



ETAP II 30.01.2021

Zadania (część II)

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 14:30 – 16:30

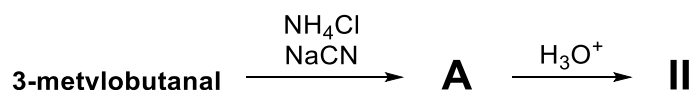
ZADANIE 4

Chemiczna zagadka – co koduje mRNA w szczepionkach na koronawirusa

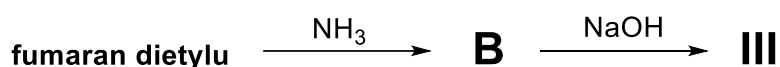
Pierwsza dopuszczona do użytku szczepionka przeciwko wirusowi SARS-CoV-2 zawiera cząsteczki informacyjnego RNA (mRNA), kodujące zmutowane białko S (ang. *spike*) wirusa (1259 aminokwasów). Mutacja polega na wymianie dwóch kolejnych aminokwasów **IV–V** w obrębie jednej 5-aminokwasowej pętli (**I–II–III–IV–V**) na aminokwasy **X–X**. Zapewnia to stabilizację białka w konformacji charakterystycznej dla stanu przed wniknięciem wirusa do komórki, co stymuluje produkcję odpowiednich przeciwciał.

Aminokwas **I** o składzie masowym 41,37% C, 8,10% H, 32,16% N oraz 18,37% O, zawiera łańcuch boczny o silnie zasadowych właściwościach, wynikających z obecności fragmentu guanidynowego ($-\text{CH}_2\text{N}_3$).

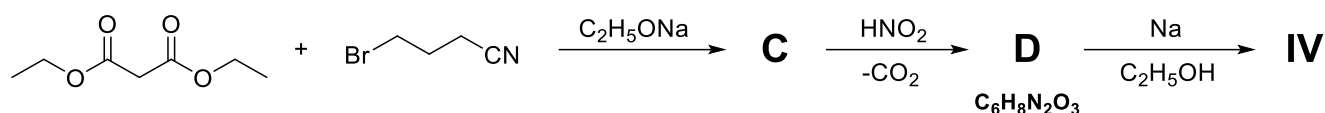
W laboratorium chemicznym aminokwas **II** można otrzymać w wyniku reakcji aldehydu izowalerianowego (3-metylobutanalu) z chlorkiem amonu i cyjankiem sodu oraz następczej hydrolizy w środowisku kwasowym.



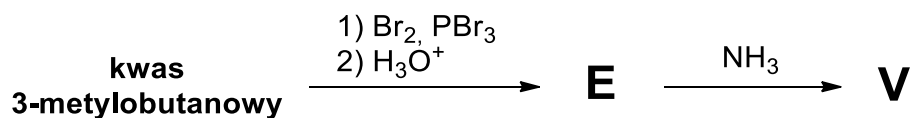
Aminokwas **III** można otrzymać poprzez katalizowaną enzymatycznie addycję Michaela amoniaku do kwasu fumarowego [(2E)-but-2-eno-1,4-dioxy – $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$]. Bez udziału odpowiedniego enzymu reakcja ta przebiega z niewielką wydajnością, dlatego lepszą metodą jest reakcja gazowego amoniaku z fumaranem dietylu w temperaturze 100°C , prowadząca do cyklicznego związku **B** ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$), który po hydrolizie zasadowej (6M NaOH) tworzy sól aminokwasu **III**.



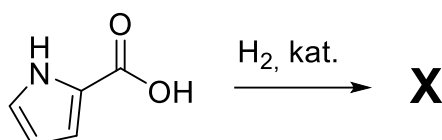
Strukturę chemiczną aminokwasu **IV** odkrył Emil Fischer na początku XX wieku wykonując jego syntezę w następującym ciągu reakcji (*uwaga: metaliczny sód w etanolu jest silnym czynnikiem redukującym*):



Jedną z pierwszych metod syntezy laboratoryjnej aminokwasu **V**, opracowaną ponad 150 lat temu, jest reakcja amoniaku z kwasem **E**, otrzymywanym przez bromowanie kwasu izowalerianowego (3-metylobutanowego) w obecności tribromku fosforu.



Aminokwas **X** powstaje m.in. w wyniku katalicznego uwodornienia kwasu pirolo-2-karboxylowego.



Polecenia:

- (11 m.) Narysuj wzory strukturalne aminokwasów **I–V**, aminokwasu **X** oraz związków pośrednich **A–E**. Pomiń stereochemię asymetrycznych atomów węgla.
- (1 m.) Narysuj strukturę rezonansową wiązania peptydowego, która tłumaczy jego płaską geometrię.
- (2 m.) Narysuj wzór strukturalny dipeptydu **X-X** w dwóch różnych konfiguracjach wiązania peptydowego.
Jeśli nie zidentyfikowałeś struktury aminokwasu X, możesz narysować wzór dowolnego dipeptydu (np. z podstawnikiem R jako łańcuch boczny) – za poprawne rozwiązanie otrzymasz połowę maksymalnej liczby punktów.
- (2 m.) Wyjaśnij krótko, dlaczego wybrano aminokwas **X** do wywołania zmiany konformacji (kształtu) pętli białka S.
- (4 m.) Zapisz (za pomocą wzorów strukturalnych) równanie równowagi kwasowo-zasadowej guanidyny oraz narysuj struktury rezonansowe kationu guanidyniowego (protonowanej guanidyny).

ZADANIE 5 „LABORATORYJNE”

Analiza mieszanin gazowych

Mieszaniny gazów **M1–M3** poddano analizie. W skład mieszanin wchodzi takie gazy jak tlenek węgla(IV), tlenek węgla(II), etylen, para wodna, amoniak, metyloamina, azot, tlen, tlenek azotu(II) i tlenek azotu(IV). Każdy gaz występuje w mieszaninach tylko raz. Liczba składników w mieszaninie to trzy lub cztery.

Wiadomo, że:

- tlen i azot są w różnych mieszaninach,
- woda (para wodna) nie występuje w mieszaninie zawierającej amoniak,
- tlenki azotu nie występują z tlenkami węgla,
- składniki mieszanin nie reagują ze sobą.

Najpierw każdą z mieszanin przepuszczono przez wodę zawierającą błękit tymolowy (roztwór o barwie żółtozielonej). Po przepuszczeniu gazów, roztwór nie zmienił zabarwienia dla mieszaniny **M1**, stał się niebieski dla mieszaniny **M2**, a dla mieszaniny **M3** przybrał barwę żółtą.

Z każdą z mieszanin przeprowadzono szereg następujących prób:

- A. Przepuszczenie mieszanin **M1** i **M3** nad białym, bezwodnym siarczanem(VI) miedzi(II).
- B. Wytrząsanie 100 cm³ (po próbie A) mieszanin **M1** i **M3** z 10 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm³, otrzymano roztwory **R1** i **R3** do dalszych badań oraz pozostałe mieszaniny gazów **G1** i **G3**.
- C. Wytrząsanie 100 cm³ mieszaniny **M2** z 10 cm³ roztworu H₂SO₄ o stężeniu 0,5 mol/dm³, otrzymano roztwór **R2** do dalszych badań oraz pozostały gaz **G2**.

Wyniki tych badań podano w tabeli:

Mieszanina	A	B	C
M1	nieb	G1 50 cm ³	-
M2	-	-	G2 40 cm ³
M3	bz	G3 70 cm ³	-

bz – bez zmian

Wykonano dalsze próby:

- D. Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z alkalicznym roztworem pirogalolu.
- E. Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z amoniakalnym roztworem chlorku miedzi(I).
- F. Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z roztworem siarczanu(VI) żelaza(II) w kwasie siarkowym(VI).
- G. Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z roztworem bromu w CCl₄.

Wyniki prób podano w tabeli:

Mieszanina	D	E	F	G
G1	bz	czerw osad	bz	odb
G2	brun	bz	bz	bz
G3	bz	bz	ziel-brun	bz

bz – bez zmian

Wykonano także eksperymenty w celu potwierdzenia składu mieszanin, poddając analizie roztwory **R1**, **R2** i **R3**. Dysponowano roztworami, umieszczonymi w sposób przypadkowy w probówkach **1 – 6**, takich substancji jak odczynnik Nesslera (alkaliczny roztwór tetrajodortęcianu potasu), jodek potasu, wodorotlenek baru, kwas sulfanilowy, kwas azotowy(V), azotan(V) srebra. Poza tym, stosowano roztwory α -naftyloaminy oraz kleiku skrobiowego.

Dokonano następujących obserwacji:

Obs 1. Próba z roztworem błękitu tymolowego – następuje zmiana zabarwienia na niebieskie dla probówki **2** i **3**, na czerwone dla probówki **4**, dla pozostałych probówek nie nastąpiła zmiana barwy.

Obs 2. W reakcjach krzyżowych pomiędzy probówkami **1, 2, 3, 5** i **6** otrzymano następujące rezultaty:

Nr probówki	1	2	3	5	6
1	X	bz	bz	bz	↓bia-żół
2	bz	X	bz	bz	↓żół-pom
3	bz	bz	X	bz	↓czarn-brun
5	bz	bz	bz	X	bz
6	↓bia-żół	↓żół-pom	↓czarn-brun	bz	X

bz – bez zmian

Obs 3. Po zmieszaniu **R2** i **R3** i zakwaszeniu (probówka **4**) wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz.

Obs 4. Dodanie roztworu z probówki **2** do **R2** powoduje wytrącenie pomarańczowego osadu.

Obs 5. Wprowadzenie roztworu z probówki **3** do **R1** wydziela biały osad rozpuszczalny w zawartości probówki **4** z wydzieleniem bezbarwnego gazu.

Obs 6. Wprowadzenie roztworu z probówki **6** do **R1** wydziela brunatny osad, po dodaniu zawartości probówki **4** wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz.

Obs 7. Po zmieszaniu **R3** z zawartością probówki **5** i zakwaszeniu roztworem z probówki **4**, a następnie dodaniu roztworu α -naftyloaminy powstaje czerwone zabarwienie.

Obs 8. Zmieszanie **R3** i zawartości probówki **1** oraz dodanie zawartości probówki **4** powoduje powstanie żółtobrunatnego zabarwienia. Zabawienie zmienia się na granatowe po dodaniu kleiku skrobiowego.

Polecenia:

- a.** (5 m.) Wyjaśnij zmiany barwy roztworu błękitu tymolowego. Na podstawie próby z roztworem błękitu tymolowego zaproponuj, jakie gazy mogą wchodzić w skład poszczególnych mieszanin (pomiń gazy obojętne).
- b.** (2 m.) Wyjaśnij o czym świadczy zmiana barwy siarczanu(VI) miedzi(II) w próbie A.
- c.** (8 m.) Podaj, które składniki mieszanin ulegają pochłanianiu w odpowiednich roztworach w próbach B i C.

Podaj równania reakcji (zapis jonowy lub cząsteczkowy) zachodzących podczas pochłaniania gazów. Jaki będzie końcowy odczyn roztworów pochłaniających?

- d.** (8 m.) Które składniki w mieszaninach gazowych wykrywa się w próbach D, E, F i G? Napisz równania zachodzących reakcji.

Podaj, który gaz może uzupełniać liczbę składników w mieszaninie **M3**?

- e.** (29 m.) Zidentyfikuj substancje w probówkach **1 - 6** posługując się odczynnikami podanymi w treści zadania oraz roztworami **R1 – R3**. Które składniki mieszanin gazowych potwierdza się w tych badaniach? Identyfikację skojarz z odpowiednimi obserwacjami.

Napisz równania zachodzących reakcji (zapis jonowy lub cząsteczkowy).