

КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И КЛИНИЧЕСКОЙ БИОХИМИИ

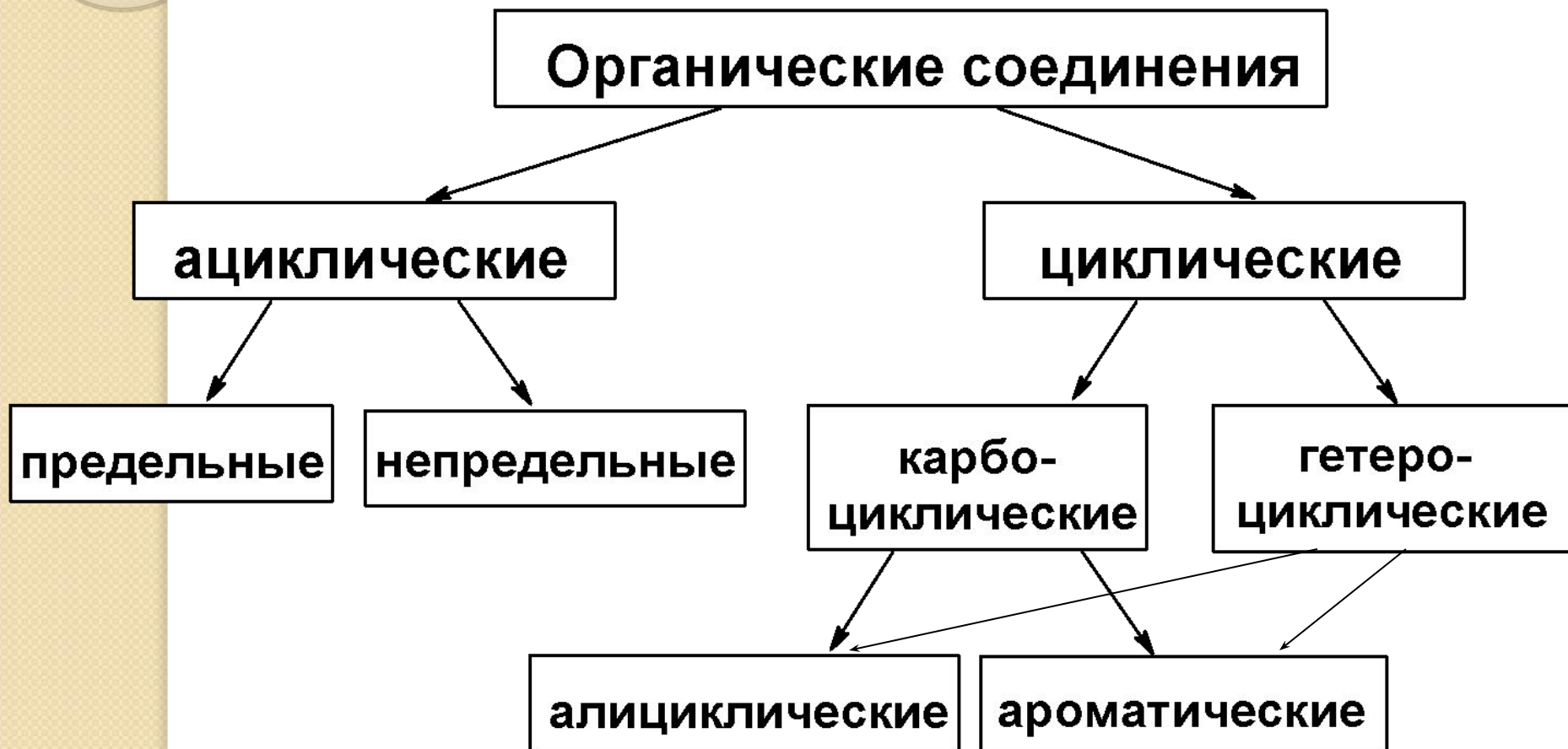
Лекция по ХИМИИ

тема:

Гетерофункциональные соединения

Краснодар
2014

Классификация органических соединений (по строению углеродного скелета)



Функциональная группа –

**это атом или группа атомов,
определяющие принадлежность
соединения к определённомu
классу и ответственные за его
химические свойства**

Функциональные группы

- Соединения с одной функциональной группой называют **монофункциональными**



- Соединения с несколькими одинаковым функциональными группами называют **полифункциональными**




- Соединения с несколькими разными функциональными группами называют **гетерофункциональными**



Старшинство функциональных групп

Убывание старшинства

Функциональная группа	Префикс	Суффикс
$-\text{COOH}$	карбокси-	-карбоновая кислота
$\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	оксо-	-аль
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	оксо-	-он
$-\text{OH}$	гидрокси-	-ол
$-\text{SH}$	меркапто-	-тиол
$-\text{NH}_2$	амино-	-амин
$=\text{NH}$	имино-	-имин



**Гетерофункциональные
соединения – органические
полифункциональные
вещества, содержащие
различные функциональные
группы**

Наиболее частые сочетания:

—COOH и **—OH** гидроксикислоты

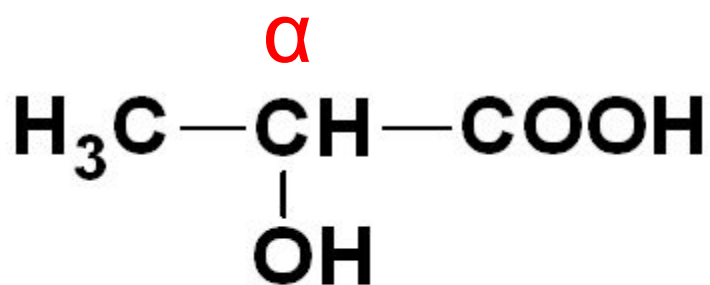
—COOH и **—NH₂** аминокислоты

—COOH и $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ кетокислоты
(оксокислоты)

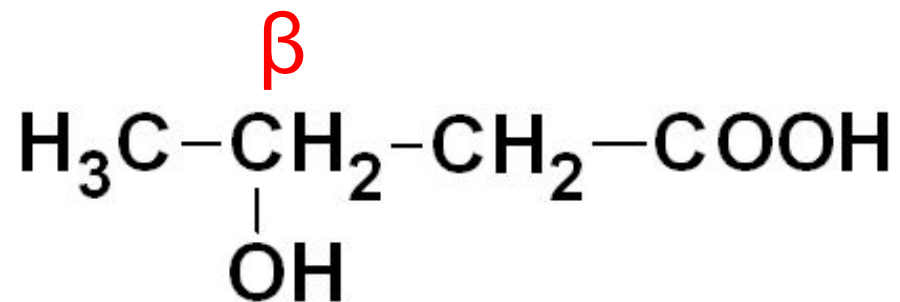
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—C—} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ и **—OH** альдегидспирты

—OH и **—NH₂** аминоспирты

Взаимное расположение функциональных групп



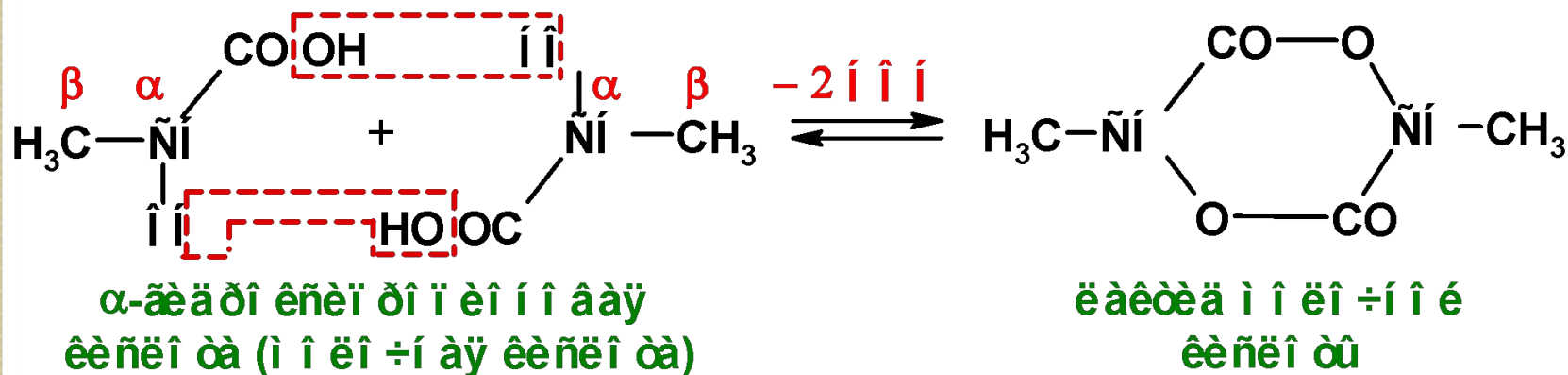
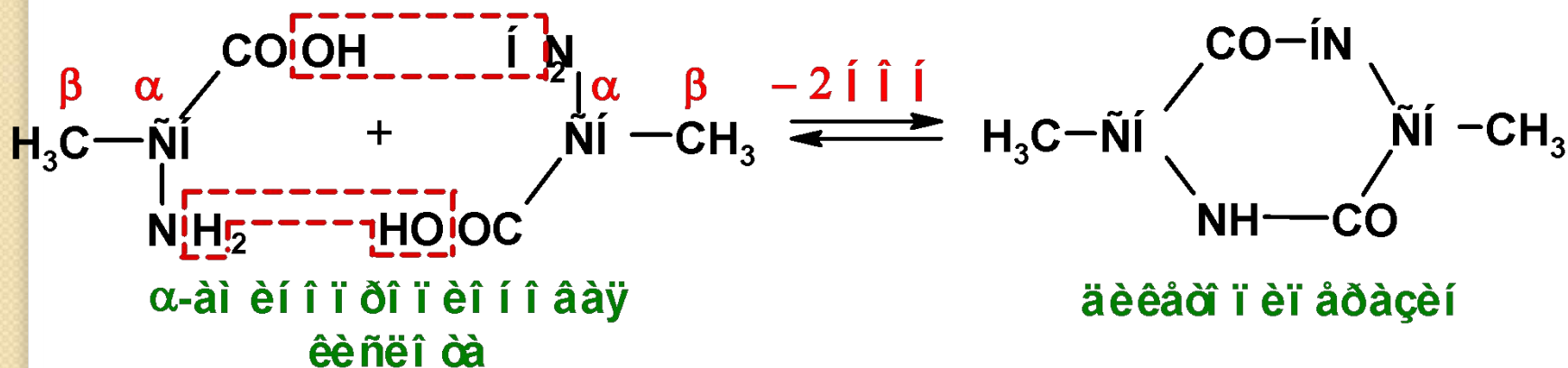
молочная кислота
(лактат)



β -гидроксимасляная
кислота

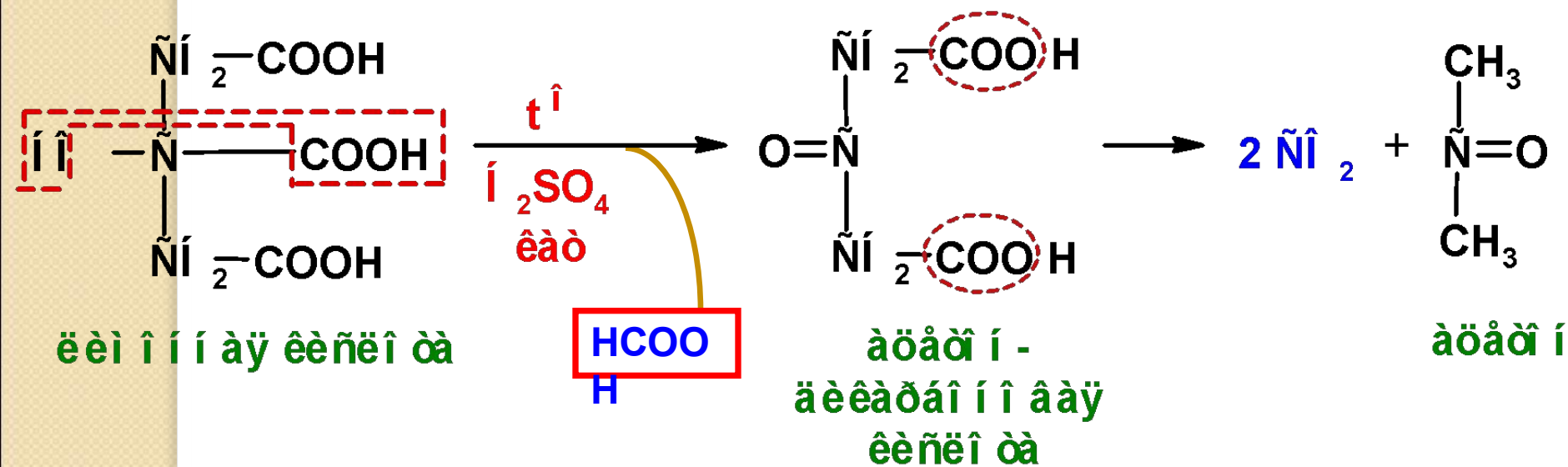
Взаимное влияние функциональных групп (α -расположение)

- внутримолекулярные реакции идут слабо, т.к. трёхчленные циклы не устойчивы;
- межмолекулярные реакции:



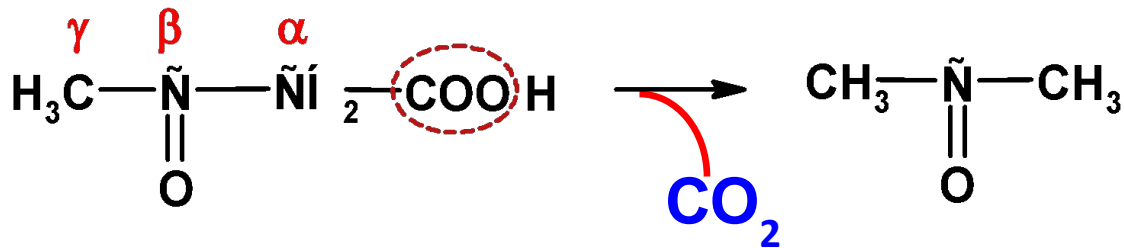
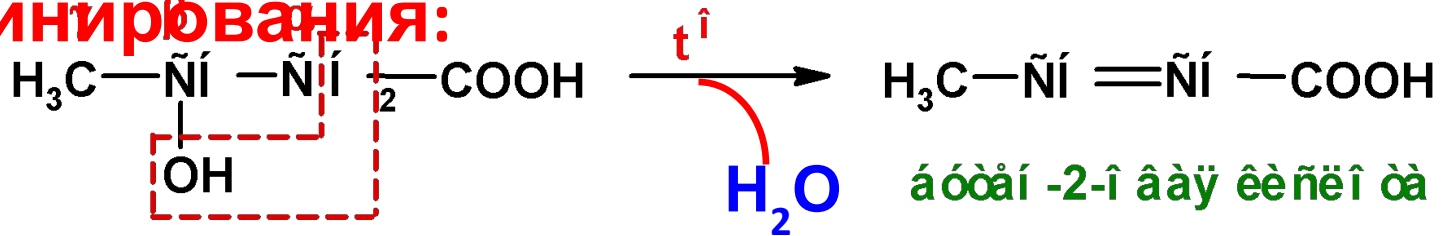
Взаимное влияние функциональных групп (α-расположение)

Реакция разложения лимонной кислоты



Взаимное влияние функциональных групп (β-расположение)

При β-расположении идут реакции **элиминирования**:



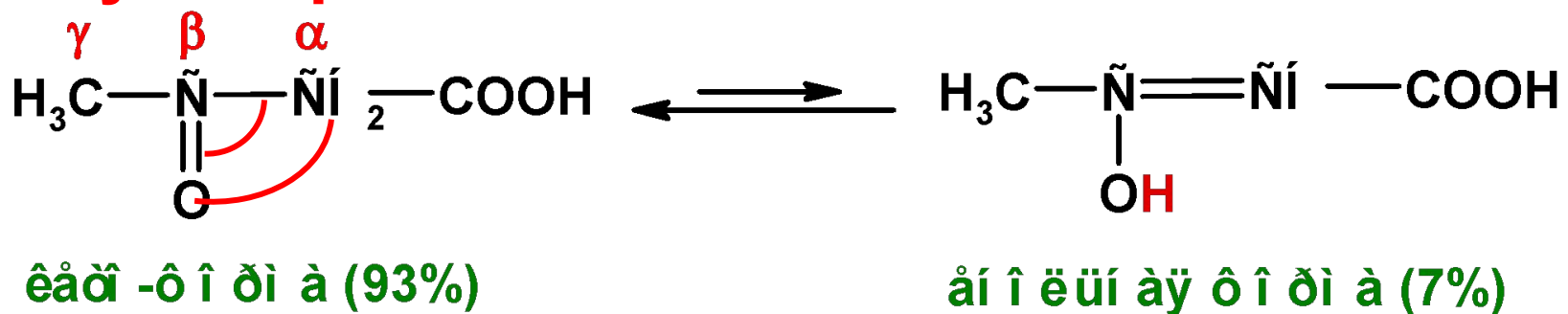
β-окисление
(α-кетокислоты)

кетонные

тела

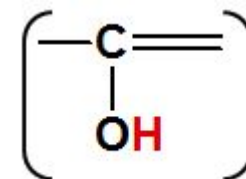
Взаимное влияние функциональных групп (β-расположение)

Для ацетоуксусной кислоты (АУК) и её эфиров характерна **кето-енольная таутомерия**



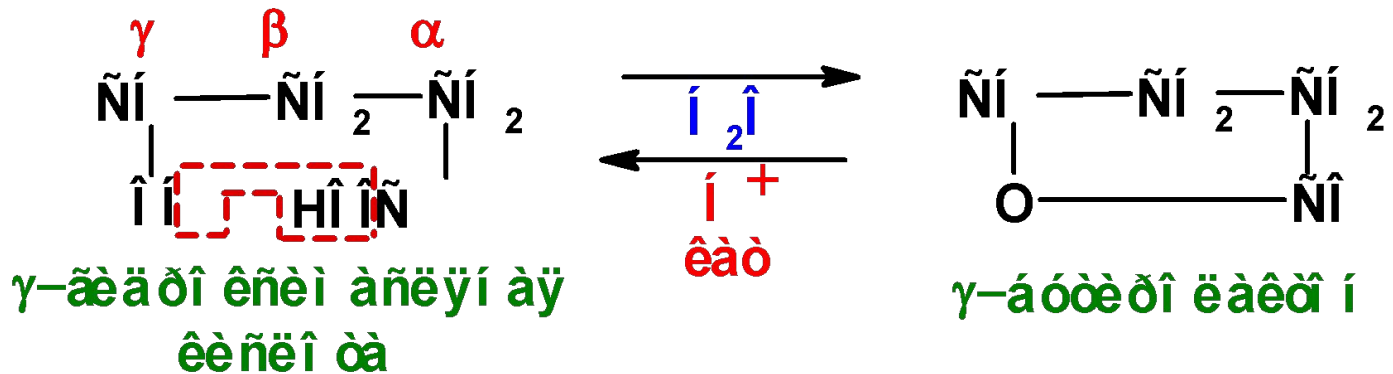
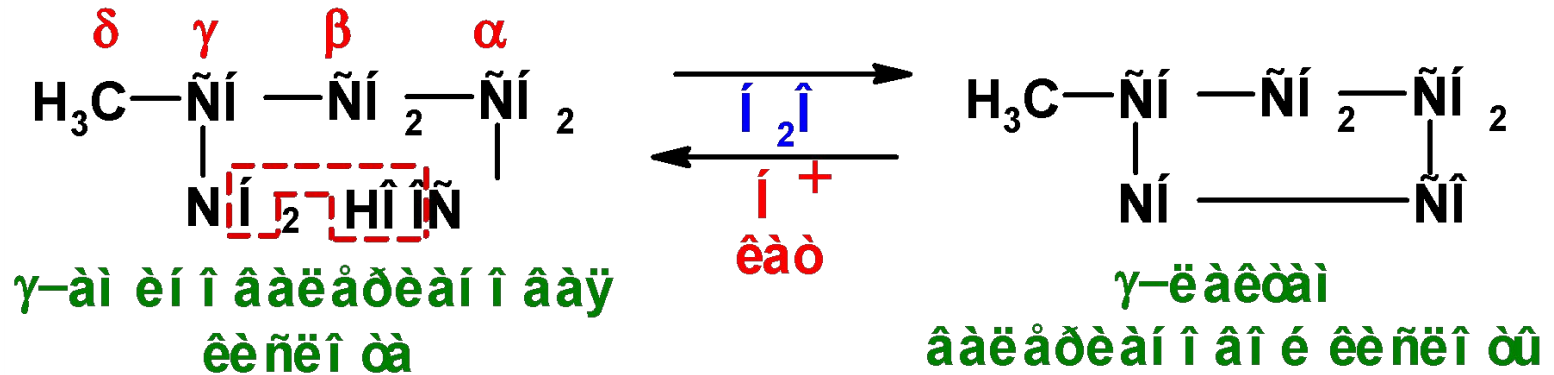
Реакции для обнаружения енольной формы:

1. с KMnO_4 или HOBr на "=" связь
2. с FeCl_3 на фрагмент

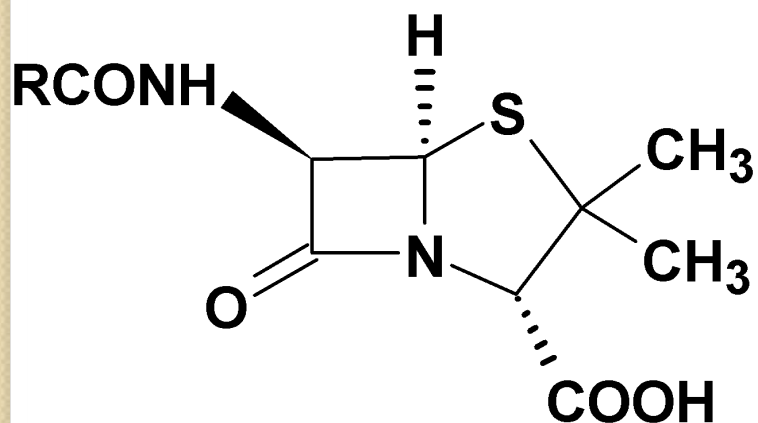


Взаимное влияние функциональных групп (γ, δ -расположение)

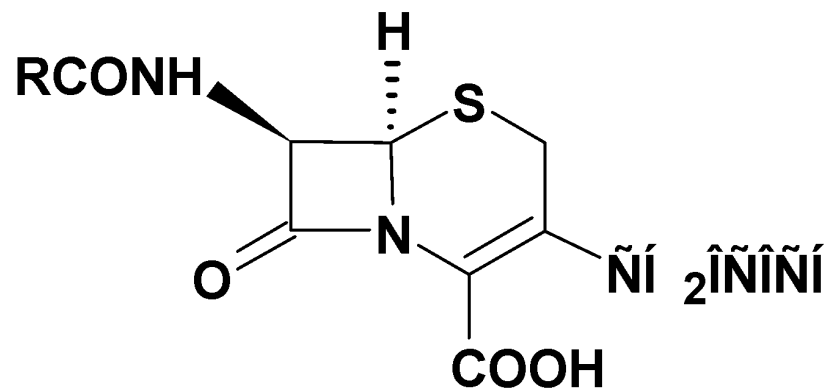
При γ, δ -расположении идут
внутримолекулярные реакции (E) дегидратации:



β-лактамные антибиотики



общая структура
пенициллинов

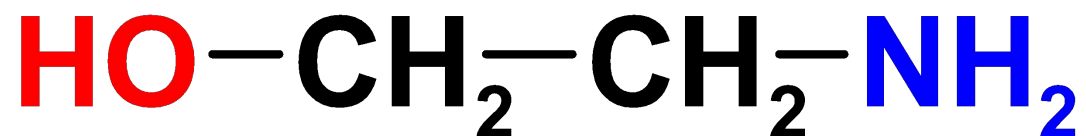


общая структура
цефалоспоринов

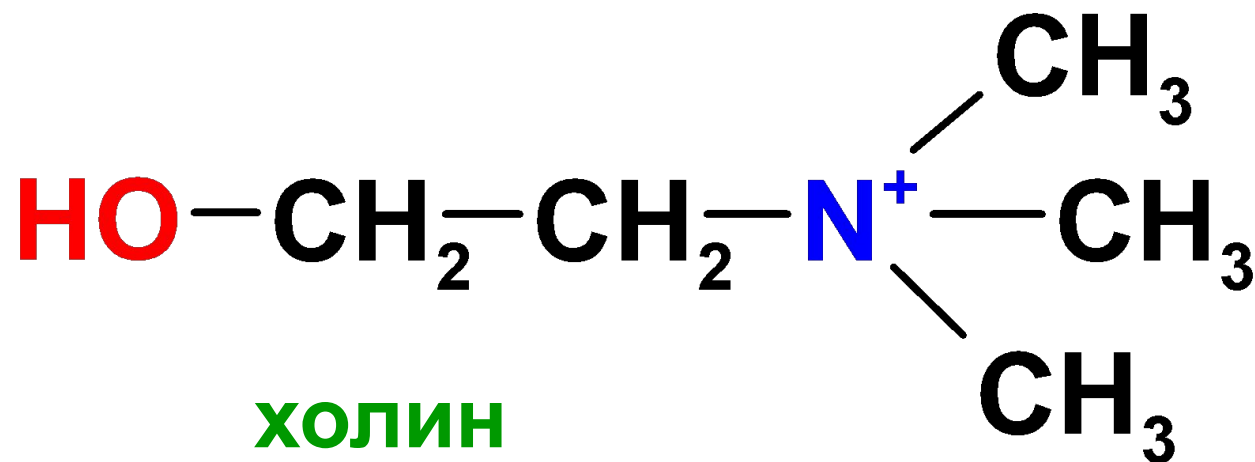
Аминоспирты –

органические
гетерофункциональные
соединения, содержащие
амино- ($-\text{NH}_2$) и
гидроксильную ($-\text{OH}$)
группы

Аминоспирты

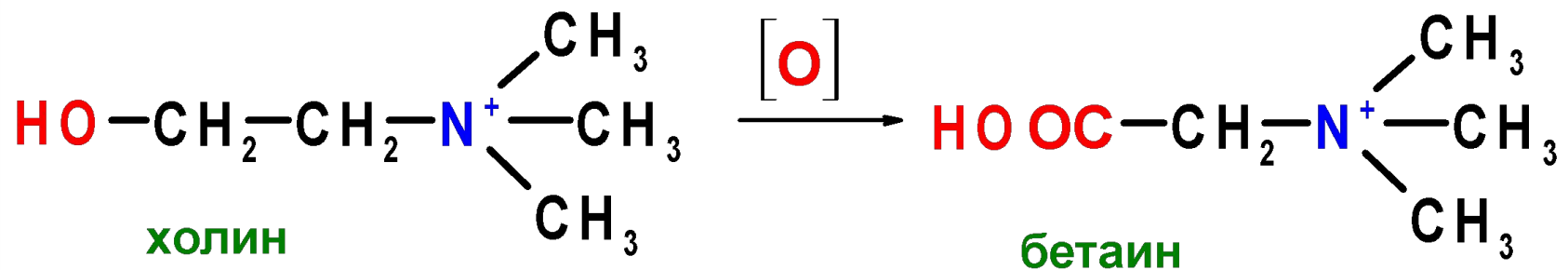


этаноламин (коламин)



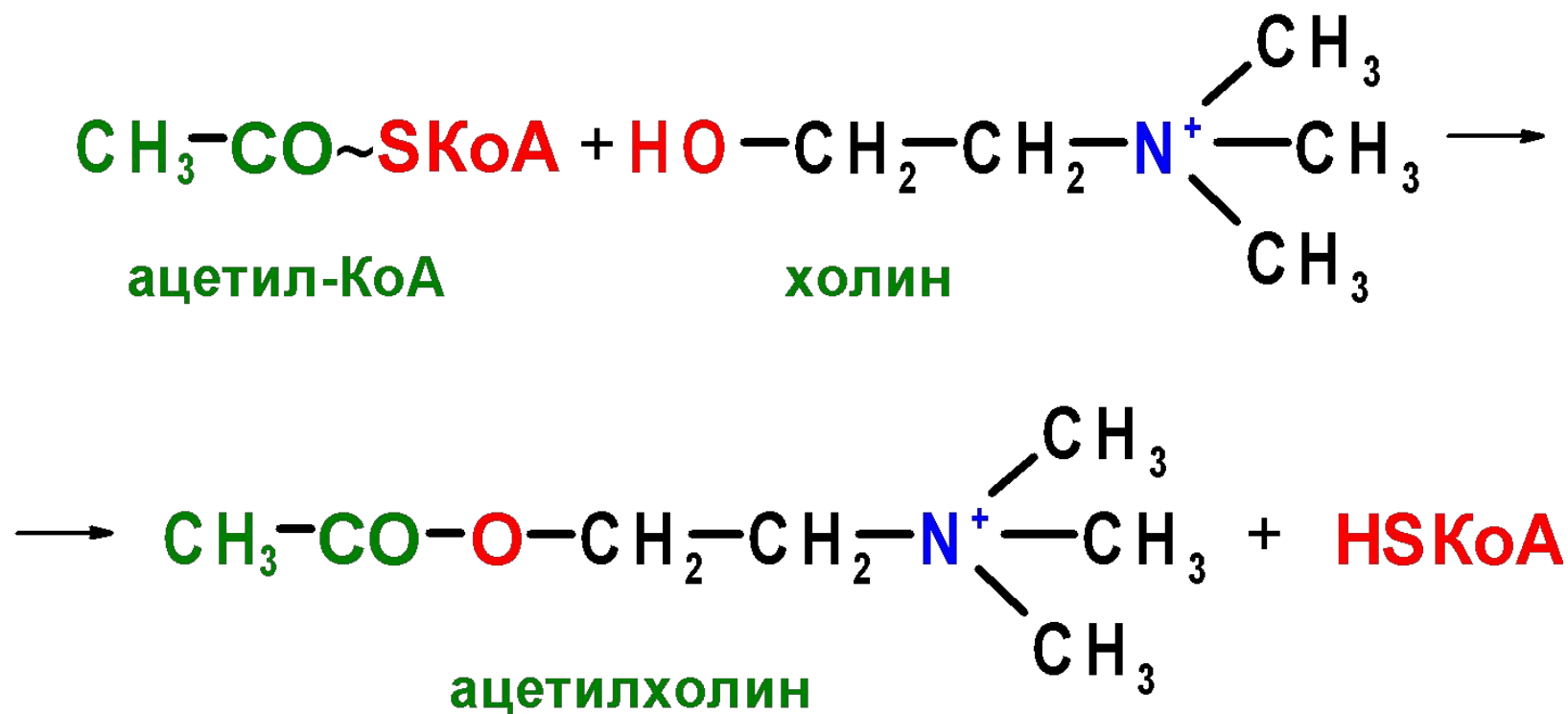
Химические свойства холина

1. Реакция окисления

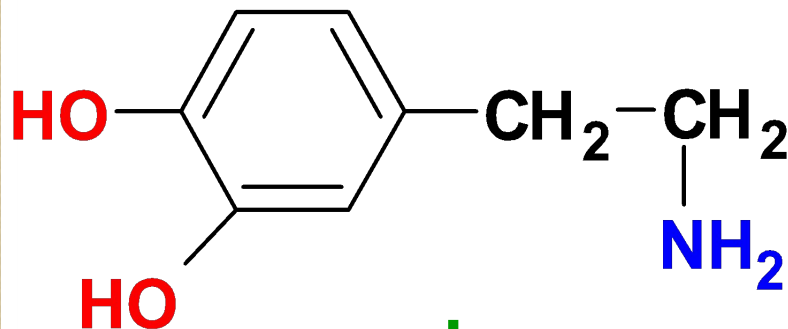


Химические свойства холина

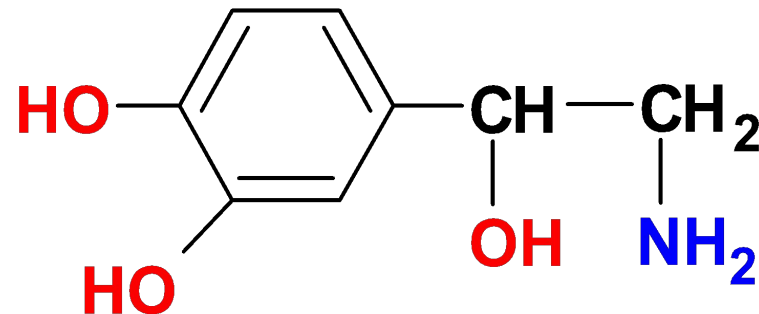
2. Реакция ацилирования



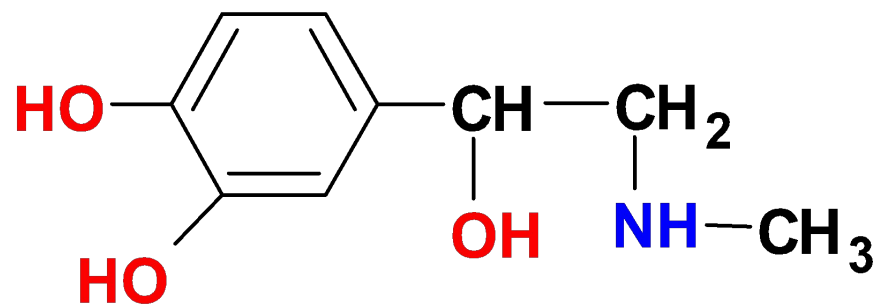
Аминофенолы



дофамин



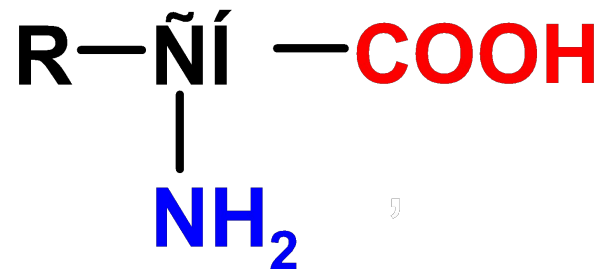
норадреналин



адреналин

АМИНОКИСЛОТЫ –

это производные карбоновых кислот, у которых один атом водорода замещён на $-\text{NH}_2$ группу. Это гетерофункциональные соединения, общая формула которых:



В состав белков организма человека входят только α -амино-кислоты

Классификация аминокислот

По природе радикала:

- алифатические (15)
- циклические (5): → пролин не является

ароматическим

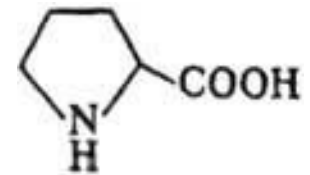
ароматические

карбоциклические

(тир, фен)

гетероциклические

(гис, три)



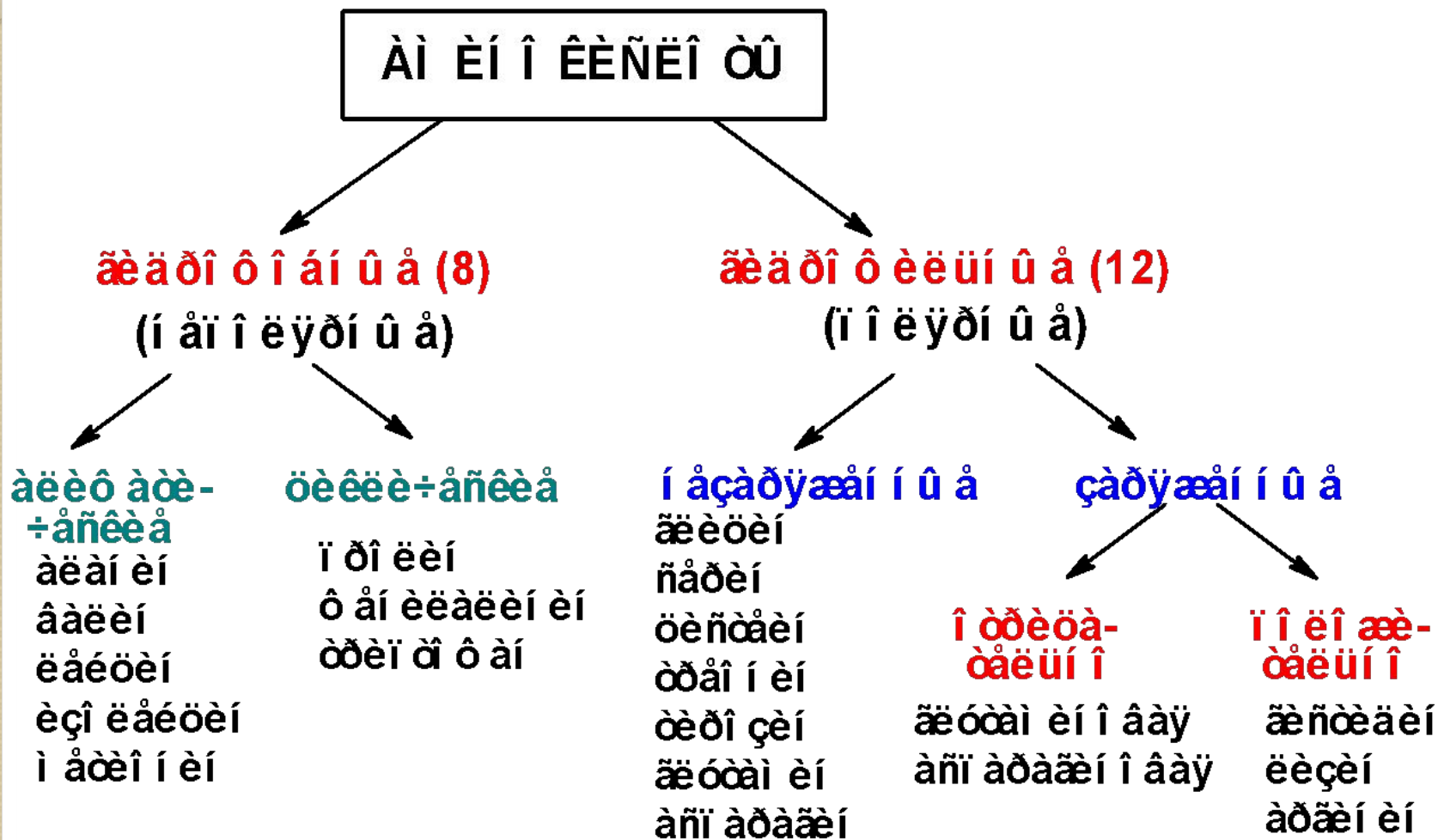
Классификация аминокислот

По характеру функциональных групп в радикале аминокислот:

- Нейтральные (моноамино-монокарбоновые: ала, вал, гли и др.)
- Кислые (моноаминодикарбоновые: глу, асп)
- Основные (диаминомонокарбоновые: лиз, арг)
- Серудодержащие (цис, мет)
- Гидроксиаминокислоты (тре, сер, тир)

Классификация аминокислот

По характеру радикала:



Классификация аминокислот

Аминокислоты

заменимые

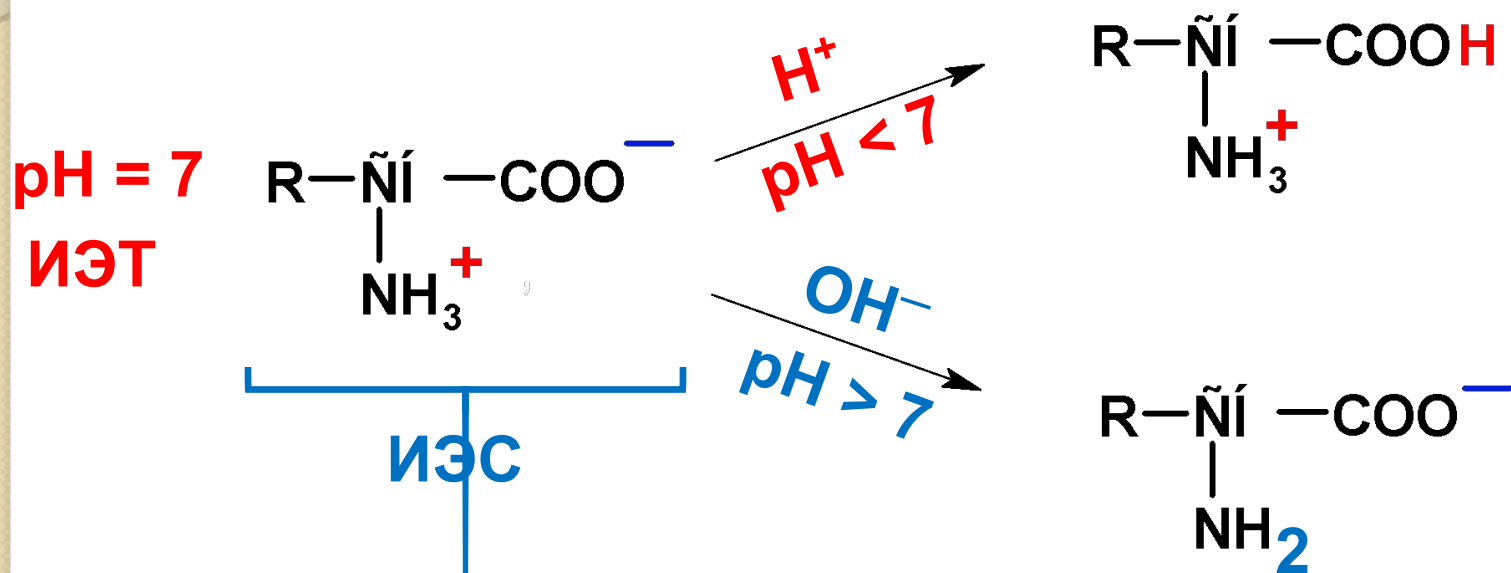
- гли
- ала
- сер
- цис
- тир
- глу
- глн
- асп
- асн
- про

незаменимые

- вал
- лей
- илей
- три
- мет
- гис
- тре
- фен
- лиз
- арг

Ионизация аминокислот

В водной среде функциональные группы аминокислот ионизируются:

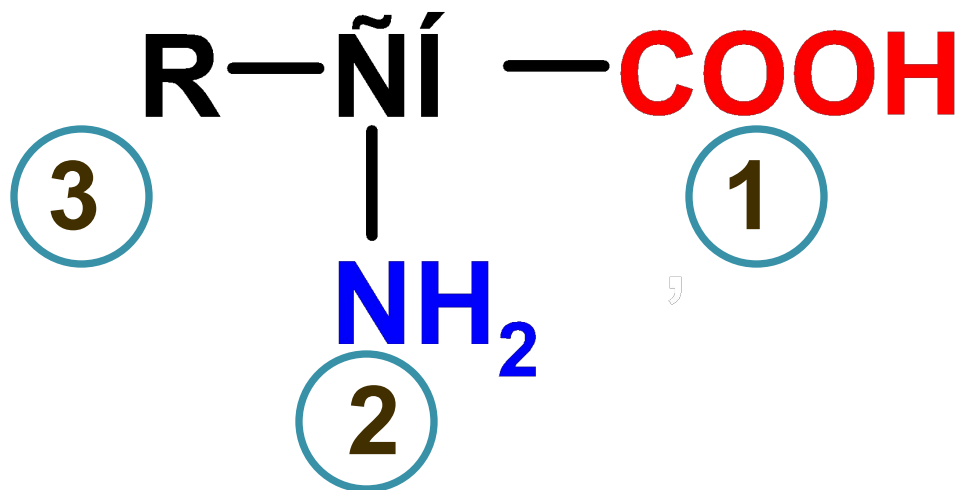


ИЭС — это состояние молекулы, при котором её суммарный заряд равен нулю.

ИЭТ — это значение pH , при котором наблюдается ИЭС.

Химические свойства аминокислот

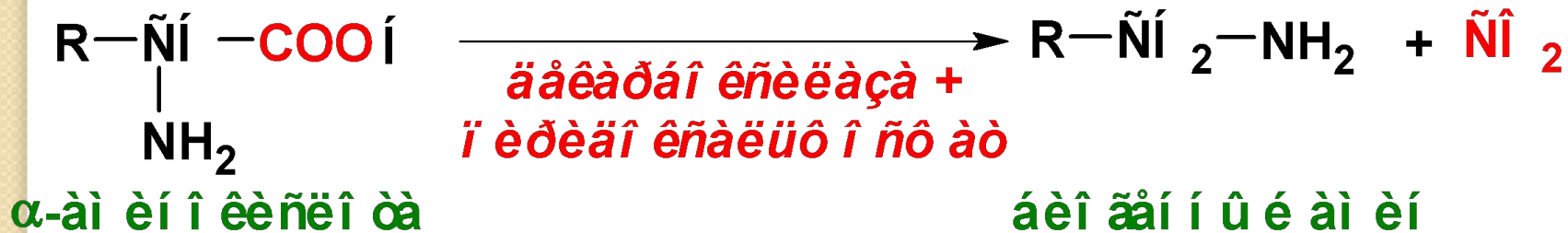
Реакционные центры аминокислот



Химические свойства аминокислот

Реакции по карбоксильной группе

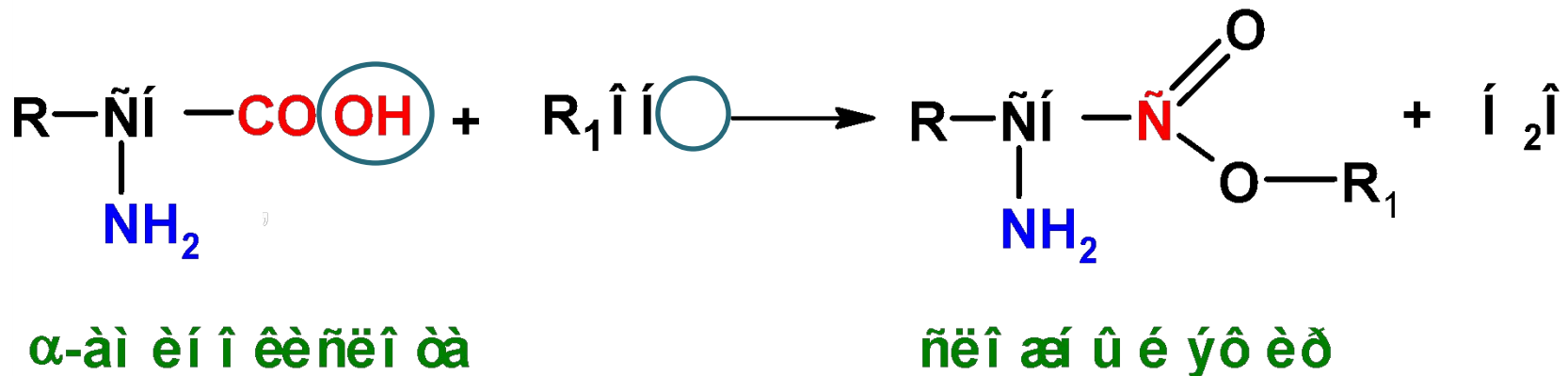
1. Реакция декарбоксилирования



Химические свойства аминокислот

Реакции по карбоксильной группе

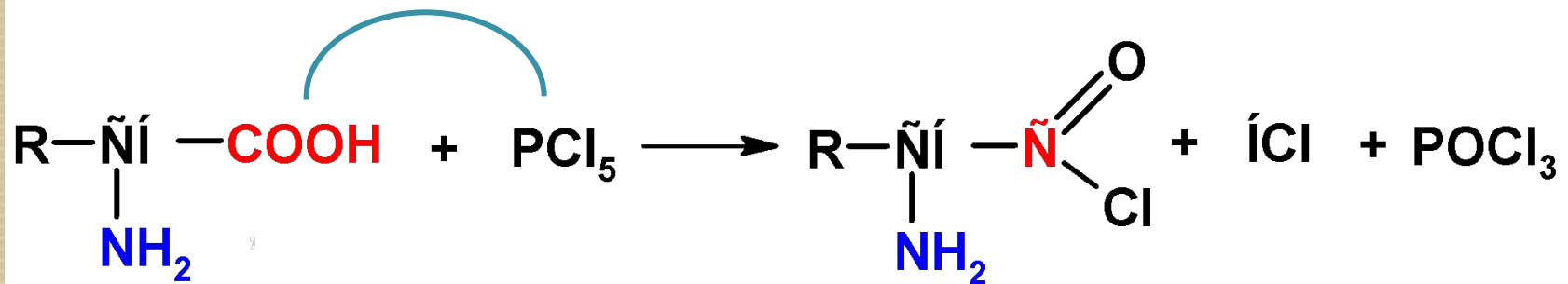
2. Реакция этерификации (защита –COOH группы при синтезе пептидов вне организма)



Химические свойства аминокислот

Реакции по карбоксильной группе

3. Реакция с PCl_5 (активация $-COOH$ группы)



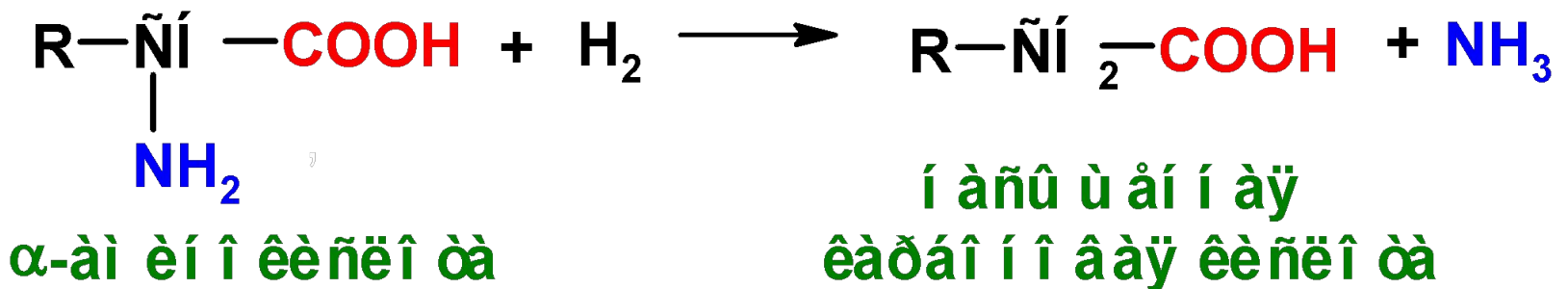
α -аминокислота

α-аминокислота

Химические свойства аминокислот

Реакции по аминогруппе аминокислот

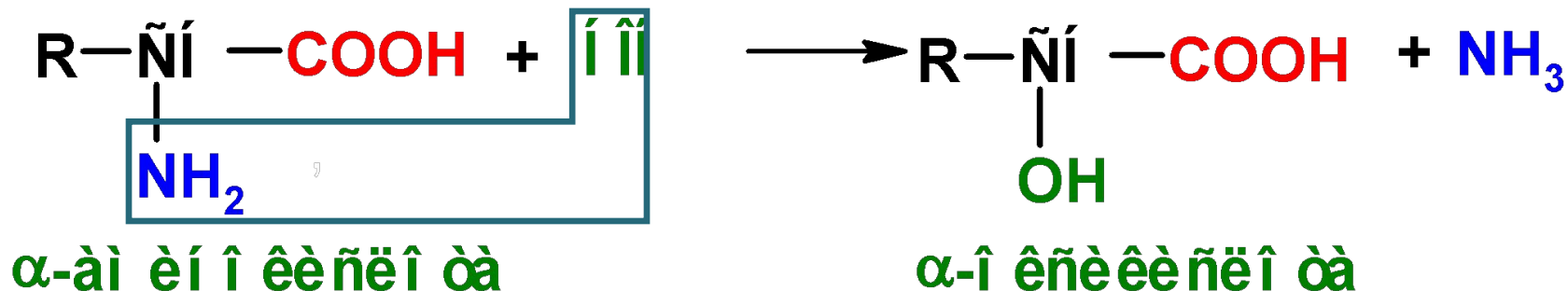
1. Реакции дезаминирования:
а) восстановительное



Химические свойства аминокислот

Реакции по аминогруппе аминокислот

1. Реакции дезаминирования:
в) гидролитическое

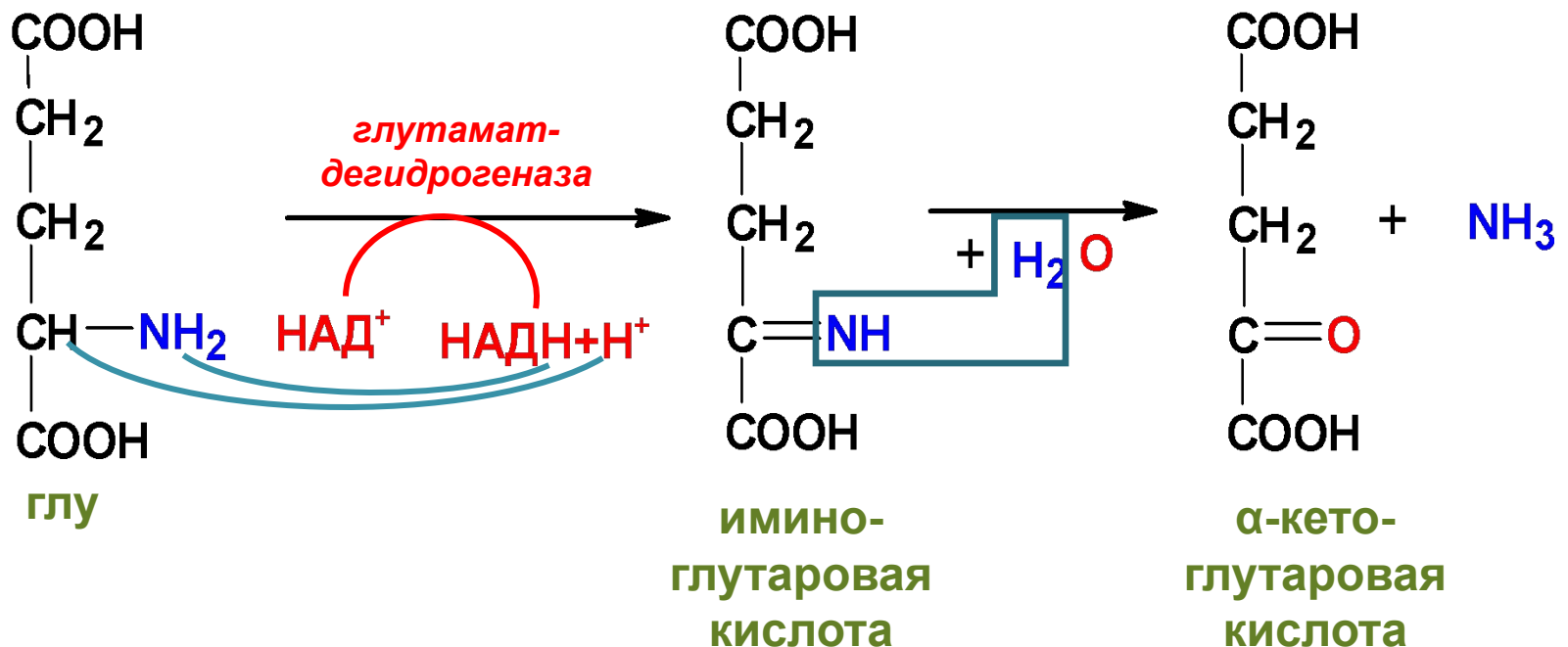


Химические свойства аминокислот

Реакции по аминогруппе аминокислот

2. Реакция дезаминирования *in vivo*:

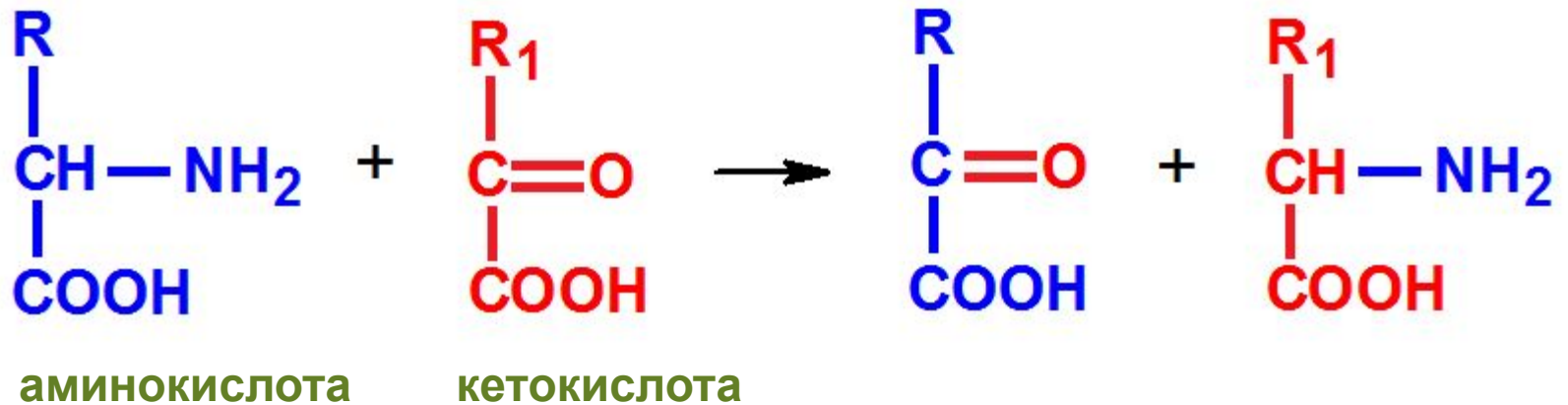
В организме идёт окислительное дезаминирование глу, т.к. активен фермент глутаматдегидрогеназа



Химические свойства аминокислот

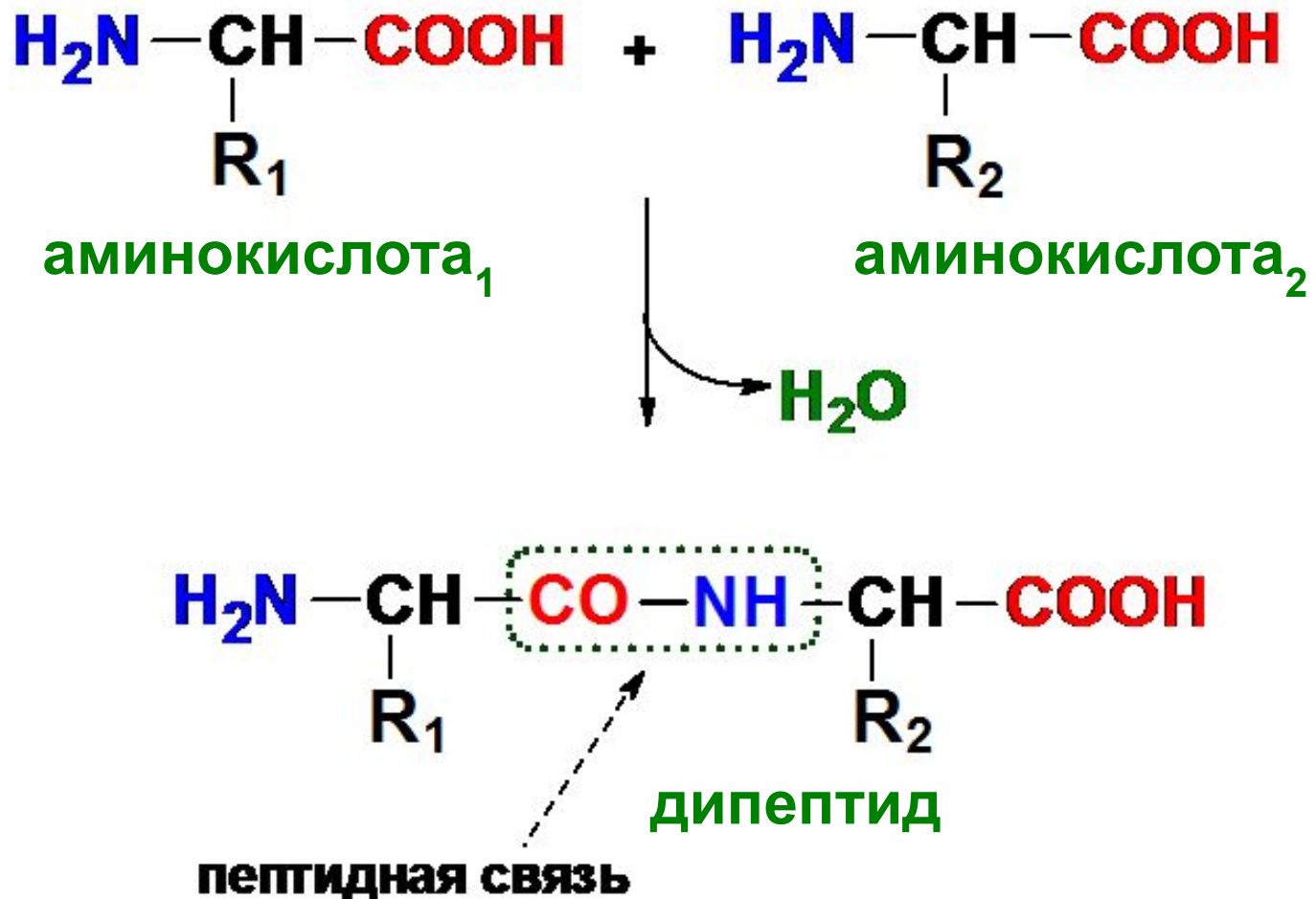
Реакции по аминогруппе аминокислот

2. Реакция трансаминирования :



Химические свойства аминокислот

Образование пептидной связи



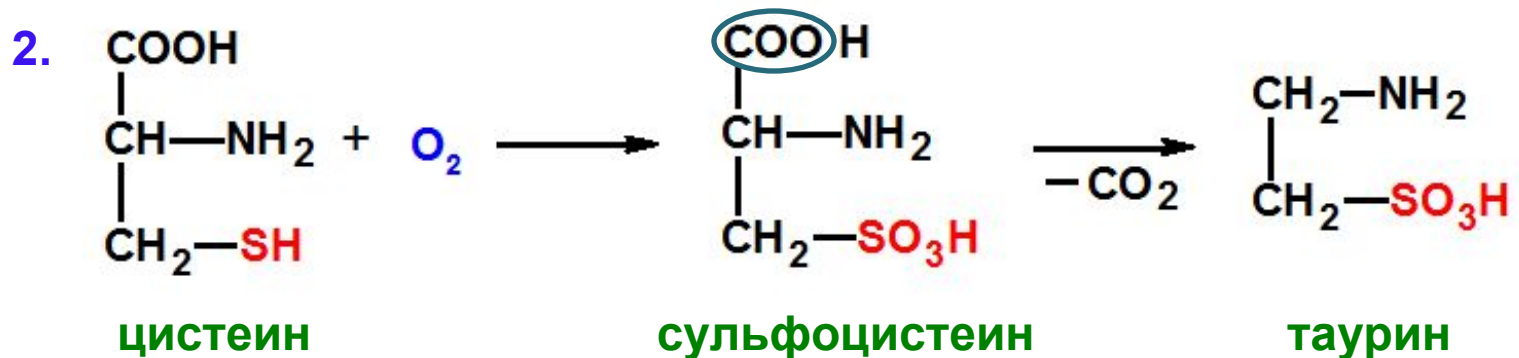
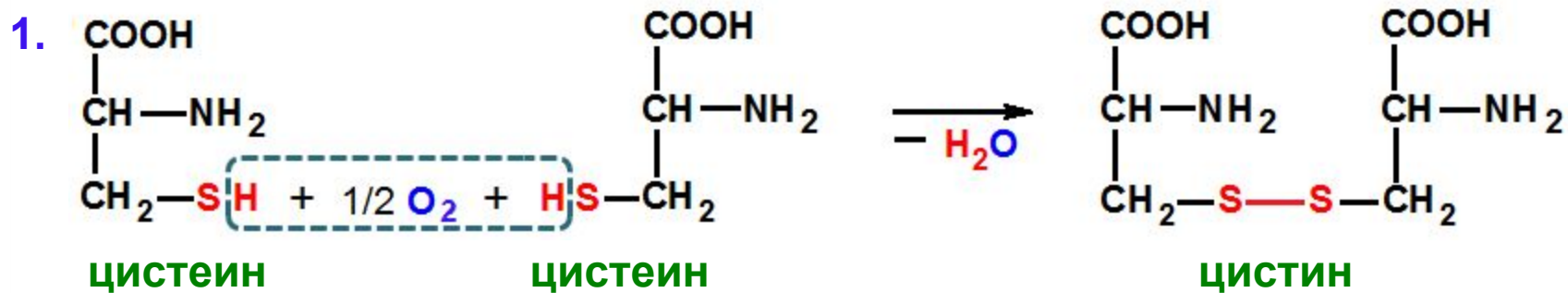


пед

Химические свойства аминокислот

Реакции по радикалам аминокислот

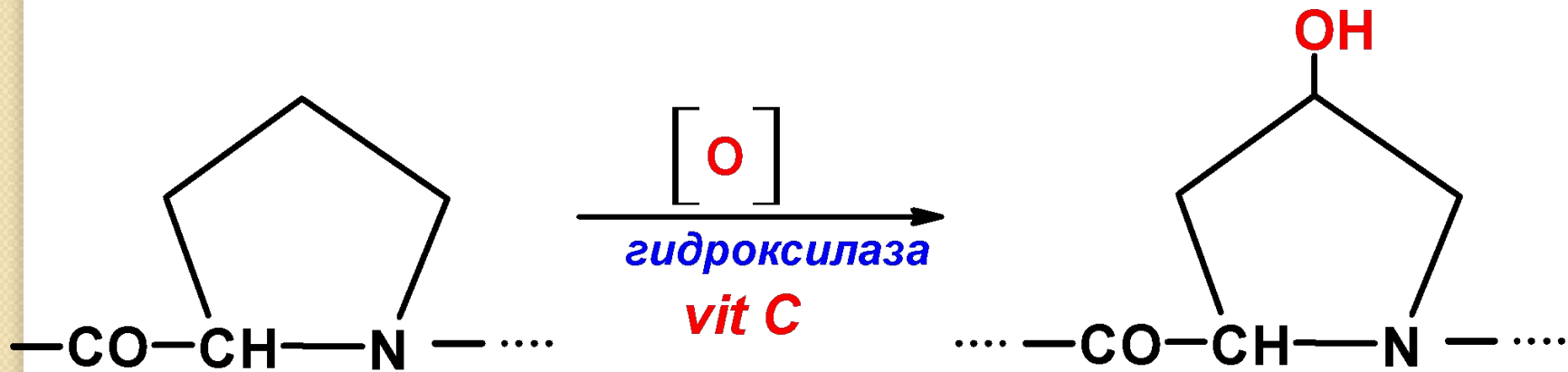
Реакции окисления цистеина



Химические свойства аминокислот

Реакции по радикалам аминокислот

Реакция гидроксирования пролина

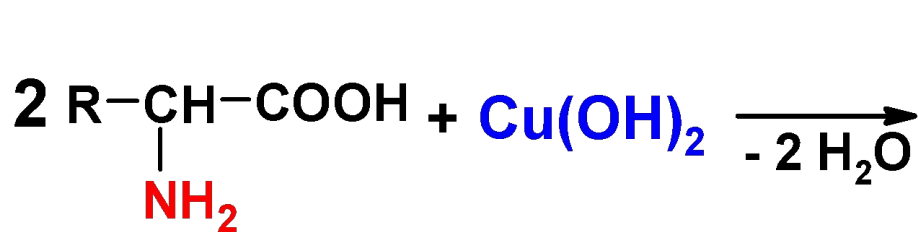


Качественные реакции на аминокислоты

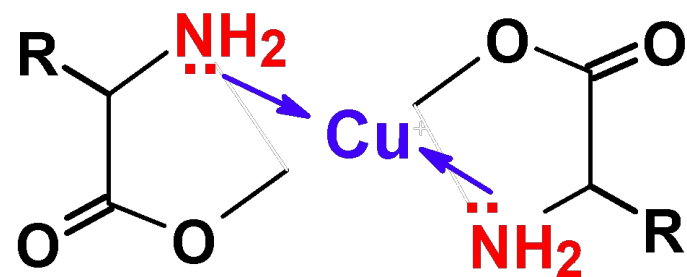
не специфичны, т.к. основаны на обнаружение фрагментов, которые входят и в состав других соединений

- нингидриновая реакция основана на обнаружении α -NH₂-групп – фиолетовый цвет
- реакция хелатообразования с ионами меди – синий цвет
- ксантопротеиновая реакция основана на обнаружении ароматического ядра – жёлтый цвет
- реакция Миллона основана на обнаружении фенольной группы у тирозина – красный цвет
- реакция Фоля основана на обнаружении HS-группы цистеина – чёрный цвет

Реакция хелатообразования



α -аминокислота

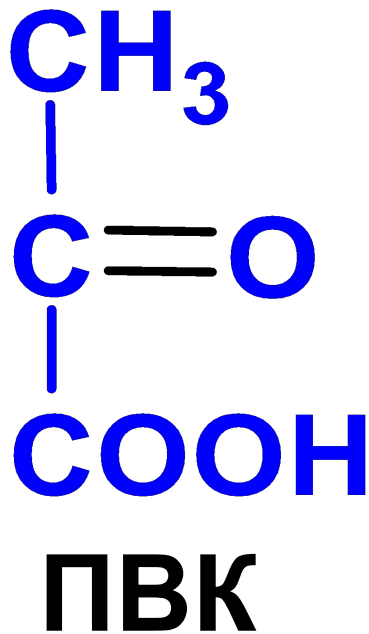


Внутрикомплексная соль
меди (II)
с α -аминокислотой

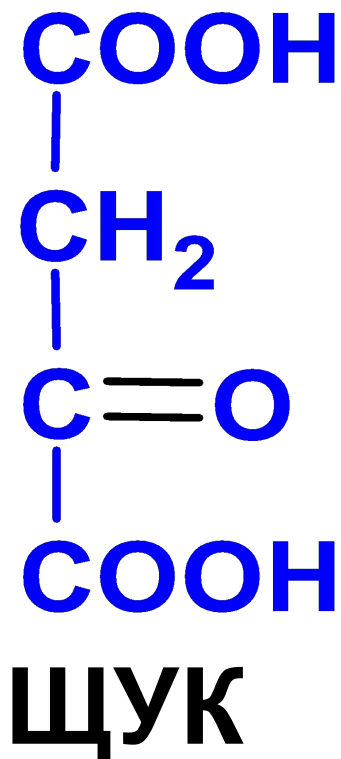
Оксо(кето)кислоты –

органические
гетерофункциональные
соединения, содержащие
карбоксильную ($-\text{COOH}$) и
карбонильную- ($-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$) группы

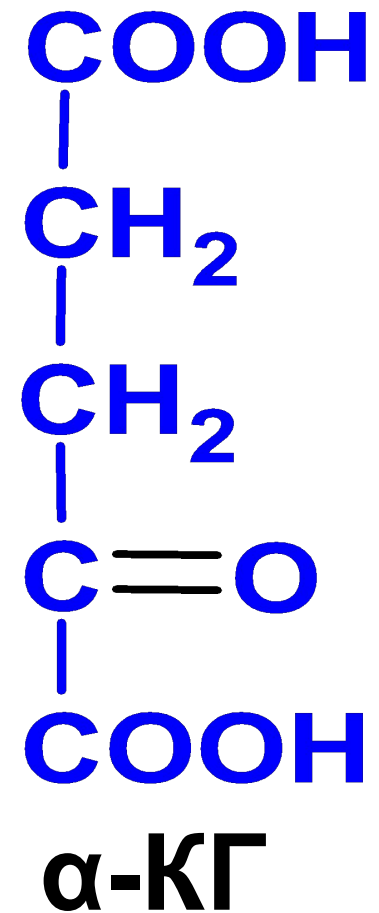
Кетокислоты –



пировиноградная
кислота (**пируват**)

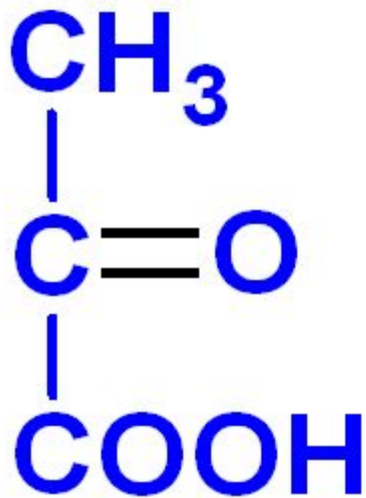


щавелевоуксусная
кислота (**оксалоацетат**)

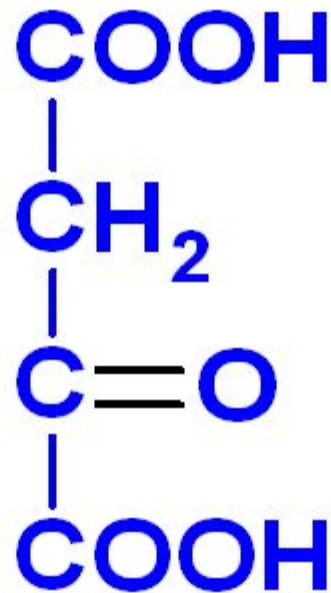


α-кетоглутаровая
кислота
(**α-кетоглутарат**)

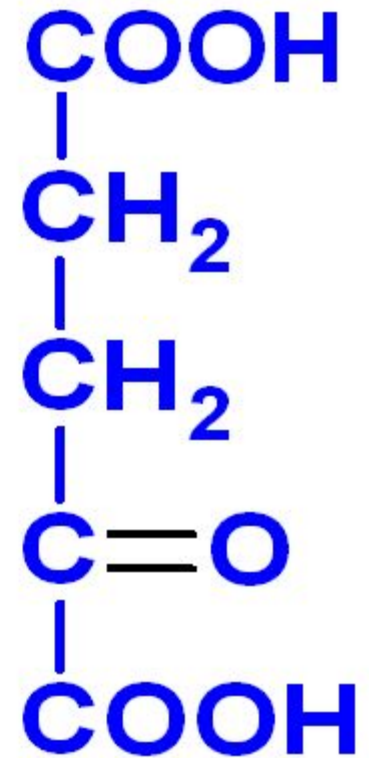
Кето(оксо)кислоты –



ПВК

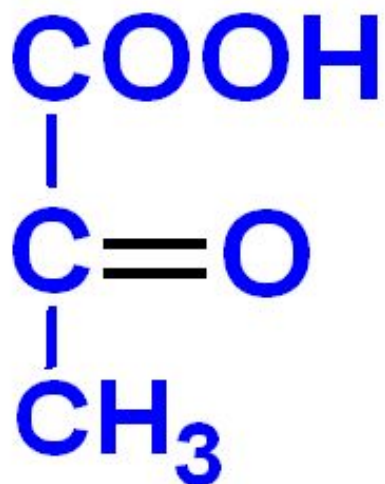


ЩУК

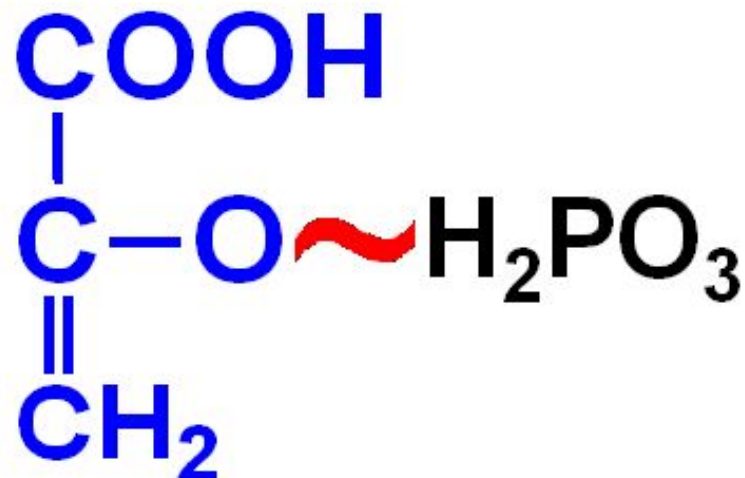


α -КГ

α-ОКСОКИСЛОТЫ

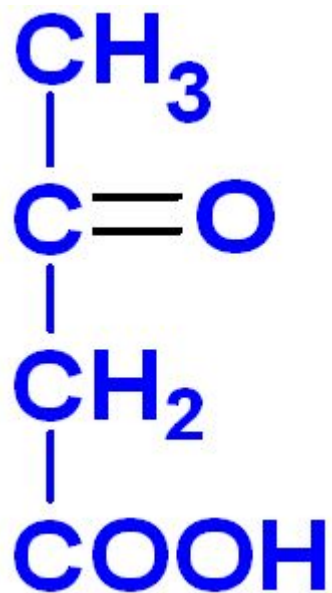


пируват
(пировиноградная
кислота,
α-оксопропановая)



фосфоенолпируват

α-ОКСОКИСЛОТЫ



Ацетоуксусная кислота