

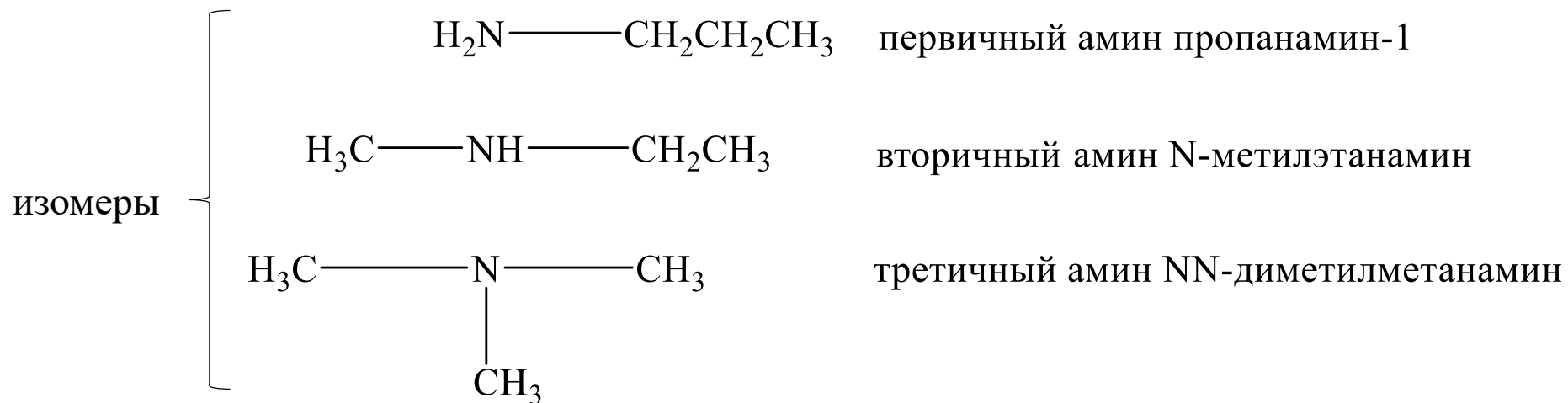


Первый Санкт-Петербургский
государственный медицинский университет
им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

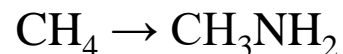
Азотсодержащие органические соединения

Амины

Амины - производные аммиака, в котором один, два или три атома водорода замещены на углеводородный радикал: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{R} \rightarrow \text{NHR}_2 \rightarrow \text{NR}_3$. Общая формула первичных, предельных аминов: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$.



Амины можно рассматривать как производные углеводородов, в которых атом(ы) водорода замещены на аминогруппу $-\text{NH}_2$:



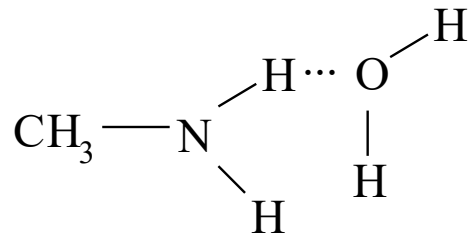
Физические свойства.

Агрегатное состояние.

Метиламин, диметиламин, триметиламин при обычных условиях – газообразные вещества. Средние члены гомологического ряда – жидкости с запахом несвежей рыбы, высшие амины – твердые вещества без запаха.

Низшие амины хорошо растворимы в воде, вследствие образования межмолекулярных водородных связей.

С ростом длины углеводородного радикала растворимость уменьшается.

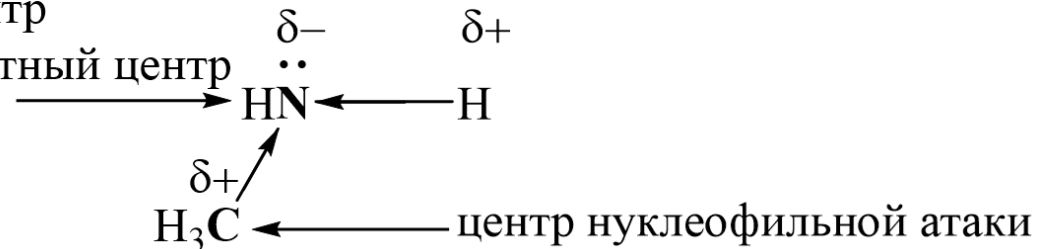


Реакционные центры аминов

1) основной центр

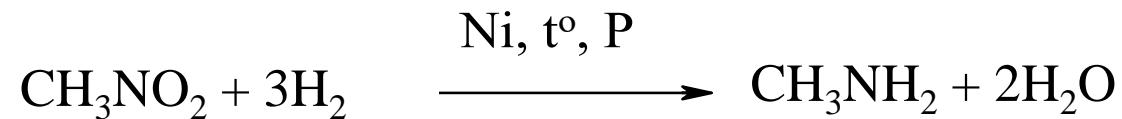
2) нуклеофильный центр

3) очень слабый кислотный центр

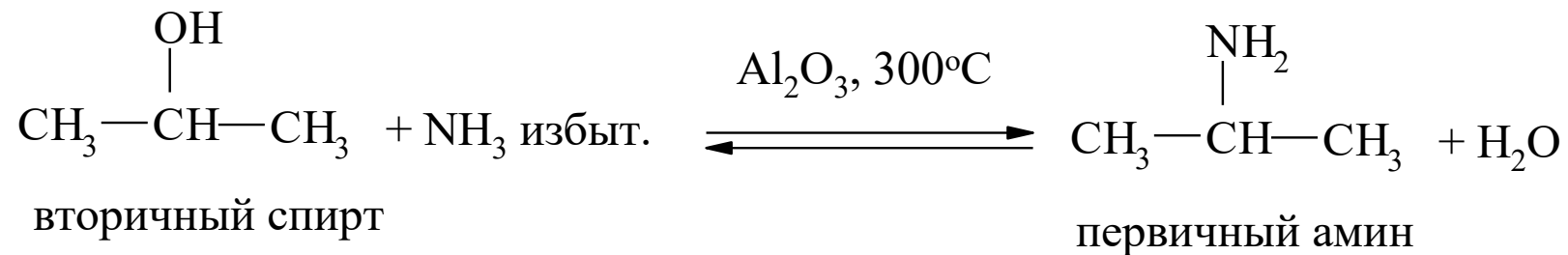


Способы получения аминов.

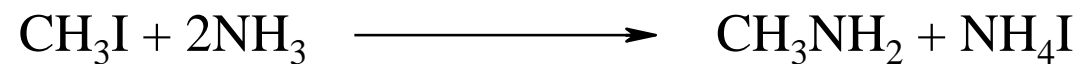
1. Восстановление нитросоединений



2. Аминирование спиртов

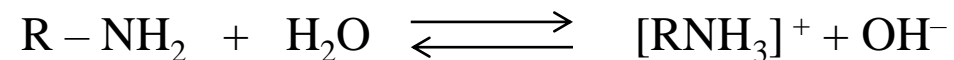


3. Аминирование галогенпроизводных

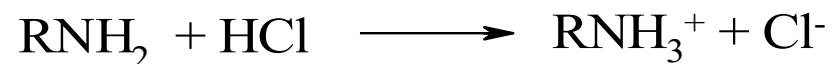


Химические свойства аминов

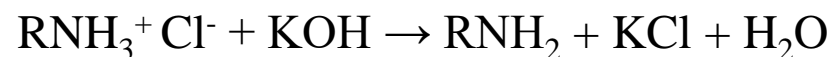
Основные свойства



Основания присоединяют катион водорода, переходят в протонированную форму - катион. Атом, образующий связь с атомом водорода, называется основным центром. Растворы аминов имеют щелочную реакцию. Амины реагируют с кислотами, образуют соли алкиламмония:



Соли алкиламмония взаимодействуют со щелочами с образованием аминов и новых солей щелочных или щелочно-земельных металлов:



Кислотные свойства

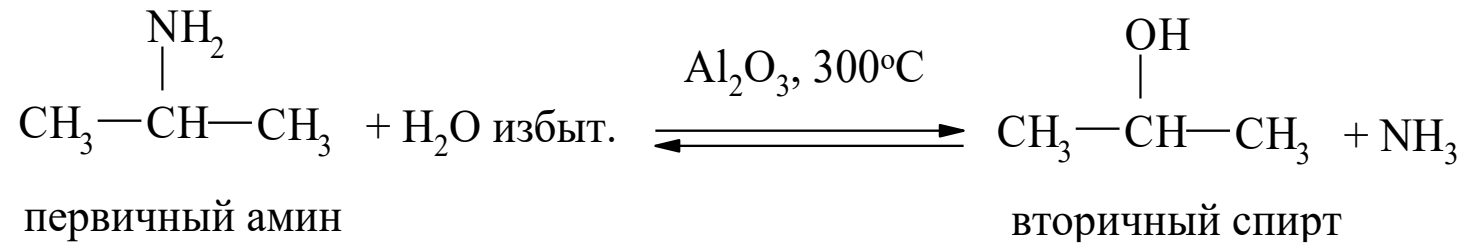
Амины как и аммиак – очень слабые кислоты, однако реагируют с щелочными металлами:



метиламид

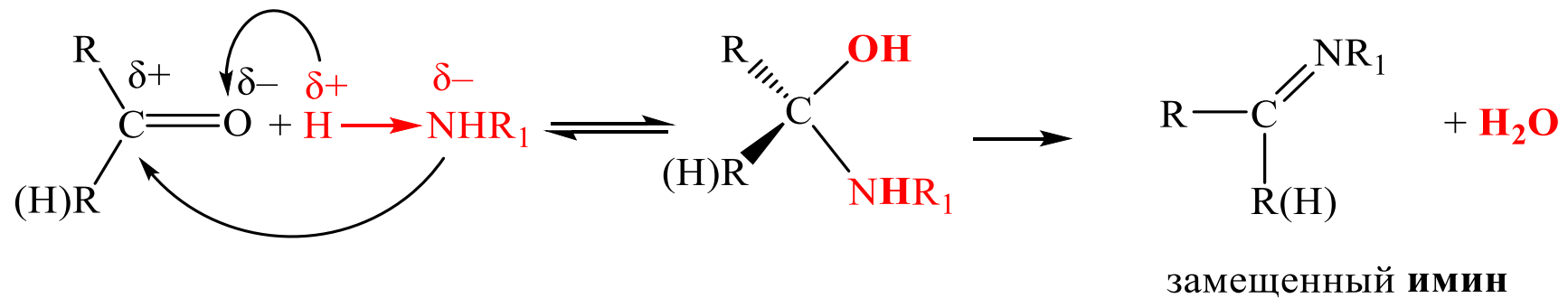
натрия

Реакция замещения амино-группы.



При нагревании с парами воды в присутствии катализатора протекает обратимая реакция гидролиза, в которой конечными продуктами являются спирт с тем же строением углеродного скелета и аммиак. В избытке воды равновесие смещено вправо, в избытке аммиака – влево, таким образом можно получить амин из спирта.

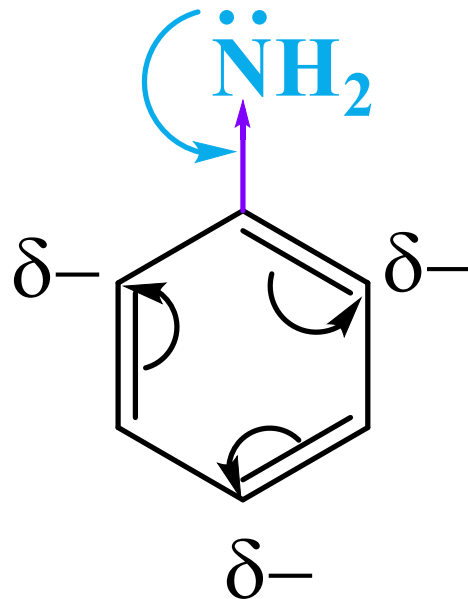
Взаимодействие с оксо-соединениями (альдегидами и кетонами)*



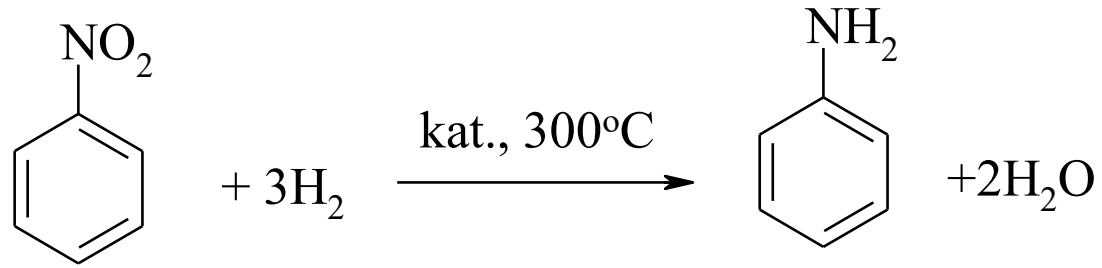
Анилин

Анилин – ароматический амин. Особенности строения анилина.

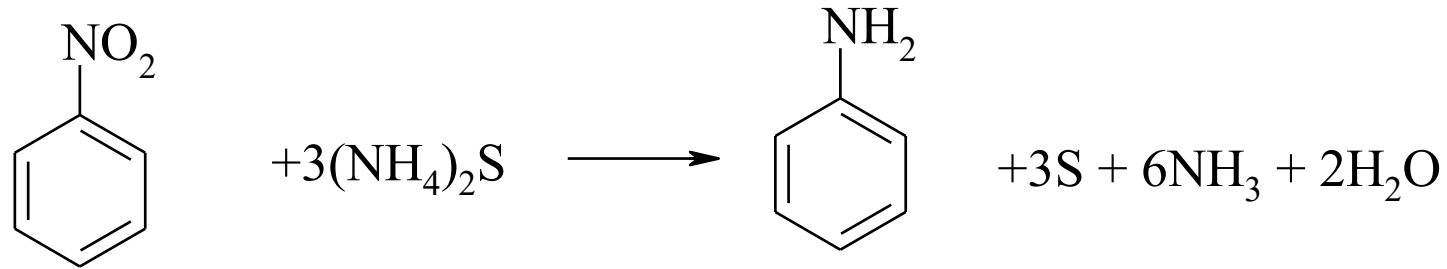
- атомы углерода и кислорода в состоянии sp^2 -гибридизации, конфигурация плоская треугольная;
- неподеленная пара атома азота вовлечена в систему сопряжения, аминогруппа увеличивает электронную плотность на атомах углерода;
- электронная плотность в бензольном кольце распределена неравномерно, отрицательный заряд сосредоточен в орто и пара-положениях



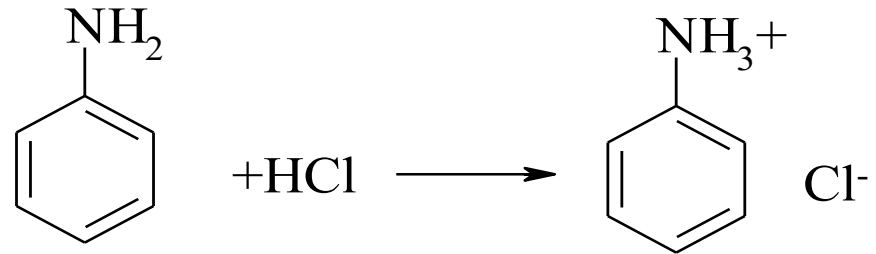
Получение анилина – восстановление нитробензола



Восстановление сульфидом аммония – **реакция Зинина** (1842) – первое получение:



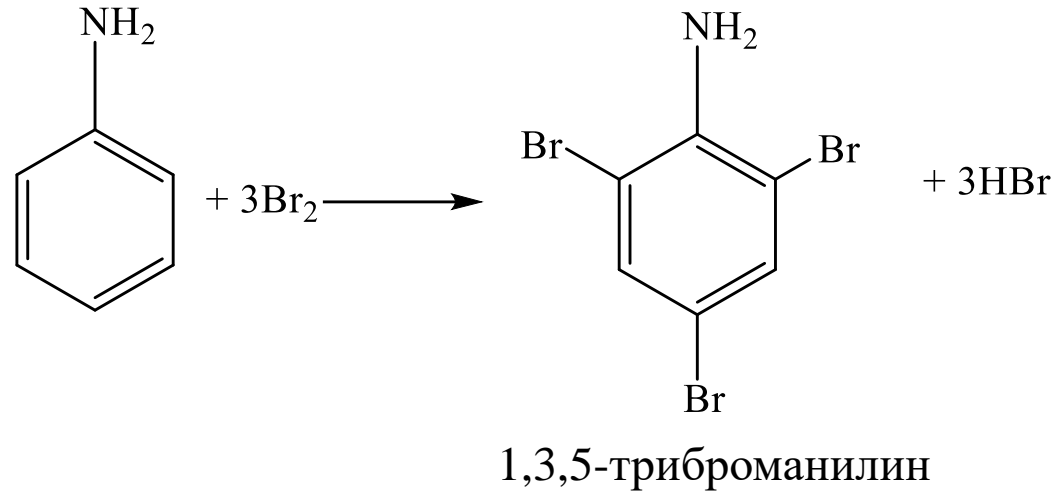
Основные свойства анилина:



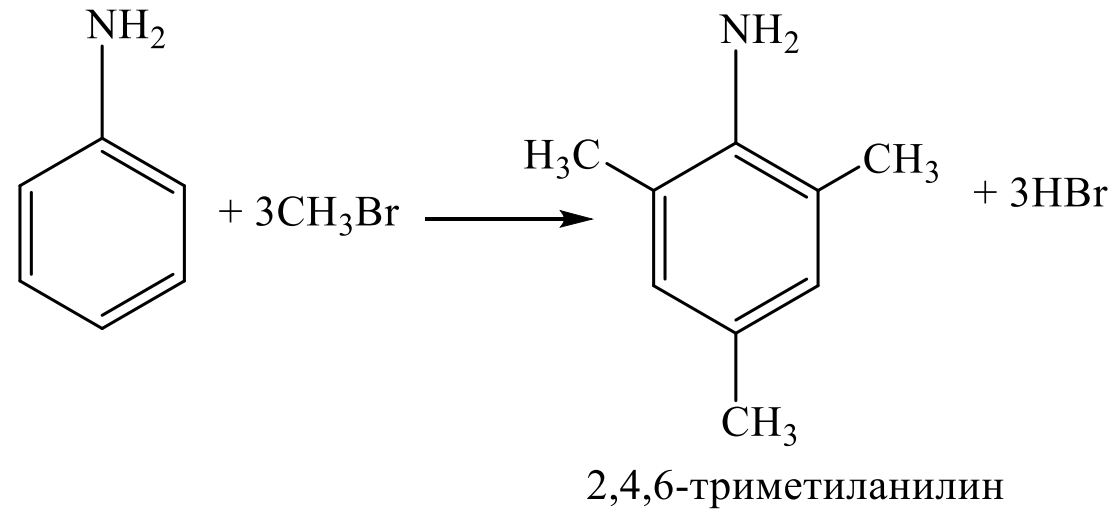
анилин

хлорид фениламмония
(хлорид анилина)

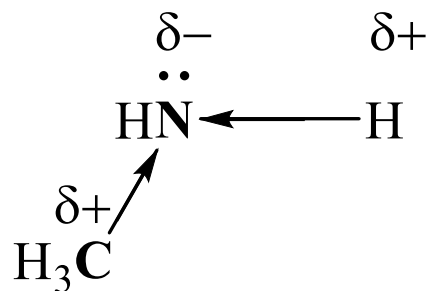
Галогенирование (качественная реакция, обесцвечивание бромной воды – выпадение белого осадка):



Алкилирование:

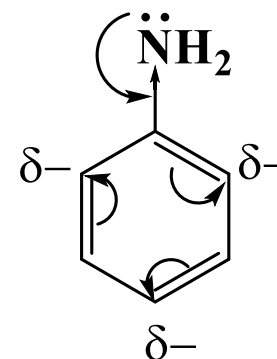


Сравнение алифатических аминов и анилина



Предельные алифатические амины

атомы углерода и азота в состоянии sp^3 -гибридизации. Предельные алифатические амины реагируют с водой, среда водного раствора щелочная. Реагируют карбоновыми кислотами, их производными.



Анилин

атомы углерода и азота в состоянии sp^2 -гибридизации. Анилин не реагирует с водой, среда водного раствора нейтральная. не реагируют с карбоновыми кислотами, но реагируют с производными – аминолиз ангидридов, хлорангидридов.

И алифатические амины и анилин реагируют с кислотами, образуя соли.

Основные свойства анилина существенно понижены, нуклеофильные свойства существенно понижены, нуклеофильная атака протекает сложнее, окисление в жестких условиях в сравнении с алифатическими аминами.

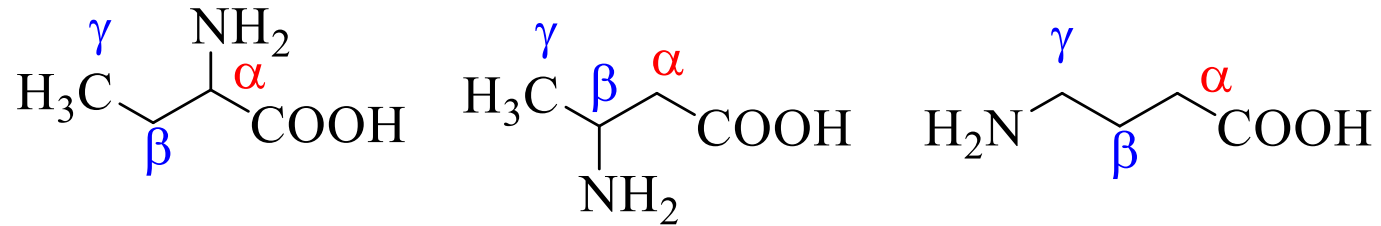


Первый Санкт-Петербургский
государственный медицинский университет
им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Аминокислоты

Аминокислоты

В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп аминокислоты делятся на α -, β -, γ -, δ - и ε -аминокислоты. Аминокислоты с более удаленными друг от друга функциональными группами объединяют в обозначении ω -аминокислоты.



α -аминокислоты

общий фрагмент α -АК



радикал, специфический для каждой АК

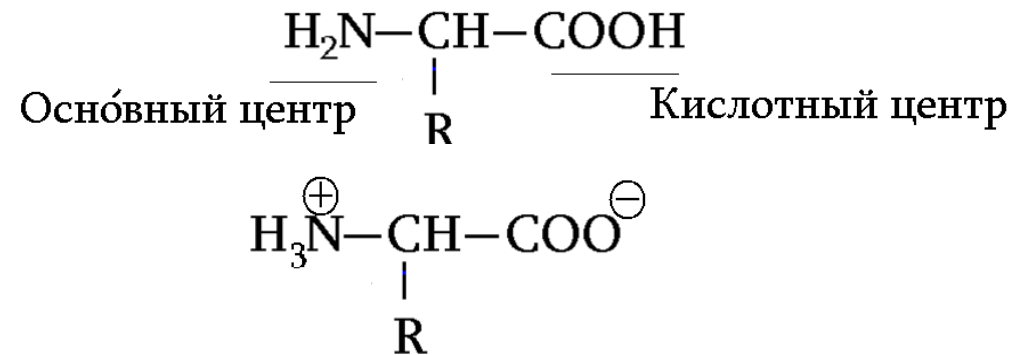
Физические свойства аминокислот (обусловлены ионным строением)

- Белые кристаллические вещества
- Высокие температуры плавления (более 200°C)
- Хорошо растворимы в воде
- α -АК (кроме глицина) являются хиральными, оптически активны.

Оптическая активность – способность раствора или кристалла хиральной молекулы отклонять плоскость поляризации света на определенный угол α .

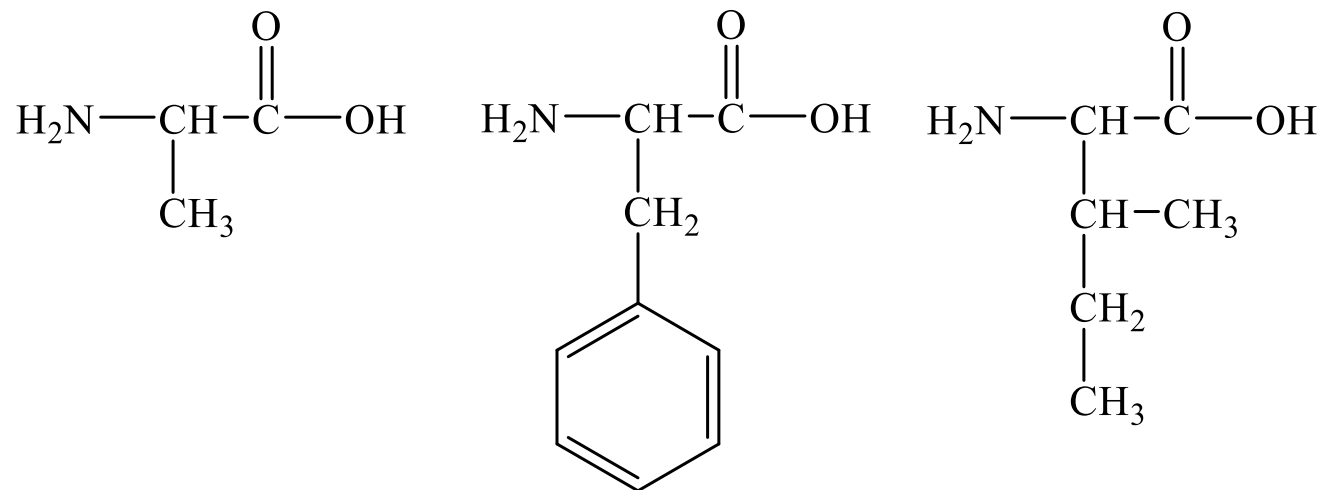
Амфотерность α -аминокислот

Все α -АК из нейтральных водных растворов кристаллизуются в виде цвиттер-ионов:



цвиттер-ион, внутренняя соль - биполярный ион

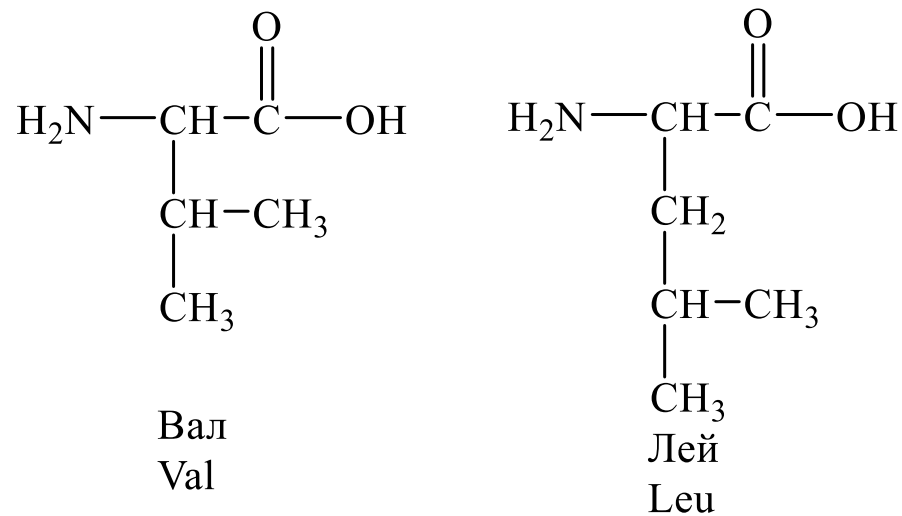
1. Аминокислоты с неполярными (гидрофобными) радикалами



Ала
Ala

Фен
Phe

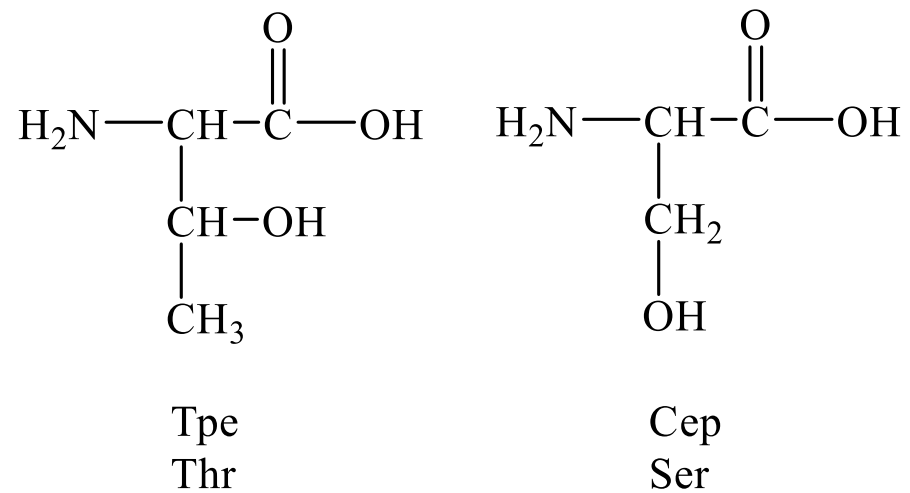
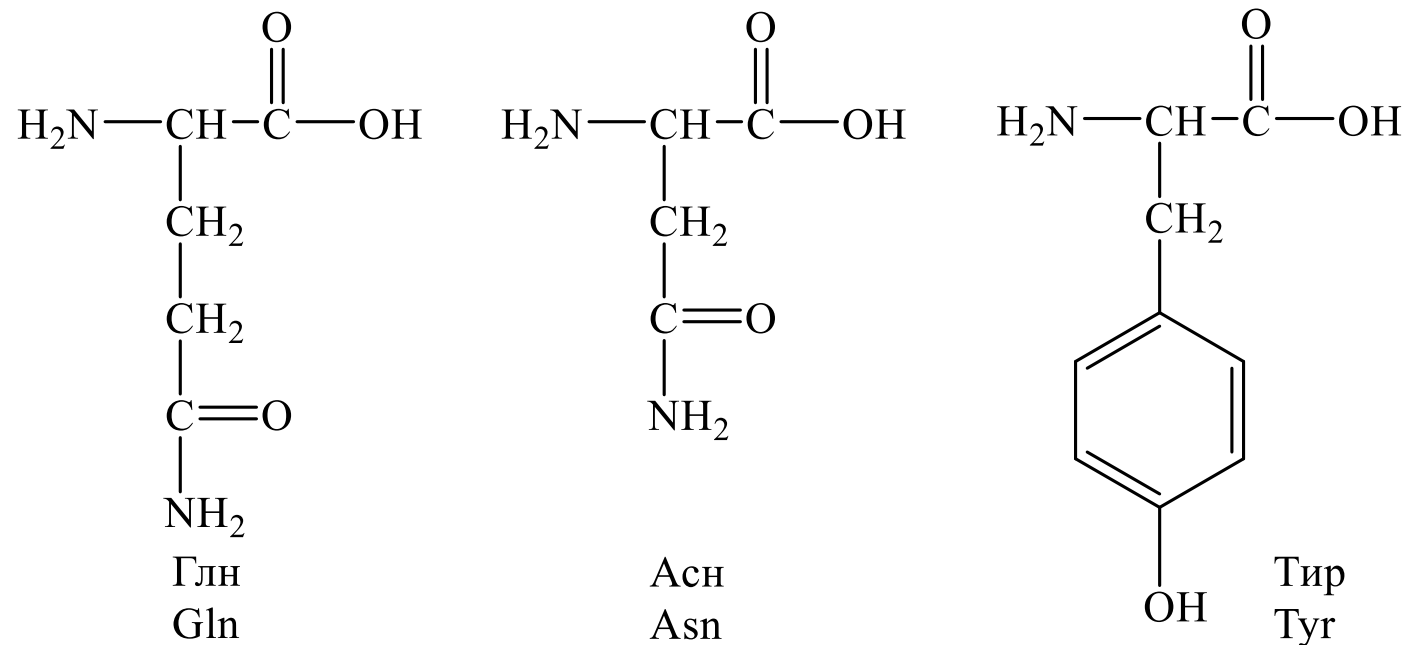
Иле
Ile



Вал
Val

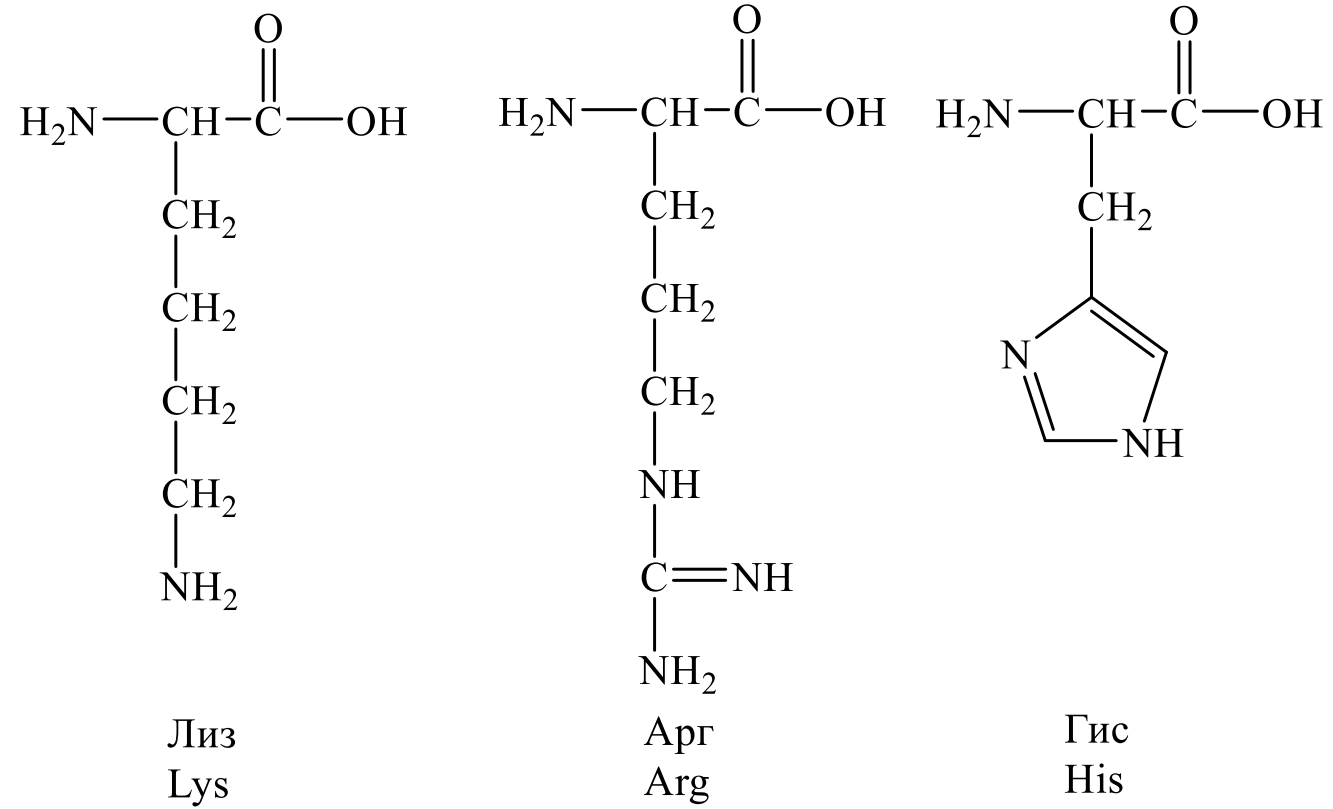
Лей
Leu

2. Аминокислоты с полярными неионогенными радикалами



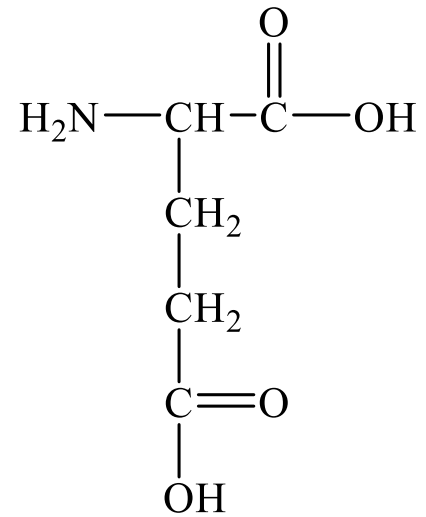
3. Аминокислоты с полярными ионогенными радикалами

3.1. Положительно заряженный в растворе радикал

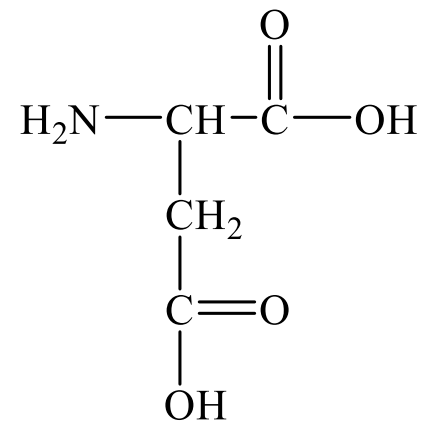


основные свойства АК преобладают;
среда водного раствора слабо щелочная.

3.2. Отрицательно заряженный в растворе радикал



Глу
Glu

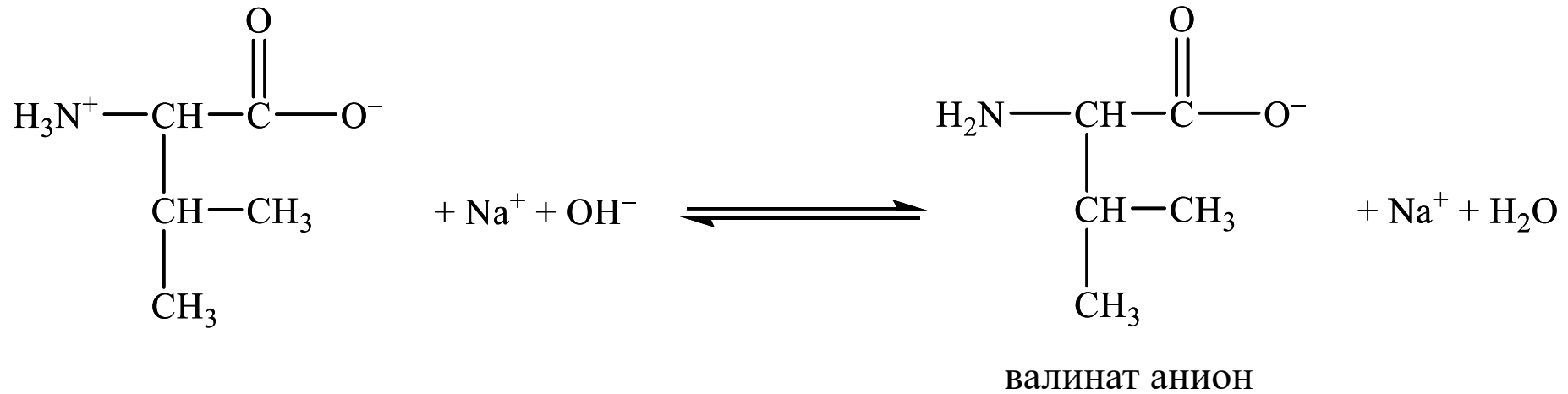
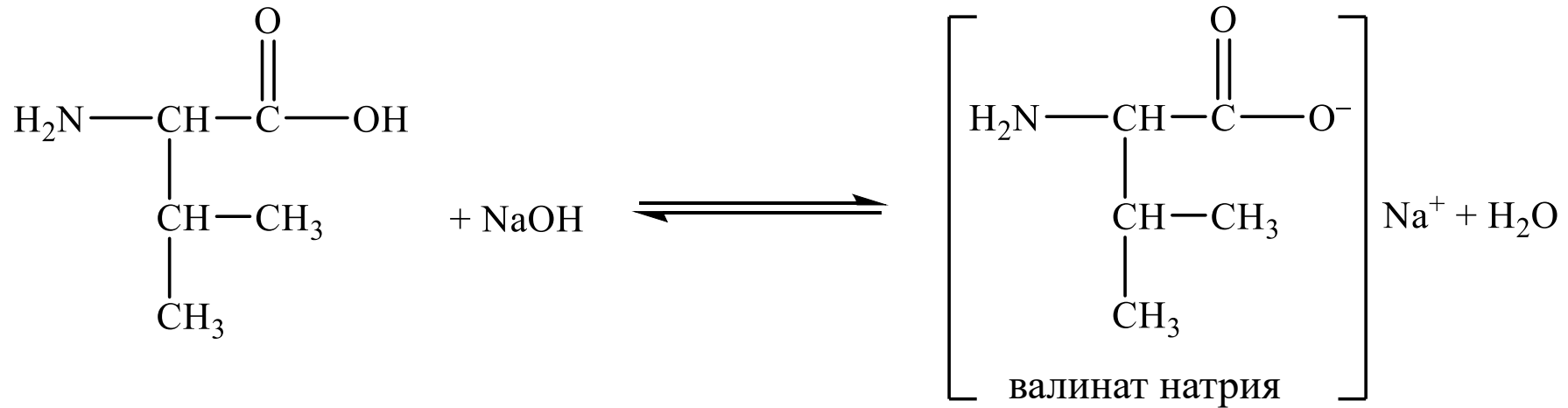


Асп
Asp

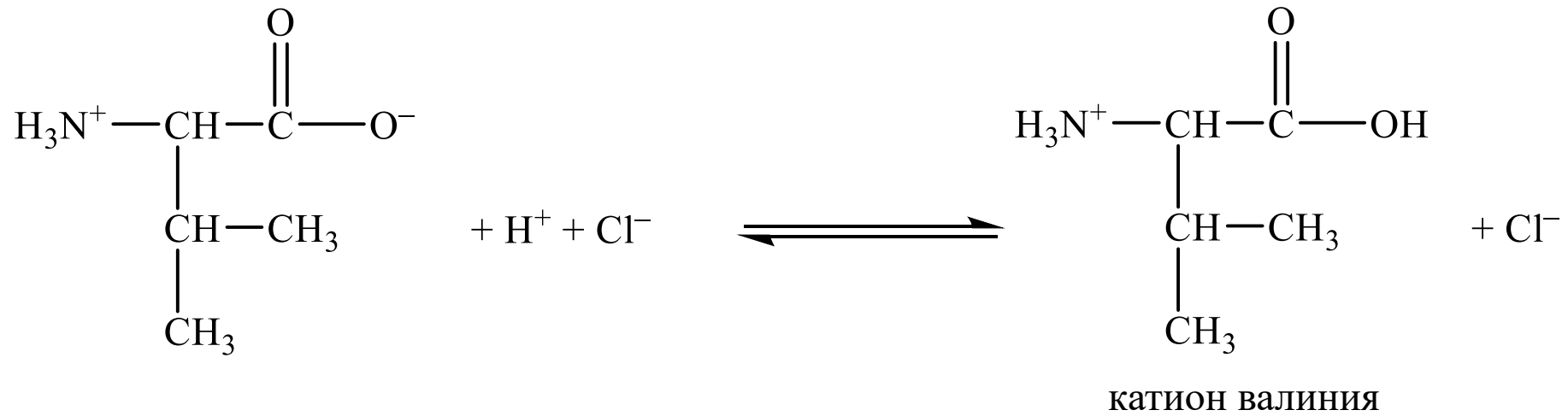
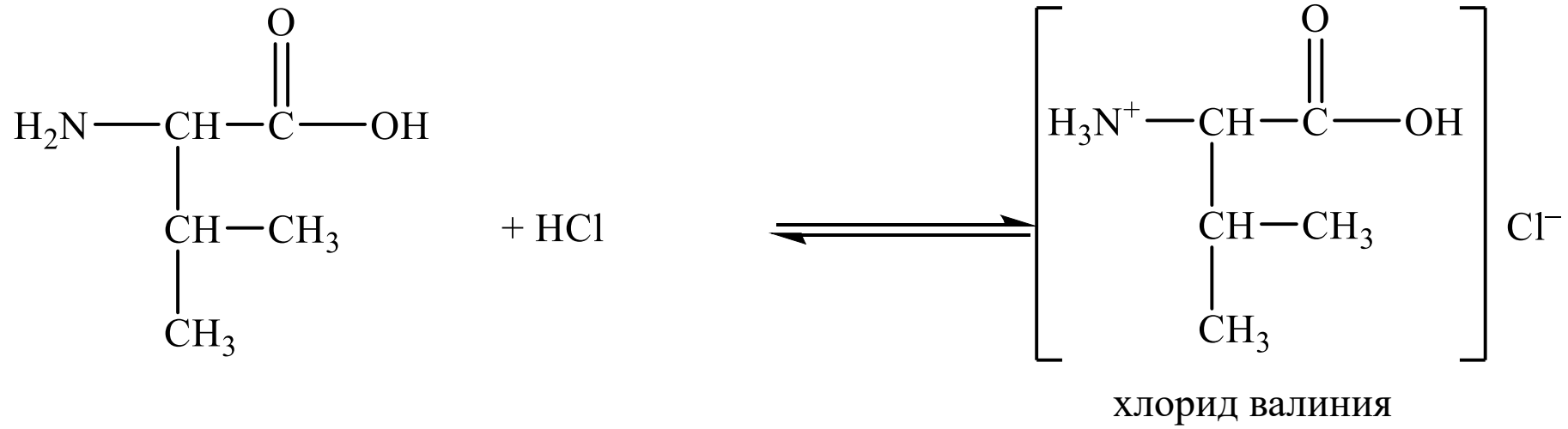
кислотные свойства преобладают;
среда водного раствора слабо кислая.

Кислотно-основные свойства

Кислотные свойства



Основные свойства





Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Нуклеиновые кислоты

Биологически активные нуклеотиды

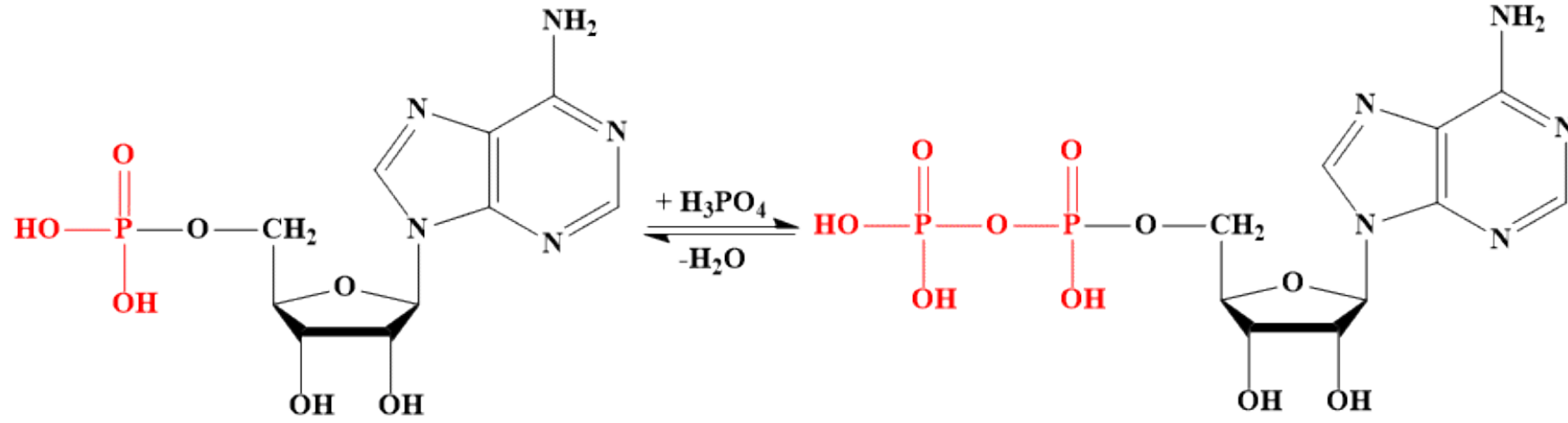
Мононуклеотиды

НТФ – нуклеозид-5'-фосфаты:

- АТФ – основной носитель химической энергии в клетке
- пара АТФ-АДФ главная система переноса фосфата
- переносчики строительных белков, углеводов, других
КОМПОНЕНТОВ
- мономеры НК

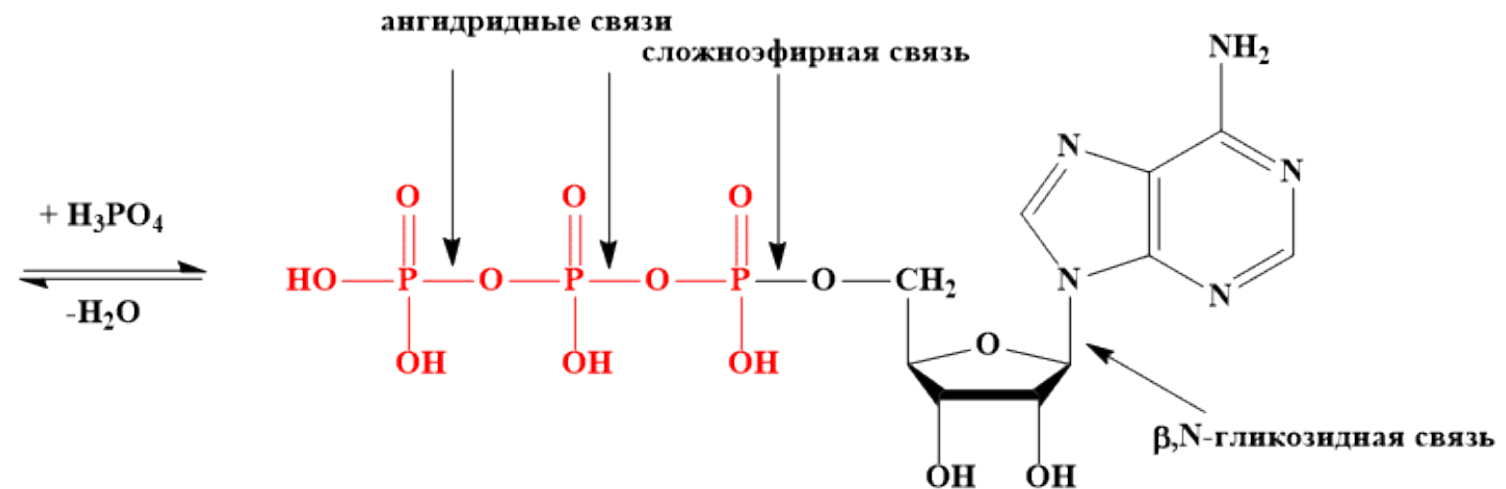
АТФ

Схема последовательного образования. Строение.



аденозин-5'-**монофосфат** (АМФ)

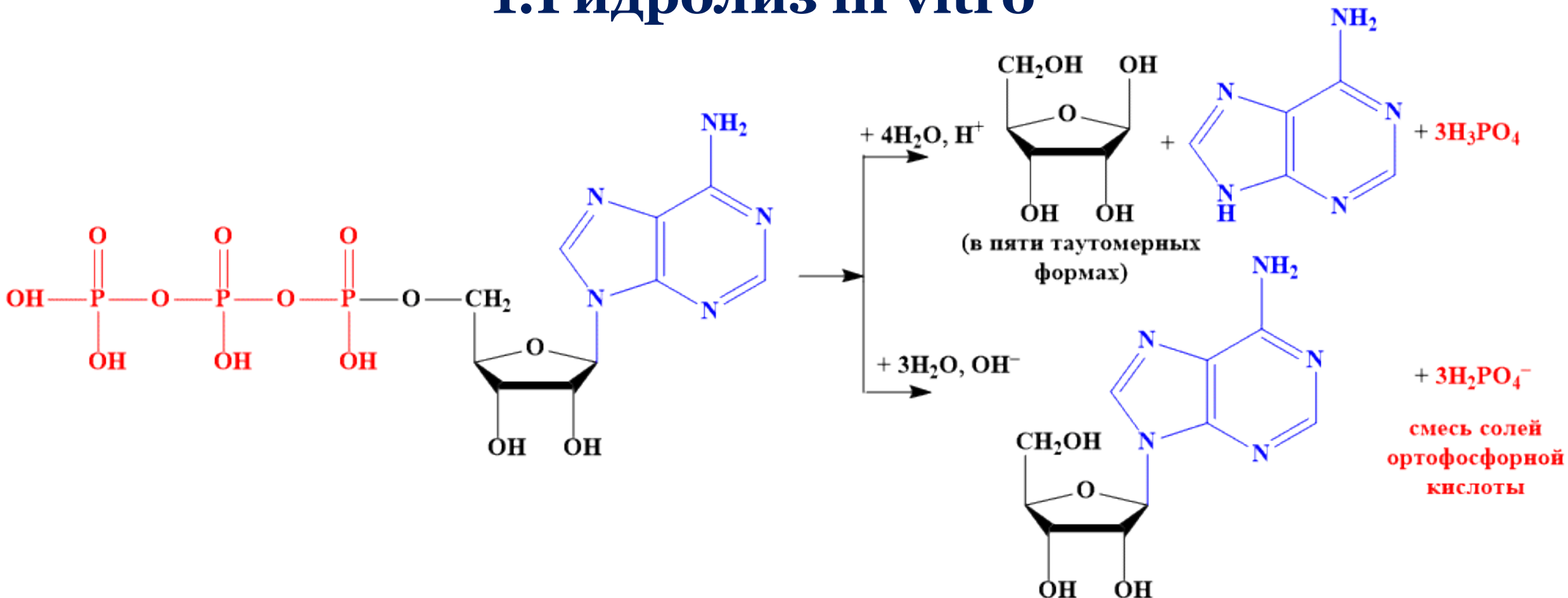
аденозин-5'-**дифосфат** (АДФ)



аденозин-5'-**трифосфат** (АТФ)

Гидролиз АТФ

1. Гидролиз in vitro



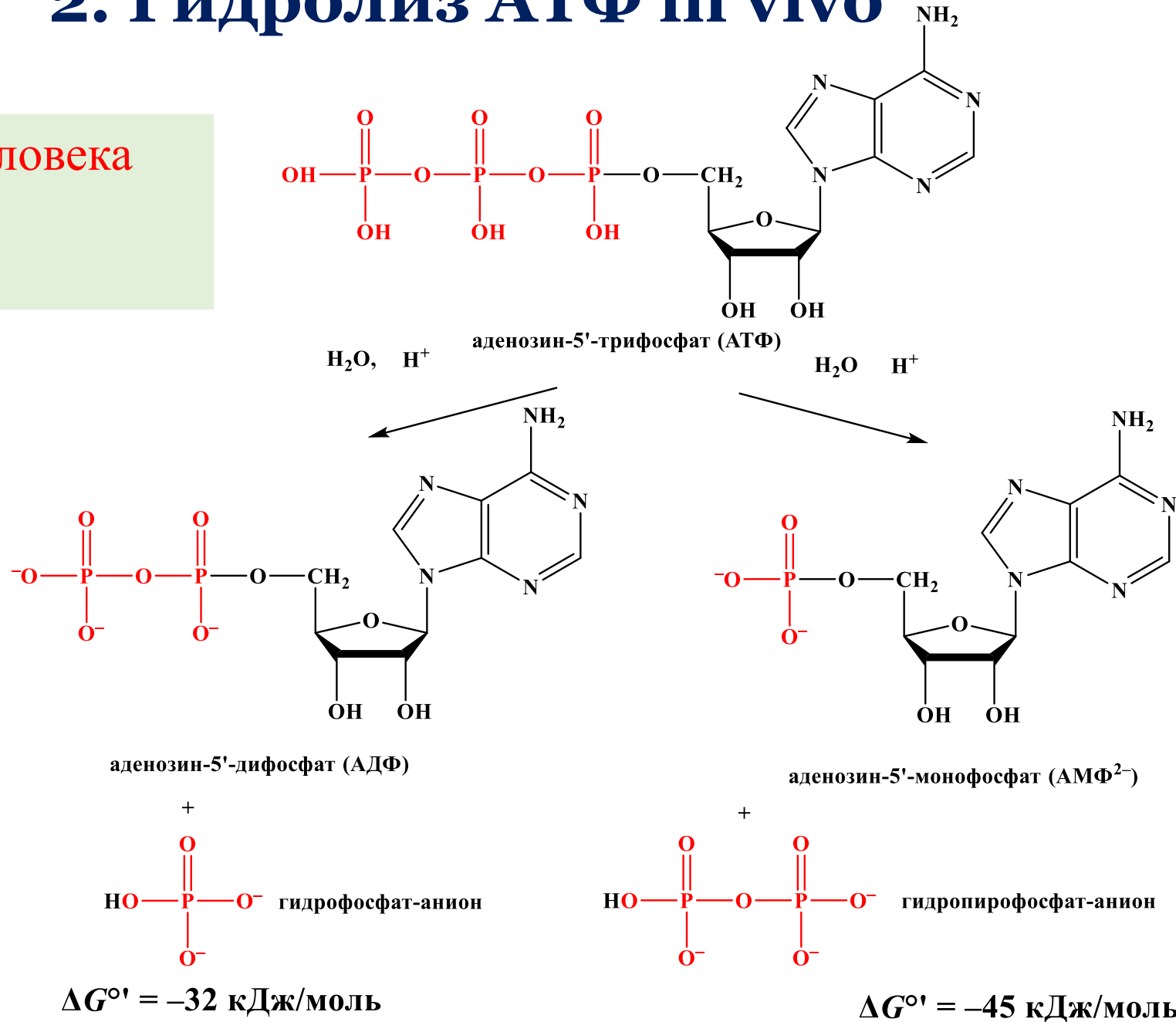
$\text{pH} < 7$ АТФ 3^-

$\text{pH} \approx 7$ АТФ $3^-/4^-$

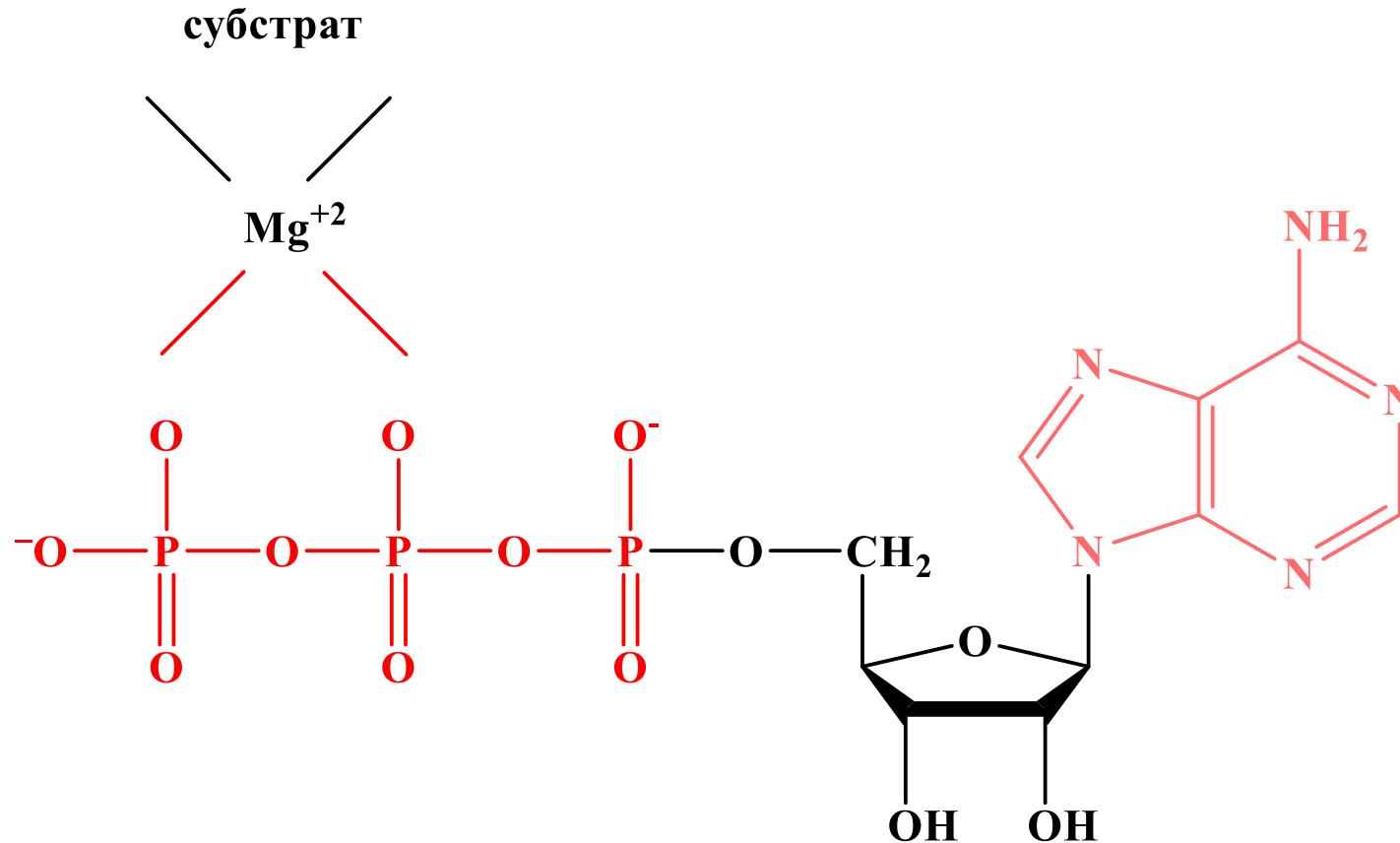
$\text{pH} > 7$ АТФ 4^-

2. Гидролиз АТФ in vivo

рН цитозоля человека
7,0 – 7,4
АТФ⁴⁻

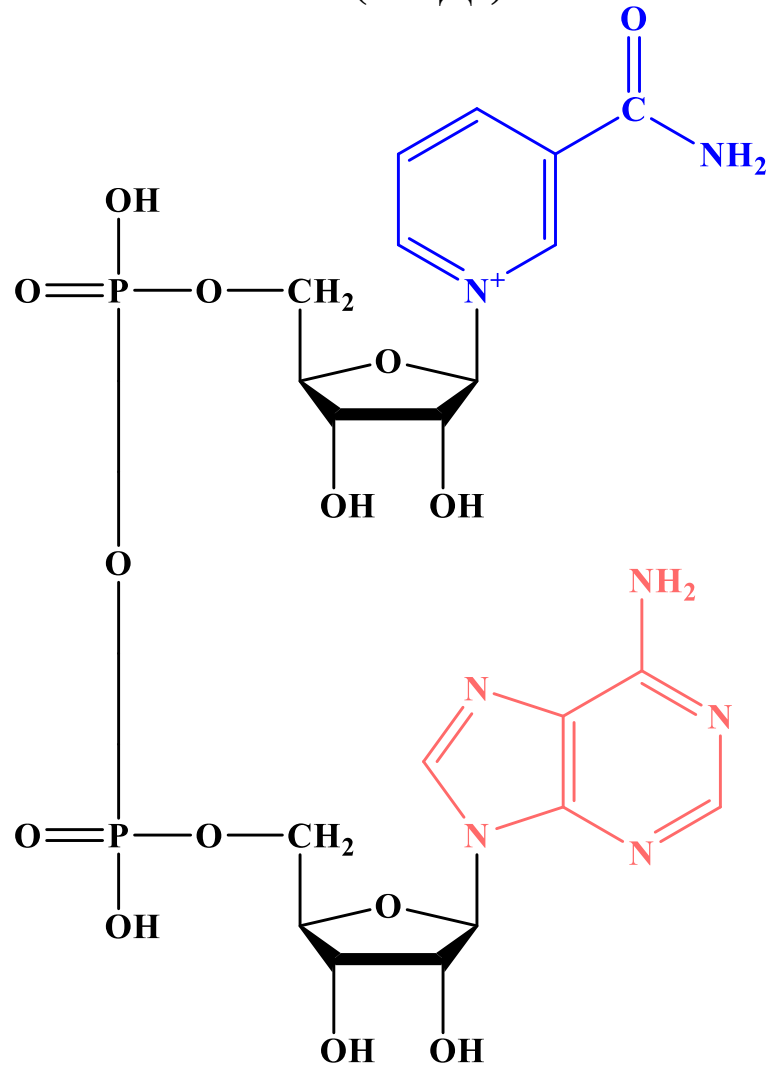


В организме в большинстве ферментативных
реакций АТФ – донор фосфата в активной форме:

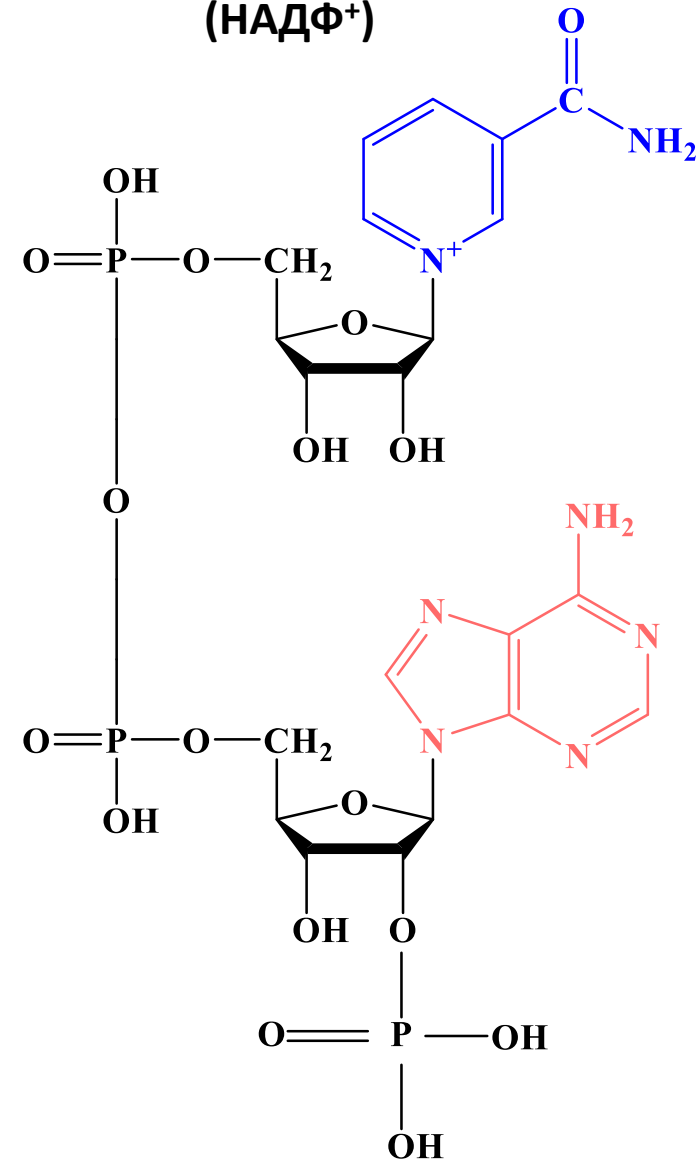


Динуклеотиды

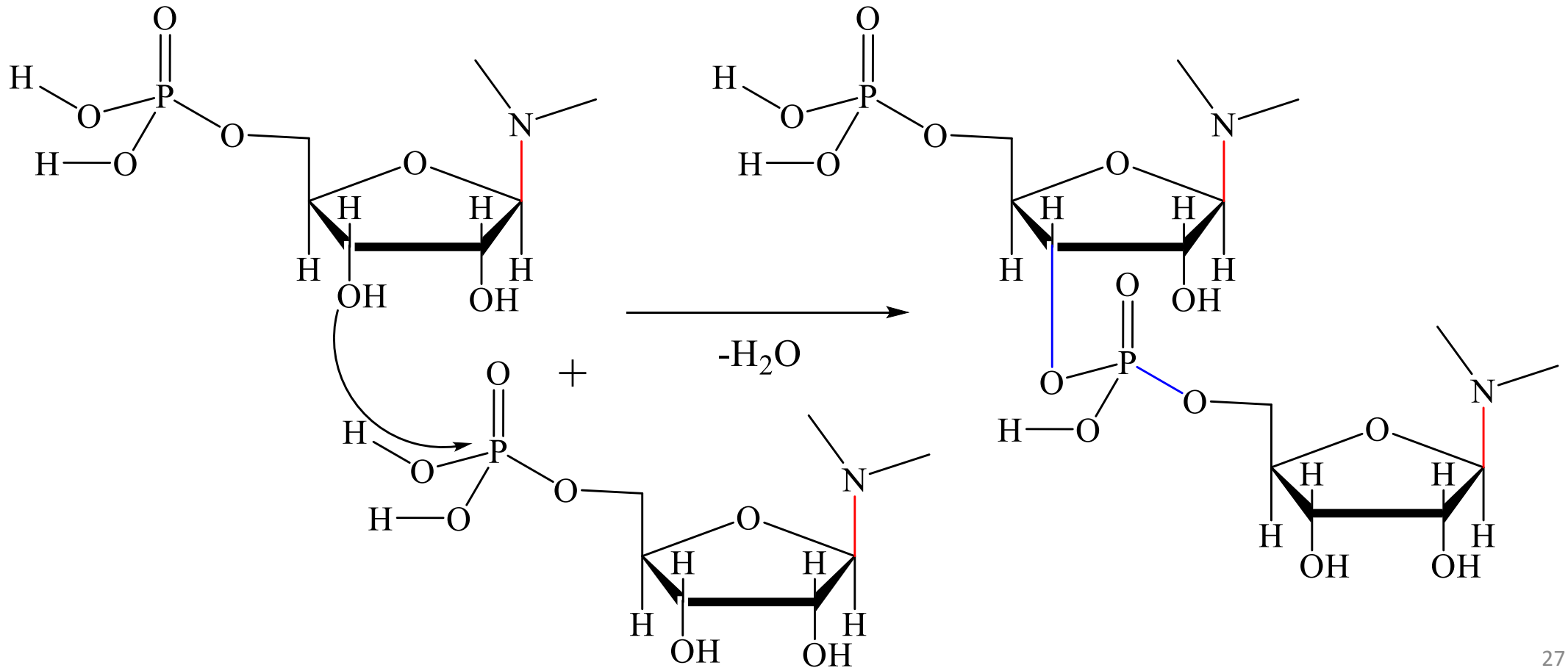
Никотинамидадениндинуклеотид-катион
(НАД⁺)



Никотинамидадениндинуклеотид-2'-фосфат
(НАДФ⁺)



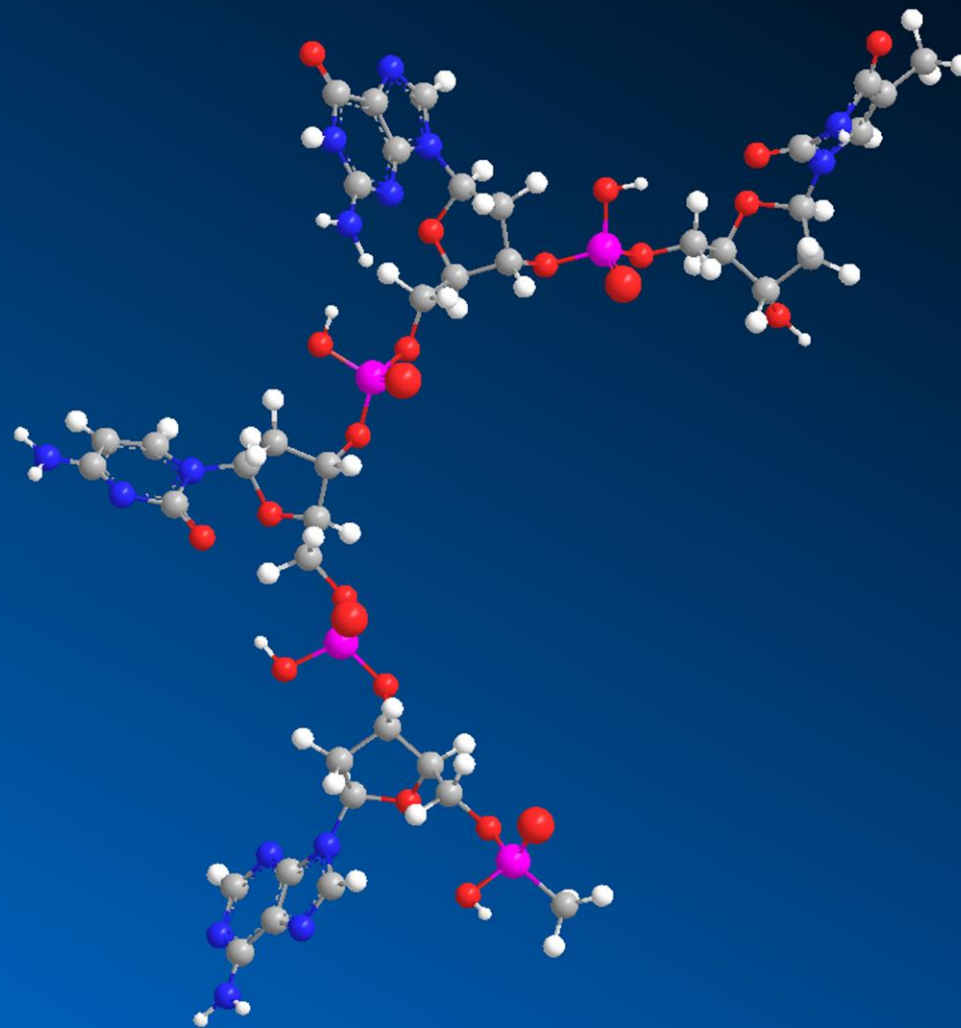
Нуклеиновые кислоты – продукты реакции сополиконденсации, являющиеся сложными фосфодиэфирами.



**Первичная
структура
нуклеиновых
кислот**

—

**полинуклеотидная
цепь**



Вторичная структура ДНК

