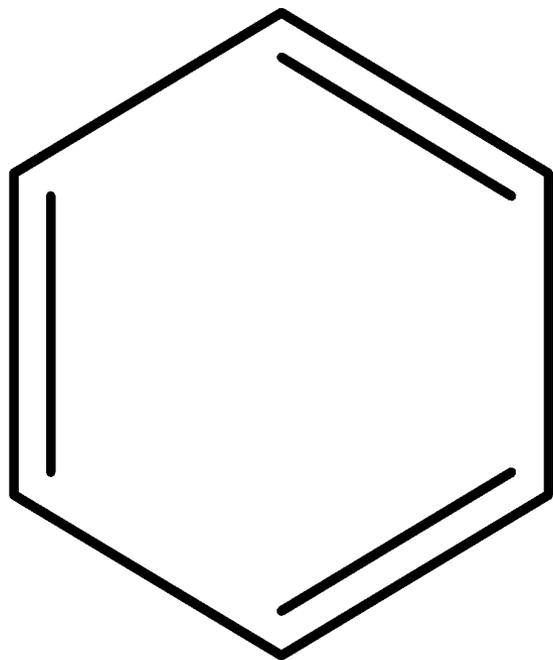


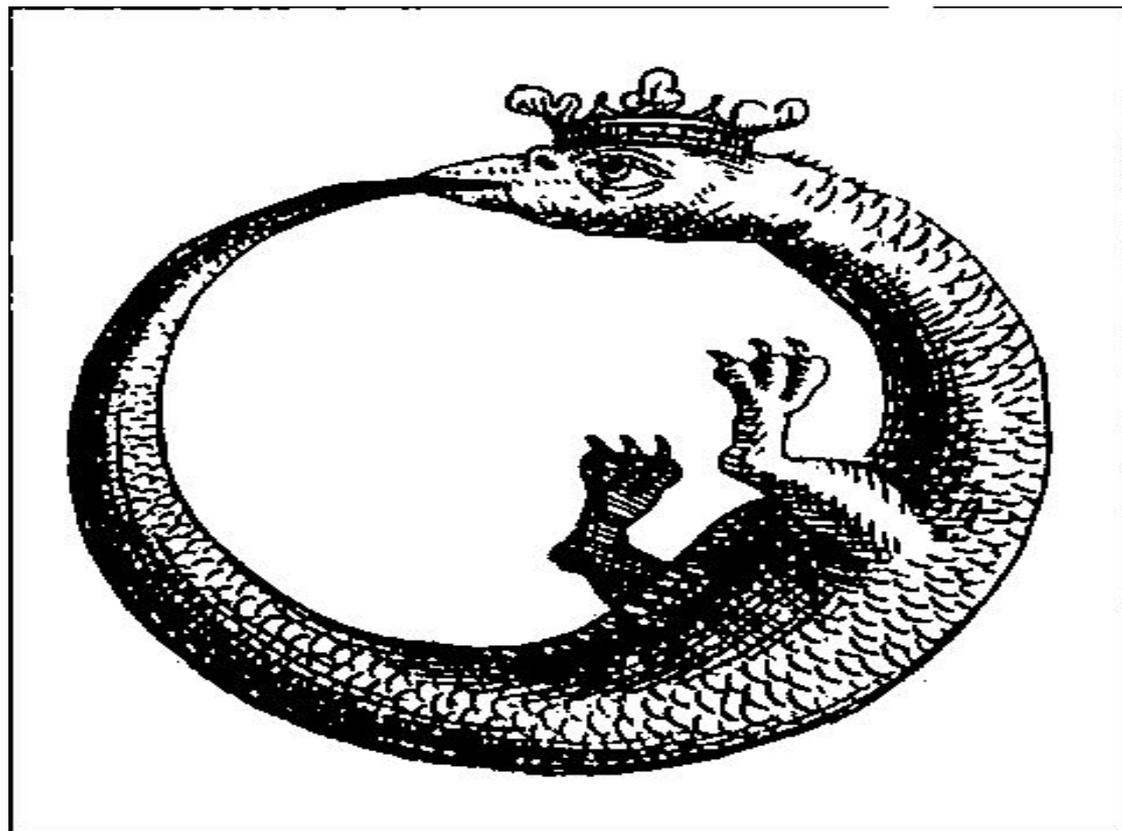
Лекция № 13

Биологически важные ароматические и гетероциклические соединения

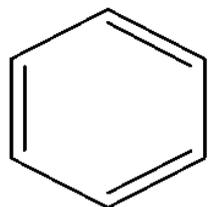
Формула Кекуле



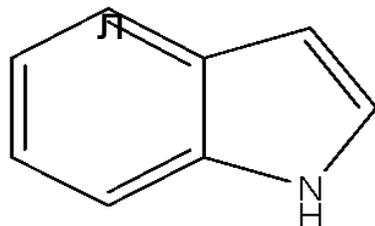
Бензол



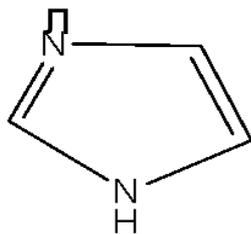
Примеры ароматических и гетероциклических структур



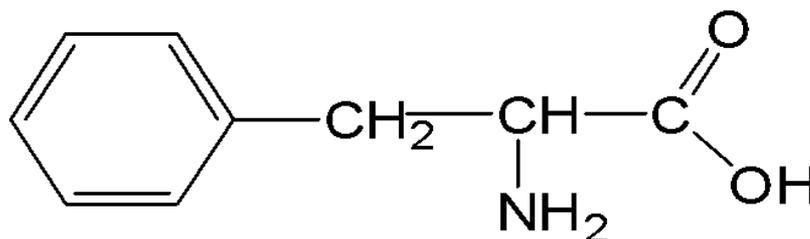
бензо



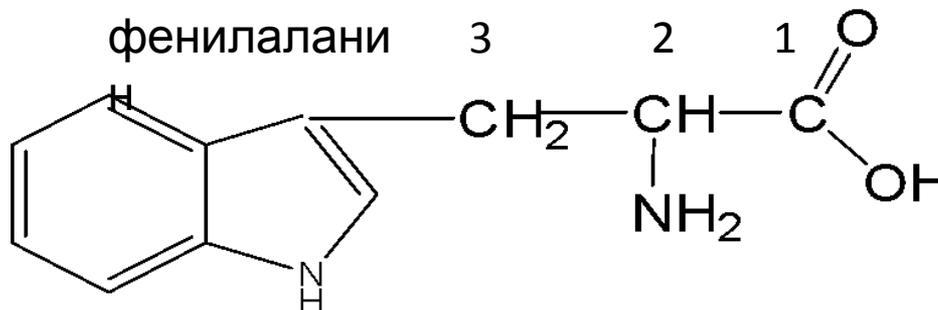
Индо



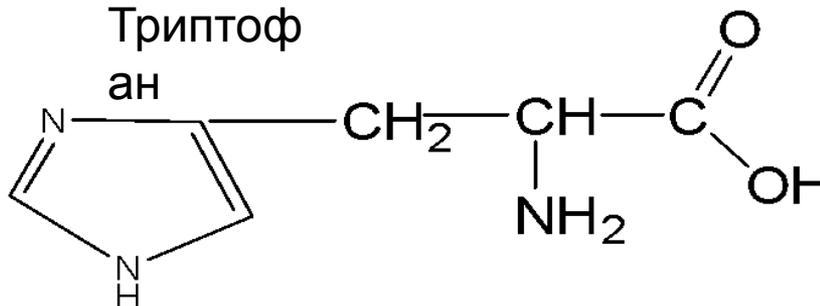
имидазо
л



фенилалани

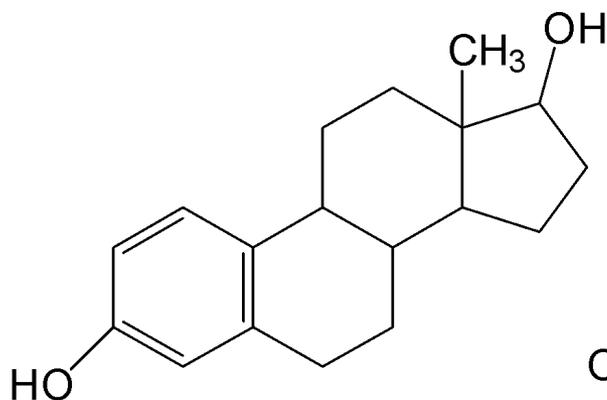


Триптоф
ан

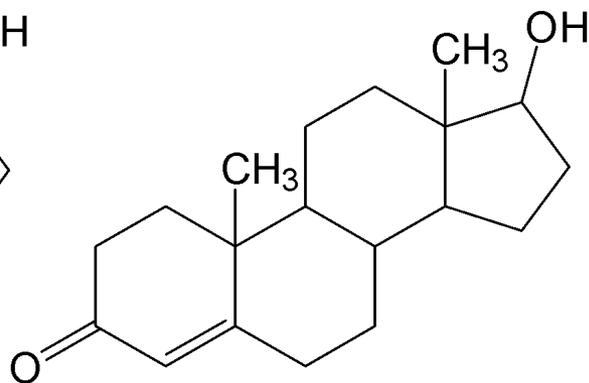


Гистиди
н

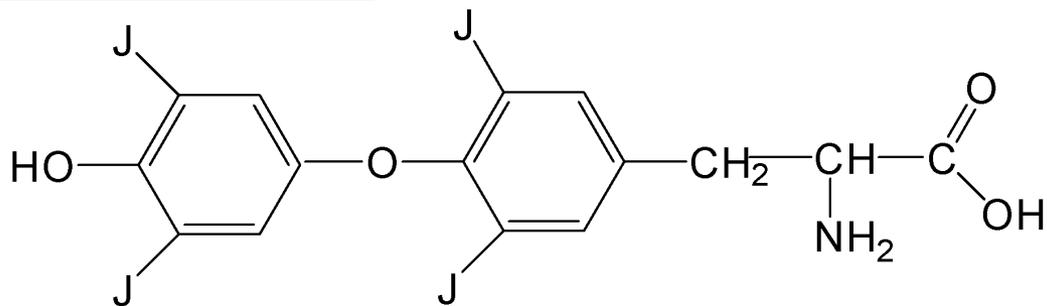
Примеры ароматических структур, синтезируемых в организме



Эстрол (эстроген) – женский половой гормон



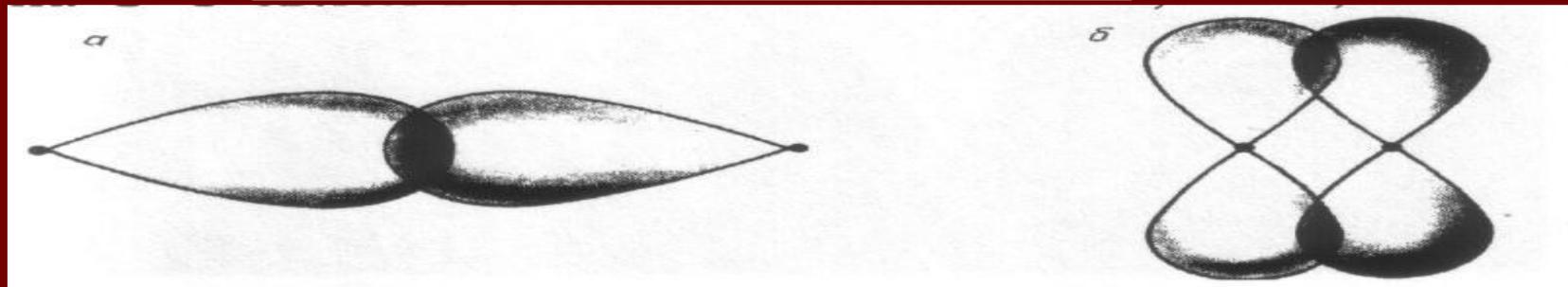
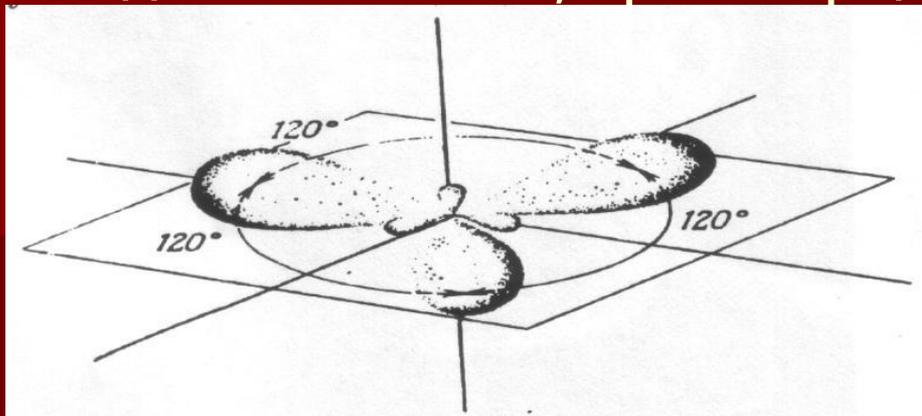
Тестостерон (андроген) – мужской половой гормон



Тироксин – гормон щитовидной железы – определяет уровень метаболизма

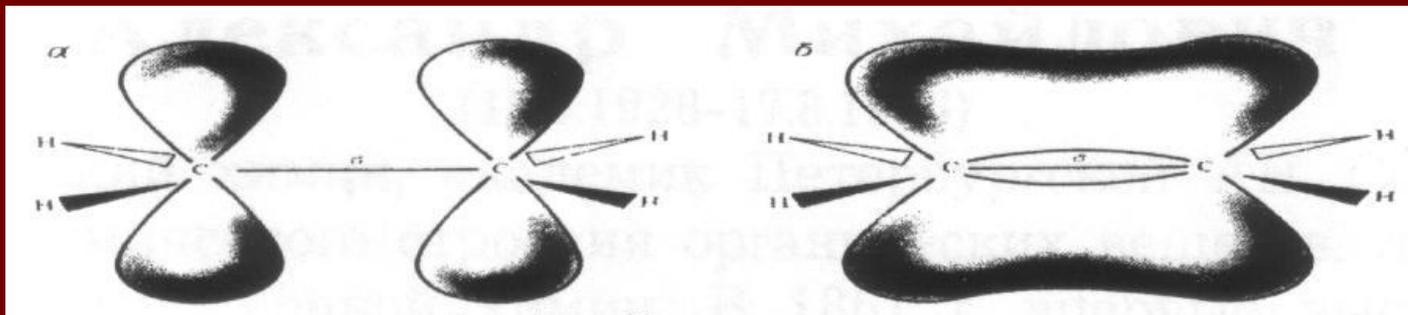
Строение двойной связи, sp^2 - гибридные орбитали

σ - СВЯЗЬ



Длина C-C – связи составляет $1,34 \text{ \AA}$, а C-H связи – $1,10 \text{ \AA}$

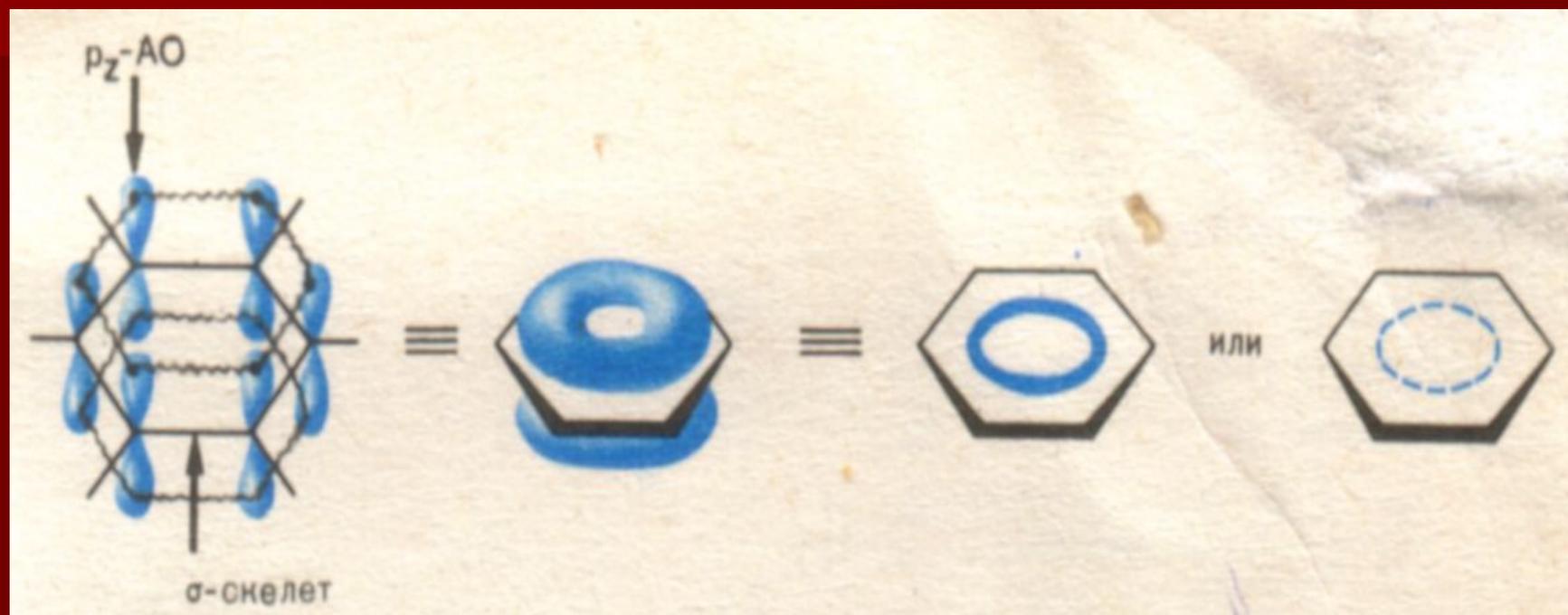
π -СВЯЗЬ



Стандартные энтальпии образования связей:

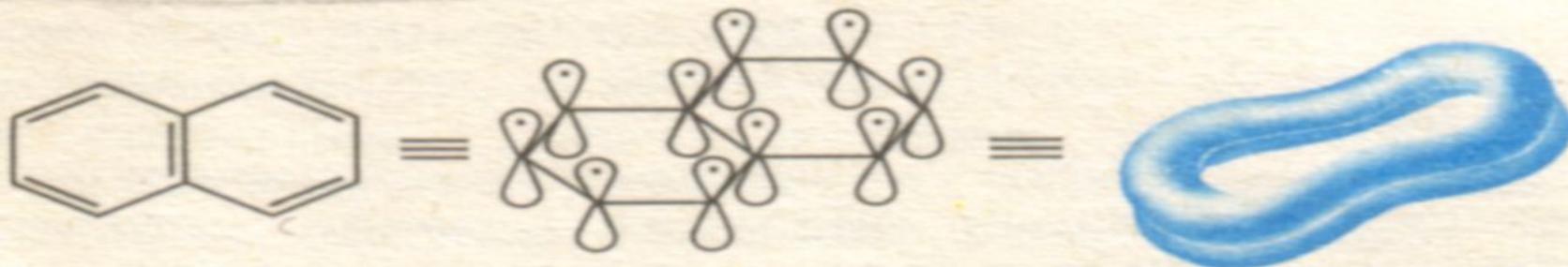
C-H - 415 кДж/моль, C-C – 348 кДж/моль, C=C- связи – 610 кДж/моль

Эффект сопряжения в структуре бензола



Происходит сопряжение (объединение в общую систему)
6 p_z электронов с одновременной делокализацией
(выравниванием , усреднением) электронной плотности,
 E сопряжения у бензола = 150,6 кДж/моль

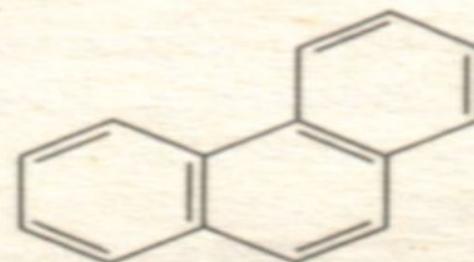
Эффект сопряжения в ароматических углеводородах



Нафталин
10 π -электронов ($n=2$)
(энергия сопряжения
255 кДж/моль)



Антрацен
14 π -электронов ($n=3$)
(энергия сопряжения
351 кДж/моль)

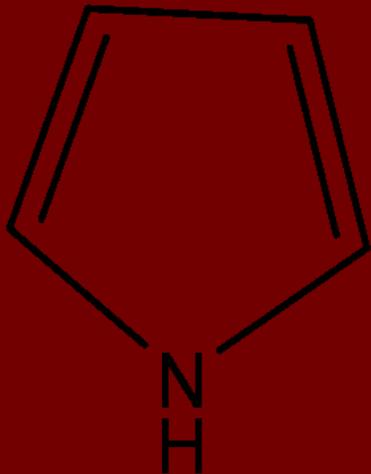


Фенантрен
14 π -электронов ($n=3$)
(энергия сопряжения
384,5 кДж/моль)

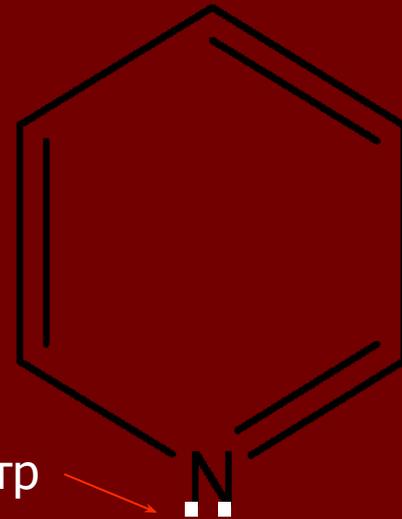
Признаки ароматичности

- 1. sp^2 - гибридизация углеродных атомов;
- 2. Плоская структура молекулы;
- 3. Наличие системы сопряжения и делокализации p_z -электронов с числом, равным $(4n + 2)$ (Правило Хюккеля) (6, 10, 14-электронов);
- 4. Склонность к реакциям электрофильного замещения S_E (с положительно заряженными частицами);

Ароматические гетероциклические структуры

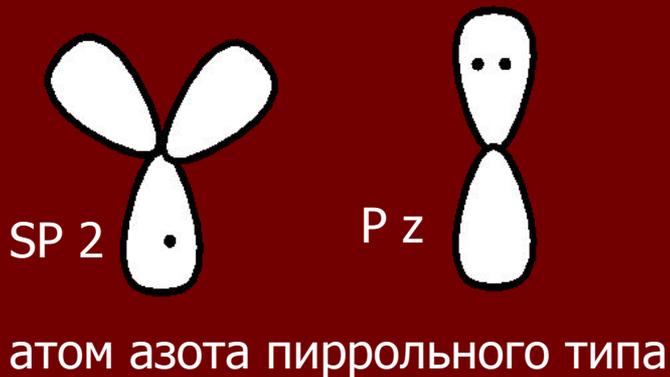


Пиррол
(азол)

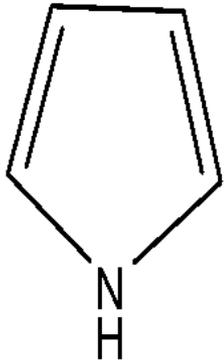


Основный центр

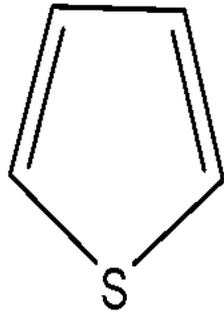
Пиридин
(азин)



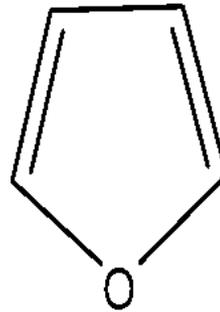
Пятичленные одногетероатомные циклы и их производные



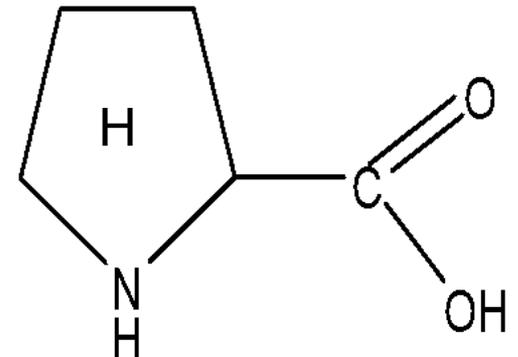
Пиррол



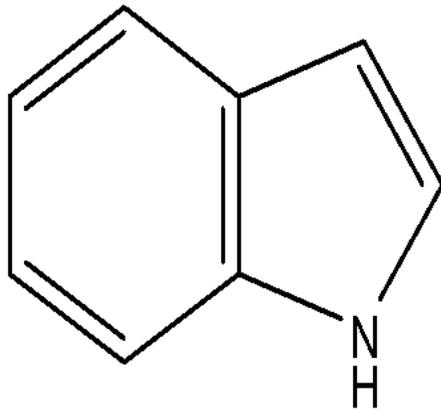
Тиофен



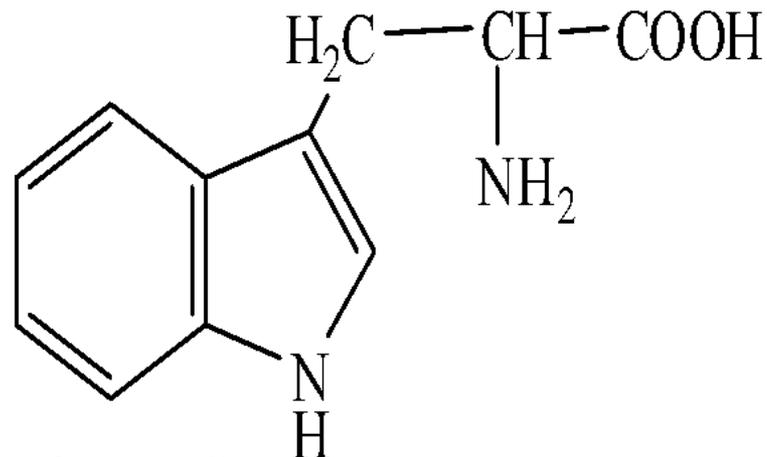
Фуран



Пролин (пирролидин –
2 карбоновая кислота)

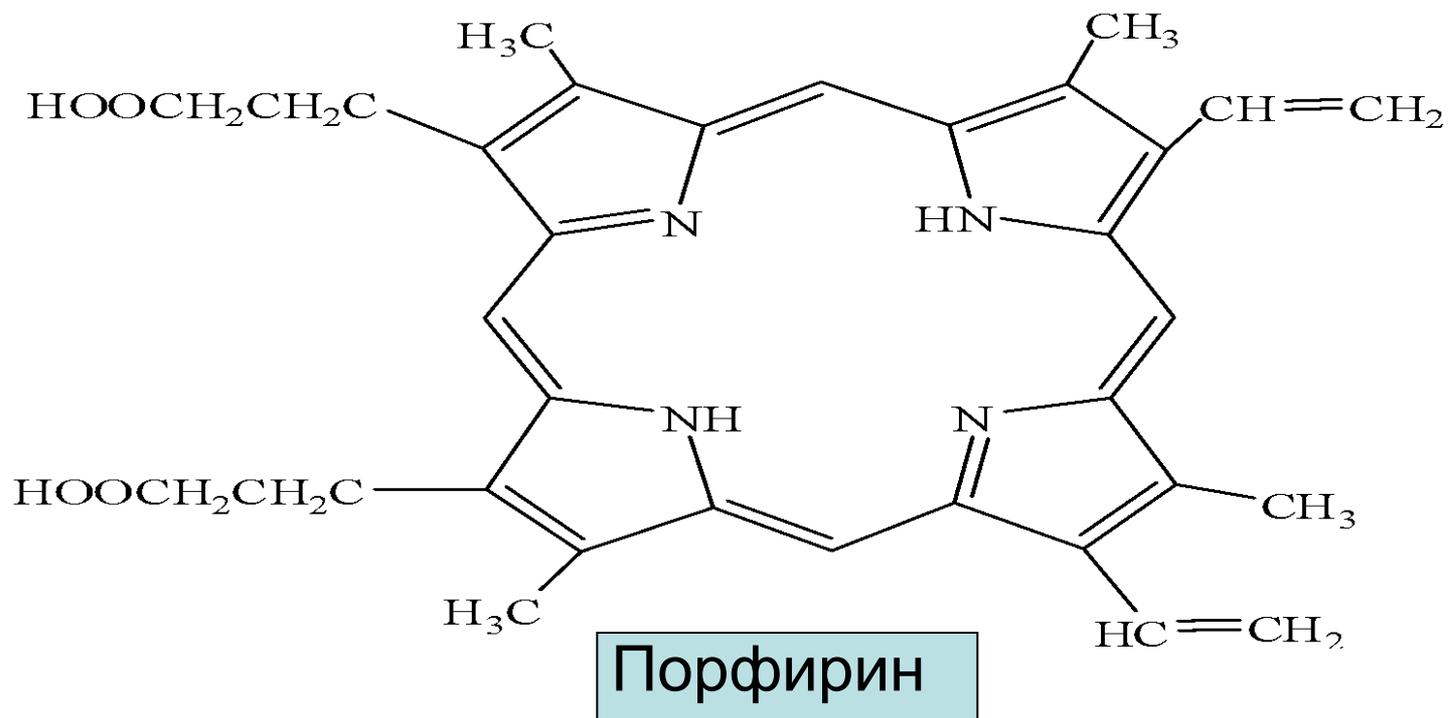
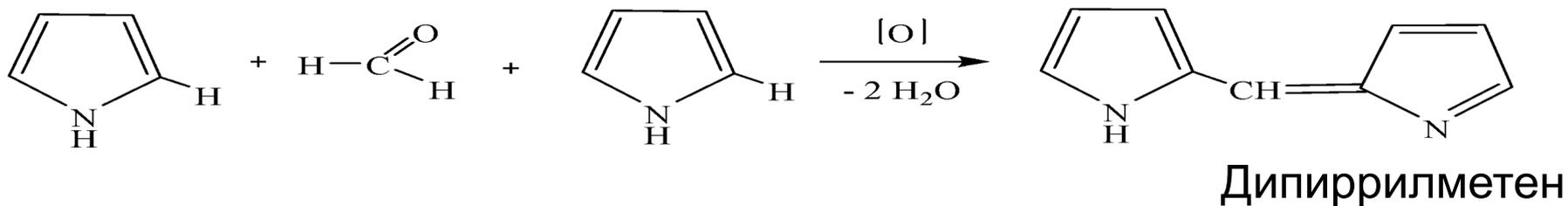


Индол

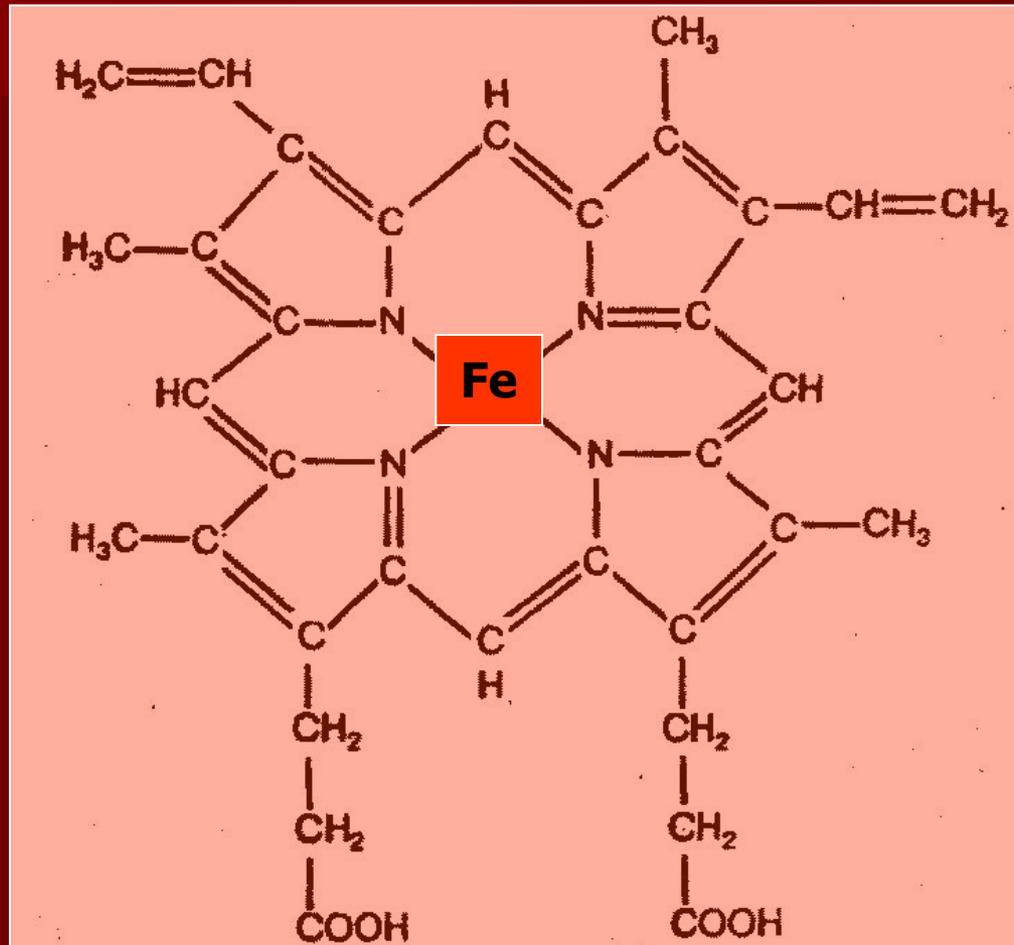


Триптофан (β -индолил- α – аланин)

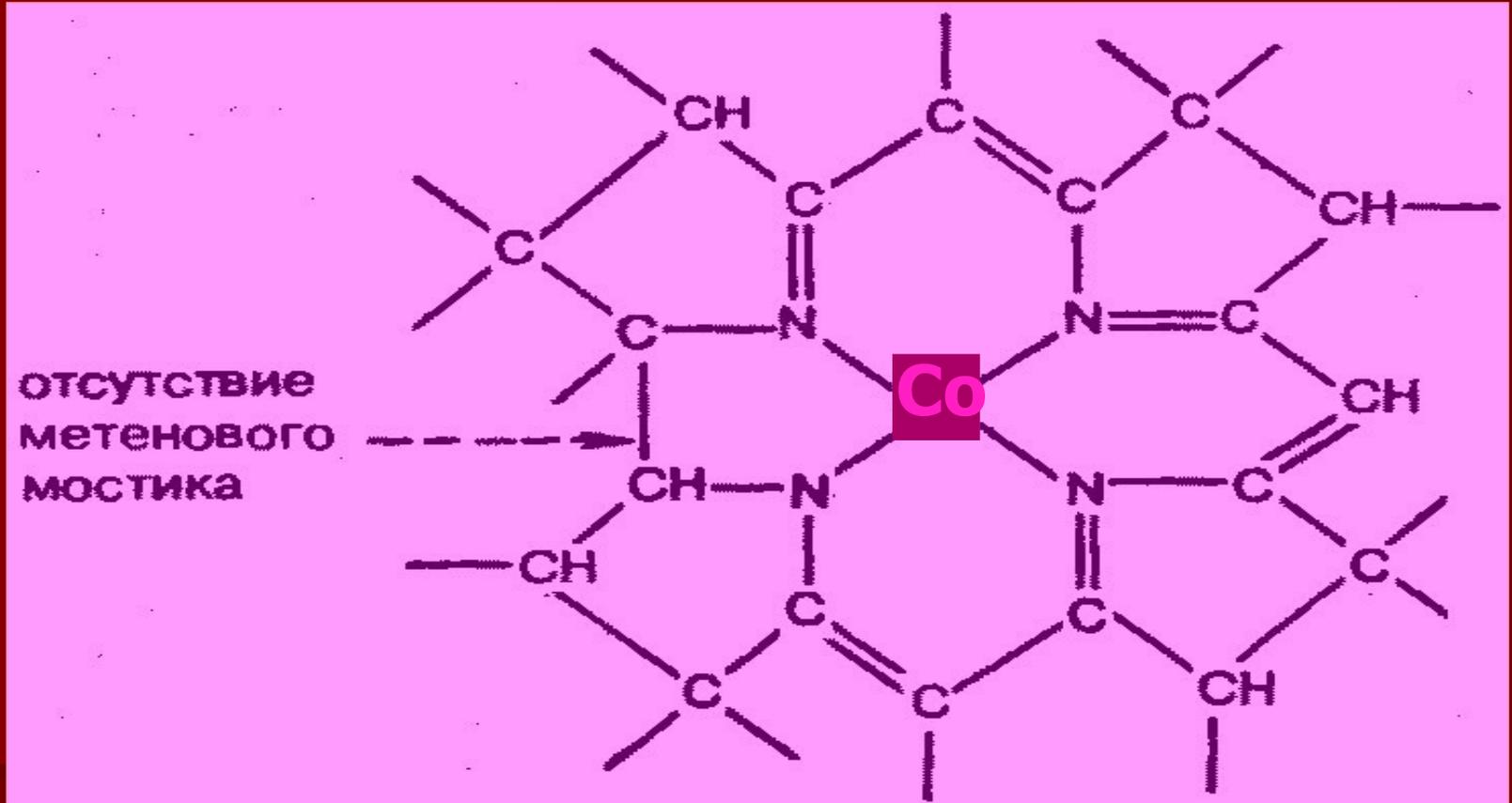
Тетрапиррольные соединения



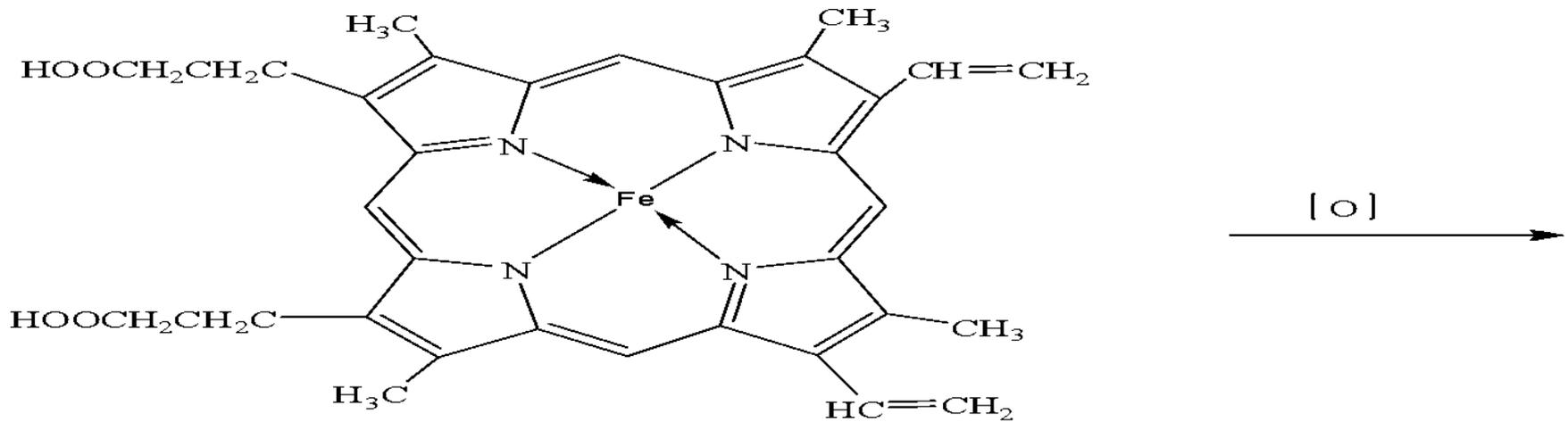
Структура гемоглобина



СТРУКТУРА ЦИАНОКОБАЛАМИНА (ВИТАМИНА В 12)



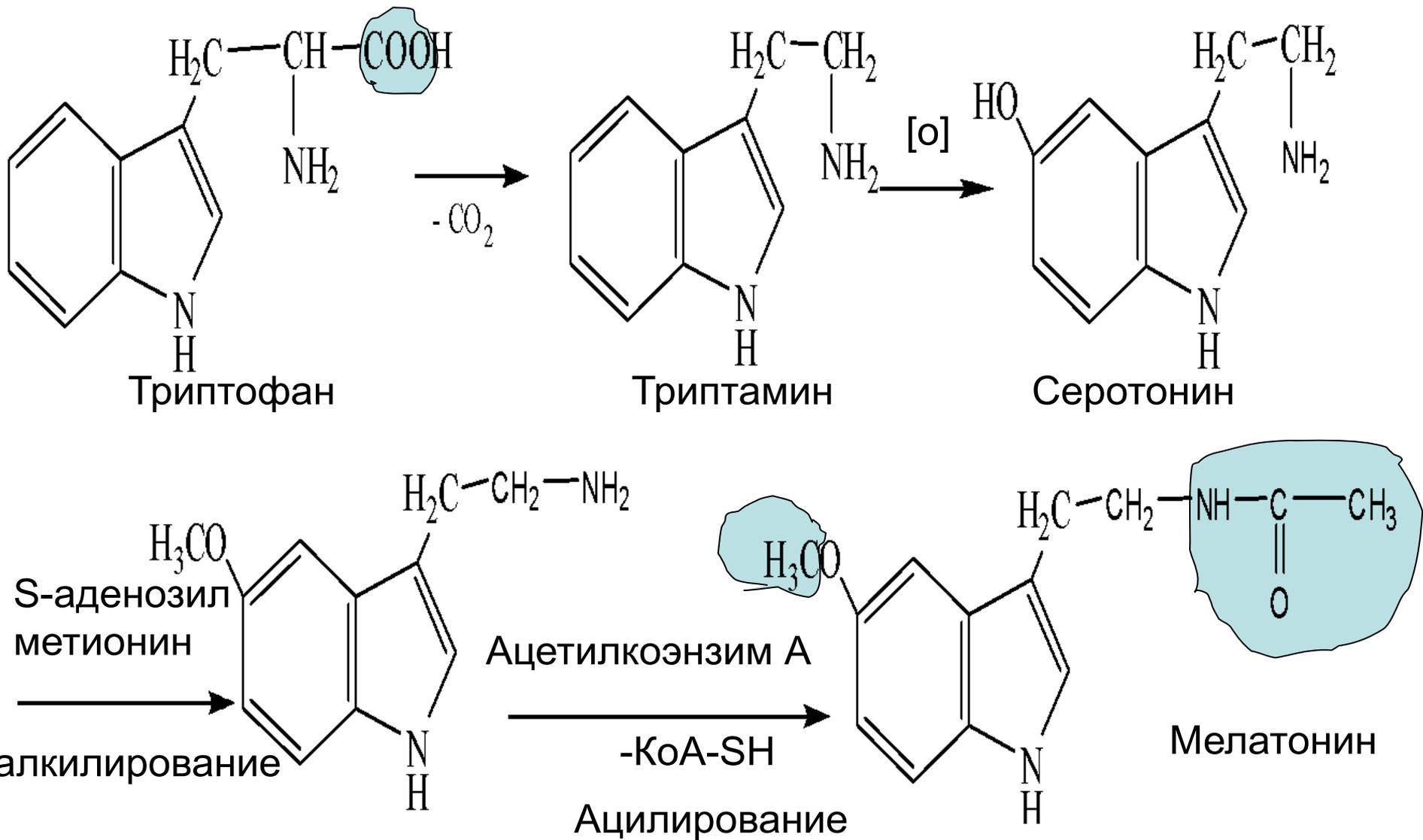
Окисление гема



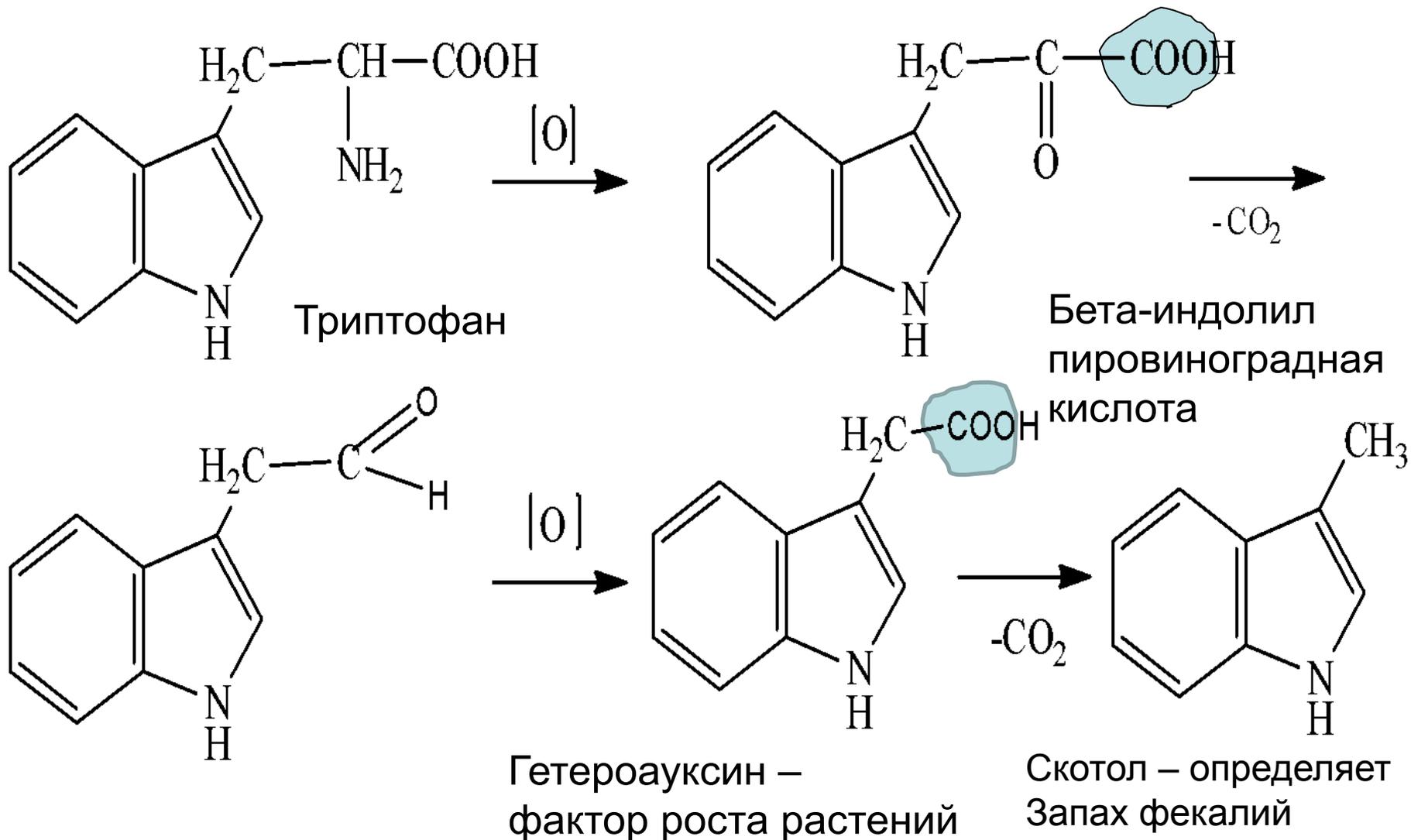
Биллирубин-

уровень биллирубина имеет диагностическое значение

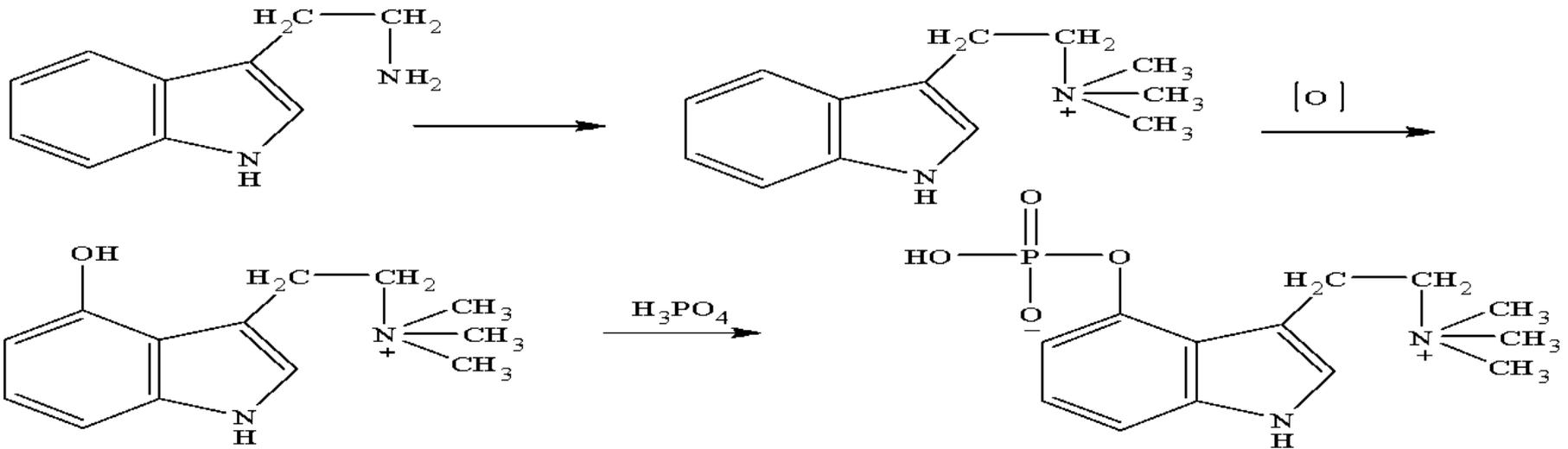
Синтез мелатонина



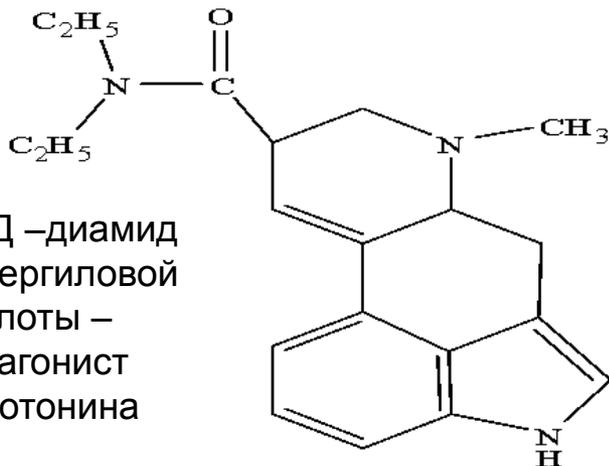
Нормальный путь метаболизма триптофана



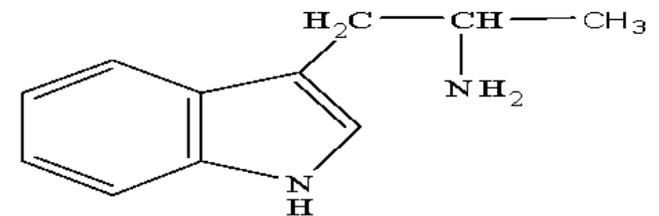
Патологический путь метаболизма триптофана



Псилобицин – вызывает галлюцинации

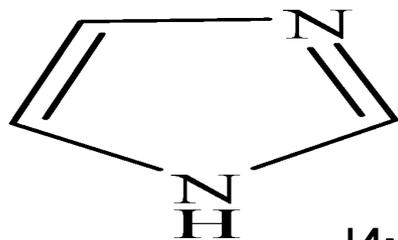


ЛСД – диамид
лизергиловой
кислоты –
антагонист
серотонина

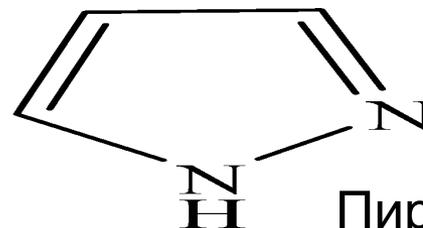


Индопан – обладает психоактивирующим
действием

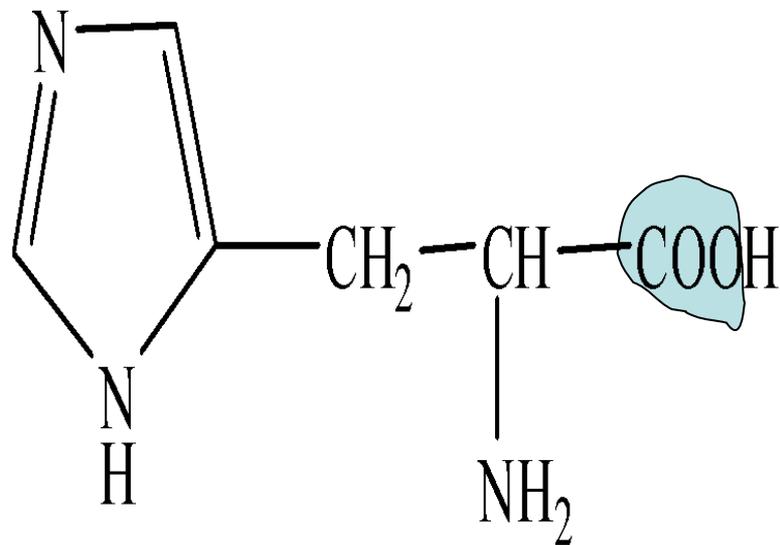
Пятичленные гетероциклы с 2 гетероатомами



Имидазол



Пиразол

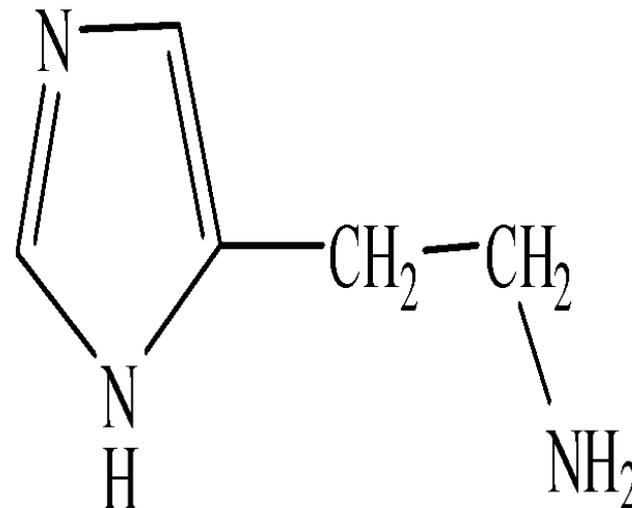


Гистидин

декарбоксилаза



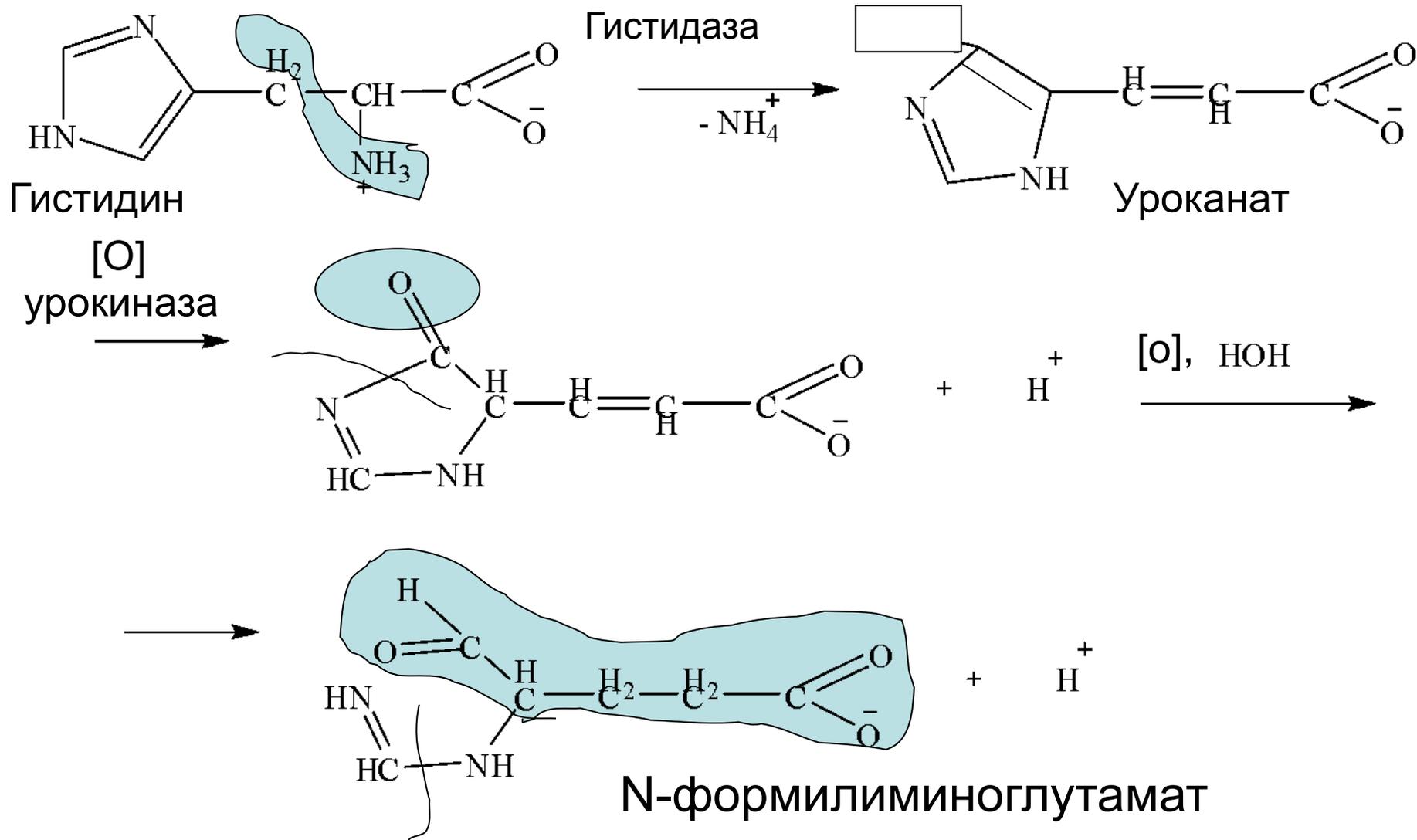
$-\text{CO}_2$



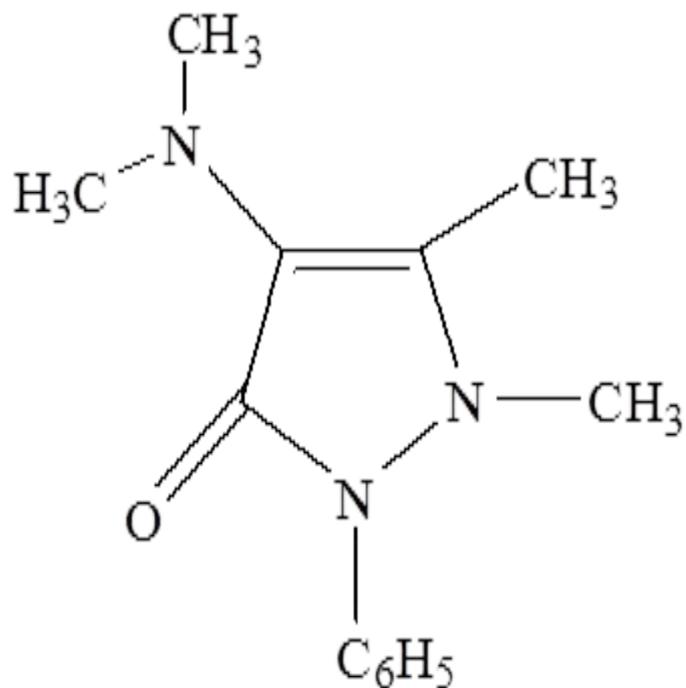
Гистамин

Конкурентный путь метаболизма ГИСТИДИНА

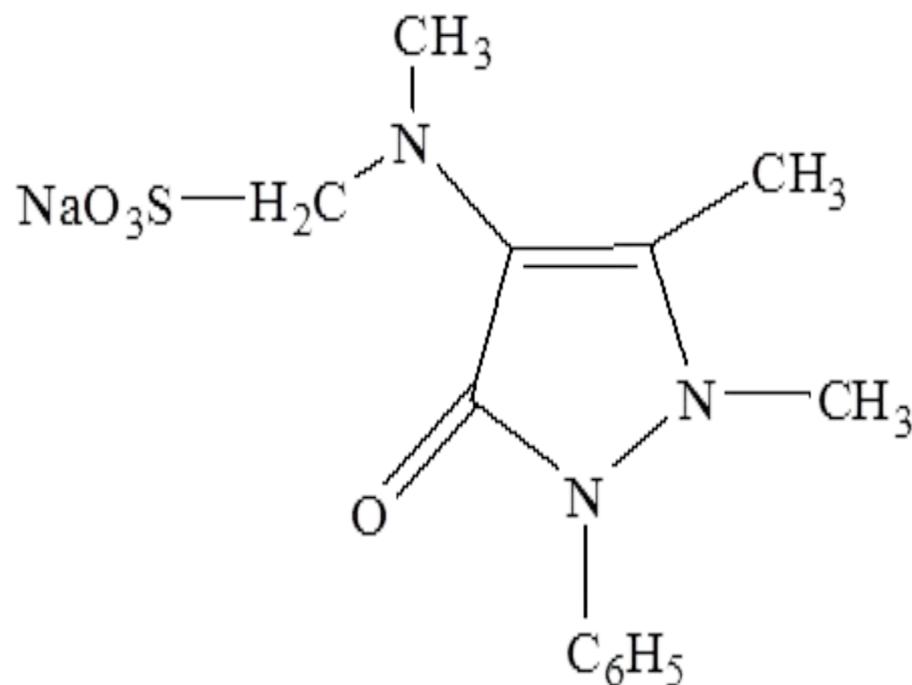
Гистидинурия



Лекарственные препараты – производные пиразола

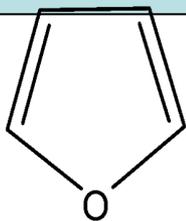


Амидопирин

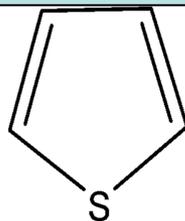


Анальгин

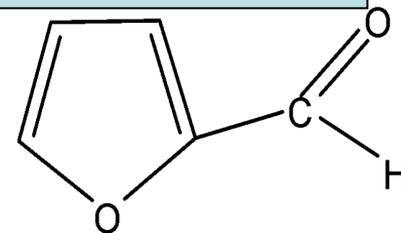
Фуран и его производные



фуран

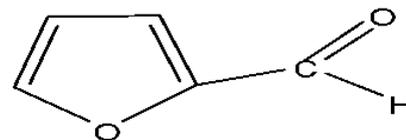
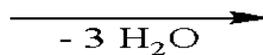
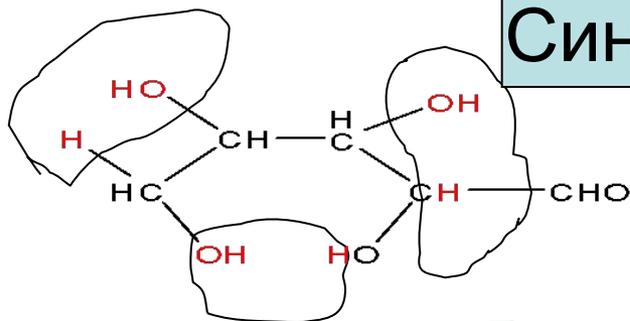


тиофен

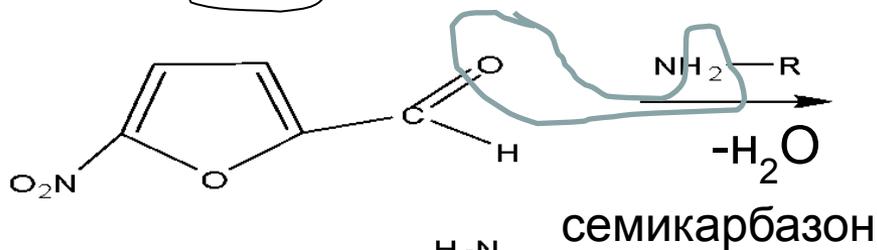


Фурфурол

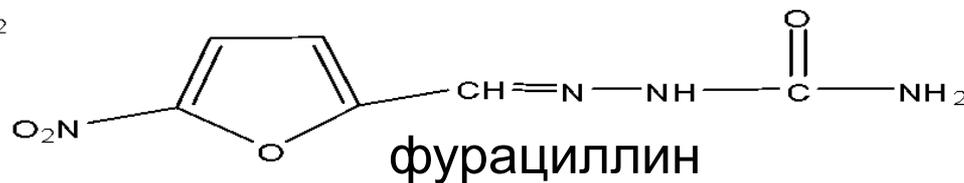
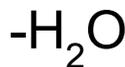
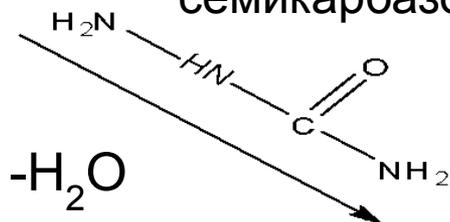
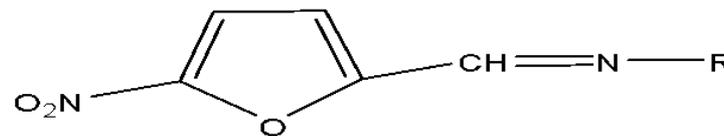
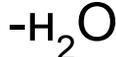
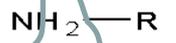
Синтез фурациллина



фурфурол

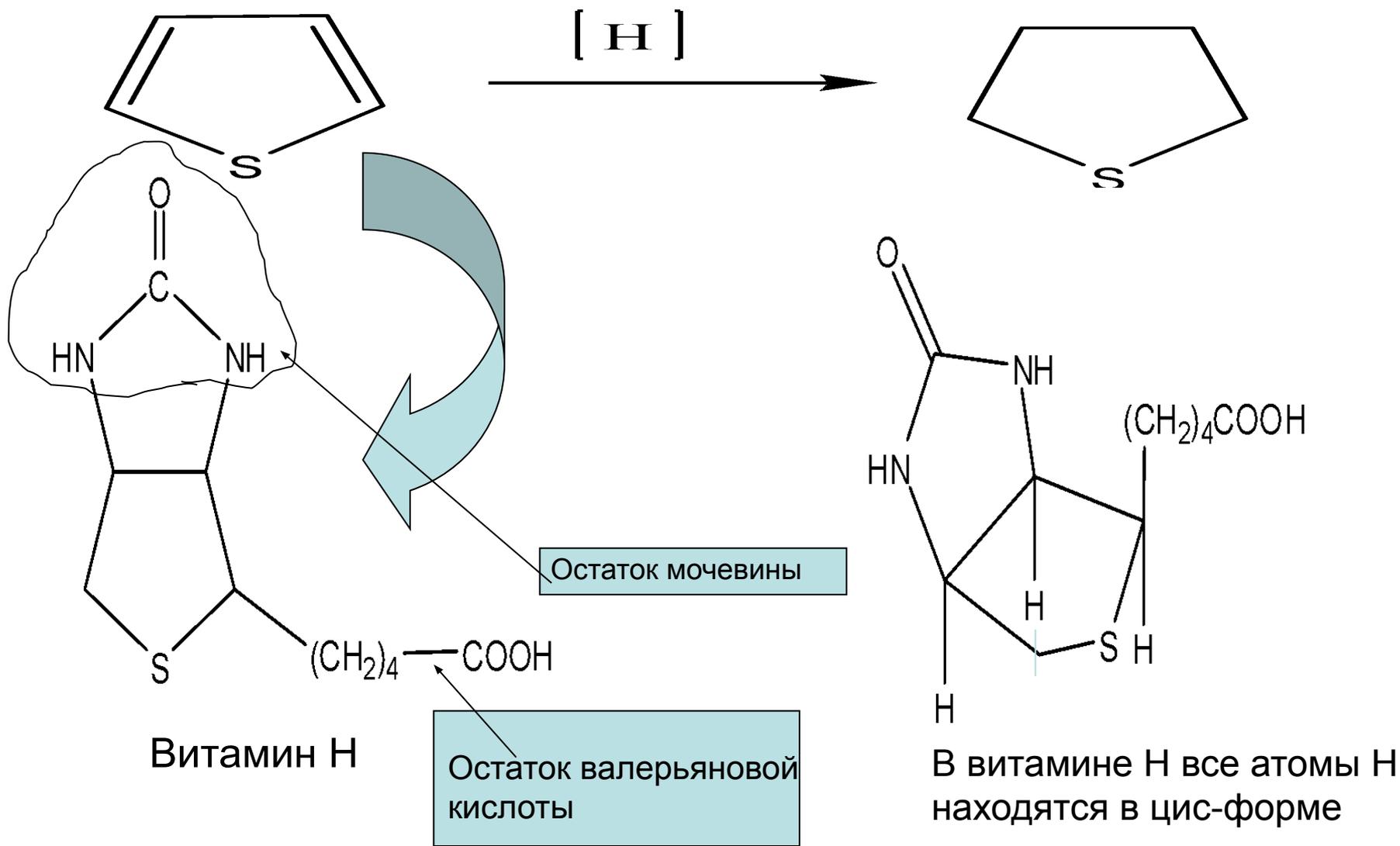


семикарбазон

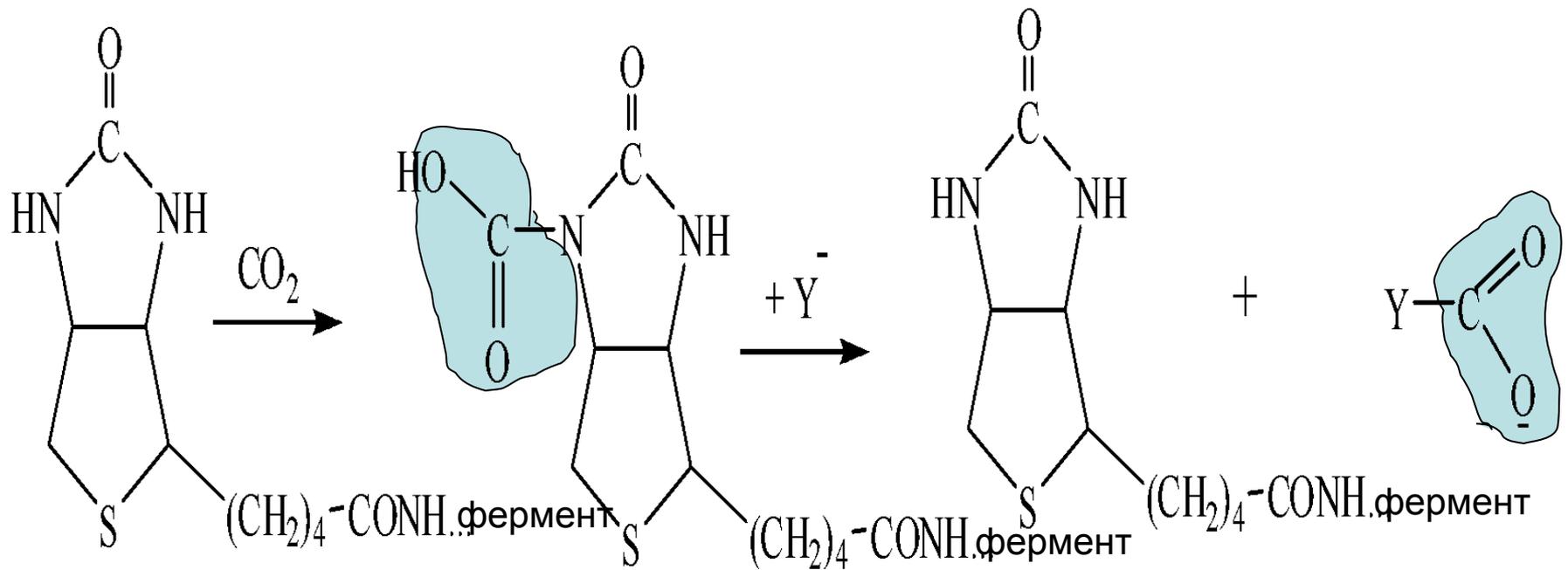


фурациллин

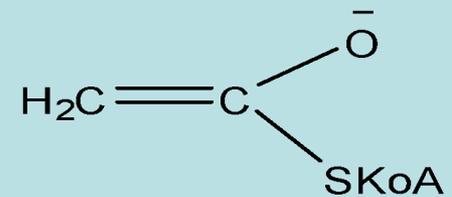
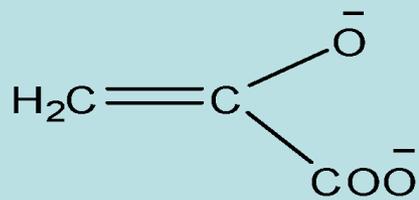
Тиофен и его производные



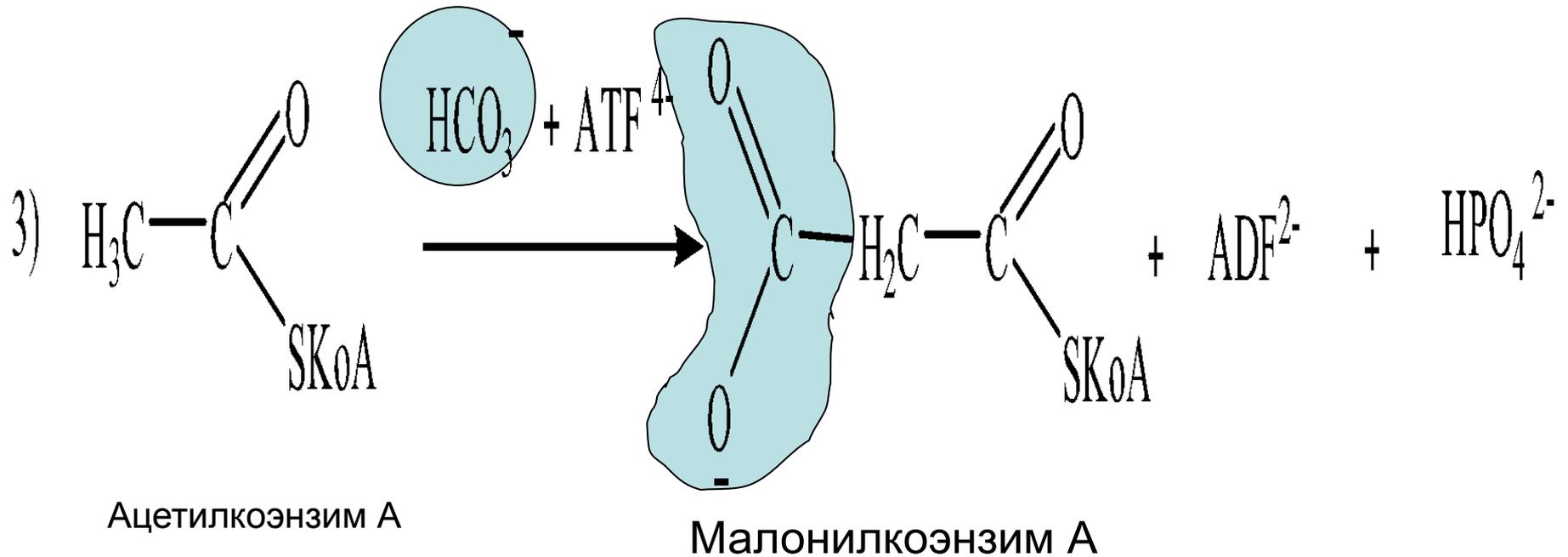
Перенос карбоксильных групп с участием биотина (витамина Н)



Y^-

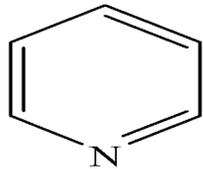


Примеры биосинтезов с участием биотина

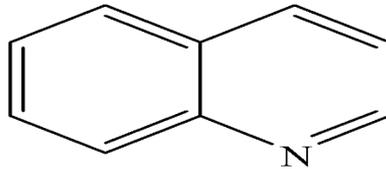


С участием кофермента биотина происходит удлинение углеводородной цепи на 1 углеродный атом
Потребность - 0,25 г/сутки, синтезируется кишечной микрофлорой

Шестичленные одногетероатомные ЦИКЛЫ



пиридин

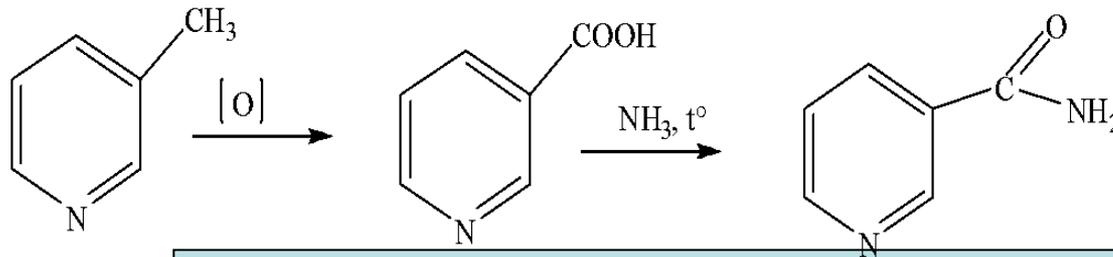


Хинолин



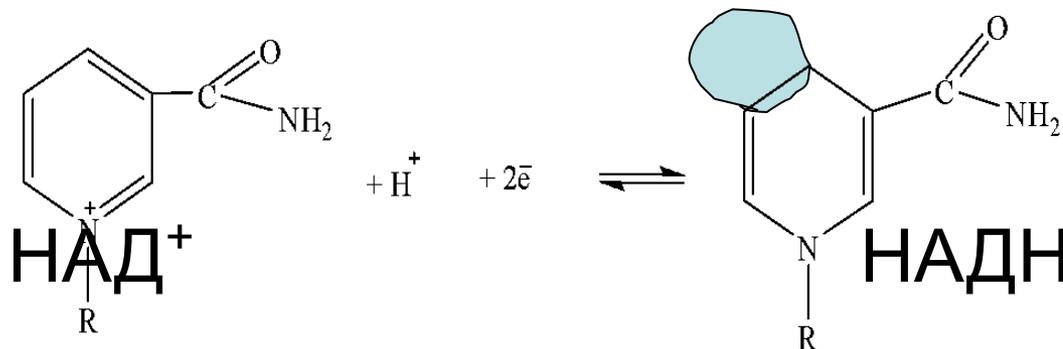
Никотиновая
кислота

Синтез никотиновой кислоты и ее амида



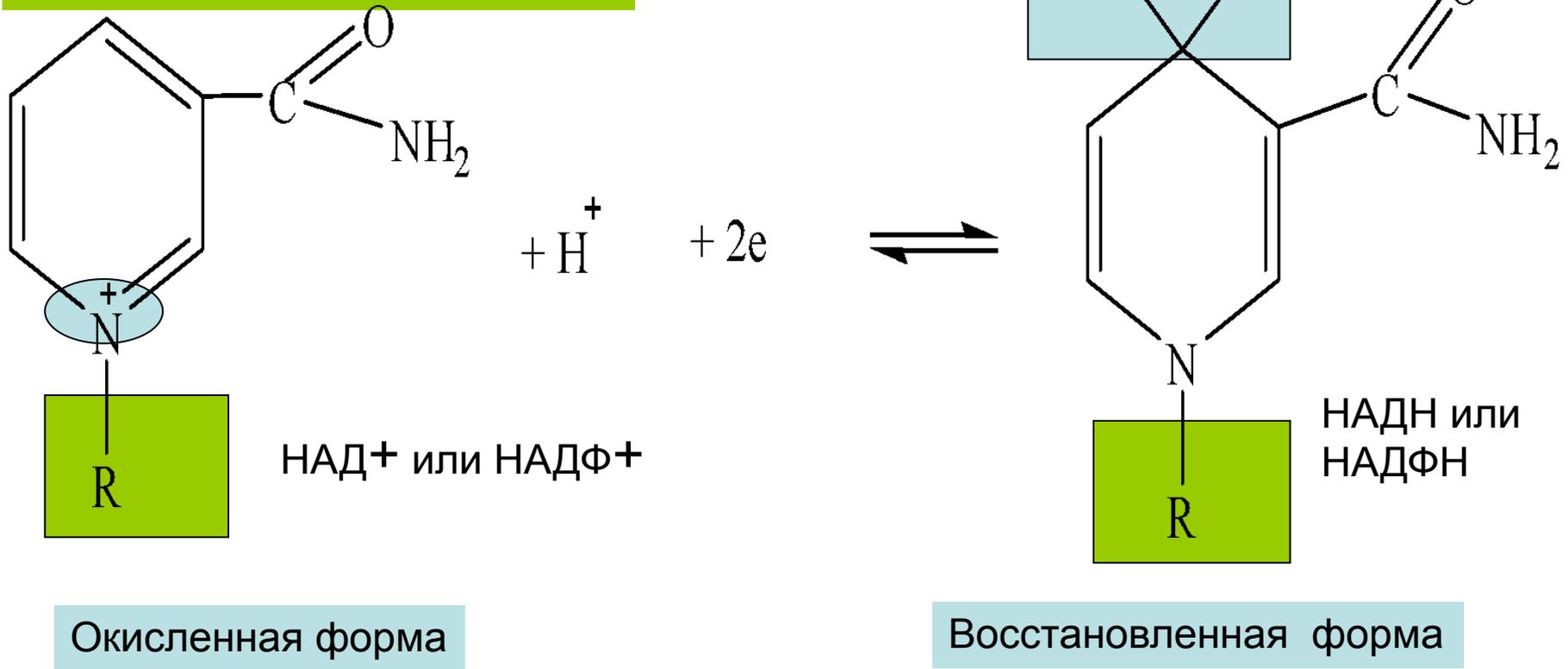
Никотинамид
– витамин РР

Коферментная форма витамина РР

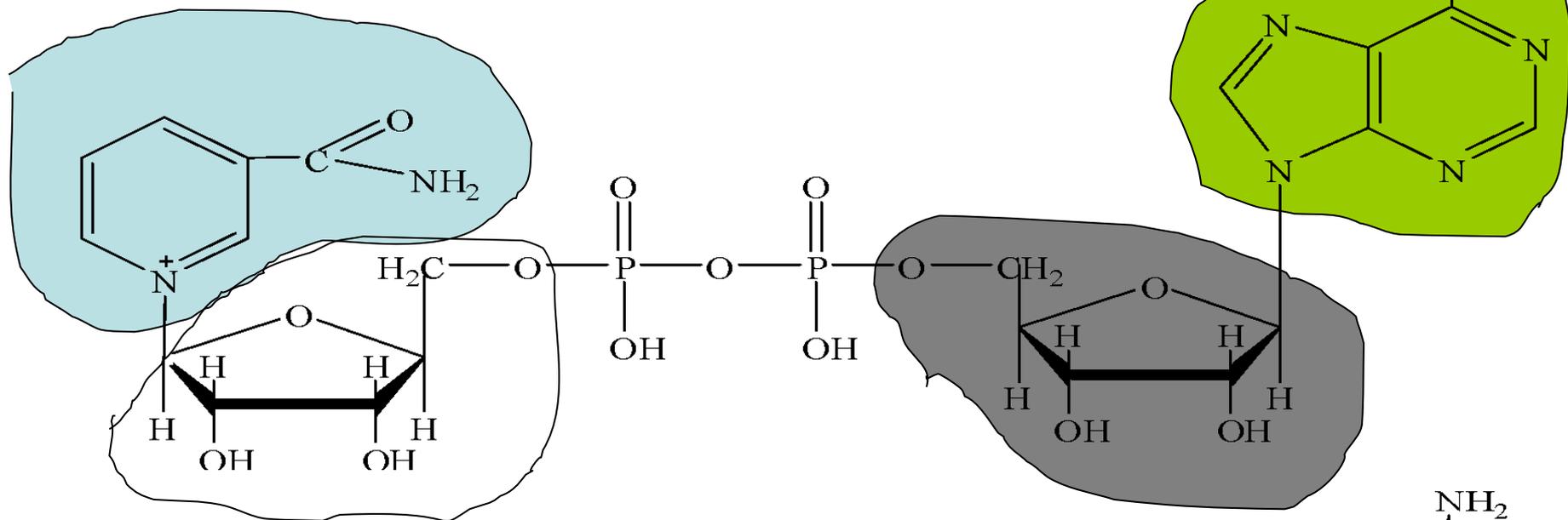


Биологически важные редокс-системы

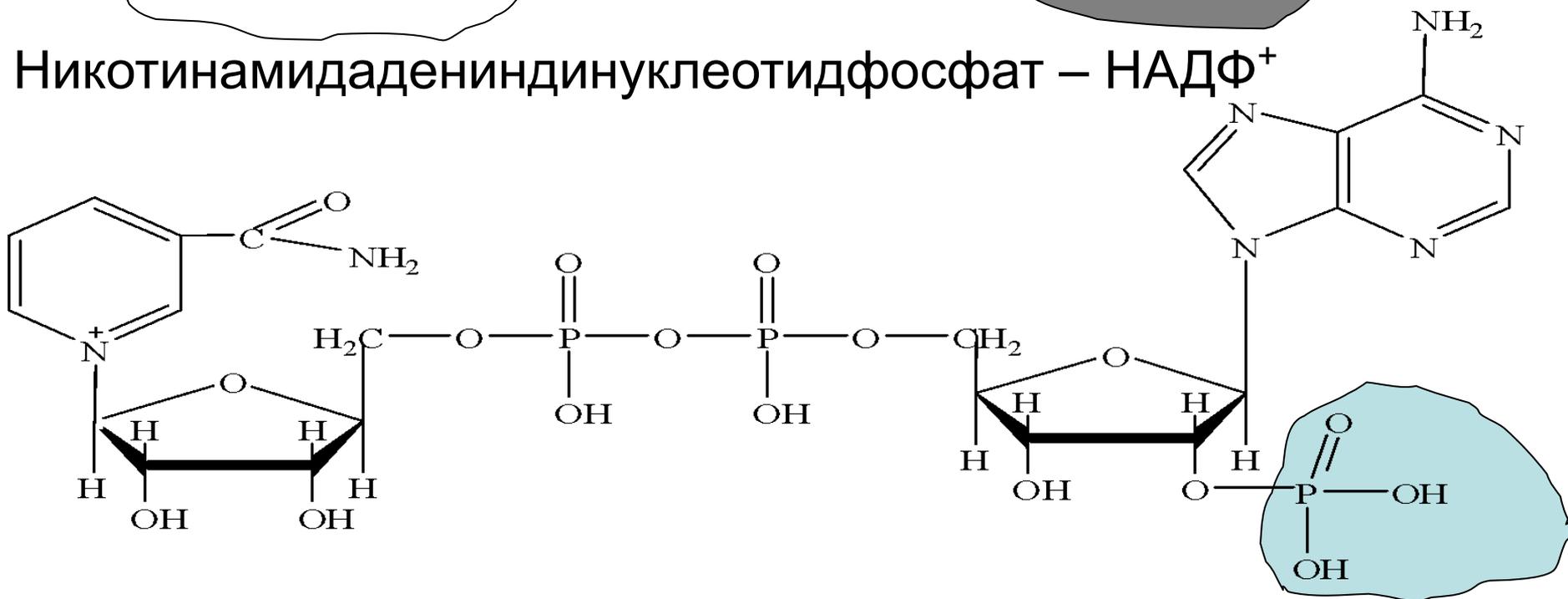
1. Производные никотинамида



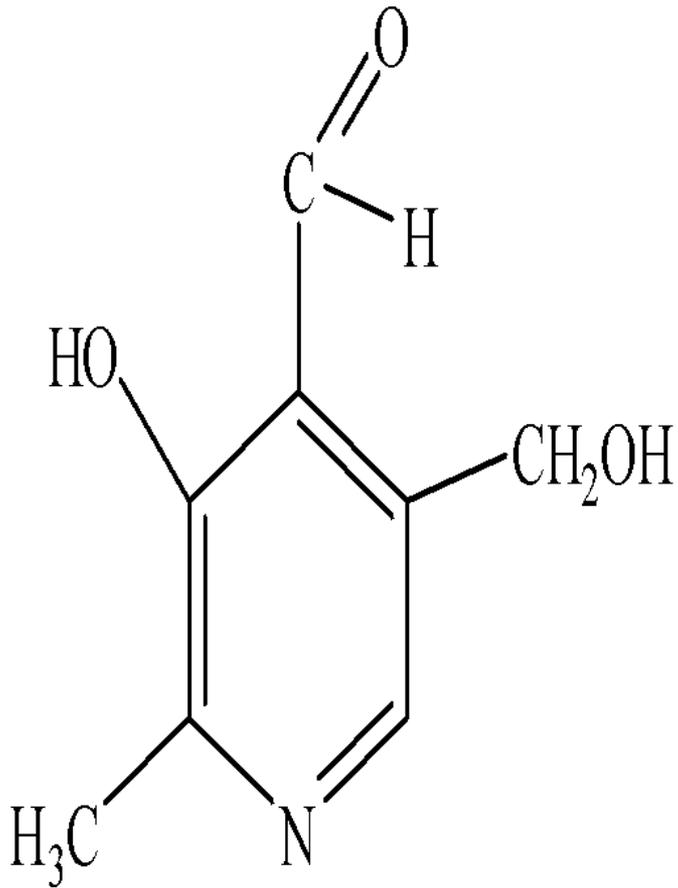
Никотинамидадениндинуклеотид – НАД⁺



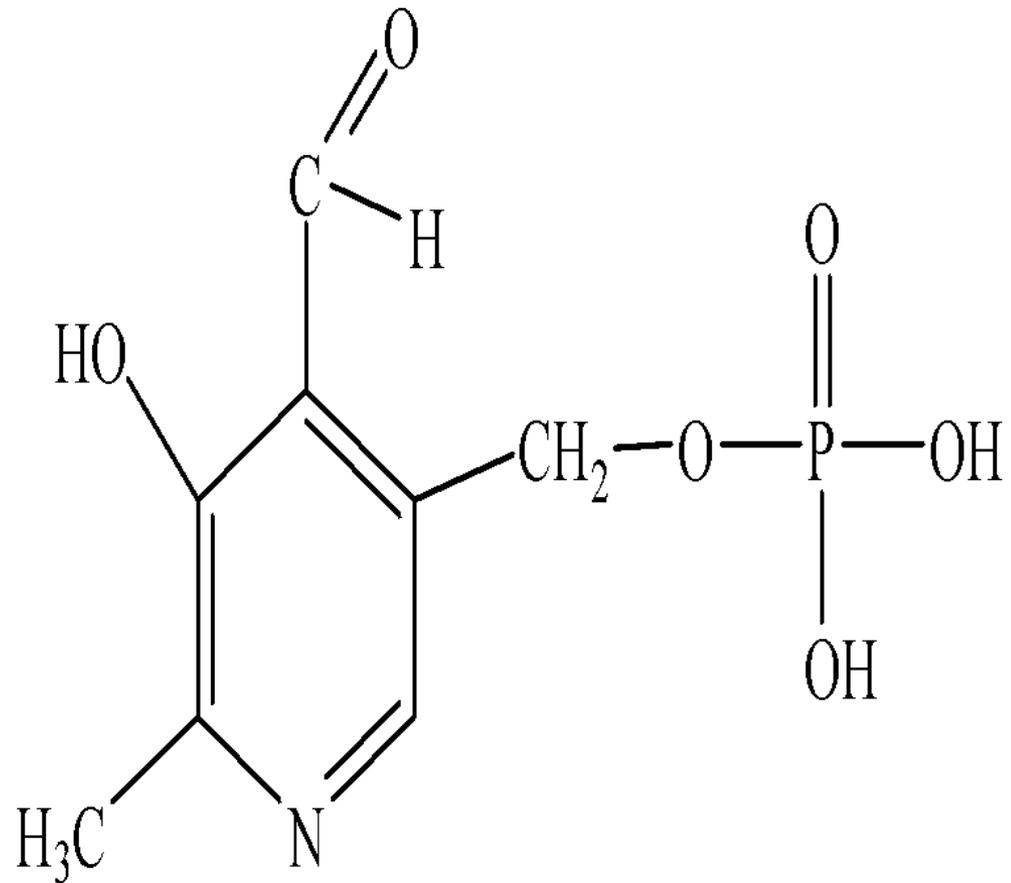
Никотинамидадениндинуклеотидфосфат – НАДФ⁺



Витамин В₆ - пиридоксальфосфат



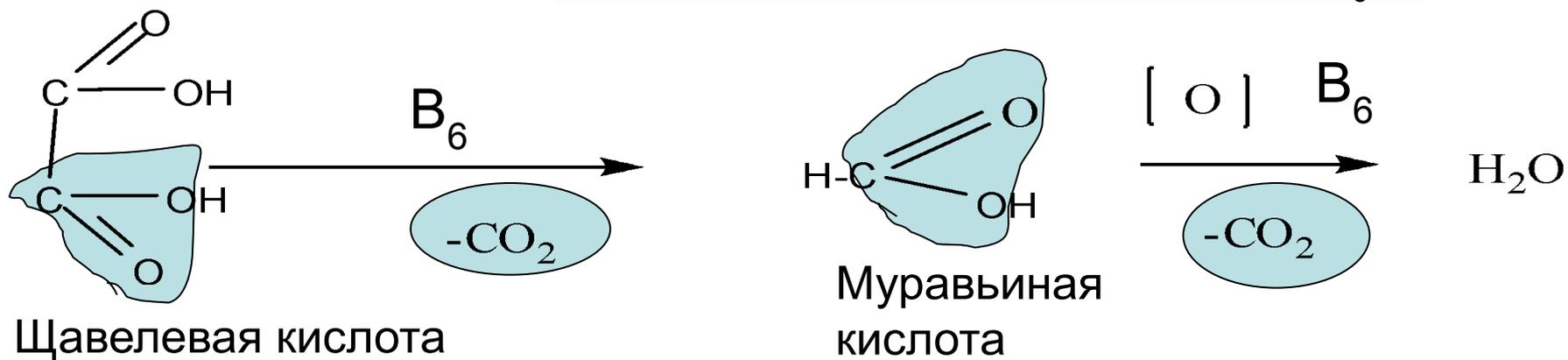
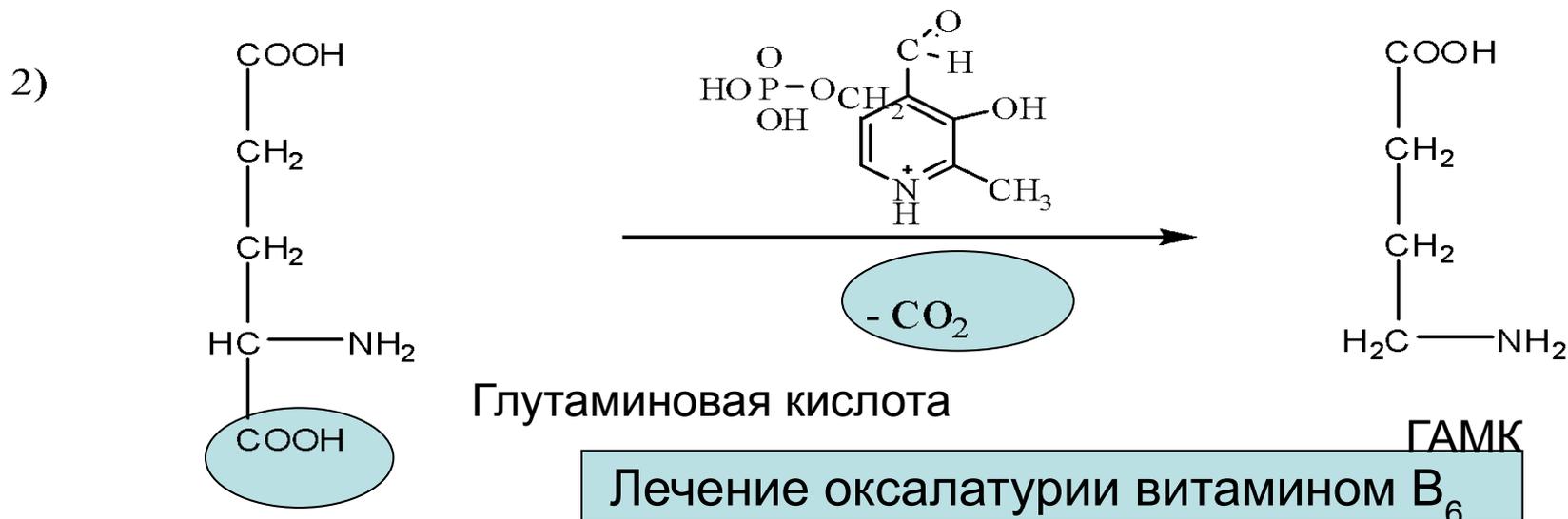
Пиридоксаль



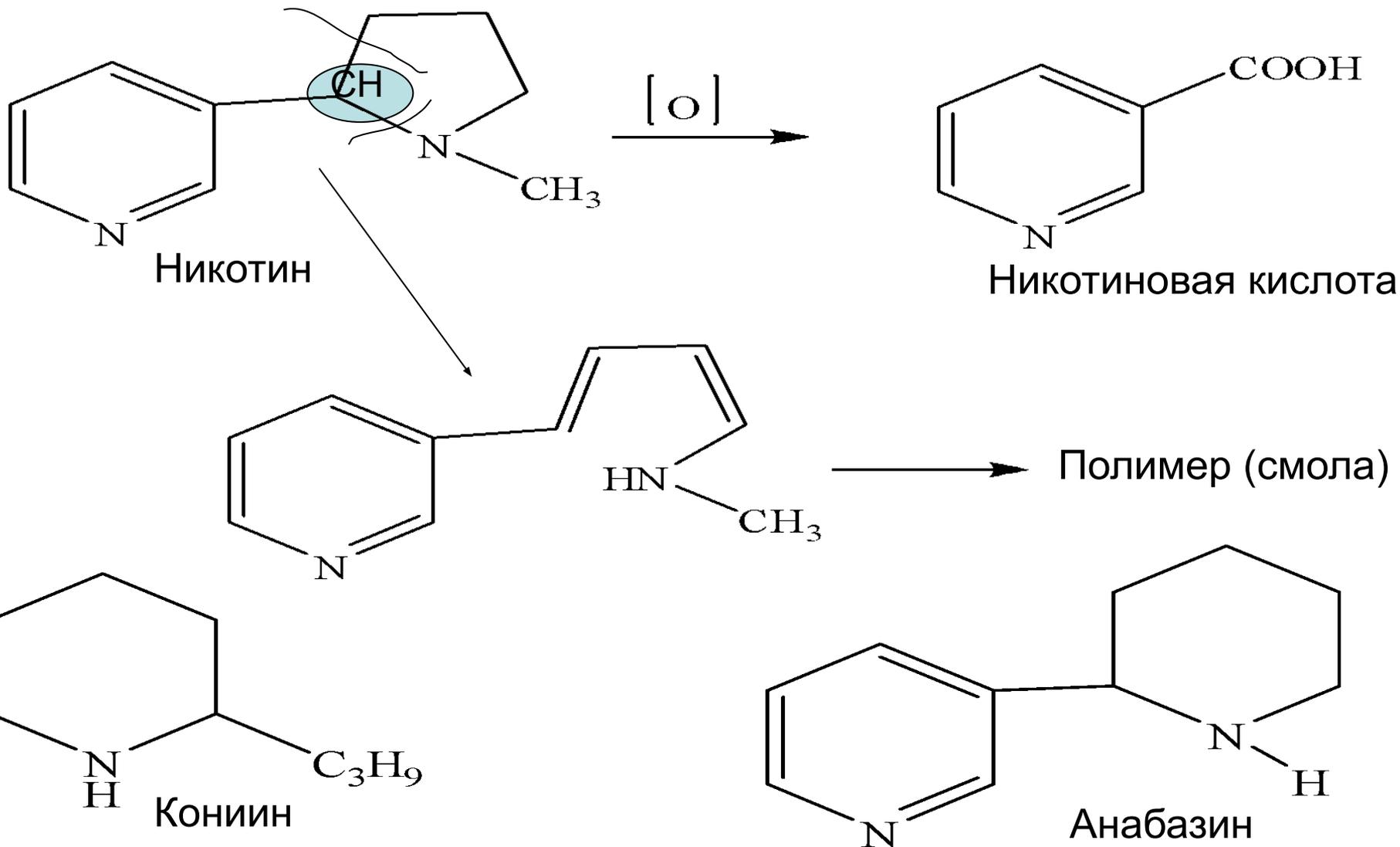
Пиридоксальфосфат

Реакции с участием витамина B₆

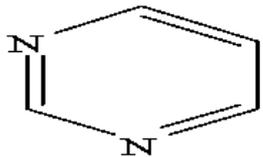
- 1) Переаминирование и изомеризация аминокислот
- 2) Декарбоксилирование карбоновых кислот



Известные производные пиридина

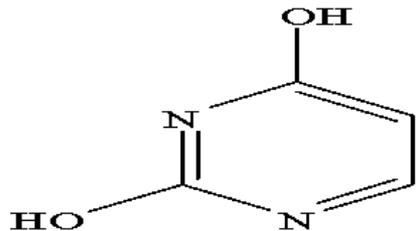


Шестичленные двухгетероатомные циклы

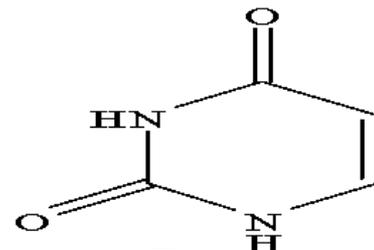


Пиримидин

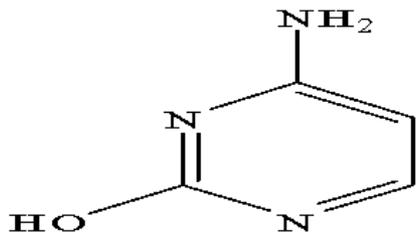
Лактим-лактаманная таутомерия



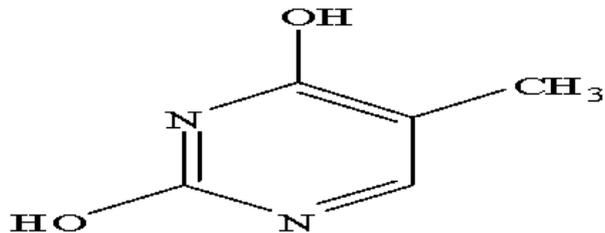
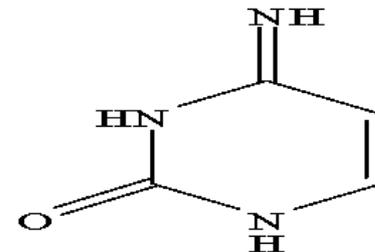
Урацил (фенольная форма)



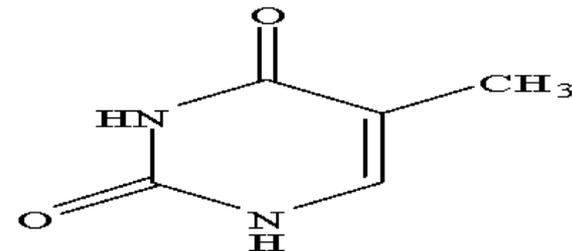
Лактамная форма



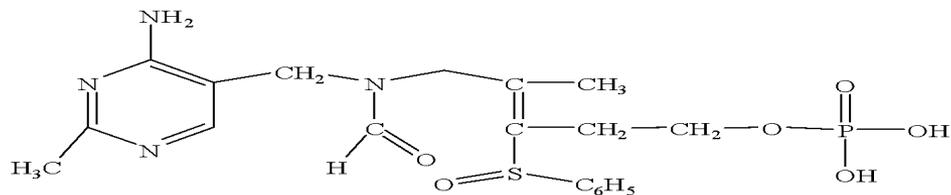
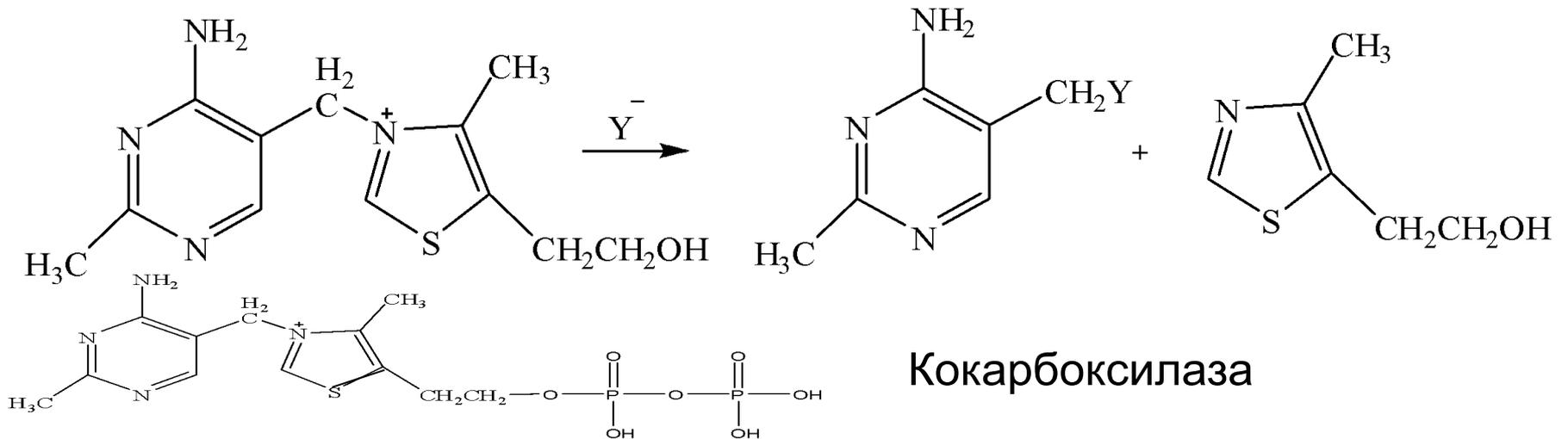
Цитозин



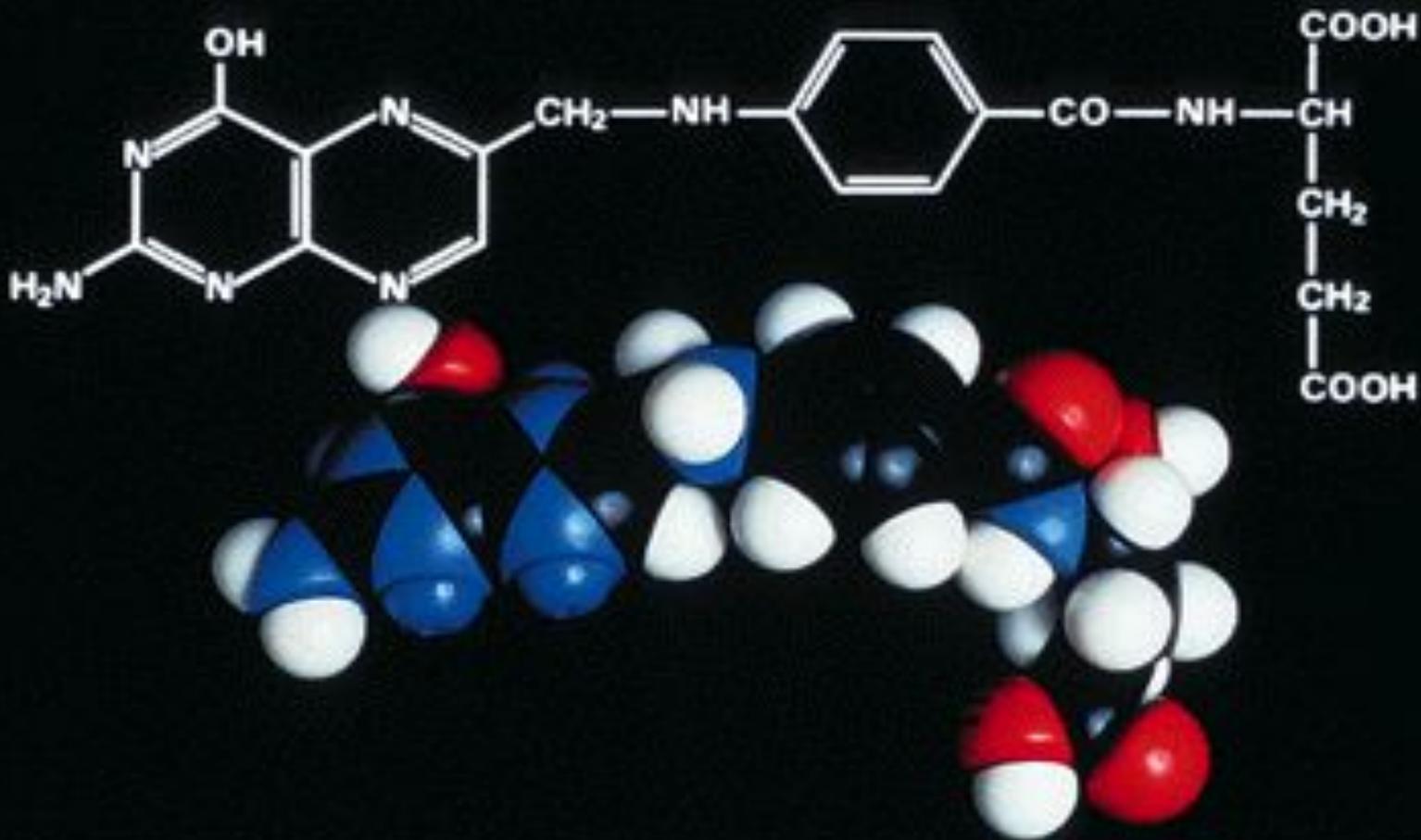
Тимин



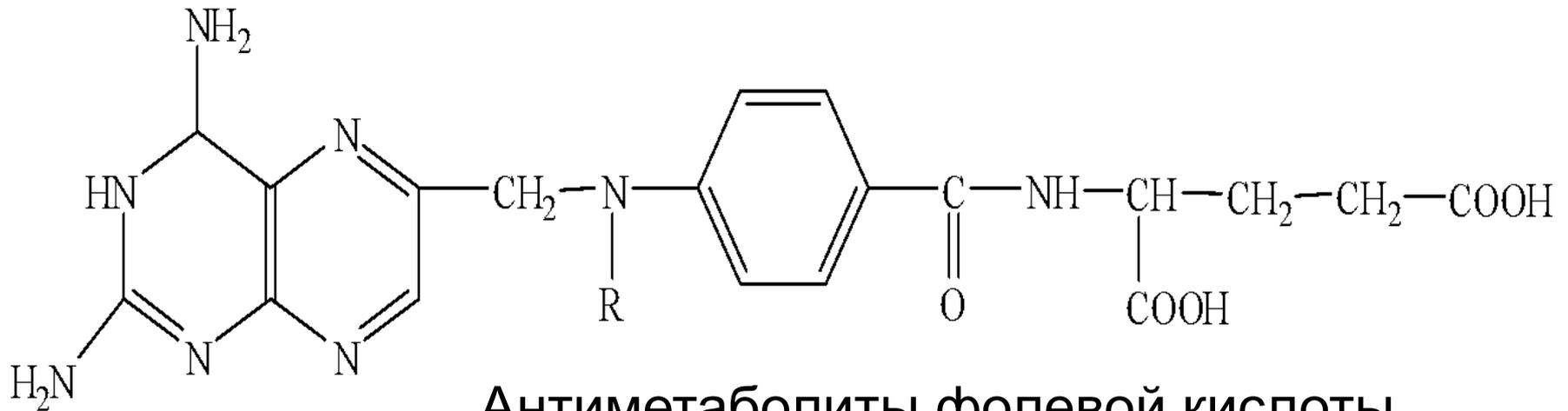
Витамин В₁ (аневрин, тиамин)



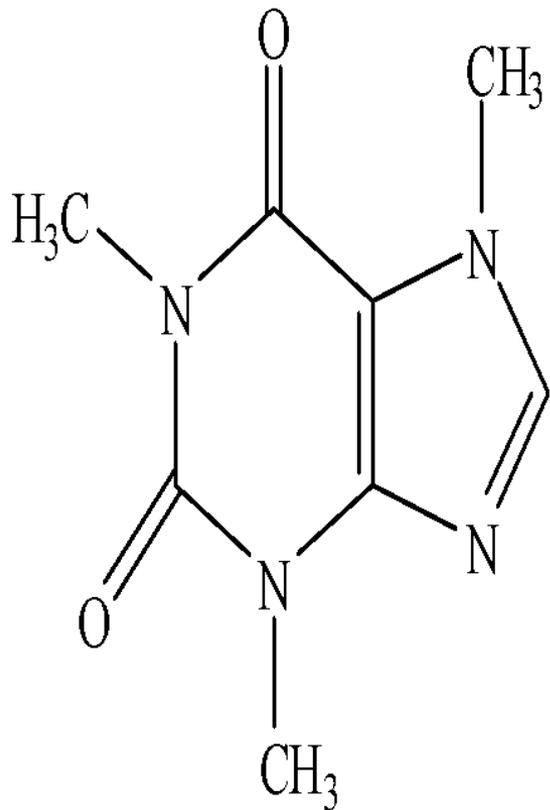
Производные птеридина – фолевая кислота



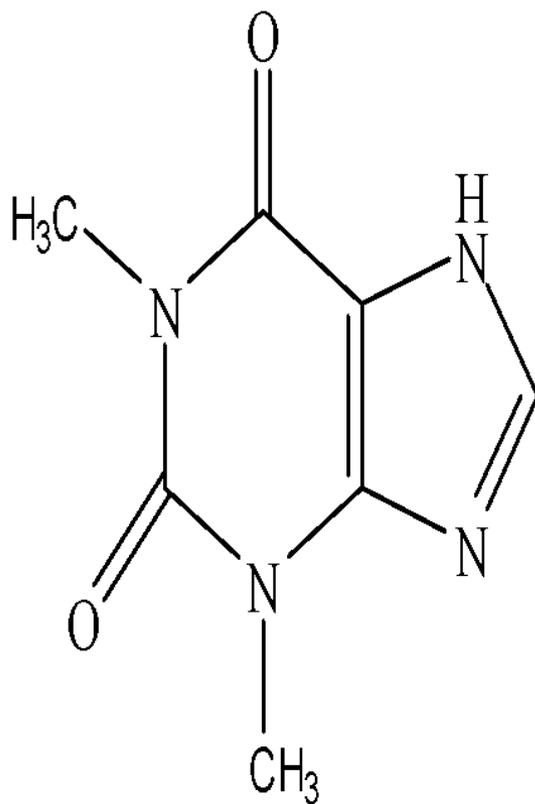
Производные птеридина



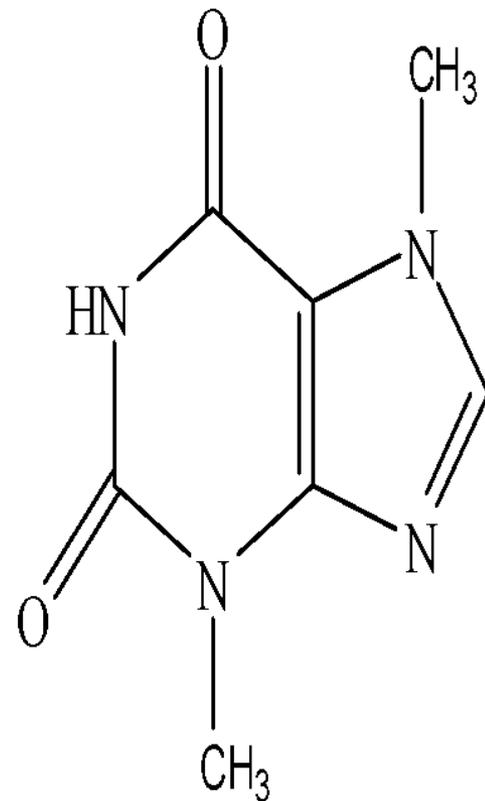
Производные пурина



Кофеин

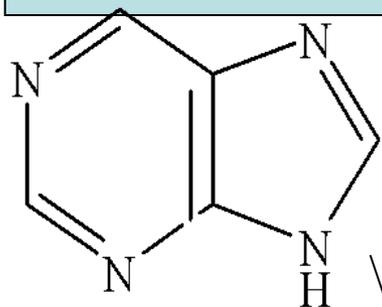


Теофиллин

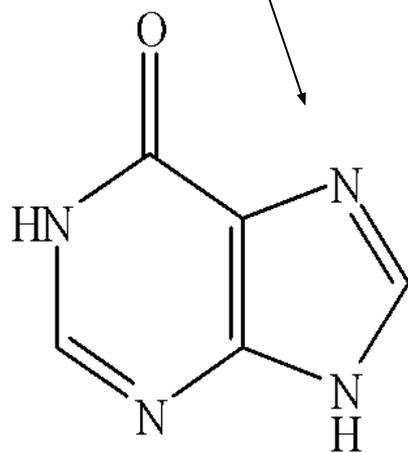


Теобромин

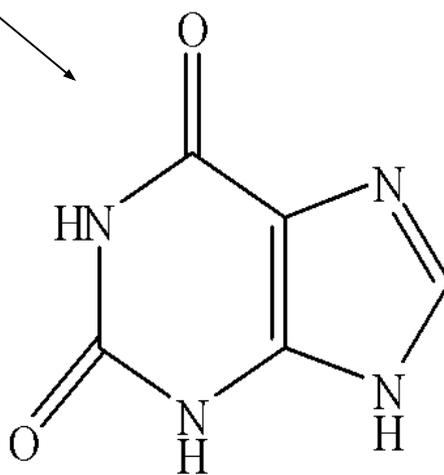
Метаболиты пурина – продукты его окисления в организме



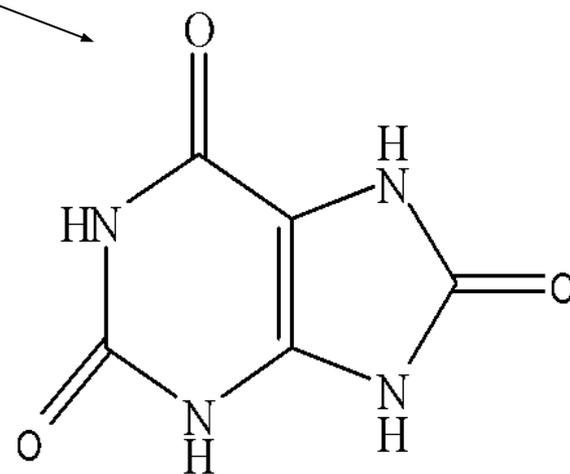
Пурин



Гипоксантин

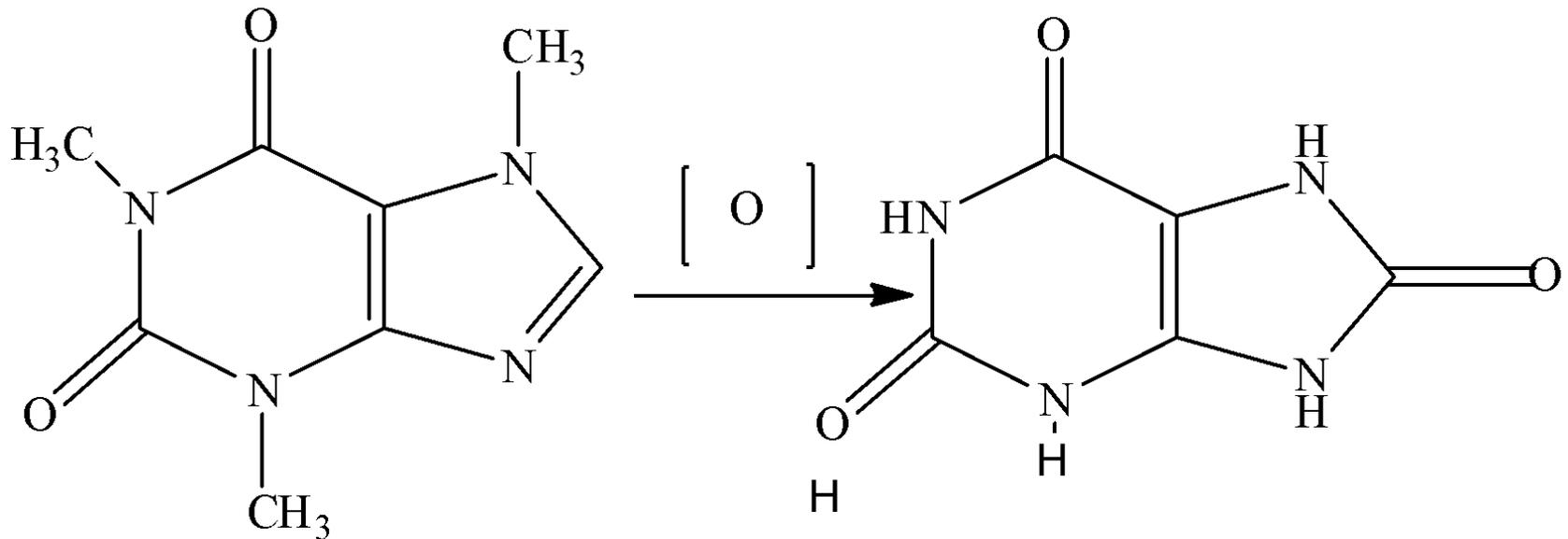


Ксантин



Мочевая кислота

Окисление производных пурина с участием фермента ксантиноксидазы



Кофеин

Мочевая кислота

Соли мочевой кислоты - ураты