

ПРИРОДНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КОНКУРСНЫХ ЗАДАНИЯХ ПО ХИМИИ

Джатдоева А.А.¹, Эркенова М.И.², Рыжова О.Н.³

¹*Факультет фундаментальной медицины МГУ им. М.В. Ломоносова,*

²*Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова,*

³*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Клетка любого живого организма – это «химический завод», цеха которого – мембранные органоиды, а рабочими являются белки. Белки-ферменты катализируют большую часть химических реакций, которые происходят в клетке. Более того, именно присутствующие в клетке белки определяют, какая именно это клетка – клетка мышечной ткани или кожи, клетка жировой ткани или же нервная клетка. Точно так же белки определяют, что клетка должна делать в данный момент – сокращаться вместе со всей мышцей, делиться, синтезировать белки волос и ногтей, запасать жир или проводить нервный импульс. Липиды, входящие в мембрану, выполняют строительные и защитные функции, повреждение липидной мембраны ведет к разрушению клетки. Углеводам же отведена важная роль энергоносителя.

Изучение природных соединений – одна из наиболее динамичных отраслей химии, развивающаяся на стыке нескольких наук, что находит отражение в самих названиях «биохимия» или «биомедицинская химия». Прогресс современных инструментальных методов исследования, в частности хромато-масс-спектрометрии, сделал возможным развитие таких направлений, как протеомика и липидомика. Липидомика – это анализ липидных метаболитов

биологических объектов, а протеомика – анализ больших специфических групп белков организма. Значение этих направлений для биологии и медицины трудно переоценить: это современные и высокоэффективные средства диагностики заболеваний и токсических воздействий на организм, а также надежные методы мониторинга результатов лечения.

Безусловно, для того, чтобы использовать новейшие методы в научной или практической деятельности, нужно ими овладеть, а это невозможно без освоения базовых, фундаментальных курсов. Химия белков и жиров является важным разделом курса органической химии и для студентов-химиков, и для биологов и медиков. Общие курсы «Биохимия» и «Биоорганическая химия», а также специализированные курсы во многом базируются на этих разделах химической науки. Однако анализ работ абитуриентов и участников школьных химических олимпиад позволяет говорить о трудности усвоения тем «Аминокислоты и белки» и «Жиры». Школьники испытывают затруднения при написании структурных формул различных аминокислот, пептидов, жиров и химических реакций с их участием. Налицо противоречие между важной ролью и местом темы «Аминокислоты и белки» и «Жиры» в учебных программах по химии в высшей школе и негативным отношением к этим темам учащихся средней школы. В настоящей работе мы попытались выяснить, насколько полно представлены темы «Аминокислоты и белки» и «Жиры» в заданиях вступительных экзаменов по химии и в задачах химических олимпиад в МГУ. Аналогичное исследование относительно темы «Углеводы» уже было выполнено ранее [1].

Вступительные экзамены по химии в Московском университете с 1990 года проводятся в письменной форме. В настоящее время МГУ – среди немногих вузов, имеющих право на проведение одного вступительного испытания по профилю каждого факультета; соответственно, экзамен по химии пишут абитуриенты химического факультета и факультетов фундаментальной медицины и фундаментальной физико-химической инженерии. При этом до 2009

года экзамены по химии на различные факультеты МГУ проводились в разное время и для каждого факультета готовились отдельные комплекты билетов, в 2009 г. дополнительный вступительный экзамен по химии проводился только на факультете фундаментальной медицины, а с 2010 г. всем абитуриентам МГУ предлагается единое задание по химии. За период с 1990 по 2013 год накоплен и опубликован (например, в книгах [2-4]) солидный массив заданий вступительных экзаменов по химии и федеральных олимпиад «Ломоносов» и «Покори Воробьевы горы!», организуемых и проводимых МГУ. Мы проанализировали все эти материалы (всего порядка 2000 задач) и отобрали задания как полностью посвященные аминокислотам, белкам и жирам, так и те, в которых они упоминаются (скажем, в качестве промежуточного звена в цепочке превращений). Если на экзамене или олимпиаде предлагалось несколько вариантов билета¹ с аналогичными заданиями, мы учитывали их как одну задачу. В качестве иллюстрации нашего подхода ниже представлены два варианта задачи, предлагавшейся в 2005 г. на вступительном экзамене по химии на факультет почвоведения [3].

При полном гидролизе трипептида образовались три аминокислоты: глицин, серин и тирозин, а при частичном гидролизе – два дипептида с молекулярными массами 162 и 238. Напишите структурные формулы дипептидов. Установите возможную последовательность аминокислот в трипептиде.

При полном гидролизе трипептида образовались три аминокислоты: фенилаланин, цистеин и аланин, а при частичном гидролизе – два дипептида с молекулярными массами 192 и 268. Напишите структурные формулы дипептидов. Установите возможную последовательность аминокислот в трипептиде.

Очевидно, что приведенные выше задания совершенно идентичны с точки зрения методики решения. Подобные вариации

¹ На письменных вступительных экзаменах по химии в МГУ абитуриентам традиционно предлагаются четыре варианта билетов, а на олимпиаде «Ломоносов» по химии – два варианта.

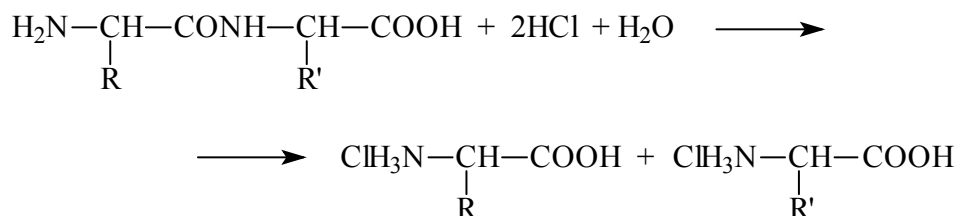
рассматривались нами как одно задание. Точно так же нами не принимались в расчет повторения одной и той же задачи в разные годы.

Задачи по теме «Аминокислоты и белки» присутствуют в материалах экзаменов практически ежегодно (за исключением 1991, 1994, 1995 и 1998 годов). Всего нами было обнаружено 68 задач. Мы классифицировали задания на данную тему следующим образом. В первую группу мы выделили задания, посвященные химическим свойствам и строению аминокислот и белков, *не требующие для своего решения проведения расчетов*. К ним мы отнесли цепочки превращений (21 задача), задачи на синтез различных веществ из аминокислот (3 задачи), задачи на химические способы распознавания аминокислот и пептидов (2 задачи), задачи на обсуждение возможности реакции между веществами (11 задач), задачи на установление структуры аминокислот и пептидов по химическим свойствам (2 задачи) и, наконец, задания, в которых требуется написать структурные формулы аминокислот и белков или установить формулу соответствующего гомологического ряда (12 задач).

Во вторую группу мы выделили *расчетные задания*, т. е. задачи на расчеты по уравнениям реакций и задачи на установление структуры аминокислоты или пептида с использованием количественных данных (17 задач). Примером может служить классическая задача на гидролиз дипептида, многократно (с небольшими вариациями) использованная в комплектах заданий вступительных экзаменов и олимпиад, в частности, на факультете биоинженерии и биоинформатики в 2003 г., которую мы приводим ниже с решением.

При нагревании природного дипептида с концентрированной соляной кислотой образовались два продукта; массовая доля хлора в одном из них составила 22.54%. При реакции этого же дипептида с разбавленной соляной кислотой образовался продукт, в котором массовая доля хлора равна 15.54%. Установите аминокислотный состав дипептида, напишите для него две возможные структурные формулы.

Решение. При нагревании дипептида с концентрированной соляной кислотой происходит его полный гидролиз с образованием двух хлороводородных солей аминокислот:



По массовой доле хлора можно найти молярную массу одной из этих солей:

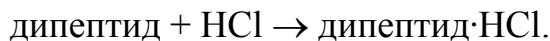
$$M(\text{ClH}_3\text{NCH(R)COOH}) = 35.5 / 0.2254 = 157.5 \text{ г/моль},$$

откуда

$$M(\text{R}) = 157.5 - 36.5 - 74 = 47 \text{ г/моль},$$

судя по массе, это радикал $-\text{CH}_2\text{SH}$, и тогда одна из аминокислот – цистеин.

С разбавленной кислотой дипептид образует соль:



Молярную массу соли также находим по массовой доле хлора:

$$M(\text{дипептид} \cdot \text{HCl}) = 35.5 / 0.1554 = 228.5 \text{ г/моль},$$

откуда

$$M(\text{дипептида}) = 228.5 - 36.5 = 192 \text{ г/моль}.$$

Дипептид состоит из остатков двух аминокислот, одна из которых – цистеин ($M = 121$ г/моль), отсюда молярная масса другой аминокислоты:

$$\begin{aligned} M(\text{аминокислоты}) &= M(\text{дипептида}) + M(\text{H}_2\text{O}) - M(\text{Cys}) = \\ &= 192 + 18 - 121 = 89 \text{ г/моль}; \end{aligned}$$

это – аланин.

Ответ: исходный дипептид – Cys-Ala или Ala-Cys:



В вариантах вступительных заданиях в МГУ преобладают задания, относящиеся к первой группе, причем чаще всего встречаются цепочки превращений, а из объектов – аминокислоты. Важно отметить, что присутствуют задания, посвященные структурной, межклассовой и оптической изомерии аминокислот. Объектами заданий, кроме собственно традиционных аминокислот, являлись также пептиды (дипептиды, трипептиды, тетрапептиды, в 2002 г. на медицинском факультете встретился даже пентапептид). Как и следовало ожидать, количество заданий на индивидуальные аминокислоты значительно превышает количество заданий на белки. Задачи, посвященные аминокислотам и пептидам, чаще встречаются в материалах экзаменов на биологическом факультете и факультетах фундаментальной медицины и биоинженерии и биоинформатики, что, конечно же, объяснимо и оправданно.

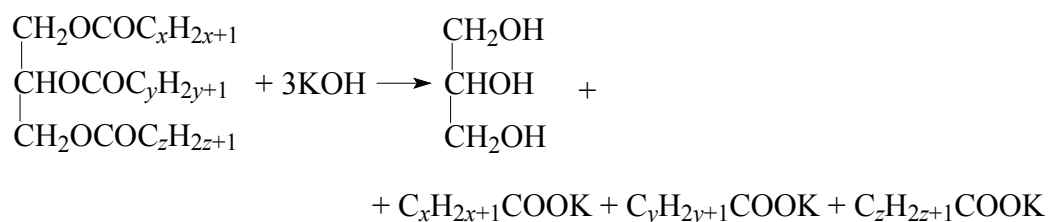
В целом, отобранный массив задач полностью охватывает соответствующий раздел «Программы по химии для поступающих в университеты», который формулируется следующим образом: «Аминокислоты: глицин, аланин, цистеин, серин, фенилаланин, тирозин, лизин, глутаминовая кислота. Пептиды. Представление о структуре белков» [3].

Тема «Жиры» в «Программе для поступающих в МГУ» привязана к карбоновым кислотам: «Карбоновые кислоты. Предельные, непредельные и ароматические кислоты. Моно- и дикарбоновые кислоты. Производные карбоновых кислот: соли, ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды. Жиры» [3]. В заданиях экзаменов и олимпиад МГУ жиры представлены далеко не так широко, как аминокислоты и пептиды – нами были обнаружены всего девять экзаменационных и олимпиадных задач на эту тему, восемь из которых являются расчетными. Вероятно, жиры представлены достаточно скромно из-за особенности заданий на эту тему – расчетные задания на жиры требуют объемного решения, в них, чаще всего, необходимо установить формулу и(или) структуру жира

методом подбора (строго говоря, с точки зрения математики приходится решать задачу с параметром), а для этого, как известно, необходимо большое количество времени, которое на экзамене ограничено. В качестве примера подобных «емких» заданий приведем две следующие задачи (первую, предложенную на биологическом факультете в 1991 году, – с решением).

13.32 г твердого животного жира (триглицерида) полностью растворили при нагревании с 38 мл 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1.18). Избыток щелочи нейтрализовали 40.2 мл 12%-ного раствора соляной кислоты (плотность 1.06). При последующем избыточном подкислении раствора выделяется 10.8 г нерастворимого в воде вещества. Установите возможную формулу жира.

Решение. По условию, жир – твердый, следовательно, он образован предельными кислотами. Запишем уравнение щелочного гидролиза жира в общем виде:



и определим, сколько щелочи было потрачено на реакцию гидролиза:

$$v(\text{KOH}) = \frac{38 \cdot 1.18 \cdot 0.25}{56} = 0.2 \text{ моль}; \quad v(\text{HCl}) = \frac{40.2 \cdot 1.06 \cdot 0.12}{36.5} = 0.14 \text{ моль}.$$

На гидролиз потребовалось $0.2 - 0.14 = 0.06$ моль. Отсюда

$$v(\text{жира}) = 0.06/3 = 0.02 \text{ моль}.$$

Молярная масса жира составляет $M = 13.32 / 0.02 = 666$ г/моль.

Выразим ее с использованием неизвестных:

$$173 + 14x + 1 + 14y + 1 + 14z + 1 = 666;$$

$$x + y + z = 35.$$

При подкислении раствора соли жирных кислот превращаются в соответствующие кислоты, некоторые из которых выпадают в осадок. Далее нужно последовательно рассмотреть варианты выпадения в осадок всех трех, двух и одной кислоты. В случае выпадения в осадок трех кислот:

$$0.02(14x + 46) + 0.02(14y + 46) + 0.02(14z + 46) = 10.8,$$

$$x + y + z = 28.7,$$

что невозможно. Если выпадают две кислоты, каждой по 0.02 моль, масса осадка равна

$$0.02(14x + 46) + 0.02(14y + 46) = 10.8,$$

$$x + y = 32,$$

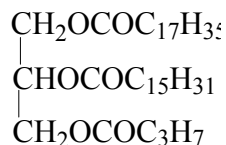
что вполне разумно. На всякий случай проверим и третий вариант – пусть выпадает только одна кислота $C_xH_{2x+1}COOH$. Ее молярная масса

$$M = 10.8/0.02 = 540,$$

соответственно $x = 35.2$, что невозможно.

Мы установили, что в осадок выпали две кислоты, а третья – единственная растворимая из жирных кислот масляная кислота C_3H_7COOH ($z = 3$) остается в растворе. Переменные x и y могут принимать разные значения, например $x = 17$, $y = 15$ или $x = 19$, $y = 13$ (надо учесть, что природные жиры образованы только кислотами с четным числом атомов углерода).

Ответ: один из возможных вариантов жира:



Вторая задача предлагалась на заочном туре олимпиады «Ломоносов» в 2012/2013 учебном году.

Особое место среди животных жиров занимает молочный жир, содержание которого в коровьем масле достигает 81.0-82.5%. Для полного гидролиза образца одного из триглицеридов, входящих в состав молочного жира, массой 16.08 г потребовалось 11.4 мл 25 %-ного раствора гидроксида калия плотностью 1.18 г/мл. Полученный раствор обесцветил бромную воду; образовавшееся при этом производное содержит 36.2 % брома по массе. Предположите возможную формулу триглицерида, приведите аргументированное решение. Что будет наблюдаться при подкислении раствора, содержащего продукты омыления триглицерида?

Вышеприведенные задачи «тяжеловесны» и действительно требуют продолжительного решения. Однако можно составить и предложить школьникам на олимпиаде или экзамене достаточно просто и быстро решаемые задачи на жиры. Примером может

служить следующая задача из экзаменационного билета 2004 г. на факультете фундаментальной медицины.

Полное омыление жира привело к образованию единственной калиевой соли карбоновой кислоты массой 44.1 г. Определите структурную формулу жира.

Эта привлекательная и несложная задача повторилась в текущем учебном году в заочном туре олимпиады «Ломоносов».

Следующая часть нашего исследования была посвящена содержательному анализу пособий по подготовке к ЕГЭ по химии [5,6]. Заметим, что ЕГЭ по химии не является обязательным для всех, этот экзамен выбирают только выпускники школ, планирующие в дальнейшем поступление в естественнонаучные вузы или средние специальные учебные заведения химического, биологического, медицинского или родственных профилей². Для всех этих направлений, а в особенности – для медицинского, тема «Аминокислоты и белки» важна и будет далее изучаться в высшей школе в рамках общих курсов органической и биорганической химии и спецкурсов. В материалах для подготовки к ЕГЭ тема «Аминокислоты и белки» представлена довольно широко, однако там полностью отсутствуют расчетные задачи с участием аминокислот и пептидов, и не представлены задания на различные формы изомерии аминокислот. Приведем три характерных задания с участием аминокислот и пептидов из пособия [5].

Верны ли следующие утверждения о белках?

А. Белки образуются при поликонденсации аминокислот.

Б. В состав белков входят только α -аминокислоты.

Дипептид образуется при взаимодействии глицина с

1) гидроксидом натрия; 2) аланином; 3) метиламином;

4) аспарагиновой кислотой; 5) соляной кислотой

При гидролизе белка

² При этом химия традиционно является одной из наименее популярных дисциплин ЕГЭ. Так, в 2013 г. из общего числа 862747 участников ЕГЭ химию писали только 93892 человека. Меньшей популярностью воспользовались только информатика, география, иностранные языки и литература [7].

- 1) происходит разрыв пептидных связей;
- 2) образуются пептиды и аминокислоты;
- 3) выделяется вода;
- 4) расходуется вода;
- 5) выделяется водород;
- 6) выделяется углекислый газ.

В материалах для подготовки к ЕГЭ задания на жиры чрезвычайно редки и все они – качественные, например [6]:

Соединения, общая формула которых $C_nH_{2n}O_2$, принадлежат к:

- 1) простым эфирам и жирам;
- 2) карбоновым кислотам и многоатомным спиртам;
- 3) карбоновым кислотам и сложным эфирам;
- 4) сложным эфирам и многоатомным спиртам.

В приведенном примере жир фигурирует в качестве неправильного ответа.

Таким образом, представленный в статье материал показывает, что школьники, целенаправленно готовившиеся к сдаче ЕГЭ по химии и успешно его преодолевшие, могут не справиться с заданиями университетского вступительного экзамена по химии, посвященными природным соединениям, просто потому, что налицо большой разрыв в уровнях требований, предъявляемых этими различными формами проверки знаний. Более того, выпускники, усвоившие материал по темам, связанным с природными соединениями, на уровне требований ЕГЭ, и ставшие студентами, с большой вероятностью встретятся со значительными, иногда – непреодолимыми затруднениями при дальнейшем изучении биохимических дисциплин в вузе химического или биолого-медицинского профиля.

Именно поэтому мы считаем, что задачи (качественные и, в особенности, расчетные) на вышеупомянутые темы необходимо включать в билеты вступительных экзаменов и в комплекты заданий школьных олимпиад по химии. Это поможет не только отобрать действительно подготовленных и способных абитуриентов на экзамене, но и сориентировать выпускников и учащихся предвыпускных классов, участвующих в химических олимпиадах, на

более глубокое изучение тем, связанных с химией природных соединений.

Авторы полагают, что материалы, представленные в статье, будут способствовать более широкому использованию задач на темы «Аминокислоты и белки» и «Жиры» при составлении билетов для экзаменов при поступлении в вузы на биологические и медицинские специальности и заданий химических олимпиад для школьников.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рыжова О.Н., Кузьменко Н.Е., Миронова В.Ю.* Тема «Углеводы» на школьных химических олимпиадах и вступительных экзаменах в Московском университете // Инновационные процессы в химическом образовании: материалы IV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та. 2012, с. 158-163.

2. *Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Чуранов С.С.* Сборник конкурсных задач по химии. – М.: Экзамен, 2008. – 576 с. (Серия «Абитуриент»)

3. *Кузьменко Н.Е., Теренин В.И., Рыжова О.Н. и др.* Химия: формулы успеха на вступительных экзаменах. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. – 377 с.

4. *Кузьменко Н.Е., Теренин В.И., Рыжова О.Н. и др.* Вступительные экзамены и олимпиады по химии: опыт Московского университета. – М.: Изд-во Моск. ун-та. 2011, 2012. – 624 с. (МГУ – школе)

5. *Дроздов А.А., Еремин В.В.* Пособие для подготовки к ЕГЭ по химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 194 с.

6. *Каверина А.А., Добротин Д.Ю., Медведев Ю.Н.* ЕГЭ по химии. 11 класс: учеб. пособие. – м.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 328 с.

7. Официальный информационный портал Единого государственного экзамена <http://www.ege.edu.ru/ru/main/statistics-ege/>