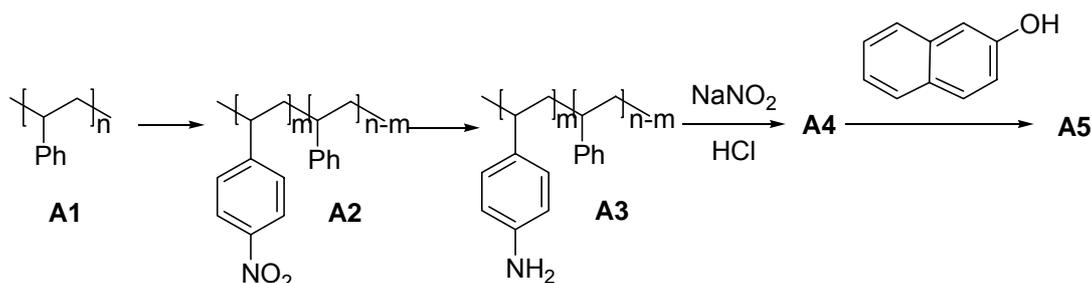


РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Задача 1

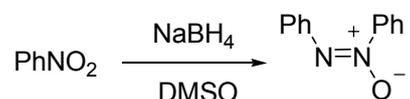
В полимераналогичных реакциях функциональные группы полимера претерпевают превращения, а основная цепь не затрагивается. С помощью таких реакций полимеру можно придать новые свойства, либо получить высокомолекулярное соединение, прямой синтез которого из мономера невозможен.

Рассмотрим схему модификации полистирола для придания ему окраски.



1. При помощи какого(их) реагента(ов) можно осуществить превращение A1 в A2?

Восстановление нитрогруппы протекает постадийно, с образованием различных интермедиатов. Полное восстановление нитрогруппы приводит к аминопроизводному. Некоторые промежуточные продукты могут быть получены селективно, например азоксибензол:



2. а) Помимо двух перечисленных выше соединений, при восстановлении нитробензола могут быть получены еще четыре азотсодержащих продукта. Приведите их структуры.

б) Изобразите структуры продуктов восстановления нитробензола, взаимодействие которых приводит к образованию азоксибензола.

в) Изобразите структурную формулу продукта восстановления поли-4-нитростирола избытком NaBH₄ в ДМСО при низкой концентрации полимера.

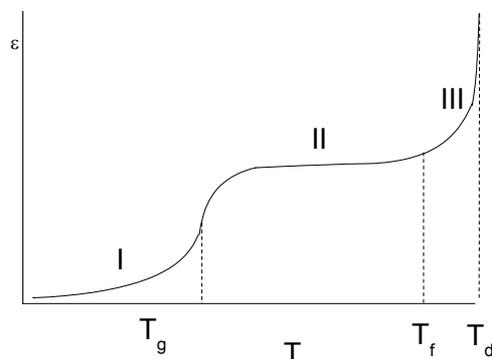
г) При высокой концентрации полимера, наряду с описанной в вопросе 2.в, становится возможной побочная реакция. Изобразите структуру фрагмента полимерной цепи, содержащего группировку – продукт этой побочной реакции.

При восстановлении образца A2 водородом получен полимерный продукт P, на титрование 1.000 г которого израсходовали 1.920 мл 0.2000 М соляной кислоты.

3. Определите степень нитрования **A2**, считая, что реакции протекают количественно.

4. Приведите структурные формулы продуктов **A4** и **A5**.

Важной характеристикой механических свойств полимеров является зависимость равновесной деформации ε , которая обусловлена распрямлением цепей полимера под действием калиброванной нагрузки, от температуры T . Чем выше подвижность полимерных цепей, тем большие равновесные деформации развиваются в образце.



Термомеханическая кривая
полистирола

При низких температурах в полимере развиваются лишь небольшие деформации (I). При температуре выше T_g полимер переходит в высокоэластичное состояние, в котором деформации определяются перемещением сегментов макромолекул (II), а выше T_f — в текучее состояние (III). При температуре T_d полимер разлагается.

5. Изобразите термомеханические кривые и укажите температуры фазовых переходов:

а) Для полистирола, восстановленного избытком NaBH_4 в ДМСО при низкой концентрации полимера (степень нитрования полистирола 5%).

б) Для полистирола, восстановленного избытком NaBH_4 в ДМСО при высокой концентрации полимера (степень нитрования полистирола 5%).

с) Для полистирола, восстановленного избытком NaBH_4 в ДМСО при высокой концентрации полимера (степень нитрования полистирола 15%).

Задача 2

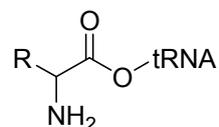
Традиционно считается, что синтез белка в процессе трансляции осуществляется с использованием 20 аминокислот, называемых каноническими. Но, как выяснилось со временем, этот список неполный и включает еще, как минимум, две аминокислоты, одна из которых является объектом нашей задачи.

Канонические аминокислоты **A**, **B** и **C** имеют массовое соотношение углерода, водорода, азота и кислорода $\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = 5.1 : 1 : 2 : 4.6$. Сжигание образцов аминокислот массой 1.00 грамм каждый в избытке кислорода с последующим поглощением продуктов реакции избытком раствора гидроксида кальция приводит к

образованию осадков с массами 3.36 г (**A**), 3.47 г (**B**) и 2.78 г (**C**). Во всех случаях осадки состоят только из вещества или веществ общей формулы CaXO_3 , где X – элемент(ы), содержащиеся в составе исходных аминокислот.

1. Изобразите общую формулу канонических аминокислот в проекции Фишера.
2. Изобразите структуры **A**, **B** и **C** с учетом стереохимии, если все они содержат как минимум две углерод-углеродные связи.

Энергия, необходимая для включения аминокислот в полипептидные цепи, сообщается аминокислоте на стадии аминоацилирования транспортных РНК (tRNA-OH). Аминоацил-тРНК имеют общую структуру:



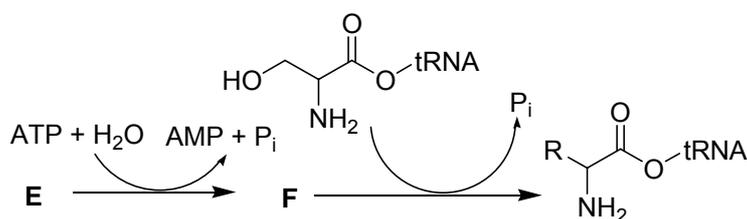
Обработка аминоацил-тРНК аминокислоты **B** никелем Ренея приводит к продукту **D**, который может участвовать в процессе трансляции и включать в состав растущей полипептидной цепи остаток другой аминокислоты из тройки **A–C**.

3. Напишите уравнение реакции образования **D** (структуру тРНК заменяйте символом tRNA-OH).

Некоторый белок, полученный введением **D** вместо аминоацил-тРНК аминокислоты **B** в модельную систему для синтеза белка, оказался нефункциональным, вследствие замены всех аминокислотных остатков **B** в нормальном белке на остатки другой аминокислоты (другими словами, мутантный белок не содержит остатков **B**).

4. Исходя из представленной выше информации, укажите, чем определяется включение того или иного аминокислотного остатка в состав белка непосредственно в ходе трансляции, выбрав из предложенного в листе ответов списка.

Одна из аминокислот тройки **A–C** имеет уникальный, отличный от всех других канонических аминокислот, путь образования аминоацил-тРНК. В ее образовании участвует аминоацил-тРНК серина, неорганические вещества **E** и **F**, а также аденозинтрифосфат (АТФ). Схема биосинтеза представлена ниже:



где АМР – аденозинмонофосфат, P_i – неорганический фосфат, вещество F (1.88% Н и 29.82% О по массе) содержит только эквивалентные атомы кислорода.

5. Предложите структуры соединений E и F.

Задача 3

Значительная часть нуклеотидов, содержащихся в ДНК, кодирует последовательность аминокислот в белках. Процесс экспрессии генетической информации включает транскрипцию (синтез РНК) и трансляцию (синтез белка). За вступление в аминокислотную последовательность каждого остатка отвечает триплет нуклеотидов в цепи ДНК. Изменения в структуре генов, называемые мутациями, могут приводить к дефектным белкам.

Так, если обе хромосомы, кодирующие структуру белка гемоглобина, подверглись точечной мутации (замена лишь одного нуклеотида на другой), возникает серповидноклеточная анемия, заболевание, при котором наблюдаются повышенная агрегация гемоглобина и деформация эритроцитов.

В таблице приведены участки нормального и мутантного генов гемоглобина.

нормальный ген	мутантный ген
5`-...CCTGAGGAG...-3`	5`-...CCTGTGGAG...-3`
3`-...GGACTCCTC...-5`	3`-...GGACACCTC...-5`

1. В составе нуклеиновых кислот в заметных количествах присутствуют лишь пять оснований. Укажите, какие из них входят в состав РНК, а какие – в состав ДНК.

2. При синтезе ДНК в реакцию удлинения цепи на каждом шаге вступают 2`-дезоксинуклеозид-5`-трифосфаты, а в результате реакции выделяется пирофосфат. Изобразите строение 3`- и 5`-концов (по одному остатку с каждого) ДНК, полученной при гомополимеризации 2`-дезоксцитидин-5`-трифосфата. Правило нумерации атомов углерода дезоксирибозы приведено ниже.

3. Приведите последовательности оснований мРНК, получающиеся в результате транскрипции участков нормального и мутантного глобинового генов, приведенных в таблице. Учтите, что считывание информации идет в направлении 3` → 5` цепи ДНК.

4. Восстановите нормальную и мутантную последовательности из трех аминокислотных остатков, если кодирующей является нижняя цепь ДНК (см. таблицу), трансляция идет в направлении 5` → 3` цепи РНК, а фрагмент генетического кода (правила считывания с матричной РНК) таков:

UUC – Phe, GUG и GUC – Val, CCU и CCA – Pro, GAA и GAG – Glu, UAU – Tyr.

5. Серповидноклеточная анемия является результатом нарушения пространственной структуры полипептидной цепи и свойств поверхности белковой глобулы. Из вариантов, приведенных в листе ответов, выберите причину этого нарушения (структурные формулы аминокислот см. ниже).

6. Мутации могут возникнуть также под воздействием физических и химических факторов. Одним из мощных мутагенов является азотистая кислота. Приведите уравнение реакции HNO_2 с остатком цитозина, в ходе которой выделяется нереакционноспособный газ.

7. Исходный цитозин, который был подвергнут мутации согласно уравнению в вопросе 6, может быть восстановлен в структуре ДНК благодаря комплементарности оснований в цепях (такой процесс называется репарацией). Укажите в листах ответов причину того, что в состав ДНК входит Т, а в состав РНК – U. Учтите, что ДНК является носителем информации и изменения данной молекулы недопустимы, а РНК – короткоживущая молекула.

8. Различия в стабильности ДНК и РНК определяются их структурными особенностями. Так, наличие ОН-группы в 2'-положении рибозы может приводить к деструкции полимерной цепочки РНК в щелочной среде. Изобразите механизм деструкции динуклеотидного фрагмента РНК (оба азотистых основания – цитозины) с участием указанной выше ОН-группы.

