



# Введение в биоорганическую ХИМИЮ

Лекция №1.


**Чуркина  
Светлана Илларионовна,  
доцент, к.х.н.**



**БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ** изучает строение и свойства веществ, участвующих в процессах жизнедеятельности, в непосредственной связи с познанием их биологических функций.  
(как самостоятельная дисциплина со 2-й половины XX века)



**«Целью курса «Биоорганическая химия», как учебной дисциплины, является формирование знаний взаимосвязи строения и химических свойств биологически важных классов органических соединений, биополимеров и их структурных компонентов, т.е. платформы для восприятия биологических и медицинских знаний на молекулярном уровне.»**




**« Конечная цель изучения курса  
«Биоорганическая химия» в медицинских вузах  
состоит в формировании системных знаний о  
закономерностях в химическом поведении  
основных классов органических соединений во  
взаимосвязи с их строением для использования  
этих знаний в качестве основы при изучении на  
молекулярном уровне процессов, протекающих  
в живом организме.»**

# Объекты биоорганической химии

- ***Биополимеры (и их структурные компоненты)***

- высокомолекулярные природные соединения - белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, липиды, а также их производные. Являются структурной основой живых организмов и играют определяющую роль в процессах жизнедеятельности.




• **Биорегуляторы**—природные вещества, обладающие биорегулирующей векторностью (терпеноиды, стероиды, витамины, алкалоиды, простагландины, флавоноиды и др.).

• **Метаболиты**—промежуточные продукты обмена веществ в живых клетках. Многие из них оказывают регулирующее влияние на биохимические и физиологические процессы в организме.

**«Жизнь – это особая форма существования  
биополимерных тел (систем),  
характеризующихся хиральной чистотой и  
способностью к самоорганизации и  
саморепликации в условиях постоянного  
обмена с окружающей средой веществом,  
энергией и информацией» (акад. В.  
1986 г.),**

**Виталий Иосифович Гольданский**



***“Натура тем паче всего удивительна, что в простоте своей многохитростна и от малого числа причин производит неисчислимы образы свойств, перемен и явлений»***

**М.В. Ломоносов**

**1711-1765**






## **2. Систематическая номенклатура ИЮПАК**





# **СТРОЕНИЕ АТОМА**





***Атомная орбиталь (АО)*** — это часть атомного пространства, в котором вероятность нахождения электрона максимальна

# Заполнение АО

**Принцип устойчивости:** АО заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней:  $1s < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s$

**Правило Паули:** на орбитали могут располагаться не более двух электронов с противоположными спинами

**Правило Хунда (Гунда):** Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону.

# Электронный паспорт **P<sub>15</sub>**

15

Фосфор

**P**

30,974

$3s^23p^3$

# Гибридизация


Электронное строение атома углерода, С:

**основное состояние**

**возбужденное состояние**







**Гибридизация** - смешивание волновых функций различных валентных электронов атома, в результате которого волновые функции всех этих электронов приобретают одинаковый вид

# $sp^3$ -гибридизация атома углерода





# Молекула метана



# $sp^2$ -гибридизация атома углерода



sp

p

sp









# Молекула ацетилен




# Химическая связь в органических соединениях

**Химическая связь** – взаимодействие между 2 атомами, осуществляемое путем обмена электронами и приводящее к образованию молекул.

## Типы химической связи





**молекулярная орбиталь полностью смещена от одного атома (превращающегося в катион) к другому (превращающемуся в анион).**

\* В белках ионные связи могут завязываться между остатками моноаминодикарбоновых и диаминомонокарбоновых кислот, стабилизируя третичную структуру белка:

*Asp*

*Lys*



## Ковалентная связь

образуется путём *обобществления* пары электронов двух связываемых атомов.







← ковалентная связь, образованная при «лобовом» или «осевом» перекрывании АО вдоль оси, соединяющей ядра атомов

ковалентная связь, возникающая при «боковом» перекрывании негибридных *p*-орбиталей.





**Молекула этана**

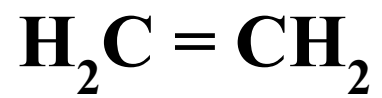




# Молекула этилена



**Молекула этилена**



**Кратные связи**





**Молекула ацетилен**



# Характеристики ковалентных связей

*I. Энергия связи*

*II. Длина связи*

*III. Полярность*

*IV. Поляризуемость*

	<i>I.</i>	<i>II.</i>
связь	Энергия кДж/моль*	связи, Длина связи, нм**
C—C	346	0,154
C=C	606	0,134
C≡C	828	0,120

### **III. Полярность связи - неравномерное распределение ( поляризация) электронной плотности**

**Сила притягивания и удерживания электронного облака ядром атома характеризуется как *электроотрицательность***

## доля s-облака

- **ЭО уменьшается по мере удаления внешнего электронного слоя от ядра (F, Cl, Br, J; O, S), а также по мере уменьшения числа электронов на внешнем уровне при неизменности размеров атома (F, O, N, C; Cl, S).**

# Шкала электроотрицательности по Полингу:

**F > O > Cl, N > Br > J > C, S > H**  
**4,0 3,5 3,0 2,8 2,6 2,5 2,2**

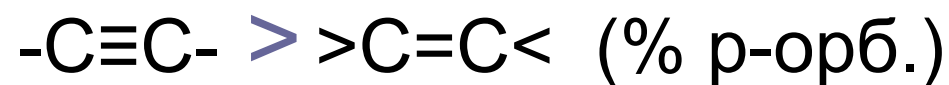
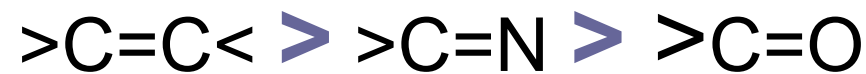


## IV. Поляризуемость

Ковалентная связь обладает **поляризуемостью** — способностью смещать электроны связи под влиянием внешнего электрического поля.

(Определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше находятся от ядер).

$\pi$ -связи поляризуются гораздо легче, чем  $\sigma$ -связи







# Классификация ковалентных связей по способу образования

**Обменный механизм.** В образовании связи участвуют одноэлектронные атомные орбитали. Каждый атом предоставляет 1 электрон для образования общей пары:

**Связь между атомами А и В** образуется с помощью общей пары электронов.

*Обменный механизм*

**Донорно-акцепторная связь**



**Донорно-акцепторная связь**-ковалентная  
связь, образуемая за счет пары электронов  
одного из партнеров по связи.



# ***Семиполярная ковалентная связь***

## **Водородная связь** – притяжение

**протонизированного атома водорода, присоединённого к атому электроотрицательного элемента, к любому другому атому, несущему отрицательный заряд или неподелённую электронную пару:**



# Водородная связь





\* В –  **$\alpha$ - форме** белков каждый первый и пятый остатки аминокислот образуют между собой водородные связи, формируя спираль:



**Водородные связи** между комплементарными основаниями в двойной спирали ДНК: между **аденином и тиминном** образуются две водородные связи, а между **гуанином и цитозином** завязываются три связи:

Gua

Cyt

Ade

Thy

# Ковалентная связь

- Локализованной, двухцентровой, называется двойная связь, в которой электронная плотность  $\pi$ -связи охватывает только два ядра связываемых атомов.
- **Делокализованная**  $\pi$ -связь охватывает более двух атомов.





**Т-Т-**

**сопряжение**  
**в системах с углеродной цепью**

**Т-Т-**  
**сопряжение**



**Т-Т-**

**сопряжение**

$\rho$ - $\pi$

\_\_\_\_\_







# Сопряжение в аллильном радикале






# Теория

**резонанса.**  
Распределение электронов в молекулах (в том числе сложных ионах или радикалах), является комбинацией (резонансом) канонических структур









## *Мезомерный эффект (эффект сопряжения)*





# Биологически важные открытые сопряжённые системы.

- Чем длиннее цепь сопряжения, тем больше выигрыш в энергии при ее образовании



# СОПРЯЖЁННЫЕ СИСТЕМЫ С ЗАМКНУТОЙ ЦЕПЬЮ.

круговая делокализация p-электронов

бензол

нафталин

пиррол

тиофен

фуран

пиридин

**Ароматичность** — особое свойство некоторых химических соединений, благодаря которому сопряженное кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность; большую чем та, которую можно было бы ожидать только при одном сопряжении.



# Ароматичность

Эрих Арманд Артур Йозеф  
**Хюккель** ( *Erich Armand  
Arthur Joseph **Hückel*** )

(9 августа 1896, Берлин —  
16 февраля 1980, Марбург)

немецкий физик и химик, один из  
основоположников квантовой химии

# Правило Хюккеля.

Система ароматична, если она обладает совокупностью следующих признаков:

- а) все атомы в цикле находятся в  $sp^2$ -гибридизации (следовательно,  $\sigma$ -скелет плоскостной);
- б) молекула имеет циклическую систему сопряжения;
- в) в сопряжении участвует  $(4n+2)$  -  $\pi$  - электронов, где  $n$  — целое число ( $n=0,1,2,3,4\dots$ ).











# Шестичленные гетероциклы

**пиридин**

**$\pi$ -недостаточный цикл**



**Пятичленные гетероциклы**

π - избыточные циклы



# Пиррольный атом азота



# Пиррольный атом азота



$E_{\text{сопр.}} = 840$  кДж/моль

**Порфин** — плоскостная ароматическая система, в которой в сопряжении участвуют 26 -  $\pi$ - электронов ( $n=6$ )



# Взаимное влияние атомов в молекуле

## *Сверхсопряжение (гиперконъюгация)*

– стабилизация частично заполненной или свободной орбитали путём перекрывания с заполненной связывающей  $\sigma$ -орбиталью.

2-метилбутен-2

2-метилбутен-1





# Взаимное влияние атомов в молекуле

## Индуктивный эффект

метан

Связь С–Н  
малополярна

Связь С–Сl  
полярна

Связь С–О  
полярна

Смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается буквой **I**.

# Индуктивный эффект

**Электроноакцепторные заместители X**, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность  $\sigma$ -связи от атома углерода, проявляют **отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект)**.      C  $\rightarrow$  X

**Электронодонорные заместители X**, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют **положительный индуктивный эффект (+I-эффект)**.      C  $\leftarrow$  X

**—/ эффект проявляют**

**1. заместители, которые содержат атомы с большей ЭО, чем у углерода:**

**-F, -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, >C=O, -COOH и др.;**

**2. катионы.**



**+ / эффект проявляют заместители, содержащие атомы с низкой электроотрицательностью:**

**1. - насыщенные углеводородные радикалы (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и т.п.,**

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C- > (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH- > CH<sub>3</sub> — CH<sub>2</sub> - > CH<sub>3</sub>-  
трет.бутил          изопропил          этил          метил

**2. -металлы (-Mg-, -Li);**


**3. - анионы**

**I** – эффект затухает по цепи,  
распространяется на 3-4  $\sigma$ -связи

–/

# Мезомерный эффект

- Мезомерный эффект – передача электронного влияния заместителей по сопряжённой системе



**+M-эффектом** обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряжённой системе.

**+ M:**  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ .

**- M-эффект** проявляют заместители, которые понижают электронную плотность в сопряжённой системе.

**- M:**  $>C=O$ ,  $-COOH$ ,  $-NO_2$ ,  $-C\equiv N$ ,  $-CH=NH$ ,  $-N=O$ ,  $-SO_3H$ ,  
-  $-SO_2H$ .







**Спасибо за внимание!**

















## **2. Систематическая номенклатура ИЮПАК**





