



ETAP III

29.03.2008

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Konkurencyjne równowagi

Reakcje kompleksowania są często stosowane w analizie chemicznej do rozdzielania mieszanin jonów. Efektywne kompleksowanie wymaga doboru odpowiedniego środowiska reakcji, gdyż w roztworach o odczynie alkalicznym mogą się wytrącać wodorotlenki niektórych metali, a w roztworach o zbyt niskim pH, protonowanie ligandu może utrudniać tworzenie kompleksów.

Efekty te można prześledzić na przykładzie szczawianowych kompleksów jonów żelaza(III).

Przygotowano dwa roztwory (**A** i **B**) azotanu(V) żelaza(III) o stężeniu $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Dodatkowo, roztwór **A** zawierał kwas szczawiovowy (H₂C₂O₄) w stężeniu 0,10 mol/dm³, a roztwór **B** zawierał szczawian disodu (Na₂C₂O₄), również w stężeniu 0,1 mol/dm³.

Polecenia:

- (8,5 pkt.) Oblicz pH i stężenie wolnych jonów C₂O₄²⁻ w roztworach **A** i **B**.
- (5,0 pkt.) Przeprowadzając odpowiednie obliczenia wykaż, że w jednym z tych roztworów wytrąci się osad Fe(OH)₃.
- (3 pkt.) Dla roztworu, w którym nie wytrąca się osad, oblicz, jaki ułamek całkowitego stężenia wszystkich rozpuszczalnych form żelaza(III) stanowi kompleks z maksymalną liczbą ligandów, czyli Fe(C₂O₄)₃³⁻.
- (3,5 pkt.) Oceń, który z wymienionych w zadaniu roztworów (kwasu szczawiovowego czy szczawianu disodu) jest bardziej przydatny do oddzielania jonów Fe(III) w postaci kompleksów szczawianowych. Określ, jaki procent całkowitej ilości żelaza(III) pozostaje w tym roztworze w postaci wolnych jonów Fe³⁺.

Korzystając z uproszczonych zależności należy wykazywać słuszność stosowanych przybliżeń.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości stałych:

Sumaryczne stałe trwałości kompleksów Fe³⁺ z jonami C₂O₄²⁻:

$$\beta_1 = 1 \cdot 10^8; \beta_2 = 2 \cdot 10^{14}; \beta_3 = 3 \cdot 10^{18}$$

Stałe dysocjacji H₂C₂O₄: $K_{a1} = 0,05$; $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-5}$.

Iloczyn rozpuszczalności Fe(OH)₃: $K_{s0} = 2,5 \cdot 10^{-39}$

ZADANIE 2

Reakcje chlorowców

A. Próbkę jodku potasu o masie 9,13 g rozpuszczono w 100 g gorącej wody. Do roztworu dodano 13,96 g jodu i intensywnie mieszano do całkowitego rozтворzenia. Otrzymany roztwór zateżono, a następnie ochłodzono do temperatury około 2°C i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone ciemnobrązowe kryształy soli **A** odsączono, przemyto i osuszono.

Próbkę uwodnionego związku **A** o masie 0,950 g rozpuszczono w wodzie i otrzymany roztwór miareczkowana 0,2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w obecności wskaźnika skrobiowego, zużywając 21,7 cm^3 titranta.

Polecenie:

a. (4,0 pkt.) Podaj wzór związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.

B. Gorący roztwór jodku potasu o dużym stężeniu nasycano gazowym chlorem, aż do momentu, kiedy wytrącony początkowo brunatny osad uległ rozтворzeniu. Na zakończenie do roztworu wprowadzono niewielką porcję stałego jodku potasu. Z otrzymanego roztworu po ochłodzeniu do temperatury około 0°C, wykrystalizowano pomarańczowe kryształy uwodnionej soli **B**. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych stwierdzono, iż anion soli **B** ma analogiczną budowę przestrzenną jak anion soli **A**. Ustalono także, że związek ten jest nietrwały na powietrzu, a w atmosferze ochronnej ulega rozkładowi w około 215°C.

Próbkę soli **B** o masie 15,32 g wygrzano w atmosferze azotu w temperaturze 250°C, a masa próbki po reakcji wyniosła 4,48 g. Otrzymanym produktem był biały, dobrze rozpuszczalny w wodzie związek, którego wodny roztwór po zmieszaniu z roztworem AgNO_3 daje biały, serowaty osad rozpuszczalny między innymi w amoniaku.

Polecenia:

b1. (3,5 pkt.) Ustal stechiometrię związku **B**.

b2. (2,0 pkt.) Napisz równania reakcji otrzymywania oraz rozkładu związku **B**.

C. Badania konduktometryczne roztworu jodu w pirydynie wykazały, że przewodzi on prąd elektryczny. W celu identyfikacji jonów występujących w tym roztworze wykonano następujące doświadczenie. Roztwór jodu w pirydynie przeniesiono do rozdzielacza, dodano chloroform, a następnie wodny roztwór chloranu(VII) srebra. Po kilku minutach wytrząsania roztwór wodny, w którym strącił się żółty osad trudno rozpuszczalnego związku, oddzielono od warstwy chloroformu. Roztwór chloroformowy przeniesiono do krystalizatora i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone kryształy soli **C** (chloranu(VII)) odsączono, przemyto i wysuszono. Próbkę związku **C** o masie 0,946 g rozpuszczono w wodzie i dodano kilka gramów jodku potasu. Powstały jod odmiareczkowano roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu 0,2 mol/dm^3 , zużywając 24,6 cm^3 titranta. Analiza struktury krystalicznej związku **C** wykazała, że budowa przestrzenna jego kationu jest analogiczna jak anionów w solach **A** i **B**.

Polecenia:

c1. (4,0 pkt.) Przeprowadź odpowiednie obliczenia i podaj wzór związku **C**.

c2. (2,0 pkt.) Napisz równanie reakcji zachodzącej w roztworze jodu w pirydynie.

c3. (1,5 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji otrzymywania soli **C**.

c4. (3,0 pkt.) Określ jaką budowę przestrzenną mają aniony soli **A** i **B** oraz kation soli **C**.
Odpowiedź uzasadnij.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

K – 39,10 g/mol; I – 126,90 g/mol; Cl – 35,45 g/mol; O – 16,00 g/mol; N – 14,01 g/mol;
C – 12,01 g/mol; H – 1,01 g/mol

ZADANIE 3

Wodór z metanolu i metanol z wodoru

A. Znalezienie bezpiecznej, wydajnej i taniej metody magazynowania wodoru jest obecnie celem prac badawczych prowadzonych w wielu laboratoriach chemicznych na świecie. „Poręczne” magazyny mogą dostarczać wodoru na przykład, do zasilania wodorowych ogniw paliwowych wykorzystywanych w przyjaznych dla środowiska samochodach elektrycznych.

Jednym z rozważanych rozwiązań jest „magazynowanie” wodoru w postaci metanolu, który można poddać następującej reakcji katalitycznej:



Gdy z 1,00 molem metanolu reaguje 1,00 mol wody, entalpia i entalpia swobodna reakcji wynoszą odpowiednio: $\Delta H_r^0(374\text{K}) = +53 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta G_r^0(374\text{K}) = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Do reaktora termostatowanego w temperaturze 374 K i zawierającego odpowiedni katalizator wprowadzono 1,00 mol metanolu i 1,00 mol wody. Reaktor jest tak skonstruowany, że mieszanina reakcyjna jest stale utrzymywana pod ciśnieniem 1000 hPa.

Polecenia:

- a1. (2,0 pkt.) Oblicz stałą równowagi reakcji metanolu z parą wodną w temperaturze 374 K.
- a2. (5,0 pkt.) Oblicz, jaki procent metanolu ulegnie przekształceniu do wodoru gdy reakcja osiągnie stan równowagi.
- a3. (6,0 pkt.) W innym eksperymencie (w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury) do reaktora wprowadzono 1,00 mol metanolu, 1,00 mol wody i 20,00 moli azotu. Oblicz, jaki teraz procent metanolu ulegnie rozkładowi do wodoru, gdy reakcja osiągnie stan równowagi.
- a4. (2,0 pkt.) Reakcja metanolu z wodą jest procesem endotermiczną. Oblicz, jaki procent utworzonego wodoru musi zostać utleniony do wody, aby efekt cieplny procesu otrzymywania wodoru był zerowy, wiedząc, że gdy z 1,00 molem tlenu reagują 2,00 mole wodoru ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$) entalpia i entalpia swobodna reakcji wynoszą odpowiednio: $\Delta H_r^0(374\text{K}) = -485 \text{ kJ mol}^{-1}$ oraz $\Delta G_r^0(374\text{K}) = -450 \text{ kJ mol}^{-1}$.

B. W niektórych badaniach stosuje się związki podstawione izotopowo. Z mieszaniny CO_2 i wodoru wzbogaconego w cięższy izotop (deuter) zsyntetyzowano próbkę metanolu. Na podstawie pomiarów wykonanych za pomocą spektrometru mas stwierdzono, że w otrzymanej próbce liczba molekuł metanolu zawierających dokładnie 3 atomy deuteru i 1 atom protu jest 1,55 razy większa niż liczba molekuł metanolu zawierających dokładnie 2 atomy deuteru i 2 atomy protu.

Polecenie:

- b. (5,0 pkt.) Oblicz procentową zawartość deuteru (w procentach atomowych) w próbce wodoru.

W obliczeniach przyjmij wartość stałej gazowej $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

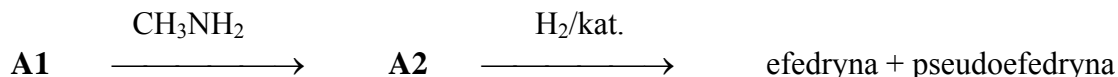
ZADANIE 4

Synteza leków

Wiele związków stosowanych jako leki zawiera w swojej cząsteczce pierścień aromatyczny. Należą do nich m.in. efedryna i hydroksyzyna. Dogodnymi substratami do syntezy takich leków są pochodne aldehydu benzoowego lub sam ten aldehyd.

A. Efedryna, związek o masie molowej 165,2 g/mol, występuje w naturze i był stosowany od 4 tysięcy lat w medycynie chińskiej, między innymi jako składnik mieszanek ziołowych.

Obecnie efedryna jest znanym lekiem działającym na układ krwionośny, nerwowy i oddechowy, ale budzi kontrowersje ze względu na podobieństwo strukturalne do niektórych substancji narkotycznych. Związek ten może być otrzymany z substancji **A1** w wyniku następujących przemian:



Efektywnym sposobem otrzymywania związku **A1** jest metoda biochemiczna, która polega na fermentacji sacharozy w obecności aldehydu benzoowego. Powstający przejściowo w wyniku fermentacji aldehyd octowy reaguje z aldehydem benzoowym ale w tych warunkach nie tworzy się typowy produkt kondensacji aldolowej (związek **A0**). Przebiega nietypowa reakcja acyloinowa, prowadząca do powstania związku **A1** (enancjomer o konfiguracji *R*).

Cząsteczki efedryny i pseudoefedryny zawierają po dwa „asymetryczne” (stereogeniczne) atomy węgla i są diastereoizomerami, przy czym w pseudoefedrynie konfiguracje obu asymetrycznych atomów węgla są takie same (*R, R*). Przemiana **A1** → **A2** oraz redukcja związku **A2** przebiegają bez zmiany konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla.

Dla związku **A1** znane są następujące dane spektroskopowe:

Widmo IR (film, cm^{-1}): 3454, ~3000, ~2900, 1713 (podano tylko wybrane pasma);

Widmo ^1H NMR (w CDCl_3 , δ w ppm od TMS): 2,08 (singlet, 3H), 3,88 (szeroki sygnał, 1H), 5,09 (singlet, 1H), 7,34 (multiplet, 5H);

Widmo ^{13}C NMR (w CDCl_3 , δ w ppm od TMS): 25,3; 80,1; 127,2; 128,6; 128,9; 137,8; 206,8.

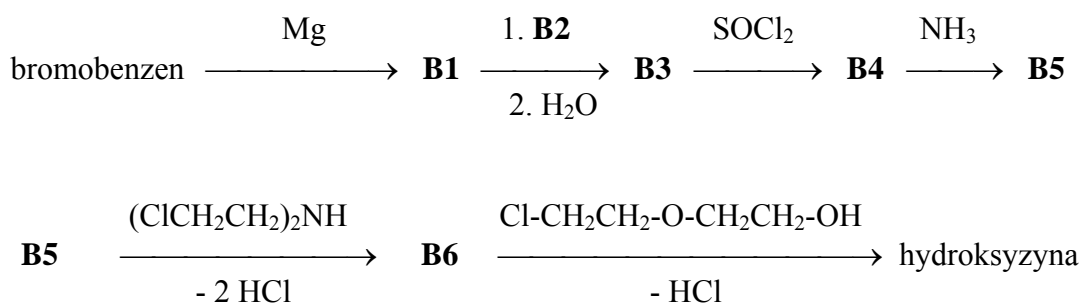
Polecenia:

a1. (1,0 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny lub szkieletowy związku **A0** - głównego produktu typowej kondensacji aldolowej aldehydu benzoowego i aldehydu octowego.

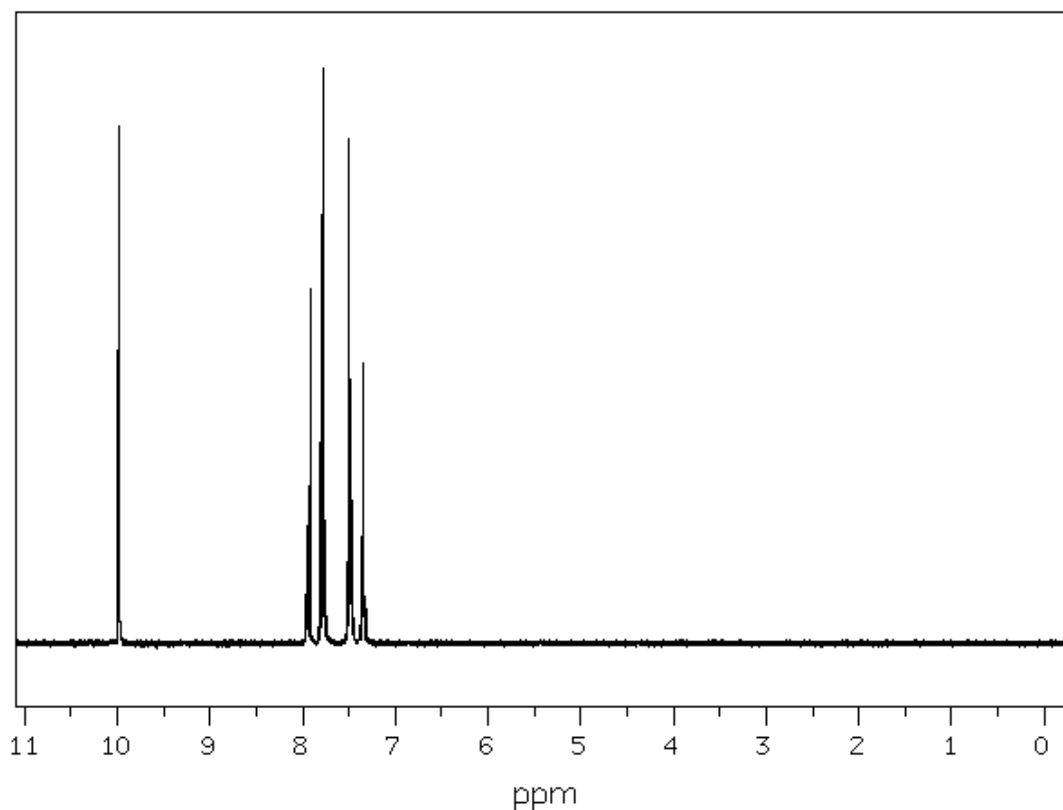
a2. (3,0 pkt.) Ustal wzór związku **A1** na podstawie danych spektroskopowych i przedstaw swój tok rozumowania (uzasadnienie).

a3. (8,0 pkt.) Podaj wzory perspektywiczne związków **A1**, **A2**, efedryny i pseudoefedryny.

B. Hydroksyzyna, stosowana jako lek przeciwdepresyjny, jest związkiem o wzorze sumarycznym $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (a w postaci chlorowodoru: $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$), który można otrzymać z bromobenzenu i związku **B2** na drodze przemian opisanych schematem:



Związek **B2** jest prostą pochodną aldehydu benzoowego. Jego widmo ^1H NMR pokazane jest na rysunku:



Polecenie:

b. (8 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **B2** – **B6**, hydroksyzyny oraz kationu występującego w jej chlorowodorku.

ZADANIE 5

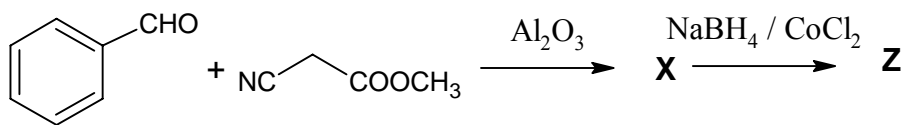
Analogi peptydów opioidowych

Analizowano trzy związki **A**, **B**, **C** będące analogami endogennych peptydów o działaniu przeciwbólowym. Wiadomo, że wszystkie związki były krótkimi peptydami (wszystkie składały się z takiej samej liczby aminokwasów), zbudowanymi z aminokwasów aromatycznych oraz iminokwasu. W sekwencji dwóch peptydów w miejscu jednego aminokwasu białkowego był wbudowany aminokwas nienaturalny.

Za pomocą spektrometrii mas określono, że związki **A** i **B** miały masę molową o 14 g/mol większą niż związek **C**. Wszystkie trzy związki wykazywały pozytywny wynik próby ninhydrynowej. Po przeprowadzeniu reakcji trawienia chymotrypsyną okazało się, że z peptydów **A** i **C** otrzymano po 3 fragmenty, natomiast z peptydu **B** tylko 2 fragmenty. W przypadku dwóch peptydów otrzymano fragment o masie molowej 262 g/mol, dodatkowo z jednego z tych peptydów, fragment o masie molowej 165 g/mol.

W wyniku degradacji Edmana (jeden cykl) każdego z analizowanych peptydów otrzymano taką samą pochodną o masie 298 g/mol, a powstałe w ten sposób krótsze fragmenty nie dawały fioletowego zabarwienia z ninhydryną.

Aminokwas nienaturalny występujący w sekwencji można otrzymać w wyniku następujących przemian:



Polecenia:

- (3,0 pkt.) Podaj ogólny schemat degradacji Edmana oraz wzór półstrukturalny (szkieletowy) pochodnej, której powstawanie opisano w treści zadania.
- (7,0 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne (szkieletowe) substancji **X** oraz **Z** i odpowiedz, czy podany cykl reakcji prowadzi do otrzymania produktu czynnego optycznie.
- (9,0 pkt.) Podaj sekwencje peptydów **A**, **B**, **C** (użyj kodu 3-literowego, a w miejscu aminokwasu nienaturalnego wpisz **U**) i każdą z nich krótko uzasadnij.
- (1,0 pkt.) Wyjaśnij, odnosząc się do treści zadania, jaki wpływ na stabilność peptydów w warunkach fizjologicznych, ma obecność aminokwasu nienaturalnego.

PUNKTACJA: wszystkie zadania po **20 pkt.**, łącznie **100 pkt.**

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: **300 minut**



ETAP III

29.03.2008

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Roztwór A. Kwas szczawiowy jest kwasem dwuprotonowym. Ponieważ wartość K_{a1} jest dość duża, a różnica stałych dysocjacji K_{a1} i K_{a2} jest znaczna, stężenie jonów H^+ można obliczyć uwzględniając tylko pierwszy etap dysocjacji, ale należy wówczas zastosować równanie kwadratowe:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

gdzie c jest stężeniem kwasu szczawiowego. Po przekształceniu:

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] - K_{a1}c = 0$$

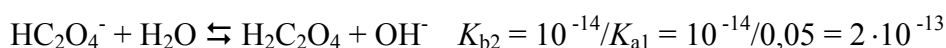
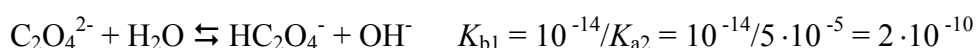
Po rozwiązaniu otrzymujemy $[H^+] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ (stopień dysocjacji kwasu wynosi 50%). Ponieważ $K_{a2} < [H^+]/40$, udział jonów H^+ z drugiego etapu dysocjacji rzeczywiście jest pomijalnie mały. W rezultacie $pH = -\log(0,05) = 1,3$.

Ponieważ:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

i w przybliżeniu $[H^+] = [HC_2O_4^-]$, stąd $[C_2O_4^{2-}] = K_{a2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Roztwór B. Jony $C_2O_4^{2-}$ mogą ulegać reakcjom protonowania:



Stałe K_{b1} i K_{b2} są bardzo małe, a różnica między nimi jest duża. Dlatego stężenie jonów OH^- można wyznaczyć z uproszczonego równania, uwzględniając tylko stałą K_{b1} :

$$[OH^-] = (K_{b1}c)^{1/2} = (2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1)^{1/2} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \quad (c: \text{stężenie } Na_2C_2O_4)$$

Stopień protonowania $= [OH^-]/c = 4,5 \cdot 10^{-5}$ jest bardzo mały, co potwierdza słuszność wyboru równania uproszczonego. Ponadto $K_{b2} < [OH^-]/40$, czyli dominuje pierwszy etap protonowania (prowadzący do wytworzenia jonów $HC_2O_4^-$).

W rezultacie $pH = 14 + \log(4,5 \cdot 10^{-6}) = 8,7$.

Jednocześnie można przyjąć, że $[C_2O_4^{2-}] = c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$.

b. Osad wodorotlenku żelaza(III) prawdopodobnie wytrąca się w roztworze o wyższym pH (roztwór B), co można będzie sprawdzić po obliczeniu stężenia wolnych jonów Fe^{3+} .

Całkowite stężenie rozpuszczalnych form Fe(III), c_{Fe} wynosi:

$$c_{Fe} = [Fe^{3+}] + [FeC_2O_4^+] + [Fe(C_2O_4)_2^-] + [Fe(C_2O_4)_3^{3-}]$$

Korzystając ze wzorów definiujących stałe trwałości kompleksów, można zapisać:

$$[FeC_2O_4^+] = \beta_1[Fe^{3+}][C_2O_4^{2-}], \quad [Fe(C_2O_4)_2^-] = \beta_2[Fe^{3+}][C_2O_4^{2-}]^2,$$

$$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] = \beta_3[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3$$

W rezultacie: $c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + \beta_1[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3$,
a po wyłączeniu stężenia jonów Fe^{3+} przed nawias:

$$c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}](1 + \beta_1[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3).$$

$$\text{stad: } [\text{Fe}^{3+}] = c_{\text{Fe}} / (1 + \beta_1[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3)$$

Stężenie wolnych ligandów (jonów $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) w roztworze **B** zostało wcześniej wyznaczone (polecenie **a.**). Podstawiając do powyższego równania jego wartość ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) oraz wartości stałych trwałości kompleksów, otrzymujemy: $[\text{Fe}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-20} \text{ mol/dm}^3$.

Iloczyn stężeń $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 3 \cdot 10^{-20} \cdot (4,5 \cdot 10^{-6})^3 = 3 \cdot 10^{-36} > K_{s0}$ – osad może się wytrącić.

- c.** Skoro osad powstaje tylko w jednym z roztworów, to w roztworze **A** się nie wytrąca. W tym roztworze ułamek molowy $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, X , w stosunku do całkowitego stężenia wszystkich rozpuszczalnych form żelaza(III) wyniesie:

$$X = [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] / c_{\text{Fe}}$$

$$X = \beta_3[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 / ([\text{Fe}^{3+}] + \beta_1[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3),$$

$$\text{czyli } X = \beta_3[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 / (1 + \beta_1[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3).$$

Po podstawieniu $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (z polecenia **a.**), otrzymamy: $X = 0,43$.

Oznacza to, że tylko 43 % jonów $\text{Fe}(\text{III})$ obecnych w roztworze występuje w postaci jonów kompleksowych z maksymalną liczbą ligandów szczawianowych.

- d.** Szczawian sodu jest nieprzydatny do oddzielania jonów $\text{Fe}(\text{III})$ w postaci kompleksów, ponieważ wytrąca osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Stężenie wolnych jonów Fe^{3+} w roztworze kwasu szczawianowego (roztwór **A**) obliczamy tak samo jak dla roztworu **B** (polecenie **b.**), przyjmując $c_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ oraz $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Po podstawieniu tych wartości do wzoru otrzymujemy $[\text{Fe}^{3+}] = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$, co stanowi około 10^{-4} % całkowitej zawartości $\text{Fe}(\text{III})$ w tym roztworze. A więc, mimo że ułamek molowy $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ wynosi tylko 0,43, roztwór kwasu szczawianowego jest przydatny do oddzielania jonów żelaza(III) w postaci kompleksów szczawianowych.

Punktacja:

- a.** Za zapisanie równania umożliwiającego obliczenie $[\text{H}^+]$ dla roztworu kwasu szczawianowego 2,0 pkt.
Za wykazanie, że udział drugiego etapu dysocjacji $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ jest pomijalnie mały 1,0 pkt.
Za obliczenie pH i stężenia jonów $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ w roztworze **A** $2 \times 1,0 \text{ pkt.} = 2,0 \text{ pkt}$
Za obliczenie stężenia jonów OH^- w roztworze **B** 2,5 pkt.
(w tym za wykazanie, na podstawie stopnia protonowania, że można korzystać z równania uproszczonego 0,5 pkt.)
Za obliczenie pH roztworu **B** i podanie wartości $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ $2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt}$
- b.** Za wyprowadzenie równania wiążącego stężenie jonów Fe^{3+} z całkowitym stężeniem $\text{Fe}(\text{III})$ w roztworze 3,0 pkt.
Za obliczenie stężenia jonów Fe^{3+} w roztworze **B** 1,0 pkt.
Za obliczenie iloczynu $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ i wykazanie, że osad może się wytrącić 1,0 pkt.
- c.** Za wyprowadzenie równania umożliwiającego obliczenie ułamka molowego kompleksu $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ i obliczenie wartości tego ułamka 3,0 pkt
- d.** Za obliczenie stężenia i % zawartości jonów Fe^{3+} w roztworze **A** 1,5 pkt
Za wybór odczynnika do kompleksowania żelaza(III) i komentarz 2,0 pkt

RAZEM:

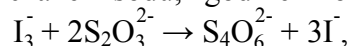
20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2:

a. W wyniku reakcji jodu z jodkiem mogą tworzyć się polijodki o stechiometrii anionu I_n^- (gdzie $n = 3, 5, 7, 9$) lub I_m^{2-} (gdzie $m = 4, 8, 16$). Stabilizowane są one w solach z kationami o dużym promieniu jonowym, np. K^+ .

Do reakcji użyto: $n(KI) = 9,13 \text{ g} / 166,00 \text{ g/mol} = 0,055 \text{ mola KI}$ oraz $n(I_2) = 13,96 \text{ g} / 253,80 \text{ g/mol} = 0,055 \text{ mola } I_2$. Oznacza to, że reakcja pomiędzy KI i I_2 zachodzi w stosunku molowym 1:1, więc w wyniku reakcji $KI + I_2 \rightarrow KI_3$ powstaje trójjodek potasu.

Roztwór soli **A** reaguje z tiosiarczanem sodu, zgodnie z równaniem:



czyli do zmiareczkowania I_3^- zużyto $n(Na_2S_2O_3) = 0,2 \text{ mol/dm}^3 \times 0,0217 \text{ dm}^3 = 4,34 \cdot 10^{-3}$ mola tiosiarczanu, więc w miareczkowanym roztworze było: $\frac{1}{2} \times n(Na_2S_2O_3) = 2,17 \cdot 10^{-3}$ mola jonów I_3^- , co odpowiada masie $m(KI_3) = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mola} \times 419,8 \text{ g/mol} = 0,911 \text{ g}$. Z treści zadania wynika, że do miareczkowania użyto 0,950 g soli **A**, wobec tego związek ten jest solą uwodnioną. Różnica mas $0,950 \text{ g} - 0,911 \text{ g} = 0,039 \text{ g}$ odpowiada n moli wody, stąd $n(H_2O) = 0,039 \text{ g} / 18,02 \text{ g/mol} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$, zatem związkiem **A** jest $KI_3 \cdot H_2O$.

b1. Znając chemię chlorowców można przewidzieć, że w wyniku reakcji jodku potasu z chlorem powstaje związek $KICl_2$ lub $KICl_4$. Związek **B** jest solą uwodnioną, więc aby dokładnie określić jego stechiometrię należy dokonać obliczeń na podstawie zaobserwowanego ubytku masy podczas jego rozkładu (poniżej).

Wzór związku **B** można również wyznaczyć korzystając z informacji zawartych w zadaniu i wykonując odpowiednie obliczenia.

Przykładowy tok rozumowania prowadzący do ustalenia struktury związku **B**:

- wiadomo, że w wyniku rozkładu związku **B** powstaje chlorek potasu (chlorek, ponieważ w reakcji z $AgNO_3$ daje biały osad $AgCl$ rozpuszczalny w amoniaku, a potasu gdyż jest to jedyny kation występujący w związkach użytych do syntezy i trwały w roztworze wodnym). Związek **B** zawiera, więc w swoim składzie zarówno chlor, jak i potas, czyli jest to sól potasowa.

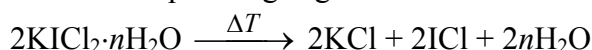
- o związku **B** wiadomo także, że powinien zawierać on w swoim składzie jod, ponieważ do reakcji użyto jodek, a nie stwierdzono po zakończeniu reakcji wydzielania się jodu (pojawił się on tylko przejściowo podczas otrzymywania związku **B**), czyli ogólny wzór związku **B** możemy zapisać jako: $K_xI_yCl_z \cdot nH_2O$.

- w związku tym potas występuje oczywiście jako kation K^+ , natomiast w anionie, centrum koordynacji stanowi jod (pierwiastek o mniejszej elektroujemności niż chlor), a ligandami są jony Cl^- ; teoretycznie jod może występować na stopniach utlenienia: +1, +3, +5 lub +7, czyli wzór związku **B** może być następujący: $KICl_2 \cdot nH_2O$, $KICl_4 \cdot nH_2O$, $KICl_6 \cdot nH_2O$ lub $KICl_8 \cdot nH_2O$.

- rozkład związku **B** prowadzi do uwolnienia wody oraz jodu i chloru, a jedynym stałym produktem rozkładu jest KCl . Na podstawie ubytku masy możemy określić stopień uwodnienia oraz wzór soli **B** (poniżej przedstawiono obliczenia dla soli $KICl_2 \cdot nH_2O$).

Obserwowany ubytek masy wynosi: $(15,32 \text{ g} - 4,48 \text{ g}) / 15,32 \text{ g} = 0,7076 \text{ g}$.

Reakcja rozkładu soli $KICl_2 \cdot nH_2O$ przebiega zgodnie z równaniem:



Jeżeli $n = 1$, teoretyczny ubytek masy podczas reakcji wynosi: $(254,92 \text{ g} - 74,55 \text{ g}) / 254,92 = 0,7076 \text{ g}$, czyli jest zgodny z ubytkiem obserwowanym.

Związek **B** ma zatem wzór: $KICl_2 \cdot H_2O$.

Łatwo można wykazać, że w gdyby stechiometria związku **B** była inna, oraz gdyby sól ta była bardziej uwodniona, ubytek masy podczas jej rozkładu byłby większy.

b2. Reakcja otrzymywania soli **B**: $\text{KI} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KICl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

reakcja rozkładu soli **B**: $2\text{KICl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta T} 2\text{KCl} + 2\text{ICl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

dopuszczalny jest również zapis: $2\text{KICl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta T} 2\text{KCl} + \text{I}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

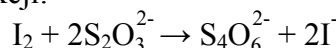
c1. Przewodnictwo roztworu jodu w pirydynie spowodowane jest występowaniem jonów powstałych w wyniku autodysocjacji jodu: anionu I^- oraz nietrwałego kationu I^+ o silnych właściwościach elektrofilowych. Kation ten w pirydynie (związku o silnych właściwościach nukleofilowych) tworzy trwałe kompleksy $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_x]^+$. W wyniku reakcji roztworu jodu w pirydynie z chloranem(VII) srebra powstaje trudno rozpuszczalny AgI oraz $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_x]\text{ClO}_4$.

Z treści zadania wiadomo, że w reakcji roztworu soli **C** z jodkiem potasu powstał jod (synproporcjonacja red-ox), który następnie został odmiareczkowany tiosiarczanem srebra. Na podstawie tego oznaczenia możemy określić wzór soli **C**.

Obliczamy liczbę moli tiosiarczanu zużytego do zmiareczkowania I_2 :

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,2 \text{ mol/dm}^3 \times 0,0246 \text{ dm}^3 = 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ mola tiosiarczanu.}$$

Na podstawie stechiometrii reakcji:

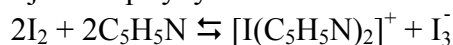


obliczamy liczbę moli I_2 w miareczkowanym roztworze: $\frac{1}{2} \times n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,46 \cdot 10^{-3}$ mola. Ponieważ reakcja synproporcjonacji I^+ i I^- zachodzi w stosunku molowym 1:1, to ilość chloranu(VII) wynosi $2,46 \cdot 10^{-3}$ mola. Na podstawie masy próbki soli **C** użytej do oznaczenia możemy obliczyć masę molową i określić skład związku **C**:

$$0,946 \text{ g} / 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 384,55 \text{ g/mol.}$$

Odpowiada to masie molowej związku **C** o stechiometrii: $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{ClO}_4$.

c2. Reakcja zachodząca w roztworze jodu w pirydynie:



dopuszczalny jest również zapis: $\text{I}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightleftharpoons [\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^+ + \text{I}^-$

c3. Reakcja otrzymywania soli **C**:



c4. Zarówno w anionie trójjodkowym I_3^- (anion soli **A**), jak i ICl_2^- (anion soli **B**) oraz w kationie $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^+$ (kation soli **C**) formalnie możemy założyć, iż centrum koordynacji stanowi jod na +1 stopniu utlenienia. Oznacza to, że w jego otoczeniu znajdują się trzy wolne pary elektronowe oraz dwie wiążące pary elektronowe pochodzące od ligandów jodkowych lub chlorkowych. Na podstawie modelu VSEPR można przewidzieć, iż budowa przestrzenna tych jonów będzie liniowa. Wywodzi się ona z geometrii bipiramidy trygonalnej, w której wolne pary elektronowe zlokalizowane są w narożach podstawy bipiramidy (płaszczyzna ekwatorialna), natomiast pary elektronowe pochodzące od ligandów w wierzchołkach bipiramidy, a kąt pomiędzy nimi wynosi 180° .

Punktacja:

- | | |
|---|---------|
| a. Za przeprowadzenie odpowiednich obliczeń i podanie wzoru bezwodnej soli A | 2,5 pkt |
| Za obliczenie liczby cząsteczek wody w hydracie soli A | 1,5 pkt |
| b1. Za ustalenie stechiometrii związku B | 3,5 pkt |
| b2. Za napisanie równań reakcji otrzymywania i rozkładu związku B | 2,0 pkt |
| c1. Za przeprowadzenie odpowiednich obliczeń i podanie wzoru związku C | 4,0 pkt |
| c2. Za napisanie równania reakcji zachodzącej w roztworze jodu w pirydynie | 2,0 pkt |
| c3. Za napisanie równania reakcji otrzymywania soli C | 1,5 pkt |
| c4. Za opisanie budowy przestrzennej anionów soli A i B oraz kationu soli C | 3,0 pkt |

RAZEM:

20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3:

a1. $\ln K = \frac{-\Delta G_r^0}{RT} = \frac{17 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 374 \text{ K}} = 5,47$, stąd: $K = 2,37 \cdot 10^2$

a2. Układ w stanie równowagi zawiera x moli CO_2 i $3x$ moli H_2 (produkty), oraz $(1-x)$ moli CH_3OH i $(1-x)$ moli H_2O (nieprzereagowane substraty). Liczba moli wszystkich substancji obecnych w reaktorze wyniesie $2+2x$. Ponieważ całkowite ciśnienie panujące w reaktorze jest równe ciśnieniu standardowemu (1000 hPa), wartość ilorazu ciśnienia cząstkowego i ciśnienia standardowego równa jest dla każdego składnika jego ułamkowi molowemu.

Do równania na stałą równowagi podstawiamy odpowiednie ciśnienia cząstkowe:

$$K = \frac{(p_{\text{H}_2} / p^0)^3 \cdot (p_{\text{CO}_2} / p^0)}{(p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p^0) \cdot (p_{\text{H}_2\text{O}} / p^0)} = \frac{\left(\frac{3x}{2+2x}\right)^3 \cdot \frac{x}{2+2x}}{\frac{1-x}{2+2x} \cdot \frac{1-x}{2+2x}} = \frac{27x^4}{(2+2x)^2 \cdot (1-x)^2}$$

Pierwiastkujemy równanie stronami, otrzymujemy:

$$(2+2x) \cdot (1-x) = x^2 \cdot \sqrt{27/K}$$

Kolejne przekształcenie prowadzi do równania:

$$x^2 = \frac{2}{2 + \sqrt{27/K}}$$

Sens fizyczny ma tylko dodatni pierwiastek równania:

$$x = \sqrt{\frac{2}{2 + \sqrt{27/K}}}$$

Podstawiając wartości liczbowe otrzymujemy: $x = 0,925$, czyli w podanych warunkach 92,5% metanolu ulegnie rozkładowi do wodoru.

a3. Problem rozwiązujemy analogicznie jak w poprzednim punkcie, zmieniając całkowitą liczbę moli substancji w reaktorze z $(2+2x)$ na $(22+2x)$. Otrzymujemy równanie:

$$(22+2x) \cdot (1-x) = x^2 \cdot \sqrt{27/K}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych obliczamy dodatni pierwiastek równania (tylko taki ma sens fizyczny). Otrzymujemy $x = 0,986$, czyli w tych warunkach, 98,6% metanolu ulegnie przemianie z wydzieleniem wodoru.

a4. Utworzenie 3 moli wodoru wymaga dostarczenia do układu 53 kJ energii w postaci ciepła. Taką ilość ciepła otrzymamy przez utlenienie $53/(0,5 \cdot 485) = 0,22$ moli wodoru. Tak więc $(0,22/3) \cdot 100\% = 7,3\%$ utworzonego wodoru musi zostać utlenione aby efekt cieplny procesu był zerowy.

b1. Symbolem x oznaczamy zawartość deuteru (w procentach atomowych) w próbce wodoru. Prawdopodobieństwo tego, że losowo wybrana molekula metanolu będzie zawierać prot w wybranej pozycji (np. w grupie hydroksylowej) i 3 atomy deuteru w pozostałych pozycjach wynosi $[(100-x)/100] \cdot [x/100]^3$. W molekule metanolu zawierającej 3 atomy deuteru i 1 atom protu, prot może zająć jedną z czterech pozycji. Tak więc, zawartość molekuł metanolu z trzema atomami deuteru i jednym atomem protu wynosi: $[(100-x)/100] \cdot [x/100]^3 \cdot 4 \cdot 100\%$. Dwa atomy protu (lub deuteru) mogą zająć 6 różnych par pozycji: (1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4 i 3-4). Zawartość molekuł metanolu z dwoma atomami deuteru i dwoma atomami protu wynosi więc: $[(100-x)/100]^2 \cdot [x/100]^2 \cdot 6 \cdot 100\%$.

$$\text{Stąd: } \frac{4 \cdot [(100 - x)/100] \cdot [x/100]^3}{6 \cdot [(100 - x)/100]^2 \cdot [x/100]^2} = \frac{4 \cdot x}{6 \cdot (100 - x)} = 1,55$$

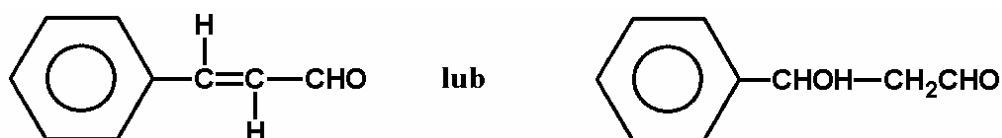
Rozwiązując powyższe równanie otrzymujemy $x = 69,9$, czyli procentowa zawartość deuteru w próbce wodoru wynosi 69,9% atomowych.

Punktacja:

| | |
|---|------------------|
| <i>a1.</i> Za obliczenie stałej równowagi reakcji | 2,0 pkt. |
| <i>a2.</i> Za obliczenie wydajności reakcji dla mieszaniny z punktu <i>a1.</i> | 5,0 pkt. |
| <i>a3.</i> Za obliczenie wydajności reakcji dla mieszaniny z punktu <i>a2.</i> | 6,0 pkt. |
| <i>a4.</i> Za obliczenie, jaki procent utworzonego wodoru musi zostać utleniony | 2,0 pkt. |
| <i>b.</i> Za obliczenie procentowej zawartości deuteru w próbce wodoru | 5,0 pkt. |
| RAZEM: | 20,0 pkt. |

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4:

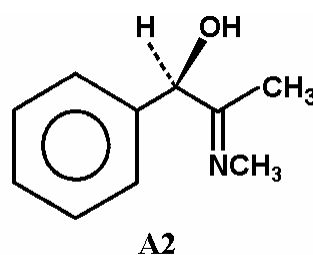
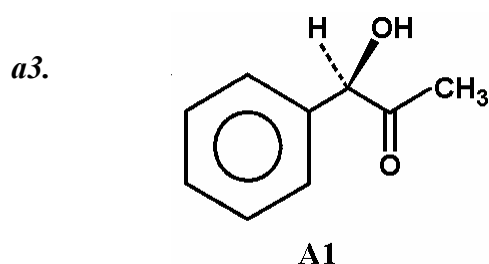
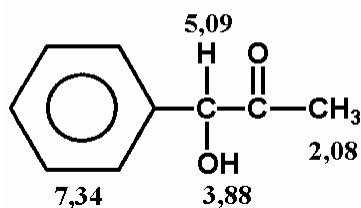
a1. Wzór związku **A0**:



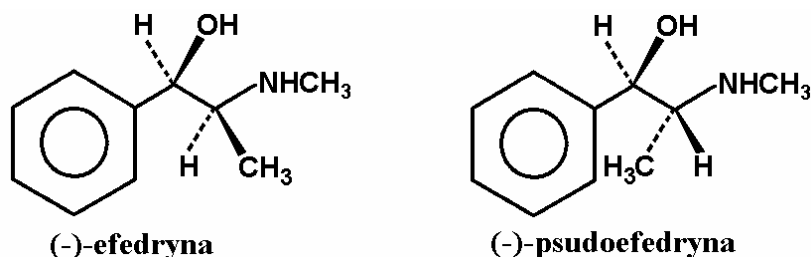
a2. Zakładamy, że skoro związek **A1** jest produktem reakcji dwóch prostych aldehydów, to nie zawiera azotu, ani innych heteroatomów oprócz tlenu. Widmo IR wskazuje na obecność grupy karbonylowej (pasmo 1713 cm^{-1}) oraz grupy hydroksylowej (3454 cm^{-1}). W widmie ^1H NMR obserwujemy przy $\delta = 7,34$ ppm, sygnały od pięciu protonów aromatycznych (monopodstawiony pierścień benzenowy). Sygnał przy 2,08 ppm o względnej intensywności 3 wskazuje na grupę metylową, która nie może być związana z pierścieniem (biorąc pod uwagę poprzednie zdanie) i skoro daje singlet musi być połączona z grupą karbonylową. Pozostałe dwa protony przypisujemy ugrupowaniu CHOH, przy czym sygnał poszerzony wskazuje na proton z grupy OH (przesunięcie chemiczne protonu grupy OH zależy znacznie od rodzaju rozpuszczalnika). Widmo ^{13}C NMR potwierdza wnioski wyciągnięte na podstawie widma protonowego. Oprócz węgla aromatycznych w zakresie 127 - 140 ppm widać trzy sygnały, z których ten w najniższym polu (206,8 ppm) wskazuje na węgiel grupy karbonylowej, a ten w najwyższym polu (25,3 ppm) na węgiel grupy metylowej.

Wniosek: związek **A1** to 1-fenyl-1-hydroksypropan-2-on.

Przypisanie sygnałów (ppm)



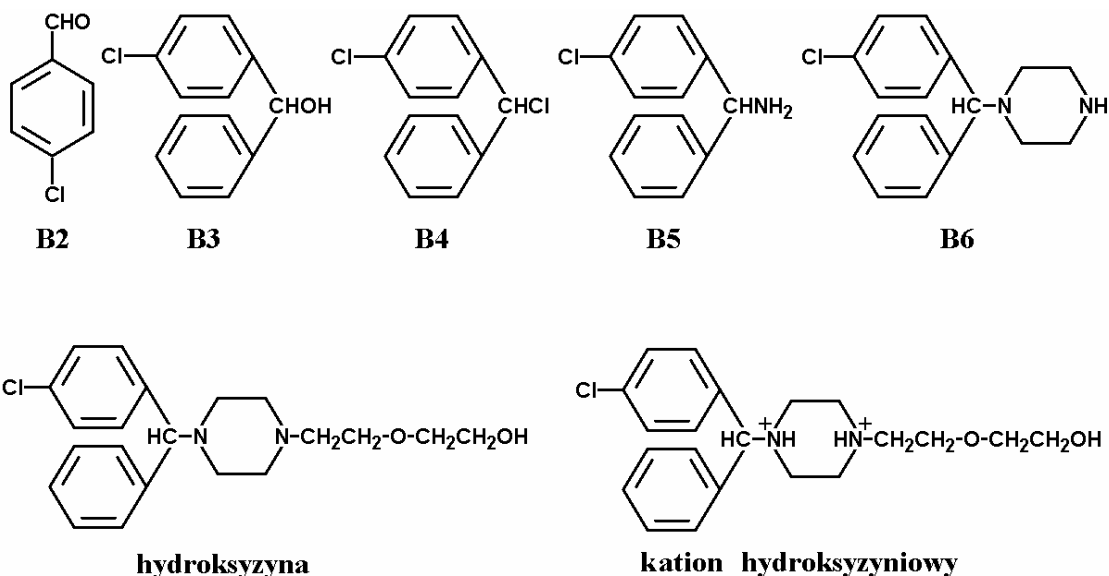
Porównując masę molową związku **A2** ($C_{10}H_{13}NO$) wynoszącą 163,2 z podaną masą molową efedryny stwierdzamy, że redukcji uległo tylko podwójne wiązanie C=N (pierścień aromatyczny pozostał nienaruszony), a zatem wzór efedryny [(-)-1(R)-fenylo-2(S)-(metyloamino)-propan-1-olu] i jej diastereoizomeru pseudoefedryny są następujące:



b. Widmo 1H NMR związku **B2** wskazuje na aldehyd benzoesowy z podstawnikiem (oznaczymy go *X*) w położeniu para (charakterystyczne dwa dublety w zakresie protonów aromatycznych), przy czym *X* nie ma w swojej budowie atomów wodoru (to znaczy, że związkiem **B2** może być na przykład aldehyd *p*-bromobenzoesowy, aldehyd *p*-chlorobenzoesowy, aldehyd *p*-nitrobenzoesowy, *p*-formylobenzonitryl). Ostateczne rozwiązanie budowy związku **B2** należy odłożyć na koniec, po ustaleniu budowy poszczególnych elementów ciągu syntetycznego.

Substancja **B1** to związek Grignarda powstały z bromobenzenu, a po jego reakcji ze związkiem **B2** i hydrolizie tworzy się pochodna benzhydroli: $X-C_6H_4-CHOH-C_6H_5$ (związek **B3**). Dalej pod działaniem $SOCl_2$ następuje podstawienie grupy hydroksylowej chlorem (związek **B4**) a następnie alkilowanie amoniaku z utworzeniem aminy pierwszorzędowej (związek **B5**). Kolejny etap to podwójne alkilowanie aminy pierwszorzędowej z utworzeniem układu heterocyklicznego z dwoma atomami azotu (związek **B6**). Ostatni etap to znów reakcja alkilowania aminy. Jak wynika z analizy wszystkich etapów syntezy, atom chloru zawarty w cząsteczce hydroksyzyny nie został wprowadzony podczas omówionych reakcji. Pochodzi on więc z substratu - związku **B2**. Stąd dochodzimy do wniosku, że podstawnikiem *X* jest atom chloru, a związkiem **B2** jest aldehyd *p*-chlorobenzoesowy.

Szukane wzory strukturalne są następujące:



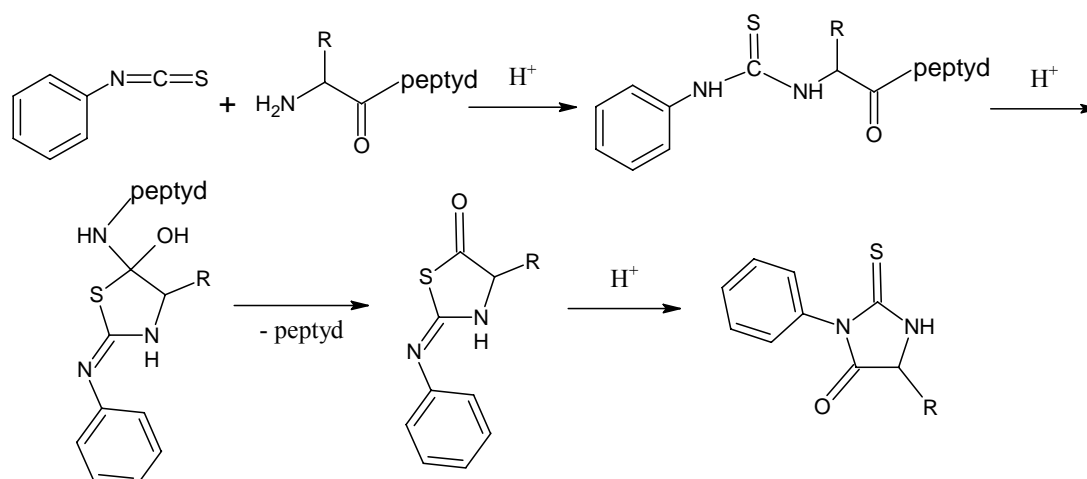
Punktacja:

- a1.** Za poprawny wzór strukturalny głównego produktu kondensacji aldolowej 1,0 pkt.
a2. Za uzasadnienie wyboru struktury związku **A1** 3,0 pkt.
a3. Za poprawne wzory perspektywiczne związków **A1** i **A2** $2 \times 2,0$ pkt. = 4,0 pkt
 Za poprawne wzory perspektywiczne efedryny i pseudoefedryny $2 \times 2,0$ pkt. = 4,0 pkt
b. Za poprawny wzór związku **B2** 2,0 pkt
 Za poprawne wzory związków **B3, B4, B5, B6** $4 \times 1,0$ pkt. = 4,0 pkt
 Za poprawne wzory hydroksyzyny i jej kationu $2 \times 1,0$ pkt. = 2,0 pkt

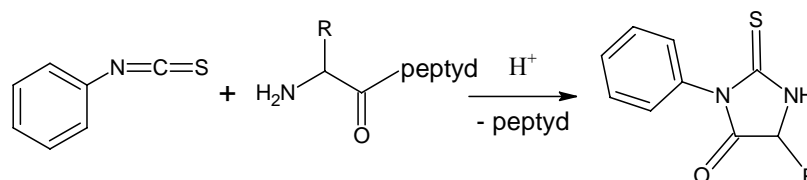
RAZEM: 20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

- a.** Degradacja Edmana to metoda sekwencjonowania peptydów oraz identyfikacji N-końcowego aminokwasu. Schemat reakcji jest następujący:



lub skrócony :

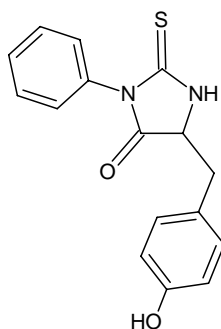


Z treści zadania wiadomo, że masa molowa uzyskanej pochodnej wynosiła 298 g/mol.

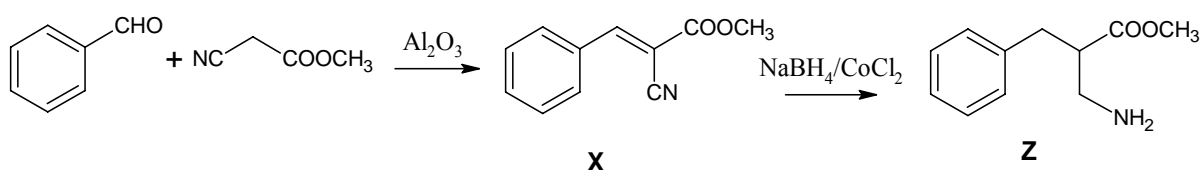
Fragment izotiocyjanianowy ma masę molową 135 g/mol.

Obliczamy: $298 - 135 = 163$, $163 + 18(\text{H}_2\text{O}) = 181$

181 g/mol to masa odpowiadająca tyrozynie, dlatego wzór pochodnej, o której mowa w treści zadania jest następujący:



b. Schemat otrzymywania nienaturalnego aminokwasu jest następujący:



Związek **X** to nienasycony nityl powstający w reakcji Knoevenagla. Nityl ten poddany działaniu NaBH_4 wobec CoCl_2 ulega redukcji, w wyniku czego otrzymuje się ester nienaturalnego aminokwasu, czyli związek **Z**.

W reakcji powstaje równomolowa mieszanina enancjomerów, dlatego jej produkt nie będzie wykazywał czynności optycznej.

c. Z treści zadania wiadomo, że wszystkie trzy peptydy zbudowane są tylko z aminokwasów aromatycznych i iminokwasów. Ponadto podana różnica mas molowych między peptydami **A** i **B** a peptydem **C**, równa 14 g/mol, wskazuje na obecność dodatkowej grupy CH_2 .

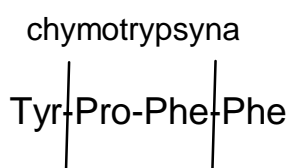
Chymotrypsyna hydrolizuje wiązania peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów aromatycznych. Skoro po przeprowadzeniu degradacji Edmana okazało się, że N-końcowym aminokwasem we wszystkich trzech peptydach jest Tyr, można wnioskować, że cięcie enzymatyczne następuje na pewno po tym aminokwasie. Ponadto wiadomo, że krótsze fragmenty po degradacji Edmana nie dają fioletowej barwy z ninhydryną a to oznacza, że drugim w kolejności aminokwasem jest iminokwas. Jedynym naturalnym iminokwasem jest prolina. N-koniec peptydów jest więc następujący: Tyr-Pro

Z treści zadania wiadomo, że po degradacji enzymatycznej z peptydów **A** i **C** otrzymano po 3 fragmenty, natomiast z peptydu **B** tylko 2.

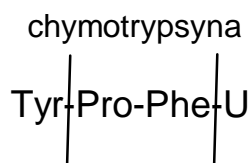
W przypadku dwóch peptydów otrzymano fragment o masie molowej 262 g/mol. Fragment ten najprawdopodobniej zawiera Pro, więc możemy obliczyć masę drugiego aminokwasu: $262 - 115(\text{Pro}) + 18(\text{H}_2\text{O}) = 165$. Masa molowa równa 165 g/mol odpowiada Phe. A więc fragment ten ma następującą sekwencję Pro-Phe.

Dodatkowo wiadomo, że z jednego z peptydów otrzymano fragment o masie molowej 165 g/mol. Ponieważ peptydy zawierają poza iminokwasem tylko aminokwasy aromatyczne, więc masa ta musi odpowiadać Phe.

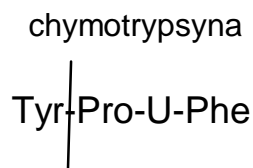
Sekwencja jednego z peptydów jest więc następująca: Tyr-Pro-Phe-Phe. Musi to być peptyd **C**, dlatego że masa molowa nienaturalnego aminokwasu różni się o 14 g/mol od masy molowej Phe.



Sekwencja peptydu **A** musi różnić się ostatnim aminokwasem, ponieważ degradacja enzymatyczna prowadziła do 3 fragmentów. Sekwencja jest więc następująca: Tyr-Pro-Phe-U.



W sekwencji peptydu **B** różnice muszą wystąpić na 3 aminokwasie, gdyż w wyniku degradacji enzymatycznej powstają tylko 2 produkty: Tyr-Pro-U-Phe



- d.* Wprowadzenie aminokwasu nienaturalnego do sekwencji peptydu powoduje, że peptyd ten staje się oporny na degradację enzymatyczną. W miejscu wstawienia nienaturalnego aminokwasu nie dochodzi do hydrolizy wiązania peptydowego (po jego karboksylowej stronie).

Punktacja:

- | | |
|--|--|
| <i>a.</i> Za podanie schematu degradacji Edmana | 2,0 pkt. |
| Za podanie wzoru powstającej w zadaniu pochodnej | 1,0 pkt. |
| <i>b.</i> Za wzory związków X i Z | $2 \times 3,0 \text{ pkt.} = 6,0 \text{ pkt.}$ |
| Za wyjaśnienie dotyczące czynności optycznej produktu reakcji | 1,0 pkt. |
| <i>c.</i> Za podanie sekwencji peptydów A , B , C | $3 \times 2,0 \text{ pkt.} = 6,0 \text{ pkt.}$ |
| Za uzasadnienie podanych sekwencji | $3 \times 1,0 \text{ pkt.} = 3,0 \text{ pkt.}$ |
| <i>d.</i> Za wyjaśnienie wpływu obecności aminokwasu nienaturalnego na stabilność peptydów | 1,0 pkt. |

RAZEM: 20,0 pkt.