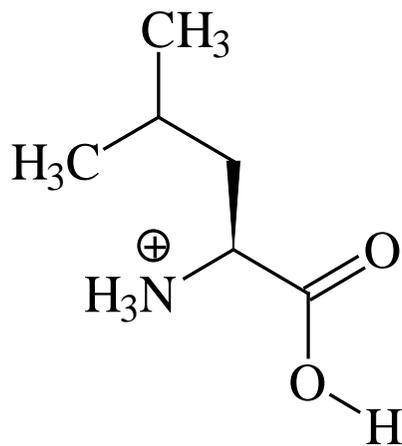


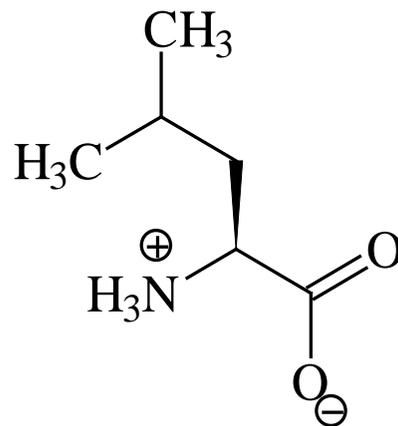
Problema 1.- Escriba la estructura de la (L)-leucina:

- a) A pH bajo.
- b) En el pH isoeléctrico.
- c) A pH alto.

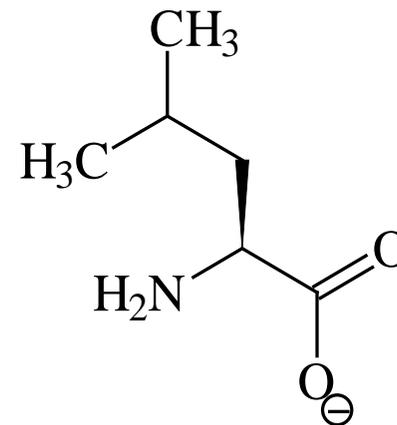
Solución:



pH bajo



pH = 6

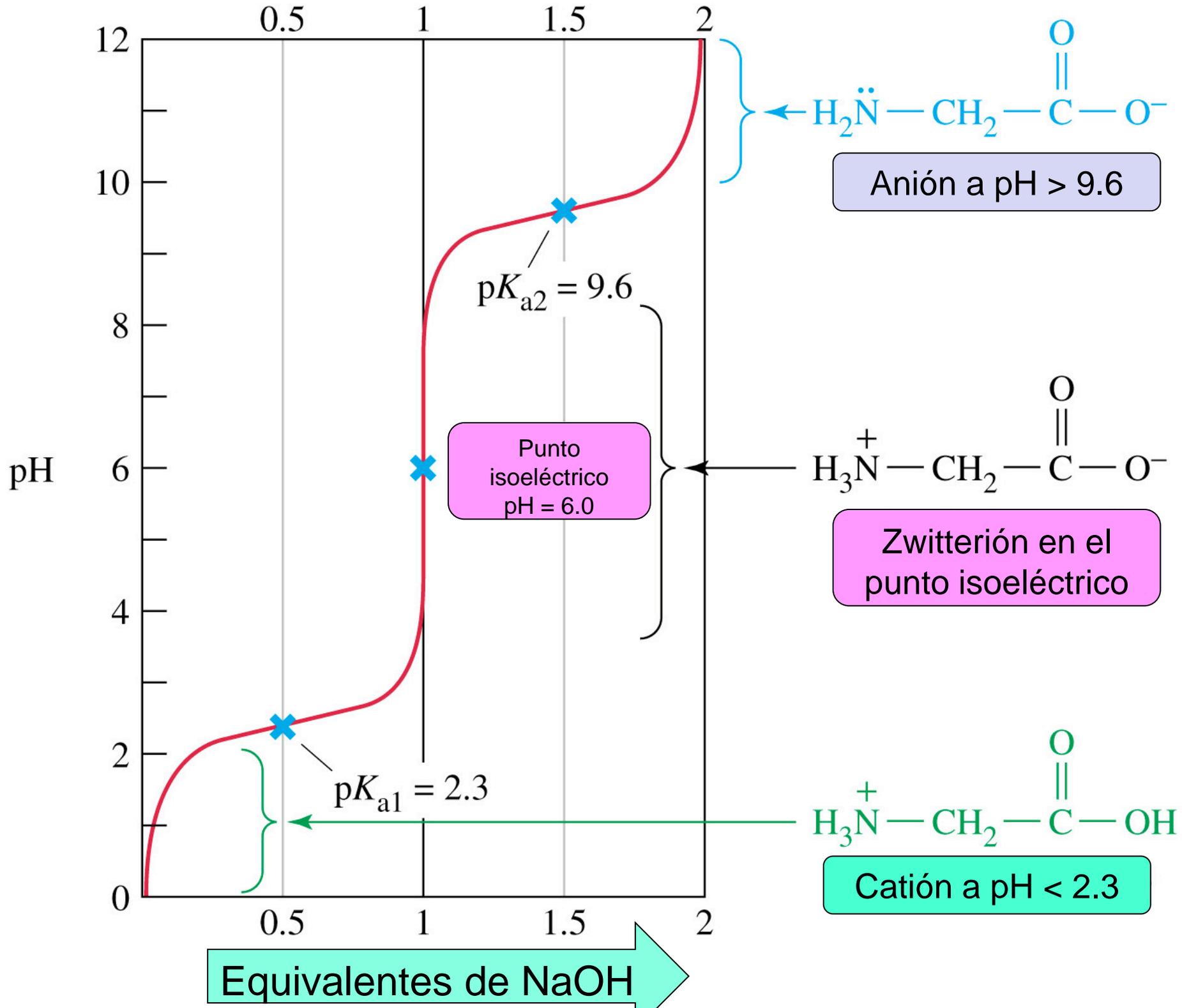


pH alto

Zwitterión



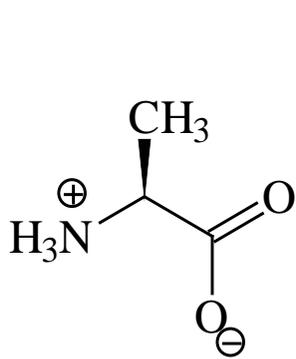
Problema 2.- Una disolución del clorhidrato de glicina se valoró con dos equivalentes de NaOH. Describa la curva $\text{pH} = f(\text{n}^\circ \text{ equivalentes NaOH})$ explicando cómo se distribuyen las partículas.
Datos: $\text{pK}_a = 2.3; 9.6$



Problema 3.- Explique cómo podría separar los aminoácidos alanina (Ala), lisina (Lys) y ácido aspártico (Asp) por electroforesis.

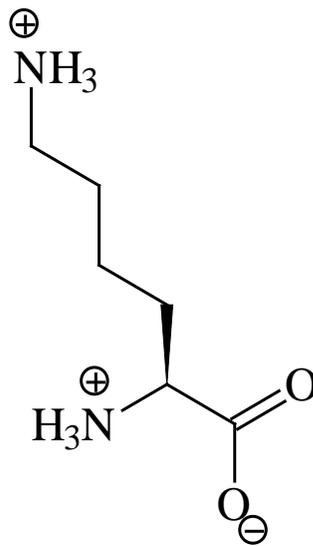
Solución:

A pH = 6 los grupos carboxílicos están deprotonados y los amino protonados:



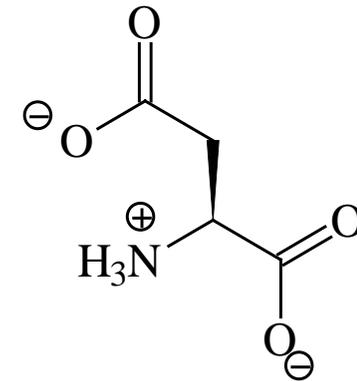
Ala

Carga = 0



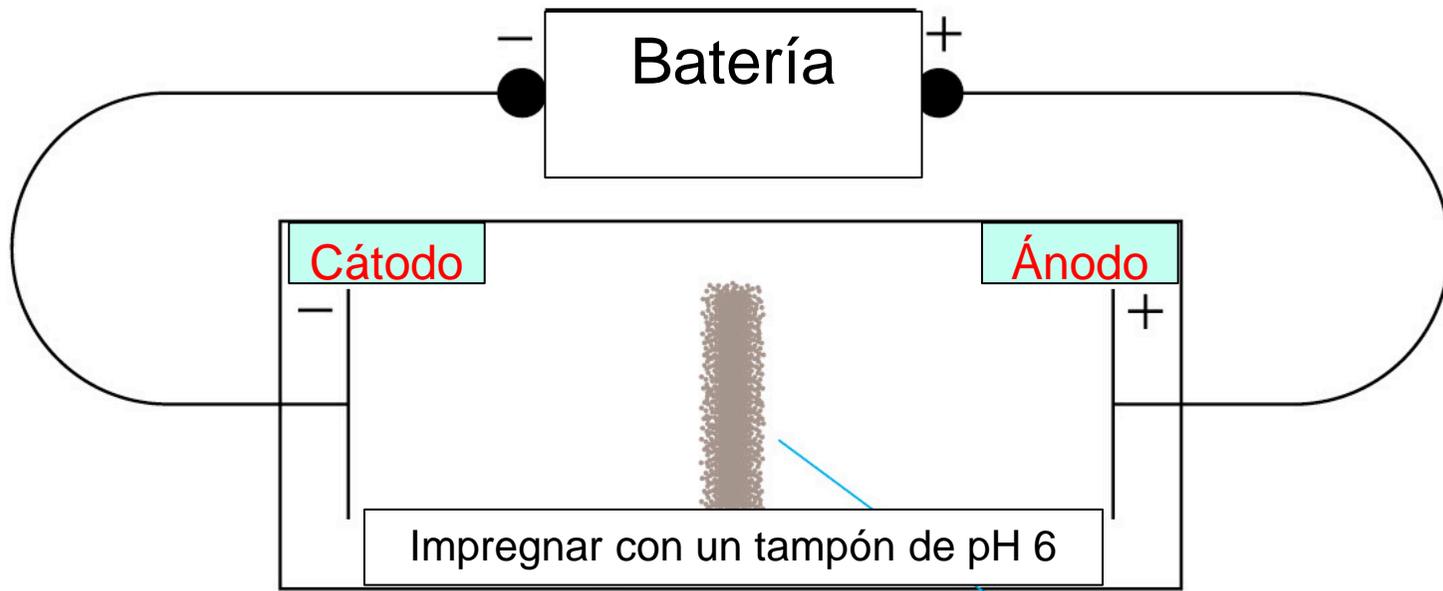
Lys

Carga = +1



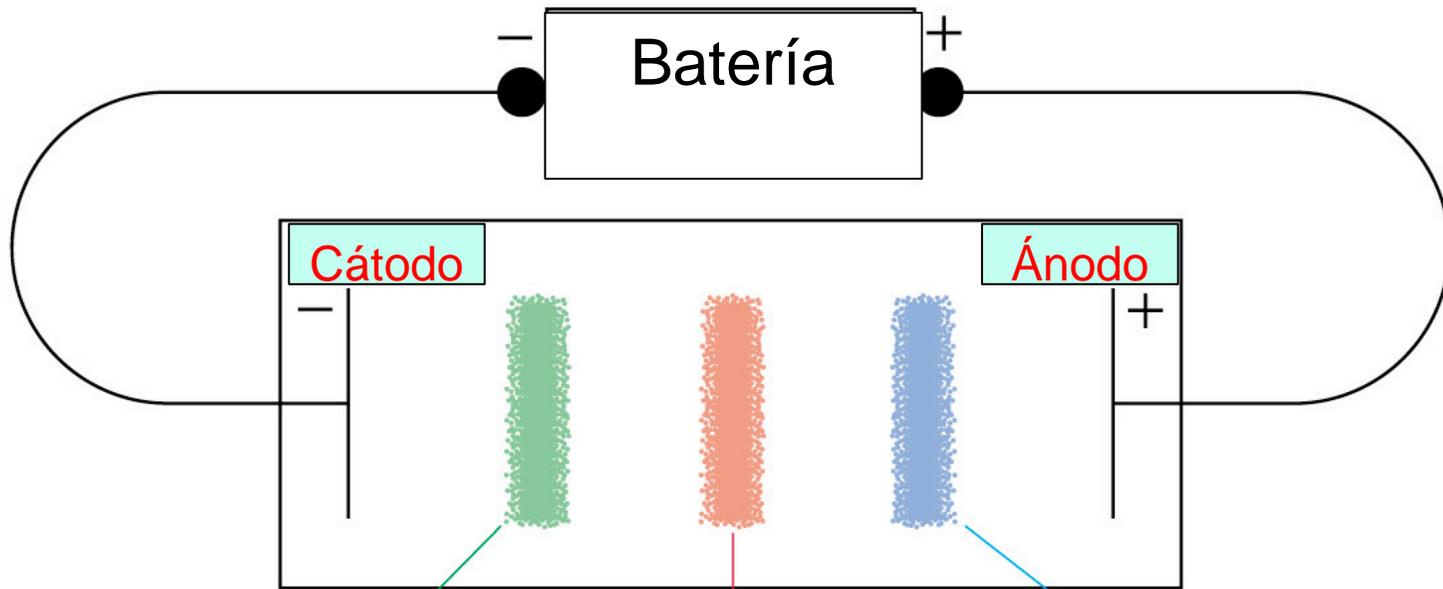
Asp

Carga = -1



Comienzo

Banda conteniendo **Ala**, **Lys** y **Asp**



Fin

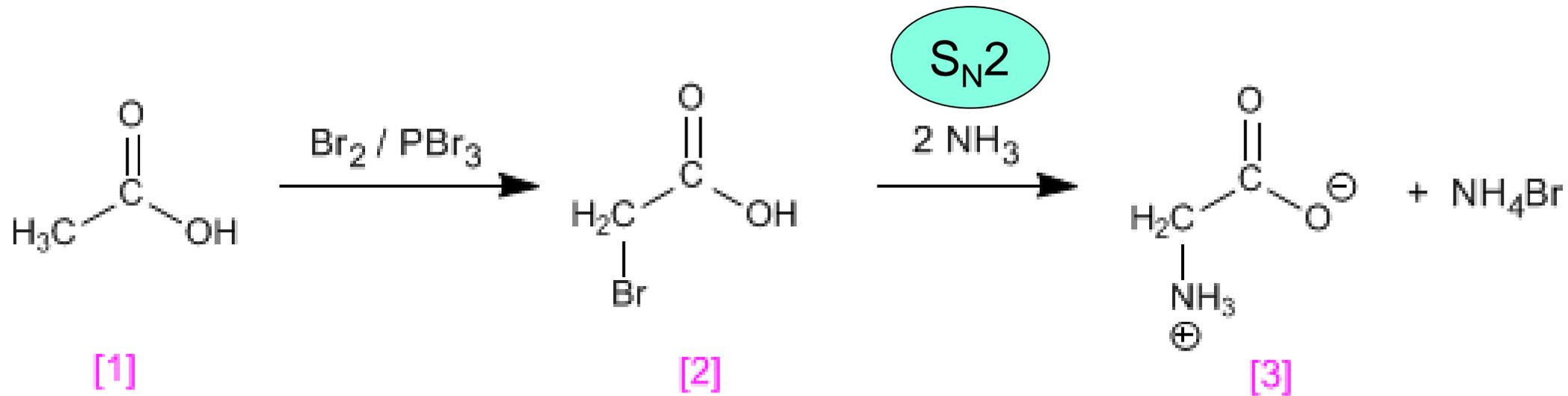
Asp⁻ se mueve hacia la carga positiva

Ala no se mueve

Lys⁺ se mueve hacia la carga negativa

Problema 4.- Explique cómo podría preparar glicina por el método de Hell-Volhard-Zelinsky

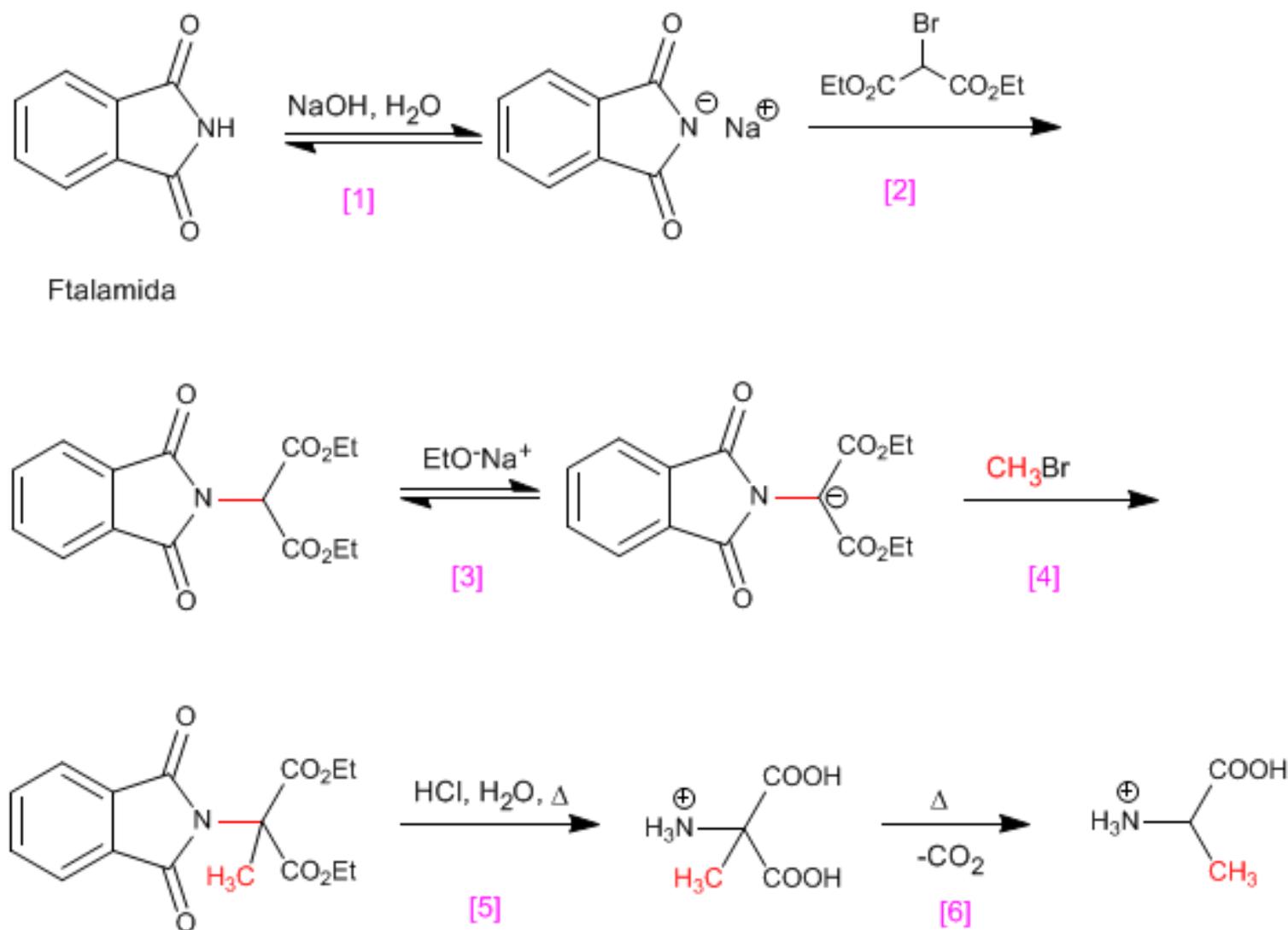
Solución:



La Glicina [3] puede prepararse a partir de ácido etanoico [1]. En la primera etapa el ácido etanoico [1] reacciona con Bromo catalizado con fósforo para formar el ácido halogenado en su posición α [2]. La reacción de [2] con dos equivalentes de amoníaco produce mediante $\text{S}_{\text{N}}2$ la Glicina [3] más bromuro de amonio.

Problema 5.- Explique cómo haría una síntesis de la mezcla racémica de la alanina por el método de Gabriel – éster malónico.

Solución:

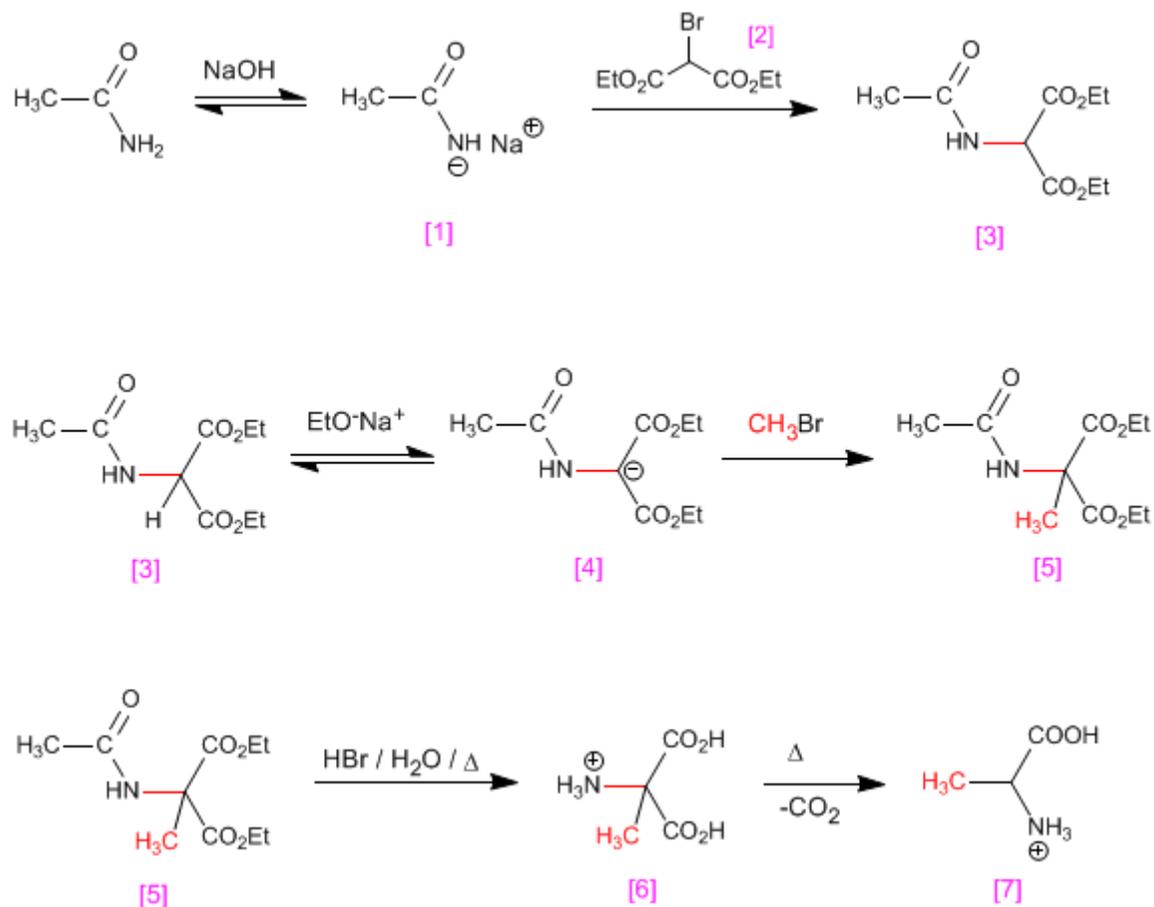


- [1] Deprotonación de la Ftalamida. [2] Sustitución nucleófila. [3] Deprotonación del diéster.
[4] Alquilación. [5] Hidrólisis de la imida y el diéster. [6] Descarboxilación del 1,3-diácido.

Problema 6.- Explique cómo conseguiría el objetivo del problema anterior partiendo de etanamida en lugar de ftalimida.

Solución:

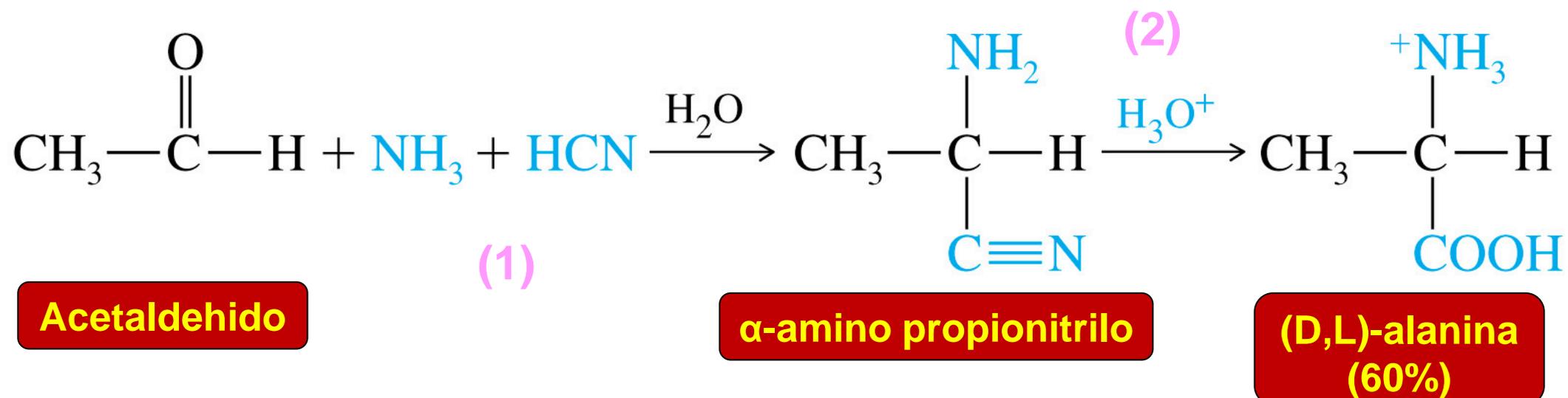
Se hace reaccionar el amidato de la etanamida [1] con el ester malónico halogenado [2], obteniéndose el compuesto [3] que se alquila e hidroliza dando un diácido [6], que descarboxila para formar el aminoácido [7].



Problema 7.- Explique cómo podría preparar una mezcla racémica de la alanina por el método de Strecker

Solución:

1) $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{KCN}$ 2) $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}$



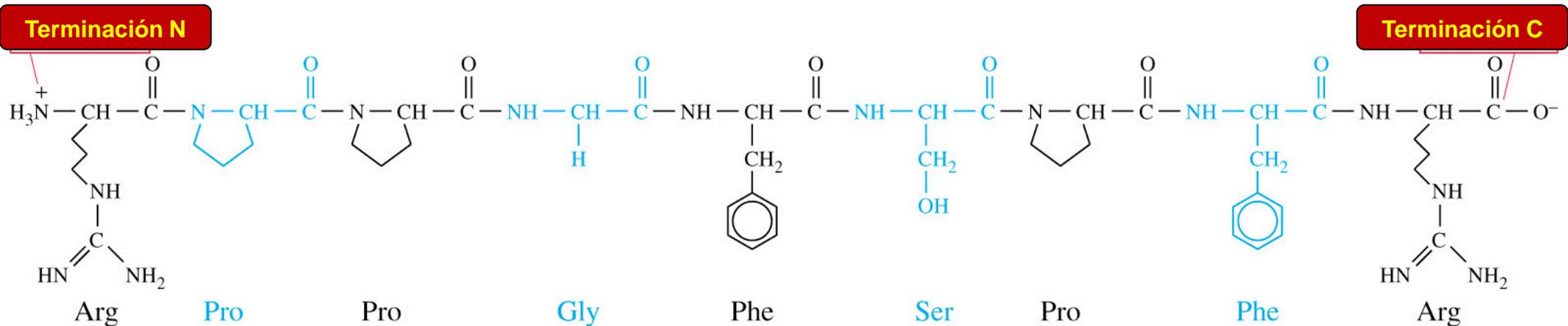
Problema 8.- La bradiquinina es un oligopéptido que presenta la siguiente secuencia de aminoácidos:

Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg

- Dibuje su estructura.
- Su hidrólisis ácida e inyección en un analizador de aminoácidos dio el resultado de la figura, que se comparó con el cromatograma de una disolución patrón. ¿Se apoya la estructura dada?

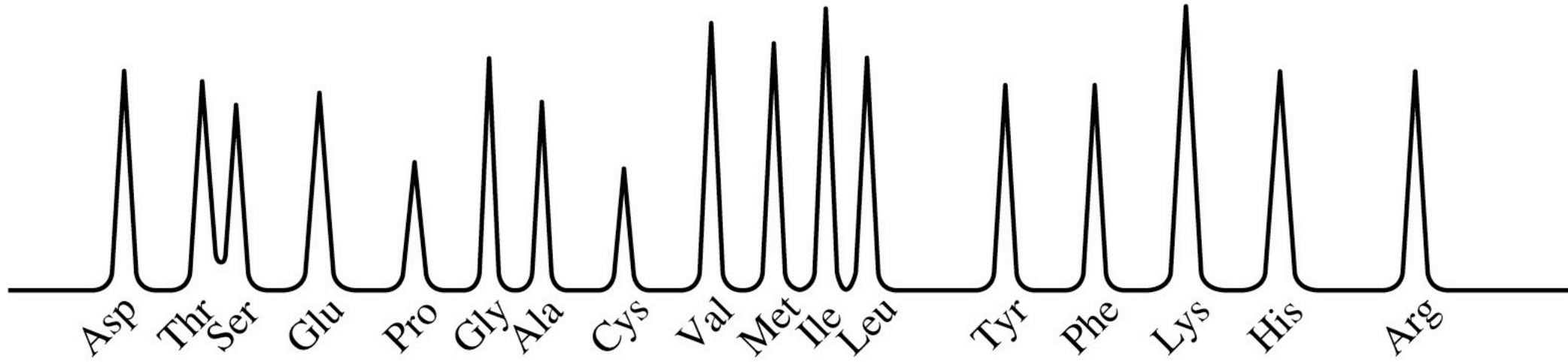
Solución:

a)



b)

Mezcla-patrón

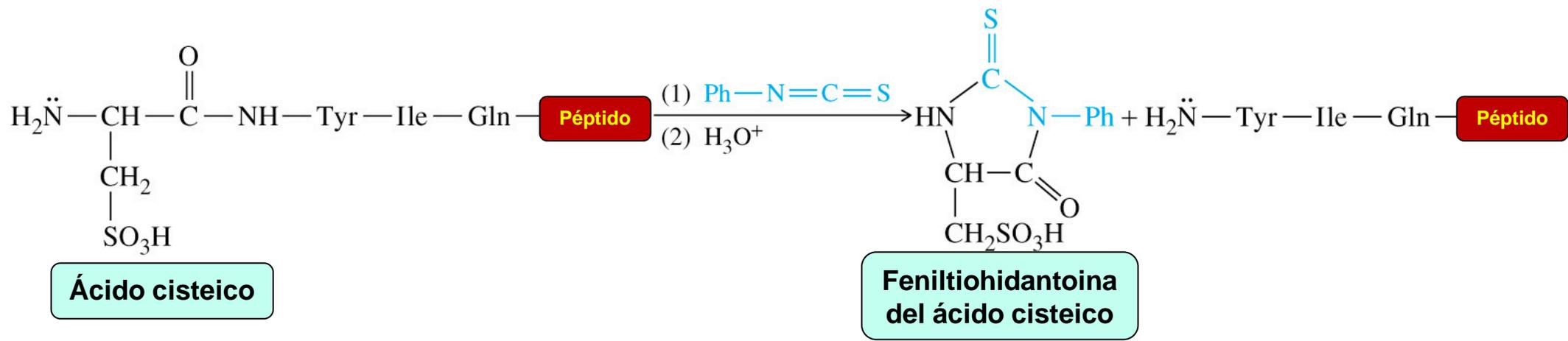


Bradiquinina

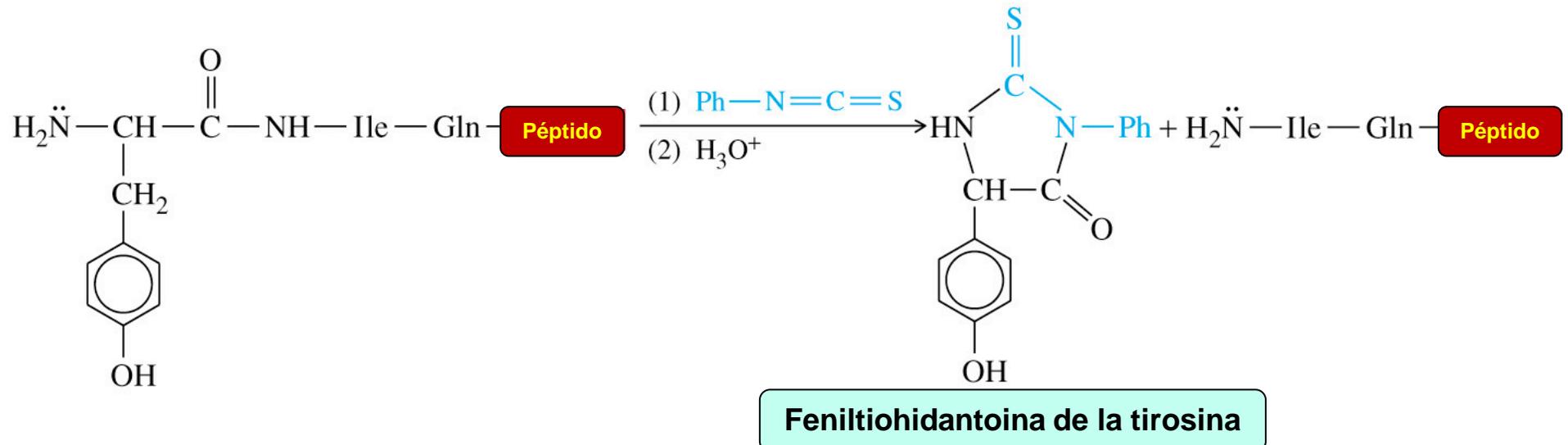


Problema 9.- La oxitocina bovina es una hormona implicada en el parto del ganado. Mediante la degradación de Edman se determinó el aminoácido N-terminal (ácido cisteico) y el segundo en la secuencia (tirosina). Explicarlo.

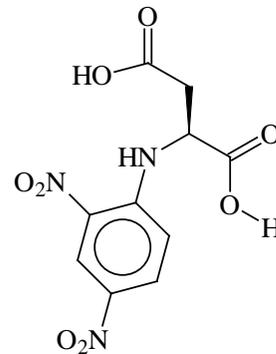
Paso 1: separación y determinación del aminoácido N-terminal



Paso 2: separación y determinación del segundo aminoácido (el nuevo aminoácido N-terminal)



Problema 10.- La angiotensina II es un octapéptido con actividad vasoconstrictora. Su reacción con el reactivo de Sanger produce, después de la hidrólisis, el aminoácido marcado de abajo. a) ¿Cuál es el aminoácido N-terminal?. b) Busque su secuencia en la bibliografía y explique cómo se hidrolizaría con tripsina y con quimotripsina.



Solución:

a) El aminoácido terminal es el aspártico (**Asp, D**).

b) La secuencia es **Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe**.

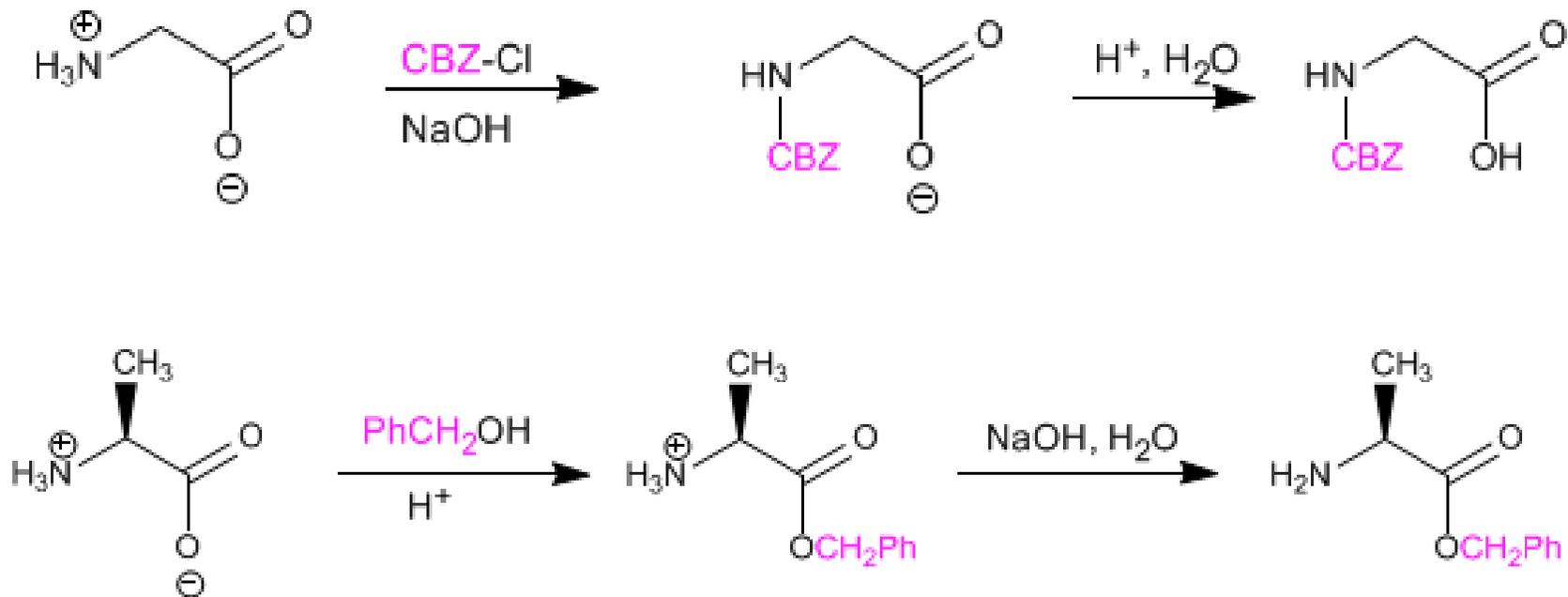
Con **tripsina** se hidroliza por el enlace Arg-Val.

Con **quimotripsina** se hidroliza por el enlace Tyr-Ile.

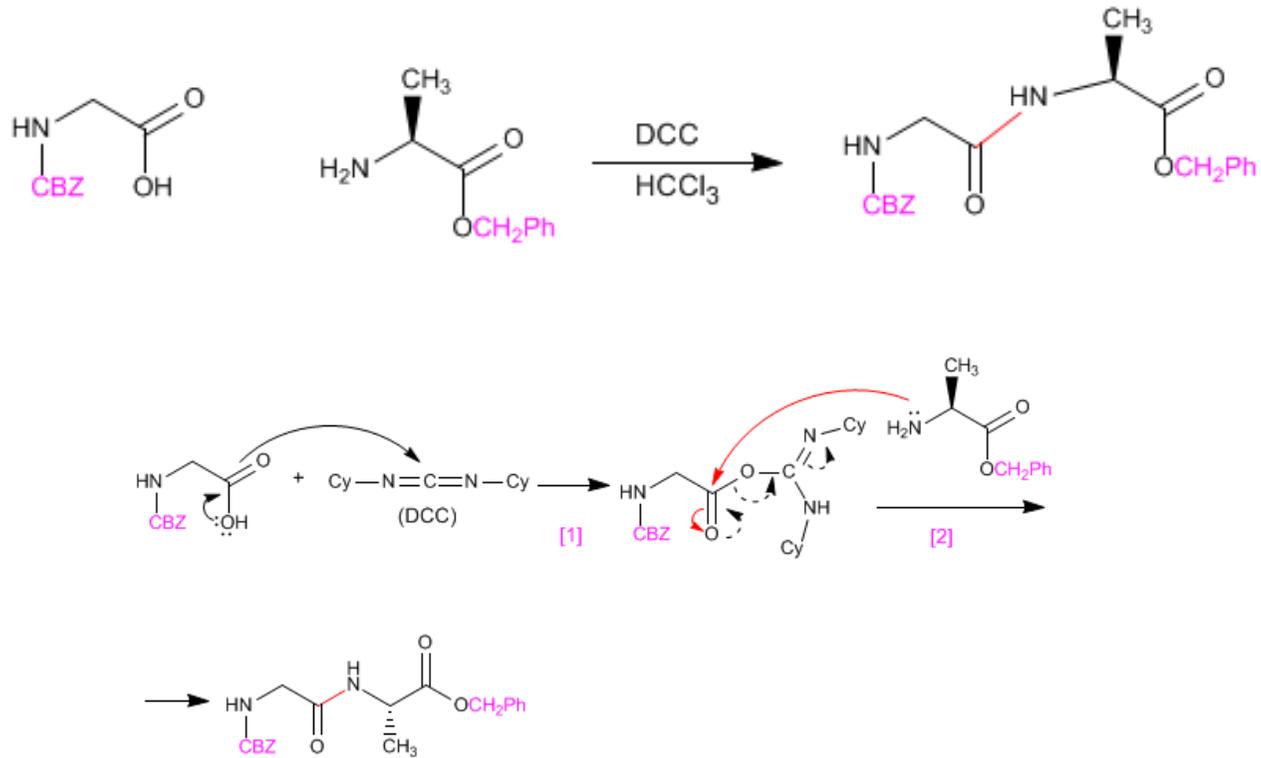
Problema 11.- Explique cómo sintetizar el dipéptido Gly-Ala

Solución:

Etapa 1.- Proteger el grupo amino de la glicina (con cloroformiato de benzilo, CBZ-Cl) y el carboxílico de la alanina (con alcohol bencílico).



Etapa 2.- formar el enlace peptídico, con la ayuda de la N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC)



Etapa 3.- Desprotección por hidrogenólisis

