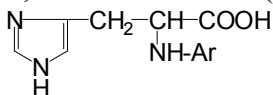


$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (Lysin hay Lys) và 1 mol (Histidin hay His)

Nếu cho X phản ứng với 2,4-dinitroflobenzen (kí hiệu ArF) rồi mới thủy phân thì thu được Ala, Glu, Lys và hợp chất :



Mặt khác nếu thủy phân X nhờ enzym cacboxipeptidaza thì thu được Lys và một tetrapeptit. Ngoài ra khi thủy phân không hoàn toàn X cho ta các dipeptit Ala-Glu, Ala-Ala và His-Ala.

1. Xác định công thức cấu tạo và tên của polipeptit X.

2. Sắp xếp các amino axit trên theo trật tự tăng dần pH_I , biết các giá trị pH_I là 3,22; 6,00; 7,59 và 9,74.

3. Viết công thức cấu tạo dạng chủ yếu của mỗi aminoaxit trên ở các pH bằng 1 và 13.

4. Dưới tác dụng của enzym thích hợp aminoaxit có thể bị decacboxyl hóa (tách nhóm cacboxyl).

Viết công thức cấu tạo các sản phẩm decacboxyl hóa Ala và His. So sánh tính bazơ của các nguyên tử N trong phân tử giữa hai sản phẩm đó. Giải thích.

Câu 11: (Đề thi HSG quốc gia - 2000)

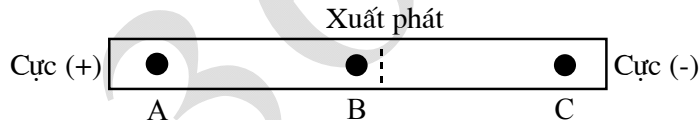
Đốt cháy 0,2 mol hợp chất A thuộc loại tạp chức thu được 26,2 gam khí CO_2 ; 12,6 gam hơi H_2O và 2,24 lít khí N_2 (đktc). Nếu đốt cháy 1 mol A cần 3,75 mol O_2 .

1. Xác định công thức phân tử của A.

2. Xác định công thức cấu tạo và tên A. Biết rằng A có tính chất lưỡng tính, phản ứng với axit nitơ giải phóng nitơ; với ancol etylic có axit làm xúc tác tạo thành hợp chất có công thức $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Khi đun nóng A chuyển thành hợp chất vòng có công thức $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Hãy viết đầy đủ các phương trình phản ứng xảy ra và ghi điều kiện (nếu có). A có đồng phân loại gì?

Câu 12: (Đề thi HSG quốc gia - 2001)

1. Có một hỗn hợp protit gồm pepsin ($\text{pH}_I = 1,1$), hemoglobin ($\text{pH}_I = 6,8$) và prolamin ($\text{pH}_I = 12,0$). Khi tiến hành điện di dung dịch protit nêu trên ở $\text{pH} = 7,0$ thì được ba vết chất (xem hình)



Cho biết mỗi vết chất đặc trưng cho protit nào? Giải thích.

2. Khi thủy phân hoàn toàn 1 mol tripeptit X thu được 2 mol axit glutamic ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), 1 mol alanin ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) và 1 mol NH_3 . X không phản ứng với 2,4-dinitroflobenzen và X chỉ có một nhóm cacboxyl tự do. Thủy phân X nhờ enzym cacboxipeptidaza thu được alanin và một dipeptit Y. Viết công thức cấu tạo của X, Y và gọi tên chúng.

Câu 13: (Đề thi HSG quốc gia - 2002)

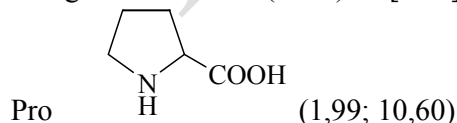
Thủy phân một protein (protit) thu được một số aminoaxit có công thức và pK_a như sau:

Ala : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (2,34; 9,69; Ser : $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (2,21; 9,15)

Asp : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (1,88; 3,65; 9,60)

Orn : $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (2,10; 8,90; 10,50)

Arg : $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (2,17; 9,04; 12,48)



1. Viết tên IUPAC và công thức Fisher ở pH_I của Arg, Asp, Orn. Trên mỗi công thức đó hãy ghi (trong ngoặc) giá trị pK_a bên cạnh nhóm chức thích hợp. Biết nhóm $-\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ có tên là guanidino.

2. Ala và Asp có trong thành phần cấu tạo của aspactam (một chất có độ ngọt cao hơn saccarozo tới 160 lần). Thủy phân hoàn toàn aspactam thu được Ala, Asp và CH_3OH . Cho aspactam tác dụng với 2,4-dinitroflobenzen rồi thủy phân thì được dẫn xuất 2,4-dinitrophenyl của Asp và một sản phẩm có công thức $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$. Viết công thức Fisher và tên đầy đủ của aspactam, biết rằng nhóm $\alpha\text{-COOH}$ của Asp không còn tự do.

3. Arg, Pro và Ser có trong thành phần cấu tạo của nonapeptit bradikinin. Thủy phân bradikinin sinh ra Pro-Pro-Gly ; Ser-Pro-Phe ; Gly-Phe-Ser ; Pro-Phe-Arg ; Arg-Pro-Pro ; Pro-Gly-Phe ; Phe-Ser-Pro. (a) Dùng kí hiệu 3 chữ cái (Arg, Pro, Gly,...), cho biết trình tự các aminoaxit trong phân tử bradikinin. (b) Viết công thức Fisher và cho biết nonapeptit này có giá trị p_H trong khoảng nào ? (≈ 6; <6; << 6; > 6; >> 6).

Câu 14: (Đề thi HSG quốc gia - 2003)

1. Hợp chất A (C₅H₁₁O₂N) là một chất lỏng quang hoạt. Khử A bằng H₂ có xúc tác Ni sẽ được B (C₅H₁₃N) quang hoạt. Cho B tác dụng với axit HNO₂ thu được hỗn hợp gồm ancol C quang hoạt và ancol tert-amyllic (2- methyl-2-butanol).

Xác định công thức cấu tạo của A. Dùng công thức cấu tạo, viết phương trình các phản ứng tạo thành B, C và ancol tert-amyllic từ A.

2. Hợp chất A (C₅H₉OBr) khi tác dụng với dung dịch iốt trong kiềm tạo kết tủa màu vàng. A tác dụng với dung dịch NaOH tạo ra 2 xeton B và C cùng có công thức phân tử C₅H₈O. B, C đều không làm mất màu dung dịch kalipemanganat ở lạnh, chỉ có B tạo kết tủa màu vàng với dung dịch iốt trong kiềm. Cho B tác dụng với CH₃MgBr rồi với H₂O thì được D (C₆H₁₂O). D tác dụng với HBr tạo ra hai đồng phân cấu tạo E và F có công thức phân tử C₆H₁₁Br trong đó chỉ có E làm mất màu dung dịch kalipemanganat ở lạnh.

Dùng công thức cấu tạo, viết sơ đồ phản ứng từ A tạo thành B, C, D, E, F. Viết tên A và D theo danh pháp IUPAC.

Câu 15: (Đề thi HSG quốc gia - 2005)

L-Prolin hay axit (S)-pirolidin-2-cacboxylic có pK₁ = 1,99 và pK₂ = 10,60. Pirolidin (C₄H₉N) là amin vòng no năm cạnh.

1. Viết công thức Fisher và công thức phối cảnh của L-prolin. Tính p_H của hợp chất này.

2. Tính gần đúng tỉ lệ dạng proton hoá H₂A⁺ và dạng trung hoà HA của prolin ở pH = 2,50.

3. Tính gần đúng tỉ lệ dạng deproton hoá A⁻ và dạng trung hoà HA của prolin ở pH = 9,70.

4. Từ metylamin và các hoá chất cần thiết khác (benzen, etyl acrilat, natri etylat và các chất vô cơ), hãy viết sơ đồ điều chế N-metyl-4-phenylpiperidin.

Bài 16: (Đề thi HSG quốc gia, Việt Nam - 2007)

1. Thủy phân hoàn toàn một hexapeptit M thu được Ala, Arg, Gly, Ile, Phe và Tyr. Các peptit E (chứa Phe, Arg) và G (chứa Arg, Ile, Phe) được tạo thành trong số các sản phẩm thủy phân không hoàn toàn M. Dùng 2,4-dinitroflobenzen xác định được amino axit Ala. Thủy phân M nhờ tripsin thu được tripeptit A (chứa Ala, Arg, Tyr) và một chất B.

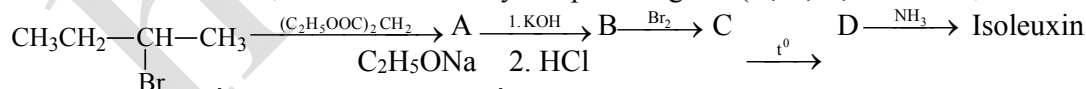
a. Xác định thứ tự liên kết của các amino axit trong M.

b. Amino axit nào có p_H lớn nhất và amino axit nào có p_H nhỏ nhất?

Biết cấu tạo chung của các amino axit là H₂N-CHR-COOH

AA': Ala Arg Gly Ile Phe Tyr
R : CH₃ (CH₂)₃NHC(=NH)NH₂ H CH(CH₃)C₂H₅ CH₂C₆H₅ p-HOC₆H₄CH₂

2. Isoleuxin được điều chế theo dãy các phản ứng sau (A, B, C, D là kí hiệu các chất cần tìm):



Hãy cho biết công thức của các chất A, B, C, D và Isoleuxin.

Câu 17: (Đề chọn đội tuyển QT 2006)

Ala, Val, Leu là chữ viết tắt tên các aminoaxit thiên nhiên, công thức lần lượt là CH₃CH(NH₂)COOH, (CH₃)₂CHCH(NH₂)COOH, (CH₃)₂CHCH₂CH(NH₂)COOH.

1. Viết các phương trình phản ứng tổng hợp tripeptit Leu-Ala-Val từ các chất:

Ala, Val, Leu, photpho pentacloclorua, BOC-Cl (tert-butyloxycarbonyl clorua), ancol benzylic, DCC (dixiclohexylcacbođiimit), axit trifloaxetic, axit axetic, hidro, paladi và cacbon.

2. Có bao nhiêu tripeptit được tạo thành mà mỗi tripeptit có đủ 3 aminoaxit trên, nếu không sử dụng nhóm bảo vệ.

3. Biểu diễn công thức phối cảnh của tripeptit Leu-Ala-Val.

4. Ghi giá trị pK_a vào nhóm tương ứng và tính p_H của tripeptit này, biết rằng pK_{a1} = 3,42; pK_{a2} = 7,94.

hoc360.net

MỘT SỐ BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

Ví dụ 1: Dưới tác dụng của điện trường, aminoaxit di chuyển về phía điện cực nào khi $\text{pH} < \text{pI}$, (b) $\text{pH} > \text{pI}$ và $\text{pH} = \text{pI}$? Giải thích.

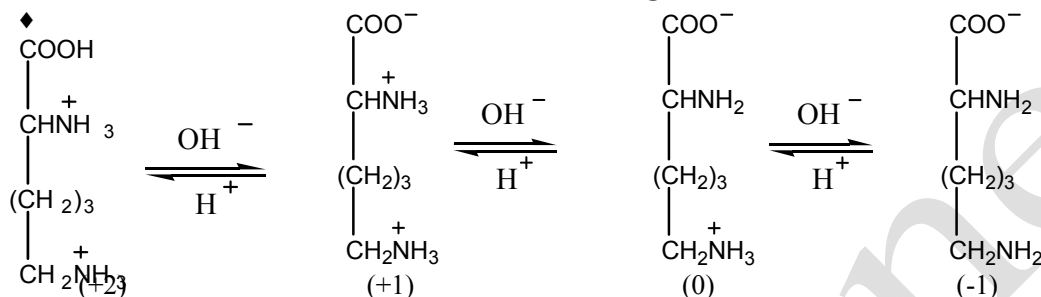
Bài giải:

$\text{pH} < \text{pI}$: cation A chiếm ưu thế, nên di chuyển về phía catot, (b) $\text{pH} > \text{pI}$: anion C chiếm ưu thế nên di chuyển về phía anot và (c) khi $\text{pH} = \text{pI}$ điện tích cân bằng nên amino axit không chuyển dịch.

Ví dụ 2: Viết cân bằng điện ly của lysin (một bazơ) và tính điểm đẳng điện của nó.

Xem giá trị pK_a trong bảng

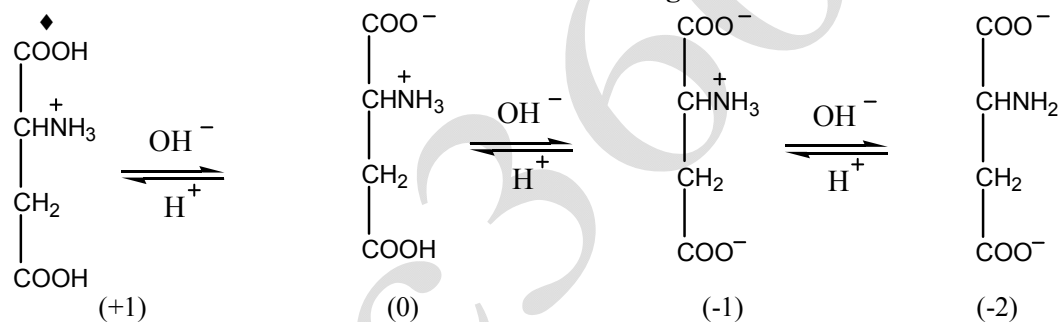
Bài giải:



Điện tích tổng cộng của mỗi dạng được ghi trong ngoặc đơn ở trên, dạng có điện tích bằng không tồn tại giữa hai dạng có pK_a tương ứng là 8,95 và 10,53. Như vậy $\text{pI} = (8,95 + 10,53)/2 = 9,74$.

Ví dụ 3: Viết cân bằng điện ly của axit aspartic và tính điểm đẳng điện của nó.

Bài giải:



Dạng có điện tích bằng không tồn tại giữa hai dạng có pK_a tương ứng là 1,88 và 3,65.

Như vậy $\text{pI} = (1,88 + 3,65)/2 = 2,77$.

Ví dụ 4: Khi thủy phân hoàn toàn 1 mol tripeptit X thu được 2 mol axit glutamic [$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$], 1 mol alanin [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$] và 1 mol NH_3 . Chất X không phản ứng với 2,4-dinitroflobenzen và X chỉ có một nhóm cacboxyl tự do. Thủy phân X nhờ enzym cacboxipeptidaza thu được alanin và một dipeptit Y.

Viết công thức cấu tạo của X, Y và gọi tên chúng.

Bài giải:

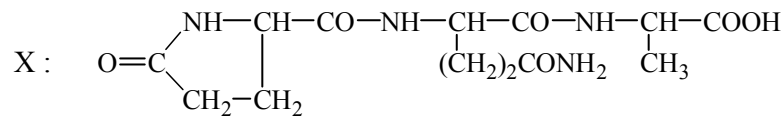
Xác định cấu tạo X và Y :

-Thủy phân X nhờ enzym cacboxipeptidaza thu được alanin và một dipeptit Y \Rightarrow aminoaxit C-đầu mạch là Ala và như vậy tripeptit X có cấu tạo theo trật tự : Glu-Glu-Ala.

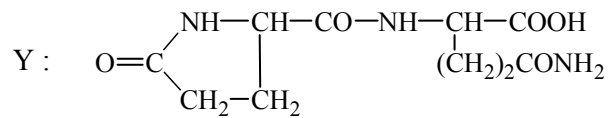
-X không phản ứng với 2,4-dinitroflobenzen và X chỉ có một nhóm cacboxyl tự do \Rightarrow nhóm $-\text{NH}_2$ của aminoaxit N-đầu mạch đã tạo lactam với nhóm cacboxyl của Glu thứ nhất.

-Khi thủy phân hoàn toàn 1 mol tripeptit X thu được 1 mol NH_3 \Rightarrow nhóm cacboxyl của Glu thứ hai tồn tại ở dạng amit $-\text{CONH}_2$.

Vậy X và Y là :



Glutamolactam- α -ylglutaminyllalanin



Glutamolactam- α -ylglutamin

Ví dụ 5: Xác định công thức cấu tạo và tên của A ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$). Biết rằng A có tính chất lưỡng tính, phản ứng với axit nitơ giải phóng nitơ; với ancol etylic có axit làm xúc tác tạo thành hợp chất có công thức $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Khi đun nóng A chuyển thành hợp chất vòng có công thức $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Hãy viết đầy đủ các phương trình phản ứng xảy ra và ghi điều kiện (nếu có). A có đồng phân loại gì?

Bài giải:

a) Công thức cấu tạo của A :

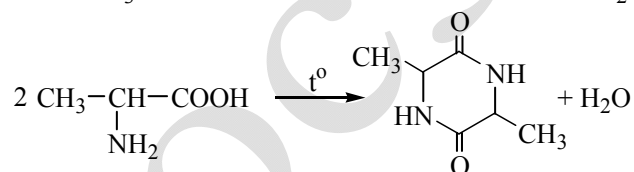
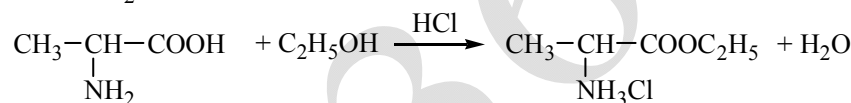
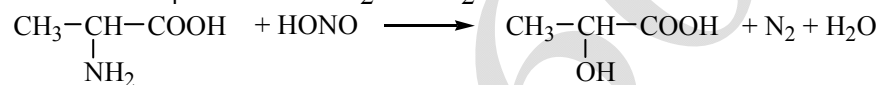
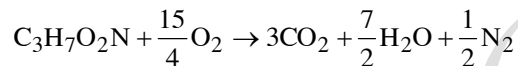
A phản ứng với axit nitơ giải phóng nitơ \Rightarrow A chứa nhóm $-\text{NH}_2$

A phản ứng với ancol etylic tạo $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ \Rightarrow A chứa nhóm $-\text{COOH}$

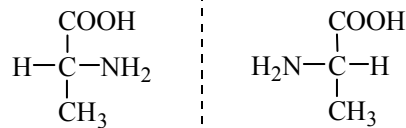
Đun nóng A tạo hợp chất vòng $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ \Rightarrow A là α -aminoaxit

Công thức cấu tạo của A : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (alanin)

b) Phương trình phản ứng :



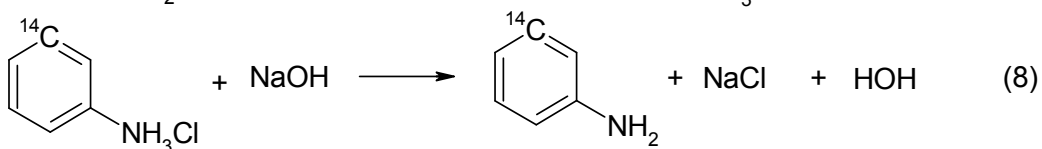
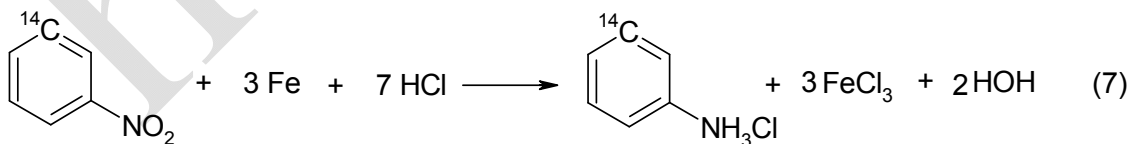
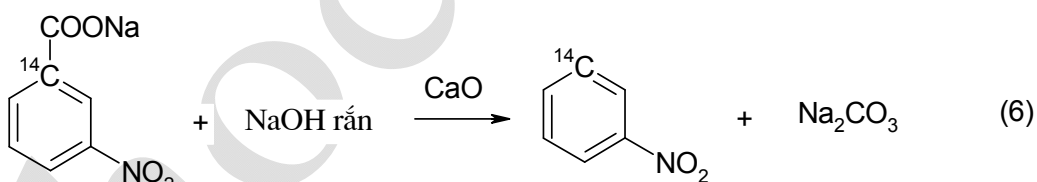
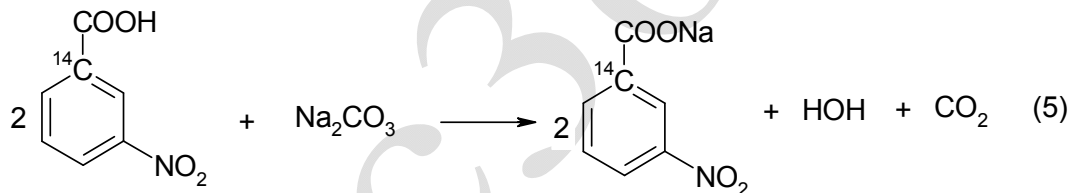
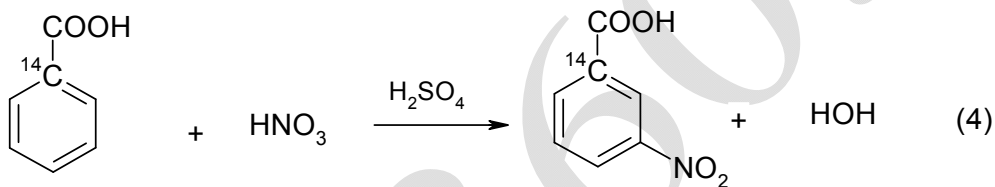
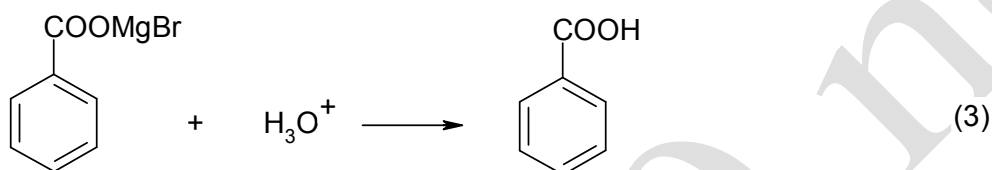
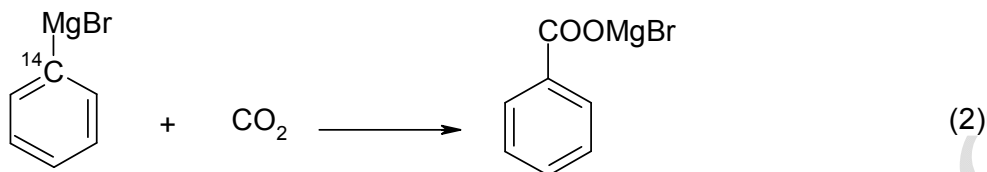
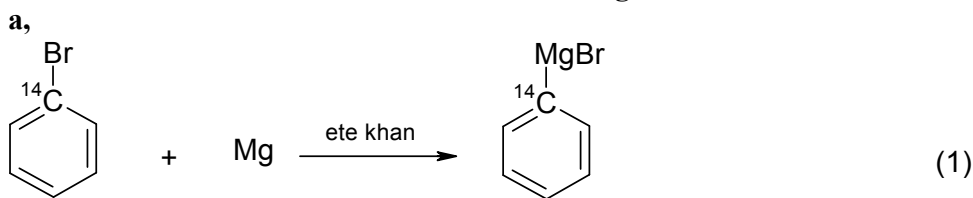
(c) A có đồng phân quang học do phân tử có nguyên tử cacbon bất đối :

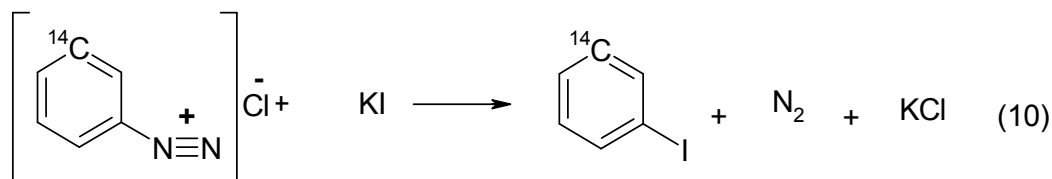
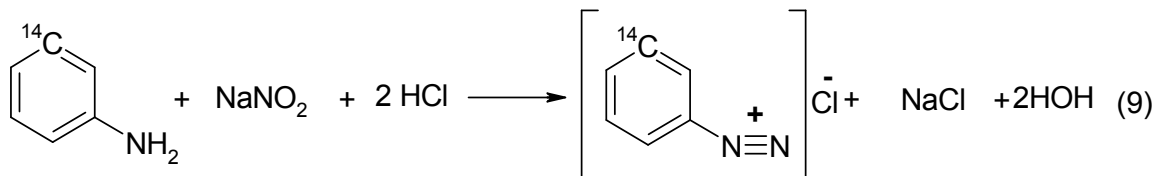


Ví dụ 6: Xuất phát từ brombenzen chứa ^{14}C ở vị trí 1 và các hoá chất vô cơ cần thiết không chứa ^{14}C , hãy điều chế các hợp chất thơm chứa ^{14}C ở vị trí 3 :

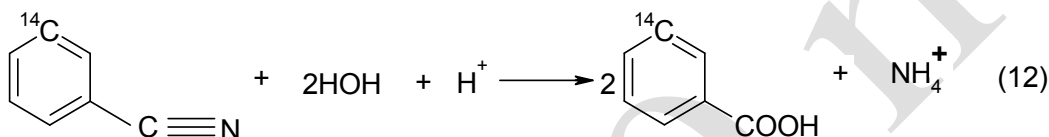
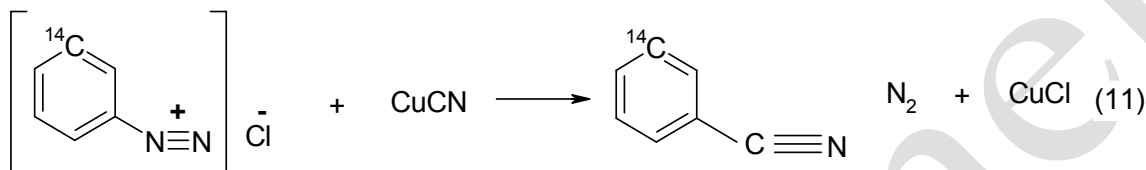
a) Anilin ; b) Iotbenzen ; c) Axit benzoic.

Bài giải:





b,
c,



Ví dụ 7: (Đề thi HSG quốc gia – 1997)

Thủy phân hoàn toàn 1mol polipeptit X cho ta:

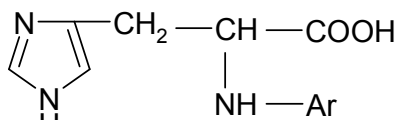
2mol $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ (Alanin hay viết tắt là Ala).

1mol $(\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH})$ (axit gluconic hay Glu).

1mol $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ (Lizin hay Lis)

1mol $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ (Histidin hay His)

Nếu cho X tác dụng với 2,4 $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3\text{F}$ (ký hiệu ArF) rồi mới thủy phân thì tìm được Ala, Glu, Lys và hợp chất



Mặt khác nếu thủy phân X nhờ enzym cacboxipeptidaza thì thu được Lys và một tetrapeptit. Ngoài ra khi thủy phân không hoàn toàn X cho ta các dipeptit Ala - Glu, Ala-Ala và His - Ala.

1. Xác định công thức cấu tạo và tên của polipeptit X.

2. Sắp xếp các aminoaxit ở trên theo thứ tự tăng dần pH_I (pH_I được gọi là điểm đẳng điện, tại pH đó aminoaxit tồn tại ở dạng ion tương cực trung hoà về điện tích và không di chuyển về một điện cực nào đó). Biết giá trị pH_I là 3,22 ; 6,0 ; 7,59 ; 9,74.

3. Viết công thức cấu tạo dạng chủ yếu của mỗi aminoaxit trên ở các pH bằng 1 và 13.

4. Dưới tác dụng của enzym thích hợp aminoaxit có thể bị decarboxyl hoá (tách nhóm cacboxyl). Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm decarboxyl hoá Ala và His. So sánh tính bazơ của các nguyên tử nitơ trong phân tử giữa hai sản phẩm đó. Giải thích.

Bài giải:

1. Từ số mol và công thức cấu tạo của các aminoaxit suy ra X là một pentapeptit.

Từ kết quả thủy phân sản phẩm phản ứng giữa X và ArF suy ra đầu N (đầu chứa nhóm $-\text{NH}_2$ tự do) của X là His.