$)

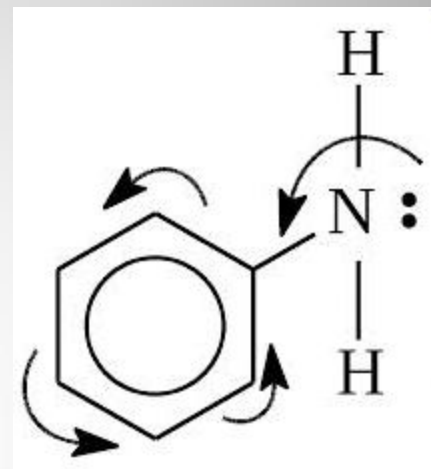
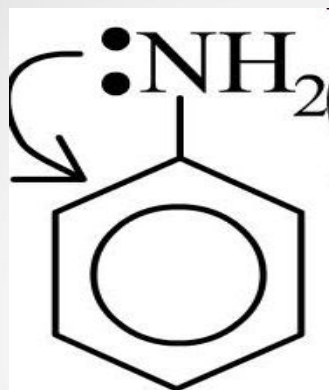
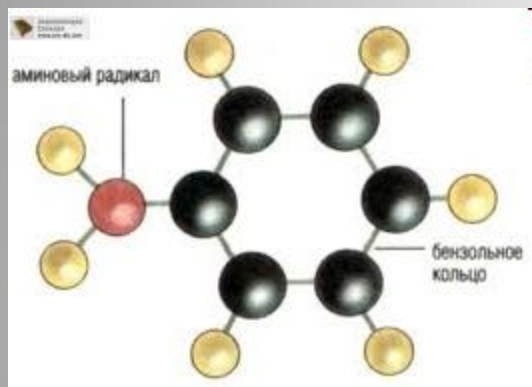


- **В алифатических** аминах атом **азота (NH₂)** имеет **пирамидальное** строение.



Неподелённая электронная пара находится на **sp³-орбиталях**.

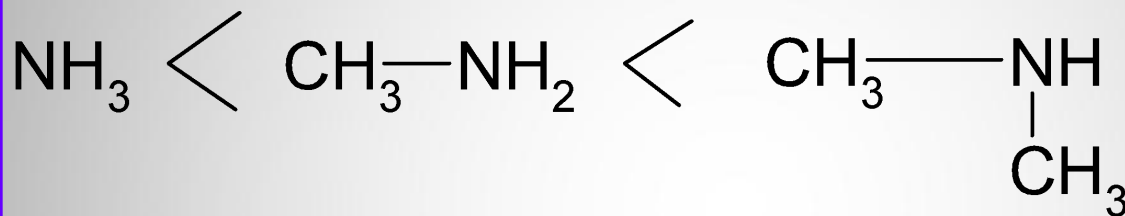
В ароматических аминах NH_2 имеет плоское строение (sp^2), неподелённая электронная пара находится на негибридной p-орбитали.



! На основность аминов влияют природа радикалов и их количество.

а) алифатические амины R-NH₂

Алкильный радикал R (CH₃-, C₂H₅- и т.д.) обладает **+I-эффектом**, **повышает электронную** плотность на атоме N, увеличивая основные свойства.



$$pK_b = 4.75$$

$$pK_b = 3.37$$

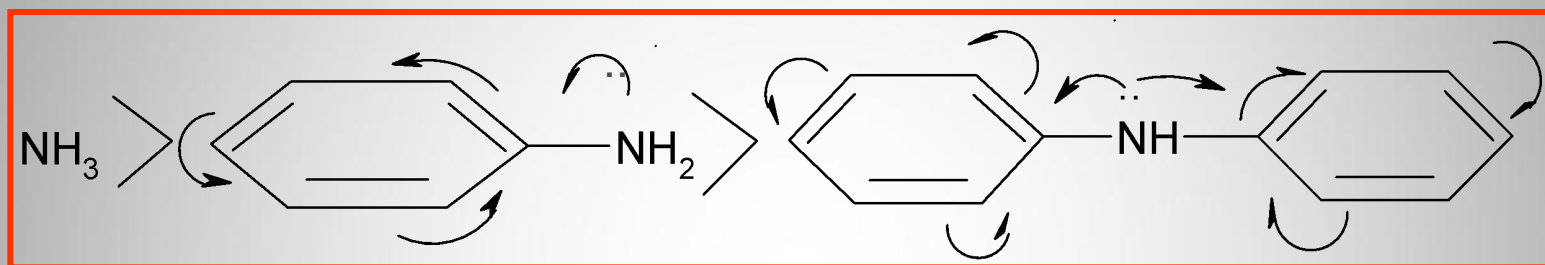
$$pK_b = 3.22$$

Усиление основных свойств алифатических аминов в водных растворах.

Третичный амин в водном растворе имеет меньшую основность из-за пространственных факторов и специфической гидратации.

Ароматические амины

Арильные радикалы (C_6H_5) уменьшают основность, т.к. неподделённая электронная пара азота участвует в **p-π-сопряжении** с бензольным кольцом.



фениламин
анилин

дифениламин

R увеличивает основность

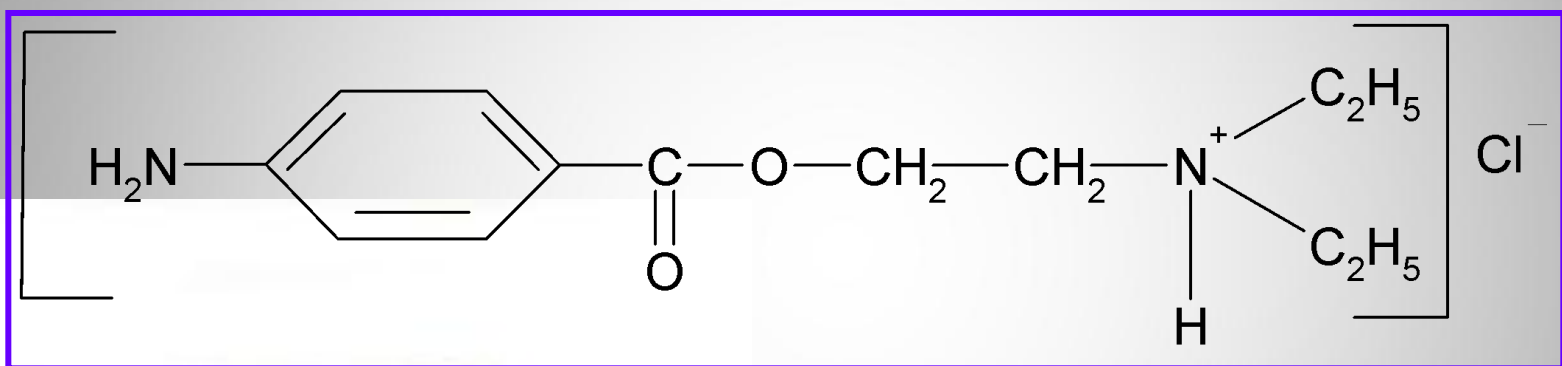
Ar уменьшает основность

ЭА заместители и сопряжение уменьшают основность

ЭД увеличивают основность

- **Оснóвные свойства** многих лекарственных веществ используются для получения водорастворимых форм этих препаратов. При взаимодействии с кислотами образуются соли с ионным характером СВЯЗИ.

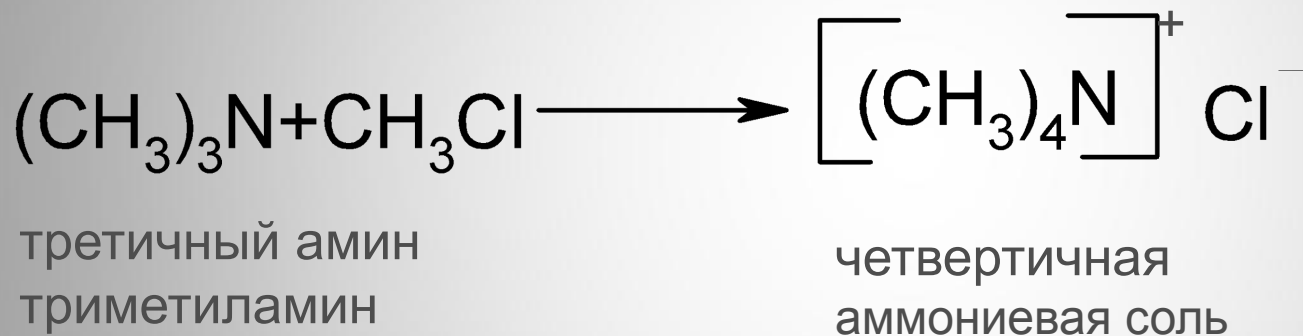
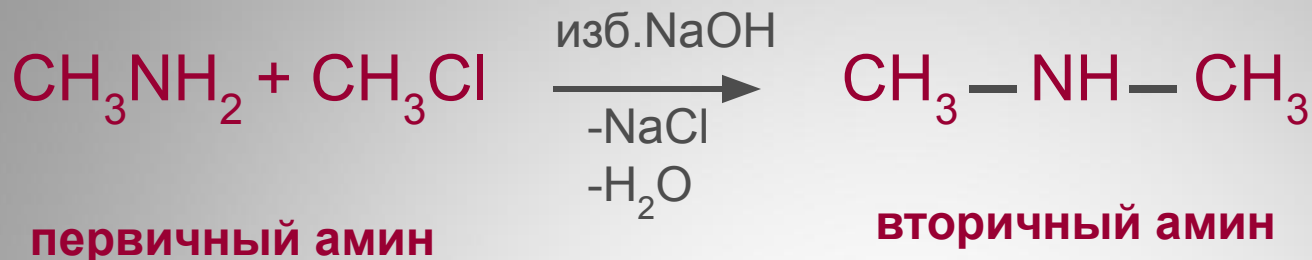
Так, новокаин применяется в виде гидрохлорида – хорошо растворимого в воде соединения.



наиболее сильный основной центр, к которому присоединяется H^+ .

II. Алкилирование аминов

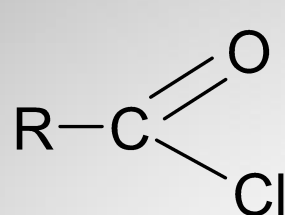
реагент – R-Cl, условие – избыток основания



Алкилированием можно получать первичные (из аммиака), вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые соли.

III. Ацилирование аминов

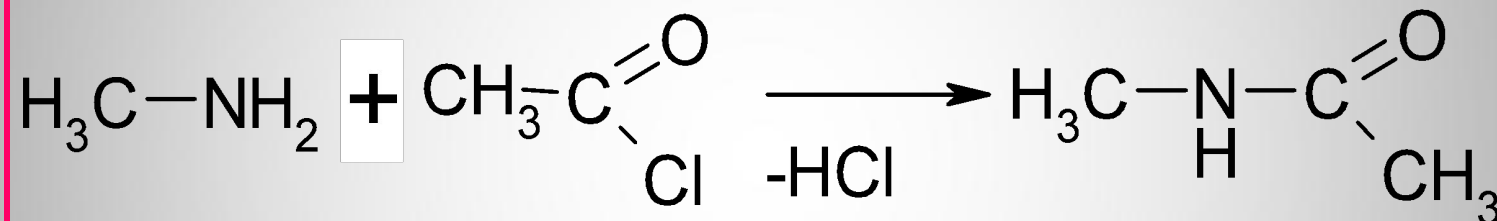
реагенты : **RCOOH** – карбоновые кислоты



– хлорангидриды карбоновых кислот



– ангидриды карбоновых кислот



N-метилацетамид

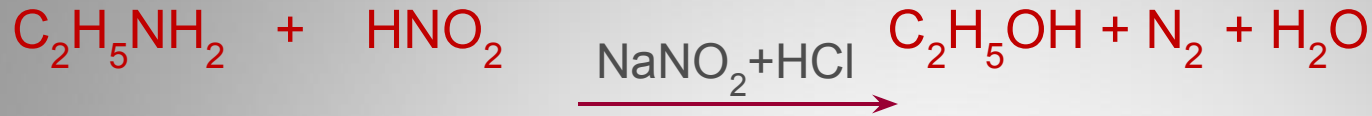
Оснóвные свойства N в амидах **значительно ослабевают.**

Реакцией пользуются для **защиты NH₂-группы** в органических синтезах, например, при синтезе **пептидов.**



IV. Реакция с HNO_2 – реакция идентификации аминов.

а) **первичные алифатические амины** реакция дезаминирования, выделяется N_2 , и образуется спирт \longrightarrow

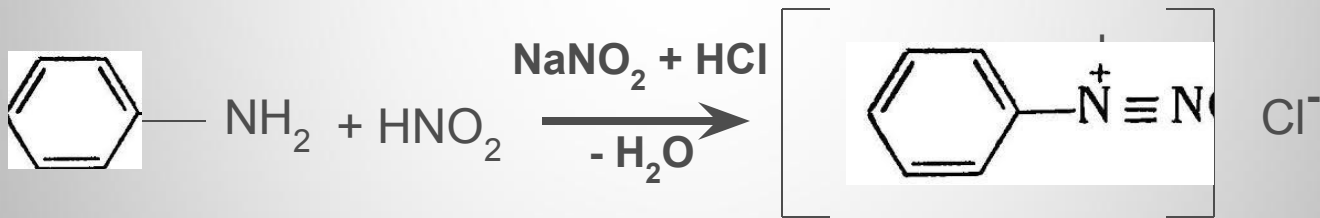


этиламин

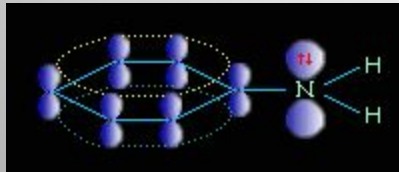


этанол

б) **первичные ароматические амины** реакция диазотирования \longrightarrow

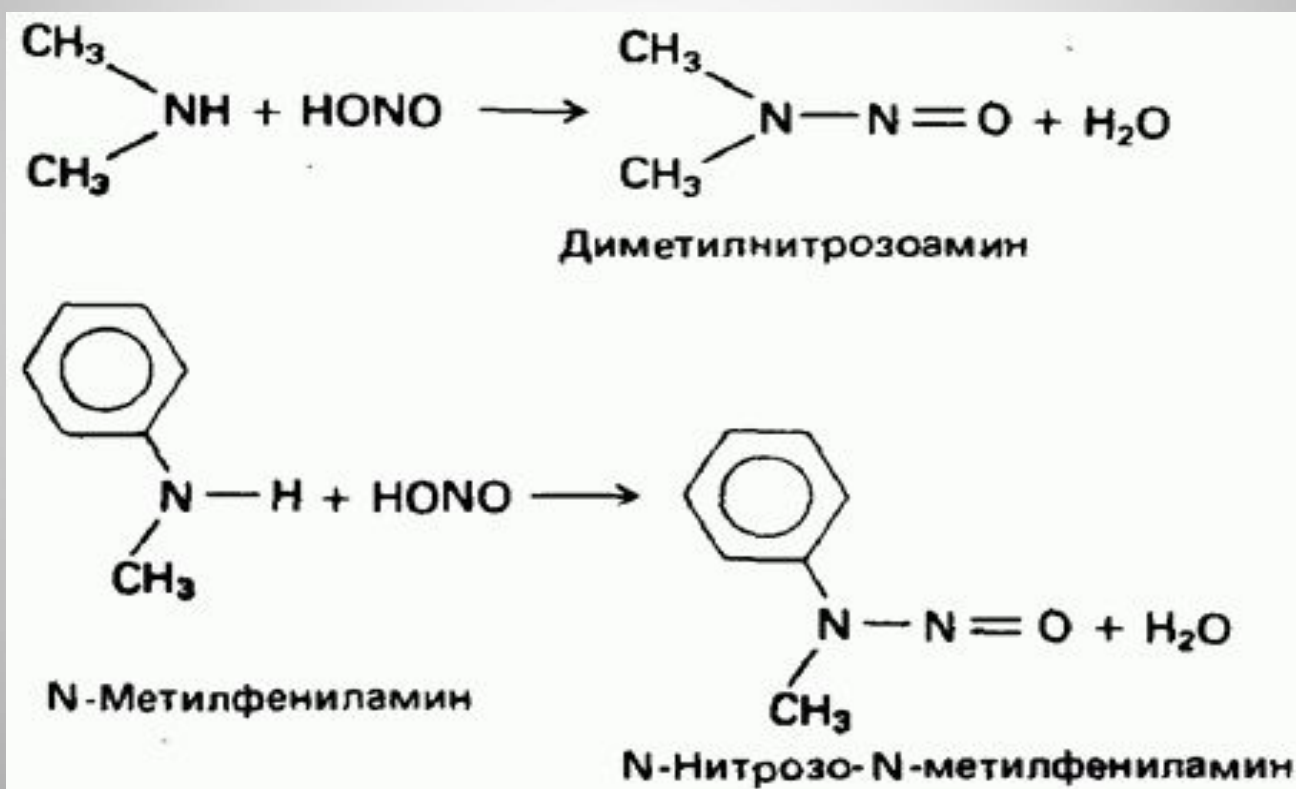


хлорид фенилдиазония

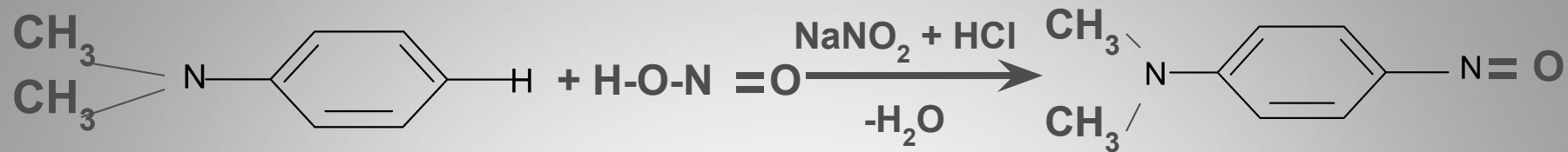


в) вторичные (алифатические и ароматические амины) – реакция образования нитрозаминов.

Нитрозамины - желтые труднорастворимые соединения с характерным запахом, содержащие фрагмент **>N-N=O**



г) третичные ароматические (или смешанные) амины



п-нитрозодиметиланилин

осадок зеленого
цвета

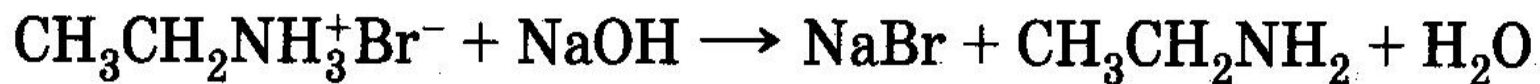
д) третичные алифатические амины
с HNO_2 не взаимодействуют!

Получение аминов

1) Из галогенпроизводных



образуется соль амина, из которой действием щелочи можно выделить первичный амин (этиламин):



этиламин

При взаимодействии первичного амина и галогенпроизводного и последующей обработкой щелочью получают вторичные



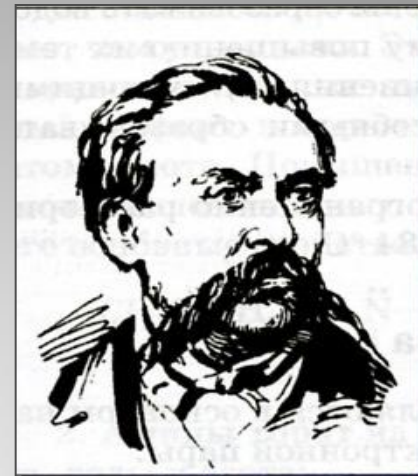
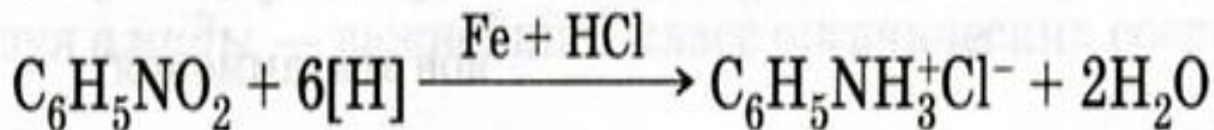
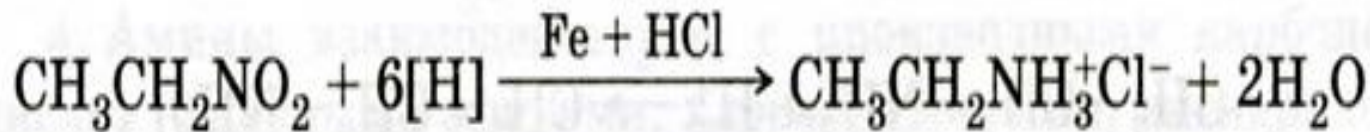
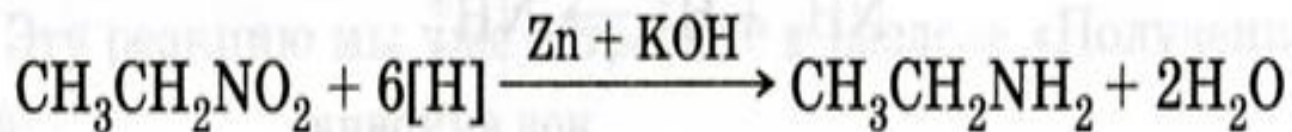
диэтиламин

Повторение приводит к образованию третичного амина:



2) Получение алифатических и ароматических вторичных аминов восстановлением нитросоединений.

Восстановителем является водород «в момент выделения», который образуется при взаимодействии, например, цинка со щелочью или железа с соляной кислотой:



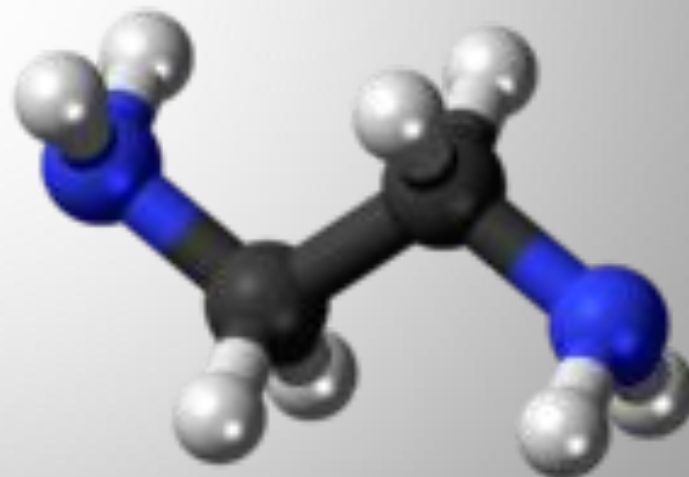
Зинин Николай Николаевич (1812 – 1880)

Русский химик – органик, академик. В 1842 году открыл реакцию восстановления ароматических нитросоединений и получил анилин, доказал, что амины – основания способные образовывать соли с различными кислотами

Диамины

- ✓ это углеводороды, в молекулах которых два атома водорода замещены аминогруппами (NH_2).
- ✓ С другой стороны - это **первичные амины**, ибо в обеих частицах аммиака, вступивших в соединение, замещено по одному атому водорода.

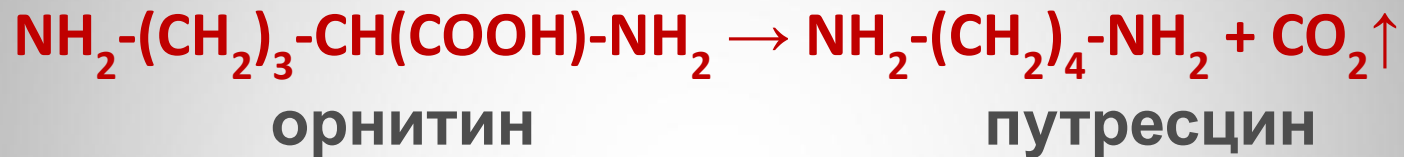
Этилендиамин



Путресцин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$

(1,4-диаминобутан или 1,4-тетраметилендиамин)

Путресцин образуется при гниении белков из орнитина (диаминокарбоновая кислота):



Путресцин находится в моче при **цистинурии** и образуется при гниении мяса (в трупах, вместе с кадаверином) и рыбы (сельди). Искусственно получается всеми общими способами образования диаминов.



Путресцин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$

Образуется в толстой кишке при ферментативном декарбоксилировании.

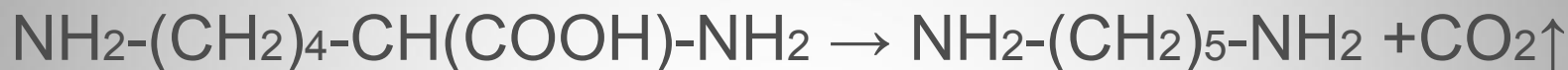
- Путресцин принимает активное участие в нормальном росте клеток, их дальнейшей дифференциации.



Кадаверин

(1,5-диаминопентан или α -, ϵ - пентаметилендиамин)

от лат. cadaver — «труп». Содержится в продуктах гнилостного распада белков; образуется из лизина при его ферментативном декарбоксилировании:



ЛИЗИН

Кадаверин

Кадаверин обладает неприятным запахом и принадлежит к группе птоаминов (трупных ядов), однако ядовитость кадаверина относительно невелика.

Птоамины – от греч. ptoma — «труп», группа азотсодержащих химических соединений, образующихся при гнилостном разложении, с участием микроорганизмов, белков мяса, рыбы, дрожжей и пр.



Алкалоиды

Гетероциклические, азотсодержащие основания растительного происхождения. Как правило представляют собой **третичные амины**

! Содержатся в растениях в виде солей органических кислот – лимонной, яблочной, щавелевой



Эфедрин

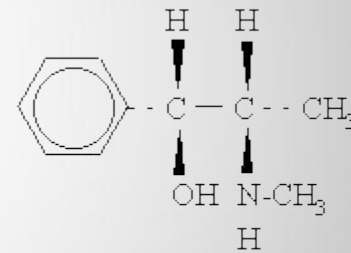


Кониин

Эфедрин

Алкалоид, содержащийся в различных видах растений рода эфедра, $C_6H_5CH(OH)CH(NHCH_3)CH_3$.

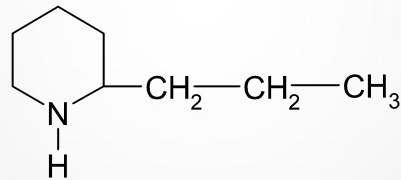
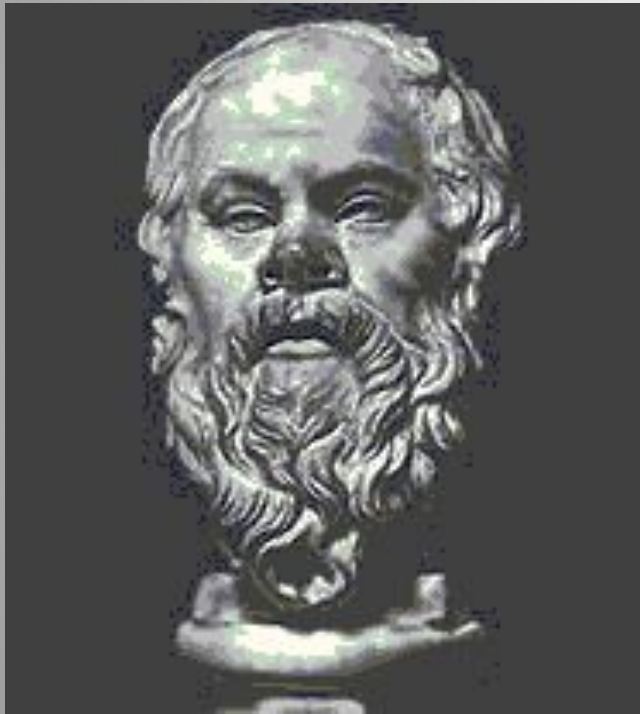
Впервые выделен в 1887. По действию близок к адреналину. Возбуждает центральную нервную систему.



Эфедрин

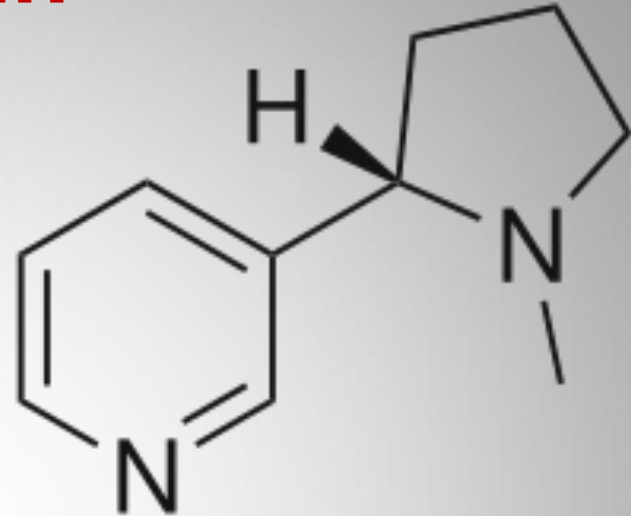
Кониин

Яд, выделенный из болиголова: этим веществом был отравлен Сократ.



Никотин

Алкалоид, содержится, главным образом, в листьях и семенах различных видов табака и является жидкостью с неприятным запахом и жгучим вкусом.

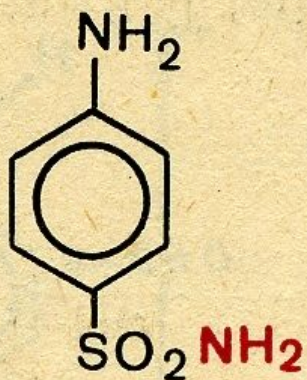


Медико-биологическое значение аминов

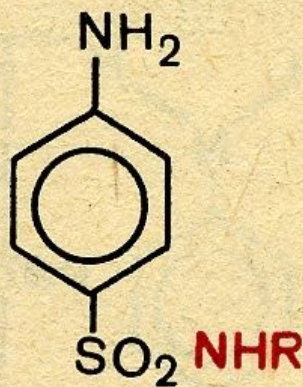
1. **Анилин** и его производные используются для синтеза лекарственных препаратов – сульфаниламидов

Впервые сульфаниламид был синтезирован в 1908 году.

Все сульфаниламиды содержат сульфонамидную группу SO_2NH_2 . Замена её на другие группы приводит к потере антибактериальной активности.



Сульфаниламид
(стрептоцид)



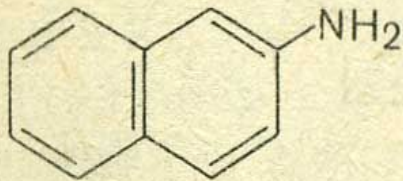
Замещенный
сульфаниламид



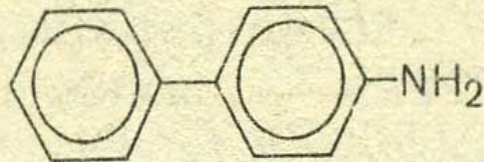


2. Многие амины **токсичны**. **Анилин** и другие ароматические амины являются **кровяными и нервными ядами**. Легко проникают в организм человека через кожу или при дыхании паров.

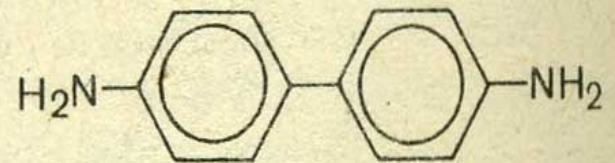
Более опасны **аминопроизводные нафталина и дифенила**, такие как 2-аминонафталин, 2-аминодифенил, бензидин: вызывают раковые опухоли у человека.



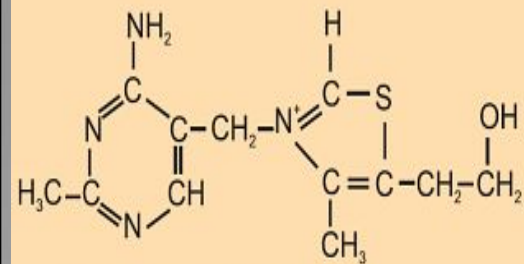
2-Аминонафталин



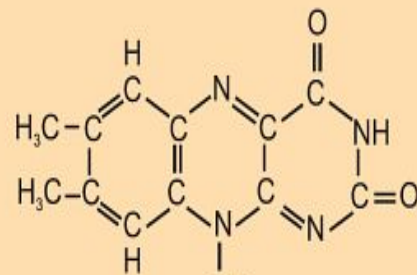
4-Аминодифенил



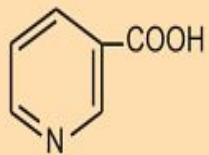
Бензидин



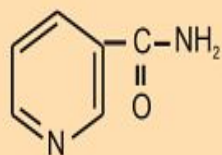
Тиамин (витамин B₁)



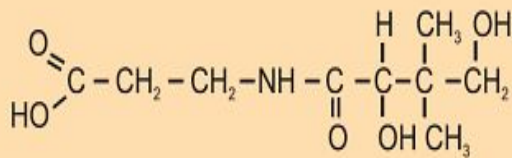
Рибофлавин



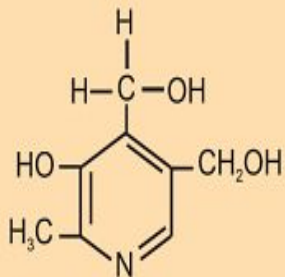
Никотиновая кислота
(ниацин)



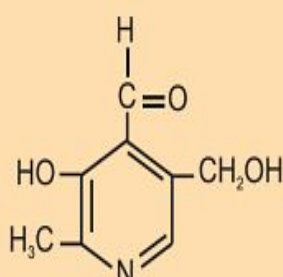
Никотинамид
(ниацинамид)



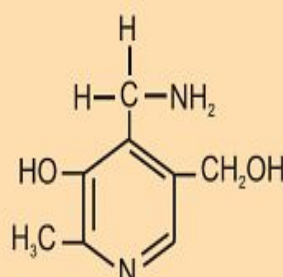
Пантотеновая кислота



Пиридоксин



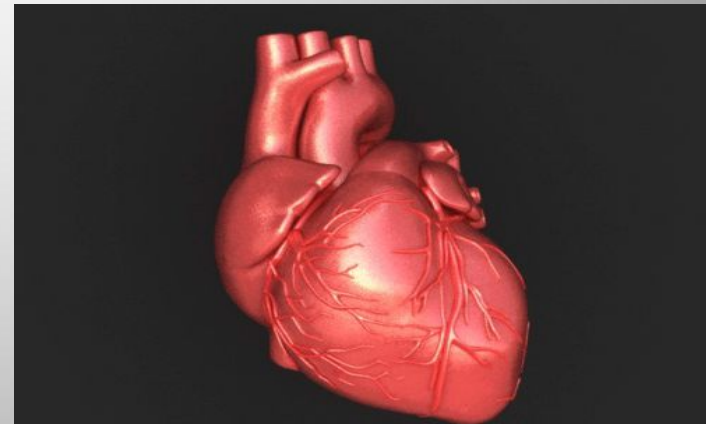
Пиридоксаль



Пиридоксамин

3. В организме из α-аминокислот образуются **биогенные амины**, например **гистамин**, **коламин** и т.д.

4. Многие природные **биологически активные вещества** содержат в своем составе **аминогруппу**. Наиболее известные среди них **нуклеиновые кислоты**, **алкалоиды**, **амины**, **антибиотики**, **кислоты**, **третичные амины**, **витамины**.

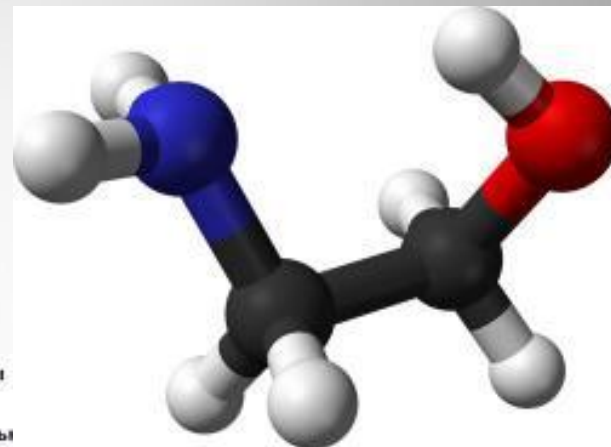
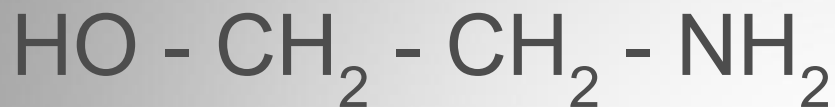


Аминоспирты и аминафенолы

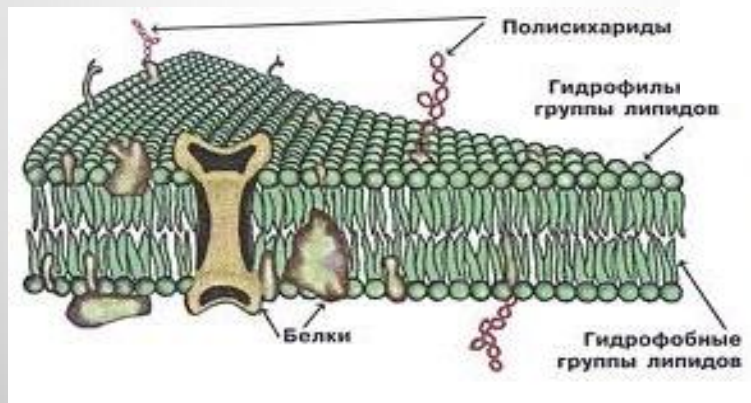
Аминоспирты

Аминоспирты, органические соединения, содержащие —NH_2 - и —OH- группы у разных атомов углерода в молекуле;

Простейший аминоспирт – **АМИНОЭТАНОЛ (КОЛАМИН)**:



Структурный компонент
фосфолипидов



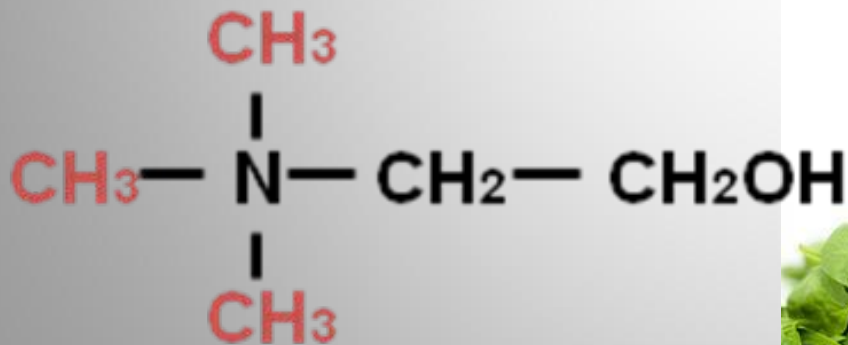
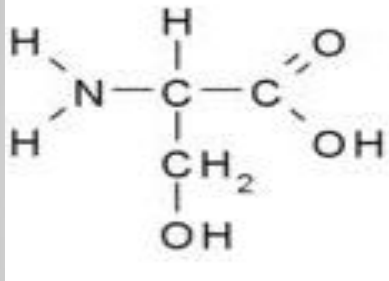
Проявляет **основные свойства**, взаимодействуя с сильными кислотами (NH_2), образуются устойчивые соли.

OH- может проявлять **слабые кислотные** свойства (с Na)

Холин

Триметил-2-гидроксиэтиламмоний - структурный элемент сложных липидов (**N-центр основности, OH-слабый кислотный центр**).

- Имеет большое значение как витаминоподобное вещество, регулирующее жировой обмен.
- В организме холин может образовываться из аминокислоты серина:



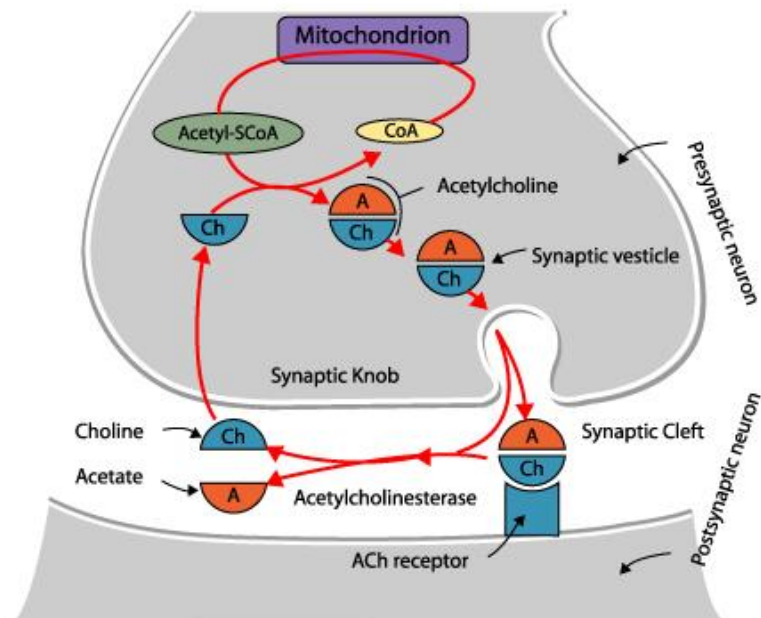
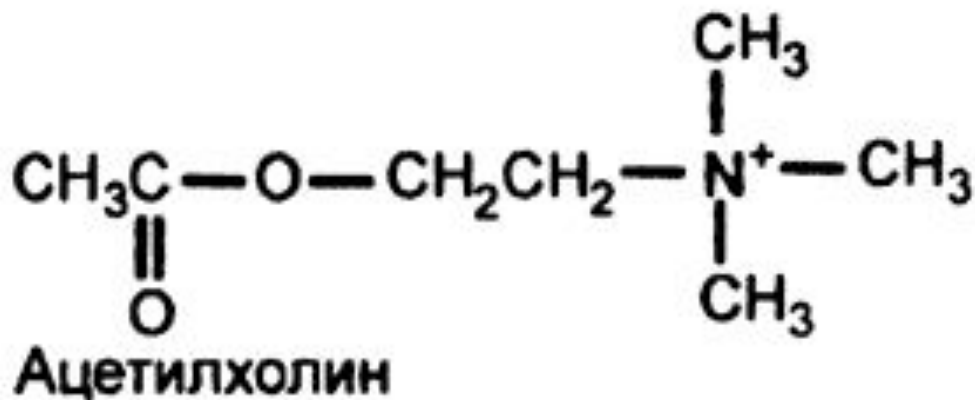
Ацетилхолин

Ацетилхолин- уксуснокислый эфир **холина**

биологически активное вещество, широко распространённое в природе.

Посредник при передаче нервного возбуждения в нервных тканях (нейромедиатор)

Он образуется в организме при **ацетилировании холина** с помощью **ацетилкофермента А**



Аминофенолы

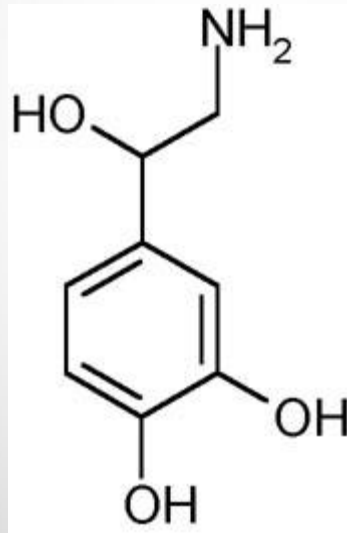
Аминофенолы, содержащие остаток пирокатехина, называются **катехоламины** и играют важную роль в организме (содержат **основной центр NH_2 или NHR и OH – кислотный**).

Катехоламины – биогенные амины, т.е. образующиеся в организме в результате процессов метаболизма. К ним относятся:

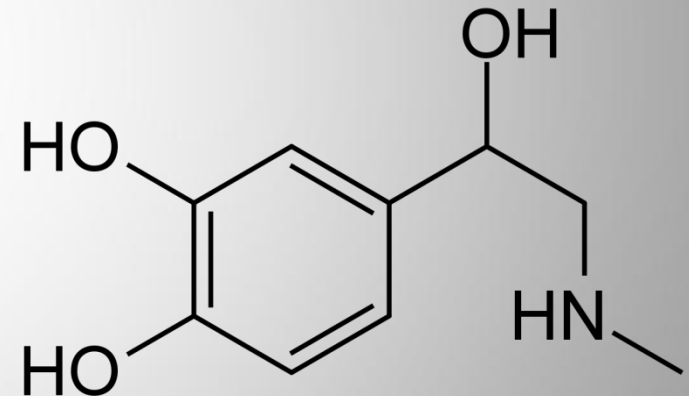
- Дофамин
- Норадреналин
- Адреналин



дофамин



норадреналин



адреналин

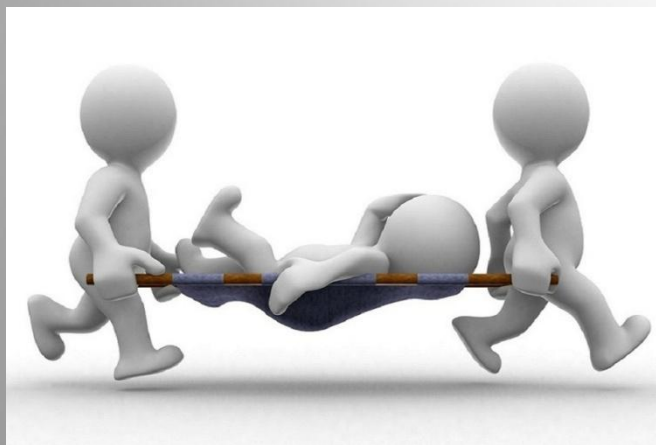
Катехоламины

- Катехоламины, производные **пирокатехина**, активно участвуют в физиологических и биохимических процессах.
- 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.



НОРАДРЕНАЛИН

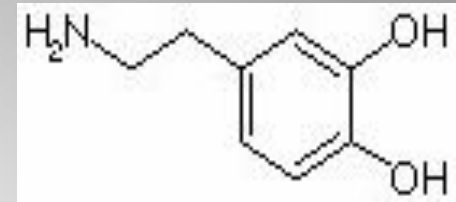
- Главным образом важна его роль именно как **нейромедиатора**.
Синоним: **норэпинефрин**.
- По действию на сердце, кровеносные сосуды, гладкие мышцы, а также на углеводный обмен Н. обладает свойствами гормона и близок к своему **N-метильному производному** — адреналину. Концентрация **норадреналина** в крови, органах и выделениях организма позволяет судить о состоянии (**тонусе и реактивности**) **симпатической нервной системы**.



применение в медицинской
практике:

при падении кровяного
давления, при коллапсе,
шоке, кровопотерях и т. д.

Дофамин



- Дофамин [3,4-диоксифенилэтиламин, окситирамин, $C_6H_3(OH)_2CH_2CH_2(NH_2)$] – промежуточный продукт биосинтеза катехоламинов, образующийся в результате декарбоксилирования диоксифенилаланина (**ДОФА**).
- 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**
- Ряд органов и тканей (печень, лёгкие, кишечник и др.) содержат преимущественно **дофамин**. Наряду с адреналином и норадреналином дофамин. в небольших количествах секретировается надпочечниками.