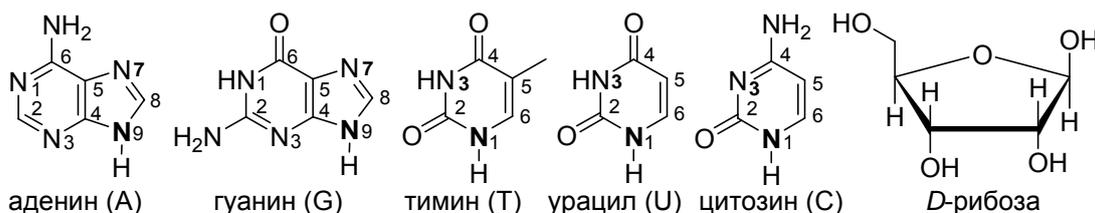


РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

Общеизвестны пять главных гетероциклов – производных пурина (пу) и пиримидина (пу), входящих в состав нуклеиновых кислот (НК). Их структуры с нумерацией атомов и указанием атомов азота, участвующих в образовании N-гликозидной связи с остатком *D*-рибозы или *D*-дезоксирибозы, приведены ниже.



Функционирование НК подразумевает формирование между нуклеотидами как минимум двух водородных связей. Принцип образования таких связей может быть проиллюстрирован на примере пары С – G (D – донор, А – акцептор).



1. Предложите структуры производных пу и пу, содержащие аналогичные паре G – С экзоциклические группы, для трех комплементарных пар: а) пуADA – пуDAD; б) пуAAD – пуDDA; в) пуAAA – пуDDD.



Транспортные РНК (т-РНК) содержат канонические и нетривиальные азотистые основания. Вторичная структура тРНК *L*-фенилаланина представлена стеблями (непрерывная последовательность из спаренных между собой водородными связями нуклеотидов) и петлями (последовательность неспаренных нуклеотидов между стеблями). Ниже приведен фрагмент тРНК *L*-фенилаланина, участвующий в формировании двух стеблей, содержащих по 13 водородных связей каждый.

A	G	A	C	A	C	C	U	m ¹ A	G	C	ψ	T	G	U→
→G	U	m ⁵ C	C	U	m ⁷ G	G	A	G	G	U	m ⁵ C	ψ	A	Y→
→A	A	G _m	U	C _m	A	G	A	C	C					

где m¹A – 1-N-метиладенозин; m⁵C – 5-метилцитидин; m⁷G – 7-N-метилгуанозин; N_m – обозначение производного нуклеотида N, метилированного по 2'-гидроксильной

группе рибозы; ψ – псевдоуридин (образует 2 водородные связи с аденином); Y – вайбутозин (не образует водородных связей).

2. Изобразите структуры азотистых оснований, образующих m^1A , m^5C и G_m .

3. Укажите число водородных связей, формируемых A , C , G , T , U , m^1A , m^5C , m^7G .

В составе стеблей каждое азотистое основание формирует максимально возможное число водородных связей с соответствующим партнером. Пуриновые основания образуют пары исключительно с пиримидиновыми, и наоборот.

4. Изобразите структуры обоих стеблей тРНК *L*-фенилаланина с использованием предложенных выше обозначений нуклеотидов.

Включение аминокислот в состав белка основано на распознавании антикодоном тРНК комплементарного кодона матричной РНК. Поскольку число тРНК меньше числа возможных кодонов, для опознавания критичны лишь два основания антикодона, третье же часто представлено минорным основанием **I**.

Рибонуклеозид на основе **I** содержит 29.82% O по массе; в одну стадию превращается в нуклеозид, содержащий каноническое азотистое основание; образует по 2 водородные связи с остатками A , C и U в составе кодона, что является отклонением от канонического правила спаривания нуклеотидов.

5. Предложите структуру **I** и изобразите схему формирования водородных связей между **I** и A , C , U с указанием доноров и акцепторов.

Канонический нуклеозид **K** в составе РНК может подвергаться модификации с образованием минорных нуклеозидов **L**, **M** и **N** (представлены в таблице).

нуклеозид	массовая доля C, %	тип нуклеозида	число экзоциклических групп	класс фермента, катализирующего образование из K
K	?	pyADA	2	–
L	43.86	pyADA	2	?
M	44.22	pyADA	2	изомераза
N	41.50	pyDA	2	трансфераза

M не является субстратом ферментов, гидролизующих N-гликозидные связи.

6. Установите структуры соединений **K** – **N**.

Задача 2

Фотосинтез – процесс поглощения солнечной энергии и ее превращения в энергию биомассы (углеводов). Фотосинтезирующие организмы разнообразны. Их можно разделить на два класса: образующие и не образующие кислород.

1. Запишите уравнение фотосинтеза глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) высшими растениями.

Фотосинтезирующие бактерии не образуют кислорода. Зеленые серные бактерии используют в качестве доноров водорода сероводород, а молочные бактерии – лактат (2-гидроксипропионат).

2. Запишите уравнения фотосинтеза глюкозы, осуществляемого а) зелеными серными бактериями; б) молочными бактериями.

3. Запишите общее уравнение фотосинтеза глюкозы, обозначая донор водорода XH_2 .

Фотосинтез включает две фазы: световую (протекает только на свету) и темновую (не требует освещения). В результате световой стадии образуются высокоэнергетические соединения НАДФН и АТФ, энергия которых используется в темновых реакциях синтеза углеводов. Световая стадия представлена в виде энергетической диаграммы (Z-схемы) на Листе ответов. При поглощении света фотосистема P_{700} переходит в возбужденное состояние и отдает электрон, инициируя последовательность окислительно-восстановительных реакций, конечным продуктом которой является НАДФН (образуется только по Z-схеме). В результате потери электрона в P_{700} образуется так называемая «дырка», которая «заполняется» электроном, поступающим от фотосистемы P_{680} , (в ней, в свою очередь, тоже образуется «дырка»).

4. Зеленые бактерии имеют только одну фотосистему. Укажите, какую? Учтите: АТФ может образовываться в независимом процессе за счет энергии НАДФН.

5. Дорисуйте на Z-схеме в Листе ответов реакцию образования кислорода. Учтите: для образования O_2 необходимо функционирование обеих фотосистем.

6. Сколько фотонов должно быть поглощено для образования одной молекулы O_2 ?

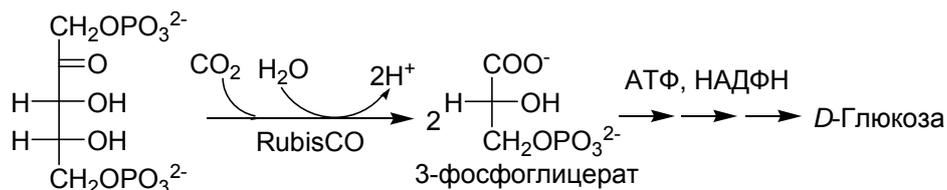
Обработка хлоропластов гербицидом диуроном приводит к подавлению образования O_2 и АТФ. Выделение O_2 можно восстановить добавлением внешнего акцептора электронов, но АТФ при этом не вырабатывается.

7. В Листе ответов проведите пунктирную линию через точку, в которой диурон блокирует Z-схему.

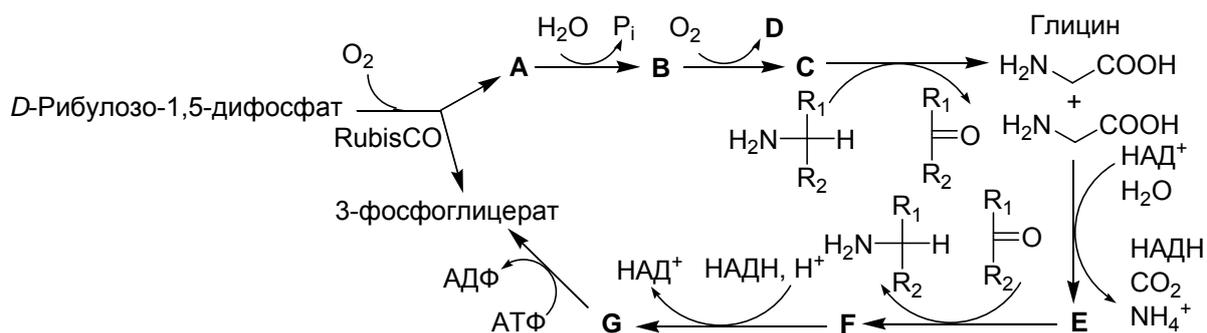
При избытке НАДФН в клетке единственным продуктом световой стадии является АТФ. При этом реализуется дополнительный циклический процесс передачи электронов от возбужденной фотосистемы.

8. Укажите на Z-схеме циклический путь переноса электронов.

Растения синтезируют углеводы в цикле Кальвина. Ключевая стадия цикла – катализируемая ферментом RubisCO фиксация CO₂ на рибулозо-1,5-дифосфате с образованием двух эквивалентов 3-фосфоглицерата:



У многих растений средней полосы, наряду с циклом Кальвина, протекает конкурирующий процесс – фотодыхание (см. схему ниже), что приводит к снижению прироста биомассы. В основе фотодыхания лежит способность RubisCO связывать не только CO₂, но и O₂. В этом случае из одного эквивалента рибулозо-1,5-дифосфата образуется по одному эквиваленту 3-фосфоглицерата и **A**. Далее через ряд промежуточных продуктов (**B** – **C**) образуется каноническая α-аминокислота глицин, из двух молекул которой образуется другая каноническая α-аминокислота (**E**). Глицин и **E** могут быть использованы для синтеза белков или через интермедиаты **F** и **G** превратиться в 3-фосфоглицерат, как указано на схеме ниже. P_i – неорганический фосфат.

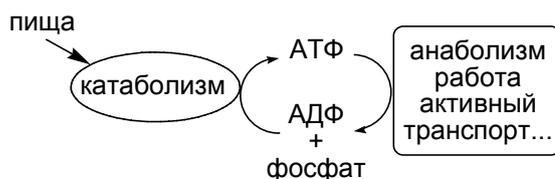


D (состоит из двух элементов) является ядом для клеток, и ферментативно разлагается, давая безвредное вещество **H** (состоит из тех же двух элементов) и газ.

9. Изобразите структурные формулы соединений **A** – **H**.

Задача 3

Питание обеспечивает энергетические потребности организма. Центральную роль в энергообмене всех клеток организма играет аденилатная система.



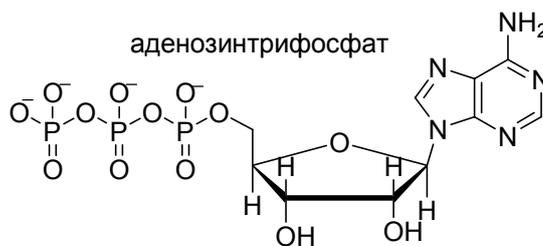
Расщепление (катаболизм) углеводов - один из основных быстро мобилизуемых источников энергии в организме. Присутствие кислорода в системе является фактором, во многом определяющим направление метаболических процессов.

Вещество	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
глюкоза _(р)	-917.2	АТФ ⁴⁻ _(р)	-2768.1	H ⁺ _(р)	0.0
лактат _(р)	-516.6	АДФ ³⁻ _(р)	-1906.1	НРО ₄ ²⁻ _(р)	-1089.3
этанол _(р)	-181.5	АМФ ²⁻ _(р)	-1040.5	НР ₂ О ₇ ³⁻ _(р)	-1957.2
H ₂ O _(ж)	-237.2	аденозин _(р)	-194.5	НР ₃ О ₁₀ ⁴⁻ _(р)	-2842.3
СО ₂ (г)	-386.2				

1. Запишите уравнения катаболизма глюкозы (C₆H₁₂O₆) в аэробных и анаэробных (молочнокислородное и спиртовое брожение) условиях. Пользуясь данными таблицы, рассчитайте $\Delta_r G^0$ этих процессов. *Возможные продукты указаны в таблице.*

Поскольку большинство биохимических реакций протекает при pH около 7, для их описания предпочитают пользоваться кажущимися значениями $\Delta_r G'$. Если в реакции связывается или высвобождается N протонов, то $\Delta_r G'$ (Дж/моль) = $\Delta_r G^0 \pm \ln 10 \cdot N \cdot RT \cdot \text{pH}$.

2. Гидролиз АТФ – источник энергии для осуществления других метаболических процессов. Запишите уравнения всех возможных реакций гидролиза АТФ, сопровождающихся



разрывом одной связи Р–О. Рассчитайте $\Delta_r G'$ этих реакций ($T = 298\text{K}$). (При pH 7 наиболее устойчивой формой для любого неорганического фосфатного аниона является монопротонированная.)

3. Запасы АТФ пополняются за счет окисления питательных веществ. Оцените эффективность (в %) аэробного метаболизма глюкозы, если при полном окислении 1 моль моносахарида синтезируется 32 моль АТФ (из АДФ и фосфата).

4. В клетках мозга концентрации АТФ⁴⁻ и АДФ³⁻ составляют 2.6 и 0.7 мМ соответственно. Фермент аденилаткиназа катализирует равновесный процесс:

$ATP^{4-} + AMP^{2-} = 2ADP^{3-}$. Рассчитайте $\Delta_r G^0$ данной реакции. Укажите в листе ответов биологическое значение данной реакции. Какова концентрация AMP^{2-} в этих клетках?

5. Энергия, выделяемая при гидролизе АТФ, используется, в том числе, и для реализации мышечных сокращений. Человек, идущий с умеренной скоростью (4 км/ч), расходует около 17 кДж/мин энергии. Оцените, какая масса АТФ должна подвергнуться гидролизу при прогулке протяженностью 3 км. Выберите в листе ответов верное утверждение относительно полученной Вами массы АТФ.

6. Активный транспорт использует энергию макроэргов. Parietalные клетки желудочного эпителия переносят протоны против максимального в организме градиента (рН внутри клетки 7.4, в желудочном соке 1.0). Их мембраны содержат H^+/K^+ -АТФазу, использующую энергию гидролиза АТФ для транспорта H^+ . Протонные помпы выделяют в желудочный сок 6 ммоль HCl в час. Мембранный потенциал париетальных клеток (разность потенциалов внутри и вне клетки, E) определяется вкладом H^+ ($E_1(\text{мВ}) = -59 \text{ рН}$) и всех других ионов ($E_2 = -50 \text{ мВ}$). Рассчитайте величину E этих клеток, а также оцените массу АТФ, гидролиз которой обеспечит суточную секрецию соляной кислоты. Учтите, что $\Delta G = -F \cdot E$, где $F = 9.65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$, а E – мембранный потенциал.

Креатинфосфат – важный макроэрг, участвующий в процессе регенерации АТФ и ГТФ из соответствующих дифосфатов. Синтез его предшественника – креатина – протекает в два этапа из аминокислоты X. На первой стадии происходит превращение, катализируемое ферментом амидинотрансферазой и описываемое уравнением реакции:



В свою очередь, аминокислота Y может образовываться из X по другой реакции, уравнение которой выглядит следующим образом:



7. Определите структуры X_1 и Z без выяснения структуры X и Y, если X_1 и Z содержат 35.89% (2 типа атомов) и 46.65% (1 тип атомов) N по массе соответственно.

8. На второй стадии X_1 метилируется с образованием креатина, ПМР спектр которого содержит четыре синглета с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 3 : 2 : 1. Определите структуру креатина.