

ВОПРОСЫ
для подготовки к экзамену по дисциплине
«БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
для студентов 1 курса медико-диагностического факультета
в 2023-2024 учебном году

**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 систематической номенклатуры IUPAC органических соединений: заместительная и радикально-функциональная номенклатура.

4. 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.

5. Конформации шестичленных циклических соединений (кресло, ванна), их энергетическая характеристика. Аксиальные и экваториальные связи. Связь пространственного строения с биологической активностью.

6. Электронное строение атома углерода и атомов органоенов. Гибридизация атомных орбиталей. Типы гибридизации. Типы химических связей в органических соединениях. Основные характеристики ковалентных σ - и π -связей. Водородная связь.

7. Сопряжение (π, π - и π, p -сопряжение). Сопряженные системы с открытой цепью: 1,3-диены, полиены, аллильные ионы.

8. Сопряженные системы с замкнутой цепью. Ароматичность. Критерии ароматичности.

9. Ароматичность бензоидных (бензол, нафталин, фенантрен), небензоидных (циклопентадиенил-анион) и гетероциклических (фуран, тиофен, пиррол, имидазол, пиридин, пиримидин, пуридин) соединений. Энергия сопряжения (делокализации).

10. Пиррольный и пиридиновый атомы азота, π -избыточные и π -недостаточные ароматические системы. Делокализация электронов как один из важных факторов повышения устойчивости молекул и ионов, ее широкая распространенность в биологически важных молекулах (порфин, гем, хлорофилл, гемоглобин и др.).

11. Взаимное влияние атомов в молекуле: индуктивный и мезомерный электронные эффекты заместителей. Электронодонорные и

электроакцепторные заместители. Перераспределение электронной плотности в молекуле. Реакционные центры.

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

13. Типы реагентов: радикальные, электрофильные, нуклеофильные, кислотные, основные. 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.

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

15. Реакции электрофильного присоединения в ряду алкенов, алкадиенов и алкинов. Механизм реакций гидрогалогенирования и гидратации. Кислотный катализ. Правило Марковникова.

16. Особенности электрофильного присоединения к сопряженным системам: гидратация α , β -ненасыщенных карбоновых кислот на примере акриловой кислоты.

17. Реакции электрофильного замещения у ароматических соединений. Механизм реакций галогенирования, нитрования, сульфирования и алкилирования ароматических соединений. Роль катализаторов в образовании электрофильной частицы.

18. Ориентирующее влияние заместителей в бензольном ядре и гетероатомов ароматических гетероциклов на реакционную способность соединений.

19. Кислотность и основность по Бренстеду-Лоури. Стабильность аниона кислоты – качественный показатель кислотных свойств. Сравнительная характеристика кислотных свойств спиртов, тиолов, фенолов, карбоновых кислот.

20. Роль неподеленной пары электронов гетероатомов в проявлении основных свойств аминов, эфиров, тиоэфиров и спиртов.

21. Реакционные центры в насыщенных углеводородах, содержащих ЭА заместители. Реакции нуклеофильного замещения в ряду алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, аминов. Легко и трудно уходящие группы. Кислотный катализ. Механизм S_N – реакций в субстратах с легко и трудно уходящими группами.

22. Реакции β -элиминирования как наиболее распространенный тип элиминирования (E), протекающий в живых организмах и приводящий к образованию кратной связи. Механизм реакции E в субстратах с легко и трудно уходящими группами.

23. Реакционные центры альдегидов и кетонов. Реакции нуклеофильного присоединения: с водой, спиртами, аминами и тиолами. Общий механизм реакций.

24. Механизм реакций карбонильных соединений со спиртами, N-нуклеофилами. Образование циклических полуацеталей. Биологическое значение реакций ацетализации.

25. Реакция альдольного присоединения. Основной катализ. Биологическое значение.

26. Реакции окисления и восстановления карбонильных соединений. Качественные реакции на альдегидную группу. Реакции обнаружения ацетона.

27. Реакция диспропорционирования (реакция Канницаро-Тищенко), ее механизм.

28. Биологическое окисление с участием кофермента никотинамидадениндинуклеотида. Перенос гидрид-иона в системе НАД+– НАДН.

29. Реакционные центры в молекулах карбоновых кислот. Кислотные свойства карбоновых кислот: одно-, двухосновных, предельных, непредельных, ароматических. Реакции декарбоксилирования и образования циклических ангидридов двухосновных кислот.

30. Общий механизм реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома углерода карбоновых кислот и их функциональных производных. Реакции образования и гидролиза функциональных производных карбоновых кислот: ангидридов, галогенангидридов, сложных эфиров и амидов. Механизм реакций этерификации, кислотного и щелочного гидролиза.

II. БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

31. Хиральность. Хиральные молекулы. Стереоизомерия молекул с одним центром хиральности. Асимметрический атом углерода. Оптическая активность. Проекционные формулы Фишера. Глицериновый альдегид как конфигурационный стандарт. Относительная D- и L- номенклатура. Энантиомеры.

32. Стереоизомерия молекул с двумя и более центрами хиральности: энантиомеры и диастереомеры. Мезоформы. Рацемические смеси. Понятие о методах разделения рацемических смесей.

33. Особенности химического поведения поли- и гетерофункциональных соединений (амфотерность, циклизация, хелатообразование).

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

35. Аминоспирты: коламин, холин. Образование холина из L-серина. Ацетилхолин. Биологическая роль соединений.

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

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

38. Гидроксикислоты и аминокислоты. Специфические реакции, протекающие при нагревании в зависимости от расположения –ОН-группы и –NH₂-группы (α, β, γ-положение).

39. Альдегидо- и кетокислоты: глиоксиловая, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α-кетоглутаровая. Кето-енольная таутометрия. Реакции образования кетоновых тел из ацетоуксусной кислоты.

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

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

42. п-Аминобензойная кислота и ее производные, обладающие анестезирующим действием: анестезин, новокаин. Понятие об антиметаболитах.

43. Пиррол и его производные: индол, скатол, гетероауксин, триптофан, триптамин. Пути метаболизма триптофана в организме.

44. Пиридин и его производные: никотиновая кислота и ее амид. Производные изоникотиновой кислоты как лекарственные препараты (тубазид, фтивазид).

45. Имидазол, его производные: гистидин, гистамин. Биологическое значение. Пиразол и его производные как основа ненаркотических анальгетиков (анальгин).

46. Пиримидин, его гидроксипроизводное: барбитуровая кислота. Лактамлактимная и кето-енольная таутомерия. Производные барбитуровой кислоты как лекарственные средства: барбитал (веронал), фенобарбитал (люминал).

47. Пурин. Гидроксипроизводные пурина: гипоксантин, ксантин, мочевиная кислота. Лактам-лактимная и прототропная таутомерия.

48. Метилированные производные ксантина: теofilлин, теобромин, кофеин.

III. БИОПОЛИМЕРЫ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

3.1 Омыляемые липиды

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

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

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

52. Сфинголипиды и гликолипиды, их роль в миелинизации нервных волокон.

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

54. Пероксидное окисление липидов – один из наиболее важных процессов в организме, протекающий с участием свободных радикалов. Роль пероксидного окисления липидов мембран в реализации повреждающего действия факторов окружающей среды. Понятие о системах антиоксидантной защиты.

3.2 Моно-, олиго-, полисахариды

55. Классификация моносахаридов. Альдозы, кетозы; пентозы, гексозы. Глицериновый альдегид и дигидроксиацетон как простейшие представители моносахаридов.

56. Стереоизомерия моносахаридов. D- и L- стереохимические ряды. Открытые и циклические формы. Проекция Фишера и формулы Колли-Толленса, Хеуорса. Фуранозы и пиранозы; α - и β - аномеры.

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

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

59. Строение наиболее важных представителей гексоз (глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза). Аминосахара (глюкозамин, маннозамин, галактозамин), их свойства. Нейраминная кислота, сиаловые кислоты.

60. Реакции образования простых и сложных эфиров моносахаридов. Фосфаты моносахаридов. Нуклеофильное замещение у аномерного центра в циклических формах моносахаридов (образование O-гликозидов). Гидролиз гликозидов.

61. Окисление моносахаридов. Гликоновые, гликаровые, гликуроновые кислоты. Качественные реакции моносахаридов (окисление реактивами Толленса, Троммера и Фелинга).

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

63. Реакции эпимеризации моносахаридов, взаимопревращение альдоз и кетоз, ендиольная форма.

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

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

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

3.3 Аминокислоты, пептиды, белки

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

68. 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).

69. Методы получения α -аминокислот: гидролиз белков, синтез из α -галогенпроизводных карбоновых кислот. Пути биосинтеза аминокислот в организме: восстановительное аминирование и трансаминирование. Пиридоксальевый катализ.

70. Химические свойства α -аминокислот как гетерофункциональных соединений. Реакции по $-\text{COOH}$ группе (образование сложных эфиров, амидов, солей, галогенангидридов); по $-\text{NH}_2$ группе (образование солей, ацилирование). Образование внутримолекулярных солей. Качественные реакции α -аминокислот.

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

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

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

74. Пептиды. Электронное и пространственное строение пептидной связи. Кислотный и щелочной гидролиз пептидов. Кислотно-основные свойства пептидов. Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка.

75. Отдельные представители пептидов: аспартам, глутатион, нейропептиды, инсулин.

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

77. Понятие о стратегии пептидного синтеза. Синтез дипептидов, активация и защита функциональных групп.

78. 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, гемопротеины, нуклеопротеины.

3.4 Нуклеиновые кислоты

79. Пиримидиновые азотистые основания (урацил, тимин, цитозин). Ароматические свойства. Лактим-лактаминная и аминок-иминная таутомерия.

80. Пуриновые азотистые основания (аденин, гуанин). Ароматические свойства. Лактим-лактаминная, амино-иминная и прототропная таутомерия. Реакции дезаминирования.

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

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

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

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

85. Понятие о вторичной структуре ДНК. Роль водородных связей в формировании вторичной структуры. Комплементарность нуклеиновых оснований.

86. Лекарственные средства на основе модифицированных нуклеиновых оснований (5-фторурацил, 6-меркаптопурин). Принцип химического подобия.

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

88. Понятие о коферментах. Строение НАД⁺ и его фосфата НАДФ⁺. Система НАД⁺-НАД·Н; ее участие в реакциях биологического окисления.

3.5 Низкомолекулярные биорегуляторы

89. Стероиды. Общая характеристика, классификация, стереоизомерия. Гонан (стеран, циклопентанпергидрофенантрен), стереохимическое строение 5 α - и 5 β -стеранового скелета. Углеводороды – родоначальники групп стероидов: эстран, андростан, прегнан, холан, холестан.

90. Холестерин как представитель стеринов: строение, свойства, биологическая роль. Значение холестерина в развитии сердечно-сосудистой патологии.

91. Желчные кислоты: холевая, гликохолевая, таурохолевая. Строение, биологическая роль.

92. Стероидные гормоны: кортикостероиды, половые (мужские и женские) гормоны. Строение, биологическая роль.

93. Алкалоиды: яды и лекарственные средства. Классификация алкалоидов по видам содержащих их растений и химической структуре входящих гетероциклов. Строение и действие на организм человека никотина, хинина, папаверина, морфина, атропина.