

# ЛЕКЦИЯ № 1

- СОПРЯЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ КАК ФАКТОР ОБЕСПЕЧЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ МОЛЕКУЛ
- Взаимное влияние атомов. Индуктивные и мезомерные эффекты

## Высшие жирные кислоты

Омега-6



линоленовая кислота, (18:2, ω-6)

Омега-6



арахидоновая кислота (20:4, ω-6)

Омега-3



эйкозапентаеновая кислота ЭПК (20:5, ω-3)

Омега-3



докозагексаеновая кислота ДГК (22:6, ω-3)

ПНЖК



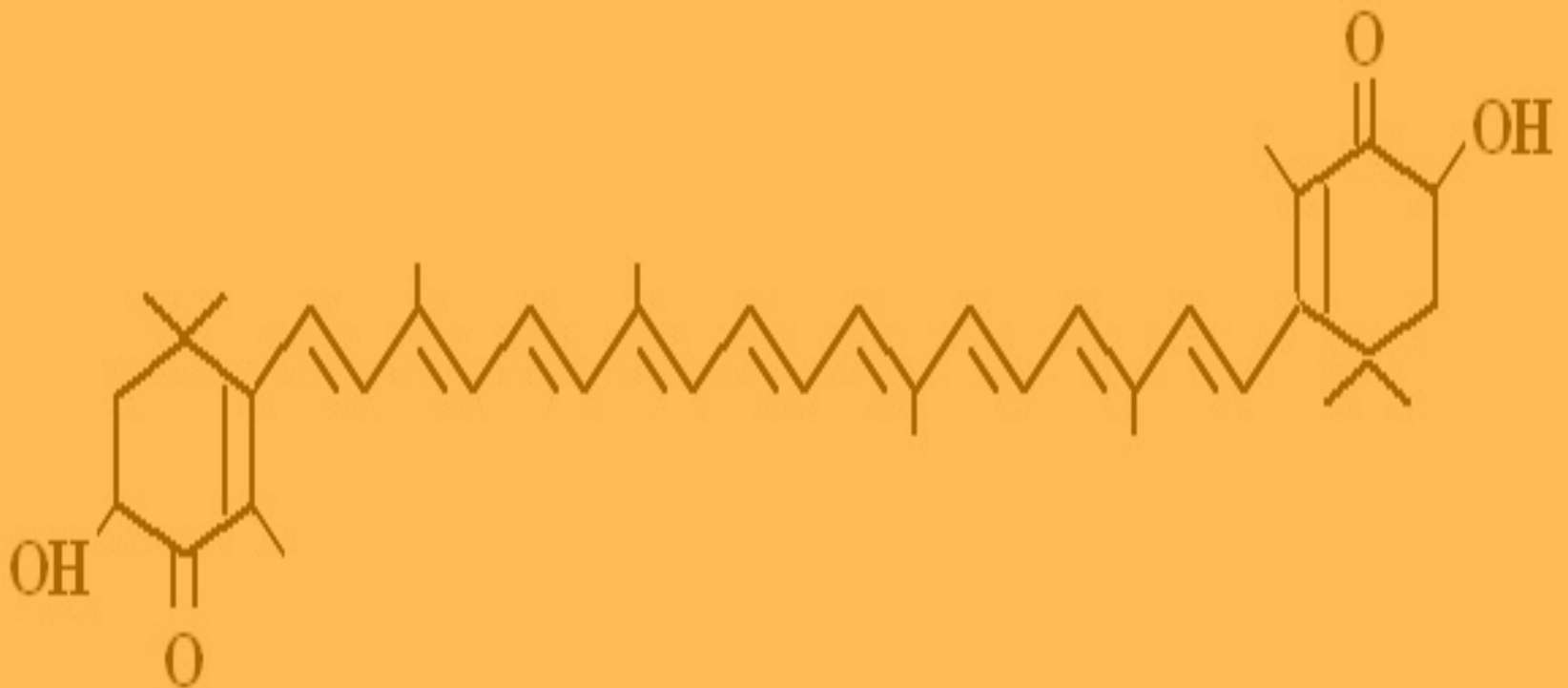
# ЛИКОПИН ОПРЕДЕЛЯЕТ ЦВЕТ ТОМАТОВ



# Бета-каротин определяет окраску моркови



# СТРУКТУРА АСТАКСАНТИНА



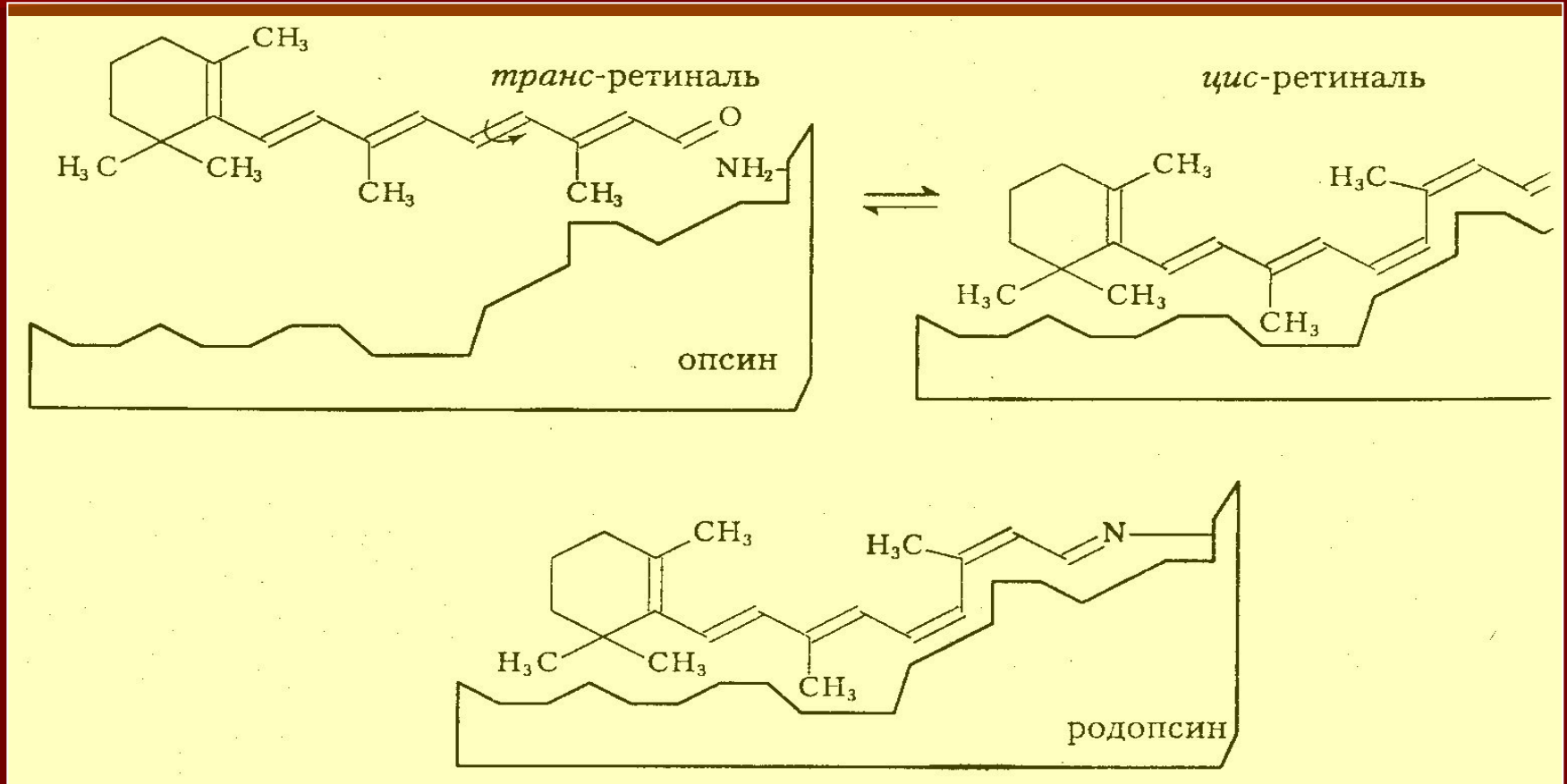


# АСТАКСАНТИН ОПРЕДЕЛЯЕТ ОКРАСКУ КРАБОВ, КРЕВЕТОК КРАСНОЙ РЫБЫ



cookbook.ru

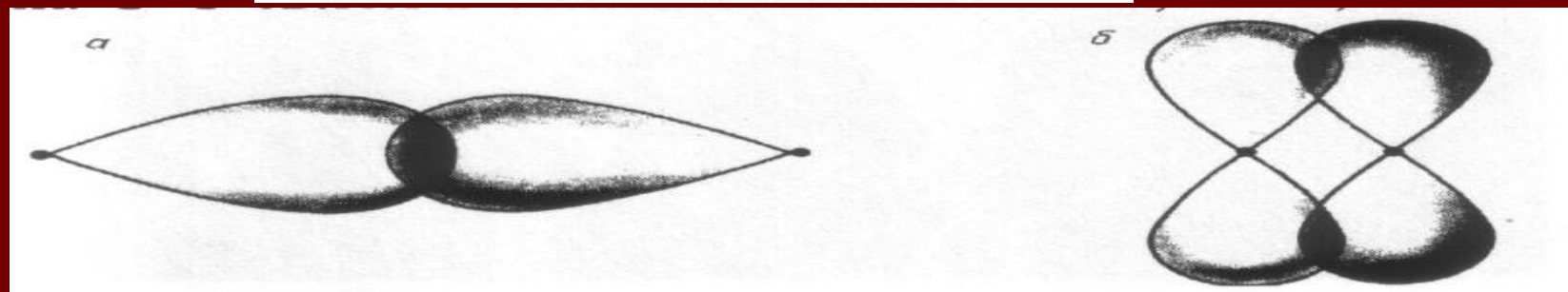
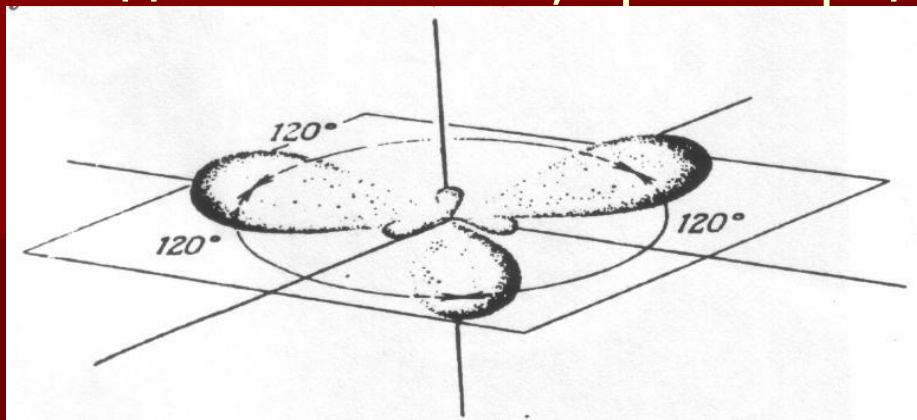
# СХЕМА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ТРАНС-РЕТИНАЛЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИС-РЕТИНАЛЯ С БЕЛКОМ





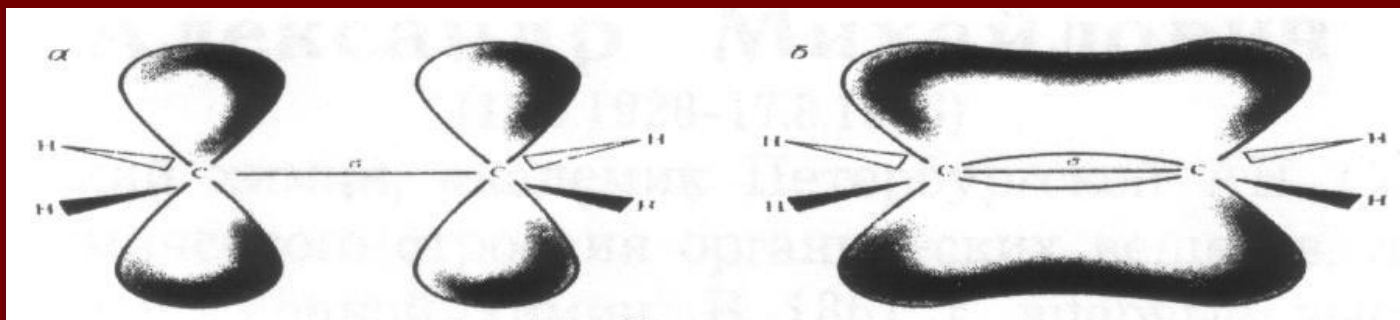
# Строение двойной связи, $sp^2$ - гибридные орбитали

$\sigma$ - СВЯЗЬ



Длина C-C – связи составляет 0,133 нм, а C-H связи – 0,112 нм

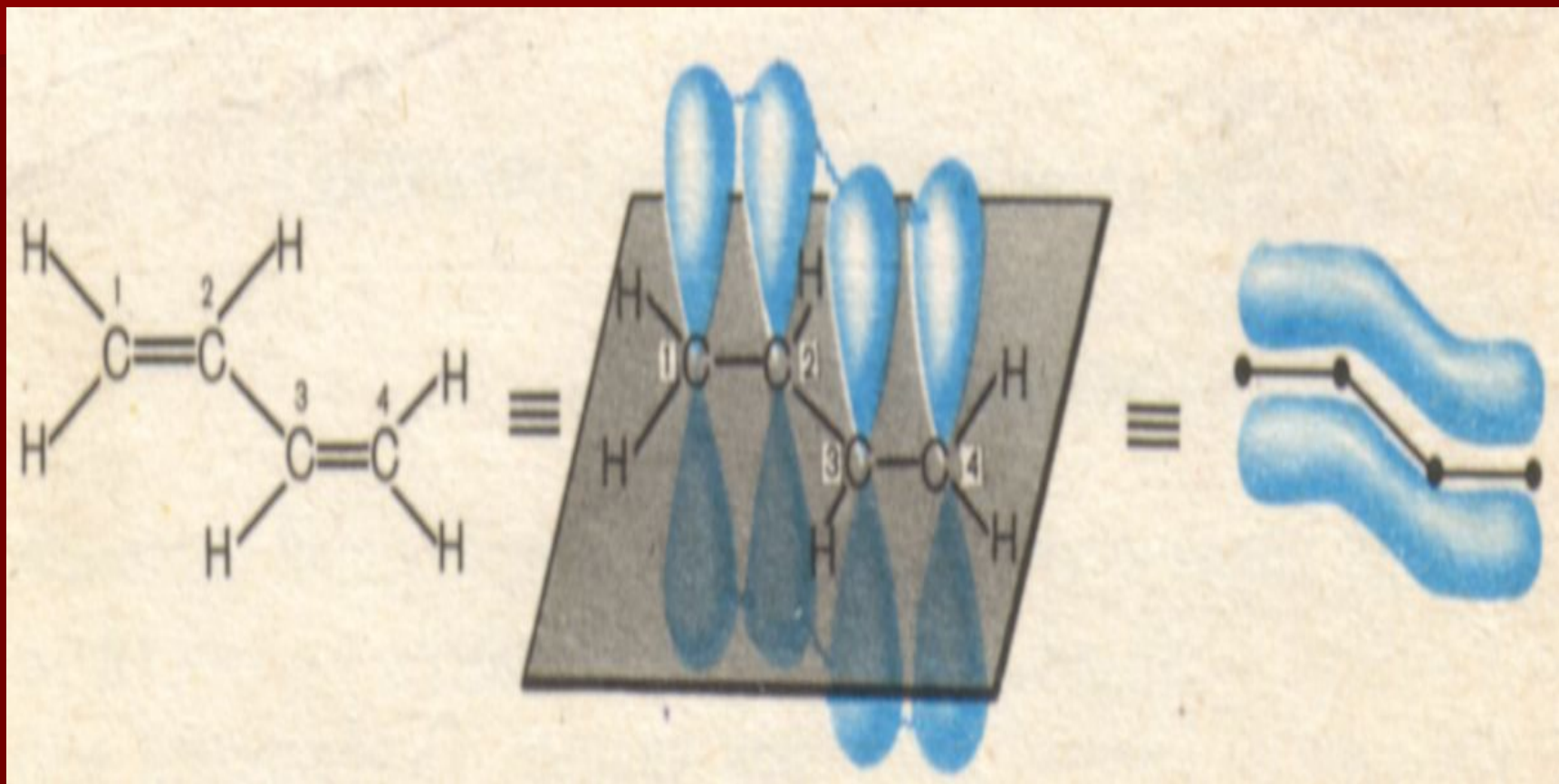
$\pi$ -СВЯЗЬ



Стандартные энтальпии образования связей:

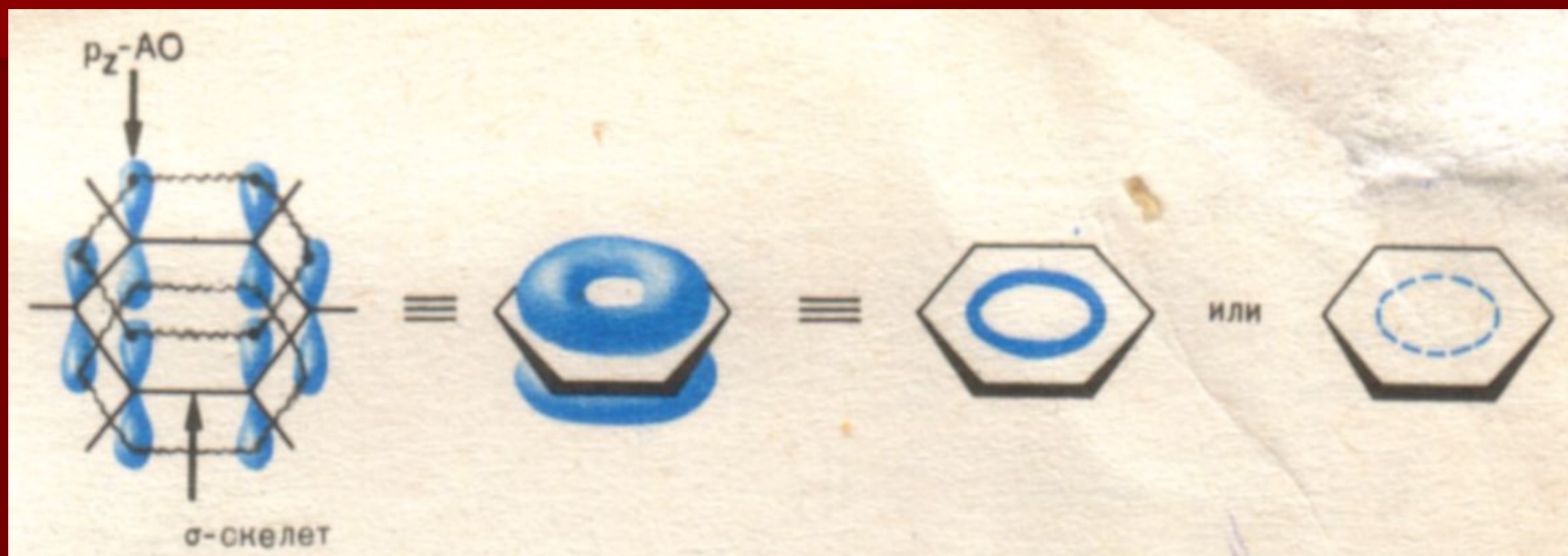
C-H - 415 кДж/моль, C-C – 348 кДж/моль, C=C- связи – 610 кДж/моль

# Эффект сопряжения в структуре бутадиена 1,3



$E$  сопряжения = 15 кДж/моль

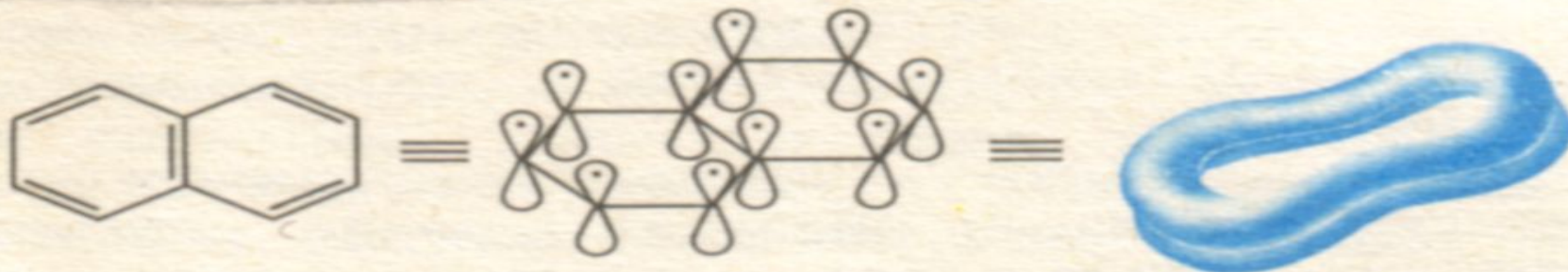
# Эффект сопряжения в структуре бензола



АРОМАТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ  
сопряжение  $4n + 2$  –электронов  
(правило Хюккеля)

$E$  сопряжения = 150,6 кДж/моль

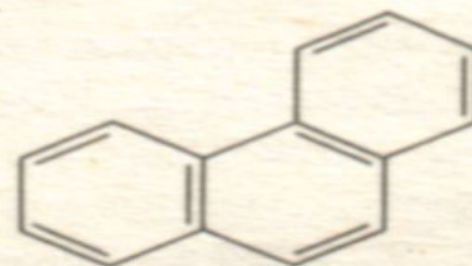
# Эффект сопряжения в ароматических углеводородах



Нафталин  
10  $\pi$ -электронов ( $n=2$ )  
(энергия сопряжения  
255 кДж/моль)



Антрацен  
14  $\pi$ -электронов ( $n=3$ )  
(энергия сопряжения  
351 кДж/моль)

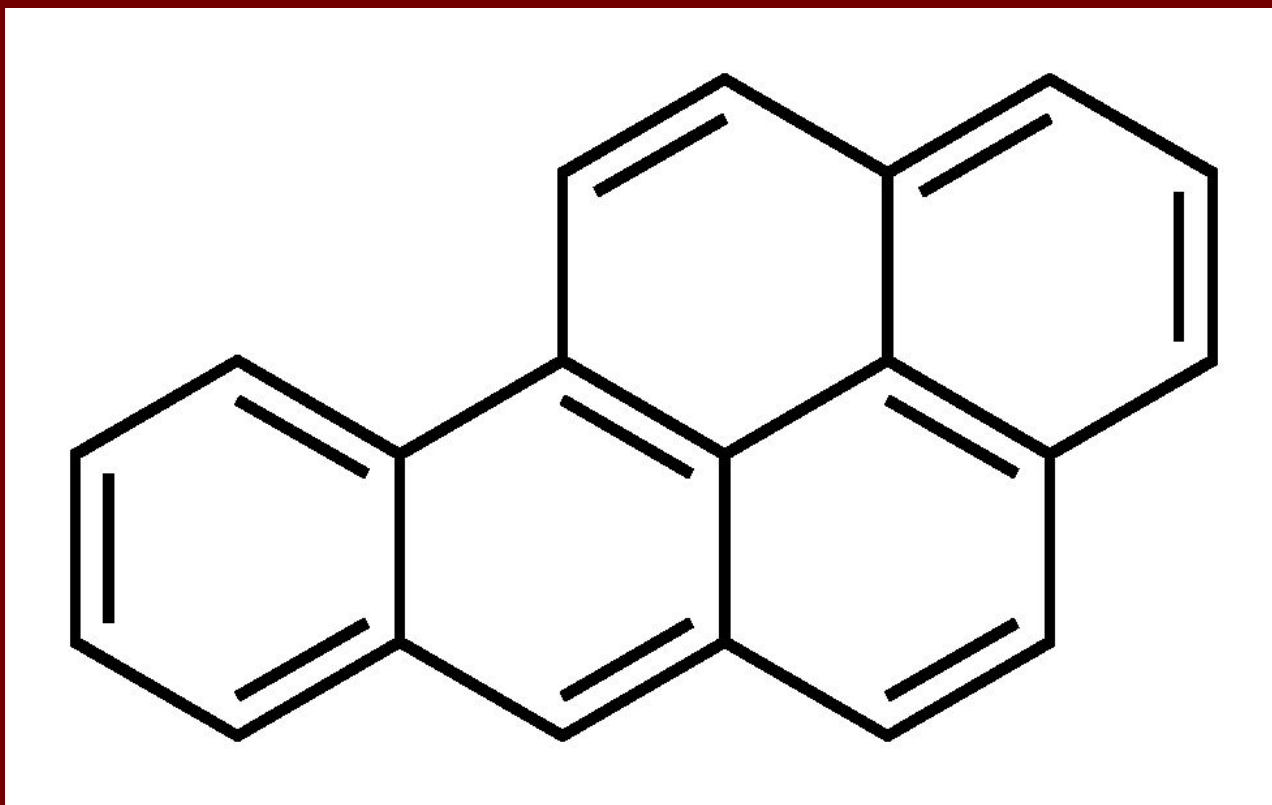


Фенантрен  
14  $\pi$ -электронов ( $n=3$ )  
(энергия сопряжения  
384,5 кДж/моль)

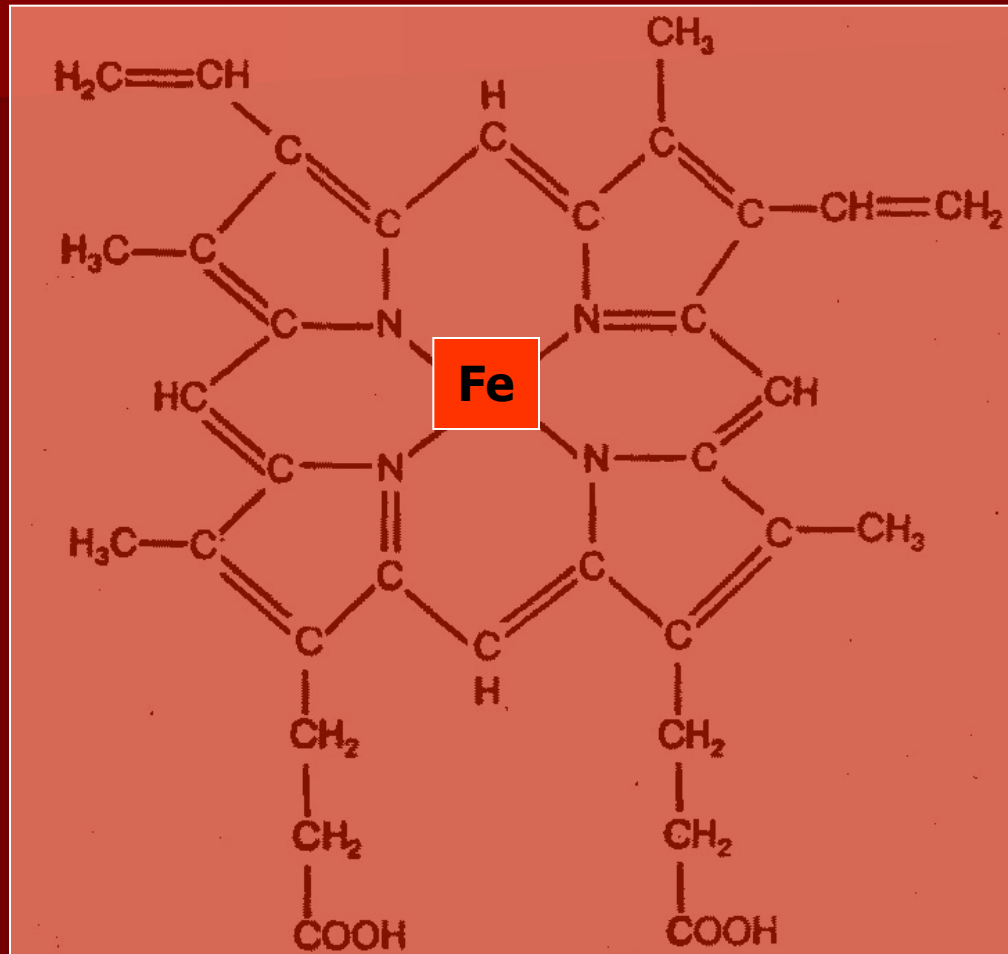


Бензпирен – один из наиболее опасных экотоксикантов, вызывающий мутации и опухоли у курильщиков, пороки развития плода.

ПДК = 0,02 мг/кг



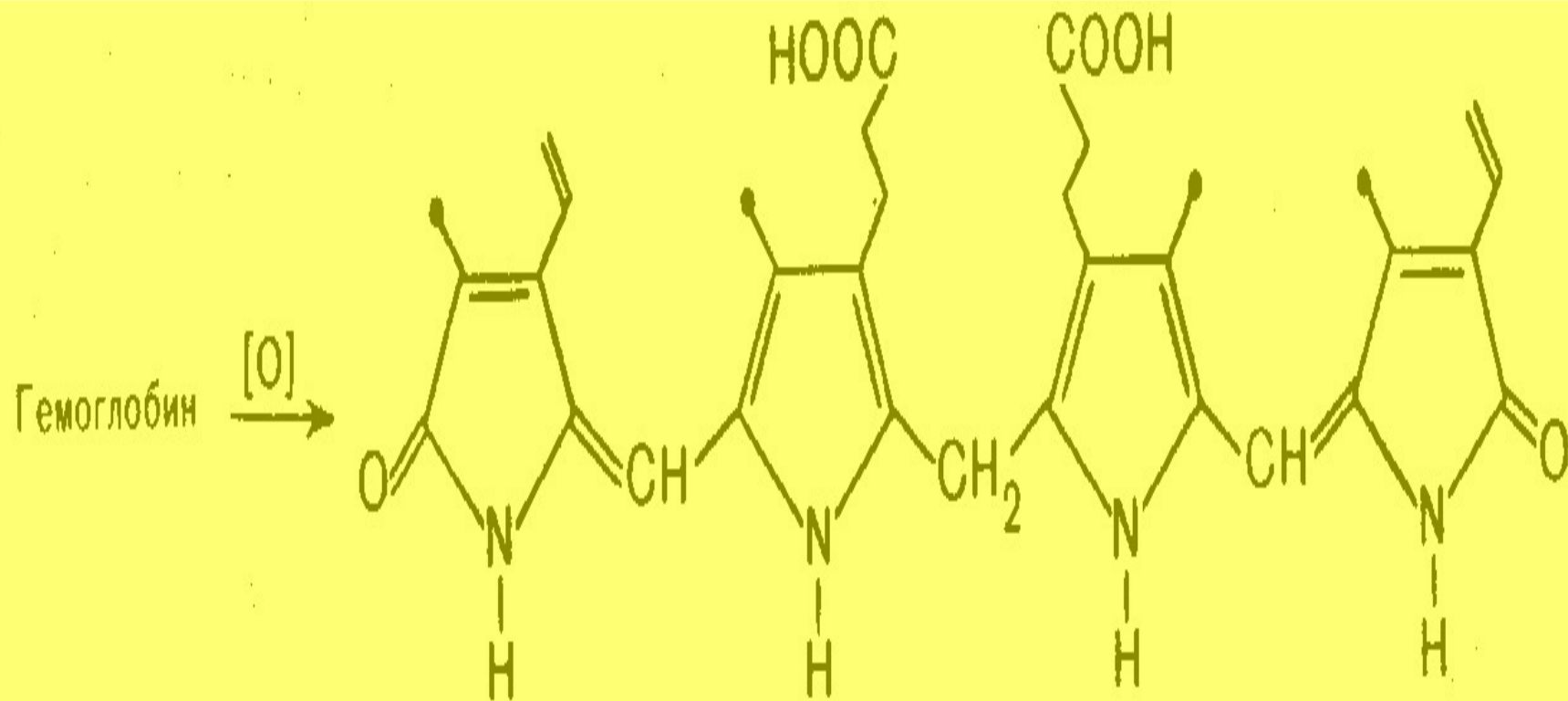
# Структура гемоглобина



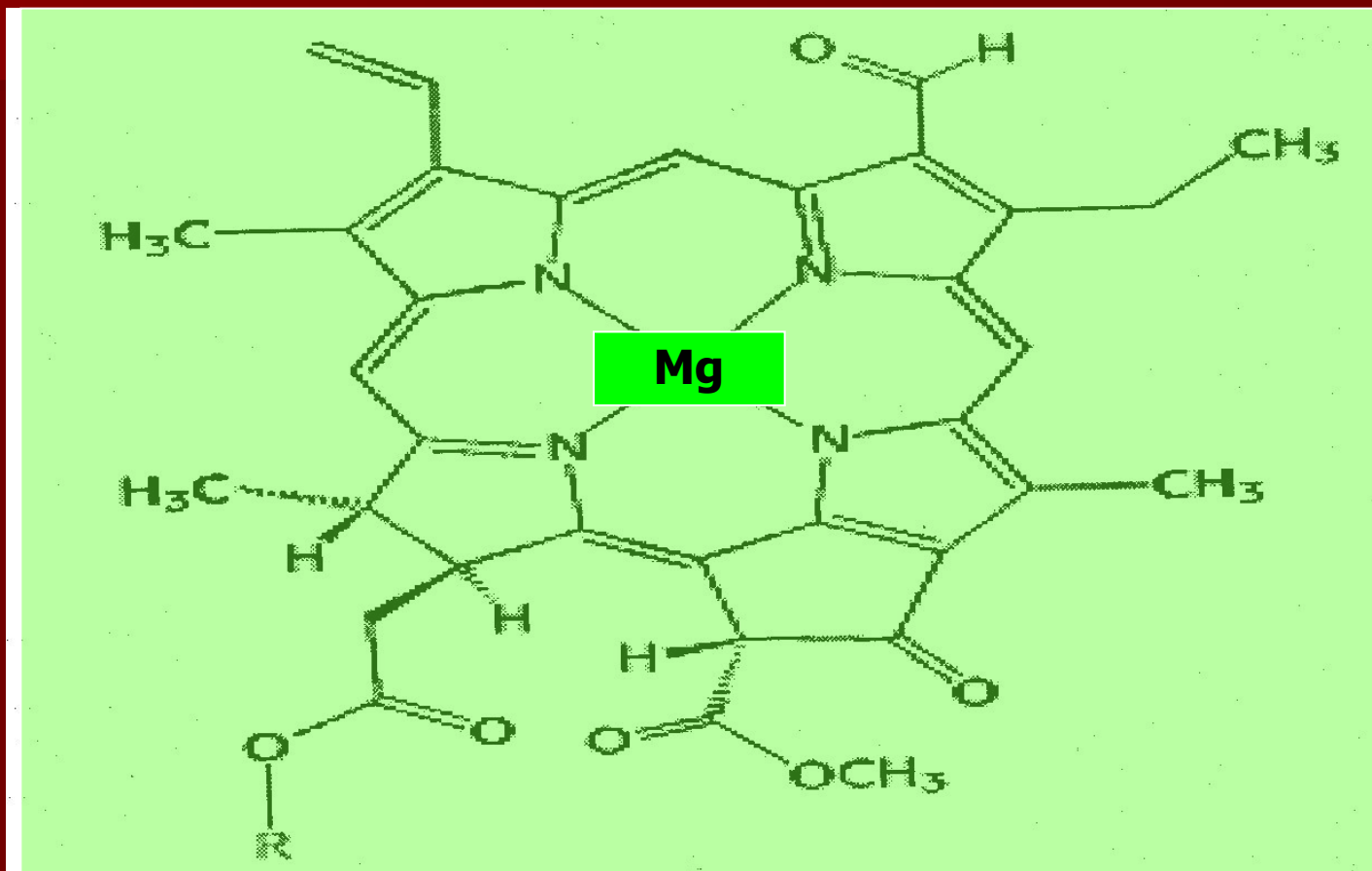
$E$  сопряжения = 960 кДж/моль



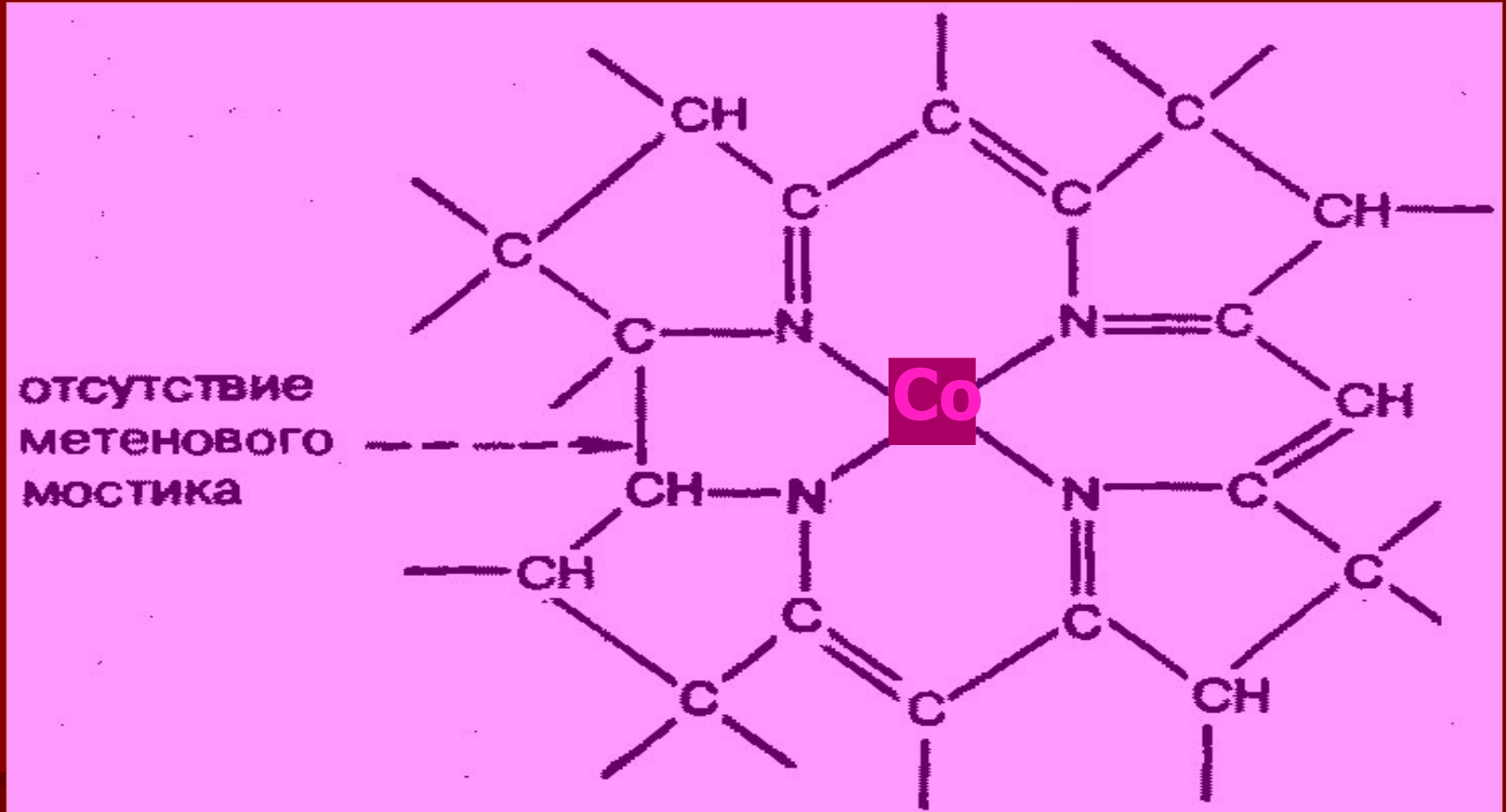
# биллирубин



# Структура хлорофилла



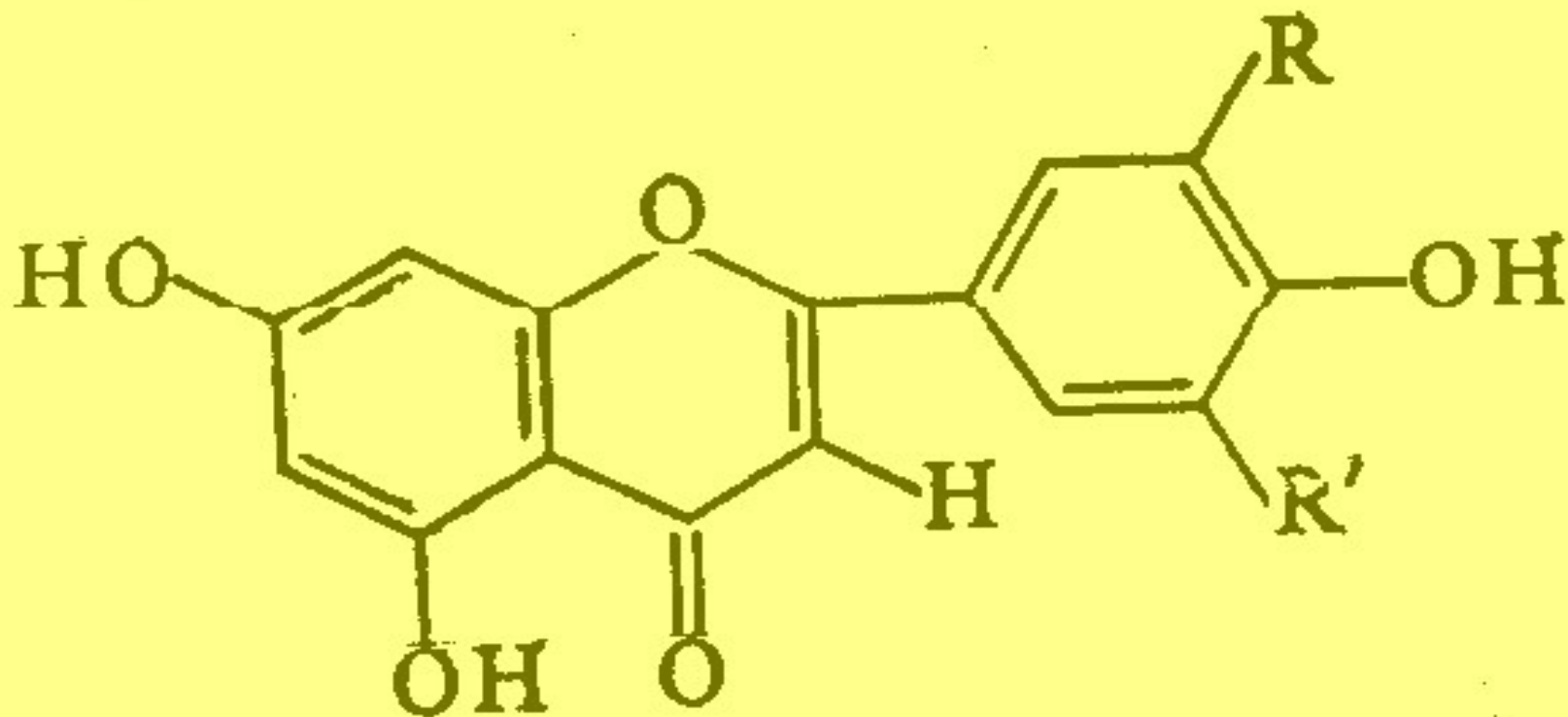
# СТРУКТУРА ЦИАНОКОБАЛАМИНА (ВИТАМИНА В 12)



# РАЗНООБРАЗИЕ ОКРАСОК, ОБУСЛОВЛЕННЫХ СОДЕРЖАНИЕМ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИЕНОВ



# ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФЛАВОНОВ



Флавоны







- **Понятие реакционного центра.**

- В ходе биохимических и химических процессов превращению подвергается не вся молекула, а лишь какая-либо часть – реакционный центр.
- . Отдельные части молекулы могут выполнять роль реакционного центра в совершенно разных реакциях, реагировать с определенными активными частицами и реагентами.

# Типы разрыва связи

Свободнорадикальные частицы образуются при гомолитическом разрыве ковалентной связи



Электрофильные и нуклеофильные реагенты образуются при гетеролитическом разрыве ковалентной связи



# Природа активных частиц

## **Свободнорадикальные частицы**

(имеют неспаренный или валентный электрон)

( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{Br}^\bullet$ ,  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{CH}_3^\bullet$ ,  $\text{RO}_2^\bullet$  и т.д.)

## **Электрофильные частицы** (имеют не заполненный электронный уровень)

$\text{NO}_2^+$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$

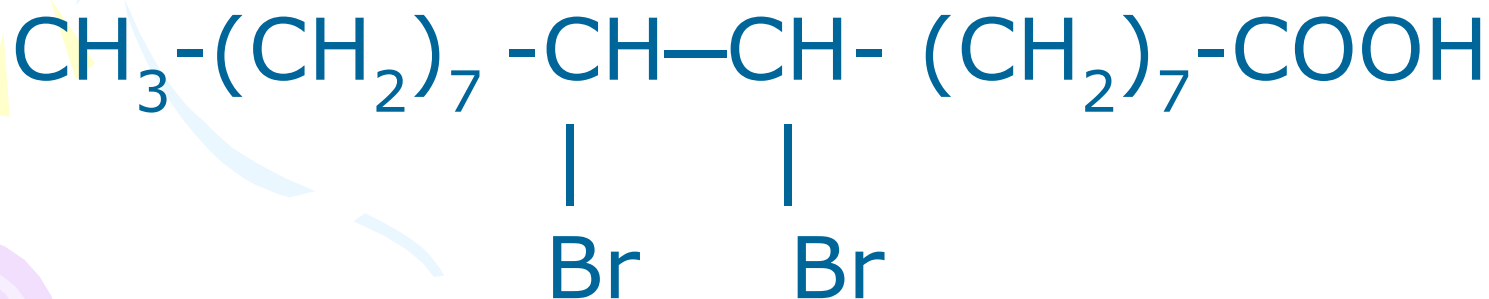
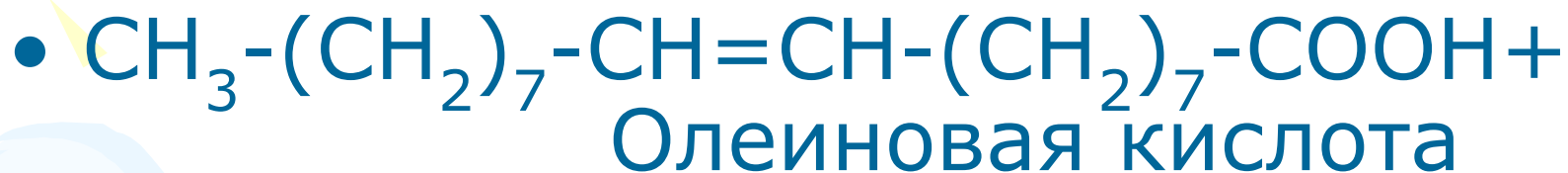
## **Нуклеофильные частицы** (имеют неподеленную электронную пару на внешнем электронном уровне или являются анионом)

$\text{OH}^-$ ,  $\text{OCH}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$  и др.

# Классификация химических реакций

- 1. По результату химического взаимодействия. Различают реакции **замещения, присоединения, элиминирования, окисления, восстановления, кислотно-основные взаимодействия, лигандообменные процессы.**
- 2. По механизму реакции, определяемому природой активных частиц, ведущих химический процесс. Выделяют реакции **электрофильного, нуклеофильного замещения и присоединения, свободнорадикальные процессы.**
- 3. По числу молекул, принимающих участие в элементарном акте (**моно-, ди-, тримолекулярные реакции**).

# Пример реакции $A_E$



# Реакции электрофильного присоединения

- Субстратом реакций  $A_E$  являются алкены, алкины, реакции протекают по реакционному центру, представляющему собой кратную связь.



- Яблочная кислота

Щавелевоуксусная



# ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- 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.

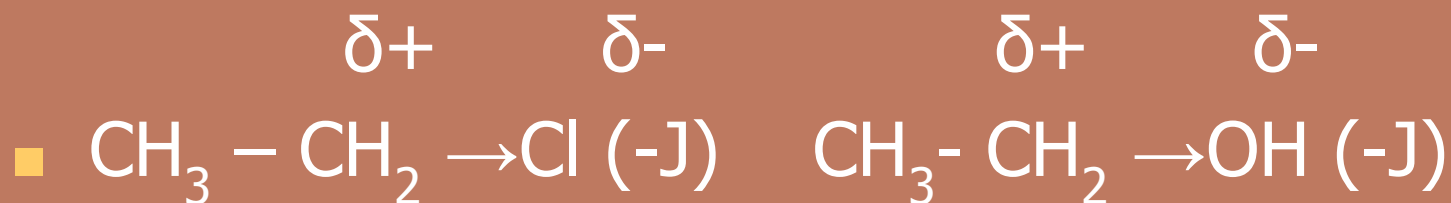
# Шкала электроотрицательности важнейших органоенов

Cl	Br	S	C	H	P	Mg	Ca	Na	K
3,16	2,96	2,58	2,55	2,20	2,19	1,31	1,00	0,93	0,82

$sp^3$	$sp^2$	$sp$
2,5	2,8	3,2

# ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ

- Смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей под влиянием заместителя называется индуктивным эффектом ( J ).
- Обозначается стрелкой, направленной по линии связи к более электроотрицательному атому (  $\rightarrow$  ).



# Электронные индуктивные эффекты заместителей

- $\delta+++ \quad \delta++ \quad \delta+ \quad \delta-$   
 $-J : R-CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow X$   
 $X = -OH; -NO_2; -COOH; -Cl; -Br; -F$
- $\delta--- \quad \delta-- \quad \delta- \quad \delta++++$   
 $+J : R-CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow X$   
 $X = -CH_3; -CH_2-R; -CHR_2;$

# МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

- **Мезомерным** эффектом называют передачу влияния заместителя в сопряженной системе (смещение электронной плотности в системе сопряженных пи- связей ) (M). Обозначается изогнутой стрелкой, направленной в сторону увеличения электронной плотности.

# ПРИРОДА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

- Заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе, проявляют положительный мезомерный эффект, + M, называются **ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ**.
- +M эффектом обладают заместители, содержащие атомы с неподеленной парой электронов или целым отрицательным зарядом.
- $-\text{NH}_2$  ;  $-\text{N}(\text{R})_2$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{OCH}_3$ ;  $-\text{Cl}$ ;  $-\text{Br}$ ;  
 $-\text{O}^-$ ;



# Природа заместителей

- Заместители, оттягивающие электронную плотность из сопряженной системы, проявляют отрицательный мезомерный эффект, -M, называются

## **ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРАМИ**

- -M эффект проявляют заместители, имеющие двойные связи и положительно заряженные атомы.

**-NO<sub>2</sub>; -COOH; -SO<sub>3</sub>H; -CONH<sub>2</sub>;**

Мезомерный эффект передается по системе сопряженных связей без затухания

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

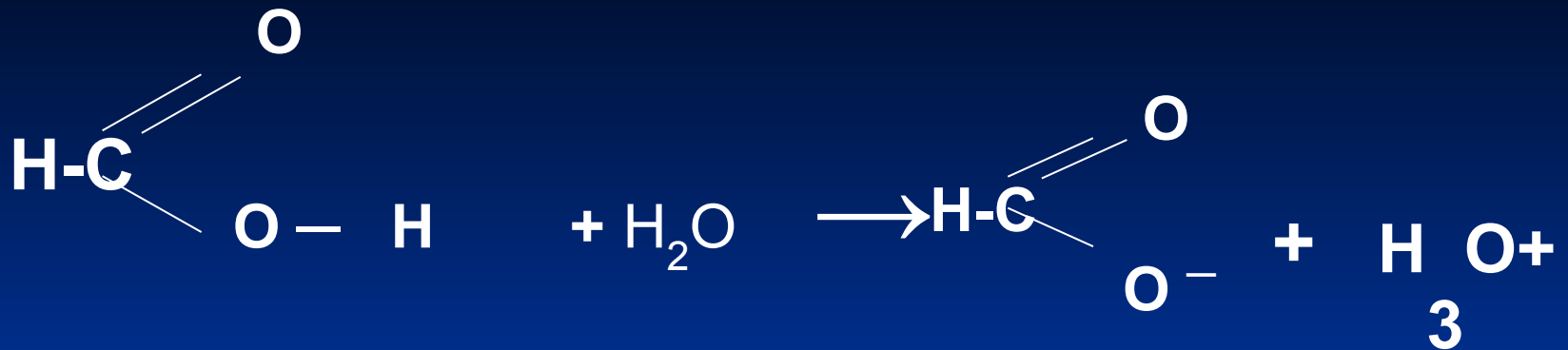
основание

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  $pK_a$

# 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.



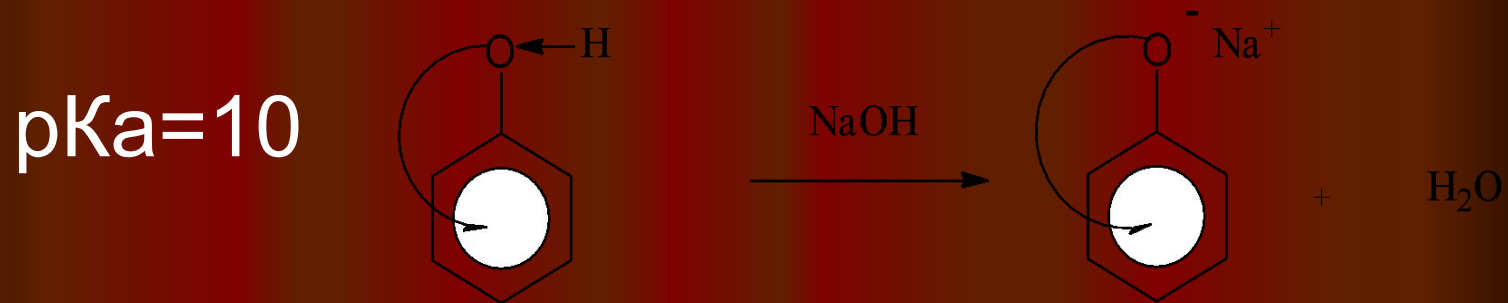
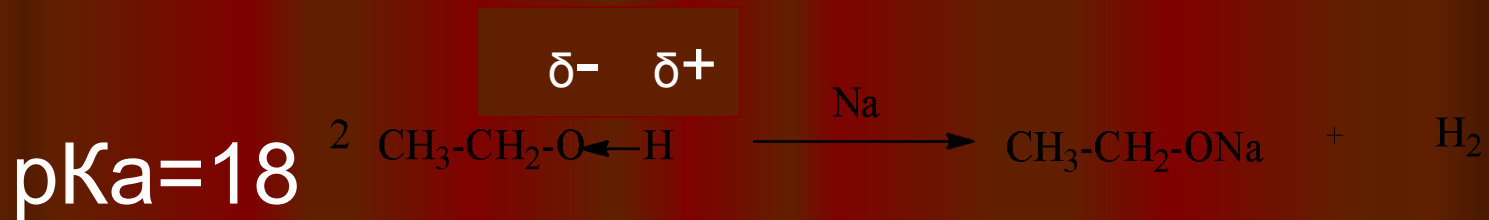
Сила кислоты определяется стабильностью образующихся ионов, которая определяется:

## 1. Электроотрицательностью элементов

формула	$\Delta$	$pK_a$
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

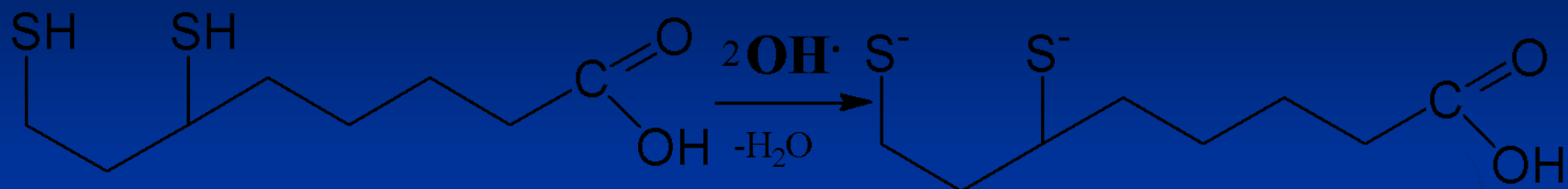
- $\text{R-S-H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R-S-Na} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{R-O-H} + \text{NaOH} \rightarrow$ реакция не идет
- $2 \text{R-O-H} + \text{Na} \rightarrow 2 \text{R-O-Na} + \text{H}_2$



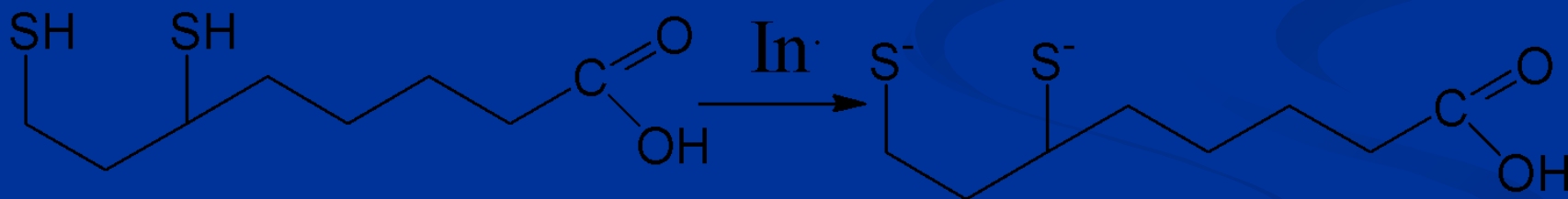
Липоевая кислота может уничтожать свободные радикалы

(OH·, RO<sub>2</sub>·),

регенерировать радикалы антиоксиданта до активной фенольной формы (InH)



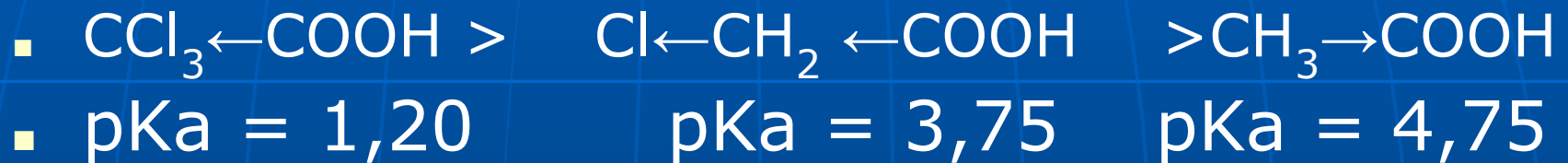
ди



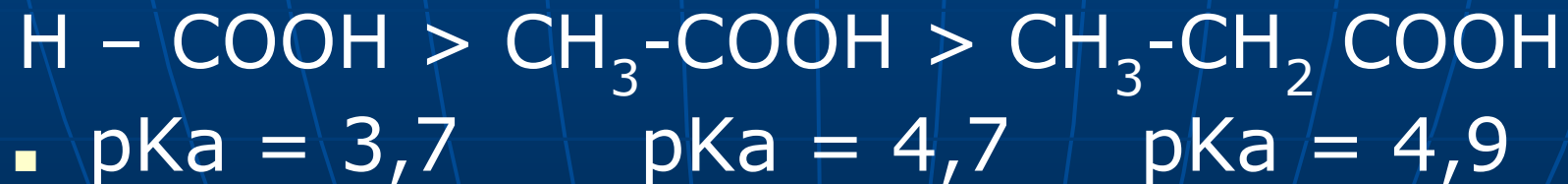
+ InH

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

- 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.

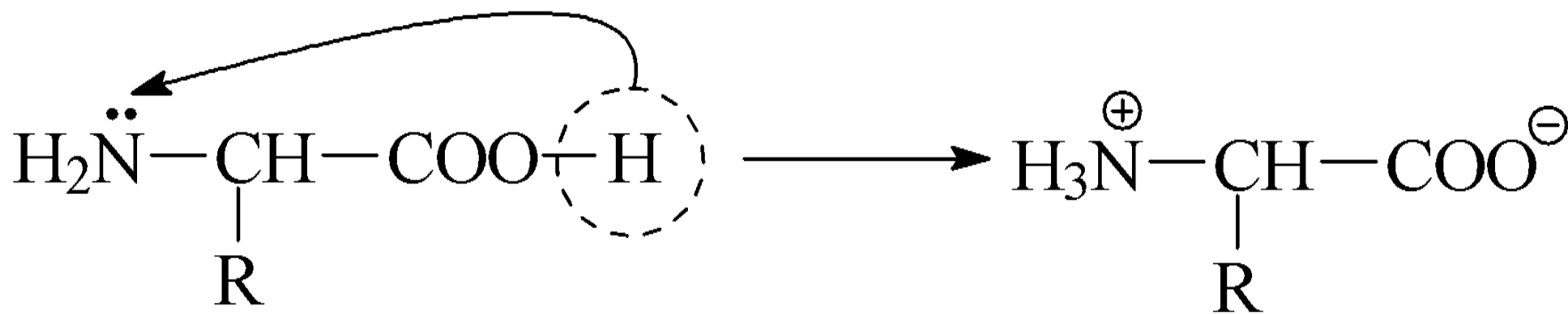
# Влияние заместителя (-NH<sub>2</sub>)-группы на

кислотно-основные свойства аминокислот

Аминокислота	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,38	нет
H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(CH <sub>3</sub> )COO <sup>-</sup>	2,34	9,69
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	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

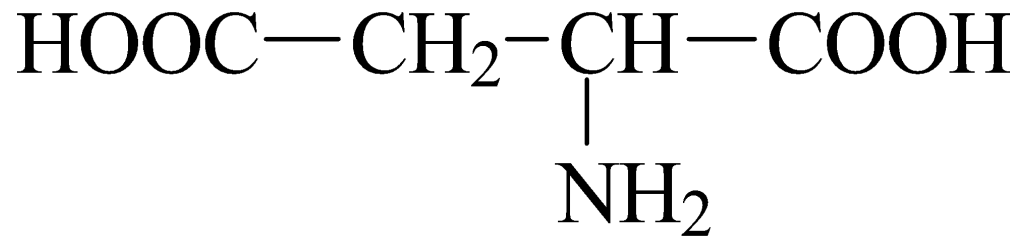
Биполярный ион  
(цвиттер-ион),  
внутренняя соль

## Классификации аминокислот,

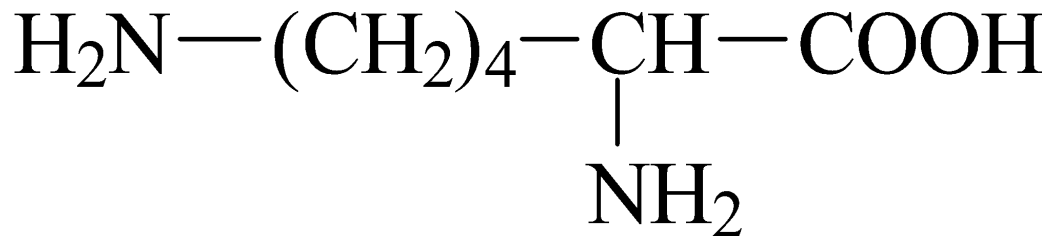
исходя из количества карбокси- и аминогрупп (примеры)



**Глицин,  
моноаминомонокарбоновая  
кислота**

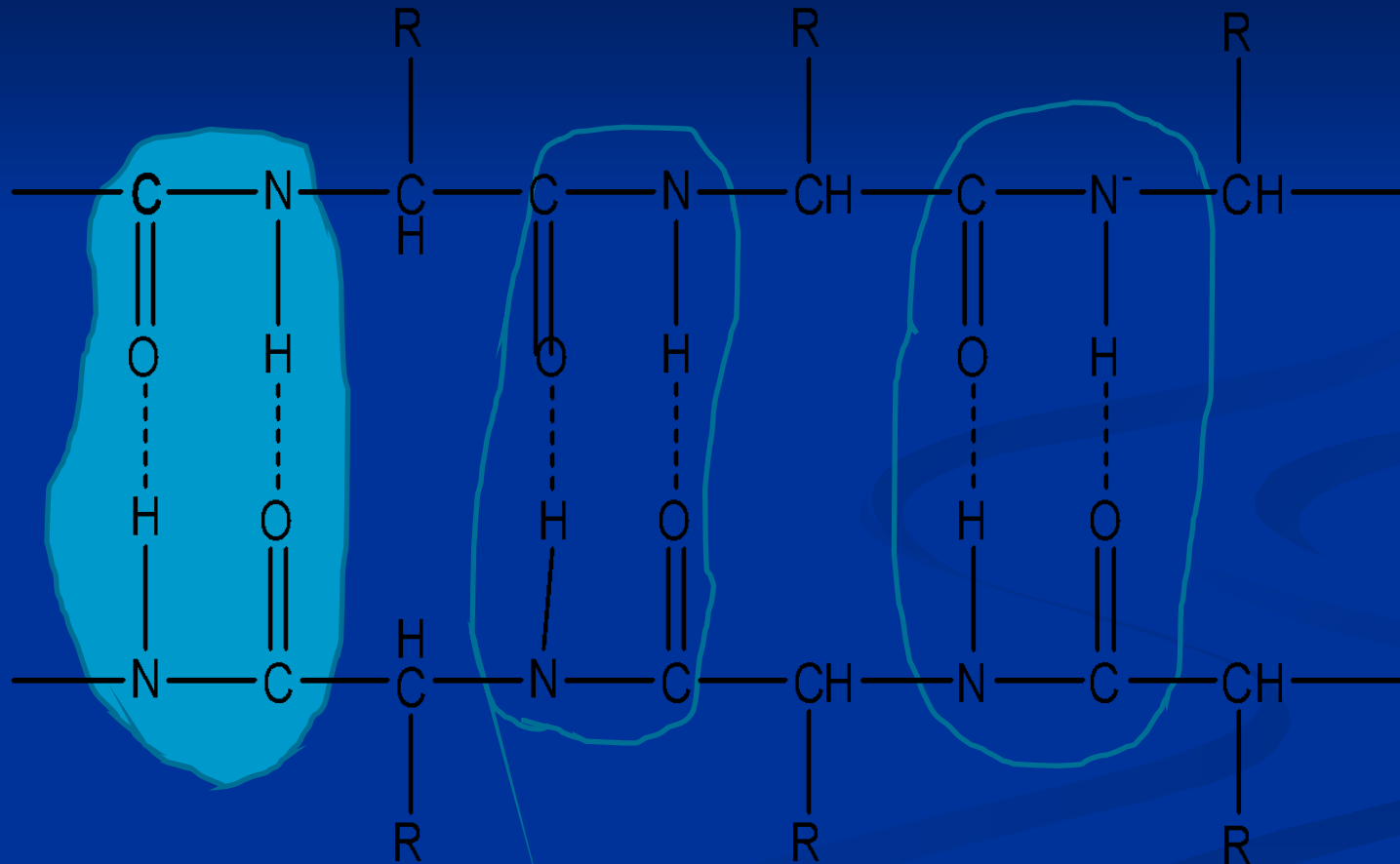


**Аспаргиновая кислота,  
моноаминодикарбоновая  
кислота**



**Лизин,  
диаминомонокарбоновая  
кислота**

# Образование водородных связей между цепями полипептидов и белков





# ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИПЕПТИДОВ И БЕЛКОВ (Вторичная структура – $\alpha$ -спираль)

