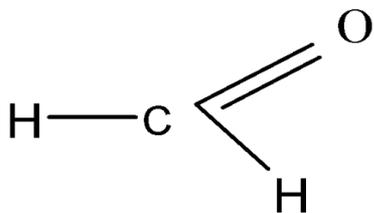


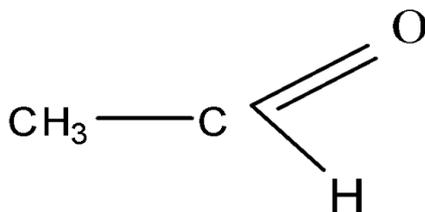
Лекция № 3
Свойства и биологическая
роль карбонильных
соединений

Реакции альдольной
конденсации

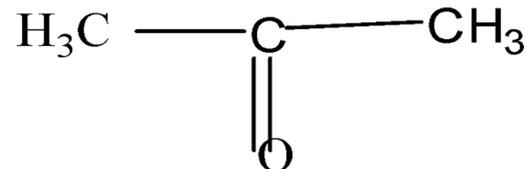
Формулы карбонильных соединений



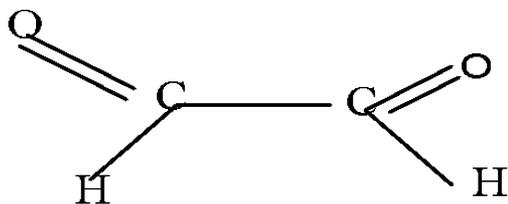
Метаналь
(формальдегид)



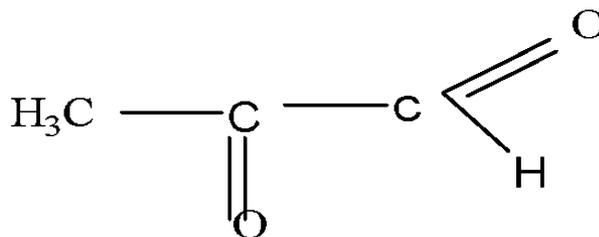
Уксусный
альдегид



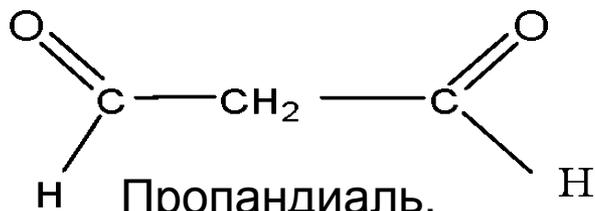
Диметилкетон (ацетон)



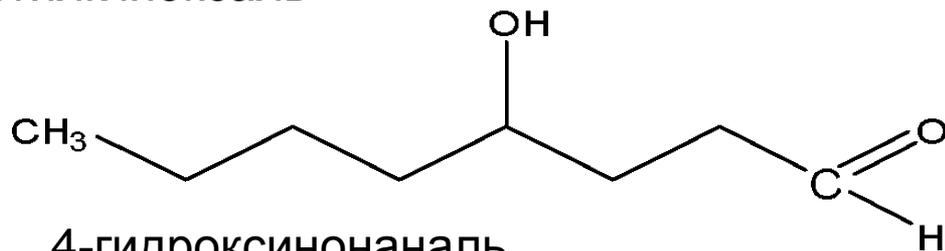
Этандиаль,
Глиоксаль



2-оксопропаналь,
метилглиоксаль

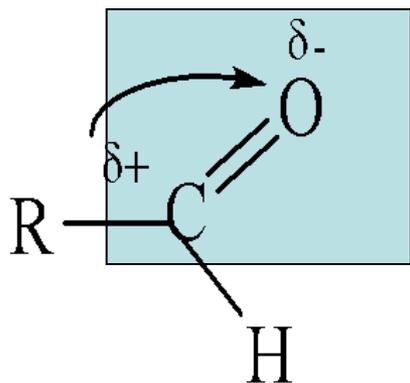


Пропандиаль,
Малоновый
альдегид

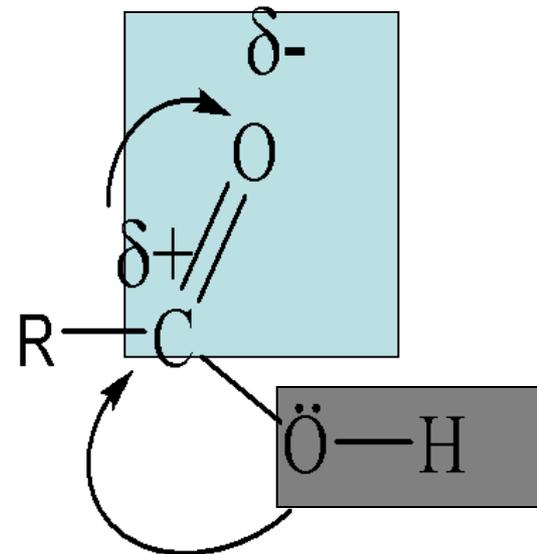
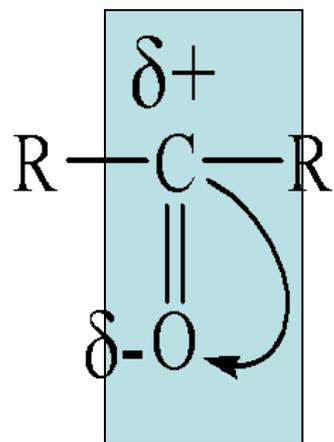


4-гидроксинонаналь

Строение карбонильной группы



Полярная связь

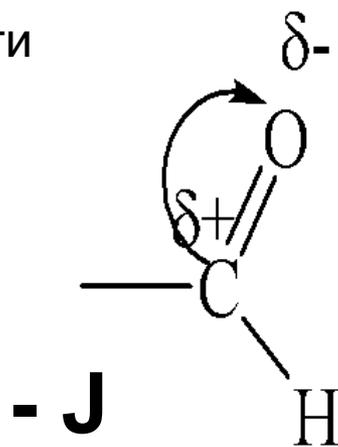


Пи-р - сопряжение

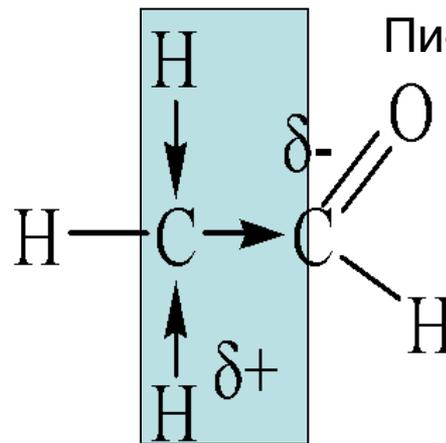
Смещение пи-плотности



Неполярная пи-связь



- J
Отрицательный индуктивный эффект

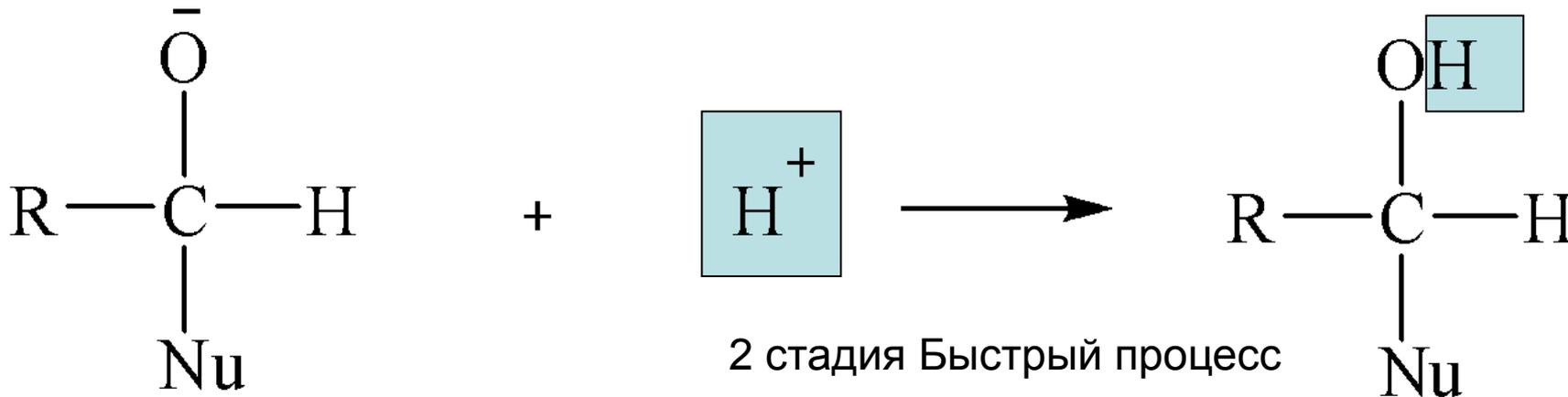
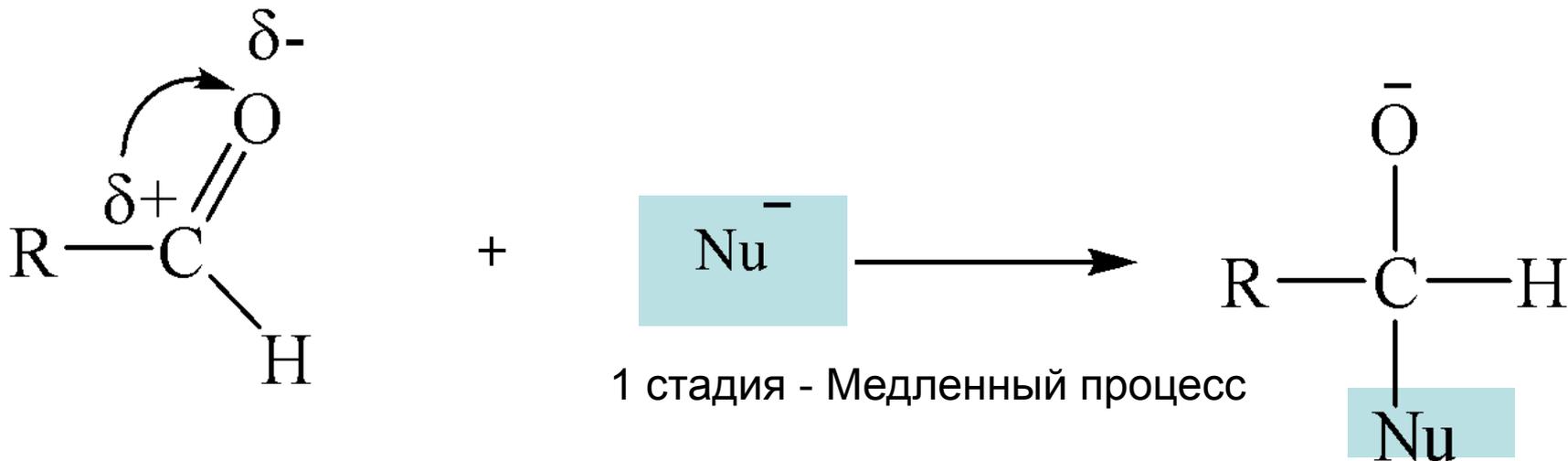


C-H – кислотность в альфа-положении к карбонильной группе

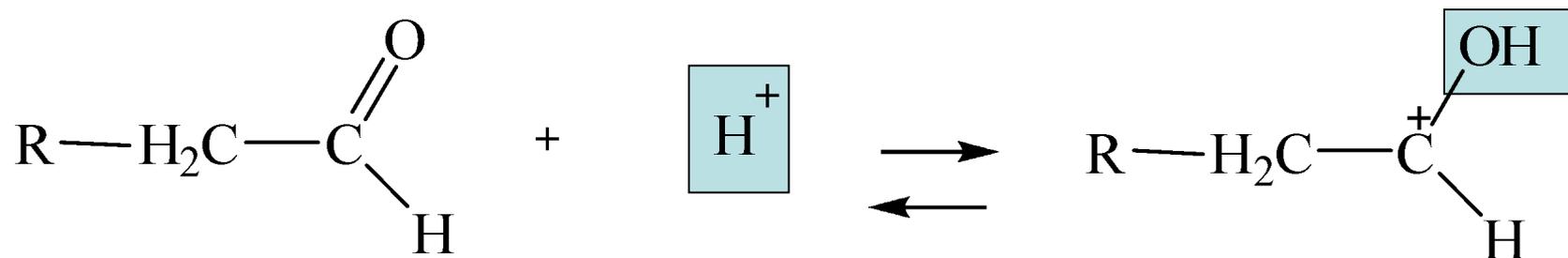
Прогнозирование реакционной способности карбонильных соединений

- 1. Склонность к реакциям нуклеофильного присоединения A_N
- Нуклеофильные реагенты – соединения, имеющие неподеленные пары электронов или анионы
- $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_2-\text{OH}$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$, H^+ CN^-
- 2. Реакции конденсации, обусловленные С-Н- кислотностью в альфа-положении к карбонильной группе

Механизм присоединения нуклеофилов



Кислотный гидролиз реакций A_N

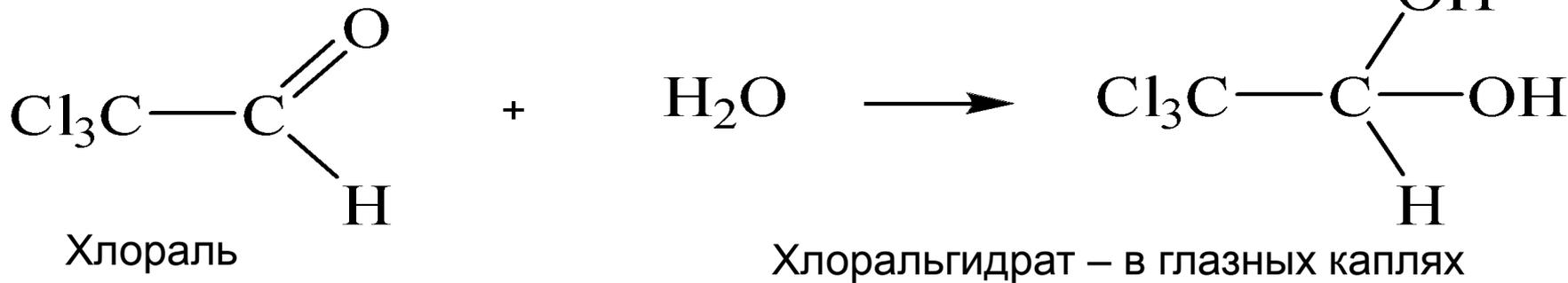
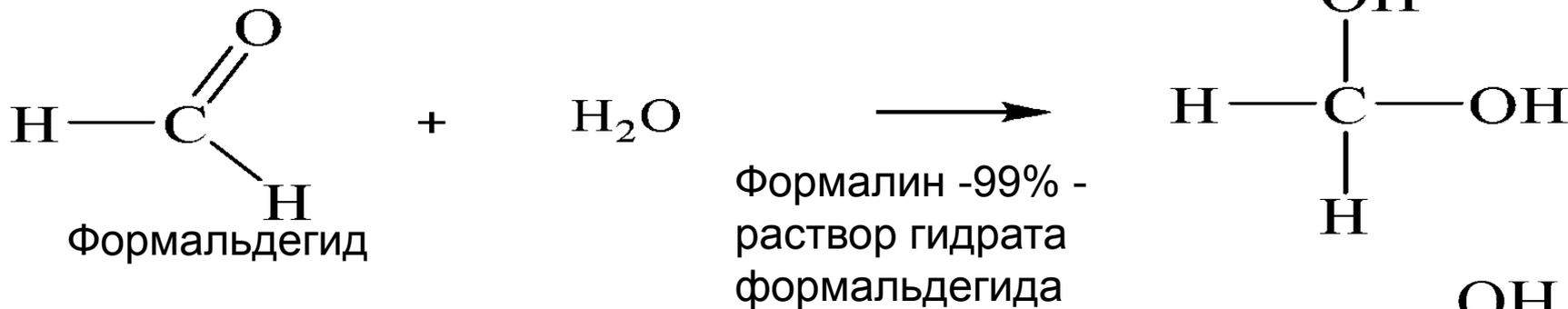
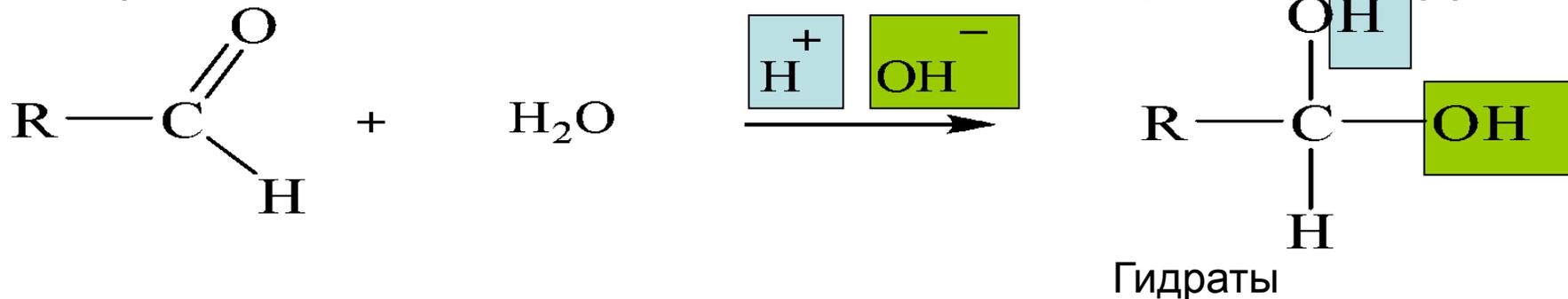


В кислой среде быстро образуется карбокатион за счет присоединения протона к кислороду карбонильной группы

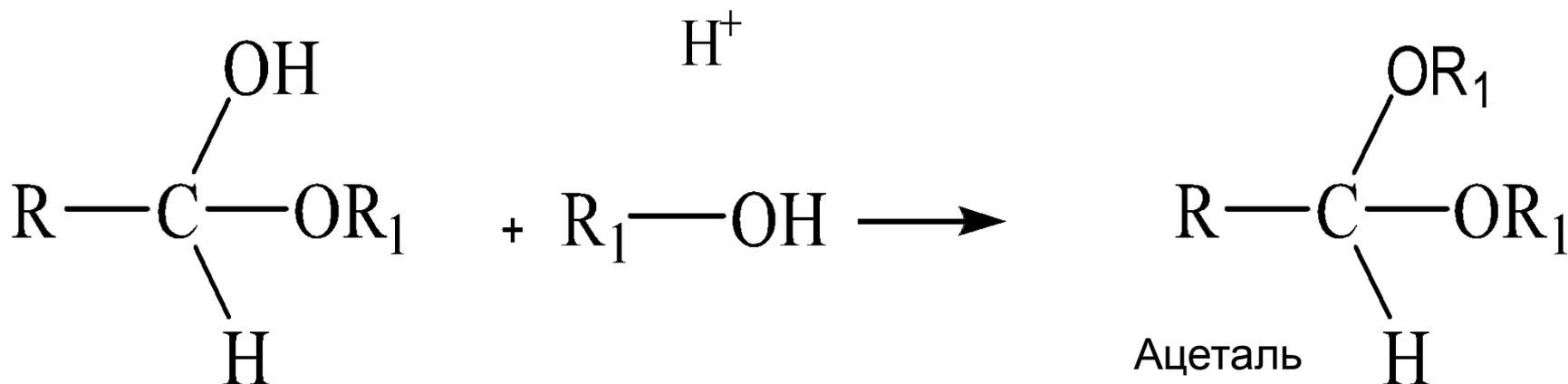
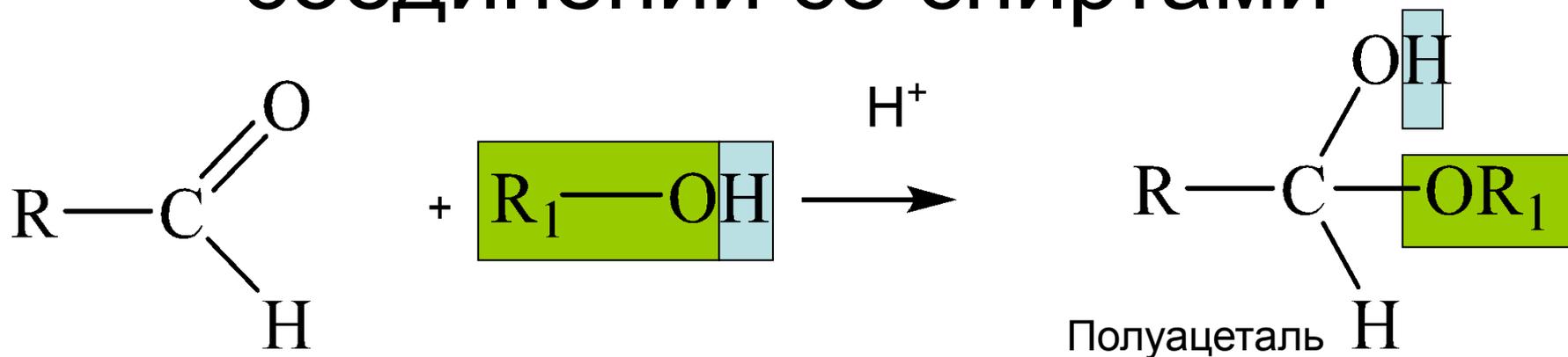


Быстрое присоединение нуклеофила

Реакция присоединения воды протекает без дополнительных условий (альдегиды и кетоны всегда содержат воду)



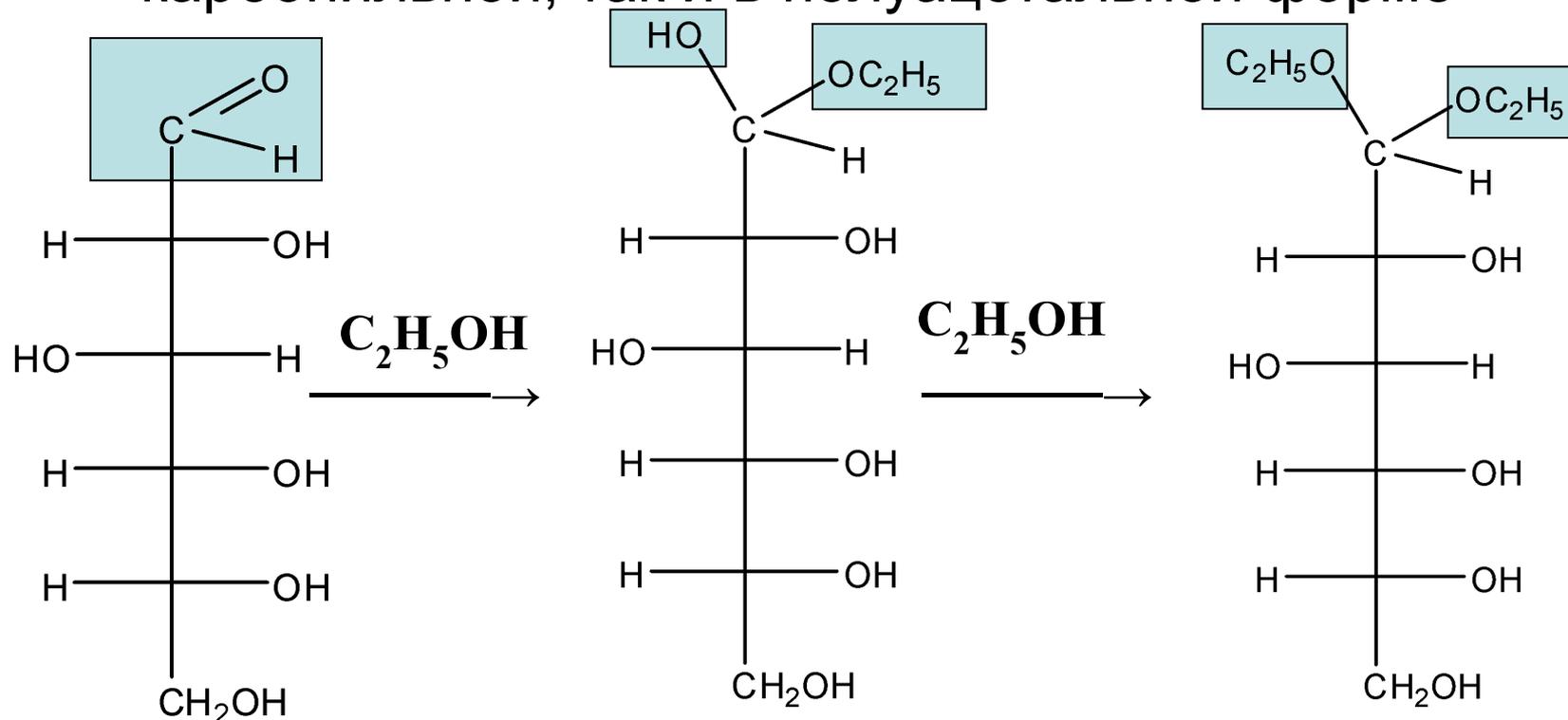
Реакция карбонильных соединений со спиртами



Молекула альдегида связывает 2 молекулы спирта

Реакция спиртов с углеводами

Углеводы взаимодействуют со спиртами как в карбонильной, так и в полуацетальной форме



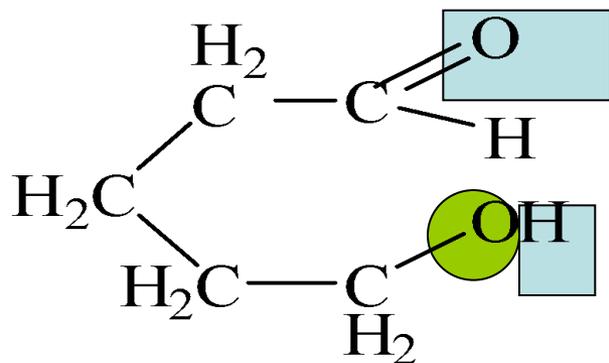
D-глюкоза

Полуацеталь

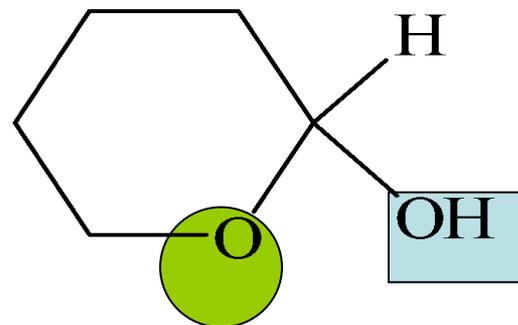
Ацеталь

D-глюкозы

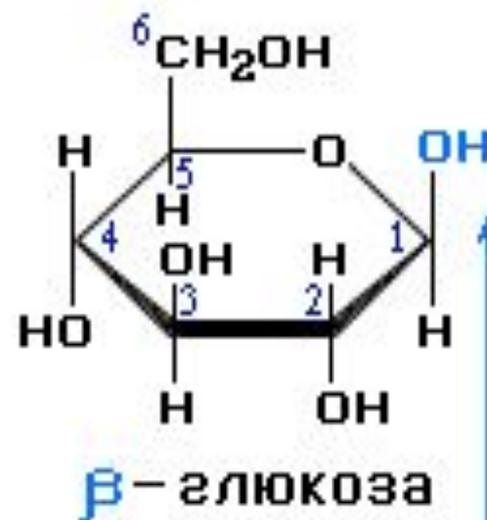
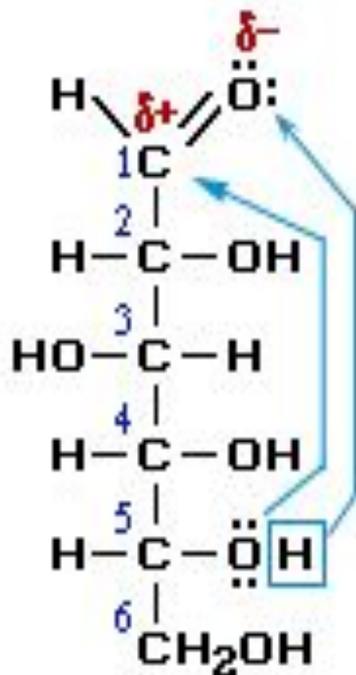
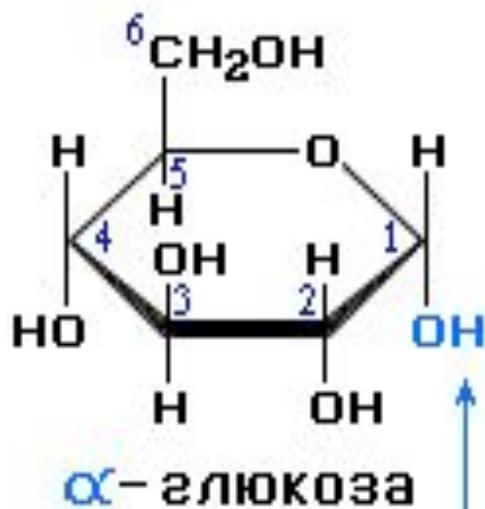
D-глюкозы



5-гидрокси пентаналь



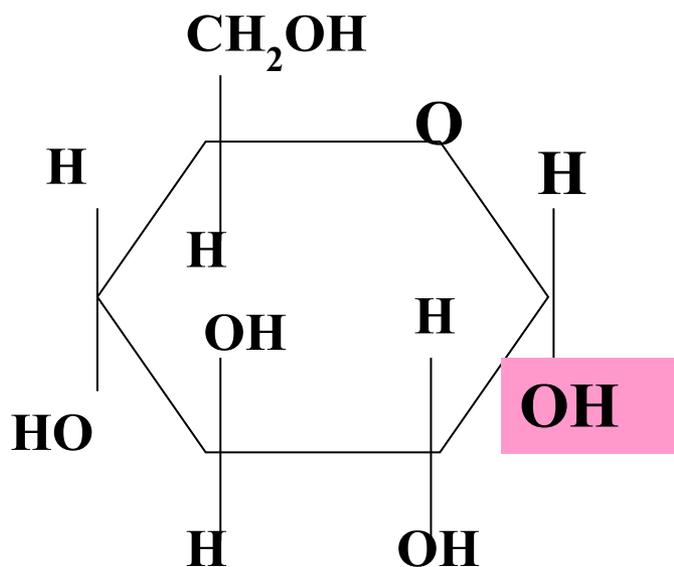
Полуацеталь



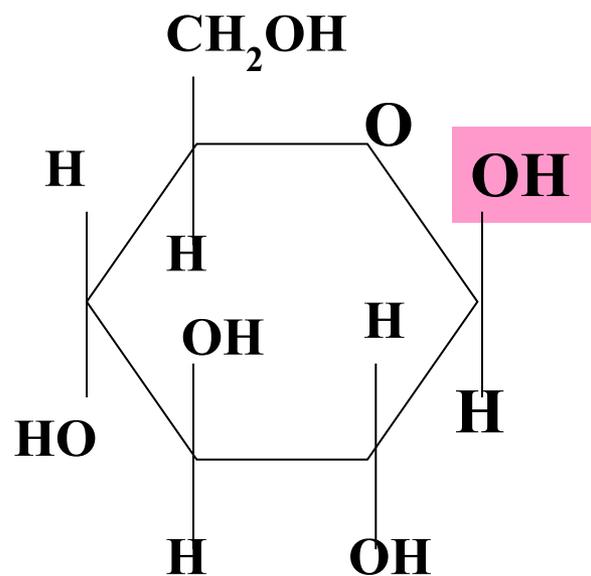
полуацетальный (гликозидный) гидроксил

Формулы Хеуорса

Гидроксильная группа при новом центре асимметрии является полуацетальной (помечена красным). Этот гидроксил называют также гликозидным.

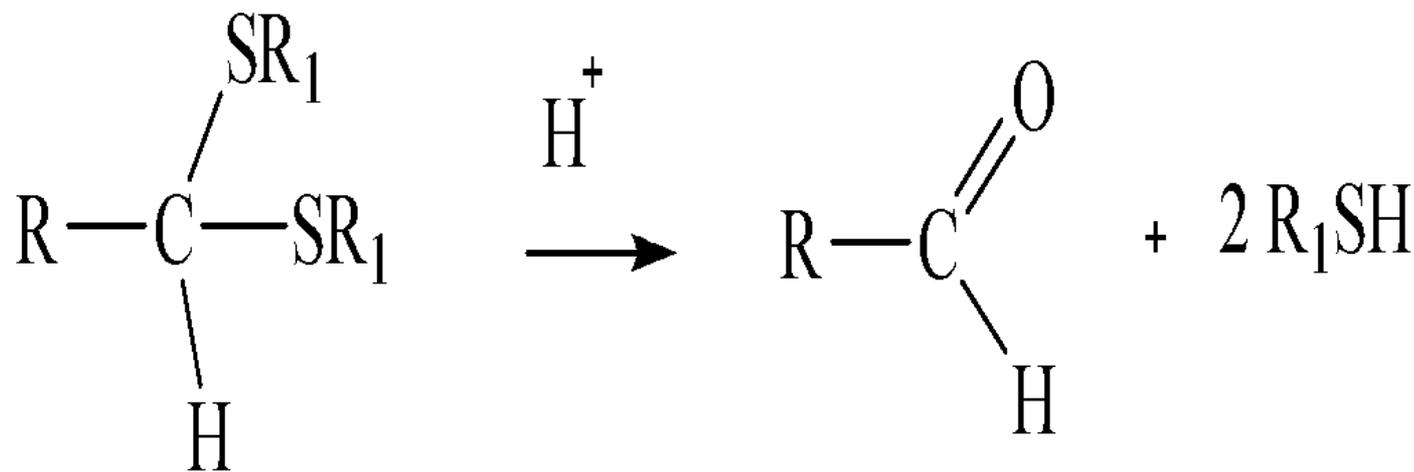
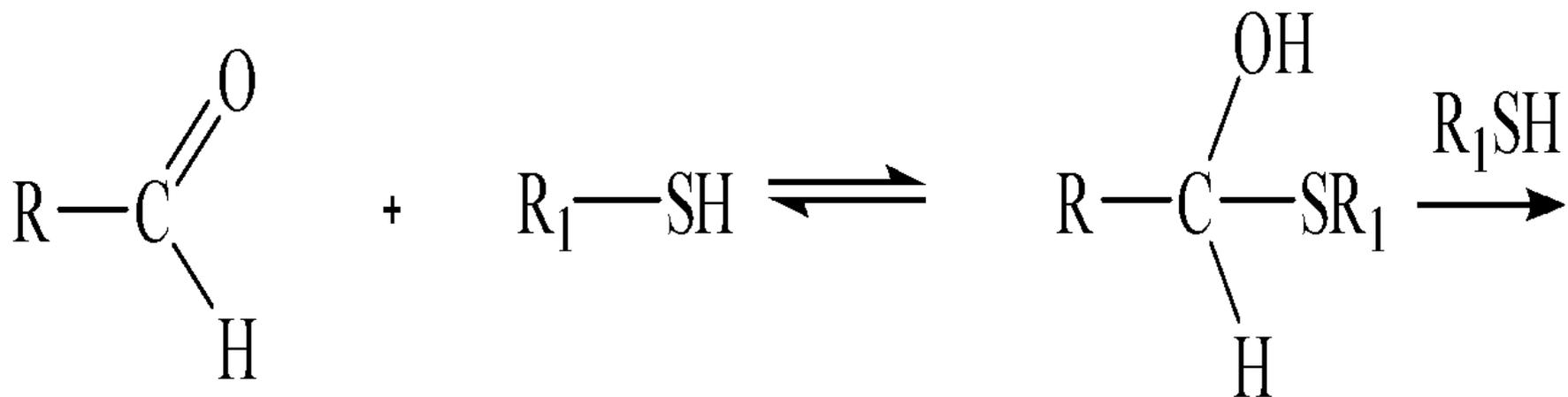


α , Д - глюкопираноза

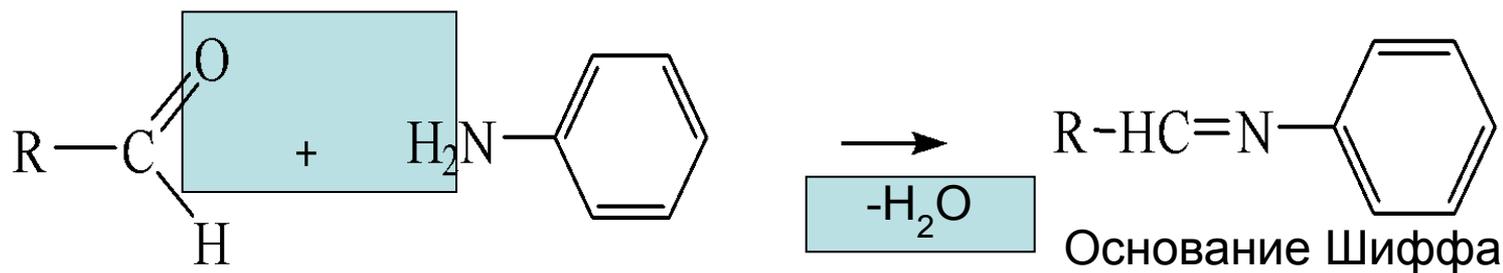
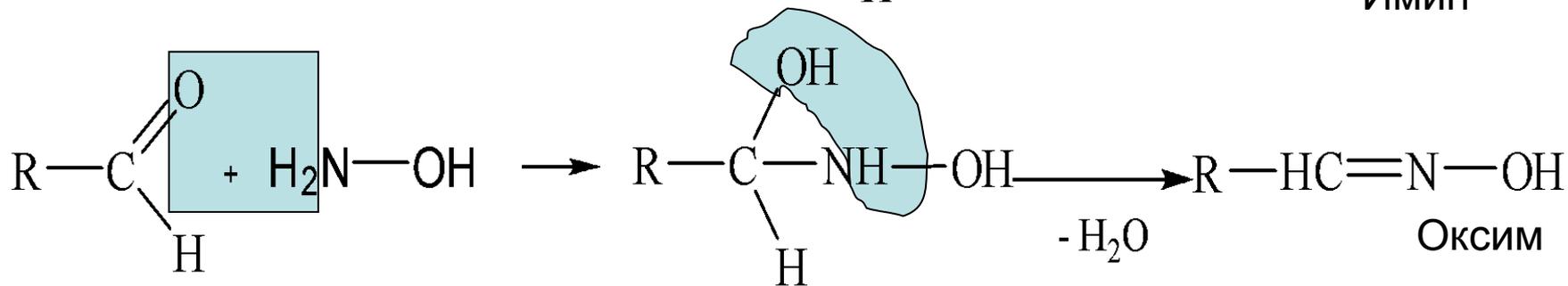
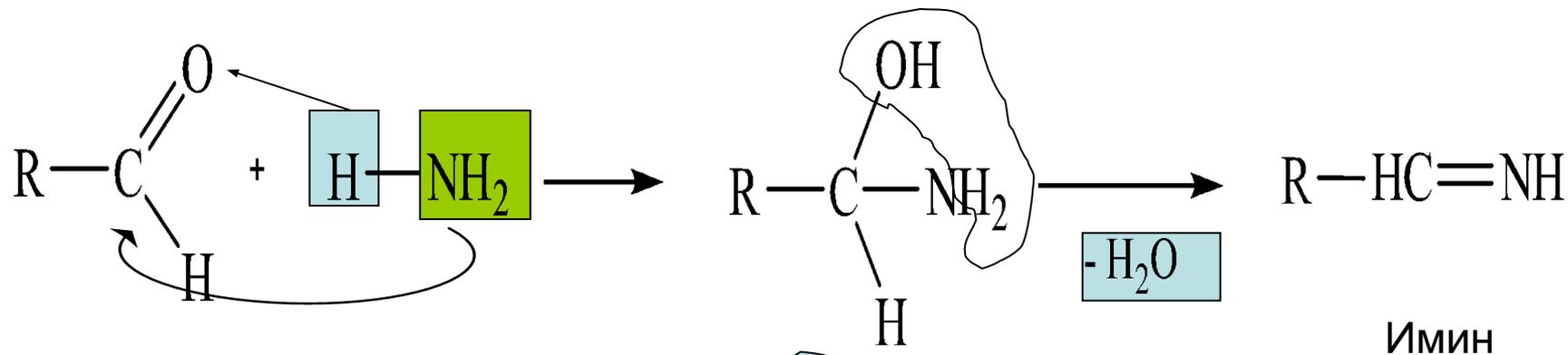


β , Д - глюкопираноза

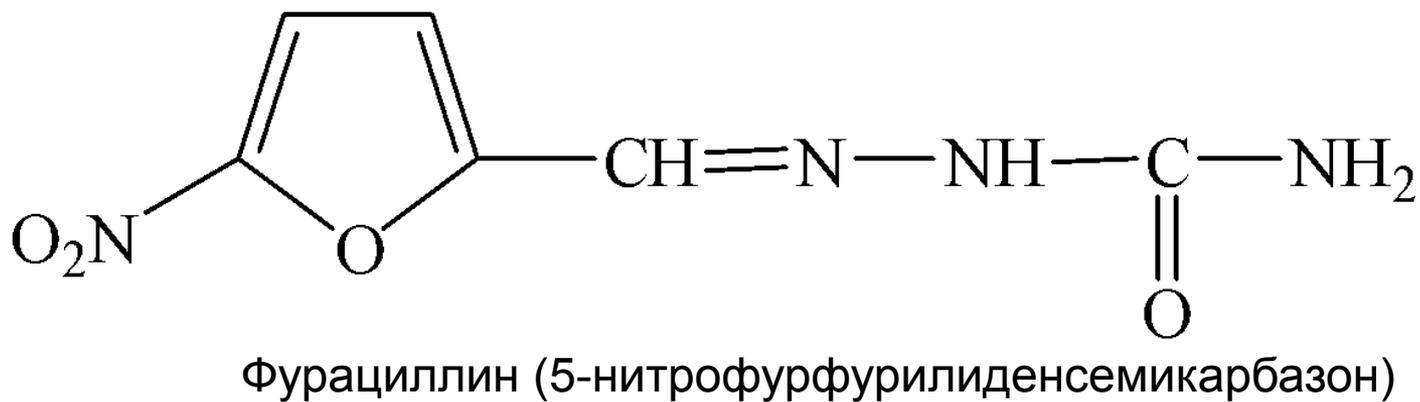
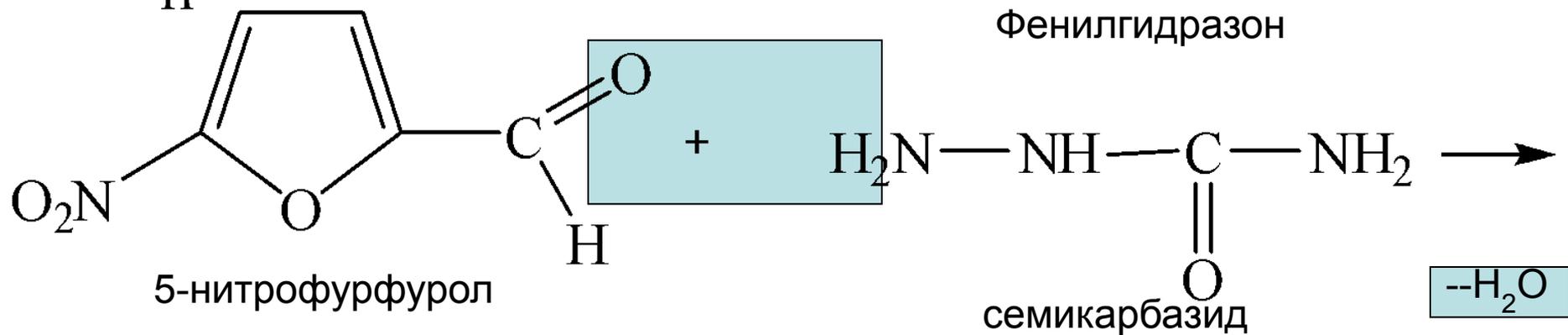
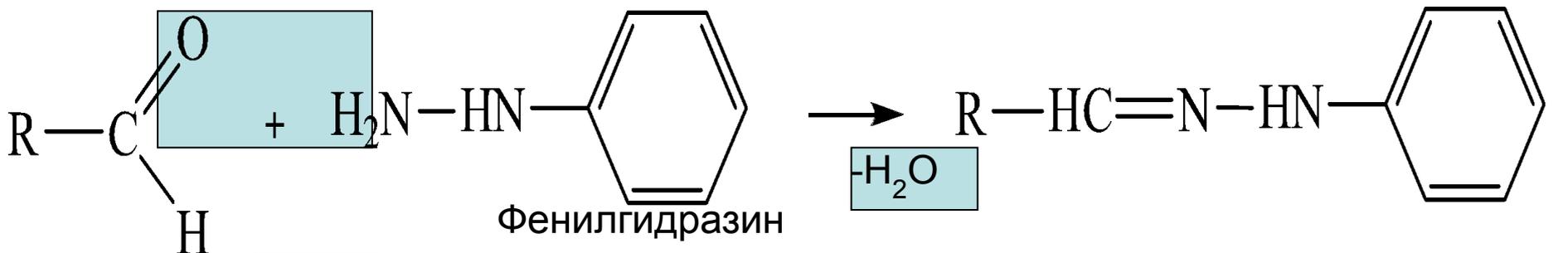
Реакция присоединения тиолов



Реакции с аммиаком и аминами

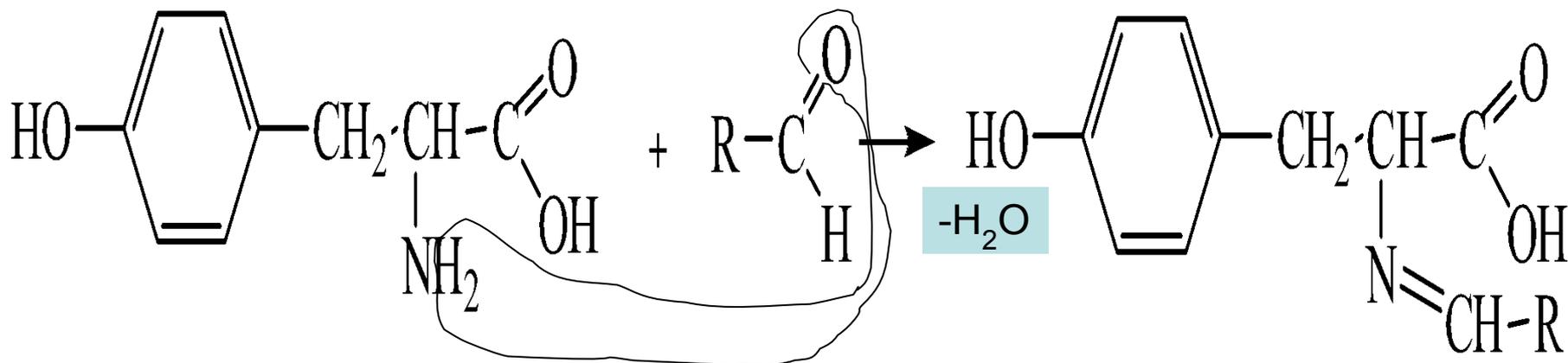
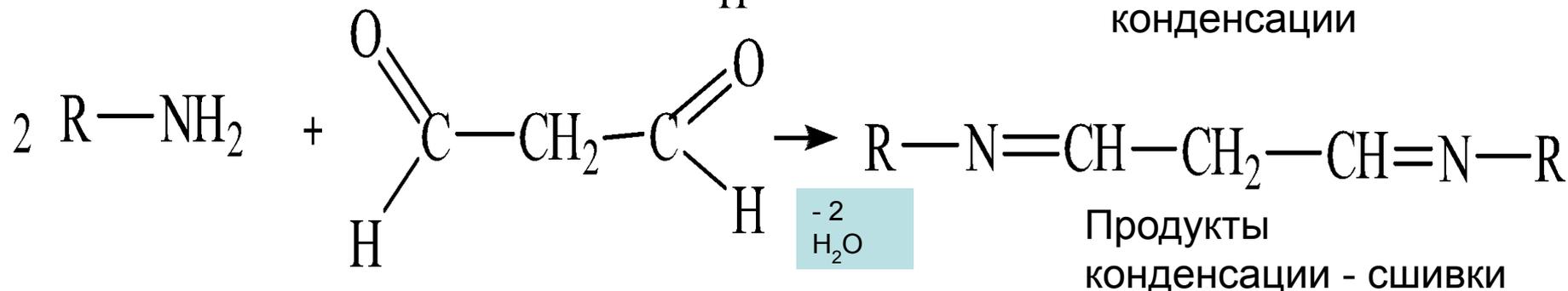
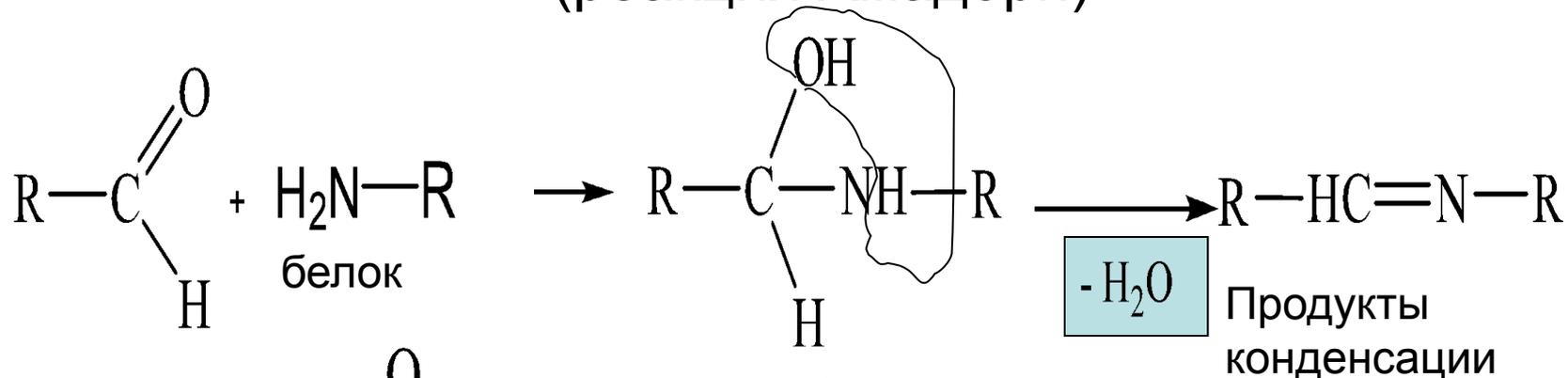


Реакции с аминосодержащими соединениями

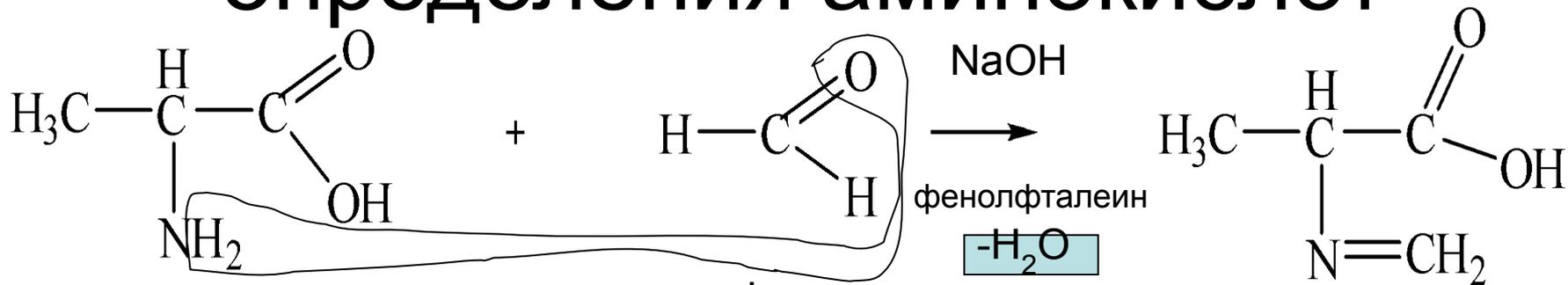


Взаимодействие альдегидов с белками

(реакция Амадори)



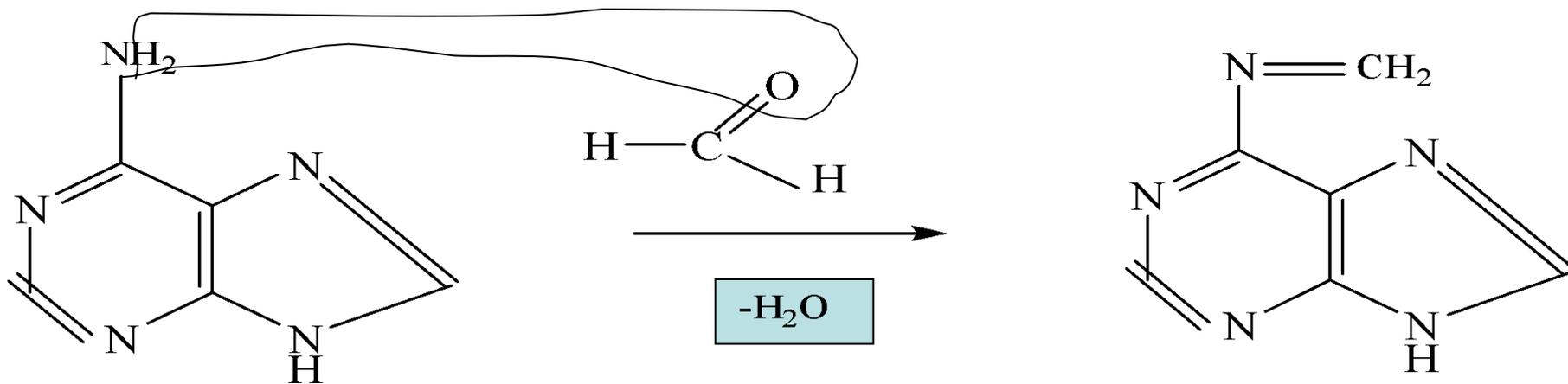
Метод количественного определения аминокислот



Альфа-аланин – содержит кислотный и основной центр

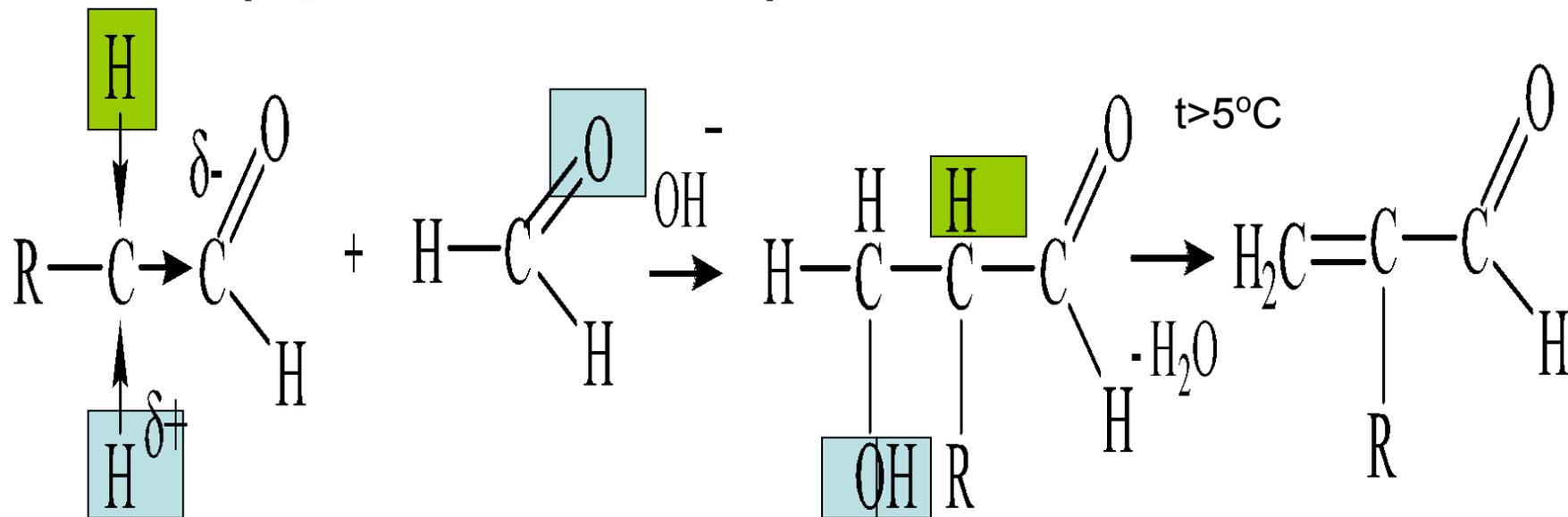
Формальдегид

Продукт содержит лишь кислотный центр



Реакция обосновывает мутагенные свойства формальдегида

Реакции альдольной (кратоновой) конденсации



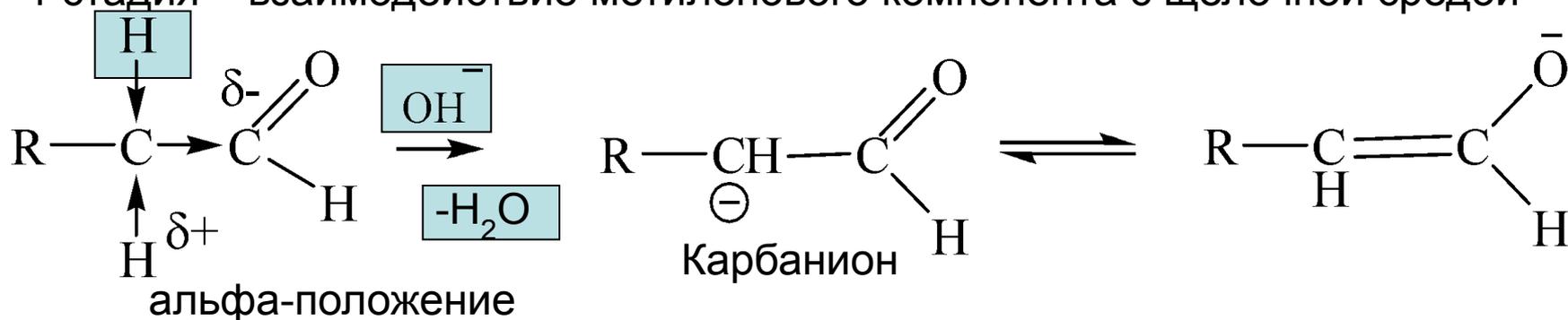
Метиленовый компонент

Карбонильный компонент

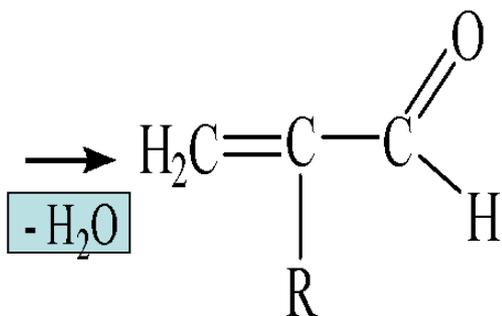
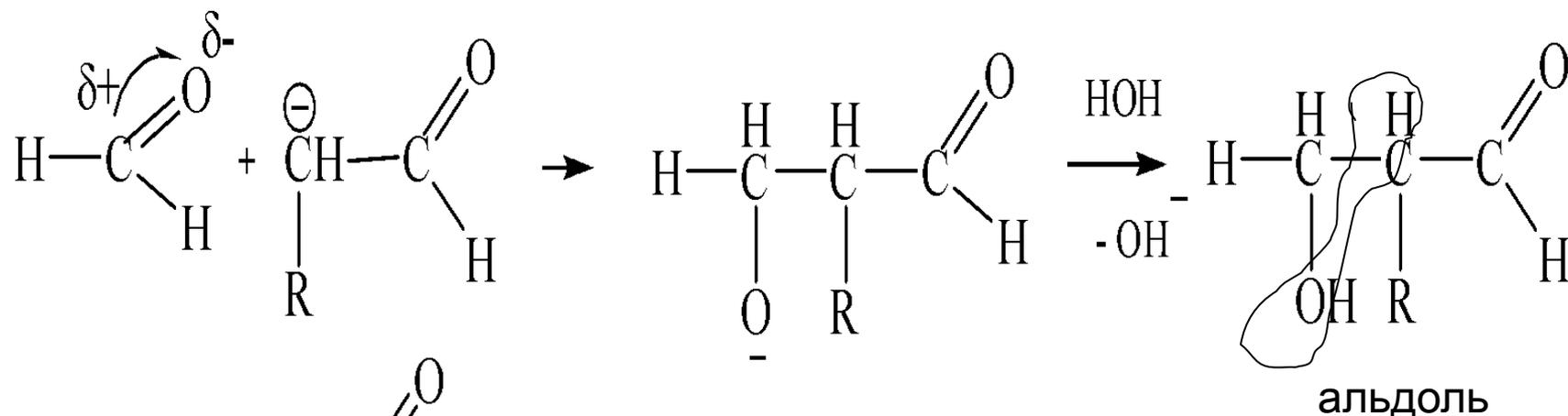
Продукт конденсации – альдоль

Механизм реакции альдольной конденсации

1 стадия – взаимодействие метиленового компонента с щелочной средой

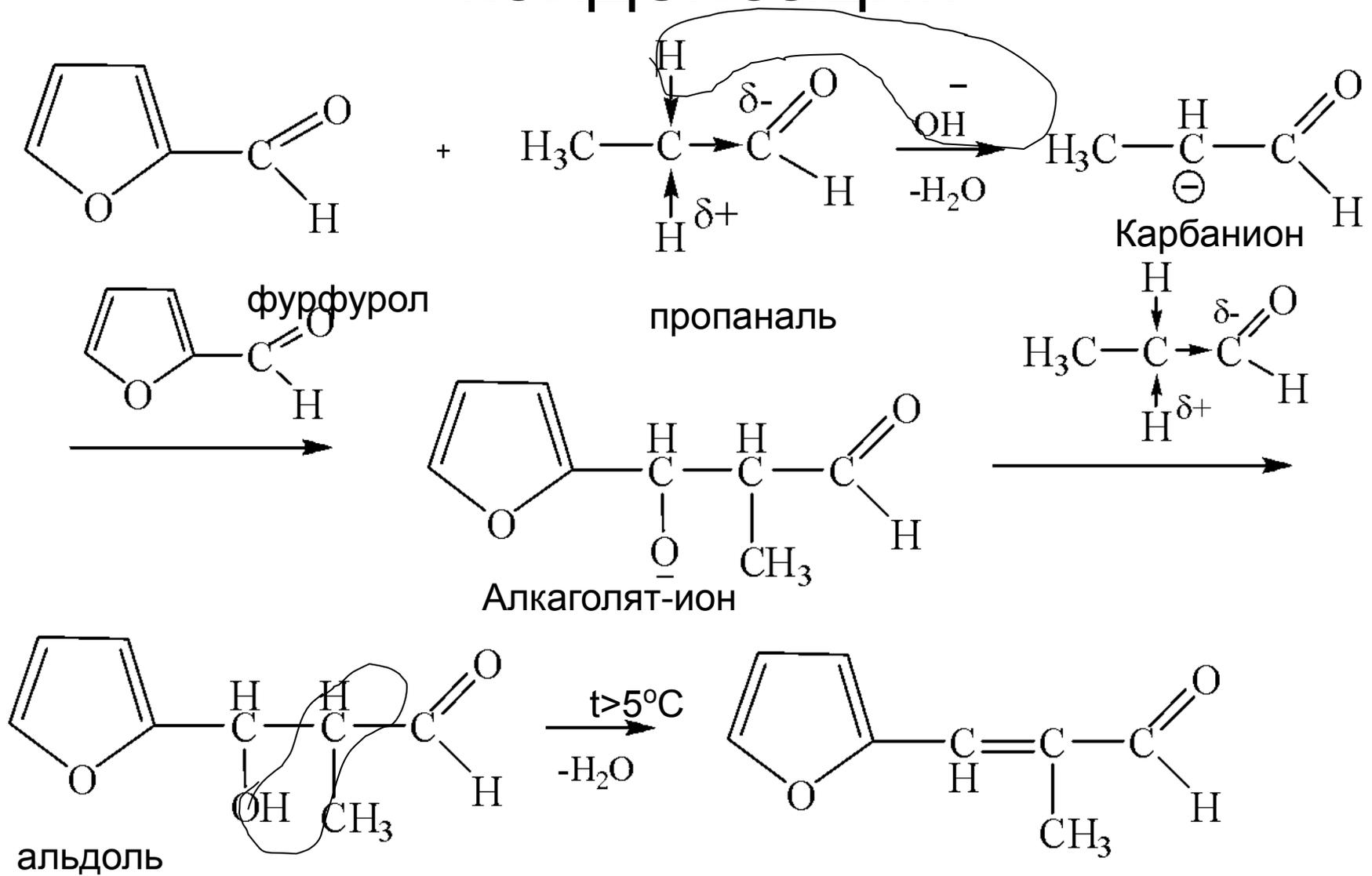


2 стадия – взаимодействие карбаниона с карбонильным компонентом



Конечный продукт непредельный альдегид или кетон

Пример реакции альдольной конденсации



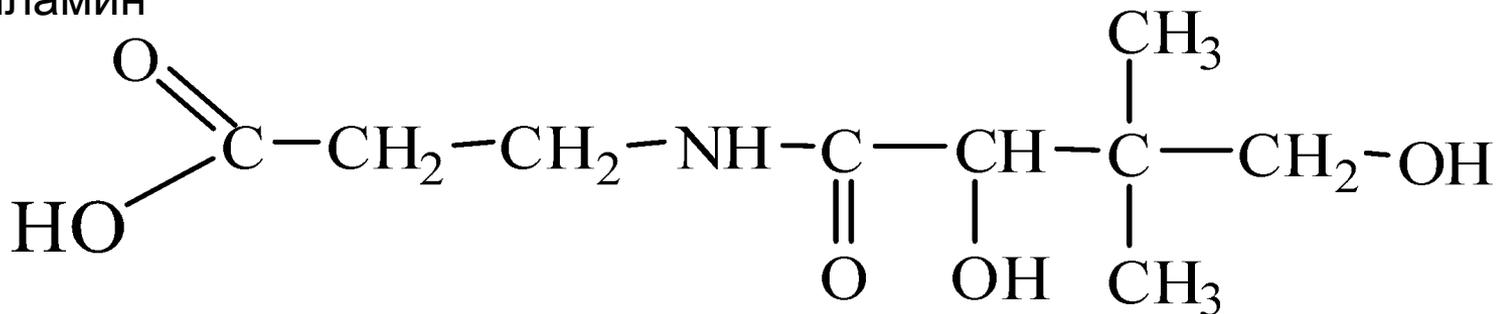
Структура кофермента А



Меркапто-этиламин

Пантотеновая кислота

АДФ

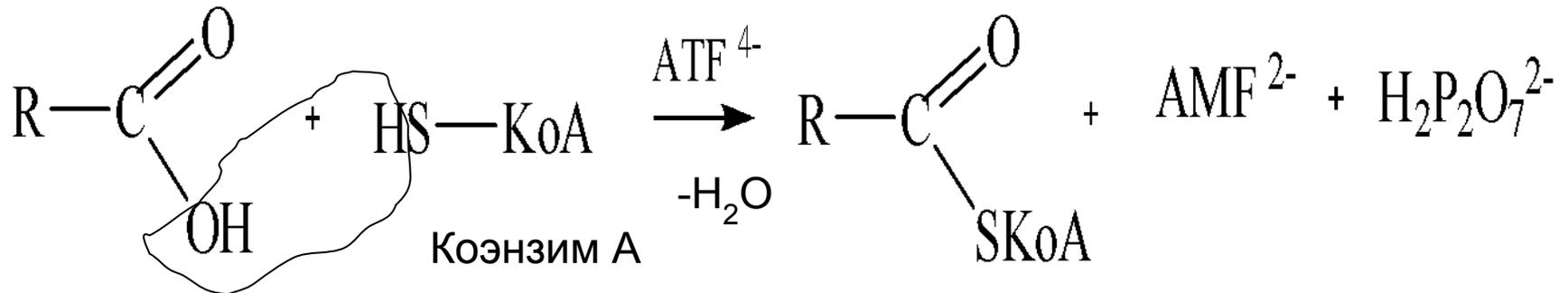


Пантотеновая кислота

HS-KoA

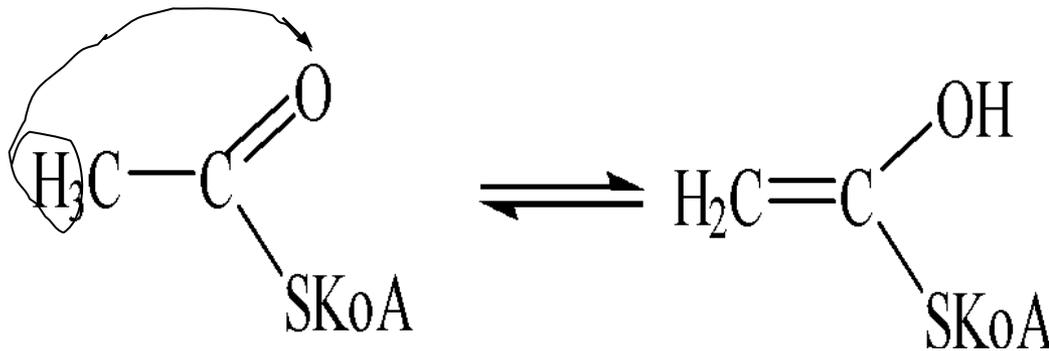
Сокращенное обозначение кофермента А

Образование сложных эфиров с коферментом А



Карбоновая кислота

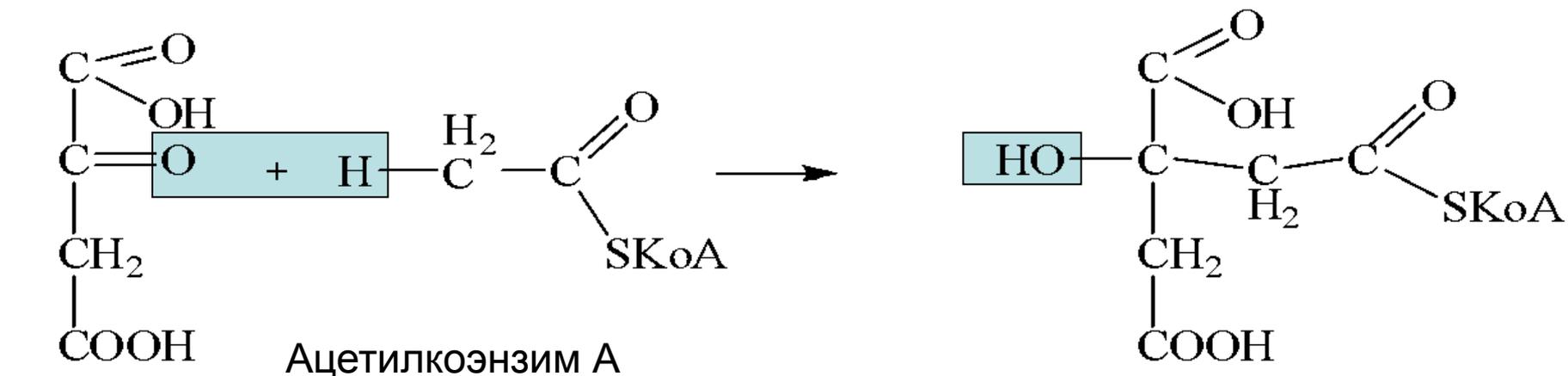
Сложный эфир Коэнзима А



Ацетилкоэнзим А

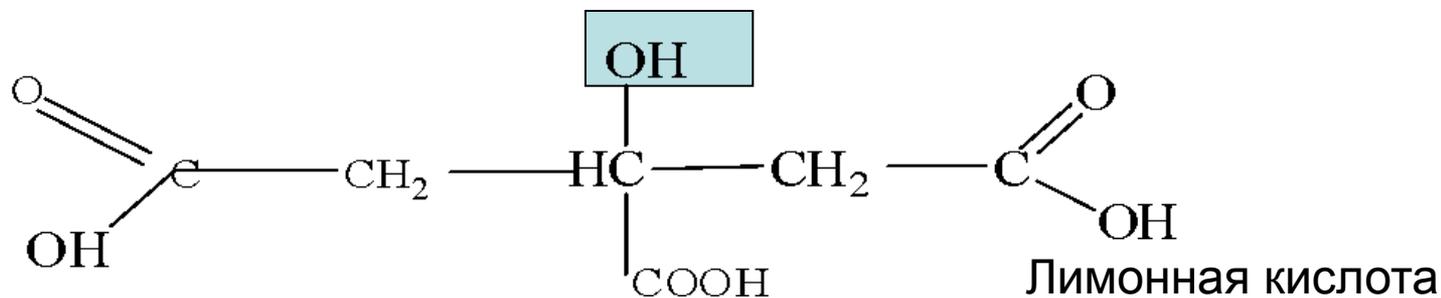
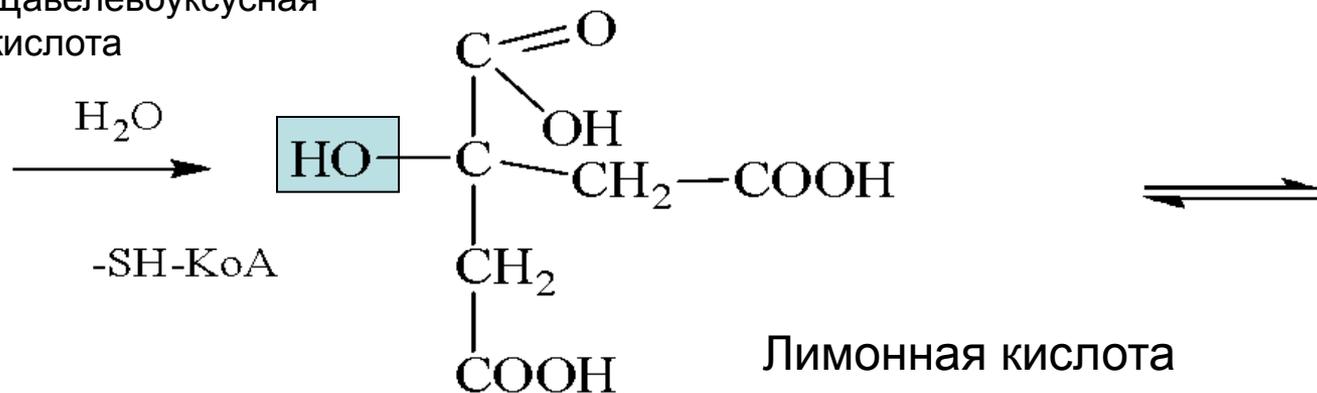
Енольная форма ацетиокоэнзима А

Синтез лимонной кислоты

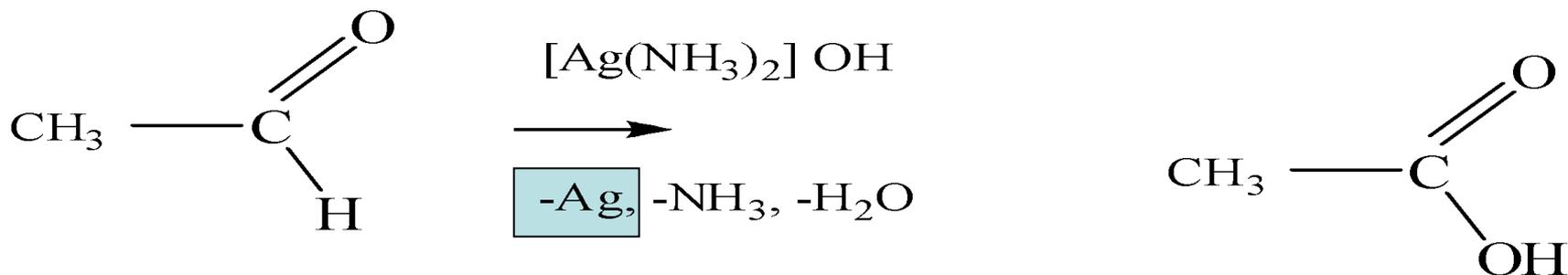


Щавелевоуксусная кислота

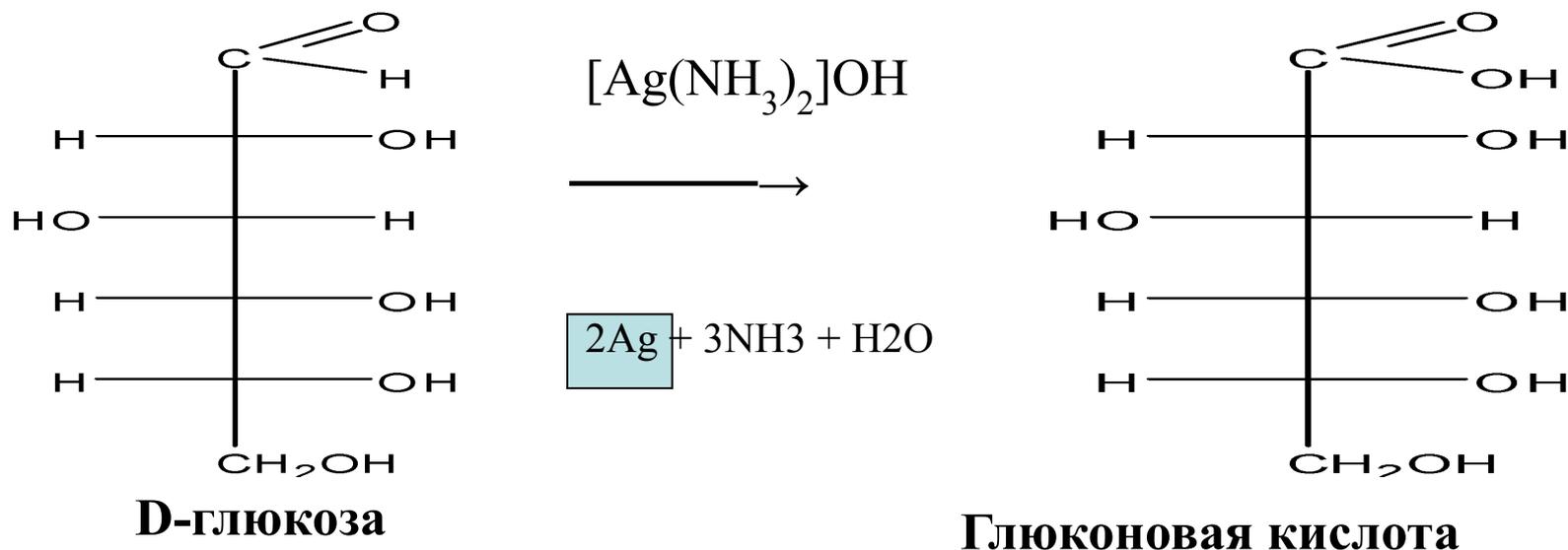
Ацетилкоэнзим А



1. Качественная реакция на карбонильную группу – реакция серебряного зеркала



Качественной реакцией на глюкозу - реакция «серебряного зеркала» (реакция Толленса):



Карбонильный стресс

Под карбонильным стрессом понимают протекание нежелательных для организма процессов на фоне повышенного уровня карбонильных соединений, образующихся при нарушениях углеводного, липидного обмена, при алкоголизме.

АЛЬДЕГИДЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ:

свободнорадикальном окислении липидов

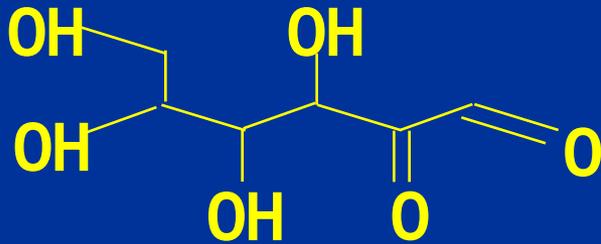


4-Гидрокси-2-алкенали



Малоновыйдиальдегид

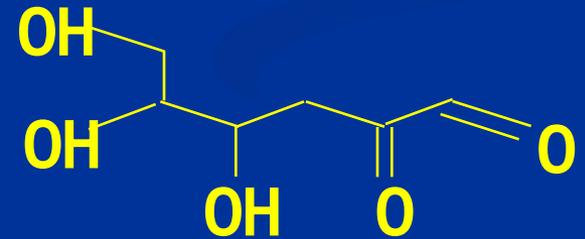
автоокисления глюкозы



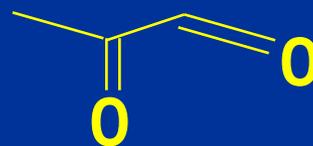
Глюкозон



Глиоксаль

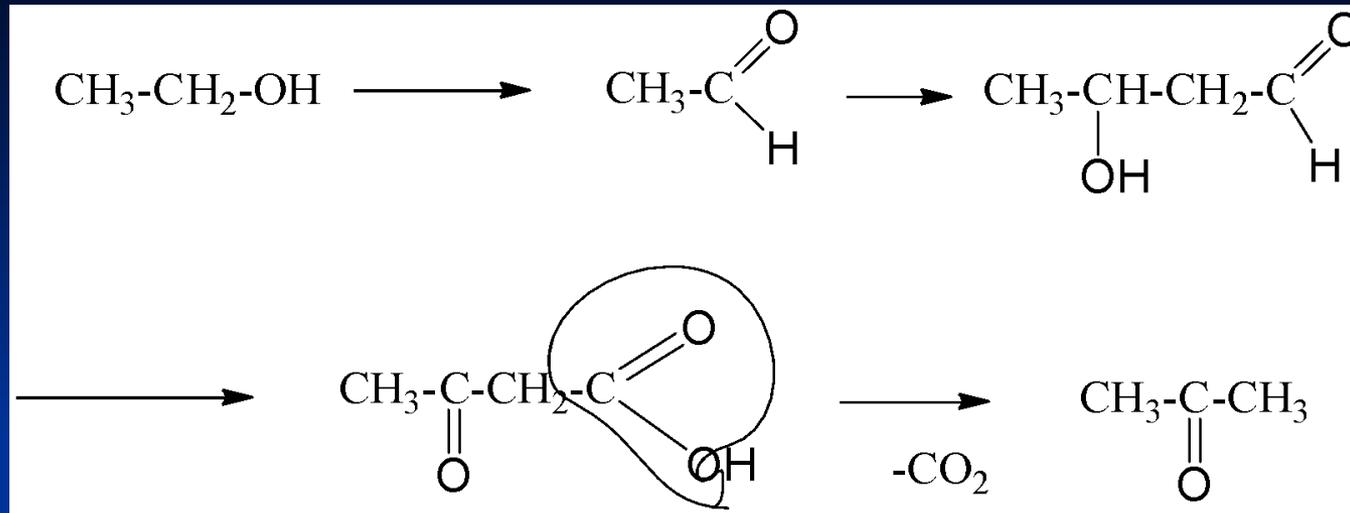


3-Деоксиглюкозон

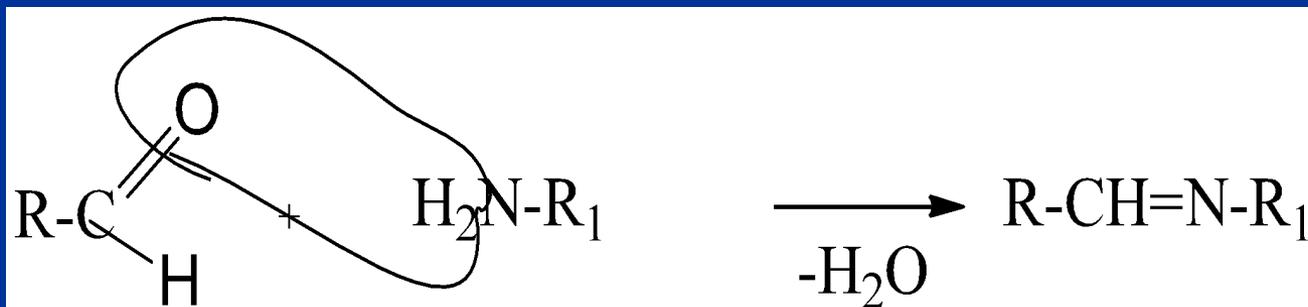


Метилглиоксаль

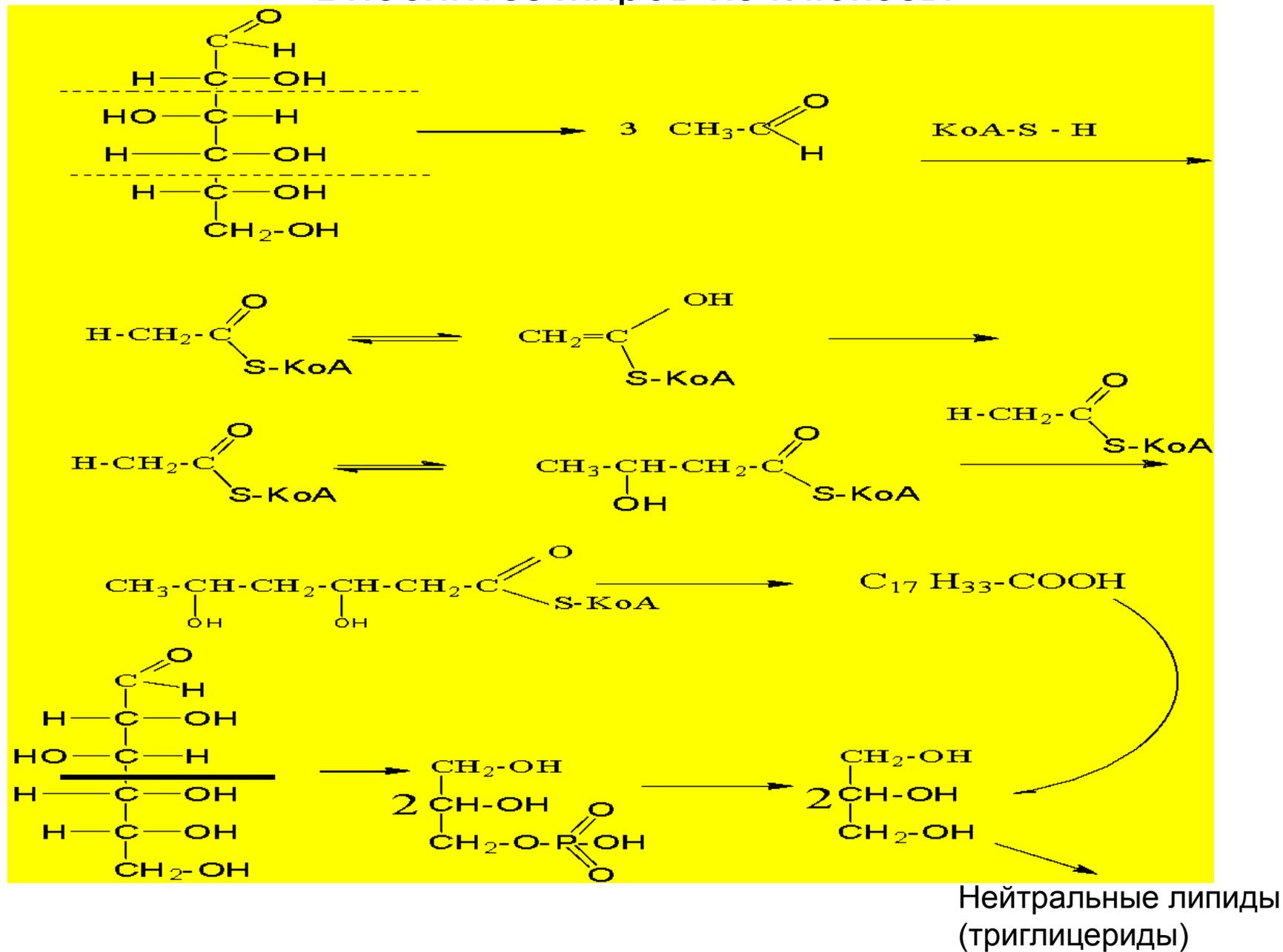
Окисление этилового спирта



Модификация белков и ферментов в присутствии карбонильных соединений



Биосинтез жиров из глюкозы



Полезно ли пить чай с сахаром, медом, вареньем?

