

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

амины,

аминоспирты,

амиды,

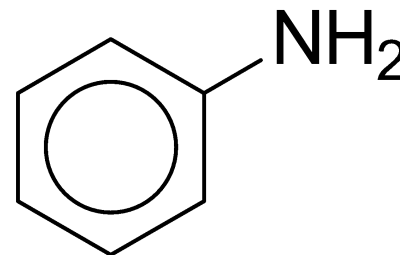
аминокислоты

АМИНЫ

- органические соединения, содержащие в своём составе аминогруппу $-\text{NH}_2$ или замещённую аминогруппу ($-\text{NHR}$ или NR_2)
- производные аммиака, в котором один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами

В зависимости от числа атомов водорода,
замещенных углеводородными радикалами,
амины:

- **первичные:** $\text{CH}_3\text{—NH}_2$
метиламин

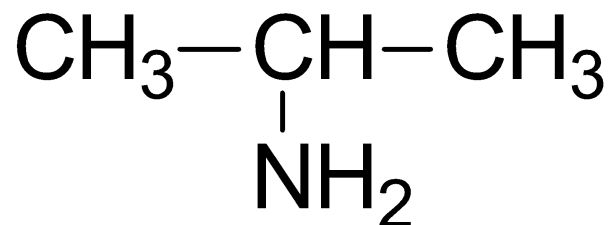


анилин

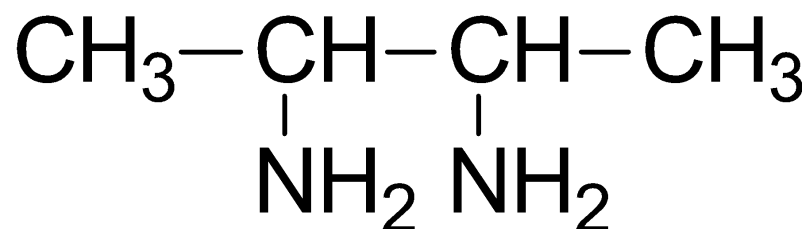
- **вторичные:** $\text{CH}_3\text{—NH—C}_2\text{H}_5$ метилэтиламин

- **третичные:**
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—N—C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

метилэтилфениламин



2-аминопропан



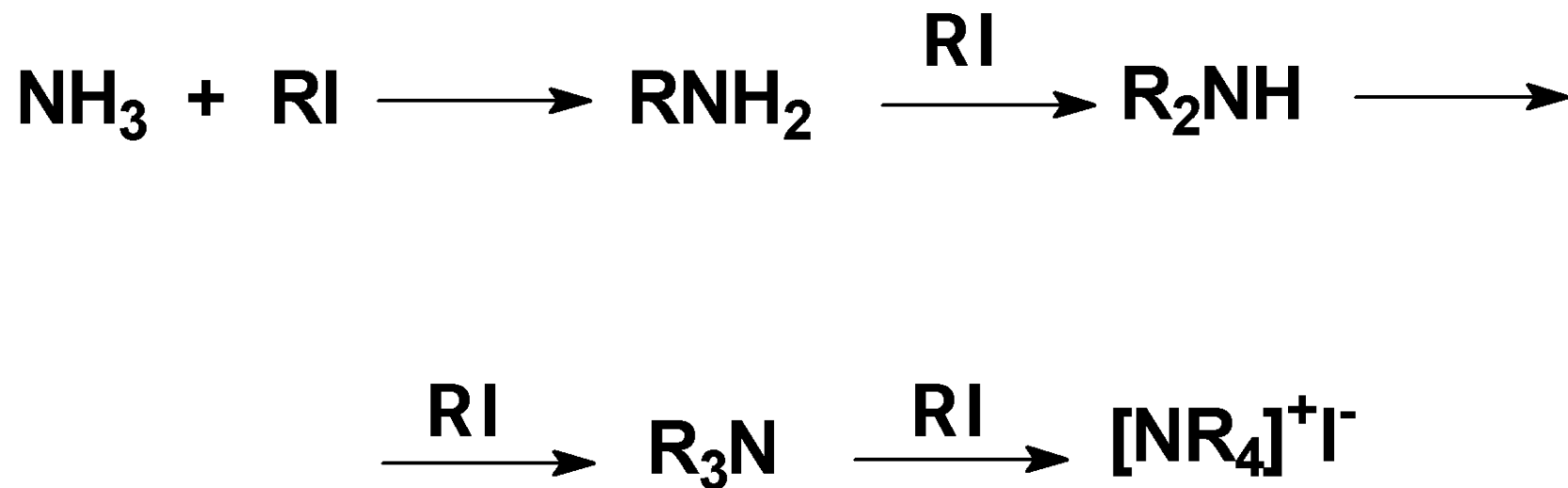
2,3-диаминобутан

изомерия:

- углеродного скелета**
- положения аминогруппы**

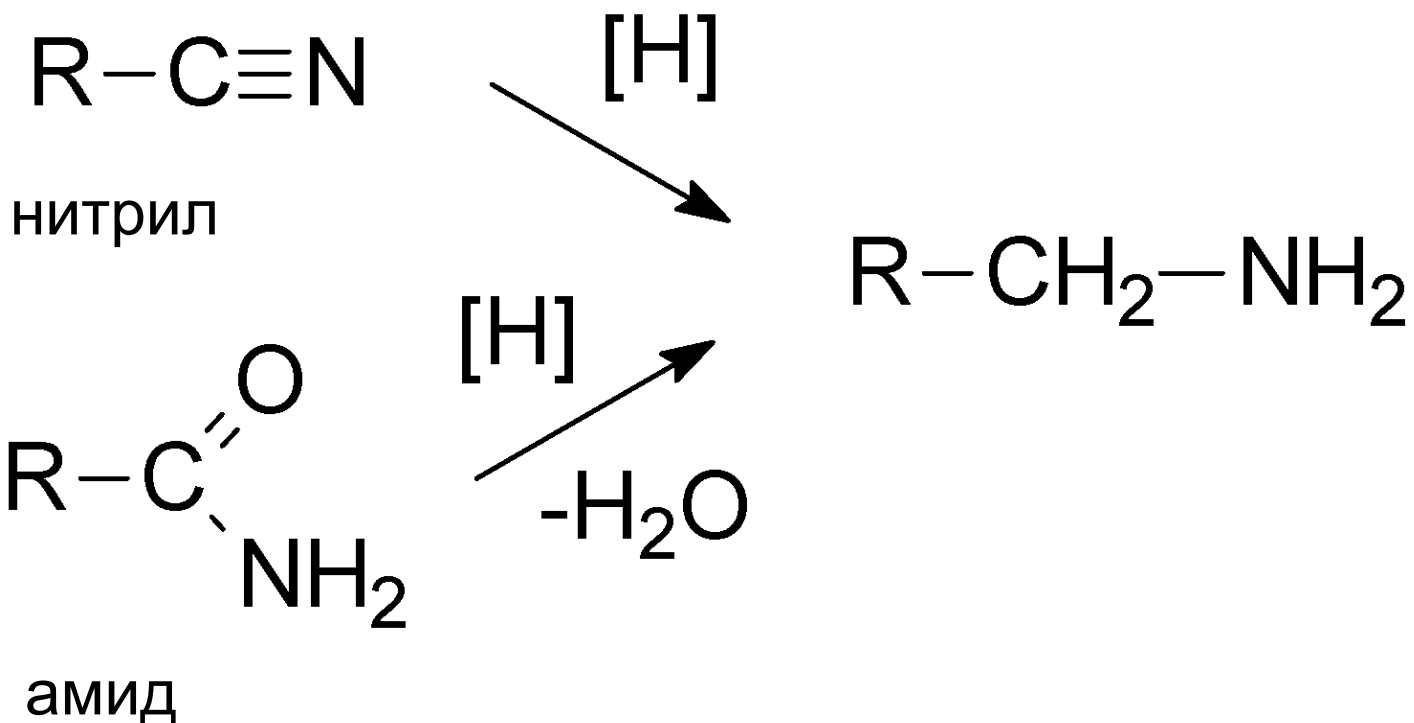
Способы получения аминов

- Алкилирование аммиака:

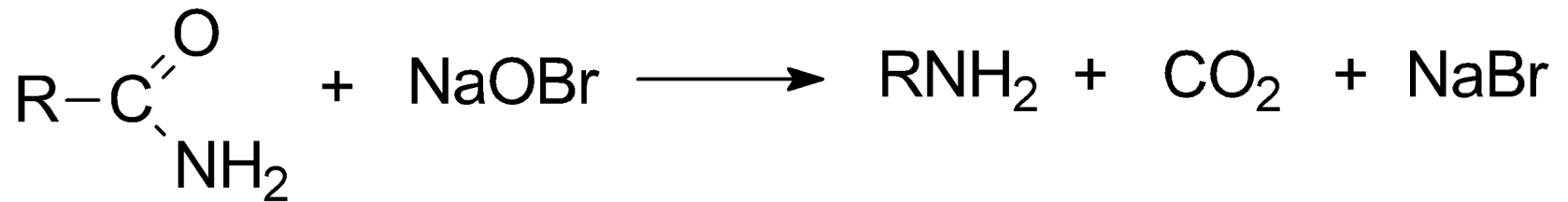


Аналогично получают вторичные и третичные амины

- Восстановление азотсодержащих соединений:

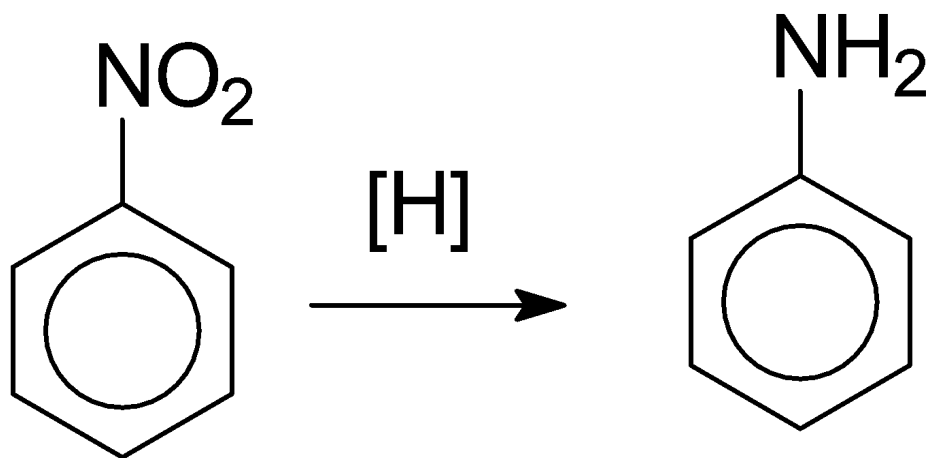


- Расщепление амидов кислот гипобромитами:



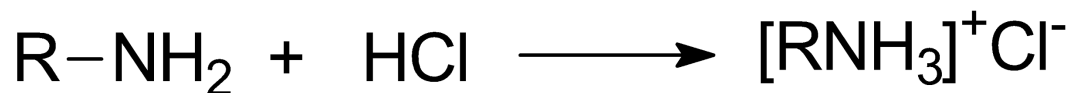
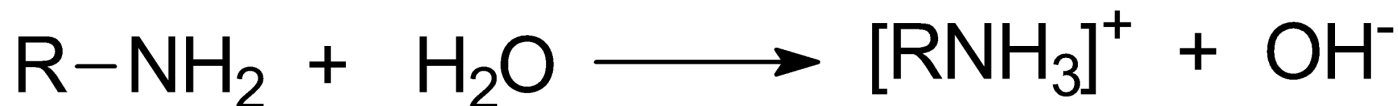
- Биогенные амины образуются путём декарбоксилирования α -аминокислот

- анилин получают восстановлением нитробензола (реакция Зинина)



Химические свойства

- 1. Основные свойства:



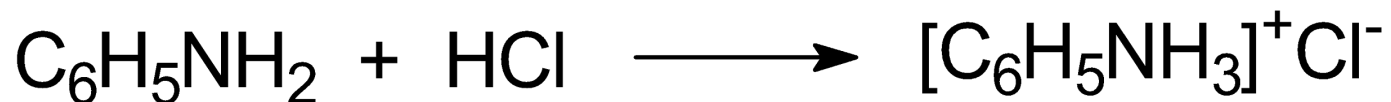
соль алкиламмония
(алкиламмоний хлорид)

Соли – твёрдые в-ва, х/р в воде, без запаха. Разлагаются при действии щелочей:



- Амины жирного ряда обладают более выраженными основными свойствами, чем аммиак.
- У аминов ароматического ряда основные свойства слабые.

Наличие основных свойств доказывается реакцией образования солей при взаимодействии с кислотами:



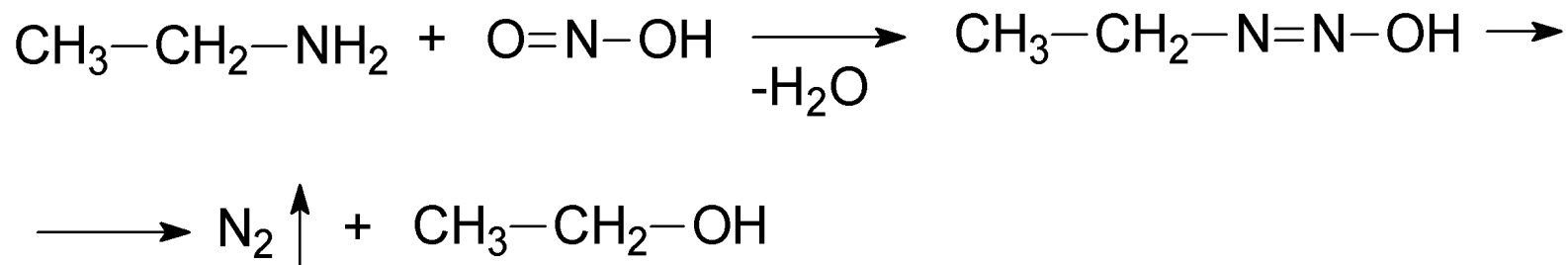
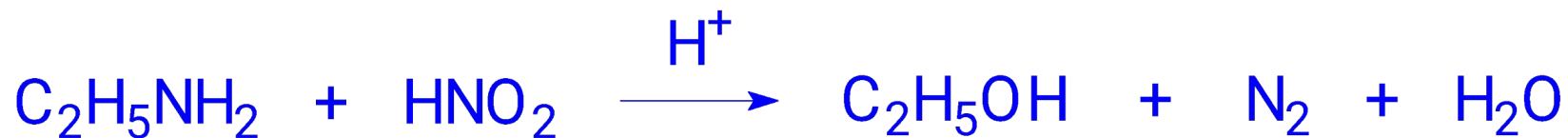
солянокислый анилин

- 2. Взаимодействие с азотистой кислотой

проходит с образованием различных продуктов для аминов разного строения.

Это качественная реакция, позволяющая различить первичный, вторичный, третичный амины.

- первичные алифатические:

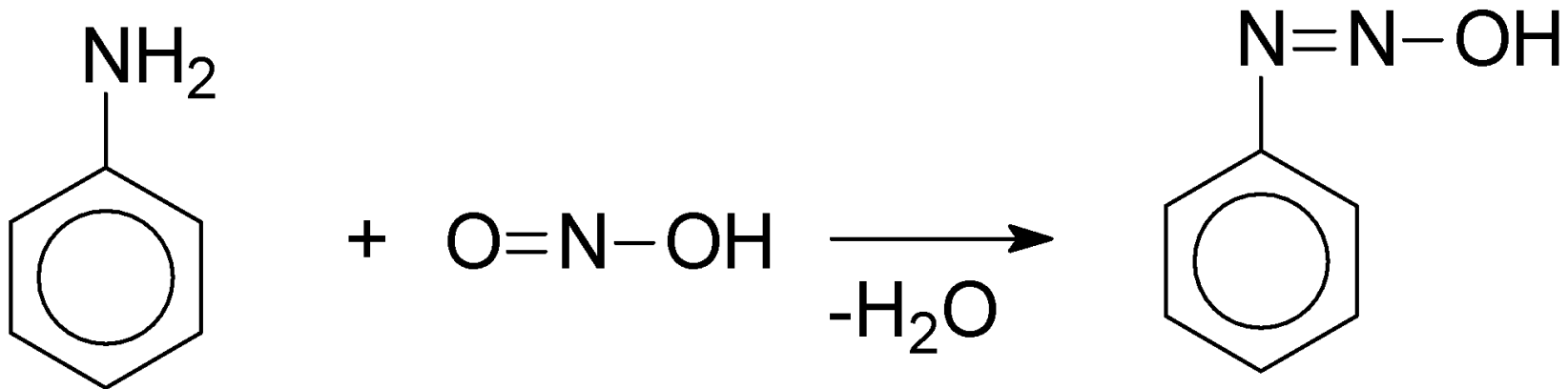


- вторичные алифатические:

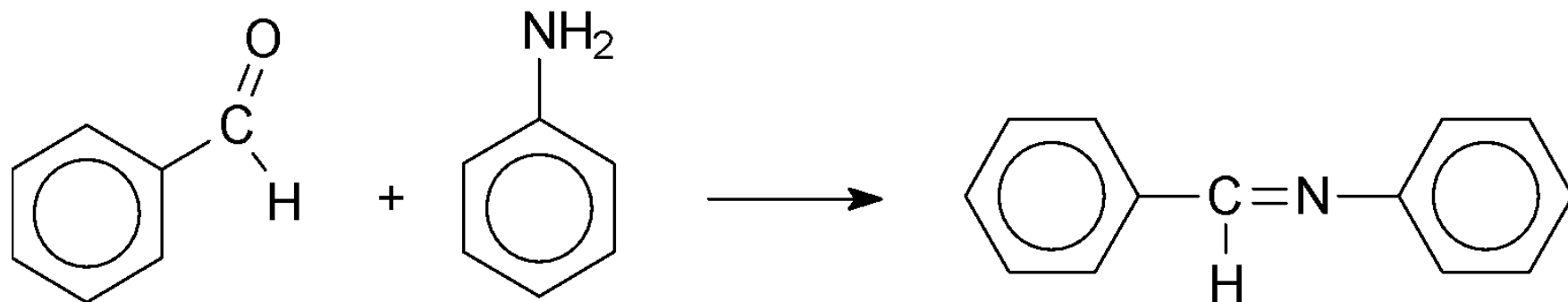
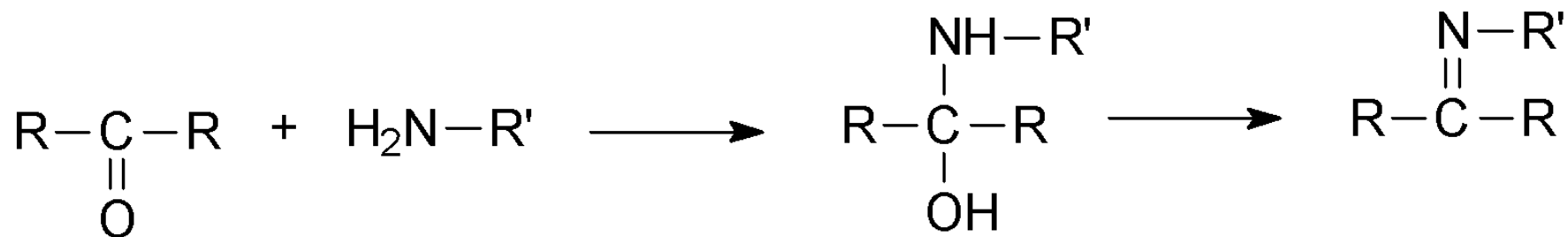


нитрозосоединение

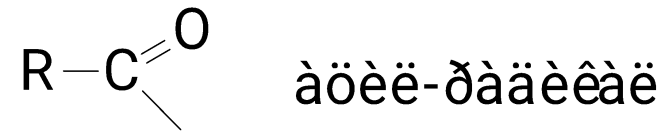
- первичные ароматические



- 3. Образование оснований Шиффа

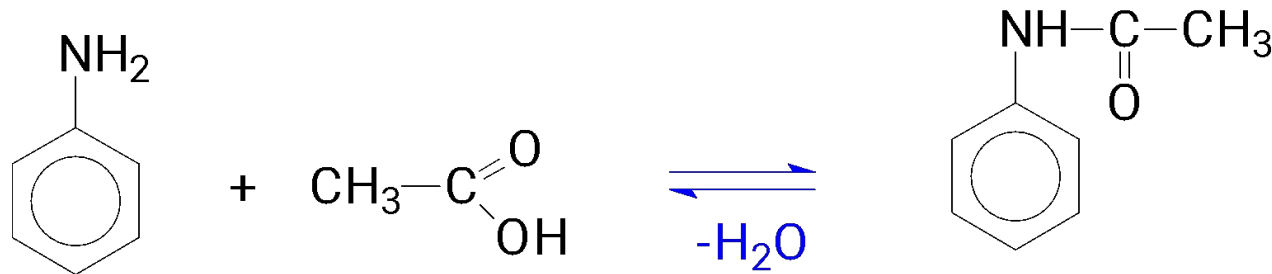


4. Ацилирование аминов (образование ацильных производных)



Ацилирующие средства:

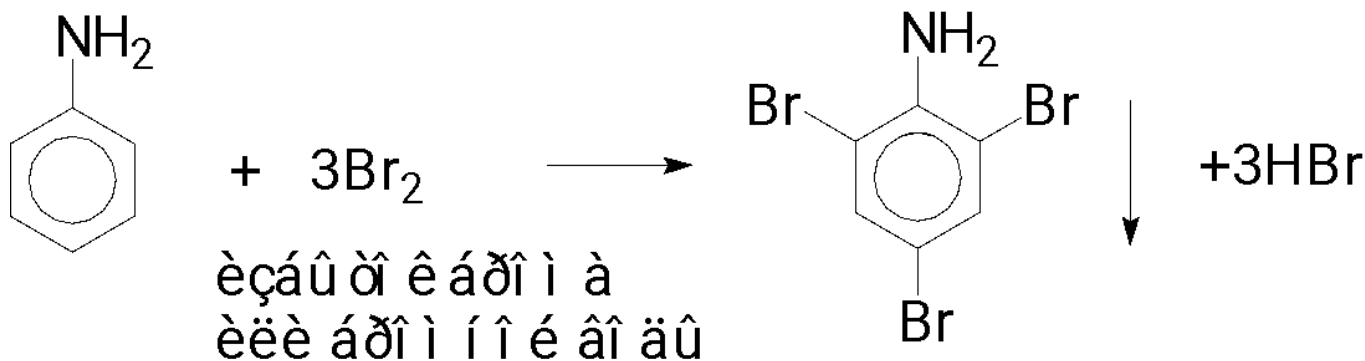
- карбоновые кислоты,
- галогенангидриды карбоновых кислот,
- ангидриды карбоновых кислот



ацетангидрид
(ацетангидрид анилина)
(ацетангидрид анилина)

5. Реакции электрофильного замещения для ароматических аминов

а) галогенирование $+Cl_2, +Br_2, +I_2$



èçáû õî ê áđî ì à
èëè áđî ì í î é âî äû

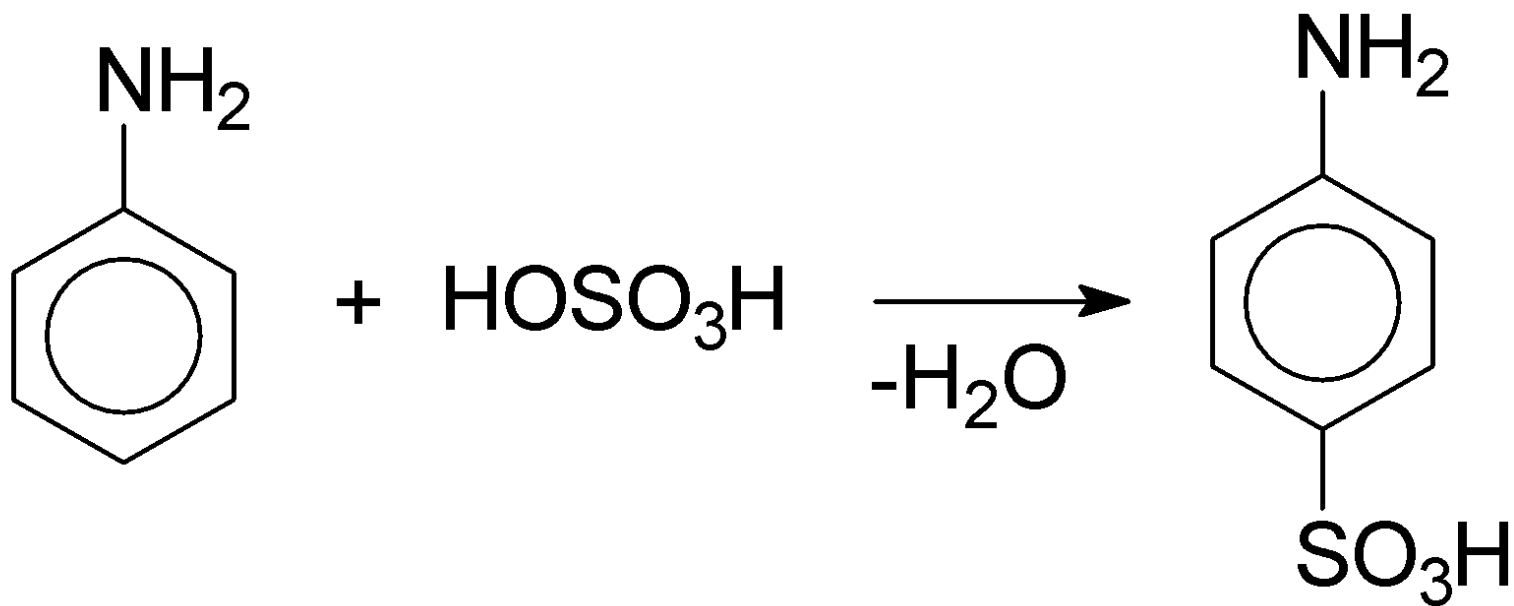
2,4,6-òđèáđî ì àí èëèí

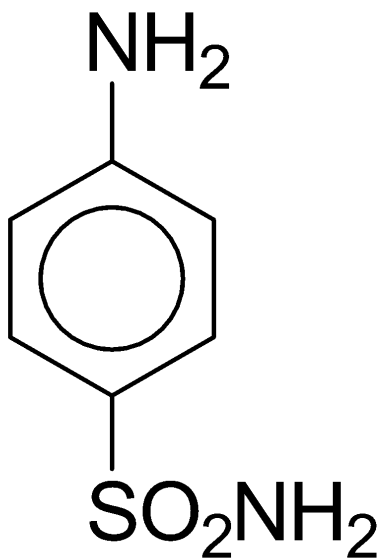
Êà÷ãñòâáí í àÿ ðãàèöèÿ í à àí èëèí (î áđàçî âàí èã î ñàäèà)

Õëî ð â âî äí û õ ðãñòâî ðãõ ì î æò î èèñÿòü àí èëèí

Êàòàèèçàòî ð - ãđóáàÿ î ø èáèà!!

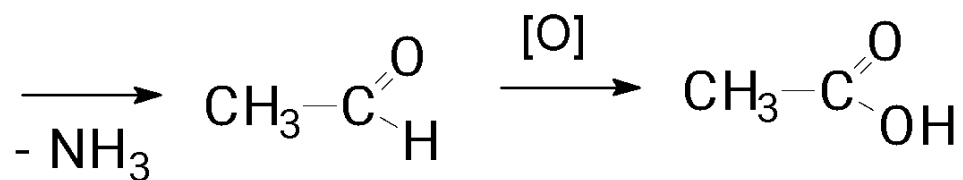
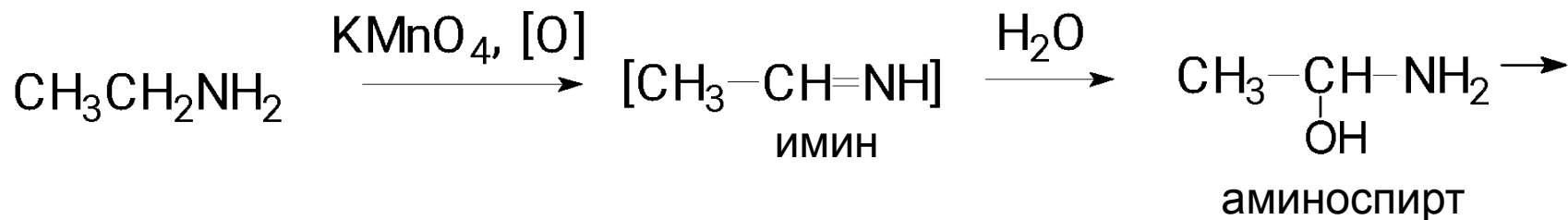
б) сульфирование (образование
сульфаниловой кислоты)





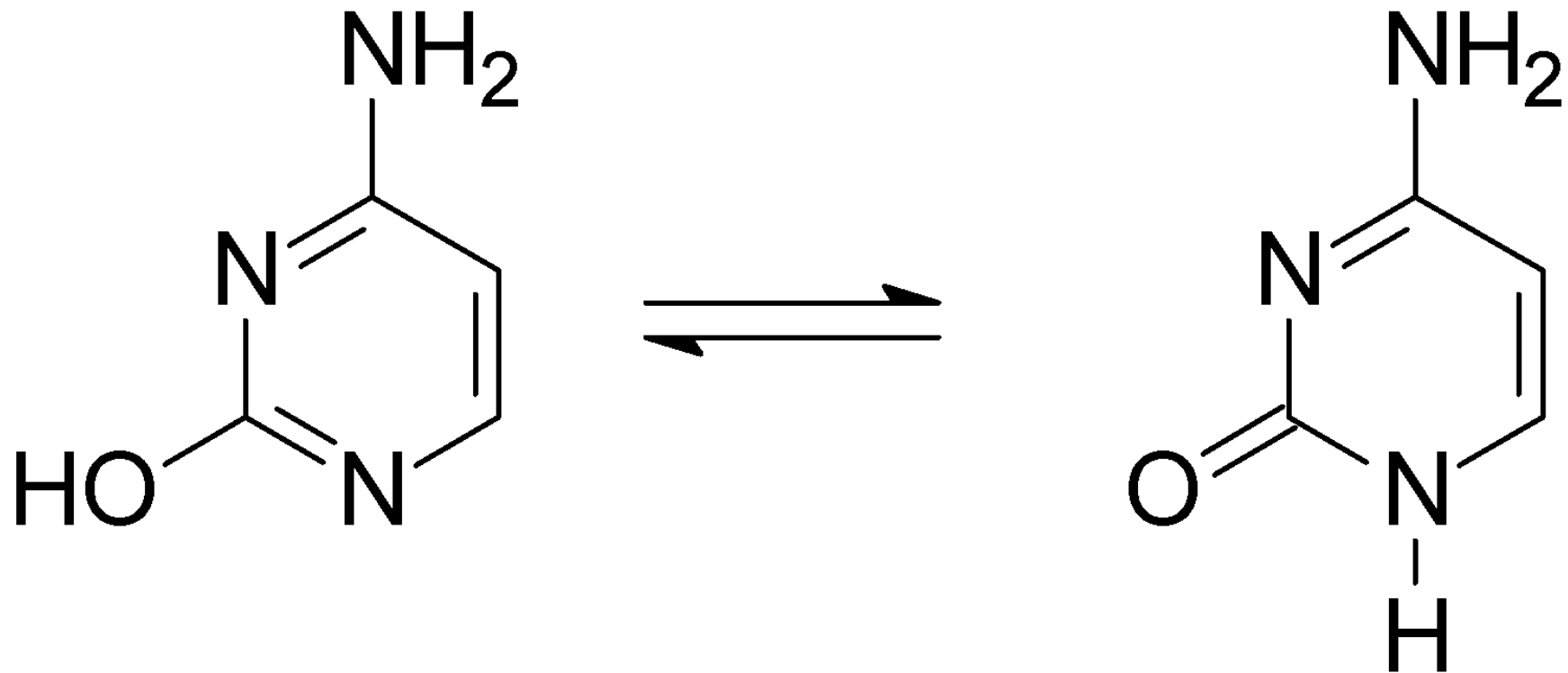
амид сульфаниловой кислоты
– белый стрептоцид

- 6. окисление аминов

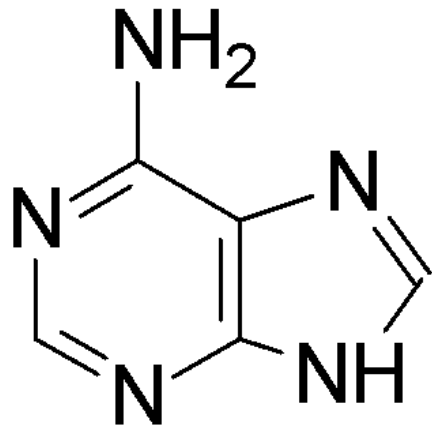


окислительное дезаминирование

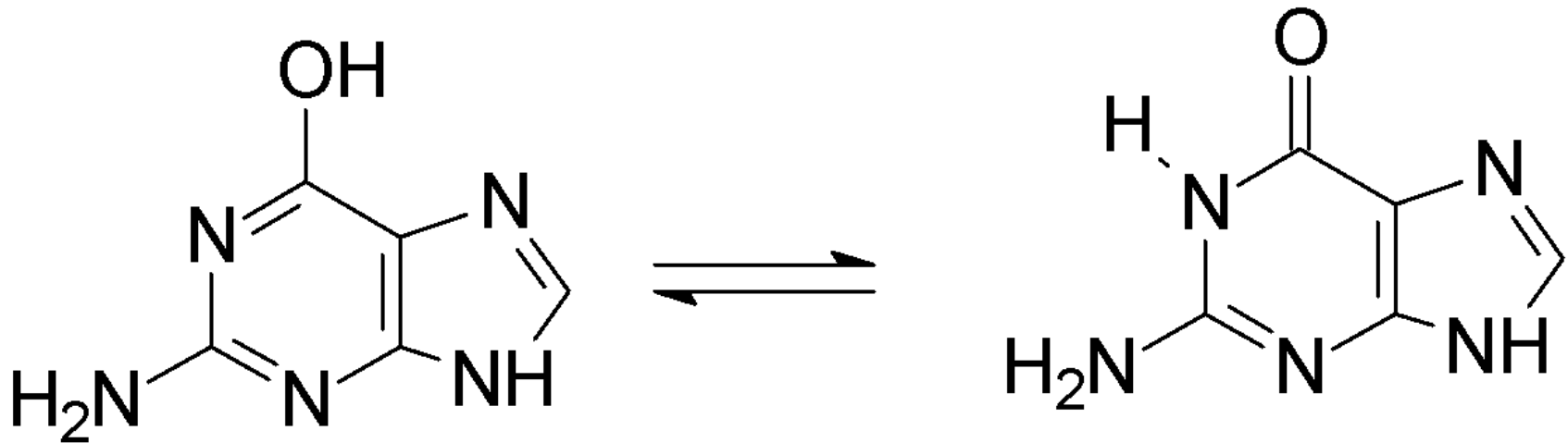
Гетероциклические амины



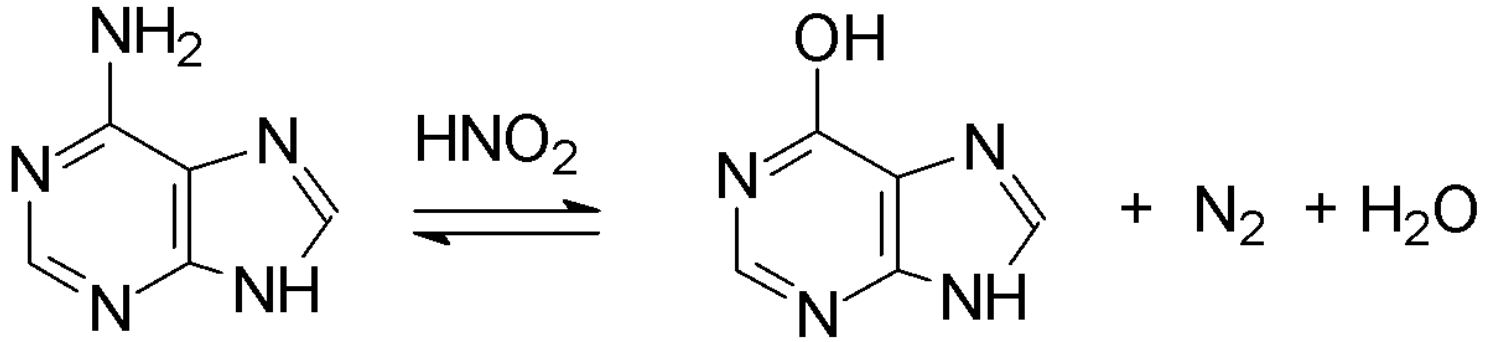
цитозин (2-окси-4-аминопиримидин)



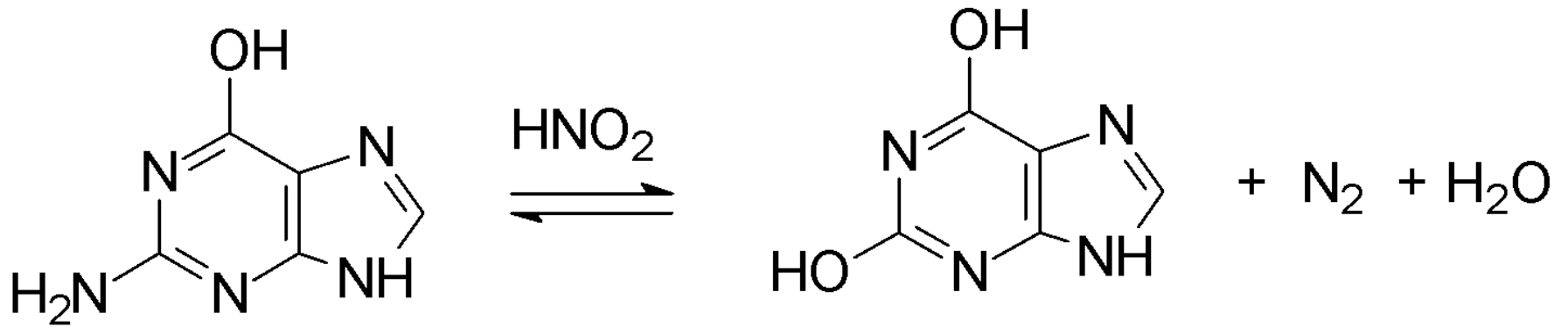
аденин (6-аминопурин)



гуанин (2-амино-6-оксипурин)



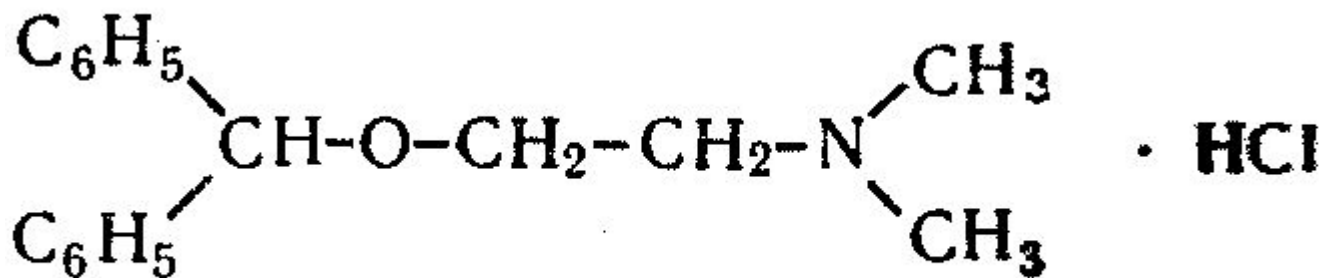
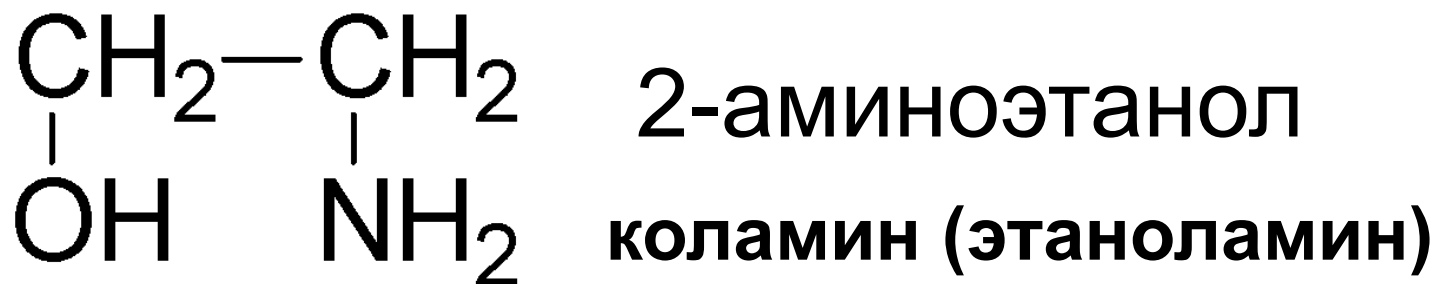
ГИПОКСАНТИН



КСАНТИН

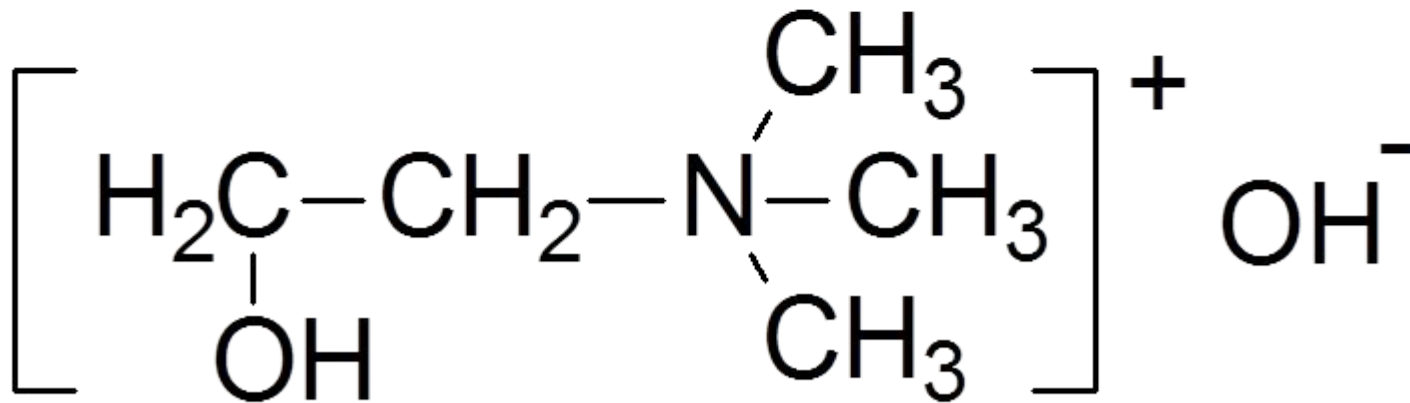
Аминоспирты

содержат в молекуле одновременно амино- и гидроксигруппы

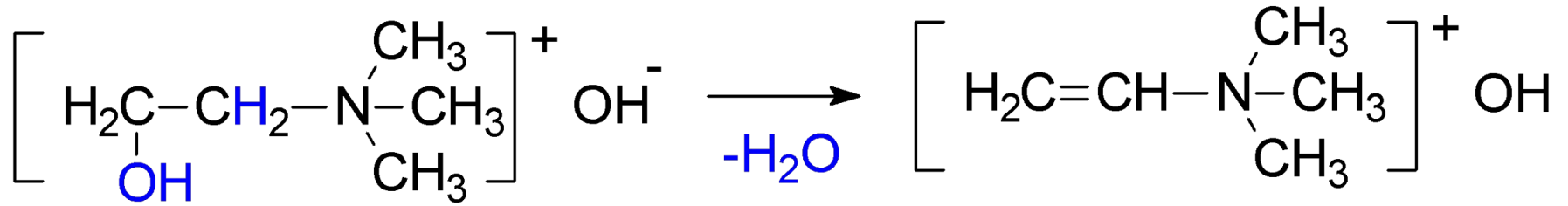


димедрол

- При исчерпывающем метилировании этаноламина образуется гидроксид 2-гидроксиэтилтриметиламмония. Его катион называют **ХОЛИНОМ**.



- Холин – структурный элемент сложных липидов. Имеет большое значение как витаминоподобное вещество, регулирующее жировой обмен. В организме холин может образовываться из аминокислоты серина.

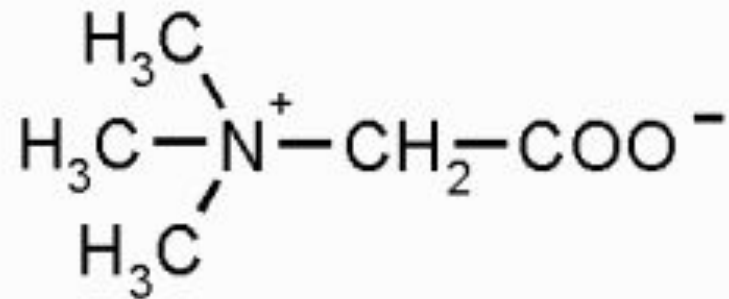


Нейрин

Нейрин – продукт внутримолекулярной дегидратации холина.

Образуется при гниении белков.

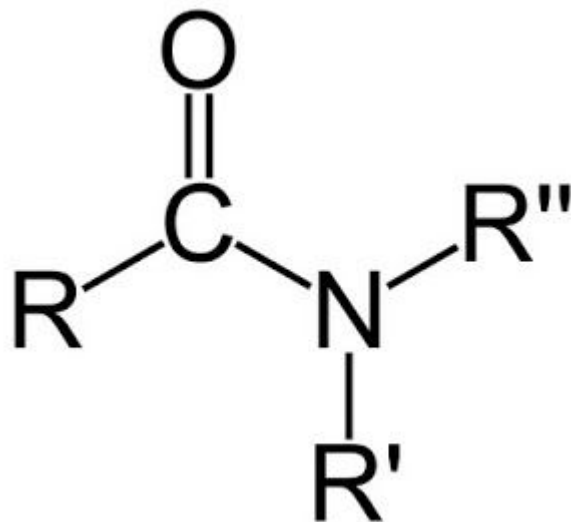
Обладает высокой токсичностью.



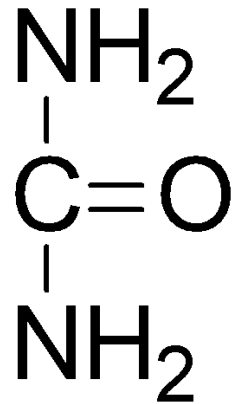
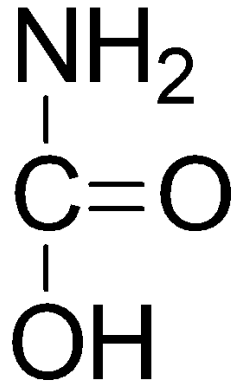
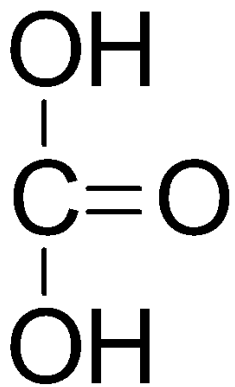
Бетаин – диполярный ион, образуется в результате окисления свободного холина *in vivo*. Может служить источником метильных групп.

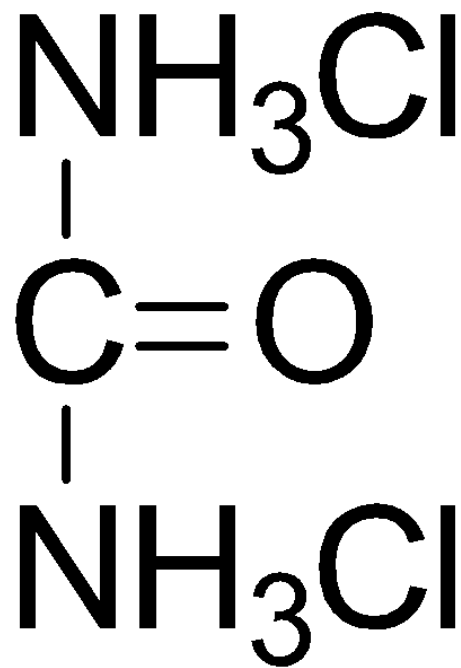
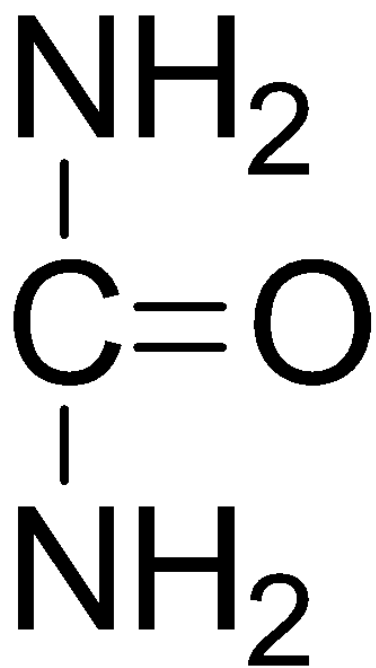
АМИДЫ КИСЛОТ

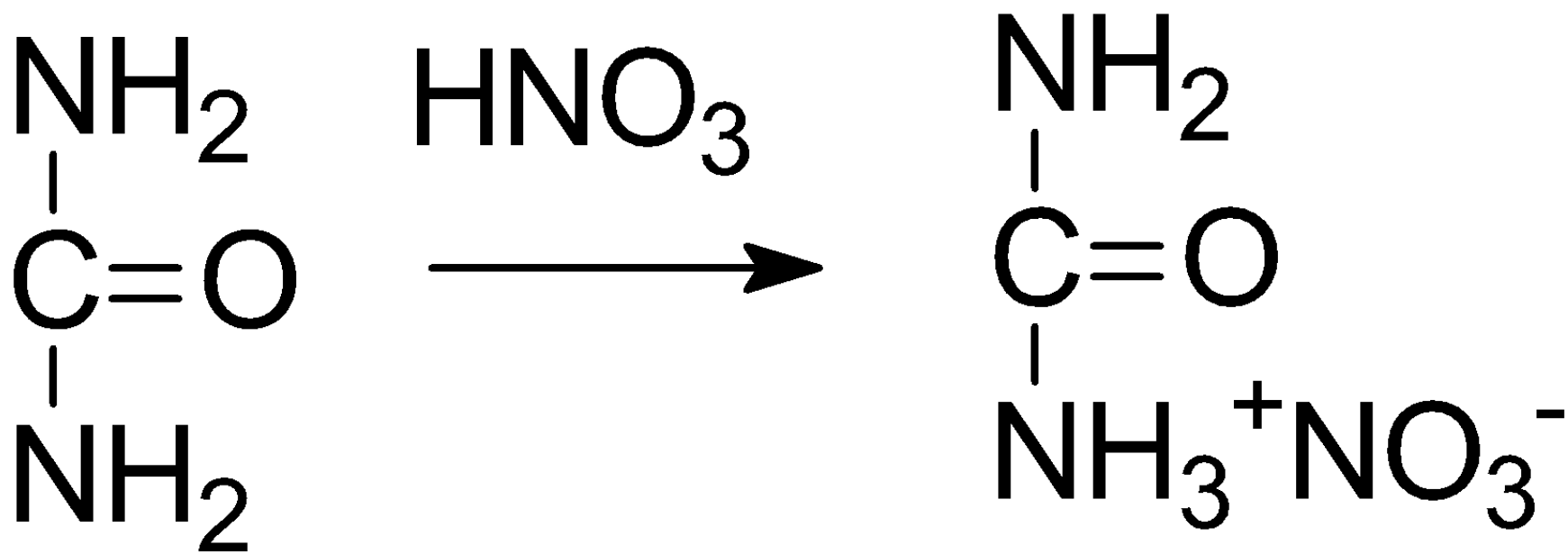
- См. лекцию по карбоновым кислотам

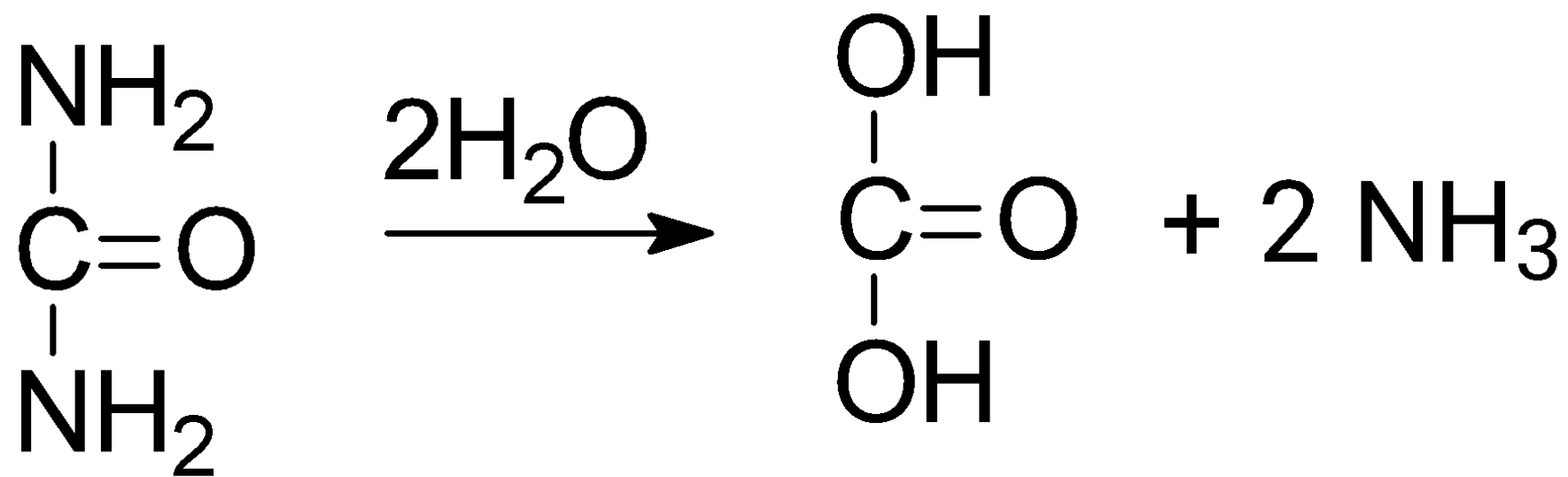


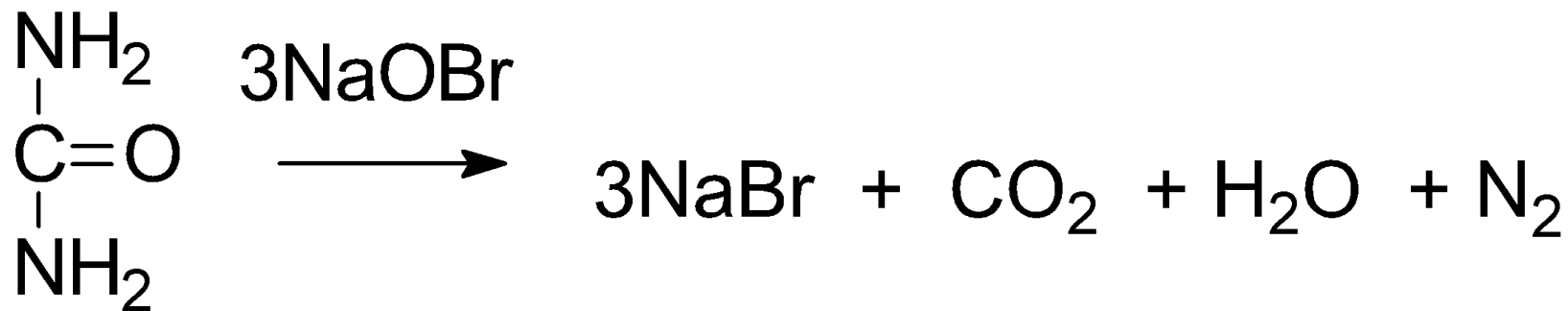
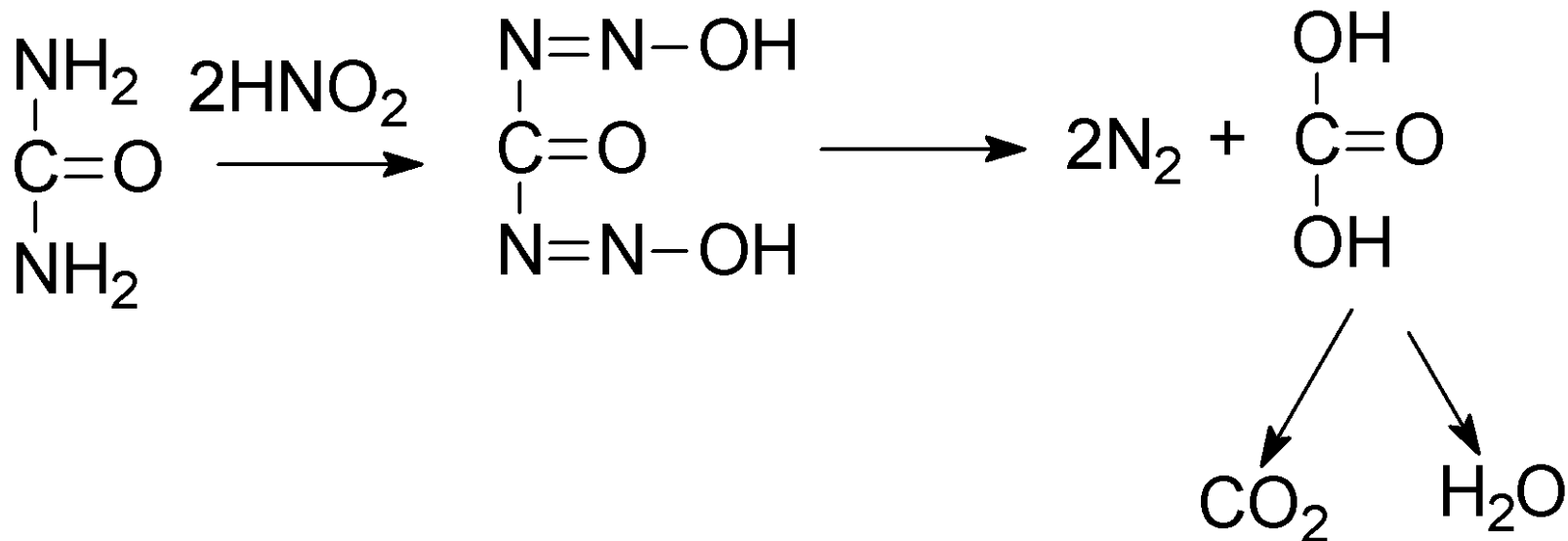
МОЧЕВИНА

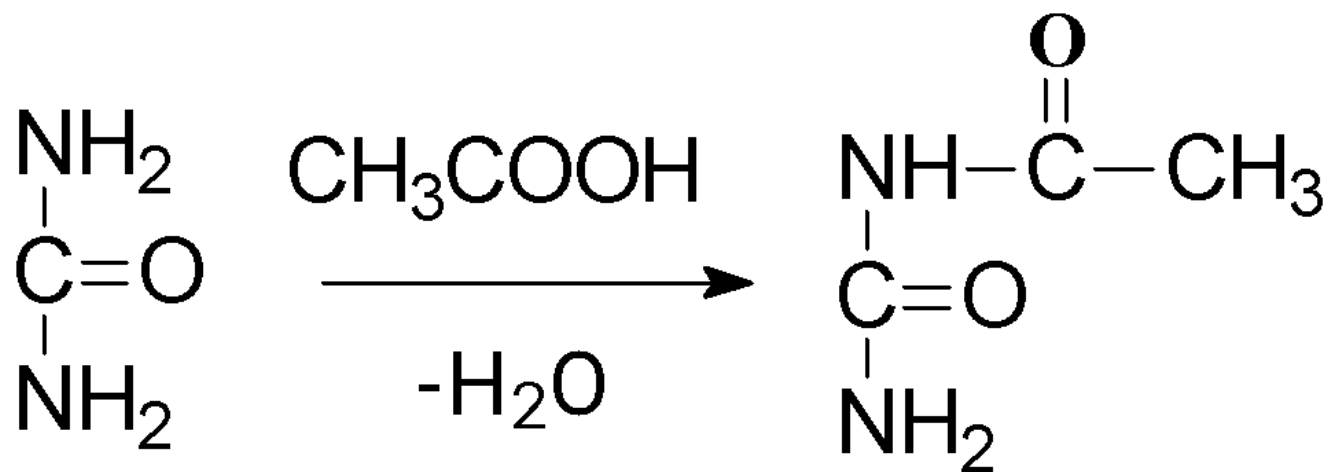
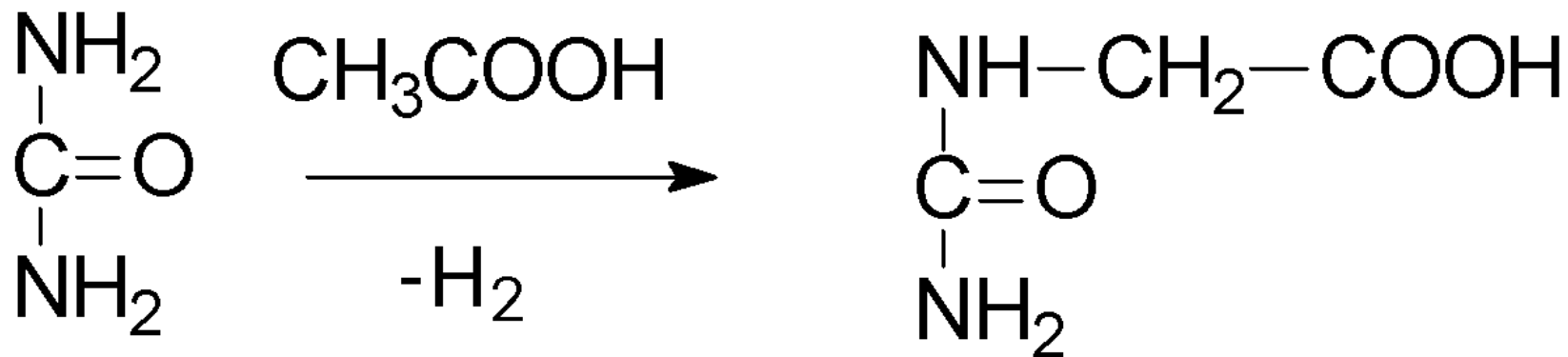


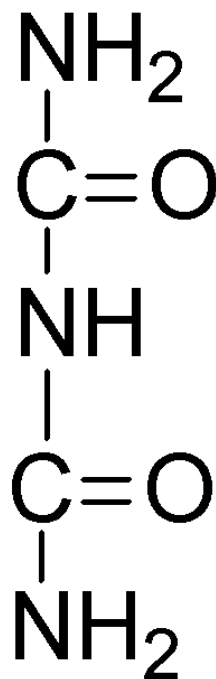
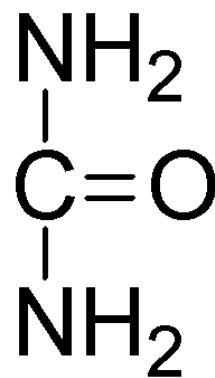
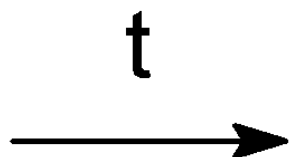
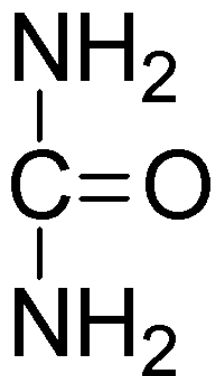










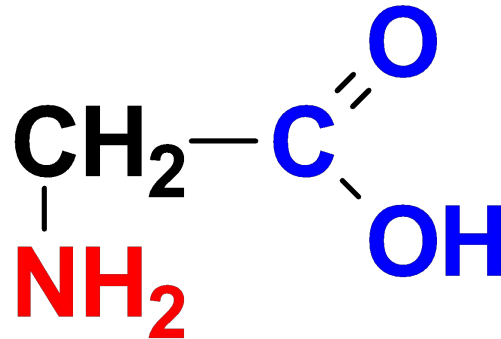


биурет

АМИНОКИСЛОТЫ

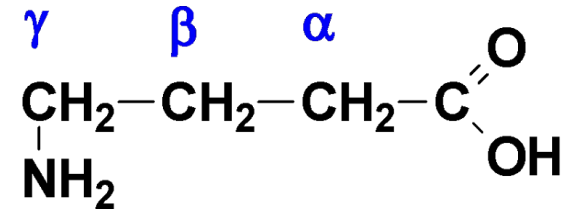
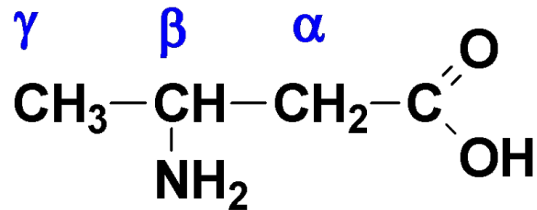
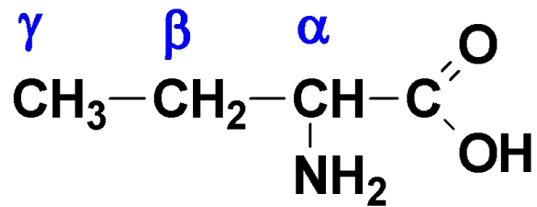
- Аминокислоты - гетерофункциональные соединения, молекулы которых содержат одновременно амино- и карбоксильную группы.

Пример:



Изомерия:

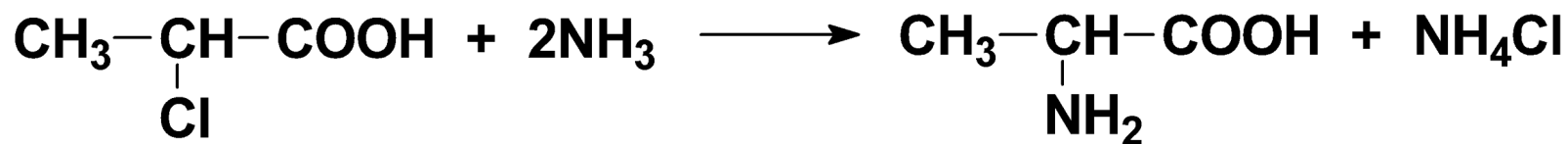
- - углеродного скелета
- - положения аминокетильной группы:



- - оптическая изомерия

Получение аминокислот

- 1. Гидролиз белков
- 2. Действие аммиака на галогенкислоты:



20 α -аминокислот входят в состав белков

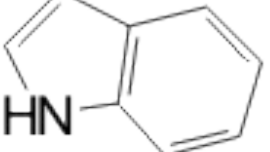
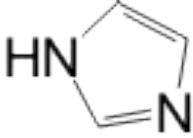
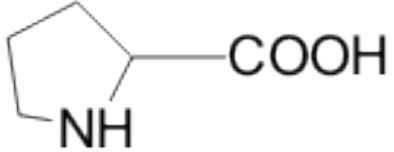
Название аминокислоты	Сокращенное название		Формула
	русское	международное	
Глицин	Гли	Gly	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Аланин	Ала	Ala	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Валин*	Вал	Val	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Лейцин*	Лей	Leu	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Изолейцин*	Иле	Ile	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Серин	Сер	Ser	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Треонин*	Тре	Thr	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Цистеин	Цис	Cys	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$
Метионин*	Мет	Met	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$

Аспаргиновая кислота	Асп	Asp	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Аспаргин	Асн	Asn	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Глутаминовая кислота	Глу	Glu	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Глутамин	Глн	Gln	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

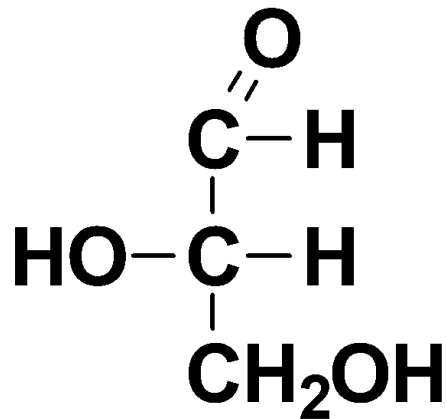
Лизин*	Лиз	Lys	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$
Аргинин*	Арг	Arg	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Фенилаланин*	Фен	Phe	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Тирозин	Тир	Tyr	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$

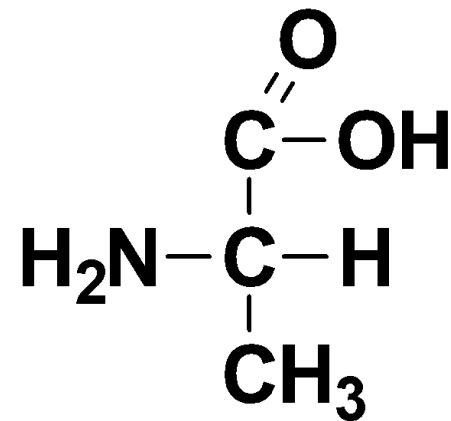
Триптофан*	Три	Trp	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HN} \end{array}$ 
Гистидин*	Гис	His	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HN} \end{array}$ 
Пролин	Про	Pro	

Оптическая изомерия

- Все полученные из белков аминокислоты оптически активны, т.к. в α -положении содержат асимметрический атом С.
- Все аминокислоты, полученные при гидролизе белков, принадлежат к L-ряду.



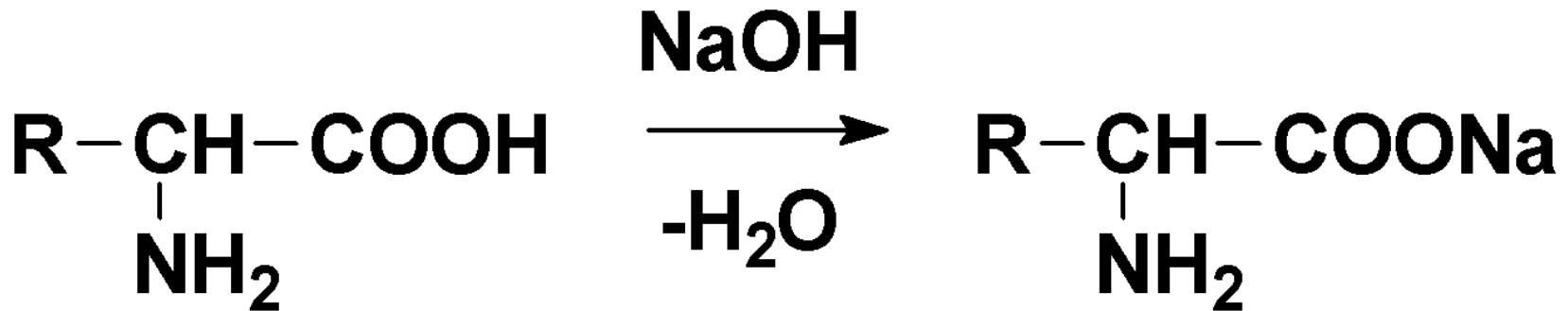
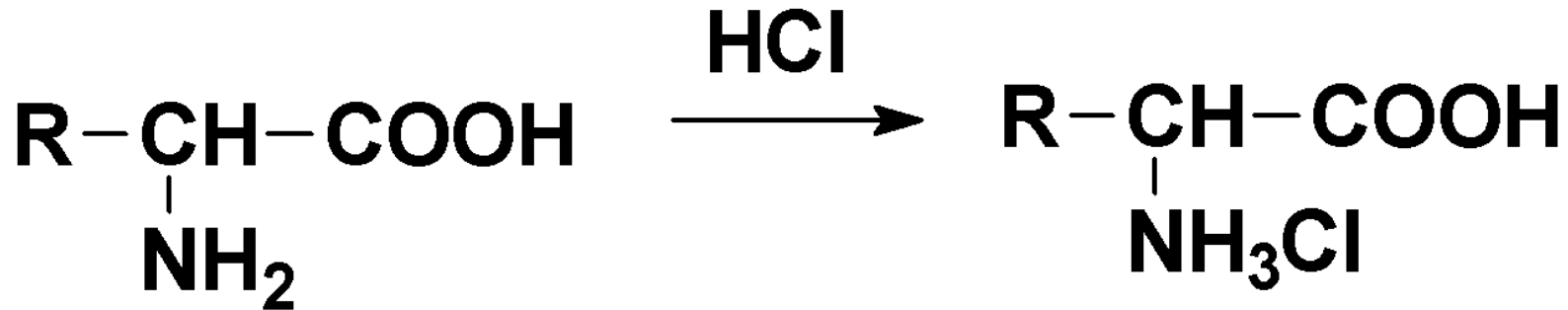
L(-)-глицериновый альдегид



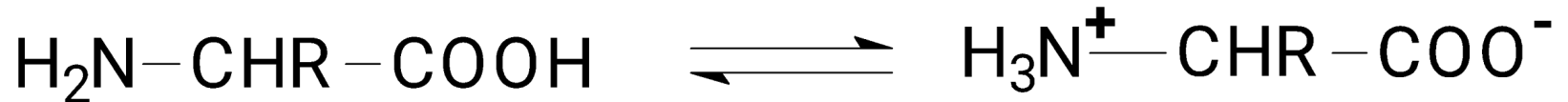
L(+)-аланин

Физические и химические свойства аминокислот

I. Кислотно-основные свойства

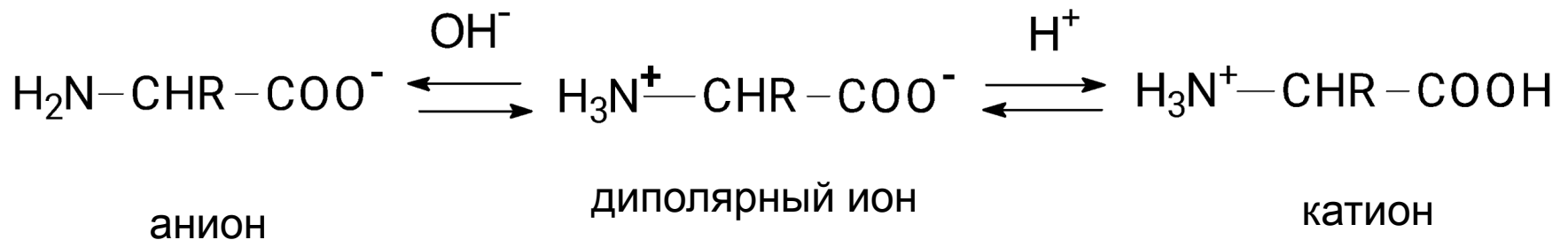


- Высокая температура плавления, легкость кристаллизации, высокие дипольные моменты и хорошая растворимость аминокислот в воде объясняются их ионным характером:



- Способность α -аминокислот растворяться в воде является важным фактором обеспечения их биологического функционирования – с ней связаны всасываемость α -аминокислот, их транспорт в организме и т. п.

- В твёрдом состоянии α-аминокислоты существуют в виде диполярных ионов; в водном растворе – в виде равновесной смеси диполярного иона, катионной и анионной форм (обычно используемая запись строения α-аминокислоты в неионизированном виде служит лишь для удобства).



- Положение равновесия, т.е. соотношение различных форм аминокислоты, в водном растворе при определённых значениях рН существенно зависит от строения радикала, главным образом наличия в нём ионогенных групп, играющих роль кислотных и основных центров.

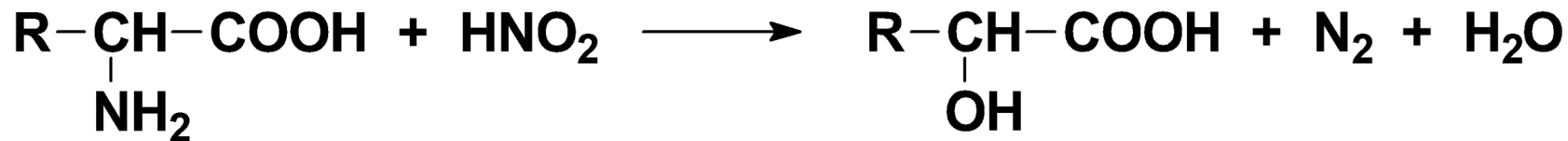
- Значение рН, при котором концентрация диполярных ионов максимальна, а минимальные концентрации катионных и анионных форм α -аминокислоты равны, называется *изоэлектрической точкой* (рI).

II. Все реакции карбоновых кислот, протекающие за счёт карбоксильной группы (-COOH), т.е. они образуют:

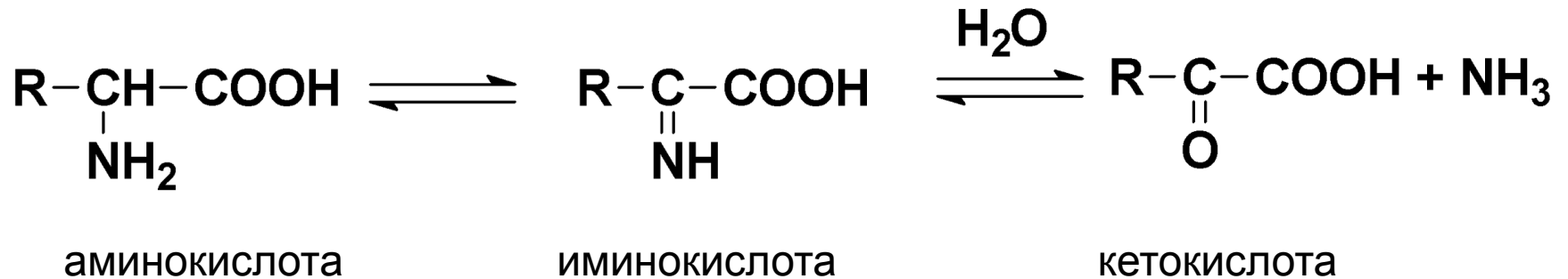
- соли (с металлами, оксидами и гидроксидами металлов),
- эфиры,
- ангидриды,
- галогенангидриды,
- амиды,
- амины (реакцией декарбоксилирования)

III. Реакции за счёт аминокислоты

- с азотистой кислотой, давая оксикислоты.

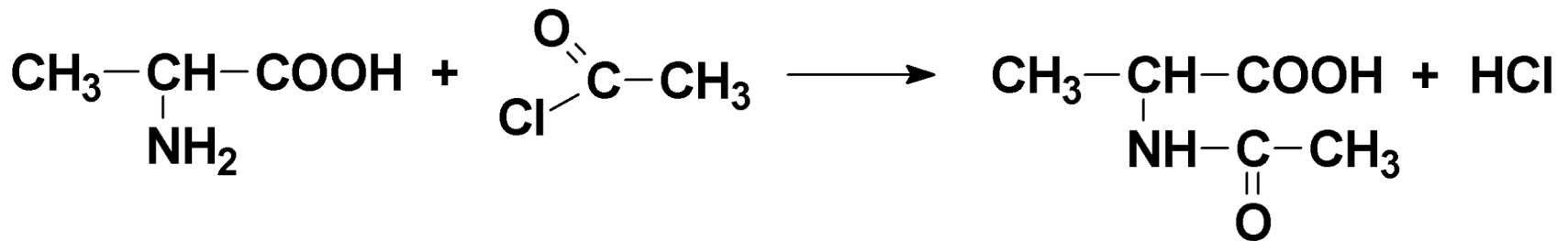


- **окислительное дезаминирование**



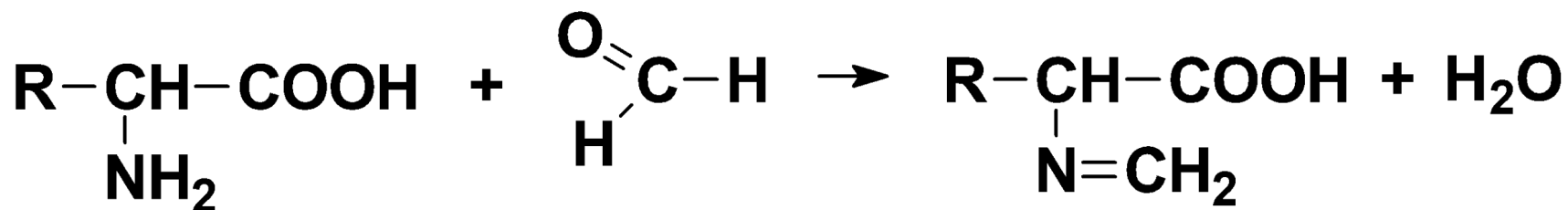
Образующийся аммиак утилизируется в процессе биосинтеза мочевины.

- реакция с органическими кислотами и их производными с образованием ацильных производных:



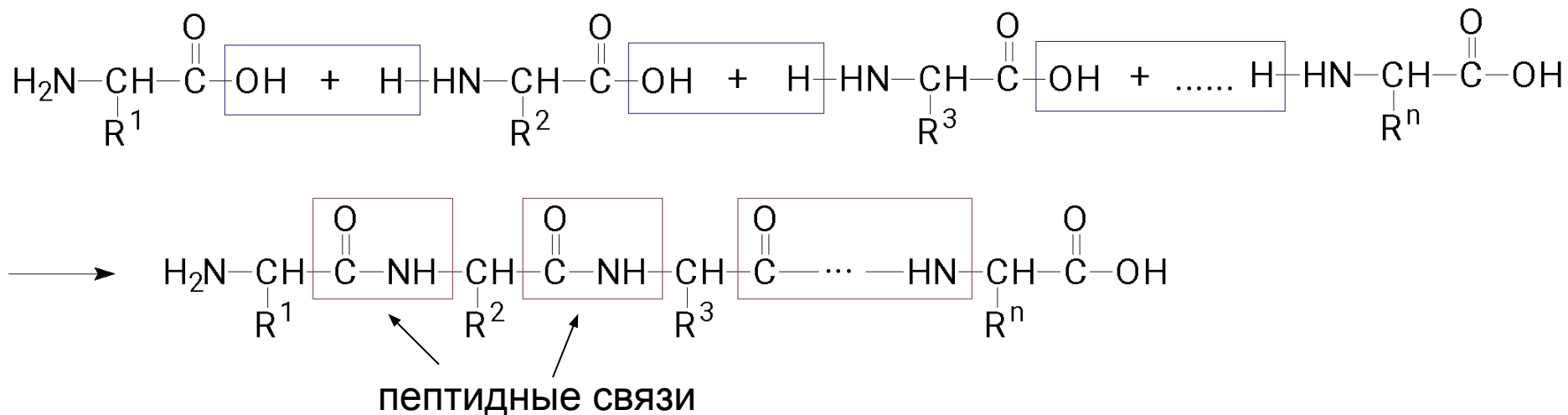
ацильное производное
 α -аминопропионовой кислоты

- реакция с альдегидами с образованием шиффовых оснований – метиленаминокислот:



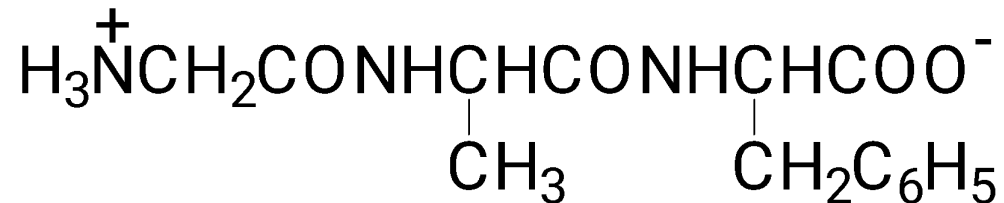
IV. Специфические свойства аминокислот

- Образование пептидов.** Одновременное присутствие в молекулах α -аминокислот аминной и карбоксильной групп обуславливает их способность вступать в реакции поликонденсации, которые приводят к образованию пептидных (амидных) связей между мономерными звеньями. В результате такой реакции образуются пептиды, полипептиды и белки.



Номенклатура пептидов

N-концевой аминокислотный остаток (имеющий свободную аминогруппу) пишут с левой стороны формулы, а C-концевой аминокислотный остаток (имеющий свободную карбоксильную группу) с правой стороны:



Gly-Ala-Phe

трипептид глицилаланилфенилаланин

- реакции отщепления ($-\text{H}_2\text{O}$, $-\text{NH}_3$)

