POLITECHNIKA GDAŃSKA

ZWIĄZKI ORGANICZNE ZAWIERAJĄCE ATOMY AZOTU

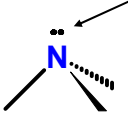
$_7N$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ okres 2; grupa V

niewiążąca para elektronów

$2p_x^1 p_y^1 p_z^1$

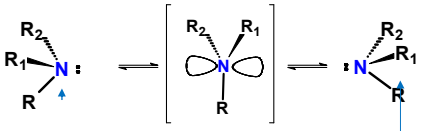
$(sp^3)^2\ (sp^3)^1\ (sp^3)^1\ (sp^3)^1$

HYBRYDYZACJA sp^3



GEOMETRIA CZĄSTECZKI PIRAMIDALNA

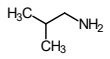
INWERSJA AMIN



N sp^3 N sp^2 N sp^3

POLITECHNIKA GDAŃSKA

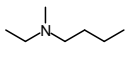
AMINY ALIFATYCZNE



IZOBUTYLOAMINA

CYKLOHEKSYLOAMINA

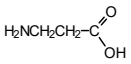
N-METYLOETYLOAMINA



N-METYLO-*N*-ETYLO-n-BUTYLOAMINA

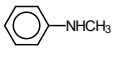
$H_2NCH_2CH_2OH$

2-AMINOETANOL

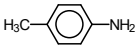


KWAS 3-AMINOPROPANOWY

ARYLOAMINY



N-METYLO-ANILINA



p-TOLUIDYNA

HETEROCYKLICZNE AMINY

PIROL (1-AZACYKLOPENTA-2,4-DIEN)

PIRAZOL (1,2-DIAZACYKLO-PENTA-2,4-DIEN)

PIROL (1,3-DIAZACYKLO-PENTA-2,4-DIEN)

INDOL (1-AZAINDEN)

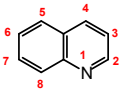
PYRROLIDYNA (AZACYKLOPENTAN)

TIAZOL (1-TIA-3-DIAZACYKLO-PENTA-2,4-DIEN)

PIRYDYNA (1-AZABENZEN)

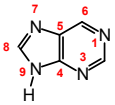
PIRYDAZYNA (1,2-DIAZABENZEN)

PIRYMIDYNA (1,3-DIAZABENZEN)



CHINOLINA (1-AZANAFTALEN)

PIPERYDYNA (AZACYKLOHEKSAN)

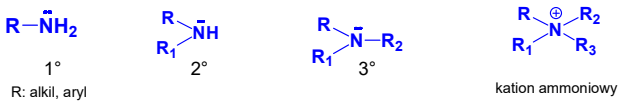


PURYNA

POLITECHNIKA GDAŃSKA

AMINY

- formalnie są to pochodne amoniaku NH_3

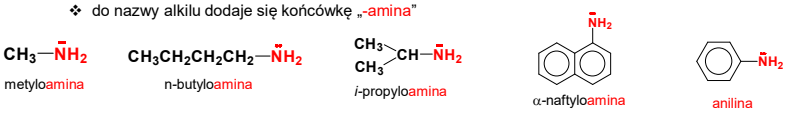


R: alkil, aryl

NOMENKLATURA AMIN

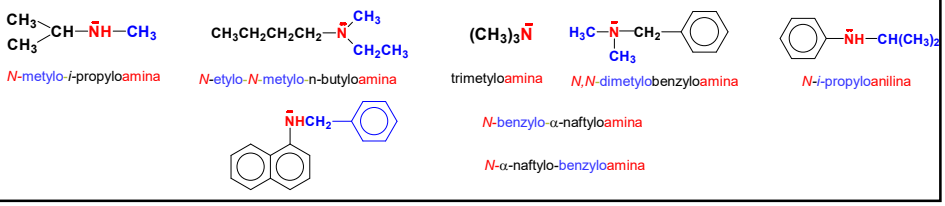
pierwszorzędowych

- do nazwy alkilu dodaje się końcówkę „-amina"



drugo- i trzeciorzędowych

- traktuje się je jako pochodne amin 1°
- amina 1° – z najbardziej złożonym podstawnikiem

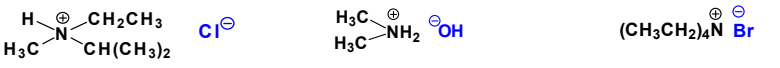


POLITECHNIKA GDAŃSKA

AMINY

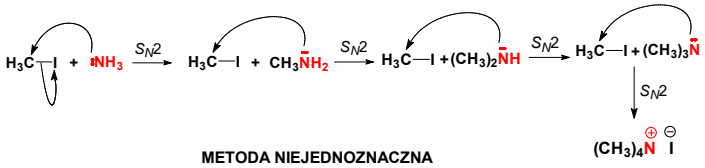
NOMENKLATURA SOLI AMMONIOWYCH

- wymienia się nazwy podstawników na atomie azotu w kolejności alfabetycznej i dodaje się końcówkę „-ammoniowy"
- określa się rodzaj anionu, np. bromek



OTRZYMYWANIE AMIN

- REAKCJE SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ



METODA NIEJEDNOZNACZNA

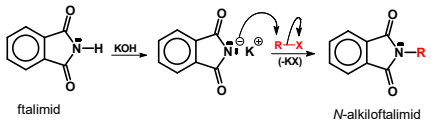
POLITECHNIKA GDAŃSKA

AMINY

OTRZYMYWANIE AMIN

❖ REAKCJE SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ – METODA GABRIELA

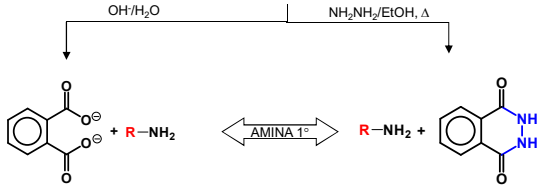
METODA JEDNOZNACZNA



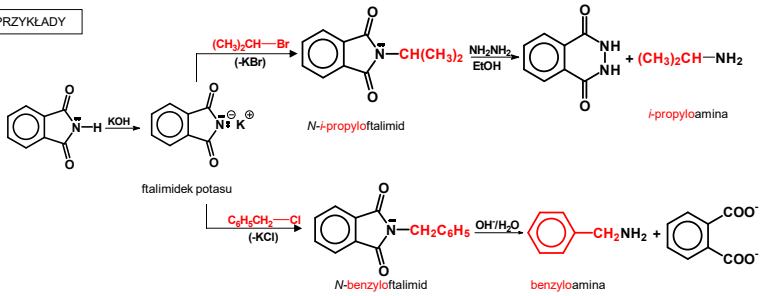
ftalimid — *N*-alkiloftalimid

R: ALKIL

X: Cl, Br lub I



PRZYKŁADY



N-*i*-propyloftalimid — *i*-propyloamina

ftalimidek potasu

N-benzyloftalimid — benzyloamina

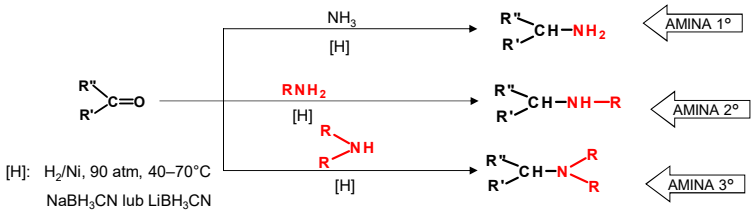
POLITECHNIKA GDAŃSKA

AMINY

OTRZYMYWANIE AMIN

❖ METODA REDUKCYJNEGO AMINOWANIA

METODA JEDNOZNACZNA

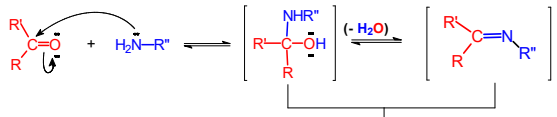


[H]: H_2/Ni, 90 atm, 40–70°C

$NaBH_3CN$ lub $LiBH_3CN$

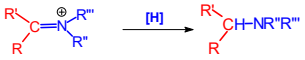
MECHANIZM

1° AMINY i NH_3



[H]

2° AMINY



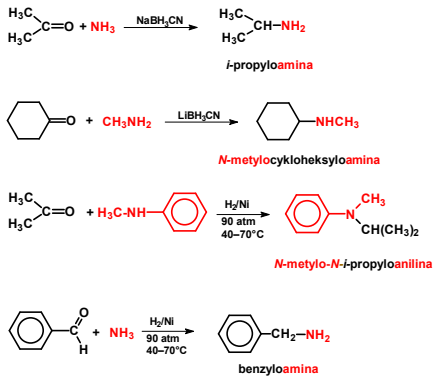
POLITECHNIKA GDAŃSKA

AMINY

OTRZYMYWANIE AMIN

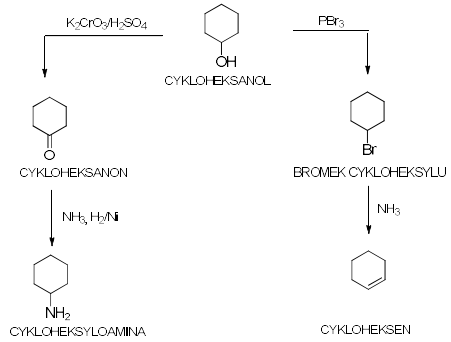
❖ METODA REDUKCYJNEGO AMINOWANIA

PRZYKŁADY



WYDAJNOŚĆ: 50 – 90%

PORÓWNANIE



METODA JEDNOZNACZNA

POLITECHNIKA GDAŃSKA

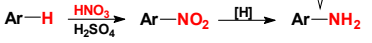
AMINY

OTRZYMYWANIE AMIN

❖ METODY REDUKCYJNE

redukcja związków nitrowych

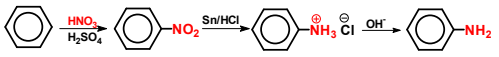
AMINY 1°



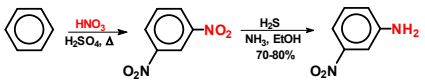
METODA JEDNOZNACZNA

[H]: Sn/HCl lub Fe/HCl
H_2S, CH_3CH_2OH, NH_3

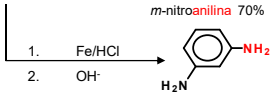
PRZYKŁADY



Anilina 97%



m-nitroanilina 70%



m-fenylenodiamina 85%

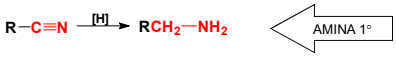
AMINY

OTRZYMYWANIE AMIN

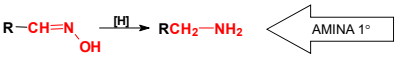
❖ METODY REDUKCYJNE

METODA JEDNOZNACZNA

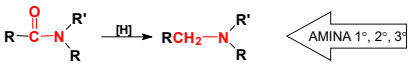
redukcja nitryli



redukcja oksymów



redukcja amidów



[H]: H_2, katalizator
$LiAlH_4$

R: alkil, aryl

AMINY

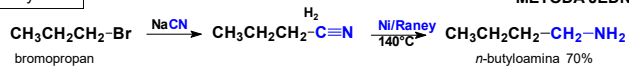
OTRZYMYWANIE AMIN

❖ METODY REDUKCYJNE

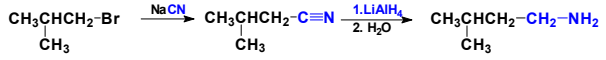
PRZYKŁADY

METODA JEDNOZNACZNA

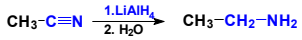
redukcja nitryli



bromopropan — *n*-butyloamina 70%



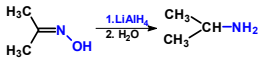
2-metylo-1-bromopropan — 3-metylobutyloamina



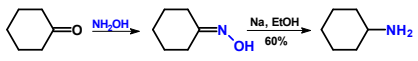
acetonitryl — etyloamina

redukcja oksymów

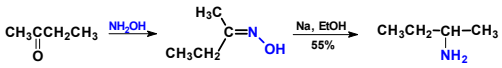
WYDAJNOŚĆ: 50 – 60%



oksym acetonu — *i*-propyloamina



cykloheksanon — cykloheksyloamina



2-butanon — *sec*-butyloamina

POLITECHNIKA GDAŃSKA

❖ METODY REDUKCYJNE

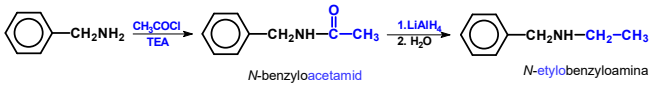
AMINY

OTRZYMYWANIE AMIN

PRZYKŁADY

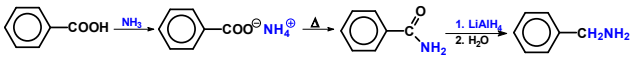
METODA JEDNOZNACZNA

redukcja amidów



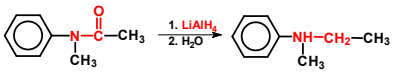
N-benzyloacetamid

N-etylobenzyloamina



benzamid

benzyloamina



N-metyloacetanilid

N-etylo-*N*-metyloanilina

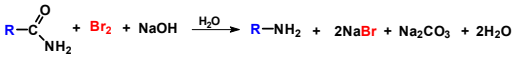
POLITECHNIKA GDAŃSKA

❖ METODY DEGRADACYJNE

AMINY

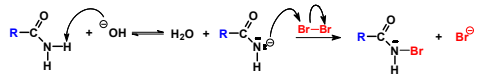
OTRZYMYWANIE AMIN

przegrupowanie Hofmanna



MECHANIZM

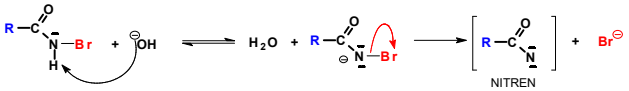
ETAP 1 – *N*-bromowanie amidu katalizowane zasadą



AMID

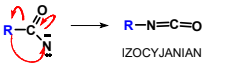
N-BROMOAMID

ETAP 2 – Eliminacja $E_{1,1}$ bromowodoru pod wpływem zasady



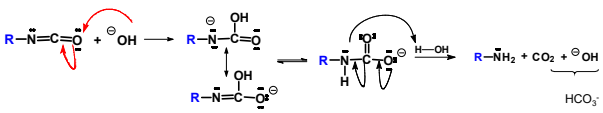
NITREN

ETAP 3 – Przegrupowanie grupy alkil/aryl z atomu węgla na atom azotu z deficytem elektronowym



IZOCYJANIAN

ETAP 4 – Hydroliza i dekarboksylacja izocyjanianu pod działaniem zasady



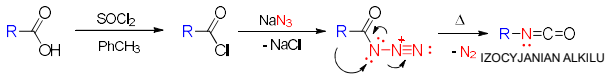
POLITECHNIKA GDAŃSKA

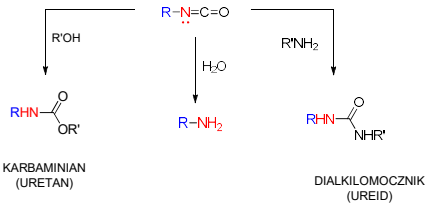
❖ METODY DEGRADACYJNE

AMINY

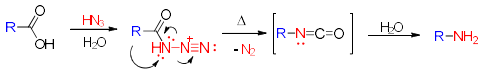
OTRZYMYWANIE AMIN

przegrupowanie Curtiusa





przegrupowanie Schmidta



POLITECHNIKA GDAŃSKA

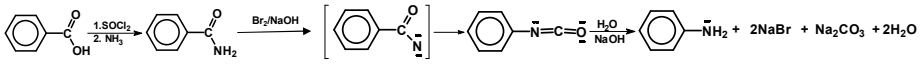
❖ METODY DEGRADACYJNE

AMINY

OTRZYMYWANIE AMIN

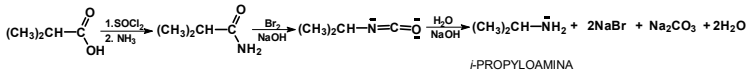
PRZYKŁADY

przegrupowanie Hofmanna



KWAS BENZOESOWY

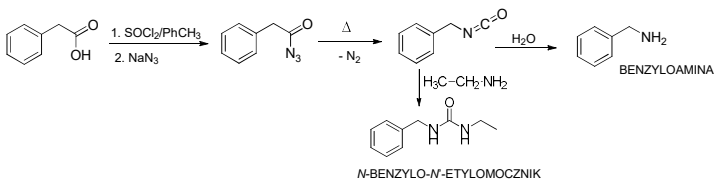
ANILINA



KWAS 2-METYLOPROPANOWY

i-PROPYLOAMINA

przegrupowanie Curtiusa



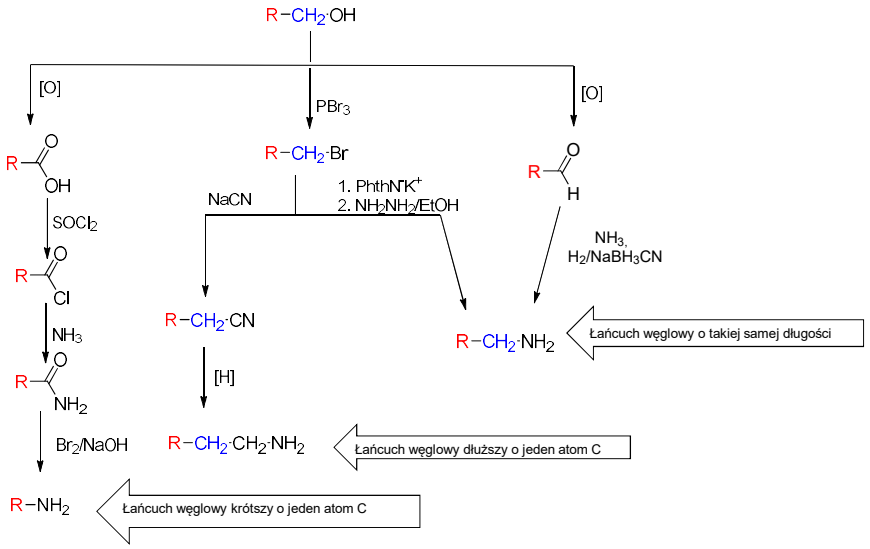
N-BENZYLO-*N'*-ETYLOMOCZNIK

POLITECHNIKA GDAŃSKA

AMINY

PODSUMOWANIE

OTRZYMYWANIE AMIN

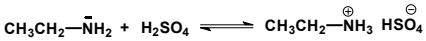


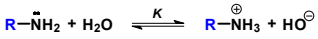
POLITECHNIKA GDAŃSKA

AMINY

WŁAŚCIWOŚCI AMIN

ZASADOWOŚĆ AMIN – zdolność amin do wiązania protonu odszczepionego od cząsteczki kwasu przez atom azotu

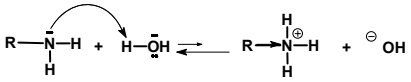




$$K = \frac{[RNH_3^+][HO^-]}{[RNH_2][H_2O]} \quad [H_2O] \approx 1 \quad K_b = \frac{[RNH_3^+][HO^-]}{[RNH_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

❖ **ZASADOWOŚĆ AMIN ALIFATYCZNYCH**



efekt +/ grupy alkilowej stabilizuje kation ammoniowy ⇒ RNH_2 SILNIEJSZE ZASADY OD AMONIAKU

FAZA GAZOWA

$(CH_3)_3N > (CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > NH_3$

ROZTWÓR WODNY ← MOC ZASADY

$(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > (CH_3)_3N > NH_3$

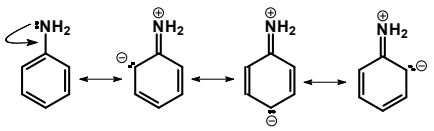
pK_b	3.29	3.36	4.28	4.74

POLITECHNIKA GDAŃSKA

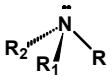
AMINY

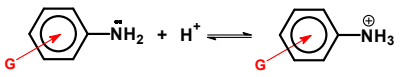
WŁAŚCIWOŚCI AMIN

❖ **ZASADOWOŚĆ AMIN AROMATYCZNYCH**



<

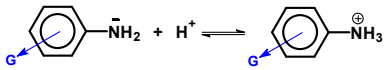




G: $-NH_2$, $-OCH_3$, $-CH_3$

stabilizacja kationu

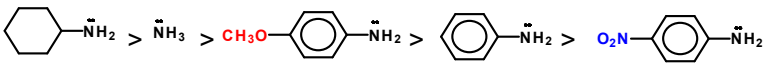
Grupy elektronodonorowe EDG zwiększają zasadowość



G: $-\overset{\oplus}{N}H_3$, $-NO_2$, $-COOH$

destabilizacja kationu

Grupy elektronoakceptorowe EWG zmiejszają zasadowość



pK_b	3.38		4.74	8.70	9.42	13.0

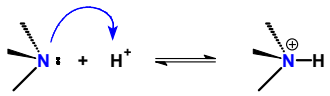
ZASADOWOŚĆ AMINY

POLITECHNIKA GDAŃSKA

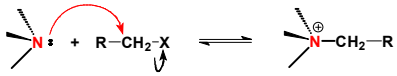
AMINY

REAKCJE AMIN

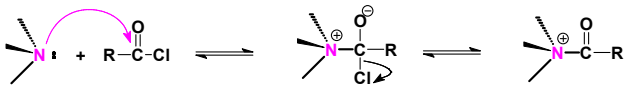
❖ amina atakuje jako zasada



❖ amina atakuje jako nukleofil w reakcjach alkilowania S_N



❖ amina atakuje jako nukleofil w reakcjach acylowania S_{Nacyl}



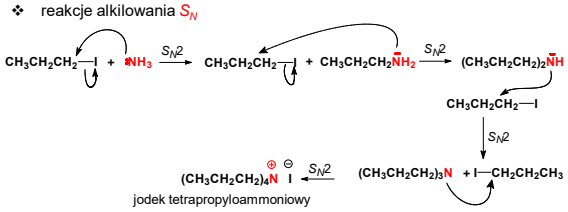
POLITECHNIKA GDAŃSKA

PRZYKŁADY

AMINY

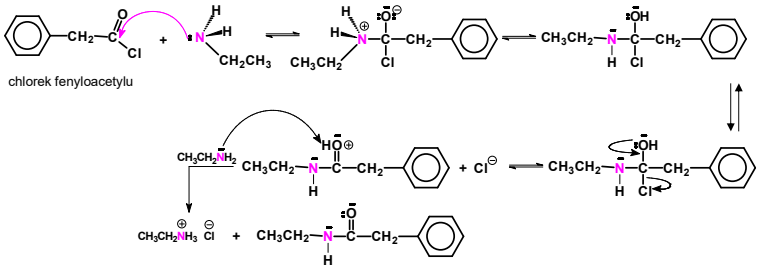
REAKCJE AMIN

❖ reakcje alkilowania S_N



jodek tetrapropyloammoniowy

❖ reakcje acylowania S_{Nacyl}



chlorek fenyloacetylu

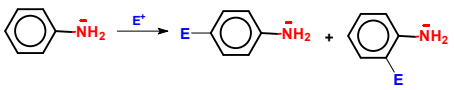
N-etylofenyloacetamid

POLITECHNIKA GDAŃSKA

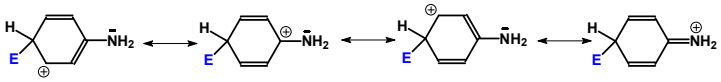
❖ dla amin aromatycznych

AMINY

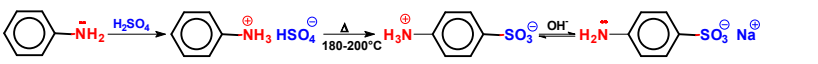
REAKCJE AMIN



grupa $-NH_2$ ZWIĘKSZA GĘSTOŚĆ ELEKTRONOWĄ W PIERŚCIENIU; KIERUJE PODSTAWNIK W POZYCJĘ *orto-* LUB *para-*



PRZYKŁADY



ANILINA

KWAS *p*-AMINOBENZENOSULFONOWY
KWAS SULFANILOWY

p-TOLUIDYNA

2,6-DIBROMO-4-METYLOANILINA

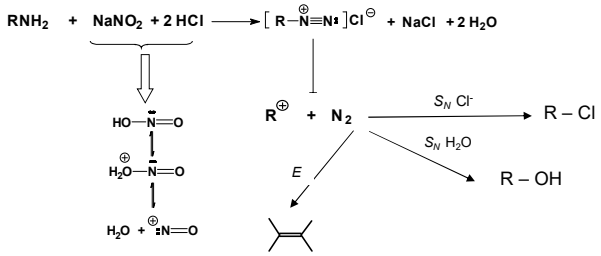
POLITECHNIKA GDAŃSKA

❖ REAKCJE AMIN Z KWASEM AZOTOWYM III

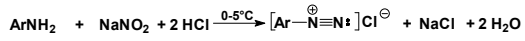
AMINY

REAKCJE AMIN

1° aminy alifatyczne

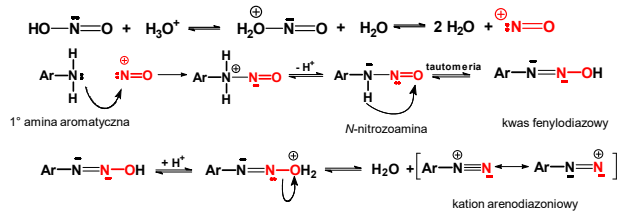


1° aminy aromatyczne



chlorek arenodiazoniowy
sól stabilna w temp. 0–5 °C

MECHNIZM



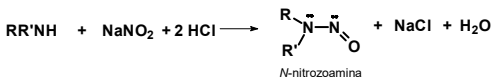
POLITECHNIKA GDAŃSKA

❖ REAKCJE AMIN Z KWASEM AZOTOWYM III

AMINY

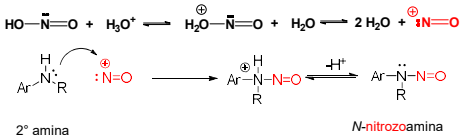
REAKCJE AMIN

2° aminy

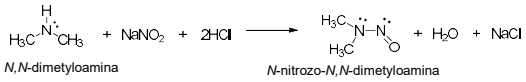


N-nitrozoamina

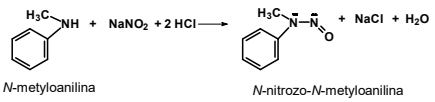
MECHANIZM



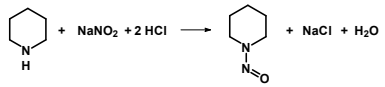
PRZYKŁADY



N,*N*-dimetyloamina — *N*-nitrozo-*N*,*N*-dimetyloamina



N-metyloanilina — *N*-nitrozo-*N*-metyloanilina



piperydyna — *N*-nitrozopiperydyna

POLITECHNIKA GDAŃSKA

❖ REAKCJE AMIN Z KWASEM AZOTOWYM III

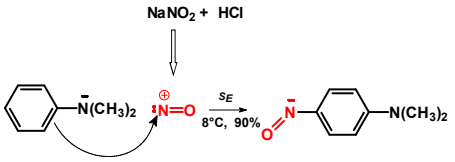
AMINY

REAKCJE AMIN

3° aminy

ALE

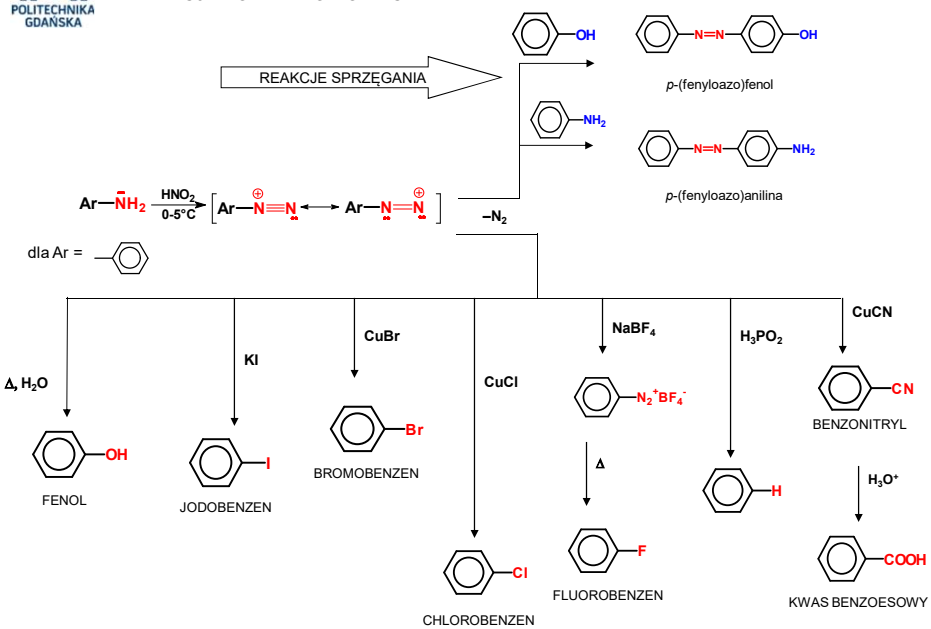
gdy co najmniej jeden podstawnik jest fenylem



p-nitrozo-*N,N*-dimetyloanilina

POLITECHNIKA GDAŃSKA

REAKCJE SOLI DIAZONIOWYCH



p-(fenyloazo)fenol

p-(fenyloazo)anilina

FENOL

JODOBENZEN

BROMOBENZEN

CHLOROBENZEN

FLUOROBENZEN

BENZONITRYL

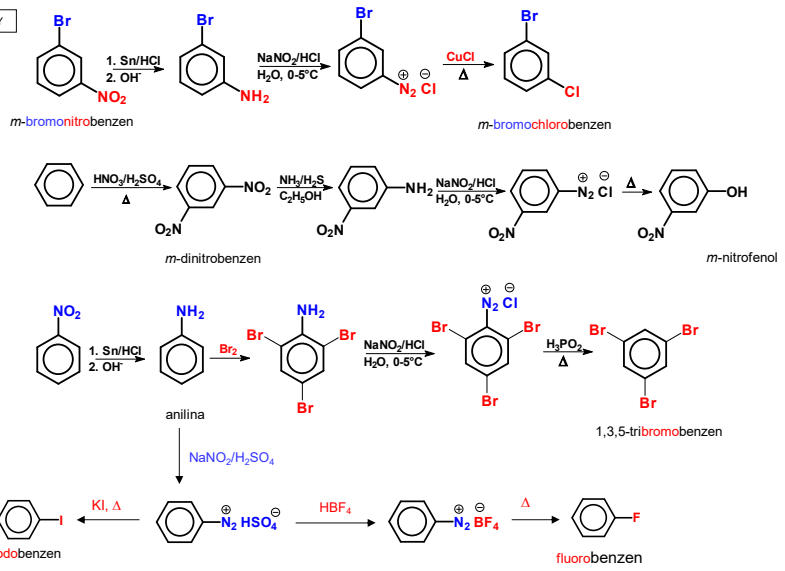
KWAS BENZOESOWY

POLITECHNIKA GDAŃSKA

REAKCJE SOLI DIAZONIOWYCH

❖ **REAKCJE Z WYDZIELANIEM SIĘ AZOTU**

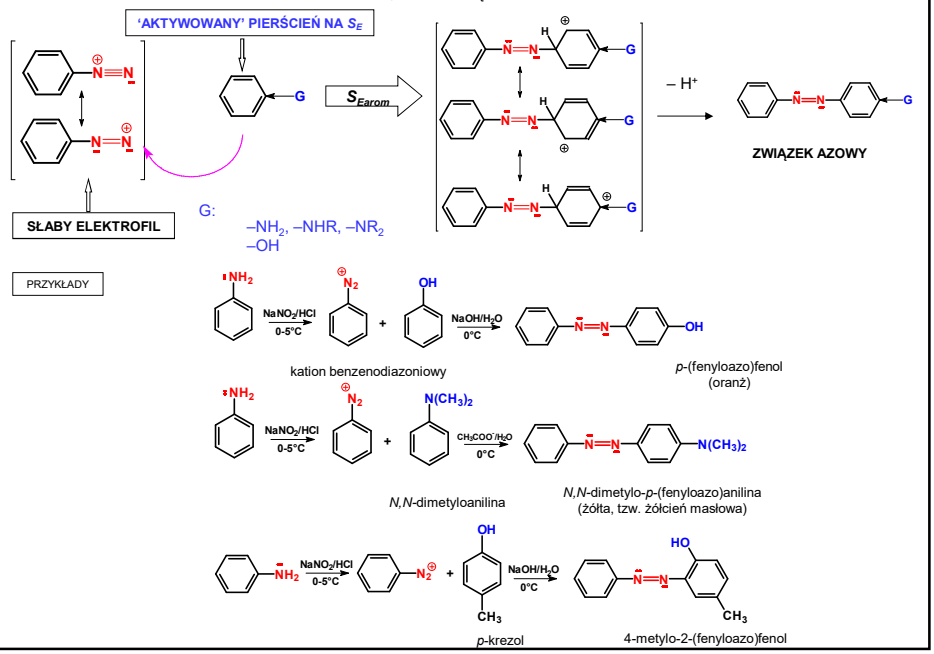
PRZYKŁADY

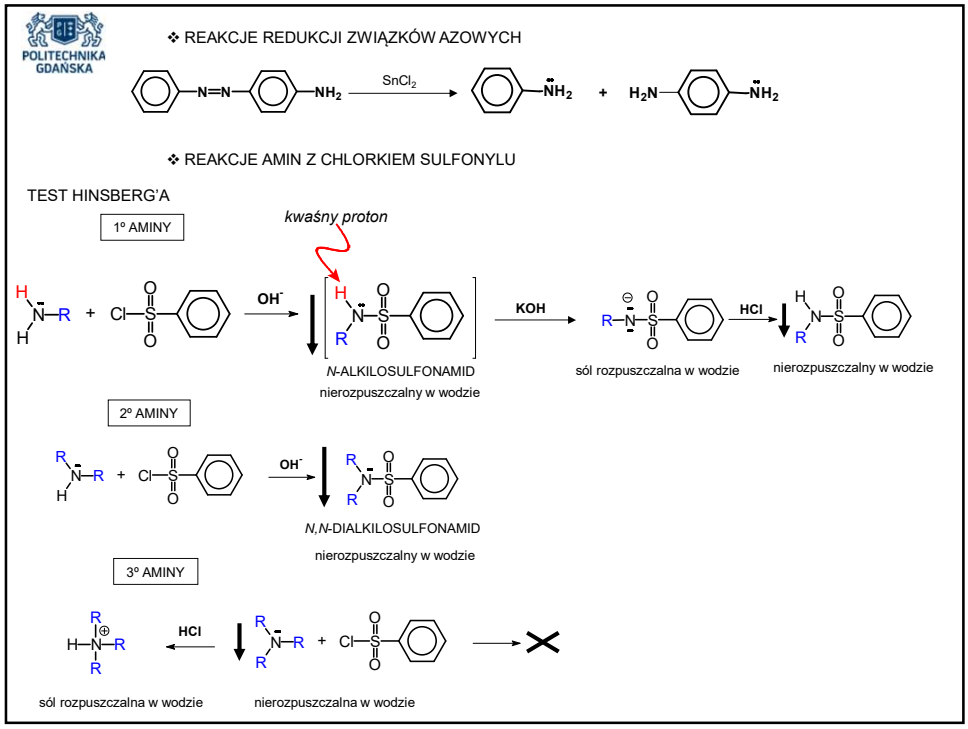


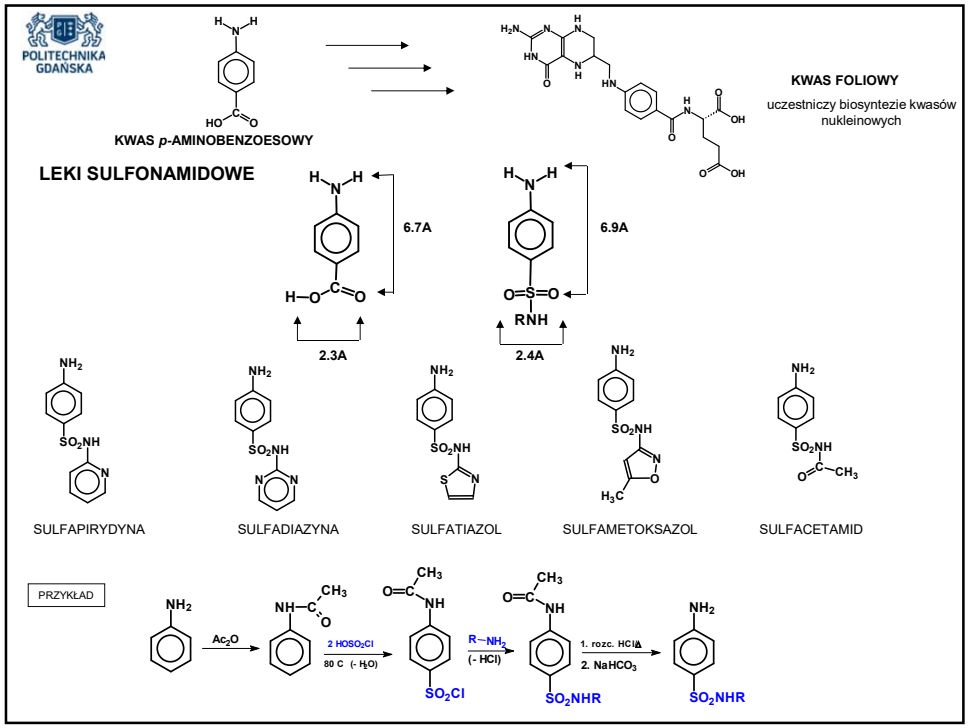
POLITECHNIKA GDAŃSKA

REAKCJE SOLI DIAZONIOWYCH

❖ REAKCJE BEZ WYDZIELANIA AZOTU, tzw. SPRZĘGANIA

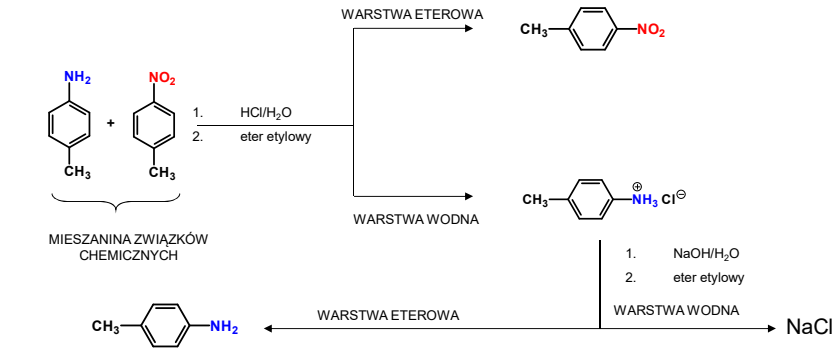



POLITECHNIKA GDAŃSKA
❖ REAKCJE REDUKCJI ZWIĄZKÓW AZOWYCH
SnCl2
❖ REAKCJE AMIN Z CHLORKIEM SULFONYLU
TEST HINSBERG'A
1° AMINY
kwaśny proton
OH-
KOH
HCl
N-ALKILOSULFONAMID
nierozpuszczalny w wodzie
sól rozpuszczalna w wodzie
nierozpuszczalny w wodzie
2° AMINY
OH-
N,N-DIALKILOSULFONAMID
nierozpuszczalny w wodzie
3° AMINY
HCl
sól rozpuszczalna w wodzie
nierozpuszczalna w wodzie


POLITECHNIKA GDAŃSKA
KWAS p-AMINOBENZOESOWY
KWAS FOLIOWY
uczestniczy biosyntezie kwasów nukleinowych
LEKI SULFONAMIDOWE
6.7A
6.9A
2.3A
2.4A
RNH
SULFAPIRYDYNA
SULFADIAZYNA
SULFATIAZOL
SULFAMETOKSAZOL
SULFACETAMID
PRZYKŁAD
Ac2O
2 HOSO2Cl
80 C (- H2O)
R—NH2
(- HCl)
1. rozc. HCl
2. NaHCO3

POLITECHNIKA GDAŃSKA

ROZDZIELANIE MIESZANIN ZWIĄZKÓW NITROWYCH I AMIN



POLITECHNIKA GDAŃSKA

POLIAMINY

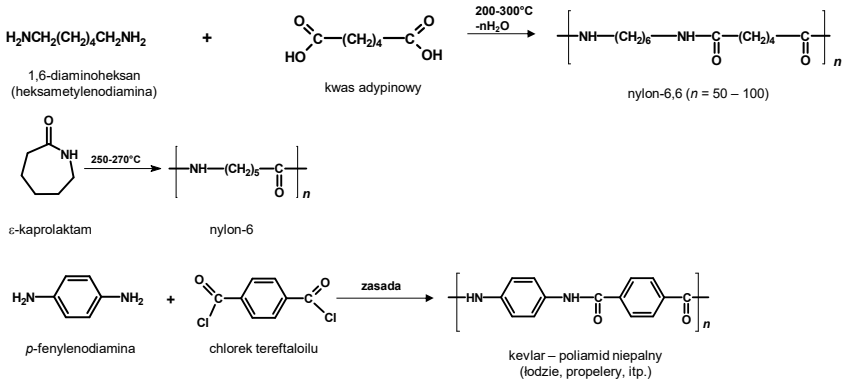
❖ DIAMINY WYSTĘPUJĄCE W PRZYRODZIE

$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ — 1.4-diaminobutan (putrescyna)

$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ — 1.5-diaminopentan (kadaweryna)

główne składniki wydzielin zwierząt, które opanował strach

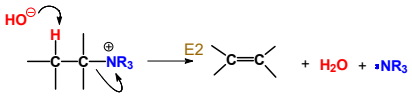
❖ DIAMINY, KTÓRE ZNALAZŁY ZASTOSOWANIE W PRZEMYŚLE



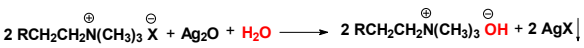
POLITECHNIKA GDAŃSKA

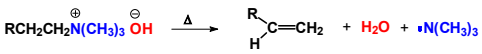
REAKCJE ELIMINACJI AMIN – tzw. ELIMINACJA HOFMANNA

1851 r August von Hofmann



SYNTEZA WODOROTLENKÓW AMONIOWYCH





REGUŁA HOFMANNA

W REAKCJI ELIMINACJI IV RZĘDOWYCH WODOROTLENKÓW AMONIOWYCH GŁÓWNYM PRODUKTEM JEST MNIEJ PODSTAWIONY ALKEN

POLITECHNIKA GDAŃSKA

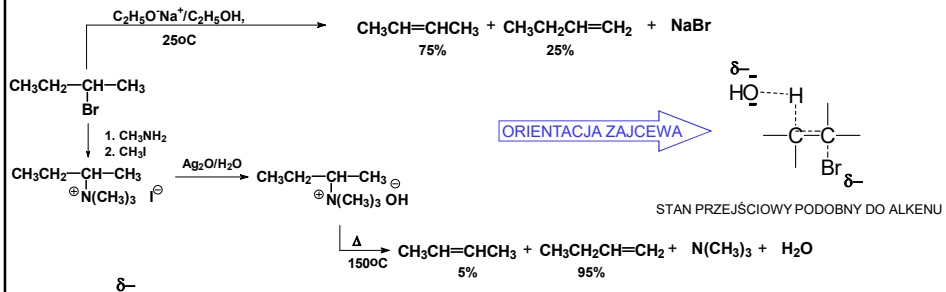
REAKCJE ELIMINACJI AMIN – tzw. ELIMINACJA HOFMANNA

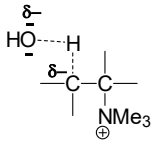
1851 r August von Hofmann

PORÓWNANIE

REGUŁA ZAJCEWA

W REAKCJI DEHALOGENOWANIA SYBCIEJ POWSTAJE TRWALSZY ALKEN





ORIENTACJA HOFMANNA

REGUŁA HOFMANNA

W REAKCJI ELIMINACJI IV RZĘDOWYCH WODOROTLENKÓW AMONIOWYCH GŁÓWNYM PRODUKTEM JEST MNIEJ PODSTAWIONY ALKEN

STAN PRZEJŚCIOWY PODOBNY DO KARBOANIONU

POLITECHNIKA GDAŃSKA

AMINY HETEROCYKLICZNE

AMINY HETEROCYKLICZNE JAKO ZASADY

- zasadowość niearomatycznych amin heterocyklicznych jest porównywalna z zasadowością amin acyklicznych

piperydyna
pK_b = 2.80

pirrolidyna
pK_b = 2.89

dietyloamina
pK_b = 3.02

- aromatyczne aminy heterocykliczne są znacznie słabszymi zasadami niż niearomatyczne aminy cykliczne

pIrydyna
pK_b = 8.77

pirymidyna
pK_b = 11.30

pirol pK_b = 13.60

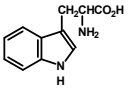
chinolina pK_b = 9.50

PIĘCIOCZŁONOWY PIERŚCIEŃ Z JEDNYM ATOMEM AZOTU

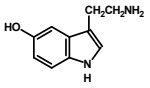
pirrolidyna
t_w = 89°C

pirol
t_w = 131°C

indol
t_w = 235°C
t_t = 52°C



tryptofan

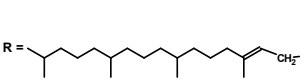


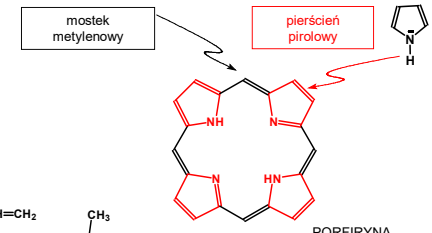
serotonina
(neurotransmiter)

POLITECHNIKA GDAŃSKA

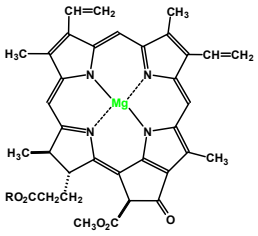
AMINY HETEROCYKLICZNE

PIĘCIOCZŁONOWY PIERŚCIEŃ Z JEDNYM ATOMEM AZOTU

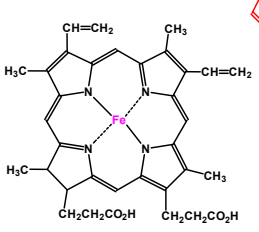




PORFIRYNA
(czerwone kryształy)



chlorofil α –
kompleks o barwie
zielonej



hemoglobina –
kompleks o
barwie
brązowej

POLITECHNIKA GDAŃSKA

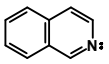
AMINY HETEROCYKLICZNE

SZEŚCIOCZŁONOWY PIERŚCIEŃ Z JEDNYM ATOMEM AZOTU

piperydyna
t_w = 106°C

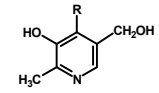
pirydyna t_w = 115°C

chinolina
t_w = 237°C

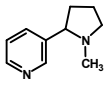


Izochinolina
t_w = 243°C
t_t = 26.5°C

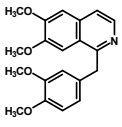
R:



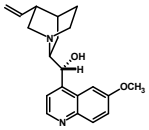
–CH_2OH pirydoksyna
– CHO pirydoksal
–CH_2NH_2 pirydoksyamina



nikotyna



papaweryna
(lek przeciw skurczowy)

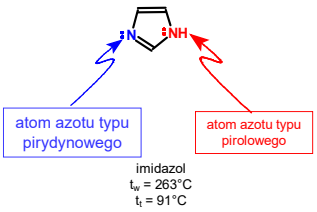


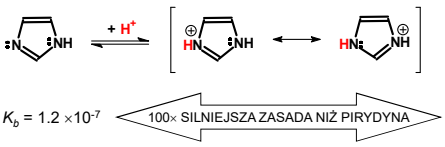
chinina
(lek przeciw malaryczny)

PIERŚCIENIE Z DWOMA ATOMAMI AZOTU

pirymidyna
t_w = 124°C t_t = 22°C

puryna
t_t = 217°C





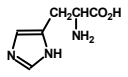
pirydyna
K_b = 2.3 ×10-9

POLITECHNIKA GDAŃSKA

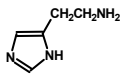
AMINY HETEROCYKLICZNE

PIERŚCIENIE Z DWOMA ATOMAMI AZOTU

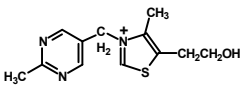
WYSTĘPOWANIE W PRZYRODZIE



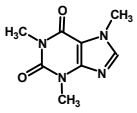
histydyna



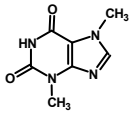
histamina



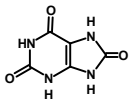
tiamina (witamina B_1)



kofeina

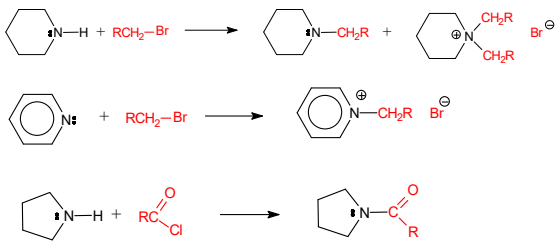


teobromina



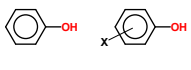
kwas uracylowy

AMINY HETEROCYKLICZNE – ALKILOWANIE/ACYLOWANE

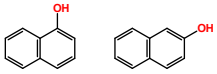


FENOLE

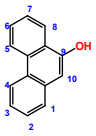
NOMENKLATURA



FENOL FENOLE

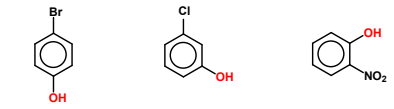


α–NAFTOL β–NAFTOL



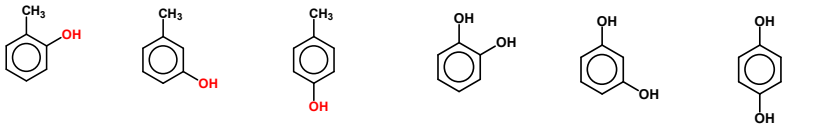
9-FENANTROL

NOMENKLATURA SYSTEMATYCZNA



4-BROMOFENOL (*para*) 3-CHLOROFENOL (*meta*) 2-NITROFENOL (*orto*)

NOMENKLATURA ZWYCZAJOWA



2-METYLOFENOL (*o*-KREZOL) 3-METYLOFENOL (*m*-KREZOL) 4-METYLOFENOL (*p*-KREZOL) 1,2-BENZENODIOL (KATECHOL) 1,3-BENZENODIOL (REZORCYNA) 1,4-BENZENODIOL (HYDROCHINON)

FENOLE

WYSTĘPOWANIE

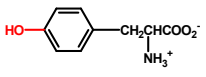
Urusiole – substancje parząca izolowane z toksyn bluszczu

gdzie

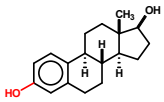
$R = (CH_2)_{14}CH_3$

$(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_5CH_3$

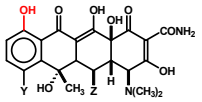
$(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_2CH_3$



aminokwas tyrozyna



żeński hormon płciowy – estradiol



antybiotyki z rodziny tetracyklin

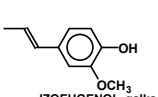
gdzie

Y = Cl, Z = H aureomycyna

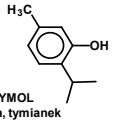
Y = H, Z = OH terramycyna

OTRZYMYWANIE

1. IZOLOWANIE FENOLI ZE ŹRÓDEŁ NATURALNYCH

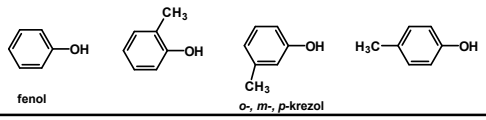


IZOEUGENOL gałka muszkatołowa



TYMOL mięta, tymianek

2. IZOLOWANIE FENOLI ZE SMOŁY POGAZOWEJ – podczas suchej destylacji węgla



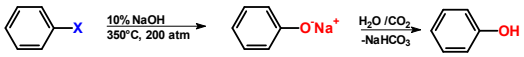
fenol *o*-, *m*-, *p*-krezol

POLITECHNIKA GDAŃSKA

FENOLE

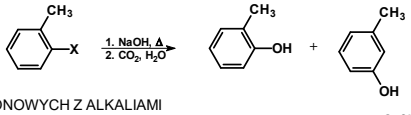
OTRZYMYWANIE

3. HYDROLIZA HALOGENKÓW AROMATYCZNYCH DO FENOLI



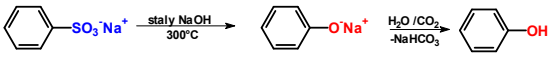
X: Br lub Cl

dla podstawionych halogenków arylowych – reakcja niejednoznaczna

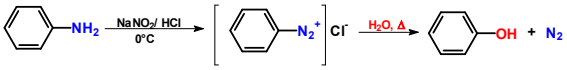


o- oraz *m*-krezol

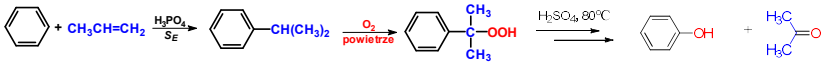
4. STAPIANIE SOLI ARENOSULFONOWYCH Z ALKALIAMI



5. OTRZYMYWANIE FENOLI POPRZEZ SOLE DIAZONIOWE



6. OTRZYMYWANIE FENOLU METODĄ KUMENOWĄ



KUMEN

FENOL ACETON

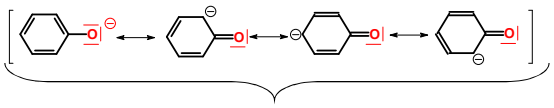
POLITECHNIKA GDAŃSKA

FENOLE

WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

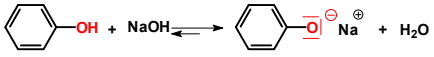
1. WŁAŚCIWOŚCI KWASOWO – ZASADOWE FENOLI

FENOLE – silniejsze kwasy od alkoholi i wody



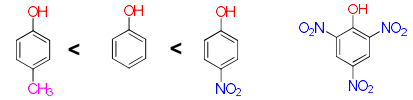
JON FENOLANOWY

JON ALKOHOLANOWY



ALE

	pKa
FENOL	9.89
WODA	15.74
CH_3CH_2OH	15.9
$(CH_3)_3COH$	18.0



pKa 10.17 9.89 *pKa* 7.15 *pKa* 0.25

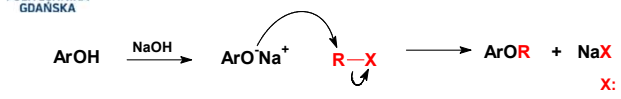
GRUPY ELEKTRONOAKCEPTOROWE (EWG), np. NO_2, CO_2H, CN — ZWIĘKSZAJĄ KWASOWOŚĆ FENOLI

GRUPY ELEKTRONODONOROWE (EDG), np. CH_3, NH_2, OCH_3 — ZMNIEJSZAJĄ KWASOWOŚĆ FENOLI

FENOLE

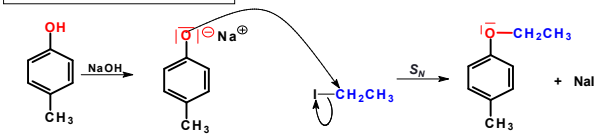
WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

2. REAKCJE ALKILOWANIA FENOLI

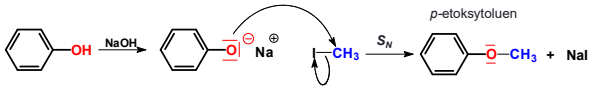


X: Cl, Br, I, OSO_2R'

PRZYKŁADY – SYNTEZA WILLIAMSONA

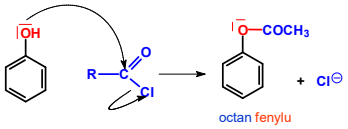


p-etoksytoluen



ANIZOL (metoksybenzen)

3. REAKCJE ACYLOWANIA FENOLI



octan fenylu

UWAGA

FENOLE

WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

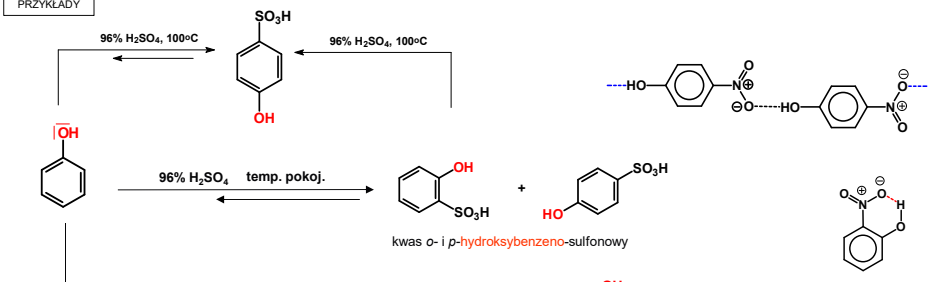
4. REAKCJE S_{Earom} FENOLI

PODSTAWNIK I RODZAJU HO –

- **kieruje następny podstawnik w pozycje *o*- i *p*-**
- **aktywuje na reakcje S_{Earom}**

REAKTYWNOŚĆ W REAKCJI S_{Earom}

PRZYKŁADY



kwas *o*- i *p*-hydroksybenzeno-sulfonowy

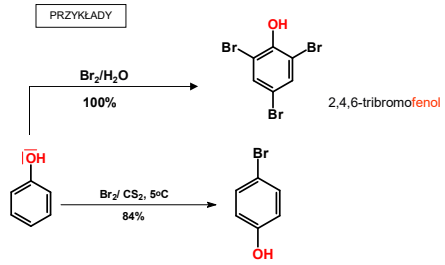
POLITECHNIKA GDAŃSKA

4. REAKCJE S_{Earom} FENOLI

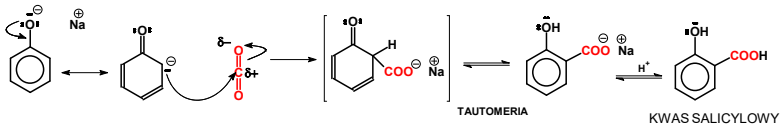
FENOLE

WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

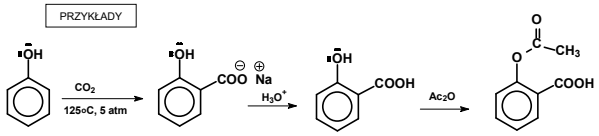
PRZYKŁADY



REAKCJA KOLBE'GO-SCHMITTA



PRZYKŁADY



KWAS *O*-ACETYLOSALICYLOWY (ASPIRYNA)

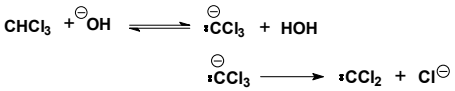
POLITECHNIKA GDAŃSKA

4. REAKCJE S_{Earom} FENOLI

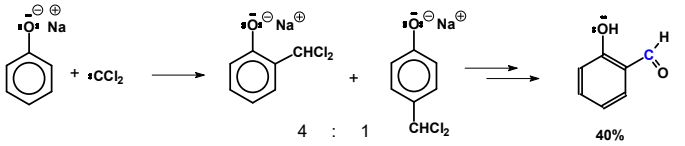
FENOLE

WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

REAKCJA REIMERA-TIEMANNA

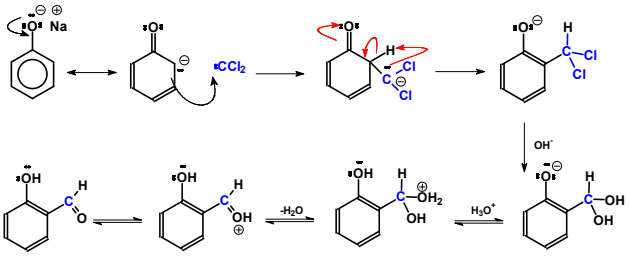


KARBEN



ALDEHYD SALICYLOWY

MECHANIZM

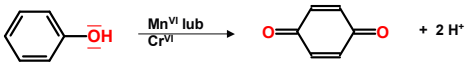


POLITECHNIKA GDAŃSKA

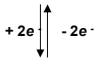
FENOLE

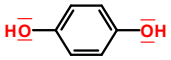
5. REAKCJE UTLENIANIA FENOLI – CHINONY

WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE



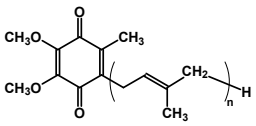
BENZOCHINON



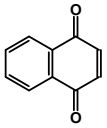


BENZOHYDROCHINON

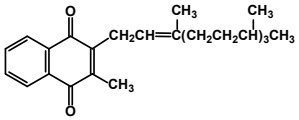
CHINONY



UBICHINON
(n= 6–10)
koenzym Q



1,4-NAFTOCHINON



WITAMINA K_1

POLITECHNIKA GDAŃSKA

HALOGENKI AROMATYCZNE

sp^2

= C — X

F–; Cl–; Br–; I–

WZMOCNIENIE WIĄZANIA C – X WYNIKA Z :

- mniejszej różnicy elektroujemności pomiędzy atomami Csp^2 i X
- sprzężenia wolnej pary elektronów atomu halogenu z pierścieniem

⇩

NIERUCHLIWY HALOGEN

⇩

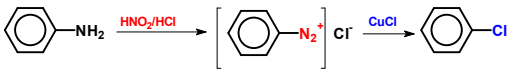
mała reaktywność aromatycznych halogenków w reakcjach S_N oraz E

WŁASNOŚCI FIZYCZNE

- bezbarwne, słabo polarne ciecze
- nierozpuszczalne w wodzie; zazwyczaj o większej gęstości od wody

OTRZYMYWANIE

- S_{Earom}
- reakcja Sandmeyer'a



POLITECHNIKA GDAŃSKA

sp^2

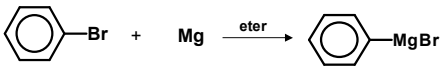
= C — X

HALOGENKI AROMATYCZNE

F–; Cl–; Br–; I–

WŁASNOŚCI CHEMICZNE

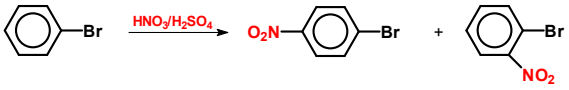
❖ reakcja z metalami



❖ S_{Earom}

-I mniejsza reaktywność pierścienia

+M kieruje podstawniki w pozycje *o-* i *p-*



POLITECHNIKA GDAŃSKA

sp^2

= C — X

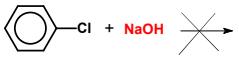
HALOGENKI AROMATYCZNE

F–; Cl–; Br–; I–

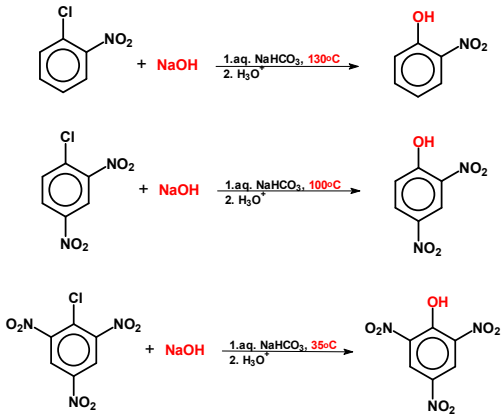
WŁASNOŚCI CHEMICZNE

❖ S_{Narom}

S_{Narom} = A + E



PRZYKŁADY



POLITECHNIKA GDAŃSKA

WŁASNOŚCI CHEMICZNE

sp^2 = C — X

HALOGENKI AROMATYCZNE

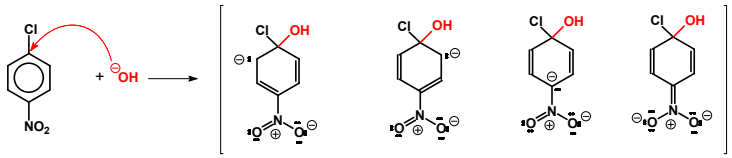
F–; Cl–; Br–; I–

❖ S_{Narom}

S_{Narom} = A + E

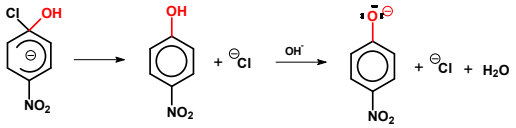
MECHANIZM

ETAP 1 ADDYCJA ODCZYNNIKA NUKLOFILOWEGO



KARBOANION tzw. KOMPLEKS MEISENHEIMERA

ETAP 2 ELIMINACJA HCl



POLITECHNIKA GDAŃSKA

WŁASNOŚCI CHEMICZNE

sp^2 = C — X

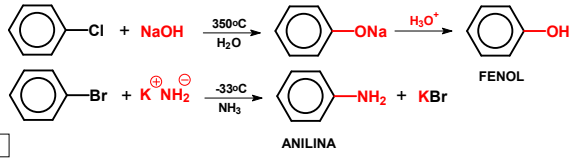
HALOGENKI AROMATYCZNE

F–; Cl–; Br–; I–

❖ S_{Narom}

S_{Narom} = E + A

PRZYKŁADY

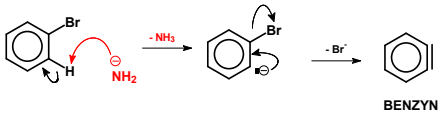


FENOL

ANILINA

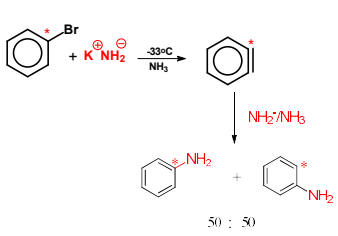
MECHANIZM

ETAP 1 ELIMINACJA HBr – TWORZENIE SIĘ BENZYNU

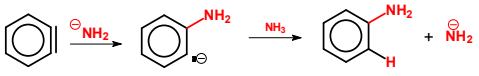


BENZYN

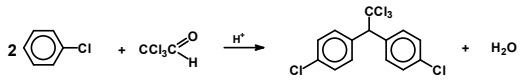
UWAGA



ETAP 2 ADDYCJA CZĄSTECZKI AMONIAKU

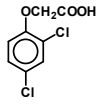


HERBICYDY I INSEKTYCYDY

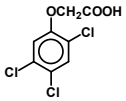


4,4'-dichlorodifenylotrichloroetan DDT

HERBICYDY

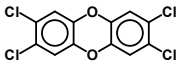


KWAS 2,4-DICHLOROFENOKSYOCTOWY

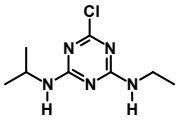


KWAS 2,4,5-TRICHLOROFENOKSYOCTOWY

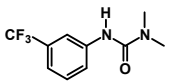
PRODUKT UBOCZNY



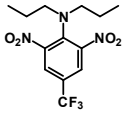
2,3,6,7-TETRACHLORODIBENZODIOKSYNA



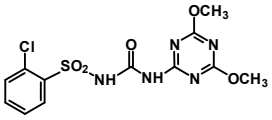
atrazyna
kukurydza, trzcina cukrowa, ananasy



fluorometuron
bawełna, trzcina cukrowa



trifluralin
pomidory, buraki cukrowe, fasola, bawełna



Chlorosulfuron
zboża

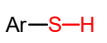
bardzo niskie stężenia

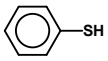
TIOLE, TIOETERY, TIOFENOLE

TIOLE

METANOTIOL

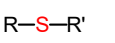
TIOFENOLE

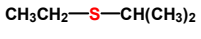




BENZENOTIOL

SULFIDY

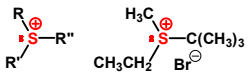




SULFID IZOPROPYLOMETYLOWY

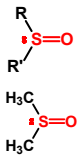
DISULFIDY

SOLE SULFONIOWE



BROMEK *tert*-BUTYLOETYLO-METYLOSULFONIOWY

SULFOTLENKI



DIMETYLOSULFOTLENEK

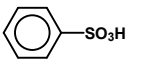
SULFONY

TIOKETONY

KWAS

SULFINOWY

SULFONOWY



KWAS BENZENOSULFONOWY

POLITECHNIKA GDAŃSKA

TIOLE, TIOETERY, TIOFENOLE

1. ATOM SIARKI JEST WIĘKSZY I BARDZIEJ POLARYZOWALNY W PORÓWNANIU Z ATOMEM TLENU

⇓

ZWIĄZKI SIARKI SĄ SILNIEJSZYMI NUKLEOFILAMI NIŻ ICH ANALOGI TLENOWE

$CH_3CH_2S^{\ominus}$ **>** $CH_3CH_2O^{\ominus}$

ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE W KONSTYTUCJI UGRUPOWANIE - SH SĄ SILNIEJSZYMI KWASAMI NIŻ ICH ANALOGI TLENOWE; ALKOHOLANY SĄ SILNIEJSZYMI ZASADAMI

$CH_3CH_2S{-}H$ **>** $CH_3CH_2O{-}H$ **ALE** $CH_3CH_2S^{\ominus}$ **<** $CH_3CH_2O^{\ominus}$

$K_a = 10^{-11}$ $K_a = 10^{-17}$ ZASADOWOŚĆ

2. ENERGIA DYSOCJACJI WIĄZANIA S–H 80 kcal mol^{-1} ⟹ **S–H ŁATWO ULEGA REAKCJOM UTLENIANIA**

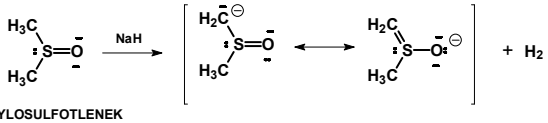
O–H 100 kcal mol^{-1}

$2\ CH_3CH_2S{-}H + H_2O_2 \longrightarrow CH_3CH_2S{-}SCH_2CH_3 + 2\ H_2O$

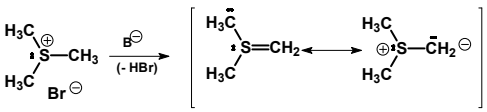
POLITECHNIKA GDAŃSKA

TIOLE, TIOETERY, TIOFENOLE

3. ATOM SIARKI POLARYZOWALNY ⟹ **STABILIZACJA ŁADUNKU UJEMNEGO NA SĄSIEDNIM ATOMIE**



DIMETYLOSULFOTLENEK



BROMEK TRIMETYLOSULFONIOWY

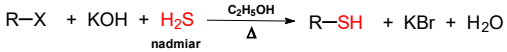
YLID

POLITECHNIKA GDAŃSKA

TIOLE, TIOETERY, TIOFENOLE

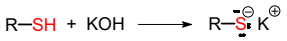
OTRZYMYWANIE TIOLI

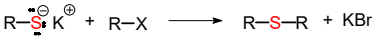
❖ **REAKCJE SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ Z H_2S**



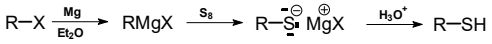
X: Cl, Br, I
R: ALKIL

REAKCJE UBOCZNE

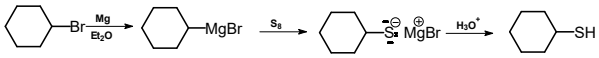




❖ **REAKCJE Z UDZIAŁEM ZWIĄZKÓW MAGNEZOORGANICZNYCH**



PRZYKŁAD



BROMEK CYKLOHEKSYLU — CYKLOHEKSANOTIOL

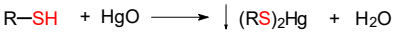
❖ **REAKCJE Z UDZIAŁEM SOLI DIAZONIOWYCH**

POLITECHNIKA GDAŃSKA

TIOLE, TIOETERY, TIOFENOLE

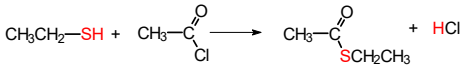
REAKCJE TIOLI

❖ **Z METALAMI CIĘŻKIMI**



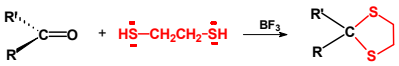
MERKAPTYD

❖ **Z CHLORKAMI ACYLOWYMI**

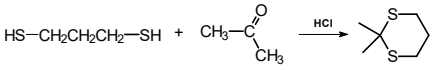


TIOOCTAN ETYLU

❖ **Z KETONAMI**



PRZYKŁAD



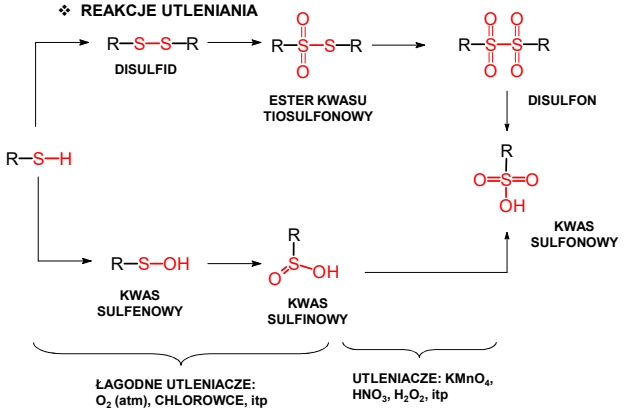
DITIAN

POLITECHNIKA GDAŃSKA

TIOLE, TIOETERY, TIOFENOLE

REAKCJE TIOLI

❖ **REAKCJE UTLENIANIA**

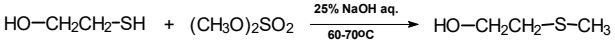


POLITECHNIKA GDAŃSKA

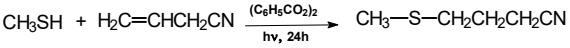
TIOLE, TIOETERY, TIOFENOLE

OTRZYMYWANIE SULFIDÓW

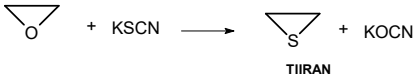
❖ **REAKCJA TIOLANÓW Z HALOGENKAMI LUB SIARCZANAMI ALKILOWYMI**

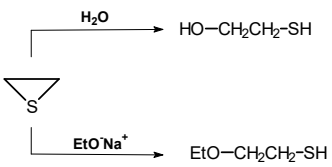


❖ **REAKCJA PRZYŁĄCZANIA TIOLI WOBEC NADTLENKÓW**



❖ **REAKCJA OKSIRANU Z RODANKIEM**





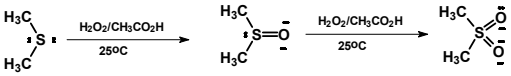
POLITECHNIKA GDAŃSKA

TIOLE, TIOETERY, TIOFENOLE

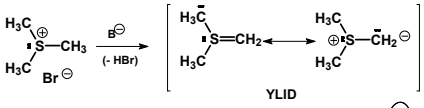
REAKCJE SULFIDÓW

❖ **Z HALOGENKAMI ALKILOWYMI**

❖ **UTLENIANIA**

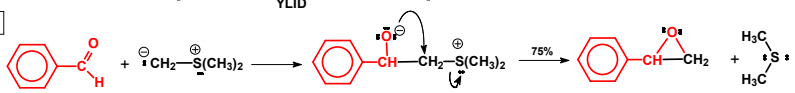


❖ **TWORZENIA YLIDÓW**

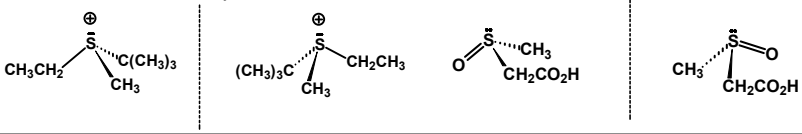


YLID

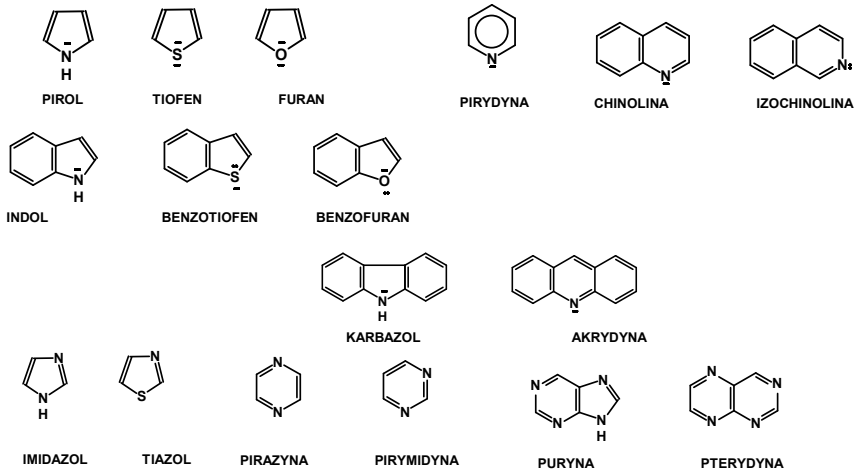
PRZYKŁAD



CHIRALNOŚĆ ZWIĄZKÓW SIARKOORGANICZNYCH



HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE



POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

NOMENKLATURA

1. ROZMIAR PIERŚCIENIA OKREŚLA RDZEŃ SŁOWA

2. RODZAJ HETEROATOMU OKREŚLA PRZEDROSTEK:

TLEN	OKSA-	DIOKSA-
SIARKA	TIA-	DITIA-
AZOT	AZA	DIAZA-

KOLEJNOŚĆ, np.

ATOM TLENU I AZOTU – OKSAZA-
ATOM TLENU I SIARKI – OKSATIA-
ATOM SIARKI I AZOTU – TIAZA-

3. STOPIEŃ NIENASYCENIA OKREŚLA PRZYROSTEK

WIELKOŚĆ PIERŚCIENIA	RDZEŃ	RDZEŃ + PRZYROSTEK			
		OBECNOŚĆ ATOMU AZOTU W PIERŚCIENIU		PIERŚCIEŃ BEZ ATOMU AZOTU	
		NIENASYC.	NASYC.	NIENASYC.	NASYC.
3	-IR-	-IRYNA	-IRYDYNA	-IREN	-IRAN
4	-ET-	-ET	-ETYDYNA	-ET	-ETAN
5	-OL-	-OL	-OLIDYNA	-OL	-OLAN
6	-IN-/-YN-	-INA/-YNA	*	-IN	-AN
7	-EP-	-EPINA	*	-EPIN	-EPAN
8	-OC-	-OCYNA	*	-OCYN	-OKAN
9	-ON-	-ONINA	*	-ONIN	-ONAN
10	-EC-	-ECYNA	*	-ECYN	-EKAN

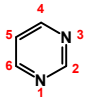
* DO RDZENIA I PRZYROSTKA DODAJE SIĘ PRZEDROSTEK „PERHYDRO-"

POLITECHNIKA GDAŃSKA

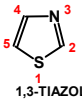
HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

NOMENKLATURA

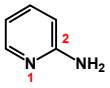
4. NUMEROWANIE CZŁONÓW PIERŚCIENIA ZACZYNA SIĘ OD HETEROATOMU I KONTYNUUJE TAK, ABY POŁOŻENIE INNYCH HETEROATOMÓW I PODSTAWNIKÓW OZNACZAĆ JAK NAJMNIEJSZYMI CYFRAMI; OBOWIĄZUJE KOLEJNOŚĆ HETEROATOMÓW: TLEN > SIARKA > AZOT



1,3-DIAZYNA
PIRYMIDYNA



1,3-TIAZOL



2-AMINOAZYNA 2-AMINOPIRYDYNA

1,3-OKSAZOL

5. ZWIĄZKI HETEROPIERŚCIENIOWE CZĘŚCIOWO ZREDUKOWANE TRAKTUJE SIĘ CZĘSTO JAKO DI- LUB TETRAHYDRO POCHODNE ZWIĄZKU MACIERZYSTEGO

2,5-DIHYDROFURAN
(2,5-DIHYDROKSOL)

2,3-DIHYDROPIROL
(2,3-DIHYDRAZOL)

2H-PIRAN
(2H-OKSYNA, α-PIRAN)

3H-PIRAZOL
(3H—1,2-DIAZOL)

PRZYKŁADY

AZYRYDYNA
ETYLENOIMINA

OKSIRAN
TLENEK ETYLENU

AZETYDYNA

OKSETAN

TIETAN

PIROL
(AZOL)

PIROLIDYNA
(AZOLIDYNA)

AZEPINA

FURAN
(OKSOL)

TETRAHYDROFURAN
(OKSOLAN)

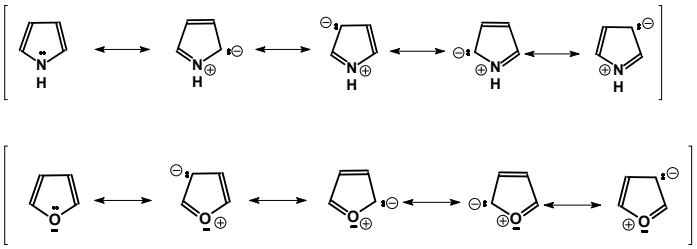
PIRYDYNA
(AZYNA)

PIPERYDYNA
(PERHYDROAZYNA)

POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

TIOFEN, PIROL, FURAN



CZĄSTECZKA MA CHARAKTER AROMATYCZNY, GDY SPEŁNIA WARUNKI:

1. **jest płaska, cykliczna; o wiązaniach skoniugowanych; z orbitalem *p* na każdym atomie tego układu**
2. **REGUŁA HÜCKLA**

   układ zawiera $4n + 2$ elektronów π
   gdzie n = 0, 1, 2 …

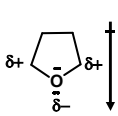
- **cykliczna, płaska pięciokątna cząsteczka**
- **kąty walencyjne ∠CCH charakterystyczne dla atomu węgla o hybrydyzacji sp^2**
- **wiązań o długości pośredniej między pojedynczymi a podwójnymi**
- **stabilniejszy niż to wynikałoby z ciepła uwodornienia odpowiedniego dienu**
- **hybryda pięciu struktur rezonansowych**

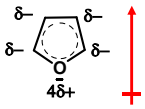
POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

TIOFEN, PIROL, FURAN

	μ [D]	ΔH_{dosw} [kcal/mol]	ΔH_{obl} [kcal/mol]	ENERGIA STABILIZACJI
BENZEN	0	789	827	37.9
FURAN	0.67	507	523	16
PIROL	1.80	578	594	16
TIOFEN	1.80	612	623	11
PIRYDYNA	2.26	675	696	21

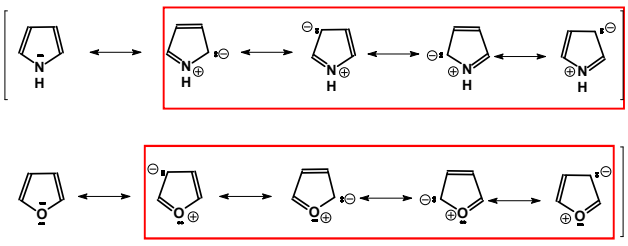




KIERUNEK MOMENTU DIPOLOWEGO WYWOŁANEGO RÓŻNĄ ZDOLNOŚCIĄ ATOMU TLENU I WĘGLA DO PRZYCIĄGANIA e^- WIĄZANIA σ C–O

KIERUNEK MOMENTU REZONANSOWEGO

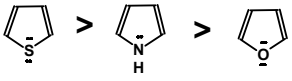
TETRAHYDROFURAN μ = 1.7D



S < N < O

ELEKROUJEMNOŚĆ

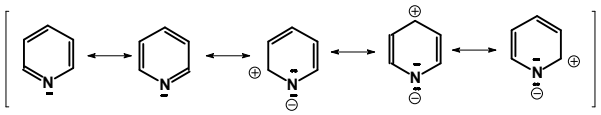
AROMATYCZNOŚĆ

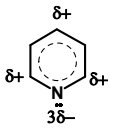


POLITECHNIKA GDAŃSKA

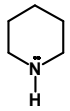
HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

PIRYDYNA





PIRYDYNA
μ = 2.26D



PIPERYDYNA
μ = 1.17D

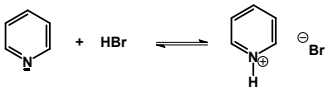
	μ [D]	ΔH_{dosw} [kcal/mol]	ΔH_{obl} [kcal/mol]	ENERGIA STABILIZACJI
BENZEN	0	789	827	37.9
PIRYDYNA	2.26	675	696	21

POLITECHNIKA GDAŃSKA

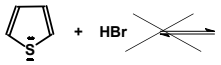
HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

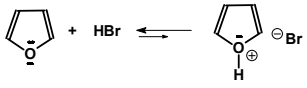
TIOFEN, PIROL, FURAN, PIRYDYNA

WŁAŚCIWOŚCI ZASADOWE

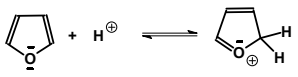


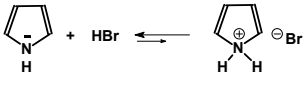
BROMEK PIRYDYNIOWY

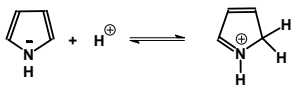




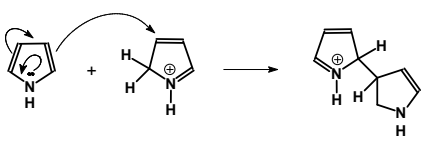
RACZEJ







REAKCJA POLIMERYZACJI

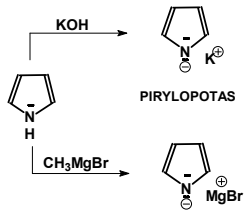


POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

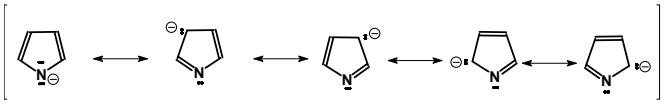
TIOFEN, PIROL, FURAN, PIRYDYNA

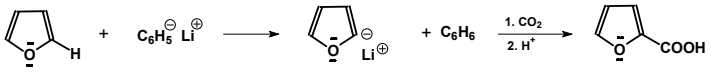
WŁAŚCIWOŚCI KWASOWE



BROMEK PIRYLOMAGNEZOWY

SILNIEJSZY KWAS NIŻ NH_3 ORAZ AMINY ALIFATYCZNE



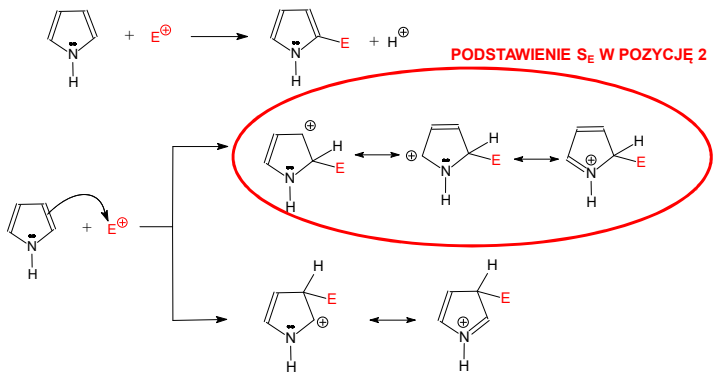


POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

TIOFEN, PIROL, FURAN

REAKCJE PODSTAWIENIA ELEKTROFILOWEGO



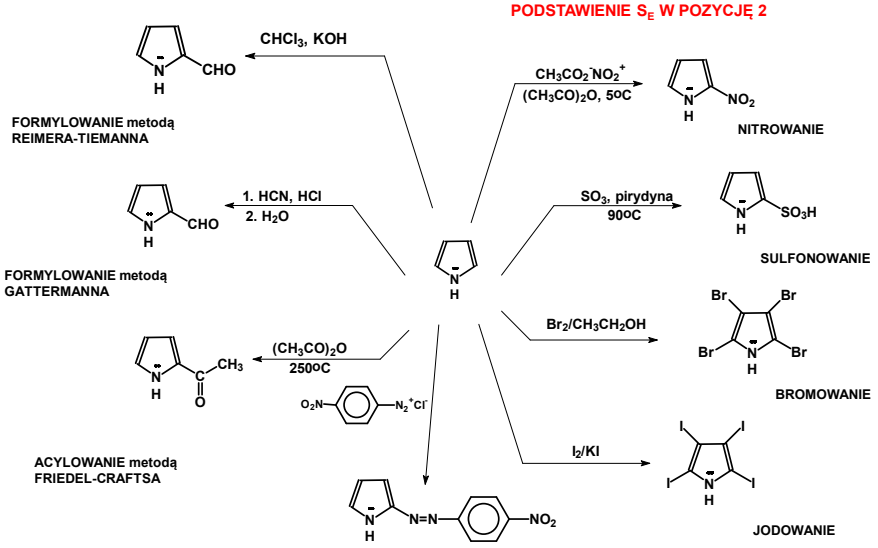
POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

REAKCJE PODSTAWIENIA ELEKTROFILOWEGO

PIROL

PODSTAWIENIE S_E W POZYCJĘ 2



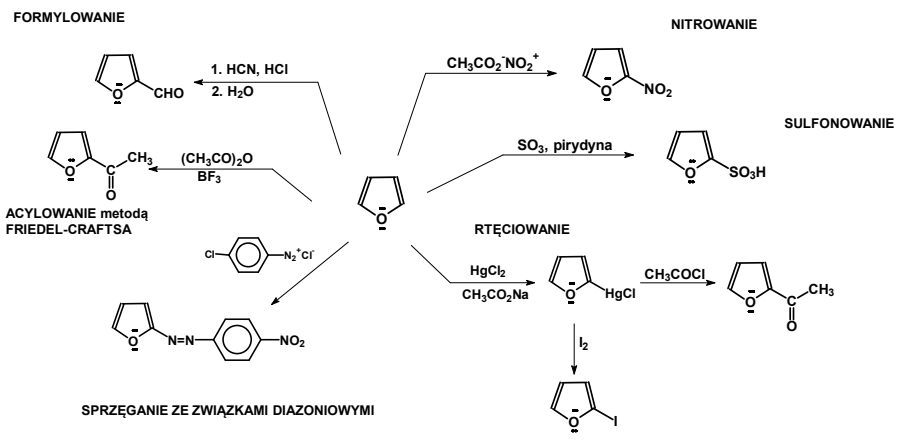
POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

REAKCJE PODSTAWIENIA ELEKTROFILOWEGO

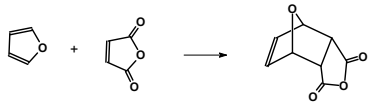
FURAN

PODSTAWIENIE S_E W POZYCJĘ 2



REAKCJE PRZYŁĄCZANIA

REAKCJA DIELSA-ALDERA

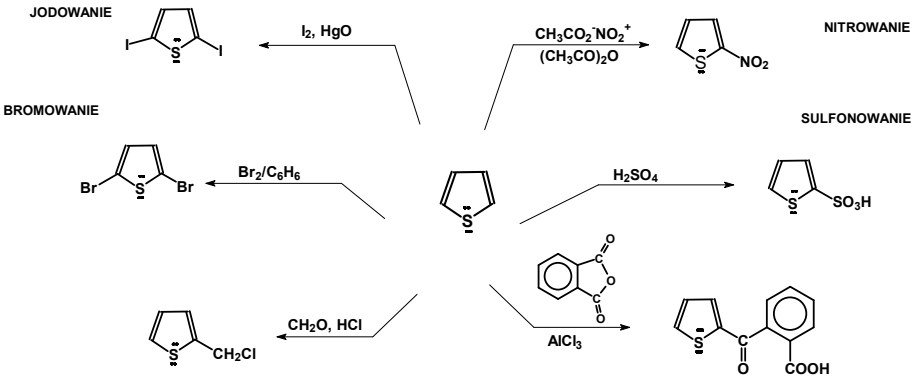


POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

REAKCJE PODSTAWIENIA ELEKTROFILOWEGO — TIOFEN

PODSTAWIENIE S_E W POZYCJĘ 2



CHLOROMETYLOWANIE

ACYLOWANIE metodą FRIEDEL-CRAFTSA

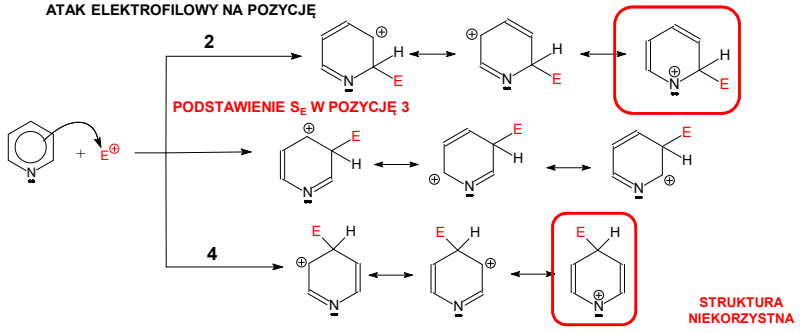
POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

REAKCJE PODSTAWIENIA ELEKTROFILOWEGO — PIRYDYNA

PODSTAWIENIE S_E W POZYCJĘ 3

ATAK ELEKTROFILOWY NA POZYCJĘ



STRUKTURA NIEKORZYSTNA

UWAGA

PODSTAWIENIE S_E W PIRYDYNIE ZACHODZI BARDZO TRUDNO

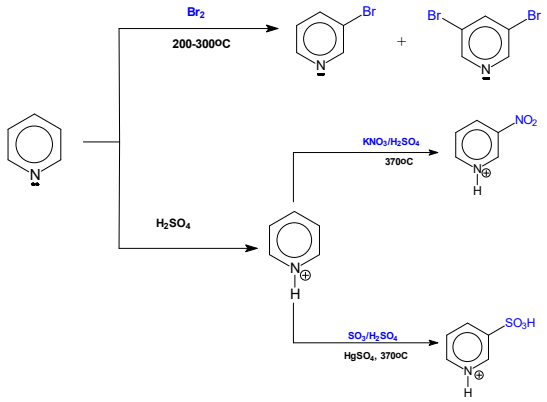
POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

PIRYDYNA

REAKCJE PODSTAWIENIA ELEKTROFILOWEGO

PODSTAWIENIE S_E W POZYCJĘ 3



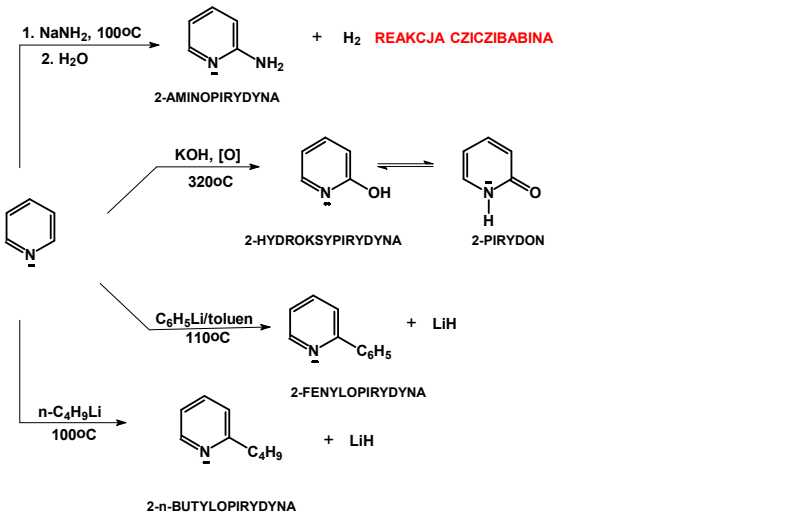
POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

PIRYDYNA

REAKCJE PODSTAWIENIA NUKLEOFILOWEGO

PODSTAWIENIE S_N W POZYCJĘ 2



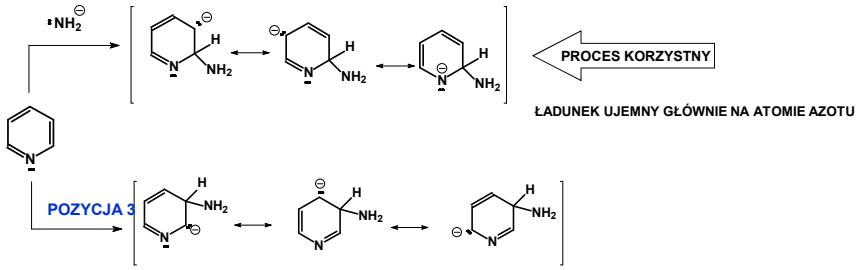
POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

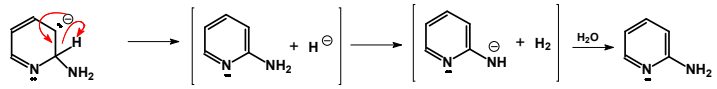
PIRYDYNA

REAKCJE PODSTAWIENIA NUKLEOFILOWEGO

PODSTAWIENIE S_N W POZYCJĘ 2 i 4



ŁADUNEK UJEMNY GŁÓWNIE NA ATOMIE AZOTU



Reakcje substytucji nukleofilowej w pirydynie przypominają reakcje pierścienia benzenowego z podstawnikami silnie elektronoakceptorwymi

POLITECHNIKA GDAŃSKA

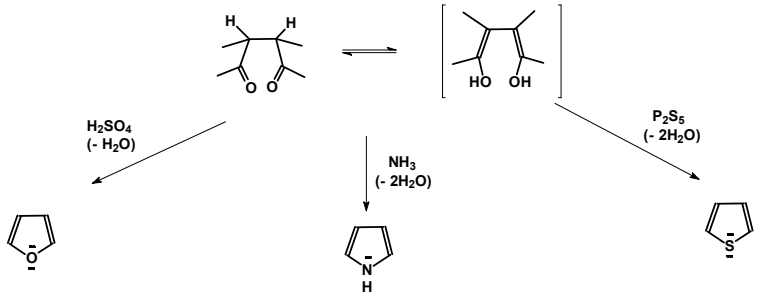
HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

REAKCJE OTRZYMYWANIA

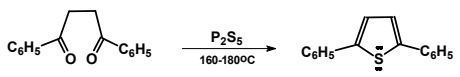
SYNTEZA METODĄ PAALA-KNORRA

stosuje się do otrzymywania pięcioczłonowych układów heterocyklicznych

ZWIĄZEK 1,4-DIKARBONYLOWY - DIKETON, KWAS DIKARBOKSYLOWY LUB KETOKWAS



PRZYKŁAD



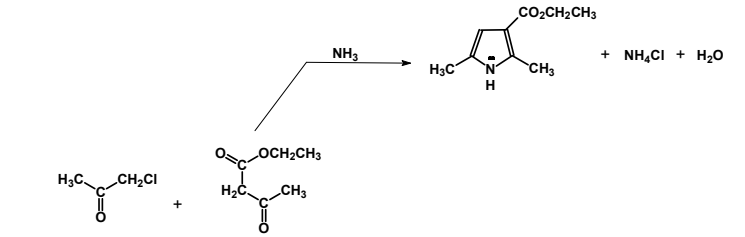
2,5-DIFENYLOTIOFEN

POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

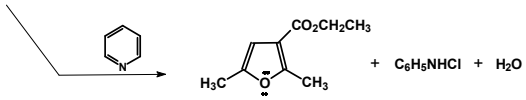
REAKCJE OTRZYMYWANIA

SYNTEZA PIROLU METODĄ HANTSCHA



CHLOROACETON ACETYLOOCTAN ETYLU

SYNTEZA FURANU METODĄ FEISTA-BENARY'EGO



POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

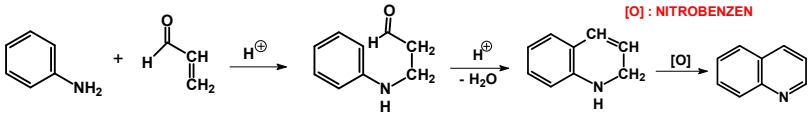
REAKCJE OTRZYMYWANIA

SYNTEZA SKRAUPA

stosuje się do otrzymywania sześcioczłonowych układów heterocyklicznych z atomem azotu

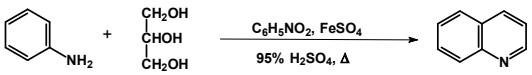
Reakcja kondensacji α,β-nienasyconego aldehydu/ketonu z 1-rzędową aminą aromatyczną z wolną pozycją *orto* w obecności o0dczynnika utleniajacego

[O] : NITROBENZEN



CHINOLINA

KLASYCZNA SYNTEZA CHINOLINY METODĄ SKRAUPA

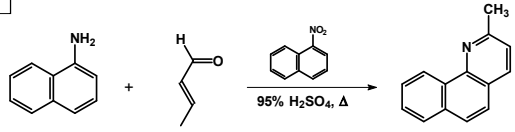


84-91%

H^+ : H_2SO_4 lub H_3PO_4

[O] :ZWIĄZEK NITROWY ODPOWIADAJĄCY AMINIE

PRZYKŁAD

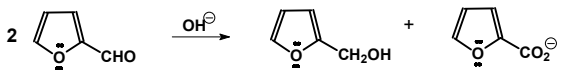


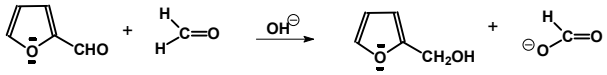
POLITECHNIKA GDAŃSKA

HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

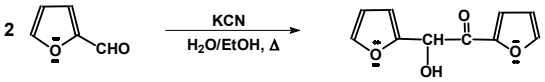
POCHODNE FURANU

REAKCJA CANNIZZARRO





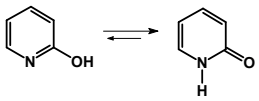
KONDENSACJA BENZOINOWA



POLITECHNIKA GDAŃSKA

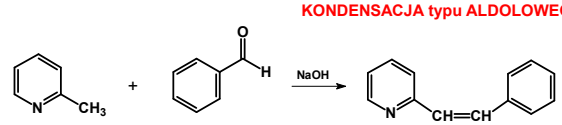
HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

POCHODNE PIRYDYNY



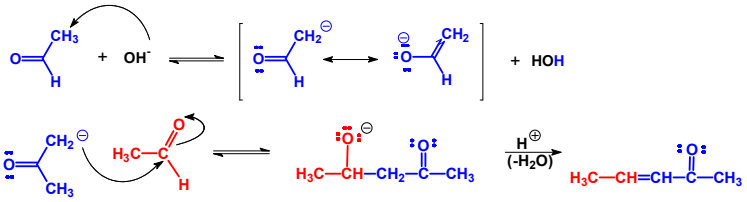
2-HYDROKSYPIRYDYNA 2-PIRYDON

KONDENSACJA typu ALDOLOWEGO



α-PIKOLINA

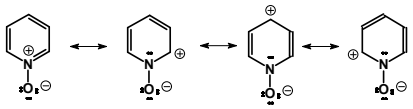
PRZYPOMNIENIE



HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

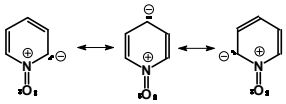
POCHODNE PIRYDYNY

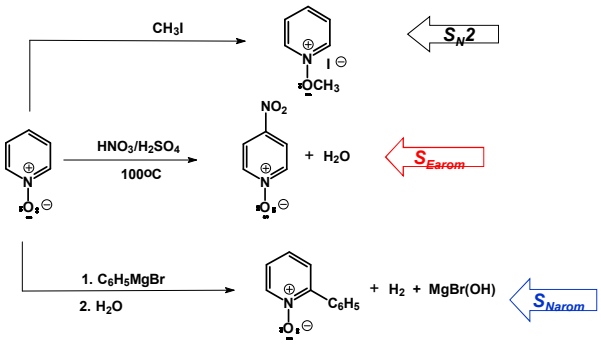
N-TLENEK PIRYDYNY



μ = 4.24D

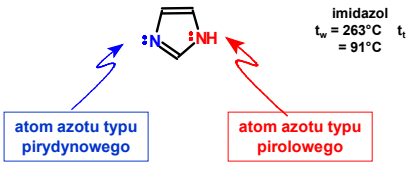
dwa przeciwne skierowane efekty polaryzacji

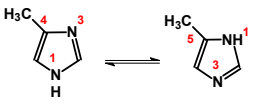




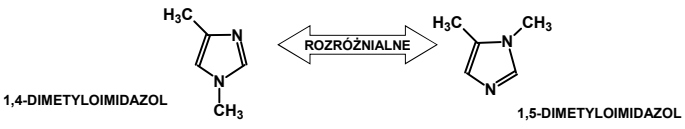
HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

IMIDAZOL





4(5)-METYLOIMIDAZOL



1,4-DIMETYLOIMIDAZOL

1,5-DIMETYLOIMIDAZOL

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

$[C_{12}H_{20}O_{10}]_n \xrightarrow{nH_2O} n\,C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{nH_2O} 2n\,C_6H_{12}O_6$

skrobia — maltoza — glukoza

polisacharyd — disacharyd — monosacharyd

- polisacharyd: ❖ hydrolizuje do *n* cząsteczek monosacharydów
- disacharyd: ❖ hydrolizuje do dwóch cząsteczek monosacharydów
- monosacharyd: ❖ nie ulega hydrolizie

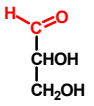
MONOSCHARYDY (CUKRY PROSTE) dzielą się na:

❖ ALDOZY

❖ KETOZY

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

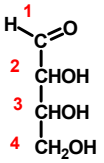


ALDOZA

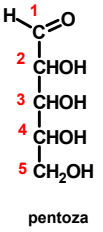
aldehyd glicerynowy

KETOZA

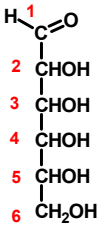
dihydroksyaceton



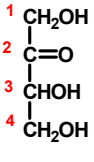
tetroza



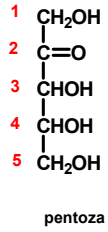
pentoza



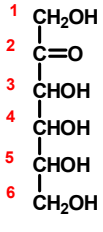
heksoza



tetroza



pentoza



heksoza

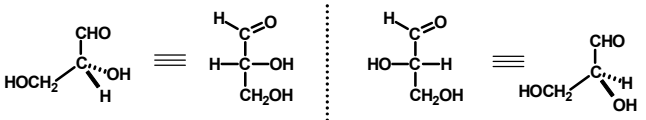
ALDOZY — KETOZY

WĘGLOWODANY

WĘGLOWODANY dzieli się na:

- REDUKUJĄCE – redukują odczynnik Fehlinga, Tollensa i Benedicta
- NIEREDUKUJĄCE – np. sacharoza

Chiralność monosacharydów

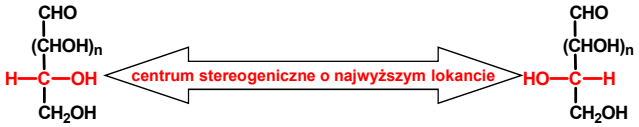


aldehyd (*R*)-(+)-glicerynowy
[α] +8.7(*c*2, H_2O)

D

aldehyd (*S*)-(-)-glicerynowy
[α] -8.7(*c*2, H_2O)

L



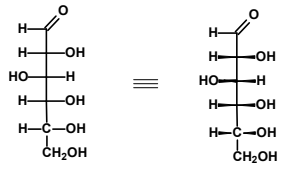
D-ALDOZY

L-ALDOZY

WĘGLOWODANY

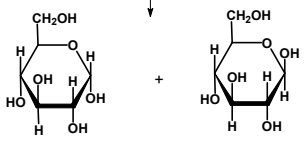
(2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-PENTAHYDROKSYHEKSANAL

PROJEKCJA FISCHER'A

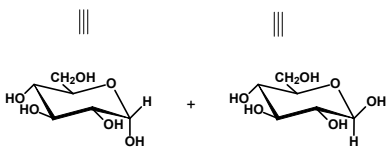


D-(+)-GLUKOZA

WZORY HAWORTH'A



WZORY KONFORMACYJNE



α–D-(+)-GLUKOPIRANZA

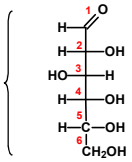
β–D-(+)-GLUKOPIRANZA

POLITECHNIKA GDAŃSKA

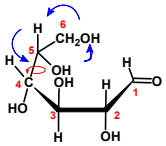
WĘGLOWODANY

D-(+)-GLUKOZA

PROJEKCJA FISCHER'A



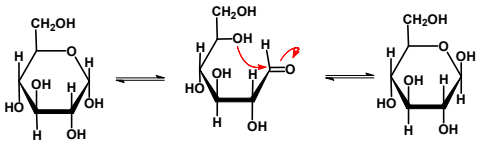
1. Wzór płaski ustawia się zgodnie z projekcją Fischera – u góry atom węgla grupy karbonylowej



2. Wzór w płaskiej projekcji Fischera obracamy o kąt -90° - zachowując konfigurację na atomie węgla C5

3. Obracamy cząsteczkę względem wiązania C4-C5 o 120° - zachowując konfigurację na atomie węgla C5 (zgodnie ze strzałkami

WZORY HAWORTH'A



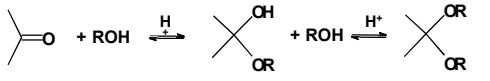
4. Grupa hydroksylowa na atomie węgla C5 atakuje atom węgla C1 zamykając sześcioczłonowy pierścień

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

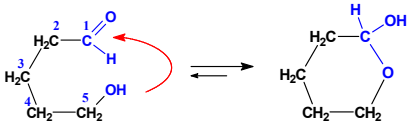
Cykliczne hemiacetalowe struktury monosacharydów

PRZYPOMNIENIE



HEMIACETAL

ACETAL



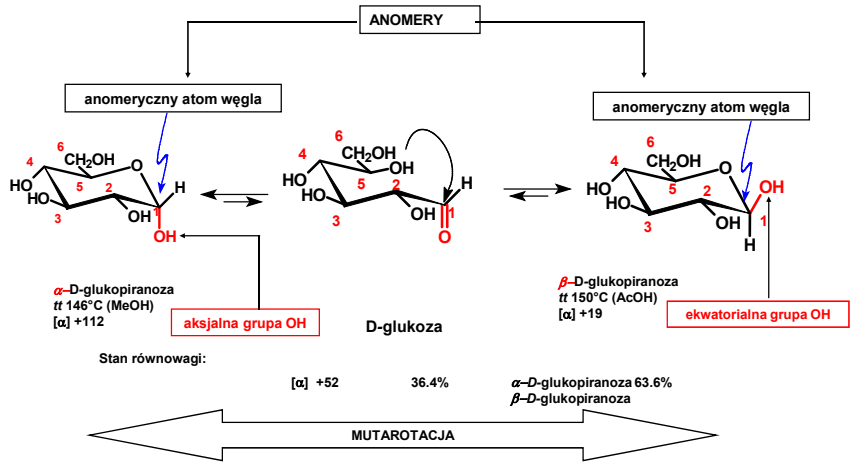
5-hydroksypentanal

2-hydroksytetrahydropiran

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

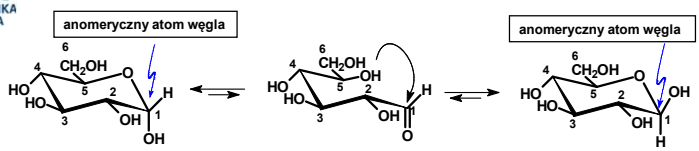
Cykliczne hemiacetalowe struktury monosacharydów



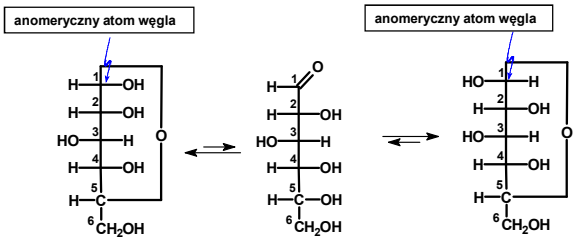
POLITECHNIKA GDAŃSKA

Konwencja konformacyjna

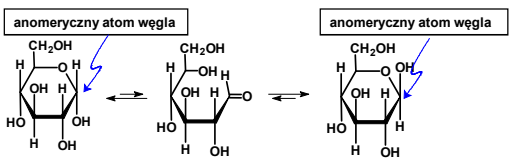
WĘGLOWODANY



Projekcja Fischera



Projekcja Hawortha



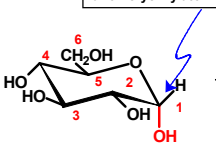
POLITECHNIKA GDAŃSKA

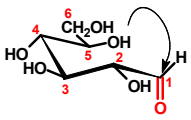
WĘGLOWODANY

piran

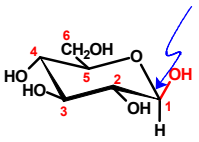
tetrahydropiran

anomeryczny atom węgla





anomeryczny atom węgla

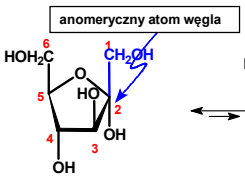


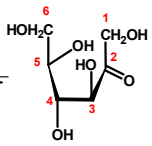
α–D-glukopiranoza D-glukoza β–D-glukopiranoza

furan

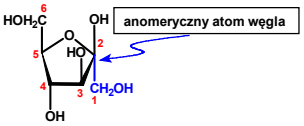
tetrahydrofuran

anomeryczny atom węgla





anomeryczny atom węgla



α–D-fruktofuranoza D-fruktoza β–D-fruktofuranoza

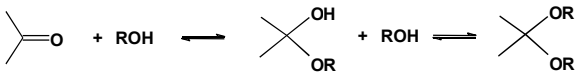
POLITECHNIKA GDAŃSKA

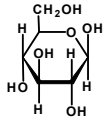
WĘGLOWODANY

REAKCJE MONOSACHARYDÓW

TWORZENIE GLIKOZYDÓW

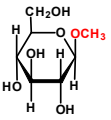
PRZYPOMNIENIE





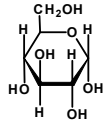
β–D-glukopiranoza

HEMIACETALE

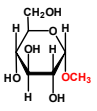


β–D-glukopiranozyd metylowy

CH_3OH, H^+



α–D-glukopiranoza



α–D-glukopiranozyd metylowy

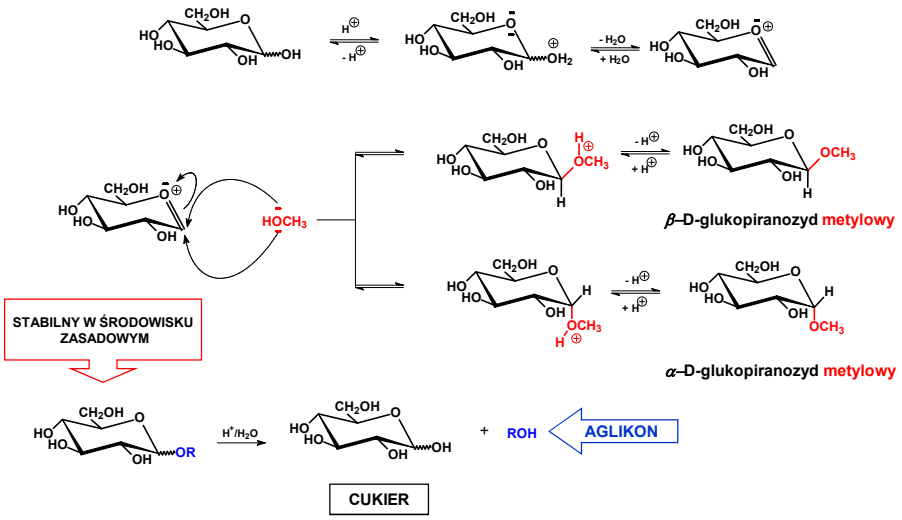
POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

REAKCJE MONOSACHARYDÓW

TWORZENIE GLIKOZYDÓW

MECHANIZM



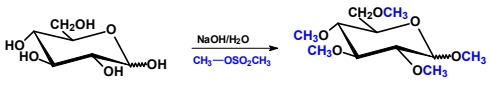
POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

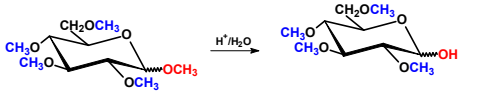
REAKCJE MONOSACHARYDÓW

TWORZENIE ETERÓW

PRZYPOMNIENIE



2,3,4,6-tetra-*O*-metylo–D-glukopiranozyd metylowy



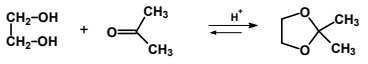
2,3,4,6-tetra-*O*-metylo–D-glukopiranoza

WĘGLOWODANY

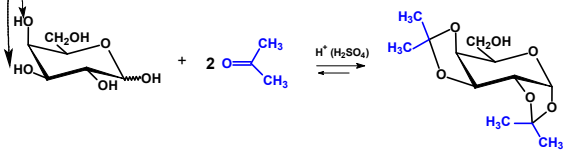
REAKCJE MONOSACHARYDÓW

PRZYPOMNIENIE

TWORZENIE ACETALI



dwie vicynalne grupy OH muszą być względem siebie w układzie *cis*



D-galaktopiranoza

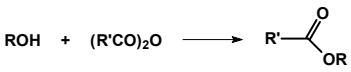
1,2;3,4-di-*O*-izopropelideno–D-galaktopiranoza

WĘGLOWODANY

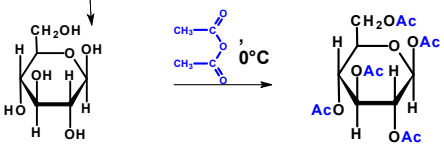
REAKCJE MONOSACHARYDÓW

PRZYPOMNIENIE

ESTRYFIKACJA



grupy OH mogą reagować z chlorkami lub bezwodnikami kwasowymi



β–D-glukopiranoza

pentaoctan β–D-glukopiranozy

Ac:

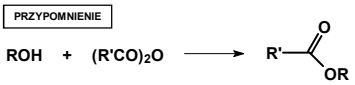
POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

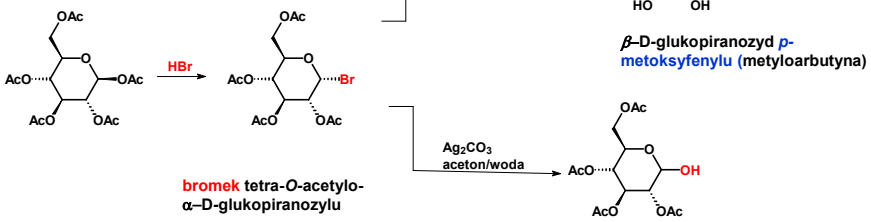
REAKCJE MONOSACHARYDÓW

ESTRYFIKACJA

PRZYPOMNIENIE



AGLIKON



bromek tetra-*O*-acetylo-α–D-glukopiranozylu

β–D-glukopiranozyd *p*-metoksyfenylu (metyloarbutyna)

2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo-D-glukopiranoza

Metyloarbutyna występuje w liściach mącznicy i brusznicy; po hydrolizie działa dezynfekująco na drogi moczowe

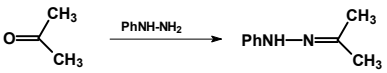
POLITECHNIKA GDAŃSKA

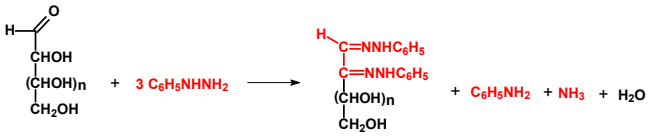
WĘGLOWODANY

REAKCJE MONOSACHARYDÓW

TWORZENIE OSAZONÓW

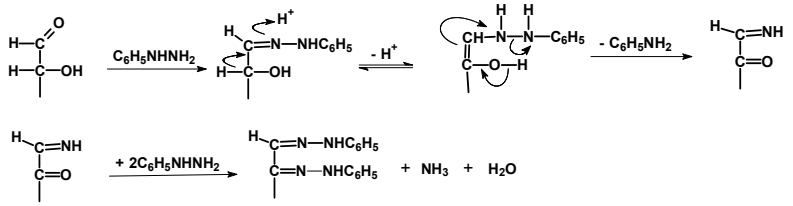
PRZYPOMNIENIE





ALDOZA FENYLOOSAZON

MECHANIZM



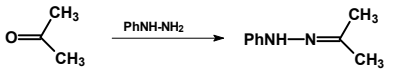
POLITECHNIKA GDAŃSKA

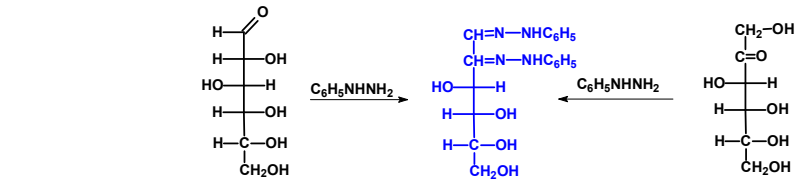
WĘGLOWODANY

REAKCJE MONOSACHARYDÓW

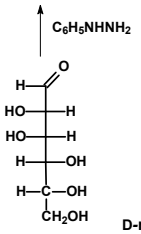
TWORZENIE OSAZONÓW

PRZYPOMNIENIE





D-glukoza fenyloosazon D-fruktoza



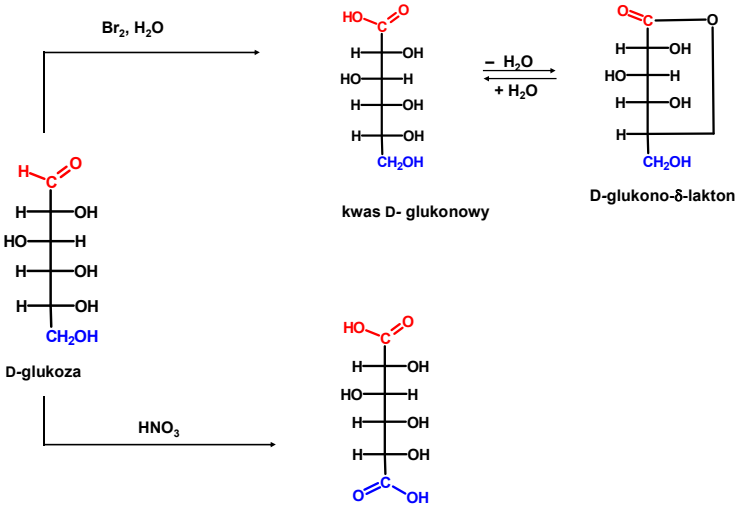
D-mannoza

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

REAKCJE MONOSACHARYDÓW

UTLENIANIE



D-glukoza kwas D- glukonowy D-glukono-δ-lakton

kwas D- glukarowy

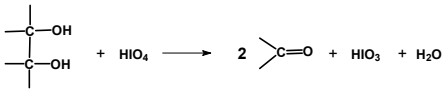
POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

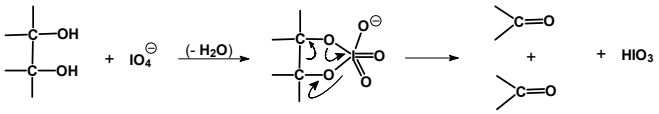
REAKCJE MONOSACHARYDÓW

UTLENIAJĄCE ROZSZCZEPIANIE POLIHYDROKSYZWIĄZKÓW

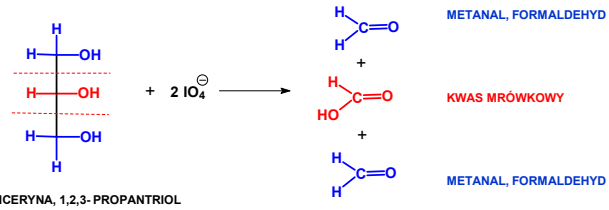
PRZYPOMNIENIE



MECHANIZM



1. W vic-poliolach o co najmniej trzech atomach węgla grupy hydroksymetylenowe (CH_2OH) utleniają się do formaldehydu, natomiast grupy hydroksymetinowe (CHOH) – do kwasu mrówkowego



GLICERYNA, 1,2,3- PROPANTRIOL

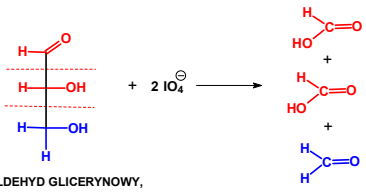
POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

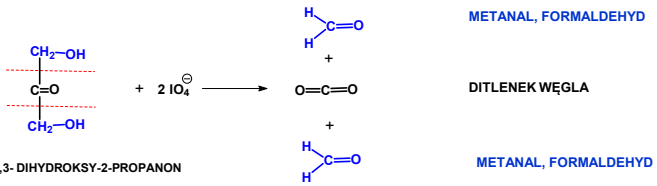
REAKCJE MONOSACHARYDÓW

UTLENIAJĄCE ROZSZCZEPIANIE POLIHYDROKSYZWIĄZKÓW

2. Oksydatywne rozszczepienie zachodzi również wtedy, gdy grupy hydroksymetylenowe (CH_2OH) lub hydroksymetinowe (CHOH) sąsiadują z grupą aldehydową – utlenia się do kwasu mrówkowego oraz karbonylową – utlenia się do CO_2



ALDEHYD GLICERYNOWY,
2,3- DIHYDROKSYPROPANAL



1,3- DIHYDROKSY-2-PROPANON

3. Oksydatywne rozszczepienie nie zachodzi, gdy grupy hydroksymetylenowe (CH_2OH) lub hydroksymetinowe (CHOH) są rozdzielone grupą metylenową lub gdy grupa hydroksylowa jest zalkilowana

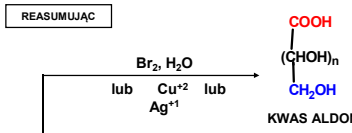
POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

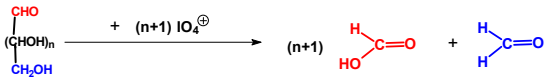
REAKCJE MONOSACHARYDÓW

UTLENIANIE

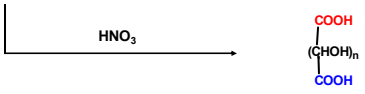
REASUMUJĄC



KWAS ALDONOWY



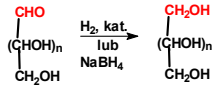
MONOSACHARYD



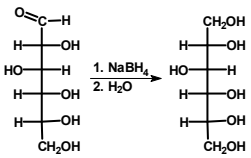
KWAS ALDAROWY

REDUKCJA

PRZYKŁAD



monosacharyd — alditol – poliol



D-glukoza — D-glucitol (sorbitol)

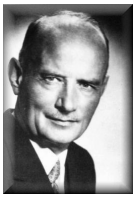
POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

DEGRADACJA RUFF'a

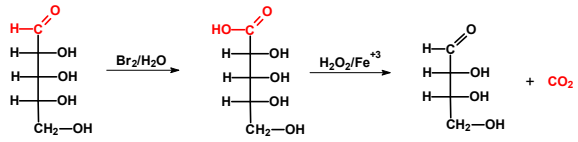
1. UTLENIENIE ALDOZY DO KWASU ALDONOWEGO ZA POMOCĄ WODY BROMOWEJ

2. UTLENIAJĄCA DEKARBOKSYLACJA SOLI WAPNIOWEJ KWASU ALDONOWEGO DO ALDOZY O 1 ATOM WĘGLA KRÓTSZEJ ZA POMOCĄ WODY UTLENIONEJ I SIARCZANU(VI) ŻELAZA(III)

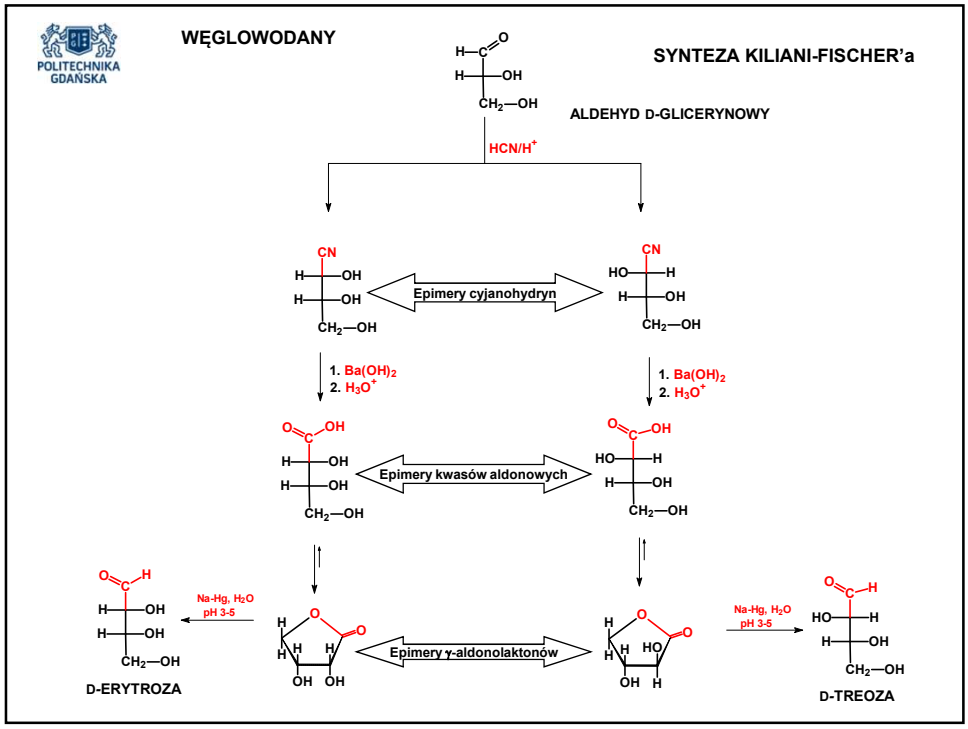


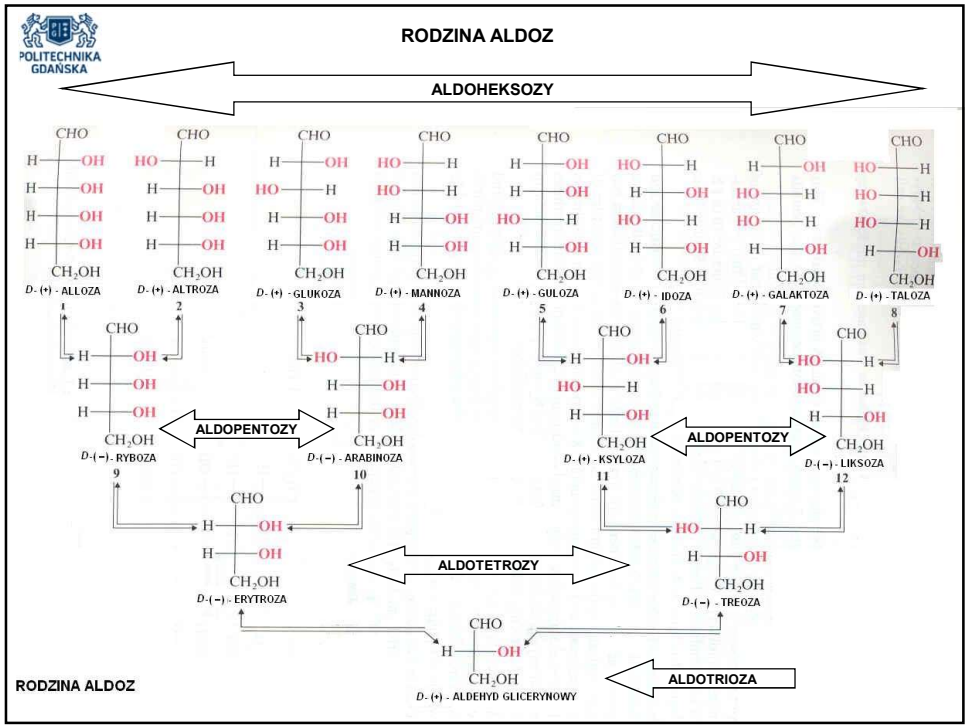
Otto RUFF (1871-1939) – kierownik Katedry Chemii Nieorganicznej PG w latach 1904-16; dziekan WChem PG w latach 1906-1907 oraz 1911-1916

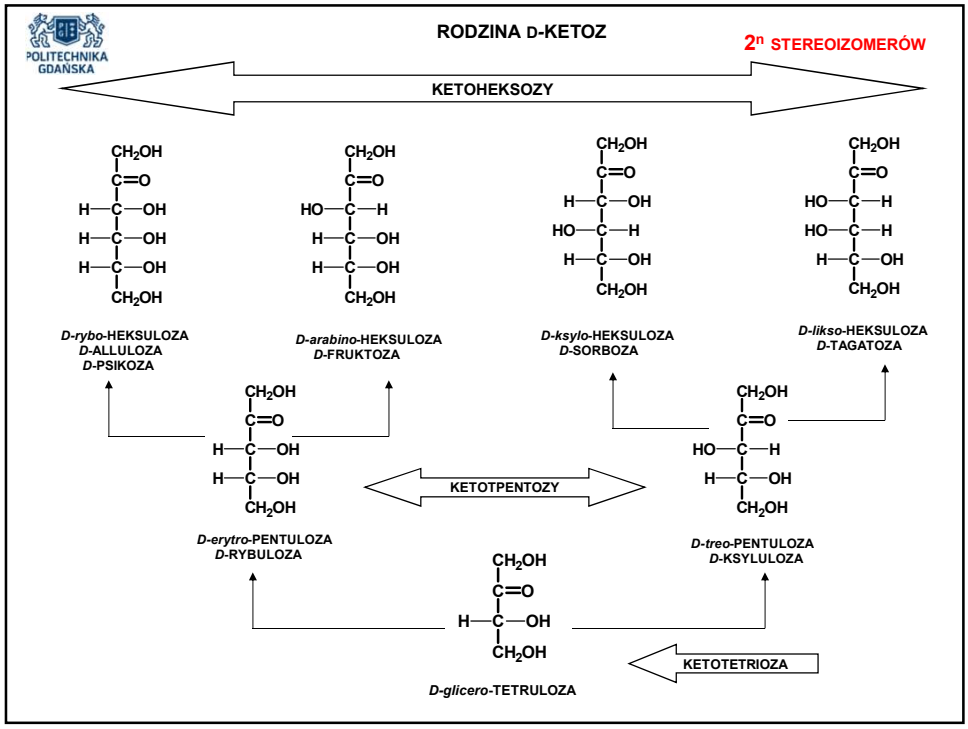
PRZYKŁAD

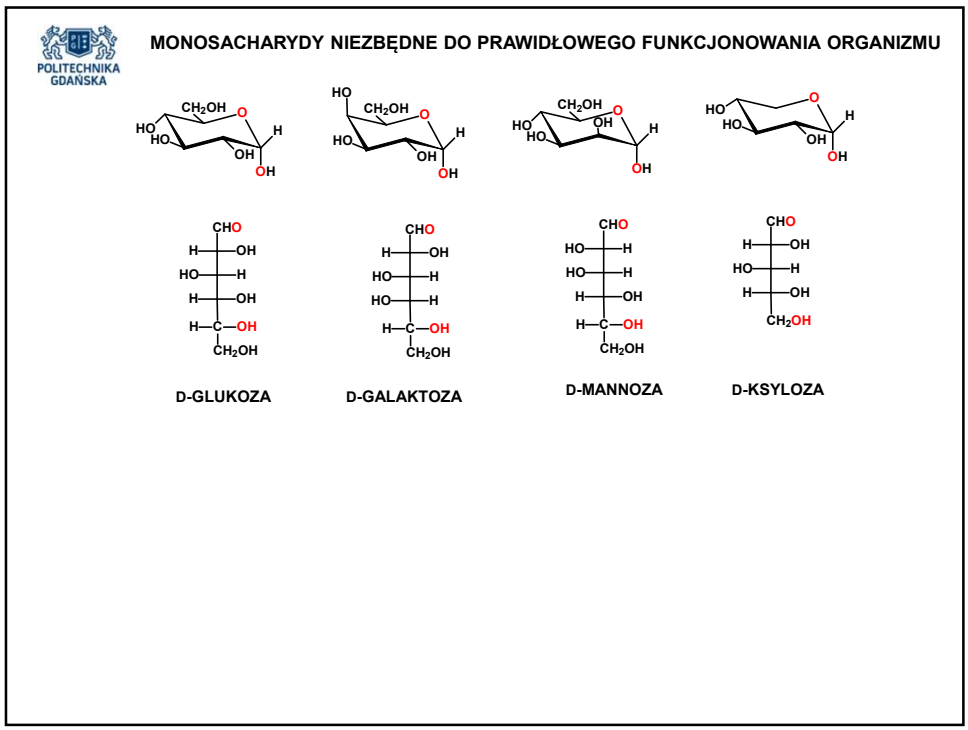


D-RYBOZA — KWAS D-RYBONOWY — D-ERYTROZA


POLITECHNIKA GDAŃSKA
WĘGLOWODANY
SYNTEZA KILIANI-FISCHER'a
ALDEHYD D-GLICERYNOWY
HCN/H+
Epimery cyjanohydryn
1. Ba(OH)2
2. H3O+
Epimery kwasów aldonowych
Epimery γ-aldonolaktonów
Na-Hg, H2O
pH 3-5
D-ERYTROZA
D-TREOZA


POLITECHNIKA GDAŃSKA
RODZINA ALDOZ
ALDOHEKSOZY
D-(+) - ALLOZA
D-(+) - ALTROZA
D-(+) - GLUKOZA
D-(+) - MANNOZA
D-(+) - GULOZA
D-(+) - IDOZA
D-(+) - GALAKTOZA
D-(+) - TALOZA
ALDOPENTOZY
D-(−) - RYBOZA
D-(−) - ARABINOZA
D-(+) - KSYLOZA
D-(−) - LIKSOZA
ALDOTETROZY
D-(−) - ERYTROZA
D-(−) - TREOZA
ALDOTRIOZA
D-(+) - ALDEHYD GLICERYNOWY
RODZINA ALDOZ

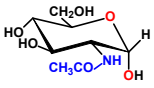

POLITECHNIKA GDAŃSKA
RODZINA D-KETOZ
2n STEREOIZOMERÓW
KETOHEKSOZY
D-rybo-HEKSULOZA
D-ALLULOZA
D-PSIKOZA
D-arabino-HEKSULOZA
D-FRUKTOZA
D-ksylo-HEKSULOZA
D-SORBOZA
D-likso-HEKSULOZA
D-TAGATOZA
KETOTPENTOZY
D-erytro-PENTULOZA
D-RYBULOZA
D-treo-PENTULOZA
D-KSYLULOZA
D-glicero-TETRULOZA
KETOTETRIOZA

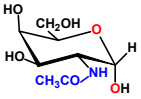

POLITECHNIKA GDAŃSKA
MONOSACHARYDY NIEZBĘDNE DO PRAWIDŁOWEGO FUNKCJONOWANIA ORGANIZMU
D-GLUKOZA
D-GALAKTOZA
D-MANNOZA
D-KSYLOZA

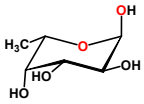
POLITECHNIKA GDAŃSKA

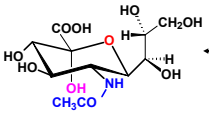
MONOSACHARYDY NIEZBĘDNE DO PRAWIDŁOWEGO FUNKCJONOWANIA ORGANIZMU

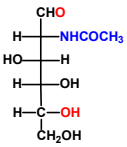
N-ACETYLO-D-MANNOZAMINA
+
PIROGRONIAN

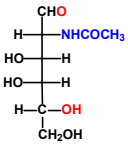


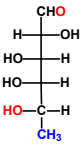


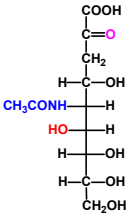












N-ACETYLO-D-GLUKOZAMINA
2-ACETAMIDO-2-DEOKSY-D-GLUKOZA

L-FUKOZA
6-DEOKSY-L-GALAKTOZA

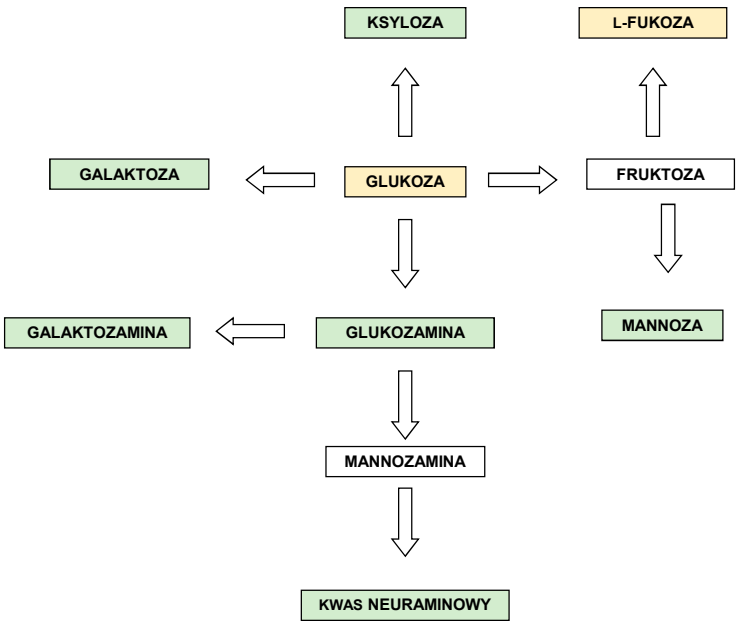
N-ACETYLO-D-GALAKTOZAMINA
2-ACETAMIDO-2-DEOKSY-D-GALAKTOZA

KWAS *N*-ACETYLO-D-NEURAMINOWY

KWASY SIALOWE

POLITECHNIKA GDAŃSKA

MONOSACHARYDY NIEZBĘDNE DO PRAWIDŁOWEGO FUNKCJONOWANIA ORGANIZMU

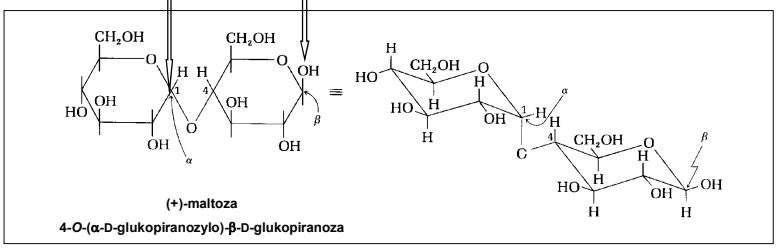


POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

Disacharydy

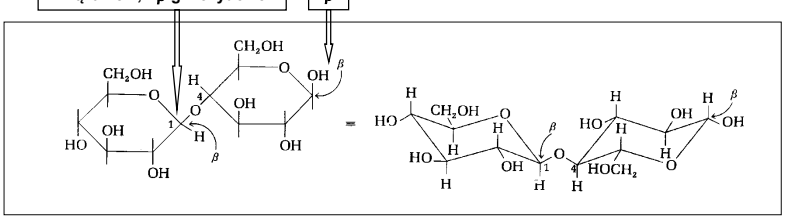
wiązanie 1,4-α-glikozydowe | β



(+)-maltoza

4-*O*-(α-D-glukopiranozylo)-β-D-glukopiranoza

wiązanie 1,4-β-glikozydowe | β



(+)-celobioza

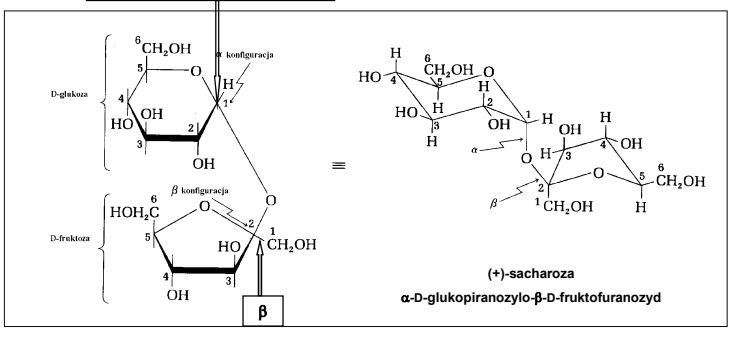
4-*O*-(β-D-glukopiranozylo)-β-D-glukopiranoza

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WĘGLOWODANY

Disacharydy

wiązanie 1,4-α-glikozydowe



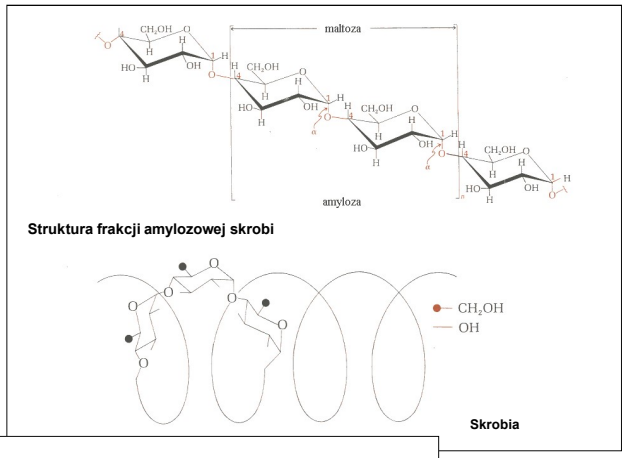
(+)-sacharoza

α-D-glukopiranozylo-β-D-fruktofuranozyd

POLITECHNIKA GDAŃSKA

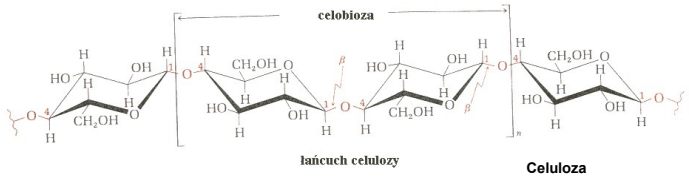
WĘGLOWODANY

Polisacharydy



Struktura frakcji amylozowej skrobi

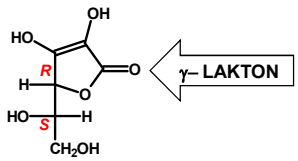
Skrobia



Celuloza

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WITAMINA C



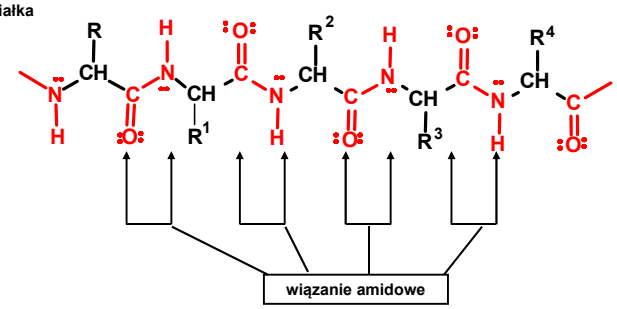
KWAS L-(+)-ASKORBINOWY

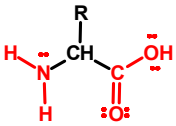
Kwas askorbinowy, **witamina C (E300)** – niezbędny do funkcjonowania organizmów żywych. Dla niektórych zwierząt, w tym ludzi, jest witaminą. Jest także przeciwutleniaczem stosowanym jako dodatek do żywności

- Aktywuje wiele enzymów
- ułatwia asymilację żelaza
- wpływa na syntezę kortykosteroidów oraz niektórych neuroprzekaźników
- utrzymuje prawidłowy stan tkanki łącznej – niezbędny w syntezie kolagenu
- wzmacnia dziąsła i zęby – zabija bakterie wywołujące próchnicę zębów
- wzmacnia odporność organizmu na infekcje
- ułatwia gojenie się ran
- stabilizuje psychikę; bierze udział w przemianach tyrozyny.
- ma wpływ na zachowanie prawidłowego potencjału oksydacyjnego w komórce

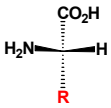
AMINOKWASY, PEPTYDY I BIAŁKA

fragment białka

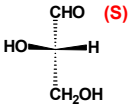




α-aminokwas

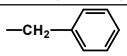
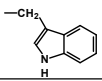
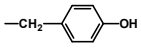


L–α-aminokwas



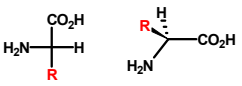
aldehyd L–glicerynowy

L-AMINOKWASY OBOJĘTNE

STRUKTURA R-	NAZWA	SKRÓT	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_a
–H	GLICYNA	Gly/G	2.3	9.6	
$-CH_3$	ALANINA	Ala/A	2.3	9.7	
$-CH_2CH_3$	WALINA	Val/V	2.3	9.6	
$-CH_2CH(CH_3)_2$	LEUCYNA	Leu/L	2.4	9.6	
$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	IZOLEUCYNA	Ile/I	2.4	9.7	
	FENYLOALANINA	Phe/F	1.8	9.1	
$-CH_2CONH_2$	ASPARAGINA	Asn/N	2.0	8.8	
$-CH_2CH_2CONH_2$	GLUTAMINA	Gln/Q	2.2	9.1	
	TRYPTOFAN	Trp/W	2.4	9.4	
	PROLINA	Pro/P	2.0	10.6	
$-CH_2OH$	SERYNA	Ser/S	2.2	9.2	
$-CH(OH)CH_3$	TREONINA	Thr/T	2.6	10.4	
	TYROZYNA	Tyr/Y	2.2	9.1	
$-CH_2SH$	CYSTEINA	Cys/C	1.7	10.8	
$-CH_2SCH_3$	METIONIA	Met/M	2.3	9.2	

* Aminokwasy egzogenne

L-AMINOKWASY



ZASADOWE

STRUKTURA R-	NAZWA	SKRÓT	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_a
$-CH_2(CH_2)_3NH_2$	LIZYNA	Lys/K	2.2	9.0	10.5
	ARGININA	Arg/R	2.2	9.0	12.5
	HISTYDYNA	His/H	1.8	9.2	6.0

KWASOWE

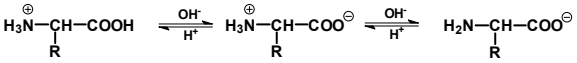
STRUKTURA R-	NAZWA	SKRÓT	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_a
$-CH_2COOH$	KWAS ASPARAGINOWY	Asp/D	2.1	9.8	3.9
$-CH_2CH_2COOH$	KWAS GLUTAMINOWY	Glu/E	2.2	9.7	4.3

Aminokwasy egzogenne – organizm zwierzęcy nie potrafi ich syntezować z innych składników zawartych w pokarmie

L-AMINOKWASY

WŁAŚCIWOŚCI:

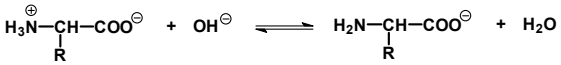
❖ krystaliczne, nielotne, substancje stałe topiące się z rozkładem w wysokich temperaturach



postać aminokwasu w niskich p*H* | jon dipolarny (obojnaczy) | postać aminokwasu w wysokich p*H*

❖ nierozpuszczalne w niepolarnych rozpuszczalnikach, np. benzenie, eterze etylowym czy naftowym; najczęściej rozpuszczalne w wodzie

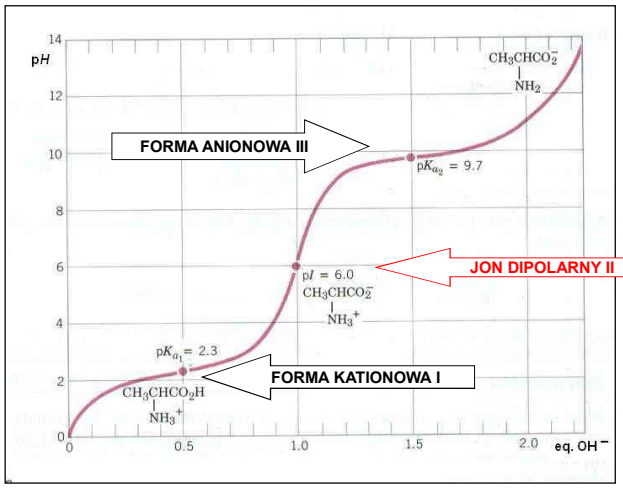
❖ substancje amfoteryczne



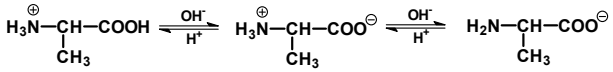
KWAS | ZASADA | SPRZĘŻONA ZASADA | SPRZĘŻONY KWAS

ZASADA | KWAS | SPRZĘŻONY KWAS | SPRZĘŻONA ZASADA

L-AMINOKWASY



KRZYWA MIARECZKOWANIA ALANINY

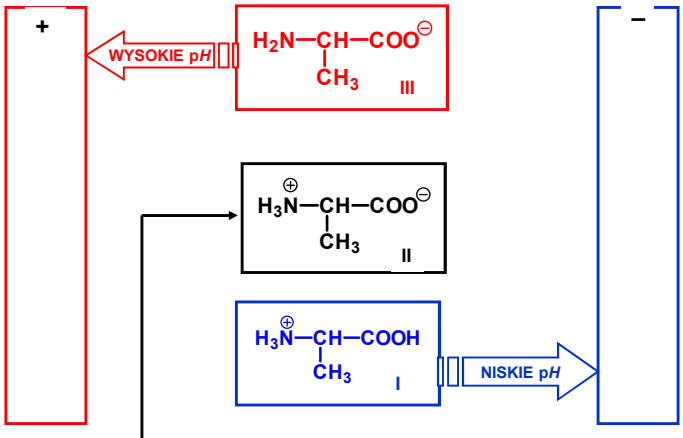


forma kationowa I
pK_{a1} = 2.3

jon dipolarny II
pK_{a2} = 6.0

forma anionowa III
pK_{a2} = 9.7

L-AMINOKWASY



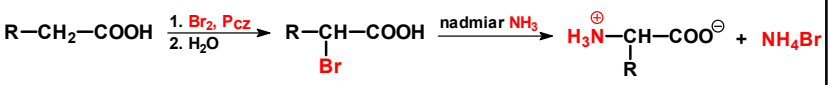
PUNKT IZOELEKTRYCZNY – stężenie jonów hydroniowych, przy którym dany aminokwas nie ulega migracji pod wpływem pola elektrycznego

POLITECHNIKA GDAŃSKA

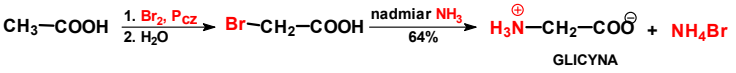
L-AMINOKWASY

OTRZYMYWANIE

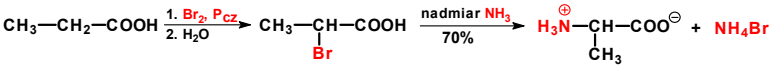
❖ AMONOLIZA KWASÓW α–HALOGENOKARBOKSYLOWYCH



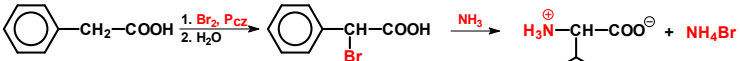
PRZYKŁADY



GLICYNA



rac-ALANINA



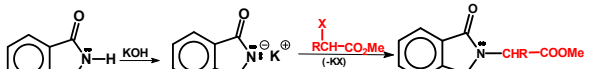
rac-FENYLOGLICYNA

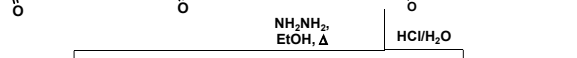
POLITECHNIKA GDAŃSKA

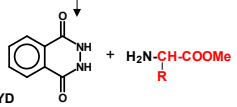
L-AMINOKWASY

OTRZYMYWANIE

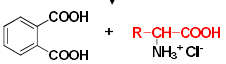
❖ Z WYKORZYSTANIEM FTALIMIDKU POTASU



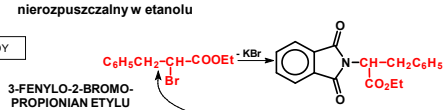




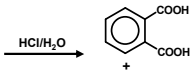
FTALHYDRAZYD
nierozpuszczalny w etanolu



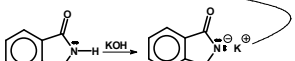
PRZYKŁADY

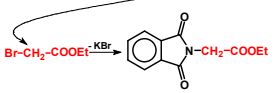


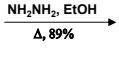
3-FENYLO-2-BROMO-
PROPIONIAN ETYLU

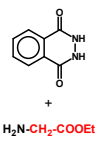


CHLOROWODOREK
rac-FENYLOALANINY







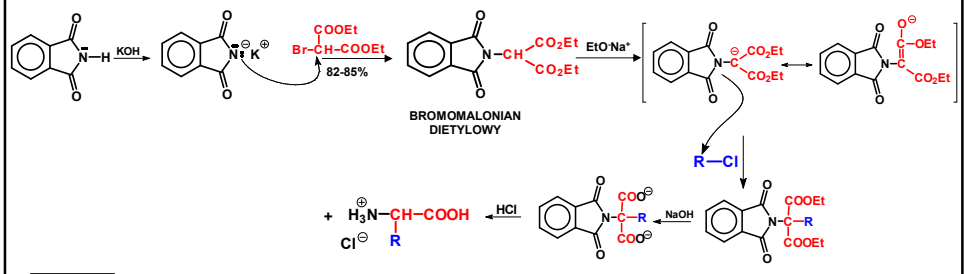


ESTER ETYLOWY
GLICYNY (GLICYNIAN
ETYLU)

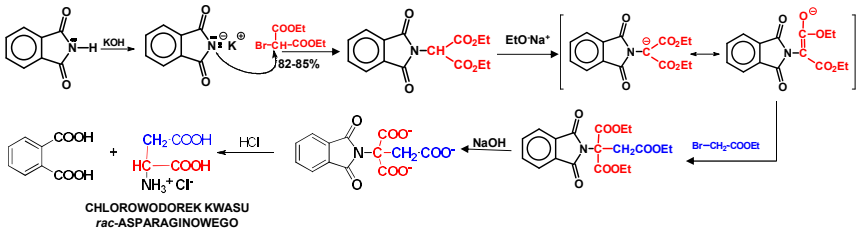
POLITECHNIKA GDAŃSKA

OTRZYMYWANIE L-AMINOKWASY

❖ **Z WYKORZYSTANIEM FTALIMIDKU POTASU I BROMOMALONIANU**



PRZYKŁADY

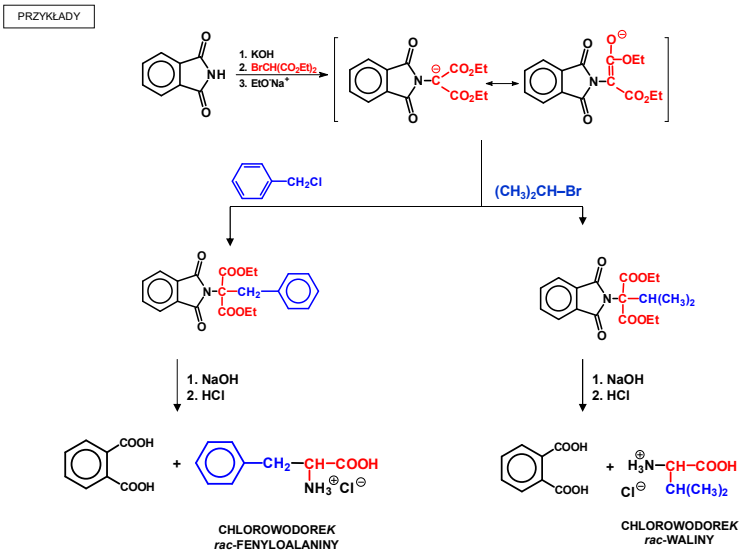


POLITECHNIKA GDAŃSKA

OTRZYMYWANIE L-AMINOKWASY

❖ **Z WYKORZYSTANIEM FTALIMIDKU POTASU I BROMOMALONIANU**

PRZYKŁADY

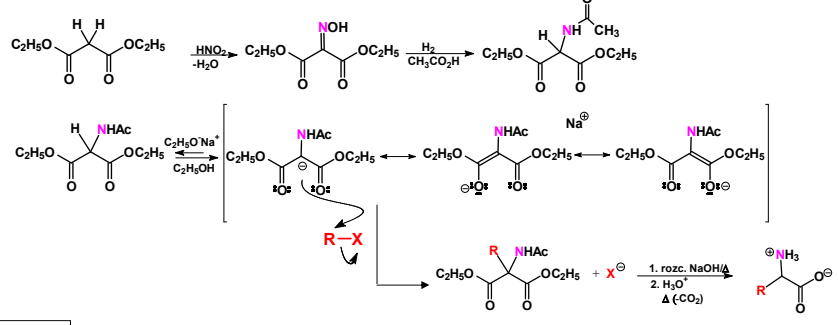


POLITECHNIKA GDAŃSKA

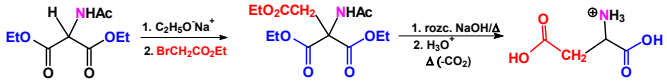
L-AMINOKWASY

OTRZYMYWANIE

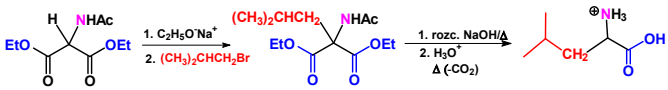
❖ **Z WYKORZYSTANIEM ACETAMIDOMALONIANU DIETYLU**



PRZYKŁADY



55%, KWAS *rac*-ASPARAGINOWY



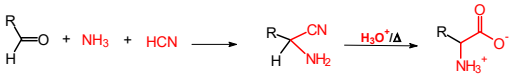
65%, *rac*-LEUCYNA

POLITECHNIKA GDAŃSKA

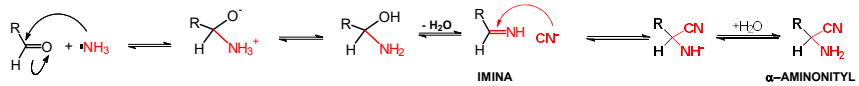
L-AMINOKWASY

OTRZYMYWANIE

❖ **SYNTEZA STRECKERA**



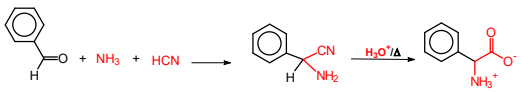
MECHANIZM



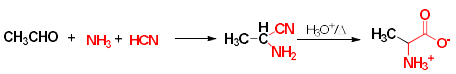
IMINA

α–AMINONITYL

PRZYKŁADY



75%, *rac*-FENYLOGLICYNA



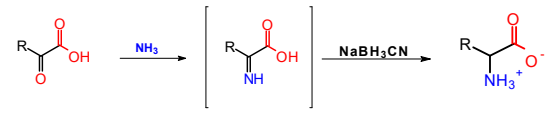
78%, *rac*-ALANINA

POLITECHNIKA GDAŃSKA

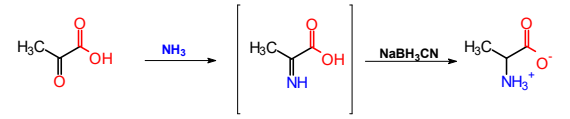
OTRZYMYWANIE

L-AMINOKWASY

❖ REDUKCYJNE AMINOWANIE α-OKSOKWASÓW



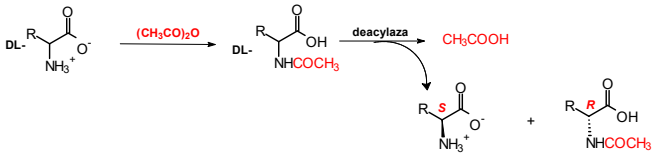
PRZYKŁADY



KWAS PIROGRONOWY
2-OKSOPROPANOWY

85%, *rac*-ALANINA

❖ ROZDZIELANIE DL-AMINOKWASÓW NA ENANCJOMERY

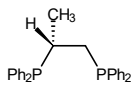


POLITECHNIKA GDAŃSKA

OTRZYMYWANIE

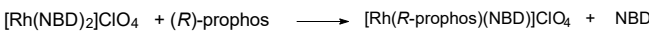
L-AMINOKWASY

❖ SYNTEZA STEREOSELEKTYWNA

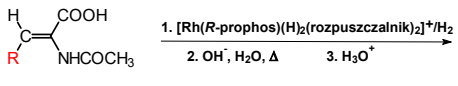


R-prophos
R-1,2-BIS(DIFENYLOFOSFINO)PROPAN

BICYKLO[2.2.1]HEPTA-2,5-DIEN
NBD

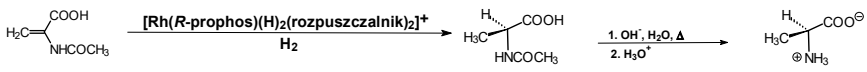


PRZYKŁADY



KWAS Z-3-ALKILO-2-ACETAMINOPROPENOWY

S-AMINOKWAS



KWAS 2-ACETAMINOPROPENOWY

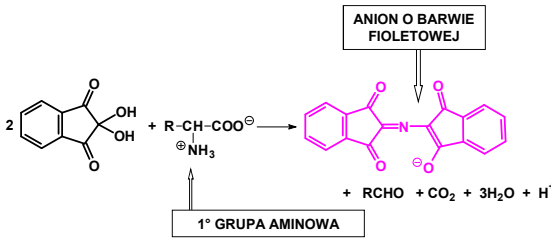
95%, *S*-ALANINA

POLITECHNIKA GDAŃSKA

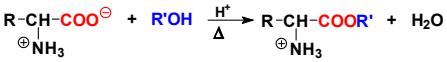
L-AMINOKWASY

REAKCJE

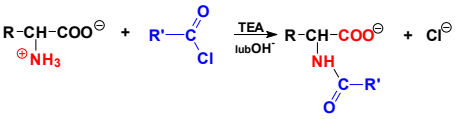
❖ REAKCJE Z NINHYDRYNĄ



❖ REAKCJE Z ALKOHOLAMI

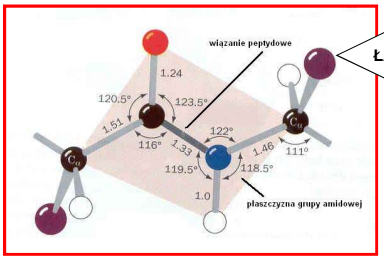


❖ REAKCJE Z ODCZYNNIKAMI ACYLUJĄCYMI



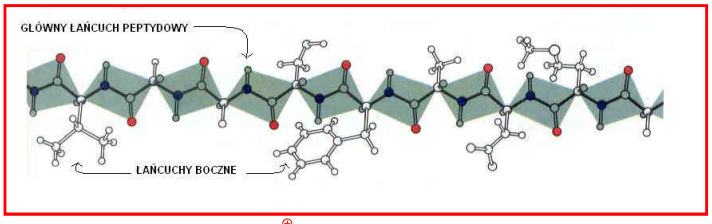
POLITECHNIKA GDAŃSKA

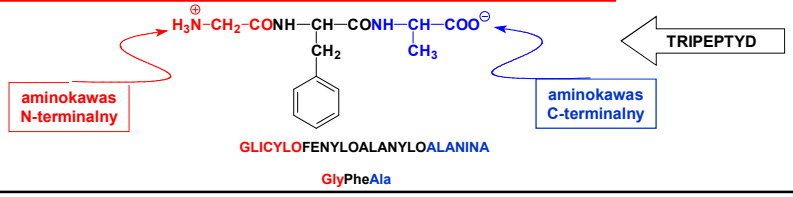
PEPTYDY



ŁAŃCUCH BOCZNY

– atom węgla
– atom tlenu
– atom azotu
– atom wodoru

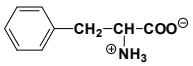




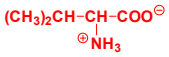
GLICYLOFENYLOALANYLOALANINA

GlyPheAla

PEPTYDY

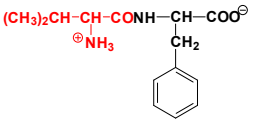


FENYLOALANINA

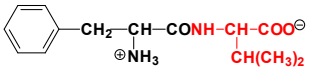


WALINA

DLA DWÓCH AMINOKWASÓW ISTNIEJĄ DWIE MOŻLIWE STRUKTURY DIPEPTYDU:

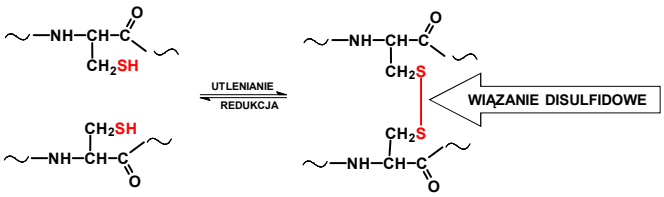


WALILOFENYLOALANINA



FENYLOALANYLOWALINA

AMINOKWASY POŁĄCZONE WIĄZANIEM AMIDOWYM tzw. WIĄZANIEM PEPTYDOWYM



ANALIZA STRUKTURY PEPTYDÓW I BIAŁEK

STRUKTURA PIERWSZORZĘDOWA ⟹ SEKWENCJA AMINOKWASÓW

- jakie aminokwasy wchodzą w skład badanej cząsteczki peptydu
- jaki jest wzajemny stosunek reszt aminokwasowych
- w jakiej kolejności występują reszty aminokwasowe w łańcuchu
- jakie wiązania kowalencyjne są obecne w cząsteczce peptydu

1. HYDROLIZA CAŁKOWITA W WARUNKACH KATALIZY KWASOWEJ

GlyLeuAlaValAlaPheGlyAla $\xrightarrow[\Delta]{HCl}$ 2 Gly + Leu + 3 Ala + Val + Phe

oktapeptyd

2. HYDROLIZA CZĘŚCIOWA W WARUNKACH KATALIZY KWASOWEJ

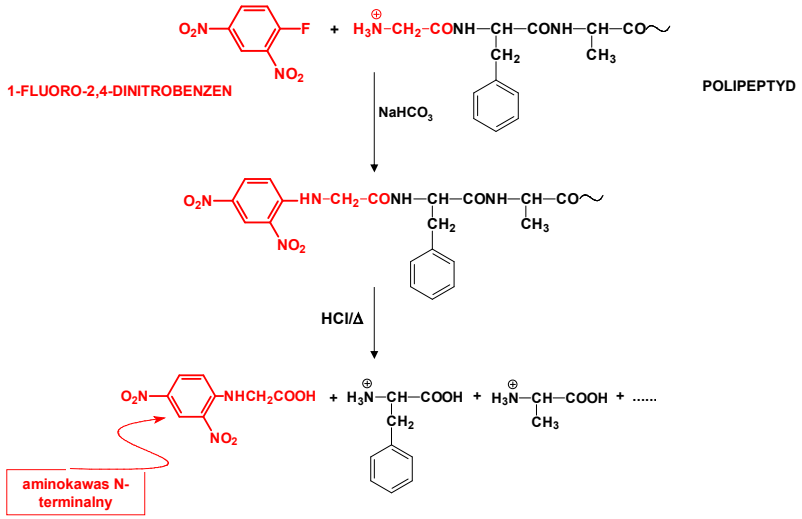
Glu – Cys + Cys – Gly + Gly + Glu + Cys ⟹ tripeptyd Glu – Cys – Gly

POLITECHNIKA GDAŃSKA

ANALIZA STRUKTURY PEPTYDÓW I BIAŁEK

Metoda opracowana – 1945r.
Nagroda Nobla – 1958r.

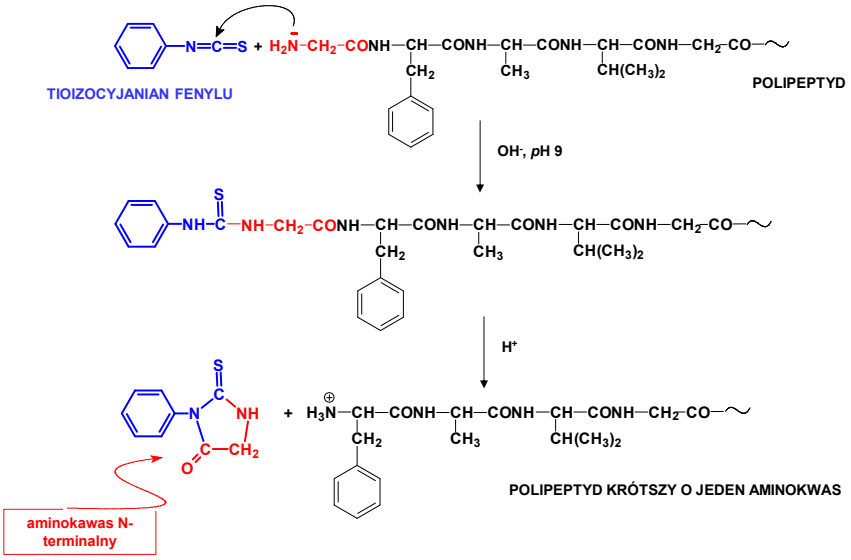
3. USTALANIE N-TERMINALNEGO AMINOKWASU W PEPTYDZIE – METODA SANGERA



POLITECHNIKA GDAŃSKA

ANALIZA STRUKTURY PEPTYDÓW I BIAŁEK

4. USTALANIE N-TERMINALNEGO AMINOKWASU W PEPTYDZIE – METODA DEGRADACYJNA EDMANA



POLITECHNIKA GDAŃSKA

SYNTEZA PEPTYDÓW

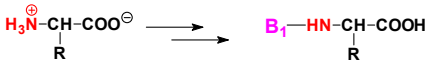
Ala Gly

MOŻLIWE DIPEPTYDY

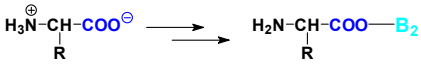
AlaAla AlaGly GlyAla GlyGly

STRATEGIA SYNTEZY PEPTYDÓW

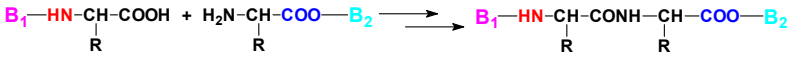
1. ZABEZPIECZENIE GRUPY AMINOWEJ $-NH_2$ AMINOKWASU N-TERMINALNEGO



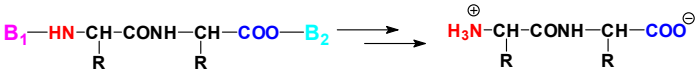
2. ZABEZPIECZENIE GRUPY KARBOKSYLOWEJ $-CO_2H$ AMINOKWASU C-TERMINALNEGO



3. AKTYWACJA GRUPY KARBOKSYLOWEJ $-CO_2H$ AMINOKWASU N-TERMINALNEGO – TWORZENIE WIĄZANIA PEPTYDOWEGO



4. USUNIĘCIE GRUP BLOKUJĄCYCH – OCHRONNYCH

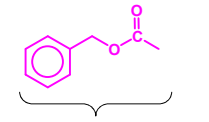


POLITECHNIKA GDAŃSKA

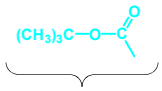
STRATEGIA SYNTEZY PEPTYDÓW

1. ZABEZPIECZENIE GRUPY AMINOWEJ $-NH_2$ AMINOKWASU N-TERMINALNEGO

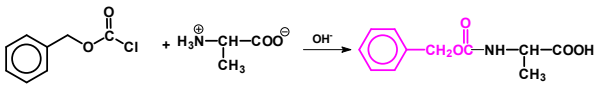
GRUPY BLOKUJĄCE TYPU URETANOWEGO



GRUPA BENZYLOKSY-KARBONYLOWA, Z–

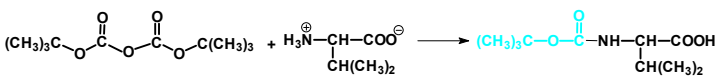


GRUPA *tert*-BUTYLOKSY-KARBONYLOWA, Boc–



CHLOROMRÓWCZAN BENZYLU

N– BENZYLOKSY-KARBONYLOALANINA



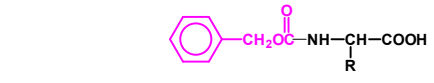
DIWĘGLAN DI- *tert*-BUTYLU

N–*tert*- BUTYLOKSY-KARBONYLOWALINA

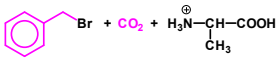
STRATEGIA SYNTEZY PEPTYDÓW

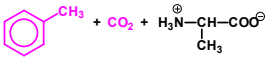
1. ZABEZPIECZENIE GRUPY AMINOWEJ $-NH_2$ AMINOKWASU N-TERMINALNEGO

USUWANIE GRUP BLOKUJĄCYCH TYPU URETANOWEGO – BENZYLOKSYKARBONYLOWEJ



HBr/AcOH | H_2, Pd/C

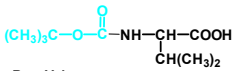




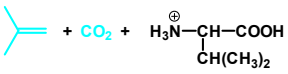
CZYLI

$Z-Ala + H_2 \xrightarrow{Pd/C} PhCH_3 + CO_2 + Ala$

USUWANIE GRUP BLOKUJĄCYCH TYPU URETANOWEGO – *tert*-BUTYLOKSYKARBONYLOWEJ



HCl/eter lub CF_3COOH

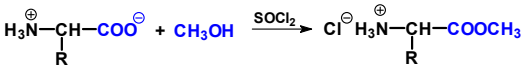


CZYLI

$Boc-Val + CF_3COOH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + CO_2 + Val$

STRATEGIA SYNTEZY PEPTYDÓW

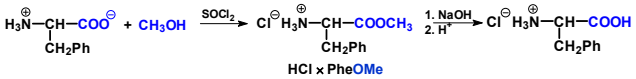
2. ZABEZPIECZENIE GRUPY KARBOKSYLOWEJ $-CO_2H$ AMINOKWASU C-TERMINALNEGO



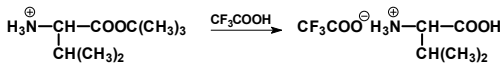
INNE ESTRY:

BENZYLOWE, ETYLOWE, *tert*-BUTYLOWE

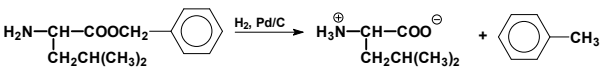
TWORZENIE/USUWANIE GRUP ESTROWYCH:



ACYDOLIZA



WODOROLIZA



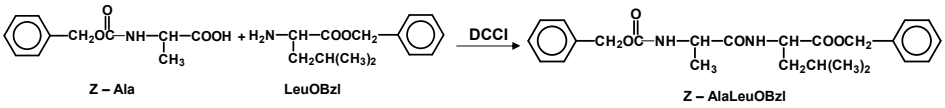
POLITECHNIKA GDAŃSKA

STRATEGIA SYNTEZY PEPTYDÓW

3. AKTYWACJA GRUPY KARBOKSYLOWEJ –CO_2H AMINOKWASU N-TERMINALNEGO – TWORZENIE WIĄZANIA PEPTYDOWEGO

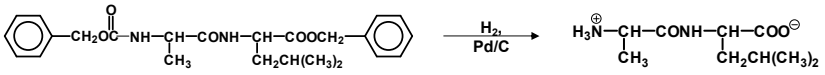
RODZAJE AKTYWACJI GRUPY KARBOKSYLOWEJ:

- CHLORKI KWASOWE
- MIESZANE BEZWODNIKI
- ESTRY AKTYWNE
- METODA DICYKLOHEKSYLOKARBODIIMIDOWA (DCCI)



Z – Ala LeuOBzl Z – AlaLeuOBzl

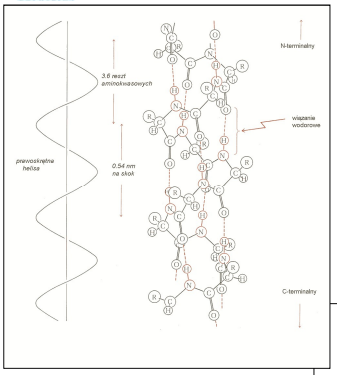
4. USUNIĘCIE GRUP BLOKUJĄCYCH

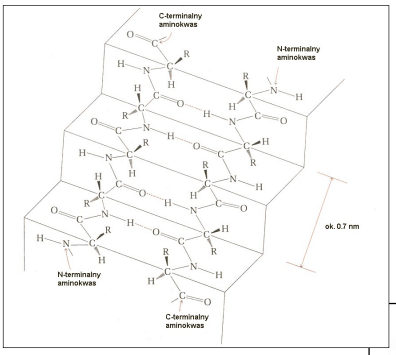


Z – AlaLeuOBzl AlaLeu

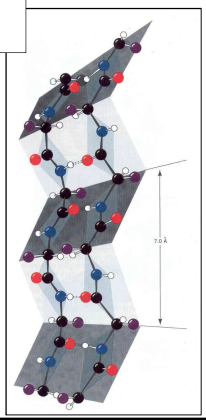
POLITECHNIKA GDAŃSKA

BIAŁKA





Struktura harmonijkowa (struktura β) proponowana przez L. Paulinga dla fibroiny jedwabiu



Struktura α-helisy zaproponowana przez L. Paulinga dla α-keratyny