БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Мария Евгеньевна Клюева

Учебники

- 1. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия (2012, 2008, 1985г.)
- 2. Степаненко Б.Н. Курс органической химии, том 1 и том 2, 1981 г.

Органические соединения - углеводороды и их функциональных производных (соединений, содержащих функциональные группы).

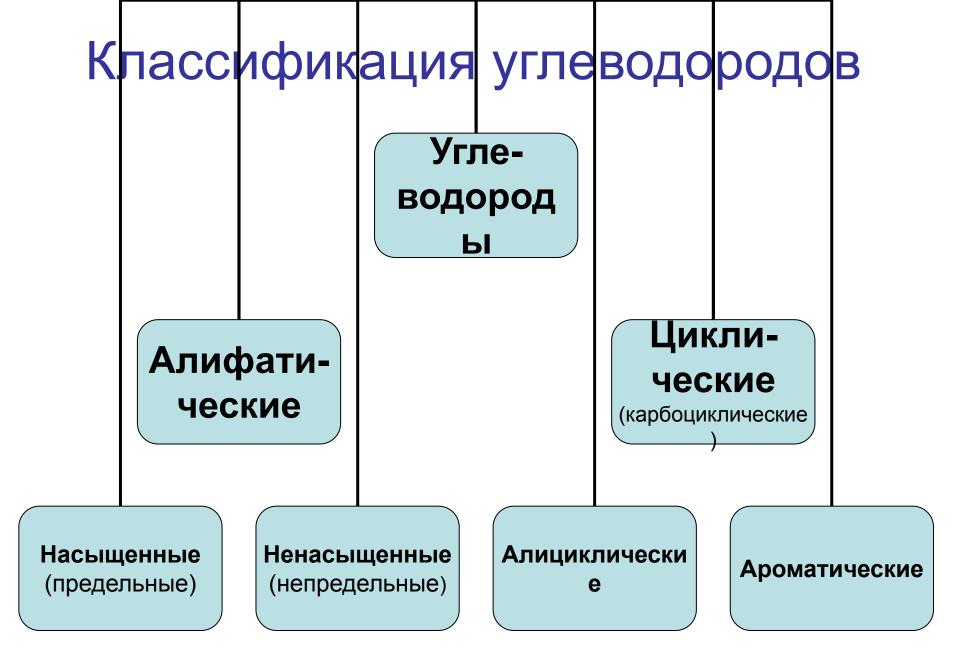
Биоорганическая химия изучает строение и свойства веществ, участвующих в процессах жизнедеятельности, в непосредственной связи с познанием их биологических функций.

Основные объекты изучения:

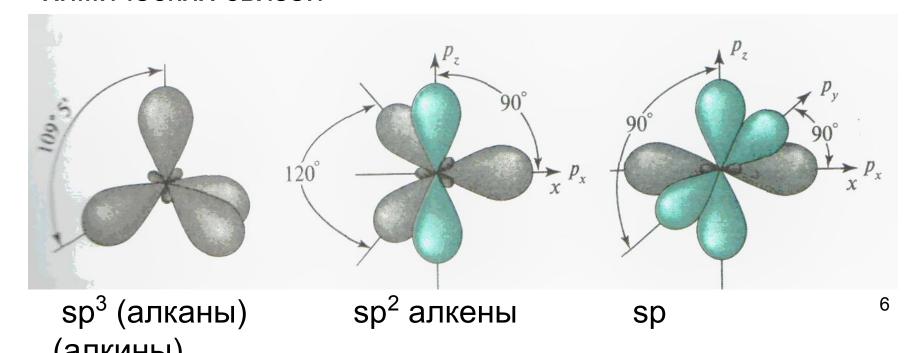
- **биополимеры** (белки, углеводы, нуклеиновые кислоты)
- **биорегуляторы** (витамины, гормоны, лекарственные вещества)

Функциональные группы:

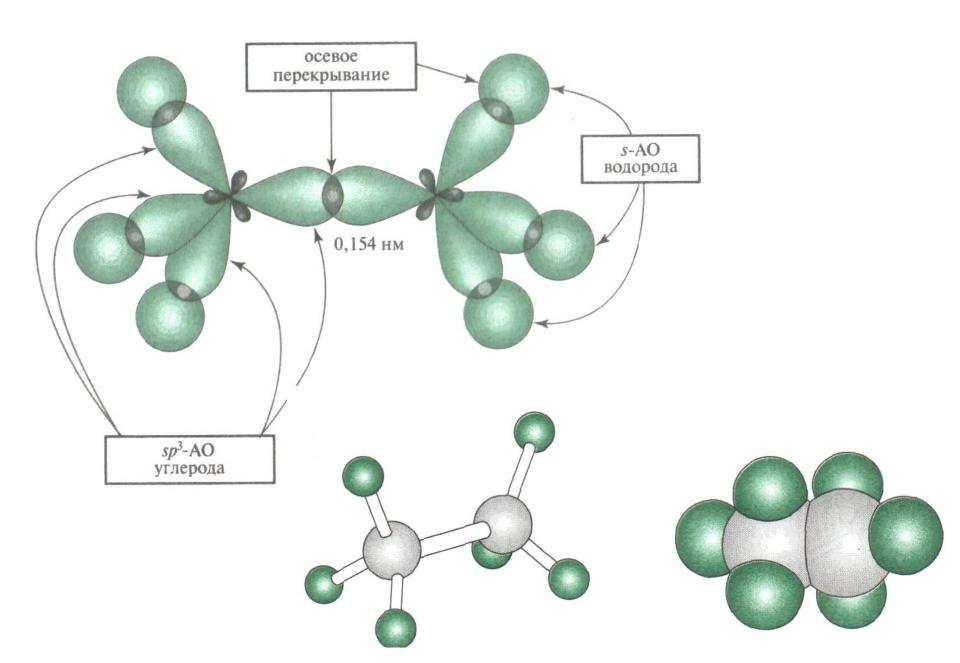
- атомные группировки атомы металлов и неметаллов (CH₃Cl, CH₃Na)
- молекулярные группировки остатки молекул неорганических веществ (CH₃NO₂, CH₃OH)
- π-электронные группировки двойные и тройные связи.



Гибридизация – вынужденное изменение энергии и симметрии атомных орбиталей при образовании химических связей



алканы



Алканы – малореакционноспособные соединения, «химические мертвецы».
 С трудом вступают в реакции радикального замещения атома Н.

Для образования радикалов нужны жёсткие условия (облучение УФ светом, нагревание выше 300°С).

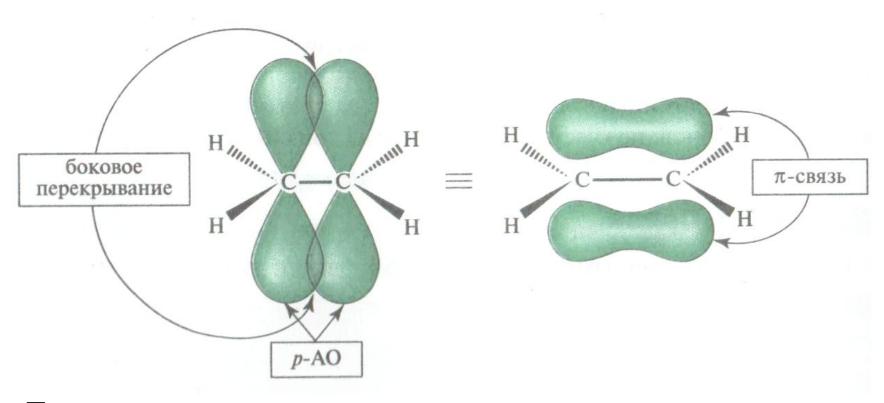
• **Радикал** – частица, имеющая неспаренный электрон. Образуется при <u>гомолитическом</u> разрыве ковалентной связи:

$$CH_3-CH_2-CH_3$$
 Cl_2 $ClCH_2-CH_2-CH_3$ + $CH_3-CH-CH_3$

$$CH_3-CH_2-CH_3$$
 Br_2
 $CH_3-CH_3-CH_3$
 Br_1
 $CH_3-CH_3-CH_3$

$$CH_3$$
- CH_2 - CH_3 P , t CH_3 - CH - CH_3

алкены



Типичные реакции алкенов – реакции электрофильного присоединения (A_F2)

$$C = C + E - Y \longrightarrow C - C - C - C$$

$$R-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow R-CH-CH_2$$

Br Br

Обесцвечивание брома – качественная реакция на кратные связи.



Присоединение галогеноводородов в растворе и в газовой фазе

$$R-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow R-CH-CH_2$$

Br H

 \uparrow Присоединение воды (гидратация) Катализатор – сильная кислота – H_2SO_4 , H_3PO_4

$$R-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} R-CH-CH_2$$

$$OH H$$

NB!

Правило Марковникова: водород присоединяется к наиболее "гидрогенизированному" атому углерода двойной связи.

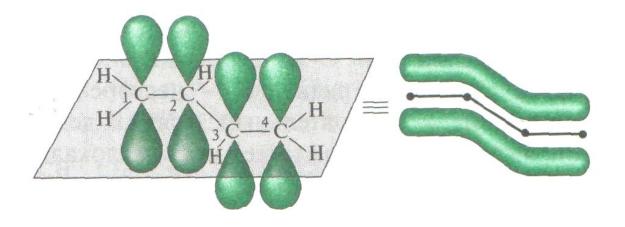
 Реакции полимеризации – взаимодействие двух или более молекул ненасыщенных соединений или легко размыкаемых циклов, называемых мономерами, с образованием димеров, тримеров вплоть до высокополимеров.

Никогда не сопровождаются отщеплением каких-либо атомов или молекул.

$$n C=C \longrightarrow \begin{bmatrix} -C-C \\ n \end{bmatrix}_n$$

Диеновые углеводороды

- Кумулированные $CH_2 = C = CH_2$ аллен
- Изолированные $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$
- Сопряженные CH₂=CH-CH=CH₂
 бутадиен-1,3



Единая π-система охватывает 4 атома углерода.

- Делокализованная связь ковалентная связь, молекулярная орбиталь которой охватывает более двух атомов.
- Наряду с реакциями 1,2-присоединения идут реакции 1,4 присоединения (с переносом двойной связи в центр)

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

$$CH_3 - CH - CH = CH_2$$

$$CH_3 - CH - CH = CH_2$$

$$CH_3 - CH - CH - CH_2$$

$$CH_3 - CH - CH_2$$

$$CH_3 - CH - CH_2$$

Особенности реакций присоединения к алкинам

Алкины менее реакционно способны в A_E2 реакциях несмотря на две π-связи.

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{HCI} CH_3-C=CH_2 \xrightarrow{HCI} CH_3-C=CH_3$$

Гидратация алкинов

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} \begin{bmatrix} CH_2 = CH \\ H_2SO_4 \end{bmatrix} \xrightarrow{CH_3 - C \cap H_3} CH_3 - C \cap H_3$$

$$CH_{3}-C\equiv CH + H_{2}O \xrightarrow{Hg^{2+}} \begin{bmatrix} CH_{3}-C=CH_{2} \\ OH \end{bmatrix} \xrightarrow{} CH_{3}-C-CH_{3}$$

• Более важной in vivo является двойная связь. Возникновение двойной связи и её превращения характерны для многих биохимических процессов.

Окисление алкенов

$$\begin{array}{ccc} & \text{KMnO}_4 \\ \text{CH}_2 = \text{CH}_2 & \xrightarrow{} & \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ & \text{H}_2 \text{O} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$$

Обесцвечивание KMnO₄ – качественная реакция на кратные связи.

$$CH_3-CH=CH-CH_3$$
 H^+
 CH_3C
 OH
 OH

Способы получения алканов, алкенов, алкинов, алкинов

самостоятельно

Циклические углеводороды

- I. Алициклические углеводороды:
 - полиметиленовые углеводороды
 - производные ментана

По числу циклов: - моноциклические - бициклические - полициклические

Полиметиленовые углеводороды

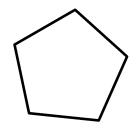
По величине цикла

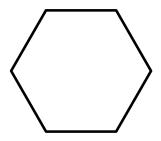
- малые циклы

Структура плоская Валентные углы сильно отличаются от 109⁰, связи напряжены

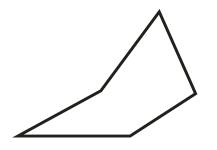
Характерны реакции присоединения (как для алкенов)

- нормальные циклы(5, 6, 7 атомов С в цикле)



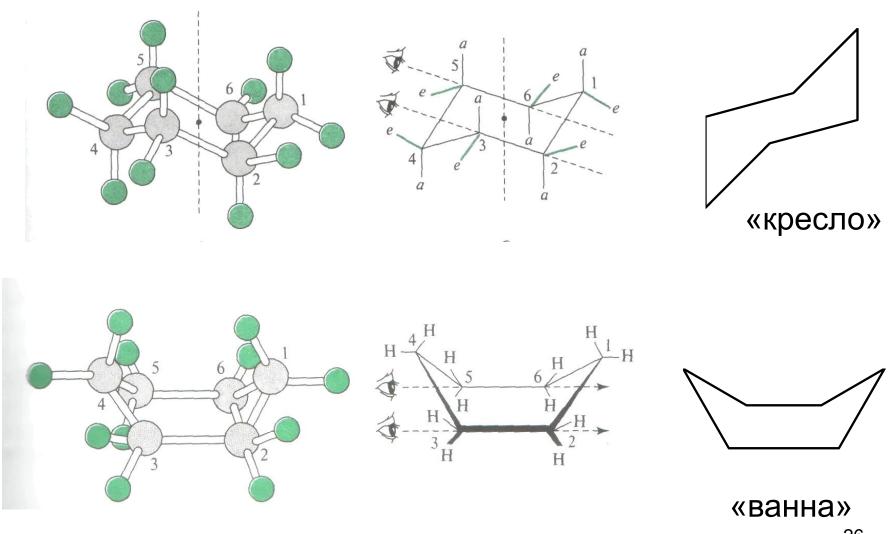


Характерны реакции радикального замещения (как для алканов)



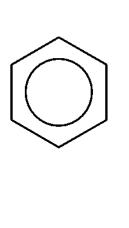
Конформация «конверта», искажение «бежит по кругу»

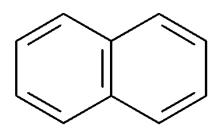
Конформации циклогексана

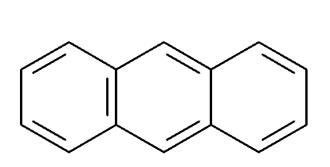


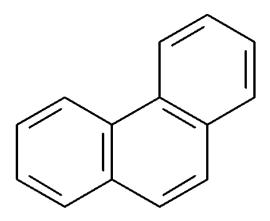
- средние циклы (8 11 атомов C)
- макроциклы (12 и больше атомов С)

II. Ароматические углеводороды









Критерии ароматичности

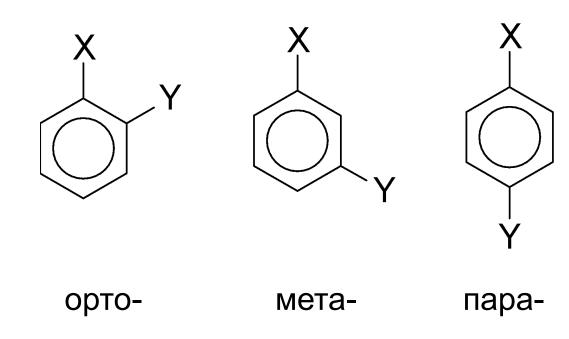
- Геометрический: все ароматические системы имеют плоскую замкнутую в цикл сопряжённую систему π-электронов
- Электронный: число π-электронов
 N=4n+2 (n=0,1,2 и т.д.) правило Хюккеля
- Химический: ароматические молекулы в обычных условиях несмотря на свою ненасыщенность не вступают в реакции присоединения, а склонны к реакциям замещения по связям С-Н

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре S_F2



Название реакции	реагент	условия	E⁺	продукт
галогени- рование	Cl ₂ , Br ₂	AICI ₃ , AIBr ₃ , (Fe)	CI ⁺ , Br ⁺	хлорбензол, бромбензол
нитрование	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NO ₂ ⁺	нитробензол
сульфиро- вание	H ₂ SO ₄	обратимая реакция	HSO ₃ ⁺	бензолсуль- фокислота
алкилиро- вание	RCI	AICI ₃	R ⁺	арен
ацилиро- вание	RCOCI	AICI ₃	RCO ⁺	ароматичес- кий кетон

Ориентирующее действие заместителей в бензольном ядре



Заместители

• І. Активирующие ЭД-заместители. Облегчают ЭФ-замещение по сравнению с незамещённым бензолом, и направляют входящую группу в *орто-* и *пара-*положения.

• II. Дезактивирующие ЭА-заместители. Затрудняют ЭФ-замещение по сравнению с незамещённым бензолом, и направляют входящую группу в мета-положение.

$$NR_3^+$$
, NH_3^+ , NO_2 , CCI_3 , SO_3H , CN , $C-R$, $COOH$

COOH
$$\begin{array}{c|c}
\hline
Br_2 \\
\hline
FeBr_3
\end{array}$$
COOH
$$\begin{array}{c}
Br_2 \\
Br
\end{array}$$

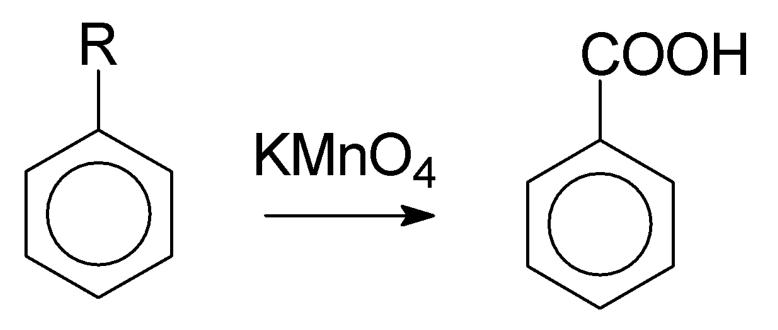
• III. Дезактивирующие *орто-* и *пара-* ориентанты: F, CI, Br, I (-I), (+C)

$$\begin{array}{c|c}
CI & CI \\
\hline
CI_2 & \hline
HNO_3 \\
\hline
H_2SO_4 & \hline
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CI \\
NO_2 \\
\hline
NO_2
\end{array}$$

Окисление ароматических соединений

Окисление аренов



$$R = Alk (CH3, C2H5)$$

Генетическая связь между классами химических соединений:

Гидроксилпроизводные углеводородов

Спирты. Фенолы.

Гидроксилпроизводные углеводородов СПИРТЫ (ROH)

Классификация

В зависимости от числа гидроксильных групп (-ОН)	- одноатомные - многоатомные
В зависимости от строения углеводородного радикала R	- насыщенные (предельные) - ненасыщенные (непредельные)
Предельные одноатомные спирты $C_nH_{2n+1}OH$ в зависимости от того, к какому атому углерода присоединена группа OH	- первичные

Номенклатура

	научная	тривиальная (спиртовая)
CH ₃ OH	метанол	метиловый спирт (древесный спирт)
C ₂ H ₅ OH (CH ₃ CH ₂ OH)	этанол	этиловый спирт (винный спирт)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH CH ₃ CH(OH)CH ₃	1-пропан <mark>ол</mark> 2-пропан <mark>ол</mark> <i>и так далее</i>	пропиловый спирт изопропиловый спирт

Химические свойства спиртов

 I. Реакции с сохранением атома кислорода в молекуле спирта

1) кислотно-основные свойства спиртов.

Спирты – производные воды, обладают слабо выраженными кислотными и основными свойствами.

Как основания спирты сильнее, чем вода:

ROH
$$\xrightarrow{H^+}$$
 ROH₂⁺ \rightarrow ROH₂⁺ \rightarrow C₂H₅OH $\xrightarrow{H^+}$ C₂H₅OH₂⁺ \rightarrow ýòè eî êñî í èé-eà òè í

2) образование простых эфиров через алканоляты

3) образование сложных эфиров карбоновых кислот

4) окисление

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} & \stackrel{\text{[O]}}{\longrightarrow} & \begin{bmatrix} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \\ \text{O-H} \end{bmatrix} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{CH}_3-\text{C} \xrightarrow{\text{O}} & \begin{bmatrix} \text{O} \end{bmatrix} & \text{CH}_3-\text{C} \xrightarrow{\text{O}} & \\ \text{I å ñoàá à è e üí î î å } & \\ \text{nîî å ä è í å í è å} & \\ \text{CH}_3-\text{CH-CH}_3 & \stackrel{\text{[O]}}{\longrightarrow} & \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{OH} & \stackrel{\text{O}}{\longrightarrow} & \text{O} & \\ \end{array}$$

- II. Реакции с разрывом связи C-O
 - 1) взаимодействие с галогеноводородами HCl, HBr, HI

$$CH_3CH_2OH + HCI \longrightarrow CH_3CH_2CI + H_2O$$

2) Взаимодействие с галогенидами фосфора

$$3CH_3CH_2OH + PBr_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2Br + H_3PO_3$$

 $+I_2 + P_{\text{красный}}$

3) С кислородсодержащими неорганическими кислотами

CH₃CH₂OH + H₂SO₄
$$\stackrel{\text{f à \"{o}i \'{e}i \"{a}\'{o}}}{\longleftarrow}$$
 [CH₃CH₂OH₂⁺]HSO₄ $\stackrel{\text{}}{\longrightarrow}$ $\stackrel{\text{}}{\longrightarrow}$ H₂O + CH₃CH₂OSO₃H $\stackrel{\text{}}{\o}$ $\stackrel{\text{}}{\o}$

Лаурилсульфат (15 атомов С) – основа шампуней

4) образование простых эфиров (межмолекулярное отщепление H_2O)

$$H_2SO_4$$

 $2CH_3CH_2OH \xrightarrow{\hspace{1cm}} H_2O + CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$
èçáû ời ê
ñi èðòà äèýòèëî âû é ýô èð

5) дегидратация (внутримолекулярное отщепление H₂O)

$$\tilde{N}H_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + CH_2=CH_2$$

ìíîãi êèñëìòû

Предельные многоатомные спирты

СН ₂ -ОН СН ₂ -ОН этиленгликоль	СН ₂ -ОН СН-ОН СН ₂ -ОН глицерин	CH ₂ -OH CH-OH CH-OH CH-OH CH ₂ -OH	CH ₂ -OH CH-OH CH-OH CH-OH CH-OH CH ₂ -OH
		ксилит	сорбит

Качественная реакция на многоатомные спирты

Двух- и трёхатомные спирты образуют гликоляты или глицераты с гидроокисями тяжелых металлов, например, меди:

$$CuSO_4 + NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2$$

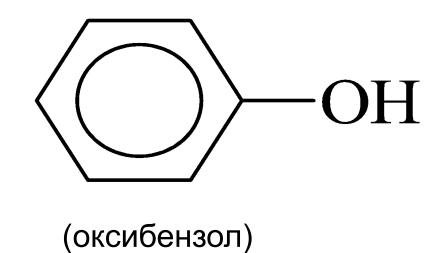
2
$$CH_2$$
-OH + $Cu(OH)_2$ $\xrightarrow{-2H_2O}$ CH_2 -O Cu $O-CH_2$

Хелатная структура, внутрикомплексная соль

Раствор ярко-синего цвета

ФЕНОЛЫ

Одноатомные фенолы



Химические свойства фенолов

I. Реакции электрофильного замещения (S_E) (характерны для ароматического ядра) ОН – электронодонор

1. Галогенирование

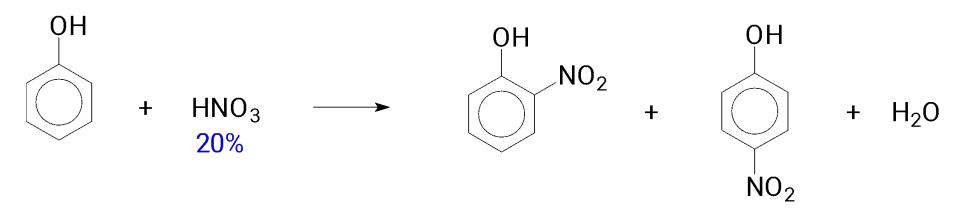
2,4,6-òðèáðîìôåíîë áåëû é î ñàäî ê

2. Сульфирование

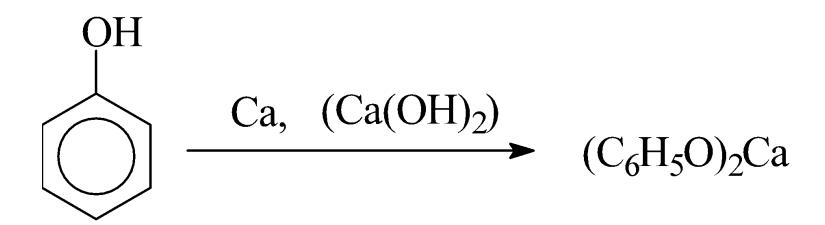
OH +
$$H_2SO_4$$
 (êî í ö.) $-H_2O$ + SO_3H + SO_3H + SO_3H $25^0\tilde{N}$ \ddot{i} -ô åí î ëñóë uô î êè ñë î òà êè í åò è÷ å nêè êî í ò ðî ëè ðóåì û é \ddot{i} ò å ðì î äè í àì è÷ å nêè \ddot{i} õ ðî ëè ðóåì û é \ddot{i} õ ðî ëè ðóåì û é \ddot{i} õ ðî ëè ðóåì û é \ddot{i} ðî äóêò

3. Нитрование

Концентрированная азотная кислота и нитрующая смесь окисляют фенол, поэтому его нитруют разбавленной HNO₃



II. Кислотные свойства гидроксильной группы



Качественная реакция на все фенолы

$$C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow (C_6H_5O)_3Fe + HCl$$

Фенолят железа(III) Фиолетовое окрашивание

III. Образование эфиров (реакции ОН-группы)

OH +
$$CH_3OH$$
 - OCH_3 + H_2O
ONa + CH_3I - OCH_3 + NaI

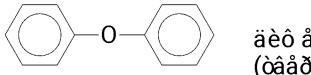
OH
$$+ CH_3COOH \longrightarrow O-C-CH_3 + H_2O$$

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ R-O-R, Ar-O-R, Ar-O-Ar

(Ar – ароматический радикал)

$$C_2H_5$$
— $O-C_2H_5$ äèýòèëî âû é ýô èð $(t_{\hat{e}\hat{e}\ddot{i}})^{a}=36^0\tilde{N}$

$$CH_3-O-C_2H_5$$
 ì åòèëýòèëî âû é ýô èð



äèô åí èëî âû é ýô èð (òâåðäî å âåù åñòâî)

Изомерны соответствующим спиртам

Малореакционноспособные соединения.

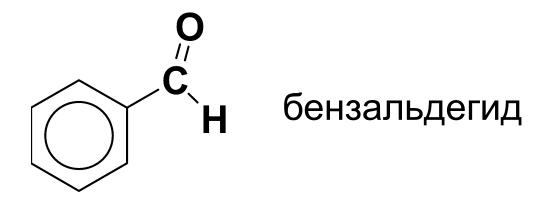
Устойчивы к гидролизу, действию разбавленных кислот, сильных оснований.

Карбонильные производные

$$CH_3-C$$
 ýòàí àë ü; àö åòà ë ü ä å ãè ä; óê ñó ñí û é à ë ü ä å ãè ä $(t_{\hat{e}\hat{e}\hat{i}}=20^0\hat{N})$

$$CH_3-CH_2-C$$
Ü i ðî i àí àëü; i ðî i èî í î âû é àëüäåãèä

- ароматические альдегиды



- алифатические кетоны C_nH_{2n}O

$$\overset{O}{\mathsf{CH}^3}-\overset{O}{\mathsf{C}}-\mathsf{CH}^3$$

ïðîïàíîí; äèì åòèëêåòîí; àöåòîí

$$CH_3-CH_2-CH_2-C-CH_3$$

2-ï åí òàí î í; ì åòèëï ðî ï èëêåòî í

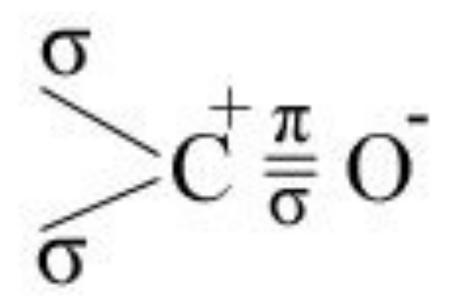
$$CH_3-CH_2-C-CH_3$$

áóòàíîí;ì åòèëýòèëêåòîí

$$CH_2$$
-C-CH₃

1-ô åí èë-2-ï ðî ï àí î í; ì åòèëáåí çèëêåòî í

Строение и свойства карбонильной группы



Химические свойства альдегидов и кетонов

Реакции окисления

a)

реакции с Ag_2O и $Cu(OH)_2$ – качественные на альдегидную группу

б) ароматический бензальдегид окисляется прямо на воздухе:

в) кетоны не окисляются, а в жестких условиях разрушаются.

г) реакция дисмутации (реакция Канниццаро):

$$2 H-C \stackrel{O}{\stackrel{}{}_{H}} \frac{OH^{-}}{H_{2}O} + COOH + CH_{3}OH$$

Реакции полимеризации и конденсации

а) полимеризация характерна для низших альдегидов:

$$^{\circ}$$
 $^{\circ}$ $^{\circ}$

б) сложно-эфирная конденсация (реакция Тищенко):

$$2CH_{3}-C \nearrow O \qquad (C_{2}H_{5}O)_{3}AI \\ H \qquad CH_{3}-C-O-C_{2}H_{5}$$

в) альдольная конденсация (реакция Бутлерова):

$$CH_3-C + CH_3-C + CH_3-C + CH_3-CH_2-C + CH_2-C + C$$

.

Реакции присоединения к карбонильной группе

а) присоединение водорода (H₂/Ni) (восстановление)

$$CH_3-C$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_2
 CH_3

O [H]
$$OH_1$$
 [H] OH_2 OH_3 OH_3 OH_3 OH_3 OH_3 OH_3 OH_3 OH_3

б) **+HCN**

HCN – очень слабая кислота. Анион любой слабой кислоты является сильным нуклеофилом.

$$CH_3 - C \longrightarrow CH_3 - C - CN$$

$$CH_3 - C - CN$$

$$H$$

в) присоединение бисульфита натрия NaHSO₃

г) образование полуацеталей и ацеталей:

$$R-C^{O}$$
 + CH_3OH \longrightarrow $R-C-H$ OCH₃

д) аналогично для кетонов идет образование полукеталей и кеталей

e) Взаимодействие с PCI₅, PBr₅, PI₅

$$R-C \stackrel{O}{\downarrow} + PCl_5 \longrightarrow R-\frac{Cl}{Cl}$$

ж) Взаимодействие с производными аммиака

с фенилгидразином $C_6H_5NHNH_2$:

$$R-C$$
 H
 OH
 $R-C$
 $NH-NH_2$
 $R-C$
 H
 $NH-NH$

$$- R - C$$

$$H$$

$$N - NH - C$$

аналогично идут реакции с гидроксиламином (NH₂OH), с первичными аминами, аминокислотами

Реакции по связям C-H в алкильном радикале R

а) кислотность и енолизация

Альдегиды и кетоны с водородным атомом в α-положении к >C=O группе – слабые C-H- кислоты

$$R-CH_2-C$$
 H $R-CH=C$ H $Kemo-енольное равновесие \mathring{a} \mathring{i} \ddot{e} $(10^{-2}-10^{-6}\%)$$

б) галогенирование альдегидов и кетонов

$$CH_{3} - \overset{\alpha}{C}H_{2} - \overset{\circ}{C} \overset{\circ}{H} + CI_{2} \xrightarrow{-HCI} CH_{3} - \overset{\circ}{C}H - \overset{\circ}{C} \overset{\circ}{H}$$

$$CH_3-C$$
 + CI_2 -HCI -HCI -HCI хлораль

$$CCI_3 - C \le OH OH H$$
 хлоральгидрат

Получение альдегидов и кетонов

 Окислением первичных спиртов (CuO) получают альдегиды, а при окислении вторичных спиртов – кетоны

• Из дигалогенпроизводных

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

(карбоксильные производные)

- Классификация:
- алифатические КК (предельные и непредельные)
- ароматические КК
- гетероциклические КК

- -монокарбоновые кислоты (одноосновные)
- дикарбоновые (двухосновные)
- -поликарбоновые

Содержат карбоксильную группу, ОН связанную с алкильной или арильной группой

Предельные монокарбоновые кислоты $C_n H_{2n+1} COOH$ <u>Номенклатура</u>

êàï ðî í î âàÿ

CH₃(CH₂)₄COOH

êàï ðî àò

CH₃(CH₂)₄COO⁻

 $CH_3(CH_2)_{10}COOH$

ëàóðèí î âàÿ êèñëî òà

 $CH_3(CH_2)_{14}COOH$

ï àëüì èòèíî âàÿ êèñëî òà

 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

ñòåàðèí î âàÿ êèñëî òà

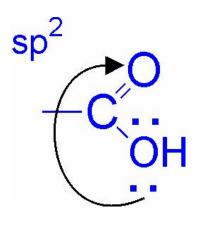
Изомерия:

CH₃CH₂CHCOOH CH₃ α-ì åòèëì àñëÿí àÿ êèñëî òà 2-метилбутановая кислота

CH₃CHCH₂COOH CH₃

β-ì åòèëì àñëÿí àÿ êèñëî òà (èçî âàëåðèàí î âàÿ)

Строение карбоксильной группы



Группа плоская

$$l_{\rm C=O} = 0,124~{
m HM}$$

$$l_{\text{C-O}} = 0,131 \text{HM}$$

$$l_{\text{O-H}} = 0.095 \text{ HM}$$

Сдвиг электронов к карбонильному атому кислорода приводит к некоторому гашению положительного заряда на атоме углерода, поэтому группа C=O в кислотах не склонна к реакциям присоединения.

Поскольку электронная плотность на атоме кислорода ОН-группы уменьшается, связь О-Н ослабевает, И атом водорода легко отщепляется.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. Кислотность

$$R-COOH + H_2O \longrightarrow R-COO^- + H_3O^+$$

$$K_{a} = \frac{[RCOO^{-}][H_{3}O^{+}]}{[RCOOH]}$$

$$K_{a \text{ HCOOH}} = 2.10^{-4}$$

$$K_{a CH_{3}COOH} = 1,76^{\cdot}10^{-5}$$

$$0^{1/2}$$
 $R-C''$
 $0^{1/2}$

Солеобразование

Кислоты образуют соли с однозарядными, двухзарядными и трёхзарядными ионами металлов:

$$R-C'_{OH}$$
 + NaOH \longrightarrow $R-C'_{ONa}$ + H₂O

2. Реакции нуклеофильного замещения в карбоксильной группе -

-получение функциональных производных карбоновых кислот (ОН-группа замещена на группы NH₂, OR, OC(O)R, CI).

Все они содержат ацильную группу R-C

ацильная группа

ФПКК можно превращать друг в друга, а гидролизом снова превратить в кислоту.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (ФПКК)

І. Сложные эфиры

ýô èðû - æèäêî ñòè í /ð â âî äå d<1 ô ðóêòî âû é çàï àõ

ΪÎËÓ×ÅĺÈÅ:

Đåàêöèÿ ýòåðèô èêàöèè

$$R-C$$
OH
 $+ R'OH$
 \longrightarrow
 $R-C$
OR'
 $+ H_2O$

II. Хлорангидриды

ΪÎ ËÓ×ÅÍ ÈÅ:

Èçêèñëî ò:

III. Ангидриды

$$\begin{array}{ccc} R-C-O-C-R \\ II & II \\ O & O \end{array}$$

R-C-O-C-R \Rightarrow \ddot{a} \ddot{a}

ÏÎËÓ×ÅÍÈÅ:

$$CH_3-C$$
 CI
 CH_3-C
 CI
 CH_3-C
 CI
 $CH_3CO)_2O$
 $CH_3CO)_2O$
 $CH_3CO)_2O$

IV. Амиды

$$R-C_{NH_2}^{\nearrow O}$$

ΪÎ ËÓ×Åĺ ÈÅ:

Èçàììîíèéíûõñîëåé êàðáîíîâûõêèñëìò:

$$R-C \stackrel{\bigcirc{O}}{\stackrel{\bigcirc}{=}} \frac{220^{0}C}{\text{\hat{a} \circi \hat{e}a$ $NH}_{3}} R-C \stackrel{\bigcirc{O}}{\stackrel{\bigcirc}{=}} + H_{2}O$$

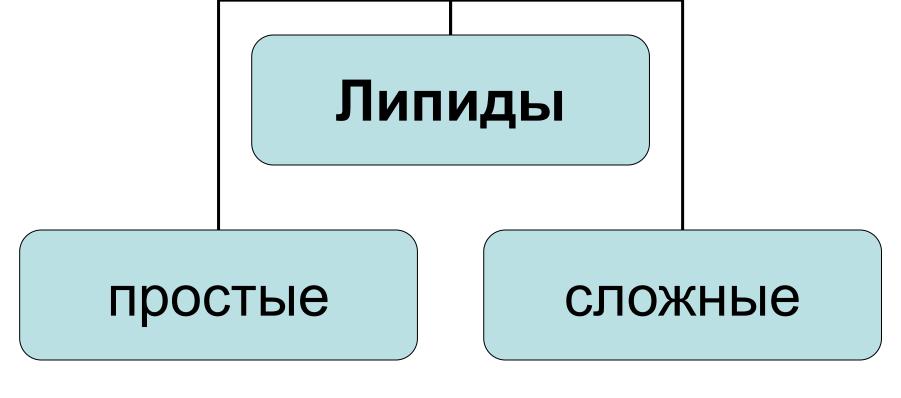
Липиды

содержатся в животных и растительных тканях

Большая группа соединений, содержащих в своем составе сложно-эфирную связь, нерастворимых в воде и выполняющих в организме ряд важных функций

Структурные компоненты липидов

- СПИРТЫ
- ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ
- другие вещества



СПИРТЫ ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КК СПИРТЫ ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КК другие вещества

спирты

- высшие одноатомные (С₁₆ и более)
- трёхатомный спирт глицерин

$$\mathsf{CH}_2 ext{-}\mathsf{OH}$$

 $\mathsf{HO}-\mathsf{CH}$
 $\mathsf{CH}_2 ext{-}\mathsf{OH}$

• двухатомный спирт сфингозин

$$CH_3$$
— $(CH_2)_{12}$ — CH = CH — CH — CH — CH - CH_2OH
 OH NH_2

транс-

Простые липиды

- ВОСКИ
- жиры и масла
- церамиды
- стериды

ВОСКИ

- сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов:

жиры и масла

(триацилглицерины)

 сложные эфиры глицерина и высших жирных КК

- простые
$$(R_1 = R_2 = R_3)$$

- смешанные

церамиды

- N-ацилированные производные спирта сфингозина

стериды

- сложные эфиры высокосмолекулярного циклического спирта **стерола** и высокомолекулярной КК

жиры и масла

тристеарин (тристеароилглицерин) триолеин (триолеилглицерин)

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2-O-C-C_{17}H_{33} \\ O \\ CH-O-C-C_{15}H_{31} \\ O \\ CH_2-O-C-C_{17}H_{35} \end{array}$$

1-олео-2-пальмитостеарин (1-олеоил-2-пальмитоил-3-стеароилглицерин)

Высшие непредельные кислоты

	Т.н.	Название
		кислотного остатка
C ₁₇ H ₃₃ COOH	Олеиновая	Олеат
C ₁₇ H ₃₁ COOH	Линолевая	Линолят
C ₁₇ H ₂₉ COOH	Линоленовая	Линоленат

химические свойства

- гидрогенизация

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH_2-O-C-C_{17}H_{33}} \\ \mathsf{CH-O-C-C_{17}H_{33}} \\ \mathsf{CH_2-O-C-C_{17}H_{33}} \\ \mathsf{CH_2-O-C-C_{17}H_{33}} \\ \mathsf{CH_2-O-C-C_{17}H_{33}} \end{array} + 3\mathsf{H_2} \xrightarrow{t^0} \begin{array}{c} \mathsf{CH_2-O-C-C_{17}H_{35}} \\ \mathsf{CH_2-O-C-C_{17}H_{35}} \\ \mathsf{CH_2-O-C-C_{17}H_{35}} \\ \mathsf{CH_2-O-C-C_{17}H_{35}} \end{array}$$

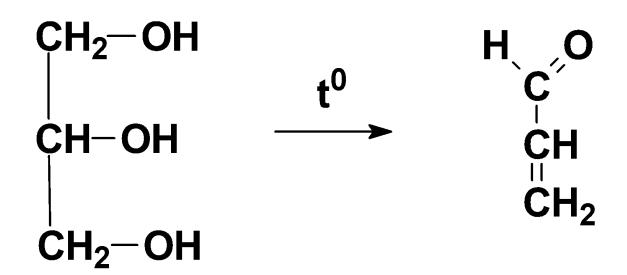
- непредельные кислоты в составе жира обесцвечивают раствор КМпО₄, вступают в реакции присоединения, например, галогенов

 Иодное число – мера ненасыщенности триацилглицеринов. Оно соответствует массе (г) иода, которое может присоединиться к 100 г вещества.

жир	иодное число	
сливочное масло	30	
жир человека	64	
подсолнечное масло	130	

- гидролиз жира

- акролеиновая проба



Биологическая роль жиров

- Энергетическая
- Структурная
- Резервная
- Механическая защита внутренних органов от повреждений
- Термоизоляционная
- Источник эндогенной воды
- Растворяют жирорастворимые витамины (A,D,E,K)

Сложные липиды

- Фосфолипиды
- Сфинголипиды
- Гликолипиды

Фосфолипиды

- липиды, при гидролизе отщепляющие фосфорную кислоту

Глицерофосфолипиды - сложные эфиры глицерина с высшими жирными кислотами и фосфорной кислотой. В состав фосфолипидов входят также азотсодержащие соединения, такие как холин, этаноламин или серин.

• Глицерофосфолипиды – главные липидные компоненты клеточных мембран. Они сопутствуют жирам в пище и служат источником фосфорной кислоты, необходимой для жизни человека.

• Глицерофосфолипиды являются производными фосфатидной кислоты. В их состав входят глицерин, жирные кислоты, фосфорная кислота и обычно азотсодержащие соединения.

фосфатидная кислота

глицерофосфолипид

Как правило, в положении 1 – остаток насыщенной, а в положении 2 – остаток ненасыщенной кислоты 123

R_3

NH ₂ HOCH ₂ -CH-COOH	серин	фосфатидилсерин
HO-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	этаноламин	фосфатидилэта- ноламин (кефалин)
HOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃	холин	фосфатидилхолин (лецитин)
OH HO OH OH	инозит	фосфатидилинози- тол

лецитин

Из всех липидов глицерофосфолипиды обладают полярными свойствами. При помещении глицерофосфолипидов в воду в истинный раствор переходит лишь небольшая их часть, основная же масса липидов находится в виде мицелл.

Биологическая роль фосфолипидов

- Структурная входят в состав клеточных мембран
- Повышают растворимость холестерина и способствуют его выведению из организма
- Препятствуют синтезу жира в печени