



# 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**

**-NH<sub>2</sub>**

*Оксокислоты*

**-COOH**

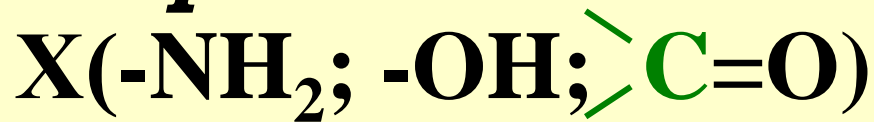
**>C=O**

*Гидроксикислоты*

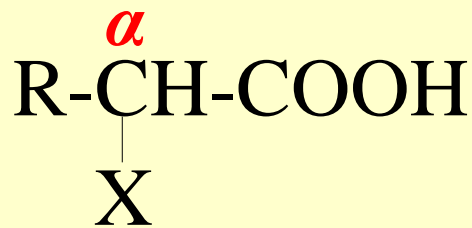
**-COOH**

**-OH**

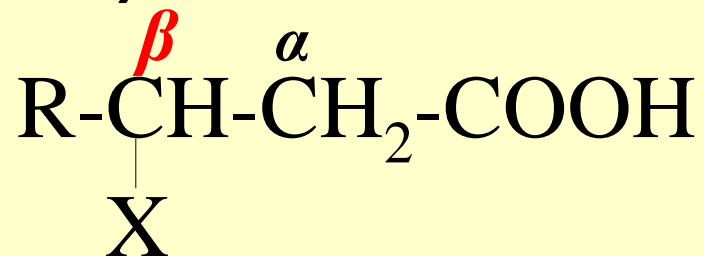
# Классификация гетерофункциональных карбоновых кислот



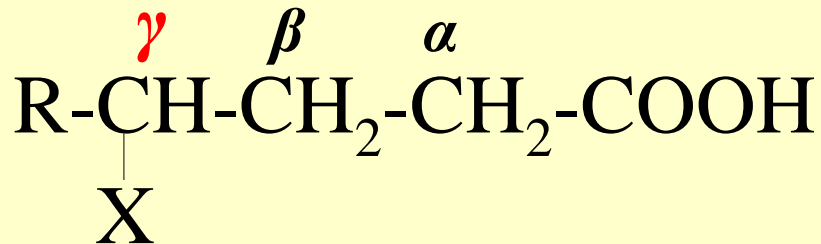
*α-кислоты*



*β-кислоты*

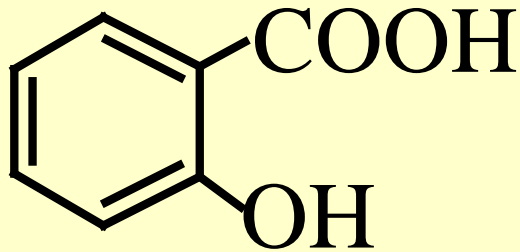


*γ-кислоты и т.д*

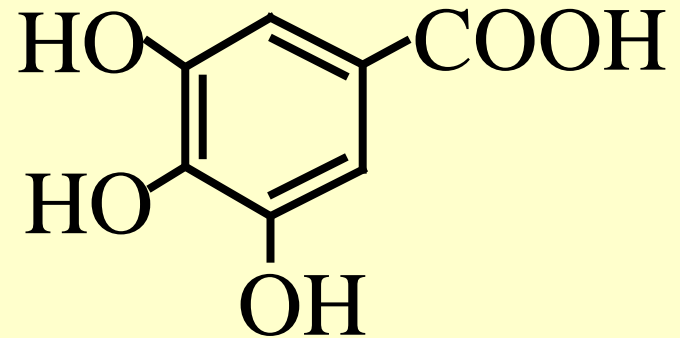




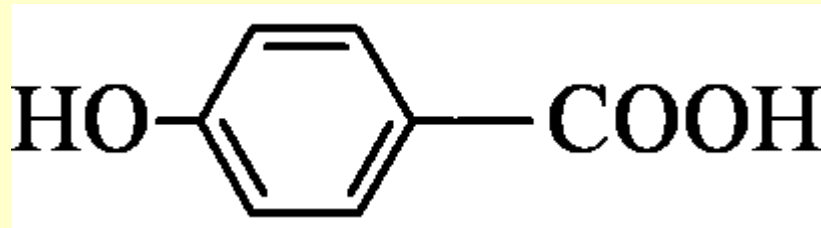
# Номенклатура ароматических гидроксикислот (фенолокислот)



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

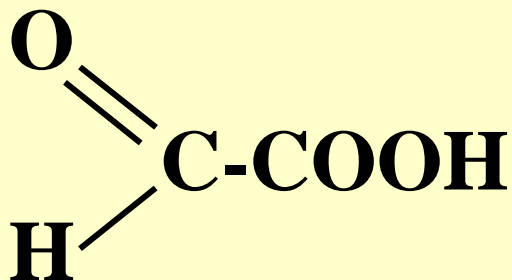


3,4,5-тригидроксибензойная к-та  
галловая к-та

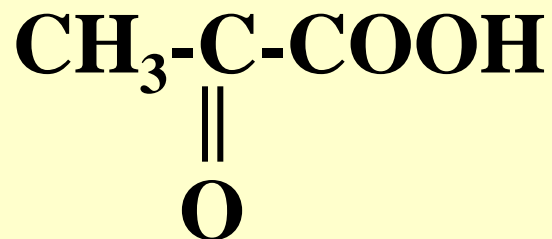


4-гидроксибензойная к-та  
п.-оксибензойная кислота

# Номенклатура оксокислот



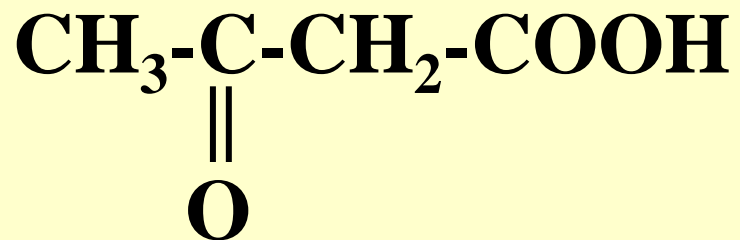
**2-оксоэтановая к-та**  
**глиоксиловaя;**  
**глиоксaлевaя к-та**



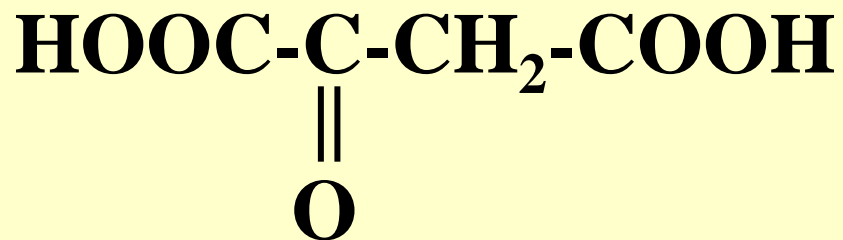
**2-оксопропановая к-та**  
**пировиноградная к-та**



# Номенклатура оксокислот

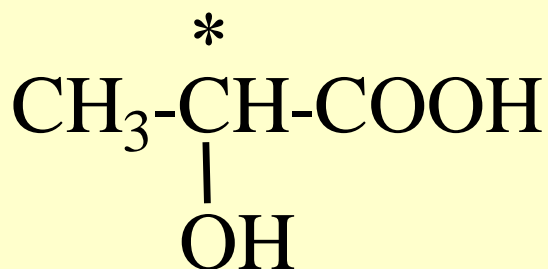


3-оксобутановая к-та  
ацетоуксусная к-та

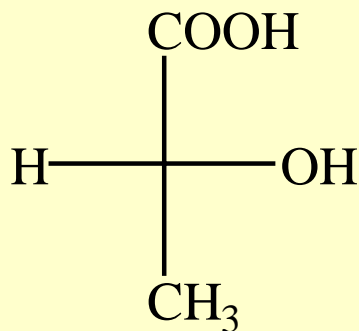


2-оксобутандиовая к-та  
щавелевоуксусная к-та

# Стереоизомерия оксикарбоновых кислот

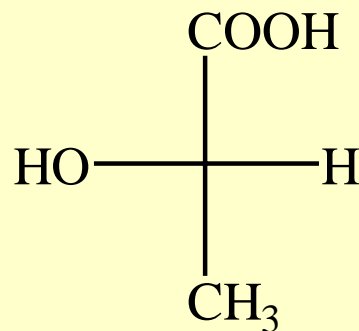


Молочная кислота существует в виде пары энантиомеров  
( $n_{\text{C}^*}=1$ )



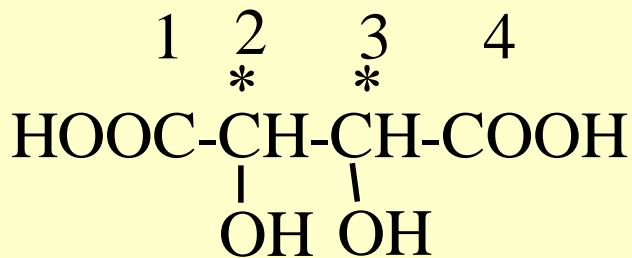
*D(R)* (-) молочная  
кислота

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

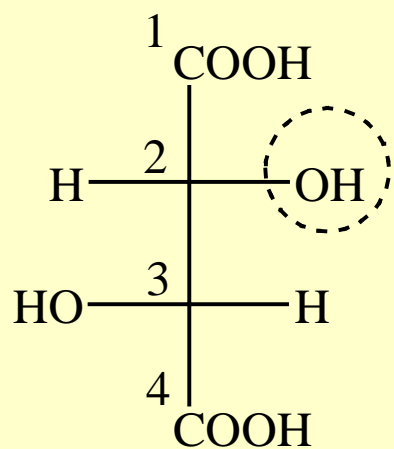


*L(S)* (+) молочная  
кислота  
(мясо-молочная кислота)

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



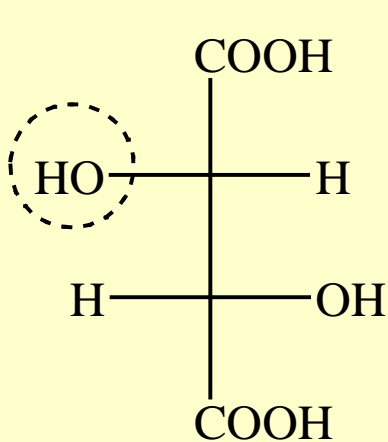
$$n_{C^*} = 2$$



D(R,R) (+)-винная кислота

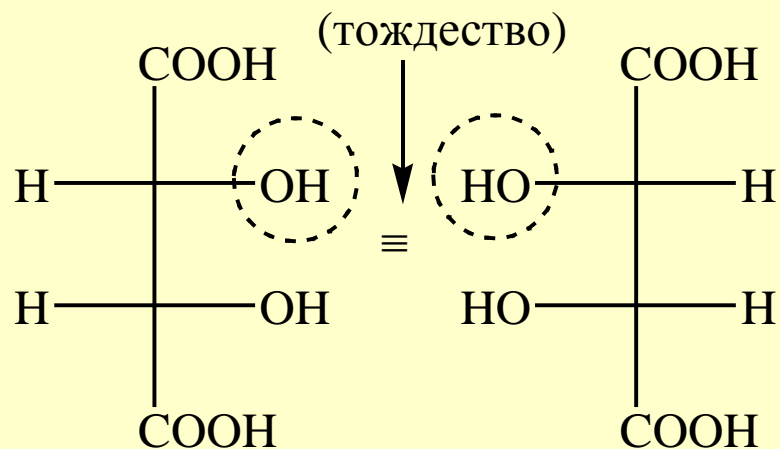
$$T_{\text{пл}} 170^{\circ}\text{C}$$

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



L (S,S) (-)-винная кислота

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



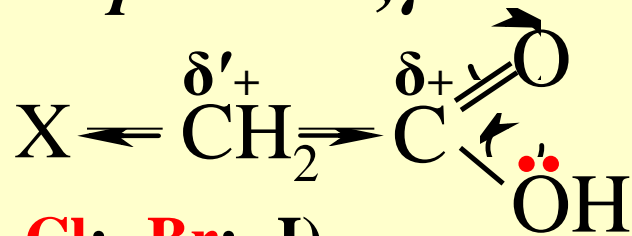
мезовинная кислота  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0$

$$T_{\text{пл}} 140^{\circ}\text{C}$$

# **Способы получения**

# Способ получения гидроксикислот

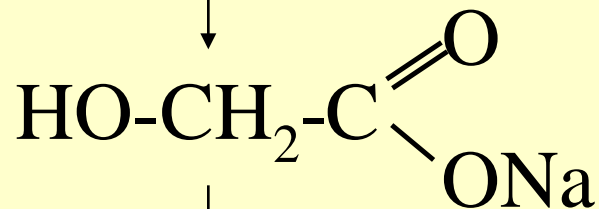
*Щелочной гидролиз  $\alpha$ -,  $\gamma$ -галогенокислот*



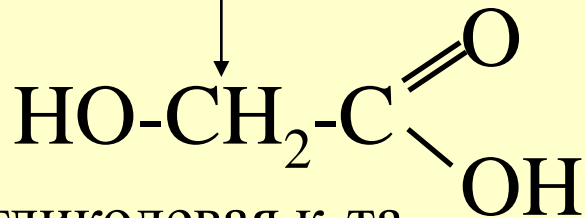
(где X = -F; -Cl; -Br; -I)

2 NaOH

- NaCl; -H<sub>2</sub>O



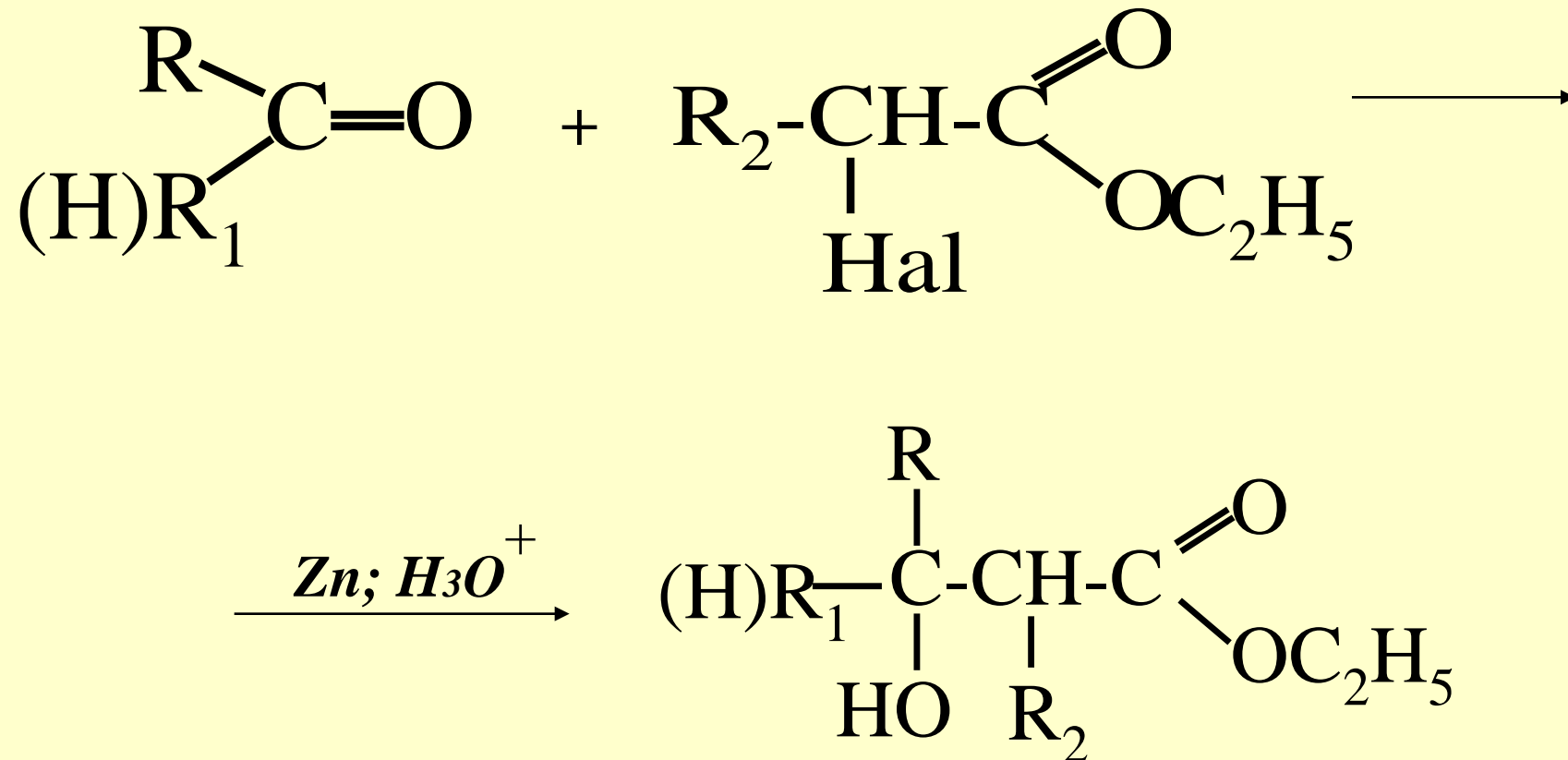
HCl



гликолевая к-та

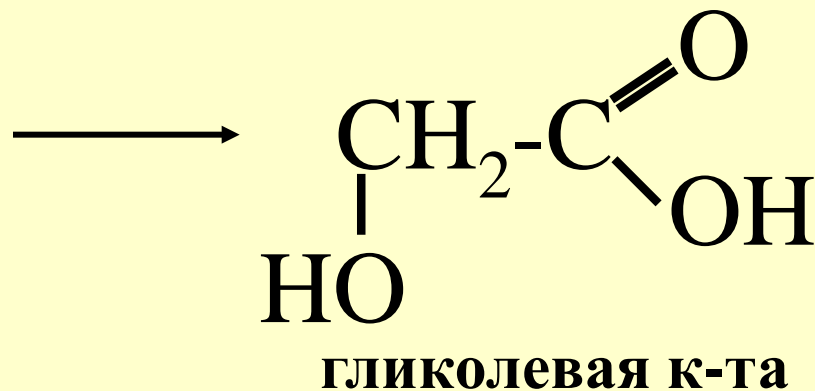
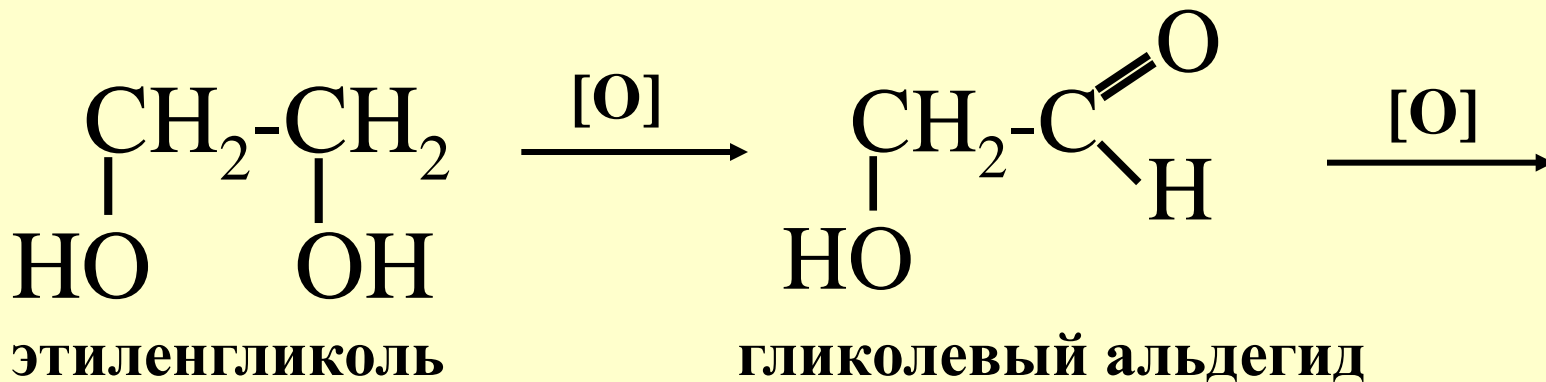
# Способы получения гидроксикислот

*Р-ция Реформатского (получ. β-гидроксикислот)*



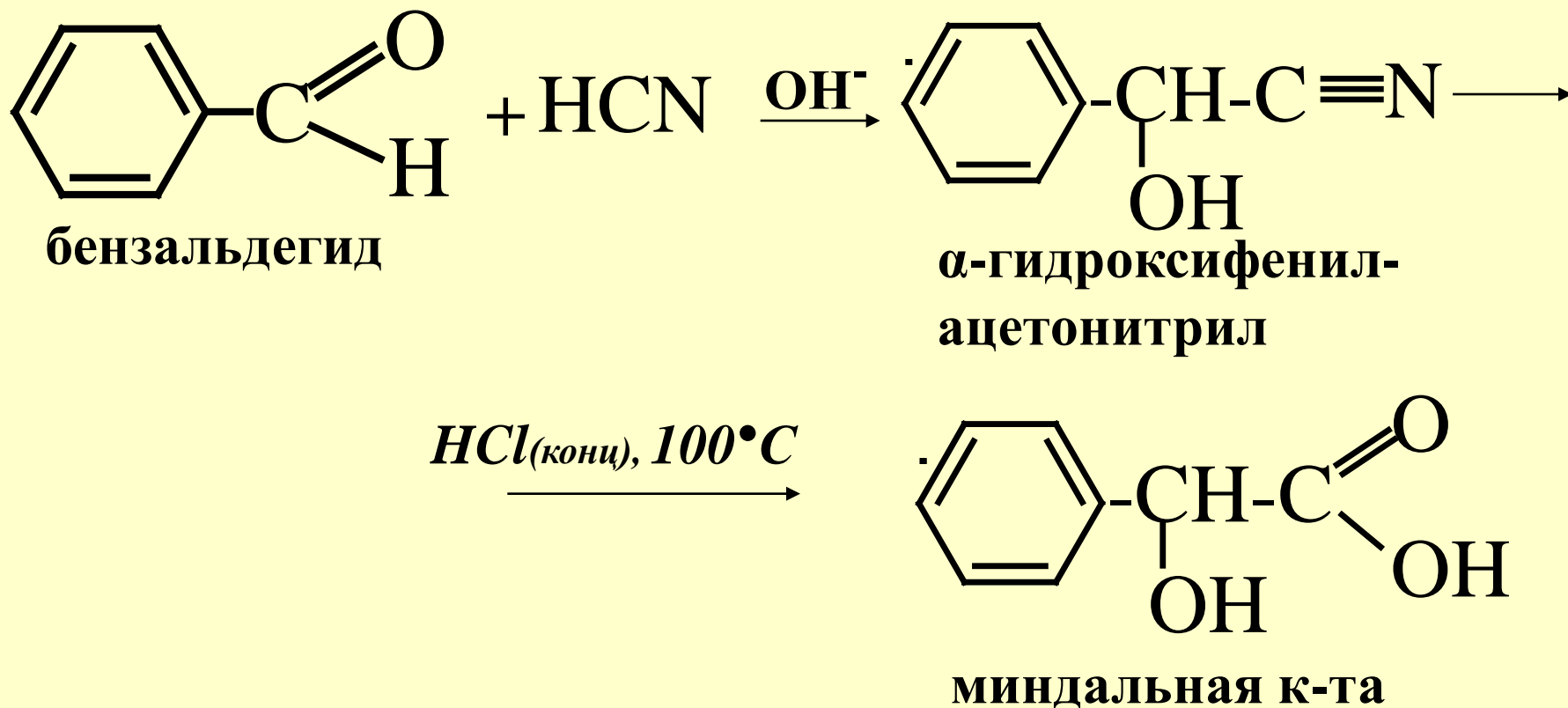
# Способы получения гидроксикислот

## *Неполное окисление гликолей*



# Способы получения гидроксикислот

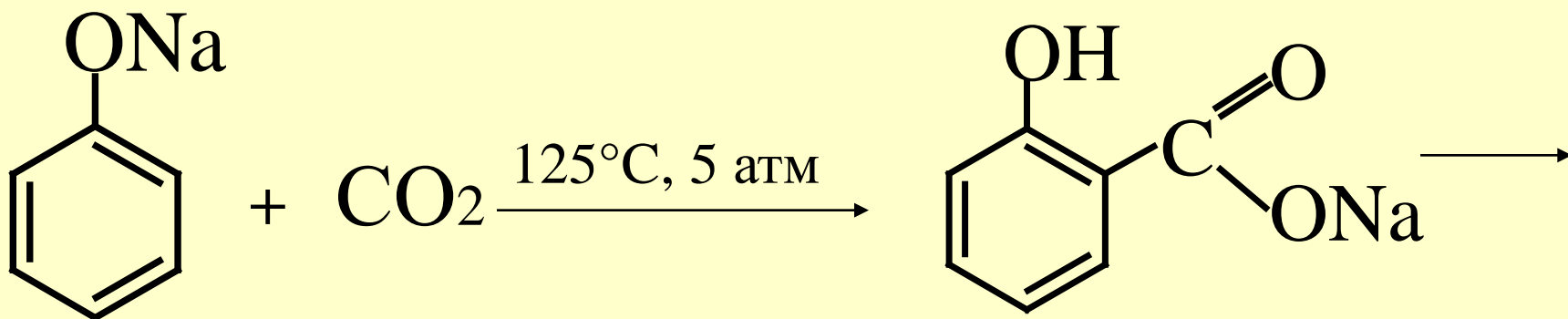
## Цианогидринный способ





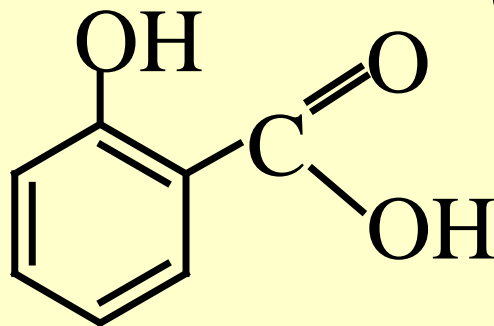
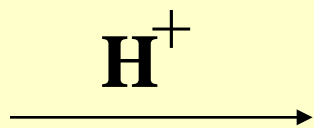
# Способы получения фенолокислот

*Карбоксилирование фенолятов (р-ция Кольбе-Шмитта)*



феноксид натрия

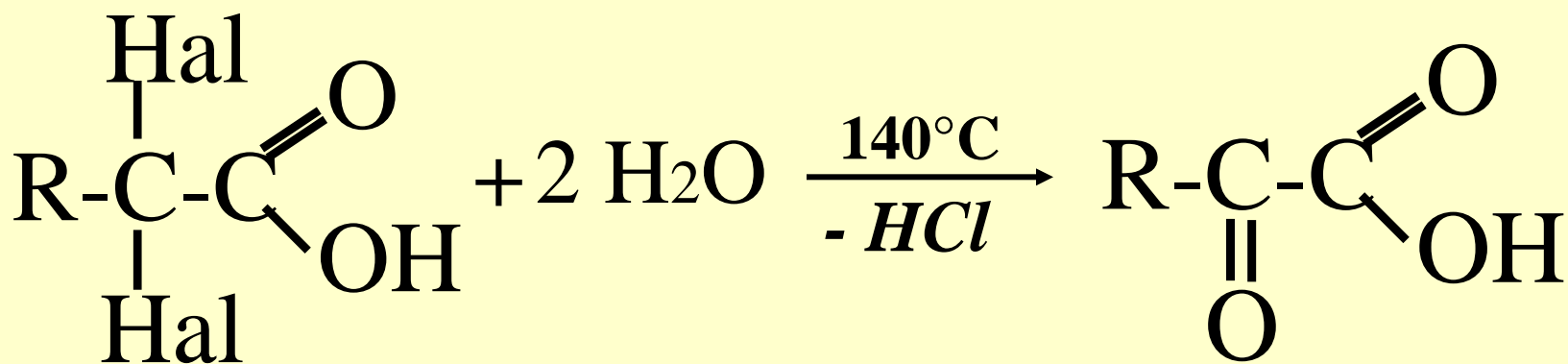
салицилат натрия



салициловая к-та

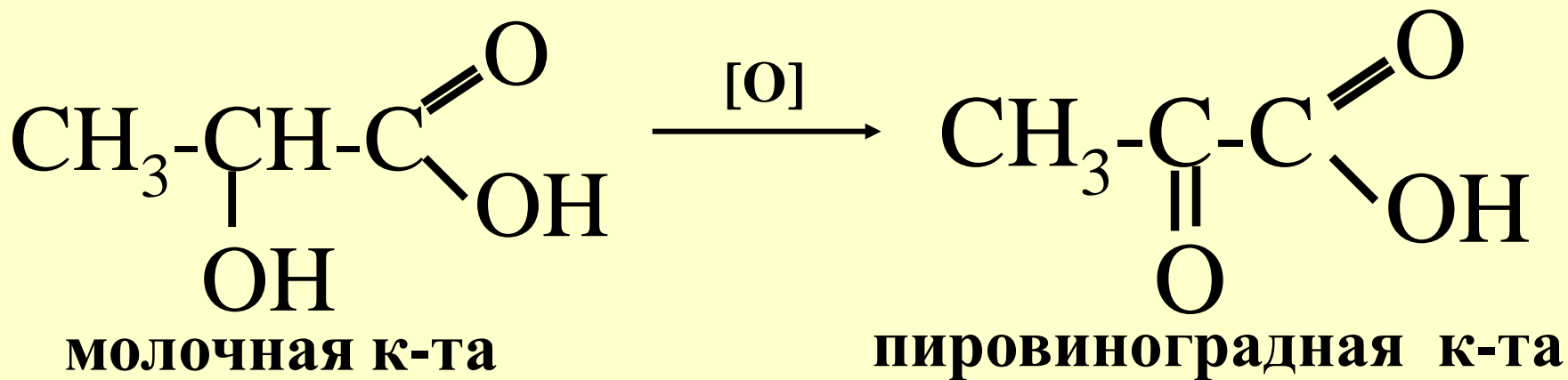
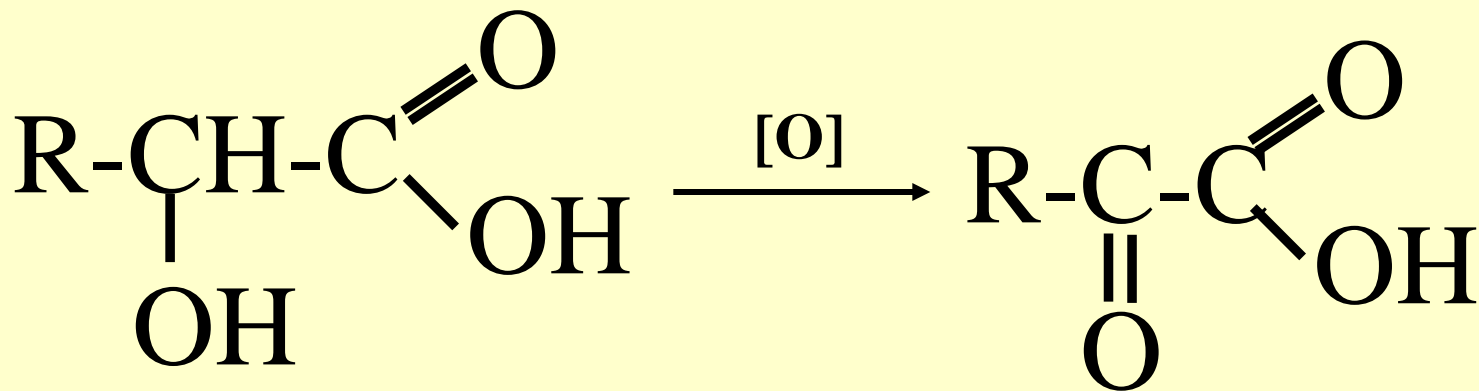
# Способы получения оксокислот

*Гидролиз дигалогенпроизводных*

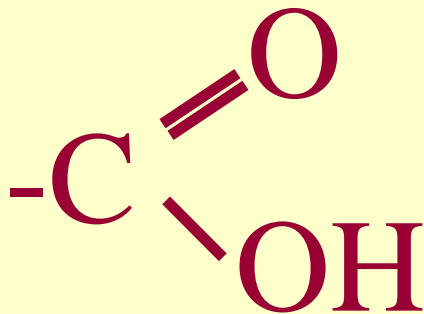


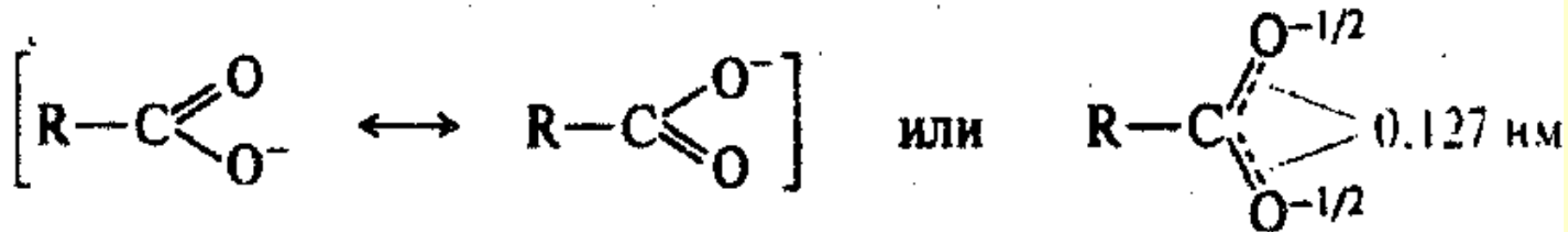
# Способы получения оксокислот

## Окисление гидроксикислот



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

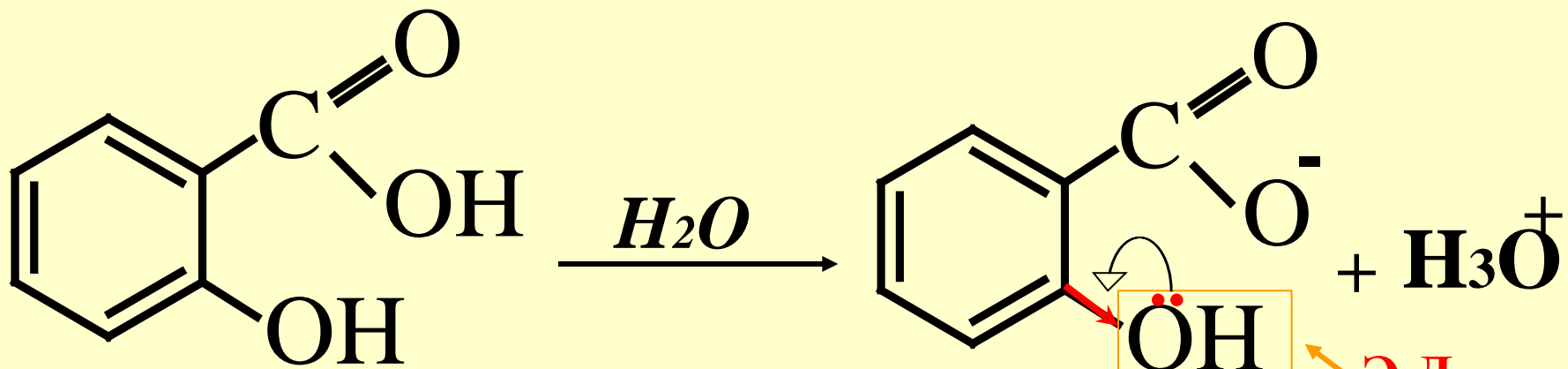




**Электроноакцепторные заместители** оттягивают электронную плотность на себя, способствуя повышению частичного положительного заряда на атоме углерода, и усиливают кислотные свойства карбоновых кислот.

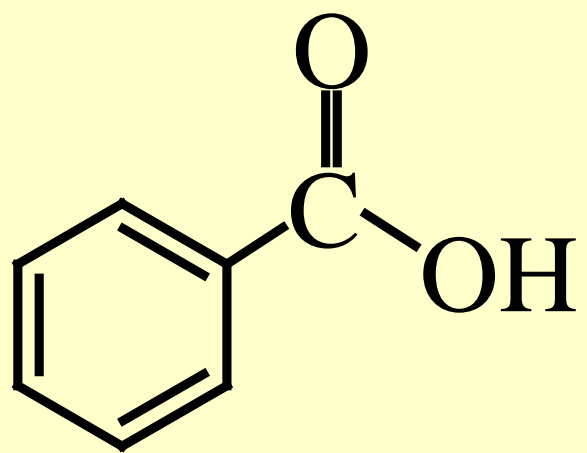
**Электронодонорные заместители** – ослабляют кислотные свойства карбоновых кислот, т.к. снижают заряд на карбоксильном атоме углерода.



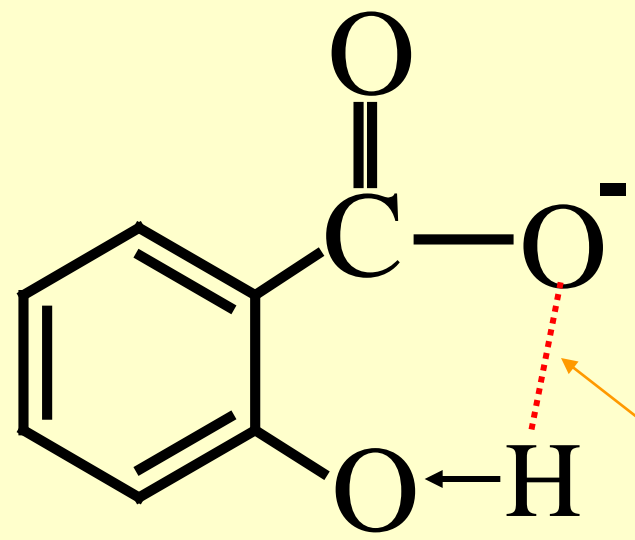


**pKa=2,98**

**-I<sub>OH</sub> < +M<sub>OH</sub>**

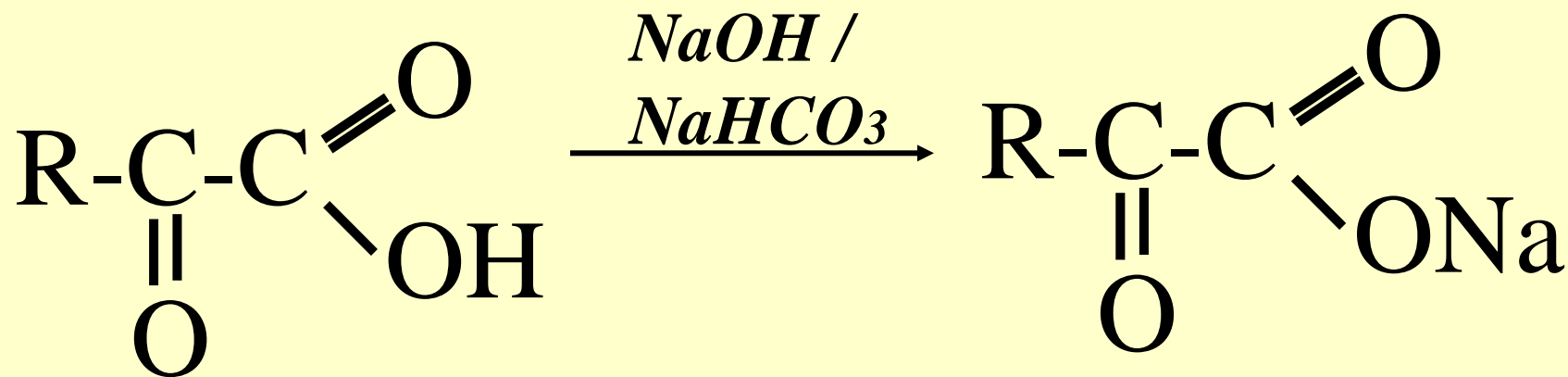
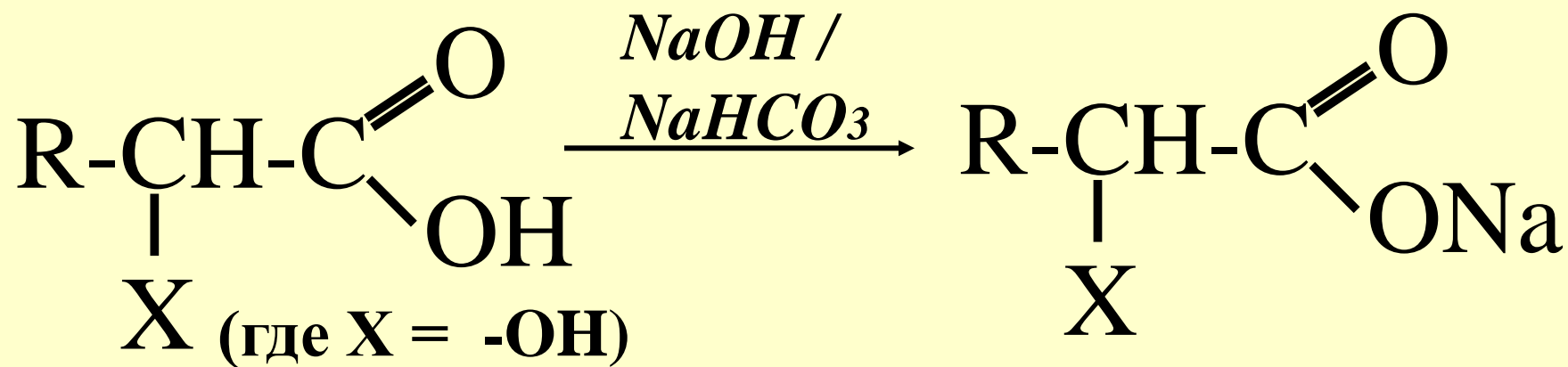


**pKa=4,19**

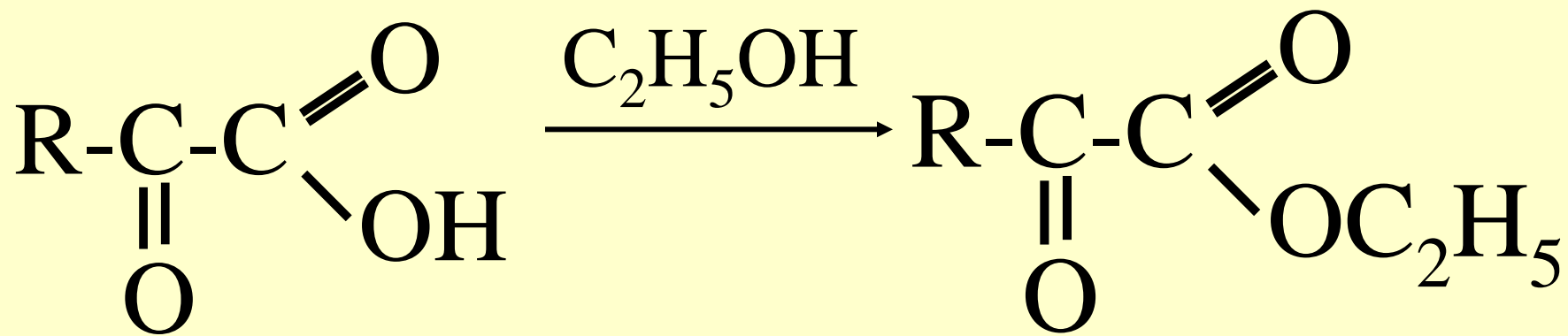
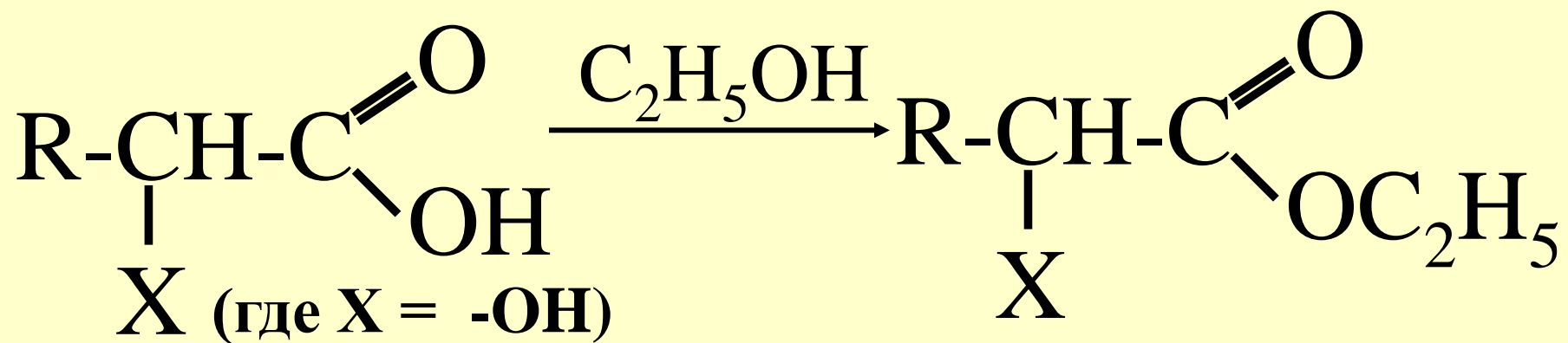


*внутримолекулярная  
водородная связь*

## ***Кислотные свойства***

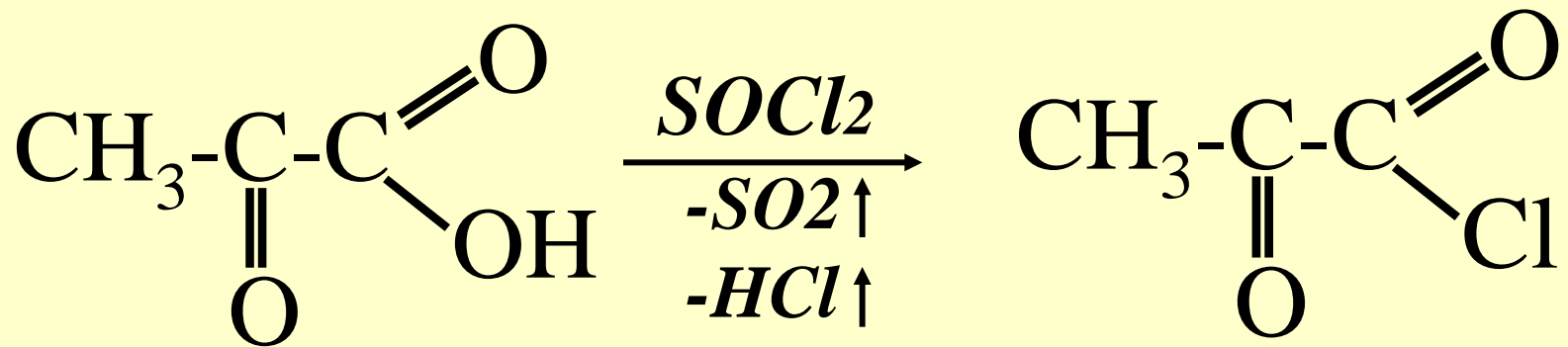


# Получение сложных эфиров

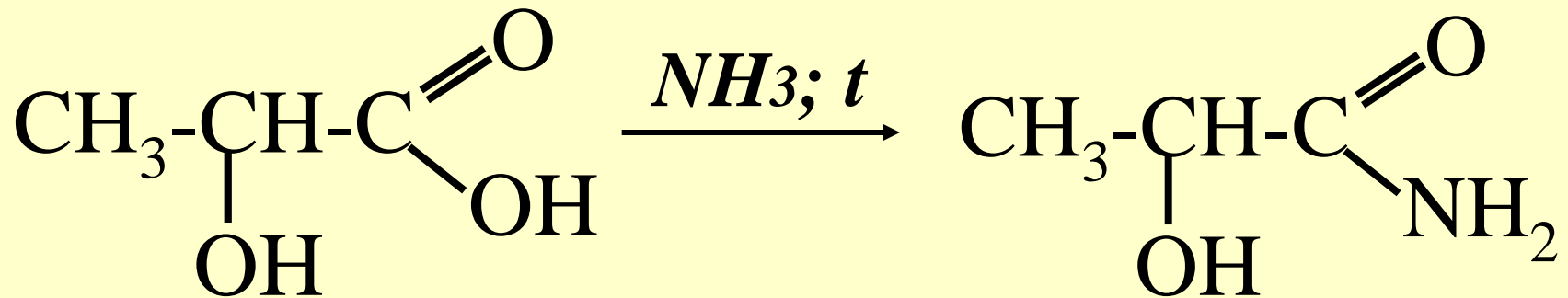




## Получение хлорангидридов

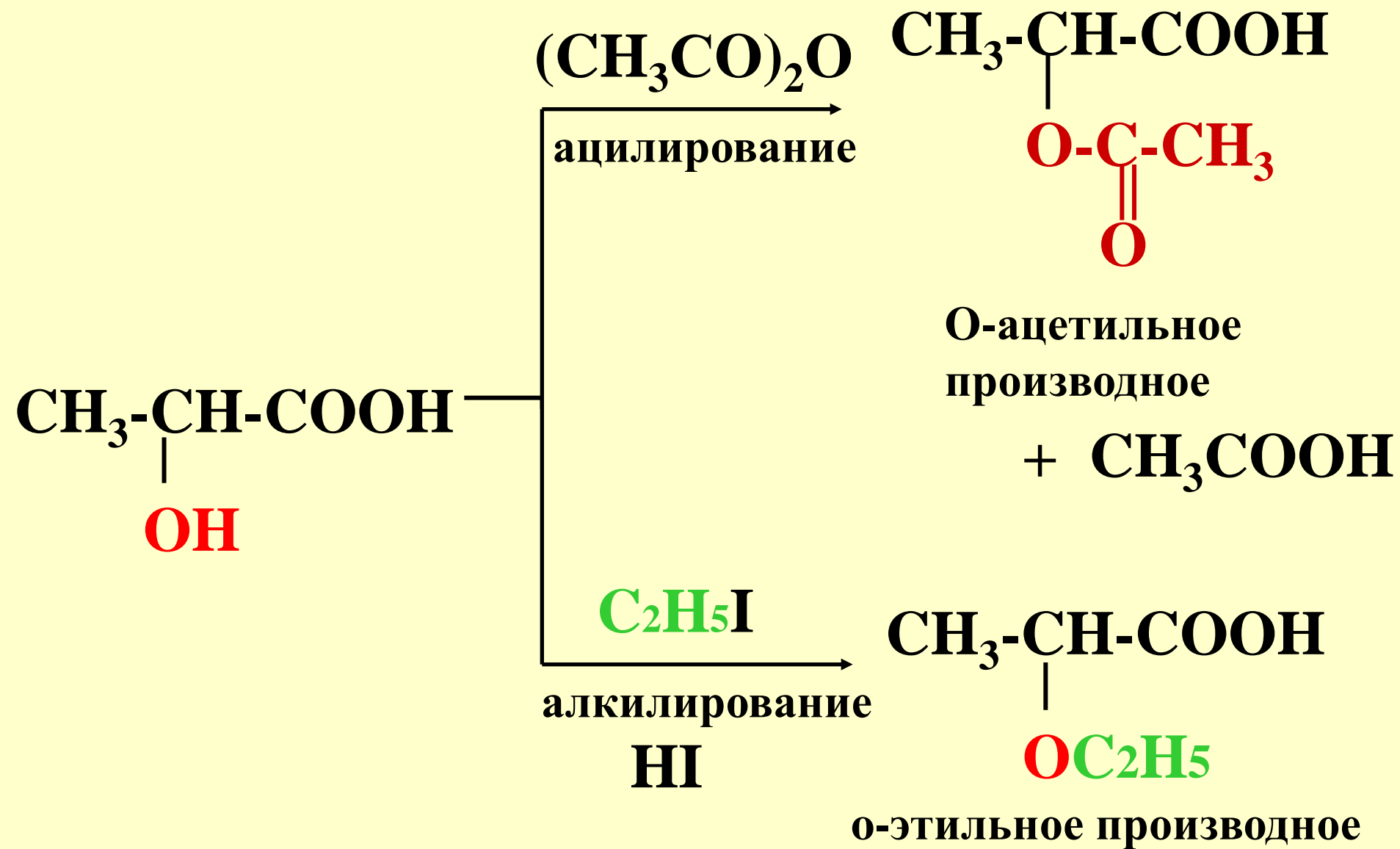


## Получение амидов



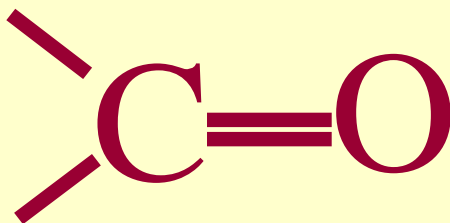
***Химические свойства  
обусловленные наличием  
гидроксильной группой***

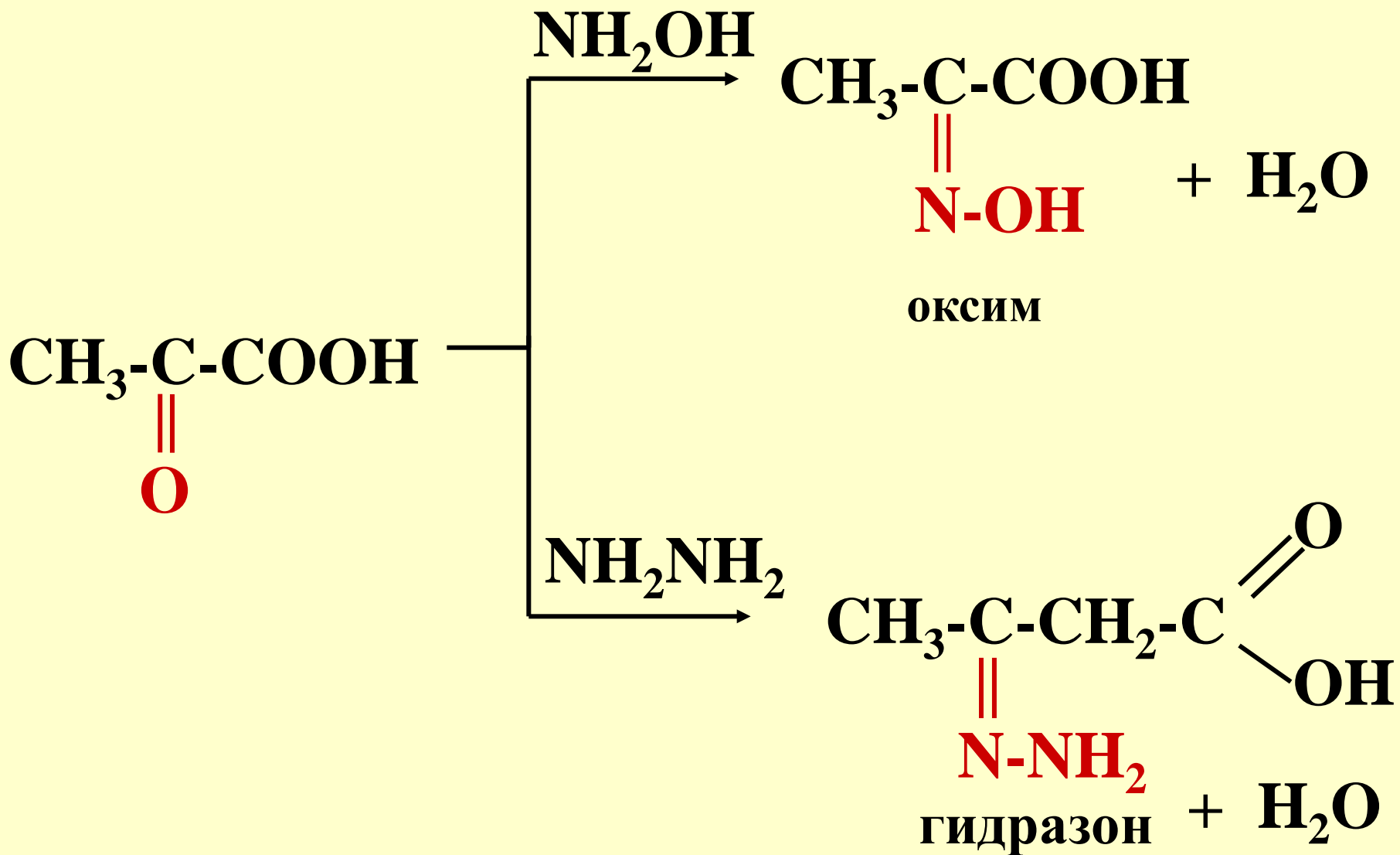
**-ОН**

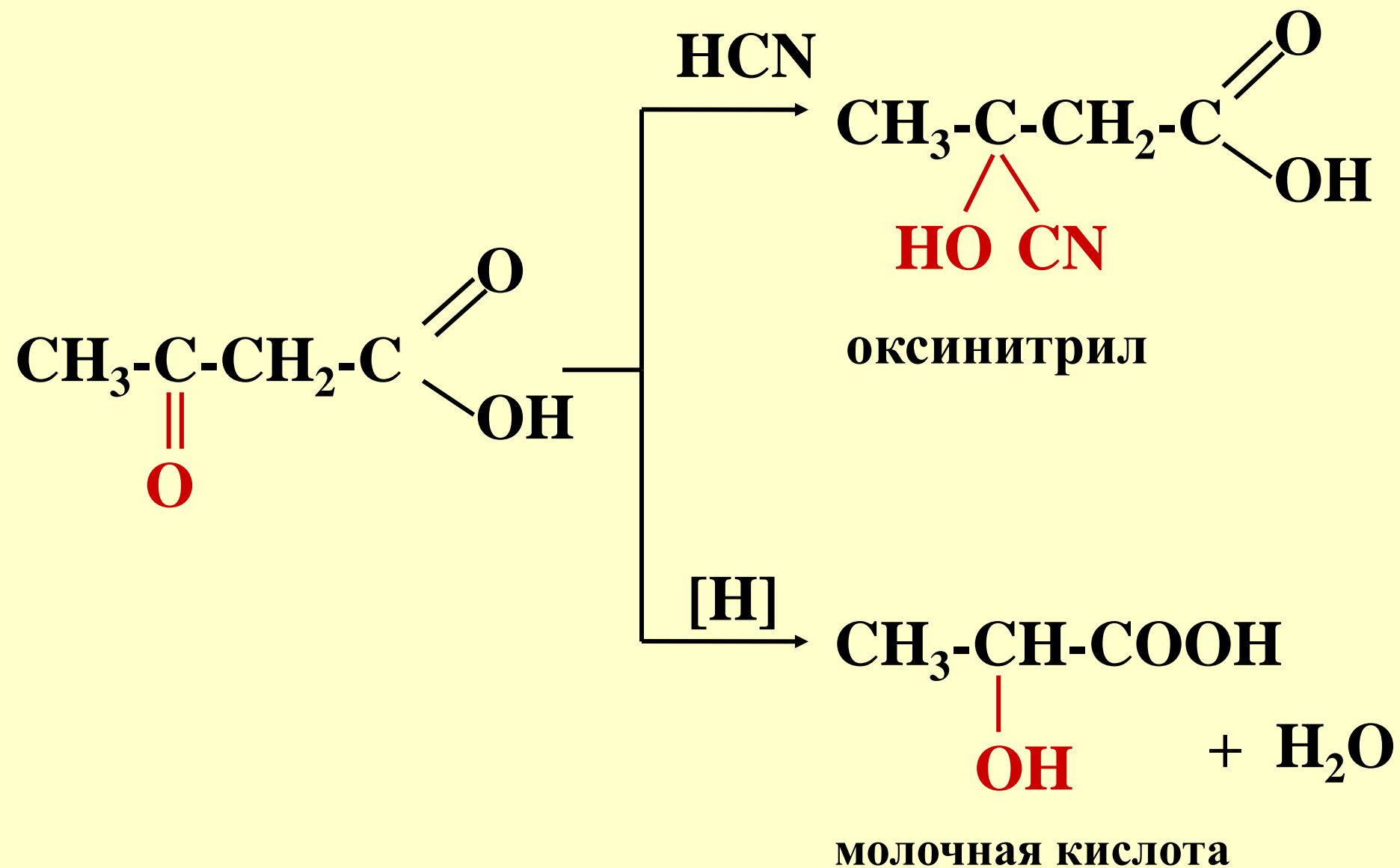




***Химические свойства  
обусловленные наличием  
карбонильной группой***



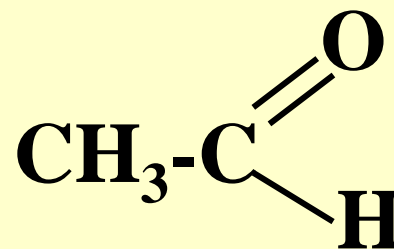
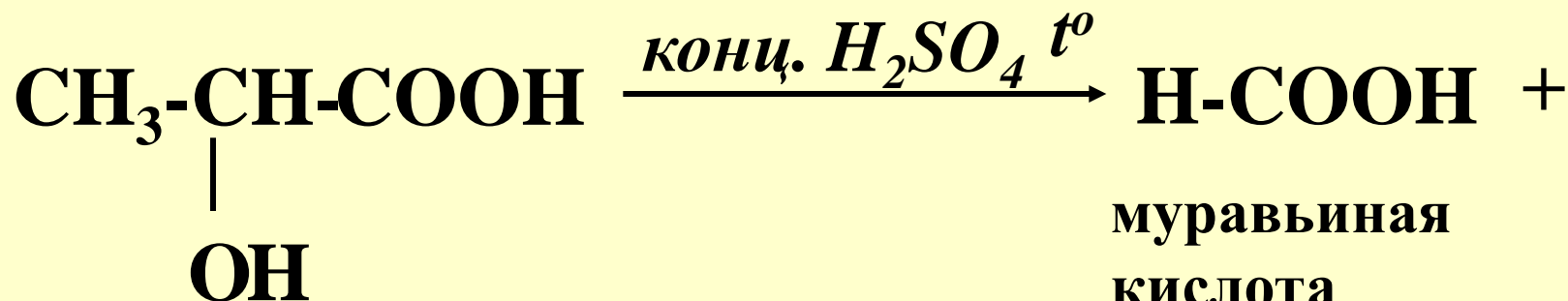




# ***Специфические свойства***

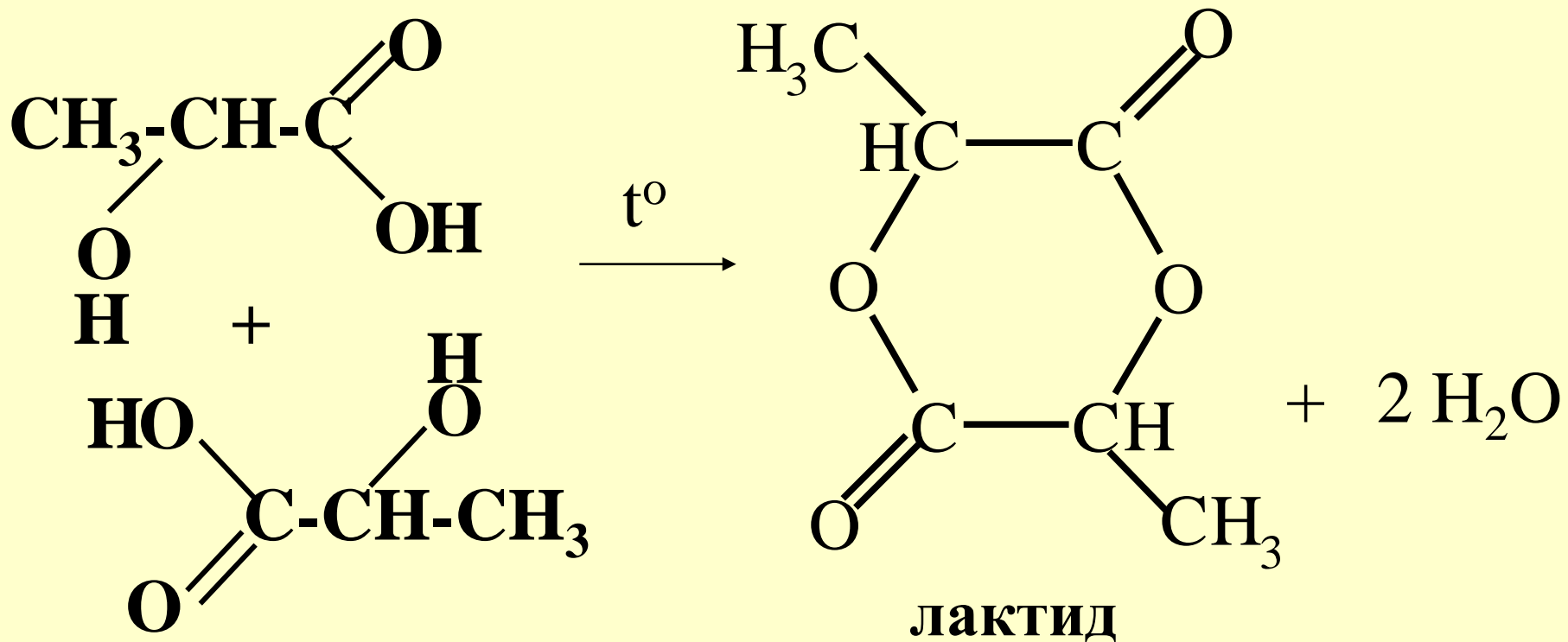


# Специфические свойства $\alpha$ -оксикислот

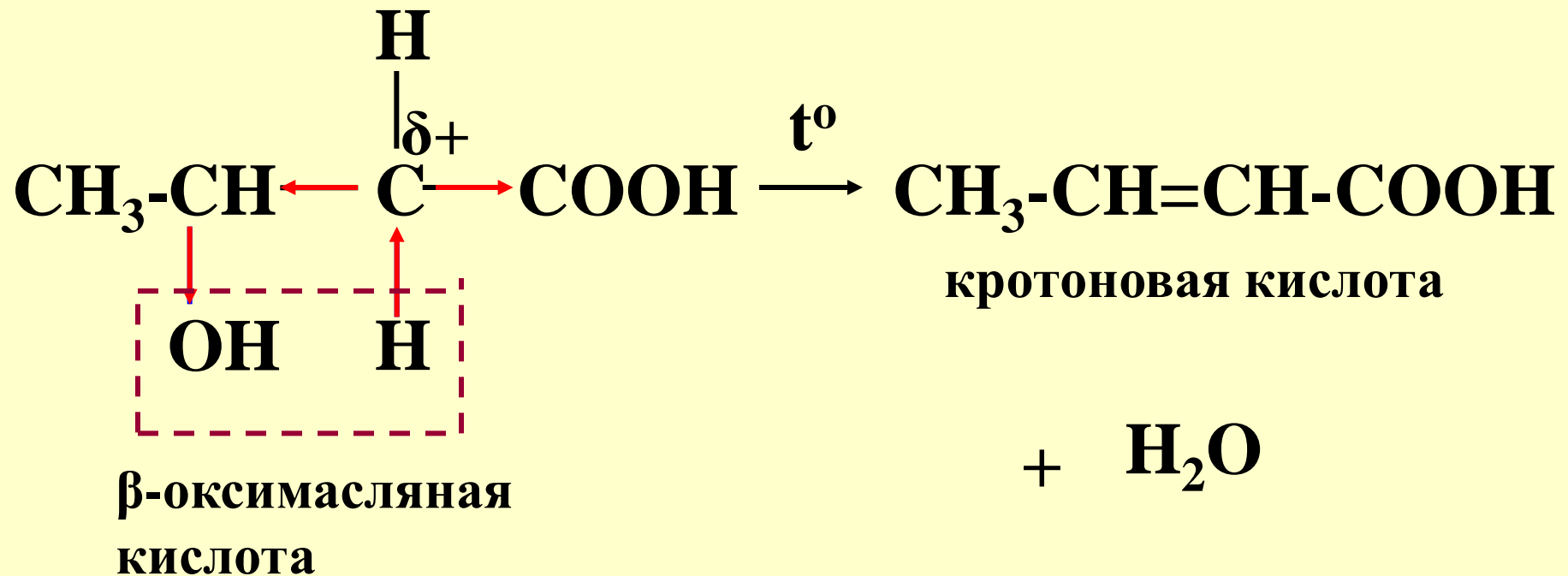


уксусный  
альдегид

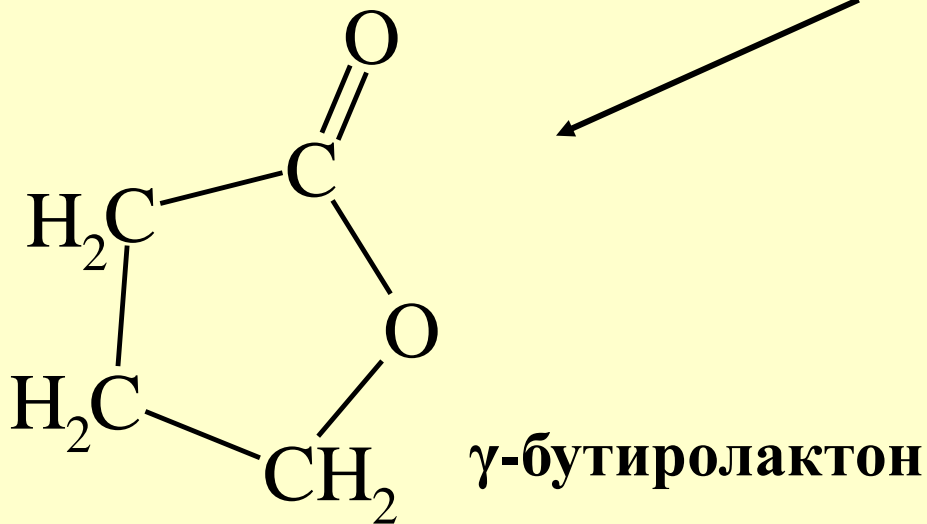
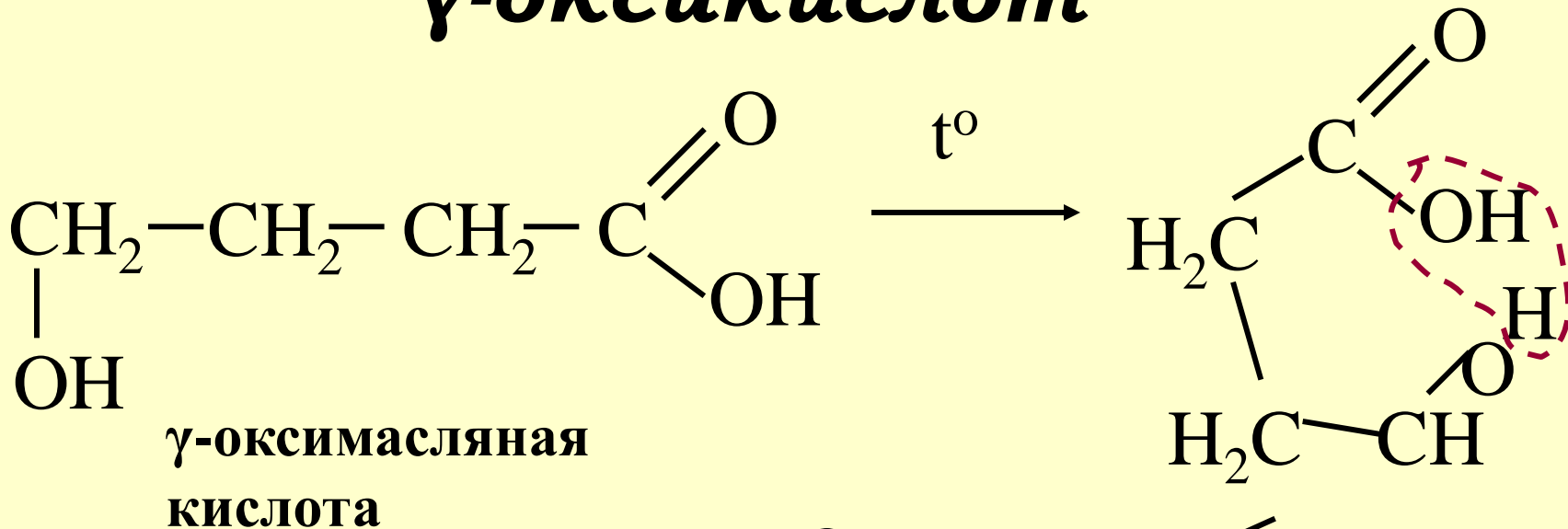
# Специфические свойства *α*-оксикислот



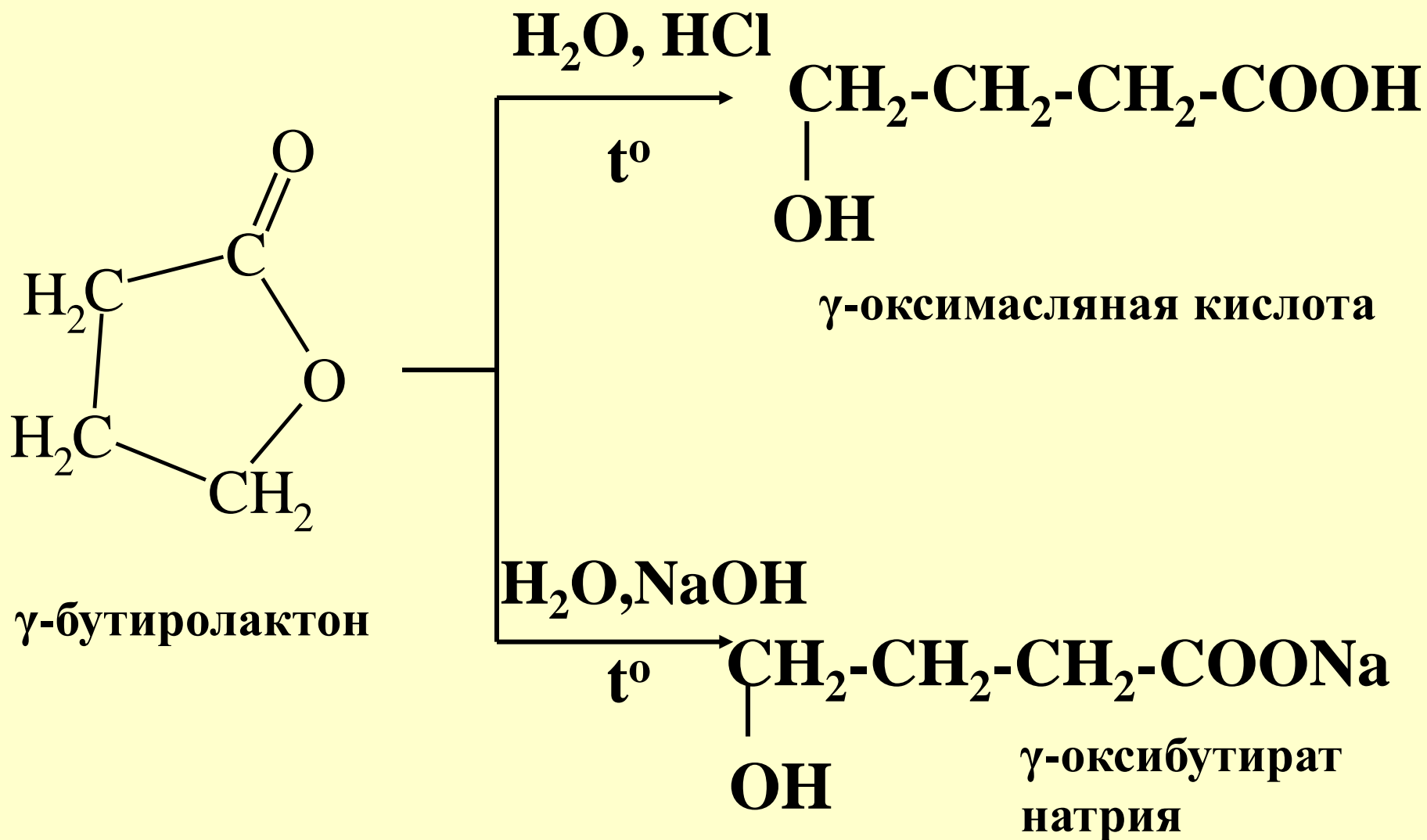
# Специфические свойства $\beta$ -оксикислот



# Специфические свойства $\gamma$ -оксикислот

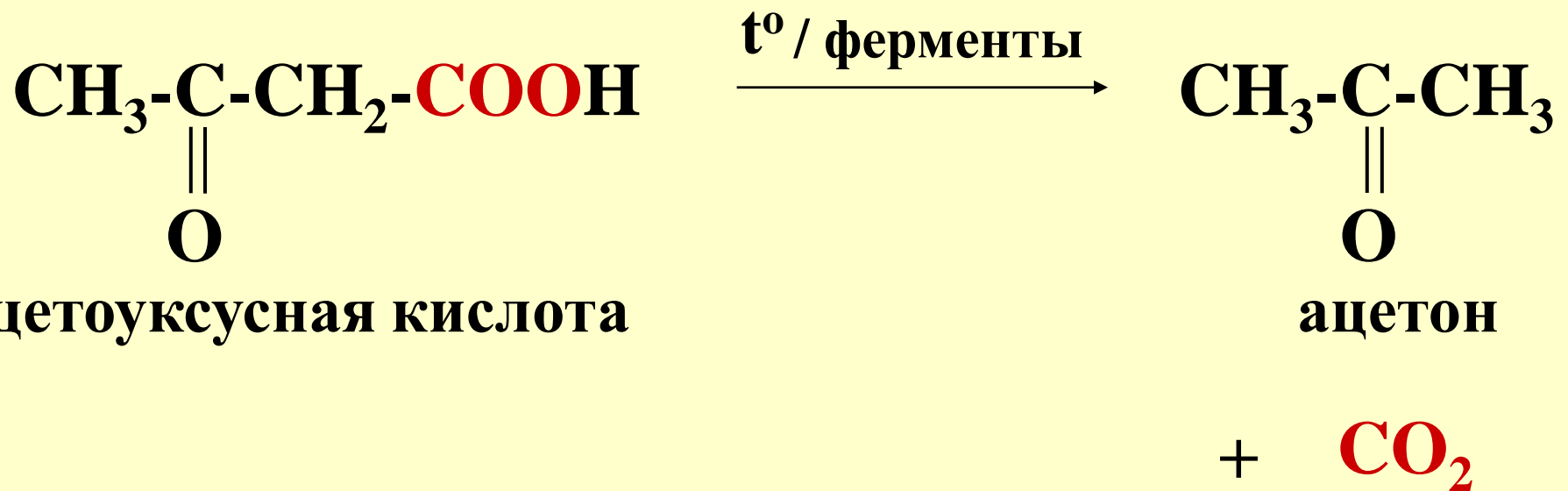


# Гидролиз лактонов



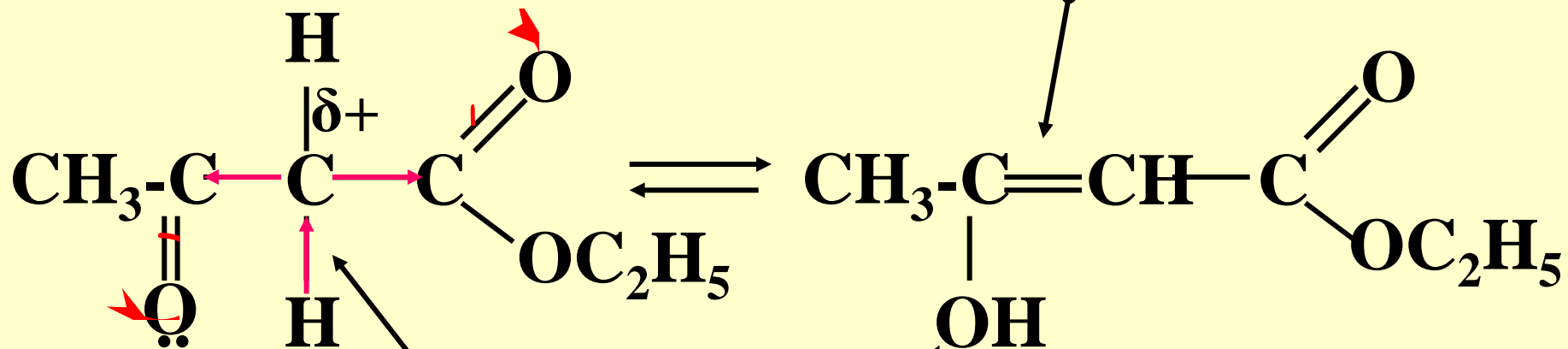
# Специфические свойства $\beta$ -кетокислот

Реакция декарбоксилирования



# Таутомерия ацетоуксусного эфира

*π-основный центр*



*CH-кислотный центр*

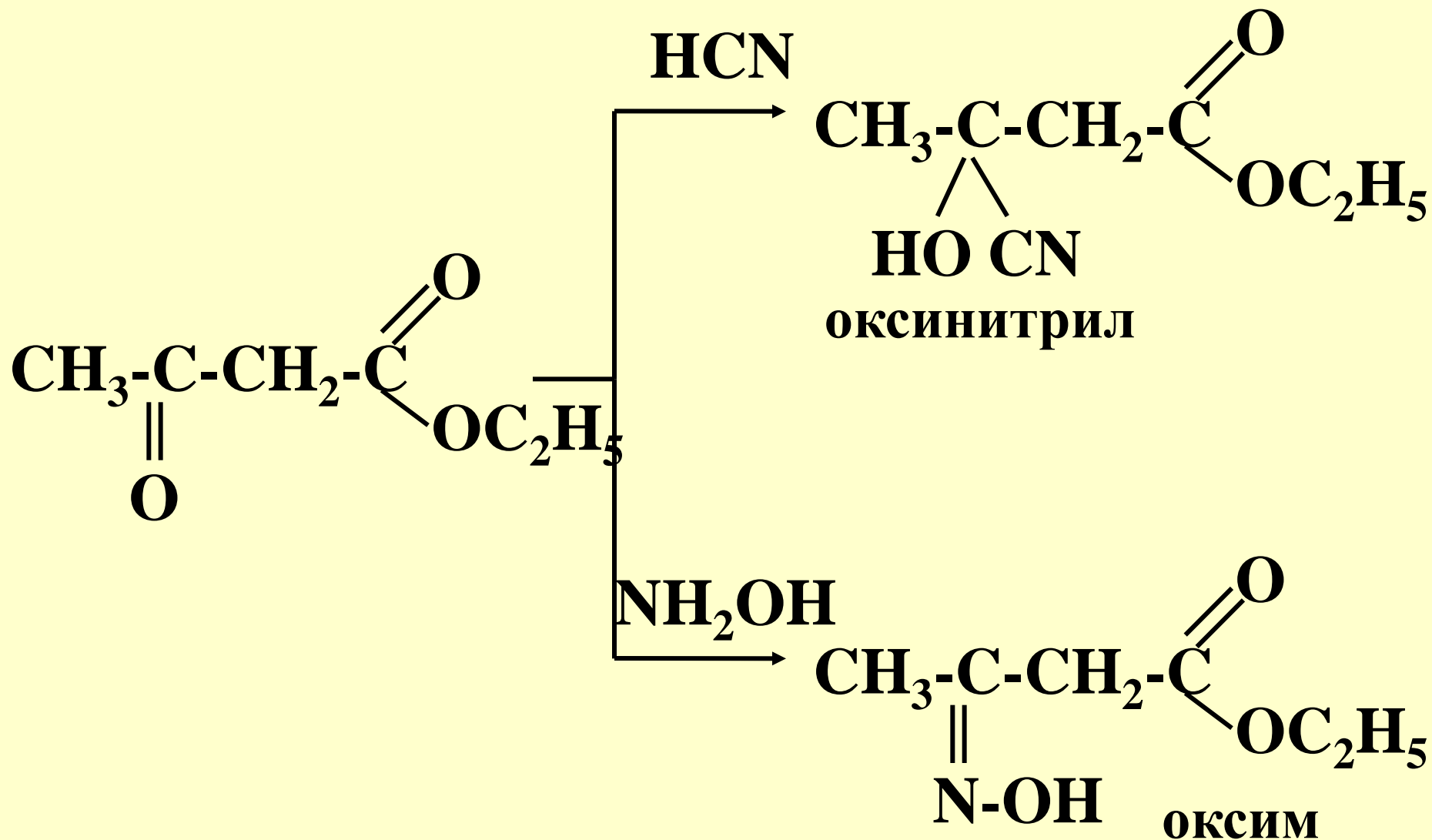
*OH-кислотный центр*

*основный центр*

кето-форма

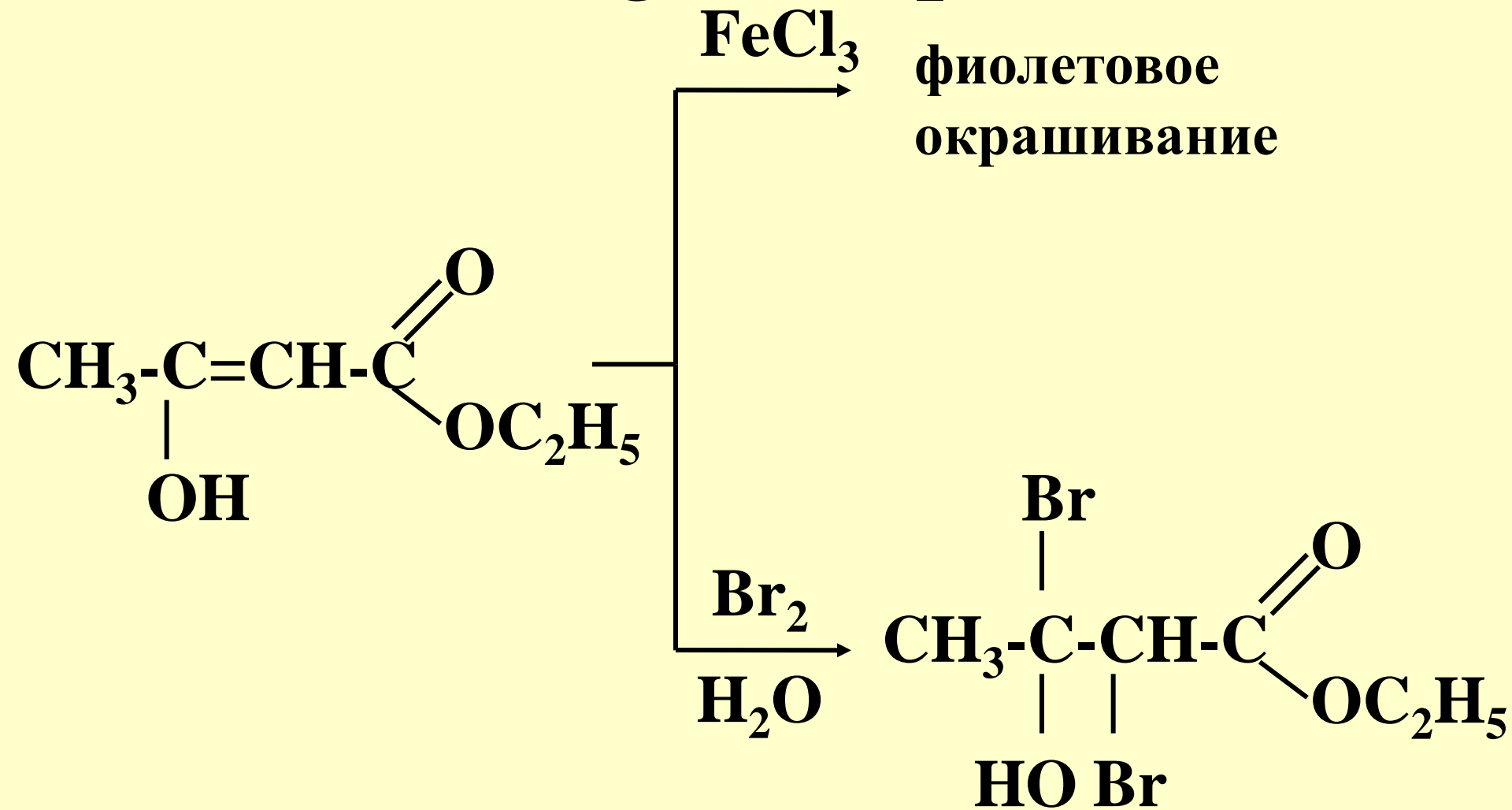
енольная форма

# Свойства кето-таутомера

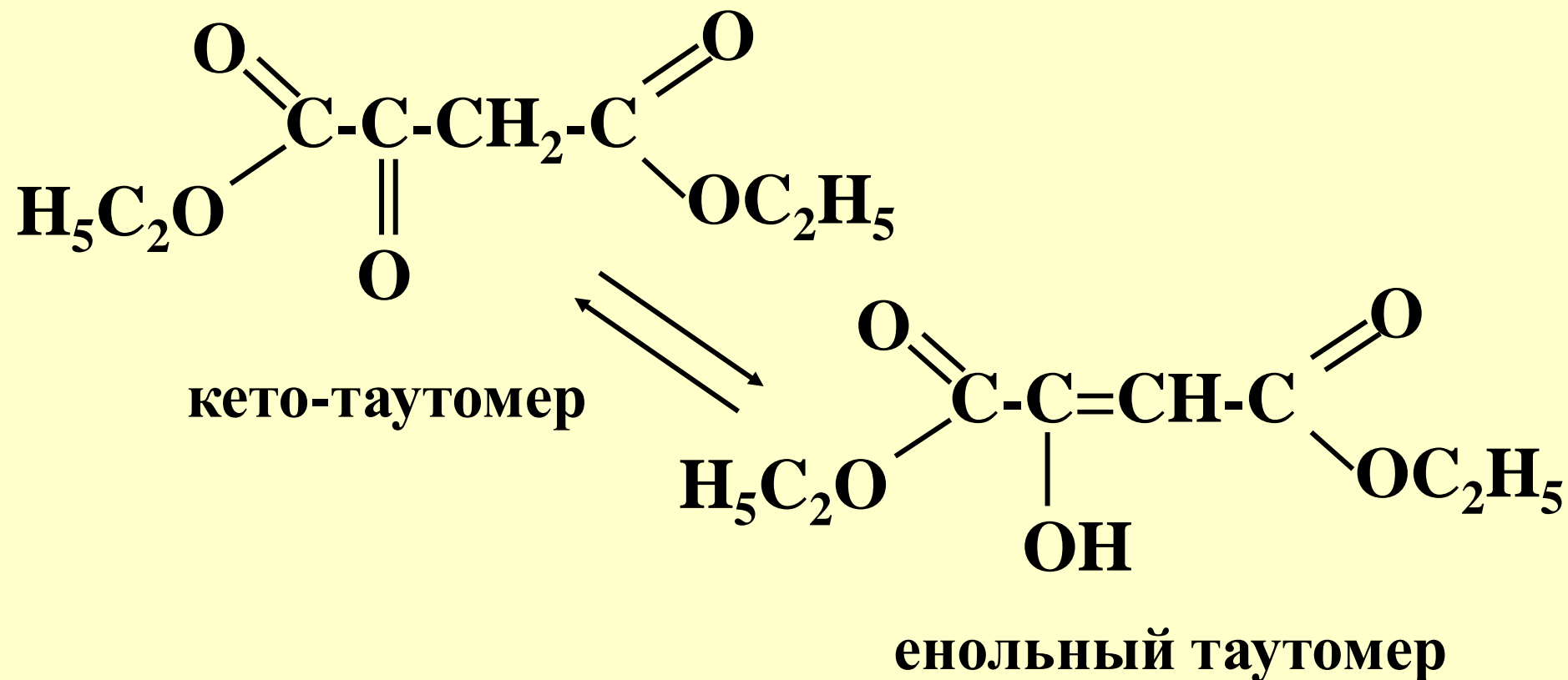




# Свойства енольного таутомера

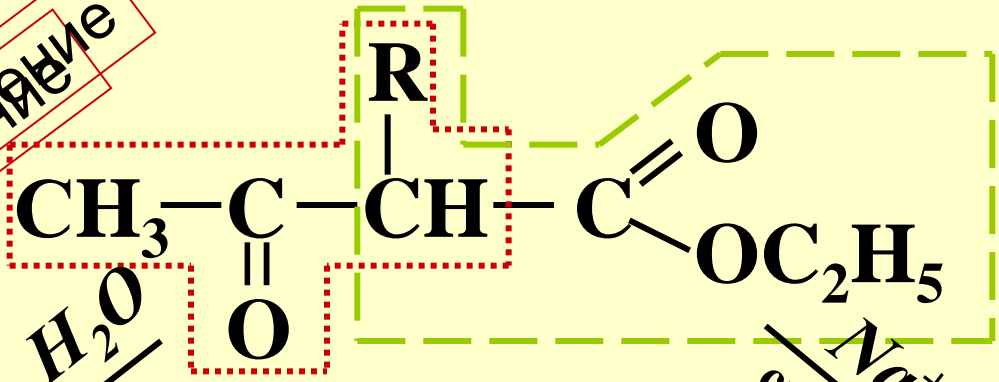


# ***Кето-енольная таутомерия диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты***



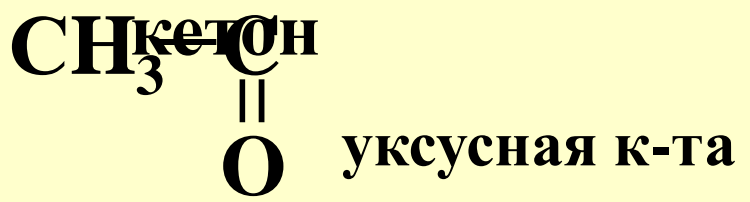
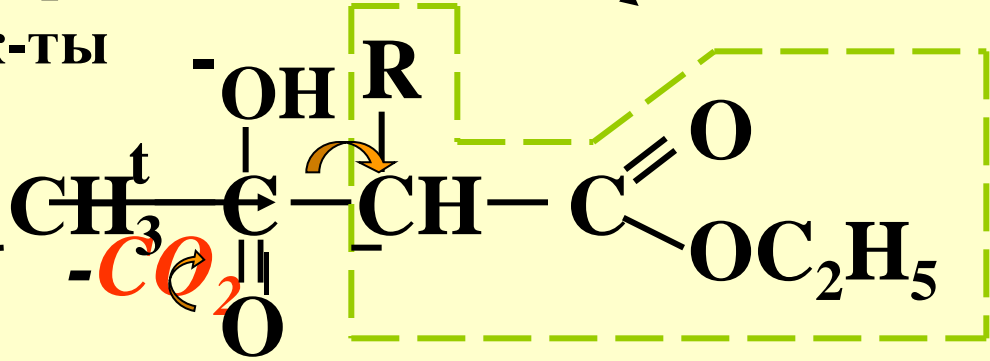
# Кислотное и кетонное расщепление

кетонное расщепление



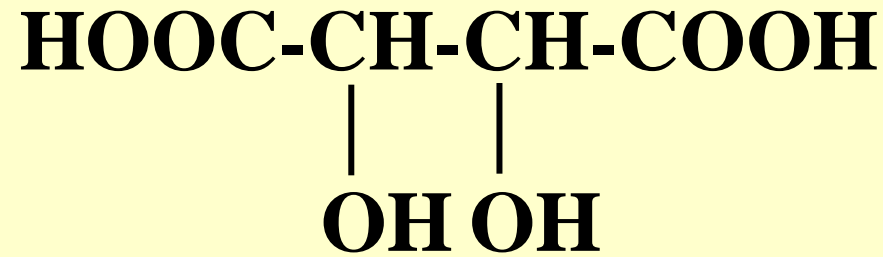
$\xrightarrow{\text{NaOH, H}_2\text{O}}$

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



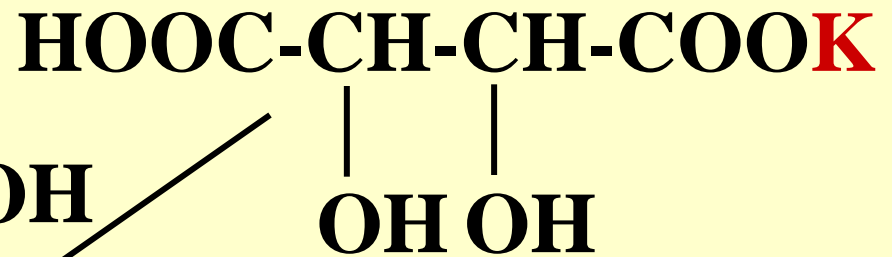
# **Отдельные представители**

# Качественные реакции на винную кислоту



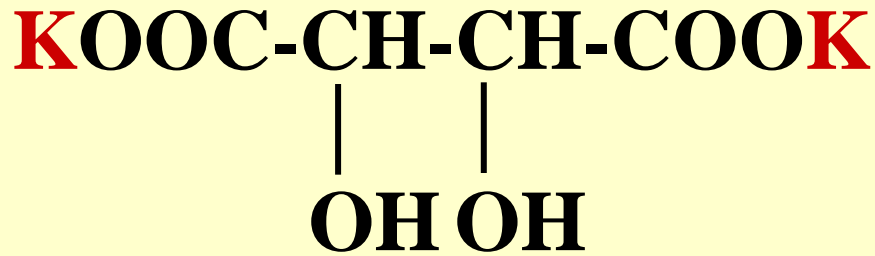
винная кислота

**КОН**



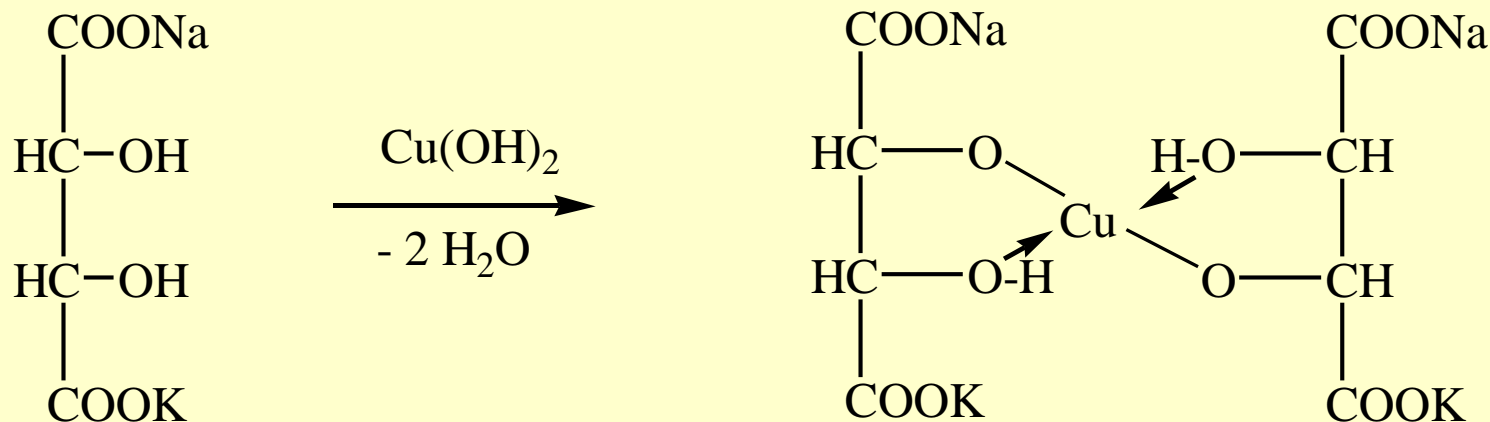
гидротартрат калия

**КОН**



тартрат калия

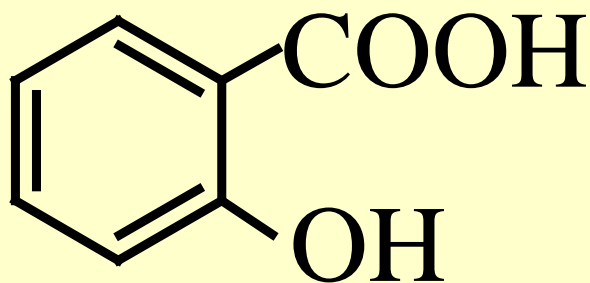
# Качественные реакции на винную кислоту



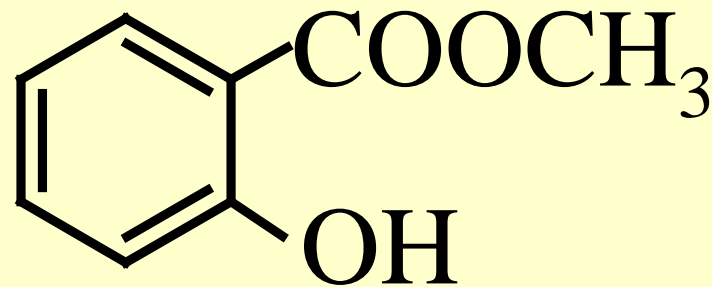
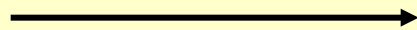
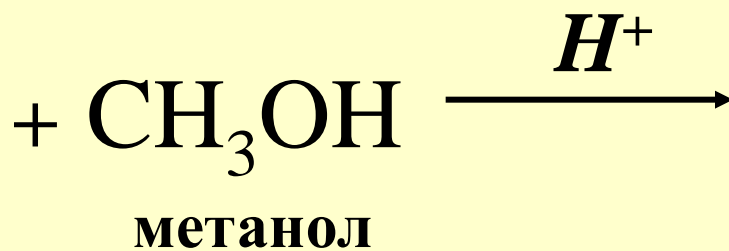
Na, K соль винной кислоты

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

# Производные салициловой кислоты

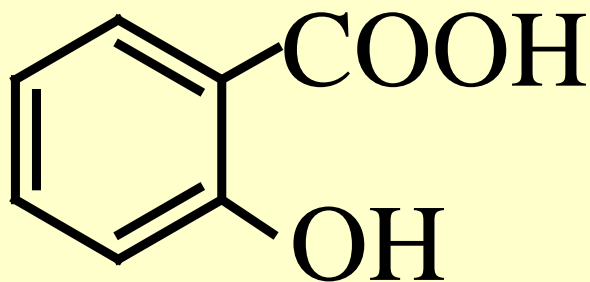


салициловая к-та

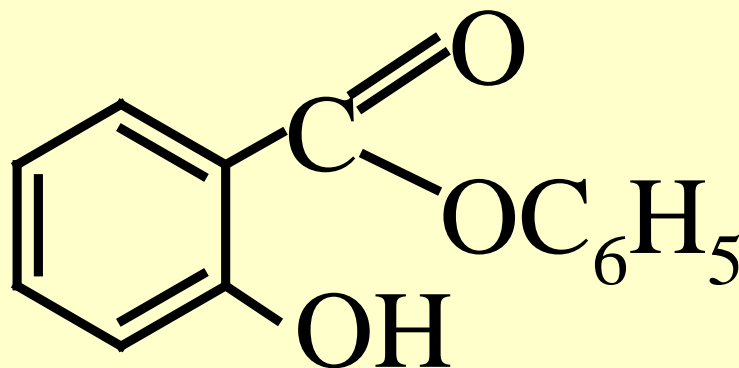
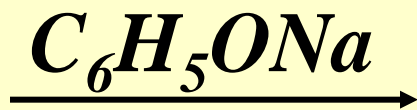
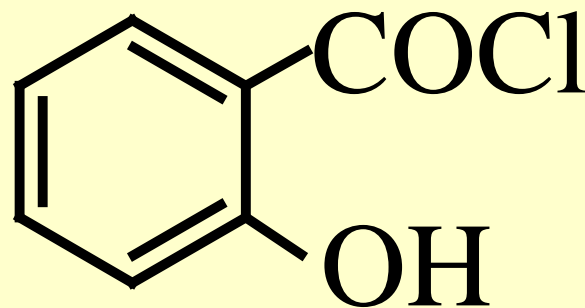
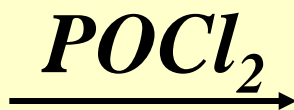


метилсалицилат

# Производные салициловой кислоты



салициловая к-та

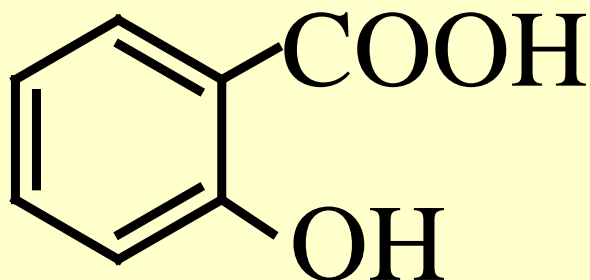


фенилсалицилат

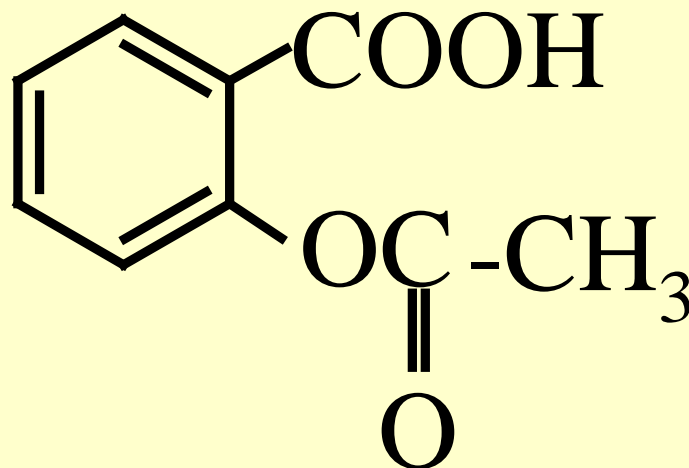
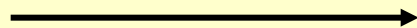
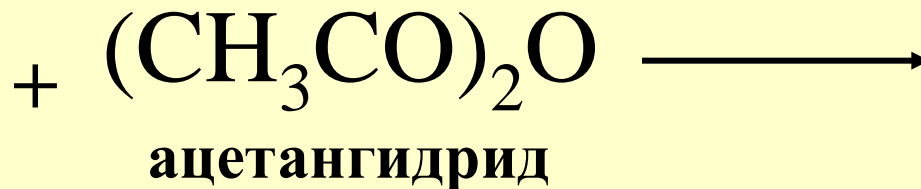
**САЛОЛ**



# Производные салициловой кислоты



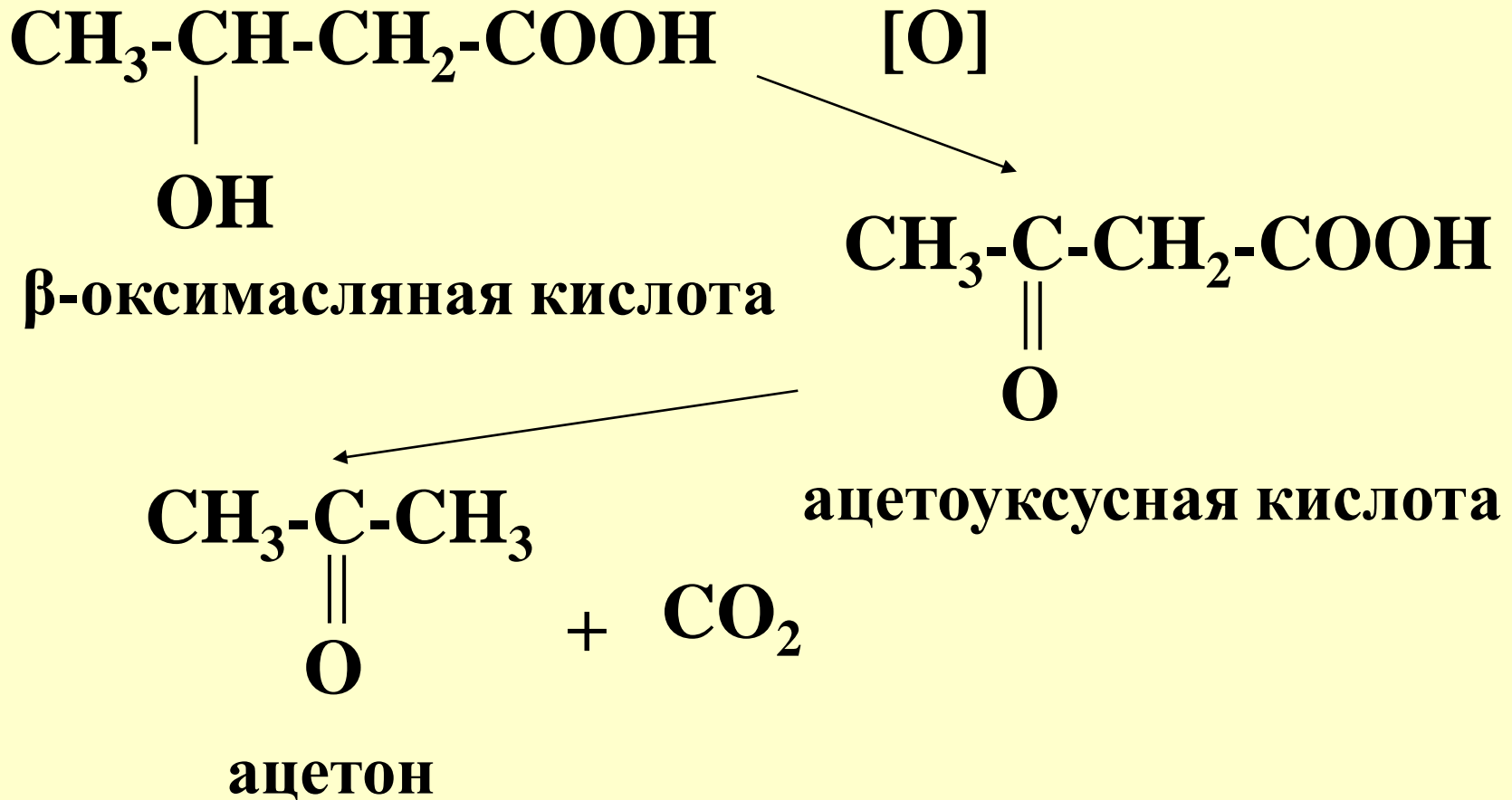
салициловая к-та



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**.

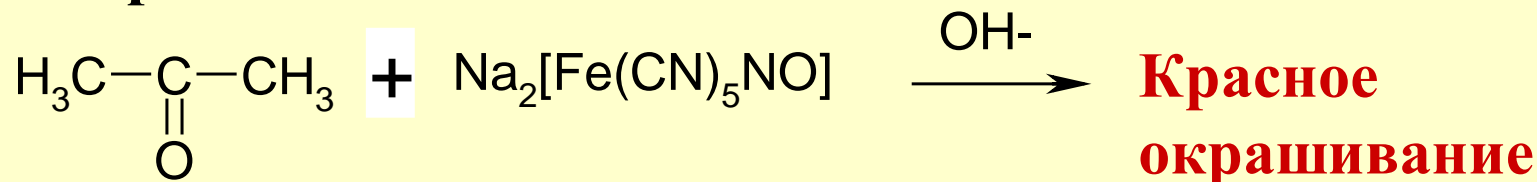
Следствием кетонемии являются метаболический *ацидоз*, или кетоацидоз, и ацетоновое отравление (ацетон растворяет структурные липиды клеток), при которых нарушается транспорт глюкозы через биологические мембраны и резко угнетается деятельность ЦНС.

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

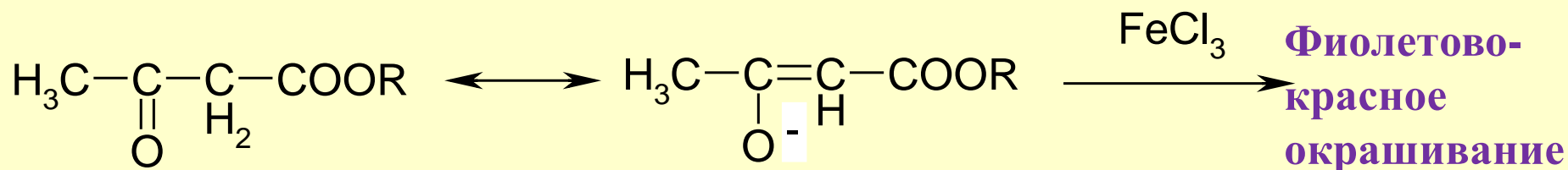
У здорового взрослого человека в сыворотке крови содержится 34,4—430,5 *мкмоль/л* (0,2—2,5 *мг/100 мл*) кетоновых тел (в пересчете на ацетон), в эритроцитах концентрация КТ меньше; с мочой за сутки выделяется 20—54 *мг* кетоновых тел.

# Пробы на кетоновые тела

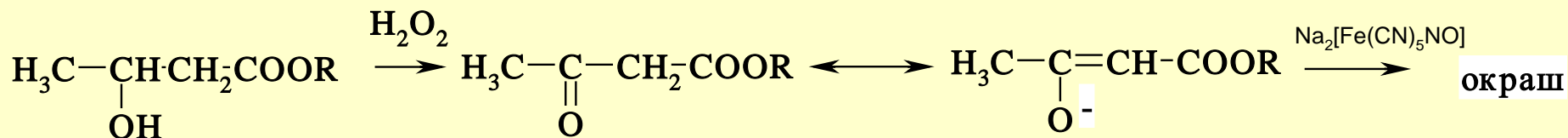
## 1. Проба Легалья

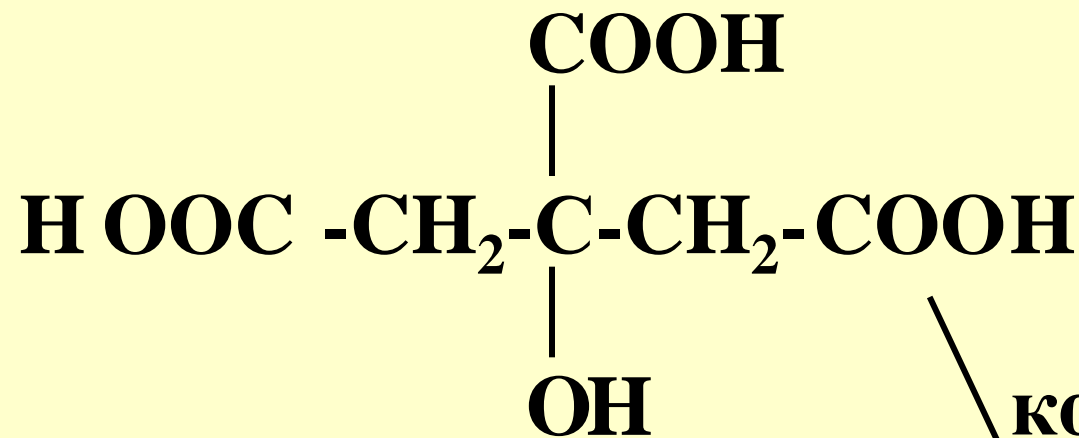


## 2. Проба Герхардта



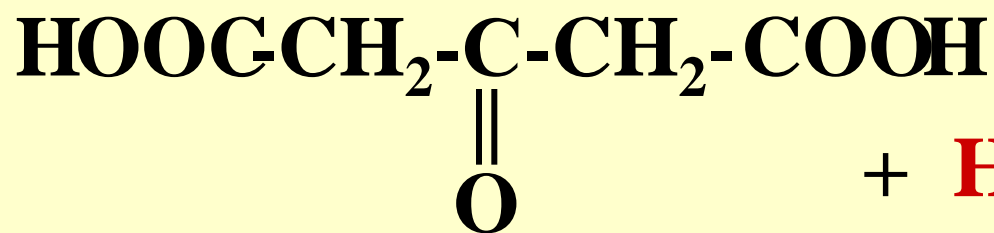
## 3. Проба Гардта





лимонная кислота

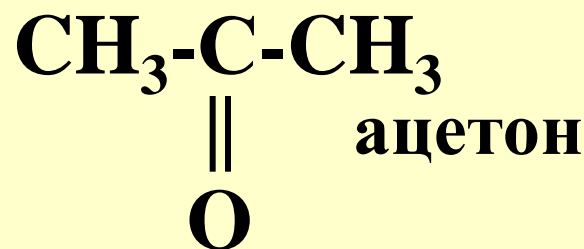
конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t^\circ$



ацетондикарбоновая  
кислота

+  $\text{H-COOH}$

$t^\circ$



ацетон

+  $2 \text{CO}_2$