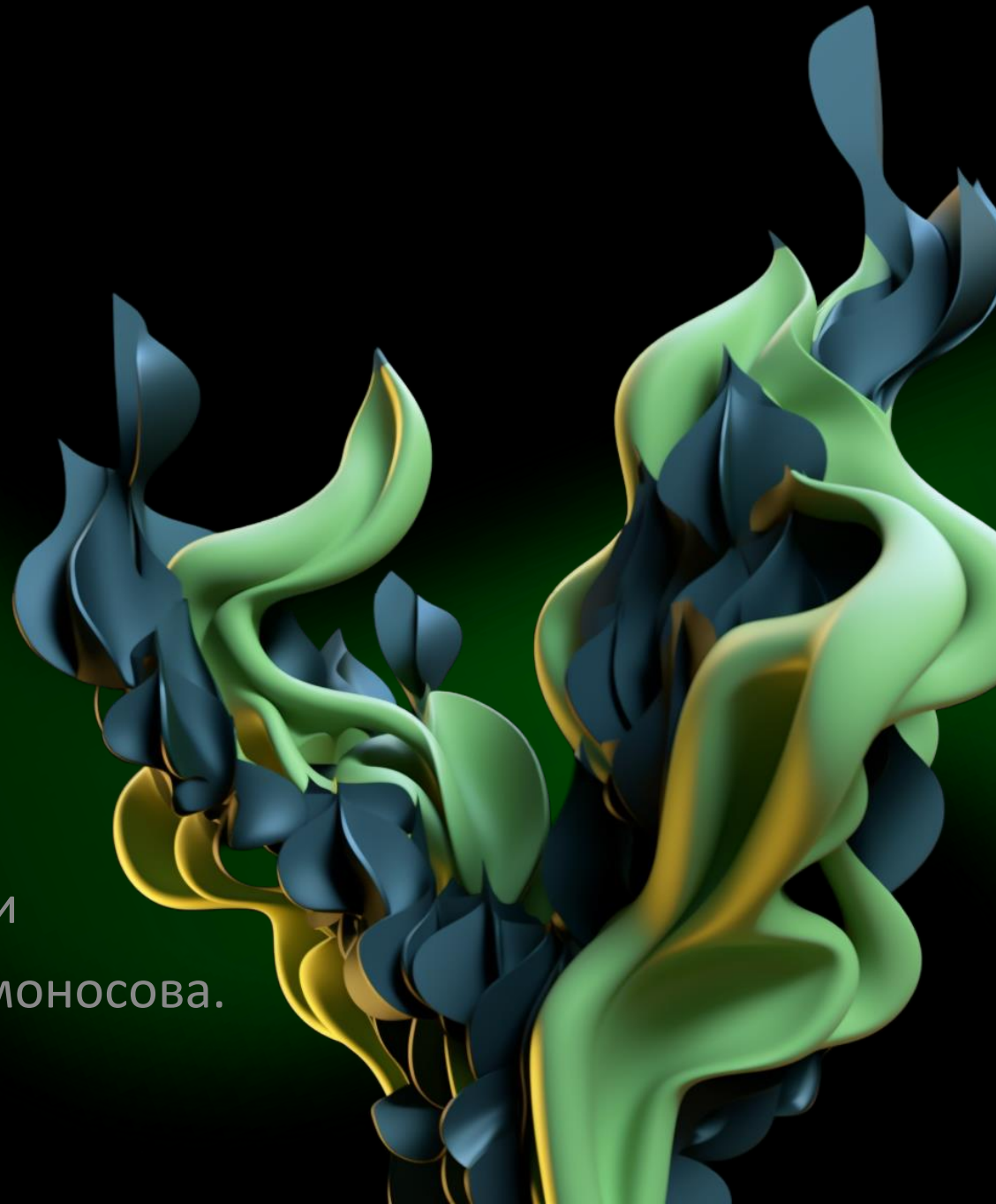


Задачи с биомолекулами в школьном курсе ХИМИИ

Ле-Дейген Ирина Михайловна

к.х.н., доц. кафедры химической энзимологии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.



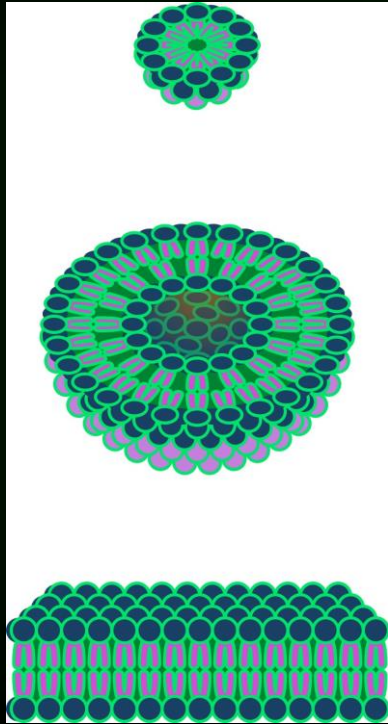
Жизнь с точки зрения химика и биолога



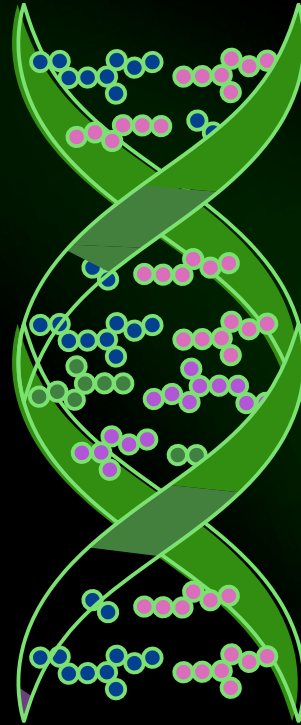
Приспособление к определенным условиям обитания	1
Наследственность и изменчивость	2
Способность размножаться	3
Способность развиваться	4
Сходный химический состав	5
Приток энергии и веществ из окружающей среды	6
Обмен веществ с окружающей средой	7
Реакция на изменение окружающей среды	8

Признаки
ЖИВОГО

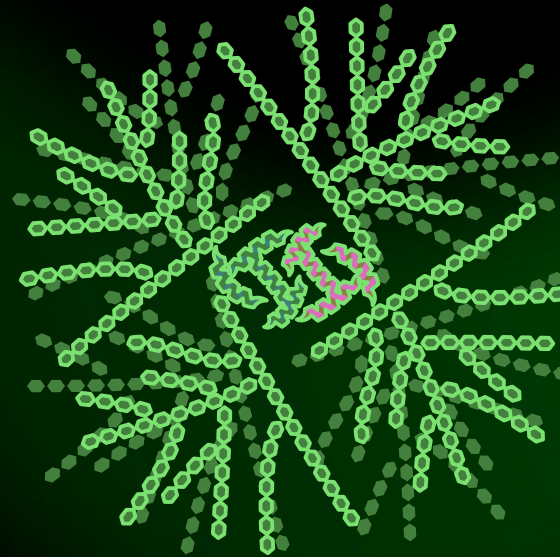
Биомолекулы – мост между химией и биологией



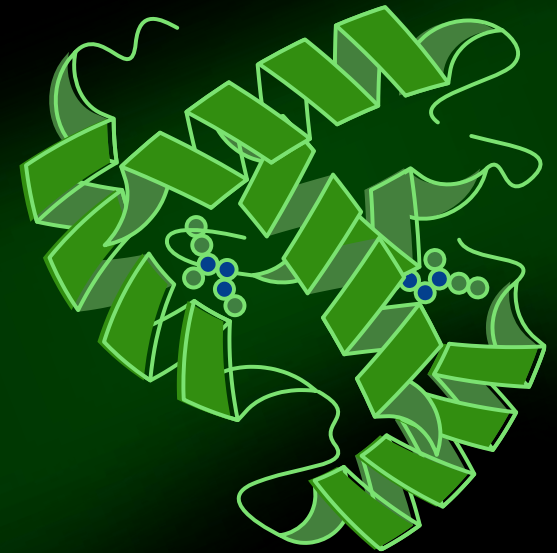
Липиды



Нуклеиновые кислоты



Углеводы



Белки

Биоорганическая **ХИМИЯ**

Строение и биологические функции
важнейших компонентов живой материи
выяснение закономерностей

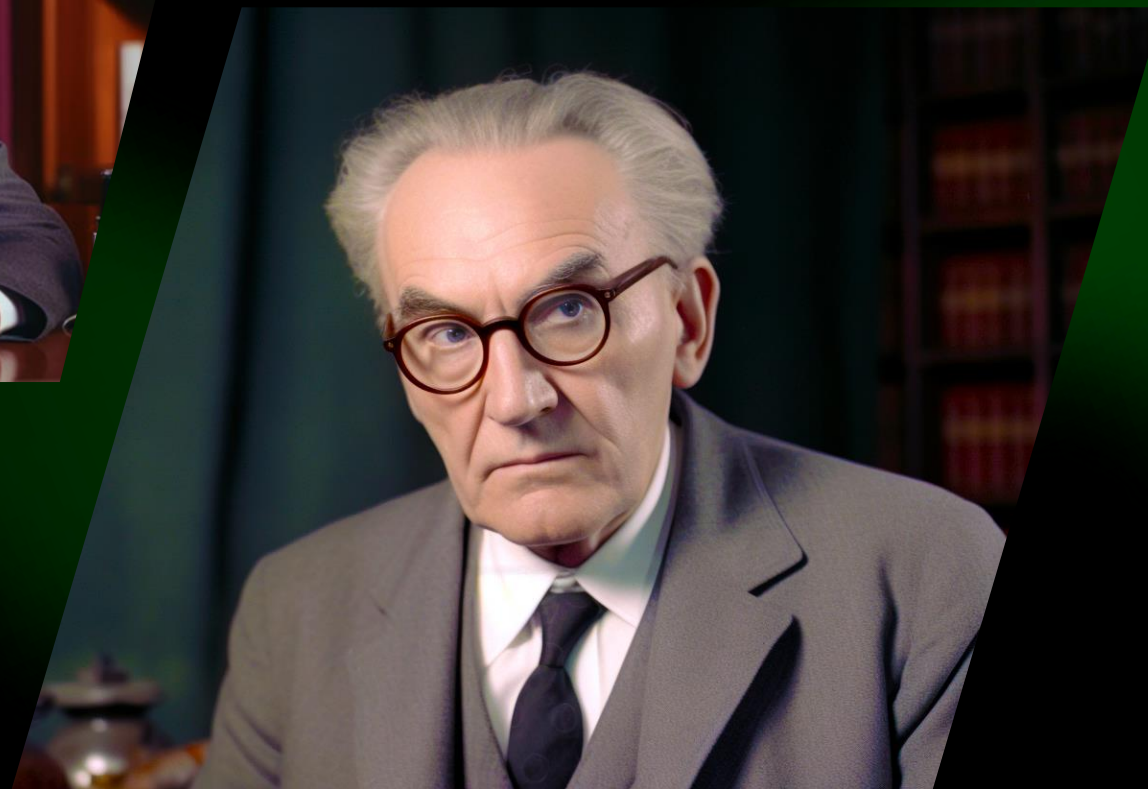
Взаимосвязи между структурой
и биологическим действием



Овчинников Юрий
Анато́льевич
1934 - 1988



Шемякин Михаил
Миха́йлович
1908 - 1970



Основные объекты изучения современной биоорганической химии



Основные методы **биоорганической химии**



Биологические молекулы в ЕГЭ

12	<p>Химические свойства углеводородов: алканов, циклоалканов, алкенов, алкадиенов, алкинов, аренов.</p> <p>Химические свойства кислородсодержащих соединений: спиртов, фенола, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, жиров, углеводов</p>
13	<p>Характерные химические свойства аминов.</p> <p>Аминокислоты и белки. Аминокислоты как амфотерные органические соединения. Основные аминокислоты, образующие белки. Важнейшие способы получения аминов и аминокислот. Химические свойства белков: гидролиз, денатурация, качественные (цветные) реакции на белки</p>

32	Генетическая связь между классами органических соединений
33	Нахождение молекулярной формулы органического вещества по его плотности и массовым долям элементов, входящих в его состав, или по продуктам сгорания; установление структурной формулы органического вещества на основе его химических свойств или способов получения

Задание 13 Статград ХИ2310101/102

13

Молекулярная формула дипептида – $C_5H_{10}N_2O_4$. Укажите две аминокислоты, из остатков которых состоит дипептид.

- 1) глицин
- 2) аланин
- 3) цистеин
- 4) фенилаланин
- 5) серин

Запишите номера выбранных ответов.

Ответ:

--	--

13

Молекулярная формула дипептида – $C_6H_{12}N_2O_4S$. Укажите две аминокислоты, из остатков которых состоит дипептид.

- 1) серин
- 2) цистеин
- 3) глицин
- 4) аланин
- 5) фенилаланин

Запишите номера выбранных ответов.

Ответ:

--	--

Задание 13 Вариант 1-3 основной волны ЕГЭ 2024

[13] Из предложенного перечня выберите два вещества, с которыми реагирует глицин, но **не реагирует** фениламин.

- 1) HBr
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- 3) O_2
- 4) NaOH
- 5) HNO_3

--	--

[13] Из предложенного перечня выберите два вещества, которые **не подвергаются** гидролизу.

- 1) аминокислота
- 2) крахмал
- 3) триэтиламин
- 4) глицилглицин
- 5) целлюлоза

--	--

[13] Из предложенного перечня выберите два вещества, с которыми реагирует глюкоза.

- 1) карбонат натрия
- 2) этилацетат
- 3) гидроксид меди (II)
- 4) аммиачный раствор оксида серебра
- 5) медь

--	--

Биологические молекулы в экзаменах и олимпиадах МГУ

Карбоновые кислоты. Предельные, непредельные и ароматические кислоты. Моно- и дикарбоновые кислоты. Производные карбоновых кислот: соли, ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды. Жиры.

Нитросоединения: нитрометан, нитробензол.

Амины. Алифатические и ароматические амины. Первичные, вторичные и третичные амины. Основность аминов. Четвертичные аммониевые соли и основания.

Галогензамещенные кислоты. Оксикислоты: молочная, винная и салициловая кислоты. Аминокислоты: глицин, аланин, цистеин, серин, фенилаланин, тирозин, лизин, глутаминовая кислота. Пептиды. Представление о структуре белков.

Углеводы. Моносахариды: рибоза, дезоксирибоза, глюкоза, фруктоза. Циклические формы моносахаридов. Понятие о пространственных изомерах углеводов. Дисахариды: целлобиоза, мальтоза, сахароза. Полисахариды: крахмал, целлюлоза.

Пиррол. Пиридин. Пиримидиновые и пуриновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот. Представление о структуре нуклеиновых кислот.

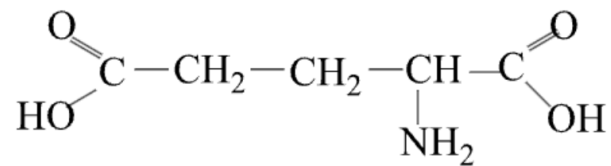
Олимпиада Ломоносов по химии 2024 (11 класс)

1.5. При инвентаризации реактивов в лаборатории обнаружили, что этикетки от трех банок с аминокислотами открепилась и лежат на полке отдельно. Чтобы установить содержимое банок, приготовили разбавленные растворы этих аминокислот и определили значение pH каждого из них. Результаты измерений представлены в таблице. Определите содержимое каждой банки, если известно, что в них были глутаминовая кислота, лизин и аланин.

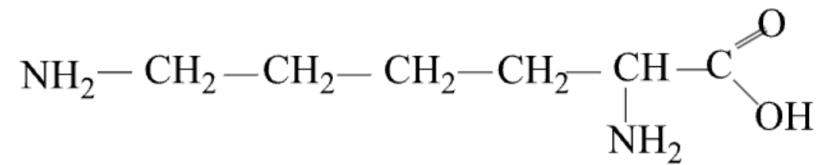
(6 баллов)

Банка	1	2	3
pH раствора	5.7	2.9	9.6

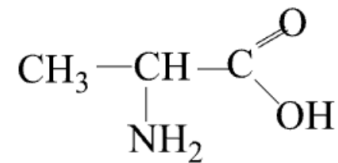
Олимпиада Ломоносов по химии (11 класс)



Глутаминовая кислота



Лизин



Аланин

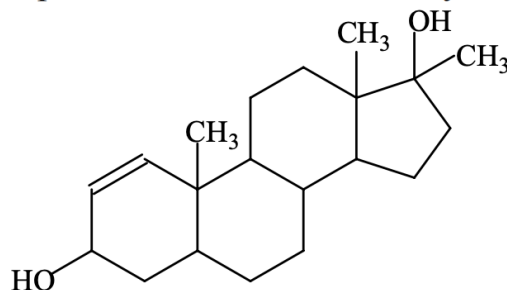
ДВИ по химии (2023 год)

1. Напишите структурную формулу фенилаланина, а также структурные формулы двух его межклассовых изомеров, относящихся к разным классам органических соединений. (3 балла)

Олимпиада Ломоносов по химии 2008 года

Вариант Ломоносов-2008-2

1. Международным олимпийским комитетом запрещен препарат метандиенон из класса анаболических стероидов. Факт применения спортсменом метандиенона устанавливается допинг-контролем при анализе проб мочи на наличие следующего соединения



с молекулярной массой 304, которое является продуктом биотрансформации метандиенона в организме. Запишите молекулярную формулу, соответствующую структуре вышеприведенного продукта, и рассчитайте его элементный состав (в масс. %).

1. Молекулярная формула соединения $C_{20}H_{32}O_2$. Массовые доли элементов в нем:

$$\omega(C) = 20 \cdot 12 / 304 = 0.7894 \text{ или } 78.94\%;$$

$$\omega(H) = 32 \cdot 1 / 304 = 0.1053 \text{ или } 10.53\%;$$

$$\omega(O) = 2 \cdot 16 / 304 = 0.1053 \text{ или } 10.53\%.$$

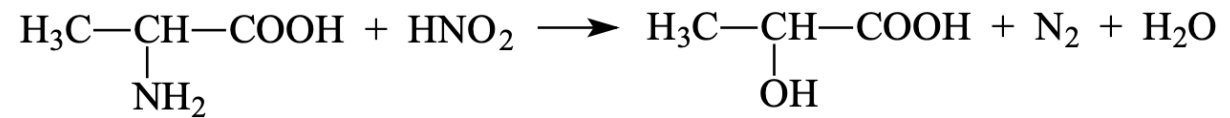
В олимпиаде Ломоносов (заключительный этап, 2019-2020, 11 класс)

1. При действии избытка азотистой кислоты на смесь аминокислот формулы $C_3H_7NO_2$ выделился газ, который при нагревании прореагировал с 28.8 г магния. При нагревании того же количества смеси ее масса уменьшилась на 8.8 г и выделился газ, который был использован для полного восстановления 24 г оксида меди(II). Установите строение и массы аминокислот и всех органических продуктов их превращений. Напишите уравнения описанных реакций. Сколько различных дипептидов может быть получено из этих аминокислот? (20 баллов)

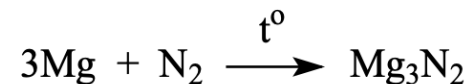
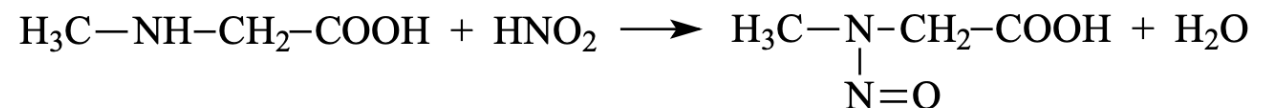
В олимпиаде Ломоносов (заключительный этап, 2019-2020, 11 класс)

1. При действии избытка азотистой кислоты на смесь аминокислот формулы $C_3H_7NO_2$ выделился газ, который при нагревании прореагировал с 28.8 г магния. При нагревании того же количества смеси ее масса уменьшилась на 8.8 г и выделился газ, который был использован для полного восстановления 24 г оксида меди(II). Установите строение и массы аминокислот и всех органических продуктов их превращений. Напишите уравнения описанных реакций. Сколько различных дипептидов может быть получено из этих аминокислот? (20 баллов)

Решение. Формуле $C_3H_7NO_2$ отвечают три аминокислоты: 2-аминопропановая (α -аланин), 3-аминопропановая β -аланин) и N-метиламиноуксусная кислота (саркозин). Аминокислоты с первичной аминогруппой реагируют с азотистой кислотой с образованием гидроксикислот и выделением азота, который может реагировать с магнием.



Аминокислоты с вторичной аминогруппой под действием азотистой кислоты дают нитрозамины:



1. При действии избытка азотистой кислоты на смесь аминокислот формулы $C_3H_7NO_2$ выделился газ, который при нагревании прореагировал с 28.8 г магния. При нагревании того же количества смеси ее масса уменьшилась на 8.8 г и выделился газ, который был использован для полного восстановления 24 г оксида меди(II). Установите строение и массы аминокислот и всех органических продуктов их превращений. Напишите уравнения описанных реакций. Сколько различных дипептидов может быть получено из этих аминокислот? (20 баллов)

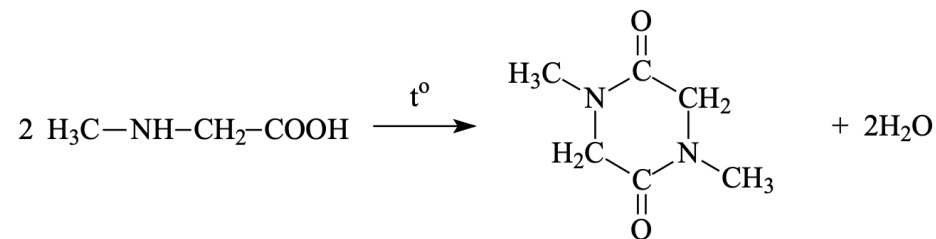
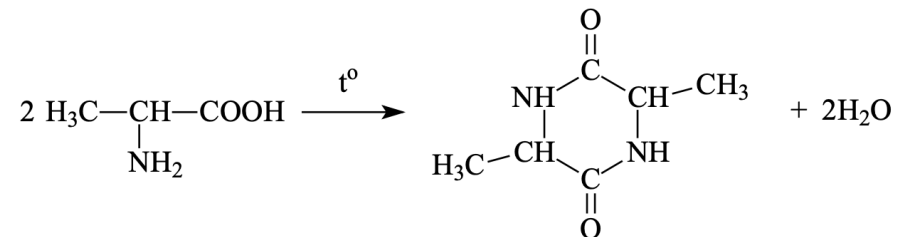
Найдя количество магния, определим количество азота:

$$\nu(Mg) = 28.8 / 24 = 1.2 \text{ моль,}$$

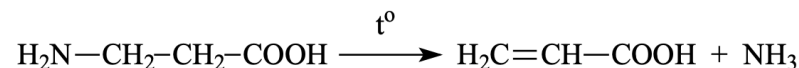
$$\nu(N_2) = 0.4 \text{ моль.}$$

Отсюда суммарное количество α -аланина и β -аланина составляет 0.4 моль.

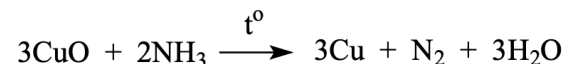
При нагревании α -аминокислот образуются дикетопиперазины:



Аминокислота β -аланин при нагревании отщепляет аммиак с образованием непредельной (акриловой) кислоты:



Выделившийся в этой реакции аммиак при нагревании восстанавливает оксид меди:



1. При действии избытка азотистой кислоты на смесь аминокислот формулы $C_3H_7NO_2$ выделился газ, который при нагревании прореагировал с 28.8 г магния. При нагревании того же количества смеси ее масса уменьшилась на 8.8 г и выделился газ, который был использован для полного восстановления 24 г оксида меди(II). Установите строение и массы аминокислот и всех органических продуктов их превращений. Напишите уравнения описанных реакций. Сколько различных дипептидов может быть получено из этих аминокислот? (20 баллов)

Найдя количество оксида меди, найдем количество аммиака и аминокислоты:

$$\nu(CuO) = 24 / 80 = 0.3 \text{ моль,}$$

$$\nu(NH_3) = 0.2 \text{ моль.}$$

Отсюда $\nu(\beta\text{-аланина}) = 0.2$ моль, тогда $\nu(\alpha\text{-аланина}) = 0.4 - 0.2 = 0.2$ моль.

При нагревании смеси масса уменьшилась на 8.8 г за счет выделения аммиака и воды. Масса аммиака составляет

$$m(NH_3) = 17 \cdot 0.2 = 3.4 \text{ г.}$$

При дегидратации α -аланина выделилось 0.2 моль воды, ее масса составляет 3.6 г. Проверим, насколько уменьшается масса смеси при нагревании:

$$\Delta m = 8.8 - 3.4 - 3.6 = 1.8 \text{ г.}$$

Это масса воды, выделившейся при дегидратации саркозина. Найдя количество воды, определим количество саркозина:

$$\nu(\text{саркозина}) = \nu(H_2O) = 1.8 / 18 = 0.1 \text{ моль,}$$

Зная количества всех трех аминокислот, найдем их массы и массы органических продуктов их превращений.

1) $\nu(\alpha\text{-аланина}) = 0.2$ моль,

$$m(\alpha\text{-аланина}) = 17.8 \text{ г.}$$

Масса продукта дегидратации (дикетопиперазина) 14.2 г.

Масса 2-гидроксипропановой кислоты 18.0 г.

2) $\nu(\beta\text{-аланина}) = 0.2$ моль,

$$m(\beta\text{-аланина}) = 17.8 \text{ г.}$$

Масса акриловой кислоты 14.4 г.

Масса 3-гидроксипропановой кислоты 18.0 г.

3) $\nu(\text{саркозина}) = 0.1$ моль,

$$m(\text{саркозина}) = 8.9 \text{ г.}$$

Масса продукта дегидратации (дикетопиперазина) 7.1 г.

Масса нитрозамина 11.8 г.

Обозначим α -аланин буквой А, β -аланин – В, саркозин – С. Возможны следующие комбинации дипептидов: АА, АВ, АС, ВА, ВВ, ВС, СА, СВ, СС. Итого возможно 9 дипептидов.

Критерии оценивания: 8 реакций по 1,5 балла – всего **12 баллов**. Массы трех аминокислот по 1 баллу – всего **3 балла**. Массы 6 органических продуктов по 0.5 балла – **3 балла**. Расчет числа дипептидов – **2 балла**.

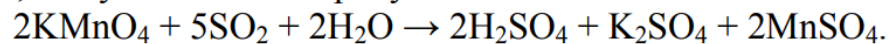
Всего 20 баллов.

В олимпиаде Ломоносов по химии 2015 года

9. Газовую смесь, образовавшуюся при сжигании 6.24 г природного дипептида, пропустили через избыток раствора гашеной извести. Определите массу выпавшего осадка, если известно, что исходная газовая смесь может обесцветить 60 мл водного раствора перманганата калия с концентрацией 0.2 моль/л. Установите аминокислотный состав дипептида. **(14 баллов)**

Решение. Общая формула дипептида $\text{NH}_2\text{---CHR}^1\text{---CO---NH---CHR}^2\text{---COOH}$, где радикалы R^1 и R^2 могут быть как одинаковыми, так и разными. При сжигании любых дипептидов образуются CO_2 , N_2 и H_2O . Если в состав дипептида входит серосодержащая аминокислота, например, цистеин, то в продуктах сгорания будет находиться и сернистый газ SO_2 .

Газовая смесь, образовавшаяся при сжигании дипептида, обесцвечивает раствор перманганата калия, что указывает на присутствие SO_2 :



По условию задачи $\nu(\text{KMnO}_4) = 60 \cdot 0.2 / 1000 = 0.012$ моль, тогда

$$\nu(\text{SO}_2) = 2.5 \cdot 0.012 = 0.03 \text{ моль.}$$

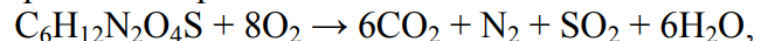
Если радикалы R^1 и R^2 различные, то $\nu(\text{дипептида}) = \nu(\text{SO}_2) = 0.03$ моль и тогда молярная масса дипептида $M = \frac{m}{\nu} = \frac{6.24}{0.03} = 208$ г/моль. Исходя из общей формулы дипептида, находим:

$$16 + 13 + \text{R}^1 + 43 + 13 + \text{R}^2 + 45 = 208,$$

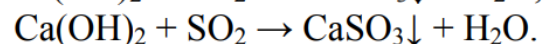
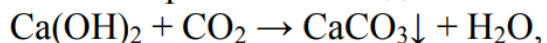
отсюда

$$\text{R}^1 + \text{R}^2 = 208 - 130 = 78.$$

Если серосодержащая кислота – это цистеин $\text{---CH}_2\text{---SH}$, то $\text{R}^1 = 47$ и $\text{R}^2 = 78 - 47 = 31$. Значит, вторая аминокислота – серин ($\text{R}^2 = \text{---CH}_2\text{---OH}$). Брутто-формула дипептида – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Уравнение реакции горения:



отсюда $\nu(\text{CO}_2) = 6 \cdot 0.03 = 0.18$ моль. Образование осадка:



Тогда

$$\nu(\text{CaCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 0.18 \text{ моль,}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0.18 \cdot 100 = 18 \text{ г.}$$

$$\nu(\text{CaSO}_3) = \nu(\text{SO}_2) = 0.03 \text{ моль,}$$

$$m(\text{CaSO}_3) = 0.03 \cdot 120 = 3.6 \text{ г.}$$

Суммарная масса осадка составляет $18 + 3.6 = 21.6$ г.

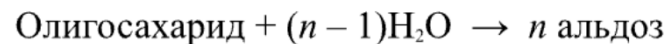
Ответ: в составе дипептида природные аминокислоты цистеин и серин, 21.6 г.

В ДВИ по химии 2023 года

7. В линейном олигосахариде, образованном остатками глюкозы и рибозы, массовая доля углерода составляет 43.902%. Для полного гидролиза навески олигосахарида потребовалось 1.44 г воды. Продукты гидролиза обесцветили 800 г 2%-ного раствора брома в воде. Сколько остатков глюкозы и рибозы содержит молекула олигосахарида? Вычислите массу навески олигосахарида, а также массу осадка, который образуется при действии на продукты его гидролиза избытка аммиачного раствора оксида серебра при нагревании. Напишите уравнения протекающих реакций.
(10 баллов)

7. В линейном олигосахариде, образованном остатками глюкозы и рибозы, массовая доля углерода составляет 43.902%. Для полного гидролиза навески олигосахарида потребовалось 1.44 г воды. Продукты гидролиза обесцветили 800 г 2%-ного раствора брома в воде. Сколько остатков глюкозы и рибозы содержит молекула олигосахарида? Вычислите массу навески олигосахарида, а также массу осадка, который образуется при действии на продукты его гидролиза избытка аммиачного раствора оксида серебра при нагревании. Напишите уравнения протекающих реакций.
(10 баллов)

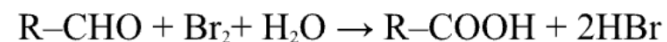
Решение. 1) Схема гидролиза олигосахарида:



Количество вещества воды:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1.44 / 18 = 0.08 \text{ моль}$$

Реакция смеси альдоз с бромной водой:



$$\nu(\text{Br}_2) = 800 \cdot 0.02 / 160 = 0.1 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{альдоз}) = \nu(\text{Br}_2) = 0.1 \text{ моль}.$$

Составим и решим пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} (n - 1) & - & n \\ 0.08 \text{ моль} & - & 0.1 \text{ моль} \end{array}$$

Отсюда $n = 5$, следовательно олигосахарид состоял из пяти остатков моносахаридов.

2) Пусть неизвестный олигосахарид содержит в своём составе N атомов углерода, тогда выражение для массовой доли углерода в олигосахариде

$$0.43902 = m(\text{C}) / m(\text{олигосахарида}) = 12N / (12N + 18N - 18 \cdot 4)$$

Отсюда $N = 27$, следовательно, неизвестный олигосахарид содержит 23 атома углерода. Молекула глюкозы содержит 6 атомов С, молекула рибозы – 5 атомов С. Обозначив число остатков глюкозы в молекуле олигосахарида за x , а число остатков рибозы за y , получим систему уравнений:

$$x + y = 5$$

$$6x + 5y = 27$$

Решение: $x = 2, y = 3$. Поскольку общее количество продуктов гидролиза

$$\nu(\text{альдоз}) = 0.1 \text{ моль},$$

то $\nu(\text{глюкозы}) = 0.04 \text{ моль}$, $\nu(\text{рибозы}) = 0.06 \text{ моль}$. Масса глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) равна

$$180 \cdot 0.04 = 7.2 \text{ г},$$

масса рибозы ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) равна

$$150 \cdot 0.06 = 9 \text{ г}.$$

Масса олигосахарида составляла

$$m = 7.2 + 9 - 1.44 = 14.76 \text{ г}.$$

Необычное, но вполне решаемое – 2002 год, ФББ

10. Фермент рибонуклеаза катализирует гидролиз РНК по фосфодиэфирным связям. Его полипептидная цепь состоит из 124 аминокислотных остатков. Из продуктов полного гидролиза 100.0 г этого фермента было выделено 1.642 г глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 7.066 г цистеина $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и 4.350 г метионина $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Определите молярную массу рибонуклеазы и рассчитайте массовую долю серы в этом ферменте.

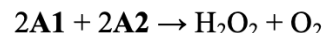
Настоящая биохимия – только в «Больших» олимпиадах

РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

В 2014 году мир охватила “эпидемия” обливания людей ледяной водой перед видеокамерами в рамках благотворительной кампании ALS Ice Bucket Challenge, направленной на сбор средств для изучения причин бокового амиотрофического склероза (ALS) – тяжелого нейродегенеративного заболевания, точные механизмы развития которого до конца не выяснены. В рамках задачи мы попробуем разобраться имеющуюся на данный момент информацию касательно ALS.

В основе наследственных случаев ALS иногда лежит генетический дефект фермента E. Суммарное уравнение реакции, катализируемой E:



Частица A1 неферментативно реагирует с молекулой A3, содержащей столько же атомов, что и A1, с образованием A4 (77.41% O по массе) по уравнению реакции:



1. Установите молекулярные формулы A1 – A4.

В природе встречается частица A5, изомерная A4.

2. Изобразите структурные формулы A4 и A5, сравнив их токсичность для человека.

Лежащие в основе ALS мутации гена *SOD1*, кодирующего E, являются точечными.

При этом происходит замена второго нуклеотида в соответствующих кодонах и, как результат, включение в состав полипептидной цепи «неправильной» аминокислоты (исходная аминокислота → мутантная аминокислота). Две основные мутации *SOD1* можно записать как Mut1 (B1 → B2) и Mut2 (B3 → B1).

3. Пользуясь таблицей генетического кода, установите аминокислоты B1 – B3, если известно, что они кодируются одинаковым числом кодонов, а суммарное число пуриновых оснований в этих кодонах превышает число пиримидиновых.

4. В листе ответов укажите, могут ли мутации Mut1 и Mut2 быть обусловлены

одностадийной химической модификацией азотистых оснований ДНК человека?

		Second letter				
		U	C	A	G	
First letter	U	UUU } Phe UUC } UUA } UUG } Leu	UCU } UCC } Ser UCA } UCG }	UAU } Tyr UAC } UAA } Stop UAG } Stop	UGU } Cys UGC } UGA } Stop UGG } Trp	U C A G
	C	CUU } CUC } CUA } CUG } Leu	CCU } CCC } CCA } CCG } Pro	CAU } His CAC } CAA } Gln CAG }	CGU } CGC } CGA } Arg CGG }	U C A G
	A	AUU } Ile AUG } Met	ACU } ACC } ACA } ACG } Thr	AUU } Asn AAC } AAA } Lys AAG }	AGU } Ser AGC } AGA } Arg AGG }	U C A G
	G	GUU } Val GUC } GUA } GUG }	GCU } GCC } Ala GCA } GCG }	GAU } Asp GAC } GAA } Glu GAG }	GGU } GGC } GGA } GGG }	U C A G

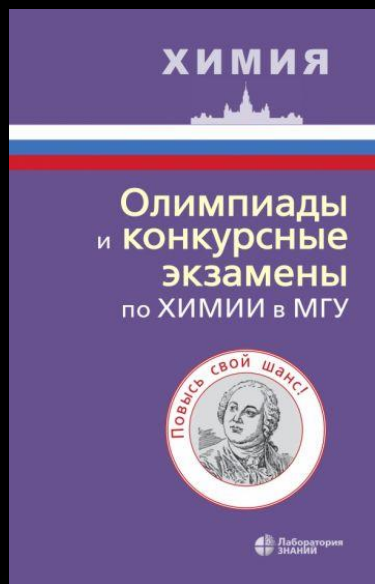
Международная Менделеевская олимпиада школьников по химии, 2014 год, 11 класс, второй теоретический тур



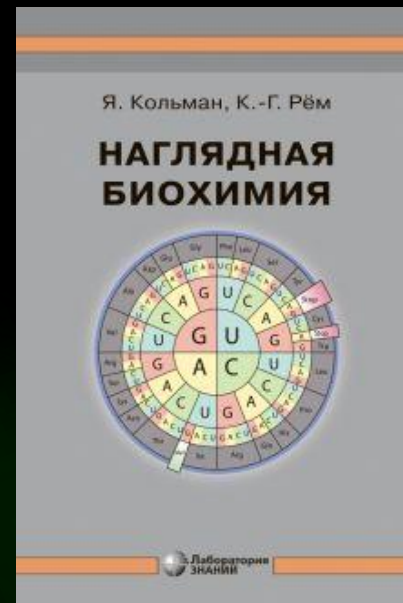
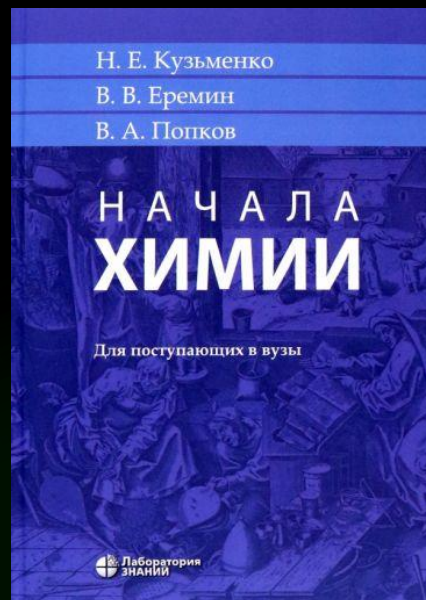
Простые выводы

- ✓ В ЕГЭ биологические молекулы есть, но в очень ограниченном варианте
 - ✓ В Олимпиаде Ломоносов и ДВИ возможны все темы, указанные в программе МГУ
 - ✓ Традиционно задачи на биологические молекулы «дорогие», но крайне редко требуют глубокого погружения в биохимию
 - ✓ Чаще всего биомолекулы используются как «усложнители» для общехимических принципов
 - ✓ Внимание к расчету молярных масс!
-

Рекомендуемая литература



2011 - 2016



Сборники прошлых лет, в том числе ДО 2009 года (варианты по химии для ФФМ, биофака, ФББ и тд)



Для тех, кто хочет знать больше:
Лекции проф. д.х.н. Гладилина А.К. для студентов 4 курса Химфака
Лекции 1 - 7