

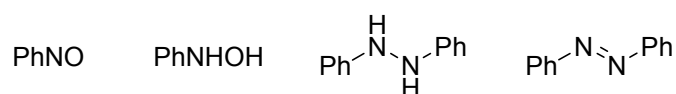
РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Задача 1 (авторы Карпушкин Е.А. и Скобелева В.Б.)

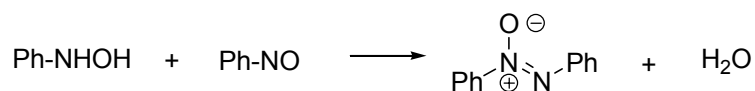
1. Нитрование ароматических соединений обычно происходит под действием нитрующей смеси (конц. HNO_3 + конц. H_2SO_4). Другие возможные реагенты: ацетилнитрат, азотная кислота в уксусной кислоте или нитрометане, тетрафтороборат нитрония.

2. а) Последовательное восстановление нитрогруппы приводит к нитрозо- и гидросиламинобензолу. Реакция нитрозобензола и анилина дает азобензол.

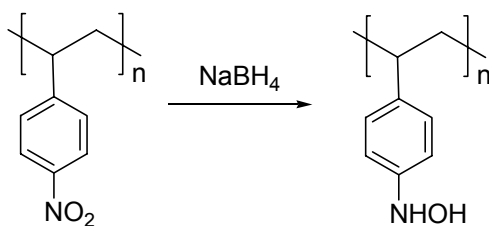
Структурные формулы продуктов:



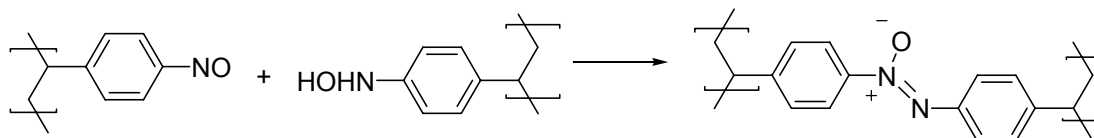
б) Азоксибензол может образоваться при взаимодействии промежуточных продуктов восстановления: гидросиламино- и нитрозопроизводных:



в) Так как азоксибензол образуется из гидросиламинобензола и нитрозобензола, то в данных условиях продуктом наиболее полного восстановления нитрогруппы является гидросиламин. В случае полимерного нитросоединения объемная полимерная цепь препятствует межмолекулярному образованию азоксифрагментов, поэтому полимер будет восстановлен в поли-*пара*-(гидросиламино)стирол:



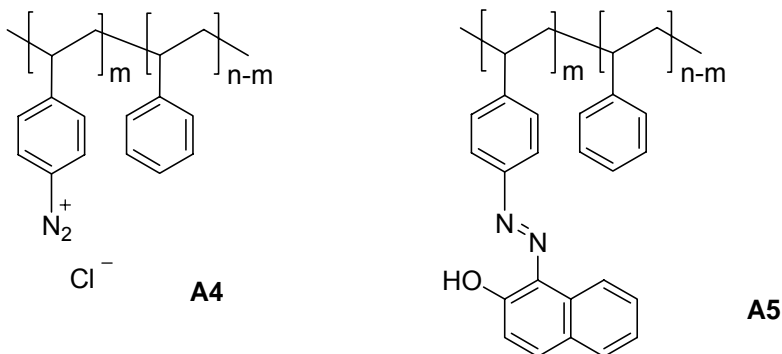
д) При высокой концентрации полимера возможно возникновение межцепочечных азокси-сшивок и образование разветвленного полимерного продукта:



3. Восстановление водородом превращает нитрогруппы в аминогруппы. Таким образом, в образце имеются только звенья *n*-аминостирола и стирола. Соляной кислотой было оттитровано $1.920 / 1000 \cdot 0.2000 = 3.840 \cdot 10^{-4}$ моль звеньев, масса которых составляет $3.840 \cdot 10^{-4} \cdot 119.16 = 0.0458$ г. Остальная масса (0.9542 г)

приходится на звенья стирола, количество которых составляет $0.9542 / 104.15 = 9.162 \cdot 10^{-3}$ моль. Таким образом, нитрованию подверглись 4.02% звеньев полистирола.

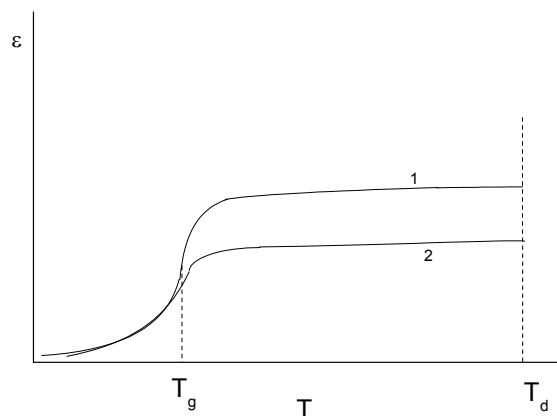
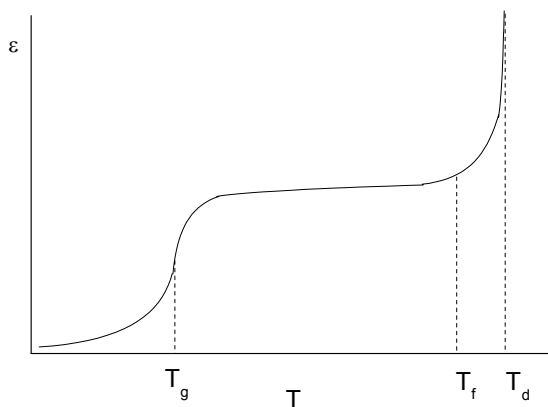
4. **A4** – продукт реакции диазотирования – соответствующая соль диазония, **A5** – азосочетания (именно азогруппировка, сопряженная с ароматическими системами, являющаяся основой многих красителей, определяет окраску полимера):



5. а) При небольшой степени нитрования стирола звенья *para*-гидроксиламиностирола не будут оказывать влияния на вид термомеханической кривой. Незначительно будут изменяться температуры стеклования и течения, но общий вид кривой (график слева) не изменится.

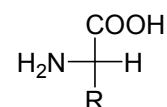
б,с) В случае сшитого полимера (см. ответ на вопрос 2.d), полимер не будет способен к течению, так как весь образец будет связан в единую трехмерную структуру. Поэтому T_f у сшитого полимера будет отсутствовать.

Увеличение степени нитрования стирола приводит к увеличению степени сшивания цепей полимера. Чем сильнее сшит полимер, тем более затруднены перемещения его цепей (по геометрическим соображениям), поэтому при одинаковой деформации в образце развиваются более сильные равновесные напряжения, а при фиксированной нагрузке (то есть заданном напряжении) равновесная деформация будет ниже (правый график).



Задача 2 (автор Гарифуллин Б. Н.)

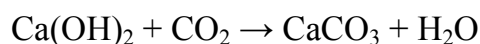
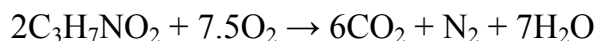
1. Общая формула канонических аминокислот:



2. Рассчитаем на основании соотношений массовых долей элементов их мольное отношение: $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = \frac{5.1}{12} : \frac{1.1}{1} : \frac{2}{14} : \frac{4.6}{16} = 3 : 7 : 1 : 2$

A, **B** и **C** содержат в своей нетто-формуле фрагмент $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$. Для моноаминомонокарбоновой аминокислоты соотношение N:O составляет как раз 1:2 (один атом азота аминогруппы и два атома кислорода карбоксильной группы). В общем случае подобное соотношение (N : O = 1 : 2) может сохраняться в случае равенства числа амино- и карбоксильных групп в молекуле аминокислоты, но не существует канонических аминокислот, одновременно содержащих по две или более амино- и карбоксильные группы.

Предположим, что одна из аминокислот не содержит никаких иных элементов, кроме входящих в соотношение, указанное в условии (т.е. имеет алифатическую боковую группу). Тогда нетрудно определить массу осадка, образующегося при пропускании продуктов сгорания через раствор гидроксида кальция:



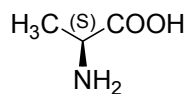
Количество вещества аминокислоты:

$$\nu(\text{амк}) = \frac{1.00 \text{ г}}{89.1 \text{ г/моль}} = 1.12 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

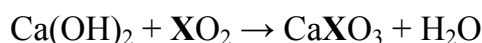
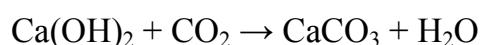
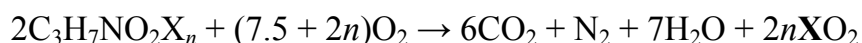
Тогда масса карбоната кальция составит:

$$m(\text{CaCO}_3) = 3 \cdot 1.12 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 100.1 \text{ г/моль} = 3.36 \text{ г}$$

Полученное значение совпадает с таковым для аминокислоты **A**. Отсюда формула **A** – $C_3H_7NO_2$; для α -аминокислоты возможна единственная структура L-аланина (L и α , так как аминокислота участвует в процессе трансляции):



B и **C** однозначно содержат еще какой-то элемент или элементы. Поэтому можно предположить для этих аминокислот следующую общую формулу $C_3H_7NO_2X_n$. Тогда, исходя из общей формулы продуктов, содержащихся в составе осадка, наиболее вероятны следующие уравнения реакций:



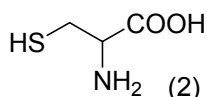
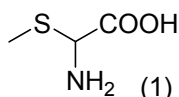
Тогда для аминокислоты **B** справедливо следующее уравнение:

$$3 \cdot 100.1 \cdot 1.00 / (89.1 + n \cdot M(X)) + n \cdot (88.1 + M(X)) \cdot 1.00 / (89.1 + n \cdot M(X)) = 3.47,$$

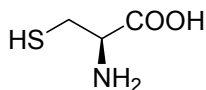
упрощение которого приводит к зависимости $M(X)$ от n :

$$M(X) = (88.1 \cdot n - 8.8) / 2.47 \cdot n$$

Нетрудно оценить интервал возможных атомных масс для **X** – от 32 до 35.5 г/моль, которому соответствуют только два элемента – S и Cl. В данном случае **X** – сера при $n = 1$ (для хлора возникает нецелое n ; кроме того, хлор не относится к числу биогенных элементов). Тогда аминокислота **B** имеет формулу $C_3H_7NO_2S$, которой соответствуют две α -аминокислоты:



В условии сказано, что аминокислоты **A** – **C** содержат как минимум две углерод-углеродные связи, а значит, структура (1) исключается. **B** – аминокислота цистеин:



По аналогии для аминокислоты **C**:

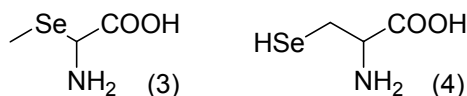
$$3 \cdot 100.1 \cdot 1.00 / (89.1 + n \cdot M(X)) + n \cdot (88.1 + M(X)) \cdot 1.00 / (89.1 + n \cdot M(X)) = 2.78,$$

упрощение которого приводит к зависимости $M(X)$ от n :

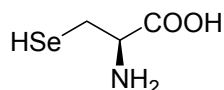
$$M(X) = (52.3 + 88.1 \cdot n) / 1.78 \cdot n$$

В данном случае диапазон атомных масс элементов гораздо шире: 49.5 – 79 г/моль. Простое рассмотрение имеющегося списка приводит к единственному

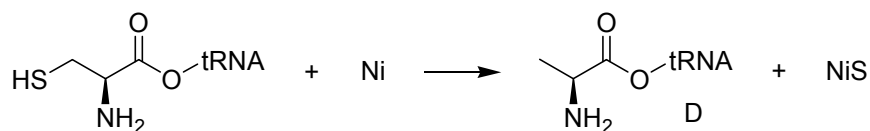
варианту: **X** – селен (металлы не подходят, для мышьяка получается нецелое n), а α -аминокислота **C** имеет формулу $C_3H_7NO_2Se$, которой также соответствуют две структуры:



Аналогично определению **B**, структура (3) исключается. **C** – аминокислота селеноцистеин:



3. Аминокислота **B**, как мы ранее выяснили, – цистеин. Понятно, что к растущей полипептидной цепи вместо цистеина будет присоединяться аланин, другая аминокислота из тройки **A** – **C** (селенсодержащие соединения в реакции не участвуют). Поэтому уравнение реакции:



Более того, **D** – именно аминоксил-тРНК, так как только в составе подобного соединения аминокислоты могут участвовать в процессе трансляции.

4. Очевидно, что рибосома включает в полипептидную цепь неверные, с точки зрения белка, аминокислотные остатки. Если бы аминокислоты своей структурой определяли включение в состав белка в ходе трансляции, то на первом же кодоне, кодирующем включение цистеина, синтез белка в модельной системе прекратился бы. Соответственно, отпадают варианты 1, 3 и 4. С другой стороны, тРНК модификации не подвергается (тРНК не может комодифицироваться с аминокислотой; иначе непонятно, как происходит узнавание, наличие которого доказывается заменой цистеина на аланин абсолютно в каждом случае). Значит, тРНК определяет, какая аминокислота будет включена в полипептидную цепь следующей. Правильный ответ – вариант 2.

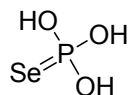
5. Рассчитаем молярное соотношение Н:О для соединения **F**.

$$n(\text{H}) : n(\text{O}) = 1.88/1.01 : 29.82/16.00 = 1 : 1$$

Если представить формулу **F** как $(\text{OH})_n\text{Y}$, где **Y** – некая группа атомов, то на **Y** приходится 68.3% от массы **F** или $36.65n$ г/моль. В состав **Y** входит фосфор (неорганический фосфат среди продуктов реакции **F** с аминоксил-тРНК серина) и

сера или селен. Для $n = 1$ или 2 подходящих вариантов нет. Единственным разумным ответом является $n = 3$, когда молекулярная масса Y составляет 109.95 г/моль, что соответствует сумме атомных масс фосфора и селена. Формула **F** – H_3PSeO_3 , **E** – H_2Se .

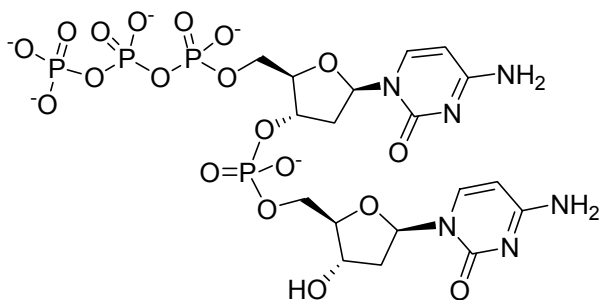
Можно предложить следующую структуру **F** с учетом того, что все атомы кислорода в его структуре эквивалентны:



Задача 3 (авторы Головки Ю.С., Гладиллин А.К.)

1. В состав ДНК входят основания аденин, гуанин, цитозин, тимин; а в состав РНК – аденин, гуанин, цитозин, урацил.

2. Учитывая тип конденсации, приходим к следующей структуре ДНК:



3. При восстановлении последовательности матричной РНК следует учесть:

- принцип комплементарности оснований (C – G, A – T(U));
- замену тимина на урацил при переходе от ДНК к РНК;
- направление считывания генетического кода.

В результате, в каждом случае получим по две возможные последовательности, соответствующие разным кодирующим цепям.

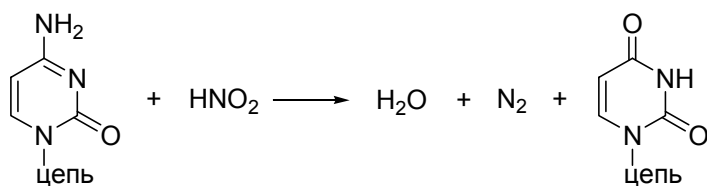
нормальная последовательность	мутантная последовательность
5`-...CCUGAGGAG...-3`	5`-...CCUGUGGAG...-3`
5`-...CUCCUCAGG...-3`	5`-...CUCCACAGG...-3`

4. Зная, какая из цепей является кодирующей, можем восстановить аминокислотные последовательности.

нормальная последовательность	мутантная последовательность
...Pro-Glu-Glu...	...Pro-Val-Glu...

5. При указанной мутации происходит замена остатка глутаминовой кислоты на остаток валина, что приводит к значительному увеличению гидрофобности данного участка цепи и сказывается на пространственном строении белковой глобулы (правильный вариант ответа – 3).

6. Азотистая кислота будет вступать в реакцию диазотирования с аминогруппой цитозина, приводя к образованию урацила.



7. Правильным ответом является второй вариант. Если бы в ДНК входил U, а не T, то было бы невозможно отличить исходные U, от U, которые получились в результате дезаминирования C и которые надо исправлять. А так все ясно: T – остается без изменений, U – исправляется на C.

8.

