

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Н. П. Нефедова

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины для студентов,
обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки
35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура**

Калининград
Издательство ФГБОУ ВО «КГТУ»
2022

УДК 577.1 (076)

Рецензент

кандидат технических наук, доцент кафедры химия ФГБОУ ВО «КГТУ»
Г. Е. Степанцова

Нефедова, Н. П.

Органическая и биологическая химия: учеб.-методич. пособие по изучению дисциплины для студ. обучающихся в бакалавриате по напр. подгот. 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура / Н. П. Нефедова. – Калининград: Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2022. – 115 с.

В учебно-методическом пособии по изучению дисциплины «Органическая и биологическая химия» представлены учебно-методические материалы по освоению тем лекционного курса, включающие подробный план лекции по каждой изучаемой теме, вопросы для самоконтроля, список учебной литературы, отражены рекомендации для выполнения контрольной работы, варианты контрольной работы для направления подготовки 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура, формы обучения очная, заочная.

Табл. 3, список лит. – 13 наименований

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала кафедрой химии 31 мая 2022 г., протокол № 8

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала методической комиссией института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 15 июня 2022 г., протокол № 7

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала методической комиссией института рыболовства и аквакультуры ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 10 октября 2022 г., протокол № 6

УДК 577.1 (076)

© Федеральное государственное
бюджетное образовательное учре-
ждение высшего образования
«Калининградский государственный
технический университет», 2022 г.
© Нефедова Н. П., 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ.....	8
СЕМЕСТР 2	
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	9
1.1 Введение и некоторые теоретические представления в органической химии.....	9
1.2 Углеводороды.....	15
1.3 Понятие об элементоорганических соединениях.....	25
1.4 Галогенопроизводные.....	25
1.5 Гидроксисоединения.....	27
1.6 Оксосоединения.....	31
1.7 Карбоновые кислоты и их производные.....	34
1.8 Гидроксикислоты.....	37
1.9 Понятие об оксокислотах.....	40
1.10 Гетероциклические соединения.....	41
1.11 Амины.....	44
1.12 Аминокислоты.....	46
1.13 Белки.....	50
1.14 Углеводы.....	53
1.15 Липиды.....	60
1.16 Нуклеиновые кислоты.....	64
СЕМЕСТР 3	
БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	66
Введение.....	66
1.17 Химический состав живых организмов.....	66
1.18 Витамины.....	68
1.19 Ферменты.....	70
1.20 Гормоны.....	73
1.21 Вода. Минеральные вещества.....	75
1.22 Понятие об обмене веществ и энергии.....	76
1.23 Биологическое окисление.....	79
1.24 Обмен углеводов.....	82
1.25 Обмен липидов.....	86
1.26. Обмен белков и нуклеиновых кислот.....	89
2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ.....	93
2.1. Выбор варианта и оформление контрольных работ.....	93
2.2. Методические указания по выполнению заданий контрольных работ	97
2.2.1 Контрольная работа № 1.....	97
2.2.2 Контрольная работа № 2.....	98
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	100
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	101

Приложение 1. Контрольное задание № 1.....	101
Контрольное задание № 2.....	104
Приложение 2. Контрольные вопросы.....	113
Приложение 3. Экзаменационные вопросы.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины «Органическая и биологическая химия» предназначено для студентов очной и заочной форм обучения в бакалавриате по направлению подготовки 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура.

Целью освоения дисциплины является формирование у студентов знания теоретических основ органической и биологической химии, основных классов органических соединений, статической, динамической и функциональной биохимии.

Задачи изучения дисциплины:

- изучение электронного и пространственного строения, способов получения и свойств, практического применения углеводов, кислород- и азотсодержащих соединений и биоорганических соединений;
- изучение химического состава живых организмов;
- изучение основных обменных процессов, протекающих в живых организмах;
- формирование навыков экспериментальных исследований, умения анализировать результаты экспериментов.

В результате изучения дисциплины студент должен

Знать:

- основные теоретические представления в органической химии;
- строение и свойства, способы синтеза и пути применения органических веществ;
- химический состав живых организмов и химические процессы, лежащие в основе жизнедеятельности.

Уметь:

- применять знания по органической и биологической химии при решении профессиональных задач, вопросов рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды;
- осваивать самостоятельно новые разделы фундаментальных наук, используя достигнутый уровень знаний.

Владеть: навыками самостоятельной экспериментальной работы в области органической и биологической химии.

Знания в области органической и биологической химии необходимы студентам для изучения микробиологии и иммунологии, генетики и селекции рыб, физиологии рыб, кормов и кормления в аквакультуре и других учебных дисциплин.

При реализации дисциплины «Органическая и биологическая химия» организуется практическая подготовка путем проведения практических занятий (лабораторных работ), предусматривающих участие обучающихся в выполнении отдельных элементов работ, связанных с будущей профессиональной деятельностью.

Студенту заочной формы обучения следует выполнить две контрольные работы (соответственно в первом и во втором семестрах), включающих задания по основным темам дисциплины «Органическая и биологическая химия».

Рекомендации по ее оформлению, таблицы для выбора вариантов, контрольные задания и методические указания по их выполнению приведены в заключительной части учебно-методического пособия. Контрольные работы должны быть проверены преподавателем и зачтены до начала экзаменационных сессий.

Непременным условием успешного усвоения дисциплины «Органическая и биологическая химия» является выполнение лабораторного практикума, развивающего у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению темы. Перечень и содержание лабораторных работ приводятся в учебно-методическом пособии по выполнению лабораторных работ.

Промежуточная аттестация проводится в виде зачета с оценкой (семестр 2) и экзамена (семестр 3).

К сдаче зачета с оценкой и экзамену допускаются обучающиеся очной формы обучения, выполнившие и защитившие лабораторные работы. Перечень контрольных вопросов для зачета с оценкой и экзаменационных вопросов приведен в разделе «Приложения».

К сдаче зачета с оценкой и экзамену допускаются обучающиеся заочной формы обучения, выполнившие и защитившие лабораторные и контрольные работы. Перечень контрольных вопросов для зачета с оценкой и экзаменационных вопросов приведен в разделе «Приложения».

Оценка при сдаче зачета и экзаменационная оценка выставляются по результатам текущей успеваемости (теоретические опросы, тестирование, защита лабораторных работ, защита контрольных работ для заочной формы обучения) или по результатам сдачи зачета по контрольным вопросам и экзамена по экзаменационным билетам. Основой для определения оценки на экзамене служит уровень усвоения учебного материала (табл. 1).

Универсальная система оценивания результатов обучения включает в себя системы оценок: 1) «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно»; 2) «зачтено», «не зачтено»; 3) 100-балльную (процентную) систему и правило перевода оценок в пятибалльную систему (табл. 1).

Таблица 1. Система оценок и критерии выставления оценки

Система оценок Критерий	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
1 Системность и полнота знаний в отношении изучаемых объектов	Обладает частичными и разрозненными знаниями, которые не может научно-	Обладает минимальным набором знаний, необходимым для системного	Обладает набором знаний, достаточным для системного	Обладает полнотой знаний и системным взглядом на изучаемый объект

Система оценок Критерий	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
	корректно связывать между собой (только некоторые из которых может связывать между собой)	взгляда на изучаемый объект	взгляда на изучаемый объект	
2 Работа с информацией	Не в состоянии находить необходимую информацию, либо в состоянии находить отдельные фрагменты информации в рамках поставленной задачи	Может найти необходимую информацию в рамках поставленной задачи	Может найти, интерпретировать и систематизировать необходимую информацию в рамках поставленной задачи	Может найти, систематизировать необходимую информацию, а также выявить новые, дополнительные источники информации в рамках поставленной задачи
3. Научное осмысление изучаемого явления, процесса, объекта	Не может делать научно корректных выводов из имеющихся у него сведений, в состоянии проанализировать только некоторые из имеющихся у него сведений	В состоянии осуществлять научно корректный анализ предоставленной информации	В состоянии осуществлять систематический и научно корректный анализ предоставленной информации, вовлекает в исследование новые релевантные задачи данные	В состоянии осуществлять систематический и научно корректный анализ предоставленной информации, вовлекает в исследование новые релевантные поставленной задачи данные, предлагает новые ракурсы поставленной задачи
4. Освоение стандартных алгоритмов решения профессиональных задач	В состоянии решать только фрагменты поставленной задачи в соответствии с заданным алгоритмом, не освоил предложенный алгоритм, допускает ошибки	В состоянии решать поставленные задачи в соответствии с заданным алгоритмом	В состоянии решать поставленные задачи в соответствии с заданным алгоритмом, понимает основы предложенного алгоритма	Не только владеет алгоритмом и понимает его основы, но и предлагает новые решения в рамках поставленной задачи

При необходимости для обучающихся инвалидов или обучающихся с ОВЗ предоставляется дополнительное время для подготовки ответа с учетом их индивидуальных психофизических особенностей.

1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ

Лекционный курс по дисциплине включает основные вопросы органической химии, статической, динамической биохимии.

Тематический план лекционных занятий (ЛЗ) представлен в табл. 2.

Таблица 2. Объем (трудоемкость освоения) и содержание ЛЗ

Номер темы	Тема лекционного занятия	Кол-во часов ЛЗ	
		очная форма	заочная форма
Семестр – 2, трудоемкость – 3 ЗЕТ (108 ч)			
1.1	Введение и некоторые теоретические представления в органической химии	2	0,5
1.2	Углеводороды	6	1
1.3	Понятие об элементоорганических соединениях	0,5	-
1.4	Галогенопроизводные	0,5	-
1.5	Гидроксисоединения	2	-
1.6	Оксоединения	1	-
1.7	Карбоновые кислоты и их производные	2	0,5
1.8	Гидроксикислоты	2	-
1.9	Понятие об оксокислотах	0,5	-
1.10	Гетероциклические соединения	2	-
1.11	Амины	0,5	-
1.12	Аминокислоты	2	0,5
1.13	Белки	2	0,5
1.14	Углеводы	3	0,5
1.15	Липиды	1	0,5
1.16	Гетероциклические соединения	2	-
1.17	Нуклеиновые кислоты	1	-
Итого		30	4
Семестр – 3, трудоемкость – 3 ЗЕТ (108 ч)			
1.18	Химический состав живых организмов	0,5	-
1.19	Витамины	1	0,5
1.20	Ферменты	1	0,5
1.21	Гормоны	1	-
1.22	Вода. Минеральные вещества	0,25	-
1.23	Понятие об обмене веществ и энергии	0,75	
1.24	Биологическое окисление	1,5	0,5
1.25	Обмен углеводов	3	1
1.26	Обмен липидов	2	0,5
1.27	Обмен белков и нуклеиновых кислот	3	1
Итого		14	4

Приступая к изучению каждой темы, обучающемуся следует ознакомиться с вопросами темы программы дисциплины, получить общее представление об учебном материале, затем изучить его по лекционному материалу и учебной литературе. При этом необходимо усвоить понятия и закономерности, образующие теоретическую основу дисциплины. Затем следует ознакомиться с при-

мерами заданий и вопросами для самопроверки для уяснения объема требований. Их цель – проверка и закрепление знаний по дисциплине, выработка умения пользоваться полученными знаниями при решении учебных и практических задач. Полезно составление конспекта.

Семестр 2

Органическая химия

Прежде чем приступить к изучению отдельных классов органических соединений, следует ознакомиться с основными теоретическими положениями органической химии.

Необходимо усвоить, что органические вещества, незначительно отличающиеся или одинаковые по составу, имеют различные свойства, обусловленные, прежде всего, строением функциональной группы. В органической химии широко распространено явление изомерии и поэтому для понимания свойств органических соединений необходимо применение их структурных формул, отражающих химическое строение молекулы. Например, формулу пропилового спирта надо писать так: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$.

Изучение каждого конкретного гомологического ряда целесообразно проводить в следующей последовательности: 1) определение ряда, строение функциональной группы; 2) классификация (внутри класса); 3) изомерия; 4) номенклатура; 5) способы получения; 6) физические и химические свойства; 7) нахождение в природе, применение или значение.

Основой успешного изучения органической химии является усвоение представлений о природе химических связей в органических соединениях (σ - и π -; простых, двойных и тройных), классификации, изомерии и номенклатуре органических соединений, типах органических реакций (замещения, присоединения, отщепления, разложения и т. д.). Усвоив основные положения о строении органических веществ, научившись понимать структурные формулы и типы реакций, можно переходить к рассмотрению отдельных классов органических соединений. Следует уяснить строение и свойства функциональной группы, определяющей основные химические свойства данного класса соединений. Знание свойств органических соединений, относящихся к различным классам, позволяет увидеть взаимосвязь между отдельными классами, т.е. дает возможность уяснить систему органической химии в целом. Например, из углеводов через галогенопроизводные можно получить соединения многих классов.

1.1 Введение и некоторые теоретические представления в органической химии

Вопросы темы

Предмет органической и биологической химии

Сырьевые источники органических соединений.

Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова и её развитие. Электронная конфигурация атома углерода в органических соединениях.

Виды химической связи в молекулах органических соединений: ковалентная связь, ионная и водородная.

Структурная и пространственная изомерия. Взаимное влияние атомов в молекуле. Ароматичность и реакционная способность органических соединений.

Классификация реакций. Гомолитический и гетеролитический разрыв ковалентной связи. Реакции радикальные и ионные (электрофильные и нуклеофильные).

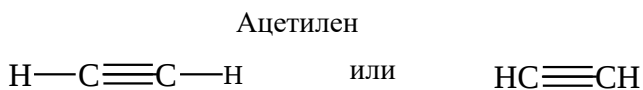
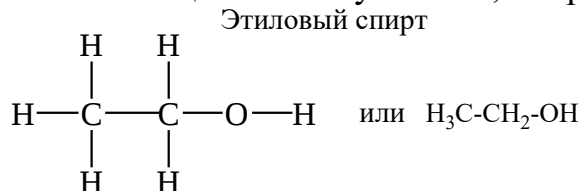
Кислотность и основность органических соединений. Гомология. Классификация органических соединений.

Функциональные группы. Номенклатура органических соединений.

Литература [1, 4, 6]

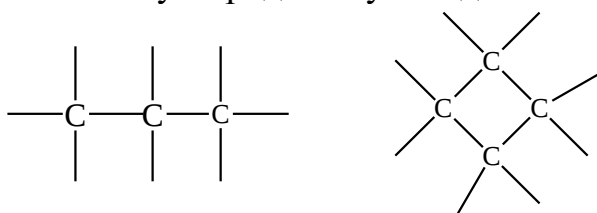
Методические рекомендации

Вначале следует ознакомиться с предметом и задачами органической химии. Серьезное внимание следует обратить на теорию химического строения, являющуюся методологической основой органической химии, основные положения которой были высказаны А. М. Бутлеровым в 1861 г. и кратко могут быть сформулированы следующим образом: свойства веществ определяются их химическим строением, т.е. порядком и характером связей между атомами в молекулах. Химическое строение изображается структурными формулами. При их написании следует знать, что химическая связь показывается одной чертой, соединяющей связанные атомы. Количество связей у каждого атома соответствует валентности элемента. С целью упрощения формул изображение некоторых связей чаще всего опускается, например:

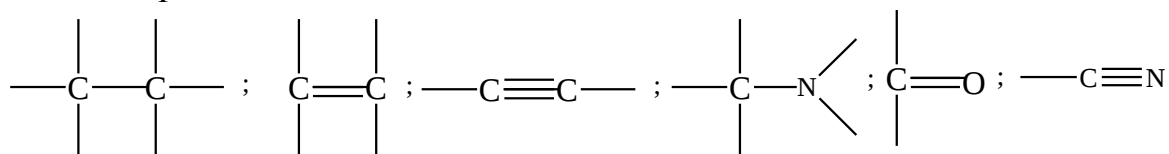


Возможность образования различных структур, соответствующих определенному молекулярному составу, обусловлена следующими свойствами элемента углерода:

1. В органических соединениях атом углерода четырехвалентен.
2. Атомы углерода могут соединяться в цепи и циклы:



3. Атомы углерода могут быть связаны между собой и с другими атомами простыми и кратными двойными и ТРОЙНЫМИ связями



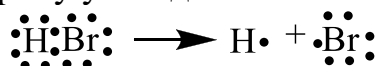
Теория химического строения объяснила явление изомерии – существования веществ, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различные свойства вследствие различного химического строения. Так, в этиловом спирте один атом водорода, связанный с кислородом, способен замещаться на натрий; диметиловый эфир этим свойством не обладает. Этиловый спирт – жидкость, растворимая в воде, диметиловый эфир – газ, не растворимый в воде.

Зная структурную формулу соединения, легко объяснить его свойства. И, наоборот, зная свойства вещества, можно установить его строение.

Дальнейшим этапом развития представлений о строении органических соединений стала стереохимическая теория (Вант-Гофф, Ле Бель, 1874 г.). Согласно этой теории, валентные связи атома углерода в предельных соединениях жирного ряда направлены к вершинам тетраэдра (отсюда и название – тетраэдрическая теория). Стереохимические представления – представления о пространственном строении молекул – позволили объяснить геометрическую цис-транс- и оптическую (зеркальную) изомерию органических соединений. Пространственные изомеры при одинаковом порядке связи атомов в молекуле отличаются их расположением в пространстве. В основе современного объяснения химических явлений и в особенности взаимного влияния атомов в молекуле лежит электронная теория.

Квантовая теория дала возможность установить взаимосвязь геометрического и электронного строения молекул. Необходимо твердо усвоить понятие о трех валентных состояниях атома углерода (sp^3 -, sp^2 и sp -гибридизации) и соответствующих им типах связей углерода (σ - и π -, простой, двойной, тройной), а также о геометрическом строении молекул насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Современные достижения в области органической химии способствуют развитию представлений о механизмах химических реакций. Механизм реакции – это детальное описание ее последовательных стадий от исходных до конечных продуктов, включая все промежуточные состояния. При различных химических превращениях ковалентная связь может распадаться и образовываться вновь двояким образом. В одном случае обобщенная электронная пара, образующая связь между атомами, распадается так, что остается по одному электрону у каждого атома:



При этом происходит образование двух электронейтральных частиц – свободных радикалов, обладающих большой реакционной способностью вследствие наличия неспаренного электрона. Такой тип разрыва связи называется

гомолитическим или радикальным. Реакциям, протекающим по радикальному механизму, способствуют высокая температура, облучение, действие инициаторов. Пример: хлорирование метана.

В другом случае после разрыва ковалентной связи электронная пара целиком переходит к одному из связанных ею атомов, который при этом превращается в отрицательный ион. Этот тип разрыва связи называется гетеролитическим или ионным:



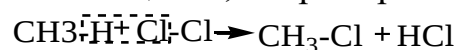
Гетеролитическому разрыву связи способствуют: полярный характер связи, полярные растворители, ионные реагенты и ионные катализаторы. Примером такой реакции является реакция гидратации алкенов.

Реакции, протекающие по ионному механизму, подразделяются, в свою очередь, на электрофильные и нуклеофильные в зависимости от характера атакующей частицы. Примером электрофильной реакции может служить присоединение HBr к пропилену, примером нуклеофильной реакции - присоединение спирта к альдегиду.

Изучая химические свойства того или иного класса органических соединений, очень важно уметь определить, к какому типу относится рассматриваемая химическая реакция. В основу классификации органических реакций положены изменения, происходящие с одним из реагирующих веществ, обязательно органическим, называемым субстратом. Взаимодействующее с ним вещество называется реагентом.

Если не происходит изменения углеродного скелета, то в зависимости от характера взаимодействия субстрата и реагента различают следующие типы реакций:

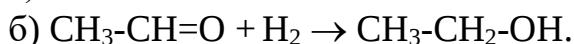
1. Замещения, например:



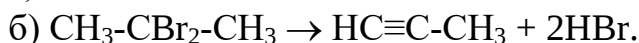
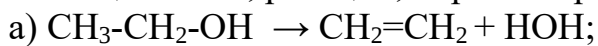
а б в г

а) субстрат; б) реагент; в) основной продукт; г) побочный продукт.

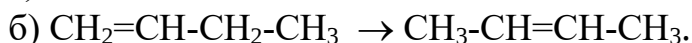
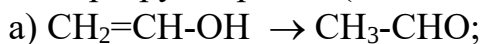
2. Присоединения, например:



3. Отщепления, реакции, обратные реакциям присоединения, например:

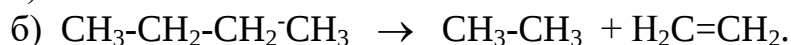
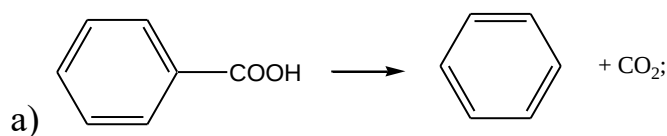


4. Перегруппировки (или изомеризации), например:

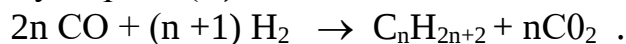


Важнейшими из реакций, протекающих с изменением углеродного скелета, являются:

5. Реакции разложения, например:

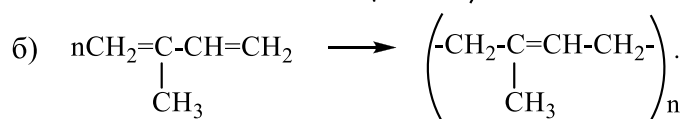
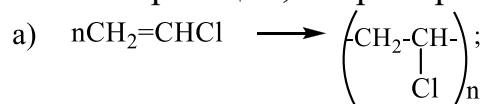


6. Реакции синтеза углеродной цепи, не являющиеся реакциями замещения и присоединения, например синтез углеводородов путем восстановления оксида углерода (II):

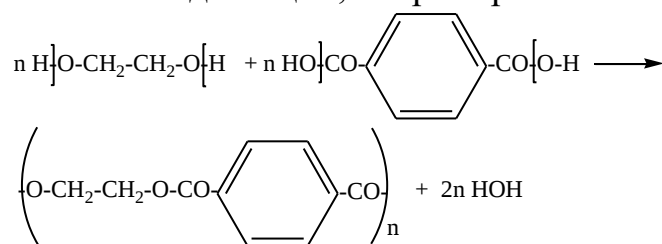


Частными случаями реакций присоединения и замещения являются реакции получения высокомолекулярных соединений.

7. Полимеризации, например:



8. Поликонденсации, например:



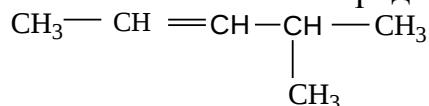
В особую группу выделяют также реакции окисления-восстановления, например:



Изучая теоретические основы органической химии, необходимо усвоить принципы классификации органических соединений: углеводородов – по строению углеродного скелета, включая порядок и типы связей; производных углеводородов – по характеру функциональных групп, а в пределах одного класса – по типу углеводородного радикала.

Важно до изучения отдельных классов понять принципы номенклатуры органических соединений.

Рациональная номенклатура принимает за основу одно из простейших соединений гомологического ряда:



симметричный метилизопропилэтилен



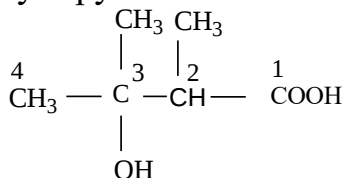
трихлоруксусная кислота.

Широко применяются рациональные названия по радикалу:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ – хлористый этил; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – дивинил.

Наиболее широко используется современная международная номенклатура, основанная на правилах IUPAC – Международного союза теоретической и прикладной химии (The International Union of Pure and Applied chemistry). Она использует многие положения «женевской номенклатуры», принимающей за

основу чаще всего название углеводорода с наиболее длинной углеродной цепью. Кратные связи включают в главную цепь. Если в молекуле есть цикл, за основу принимают циклический углеводород. Название атомов, кроме водорода и групп, не входящих в главную цепь, обозначают греческими числительными, их расположение в главной цепи – цифрами. Углеродные атомы основной цепи нумеруют:

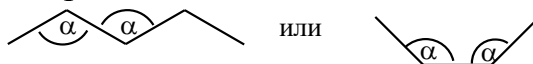


3-гидрокси-2,3-диметилбутановая кислота

Пример. Опишите геометрическое строение молекул бутана, бутена-2, бутина-2.

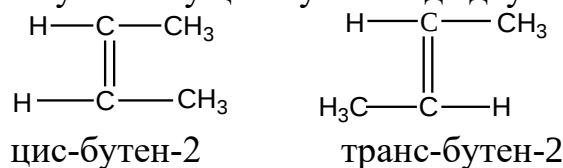
Ответ:

а) Бутан: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. Каждый из четырех атомов углерода имеет по 4 σ -связи, т.е. находится в первом валентном состоянии (ему соответствует sp^3 -гибридизация орбиталей). Валентные углы (углы между двумя связями при одном атоме) составляют $109^\circ 28'$. Если не учитывать атомы водорода, то строение углеродной цепи можно представить так:



и т.д., т.е. всеми возможными структурами, получающимися в результате вращения атомов вокруг σ -связей. Форма молекулы бутана непрерывно меняется в результате теплового движения. Пространственных изомеров нет.

б) Бутен-2: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ имеет плоское строение, так как второй и третий атомы углерода имеют по три σ -связи и по одной π -связи, т.е. находятся во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация электронных орбиталей), которому соответствуют валентные углы 120° . Если учесть, что плоскость π -связи препятствует вращению атомов относительно друг друга, становится ясно, что бутен-2 существует в виде двух пространственных изомеров:



в) Бутин-2 $\text{CH}_3\text{-}\overset{\sigma}{\text{C}}\text{=}\overset{\pi}{\text{C}}\text{-}\overset{\sigma}{\text{C}}\text{-CH}_3$ имеет линейное строение, потому что второй и третий атомы углерода имеют по две σ - и по две π -связи, т.е. находятся в третьем валентном состоянии (sp -гибридизация электронных орбиталей), которому соответствуют валентные углы 180° . Пространственных изомеров нет.

Пример. Напишите формулы и дайте названия всех изомерных углеводородов состава C_5H_{10} с открытой цепью.

Ответ. Формула C_5H_{10} соответствует общей формуле C_nH_{2n} – формуле углеводородов с одной двойной связью. Сначала рассмотрим изомеры с нормальной неразветвленной углеродной цепью (C-C-C-C-C)

$C=C-C-C-C$ или полностью $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ (I)

$C-C=C-C-C$ $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ (2)

Затем рассмотрим изомеры с меньшей длиной главной цепи. Варианты расположения двойной связи:

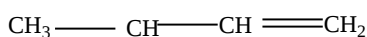


Этиленовых



(3)

углеводородов,

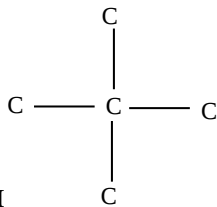


(4)

соответствующих

(5)

углеродной

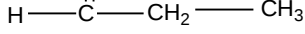
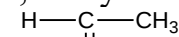


цепи

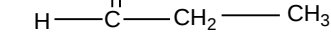
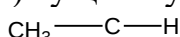
, нет.

Итак, имеется пять структурных изомеров, среди которых (I) и (2) являются изомерами углеродного скелета по отношению к (3), (4), (5), изомеры (I) и (2); (3), (4) и (5) – изомерами положения двойной связи.

Если учесть пространственное расположение атомов в молекуле, обнаружим, что углеводород (2) существует в виде двух геометрических изомеров:



цис-пентен-2



транс-пентен-2

Вопросы для самоконтроля

1. Что является предметом изучения органической химии? Чем обусловлено выделение органической химии в самостоятельную научную дисциплину?
2. Сформулируйте основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова.
3. Дайте определение основному виду химической связи в органических соединениях – ковалентной (полярной и неполярной; σ - и π -; простой и кратной).
4. Какие типы гибридизации возможны для электронных орбиталей атома углерода? Охарактеризуйте в каждом случае форму и пространственную направленность гибридных орбиталей.
5. Приведите примеры структурных и пространственных изомеров для гексена-2.
6. Какие принципы положены в основу классификации органических соединений?

1.2 Углеводороды

Вопросы темы

Алканы. Определение. Общая формула. Изомерия. Алкилы. Номенклатура. Нахождение в природе. Синтетические способы получения: гидрированием угля и ненасыщенных соединений, из солей карбоновых кислот. Строение и химические свойства. Радикальный механизм превращений. Реакции замещения (галогенирование, сульфирование), окисление, превращения при высоких температурах (крекинг, пиролиз). Метан.

Алкены. Определение. Общая формула. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: крекинг, пиролиз и дегидрированием алканов, из спиртов, галогенопроизводных. Строение и химические свойства. Электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Механизм и направление присоединения (правило Марковникова). Гидрирование. Окисление. Полимеризация. Этилен.

Алкины. Определение. Общая формула. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: из галогенопроизводных, из карбида кальция, пиролизом углеводородов. Строение и химические свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения: водорода, галогенов, галогеноводородов, воды (реакция М. Г. Кучерова), синильной кислоты. Окисление и полимеризация. Образование ацетиленидов. Ацетилен.

Алкадиены. Определение. Общая формула. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Промышленное получение алкадиенов с сопряжёнными двойными связями и их химические свойства: реакции присоединения и полимеризации. Дивинил, изопрен.

Циклоалканы. Определение. Общая формула. Номенклатура. Понятие об относительной прочности циклов и их конформациях. Нахождение в природе. Химические свойства. Действие галогенов, дегидрирование, окисление. Циклогексан.

Арены. Определение. Общая формула. Классификация. Одноядерные арены. Изомерия. Номенклатура. Нахождение в природе. Выделение из продуктов сухой перегонки углей, получение реакцией Фриделя-Крафтса, из алканов, алкинов, циклоалканов. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции электрофильного замещения: нитрования, галогенирования, сульфирования. Влияние заместителей на направление и скорость реакций замещения. Реакции присоединения. Окисление. Бензол. Толуол. Ксилолы. Стирол. Понятие о многоядерных аренах с конденсированными ядрами: нафталин, фенантрен.

Литература [1, 2, 4–7]

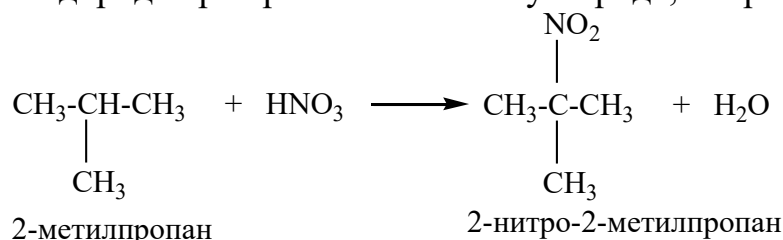
Методические рекомендации

Изучение отдельных классов органических соединений целесообразно начинать с углеводородов, так как остальные классы органических соединений рассматриваются как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на функциональные группы.

Предельные углеводороды жирного ряда (с открытой цепью) рассматриваются первыми. Они образуют гомологический ряд, принцип построения которого необходимо уяснить, так как он характерен для всех других классов органической химии. Гомологический ряд предельных углеводородов характеризуется общей формулой C_nH_{2n+2} . Соседние члены гомологического ряда отличаются друг от друга группой $-CH_2-$, называемой гомологической разностью. Члены гомологического ряда имеют подобные химические и закономерно изменяющиеся физические свойства. Для предельных углеводородов характерна структурная изомерия. Для наименования предельных углеводородов используются систематические и рациональные названия.

Приступая к изучению химических свойств, необходимо, исходя из особенностей строения соединений данного гомологического ряда, прежде всего, типов химических связей, уяснить, какие виды реакций характерны для данного класса соединений. В предельных углеводородах все атомы углерода связаны простой σ -связью, т.е. характеризуются насыщенностью. Алканы способны к реакциям замещения и отщепления водорода, а также к реакциям разложения, протекающим с разрывом углеродной цепи, и не способны к реакциям присоединения.

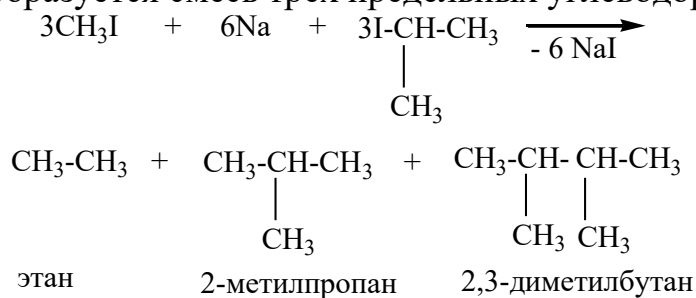
В реакциях замещения у парафинов наиболее легко подвергаются замене атомы водорода при третичном атоме углерода, например:



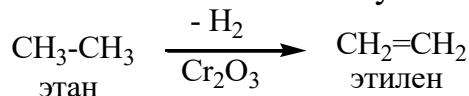
Продукты перегонки и химической переработки нефти (главным образом, крекинга) и природного газа находят наибольшее применение как топливо. Предельные углеводороды являются сырьем для получения непредельных соединений, галогенопроизводных, карбоновых кислот и т.д.

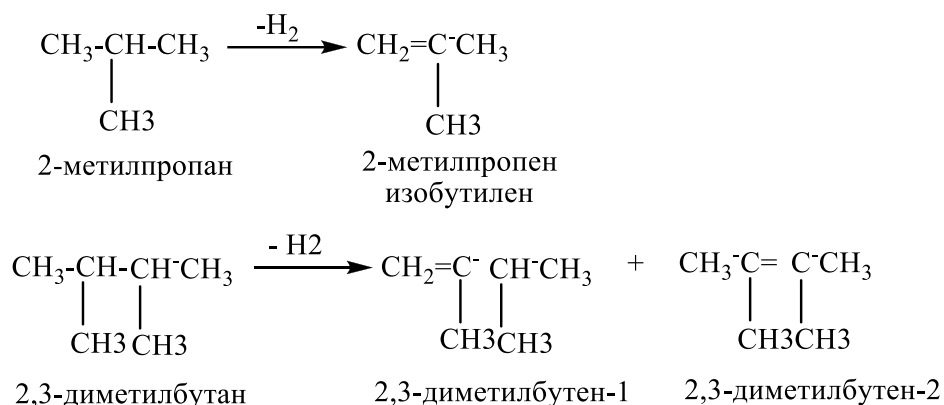
Пример. Какие углеводороды образуются по реакции Вюрца из йодистого метила и йодистого изопропила и при последующем монодегидрировании полученных алканов?

Ответ. В условиях реакции Вюрца из двух различных галогенопроизводных образуется смесь трех предельных углеводородов.



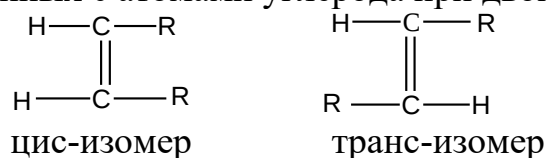
При последующем отнятии по одному молю водорода от каждого из трех образовавшихся алканов получают:





Данный пример является типичным для органической химии: в большинстве случаев, даже при отсутствии побочных реакций, образуется смесь продуктов реакции.

Рассматривая строение алкенов, обратите внимание на наличие в их молекулах двойной связи, представляющей сочетание различных по электронной конфигурации и прочности σ - и π -связей. Наличие двойной связи обуславливает появление у них цис-транс- или геометрической изомерии, являющейся одним из видов пространственной изомерии. Цис-транс-изомерия имеет место у этиленовых углеводородов, у которых каждый атом углерода при двойной связи соединен с двумя различными атомами или радикалами. Так, например, алкен $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ может существовать в виде двух стереоизомеров, которые отличаются пространственным расположением атомов и радикалов (H и R), связанных с атомами углерода при двойной связи:

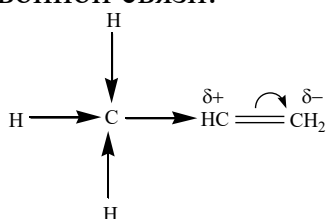


Эти изомеры несколько различны по свойствам.

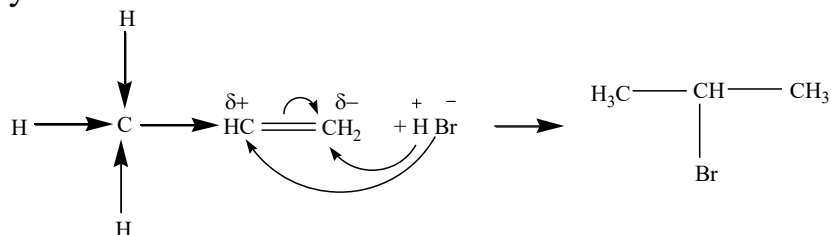
В отличие от алканов, алкены более реакционноспособны за счет меньшей прочности π -связи. Они вступают в химические реакции главным образом по двойной связи: реакции присоединения, окисления, полимеризации.

Реакции присоединения в зависимости от условий могут протекать по ионному или радикальному механизмам. Например, присоединение HBr в отсутствие перекисей идет по ионному, а в присутствии перекисей или кислорода – по радикальному механизму.

Направление присоединения молекул полярных веществ (HBr , H_2SO_4 , HClO и др.) к несимметричным алкенам определяется правилом Марковникова и может быть объяснено следующим образом: благодаря наличию электронодонорной метильной группы в молекуле пропилена осуществляется поляризация двойной связи:



Характер поляризации определяет направление присоединения полярной молекулы HBr:

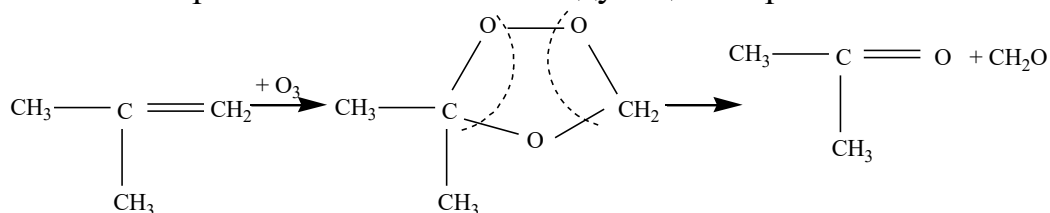


При соблюдении правила Марковникова образуются наиболее стабильные промежуточные карбокатионы.

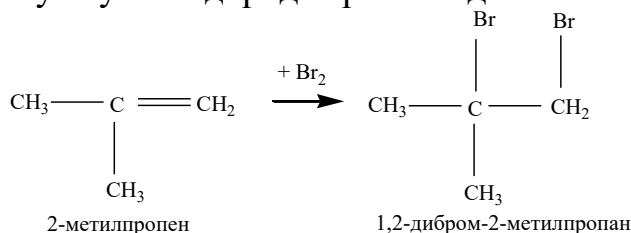
Обратите внимание на реакции качественного определения двойных связей. Исключительно большой интерес представляют реакции полимеризации этиленовых соединений, приводящие к получению высокомолекулярных соединений, находящихся широкое применение в различных отраслях промышленности (полиэтилен, полипропилен).

Пример. Установите строение углеводорода, обесцвечивающего бромную воду и дающего при озonoлизе смесь ацетона и формальдегида в соотношении 1:1.

Ответ. Озонолиз с образованием карбонильных соединений альдегидов и кетонов - реакция этиленовых углеводородов. Ацетон и формальдегид могут образовываться при озonoлизе алкена следующего строения:



Обесцвечивание бромной воды также является доказательством наличия в молекуле углеводорода кратных двойных или тройных связей:



Таким образом, исходное соединение - изобутилен.

Алкины характеризуются наличием тройной связи, состоящей из одной σ -связи и двух π -связей, следствием чего является их высокая химическая активность в реакциях присоединения и полимеризации. Однако в отличие от алкенов алкины склонны не только к реакциям электрофильного присоединения (Br_2 , HBr), но также и к реакциям нуклеофильного присоединения (HCN). Другой особенностью алкинов является подвижность атома водорода при углероде с тройной связью, вследствие чего он способен замещаться на металлы, образуя ацетилениды.

Обратите внимание на технические методы получения ацетилена и его промышленное применение.

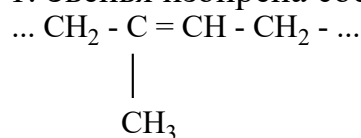
В биоорганических соединениях тройная связь не встречается.

При проработке темы «Алкадиены» обратите внимание на особенности электронного и пространственного строения диенов с сопряженными двойными связями. Вследствие дополнительного перекрывания электронных облаков соседних π -связей сопряженные диены имеют двойственную реакционную способность: они могут вступать в реакции присоединения и полимеризации как за счет одной двойной связи (в положение 1, 2), так и с одновременным участием двух двойных связей (в положение 1,4). Наибольшее практическое значение имеют полимеры дивинила и изопрена - синтетические и натуральные каучуки.

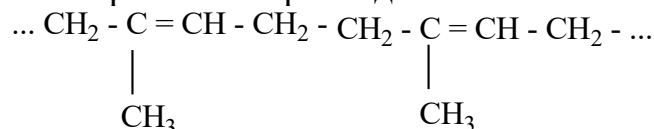
Пример. В чем состоят структурные различия натурального каучука и синтетического полиизопрена?

Натуральный каучук имеет строго регулярное строение. Регулярность проявляется по трем признакам:

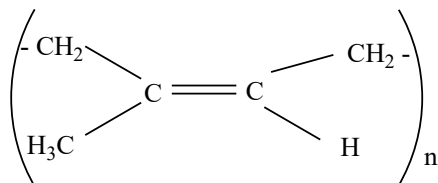
1. Звенья изопрена соединены только в положение 1, 4:



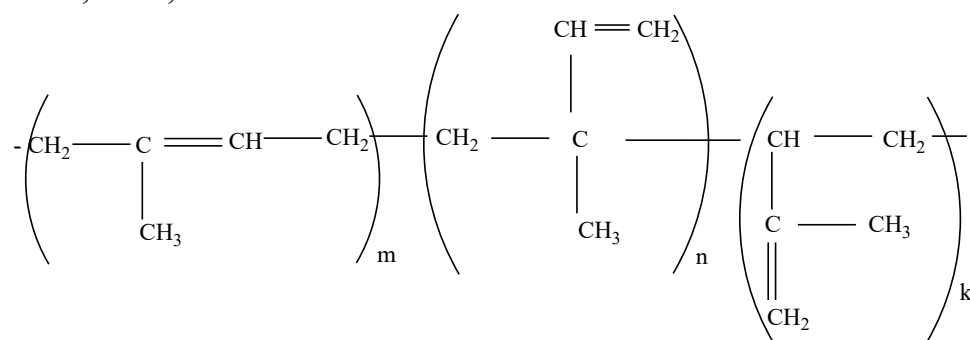
2. Направления присоединения только "голова к хвосту":



3. Все звенья являются цис-формой изопрена:



Синтетический каучук, кроме нерегулярно соединенных в положение 1,4-цис- и транс-звеньев изопрена, содержит также звенья, соединенные в положения 1,2 и 3,4:



Алициклические соединения являются переходными между соединениями жирного и ароматического рядов. Также как арены, они имеют замкнутую цепь атомов углерода – цикл; по свойствам же алициклические соединения сходны с соединениями жирного ряда.

Химические свойства циклопарафинов зависят от величины цикла. Трех- и четырехчленные циклы являются малоустойчивыми, под влиянием химических реагентов они легко вступают в реакции присоединения, образуя соединения жирного ряда. Для циклопарафинов с пятичленными и более широкими

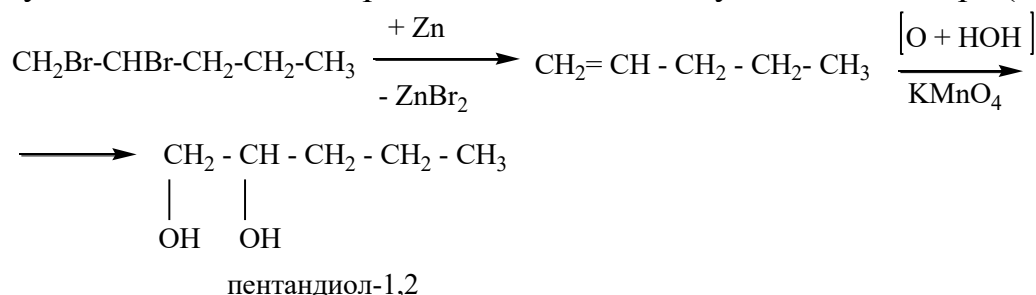
циклами характерны реакции замещения с сохранением цикла. Различие в поведении трех-, четырех- и пятичленных циклических соединений, имеющих плоское или почти плоское строение циклов, можно объяснить при помощи гипотезы Байера.

Для циклов, содержащих шесть и более атомов углерода, характерны неплоское строение и отсутствие байеровского напряжения. Так, например, циклогексан существует в двух пространственных формах – конформациях: «ванны» и «кресла», переходящих друг в друга за счет изгиба связей С-С. В обычных условиях циклогексан существует в основном в виде энергетически более выгодной формы «кресла».

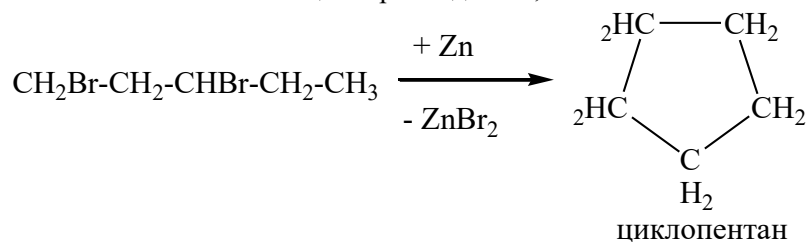
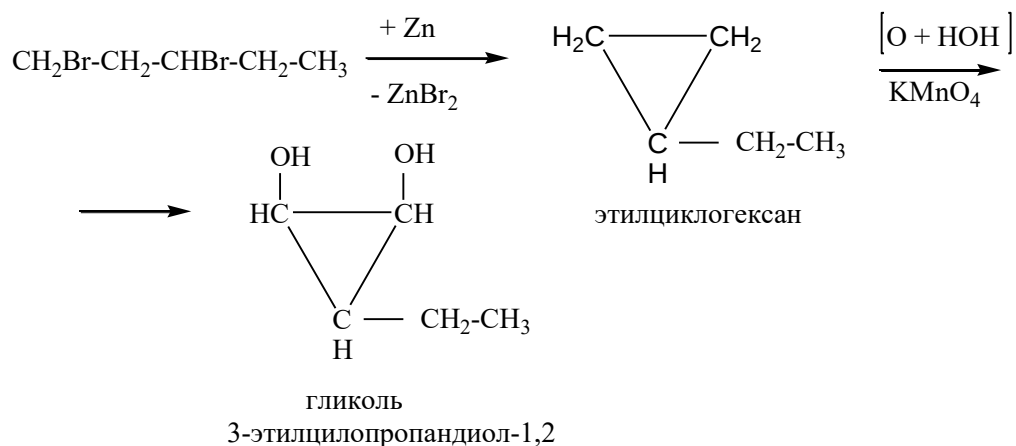
Пример. Напишите уравнения реакций, происходящих при дегалогенировании и последующем окислении перманганатом калия следующих дигалогенопроизводных: 1,2-дибромпентана; 1,3-дибромпентана; 1,5-дибромпентана.

Ответ.

1. 1,2-дибромпентан при дегалогенировании образует алкен, затем при последующем окислении перманганатом калия двухатомный спирт (гликоль):

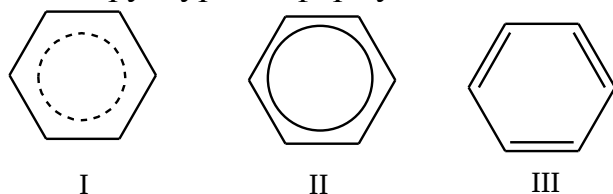


2. Два других дибромпроизводных в указанных реакциях образуют циклоалканы:



В молекулах ароматических соединений содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода, называемая бензольным ядром. В нём имеется замкнутая сопряженная система из шести р-электронов, поэтому арены с трудом вступают в реакции присоединения, устойчивы к окислению и

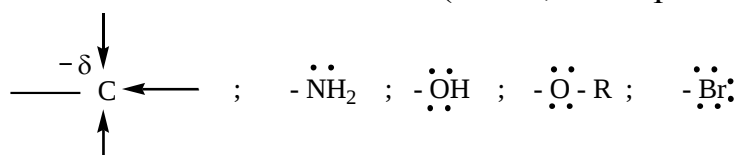
склонны к реакциям замещения. Особый вид связей в бензоле находит свое выражение в структурных формулах I, II и объясняет его ароматический характер.



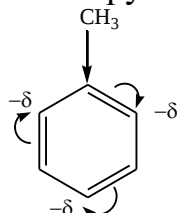
Пользуясь формулой Кекуле (III) как рабочей формулой, следует помнить о действительном строении бензола.

При изучении данной темы необходимо обратить внимание на правила замещения в бензольном ядре. Наличие в нём того или другого заместителя нарушает равномерность распределения электронной плотности. Влияние заместителей передается за счет индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Это может произойти двояко в зависимости от природы заместителя.

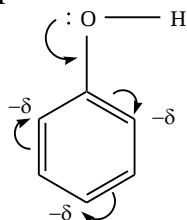
Для заместителей первого ряда характерно наличие избытка электронной плотности на «ключевом» атоме (атоме, непосредственно связанном с ядром).



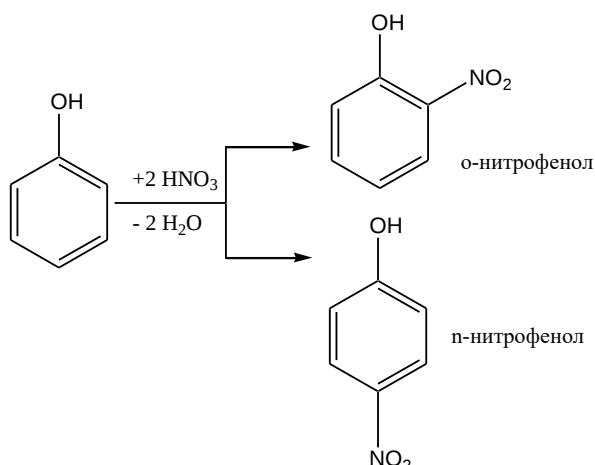
Поэтому они увеличивают общую электронную плотность ядра (особенно в орто- и паразождениях). Например, в толуоле характер распределения электронной плотности обусловлен положительным индукционным эффектом (+I) метильной группы:



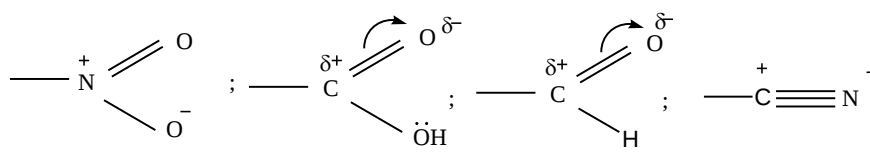
Если заместитель первого рода имеет неподелённую пару электронов у ключевого атома, то характер распределения электронной плотности определяется эффектом сопряжения неподелённых электронов заместителя с p-электронами бензольного ядра (+M- эффект). Например:



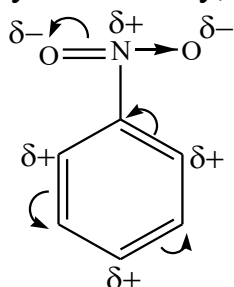
В реакциях электрофильного замещения вначале образуется смесь орто- и пара-изомеров. Например, при реакции нитрования фенола (атакующий агент нитроний-катион- NO_2^+) образуется смесь о- и п-нитрофенолов:



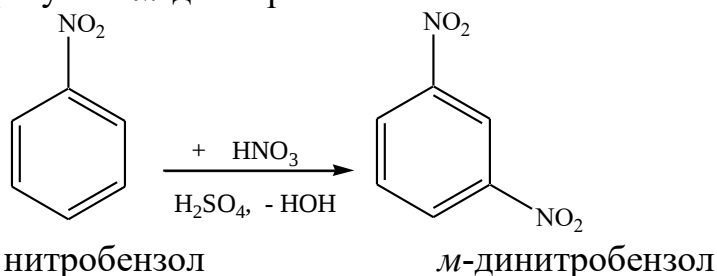
Для заместителей второго рода характерен недостаток электронной плотности на "ключевом" атоме:



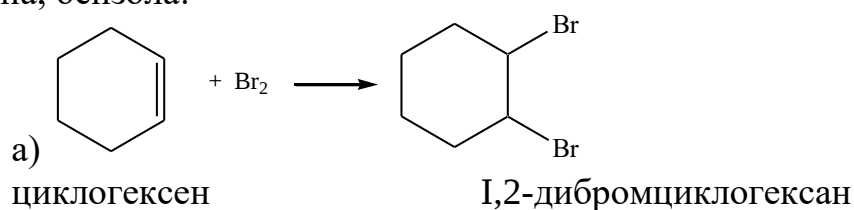
Поэтому общая электронная плотность бензольного ядра уменьшается. Наличие заместителей второго рода затрудняет реакции электрофильного замещения. Однако в метаположении электронная плотность имеет несколько большую величину, чем в орто- и параположениях. Например:



Этим обусловлено метаориентирующее действие заместителей второго рода в реакциях электрофильного замещения. Например, при нитровании нитробензола образуется *м*-динитробензол:



Пример. Напишите уравнения реакции взаимодействия с бромом циклогексена, бензола:





бромбензол

Вопросы для самоконтроля

12. Выведите структурные формулы всех изомерных алкинов молекулярной формулы C_5H_8 . Назовите их по рациональной и современной систематической номенклатуре.

13. Напишите уравнение реакции Кучерова для ацетилена, для метилацетилена.

14. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов состава C_5H_8 . Назовите их по систематической номенклатуре. К какому типу диенов относится каждый из них?

15. Изобразите атомно-орбитальную модель молекулы 1,3-бутадиена. Как отражаются особенности строения соединений с сопряженными двойными связями на длине простой и двойной углерод-углеродной связи, на химических свойствах соединений?

16. Назовите диеновые углеводороды, применяемые для получения синтетических каучуков, укажите способы их промышленного получения.

17. Приведите структурные формулы всех изомерных алициклических углеводородов состава C_5H_{10} . Назовите их. Какие из них будут иметь геометрические изомеры?

18. Сравните химические свойства пропилена и циклопропана. Объясните их сходство и различие.

19. В каких условиях и как реагируют циклопропан и циклопентан с бромом? Напишите схемы реакций, объясните различия.

1.3. Понятие об элементоорганических соединениях

Вопросы темы

Определение. Общая характеристика.

Литература [1, 6]

Методические рекомендации

Элементоорганическими называются соединения, имеющие связи углерода с атомами других элементов, не встречающихся в составе природных органических соединений.

Соединения, в которых углерод связан с металлом, называют металлоорганическими соединениями. Полярность связи C-Me зависит от природы металла и определяет свойства металлоорганических соединений, важнейшими из которых являются соединения магния, цинка, свинца.

Обратите внимание на строение и значение кремнийорганических соединений.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие из заданных соединений относятся к элементоорганическим, металлоорганическим?

CH_3COONa ; $CH_3OPO_3H_2$; $Pb(C_2H_5)_4$; CH_3CH_2Na ; $(CH_3)_2SiH_2$.

2. Назовите области применения кремнийорганических, металлоорганических, фосфорорганических соединений.

1.4 Галогенопроизводные

Вопросы темы

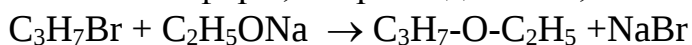
Определение. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Получение из углеводородов и спиртов. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения, отщепления галогенов, галогеново-

дородов. Хлороформ, четырёххлористый углерод, дихлорэтан. Особенности свойств непредельных и ароматических галогенопроизводных. Хлористый винил. Хлористый аллил. Хлорбензол. Хлористый бензил.

Литература [1, 4, 5]

Методические рекомендации

При изучении данной темы прежде всего необходимо уяснить классификацию галогенопроизводных в зависимости от природы и количества атомов галогенов и природы углеродного радикала. Наиболее важным свойством галогеналкилов является подвижность атома галогена. Вследствие поляризации связи углерод-галоген атом галогена способен замещаться на другие атомы или группы атомов. В результате этого из галогенопроизводных могут быть получены соединения, относящиеся к другим классам соединений, – спирты, простые и сложные эфиры, нитросоединения, амины, нитрилы и др. Например:

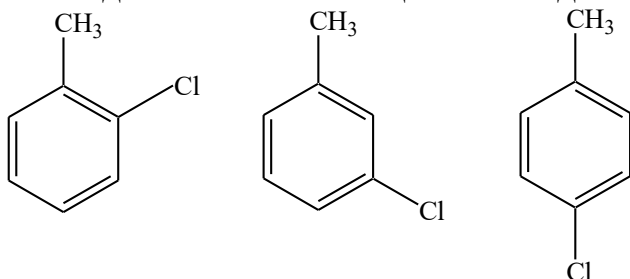


Подобные реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения.

При изучении галогенопроизводных ненасыщенных и ароматических углеводов следует обратить внимание на то, что подвижность галогена зависит от его положения по отношению к двойной связи или ароматическому ядру. Атом галогена, находящийся непосредственно при атоме углерода с двойной связью, например в хлористом виниле, является мало реакционноспособным и с трудом вступает в реакции, характерные для галогенопроизводных; с другой стороны, присутствие галогена повышает способность двойной связи к участию в реакциях полимеризации. Атом галогена, находящийся при соседнем с двойной связью атоме углерода («аллильный» галоген), наоборот, чрезвычайно подвижен.

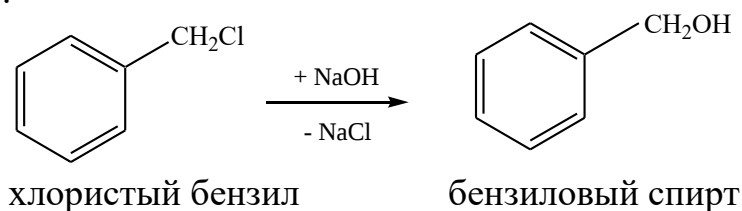
Пример. Какие из ароматических галогенопроизводных состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ не гидролизуются при кипячении с водным раствором щелочи?

Ответ. Атом галогена, непосредственно соединенный с бензольным ядром, малоподвижен и не замещается в заданных условиях:



Поэтому о-, м-, п-хлортолуолы не гидролизуются.

Хлористый бензил, содержащий галоген в боковой цепи, по свойствам подобен галогенопроизводным предельных углеводов и гидролизуется легко:



Литература [1-2]

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений состава $C_5H_{11}Cl$ и назовите их.
2. Какое из галогенопроизводных легче вступает в реакцию гидролиза: хлористый пропилен или 2-хлорпропен?
3. Приведите примеры фторпроизводных углеводородов, применяемых в качестве: а) мономеров; б) хладагентов.

1.5. Гидроксисоединения и их производные

Вопросы темы

Спирты и фенолы. Определение. Классификация. Изомерия. Номенклатура.

Одноатомные спирты. Строение. Получение гидролизом галогенопроизводных, гидратацией алкенов, восстановлением карбонильных соединений. Физические свойства. Водородная связь и её влияние на температуру кипения спиртов. Химические свойства. Взаимодействие со щелочными металлами, галогеноводородными кислотами, галогенидами фосфора. Получение сложных эфиров органических и минеральных кислот. Дегидратация, окисление и дегидрирование. Метилловый и этиловый спирты. Понятие о высших и об ароматических спиртах. Бензиловый спирт. Ненасыщенные спирты. Неустойчивость винилового спирта. Аллиловый спирт.

Многоатомные спирты. Получение глицерина из жиров. Синтетический глицерин. Физические свойства. Особенности химических свойств. Образование неполных и полных производных. Комплексообразование. Окисление. Дегидратация. Поликонденсация. Глицерин и этиленгликоль. Понятие о спиртах высшей атомности. Инозит.

Фенолы. Выделение из каменноугольной смолы. Получение из сульфокислот и кумола. Строение и химические свойства. Образование фенолятов, эфиров, окисление. Качественные реакции: бромирования и комплексообразования с хлоридом железа (III). Фенол. Гидрохинон. Пирокатехин.

Простые эфиры. Строение, изомерия и номенклатура. Получение из спиртов, действием галогенопроизводных на алкоголяты и феноляты. Физические свойства. Особенности химических свойств. Устойчивость к гидролизу, расщепление металлическим натрием. Диэтиловый эфир. Понятие об органических окисях, перекисях и гидроперекисях, тиолах и сульфидах.

Литература [1, 6–8]

Методические рекомендации

Гидроксилсодержащие производные углеводородов относятся к классам спиртов или фенолов в зависимости от характера углеводородного радикала. Если один или несколько атомов водорода в молекуле углеводорода жирного ряда замещены на гидроксил, то такие соединения являются спиртами жирного ряда.

Разберитесь в номенклатуре спиртов и их классификации по количеству гидроксильных групп и по характеру радикала. Наличие гидроксильных групп определяет особенности свойств спиртов. Так, растворимость спиртов в воде и

их повышенные температуры кипения по сравнению, например, с галогенопроизводными определяются полярностью С-О- и О-Н- связей и возможностью образования водородных связей.

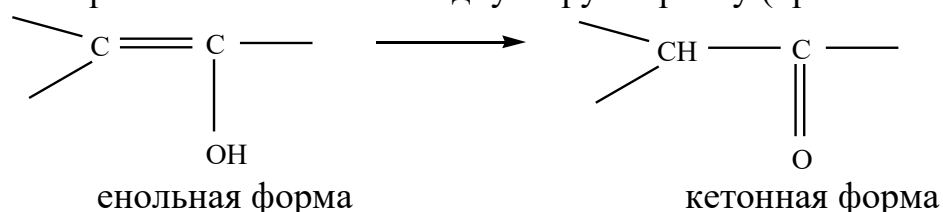
Химические реакции спиртов могут происходить с разрывом связей С-ОН или О-Н. Особую группу составляют реакции окисления, в которых реакционная способность и конечные продукты различны у первичных, вторичных и третичных спиртов.

Обратите внимание на реакции образования простых и сложных эфиров, играющих важную роль в построении веществ, входящих в состав живых организмов: углеводов, липидов и др.

Многоатомные спирты, в частности гликоли, глицерины по свойствам подобны одноатомным спиртам, однако способны образовывать неполные и полные производные в зависимости от количества гидроксильных групп, вступивших в реакцию. Их характерной особенностью являются также более кислые свойства. Они способны растворять оксиды тяжелых металлов, что связано с их способностью к комплексообразованию. Многоатомные спирты, также как и одноатомные, нейтральны на лакмус, а алкоголяты активных металлов неустойчивы в присутствии воды.

Обратите внимание на особенности физических свойств многоатомных спиртов.

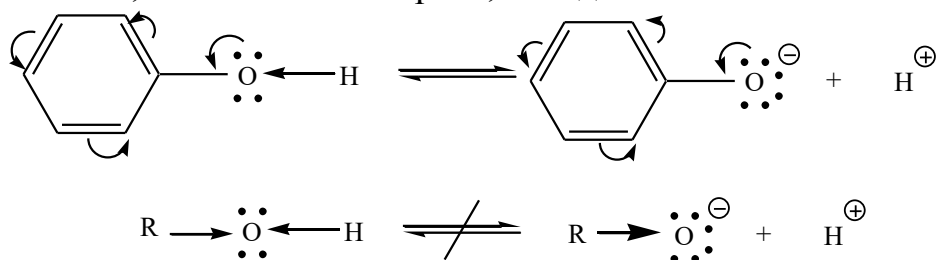
Свойства непредельных спиртов, как и галогенопроизводных, определяются взаимным расположением двойной связи и гидроксила. Если гидроксильная группа находится у углерода, имеющего двойную связь, то происходит переход в энергетически более выгодную группировку (правило Эльтекова):



Запомните приведенную схему, так как в некоторых случаях обе формы являются устойчивыми. При этом устанавливается динамическое равновесие между кетонной и енольной формами, являющимися таутомерами. Кето-енольная таутомерия играет важную роль в химии природных органических соединений углеводов, нуклеиновых кислот, белков. Для непредельных спиртов енольная группировка неустойчива, и виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ не существует, хотя известны и находят широкое применение в производстве пластмасс его простые и сложные эфиры.

В зависимости от положения гидроксильной группы по отношению к бензольному кольцу различают: 1) фенолы $\text{Ar}-\text{OH}$, имеющие гидроксил, связанный непосредственно с одним из атомов углерода бензола; 2) ароматические спирты $\text{Ar}-\text{R}-\text{OH}$, содержащие гидроксил в боковой цепи.

Фенолы, в отличие от спиртов, обладают кислотными свойствами.

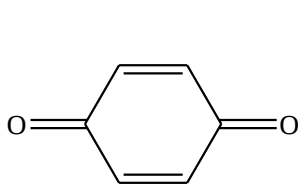


Способность фенолов к отрыву протона обусловлена поляризацией связи $\text{O} \leftarrow \text{H}$, которая усиливается сопряжением электронов кислорода с ароматическим секстетом. Это же сопряжение снижает плотность отрицательного заряда на атоме кислорода аниона фенолята, чем и объясняется его устойчивость.

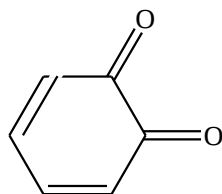
По сравнению с органическими кислотами (уксусной и др.) и неорганическими кислотами (HCl и др.) фенолы являются слабыми кислотами.

Химические свойства ароматических спиртов аналогичны свойствам спиртов жирного ряда.

Особенностью двухатомных фенолов, содержащих гидроксильные группы в орто- и паразположениях, является способность легко окисляться с образованием хинонов.



п-бензохинон



о-бензохинон

Хиноидная группа является одной из структурных единиц, придающих окраску веществам, в том числе и многим природным соединениям.

Простые эфиры имеют общую формулу $\text{R}_1\text{-O-R}_2$, их можно рассматривать как производные воды, у которой атомы водорода замещены на радикалы, или спирты, у которых атом водорода замещен на радикал.

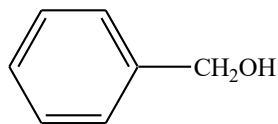
Наличие двух углеводородных радикалов, небольшой дипольный момент молекулы и отсутствие гидроксильного водорода обуславливают как физические (плохая растворимость в воде, низкие температуры кипения), так и химические свойства простых эфиров, которые характеризуются инертностью. Они не гидролизуются, разлагаются только концентрированными серной и йодистоводородной кислотами и при кипячении под действием металлического натрия.

Наличие свободных электронных пар кислорода обуславливает основные свойства эфиров – образование оксониевых соединений с кислотами.

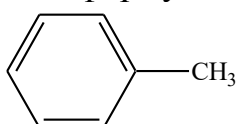
При изучении тиолов (тиоспиртов) R-SH и сульфидов (тиоэфиров) R-S-R проследите аналогию в методах получения спиртов и тиоспиртов, эфиров и тиоэфиров, сравните их свойства.

Пример. Определите строение соединения $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, которое не дает цветной реакции с хлорным железом, а при окислении раствором KMnO_4 образует вещество состава $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2$, растворимое в водном растворе щелочи.

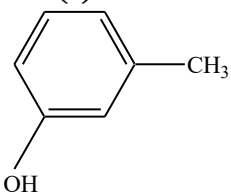
Ответ. Возможные структурные формулы:



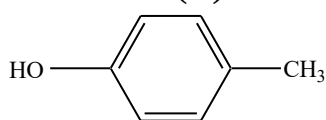
(I)



(II)

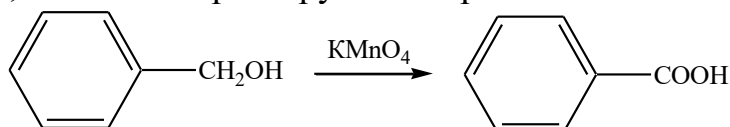


(III)

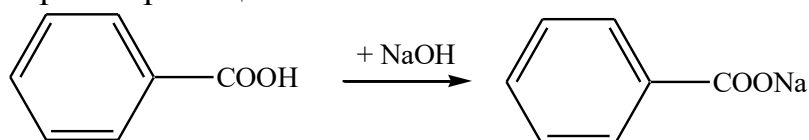


(IV)

Из четырех ароматических соединений, отвечающих общей формуле C_7H_8O , только I не реагирует с хлорным железом и легко окисляется $KMnO_4$:



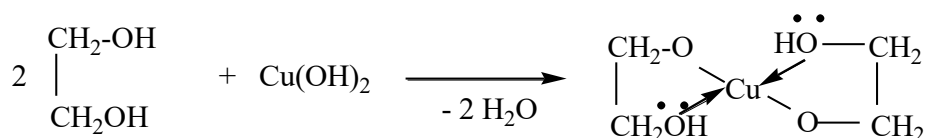
С другой стороны, полученная при его окислении кислота реагирует с водным раствором щелочи:



Таким образом, исходное соединение является бензиловым спиртом.

Пример. Каково строение соединения состава $C_2H_6O_2$, растворяющего гидроксид меди?

Ответ. Реагировать с гидроокисью меди могут карбоновые кислоты и многоатомные спирты. Составу $C_2H_6O_2$ соответствует структурная формула этиленгликоля:

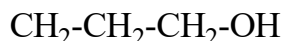


комплексный гликолят меди

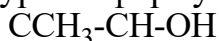
В полученном комплексе ион меди Cu^{2+} связан с двумя отрицательно заряженными атомами кислорода ионными связями и с двумя атомами кислорода гидроксильных групп донорно-акцепторными связями.

Пример. Напишите структурную формулу соединения состава C_3H_8O , не реагирующего на холоду с металлическим натрием, а при нагревании с HI образующего CH_3I .

Ответ. Возможные структурные формулы вещества C_3H_8O :



(I)



(II)

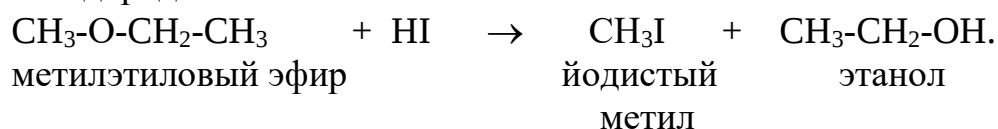


(III)

Вещества (I) и (II) являются спиртами и реагируют с натрием:



Вещество (III) – простой эфир, не реагирует с натрием, но разлагается йодистым водородом:



Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Приведите их названия по радикалу, по рациональной и современной международной номенклатуре. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными спиртами? Напишите уравнения реакций их окисления.
2. Напишите для бутанола-2 уравнения реакций дегидрирования, внутри- и межмолекулярной дегидратации, этерификации уксусной кислотой.
3. Получите пропанол-2 гидратацией олефина, гидролизом галогеналкила, восстановлением кетона.
4. Напишите реакции взаимодействия глицерина с избытком металлического натрия, избытком бутанола, с гидроксидом меди (II).
5. Почему не удается получить виниловый спирт? Как получают винилацетат, поливиниловый спирт?
6. Напишите уравнения реакций взаимодействия фенола со следующими веществами: едким натром, уксусным ангидридом, бромной водой, азотной кислотой.
7. Напишите реакции получения этилпропилового эфира двумя способами. Объясните, в каком случае, кроме заданного эфира, образуются также другие простые эфиры.
8. Сравните химические свойства этилового спирта и этилмеркаптана, диэтилового эфира и диэтилсульфида.

1.6. Оксосоединения

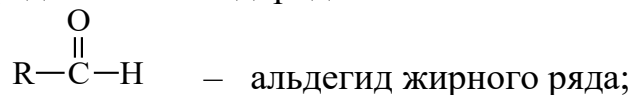
Альдегиды и кетоны. Определение. Классификация. Номенклатура. Изомерия. Получение из спиртов, дигалогенопроизводных, алкинов, оксосинтезом из алкенов. Физические свойства.

Строение и химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения: синильной кислоты, спиртов, гидросульфита натрия, аммиака, водорода. Окисление. Реакции конденсации. Отличие свойств альдегидов от свойств кетонов. Полимеризация альдегидов. Муравьиный альдегид. Уксусный альдегид. Ацетон. Общее представление о непредельных оксосоединениях. Акролеин.

Литература [1, 5, 6, 10]

Методические рекомендации

Соединения, содержащие карбонильную группу =C=O , делятся на альдегиды и кетоны. У альдегидов карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и водородом:



$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ – ароматический альдегид.

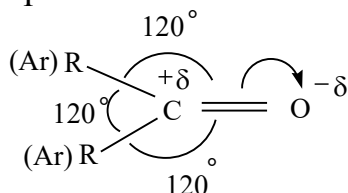
У кетонов карбонильная группа соединена с двумя радикалами:

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ – кетон жирного ряда;

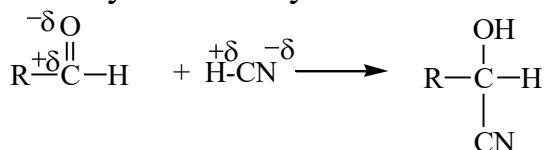
$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ – жирно-ароматический кетон;

$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}$ – ароматический кетон.

Разберитесь в номенклатуре карбонильных соединений. При рассмотрении свойств карбонильных соединений следует исходить из того, что они принадлежат к числу наиболее реакционноспособных органических соединений вследствие поляризации связи углерод-кислород и ее доступности из-за плоского строения:

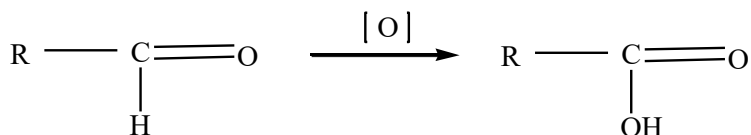


Они вступают в реакции присоединения к карбонильной группе по нуклеофильному механизму:



Кислород карбонильной группы способен замещаться при взаимодействии с галогенидами фосфора, аммиаком, гидроксиламином, производными гидразина и т.д.

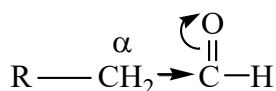
Обратите внимание на большую реакционную способность альдегидов по сравнению с кетонами. Во-первых, они легче вступают в реакции присоединения, например, образуют гидраты в водных растворах из-за меньших пространственных препятствий вследствие меньшего по сравнению с радикалом размера атома водорода. Во-вторых, за счет водорода альдегидной группы альдегиды легко окисляются:



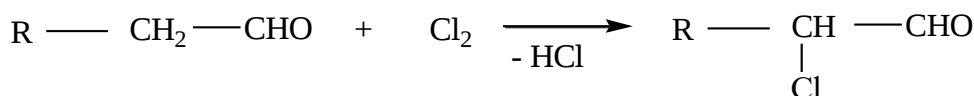
На этой реакции основано качественное определение альдегидов.

Образование полуацеталей, окисление и другие реакции карбонильных соединений составляют основу химии одного из важнейших классов природных органических соединений - углеводов.

Обратите внимание на реакции альдегидов и кетонов, связанные с большой подвижностью атомов водорода в α-положении к карбонильной группе вследствие поляризации $\text{C}=\text{O}$ – связи:

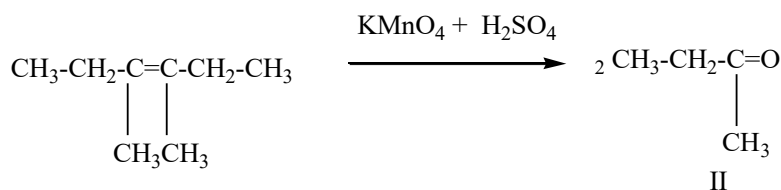
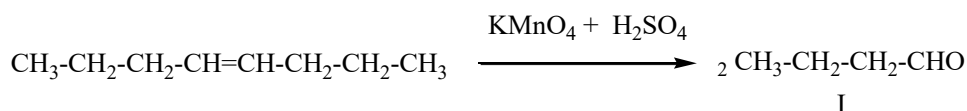


и связанного с этим легкого отрыва иона H^+ , например:

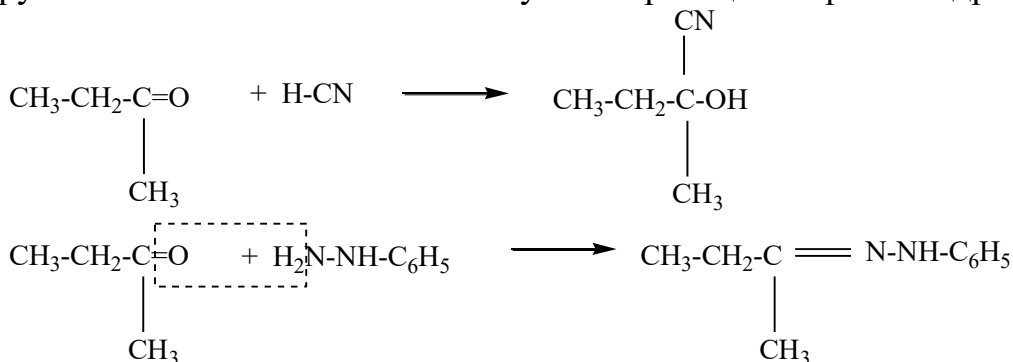


Пример. При окислении перманганатом калия (в присутствии H_2SO_4) алкена состава C_8H_{16} образуется вещество состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, не дающее реакции серебряного зеркала, но реагирующее с синильной кислотой и фенилгидразином. Окисление $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ сильными окислителями приводит к образованию уксусной и пропионовой кислот, CO_2 и H_2O . Какую структурную формулу имеет углеводород? Назовите его, напишите уравнения реакций.

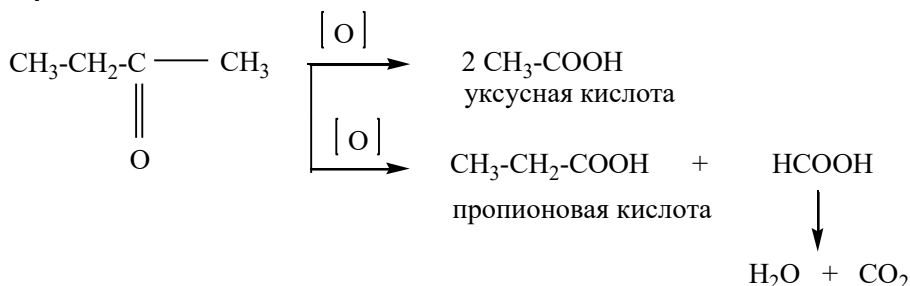
Ответ. При окислении алкена C_8H_{16} KMnO_4 (в присутствии H_2SO_4) происходит разрыв двойной связи, исходными могут быть следующие углеводороды:



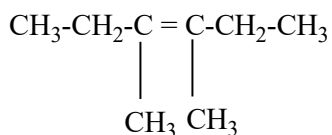
Соединение II не дает реакции серебряного зеркала, с другой стороны, реагирует с синильной кислотой и вступает в реакцию с фенилгидразином:



При окислении соединения II сильными окислителями образуются:



Следовательно, структурная формула исходного вещества



Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы всех альдегидов и кетонов состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Назовите их.
2. Напишите уравнения реакций получения пропионового альдегида и ацетона из соответствующих спиртов, дигалогенопроизводных, кальциевых солей карбоновых кислот.
3. По реакции Фриделя-Крафтса получите ацетофенон, для него напишите реакции с фенилгидразином, бисульфитом натрия, с аммиачным раствором нитрата серебра.

1.7. Карбоновые кислоты и их производные

Вопросы темы

Определение. Классификация карбоновых кислот. Изомерия. Номенклатура. Одноосновные карбоновые кислоты. Получение окислением алканов, спиртов, альдегидов, оксосинтезом. Физические свойства.

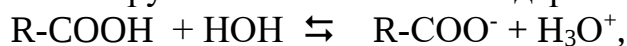
Строение и химические свойства. Кислотность. Образование солей. Образование функциональных производных карбоновых кислот (сложных эфиров ангидридов, галогенангидридов, амидов). Окисление. Муравьиная, уксусная, пальмитиновая, стеариновая, бензойная кислоты. Понятие о мылах. Особенности химических свойств непредельных карбоновых кислот, полимеризация. Акриловая, олеиновая, линолевая, линоленовая и арахидоновая кислоты. Особенности химических свойств двухосновных карбоновых кислот. Щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая, фумаровая и малеиновая, фталевые кислоты. Азотсодержащие производные угольной кислоты – мочевины. Биурет.

Литература [1, 5–8]

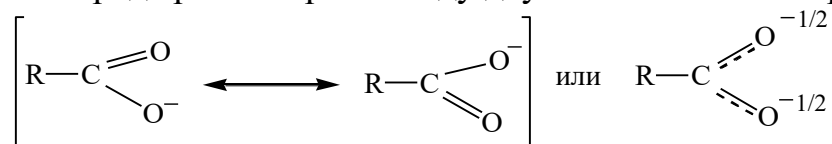
Методические рекомендации

Уясните классификацию карбоновых кислот в зависимости от природы углеводородного радикала и количества карбоксильных групп.

При изучении данного раздела вначале разберитесь в строении карбоксильной группы и способности содержащих ее соединений к диссоциации



которая обусловлена устойчивостью аниона вследствие распределения отрицательного заряда равномерно между двумя атомами кислорода



Кислотные свойства карбоновых кислот сильнее, чем у фенолов, однако значительно слабее, чем у важнейших неорганических кислот HCl , H_2SO_4 и т.д.

Наличием карбоксильных групп и их производных обусловлены структура и свойства таких важнейших в биологическом отношении соединений, как белки, липиды и др.

Изучая химические свойства карбоновых кислот, чрезвычайно важно усвоить способы образования и строение их различных производных: сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов. Важным свойством перечисленных соединений является их способность гидролизаться в различных условиях с образованием соответствующей кислоты.

Для химии природных органических соединений белков, липидов, углеводов и других важна способность карбоксильных групп образовывать сложноэфирные $-\text{CO}-\text{O}-$; амидные (при соединении природных α -аминокислот – пептидные) $-\text{CO}-\text{NH}$; ангидридные $-\text{CO}-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$; ионные (солевые) $-\text{COO}^- \text{ } ^+\text{NH}_3$ – связи.

Изучите влияние строения углеводородного радикала на химические свойства кислот. У предельных кислот вследствие влияния карбоксильной группы, как и у карбонильных соединений, легко замещается водород у атома углерода в α -положении к функциональной группе. Электроноакцепторные группы (двойная связь, ароматическое кольцо и т.д.) усиливают кислотные свойства.

Ненасыщенные кислоты способны к реакциям присоединения и полимеризации за счет двойной связи; ароматические – к реакциям замещения водорода в бензольном кольце. Ненасыщенные кислоты – кротоновая, фумаровая, олеиновая существуют в виде цис-транс-изомеров.

Обратите внимание на поведение дикарбоновых кислот при нагревании в зависимости от взаимного расположения карбоксильных групп. Одни из них: янтарная, глутаровая, малеиновая, фталевая – образуют ангидриды, другие – чаще всего декарбоксилируются. Для образования ангидрида карбоксильные группы должны находиться вблизи друг от друга, а валентные углы в циклическом ангидриде быть близки по величине к нормальным валентным углам (см. гипотезу Байера).

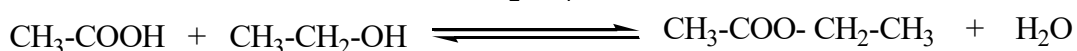
Пример. Назовите приведенные ниже соединения, предложите способы их получения:

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOBr}$; б) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$; в) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
г) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; д) HCOONH_4 ; е) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Ответ. а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOBr}$ – бромангидрид пропионовой кислоты
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{PBr}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOBr} + \text{HBr} + \text{POBr}_3$

б) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$ – смешанный ангидрид уксусной и фосфорной кислот
 $\text{CH}_3-\text{COOH} + \text{HO}-\text{PO}_3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

в) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – уксусно-этиловый эфир (этилацетат)
т; H_2SO_4



г) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – этилзамещенный амид уксусной кислоты (N-этилацетамид)



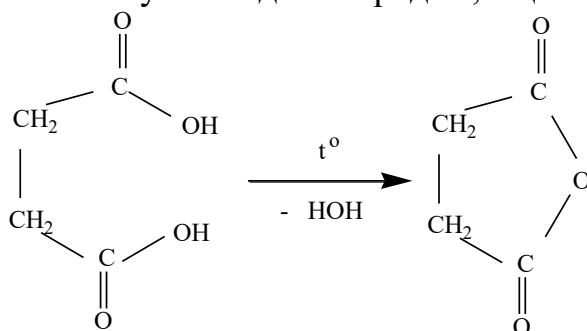
хлорангидрид этиламин
уксусной кислоты

д) HCOONH_4 – аммонийная соль муравьиной кислоты (формиат аммония)
 $\text{HCOOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCOONH}_4$

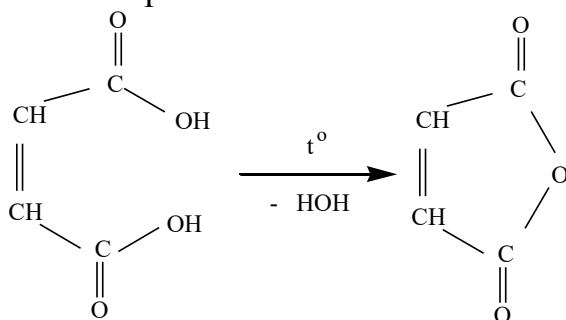
е) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – диамид угольной кислоты (мочевина)
 $\text{COCl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{HCl}$
 дихлорангидрид
 угольной кислоты (фосген).

Пример. Какие из приведенных ниже дикарбоновых кислот образуют соответствующие ангидриды при нагревании: янтарная, щавелевая, малеиновая, терефталевая?

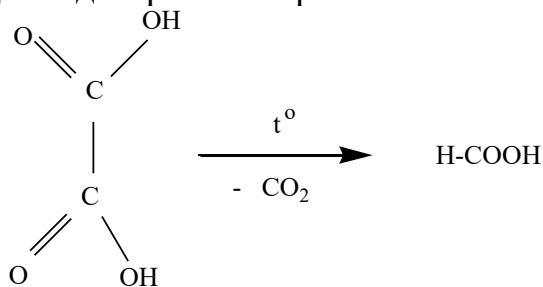
Ответ: 1. Янтарная кислота при нагревании выделяет воду с образованием ангидрида, так как гидроксильные группы в соответствии с величиной валентных углов могут находиться рядом, а циклический ангидрид устойчив:



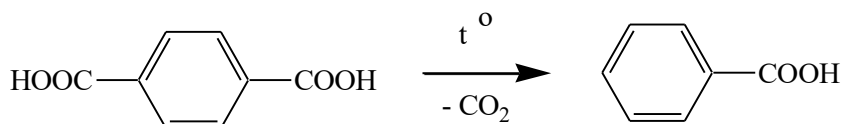
2. Образование ангидрида малеиновой кислотой (цис-изомером) объясняется теми же причинами



3. Щавелевая кислота при нагревании не образует ангидрида, а декарбоксилируется, хотя карбоксильные группы и расположены вблизи, предполагаемый ангидрид неустойчив и не существует. При этих условиях идет другая реакция – декарбоксилирования:



4. Терефталевая кислота не образует ангидрида; карбоксильные группы расположены в пространстве далеко друг от друга и экранированы бензольным кольцом:



Литература [1–2, 4]

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнения реакций получения пропионовой кислоты окислением олефина, спирта, карбонильного соединения; гидролизом нитрила, сложного эфира; из натриевой соли.
2. Какие соединения образуются при взаимодействии уксусной кислоты со следующими реагентами: NH_3 (при комнатной температуре и при нагревании); PCl_5 ; метанолом (в присутствии концентрированной H_2SO_4); хлором?
3. Какие из кислот состава $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ существуют в виде геометрических изомеров?
4. Напишите уравнения реакций полимеризации и взаимодействия с HBr для акриловой кислоты.
5. Какое соединение образуется при взаимодействии бензойной кислоты с хлором в присутствии железа?
6. Какие из предельных и непредельных кислот входят в состав жиров?

1.8. Гидроксикислоты

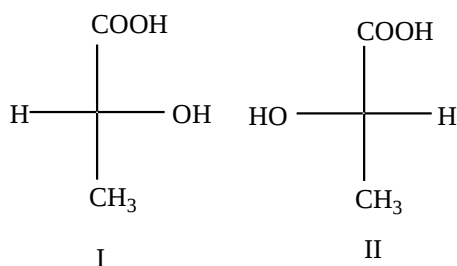
Вопросы темы

Определение. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Получение из галогензамещённых кислот, из карбонильных соединений, окислением гликолей. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции гидроксильной и карбоксильной групп, реакции с участием обеих групп (комплексобразование, поведение при нагревании). Молочная, лимонная, яблочная и винная кислоты.

Литература [1, 6–8]

Методические рекомендации

При изучении свойств оксикислот следует исходить из того, что соединения со смешанными функциями обладают свойствами, присущими каждой функциональной группе в отдельности, в данном случае – свойствами спиртов и карбоновых кислот. Кроме того, они имеют свойства, обусловленные взаимным влиянием групп. Обратите внимание на способность оксикислот отщеплять при нагревании воду с образованием совершенно различных соединений в зависимости от взаимного расположения карбоксильной и гидроксильной групп (α -, β -, γ - и другие оксикислоты). Прежде чем ознакомиться с особенностями отдельных представителей оксикислот, следует изучить вопросы, связанные с оптической, или зеркальной, изомерией. Существование оптических изомеров связано с наличием в молекуле асимметрического атома углерода, т.е. атома углерода, связанного с четырьмя различными атомами или группами атомов. В этом случае через него нельзя провести плоскость симметрии. Если в молекуле только один асимметрический атом, то возможны два различных пространственных расположения групп при этом атоме, что можно изобразить проекционными формулами:

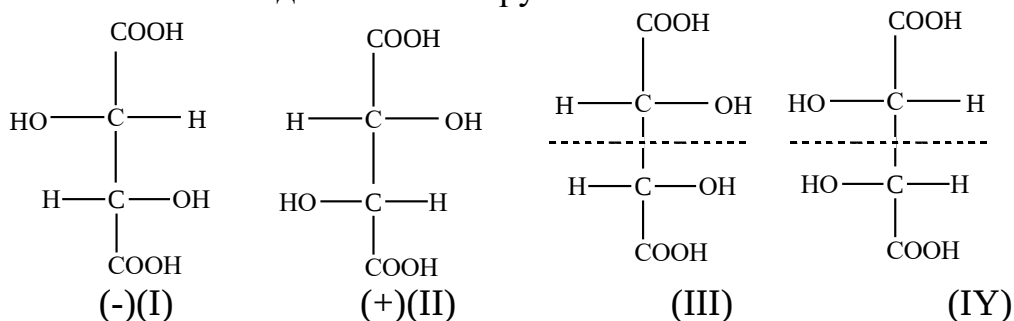


Эти соединения не совместимы в пространстве, относятся друг к другу, как несимметричный предмет и его зеркальное изображение, и называются зеркальными изомерами, а также оптическими антиподами, или энантиомерами. Зеркальные изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, отличаясь друг от друга направлением вращения плоскости поляризации света. Обычно зеркальным изомерам присваивают одинаковые названия, обозначая их символами L и D в зависимости от расположения каких-то определенных для данного класса групп атомов.

Уясните, какому пространственному расположению атомов в молекуле соответствуют изображенные проекционные формулы D- и L-молочных кислот, какие группы расположены ближе, дальше; как расположена углеродная цепь (величина валентного угла $109^{\circ}28'$).

Если в молекуле несколько асимметрических атомов, то число оптических изомеров увеличивается. Обычно при n асимметрических атомах имеется 2^n - оптических изомера, являющихся попарно зеркальными изомерами.

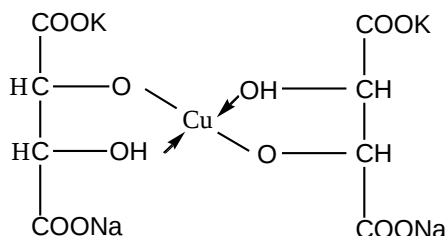
Разберитесь в особом случае оптической изомерии, когда имеются асимметрические атомы с одинаковыми группами:



Винные кислоты (-)(I) и (+)(II) являются оптическими антиподами (энантиомерами), а (III)(мезовинная) – их диастереомер. Так как мезовинная кислота (III) имеет элемент симметрии, а именно: плоскость симметрии (обозначенную пунктирной линией), она оптически не деятельна. Это объясняется тем, что обе симметричные части молекулы вращают плоскость поляризации света в разные стороны, но на один и тот же угол, в результате суммарный эффект равен нулю. Если мы напишем формально оптический антипод (IV) для мезовинной кислоты (III), то после проведения с ним разрешенной для проекционных формул Фишера операции – поворота на 180° без вынесения из плоскости чертежа – получим ту же самую мезовинную кислоту (III). Таким образом, мы здесь сталкиваемся со случаем, когда дополнительный элемент симметрии уменьшает теоретически возможное число оптических изомеров с четырех (по формуле 2^n) до трех.

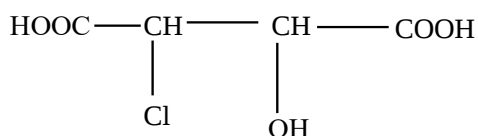
Оптическая изомерия – свойство, присущее не только классу оксикислот. Соединения любого класса органических веществ и многие неорганические соединения могут иметь центры асимметрии и, следовательно, существовать в виде оптических изомеров.

Обратите внимание на строение «реактива Фединга», являющегося комплексным алкоголятом меди натриево-калиевой соли винной кислоты, относящимся к «хелатным» комплексам:

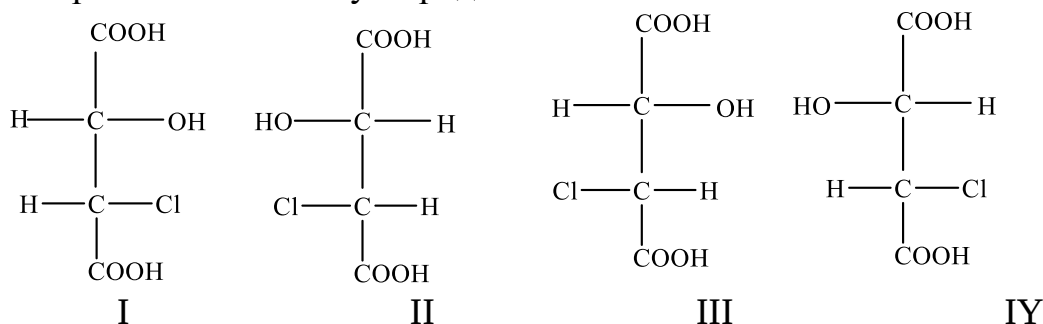


Рассматривая оксикислоты, обратите внимание на молочную, яблочную, лимонную кислоты. Эти соединения являются важнейшими промежуточными продуктами обмена веществ в живых организмах.

Пример. Сколько пространственных изомеров имеет хлоряблочная кислота?



Ответ. Заданное соединение имеет два асимметрических атома углерода. Возможное число оптических изомеров $2^n = 4$. Для хлоряблочной кислоты можно написать четыре стереоизомера (I-IV), отличающихся конфигурациями у асимметрических атомов углерода:



Молекулы I и II, а также III и IV – энантиомеры (они являются зеркальным отображением друг друга). Пары I и III, I и IV, II и III, II и IV – диастереомеры.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы изомерных оксимасляных кислот нормального строения. Назовите их. Расположите их в ряд по возрастанию кислых свойств. Дайте объяснения. Какие соединения получатся при нагревании каждого изомера?

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия молочной кислоты с уксусной кислотой, NaOH, избытком PCl_5 , избытком метанола.

3. Что понимают под оптической активностью органических соединений?

4. На примере винной кислоты поясните, что означают понятия: «оптические изомеры», «зеркальные изомеры», «диастереоизомеры», «рацемат», «мезоформа».

1.9. Понятие об оксокислотах

Вопросы темы

Определение. Общая характеристика. Пировиноградная, щавелево-уксусная, α -кетоглутаровая и ацетоуксусная кислоты.

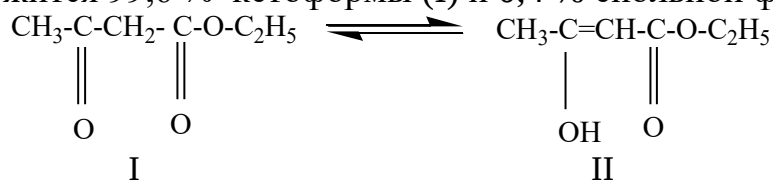
Литература [1,7]

Методические рекомендации

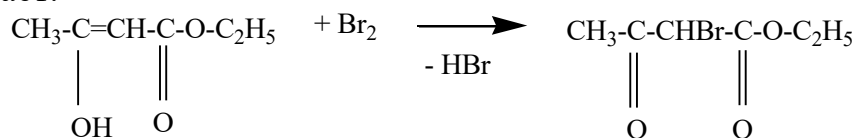
Альдегидо- и кетокислоты являются соединениями со смешанными функциями, содержащими функциональные группы различного вида. Рассматривая оксокислоты, обратите внимание на пировиноградную, α -кетоглутаровую, щавелево-уксусную кислоты. Эти соединения являются важнейшими промежуточными продуктами обмена веществ в живых организмах. На примере ацетоуксусного эфира ознакомьтесь с явлением таутомерии, часто встречающимся в химии природных соединений.

Пример. Как объяснить следующее явление: при добавлении капли раствора FeCl_3 к водному раствору ацетоуксусного эфира появляется фиолетовое окрашивание. После добавления бромной воды фиолетовая окраска исчезает, но через несколько секунд появляется вновь.

Ответ. Ацетоуксусный эфир способен к таутомерии, в водном растворе содержится 99,6 % кетоформы (I) и 0,4 % енольной формы (II):



Соединения, содержащие енольную группу (например, фенолы, нафтолы), образуют с ионом Fe^{3+} окрашенные в фиолетовый цвет комплексы. При добавлении бромной воды происходит энергичное взаимодействие Br_2 с молекулами комплекса, содержащими двойные углерод-углеродные связи, и окраска исчезает.



Равновесие смещается вправо, образующаяся енольная форма вновь взаимодействует с FeCl_3 и появляется фиолетовое окрашивание.

Вопросы для самоконтроля

1. Изобразите структурными формулами кето-енольную таутомерию кислот: пировиноградной, ацетоуксусной, щавелево-уксусной. Какая из этих кислот образует наиболее устойчивую енольную форму?

1.10. Гетероциклические соединения

Вопросы темы

Определение. Классификация. Ароматичность. Кислотно-основные свойства. Особенности химических свойств пятичленных и шестичленных гетероциклических соединений. Фуран, тиофен, пиррол, имидазол, тиазол, пиридин, пиримидин, строение и их производные. Понятие о гетероциклических соединениях с конденсированными ядрами. Индол, пурин. Строение и их производные.

Литература [1, 5, 6]

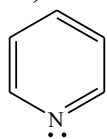
Методические рекомендации

Гетероциклические соединения очень широко распространены в природе. Производными гетероциклических соединений является гемоглобин, хлорофилл, азотистые основания нуклеиновых кислот, некоторые аминокислоты, алкалоиды и ряд других веществ. Некоторые гетероциклические соединения широко используются в технике.

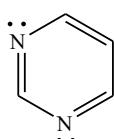
Разберитесь в классификации гетероциклических соединений в зависимости от количества атомов в цикле, природы и числа гетероатомов, количества циклов. Изучите номенклатуру гетероциклических соединений.

Большинство ненасыщенных гетероциклических соединений обладает ароматическим характером (трудно вступают в реакции присоединения и окисления, склонны к реакциям замещения). Объясняется это образованием сопряженной системы электронов – ароматического секстета.

У шестичленных гетероциклов ароматический секстет образуется при взаимодействии р-электронов трех сопряженных двойных связей (как у бензола):

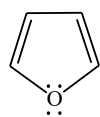


пиридин

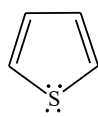


пиримидин

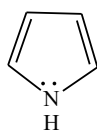
У пятичленных гетероциклов секстет образуется при взаимодействии двух сопряженных двойных связей с одной неподелённой электронной парой гетероатома:



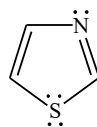
фуран



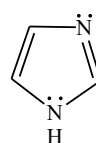
тиофен



пиррол



тиазол



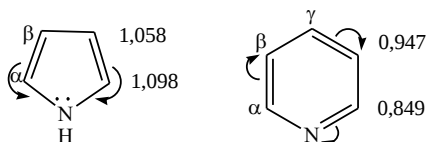
имидазол

Однако по сравнению с бензолом в гетероциклических системах нет полного выравнивания электронной плотности, поэтому химические свойства гетероциклических соединений имеют свои особенности. Так, простейшие пятичленные гетероциклические соединения: фуран, тиофен, пиррол вступают в реакции электрофильного замещения легче, чем бензол, так как атомы их циклов богаче электронами (6 электронов на 5 атомов). Однако плотность электронной пары гетероатома распределена неравномерно – больше в α -положении к гетероатому, поэтому замещение происходит преимущественно в α -положении (см. схему).

С другой стороны, они обладают свойствами сопряженных диенов, легко вступая в реакции присоединения, например, гидрирования.

У пиридина, наоборот, электронная плотность смещена в сторону более электроотрицательного гетероатома; поэтому в реакциях электрофильного замещения, протекающих с трудом, более реакционным является β -положение (см. схему).

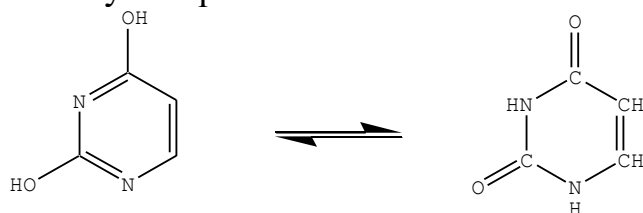
Схема распределения π -электронной плотности в ядрах пиррола и пиридина:



Уменьшение электронной плотности атомов углерода пиридина объясняет его склонность к реакциям нуклеофильного замещения (с NaNH_2 , KOH).

Отличаются гетероциклические соединения от бензола способностью проявлять кислотные (пиррол, имидазол) и основные (пиридин и другие азотсодержащие соединения) свойства.

Особым свойством гидроксильных производных гетероциклов (пуриновых и пиримидиновых оснований и др.) является их способность к кето-енольной таутомерии.



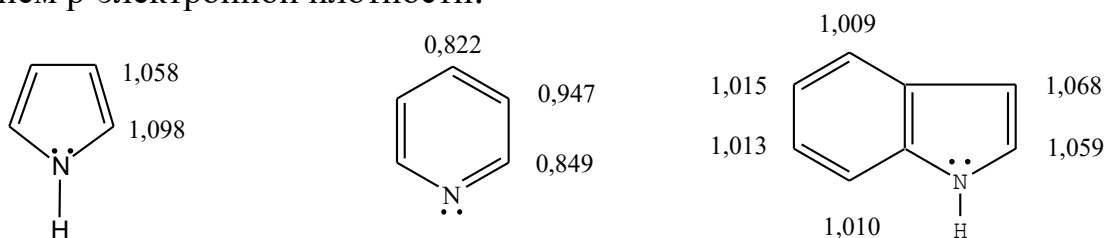
енольная форма урацила

кетонная форма урацила

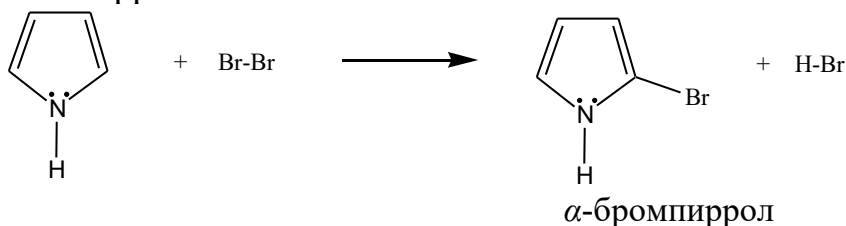
Обратите особое внимание на важные в биологическом отношении производные гетероциклов, указанные в учебной программе.

Пример. Укажите, какие продукты образуются при бромировании пиррола, пиридина, индола.

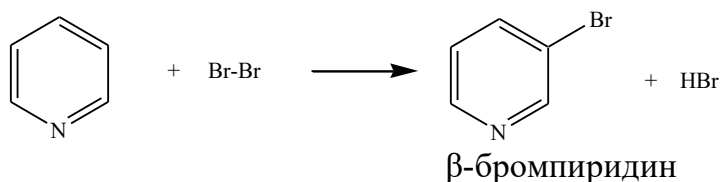
Ответ. Электрофильное замещение происходит в соответствии с распределением π -электронной плотности:



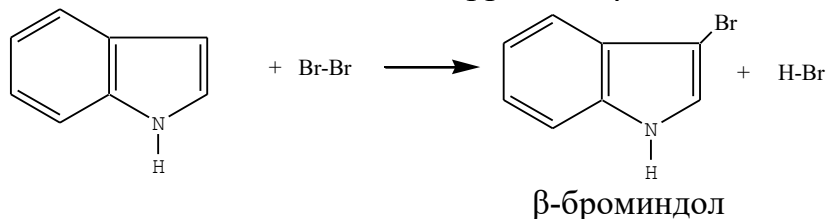
1. У пиррола – в α -положении:



2. У пиридина – в β -положении:

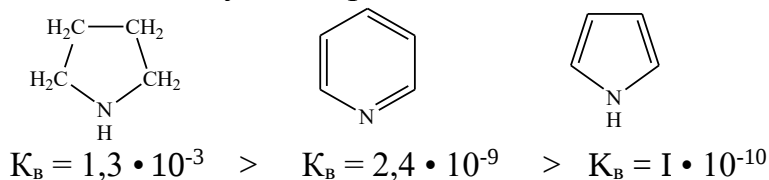


3. У индола, в отличие от пиррола, в β-положении:



Пример. Сравните основные и кислотные свойства пирролидина, пиррола, пиридина.

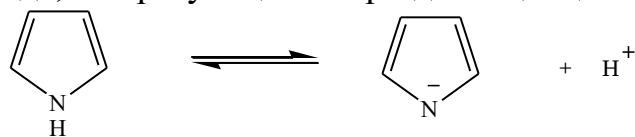
Ответ. Сравнивая константы основности, можно расположить заданные соединения в следующий ряд:



1. Ослабление основных свойств пиррола по сравнению с пиридином объясняется понижением электронной плотности на атоме азота в результате участия его электронной пары в ароматическом секстете. Электронная пара азота пиридина не входит в ароматический секстет. С другой стороны, плотность этой электронной пары частично распределена на атомы углерода ароматического ядра (как у анилина, где $K_b = 3,8 \cdot 10^{-10}$), что ослабляет основные свойства.

У пирролидина основные свойства аналогичны свойствам вторичных аминов жирного ряда (см. свойства аминов).

2. Кислотными (очень слабыми: $K_a = 3,2 \cdot 10^{-17}$) свойствами обладает лишь пиррол. В его молекуле при электроотрицательном атоме азота есть атом водорода, а образующийся при диссоциации анион



стабилизирован сопряжением отрицательного заряда с ароматической системой (как у фенола).

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите схему взаимных превращений фурана, тиюфена, пиррола по Юрьеву.

2. Напишите реакции галогенирования, нитрования, сульфирования тиюфена, сравните химические свойства тиюфена, фурана, пиррола.

3. Напишите уравнения реакций пиридина с HCl, CH₃I, KOH, NaNH₂, HNO₂.

4. В каких природных соединениях содержатся производные пурина, пиридина?

1. 11. Амины

Вопросы темы

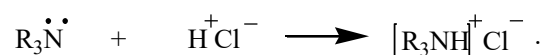
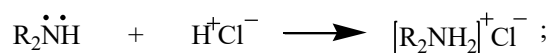
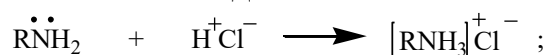
Амины. Определение. Классификация, изомерия и номенклатура. Получение из галогенопроизводных, амидов, нитросоединений. Физические свойства. Строение и химические свойства. Основность. Образование солей. Алкилирование и ацилирование. Действие азотистой кислоты. Анилин. Гексаметилендиамин.

Литература [1, 5–7]

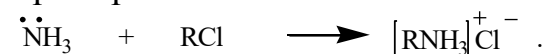
Методические рекомендации

При изучении данной темы особое внимание следует уделить свойствам аминов, поскольку аминогруппа $-\text{NH}_2$ и ее производные в значительной степени определяют свойства таких важнейших в биологическом отношении соединений, как белки. Амины можно рассматривать как производные аммиака, в котором один, два или три атома водорода замещены органическими радикалами.

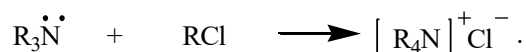
Амины, подобно аммиаку, обладают основными свойствами, что обусловлено наличием неподелённой пары электронов атома азота, способной взаимодействовать с водородным ионом кислоты, образуя положительно заряженный ион замещенного аммония. Отрицательно заряженный кислотный остаток связывается с последним ионной связью:



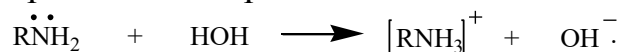
Аммиак и амины образуют соли также с галогенопроизводными кислотами, например:



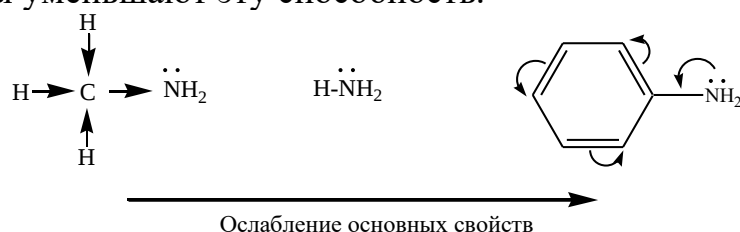
Третичные амины в этом случае образуют соли четвертичных аммониевых оснований:



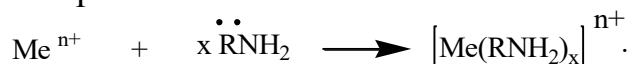
В водных растворах амины, взаимодействуя с протоном воды, образуют ионизированные гидроокиси и создают щелочную среду:



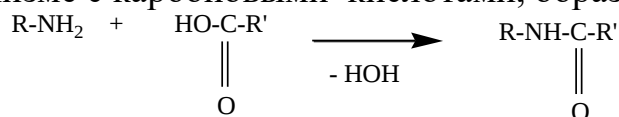
Амины жирного ряда являются более сильными, а ароматические амины – более слабыми основаниями, чем аммиак. Это объясняется влиянием радикала на величину электронной плотности на атоме азота: электронодонорные алкилы усиливают способность азота присоединять протон, электроноакцепторные арилы уменьшают эту способность.



Неподелённая электронная пара атома азота определяет способность аминов образовывать комплексы с ионами металлов:



Изучая химические свойства аминов, обратите особое внимание на реакции ацилирования. Амины при взаимодействии с ангидридами, галогенангидридами и в определенных условиях, например при образовании белков в живом организме с карбоновыми кислотами, образуют замещенные амиды кислот:



Амидная связь -NH-CO- имеет большое значение в химии природных органических соединений.

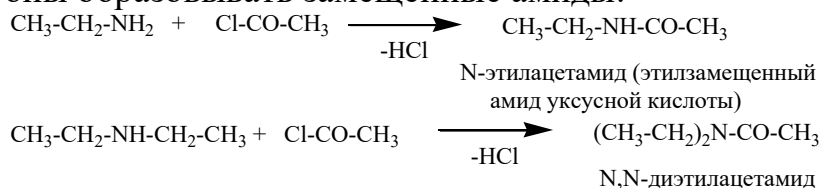
Амины различного строения по-разному взаимодействуют с азотистой кислотой. Первичные ароматические амины образуют диазосоединения, широко используемые при синтезе различных органических соединений, в частности красителей. По современным представлениям, окраска веществ обусловлена наличием сопряжённой системы электронов. Смещение электронной плотности в такой системе способствует углублению окраски.

Обратите внимание на способность диаминов вступать в реакцию поликонденсации с дикарбоновыми кислотами, образуя технически ценные полимеры - полиамиды.

Необходимо изучить азотсодержащее производное угольной кислоты - мочевины и её производное – биурет.

Пример. Сравните отношение этиламина, диэтиламина и триэтиламина к действию хлористого ацетила.

Ответ. Первичные и вторичные амины имеют атом водорода при азоте и способны образовывать замещенные амиды:



Триэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ не имеет водорода при азоте и не способен к реакции ацилирования.

Пример. Сравните основные свойства аммиака, диметиламина, анилина, диметиланилина.

Ответ. Количественной оценкой основных свойств аминов являются константы основности:

$$K_b = \frac{[\text{R}_3\text{NH}]^+ [\text{OH}]^-}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

Сравним константы основности приведенных аминов:

Амины	NH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
Кв	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$

Сравнение констант основности показывает, что замещение водорода в молекуле аммиака на алкилы усиливает основные свойства аминов.

Ароматические амины – более слабые основания, чем аммиак: проявляется тенденция снижения электронной плотности свободной электронной пары азота в результате перераспределения на ароматическое кольцо.

Вопросы для самоконтроля

1. Что получится при нитровании изобутана по реакции Коновалова? Разберите механизм этой реакции.
2. Напишите структурные формулы всех аминов состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$. Назовите их. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными?
3. Какие из аминов: CH_3NH_2 ; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ будут вступать в реакции с HCl , CH_3I , HNO_2 ? Напишите уравнения реакций. Какие из этих аминов являются наиболее сильными и наиболее слабыми основаниями? Дайте объяснение.
4. Сравните основные свойства этиламина и ацетамида. Дайте объяснения.

1.12. Аминокислоты

Вопросы темы

Определение. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Получение из галогензамещенных кислот, методом Штрекера-Зелинского, из непредельных карбоновых кислот. Физические свойства. Понятие о биполярном ионе. Изоэлектрическая точка. Строение и химические свойства. Амфотерность. Реакции карбоксильной группы: образование солей, сложных эфиров, декарбоксилирование. Реакции аминогруппы: образование солей, алкилирование, реакция с азотистой кислотой. Реакции с участием карбоксильной и аминогрупп: комплексообразование, реакции при нагревании α -, β -, γ -аминокислот. Реакция α -аминокислот с нингидрином. Образование пептидов, реакции с участием радикалов (цветные реакции, образование связей в структуре белка).

Литература [1, 4–7]

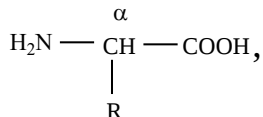
Методические рекомендации

Прежде всего разберитесь в классификации аминокислот в зависимости от количества аминно- и карбоксильных групп и их взаимного расположения, а также от природы углеводородного радикала. При этом особое внимание обратите на α -аминокислоты, от которых зависит структура и свойства белков – важнейших биологических соединений.

Изучая химические свойства аминокислот, обратите внимание на то, что они проявляют все свойства как аминов (образуют соли с кислотами, N-алкильные производные, N-ацильные производные, Шиффовы основания), так и карбоновых кислот (образуют соли со щелочами, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды), а также вступают в реакции с одновременным участием обеих функциональных групп – карбоксильной $-\text{COOH}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$.

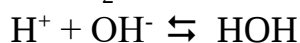
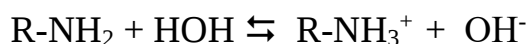
Для последующего изучения свойств природных органических соединений важно разобраться в кислотно-основных свойствах (амфотерности) аминокислот. Знание кислотно-основных свойств аминокислот имеет важное значение для понимания свойств белков. Более того, на этих свойствах аминокислот основаны все методы их разделения, идентификации и количественного анализа.

Моноаминомонокарбоновые кислоты отвечают формуле

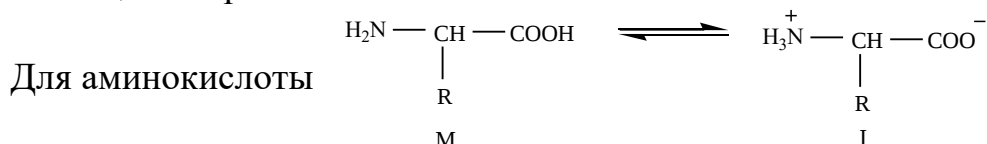


где R = -H, -CH₃, -CH₂OH и т.д.

При одновременном присутствии в водном растворе карбоновых кислот ($K_a \approx 10^{-5}$) и аминов жирного ряда ($K_b \approx 10^{-4}$) процессы их диссоциации взаимно усиливаются вследствие образования малодиссоциированного соединения воды ($K=10^{-14}$):

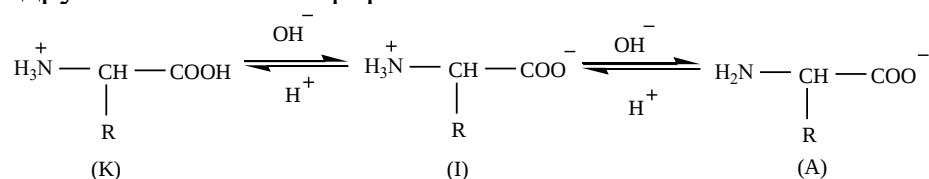


Суммарно: $\text{R-COOH} + \text{R-NH}_2 \rightleftharpoons \text{R-COO}^- + \text{R-NH}_3^+$, где равновесие сильно смещено вправо.

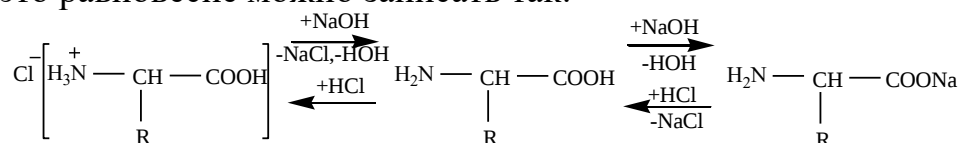


Количество ионной формы аминокислоты (I) в сотни и тысячи раз больше, чем молекулярной (M). Ион, содержащий положительный и отрицательный заряды и нейтральный в целом, называется биполярным ионом (цвиттер-ионом). Переход незаряженной молекулы (M) в биполярный ион (I) осуществляется легко и сопровождается выигрышем свободной энергии 44,8–51,5 кДж/моль. Например, в водном растворе аланина M : I = 260 000 : 1.

В водном растворе биполярный ион находится в состоянии равновесия с двумя другими ионными формами:

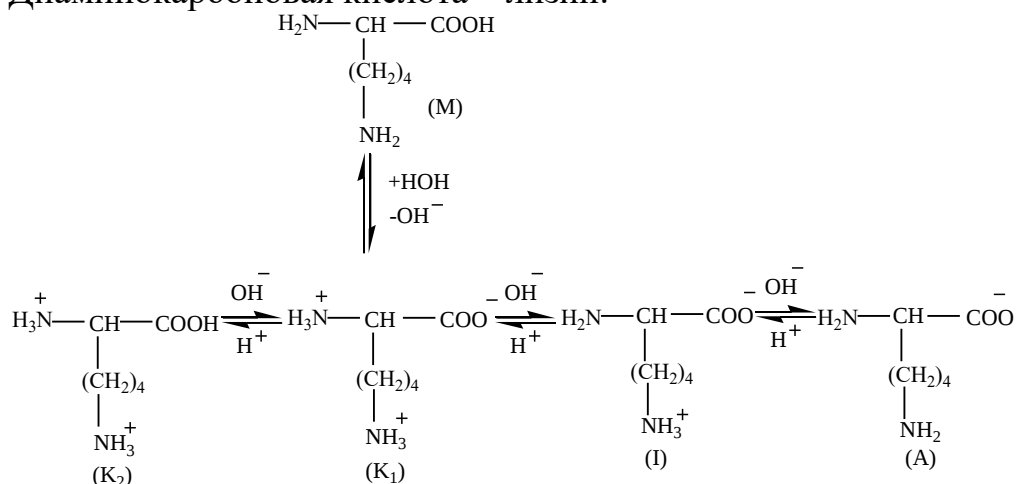


В сильнокислой среде аминокислота существует преимущественно в виде катиона (диссоциация карбоксильной группы подавлена); в сильнощелочной среде – в виде аниона (подавлена диссоциация аминогруппы). В молекулярном виде это равновесие можно записать так:

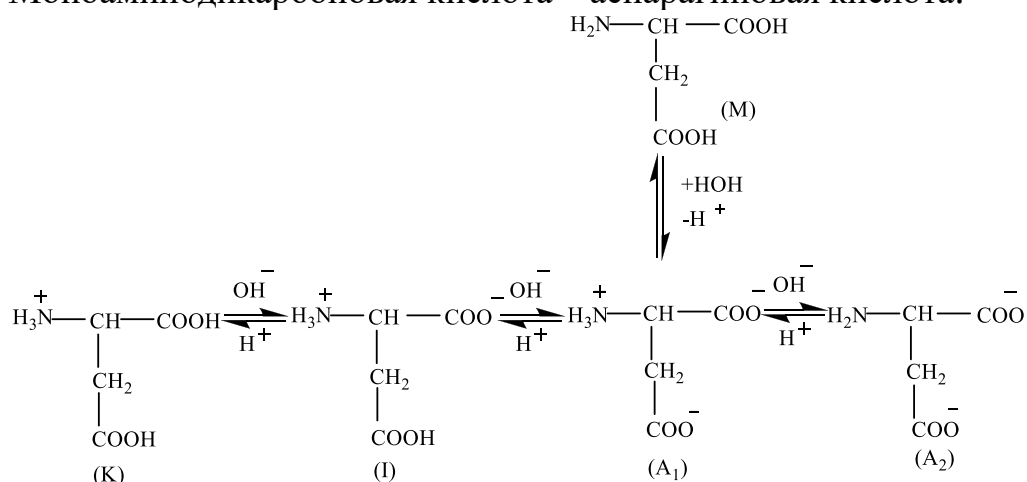


Аминокислоты, которые имеют разное количество основных и кислотных групп, – диаминомонокарбоновые (щелочные) и моноаминодикарбоновые (кислые) – подвержены в водных растворах более сложным равновесным переходам.

Диаминокарбоновая кислота – лизин:



Моноаминодикарбоновая кислота – аспарагиновая кислота:

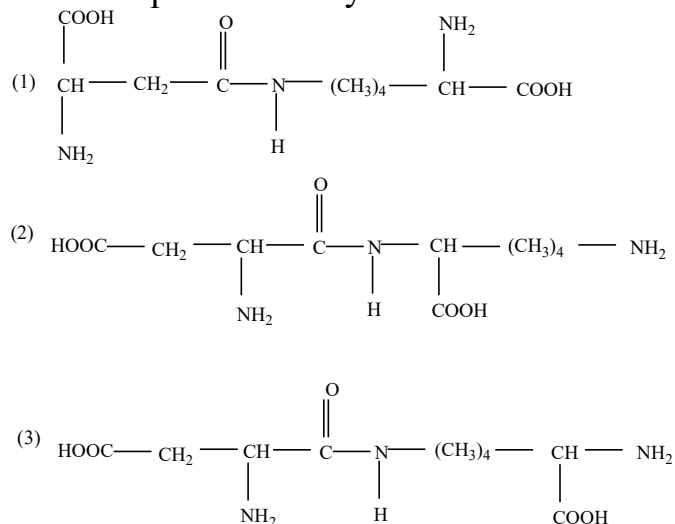


Ионное состояние, в котором вещество имеет равное количество положительных и отрицательных зарядов (в целом электронейтрально) и под действием постоянного электрического тока не движется ни к катоду, ни к аноду, называется изоэлектрическим (I). В случае аминокислот – это биполярный ион. Значение pH, при котором аминокислота не несёт суммарного электрического заряда, называется изоэлектрической точкой (pH_i или pI). У так называемых «нейтральных» аминокислот вследствие того, что K_a > K_b, в нейтральном растворе концентрация аниона несколько больше, чем концентрация катиона, поэтому pI ≈ 6. Например, для аланина pI = 5,97.

Обратите внимание на то, что при диссоциации в воде щелочные и кислые аминокислоты образуют соответственно положительные и отрицательные ионы. Для перевода таких аминокислот в изоэлектрическое состояние требуется создать определённый pH среды введением сильного основания (в случае лизина – для подавления диссоциации избыточной аминогруппы) или сильной кислоты (в случае аспарагиновой кислоты – для подавления диссоциации избыточной карбоксильной группы). Для щелочных аминокислот pI ≥ 7, для кислых аминокислот pI ≤ 7. Например, для лизина pI = 9,82, а для аспарагиновой кислоты pI = 2,77.

Обратите внимание на способность α -аминокислот в определенных условиях (только в присутствии ферментов) образовывать пептидные (амидные) связи путем взаимодействия α -амино- и α -карбоксильных групп $-\text{NH}-\text{CO}-$, обуславливающих структуру белка. В других реакциях аминокислот с одновременным участием амино- и карбоксильных групп обратите внимание на поведение α -, β -, γ -аминокислот при нагревании.

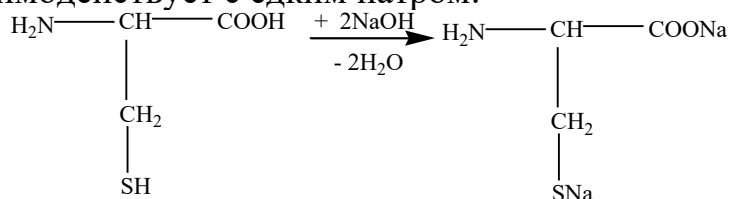
Пример. Какие из формул дипептида аспарагиновой кислоты и лизина написаны неверно и почему?



Ответ. В образовании пептидной связи участвуют α -амино и α -карбоксильные группы аминокислот, поэтому правильной формулой дипептида является формула (2).

Пример. Напишите уравнения реакций взаимодействия цистеина с едким натром, аммиачным раствором оксида серебра.

Ответ. Цистеин имеет две группы кислотного характера: $-\text{COOH}$ и $-\text{SH}$ и взаимодействует с едким натром:



Аммиачный комплекс оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – слабый окислитель. Он окисляет две сульфидные группы с образованием цистина, в котором две молекулы цистеина связаны дисульфидной связью.

Вопросы для самоконтроля

1. Рассмотрите строение α -аминокислоты на примере аминокислоты. Что называется биполярным ионом? Напишите уравнения реакций, характеризующих амфотерный характер аминокислот.

2. Объясните, почему в изоэлектрической точке аминокислоты не движутся ни к катоду, ни к аноду. В какой среде находится изоэлектрическая точка у глутаминовой кислоты?

3. На примере аминвалериановых кислот охарактеризуйте отношение различных по строению аминокислот к нагреванию. Назовите полученные продукты. Какие из изомерных аминокислот оптически активны?

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия аланина со следующими реагентами: HCl , NaOH , CuSO_4 , ацетальдегидом, ацетилхлоридом.

1.13. Белки

Вопросы темы

Определение. Классификация. Простые и сложные белки. Строение пептидной связи. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белка. Элементный состав и молекулярная масса. Физико-химические свойства. Белки как полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка. Коллоидные свойства белковых растворов. Влияние на растворимость белков их аминокислотного состава, pH, наличия электролитов, температуры. Денатурация. Способы гидролиза белка.

Литература [1, 4–8]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен:

- усвоить сведения о составе, строении, свойствах, отдельных представителях, классификации белков;
- получить представление о методах качественного и количественного определения белков, практически освоить некоторые из них.

Приступая к данной теме, следует повторить свойства слабых электролитов и коллоидных растворов.

Белки представляют собой высокополимерные вещества – полипептиды, построенные из остатков α -аминокислот. Известно более 20 аминокислот, входящих в состав белков. Число возможных комбинаций, образуемых остатками аминокислот в молекуле белка, а следовательно, и число различных белковых молекул практически беспредельно. Для развития и жизнедеятельности организма животного необходимо наличие десятков тысяч различных белков, причем для каждого вида животных этот набор белков строго специфичен.

Несмотря на невероятно сложное строение молекул белка, имеющих четыре уровня организации, при изучении этой темы нужно уяснить, что химия белков основана на общих принципах структурной теории органической химии: на представлениях о валентных углах и длинах связей, о природе и размерах групп, о природе связей между атомами и группами, о конфигурации и конформации, кислотности и основности, оптической активности. Особое внимание обратите на связи, определяющие различные уровни организации молекул белка, а также на свойства белков как амфотерных электролитов, на которых основано участие белков в поддержании кислотно-основного равновесия в организме. Разберитесь в процессах растворения, осаждения, денатурации и гидролиза белков, а также в цветных реакциях белков (биуретовой, ксантопротеиновой, Миллона и др.).

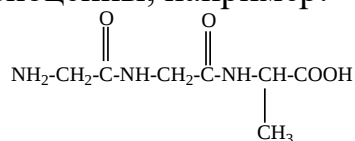
Обратите внимание на иммунобиологическую специфичность белков, осознайте роль белков как важнейшего компонента живых систем. Усвойте, что все основные проявления жизни связаны с существованием и превращениями белков.

Подробно разберите классификацию белков. Для каждой группы белков систематизируйте сведения о физико-химических свойствах, составе, молекулярной массе, строении, о том, как отражаются состав и строение белков на их свойствах. Изучите представителей каждой группы простых и сложных белков, а также химическую природу простетических групп различных сложных белков.

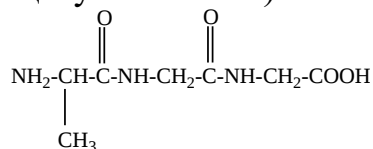
Пример. Сколько различных трипептидов могут образовать две аминокислоты?

Ответ. В трипептидах, построенных из остатков двух аминокислот, аминокислоты могут быть соединены в следующем порядке: 111, 122, 221, 112, 241, 222, 121, 2 12. Поэтому может существовать восемь различных трипептидов, построенных из остатков двух аминокислот.

Обратите внимание на то, что сочетания 112 и 211, а также подобные им, неравноценны, например:



глицил - глицил - аланин (содержит N- концевую аминокислоту глицин, C- концевую - аланин).



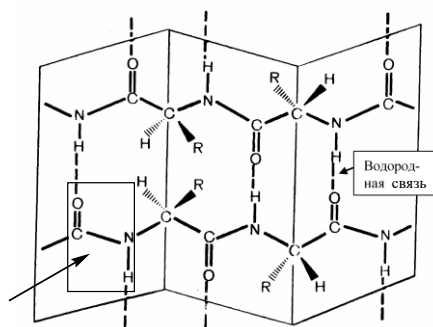
аланил – глицил - глицин (содержит N- концевую аминокислоту аланин, C- концевую – глицин).

Аналогично из трех аминокислот может быть построено 27 (3³) трипептидов, из четырёх 64 (4⁴) и т.д. Двадцать аминокислот, встречающихся в природных белках, могут образовать 201000 белков, содержащих 1000 остатков аминокислот. Если учесть, что белки могут содержать различное количество остатков аминокислот (от нескольких десятков до сотен тысяч), можно представить практическую беспредельность существования различных белков. В ходе эволюции живые организмы приспособились вырабатывать нужные им несколько десятков тысяч определенных белков.

Пример. Опишите связи, встречающиеся в молекуле белка. Дайте им название.

Ответ. В образовании структур белка принимают участие следующие связи:

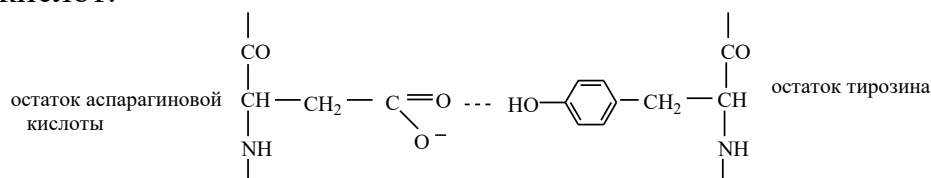
I. Пептидная связь – амидная связь, образующаяся в результате взаимодействия α-аминогрупп и α-карбоксильных групп аминокислот:



Пептидная связь

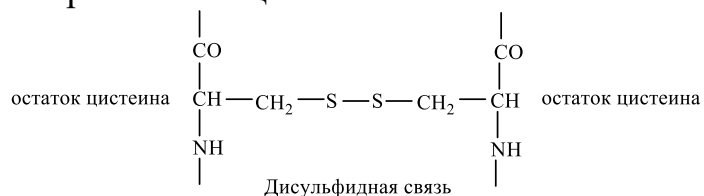
Пептидные связи образуют первичную структуру белка.

2. Водородная связь, возникающая при взаимодействии поляризованного водорода, связанного с азотом одной пептидной группы и отрицательно заряженным кислородом другой пептидной группы, соединяет как отдельные полипептидные цепи, так и звенья одной цепи. Кроме того, водородная связь может образовываться за счёт взаимодействия атома кислорода карбоксильной группы в радикалах аспарагиновой или глутаминовой кислот и атома водорода оксиаминокислот:

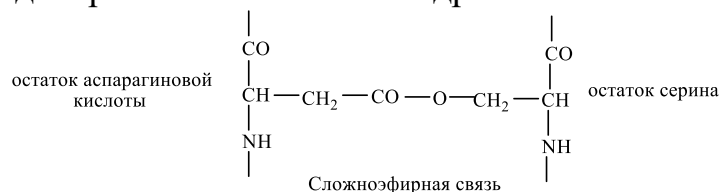


Водородная связь

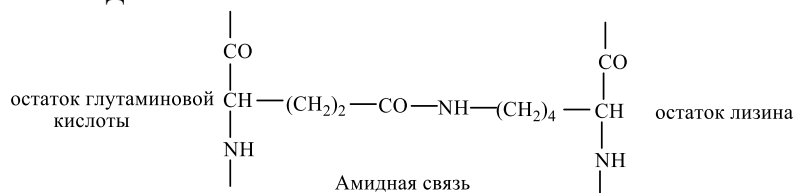
3. Дисульфидные связи образуются в результате окисления сульфгидрильных групп близлежащих остатков цистеина одной полипептидной цепи или различных цепей.



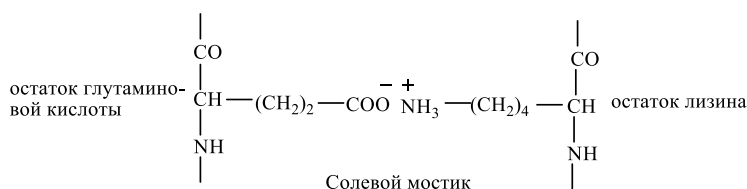
4. Сложноэфирные связи образуются при взаимодействии карбоксильных групп дикарбоновых кислот с гидроксилами близлежащих оксиаминокислот:



5. Диаминокислоты и аминодикарбоновые кислоты могут образовывать солевые и амидные связи:

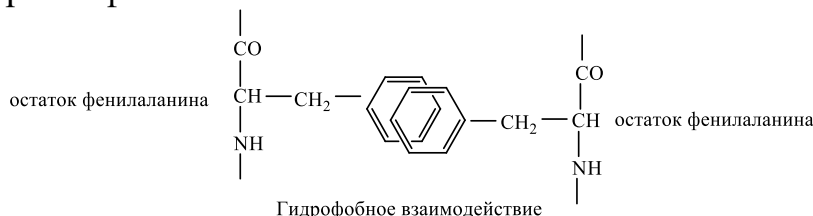


a)



б)

6. Гидрофобные взаимодействия осуществляются между близлежащими остатками неполярных радикалов таких аминокислот, как лейцин, фенилаланин, триптофан:



Все перечисленные связи, кроме пептидной, в большей или меньшей мере принимают участие в образовании вторичной, третичной и четвертичной структур белка.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите схему образования и названия одного из трипептидов из аминокислот: аланина, цистеина, триптофана. В какой среде лежит его изоэлектрическая точка?
2. Какие уровни организации структуры белков вам известны и какие химические связи участвуют в их образовании?
3. Что такое глобулярные и фибриллярные белки, на каком уровне организации происходит их подразделение?
4. Какой вид гидролиза белков вы примените для получения триптофана? Объясните почему.
5. Что называется денатурацией белка и в чем ее отличие от гидролиза?
6. Какие способы выделения, очистки и количественного определения белков вы знаете?
7. Какие факторы вызывают гидролиз белка?
8. Какие цветные реакции на белки и аминокислоты вы знаете?
9. В какой зоне pH лежит изоэлектрическая точка щелочного белка?
10. Какова структурная формула тетрапептида сер–тир–сер–мет? Какой заряд несет молекула этого пептида в воде?
11. К какой группе белков относится миоглобин?
12. К какой группе белков относится казеин?
13. В образце мышечной ткани обнаружено 6 мг азота. Сколько в этом образце содержится «сырого протеина»?

1.14. Углеводы

Вопросы темы

Определение. Классификация. Простые (моносахариды) и сложные (олигосахариды, полисахариды) углеводы. Моносахариды. Классификация. Строение моносахаридов – оксикарбонильная (цепная) и полуацетальная (циклическая) формы. Способы изображения молекул моносахаридов: проекционные и

перспективные формулы, D- и L-, α - и β -формы моносахаридов. Кольчато-цепная таутомерия моносахаридов. Физические свойства. Явление мутаротации. Химические свойства. Реакции окисления, восстановления, образование сахаратов, алкилирование и ацилирование моносахаридов. Гликозиды. α - и β -гликозидная связь. Эпимеризация. Фосфорно-кислые эфиры моносахаридов. Аминосахара. Рибоза, дезоксирибоза, манноза, глюкоза, галактоза, фруктоза. Строение. Нахождение в природе. Олигосахариды (дисахариды). Невосстанавливающие (сахароза, трегалоза) и восстанавливающие дисахариды (мальтоза, целлобиоза, лактоза). Состав, строение. Кольчато-цепная таутомерия восстанавливающих дисахаридов. Химические свойства. Нахождение в природе. Понятие о гомополисахаридах (крахмал, гликоген, хитин, целлюлоза) и гетерополисахаридах (гиалуроновая кислота, гепарин, хондроитинсульфаты). Их состав, строение. Нахождение в природе.

Литература [1, 5, 6]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен:

- выучить состав, строение, свойства отдельных представителей, классификацию углеводов;
- получить представление о методах качественного и количественного исследования углеводов, практически освоить некоторые из них.

Приступая к изучению темы, обязательно повторите учебный материал по спиртам, альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам, стереоизомерии. Повторите разделы физики и физической химии, касающиеся оптически активных веществ и поляризации света. Затем выучите состав, строение и свойства отдельных групп углеводов.

Углеводы составляют большую часть земных органических соединений. Являясь одним из основных компонентов пищи, углеводы поставляют большую часть энергии, необходимой для живого организма. Кроме того, они играют важную роль в структуре живых систем (входят в состав нуклеиновых кислот, сложных белков, цереброзидов и т.д.). В зелёных растениях углеводы накапливаются в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.

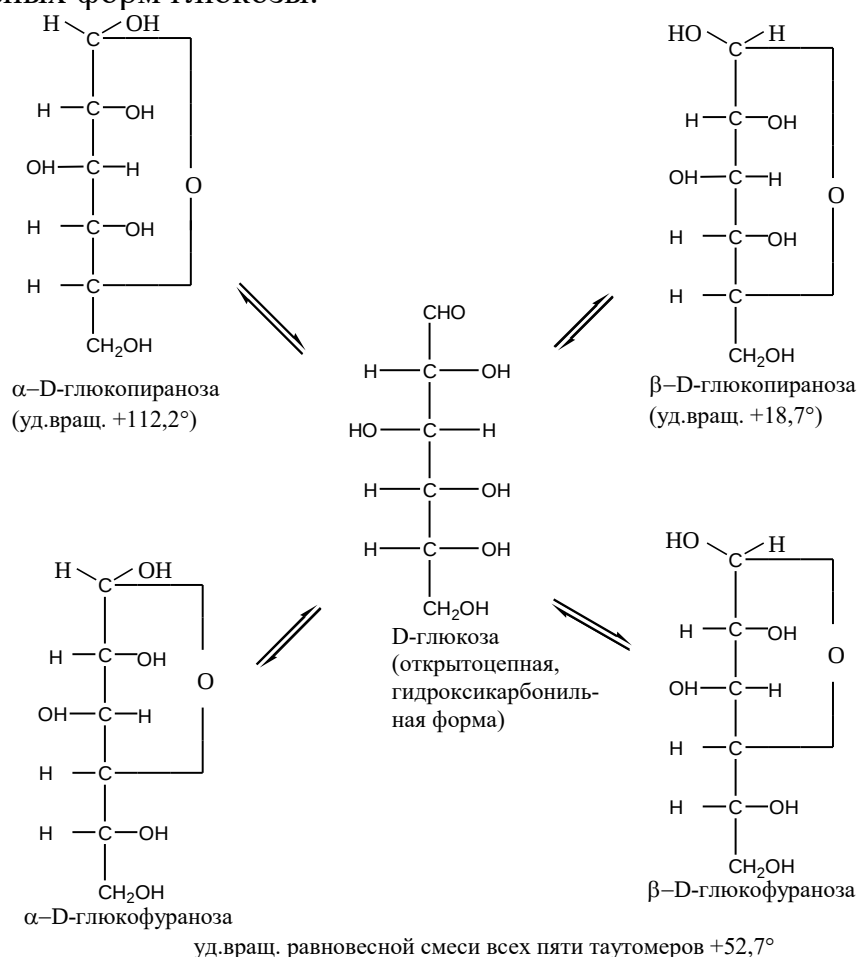
По классификации углеводы делятся на простые (моносахариды) и сложные двух видов: олигосахариды (сахароподобные) и полисахариды (несахароподобные). Окончательно уяснить это деление можно, изучив химическую структуру углеводов.

Решающей для образования структур сложных углеводов является способность моносахаридов к таутомерии. Они существуют в виде равновесных форм – открытоцепных полиоксиальдегидов и циклических полуацеталей. Сложные углеводы представляют собой простые эфиры (дисахариды) и простые полиэфиры (полисахариды) циклических форм.

Образование циклических форм возможно по двум причинам: 1) в молекуле моносахарида присутствуют функциональные группы, способные взаимодействовать с образованием полуацеталей; 2) пространственная форма моносахаридов с числом атомов углеводорода не менее четырех позволяет карбонильной группе взаимодействовать с гидроксильной группой у четвертого или пятого атома углерода.

Взаимодействие гидроксила при четвертом или пятом атоме углерода с карбонильной группой приведет к образованию циклического полуацетала, при этом появляется дополнительный асимметрический атом углерода (ранее входивший в карбонил), поэтому полуацеталь существует в виде двух диастереоизомерных форм (α и β).

На схеме показано образование шести- и пятичленных пиранозных и фуранозных форм глюкозы.



Циклические формулы в схеме называются формулами Колли-Толленса.

Оксидные формулы полуацетальных форм моносахаридов (формулы Колли-Толленса), несмотря на ряд достоинств, недостаточно точно отражают форму кольца и пространственное расположение групп по отношению к плоскости кольца. В связи с этим Хеурсом был предложен другой способ изображения полуацетальных форм – перспективные формулы.

При переходе от формул Фишера (Колли-Толленса) к перспективным формулам Хеурса используют следующие правила:

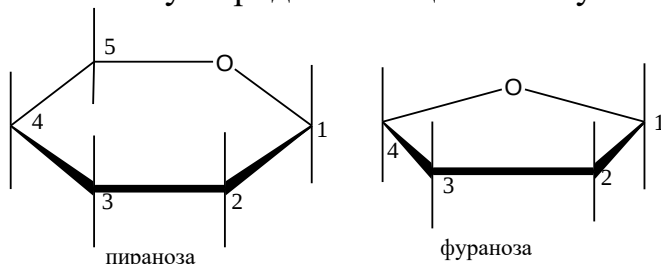
1. Атомы, образующие кольцо, в формулах Хеурса располагают перспективно, как бы в горизонтальной плоскости; при этом атомы и группы при асимметрических углеродах изображаются вверх и вниз от плоскости кольца.

Для изображения циклических структур пиранозных и фуранозных форм моносахаридов часто прибегают к шестиугольникам и пятиугольникам, называемым проекциями Хеурса.

2. Углеродные атомы в этих перспективных формулах Хеуорса нумеруют по часовой стрелке.

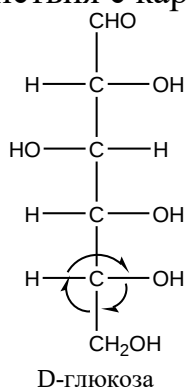
3. Связи, расположенные ближе к наблюдателю, обозначаются более жирными линиями.

4. Атомы углерода в кольце не пишутся.



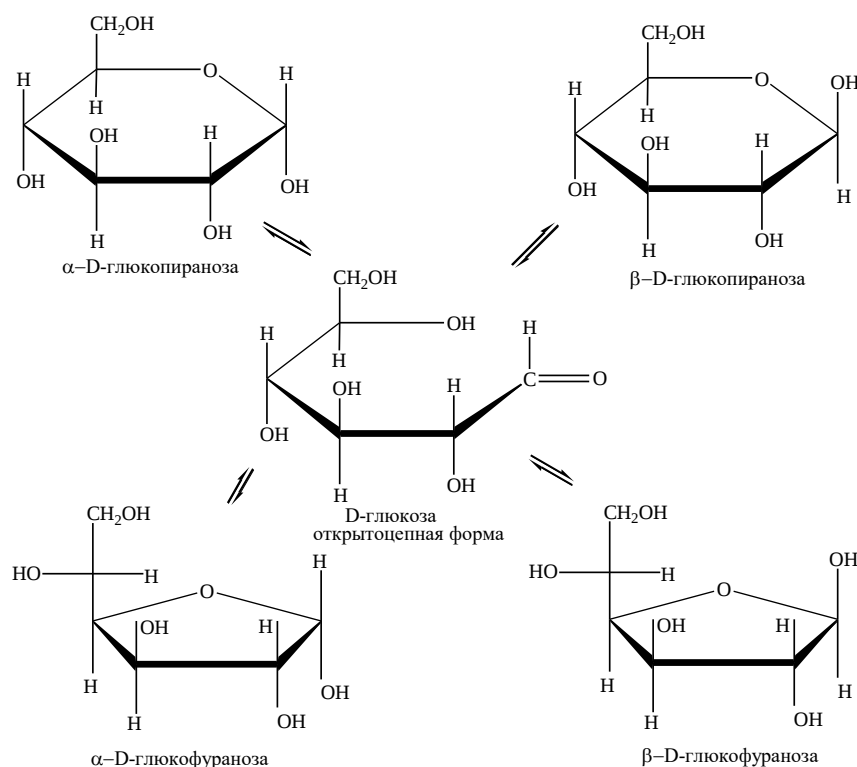
5. Заместители, находящиеся справа от углеродного скелета молекулы при ее линейном изображении, помещаются ниже плоскости кольца при изображении молекулы в циклической форме; а заместители, находящиеся слева, занимают положение выше плоскости кольца; следует обратить внимание на следующее изменение конфигурации заместителей при атоме углерода, OH-группа которого участвует в образовании циклического полуацетала.

В этом случае достигается удобное расположение OH-группы для взаимодействия с карбонильной группой.



6. Полуацетальный (гликозидный) гидроксил в α -форме направлен от плоскости кольца вниз, а в β -форме – вверх.

Таутомерное равновесие этих форм D-глюкозы можно изобразить следующими перспективными формулами:



Таким образом, моносахариды находятся в водном растворе в виде пяти равновесных форм, чем обусловлены особенности их свойств: явление мутаротации, способность вступать в химические реакции в двух формах. Цепная форма проявляет свойства альдегидов или кетонов, а также реакции, связанные с другим видом таутомерии – кето-енольной.

В реакции, характерные для гидроксильных групп (образование эфиров, сахаратов), моносахара вступают в циклической форме. Это связано с тем, что хотя OH-группа есть в обеих формах, наиболее активным является полуацетальный гидроксил (он называется также гликозидным, так как легко образует эфиры – гликозиды).

Необходимо четко уяснить, в какой форме моносахариды вступают в ту или иную реакцию.

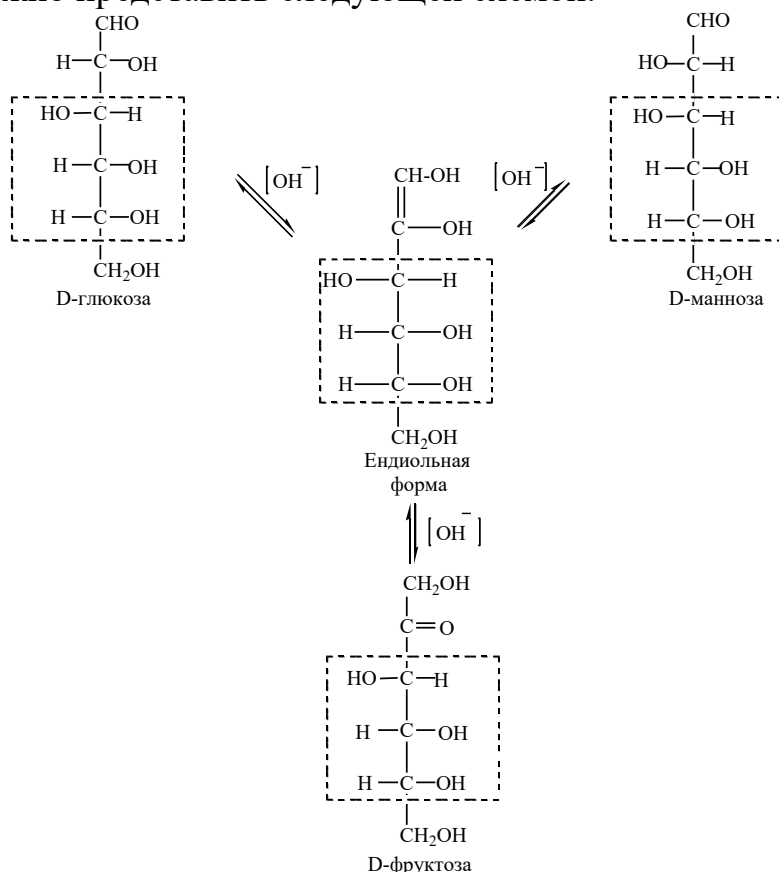
При изучении дисахаридов обратите внимание на два способа их образования. При взаимодействии двух гликозидных гидроксильных групп образуются не способные к таутомерии дисахариды: гликозил-гликозиды (невосстанавливающие); при взаимодействии гликозидного гидроксила со спиртовым гидроксильным группом другой молекулы моносахарида образуются способные к таутомерии дисахариды – гликозил-гликозы (восстанавливающие).

Выучите строение крахмала, гликогена, клетчатки, хитина и других полисахаридов.

Пример. Какие процессы называются эпимерными превращениями или эпимеризацией моносахаридов?

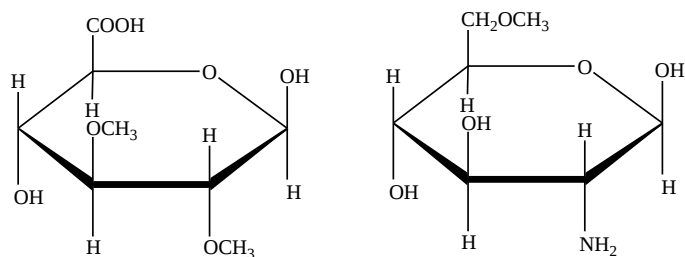
Ответ. Эпимеризация моносахаридов связана с особым видом таутомерии моносахаридов в щелочной среде. Она свойственна альдозам и кетозам,

имеющим одинаковую часть молекулы, которая на схеме обведена пунктиром. Её можно представить следующей схемой:

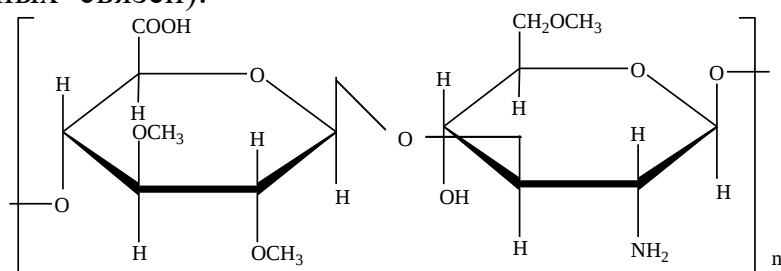


Подвижный атом водорода при втором углероде в эписмерных альдозах и при первом в кетозе в щелочной среде переходит к карбонильному кислороду. Из всех трех моносахаридов образуется одна и та же таутомерная ендиольная форма (в ней при первом и втором углеродах имеется двойная связь (-ен) и два гидроксила (-диол), второй углеродный атом в альдозах перестает быть асимметрическим; исчезает различие между эписмерами. Но ендиольная форма неустойчива (правило Эльтекова) и вновь таутомерно превращается в более стойкую карбонильную форму. Это происходит двумя способами: 1) водород гидроксила при первом углероде переходит ко второму углероду (по месту разрыва двойной связи $-\text{C} = \text{C}-$), который становится асимметрическим, и группа OH может расположиться как слева, так и справа. Это приводит к образованию двух эписмерных альдоз; 2) водород гидроксила при втором углероде переходит к первому углероду, в результате образуется кетоза. Следовательно, через ендиольную форму в щелочной среде эписмеры альдозы (глюкоза и манноза) могут переходить в кетозу (фруктозу) и наоборот.

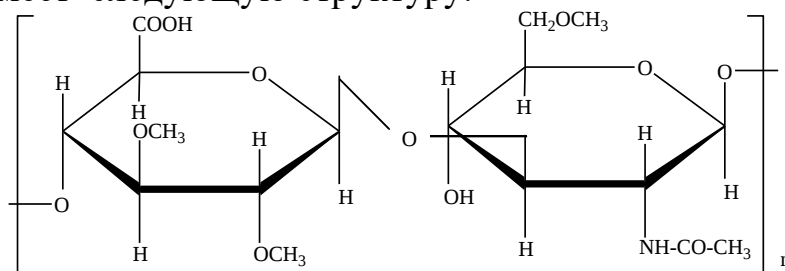
Пример. Установите строение полисахарида, дающего при метилировании и последующем гидролизе 2,3-ди-О-метил-D-глюкуроновую кислоту и 4,6-ди-О-метил-D-глюкозамин, предполагая, что в образовании цепи полисахарида участвуют β -гликозидные связи.



Из структуры метиловых эфиров, образующихся при гидролизе полисахарида, видно, что мономерные звенья имеют пиранозную форму и соединены друг с другом эфирными связями: глюкуроновая кислота – при I и 4-м атомах углерода 1,4-эфирные связи, глюкозамин – при I и 3-м атомах углерода (свободные гидроксильные группы образуются при гидролизе эфирных связей).



Учитывая, что метиловые эфиры образовались при действии на полисахарид CH_3I (метилировании), а уксусная кислота могла образовываться при гидролитическом разрыве амидной связи – NH-CO- , полисахарид имеет следующую структуру:



Вопросы для самоконтроля

1. Какие химические свойства глюкозы соответствуют её циклической форме?
2. Какие химические свойства рибозы отвечают её оксикарбонильной форме?
3. Какие соединения называются ацетальми и полуацетальми? Напишите уравнения реакции образования полуацетала для уксусного альдегида и фруктозы.
4. К какому типу сахаров (восстанавливающих или невосстанавливающих) относятся мальтоза и сахароза? Раствору какого сахара свойственна мутаротация?
5. Чем отличаются по строению крахмал и клетчатка?
6. Какова биологическая роль и распространение глюкозы?
7. Какие углеводы играют энергетическую роль в организме?
8. Какие углеводы являются резервными веществами?
9. Какие особенности состава и строения гликогена обусловили резервную роль?

10. Какие углеводы входят в состав нуклеиновых кислот?
11. Какой углевод входит в состав АТФ?
12. Какие углеводы обнаружены в составе липидов?
13. Какие углеводы обнаружены в организме животных?
14. В организме каких животных содержится клетчатка?
15. В составе каких полисахаридов обнаружены уроновые кислоты?
16. В составе каких ди- и полисахаридов обнаружена галактоза?

Тема 15. Липиды

Вопросы темы

Определение. Классификация. Нейтральные жиры. Общая характеристика жирных кислот, входящих в состав липидов. Физические и химические свойства жиров. Гидролиз. Эмульгирование. Прогоркание. Воска. Фосфолипиды, гликолипиды. Стерины и стериды. Важные в биологическом отношении вещества стероидной природы (гормоны, витамины, желчные кислоты). Каротиноиды: β -каротин.

Литература [1, 3, 10]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен:

- усвоить сведения о составе, строении, свойствах, отдельных представителях, классификации, распределении и биологической роли липидов;
- получить представление о методах качественного и количественного исследования липидов, практически освоить некоторые из них.

Приступая к изучению темы, повторите учебный материал о спиртах, карбоновых кислотах, сложных эфирах карбоновых и минеральных кислот, а также разделы физической и коллоидной химии, касающиеся растворов и эмульсий. Затем усвойте химический состав всех указанных в учебной программе групп липидов, запомните формулы основных жирных кислот и других компонентов молекул липидов, изучите свойства липидов, их классификацию.

Липиды (греческое *lipos* – жир) – это группа веществ, разнообразных по химическому составу и структуре, но обладающих некоторыми общими свойствами (нерастворимостью в воде, способностью растворяться в органических растворителях и т.д.). В животных организмах липиды представляют собой структурные компоненты протоплазмы клеток или откладываются в жировой ткани (депо) – запасные липиды. В соответствии с этим их состав и физиологическая роль неодинаковы.

Необходимо разобраться в классификации липидов по их химической природе.

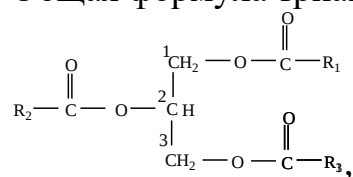
Изучая строение и свойства липидов, обратите внимание на то, что основная масса жирных кислот, входящих в их состав, представляет собой алифатические насыщенные и ненасыщенные кислоты с 12–24 углеродными атомами, в основном не разветвлённого строения. Ненасыщенные жирные кислоты содержат от одной до шести двойных связей. Обратите внимание на то, что некоторые из них являются незаменимыми для человека (линолевая, линолено-

вая и арахидоновая). Запомните также другие компоненты, входящие в состав различных классов липидов.

Усвойте, что многие биологически активные вещества имеют липоидную природу (некоторые витамины, гормоны и др.).

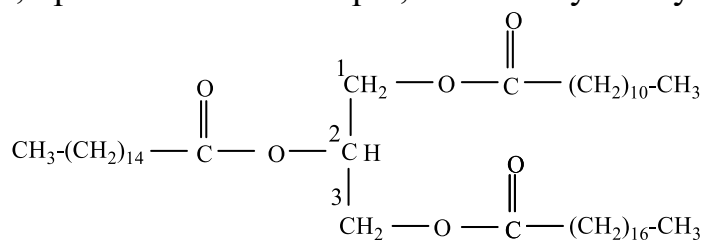
Разберитесь в строении и составе животных жиров и растительных масел, в причинах различия их свойств. С точки зрения состава и строения под нейтральными жирами подразумевают строго определенные соединения, а именно: сложные эфиры высших жирных кислот и трехатомного спирта – глицерина. В молекуле глицерина могут быть этерифицированы три, две и одна гидроксильные группы. Сложные эфиры называют соответственно триацилглицеринами, диацилглицеринами и моноацилглицеринами. Природные жиры представляют собой в основном смесь разнообразных триацилглицеринов (старое название – триглицериды). Содержание в них ди- и моноацилглицеринов невелико. Если в молекуле триацилглицерина (ТАГ) все остатки жирных кислот одинаковы, то его называют простым, если они различны, то смешанным. В природных жирах доля простых триацилглицеринов незначительна, тогда как процентное содержание смешанных триацилглицеринов может быть очень высоким.

Общая формула триацилглицеринов:



где R₁, R₂, R₃ – остатки высших жирных кислот.

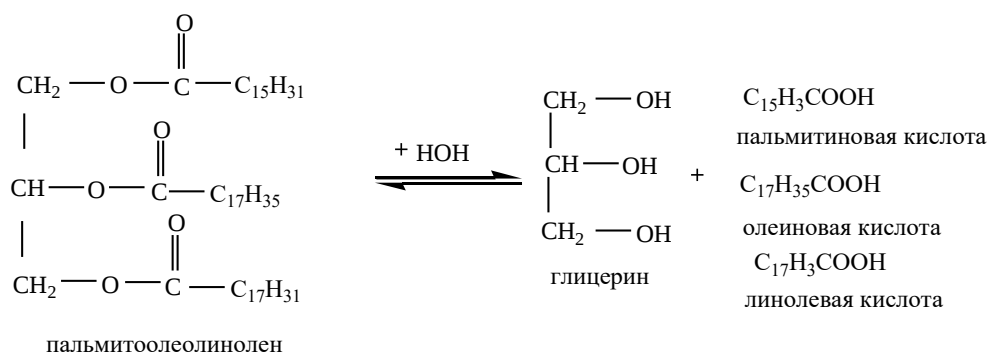
Номенклатура триацилглицеринов основывается на названиях жирных кислот, входящих в их состав. Для обозначения атомов углерода в глицерине чаще всего используется стереоспецифическая нумерация. Согласно ей, атомы углерода в нем нумеруются по следующему правилу: если в фишеровской проекции гидроксильная группа при С2 расположена слева, то углеродному атому, находящемуся над С2, присваивается номер 1, а нижнему атому – 3.



1-лауриноил-2-пальмитиноил-3-стеариноил-глицерин

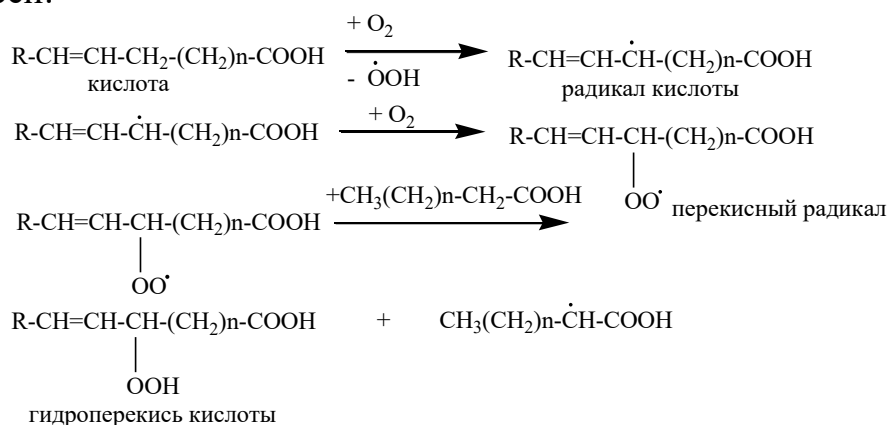
Изучите механизм процессов, происходящих при хранении жиров и вызывающих их порчу (прогоркание). Прогоркание жиров – это одновременное протекание двух процессов: гидролиза и окисления.

1. Гидролиз жиров – это расщепление жира под действием воды на жирные кислоты и глицерин:



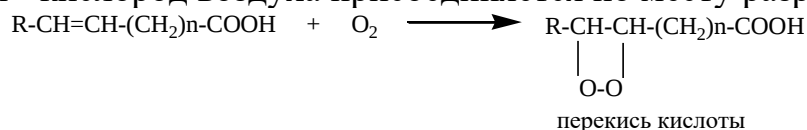
2. Окисление жиров происходит под действием кислорода воздуха. Современные представления о механизме окисления органических веществ, в том числе и жиров, основаны на перекисной теории Баха-Энглера и теории цепных вырожденно-разветвленных реакций Семенова.

Окисление жиров начинается с замещения атома водорода у углерода в α -положении по отношению к двойной связи или α - и β -положении по отношению к карбоксильной группе кислородом воздуха с образованием гидроперекисей:

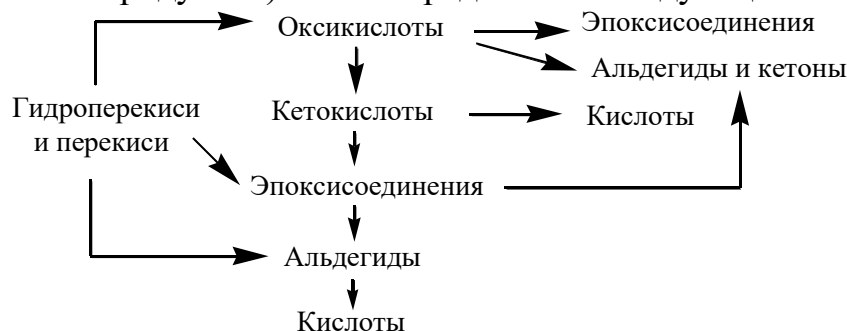


Этот радикал опять взаимодействует с O_2 с образованием гидроперекиси кислоты.

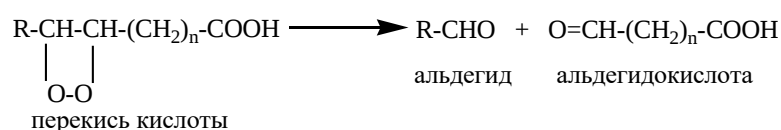
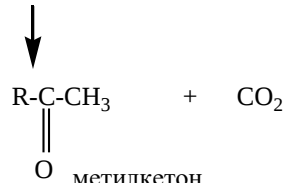
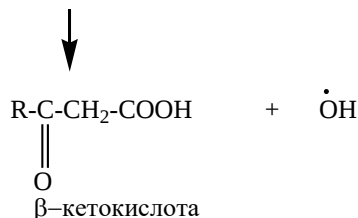
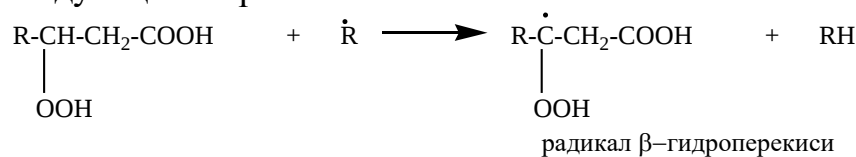
Окисление жиров идет также частично с образованием циклических перекисей - кислород воздуха присоединяется по месту разрыва двойной связи:



Таким образом, первичными продуктами окисления жиров являются гидроперекиси и частично перекиси. Дальнейший процесс окисления (образование вторичных продуктов) можно представить следующей схемой:



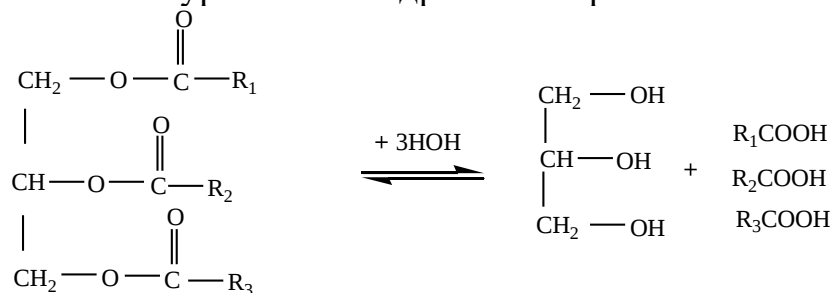
Элементарный механизм некоторых реакций этой схемы можно представить следующим образом:



Конечными продуктами окисления жиров являются низкомолекулярные насыщенные и ненасыщенные альдегиды и кетоны с длиной цепи 6, 8, 9, 12 углеродных атомов, дикетоны, диальдегиды, а также низкомолекулярные кислоты – муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, кротоновая. Носителями запаха, свойственного прогорклым жирам, являются летучие альдегиды, горького вкуса – низкомолекулярные кислоты.

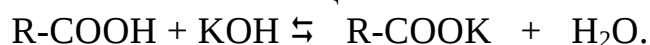
Пример. Чему равно кислотное число жира, если под действием находящейся в нем воды (0,2%) прошел полный гидролиз?

Ответ. Из уравнения гидролиза жира



видно, что количество кислот эквивалентно количеству воды, пошедшей на гидролиз.

При определении кислотности на титрование кислот тратится эквивалентное количество щелочи:



По определению кислотное число равно количеству миллиграммов KOH, необходимого для титрования свободных кислот в 1 г жира. Учитывая, что 1 г жира содержит 0,002 г воды, имеем:

$$\begin{array}{rcl}
 18 \text{ г } \text{H}_2\text{O} & \text{эквивалентно} & 56 \text{ г } \text{KOH} \\
 2 \text{ мг} & " & x \text{ мг} \\
 2 \cdot 56 & & \\
 X = \frac{\quad}{18} = 6,22 \text{ мг KOH}
 \end{array}$$

Кислотное число равно 6,22 мг KOH на 1 г жира.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите основные жирные кислоты, входящие в состав жиров рыб. Какие из них являются незаменимыми?
2. Опишите химические процессы, протекающие в жире при прогоркании.
3. Что такое кислотное число жира и как оно меняется в процессе хранения?
4. Какие продукты образуются при гидролизе лецитинов?
5. В чем состоит отличие жиров рыб от жиров наземных млекопитающих?
6. Какие жирные кислоты являются незаменимыми?
7. Как связана температура плавления жира с его составом?
8. Как отличаются значения йодного числа рыбьего жира и свиного сала?
9. Какие факторы способствуют увеличению кислотности жира?
10. Какие факторы вызывают прогоркание жира?
11. Какие факторы стимулируют увеличение перекисного числа жира?
12. Какие жирные кислоты входят в состав природных жиров?
13. Какие важные в биологическом отношении вещества стероидной природы вы знаете?
14. Какие азотистые основания входят в состав фосфолипидов?

1.16. Нуклеиновые кислоты

Вопросы темы

Определение. Молекулярная масса, химический состав, строение ДНК и РНК. Пуриновые и пиримидиновые основания, пентозы, входящие в состав нуклеиновых кислот. Нуклеотиды, нуклеозиды. Участие нуклеиновых кислот в хранении и передаче наследственной информации, в биосинтезе белка.

Литература [1, 2, 3, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен:

- усвоить сведения о составе, строении, свойствах, классификации нуклеиновых кислот;
- получить представление о методах исследования нуклеиновых кислот.

Приступая к изучению темы, повторите из раздела «Органическая химия» строение и свойства пентоз, пуриновых и пиримидиновых оснований. Затем приступайте к изучению темы по учебникам биохимии.

Обратите внимание на изучение нуклеиновых кислот — весьма важных для живых организмов веществ. Нуклеиновые кислоты принимают участие в передаче и хранении наследственной информации, в делении клеток, в размножении живых организмов, в биосинтезе белков. Строительными блоками нук-

леиновых кислот являются моонуклеотиды (нуклеотиды). Моонуклеотиды построены из трех главных компонентов: азотистого основания, пентозы и фосфорной кислоты. Необходимо знать оба класса азотистых оснований, входящих в состав различных нуклеотидов: пиримидиновые (урацил, тимин, цитозин) и пуриновые (аденин, гуанин). Рассмотрите кетонные и енольные формы азотистых оснований, а также продукты неполного гидролиза нуклеотидов: нуклеозиды и различные моно- и дифосфорные эфиры пентоз – рибозы и дезоксирибозы.

Внимательно изучите состав и строение нуклеиновых кислот, которые являются полимерами, состоящими из моонуклеотидов. Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) построены из ковалентно связанных между собой дезоксирибонуклеотидов. Характерной особенностью ДНК является то, что её молекула представляет собой две соединенные друг с другом полинуклеотидные цепи (структура двойной спирали). Разберите такое свойство цепей ДНК, как их комплементарность (дополнительность) по отношению друг к другу, уясните, что последовательность нуклеотидов в молекуле ДНК имеет строго определенный характер, связанный с кодированием наследственной информации.

Рибонуклеиновые кислоты (РНК) построены из ковалентно связанных между собой рибонуклеотидов. Следует знать различия между ДНК и РНК по входящим в их состав азотистым основаниям. В клетках обнаружено три типа РНК: информационная, рибосомная и транспортная. Молекулы всех типов РНК одноцепочечные. Каждый тип РНК имеет определенный нуклеотидный состав, молекулярный вес и принимает определенное участие в обмене веществ, прежде всего в биосинтезе белка.

Разберите пространственную структуру нуклеиновых кислот. Обратите внимание на специфичность молекул ДНК и РНК у разных организмов, обусловленную, главным образом, последовательностью нуклеотидов в их молекулах. Изучите особенности ДНК и различных РНК в клетке, их связь с белками (нуклеопротейдами), локализацию нуклеиновых кислот в клетке, организме.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова структурная формула фосфорной кислоты?
2. Каковы структурные формулы следующих пентозофосфатов:
 - а) рибозо-5-фосфат;
 - б) рибозо-3,5-дифосфат;
 - в) дезоксирибозо-3-фосфат?
3. Каковы структурные формулы нуклеозидов, имеющих следующие названия: аденозин, гуанозин, цитидин, уридин?
4. Какие вещества называются моонуклеотидами?
5. Каковы структурные формулы моонуклеотидов, имеющих следующие названия: аденозин-5-фосфорная кислота; аденозин-3-фосфорная кислота?
6. Какие вещества называются рибонуклеотидами и дезоксирибонуклеотидами?
7. Изобразите фрагмент молекулы РНК с помощью химических формул.
8. Между какими частями пуриновых и пиримидиновых оснований в составе ДНК существуют водородные связи? Изобразите их с помощью формул.

9. Изобразите фрагмент двойной спирали ДНК с помощью химических формул.

10. Какова пространственная структура нуклеиновых кислот?

11. Какие типы РНК вам известны?

12. Какие простые белки входят в состав нуклеопротейдов?

13. Какова химическая природа простетических групп нуклеопротейдов?

Семестр 3

Биологическая химия

Введение

Вопросы темы

1. Предмет биологической химии.

2. Рабочие направления в биохимии.

3. Общая биохимия.

4. Статическая, динамическая и функциональная биохимия.

5. Значение биологической химии для зоотехнии.

Биологическая химия как основа в изучении дисциплин, формирующих бакалавра по направлению «Зоотехния».

Литература [2, 3, 9]

Методические рекомендации

Приступая к изучению учебного материала по биологической химии, студенту необходимо повторить органическую химию, обратив особое внимание на биоорганические соединения

При изучении введения студент знакомится с предметом и задачами биологической химии. Рабочие направления в биологической химии определяются направленностью или объектом исследования, а такие её разделы, как статическая, динамическая и функциональная биохимия характерны для любого рабочего направления.

Тема 1.17. Химический состав живых организмов

Вопросы темы

Химическая общность живой и неживой природы.

Химическое единство живых систем.

Химические элементы, входящие в состав живых организмов.

Органогены. Макро- и микроэлементы.

Общая характеристика и значение основных групп веществ, содержащихся в живых организмах.

Литература [2, 9]

Методические рекомендации

При рассмотрении данной темы усвойте, что статическая биохимия изучает качественный и количественный элементный и вещественный состав живых организмов, а также распределение различных элементов и веществ в организме в целом, в различных органах и тканях, в различных клетках, в различных органоидах. При этом обратите серьезное внимание на сведения о роли этих элементов и веществ в организме. Химические элементы и вещества яв-

ляются материальным фундаментом жизни. Уясните, что существование живых организмов на Земле связано с отбором химических элементов. Например, концентрация углерода, азота, фосфора в живых организмах в десятки и сотни раз превышает концентрацию этих элементов в земной коре, а кремний и алюминий, которые вместе составляют более одной трети веса земной коры, в большинстве организмов присутствуют лишь в следовых количествах. В то же время существует химическая общность неживой природы и живых систем. Особое внимание обратите на содержание и роль в живых системах таких химических элементов, как органогены (углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера). На их основе построены важнейшие в биологическом отношении биологические молекулы – белки и нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, витамины. Органогены – химические элементы, лежащие в основе единства биологических систем на Земле.

При изучении данной темы обратите внимание на пластическую, энергетическую, каталитическую, генетическую роль различных веществ, на их количественное содержание в организме. Уясните понятие о метаболитах – веществах, которые образуются в ходе биохимических процессов и зачастую играют существенную роль в организме. Например, щавелево-уксусная кислота является промежуточным продуктом химических превращений углеводов и белков, в то же время она играет роль своеобразного катализатора в цитратном цикле – процессе, протекающем при окислении различных веществ в организме (аминокислот, липидов, углеводов и др.). Изучая следующие разделы курса, вы убедитесь, как многообразна роль различных метаболитов.

Получите представление о стимуляторах, активаторах, ингибиторах, медиаторах. Серьезное внимание уделите вопросу круговорота веществ и элементов в природе. Рассматривайте эти вопросы под углом проблемы охраны природы.

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает биохимия?
2. При развитии какой науки возникла биохимия?
3. Какие методы использует биохимия?
4. Какие рабочие направления в биохимии вы знаете?
5. Что изучает общая биохимия?
6. Какие проблемы в области ихтиологии и рыбоводства могут быть решены на основе знаний по биохимии?
7. Какие химические элементы относят к микро- и макроэлементам?
8. Какие микроэлементы добавляют в корма животных?
9. Какие химические элементы относят к органогенам?
10. Какие вещества называют метаболитами?
11. Какие вы знаете пластические и энергетические вещества?
12. Какие химические вещества в организме играют каталитическую роль?
13. Какие химические вещества в организме играют генетическую роль?
14. Какие конечные продукты жизнедеятельности вы знаете?
15. Какие продукты полного распада веществ в организме вы знаете?

16. Какие металлы имеют наибольшее значение для живых организмов?
17. Каково содержание основных химических элементов в живом организме?
18. Каково содержание основных химических веществ в живом организме?

Тема 1.18. Витамины

Вопросы темы

Значение витаминов в жизнедеятельности организмов, как незаменимых факторов питания.

Витамины в составе и функционировании ферментов и биологических мембран.

Многообразие функций отдельных витаминов.

Классификация и номенклатура витаминов.

Жирорастворимые и водорастворимые витамины. Химическая природа, биологическая роль.

Авитаминоз. Гиповитаминоз. Гипервитаминоз. Провитамины.

Понятие об антивитаминах.

Источники витаминов. Потребность в витаминах. Методы определения витаминов.

Литература [2, 3, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен:

- усвоить сведения о составе, строении, свойствах, отдельных представителях, классификации, распределении и биологической роли витаминов;
- получить представление о методиках качественного и количественного определения витаминов, практически освоить некоторые из них.

Витаминами называют жизненно важные, т.е. незаменимые пищевые факторы. К витаминам относят низкомолекулярные органические вещества, жизненно необходимые для организмов, поступающие в организм извне, биологически активные в малых дозах (по сравнению с основными компонентами пищи – белками, углеводами, липидами). Химическая природа витаминов весьма разнообразна, поэтому при их изучении вспомните состав, строение и свойства соответствующих групп веществ. Например, для лучшего понимания свойств в организме и биологической роли витамина РР повторите материал о шестичленных гетероциклических азотосодержащих соединениях вообще и о никотиновой кислоте, в частности.

Уясните, что животные получают витамины извне, прежде всего с пищей. Вырабатывается основная масса витаминов клетками растений, для которых эти вещества являются не витаминами, а метаболитами. Некоторые витамины могут синтезироваться в организме животных, но в недостаточных количествах. Например, небольшое количество витамина РР может синтезироваться из аминокислоты триптофана. Одно и то же вещество может являться витамином для одних животных, но быть обычным метаболитом для других. Например, витамин С – аскорбиновую кислоту – синтезируют почти все животные, не спо-

способны к этому лишь человек, человекообразные обезьяны и один вид птиц. Некоторые витамины образуются в организме животных из своих химических предшественников – провитаминов. Большинство провитаминов имеет растительное происхождение и поступает в организм с пищей, как, например, каротины – провитамины А. Некоторые провитамины синтезируются в организме животных, например 7-дегидрохолестерин – провитамин Д₃. Проследите пути превращения провитаминов в витамины.

Необходимо усвоить сведения о методах изучения витаминов, о единицах их измерения; иметь понятие об авитаминозах, гипо- и гипервитаминозах – заболеваниях, вызываемых нарушениями в потреблении или биосинтезе витаминов.

В силу химической разнородности витаминов единственный признак, по которому их классифицируют, разбивая на две группы, – это растворимость. Изучив классификацию витаминов, приступайте к изучению важнейших витаминов по следующей схеме: состав, строение, свойства витамина, источники, условия хранения, роль в обменных процессах, потребность, проявления авитаминоза, гипо- и гипервитаминоза.

Витамины участвуют в регуляции обменных процессов в клетке. Многие из них являются коферментами или входят в их состав, влияют на биокатализ. Такие витамины называют коферментными. Коферментными являются в основном водорастворимые витамины. Например, витамин В₂ является составной частью ФМН и ФАД – коферментов аэробных дегидрогеназ. Изучая в дальнейшем обмен веществ, следует учитывать участие витаминов в конкретных биохимических реакциях и процессах.

Жирорастворимые витамины участвуют в работе биологических мембран. Их называют мембранными. Например, повышение дозы витамина А приводит к повреждению мембран лизосом, в результате чего в цитоплазму начинают выходить вырабатываемые лизосомами ферменты. Недостаток жирорастворимых витаминов приводит к нарушению процессов окислительного фосфорилирования, которые происходят на уровне мембран.

Функции многих витаминов разнообразны. Например, витамин А участвует и в работе биологических мембран, и в процессе световосприятия (в составе родопсина).

Вопросы для самоконтроля

1. Какова история открытия витаминов?
2. Какова биологическая роль витаминов?
3. Какие организмы синтезируют витамины?
4. В каких единицах принято выражать содержание витаминов в продуктах?
5. На каких принципах основана классификация витаминов?
6. Что такое авитамины? Приведите примеры.
7. Каковы условия хранения кормов, являющихся источником витаминов группы А?
8. Каковы условия хранения кормов, являющихся источником витаминов группы Д?
9. Каковы условия хранения кормов, являющихся источником витамина В₁?

10. Какие вы знаете витамины, входящие в состав ферментов?
11. Известен ли вам гипервитаминоз Д?
12. Какие провитамины и витамины стероидной природы вам известны?
13. Какие методы определения витаминов вам известны?

Тема 1.19. Ферменты

Вопросы темы

Ферменты – биологические катализаторы белковой природы.

Физико-химические свойства ферментов, обусловленные их белковой природой.

Состав и структура ферментной молекулы. Одно- и двухкомпонентные ферменты. Активный и аллостерический центры.

Кофактор (кофермент, простетическая группа). Роль витаминов и металлов в биокатализе.

Отличия ферментов от других катализаторов: высокая каталитическая способность, специфичность действия, способность к регуляции.

Единицы измерения активности ферментов.

Общее представление о механизме действия ферментов. Факторы, влияющие на активность ферментов (концентрация фермента и субстрата, температура, рН и др.).

Проферменты. Активаторы и ингибиторы ферментов.

Номенклатура и классификация ферментов.

Мультиферментные комплексы.

Локализация ферментов в живой клетке.

Литература [2, 3, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен:

- усвоить сведения о составе, строении, свойствах, отдельных представителях, классификации, номенклатуре, распределении и биологической роли ферментов;

- получить представление о методах качественного и количественного исследования ферментов, практически освоить некоторые из них.

Эта тема – одна из важнейших в биологической химии, так как ферменты являются главнейшими биологическими катализаторами, катализируют подавляющее большинство химических реакций и процессов в организме. Приступая к изучению темы, повторите разделы неорганической и физической химии, посвященные катализу. Поскольку ферменты являются белками, при изучении настоящей темы используйте знания, полученные при изучении темы 10 «Белки». Поскольку в работе многих ферментов принимают участие входящие в их состав витамины, используйте знания, полученные при изучении темы 2 «Витамины».

Подавляющее большинство химических реакций в живых организмах катализируется ферментами. Ферменты – высокоэффективные белковые катализаторы биохимических реакций. Они ускоряют медленно текущие реакции за счет снижения энергии активации, необходимой для осуществления данной ре-

акции, понижают скорость катализируемой реакции в 10^{12} раз и более. Ферменты, как всякие катализаторы, не способны вызывать реакции, невозможные по термодинамическим условиям. Определенные последовательности реакций в различных метаболических путях ускоряются генетически заданными наборами соответствующих ферментов. Важнейшим свойством ферментов является их регулируемость.

Будучи простыми или сложными белками, ферменты проявляют все свойства белков. В двухкомпонентных ферментах связь белковой части фермента (апофермента) с коферментом может быть прочной или временной. Например, в процессе гликолиза одна и та же молекула НАД функционирует в составе двух разных ферментов: сначала в составе фосфоглицероальдодегидрогеназы, затем на последнем этапе гликолиза в составе лактатдегидрогеназы.

Разбирая материал о механизме биокатализа, остановитесь на теории образования фермент-субстратных комплексов. Связь между ферментом и субстратом может иметь различную химическую природу. Но в любом случае в этом комплексе, вероятно, происходит ослабление определенных связей в молекулах субстрата, что повышает реакционную способность последнего и снижает энергетический барьер реакции. Следовательно, снижается и энергия активации, что приводит к увеличению скорости реакции. Обратите внимание на изменение пространственной структуры фермента при образовании фермент-субстратного комплекса, на участие активного центра фермента в образовании этого комплекса.

Изучая свойства ферментов, необходимо постоянно иметь в виду их состав и строение. Так, чувствительность ферментов к изменению активной реакции среды определяется состоянием всех ионогенных групп, обеспечивающих каталитически активную конформацию фермента, в частности составляющих его активный центр, а также поведением функциональных групп субстрата, определяющих его способность к образованию фермент-субстратного комплекса и к участию в данной реакции. Связь между ферментом и субстратом может иметь различную химическую природу. Но в любом случае в этом комплексе, вероятно, происходит ослабление определенных связей в молекулах субстрата, что повышает реакционную способность последнего и снижает энергетический барьер реакции. Следовательно, снижается и энергия активации, что приводит к увеличению скорости реакции. При образовании фермент-субстратного комплекса происходит изменение пространственной структуры как субстрата, так и фермента на участие активного центра. Разберитесь в молекулярных механизмах действия ферментов.

Действие большинства ферментов высокоспецифично. Понятие специфичности относится не только к типам каталитических реакций (реакционная специфичность), но и к природе соединений – субстратов (субстратная специфичность).

Обратите внимание, что поток метаболитов в обмене веществ определяется, прежде всего, активностью ферментов. Для воздействия на тот или иной путь достаточно регулировать активность фермента, катализирующего наиболее медленную стадию. Такие ферменты, называемые ключевыми ферментами,

имеются в большинстве метаболических путей. Активность ключевого фермента регулируется на трех независимых уровнях: контроль транскрипции (контроль за биосинтезом ферментов); взаимопревращение ключевых ферментов (в большинстве случаев состоит в АТФ-зависимом фосфорилировании ферментов протеинкиназой и соответственно дефосфорилировании фосфатазой); модуляция лигандами – субстратом, конечными продуктами реакции (ингибирование по типу обратной связи), коферментом и другими эффектами. Например, изменение активности фермента вызывает изменение его конформации аллостерическим эффектором путем связывания его не в самом активном центре, а в другом месте фермента.

Уясните, что в зависимости от прочности связывания ингибитора с ферментом различают обратимое и необратимое ингибирование. По механизму выделяют пять видов ингибирования: конкурентное, неконкурентное, бесконкурентное, субстратное и аллостерическое.

Часто лимитирующим фактором является также доступность кофермента. Например, гликолиз и цитратный цикл регулирует доступность НАД⁺, так как НАД⁺ регенерируется в дыхательной цепи, последняя регулирует катаболизм глюкозы и жирных кислот (контроль дыхания).

Необходимо понять, что все многообразие ферментов согласно современной классификации разделено на шесть классов в зависимости от типа химических реакций, которые катализируют ферменты. Например, ферменты класса «Оксиредуктазы» катализируют окислительно-восстановительные реакции. Лиазы катализируют реакции отщепления с образованием двойных связей или реакции присоединения по двойным связям. Каждый класс ферментов разделен на подклассы. Например, ферменты класса «Трансферазы» катализируют перенос функциональных групп. Класс делится на несколько подклассов, а те, в свою очередь, на несколько подподклассов в зависимости от химической природы переносимой группы. Так, трансферазы, переносящие одноуглеродные остатки, объединены в подкласс, который делится на подподклассы в зависимости от химической природы этих одноуглеродных остатков. Ферменты подподкласса «Метилтрансферазы» катализуют реакции, связанные с переносом метильного радикала. Современная систематическая номенклатура ферментов тесно связана с их классификацией. Классы, подклассы, подподклассы и ферменты внутри подподкласса пронумерованы. Каждый фермент имеет свой идентификационный номер (шифр). Шифр составлен из четырех арабских цифр, которые последовательно представляют собой номера класса, подкласса, подподкласса и фермента внутри подподкласса соответственно. Кроме шифра фермент имеет свое научное, систематическое название, которое несет химическую информацию, т. е. указывает, какую именно химическую реакцию катализует данный фермент. Систематические названия используются в научной литературе, когда необходима идентификация фермента, во всех остальных случаях используются тривиальные названия. Например, фермент 2.7.1.1 АТФ: D-гексоза-6-фосфотрансфераза (систематическое название) зачастую называется гексокиназой (тривиальное название). Его шифр означает: 2 – трансферазы (номер класса), 2.7 – трансферазы, которые переносят группы, содержащие

фосфор (подкласс), 2.7.1 – трансферазы со спиртовой группой в роли акцептора (подподкласс), последняя цифра говорит о том, что гексокиназа идет под первым номером в своем подподклассе.

Каталитическое действие фермента, т.е. его активность, определяется в стандартных условиях по увеличению скорости, которую указывают как изменение концентрации субстрата или продукта за единицу времени (моль/л·с). Так как каталитическая активность не зависит от объема раствора, в котором протекает реакция, активность фермента выражают в каталах (кат – это количество фермента, которое превращает 1 моль субстрата за 1 с). Международная единица активности [Е] – количество фермента, превращающего 1 мкмоль субстрата в 1 мин ($1 \text{ Е} = 16,7 \text{ нкат}$).

Усвойте материал о локализации ферментов в организме и в клетке. Уясните, что ферменты и ферментные системы приурочены к определенным участкам клетки (компартаментам). Такая компартментализация обеспечивает единство и разделение, внутриклеточную регуляцию и самоконтроль биохимических процессов в клетке.

Обратите серьезное внимание на особенности ферментов рыб и факторы, влияющие на их активность.

Вопросы для самоконтроля

1. Как вы понимаете выражение «каталитический характер обменных процессов»?
2. Какова биологическая роль ферментов?
3. Что такое профермент, апофермент и кофермент?
4. Какова роль витаминов в работе ферментов?
5. Какова роль атомов металлов в работе ферментов?
6. Что вы знаете о механизме биокатализа?
7. Как действуют активаторы и ингибиторы ферментов?
8. На каких принципах основана классификация ферментов?
9. К какому классу относится фермент аденозинтрифосфатаза?
10. Какие химические реакции катализируют ферменты, содержащие витамин РР?
11. К какому классу относятся ферменты, содержащие витамин В₂?
12. Какой тип специфичности действия характерен для фермента амилазы?
13. В составе каких ферментов обнаружена пантотеновая кислота?
14. Какие ингибиторы ферментов вы знаете?
15. Каков оптимум рН для фермента пепсина?

Тема 1.20. Гормоны

Вопросы темы

Общее представление о системах регуляции метаболизма и их иерархии.

Эндокринная система и гормоны – химические регуляторы жизненных функций.

Классификация гормонов по химической природе, по месту выработки, по биологическим функциям.

Представления о механизмах передачи гормонального сигнала в клетку-мишень и роли гормонов в регуляции ферментной системы клетки. Химическая природа и биологическая роль гормонов желез внутренней секреции.

Литература [2, 3, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен усвоить сведения о составе, строении, свойствах, отдельных представителях, классификации, распределении, местах выработки в организме и биологической роли гормонов. Студент должен получить представление о методах качественного и количественного исследования гормонов, практически освоить некоторые из них.

В начале изучения темы разберите материал о нейрогуморальной регуляции процессов в организме, о локализации и строении желез внутренней секреции. Поскольку среди гормонов обнаружены вещества белковой, пептидной, аминокислотной и липидной природы, при изучении настоящей темы используйте знания, полученные при изучении тем 10 «Белки» и 9 «Липиды». Поскольку многие гормоны действуют на ферменты и ферментные системы, используйте знания, полученные при изучении темы 3 «Ферменты».

Уясните, что гормоны – химические вещества, являющиеся стимуляторами, координаторами, регуляторами жизненных функций, выделяются эндокринными органами в кровь в следовых количествах. Концентрация гормонов в крови обычно ничтожна (около $1 \cdot 10^{-6}$ г на 100 мл крови). Гормоны недолговечны (период полужизни молекул гормонов около одного часа), вырабатываются в одних клетках (эндокринная железа, эндокринная ткань), а действуют на другие (органы – мишени), не играют заметной пластической или энергетической роли. Согласно современным представлениям гормоны участвуют в нейрогуморальной регуляции жизненных функций, влияя в первую очередь на ферменты или ферментативные системы, а также на состав биологических мембран. Гормоны являются метаболитами, обладающими перечисленными выше особенностями.

Обратите внимание на выработку в организме нескольких гормонов, стимулирующих одну и ту же функцию (например, гормоны-синергисты по отношению к углеводному обмену – адреналин и глюкагон), и на наличие противоположно действующих гормонов (например, гормоны-антагонисты по отношению к углеводному обмену – инсулин и глюкагон), обеспечивающих единство процессов внутри организма и организма с внешней средой.

Вы должны получить представление об обменных нарушениях, заболеваниях, вызванных расстройством в работе эндокринной системы. В связи с этим вы познакомитесь с проявлениями гипofункции и гиперфункции эндокринных желез.

Уясните пути и способы использования гормонов в медицине и животноводстве для того, чтобы влиять на жизненные функции организма человека и животных.

Изучите классификацию и номенклатуру гормонов. При этом постарайтесь подойти к проблеме классификации гормонов с двух сторон – химической и биологической. Усвойте классификацию гормонов: по химической природе и

по месту выработки в организме. Изучите отдельные гормоны по следующей схеме: место выработки, химическая природа, биосинтез, химические превращения в ходе обменных процессов, участие в регуляции жизненных функций, влияние ослабленной и усиленной выработки на обмен веществ, применение в рыбоводстве.

Будучи координаторами жизненных функций, гормоны влияют на различные обменные процессы; процесс синтеза гормонов является частью единого процесса обмена веществ, поэтому в объеме учебной программы вы усвоите тему «Гормоны», лишь изучив материал всей дисциплины «Органическая и биологическая химия».

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы называются внутренней секрецией?
2. Что вам известно о механизме действия гормонов?
3. Каковы химическая природа и место выработки прогестерона?
4. Какие гормоны-антагонисты вы знаете?
5. Какие гормоны-синергисты вы знаете?
6. Какие железы внутренней секреции вырабатывают белковые гормоны?
7. Какие железы внутренней секреции вырабатывают стероидные гормоны?
8. Какое заболевание возникает при понижении функций β -островковой ткани поджелудочной железы?
9. Какова химическая природа гормонов передней доли гипофиза?
10. Какова химическая природа гормона, вызывающего гипергликемию при введении его в кровь?
11. В какой эндокринной железе вырабатываются гонадотропные гормоны?

Тема 1.21. Вода. Минеральные вещества

Вопросы темы

Биологическая роль воды и её содержание в организме.

Содержание минеральных веществ в организме.

Роль минеральных веществ в поддержании величины осмотического давления, pH, участие в формировании структур биополимеров, в деятельности ферментов.

Литература [9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен усвоить сведения о содержании, распределении и биологической роли воды и минеральных веществ в организме. Студент должен получить представления о методах определения влажности, качественного и количественного определения минеральных компонентов организма.

Приступая к изучению темы, повторите разделы неорганической химии, содержащие сведения о свойствах воды. Параллельно с изучением распределения и биологической роли минеральных веществ повторите соответствующие разделы неорганической химии, а также освежите в памяти сведения из курса органической химии о взаимодействии органических молекул с минеральными

веществами. Повторите разделы физической и коллоидной химии, содержащие материал об осмотическом давлении, буферных системах.

Изучив сведения о содержании воды в организме, о свободной и связанной с живыми структурами воде, рассмотрите многообразные функции воды в организме. Надо внимательно разобрать механизм регуляции осмотического давления и pH в организме, изучив при этом карбонатную, фосфатную и белковую буферные системы. Следует изучить содержание минеральных веществ в организме и их биологическую роль.

Обратите внимание на роль атомов металлов в процессах биокатализа. Многие металлы входят в состав простетической группы ферментов (например, железо входит в состав порфириновой простетической группы цитохромов, каталазы, пероксидазы); ионы металлов обнаружены в составе активного центра некоторых ферментов и функционируют как связующее звено между ферментом и субстратом в фермент-субстратном комплексе; участвуют в стабилизации пространственной структуры белков, в том числе ферментов; активируют ферменты. Изучите материал о распределении и роли воды и минеральных веществ в организме.

Вопросы для самопроверки

1. Каково содержание и функции воды в организме?
2. Каково состояние воды в тканях животных?
3. Каковы функции свободной воды?
4. Какие формы связанной воды вы знаете?
5. Каково содержание минеральных веществ в организме?
6. Какие важнейшие минеральные вещества обнаружены в организме животных?
7. Каковы функции минеральных веществ в организме?
8. Какие буферные системы в организме животных вы знаете?
9. Какой металл обнаружен в составе гемоглобина?
10. Какой металл входит в состав витамина B₁₂?
11. Какой галоген входит в состав гормонов щитовидной железы?
12. Какие минеральные вещества обнаружены в составе костной ткани?
13. Какова роль фосфатов в организме?

Тема 1.22. Понятие об обмене веществ и энергии

Вопросы темы

Обмен веществ и энергии как важнейшая особенность живой материи.

Особенности химических реакций, протекающих в живом организме.

Классификация обменных явлений. Внешний и промежуточный обмен.

Классификация живых организмов по способу усвоения углерода и кислорода из окружающей среды, по отношению к источникам энергии.

Катаболизм и анаболизм как составляющие промежуточного обмена.

Понятие о метаболитах, метаболических путях.

Биоэнергетика. Макроэргические соединения. Классификация и биологическая роль.

Понятие об энергетически сопряжённых реакциях в живом организме. Процессы переваривания, всасывания. Калорийность пищевых веществ.

Методы изучения обмена веществ и энергии. Дыхательный коэффициент.

Понятие о пластических, энергетических, запасных, пищевых, заменимых и незаменимых веществах, продуктах полного распада веществ в организме и конечных продуктах жизнедеятельности.

Литература [2, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен:

- выработать представление об основных особенностях обмена веществ и энергии;

- получить представление о методах изучения обмена веществ и энергии.

Вначале получите общее представление об обмене веществ и энергии как о важнейшей особенности живой материи, непременном условии жизни. Обмен веществ и энергии – это единый процесс, включающий поступление веществ и энергии в живой организм, превращение веществ и энергии в клетках и тканях организма, а также выделение конечных продуктов этих превращений в окружающую среду.

Рассматривайте обмен веществ как механизм саморазвития и самовоспроизведения живых систем. Отметьте общие черты обмена веществ у всех биологических систем. Серьёзное внимание обратите на каталитический характер обменных процессов. Важнейшими биологическими катализаторами являются ферменты, но каталитические функции в организме имеют также некоторые метаболиты и минеральные компоненты, например ионы металлов. Уясните, что классификация обменных явлений основана на объективных различиях между ними, объединяет их в группы по различным признакам; но в живом организме эти различные процессы взаимосвязаны и взаимообусловлены. Отметьте единство и противоположность внешнего обмена и промежуточного. Рассматривайте и изучайте метаболизм как единство противоположно направленных процессов: анаболизма и катаболизма – двух сторон превращений веществ в клетках и тканях организма. Понятие «анаболизм» объединяет совокупность процессов биосинтеза, источником энергии для которых являются процессы расщепления веществ, объединяемые понятием «катаболизм».

Помните, что обмен веществ протекает сопряженно с обменом энергии, оба эти процесса взаимосвязаны и взаимообусловлены, существует единый процесс - обмен веществ и энергии. Поэтому важно усвоить как изменения веществ в ходе обменных процессов, так и процессы, связанные с затратами и потреблением энергии в организме (биоэнергетику). Обратите серьёзное внимание на окислительно-восстановительные процессы, которые играют основную роль в биоэнергетике. В организме химическая энергия (энергия химических связей) превращается в различные виды работы, используется в ходе различных процессов (например, биосинтез веществ, мышечное сокращение и т. п.) без промежуточного образования теплоты. Энергия, заключенная в химических связях молекул углеводов, жиров и других энергетических веществ, превращается в энергию особых макроэргических соединений, а энергия этих связей уже

используется в ходе различных процессов, требующих энергии для их осуществления. Таким образом, макроэргические соединения являются и аккумуляторами, и донаторами энергии. Изучите классификацию макроэргических соединений. Уясните состав, строение и биологическую роль макроэргов с макроэргическими связями различной химической природы. Например, тиоэфирную макроэргическую связь содержат производные жирных кислот и кофермента ацилирования, так называемые ацил-КоА. Примером такого макроэрга является ацетил-КоА – активированная уксусная кислота, метаболит, играющий существенную роль в обмене углеводов, липидов и аминокислот. Существуют макроэрги, содержащие фосфатную группировку. Например, фосфоаминная макроэргическая связь имеется в молекулах креатинфосфата, аргининфосфата, веществ, обеспечивающих энергией мышцы; карбоксилфосфатная связь в молекулах 1,3-дифосфоглицериновой кислоты и енолфосфатная в молекулах 2-фосфоенолпировиноградной кислоты – веществ, образующихся в ходе биологического окисления углеводов; пирогосфатная макроэргическая связь в молекулах АТФ и её аналогов (ЦТФ, УТФ и ГТФ). Уясните, что центральная роль в биоэнергетике принадлежит АТФ, которая является универсальным аккумулятором и донатором энергии в организме. Все другие макроэрги так или иначе связаны с АТФ. Так, активация жирных кислот с образованием тиоэфирных макроэргических связей (ацил-КоА) происходит за счет энергии АТФ. Энергию макроэргических связей 1,3-дифосфоглицериновой кислоты, аккумулирующих энергию окислительного окисления распада углеводов, организм может использовать лишь после ее включения в состав АТФ. Энергия, освобождающаяся при окислительном распаде веществ, аккумулируется в составе АТФ в результате переноса фосфатных остатков на АДФ. Запомните, что процесс синтеза АТФ за счет энергии окисления называется окислительным фосфорилированием. В некоторых случаях, в частности на некоторых этапах биологического окисления углеводов, происходит концентрация энергии в макроэргической фосфатной связи на уровне окисляемых веществ, окислительного субстрата, например, в молекулах 1,3-дифосфоглицериновой и 2-фосфоенолпировиноградной кислот. Заряженный высокой энергией фосфатный остаток передается на АДФ, в результате чего образуется АТФ. Такой процесс называется субстратным окислительным фосфорилированием и встречается у анаэробов и аэробов. Лишь у аэробов выработан другой путь, так называемое сопряженное окислительное фосфорилирование: синтез АТФ из АДФ в присутствии неорганического фосфата за счет энергии переноса протонов и электронов при тканевом дыхании. Необходимо запомнить формулы основных макроэргических соединений. При изучении последующих разделов курса обращайтесь внимание на аккумуляцию энергии в составе макроэргов и на её использование при активации молекул различных веществ, биосинтезе, мышечном сокращении.

Изучите классификацию живых организмов по способу усвоения углерода из окружающей среды и по отношению к источникам энергии. Уясните, что среди гетеротрофов встречаются как аэробы, так и анаэробы. Усвойте понятие о фотосинтезе. Рассматривайте фотосинтез как процесс, объединяющий явле-

ния, происходящие на различных космических телах – Земле и Солнце (космическая роль зеленых растений по К. А. Тимирязеву).

Вопросы для самопроверки

1. Каково биологическое значение обменных процессов?
2. Какие обменные процессы относят к так называемому обмену веществ с внешней средой?
3. Какие обменные процессы относят к промежуточному обмену?
4. По какому признаку живые организмы делят на автотрофные и гетеротрофные?
5. По какому признаку живые организмы делят на фототрофные и хемотрофные?
6. По какому признаку биохимические процессы делят на аэробные и анаэробные?
7. Какие анаэробы называются облигатными и факультативными?
8. Что такое анаболизм?
9. Что такое катаболизм?
10. Сколько макроэргических связей содержится в молекуле АТФ?
11. Какова биологическая роль креатин-фосфата?
12. Какие макроэрги, содержащие тиозифирную макроэргическую связь, вы знаете?
13. Какой макроэрг, содержащий карбоксилфосфатную макроэргическую связь, вы знаете?
14. Какой макроэрг, содержащий енолфосфатную макроэргическую связь, вы знаете?
15. Как вычисляется дыхательный коэффициент?

Тема 1.23. Биологическое окисление

Вопросы темы

Общее представление о процессах биологического окисления и его значении для организма. Энергетические ресурсы живой клетки.

Анаэробные и аэробные процессы окисления (брожение и тканевое дыхание), сходства и различия между ними.

Локализация процессов биологического окисления в живой клетке.

Дыхательная цепь: водород и электрон-транспортный участки. Анаэробные дегидрогеназы, их коферменты (НАД и НАДФ, роль витамина РР в их работе). Аэробные дегидрогеназы, простетические группы (ФМН и ФАД, роль витамина В₂ в их работе). Кофермент Q (убихинон), строение, роль в тканевом дыхании. Цитохромы, простетические группы, роль в тканевом дыхании.

Образование воды и углекислоты при дыхании.

Общее представление о регуляции процессов биологического окисления. Субстратное и сопряжённое окислительное фосфорилирование. Пути использования энергии АТФ в организме.

Литература [2–4, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен:

- усвоить сведения об окислительно-восстановительных процессах в организме, о механизме и роли биологического окисления в живых системах как основного дающего энергию процесса, обеспечивающего жизнедеятельность;

- получить представления о субстратах биологического окисления, о ферментах, ферментных системах и витаминах, принимающих участие в биологическом окислении.

Успешное изучение данной темы базируется на знаниях, полученных при изучении тем 6 «Понятие об обмене веществ и энергии», 2 «Витамины», 3 «Ферменты», 4 «Гормоны». Необходимо вспомнить формулы витаминов, входящих в состав коферментов НАД, ФАД, ФМН, НАДФ, убихинона, и уметь писать их окисленные и восстановленные формы. Выучить ферменты, катализирующие реакции дыхательной цепи и запомнить, что они содержатся во внутренней мембране митохондрий в виде «ансамблей».

Составьте четкое представление о биологическом окислении как о процессе, в основе которого лежит дегидрирование окислительных субстратов. Окислительные реакции в живых системах могут совершаться анаэробно (брожение, гликолиз, гликогенолиз) и аэробно (тканевое дыхание). Следует четко знать принципиальные различия между тканевым дыханием и горением.

Необходимо знать, как проникает кислород в живую клетку извне, изучить пути водорода и кислорода, а также биологическое значение ступенчатого транспорта протонов и электронов в процессе тканевого дыхания. Следует запомнить схему реакций окисления в дыхательной цепи, уметь писать эти реакции и обратить внимание на то, что этот процесс направлен на перенос водорода с субстрата на кислород и образование воды.

Запомнить определение «окисление, сопряженное с фосфорилированием АДФ» и то, что эта эндоэргоническая реакция осуществляется за счет основной массы энергии, образующейся при окислении НАДН₂ и ФАДН₂ в дыхательной цепи. Ознакомиться с величинами окислительно-восстановительных потенциалов на отдельных участках дыхательной цепи и усвоить, что их разновидность является источником энергии, выделяющейся при перемещении электронов по цепи.

При сопряженном окислительном фосфорилировании организм аккумулирует энергию в макроэргических связях АТФ. Атомы водорода с коферментов дегидрогеназ, принимающих участие в окислении субстратов, передаются в оксидоредуктазную цепь, где сопряжение переноса протонов и электронов на молекулярный кислород приводит к активированию неорганического фосфата. При его посредстве осуществляется фосфорилирование АДФ с образованием АТФ. Сам окисляемый субстрат в этом случае непосредственного участия в активировании неорганического фосфата не принимает.

Свободная энергия переноса протона (разность между электрохимическими потенциалами протонов на двух сторонах мембраны) зависит от градиента концентрации, т.е. от разности рН (ΔpH) по ту и другую стороны мембран, кроме того, определенный вклад вносит и трансмембранный (электрический) потенциал $\Delta \Psi$.

Согласно хемиосмотической гипотезе П. Митчела, развитой В. П. Скулачевым и др., именно структурные и функциональные особенности сопрягающей мембраны обеспечивают биосинтез АТФ. В процессе функционирования ферментов дыхательной цепи, в сопрягающей мембране митохондрий, непроницаемой для протонов, происходит активный перенос шести H^+ из матрикса в межмембранное пространство (на каждую пару электронов, проходящих по электрон-транспортной цепи).

Предполагают, что перенос H^+ проходит при участии протонных транслоказ – специфических белков, локализованных в сопрягающей мембране и обеспечивающих перенос протонов сопряженно с транспортом электронов при помощи белкового комплекса. В результате создается трансмембранная разность потенциалов, так как с внешней стороны внутренней мембраны митохондрий (в межмембранном пространстве) накапливаются H^+ , а на внутренней ее стороне (в матриксе) – OH^- . Возникает градиент электрохимического потенциала – $\Delta\Psi$ и градиент концентрации ионов ΔpH , что является движущей силой синтеза АТФ. Ионы H^+ , накапливающиеся в межклеточном пространстве митохондрий, стремятся вернуться в митохондриальный матрикс. Энергезированная, электрически заряженная внутренняя мембрана митохондрии способна деэнергезироваться, разрядиться при участии протонной АТФ-азы. Функция протонной АТФ-азы сводится не к переносу водорода из матрикса в межмембранное пространство, а, наоборот, к транспорту протонов в глубь митохондрии, к снятию электрохимических градиентов и синтезу АТФ (сопряжение с переносом H^+ с внешней стороны сопрягающей мембраны на ее внутреннюю сторону). Поэтому ее называют АТФ-синтетазой.

Обе эти величины формируют протондвижущую силу Δp , являющуюся мерой работы $\Delta\Psi G$, которую может совершать градиент H^+ . Протонный градиент через внутреннюю митохондриальную мембрану дает примерно 24 кДж на моль переносимых ионов H^+ .

При расчетах энергетической эффективности биологического окисления различных субстратов необходимо иметь в виду, что в дыхательной цепи на пути от восстановленной формы НАДН₂ существуют, по меньшей мере, три точки фосфорилирования, на пути от восстановленной формы ФАДН₂ – две точки. Таким образом, если в ходе биологического окисления какого-либо субстрата в аэробных условиях образуется восстановленная форма НАДН₂, то в процессе его окисления, сопряженного с фосфорилированием АДФ, происходит образование трех молекул АТФ, а для восстановленной формы ФАДН₂ – двух молекул АТФ. В составе АТФ аккумулируется лишь часть энергии, освобождающейся при окислении биологических субстратов, остальная энергия рассеивается в виде тепла. Энергия, аккумулированная в макроэргических связях АТФ, в дальнейшем используется для осуществления различных видов работы (эндергонические реакции, связанные с биосинтезом, активация молекул, процессы секреции, мышечного сокращения и т.п.), при этом АТФ выступает как донатор энергии.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой путь проходит кислород от органов аэрации к клеткам и тканям?

2. Приведите схему тканевого дыхания и кратко охарактеризуйте его этапы.
3. В чем проявляются общность и различие горения углеводов и их биологического окисления?
4. Как образуется перекись водорода в ходе тканевого дыхания?
5. Какие ферменты участвуют в разрушении перекиси водорода в клетках?
6. Какие ферменты входят в так называемый водород-транспортный участок дыхательной цепи?
7. Какие ферменты составляют так называемый электрон-транспортный участок дыхательной цепи?
8. Как называются ферменты, в состав которых входят НАД и НАДФ?
9. Какова простетическая группа цитохромов?
10. Какой витамин входит в состав ФАД и ФМН?
11. Какие цитохромы объединены названием «цитохромоксидаза» и почему?
12. Каковы пути протонов и электронов с восстановленной формы ФМН?
13. Сколько молекул АТФ синтезируется в клетке из АДФ сопряженно с переносом протонов и электронов с восстановленной формы НАД через систему ферментов дыхательной цепи на кислород?
14. Сколько молекул АТФ синтезируется в клетке из АДФ сопряженно с переносом протонов и электронов с восстановленной формы ФАД на кислород через систему ферментов дыхательной цепи?

Тема 1.24. Обмен углеводов

Вопросы темы

Биологическое значение и роль углеводов в питании. Переваривание, всасывание, транспорт углеводов в организме.

Промежуточный обмен углеводов. Биосинтез и распад гликогена в печени и мышцах. Анаэробный и аэробный распад углеводов. Энергетический баланс анаэробного и аэробного расщепления углеводов. Гликолиз. Гликогенолиз. Спиртовое и молочнокислое брожение.

Цикл трикарбоновых кислот.

Понятие о пентозофосфатном (гексозомонофосфатном) пути расщепления углеводов.

Глюконеогенез. Гормоны, участвующие в регуляции углеводного обмена. Содержание глюкозы в крови. Понятие о фотосинтезе. Нарушения обмена углеводов.

Литература [2, 3, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения этой темы студент должен:

- усвоить сведения о переваривании и всасывании углеводов пищи в пищеварительном тракте животных;
- изучить химические изменения углеводов в ходе и результате пищеварения, изучить ферменты, катализирующие переваривание углеводов;

- усвоить материал о промежуточном обмене углеводов, т.е. об их биосинтезе и распаде в клетках и тканях, об использовании пищевых углеводов в организме, об образовании конечных продуктов обмена углеводов в организме, о ферментах, витаминах, гормонах, участвующих в обмене углеводов в организме животных;

- изучить механизм процессов брожения, как протекающих в организме позвоночных, так и вызываемых микроорганизмами;

- получить представление о путях и методах воздействия на углеводный обмен, о нарушениях углеводного обмена и его нормализации;

- получить представление о методах изучения углеводного обмена и практически освоить некоторые из них.

Получив общие представления об обменных процессах, вы приступаете к изучению материала о химических превращениях отдельных групп веществ в организме, начиная с обмена углеводов.

Усвойте общую характеристику, распространение в природе и биологическую роль углеводов. Углеводы составляют основную массу органического вещества на Земле. Обратите внимание на энергетическую и резервную роль углеводов в живом организме, на участие некоторых углеводов в построении опорных тканей, в осуществлении защитных и других функций организма, на углеводы, входящие в состав белков, нуклеиновых кислот и липидов. Концентрация глюкозы в органах и тканях организма животных не поднимается выше определенной величины, что обусловлено, в частности, осмотической активностью глюкозы. Резервной формой углеводов у животных является полисахарид гликоген, у растений – крахмал. Обратите внимание на пентозы, особенно на рибозу и дезоксирибозу – необходимые компоненты нуклеиновых кислот, АТФ и её аналогов, некоторых коферментов (НАД, НАДФ, ФАД). Уясните роль галактозы, которая не только входит в состав такого важного дисахарида, как лактоза, но и содержится в гликолипидах – веществах, необходимых для деятельности нервной системы.

Студент должен знать следующие фосфорнокислые эфиры моносахаридов: глюкозо-6-фосфат (так называемая «активная форма глюкозы»), глюкозо-1-фосфат – вещество, образующееся при фосфоролизе гликогена и необходимое для синтеза гликогена; фруктозо-6-фосфат и фруктозо-1,6-дифосфат – метаболиты, обязательные участники анаэробного и в большинстве случаев аэробного распада углеводов; 3-фосфоглицериновый альдегид – промежуточный продукт окислительного распада углеводов и жиров в клетке.

Следует изучить уоновые кислоты и аминсахара – необходимые компоненты таких важных веществ, как гиалуроновая кислота, хондроитин, хитин. Обратите внимание на углеводы, входящие в состав сложных белков – гликопротеидов.

Подробно разобрав локализацию и содержание углеводов и их производных в живых организмах, уясните связь между составом, строением, свойствами, распределением и биологической ролью углеводов в организме. Сравнивая глюкозу и гликоген, отметьте, что с увеличением количества моносахаридных остатков в молекуле углевода меняются физико-химические (например, раство-

римость, редуцирующая способность) и биологические (например, влияние на осмотическое давление жидкостей тела, способность участвовать в создании энергетических запасов в клетке) свойства углеводов.

Затем приступите к изучению процессов переваривания и всасывания углеводов. Переваривание сложных углеводов сводится к их ферментативному гидролизу. Изучите путь глюкозы от пищеварительных органов к тканям, обратив внимание на биологическое значение и механизм нейрогуморальной регуляции уровня глюкозы в крови. Знакомясь с гликогенной функцией печени, подробно разберите механизм биосинтеза гликогена и пути (гидролитический и фосфоролитический) его мобилизации. Обратите внимание на то, что печень служит как аккумулятором, так и донатором углеводов и что регуляция гликогенной функции печени осуществляется с помощью гормонов и нервной системы. Тщательно изучите анаэробный и аэробный окислительный распад углеводов в клетках и тканях, продумайте значение углеводов как источника энергии, как резервных энергетических веществ. Обратите внимание на то, что анаэробные окислительные процессы (наиболее древние в эволюционном отношении) характерны как для микроорганизмов (например, молочнокислое, спиртовое брожение), так и для клеток позвоночных животных (гликолиз, гликогенолиз). Главный (дихотомический) путь аэробного окислительного распада углеводов начинается стадиями, аналогичными гликолизу (до образования пировиноградной кислоты).

Необходимо усвоить механизм всех указанных в программе процессов промежуточного обмена углеводов, обратить внимание на ферменты, катализирующие отдельные стадии этих процессов, изучить роль АТФ и её аналогов в ходе биосинтеза, активации и взаимных превращений углеводов, уяснить роль промежуточных и конечных продуктов углеводного обмена, понять биологическое значение процессов, составляющих промежуточный обмен углеводов. Например, цикл трикарбоновых кислот – процесс, необходимый для полного окисления углеводов в аэробных условиях. Отметьте его связь с цепью дыхательных ферментов, уясните, что он нужен для осуществления промежуточного обмена не только углеводов, но и других веществ, в частности жиров и аминокислот. Изучите роль цикла трикарбоновых кислот в биоэнергетике. Пентозофосфатный цикл не только обеспечивает некоторые клетки энергией, но и является источником важных метаболитов, например восстановленной формы НАДФ, используемой в биосинтезе жирных кислот и рибозо-5-фосфата, входящего в состав РНК, АТФ, НАД и др.

Окисление углеводов в анаэробных и аэробных условиях обеспечивает клетку энергией, аккумулированной в макроэргических связях АТФ. В анаэробных условиях, например при гликолизе, АТФ синтезируется из АДФ за счет субстратного фосфорилирования (всего две молекулы АТФ на каждую расщепившуюся молекулу глюкозы). Аэробный дихотомический окислительный путь гораздо эффективнее: клетка получает 38 АТФ в результате полного окисления одной молекулы глюкозы, при этом основное количество АТФ синтезируется за счет сопряженного окислительного фосфорилирования и лишь три макроэргические связи возникают на уровне субстрата. Научитесь подсчитывать энер-

гетический эффект процессов анаэробного и аэробного окислительного распада углеводов, отмечая стадии, соответствующие образованию АТФ (либо благодаря субстратному фосфорилированию, либо в результате синтеза АТФ, сопряженного с переносом протонов и электронов в дыхательной цепи с восстановленных коферментов дегидрогеназ, катализирующих биологическое окисление углеводов), выражая этот эффект в количестве образованных макроэргических связей в составе АТФ и в количестве аккумулированной в этих связях энергии (в ккал/моль или кДж/моль). При этом надо усвоить сведения о количестве энергии, аккумулированной в каждой макроэргической связи АТФ, а также об общем количестве энергии, освобождающейся при окислении углеводов. Следует знать, что организм может использовать лишь энергию, аккумулированную в составе макроэргических связей, остальная энергия рассеивается в виде тепла. Изучите локализацию превращений углеводов в клетке, тканях и органах. Обратите внимание на витамины, участвующие в обмене углеводов.

Вопросы для самоконтроля

1. Каким химическим превращениям подвергаются углеводы в ходе их переваривания в органах пищеварения?
2. Какова относительная скорость всасывания различных моносахаридов?
3. Как происходит превращение галактозы в глюкозу в клетках слизистой кишечника?
4. Какие процессы в своей совокупности составляют промежуточный обмен углеводов?
5. Какой отдел пищеварительного тракта является органом всасывания моносахаридов?
6. Какова роль поджелудочной железы в обмене углеводов?
7. Сколько молекул АТФ образуется в результате окислительного декарбоксилирования пировиноградной кислоты?
8. Каково биологическое значение синтеза молочной кислоты при молочнокислом брожении и гликолизе?
9. Какие ферменты катализируют гидролиз гликогена в клетках печени?
10. К какому классу ферментов относится гликогенфосфорилаза?
11. Какие железы внутренней секреции участвуют в регуляции углеводного обмена?
12. Чем отличается гликолиз от спиртового брожения?
13. Какие вы знаете примеры субстратного фосфорилирования в ходе промежуточного обмена углеводов?
14. Как идет процесс предварительного фосфорилирования глюкозы и каково его значение?
15. Какие витамины участвуют в обмене углеводов?
16. В каком органе тела рыбы депонируются углеводы?
17. Какой углевод является резервным веществом у рыб?
18. В какой ткани организма в значительном объеме осуществляется гликогенолиз?

Тема 1.25. Обмен липидов

Вопросы темы

Биологическое значение и роль липидов в питании. Переваривание и всасывание липидов. Роль желчных кислот.

Ресинтез липидов в стенке кишечника. Транспорт липидов в организме.

Промежуточный обмен жиров: гидролитический распад жиров, окисление глицерина и жирных кислот в клетках и тканях. Жиры как источник энергии. Энергетический эффект окисления жирных кислот в организме.

Биосинтез жиров, жирных кислот. Понятие о кетонных телах и их значении для организма. Общее представление о биосинтезе и роли фосфолипидов и холестерина для живого организма.

Гормоны, участвующие в регуляции обмена липидов. Нарушения обмена липидов

Литература [2, 3, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной темы студент должен усвоить сведения о переваривании липидов, всасывании липидов и продуктов их переваривания в пищеварительном тракте животных, изучить химические превращения липидов в ходе пищеварения, ферменты, катализирующие переваривание липидов, а также роль желчных кислот в переваривании и всасывании липидов. Студенту следует усвоить материал о промежуточном обмене липидов, т.е. об их биосинтезе и распаде в клетках и тканях, об использовании в организме пищевых липидов, об образовании конечных продуктов обмена липидов у рыб, о ферментах, витаминах и гормонах, участвующих в обмене липидов. Студенту необходимо получить представление о нарушениях липидного обмена и его нормализации в организме. Он должен ознакомиться с методами изучения липидного обмена.

Приступая к изучению темы, имейте в виду, что ее успешное усвоение базируется на знаниях, полученных в результате проработки следующих тем: 1 «Химический состав живых организмов», 2 «Витамины», 3 «Ферменты», 4 «Гормоны», 6 «Понятие об обмене веществ и энергии», 7 «Биологическое окисление», 8 «Обмен углеводов». Уясните, что существуют тесная связь обмена липидов с обменом углеводов, общие химические реакции, ферменты, витамины, метаболиты. Учтите, что в большинстве учебников материал об обмене липидов излагается на основе сведений об обмене углеводов, поэтому понять и усвоить обмен липидов вы сумеете лишь после того, как изучите в объеме программы обмен углеводов.

Серьезное внимание обратите на биологическую роль липидов. Эти вещества участвуют в образовании энергетического резерва организма, в построении важнейших биологических структур, прежде всего, биологических мембран. В составе биологических мембран липиды активно участвуют в жизнедеятельности клеток и организма в целом, в работе специализированных органов и тканей, например нервной ткани, а также в важнейших биохимических процессах, например в процессе биологического окисления. Липиды выполняют защитную роль (например, в клеточных стенках бактерий, в коже позвоночных).

Обратите внимание на то, что некоторые липиды и их производные проявляют высокую биологическую активность. Известны липиды и их производные, являющиеся витаминами (например, провитамины и витамины группы Д имеют стероидную природу), гормонами (например, половые гормоны имеют стероидную природу), гормоноподобными веществами (например, простагландины являются производными полиненасыщенных жирных кислот), участниками процесса пищеварения (например, желчные кислоты имеют стероидную природу).

Обмен липидов рекомендуется изучать примерно в той же последовательности, что и обмен углеводов. Разберите материал о переваривании липидов и всасывании продуктов их переваривания. Усвойте номенклатуру и свойства ферментов, катализирующих гидролиз липидов. Обратите внимание на роль и химическую природу желчных кислот как веществ, стимулирующих переваривание и всасывание липидов. Проследите путь продуктов переваривания липидов в организме.

Разберите механизм всех перечисленных в программе процессов промежуточного обмена липидов, обратите внимание на ферменты, катализирующие отдельные реакции, составляющие эти процессы. Уясните роль АТФ и HS-КоА в обмене липидов, изучите реакции активации глицерина, жирных кислот и других веществ, участвующих в обмене липидов. Получите представление о биосинтезе основных компонентов, составлявших молекулы липидов, о биосинтезе самих липидов. Изучите гидролиз жиров в тканях. Изучая окислительный распад жиров, уясните, что субстратом биологического окисления являются не жиры, а предварительно активированные продукты их гидролиза – глицерин и жирные кислоты. Выучите окислительный распад глицерина и жирных кислот, оцените роль жиров как источника энергии в живых клетках, научитесь подсчитывать энергетический эффект окислительного распада жиров, отмечая стадии, соответствующие образованию АТФ в ходе сопряженного или субстратного окислительного фосфорилирования, выражая этот эффект в количестве образованных макроэргических связей в составе АТФ и в количестве аккумулированной в этих связях энергии (в ккал/моль или кДж/моль). При этом необходимо учесть метаболиты, химические реакции, ферменты, коферменты и витамины, общие для продуктов окислительного распада липидов и углеводов. Например, образующийся в клетках в результате гидролиза жиров глицерин, прежде чем стать субстратом биологического окисления, предварительно фосфорилируется, превращаясь в α -глицеринфосфорную кислоту. При этом тратится энергия одной макроэргической связи АТФ. Затем начинается окисление α -глицеринфосфорной кислоты под действием фермента глицерофосфатдегидрогеназы, в результате чего образуются 3-фосфоглицериновый альдегид и НАДН₂; 3-фосфоглицериновый альдегид окисляется далее на путях углеводного обмена (см. главный путь аэробного окисления глюкозы), а водород с НАДН₂ через систему ферментов дыхательной цепи переносится на кислород, в результате чего в клетке сопряженно синтезируется три АТФ, энергетический эффект полного окисления глицерина вы легко подсчитаете, если усвоили материал об окислении углеводов. При подсчете энергетической эф-

фективности окисления жирных кислот, образующихся при гидролизе жиров, не забудьте учесть энергетические затраты клетки на активацию свободных жирных кислот, подсчитайте, сколько АТФ образуется при окислении наиболее распространенных жирных кислот. Этот подсчет вы сумеете сделать, если внимательно разберете все реакции, составляющие процесс окисления жирных кислот в клетках, имея при этом в виду, что активированные жирные кислоты (ацил-КоА) подвергаются в основном β -окислению до ацетил-КоА, а последний окисляется до CO_2 и H_2O на путях углеводного обмена (в цикле трикарбоновых кислот).

Изучите материал об обмене глицерофосфолипидов и стерина. Обратите внимание на роль глицерофосфолипидов в жировом обмене, на существенную роль фосфолипидов в нормализации липидного обмена. Изучите локализацию процессов обмена липидов в клетках и организме. Выясните, какие витамины участвуют в обмене липидов. Уясните, какие гормоны участвуют в регуляции липидного обмена.

Разберите основные нарушения липидного обмена.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова биологическая роль желчных кислот?
2. Какова биологическая роль простагландинов?
3. Какие пищеварительные железы участвуют в переваривании липидов?
4. Какие ферменты необходимы для переваривания лецитинов?
5. В ходе каких химических реакций происходят взаимопревращения азотистых оснований, входящих в состав фосфолипидов?
6. Какова химическая природа холеиновых комплексов?
7. К какому классу, подклассу, подподклассу относится липаза?
8. Каково уравнение реакции активации глицерина в живых клетках?
9. Какие жировые депо имеются в животном организме?
10. Каково уравнение реакции активации насыщенных жирных кислот в клетках?
11. Каковы источники глицерина в живом организме?
12. Каково уравнение реакции превращения стеариновой кислоты в олеиновую? Какой фермент катализирует эту реакцию?
13. Каково происхождение термина « β -окисление» жирных кислот?
14. Каков энергетический эффект полного окисления в живой клетке одного моля бутиропальмитостеарина?
15. Каковы формула и название продукта, начиная с образования которого расходятся пути биосинтеза жиров и лецитинов?
16. В результате каких процессов в животной клетке образуется НАДН_2 , необходимый для биосинтеза насыщенных жирных кислот?
17. Каковы формула и название продукта, начиная с образования которого сходятся пути окисления глицерина и глюкозы?
18. Какие гормоны участвуют в регуляции обмена липидов?
19. Какие витамины необходимы для нормального осуществления липидного обмена?

Тема 1.26. Обмен белков и нуклеиновых кислот

Вопросы темы

Биологическое значение и роль белков в питании. Переваривание белков. Гниение белков и аминокислот в кишечнике. Всасывание продуктов гидролиза белков.

Промежуточный обмен простых белков и аминокислот. Ферментативный гидролиз белков в тканях. Клеточные (тканевые) пептидазы.

Общее представление о биосинтезе белков и роли нуклеиновых кислот в этом процессе. Пути образования и распада аминокислот в организме. Общие реакции промежуточного обмена аминокислот (трансаминирование, дезаминирование, восстановительное аминирование, декарбоксилирование).

Понятие о глико- и кетогенных аминокислотах, путях превращений безазотистой части аминокислот.

Общие представления об обмене сложных белков: хромопротеидов и нуклеопротеидов. Конечные продукты обмена белков, нуклеиновых кислот и других азотсодержащих веществ.

Источники и пути обезвреживания аммиака. Биосинтез мочевины.

Гормоны, участвующие в регуляции обмена белков. Нарушения обмена белков.

Взаимосвязь обмена белков, углеводов, липидов.

Литература [2–4, 9]

Методические рекомендации

В результате изучения данной обучающемуся следует:

- усвоить сведения о переваривании белков и нуклеиновых кислот и всасывании продуктов их переваривания в пищеварительном тракте животных;
- получить представление о гниении белков и аминокислот в кишечнике;
- усвоить сведения о метаболизме белков, т.е. о биосинтезе, распаде, образовании конечных продуктов, а также о методах изучения обмена белков;
- усвоить сведения о взаимосвязи и взаимозависимости между обменом различных веществ в организме, на конкретных фактах уяснить единство обменных процессов.

Изучение обмена белков удобнее начать с выяснения биологического значения и роли белков в питании. Обратите внимание на распределение различных белков в организме и на их функции. Изучите белки-ферменты, проявляющие в организме каталитическую функцию, которая свойственна представителям различных групп простых и сложных белков. Например, катализирующий гидролиз белков фермент желудочного сока пепсин относится к простым белкам типа глобулинов; окислительно-восстановительные ферменты цитохромы – к сложным белкам-хромопротеидам. Известны белки, играющие роль питательного или запасного материала для организма (например, простой белок типа глобулинов – овальбумин, содержащийся в белке куриного яйца; сложный белок типа фосфопротеидов – казеин, содержащийся в молоке; сложный белок типа металлопротеидов – ферритин, в составе которого депонируется железо в селезенке). Многие белки осуществляют транспортную функцию. Так, простой белок сывороточный альбумин переносит жирные кислоты в крови; сложный

белок гемоглобин, относящийся к хромопротеидам, – кислород в крови; сложные белки β -липопротеиды – липиды в крови. Белки проявляют защитные функции: простой белок типа глобулинов фибриноген способствует свертыванию крови; простые белки γ -глобулины сыворотки крови участвуют в выработке иммунитета. Большую роль в организме играют белки-гормоны, например, простой белок инсулин выделяется в кровь эндокринными клетками поджелудочной железы и участвует в нейрогуморальной регуляции обмена веществ, в частности в регуляции обмена углеводов. Существуют сократительные белки. Простой белок типа глобулинов миозин участвует в процессе мышечного сокращения. Известны белки-яды. Например, змеиные токсины являются ферментами, катализирующими гидролиз глицерофосфолипидов. Существует большое количество структурных белков. Например, простые белки из группы склеропотеинов коллаген, эластин входят в состав соединительной ткани; сложные белки гликопротеиды участвуют в построении оболочек клеток. Серьезное внимание обратите на сложные белки нуклеопотеиды, участвующие в хранении и передаче наследственной информации, в биосинтезе белков. Необходимо уяснить, что один и тот же белок может выполнять разнообразные функции. Миозин, будучи сократительным белком мышц, проявляет также каталитическую способность фермента АТФ-азы.

Важно знать, что белки разных организмов, выполняющие одну и ту же функцию, не тождественны между собой и что они проявляют специфичность в иммунобиологическом отношении. Особое внимание уделите изучению функций, локализации и содержания различных белков в живом организме.

Затем приступайте к изучению процессов переваривания белков и всасывания образующихся в результате переваривания аминокислот. Следует усвоить, что переваривание белка сводится к их ферментативному гидролизу. Необходимо хорошо различать отдельные пищеварительные пептидазы, условия их активации, химическую природу продуктов, образующихся в результате переваривания белков в различных отделах пищеварительного тракта. Изучите гниение белков и продуктов их переваривания под влиянием микрофлоры кишечника. Надо иметь в виду, что тканевые пептидазы действуют аналогично пищеварительным пептидазам. Следует усвоить процессы обновления белков в тканях, распад и биосинтез белков.

Тщательно изучите биосинтез белка, разберите такие основные его этапы, как активация аминокислот, инициация полипептидной цепи, элонгация и терминация, обратите внимание на потребление энергии при синтезе белка. Особо остановитесь на роли нуклеиновых кислот в процессе биосинтеза специфических белков (редупликация ДНК при делении клетки, транскрипция генетической информации в ходе биосинтеза информационной РНК, трансляция генетической информации в ходе биосинтеза белка при участии всех трех типов РНК).

Изучая реакции промежуточного обмена аминокислот в клетках организма, рассмотрите взаимные превращения аминокислот, биосинтез заменимых аминокислот, общие реакции промежуточного обмена аминокислот, усвоив при этом, что аминокислоты в организме используются преимущественно как стро-

ительный (пластические вещества) и в меньшей мере как энергетический материал. Следует обратить внимание на слияние путей обмена безазотистой части аминокислот и обмена углеводов и липидов, а также усвоить сведения об особенностях обмена отдельных аминокислот, перечисленных в программе. Разберите пути участия аминокислот в биосинтезе углеводов (глюконеогенез).

Необходимо получить общее представление об обмене важнейших групп сложных белков – нуклеопротеидов и хромопротеидов, о путях их синтеза и распада в организме.

Уясните роль нуклеиновых кислот как материальных носителей наследственной информации.

Внимательно изучите конечные продукты азотистого обмена. Обратите внимание на ферменты и витамины, участвующие в обмене белков. Уясните, какие гормоны участвуют в регуляции обмена белков. Разберите материал о нарушениях белкового обмена.

Приступая к изучению взаимосвязи обмена белков, углеводов, липидов, вы должны иметь четкое представление о том, что деление обменных процессов на обмен углеводов, липидов, белков и других веществ является искусственным и диктуется удобством изложения материала. В организме происходит слияние путей биологического окисления углеводов, жиров и безазотистой части аминокислот. Например, окислению жира предшествует его гидролиз (с помощью тканевых липаз) с образованием глицерина и жирных кислот. Глицерин активируется в присутствии АТФ, затем дегидрируется и превращается в 3-фосфоглицериновый альдегид, является метаболитом, общим для обменных превращений углеводов и жиров. Жирные кислоты в ходе β -окисления распадаются с образованием ацетил-КоА, который также является метаболитом, общим для жирового и углеводного обмена. Ацетил-КоА окисляется в цикле трикарбоновых кислот (на главном пути аэробного окислительного распада углеводов). Безазотистая часть аминокислот, представленная, например, α -кетокислотами, окисляется также на главном аэробном пути окислительного распада углеводов, вступая в него в виде таких веществ, как кислоты пировиноградная (образовавшаяся из аланина и других так называемых глюкопластических аминокислот), щавелево-уксусная (из аспарагиновой кислоты), α -кетоглутаровая (из глутаминовой кислоты).

Подробно разберите пути взаимных превращений углеводов, липидов, аминокислот, имея в виду, что в основе их лежит наличие общих метаболитов и существование соответствующих ферментов, катализирующих эти превращения.

Серьезное внимание обратите на значение гормонов, ферментов и витаминов в единой системе обменных процессов. Обобщите свои знания о нейрогуморальной регуляции обменных процессов.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова биологическая роль белков?
2. Перевариваются ли белки в ротовой полости?
3. Какова роль соляной кислоты в процессе переваривания белков?
4. Каков механизм активации пепсиногена?

5. Какие продукты вырабатывают главные, обкладочные и добавочные клетки пищеварительных желез дна желудка?

6. В каком отделе пищеварительного тракта происходит всасывание аминокислот?

7. Каков механизм активации трипсиногена?

8. Где вырабатывается фермент энтерокиназа и какова его роль?

9. Каков механизм активации химотрипсиногена?

10. Какие факторы вызывают гниение белков и аминокислот в кишечнике?

11. Какие тканевые пептидазы аналогичны пепсину и трипсину?

12. Каковы оптимальные значения pH для пепсина и трипсина?

13. В чем состоит пластическая роль белков и аминокислот?

14. Как участвует в биосинтезе белка информационная и транспортная РНК?

15. Какое отношение к синтезу белка имеет ДНК?

16. Каковы различия между прямым и непрямым окислительным дезаминированием аминокислот?

17. В результате каких реакций аминокислоты превращаются в амины? Почему эти амины называются протеиногенными?

18. В биосинтезе каких веществ участвует аминокислота глицин?

19. В синтезе каких аминокислот участвует аланин?

20. Каково участие метионина в обменных процессах?

21. В образовании каких химических связей в молекуле белка принимает участие цистеин?

22. В синтезе каких важных веществ участвует серин?

23. Какая аминокислота участвует в синтезе никотиновой кислоты в клетках некоторых животных?

24. Какие аминокислоты участвуют в синтезе мочевины?

25. Каковы основные этапы биосинтеза нуклеиновых кислот?

26. Каковы основные этапы биосинтеза гемоглобина?

27. Как идет деструкция гемоглобина в организме?

28. Какие железы внутренней секреции принимают участие в регуляции белкового обмена?

29. Что такое глюконеогенез?

30. Какие аминокислоты образуются из промежуточных продуктов углеводного обмена?

31. Какое вещество, образующееся в результате окисления жирных кислот, является участником цикла трикарбоновых кислот?

32. Что означает выражение «жиры сгорают в пламени углеводов»?

33. Какие аминокислоты называют глюкопластическими?

34. Какие промежуточные продукты обмена углеводов могут принимать участие в биосинтезе аминокислот?

35. Какие вещества-участники цикла трикарбоновых кислот могут превращаться в организме в аминокислоты?

36. Каким путем аминокислоты могут принять участие в синтезе жиров?

37. В ходе каких процессов углеводного обмена может образоваться глицерин, необходимый для синтеза липидов?

38. Какое вещество, образующееся при окислительном распаде углеводов, является непременным участником биосинтеза жирных кислот?

39. В каких случаях восстановленная форма НАДФ, образовавшаяся в результате дегидрирования дериватов углеводов, участвует в обмене липидов?

40. Как осуществляется в организме переход от 3-фосфоглицериновой кислоты к высокомолекулярным жирным кислотам?

41. Какая аминокислота является исходным веществом для биосинтеза адреналина?

42. Как аланин участвует в глюконеогенезе?

43. Какие соединения принимают участие в биосинтезе пуринового кольца?

44. Предшественником какой аминокислоты является α -кетоглутаровая кислота?

45. Какой гормон активирует β -окисление высших жирных кислот?

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

2.1 Выбор варианта и оформление и контрольных работ

Контрольную работу следует выполнить в школьной тетради, на обложке которой указать название дисциплины, номер варианта, фамилию и инициалы, номер студенческого билета и домашний адрес.

На первой странице работы указать номера задач варианта.

Каждое задание написать перед её решением в порядке возрастания номеров заданий.

В конце контрольной работы привести список используемой литературы.

Датировать контрольную работу и подписать её.

Если контрольная работа не допущена к защите, то выполняется письменная работа над ошибками в конце тетради, после чего контрольная работа направляются на повторное рецензирование.

Если контрольная работа после рецензирования преподавателем допущена к защите, но в ней имеются замечания преподавателя, то перед защитой контрольной работы следует дать письменный ответ на каждое из них в этой же тетради.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируются.

Защита контрольной работы производится в часы консультаций кафедры химии.

Контрольная работа включает десять заданий по органической и биологической химии.

Выбор заданий для каждого из разделов дисциплины производится по таблице вариантов в соответствии с двумя последними цифрами номера студенческого билета (табл. 3). Например, если номер студенческого билета 2865, то из таблицы следует выписать номера заданий: 5, 19, 24, 37, 50, 53, 67, 79, 82 и 95 обеих контрольных работ.

Обратите внимание, что ряд заданий являются типовыми, т.е. каждые десять задач имеют одинаковое условие, которое требуется выполнить применительно к индивидуальному заданию. Например, если шифр студенческого билета 2865, то по условию задачи 21–30 следует написать уравнения реакций под № 24.

Таблица 3. Варианты заданий

Предпоследняя цифра номера студенческого билета	Последняя цифра номера студенческого билета					
	0	1	2	3	4	5
0	10,17,21,38,42,59,65,73,84,96	1,11,24,31,44,51,61,7181,91	2,12,21,32,42,52,62,72,82,92	3,13,23,33,43,53,63,73,83,93	4,14,24,34,41,54,64,74,84,94	5,15,25,35,45,55,65,75,85,95
1	10,20,30,40,50,60,70,75,88,100	1,12,23,34,45,56,67,78,89,100	2,13,24,35,46,57,68,79,90,91	3,14,25,36,47,58,69,80,81,92	4,15,26,37,48,59,70,71,82,93	5,16,27,38,49,60,61,72,83,94
2	10,11,22,33,44,55,66,77,88,99	1,20,29,38,47,56,65,74,83,92	2,11,30,39,48,57,66,75,84,,93	3,12,21,40,49,58,67,76,85,94	4,13,22,31,50,59,68,77,86,95	5,14,23,32,41,60,69,78,87,96
3	10,19,28,37,46,55,64,73,82,91	1,13,25,37,49,51,63,75,87,99	2,14,26,38,50,52,64,76,88,100	3,15,27,39,42,54,66,78,90,92	4,16,28,40,41,53,65,77,89,91	5,17,29,31,43,55,67,77,89,91
4	10,11,23,35,47,58,70,79,87,95	1,11,23,35,47,58,70,79,87,95	2,12,24,36,48,60,70,78,86,94	3,13,25,38,49,59,68,77,85,93	4,14,27,40,50,59,67,74,81,91	5,15,28,39,46,53,61,72,82,96
5	10,20,22,37,43,51,64,75,90,100	1,14,27,40,47,52,63,76,83,91	2,15,28,39,46,51,64,77,81,94	3,16,29,32,50,52,66,79,86,92	4,17,30,31,45,58,70,73,82,98	5,16,21,36,49,53,61,74,90,100
6	10,13,26,38,44,60,65,78,87,100	1,15,29,33,46,59,62,75,88,91	2,16,30,34,47,60,63,76,89,92	3,17,21,35,48,51,64,77,90,93	4,18,22,36,44,52,65,78,81,94	5,19,24,37,50,53,67,79,82,95
7	10,14,23,31,42,58,70,74,87,100	1,16,30,34,48,56,69,74,83,94	2,18,21,31,44,50,64,71,84,91	3,19,22,35,47,59,62,77,82,92	4,11,24,38,42,57,63,72,88,93	5,20,23,37,41,54,63,78,81,99
8	10,17,26,39,43,55,67,76,90,97	1,17,21,36,42,54,67,73,86,91	2,19,22,33,49,51,64,80,85,93	3,20,27,34,50,56,62,78,83,96	4,11,25,40,44,55,68,74,87,92	5,12,26,31,47,59,63,77,90,95
9	10,18,30,39,46,58,69,76,84,98	1,18,22,39,43,60,66,74,85,97	2,19,23,40,44,51,67,75,86,98	3,20,24,31,45,52,68,76,87,99	4,11,25,32,46,53,69,77,88,100	5,12,26,33,47,54,70,78,89,91

Окончание табл. 3

Предпоследняя цифра номера студенческого билета	Последняя цифра номера студенческого билета			
	6	7	8	9
0	6,15,26,36, 46,56,66,76, 86,96	7,16,27,37, 47,57,67,77, 87,97	8,18,28,38, 48,58,68,78, 88,98	9,19,29,39, 49,59,69,79, 89,99
1	6,17,28,39, 50,51,62,73, 84,95	7,18,29,40, 41,52,63,74, 85,96	8,19,30,31, 42,53,64,75, 86,97	9,20,26,32, 43,54,65,76, 87,98
2	6,15,24,33, 42,51,70,79, 88,97	7,16,25,34, 43,52,63,80, 89,98	8,17,26,35, 44,53,62,71, 90,99	9,18,27,36, 45,54,63,72, 91,100
3	6,18,30,32, 44,56,68,80, 82,94	7,19,21,33, 45,57,69,71, 83,95	8,20,22,34, 46,58,70,72, 84,96	9,12,23,36, 48,60,62,74, 86,98
4	6,16,29,31, 44,57,69,80, 88,92	7,17,30,32, 45,60,62,73, 80,97	8,18,26,34, 41,54,64,71, 84,98	9,19,24,33, 42,55,65,80, 83,99
5	6,19,24,37, 41,56,69,80, 84,95	7,20,22,33, 42,56,62,71, 85,96	8,11,23,34, 48,54,68,75, 89,97	9,12,23,35, 43,57,63,76, 88,99
6	6,20,25,38, 41,54,67,71, 83,96	7,11,26,39, 43,56,69,71, 84,97	8,12,27,40, 47,53,67,72, 85,98	9,13,28,39, 48,54,65,73, 86,99
7	6,12,29,33, 48,52,68,73, 89,95	7,13,28,32, 49,53,61,75, 85,96	8,14,27,36, 44,58,65,80, 86,100	9,15,23,40, 43,54,66,79, 83,98
8	6,13,28,32, 48,60,61,75, 88,99	7,14,29,35, 43,52,65,79, 81,94	8,15,24,37, 41,53,70,72, 89,97	9,16,25,38, 45,55,66,71, 81,98
9	6,13,27,34, 48,55,61,79, 90,92	7,14,28,35, 49,56,62,80, 81,93	8,15,29,36, 50,57,63,71, 82,94	9,16,30,37, 41,53,64,72, 83,96

Оформление титульного листа контрольной работы:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт агроинженерии и пищевых систем
Кафедра химии

Контрольная работа
допущена к защите:
должность (звание), ученая степень
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
защищена
должность (звание), ученая степень
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
по дисциплине
«ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Шифр студента _____
Вариант № _____

Работу выполнил:
студент гр. _____
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Калининград - 20__

Контрольные задания приведены в приложении.

2.2. Методические указания по выполнению заданий контрольных работ

Согласно учебным планам дисциплины «Органическая и биологическая химия» контрольные работы выполняют студенты заочной формы обучения.

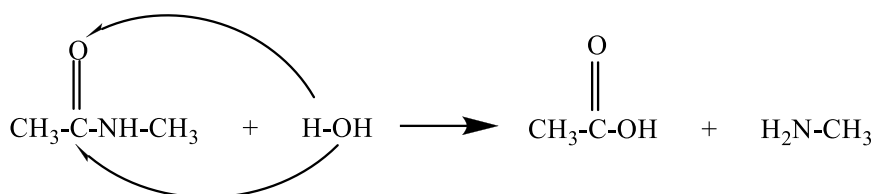
2.2.1 Контрольная работа № 1

Для выполнения первого задания (№ 1–10) следует изучить строение и номенклатуру углеводов, формулы приведены в вашем задании.

Задания с № 11 по 60 охватывают учебный материал по темам «Строение и свойства основных классов функциональных производных углеводов».

Во втором задании (№ 11–20) требуется написать уравнения реакций замещения, присоединения, кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, разложения, отщепления, поликонденсации, циклизации соединений, относящихся к различным классам. Необходимо учитывать механизм реакций и, как следствие, направление реакций. Например, присоединение галогеноводородов, воды к алкенам и α - и β -ненасыщенным карбоновым кислотам происходит в одном случае в соответствии с правилом Марковникова, в другом – в обратном порядке, вследствие противоположного влияния групп, связанных с атомом углерода, имеющим кратную связь. Разберитесь в этих вопросах по учебникам [1, 6, 7, 8]. Теоретические положения курса нужно применять и в реакциях других типов. Так, гидроксид меди с уксусной кислотой образует соль, с глицерином и молочной кислотой вступает в реакцию комплексообразования, а с альдегидами – в реакцию окисления. Во всех случаях, если реакция не происходит при простом смешивании реагентов и необходимы особые условия ее проведения (нагревание, участие катализаторов и т. д.), следует указать эти условия. В уравнениях реакций соединения изображаются структурными формулами, приводятся названия исходных веществ и продуктов реакции. При выполнении задания также следует учитывать теоретические положения. Так, в реакциях крекинга, дегидрирования алканов образуется смесь продуктов. При отщеплении галогеноводородов от галогенопроизводных, воды от спиртов следует учитывать подвижность водорода (правило Зайцева). В зависимости от строения дикарбоновых кислот, оксикислот и аминокислот происходят различные реакции при их нагревании и т. д.

В третьем задании (№ 21–30) приведены формулы соединений, относящихся к различным классам производных спиртов, фенолов, карбонильных соединений, карбоновых и неорганических кислот, аминов. Для того чтобы разобраться в их строении, следует написать соответствующую схему гидролиза [1, 4, 6]. Для того чтобы разобраться в строении производных окисоединений и кислот, следует написать схему их гидролиза (наиболее простой способ), учитывая, что гидроксил соединяется с углеродом, а водород – с наиболее электроотрицательным атомом, например:



При выполнении четвёртого задания (31–40) необходимо разобраться в теоретических представлениях относительно взаимосвязи между строением органических соединений (геминальных полиолов, енолов) и их устойчивостью, а также путей перегруппировки неустойчивых органических соединений в более устойчивые. Следует обратить внимание на различную подвижность атомов водорода в гидроксильных группах различных окисоединений, обусловленную проявлением индуктивного (спирты, фенолы) и мезомерного (фенолы) электронных эффектов [1, 6, 8].

Выполнению пятого задания (№ 51–60) должно предшествовать ознакомление с явлением пространственной (поворотной, геометрической и оптической) изомерии органических соединений [1, 6].

При решении шестой задачи (№ 51–60) нужно установить строение соединения по его известным свойствам. Ответ должен быть подтвержден уравнениями реакций. В условии задана брутто-формула соединения. Нужно написать формулы возможных изомеров, которые могут относиться к разным классам (алкены и циклоалкены, спирты и простые эфиры, карбоновые кислоты и сложные эфиры и т.д.), затем провести анализ – какой из изомеров обладает заданными свойствами.

Для выполнения седьмого задания вначале следует с помощью алфавитного указателя учебников и учебных пособий [1, 4] найти структурную формулу заданного соединения, затем, повторив тему «Гетероциклические соединения», дать ответ.

Восьмое, девятое и десятое задания (№ 71–100) выполните после изучения тем «Углеводы», «Липиды», «Белки». При изучении этих тем необходимо пользоваться учебниками и учебными пособиями по биохимии.

2.2.2. Контрольная работа № 2

При выполнении задания следует дать конкретный ответ на каждый пункт его условия, излагая материал последовательно, лаконично. Ответ должен быть аргументирован. При первом упоминании вещества следует написать его формулу, привести название. При написании уравнений химических реакций, протекающих в ходе обменных процессов, по возможности, называйте и кратко характеризуйте ферменты, катализирующие указанные реакции.

Перед выполнением заданий 1–20 проработайте вопросы учебной программы дисциплины «Органическая и биологическая химия» по темам «Введение», «Химический состав живых организмов» раздела «Биологическая химия» [1–2], а также повторите учебный материал раздела «Органическая химия» по темам «Белки», «Углеводы», «Липиды» [2].

Перед выполнением заданий 21–30 повторите классификацию и строение органических соединений, в частности биоорганических [2, 3], выучите материал учебной программы по темам «Липиды», «Углеводы», «Гормоны», «Вита-

мины», «Понятие об обмене веществ и энергии» и на основе этого определите принадлежность заданных биоорганических соединений к конкретному классу.

Для выполнения задания 31–40 необходимо тщательно изучить тему «Витамины» [2, 3], при этом следует обратить внимание не только на биологическую роль конкретного витамина, признаки недостаточности и источники, но и разобрать химическое строение витамина, обуславливающее обменные реакции с его участием.

Для выполнения задания 41–50 следует тщательно разобрать учебный материал по теме «Ферменты» [2, 9, 13], уяснить важность данного класса соединений для живых систем, разобрать классификацию ферментов, их свойства.

Для выполнения задания 51–60 необходимо выучить вопросы учебной программы по теме «Гормоны» [2, 3], при этом разобрать классификацию гормонов по месту выработки, по химической природе и по биологическим функциям, особо обратив внимание на механизмы передачи гормонального воздействия в клетку-мишень.

Выполнение задания 61–70 должно опираться на повторение строения триацилглицеринов [1–2] и на изучение тем «Понятие об обмене веществ и энергии», «Биологическое окисление», «Обмен углеводов», «Обмен липидов» [62, 3, 9, 13].

Для выполнения задания 71–80 необходимо выучить классификацию обменных явлений, учебный материал по темам «Обмен углеводов», «Обмен липидов», «Обмен белков», обращая внимание на участие в конкретном обменном процессе соответствующих ферментов, витаминов, гормонов, а также на локализацию этого процесса в органах и тканях организма, клеточных органеллах [2, 3, 9].

Для выполнения задания 81–90 необходимо разобраться в единстве обменных процессов в организме, во взаимосвязи анаболических и катаболических превращений отдельных классов биоорганических соединений, роли амфиболических путей, а также значении слияния обмена углеводов, белков, липидов для живой клетки [2, 3, 13].

Для выполнения задания 91–100 следует разобраться в многообразии биологических функций отдельных групп биоорганических соединений [1–2], обращая внимание и на их роль в питании.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иванов, В. Г. Органическая химия: учеб. / В. Г. Иванов, В. А. Горленко, О. Н. Гева. – 7-е изд., перераб. – Москва: Академия, 2012. – 560 с.
2. Шамраев, А. В. Биохимия [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А. В. Шамраев; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет». – Оренбург: ОГУ, 2014. – 186 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).
3. Чиркин, А. А. Биологическая химия [Электронный ресурс]: учебник / А. А. Чиркин. – Минск: Вышэйшая школа, 2017. – 432 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).
4. Иванов, В.Г. Органическая химия: учеб. пособие / В. Г. Иванов, В. А Горленко, О. Н. Гева. – 5-е изд., стер. – Москва: Академия, 2009. – 621 с.
5. Артёменко, А. И. Органическая химия: учеб. пособие / А. И. Артеменко. – Москва: Высшая школа, 2003. – 605 с.
6. Органическая химия [Электронный ресурс]: практикум / сост. Н. А. Кусакина, Т. И. Бокова, Г. П. Юсупова, М. С. Чемерис. – Новосибирск: Новосибирский государственный аграрный университет, 2012. – 84 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).
7. Болотов, В.М. Номенклатура органических соединений [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В. М. Болотов, Е. В. Комарова, П. Н. Саввин; Министерство образования и науки РФ, Воронежский государственный университет инженерных технологий. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2018. – 97 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).
8. Органическая химия: учеб. для студентов хим.-технолог. вузов / под ред. М. Д. Стадничук. – 5-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002. – 622 с.
9. Иванов, В. Г. Органическая химия: учеб. пособие / В. Г. Иванов, В. А Горленко, О. Н. Гева. – 5-е изд., стер. – Москва: Академия, 2009. – 621 с.
10. Артёменко, А. И. Органическая химия: учеб. пособие / А. И. Артеменко. – Москва: Высшая школа, 2003. – 605 с.
11. Филиппович, Ю. Б. Основы биохимии: учеб. по напр. и спец. «Химия» и «Биология» / Ю. Б. Филиппович. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Агар, 1999. – 507 с.
12. Филиппович, Ю. Б. Практикум по общей биохимии: учеб. пособие для студ. хим. спец. пед. ин-тов / Ю. Б. Филиппович, Т. А. Егорова, Г. А. Севастьянова. – 2-е изд., перераб. – Москва: Просвещение, 1982. – 311 с.

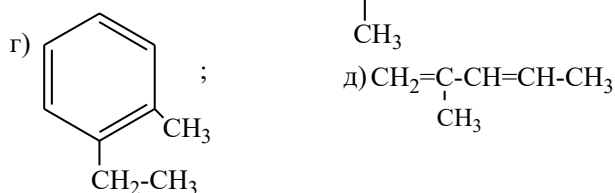
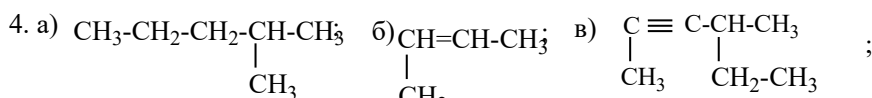
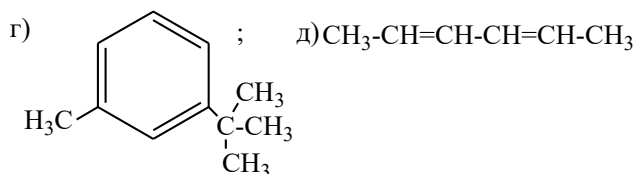
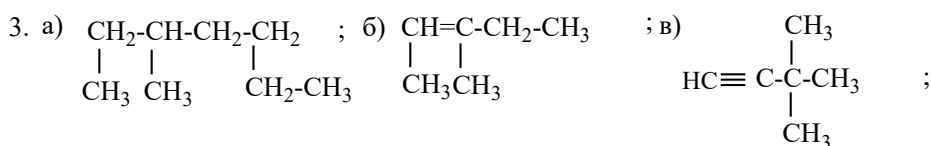
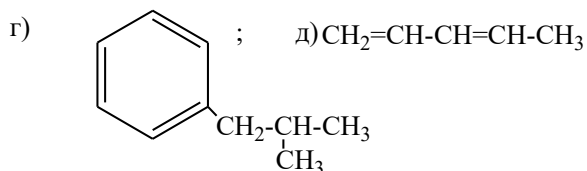
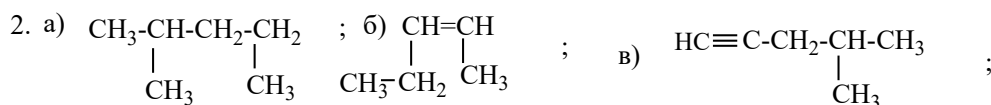
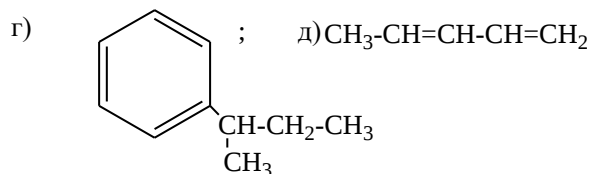
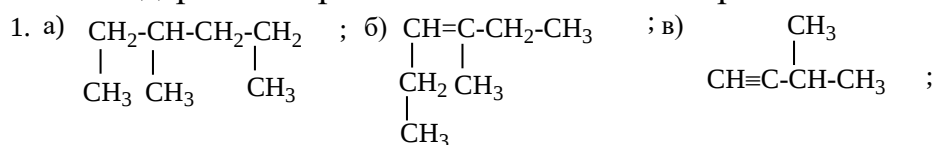
ПРИЛОЖЕНИЯ

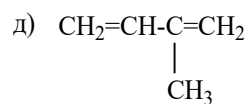
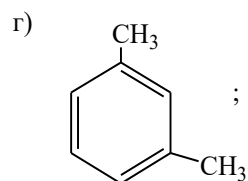
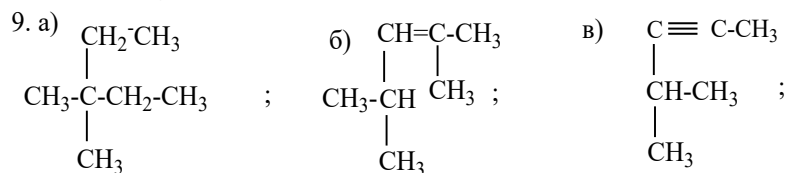
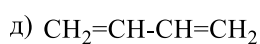
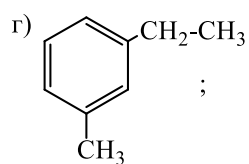
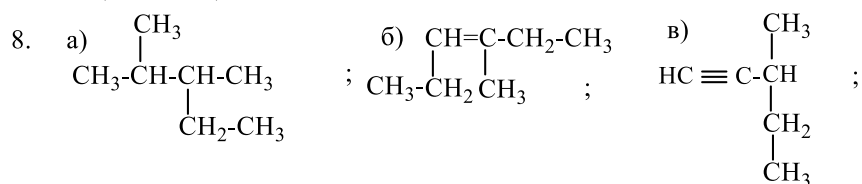
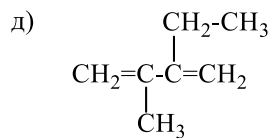
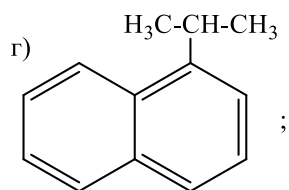
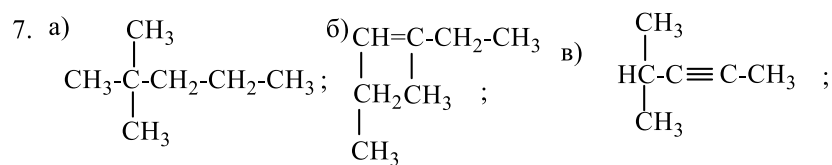
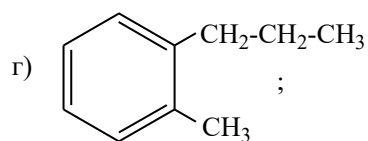
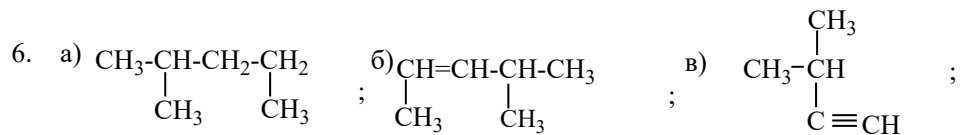
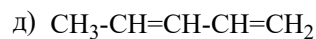
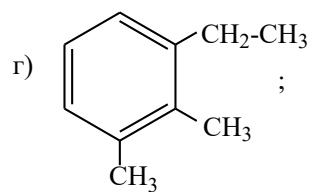
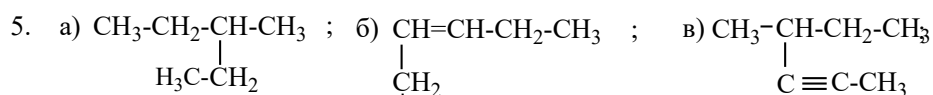
Приложение 1

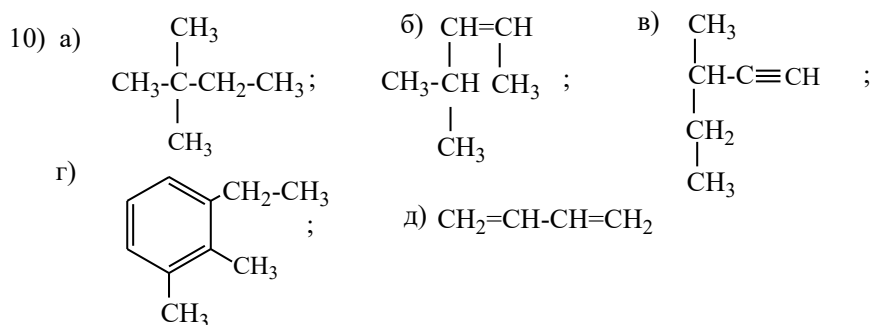
Контрольные задания

Контрольная работа № 1

1–10. Назовите по современной международной номенклатуре заданные углеводороды и укажите, к каким классам они относятся. На основе соединения а) напишите формулу и название одного первичного радикала. Для соединения б) напишите формулы двух ближайших гомологов и структурных изомеров (по одному примеру на каждый вид изомерии), назовите соответствующие виды изомерии. Для соединения в) укажите валентные состояния атомов углерода и величины валентных углов в главной цепи. Определите, какие из приведенных соединений содержат сопряжённые системы электронов.





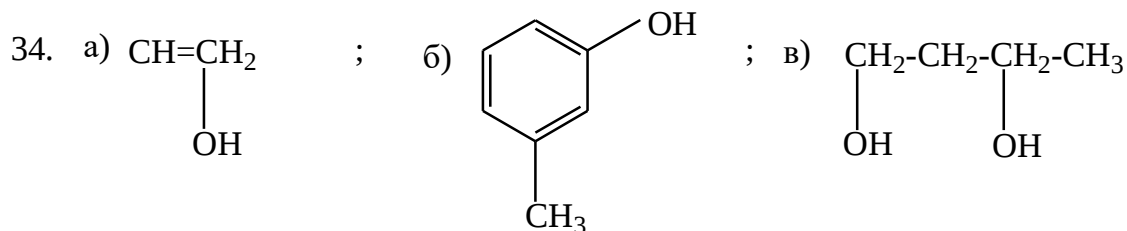
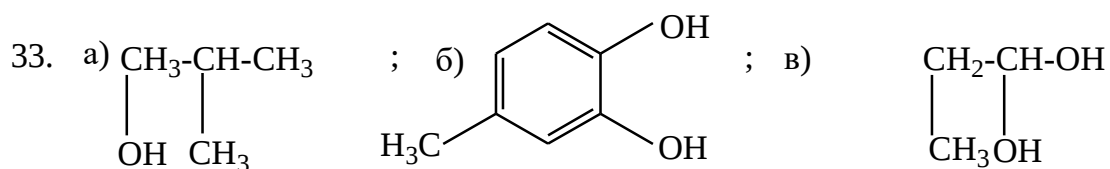
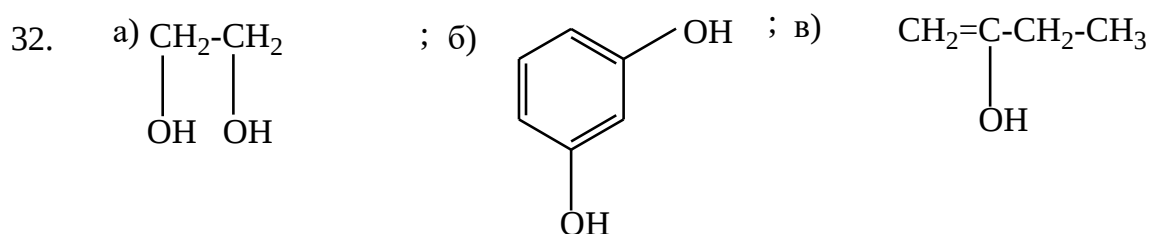
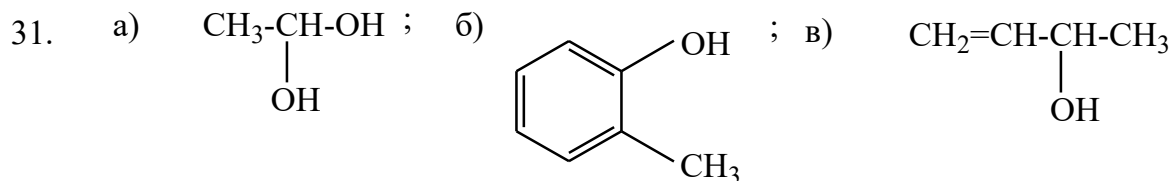


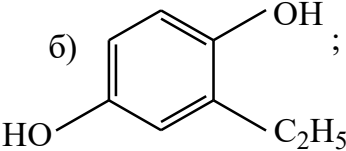
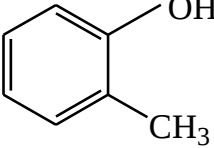
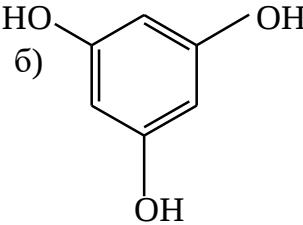
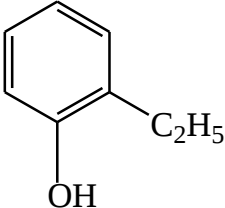
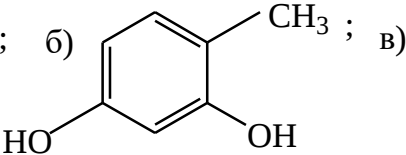
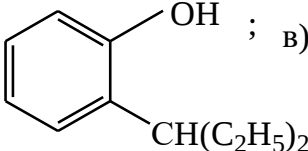
11–20. Напишите уравнения следующих реакций. Укажите, к какому типу реакций относится каждая из них. Определите, к какому классу органических соединений относится главный продукт каждой реакции.

11. а) пентин-1 + $\text{HOH} \rightarrow$
t
б) этиленгликоль $\rightarrow$
t
в) γ -аминокапроновая кислота $\rightarrow$
г) масляный альдегид + $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow$;
12. а) бутин-1 + $\text{Na}-\text{NH}_2 \rightarrow$;
б) ацетофенон + $\text{HCN} \rightarrow$;
t
в) щавелево-уксусная кислота $\rightarrow$
г) глицерин + $\text{HNO}_3 \rightarrow$;
13. а) циклобутан + $\text{Br}_2 \rightarrow$;
б) изобутиламин + $\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_3 \rightarrow$;
t
в) лейцин $\rightarrow$;
г) этиленгликоль + $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH} \rightarrow$;
14. а) пентин-2 + $\text{HOH} \rightarrow$;
б) резорцин + $\text{NaOH} \rightarrow$;
t
в) янтарная кислота $\rightarrow$;
г) изобутиламин + $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{Cl} \rightarrow$;
15. а) глутаровая кислота + $\text{MgO} \rightarrow$;
б) *o*-крезол + $\text{FeCl}_3 \rightarrow$;
[O]
в) аллиловый спирт $\rightarrow$;
г) бутандиол-1,2 + $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} \rightarrow$;
16. а) изопрен + $\text{Br}_2 \rightarrow$;
б) глицерин + $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$;
[O]
в) α -оксивалериановая кислота $\rightarrow$;
t
г) этиленгликоль + этаналь $\rightarrow$;

24. а) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$;
 б) $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{13}\text{H}_{27} . \end{array}$
25. а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$;
 б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$.
26. а) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
 б) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$.
27. а) $\text{NaO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONa}$;
 б) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$.
28. а) $\text{Cl}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$;
 б) $\text{C}_3\text{H}_5-\text{O}-\text{N}=\text{O}$.
29. а) $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$;
 б) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$.
30. а) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COBr}$;
 б) $o\text{-Na-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-Na}$.

31–40. Дайте названия заданным гидроксисоединениям. Определите, какие из них неустойчивы, реагируют с NaOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , какие продукты образуют при окислении.



35. а) $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$; б)  ; в) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
36. а) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$; б)  ; в) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{OH}$
37. а) $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$; б)  ; в) $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{OH}$
38. а) $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; б)  ; в) $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{OH}$
39. а) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2$; б)  ; в) $\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{OH}$
40. а) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$; б)  ; в) $\text{CH}_3-\text{C}-\text{OH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{OH}$

41–50.

41. Два соединения имеют одинаковый состав $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Первое взаимодействует с натрием, выделяя водород, при окислении образует вещество состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, дающее реакцию серебряного зеркала. Второе не реагирует на холоде с натрием, при нагревании с HJ дает CH_3J . Напишите структурные формулы первого и второго соединений.

42. Соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ при дегидратации дает продукт C_6H_{12} , при озонлизе которого получается смесь пропионового альдегида и ацетона. Каково строение соединения $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$?

43. Какова структурная формула вещества состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, не реагирующего при комнатной температуре с металлическим натрием, если при нагревании с избытком HJ оно образует соединение $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, дающее при гидролизе пропанол-2?

44. Установите строение вещества $C_4H_6O_2$, если оно растворяется в NaOH (водный раствор) с образованием вещества $C_4H_5O_2Na$, а при озонолизе дает уксусный альдегид и глиоксиловую кислоту.

45. Напишите структурную формулу соединения $C_4H_8O_3$, растворимого в щелочах, а при нагревании образующего соединение $C_4H_6O_2$. Оба соединения существуют в виде пространственных изомеров.

46. Установите строение углеводорода C_6H_{14} , если он может быть получен по реакции Вюрца из вторичного галоидного алкила в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение. Напишите схемы соответствующих реакций.

47. Установите строение углеводорода C_8H_6 , обесцвечивающего раствор брома в четыреххлористом углероде, дающего осадок с аммиачным раствором нитрата серебра, а при окислении образующего бензойную кислоту. Напишите названия веществ и схемы соответствующих реакций.

48. Установите строение вещества состава C_7H_8 , если оно нитруется концентрированной азотной кислотой с образованием двух нитросоединений состава $C_7H_7NO_2$ и окисляется водным раствором перманганата калия до соединения $C_7H_6O_2$, легко растворимого в щелочах. Напишите схемы соответствующих реакций.

49. Определите строение вещества C_7H_8O , которое не даёт цветной реакции с хлорным железом, а при окислении раствором $KMnO_4$ образует вещество состава $C_7H_6O_2$, растворимое в водном растворе щёлочи.

50. Окисление карбонильного соединения C_4H_8O сильными окислителями приводит к образованию смеси уксусной и пропионовой кислот, CO_2 и H_2O . Какую структурную формулу имеет это соединение?

51–60. Напишите структурные формулы пространственных изомеров приведенных соединений. Назовите изомеры и виды изомерии.

51. Яблочная кислота; 1,2-диметилциклобутан.

52. 2-гидроксипропановая кислота; пентен-2.

53. Молочная кислота; 1,3-дихлорциклобутан.

54. Метилмалоновая кислота; кротоновый альдегид.

55. Циклопентан-1,2-дикарбоновая кислота, винная кислота.

56. Бутендиовая кислота; 2,3-дихлорпентан.

57. Глицериновый альдегид; 1,2-дигидроксициклопропан.

58. α -хлорянтарная кислота; бутадиен-1,3.

59. 2,4-диметилпентан; 1,3-дибромциклобутан.

60. Глицериновая кислота; 1,3-дихлорциклопентан.

61–70. Напишите структурную и брутто-формулу (например, C_3H_5N) биологического соединения и формулу гетероциклического соединения, производным которого оно является. Опишите биологическое значение заданного вещества.

61. Гистидин.

62. Биотин.

63. Изоаллоксазинрибитол.

64. Пиридоксол.

65. Никотинамид.
66. Гуанин.
67. Пролин.
68. Анабазин.
69. Триптофан.
70. Тимин.

71–80. Напишите формулы строения заданных углеводов (в случае полисахаридов – формулы элементарных звеньев). К какому типу углеводов они относятся? Кратко опишите их физико-химические свойства (растворимость, вкус, способность к гидролизу и таутомерии, реакции ацилирования и окисления).

71. а) D-манноза; б) раффиноза; в) пектиновые вещества.
72. а) D-глюкоза; б) лактоза; в) гликоген.
73. а) D-седогептулоза; б) мальтоза; в) хитин.
74. а) D-рибоза; б) трегалоза; в) гиалуроновая кислота.
75. а) D-манноза; б) целлобиоза; в) альгиновая кислота.
76. а) D-фруктоза; б) трегалоза; в) амилоза.
77. а) D-дезоксирибоза; б) целлобиоза; в) хондроитин-4-сульфат.
78. а) D-ксилоза; б) изомальтоза; в) амилопектин.
79. а) D-галактоза; б) лактоза; в) целлюлоза.
80. а) D-эритроза; б) сахароза; в) гепарин.

81–90. Напишите структурные формулы заданных липидов. Если названия жирных кислот не указаны, напишите необходимое количество остатков различных кислот, входящих в состав природных липидов. На примере реакции гидролиза объясните их строение.

81. а) спермацет; б) кефалин.
82. а) триацилглицерин; б) цереброзид.
83. а) таурохолевая кислота; б) фосфатидилхолин.
84. а) ланолин; б) фосфатидилсерин.
85. а) лизолецитин; б) гликолитохолевая кислота.
86. а) 1,2-дистеариноил-3-линоленоилглицерин; б) стерид.
87. а) линоленолеостеарин; б) сфингомиелин.
88. а) дифосфатидилглицерин; б) мирицилпальмитат.
89. а) пальмитоолеолинолен; б) фосфатидилинозит.
90. а) лизолецитин; б) ганглиозид.

91–100. Напишите формулу одного из трипептидов, состоящих из остатков трех заданных аминокислот. Какие связи в структуре белка могут образовывать остатки этих аминокислот? В какой среде находится изоэлектрическая точка тетрапептида? Какой заряд имеет ион трипептида в сильнощелочной среде?

91. Треонин-глутаминовая кислота-лизин.
92. Аргинин-валин-метионин.
93. Триптофан-аспарагин-валин.
94. Валин-триптофан-глутаминовая кислота.
95. Аргинин-изолейцин-тирозин.
96. Серин-тирозин-аланин.

97. Глутамин-аргинин-фенилаланин.

98. Триптофан-метионин-аргинин.

99. Триптофан-лейцин-гистидин.

100. Пролин-аргинин-треонин.

Контрольная работа № 2

1–20.

1. Сформулируйте основные задачи биохимии.

2. В ходе развития каких наук возникла биохимия?

3. Объясните, в чём состоит значение биохимии для животноводства?

4. На развитие каких наук влияет биохимия?

5. Из каких разделов состоит биохимия?

6. Какие методы применяются при биохимических исследованиях?

7. Как влияет биохимия на развитие рыбоводства?

8. Объясните сущность явления компартментализации и его значение для живых систем.

9. Какова роль отечественных ученых в развитии биохимии?

10. Перечислите основные признаки живой материи.

11. Сформулируйте принципы классификации химических элементов, входящих в состав живых организмов.

12. Перечислите основные группы химических веществ, входящих в состав живого организма.

13. Какие химические элементы объединены понятием «органогены»?

14. Какие вещества называют запасными (резервными)?

15. Какие вещества называют метаболитами? Приведите примеры.

16. Какие вещества называют пластическими? Приведите примеры.

17. Какие вещества выполняют преимущественно энергетическую роль в организме?

18. Перечислите основные клеточные органеллы и укажите их функции.

19. Какие вещества называют незаменимыми? Приведите примеры.

20. Какие элементы называют органогенами? Объясните, почему?

21–30. Определите, к каким классам относятся заданные биоорганические соединения. Укажите их значение для живых организмов, напишите структурные формулы и уравнения реакций гидролиза. Укажите, есть ли среди связей в молекулах заданных соединений макроэргические?

21. Аденозинтрифосфат.

22. Ацетоацетил-СоА.

23. Фолиевая кислота.

24. 1,3-дифосфоглицериновая кислота.

25. N-ацетил-β-D-галактозамин-4-сульфат.

26. Никотинамидадениндинуклеотидфосфат.

27. Креатинфосфат.

28. Тиреолиберин.

29. Карнитин.

30. Глутатион.

31–40. Для заданного витамина напишите структурную формулу и название; охарактеризуйте биохимическую роль; напишите примеры обменных реакций с его участием; укажите пищевые источники и признаки недостаточности.

31. Витамин В₁.
32. Витамин В₂.
33. Витамин В_с.
34. Витамин В₅.
35. Витамин В₆.
36. Витамин С.
37. Витамин К.
38. Витамин А.
39. Витамин Н.
40. Витамин Е.

41–50. Для заданного фермента напишите уравнение катализируемой реакции; определите, к какому классу относится фермент; укажите, какое отношение имеет к действию фермента заданное вещество (активатор, ингибитор, кофермент, субстрат и т.д.); объясните, как изменится активность фермента при заданном условии или внешнем воздействии:

Номер задания	Фермент	Вещество	Условие или внешнее воздействие
41	Глюкозо-6-фосфатдегидрогеназа	НАДФ	0 °С
42	Пепсин	HCl	pH=1,5
43	Пируваткарбоксилаза	Биотин	45 °С
44	Ацил-СоА-синтетаза	Mg ²⁺	Трихлоруксусная кислота
45	Трипсин	Трипсиноген	pH=7
46	Протеинкиназа	ц-АМФ	H ₂ SO ₄ (конц.)
47	ДНК-полимераза	Дезокситимидинфосфат	100 °С
48	АТФ-аза	H ₃ PO ₄	0 °С
49	Сукцинатдегидрогеназа	Малоновая кислота	Ацетон
50	Аконитаза	Fe ³⁺	Hg ²⁺

51–60. Для заданных гормонов укажите место выработки; приведите названия, опишите химическую природу; охарактеризуйте сущность регулирующего влияния на обменные процессы и объясните механизм передачи гормонального воздействия в клетку-мишень.

51. Гормоны-синергисты.
52. Гормоны местного действия.

53. Гормоны–антагонисты.

54. Гормоны, действие которых приводит к повышению концентрации глюкозы в крови.

55. Гормоны коркового вещества надпочечников.

56. Тиреоидные гормоны.

57. Гормоны – производные полиненасыщенных жирных кислот.

58. Гормоны, регулирующие метаболизм кальция.

59. Гормоны, регулирующие синтез холестерина.

60. Гормоны мозгового вещества надпочечников.

61–70. Для триацилглицерина заданного состава напишите уравнения реакций полного окислительного распада в аэробных условиях с указанием названий соответствующих ферментов и их принадлежности к определенному классу. Рассчитайте, какое количество АТФ может синтезироваться при полном окислительном распаде одного моля триацилглицерина. Пересчитайте аккумулируемую энергию в килокалории на грамм. Сравните полученный результат с данными средней калорийности жиров. Объясните причины их расхождения. Напишите соответствующие суммарные уравнения окисления заданного триацилглицерина и сопряжённого окислительного фосфорилирования:

61. Лауриновая, линолевая, стеариновая.

62. Миристиновая, пальмитиновая, арахидоновая.

63. Клупанодоновая, стеариновая, олеиновая.

64. Миристиновая, пальмитиновая, линолевая.

65. Докозагексаеновая, арахидоновая, стеариновая.

66. Пальмитиновая, олеиновая, линолевая.

67. Лигноцериновая, линоленовая, лауриновая.

68. Миристиновая, олеиновая, линоленовая.

69. Клупанодоновая, бегеновая, миристиновая.

70. Стеариновая, арахидоновая, олеиновая.

71–80. Для заданного метаболического процесса определите тип (анаболический, катаболический, центральный); напишите уравнения реакций; назовите соответствующие ферменты и их классы, а также витамины, принимающие участие в работе этих ферментов; напишите суммарное уравнение процесса, укажите его локализацию в органах и тканях организма, клеточных органеллах, охарактеризуйте регуляцию и значение.

71. Гликолиз (на примере фруктозы).

72. Спиртовое брожение.

73. Глюконеогенез.

74. Гексозомонофосфатный цикл.

75. Цикл трикарбоновых кислот.

76. Синтез пальмитиновой кислоты.

77. Синтез фосфатидилхолина.

78. Синтез холестерина.

79. Образование мочевины.

80. Гликогенолиз.

81–100.

81. Охарактеризуйте механизм и биологическое значение слияния путей биологического окисления углеводов и жиров.

82. Охарактеризуйте механизм и биологическое значение слияния путей биологического окисления жиров и аминокислот.

83. На конкретных примерах охарактеризуйте механизм и биологическое значение слияния путей биологического окисления углеводов и аминокислот.

84. Охарактеризуйте механизм и биологическое значение биосинтеза холина из промежуточных продуктов обмена белков.

85. Охарактеризуйте механизм и биологическое значение биосинтеза некоторых аминокислот из промежуточных продуктов обмена углеводов.

86. Охарактеризуйте механизм и биологическое значение биосинтеза жирных кислот из промежуточных продуктов обмена углеводов.

87. Охарактеризуйте механизм биосинтеза моонуклеотидов из промежуточных продуктов обмена углеводов и белков.

88. Охарактеризуйте механизм и биологическое значение биосинтеза глицерина из промежуточных продуктов обмена углеводов.

89. Охарактеризуйте механизм и биологическое значение слияния путей обмена фосфолипидов и аминокислот.

90. Охарактеризуйте механизм и биологическое значение биосинтеза жиров из промежуточных продуктов обмена углеводов.

91. Перечислите основные пищевые вещества и охарактеризуйте их роль в питании человека и рыб.

92. Охарактеризуйте биологические функции белков и их содержание в организме человека и рыб.

93. Охарактеризуйте биологические функции нуклеиновых кислот и их содержание в организме человека и рыб.

94. Охарактеризуйте биологические функции углеводов и их содержание в организме человека и рыб.

95. Охарактеризуйте биологические функции и содержание жиров в организме человека и рыб.

96. Охарактеризуйте биологическую роль холина.

97. Охарактеризуйте биологические функции фосфолипидов и их содержание в организме человека и рыб.

98. Охарактеризуйте биологические функции и содержание воды в организме человека и рыб.

99. Охарактеризуйте биологические функции минеральных веществ и их содержание в организме человека и рыб.

100. Перечислите буферные системы организма человека и животных, укажите их биологическое значение, объясните механизм их функционирования.

Контрольные вопросы по дисциплине

1. Предмет органической и биологической химии.
2. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутле-рова и её дальнейшее развитие.
3. Электронная конфигурация атома углерода в органических соединениях.
4. Виды химической связи в молекулах органических соединений: ковалентная (механизмы образования; σ - и π -; одинарная и кратная; основные характеристики), ионная и водородная.
5. Структурная и пространственная изомерия.
6. Взаимное влияние атомов в молекуле (индуктивный эффект, эффект сопряжения).
7. Реакционная способность органических соединений и классификация реакций.
8. Гомолитический и гетеролитический разрыв ковалентной связи. Реакции радикальные и ионные (электрофильные и нуклеофильные).
9. Кислотность и основность органических соединений.
10. Гомология.
11. Функциональные группы.
12. Классификация органических соединений.
13. Номенклатура органических соединений.
14. Сырьевые источники органических соединений.
15. Насыщенные углеводороды (алканы, циклоалканы), строение, получение, свойства, применение.
16. Ненасыщенные углеводороды (алкены, алкины, алкадиены, арены), строение, получение, свойства, применение
17. Галогенопроизводные, классификация, строение, получение, свойства, применение.
18. Спирты и фенолы, классификация, строение, получение, свойства, применение.
19. Общее представление о тиолах, сульфидах, органических гидроперекисях и перекисях.
20. Простые эфиры, строение, свойства, применение.
21. Альдегиды и кетоны, классификация, строение, получение, свойства
22. Карбоновые кислоты, классификация, строение, получение, нахождение в природе, свойства, применение.
23. Галогенангидриды, строение, получение, свойства.
24. Ангидриды, строение, получение, свойства.
25. Амиды и нитрилы, строение, получение, свойства.
26. Сложные эфиры. Строение. Получение. Свойства. Сложноэфирная связь в биоорганических соединениях.
27. Гидроксикислоты. Классификация. Строение. Получение. Свойства.
28. Амины. Классификация. Получение. Свойства. Применение.

29. Нейтральные жиры, состав, строение, свойства, нахождение в природе.
30. Фосфолипиды. Состав, строение, свойства, нахождение в природе.
31. Стерины и стериды, строение, нахождение в природе.
32. Терпены, строение, классификация. β -каротин. Витамин А. Воска.
33. Моносахариды, проекционные и перспективные формулы. α - и β -формы.
34. Моносахариды, оксо-цикл таутомерия.
35. Моносахариды, классификация, строение, свойства, нахождение в природе.
36. Дисахариды (восстанавливающие и невосстанавливающие), строение, свойства. Нахождение в природе.
37. Полисахариды. Классификация. Строение, α - и β -гликозидные связи.
38. Гомо- и гетерополисахариды.
39. Аминокислоты. Строение. Классификация. Амфотерность, изоэлектрическая точка.
40. Аминокислоты. Получение, химические свойства.
41. Протеиногенные аминокислоты, схема образования пептидов, реакции с участием радикалов (образование связей в структуре белка).
42. Белки, определение, аминокислотный состав, пептидная связь. Понятие о простых и сложных белках.
43. Белки. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура.
44. Белки. Растворимость, изоэлектрическая точка, денатурация, методы выделения и очистки.
45. Цветные реакции на белки и аминокислоты.
46. Гетероциклические соединения. Классификация. Ароматичность, кислотно-основные свойства.
47. Гетероциклические соединения, классификация, строение, общая характеристика химических свойств.
48. Пяти-, шестичленные гетероциклические соединения, гетероциклические соединения с конденсированными ядрами. Строение, важнейшие производные.
49. Пуриновые и пиримидиновые азотистые основания нуклеиновых кислот, строение.
50. ДНК и РНК. Строение. Свойства. Значение для живой природы.

Экзаменационные вопросы

1. Предмет и рабочие направления биохимии. Общая биохимия. Статическая, динамическая и функциональная биохимия.
2. Химические элементы, входящие в состав живых организмов. Органо-гены. Макро- и микроэлементы. Общая характеристика и значение основных групп веществ, содержащихся в живых.
3. Значение витаминов в жизнедеятельности организмов. Роль витаминов в биокатализе. Многообразие функций отдельных витаминов. Классификация и номенклатура витаминов. Жиро- и водорастворимые витамины. Химическая природа, биологическая роль.
4. Авитаминоз. Гиповитаминоз. Гипервитаминоз. Провитамины. Антивитамины. Источники витаминов. Потребность в витаминах. Методы определения витаминов.
5. Ферменты – биологические катализаторы белковой природы. Физико-химические свойства ферментов, обусловленные их белковой природой. Состав и структура ферментной молекулы. Одно- и двухкомпонентные ферменты. Активный и аллостерический центры. Кофактор (кофермент, простетическая группа). Роль витаминов и металлов в биокатализе.
6. Общее представление о механизме действия ферментов. Факторы, влияющие на активность ферментов. Проферменты. Номенклатура и классификация ферментов. Локализация ферментов в живой клетке.
7. Общее представление о системах регуляции метаболизма и их иерархии. Эндокринная система и гормоны – химические регуляторы жизненных функций.
8. Классификация гормонов по химической природе, по месту выработки. Общее представление о механизмах передачи гормонального сигнала в клетку-мишень. Железы внутренней секреции и вырабатываемые ими гормоны.
9. Роль воды и минеральных веществ и их содержание в организме.
10. Обмен веществ и энергии как важнейшая особенность живой материи. Классификация обменных явлений. Катаболизм и анаболизм, метаболиты, метаболические пути. Макроэргические соединения. Методы изучения обмена веществ и энергии.
11. Понятие о пластических, энергетических, запасных, пищевых, заменимых и незаменимых веществах, продуктах полного распада веществ в организме и конечных продуктах жизнедеятельности.
12. Общее представление о процессах биологического окисления и их значении. Энергетические ресурсы живой клетки. Локализация процессов биологического окисления в живой клетке. Дыхательная цепь: водород и электрон-транспортный участки. Субстратное и сопряжённое окислительное фосфорилирование. Пути использования энергии АТФ в организме.
13. Значение и роль белков, углеводов, липидов в питании. Их переваривание, всасывание, транспорт в организме.

15. Биосинтез и распад гликогена.

16. Анаэробный и аэробный распад углеводов. Гликолиз. Гликогенолиз. Углеводы как источник энергии. Энергетический эффект анаэробного и аэробного окисления глюкозы.

17. Понятие о гексозомонофосфатном пути расщепления углеводов и его значении.

18. Глюконеогенез.

19. Содержание и регуляция содержания глюкозы в крови.

20. Понятие о фотосинтезе.

21. Ресинтез липидов.

22. Жиры как источник энергии. Энергетический эффект окисления жирных кислот.

23. Биосинтез жиров, фосфолипидов, жирных кислот.

24. Понятие о кетонových телах и их значении.

25. Холестерин, общее представление о его биосинтезе и метаболизме.

26. Гниение белков и аминокислот в кишечнике. Ферментативный гидролиз белков в тканях. Клеточные (тканевые) пептидазы.

27. Общее представление о биосинтезе белков и роли нуклеиновых кислот в этом процессе.

28. Общие реакции промежуточного обмена аминокислот, их значение.

29. Понятие о глико- и кетогенных аминокислотах, путях превращений безазотистой части аминокислот.

30. Конечные продукты обмена белков, нуклеиновых кислот и других азотсодержащих веществ. Источники и пути обезвреживания аммиака. Биосинтез мочевины. Общее представление о взаимосвязи обмена веществ в организме.

Локальный электронный методический материал

Наталья Павловна Нефедова

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор Е. Билко

Уч.-изд. л. 9,0. Печ. л. 7,3

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Калининградский государственный технический университет»,
236022, Калининград, Советский проспект, 1