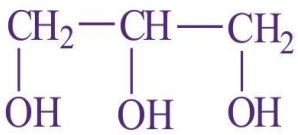
Гетерофункциональные органические соединения

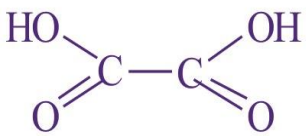
Соединения

Полифункциональные:

2 и > функциональных групп



глицерин



щавлевая кислота

Гетерофункциональные:

разные функциональные группы

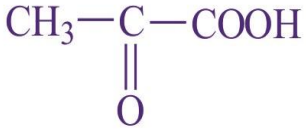
аминоспирты

$NH_2—CH_2—CH_2—OH$

гидроксикислоты

$CH_3—CH(OH)—COOH$

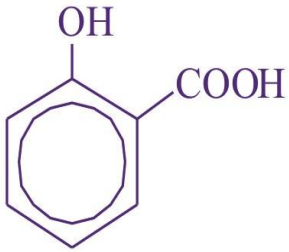
оксокислоты



аминокислоты

$H_2N—CH_2—COOH$

производные бензола

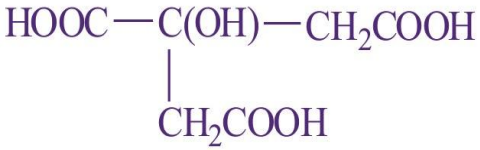


Полигетерофункциональные:

> 2 разных функциональных групп

$HOOC—CH(OH)—CH_2—COOH$

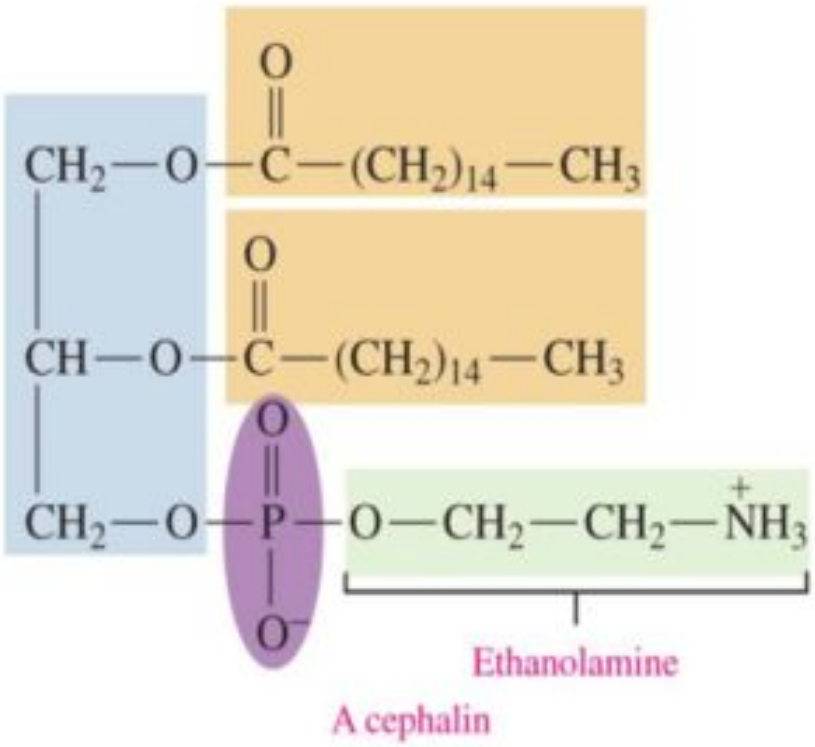
яблочная кислота

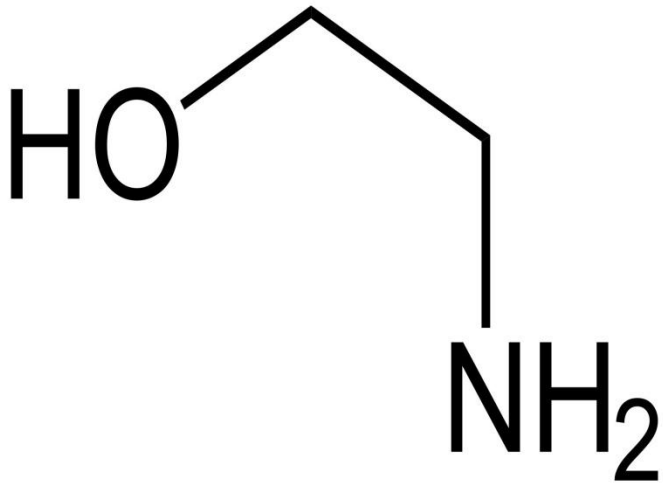


лимонная кислота

Аминоспирты

Этаноламин (2-аминоэтанол, коламин) — простейший стабильный аминоспирт, является первичным амином и первичным спиртом.



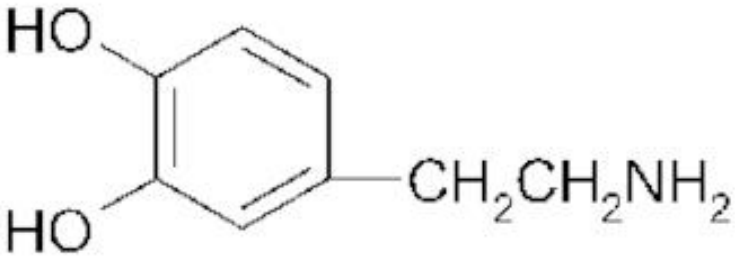


В организме он образуется при декарбоксилировании аминокислоты серина. Дальнейшие пути превращений связаны либо с синтезом одного из фосфатидов — кефалина, являющегося фосфатидилэтаноламином, либо с превращением этаноламина в холин.

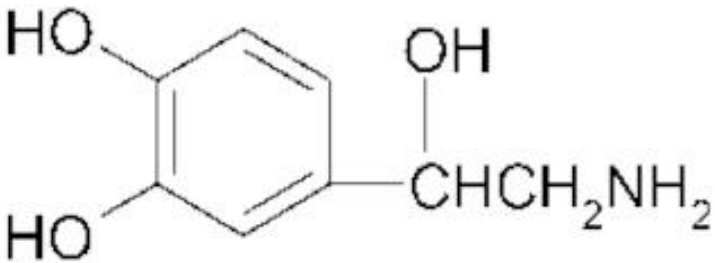
Холи́н— органическое соединение, четвертичное аммониевоеоснование, катион
2-гидроксиэтилтриметиламмония.
В организме из холина ферментом холин-ацетилтрансферазой синтезируется важнейший нейромедиатор-передатчик нервного импульса — ацетилхолин. Холин является важным веществом для нервной системы и улучшает память.
Входит в состав фосфолипидов (например, лецитина, сфингомиелина).

Катехоламины

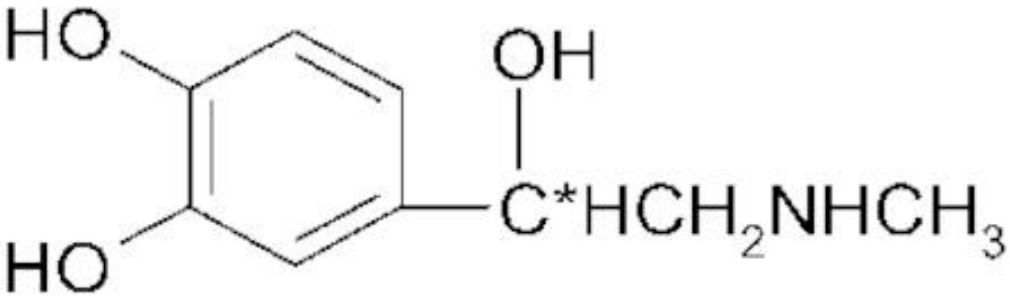
- дофамин



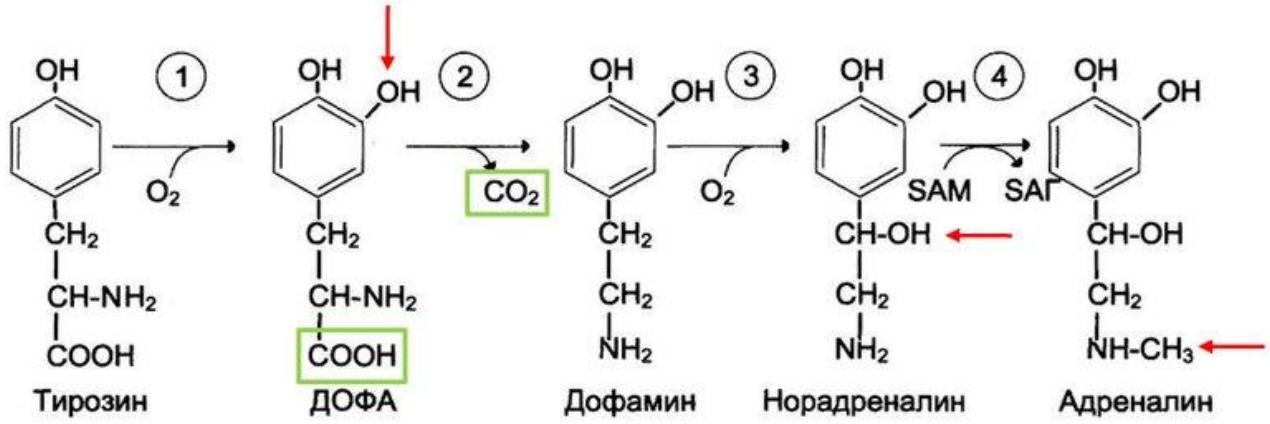
- норадреналин



- адреналин



Синтез адреналина



1. Гидроксилирование
2. Декарбоксилирование
3. Гидроксилирование
4. Метилирование

Во всех реакциях гидроксилирования используется H_4-БП (тетрагидробиоптерин)

Оксокислоты – это гетерофункциональные соединения, содержащие карбонильную и карбоксильную группы.

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH$

пировиноградная кислота

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH$

ацетоуксусная кислота

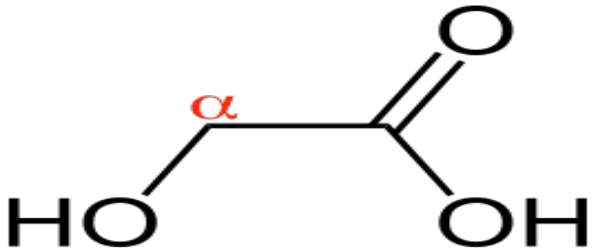
$HOOC-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH$

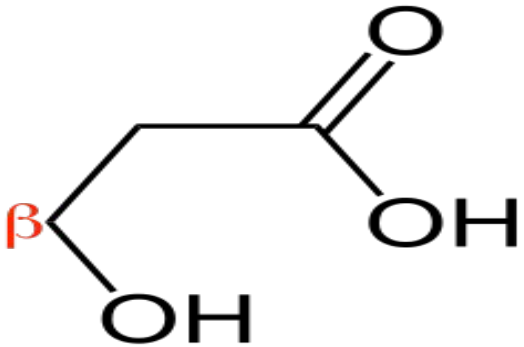
щавелевоуксусная кислота

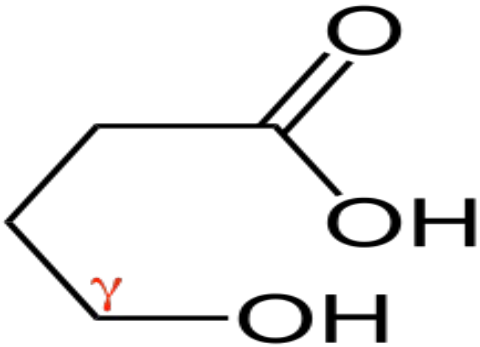
$HOOC-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_2-COOH$

кетоглутаровая кислота

Гидроксикислоты

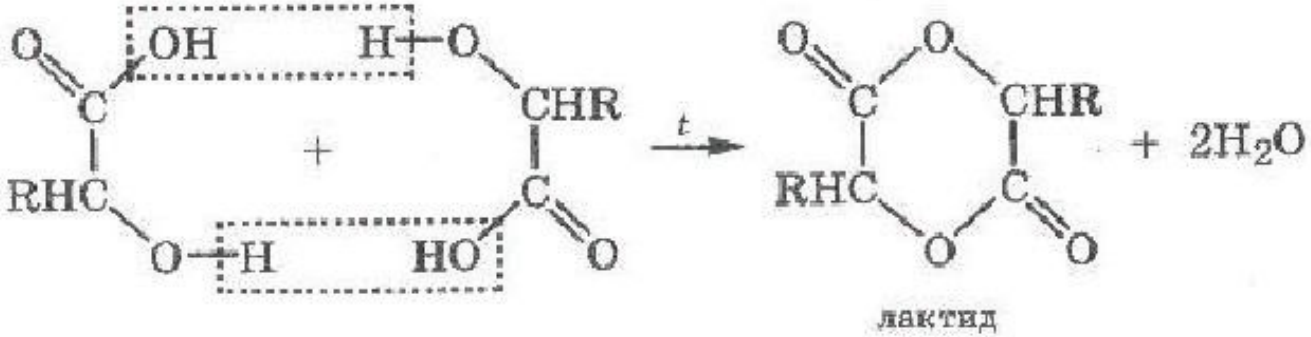




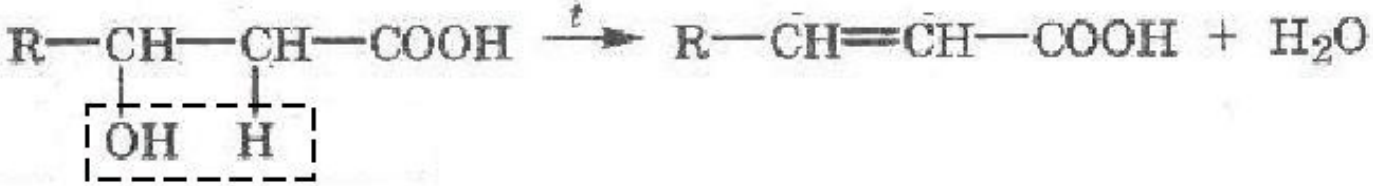


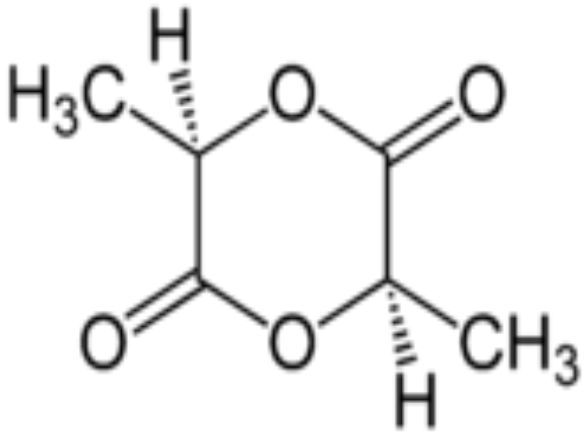
Специфические свойства

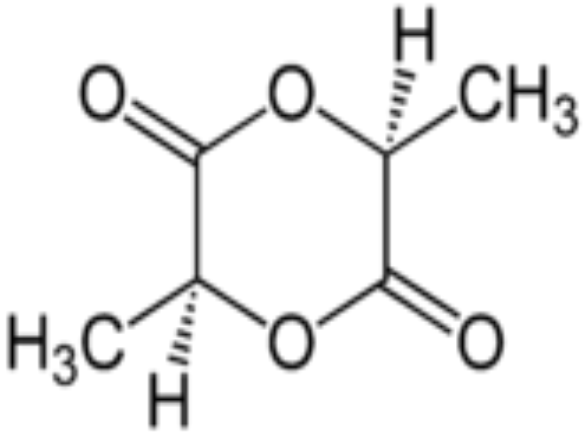
1. α-Гидроксикислоты дегидратируются **межмолекулярно**, с образованием *циклических сложных эфиров* (**лактидов**)

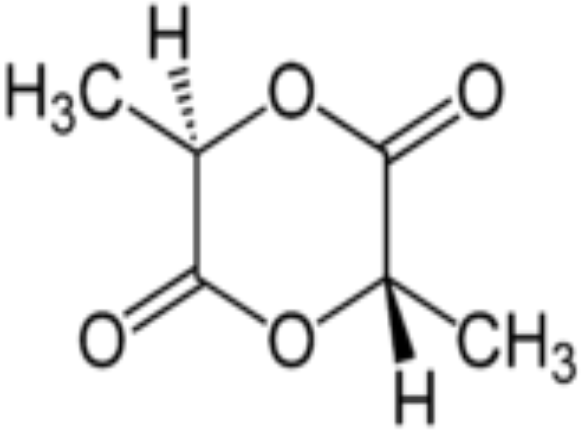


β-Гидроксикислоты дегидратируются **внутримолекулярно**, с образованием *непредельных кислот.*

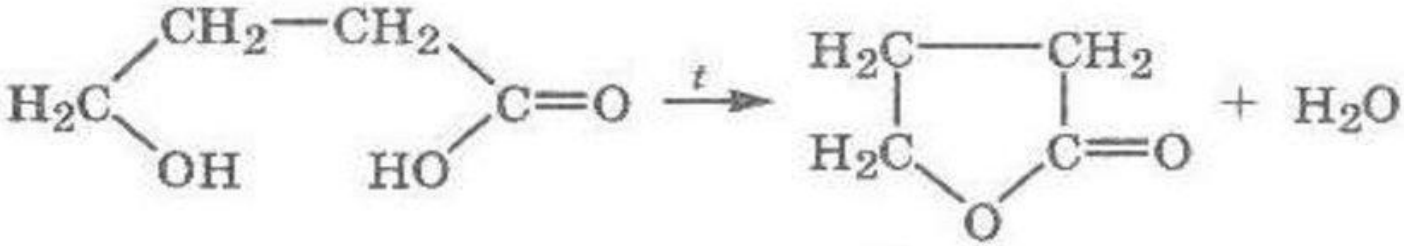



H
H3C
O
O
O
O
CH3
H


H
O
O
CH3
H3C
O
O
H

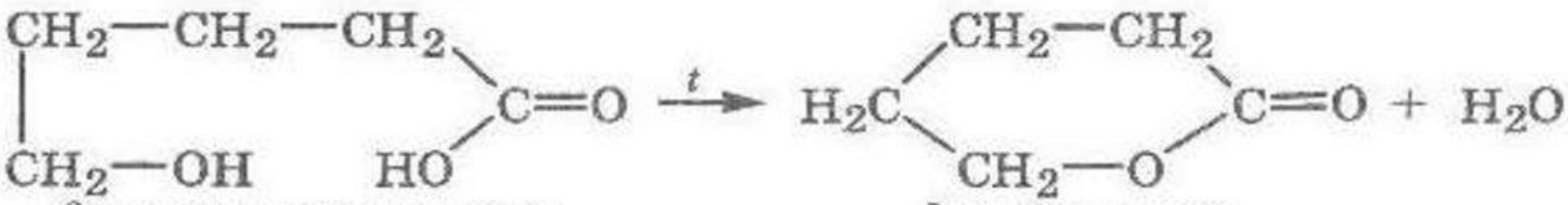

H
H3C
O
O
O
O
CH3
H

γ и δ-гидроксикислоты из-за близости –ОН и СООН – групп легко дегидратируются с образованием циклических внутренних сложных эфиров - **лактонов**



γ-гидроксимасляная кислота

γ-бутиролактон

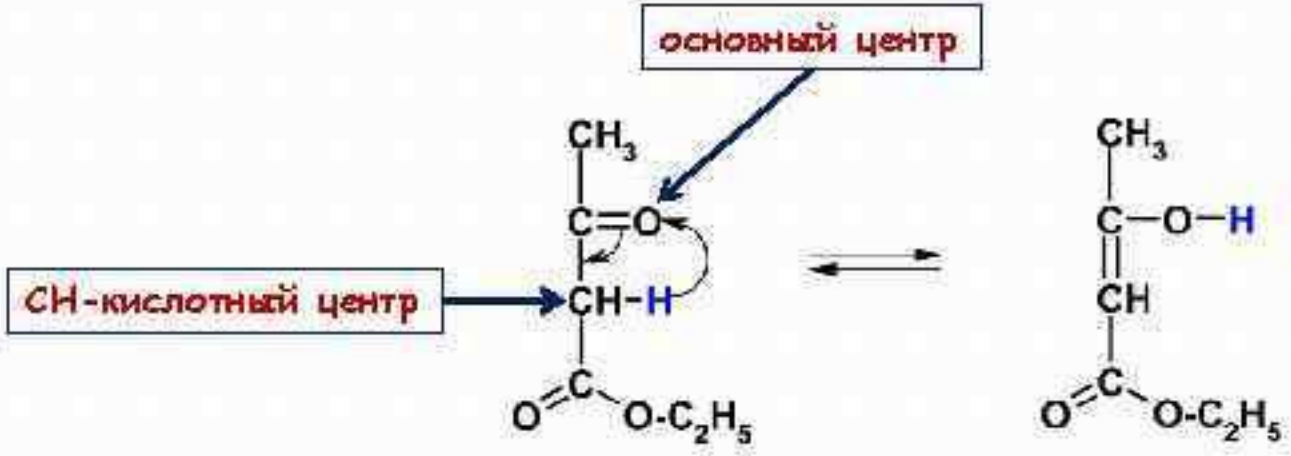


δ-гидроксивалериановая кислота

δ-валеролактон

Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира

Таутомерия - способность химических соединений существовать в виде двух или нескольких структурных изомеров, находящихся в равновесии

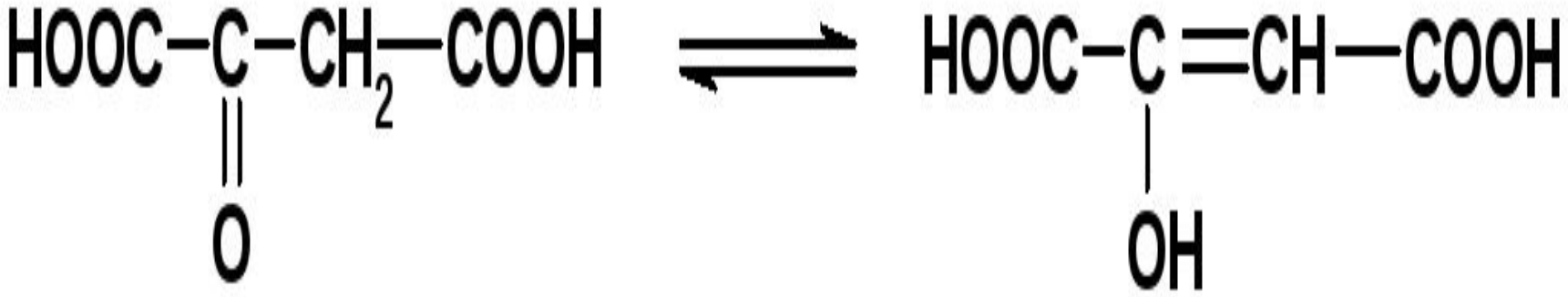


кето-форма АУЭ

енольная форма АУЭ

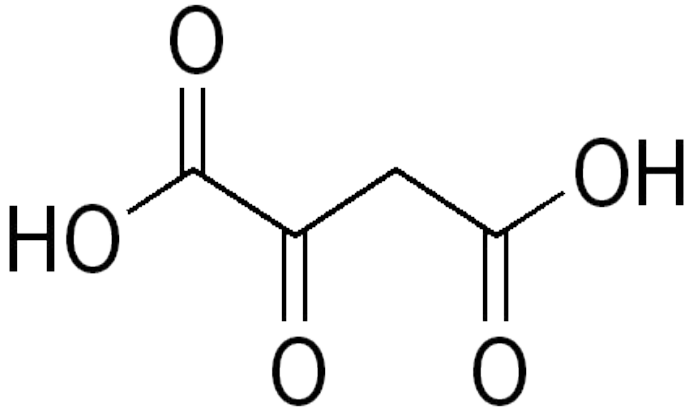
Прототропная таутомерия - перенос протона от одного атома к другому

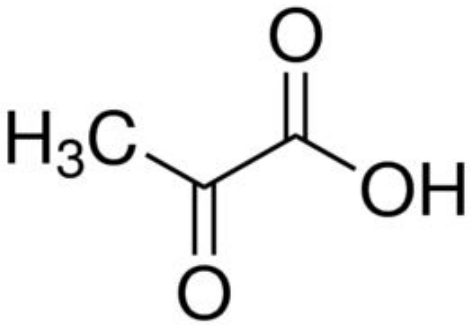
ЩАВЕЛЕВОУКСУСНАЯ КИСЛОТА



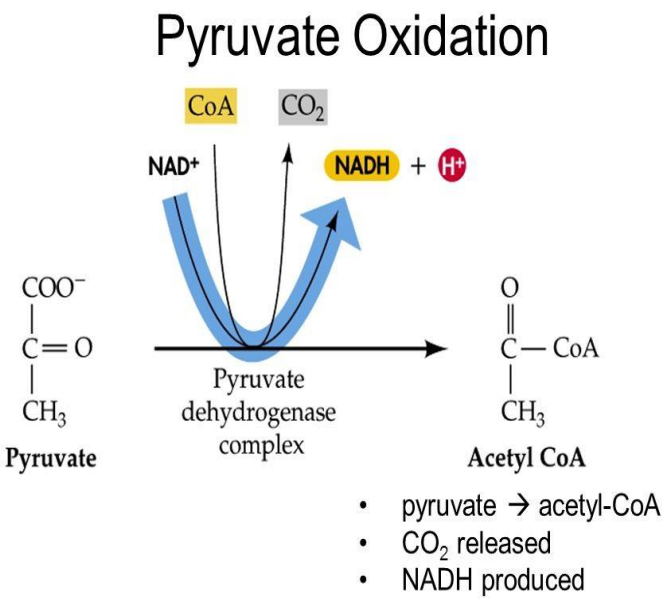
кетонная форма (20%)

енольная форма (80 %)





Пировиноградная кислота (альфа-кетопропионовая кислота) — простейшая кетокислота, занимает центральное место в превращениях углеводов, участвует в обмене аминокислот, важнейший продукт обмена веществ. ПВК- конечный продукт метаболизма глюкозы в процессе гликолиза. В условиях достаточного поступления кислорода пировиноградная кислота превращается в ацетил-кофермент А. Он выступает в качестве основного субстрата для серии реакций, известных как цикл Кребса или цикл трикарбоновых кислот. Если кислорода недостаточно, пировиноградная кислота подвергается анаэробному расщеплению с образованием молочной кислоты.



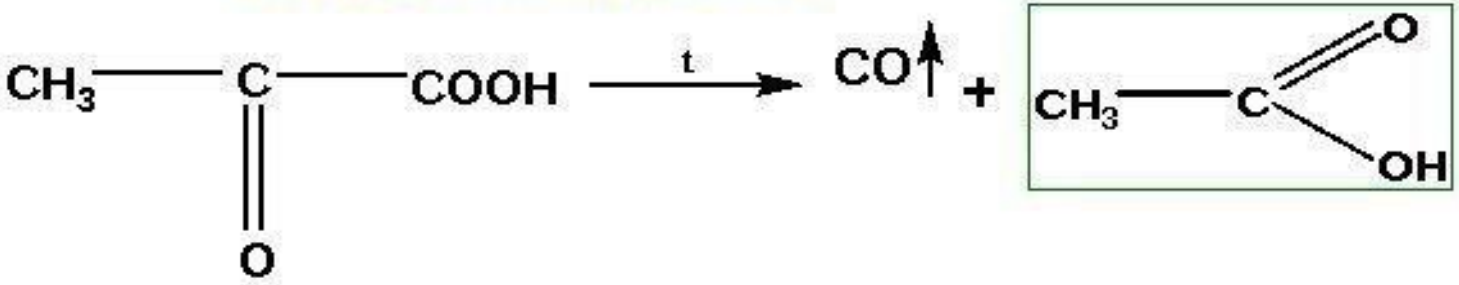
Специфические реакции пировиноградной кислоты

- **Декарбоксилирование in vitro**

При нагревании в присутствии H_2SO_4 разбавленной протекает декарбоксилирование

- **декарбонилирование** in vitro

При нагревании в присутствии H_2SO_4 концентрированной протекает декарбонилирование

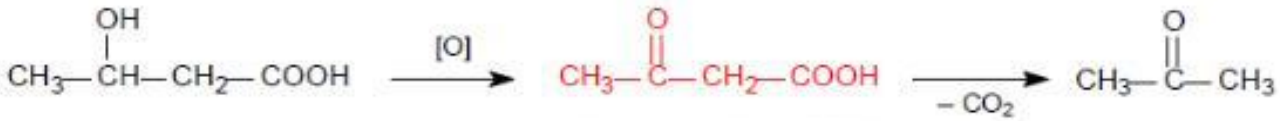


4. Биологически важные классы гетерофункциональных соединений
Оксокислоты

β-Оксокислоты

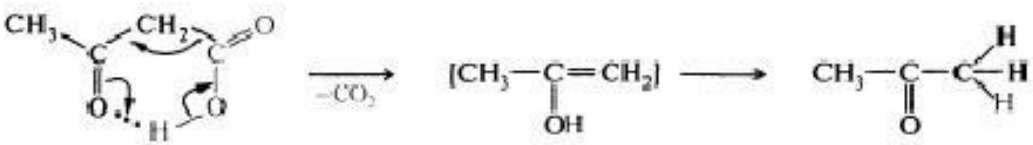
- *Ацетоуксусная кислота* $CH_3C(O)CH_2COOH$ – представитель β-кетоно-кислот; образуется в процессе метаболизма высших жирных кислот.
  - В свободном состоянии ацетоуксусная кислота – сиропообразная жидкость, при комнатной температуре медленно выделяющая CO_2.
  - Как продукт окисления β- гидроксимасляной кислоты накапливается в организме у больных сахарным диабетом («ацетоновые» или «кетоновые» тела).

Ацетоновые тела



β-гидроксимасляная кислота — ацетоуксусная кислота — ацетон

- Большое значение в связи с вопросами таутомерии и двойственной реакционной способности имеет ее этиловый эфир



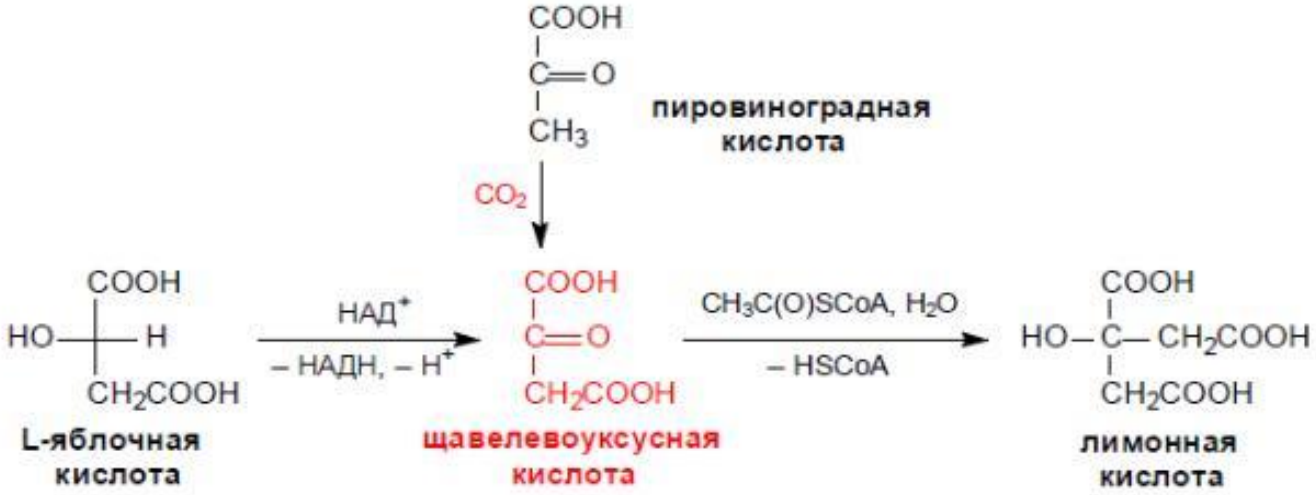
ацетоуксусная кислота — ацетон

4. Биологически важные классы гетерофункциональных соединений
Оксокислоты

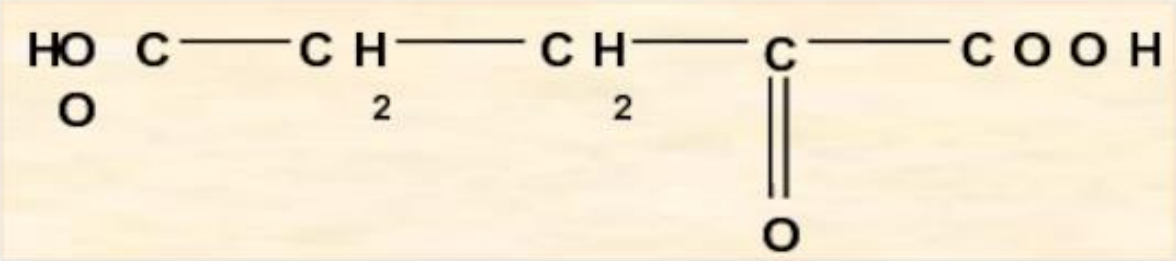
β-Оксокислоты

- *Щавелевоуксусная кислота* (ЩУК) $HOOCC(O)CH_2COOH$ одновременно является α- и β-кетонокислотой; ее соли –

- Путем карбоксилирования пировиноградной кислоты ЩУК включается в цикл лимонной кислоты; в этом цикле она образуется при окислении L-яблочной кислоты и затем при конденсации с ацетилкоферментом А превращается в лимонную кислоту

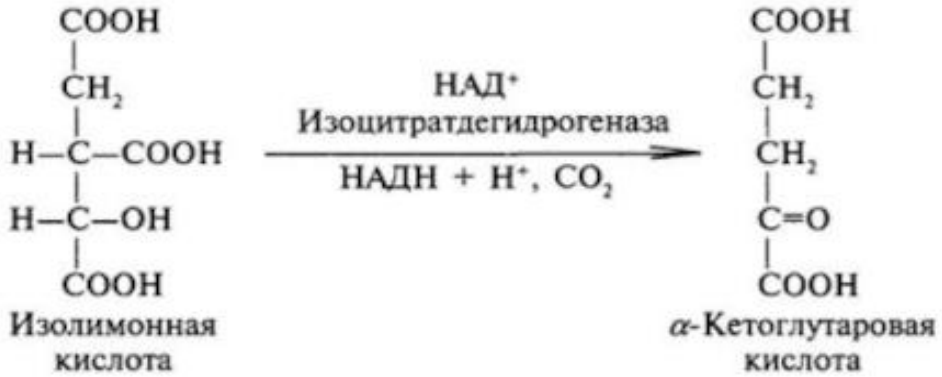


α-оксоглутаровая кислота



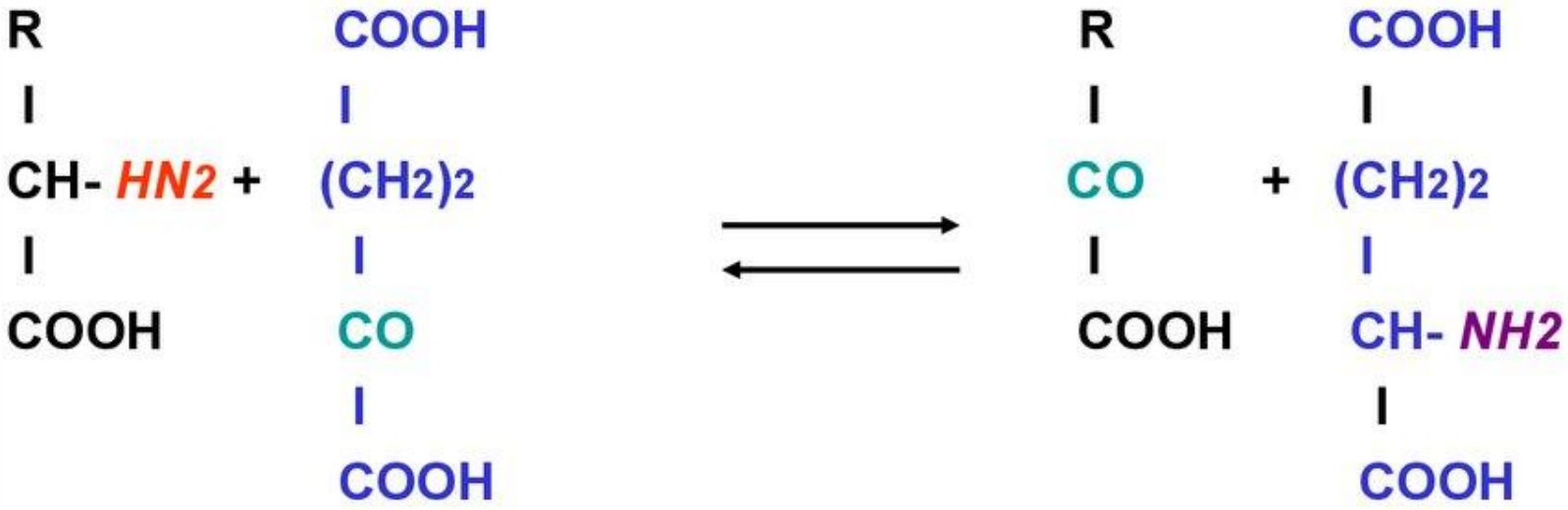
2-оксопентандиовая кислота,
α-кетоглутаровая кислота

Ключевой продукт цикла Кребса, образуется в результате декарбоксилирования изолимонной кислоты.

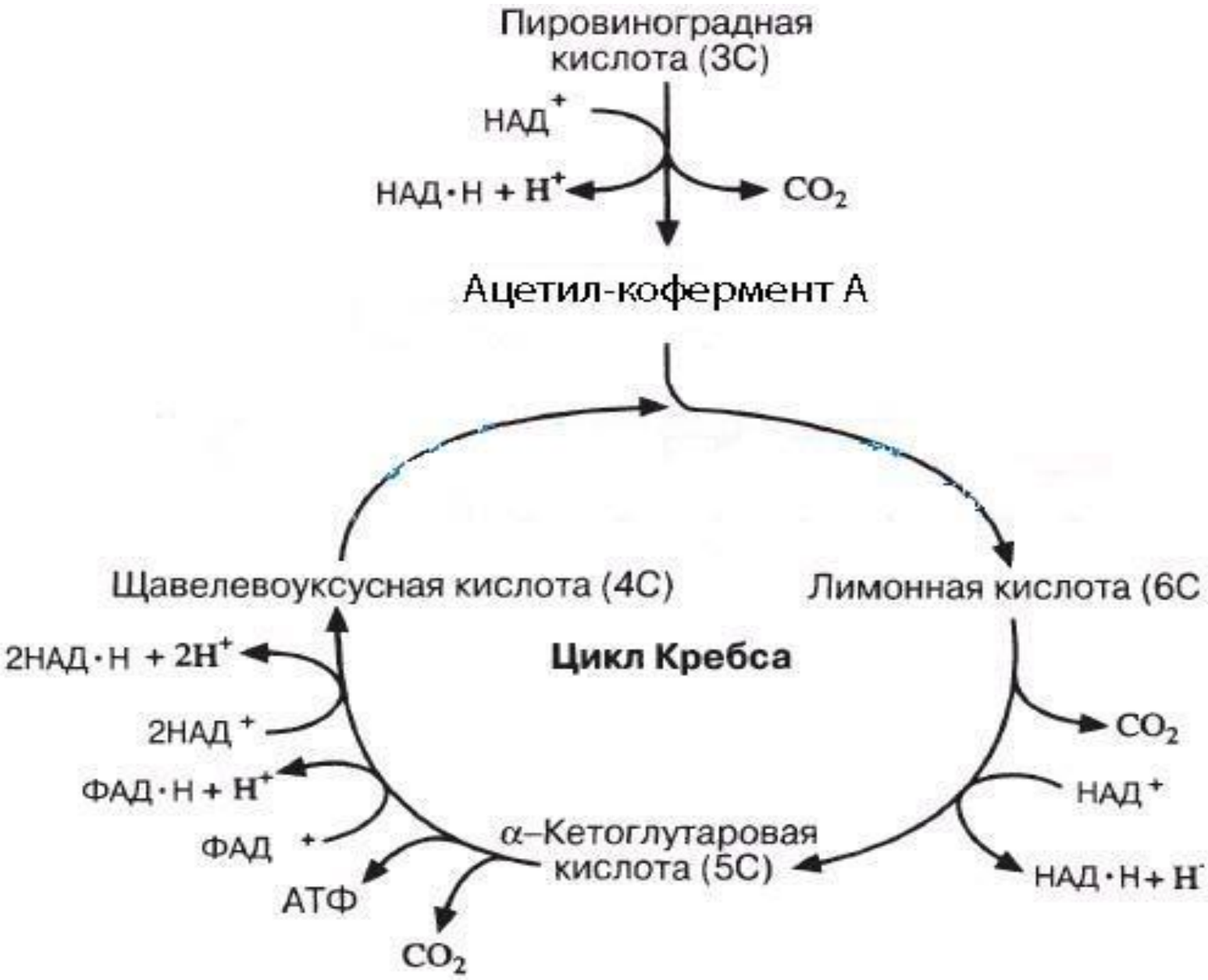


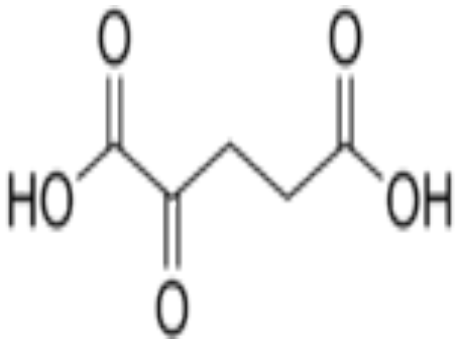
α-Кетоглутарат — один из важнейших переносчиков аммиака в метаболических путях. Аминогруппы от аминокислот прикрепляются к α-кетоглутарату в реакции трансаминирования и переносятся в печень, попадая в цикл мочевины.

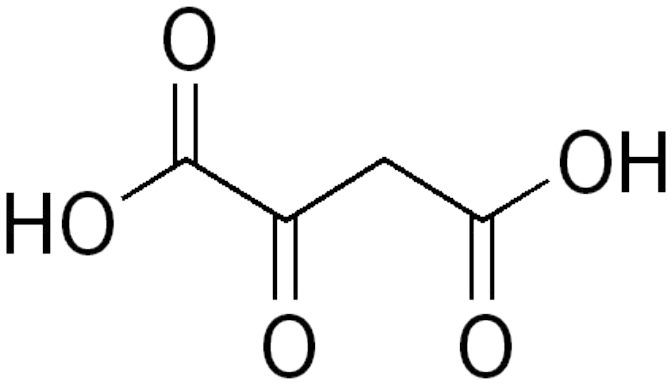
Трансаминирование



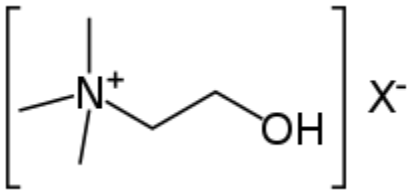
Трансаминированию подвергаются большинство аминокислот. Однако, основные доноры аминогрупп – глу, асп, ала;
Основные акцепторы аминогрупп L-кетоглютаровая кислота (превращается в глютаминовую),
щавелевоуксусная (превращается в аспарагиновую),
пировиноградная (превращается в аланин).
Конечный акцептор – L-кетоглутаровая кислота(коллекторная функция), которая превращается в глютаминовую.
Глютаминовая кислота – далее подвергается прямому окислительному дезаминированию


Пировиноградная кислота (3С)
НАД+
НАД·Н + Н+
CO2
Ацетил-кофермент А
Щавелевоуксусная кислота (4С)
Лимонная кислота (6С
Цикл Кребса
2НАД·Н + 2Н+
2НАД+
ФАД·Н + Н+
ФАД+
АТФ
CO2
α–Кетоглутаровая кислота (5С)
CO2
НАД+
НАД·Н + Н+





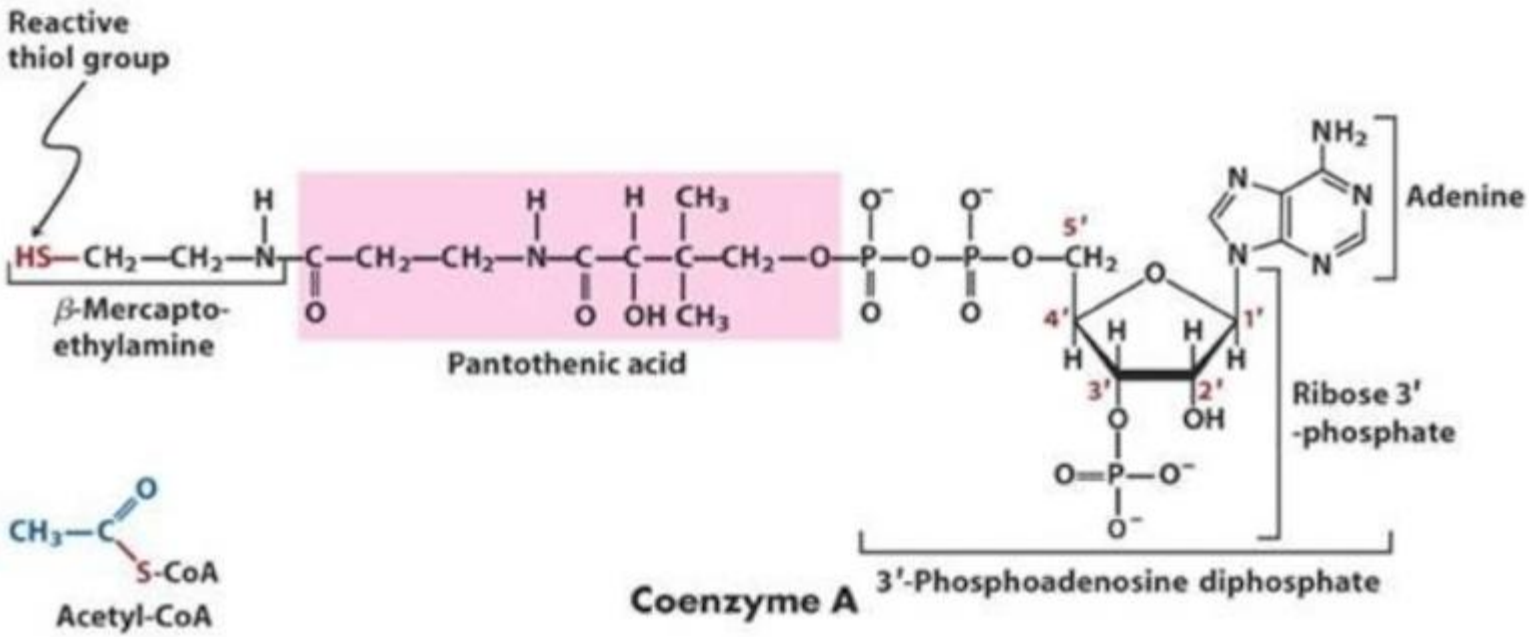
Спасибо за внимание!

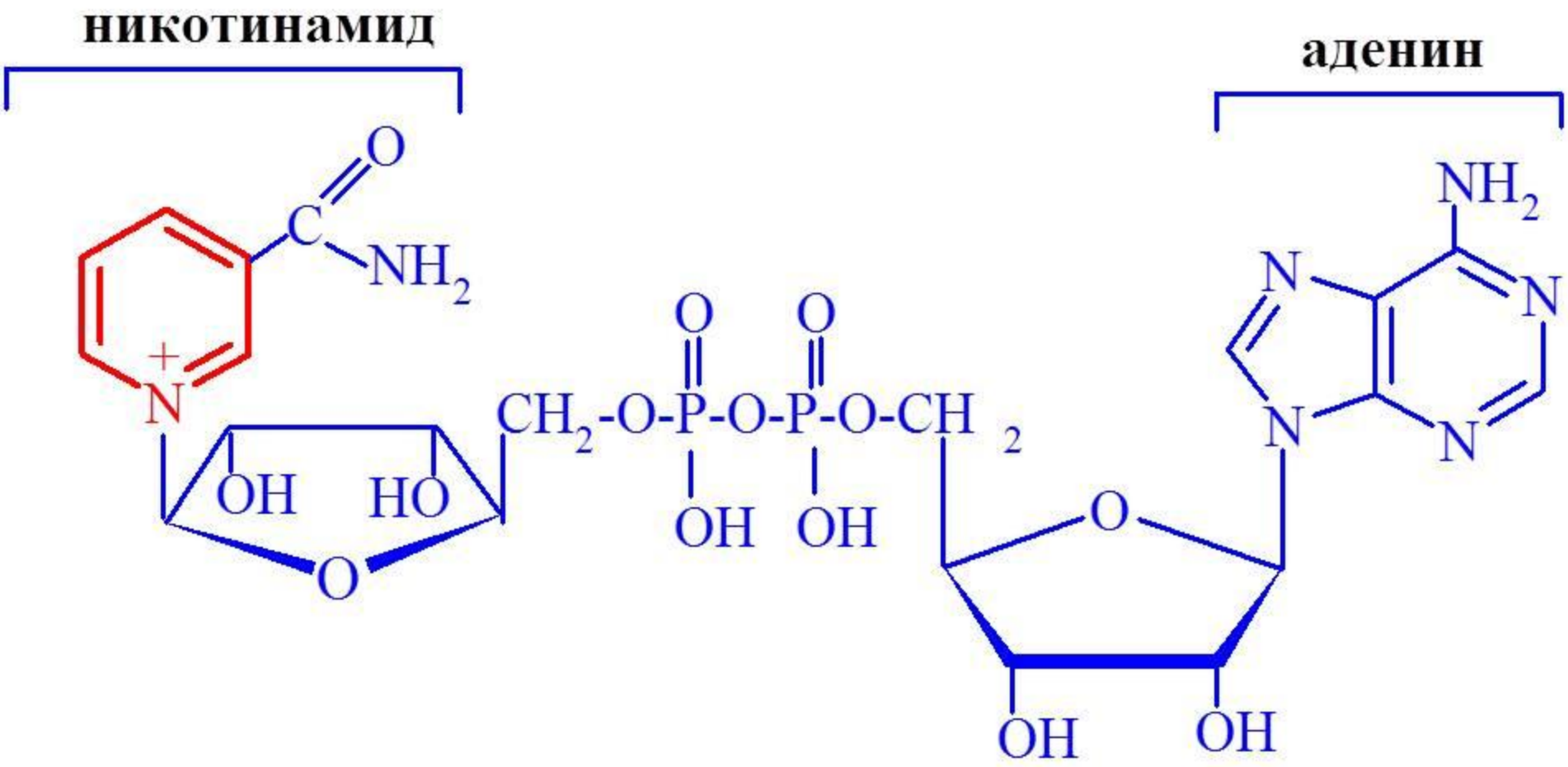


Тиоэфирная связь

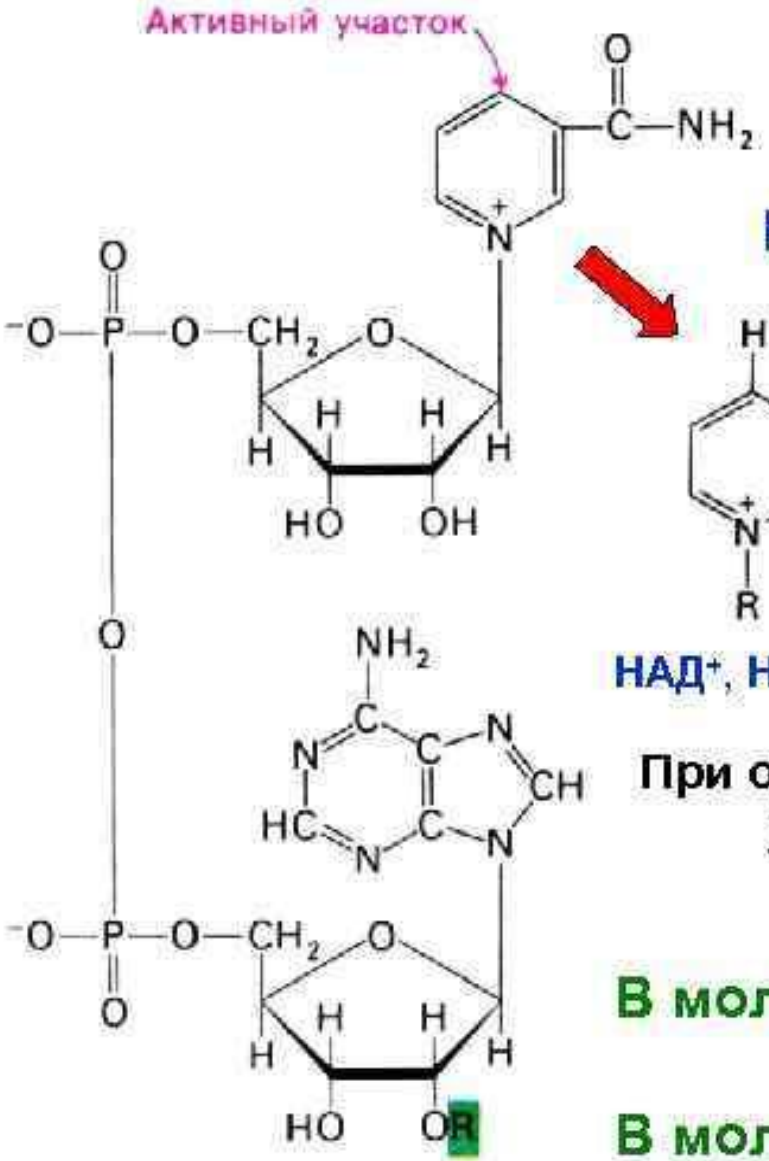
$\Delta G^{0\prime}$ = – 34 кДж/моль.

Представители: ацетил-КоА, сукцинил-КоА.





Никотинамидадениндинуклеотид ($НАД^+$)

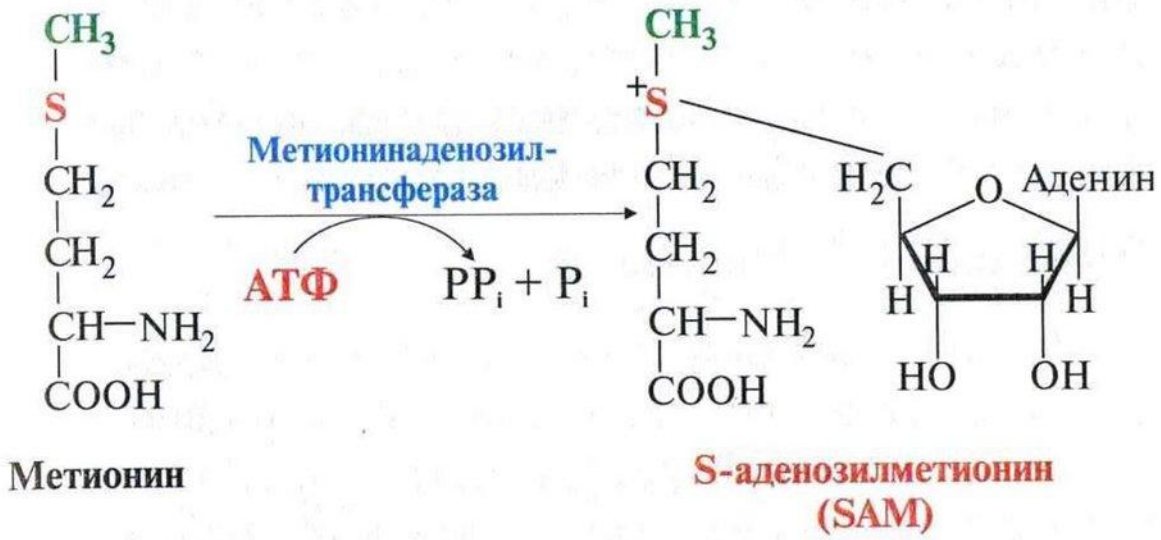


НАД⁺,НАДФ⁺ / НАДН,НАДФН

НАД⁺, НАДФ⁺ НАДН, НАДФН

При окислении субстрата <u>никотинамидное кольцо</u> принимает H^+ и e^-

В молекуле НАД⁺ R = H

В молекуле НАДФ⁺ R = PO_3^{2-}

S-аденозилметионин (SAM)