

№ 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

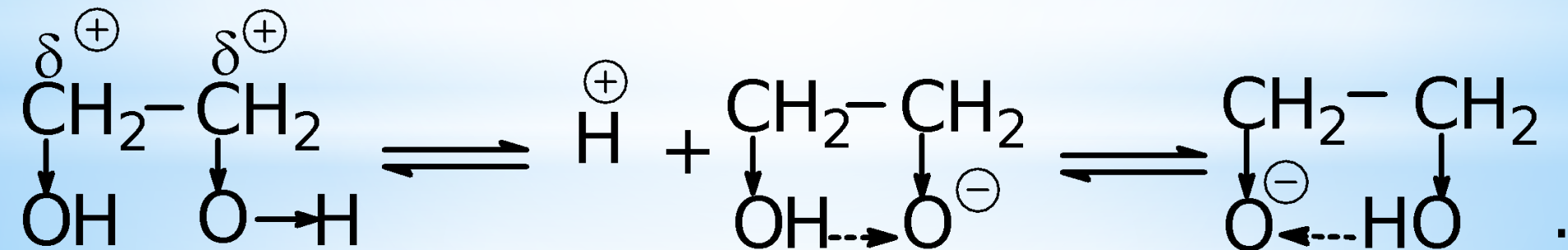


# Кислотные свойства спиртов



этанол

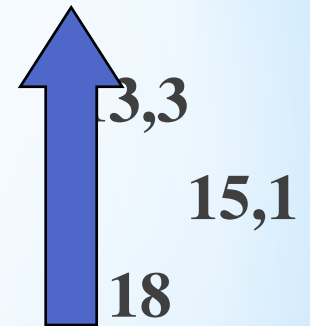
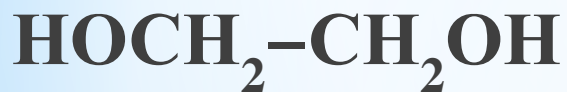
Вицинальные (от лат. vicinus – соседний)  
диолы (гликоли) - **ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ**



Антифриз

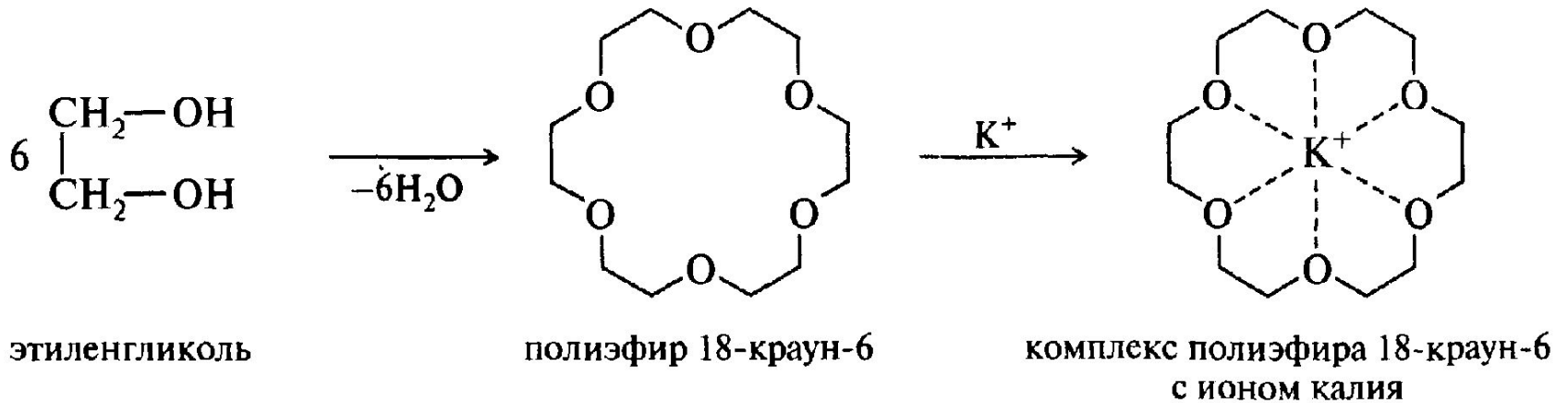
# \*Кислотность полиолов

Полиолы алифатического ряда  $pK_a$



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

# \* Макрогетероциклические полиэферы – краун-эферы

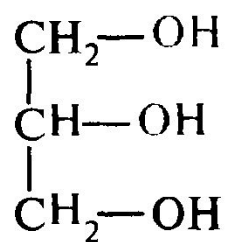


содержат в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырёх – гетероатомы, которые связаны между собой этиленовыми мостиками.

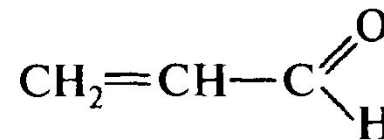
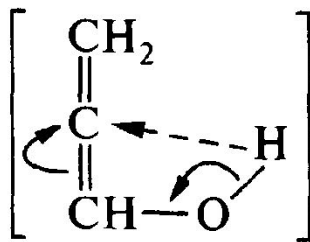
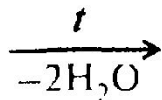
образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами металлов, перспективные комплексообразователи, ловушки катионов, облегчают транспорт ионов через клеточные мембраны

# \* Глицерин

как компонент мазей для смягчения кожи



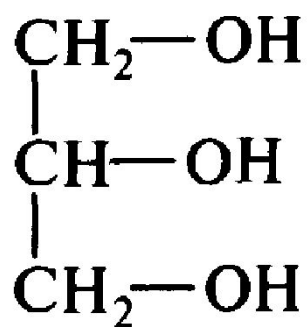
глицерин



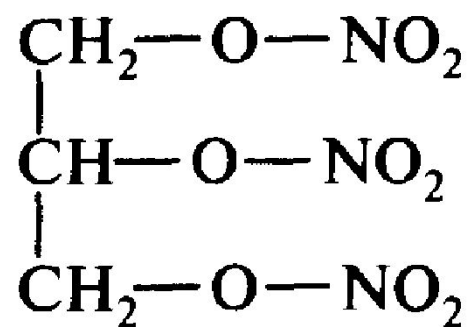
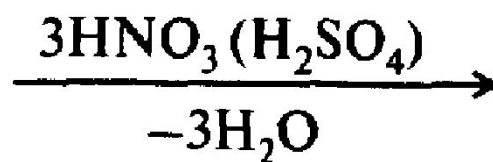
акролеин

слезоточивое действие





глицерин

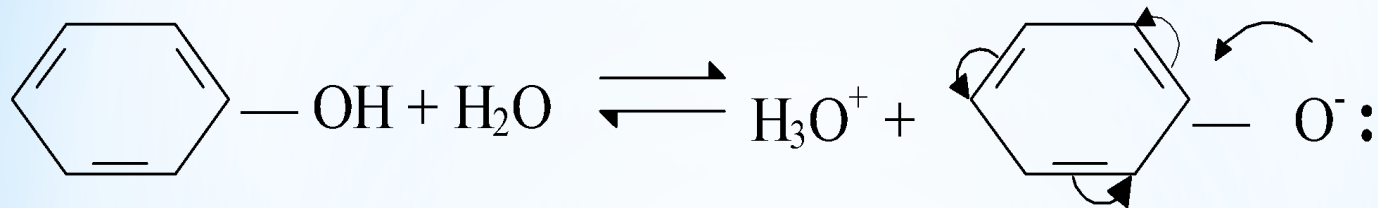


тринитрат глицерина

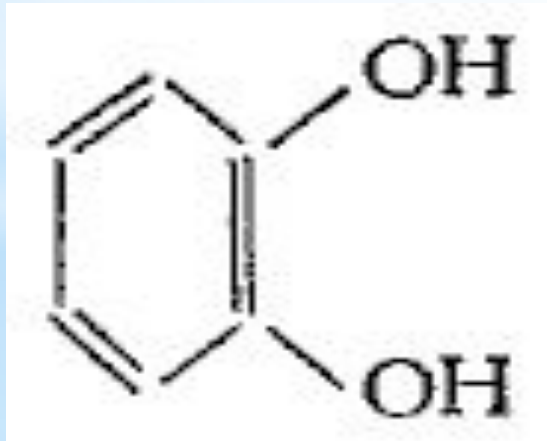
1% в этаноле -  
сосудорасширяющее  
средство

# Кислотные свойства фенолов

уменьшаются по мере увеличения числа  
гидроксильных групп.

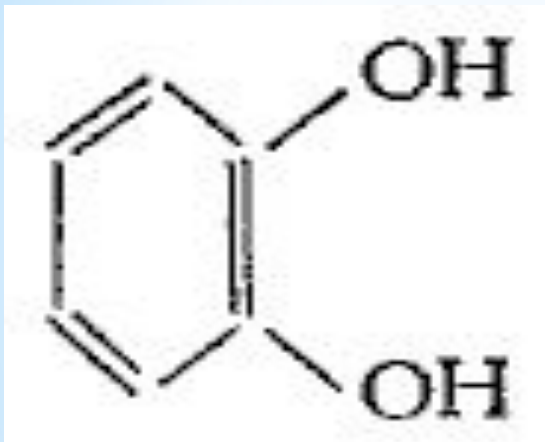


феноксид-анион



группа -ОН (+М-эффект >  
-I-эффект!)

# Пирокатехин.



при катаре верхних дыхательных путей.

## орто-дигидроксибензол

- **катехол** . Восстановитель.

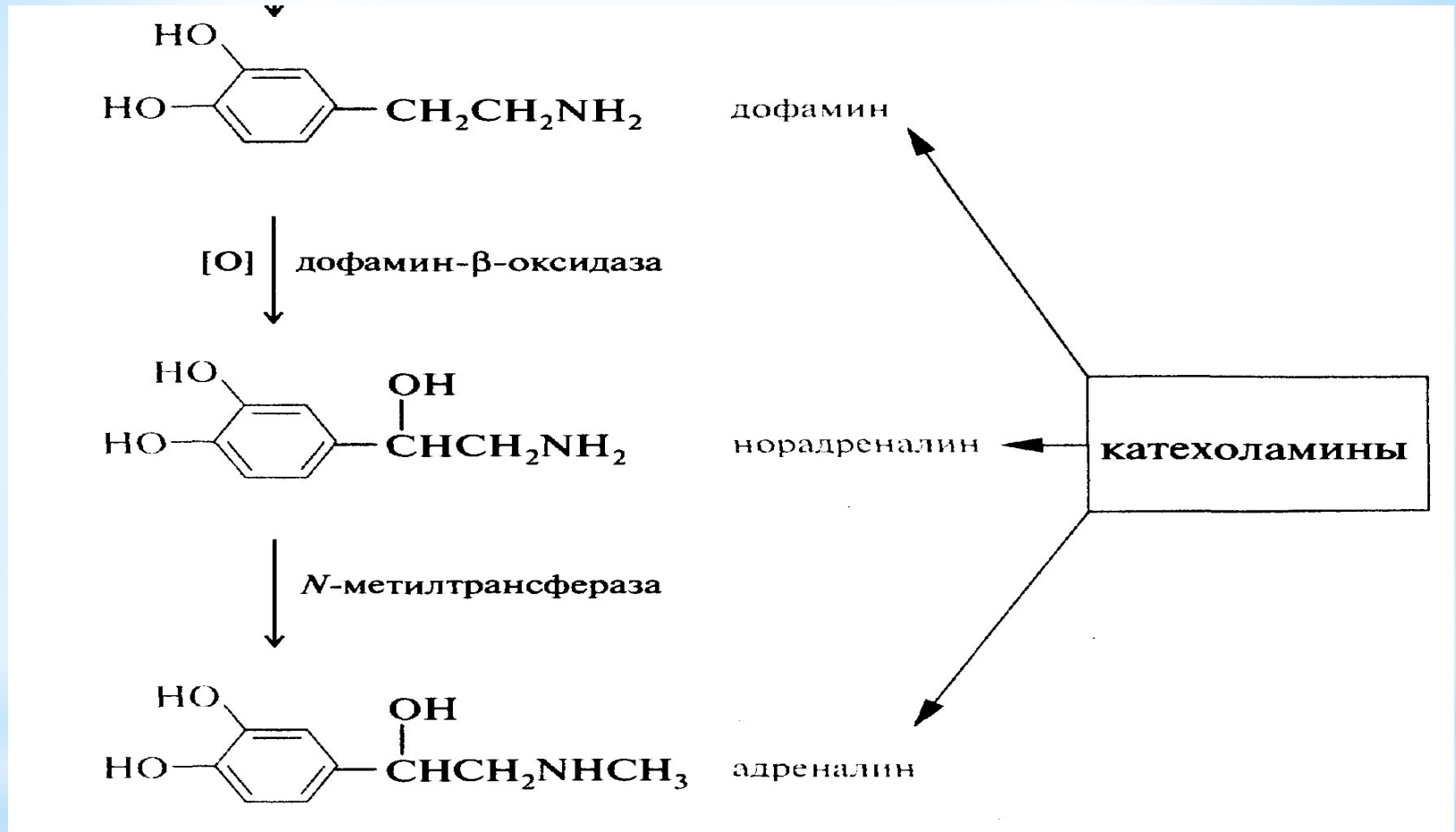
(проявитель, в производстве красителей и лекарственных веществ.

Катехоламины (адреналин)

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

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

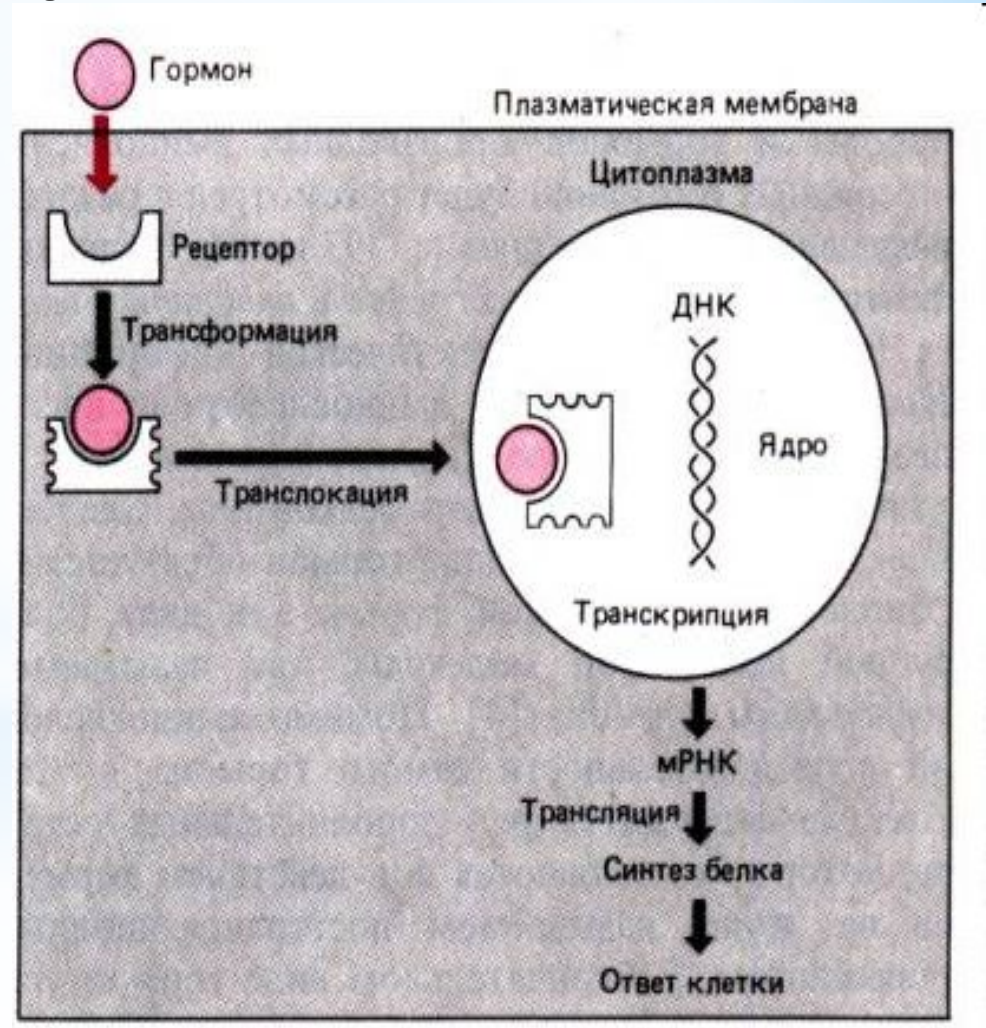
# \* катехоламины



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

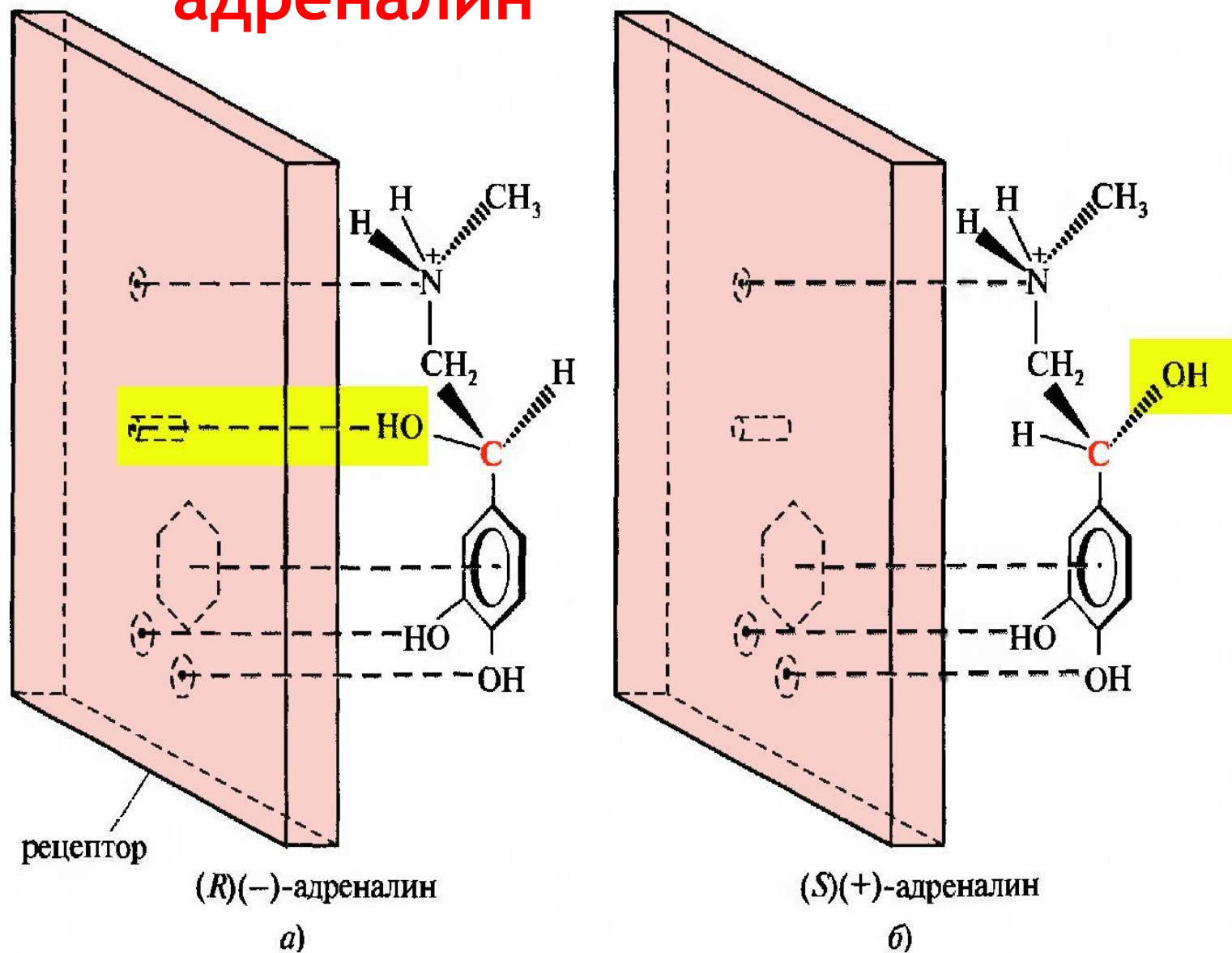
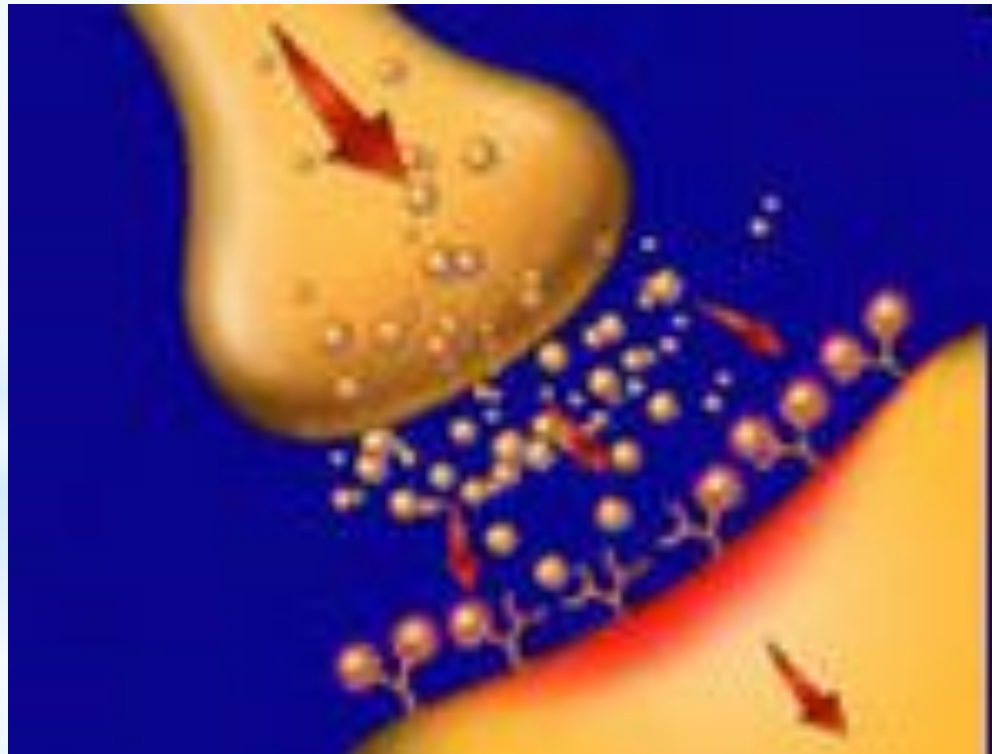


Рис. 3.19. Схема взаимодействия энантиомеров адреналина с рецептором

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

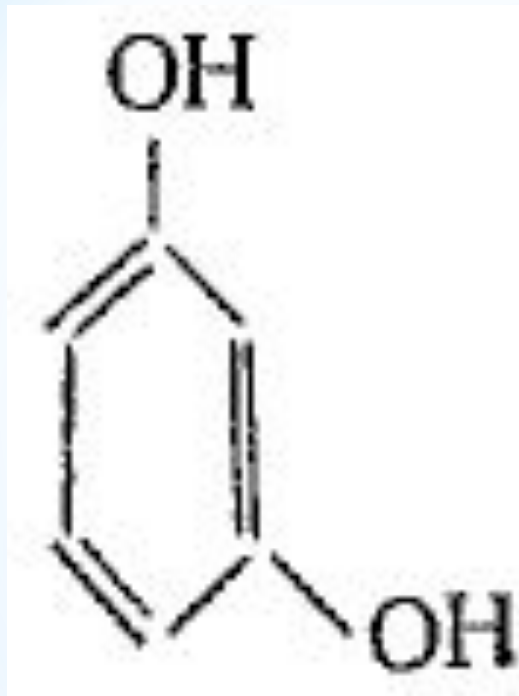




# медиация нервных процессов

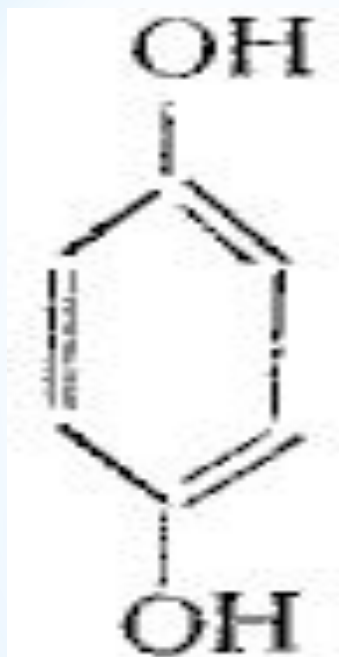
норадреналин





## \*Резорцин

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



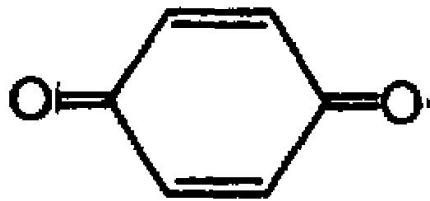
**\* Гидрохинон**

**пара-дигидроксибензол**

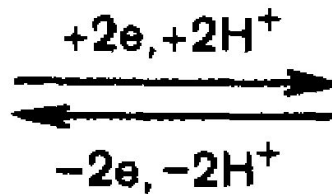
—легко окисляется

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

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

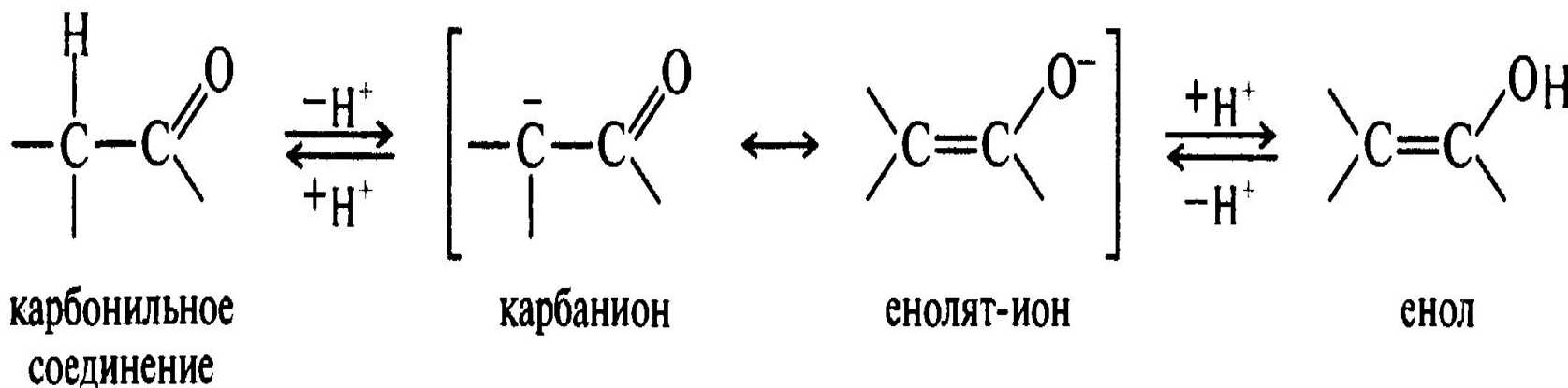


Хинон



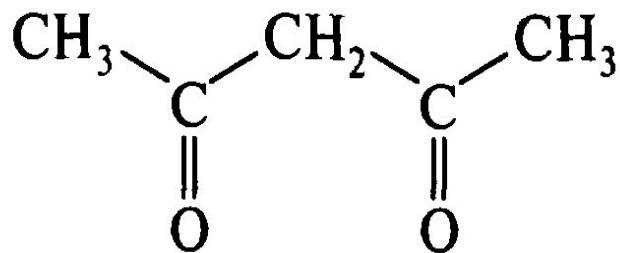
Гидрохинон

# Кето-енольная таутомерия.

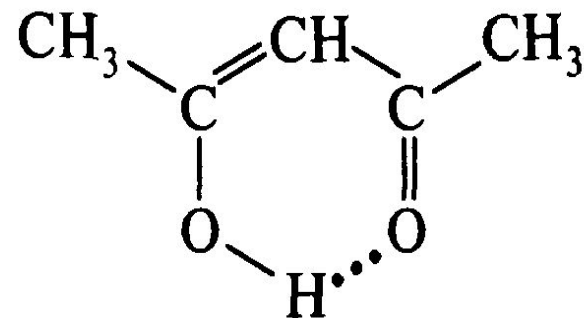
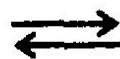


ацетон :  
енол 0,00025%

# 1,3-дикарбонильные соединения

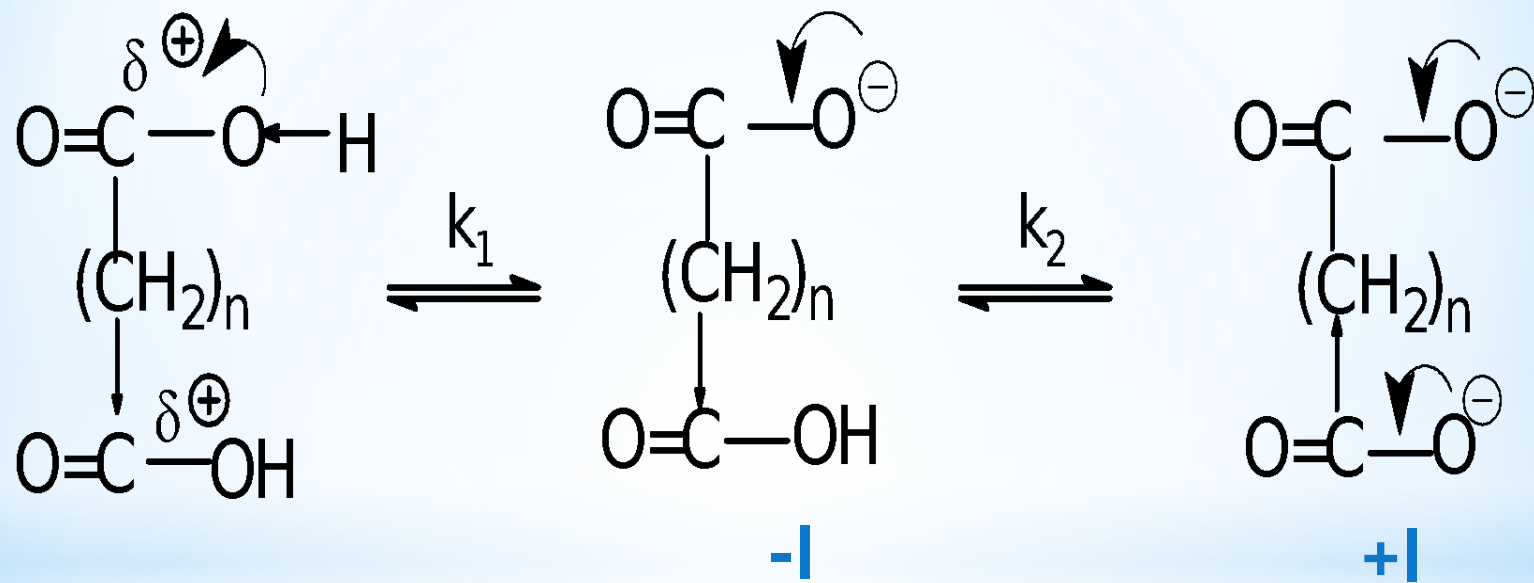


кетонная форма ацетилацетона  
(15%)



енольная форма ацетилацетона  
(85%)

# Кисотно-основные свойства дикарбоновых кислот

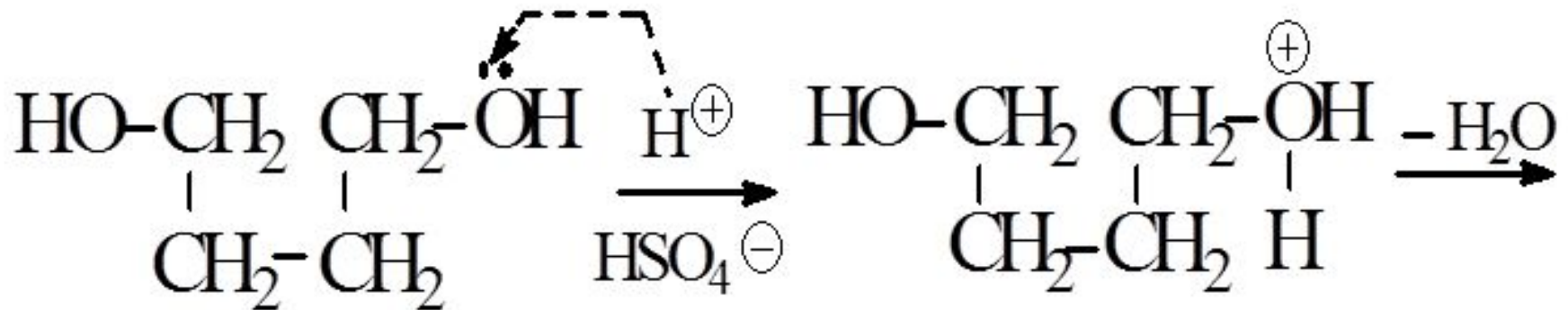


1.  $k_1 > k_2$
2.  $k_1$  тем больше, чем  $n$  меньше
3.  $k_2$  тем больше, чем  $n$  больше

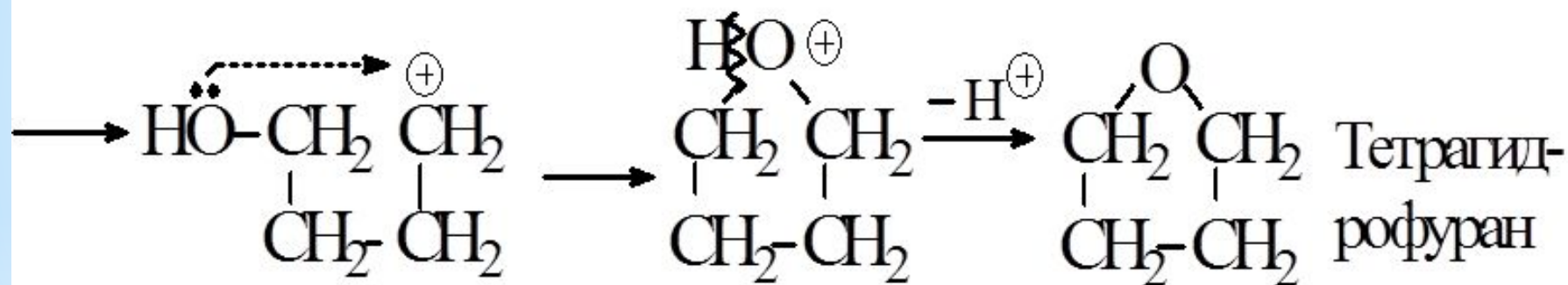
## 2. Циклизация полифункциональных соединений

### Циклизация диолов:

#### а) внутримолекулярная дегидратация

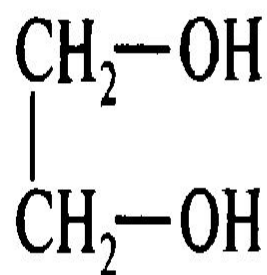






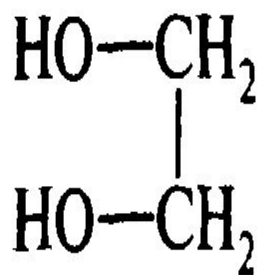
цикл. простой эфир

## б) межмолекулярная дегидратация

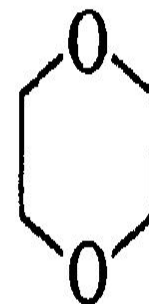
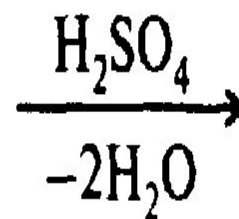


этиленгликоль

+



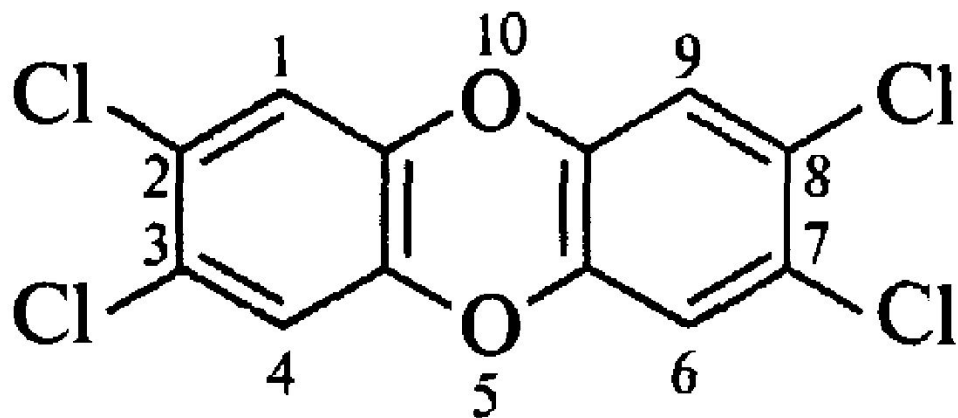
этиленгликоль



1,4-диоксан  
(диоксан)

цикл. простой эфир,  
токсичен

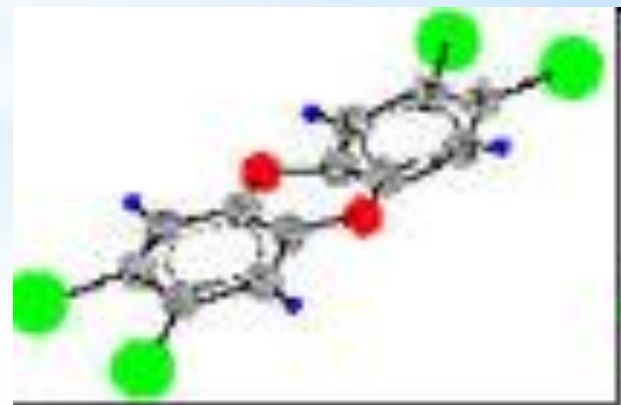
# хлоросодержащие дибензопроизводные



весьма токсичен

ДИОКСИН

тяжелые заболевания иммунной и кроветворной систем



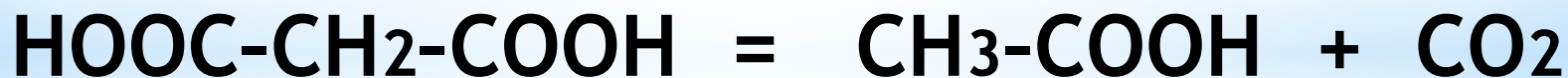
# Циклизация дикарбоновых кислот.

C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> Щавелевая и малоновая кислоты -  
- декарбоксилирование

140-150° C



щавелевая кислота ( соли оксалаты)



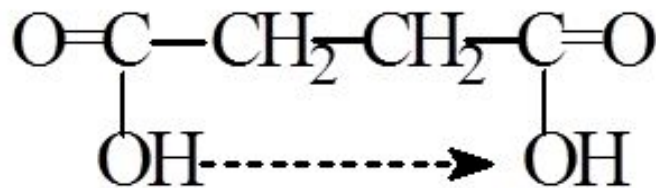
малоновая кислота

## \* Янтарная и глутаровая кислоты

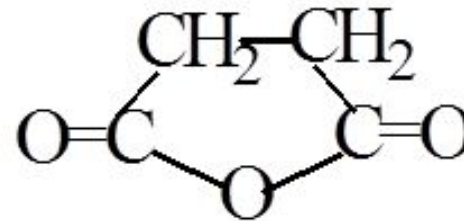
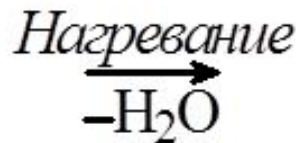
претерпевают при нагревании

**циклодегидратацию**

C4 - C5



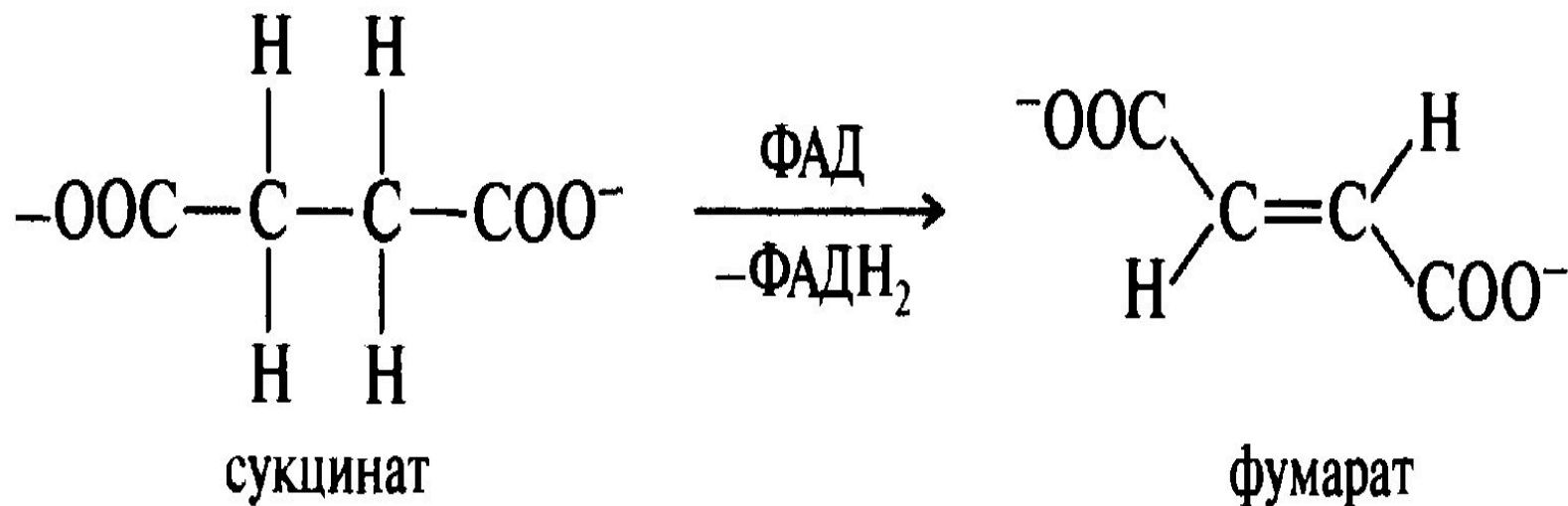
Янтарная кислота



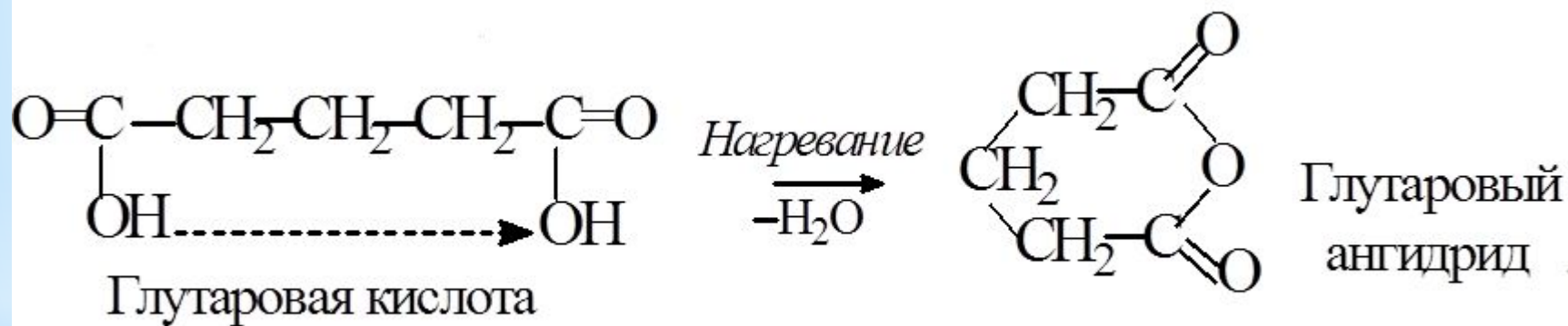
Янтарный ангидрид

Соли - сукцинаты, янтарь - *succinium*.

# Окисление (дегидрирование) янтарной кислоты в фумаровую

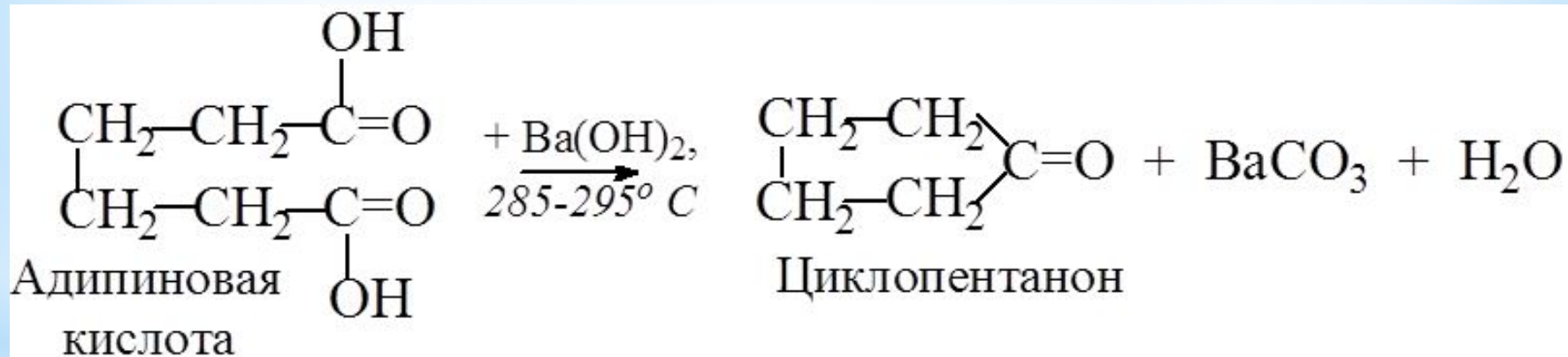


**стереоспецифично**

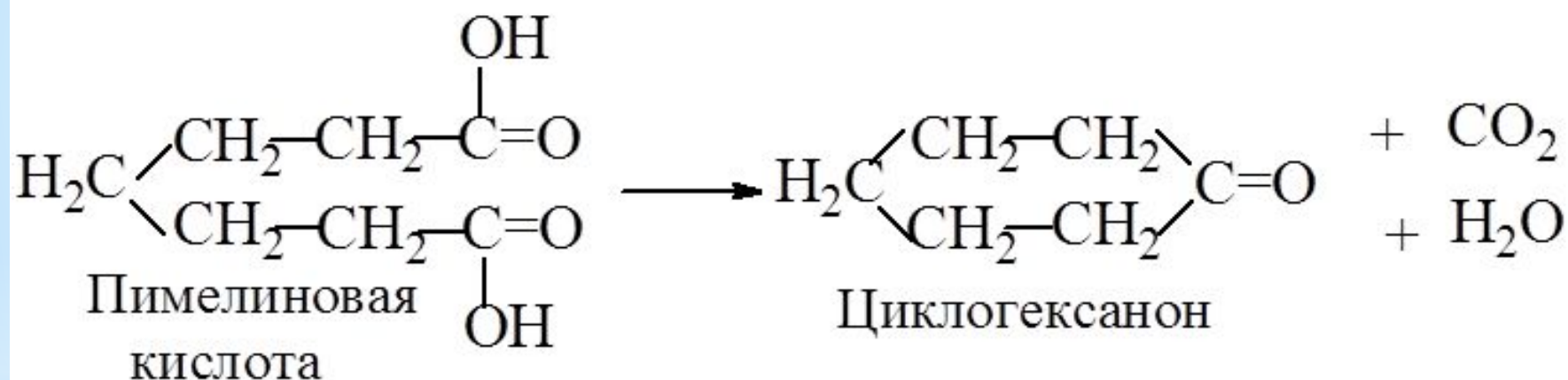


Кислоты с более длинной цепью  
циклизуются с одновременными **дегидратацией** и  
**декарбоксилированием**

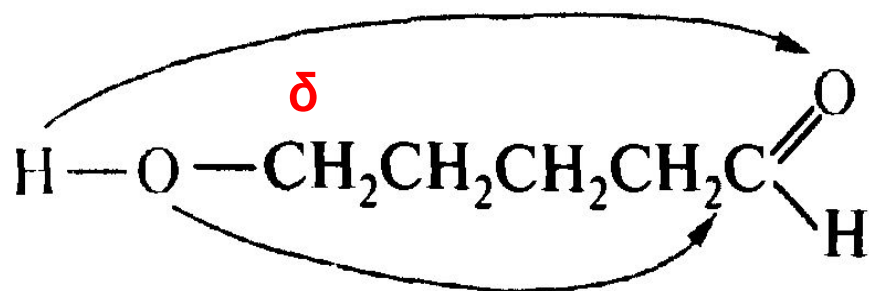
C<sub>6</sub> - C<sub>7</sub>



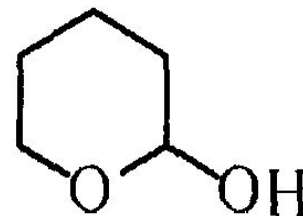




# Внутримолекулярная циклизация.



$\delta$ -гидроксивалериановый  
альдегид



циклическая форма  
 $\delta$ -гидроксивалерианового альдегида

*циклический полуацеталь*

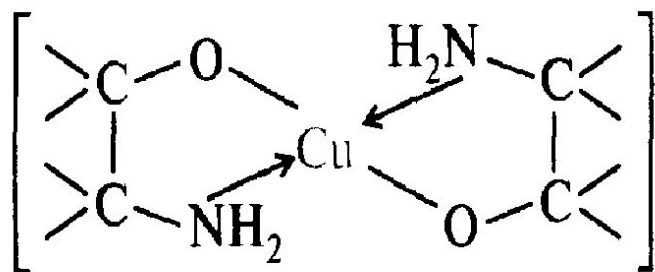
# 3. Хелатообразование

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

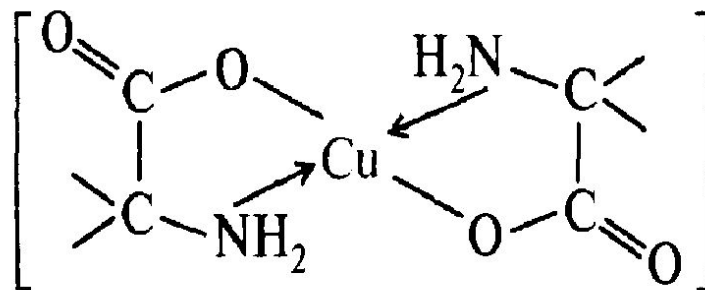
- процесс возникновения дополнительных нековалентных связей в тех структурах, в которых атом водорода (или металла), связанный ковалентной (или ионной) связью, ориентирован между двумя электронодонорными фрагментами одной и той же молекулы, предоставляющими этому атому водорода (или металла) дополнительное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



# внутрикомплексные соединения



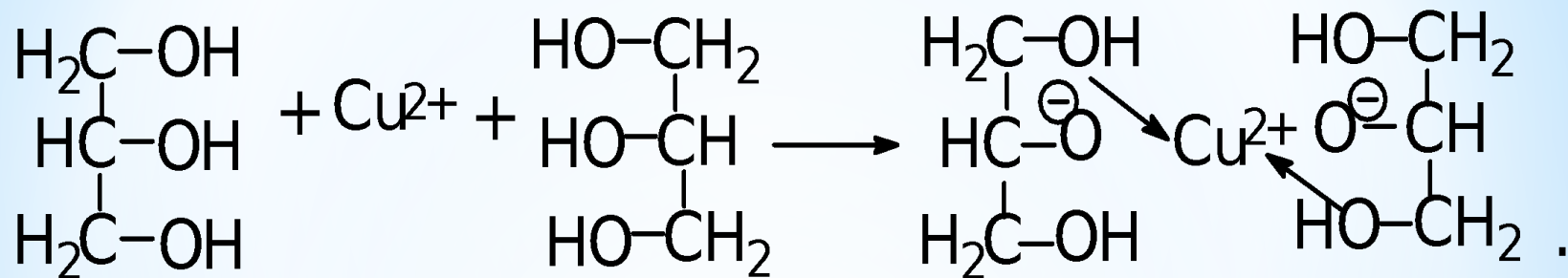
внутрикомплексное соединение  
меди(II) с  $\alpha$ -аминоспиртом



внутрикомплексная соль  
меди(II) с  $\alpha$ -аминокислотой



# Комплексный глицерат меди:



# \* Гетерофункциональные соединения

## Гидроксикислоты

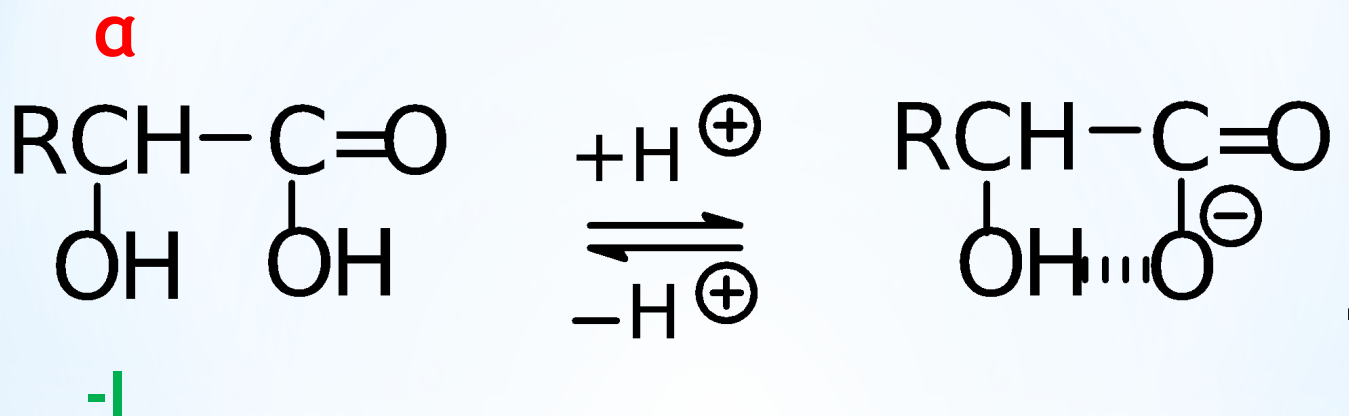


2-гидроксиэтановая  
(гликолевая) кислота



2-гидроксипропановая  
(молочная) кислота

# 1. Кислотно-основные свойства гидроксикислот



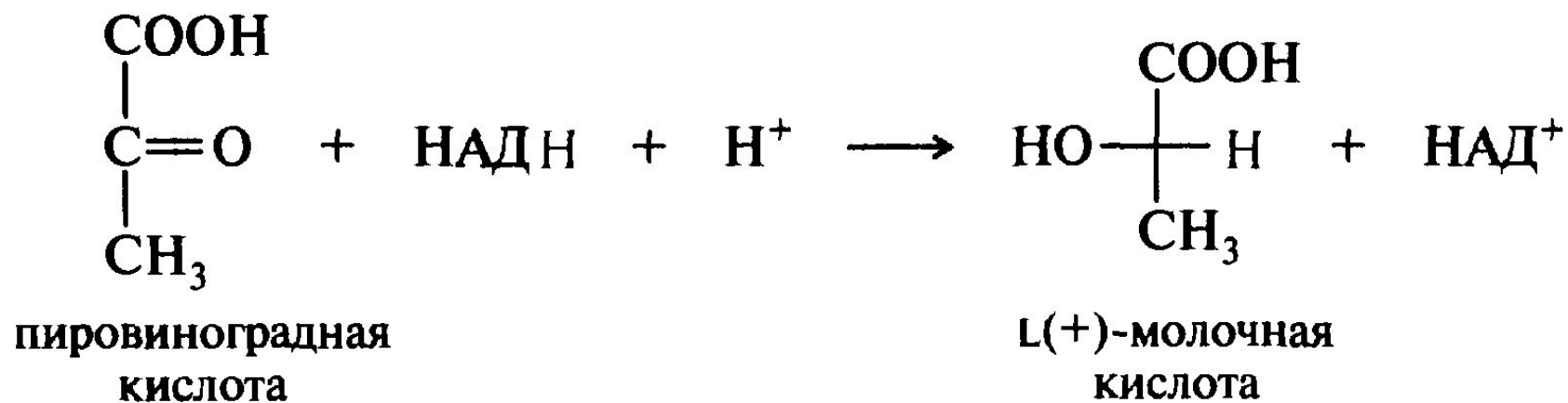
Гидроксикислоты диссоциируют сильнее соответствующих незамещённых кислот.

| 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   |



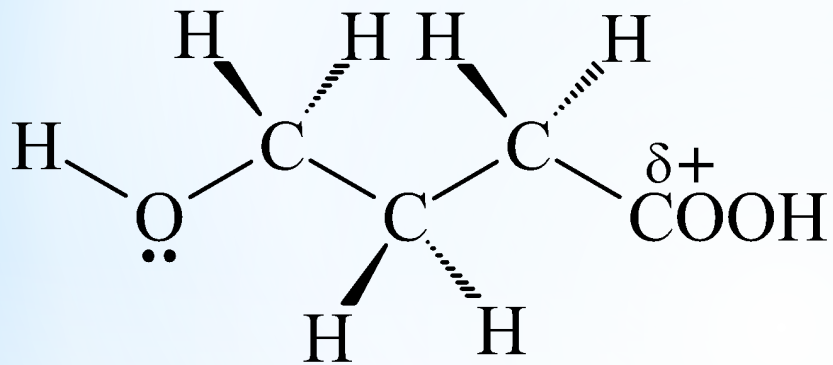
# \* Молочная кислота

восстановление пировиноградной кислоты

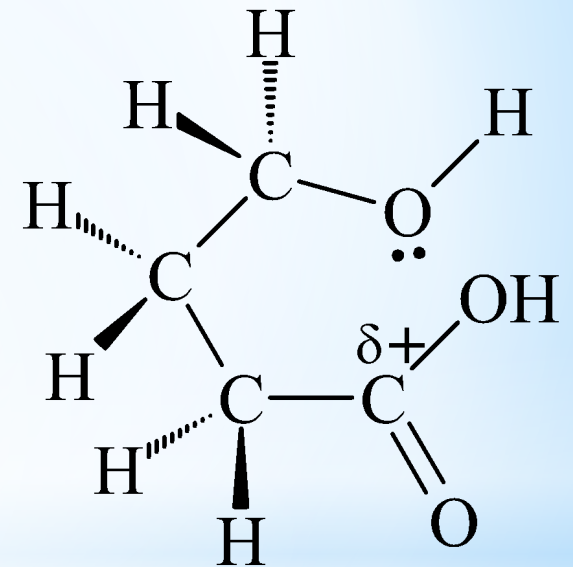


недостаток кислорода

# Гидроксикислоты



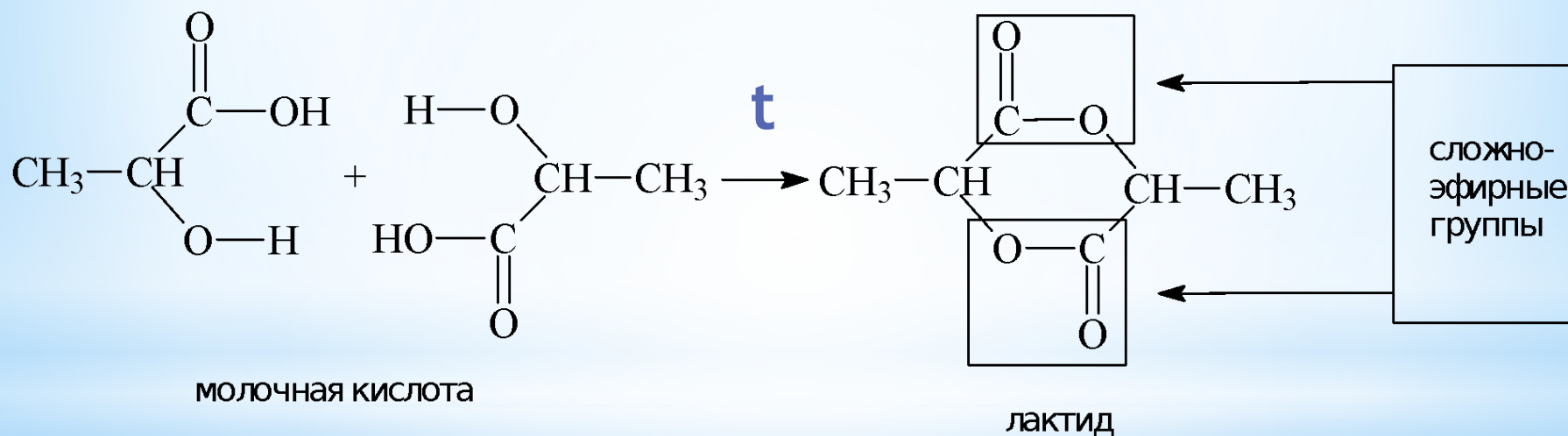
зигзагообразная конформация



клешневидная  
конформация

# Гидроксикислоты

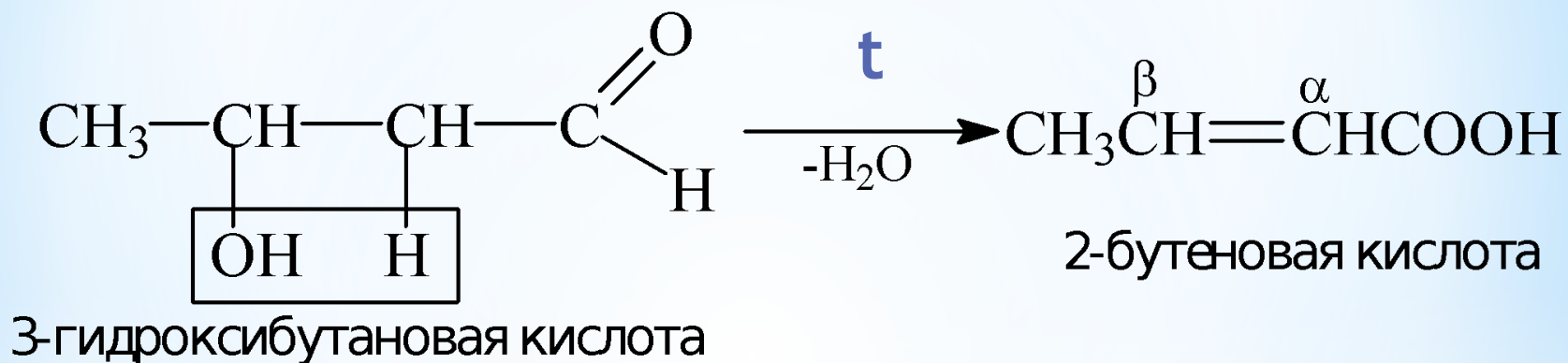
## α-Гидроксикислоты



Межмолекулярная циклизация.

# Гидроксикислоты

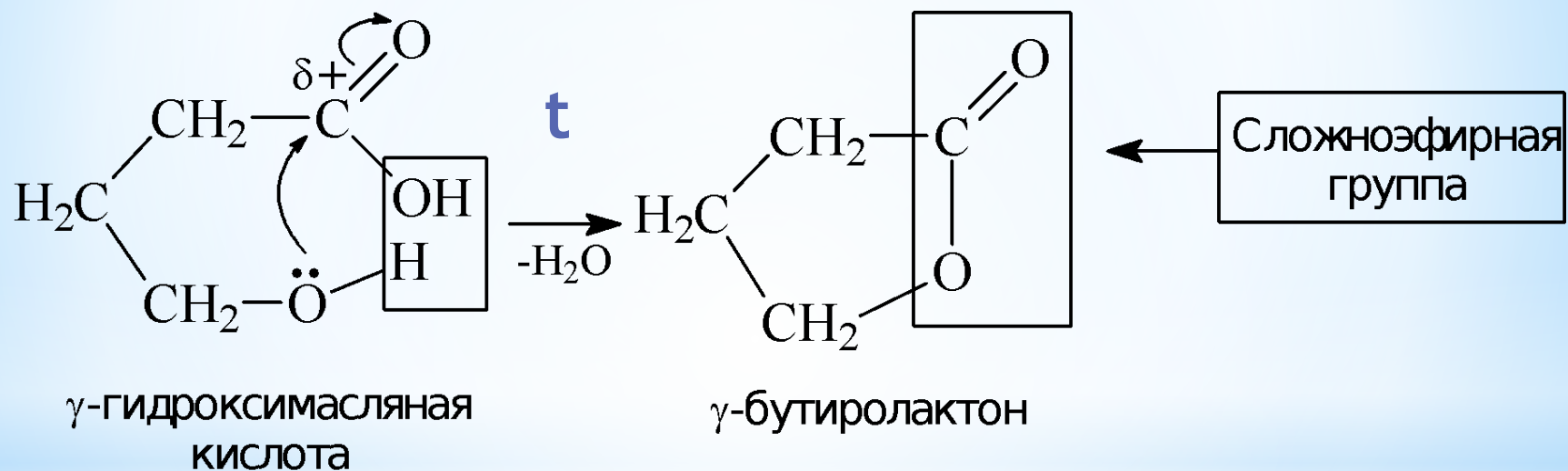
## β-Гидроксикислоты



внутримолекулярная дегидратация

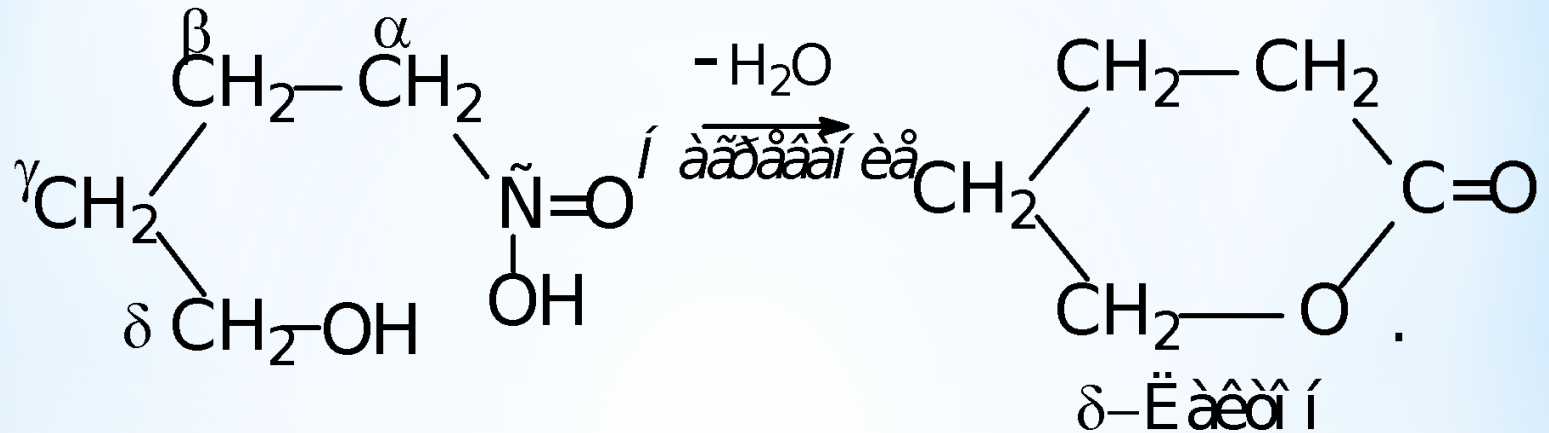
# Гидроксикислоты

## γ- Гидроксикислоты



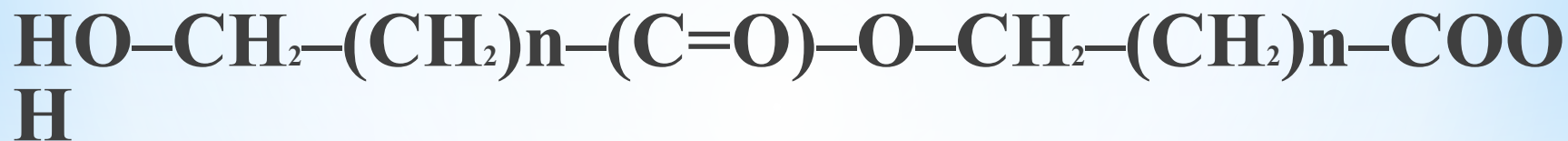
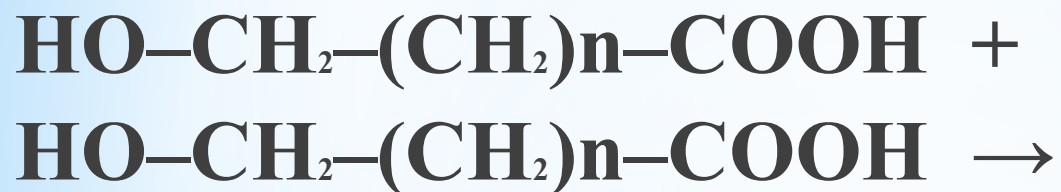
внутримолекулярная этерификация

# δ- Гидроксикислоты



внутримолекулярная этерификация

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



**межмолекулярно сконденсированные линейные  
полиэфиры**





# Гидроксикислоты

## Разложение $\alpha$ -гидроксикислот

