

№ 13.

*** Поли- и гетерофункциональные соединения, участвующие в процессах жизнедеятельности**

Полифункциональные соединения

Гетерофункциональные соединения

Полиолы: гликоли, глицерины, тетриты, пентиты, гекситы

Полиамины

Поликарбоновые кислоты (дикарбоновые кислоты, трикарбоновые кислоты)

Аминоспирты

Аминокислоты

Оксикислоты

Альдегидокислоты

Кетокислоты

Гетероциклические соединения (азотсодержащие гетероциклы, гетероциклы с разными гетероатомами)

*** Особенности
химического поведения
полифункциональных
соединений**

1. Кислотно-основные свойства полифункциональных соединений

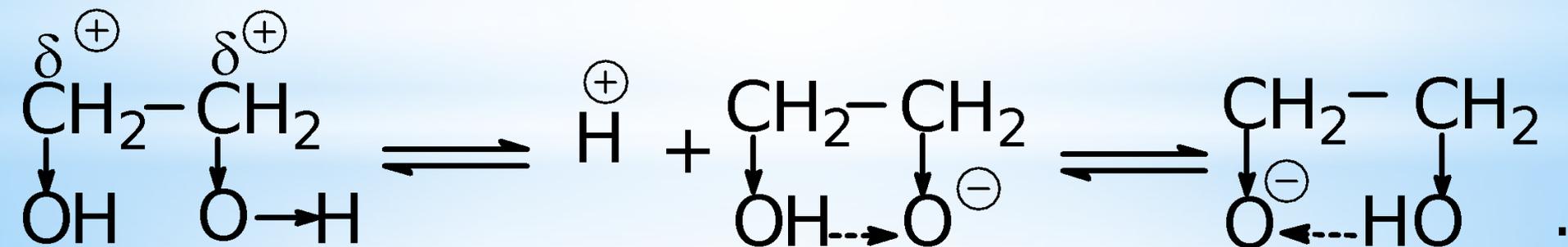


Кислотные свойства спиртов



этанол

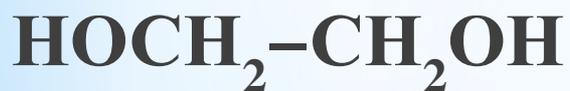
Вицинальные (от лат. vicinus – соседний)
диолы (гликоли) - **ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ**



Антифриз

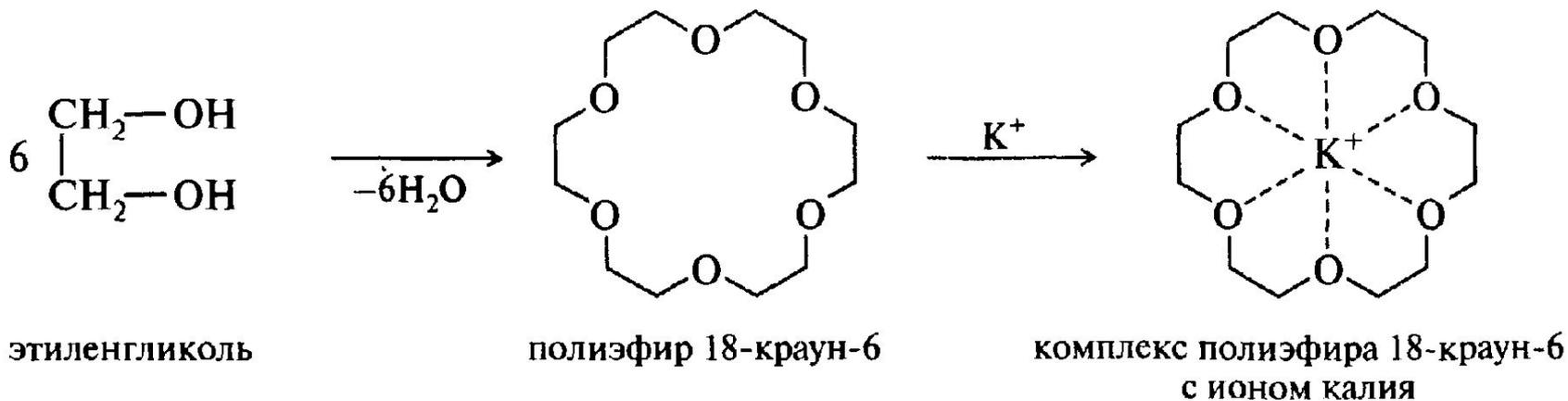
* Кислотность полиолов

Полиолы алифатического ряда pK_a



Кислотность полиолов **растёт** в ряду
спирты < гликоли < глицерины
снизу вверх.

* Макрогетероциклические полиэферы – краун-эферы

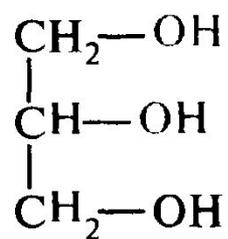


содержат в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырёх – гетероатомы, которые связаны между собой этиленовыми мостиками.

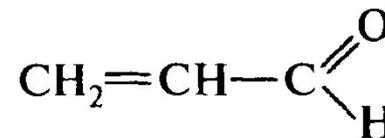
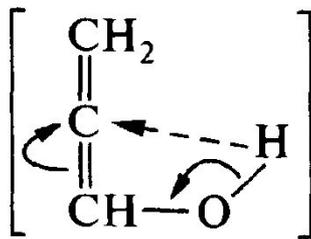
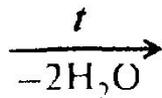
образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами металлов, перспективные комплексообразователи, ловушки катионов, облегчают транспорт ионов через клеточные мембраны

* Глицерин

как компонент мазей для смягчения кожи

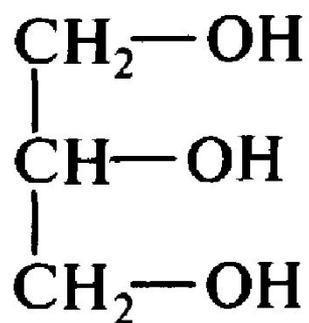


глицерин

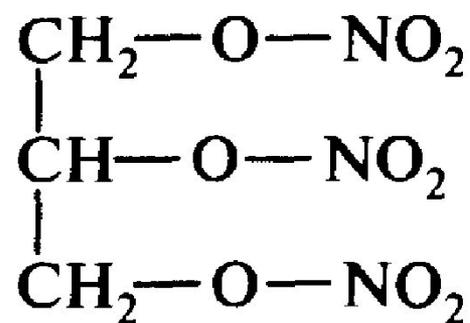
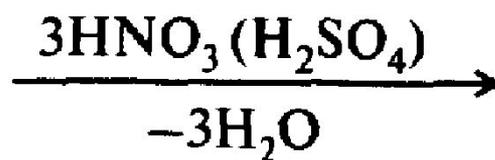


акролеин

слезоточивое действие



глицерин

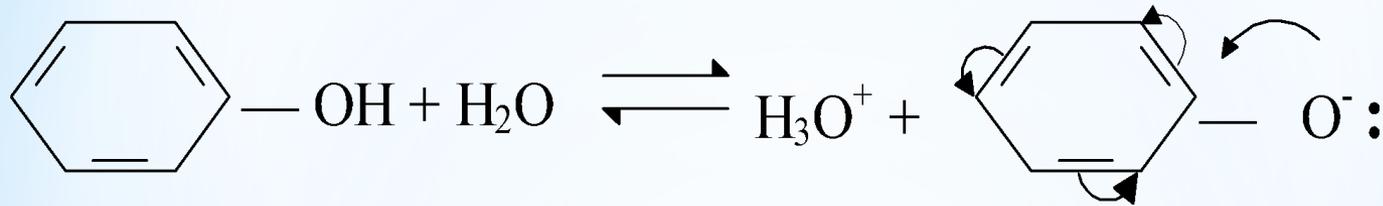


тринитрат глицерина

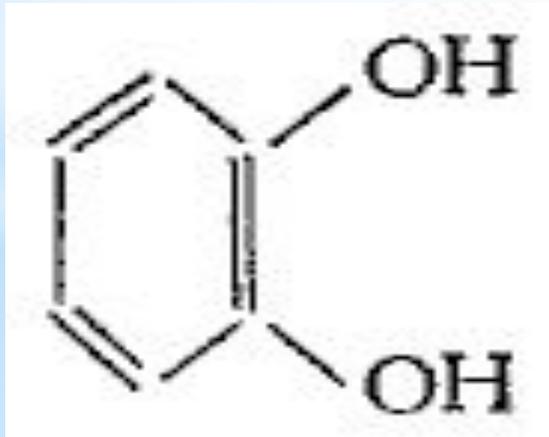
1% в этаноле -
сосудорасширяющее
средство

Кислотные свойства фенолов

уменьшаются по мере увеличения числа
гидроксильных групп.

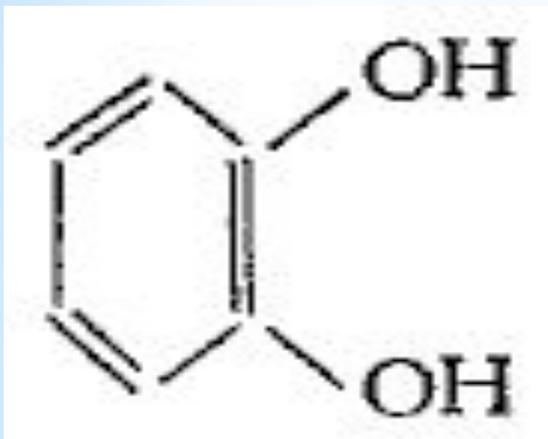


феноксид-анион



группа -ОН (+М-эффект >
-I-эффект!)

Пирокатехин.



при катаре верхних дыхательных путей.

орто-дигидроксибензол

- **катехол** . Восстановитель.

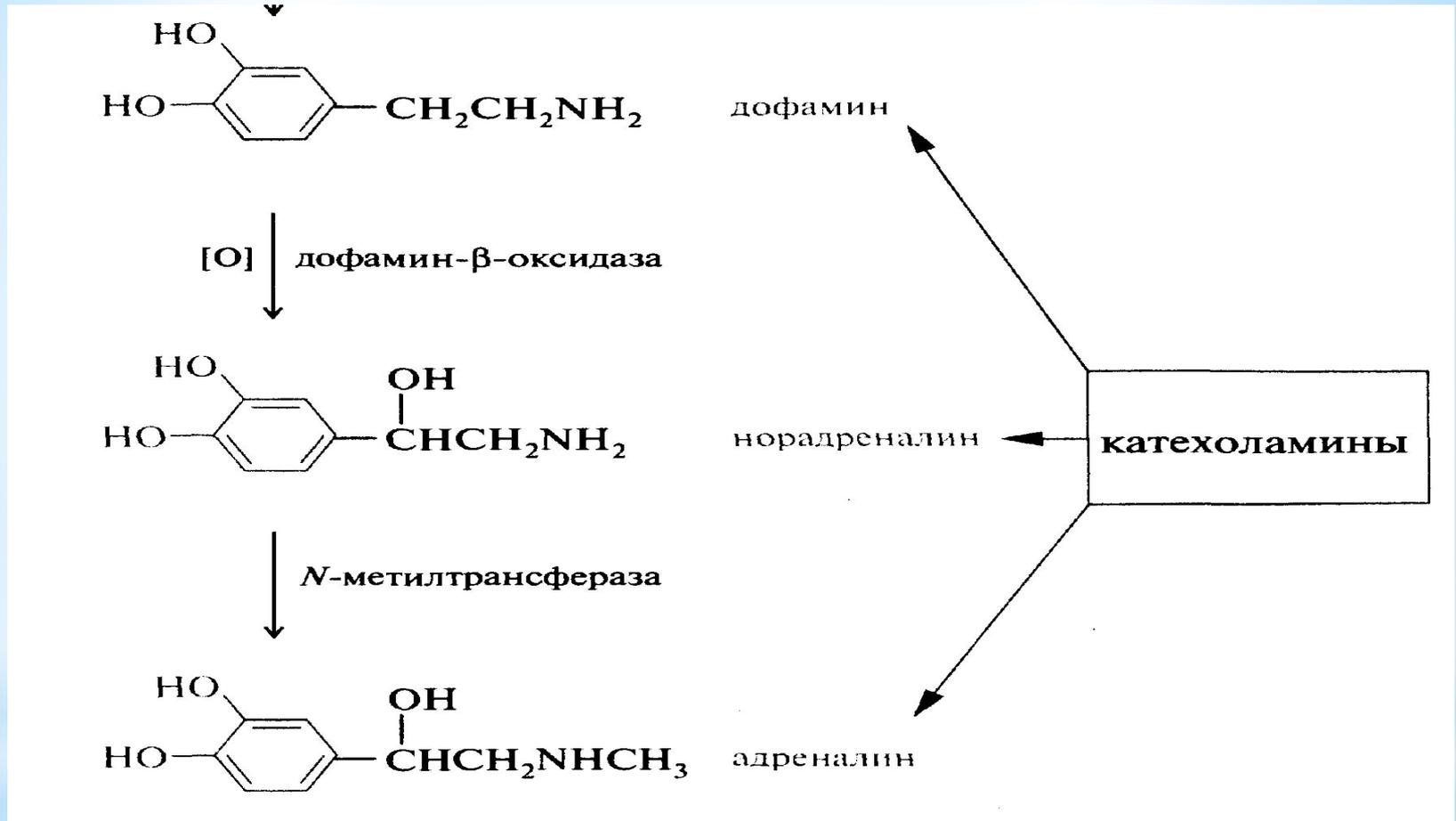
(проявитель, в производстве красителей и лекарственных веществ.

Катехоламины (адреналин)

*** Катехоламины – биогенные амины,
нейромедиаторы и гормоны**

*** регуляция функций эндокринных желез
(надпочечников, щитовидной железы) и
передача нервных импульсов.**

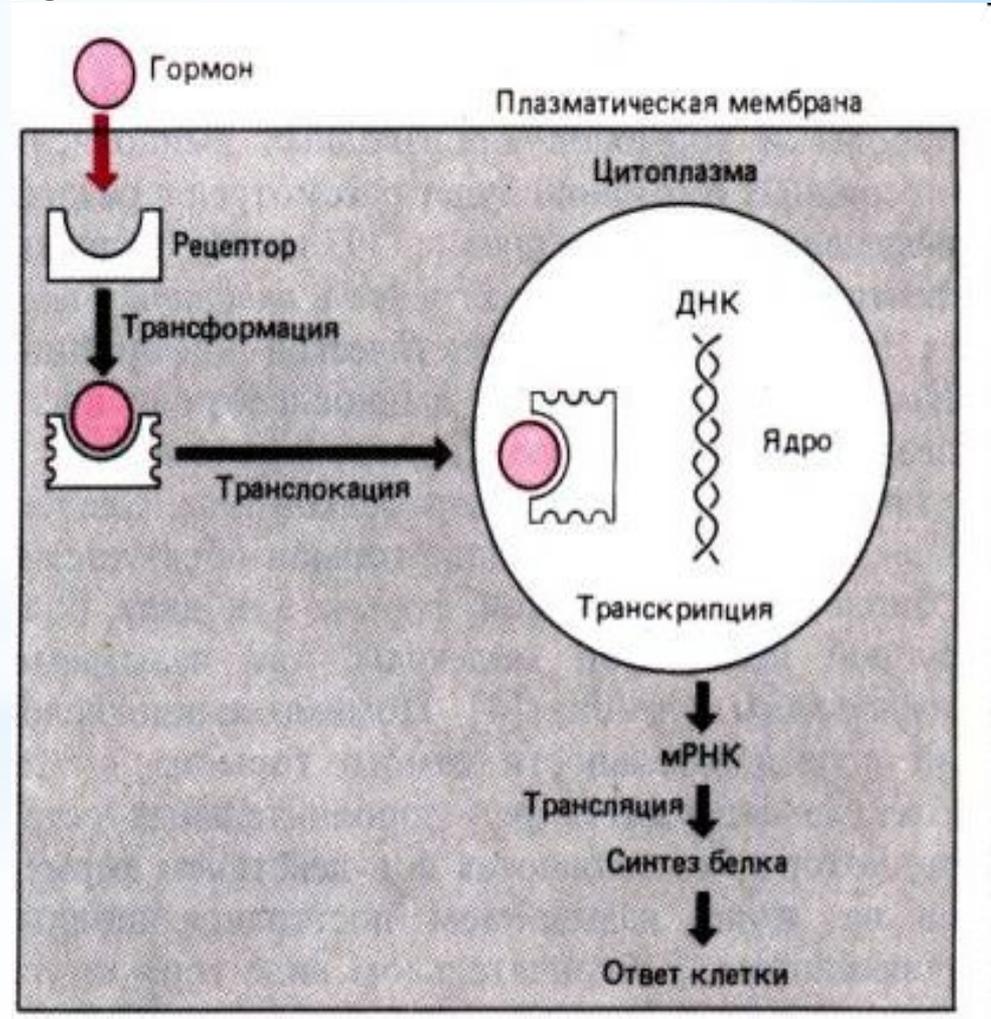
* катехоламины



Адреналин является гормоном мозгового вещества надпочечников, а норадреналин и дофамин — его предшественниками.

* **Гормоны** - сигнальные химические вещества, вырабатываемые клетками тела и влияющие на клетки других частей тела.

- Гормоны служат гуморальными (переносимыми с кровью) регуляторами определённых процессов в различных органах и системах.



адреналин

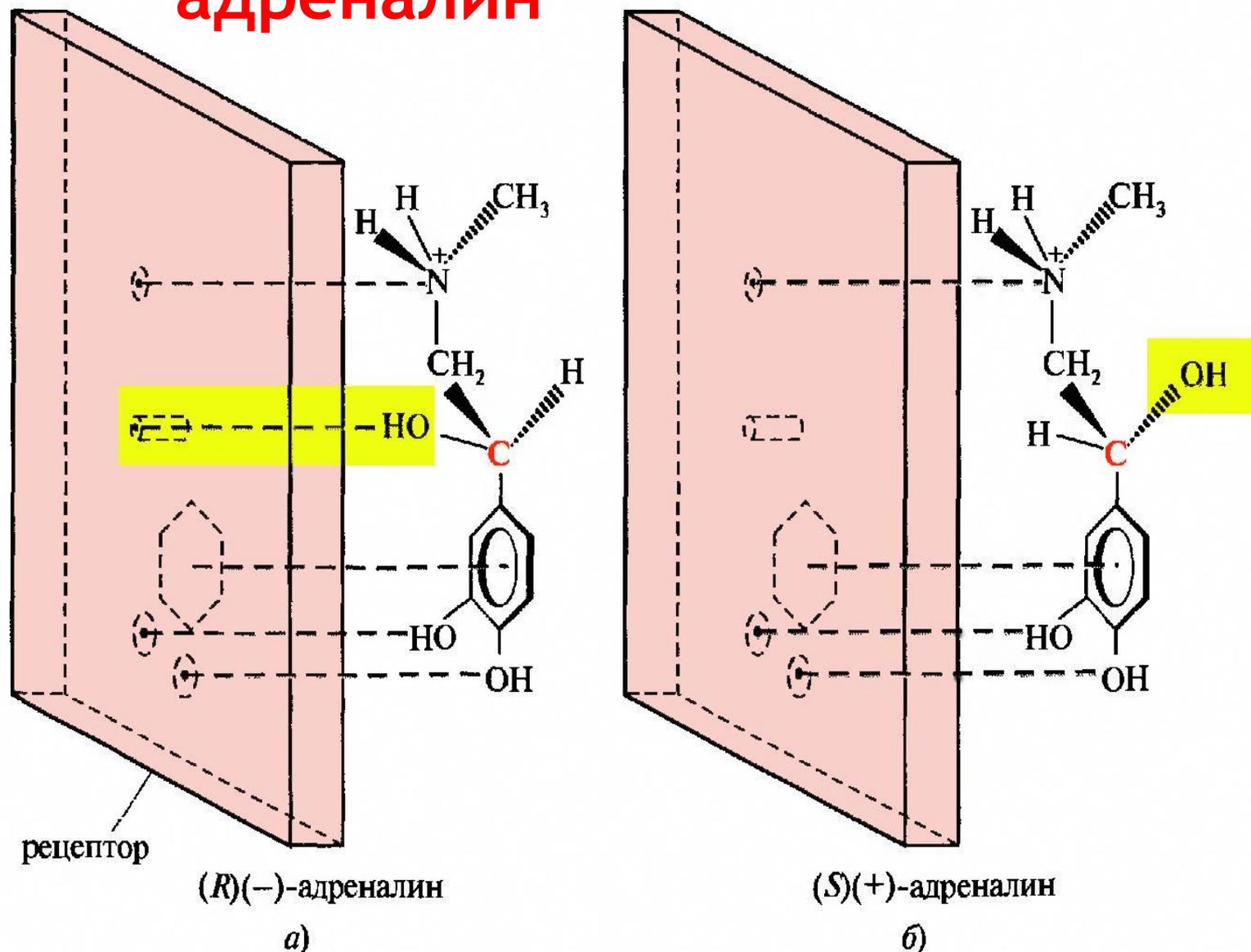
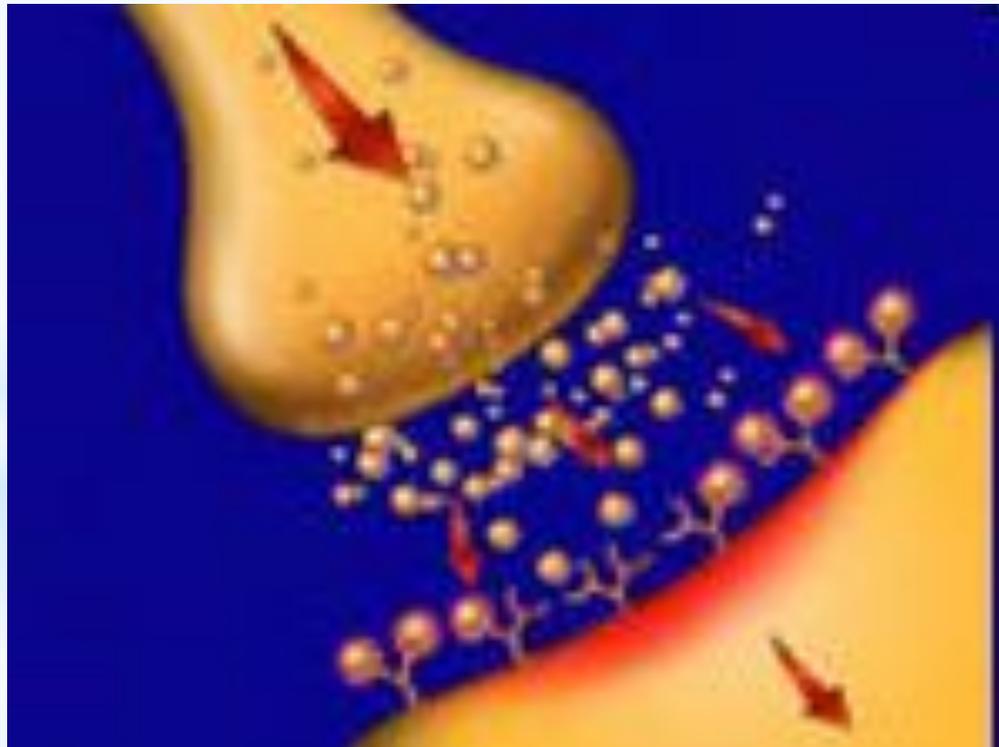


Рис. 3.19. Схема взаимодействия энантиомеров адреналина с рецептором

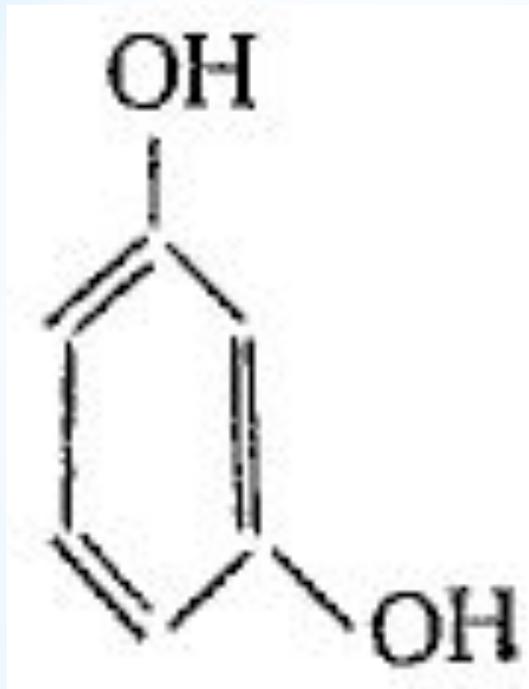
* **Нейромедиаторы** (нейротрансмиттеры, посредники) — биологически активные химические вещества, посредством которых осуществляется передача электрического импульса с нервной клетки через синаптическое пространство между нейронами.



медиация нервных процессов

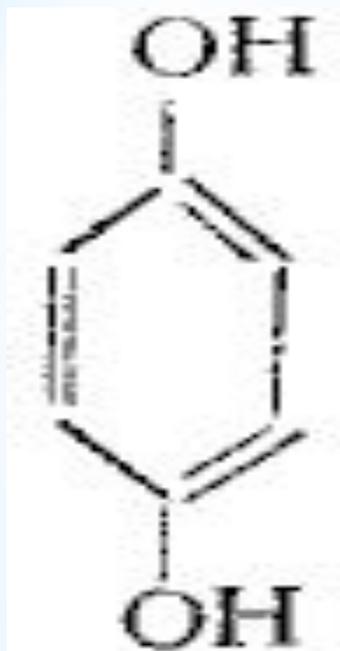
норадреналин





*Резорцин

– **мета-дигидроксибензол**, применяется в производстве синтетических красителей; некоторых полимеров; в медицине- как обеззараживающее средство при лечении кожных заболеваний (дубящие свойства)



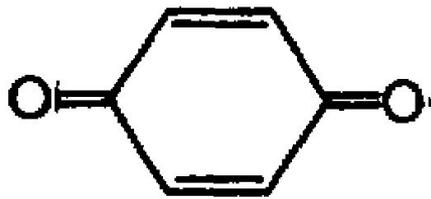
*** Гидрохинон**

пара-дигидроксибензол

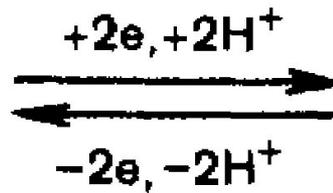
—легко окисляется

Применяется в фотографии как проявитель,
в синтезе органических красителей;
как антиоксидант.

*** Система переноса электронов с помощью гидрид-ионов**
Система хинон – гидрохинон.

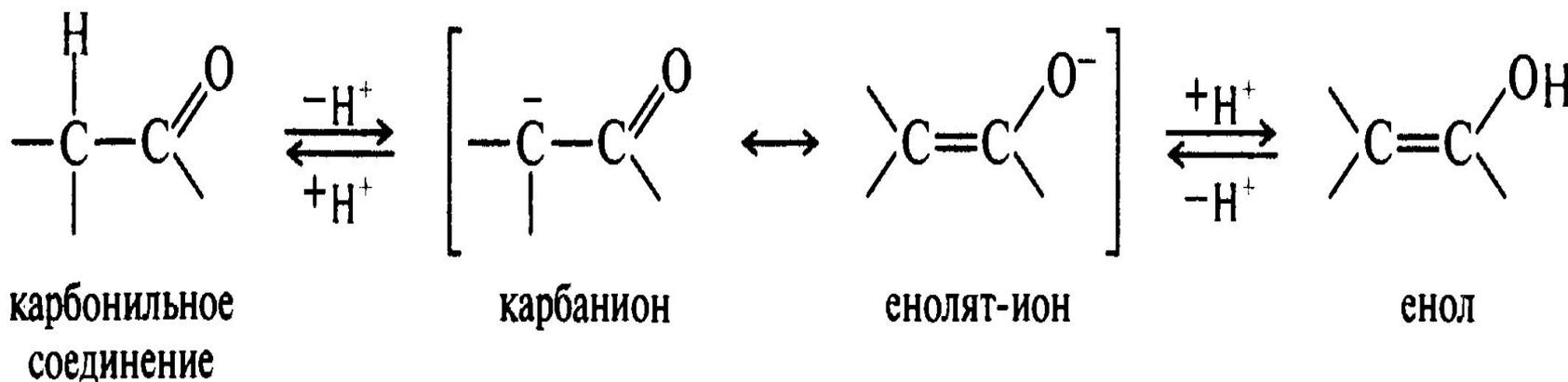


Хинон



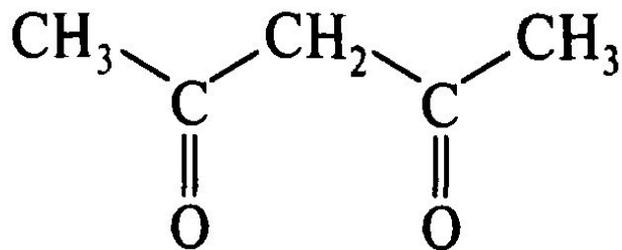
Гидрохинон

Кето-енольная таутомерия.

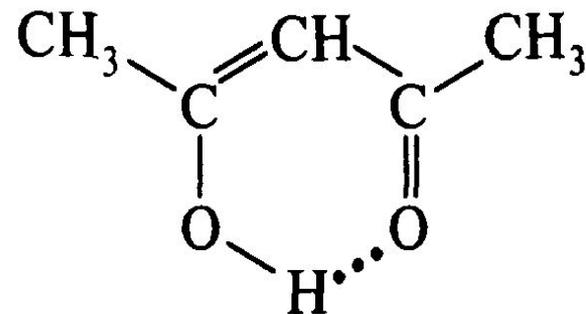
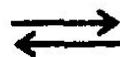


ацетон :
енол 0,00025%

1,3-дикарбонильные соединения

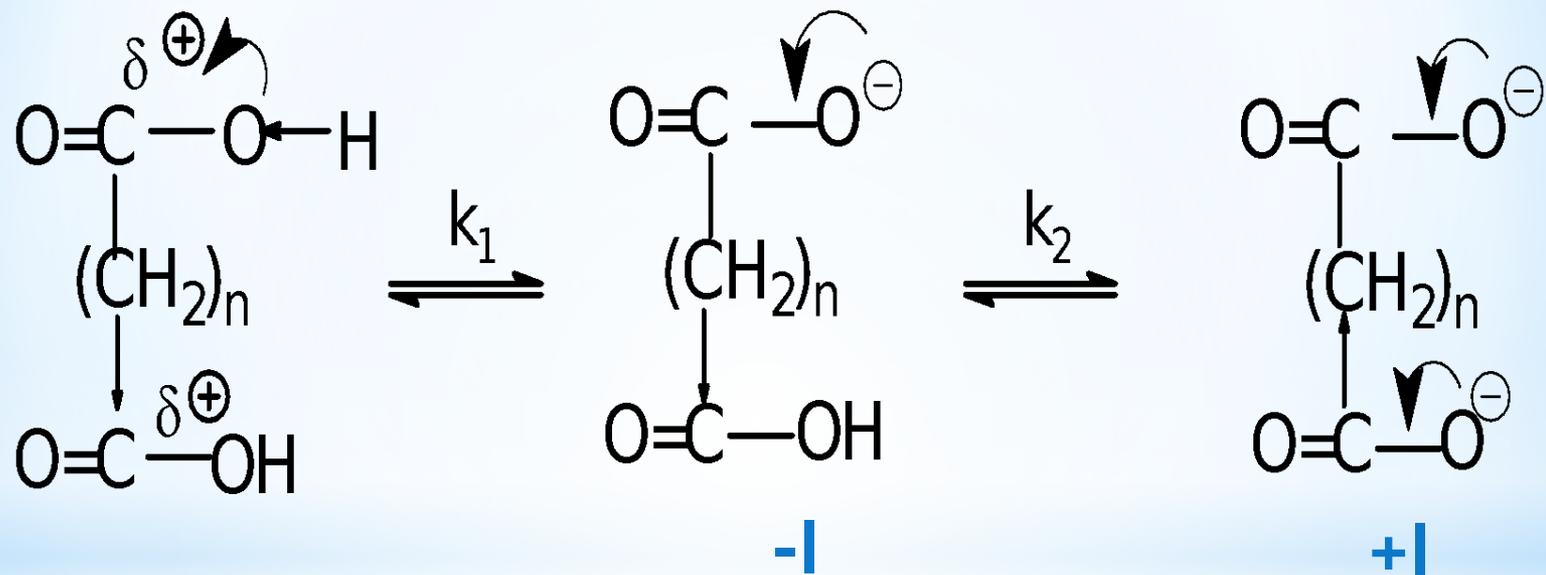


кетонная форма ацетилацетона
(15%)



енольная форма ацетилацетона
(85%)

Кислотно-основные свойства дикарбоновых кислот

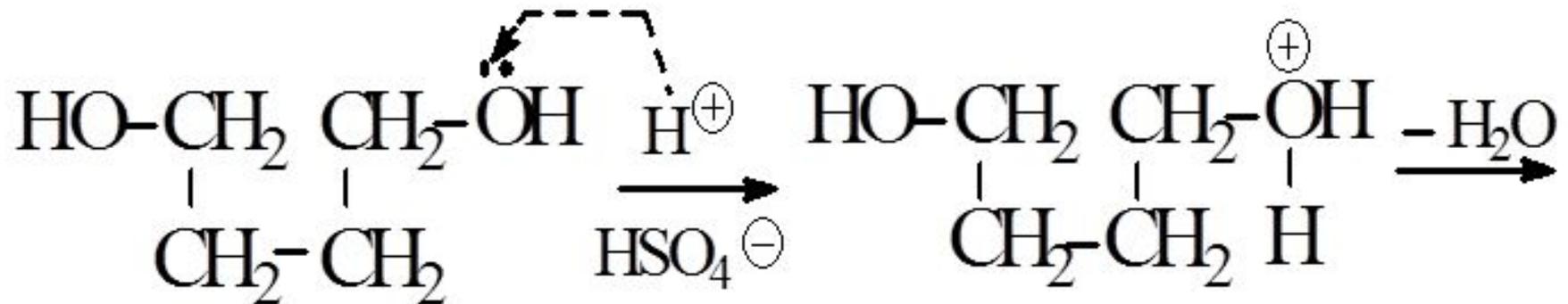


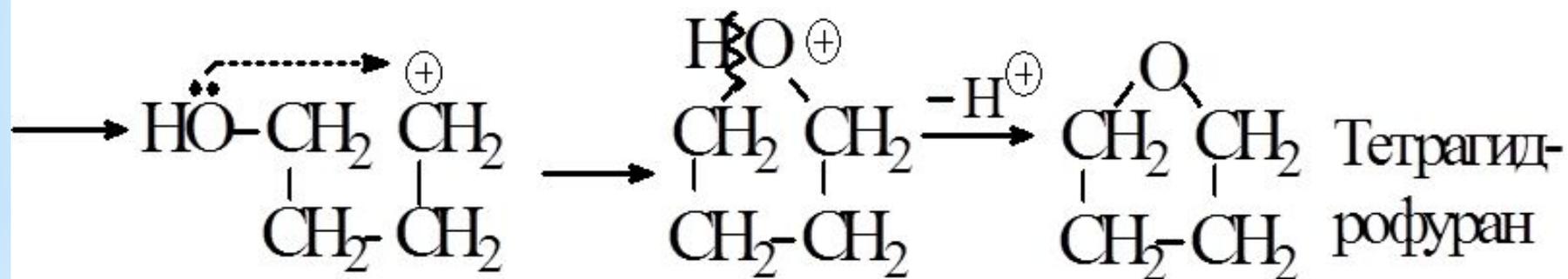
1. $k_1 > k_2$
2. k_1 тем больше, чем n меньше
3. k_2 тем больше, чем n больше

2. Циклизация полифункциональных соединений

Циклизация диолов:

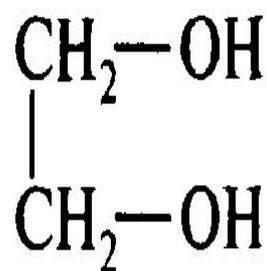
а) внутримолекулярная дегидратация





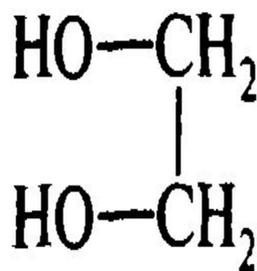
цикл. простой эфир

б) межмолекулярная дегидратация

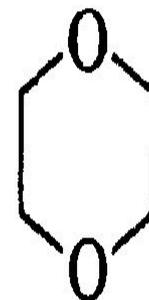
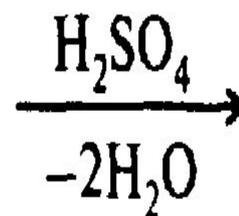


этиленгликоль

+



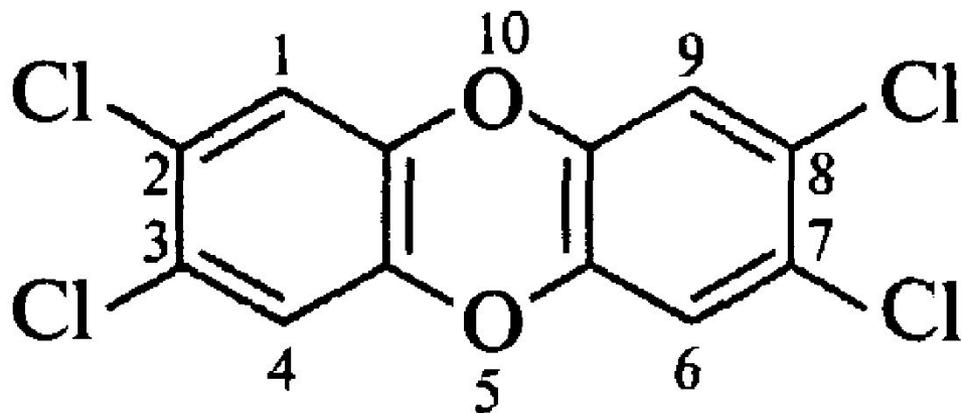
этиленгликоль



1,4-диоксан
(диоксан)

цикл. простой эфир,
токсичен

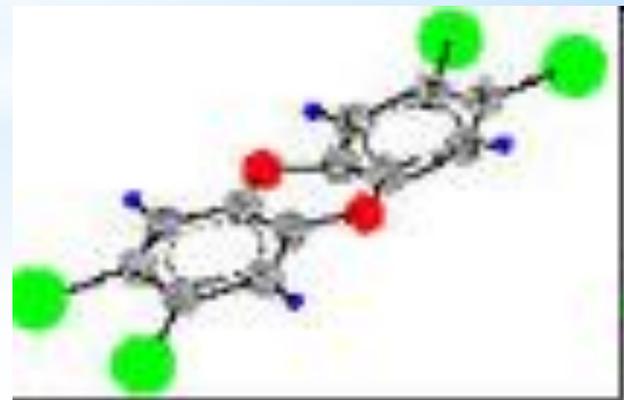
хлоросодержащие дибензопроизводные



весьма токсичен

ДИОКСИН

тяжелые заболевания иммунной и кроветворной систем



Циклизация дикарбоновых кислот.

C₂ - C₃ Щавелевая и малоновая кислоты -
- декарбоксилирование

140-150° C



щавелевая кислота (соли оксалаты)



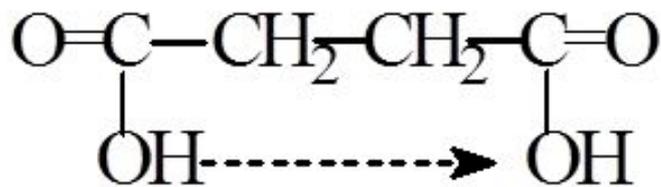
малоновая кислота

* Янтарная и глутаровая кислоты

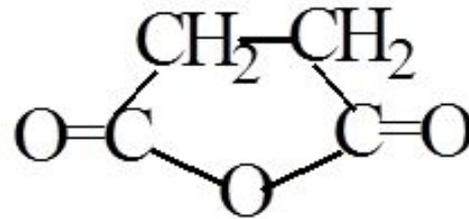
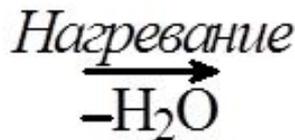
претерпевают при нагревании

циклодегидратацию

C4 - C5



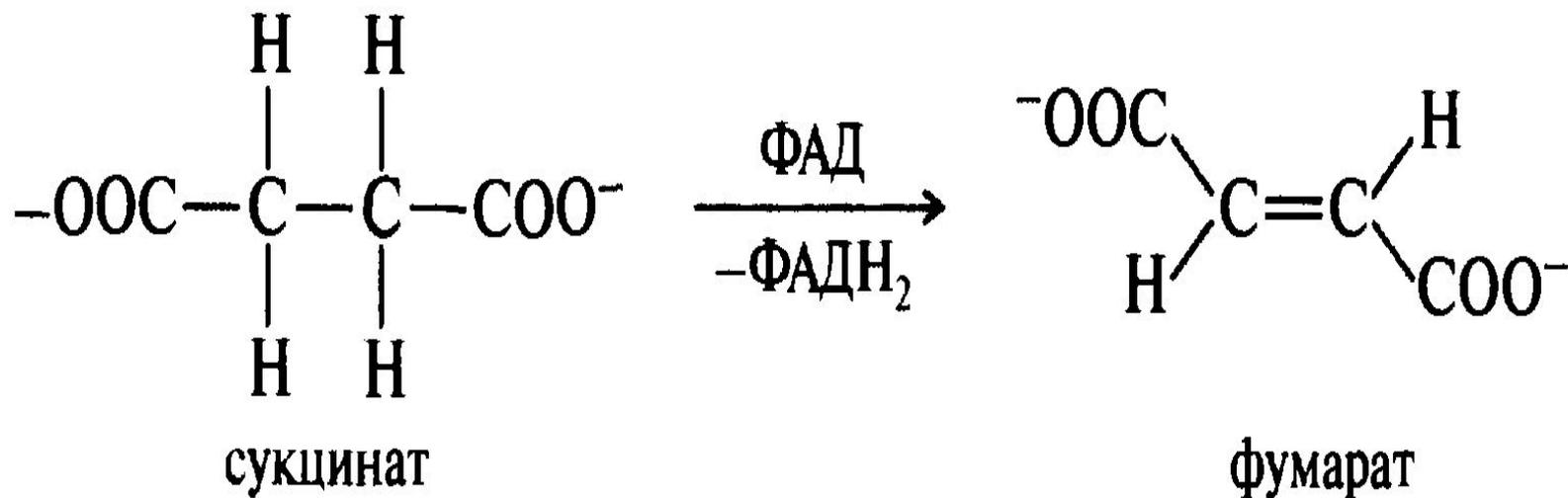
Янтарная кислота



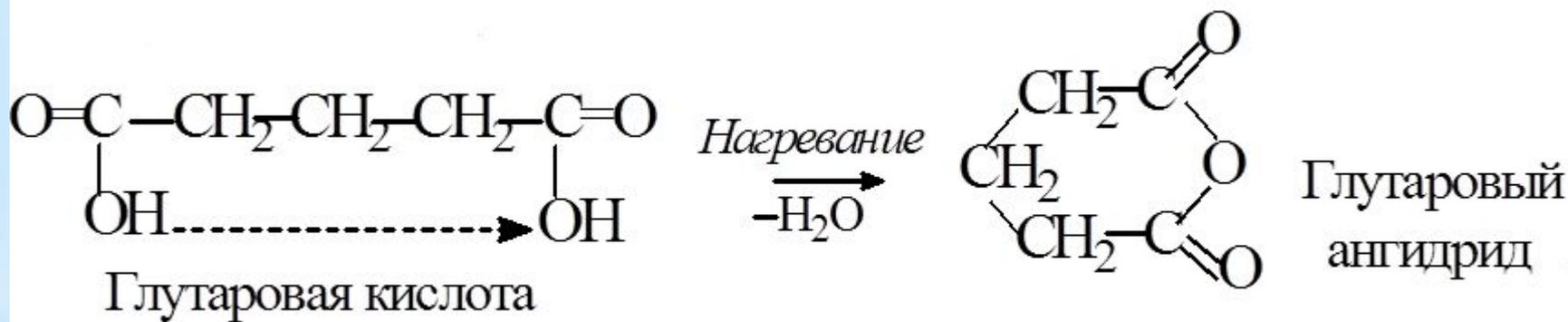
Янтарный
ангидрид

Соли - сукцинаты, янтарь - *succinium*.

Окисление (дегидрирование) янтарной кислоты в фумаровую

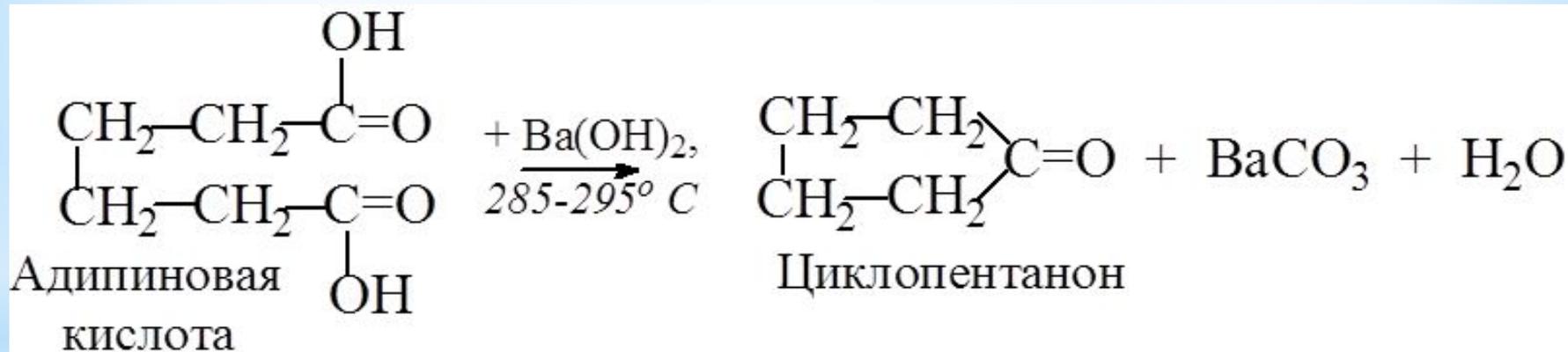


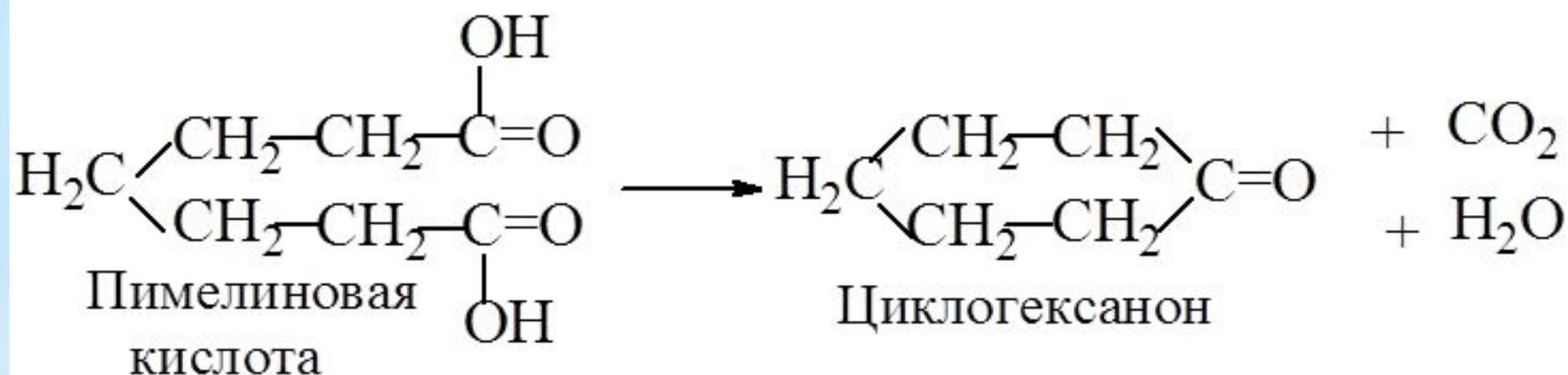
стереоспецифично



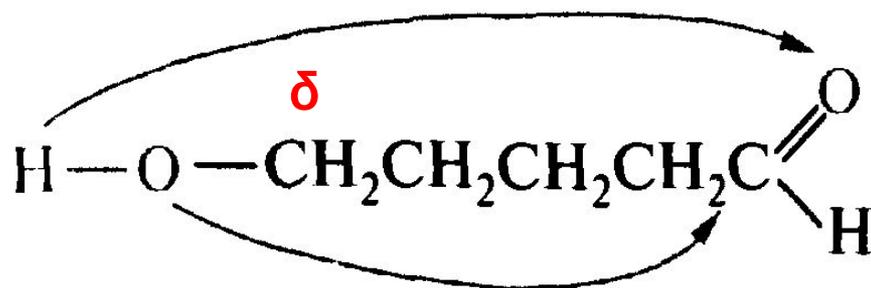
Кислоты с более длинной цепью
циклизуются с одновременными **дегидратацией** и
декарбоксилированием

C₆ - C₇

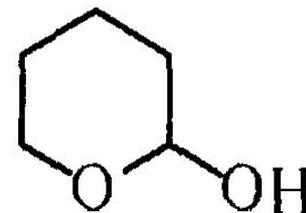




Внутримолекулярная циклизация.



δ -гидроксивалериановый
альдегид



циклическая форма
 δ -гидроксивалерианового альдегида

циклический полуацеталь

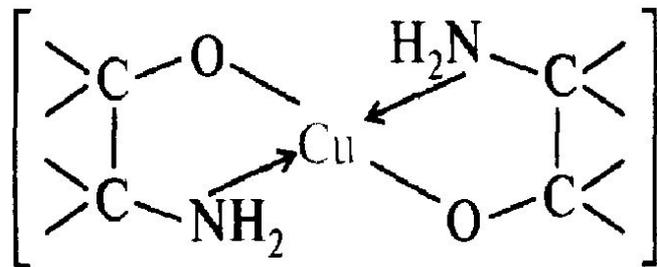
3. Хелатообразование

хелаты, от греческого $\eta\epsilon\lambda$ - клешня

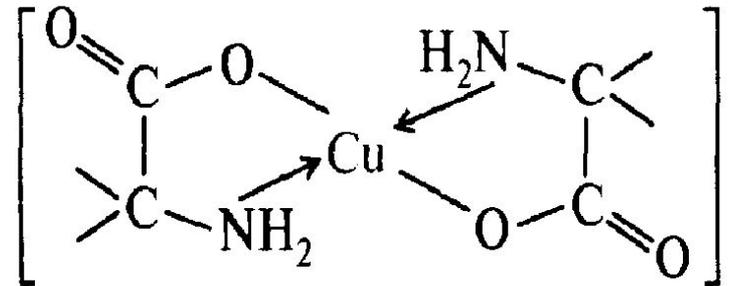
- процесс возникновения дополнительных нековалентных связей в тех структурах, в которых атом водорода (или металла), связанный ковалентной (или ионной) связью, ориентирован между двумя электронодонорными фрагментами одной и той же молекулы, предоставляющими этому атому водорода (или металла) дополнительное электронное облако.



внутрикомплексные соединения



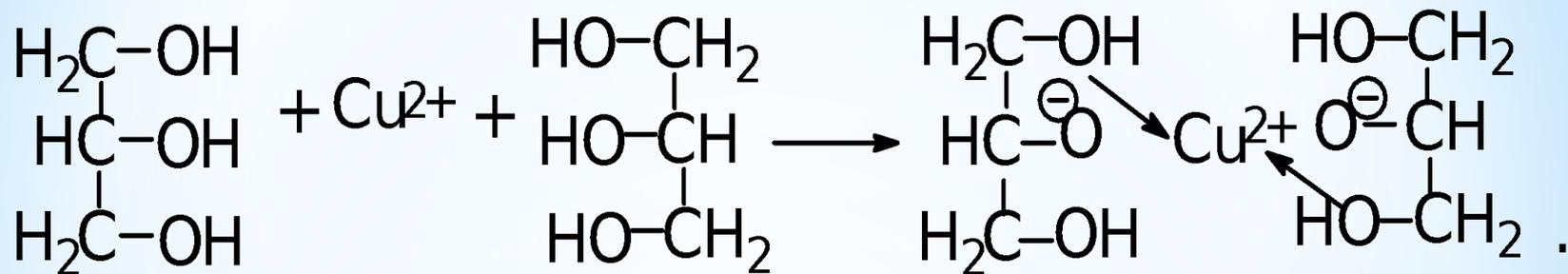
внутрикомплексное соединение
меди(II) с α -аминоспиртом



внутрикомплексная соль
меди(II) с α -аминокислотой



Комплексный глицерат меди:



* Гетерофункциональные соединения

Гидроксикислоты

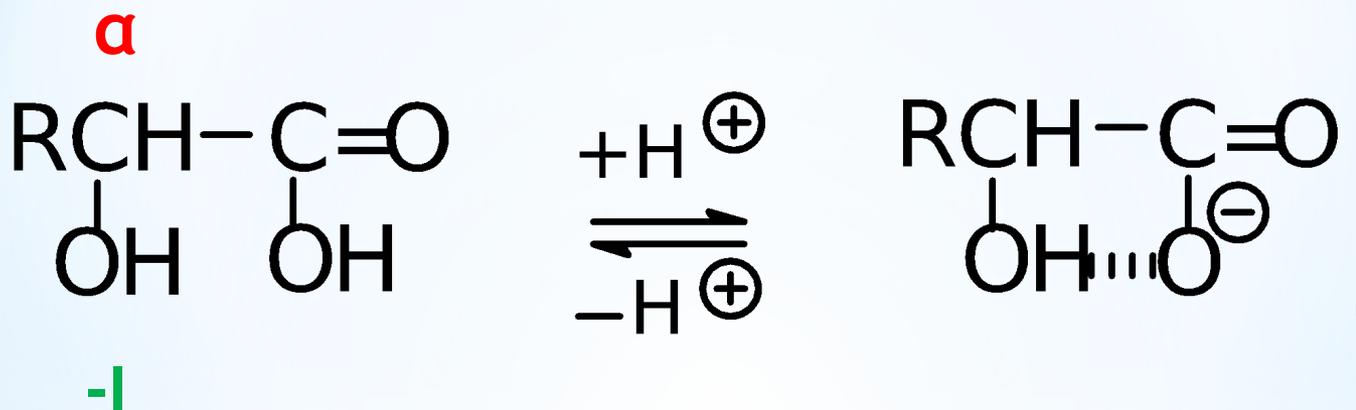


2-гидроксиэтановая
(гликолевая) кислота



2-гидроксипропановая
(молочная) кислота

1. Кислотно-основные свойства гидроксикислот

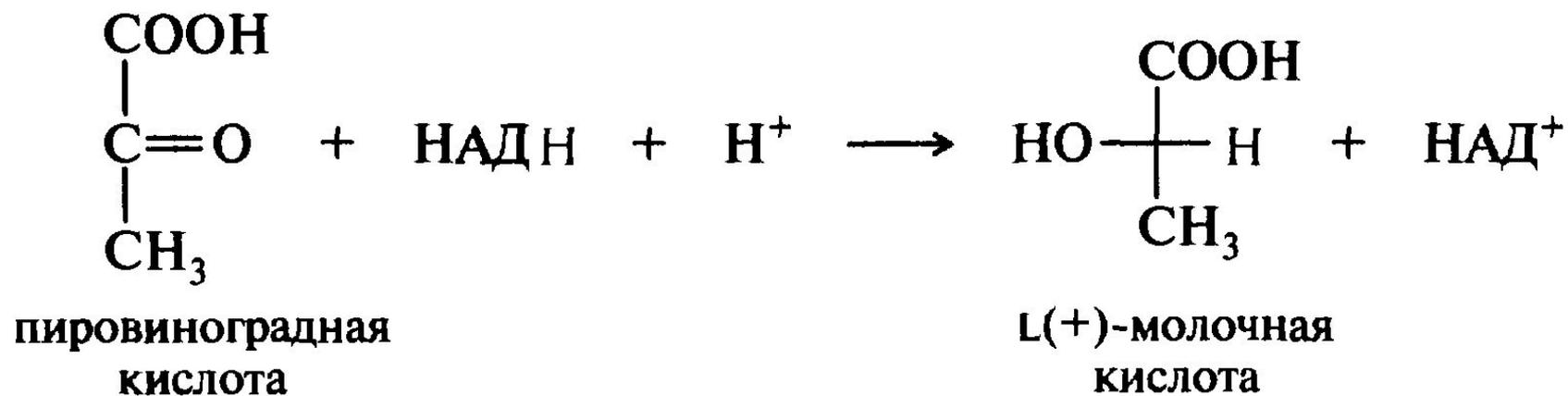


Гидроксикислоты диссоциируют сильнее соответствующих незамещённых кислот.

Название	Формула	pK_a
Гликолевая	$\text{HOCH}_2\text{-COOH}$	3,82
Уксусная	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	4,76
Молочная	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$	3,85
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4,87
Винная	$\text{HOOC-C(OH)-CH(OH)-COOH}$	2,96
Янтарная	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	5,64

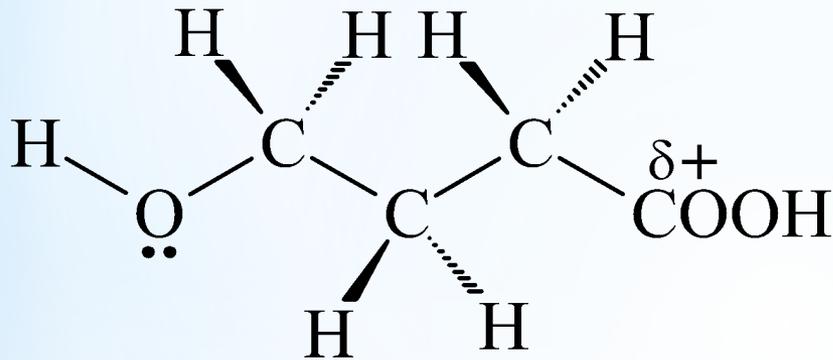
* Молочная кислота

восстановление пировиноградной кислоты

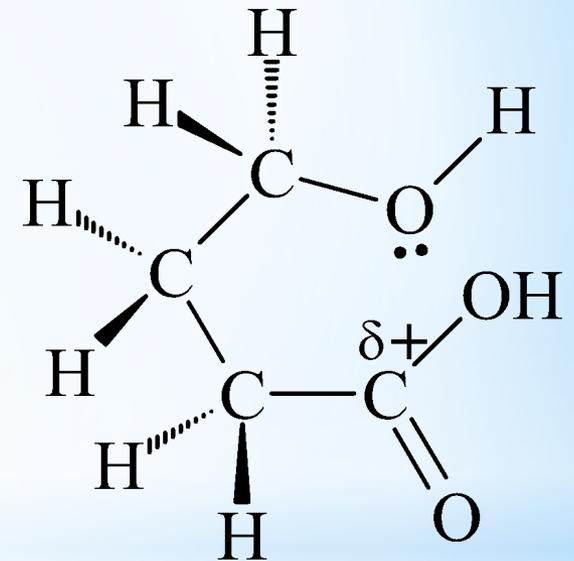


недостаток кислорода

Гидроксикислоты



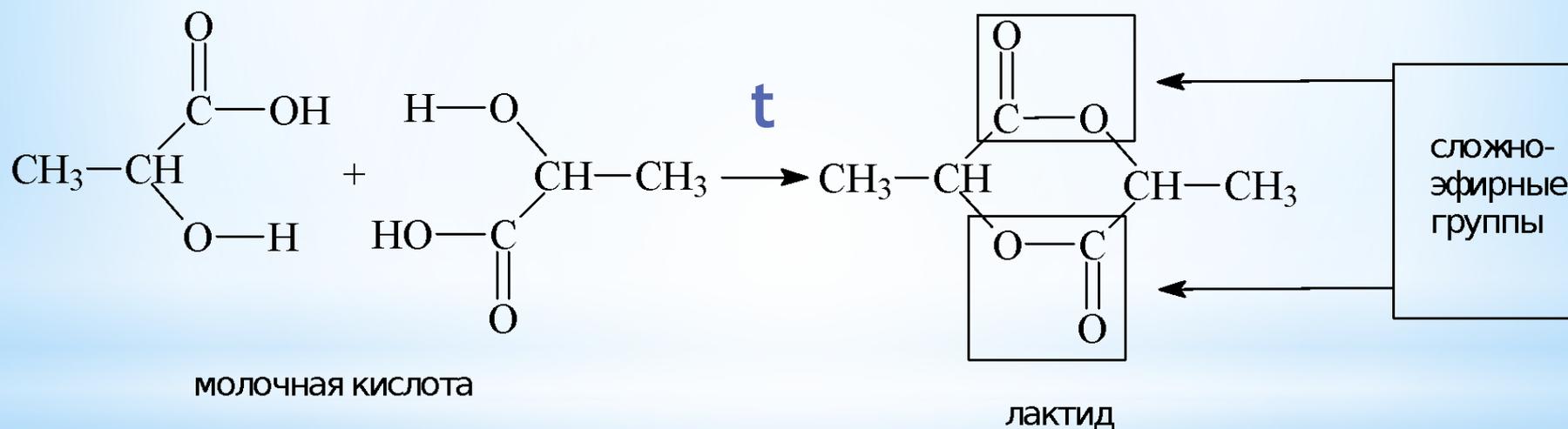
зигзагообразная конформация



клешневидная
конформация

Гидроксикислоты

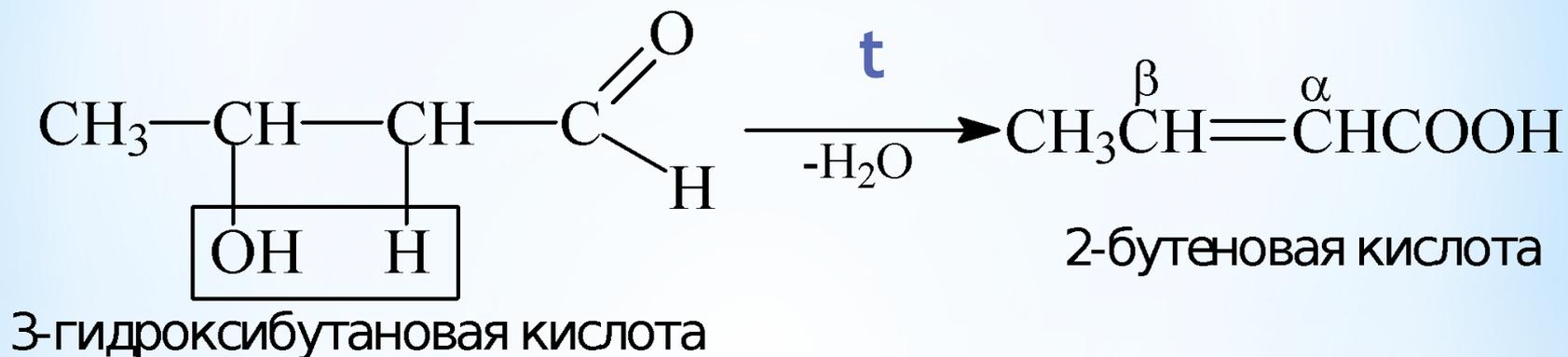
α-Гидроксикислоты



Межмолекулярная циклизация.

Гидроксикислоты

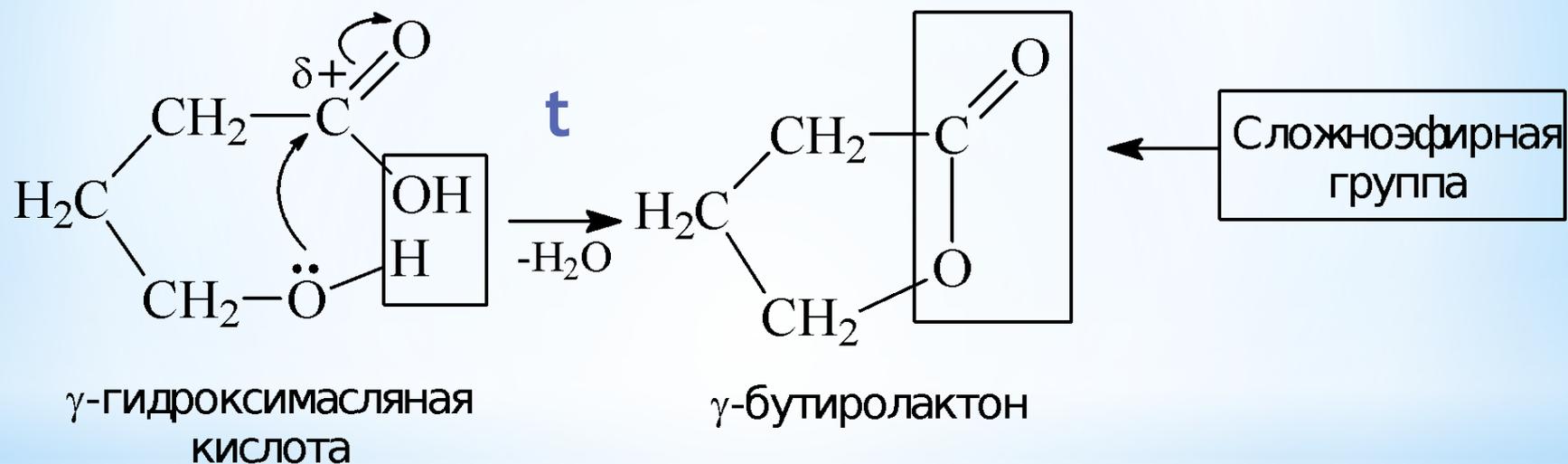
β-Гидроксикислоты



внутримолекулярная дегидратация

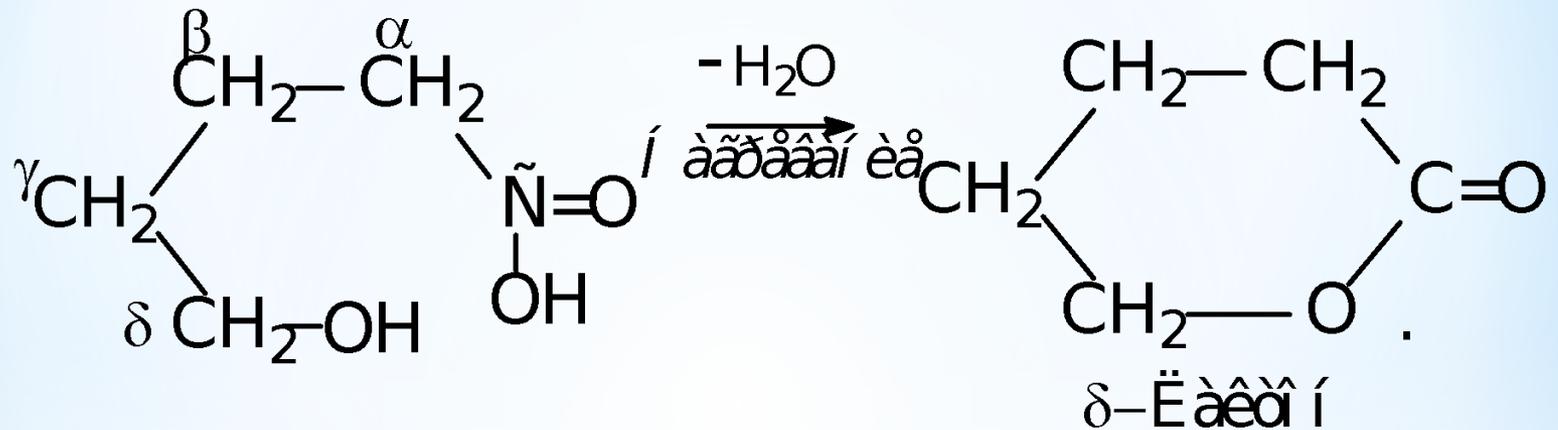
Гидроксикислоты

γ- Гидроксикислоты



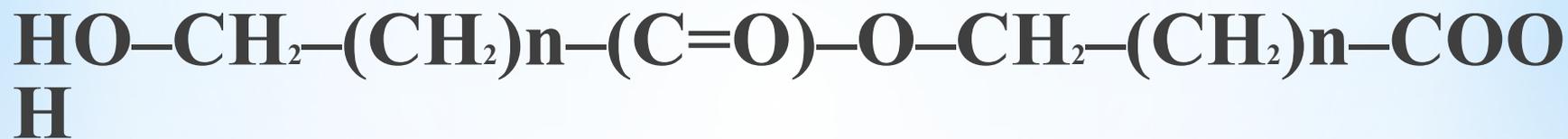
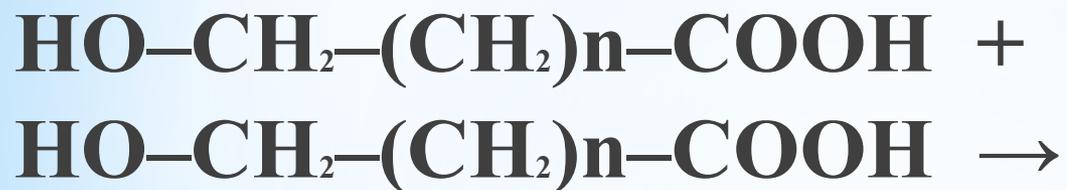
внутримолекулярная этерификация

δ- Гидроксикислоты



внутримолекулярная этерификация

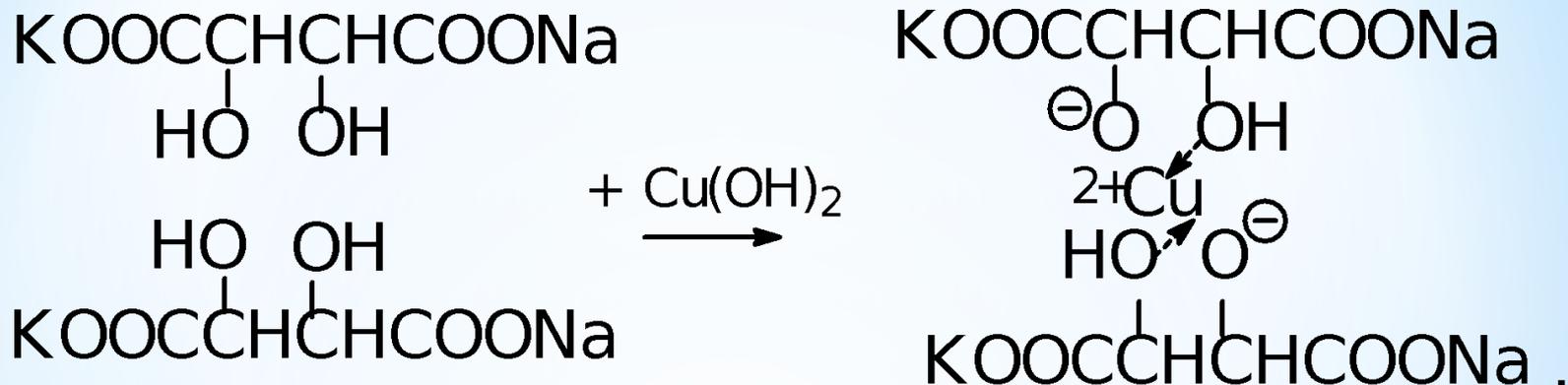
**ε-Гидроксикислоты
и кислоты с более удалёнными OH- группами**



**межмолекулярно сконденсированные линейные
полиэфиры**



Хелатообразование



Реактив Фелинга, который образуется при смешивании калий, натриевой соли винной (2,3-дигидроксибутандиовой) кислоты с гидроокисью двухвалентной меди

Гидроксикислоты

Разложение α -гидроксикислот

