

АМІНОКИСЛОТИ

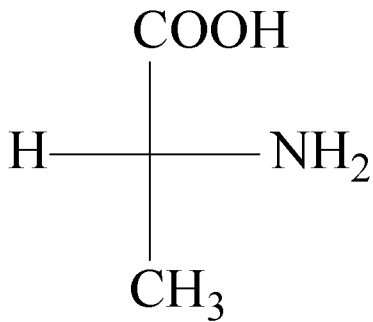
Сполуки, які містять одночасно аміногрупу NH_2 та карбоксильну COOH , називаються амінокислотами (амінокарбоновими кислотами).

КЛАСИФІКАЦІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА

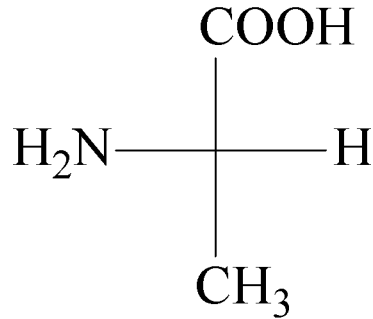
- За взаємним розташуванням аміно- та карбоксильної груп амінокислоти поділяють на α , β , γ тощо, за аналогією до галогенозаміщених, гідрокси- та оксокислот.
- За систематичною номенклатурою назви амінокислот утворюються з назв карбонових незаміщених кислот додаванням префіксу "*аміно-*", положення аміногрупи вказується локантом .
- За радикало-функціональною номенклатурою назви утворюють за аналогією з назвами гідроксикислот.
- Широко застосовують тривіальні назви.

Структурна формула	Номенклатура	
	Замісникова IUPAC	Радикало- функціональна (тривіальна назва)
$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	Аміноетанова	Аміноацетатна (гліцин)
$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-Амінопропанова	α - Амінопропіонатна (α -Аланін)
$\text{NH}_2\text{—CH}_2^{\beta}\text{—CH}_2^{\alpha}\text{—COOH}$	3-Амінопропанова	β - Амінопропіонатана (β -Аланін)
$\text{NH}_2\text{—CH}_2^{\gamma}\text{—CH}_2^{\beta}\text{—CH}_2^{\alpha}\text{—COOH}$	4-Амінобутанова	γ -Аміномасляна або γ -Амінобутиратна
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \overset{3}{\text{CH}_3}\text{—}\overset{2}{\text{C}}\text{—}\overset{1}{\text{COOH}} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Аміно-2-метил- пропанова	α -Аміноізомасляна або α - Аміноізобутиратна

Всі α -амінокислоти, крім амінооцтової, містять асиметричний атом вуглецю, тому для них характерна оптична ізомерія.



D-Аміно кислота



L-Аміно кислота

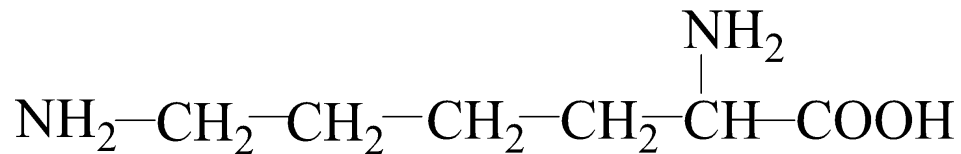
Але всі природні амінокислоти відносяться до L- ряду (S-конфігурація).

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

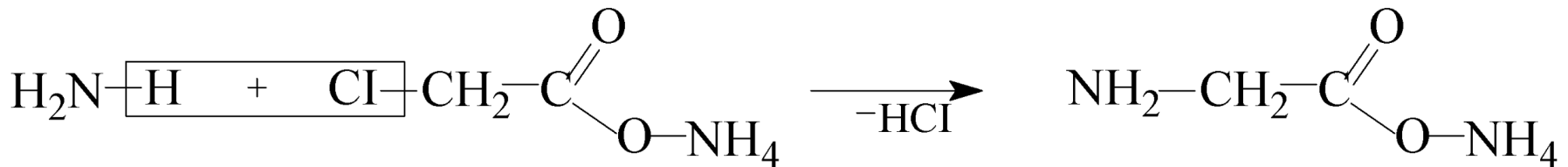
- **1. Гідроліз білкових речовин**

Гідроліз білків у присутності кислот веде до утворення складної суміші, що містить до 25 індивідуальних амінокислот.

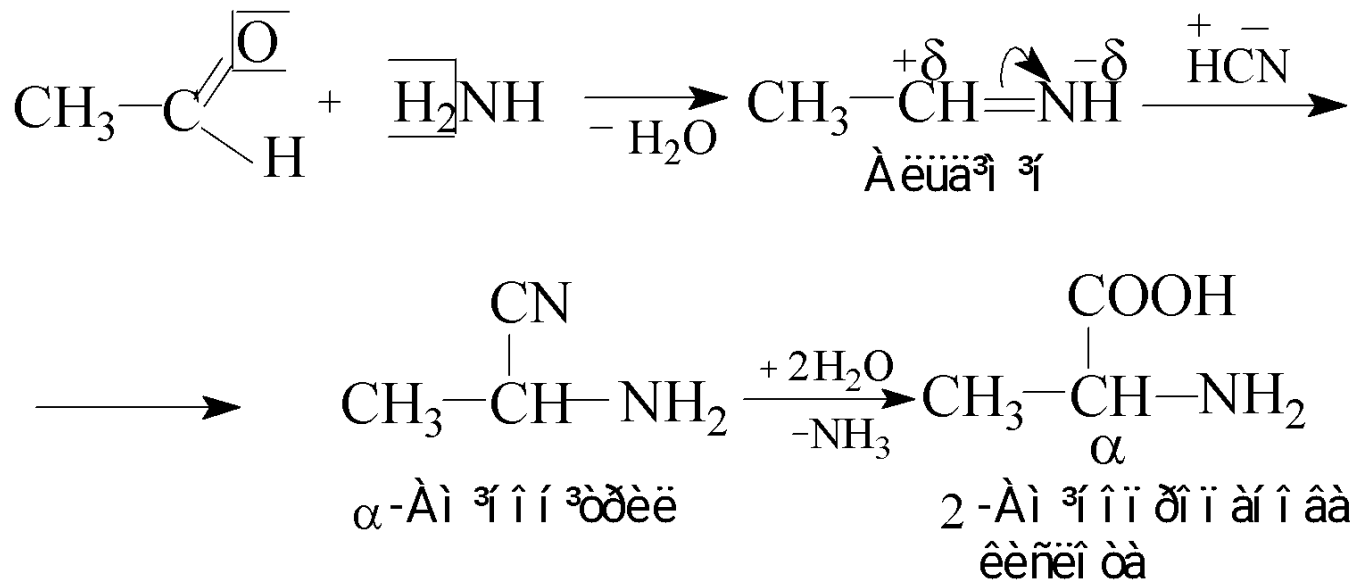
Застосовуючи генну інженерію до деяких мікроорганізмів, можна досягти того, що вони почнуть продукувати якусь індивідуальну амінокислоту. У такий спосіб, у промисловості отримують харчовий лізин (2,6-діаміногексанову кислоту).



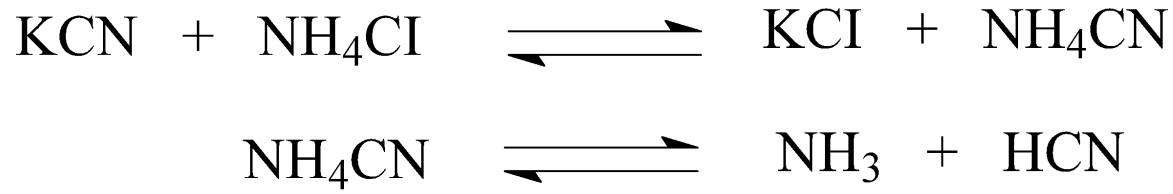
- **2. α -Амінокислоти синтезують з α -галогенозаміщених кислот**



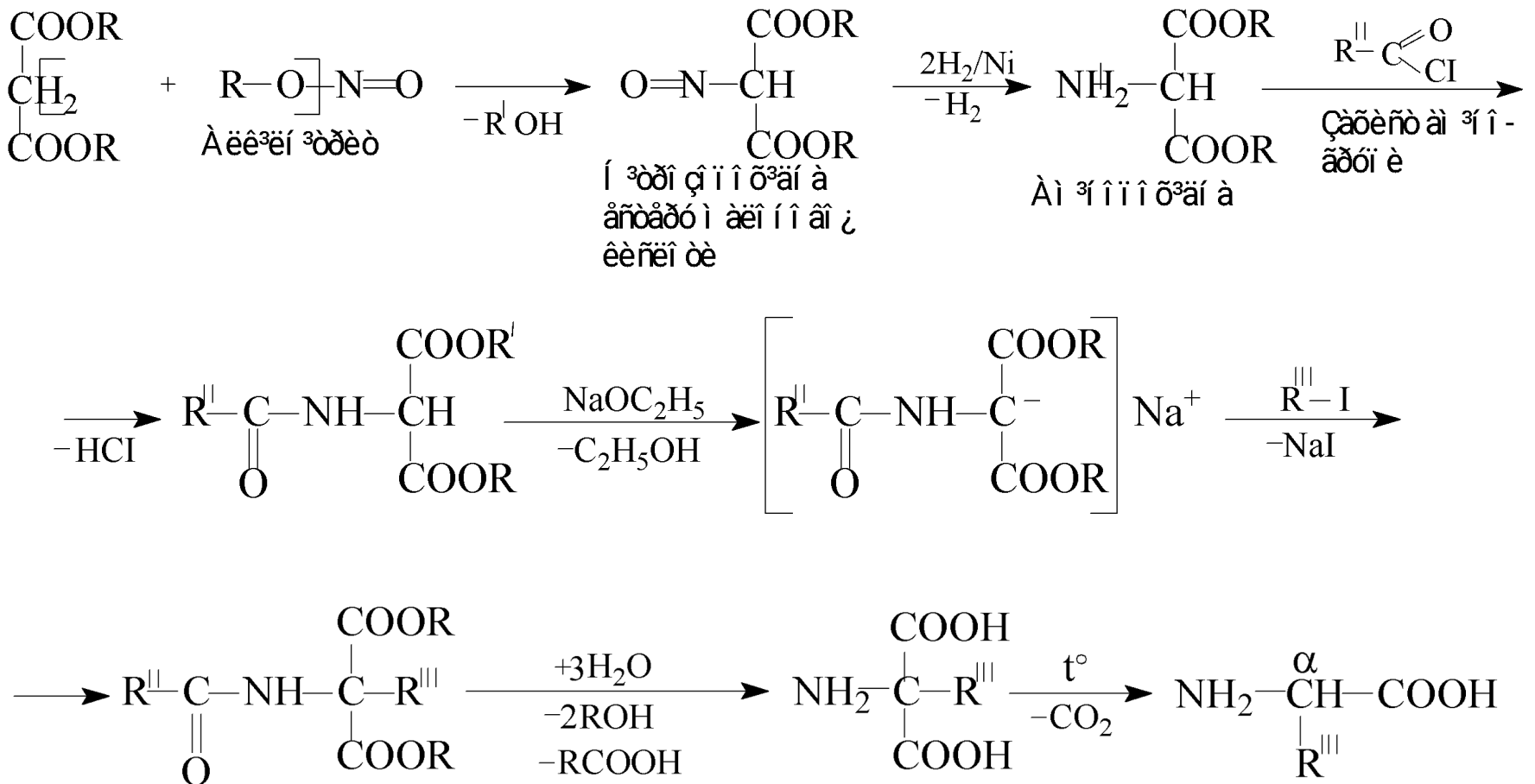
3. Синтез α-амінокислот за реакцією Штреккера-Зелінського



Для утворення HCN та NH₃ застосовують суміш KCN та NH₄Cl.

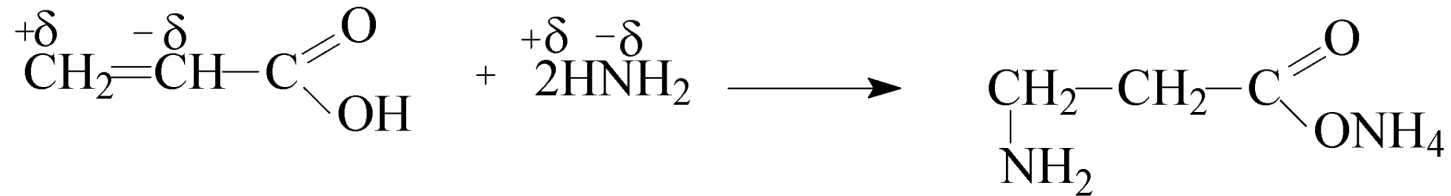


4. α-Амінокислоти також синтезують з малонового естеру

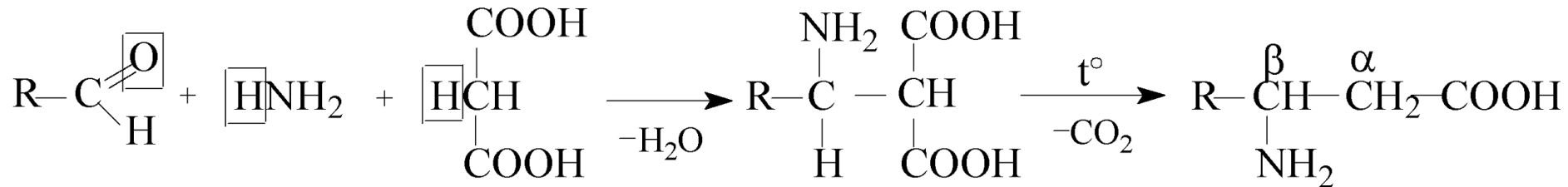


5. Приєднання аміаку до ненасичених кислот веде до утворення β-амінокислот

Приєднання відбувається проти правила Марковнікова

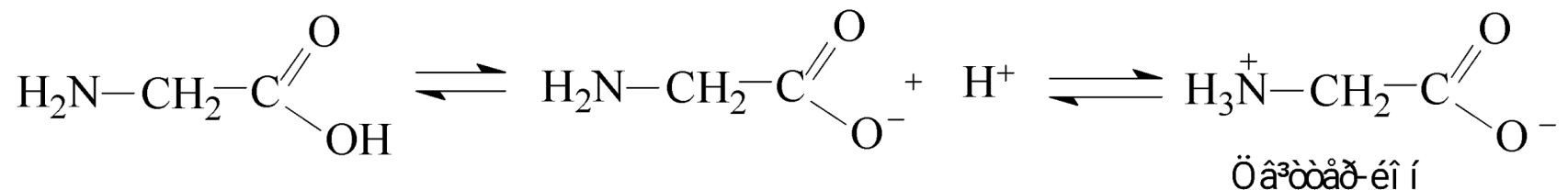


6. Одержання β-амінокислот з малонової кислоти за В.М. Родіоновим

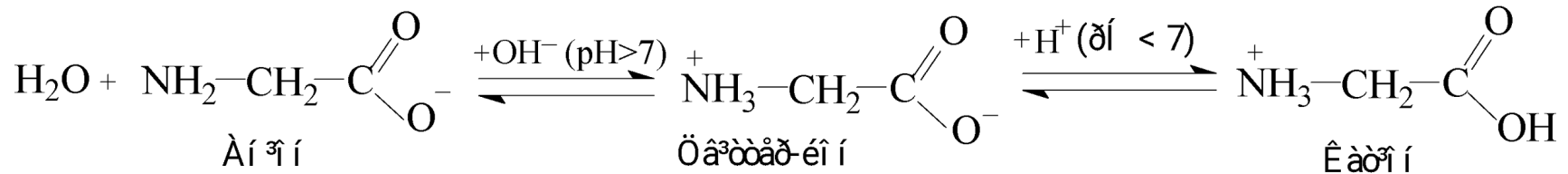


ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Амінокислоти є безбарвними кристалічними речовинами, що розчиняються у воді, важче - в органічних розчинниках.
- Амінокислоти містять одночасно основну (NH_2) і кислотну (COOH) групи, тобто виявляють **амфотерний характер**. Крім того вони здатні утворювати внутрішні солі - біполярні або **цвіттер-йони**.



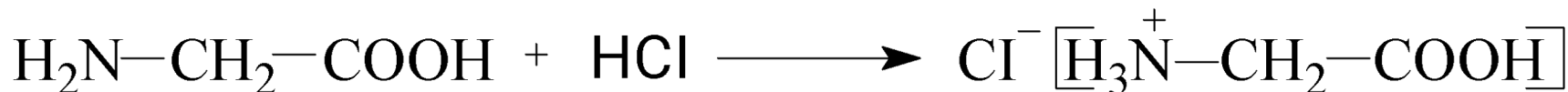
У водних розчинах, залежно від рН середовища, існує рівновага між цвіттер-йоном, аніоном і катіоном.



- Значення рН розчину, при якому концентрація цвітер-йонів максимальна, називається **ізоелектрочною точкою** даної амінокислоти.
- Амінокислоти володіють всіма властивостями, що притаманні аміносполукам та карбоновим кислотам.

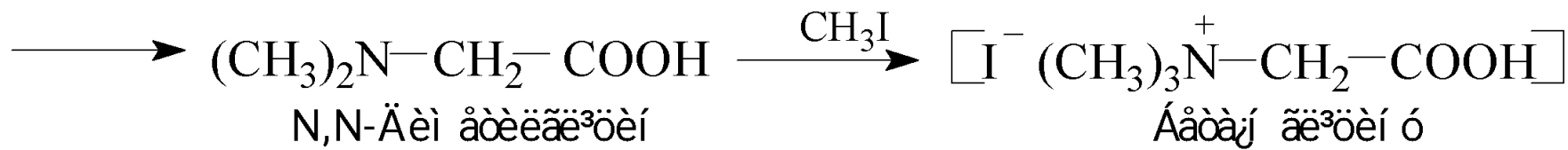
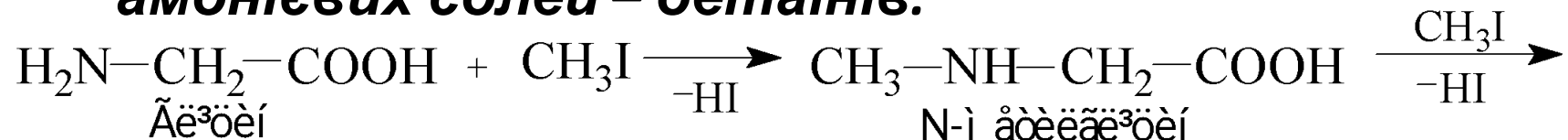
1. Реакції аміногрупи

- **Основна аміногрупа здатна утворювати солі з сильними кислотами.**

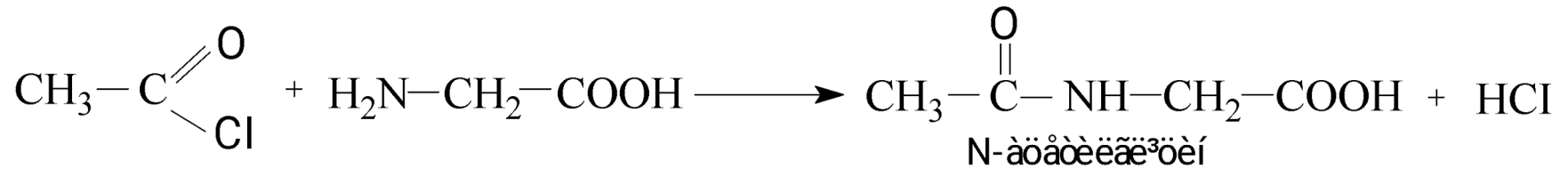


È àđáí êñèì àòèë-
àì î í ³é õëí ðèä (ñ³ëü)

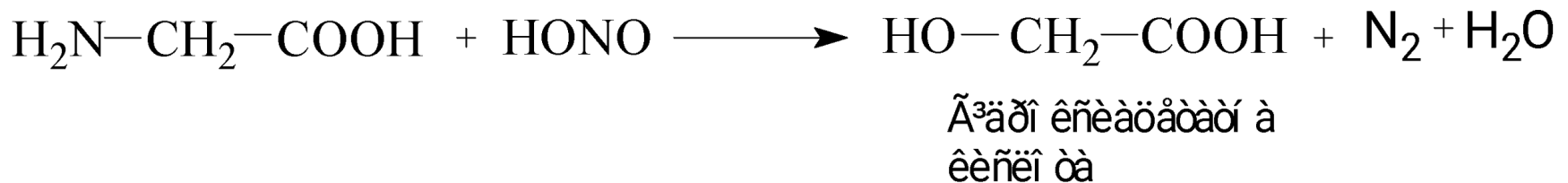
- **1.2. При дії алкілюючих агентів атоми водню при азоті поступово заміщуються на алкільні залишки, аж до утворення четвертинних амонієвих солей – бетаїнів.**



1.3. Аміногрупа здатна ацилюватись з утворенням ациламінопохідних. Цю реакцію інколи використовують для захисту аміногрупи при проведенні хімічних реакцій.

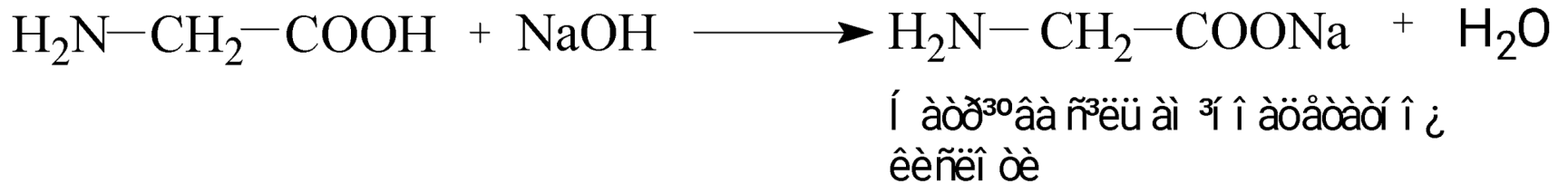


- 1.4. При реакції з нітритною кислотою утворюється гідроксикислота і виділяється азот.**

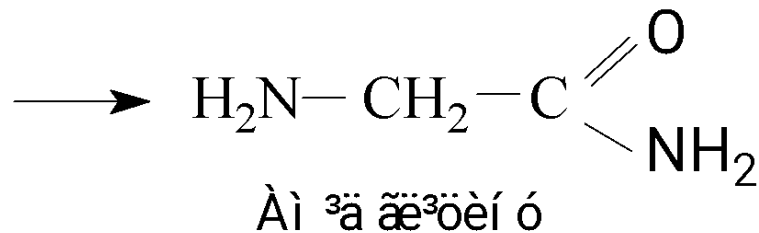
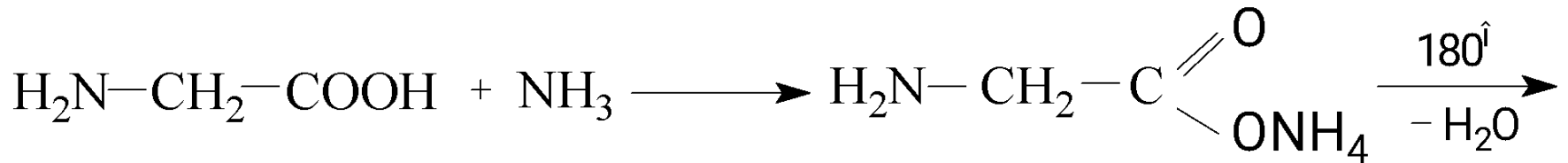


2. Реакції карбоксильної групи

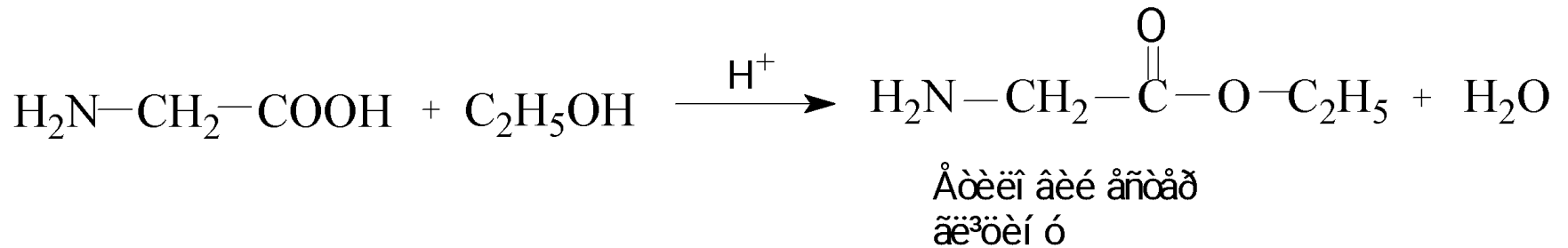
- **2.1. Карбоксильна група утворює солі при взаємодії з лугами:**



- **2.2. З аміаком утворює амонієву сіль, яка при нагріванні переходить в амід:**

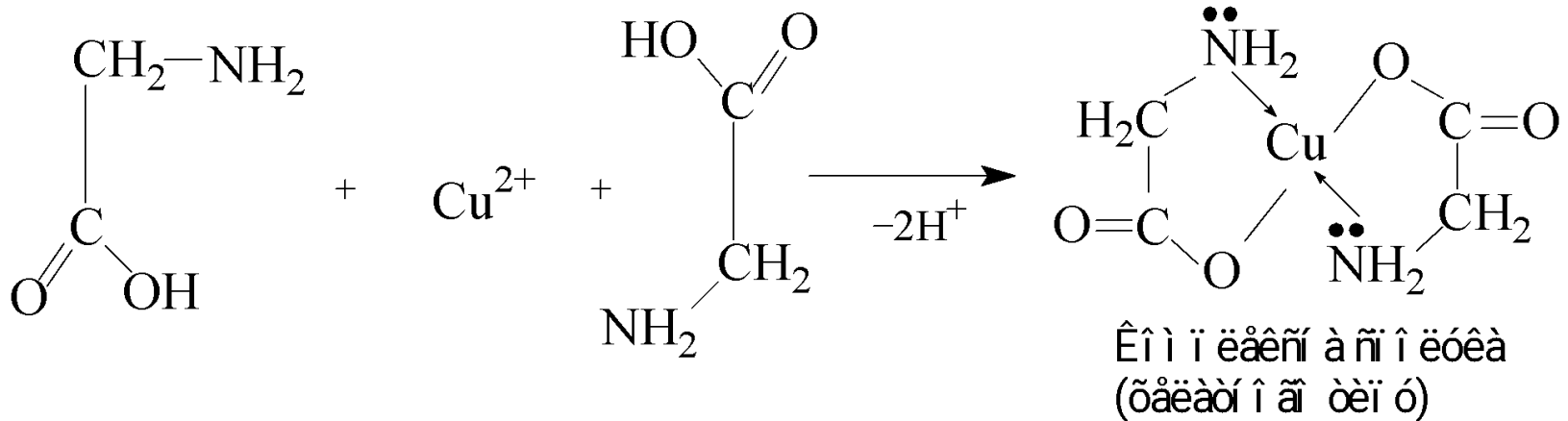


2.3. При взаємодії зі спиртами в кислому середовищі утворюються естери:



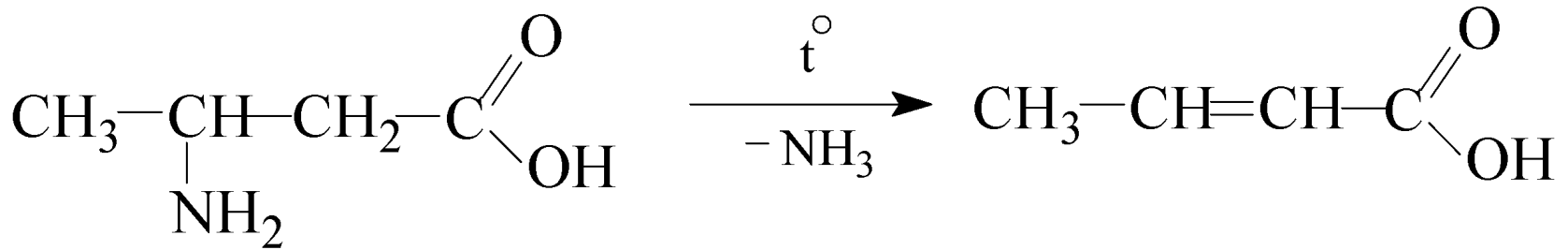
- Взаємний вплив аміно- і карбоксильної групи одна на одну обумовлює ряд їх специфічних властивостей.

3. Утворення комплексних солей з йонами важких металів

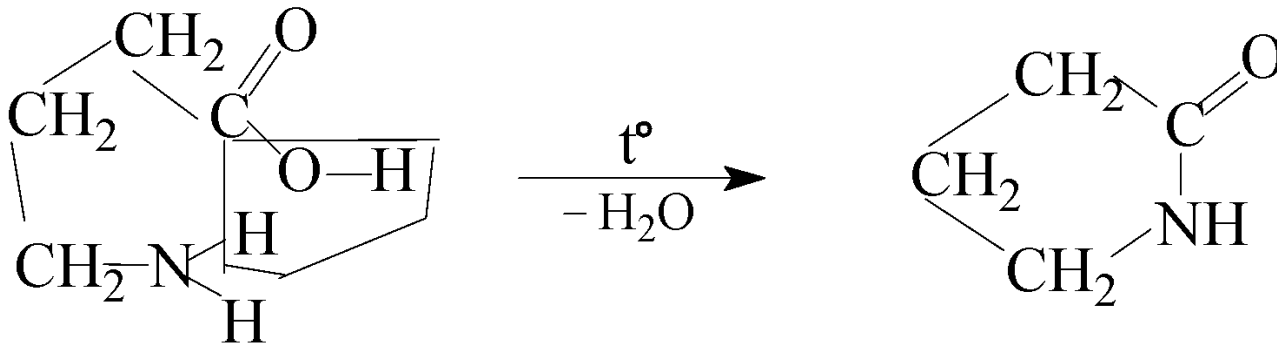


- У таких хелатах йон міді зв'язаний з атомами азоту семіполярними зв'язками

4.2. β-Амінокислоти при нагріванні відщеплюють аміак і утворюють, головним чином, ненасичені кислоти

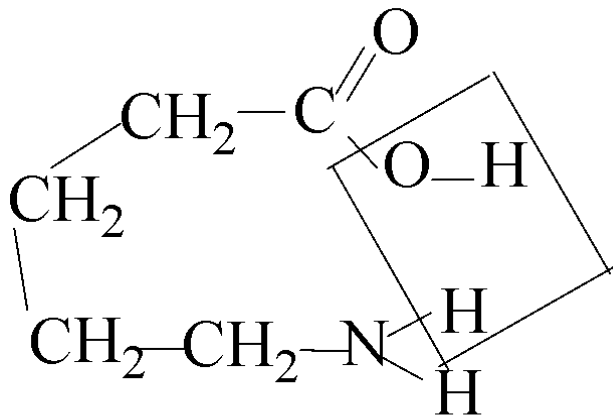


- 4.3. γ- і δ-Амінокислоти утворюють внутрішні амідни - лактами**

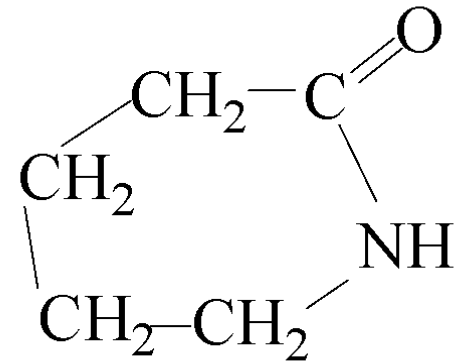
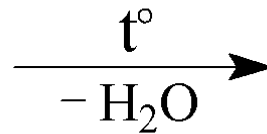


α-Àì ³í î áóùèðàòí à
èèñèî òà

Ë àêòàì γ-àì ³í î áóùèðàòí î ÿ
èèñèî òè (áóùèðî èàêòàì)

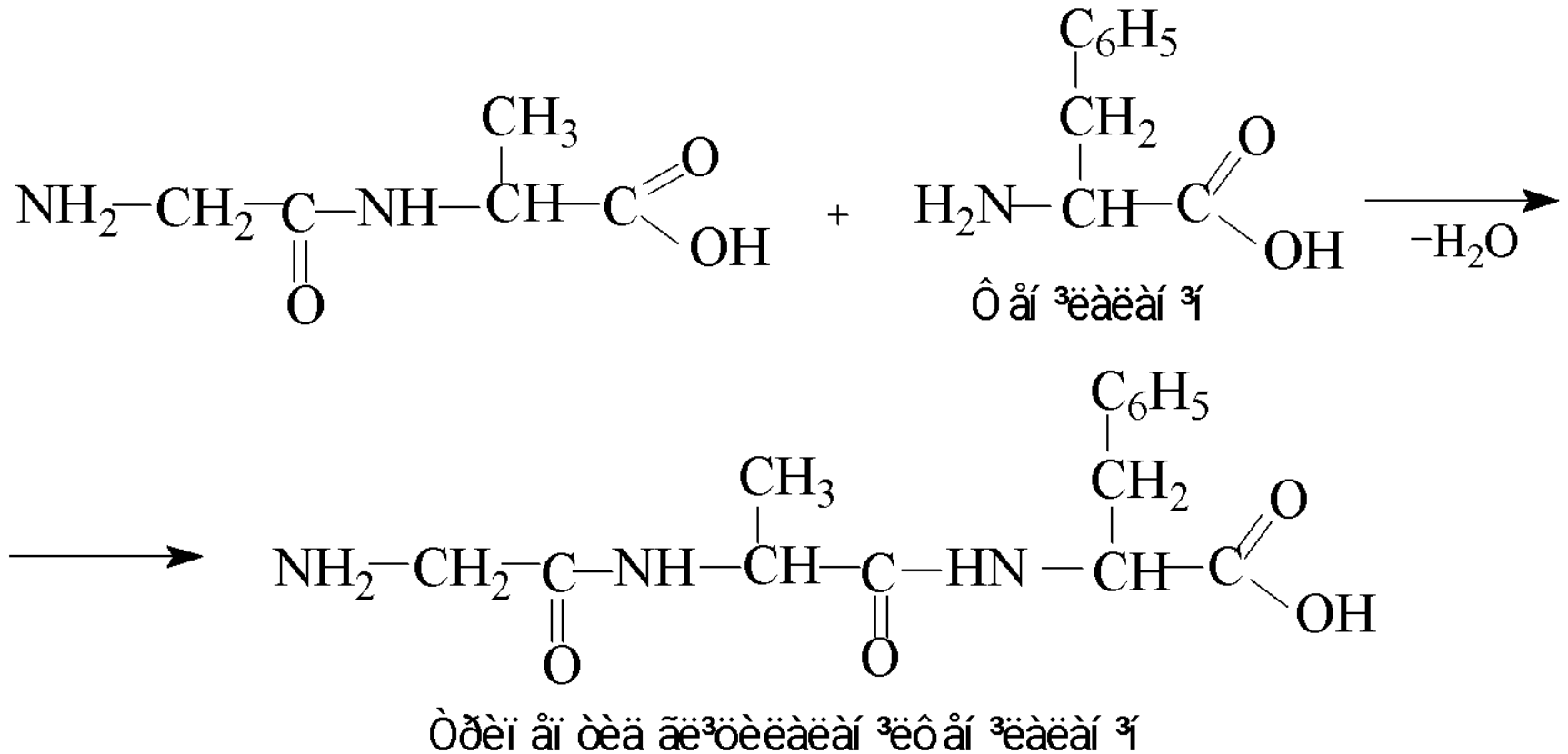


δ-Àì ³í î âàëåđ'ýí î âà
êèñëî à



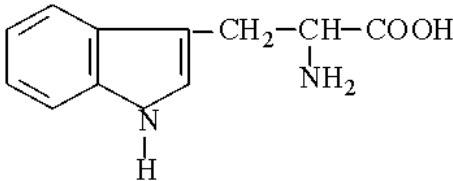
Ë àêòàì δ-àì ³âàëåđ'ýí î âî ÿ
êèñëî òè (âàëåđ'î èàêòàì)

Дипептид може взаємодіяти ще з однією молекулою амінокислоти з утворенням трипептиду і так далі.

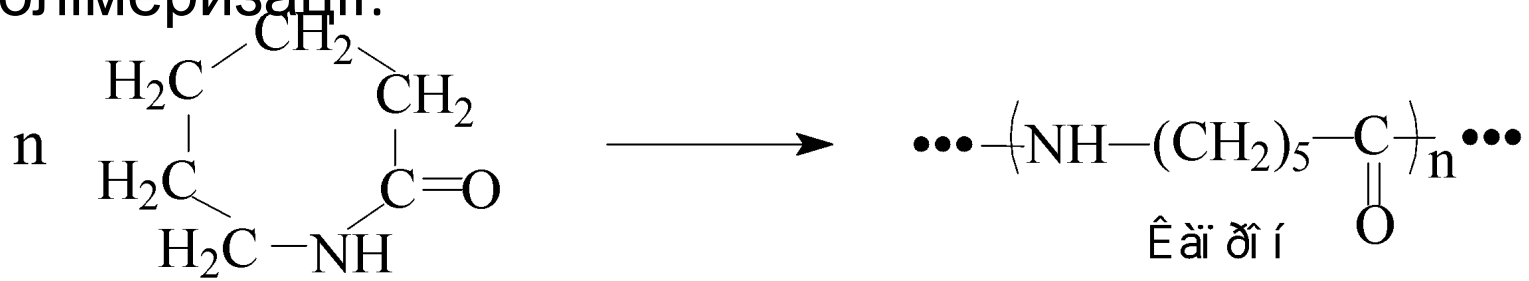


Окремі представники

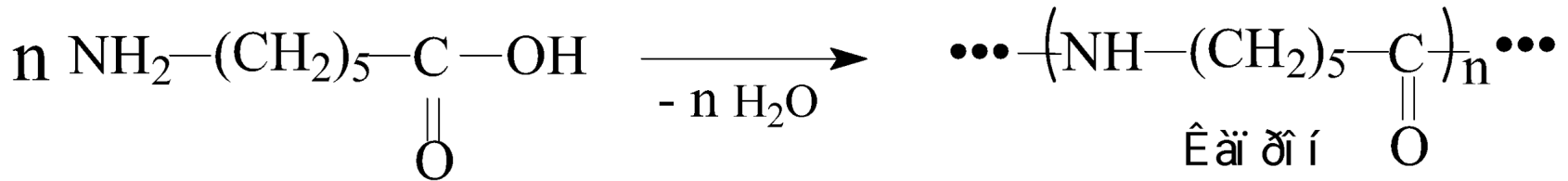
- α -Амінокислоти є головним компонентом будови білків, у склад яких входить до 25 індивідуальних амінокислот. Амінокислоти та білки синтезуються живими організ-мами. Людський організм здатний синтезувати всі необхідні йому амінокислоти, крім восьми. Це т.з. **незамінимі амінокислоти** і людина повинна їх вживати разом з їжею.

№ п/п	Амінокислоти	Формули амінокислот	Добова потреба людини, г
1.	Лізин	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	4
2.	Треонін	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	3
3.	Метіонін	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	3
4.	Валін	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	4
5.	Лейцин	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	5
6.	Ізолейцин	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	4
7.	Фенілаланін	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	3
8.	Триптофан		1

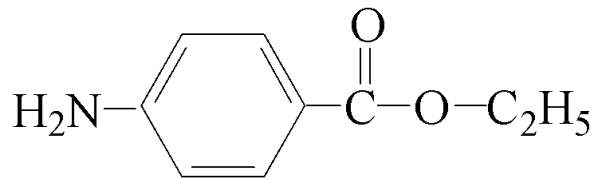
Практичне значення має лактам ***ε-амінокапронової*** кислоти - капролактаму, що застосовується для виробництва поліаміду ***капрону*** реакцією ступінчатої полімеризації:



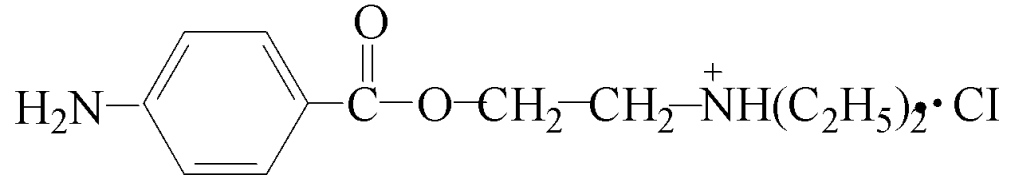
- Капрон також можна отримати реакцією поліконденсації ϵ -амінокапронової кислоти, аналогічно до процесу отримання найлону



***n*-Амінобензоатна кислота** являється вітаміном, що забезпечує нормальний обмін речовин в організмі. Деякі похідні цієї кислоти (анестизин, новокаїн) застосовують в медицині для місцевої анестезії.

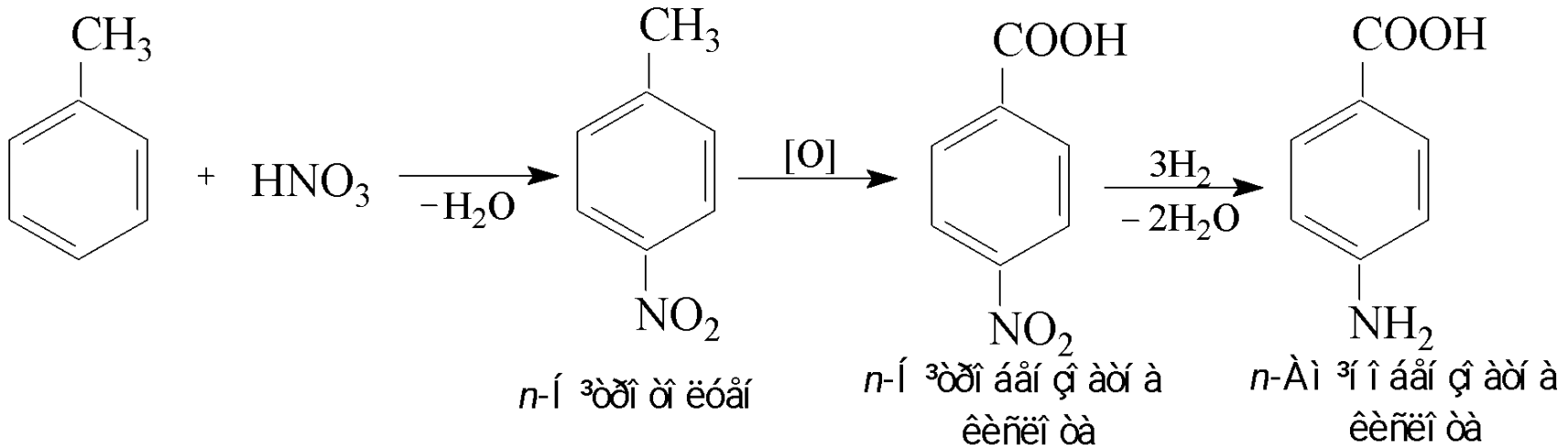


Амінобензоатна кислота
n-амінобензоатна кислота
 (Амінобензоат)

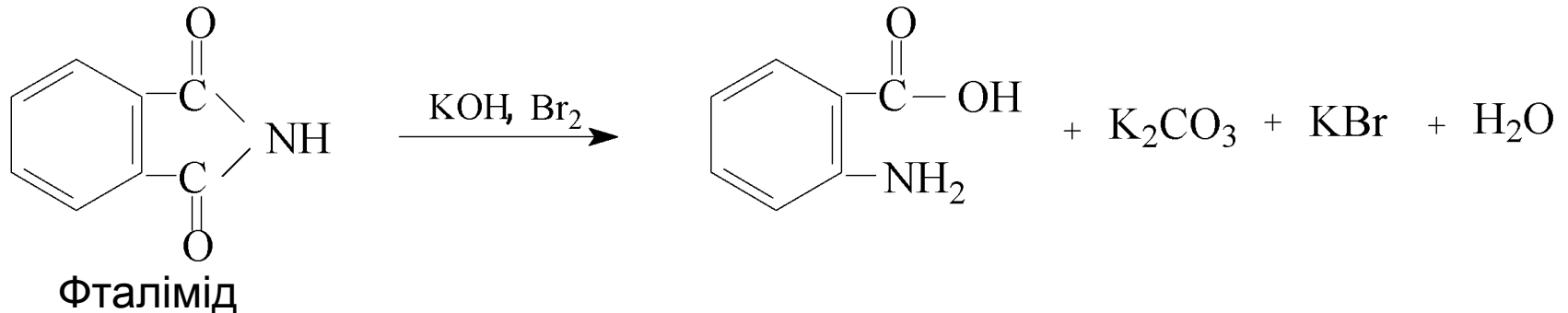


2-N-Амінобензоатна кислота
n-амінобензоатна кислота
 (Амінобензоат)

- Одержують *n*-амінобензоатну кислоту з толуену.



***o*-Амінобензойну (антранілову) кислоту** одержують з фталіміду перегрупуванням Гофмана.

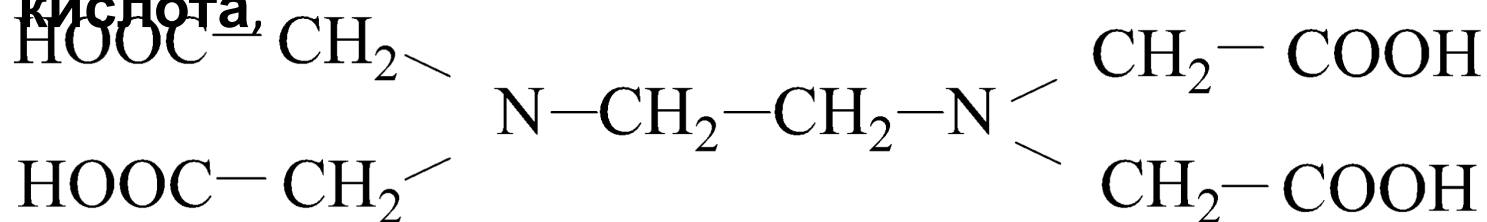


- Вона широко застосовується у виробництві різноманітних барвників, зокрема індиго. Естери антранілової кислоти застосовуються в парфюмерії.

Комплексо́ни.

- Комплексонами називають групу α -амінокислот, що містять декілька фрагментів оцтової кислоти, зв'язаних з азотом. Важливою особливістю комплексонів є їх здатність утворювати стійкі розчинні комплекси з йонами багатьох металів: кальцію, магнію, заліза тощо. Одним з найбільш ефективних комплексів є **етилендіамінтетраоцтова**

кислота,



динатрієва сіль якої називається «Трилон Б».

«Трилон Б» широко використовується в технологічних процесах для «маскування» йонів металів в розчинах, а також в аналітичній хімії.

ПОЛІПЕПТИДИ ТА БІЛКИ

- Білки - складні високомолекулярні сполуки біологічного походження, що побудовані з залишків α -амінокислот, з'єднаних між собою пептидними групами
- $\text{NH}_2(\text{O})$. За хімічною будовою – це поліпептиди.
- Навіть найпростіші білки містять не менше 100 амінокислотних фрагментів. Речовини, що містять менше 100 ланок амінокислот, називаються поліпептидами. Поліпептиди, у свою чергу, бувають дипептиди, побудовані із залишків двох амінокислот, трипептиди, які складаються із залишків трьох амінокислот тощо. Таким чином ускладнення структури при переході від амінокислот до білків можна подати схемою:
- **амінокислота → дипептид → поліпептид → білок.**

КЛАСИФІКАЦІЯ БІЛКІВ

- Білки діляться на *протеїни* (прості) і *протеїди* (складні). Протеїни складаються тільки з залишків амінокислот. Протеїди містять у своїй структурі крім амінокислотних залишків – фрагменти вуглеводів, нуклеїнових кислот, фосфатної кислоти, барвників тощо.
- Протеїни поділяються залежно від розчинності на:
 - 1. Альбуміни 4. Протаміни
 - 2. Глобуліни 5. Гістони
 - 3. Проламіни 6. Склеропротеїни

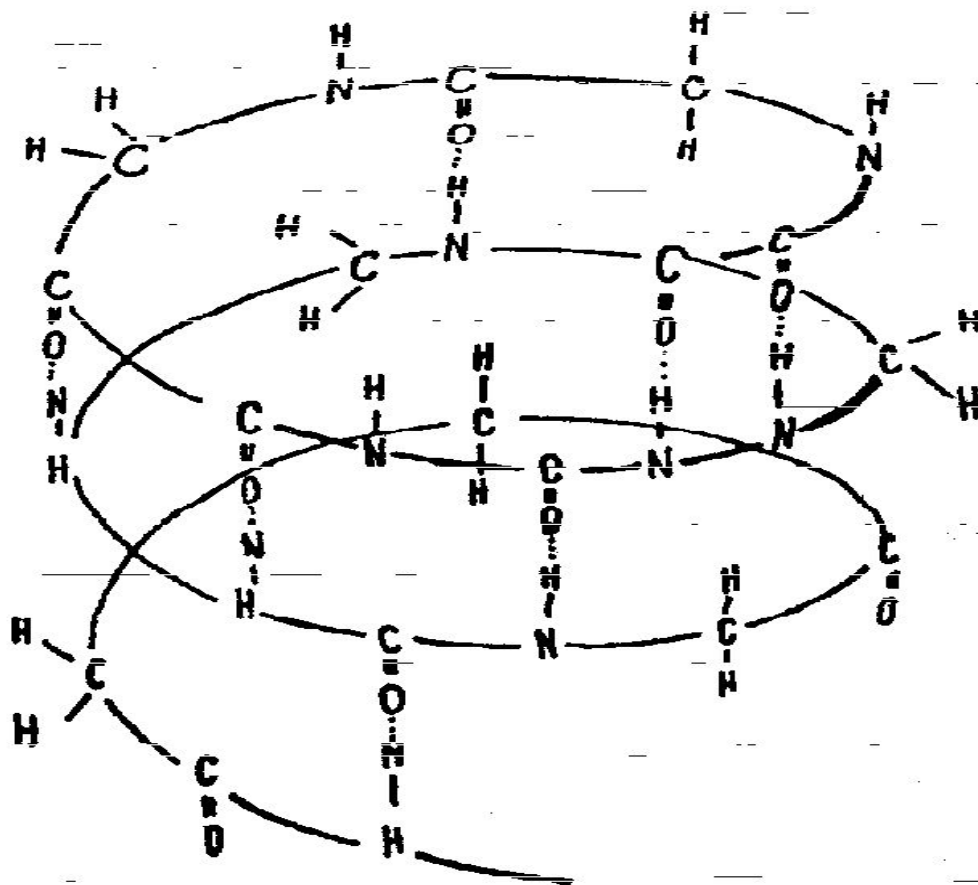
Протеїди класифікують залежно від природи небілкових складових. Відомі такі класи:

- 1. Нуклеопротеїди - містять фрагменти нуклеїнових кислот
- 2. Фосфорпротеїди - містять фрагменти фосфатних кислот
- 3. Глікопротеїди - містять фрагменти вуглеводів
- 4. Хромопротеїди - містять фрагменти барвників

У білковій макромолекулі можна виділити чотири рівні її організації.

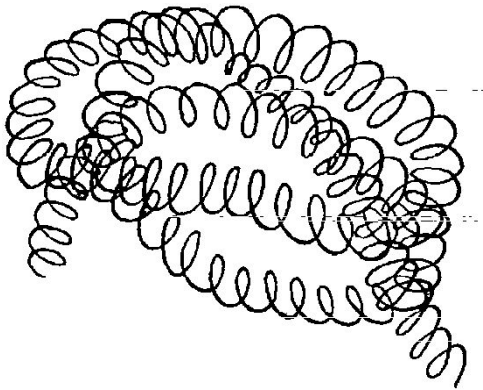
- Унікальна послідовність амінокислотних залишків у поліпептидному ланцюзі називається **первинною структурою білка**. Її унікальність пролягає в тому, що вона є специфічною для кожного білка.

За рахунок утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між фрагментами білкової макромолекули остання закручується у спіраль і така структура біг

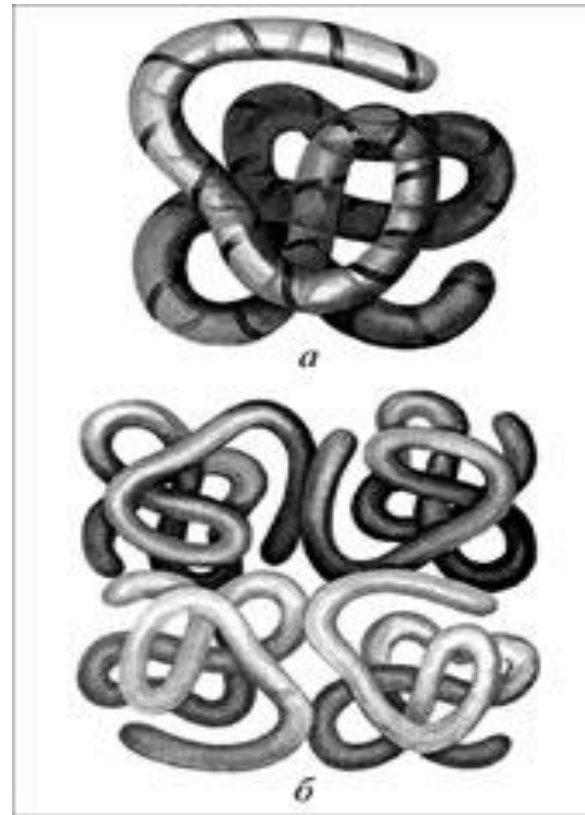


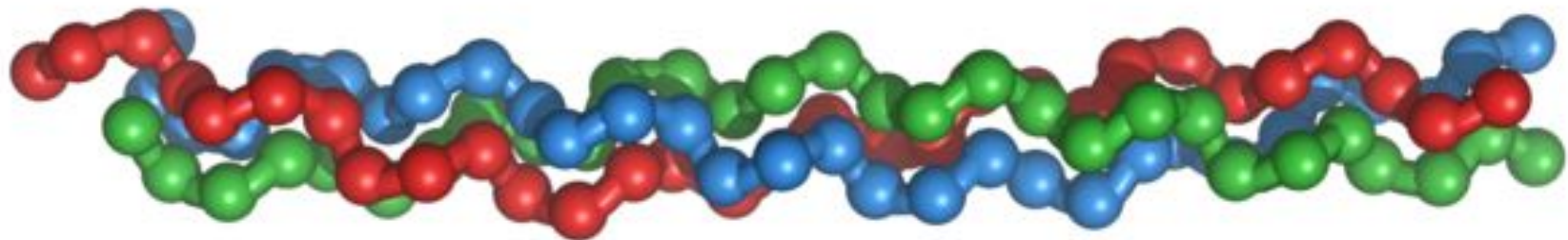
- Поліпептидний ланцюг у вигляді спіралі

- Такі спіралі можуть згортатись в клубок (глобулу), або розтягуватись в ниткоподібні структури - фібрили. Це - **третинна структура білка.**



- а) Третинна
- б) Четвертинна структури білка





Глобулярну третинну структуру має гемоглобін крові, більшість ферментів.

Фібрилярна третинна структура характерна для таких білків, як каротин вовни, волосся, м'язевих білків тощо. Деякі білки можуть здійснювати переходи між глобулою та фіброструктурою. Так, застигання холодоцю є спричинено переходом білкових макромолекул желатини з глобулярного у фібрилярний стан.

- Інколи для виконання тої чи іншої біологічної функції необхідне об'єднання двох або навіть трьох білкових макромолекул. В результаті утворення таких надмолекулярних угруповань формується **четвертинна структурна білка**. Прикладом білка з четвертинною структурою може служити гемоглобін крові, що складається з двох макромолекул, а також желатин, що складається з трьох фібрилярних макромолекул.
- При нагріванні білка або під дією деяких речовин (формальдегіду, фенолу, кислот, лугів) відбувається руйнування вторинної, третинної та четвертинної структури білка. Такий процес називається **денатурацією білка**. При цьому хімічний склад білка не змінюється, але він незворотно втрачає свої біологічні функції.

СИНТЕЗ ПОЛІПЕПТИДІВ

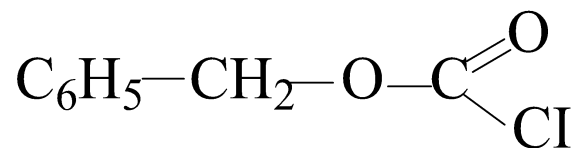
- Синтез поліпептидів і балків з амінокислот є складним завданням, але має величезне теоретичне і практичне значення. Головні етапи такого синтезу складаються з: 1 - захисту аміно- або карбоксигрупи амінокислоти; 2 – активація незахищеної групи; 3 - утворення пептидного зв'язку; 4 - вибіркового відщеплення захищаючої групи. Даний метод є багатостадійним, трудомістким, і потребує використання чистих енантіомерів α -амінокислот L-ряду (S-конфігурації). Проте, вже синтезовані аналоги білків (гормон інсулін, фермент рибонуклеаза), що містять у поліпептидному ланцюзі понад 100 амінокислотних залишків з точно заданою їх послідовністю.

Захист аміно- або карбоксильних груп.

Для захисту NH₂-групи застосовують:

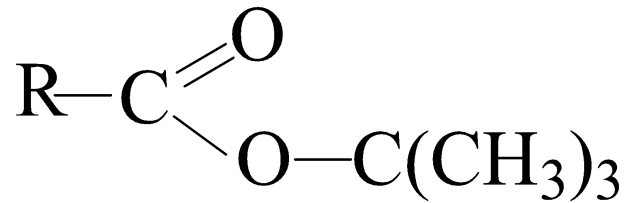
- Карбобензоксигрупу, $C_6H_5-CH_2-O-C(=O)$

яка вводиться за допомогою карбобензоксихлориду



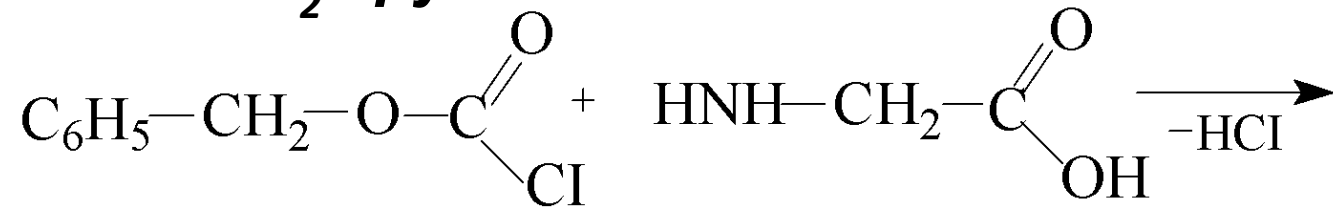
- Трифенілметильну групу $(C_6H_5)_3C-$, яка вводиться за допомогою трифенілхлорометану $(C_6H_5)_3C-Cl$.
- Трифторацетильну групу $CF_3C(O)$, яка вводиться за допомогою трифтороцтового ангідриду $CF_3C(O)OC(O)CF_3$

Якщо виникає потреба захисту —COOH-групи, то її переводять у трет-бутиловий естер



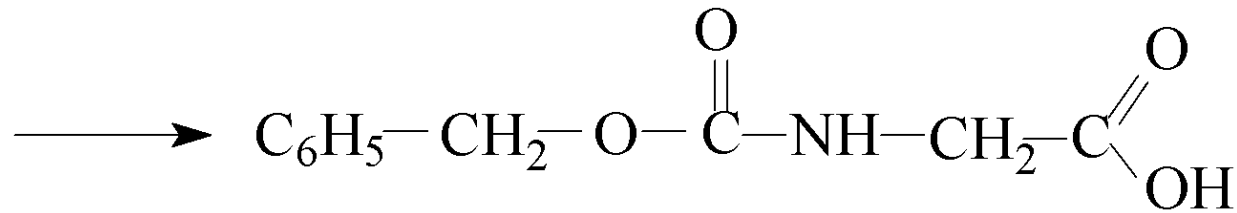
- Наведемо модельну схему синтезу дипептиду - **гліцилаланіну** з α -гліцину та α -аланіну.

Захист NH₂-групи



È àđáí ááí ç î êñèöëî ðèä

α-Ãë³öëí



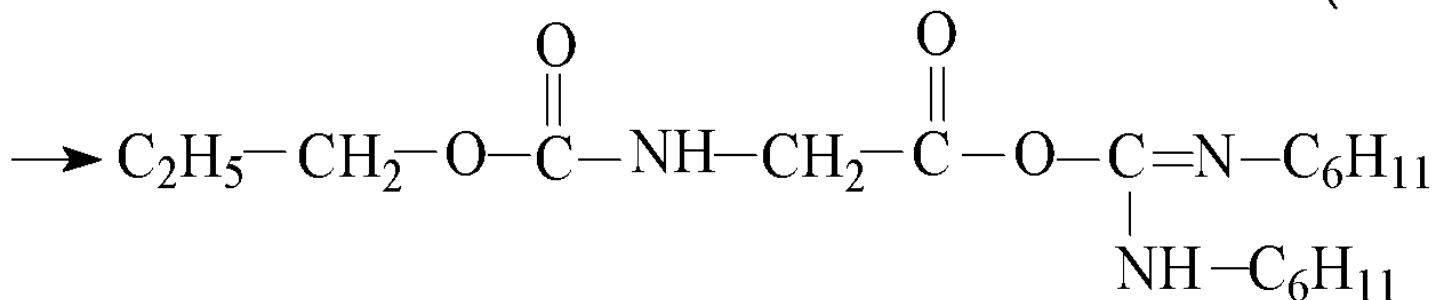
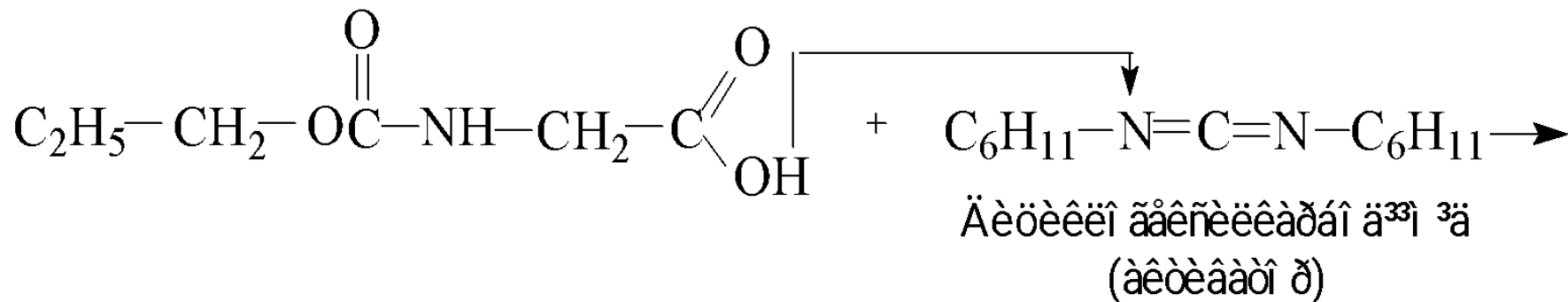
α-Ãë³öëí ãççàöèù áí î þ àì ãí î ãđóí î þ

- В такій молекулі в реакцію здатна вступати тільки карбоксильна група.

Для одержання гліцилаланіну треба сполучити цей захищений гліцин з аланіном, у якого захищена вже не аміно-, а карбоксильна група.

- В цьому випадку карбоксильна група гліцину має можливість провзаємодіяти лише з незахищеною аміногрупою аланіну.
- **Утворення дипептиду.** Для протікання реакції за м'яких умов карбоксильну групу гліцину додатково активують. Для цього часто використовують дициклогексилкарбодіімід (ДЦГКДІ) або трифтороцтовий ангідрид, який утворює з карбоксильною групою змішаний ангідрид.

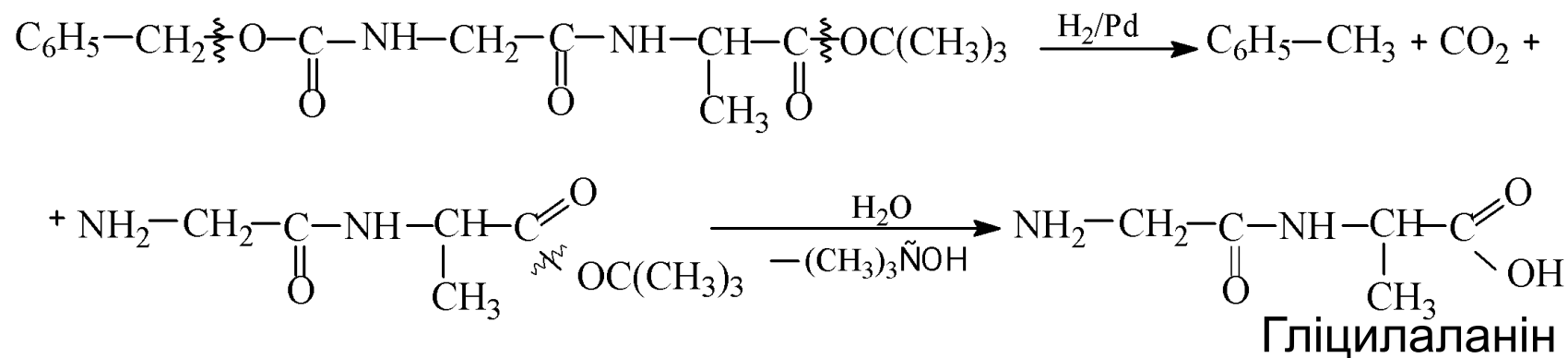
У випадку використання ДЦГКДІ, останній взаємодіє з карбоксильною групою за сземою:



Äë³öèí ççàõèù áí î þ àì ³í î - ³ àèöèâí âáí î þ èàðáí êñèëüí î þ ãðóí î þ

Відщеплення захищаючих груп

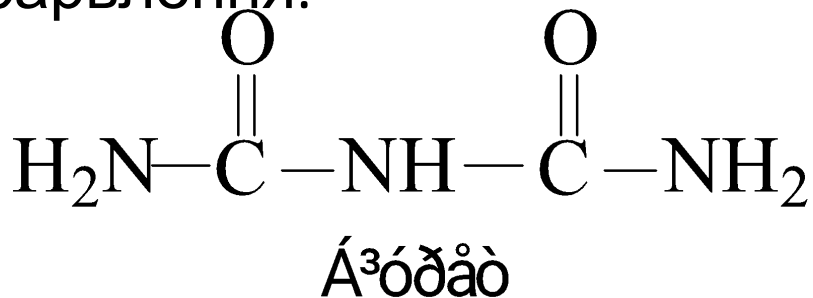
- Захист аміногрупи знімається шляхом гідрування на нікелевому каталізаторі або відновленням гідразином H_2NNH_2 , а захист карбоксильної групи – гідролізом.



Вказану послідовність реакцій можна повторювати далі до утворення трипептиду, тетрапептиду тощо.

ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ НА БІЛОК

- **1. Біуретова реакція** - біурет з солями Си(II) у лужному середовищі утворює синьо-фіолетове забарвлення.



- Всі білки містять у своїй структурі пептидні угруповання, які є фрагментами біурету і, подібно до нього, також утворюють синьо-фіолетовий хелатний комплекс з йонами Cu^{2+} .

- **2. Ксантопротеїнова реакція** - при взаємодії з нітратною кислотою (конц.) білки забарвлюються в жовтий колір.
- **3. Реакція Мілона** - при взаємодії білків з розчином HgNO_3 в нітратній кислоті з'являється червоне забарвлення
- **4. Дія солей свинцю.** При нагріванні білків з лугом у присутності солей Pb (II) випадає чорний осад PbS .