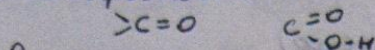
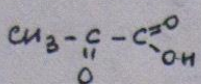


Органика  
Гетерофункциональные соединения

1. Оксикарбоновые к-ты

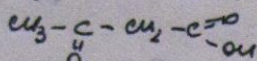


тиоксиповая к-та  
простейшая аминокислота

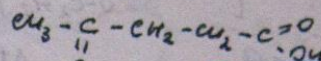


пировиноградная к-та  
простейшая кето-к-та

Номенклатура:  
Рациональная:



ацетоуксусная к-та



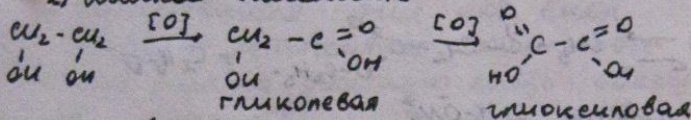
γ-к-та      янтарная к-та

β-к-та

св-ва и получение.

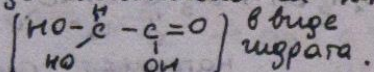
1) Кетогруппы -нр, гидролиз галогенпроуф.

2) Мемкое окисление

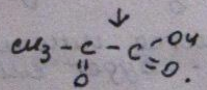
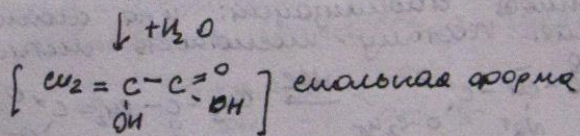
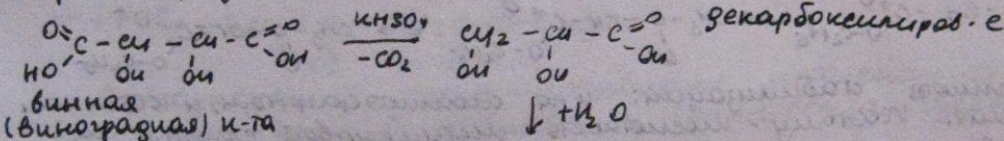


вз-е с водой

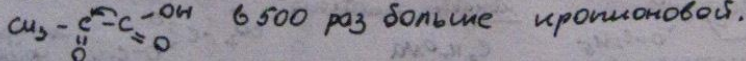
в воде тиоксиповая к-та



пировиноградная к-та.



Кислотность:



Ацетоуксусная к-та  
быстро разлагается

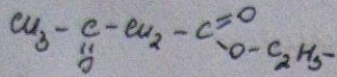


Аналогично тиоксиповой к-те и другим, у которых ф-ил развешен один  $CH_3$ .

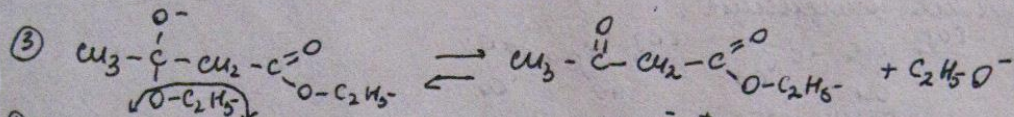
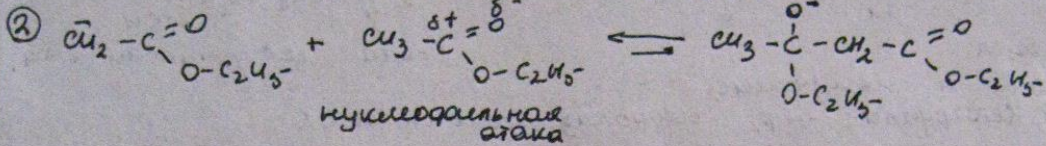
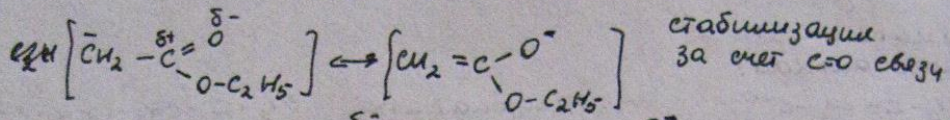
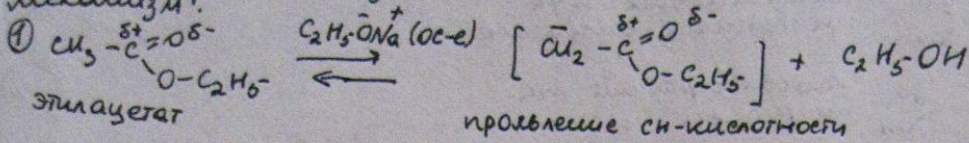
Ацетоуксусный эфир  
этиловый эфир ацетоуксусной к-ты.

1) Получение.

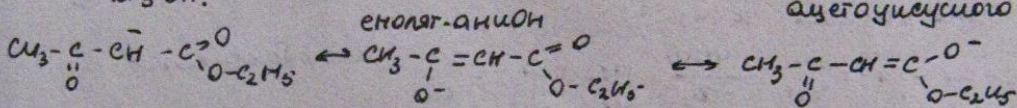
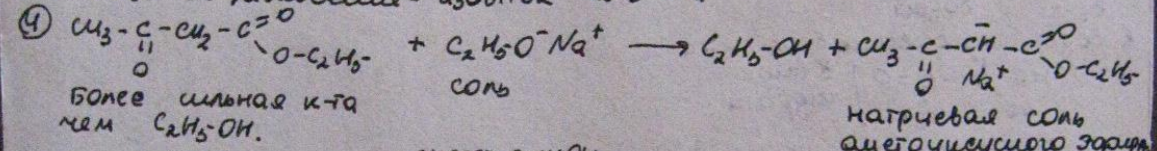




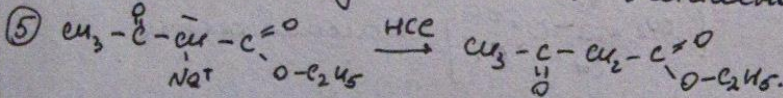
β-кетозафир  
шестизначная конденсация (Клиффорд)



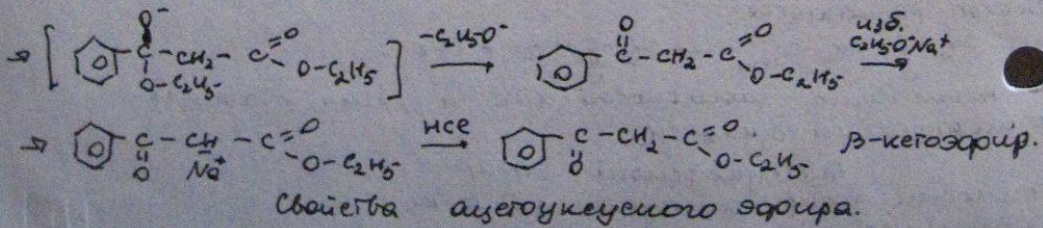
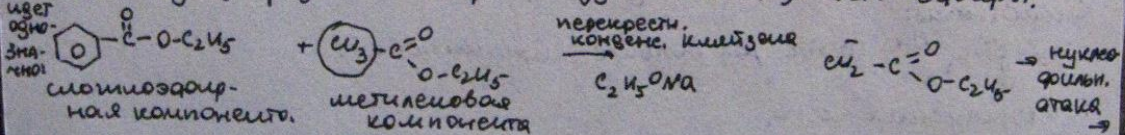
Для смещения равновесия - избыток  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$



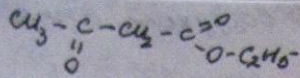
Возможны стабилизации: и на α-кетоглицилолом, и кетонном фрагменте. Поэтому - кислотность метиленовой группы -  $\text{CH}_2$



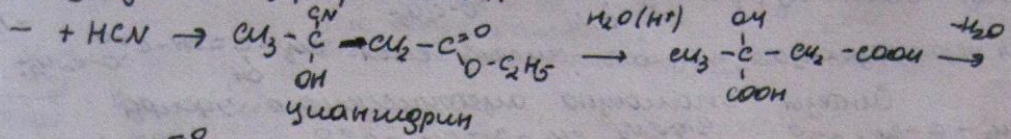
β-кетозафирные молекулы получают именно так. Если взять разные эфиры - будет смесь β-кетозафиров.



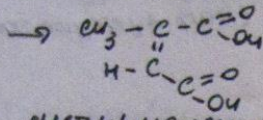




• Ацетоуксусный эфир - кетон:

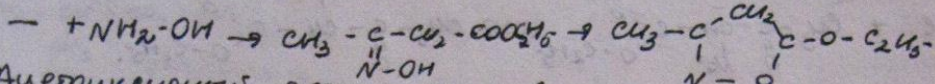


цианидурин



метилмалеиновая к-та.

это доказывает  
рису цианидуринного  
синтеза.

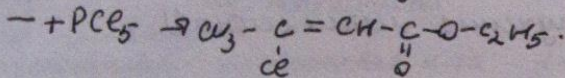
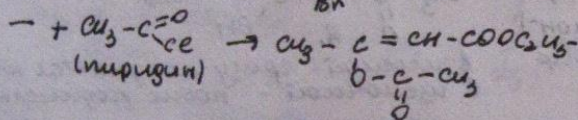
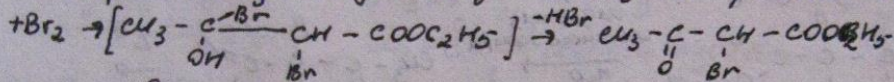


• Ацетоуксусный эфир - этиловый эфир гидроксиацетона-  
вой к-ты  $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$  (енон)

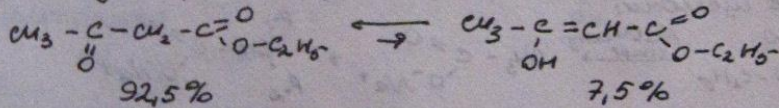
- красноватая р-ия н-а енол

+ FeCl<sub>3</sub> → интенсивное фиолетовое окрашивание

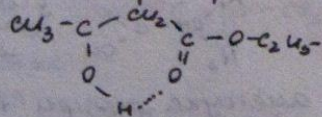
- кач. р-ия на двойную связь - обезугл. бромной водой



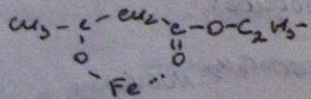
• Ацетоуксусный эфир - проявление кето-енольной  
таутомерии в равновесии (равновесная изомерия)



Таутомерия протонная - движение протона.



пространственная  
стабилизация



хелатное соедине-  
ние вишневого цвета

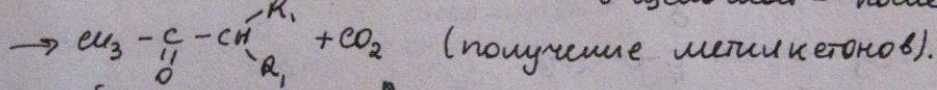
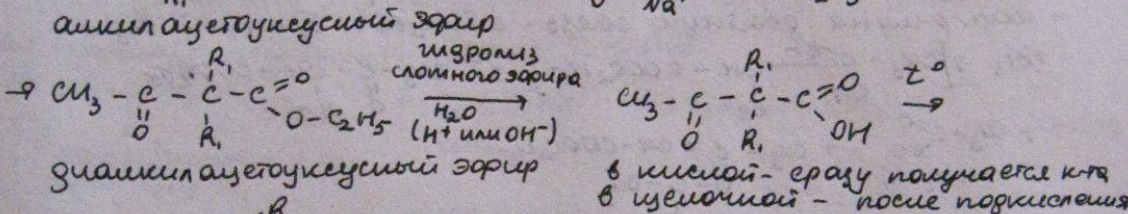
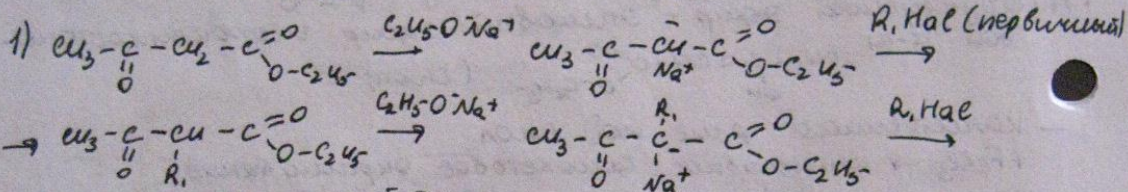
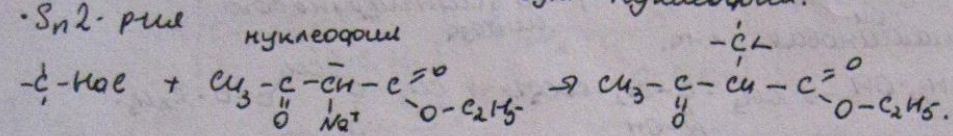
АУЭ  $\xrightarrow{\text{FeSe}_2}$  окраска есть  $\downarrow$  енол  $\xrightarrow{\text{Br}_2}$  окраски нет  $\downarrow$  енола нет  $\xrightarrow{\text{время}}$  окраска есть  $\downarrow$  енол есть, т.к. восстано-  
вилось равновесие.



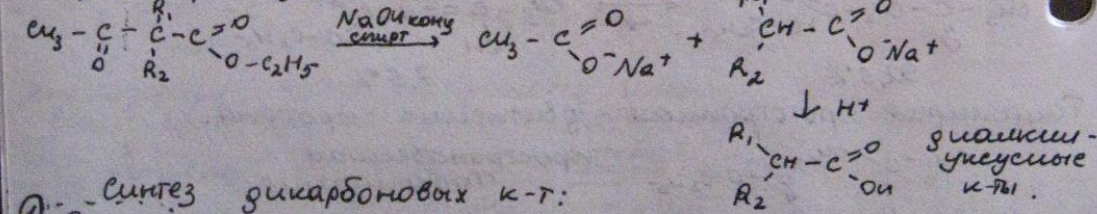
из р-ра эфира при окислении пиридином в вакууме выпадает  $CH_3-C(=O)-CH_2-COO-C_2H_5$  (т.пл.  $-39^\circ$ )

Но: если из р-ра  $CH_3-C(=O)-CH_2-COO-C_2H_5$  под действием HCl при низкой  $T^\circ$   $\rightarrow$   $CH_3-C(=O)-CH=C(ONa)-COO-C_2H_5$  - незамороженная пиридином - масляный эфир

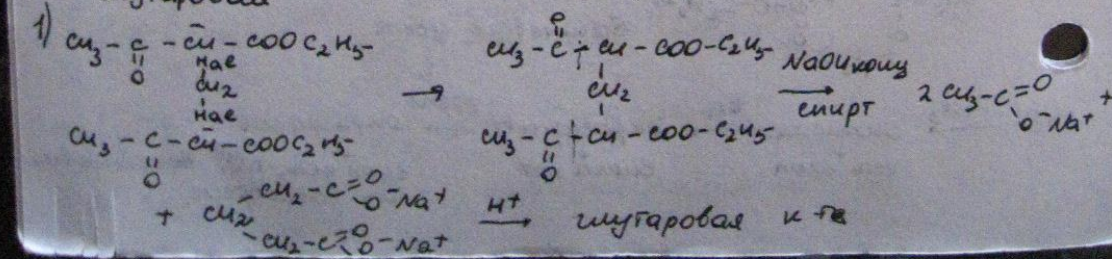
Синтезы спиртовыми ацетоуксусными эфирами (натр-ацетоукс.эфир) по пути - нуклеофильно.



декарбонизирование Кетонное расщепление спиртового р-ра щелочи:  $CH_3-C(=O)-CH_2-COO-C_2H_5$  ацетоукс. эфира идет в концентр.

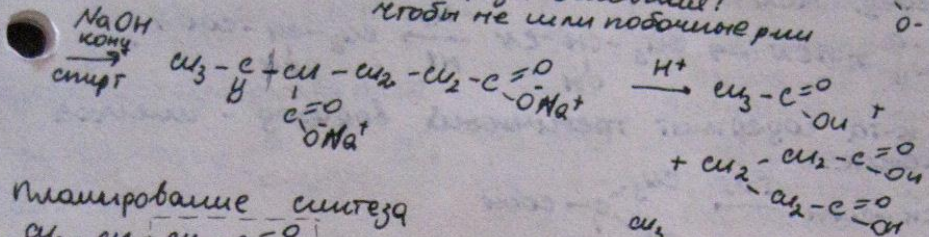
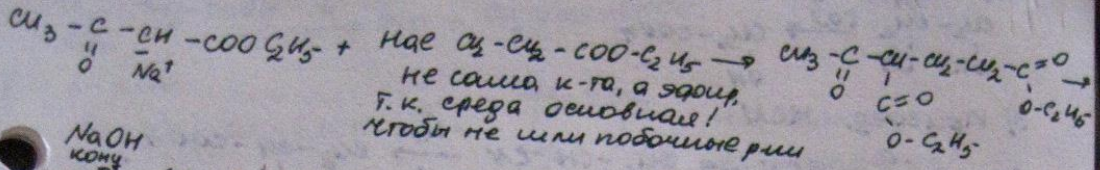


Синтез дикарбоновых к-т: 2 моля ацетоукс. эфира + глиокси-производное:

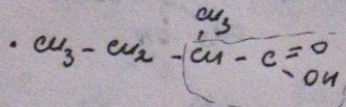
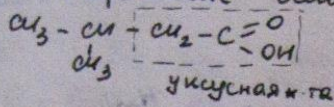




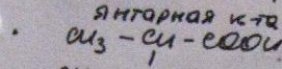
2)  $\text{HAc}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$   $\beta$ -гамма-пропионовая к-та



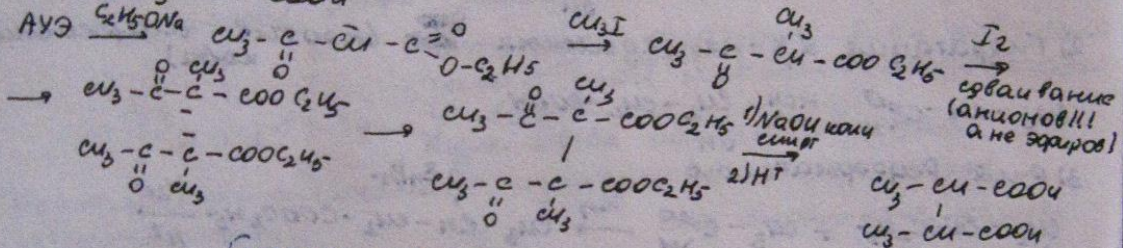
Планирование синтеза



изопропилацетат укс. эфир

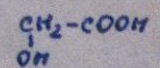


В 2 этапа идет синтез (метилэтил-ацетат укс. эфир)

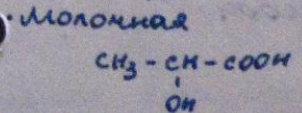
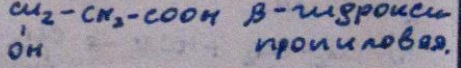


Гидроксикислоты.

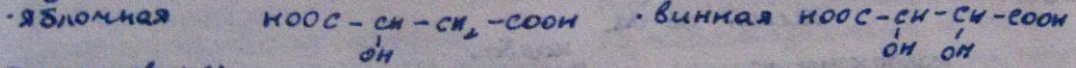
-OH и -COOH. простейшая - гликолевая к-та  $\alpha$ -кислоты (на  $\alpha$ -атоме OH)



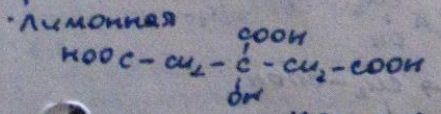
$\beta$ -кислоты



Двухосновные:

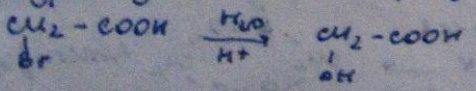


Трехосновные:

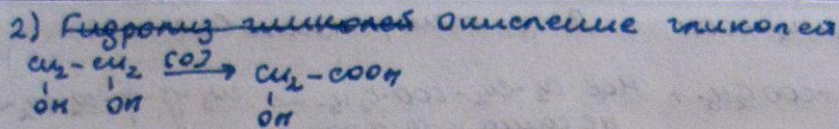


1.  $\alpha$ -к-ты получение

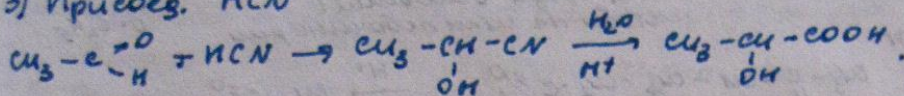
1) гидролиз  $\alpha$ -галогенпроизводных к-т.



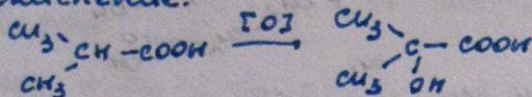




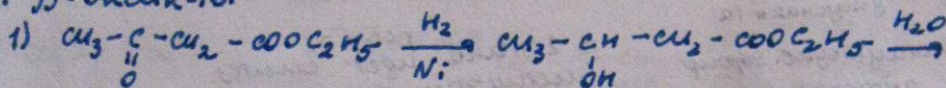
3) Присоед. HCN



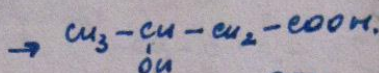
4) Если к-та содержит третичный водород - широкое окисление.



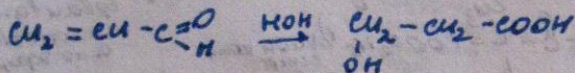
2. В-оксид-ты



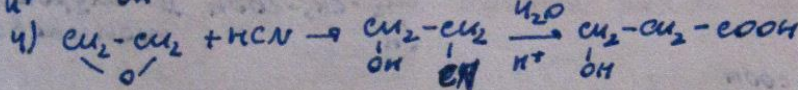
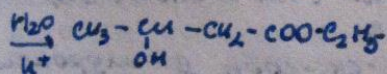
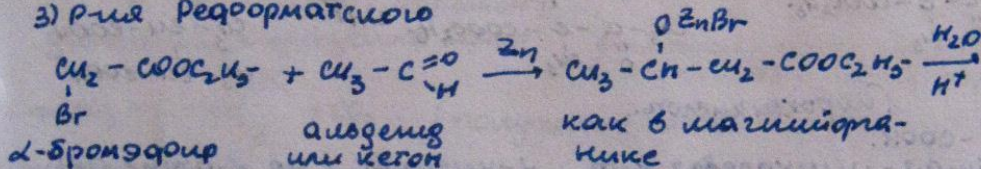
эфир оксид-ты



2) Гидратация α,β-ненасыщенных ~~кислот~~ (против Марковникова)

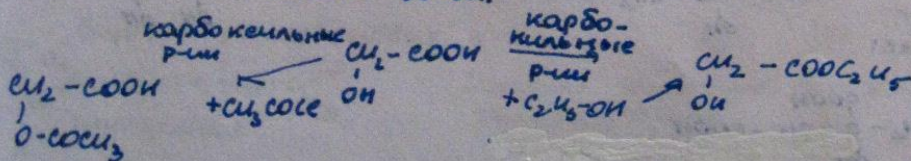


3) Р-ия Реформатского



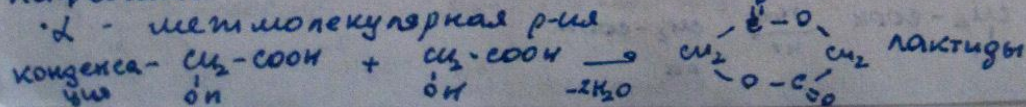
3. γ и δ-к-ты

Обычно - расщепление γ-гидрогенов. Хим. св-ва.



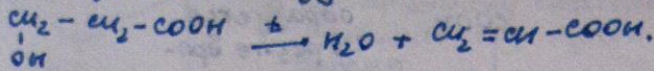
Сильнее, чем обычные к-ты.

Нагревание:

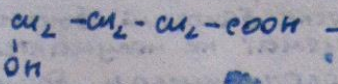




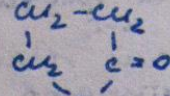
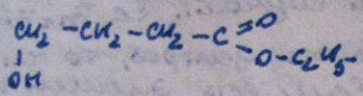
β - отщепляют воду



γ и δ - к-ты

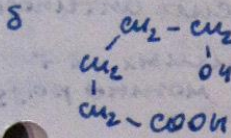


Внутримолекулярная р-ия

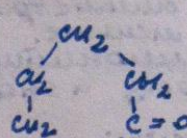


лактоны  
(бутиролактон)  
выгодная р-ия - пяти-членный цикл.

быстро идет  
свободная к-та не выделяется.



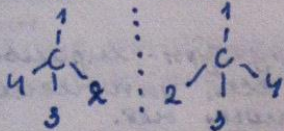
само-ацилирование



валеролактон  
или  
валеролид

Стереохимия.

Оптическая: 4 разных заместителя при тетраэдрической атоме углерода:

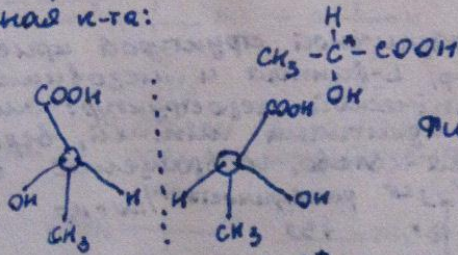


Оптически активное в-во поворачивает угол луча плоскополяризованного света.  
Класс. св-ва обычно совпадают.

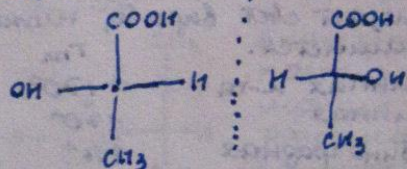
Энантиомеры - оптические изомеры (или антиподы).

Молочная к-та:

есть хиральный центр.



проекционные формулы Фишера:



Удельное вращение  $[\alpha]_D^{25}$   
λ - длина волны света  
t - температура  
также зависит от конц-ии в-ва. И от длины параметр группы Рацемат - смесь 50% L и 50% D в-в.

на горизонтальной линии - то, что направлено к нам. на вертикальной - то, что уходит от нас. Хиральный центр - плоскостности

рацемическая смесь  
рацемическое соед.

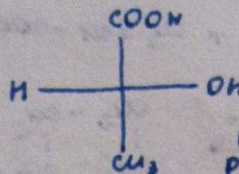
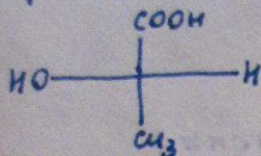
$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l} \quad \text{с. конц-я} \quad \text{г/100 мл р-б-ра}$$

молекулярное вращение

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{[\alpha] \cdot M}{100}$$



правовращающая (+) левовращающая (-)



образуется  
врез-те бро-  
тешня  
бактериами.

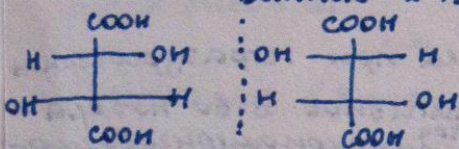
После бактерий обычно  
рацемат не получается.

$\alpha = +3,82^\circ$   $T_{пл} = 25-26^\circ$   $\alpha = -3,82^\circ$  при молочно-кислом брожении  
кто. Брожение) образуется рацемическая смесь (молочная  
Стереои́зомерия винных к-т. (средчайший случай). Ее  $T_{пл} = 18^\circ$ .

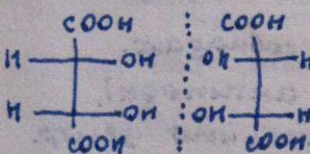
$\text{HOOC}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$  если  $n$  хиральных центров, то число  
антиподов  $2^n$ . Если есть элементы  
симметрии, то это число антиподов  
меньше.

Кристаллы натрийаммонийных солей винных к-т  
направлены по-разному, и энантиомеры так можно разде-  
лить.

Винные к-ты:



Рацемат- виноградная к-та.

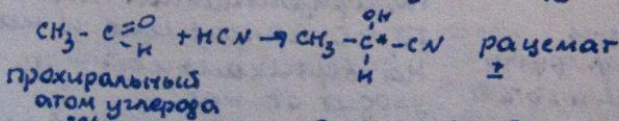


мезовинная  
к-та  
неактивна  
оптически

Мезоструктур- хиральный  
центр есть, оптической  
активности нет.

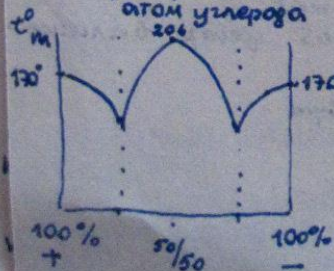
Диастереомеры- изомеры с различной структурой кристаллов,  
различаются по св-вам. Н-р, L-винная и мезовинная к-ты.  
принцип неактивности оптической мезоструктур: элемент  
симметрии. Верхняя часть идентична нижней, верхняя  
вращает свет вправо, нижняя- влево, и вращение взаимно  
погашается.

	$T_{пл}$	$[\alpha]_D^{25}$	растворимость г/100г $H_2O$
+винная к-та	$-170^\circ$	$+12^\circ$	139
-винная	$170^\circ$	$-12^\circ$	139
$\pm$ виноградная	$206^\circ$	$0^\circ$	20
мезовинная	$140^\circ$	$0^\circ$	12



рацемат

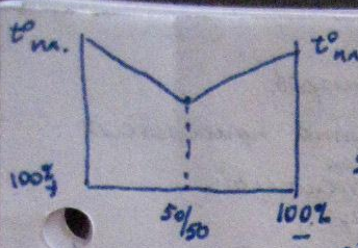
В р-ре- просто смесь  
энантиомеров.  
В кристалле- иначе.



молекулярное рацемическое соеди-  
кристаллизация в-ва и  
специфическое соединение + и -  
изомеров в кристаллы.

Отличия от рацемической смеси:  
в рацемической смеси нет симме-  
рии  $\alpha_{пл}$ :

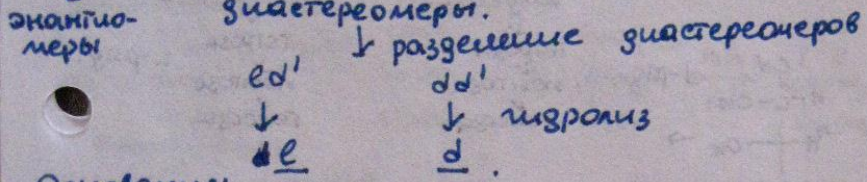




- Разделение энантиомеров.**
- 1) По принципу Пастера  
Разделить под мпной кристаллики разной формы.
  - 2) Энзиматическое разделение.  
Ферменты используют в разцеплении один энантиомер, второй остается.
  - 3) Кристаллизация

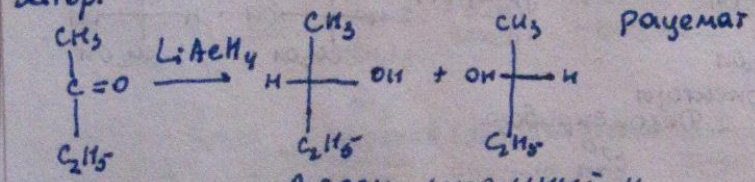
насыщ. р-ть.  $\pm$  к-т, добавляется кристаллы чистой (+ или -) к-ты, и идет селективная кристаллизация на тело соотв. энантиомера.

4) Получение диастереомеров (общий метод)  
d-к-та и e-к-та. d'-оптически активное ос-е  
d + d' → ed'-соль + dd'-соль.

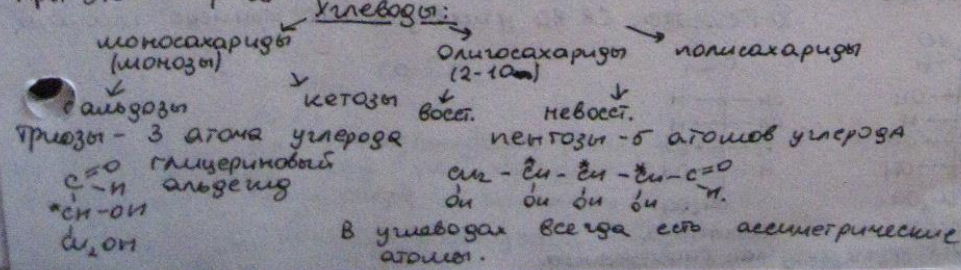
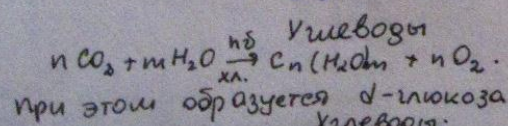
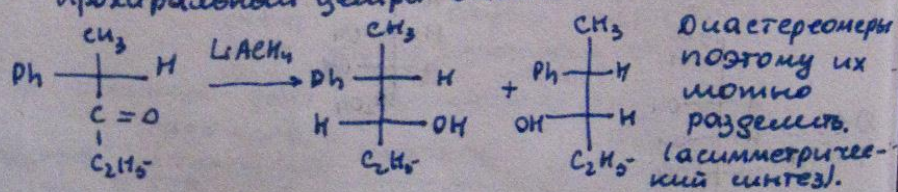


- Основания:**
- стрихнин
  - хинин
  - и группа природные в-ва.

Каталитические методы: оптически активный катализатор.

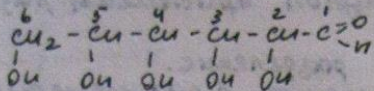


А если хиральный и прохиральный центры вместе:

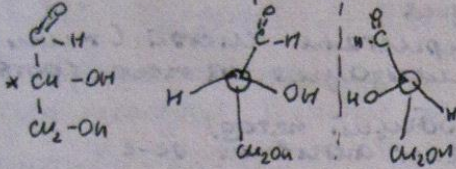




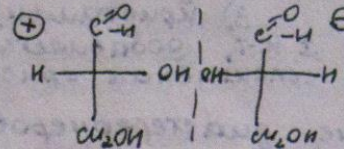
Альдопентоза: 8 энантиомеров  
 Альдогексоза: 4 асимметрических атома  
 16 энантиомеров.



Альдопентозы и альдогексозы наиболее распространены. Простейшие формулы Фишера.



альдегидная группа приобретает начальную номер.



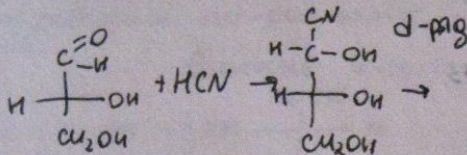
гидроксил справа  
D-глицериновый альдегид.

гидроксил слева  
L-глицериновый альдегид.

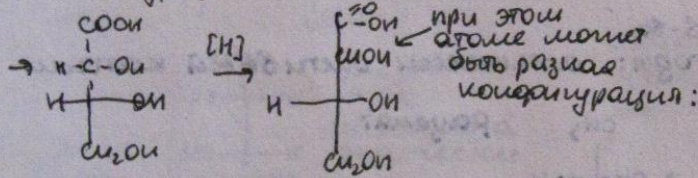
тетроза  
↓  
пентоза  
↓  
гексоза

тетроза  
↓  
пентоза  
↓  
гексоза

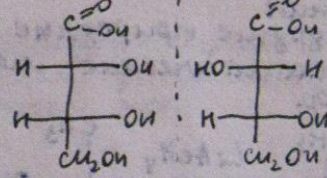
L-ряд.



конфигурация нижней части альдегида не затрагивается



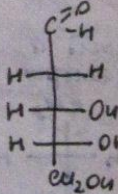
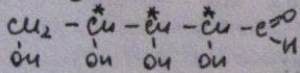
при этом атоме может быть разная конфигурация:



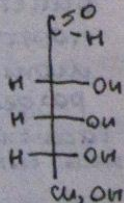
Альдопентозы

1. Рибоза

2. Дезоксирибоза

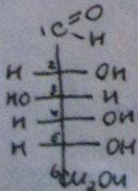


D(-)-рибоза

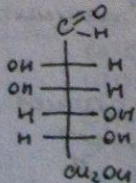


знак зависит от положения всех гидроксильных.

D-Гексозы. св-ва углеводов на примере глюкозы.



глюкоза

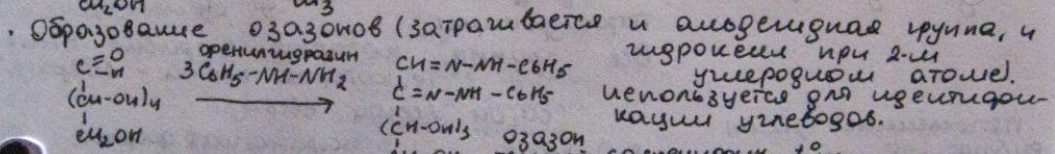
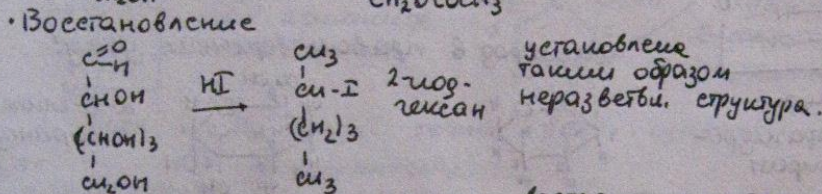
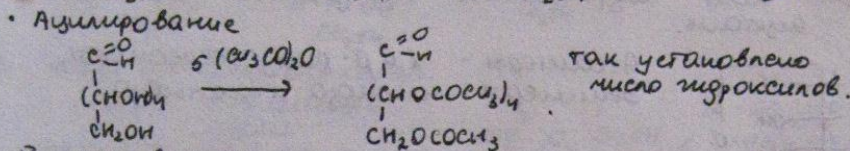
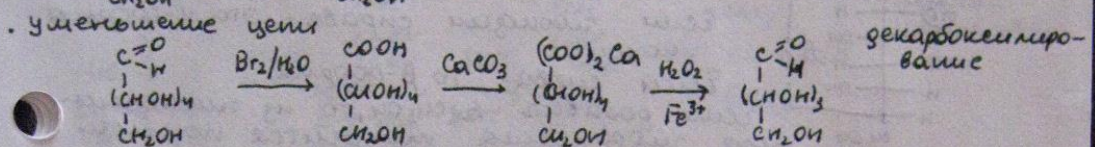
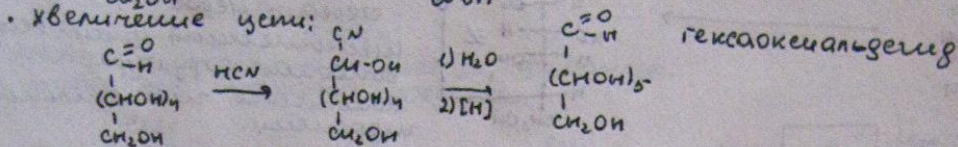
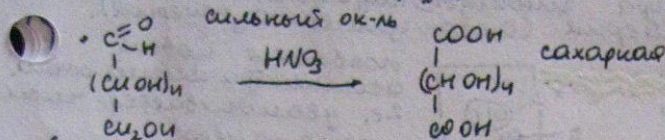
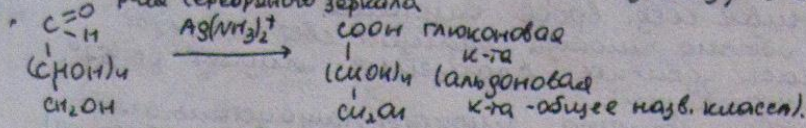


манноза

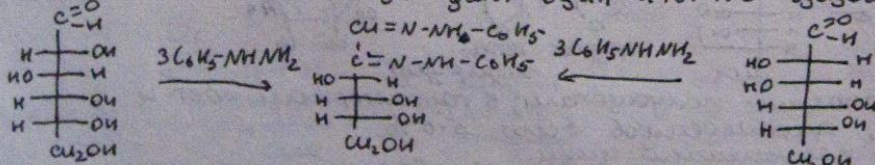
относятся друг к другу как энантиомеры.



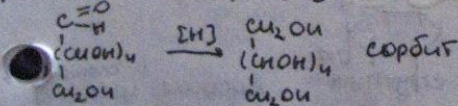
7. Глюкоза - оксигидрид (нейтральный оксигидрид, 5 OH и 1 C=O)



Глюкоза и манноза дают один и тот же озазон:

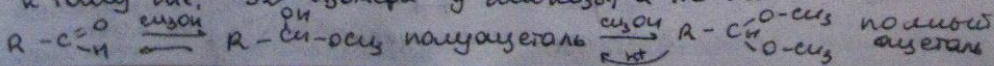


т.е. глюкоза и манноза отличаются только конфигурацией - эимеры.



Однако не все альдегидные р-ли идут для глюкозы. нр. дисульфитные соед. не образуются.

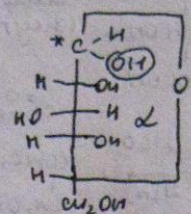
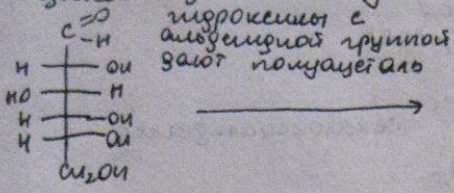
к тому же, 32 изомера у глюкозы, а не 16.



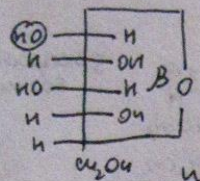


Однако, если глюкозу обработать 1 экв.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , то сразу получается устойчивое соед. вроде ацетала.  
 А так же: обычно глюкоза вращает свет на  $112^\circ$ , но через час удельное вращение падает до  $52^\circ$ .  
 (явление мутаротации).

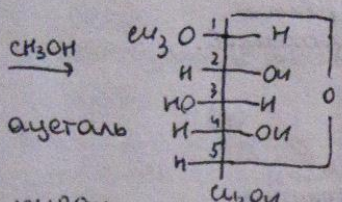
2. Циклическая структура глюкозы (полуацетальная).  
 цикло-цепная таутомерия (оксо-цикло-таутомерия).



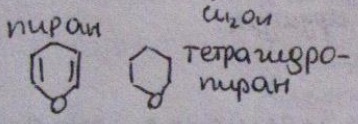
появляется новый асимметрический атом, т.е. увеличивается число стереоизомеров шестичленного цикло-вещи. появляется глюкозильный гидроксил.



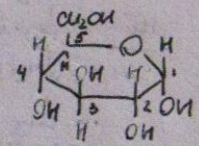
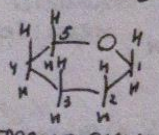
Если гидроксил справа - это  $\alpha$ -форма глюкозы.  
 Если слева - то  $\beta$ -форма.  
 Если добавить 1 экв.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , то из глюкозильного гидроксильного получится полный ацеталь.



Анамеры -  $\alpha$  и  $\beta$ -диастереомеры  
 Эпимеры - глюкоза и манноза.

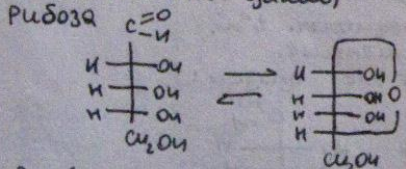


кислород в правом верхнем углу!

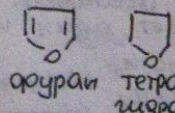


Все группы, которые справа - внизу.  
 Те, которые слева - сверху.  
 $\text{CH}_2\text{OH}$  всегда сверху.

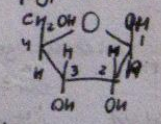
пятичленные циклы



$\beta$ -D-рибоза

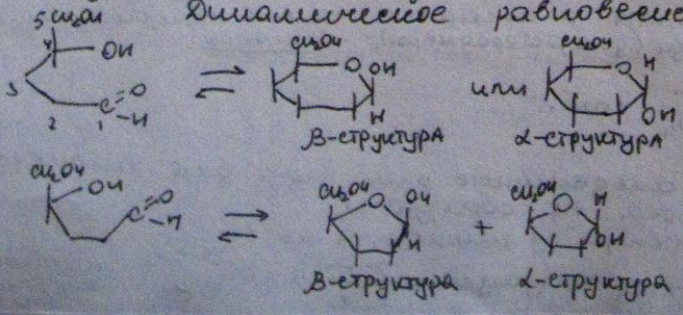


фуранозидная форма



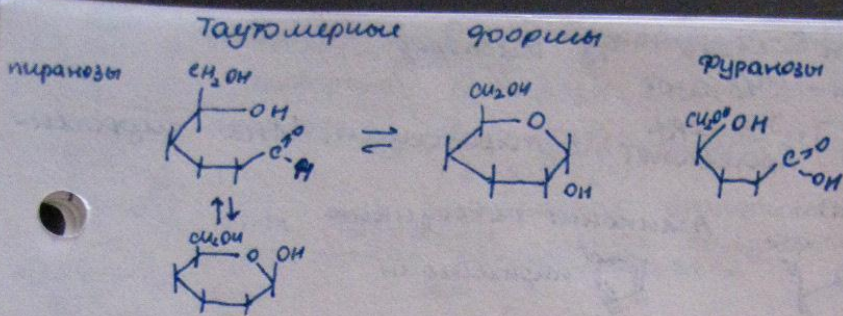
В твердом состоянии полуацетали; в таутомерном соед-ии они преобладают, альдегидов всего 5-6%.  
 кетогексоза - пятичленный цикл.

динамическое равновесие:

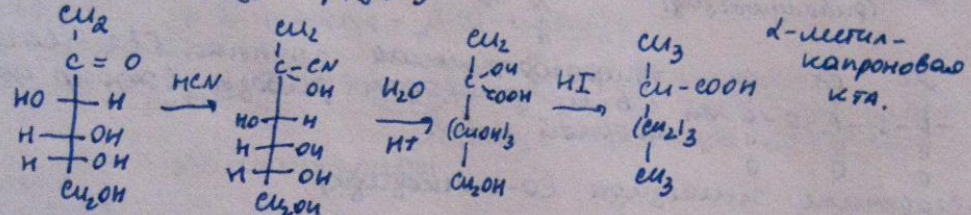


Вообще циклы не плоские и имеют конформацию ванна:  
 фуранозид почти плоские.

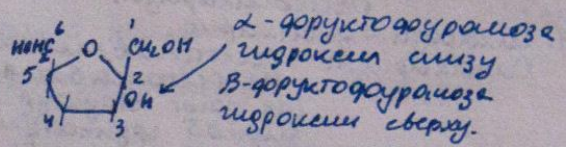
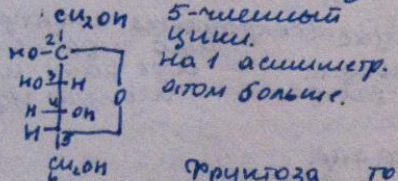




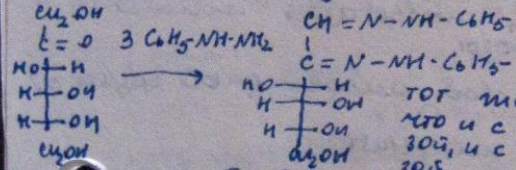
Кетозы  
 Фруктоза - пятичленная кетоза, фураноза.  
 Определение структуры фруктозы.



т.е. фруктоза - 2-кетокетоза.

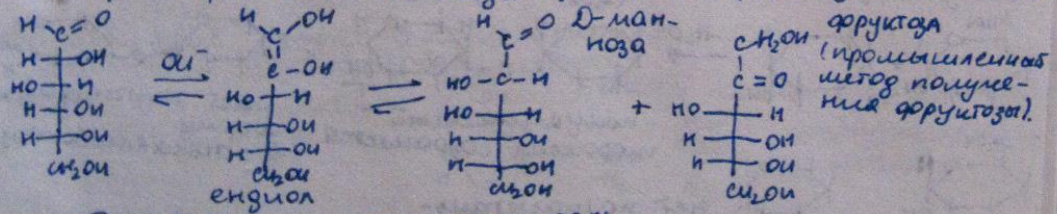


Фруктоза тоже дает озониды:

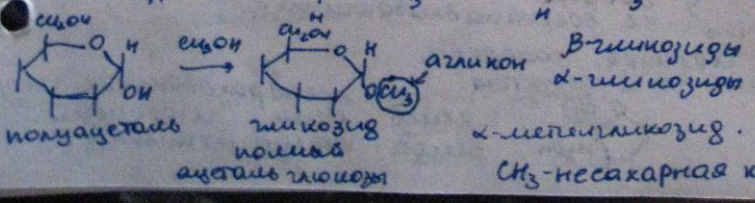
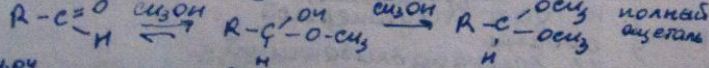


Тот же азодол,  
 что и с глюкозой,  
 и с маннозой.

при обработке

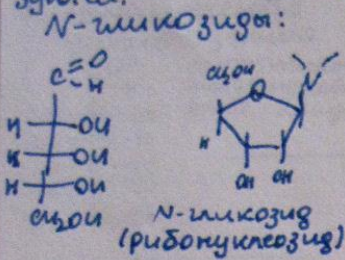


α-D-глюкоза по сути полуацеталь.

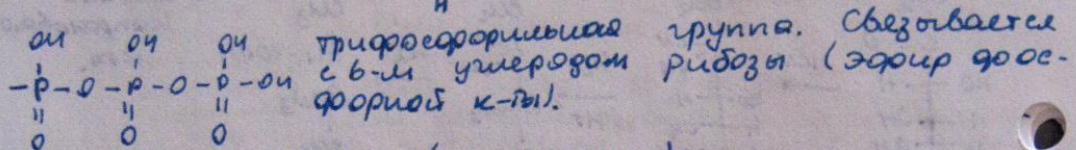
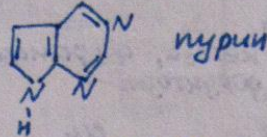
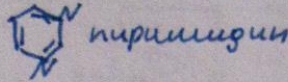




O-гликозиды - связь  $\frac{2}{3}$  кислорода  
 N-гликозиды -  $\frac{2}{3}$  азота  
 S-гликозиды -  $\frac{2}{3}$  серы.  
 Гликозиды не проявляют муutarоtации. Ине гидролизуются.



Аликоны: гетероциклы



- Сердечные гликозиды (O-гликозиды)
- Алкалоиды

Олигосахариды.

1. Сахароза - дисахарид.

Дисахариды:
 

- восстанавливающие (сохраняется полуацетальный гидроксил, в воде даёт альдегидную группу)
- невосстанавливающие (не дают структур с альдегидной группой)

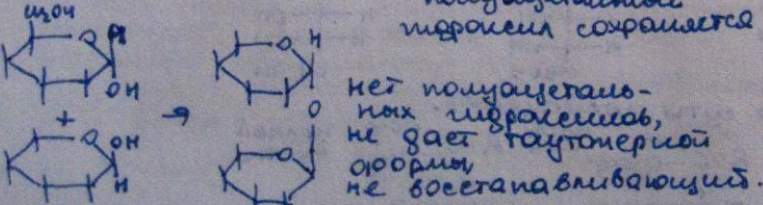
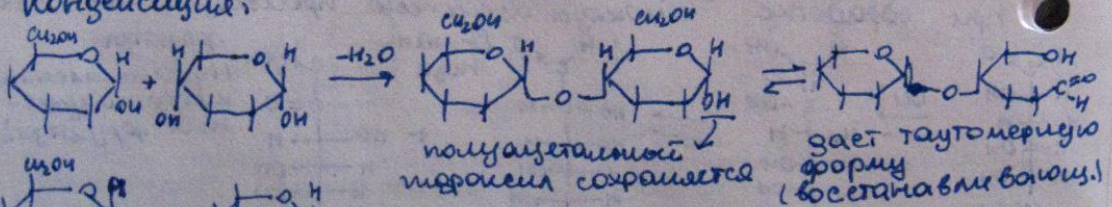
Сахароза - невосстанавливающий сахар.

Фруктоза + глюкоза ферментом инвертазой превращается

знак оптич. вращения сахарозы.

- Сахароза:
- не даёт осадка (а значит, нет свобод. альдегидной группы).
  - не даёт средн. и меди. зеркал
  - при разложении даёт глюкозу и фруктозу.

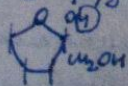
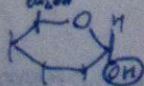
Конденсация.



структура сахарозы

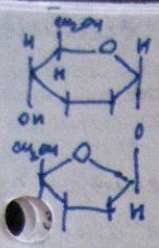
$\alpha$ -D-глюкоза

$\beta$ -D-фруктоза



в преобразованных гидролизных гидроксилах всегда полуацетальной.



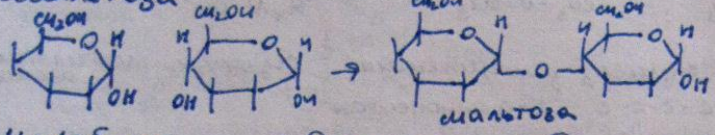


сахароза -  $\alpha$ -D-глюкопиранозил -  $\beta$ -D-фруктофуранозид  
 инверсия рацемизм.  
 сахарозы (+66,5%):

сахароза  $\xrightarrow[\text{HON}]{\text{H}^+}$  D-глюкоза ( $\alpha, \beta$ ) (52°) + D-фруктоза ( $\alpha, \beta$ ) (-93°).  
 Суммарное вращение = -41°.

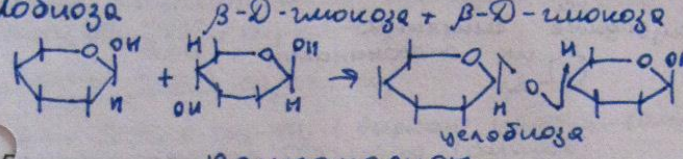
после гидролиза смесь, получаемая из сахарозы, может востанавливать.

Мальтоза



мальтоза

Целлобиоза



Эмульсин (фермент гидролиза целлобиозы)

Полисахариды

Крахмал:

Неоднороден:

• Амилоза - растворимая часть  
 • амилопектин - нерастворимая часть

состоит из  $\alpha$ -D-глюкоз. образует комплекс с иодом.

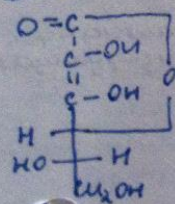
Целлюлоза:

это  $\beta$ -D-глюкоза, поэтому гидролизуется с трудом.

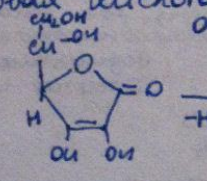
$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$  - целлюлоза  
 - метилцеллюлоза  $[C_6H_7O_2(OMe)_3]_n$  - загуститель  
 - Натриевые производные  $[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n$  - альколаты  
 - пироксин безвзрывчатый порошок  $[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n + HNO_3 \rightarrow$   
 13% азота  $\rightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$  эфир азотной к-ты

10% азота - целлюлоид  
 - ацетаты целлюлозы (ацетатное волокно, нелетучие масла и пр.)

Пентозы тоже входят в полисахариды.  
 Витамин С (аскорбиновая кислота)

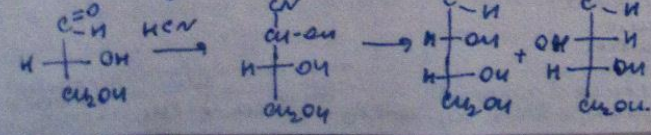


L-аскорбиновая к-та



очень легко окисляется  
 дегидроаскорбиновая к-та

D-шизеринный альдегид



Такии образом можно получить углевод вено D-реда.



из низкомолекулярных соединений как получить все вышеперечисленные кислоты?

Амины. производите аммиака производите углеводородов  
 $NH_3$   $NH_2CH_3$   $C_2H_5NH_2$   $CH_4$   $C_2H_5NH_2$  и пр.

Амины: алифатические, ароматические, гетероциклические и т.д.

Амины: первичные, вторичные, третичные, четвертичные аммониевые соли  
 $C_2H_5NH_2$   $C_2H_5-NH-C_2H_5$   $C_2H_5-N^+(CH_3)_3$   $R_4N^+OH^-$

Номенклатура:

$C_2H_5NH_2$  метиламин  $C_2H_5NHCH_3$  диметиламин  $C_2H_5N(CH_2CH_3)_2$  метилэтиламин  
 ИРАС: -амино: C-C-C-C-C 2-аминопентан

Аромат. амины: производите аммиака.



аминобензол (анилин)

из аммиака:

метиламин  $C_2H_5-NH-C_2H_5$

и  $C_2H_5NH_2$  разные массы, но одинаковый состав. Хим. св-ва.

водородные связи

$F > O > N$ , но амины способны давать ассоциаты. Но не такие прочные, как в спиртах.

Третичные амины не дают водород. связей, т.к. нет водородов при азоте.

Поэтому их т° кип. ниже.

Любые амины дают водород. связи с водой (хорошая растворимость низших аминов).

Стереохимия азота.

Азот:  $1s^2 2s^2 2p^3$

идет гибридизация.

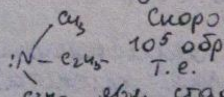
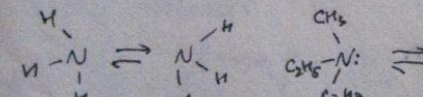
$4sp^3$ -гиб. орбитали.

Три дают связи с водородом.

Четвертая свободна.

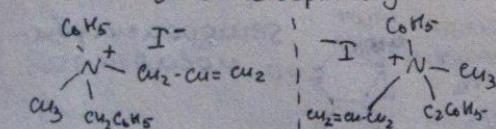
Если азот связан с 3 различными группами:

Таких энантимеров не найдено. Если взять  $NH_3$ , то он претерпевает быструю инверсию с низким порогом:



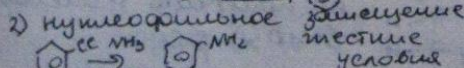
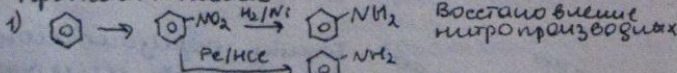
Скорость инверсии  $10^5$  обращений в сек. Т.е. неподвижная пара e-не способна стабилизировать фактором.

Но если взять четвертичную аммониевую соль:



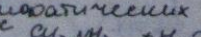
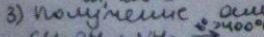
Возможно выделить энантимеры. Четвертая группа - стабилизирующая.

1. Промышленность



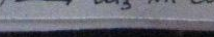
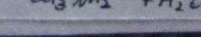
Восстановление нитропроизводных

2) нуклеофильное замещение



в жестких условиях

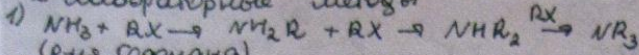
3) получение алифатических аминов



в жестких условиях



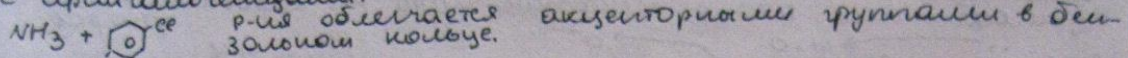
2 лабораторные методы



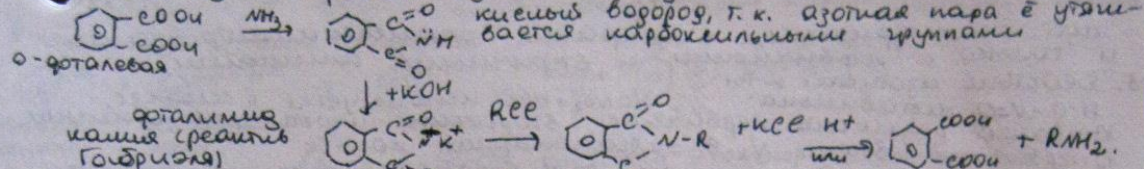
(R-из Габриэля)  $\chi$ -галоген R-из нуклеофильной замещ.

лучше, идет с первичными галогенидами.

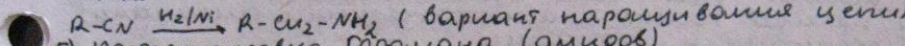
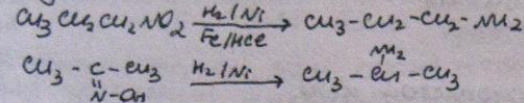
2) с ариламидами:



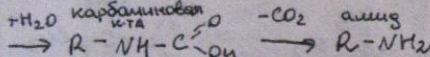
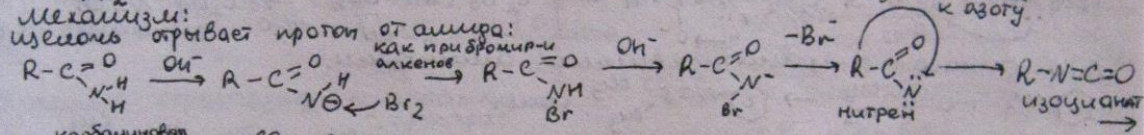
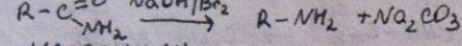
3) синтез Габриэля из фоталии



4) Глубокое восстановление азотсодерж. соед.

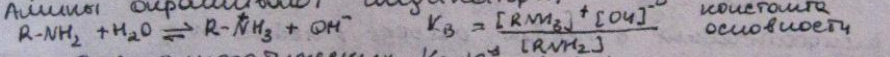


5) Перегруппировка Габриэля (декарбоксилирование)

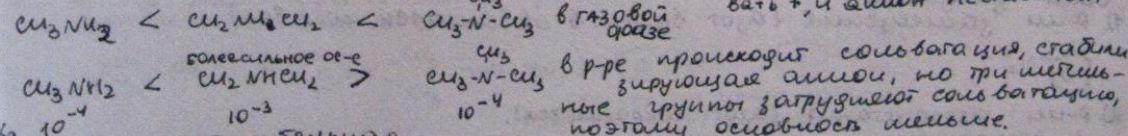
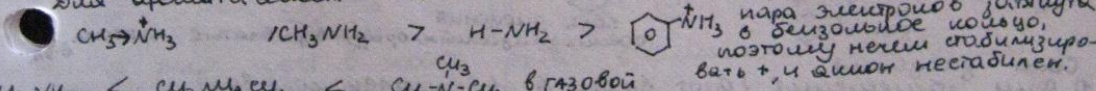


Определяется конюгенной парой е, обуславливающей основность

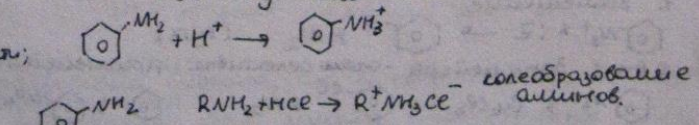
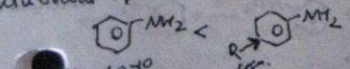
1. Основность аминов активнее ароматических аминов. Амины окрашивают индикаторы, показывая основность R-ио.



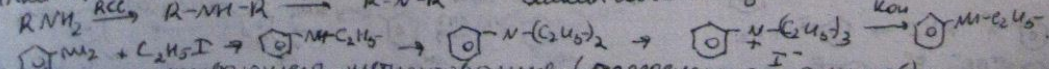
Для ароматических  $10^{-5}$   $10^{-10}$  } положительной индуктивной эффект ацильных групп.



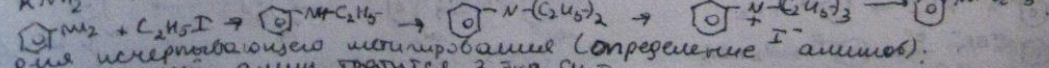
дополнительная делокализация электронной пары, увеличение основности; активный ориентант I рода.



2) Алкилирование аминов



алкилирующие агенты - самые разные алкилгалогениды.



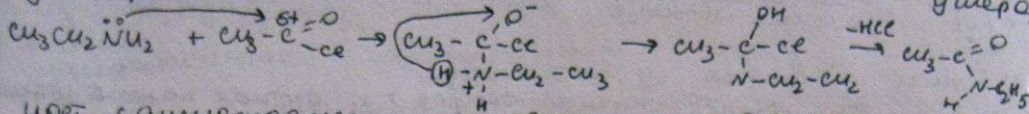
3. R-из ищериывающего метилирование (определение I-аминов): на первичный амин тратится 3 экв  $CH_3I$

на вторичный амин - 2 экв.  $CH_3I$ , а на третичный - 1 экв.  $CH_3I$



4. Нулирование р-ли  
 • азотирование  
 $R-NH_2 + R-C(=O)-R \rightarrow R-NH-C(=O)-R + H_2O$

Механизм:  
 Нулирование атома электронов азота на карбонильный углерод:

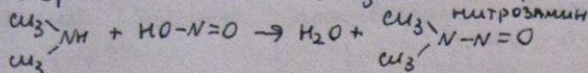


идет с аминами, эфирами, галогенангидридами, и только с первичными и вторичными аминами.

5. Действие азотистой к-ты  
 $H-O-N=O$  нестабильна.  $NaNO_2 + HCl$  используется в синтезе.  
 Позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины.

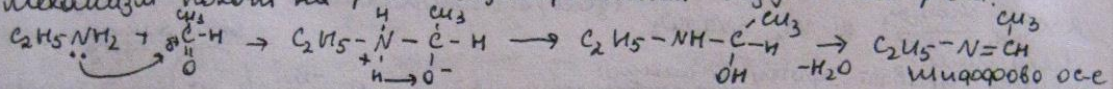
1) Первичные - выдел.  $N_2$  в эквимолярном кол-ве  
 $R-NH_2 + O=N-O-H \rightarrow H_2O + [R-N=N-OH] \rightarrow N_2 + R-OH$

2) Вторичные амины - дают нитрозамин

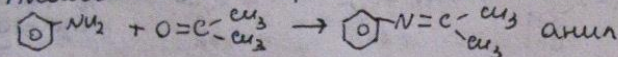


3) Третичные амины - дают соль азотистой к-ты.  
 Такие пути проходят только с алифатическими аминами!

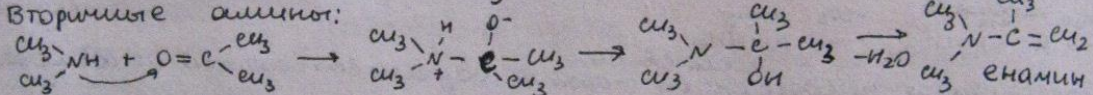
6. ВЗ-е с алдегидами и кетонами  
 Механизм похож на р-ли азотирование. Изучить р-ли.



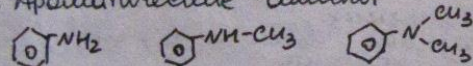
Аналогично - с ароматическими аминами.



Вторичные амины:

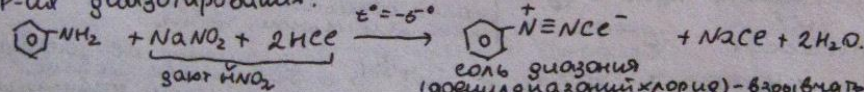


7. Ароматические амины



анилин  
 Отличается от алифатических в первую очередь р-ией с  $HNO_2$ :

Р-ия диазотирования:



соль диазония (хлорид диазоний-хлорид) - взрывчатые кристаллы.

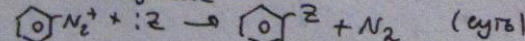
Сам диазоний:

1) Р-ли замещения (азот выдел. в эквимолярном кол-ве)

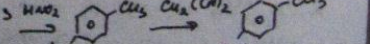
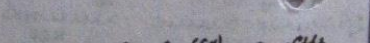
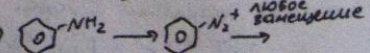
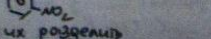
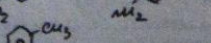
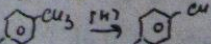
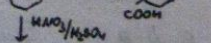
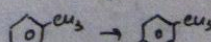
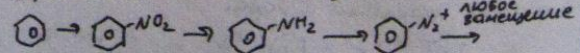
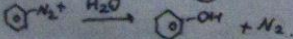
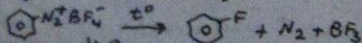
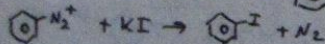
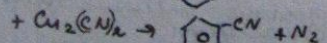
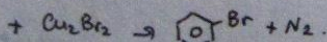
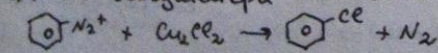


2) Р-ли азосочетания (азот сохраняется).

1. Замещение

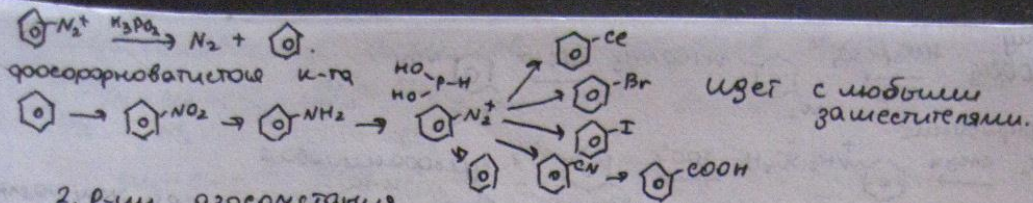


1) Р-ия Зандмейера - очень селективна. применение в синтезе:

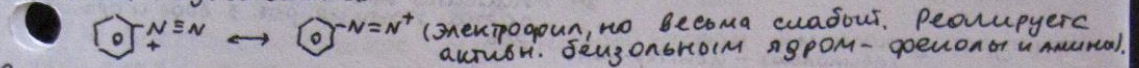


легко их разделять

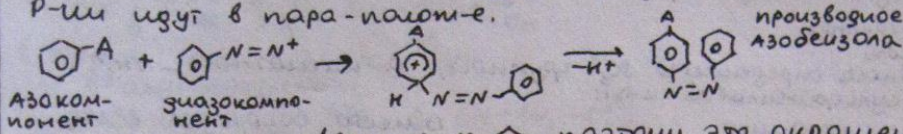




2. p-ии азосоединения



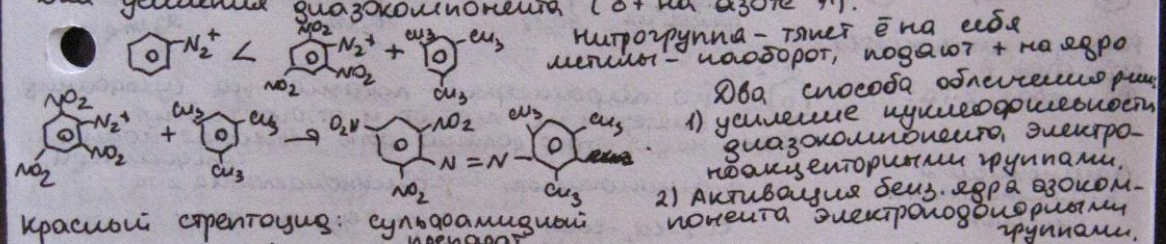
p-ии идут в пара-полож-е.



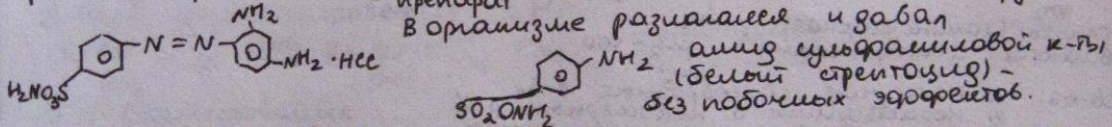
Имеется сопряг. связь  $N=N-C$ , поэтому это окрашенные соед. (хромофорные группы  $-N=N-$ ,  $-C=C-$ ,  $O=C=O$ )

Для того, чтобы в-во было красителем, оно должно иметь полярные группы ( $M_2, OH, SO_3H, COOH$ ), чтобы закрепляться на поверхности.

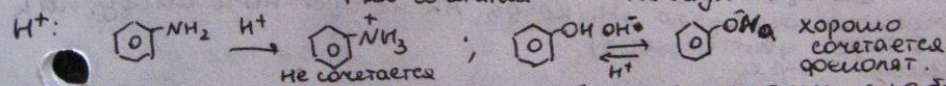
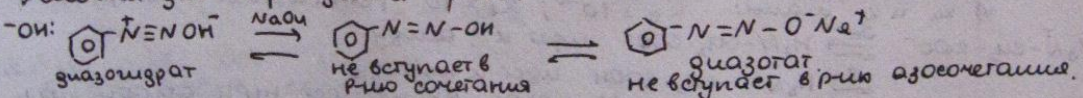
Для уменьшения диазокомпонента ( $\delta+$  на азоте N):



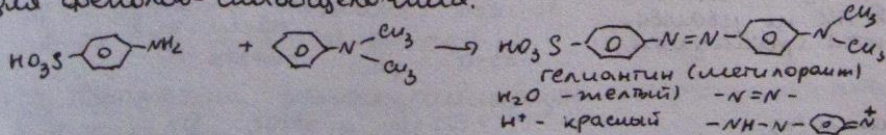
Красный стрептоцид: сульфамидный препарат



Условия для проведения p-ии:



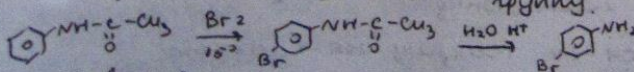
поэтому p-ия идет в нейтр. реж.: с аминами - слабкисл., а для фенолов - слабощелочная.



Амины.

1) c1ccc(cc1)NH2 + Br2 >> c1ccc(cc1)N(Br)Br на монобромирован. останется слотию, т.к. N подают пару е на ядро и активирует его.

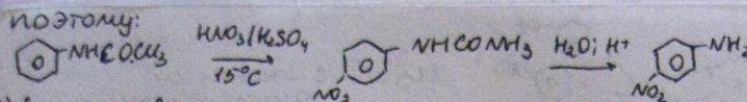
уменьшить донорную способность  $NH_2$ : защита аминогруппы (ацилирование):  
c1ccc(cc1)NH2 + c1ccc(cc1)C(=O)R >> c1ccc(cc1)NC(=O)R часть е от  $M_2$  уходит на ацильную группу.



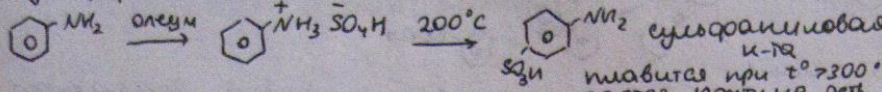
2) нитрование

c1ccc(cc1)NH2 + HNO3/H2SO4 >> c1ccc(cc1)[N+]#N  
 нельзя использовать сильнокисл. среду, т.к. идет куча побочных р-ий, и  $M_2^+$  - активатор II рода.



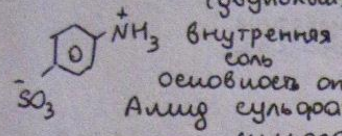


3) Сульфирование



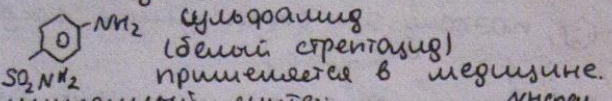
сульфаниловая к-та  
плавится при  $t^\circ \geq 300^\circ\text{C}$  и при этом разлагается. Почти не рств. в воде и орг. рств.

структура: дипольный ион (двуиольный) - цвиттер-ион.



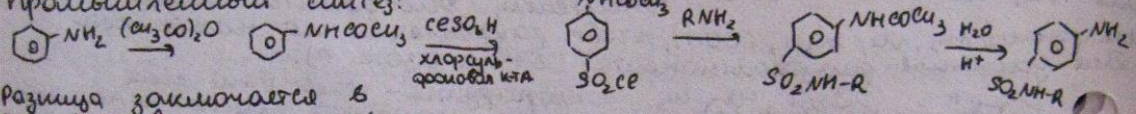
основность определяется  $\text{SO}_3^-$  группой, а кислотность -  $\text{NH}_3^+$ .

Амид сульфаниловой к-ты:



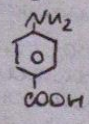
Вместо водорода в  $\text{NH}_2$ -гетероцикли, соед. часто используется.

Промышленный синтез:



Разница заключается в структуре R.

Формебная к-та:



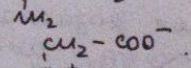
по параметрам похожа на сульфаниламид. Бактерии их путают и оттого ибднут. Но для этого должна быть высокая конц-я сульфаниама.

Аминокислоты,  $\alpha$ -аминокислоты  $\text{CH}_2-\text{COOH}$

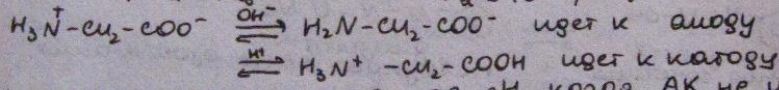
$\beta$ -аминокислоты  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

$\gamma$ -аминомасляная к-та  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

глицин (аминоуксусная) является цвиттер-ионом:

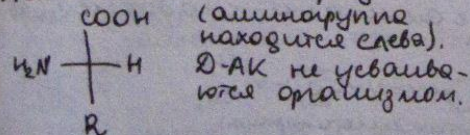


- св-ва: 1) неметаллические солеобразные в-ва  
2) нерастворимы в неполярных рств.  
3) высокие  $t^\circ$  пл. с разложением  
4)  $K_a$  и  $K_b$  малы:  $K_a = 10^{-10}$ ;  $K_b = 10^{-12}$  (св-ва к+ и ос-й не правы.)



Изоэлектрическая точка - то pH, когда АК не идет ни к аноду, ни к катоду (АК в виде цвиттер-иона).

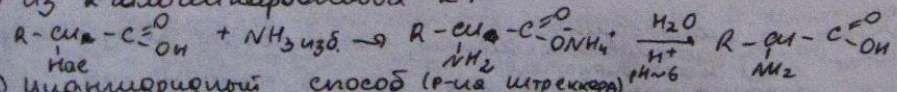
Аминокислоты - L-ред.



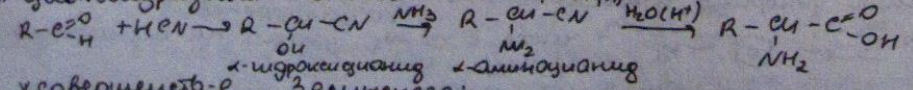
Получение.

1.  $\alpha$ -аминокислоты.

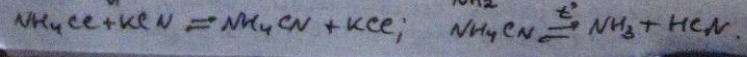
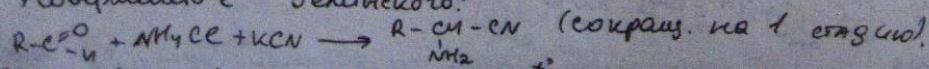
1) Из  $\alpha$ -галогенкарбоновых к-т



2) Цианидгидридный способ (Р-из штреккера)

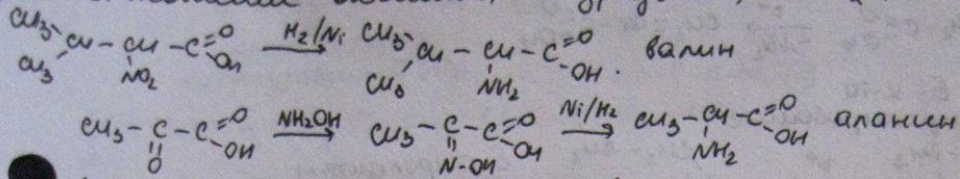


у совершенств-е  $\alpha$ -гидроксицианид  $\alpha$ -аминоцианид Зелинского.

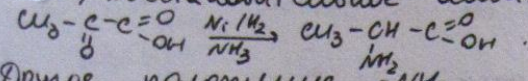




3) Восстановление альдегидов, гидразонов, α-NO<sub>2</sub>.

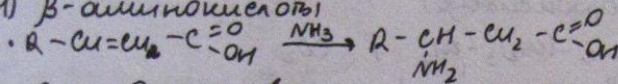


4) Восстановительное аминирование

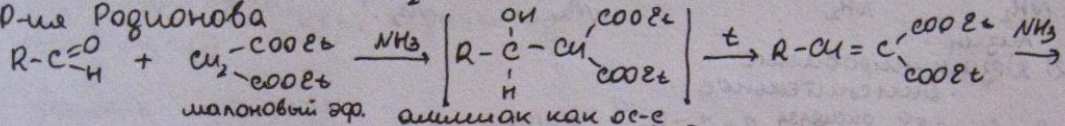


2. Другие положения -NH<sub>2</sub>.

1) β-аминокислоты



• Р-ые карбонильные

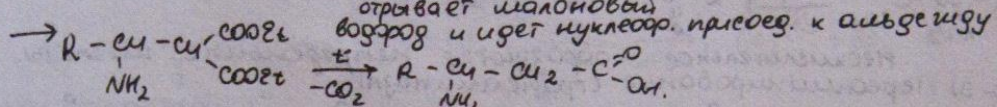


малоновый эф.

аминокислоты как ос-е

отрывает малоновый

водород и идет нуклеоф. присоед. к альдегиду

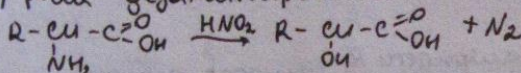


Все вышеперечисленные р-ии дают роцематы. Хим. св-ва.

1. Реакции для NH<sub>2</sub>-группы.

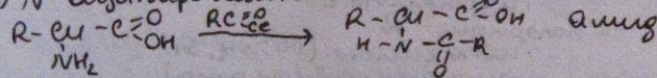
1) Получение солей

2) Р-ия дезаминирования с HNO<sub>2</sub>.



используется для количеств. определения числа св. NH<sub>2</sub>-гр.

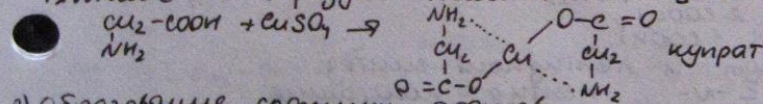
3) N-ацилирование



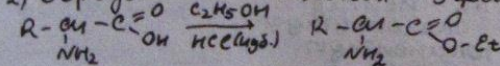
2. Р-ии для COOH группы

1) Образование солей

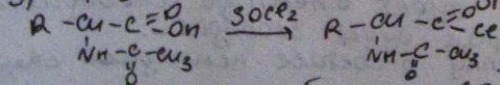
Тяжелые металлы образуют хелатные соед. с аминок-тами.



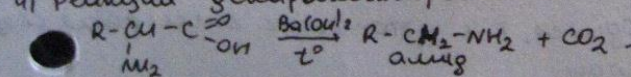
2) Образование сложных эфиров



3) Образование паломоамидридов (надо защитить аминогруппу!)

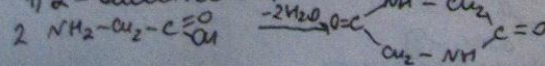


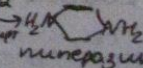
4) Реакция дегидратации



3. Реакции для NH<sub>2</sub> и COOH группы образует амидная связь.

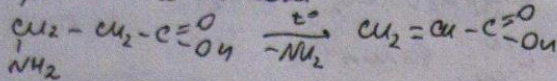
1) α-аминок-та



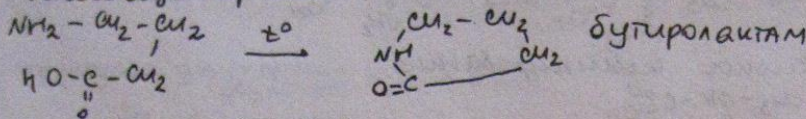
дигетониперазин.  $\xrightarrow[\text{Генер}]{\text{Na}}$   пиперазин



2)  $\beta$ -аминокислота



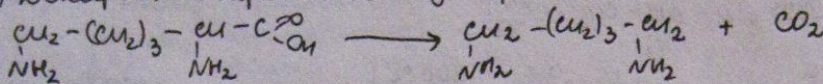
3)  $\gamma$  или  $\delta$ -к-та самоанимирование



$\gamma$ -аминомасляная к-та

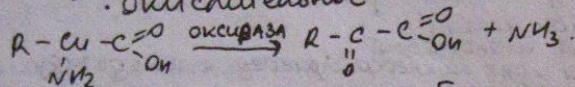
Биохимические р-ии

1) Декарбонирование (декарбоксилаза)



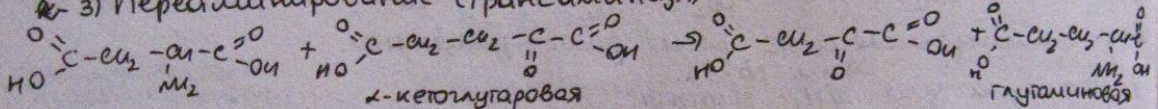
лизин

2) Деаминация

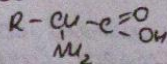


неокислительное - образуются непредельные кислоты.

3) Переаминирование (трансаминаза)



Химическая классификация  $\alpha$ -АК.



1. По строению R

- алифатические
- ароматические
- гетероциклические

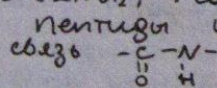
2. По полярности R

- с неполярными R (алифат., аромат.)
- Гидрофобные
- с полярными R
- ионизируемые (OH; NH<sub>2</sub>, SH)
- неионизируемые (OH спирта)

3. По количеству COOH и NH<sub>2</sub>

- нейтральные (1 COOH, 1 NH<sub>2</sub>)
- кислые (1 NH<sub>2</sub>, 2 COOH)
- основные (2 NH<sub>2</sub>; 1 COOH).

амидная связь (пептидная)

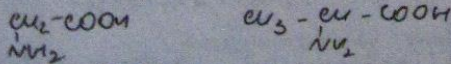


пептиды и пептидный синтез.  
пептид - полиамид  
до 100 АК - пептид  
до 10 - олигопептиды  
10-100 - полипептиды  
> 100 - белки.

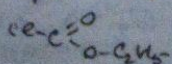
пептидный синтез.

1. Защитить аминогруппу, которая будет в пептиде свободной.
2. Защитить карбоксильную группу, которая будет свободной.
3. Активировать карбоксильную группу в составе пептидной связи
4. синтез
5. снять защиту.

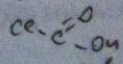
Активная защита не годится, т.к. это тоже аминая связь.



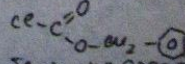
1. карбобензоилсукцилат



этилхлорформат

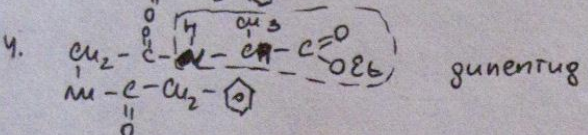
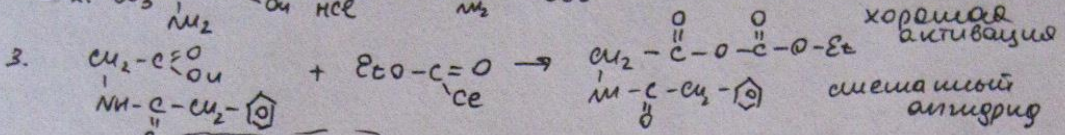
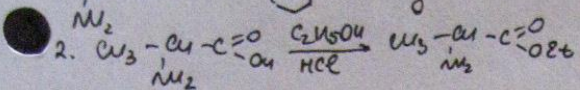
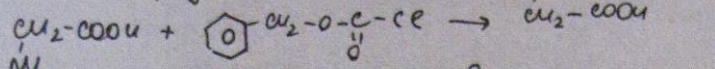
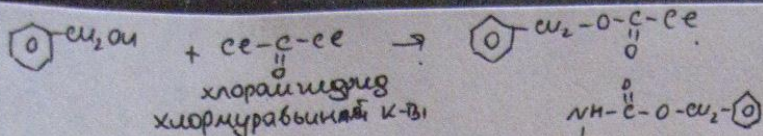


хлормуравьиная

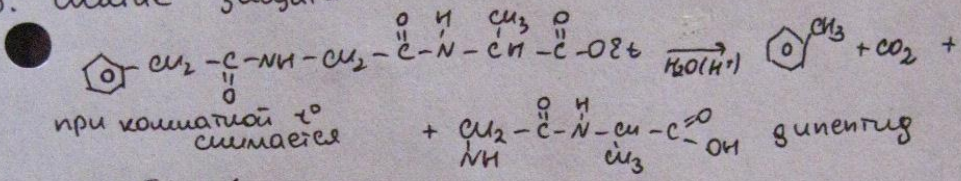


бензилхлорформат

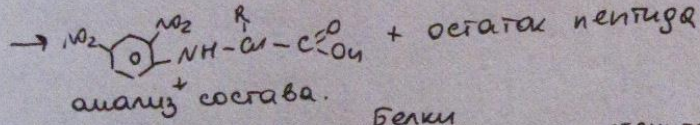
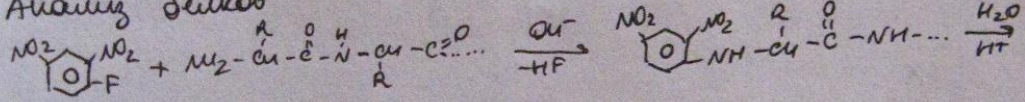




5. снятие защиты



Анализ белков



Цепочки аминокислот - первичная структура  
α или β-спирали - вторичная структура и пр.

- Биуретовая
- с HNO<sub>3</sub>

