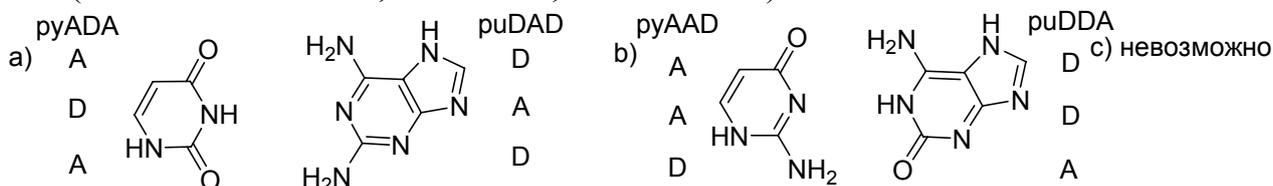


РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

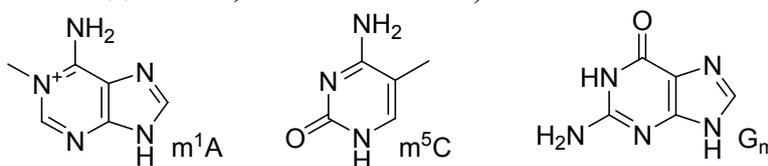
Задача 1 (авторы Б.Н. Гарифуллин, Ю.С. Головки)

1. (по 0.5 балла за а и б, 1 балл за с, всего 2 балла)



Невозможность нахождения структуры в п. с) обусловлена ароматическим характером гетероцикла и соответствующим чередованием двойных/простых связей.

2. (по 0.5 балла за соединение, всего 1.5 балла)



3. (первые 5 по 0.2 балла, последние 3 по 0.25 балла; всего 1.75 балла)

нуклеозид	A	C	G	T	U	m^1A	m^5C	m^7G
Число водородных связей	2	3	3	2	2	1	3	3

4. 13 водородных связей могут формироваться или в случае 5 пар нуклеотидов (3 тройные и 2 двойные связи), или в случае 6 пар нуклеотидов (1 тройная и 5 двойных связей). Заполним таблицу.

A (2)	G (3)	A (2)	C (3)	A (2)	C (3)	C (3)	U (2)	m^1A (1)	G (3)	C (3)	ψ (2)	T (2)	G (3)	U→ (2)
→G (3)	U (2)	m^5C (3)	C (3)	U (2)	m^7G (3)	G (3)	A (2)	G (3)	G (3)	U (2)	m^5C (3)	ψ (2)	A (2)	Y→ (0)
→A (2)	A (2)	G_m (3)	U (2)	C_m (3)	A (2)	G (3)	A (2)	C (3)	C (3)					

Из общего ряда выбиваются 1-N-метиладенозин, который способен образовывать только одну водородную связь, и вайбутозин, не образующий таких связей вовсе, разбивающие тем самым последовательность тРНК на три сегмента. Соответственно, данные минорные нуклеозиды входят в состав петель, соединяющих стебли клеверного листа. Тогда из 8 нуклеотидов, лежащих перед m^1A , 5 входят в состав первого стебля (вариант с 6 нуклеотидами невозможен, так как среди этих 8 только 4 нуклеотида образуют 2 водородные связи). Более того, первый нуклеотид (A) в состав стебля входить не может, так как в таком случае соответствующий пентануклеотид может образовывать только 12 водородных связей. Из оставшихся трех вариантов выбираем единственно возможное решение с учетом состава пар пурин-пиримидин. Естественно, что комплементарную последовательность (прочитаем в обратном

направлении) первого стебля следует искать в первой половине второго сегмента. Пример логики рассуждений: если стебель начинается с G₂, то его партнером может выступать только C в положении 19 или m⁵C в 18. В случае C₁₉ стоящий перед ним m⁵C₁₈ не может образовывать пару с A₃, а вот вариант с m⁵C подходит: G₂-C₆:G₁₄-m⁵C₁₈. Другие два возможных пентануклеотида аналогичным образом выбраковываются.

Теперь определим состав второй петли. Вариант с 6 нуклеотидами опять невозможен, так как есть только одна область с высоким содержанием нуклеотидов, образующих 2 водородные связи при необходимости наличия как минимум двух. Так как вайбутозин входит в состав петли, то среди следующих за ним 10 нуклеотидов должны быть 5 из второго стебля. С учетом схемы 3 тройные + 2 двойные водородные связи возможны три варианта, из которых, пользуясь озвученной выше логикой, находим единственно верный: G₂₄-Ψ₂₈:A₃₆-C₄₀. (по 1.5 балла за стебель; всего 3 балла)

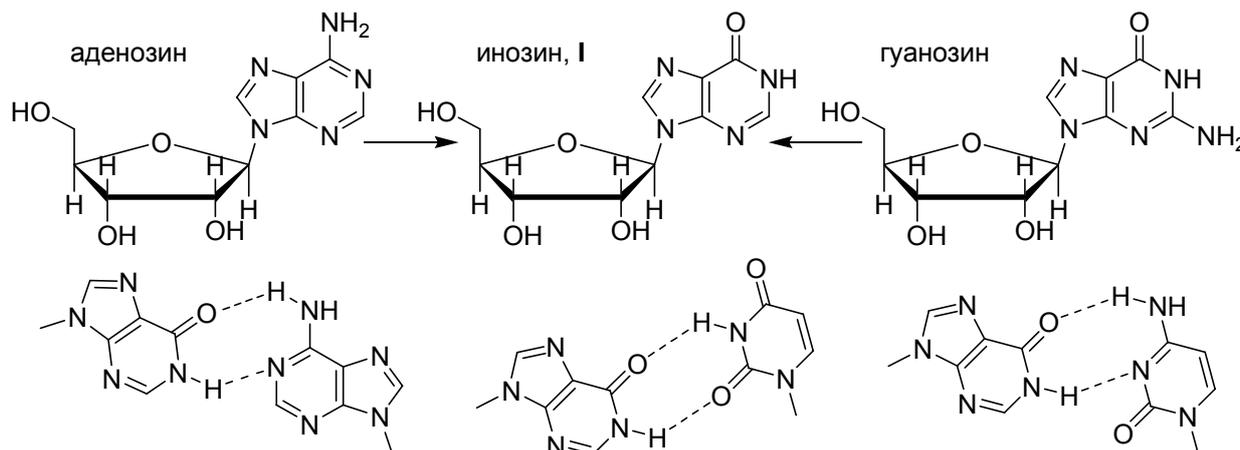
5. Рассчитаем молекулярную массу нуклеозида I, если он содержит *n* атомов O:

$$M(\mathbf{I}) = 1600n / 29.82 = 53.66n.$$

В состав нуклеозиды должно входить не менее 4 атомов кислорода (именно столько содержится в остатке рибозы). Рассмотрим три варианта:

<i>n</i>	4	5	6
M (I)	214.64	268.30	321.96
M (азот. основ-е)	82.34	136.00	189.66

Вариант с *n* = 4 не подходит, так как даже пиримидиновые основания имеют большую, чем 82.34 г/моль молекулярную массу. В случае *n* = 6 – ситуация обратная. При *n* = 5 нетрудно видеть, что разница между массой предполагаемого азотистого основания и молекулярной массой пурина (120 г/моль) составляет 16 г/моль, что как раз свидетельствует о дополнительном атоме O. Последний должен быть экзотическим и быть связанным с углеродом, находящимся в 6 позиции пуринового цикла (образование в одну стадию из канонического пуринового основания):



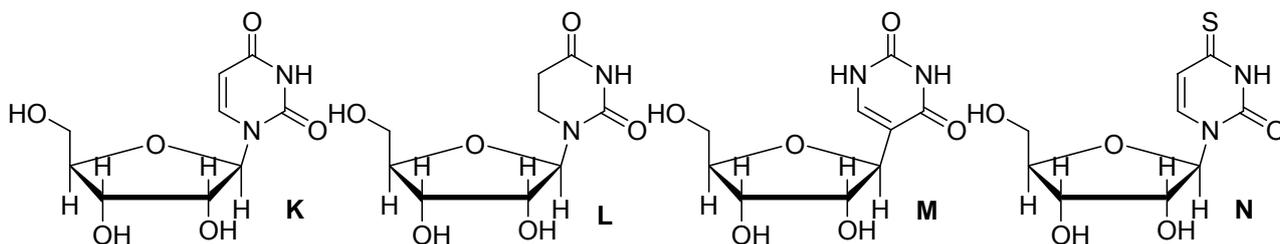
(1.75 баллов за **I**, по 0.5 балла за структуры, всего 3.25 баллов)

6. Все нуклеозиды, исходя из данных распределения донорных и акцепторных групп, являются производными пиримидина и содержат остаток рибозы (модификация в составе РНК). Структуре руADA среди главных нуклеозидов соответствуют риботимидин и рибоуридин. Но риботимидин содержит 2 экзоциклических атома кислорода и метильную группу, что противоречит условию. Соответственно, **K** – уридин, содержащий 44.22% углерода по массе. Соединение **M**, образующееся из **K** под действием изомеразы, имеет идентичное содержание углерода, что подтверждает сделанные выводы.

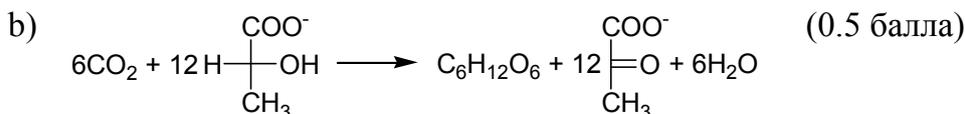
Исходя из содержания углерода, молекулярные массы соединений **K** и **L** различаются на 2 г/моль, что может соответствовать двум атомам водорода. С учетом же сохранения донорно-акцепторной структуры (руADA) гидрированию в **K** подвергается С=С связь гетероцикла с образованием дигидроуридина **L**.

Соединение **M**, будучи изомером уридина, представлено в виде руADA, что означает сохранение группировки атомов, ответственных за образование водородных связей. **M** будучи нуклеозидом не содержит N-гликозидной связи, что говорит в пользу наличия в его составе С-гликозидной связи, в формировании которой могут принять участие только атомы углерода 5 и 6 гетероцикла. В случае участия в формировании гликозидной связи 6-го атома углерода соответствующий нуклеозид не сможет отвечать структуре руADA, поэтому **M** – псевдоуридин.

В случае **N** разница молекулярных масс исходного и конечного нуклеозидов составляет 16 г/моль. Согласно распределению донорно-акцепторных групп, в **N** исчезает акцепторная группа при 4 атоме углерода гетероцикла, но число экзоциклических атомов не меняется. Если бы исчезала акцепторная группа при втором атоме углерода, распределение донорных и акцепторных групп стало бы AD, что противоречит условию. В случае замены (трансферазная реакция!) атома кислорода на неизвестный заместитель его масса должна составить $16 + 16 = 32$ г/моль, что соответствует атому серы. Действительно, тиогруппа не может участвовать в формировании водородных связей. Поэтому **N** – 4-тиоуридин. (0.5 балла за **K**, по 1 баллу за **L** – **N**, всего 3.5 балла)



Задача 2 (автор А.К. Гладилин)

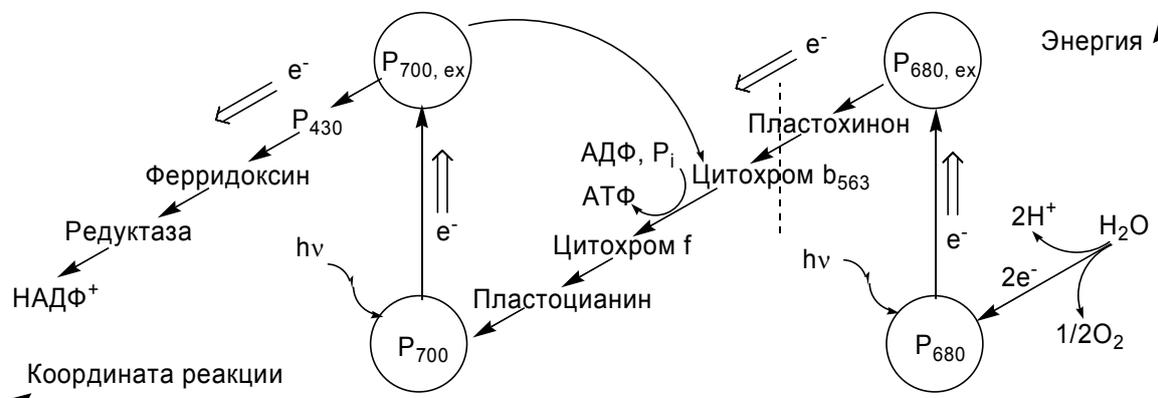


4. P_{700} . Обязательными продуктами световой стадии, используемымися далее в темновых реакциях, являются АТФ и НАДФН. Однако АТФ может образовываться за счет энергии НАДФН в независимом процессе. Таким образом, абсолютно необходимым продуктом фотосинтеза является НАДФН, а он образуется в результате действия P_{700} . (1 балл)

5,7,8. Вода заполняет «дырку» в фотосистеме P_{680} . При этом одна молекула H_2O «поставляет» в фотосистему два электрона, два протона выбрасываются в окружающую среду, и образуется $\frac{1}{2}\text{O}_2$. (1.5 балла)

Восстановление выделения кислорода, подавленного диуроном, при добавлении внешнего акцептора электронов свидетельствует о том, что снова начинает функционировать фотосистема P_{680} . Однако АТФ при этом не вырабатывается, соответственно диурон блокирует одну из стадий между $P_{680, \text{ex}}$ и цитохромом f (принимается любое положение пунктирной линии между указанными точками диаграммы). (1.5 балла)

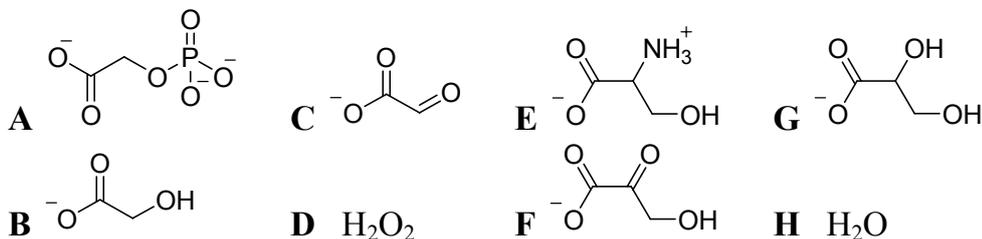
Для осуществления циклического процесса подходит только P_{700} (P_{680} и так отдает электроны для образования АТФ в линейном процессе). Электрон должен попадать на электрон-транспортную цепь не ниже цитохрома b_{563} (принимается любое положение между цитохромом b_{563} и $P_{680, \text{ex}}$). (1.5 балла)



6. Для образования одной молекулы кислорода необходимо «забрать» у воды 4 электрона. Вода предоставляет электрон в P_{680} , когда там образуется «дырка», что связано с поглощением одного кванта света. Эта «дырка» в P_{680} возникает, чтобы

заполнить «дырку» в P_{700} , образовавшуюся также с поглощением одного кванта света. Итак, на один электрон из воды поглощается 2 кванта света, соответственно, на 4 электрона (одну молекулу кислорода) – 8 квантов света. (2 балла)

9.



A – двухуглеродная молекула, содержащая фосфат. **B** – та же молекула, но без фосфата. Фосфат был исходно связан с OH-группой, логично предположить, что и в **A** он связан с ней же. **D** образуется из **B** и, возможно кислорода. **B** состоит из максимум трех элементов: углерода, водорода и кислорода. **D** состоит из двух элементов. Варианты ферментативного разложения алифатики на другую алифатику и водород или метан/этан/ацетилен в клетках растений выглядят абсурдно. Вариант с двуокисью и окисью углерода не проходит, поскольку двуокись углерода особенно сильным ядом не является, по крайней мере, присутствует в воздухе. Остается вариант с пероксидом водорода (**D**) и водой (**H**). Следовательно, переход от **B** к **C** – это окисление, при котором формально с органического субстрата «снимаются» два водорода. При переходе от **C** к глицину происходит обмен карбонильной и аминогруппы, а в составе глицина есть карбоксильная группа. Тогда, в **C** должны быть карбоксильная и карбонильная группы. Предшественником карбонильной группы **C** является OH-группа **B**, что подтверждает сделанное выше предположение.

Вторую половину схемы удобнее расшифровывать с конца. Исходя из того, что с образованием 3-фосфоглицерата из **G** сопряжена реакции расщепления АТФ до АДФ, а неорганический фосфат при этом не выделяется, **G** – это глицерат. **G** образуется в результате восстановления **F**. Соответственно, **F** содержит карбонильную группу и состоит только из углерода, водорода и кислорода (не содержит азота). **E**, будучи альфа-аминокислотой, азот содержит. С учетом обмена карбонильной и аминогрупп при переходе от **E** к **F**, **F** содержит карбонильную группу в α -положении. Части схемы сходятся на аминокислоте **E**, единственным вариантом для которой является серин. (по 1 баллу за **A** и **E**, по 0.5 балла за каждое прочее вещество, всего 5 баллов)

Задача 3 (авторы Ю.С. Головки, Б.Н. Гарифуллин)

1. В зависимости от видовых особенностей и внешних условий метаболизм глюкозы может протекать по одному из следующих направлений:

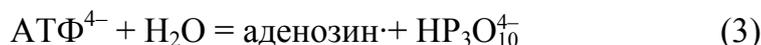
окисление	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$
спиртовое брожение	$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5OH$
молочнокислородное брожение	$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CH(OH)CO_2^- + 2H^+$

Поскольку $\Delta_r G^0 = \sum_{\text{продукты}} \Delta_f G^0 - \sum_{\text{реагенты}} \Delta_f G^0$, в приложении к записанным реакциям имеем:

процесс	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
окисление	$6 \cdot (-386.2) + 6 \cdot (-237.2) - (-917.2) = -2823.2$
спиртовое брожение	$2 \cdot (-386.2) + 2 \cdot (-181.5) - (-917.2) = -218.2$
молочнокислородное брожение	$2 \cdot (-516.6) - (-917.2) = -116.0$

Видно, что энергоэффективность анаэробных процессов существенно ниже (3 балла).

2. Всякая отвечающая условию реакция должна сопровождаться разрывом единственной фосфатной связи. Поскольку молекула АТФ содержит три таких связи, а по условию наиболее устойчивой формой фосфатных анионов является монопротонированная, возможны следующие процессы:



Для лучшего понимания процессов рассмотрим подробнее первую из записанных реакций. В числе продуктов этой реакции оказываются ионы водорода, стандартным состоянием для которых является 1 М раствор (а не 10^{-7} М). Именно поэтому в биохимии зачастую предпочитают пользоваться кажущимися значениями констант равновесия (K') и стандартной энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G'$). В данном случае $K' = \frac{K}{[H^+]}$,

поэтому $\Delta_r G' = -RT \ln K' = \Delta_r G^0 + RT \ln [H^+] = \Delta_r G^0 \pm \ln 10 \cdot RT \cdot \text{pH}$. Естественно, что если в реакции переносится N протонов, то приходим к приведенной в условии формуле $\Delta_r G'$ (Дж/моль) = $\Delta_r G^0 \pm \ln 10 \cdot N \cdot RT \cdot \text{pH}$. Выбор знака в выражении можно сделать, осуществив вышеприведенные выкладки; или же из тех соображений, что раз энергия гидролиза АТФ используется для реализации других процессов, то это экзергоническая реакция ($\Delta_r G' < 0$), чему отвечает лишь знак минус. Окончательно имеем (2 балла):

р-я	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r G'$, кДж/моль
(1)	$(-1089.3) + (-1906.1) - (-2768.1) - (-237.2) = 9.9$	$9.9 - \ln 10 \cdot 8.314 \cdot 298 \cdot 7 \cdot 10^{-3} = -30.0$
(2)	$(-1957.2) + (-1040.5) - (-2768.1) - (-237.2) = 7.6$	$7.6 - \ln 10 \cdot 8.314 \cdot 298 \cdot 7 \cdot 10^{-3} = -32.3$
(3)	$(-2842.3) + (-194.5) - (-2768.1) - (-237.2) = -31.5$	-31.5

3. Если бы вся свободная энергия аэробного окисления глюкозы (2823.2 кДж/моль) могла быть использована в синтезе АТФ (из АДФ и фосфата), то было бы получено $\frac{2823.2}{30.0} = 94$ моль последнего.

А поскольку реально синтезируется 32 моль, условный КПД составляет $\frac{32}{94} = 0.34$ (1 балл).

4. Для процесса $АТФ^{4-} + АМФ^{2-} = 2АДФ^{3-}$

$$\Delta_r G^0 = 2 \cdot (-1906.1) - (-1040.5) - (-2768.1) = -3.6 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{3600}{8.314 \cdot 298}\right) = 4.3.$$

Анализ катализируемого аденилаткиназой равновесия показывает, что при истощении клеточных запасов АТФ концентрация АМФ увеличивается, что служит сигналом к интенсификации катаболических процессов и регенерации запасов АТФ (аллостерическая регуляция).

$$K = \frac{[АДФ^{3-}]^2}{[АТФ^{4-}] \cdot [АМФ^{2-}]} \Rightarrow [АМФ^{2-}] = \frac{0.7^2}{2.6 \cdot 4.3} = 0.044 \text{ мМ} = 44 \text{ мкМ} \text{ (1.5 балла)}$$

5. Длительность рассматриваемой прогулки составит $60 \cdot \frac{3}{4} = 45$ минут. За это время человек израсходует $17 \cdot 45 = 765$ кДж энергии. Для покрытия таких энергозатрат потребуется гидролиз $\frac{765}{30.0} = 25.5$ моль АТФ, что эквивалентно $503 \cdot 25.5 \cdot 10^{-3} = 12.8$ кг соединения. Естественно, что такая масса АТФ не может реально содержаться в организме. Пул данного соединения постоянно пополняется за счет катаболизма питательных веществ (1 балл).

6. Протонные помпы используют энергию гидролиза АТФ для выкачивания протонов против градиента концентраций. Для любых заряженных частиц справедливо $E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln c_i$, что применительно к протонам приводит к упрощенному соотношению E (мВ) = $-59 \cdot \text{pH}$, данному в условии. Для протонов, находящихся в различных концентрациях по разные стороны клеточной мембраны, имеем: $\Delta E = 59(\text{pH}_{\text{вне}} - \text{pH}_{\text{внутри}}) = -378$ мВ. Но, учитывая, что выкачивание протонов осуществляется еще и против электрического потенциала, обусловленного другими ионами, полный мембранный потенциал составит $E = -50 - 378 = -428$ мВ.

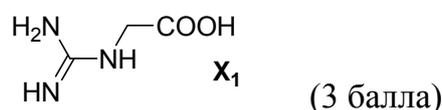
Тогда $\Delta G = -F \cdot E = -96500 \cdot (-0.428) = 41.3$ кДж/моль. За сутки секретруется $6 \cdot 24 = 144$ ммоль соляной кислоты, а значит, и равное количество протонов. Затра-

чиваемая энергия может быть компенсирована гидролизом $\frac{0.144 \cdot 41.3}{30.0} = 0.198$ моль АТФ, или 100 г (2.5 балла).

7. Обратим внимание, что, во-первых, мы имеем дело с уравнениями реакций, а во-вторых, реакции включают вещества **X** и **Y** в равных молярных соотношениях. Тогда справедливо равенство: $M(\text{глицин}) - M(\text{H}_2\text{O}) = M(\mathbf{X}_1) - M(\mathbf{Z})$. Или, исходя из формул участников реакции, брутто-формула \mathbf{X}_1 отличается от формулы **Z** на группировку атомов $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$ ($M = 57.06$ г/моль). Тем самым, \mathbf{X}_1 содержит на 1 атом азота больше, чем **Z**. Для определения числа атомов азота в соединениях \mathbf{X}_1 и **Z** можно составить следующее уравнение, где n – число атомов N в соединении **Z**:

$\frac{100 \cdot 14.01}{35.89} \cdot (n + 1) - \frac{100 \cdot 14.01}{46.65} \cdot n = 57.06$, откуда $n = 2$. Теперь нетрудно рассчитать молекулярные массы соединений: $M(\mathbf{X}_1) = 117.10$ и $M(\mathbf{Z}) = 60.06$ г/моль. Определим структуру вещества **Z**. На безазотистый остаток в его составе приходится 32 г/моль. Учитывая, что мы имеем дело с канонической аминокислотой **X**, возможный спектр входящих в состав **Z** элементов, помимо N, ограничен C, H, O (S и Se имеют слишком большие атомные массы). Единственной разумной комбинацией из трех представленных атомов с массой 32 г/моль является CH_4O (при отсутствии кислорода остаток должен быть представлен как C_2H_8 , при наличии 2-х атомов O в остатке нет углерода и водорода).

Следовательно, молекулярная формула **Z** – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Так как атомы азота в структуре **Z** являются идентичными, то единственным вариантом является мочевины. Молекулярная формула \mathbf{X}_1 – $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$. В структуре \mathbf{X}_1 , исходя из уравнений реакций (1) и (2), а также названия фермента, должен быть фрагмент структуры глицина: $-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Второй фрагмент молекулы (CH_4N_3), несомненно, похож на структуру мочевины, при этом два атома азота в нем должны быть равноценными. Объединяя все вышесказанное, имеем:



8. Так как креатин содержит 9 атомов водорода (исходя из данных спектра), то при его образовании из \mathbf{X}_1 происходит перенос одной метильной группы. Чтобы сформировался предложенный паттерн интегральных интенсивностей, метилирование должно произойти строго по вторичному атому азота:

