

1. Les liaisons multifonctionnelles et hétérofonctionnelles, participant aux procès de l'activité vitale

La grande majorité des matières organiques participant aux procès du métabolisme, représente les liaisons avec deux et plus groupes fonctionnels. On peut classer ces liaisons d'une manière suivante:

1) les groupes multifonctionnels contenant les groupes fonctionnels identiques, par exemple : éthanediol (éthylèneglycol) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$, l'acide oxalique $\text{HOOC}-\text{COOH}$;

2) hétérofonctionnels contenant de divers groupes fonctionnels, par exemple : monéthane (amino-éthanol, colamine) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$, l'acide pyruvique $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{COOH}$;

3) hétéromultifonctionnel, par exemple : les monoholosides, l'acide malique: $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

La présence de quelques groupes fonctionnels dans la molécule influence les propriétés chimiques de la liaison. D'une part, les réactions caractéristiques pour chaque groupe séparé peuvent passer, mais sa capacité réactionnaire peut augmenter ou diminuer. D'autre part – de nouvelles propriétés spécifiques, atypiques pour les liaisons monofonctionnelles apparaissent. Les nouvelles propriétés sont très importantes pour la garantie des fonctions biologiques accomplies par ces substances dans l'organisme.

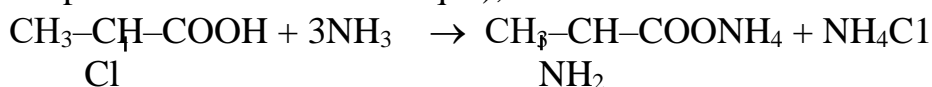
Les propriétés acide-base (les propriétés acido-basiques). Il existe la régularité totale : la présence dans la molécule des groupes OH, SH, COOH amène au renforcement de ses propriétés acides, et la présence des aminogènes (des groupes aminés) NH_2 , NH – au renforcement des propriétés des fonctions basiques. La présence du groupe cationoïde supplémentaire près du centre acide entraîne l'augmentation de l'acidité de la liaison, la présence du groupe nucléophile (négato-gène) supplémentaire augmente les propriétés des fonctions basiques. Ainsi, l'éthylèneglycol $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ manifeste des propriétés acides plus fortes en comparaison avec l'alcool $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$; l'acide oxalique $\text{HOOC}-\text{COOH}$ c'est l'acide plus fort, que l'acide acétique CH_3-COOH , et l'acide lactique $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ est plus fort, que l'acide propanoïque $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Dans tous les cas énumérés l'effet négatif inductif des résidus (-I-effet) près des groupes CO et COOH conditionne la polarisation considérable de la liaison O-H et la facilité de l'élimination du proton, c.a.d. le renforcement des propriétés acides.

La présence dans la molécule des groupes fonctionnels divers selon les propriétés acide-base conditionne les propriétés amphotères des combinaisons.

Les propriétés nucléophile-électrophiles. Il existe la régularité totale, notamment: la présence du résidu cationoïde (-I-effet) facilite le déroulement des réactions nucléophile et embarrasse le déroulement des réactions électrophiles. Ainsi, à la présence de la fonction carboxyle, l'atome de l'halogène, par exemple dans les α - acides carboxyliques halogénés, est remplacé facilement non seulement

au groupe hydroxyle (à la coopération avec l'alcali), mais aussi en aminogène (à la coopération avec l'ammoniaque), le mécanisme de la réaction S_N :

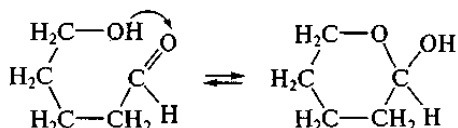


2-chloropropanoïque acide

2- amin propanoïque sel d'ammonium

Les réactions de la cyclisation. Elles se rapportent aux réactions spécifiques des liaisons hétérofonctionnelles et peuvent être intramoléculaires, ainsi que intermoléculaires en fonction de l'éloignement des groupes fonctionnels l'un de l'autre.

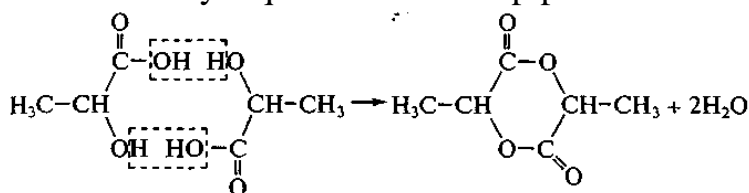
La cyclisation intramoléculaire. Il existe la régularité totale : les réactions sont caractéristiques pour les liaisons hétérofonctionnelles avec γ - et δ -position des groupes fonctionnels. Les centres réactionnaires nucléophile et électrophile se trouvent à l'intérieur d'une molécule et se trouvent dans l'espace côte à côte l'un avec l'autre pour le compte de l'existence de la molécule à la forme «roulée» (à la forme de la pince). À la suite des réactions de la cyclisation intramoléculaire peuvent se former les semi-acétals cycliques des alcool-aldéhydes:



Les réactions déroulent spontanément déjà à la chauffe insignifiante. Les produits se formant cycliques s'hydrolysent dans un milieu acide et alcalin avec la formation des sels correspondants.

Dès δ - et γ - acides substitués à la suite de la cyclisation intramoléculaire résultent les lactones (des hydroxy-acides) et les lactames (des aminoacides). La lactone, c'est, par exemple la vitamine C.

La cyclisation intermoléculaire. Il y a la régularité totale : les réactions sont caractéristiques pour les α - acides-substitués, passent selon le mécanisme de l'élimination intermoléculaire et sont accompagnées par la formation des cycles hexagonaux stables – des diéthers cycliques – des lactides des α - hydroxy-acides; ou des diamides cycliques – des dicétopipérazines des α - aminoacides :

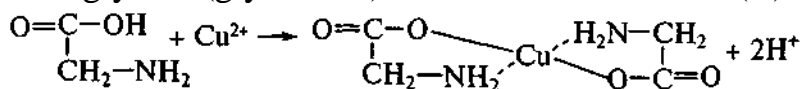


On peut rapporter ces réactions aux réactions de la déshydratation.

Les réactions de la complexation. Il y a la régularité totale: les liaisons multifonctionnelles et hétérofonctionnelles avec la α - position du groupe fonctionnel jouent le rôle des ligands à la coopération (l'action mutuelle) avec les ions des métaux de transition (de passage) avec la formation des liaisons intracomposées – des chélateurs.

Les réactions de chélation sont la propriété spécifique des liaisons

multifonctionnelles et hétérofonctionnelles; sont extraordinairement répandues et jouent le rôle essentiel dans les procès du métabolisme. L` un des exemples – la formation du sel intracomplexe –glycinate du cuivre – à la coopération dans la solution du glycine (glycocolle) avec les sels du cuivre (II) :



La plupart des ions des métaux dans l'organisme se trouvent sous forme des complexes chélatés avec les ligands organiques. L` un des exemples de telles combinaisons c`est la structure hémo dans l'hémoglobine.

Les classes des liaisons hétérofonctionnelles

Les alcools polyatomiques (les polyalcools).

D'après le nombre des groupes hydroxyliques qui font partie de leur composition, on distingue les alcools monoatomique, diatomique etc. Les alcools diatomiques (deux groupes OH -) portent le nom total des diols, ou les dialcools. On appelle les alcools troisatomiques des glycérides; les alcools avec un grand nombre des groupes hydroxyliques portent le nom total des polyoles.

Les alcools polyatomiques (les polyalcools) possèdent la plus grande acidité en comparaison avec les alcools monoatomiques ce qui est la conséquence de I - effet d'un groupe hydroxylique par rapport à l'autre. Les polyalcools selon leurs propriétés rappellent les monoalcools. Les groupes hydroxyliques peuvent être primaires, secondaire et tertiaire, et en outre l`un ou plusieurs groupes hydroxyliques peuvent entrer dans les réactions. Les polyalcools avec les hydrates de certains métaux lourds dans le milieu alcalin forment des composés chélatés ayant la coloration caractéristique. En particulier, à l`action mutuelle avec l`hydrate du cuivre (II) apparaît la coloration bleue intense.

L'accumulation des groupes hydroxyliques dans la molécule conduit à l'apparition du goût sucré. Les représentants des alcools cinq-et sixatomiques avec la chaîne ouverte – le xylite, le xylitol et le sorbitol – les imitations (les substituants) du sucre pour les malades du diabète.

Les phénols diatomiques

Les phénols diatomiques – catéchol (pyrocatechine), la résorcine, l'hydroquinone – font partie de plusieurs liaisons naturelles. Toutes ces liaisons donnent les complexes de la coloration caractéristique avec la chlorure du fer AlCl_3 : vert avec la pyrocatechine; bleu avec la résorcine; vert, passant à jaune avec l'hydroquinone. Le pyrocatechine (o-dihydroxybenzène, le catéchol) c`est l`élément structural de plusieurs substances biologiquement actives. Son éther monométhylique est le gaïacol, il est appliqué comme le médicament au catarrhe des voies respiratoires.

La résorcine (m-dihydroxybenzène) est utilisée au traitement des maladies cutanées au nombre des compresses, des onguents, des liniments. L'hydroquinone (p-dihydroxybenzène) dans l'organisme participe au procès du transport des électrons du substratum oxide vers l'oxygène. Le groupement hydroquinol s'oxyde de plus à quinoïde.

La diamine la plus simple c`est l`acédiamine, l`éthylènediamine.

Dans notre organisme il y a la putrescine (tétraméthylènediamine) et la cadavérine:



la putrescine



la cadavérine

Les acides dicarboxyliques et les acides carboxyliques insaturés.

Les acides carboxyliques contenant dans leur composition un groupe carboxyle (une fonction carboxyle), s'appellent monobasiques, deux groupes — bibasiques (dibasiques) etc.

Les acides dicarboxyliques – les substances blanches cristallines possédant un caractère plus acide, que les acides monocarboxyliques. Les acides dicarboxyliques forment deux séries des dérivés fonctionnels (les sels, les éthers, les amides etc.) – selon l'un et deux groupes carboxyles.

L'acide oxalique HOOC-COOH – le diacide (le biacide) le plus simple. Ses sels s'appellent les oxalates. Certains d'eux sont difficilement dissolubles et forment souvent des calculs dans les reins et la vessie (oxalate calculus). On rapporte à ces sels l'oxalate du calcium. À chaud avec l'acide sulfurique l'acide oxalique se décompose avec la formation de CO .

L'acide malonique $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ et ses dérivées selon le groupe de méthylène entrent facilement dans la réaction de la décarboxylation (l'élimination de CO_2) à la chaud plus de 100°C . Cette réaction est à la base du moyen total de la réception des composés substitués de l'acide acétique.

L'acide succinique en quantité considérable se trouve dans l'ambre. Ses certaines dérivées, par exemple l'imide (le succinimid) et les sels (les succinats), on appelle en tenant compte du nom latin de l'ambre (succinite).

Les acides malonique, succinique et fumarique – sont des métabolites d'un des cycles de vie le plus important – du cycle citrique (du cycle de Krebs).

Les amino-alcools (les hydroxy-amines) contiennent dans la molécule simultanément l'aminogène, le groupe aminé et l'hydroxygroupe, d'habitude chez les différents atomes du carbone. Près d'un atome du carbone ces groupes se retiennent instablement (se passe l'élimination de l'ammoniaque avec la formation du composé carbonyle ou de l'eau avec la formation de l'imine).

2-Aminoéthanol (amino-alcool) (l' amino-éthanol, éthanolamine; colamine) et la choline (l'amanitine) - les composants structuraux des lipides complexes, participant à la construction de la membrane de la cellule. Dans l'organisme la choline peut se former de l'acide aminé de sérine. En plus d'abord en résultat de décarboxylation de sérine on reçoit 2-amino-éthanol, (colamine), qui puis entre en réaction de la méthylation. À l'oxydation de la choline libre in vivo se forme l'ion bipolaire la bêtaïne, qui peut servir de la source des groupes méthyliques dans de diverses réactions.

L'éther-sel (composé) de la choline et de l'acide acétique - l'acétylcholine – c'est le médiateur le plus répandu à la transmission de l'excitation nerveuse dans les tissus nerveux (le médiateur chimique). Il se forme dans l'organisme à l'acétylation de la choline à l'aide de l'acétyle du coenzyme A. Si l'acétylcholine s'accumule dans l'organisme, cela amène à la transmission permanente des

impulsions nerveuses et la contraction continue du tissu musculaire. Cela conditionne l'action des insecticides (les moyens de la destruction des insectes) et des poisons neuroparalytiques, qui inhibent l'action du ferment, qui hydrolyse l'acétylcholine.

Les hydroxy-et aminoacides.

Les hydroxy-acides contiennent dans la molécule simultanément les groupes hydroxyle et carboxyle, aminoacides contiennent simultanément les carboxylique et aminé. En fonction de la disposition du groupe hydroxyle ou aminé par rapport au carboxyle on distingue les α - β - γ - etc hydroxy-acides.

α -hydroxy- et α -aminoacides à la chauffe subissent la déshydratation intramoléculaire avec la formation des hétérocycles de six membres contenant l'oxygène et l'azote— lactides et le dicétopérazine.

α - hydroxy-acides sont capables de se décomposer à chaud en présence des acides minéraux avec la formation des composés carbonyles et l'acide formique.

L'acide lactique $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ - est largement répandu dans la nature comme le produit de la fermentation d'acide lactique de la lactose se trouvant dans le lait, et d'autres hydrates de carbone faisant partie des légumes et les fruits. Les sels et les éthers s'appellent les lactates.

Dans l'organisme L - (+) l'acide lactique c'est un des produits de la transformation du glucose (du glycolyse). Elle s'accumule dans les muscles au travail intense, en conséquence de quoi il y a une douleur caractéristique.

Les oxoacides - les liaisons contenant simultanément la fonction carboxyle et aldéhydique ou bien les céto groupes. En conséquence, on distingue les aldoacides et les cétoacides.

L'acide pyruvique $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$ – l'une des liaisons centrales dans le cycle des acides tricarboxylés (le cycle de Crebs – la partie centrale de la voie totale du catabolisme). Elle est aussi l'un des produits intermédiaires à l'acide lactique et la fermentation alcoolique des hydrates de carbone. Ses sels et ses éthers s'appellent les pyruvates.

L'acide acétoacétique $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$ – l'exemple de β -cétonoacide. Elle se forme in vivo (dans l'organisme) en train du métabolisme des acides supérieurs gras et comme le produit de l'oxydation du β - acide hydroxybutyrique s'accumule dans l'organisme des malades du diabète sucré (les corps «cétoniques»).

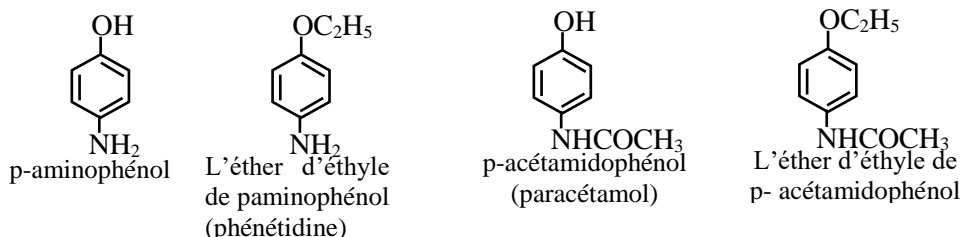
Les dérivées hétérofonctionnelles du benzol comme les préparations médicinales.

Parmi les dérivées monofonctionnelles du benzol le dérivé avec le groupe carboxylique— l'acide benzoïque occupe la place spéciale, elle est appliquée dans la médecine en forme du sel de sodium (le benzoate du sodium) comme l'expectorant.

L'acide benzoïque dans l'aspect libre se rencontre dans certains goudrons et les baumes, ainsi qu'à la canneberge, l'airielle rouge, mais se trouve plus souvent dans l'aspect lié, par exemple, en forme de N-dérivé benzoïque de l'acide aminoacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, appelé comme l'acide hippurique. L'acide

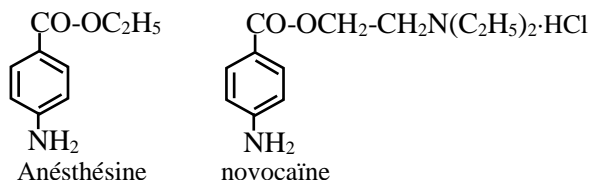
hippurique se forme dans le foie à la coopération de l'acide benzoïque et l'acide aminoacétique, elle sort avec l'urine. Dans la pratique clinique par la quantité de l'acide hippurique dans l'urine des malades (après l'accueil du benzoate du sodium) on juge sur l'effectivité de la fonction neutralisant du foie.

Comme la liaison hétérofonctionnelle, p-aminophénol forme les dérivées selon chaque groupe fonctionnel en particulier et simultanément selon deux groupes fonctionnels. p-aminophénol est toxique. Ce sont ses dérivés — paracétamol, phécacétine qui exercent l'action analgésique (insensibilisant) et febrifuge provoquent plus grand intérêt pour la médecine.



p-aminobenzoïque acide (PABK) et ses dérivées.

Les éthers des aminoacides aromatiques possèdent la propriété totale — la capacité dans n'importe quel degré provoquer l'anesthésie locale, c.a.d la perte de la sensibilité. Cette propriété est particulièrement exprimé près des para-dérivées. Dans la médecine on utilise anesthésie (l'éther d'éthyle PABK) et la novocaïne (β-diéthylaminoéthyle éther PABK). On applique la novocaïne en forme du sel (hydrochlorure) ce qu'est lié à la nécessité de l'augmentation de sa solubilité dans l'eau.



p-aminobenzoïque acide c'est le facteur de la croissance des microorganismes et participe à la synthèse de l'acide folique (la vitamine B), au manque de laquelle les microorganismes périssent.

Il est facile de recevoir de l'acide sulfanilique (p-aminobenzolsulfoacide) pendant la sulfonation de l'aniline, elle existe dans l'aspect de l'ion dipolaire. L'amide de l'acide sulfanilique (sulfanilamide), connu sous le nom du streptocide, c'est le fondateur du groupe des moyens médicaux qui possèdent l'activité antibactérienne et s'appellent sulfanilamides (les sulfamides). Leur action antibactérienne est fondée sur ce qu'ils sont antimétabolites par rapport à p-aminobenzoïque l'acide participant à la biosynthèse de l'acide folique dans les microorganismes. L'amide de l'acide sulfanilique a la ressemblance structurale avec p-aminobenzoïque acide et il peut empêcher la biosynthèse de l'acide folique que conduit à la destruction des bactéries. La sélectivité de l'action bactérienne des sulfanilamides est basée sur ce que l'acide folique dans l'organisme humain n'est pas synthétisée. Ainsi, les sulfanilamides bloquent les réactions métaboliques

essentielles pour les bactéries définies (les pneumocoques, les streptocoques etc.) et en même temps ils n'influencent pas l'organisme de la personne.

L'acide salicylique se rapporte au groupe des acides hydroxybenzoïques. Comme o-hydroxybenzoïque acide elle décarboxyle facilement pendant la chauffe avec la formation du phénol.

L'acide salicylique est soluble dans l'eau, elle donne la couleur intensive avec le chlorure du fer (III) (le découvre qualitative du groupe hydroxyle du phénol). Elle donne l'action anti-spasmodique, fébrifuge et mycose, mais comme un acide fort (pKa 2,98) provoque l'irritation de l'appareil digestif et c'est pourquoi on applique cela seulement à usage externe. On appliqué à l'intérieur ses dérivé – les sels ou les éthers. L'acide salicylique est capable de former les dérivées selon n'importe quel groupe fonctionnel. Ce sont des salicylate du sodium des éthers selon le groupe COOH (méthylsalicylate, phéylsalicylate (salol)) et le groupe OH – l'acide acétylsalicylique (aspirine) ont la signification pratique. Les dérivées énumérées (excepté le salol) produisent l'action analgésique, fébrifuge et antiphlogistique. Méthylsalicylate à cause de l'action irritant est utilisé à usage externe dans les composés des onguents. Le salol est appliqué comme le désinfectant aux maladies intestinales et il est remarquable par ce que dans un milieu aigre de l'estomac il n'est pas hydrolysé mais il se désagrège seulement dans l'intestin, c'est pourquoi il est utilisé aussi comme le matériel pour les enveloppes protectrices de certains préparations médicinales qui ne sont pas stables dans un milieu aigre de l'estomac.

L'acide salicylique était reçu pour la première fois par la voie de l'oxydation de l'aldéhyde salicylique se trouvant dans la plante de la spirée (la génération Spireae). D'ici vient son nom initial —l'acide spiré avec lequel est lié le nom de l'aspirine (la lettre initiale «a» désigne l'acétyle). L'acide acétylsalicylique dans la nature n'est pas trouvé.

Des autres dérivées de l'acide salicylique c'est p-aminosalicylique acide (PASK) qui a une grande signification. Elle applique comme le moyen antituberculeux. PASK c'est l'antagoniste de p-aminobenzoïque acide qui est nécessaire pour l'activité vitale normale des microorganismes. Des autres isomères ne possèdent pas une telle action. m-aminosalicylique acide c'est la substance très toxique.