



ETAP III 23.03.2013

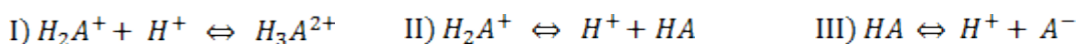
Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Kwasowo-zasadowe właściwości histydyny

Histydyna (kwas 2-amino-3-(1H-imidazol-4-yl) propionowy) to jeden z dwudziestu biogennych aminokwasów, zawierający aromatyczny pierścień imidazolowy w łańcuchu bocznym.

Histydyna może zostać zaliczona do grupy elektrolitów amfiprotycznych, czyli wieloprotonowych kwasów i zasad. Układ taki charakteryzują reakcje:

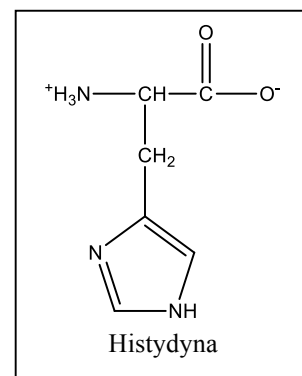


opisane stałymi dysocjacji K_{a1} , K_{a2} oraz K_{a3} :

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^{2+}]} = K_{a1}$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = K_{a2}$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_{a3}$$

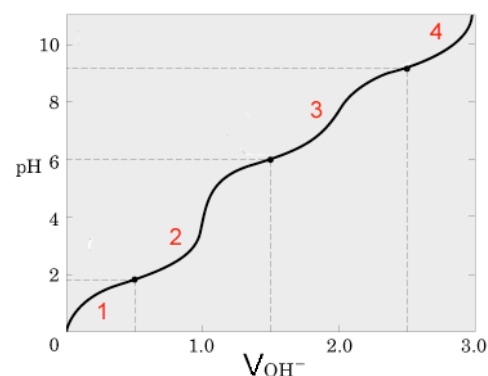


Wartości ujemnych logarytmów poszczególnych stałych dysocjacji dla histydyny wynoszą:

$$\text{p}K_{a1} = 1,80 \quad \text{p}K_{a2} = 6,04 \quad \text{p}K_{a3} = 9,33.$$

Polecenia:

- (4 pkt.) Narysuj wzory wszystkich czterech form histydyny: A^- , HA , H_2A^+ oraz H_3A^{2+} . Wykres obok przedstawia krzywą miareczkowania roztworu histydyny roztworem NaOH. Określ, które formy będą dominujące w obszarach 1, 2, 3, 4.
- (2 pkt.) Przyjmuje się, że pH wnętrza komórek wynosi 7,20. Roztwór histydyny działa w tych warunkach jak roztwór buforowy. Narysuj dwie główne formy, w których występuje histydyna przy tej wartości pH i które wchodzi w skład roztworu buforowego. Oblicz, jaki jest stosunek stężeń tych form przy $\text{pH} = 7,20$.
- (1 pkt.) Jaki musiałby być stosunek stężeń tych samych dwóch form histydyny z punktu **b.** aby pH równało się 7,00?
- (4 pkt.) Do 1 dm³ roztworu buforowego histydyny o $\text{pH} = 7,20$ (jak w punkcie **b.**), i stężeniu analitycznym wynoszącym 0,1 mol/dm³ oraz do 1 dm³ 0,1 mol/dm³ roztworu histydyny o $\text{pH} = 7,00$ (jak w punkcie **c.**) dodano 100 cm³ roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³. Oblicz jakie będzie pH obydwu roztworów po dodaniu kwasu i porównaj ich pojemność buforową β .



Pojemność buforowa określa odporność buforu na dodawanie mocnego kwasu lub mocnej zasady. Miarą pojemności buforowej jest liczba moli jonów H^+ (pochodzących od dodanego mocnego kwasu), które po wprowadzeniu do 1 dm³ buforu spowodują zmianę jego pH o jednostkę. Przybliżoną wartość pojemności buforowej roztworu można więc obliczyć korzystając z równania: $\beta = n_{\text{H}}/\Delta\text{pH}$, gdzie n_{H} = liczba moli jonów H^+ dodanych do 1 dm³ roztworu buforowego, a ΔpH = zmiana pH wywołana dodaniem tej ilości kwasu.

- e. (4 pkt.) Punkt izoelektryczny (pI) to wartość pH, przy której populacja cząsteczek danego związku zawiera średnio tyle samo ładunków dodatnich jak i ujemnych, przez co całkowity ładunek całej populacji wynosi zero. Oblicz wartość punktu izoelektrycznego histydyny. Dla tej wartości pH oblicz ułamek molowy tych form histydyny, które mają sumaryczny ładunek +1 i -1.
- f. (5 pkt.) W laboratorium chemicznym przygotowano roztwór histydyny (w formie H_2A^+) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Wyprowadź dla tego roztworu równanie opisujące zależność stężenia jonów H^+ od stężenia histydyny, c (równego w przybliżeniu $[\text{H}_2\text{A}^+]$) i oblicz pH dla tego roztworu. Dla stężenia histydyny podanego w zadaniu zastosuj odpowiednie i uprawnione uproszczenia i uzasadnij ich użycie, aby uzyskane równanie zawierające jako zmienną stężenie jonów H^+ było wielomianem co najwyżej drugiego stopnia.

ZADANIE 2

Bor i polimery nieorganiczne

Bor tworzy z wodorem szereg związków zwanych boranami, które charakteryzują się znaczną reaktywnością chemiczną. Najprostszym spośród nich jest diboran (B_2H_6), który reaguje łatwo z różnymi zasadami Lewisa (np. aminami lub eterami) tworząc odpowiednie addukty donorowo-akceptorowe.

Gazowy diboran rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF) i w temperaturze -78°C poddano reakcji z amoniakiem. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika, stałe produkty reakcji ekstrahowano za pomocą eteru etylowego. Z roztworu eterowego wykrystalizowano związek **A1**, który ze względu na swoje właściwości chemiczne oraz znaczną zawartość wodoru (19,6%) może służyć jako materiał do magazynowania tego pierwiastka.

W wyniku wprowadzania gazowego diboranu do ciekłego amoniaku zachodzi reakcja, w której powstaje ilościowo związek **A2**. Ma on taki sam skład pierwiastkowy jak związek **A1** ale tworzy kryształy jonowe nierozpuszczalne w eterze etylowym. Badania strukturalne wskazują, że zarówno kationy (o ładunku +1) jak i aniony zawierają atom boru o liczbie koordynacyjnej 4. Związek ten jest również końcowym produktem rozkładu tetrahydroboranu amonu, który zachodzi szybko już w temperaturze pokojowej.

Związki **A1** i **A2** łatwo ulegają reakcjom hydrolizy, a w temperaturach powyżej 130°C rozkładają się z wydzielaniem wodoru. Prowadzona w odpowiednich warunkach reakcja rozkładu pozwala na otrzymanie związku **B**, który jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia 55°C . Związek zbudowany jest z płaskich cząsteczek o budowie cyklicznej zawierających około 7,5% wodoru. Bardzo łatwo reaguje z wodą, chlorowodorem i bromowodorem tworząc addukty o stechiometrii 1:3, które podczas ogrzewania rozkładają się z wydzielaniem wodoru w ilości 3 moli na 1 mol adduktu. Czysty związek **B** ogrzewany w autoklawie do ok. 70°C (w atmosferze argonu) ulega powolnej reakcji polimeryzacji zachodzącej także z wydzielaniem wodoru. W mieszaninie powstających stałych produktów reakcji stwierdzono głównie obecność łańcuchowych polimerów. Próbkę polimeru **C** o masie 2,389 g poddano reakcji z nadmiarem chlorowodoru. Otrzymany addukt następnie ogrzano mierząc objętość wydzielanego gazu, która wyniosła $1,39 \text{ dm}^3$ w przeliczeniu na warunki normalne. Ogrzewanie polimeru w atmosferze ochronnej do wysokich temperatur rzędu 1800°C prowadzi ostatecznie do powstania krystalicznego produktu, związku **D**, w postaci heksagonalnej odmiany polimorficznej o budowie warstwowej, która ze względu na budowę izoelektronową do grafitu nazywana jest „białym grafitem”.

Polecenia:

- (2 pkt.) Narysuj molekularną budowę elektronową i przestrzenną diboranu oraz opisz wiązania występujące w cząsteczce tego związku.
- (2 pkt.) Określ wzór związku **A1** i naszkicuj jego budowę przestrzenną, uwzględniając uprzywilejowaną konformację. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- (4 pkt.) Określ wzór i budowę elektronową anionu oraz kationu w związku **A2**. Napisz równania reakcji jego otrzymywania. Odpowiedź uzasadnij.
- (4 pkt.) Określ wzór i molekularną budowę elektronową związku **B** (potwierdź obliczeniami). Wyjaśnij dlaczego zaliczany jest do związków aromatycznych. Odpowiedź uzasadnij.
- (2 pkt.) Zaproponuj budowę cząsteczkową adduktu związku **B** z wodą oraz produktu jego rozkładu. Odpowiedź uzasadnij.
- (2 pkt.) Naszkicuj budowę fragmentu łańcuchowego polimeru **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- (2 pkt.) Oszacuj średni sumaryczny wzór polimeru **C** na podstawie wyników reakcji z chlorowodorem.
- (2 pkt.) Podaj wzór związku **D** i naszkicuj budowę warstwy występującej w białym graficie. Odpowiedź uzasadnij.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g/mol):

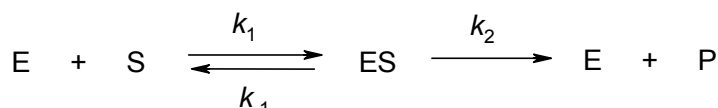
B – 10,81; H – 1,008; N – 14,01;

oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

ZADANIE 3

Wpływ inhibitora na szybkość reakcji enzymatycznej

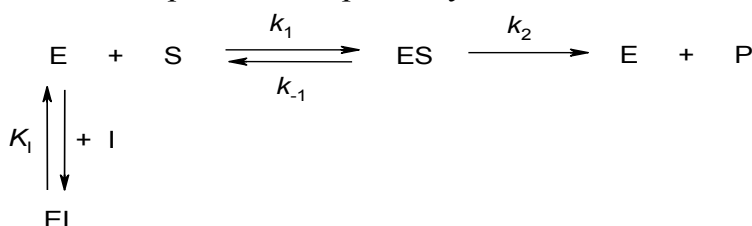
Reakcje enzymatyczne są bardzo ważną klasą reakcji katalitycznych, ze względu na ich kluczową rolę w procesach życiowych. Są one też powszechnie stosowane w biotechnologii, więc przebieg reakcji enzymatycznych jest przedmiotem intensywnych badań. Zaproponowano szereg mechanizmów tych reakcji, a jeden z najbardziej typowych to tzw. mechanizm Michaelisa-Menten, który można przedstawić za pomocą poniższego ogólnego schematu:



gdzie E - enzym w postaci wolnej, S – substrat, ES – kompleks enzymu z substratem, P - produkt
Szybkość początkowa (dla małych stopni przereagowania substratu S) jest wtedy dana wzorem:

$$v_0 = v_{\max} [\text{S}] / (K_M + [\text{S}]), \text{ gdzie stała Michaelisa } K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1$$

Szybkość reakcji enzymatycznej zmniejsza się po dodaniu inhibitora, czyli substancji, która blokuje miejsce aktywne enzymu, utrudniając tym samym dostęp substratu i zajście reakcji. Rozróżnia się szereg typów inhibitorów. Działanie tzw. inhibitora kompetycyjnego dla reakcji biegnącej zgodnie z mechanizmem Michaelisa-Menten przedstawia poniższy schemat:



Wolny enzym jest w tym układzie w równowadze z formą związaną z inhibitorem, co opisuje stała dysocjacji $K_I = [\text{E}][\text{I}] / [\text{EI}]$.

Szybkość reakcji jest wówczas dana wzorem:

$$v_0 = v_{\max} [S]/(K_M' + [S]),$$

gdzie K_M' = to tzw. pozorna stała Michaelisa

Badano reakcję hydrolizy mocznika NH_2CONH_2 katalizowanej enzymem ureazą w temp. $T = 323 \text{ K}$. Objętość wodnego roztworu mocznika, do którego dodano 10 mg enzymu (o masie cząsteczkowej około 480 kDa), wynosiła 100 cm^3 .

Szybkości początkowe reakcji wyznaczono w oparciu o pomiary konduktometryczne, stosując różne stężenia początkowe mocznika $[S]$. Wyniki pomiarów zestawiono w **tabeli 1**.

Następnie przeprowadzono analogiczne badania kinetyki reakcji w obecności tiomocznika NH_2CSNH_2 , który pełni w tej reakcji rolę inhibitora kompetycyjnego. Stężenie tiomocznika wynosiło $[I] = 0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$. Wyniki pomiarów przedstawiono w **tabeli 2**.

Tabela 1

$[S] / \text{mol dm}^{-3} \rightarrow$	0,0100	0,0070	0,0040
t/min	$\kappa/\text{mS cm}^{-1}$		
0	0,090	0,080	0,080
1	0,320	0,250	0,190
2	0,550	0,420	0,300

Tabela 2

$[S] / \text{mol dm}^{-3} \rightarrow$	0,0100	0,0070	0,0040
t/min	$\kappa/\text{mS cm}^{-1}$		
0	0,070	0,070	0,070
1	0,222	0,180	0,138
2	0,374	0,290	0,206

Przewodność elektrolityczna (właściwa) κ jest wielkością fizykochemiczną określającą zdolność elektrolitu do przewodzenia ładunku elektrycznego. Jednostką podstawową κ jest $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\text{S} = \Omega^{-1}$). Dla rozcieńczonych roztworów mocnych (całkowicie zdysocjowanych) elektrolitów można zaniedbać oddziaływania pomiędzy jonami i wtedy wartość κ jest wprost proporcjonalna do stężenia. Przy tym założeniu szybkość reakcji v można wyrazić alternatywnie jako zmianę κ w funkcji czasu. Jest ona równoważna zmianie stężenia w funkcji czasu, czyli klasycznie zdefiniowanej szybkości reakcji.

Należy przyjąć, że reakcja hydrolizy mocznika wobec ureazy zachodzi zgodnie z mechanizmem Michaelisa-Menten. Reakcja biegnie w rozcieńczonym roztworze wodnym, więc woda występuje w tak dużym nadmiarze, że jej stężenie praktycznie nie ulega zmianie i można je wyłączyć z rozważań kinetycznych.

Polecenia:

- (2 pkt.) Napisz równanie reakcji hydrolizy mocznika i wyjaśnij dlaczego jej kinetykę można badać za pomocą pomiarów konduktometrycznych.
- (3 pkt.) Wyznacz szybkości początkowe reakcji bez inhibitora.
- (4 pkt.) Oblicz wartości parametrów $v_{\max}$ i K_M .
- (6 pkt.) Wyprowadź relację wiążącą parametry K_M i K_M' .
- (2 pkt.) Wyznacz szybkości początkowe reakcji v_0' .
- (3 pkt.) Oblicz wartość stałej dysocjacji K_I kompleksu enzymu z inhibitorem EI.

ZADANIE 4

Synteza leków nukleozydowych

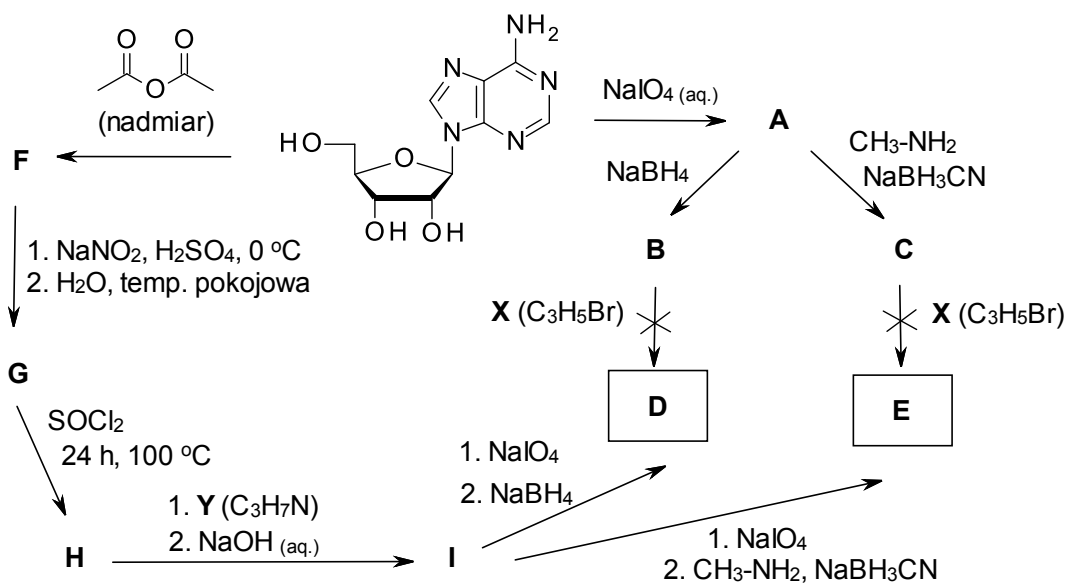
Pochodne nukleozydów to ważna klasa związków, które często wykazują działanie przeciwwirusowe i przeciwnowotworowe. Do grupy tej zaliczają się leki takie jak zidowudyna (działanie anty-HIV), acyklowir (przeciwko wirusowi opryszczki), czy gemcytabina (przeciwnowotworowy).

Na **Rysunku 1** przedstawiono syntezę dwóch pochodnych nukleozydowych **D** i **E**, o potencjalnym działaniu przeciwwirusowym. Materiałem wyjściowym do syntezy była adenozyzna, czyli naturalny nukleozyd zbudowany z aromatycznej zasady azotowej (adeniny) oraz reszty cukrowej (rybozy).

W pierwszej kolejności adenozynę poddano działaniu NaIO_4 , otrzymując związek **A**. Związek **A** potraktowany NaBH_4 ulegał przekształceniu w związek **B**, natomiast, potraktowany metyloaminą w obecności NaBH_3CN ulegał przekształceniu w związek **C**. Związki **B** oraz **C** poddano następnie działaniu związku **X** ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$), jednak w wyniku tego nie otrzymano pożądaných produktów, odpowiednio **D** i **E**. W związku z tym, syntezy dokonano inną, nieco dłuższą, ścieżką.

Adenozynę poddano najpierw działaniu nadmiaru bezwodnika octowego, przekształcając ją w związek **F**. Związek **F** potraktowano wodnym roztworem NaNO_2 w obecności kwasu siarkowego i w temperaturze 0°C , otrzymując nietrwały produkt pośredni, który w obecności wody w temperaturze pokojowej przekształcił się w związek **G**. Związek **G** przekształcono w związek **H** działając na niego SOCl_2 . Związek **H** potraktowano związkiem **Y** ($\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$), a uzyskany produkt poddano hydrolizie za pomocą wodnego roztworu NaOH uzyskując związek **I**. Związek **I** poddany najpierw działaniu NaIO_4 , a następnie potraktowany NaBH_4 ulegał przekształceniu w pożądaný związek **D**, natomiast, potraktowany NaIO_4 , a następnie metyloaminą w obecności NaBH_3CN ulegał przekształceniu w pożądaný związek **E**.

Rysunek 1

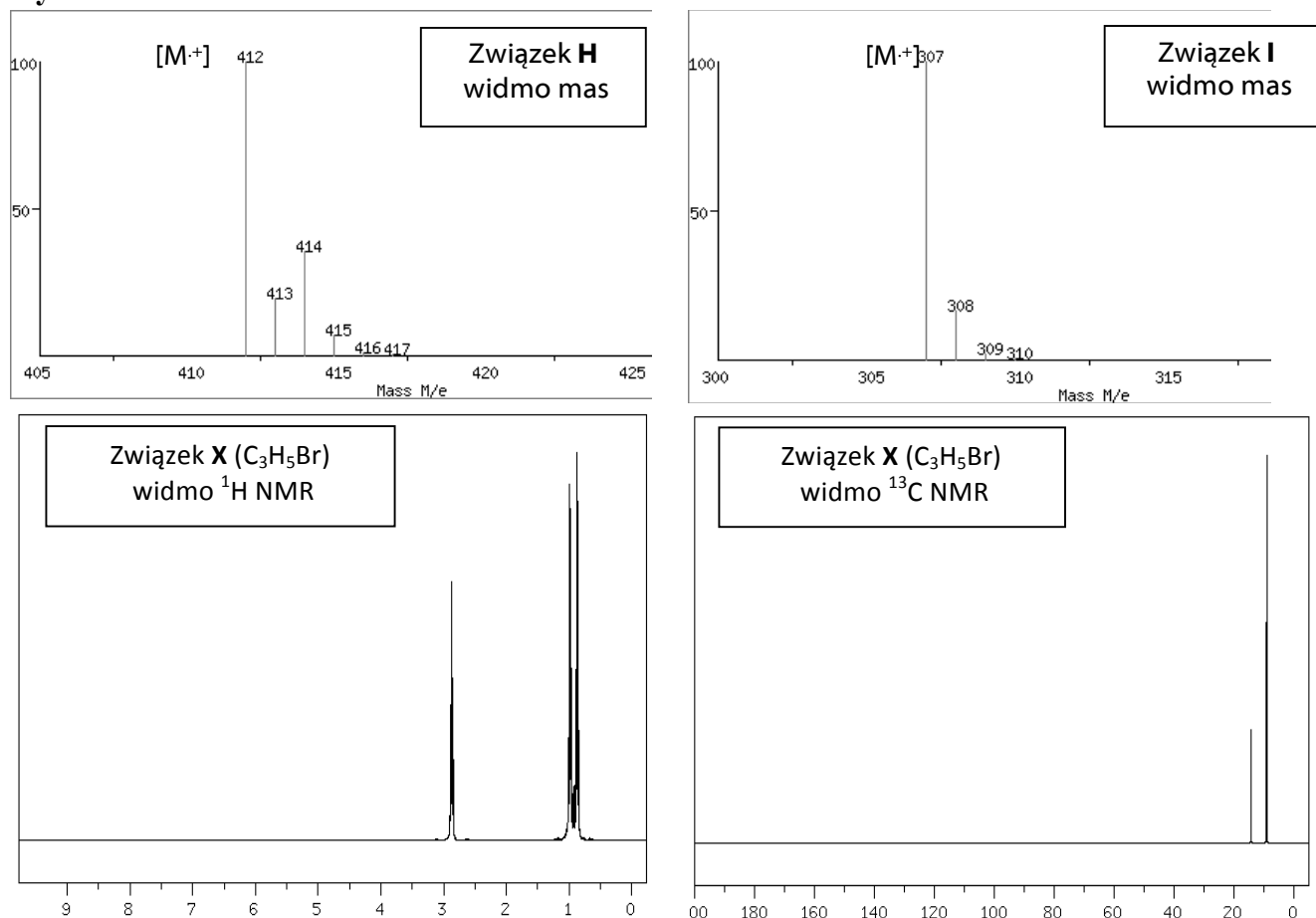


Informacje dodatkowe:

- związek **C** zawiera w swej strukturze taką samą liczbę pierścieni co adenozyzna
- proponowany mechanizm przekształcenia związku **A** w związek **C** to proces złożony z trzech etapów, pierwszy z nich to kondensacja związku **A** z metyloaminą, drugi to wewnątrz cząsteczkowa cyklizacja, a trzeci to redukcja.
- widmo IR związku **F** w obszarze $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ zawiera tylko dwa pasma o średniej intensywności występujące przy 3315 cm^{-1} i 3290 cm^{-1} . W widmie tym obecne jest również intensywne pasmo przy 1750 cm^{-1}
- potraktowanie związku **G** wodnym roztworem NaOH , prowadzi do produktu o masie molowej o 1 g/mol większej od adenozyzny

- związek **Y** można otrzymać ze związku **X** w wyniku działania nadmiarem amoniaku
- **Rysunek 2** przedstawia fragmenty widm masowych związków **H** oraz **I** obejmujące obszar jonu molekularnego, oraz widma ^1H oraz ^{13}C NMR związku **X**.

Rysunek 2



Polecenia:

- (6 pkt.) Narysuj wzory półstrukturalne związków **A**, **B** i **C**.
- (9 pkt.) Narysuj wzory półstrukturalne związków **H**, **I**, **D**, **E**, **F**.
- (1 pkt.) W nukleozydach pochodzenia naturalnego występuje wiązanie β -glikozydowe. Narysuj izomer adenozy, różniący się od niej tylko tym, że posiada wiązanie α -glikozydowe zamiast β -glikozydowego.
- (1 pkt.) Zasada azotowa w związku **G** ulega tautomerii amidowo-imidowej. Wiedząc to, narysuj wzory związku **G** w obu formach.
- (1 pkt.) Wskaż poprawne dokończenie zdania: Reakcja związku **H** ze związkiem **Y** jest ...
 - reakcją rodnikową.
 - reakcją substytucji elektrofilowej w pierścieniu aromatycznym.
 - reakcją substytucji nukleofilowej w pierścieniu aromatycznym.
 - reakcją elektrocykliczną.
 - reakcją utlenienia/redukcji.
- (1 pkt.) Wyjaśnij krótko, dlaczego związek **H** jest reaktywny w reakcjach tego typu.
- (1 pkt.) Wyjaśnij krótko, dlaczego w przypadku reakcji związków **C** i **B** z związkiem **X** nie otrzymano pożądaných produktów **D** i **E**.

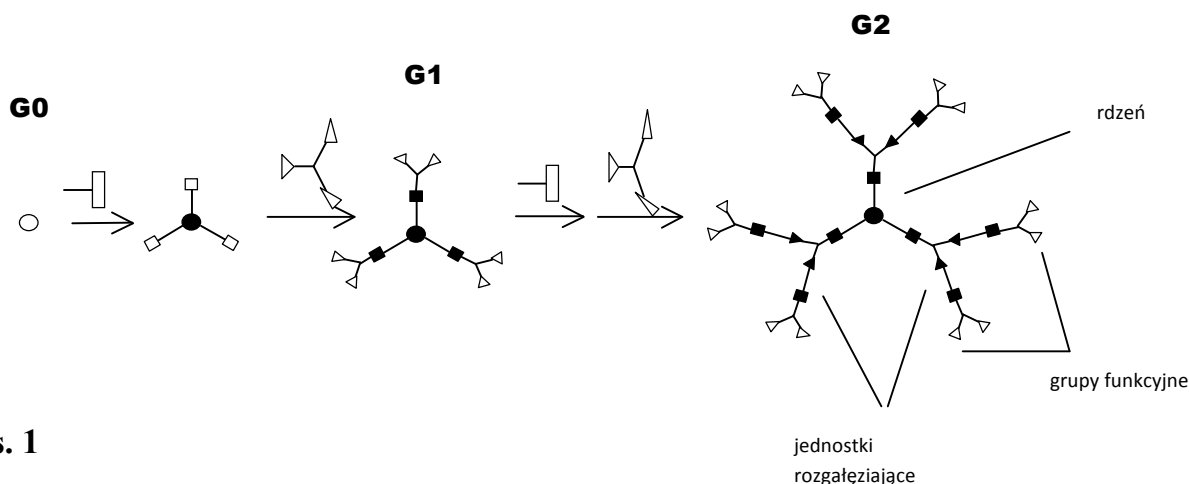
ZADANIE 5

Dendrymer

Dendrymery są to syntetyczne związki wielkocząsteczkowe, zbudowane z rdzenia i promieniście rozmieszczonych rozgałęzień zakończonych reaktywnymi grupami funkcyjnymi (np. $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$). Rdzeń dendrymeru stanowi cząsteczka związku chemicznego o budowie umożliwiającej jednoczesne przyłączenie kilku jednostek rozgałęziających (cząsteczek związku wielofunkcyjnego). Rozgałęzienie dendrymeru czyli zwielokrotnienie ilości grup funkcyjnych uzyskuje się przez powtarzanie procesu przyłączania jednostek rozgałęziających. Stopień rozgałęzienia określa się jako generację (G) dendrymeru.

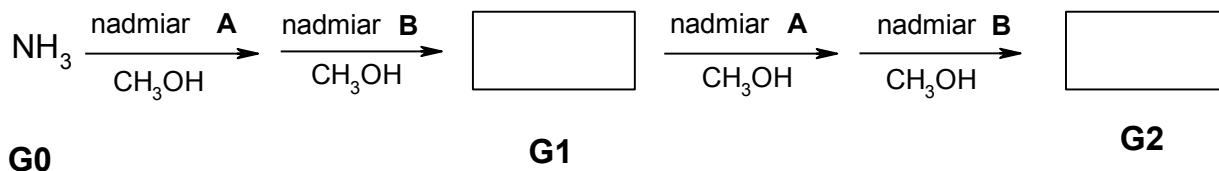
Dendrymery znajdują zastosowanie m. in. w medycynie i farmacji jako nośniki leków, genów, przeciwciał oraz jako cząsteczki o właściwościach przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybiczych.

Na **rysunku 1** za pomocą symboli graficznych przedstawiono schemat syntezy przykładowego dendrymeru drugiej generacji G2, którego rdzeń zawiera trzy miejsca reaktywne. Rozgałęzienie dendrymeru uzyskano przez dwukrotne powtórzenie kolejnego przyłączenia cząsteczek dwóch różnych związków wielofunkcyjnych.

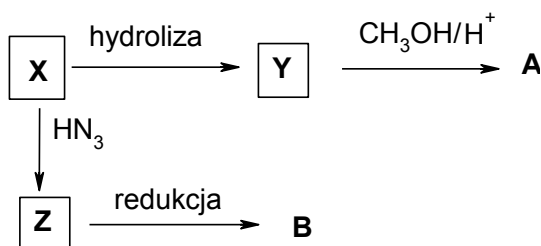


Rys. 1

(I) W ramach badań nad zastosowaniem terapeutycznym peptydu **P** zsyntetyzowano dendrymer drugiej generacji **G2**, aby wykorzystać go jako nośnik peptydu **P**. Poniższej zamieszczono schemat tej syntezy.



Jako rdzeń dendrymeru **G2** zastosowano amoniak a jednostki rozgałęziające uzyskano ze związków **A** i **B**. Związki **A** (M_{cz} 86 u) i **B** (M_{cz} 74 u) otrzymano ze związku **X** według poniższego schematu.



Związek **X** składa się tylko z węgla, wodoru i azotu, których zawartość wynosi C 67,9 % , H 5,7 % , N 26,4 %. W widmie ^{13}C NMR tego związku występują trzy sygnały, a w widmie ^1H NMR widoczne są jedynie sygnały w zakresie: 5,7- 6,2 ppm.

(II) Dendrymer **G2** połączono z peptydem **P** (M_{cz} 346 u) zbudowanym z trzech reszt, aminokwasów kodowanych przez DNA (**H**, **I**, **J**). Skład aminokwasowy peptydu **P** można określić wiedząc, że grupy funkcyjne w łańcuchach bocznych aminokwasów **I**, **J** w trakcie syntezy peptydów zawierających te reszty, mogą ulegać reakcjom ubocznym prowadzącym do powstania niepożądanych produktów:

- reszta aminokwasu **I** z wolną grupą funkcyjną w łańcuchu bocznym może w czasie syntezy ulegać katalizowanej przez kwasy lub zasady cyklizacji z utworzeniem pięcioczłonowego pierścienia imidowego.
- reszta aminokwasu **J** z zabezpieczoną grupą funkcyjną w łańcuchu bocznym może ulegać przekształceniu w resztę niekodowanego przez DNA α -aminokwasu **K**, co prowadzi do powstania peptydu o mniejszej niż oczekiwana masie cząsteczkowej. Aminokwas **K** (M_{cz} 132 u) ma skład pierwiastkowy C, H, O, N a zawartość C, H i N wynosi odpowiednio 45,4 %, 9,1 %, 21,2 %.

Polecenia:

- (3 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny związku **X** i uzasadnij jego strukturę.
- (1 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny związku **Y**.
- (1 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny związku **A**.
- (1 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny związku **Z**.
- (1 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny związku **B**.
- (2 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny lub szkieletowy dendrymeru **G1**.
- (2 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny lub szkieletowy dendrymeru **G2**.
- (3 pkt.) Przedstaw budowę aminokwasów **H**, **I**, **J** w formie wzorów szkieletowych oraz uzasadnij ich obecność w strukturze peptydu **P**.
- (2 pkt.) Przedstaw przestrzenne rozmieszczenie podstawników wokół centrów stereogenicznych występujących w tych aminokwasach w formie wzorów przestrzennych wykorzystując kliny i linie przerywane lub w formie projekcji Newmana.
- (2 pkt.) Podaj wzór sumaryczny aminokwasu **K** oraz wzór półstrukturalny.
- (2 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny peptydu **P** wiedząc, że sekwencja peptydu **P** jest zgodna ze zmniejszającą się wartością punktu izoelektrycznego pI aminokwasów **H**, **I**, **J**. Uzasadnij sekwencję.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut

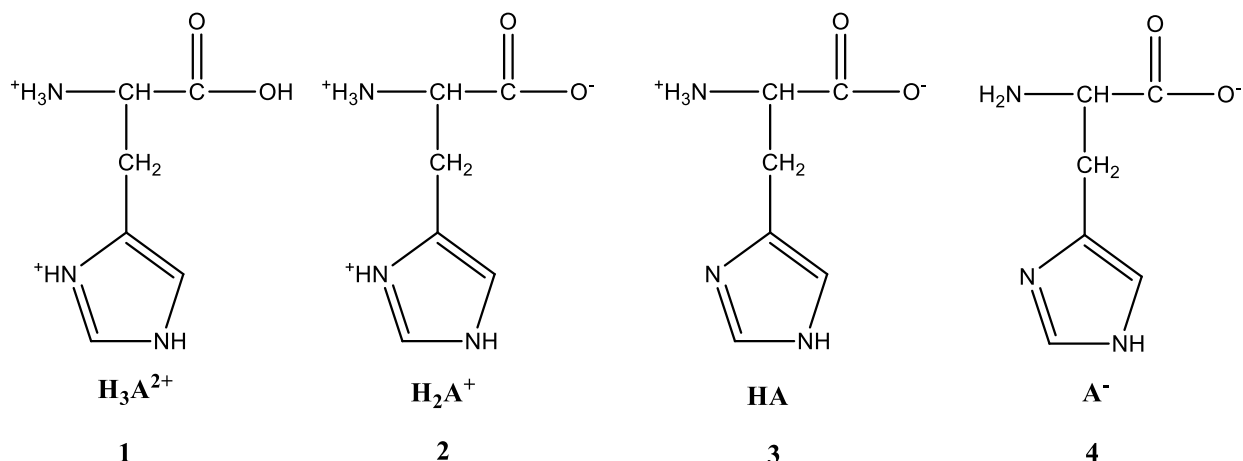


ETAP III 23.03.2013

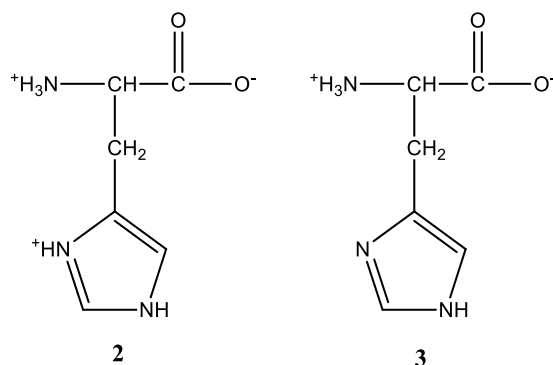
Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.



b. Główne formy histydyny:



Z równania na pH roztworów buforowych:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{c_3}{c_2} \quad \log \frac{c_3}{c_2} = \text{pH} - \text{pK}_{a2}$$

$$\frac{c_3}{c_2} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_{a2})} = 10^{(7,20 - 6,04)} = 14,5$$

c. Dla pH = 7,00: $\frac{c_3}{c_2} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_{a2})} = 10^{(7,00 - 6,04)} = 9,1$

d. Dla roztworu 1 (pH = 7,20) przed dodaniem kwasu:

$$n_r = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \times 1 \text{ dm}^3 = 0,1 \text{ mola}$$

korzystając ze wzoru na pH roztworu buforowego:

$$n_3/n_2 = 14,5 \text{ (jak w punkcie c)} \quad n_2 + n_3 = 0,1$$

rozwiązując układ dwóch równań z dwiema niewiadomymi otrzymujemy:

$$n_2 = 6,5 \times 10^{-3} \text{ mola} \quad n_3 = 9,35 \times 10^{-2} \text{ mola}$$

Liczba moli dodanego kwasu: $n_k = 0,1 \times 0,1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mola}$.

Po dodaniu kwasu:

$$n_2 = 6,5 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-2} = 1,65 \times 10^{-2}$$

$$n_3 = 9,35 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-2} = 8,35 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 6,04 + \log(n_3/n_2) = 6,74$$

Pojemność buforowa ze wzoru:

$$\beta_1 = n_H/\Delta\text{pH} = 0,01/0,46 = 0,022 \text{ mola}$$

Analogicznie roztworu 2 (pH = 7,00):

$$n_2 = 9,9 \times 10^{-3} \text{ mola} \quad n_3 = 9,01 \times 10^{-2} \text{ mola}$$

Liczba moli dodanego kwasu: $n_k = 0,1 \times 0,1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mola}$.

Po dodaniu kwasu:

$$n_2 = 9,9 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-2} = 1,99 \times 10^{-2}$$

$$n_3 = 9,01 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-2} = 8,01 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 6,04 + \log(n_3/n_2) = 6,64$$

Pojemność buforowa z wzoru:

$$\beta_2 = n_H/\Delta\text{pH} = 0,01/0,36 = 0,028 \text{ mola}$$

Dla pH = 7,00 uzyskana pojemność buforowa jest większa, ponieważ ta wartość pH jest bliższa $\text{p}K_{a2}$.

- e. W punkcie izoelektrycznym histydyny grupa karboksylowa musi istnieć w formie zjonizowanej (COO^-). Ten ujemny ładunek -1 musi być zubożony przez dodatni ładunek +1, tak więc występuje przy wartości pH odpowiadającej dominacji formy 3 (HA). Forma ta jest substancją amfiprotyczną i maksymalny udział tej formy wystąpi przy pH w środku przedziału pomiędzy wartościami $\text{p}K_{a2}$ i $\text{p}K_{a3}$:

$$\text{pI} = (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})/2 = 7,69$$

Dla pH = 7,69 stężenie formy 1 (z punktu a) jest zaniedbywalnie małe. Stężenie formy 2 (z punktu a) można obliczyć z równania dotyczącego roztworu buforowego, biorąc pod uwagę także formę z nią sprzężoną, czyli formę 3 (z punktu a):

$$\text{pH} = 7,69 = \text{p}K_{a2} + \log(c_3/c_2)$$

$$7,69 = 6,04 + \log(c_3/c_2)$$

$$c_3/c_2 = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{a2})} = 10^{(7,69-6,04)} = 44,7$$

$$c_3 = 44,7 \times c_2$$

Dla tego pH niezaniechanialne stężenie ma także forma 4 z punktu a. Z równania dotyczącego roztworu buforowego:

$$\text{pH} = 7,69 = \text{p}K_{a3} + \log(c_4/c_3)$$

$$7,69 = 9,33 + \log(c_4/c_3)$$

$$c_4/c_3 = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{a3})} = 10^{(7,69-9,33)} = 0,023$$

$$c_4 = 0,023 \times c_3$$

Całkowite stężenie wszystkich form histydyny dla tego pH:

$$c_T = c_1 (\text{zaniedbywalne}) + c_2 + c_3 + c_4$$

podstawiając obliczone wyżej wartości:

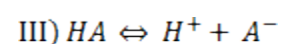
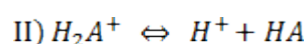
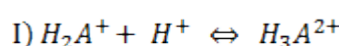
$$c_T = 0 + c_2 + 44,7c_2 + 44,7 \times 0,023 \times c_2 = 46,7c_2$$

Ułamek molowy formy 2 (z ładunkiem dodatnim):

$$x_2 = n_2/n_T = c_2/c_T = c_2/46,7c_2 = 0,021$$

Ułamek molowy formy 4 (z ładunkiem ujemnym) można też obliczyć jako c_4 / c_T , czyli $44,7 \times 0,023 \times c_2 / 46,7c_2 = 0,022$. *Niewielka różnica między uławkami molowymi form 4 i 2 jest rezultatem błędów zaokrągleń.* Jednocześnie małe wartości ułamków molowych potwierdzają dominację formy 3.

- f. Zakładamy, że przebiegają następujące reakcje protolityczne:



Stężenie jonów H^+ jest równe stężeniu jonów utworzonych w reakcji II i III zmniejszonemu o stężenie jonów wodorowych biorących udział w reakcji I. Pamiętając o warunku elektroobojętności otrzymujemy:

$$[H^+] = [HA] - [H_3A^{2+}] + 2[A^-]$$

Po podstawieniu równań opisujących stałe K_{a1} , K_{a2} oraz K_{a3} :

$$[H^+] = \frac{K_{a2}[H_2A^+]}{[H^+]} - \frac{[H_2A^+][H^+]}{K_{a1}} + 2 \frac{K_{a3}[HA]}{[H^+]} \quad [H^+] = \frac{K_{a2}[H_2A^+]}{[H^+]} - \frac{[H_2A^+][H^+]}{K_{a1}} + 2 \frac{K_{a3}K_{a2}[H_2A^+]}{[H^+]^2}$$

Wyrażenie to prowadzi do wielomianu trzeciego stopnia ze względu na $[H^+]$. Zauważmy jednak, że stała K_{a3} ma bardzo małą wartość, tak więc możemy całkowicie pominąć wyrażenie $2[A^-]$ lub wyrażenie w którym występują $K_{a3}K_{a2}$. Tak więc dostajemy:

$$[H^+] = \frac{K_{a2}[H_2A^+]}{[H^+]} - \frac{[H_2A^+][H^+]}{K_{a1}}$$

po przekształceniach:

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a1}(K_{a2} [H_2A^+])}{K_{a1} + [H_2A^+]} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2} [H_2A^+])}{K_{a1} + [H_2A^+]}} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2} * c)}{K_{a1} + c}}$$

Ponieważ nierówność $K_{a1} \ll c$ nie jest spełniona, nie możemy dalej uprościć tego wzoru. Dla roztworu histydyny o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-1,80}(10^{-6,04} * 0,1)}{10^{-1,80} + 0,1}} = 1,1 * 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3,95$$

Punktacja:

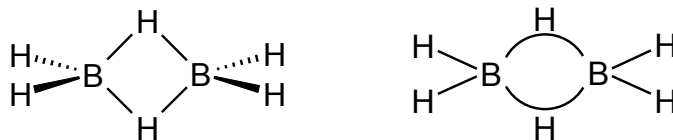
- | | | |
|-----------|---|--------------------------|
| a. | Za narysowanie wzorów czterech form histydyny i ich przyporządkowanie do obszarów na wykresie | 2 pkt. + 2 pkt. = 4 pkt. |
| b. | Za narysowanie dwóch form histydyny i obliczenie stosunku stężeń | 1 pkt. + 1 pkt. = 2 pkt. |
| c. | Za obliczenie stosunku stężeń przy $\text{pH} = 7,00$ | 1 pkt. |
| d. | Za obliczenie pH roztworu 1 | 1 pkt. |
| | Za obliczenie pH roztworu 2 | 1 pkt. |
| | Za obliczenie pojemności buforowej ze wzoru 1 dla roztworu 1 | 1 pkt. |
| | Za obliczenie pojemności buforowej ze wzoru 1 dla roztworu 2 | 1 pkt. |
| e. | Za obliczenie pI oraz ułamków molowych | 2 pkt. + 2 pkt. = 4 pkt. |
| f. | Za wyprowadzenie wzoru na pH i zastosowanie odpowiednich przybliżeń | 4 pkt. |
| | Za obliczenie pH | 1 pkt. |

RAZEM

20 pkt.

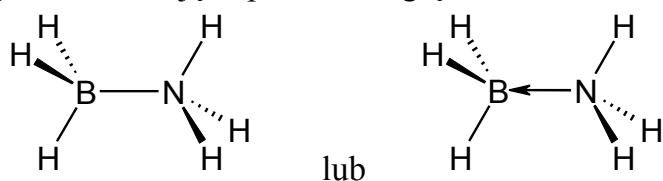
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a.** W cząsteczce diboranu B_2H_6 występują dwa atomy boru o liczbie koordynacyjnej 4 z ligandami wodorokowymi. Połączone są poprzez mostkowe wiązania trójcentryczno-dwuelektronowe B-H-B, zwane wiązaniami z deficytem elektronów, które są charakterystyczne dla wielu związków boru. Pozostałe wiązania B-H są typowymi wiązaniami σ utworzonymi przez pary elektronów walencyjnych (wiązania dwucentryczne-dwuelektronowe). Budowa przestrzenna związku może być opisana jako dwie zdeformowane tetraedryczne jednostki BH_4 połączone wspólną krawędzią:



Budowa elektronowa

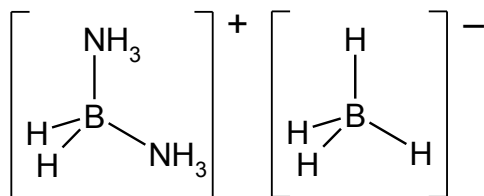
- b.** W wyniku rozpuszczania diboranu w THF (C_4H_8O) powstaje addukt $BH_3 \cdot THF$ z wiązaniem donorowo-akceptorowym B–O. Amoniak, który jest silniejszą zasadą Lewisa od THF, reaguje z tym adduktem i przyłącza się do boru tworząc kompleks $BH_3 \cdot NH_3$, związek **A1**, izoelektronowy z cząsteczką etanu. Pomiędzy borem a azotem występuje wiązanie donorowo-akceptorowe a cząsteczka przyjmuje konformację naprzemianległą:



Procentowa zawartość wodoru w **A1** wynosi:

$$c_H = \frac{6M_H}{M_{B_2H_6}} 100\% \approx 19,6\%, \text{ co jest zgodne z warunkami zadania.}$$

- c.** Związek **A2** ma taki sam skład pierwiastkowy jak **A1** i zbudowany jest z kationu o ładunku +1, w którym B^{3+} wiąże 4 ligandy. Mogą to być ligandy wodorkowe H^- i/lub NH_3^0 . Bilans ładunku wskazuje, że w kationie będą występowały dwa ligandy H^- i dwa ligandy NH_3^0 , co prowadzi do wzoru $BH_2(NH_3)_2^+$. Odpowiednio, w anionie będą obecne jedynie ligandy wodorkowe, czyli będzie to anion tetrahydroboranowy BH_4^- . Toteż wzór związku **A2** jest następujący: $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$ co odpowiada wzorowi sumarycznemu $B_2N_2H_{12}$.



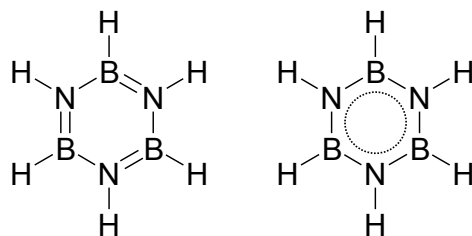
Reakcja B_2H_6 z NH_3 zachodzi poprzez heterolityczny rozpad cząsteczki diboranu i przyłączenie dwóch cząsteczek amoniaku do BH_2^+ . Równania reakcji otrzymywania **A2**:



- d.** Reakcje rozkładu termicznego związków **A1** i **A2** przebiegają z wydzielaniem wodoru, co wynika z różnic w polaryzacji wiązań $B \rightarrow H^{\delta(-)}$ i $N \leftarrow H^{\delta(+)}$ ($H^- + H^+ \rightarrow H_2^0$). Ponieważ stosunek boru do azotu (1:1) nie ulega zmianie, na podstawie zawartości wodoru można wyznaczyć wzór sumaryczny dla związku **B**.

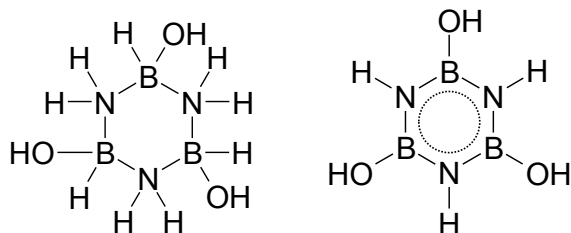
$$n_H : n_{BN} = \frac{7,5}{M_H} : \frac{92,5}{M_{BN}} = 7,44 : 3,73 \approx 2,00, \text{ co prowadzi do wzoru ogólnego } (BNH_2)_n.$$

Tworzenie adduktów z wodą i chlorowodorem w stosunku molowym 1:3 wskazuje, że liczba centrów kwasowych Lewisa w związku **B** wynosi 3. Stąd cykliczny związek **B** ma wzór $B_3N_3H_6$. Odpowiada on wzorowi borazyny, która jest związkiem izoelektronowym z benzenem i wykazuje zbliżone do niego właściwości fizyczne i chemiczne. Ma płaską budowę, zawiera 6 elektronów π i posiada cechy związków aromatycznych.

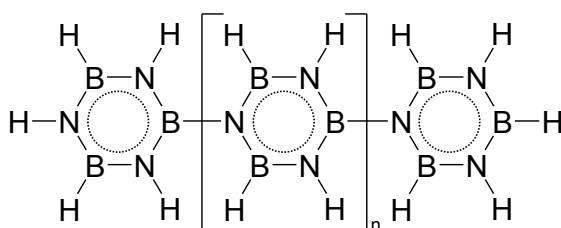


Borazyna jest jednak bardziej reaktywna od benzenu ze względu na polarność wiązań B-N, B-H i N-H.

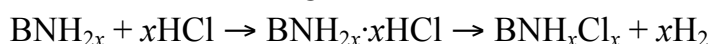
- e. Przyłączenie cząsteczek wody przez borazynę inicjowane będzie nukleofilowym atakiem na centrum kwasowe, czyli atom boru. Powstaje addukt $[\text{BH}(\text{OH})\text{NH}_2]_3$, który rozkłada się z wydzielaniem wodoru do związku o wzorze $[\text{BH}(\text{OH})\text{NH}_2]_3$:



- f. Reakcja polimeryzacji zachodzi poprzez eliminację wodoru z grup BH i NH, co prowadzi do utworzenia wiązań B-N i łańcucha polimeru zwanego poliborazylem. Przykładową strukturę prostego łańcucha pokazano na rysunku:



- g. Przyłączenie chlorowodoru do polimeru zachodzi analogicznie do reakcji z wodą, po czym następuje rozkład z wydzielaniem wodoru wg równania:



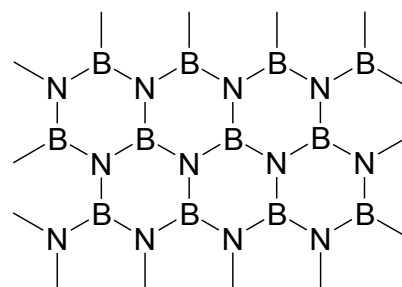
Ilość wydzielonego wodoru odpowiada ilości wodoru w próbce polimeru:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} = \frac{1,39}{22,41} \approx 0,0620 \text{ mola, czyli } m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 0,125 \text{ g.}$$

Stąd:

$$x = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{BN}}} = \frac{0,062}{(2,389 - 0,125) / 24,82} \approx 0,68 \text{ i wzór sumaryczny polimeru ma postać } \text{BNH}_{1,36}.$$

- h. Dalsze wygrzewanie polimeru prowadzi do całkowitego wydzielania wodoru i w wysokiej temperaturze krystalizuje azotek boru BN (związek **D**). Jego heksagonalna odmiana ma budowę warstwową, a atomy azotu i boru ułożone są w warstwie w taki sam sposób jak atomy węgla w warstwie grafitu. Wzajemne ułożenie warstw w BN jest jednak inne niż w graficie. W przeciwieństwie do grafitu, azotek boru jest biały i jest dobrym izolatorem.

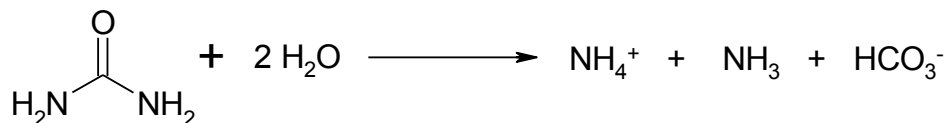


Punktacja:

- a. Za poprawne przedstawienie budowy diboranu i opis wiązań 2 pkt.
- b. Za poprawne przedstawienie budowy związku **A1** i uzasadnienie 2 pkt.
- c. Za poprawne przedstawienie budowy związku **A2** i uzasadnienie 2 pkt.
Za równania reakcji otrzymywania związku **A2** 2 pkt.
- d. Za podanie wzoru i przedstawienie budowy związku **B** 3 pkt.
Za wyjaśnienie aromatyczności związku **B** 1 pkt.
- e. Za przedstawienie budowy cząsteczki adduktu związku **B** z wodą oraz produktu jego rozkładu, z uzasadnieniem 2 pkt.
- f. Za narysowanie fragmentu polimeru **C** i uzasadnienie jego budowy 2 pkt.
- g. Za obliczenie średniego sumarycznego wzoru polimeru **C** 2 pkt.
- h. Za podanie wzoru związku **D**, rysunek warstwy białego grafitu i uzasadnienie 2 pkt.

RAZEM**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

- a. W reakcji powstają jony amonowe i wodorowęglanowe, co powoduje wzrost przewodności roztworu proporcjonalny do ubytku mocznika (dla rozcieńczonych roztworów). Zmiana przewodności w funkcji czasu może być więc wykorzystana jako miara szybkości reakcji.



- b. Obliczamy szybkość początkową V_0 jako iloraz przyrostu przewodności do przyrostu czasu

$$V_0 = \Delta\kappa / \Delta t$$

Łatwo zauważyć, że przewodność rośnie liniowo w funkcji czasu dla każdego z trzech roztworów.

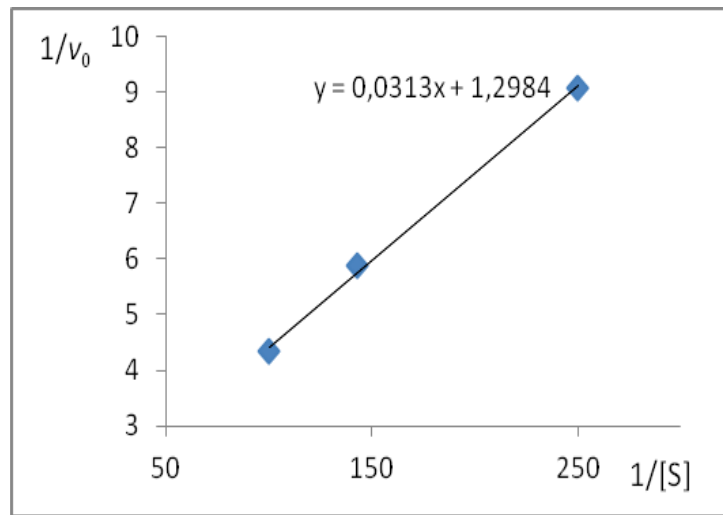
[S] / mol dm ⁻³	V_0 / mS cm ⁻¹ min ⁻¹
0,0100	0,23
0,0070	0,17
0,0040	0,11

- c. Wartości parametrów $v_{\max}$ i K_M można obliczyć z odwróconego równania Michaelisa-Menten,

$$\frac{1}{v_0} = \frac{[S] + K_M}{v_{\max} [S]} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

Ze wzoru tego wynika, że odwrotność szybkości początkowej powinna być liniową funkcją odwrotności stężenia, przy czym współczynnik kierunkowy jest równy $\frac{K_M}{v_{\max}}$ a wyraz wolny $\frac{1}{v_{\max}}$.

Parametry funkcji można wyznaczyć korzystając z wyznaczonych w punkcie b) wartości v_0 dla trzech podanych stężeń. W tym celu można zastosować metodę graficzną bądź dokładniejszą numeryczną metodę regresji liniowej.



$$v_{\max} = 1/1,2984 = 0,770 \text{ mS cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$K_M = 0,0313/1,2984 = 0,0241 \text{ mol dm}^{-3}$$

d. Z przybliżenia stanu stacjonarnego dla produktu pośredniego ES wynika, że szybkość tworzenia tego kompleksu jest równa szybkości jego rozpadu (z odtworzeniem substratów lub utworzeniem produktów), co przedstawia następujące równanie:

$$k_1[E][S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES]$$

Stężenie wolnego enzymu jest równe jego stężeniu początkowemu pomniejszonemu o stężenia jego form związanych ES i EI, co prowadzi do relacji:

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} = \frac{([E]_0 - [ES] - [EI])[S]}{K_M}$$

Z warunku równowagi kompleksowania enzymu inhibitorem wynika zależność:

$$K_I = \frac{([E]_0 - [ES] - [EI])[I]}{[EI]}$$

Po przekształceniu ze względu na EI otrzymujemy wyrażenie:

$$[EI] = \frac{([E]_0 - [ES])[I]}{K_I + [I]},$$

które podstawiamy do wzoru na [ES] i przekształcamy ze względu na ES:

$$[ES]K_M = \frac{([E]_0 - [ES])(K_I + [I]) - ([E]_0 - [ES])[I]}{K_I + [I]}[S] = \frac{([E]_0 - [ES])K_I[S]}{K_I + [I]}$$

$$[ES]K_M(K_I + [I]) = ([E]_0 - [ES])K_I[S]$$

$$[ES] = \frac{K_I[E]_0[S]}{K_I[S] + K_M[I] + K_MK_I}$$

Po podzieleniu licznika i mianownika przez K_I otrzymujemy wzór na [ES]:

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + \frac{K_M}{K_I}[I] + K_M}$$

Szybkość początkowa v_0 'dana jest zatem następującym wzorem:

$$v_0' = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{[S] + \frac{K_M}{K_I}[I] + K_M} = \frac{v_{\max}[S]}{[S] + K_M(1 + \frac{[I]}{K_I})}$$

Wynika stąd, że pozorna stała Michaelisa $K_M' = K_M(1 + \frac{[I]}{K_I})$

e. Obliczamy szybkość początkową analogicznie jak punkcie b)

[S] / mol dm ⁻³	V_0 / mS cm ⁻¹ min ⁻¹
0,0100	0,152
0,0070	0,110
0,0040	0,068

f. Obliczamy parametry prostej analogicznie jak punkcie c)

$$\frac{K_M}{v_{\max}} = 0,0538 \qquad \frac{1}{v_{\max}} = 1,280$$

$$v_{\max}' = 1/1,280 = 0,781 \text{ mS cm}^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$K_M' = 0,0538/1,280 = 0,0420 \text{ mol dm}^{-3}$$

Przekształcamy relację $K_M' = K_M(1 + \frac{[I]}{K_I})$

$$\frac{K_M'}{K_M} - 1 = \frac{[I]}{K_I} \quad \rightarrow \quad \frac{K_M}{K_M' - K_M} = \frac{K_I}{[I]}$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$K_I = \frac{K_M[I]}{K_M' - K_M} = \frac{0,0241 \cdot 0,01}{0,0420 - 0,0241} = 0,0135 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Punktacja:

- | | |
|--|--------|
| a. Za napisanie równania reakcji hydrolizy mocznika. | 1 pkt. |
| Za poprawne wyjaśnienie metodyki pomiarów kinetycznych. | 1 pkt. |
| b. Za wyznaczenie szybkości początkowych (wraz z jednostką). | 3 pkt. |
| c. Za obliczenie wartości parametrów $v_{\max}$ i K_M . | 4 pkt. |
| d. Za wyprowadzenie wzoru wiążącego K_M i K_M' . | 6 pkt. |
| e. Za wyznaczenie szybkości początkowych reakcji v_0' . | 2 pkt. |
| f. Za obliczenie wartości stałej dysocjacji K_I . | 3 pkt. |

RAZEM

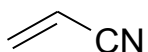
20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.			c.
Związek A	Związek B	Związek C	Wzór izomeru adenozyiny:
b.			
Związek H	Związek I	Związek D	Związek E
d.		e.	
forma imidowa	forma amidowa	Poprawna odpowiedź: III	
f. Przebieg reakcji w pożądanym kierunku umożliwiają dwa czynniki. Po pierwsze, obecność heterocyklicznych atomów azotu powoduje zmniejszenie gęstości elektronowej w pierścieniu aromatycznym, co skutkuje zwiększeniem jego reaktywności w reakcjach aromatycznej substytucji nukleofilowej. Drugim czynnikiem jest obecność dobrej grupy odchodzącej w pierścieniu, czyli atomu chloru.		g. Aby otrzymać pożądane produkty D i E ze związków B i C , musiałaby przebiec reakcja alkirowania egzocyklicznej grupy aminowej. Grupa ta jest jednak silnie zdezaktywowana, ze względu na efekt indukcyjny związany z obecnością heterocyklicznych atomów azotu w pierścieniu aromatycznym. Zatem pod wpływem bromku alkirowego związki D lub E uległyby alkirowaniu na innych, bardziej nukleofilowych centrach cząsteczki.	

Punktacja:

- | | | |
|-----------|---|----------------|
| a. | Za poprawne narysowanie wzorów związków A, B i C | 3 × 2 = 6 pkt. |
| b. | Za poprawne narysowanie wzorów związków H, I, D, E | 4 × 2 = 8 pkt. |
| | Za poprawnie narysowany wzór związku F | 1 pkt. |
| c. | Za poprawnie narysowany wzór izomeru adenozyiny | 1 pkt. |
| d. | Za poprawnie narysowane obie formy związku G | 1 pkt. |
| e. | Za wskazanie właściwej odpowiedzi | 1 pkt. |
| f. | Za poprawne wyjaśnienie | 1 pkt. |
| g. | Za poprawne wyjaśnienie | 1 pkt. |

RAZEM**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 5****a.**

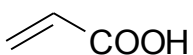
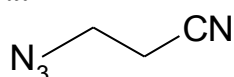
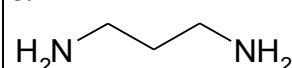
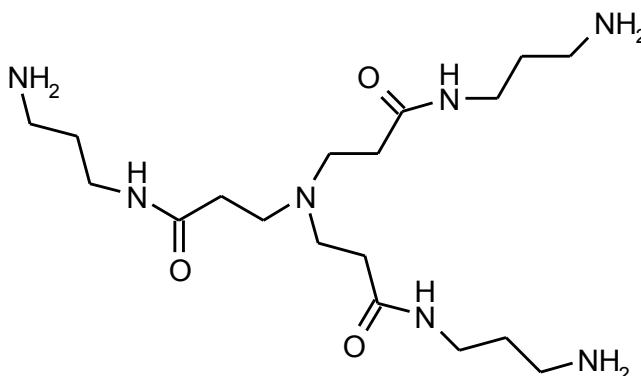
Uzasadnienie struktury : stosunek pierwiastków C:H:N w związku **X**

0,679/12:0,057/1:0,264/14 czyli 3:3:1. **X** ma trzy atomy węgla – widmo i ¹³C NMR masa cząsteczkowa związków **A** i **B**

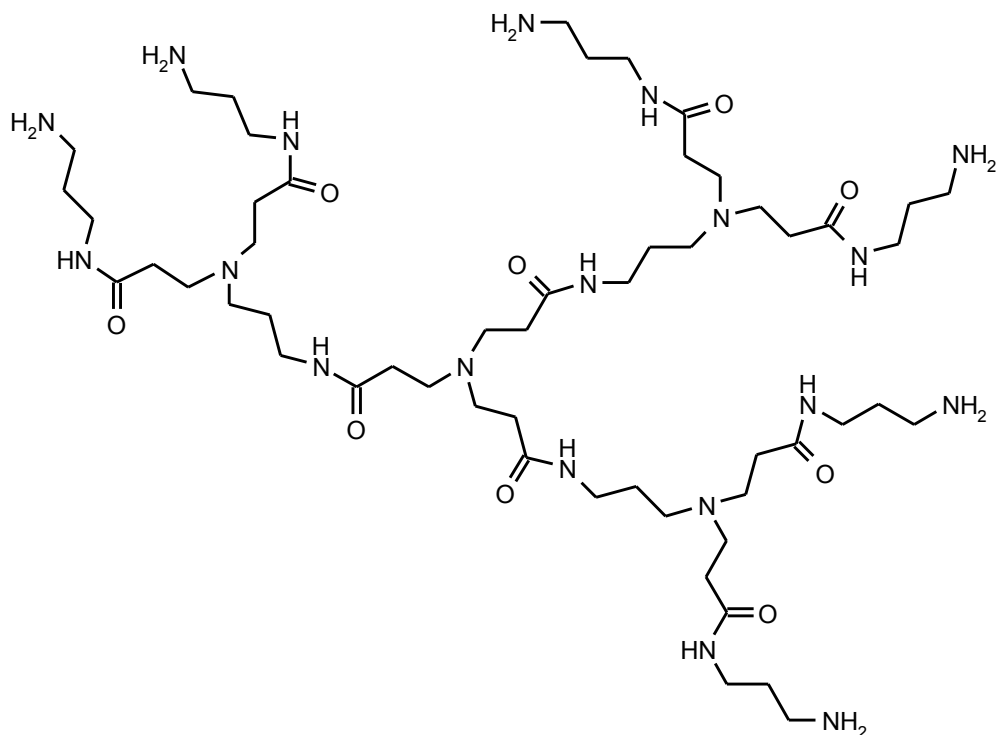
Wykluczenie struktur i

-w widmie ¹H NMR - brak sygnału od protonu z ugrupowania acetylenowego lub

- reakcje prowadzące do **A** którym ulega **X**.

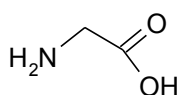
b.**c.****d.****e.****f.**

g.

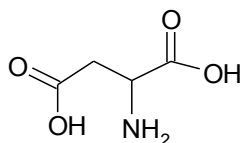


h.

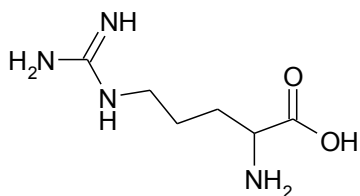
H



I



J



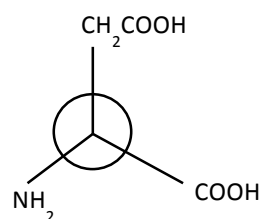
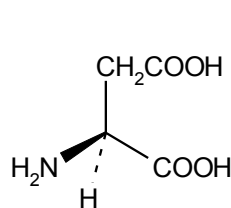
Aminokwas **I** to kwas asparaginowy. W czasie syntezy peptydów, reakcji cyklizacji z utworzeniem pierścienia imidowego może ulegać tylko aminokwas posiadający wolną grupę karboksylową w łańcuchu bocznym. Pięcioczłonowy pierścień imidowy może utworzyć tylko Asp.

Aminokwas **J** - z informacji o strukturze aminokwasu **K** wynika, że aminokwasem **J** jest arginina .

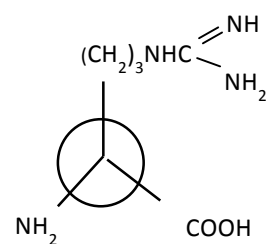
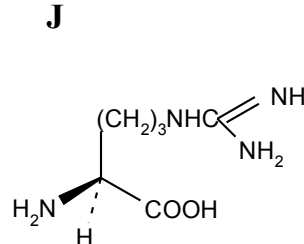
Aminokwas **H** ma masę cząsteczkową :
 $(346 + 2 \times 18) \text{ u} - (133 + 174) \text{ u} = 75 \text{ u}$,
 więc jest to glicyna.

i.

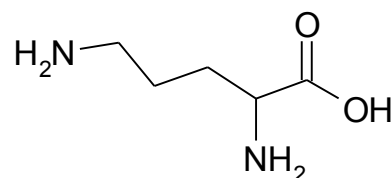
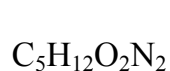
I



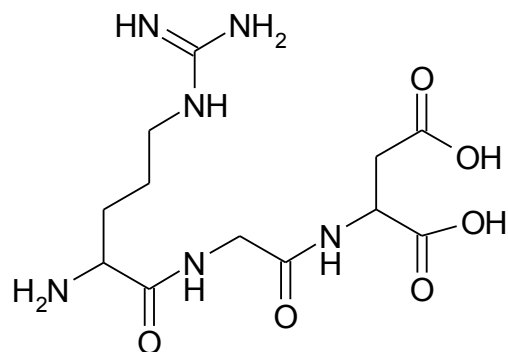
J



j.



k.



Tripeptyd jest zbudowany się z trzech aminokwasów o różnym charakterze. Arginina ma charakter zasadowy (grupa guanidynowa w łańcuchu bocznym), glicyna ma charakter obojętny a kwas asparaginowy ma charakter kwasowy (grupa karboksylowa w łańcuchu bocznym). Dla argininy wartość punktu izoelektrycznego jest największa, a dla kwasu asparaginowego najmniejsza. Sekwencja peptydu Arg-Gly-Asp (RGD).

Punktacja :

a. Za poprawny wzór X , uzasadnienie i rozstrzygnięcie struktury	3 × 1 pkt. = 3 pkt.
b. Za poprawny wzór Y	1 pkt.
c. Za poprawny wzór A	1 pkt.
d. Za poprawny wzór Z	1 pkt.
e. Za poprawny wzór B	1 pkt.
f. Za poprawny wzór G1 (za jedną gałąź poprawną gałąź 1pkt)	2 pkt.
g. Za poprawny wzór G2 (za jedną gałąź poprawną gałąź 1pkt)	2 pkt.
h. Za wzory H, I, J z uzasadnieniami	3× (0,5 pkt. + 0,5 pkt.) = 3 pkt.
i. Za przestrzenne wzory I i J2 (lub w projekcji Newmana)	2 × 1 pkt. = 2 pkt.
j. Za wzór sumaryczny K i wzór półstrukturalny lub szkieletowy K	1 pkt. + 1 pkt. = 2 pkt.
k. Za wzór półstrukturalny lub szkieletowy P i uzasadnienie	1 pkt. + 1 pkt. = 2 pkt.
RAZEM	20 pkt.