



Гетерофункциональные соединения

Цель лекции

Получить четкое представление о химическом строении и свойствах гетерофункциональных соединений, взаимосвязи химического строения и биологической активности.

План лекции

1. Классификация
2. Номенклатура
3. Физические свойства
4. Способы получения
5. Химические свойства
6. Медико-биологические свойства

Классификация гетерофункциональных карбоновых кислот

Галогенокислоты

-COOH

-Hal

Аминокислоты

-COOH

-NH₂

Оксокислоты

-COOH

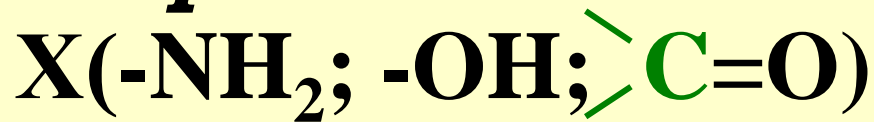
>C=O

Гидроксикислоты

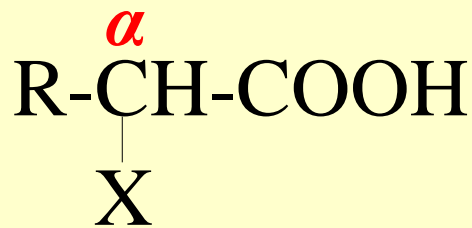
-COOH

-OH

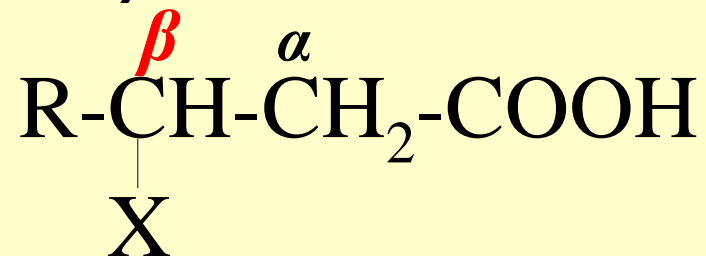
Классификация гетерофункциональных карбоновых кислот



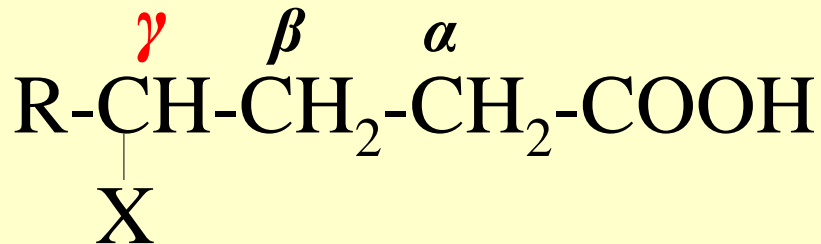
α-кислоты



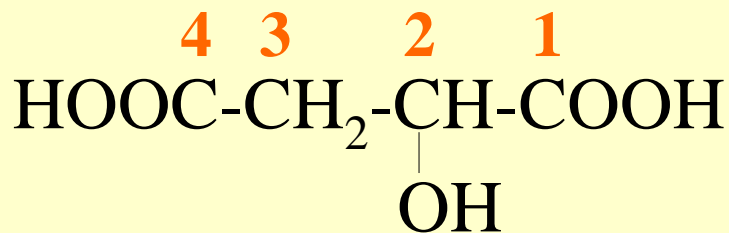
β-кислоты



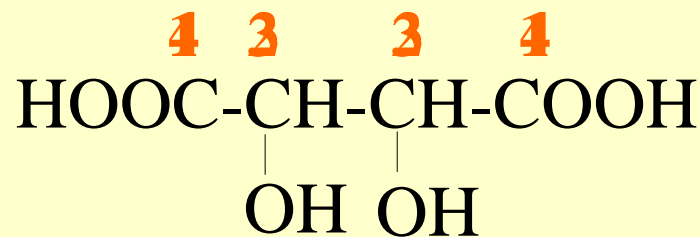
γ-кислоты и т.д



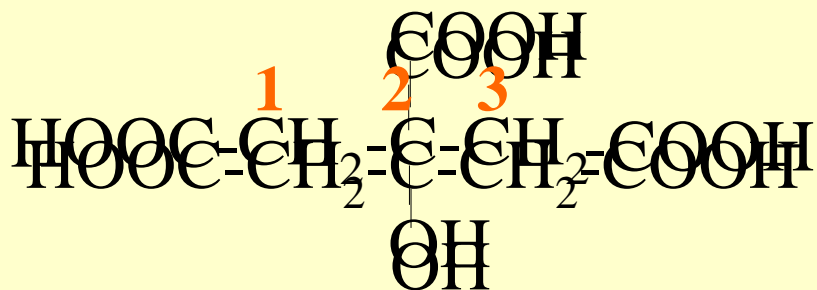
Номенклатура гидроксикислот



2-гидроксипропандиндикарбоновая к-та
яблочная к-та

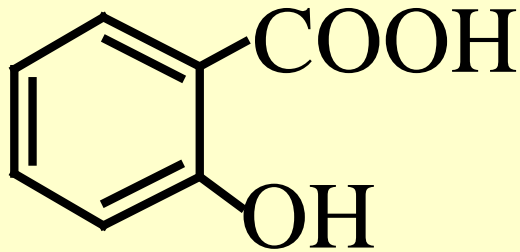


2,3-дигидроксипропандиндикарбоновая к-та
винная к-та

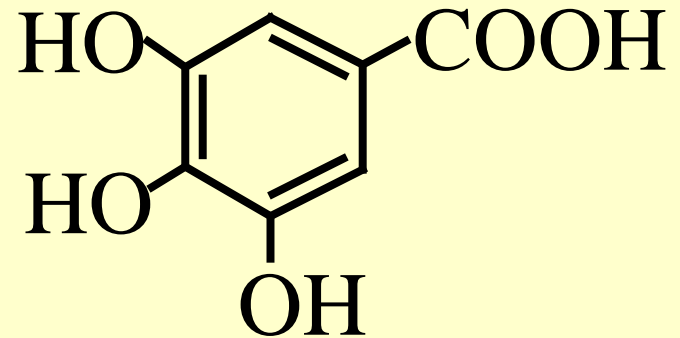


2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая к-та
лимонная к-та

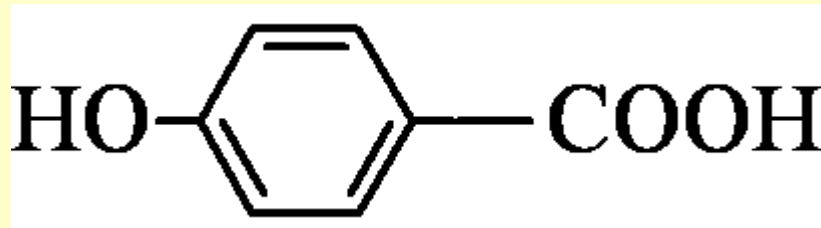
Номенклатура ароматических гидроксикислот (фенолокислот)



2-гидроксибензойная к-та
о.-оксибензойная кислота
салициловая к-та

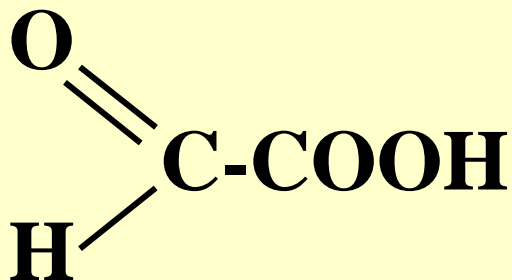


3,4,5-тригидроксибензойная к-та
галловая к-та

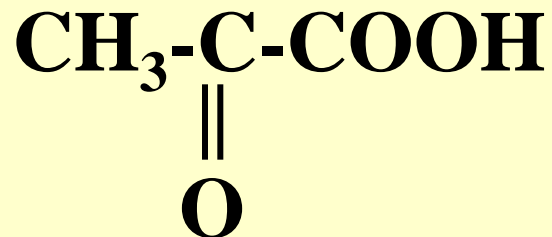


4-гидроксибензойная к-та
п.-оксибензойная кислота

Номенклатура оксокислот

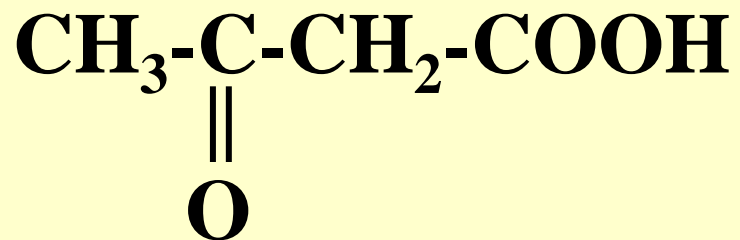


2-оксоэтановая к-та
глиоксиловая;
глиоксальная к-та

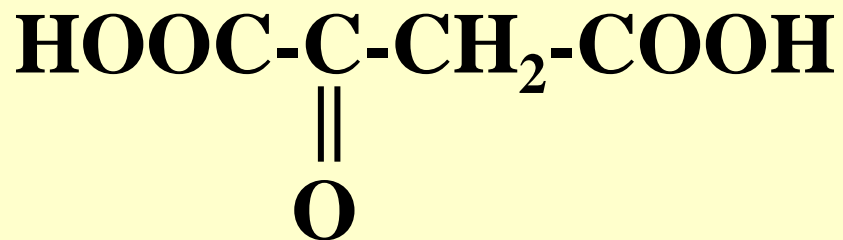


2-оксопропановая к-та
пировиноградная к-та

Номенклатура оксокислот

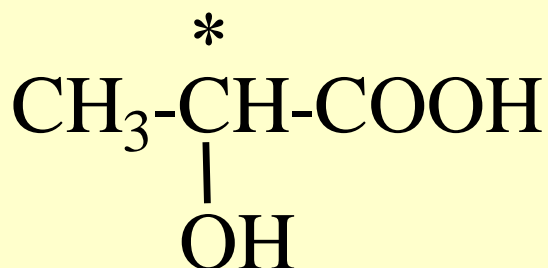


3-оксобутановая к-та
ацетоуксусная к-та

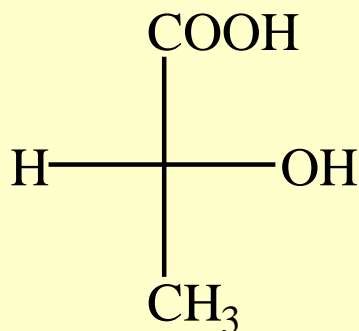


2-оксобутандиовая к-та
щавелевоуксусная к-та

Стереоизомерия оксикарбоновых кислот

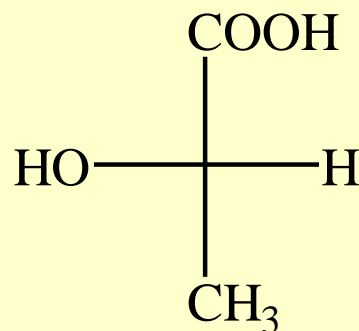


Молочная кислота существует в виде пары энантиомеров
($n_{C^*}=1$)



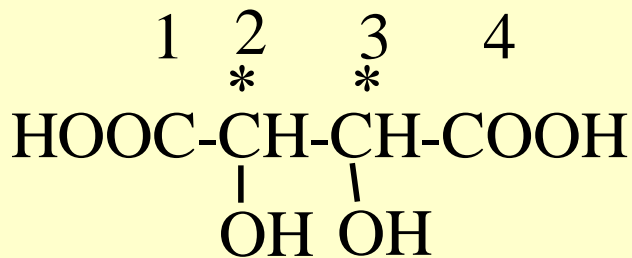
D(R) (-) молочная
кислота

$$[\alpha] = -2,67^{15^0} \text{ (2,5\%)}$$

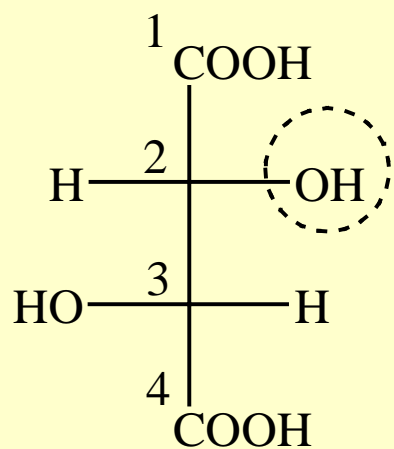


L(S) (+) молочная
кислота
(мясо-молочная кислота)

$$[\alpha] = +2,67^{15^0} \text{ (2,5\%)}$$



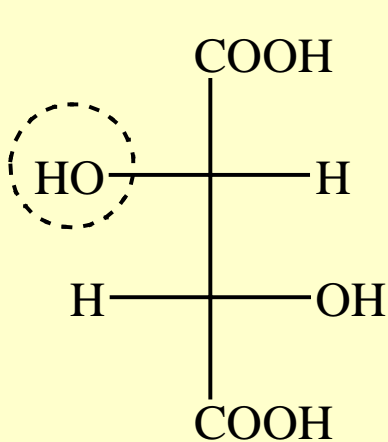
$$n_{C^*} = 2$$



D(R,R) (+)-винная кислота

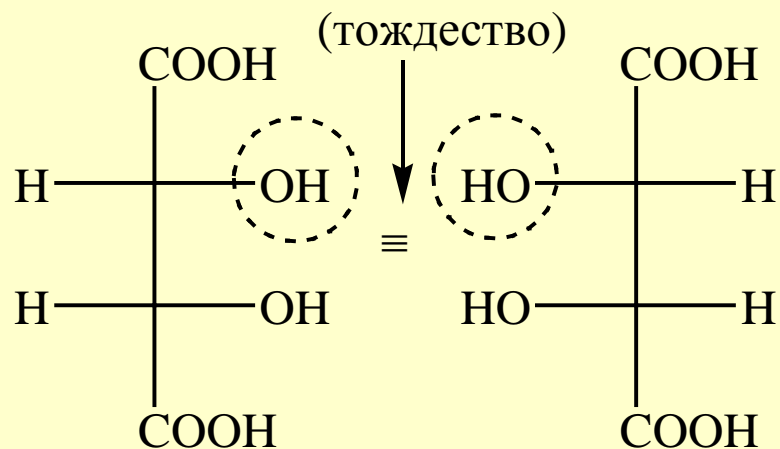
$$T_{\text{пл}} 170^{\circ}\text{C}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11,98^{\circ}$$



L (S,S) (-)-винная кислота

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11,98^{\circ}$$



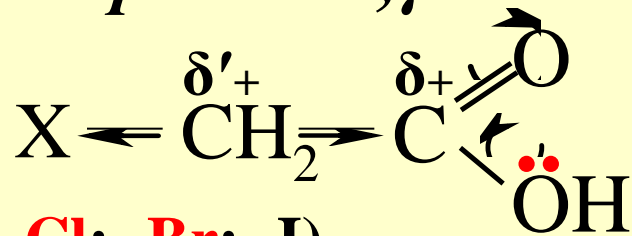
мезовинная кислота $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0$

$$T_{\text{пл}} 140^{\circ}\text{C}$$

Способы получения

Способ получения гидроксикислот

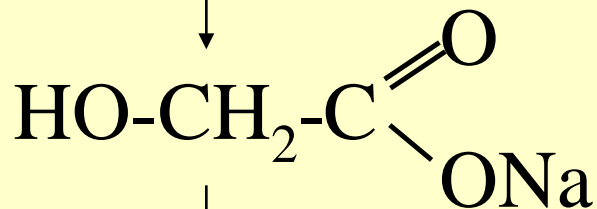
Щелочной гидролиз α -, γ -галогенокислот



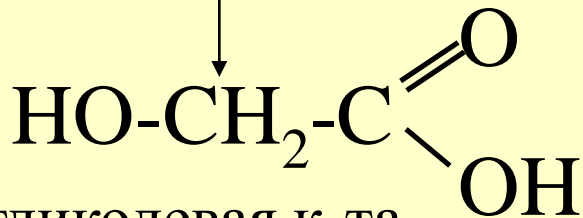
(где X = -F; -Cl; -Br; -I)

2 NaOH

- NaCl; - H₂O



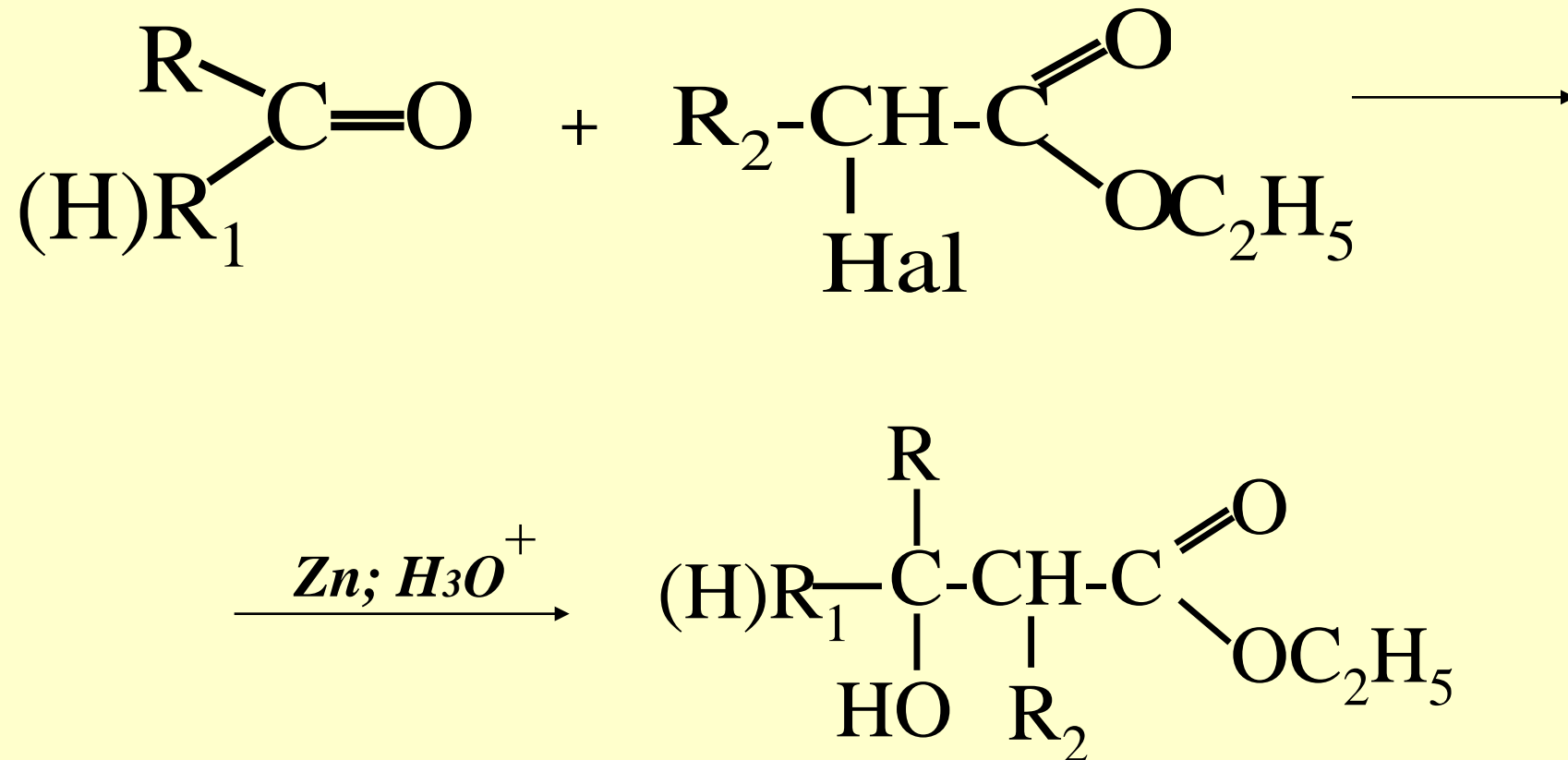
HCl



гликолевая к-та

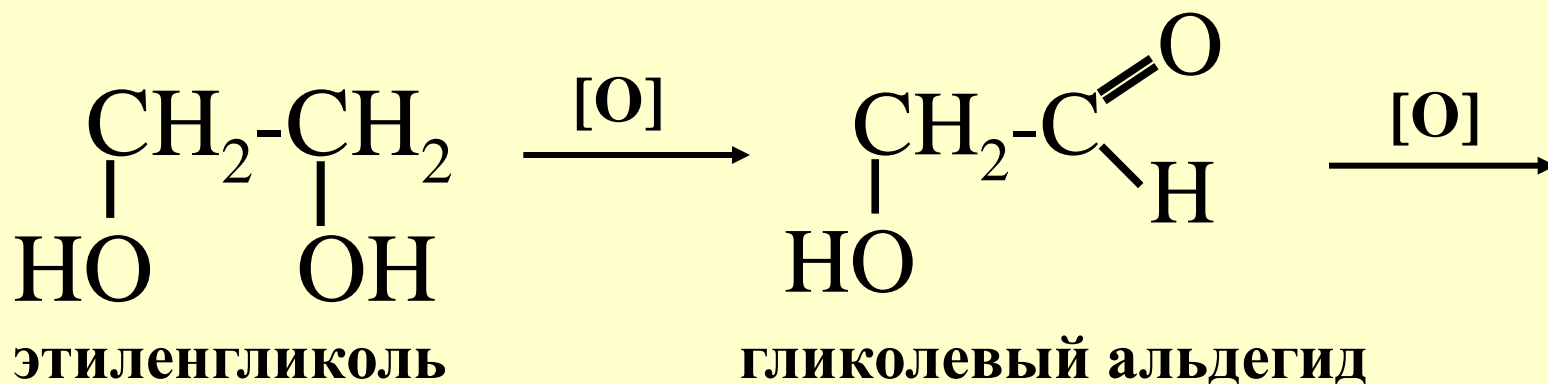
Способы получения гидроксикислот

Р-ция Реформатского (получ. β-гидроксикислот)



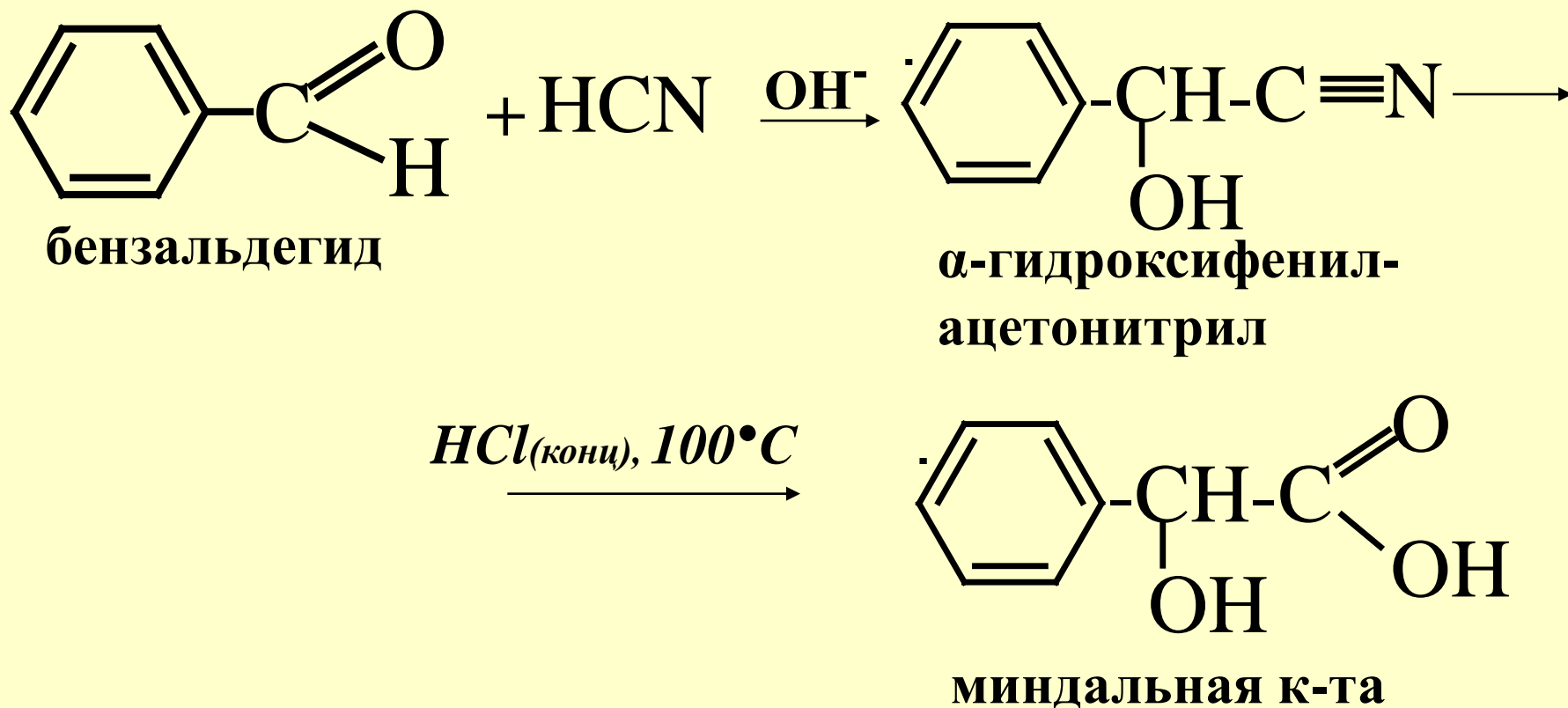
Способы получения гидроксикислот

Неполное окисление гликолей



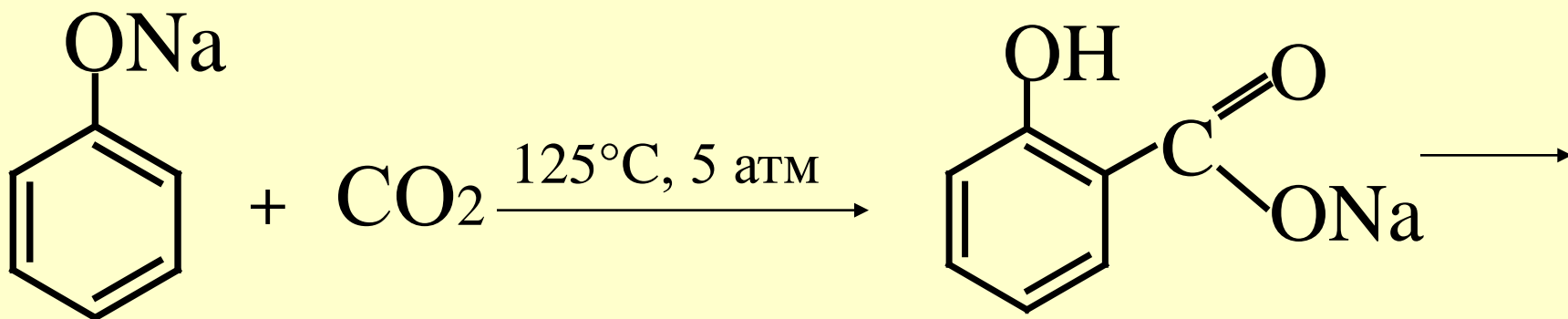
Способы получения гидроксикислот

Цианогидринный способ



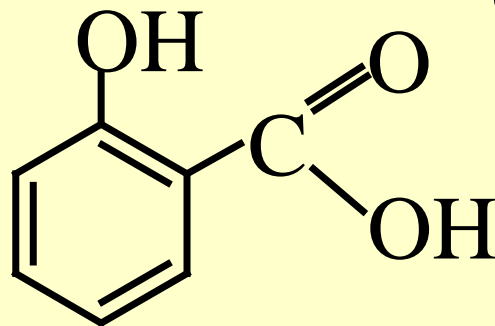
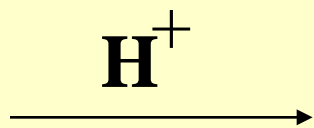
Способы получения фенолокислот

Карбоксилирование фенолятов (р-ция Кольбе-Шмитта)



феноксид натрия

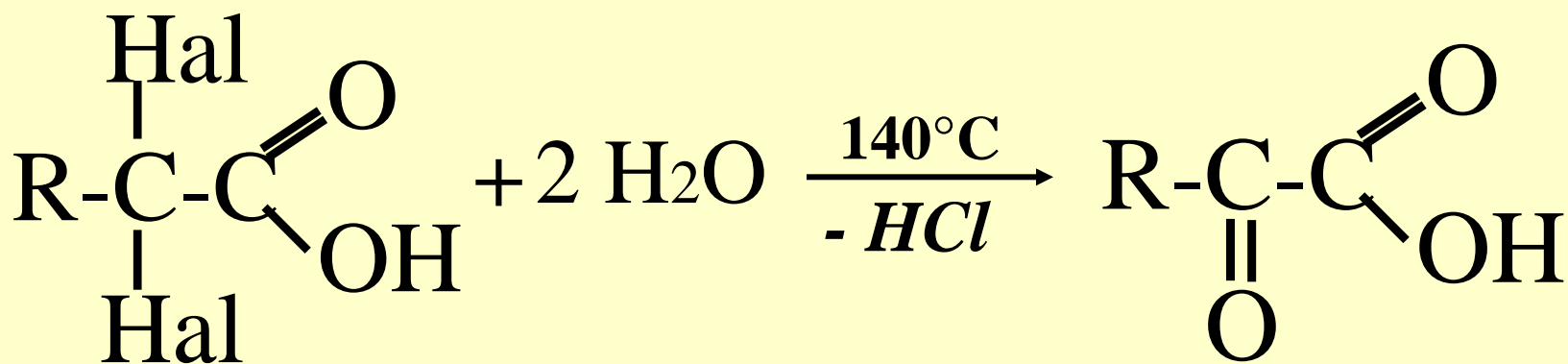
салицилат натрия



салициловая к-та

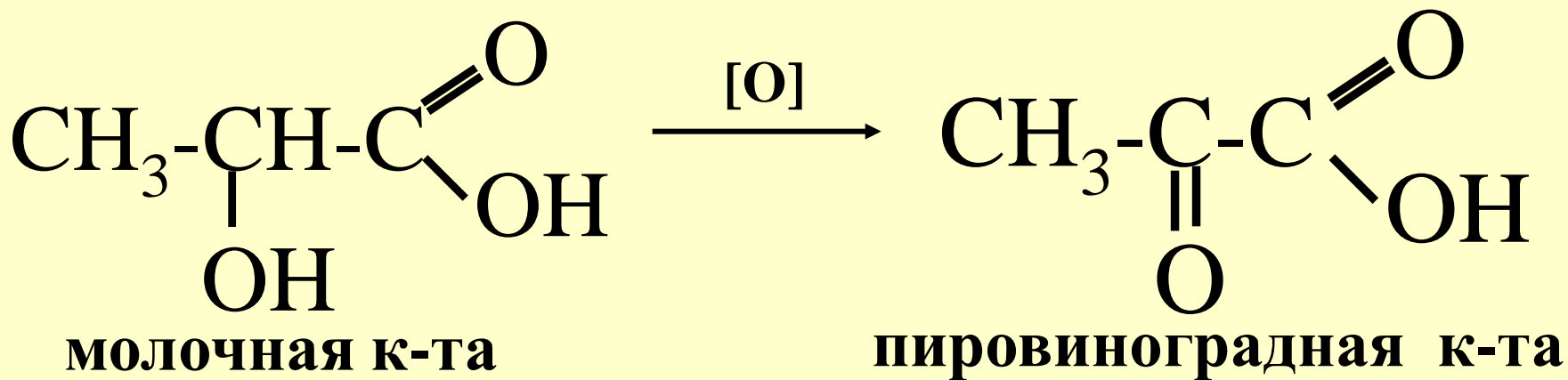
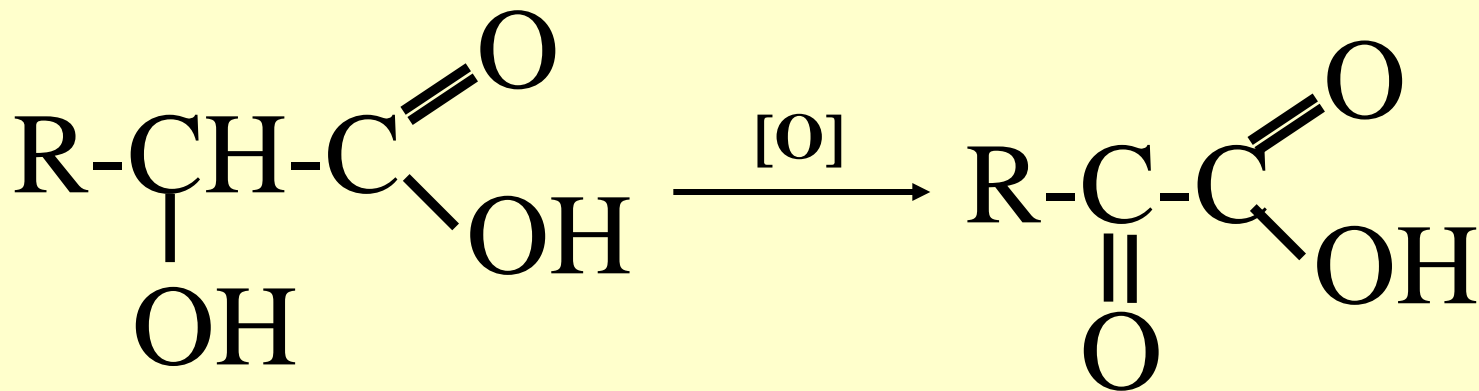
Способы получения оксокислот

Гидролиз дигалогенпроизводных

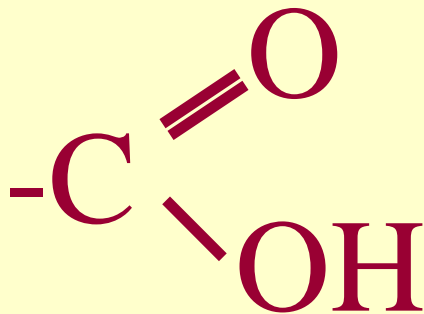


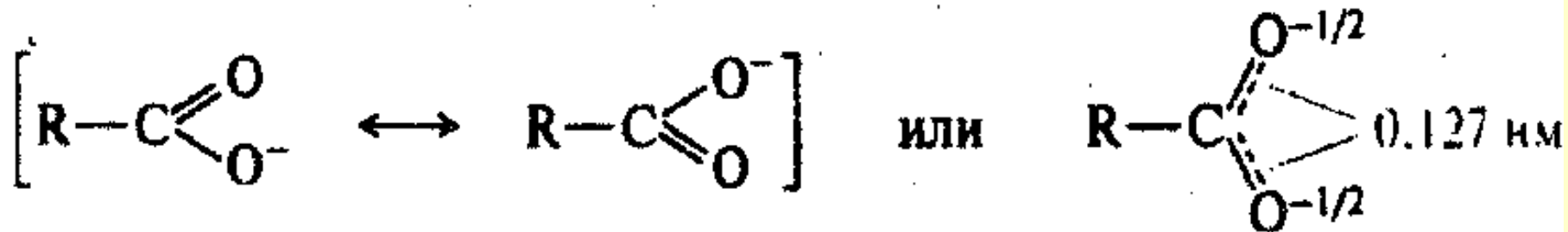
Способы получения оксокислот

Окисление гидроксикислот



***Химические свойства
обусловленные наличием
карбоксильной группы***

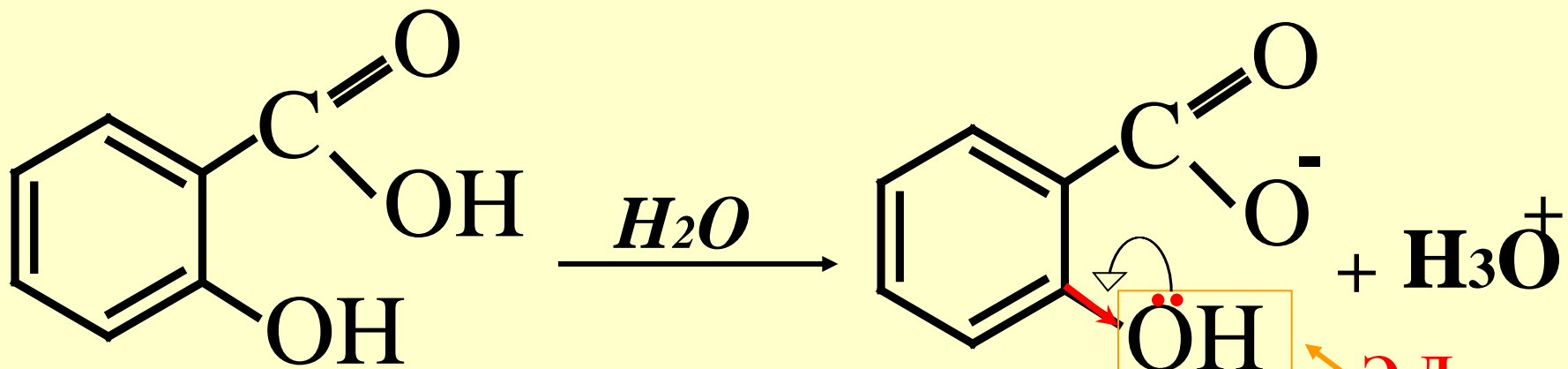




Электроакцепторные заместители оттягивают электронную плотность на себя, способствуя повышению частичного положительного заряда на атоме углерода, и усиливают кислотные свойства карбоновых кислот.

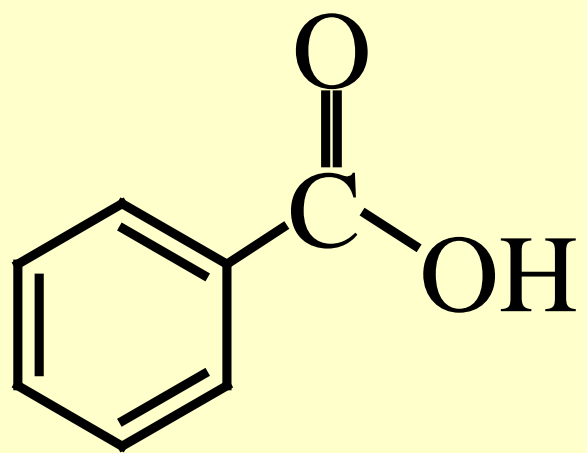
Электродонорные заместители – ослабляют кислотные свойства карбоновых кислот, т.к. снижают заряд на карбоксильном атоме углерода.



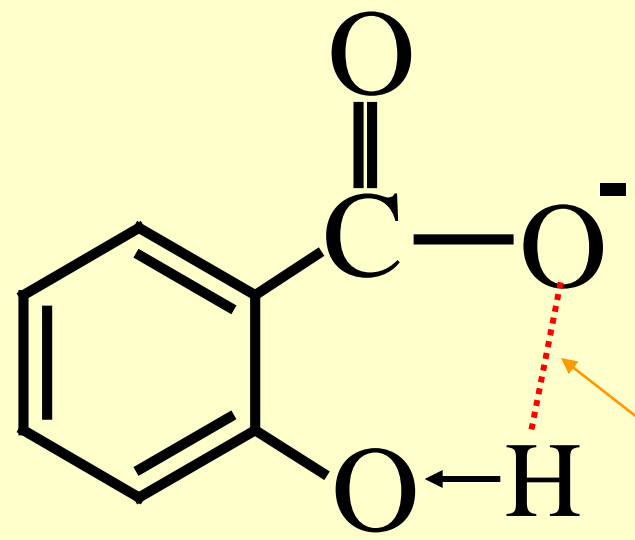


pKa=2,98

-I_{OH} < +M_{OH}

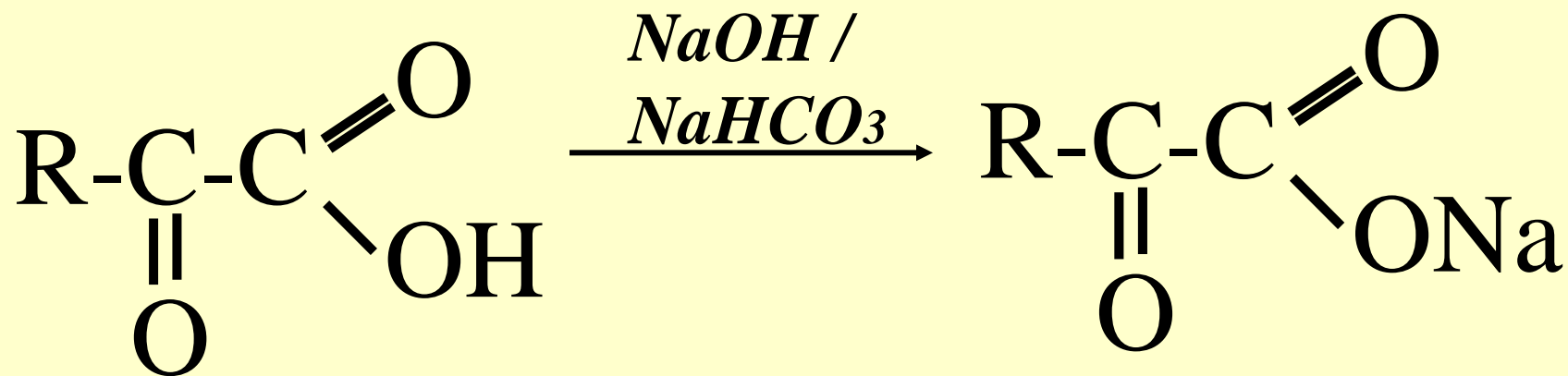
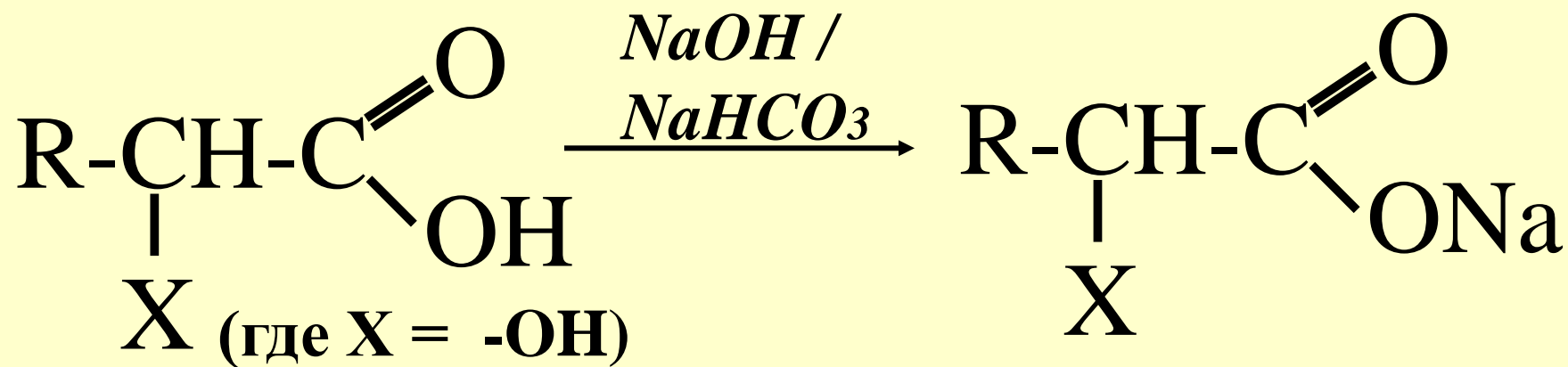


pKa=4,19

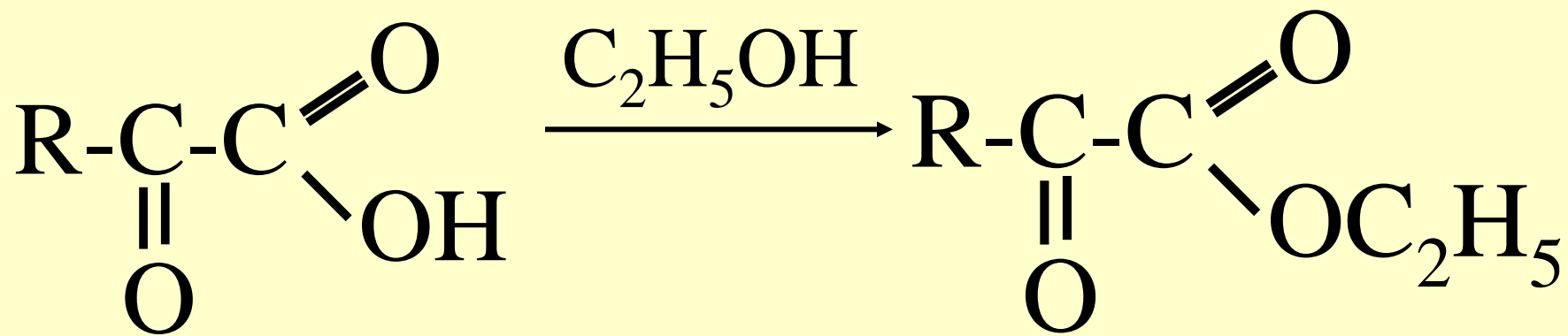
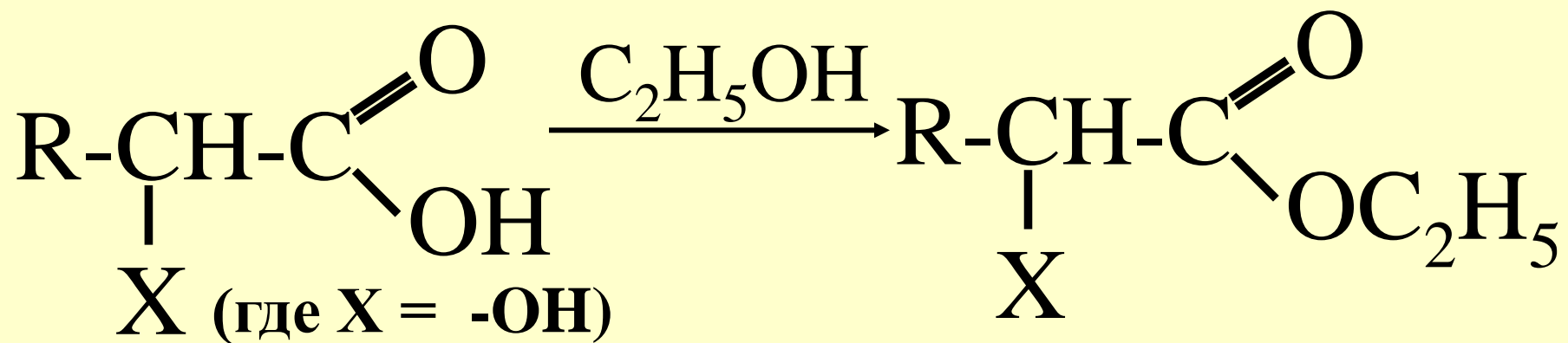


внутримолекулярная водородная связь

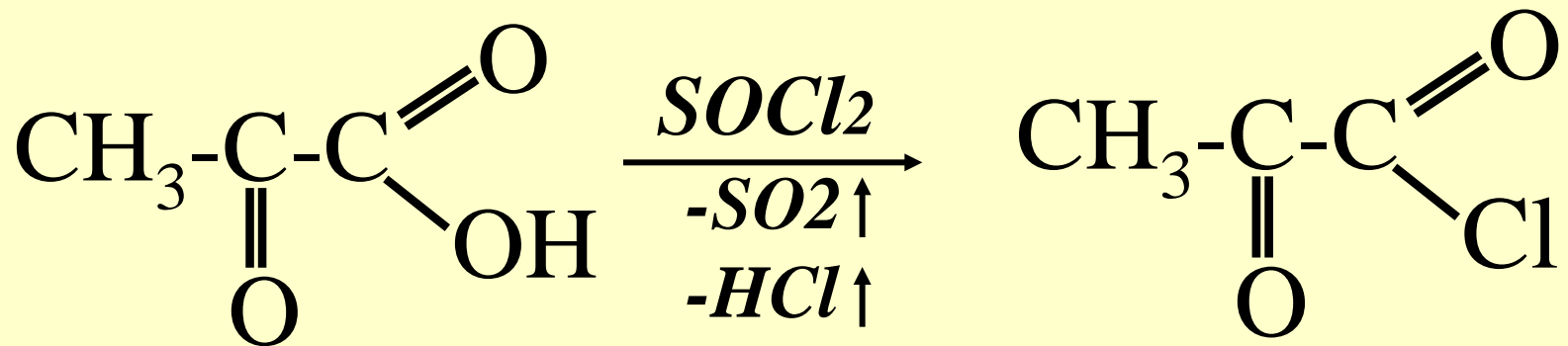
Кислотные свойства



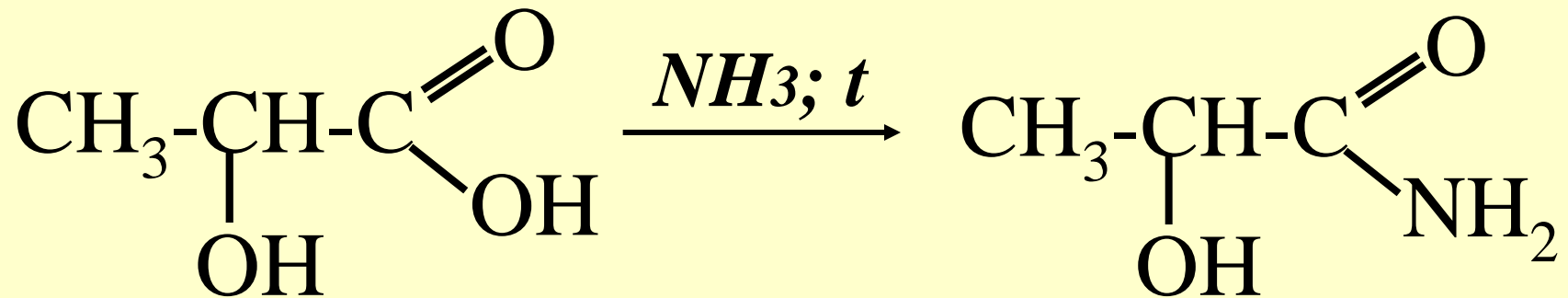
Получение сложных эфиров



Получение хлорангидридов

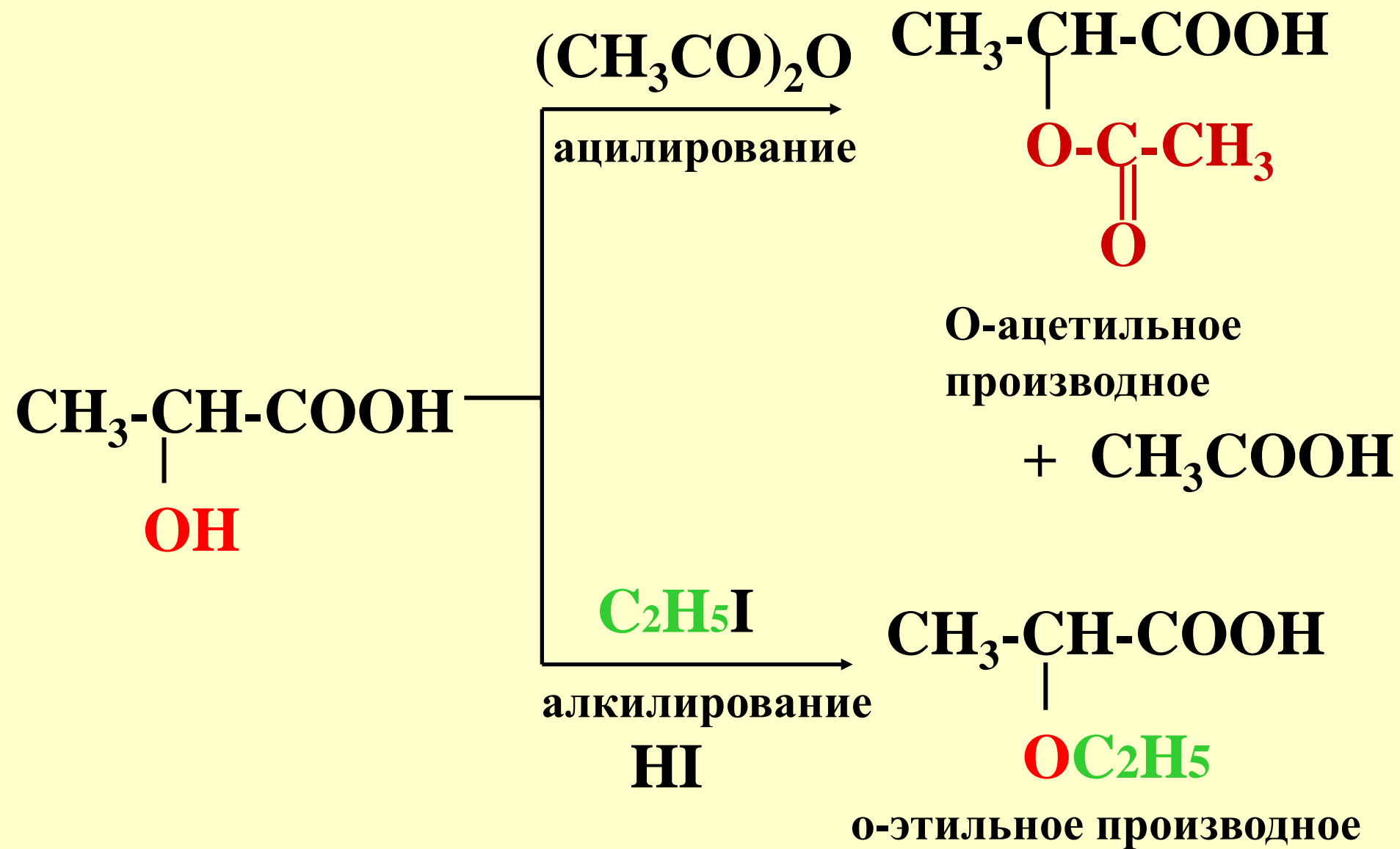


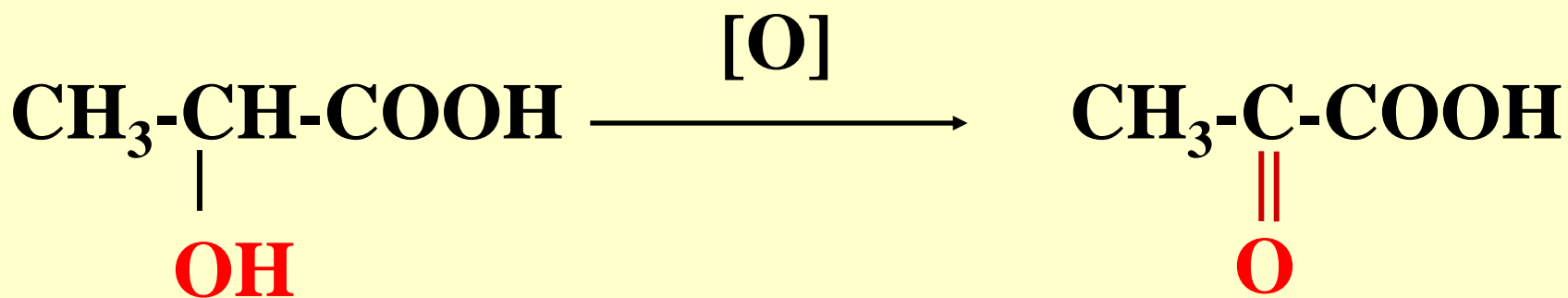
Получение амидов



***Химические свойства
обусловленные наличием
гидроксильной группой***

-ОН

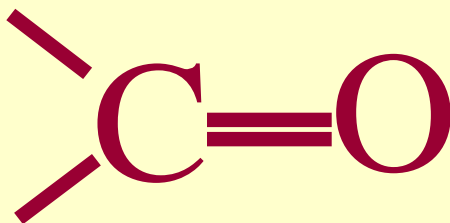


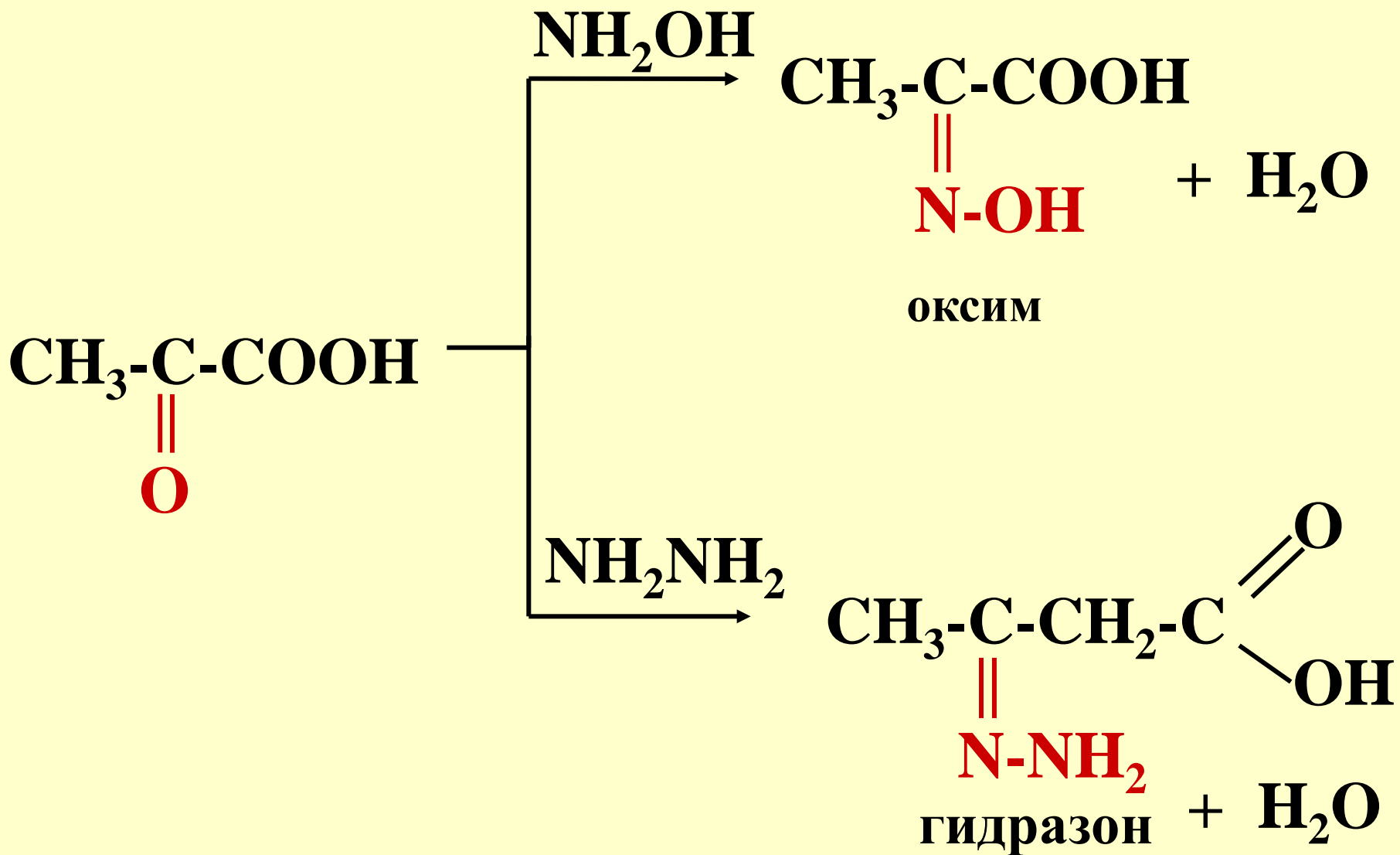


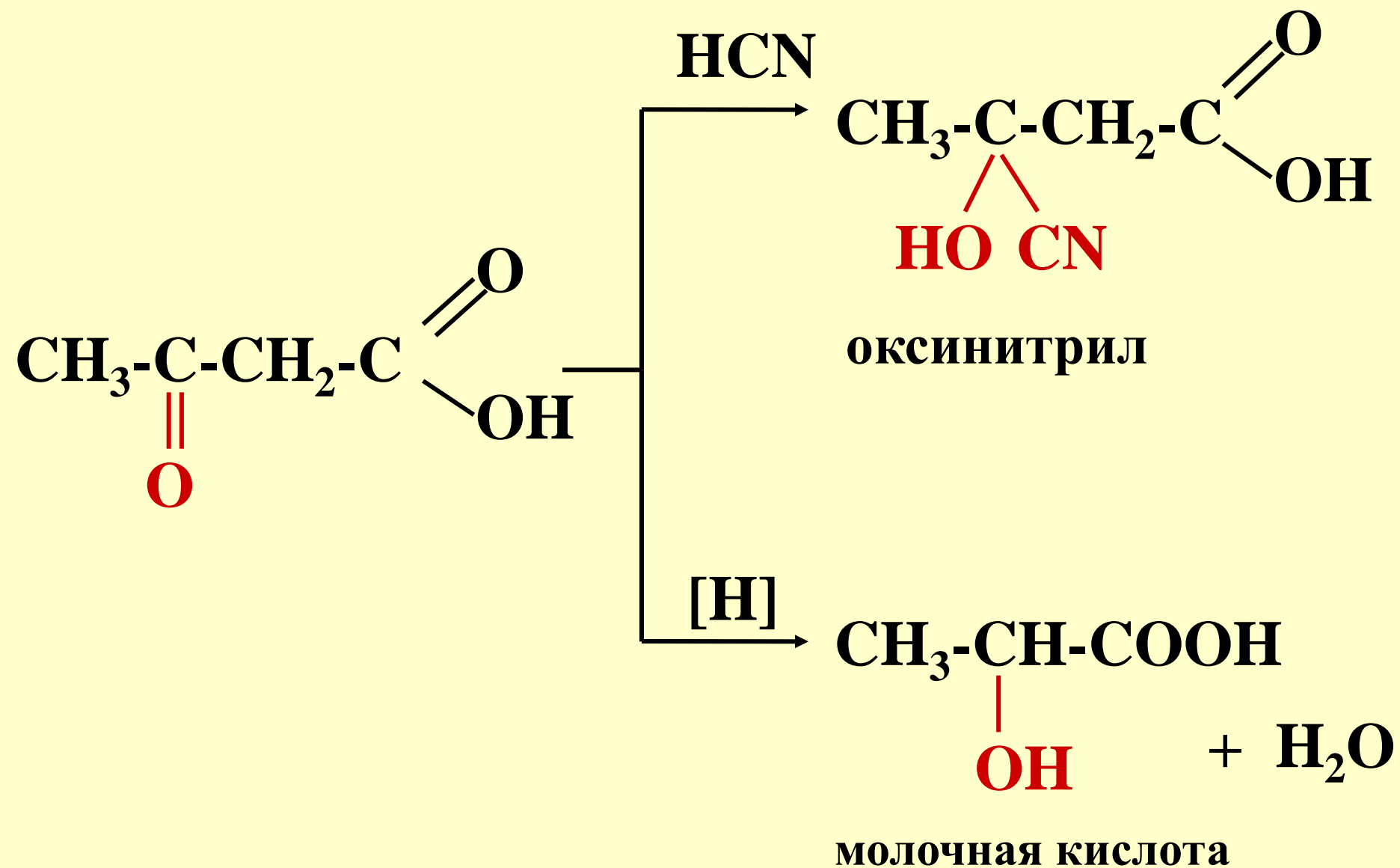
МОЛОЧНАЯ К-ТА

пировиноградная кислота

***Химические свойства
обусловленные наличием
карбонильной группой***

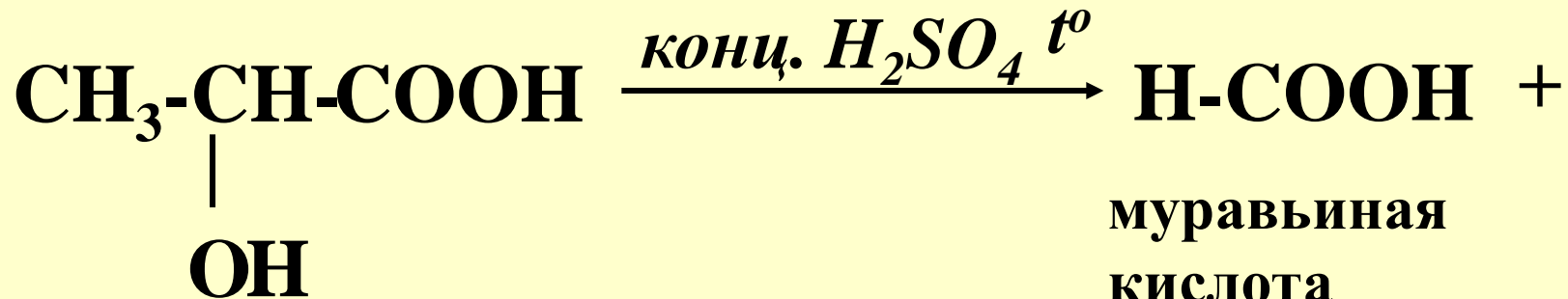




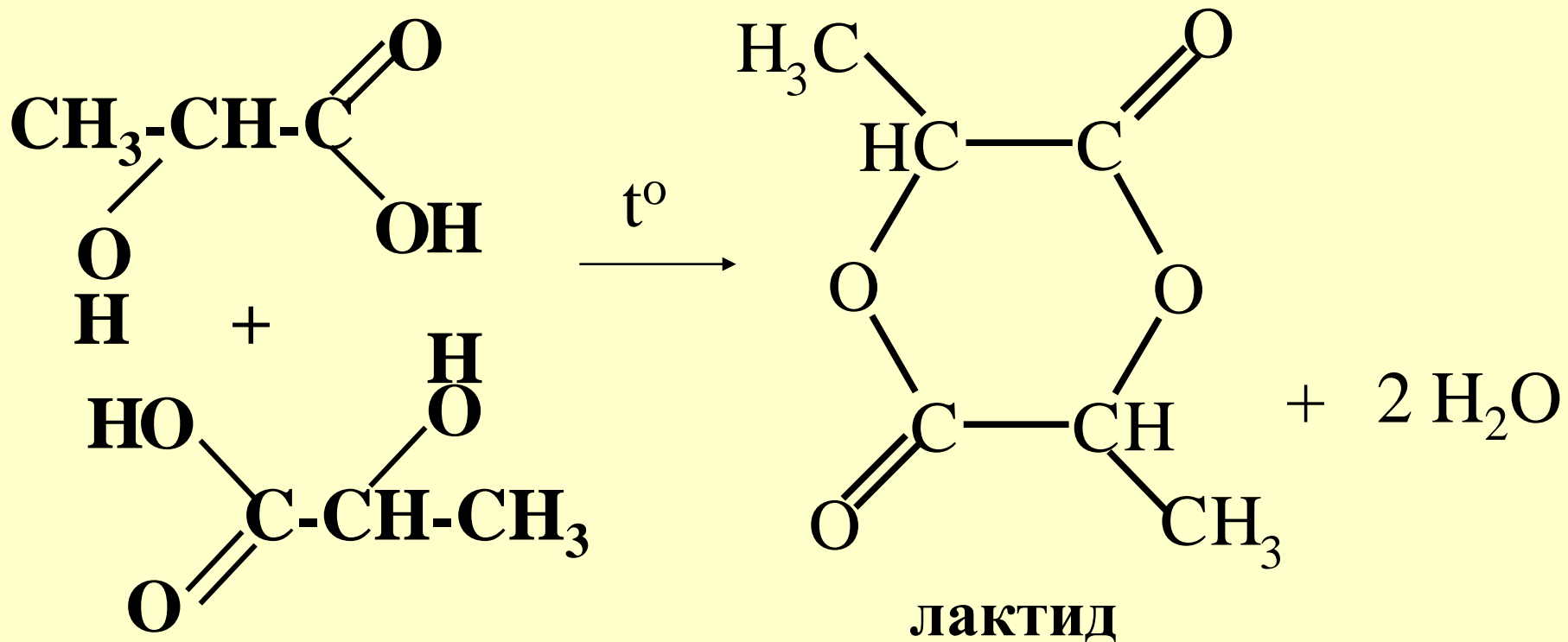


Специфические свойства

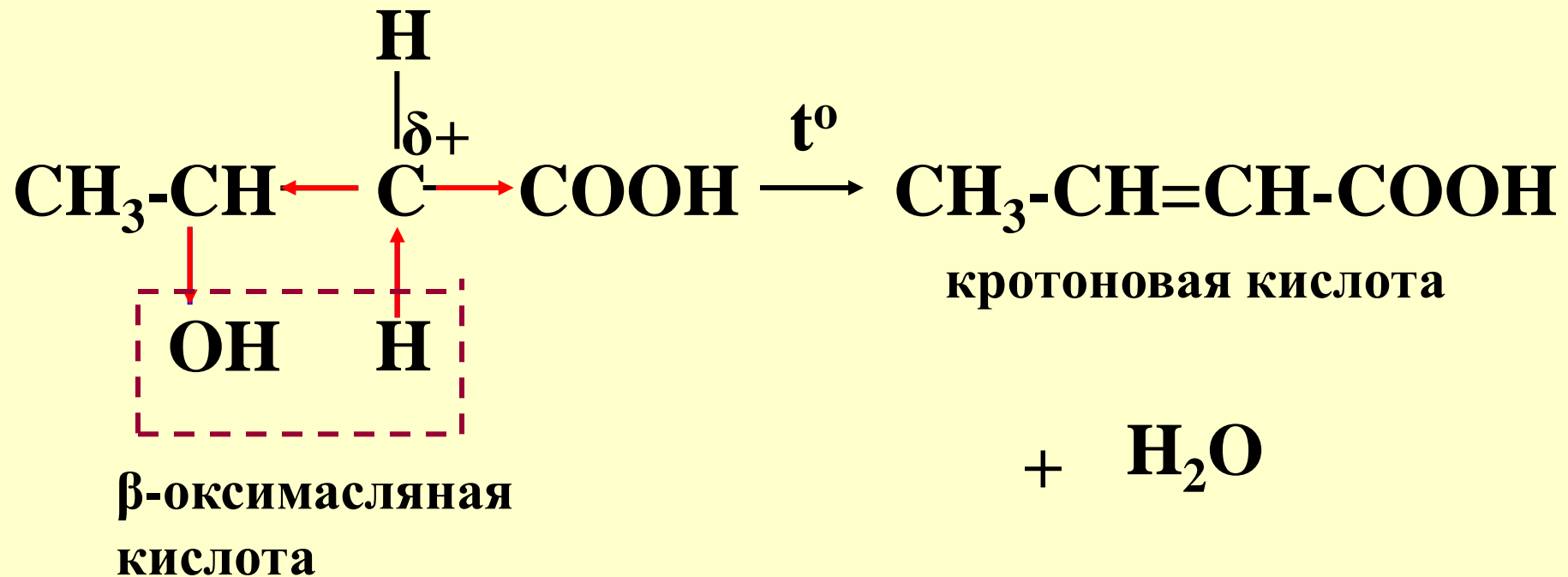
Специфические свойства α -оксикислот



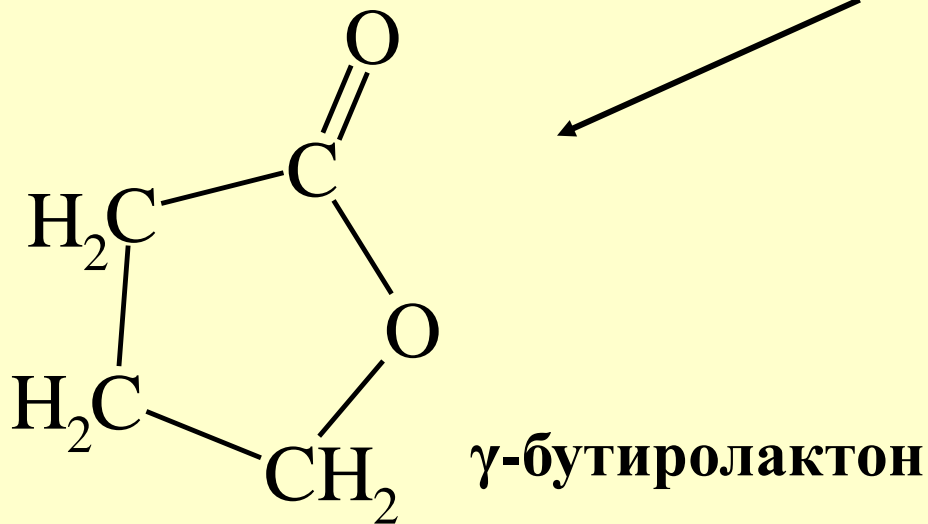
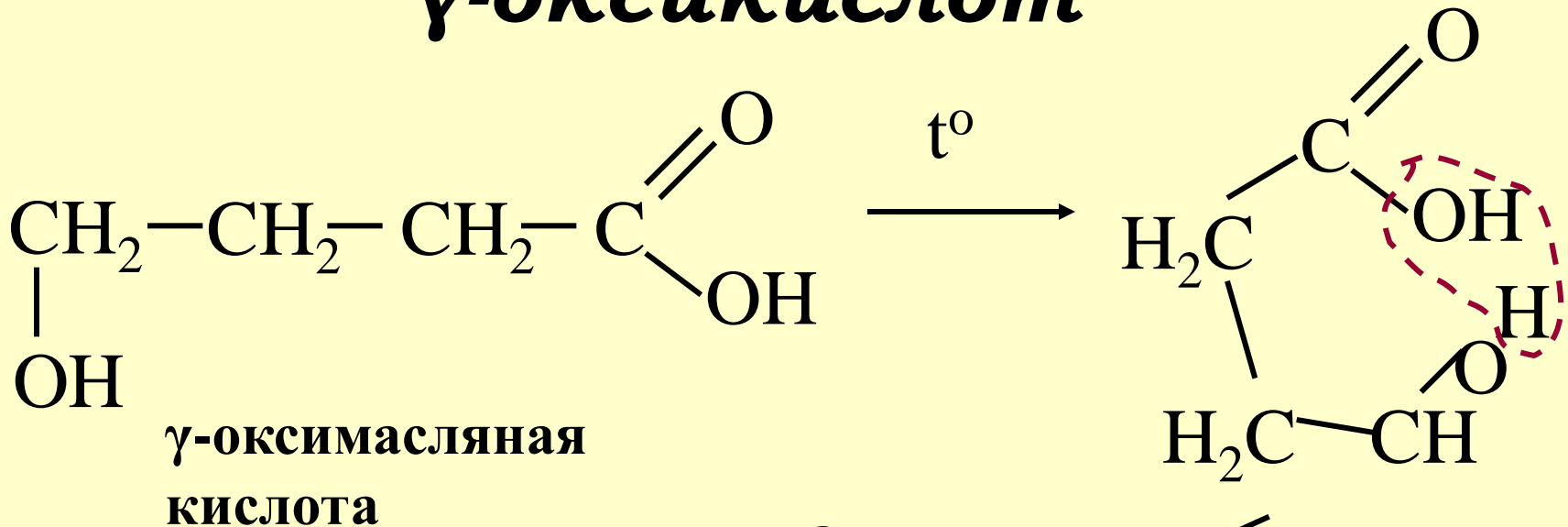
Специфические свойства *α*-оксикислот



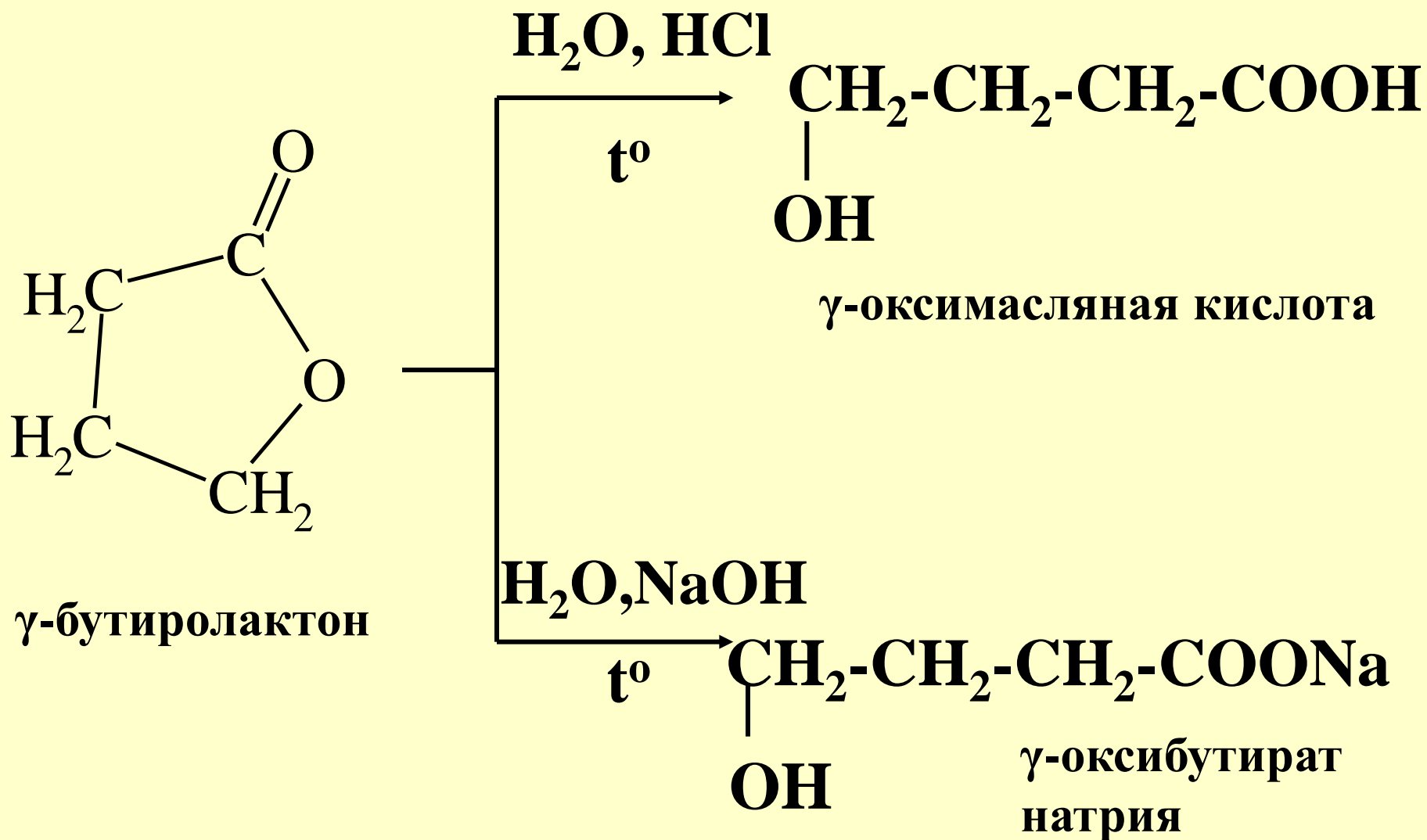
Специфические свойства β -оксикислот



Специфические свойства γ -оксикислот

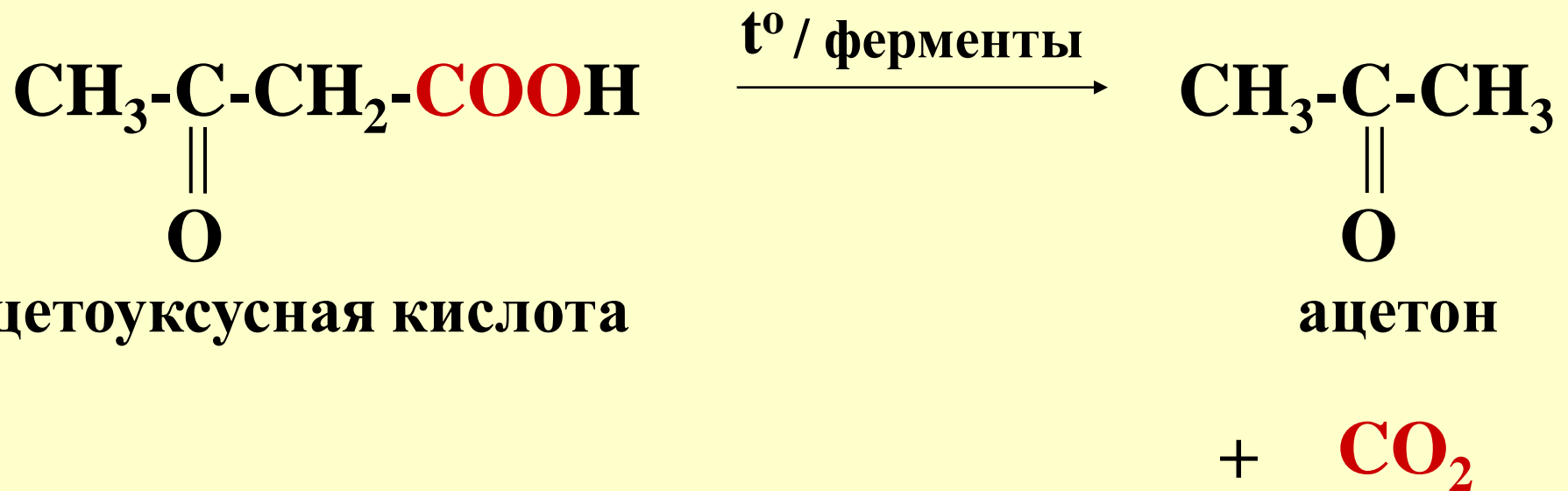


Гидролиз лактонов



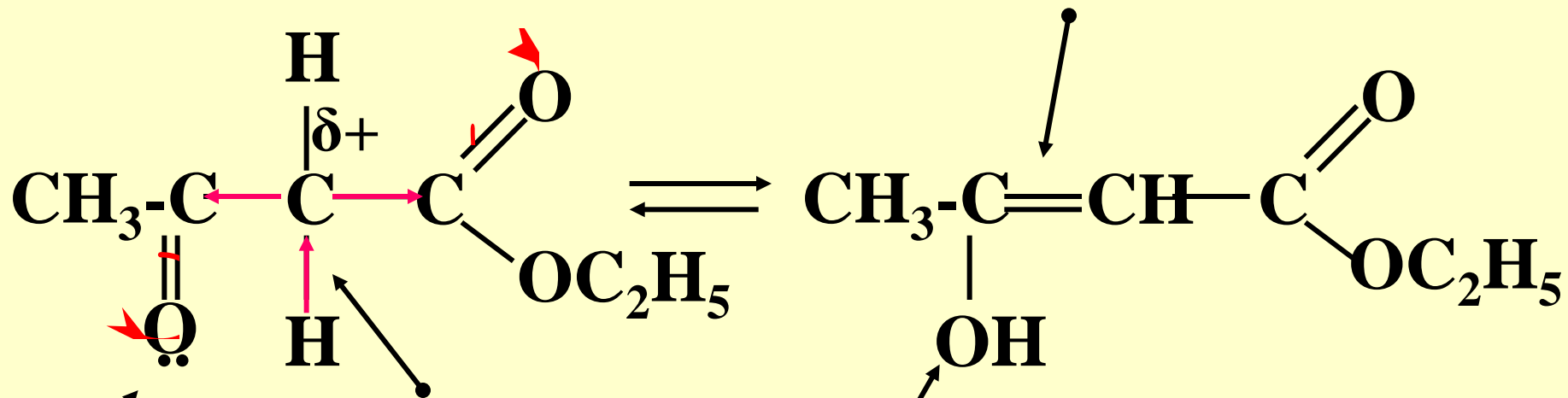
Специфические свойства β -кетокислот

Реакция декарбоксилирования



Таутомерия ацетоуксусного эфира

π-основный центр



СН-кислотный центр

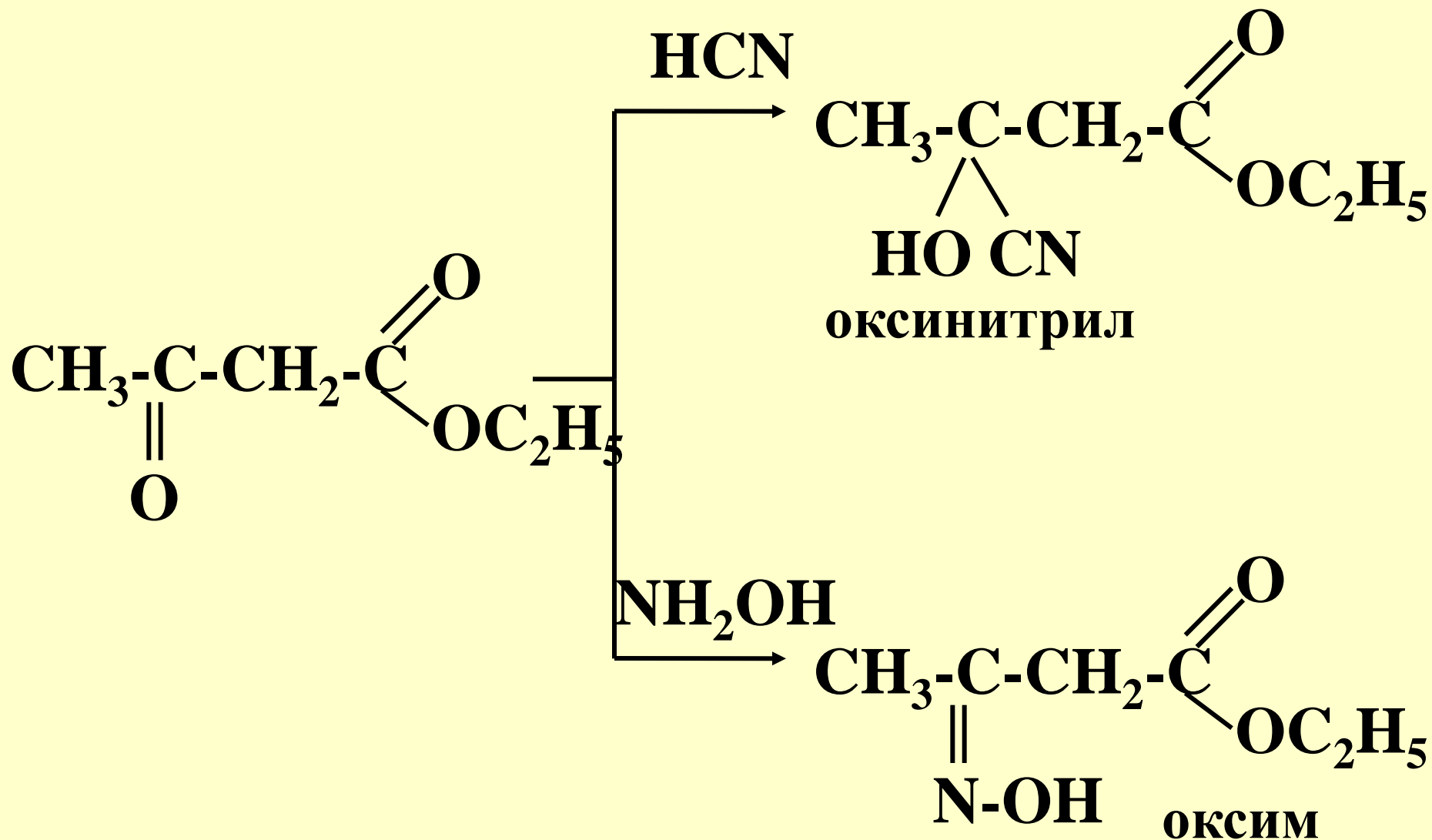
ОН-кислотный центр

основный центр

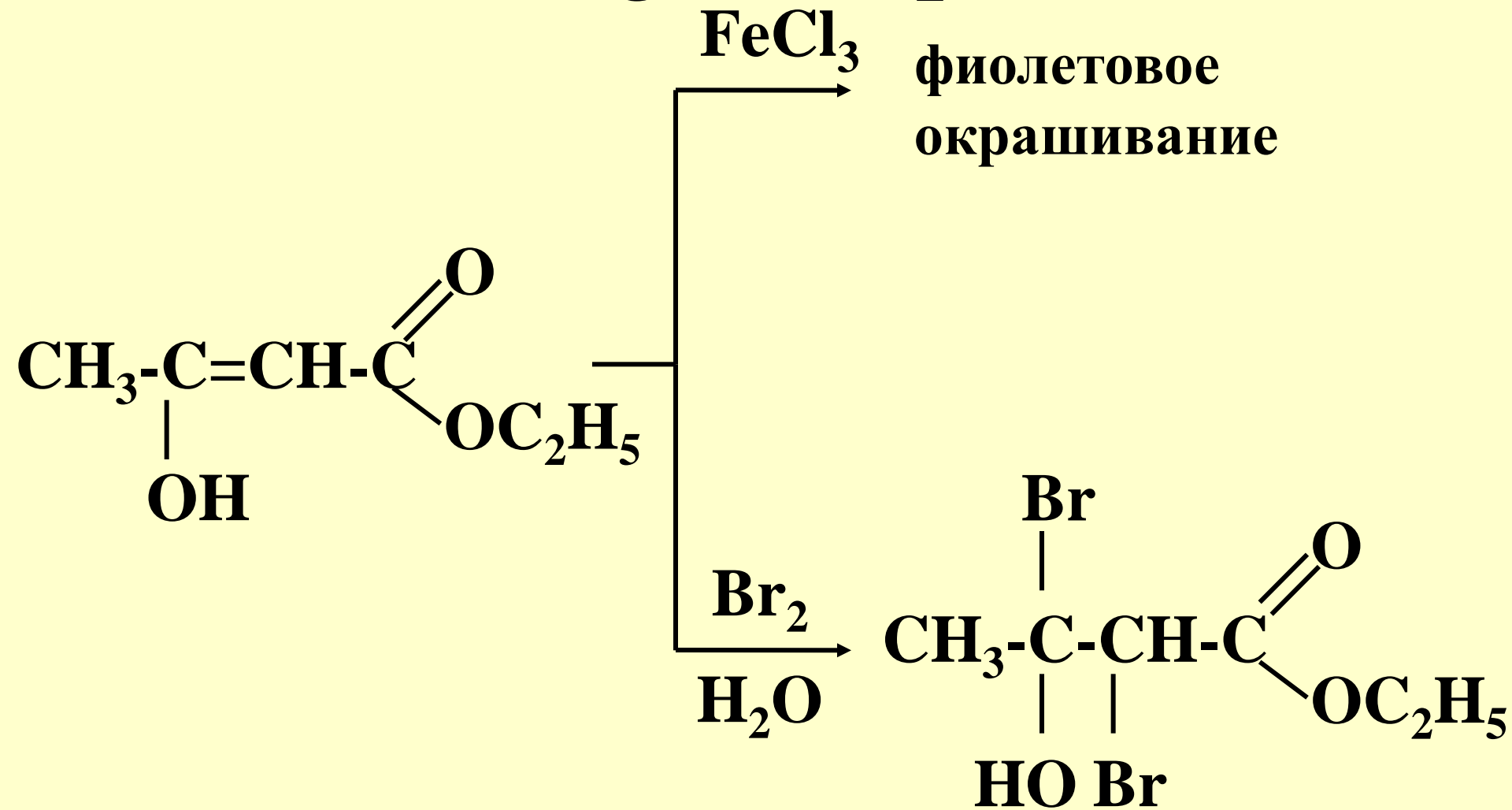
кето-форма

енольная форма

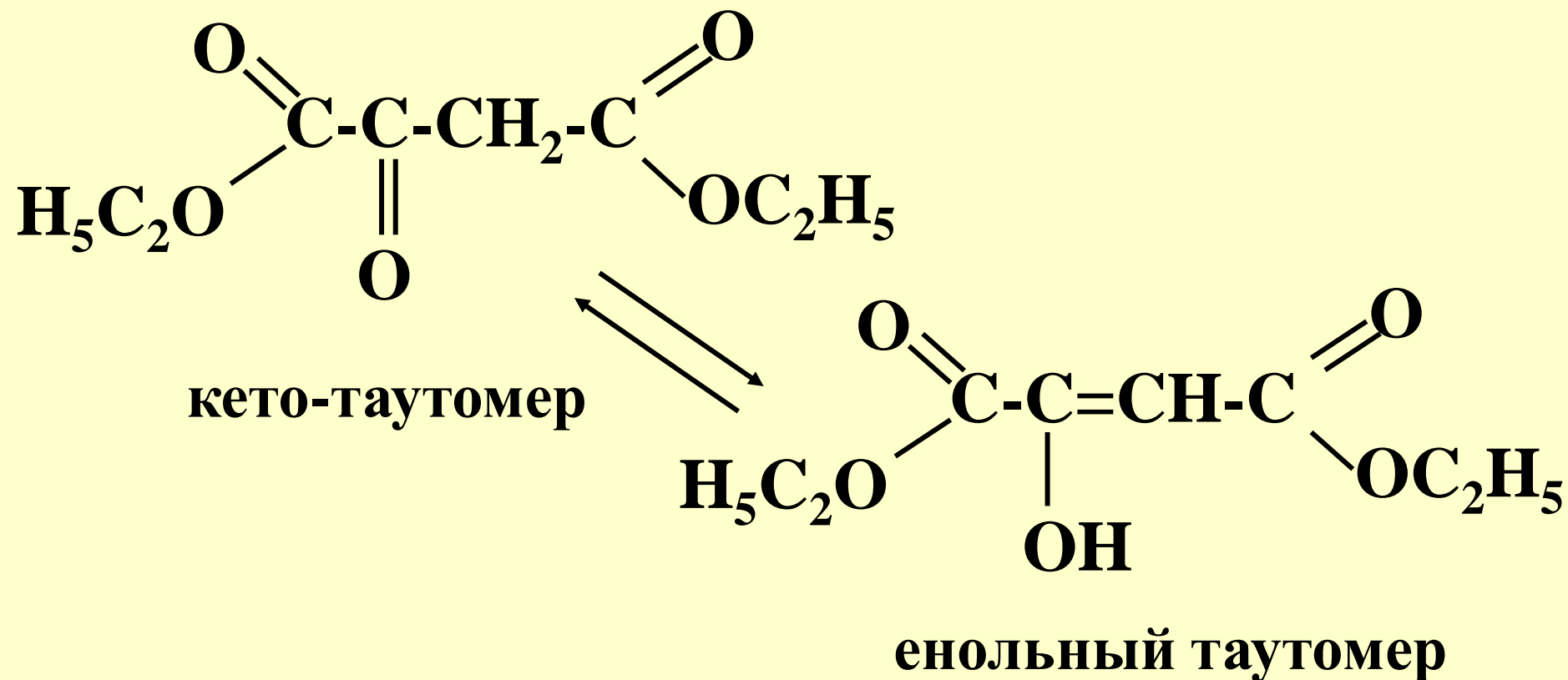
Свойства кето-таутомера



Свойства енольного таутомера

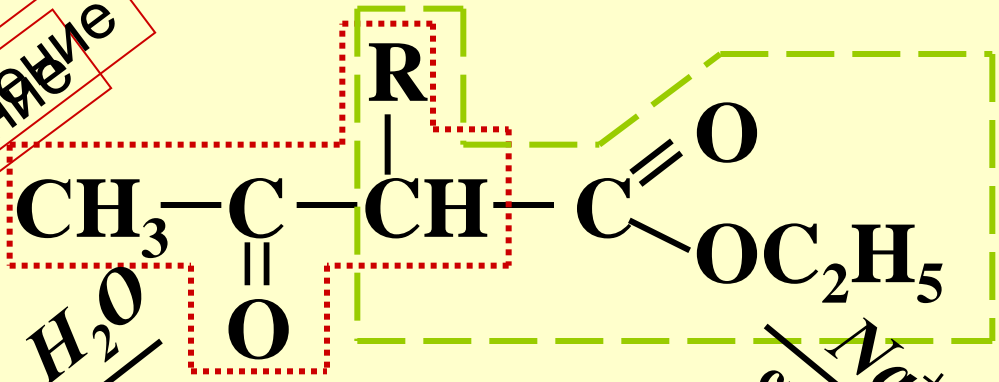


Кето-енольная таутомерия диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты



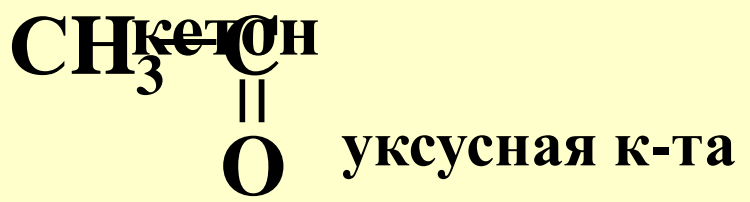
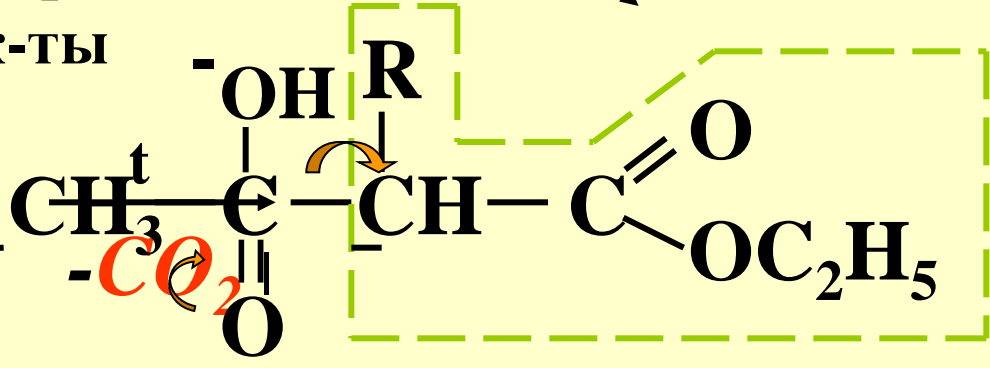
Кислотное и кетонное расщепление

кетонное расщепление



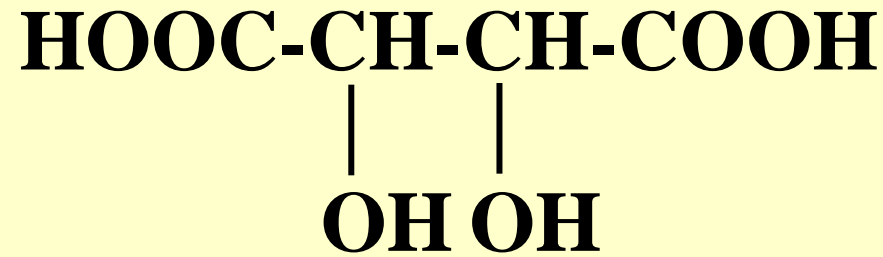
$\xrightarrow{\text{NaOH, H}_2\text{O}}$

$\xrightarrow[\text{спирт-р-р}]{\text{Na}^+\text{OH}^-}$



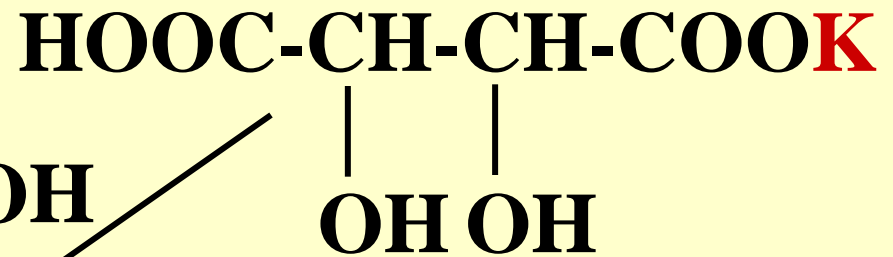
Отдельные представители

Качественные реакции на винную кислоту



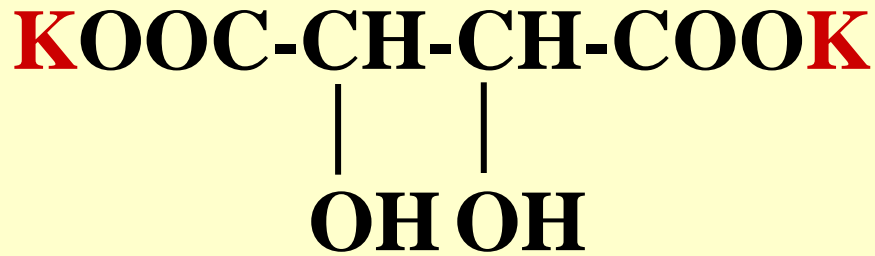
винная кислота

КОН



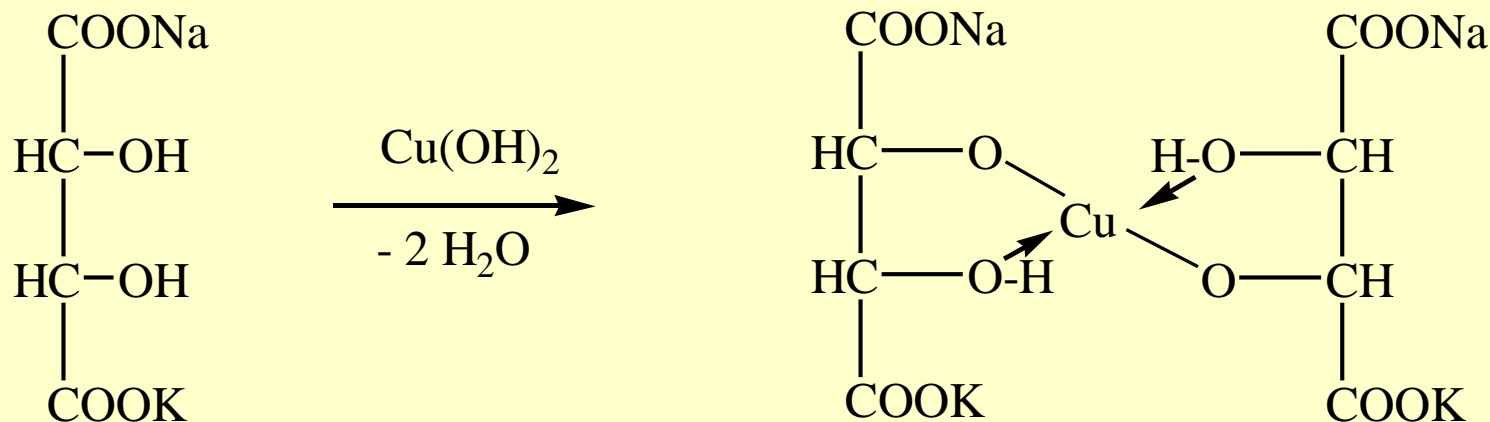
гидротартрат калия

КОН



тартрат калия

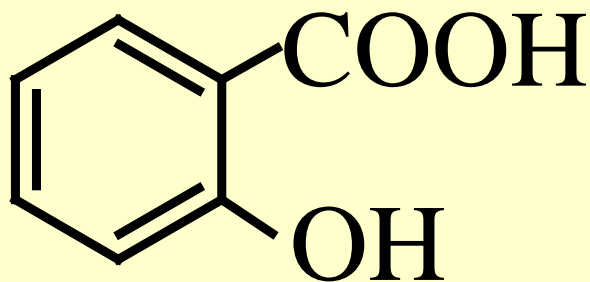
Качественные реакции на винную кислоту



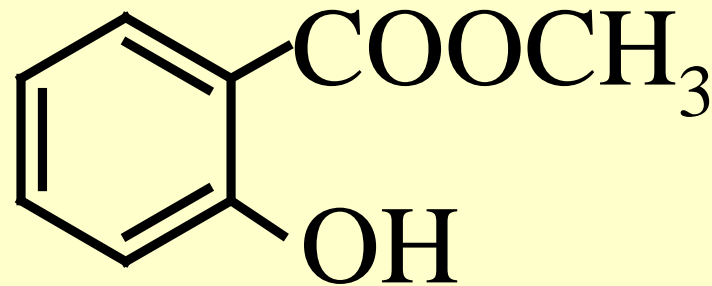
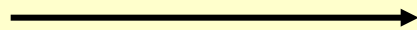
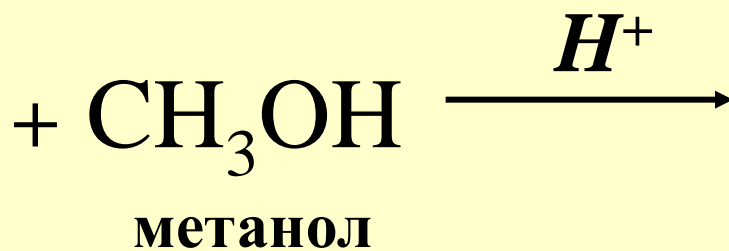
Na, K соль винной кислоты

реактив Фелинга (раствор синего цвета), используется в качественной реакции на наличие альдегидной группы (см. тему "Альдегиды, кетоны")

Производные салициловой кислоты

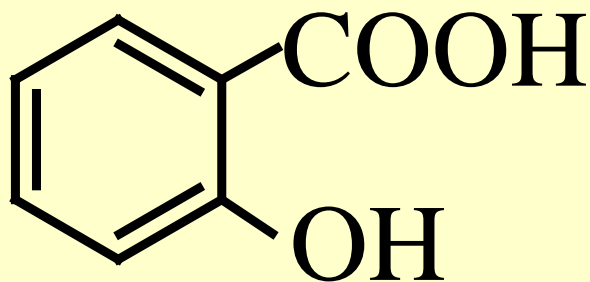


салициловая к-та

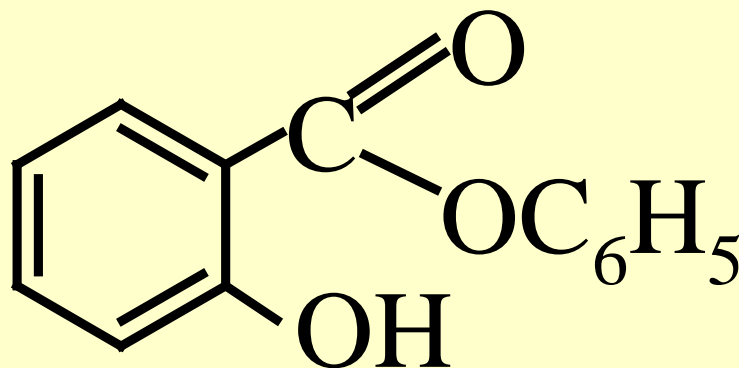
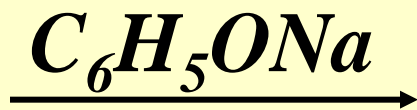
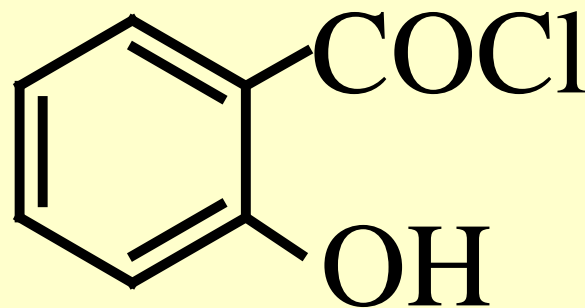
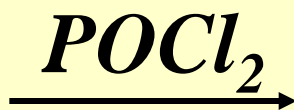


метилсалицилат

Производные салициловой кислоты



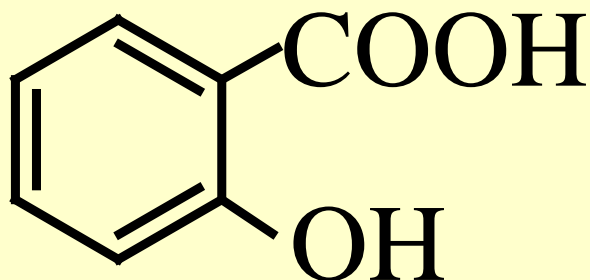
салициловая к-та



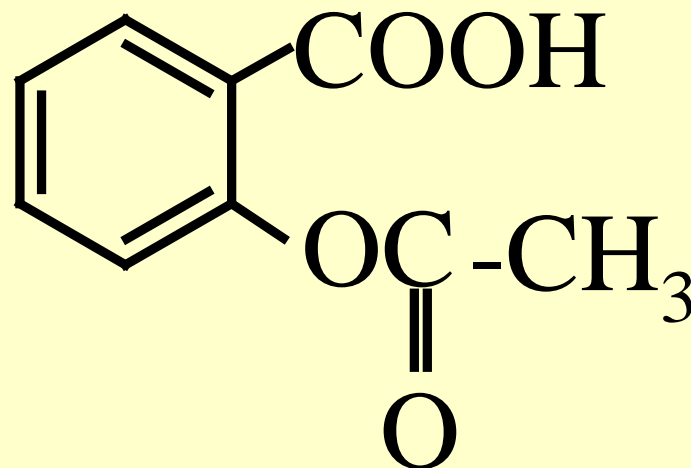
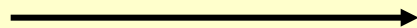
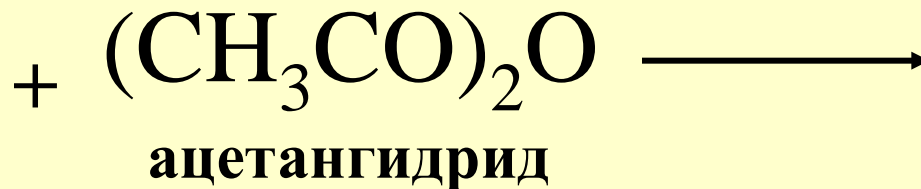
фенилсалицилат

САЛОЛ

Производные салициловой кислоты



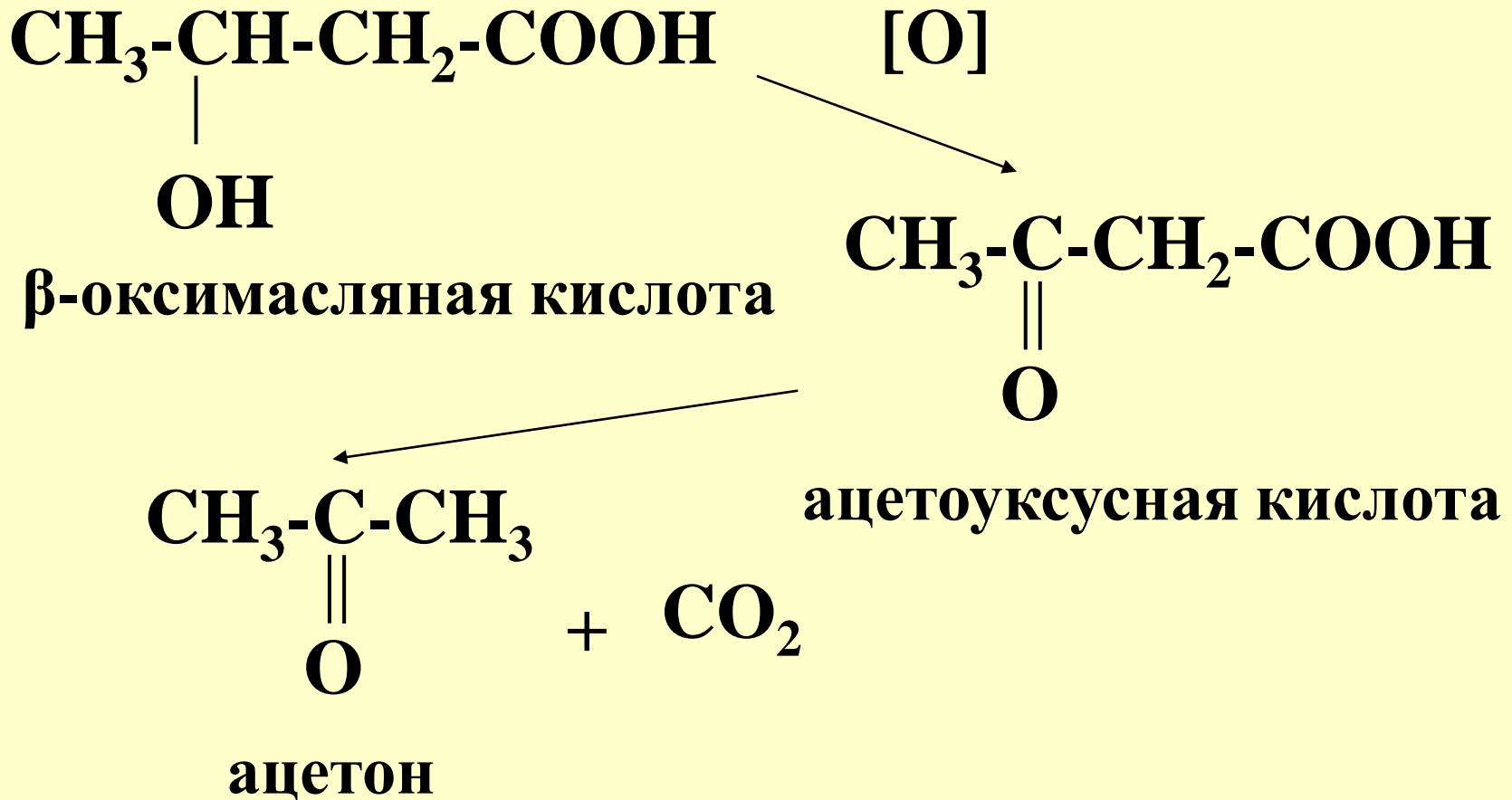
салициловая к-та



ацетилсалициловая к-та

АСПИРИН

«Кетоновые тела»



Синтеза КТ происходит в основном в печени.

Из печени КТ поступают в кровь и с нею во все остальные органы и ткани, где они включаются в универсальный энергообразующий цикл — цикл трикарбоновых кислот, в котором окисляются до углекислоты и воды. КТ используются также для синтеза *холестерина*, *высших жирных кислот*, фосфолипидов и заменимых *аминокислот*.

При состояниях, сопровождающихся снижением глюкозы крови, клетки органов и тканей испытывают энергетический голод. Так как окисление жирных кислот процесс "трудоемкий", а **нервная ткань** вообще неспособна окислять жирные кислоты, то печень облегчает использование этих кислот тканями, заранее окисляя их до уксусной кислоты и переводя последнюю в транспортную форму — **кетонотела**.

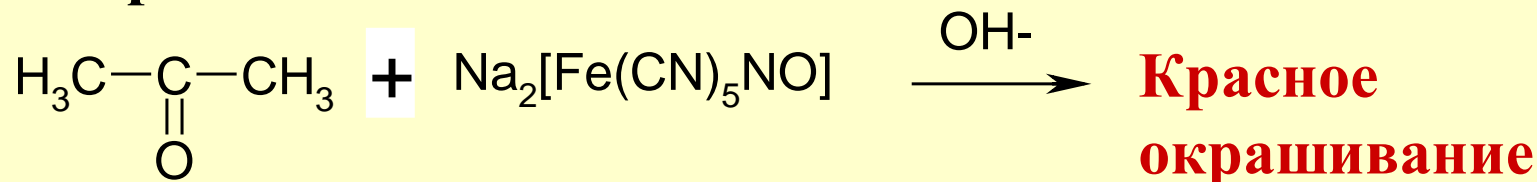
Следствием кетонемии являются метаболический *ацидоз*, или кетоацидоз, и ацетоновое отравление (ацетон растворяет структурные липиды клеток), при которых нарушается транспорт глюкозы через биологические мембраны и резко угнетается деятельность ЦНС.

Тестирование на КТ часто рекомендуется пациентам с сахарным диабетом типа 1 или типа 2, и беременным женщинам с гестационным сахарным диабетом.

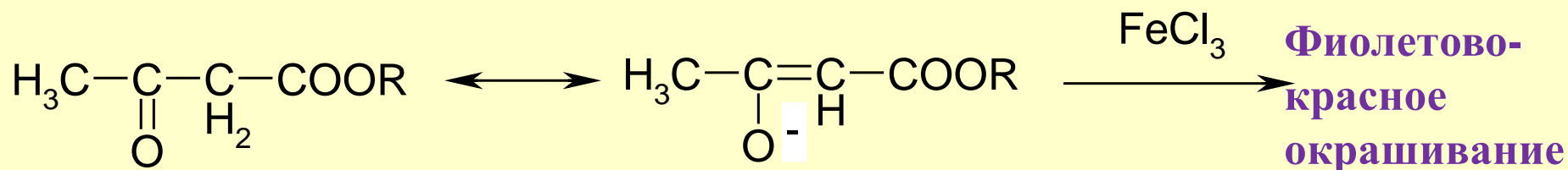
У здорового взрослого человека в сыворотке крови содержится 34,4—430,5 *мкмоль/л* (0,2—2,5 *мг/100 мл*) кетоновых тел (в пересчете на ацетон), в эритроцитах концентрация КТ меньше; с мочой за сутки выделяется 20—54 *мг* кетоновых тел.

Пробы на кетоновые тела

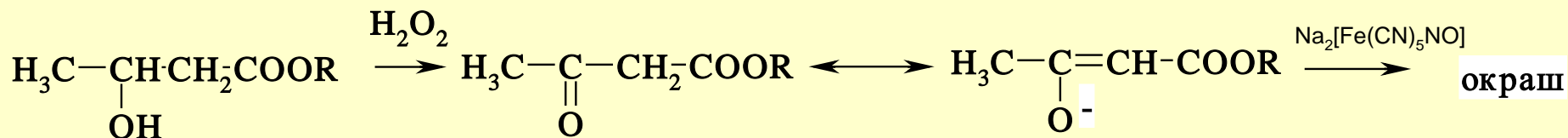
1. Проба Легалья

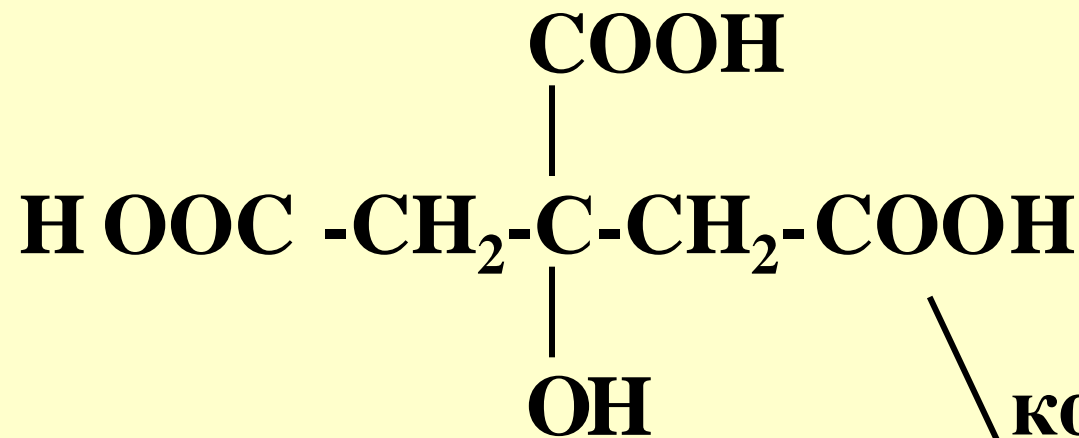


2. Проба Герхардта



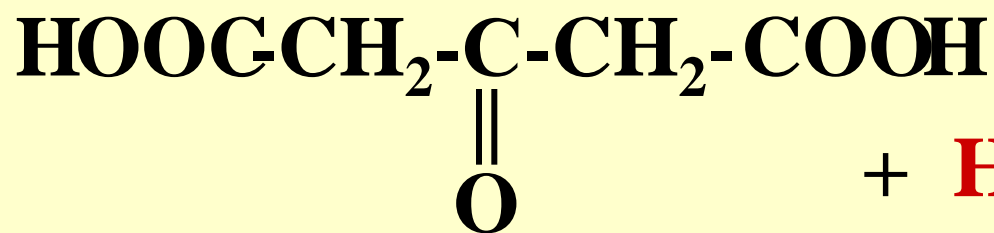
3. Проба Гардта





лимонная кислота

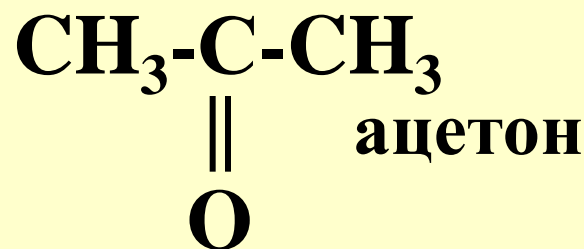
конц. H_2SO_4 , t°



ацетондикарбоновая
кислота

+ H-COOH

t°



ацетон

+ 2CO_2