###### ***Вопросы для подготовки к экзамену по биоорганической химии***

1. Биоорганическая химия как наука, ее достижения и связь с органической химией.
2. Классификация органических соединений по природе функциональной группы и по строению углеродного скелета.
3. Принципы номенклатуры органических соединений. Заместительная номенклатура, понятие о радикально-функциональной номенклатуре.

*ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ*

*ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

4. Сопряженные системы. p,π и π,π - сопряжение. Энергия сопряжения (делокализации). Сопряженные системы с открытой цепью: бутадиен-1,3, изопрен, аллилхлорид (3-хлорпропен-1),винилацетилен, акролеин (пропеналь).

5. Сопряженные системы с замкнутой цепью. Бензол, электронное строение. Ароматичность и ее критерии. Проявление ароматичности в ряду аренов: бензол, нафталин, антрацен, фенантрен; и гетероциклических соединений: фуран, тиофен, пиррол, имидазол, пиридин, пиримидин, пурин.

6. Электронные эффекты заместителей: индуктивный или мезомерный. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители, их влияние на реакционную способность двойной связи и ароматического ядра.

7. Теория Бренстеда-Лоури. Качественная и количественная (константа кислотности, показатель кислотности) характеристика кислотности. Сравнительная характеристика спиртов, фенолов, тиолов, карбоновых кислот, аминов. Электронное влияние заместителей на кислотность.

1. Электронное строение карбоксилат-аниона как делокализованной системы. Сравнительная характеристика кислотных свойств одно- и двухосновных алифатических и ароматических кислот.
2. Роль неподеленной пары электронов гетероатомов в проявлении основных свойств спиртов, тиолов, простых эфиров, тиоэфиров, аминов. Качественная и количественная (константа основности, показатель основности) характеристика основности. Зависимость основности от электронных эффектов углеродных радикалов.
3. Электронная теория кислот и оснований Льюиса.
4. Сравнительная характеристика основности алифатических и ароматических аминов. Влияние электронных эффектов заместителей в бензольном кольце на основность ароматических аминов.
5. Водородная связь как специфическое проявление кислотно-основных свойств. Межмолекулярная ассоциация на примере спиртов.
6. Химические реакции. Классификация реакций по конечному результату (присоединение, замещение, отщепление, окислительно-восстановительные) и по механизму (ионные, радикальные).
7. Электрофильные и нуклеофильные реагенты. Электронное строение промежуточных частиц – карбанионов, карбокатионов, свободных радикалов. Факторы, обусловливающие их устойчивость.
8. Реакции радикального замещения у алканов (SR). Электронное строение свободного радикала. Галогенирование алканов и циклоалканов. Региоселективность. Понятие о цепных реакциях.
9. Реакции электрофильного присоединения (AE) у алкенов, алкадиенов и малых циклов. Гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование (правило Марковникова). Гидратация и роль кислотного катализа. Особенности электрофильного присоединения к сопряженным системам: гидратация α, β- ненасыщенных карбоновых (акриловая, кротоновая) кислот.
10. Реакции электрофильного замещения аренов и гетероциклических соединений (галогенирование, алкилирование, нитрование, сульфирование). Механизм образования π- и σ- комплексов, необходимость катализа.
11. Влияние заместителей в бензольном ядре и гетероатомов в ароматических гетероциклах на реакционную способность (заместители 1-го и 2-го рода). Ориентирующее влияние заместителей и гетероатомов. Сульфирование пиррола и пиридина.
12. Реакции нуклеофильного замещения (SN) у тетрагонального атома углерода в ряду галогеналканов как следствие поляризации связи углерод-галоген. Нуклеофильные реагенты. Механизм реакции на примере взаимодействия галогеналкана со щелочью и первичным амином.
13. Механизм реакции нуклеофильного замещения (SN) у тетрагонального атома углерода в ряду спиртов как следствие поляризации С-О связи (на примере получения галогеналканов из спиртов). Роль кислотного катализа.
14. Механизм реакции элиминирования (отщепления) на примере дегидрогалогенирования галогеналканов (Е1 и Е2) . Дегидратация спиртов и β-оксикислот, отщепление аммиака у β-аминокислот как следствие появления CH-кислотного центра.
15. Реакционные центры карбоновых кислот. Реакции, идущие по CH- кислотному центру у α- углеродного атома. Строение карбоксилат-аниона.
16. Механизм реакции нуклеофильного замещения (SN) у тригонального атома углерода в карбоновых кислотах (на примере реакции этерификации). Роль кислотного катализа. Другие реакции ацилирования – образование ангидридов, амидов и обратные им реакции гидролиза.
17. Ацилирующие реагенты (ангидриды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, тиоэфиры, галогенангидриды). Сравнительная характеристика реакционной способности этих реагентов.
18. Механизм реакции нуклеофильного присоединения (AN) к тригональному атому углерода (альдегиды, кетоны) на примере получения полуацеталей, ацеталей. Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов. Циклические ацетали.
19. Реакции карбонильных соединений с водой, тиолами, первичными аминами. Механизм реакции нуклеофильного присоединения-отщепления.
20. Причина появления CH-кислотного центра у алифатических альдегидов. Реакция альдольной конденсации, ее механизм, значение. Иодоформная реакция на ацетон.
21. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов. Дисмутация формальдегида и бензальдегида (реакция Канницаро-Тищенко), ее механизм.
22. Реакции окисления и восстановления органических соединений. Окисление алкенов, спиртов, тиолов, альдегидов. Восстановление альдегидов, кетонов, дисульфидов. Понятие о действии системы НАД+ ↔ НАДН.

*СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ*

1. Структура органических молекул (строение, конфигурация, конформация). Конфигурация sр3-, sр2-, sр-гибридизованных атомов углерода.
2. Конформации соединений с открытой цепью. Энергетическая характеристика конформационных состояний этана и бутана. Проекционные формулы Ньюмена.
3. Конформации циклических соединений (циклогексан, α- и β-глюкопираноза). Аксиальные и экваториальные связи.
4. Стереоизомерия молекул с одним центром хиральности (энантиомерия). Оптическая активность. L и D-стереохимические ряды окси- и аминокислот. Формулы Фишера.
5. Стереоизомерия винных кислот. Рацематы. Методы разделения рацемических смесей.
6. Стереоизомерия соединений с двойной связью (π-диастереомерия). Цис- транс-изомерия алкенов, непредельных жирных кислот и двухосновных карбоновых кислот (бутендиовая кислота).

*ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*

1. Особенности химического поведения поли- и гетерофункциональных соединений (амфотерность, циклизация, хелатообразование).
2. Многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин. Образование хелатных комплексов как качественная реакция на α- диольный фрагмент.
3. Двухатомные фенолы: гидрохинон. Окисление гидрохинона (система гидрохинон-хинон).
4. Аминоспирты: аминоэтанол (коламин). Схема превращения: серин-коламин-холин-ацетилхолин.
5. Аминофенолы: дофамин, норадреналин, адреналин, их синтез из тирозина. Биологическая роль соединений.
6. Гидроксикислоты. Специфические реакции, протекающие при нагревании α, β, γ-оксикислот.
7. Аминокислоты. Специфические реакции, протекающие при нагревании α, β, γ-кислот.
8. Альдегидо- и кетонокислоты: пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α-кетоглутаровая. Кетоенольная таутомерия. Кетоновые тела, их образование. Галоформная реакция, ее использование в клиническо-лабораторной диагностике.
9. Салициловая кислота и ее производные (ацетилсалициловая, метилсалицилат). Медицинское применение.
10. Сульфаниловая кислота и ее амид (стрептоцид). Синтез из анилина. Медицинское применение.
11. п-Аминобензойная кислота и ее производные (анестезин, новокаин), их использование.
12. Пиридин и его производные: никотиновая кислота, ее амид. Химическая основа действия кофермента НАД.
13. Пиридин, строение, свойства. Лечебные препараты, производные изоникотиновой кислоты: тубазид и фтивазид. Применение.
14. Пиразол, строение, свойства, ароматичность. Таутомерные формы пиразолона-5. Лекарственные препараты на основе пиразолона-5 (антипирин, анальгин).
15. Имидазол, строение, ароматичность, свойства. Гистидин, декарбоксилирование. Биологическое значение.
16. Индол (бензпиррол). Триптофан, реакции, приводящие к образованию триптамина, серотонина. Биологическая роль серотонина.
17. Пурин. Гидроксилированные производные пурина: гипоксантин, ксантин, мочевая кислота (2,6,8-гидроксипурин). Лактам-лактимная таутомерия. Соли мочевой кислоты. Подагра.
18. Барбитуровая кислота. Кето-енольная и лактам-лактимная таутомерия. Лечебные препараты производные барбитуровой кислоты (барбитал, фенобарбитал).
19. Производные ксантина (2,6-диоксипурина): теобромин, кофеин, теофилин. Медицинское применение.

*углеводы*

1. Классификация углеводов. Биологическая роль. Классификация моносахаридов. Альдозы, кетозы, представители.
2. Пентозы: ксилоза, ксилулоза, рибоза, рибулоза, 2-дезоксирибоза. Стереоизомерия.
3. Гексозы: глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза, глюкозамин. Стереоизомерия.
4. Циклические формы моносахаридов. Цикло-оксо-таутомерия на примере глюкозы. Формулы Хеуорса.
5. α- и β-Аномеры моносахаридов. Мутаротация. Конформация моносахаридов.
6. Химические свойства моносахаридов. Реакции карбонильной и гидроксильной групп: образование простых и сложных эфиров, окисление, восстановление.
7. Гликозидный гидроксил моносахаридов. О- и N–гликозиды. Реакции получения и гидролиза.
8. Фосфаты моносахаридов (глюкозо-6-фосфат). Ацилирование моносахаридов. (N-ацетилглюкозамин).
9. Олигосахариды. Дисахариды. Классификация. Мальтоза, лактоза, сахароза, целлобиоза. Строение и свойства. Цикло-оксо-таутомерия дисахаридов.
10. Гомополисахариды: крахмал, гликоген, целлюлоза, декстран. Строение, биологическая роль.
11. Гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, мурамин. Строение, биологическая роль.

*АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ*

1. Аминокислоты, входящие в состав белков. Классификация. Биологическая роль.
2. Строение аминокислот. Стереоизомерия. Кислотно-основные свойства. Изоэлектрическая точка и изоэлектрическое состояние аминокислот.
3. Химические свойства аминокислот как гетерофункциональных соединений. Реакции по NH2- и -COOH группам (реакции этерификации, ацилирования, образования галогенангидридов).
4. Реакции взаимодействия аминокислот с азотистой кислотой и формальдегидом, их значение для анализа.
5. Реакции окислительного и неокислительного дезаминирования аминокислот, переаминирорвание (трансаминирование).
6. Декарбоксилирование α-аминокислот, образование биогенных аминов (коламин, гистамин, триптамин, серотонин, γ-аминомасляная кислота).
7. Качественные реакции на аминокислоты (нингидриновая и ксантопротеиновая).
8. Образование пептидов. Номенклатура. Электронное и пространственное строение пептидной связи.
9. Кислотно-основные свойства пептидов. Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка.
10. Стратегия пептидного синтеза, «защита» и «активация» функциональных групп.
11. Гидролиз пептидов и установление аминокислотного состава. Установление первичной структуры белков (метод Эдмана).

*НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ*

1. Нуклеиновые кислоты, представители, различия в строении и функциях ДНК и РНК. Биологическая роль.
2. Азотистые основания пиримидинового ряда, входящие в состав нуклеиновых кислот. Ароматические свойства, лактам-лактимная таутомерия.
3. Азотистые основания пуринового ряда, входящие в состав нуклеиновых кислот. Ароматические свойства, лактам-лактимная таутомерия.
4. Комплементарность азотистых оснований. Водородные связи в комплементарных парах нуклеиновых оснований.
5. Нуклеозиды. Реакции образования. Строение пуриновых и пиримидиновых мононуклеозидов. Отношение к гидролизу.
6. Нуклеотиды. Реакции образования. Строение и номенклатура мононуклеотидов. Полинуклеотиды. Гидролиз нуклеотидов.
7. Первичная структура нуклеиновых кислот. Фосфодиэфирная связь.
8. Вторичная структура ДНК. Роль водородных связей в формировании вторичной структуры.
9. Строение АТФ. Макроэргические связи. Гидролиз АТФ. Биологическая роль.
10. Нуклеозидциклофосфаты (ц-АМФ, ц-ГМФ), биологическая роль.
11. Никотинамидные коферменты. Строение НАД+. Система НАД+ – НАДН, участие ее в окислительно-восстановительных реакциях (взаимодействие с гидрид-ионом).
12. Лекарственные средства, производные азотистых оснований (5-фторурацил, 6-меркаптопурин).
13. Изменение структуры нуклеиновых кислот под действием химических веществ и радиации. Мутагенное действие азотистой кислоты.

*ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ*

1. Классификация липидов. Воски как представители простых омыляемых липидов. Строение, биологическая роль.
2. Природные высшие жирные кислоты, входящие в состав липидов: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, арахидоновая, линоленовая. ω-Номенклатура.
3. Растительные и животные жиры. Строение, свойства. Гидрогенизация и гидролиз жиров. Йодное число.
4. Фосфолипиды. Фосфатидная кислота. Строение фосфолипидов на примере фосфатидилхолинов, фосфатидилсеринов и фосфатидилэтаноламинов. Биологическая роль.
5. Кислотный и щелочной гидролиз лецитинов (фосфатидилхолинов) и кефалинов (фосфатидилэтаноламинов).
6. Строение и биологическая роль сфинго- и гликолипидов.
7. Перекисное окисление фрагментов ненасыщенных жирных кислот в клеточных мембранах, его механизм. Антиоксиданты.