

Министерство здравоохранения Российской Федерации  
Государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Уральский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения России

# **БИОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Учебно-методическое пособие*

Екатеринбург  
2015

УДК 614.2:616.899-053.9

ББК 88.6

Б 63

Печатается по решению Ученого совета  
стоматологического факультета ГБОУ ВПО УГМУ Минздрава России  
(протокол № 10 от 11 июня 2015 г.)

*Ответственный редактор:* д-р техн. наук Белоконова Н.А.

*Рецензент:* д-р хим. наук Тхай В.Д.

Б 63 БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Учебно-методическое пособие  
/ Под ред. Н.А. Белоконовой. – Екатеринбург: ГБОУ ВПО УГМУ Мин-  
здрава России, 2015. – 136 с.

ISBN 978-5-89895-731-5

Настоящее пособие – фундаментальный раздел, входящий в учебную программу дисциплины «Химия» для студентов I курса лечебно-профилактического, медико-профилактического, педиатрического и стоматологического факультетов. В учебном пособии собран обширный объем заданий и упражнений для аудиторной и самостоятельной работы. Методический уровень изложения материала курса биоорганической химии соответствует современным требованиям ФГОС-3 и компетентного подхода.

Учебное пособие входит в единый комплекс материалов методического сопровождения дисциплины «Химия».

© УГМУ, 2015

© Авторы, 2015

© Мишарин В.Ю., 2015

© Багаутдинова Н.А., 2015

© ИП Суворова Л.В., оформл. 2015

ISBN 978-5-89895-731-5

## СОДЕРЖАНИЕ

ТЕМА I.	ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА УГЛЕРОДА, ВИДЫ ГИБРИДИЗАЦИИ ОРБИТАЛЕЙ ( $sp^3$ , $sp^2$ ). ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ (СИГМА- И ПИ-СВЯЗИ). КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ . . . . .	5
ТЕМА II.	СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ВИДЫ СОПРЯЖЕНИЯ. АРОМАТИЧНОСТЬ. ПРАВИЛО ХЮККЕЛЯ . . . . .	12
ТЕМА III.	ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ . . . . .	19
ТЕМА IV.	МОНО- И ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ . . . . .	27
ТЕМА V.	ГИДРОКСИ- И ОКСОКИСЛОТЫ . . . . .	33
ТЕМА VI.	ВЫШНИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. ЛИПИДЫ. ФОСФОЛИПИДЫ . . . . .	39
ТЕМА VII.	АМИНОКИСЛОТЫ . . . . .	46
ТЕМА VIII.	ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ. СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ. . . . .	55
ТЕМА IX.	УГЛЕВОДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ. МОНОСАХАРИДЫ . . . . .	63
ТЕМА X.	УГЛЕВОДЫ. ДИСАХАРИДЫ. ОЛИГОСАХАРИДЫ. ПОЛИСАХАРИДЫ . . . . .	70
ТЕМА XI.	НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ. НУКЛЕОТИДЫ. . . . .	77
ТЕМА XII.	МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. РЕАКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ . . . . .	84
ТЕМА XIII.	ИЗОМЕРИЯ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. . . . .	91
Литература . . . . .		99
Приложения. . . . .		100

---

## ТЕМА I

---

### ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА УГЛЕРОДА, ВИДЫ ГИБРИДИЗАЦИИ ОРБИТАЛЕЙ ( $sp^3$ , $sp^2$ ). ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ (СИГМА- И ПИ-СВЯЗИ). КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Биоорганическая химия изучает строение и химические свойства органических веществ, участвующих в процессах жизнедеятельности, в непосредственной связи с их биологическими функциями. В настоящее время известно более 50 млн органических соединений. Такое громадное количество соединений требует строгой классификации и единых международных номенклатурных правил. Этому вопросу уделяется особое внимание в связи с использованием компьютерных технологий для создания разнообразных баз данных.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- электронное строение атомов биогенных элементов С, Н, N, О, S;
- понятия: гибридизация атомных орбиталей и ее типы,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связь, функциональная группа;
- правила записи структурных формул органических соединений;
- номенклатурные названия важнейших классов органических соединений, функциональных групп;
- правила составления названий органических соединений по их структурным формулам в соответствии с номенклатурой (ИЮПАК);

**уметь** записывать по названию структурную формулу органического соединения, а по формуле – название; определять

принадлежность органических соединений к номенклатурным классам по их старшим функциональным группам (по названиям и структурным формулам);

**владеть** знаниями классификации, номенклатуры и систематизации органических соединений.

### **Вопросы для подготовки**

1. Предмет и задачи биоорганической химии. Роль биоорганической химии в подготовке врача.

2. Электронное строение атома углерода, виды гибридизации орбиталей ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ). Образование химических связей в органических соединениях ( $\sigma$ - и  $\pi$ -связи).

3. Классификация органических соединений по строению углеродного скелета, по природе функциональных групп.

4. Номенклатура органических соединений.

### **Задачи и упражнения**

1. Дайте определение  $\sigma$ -связи и  $\pi$ -связи. Определите число  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекуле метана, этена, этанола, этанала, муравьиной кислоты.

2. Составьте диаграммы распределения электронов атомов углерода в  $sp^3$ ,  $sp^2$  гибридных состояниях (метан, этен), атома азота в основном состоянии и зарисуйте пространственную конфигурацию орбиталей.

3. Дайте определения первичному, вторичному, третичному и четвертичному атомам углерода. Выберите соединения, в молекулах которых все атомы углерода вторичные: этилен, пропанол-2, циклопентан, изобутан, бензол, этан.

4. Напишите структурную формулу углеводорода, который содержит шесть первичных атомов углерода, но не содержит – вторичных и третичных, назовите его по современной номенклатуре.

5. Сформулируйте определение понятия «функциональная группа».

6. Классифицируйте следующие органические соединения по типу углеродного скелета и наличию кратных связей (*см. приложение к теме 1 схема 1.1.*): пентан, этанол, диэтиловый эфир,

этен, пента-1,4-диен, бута-1,3-диен, хлорэтен, циклопентан, циклогексан, ретиналь, бензол, фенол, анилин, нафталин, пиридин, никотиновая (пиридин-3-карбоновая) кислота, пиримидин, пиррол, фуран, пурин.

7. Классифицируйте следующие органические соединения по природе функциональных групп (см. приложение к теме 1: таблица 1.1): пропанол-1, 2-метилбутанол-2, 3-метил-пентанол-2, глицерин, фенол, диэтиловый эфир, метилизопропиловый эфир, этиловый эфир пропионовой кислоты, метилпальмитат, этилбензоат, метиламин, этиламин, метилэтиламин, триэтиламин, этантиол, формальдегид (метаналь), ацетальдегид (этаналь), ацетон (пропанон), уксусная кислота (этановая), янтарная кислота (бутандиовая), фумаровая кислота (*транс*-бутендиовая), молочная кислота (2-гидроксипропановая), яблочная кислота (2-гидроксипропановая), пировиноградная кислота (2-оксопропановая), щавелевоуксусная кислота (2-оксо-бутандиовая).

8. Какие основные принципы формирования названий органических соединений положены в основу современной систематической номенклатуры ИЮПАК (IUPAC)? Расшифруйте аббревиатуру ИЮПАК.

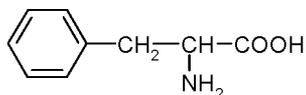
9. Расположите функциональные группы в порядке увеличения старшинства:

- 1) гидроксильная, аминогруппа, карбоксильная, тиольная;
- 2) хлор-, сульфогруппа, гидроксильная, карбонильная.

10. Назовите приведенные соединения в соответствии с правилами современной номенклатуры ИЮПАК:

- 1) аспарагиновая кислота  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$
- 2) глицерин  $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$
- 3) янтарная кислота  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- 4) глицериновый альдегид  $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CHO}$
- 5) цистеин  $\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$

- 6) фенилаланин



11. Напишите структурные формулы биоорганических соединений, укажите их принадлежность к определенному классу:

- 1) 2-оксопропановая кислота (пировиноградная кислота)
- 2) 2-аминоэтантол (меркамин)
- 3) 3-оксобутановая кислота (ацетоуксусная кислота)
- 4) 2-аминоэтанол (коламин, этаноламин)
- 5) 2,3,4,5-тетрагидроксипентаналь (рибоза)
- 6) 2-амино-3-фенилпропановая кислота (фенилаланин)
- 7) 2-оксопентандиовая кислота ( $\alpha$ -кетоглутаровая кислота)
- 8) 3-гидрокси-3-метилпентандиовая кислота (ключевое соединение в синтезе холестерина в организме человека)
- 9) 2,3-дигидроксипропаналь (глицериновый альдегид)
- 10) 2-амино-3-гидроксипропановая кислота (серин)
- 11) 2-аминопентандиовая кислота (глутаминовая кислота)
- 12) 2-амино-3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота (тирозин)
- 13) 4-(2-аминоэтил)имидазол (гистамин)
- 14) 2-амино-3-метилпентановая кислота (изолейцин)
- 15) 1-(3,4-дигидроксифенил)-2-метиламиноэтанол (адреналин)
- 16) цис-9-октадекаеновая кислота (олеиновая кислота)
- 17) 2-амино-4-метилтиобутановая кислота (метионин)
- 18) 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота (лимонная кислота)
- 19) 2-амино-1-(3,4-дигидроксифенил)этанол (норадреналин)
- 20) все цис 9,12,15-октадекатриеновая кислота (линоленовая)
- 21) 2-амино-3-меркаптопропановая кислота (цистеин)
- 22) 3-(2-аминоэтил)-5-гидроксииндол (серотонин)
- 23) 6-аминопурин (аденин)
- 24) 5-метил-2,4-диоксопиримидин (тимин)
- 25) 2,6-диаминогексановая кислота (лизин)

## Тесты

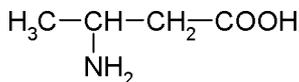
1. Выберите верно составленный ряд старшинства групп:

- а)  $\text{CHO} > \text{OH} > \text{CH}_3$                       б)  $\text{CH}_3 > \text{OH} > \text{CHO}$   
в)  $\text{OH} > \text{CHO} > \text{CH}_3$                       г)  $\text{CHO} > \text{CH}_3 > \text{OH}$   
д)  $\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{CHO}$

2. Выберите верно составленный ряд старшинства групп:

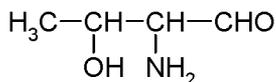
- а)  $\text{Cl} > \text{NH}_2 > \text{SH}$                                       б)  $\text{NH}_2 > \text{SH} > \text{Cl}$   
в)  $\text{Cl} > \text{SH} > \text{NH}_2$                                       г)  $\text{SH} > \text{NH}_2 > \text{Cl}$   
д)  $\text{SH} > \text{Cl} > \text{NH}_2$

3. В соответствии с номенклатурой ИЮПАК выберите верное название вещества:



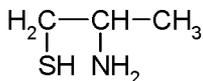
- а) 2-амино-1-карбоксивпропан  
б) 2-амино-3-карбоксивпропан  
в) 2-аминобутановая кислота  
г) 3-аминобутановая кислота  
д) 3-амино-3-метилпропановая кислота

4. В соответствии с номенклатурой ИЮПАК выберите верное название вещества:



- а) 2-амино-3-гидроксивбутаналь  
б) 2-гидрокси-3-аминобутаналь  
в) 1-оксо-2-аминобутанол-3  
г) 1-амино-1-оксобутанол-3  
д) 3-амино-4-оксобутанол-2

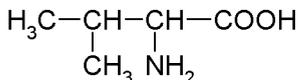
5. Какое название соединения соответствует номенклатуре ИЮПАК?



- а) 1-меркапто-2-аминопропан  
б) 2-аминопропантиол

- в) 2-амино-3-меркаптопропан
- г) 2-амино-2-метилэтантол-1
- д) 1-амино-1-метил-2-меркаптоэтан

**6. Какое название соединения соответствует номенклатуре ИЮПАК?**



- а) 1-карбокси-1-амино-2-метилпропан
- б) 1-амино-1-карбокси-2-метилпропан
- в) 2-метил-3-аминобутановая кислота
- г) 2-амино-3-метилбутановая кислота
- д) 2-амино-3-метилмасляная кислота

**7. Выберите тип гибридизации орбиталей атомов углерода в бутане:**

- а) только  $sp^2$
- б) только  $sp^3$
- в) присутствуют  $sp^2$  и  $sp^3$
- г) иной тип гибридизации
- д) нет верного ответа

**8. Выберите тип гибридизации орбиталей атомов углерода в пропене:**

- а) только  $sp^2$
- б) только  $sp^3$
- в)  $sp^2$  и  $sp^3$
- г) иной тип гибридизации
- д) нет верного ответа

**9. Выберите тип гибридизации орбиталей атомов углерода в бензоле:**

- а) только  $sp^2$
- б) только  $sp^3$
- в)  $sp^2$  и  $sp^3$
- г) иной тип гибридизации
- д) нет верного ответа

**10. Тригональному строению атома углерода соответствует следующий тип гибридизации орбиталей и валентные углы связей:**

- а)  $sp^2$ ,  $120^\circ$
- б)  $sp^3$ ,  $109^\circ$
- в)  $sp^2$ ,  $180^\circ$
- г)  $sp^3$ ,  $120^\circ$
- д)  $sp^2$ ,  $109^\circ$

**11. Валентный угол, образованный связями атома углерода, равен  $109^\circ$ , он соответствует гибридизации атомных орбиталей и их пространственному расположению:**

- |                            |                          |
|----------------------------|--------------------------|
| а) $sp^3$ , тетрагональное | б) $sp^2$ , тригональное |
| в) $sp^2$ , диагональное   | г) $sp^3$ , тригональное |
| д) $sp^2$ , тетрагональное |                          |

### **Ответы к теме I**

1а; 2г; 3г; 4а; 5б; 6г; 7б; 8в; 9а; 10а; 11а.

---

## ТЕМА II

---

### СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ВИДЫ СОПРЯЖЕНИЯ. АРОМАТИЧНОСТЬ. ПРАВИЛО ХЮККЕЛЯ

Атомы углерода при  $sp^2$ -гибридном состоянии своих орбиталей образуют двойные связи, состоящие из сочетания  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей.  $\pi$ -связи образованы сочетанием атомных  $p$ -орбиталей, у которых оси симметрии перпендикулярны линии  $\sigma$ -связи между атомами углерода, образующими эти  $\pi$ -связи. Эта особенность  $\pi$ -связей приводит к значительному перекрытию электронных облаков по обе стороны линии центров, в то время как на самой линии  $\pi$ -электронная плотность равна нулю. Перекрытие  $p$ -орбиталей, относящихся к разным атомам, часто создает условия для образования общего электронного облака, охватывающего несколько ядер. Это явление особенно важно для тех молекул, которые выполняют биологические функции. Сопряженные и ароматические молекулы широко представлены среди биоорганических соединений.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- электронное и пространственное строение  $\pi$ -связей, условия образования сопряженных и ароматических систем, виды сопряжения ( $\pi$ - $\pi$ ,  $\pi$ - $p$ ), структурные формулы и тривиальные названия важнейших природных сопряженных и ароматических соединений (формы витамина А (ретинол, ретиналь), бензол, нафталин, антрацен, фенантрен; гетероциклы: пиррол, тиофен, фуран, имидазол, пиридин, пиримидин, пурин, индол и их производных);
- критерии ароматичности и правило Хюккеля;
- биологическое значение вышеперечисленных важнейших природных сопряженных и ароматических соединений, их производные – витамины и метаболиты;

**уметь** определять принадлежность соединения к сопряженным и ароматическим системам, записывать структурные формулы органических соединений, входящих в состав природных метаболитов и лекарственных препаратов; сравнивать между собой сопряженные и ароматические соединения по устойчивости и активности в химических реакциях;

**владеть** знанием определений, свойств и биологического значения сопряженных и ароматических соединений.

### **Вопросы для подготовки**

1. Какие системы называются сопряженными? Классификация сопряженных соединений (ациклические, циклические).

2. Какие особые признаки строения позволяют отнести биоорганические соединения к сопряженным системам?

3. Дайте определение понятию «энергия сопряжения» («энергия делокализации»).

4. Виды сопряжения в биоорганических молекулах ( $\pi, \pi$ -,  $p, \pi$ -сопряжение).

5. Ациклические сопряженные системы: бута-1,3-диен; 2-метилбута-1,3-диен (изопрен); пропеновая, бут-2-еновая, бутендиовая кислоты.

6. Циклические сопряженные системы (карбоциклические и гетероциклические). Какие соединения называются ароматическими? Каковы критерии ароматичности? Правило Хюккеля.

7. Карбоциклические соединения: бензол, нафталин, антрацен, фенантрен.

8. Гетероциклические соединения: пятичленные – фуран, тиофен, пиррол, имидазол, шестичленные – пиридин, пиримидин, конденсированные – индол, пурин.

9. Нумерация атомов в пиридине, пиримидине, пурине.

10. Механизм образования ароматической системы в пятичленных и шестичленных гетероциклах. Отличие основных свойств «пиррольного и пиридинового» атомов азота. Понятия:  $\pi$ -избыточные (пятичленные),  $\pi$ -недостаточные (шестичленные) гетероароматические соединения.

## Задачи и упражнения

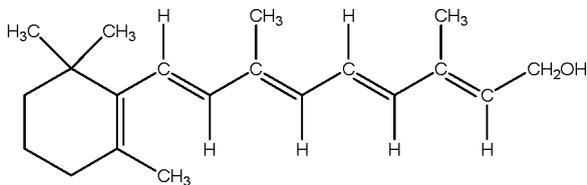
1. Запишите структурные формулы ациклических (линейных) сопряженных соединений, для которых характерно  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение: бутадиен, изопрен, кислоты пировиноградная, щавелевоуксусная, 2-бутеновая.

2. Запишите структурные формулы ациклических (линейных) сопряженных соединений, для которых характерно  $p$ - $\pi$ -сопряжение: хлорэтен, дивиниламин, дивиниловый эфир, этенол. Объясните участие атомов азота, кислорода, галогена в образовании сопряженной системы.

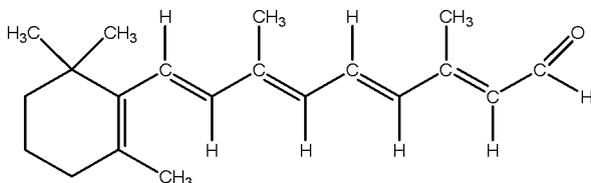
3. Выберите соединения с сопряженными системами и укажите тип сопряжения:

- а)  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH}_2$       б)  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$   
в)  $\text{H}_2\text{C=CH-OH}$                       г)  $\text{CH}_3\text{-NH-CH=CH}_2$   
д)  $\text{H}_3\text{C-CH=CH-COOH}$               е)  $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-COOH}$   
ж)  $\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2$               з)  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$   
и)  $\text{CH}_2=\text{CH-NH-CH=CH}_2$       к)  $\text{CH}_2=\text{CH-O-CH=CH}_2$

4. Сравните структурные формулы витамина А в двух его формах: ретинола и ретиналя, определите длину цепи сопряжения. Сделайте вывод о том, какое из двух соединений является термодинамически более устойчивым.



Витамин А (ретинол)



Витамин А (ретиналь)

5. Используя правило Хюккеля докажите, что бензол, нафталин, антрацен и фенантрен являются ароматическими соединениями. Укажите тип сопряжения в молекулах.

6. Объясните строение гетероциклических азотсодержащих соединений: пиридина, пиримидина, пиррола. Какой тип сопряжения для них характерен? Ароматичны ли эти соединения? Укажите отличительные особенности в строении и химическом поведении пиридинового атома азота и пиррольного атома азота?

7. Гибридизация электронных орбиталей атома азота при образовании пяти- и шестичленных гетероароматических соединений.

8. Докажите, используя правило Хюккеля, что тиофен, пиррол, фуран являются ароматическими соединениями. Укажите тип сопряжения в этих соединениях.

9. Расположите каждые три соединения в порядке увеличения ароматических свойств:

- а) тиофен, бензол, фуран
- б) бензол, пиридин, пиримидин
- в) фуран, тиофен, пиррол
- г) пиридин, пиррол, бензол

10. Распределите вышеприведенные соединения из задания 9 на две группы:

- а)  $\pi$ -недостаточные
- б)  $\pi$ -избыточные

11. Запишите структурные формулы биологически активных соединений: имидазол, пурин, индол. Приведите нумерацию атомов; определите, какие атомы азота имеют, а какие не имеют заметные основные свойства. Объясните возникшие различия в участии атома азота при образовании пяти- и шестичленных гетероароматических систем.

## Тесты

1. Какой тип сопряжения характерен для пиррола?

- а) только  $\pi$ - $\pi$
- б)  $\rho$ - $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$
- в)  $\rho$ - $\rho$ ,  $\pi$ - $\pi$
- г) только  $\rho$ - $\rho$
- д) только  $\rho$ - $\pi$

2. Какой тип сопряжения характерен для пиридина?

- а) только  $\pi$ - $\pi$       б)  $\rho$ - $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$       в)  $\rho$ - $\rho$ ,  $\pi$ - $\pi$   
г) только  $\rho$ - $\rho$       д) только  $\rho$ - $\pi$

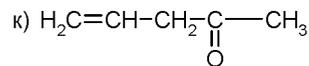
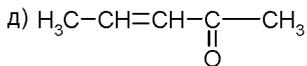
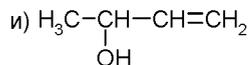
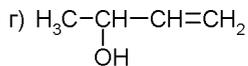
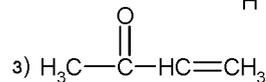
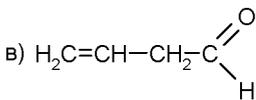
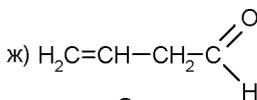
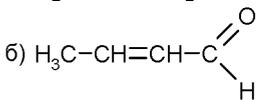
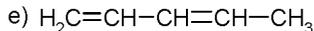
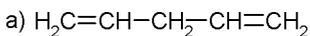
3. Какой тип сопряжения характерен для пиримидина?

- а)  $\pi$ - $\pi$       б)  $\rho$ - $\pi$ ,  $\rho$ - $\rho$       в)  $\rho$ - $\rho$ ,  $\pi$ - $\pi$   
г)  $\rho$ - $\rho$       д)  $\rho$ - $\pi$

4. Выберите соединение с сопряженной системой:

- а)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   
б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   
в)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$   
г)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

5. Выберите соединения с сопряженными ( $\pi$ , $\pi$ -сопряжение,  $\rho$ , $\pi$ -сопряжение) системами:



1. а, б, е, и, к

2. б, г, д, е, з

3. б, в, д, ж, и

4. а, б, д, е, ж

6. Ароматическое соединение по правилу Хюккеля должно содержать число  $\pi$  электронов:

- а) 4, 6, 8      б) 6, 8, 10      в) 6, 10, 12  
г) 6, 10, 14      д) 8, 12, 14

7. Ароматическое соединение фенантрен содержит число  $\pi$ -электронов:

- а) 16      б) 14      в) 12      г) 8      д) 6

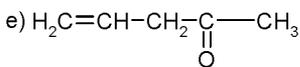
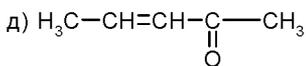
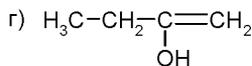
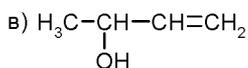
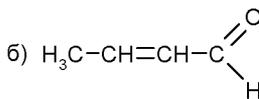
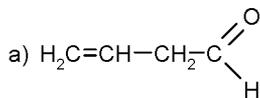
8. Формула Хюккеля для определения числа  $\pi$ -электронов в ароматической системе имеет вид:

- а)  $4n + 2$                       б)  $4n + 4$                       в)  $2n + 2$   
 г)  $2n + 4$                       д)  $n + 4$

9. В образовании пятичленной ароматической гетероциклической системы могут участвовать атомы:

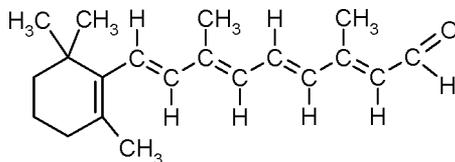
- а) кислорода, серы, азота                      б) кислорода, азота  
 в) азота                      г) серы  
 д) кислорода

10. Выберите структурные формулы, соответствующие сопряженным системам:



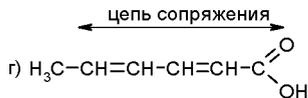
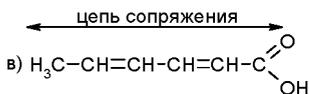
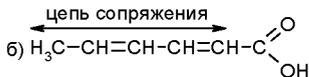
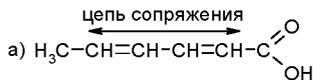
1. б, в, г, д,                      2. в, г, д,                      3. а, б, г,  
 4. б, г, д,                      5. а, в, е,

11. Укажите количество атомов, образующих цепь сопряжения в молекуле витамина А (ретиноля):

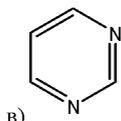
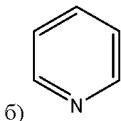
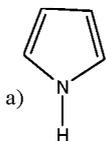


- а) 13                      б) 9                      в) 12                      г) 11                      д) 16

12. Сорбиновая кислота содержится в плодах рябины и является природным безвредным консервантом для пищевых продуктов. Укажите цепь сопряжения в этом соединении:



13. Соединения: пиррол, пиридин, пиримидин расположите в ряд по увеличению ароматических свойств:



1. б < а < в

2. а < б < в

3. а < в < б

4. в < б < а

5. в < а < б

14. В каких соединениях неподеленная пара р-электронов гетероатома необходима для образования ароматической системы

а) пиридин, пиррол

б) пиррол, пиримидин

в) пиррол, тиофен

г) пиридин, пиримидин

д) пиридин, тиофен

## Ответы к теме II

1б; 2а; 3а; 4б; 5.2; 6г; 7б; 8а; 9а; 10.4; 11в; 12г; 13.3; 14в

---

## ТЕМА III

---

### ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей определяют такие важные характеристики связи, как полярность и прочность. В свою очередь, полярность и прочность связей определяют возможность молекулы вступать в те или иные химические реакции. Влияние атомов передается, в основном, через систему ковалентных связей, с помощью так называемых электронных эффектов. Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей. Электронные эффекты заместителей позволяют дать качественную оценку распределения электронной плотности в не реагирующей молекуле и прогнозировать ее свойства.

По теме занятия студент должен:  
**знать** следующий материал:

- определения: ковалентная полярная связь, электроотрицательность, индуктивный и мезомерный эффекты, функциональные группы – доноры и акцепторы электронов, кислота, основание (в соответствии с теорией Бренстеда-Лоури);
- влияние структурных факторов (природы кислотного/основного центра и заместителей) на кислотно-основные свойства биоорганических соединений;

**уметь** составлять диаграммы распределения электронной плотности в органической молекуле с учетом индуктивного и мезомерного эффектов ее функциональных групп; находить в составе органической молекулы кислотные и основные центры и сравнивать их по кислотности и основности; сравнивать кислотные и основные свойства биоорганических молекул, имеющих различные или одинаковые кислотные и основные центры; проводить качественные реакции, необходимые для идентификации многоатомных спиртов и фенолов, являющихся биологически активными веществами;

**владеть** знаниями о значении взаимного влияния атомов, электронных эффектов и кислотно-основных свойств биоорганических молекул в решении задач медицины.

### **Вопросы для подготовки**

1. Индуктивный эффект. Определение, обозначение (с использованием структурной формулы соединения). Распространение индуктивного эффекта по цепи связей. Примеры функциональных групп – индуктивных электронодоноров и электроноакцепторов.

2. Мезомерный эффект. Определение, обозначение (с использованием структурной формулы соединения). Распространение мезомерного эффекта по цепи сопряженных связей. Мезомерные электронодонорные и акцепторные заместители.

3. Электронные эффекты гетероатомов в пяти- и шестичленных гетероциклических ароматических системах. Электроноакцепторность пиридинового и электронодонорность пиррольного атомов азота (повторение понятия  $\pi$ -избыточные и  $\pi$ -дефицитные ароматические системы). Распределение электронной плотности в циклах пиридина, пиримидина, пиррола.

4. Особенности передачи электронных эффектов заместителей в ряду производных бензола (изменение электронной плотности в положениях 2, 4, 6 по отношению к заместителю).

5. Определение понятий «кислота» и «основание» по теории Бренстеда-Лоури. Пары: кислота – сопряженное основание, основание – сопряженная кислота.

6. Химическая природа кислотного центра. Классы органических соединений, являющихся кислотами Бренстеда. Факторы, влияющие на кислотность органических молекул.

7. Химическая природа основного центра. Классы органических соединений, являющихся основаниями Бренстеда. Факторы, влияющие на основность органических молекул.

8. Количественная характеристика силы кислот и оснований ( $pK_a$  и  $pK_b$ ).

### Задачи и упражнения

1. Изобразите направление индуктивных эффектов в молекулах следующих кислот: этановая, пропановая, бутановая, 2-гидроксипропановая (молочная), 3-гидроксипропановая.

2. Сравните индуктивные эффекты двух групп: амино  $-NH_2$  и положительно заряженной триметиламмонийной  $-N^+(CH_3)_3$  на примере 2-аминоэтанола (коламина) и холина

( $HO-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3$ ), который в организме образует нейромедиатор ацетилхолин.

3. Составьте диаграммы распределения электронной плотности (покажите мезомерные и индуктивные эффекты и укажите их знак) в ациклических сопряженных системах: хлорэтен (сравнить с хлорэтаном); пропеновая, 2-бутеновая, 2-оксипропановая кислоты (сравнить с 2-гидроксипропановой); этенол (сравнить с этанолом).

4. Изобразите направление мезомерных эффектов в гетероароматических соединениях: пиридин, пиридиновый катион, никотиновая кислота, пиримидин.

5. В анилине или в этилаmine аминогруппа проявляет +M эффект?

6. Изобразите направление мезомерных эффектов в молекулах: пропена, пропеновой кислоты, хлористого винила, 3-хлорпропена и объясните соблюдение и несоблюдение правила Марковникова в реакциях гидрогалогенирования этих соединений.

7. Изобразите направление мезомерных эффектов в молекулах: бензойной кислоты, толуола, фенола, анилина и объясните правило ориентации в реакциях замещения атомов водорода ароматического кольца на галогены.

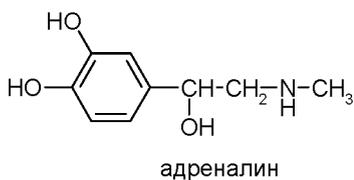
8. Сравните кислотные свойства биоорганических соединений, расположите их в последовательности изменения кислотных свойств:

- а) фенол, пропанол, этанол – уменьшения;
- б) этанол, холин, аминоэтанол – увеличения;
- в) пропановая, пировиноградная, молочная кислоты – увеличения;
- г) этандиовая, пропановая, пропандиовая (малоновая) кислоты – уменьшения;
- д) пропановая, уксусная, малоновая кислоты – уменьшения;
- е) фенол, вода, этанол – увеличения;
- ж) 4-нитробензойная, 4-метилбензойная, бензойная кислоты – уменьшения.

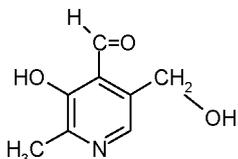
9. Сравните основные свойства биоорганических соединений, расположите их в последовательности изменения:

- а) аммиак, диэтиламин, этиламин – увеличения;
- б) анилин, этиламин, аммиак – уменьшения;
- в) пиридин, аммиак, диэтиламин – уменьшения;
- г) анилин, 4-нитроанилин, 4-метилаанилин – увеличения;
- д) диметиловый эфир, диметиламин, диметилсульфид – уменьшения.

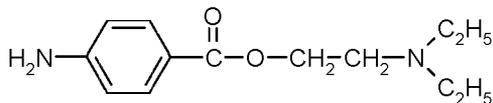
10. Сравните основные свойства атома азота в молекулах гормонов адреналина и норадреналина.



11. Сравните кислотные свойства гидроксигрупп в молекуле пиридоксала – одной из активных форм витамина В<sub>6</sub>.



12. Запишите реакцию образования хлороводородной соли новокаина (учтите, что присоединение протона происходит к более основному атому азота). Новокаин является распространенным обезболивающим препаратом (анестетиком).



### Тесты

1. Выберите заместители, проявляющие положительный индуктивный эффект по отношению к радикалу:

1. R-CH<sub>3</sub>            2. R-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>    3. R-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>        4. R-SH  
5. R-NH<sub>2</sub>            6. R-Cl

а) 1, 2, 3, 5    б) 2, 3, 4, 6    в) 1, 3, 6    г) 2, 3, 5    д) 1, 3

2. Выберите заместители, проявляющие отрицательный индуктивный эффект по отношению к радикалу:

1. R-COOH            2. R-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>        3. R-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>  
4. R-CH<sub>3</sub>              5. R-NO<sub>2</sub>

а) 1, 3, 4    б) 1, 2, 4    в) 2, 3, 5    г) 1, 3, 5    д) 1, 2, 4, 5

3. Выберите заместители, проявляющие положительный мезомерный эффект по отношению к радикалу:

1. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH    2. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Cl        3. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub>H  
4. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub>    5. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub>

а) 4, 5    б) 3, 4, 5    в) 2, 4, 5    г) 1, 3, 4    д) 1, 2, 3, 5

4. Выберите заместители, проявляющие отрицательный мезомерный эффект по отношению к фенильному радикалу (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-):

1. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Cl            2. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub>H            3. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH  
4. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>        5. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub>

а) 1, 2    б) 2, 4, 5    в) 1, 4, 5    г) 2, 3, 5    д) 2, 3

5. Мезомерный эффект – это:

- а) перераспределение электронной плотности в сопряженных системах, обусловленное смещением электронной плотности π-связей;  
б) перераспределение электронной плотности по системе σ-связей;

- в) смещение электронной плотности в системе, содержащей только атомы углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии;
- г) перераспределение электронной плотности только в ароматических системах.

**6. Индуктивный эффект передается:**

- а) только в сопряженной системе    б) по системе  $\pi$ -связей
- в) по системе  $\sigma$ -связей    г) по системе  $\sigma$ -связей и  $\pi$ -связей

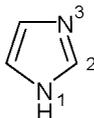
**7. Какие соединения проявляют основные свойства:**

- а) пиррол, пиридин    б) пиридин, пиримидин
- в) пиррол, пиримидин, имидазол
- г) пиррол, пиридин, пиримидин
- д) пиррол, пиридин, имидазол

**8. Какие соединения проявляют кислотные свойства:**

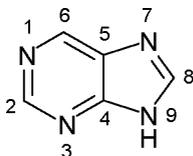
- а) пиррол, пиридин    б) пиридин, пиримидин
- в) пиррол, индол    г) пиррол, пиридин, пиримидин
- д) пиридин, имидазол

**9. Какой атом азота в имидазоле проявляет основные свойства?**



- а) 1    б) 3    в) 1 и 3

**10. Какой атом азота в мочедине проявляет кислотные свойства?**



- а) 3    б) 7    в) 9    г) 3 и 7    д) 3 и 9    е) 7 и 9

**11. Распределите нижеприведенные соединения в порядке уменьшения основных свойств:**

- |                      |                      |                       |
|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 1. $C_2H_5-O-C_2H_5$ | 2. $C_2H_5-S-C_2H_5$ | 3. $C_2H_5-NH-C_2H_5$ |
| а) $1 > 2 > 3$       | б) $2 > 1 > 3$       | в) $3 > 1 > 2$        |
| г) $1 > 3 > 2$       | д) $2 > 3 > 1$       |                       |

**12. Расположите соединения в порядке увеличения кислотных свойств:**

- |                   |                   |                     |
|-------------------|-------------------|---------------------|
| 1. $CH_3-CH_2-OH$ | 2. $CH_3-CH_2-SH$ | 3. $CH_3-CH_2-NH_2$ |
|-------------------|-------------------|---------------------|

- а)  $1 < 2 < 3$       б)  $3 < 2 < 1$       в)  $2 < 3 < 1$   
 г)  $3 < 1 < 2$       д)  $2 < 1 < 3$

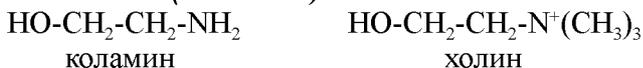
**13. Как изменяются кислотные свойства (по первой ступени диссоциации) нижеприведенных дикарбоновых кислот**

**в соответствии с их порядком расположения слева направо:**



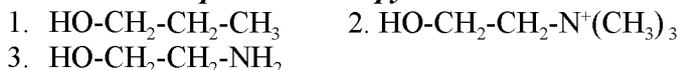
- а) увеличиваются      б) уменьшаются  
 в) не изменяются      г) сравнение не корректно

**14. Сравните кислотные свойства двух спиртов: аминокэтанола (коламина) и холина:**



- а) кислотные свойства коламина сильнее, чем у холина;  
 б) кислотные свойства холина сильнее, чем у коламина;  
 в) кислотные свойства не отличаются;  
 г) сравнение не возможно.

**15. Расположите соединения в ряд по увеличению кислотности гидроксильной группы:**



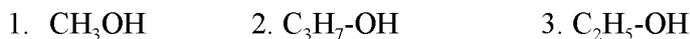
- а)  $1 < 2 < 3$       б)  $3 < 2 < 1$       в)  $1 < 3 < 2$   
 г)  $3 < 1 < 2$       д)  $2 < 3 < 1$

**16. Расположите в ряд следующие соединения по увеличению основных свойств:**



- а)  $3 < 1 < 2$       б)  $3 < 2 < 1$       в)  $2 < 1 < 3$   
 г)  $2 < 3 < 1$       д)  $1 < 2 < 3$

**17. Расположите соединения в порядке увеличения кислотных свойств:**



- а)  $3 < 1 < 2$       б)  $3 < 2 < 1$       в)  $2 < 1 < 3$   
 г)  $2 < 3 < 1$       д)  $1 < 2 < 3$

**18. Расположите соединения в порядке уменьшения кислотных свойств:**

1) муравьиная кислота    2) пропановая кислота

3) уксусная кислота

- а)  $1 > 2 > 3$       б)  $2 > 1 > 3$       в)  $3 > 1 > 2$

- г)  $1 > 3 > 2$       д)  $2 > 3 > 1$

**19. Расположите соединения в порядке увеличения основных свойств:**

- |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|
| 1. Этиламин    | 2. Диэтиламин  | 3. Аммиак      |
| а) $3 < 1 < 2$ | б) $3 < 2 < 1$ | в) $2 < 1 < 3$ |
| г) $2 < 3 < 1$ | д) $1 < 2 < 3$ |                |

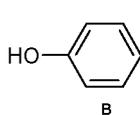
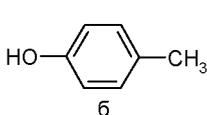
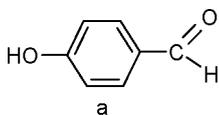
**20. Расположите соединения в порядке увеличения основных свойств:**

- |                  |                |                |
|------------------|----------------|----------------|
| 1. 2-аминоэтанол | 2. Диэтиламин  | 3. Этиламин    |
| а) $3 < 1 < 2$   | б) $3 < 2 < 1$ | в) $2 < 1 < 3$ |
| г) $2 < 3 < 1$   | д) $1 < 3 < 2$ |                |

**21. Расположите соединения в порядке уменьшения основных свойств:**

- |  |  |  |
|--|--|--|
| 1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ | 2. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$ | 3. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ |
| а) $1 > 2 > 3$                         | б) $2 > 1 > 3$                         | в) $3 > 1 > 2$                           |
| г) $1 > 3 > 2$                         | д) $2 > 3 > 1$                         |  |

**22. Расположите соединения в порядке увеличения кислотных свойств гидроксигруппы:**



- |                                     |                                     |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. $\text{в} < \text{а} < \text{б}$ | 2. $\text{в} < \text{б} < \text{а}$ | 3. $\text{б} < \text{а} < \text{в}$ |
| 4. $\text{б} < \text{в} < \text{а}$ | 5. $\text{а} < \text{в} < \text{б}$ |                                     |

**23. Основанием, по теории А, называется то вещество, которое способно Б (в ответах даны значения соответственно А – автор теории, и Б – сущность процесса)**

- Бутлерова, присоединять или отдавать протон
- Фишера, отдавать протона
- Бренстеда, отдавать протон
- Бренстеда, присоединять протон
- Розанова, отдавать протон

### Ответы к теме III

1д; 2г; 3в; 4д; 5а; 6в; 7б; 8в; 9б; 10в; 11в; 12г; 13б; 14б; 15в; 16а; 17г; 18г; 19а; 20д; 21в; 22.4; 23г.

---

## ТЕМА IV

---

### МОНО- И ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Среди биологически активных соединений большую роль играют различные карбоновые кислоты и их производные. Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп – COOH. В живых организмах обнаружены карбоновые кислоты алифатического (жирные кислоты), ароматического (бензойная, коричная, салициловая) и гетероциклического (индолилуксусная, никотиновая) рядов. По числу карбоксильных групп различают монокарбоновые (жирные кислоты), дикарбоновые (малоновая, фумаровая, щавелевая, янтарная), трикарбоновые (изолимонная, лимонная) и поликарбоновые кислоты. Карбоновые кислоты могут быть насыщенными (предельными) и ненасыщенными (непредельными). Карбоновые кислоты играют важную роль в обмене веществ, являясь продуктами превращения углеводов, белков, жиров. При физиологических значениях pH в клетках карбоновые кислоты находятся в основном в виде солей. В большом количестве в организмах встречаются эфиры карбоновых кислот (липиды, ацетилхолин и др.). Важное место в обмене веществ занимают активированные производные карбоновых кислот, например, тиоэфиры карбоновых кислот с коферментом А (ацетил-КоА, ацил-КоА). К другим производным карбоновых кислот относятся амиды карбоновых кислот (никотинамид, аспарагин, глутамин).

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- систематические и тривиальные названия, структурные формулы карбоновых кислот (см. приложение к теме VI), наиболее важных для понимания метаболических процессов в организме, возможности их реакционной способности и направления химических реакций;

- важнейшие химические реакции карбоновых кислот *in vitro* (поведение при нагревании, образование солей с основаниями, функциональных производных – эфиров, ангидридов, амидов,) и *in vivo* (образование макроэргических тиоэфиров с коэнзимом А и эфиров с глицерином, холестерином и холином);

**уметь** составлять пары: название – формула и формула – название для важнейших карбоновых кислот; записывать уравнения диссоциации кислот, распределение электронной плотности в карбоксильной группе и карбоксилатном анионе, сравнивать кислотные свойства; составлять уравнения реакций образования функциональных производных и важнейших реакций кислот *in vivo* (формулами);

**владеть** навыками проведения и знаниями применения качественных реакций определения биологически важных карбоновых кислот (уксусной, щавелевой) в биологических жидкостях человека; знаниями биологического значения карбоновых кислот и их использования в медицине.

### Вопросы для подготовки

1. Классификация карбоновых кислот: по строению радикала (насыщенные, ненасыщенные, карбоароматические, гетероароматические); по числу карбоксильных групп (монокарбоновые, дикарбоновые, трикарбоновые); по наличию в радикале иных функциональных групп (гидроксикарбоновые, оксокарбоновые, аминокислоты).

2. Строение карбоксильной группы, распределение электронной плотности в карбоксильной группе и карбоксилат-ионе. Влияние строения радикала и заместителей на кислотные свойства. Диссоциация карбоксильной группы.

3. Монокарбоновые кислоты ( $C_nH_{2n}O_2$ ): муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая. Физические свойства, изомерия. Химические свойства с участием карбоксильной группы:

3.1. Образование солей при взаимодействии с металлами, оксидами, гидроксидами, солями более слабых кислот (угольной);

- 3.2. Образование сложных эфиров – реакции нуклеофильного замещения  $S_N$  *in vivo* (замещение гидроксигруппы в составе функциональной карбоксильной группы – реакция этерификации). Механизм реакции этерификации. Номенклатура эфиров;
- 3.3. Образование амидов, ангидридов;
- 3.4. Образование сложных тиоэфиров – биоактивные вещества: ацетил-КоА, ацил-КоА. (активные формы карбоновых кислот, содержащие макроэргическую связь);
- 3.5. С участием СН-кислотного центра в  $\alpha$ -положении (замещение на галоген *in vitro*, реакции карбоксилирования *in vivo* – важнейший биосинтез малонил-КоА ).
4. Непредельные монокарбоновые кислоты: пропеновая (акриловая), метилпропеновая (метакриловая), бут-2-еновая (кротоновая). Их особые химические свойства:
  - 4.1. Присоединение воды – гидратация (проходит против правила Марковникова) с образованием  $\beta$ -гидроксикарбоновых кислот;
  - 4.2. Восстановление (гидрирование), получение насыщенных кислот.
5. Дикарбоновые кислоты насыщенные: щавелевая, малоновая, янтарная кислота, глутаровая. Физические свойства, изменение кислотных свойств в гомологическом ряду. Биологическое значение янтарной, малоновой кислот. Особые химические свойства:
  - 5.1. Образование нерастворимой соли щавелевой кислоты – оксалата кальция, патохимическая роль в организме;
  - 5.2. Декарбоксилирование щавелевой и малоновой кислот (теоретическое обоснование реакции);
  - 5.3. Дегидрирование янтарной кислоты (образование *in vitro* – фумаровой и малеиновой, *in vivo* – фумаровой).
6. Дикарбоновые ненасыщенные бутендиовые кислоты: малеиновая (цис) и фумаровая (транс). Пространственное строение. Физические свойства, строение, различие биологических функций. Особые химические свойства:
  - 6.1. Реакция гидрирования фумаровой и малеиновой кислот;

6.2. Реакция гидратации fumarовой кислоты in vivo (стереоспецифическое образование L-яблочной кислоты).

7. Качественные реакции обнаружения щавелевой и муравьиной кислот.

8. Карбоароматическая кислота: бензойная; гетероароматическая: никотиновая.

### Задачи и упражнения

1. Укажите структурные особенности молекул карбоновых кислот, позволяющие им образовывать водородные связи. Объясните, почему  $T_{\text{кип}}$  карбоновых кислот выше, чем у соответствующих спиртов.

2. Покажите электронные эффекты в молекулах карбоновых кислот, с точки зрения протолитической теории объясните различие силы кислот:

– пропановая и малоновая; – акриловая и кротоновая.

3. Сравните кислотные свойства карбоновых кислот:

1) а) янтарная, б) малоновая, в) щавелевая;

2) а) муравьиная, б) пропановая, в) уксусная;

3) а) хлоруксусная, б) трихлоруксусная, в) уксусная;

4) а) кротоновая, б) пропионовая, в) масляная;

5) а) щавелевая, б) уксусная, в) акриловая.

4. Запишите уравнения химических реакций, укажите условия, назовите продукты:

1) уксусная кислота + этанол;

2) этерификации пропионовой и щавелевой кислот метанолом;

3) образования хлорангидрида валериановой кислоты;

4) образования амида пропановой кислоты;

5) образования натриевой соли муравьиной кислоты;

6) образования ангидридов глутаровой и малеиновой кислот;

7) декарбоксилирования щавелевой и малоновой кислот;

8) образования ацетил-КоА из уксусной кислоты;

9) образования малонил-КоА

10) образования сложного тиоэфира – ацетилхолина;

11) янтарная кислота + ФАД  $\leftrightarrow$  ? + ФАДН<sub>2</sub>

5. Запишите качественные реакции:
- 1) обнаружения уксусной кислоты;
  - 2) обнаружения муравьиной кислоты;
  - 3) обнаружения акриловой кислоты;
  - 4) обнаружения щавелевой кислоты.

## Тесты

**1. Монокарбоновыми кислотами являются:**

- а) уксусная, муравьиная, масляная;
- б) щавелевая, малоновая, янтарная;
- в) уксусная, масляная, щавелевая;
- г) щавелевая, янтарная, муравьиная;
- д) муравьиная, масляная, малоновая.

**2. Непредельными кислотами являются:**

- а) бутановая, кротоновая, малеиновая;
- б) акриловая, бутановая, янтарная;
- в) акриловая, кротоновая, фумаровая;
- г) щавелевая, янтарная, муравьиная;
- д) муравьиная, масляная, малоновая.

**3. Выберите макроэргическое соединение *in vivo*:**

- а) уксусная кислота      б) муравьиная кислота
- в) янтарная кислота      г) ацетил-КоА
- д) фумаровая кислота

**4. Дикарбоновыми кислотами являются:**

- а) уксусная, муравьиная, масляная;
- б) щавелевая, малоновая, янтарная;
- в) уксусная, масляная, щавелевая;
- г) щавелевая, янтарная, муравьиная;
- д) муравьиная, масляная, малоновая.

**5. При гидрировании (восстановлении) непредельной кислоты в биохимической реакции получили янтарную кислоту. Какая кислота участвовала в реакции:**

- а) фумаровая      б) малеиновая      в) яблочная
- г) щавелевоуксусная      д) лимонная

**6. Выберите дикарбоновую ненасыщенную кислоту, которая является важнейшим клеточным метаболитом:**

- а) уксусная      б) янтарная      в) малеиновая  
г) глутаровая      д) фумаровая

**7. Выберите дикарбоновую насыщенную кислоту, которая является метаболитом цикла Кребса, лекарственным препаратом:**

- а) уксусная      б) янтарная      в) малеиновая  
г) глутаровая      д) фумаровая

**8. Сравните кислотные свойства карбоновых кислот:**

- 1) муравьиная      2) масляная      3) уксусная  
а)  $1 > 2 > 3$       б)  $1 > 3 > 2$       в)  $2 > 3 > 1$   
г)  $2 > 1 > 3$       д)  $3 > 2 > 1$

**9. Сравните кислотные свойства карбоновых кислот:**

- 1) янтарная      2) малоновая      3) щавелевая  
а)  $1 > 2 > 3$       б)  $1 > 3 > 2$       в)  $2 > 3 > 1$   
г)  $2 > 1 > 3$       д)  $3 > 2 > 1$

**10. Сравните кислотные свойства карбоновых кислот:**

- 1) масляная      2) щавелевая      3) янтарная  
а)  $1 > 2 > 3$       б)  $1 > 3 > 2$       в)  $2 > 3 > 1$   
г)  $2 > 1 > 3$       д)  $3 > 2 > 1$

### **Ответы к теме IV**

1а; 2в; 3г; 4б; 5а; 6д; 7б; 8б; 9д; 10в.

---

## ТЕМА V

---

### ГИДРОКСИ- И ОКСОКИСЛОТЫ

Среди биологически активных соединений большую роль играют различные карбоновые кислоты и их производные. К важнейшим производным карбоновых кислот относятся оксикислоты, имеющие одну или несколько гидроксильных групп (-ОН), оксокислоты, содержащие кетогруппу (>C=O). Такие кислоты являются важнейшими клеточными метаболитами, образующимися из углеводов и белков, идущими в организме на образование своих углеводов и окисление для получения энергии. Ряд гидрокси- и оксокислот являются метаболитами цикла трикарбоновых кислот (ЦТК, цикла Кребса) – центрального метаболического пути клетки.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- систематические и тривиальные названия, структурные формулы гидрокси- и оксокислот (см. приложение к теме VII), наиболее важных для понимания метаболических процессов в организме, возможности их реакционной способности и направления химических реакций;
- важнейшие химические реакции гидрокси- и оксокислот *in vitro* (поведение при нагревании) и *in vivo* (участие в химических реакциях цикла Кребса);
- виды изомерии, характерные для гидрокси- (оптическая) и оксокислот (кето-енольная таутомерия);

**уметь** составлять пары: название – формула и формула – название для гидрокси- и оксокислот; сравнивать кислотные свойства гидрокси- и оксокислот; составлять уравнения реакций важнейших реакций кислот *in vivo* (формулами); записывать стереоизомеры гидроксикислот (энантиомеры в виде проекций Фишера) и таутомерные формы оксокислот;

**владеть** навыками проведения и знаниями применения качественных реакций определения гидрокси- и оксокислот (молочной и пировиноградной,  $\beta$ -гидроксимасляной и ацетоуксусной) в биологических жидкостях человека; знаниями биологического значения гидрокси- и оксокислот и их использования в медицине.

### **Вопросы для подготовки**

1. Гидроксикарбоновые кислоты: моно-, ди-, трикарбоновые, физические свойства, биологическое значение. Сравнение кислотных свойств с карбоновыми кислотами.

а) *моногидроксикарбоновые*: гидроксиуксусная (гликолевая), 2-гидроксипропановая (D- и L-молочная, лактат), 3-гидрокси-бутановая ( $\beta$ -гидроксимасляная),  $\gamma$ -гидроксимасляная;

б) *моногидроксидикарбоновые*: 2-гидроксипропановая (D и L- яблочная, малат);

в. *моногидрокси-трикарбоновые*: лимонная, изолимонная.

Химические свойства: реакции дегидратации, окисления, образования эфиров.

2. Оксокарбоновые кислоты:

а) *монооксо-монокарбоновые*: оксоэтановая (глиоксалева), оксопропановая (пировиноградная), 3-оксобутановая ( $\beta$ -оксомасляная, ацетоуксусная);

б) *монооксодикарбоновые кислоты (кислоты цикла Кребса)*: 2-оксобутандиовая (щавелевоуксусная, оксалоацетат),  $\alpha$ -кетоглутаровая.

3. Химические свойства: реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе, восстановления, декарбоксилирования, кето-енольная таутомерия.

4. Качественные реакции обнаружения молочной и пировиноградной кислот.

5. Биологическое значение гидрокси- и оксокарбоновых кислот. Состав «кетонных тел».

## Задачи и упражнения

1. Сравните кислотные свойства карбоновых кислот и объясните различия:

- янтарная и яблочная;      – уксусная и гликолевая;
- молочная и пропановая;    – молочная и пировиноградная.

2. Сравните кислотные свойства карбоновых кислот:

- а) 1) уксусная, 2) пировиноградная, 3) молочная;
- б) 1) яблочная, 2) янтарная, 3) щавелевоуксусная;
- в) 1) молочная, 2)  $\beta$ -гидроксимасляная, 3) пропановая;
- г) 1) яблочная, 2) щавелевоуксусная, 3) бутановая.

3. Напишите уравнения особых химических реакций гидроксикислот:

3.1. реакция элиминирования (внутримолекулярная дегидратация)

- а) 3-гидоксибутановая  $\leftrightarrow$  кротоновая + НОН
- б) яблочная  $\leftrightarrow$  fumarовая + НОН

3.2. реакции окисления, образование кетокислот

- а) молочная + НАД<sup>+</sup>  $\leftrightarrow$  пировиноградная + НАДН + Н<sup>+</sup>
- б) яблочная + НАД<sup>+</sup>  $\leftrightarrow$  щавелевоуксусная + НАДН + Н<sup>+</sup>
- в) изолимонная + НАД<sup>+</sup>  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -кетоглутаровая + НАДН + Н<sup>+</sup>

4. Запишите уравнения особых химических реакций оксокислот:

– стереоспецифическая реакция восстановления *in vivo*, образование D- или L- гидроксикарбоновых кислот.

4.1. реакции восстановления, образования гидроксикислот:

- а) пировиноградная + НАДН + Н<sup>+</sup>  $\leftrightarrow$  молочная + НАД<sup>+</sup>
- б) щавелевоуксусная + НАДН + Н<sup>+</sup>  $\leftrightarrow$  яблочная + НАД<sup>+</sup>

4.2. реакция декарбоксилирования  $\alpha$ - и  $\beta$ - оксокислот

- а) пировиноградная  $\rightarrow$  уксусный альдегид + СО<sub>2</sub>
- б) ацетоуксусная  $\rightarrow$  ацетон + СО<sub>2</sub>

4.3. Реакция окисления пировиноградной кислоты *in vivo* с образованием ацетил КоА



4.4. Кето-енольная таутомерия оксокислот: пировиноградной, ацетоуксусной, щавелевоуксусной. Строение и биологическая роль фосфорного эфира пировиноградной кислоты – *макроэргического соединения*.

5. Составьте уравнения реакций, соответствующих превращениям *in vivo*, которые изучаются в курсе биохимии:

а) молочная кислота  $\leftrightarrow$  пировиноградная  $\rightarrow$  уксусный альдегид;

б) янтарная кислота  $\leftrightarrow$  фумаровая  $\leftrightarrow$  яблочная  $\leftrightarrow$  щавелевоуксусная;

в) щавелевоуксусная  $\leftrightarrow$  яблочная  $\leftrightarrow$  фумаровая  $\leftrightarrow$  янтарная;

г) б-гидроксимасляная кислота (кротоновая)  $\leftrightarrow$   $\beta$ -гидроксимасляная  $\leftrightarrow$  ацетоуксусная  $\rightarrow$  ацетон;

д) лимонная  $\rightarrow$  *цис*-аконитовая  $\rightarrow$  изолимонная.

6. Запишите уравнения химических реакций:

1) термическое разложение пировиноградной кислоты;

2) гидратация фумаровой кислоты и образование L- и D-яблочных кислот;

3) термическое разложение 3-оксобутановой кислоты.

7. Запишите качественные реакции:

1) обнаружение фенола в растворе (применение соли хлорида железа (III));

2) обнаружение молочной кислоты (с участием фенолята железа).

8. Запишите структурные формулы кислот в последовательности реакций цикла Кребса. Назовите все полученные соединения в соответствии с номенклатурой ИЮПАК:

щавелевоуксусная кислота + ацетил-КоА (1)  $\rightarrow$

лимонная кислота (2)  $\rightarrow$  изолимонная кислота (3)  $\rightarrow$

$\alpha$ -кетоглутаровая кислота (4)  $\rightarrow$  янтарная кислота (5)  $\rightarrow$

фумаровая кислота (6)  $\rightarrow$  яблочная кислота (7)  $\rightarrow$  щавелевоуксусная кислота (8).

## Тесты

1. В состав «кетонных тел» входят соединения:

1. уксусная кислота      2. ацетон

3. яблочная кислота      4. 2-гидроксипропановая

5.  $\beta$ -гидроксимасляная      6.  $\beta$ -оксомасляная

- а) 1, 2, 3    б) 2, 3, 4    в) 4, 5, 6  
г) 2, 5, 6    д) 2, 3, 6
2. **К гидроксикарбоновым кислотам относятся кислоты:**  
а) молочная, пировиноградная;    б) молочная, яблочная;  
в) пировиноградная, малоновая;    г) янтарная, молочная;  
д) щавелевоуксусная, яблочная.
3. **К оксокарбоновым кислотам относятся кислоты:**  
а) пировиноградная, щавелевоуксусная;  
б) яблочная, щавелевоуксусная;  
в) янтарная, лимонная;  
г) молочная, малоновая;  
д) лимонная, пировиноградная.
4. **Дикарбоновыми кислотами являются:**  
а) лимонная, янтарная, щавелевая;  
б) щавелевоуксусная, янтарная, яблочная;  
в) лимонная, яблочная, щавелевая;  
г) щавелевая, янтарная, молочная;  
д) молочная, янтарная, бутановая.
5. **Выберите гидрокситрикарбоную кислоту:**  
а) янтарная    б) фумаровая    в) лимонная  
г) пировиноградная    д) молочная
6. **Какую кислоту получают при дегидратации яблочной кислоты:**  
а) малоновую    б) фумаровую    в) янтарную  
г) пировиноградную    д) молочную
7. **Какие две кислоты превращаются друг в друга в окислительно-восстановительной реакции:**  
а) молочная и малоновая  
б) пировиноградная и щавелевоуксусная  
в) молочная и пировиноградная  
г) яблочная и янтарная  
д) фумаровая и яблочная
8. **Сравните кислотные свойства карбоновых кислот:**  
1) уксусная    2) пировиноградная    3) молочная  
а)  $1 > 2 > 3$     б)  $1 > 3 > 2$     в)  $2 > 3 > 1$   
г)  $2 > 1 > 3$     д)  $3 > 1 > 2$     е)  $3 > 2 > 1$

**9. Какое вещество образуется при окислении пировиноградной кислоты *in vivo*:**

- а) молочная кислота                      б) малоновая кислота  
в) ацетоуксусная кислота              г) ацетил-КоА  
д) уксусный альдегид

**10. Сравните кислотные свойства карбоновых кислот:**

- 1) яблочная              2) янтарная              3) щавелевоуксусная  
а)  $1 > 2 > 3$               б)  $1 > 3 > 2$               в)  $2 > 3 > 1$   
г)  $2 > 1 > 3$               д)  $3 > 1 > 2$

### **Ответы к теме V**

1г; 2б; 3а; 4б; 5в; 6б; 7в; 8в; 9г; 10д.

---

## ТЕМА VI

---

### ВЫСШИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. ЛИПИДЫ. ФОСФОЛИПИДЫ

*Липиды* – большая группа природных биоорганических веществ и их синтетических аналогов, которая объединяет химические соединения не по общему признаку состава, строения, а по признаку сходства физико-химических свойств.

Липиды совместимы друг с другом, растворимы в неполярных органических растворителях (диэтиловый эфир), не растворимы в воде. Такие липиды обладают липофильными (гидрофобными) свойствами. Некоторые липиды в воде образуют разные виды коллоидных растворов. Это амфифильные липиды.

Большое разнообразие различных химических соединений в одной группе делает любую их классификацию несовершенной.

Многие представители липидов – сложные эфиры, содержат высшие карбоновые кислоты. Многие липиды *in vivo* совместно участвуют в биохимических реакциях и имеют общие пути биосинтеза.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- классификацию и номенклатуру представителей липидов;
- строение заменимых и незаменимых природных высших карбоновых кислот, триглицеридов, фосфолипидов, холестерина и его эфиров, связь между пространственным строением и физико-химическими и биологическими свойствами этих липидов, их важнейшие химические свойства (гидролиз, образование триглицеридов и фосфолипидов *in vivo* из глицерина и ацил-КоА);
- биологическое значение важнейших классов липидов (см. приложение VIII);

**уметь** записывать структурные формулы заменимых и незаменимых высших жирных кислот в *цис*- и *транс*изомерных

формах, триглицеридов, фосфолипидов (кефалина, лецитина), холестерина и его эфиров, применять номенклатуру для их обозначения; составить уравнения реакций, подтверждающих важнейшие химические свойства представителей липидов; проводить качественные реакции обнаружения представителей липидов (холестерин);

**владеть** знаниями биологического значения важнейших классов липидов, их использования в медицине.

### **Вопросы для подготовки**

1. Высшие карбоновые кислоты (высшие жирные кислоты, ВЖК). Классификация, номенклатура, особенности химического строения, физические свойства. Высшие насыщенные кислоты: пальмитиновая, стеариновая. Высшие цисненасыщенные кислоты, содержащие одну и несколько несопряженных двойных связей:

- моноеновые: пальмитолеиновая, олеиновая, трансненасыщенная кислота элаидиновая;
- полиеновые: линолевая, линоленовая, арахидоновая, Незаменимые и заменимые ВЖК. Витамин F. Биологическая роль.

2. Химические свойства высших карбоновых кислот:

- а) образование солей, отличие в растворимости Na, K-солей от Ca и Mg-солей, физико-химические свойства растворимых солей (поверхностно-активные вещества (ПАВ), мыла);
- б) образование сложных эфиров;
- в) реакция гидрирования непредельных кислот;
- г) условия изомеризации природных циклированных кислот в транс-кислоты, токсические свойства трансненасыщенных кислот.

3. Классификация липидов:

- а) по химическому строению (наиболее распространенная) – простые липиды; сложные липиды; стероиды; терпены, каротиноиды (каротин, ликопин), жирорастворимые витамины (A, D, E, K); прочие (высшие жирные кислоты – насыщенные и ненасыщенные);
- б) классификация по способности к щелочному гидролизу (омыляемые и неомыляемые).

4. Простые липиды:
  - а) воски: химический состав, номенклатура, строение, распространение в природе, биологическое значение;
  - б) триглицериды (ТГ): строение, номенклатура, распространение в природе, биологическое значение, физические свойства, химический состав, связь между химическим составом и физическими свойствами. Реакции гидролиза в кислой и щелочной среде (омыление).
5. Сложные липиды:
  - а) L-фосфатидовые кислоты – промежуточные вещества в синтезе ТГ и ФЛ-строение, биологическое значение;
  - б) фосфолипиды (ФЛ): глицерофосфолипиды: фосфатидилхолин (лецитин), фосфатилэтанолламин (кефалин), фосфатидилсерин, фосфатидилинозитолдифосфат. Структурные формулы, химический состав, физико-химические свойства, биологическое значение;
  - в) сфингомиелины и гликолипиды: цереброзиды и ганглиозиды. Состав и биологическая роль.
6. Строение холестерина, нумерация атомов молекулы, расположение гидроксигруппы, двойной связи, название циклической системы (циклопентанпергидрофенантроновая). Биологическое значение холестерина. Эфиры холестерина. Реакция этерификации холестерина высшими карбоновыми кислотами.
7. Строение клеточных мембран.
8. Липотропные медицинские препараты. Линетол и полиненасыщенные ВЖК.

### **Задачи и упражнения**

1. Для высшей природной карбоновой кислоты стали составлять обозначение: 18:2: ... Допишите, указав расположение всех кратных связей.
2. Для природной высшей карбоновой кислоты записали обозначение: 18:3:9,12,15. Назовите эту кислоту.
3. В составе крема содержится природная кислота, названная «омега-3». Какое химическое название ей соответствует?

4. Для лечебных целей используется набор незаменимых природных высших жирных кислот – витамин F. Назовите эти кислоты.

5. При анализе липидного состава ткани обнаружили высокое содержание природной кислоты, о которой известно: «С-18, ω-3». Составьте пространственную формулу этой кислоты, опишите ее физико-химические свойства и объясните происхождение обозначения «ω-3».

6. Карбоновая кислота арахидоновая. Какое обозначение соответствует этой кислоте?

7. С какой целью используется в химии липидов понятие «йодное число»? Что оно определяет?

8. Составьте структурные формулы ацетил-КоА, пальмитоил-КоА, олеил-КоА. Какова биологическая роль этих веществ в организме?

9. Составьте структурные формулы триглицеридов и запишите для них уравнения реакций гидролиза в кислой и щелочной среде. Как называются полученные вещества?

а) тристеарин

б) L-1-пальмитоил-2-олеоил-3-стеарин

в) L-1-олеоил-2-пальмитоил-3-стеарин

г) L-1-стеароил-2-линолео-3-олеин

д) L-1-линолео-2-линоленоил-3-пальмитин

10. Составьте формулу фосфатидовой кислоты, содержащей пальмитиновую и линоленовую кислоты.

11. Составьте формулы L-фосфатидов:

а) лецитина, содержащего стеариновую и линолеовую кислоты;

б) кефалина, содержащего пальмитиновую и линолеовую кислоты.

12. При гидролизе лецитина в щелочной среде среди продуктов гидролиза обнаружили соли арахидоновой и стеариновой кислот. Запишите структурную форму лецитина и реакцию гидролиза.

13. При гидролизе фосфолипида получили олеиновую и пальмитиновую кислоты, спирт коламин и фосфорную кислоту. Запишите название и формулу фосфолипида в ионизированной форме.

14. Запишите структурную формулу холестерина и реакцию этерификации холестерина олеиновой кислотой.

## Тесты

**1. Выберите верные утверждения. Природные высшие жирные кислоты в липидах человеческого организма могут быть по составу и строению:**

- 1) насыщенными, содержат четное число атомов углерода;
- 2) насыщенными, содержат нечетное число атомов углерода;
- 3) ненасыщенными, имеют трансстроение двойных связей, содержат четное число атомов углерода;
- 4) ненасыщенными, имеют цисстроение двойных связей, содержат четное число атомов углерода;
- 5) ненасыщенными, имеют цисстроение двойных связей, содержат нечетное число атомов углерода.

а) 1, 4    б) 2, 4    в) 1, 3    г) 1, 5    д) 2, 3, 5

**2. К незаменимым высшим полиеновым кислотам относятся:**

- а) линолевая, арахидоновая, олеиновая;
- б) линолевая, линоленовая, олеиновая;
- в) линолевая, линоленовая, арахидоновая;
- г) линолевая, пальмитиновая, линоленовая;
- д) линолевая, линоленовая, стеариновая.

**3. Высшая непредельная кислота содержит C-18, двойные связи в цис-конфигурации в положении 9,12. Ее название:**

- а) пальмитиновая    б) стеариновая    в) олеиновая
- г) линолевая    д) линоленовая

**4. Высшая насыщенная карбоновая кислота содержит C-18 атомов. Ее название:**

- а) пальмитиновая    б) стеариновая    в) линолевая
- г) элаидиновая    д) линоленовая

**5. К омыляемым липидам относятся:**

1. Триглицериды    2. Воска    3. Эфиры холестерина

4. Фосфолипиды                      5. Холестерин  
а) 2, 3, 4, 5                              б) 1, 2, 3, 5                              в) 1, 3, 4, 5  
г) 1, 2, 3, 4                              д) 1, 2, 4, 5

**6. Высшая ненасыщенная карбоновая кислота, имеющая цис-строение содержит 20 атомов углерода и двойные связи в положениях 5, 8, 11, 14. Ее название:**

- а) пальмитиновая                      б) стеариновая                      в) арахидоновая  
г) линолевая                              д) линоленовая

**7. Высшая непредельная карбоновая кислота содержит C-18, имеет двойные связи в положениях 9,12,15. Ей соответствует название:**

- а) пальмитиновая                      б) стеариновая                      в) арахидоновая  
г) линолевая                              д) линоленовая

**8. Фосфолипид содержит в своем составе аминокислот холин. Название фосфолипида:**

- а) кефалин                              б) лецитин                              в) фосфатидовая кислота  
г) фосфатидилсерин                      д) диацилглицерин

**9. Фосфолипид содержит аминокислот этаноламин.**

**Название фосфолипида:**

- а) кефалин                              б) лецитин                              в) фосфатидовая кислота  
г) фосфатидилсерин                      д) диацилглицерин

**10. Дано название одного из представителей класса липидов:**

**1-олео-2-линолео-3-стеарин. Это вещество является:**

- а) триглицеридом                      б) фосфатидом  
в) воском                                  г) нет верного ответа

**11. Липидными компонентами мембраны клетки являются вещества:**

1. Триглицериды                      2. Фосфолипиды  
3. Высшие кислоты                      4. Свободный холестерин  
5. Эфиры холестерина

- а) 1, 2, 5                              б) 2, 3, 4                              в) 2, 4, 5                              г) 2, 4                              д) 1, 2

**12. В состав витамина F входят:**

- а) смесь фосфолипидов;  
б) насыщенные жирные кислоты;  
в) полиненасыщенные жирные кислоты;  
г) триглицериды – твердые жиры;  
д) природные жиры – масла.

**13. «Йодное число» характеризует количество двойных связей в липидах и его рассчитывают:**

- а) на 1 моль вещества      б) на 1 г вещества
- в) на 10 г вещества      г) на 100 г вещества
- д) на 1 кг вещества

**14. Природная ненасыщенная высшая карбоновая кислота содержит двойные связи в пространственной конфигурации:**

- а) только цис-      б) только транс-
- в) цис- и транс-      г) изомерия отсутствует

**15. Состав природной кислоты  $C_{17}H_{33}COOH$ , двойная связь в транс-конфигурации. Назовите эту кислоту:**

- а) олеиновая      б) линолевая
- в) элаидиновая      г) пальмитиновая
- д) стеариновая

### Ответы к теме VI

1а; 2в; 3 г; 4б; 5г; 6в; 7д; 8б; 9а; 10а; 11г; 12в; 13г; 14а; 15в.

---

## ТЕМА VII

---

### АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты – органические соединения, содержащие в молекулах не менее одной карбоксильной (COOH) и не менее одной аминогруппы (NH<sub>2</sub>), очень разнообразные по происхождению, строению и физико-химическим свойствам.

Природные аминокислоты (около 300) входят в состав пептидов и белков и выполняют ряд метаболических функций в живых организмах. Выделяют 20 аминокислот, кодируемых генетическим кодом, а также модифицированные аминокислоты.

Аминокислоты, кодируемые генетическим кодом, подразделяются на незаменимые (валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан, лизин), частично заменимые – незаменимые у детей (аргинин и гистидин) и заменимые (аланин, аспарагин, аспарагиновая кислота, глицин, глутамин, глутаминовая кислота, пролин, серин, тирозин, цистеин (цистин)).

Заменимые аминокислоты синтезируются в организме человека из углеводов и аминокислот, в т.ч. незаменимых.

Незаменимые аминокислоты не синтезируются в организме человека и необходимы для нормальной жизнедеятельности. Они должны поступать в организм с пищей. При недостатке этих аминокислот (чаще триптофана, лизина, метионина) или в случае отсутствия в белках пищи хотя бы одной из них невозможен синтез белков и многих других биологически важных веществ, необходимых для жизни. При недостатке незаменимых аминокислот задерживается рост и развитие детского организма, в любом возрасте развивается тяжелое системное заболевание – белковая недостаточность.

Аминокислоты всасываются в кишечнике и с кровью поступают во все органы и ткани, где используются для синтеза белков и подвергаются различным превращениям. В крови поддерживается постоянная концентрация аминокислот. Концентрация

аминокислот и их производных в крови позволяет судить о здоровье и функциональном состоянии нервной системы, печени, почек.

Ряд аминокислот и их синтетических производных применяются в качестве лекарственных средств.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- классификацию, номенклатуру, особенности химического строения 20 природных аминокислот, входящих в состав белков;
- стереоизомерию, химические свойства аминокислот *in vitro* (поведение при нагревании, амфотерность, положение изоэлектрической точки, реакции комплексообразования) и *in vivo* (реакции образования пептидов, переаминирования с  $\alpha$ -кетокислотами, дезаминирования, декарбоксилирования);
- заменимые и незаменимые аминокислоты, их биологическое значение, применение в медицине (гли, глу, цис, ГАМК);
- биологическое значение важнейших биогенных аминов (коламин, меркамин, ГАМК, гистамин, серотонин, дофамин);

**уметь** узнавать и записывать структурные формулы 20  $\alpha$ -аминокислот; составлять уравнения реакций, подтверждающих химические свойства аминокислот; записывать уравнения биологически значимых реакций аминокислот: декарбоксилирование, переаминирование, окислительное дезаминирование глу, образование пептидов; прогнозировать положение изоэлектрической точки и заряд аминокислоты в водном растворе в зависимости от природы аминокислоты и величины pH ее раствора; проводить реакции, доказывающие кислотно-основные свойства аминокислот;

**владеть** знаниями о значении изучения структуры и свойств природных аминокислот для применения их в медицине.

## Вопросы для подготовки

1. Особенности строения 20 природных аминокислот, входящих в состав белков: L – конфигурация,  $\alpha$  (альфа)-строение. Структурные формулы природных аминокислот. Номенклатура – тривиальные названия, условные трехбуквенные обозначения.

2. Классификация аминокислот:

- по кислотно-основным свойствам: нейтральные, кислые, основные;
- по строению радикала и функциональным группам в радикале: алифатические, ароматические, гидроксисодержащие, серусодержащие, диаминомонокарбоновые, моноаминодикарбоновые;
- по биологической ценности: незаменимые и заменимые.

3. Физические свойства природных аминокислот.

4. Поведение аминокислот в кристаллическом состоянии и в водных растворах:

- образование цвиттер-ионов – следствие дополнительной ионизации карбоксильной или аминогруппы;
- изоэлектрическая точка аминокислот (pI);
- изменение заряда и электрофоретической подвижности в зависимости от pH-среды.

5. Химические свойства аминокислот *in vitro*:

- образование солей с кислотами, основаниями, хелатов – с ионами меди;
- свойства карбоксильной группы: образование сложных эфиров, амидов.

6. Химические свойства природных аминокислот *in vivo*: декарбоксилирование, дезаминирование, окислительное дезаминирование, реакции поликонденсации.

7. Применение аминокислот и их производных в качестве лекарственных препаратов (гистидин, гистамин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, ГАМК, цистеин, меркамин, метионин, триптофан, глицин).

## Задачи и упражнения

1. Почему возникло разделение аминокислот на заменимые и незаменимые? Какие из них наиболее важны для организма?

2. Составьте структурные формулы стереоизомеров аминокислот: аланина, глутаминовой кислоты, аргинина, серина.

3. Запишите схемы диссоциации аминокислот: аспарагиновой, аргинина, фенилаланина. В какой среде они существуют в виде цвиттер-иона? Область рI ?

4. Запишите схемы диссоциации аминокислот: глицина, лизина, глутаминовой кислоты. В какой форме будут существовать эти кислоты в растворах при рН равном 2, 7, 12? К какому электроду будут смещаться при данных значениях рН?

5. Напишите уравнения реакций декарбоксилирования аминокислот: гис, глу, цис, сер, лиз. Назовите полученные соединения.

6. Запишите уравнения реакций:

а) переаминирования:

фен +  $\alpha$ -кетоглутаровая кислота

глу + пировиноградная кислота

б) окислительного дезаминирования:

глу + НАД<sup>+</sup>

7. Химические свойства аминокислот *in vitro*. Запишите уравнения реакций:

– взаимодействие глицина с соляной кислотой, гидроксидом натрия;

– свойства карбоксильной группы: образование сложных эфиров, амидов;

– декарбоксилирование при нагревании с Ва(ОН)<sub>2</sub>.

8. Составьте последовательность превращений:

яблочная кислота → щавелевоуксусная кислота → аспарагиновая кислота → 3-аминопропановая ( $\beta$ -аланин) (в виде биполярного иона).

9. Химические свойства природных аминокислот *in vivo*:

9.1. Декарбоксилирование – ферментативная реакция образования биогенных аминов с участием витамина В<sub>6</sub>.

*Запишите реакции декарбоксилирования: АК → биогенный амин + СО<sub>2</sub>.*

- а) глутаминовая кислота → 4-аминобутановая (γ-аминомасляная, ГАМК);
- б) гистидин → гистамин
- в) триптофан → триптамин
- г) серин → 2-аминоэтанол (коламин)
- д) цистеин → 2-аминоэтантиол (меркамин)
- е) аспарагиновая кислота → 3-аминопропановая (β-аланин)
- ж) лизин → кадаверин
- з) 3,4-дигидроксифенилаланин (L-ДОФА) → дофамин

### 9.2. Внутримолекулярное дезаминирование

*аспарагиновая кислота* → *фумаровая кислота* +  $NH_3$

### 9.3. Трансаминирование (переаминирование)

*аминокислота (1) + кетокислота (2) → кетокислота (1) + аминокислота (2)*

Запишите уравнение реакции трансаминирования:

- а) ала + щук ↔ ПВК + асп
- б) ала + α-кетоглутаровая ↔ ПВК + глу
- в) асп + ПВК ↔ щук + ала
- г) асп + α-кетоглутаровая ↔ щук + глу
- д) тир + α-кетоглутаровая кислота

## Тесты

### 1. Выберите набор незаменимых аминокислот

- а) тре, цис, мет      б) глу, три, лей      в) тре, лей, мет
- г) тре, ала, лей      д) цис, три, про

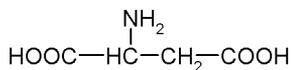
### 2. Выберите набор из заменимых аминокислот

- а) тре, цис, асп      б) сер, асп, про      в) сер, ала, фен
- г) три, тир, арг      д) глу, лей, ала

### 3. Переаминирование аспарагиновой кислоты приводит к образованию кетокислоты:

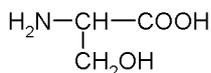
- а) пировиноградной      б) 2-оксобутановой
- в) α-кетоглутаровой      г) щавелевоуксусной
- д) 3-оксобутановой

4. *Определите область pH водного раствора аминокислоты:*



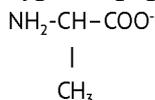
- а) кислая                      б) нейтральная  
в) щелочная                г) вопрос некорректен

5. *Определите область pH водного раствора аминокислоты:*



- а) кислая                      б) щелочная  
в) нейтральная              г) вопрос некорректен

6. *Определите область pH раствора, в котором находится аминокислота, имеющая в этом растворе строение, соответствующее структурной формуле:*



- а)  $\text{pH} < 7$       б)  $\text{pH} > 7$       в)  $\text{pH} = 7$   
г) любое значение pH  
д) область изоэлектрической точки

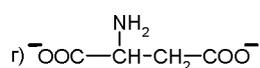
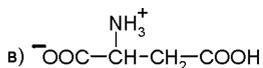
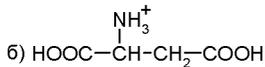
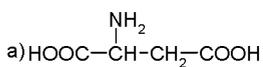
7. *При декарбоксилировании глутаминовой кислоты *in vivo* образуется:*

- а) 4-аминобутановая кислота  
б) 2-аминобутановая кислота  
в) 2-аминоэтанол  
г) пролин  
д) 3-аминопропановая кислота

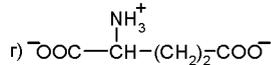
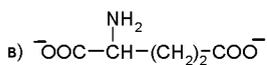
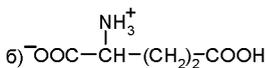
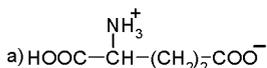
8. *При окислительном дезаминировании получили  $\alpha$ -кето-глутаровую кислоту. В реакции участвовала аминокислота:*

- а) аспарагиновая  
б) щавелевоуксусная  
в) глутаминовая  
г) гистидин  
д) изолейцин

9. Выберите структурную формулу аминокислоты, которая верно отражает ее строение в кислой среде (pH < 3):



10. Какой ион образуется при растворении глутаминовой кислоты в воде:



11. D- и L- серин – эти вещества:

- а) энантиомеры                      б) эпимеры  
в) рацематы                          г) не являются изомерами  
д) нет верного ответа

12. К диаминомонокарбоновым кислотам относятся:

- а) лей, вал                              б) лиз, лей  
в) вал, лей                              г) арг, лей  
д) нет верного ответа

13. Серосодержащими аминокислотами являются:

- а) метионин и серин                б) серин и цистеин  
в) метионин и цистеин            г) треонин и цистеин  
д) нет верного ответа

14.Monoаминодикарбоновыми кислотами являются:

- а) глу, лиз                              б) асп, глу                              в) глу, арг  
г) тир, асп                              д) асн, фен

15. Какой заряд характерен для аспарагиновой кислоты в изоэлектрической точке?

- а) +2                      б) +1                      в) 0                      г) -1                      д) -2

**16. Заряд аминокислоты аргинина равен +1, если она находится:**

- а) в нейтральном водном растворе;
- б) в растворе сильной кислоты;
- в) в растворе щелочи;
- г) в растворе, имеющем величину рН близкую к рI;
- д) нет верного ответа.

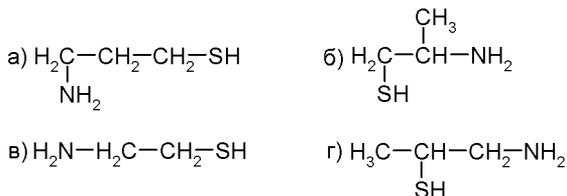
**17. Изоэлектрическая точка какой из аминокислот находится в кислой среде, близко к рН= 3,1?**

- а) арг      б) гли      в) глу      г) фен

**18. Дополните определение:** «Величина изоэлектрической точки рI численно равна той величине \_\_\_\_\_, при которой заряд аминокислоты \_\_\_\_\_».

- а) рКа      б) рН      в) отрицательный
- г) равен нулю      д) положительный

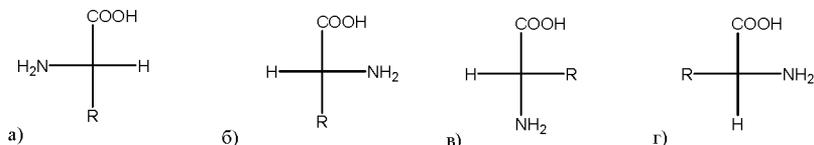
**19. При декарбоксилировании цистеина образуется меркаптин – один из первых противолучевых препаратов-радиопротекторов. Выберите формулу меркапмина.**



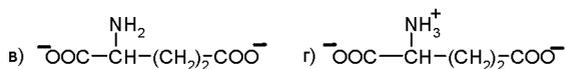
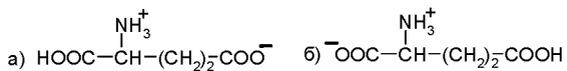
**20. В постоянном электрическом поле в кислой среде аланин направленно движется:**

- а) к катоду      б) к аноду
- в) в любом направлении      г) неподвижен
- д) постановка вопроса не корректна

**21. Пространственное строение природной аминокислоты может быть выражено проекционной формулой Фишера (выберите правильную формулу):**



**22. При диссоциации глутаминовой кислоты в изоэлектрической точке образуется биполярный ион:**



### Ответы к теме VII

1в; 2б; 3г; 4а; 5в; 6б; 7а; 8в; 9б; 10г; 11а; 12д; 13в; 14б; 15в;  
16а; 17в; 18б,г; 19в; 20а; 21а; 22б.

---

## ТЕМА VIII

---

### ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ. СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Белки – это биополимеры, макромолекулы которых, состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой амидной (пептидной) связью. Белки (протеины, пептиды) имеют очень сложное строение и являются наиболее разнообразными по составу, строению, свойствам, функциям из биоорганических веществ.

Белки составляют одну из четырех основных групп органических веществ живой материи (белки, липиды, нуклеиновые кислоты, углеводы), но по своему значению и биологическим функциям они занимают среди биоорганических соединений особое место, выполняя в живых организмах практически все возможные биологические функции.

Белки – обязательная составная часть всех живых клеток. Все процессы жизнедеятельности, происходящие в организме: переваривание пищи, метаболические реакции, активность желез внутренней секреции, мышечная деятельность и работа мозга регулируются белковыми биокатализаторами-ферментами.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- понятие «полипептид, белок», классификации белков (по составу и молекулярной массе), их физико-химические свойства;
- кислотно-основные свойства белков, амфотерность, подразделение белков на нейтральные, кислые и основные;
- строение и свойства пептидной группы и ее роль в выполнении белками своих биологических функций;
- особенности первичной, вторичной, третичной и четвертичной структур белка, стабилизирующие их связи, роль в обеспечении биологических функций белков;

- качественные реакции на белки (биуретовая и ксантопротеиновая);
- условия гидролиза белков, причины и последствия денатурации;
- биологическое значение белков и их применение в медицине;

**уметь** составлять названия и структурные формулы ди- и трипептидов; определить заряд нейтральных, кислых и основных белков в растворах с  $pH = 3, 7, 11$ , область их  $pI$ ; определять характер взаимодействия радикалов аминокислот на поверхности белковой глобулы (гидрофильное, гидрофобное, ионное, ковалентное, водородные связи); проводить качественные реакции обнаружения белка в биологических жидкостях;

**владеть:** знаниями значения изучения структур и свойств белков для понимания биохимических реакций, действия рецепторов, функционирования биологических мембран и применения белков в качестве лечебных средств.

### Вопросы для подготовки

1. Определения «пептид», «белок». Классификация белков по составу. Биологические функции пептидов и белков.

2. Пептидная связь, ее электронное строение (делокализация электронной плотности,  $-NH$  кислотный центр, плоскостное транс-строение, таутомерия). Образование пептидной связи *in vitro* – реакция нуклеофильного замещения, *in vivo* – синтез на рибосомах с участием молекул РНК.

3. Вторичная структура белка. Строение, параметры  $\alpha$ -спирали, стабилизация водородными связями, расположение радикалов аминокислот. Особенности строения  $\beta$ -структуры.

4. Третичная и четвертичная структура белка. Белки глобулярные и фибриллярные. Характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Стабилизация третичной структуры глобулярных белков (ионные, ковалентные, дисперсионные связи). Гидрофильные и гидрофобные участки.

5. Физико-химические свойства белка: амфотерные свойства, изоэлектрическая точка, способность к диализу, электрофорез белков. Классификация белков на кислые, нейтральные,

основные. Изменение заряда белка при изменении значения рН раствора.

6. Роль -SH групп пептидов в метаболизме. Строение глутатиона, образование тиополуацеталей.

7. Денатурация белков. Сущность денатурации. Факторы, способствующие денатурации.

8. Качественные реакции обнаружения белков в биологических объектах (биуретовая – обнаружение пептидных связей, ксантопротеиновая – обнаружение ароматических аминокислот в составе белка) и их диагностическое значение.

9. Пептиды – лекарственные препараты.

### **Задачи и упражнения**

1. Запишите реакции образования трипептидов, назовите их. Последовательность соединения аминокислот:

- а) ала-глу-мет                      б) гли-лиз-про  
в) фен-асп-арг                     г) вал-тир-три

Определите собственный заряд каждого трипептида при растворении его в воде и области значений рI .

2. Анализ дипептида показал, что он состоит из двух различных аминокислот: глицина и аланина. Сколько различных дипептидов можно составить?

3. Какие связи являются структурообразующими в первичной и вторичной структурах белка?

4. Какие особенности строения первичной структуры белка являются основанием для образования вторичной –  $\alpha$ -спирали? Расскажите о вторичной структуре белка: строение, параметры  $\alpha$ -спирали, стабилизация водородными связями, расположение радикалов аминокислот. Особенности строения  $\beta$ -структуры.

5. В пространстве сближены радикалы аминокислот, расположенных на поверхности третичной структуры белка. Определите характер возникшего между ними взаимодействия:

- а) сер...сер                      б) глу...лиз                      в) вал....вал  
г) фен...фен                     д) цис...цис

6. Какие связи в третичной структуре в первую очередь изменяются под влиянием:

- а) изменения рН                                      б) действия окислителей

в) действия восстановителей      г) температуры

7. Изoeлектрическая точка белка находится в кислой среде. Какой заряд приобретает белок при растворении в воде?

8. Соотнесите между собой белок (а) и его функцию (б):

а) инсулин, актин, трипсин, гемоглобин, иммуноглобулин;

б) защитная, сократительная, транспортная, каталитическая, регуляторная.

9. Трипептид глутатион – антиоксидант крови и тканей  $\gamma$ -глутамил-цистеинил-глицин. Глутатион содержится в клетках и биологических жидкостях организма. Он играет заметную роль антиоксиданта (за счет тиольной группы). В лабораторной биохимической диагностике определяют соотношение восстановленной и окисленной форм глутатиона в крови и эритроцитах. Запишите формулу соединения и реакцию окисления этого соединения пероксидом водорода.

10. Определите заряд трипептида глутатиона ( $\gamma$ -глутамил-цистеинил-глицина) в водном растворе и среду раствора этого соединения.

11. При случайном попадании в желудочно-кишечный тракт солей тяжелых металлов, содержащих ионы свинца, ртути, которые обладают высокой токсичностью для нервных и кроветворных клеток, рекомендуют для обезвреживания сразу принимать молоко или раствор яичного белка. Как объяснить этот способ детоксикации, зная физико-химические свойства и химический состав белков.

12. Изoeлектрическая точка белка находится в щелочной среде. Какой заряд приобретает белок при растворении в воде?

13. Пептид состава асп-арг-фен находится в растворе в изoeлектрической точке. Составьте формулу трипептида и определите область значения изoeлектрической точки (кислая, нейтральная, щелочная). Какую надо создать среду, чтобы этот трипептид при электрофорезе двигался к катоду?

## Тесты

- 1. В пептиде 3 пептидных связи. Его следует назвать**
  - а) трипептид
  - б) тетрапептид
  - в) дипептид
  - г) пентапептид
- 2. Выберите пример для иллюстрации ионных связей в третичной структуре белка:**
  - а) сер...сер
  - б) сер...вал
  - в) тре...гли
  - г) глу...лиз
  - д) асп ... глу
- 3. Как действует химическое вещество-восстановитель на третичную структуру белка?**
  - а) изменяет характер гидрофобного взаимодействия;
  - б) уменьшает число дисульфидных связей;
  - в) уменьшает ионное взаимодействие;
  - г) увеличивает число дисульфидных связей;
  - д) увеличивает ионное взаимодействие.
- 4. Химическое вещество-окислитель, действуя на белковую молекулу, может изменить:**
  - а) третичную структуру белка и уменьшить число дисульфидных связей;
  - б) третичную структуру белка и увеличить число дисульфидных связей;
  - в) вторичную структуру белка и изменить количество дисульфидных связей;
  - г) третичную структуру белка и изменить ионное взаимодействие;
  - д) связи первичной структуры.
- 5. Изoeлектрическая точка белка равна 4,7. Определите заряд макромолекулы в водном растворе (плазме крови) при pH 7,4:**
  - а) белок электронейтрален
  - б) белок заряжен положительно
  - в) белок заряжен отрицательно
  - г) заряд может быть любой
- 6. Какой заряд имеет трипептид лиз-про-ала при растворении в воде?**
  - а) -2
  - б) -1
  - в) 0
  - г) +1
  - д) +2

7. О какой структуре белка идет речь, если в ней действуют стабилизирующие ионные связи?

- а) первичной
- б) вторичной
- в) третичной
- г) первичной и вторичной
- д) вторичной и третичной

8. На одном витке спирали белка обычно располагается число аминокислот:

- а) 5,4
- б) 4,6
- в) 4,0
- г) 3,6
- д) 3,2

9. Радикалы аминокислот располагаются по отношению к  $\alpha$ -спирали:

- а) только внутри
- б) только снаружи
- в) внутри и снаружи
- г) между витками

10. Какой химический реактив позволяет обнаружить в составе белка ароматические аминокислоты:

- а)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- б) Фелинга
- в) концентрированная серная кислота
- г) концентрированная азотная кислота
- д) Селиванова

11. Какая качественная реакция лежит в основе определения белка в биологических жидкостях?

- а) биуретовая реакция с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- б) с реактивом Фелинга
- в) с концентрированной серной кислотой
- г) с концентрированной азотной кислотой
- д) с реактивом Селиванова

12. В образовании вторичной структуры главная роль принадлежит:

- а) дисульфидным связям  $-\text{S}-\text{S}-$
- б) водородным связям  $>\text{N}-\text{H}\dots\text{H}-\text{O}-$
- в) водородным связям  $>\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}<$
- г) ионным связям  $-\text{COO}^-\dots\text{NH}_3^+$
- д) межмолекулярному взаимодействию

13.  $\beta$ -Структуру белка принято называть:

- а) суперспираль
- б) глобула
- в) складчатый лист
- г) двойная спираль

**14. Водородные связи в спирали белка располагаются:**

- а) параллельно оси спирали
- б) перпендикулярно оси спирали
- в) под углом  $45^\circ$  к оси спирали
- г) нет верного ответа

**15. В образовании некоторой структуры белка главную роль играют ковалентные связи. Речь идет о структуре:**

- а) третичной
- б) вторичной
- в) первичной
- г) первичной и вторичной
- д) вторичной и третичной

**16. Спирализации вторичной структуры белка препятствует присутствие в первичной структуре аминокислоты:**

- а) аргинина
- б) пролина
- в) цистеина
- г) глицина
- д) нет верного ответа

**17. Для иллюстрации водородных связей в третичной структуре белка были выбраны пары аминокислот:**

- а) сер...сер
- б) сер...вал
- в) тре...гли
- г) глу...лиз
- д) гли ала

**18. Биуретовая реакция на белки обнаруживает определенный тип связи и для нее нужен химический реактив (выбрать правильные ответы):**

- а) связи пептидные, реактив гидроксид меди (II)
- б) связи пептидные, реактив глицерат меди (II)
- в) дисульфидные, реактив азотная кислота
- г) нет верного ответа

**19. В образовании некоторой структуры белка решающую роль играют водородные связи. Речь идет о структуре:**

- а) первичной
- б) вторичной
- в) первичной и вторичной
- г) третичной
- д) первичной и третичной

**20. С помощью ксантопротеиновой реакции обнаруживают в составе белка:**

- а) пептидные связи
- б) дисульфидные связи
- в) присутствие ароматических аминокислот
- г) другие характерные структуры
- д) нет правильного ответа



---

## ТЕМА IX

---

### УГЛЕВОДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ. МОНОСАХАРИДЫ

Углеводы наряду с белками и липидами являются важнейшими химическими соединениями, входящими в состав живых организмов. У человека и животных углеводы выполняют следующие функции: 1) энергетическую (важнейшие клеточные метаболиты); 2) структурную (обязательный компонент большинства внутриклеточных структур и межклеточного матрикса); 3) защитную (участие углеводных компонентов иммуноглобулинов в поддержании иммунитета); 4) рецепторную (олигосахаридные фрагменты гликопротеинов) и другие. Углеводы (рибоза, дезоксирибоза) используются для синтеза нуклеиновых кислот, они являются составными компонентами нуклеотидных коферментов, играющих исключительно важную роль в метаболических процессах. Смешанные биополимеры, содержащие углеводы: гликопротеины, гликолипиды и липополисахариды, гликолипопротеины выполняют в организме сложные и важные функции.

С нарушением обмена углеводов тесно связан ряд заболеваний: непереносимость молока, сахарный диабет, галактоземия, гликогеновые болезни и др.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- классификацию и номенклатуру представителей углеводов – моносахаридов;
- строение и виды изомерии (оптическая изомерия, кольчато-цепная (цикло-оксо) таутомерия), присущие моносахаридам – триозам, пентозам, гексозам;
- определения: эпимеры, аномеры;
- химические свойства моносахаридов, связь между строением и свойствами;

- биологическое значение важнейших моносахаридов (см. приложение к теме XI);
- особую биологическую роль глюкозы;
- применение моносахаридов и их производных (гликозидов и многоатомных спиртов) в медицине;
- строение, свойства, биологическое значение и применение аскорбиновой кислоты (витамина С);
- качественные реакции на важнейшие моносахариды (глюкоза, галактоза, фруктоза);

**уметь** записывать структурные формулы важнейших моносахаридов в ациклических (проекциях Фишера) и циклических (проекциях Хеурса) формах; применять проекции Фишера и оксикислотный ключ Розанова для построения структурных формул D- и L- стереоизомеров, выделять виды изомерных отношений – энантиомеры, диастереомеры, эпимеры, аномеры между представителями моносахаридов; составлять уравнения реакций, подтверждающих главные химические свойства моносахаридов (реакции окисления-восстановления, изомеризации-эпимеризации, образования и гидролиза гликозидов); проводить качественные реакции обнаружения моносахаридов в растворах и биологических жидкостях;

**владеть** знаниями значения изучения структуры и свойств моносахаридов для понимания биохимических реакций и решения задач медицины.

### Вопросы для подготовки

1. Классификации углеводов.
2. Моносахариды: классификация по числу атомов углерода; строению карбонильной группы: альдозы и кетозы. Значение отдельных представителей.
3. Изомерия и стереоизомерия моносахаридов. Стереохимический стандарт Розанова – D-глицериновый альдегид. L- и D- ряды. Диастереомеры, энантиомеры, эпимеры. Цикло-оксо-таутомерия в растворах. Пиранозные и фуранозные циклы,  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры. Различие  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномерных форм пятичленных фуранозных и шестичленных пиранозных циклов

по расположению полуацетальных (гликозидных, аномерных) гидроксильных групп и устойчивости. Явление мутаротации. Термодинамическая устойчивость оксо- и циклоаутомерных форм на примере рибозы, 2-дезоксирибозы, глюкозы, фруктозы, маннозы, галактозы.

4. Химические свойства моносахаридов:

- а) поведение в щелочной среде – реакции изомеризации-эпимеризации на примере глюкозы;
- б) образование гликозидов на примере глюкозы, рибозы. Биологическая роль гликозидной связи. Природные гликозиды – лечебные препараты;
- в) окисление углеводов *in vivo* и *in vitro* на примере глюкозы, галактозы. Образование альдоновых (оновых), альдаровых (аровых) и альдурановых (урановых) кислот (для глюкозы – глюконовой, глюкаровой и глюкуроновой кислот). Биологическое значение. Использование в медицине;
- г) восстановление углеводов *in vitro* и *in vivo* на примере глюкозы и фруктозы. Получение глицитов (на примере глюкозы и фруктозы, ксилит). Сорбитол, ксилит. Биологическое значение и использование в медицине;
- д) образование фосфорных эфиров (глюкоза-1-фосфат, глюкоза-6-фосфат, фруктоза-6-фосфат, фруктоза-1,6-дифосфат). Значение для организма;
- е) качественные реакции обнаружения углеводов: альдоз (с реактивами Фелинга-Бенедикта и Толленса), фруктозы (с реактивом Селиванова).

5. Аминосахара. Значение для организма.

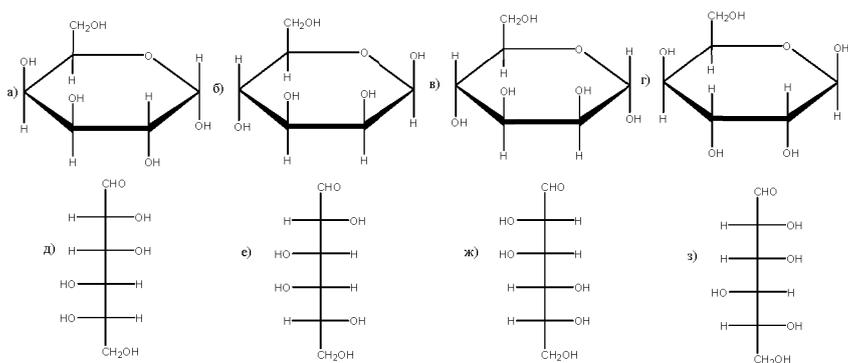
### Задачи и упражнения

1. Составьте формулы соединений в проекциях Фишера: D- и L-глицериновый альдегид. Определите, какие для этих соединений возможны виды отношений стереоизомеров: энантиомерия; диастереомерия; циклооксотаутомерия; эпимерия.

2. Составьте формулы соединений в проекциях Фишера и Хеуорса ( $\alpha$ - и  $\beta$ -формы):

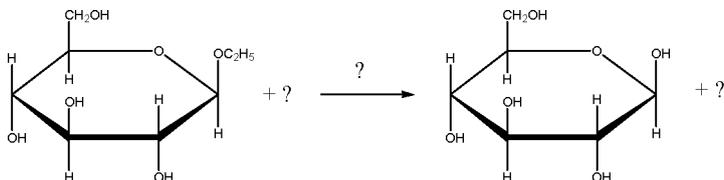
- а) **пентозы:** D-рибоза (ddd), 2-дезоксид-рибоза (dd), D-рибулоза (dd), D-ксилоза (dld), L-ксилоза (ldl), D-ксилулоза (dl), D-арабиноза (ddl);
- б) **гексозы:** D-глюкоза (ddld), L-глюкоза (lldl), D-манноза (ddll), D-галактоза (dlld), D-фруктоза (ddl);
- в) среди написанных формул моносахаридов (см. пункты а и б) выберите энантиомеры, диастереомеры, эпимеры, аномеры; обозначьте асимметричные атомы углерода в проекционных формулах Фишера и Хеурса и определите максимально возможное число стереоизомеров для каждого моносахарида.

3. Выберите проекционные формулы Фишера и Хеурса, соответствующие D-маннозе и D-галактозе.



4. Сколько асимметричных атомов углерода (хиральных центров) содержит альдогексоза? Какое число оптических изомеров имеется у альдогексозы в оксоформе? В пиранозной циклоформе?

5. Дополните схему реакции. Назовите вещества.



6. Запишите реакцию восстановления глюкозы, маннозы, фруктозы с участием атомов водорода [H].

7. Дополните схемы реакции (используйте структурные формулы углеводов):

7.1. Глюкоза  $\rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow$  глюкуроновая кислота

7.2. Глюкоза + азотная кислота  $\rightarrow$

7.3. Глюкоза + бромная вода  $\rightarrow$

8. Запишите последовательность превращений, используя подходящие структурные формулы углеводов и реагенты:

АТФ АДФ

8.1.  $\alpha$ -D-галактопираноза  $\xrightarrow{\text{ATP}}$  6-фосфат-D-галактопиранозы  $\rightarrow$  1-фосфат-D-галактопиранозы

8.2.  $\alpha$ -D-глюкопираноза  $\rightarrow$  1-фосфат-D-глюкопиранозы  $\rightarrow$  6-фосфат-D-глюкопиранозы

8.3.  $\beta$ -D-галактопираноза  $\rightarrow$   $\beta$ -D-метилгалактопиранозид  $\rightarrow$   $\beta$ -D-галактопираноза.

## Тесты

1. **Обозначение асимметрических центров альдогексозы (dldl). Этот углевод:**

- а) глюкоза                      б) галактоза                      в) рибоза  
г) манноза                      д) фруктоза

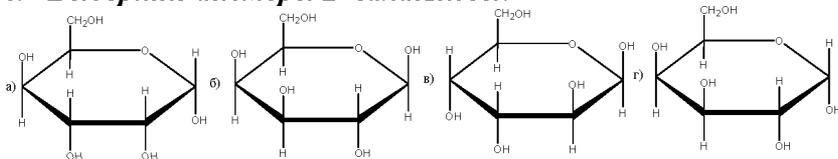
2. **Обозначение хиральных центров альдогексозы (dlld). Выберите углевод:**

- а) глюкоза                      б) галактоза                      в) рибоза  
г) манноза                      д) фруктоза

3. **Конфигурация хиральных центров альдогексозы обозначена как dlld. Этот углевод:**

- а) глюкоза                      б) фруктоза                      в) манноза  
г) галактоза                      д) рибоза

4. **Выберите аномеры D-галактозы:**



1. б, в

2. а, в

3. б, г

4. в, г

5. а, г

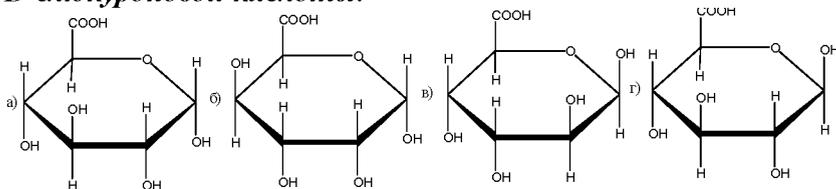
5. Присутствие глюкозы в растворе можно обнаружить с помощью качественной реакции с реактивом:

- а) йодом  
 б) гидроксидом меди (II)  
 в) хлоридом железа (III)  
 г) бромной водой  
 д) азотной кислотой

6. Для получения глюкуроновой кислоты *in vitro* использовали углевод и окислитель. Сделайте выбор:

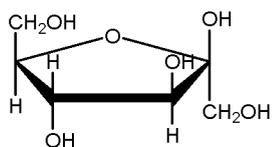
- а) глюкоза,  $\text{HNO}_3$   
 б) глюкоза, реактив Фелинга  
 в) гликозид глюкозы,  $\text{O}_2$ , Pt  
 г) гликозид глюкозы, реактив Фелинга  
 д) галактоза,  $\text{HNO}_3$

7. Из предложенных формул выберите аномеры D-глюкуроновой кислоты:



1. б, в    2. а, г    3. а, в    4. б, г    5. а, б, г

8. Выберите название D-моносахарида



- а)  $\alpha$ -D-рибофураноза  
 б)  $\beta$ -D-рибофураноза  
 в)  $\beta$ -D-фруктофураноза  
 г)  $\alpha$ -D-фруктофураноза  
 д)  $\alpha$ -D-рибопираноза

9.  $\beta$ -D-Глюкопиранозе соответствует структурная формула:

10. Конфигурация двух альдозексоз: *ddld* и *lldl*. Эти углеводы:

- а) эпимеры    б) энантиомеры    в) рацематы  
 г) аномеры    д) диастереоизомеры

11. У оксо-формы альдозы - 32 стереоизомера.

Эта альдоза относится к:

- а) тетрозам    б) пентозам  
 в) гексозам    г) гептозам

**12. Какое расположение хиральных центров в молекуле кетогексозы соответствует D-фруктозе?**

- а) ddl    б) dll    в) dld    г) ldd

**13. Для получения глюкозаровой кислоты использовали:**

- а) реактив Фелинга    б) бромноватистую кислоту  
в) азотную кислоту    г)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

**14. Сколько стереоизомеров должно быть у рибозы в фуранозной форме?**

- а) 2    б) 4    в) 8    г) 12    д) 16

**15. Какое расположение центров хиральности в молекуле пентозы соответствует D-рибозе?**

- а) ddd    б) ldd    в) lll    г) lld    д) dld

**16. Оцените утверждение: «При восстановлении фруктозы образуется два различных многоатомных спирта»:**

- а) да, утверждение верно  
б) нет, образуется один спирт  
в) фруктоза не может быть восстановлена  
г) полученные вещества не являются спиртами

**17. Добавление гидроксида меди (II) в щелочной среде к раствору моносахарида при комнатной температуре проводят для доказательства присутствия:**

- а) альдегидной группы    б) кетонной группы  
в) расположенных рядом гидроксильных групп  
г) верный ответ не приведен    д) гидроксильных групп

**18. Конфигурация какого атома углерода в гексозе определяет принадлежность к стерео ряду D или L?**

- а) C-2    б) C-3    в) C-4    г) C-5    д) C-6

**19. Заменитель пищевого сахара и желчегонное средство спирт сорбит получают по реакции восстановления:**

- а) глюкозы    б) маннозы    в) рибозы  
г) галактозы    д) нет верного ответа

## Ответы к теме IX

1г; 2б; 3а; 4.3; 5б; 6в; 7.2; 8в; 9а; 10б; 11г; 12а; 13в; 14д; 15а; 16а; 17в; 18г; 19а

---

## ТЕМА X

---

### УГЛЕВОДЫ. ДИСАХАРИДЫ. ОЛИГОСАХАРИДЫ. ПОЛИСАХАРИДЫ

Многие дисахариды – сахара, молекулы которых построены из двух остатков моносахаридов, связанных гликозидной связью, являются природными веществами и входят в состав пищевых продуктов (сахароза, лактоза, мальтоза, трегалоза и др.), а также являются и лечебными средствами (лактоза, мальтоза, сахароза).

Полисахариды (гликаны) – высокомолекулярные углеводы, молекулы которых построены из большого количества моносахаридных остатков, связанных гликозидными связями, и образующих неразветвленные или разветвленные цепи с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов. В состав гомополисахаридов входят остатки только одного типа моносахарида, гетерополисахариды состоят из остатков двух или более типов моносахаридных остатков и содержат регулярно повторяющиеся дисахаридные блоки.

Свойства, биологические функции, применение полисахаридов чрезвычайно разнообразны. Некоторые неразветвленные гомополисахариды (амилоза крахмала) хорошо растворяются в воде, а некоторые (целлюлоза, хитин и др.) не растворяются в воде вследствие прочной межмолекулярной ассоциации. Более сложные полисахариды склонны к образованию гелей (агар, альгиновые кислоты, пектины), а многие разветвленные гомополисахариды плохо растворимы в воде (гликоген, декстраны и др.). Кислотный или ферментативный гидролиз полисахаридов приводит к сначала к частичному, а затем и полному расщеплению гликозидных связей с образованием олиго- и моносахаридов соответственно. Гликоген у человека и животных, крахмал, инулин у растений – запасающиеся углеводные вещества – энергетический резерв живых организмов. Целлюлоза и геми-

целлюлозы клеточной стенки растений, хитин беспозвоночных и грибов – структурные полисахариды. Гетерополисахариды (гликозаминогликаны – гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, дерматансульфаты, кератансульфаты и др.) – важнейшие структурные полисахариды всех типов соединительной ткани человека и животных. Гепарансульфаты входят в состав базальных мембран и поверхностных антигенов всех клеток человека и животных, гепарин – противосвертывающее вещество (антикоагулянт) крови. Липополисахариды бактерий и разнообразные гликопротеины поверхности животных клеток обеспечивают специфичность межклеточного взаимодействия и иммунологических реакций.

Практически все известные природные полисахариды и их многочисленные синтетические производные нашли применение в медицине или прямо как лечебные средства (гепарин, гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, частично гидролизованная декстраны и др.), или как вспомогательные вещества (крахмал, циклодекстрины, агар, пектины, хитин, хитозан, целлюлоза и ее эфиры и др.). Инулин – полимер фруктозы – применяется в клинической диагностике функционального состояния почек.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- классификацию, номенклатуру, строение, химические свойства, биологическое значение дисахаридов (лактоза, сахароза, мальтоза, целлобиоза);
- классификацию, строение, химические свойства и биологическое значение гомополисахаридов (крахмал, гликоген, декстраны, целлюлоза) и гетерополисахаридов – гликозаминогликанов (гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, гепарин);
- применение ди- и полисахаридов в медицине;

**уметь** записывать структурные формулы важнейших дисахаридов (лактоза, сахароза, мальтоза, целлобиоза); составлять уравнения реакций, подтверждающих химические свойства дисахаридов; проводить качественные реак-

ции обнаружения редуцирующих дисахаридов (лактоза) в биологических жидкостях; записывать структурные формулы полисахаридов: фракций крахмала (амилозы и амилопектина), целлюлозы, дисахаридных фрагментов гликозаминогликанов: гиалуроновой кислоты, хондроитинсульфатов;

**владеть** знаниями значения изучения строения и свойств ди- и полисахаридов в решении задач медицины.

### **Вопросы для подготовки**

1. Дисахариды. Строение и номенклатура дисахаридов, физико-химические свойства. Классификация: редуцирующие (лактоза, мальтоза, целлобиоза) и нередуцирующие (сахароза) дисахариды. Биологическое значение дисахаридов. Химические свойства и качественные реакции обнаружения.

2. Гомополисахариды. Крахмал, гликоген, целлюлоза, декстраны. Биологическая роль. Особенности строения. Крахмал: фракционный состав, химические свойства (гидролиз), качественные реакции обнаружения. Препараты декстранов – кровезаменители. Производные целлюлозы, их применение в лечебных целях.

3. Гетерополисахариды (гликозаминогликаны). Строение биозного фрагмента гиалуроновой кислоты, хондроитинсульфатов-4 и -6, гепарина. Биологическое значение, применение в лечебных целях.

4. Олигосахариды. Строение, биологическое значение. Циклодекстрины. Строение, свойства, биологическое значение. Применение в медицинских целях.

### **Задачи и упражнения**

1. Составьте структурную формулу сахарозы. Назовите тип гликозидной связи. Объясните, почему сахароза относится к нередуцирующим сахарам. Какие вещества образуются при гидролизе сахарозы? Объясните происхождение второго названия сахарозы – «инвертный сахар» (смесь глюкозы и фруктозы).

2. Лактоза – важный компонент грудного и животного молока. Объясните, почему лактоза относится к редуцирующим

сахарам. Какие вещества образуются при гидролизе лактозы? Составьте структурную формулу лактозы и запишите уравнение реакции окисления в лактобионовую кислоту.

3. В каком из перечисленных углеводов: мальтоза, сахароза, целлобиоза, крахмал, содержится  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) гликозидная связь?

4. Предложите способ различить сахара:

а) сахарозу и лактозу; б) мальтозу и трегалозу.

5. Запишите уравнение реакции гидролиза сахарозы (используйте структурные формулы):

сахароза +  $H_2O \rightarrow$  глюкоза и фруктоза

6. Запишите структурные формулы фрагментов амилозы (связи  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)), амилопектина и гликогена (связи  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4),  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)), декстрана (связи  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)).

7. Составьте схему гидролиза крахмала *in vitro* и *in vivo* (фермент амилаза). Назовите условия и продукты гидролиза

8. Какое количество мономеров располагается между точками ветвления в гликогене? Какой тип связи участвует в создании разветвленной структуры гликогена?

9. Назовите полимер и составьте структурную формулу полисахарида (несколько структурных звеньев полимера), который состоит из мономерных звеньев  $\alpha$ -глюкозы, соединенных связью (1 $\rightarrow$ 6), а в местах ветвления – связи  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4),  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3),  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2).

10. Препарат какого полисахарида назначают при уменьшении содержания в крови белков, связывающих воду?

11. Запишите структурные формулы дисахаридных фрагментов гетерополисахаридов: гиалуроновой кислоты, хондроитин-4-сульфата. Сравните их состав, типы связей.

## Тесты

1. При гидролизе дисахарида получили глюкозу и фруктозу.

Выберите дисахарид:

- а) сахароза      б) лактоза      в) мальтоза  
г) целлобиоза      д) трегалоза

2. В крахмале между моносахаридами образуются связи:

- а)  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)      б)  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3) и  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)  
в)  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) и  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)      г)  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) и  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6)  
д)  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3) и  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)

3. В качестве кровезаменителя используют раствор полисахарида:
- а) гепарина
  - б) декстрана
  - в) декстрина
  - г) амилозы
  - д) амилопектина
4. Медицинский препарат – раствор полисахарида – применяют в качестве антикоагулянта. В его составе соединение:
- а) амилоза
  - б) амилопектин
  - в) гепарин
  - г) декстран
  - д) декстрин
5. Гликозидные связи пищевого продукта крахмала гидролизуются при нагревании в условиях *in vitro* в среде:
- а) щелочной
  - б) кислой
  - в) нейтральной
  - г) при любом значении pH
  - д) только с участием ферментов.
6. Лактоза животного и материнского молока образована:
- а) молекулами глюкозы
  - б) молекулами глюкозы и фруктозы
  - в) молекулами галактозы
  - г) молекулами глюкозы и галактозы
7. Присутствие лактозы в молоке можно обнаружить качественной реакцией с реактивом:
- а) Селиванова
  - б) йодом
  - в) Фелинга
  - г) азотной кислотой
  - д) хлоридом железа (III)
8. Фермент поджелудочной железы амилаза гидролизует гликозидные связи, он участвует в переваривании:
- а) белков
  - б) жиров
  - в) крахмала
  - г) жиров и крахмала
  - д) белков и жиров
9. Между точками ветвления в полимерных цепях молекуле гликогена человека количество мономеров равно:
- а) 4-5
  - б) 6-12
  - в) 12-25
  - г) нет определенной закономерности
10. В каком углеводе остатки моносахаридов соединены  $\beta$ -(1-4) гликозидной связью?
- а) мальтоза
  - б) сахароза
  - в) целлобиоза
  - г) крахмал
  - д) фруктоза

**11. С помощью реактива Селиванова можно отличить углеводы:**

- а) мальтозу и лактозу      б) мальтозу и целлобиозу
- в) мальтозу и крахмал      г) фруктозу и лактозу
- д) нет верного ответа

**12. С помощью реактива Фелинга можно отличить углеводы:**

- а) мальтозу и сахарозу      б) крахмал и сахарозу
- в) гликоген и сахарозу      г) сахарозу и целлюлозу
- д) нет верного ответа

**13. Какой тип связи участвует в создании разветвленной структуры гликогена:**

- а) сложноэфирная      б) гликозидная  $\alpha$ -(1→4)
- в) гликозидная  $\alpha$ -(1→6)      г) гликозидная  $\beta$ -(1→4)
- д) гликозидная  $\beta$ -(1→6)

**14. Главным углеводным компонентом грудного молока является:**

- а) лактоза      б) мальтоза      в) сахароза
- г) галактоза      д) глюкоза

**15. Выберите вариант с двумя сульфатированными сахарами:**

- а) гиалуриновая кислота, гепарин
- б) гиалуриновая кислота, декстран
- в) хондроитинсульфат, гепарин
- г) хондроитинсульфат, декстран
- д) хондроитинсульфат, гиалуриновая кислота.

**16. Какой гетерополисахарид содержит в своем дисахаридном фрагменте иную связь, чем  $\beta$ -(1→3)?**

- а) гликоген      б) гепарин      в) гиалуриновая кислота
- г) целлобиоза      д) хондроитинсульфат

**17. «Инвертный» сахар входит в состав многих лекарственных препаратов. Это:**

- а) фруктоза      б) лактоза      в) сахароза
- г) смесь глюкозы и фруктозы      д) сорбит

**18. Какие углеводы относятся к редуцирующим?**

- а) сахароза, лактоза      б) сахароза, мальтоза
- в) мальтоза, лактоза      г) целлобиоза, сахароза
- д) лактоза, фруктоза

**19. Полисахарид состоит из мономерных звеньев  $\alpha$ -глюкозы, соединенных связью (1→6), а в местах ветвления – связи  $\alpha$ -(1→4), (1→3), (1→2). Назовите полимер**

- а) декстрин      б) амилоза      в) амилопектин  
г) декстран      д) пектин

**20. Моносахариды D-галактоза и D-глюкоза образуются при гидролизе дисахарида:**

- а) декстрана      б) сахарозы      в) лактозы  
г) мальтозы      д) целлобиозы

**21. При уменьшении содержания в крови белков, связывающих воду, назначают препарат реополиглокин, главным компонентом которого являются:**

- а) инулин      б) декстран      в) декстрин  
г) амилопектин      д) пектин

**22. Для проверки функции почек в лабораторной диагностике назначают полимер, состоящий из мономерных звеньев фруктозы, который называется:**

- а) декстрин      б) инулин      в) декстран  
г) амилоза      д) пектин

**23. При отравлениях тяжелыми металлами в качестве вспомогательного лечебного средства применяют полисахарид:**

- а) декстрин      б) инулин      в) декстран  
г) амилоза      д) пектин

### **Ответы к теме X**

1а; 2в; 3б; 4в; 5б; 6г; 7в; 8в; 9б; 10в; 11г; 12а; 13в; 14а; 15в; 16б; 17г; 18в; 19г; 20в; 21б; 22б; 23д.

---

## ТЕМА XI

---

### НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ. НУКЛЕОТИДЫ

Нуклеиновые кислоты – природные высокомолекулярные полимеры. Особенности химического строения нуклеиновых кислот обеспечивают возможность сохранения, воспроизведения и передачи по наследству генетической информации о структуре белковых молекул, которые синтезируются в каждой клетке. Стабильность структуры нуклеиновых кислот – важнейшее условие нормальной жизнедеятельности клеток и организма в целом. ДНК сохраняет наследственную информацию организма в виде последовательности дезоксирибонуклеотидов, различающихся азотистыми основаниями.

В ДНК в закодированном триплетным кодом виде записан состав всех возможных белков организма. Молекулы РНК переносят информацию от ДНК к местам клетки, где происходит синтез белка, а также выполняют ряд регуляторных функций.

Нуклеотиды разнообразны по составу, строению и функциям – входят в состав ДНК, РНК, ряда важных метаболитов, макроэргических соединений (АТФ), регулируют метаболические процессы.

Олигонуклеотиды применяются в научных исследованиях, перспективны в качестве лекарственных препаратов нового поколения (антисмысловые нуклеотиды), влияющих на экспрессию генов и биосинтез белков (генная терапия).

Целый ряд производных природных нуклеозидов и азотистых оснований нуклеиновых кислот применяется в качестве лекарств с противоопухолевым, противовирусным, противогрибковым и антибактериальным действием.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- понятия «азотистые основания», их строение, свойства (ароматические свойства, лактим-лактамина таутомерия),

биологическое значение, классификацию их на пиримидиновые и пуриновые;

- строение, состав, свойства, биологическое значение нуклеозидов и нуклеотидов;
- особенности строения двойной спирали ДНК;
- строение, биологическую роль, условия гидролиза макроэргического соединения АТФ;
- строение, свойства, путь образования *in vivo*, биологическое значение мочевой кислоты и ее солей – уратов;
- применение азотистых оснований, нуклеозидов, нуклеотидов, полинуклеотидов и их производных в медицине;

**уметь** составлять названия, узнавать и записывать структурные формулы азотистых оснований в лактамных и лактимных таутомерных формах, структурные формулы нуклеозидов и нуклеотидов (см. приложение к теме XIII); записать последовательность реакций превращения: аденин – гипоксантин, гуанин – ксантин, гипоксантин – ксантин – мочевая кислота; составлять структурные формулы таутомерных форм мочевой кислоты и ее солей;

**владеть** знаниями значения изучения строения и свойств нуклеиновых кислот и их молекулярных компонентов (азотистых оснований, нуклеозидов, нуклеотидов) в решении задач медицины.

## Вопросы для подготовки

1. История открытия, этапы исследования строения нуклеиновых кислот.

2. Классификация нуклеиновых кислот, отличия в строении и составе как следствие различных биологических функций.

3. Влияние pH среды на процесс гидролиза нуклеопротеинов и нуклеиновых кислот *in vivo* и *in vitro*. Состав продуктов гидролиза при разных величинах pH среды.

4. Азотистые основания нуклеиновых кислот

4.1. Азотистые основания – производные пиримидина: тимин (Т), цитозин (Ц), урацил (У) – строение, физико-химические свойства, лактим-лактамина таутомерия.

- 4.2. Азотистые основания – производные пурина: аденин (А), гуанин (Г) – строение, физико-химические свойства, лактим-лактозная таутомерия гуанина. Производные пурина – гипоксантин, ксантин, мочевиная кислота, соли ураты. Их биологическое значение.
- 4.3. Какие таутомерные формы Г, Ц, Т, У присутствуют в составе ДНК и РНК *in vivo* в процессе выполнения ими биологических функций? Почему?
- 4.4. Лекарственные препараты – антиметаболиты азотистых оснований (меркаптопурин, фторурацил).
5. Нуклеозиды (производные У, Т, Ц, А, Г, гипоксантина, ксантина) – состав, строение, номенклатура, свойства (гидролиз).
6. Нуклеотиды – классификации, состав, строение, номенклатура, биологическое значение.
- 6.1. Моно-, -ди-, -трифосфатнуклеозиды (АМФ, АДФ, АТФ и их аналоги, содержащие У, Т, Ц, Г). Биологическая роль нуклеотидов. Условия гидролиза химических связей в нуклеотиде.
- 6.2. Макроэргические связи в нуклеозидтрифосфатах. Строение, свойства, функции и особая биологическая роль АТФ.
- 6.3. Строение, функции и биологическое значение нуклеотидных коферментов НАД<sup>+</sup>/НАДН и НАДФ<sup>+</sup>/НАДФН.
7. Строение нуклеиновых кислот. Правило Чаргаффа. Первичная структура РНК и ДНК. Вторичная структура ДНК – двойная спираль, комплементарные пары. Высшие структуры ДНК – образование нуклеопротеинов.

### **Задачи и упражнения**

1. Запишите структурные формулы соединений в лактимной и лактамной формах, укажите нумерацию атомов, названия обеих форм в соответствии с принятой номенклатурой: урацил, тимин, цитозин, аденин, гуанин, мочевиная кислота.
2. Запишите структурные формулы нуклеозидов: тимидин, тимидинрибозид, дезоксицитидин, уридин, аденозин, дезоксиаденозин.

3. Запишите структурные формулы нуклеотидов: 3'-адениловая кислота, 5'-аденозинмонофосфат.

4. Составьте структурную формулу макроэргического соединения АТФ и укажите макроэргические связи.

5. Укажите все типы химических связей в соединениях ЦМФ, УДФ, ГТФ. Составьте их структурные формулы.

6. Объясните механизм образования комплементарных пар (А-Т, Г-Ц) с участием водородных связей. Какую биологическую роль играют водородные связи в комплементарных парах?

7. Составьте структурную формулу тринуклеотида d(A-T-G). Фрагментом какой нуклеиновой кислоты может являться этот нуклеотид?

8. При гидролизе какого соединения *in vivo* образуются уридин и фосфорная кислота? В какой среде проводят гидролиз *in vitro*? В какой среде следует провести дальнейший гидролиз уридина?

## Тесты

**1. Нуклеотидные цепи в двойной спирали ДНК имеют:**

- а) параллельное расположение
- б) антипараллельное расположение
- в) возможно любое направление
- г) последовательное расположение
- д) нет верного ответа

**2. Вставьте пропущенные слова (из соответствующего набора терминов): Природный нуклеозид – это химическое соединение, которое образовано посредством связей А и в состав которого входят вещества Б:**

- А. а) α-гликозидная    б) β-гликозидная    в) ангидридная  
г) сложноэфирная    д) простая эфирная
- Б. а) азотистое основание и фосфорная кислота  
б) азотистое основание и углевод гексоза  
в) азотистое основание и углевод пентоза  
г) фосфорная кислота и углевод

Пример ответа: А – ? Б – ?

**3. Молекула АТФ является макроэргическим соединением за счет особого типа химических связей, которые следует назвать:**

- а) сложноэфирные
- б) фосфоангидридные
- в) гликозидные
- г) пептидные
- д) ионные

**4. Нуклеотиды легко гидролизуются и превращаются в нуклеозиды:**

- а) в щелочной среде
- б) в кислой среде
- в) одинаково в кислой и щелочной
- г) только в нейтральной среде
- д) гидролиз невозможен вообще

**5. Комплементарная пара аденин-тимин образована с помощью связей (указаны количество и тип):**

- а) две ионные
- б) три водородные
- в) три ионные
- г) две водородные
- д) две ковалентные

**6. В составе нуклеиновой кислоты РНК углеводы находятся в виде:**

- а)  $\alpha$ -D-рибофуранозы
- б)  $\alpha$ -D-рибопиранозы
- в)  $\beta$ -D-рибофуранозы
- г)  $\beta$ -D-рибопиранозы
- д)  $\beta$ -D-глюкофуранозы

**7. Азотистые основания в цепи в двойной спирали ДНК располагаются относительно оси спирали:**

- а) внутри спирали, параллельно
- б) внутри спирали, перпендикулярно
- в) внутри спирали, под углом  $45^\circ$
- г) вне спирали, перпендикулярно
- д) нет верного ответа

**8. Общее направление фосфорноэфирных связей от начала к концу в полинуклеотидной цепи следует обозначить:**

- а)  $5' \rightarrow 3'$
- б)  $3' \rightarrow 5'$
- в)  $5' \rightarrow 2'$
- г)  $3' \rightarrow 2'$
- д)  $2' \rightarrow 5'$

**9. Вставьте пропущенные слова (из соответствующего набора терминов): природный нуклеозидмонофосфат – это химическое соединение, которое образовано посредством связей А и в состав которого входят вещества Б:**

- А. а)  $\alpha$ -гликозидной
- б)  $\beta$ -гликозидной

- в) ангидридной и сложноэфирной г) сложноэфирной
- д)  $\beta$ -гликозидной, сложноэфирной

- Б.** а) азотистое основание, фосфорная кислота  
б) азотистое основание, углевод пентоза  
в) фосфорная кислота, углевод гексоза  
г) фосфорная кислота, азотистое основание, углевод пентоза  
д) фосфорная кислота, азотистое основание, углевод гексоза

Пример ответа: А – ? Б – ?

**10. Биологическая роль никотиновой кислоты:**

- а) входит в состав алкалоида никотина
- б) из нее синтезируется мочевиная кислота
- в) относится к азотистым основаниям нуклеиновых кислот
- г) входит в состав НАД<sup>+</sup>
- д) важный представитель аминокислот.

**11. Сколько пар нуклеотидов помещается на одном витке спирали ДНК?**

- а) 6 б) 8 в) 10 г) 12 д) 14

**12. Выберите верное утверждение о количественном соотношении содержания азотистых оснований в структуре ДНК:**

- а)  $T + G = A + Ц$  б)  $T + Ц = У + А$  в)  $T + А = Г + Ц$
- г)  $T + А = У + Г$  д)  $T + Ц = Г + А$

**13. Выберите верное утверждение об условиях гидролиза  $\beta$ -N гликозидной связи нуклеиновой кислоты:**

- а) в кислой среде
- б) в щелочной среде
- в) в нейтральной среде
- г) не гидролизуется
- д) в любой среде

**14. Соединение называется тимидин.**

**К какому классу следует отнести это соединение:**

- а) нуклеотид б) динуклеотид
- в) нуклеозид г) азотистое основание
- д) пептид

**15. Соединение назвали уридилиловая кислота.**

**К какому классу следует отнести это соединение:**

- а) нуклеозид
- б) азотистое основание
- в) полинуклеотид
- г) моноклеотид

**16. Соединение обозначили сокращенно АМФ.**

**Можно использовать и другое название:**

- а) 5`-адениловая кислота
- б) 3`-адениловая кислота
- в) 2`-адениловая кислота
- г) аденозин
- д) аденин

**17. Что следует сказать о строении тимина в составе нуклеиновой кислоты:**

- а) имеет форму лактама
- б) имеет форму лактима
- в) возможны формы лактима и лактама
- г) тимин не образует лактимную и лактамную формы
- д) строение тимина не изучено

## **Ответы к теме XI**

1б; 2А-б Б-в; 3б; 4а; 5г; 6в; 7б; 8а; 9 А-д Б-г; 10г; 11в; 12а, д;  
13а; 14в; 15г; 16а; 17а.

---

## ТЕМА XII

---

### МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. РЕАКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Химическая реакция представляет собой процесс, который сопровождается изменением состава или строения веществ. Биологические процессы в клетке связаны с прохождением химических реакций. Принято подразделять химические процессы на два типа: *in vivo*- те, что проходят в клетках живых организмов и *in vitro* – вне организма. Знание закономерностей протекания химических реакций составляет фундамент для обобщения экспериментальных данных, позволяет выявить сходство и различие между разнообразными химическими и биохимическими реакциями и, наконец, помогает управлять ходом того или иного процесса.

По теме занятия студент должен:

**знать** следующий материал:

- определения: химическая реакция, радикал, нуклеофил, электрофил;
- типы разрыва химических связей, строение промежуточных частиц (радикал, нуклеофил, электрофил и их условные обозначения);
- понятие механизм реакции, связь между строением биологического соединения и возможными направлениями и механизмами его реакции;

**уметь** записывать условные обозначения для основных типов реакций органических соединений ( $S$ ,  $A$ ,  $E$ ) с учетом электронной природы активных частиц ( $R$ ,  $Nu$ ,  $E^+$ ); определять возможные типы реакции для различных классов органических соединений: алканы –  $S_R$ ; арены –  $S_E$ ; алкены –  $A_E$ ; карбонильные соединения –  $A_N$ ; спирты, галогенопроизводные –  $S_N$ ,  $E$ ; классификацией биоорганические

реакции по их уравнениям (восстановление, замещение, окисление, присоединение, элиминирование), кофермент НАД<sup>+</sup>, механизм реакции, нуклеофил, радикал, реакции *in vivo* и *in vitro*;

**владеть** знанием исследования механизмов химических реакций для понимания действия ферментов, рецептов, лекарственных средств.

### Вопросы для подготовки

1. Типы разрыва химических связей (гомолитический, гетеролитический).

2. Радикал, электрофил, нуклеофил: электронное строение активных частиц, образующихся при разрыве химических связей, влияние заместителей (доноров и акцепторов) на их устойчивость. Супероксид и гидроксид – радикалы, фотолиз воды.

3. Реакции электрофильного присоединения ( $A_E$ ) к ненасыщенным соединениям. Реакции присоединения воды и галогеноводородов к несимметричной двойной связи в алкенах, содержащих донорные и акцепторные группировки ( $R-CH=CH-X$ , где  $X = -CH_3, -COOH, -Cl, -CN$ ). Биологическое значение реакций гидратации природных метаболитов с кратными связями.

4. Реакции нуклеофильного присоединения ( $A_N$ ) карбонильных соединений:

а) электронное строение карбонильной группы в альдегидах и кетонах;

б) реакции присоединения воды, циановодорода, спиртов (образования полуацеталей, ацеталей), аминов (образование оснований Шиффа – иминов), тиолов (образование тиополуацеталей);

в) влияние донорных и акцепторных заместителей на реакционную способность карбонильных соединений.

5. Реакции радикального замещения в ряду алканов – галогенирование.

6. Реакции электрофильного замещения в ряду аренов (бензол, его гомологи и производные) – нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование. Правило замещения.

Реакция йодирования тирозина *in vivo* – биосинтез гормона L-тироксина.

7. Реакции элиминирования (отщепления). На примере дегидратации спиртов и природных метаболитов – яблочной кислоты и 3-гидроксикарбоновых кислот. Биологическое значение реакций элиминирования для молекул природных метаболитов.

8. Реакции окисления-восстановления:

а) окисление спиртов, альдегидов, тиолов;

б) строение и механизм действия кофермента НАД<sup>+</sup>. Значение гидридного переноса в биохимических процессах.

### Задачи и упражнения

1. Составьте схемы гомолитического и гетеролитического разрывов связей в молекулах Cl<sub>2</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>Cl, H<sub>2</sub>O. Какой тип разрыва связей характерен в каждом случае? Почему? Как называются образовавшиеся частицы? Укажите условия.

2. Оцените и сопоставьте устойчивость изомерных карбкатионов состава C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>.

3. Запишите уравнения реакций:

а) уксусный альдегид + этанол

б) ацетон + циановодород

в) бензальдегид + анилин

4. Напишите механизм свободнорадикального замещения в реакции взаимодействия хлора с пропаном; 2-метилпропаном.

5. Растворение в воде трихлорэтаналя (хлорала) сопровождается образованием устойчивого хлоральгидрата, который использовался как слабое снотворное средство. Объясните высокую активность хлорала в реакции A<sub>N</sub>.

6. Запишите уравнения реакций нитрования бензола и фенола и сравните активность двух ароматических соединений. Составьте схему механизма реакции S<sub>E</sub> на примере бензола.

7. Запишите схему реакции, определите тип реакции, назовите полученные соединения:

а) метиламин + хлорэтан

б) пиридин + хлорметан

8. Какое соединение образуется при окислении гидрохинона (1,4-дигидроксibenзола)? Биологическое значение аналогичной реакции в митохондри.

9. Запишите схему реакции и объясните в конкретных случаях направление присоединения:

а) этен + HOH (HCl, HBr)

б) пропиен + HOH (HCl, HBr)

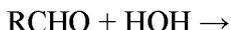
в) пропиеновая (акриловая) кислота + HOH

г) 2-бутеновая (кротоновая) кислота + HOH

д) транс-бутендиовая кислота + HOH

10. Запишите уравнение реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе ( $A_N$ ). Опишите механизм этой реакции. Объясните влияние заместителей (доноров и акцепторов) на активность карбонильных соединений в реакциях присоединения. Все перечисленные реакции  $A_N$  происходят *in vivo*, в биологических объектах, в клетках организма человека.

а) присоединение воды (гидратация) метанала, этанала, трихлорэтанала



б) присоединение циановодорода HCN – образование циангидринов

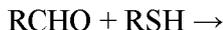


в) присоединение одноатомного спирта ROH – образование полуацетала



Дальнейшее взаимодействие полуацетала со спиртом – образование ацетала в реакции нуклеофильного замещения  $S_N$ .

г) присоединение тиола RSH – образование тиополуацетала



д) присоединение амина (с последующим элиминированием воды) образование имида  $RCH=N-R_1$  (основания Шиффа)



11. Запишите уравнение реакции электрофильного замещения  $S_E$  в ароматических соединениях. Запишите механизм реакции электрофильного замещения:

- нитрование бензола;
- хлорирование бензола с катализатором;
- алкилирование бензола с катализатором  $AlCl_3$ ;
- бромирование фенола.

Сравните активность бензола и фенола. Поясните правило замещения 2,4,6 в бензольном цикле фенола.

12. Запишите уравнение реакции нуклеофильного замещения  $S_N$ .

*Примеры:* реакции  $S_N$  in vitro

- $C_2H_5OH + HCl \leftrightarrow$
- $C_2H_5Cl + HOH \leftrightarrow$
- $C_2H_5Cl + NaOH$  (в среде  $HOH$ )  $\rightarrow$
- $CH_3-CHCl-CH_3 + 2 NH_3 \rightarrow$
- нагревание этанола с конц. серной кислотой при  $T < 140^\circ C$   
 $C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightarrow$

*Примеры* реакции  $S_N$ , моделирующие реакции in vivo:

- триметиламин + хлорметан  
 $(CH_3)_3N + CH_3Cl \rightarrow$  *тетраметиламмоний хлорид*
- пиридин +  $CH_3Cl \rightarrow$  *N-метилпиридиний хлорид*

13. Запишите уравнение реакции элиминирования (E). Отщепление воды – реакция дегидратации.

- нагревание этанола с конц. серной кислотой при  $T > 175^\circ C$   
 $C_2H_5OH \rightarrow$
- нагревание галогеналканов со спиртовым раствором щелочи  
 $C_2H_5Cl + NaOH$  (спирт)  $\rightarrow$   
 $CH_3-CHCl-CH_3 + NaOH$  (спирт)  $\rightarrow$

14. Запишите реакции элиминирования E in vivo

- 2-гидроксипутандиовая кислота (*яблочная*)  $\rightarrow$   $HOH +$  *фумаровая кислота*
- 3-гидроксипутановая кислота ( *$\beta$ -оксимасляная*)  $\rightarrow$   $HOH +$  *кротоновая кислота*

15. Запишите уравнения окислительно-восстановительных реакций *in vivo* с участием кофермента НАД<sup>+</sup>.

- 1) этанол ↔ этаналь → уксусная кислота;
- 2) молочная кислота ↔ пировиноградная;
- 3) 3-гидроксибутановая ↔ 3-оксобутановая (ацетоуксусная);
- 4) яблочная (2-гидроксибутандиовая) ↔ щавелевоуксусная;
- 5) этантиол ↔ 1,2-диэтилдисульфид;
- 6) цистеин ↔ цистин;

## Тесты

### 1. Выберите электрофилы:

- |                    |   |                    |                                  |
|--------------------|---|--------------------|----------------------------------|
| 1. Br <sup>-</sup> | 2. RO <sup>-</sup>                            | 3. Br <sup>+</sup> | 4. H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> |
| 5. NH <sub>3</sub> | 6. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> | 7. H <sup>+</sup>  |                                  |
- а) 3, 4, 5, 7      б) 1, 2, 5, 6      в) 2, 3, 4, 5, 7  
г) 3, 4, 6, 7      д) 1, 3, 6, 7

### 2. Выберите нуклеофилы:

- |   |                                 |                    |                   |
|---|---------------------------------|--------------------|-------------------|
| 1. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub> | 2. H <sub>2</sub> O             | 3. OH <sup>-</sup> | 4. H <sup>+</sup> |
| 5. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH              | 6. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |                    |                   |
- а) 1, 2, 4, 5      б) 2, 3, 5, 6      в) 1, 2, 3, 5  
г) 1, 2, 5      д) 4, 6

### 3. Какие из нижеприведенных соединений вступают в реакцию A<sub>E</sub> по правилу Марковникова:

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1. CH <sub>2</sub> =CH-CN   | 2. CH <sub>2</sub> =CH-Cl              |
| 3. CH <sub>2</sub> =CH-COOH | 4. CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub> |
- а) 1, 2, 4      б) 2, 3, 4      в) 1, 2, 3      г) 1, 4      д) 2, 4

### 4. Какие из нижеприведенных соединений вступают в реакцию A<sub>E</sub> против правила Марковникова:

- |  |                                |                             |
|--|--------------------------------|-----------------------------|
| 1. CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub> | 2. CH <sub>2</sub> =CH-Cl      | 3. CH <sub>2</sub> =CH-COOH |
| 4. CH <sub>2</sub> =CH-CN              | 5. CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH |                             |
- а) 2, 3      б) 1, 3      в) 3, 4      г) 2, 3, 4      д) 3, 4, 5

### 5. Взаимодействие пропена с водой относится к реакции:

- а) A<sub>R</sub>      б) A<sub>E</sub>      в) A<sub>N</sub>      г) S<sub>E</sub>      д) S<sub>N</sub>

### 6. Взаимодействие альдегида с 1 моль спирта приводит к образованию соединения:

- а) гликозида      б) полуацетала      в) кетона  
г) лактона      д) ацетала

7. Реакция гидратации пропена относится (выберите тип реакции):

- а)  $A_E$                       б)  $A_N$                       в) E                      г)  $S_N$                       д)  $S_E$

8. Кофермент НАДН участвует в реакциях:

- а) дегидрирования                      б) гидратации  
в) восстановительных реакциях                      г) нет верного ответа

9. В составе кофермента НАД<sup>+</sup> имеется гетероциклическое соединение:

- а) пиррол                      б) пиримидин                      в) пиридин  
г) имидазол                      д) тиофен

10. Кофермент НАД<sup>+</sup> образован на основе водорастворимого витамина

- а) PP                      б) P                      в) C                      г) B<sub>2</sub>  
д) B<sub>1</sub>                      е) A

## Ответы к теме XII

1г; 2в; 3д; 4в; 5б; 6б; 7а; 8в; 9в; 10а.

## ИЗОМЕРИЯ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомерия – это явление существования изомеров – молекул одинакового состава, но различного строения и свойств. Виды изомерии и изомеров в химии многочисленны и разнообразны. Явление изомерии в биоорганической химии чрезвычайно важно, поскольку разные изомеры клеточных метаболитов, лекарственных препаратов и ксенобиотиков имеют разные свойства, разные биологические функции и действие на организм и зачастую очень небольшие структурные различия в молекулах пары изомеров приводят к кардинальным различиям в их биологических свойствах, характере действия на организм, токсичности и т.д.

По теме занятия студент должен:

**знать:**

- определения: изомерия, таутомерия, хиральный (асимметрический) центр (атом), пара энантиомеров, диастереомеры, конформация, конфигурация (абсолютная и относительная), оптическая активность, виды изомерии (статическая – структурная, пространственная (геометрическая и оптическая), динамическая – конформационная и таутомерия), виды прототропной таутомерии (кето-енольная, лактим-лактамина, кольчато-цепная (цикло-оксо), понятия о D- и L-стереорядах в органических соединениях классов гидрокси- и аминокислот, конфигурационный стандарт Розанова – D-глицериновый альдегид, написание структурных формул этих соединений в форме проекций Фишер;
- биологическое значение явлений изомерии и таутомерии;

**уметь** следующий материал:

- различать и составлять структурные формулы геометрических и оптических изомеров (энантиомеры, диасте-

реомеры, D- и L-стереоизомеры в проекциях Фишера) биологически активных органических соединений, представителей рядов карбоновых кислот, гидрокси- и аминокислот;

- составлять структурные формулы и сравнивать химическую устойчивость лактим-лактамных и кето-енольных таутомерных форм органических соединений между собой.
  - прогнозировать возможные виды изомерии для биоорганических соединений по их структурным формулам;
- владеть** знаниями о значении изомерии и таутомерии биоорганических молекул в решении задач медицины.

### Вопросы для подготовки

1. Определения понятий: изомерия, изомеры.
2. Виды изомерии (пространственная, структурная), их отличия друг от друга.
3. Разновидности структурной изомерии в ациклических и циклических соединениях: изомерия скелета, положения, характера функциональной группы и др.
4. Равновесная динамическая изомерия – таутомерия. Сущность явления (на примерах кето-енольной и лактим-лактамной таутомерии). Роль СН–кислотного центра в образовании енольной формы.
5. Какие факторы влияют на стабильность таутомерных форм?
6. Пространственная (стерео) изомерия и ее виды (геометрическая, оптическая). Понятия: конформация, конфигурация.
7. Связь между составом, строением молекулы и способностью образовывать геометрические изомеры. Сходство и отличие физических и химических свойств изомеров, сравнение устойчивости цис- и транс-форм.
8. Конформации шестичленных циклов – «кресло», «ванна».
9. Оптическая изомерия. Хиральный атом углерода. Стереоряды (D, L). Определение стереоряда. Абсолютная и относительная конфигурации. Знак оптического вращения. Оксикислотный ключ Розанова. Определение числа стереоизомеров по количеству хиральных центров  $N = 2^n$ .

10. Проекция Э. Фишера. Основные понятия: энантиомер, диастереомер, мезоформа, рацемическая смесь.

12. Значение пространственной и структурной изомерии в проявлении биологической активности органических молекул – метаболитов и лекарственных препаратов (примерах фумаровой и малеиновой кислот, D- и L-аминокислот, D- и L-глюкозы, D- и L-молочной кислоты, холестерина).

### Задачи и упражнения

1. Составьте структурные формулы изомеров состава:  $C_3H_8O$ ,  $C_4H_8O$ ,  $C_4H_8O_2$ .

2. Напишите структурные формулы соединений в енольной (кето-) форме:

а) ацетон,

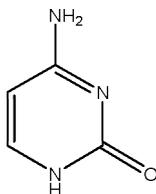
б) пировиноградная кислота,

в) щавелевоуксусная кислота (2-оксобутандиовая), сравните устойчивости енольных форм пировиноградной и щавелевоуксусной кислот между собой,

г) ацетоуксусная (3-оксобутановая), сравните устойчивость енольных форм ацетоуксусной кислоты.

3. Запишите структурную формулу макроэргического соединения фосфоенолпировиноградной кислоты.

4. Зная явление лактим-лактимной таутомерии, определите записанную таутомерную форму азотистого основания нуклеиновых кислот цитозина и напишите его вторую таутомерную форму.



5. Какие из перечисленных соединений могут иметь геометрические изомеры: пропеновая кислота, бут-2-ен, бут-1-ен, кротоновая (бут-2-еновая кислота).

6. Изобразите структурные формулы пространственных (геометрических или цис-, транс-) изомеров: бут-2-ена; пент-

2-ена; бутендиовых кислот (цис-форма – малеиновая, транс-форма – фумаровая); олеиновой кислоты (18 : 1: 9).

7. Изобразите пространственные конформации циклогексановых структур: кресло, ванна и укажите, которая из них присутствует в природных веществах (холестерин, стероидные гормоны, циклические формы моносахаридов).

8. Составьте структурные формулы энантиомеров природных метаболитов в форме проекций Фишера:

- D- и L-изомеров глицеринового альдегида (2,3-дигидрокси-пропаналь)
- D- и L-изомеров молочной кислоты (2-гидроксипропановая)
- D- и L-изомеров аланина (2-аминопропановая кислота)
- D- и L-изомеров яблочной кислоты (2-гидоксибутандиовая кислота)
- D- и L-изомеров винной кислоты (2,3-дигидроксибутандиовая кислота)

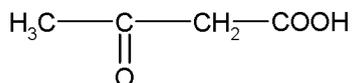
9. Составьте все возможные оптические изомеры винной кислоты (2,3-дигидроксибутандиовая). Укажите пары: энантиомеры, диастереомеры и мезоформу.

10. Рассчитайте число оптических изомеров у соединения, содержащего 3 хиральных атома углерода (рибоза). Сколько образуется пар энантиомеров? Сколько диастереомеров у каждого изомера?

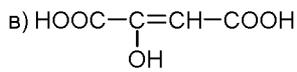
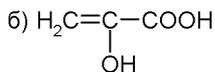
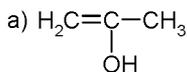
11. Составьте структурные формулы веществ, обладающих оптической изомерией. Укажите хиральные атомы.

- бутан-2-он
- пропандиовая кислота
- 2-гидроксибутановая кислота
- бутандиовая кислота
- 2-амино-3-гидроксибутановая кислота

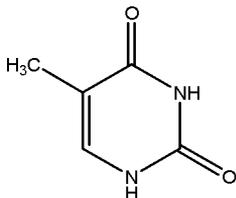
12. Составьте еще две возможные таутомерные формы ацетоксусной кислоты и выберите более устойчивую:



13. Запишите кетоновые формы нижеприведенных соединений:

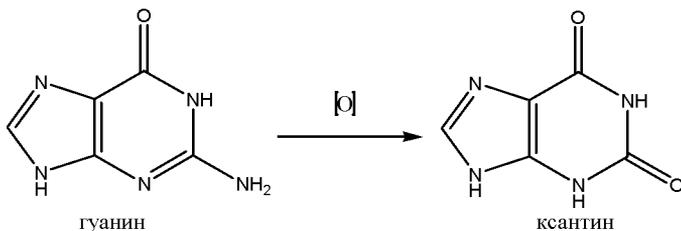


14. Напишите структурную формулу азотистого основания ДНК тимина в лактимной форме:



тимин лактам

15. Напишите реакцию, используйте формулы обоих соединений в лактимной форме:



гуанин

ксантин

## Тесты

1. *Изомеры, относящиеся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению следует называть:*

- |                        |                |
|------------------------|----------------|
| а) диастереомеры       | б) энантиомеры |
| в) мезо-формы          | г) рацематы    |
| д) цис-, транс-изомеры |                |

**2. Для определения абсолютной конфигурации оптически активного соединения предложено вещество в качестве стандарта:**

- а) молочная кислота
- б) глицериновый альдегид
- в) пировиноградная кислота
- г) глицерин
- д) винная кислота

**3. Если стереоизомеры не являются энантиомерами, то их называют:**

- а) диастереомеры                      б) эпимеры
- в) мезо-формы                         г) рацематы
- д) цис-, транс-изомеры

**4. Рацемическая смесь – это смесь:**

- а) равных количеств диастереомеров
- б) равных количеств энантиомеров
- в) любых количеств энантиомеров
- г) любых количеств диастереомеров
- д) нет верного определения

**5. D- и L- изомеры одного соединения называются:**

- а) диастереомеры                      б) энантиомеры
- в) мезо-формы                         г) рацематы
- д) цис-, транс-изомеры

**6. В оптически активном соединении 4 хиральных атома углерода. Сколько стереоизомеров может образовать это соединение?**

- а) 4                      б) 8                      в) 12                      г) 16                      д) 24

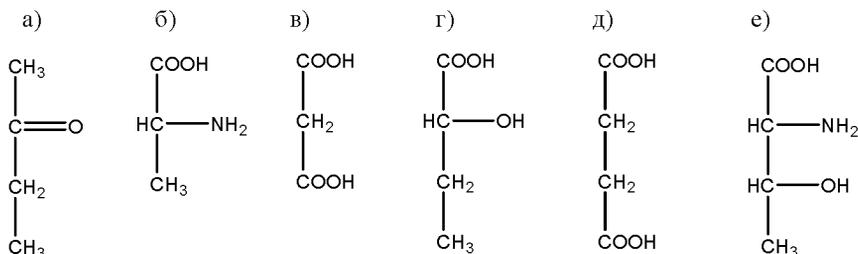
**7. Оптически активное соединение образует 32 стереоизомера. Сколько пар энантиомеров у него может быть?**

- а) 24                      б) 18                      в) 16                      г) 12                      д) 8

**8. Оптически активное соединение образует 32 изомера, среди которых нет мезоформ. Сколько асимметрических атомов присутствует в этом соединении?**

- а) 4                      б) 5                      в) 6                      г) 8                      д) 16

9. Выберите структурные формулы веществ, обладающих оптической изомерией.



1. а, в, д                      2. а, г, е                      3. б, г, е  
4. а, б, г                      5. б, в, е

10. Равновесная динамическая изомерия называется:

- а) энантиомерия                      б) таутомерия  
в) диастереомерия                      г) мезомерия  
д) рацемизация

11. Доля енольной формы наибольшая у соединения:

- а) ацетон                      б) 2-оксопропановая кислота  
в) оксобутандиовая кислота

12. Вставьте пропущенное слово (из предложенного набора терминов).

\_\_\_\_\_ – это оптические изомеры, которые отличаются конфигурацией двух и более хиральных центров и не являются энантиомерами.

- а) рацематы;  
б) диастереоизомеры;  
в) эпимеры;  
г) мезо-формы;  
д) аномеры.

13. Вставьте пропущенные слова (из предложенного набора терминов)

Таутомерия – это явление А изомерии, изомеры Б переходят друг в друга

А. а) структурной; б) оптической; в) геометрической;

Б. а) обратимо; б) необратимо.

Пример ответа: А - ? Б - ?

**14. Биоорганическое соединение склонно к кето-енольной таутомерии и в одной из таутомерных форм образует макроэргическое соединение, которое встречается во всех клетках организма человека. Найдите его среди перечисленных:**

- а) молочная кислота
- б) мочевая кислота
- в) пировиноградная кислота
- г) ацетоуксусная кислота
- д) лимонная кислота

**15. Для обнаружения енольной формы проводят качественную реакцию, в которой используют соединение:**

- а)  $\text{FeCl}_3$
- б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- в)  $\text{KOH}$
- г) реактив Фелинга
- д) реактив Селиванова

**16. Какие непредельные соединения образуют цис- и транс-изомерные формы:**

- 1. бут-1-ен
- 2. бут-2-ен
- 3. бутендиовая кислота
- 4. бут-3-еновая кислота
- а) 1, 3    б) 2, 3    в) 3, 4    г) 1, 2, 4    д) 2, 3, 4

### **Ответы к теме XIII**

1б; 2б; 3а; 4б; 5б; 6г; 7в; 8б; 9.3; 10б; 11в; 12б; 13 А-а, Б-а; 14в; 15а; 16б.

## Литература

### Основная:

1. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. Биоорганическая химия. М., ГЭОТАР-Медиа, 2014. 416 с.
2. Попков В. А. Общая и биоорганическая химия. М., Академия, 2011.
3. Каминская Л.А. Курс лекций по биоорганической химии. Екатеринбург, 2009.

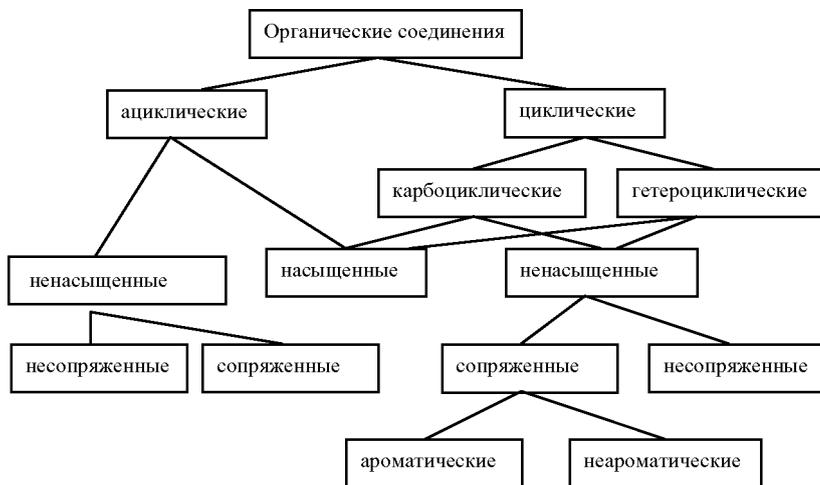
### Дополнительная:

1. Под ред. Н.А. Тюкавкиной. Органическая химия. Книга 1. Основной курс. М., Дрофа, 2007.
2. Под ред. Н.А. Тюкавкиной. Органическая химия. Книга 2. Специальный курс. М., Дрофа, 2008. 592 с.
3. Грандберг И.И., Нам Н.Л. Органическая химия. М., Юрайт, 2012.
4. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений. Пер. с англ. М., БИНОМ, 2012.
5. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. М., БИНОМ, 2007.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение к теме 1

**Схема 1.1.** Классификация органических соединений по типу углеродного скелета (и наличию кратных связей)



*Таблица 1.1*

**Префиксы и суффиксы, применяемые для обозначения важнейших  
характеристических групп**

Класс соединений	Характеристическая группа		
	Формула	Префикс	Суффикс
Карбоновые кислоты	-COOH	карбоксо-	-(карбон)овая кислота
Сульфоновые кислоты	-SO <sub>3</sub> H	сульфо-	-сульфовая кислота
Альдегиды	-CH=O	оксо-	-аль
Кетоны	>C=O	оксо-	-он
Спирты, фенолы	-OH	гидрокси (окси)-	-ол
Тиолы	-SH	меркапто-	-тиол

Амины	-NH <sub>2</sub>	амино-	-амин
Простые эфиры	-OR	алкокси-	-
Галогенопроизводные	-Hal	фтор- хлор- и т.п.	-
Сульфиды	-SR	алкилтио-	-

Названия радикалов боковой цепи:

CH<sub>3</sub> – метил

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – этил

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- – пропил

H<sub>3</sub>C –  $\underset{|}{\text{CH}}$  – CH<sub>3</sub> – изопропил

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – фенил

Таблица 1.2

Примеры названий природных биоорганических соединений

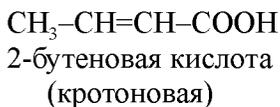
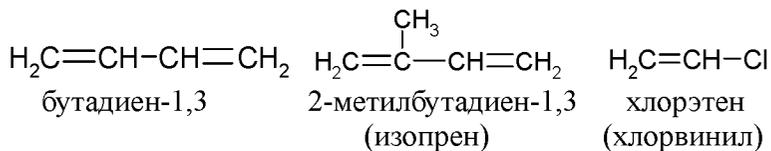
Тривиальное название, формула	Систематическое название	Правила составления названий
<p><b><i>β</i>-Гидроксимасляная кислота (образуется в организме при интенсивной мобилизации жиров – голодание, сахарный диабет, физическая нагрузка)</b></p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	3-гидроксипропановая кислота	Корень – <i>бутан</i> . Суффикс – <i>овая кислота</i> , префикс – <i>гидрокси</i>
<p><b><i>Пировиноградная кислота – образуется в клетках человека, животных, растений, многих микроорганизмов</i></b></p> $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	2-оксопропановая кислота	Корень – <i>пропан</i> . Старшая группа COOH, суффикс – <i>овая кислота</i> . Начало нумерации – атом углерода карбоксильной группы. Заместитель – группа –C=O, в положении 2, префикс – <i>оксо</i>

Тривиальное название, формула	Систематическое название	Правила составления названий
<p><b>Коламин (природное вещество, образуется в организме, необходимо для синтеза нейромедиатора – ацетилхолина)</b></p> $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	2-аминоэтанол	<p>Корень – <i>этан</i>.            Старшая группа OH – определяет класс (суффикс – <i>ол</i>).            Младшая группа NH<sub>2</sub>- префикс – <i>амино</i>.            Нумерация цепи от старшей группы</p>
<p><b>Меркамин (лекарственный препарат)</b></p> $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	2-аминоэтан-тиол	<p>Корень – <i>этан</i>.            Старшая группа HS- – определяет класс (суффикс – <i>тиол</i>).            Младшая группа NH<sub>2</sub>- – префикс – <i>амино</i>.            Нумерация цепи от старшей группы</p>
<p><b>Глицерин – природное вещество. Образуется в организме, участвует в синтезе липидов (жиров)</b></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	пропан-триол-1,2,3	<p>Корень <i>пропан</i>.            Класс – спирт, старшей группе –OH соответствует суффикс – <i>ол</i>.            Места расположения гидроксогрупп – 1, 2, 3, количество гидроксогрупп – <i>три</i></p>
<p><b>Изопрен – структурная единица многих природных веществ (например, каротина)</b></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-метилбутадиен-1,3	<p>Корень – <i>бута(н)</i>.            Класс – алкен, суффикс – <i>ен</i>. Количество двойных связей две – <i>ди</i>.            Места расположения связей – 1, 3. Метильная группа – в положении – 2</p>
<p><b>Аланин – природная аминокислота, входит в состав белков</b></p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-аминопропановая кислота	<p>Корень – пропан.            Старшая группа COOH, класс карбоновых кислот, суффикс – <i>овая</i> кислота.            Начало нумерации – атом углерода карбоксильной группы. Младшая группа NH<sub>2</sub>- префикс – <i>амино</i>.            Нумерация цепи от старшей группы</p>

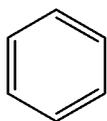
## Приложение к теме II

### Формулы химических соединений, изучаемых в теме 2

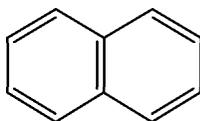
#### Сопряженные ациклические соединения



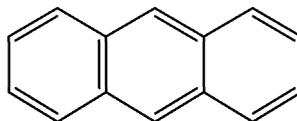
#### Карбоароматические соединения



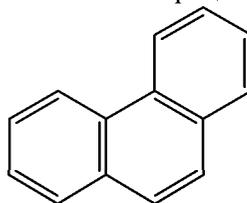
бензол



нафталин



антрацен



фенантрен

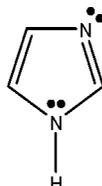
#### Гетероароматические соединения



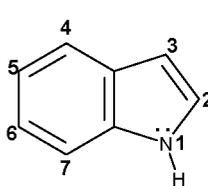
фуран



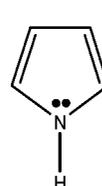
тиофен



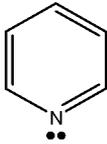
имидазол



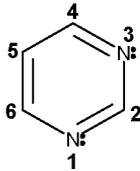
индол



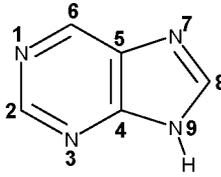
пиррол



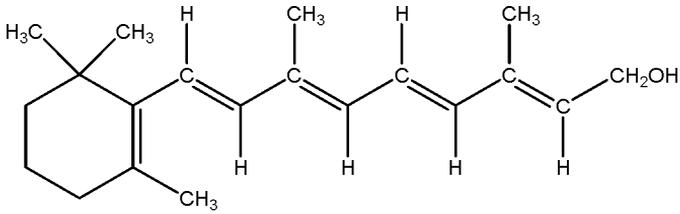
пиридин



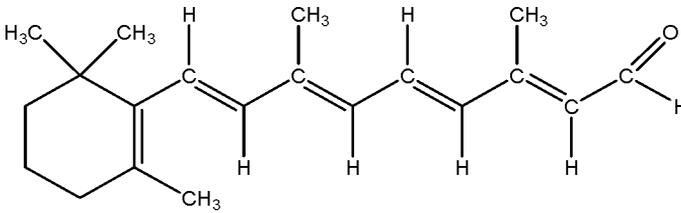
пиримидин



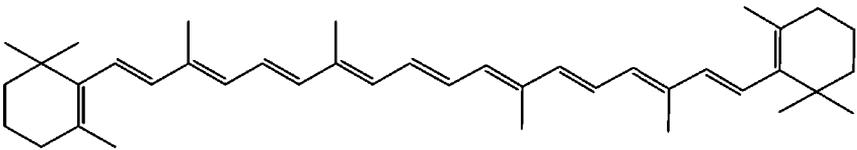
пури́н



вита́мин А (ретино́л)



вита́мин А (ретина́ль)



β-ка́ротин

## Приложение к теме III

*Таблица 3.1*

### Электронные эффекты некоторых заместителей

Заместитель	Электронные эффекты	
	Индуктивный	Мезомерный
R (-CH <sub>3</sub> ; -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	+I	+M
-O	+I	+M
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	-I	+M
-OH	-I	+M
-OR	-I	+M
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-I	-
Галогены -F, -Cl, -Br, -I	-I	+M
-SO <sub>3</sub> H	-I	-M
-COOH	-I	-M
>C=O	-I	-M

*Таблица 3.2*

### Кислотно-основные свойства биоорганических соединений

Органические кислоты		
Название	Структурная формула	pK <sub>a</sub> <sup>1</sup>
Муравьиная кислота	H-COOH	3,75
Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> -COOH	4,76
Хлоруксусная кислота	Cl-CH <sub>2</sub> -COOH	2,86
Трихлоруксусная кислота	Cl <sub>3</sub> C-COOH	0,66
Пропионовая кислота	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4,88
Масляная кислота	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4,81
Бензойная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH	4,19
4-Нитробензойная кислота	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	3,44
4-Метилбензойная кислота	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	4,36
Акриловая кислота	CH <sub>2</sub> =CH-COOH	4,25
Кротоновая кислота	H <sub>3</sub> C-NC=CH-COOH	4,46

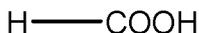
Гликолевая кислота	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3,88
Молочная кислота	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	3,97
$\beta$ -Гидроксимасляная	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,7
Яблочная кислота	$\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3,46
Пировиноградная кислота	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{COOH}$	2,39
Щавелевоуксусная кислота	$\text{HOOC}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	2,22
Щавелевая кислота	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	1,19
Малоновая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	2,86
Янтарная кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,21
Фумаровая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	3,02
Малеиновая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	1,85
Метанол	$\text{CH}_3-\text{OH}$	15,5
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$	15,9
Пропанол-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	16
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	10,0
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	15,7
<b>Органические основания</b>		<b>pK<sub>b</sub></b>
Аммиак	$\text{NH}_3$	4,75
Метиламин	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	3,37
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3,22
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$	3,50
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	3,02
Этаноламин	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	4,52
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	9,42
4-Нитроанилин	$4-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	12,99
4-Метиланилин	$4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	8,9
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	8,77
Мочевина (карбамид)	$\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	13,9

## Приложение к теме IV

### КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (указаны тривиальные названия)

#### Монокарбоновые кислоты

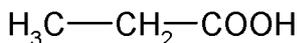
##### Насыщенные кислоты



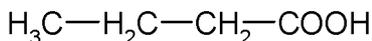
Муравьиная кислота



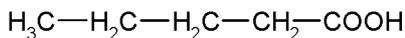
Уксусная кислота



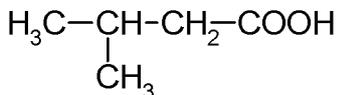
Пропионовая кислота



Масляная кислота



Валериановая кислота

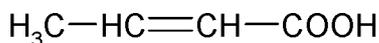


Изовалериановая кислота

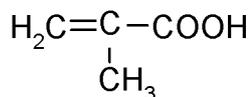
##### Ненасыщенные кислоты



Акриловая кислота



Кротоновая кислота



Метакриловая кислота

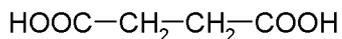
## Дикарбоновые кислоты



Щавелевая кислота



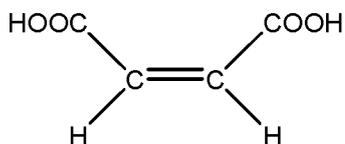
Малоновая кислота



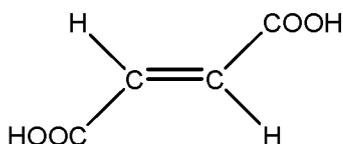
Янтарная кислота



Глутаровая кислота



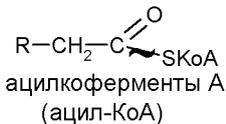
Малеиновая кислота (*цис*)



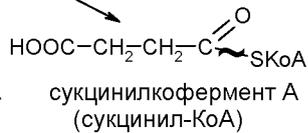
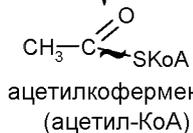
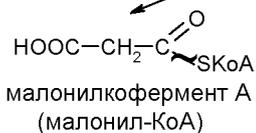
Фумаровая кислота (*транс*)

## Сложные тиоэфиры карбоновых кислот

Общая формула:



Отдельные представители:

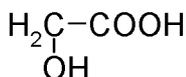


## Приложение к теме V

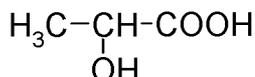
### ГИДРОКСИ- и ОКСОКИСЛОТЫ

(указаны тривиальные названия)

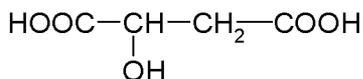
#### Гидроксикислоты



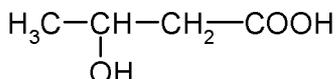
Гликолевая кислота



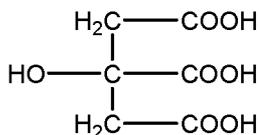
Молочная кислота



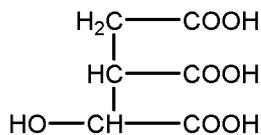
Яблочная кислота



$\beta$ -Гидроксимасляная  
кислота



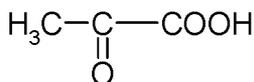
Лимонная кислота



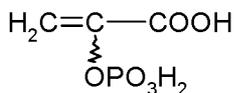
Изолимонная кислота

#### Оксокислоты

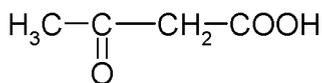
(приведены в кето-форме)



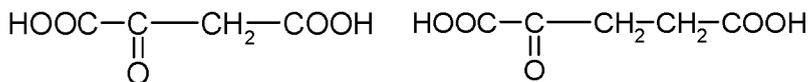
Пировиноградная кислота  
(ПВК)



Фосфоенолпировиноградная  
кислота (ФЕП)



β-Оксомасляная кислота  
(Ацетоуксусная кислота, АУК)



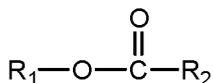
Щавелевоуксусная  
кислота (ЩУК)

α-Кетоглутаровая кислота  
(α-КГ)

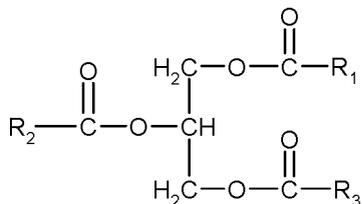
## Приложение к теме VI

### ЛИПИДЫ

#### Простые липиды

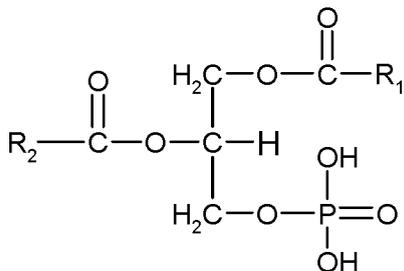


Воск,  
 $R_1$  – радикал  
высшего спирта,  
 $R_2$  – радикал ВЖК

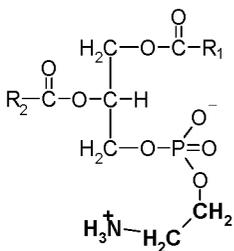


L-Триглицерид

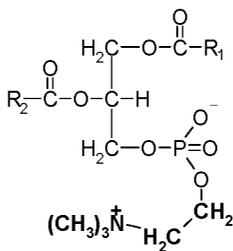
#### Сложные липиды



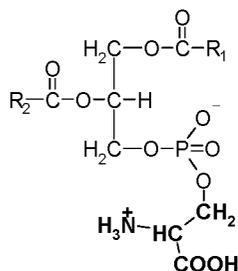
L – Фосфатидовая кислота (фосфатидная кислота)



фосфатидилэаноламины  
(коламинкефалины)

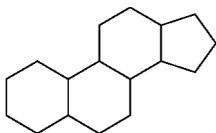


фосфатидилхолины  
(лецитины)

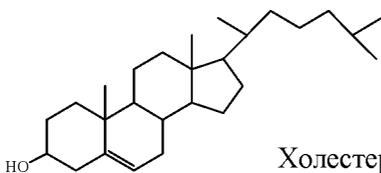


фосфатидилсерины  
(серинкефалины)

## Стероиды



Циклопентаноперги  
дрофенантрэн  
(гонан) –  
является  
структурной  
основой  
стероидных  
соединений



Холестерин

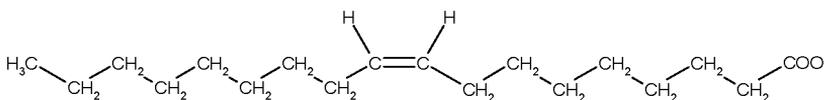
## Насыщенные высшие жирные кислоты

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{-COOH}$  пальмитиновая кислота

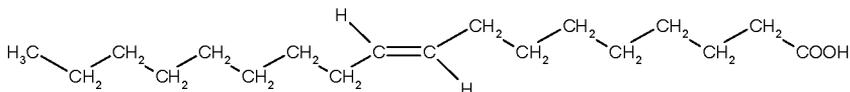
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}$  стеариновая кислота

$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{-COOH}$  арахиновая кислота

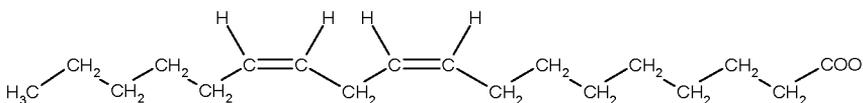
## Ненасыщенные жирные кислоты



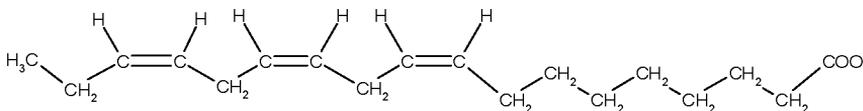
Олеиновая кислота (*цис*-)  
(18:1 9)



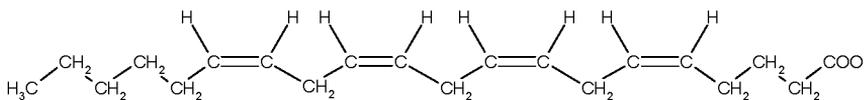
Элаидиновая кислота (*транс*-)  
(18:1 9)



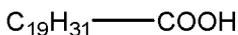
Линолевая кислота  
(18:2 9,12)



Линоленовая кислота  
(18:2 9,12,15)



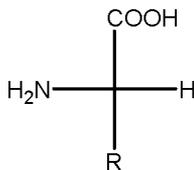
Арахидоновая кислота  
(20:4 5,8,11,14)



## Приложения к теме VII

### АМИНОКИСЛОТЫ

#### Приложение 1

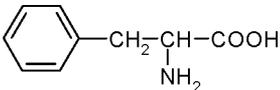
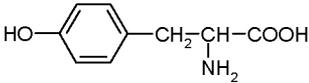
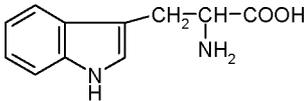
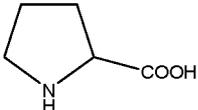


Общая формула  $\alpha$ -L-аминокислот в проекции Фишера

#### Названия, сокращенные обозначения, формулы аминокислот

<u>Алифатические аминокислоты моноаминокарбоновые</u>	
Глицин (гли, Gly)	$  \begin{array}{c}  \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $
Аланин (ала, Ala)	$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $
Валин* (вал, Val)	$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\    \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2  \end{array}  $
Лейцин* (лей, Leu)	$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\    \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2  \end{array}  $
Изолейцин* (иле, Ile)	$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\    \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2  \end{array}  $
<u>Кислые аминокислоты моноаминодикарбоновые</u>	
Аспарагиновая кислота (асп, Asp)	$  \begin{array}{c}  \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $
Глутаминовая кислота (глу, Glu)	$  \begin{array}{c}  \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $

<b><u>Основные аминокислоты диаминомонокарбовые</u></b>	
Аргинин (арг, Arg)	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Лизин* (лиз, Lys)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}_2$
Гистидин (гис, His)	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{NH}_2$
<b><u>Аминокислоты, содержащие амидную группу</u></b>	
Аспарагин (асп, Asn)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Глутамин (гln, Gln)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$
<b><u>Серосодержащие аминокислоты</u></b>	
Цистеин (цис, Cys)	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{NH}_2$
Метионин* (мет, Met)	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}_2$
<b><u>Гидроксиаминокислоты</u></b>	
Серин (сер, Ser)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{NH}_2$
Треонин* (тре, Thr)	$\text{HO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad   \quad \quad  $ $\quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2$

<b>Карбоциклические ароматические аминокислоты</b>	
Фенилаланин* (фен, Phe)	
Тирозин (тир, Tyr)	
<b>Гетероциклические аминокислоты</b>	
Триптофан* (три, Trp)	
Пролин (про, Pro)	

\* – незаменимые аминокислоты

***Гидрофобные аминокислоты:***

Валин, лейцин, изолейцин, метионин, пролин, триптофан, фенилаланин.

***Гидрофильные аминокислоты:***

Аланин, аргинин, аспарагиновая кислота, аспарагин, гистидин, глицин, глутаминовая кислота, глутамин, лизин, серин, тирозин, треонин, цистеин.

## Приложение 2

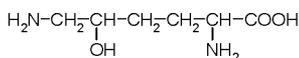
### Физико-химические константы аминокислот

Аминокислота	$pK_{a1}$ (COOH)	$pK_{a2}$ ( $\alpha$ -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	$pI$	$\{\alpha\}_D$ (в воде)
аланин	2,35	9,87	6,1	+8,5
4-аминомасляная кислота	4,03	10,56	7,3	-
аргинин	1,82	8,99; 12,5	10,8	+12,5
аспарагин	2,14	8,72	5,4	+28,0
аспарагиновая кислота	1,99; 3,80	9,90	3,0	+25
валин	2,29	9,74	6,0	+28,3
гистидин	1,8	9,3; 6,0	7,6	-39,7
глицин	2,35	9,78	6,0	-
глутаминовая кислота	2,10; 4,07	9,47	3,2	+12,0
глутамин	2,17	9,13	5,7	+6,3
изолейцин	2,3	9,8	6,1	
лейцин	2,33	9,74	6,0	-11,0
лизин	2,16	9,06; 10,54	9,8	+13,5
метионин	2,3	9,2	5,8	
пролин	1,95	10,64	6,3	-86,2
серин	2,19	9,21	5,7	-7,5
тирозин	2,20; 10,41(OH)	9,21	5,7	
треонин	2,09	9,10	5,6	-28,4
триптофан	2,46	9,41	5,9	-33,7
фенилаланин	2,20	9,2	5,7	-34,5
цистеин	1,92; 8,37(SH)	10,70	5,0	-16,5

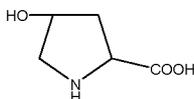
### Приложение 3

## Структурные формулы важнейших модифицированных аминокислот и биогенных аминов организма

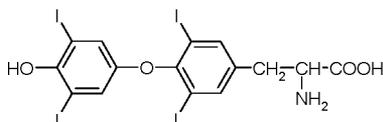
### Модифицированные аминокислоты



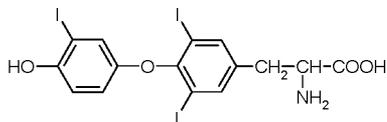
5-гидроксилизин  
(входит в состав коллагена)



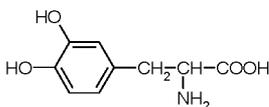
4-гидроксипролин  
(входит в состав коллагена)



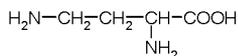
L-тироксин  
(Т<sub>4</sub>, гормон щитовидной железы)



L-трийодтиронин  
(Т<sub>3</sub>, гормон щитовидной железы)



L-ДОФА (3,4-диоксифенилаланин)



орнитин  
(закрывает цикл синтеза мочевины)

### Биогенные амины

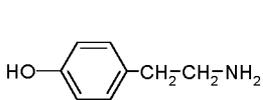
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  коламин (этаноламин)

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  β-аланин

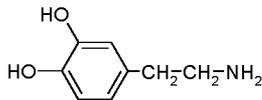
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$  γ-аминомасляная кислота (ГАМК)

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$  кадаверин

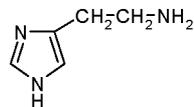
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$  меркамин



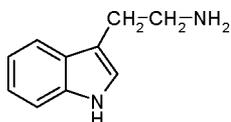
тирамин



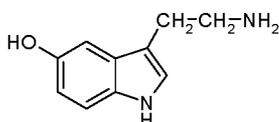
дофамин



гистамин



триптамин



серотонин

## Приложение к теме VIII

### БЕЛКИ

#### Изоэлектрические точки белков

Белок	pI
Фиброин шелка	2,0-2,4
Казеин молока	4,6
Альбумин крови	4,7-4,9
Глобулины крови	5,4-5,5
Инсулин	5,3
Гемоглобин	6,8
Гистоны	9,5-12,0

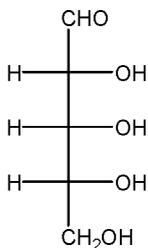
## Приложения к теме IX

### УГЛЕВОДЫ. МОНОСАХАРИДЫ

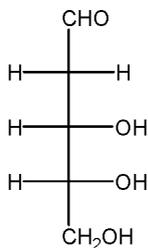
#### Приложение 1

#### Моносахариды

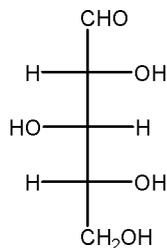
#### Альдопентозы – формулы Фишера



**D-Рибоза**

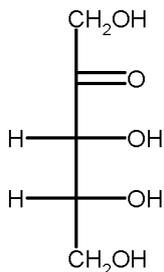


**2-дезоксид-D-рибоза**

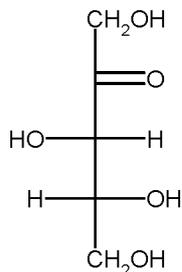


**D-Ксилоза**

**Кетопентозы – формулы Фишера**

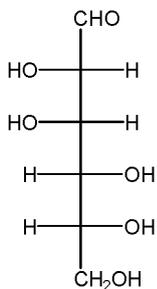


**D-Рибулоза**

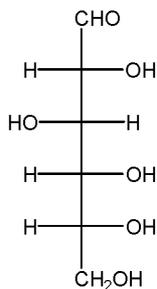


**D-Ксилулоза**

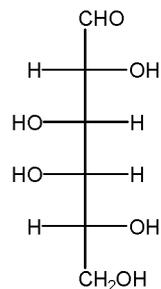
**Альдогексозы – формулы Фишера**



**D – Манноза**

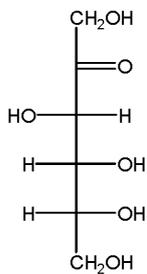


**D-Глюкоза**



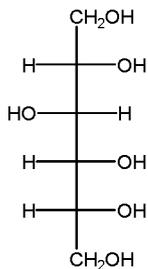
**D-Галактоза**

**Кетогексоза – формула Фишера**

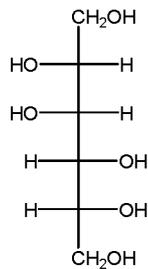


**D – Фруктоза**

## Шестиатомные спирты – формулы Фишера

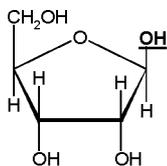


**D-Глюцит, L-Сорбит(ол)**

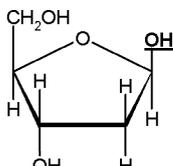


**D-Маннит(ол)**

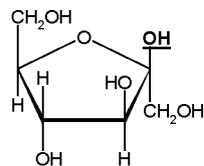
## Формулы Хеурса (фуранозные циклы)



$\beta$ -D-рибофураноза

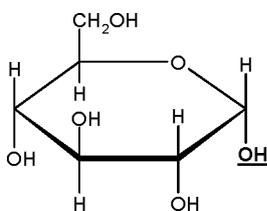


2'-дезоксi-  
 $\beta$ -D-рибофураноза

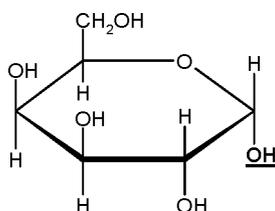


$\beta$ -D-фруктофураноза

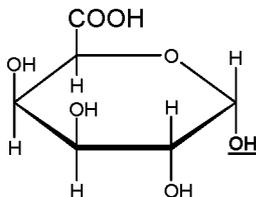
## Формулы Хеурса (пиранозные циклы)



$\alpha$ -D-Глюкопираноза



$\alpha$ -D-Галактопираноза



D-Глюкуроновая кислота ( $\alpha$ -пиранозная форма)

## Приложения к теме X

### УГЛЕВОДЫ. ДИСАХАРИДЫ. ПОЛИСАХАРИДЫ

#### Приложение 1

Таблица 1

#### Дисахариды

Дисахарид	Продукты гидролиза	Тип гликозидной связи	Способность дисахарида к окислению
Лактоза	$\beta$ -D-галактопираноза и D-глюкопираноза	$\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)	редуцирующий
Мальтоза	$\alpha$ -D-глюкопираноза	$\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)	редуцирующий
Целлобиоза	$\beta$ -D-глюкопираноза	$\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)	редуцирующий
Сахароза	$\alpha$ -D-глюкопираноза и $\beta$ -D-фруктофураноза	$\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2)	нередуцирующий
Трегалоза	$\alpha$ -D-глюкопираноза	$\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 1)	нередуцирующий

**Гомополисахариды: состав и типы связей**

Полисахарид	Продукты гидролиза	Состав	Тип связи в цепи	Тип связи в местах ветвления
Крахмал	-декстрины -мальтоза - $\alpha$ -D-глюкопираноза	амилоза – 200-1000 остатков $\alpha$ -D-глюкопиранозы	$\alpha$ -(1→4)	-
		амилопектин - 600-6000 остатков $\alpha$ -D-глюкопиранозы, ветвление через 20-25 мономерных звеньев	$\alpha$ -(1→4)	$\alpha$ -(1→6)
Гликоген	$\alpha$ -D-глюкопираноза	до 50 тыс. остатков $\alpha$ -D-глюкопиранозы, ветвление через 6-12 мономерных звеньев	$\alpha$ -(1→4)	$\alpha$ -(1→6)
Целлюлоза	-амилоид -целлобиоза - $\beta$ -D-глюкопираноза	$\beta$ -D-глюкопираноза	$\beta$ -(1→4)	-
Декстрины	$\alpha$ -D-глюкопираноза	до 500 тыс. остатков $\alpha$ -D-глюкопиранозы, частое ветвление	$\alpha$ -(1→6)	$\alpha$ -(1→4) $\alpha$ -(1→3) $\alpha$ -(1→2)

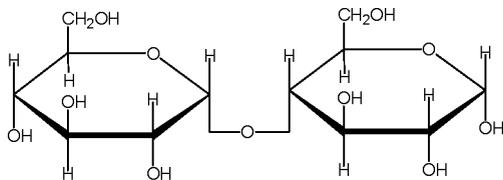
**Гетерополисахариды: гликозаминогликаны (ГАГ) – состав, структура и типы связей**

ГАГ	Компоненты дисахаридных единиц	Структура ГАГ
Гиалуроновая кислота	1. D-глюкуроновая кислота 2. N-ацетил-D-глюкозамин	D-глюкуроновая кислота ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 3)-N-ацетилглюкозамин ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)
Хондроитин-4-сульфат	1. D-глюкуроновая кислота 2. N-ацетил-D-галактозамин-4-сульфат	D-глюкуроновая кислота ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 3)-N-ацетилгалактоз-амин-4-сульфат ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)
Хондроитин-6-сульфат	1. D-глюкуроновая кислота 2. N-ацетил-D-галактозамин-6-сульфат	D-глюкуроновая кислота ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 3)-N-ацетилгалактоз-амин-6-сульфат ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)
Дерматан-сульфат <sup>1</sup>	1. L-идуроновая кислота 2. N-ацетил-D-галактозамин-4-сульфат	L-идуроновая кислота ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 3)-N-ацетилгалактозамин-4-сульфат ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)
Кератан-сульфат	1. D-галактоза 2. N-ацетил-D-галактозамин-6-сульфат	D-галактоза ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)-N-ацетил-глюкозамин ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 3)
Гепарин, гепаритин-сульфат <sup>2</sup>	1. D-глюкуронат-2-сульфат (или L-идуронат-2-сульфат) 2. N-ацетил-D-галактозамин-6-сульфат	D-глюкуронат-2-сульфат ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)-N-ацетилглюкозамин-6-сульфат ( $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4)

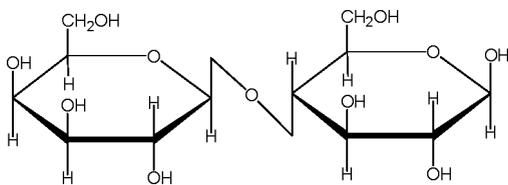
<sup>1</sup> В состав дисахаридной единицы может входить D-глюкуроновая кислота.

<sup>2</sup> Может содержать N-сульфопроизводное глюкозамина вместо N-ацетилглюкозамина и различное количество L-идуроновой и D-глюкуроновой кислот.

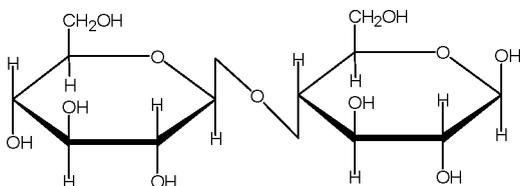
## Структурные формулы дисахаридов



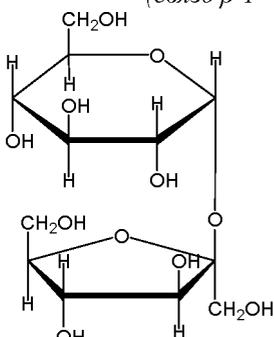
Мальтоза  
(связь  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4)



Лактоза  
(связь  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)



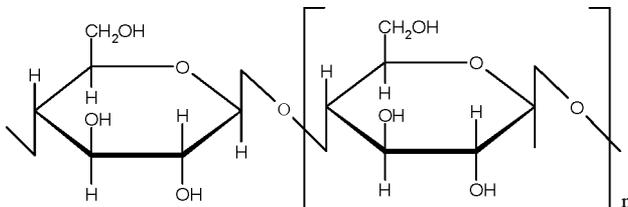
Целлобиоза  
(связь  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)



Сахароза  
(связь  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 2)

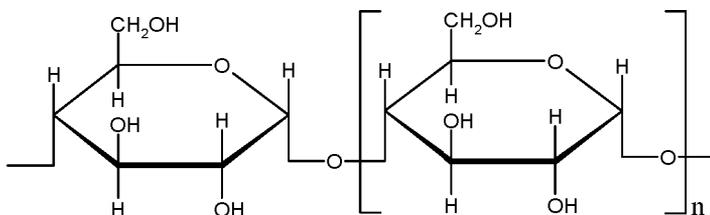
## Приложение 5

### Структурные формулы полисахаридов (гомополисахариды, гетерополисахариды)

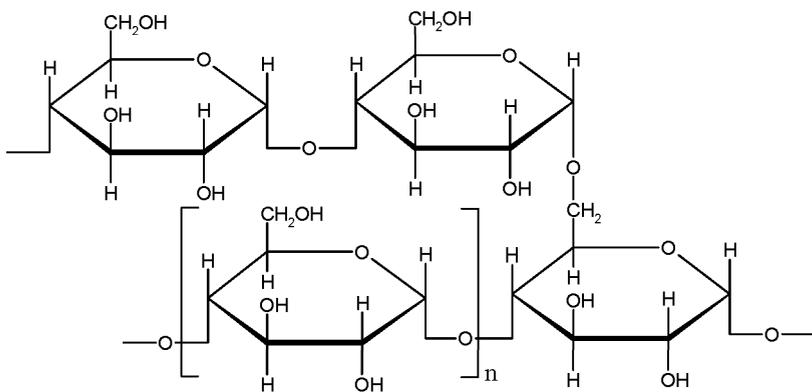


Целлюлоза  
(связь  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)

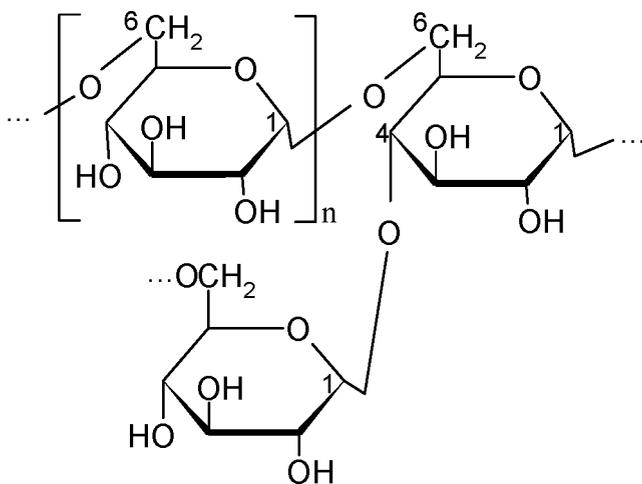
### Крахмал (состоит из амилозы и амилопектина)



Амилоза  
(связь  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4)

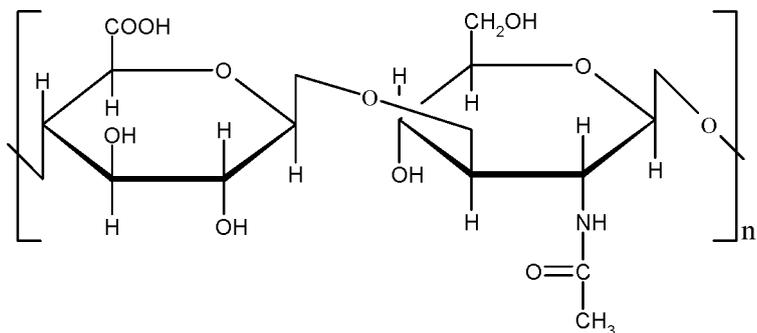


Амилопектин или гликоген



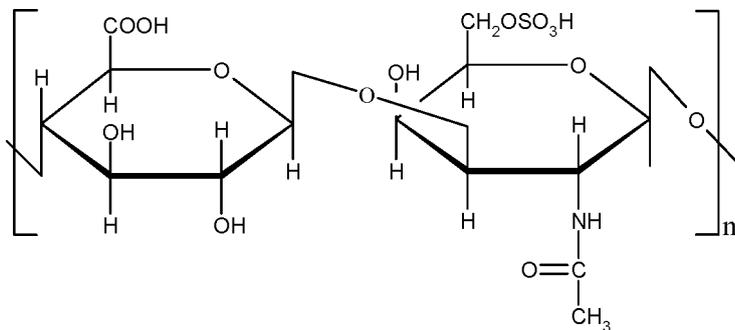
Декстран

(связи основной цепи  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6, одной из точек ветвления  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4)



Дисахаридный фрагмент гиалуроновой кислоты

1. Связь внутри дисахаридного фрагмента ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 3)
2. Связь между дисахаридными фрагментами ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)



Дисахаридный фрагмент хондроитин-6-сульфата

1. Связь внутри дисахаридного фрагмента ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 3)
2. Связь между дисахаридными фрагментами ( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4)

## Приложения к теме XI

### Приложение 1

#### Номенклатура нуклеозидов

Азотистое основание	Нуклеозид углевод рибоза	Нуклеозид углевод дезоксирибоза
Урацил	уридин	2'-дезоксинуридин
Цитозин	цитидин	2'-дезоксипитидин
Тимин	тимидинрибозид	тимидин
Аденин	аденозин	2'-дезоксаденозин
Гуанин	гуанозин	2'-дезоксигуанозин

### Приложение 2

#### Номенклатура нуклеотидов

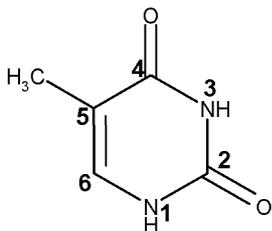
Нуклеозид	Нуклеозидмонофосфат	Нуклеозиддифосфат	Нуклеозидтрифосфат
Аденозин	5'-аденозин-монофосфат (5'-АМФ или АМФ) 5'-адениловая кислота	5'-аденозин-дифосфат (5'-АДФ или АДФ)	5'-аденозин-трифосфат (5'-АТФ или АТФ)
Аденозин	3'-аденозин-монофосфат (3'-АМФ) 3'-адениловая кислота	не встречается in vivo	не встречается in vivo
Гуанозин	5'-гуанозин-монофосфат (5'-ГМФ или ГМФ)	5'-гуанозин-дифосфат (5'-ГДФ или ГДФ)	5'-гуанозин-трифосфат (5'-ГТФ или ГТФ)

Нуклеозид	Нуклеозидмонофосфат	Нуклеозиддифосфат	Нуклеозидтрифосфат
Гуанозин	3'-гуанозин-монофосфат (3'-ГМФ) 3'-гуаниловая кислота	не встречается in vivo	не встречается in vivo
Дезокси-аденозин	5'-дезоксиаденозин-монофосфат (5'-дАМФ или дАМФ)	5'-дезокси-аденозин-дифосфат (5'-дАДФ или дАДФ)	5'-дезоксиаденозин-трифосфат (5'-дАТФ или дАТФ)
Уридин	5'-уридин-монофосфат (5'-УМФ или УМФ)	5'-уридин-дифосфат (5'-УДФ или УДФ)	5'-уридин-трифосфат (5'-УТФ или УТФ)
Цитидин	5'-цитидин-монофосфат (5'-ЦМФ или ЦМФ)	5'-цитидин-дифосфат (5'-ЦДФ или ЦДФ)	5'-цитидин-трифосфат (5'-ЦТФ или ЦТФ)

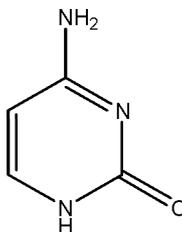
## Приложение 3

### Формулы химических соединений, изучаемых в теме XIII

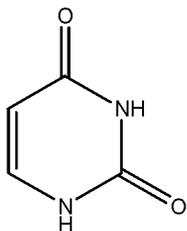
#### Азотистые основания



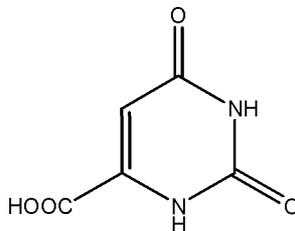
Тимин  
(5-метил-2,4-  
диоксопиримидин)



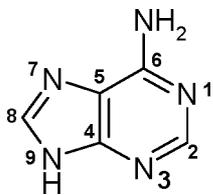
Цитозин  
(4-амино-2-оксопиримидин)



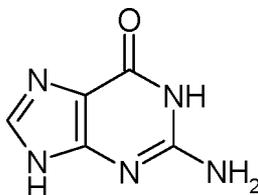
Урацил  
(2,4-диоксопиримидин)



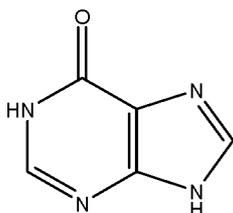
Оротовая кислота



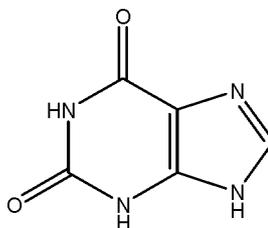
Аденин  
(6-аминопурин)



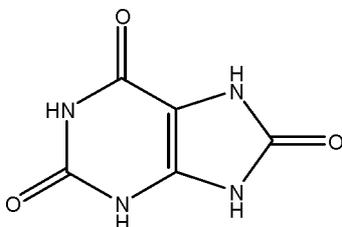
Гуанин  
(2-амино-6-оксопурин)



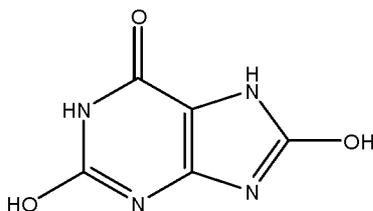
Гипоксантин  
(6-оксопурин)



Ксантин  
(2,6-диоксопурин)



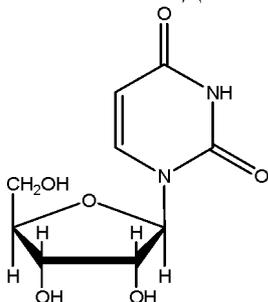
Мочевая кислота  
(2,6,8-триоксопурин)



Мочевая кислота  
(2,8-дигидрокси-6-оксопурин)  
солеобразующая форма

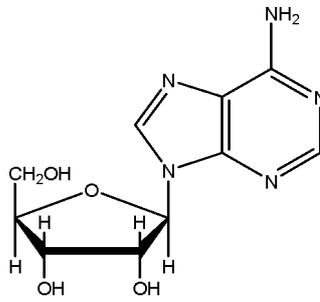
### Нуклеозиды (Рибонуклеозиды)

Производные пиримидина  
окончание: **ИДИН**

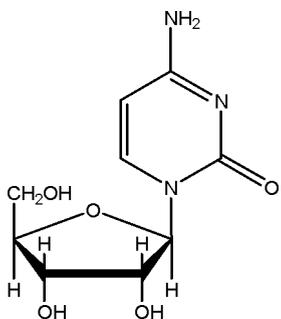


Уридин

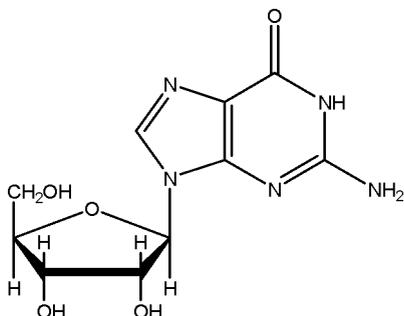
Производные пурина  
окончание: **ОЗИН**



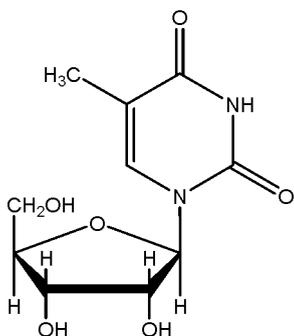
Аденозин



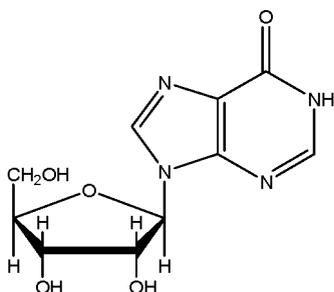
Цитидин



Гуанозин



Тимидинрибозид  
Риботимидин



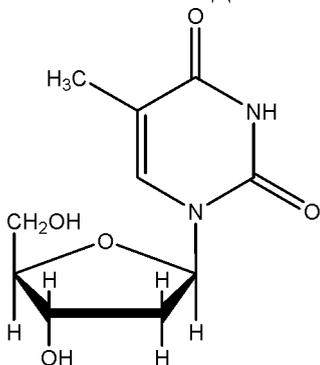
Инозин  
*Минорный нуклеозид*

### Нуклеозиды (дезоксирибонуклеозиды)

Приставка: **ДЕЗОКСИ**

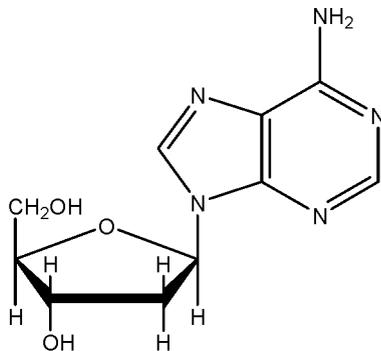
Производные пириимидина

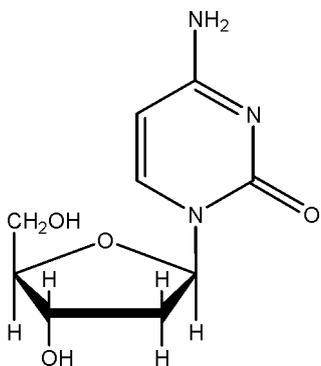
окончание: **ИДИН**



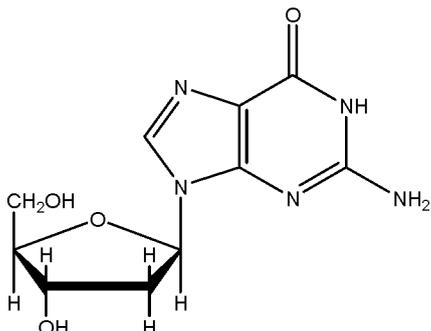
Производные пурина

окончание: **ОЗИН**





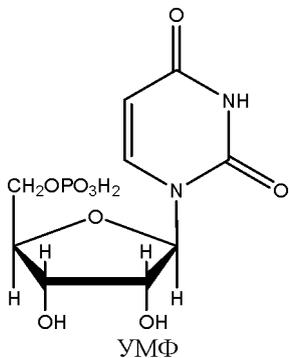
2'-Дезоксицитидин



2'-Дезоксигуанозин

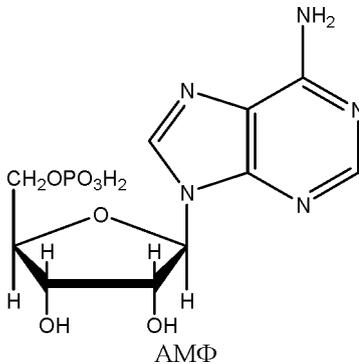
**Нуклеотиды – составные компоненты РНК  
(рибонуклеотиды)**

Окончание: **ИЛОВАЯ  
КИСЛОТА**

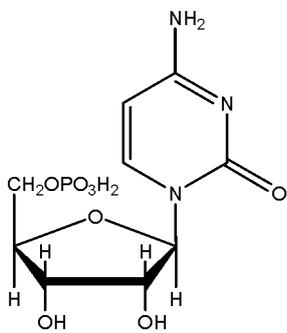


УМФ  
Уридинмонофосфат  
Уридин-5'-фосфат  
Уридиловая кислота

Окончание: **ИЛОВАЯ  
КИСЛОТА**

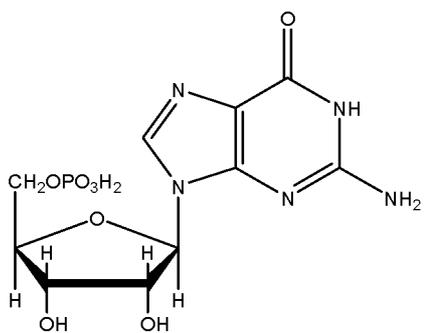


АМФ  
Аденозинмонофосфат  
Аденозин-5'-фосфат  
Адениловая кислота



ЦМФ

Цитидинмонофосфат  
Цитидин-5'-фосфат  
Цитидиловая кислота

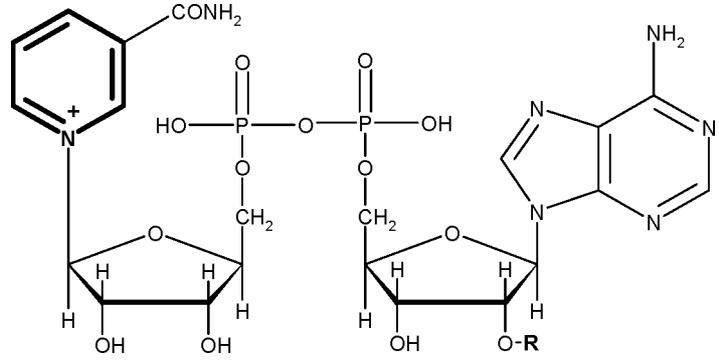


ГМФ

Гуанозинмонофосфат  
Гуанозин -5'-фосфат  
Гуаниловая кислота

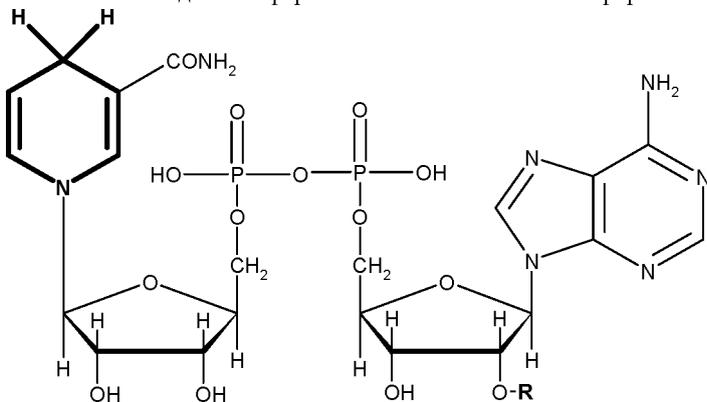
### Важные свободные нуклеотиды

Никотинамидные коферменты – окисленная форма:



НАД<sup>+</sup> Никотинамидадениндинуклеотид (**R**=H)  
НАДФ<sup>+</sup> Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (**R**=PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)

Никотинамидные коферменты – восстановленная форма:

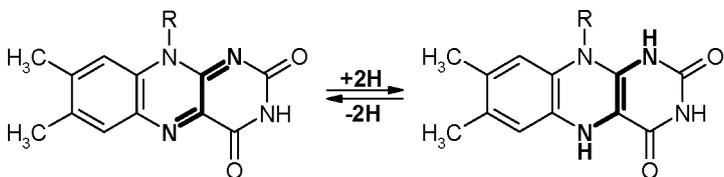


Никотинамадениндинуклеотид НАДН ( $R=H$ )

Никотинамадениндинуклеотидфосфат НАДФН ( $R=PO_3H_2$ )

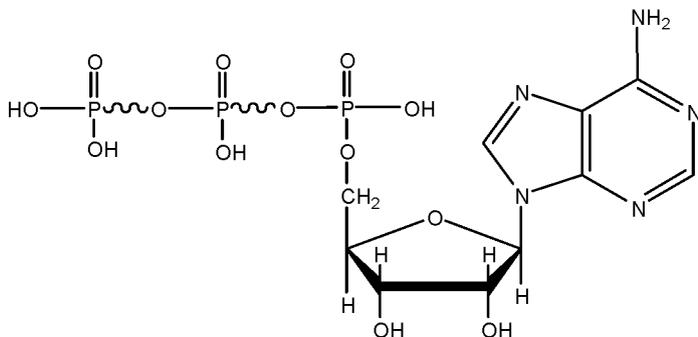
Флавинадениндинуклеотид ФАД,

(где R- фрагмент рибита+нуклеотидный фрагмент)



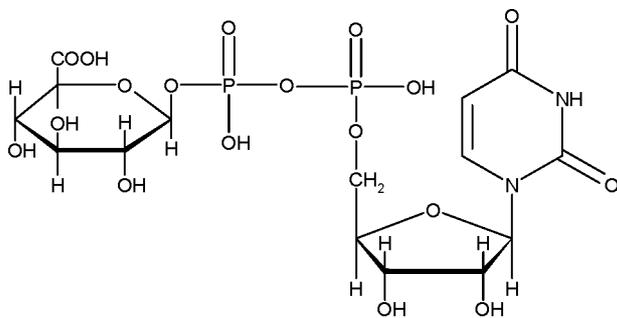
ФАД  
окисленная форма

ФАДН<sub>2</sub>  
восстановленная форма

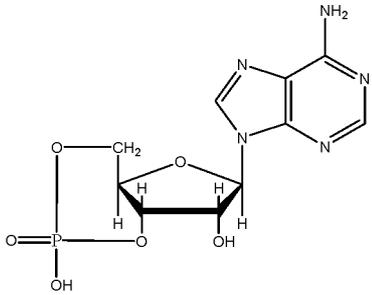


АТФ

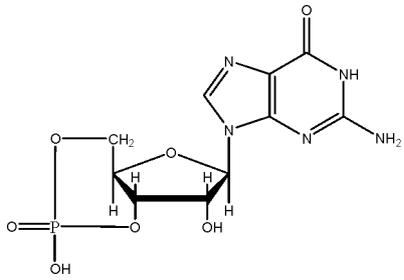
Аденозинтрифосфат



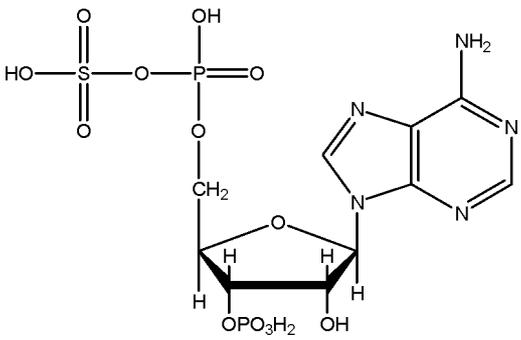
УДФ-глюкуроновая кислота



цикло-3',5'-АМФ  
ц-АМФ



цикло-3',5'-ГМФ  
ц-ГМФ



ФАФС (3'-фосфоаденозил-5'-фосфосульфат)

*Составители:*

**С.Г. Перевалов, Л.А. Каминская, Е.Ю. Ермишина,  
Н.С. Клубникина, Н.А. Наронова, Н.М. Дорофеева,  
Р.П. Лелекова, Н.Н. Катаева, И.В. Гаврилов**

# **БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебно-методическое пособие

ISBN 978-5-89895-731-5

Редактор

Е. Бортникова

Технический редактор

В. Кривонищенко

Корректор

Л. Ким

Оформление, верстка, препресс

И. Амромин

Оригинал-макет подготовлен:

ИП Суворова Любовь Владимировна

Издательский Дом "ТИРАЖ"

г. Екатеринбург

Тел./факс: (343) 311-51-04

+7 (908) 920-84-78

E-mail: [ps-press@mail.ru](mailto:ps-press@mail.ru)

[www.dental-press.com](http://www.dental-press.com)