

# Биоорганическая ХИМИЯ



- Предмет биоорганической химии.
- Строение и изомерия органических соединений.
- Химическая связь и взаимовлияние атомов в органических соединениях.
- Типы химических реакций.
- Поли- и гетерофункциональные соединения.



Основной учебник – Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И.

Биоорганическая химия.

Текст лекций и пособие «Биоорганическая химия в вопросах и ответах» см. на сайте ТГУ <http://tgumed.ru> вкладка «Помощь студенту», раздел «Лекции по дисциплинам учебного плана». И, конечно, **ВК**

**Биоорганическая химия** изучает строение и свойства веществ, участвующих в процессах жизнедеятельности, в связи с познанием их биологических функций.

- Основными объектами изучения служат биологические полимеры (*биополимеры*) и *биорегуляторы*.
- **Биополимеры** – высокомолекулярные природные соединения, являющиеся структурной основой всех живых организмов и играющие определенную роль в процессах жизнедеятельности. К биополимерам относят пептиды и белки, полисахариды (углеводы), нуклеиновые кислоты. В эту группу включают и липиды, которые сами по себе не являются высокомолекулярными соединениями, но в организме обычно связаны с другими биополимерами.
- **Биорегуляторы** – соединения, которые химически регулируют обмен веществ. К ним относят витамины, гормоны, многие синтетические биологически активные соединения, в том числе лекарственные вещества.

Совокупность химических реакций, протекающих в организме, называют обменом веществ, или **метаболизмом**. Вещества, образующиеся в клетках, тканях и органах растений и животных в процессе метаболизма, называют **метаболитами**.

- **Метаболизм** включает два направления – катаболизм и анаболизм.
- К **катаболизму** относят реакции распада веществ, попадающих в организм с пищей. Как правило, они сопровождаются окислением органических соединений и протекают с выделением энергии.
- **Анаболизм** представляет собой синтез сложных молекул из более простых, в результате которого осуществляется образование и обновление структурных элементов живого организма.
- Метаболические процессы протекают с участием ферментов, т.е. специфических белков, которые находятся в клетках организма и играют роль катализаторов биохимических процессов (биокатализаторы).

# Метаболизм

Пищевые продукты

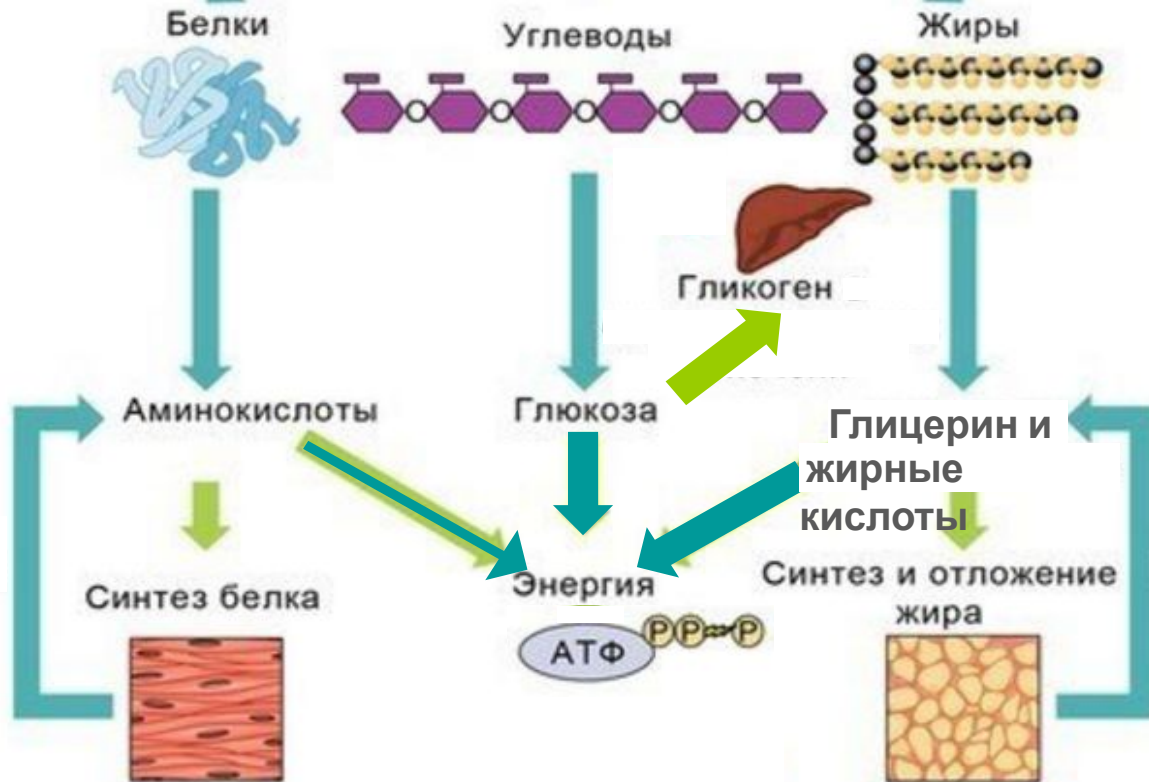


## катаболизм

Распад биополимеров  
с выделением  
энергии

## анаболизм

Синтез биополимеров  
с поглощением  
энергии



# Основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова

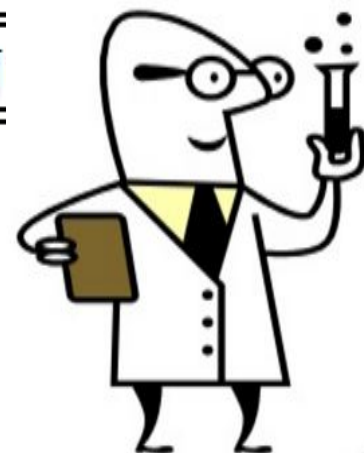
- 1. Атомы в молекуле располагаются в определенной последовательности согласно их валентности. Валентность атома углерода в органических соединениях равна **четырем**.
- 2. Свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и в каких количествах входят в состав молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены между собой.
- 3. Атомы или группы атомов, входящих в состав молекулы, взаимно влияют друг на друга, от чего зависят химическая активность и реакционная способность молекул.
- 4. Изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение.

# Гомологический ряд

- Ряд сходных по строению соединений, обладающих близкими химическими свойствами, в котором отдельные члены ряда отличаются друг от друга лишь количеством групп  $-CH_2-$ , называется *гомологическим рядом*, а группа  $CH_2$  – гомологической разностью.
- У членов любого гомологического ряда подавляющее большинство реакций протекает одинаково (исключение составляют только первые члены рядов). Следовательно, зная химические реакции лишь одного члена ряда, можно с большой степенью вероятности утверждать, что такого же типа превращения протекают и с остальными членами гомологического ряда.
- Для любого гомологического ряда может быть выведена общая формула, отражающая соотношение между атомами углерода и водорода у членов этого ряда; такая формула называется *общей формулой гомологического ряда*.



# Классификация органических соединений по строению углеродного скелета

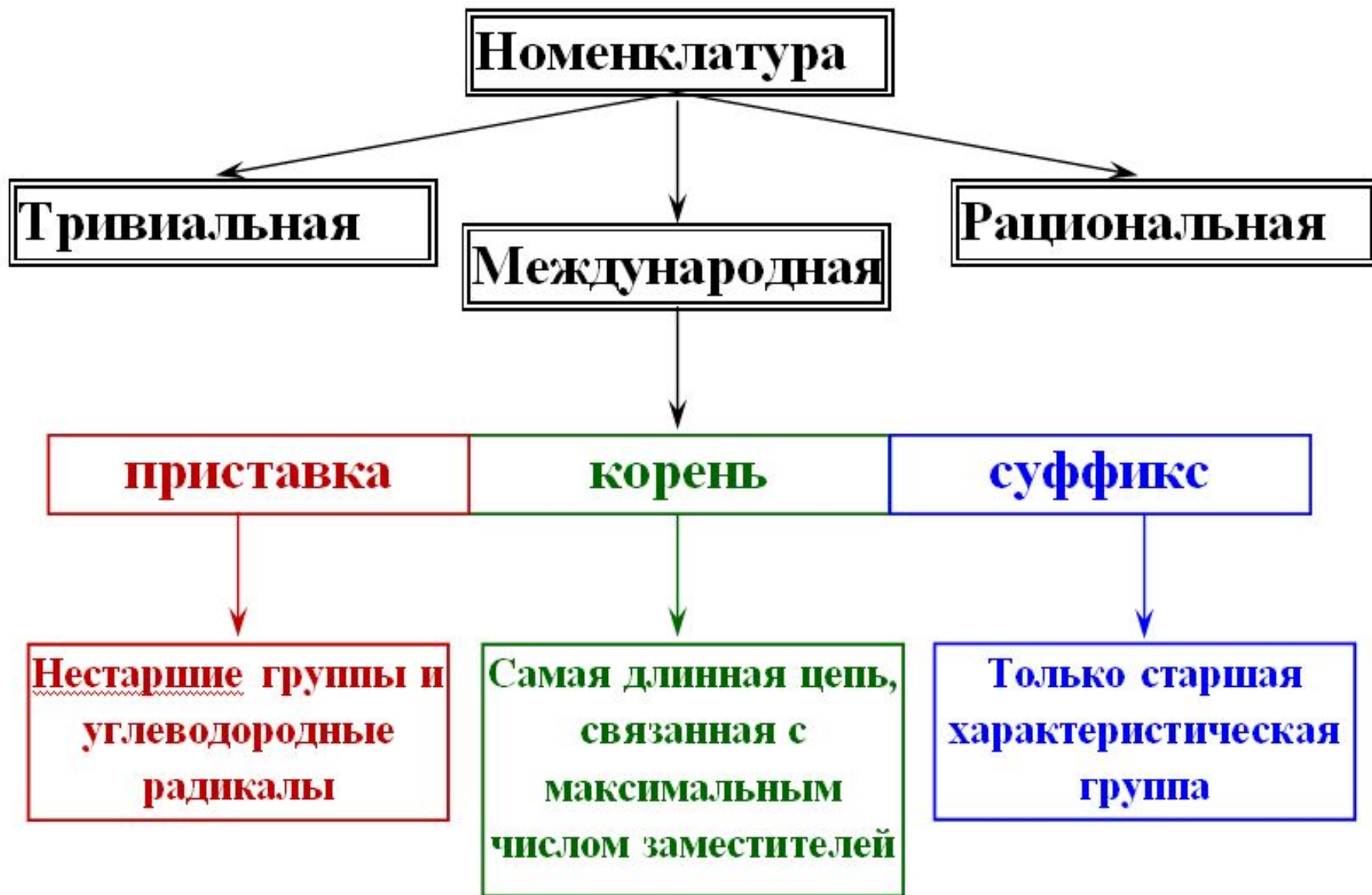




# Классификация органических соединений по наличию функциональных групп

| Функциональная группа                   | Класс               | Пример   |
|---|---------------------|--|
| атомы галогенов (F, Cl, Br, I)          | галогенопроизводные | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (хлорэтан)   |
| гидроксильная ( $-\text{OH}$ )          | спирты (фенолы)     | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (этанол)   |
| тиольная или меркапто- ( $-\text{SH}$ ) | тиолы (меркаптаны)  | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ (этантиол)   |
| эфирная ( $-\text{O}-$ )                | простые эфиры       | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (диэтиловый эфир)   |
| сложноэфирная                           | сложные эфиры       | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (метилацетат)   |
| карбоксильная $-\text{C OOH}$           | карбоновые кислоты  | $\text{CH}_3\text{COOH}$ (уксусная кислота)  |
| амидная $-\text{C ONH}_2$               | амиды кислот        | $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ (ацетамид)  |
| карбонильная ( $-\text{C}=\text{O}$ )   | альдегиды и кетоны  | $\text{CH}_3\text{CHO}$ (этаналь)<br>$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (пропанон)   |
| сульфо- ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )      | сульфокислоты       | $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (метансульфокислота)  |
| амино- ( $-\text{NH}_2$ )               | амины               | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этиламин, первичный амин)<br>$\text{CH}_3\text{NHCH}_3$ (диметиламин, вторичный амин) |
| нитро- ( $-\text{NO}_2$ )               | нитросоединения     | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ (нитроэтан)  |

# Номенклатура органических соединений



# Изомерия органических соединений

- Если два или больше индивидуальных веществ имеют одинаковый количественный состав (молекулярную формулу), но отличаются друг от друга последовательностью связывания атомов и (или) расположением их в пространстве, то в общем случае они называются **изомерами**.
- Поскольку строение этих соединений **разное**, то и химические или физические свойства изомеров **отличаются**.
- **Типы изомерии**: структурная (изомеры строения) и стереоизомерия (пространственная).

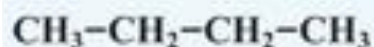
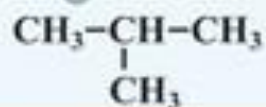
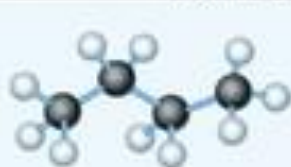
**Структурная изомерия** может быть трёх видов:

- изомерия углеродного скелета (изомеры цепи),
- изомеры положения (кратных связей или функциональных групп),
- изомеры функциональной группы (межклассовая).

**Сtereoизомерия** подразделяется на конформационную и конфигурационную

# ИЗОМЕРИЯ

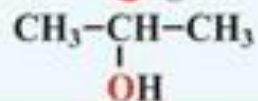
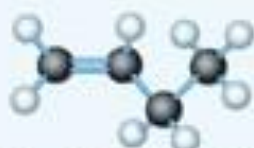
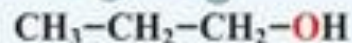
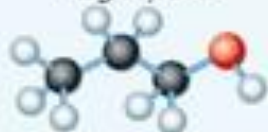
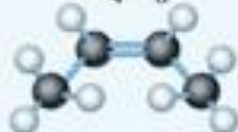
## ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА



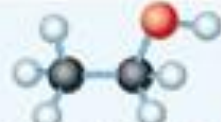
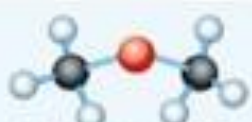
## ИЗОМЕРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ

а) кратной связи

б) функциональной группы

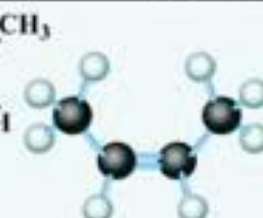
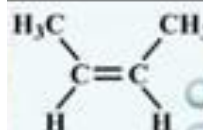


## МЕЖКЛАССОВАЯ ИЗОМЕРИЯ

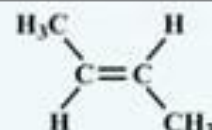


# 14. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ

## ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ

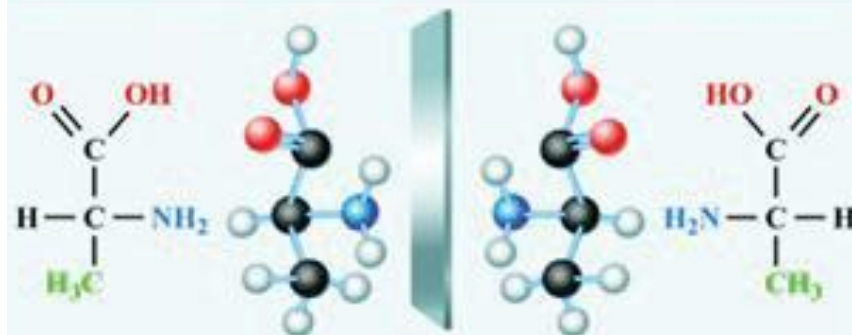
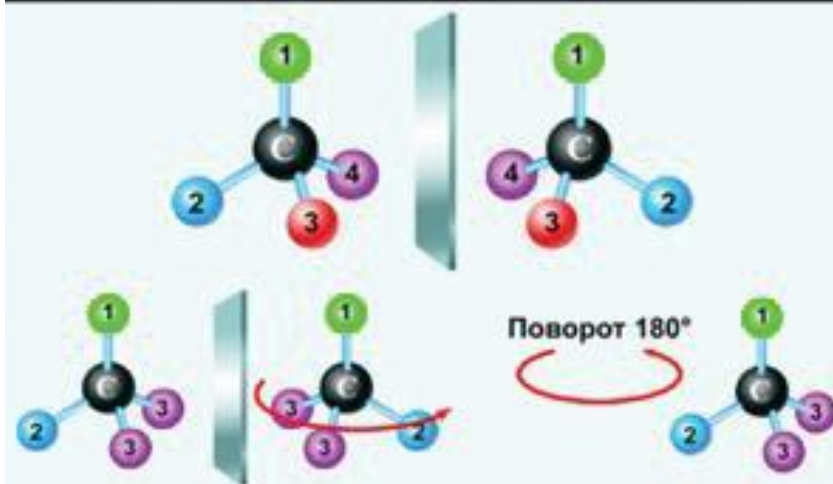


Цис-бутен-2



Транс-бутен-2

## ОПТИЧЕСКАЯ



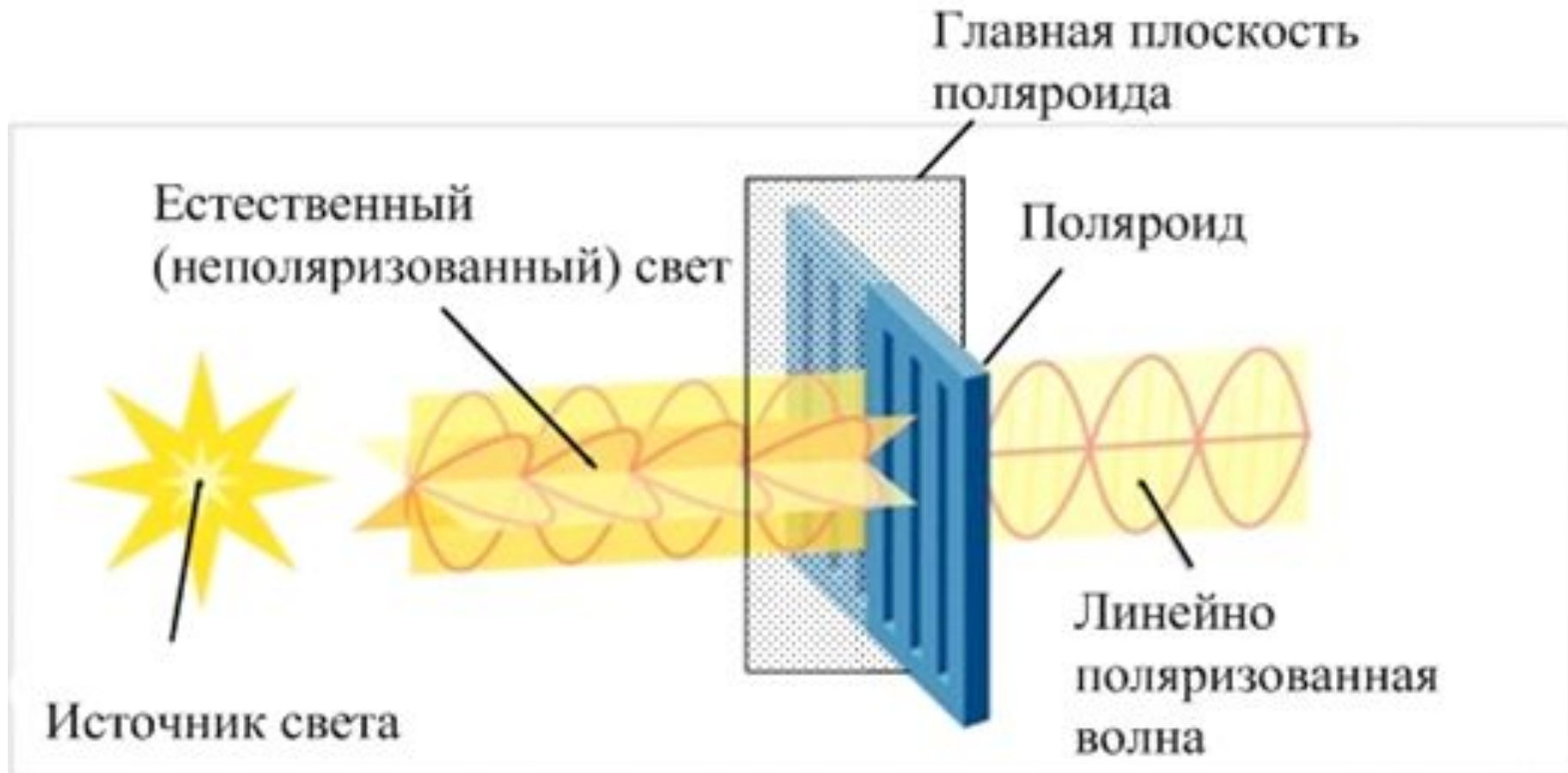
Оптические изомеры аланина

# Вот такая геометрическая изомерия



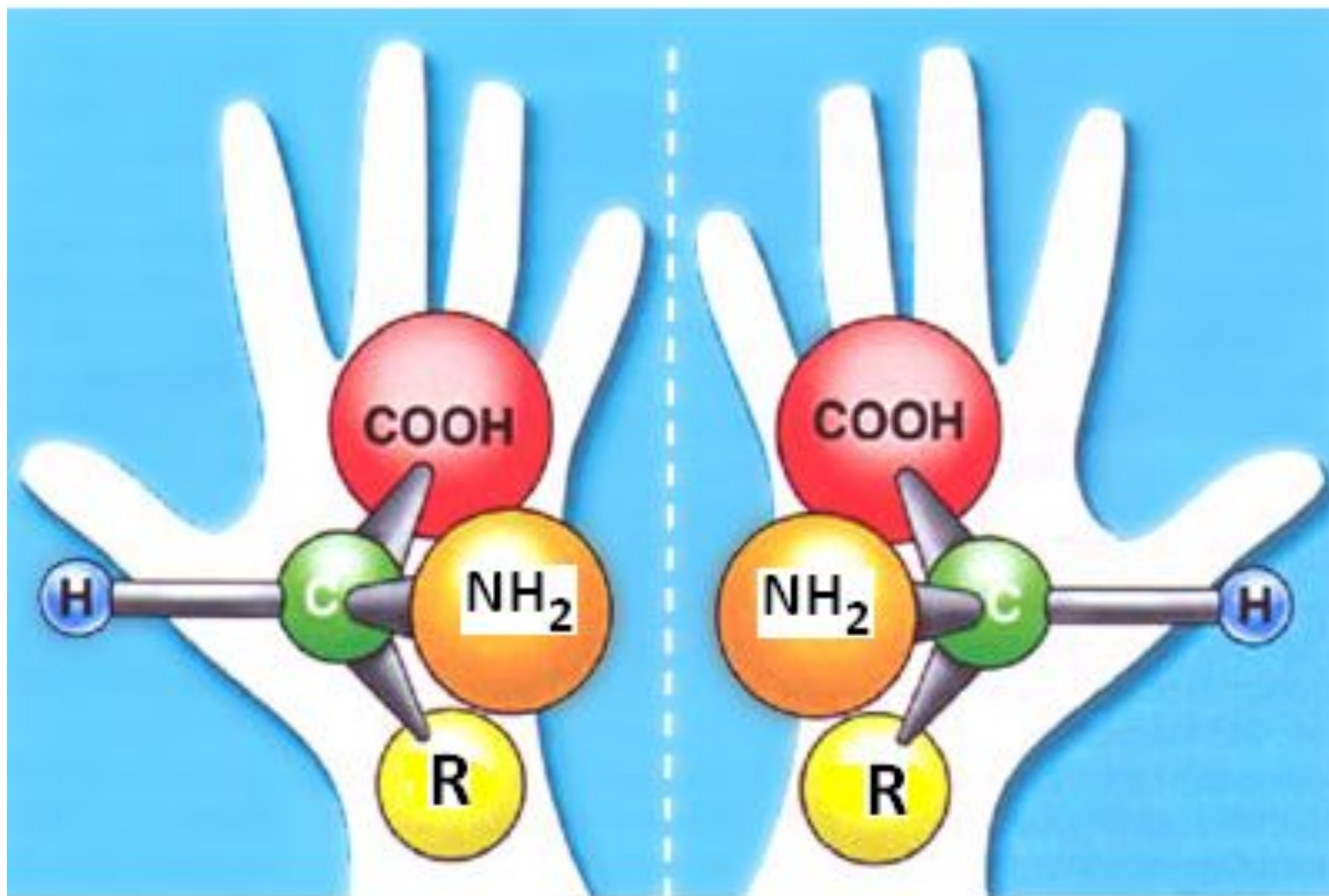


# Плоскополяризованный свет



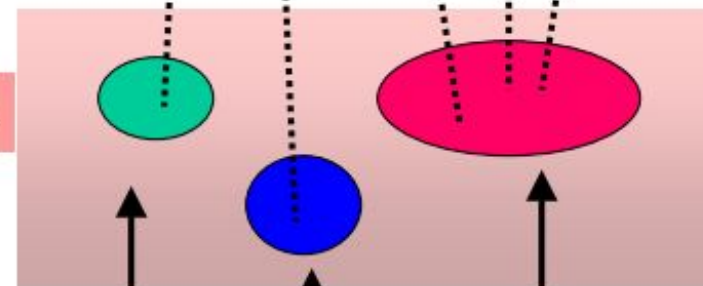
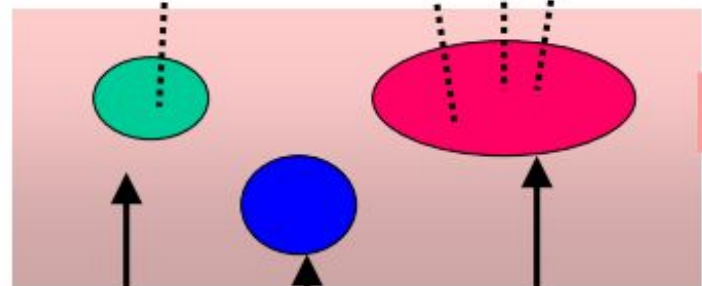
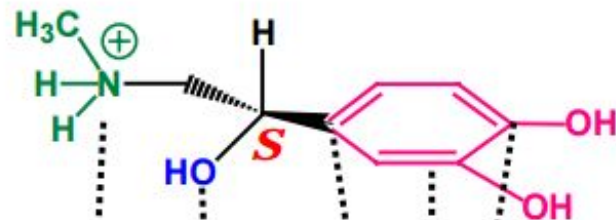
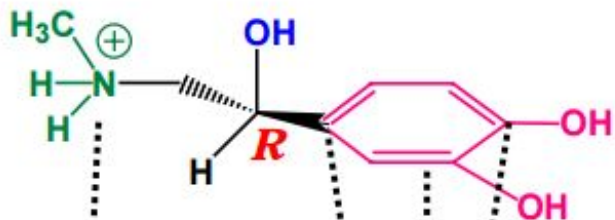






# Биологическая активность энантиомеров

## Энантиомеры адреналина



белок

Анионный центр  
Плоская поверхность  
не занято

Анионный центр  
Плоская поверхность  
занято

**(+)- адреналин**

**(-)- адреналин**

неполное соответствие → низкая активность

полное соответствие → высокая активность

# Биологическая активность энантиомеров



**ДАРВОН**  
анальгетик

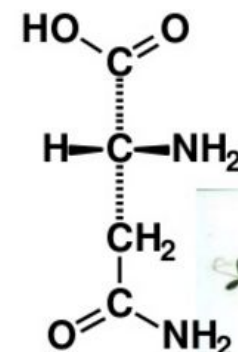
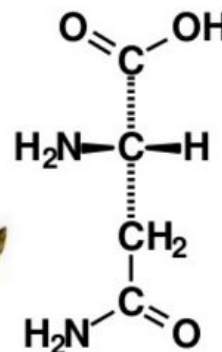
**НОВРАД**  
противокашле-  
вый препарат



**L-аспарагин**  
(из спаржи)  
горький вкус

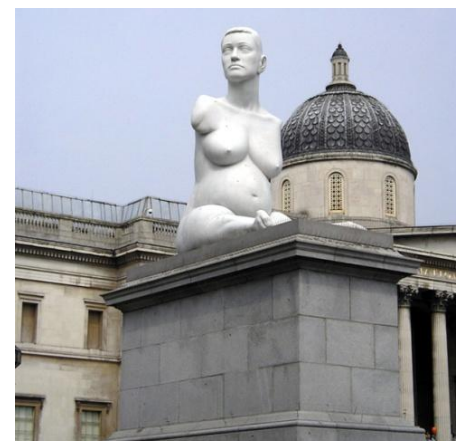
аспарагин

зеркало



**D-аспарагин**  
(из горошка)  
сладкий вкус

энантиомеры



**Жертвы талидомида**

# Кислотность и основность органических соединений

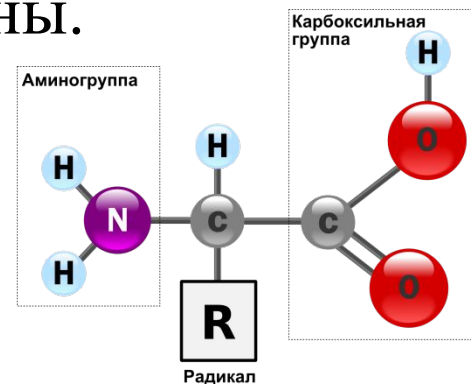
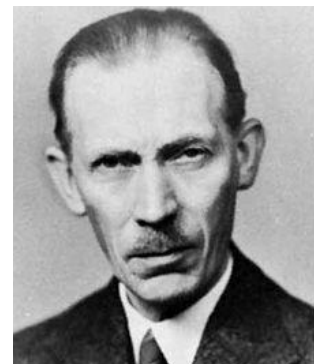
**Кислоты Бренстеда (протонные кислоты) — нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов).**

Типичные кислоты по Бренстеду – карбоновые кислоты. Более слабыми кислотными свойствами обладают гидроксильные группы фенолов и спиртов, а также тио-, amino- и иминогруппы.

**Основания Бренстеда — нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протонов).**

Типичные основания по Бренстеду – амины.

Амфолиты – соединения, в молекулах которых присутствуют и кислотные и основные группы.





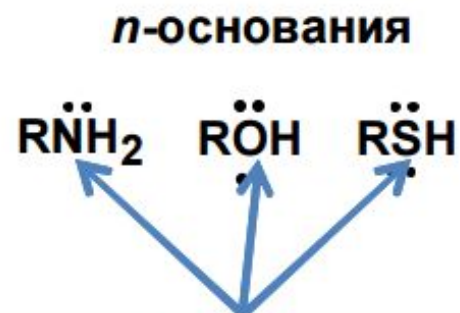
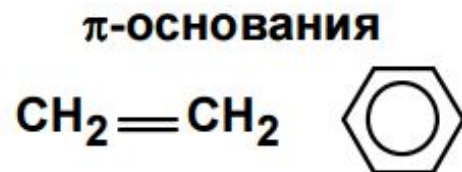
# Типы кислот и оснований по Брэнстеду

## типы кислот

|            |                                  |
|------------|----------------------------------|
| ОН-кислоты | (ROH, RCOOH)                     |
| SH-кислоты | (RSH)                            |
| NH-кислоты | (RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) |
| CH-кислоты | (RH, RC≡H)                       |

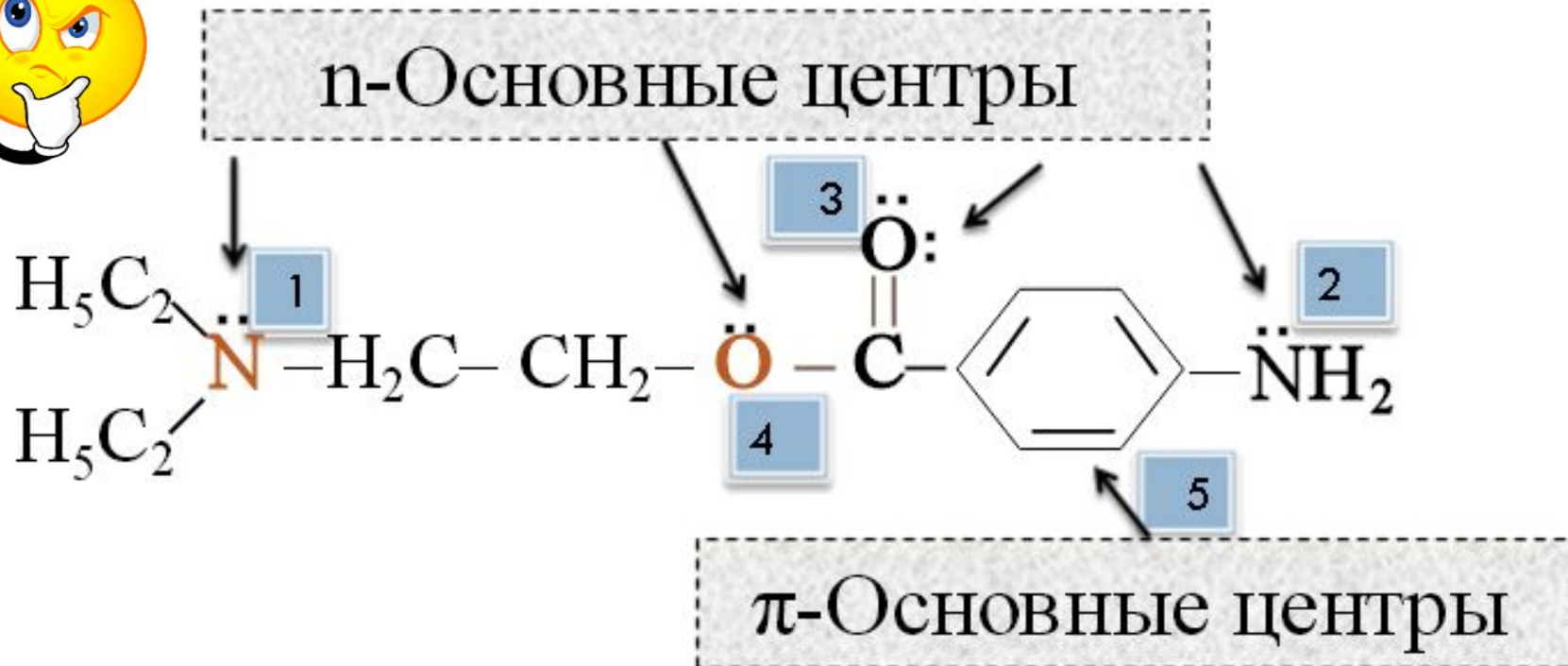
**Кислотный центр** — атом и связанный с ним атом водорода, потенциально способный к **отщеплению** в виде **протона**

## типы оснований



**Основной центр** — атом с неподеленной электронной парой или π-связью, способные **присоединить** **протон**

# Основные центры в молекуле новокаина



#  $n$ -основания сильнее, чем  $\pi$ -основания

Среди  $n$ -основных центров самым сильным является **1**

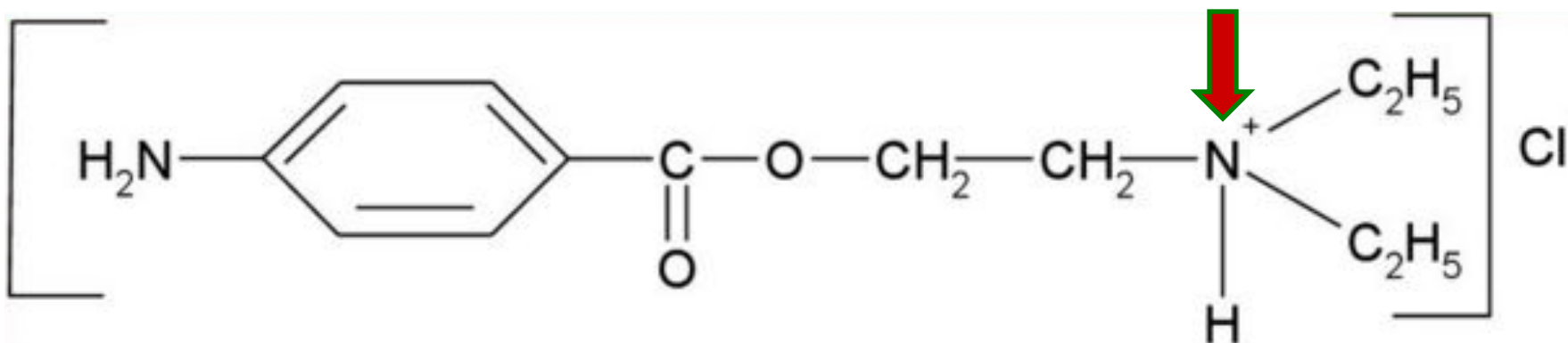
# Использование основных свойств для получения водорастворимых форм лекарственных препаратов

Основные свойства лекарственных препаратов используются для получения их водорастворимых форм. При взаимодействии с кислотами образуются соединения с ионными связями – соли, хорошо растворимые в воде.

Так, новокаин для инъекций применяется в виде гидрохлорида.

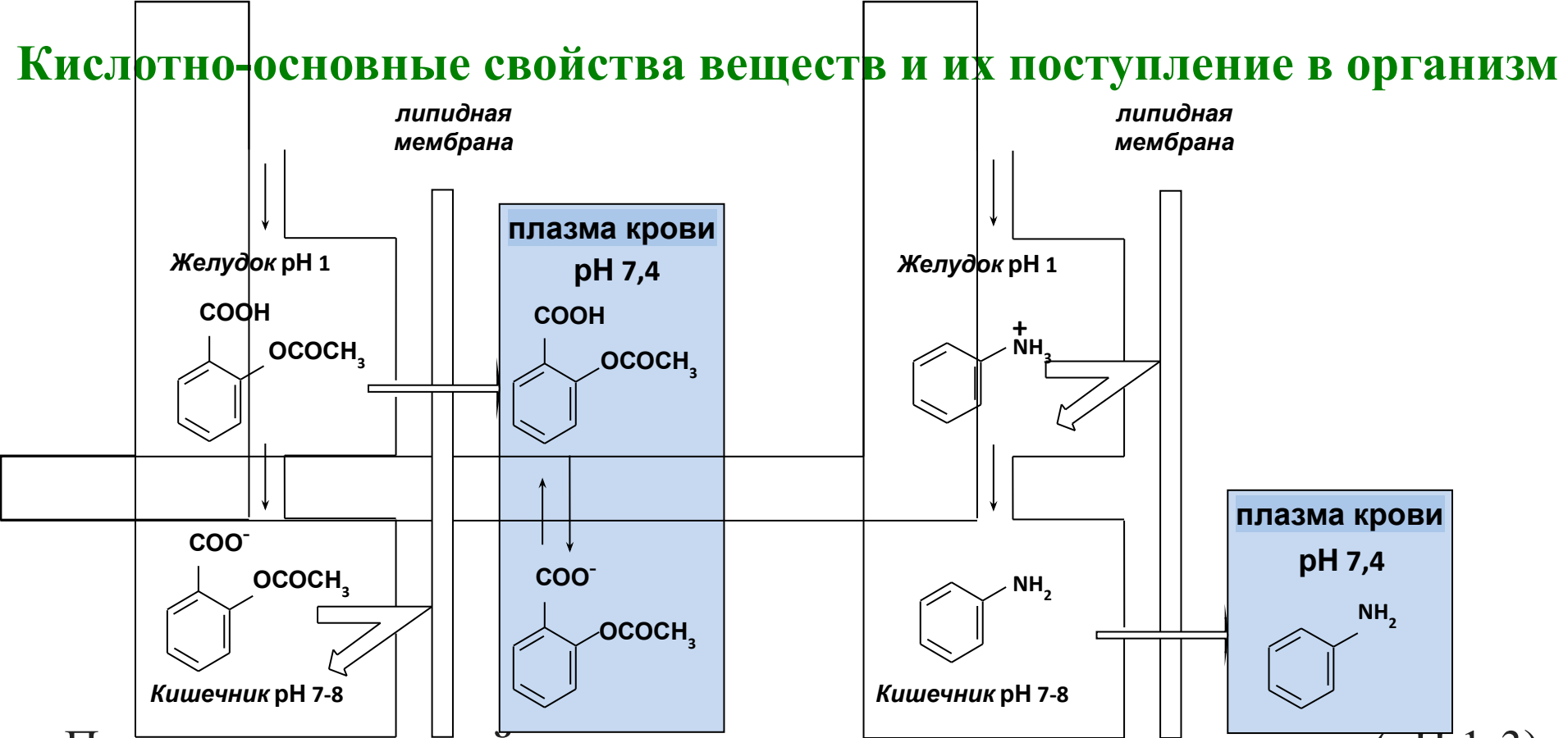


**наиболее сильный основной центр,  
к которому присоединился протон**





# Кислотно-основные свойства веществ и их поступление в организм



Препараты кислотной природы лучше всасываются из желудка (pH 1-3), а всасывание лекарств или ксенобиотиков-оснований происходит только после того, когда они пройдут из желудка в кишечник (pH 7-8). В течение одного часа из желудка крыс всасывается почти 60% ацетилсалициловой кислоты и только 6% анилина от введенной дозы. В кишечнике крыс всасывается уже 56% от введенной дозы анилина. Такое слабое основание, как кофеин ( $pK_{BH^+} 0,8$ ), всасывается за то же время в гораздо большей степени (36%), так как даже в сильнокислой среде желудка кофеин преимущественно находится в неионизированном состоянии.

# Типы реакций в органической химии

**Органические реакции классифицируют по следующим признакам:**

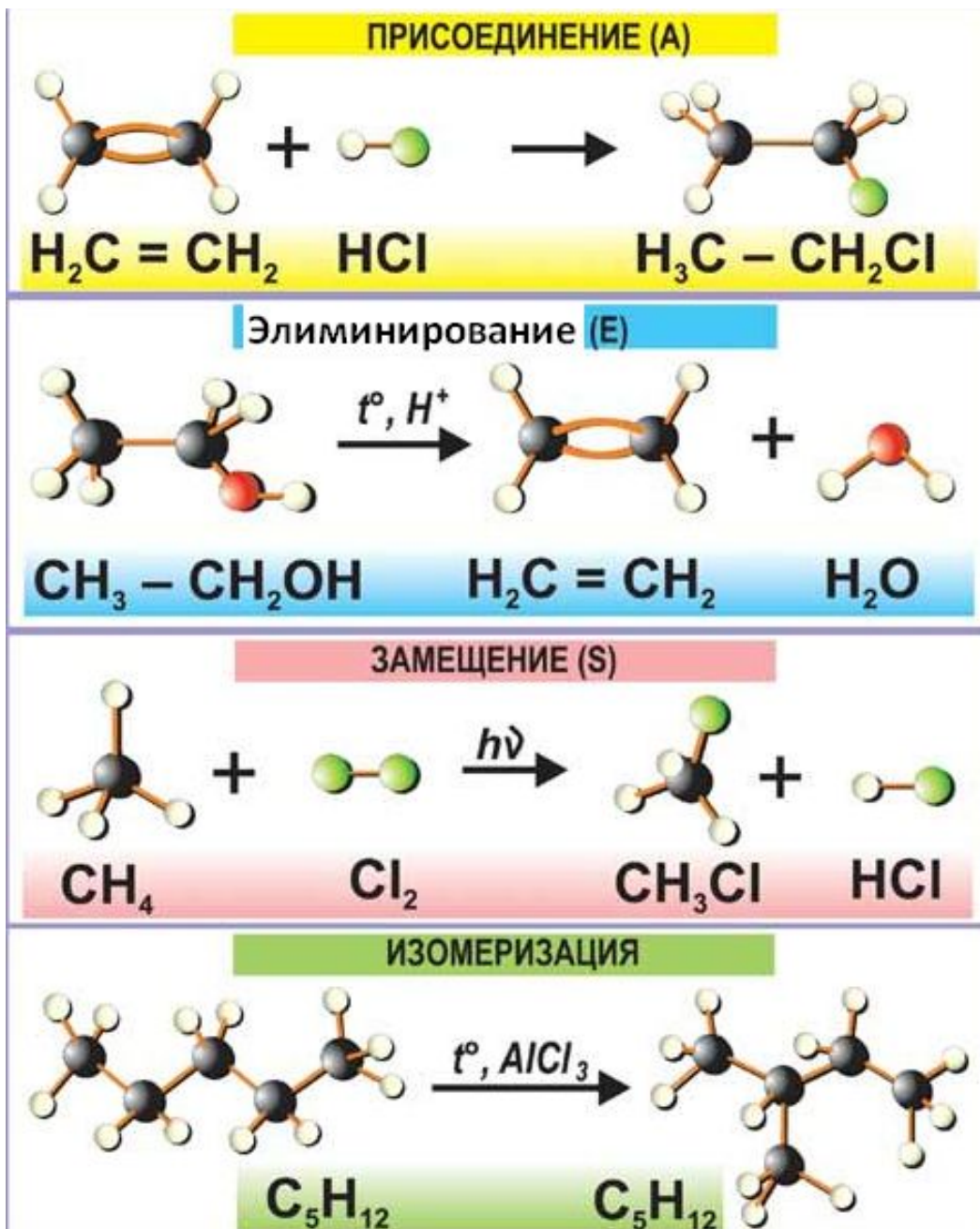
1. По электронной природе реагентов.
2. По изменению числа частиц в ходе реакции.
3. По частным признакам.
4. По механизмам элементарных стадий реакций.



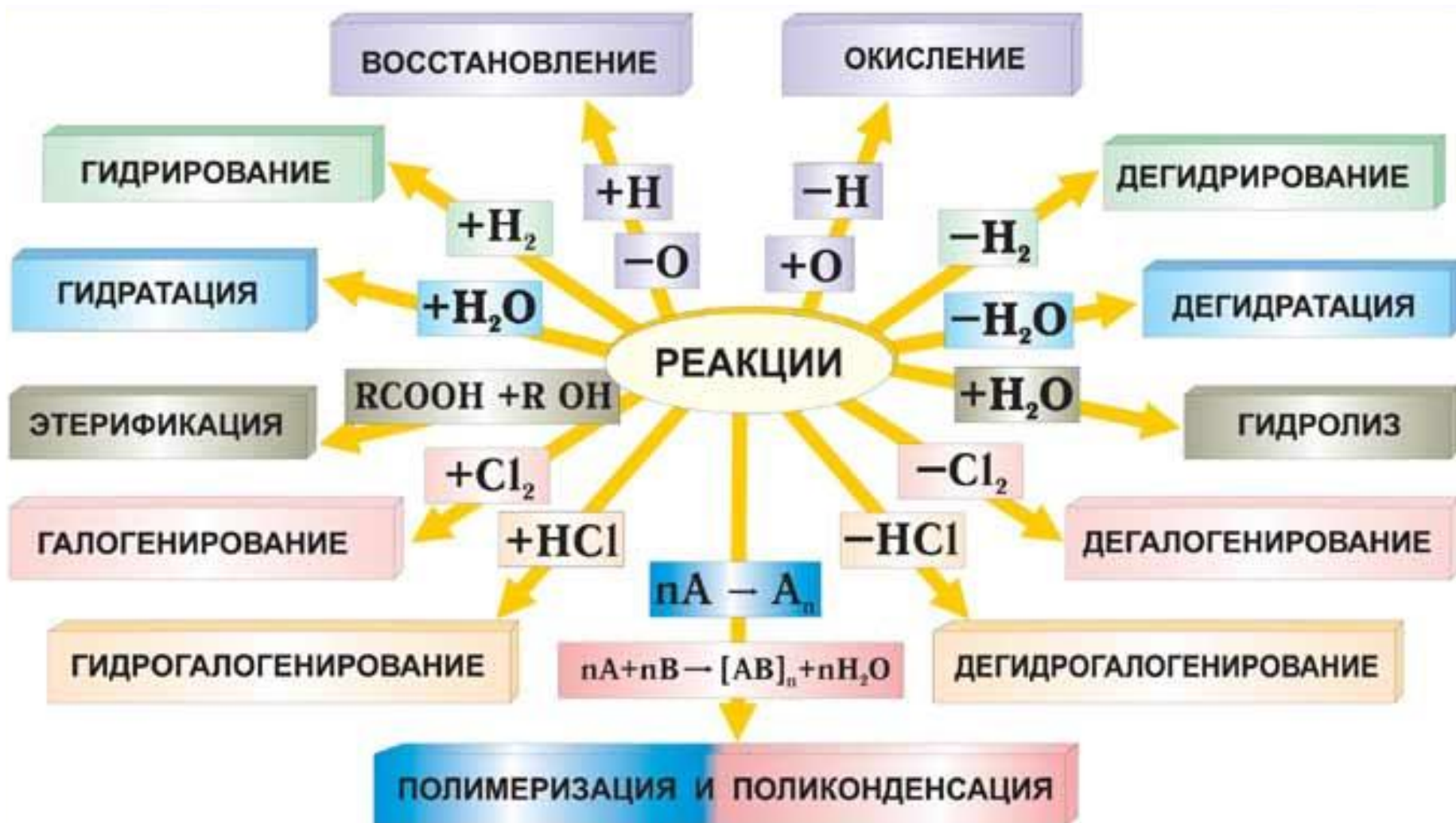
В зависимости от электронной природы реагентов различают реакции: нуклеофильные, электрофильные и свободнорадикальные

- **Свободные радикалы** – это электронейтральные частицы, имеющие неспаренный электрон, например:  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{NO}_2^\cdot$ . Свободнорадикальные реакции характерны для алканов.
- **Электрофильные реагенты** – это катионы или молекулы, которые сами по себе или же в присутствии катализатора обладают повышенным сродством к электронной паре или отрицательно заряженным центрам молекул. К ним относятся катионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $^+\text{NO}_2$ ,  $^+\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{R}^+$  и молекулы со свободными орбиталями  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и т.п. Электрофильные реакции характерны для алкенов, алкинов, ароматических соединений (присоединение по двойной связи, замещение протона).
- **Нуклеофильные реагенты** – это анионы или молекулы, имеющие центры с повышенной электронной плотностью. К ним относятся такие анионы и молекулы, как  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и т.д.

- По изменению числа частиц в ходе реакции различают реакции замещения, присоединения, отщепления (элиминирования), разложения



# Классификация реакций по частным признакам





# Селективность реакций в органической химии

Реакционная способность всегда рассматривается только по отношению к реакционному партнеру.

В ходе химического превращения обычно затрагивается не вся молекула, а только ее часть — реакционный центр.

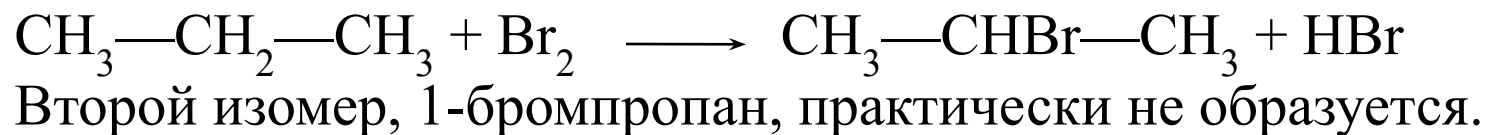
В органическом соединении может присутствовать несколько неравноценных реакционных центров. Реакции могут приводить к изомерным продуктам.

**Селективность реакции** – качественная характеристика, означающая преимущественное протекание реакции по одному направлению из нескольких возможных.

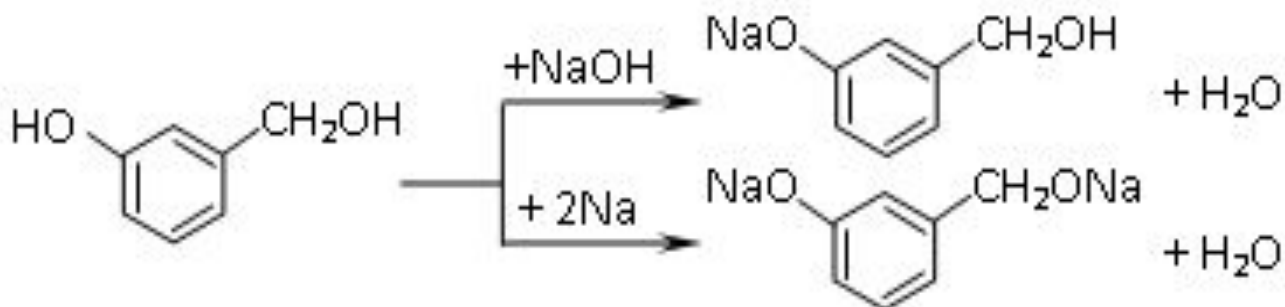
Различают *региоселективность*, *хемоселективность*, *стереоселективность* реакции.

# Селективность реакций в органической химии

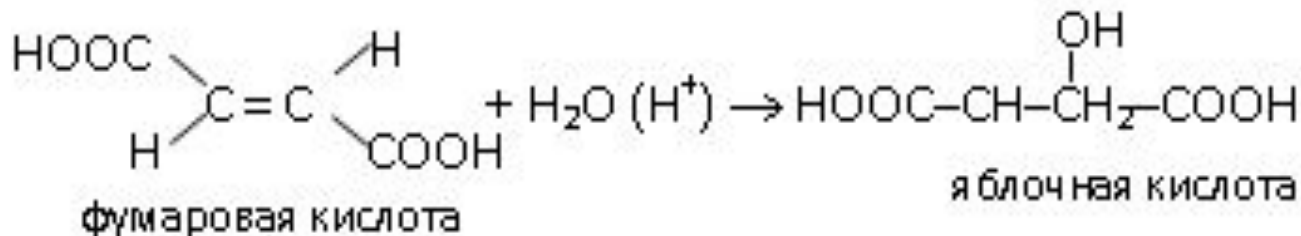
**Региоселективность** — предпочтительное протекание реакции по одному из нескольких реакционных центров молекулы.



**Хемоселективность** — предпочтительное протекание реакции по одной из родственных функциональных групп.

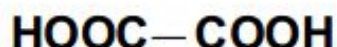
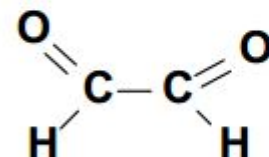
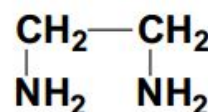
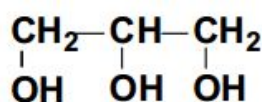
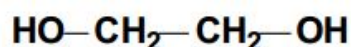
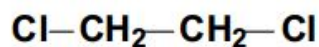


**Стереоселективность** — предпочтительное образование в реакции одного из нескольких возможных стереоизомеров.

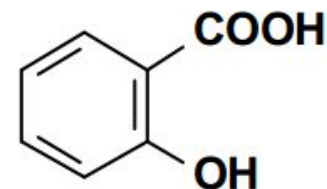
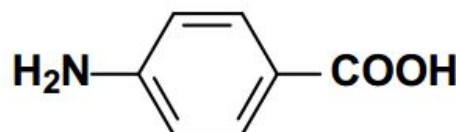




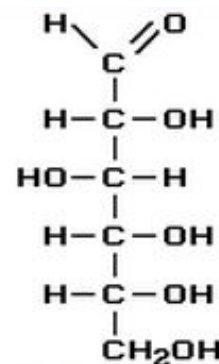
- Полифункциональные соединения содержат несколько одинаковых функциональных групп.



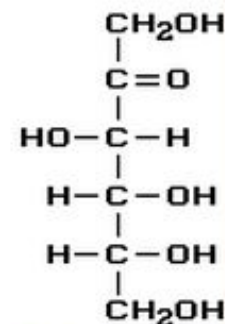
- Гетерофункциональные соединения содержат несколько различных функциональных групп.



- Гетерополифункциональные соединения содержат как различные, так и одинаковые функциональные группы.



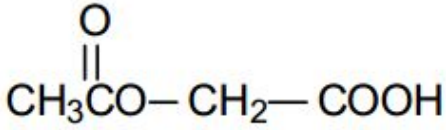
Глюкоза



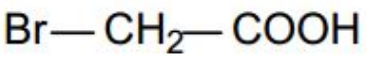
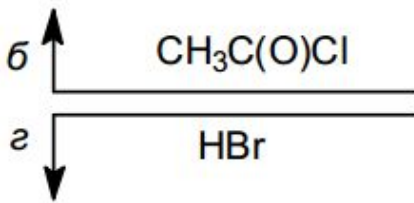
Фруктоза

# Свойства поли- и гетерофункциональных соединений

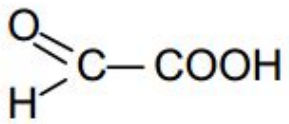
Каждая группа в поли- и гетерофункциональных соединениях может вступать в те же реакции, что и соответствующая группа в монофункциональных соединениях



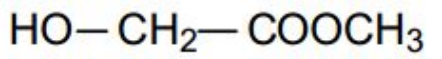
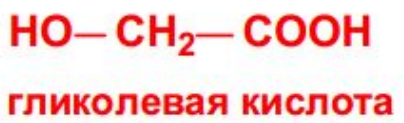
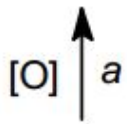
ацетоксиуксусная кислота



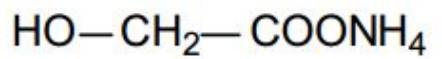
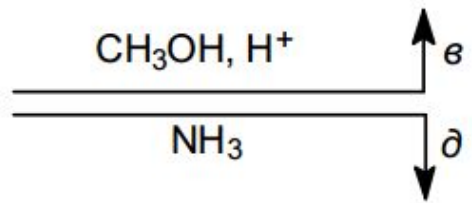
бромоуксусная кислота



глиоксалеваая кислота



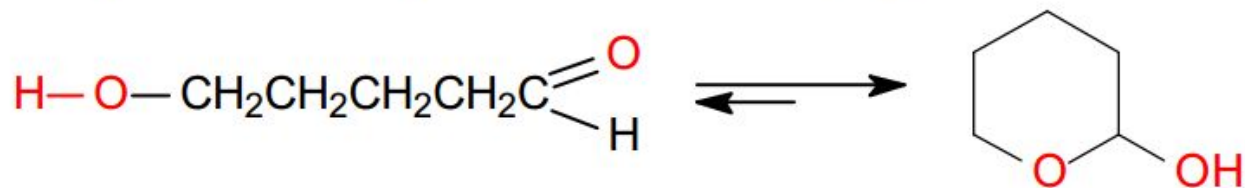
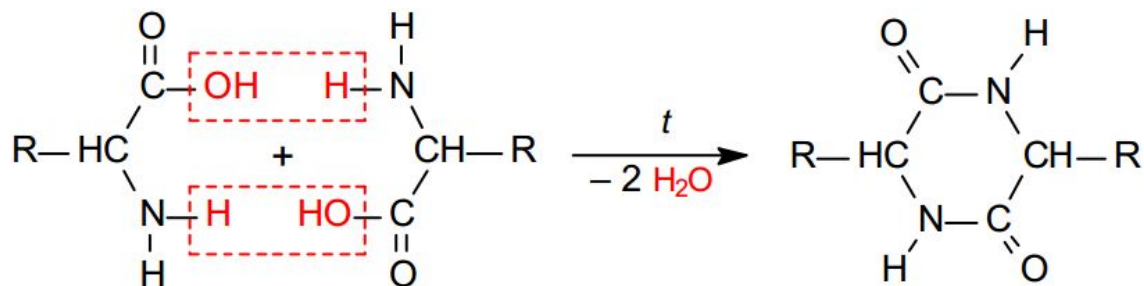
метиловый эфир гликолевой кислоты



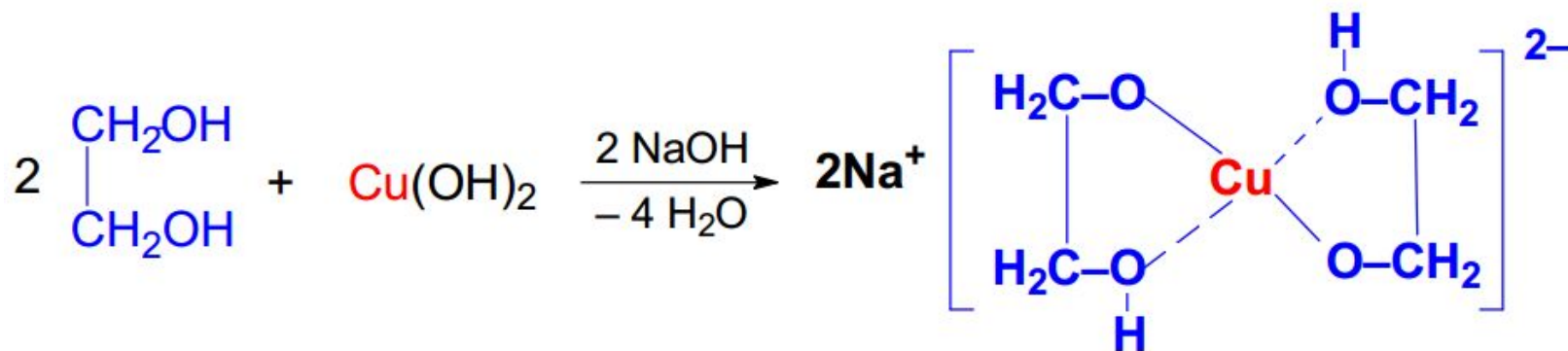
аммониеваая соль гликолевой кислоты

# Специфические свойства поли- и гетерофункциональных соединений

## • Реакции циклизации



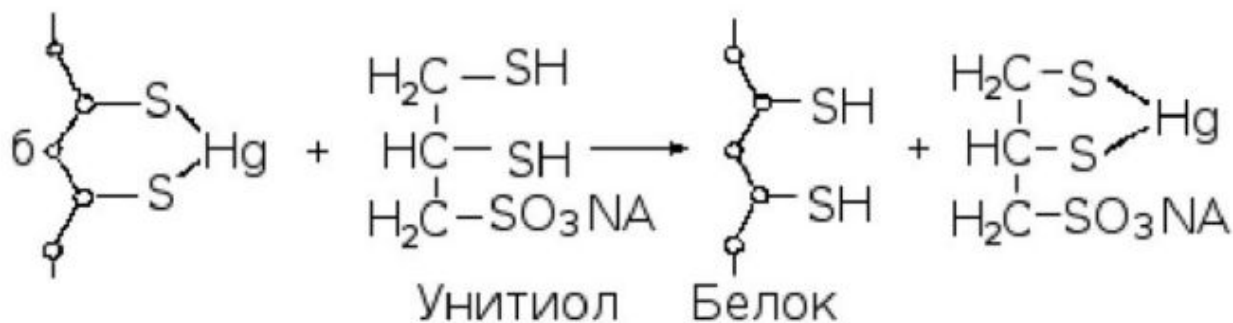
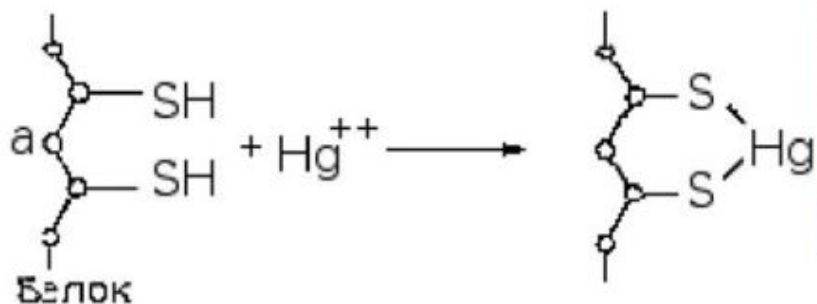
## • Образование хелатных комплексов



# Полифункциональные соединения как противоядия

Токсическое действие тяжёлых металлов состоит в связывании тиольных групп белков. В результате ингибируются жизненно важные ферменты организма.

Принцип действия **антидотов** – образование прочных **комплексов с ионами тяжёлых металлов**.



Учите биоорганическую химию!

