

СТРУКТУРА И ФУНКЦИИ БИОМАКРОМОЛЕКУЛ

**Основные классы
биомакромолекул и химические
основы их организации**

Макромолекула

- **Макромолекула - основная структурная единица живого - включает большое количество атомов и атомных групп. Их тепловое движение, повороты и вращения вокруг единичных связей обуславливают большое число внутримолекулярных степеней свободы, что придает макромолекуле статистические свойства. Одновременно в той же макромолекуле между атомами существуют химические связи, ближние и дальние взаимодействия которых придают вполне определенный детерминистский характер ее конформационным перестройкам. Таким образом, биологическая макромолекула обладает своеобразными свойствами, в основе которых лежит тесное взаимодействие статистических и детерминистских (механических) степеней свободы.**

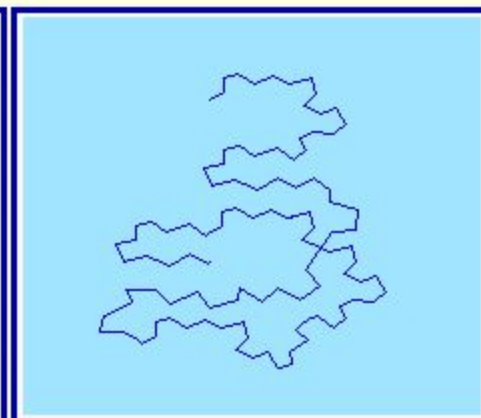
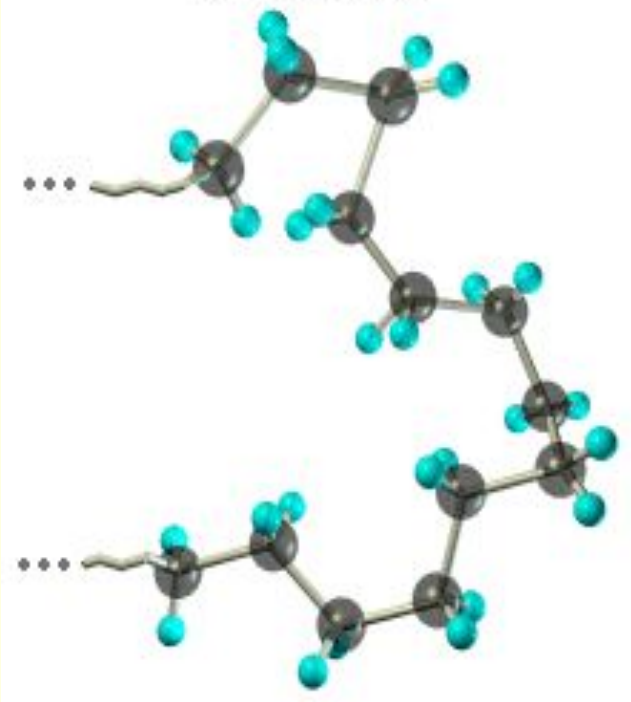
Структурная организация биополимеров

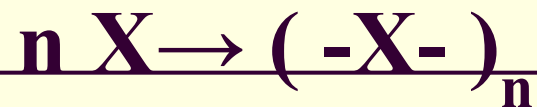
Структурная организация биополимеров - белков и нуклеиновых кислот - имеет первоочередное значение для понимания их функций в живых организмах, выяснение молекулярной природы живого. На протяжении XX века был пройденный сложный и очень интересный путь в направлении раскрытия структуры и функций биополимеров.

- ✓ Высокомолекулярные вещества, состоящие из больших молекул цепного строения, называются **полимерами** (от греч. "*поли*" - много, "*мерос*" - часть).
- ✓ **Полимеры** - вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировок, соединенных между собой химическими связями
- ✓ Молекула полимера называется **макромолекулой** (от греч. "*макрос*" - большой, длинный).

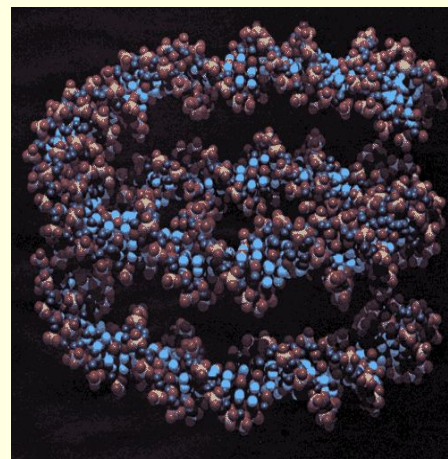
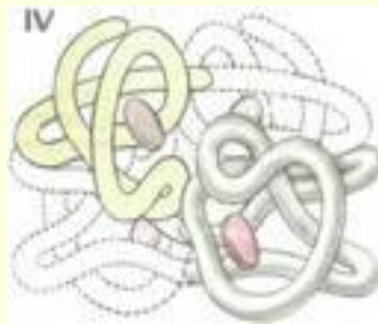
Изображение макромолекулы

Фрагмент макромолекулы
ПОЛИЭТИЛЕНА

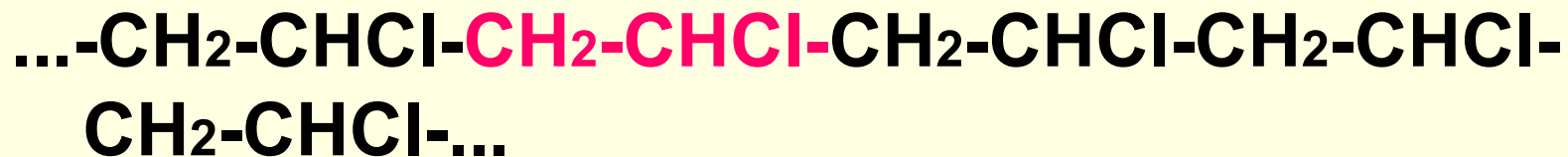




X – мономер,
(-X-) – структурное звено,
n - степень полимеризации.
(- X-)_n - макромолекулы полимеров.



Структурное звено



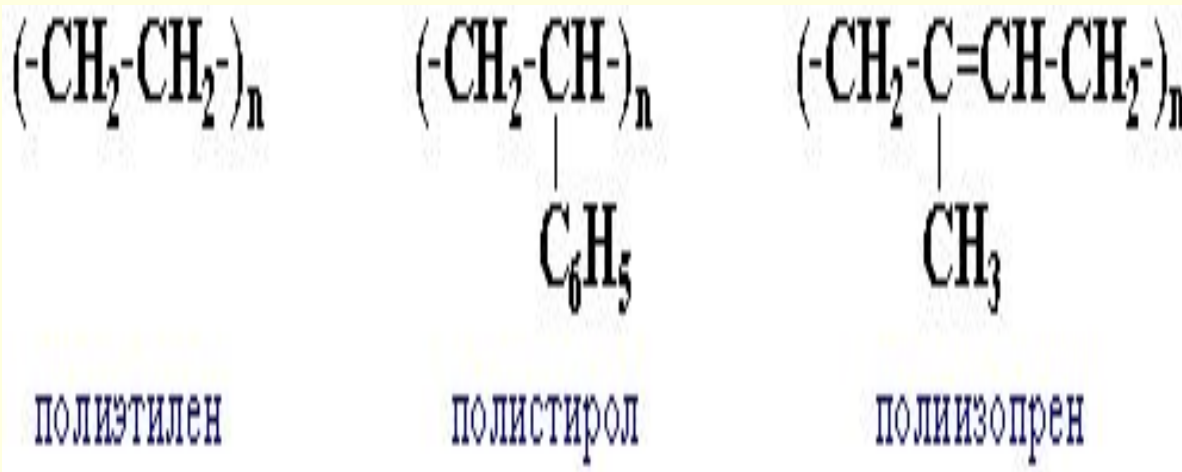
Поливинилхлорид



Группа атомов, многократно повторяющаяся в цепной макромолекуле, называется ее **структурным звеном**.

Степень полимеризации

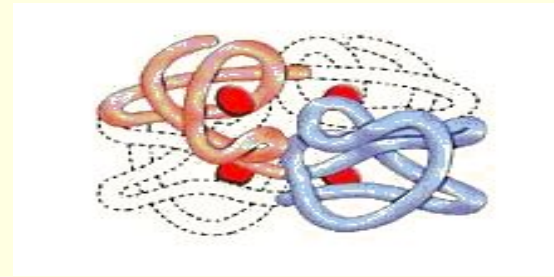
- Степень полимеризации — это число, показывающее сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.



Классификация полимеров

По происхождению полимеры делят:

- 1) на природные, биополимеры (полисахариды, белки, каучук, нуклеиновые кислоты,

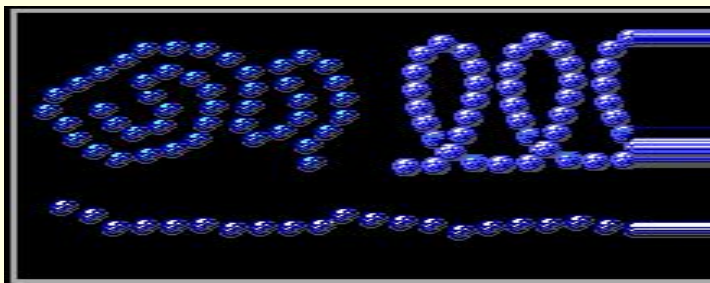


- 2) искусственные - полученные из природных путем химических превращений (целлулоид, ацетатное, медноаммиачное, вискозное волокна);
- 3) синтетические - полученные из мономеров (синтетические каучуки, волокна (капрон, лавсан), пластмассы).

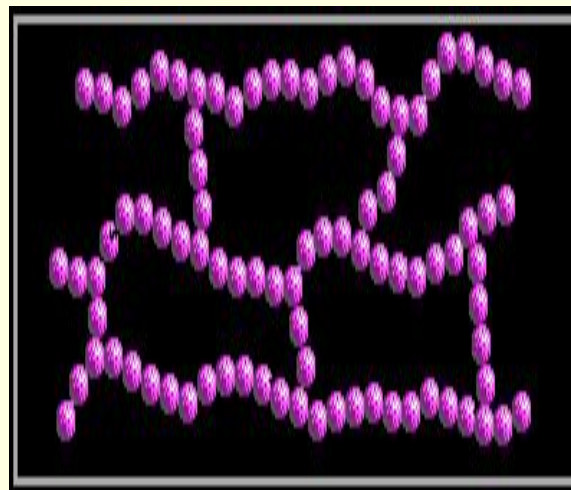
Классификация полимеров

По структуре:

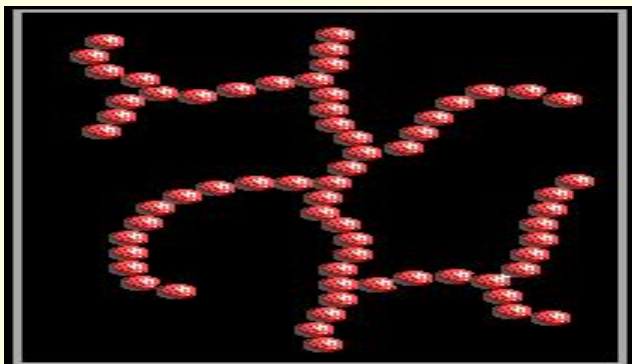
Линейная форма (полиэтилен низкого давления, невулканизированный натуральный каучук)



Разветвленная
форма (полиэтилен)
высокого давления



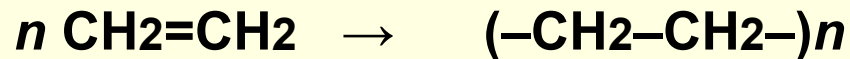
Пространственная
(трехмерная или сетчатая)
вулканизированный каучук



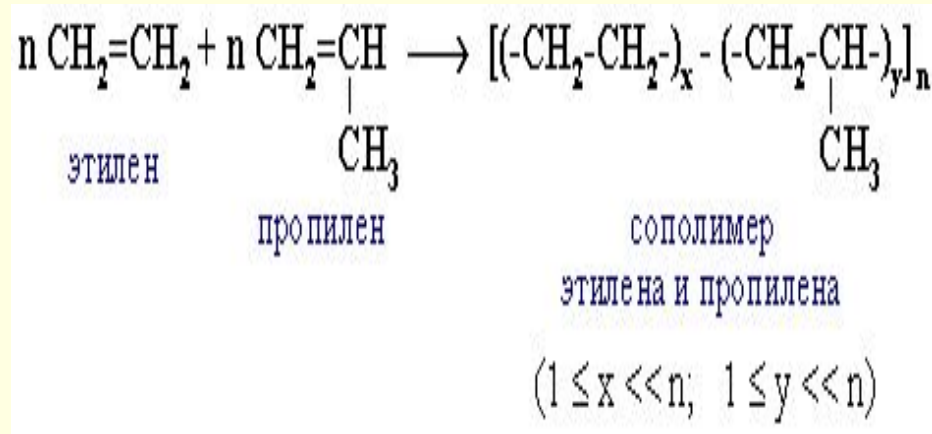
Классификация полимеров

По химическому составу:

1) гомополимеры (содержат одинаковые мономерные звенья);



2) гетерополимеры, или сополимеры (содержат разные мономерные звенья).

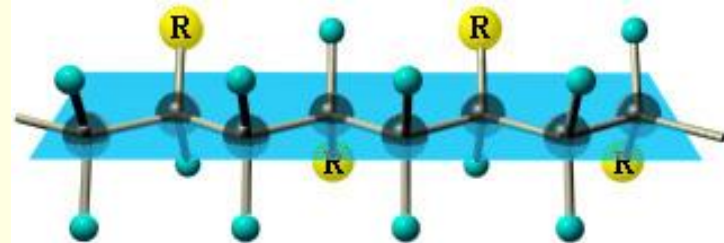
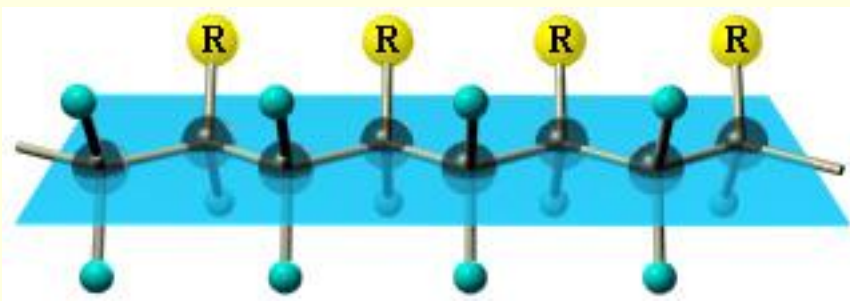


Классификация полимеров

По пространственному строению:

Стереорегулярные – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из определенным способом соединенных между собой звеньев с одинаковым или разным, но закономерно периодически повторяющимся расположением атомов в пространстве. Конфигурация звена макромолекулы определяется пространственным расположением заместителей вокруг центров стереоизомерии - тетраэдрического атома С, двойной связи или цикла.

Стереорегулярные полимеры способны кристаллизоваться, они обладают большей прочностью и теплостойкостью

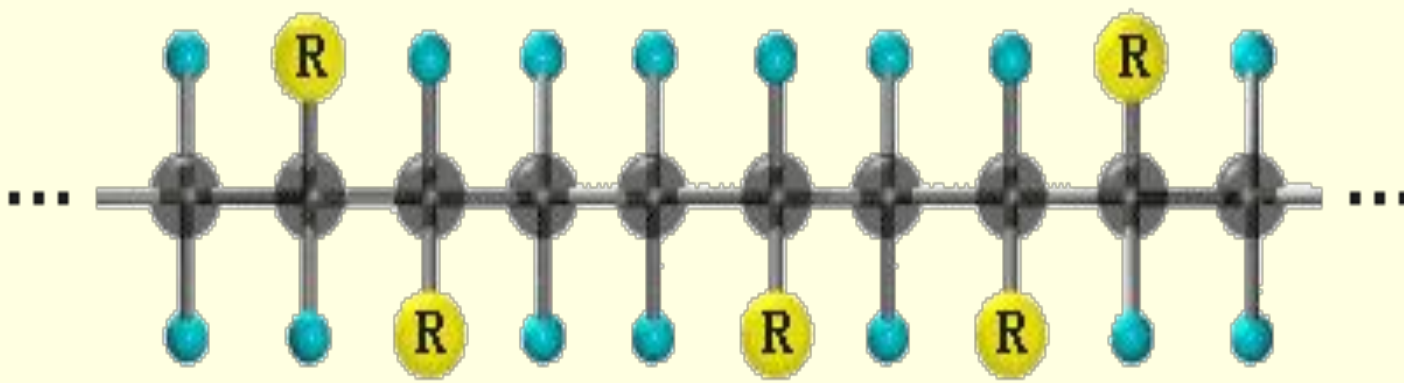


Классификация полимеров

По пространственному строению: *нестереорегулярные* или *атактические* (*таксис* — располагаться в порядке, *а* — отрицание).

Если углеродные атомы главной цепи располагаются в виде плоского зигзага, то атактическому полимеру будет соответствовать беспорядочное чередование заместителей R над или под плоскостью.

Атактические полимеры не способны кристаллизоваться и уступают по большинству эксплуатационных свойств стереорегулярным полимерам такого же химического состава.



Классификация полимеров

По физическим свойствам

Кристаллические

Имеют длинные
стереорегулярные
молекулы

Аморфные

Состояние:
**высокоэластичное
вязкотекучее
стеклообразное**



Основные виды топологии полимеров

Различные типы макромолекул

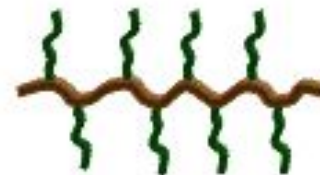
Линейные



Разветвленные



Гребнеобразные



Звездообразные



Поликатенановые



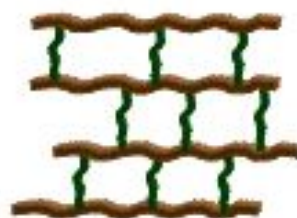
Полиротаксаны



Лестничные



Полимерные сетки



Дендритные



**Взаимодей
ствия
в
биополиме
рах**

Сильные

Слабые

**Ковалентн
ые
связи**

**Кулоновск
ие
(ионные)
связи**

**Диполь -
дипольные
связи**

**Водородн
ые
связи**

**Гидрофоб
ные
связи**

Химическая связь

“Химическая связь ” - “то, что не дает самопроизвольно распасться некоторой группировке атомов, характеризуемой своими отличительными свойствами”.

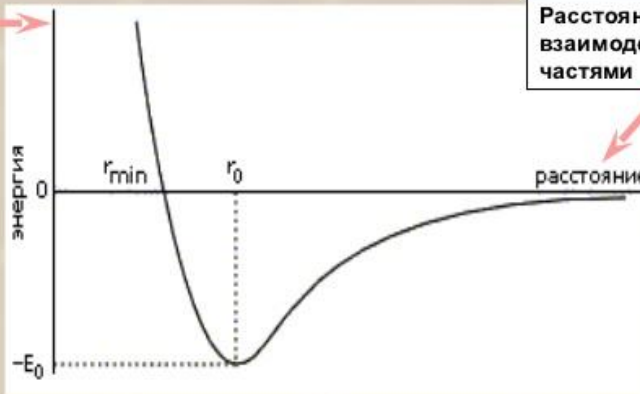
Химическая связь образуется тогда и только тогда, когда при сближении атомов потенциальная энергия электронов и ядер понижается. В основном, взаимодействия в молекулах определяются электрическими зарядами, в меньшей степени – магнитными силами, обусловленными наличием ядерного и электронного спинов. В основе образования химической связи в молекуле лежит баланс межъядерного отталкивания и притяжения электрона одновременно обоими ядрами.

Характер межмолекулярных взаимодействий U в зависимости от расстояния r между атомами (молекулами).

Типы объемных взаимодействий

Общий критерий стабильности молекулярной структуры – наличие минимума у функции $U(r)$:

Энергия взаимодействия



Расстояние между взаимодействующими частями

$r < r_{min}$ – невозможно

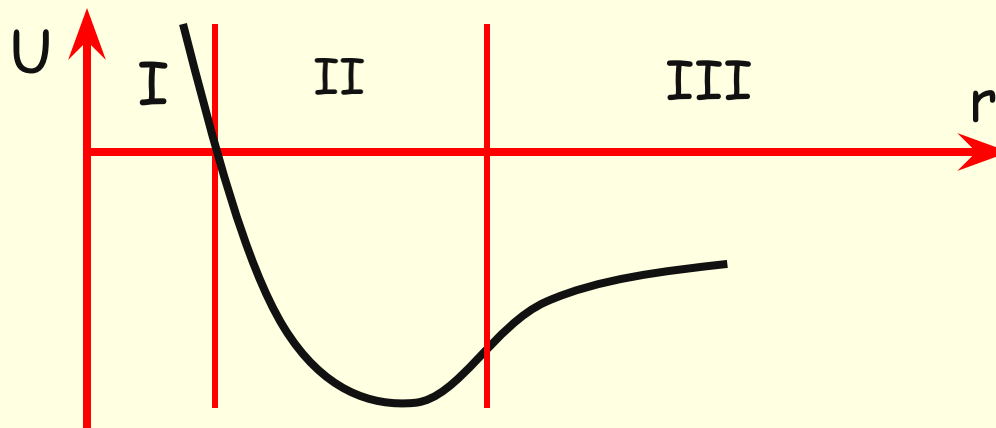
$r < r_0$ - отталкивание

$r > r_0$ - притяжение

Межмолекулярные взаимодействия определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От межмолекулярных взаимодействий зависят многие структурные, спектральные, термодинамические, теплофизические и другие свойства веществ.

Межмолекулярные взаимодействия для 3 разных расстояний между атомами

- Область I — для относительно маленьких расстояний, важными есть сильные силы отталкивания, вызваны ковалентным и кулоновским взаимодействием (1-4 а.о.).
- Область II — для промежуточных расстояний, где достигается минимум потенциальной энергии, силы отталкивания и силы притяжения, вызваны ковалентными, электростатическими и другими силами, являются одного порядка (5-15 а.о.)
- Область III — на относительно больших расстояниях начинают преобладать силы притяжения, вызваны электростатическими мультипольными и дипольными (индукционными и дисперсными) силами (>.15 а.о.)



Сильные ковалентные взаимодействия

Сильные ковалентные взаимодействия – это взаимодействия, вызваны внешними электронами атомов. Понятие ковалентной связи было предложено Льюисом в 1916 году, который повязал его с сотворением электронной пары, что принадлежит одновременно двум атомам. Квантово-механический расчет ковалентной связи в молекуле водорода на основе уравнения Шредингера был проведен Гайтлером и Лондоном в 1927 году.

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U)\Psi = 0$$

x — расстояние

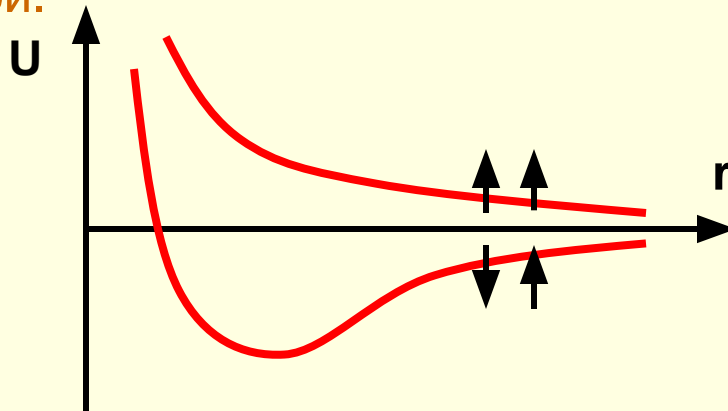
h — постоянная Планка,

m , E и U — соответственно масса, полная энергия и потенциальная энергия частицы.

В зависимости от ориентации спинов может быть место как отталкивания – спины параллельные (кривая 1), так и притяжения – спины антипараллельные (кривая 2).

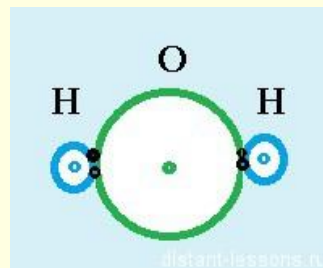
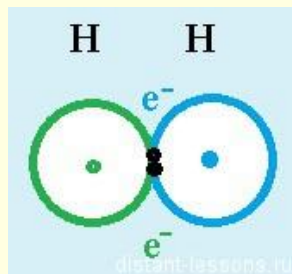
В случае притяжения равновесное положение двух атомов достигается тогда, когда расстояние между ними равно r_0 . Ковалентная связь в двух одинаковых атомах характеризуется симметричной волновой функцией электронов и асимметричной спиновой волновой функцией – неполярная связь.

Ковалентное взаимодействие вызвано связями, которые возникают между двумя одинаковыми атомами за счет спаренных электронов с противоположно направленными спинами. Если атомы разные, то электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома – такая связь называется полярной.



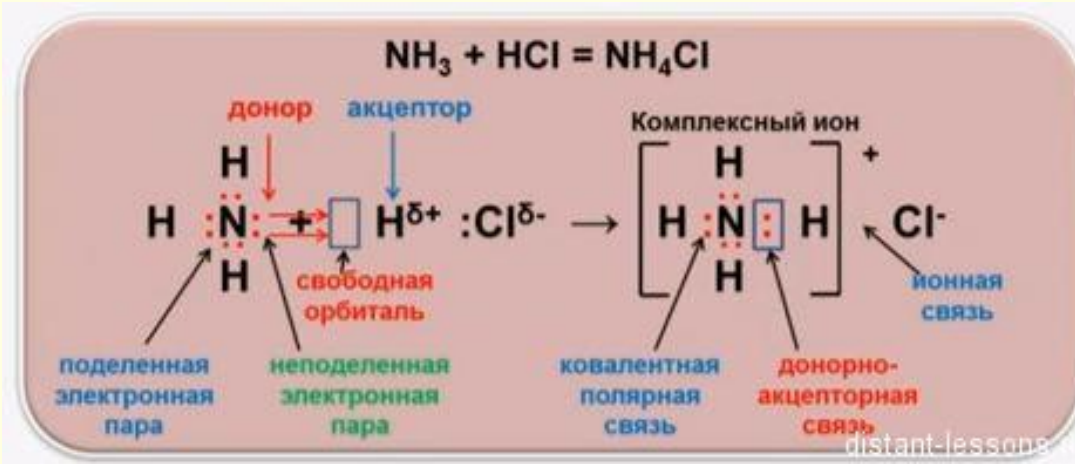
Ковалентная связь – химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

- По обменному механизму: каждый атом предоставляет в общую электронную пару один неспаренный электрон:



- **Неполярная** **Полярная**

- По донорно-акцепторному механизму: один атом предоставляет электронную пару (донор), а другой – пустую орбиталь (акцептор)

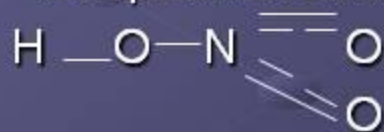


Число общих электронных пар равно числу связей между двумя атомами, или **кратности связи**

- Простая (одинарная связь) образуется за счет перекрывания электронных облаков на линии, соединяющей центры атомов (σ -связь)



- Двойная связь содержит σ и π – связи. π – связи образуются за счет бокового перекрывания p и d облаков:
- Тройная связь содержит σ и две π – связи.
- Полуторная связь (электронные облака «размазаны» между тремя и четырьмя атомами)



Параметры ковалентной связи:

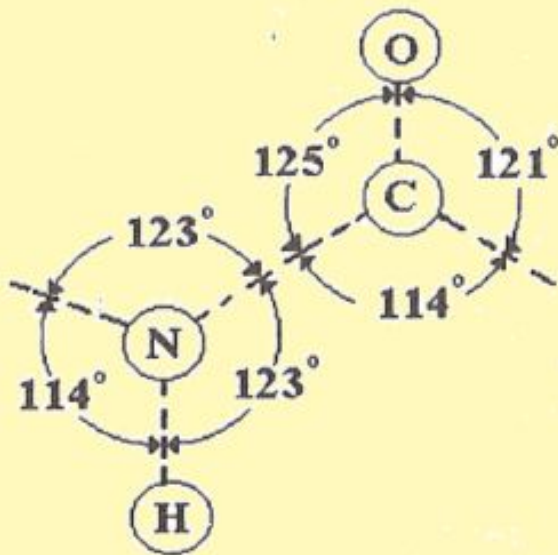
- Длина связи – расстояние между центрами двух соседних атомов (зависит от радиуса атома и кратности связи);
- Энергия связи – количество энергии, которую нужно затратить на разрыв 1 моля связи;
- Кратность связи – число общих электронных пар между двумя атомами;
- Валентный угол – угол между лучами, выходящими из центра одного атома к центрам двух соседних атомов;
- Полярность связи – неравномерное распределение электронной плотности между атомами в молекуле

Величины сильных взаимодействий

Энергия, которая необходима для разрыва С-С связи равна 349 кДж/моль, а для разрыва С-N связи – 336 кДж/моль.

Основной элемент связи аминокислот в белках – это пептидная связь – СО-NH-. Он имеет плоское строение, как показал Л.Полинг.

Ковалентные связи



Все связи между атомами в пептидной связи – ковалентные. Сильные взаимодействия определяют цепочное строение биополимеров, объединенных между собой монополимеров – аминокислотных остатков, нуклеотидов.

Ионные взаимодействия

$$\boxed{F_{\text{ион}}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r}$$

Силы взаимодействия между ионами обусловлены законом Кулона. Энергия ион-ионного взаимодействия имеет такой вид.

q_1, q_2 – заряды ионов;

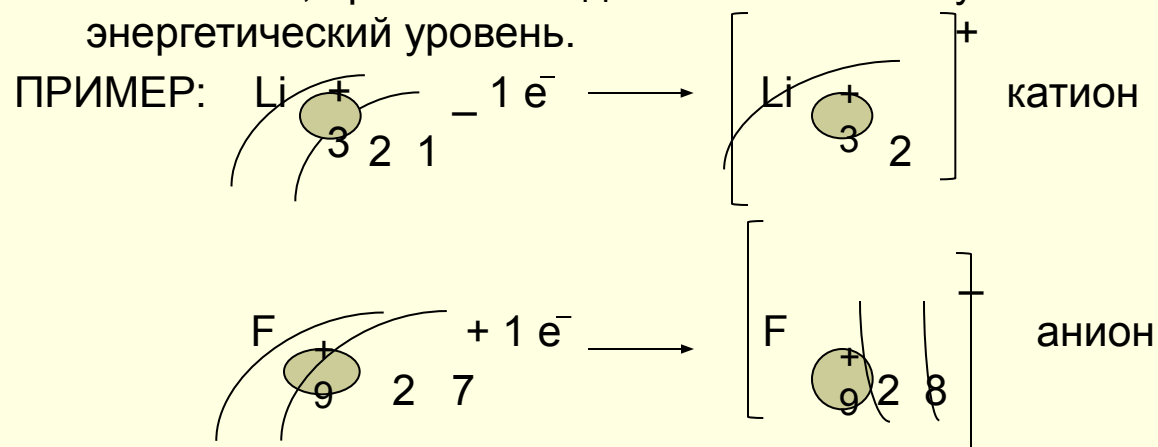
$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – электрическая сталаая;

ϵ – диэлектрическая проницаемость среды;

r – расстояние между ионами.

Ионная связь – это электростатическое притяжение между ионами;

- Возникает между атомами, имеющими большую разность электроотрицательности (более 2);
- Образуется между атомами наиболее активных металлов и неметаллов;
- При образовании ионной связи атом металла отдает свои электроны атому неметалла, при этом каждый из атомов получает завершённый энергетический уровень.



Ионные взаимодействия

Величина ионного взаимодействия имеет тот же порядок, что и при ковалентных взаимодействиях, то есть сотни кДж/моль.

Нуклеиновые кислоты обладают сильно выраженными кислыми свойствами (обусловлены остатками ортофосфорной кислоты в их составе) и при физиологических значениях pH несут отрицательный заряд. Этим объясняется одно из важных свойств нуклеиновых кислот — способность к взаимодействию по типу ионной связи с основными белками (гистонами), ионами металлов (преимущественно с 2-х валентными), а также с полиаминами (спермин, спермидин) и путресцином.

Ионные связи образуются между противоположно заряженными аминокислотами в составе белковой молекулы (положительно заряженными лизином, аргинином, гистидином и отрицательно заряженными глутаматом и аспартатом). Ионные связи определяют пространственную укладку белков, т.е. формируют третичную и четвертичную структуры белков. Ионные связи разрываются при денатурации.

Слабые взаимодействия

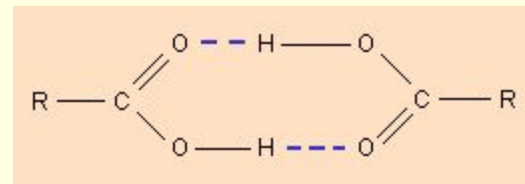
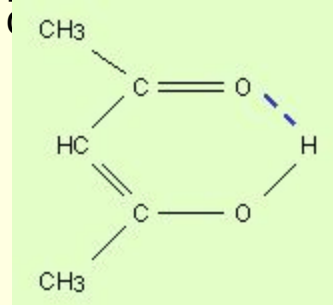
Слабые взаимодействия – это взаимодействия в середине клетки и их органоидов, это взаимодействие между белками и липидами, углеводами, нуклеиновыми кислотами.

Слабые взаимодействия призывают к движимым, нежестким конформациям, которые необходимы для функционирования биоорганизмов.

Электростатические (ион-дипольные и другие мультидипольные) взаимодействия. Биомолекулы не могли бы функционировать, если бы кроме сильных связей в середине биомолекул не существовали бы невалентные, более слабые СВЯЗИ.

Водородная связь.

- Ее образование обусловлено тем, что в результате сильного смещения электронной пары к электроотрицательному атому атом водорода, обладающий эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S). Энергия такого электростатического взаимодействия составляет 20–100 кДж·моль⁻¹. Водородные связи могут быть **внутри-** и **межмолекулярными**. Внутримолекулярная водородная связь образуется, например, в ацетилацетоне и сопровождается замыканием цикла. Молекулы карбоновых кислот в неполярных растворителях димеризуются за счет двух межмолекулярных водородных

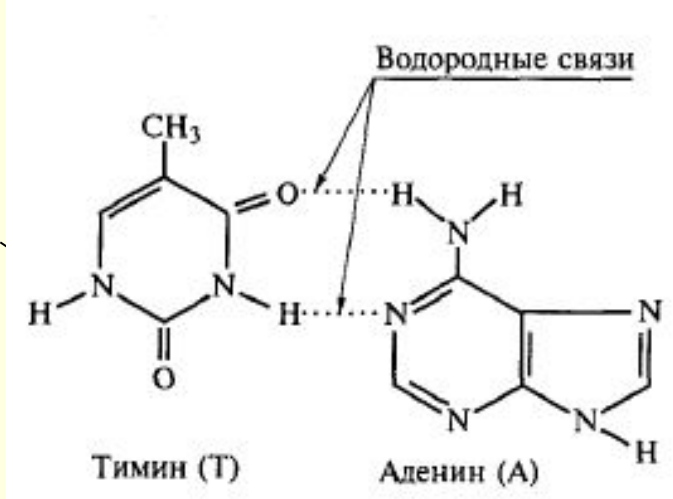


- Образование внутримолекулярной водородной связи.
- Образование межмолекулярной водородной связи
- Исключительно важную роль водородная связь играет в биологических макромолекулах, таких неорганических соединениях как H₂O, H₂F₂, NH₃. За счет водородных связей вода характеризуется столь высокими по сравнению с H₂Э (Э = S, Se, Te) температурами плавления и кипения. Если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при -100 °С, а кипела при - 80 °С.

Водородная химическая связь – это электростатическое притяжение между положительно поляризованными атомами водорода одной молекулы и отрицательно поляризованными атомами (F, O, N) другой молекулы.

Механизм образования водородной связи близок к донорно-акцепторному ($R-H_{\delta+} \dots \overset{\ominus}{\delta} - R$)

■ **Межмолекулярная водородная связь** (значительно влияет на агрегатное состояние, плотность, температуры кипения и плавления, теплоту парообразования и т.д.)



■ **Внутримолекулярные водородные связи** играют большую роль в формировании вторичной структуры белков, поддержании двойной спирали ДНК, сложной формы т-РНК

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

- Ван-дер-ваальсовы взаимодействия и связи Ван-дер-Ваальса - взаимодействия, обусловленные так называемыми ориентационными, индукционными, дисперсионными силами. Связи Ван-дер-Ваальса – это связи с участием внешних орбиталей, в отличие от “химических” связей, в которых участвуют валентные орбитали.
- *Силы Ван-дер-Ваальса включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания* (взаимодействие молекул между собой). Они получили название в честь Я.Д. Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание межмолекулярные взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей.

Связи Ван-дер-Ваальса

- Связи Ван-дер-Ваальса – ненаправленные. • Структуры, в которых основным видом скрепляющих связей являются Ван-дер-Ваальсовы, строятся по принципу плотнейших упаковок, в которых ядра стремятся расположиться как можно ближе к электронам других атомов, подобно тому, как это имеет место в электрон-дефицитных соединениях. При этом свободные внешние орбитали не влияют на пространственное расположение своих соседей.

Ван-дер-ваальсова (межмолекулярная) связь

- **Ван-дер-ваальсова (межмолекулярная) связь** – наиболее универсальный вид межмолекулярной связи, обусловлен кулоновскими силами взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются, и образуется устойчивая система:
 1. **Ориентационные взаимодействия.**
 - Взаимодействия, в которых участвуют постоянные диполи – ион-дипольное, дипольное.
 2. **Индукционные взаимодействия.**
 - Взаимодействия с участием наведенных диполей – ион-индуцированный диполь, диполь-индуцированный диполь.
 3. **Дисперсионные взаимодействия.**
 - Энергия ван-дер-ваальсовой связи меньше водородной и составляет $2\text{--}20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
 - Универсальные взаимодействия, которые могут иметь место между любыми атомами и молекулами, даже между нейтральными частицами, ни одна из которых не обладает постоянным дипольным моментом (взаимодействия типа «мгновенный диполь – наведенный диполь»).

Энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий

- Энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий обычно несколько (4-12) кДж/моль.
- Ван-дер-ваальсовы взаимодействия обычно описывают в рамках классической электростатики.
- Выражения для энергии взаимодействия имеют вид:

$$\Delta U = \sum_i -B_i \cdot a^{-m_i}$$

- a – расстояние между взаимодействующими частицами,
- B_i - коэффициенты пропорциональности, индекс i соответствует различным типам взаимодействующих пар. Значения показателя степени m зависят от типа участвующих во взаимодействии частиц.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия

Тип взаимодействия	n
Ион-ионное	1
Ион-дипольное	2
Диполь-дипольное	3
Ион-индуцированный диполь	4
Диполь-индуцированный диполь	6
Квадруполь- индуцированный диполь	8

Ион-дипольные взаимодействия

Ион-дипольные взаимодействия - это взаимодействия между ионами и полярными группами молекул.

Полярными молекулами (группами) называются молекулы, которые владеют дипольным моментом, который у отсутствии внешнего электронного поля не равно нулю.

Потенциал ион-дипольного взаимодействия зависит от заряда иона q_0 и дипольного момента $p=ql$ полярной группы в соответствии формуле, откуда возникает зависимость $U_{\text{ион-диполь}}$ от расстояния.

В общем случае потенциал поля, который производит система зарядов на расстояниях, равняя с размерами системы, может быть подано в виде ряда потенциальных мультиполей (зарядов-монополей, диполей, квадруполь).



$$U_{\text{ион-диполь}} = \frac{q_0 (ql)}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}$$

Диполь-дипольное взаимодействие

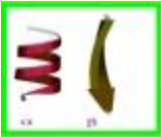
Диполь-дипольное взаимодействие – это взаимодействие между диполями молекул или полярными группами молекул.

Типы диполь-дипольных взаимодействий:

- Ориентировочные взаимодействия.
- Индукционные взаимодействия.
- Дисперсионные (Ван-дер-Вааловские) взаимодействия.
- Ориентировочное диполь-дипольное взаимодействие.

Формула для потенциала этого взаимодействия имеет такой вид:

$$\varphi_{op} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^5} \left(r^2 (\vec{p}_1 \vec{p}_2) - 3(\vec{p}_1 \vec{r})(\vec{p}_2 \vec{r}) \right)$$



Типы объемных взаимодействий

Вторичная структура белка – силы Ван-дар-Ваальса

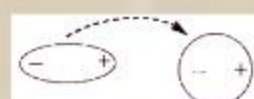
Ориентационные взаимодействия (полярные группы, постоянные диполи)

+

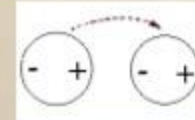
Индукционные взаимодействия (полярная группа с неполярной, постоянный диполь с наведенным)

+

Дисперсионные взаимодействия (неполярные группы, мгновенные диполи)



$$\Delta x \cdot \Delta p \cong h$$



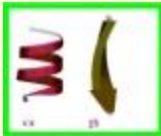
Глубина энергетического минимума – 1-3 ккал/моль, $r_0 \approx 2-4 \text{ \AA}$

$$U_{\text{притяж}}(r) \sim \frac{1}{r^6}$$

$$U_{\text{отт}}(r) \sim \frac{1}{r^{12}}$$

$$U_{i,k}(r) = \frac{A}{r_{i,k}^6} + \frac{B}{r_{i,k}^{12}}$$

Потенциал Леннарда-Джонса

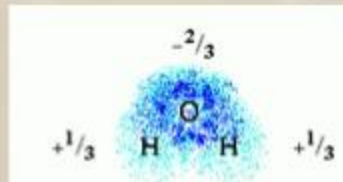


Типы объемных взаимодействий

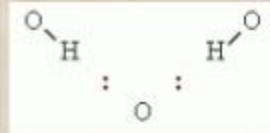
Стабилизируют вторичную и третичную структуру белка

1. Силы Ван-дер-Ваальса

2. Водородные связи



Распределение зарядов и электронных облаков в молекуле воды



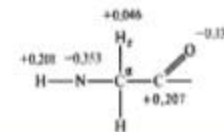
У каждой Н-связи один донор и один акцептор.
Н – донор одной связи
О- может быть акцептором двух связей

3. Электростатические взаимодействия

$$U_{\text{эл. стат}} = - \sum \frac{q_i q_k}{\epsilon r_{ik}}$$

Атом	Заряд
H	+0,201
N	-0,353
C	+0,207
O	-0,135
H _α	+0,046

глицин



Диполь-дипольное взаимодействие

Если два диполя сориентированы параллельно друг другу (при низких температурах или сильному электрическому полю), то:

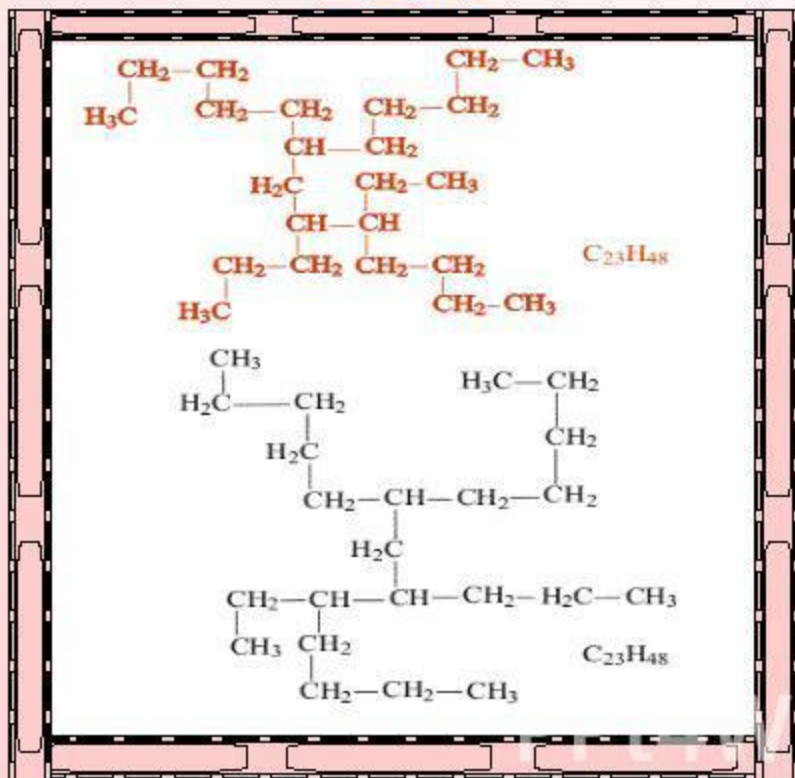
$$\chi_{op} = \frac{2p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^3}$$

Если тепловая энергия kT больше, чем U_{op} , то тепловое движение уничтожает значительную часть ориентации и тогда усреднение за ориентацию, как доказали Рейнганум и Кеезом, дает результат, отличный от нуля, только для величины усредненной диполь-дипольным взаимодействием:

$$\left(U_{op} \right)_{ср} = \frac{2p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}$$

Изомеры

Два соединения одинакового состава считают изомерами, если их молекулы нельзя совместить в пространстве так, чтобы они полностью совпадали. Совмещение, как правило, проделывают мысленно.



Изомеры - вещества, имеющие один и тот же состав и одну и ту же молекулярную массу, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по свойствам.

ИЗОМЕРИЯ

Структурная

углеродной
цепи

межклассовая

положения

функциональных
групп

кратных
связей

Пространственная (стереоизомерия)

геометрическая
(*цис*-,
транс-
изомерия)

оптическая

конформационная
(поворотная)



Типы изомерии

```
graph TD; A[Типы изомерии] --> B[Структурная]; A --> C[Пространственная];
```

Структурная

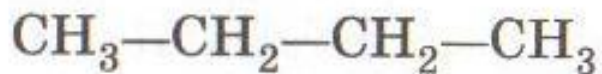
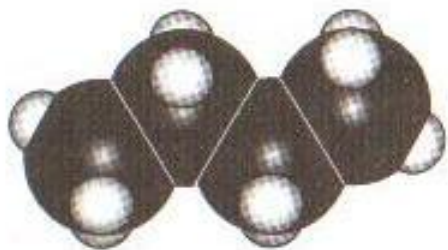
- **Структурными** называют изомеры, имеющие различный порядок соединения атомов в молекуле.

Пространственная

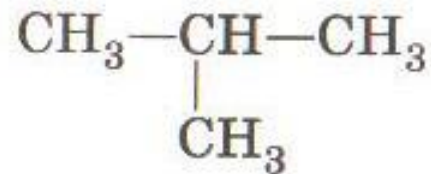
- **Пространственные** изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода, но отличаются их взаимным расположением в пространстве.

Какие изомеры называют структурными?

- **Структурными** называют изомеры, имеющие различный порядок соединения атомов в молекуле.



n-бутан
($t_{\text{кип}} = -0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$)



изобутан
($t_{\text{кип}} = -11,7 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Виды структурной изомерии

```
graph TD; A[Виды структурной изомерии] --> B[1. Изомерия углеродного скелета]; A --> C[2. Изомерия положения кратной связи (C=C, C≡C) или функциональной группы (ОН и др.)]; A --> D[3. Межклассовая изомерия];
```

1. Изомерия углеродного скелета

2. Изомерия положения кратной связи ($C=C$, $C\equiv C$) или функциональной группы (ОН и др.)

3. Межклассовая изомерия

Виды структурной изомерии:

3. Межклассовая изомерия

- Изомеры относятся к разным классам органических соединений.

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ этиловый спирт
(ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ)

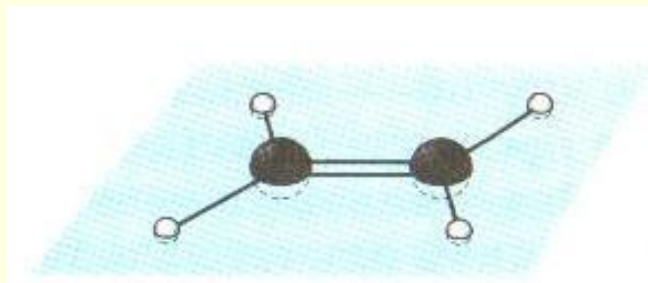


диметиловый эфир (ПРОСТЫЕ
ЭФИРЫ)

Виды пространственной изомерии (стереоизомерии)

Геометрическая

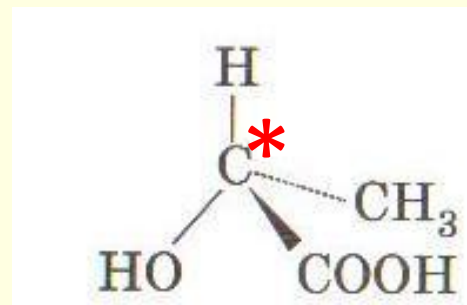
- Характерна для соединений с двойной углерод – углеродной связью, так как по месту такой связи молекула имеет **плоскостное строение**.



Модель молекулы
этилена

Оптическая

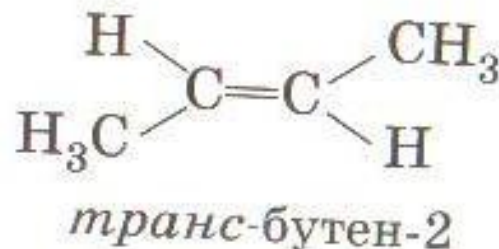
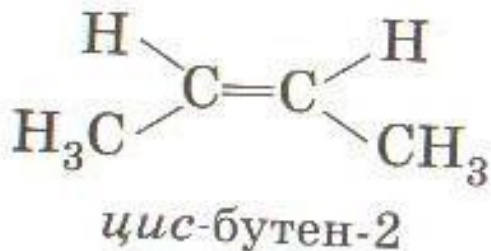
- *Оптической* изомерией обладают вещества, молекулы которых имеют **ассимметрический**, или **хиральный**, атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями.



Виды пространственной изомерии

Геометрическая

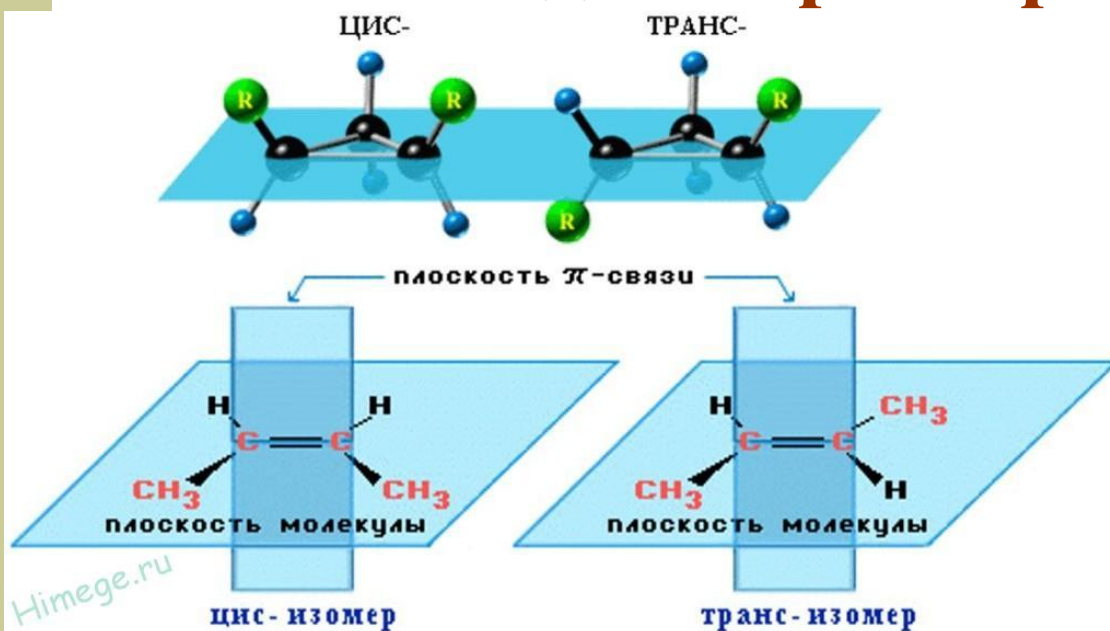
- Например, для бутена-2, если одинаковые группы атомов у атомов углерода при двойной связи находятся по одну сторону от плоскости C=C – связи, то молекула является **цис-**изомером. Если по разные стороны - **транс-** изомером.



Стереои́зомерия

- Стереохимия (от греч. *stereos* - пространственный) - это «химия в трех измерениях». Большинство молекул трехмерны (three-dimensional, сокращенно 3D). Структурные формулы отражают двумерное (2D) строение молекулы, включающее в себя число, тип и последовательность связывания атомов.
- Пространственное строение молекул - это взаимное расположение атомов и атомных групп в трехмерном пространстве.
- **Стереои́зомеры** - соединения, в молекулах которых имеется одинаковая последовательность химических связей атомов, но различное расположение этих атомов относительно друг друга в пространстве.

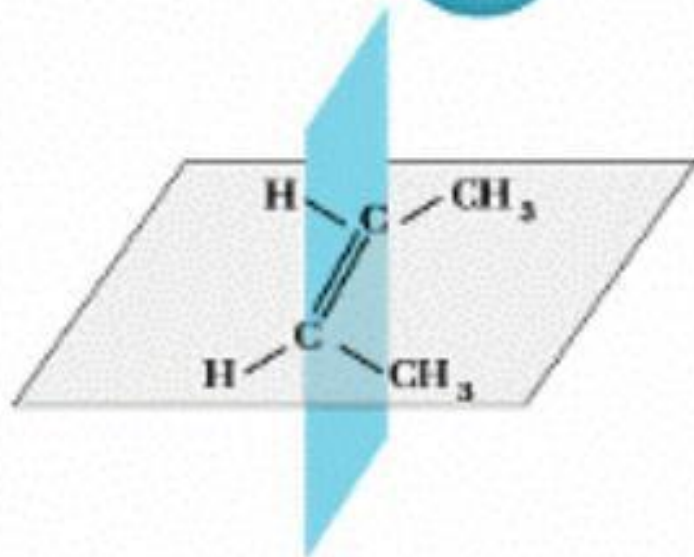
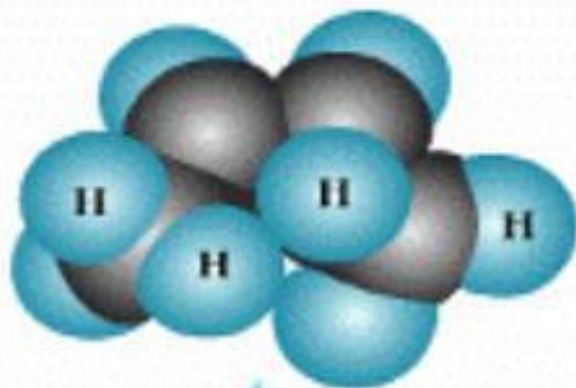
Геометрическая изомерия (π — диастереомерия)



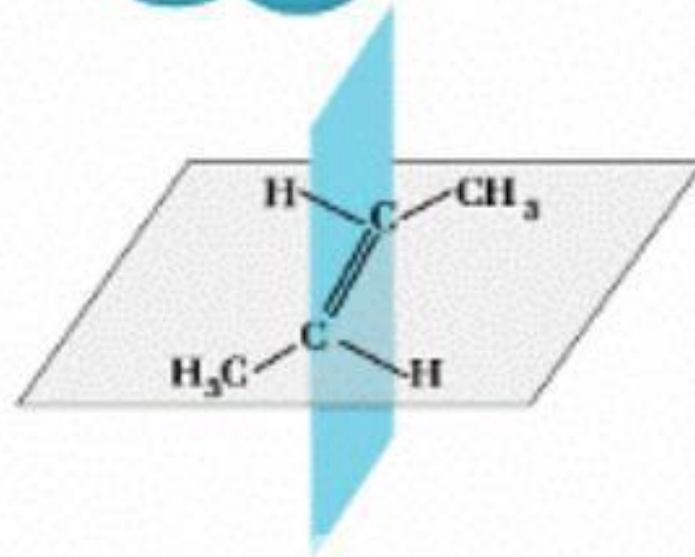
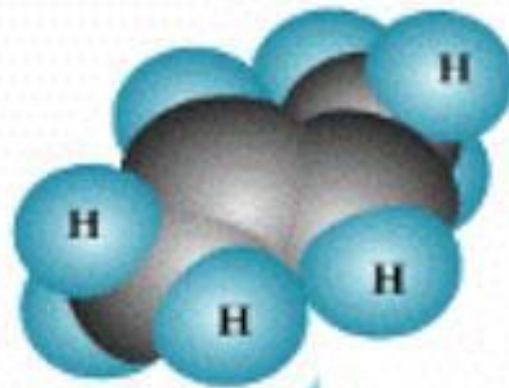
π -диастереомеры, называемые также геометрическими изомерами, отличаются друг от друга различным пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи (чаще всего $C=C$ и $C=N$) или цикла. В отличие от простой связи кратная связь не позволяет вращать вокруг нее отдельные фрагменты молекулы.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, в которых :
невозможно свободное вращение вокруг углерод – углеродной связи (например, алкены)
эти атомы углерода связан с двумя различными группами.

Для того чтобы определить тип изомера, через двойную связь мысленно проводят плоскость и далее анализируют то, как размещаются заместители относительно этой плоскости



цис-бутен-2



транс-бутен-2

Цис-транс-изомерия



ХИМИКИ ПОЙМУТ

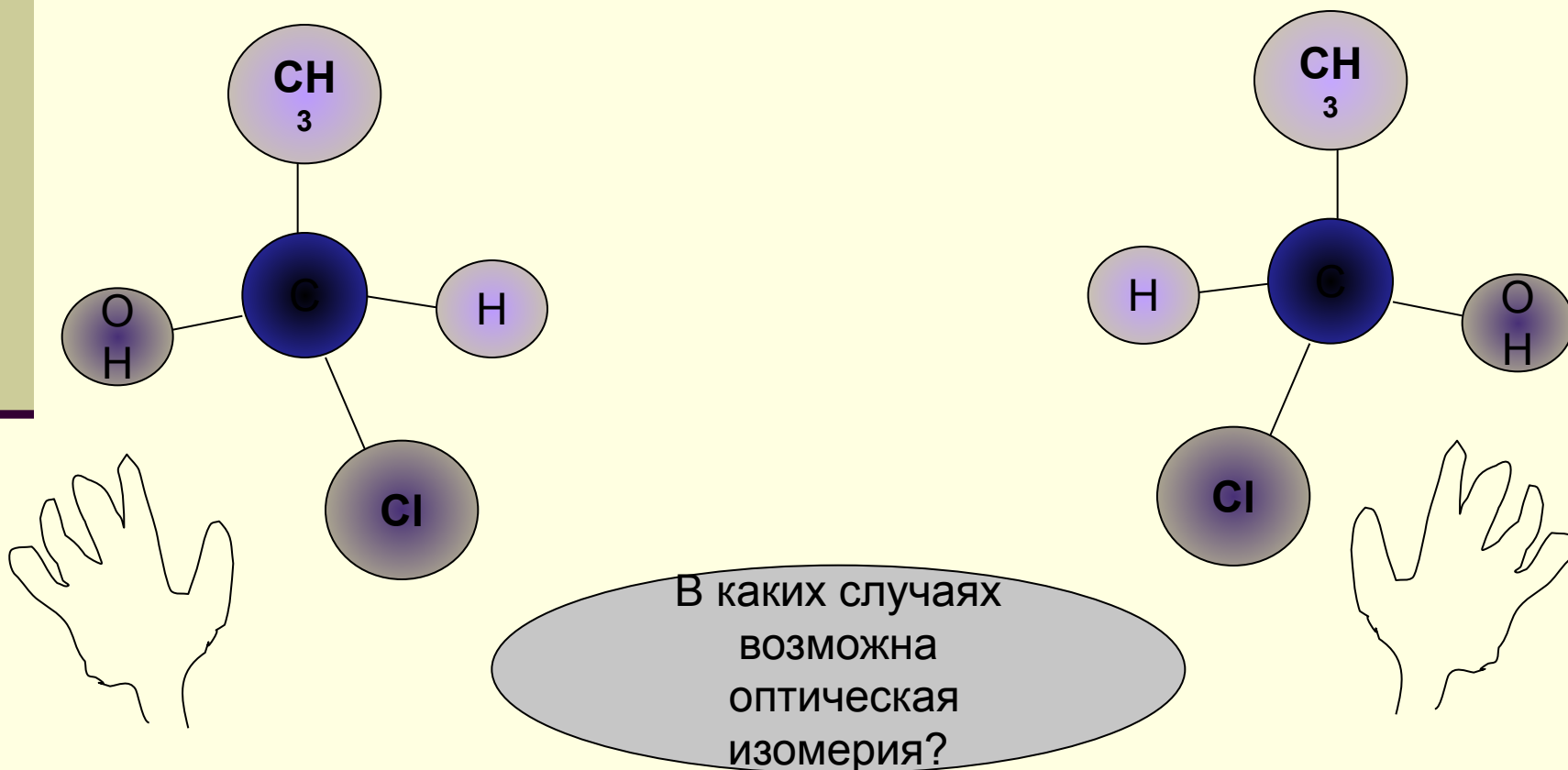
- Цис-транс-изомерия заключается в возможности расположения заместителей по одну (*цис*-изомер; например, рис. I) или по разные стороны (*транс*-изомер, рис II) плоскости двойной связи ($C=C$, $C=N$) или неароматического цикла (например, циклогексана).

Оптическая изомерия

- Оптическая изомерия характерна для многих природных соединений. Особенно большое значение она имеет для углеводов и белков.
- Оптические изомеры обладают одинаковыми химическими свойствами. Большинство их физических свойств ($t_{\text{пл}}$, $t_{\text{кип}}$, цвет, запах и т.д.) совпадают. Отличаются они лишь способностью отклонять на некоторый угол плоскость поляризации поляризованного света, а в твердом состоянии их кристаллы выглядят зеркальным отражением друг друга.

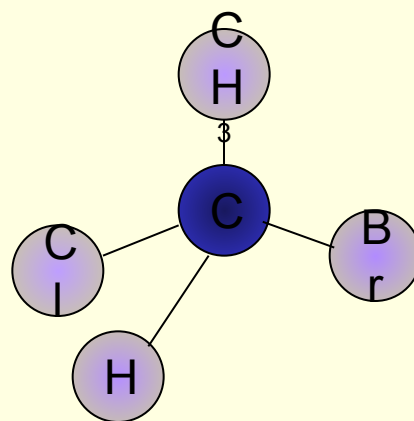
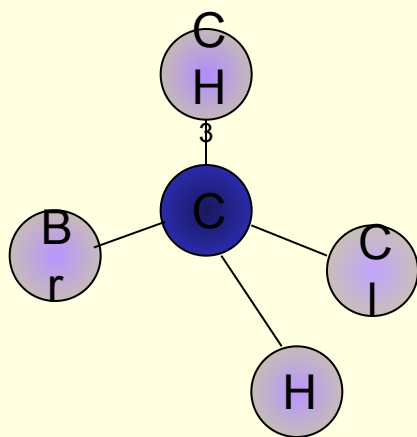
Что такое
поляризованный свет
и как он вращается?

По своему строению оптические изомеры столько же похожи и столько же отличаются друг от друга, как правая и левая руки, которые являются зеркальным отображением друг друга.



Для существования оптических изомеров необходим *асимметрический* атом углерода

- Асимметрическим называют атом углерода, соединенный с четырьмя различными атомами или группами атомов.
- Например, у 1– бром–1– хлорэтана первый атом углерода связан с четырьмя разными атомами: –H, –Cl, –Br, –CH₃.
- В этом случае возможны два различных расположения молекулы в пространстве:

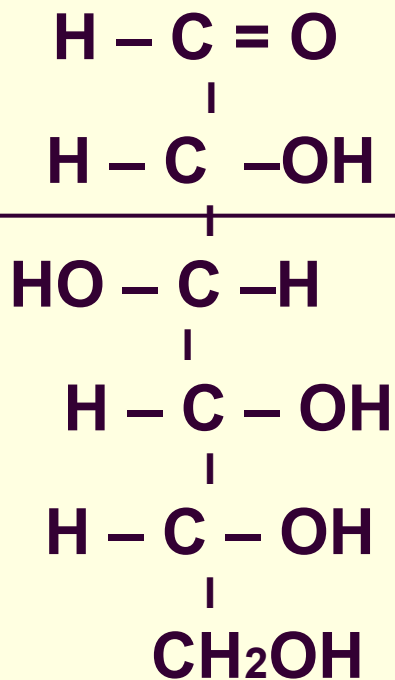


А в природе встречается оптическая изомерия?

В природе наибольшее значение имеет оптическая
изомерия
углеводов и аминокислот

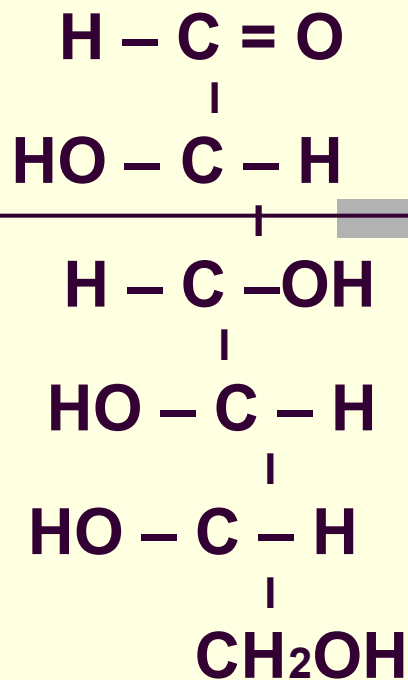
Интересно, что практически все
«природные» углеводы имеют
D-конфигурацию,
а вот аминокислоты
встречаются только в L-форме.

D-глюкоза



распространен
а
в природе

L-глюкоза



в природе
не
встречается

Некоторые термины,
принятые
в оптической изомерии.

Некоторые термины

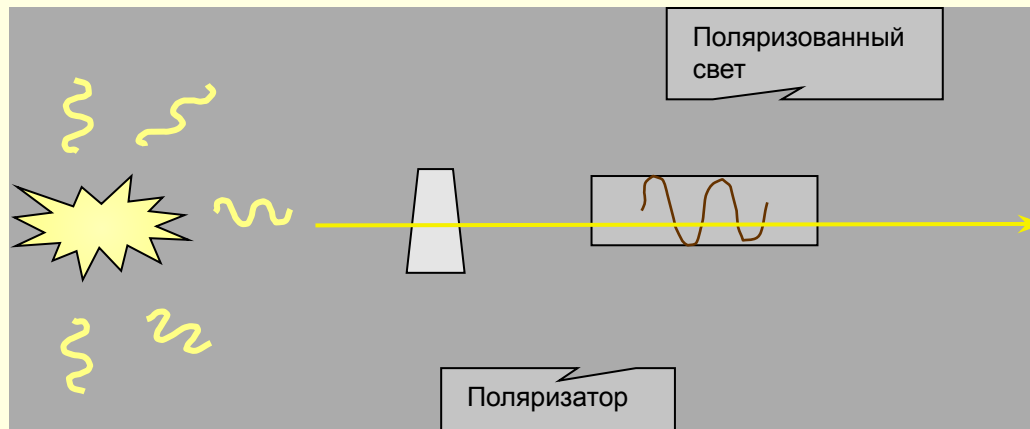
- Оптическая изомерия – иначе **зеркальная изомерия** или **энантиомерия**.
- Оптические изомеры – иначе называются **зеркальными изомерами** или **энантиомерами**.
- **Хиральность** – способность соединений существовать в виде пары зеркальных изомеров.
- **Хиральный центр** или **хиральный атом** углерода – асимметрический атом углерода, связанный с четырьмя различными атомами или группами атомов.
- **Рацемат** – смесь оптических изомеров, не обладающая оптической активностью. В рацемате изомеры погашают оптическую активность друг друга.

Хиральность

- Атом углерода в sp^3 -гибридизации имеет тетраэдрическую конфигурацию. Если из 4 заместителей, хотя бы 2 одинаковые, то для такой молекулы существует плоскость симметрии, если же все заместители различные, то симметрия исчезает. Это обстоятельство рождает новое явление **хиральность** - свойство молекулы соединения не совмещаться со своим зеркальным отображением.
- Хиральность присуща миру материальных объектов - руки, левые и правые спирали.

- Обычный свет представляет собой электромагнитные колебания. Как правило световые волны колеблются во множестве плоскостей.

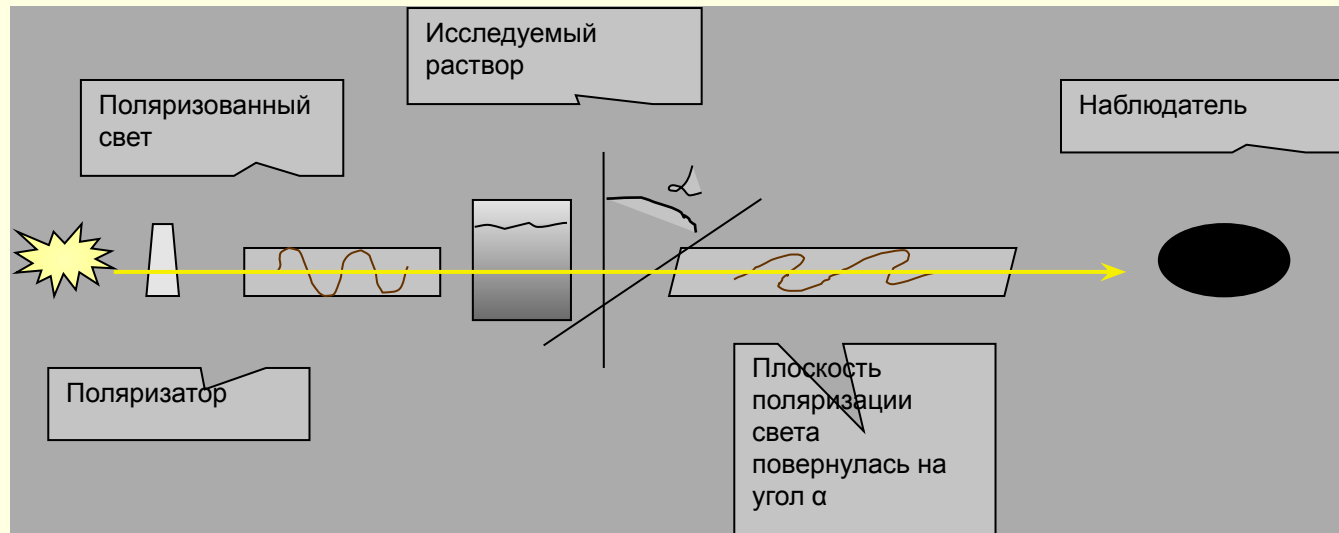
- Если свет пропустить через специальный *поляризатор*, то все световые волны будут колебаться в одной плоскости.



- Такой свет называется *плоскополяризованным* или *поляризованным*.

В 1815г Жан Батист Био открыл явление оптической активности – способности жидкости изменять (отклонять на некоторый угол) плоскость поляризации поляризованного света.

- После прохождения через *раствор оптически активного вещества* плоскость, в которой колеблются световые волны, поворачивается на некоторый угол α .



- Если плоскость поляризации света смещается по часовой стрелке, такое вещество называют **правовращающим (+)**, если против часовой стрелки, то вещество называют **левовращающим (-)**.

Энанτιομεры

■ **Энанτιομεры** или оптические антиподы - это два хиральных стереοизомера, которые являются зеркальным изображением друг друга. **Энанτιομεры** - оптические изомеры, оптические антиподы, имеют одинаковые физические и химические свойства; температуры кипения, плавления, растворимость, показатели преломления, спектральные характеристики, ИК- и УФ-спектры. Тем не менее они представляют собой различные соединения с характерными отличающимися свойствами.

■ 1. Энанτιομεры вращают плоскость поляризации поляризованного света на один и тот же угол вращения (α), но в противоположных направлениях. Энанτιοмер, отклоняющий плоскость поляризации поляризованного света влево (против часовой стрелки) называют левовращающим, ему приписывают знак (-), по часовой стрелке - правовращающим, ему приписывают знак (+).

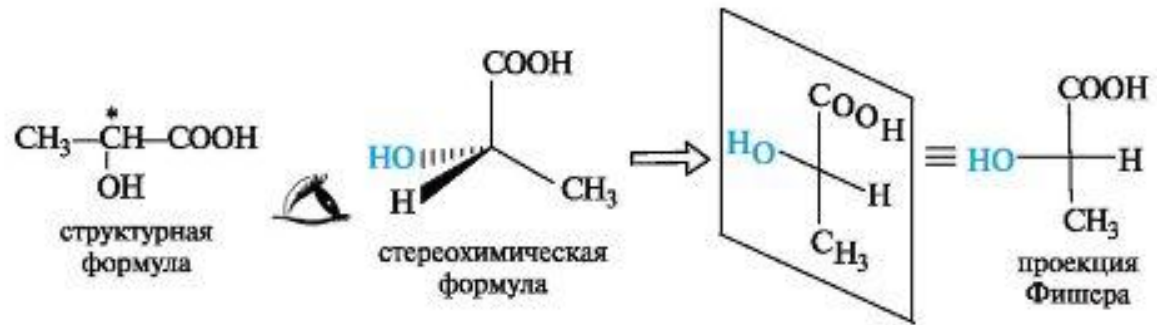
■ 2. Энанτιομεры реагируют с другими хиральными соединениями с различной скоростью, что имеет большое значение для биохимических процессов, так как многие реагенты природного происхождения (ферменты) обычно вступают в реакции только с одним из энанτιομεров.

■ 3. При смешении равных количеств двух энанτιομεров образуется оптически неактивная смесь (рацемат). Процесс превращения одного из энанτιομεров в рацемическую форму называют рацемизацией, а перевод одного из энанτιομεров в другой - инверсией.

Проекционные формулы Фишера

- **Сtereоизомеры с одним центром хиральности.** Молекулы, имеющие центры хиральности на плоскости принято изображать в виде проекционных формул Фишера: в точке пересечения горизонтальных и вертикальных линий подразумевается нахождение асимметрического атома углерода (без написания его символа), вверху располагают самую старшую характеристическую группу (она же имеет наименьший номер). Поскольку такими группами чаще всего бывает карбоксильная или альдегидная, то говорят, что вверху располагают наиболее окисленную группу. По горизонтали располагают неуглеродные заместители: атом водорода, гидроксильную группу, амино-группу и т. д.

Проекционн



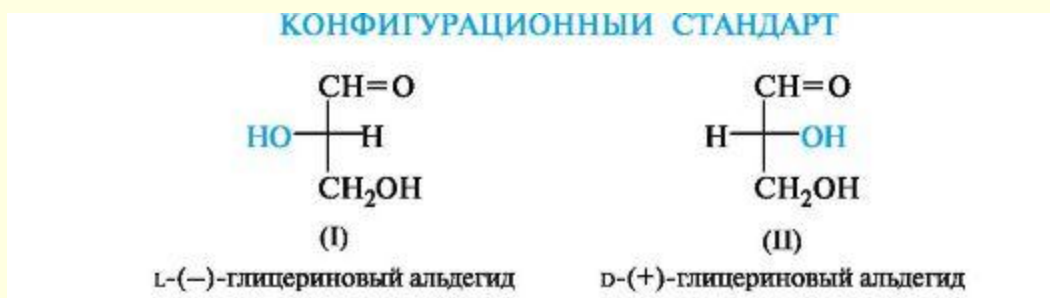
Тетраэдрическую модель одного из энантиомеров располагают в пространстве так, чтобы цепь атомов углерода оказалась в вертикальном положении, а карбоксильная группа - сверху. Связи с неуглеродными заместителями (H и OH) у хирального центра должны быть направлены к наблюдателю. После этого модель проецируют на плоскость. Символ асимметрического атома при этом опускается, под ним понимают точку пересечения вертикальной и горизонтальной линий.

Тетраэдрическую модель хиральной молекулы перед проецированием можно располагать в пространстве по-разному, не только так, как показано на рис. Необходимо только, чтобы связи, образующие на проекции горизонтальную линию, были направлены к наблюдателю, а вертикальные связи - за плоскость рисунка.

Полученные таким образом проекции можно с помощью несложных преобразований привести к стандартному виду, в котором углеродная цепь расположена вертикально, а старшая группа (в молочной кислоте это COOH) - сверху. Преобразования разрешают две операции:

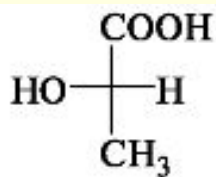
- в проекционной формуле разрешается менять местами два любых заместителя у одного и того же хирального центра четное число раз (двух перестановок бывает достаточно);
- проекционную формулу разрешается поворачивать в плоскости рисунка на 180° (что эквивалентно двум перестановкам), но не на 90° .

D.L-Система обозначения конфигурации.



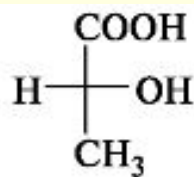
- В начале XX в. была предложена система классификации энантиомеров для относительно простых (с позиций стереоизомерии) молекул, таких, как α -аминокислоты, α -гидроксикислоты и им подобные. За **конфигурационный стандарт** был принят глицериновый альдегид. Его левовращающему энантиомеру была произвольно приписана формула (I). Такая конфигурация атома углерода была обозначена буквой l (от лат. *laevus* - левый). Правовращающему энантиомеру соответственно была приписана формула (II), а конфигурация обозначена буквой d (от лат. *dexter* - правый).
- Заметим, что в стандартной проекционной формуле l-глицеринового альдегида группа OH находится слева, а у d-глицеринового альдегида - справа.

Отнесение к d- или l-ряду других родственных по структуре оптически активных соединений производится путем сравнения конфигурации их асимметрического атома с конфигурацией d- или l-глицеринового альдегида. Например, у одного из энантиомеров молочной кислоты (I) в проекционной формуле группа OH находится слева, как у l-глицеринового альдегида, поэтому энантиомер (I) относят к l-ряду. Из тех же соображений энантиомер (II) относят к d-ряду. Так из сравнения проекций Фишера определяют *относительную* конфигурацию.



(I)

L-(+)-молочная кислота

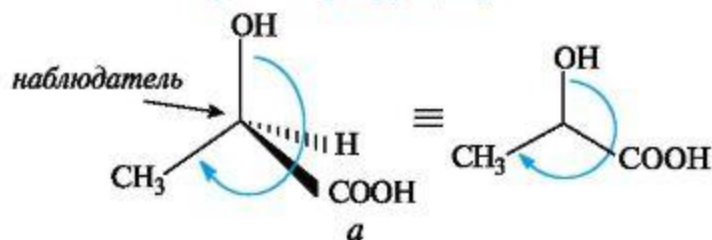


(II)

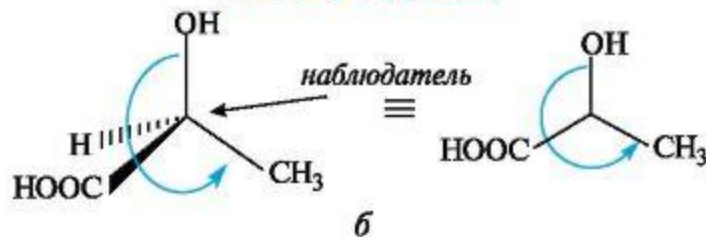
D-(-)-молочная кислота

R,S-Система обозначения конфигурации.

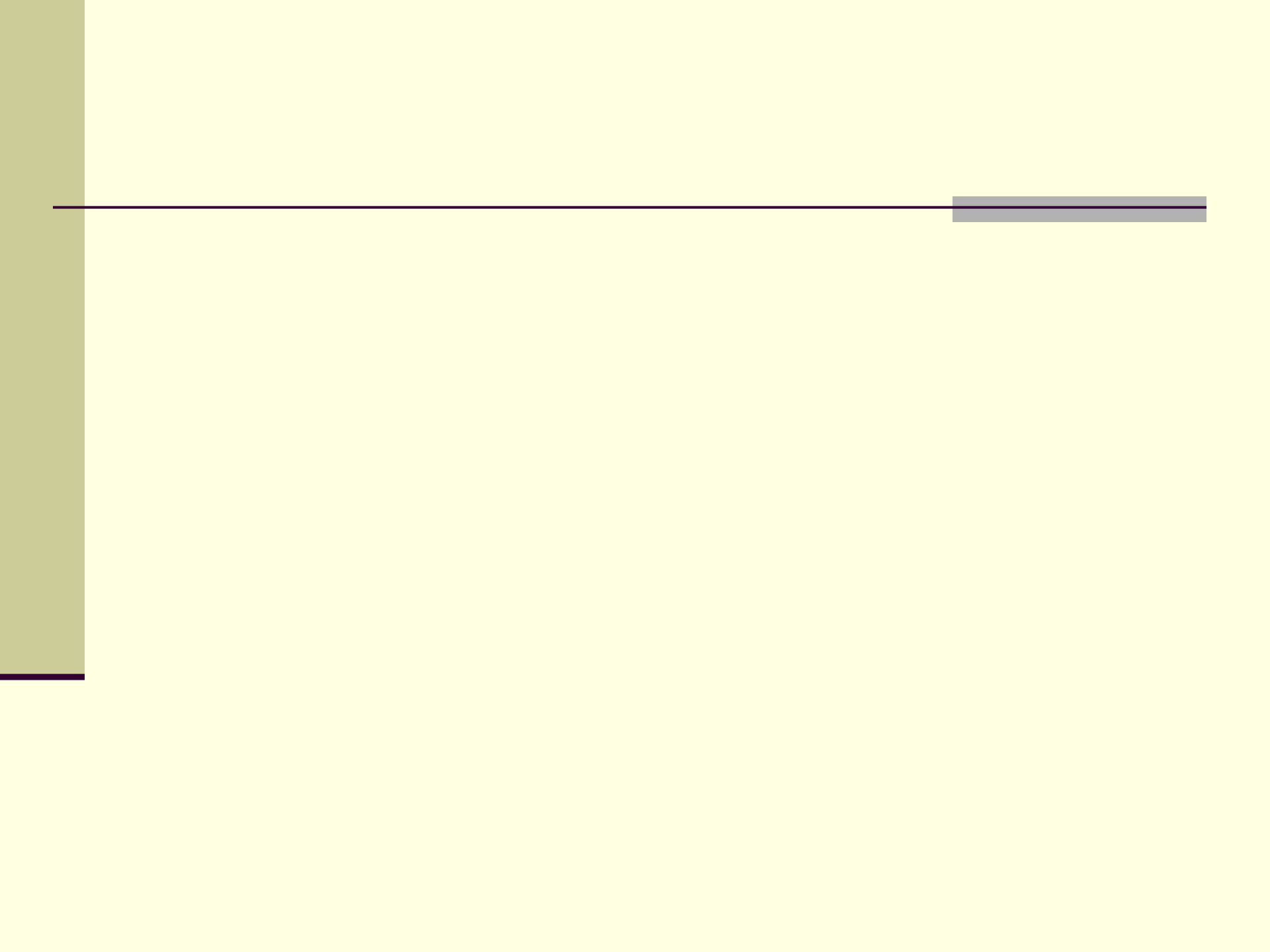
Падение старшинства по часовой стрелке
(R-конфигурация)



Падение старшинства против часовой стрелки
(S-конфигурация)



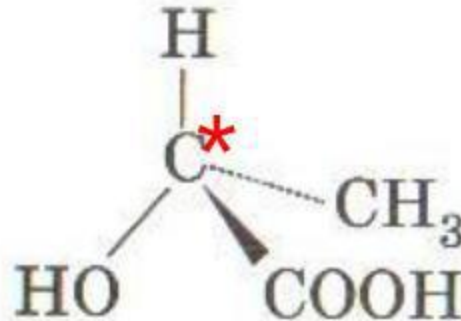
- Определение конфигурации энантиомеров молочной кислоты по R,S- системе



Виды пространственной изомерии.

Оптическая

- В виде двух оптических изомеров существует 2-оксипропановая (молочная) кислота, содержащая один асимметричный атом углерода.

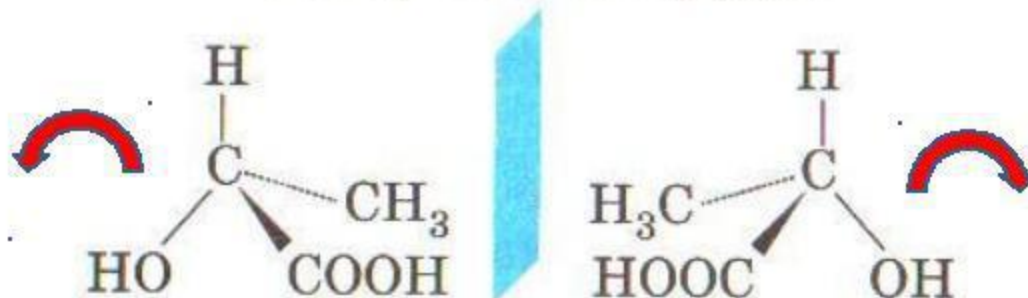


Виды пространственной изомерии.

Оптическая

- У хиральных молекул возникают изомерные пары (зеркальные отображения).

Воображаемое зеркало



Виды пространственной изомерии.

Оптическая

- Пара таких изомеров обладает одинаковыми химическими и физическими свойствами, за исключением оптической активности: если один изомер вращает плоскость поляризованного света по часовой стрелке (правовращающим), то другой – против (левовращающим).

