



Universitatea de Stat din Moldova
Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică
Departament Chimie



PRELEGERE NR.3

Amine. Azo- și Diazocombinații

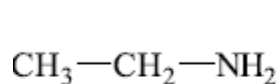
Cursul - Chimie organică II
Specialitatea – Chimie Biofarmaceutică FR

Autor: Roman RUSNAC,
Doctor în științe chimice, lector universitar

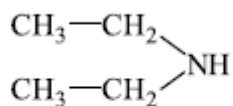
Chișinău, 2023

AMINE

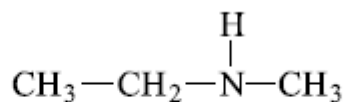
Aminele se pot considera derivați ai amoniacului în care atomii de hidrogen sunt înlocuiți prin radicali organici. Se disting **amine primare**, RNH_2 , care provin prin înlocuirea unui singur atom de hidrogen, **amine secundare**, R_2NH – prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen, și **amine terțiare**, R_3N – prin înlocuirea a trei atomi de hidrogen. Denumirea aminelor se obține folosind sufixul *amină*, precedat de denumirea radicalului sau al hidrocarburii de la care derivă:



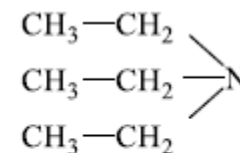
Etilamină



Dietilamină

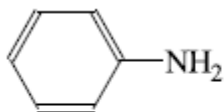


Etilmetilamină

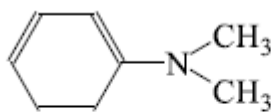


Trietilamină

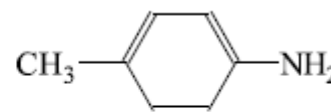
Aminele aromatice, la care atomul de azot este legat direct de un nucleu aromatic, sunt denumite ca derivați ai celei mai simple amine aromatice –*anilina*:



Anilină



N,N-Dimetilanilină

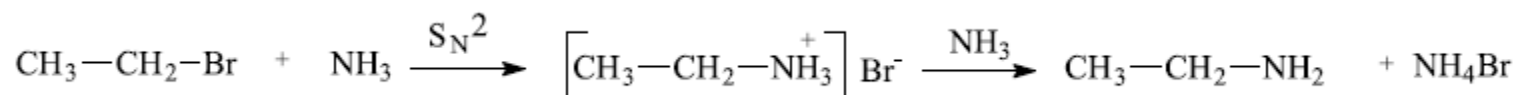


p-Toluidină

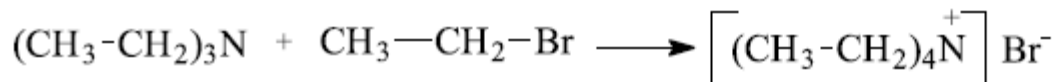
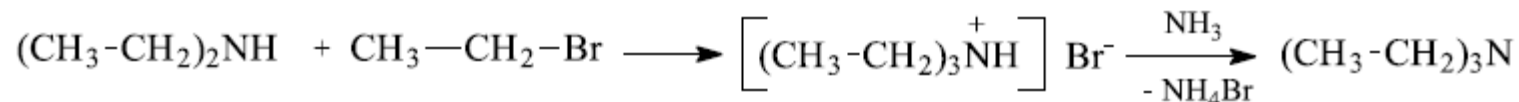
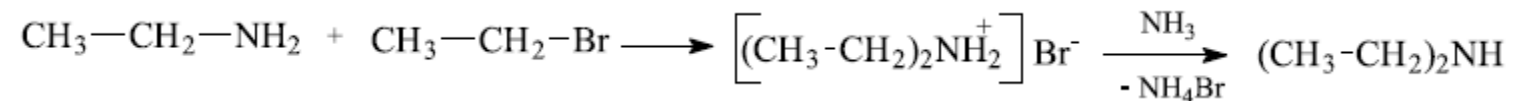
Metode de obținere

• Alchilarea amoniacului și aminelor

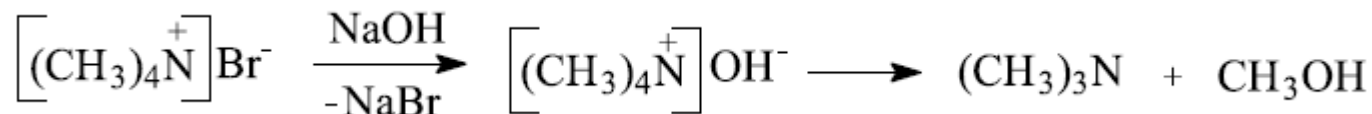
a) Prin alchilarea amoniacului cu un compus halogenat se obține un amestec de amine primară, secundară, terțiară și sarea de amoniu (reacția Hofmann, 1850). De exemplu, în reacția amoniacului cu bromura de etil intermediar se formează bromura de etilamoniu care, în exces de amoniac, se obține amina primară și sarea de amoniu:



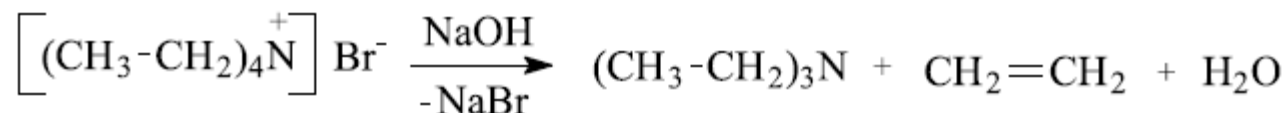
În mod asemănător se formează în continuare dietilamina, trietilamina și chiar bromura de tetraetilamoniu:



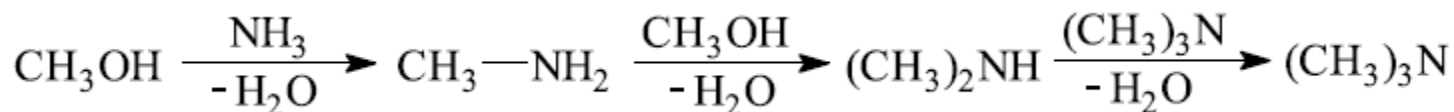
În caz de exces de amoniac, în amestecul de amine predomină amina primară, iar dacă halogenura de alchil este luată în exces predomină sarea cuaternară de amoniu. Randamentul aminei terțiare poate fi mărit și din contul sării cuaternare, dacă aceasta este supusă scindării prin încălzire cu hidroxid de sodiu



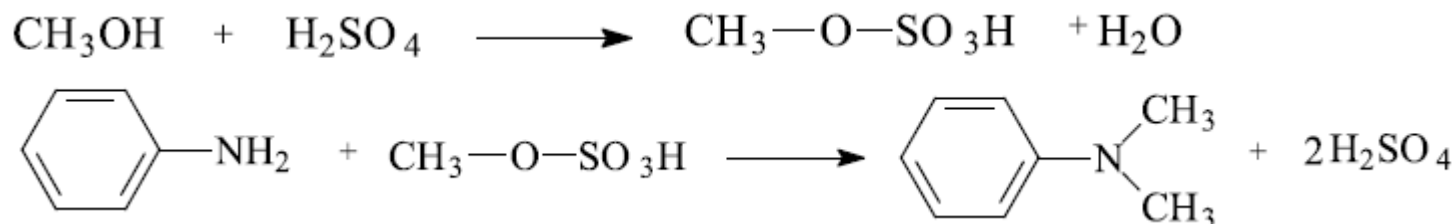
Dacă unul dintre radicali este mai mare decât cel metil, la încălzire puternică rezultă, pe lângă amina terțiară, și o alchenă, de exemplu:



b) La alchilarea amoniacului cu alcooli în fază gazoasă (Al_2O_3 , catalizator, $300\text{ }^\circ\text{C}$), rezultă un amestec de amine primare, secundare și terțiare care se separă prin distilare fracționată. Metoda este avantajoasă pentru obținerea aminelor alifatice inferioare:

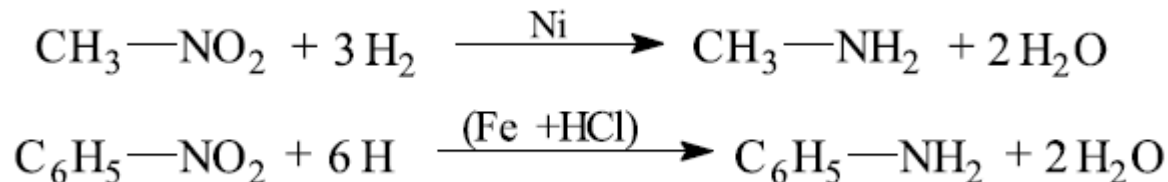


c) Metoda industrială de obținere a N,N-dimetilanilinei prin încălzirea anilinei cu alcool metilic activizat de mici cantități de acid sulfuric:

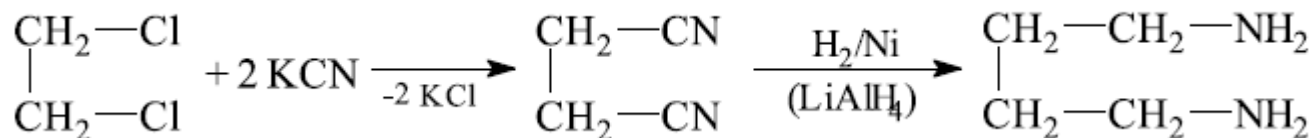


• **Reducerea nitroderivaților sau nitrililor**

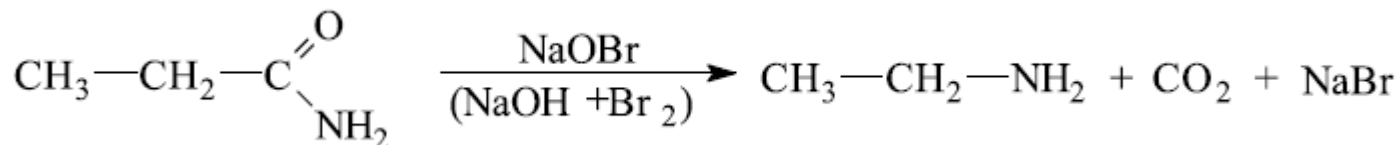
a) Reducerea nitroderivaților până la amine primare se poate realiza prin hidrogenare catalitică sau cu hidrogen activ, obținut în reacția dintre acidul clorhidric și un metal (Fe):



b) Reducerea nitrililor reieșind din halogenoalcani:



• **Degradarea oxidativă a amidelor (degradarea Hofmann).** În prezența hipocloriților sau hipobromiților alcalini se obțin amine, care au cu un atom de carbon mai puțin decât aminele inițiale:

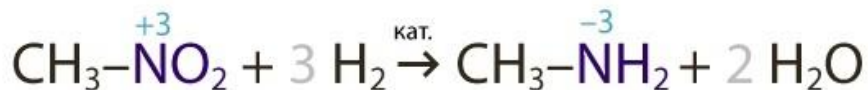


• **Alchilarea ftalimidei.** O metodă similară alchilării se bazează pe caracterul acid al imidelor, care se obțin din anhidridele acizilor dicarboxilici. Ftalimida este trecută în sarea de potasiu prin tratarea cu hidroxid de potasiu în etanol. Sarea de potasiu prin tratare cu o halogenură de alchil trece în imida N-substituită, din care prin hidroliză se obține amina primară:

Восстановление нитросоединений

1

Обычное гидрирование: водород и катализатор

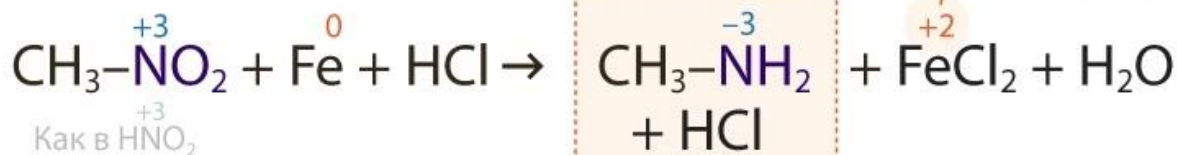


нитропроизводное + водород → первичный амин + вода

2

Восстановление металлами в кислой среде

В реакциях со слабыми окислителями железо переходит в CO^{+2} ~~+~~



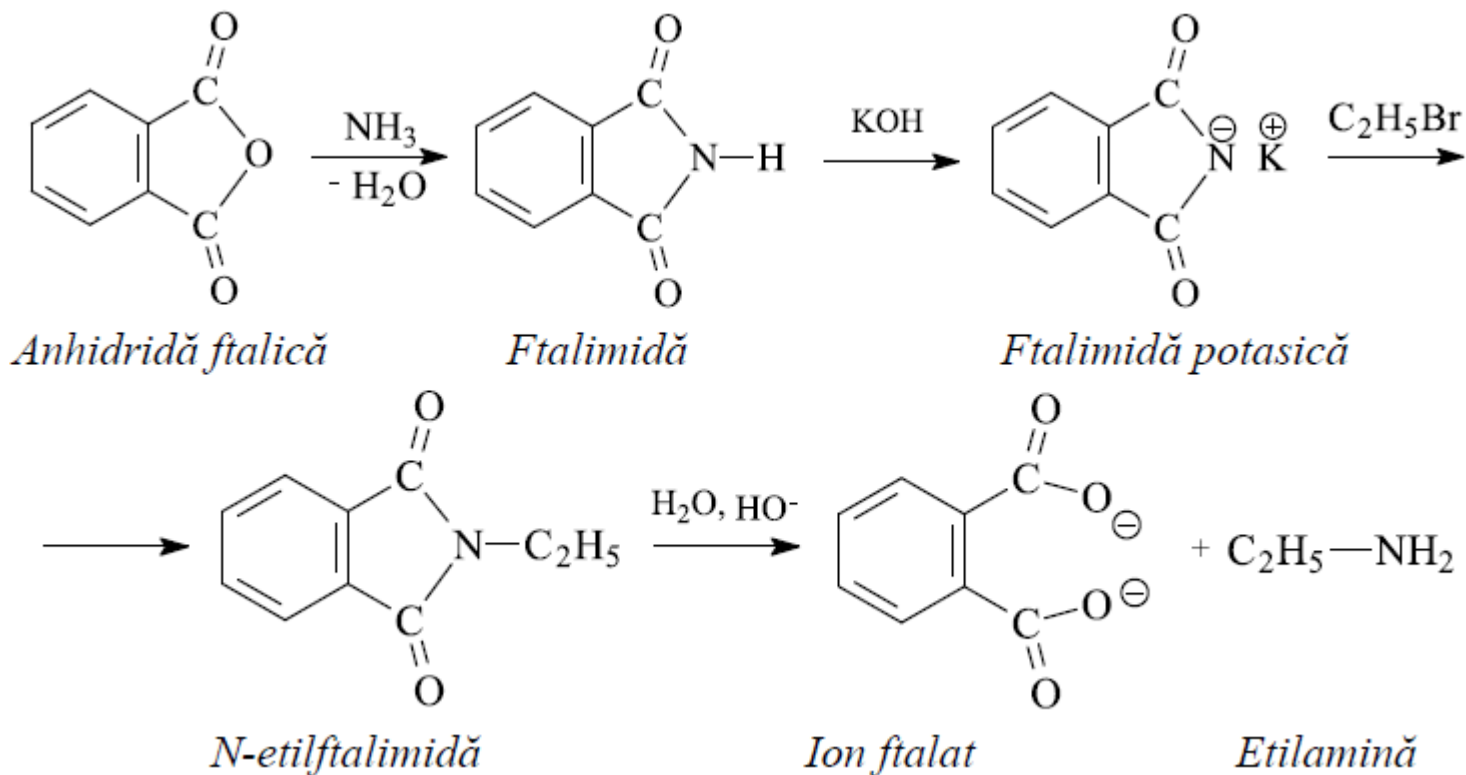
⚠ В кислой среде амины превращаются в соли

Итоговое уравнение:



нитропроизводное + металл + кислота → соль первичного амина + соль металла + вода
(Zn, Fe, Al)

Prin această metodă, numită sinteza Gabriel, se obțin amine primare care nu conțin ca impurități amine secundare sau terțiare.



Proprietățile fizice și chimice

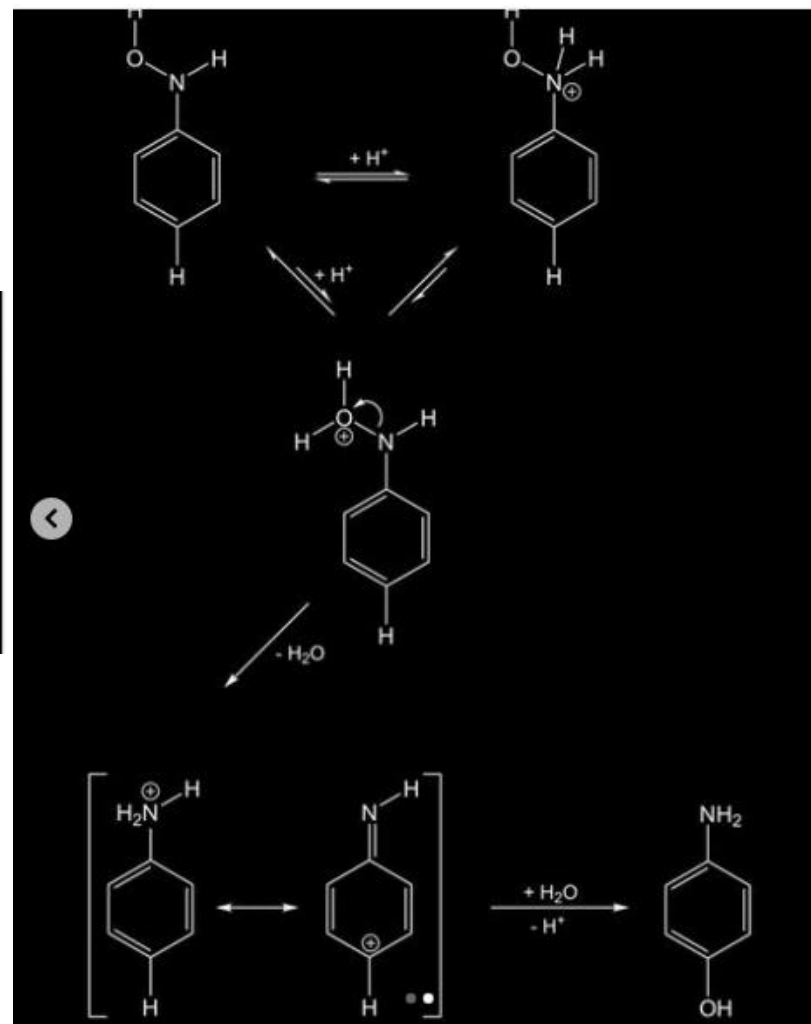
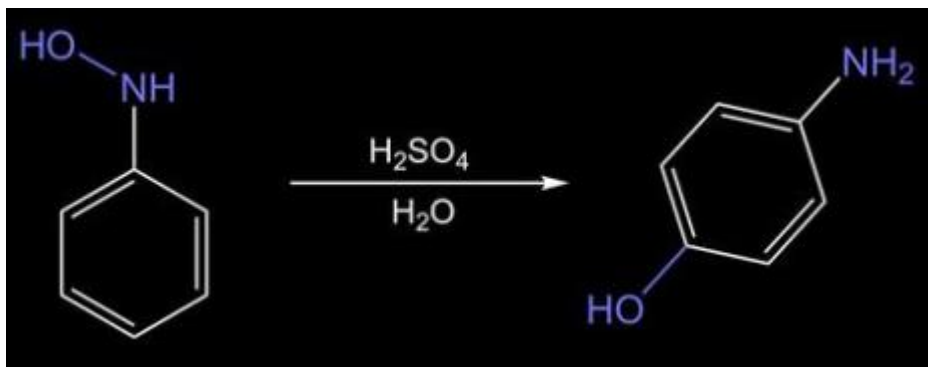
Aminele inferioare sunt gaze, cele mijlocii lichide, iar cele superioare solide. Termenii inferiori au miros asemănător cu amoniacul, iar cei mijlocii miros neplăcut de pește. Solubilitatea în apă a aminelor alifatice scade cu creșterea masei lor moleculare.

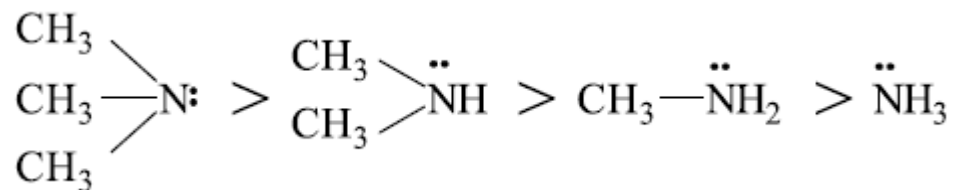
- **Bazicitatea aminelor.** Datorită efectului respingător de electroni (efect +I), exercitat de grupele alchil, bazicitatea aminelor alifatice ar trebui să crească în ordinea:

Rearanjarea fenilhidroxilaminelor cu acid mineral pentru a forma 4-aminofenoli

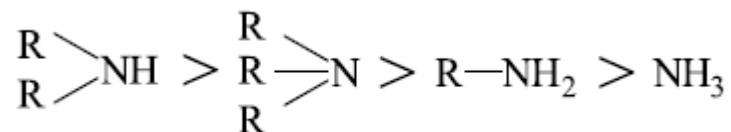
Mecanismul reacției de obținere a 4-aminofenol

Reacția de obținere a 4-aminofenol

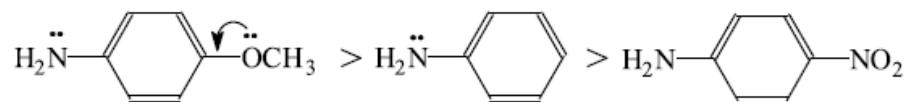




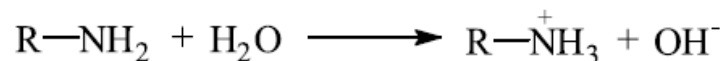
Însă, din cauza efectelor sterice, aminele terțiare sunt baze mai slabe decât cele secundare:



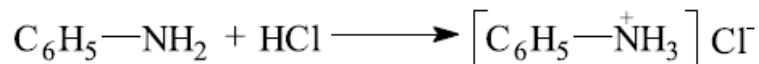
Aminele aromatice sunt baze mai slabe decât amoniacul (spre deosebire de cele alifaticе) din cauza efectului de conjugare $p-\pi$ dintre electronii neparticipanți de la atomul de azot și electronii π ai nucleului aromatic. Bazicitatea aminelor aromatice este influențată substanțial și de natura substituienților: *DE* maresc bazicitatea, iar substituienții *AE* o micșorează:



Soluțiile apoase ale alchilaminelor posedă reacție bazică:



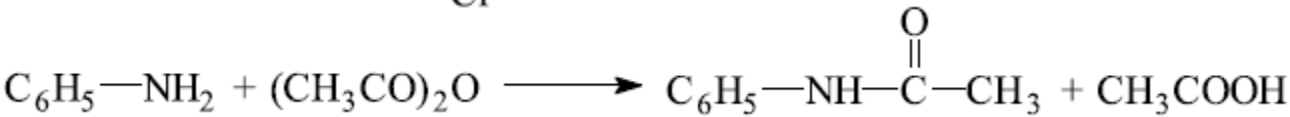
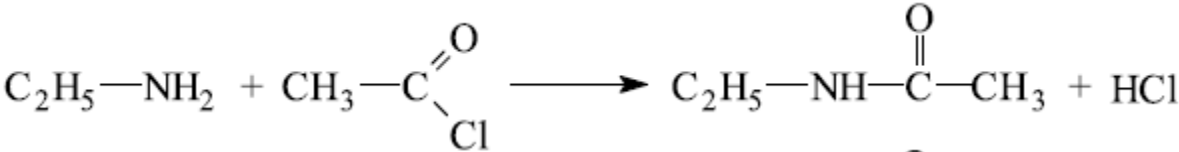
Prin tratare cu acizi minerali aminele formează săruri:



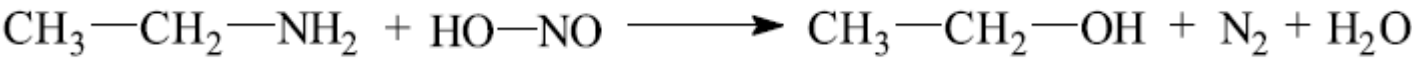
Trifenilamina nu formează săruri.

• **Acilarea aminelor**

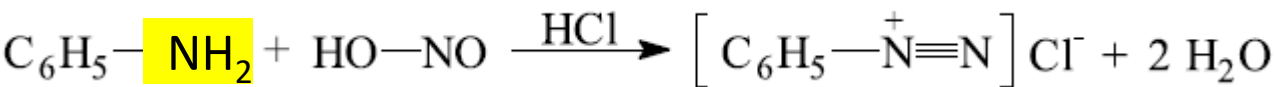
Aminele primare și secundare reacționează cu halogenanhidridele și anhidridele formând derivați N-acilați:



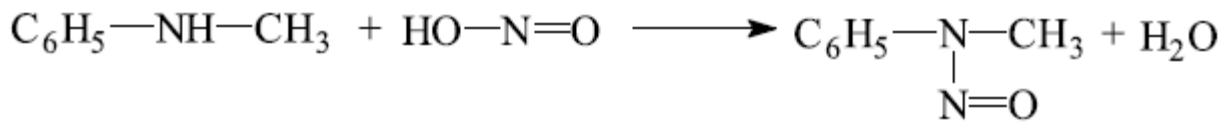
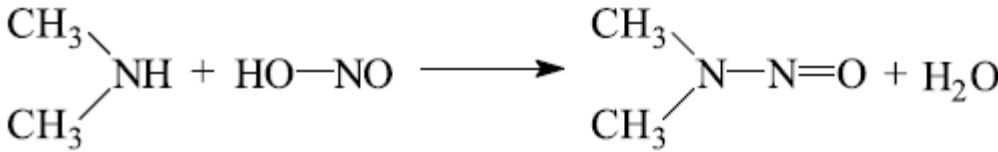
• **Acțiunea acidului azotos** asupra aminelor pune în evidență dacă aminele sunt primare, secundare sau terțiare. *Aminele primare alifatic*e formează cu acidul azotos alcooli și elimină azot liber:



Aminele primare aromatice formează cu acidul azotos săruri de diazoniu, care se pot izola:



*Aminele secundare alifatic*e și *aromatice* formează ușor cu acidul azotos nitrozamine:



• ELIMINAREA AZOTULUI DIN PRODUSE ORGANICE



Este de remarcat faptul că în ambele cazuri divizarea este împotriva regulii Zaitsev (conform regulii Hoffmann), adică cu formarea unei alchene mai puțin substituie.

Элиминирование по Гофману и Коупу

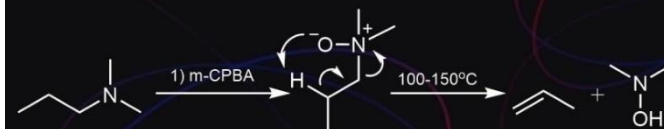
Общая информация

Алкены также можно получить элиминированием по Коупу – расщеплением N-оксидов третичных аминов. Данный метод был открыт А.Коупом в 1949 году.

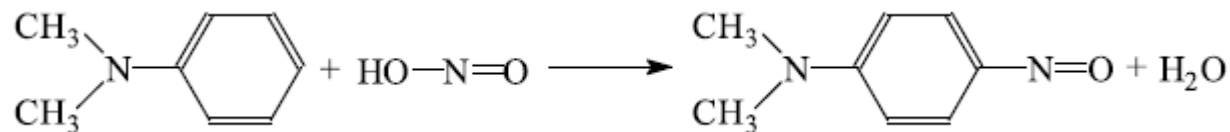


Аналогично элиминированию по Гофману образуются преимущественно менее замещенные алкены.

Механизм реакции

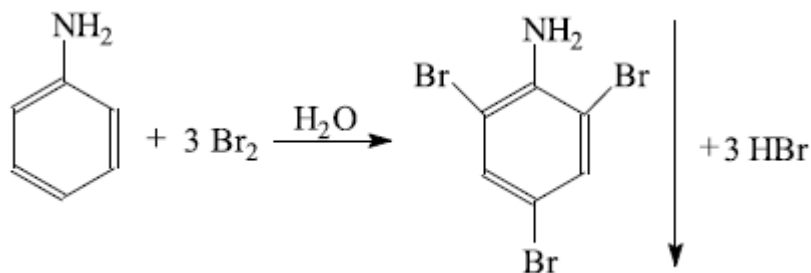


Aminele terțiare alifatică nu reacționează cu acidul azotos. Aminele terțiare aromatice, ca N,N-dimetilanilina, dau cu acidul azotos nitrozoderivați (cu grupa NO în nucleu):

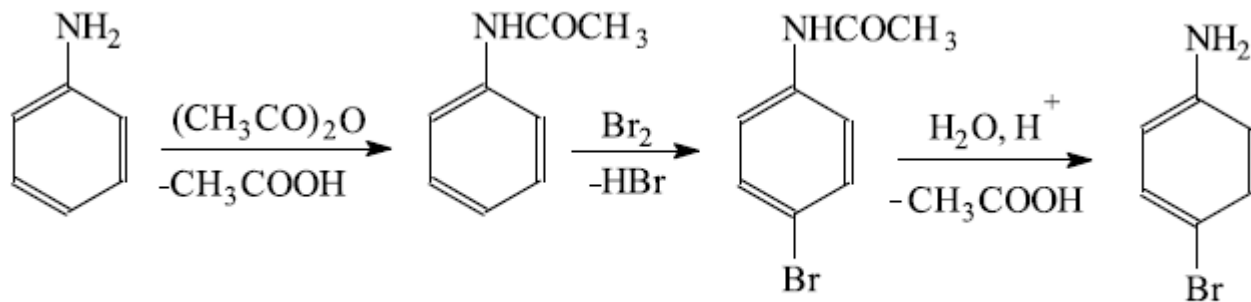


• **Reacții cu participarea ciclului aromatic**

a) Halogenarea. Anilina se halogenează cu apa de brom cu formarea sedimentului 2,4,6-tribromanilină. În practica farmaceutică această reacție se folosește la dozarea cantitativă a anilinei:

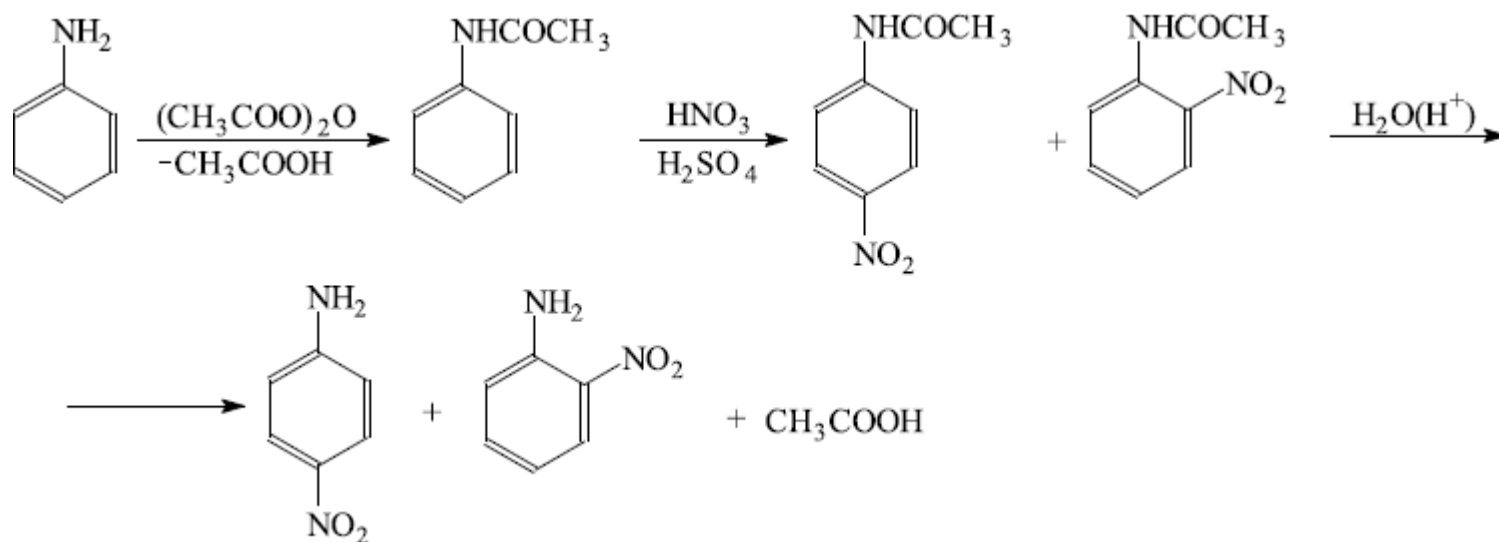


Pentru obținerea derivaților monosubstituiți anilina inițial se acilează:

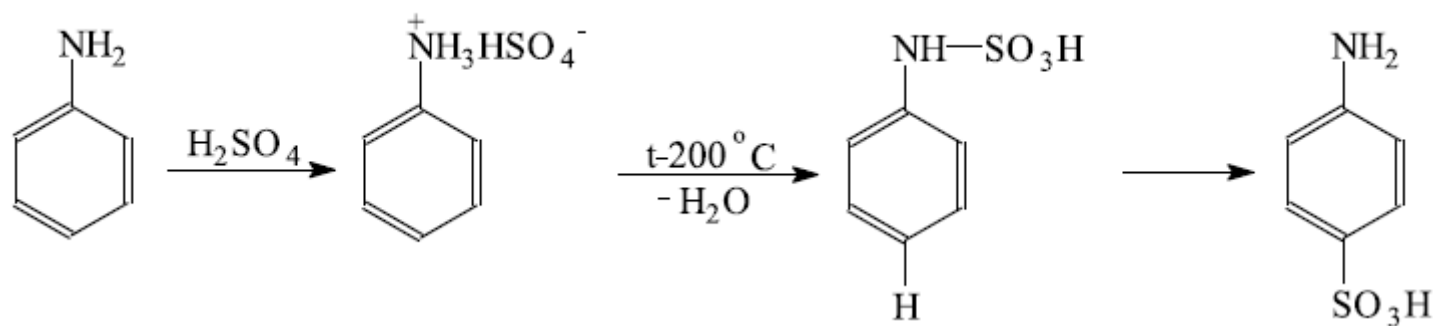


Acetanilidă p-brom-acetanilidă p-brom-anilină

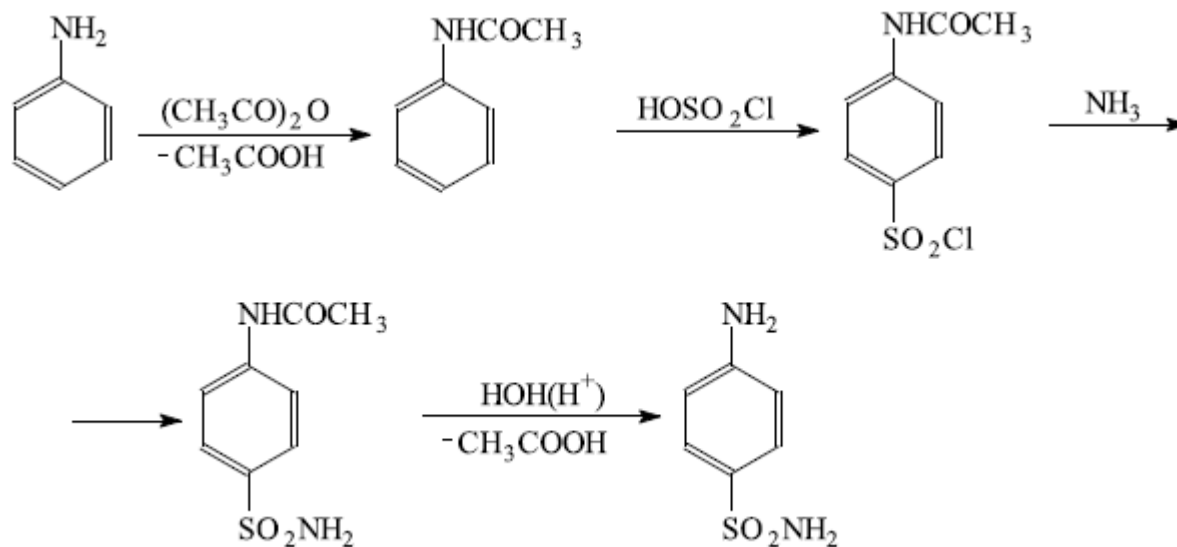
b) **Nitrarea** aminelor aromatice în condiții obișnuite ar fi însoțită de oxidare, de aceea se protejează grupa amino prin acilare, se realizează nitrarea și apoi se hidrolizează derivații N-acilați:



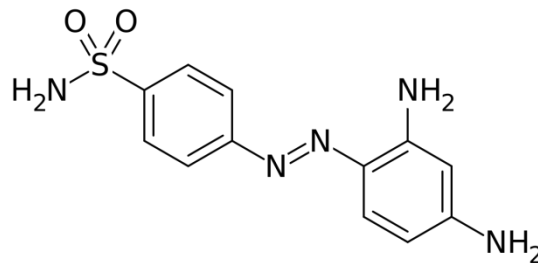
c) **Sulfonarea.** Prin tratarea anilinei cu acid sulfuric concentrat se formează intermediar acid fenilsulfamic. La temperatură mai ridicată ($180\text{ }^\circ\text{C}$) acesta suferă transpoziția cu formarea acidului *p*-aminobenzensulfonic (*acid sulfanilic*):



Acidul sulfanilic se folosește în industria coloranților și medicamentelor. Amida acidului sulfanilic, cunoscută ca preparat bacteriostatic sub denumirea de **streptocidă**, se sintetizează din anilină după următoarea schemă:

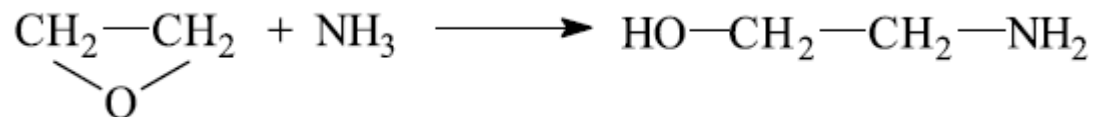


Scurt istoric. Sulfanilamida a fost descrisă prima dată în a. 1908 în teza de licență a unui student chimist din Viena. După o serie de cercetări, savantul G.Dogmarc publică în a. 1935 un articol intitulat „*O contribuție la chimia infecțiilor bacteriene*”, iar în a. 1938 primește Premiul Nobel pentru descoperirea acțiunii antibacteriene a **prontozilului roșu**.

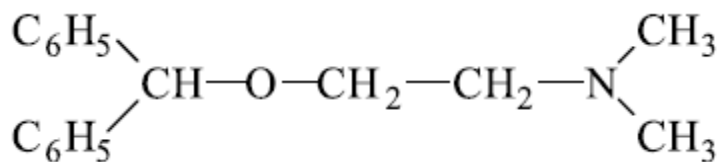


Aminoalcooli

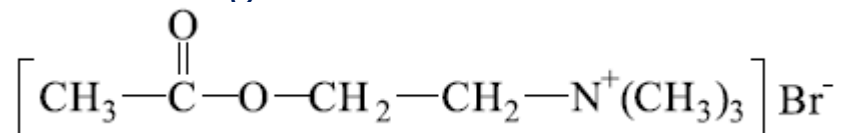
Cel mai simplu reprezentant este 2-aminoetanolul sau *colamina*, care se poate sintetiza din etilenoxid.



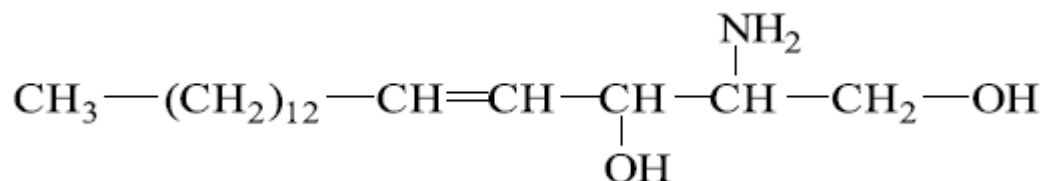
Colamina este element structural al lipidelor complexe – cefalinelor. Un derivat important al colaminei – dimedrolul, este un eter cu activitate antialergică și acțiune slabă somniferă:



Acetilcolina micșorează tensiunea arterială. În medicină se folosește bromura de acetilcolină ca remediu de dilatare a vaselor sangvine:

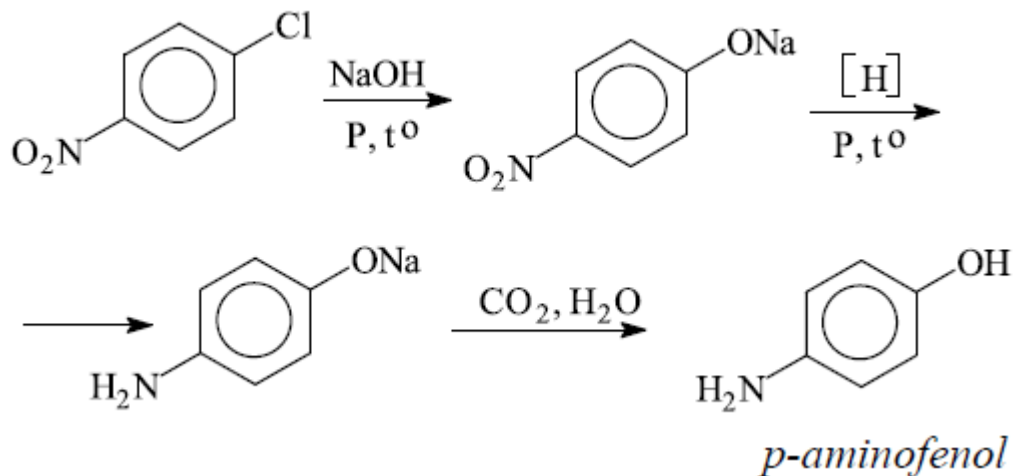


Sfingosina, un aminoalcool superior obținut la hidroliza unor fosfolipide, este parte componentă a lipidelor complexe – sfingomielinelor și cerebrozidelor:

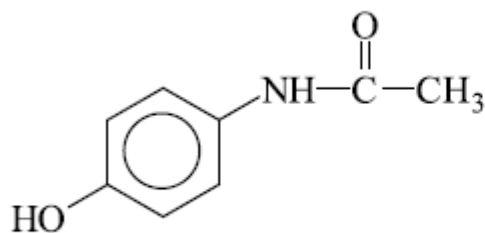


Aminofenoli

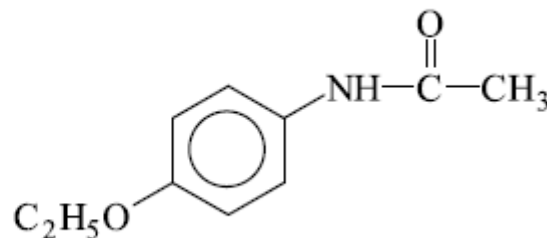
Cel mai răspândit reprezentant al aminofenolilor izomerici este *p*-aminofenolul. Se obține pe cale industrială din *p*-nitroclorbenzen conform schemei:



Eterul etilic al *p*-aminofenolului, *p*-etoxianilina numită fenetedină, prin acetilare trece în **fenacetină**, folosită ca medicament datorită acțiunii analgezice și antipiretice. Prin acetilarea *p*-aminofenolului rezultă *N*-(*p*-hidroxifenil) acetamida, numită **paracetamol**, cu proprietăți analgezice și antipiretice mai pronunțate:

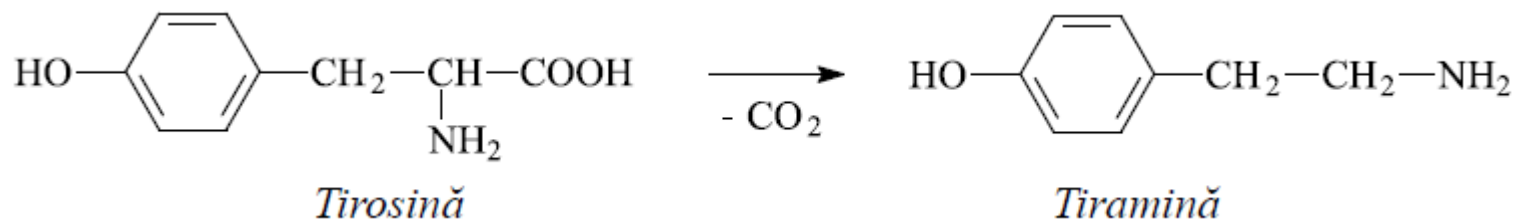


Paracetamol

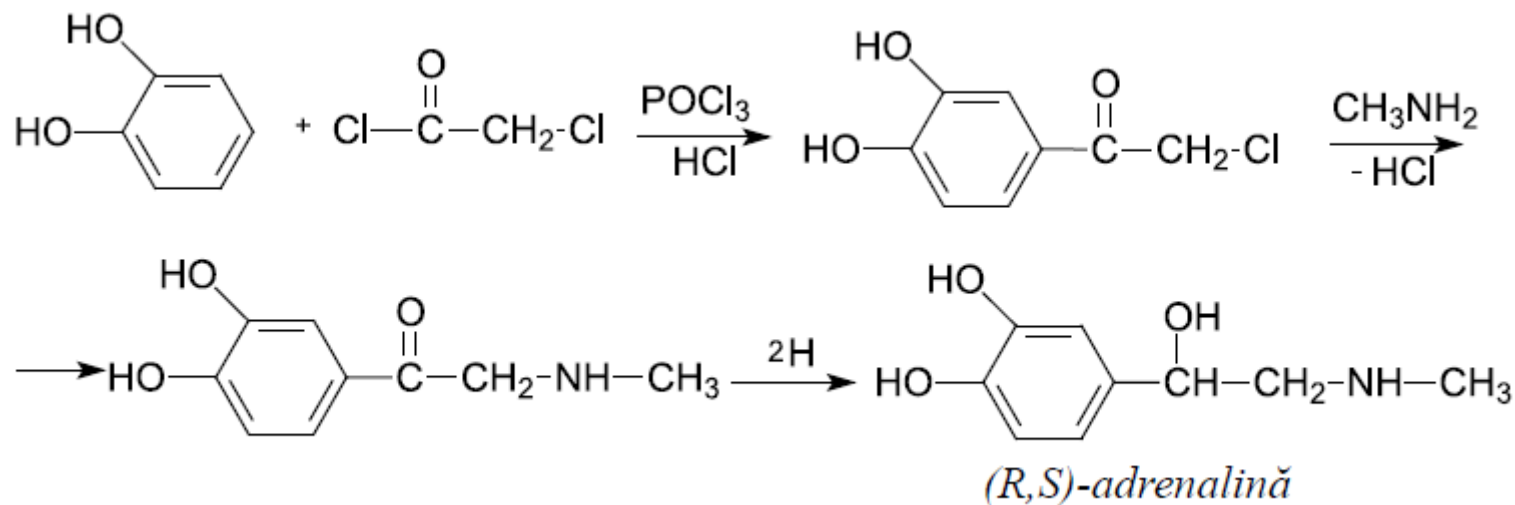


Fenacetină

Unii aminofenoli derivați de la feniletilamina, ca **tiramina** și **adrenalina**, au proprietăți simpatomimetice. Tiramina provine din decarboxilarea unui α -aminoacid proteinogen – tirozina:

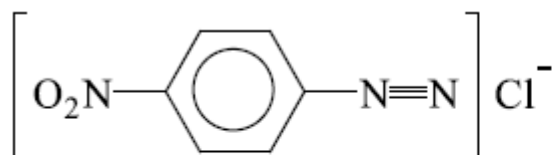


Adrenalina (epinefrina) este un hormon secretat de glanda suprarenală. Reglează tensiunea arterială și metabolismul hidraților de carbon, acționând antagonist cu insulina. Folosită ca medicament, adrenalina se obține industrial plecând de la catecol și clorura acidului monocloracetic conform schemei:

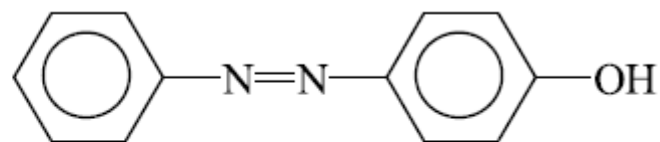


AZO- ȘI DIAZOCOMBINAȚII

Două clase de compuși organici cu azot au aceeași grupă funcțională din doi atomi de azot dublu legați între ei $-N=N-$: **clasa compușilor diazoici** (săruri de arendiazoniu) și **clasa compușilor azoici** (azoderivați). În moleculele diazocompușilor, **azogrupa** este legată cu **un radical organic**, iar în azocompuși – **cu doi radicali**:



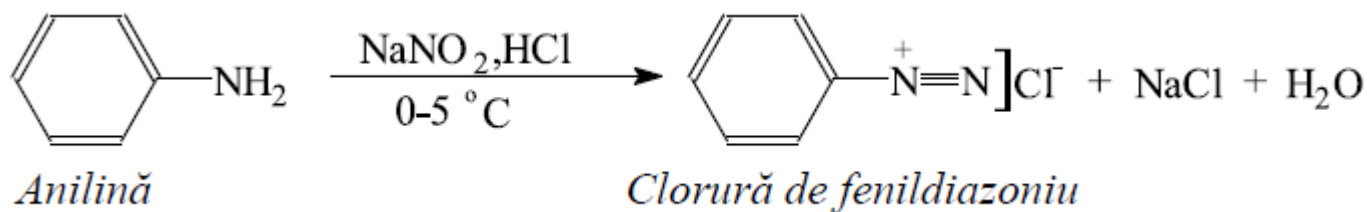
Compus **diazoic**
Clorură de 4-nitrofenildiazoniu



Compus **azoic**
4-hidroxiiazobenzen

Metode de obținere

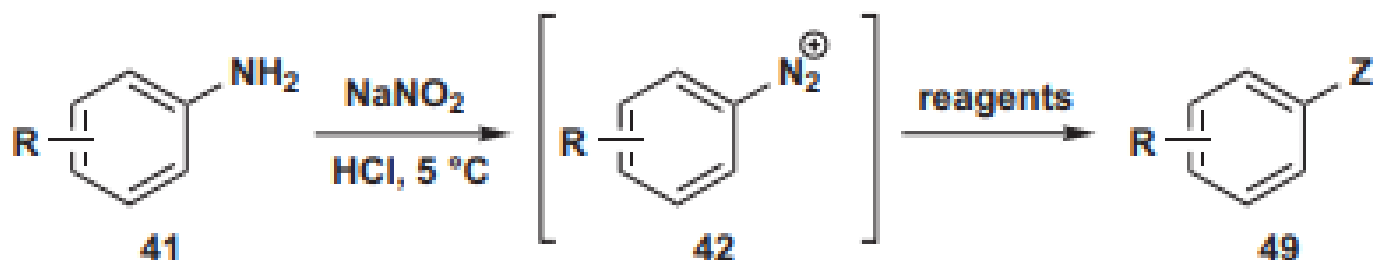
• **Diazotarea aminelor.** Sărurile de arendiazoniu se obțin prin tratarea aminelor aromatice la rece (0-5 °C) cu acid azotos (P.Griess, 1858). Întrucât acidul azotos este instabil, el este generat în prezența aminei prin reacția dintre nitrit de sodiu și un acid mineral (mai frecvent acidul clorhidric sau sulfuric). Ecuația generală a reacției de diazotare este următoarea:



AZO- ȘI DIAZOCOMBINAȚII

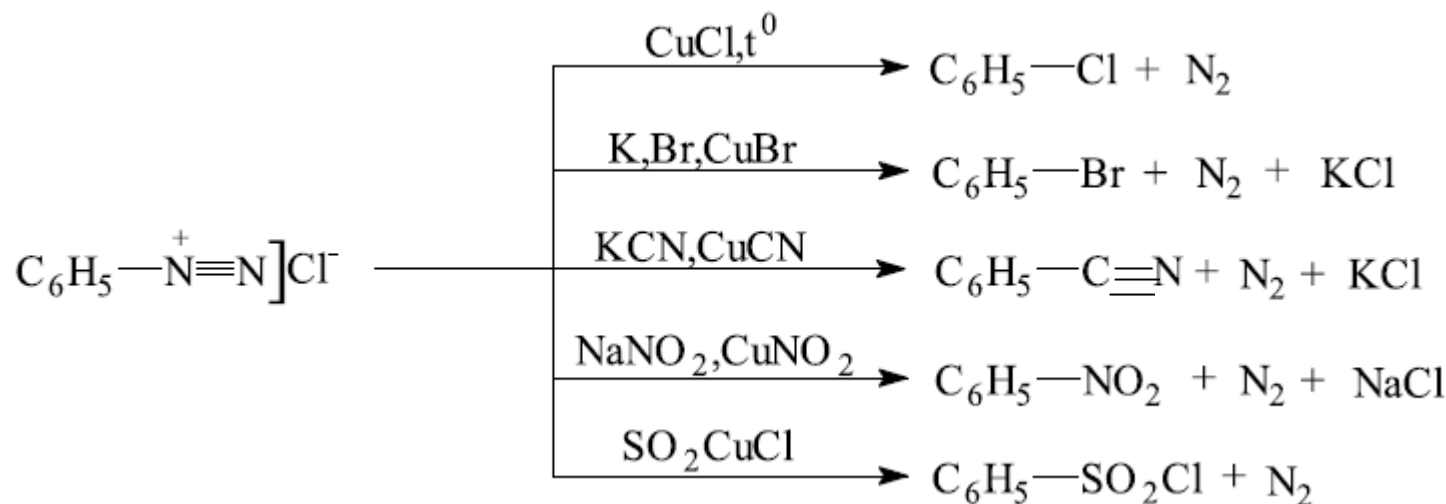
- *Diazotarea aminelor.*

TABLE 2.2 Reagents for aromatic nucleophilic substitution on ArN_2^+



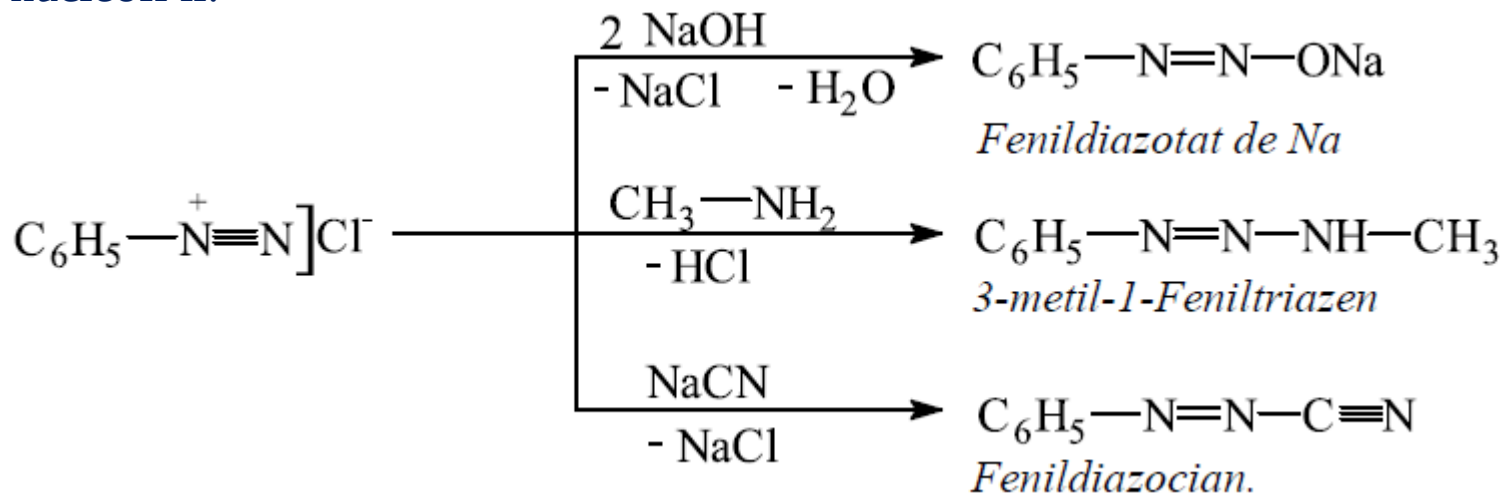
Synthon	Reagents	Comments
-OH	water	probably $\text{S}_{\text{N}}1$
-OR	alcohol ROH	probably $\text{S}_{\text{N}}1$
-CN	Cu(I)CN	may be a radical reaction
-Cl	Cu(I)Cl	may be a radical reaction
-Br	Cu(I)Br	may be a radical reaction
-I	KI	best way to add iodine
-Ar	ArH	Friedel-Crafts arylation
-H	H_3PO_2 or EtOH/H^+	reduction of ArN_2^+

Substituția diazogrupei catalizată de sărurile cuprului monovalent (reacția Zandmeier, 1884):

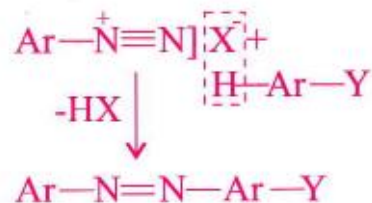


• *Reacțiile sărurilor de diazoniu fără eliminarea azotului*

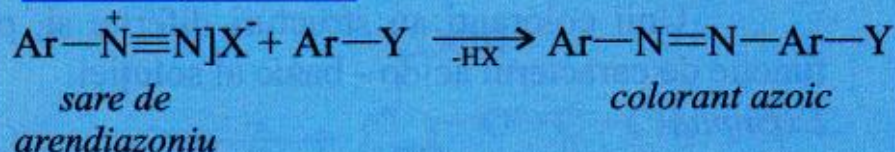
• *Formarea diazoderivaților.* Fiind reagenți electrofi li, sărurile de diazoniu participă în reacție cu agenți nucleofi li:



2. Reacția de cuplare a sărurilor de arendiazoniu



Schema generală:



Condiții:

- mediu bazic (NaOH) pentru fenoli;
- mediu acid (CH_3COOH) pentru amine.

Info plus...

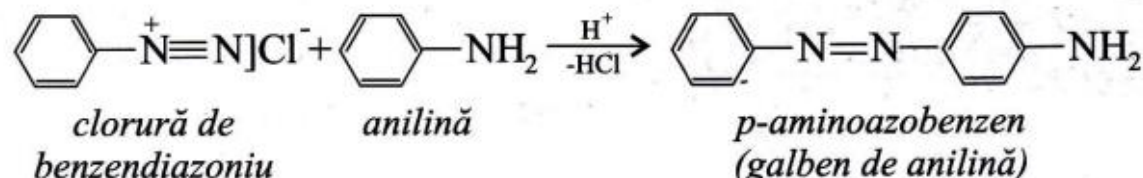
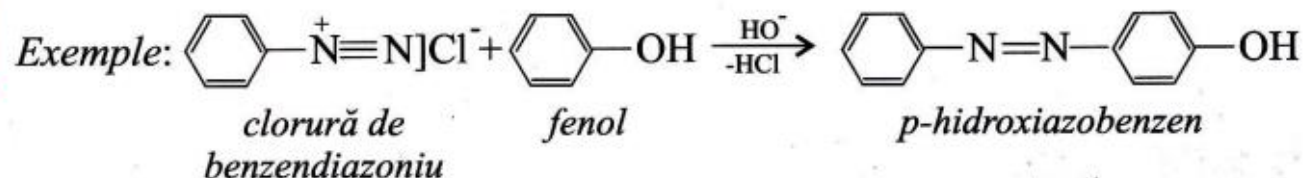
- Galbenul de anilină servește la colorarea grăsimilor, la vopsirea transparentă a maselor plastice.



Obiect colorat cu galben de anilină

Coloranții azoici se obțin prin cuplarea sărurilor de arendiazoniu cu fenoli sau amine aromatice și au ca structură de bază un azoderivat ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$).

Fenolii și aminele aromatice dau reacția de cuplare în poziția para față de grupa hidroxil ($-\text{OH}$) sau amino ($-\text{NH}_2$)

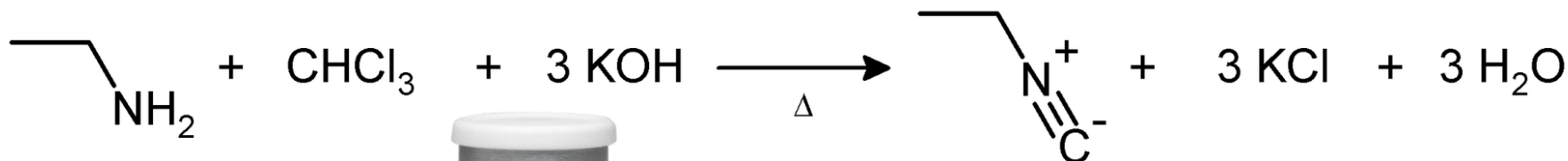


Izocianură

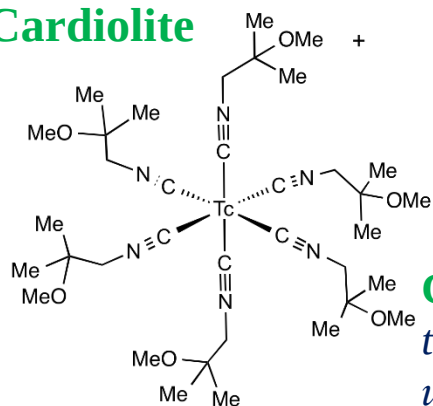


O **izocianură** (de asemenea denumită și **izonitril** sau **carbilamină**) este un compus organic ce conține o grupă funcțională $-N\equiv C$. Izocianurile sunt izomeri ai cianurilor ($R-C\equiv N$), de aceea denumirea se face cu prefixul *izo-*. Restul organic se leagă de grupa izocianură prin intermediul atomului de azot, nu prin cel de carbon ca în cazul cianurilor. Izocianurile sunt puncte de plecare pentru sinteza altor compuși.

În reacția carbilaminei (cunoscută și ca sinteza Hofmann a izocianurilor), are loc reacția hidroxidului de potasiu cu cloroformul, obținându-se diclorocarbena. Aceasta are rolul de a converti aminele primare în izocianuri. Din moment ce reacția funcționează doar pentru aminele primare, poate fi folosită și ca metodă de a testa prezența acestora.



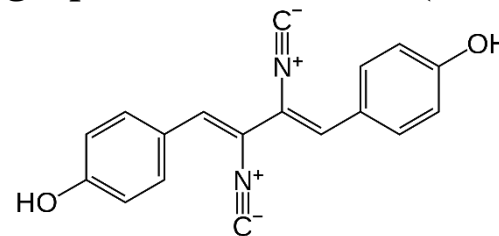
Cardiolite



Cardiolite este un complex al *technetiului* de izocianuri care este utilizat în medicină pentru imagistică.



Xantocilina este un produs natural rar care conține o grupare izocianidă (două de fapt).

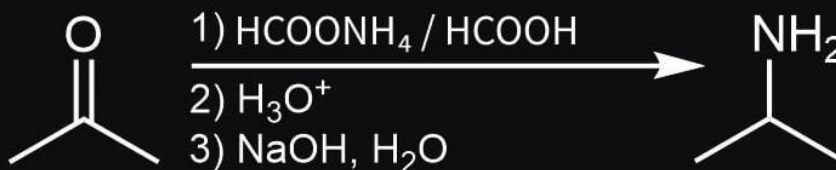


REAȚIA LEUKART-WALLAN

РЕАКЦИЯ ЛЕЙКАРТА-ВАЛЛАХА

Общая информация

Реакция Лейкарта-Валлаха – метод синтеза аминов из карбонильных соединений, который был открыт Рудольфом Лейкартом в 1885 году. Затем Отто Валлах обнаружил, что избыток муравьиной кислоты повышает выход реакции, а также позволяет проводить синтез в менее жестких условиях.

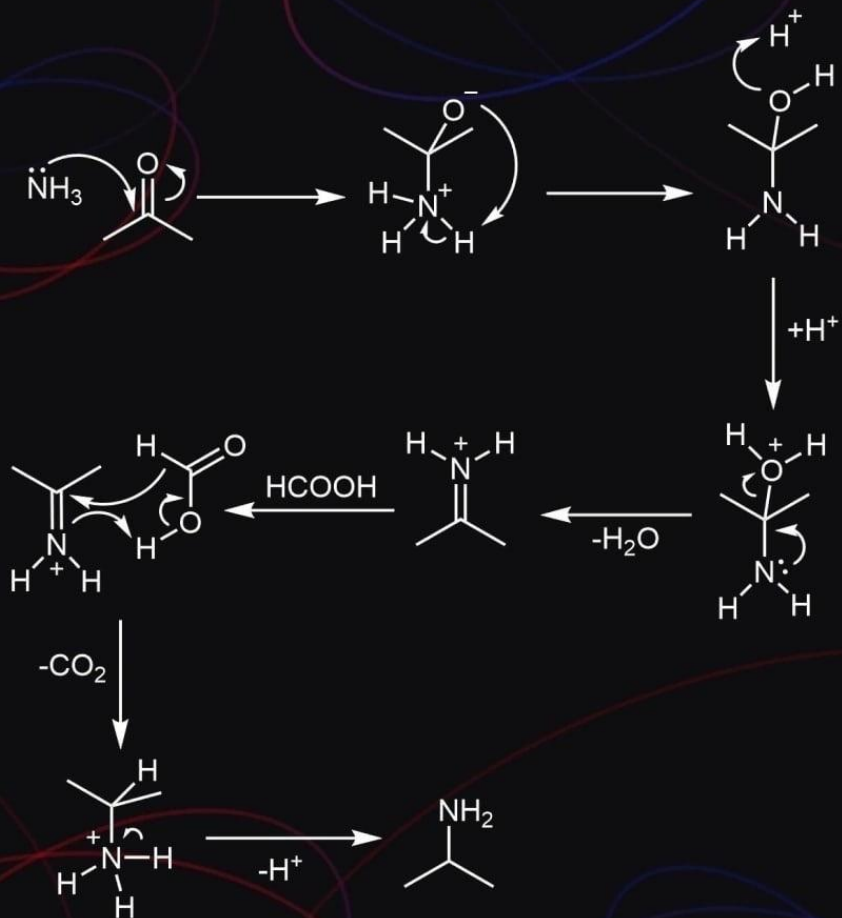


Реакция проводится при нагревании до 100 - 200°C. В случае наличия и альдегидной и кетонной групп сначала аминируется альдегидная.

РЕАКЦІЯ LEUKART-WALLAN

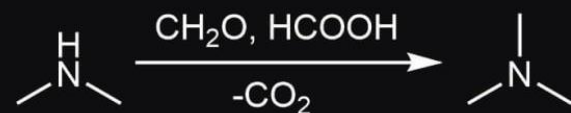
РЕАКЦИЯ ЛЕЙКАРТА-ВАЛЛАХА

Механизм реакции

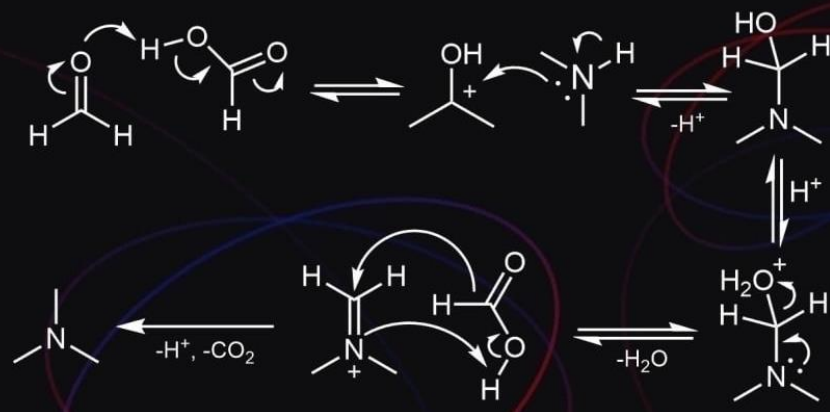


Аммиак берется из формиата аммония

Модификацией реакции Лейкарта-Валлаха является реакция Эшвайлера-Кларка. Она используется для метилирования первичных или вторичных аминов формальдегидом и муравьиной кислотой.



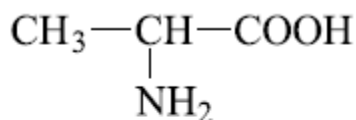
Механизм реакции



Aminoacizi

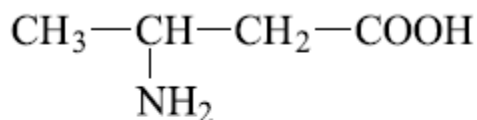
Aminoacizii pot fi considerați derivați ai acizilor mono- sau policarboxilici în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu grupe NH_2 .

Denumirea aminoacizilor se obține prin adăugarea prefixului *amino* la numele acidului, precizând poziția grupelor amino față de grupele carboxil prin cifre sau litere grecești



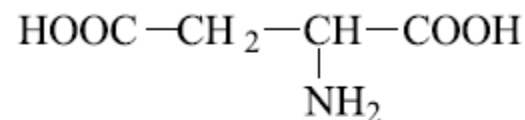
Acid 2-aminopropanoic

Acid α -aminopropionic



Acid 3-aminobutanoic

Acid β -aminobutiric



Acid 2-aminobutandioic

Acid α -aminosuccinic

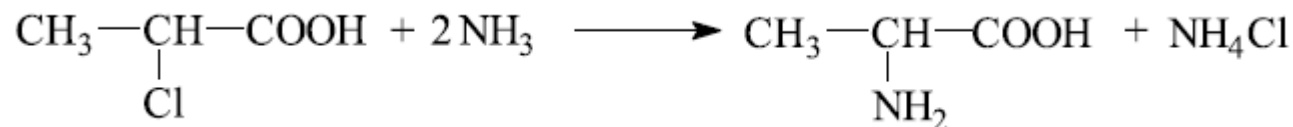
Clasificarea aminoacizilor se poate face după natura radicalului de care sunt legate cele două grupe funcționale. Se deosebesc astfel **aminoacizi alifatici, aromatici și heterociclici**.

După numărul de grupe amino sau carboxil din moleculă se disting:

- *acizi monoaminomonocarboxilici*, care pot reacționa atât ca acizi, cât și ca baze, dar au caracter neutru;
- *acizi monoamino-dicarboxilici*, cu caracter acid;
- *acizi diamino-monocarboxilici*, cu caracter bazic.

Metode de obținere

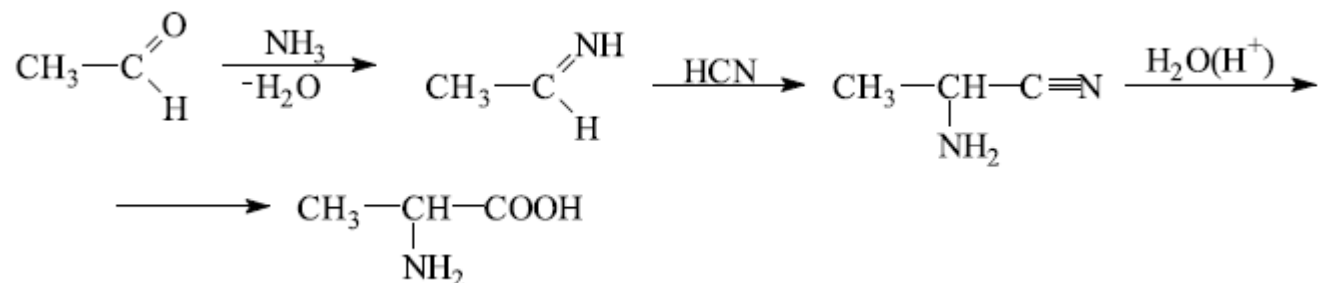
Aminarea acizilor halogenați (Perkin și alții, 1858) ca de exemplu, acidul monocloracetic:



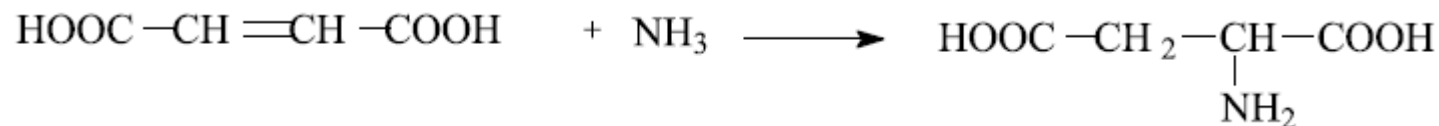
De la acizii β , λ etc. halogenați se obțin β , λ etc. aminoacizi.

• ***Acțiunea amoniacului asupra cianhidrinelor aldehydelor și cetonelor***

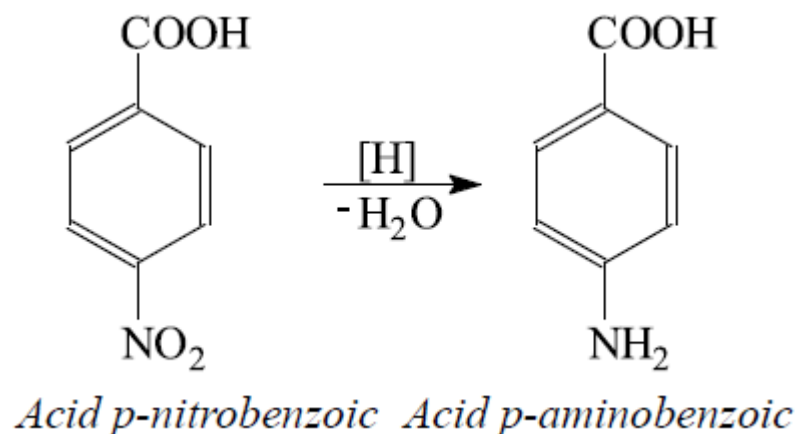
– *sinteza Strecker*. Această metodă duce numai la α -aminoacizi:



Adiția amoniacului la dubla legătură a acizilor dicarboxilici nesaturați, de exemplu, obținerea acidului asparagic din acid fumaric:



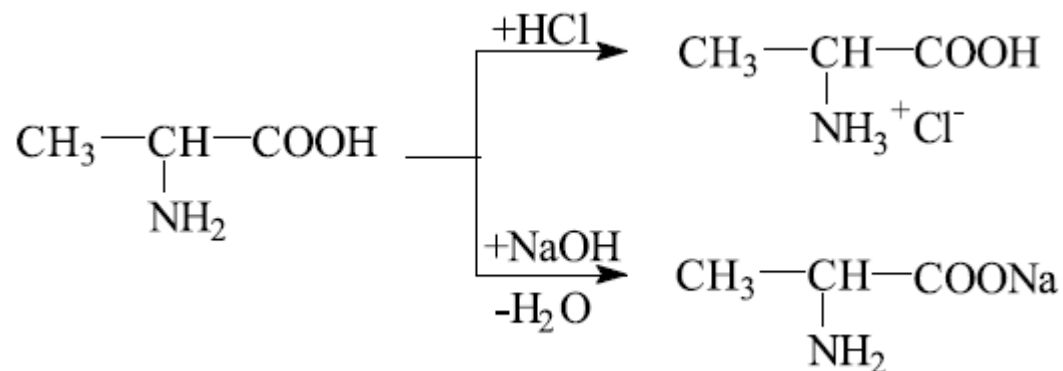
Reducerea acizilor nitrobenzoici:



Proprietățile fizice și chimice

Aminoacizii sunt compuși incolori, cristalini, cu temperaturi de topire mult mai ridicate decât ale acizilor corespunzători. Proprietățile chimice sunt determinate de prezența celor două grupe

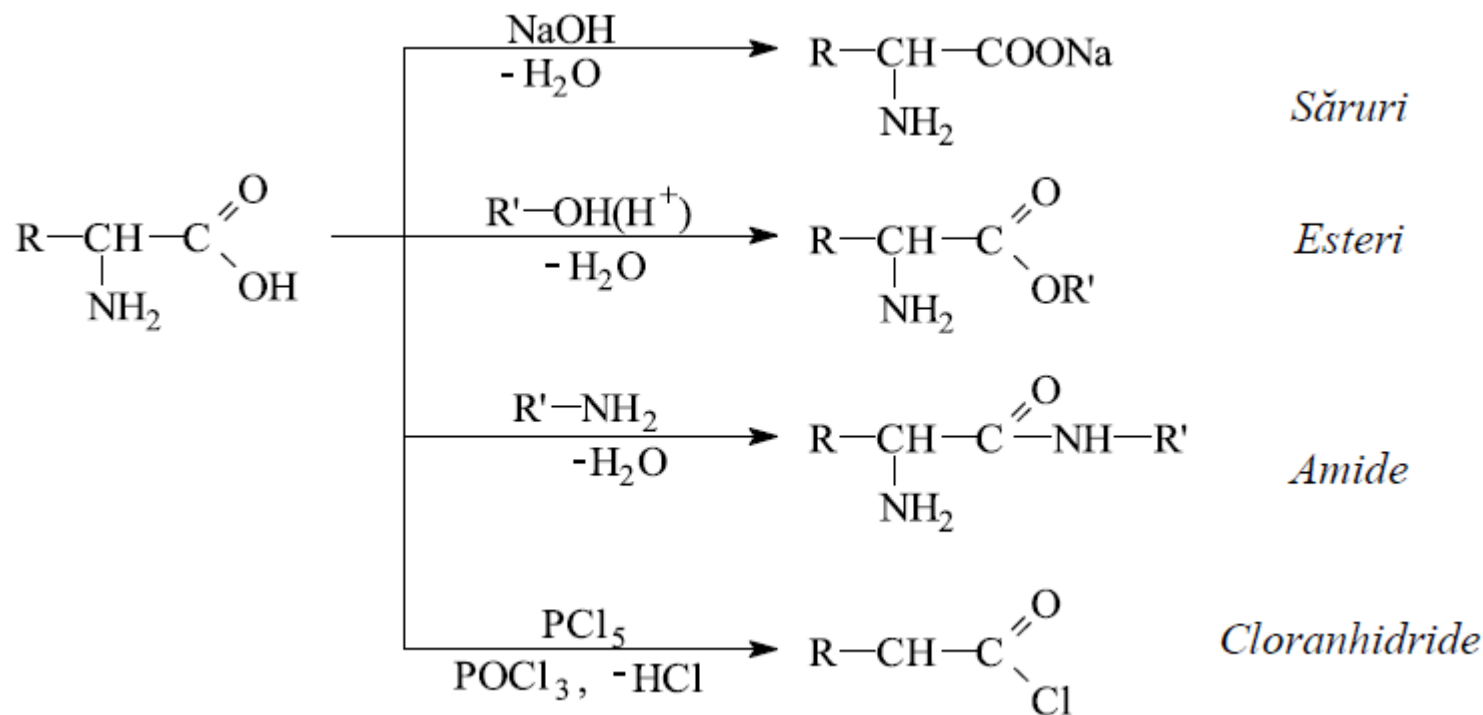
funcționale $-\text{COOH}$ și $-\text{NH}_2$. Astfel, ei pot da săruri atât cu acizii, cât și cu bazele (sunt **amfoteri**):



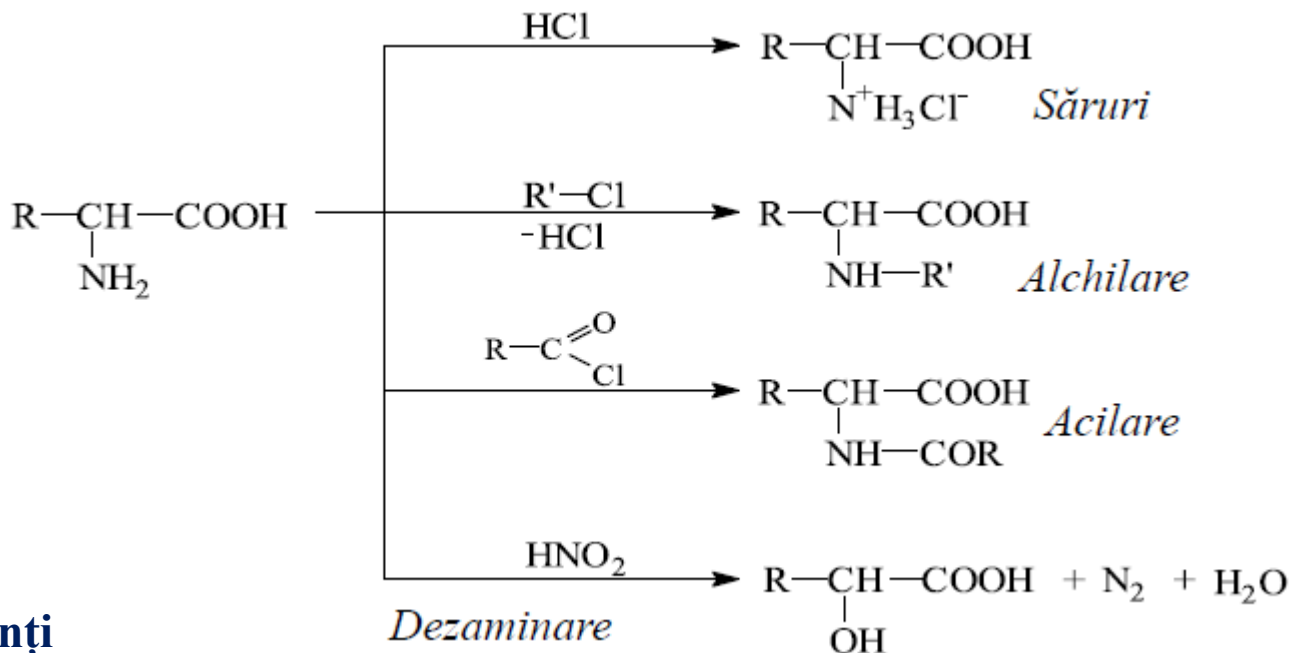
În medii neutre există sub formă de săruri interne, numite *zwitterioni* (amfioni) sau *ioni bipolari*:



Proprietăți chimice datorate grupei -COOH



Proprietăți chimice datorate grupei $-NH_2$



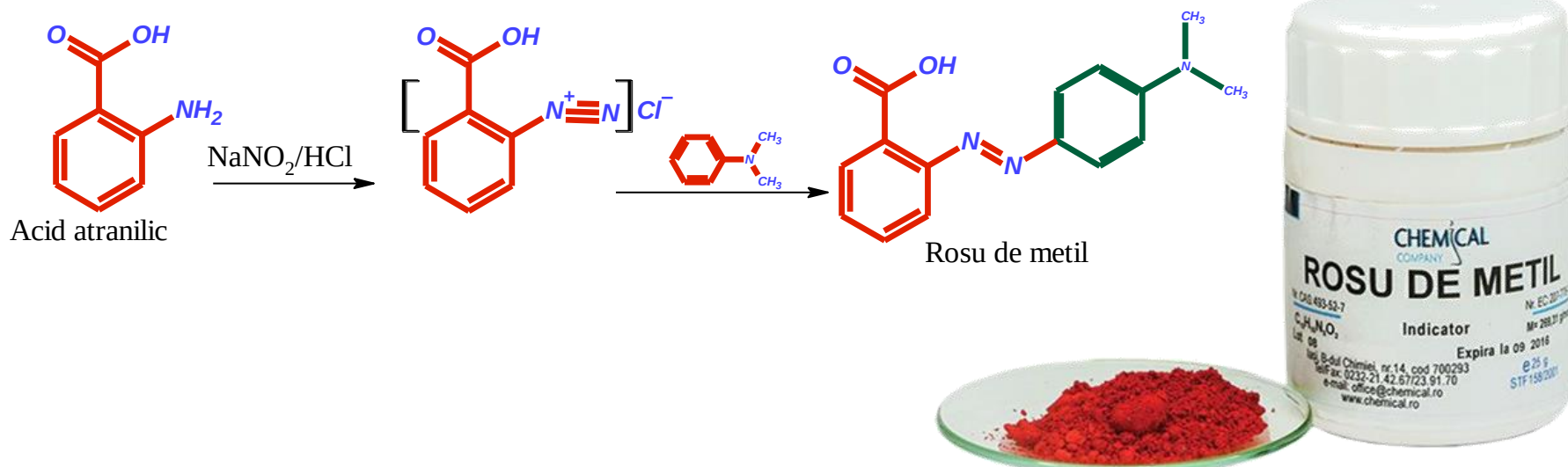
Reprezentanți

Dintre aminoacizii, care nu intră în componența proteinelor, prezintă importanță acizii aminobenzoici și acidul γ -aminobutiric.

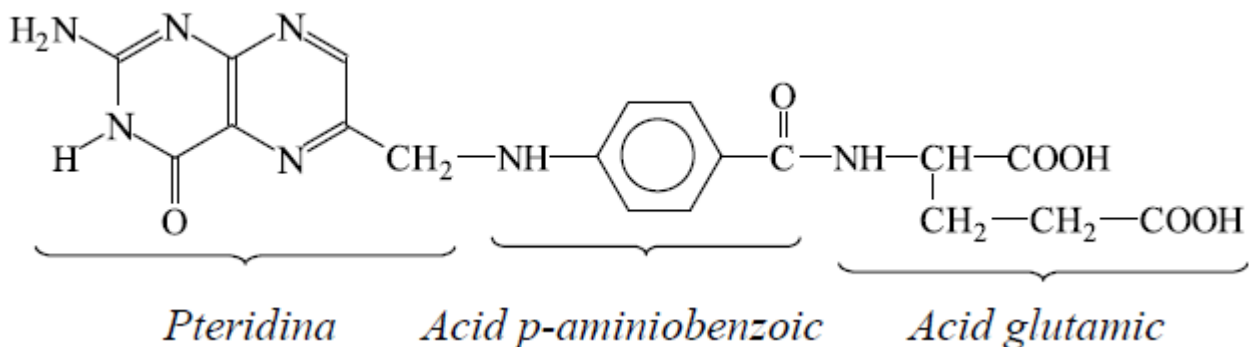
Acidul γ -aminobutiric, $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, participă la procesele metabolice din encefal, fiind un neuromediator. În practica medicală se aplică sub denumirea de aminoron.

Acidul o-aminobenzoic (acid antranilic) se găsește sub formă de ester metilic (antranilat de metil) în uleiul de flori de iasomie și de portocal.

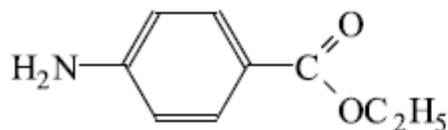
Grupa amino se poate diazota, iar sarea de diazoniu obținută prin cuplare cu dimetilanilina duce la roșu de metil, folosit ca indicator de pH:



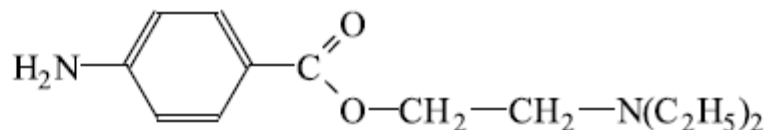
Acidul *p*-aminobenzoic se întâlnește ca factor de creștere pentru numeroase microorganisme. Face parte din grupa vitaminelor H. Intră în constituția acidului folic.



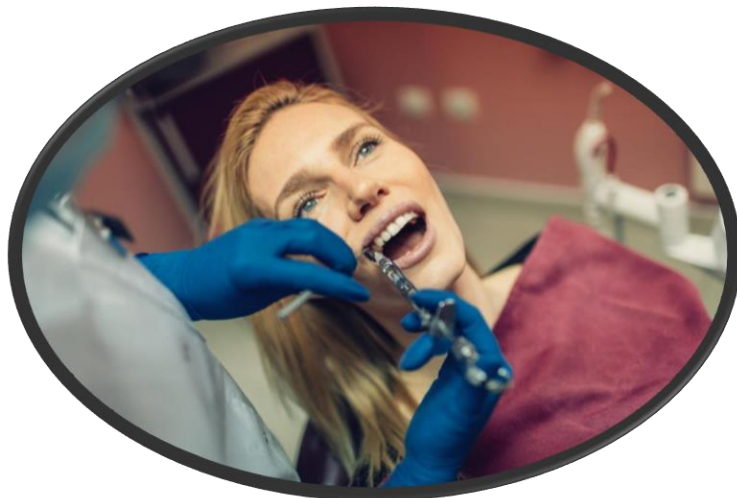
Esterii acidului p-aminobenzoic au proprietăți anestezice. Esterul etilic, numit *anestezină*, este un anestezic local, liposolubil. Esterul acidului *p*-aminobenzoic cu dietilaminoetanolul este folosit sub formă de clorhidrat (hidrosolubil), ca anestezic în locul cocainei, sub numele de novocaină, fiind mai puțin toxic.



Anestezină



Novocaină

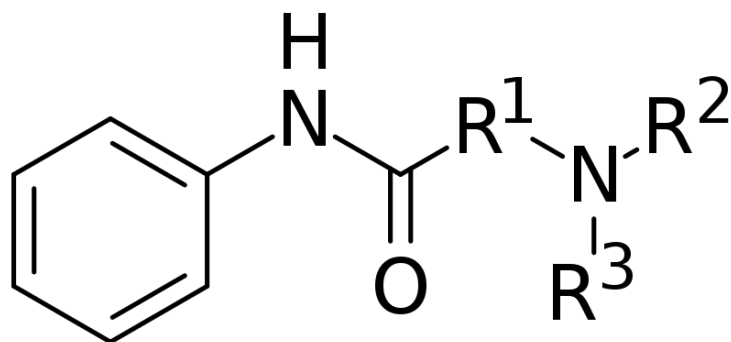
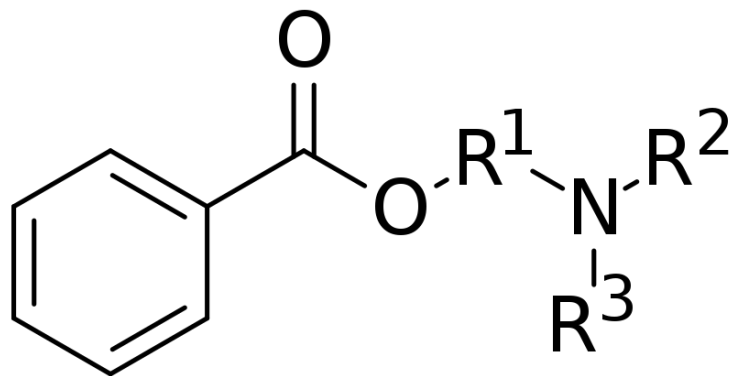


Tetracaina, cunoscută și sub denumirea de ametocaină, este un ester anestezic local folosit pentru a amorți ochii, nasul sau gâtul. De asemenea, poate fi aplicat pe piele înainte de a începe o injecție intravenoasă pentru a reduce durerea din procedură. În mod obișnuit, este aplicat ca lichid în zonă. Debutul efectelor atunci când este utilizat în ochi are loc în 30 de secunde și durează mai puțin de 15 minute. Efectele secundare frecvente includ o scurtă perioadă de arsură la locul utilizării. Utilizarea pe termen lung nu este, în general, recomandată, deoarece poate încetini vindecarea ochiului.

Tetracaina face parte din familia medicamentelor anestezice locale de tip ester. Funcționează prin blocarea transmiterii impulsurilor nervoase. Tetracaina a fost brevetată în 1930 și a intrat în uz medical în 1941. Este pe Lista de medicamente esențiale a Organizației Mondiale a Sănătății.



Multe anestezice locale se împart în două clase chimice generale, amino esteri (sus) și aminoamide (jos).



Exemple

Durată scurtă și eficacitate scăzută

- Procaina
- Cloroprocaina

Durată și ***eficacitate*** medie

- Lidocaina
- Prilocaină

Durată și ***eficacitate*** ridicate

- ❖ Tetracaina
- ❖ Bupivacaina
- ❖ Cinchocaină
- ❖ Ropivacaina

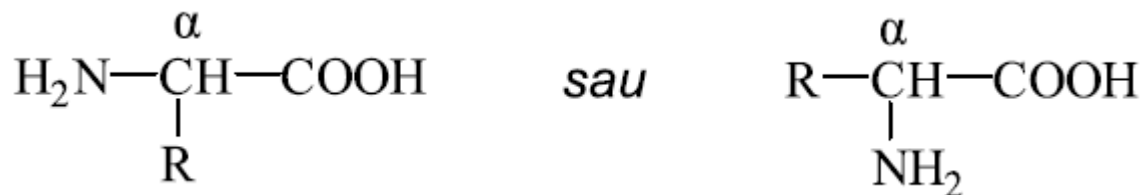
AL clinice aparțin uneia dintre cele două clase: anestezice locale aminoamide și aminoester. LA sintetice sunt înrudite structural cu cocaina. Ele diferă de cocaină în principal prin faptul că au un potențial de abuz foarte scăzut și nu produc hipertensiune sau (cu puține excepții) vasoconstricție. Sunt utilizate în diferite tehnici de anestezie locală, cum ar fi: Anestezie topică (de suprafață) Administrare locală de cremă, gel, unguent, lichid sau spray de anestezic dizolvat în DMSO sau alți solvenți/purtători pentru o absorbție mai profundă Infiltrație Blocul plexului brahial Blocul epidural (extradural). Raianestezie (bloc subarahnoidian) Iontoforesă Sufixul „-caină” de la sfârșitul acestor nume de medicamente a fost extras din cuvântul „cocaină”, deoarece cocaina era folosită anterior ca anestezic local.

https://en.wikipedia.org/wiki/Local_anesthetic

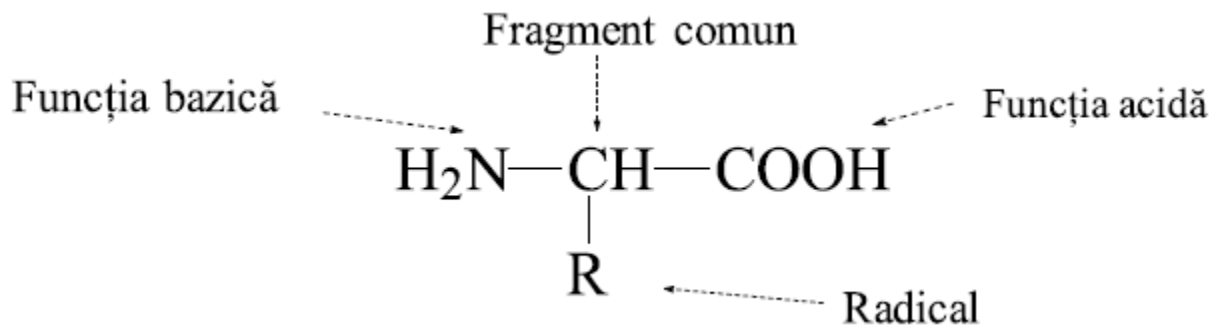
Material opțional

α -AMINOACIZII

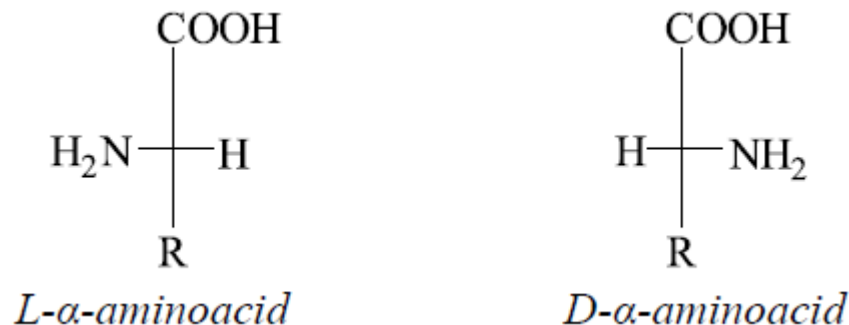
α -Aminoacizii sunt compuși heterofuncționali, care conțin grupele carboxil și amino legate de același atom de carbon. Formula generală a α -aminoacizilor este:



În componența α -aminoacizilor pot fi evidențiate câteva fragmente și funcții care determină proprietățile lor chimice:



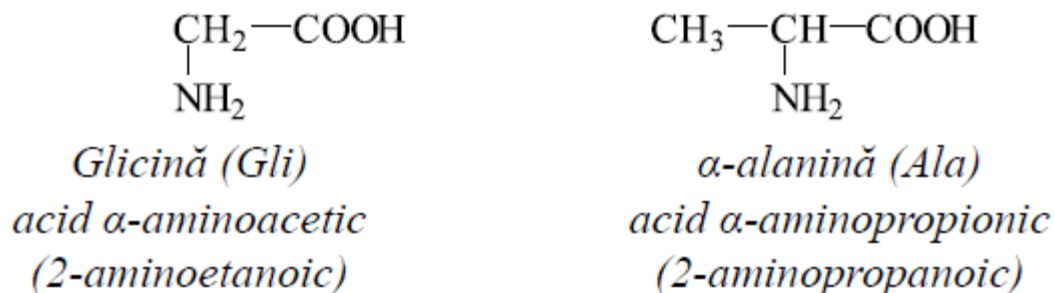
Toți reprezentanții α -aminoacizilor, cu excepția glicinei, conțin atom de carbon α -chiralic și formează stereoizomeri (enantiomeri):

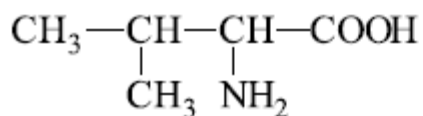


Există câteva criterii de clasificare a α -aminoacizilor, inclusiv clasificarea după structura și natura radicalului R, după numărul de grupe carboxilice și aminice etc.

Clasificarea α -aminoacizilor:

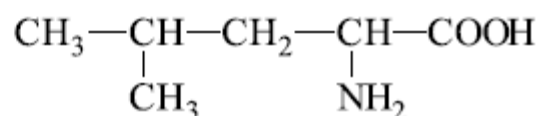
I. α -Aminoacizii alifatici monoaminomonocarboxilici (cu excepția glicinei, nepolari):





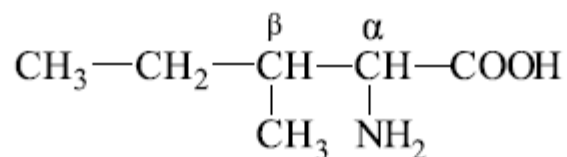
*Valină (Val)**

*Acid α -aminoizovalerianic
(2-amino-3-metilbutanoic)*



*Leucină (Leu)**

*Acid α -aminoizocapronic
(2-amino-4-metilpentanoic)*

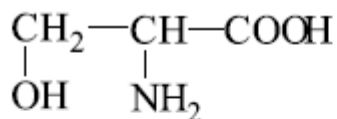


*Izoleucină (Ile)**

*Acid α -amino- β -metilvalerianic
(2-amino-3-metilpentanoic)*

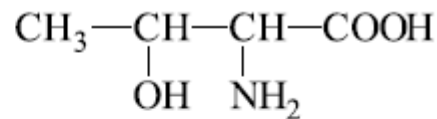
α -aminoacizii prezentați la notarea simbolică cu o steluță sunt indispensabili.

II. α -Aminoacizii hidroxilici (alifatici, neutri, polari)



Serină (Ser)

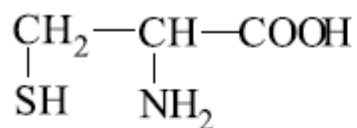
*Acid α -amino- β -hidroxipropionic
(2-amino-3-hidroxipropanoic)*



*Treonină (Tre)**

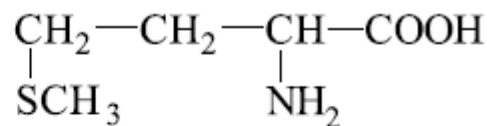
*Acid α -amino- β -hidroxibutiric
(2-amino-3-hidroxibutanoic)*

III. Tio- α -aminoacizii (mercapto- α -aminoacizii)



Cisteină (Cis)

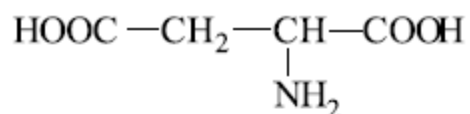
Acid α -amino- β -tiopropionic
(2-amino-3-tiopropanoic)



*Metionină (Met)**

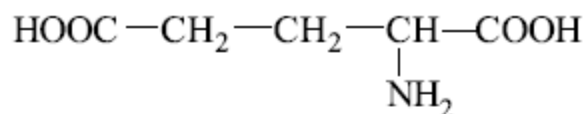
Acid α -amino- β -metiltiobutiric
(2-amino-4-metiltiobutanoic)

IV. α -Aminoacizii monoaminodicarboxilici (cu caracter acid și amidele neutre)



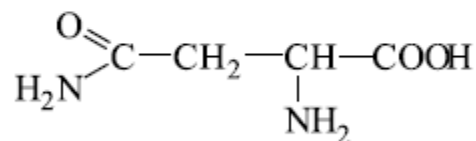
Acid asparagic (Asp)

Acid α -aminosuccinic
(2-aminobutandioic)



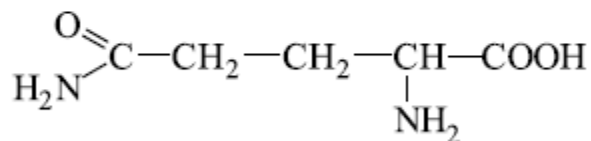
Acid glutamic (Glu)

Acid α -aminoglutaric
(2-aminopentandioic)



Asparagină (Asn)

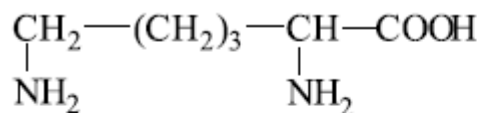
Amida acidului asparagic



Glutamină (Gln)

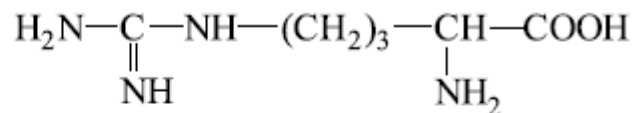
Amida acidului glutamic

V. α -Aminoacizii diaminomono-carboxilici (α -aminoacizii cu caracter bazic)



*Lizină (Liz)**

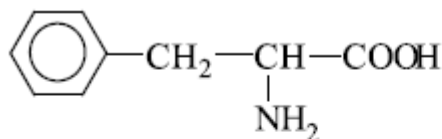
*Acid α,ϵ -diaminocaproic
(2,6-diaminohexanoic)*



*Arginină (Arg)**

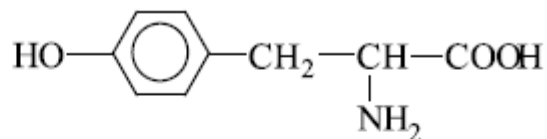
*Acid α -amino- δ -guanidinovalerianic
(2-amino-5-guanidinopentanoic)*

VI. α -Aminoacizii aromatice



Fenilalanină (Fen)

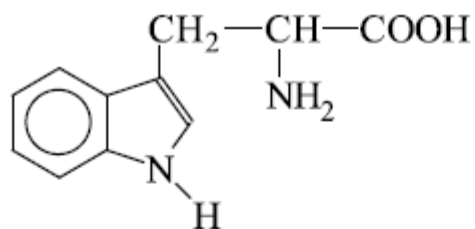
*Acid α -amino- β -fenilpropionic
(2-amino-3-fenilpropanoic)*



** Tirozină (Tir)*

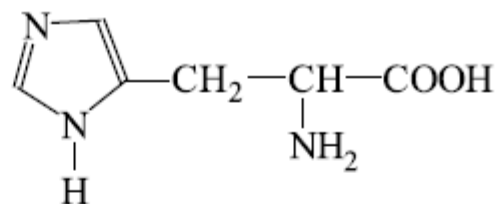
*Acid α -amino- β -hidroxifenil propionic
(2-amino-3(p-hidroxifenil propanoic)*

VII. α -Aminoacizii heterociclici



*Triptofan (Tri)**

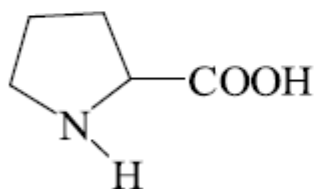
*Acid α -amino- β -(β -indolil)-propionic
(2-amino-3-indolilpropanoic)*



*Histidină (His)**

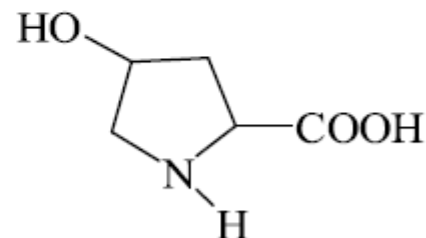
*Acid α -amino- β -imidazolil-propionic
(2-amino-3-imidazolilpropanoic)*

Iminoacizii heterociclici:



Prolină (Pro)

*Acid α -pirolidin-carboxilic
(2-pirolidincarboxilic)*

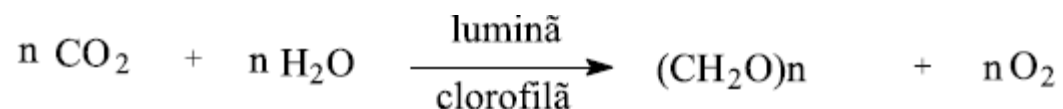


Hidroxiprolină

Acid 4-hidroxi-2-pirolidincarboxilic

HIDRAȚI DE CARBON (GLUCIDE)

Hidrații de carbon sunt compuși naturali sintetizați de către plantele verzi prin fotosinteză din bioxid de carbon și apă:

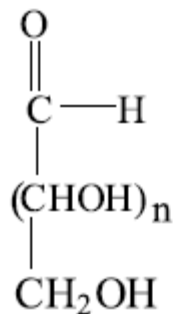


Intră în componența pereților celulari și sunt componentul indispensabil din hrană, una din sursele principale de energie. Numirea lor provine de la raportul dintre hidrogen și oxigen, egal cu cel din apă, găsit în primii compuși izolați din această clasă. Ulterior au fost descoperiți compuși cu proprietăți foarte apropiate de ale hidraților de carbon, dar în care raportul dintre hidrogen și oxigen nu mai era cel din apă, de exemplu ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$). Din această cauză a fost introdusă denumirea de *glucide*, în locul celei de hidrați de carbon. Este folosită și denumirea de zaharuri – de la zaharoză, unul din reprezentanții importanți ai acestei clase. În chimia organică se folosește în mod curent denumirea de *hidrați de carbon*. Hidrații de carbon se clasifică, în funcție de comportarea lor la hidroliză, în *monozaharide (oze)* și *polizaharide (ozide)*. Monozaharidele nu se hidrolizează, fiind cei mai simpli hidrați de carbon (3-8 atomi de carbon). În funcție de numărul de atomi de carbon din moleculă, deosebim: *trioze*, *tetroze*, *pentoze*, *hexoze etc.* Polizaharidele, sub influența acizilor minerali sau a unor enzime, hidrolizează, trecând în monozaharide. După numărul de monozaharide din molecula lor, se deosebesc *oligozaharide* – conțin mai puțin de zece unități structurale glucidice, și polizaharide – cu mase moleculare foarte mari, alcătuite dintr-un număr mare de resturi de monozaharide.

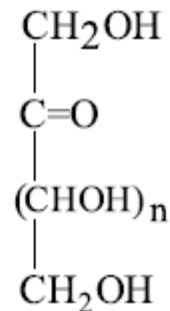
Monozaharide

Clasificarea, structura și stereoizomeria monozaharidelor

Monozaharidele au formula generală $C_nH_{2n}O_n$ și ca structură chimică sunt *polihidroxialdehide (aldoze)* sau *polihidroxiketone (cetoze)*:

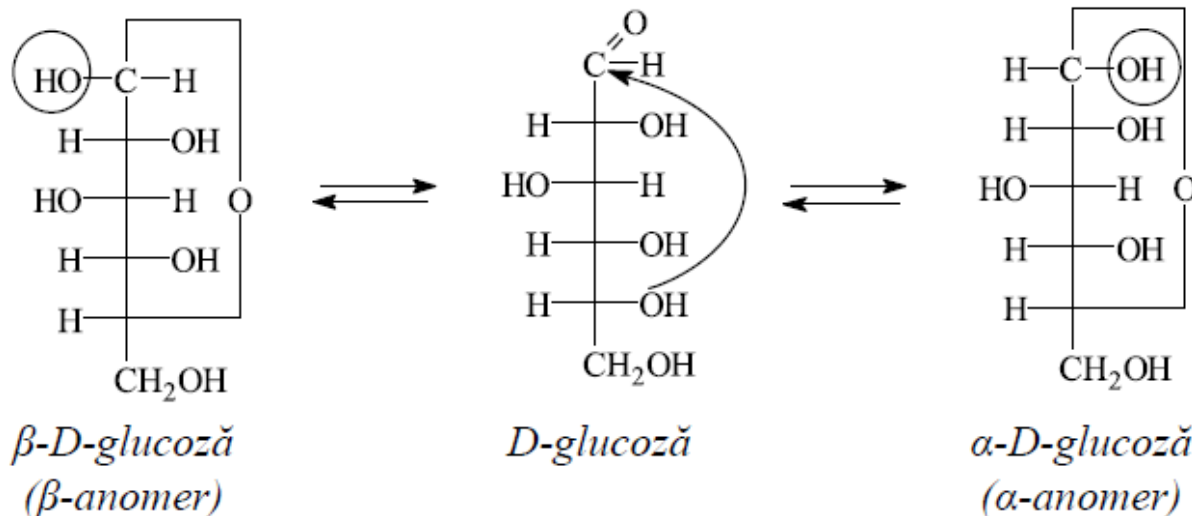


Aldoze ($n=1,2,3\dots$)

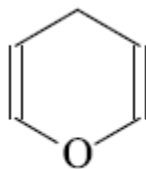


Cetoze ($n=0,1,2,3\dots$)

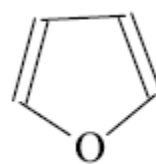
În funcție de numărul de atomi de carbon există *aldotrioze*, *aldotetroze*, *aldopentoze*, *aldohexoze*, respectiv *cetotrioze*, *cetotetroze*, *cetopentoze*, *cetohexoze*.



Semiacetalul ciclic cu un ciclu de șase elemente este numit *piranozic*, prin analogie cu piranul, un heterociclu de șase elemente cu un atom de oxigen, iar ciclul din cinci elemente cu un atom de oxigen – *furanozic*.

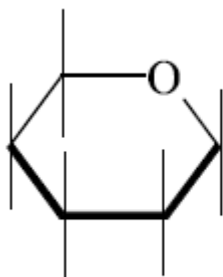


Piran

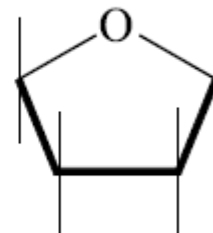


Furan

O reprezentare mai veridică a piranozelor și furanozelor s-a obținut prin adoptarea *formulelor perspective* propuse de Haworth în 1920 (Premiul Nobel în 1937). Ciclurile piranozice și cele furanozice în formulele Haworth se reprezintă ca sisteme ciclice plane așezate perpendicular față de planul desenului, iar substituenții se situează sub sau deasupra planului ciclului:

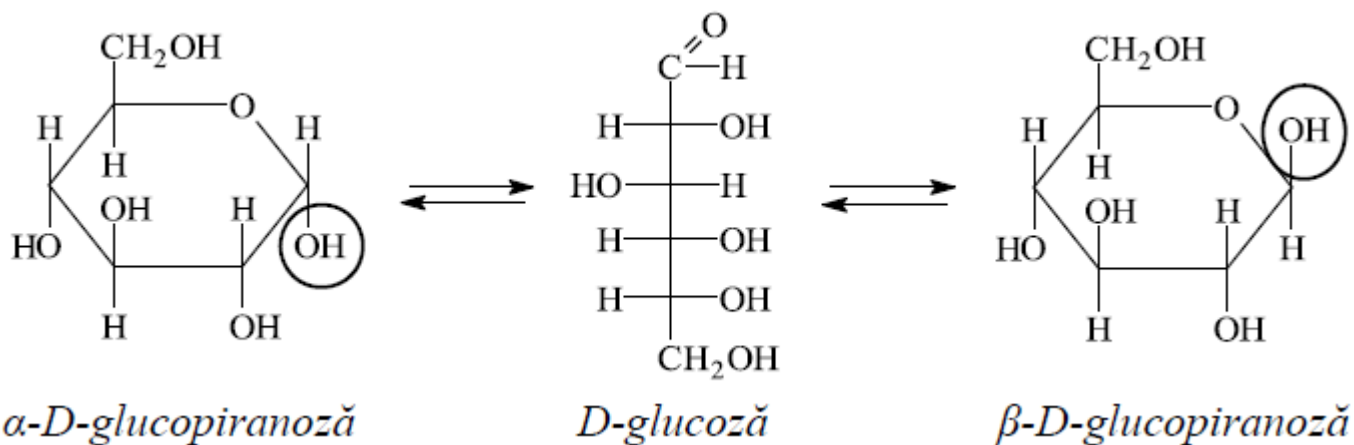


Ciclu piranozic

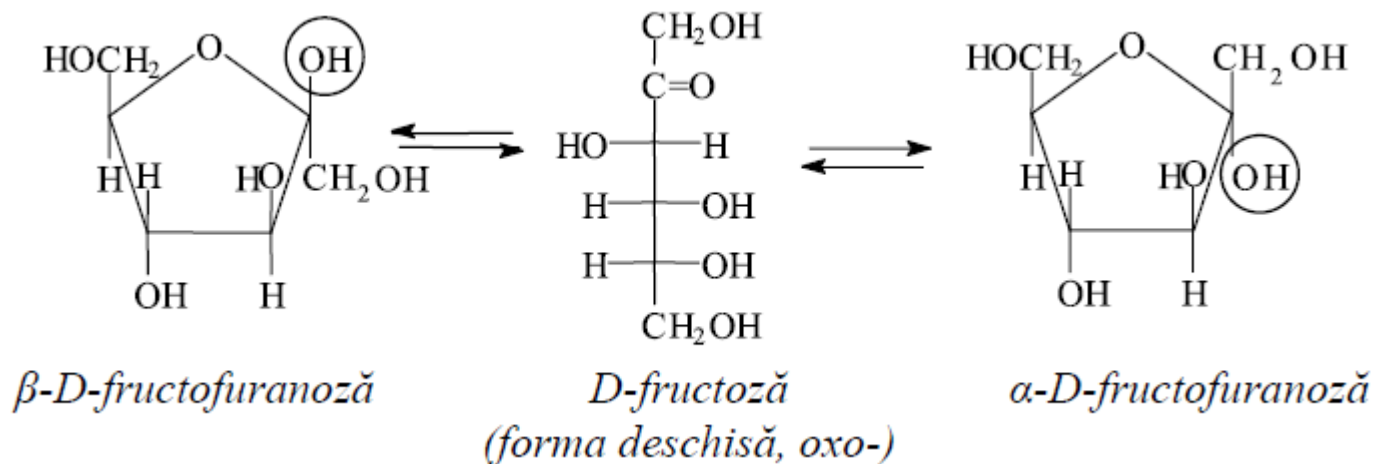


Ciclu furanozic

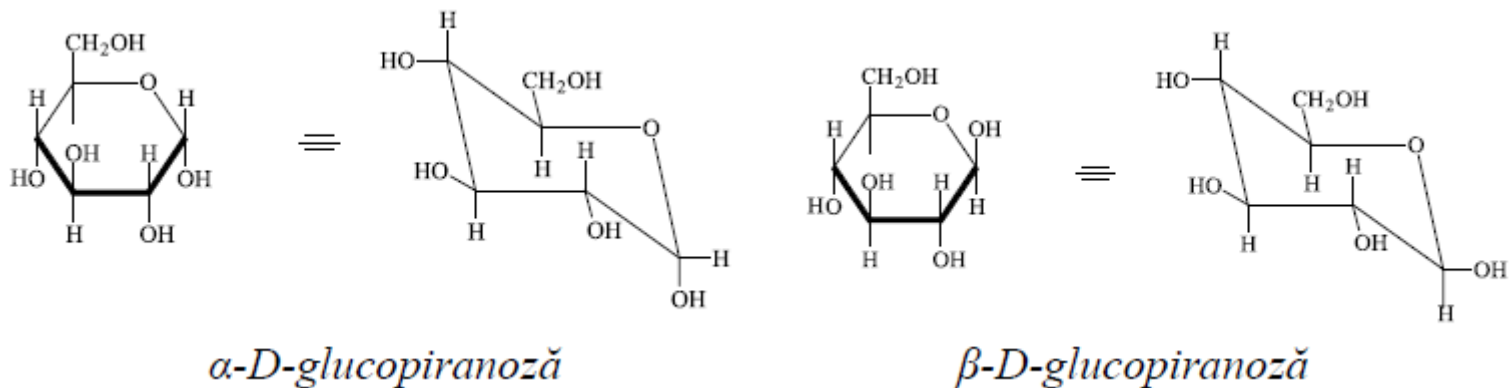
De exemplu, pentru D-glucoză există mai multe forme tautomere, dintre care menționăm numai formele piranozice și forma deschisă (oxo):



Transformări tautomere asemănătoare se produc în soluțiile apoase ale tuturor monozaharidelor. De exemplu, D-fructoza, reprezentant al cetohezozelor, există sub formă de mai mulți tautomeri, printre care predomină formele furanozice:



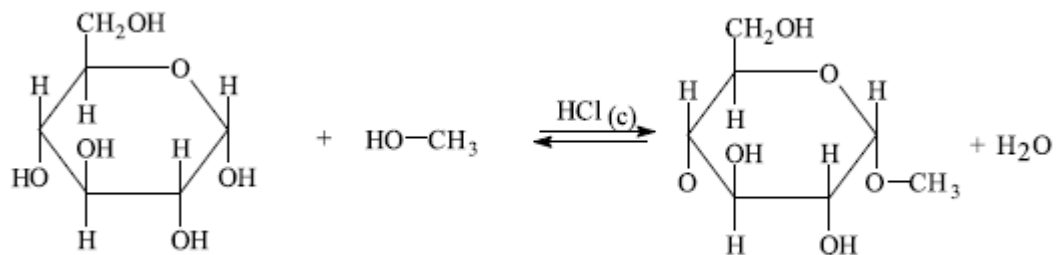
Formulele propuse de Haworth arată clar configurația fiecărui centru chiral, dar nu și conformațiile. Încă în 1950 Reeves a arătat că inelul piranozic poate exista, ca și în cazul ciclohexanului, sub formă de conformații fără tensiune **scaun** și **baie**. Conformația **scaun**, mai stabilă, a inelelor piranozice are substituenții dispuși ecuatorial și axial. De exemplu, cea mai stabilă conformație a glucopiranozelor este conformația scaun cu legături axiale și ecuatoriale:



Proprietăți chimice. Monozaharidele prezintă proprietăți specifice compuşilor carbonilici și alcoolilor.

- **Formarea și hidroliza glicozidelor**

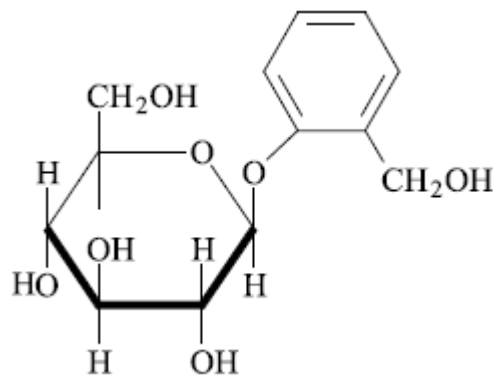
Monozaharidele ca semiacetali ciclici interacționează cu alcoolii în condiții de cataliză acidă, formând acetali numiți *glicozide*. De exemplu, D-glucosa cu alcoolul metilic în prezența clorurii de hidrogen uscată, formează metilglicozidă, cu participarea în reacție numai a hidroxilului semiacetalic (glicozidic):



α -D-glucopiranoză

o-metil- α -D-glucopiranozidă

În această glicozidă radicalul metoxidic ($\text{CH}_3\text{O}-$) reprezintă partea neglucidică a glicozidei și poartă denumirea de *aglicon*. Glicozidele sunt răspândite pe larg în natură și au importanță în procesele vitale, în primul rând în plante (polizaharidele, glicozidele cardiace etc.). Un exemplu este *salicina*, identifi cată în arborele de chinină, în scoarța de salcie. Are gust acru, efect analgezic și antipiretic cunoscut din antichitate:

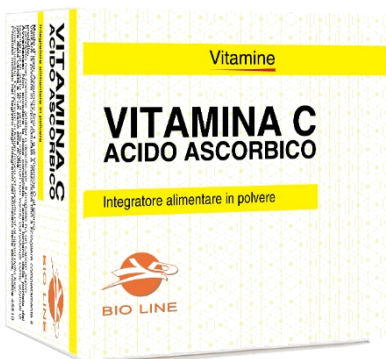
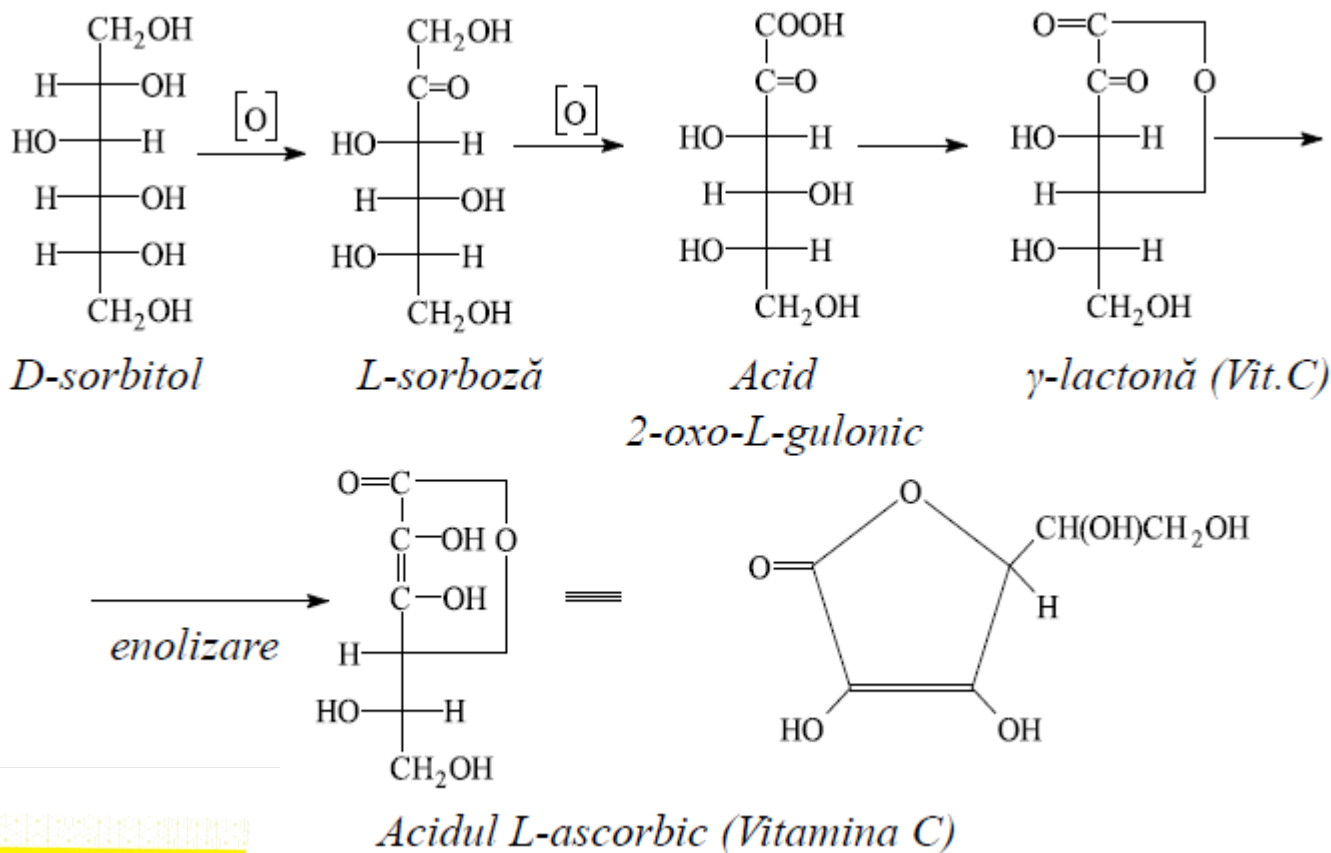


Acacia salicina Lindl



Acacia salicina
Willow Acacia, Australian Willow

Reducerea D-glucozei în sorbitol este o etapă a procesului de obținere industrială a acidului ascorbic (vitamina C):



REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Constantin Cheptănaru. Chimie Organică, Chișinău, 2019, 448 p.
ISBN 978-9975-56-708-4 https://chimiagenerala.usmf.md/sites/default/files/inline-files/Chimie_organica_web.pdf
2. Barbă N, Dragalina G, Vlad P. Chimie organică. Chișinău: Știința, 1997, 722 p.
2. Corja I., Barbă N. Compuși organici ai azotului. (Partea III). Chișinău:USM, 1997, 59 p
3. Gețiu I., “Chimie organică”, Chișinău, 1999
4. Avram M., Chimie organică, Bucuresti: Ed. Acad. RSR, 1983, Vol. 1, 559 p.: Vol. 2, 628 p.
5. Nenițescu C., Chimie organică. Vol. 1, 2. Bucuresti, 1980.
6. Моррисон Р., Бойд Р., Органическая химия, М., "Мир", 1974, 1134 с.
7. Нейланд О., Органическая химия, М., "Высшая школа", 1990, 752 с.
8. Guțu Iacob. Nomenclatura compușilor organici. Chișinău, Editura Prim, 2008, 153 p.

