

Кафедра общей и биоорганической химии
ВОПРОСЫ
для подготовки к экзамену по дисциплине
«БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
для студентов 1 курса медико-диагностического факультета
специальности «Медико-профилактическое дело»
(протокол №8 от 31.08.22)

**1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ И ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

1. Место биоорганической химии в медицинском образовании как одной из дисциплин естественнонаучного цикла.
2. Классификация органических соединений по строению углеродного скелета и природе функциональных групп. Основные классы органических соединений.
3. Основные правила номенклатуры IUPAC органических соединений: заместительная и радикально-функциональная номенклатура.
4. Электронное строение атома углерода и атомов органоидов. Гибридизация атомных орбиталей. Типы гибридизации. Типы химических связей в органических соединениях. Основные характеристики ковалентных σ - и π -связей. Водородные связи.
5. Конфигурация и конформация как способы описания пространственного строения молекулы. Вращение вокруг одинарной связи как причина возникновения различных конформаций. Энергетическая характеристика конформационных состояний: заслоненные, заторможенные, скошенные конформации. Проекционные формулы Ньюмена.
6. Конформации пяти- и шестичленных циклических соединений (кресло, ванна), их энергетическая характеристика. Аксиальные и экваториальные связи. Связь пространственного строения с биологической активностью.
7. Сопряжение (π, π - и p, π -сопряжения). Сопряженные системы с открытой цепью: 1,3-диены, полиены, аллильные ионы.
8. Сопряженные системы с замкнутой цепью. Ароматичность. Критерии ароматичности, правило ароматичности Хюккеля.
9. Пиррольный и пиридиновый атомы азота, π -избыточные и π -недостаточные ароматические системы. Делокализация электронов как один из важных факторов повышения устойчивости молекул и ионов
10. Взаимное влияние атомов в молекуле: индуктивный и мезомерный электронные эффекты заместителей. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Распределение электронной плотности в молекуле. Реакционные центры.
11. Общие закономерности в изменении кислотных или основных свойств во взаимосвязи с природой атомов в кислотном или основном центре, электронными эффектами заместителей при этих центрах и сольватационными эффектами.

12. Кислотные свойства органических соединений с водородсодержащими функциональными группами (спирты, фенолы, тиолы, карбоновые кислоты, амины).

13. Основные свойства нейтральных молекул, содержащих гетероатомы с неподеленными парами электронов (спирты, тиолы, простые эфиры, сульфиды, амины).

14. Классификация органических реакций по результату (замещения, присоединения, элиминирования, перегруппировки, окислительно-восстановительные) и по механизму – радикальные, ионные (электрофильные, нуклеофильные), согласованные.

15. Типы реагентов: радикальные, кислотные, основные, электрофильные, нуклеофильные. Способы разрыва ковалентной связи в органических соединениях и образующиеся при этом частицы: свободные радикалы (гомолитический разрыв), карбокатионы и карбанионы (гетеролитический разрыв). Электронное и пространственное строение этих частиц и факторы, обуславливающие их относительную устойчивость.

16. Реакционная способность насыщенных углеводородов. Реакции радикального замещения. Механизм реакции радикального замещения на примере реакции галогенирования алканов. Региоселективность. Понятие о цепных процессах. Роль радикальных реакций окисления в биологических процессах.

17. Реакции электрофильного присоединения в ряду алкенов и алкадиенов. Механизм реакций гидрогалогенирования и гидратации. Правило Марковникова. Особенности электрофильного присоединения к сопряженным системам: гидратация α,β -ненасыщенных карбоновых кислот на примере акриловой кислоты.

18. Реакции электрофильного замещения у ароматических соединений. Механизм реакций галогенирования, нитрования, сульфирования и алкилирования ароматических соединений, π - и σ - комплексы. Роль катализаторов в образовании электрофильной частицы.

19. Влияние заместителей в бензольном ядре и гетероатомов ароматических гетероциклов на реакционную способность. Ориентирующее влияние заместителей и гетероатомов.

20. Реакции нуклеофильного замещения у sp^3 -гибридизованного атома углерода: гетеролитические реакции, обусловленные поляризацией связи углерод – гетероатом (галогенопроизводные, спирты). Легко и трудно уходящие группы; связь легкости ухода группы с ее строением.

21. Конкурентные реакции элиминирования (дегидрогалогенирование, дегидратация). Повышенная CN -кислотность как причина реакций элиминирования, сопровождающих нуклеофильное замещение у sp^3 -гибридизованного атома углерода.

22. Общий механизм реакции нуклеофильного замещения в ряду карбоновых кислот и их функциональных производных. Реакции образования и гидролиза функциональных производных карбоновых кислот: ангидридов, галогенангидридов, сложных эфиров и амидов.

23. Реакционные центры в молекулах карбоновых кислот. Кислотные свойства карбоновых кислот: одно-, двухосновных, предельных, непредельных, ароматических.

24. Реакционные центры альдегидов и кетонов. Реакции нуклеофильного присоединения. Общий механизм реакции. Обратимость реакций нуклеофильного присоединения.

25. Механизм реакций карбонильных соединений со спиртами, первичными аминами. Образование циклических полуацеталей. Биологическое значение реакций ацетализации.

26. Реакции альдольного присоединения. Основной катализ. Биологическое значение.

27. Реакции окисления и восстановления карбонильных соединений. Качественные реакции на альдегидную группу.

II. БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Хиральность. Хиральные молекулы. Асимметрический атом углерода. Энантиомерия. Оптическая активность. Проекционные формулы Фишера. Глицериновый альдегид как конфигурационный стандарт. Относительная D- и L-система стереохимической номенклатуры. Стереои́зомерия молекул с одним центром хиральности.

2. Стереои́зомерия молекул с двумя и более центрами хиральности: энантиомерия и диастереомерия. Мезоформы. Рацемические смеси. Понятие о методах разделения рацемических смесей.

4. Особенности химического поведения поли- и гетерофункциональных соединений (амфотерность, циклизация, хелатообразование) – свойства, присущие только поли- и гетерофункциональным соединениям.

5. Многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин, инозит, ксилит, сорбит. Образование хелатных комплексов как качественная реакция на 1,2-диольный фрагмент. Сложные эфиры многоатомных спиртов с неорганическими кислотами (нитроглицерин, фосфаты глицерина и инозита).

6. Двухатомные фенолы: гидрохинон. Окисление гидрохинона (система гидрохинон-хинон). Фенолы как антиоксиданты. Токоферолы.

7. Аминоспирты: коламин, холин. Осуществить схему превращения: серин → коламин → холин → ацетилхолин. Понятие о биологической роли.

8. Катехоламины: дофамин, норадреналин, адреналин, их синтез из фенилаланина. Биологическая роль соединений.

9. Гидроксикислоты. Реакции циклизации; влияние различных факторов на процесс образования циклов. Лактиды. Лактоны. Реакции элиминирования β-гидроксикислот. Отдельные представители гидроксикислот: молочная, яблочная, винная кислоты: стереои́зомерия, химические свойства, биологическое значение. Лимонная кислота, цитраты.

10. Аминокислоты. Реакции циклизации; влияние различных факторов на процесс образования циклов. Дикетопиперазины. Лактамы. Реакции элиминирования β-аминокислот.

11. Альдегидо- и кетонокислоты: пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α -кетоглутаровая. Реакция конденсации щавелевоуксусной кислоты и ацетилкофермента А. Реакция декарбоксилирования β -кетомасляной кислоты.

12. Ацетоуксусный эфир и кето-енольная таутомерия. β -Гидроксимасляная, β -кетомасляная кислоты, ацетон как представители «кетонных тел», их биологическое и диагностическое значение.

13. Салициловая кислота и ее производные (ацетилсалициловая кислота, фенолсалицилат, метилсалицилат).

14. Сульфаниловая кислота и ее амид (стрептоцид). Синтез из анилина. Сульфаниламидные лекарственные средства. Понятие об антиметаболитах.

15. *p*-Аминобензойная кислота и ее производные, обладающие анестезирующим действием: анестезин, новокаин. Понятие об антиметаболитах.

16. Гетероциклы с одним гетероатомом. Пиррол, индол. Реакции электрофильного замещения для пиррола и индола. Ацидофобность пиррола. Индол – структурный компонент биогенных аминов серотонина, триптамина и ряда биологически активных веществ растительного происхождения

17. Гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин. Химические свойства пиридина. Биологически важные производные пиридина – никотинамид, никотиновая кислота (витамин РР), изоникотиновая кислота и её производные.

18. Гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиразол, имидазол: амфотерные свойства, образование водородных связей, прототропная таутомерия. Имидазол – структурный компонент биогенного амина гистамина.

19. Гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиримидин, пурин. Ароматичность. Прототропная таутомерия. Витамин В₁.

III. МОНО-, ОЛИГО-, ПОЛИСАХАРИДЫ

1. Классификация моносахаридов. Альдозы, кетозы: пентозы, гексозы. Глицериновый альдегид и дигидроксиацетон как простейшие представители моносахаридов.

2. Стереоизомерия моносахаридов. D- и L- стереохимические ряды. Открытые и циклические формы. Формулы Фишера и формулы Хеуорса. Фуранозы и пиранозы; α - и β - аномеры.

3. Цикло-оксо таутомерия. Мутаротация. Конформации пиранозных форм моносахаридов.

4. Строение наиболее важных представителей пентоз (рибоза, 2-дезоксирибоза, ксилоза).

5. Строение наиболее важных представителей гексоз (глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза). Аминосахара (глюкозамин, маннозамин, галактозамин), их свойства.

6. Нуклеофильное замещение у аномерного центра в циклических формах моносахаридов. O- и N- гликозиды.

7. Окисление моносахаридов. Восстановительные свойства альдоз. Гликоновые, гликаровые, гликуроновые кислоты.

8. Восстановление моносахаридов в глициты (ксилит, сорбит, маннит), их использование в медицине.

9. Общая характеристика и классификация полисахаридов. Олигосахариды. Дисахариды: мальтоза, лактоза, сахароза, целлобиоза. Строение, цикло-оксо-таутомерия. Восстановительные свойства. Гидролиз. Роль олигосахаридов группы лактозы в формировании непатогенной микрофлоры в кишечнике, необходимой для нормального пищеварения.

10. Полисахариды. Гомо- и гетерополисахариды. Гомополисахариды: крахмал, (амилоза, амилопектин), гликоген, декстраны, целлюлоза. Первичная структура, гидролиз. Понятие о вторичной структуре (амилоза, целлюлоза). Плазмозаменяющие растворы на основе декстрана.

11. Гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты. Первичная структура. Понятие о смешанных биополимерах (протеогликаны, гликопротеины, гликолипиды).

IV. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ

1. Аминокислоты, входящие в состав белков. Строение, номенклатура. Стереоизомерия. Кислотно-основные свойства, биполярная структура. Незаменимые аминокислоты.

2. Классификация протеиногенных аминокислот с учетом различных признаков: по кислотно-основным свойствам, по химической природе радикала и содержащихся в нем заместителей (алифатические, ароматические, гетероциклические, содержащие гидроксильную, аминогруппу, карбоксильную или амидную группу, серосодержащие).

3. Методы получения α -аминокислот: гидролиз белков, синтез из α -галогенпроизводных карбоновых кислот. Реакции восстановительного аминирования и реакции переаминирования.

4. Химические свойства α -аминокислот как гетерофункциональных соединений. Образование внутрикомплексных солей. Реакции этерификации, ацилирования, алкилирования, дезаминирования, образования иминов. Качественные реакции α -аминокислот.

5. Биологически важные реакции α -аминокислот. Декарбоксилирование α -аминокислот – путь к образованию биогенных аминов и биорегуляторов (этаноламин, гистамин, триптамин, серотонин, дофамин, β -аланин, γ -аминомасляная кислота).

6. Реакции окислительного и неокислительного дезаминирования. Реакции взаимодействия аминокислот с азотистой кислотой и формальдегидом, значение их для анализа аминокислот.

7. Реакции гидроксирования (фенилаланин-тирозин, триптофан-5-гидрокситриптофан, пролин-4-гидроксипролин). Окисление цистеина. Дисульфидная связь.

8. Пептиды. Электронное и пространственное строение пептидной связи. Кислотный и щелочной гидролиз пептидов. Отдельные представители пептидов: аспартам, глутатион, нейропептиды, инсулин.

9. Установление первичной структуры пептидов и белков (метод Эдмана).

10. Первичная структура белков. Частичный и полный гидролиз. Понятие о вторичной, третичной и четвертичной структурах. Гемоглобин, строение гема. Функциональная классификация белков. Понятие о сложных белках: гликопротеины, гемопроотеины, нуклеопротеины и др.

11. Понятие о стратегии пептидного синтеза. Синтез пептидов, защита функциональных групп.

V. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Нуклеиновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот. Пиримидиновые (урацил, тимин, цитозин) основания. Ароматические свойства. Лактим-лактаманная таутомерия.

2. Нуклеиновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот. Пуриновые (аденин, гуанин) основания. Ароматические свойства. Лактим-лактаманная таутомерия. Реакции дезаминирования.

3. Нуклеозиды. Характер связи нуклеинового основания с углеводным остатком. Конфигурация гликозидного центра. Гидролиз нуклеозидов.

4. Нуклеотиды. Строение мононуклеотидов, образующих нуклеиновые кислоты. Номенклатура. Гидролиз нуклеотидов.

5. Первичная структура нуклеиновых кислот. Фосфодиэфирная связь. Рибонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты.

6. Нуклеотидный состав РНК и ДНК. Гидролиз нуклеиновых кислот.

7. Понятие о вторичной структуре ДНК. Роль водородных связей в формировании вторичной структуры. Комплементарность нуклеиновых оснований. Водородные связи в комплементарных парах нуклеиновых оснований.

8. Нуклеозидмоно- и полифосфаты. АМФ, АДФ, АТФ. Роль АТФ как аккумулятора и переносчика энергии в клетке. Макроэргическая связь. Нуклеозидциклофосфаты (цАМФ) как вторичные посредники в регуляции метаболизма клетки.

VI. ЛИПИДЫ

1. Классификация липидов. Биологическое значение. Нейтральные жиры. Понятие о строении восков.

2. Основные природные высшие жирные кислоты, входящие в состав липидов: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая. Особенности ненасыщенных жирных кислот. ω -Номенклатура.

3. Фосфолипиды. Фосфатидилэтаноламины (кефалины), фосфатидилсерин и фосфатидилхолины (лецитины) – структурные компоненты клеточных мембран.

4. Химические свойства липидов: гидролиз, гидрогенизация, окисление.

5. Стероиды. Представление об их биологической роли. Гонан (стеран циклопентанпергидрофенантрен), стереохимическое строение 5 α - и 5 β -стеранового скелета. Углеводороды – родоначальники групп стероидов: эстран, андростан, прегнан, холан, холестеран.

6. Стероидные гормоны. Эстрогены, андрогены, гестагены, кортикостероиды. Строение, биологическая роль.
7. Желчные кислоты – холевая, гликохолевая, таурохолевая, строение, биологическая роль.
8. Холестерин – представитель стероидов, его конформационное строение. Свойства, роль в обмене и структуре мембран, в развитии сердечно-сосудистой патологии.