



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 **P₁₅**

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 ацетилена




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

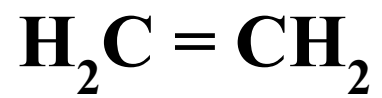




Молекула этилена



Молекула этилена



Кратные связи



Молекула ацетилена



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

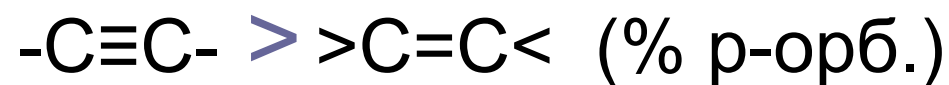
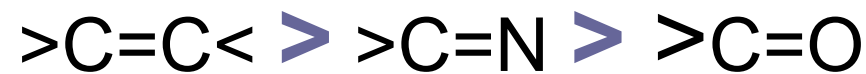


IV. Поляризуемость

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

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

π -связи поляризуются гораздо легче, чем σ -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 – **α - 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 π -связи охватывает только два ядра связываемых атомов.
- **Делокализованная** π -связь охватывает более двух атомов.





Т-Т-

сопряжение
в системах с углеродной цепью

Т-Т-
сопряжение



Т-Т-

сопряжение

ρ - π





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, σ -скелет плоскостной);
- б) молекула имеет циклическую систему сопряжения;
- в) в сопряжении участвует $(4n+2)$ - π - электронов, где n — целое число ($n=0,1,2,3,4\dots$).







Шестичленные гетероциклы

пиридин

π-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 - π - электронов ($n=6$)



Взаимное влияние атомов в молекуле

Сверхсопряжение (гиперконъюгация)

– стабилизация частично заполненной или свободной орбитали путём перекрывания с заполненной связывающей σ -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 σ -связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается буквой **I**.

Индуктивный эффект

Электроноакцепторные заместители X, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -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, -NH₂, -NO₂, >C=O, -COOH и др.;

2. катионы.

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

1. - насыщенные углеводородные радикалы
(-CH₃, -C₂H₅) и т.п.,

(CH₃)₃C- > (CH₃)₂CH- > CH₃ — CH₂ - > CH₃-
трет.бутил изопропил этил метил

2. -металлы (-Mg-, -Li);


3. - анионы

l – эффект затухает по цепи,
распространяется на 3-4 σ -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



