

Лекция № 2

**КИСЛОТНЫЕ И
ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА
БИООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

- Кислотность и основность - важные свойства соединений, определяющие их фундаментальные физико-химические и биологические свойства. Ферментативные реакции катализируются кислотами или основаниями. Слабые кислоты и основания играют важнейшую роль в метаболизме и его регуляции. Водородные связи обеспечивают устойчивость вторичной и третичной структур белков и ДНК.

Кислотно-основные взаимодействия



кислота

основание

сопряженное

сопряженная

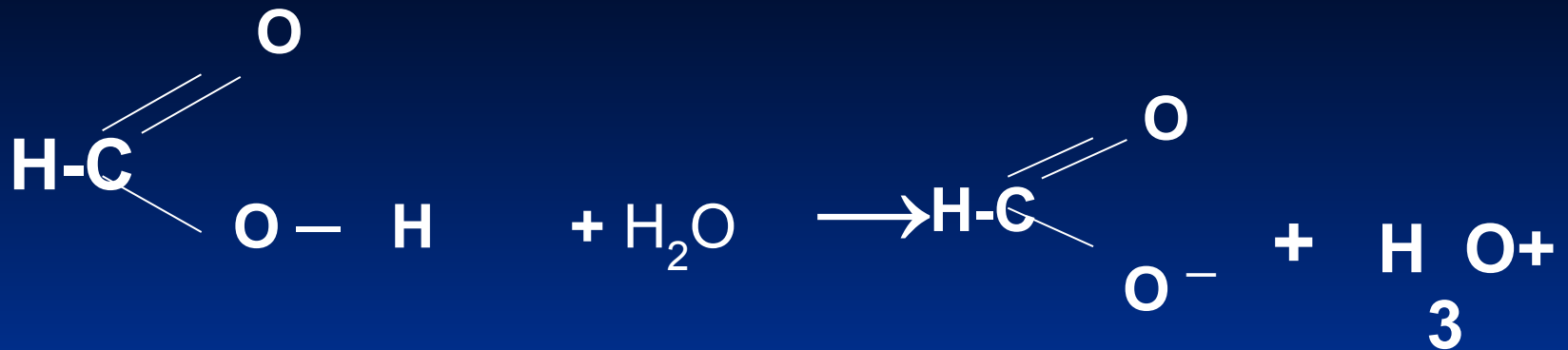
основание

кислота

По теории Бренстеда-Лоури

Кислоты - доноры протонов,

основания- акцепторы протонов



$$K = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}] \times [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K \times [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

■ $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ $pK_a = -\lg K_a = 4,75$

K_a	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-20}$	$1,0 \times 10^{-40}$
pK_a	5	10	20	40

Чем ниже кислотность, тем выше pK_a

Классификация кислот

- Выделяют :
- **O-H** –кислоты (вода, спирты, фенолы, карбоновые кислоты)
- **S-H** – кислоты (тиолы)
- **N-H** – кислоты (аммиак, амины, пиррол, имидазол)
- **C-H** – кислоты (углеводороды)

КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ СВЯЗАНЫ СО ВЗАИМНЫМ ВЛИЯНИЕМ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, с понятием

- ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ
(Лайнус Поллинг, 1932 г.)
- Электроотрицательность – это способность атома притягивать валентные электроны, связывающие его с соседними атомами в молекуле.
- Между атомами с разной электроотрицательностью возникает поляризация связи, обусловленная неравномерным распределением электронной плотности.

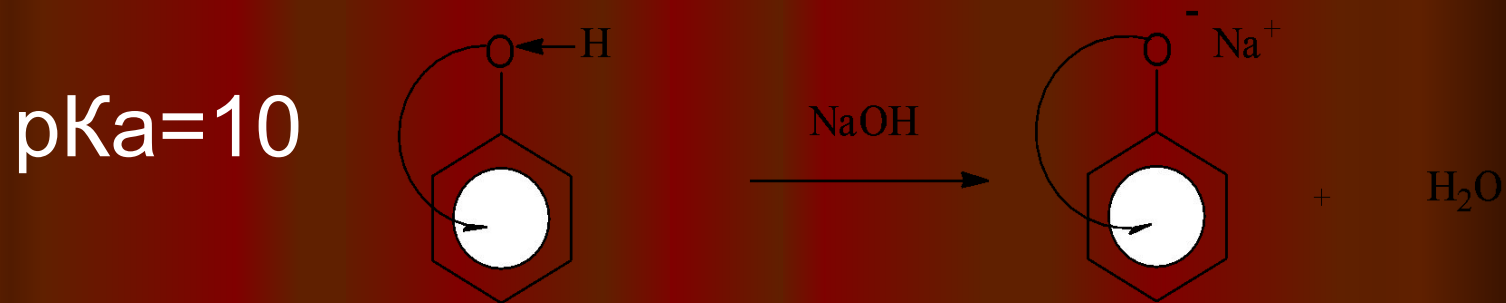
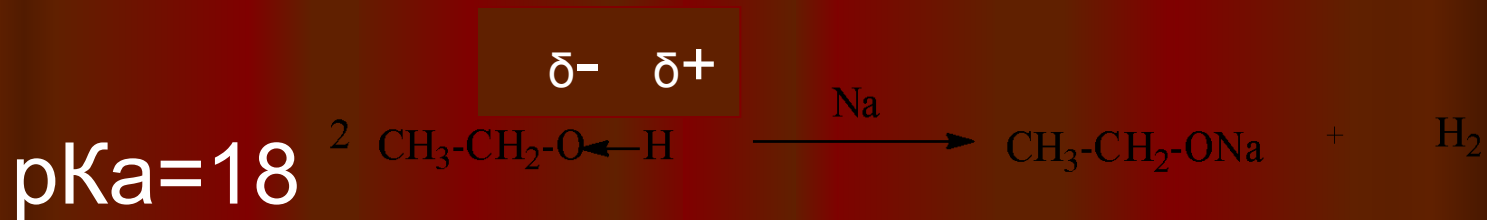
Сила кислоты определяется стабильностью образующихся ионов, которая определяется:

1. Электроотрицательностью элементов

формула	Δ	pK_a
R- N — H 3,0 2,2	$\Delta = 0,80$	30
R-O— H 3,54 2,2	$\Delta = 1,34$	18

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

2. Влияние электронных эффектов

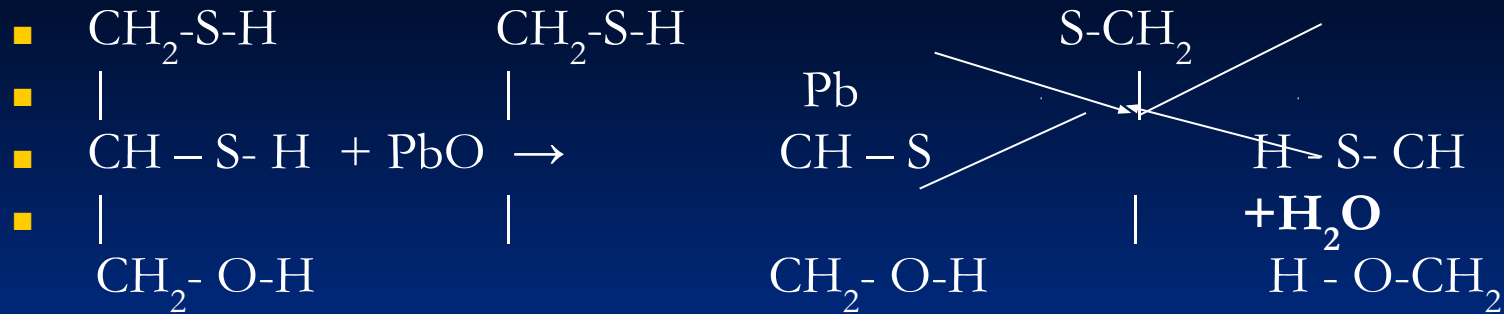


Поляризуемость

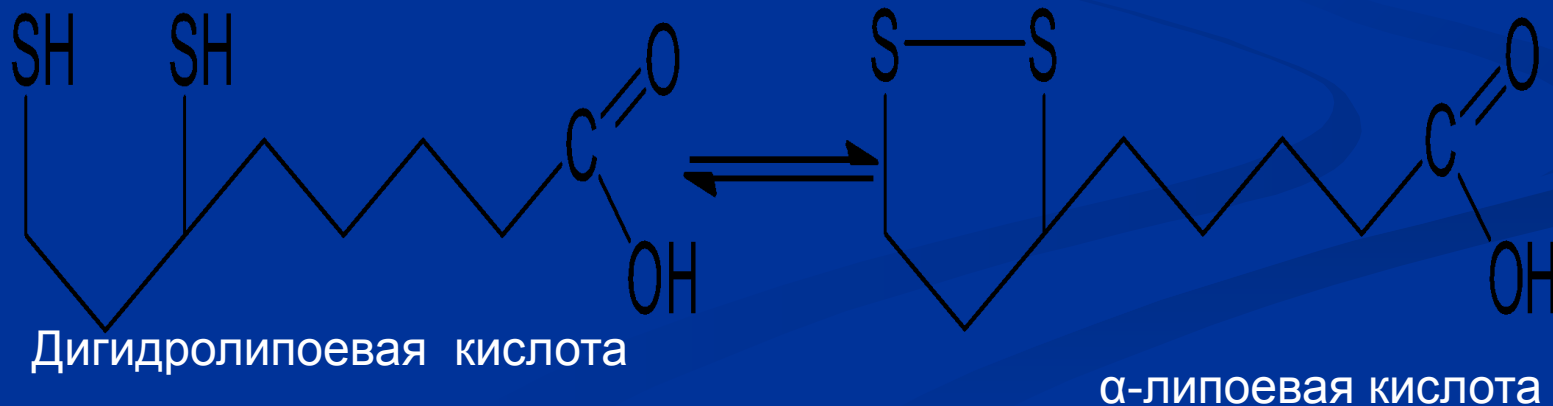
- Для S-H кислот преобладающим фактором является поляризуемость. Атомы серы больше по размеру и имеют вакантные d- орбитали. Следовательно, отрицательный заряд способен делокализоваться в большем орбитальном объеме, что приводит к большей стабильности аниона.

Кислотность тиолов выше, чем кислотность спиртов

- $\text{R-S-H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R-S-Na} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{R-O-H} + \text{NaOH} \rightarrow$ реакция не идет
- $2 \text{R-O-H} + \text{Na} \rightarrow 2 \text{R-O-Na} + \text{H}_2$



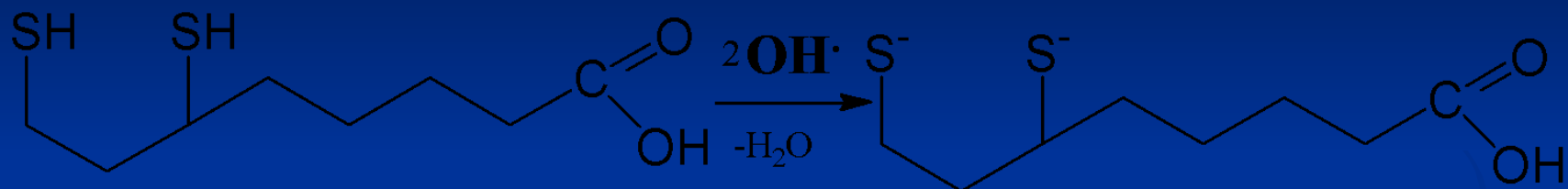
Оксиды тяжелых металлов способны связывать S-H группы белков и отравлять (инактивировать) ферменты. Для выведения тяжелых металлов используют комплексообразователи (унитиол, британский антилюизит и др.).



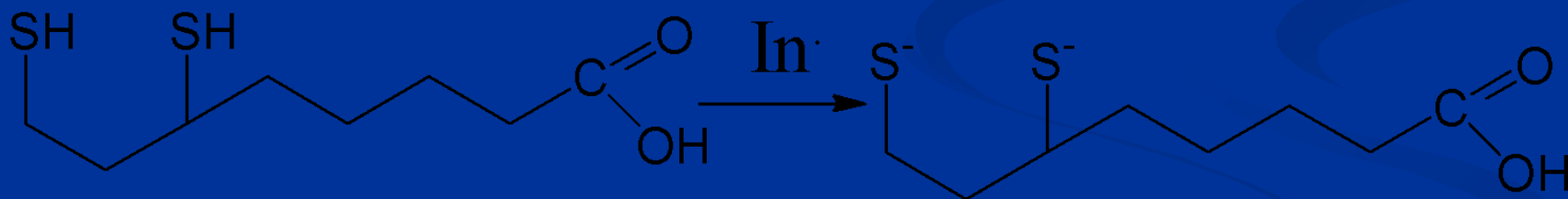
Липоевая кислота может уничтожать свободные радикалы

(OH·, RO₂·),

регенерировать радикалы антиоксиданта до активной фенольной формы (InH)



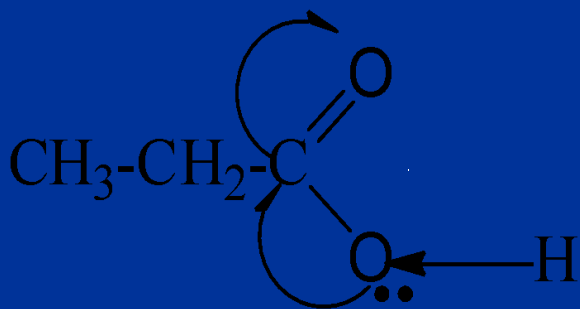
ди



+ InH

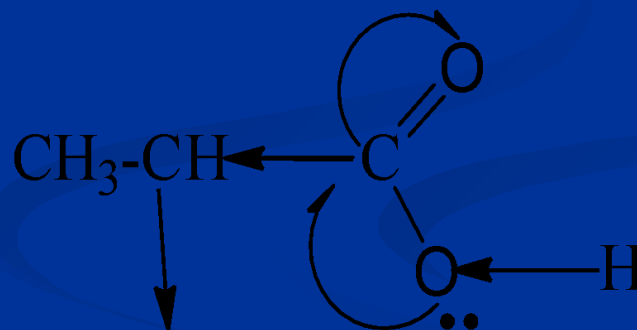
ДИТИЕНИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ
(НЕАКТИВЕН В СИЛУ ВЫСОКОЙ
ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ
ПЛОТНОСТИ В d-ОРБИТАЛИ)

- Делокализации заряда способствует наличие электроноакцепторных заместителей в молекуле (-J-эффект). Электроноакцепторы стабилизируют анион и тем самым увеличивают кислотность.



пропановая кислота

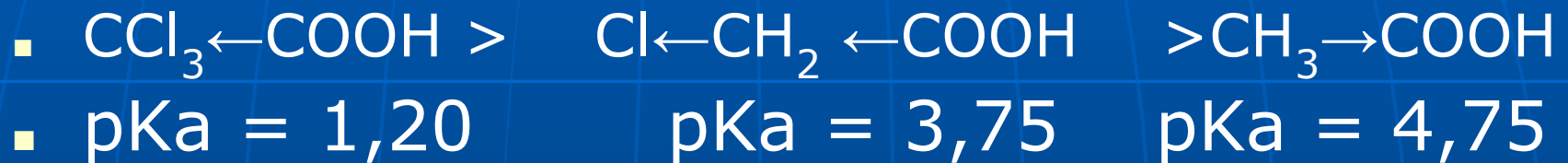
- $\text{pK}_a = 4,9$



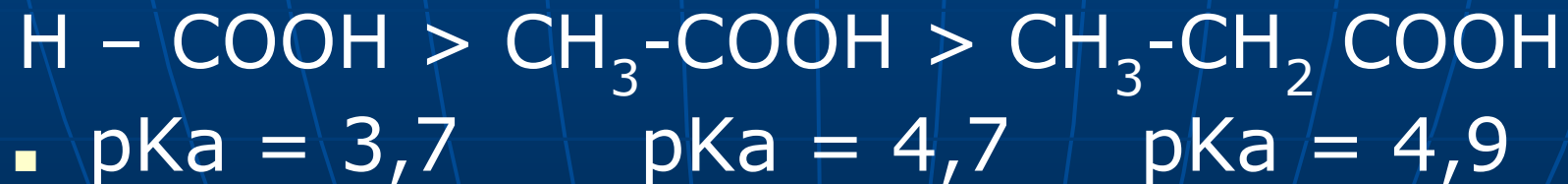
молочная кислота

- $\text{pK}_a = 3,9$

- Атомы хлора выполняют роль электроноакцепторов (- J)



- Электронодонорные заместители, напротив, уменьшают кислотность (+J)



Основность – способность принимать и удерживать протоны

- Для образования ковалентной связи с протоном H^+ органические основания должны либо иметь неподеленную пару электронов у гетероатома (n-основания), либо быть анионами.

Сравнительная оценка основных свойств

- Величина основности определяется теми же факторами, что и кислотность, но действие этих факторов имеет противоположную направленность
- С увеличением электроотрицательности атомов основность уменьшается, поскольку атом прочнее удерживает пару электронов и она становится менее доступной для связи с протоном.
- $N > O > S$ $R-NH_2 > R-O-H > R-S-H$

■ Основания образуют соли с кислотами



хлорид метиламмония



гидросульфат метилоксония

Соли органических соединений с минеральными и органическими кислотами, как правило, растворимы в воде, что используется при приготовлении препаратов.

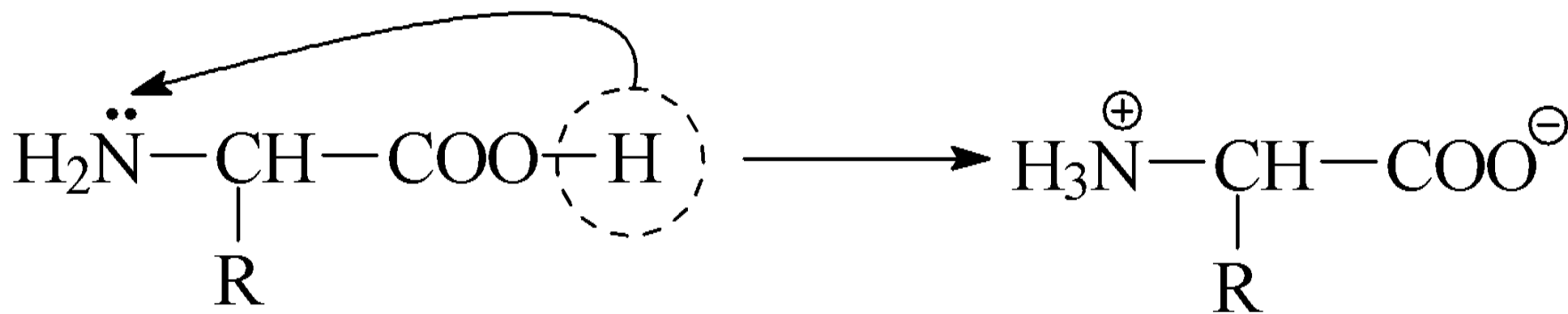
Влияние заместителя (-NH₂)-группы на

кислотно-основные свойства аминокислот

Аминокислота	pKa ₁	pKa ₂
CH ₃ CH ₂ COOH	4,38	нет
H ₃ N ⁺ CH(CH ₃)COO ⁻	2,34	9,69
CH ₃ CH ₂ NH ₂	нет	10,67

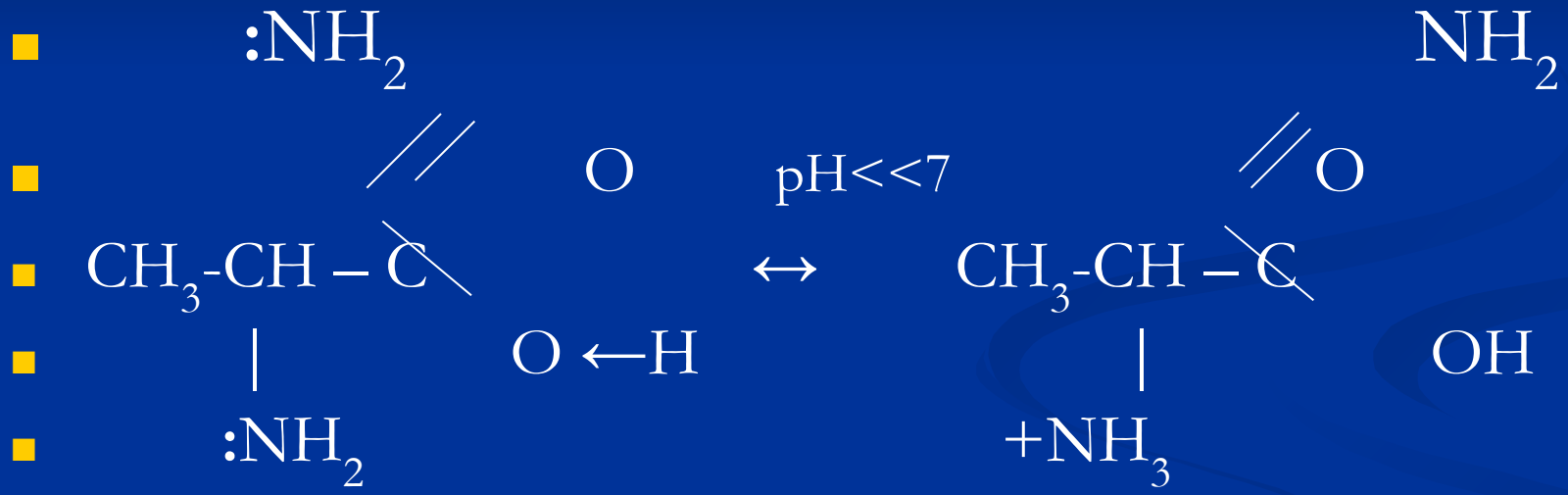
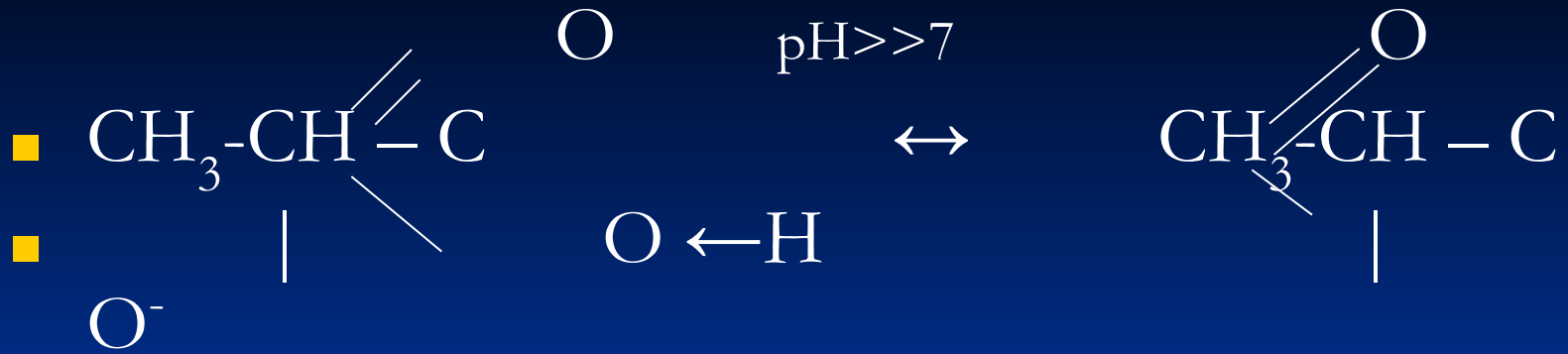
Аминогруппа за счет – J- эффекта усиливает кислотные свойства аминокислот по сравнению с обычными кислотами

АМФОЛИТЫ – соединения , имеющие в структуре кислотный и основной центр



Несуществующая
в природе форма

Биполярный ион
(цвиттер-ион),
внутренняя соль

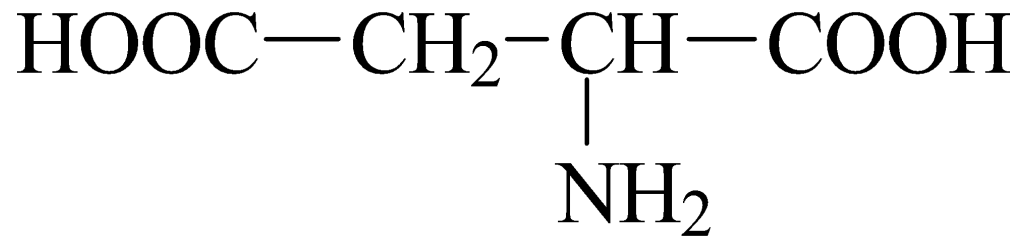


Классификации аминокислот,

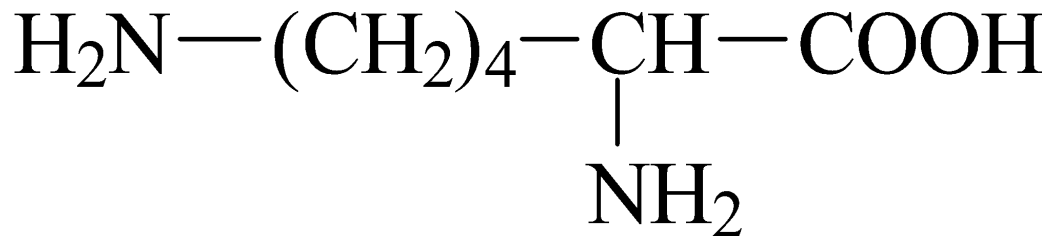
исходя из количества карбокси- и аминогрупп (примеры)



**Глицин,
моноаминомонокарбоновая
кислота**

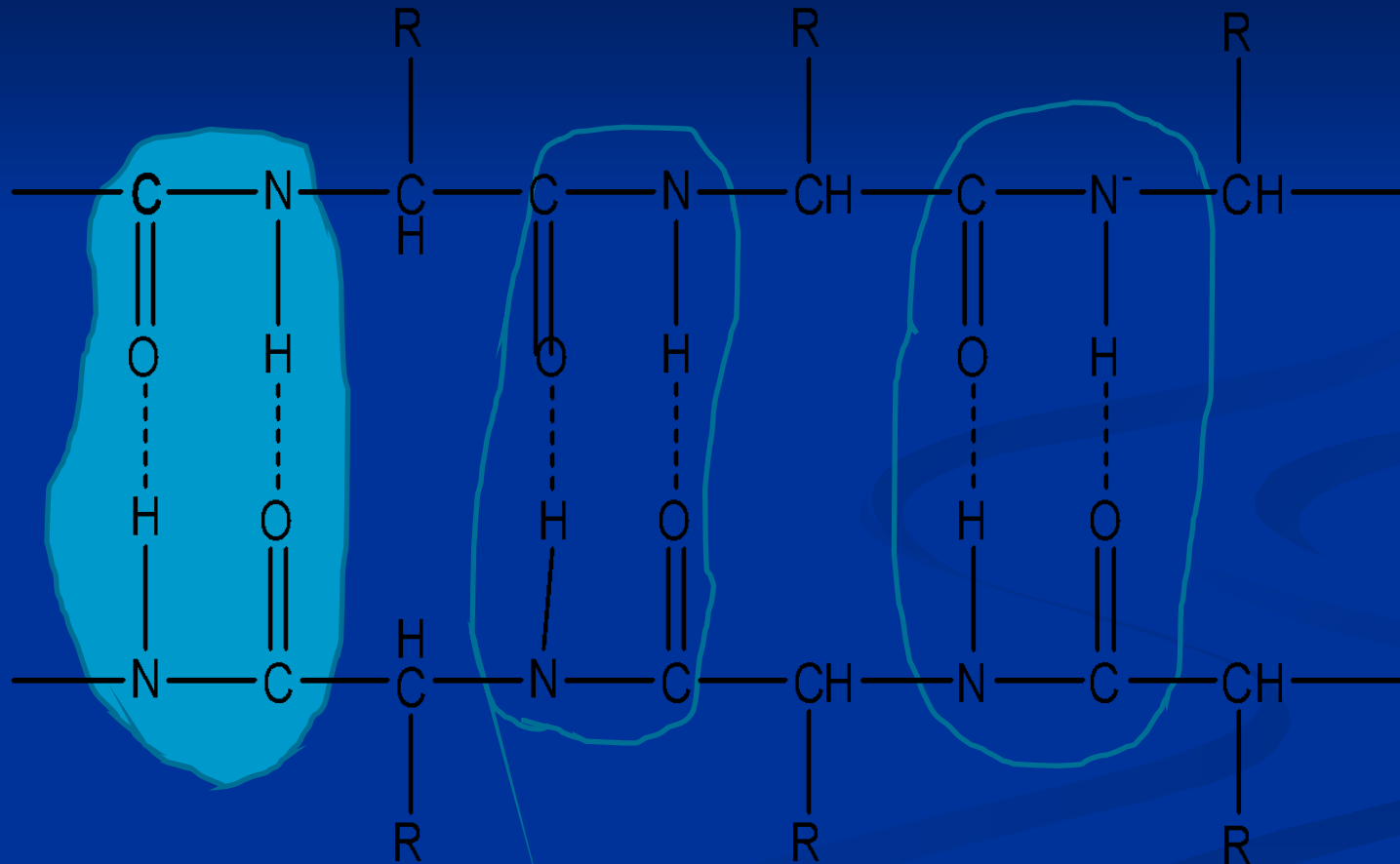


**Аспаргиновая кислота,
моноаминодикарбоновая
кислота**

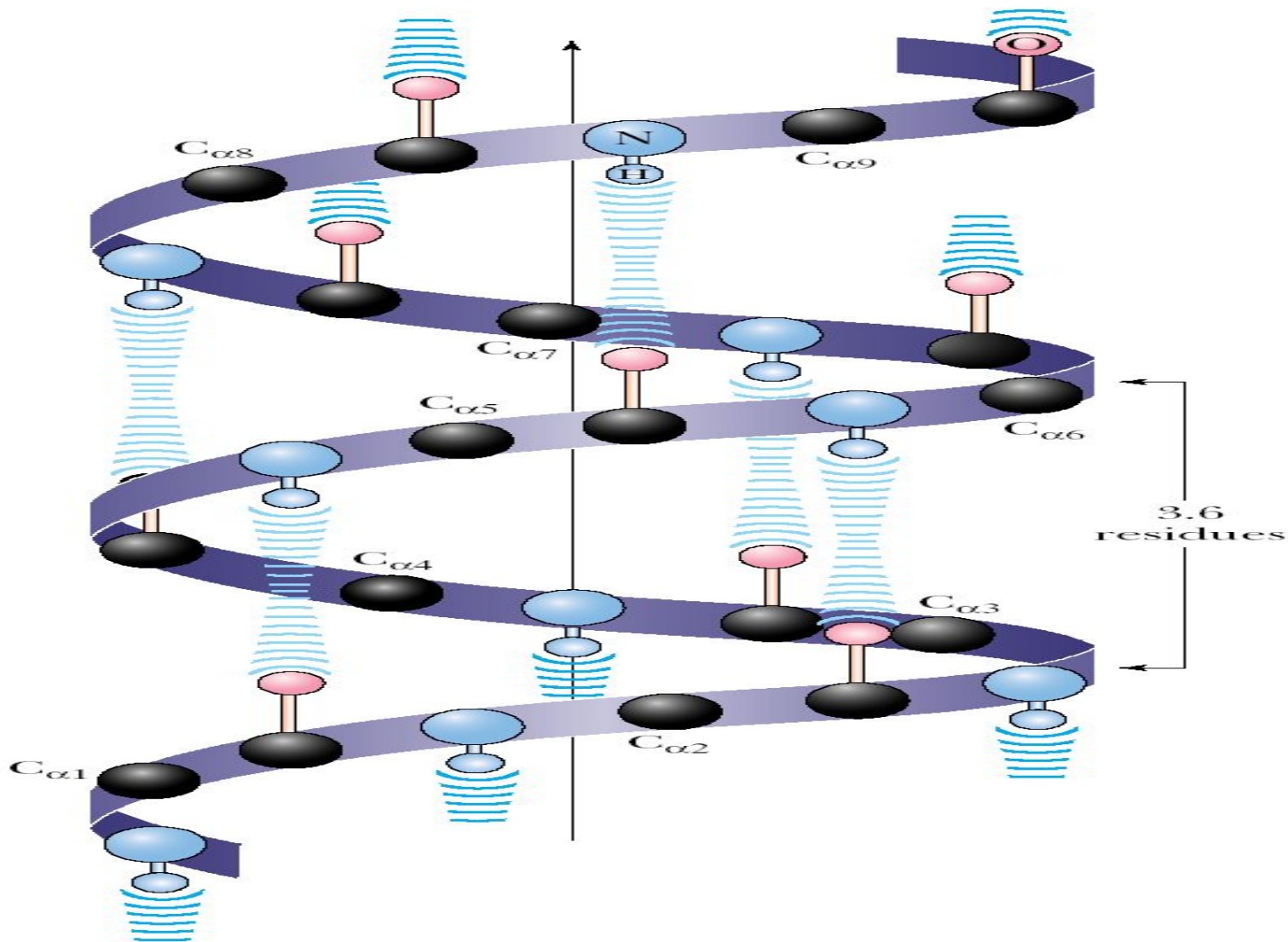


**Лизин,
диаминомонокарбоновая
кислота**

Образование водородных связей между цепями полипептидов и белков



ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИПЕПТИДОВ И БЕЛКОВ (Вторичная структура – α -спираль)



ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИПЕПТИДОВ И БЕЛКОВ

(Вторичная структура – β -складчатые структуры)

