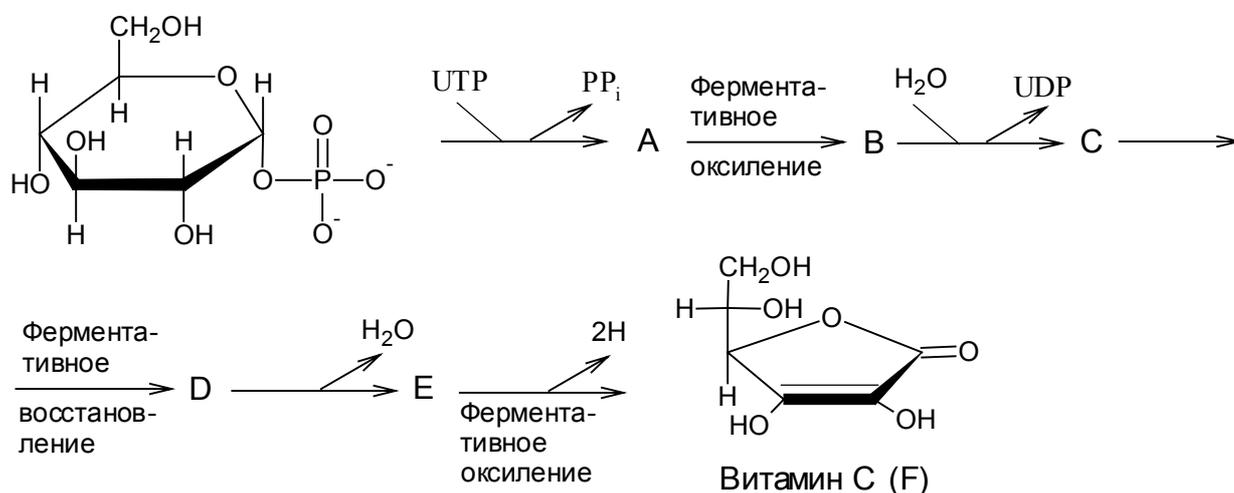


# РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ

## ЗАДАЧА 1

Вещество **F**,  $\gamma$ -лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты (L-аскорбиновая кислота, витамин C), без сомнения, всем вам хорошо известно. Это вещество играет очень важную биологическую роль. Недостаток вещества **F** в организме приводит к серьезным заболеваниям, в частности, к цинге. В промышленности данное соединение используется как антиоксидант. В многих учебниках по химии описан промышленный синтез витамина C. Многие растения и животные (но не человек!) способны синтезировать вещество **F**, однако последовательность реакций в живой природе отличается от пути, используемого в промышленности. Ниже приведена схема синтеза **F** в растительных и животных клетках (в качестве исходного соединения выберем  $\alpha$ -D-глюкозо-1-фосфат).



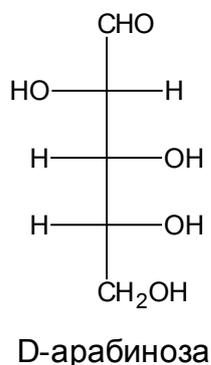
1. Расшифруйте схему превращений и приведите структуры веществ **A** – **E**. Учтите, что соединения **D** и **E** относятся к L-ряду, а в состав **B** – **D** входит карбоксилат-анион. **UDP**, **UTP** и **PP<sub>i</sub>** – уридин-дифосфат, уридин-трифосфат и неорганический пирофосфат, соответственно. При решении задачи формулу уридина приводить необязательно. Для обозначения уридина используйте «U».

2. Учитывая, что **F** проявляет антиоксидантные свойства, приведите формулу соединения **G**, в которое превращается **F** в результате окислительно-восстановительной реакции.

3. Сколько стереоизомеров существует для вещества **F** (с учетом самого вещества **F**).

4. Приведите в проекции Фишера формулы всех стереоизомеров вещества **F**.

При обработки D-арабинозы (формула приведена ниже) синильной кислотой образуется смесь соединений **H** и **I**, последующий кислотный гидролиз которых приводит к смеси соединений **K** и **J**, соответственно. При восстановлении соединений **K** и **J** амальгамой натрия в слабокислой среде образуется смесь D-глюкозы и D-маннозы, соответственно.



5. Приведите в проекции Фишера формулы соединений **H** – **J**.

Половина всех стереоизомеров вещества **F** являются производными D-арабинозы, а остальные стереоизомеры – производными другой пентозы D-ксилозы.

6. Приведите в проекции Фишера формулы тех стереоизомеров вещества **F**, которые являются производными D-арабинозы.

7. Исходя из анализа формул тех стереоизомеров вещества **F**, которые не являются производными D-арабинозы, приведите в проекции Фишера формулу D-ксилозы.

## ЗАДАЧА 2

Как известно, многие полимеры получают в реакциях поликонденсации. Однако не следует путать этот химический процесс с полимеризацией. *Полимеризация* – процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором рост каждой макромолекулы происходит в результате последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, локализованному на ее конце. *Поликонденсация* – процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем взаимодействия исходных молекул друг с другом, с реакционноспособными группами *n*-меров, а также *n*-меров между собой. Схематически этот процесс выглядит следующим образом:



где  $M_i$ ,  $M_j$  и  $M_{i+j}$  –  $i$ ,  $j$  и  $i+j$ -меры соответственно,  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  – их функциональные группы, а  $A$  – низкомолекулярный продукт, выделяющийся в реакции поликонденсации. Однако существуют примеры таких реакций, которые идут без выделения низкомолекулярного продукта.

1. Приведенная в листах ответа таблица содержит структурные формулы полимеров промышленного значения, их названия и структурные формулы их мономеров. Заполните в таблице пропущенные структурные формулы исходных веществ и полимеров и определите, какой из процессов, полимеризация (1) или поликонденсация (2), соответствует реакции получения данного полимера.

Если принять, что реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи, которой она принадлежит, то этой химической реакции также можно приписать константу равновесия, зависящую от концентраций функциональных групп X, Y и Z, а также от концентрации A.

2. Приведите общую формулу этой константы равновесия.

3. Определим степень полимеризации  $P_n$  как число исходных молекул мономера, деленное на число образовавшихся цепей. Выведите зависимость  $P_n$  от степени превращения  $q$  функциональных групп для линейной поликонденсации (каждый мономер имеет две и только две функциональные группы), предполагая, что процесс протекает необратимо и  $C_0(X) : C_0(Y) = 1:1$ .

4. а) Чему равна  $P_n$  при  $q = 1$  на основании выведенной вами формулы?

б) Почему в реальности это значение отличается от полученного вами?

в) Схематически изобразите структурную формулу продукта «полной» ( $q = 1$ ) поликонденсации.

5. Выведите зависимость  $P_n$  от степени превращения  $q$  для общего случая  $C_0(X)/C_0(Y) = r$  ( $r > 1$ ). Чему будет равна  $P_n$  при  $q = 1$  в этом случае?

6. На практике реакции поликонденсации протекают обратимо. При этом полностью удалить низкомолекулярный продукт A обычно не удается и степень превращения  $q$  оказывается значительно меньше 1. Например, при поликонденсации пентаметиленгликоля и адипиновой кислоты  $K = 6.0$ . Напишите уравнение этой реакции.

7. Найдите степень полимеризации  $P_n$  и степень превращения  $q$ , если указанные выше исходные реагенты были взяты в концентрациях 0.5 моль/л, остаточная концентрация низкомолекулярного продукта равна 0.02 моль/л и равновесие было достигнуто. Ответ подтвердите расчетами.

### ЗАДАЧА 3

Химотрипсин принадлежит к классу сериновых протеаз – ферментов, катализирующих гидролиз пептидных связей в белках. Название «сериновые» связано с тем, что именно остаток

$\alpha$ -аминокислоты серина (Ser) активного центра таких протеаз атакуют атом карбонильного углерода в субстрате.

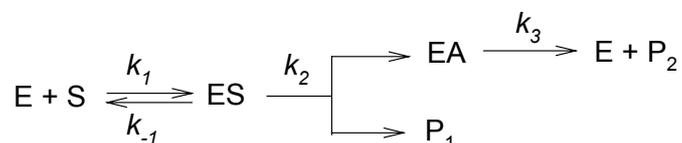
1. Дорисуйте структурную формулу серина (брутто-формула  $C_3H_7O_3N$ ) из активного центра фермента с указанием абсолютной конфигурации у  $\alpha$ -углеродного атома. Укажите тип конфигурационного изомера (R- или S-).

Химотрипсин также катализирует гидролиз низкомолекулярных субстратов, таких как этиловый эфир N-ацетил-L-тирозина (АТЭЭ) или *n*-нитроанилид N-ацетил-L-тирозина (АТНА).

2. Запишите уравнение реакции гидролиза АТЭЭ. Учтите, что брутто-формула тирозина (Тур)  $C_9H_{11}O_3N$ .

3. Запишите уравнение реакции гидролиза АТНА.

Катализ химотрипсином описывается кинетической схемой:



где E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс, EA – ацилированный фермент (промежуточное ковалентное соединение),  $P_2$  – продукт реакции – кислота,  $P_1$  – второй продукт реакции гидролиза.,  $k_1$  и  $k_{-1}$  – константы скорости образования и распада фермент-субстратного комплекса,  $k_2$  – константа скорости ацилирования фермента,  $k_3$  – константа скорости деацилирования ацилфермента.

Выражение для скорости реакции, катализируемой химотрипсином, имеет следующий вид (при условиях: стационарности по промежуточным продуктам,  $[S] \cong [S]_0$  и  $[E]_0 \ll [S]_0$ ):

$$v = \frac{k_{кат}[E]_0[S]_0}{K_m + [S]_0}$$

где  $k_{кат}$  – так называемая каталитическая константа,  $K_m$  – константа Михаэлиса,  $[E]_0$  и  $[S]_0$  – начальные концентрации фермента и субстрата, соответственно. В общем случае  $k_{кат}$  зависит и от  $k_2$ , и от  $k_3$ . В частных случаях, когда значения констант скоростей индивидуальных стадий различаются значительно, говорят о существовании лимитирующей стадии, которая определяет скорость всей ферментативной реакции, при этом  $k_{кат}$  практически равна константе скорости лимитирующей стадии. Так, для гидролиза АТНА лимитирующей стадией является ацилирование фермента, для гидролиза АТЭЭ – деацилирование ацилфермента.

4. Как соотносятся  $k_2$  и  $k_3$  в случае гидролиза АТНА? Отметьте правильный ответ крестиком.

5. Как соотносятся  $k_{3,АТНА}$  и  $k_{3,АТЭЭ}$  для реакций гидролиза АТНА и АТЭЭ в водном растворе?.

6. Выразите  $k_{\text{кат}}$  через  $k_2$  и  $k_3$  для случая, когда значения  $k_2$  и  $k_3$  соизмеримы.

Введение в среду дополнительного нуклеофила, например, изопропанола, сказывается на протекании ферментативной реакции.

7. Запишите кинетическую схему для реакции гидролиза, катализируемой химотрипсином, в присутствии небольшого количества изопропанола (изопропанол обозначить как Nu – нуклеофил).

8. Приведите схематически график зависимости общей скорости расхода субстрата в катализируемых химотрипсином реакциях (при условиях стационарности по промежуточным продуктам,  $[S] \cong [S]_0$  и  $[E]_0 \ll [S]_0$ ), от концентрации изопропанола в реакционной среде (реакционная среда – смеси вода-изопропанол различного состава) в предположении, что константа Михаэлиса от концентрации изопропанола не зависит.