

Лекція №28

Тема: Амінокислоти та білки.

План

1. Будова, ізомерія та номенклатура амінокислот.
2. Методи добування.
3. Фізичні та хімічні властивості.
4. Будова, класифікація та властивості білків.
5. Синтетичні гомологи білків.

1. Будова. Ізомерія. Номенклатура.

Амінокислотами називають органічні сполуки, молекули яких одночасно містять карбоксильну і амінну групи. В молекулах цих речовин можуть знаходитися одна, дві або більше карбоксильних груп і одна, дві або більше аміногруп. У зв'язку з цим амінокислоти класифікують за кількістю карбоксильних груп (монокарбонові, дикарбонові) і за кількістю аміногруп (моно-, аміно-, діаміно-). Залежно від будови вуглецевого ланцюга амінокислоти поділяють на ациклічні і циклічні, а залежно від взаємного розміщення амінної і карбоксильної груп розрізняють α -, β -, γ -, δ -амінокислоти.

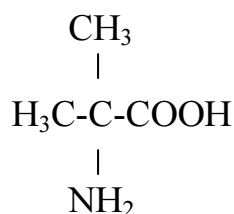
Амінокислоти, як і інші класи органічних речовин, утворюють гомологічний ряд, який можна записати, виходячи з гомологічного ряду карбонових кислот.

Амінокислоти часто називають за назвою відповідної карбонової кислоти, до якої додають слово аміно. Положення аміногрупи відносно карбоксильної позначають грецькими буквами α , β , γ (наприклад, α -, β - і γ -аміномасляна кислота). За систематичною номенклатурою назву амінокислоти утворюють з назви відповідного вуглеводню, до якої додають префікс *аміно-* закінчення *-ова* і слово кислота. Місцеположення аміногрупи позначають цифрою. Нумерацію вуглецевого ланцюга починають з атома вуглецю карбоксильної групи.

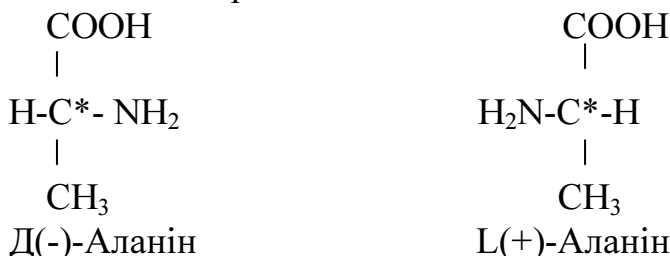
Для назви амінокислот широко використовуються тривіальні назви. Найпростішими амінокислотами є гліцин та аланін.

Амінокислоти досить поширені в природі. Так, α -амінокислоти є складовими частинами білків, беруть участь у найважливіших біологічних процесах і тому відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності організмів. У наш час з гідролізатів білків виділено понад 20 α -амінокислот. Для α -амінокислот, виділених з білків, у практику ввійшли їх історичні назви.

Амінокислотам, як і іншим органічним сполукам, властива ізомерія, яка для цих речовин може бути пов'язана з різним положенням аміногрупи відносно карбоксильної (наприклад, α -, β - і γ -аміномасляні кислоти), а також з розгалуженням вуглецевого ланцюга молекули амінокислоти. Таким ізомером α , β і γ -аміномасляних кислот є 2-аміно-2-метилпропанова кислота:



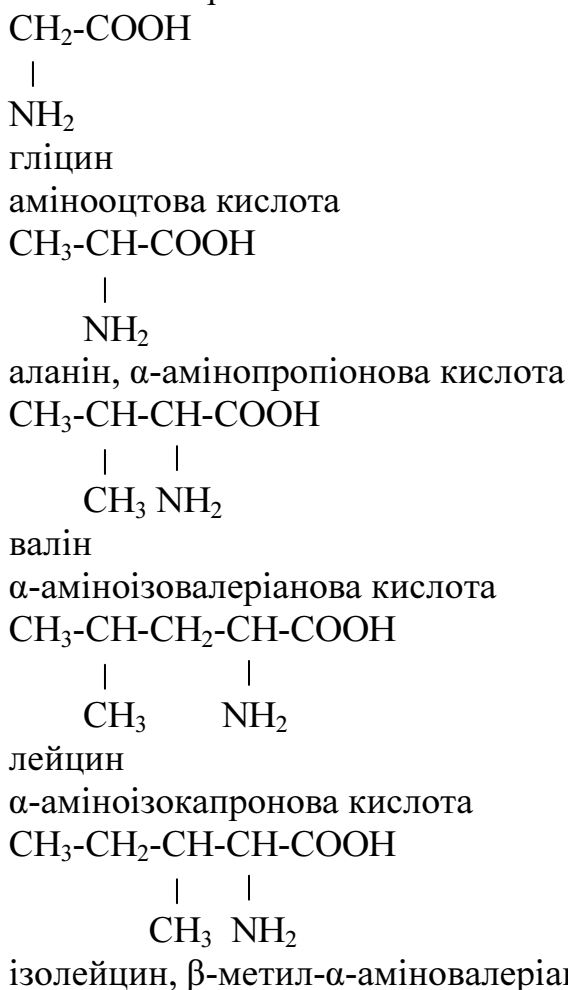
Амінокислоти, молекули яких містять асиметричні вуглецеві атоми, виявляють оптичну активність і існують у вигляді дзеркальних ізомерів, наприклад α -амінопропіонова кислота:



Оптична ізомерія аланіну подібна ізомерії молочної кислоти. Д-аланін повертає площину поляризації світла вліво (-), L(+)-аланін – вправо.

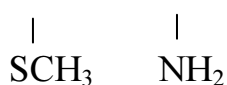
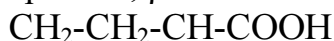
Більшість з амінокислот містять в собі, крім карбоксильних і аміногруп, інші угруповання: гідроксильні, сірковмісні, радикали ароматичних та гетероциклічних сполук.

Всі амінокислоти природних білків є α -амінокислотами і мають асиметричні атоми вуглецю (крім гліцину). Всі α -амінокислоти білків являються L-ізомерами.

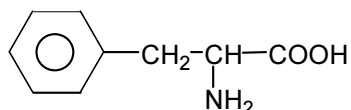




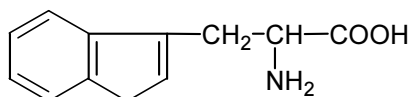
треонін, β-окси-α-аміномасляна кислота



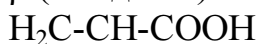
метіонін, γ-метилтіо-α-аміномасляна кислота



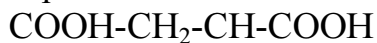
фенілаланін,
β-феніл-α-амінопропіонова кислота



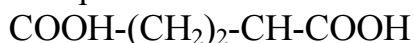
триптофан
β (3-індоліл)-α-амінопропіонова кислота



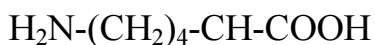
серин



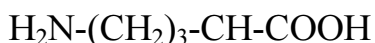
аспарагінова кислота



глутамінова кислота



лізин



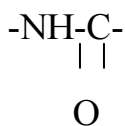
орнітин

2. Методи добування. α-Амінокислоти L-ряду поширені в природі.

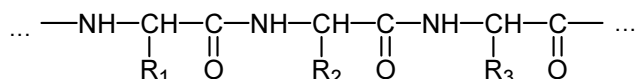
Вони є складовими частинами білків. Амінокислоти D-ряду добувають шляхом синтезу. Із синтетичних методів добування амінокислот найважливіші такі:

1) Мікробіологічний синтез відбувається у клітинах мікроорганізмів або поза ними під впливом ферментів, які виділяють мікроорганізми. В наш час навчилися так спрямовувати життєдіяльність деяких мікроорганізмів, що вони не нагромаджують білок, а синтезують певну амінокислоту. Отже, з нехарчової сировини за допомогою мікроорганізмів добувають у промислових масштабах лізин, глютамінову кислоту та деякі інші амінокислоти.

2) Гідроліз білків. Природним джерелом добування амінокислот є білкові речовини. Під час їх гідролізу утворюється суміш амінокислот, з якої відповідними методами виділяють окремі амінокислоти. Білки – це високомолекулярні речовини, макромолекули яких складаються із залишків α -амінокислот, сполучених між собою амідними (пептидними) зв'язками

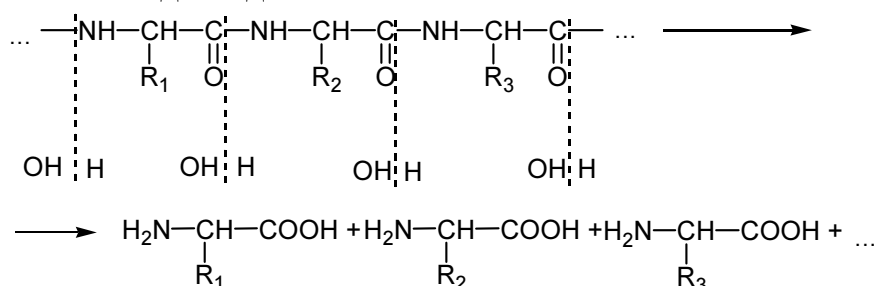


У загальному вигляді частину молекули білка можна схематично зобразити так:



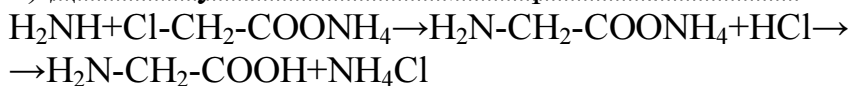
де R_1, R_2, R_3 можуть бути H, CH_3, CH_2-SH та інші групи атомів.

У процесі гідролізу білків амідний зв'язок розривається і при цьому утворюються відповідні амінокислоти:



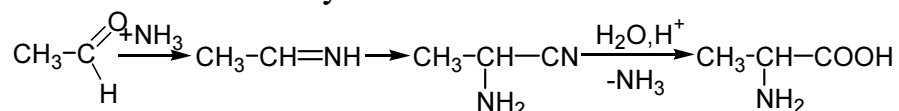
Гідролізом білків добувають цистеїн, лейцин, ізолейцин.

3) Дія аміаку на солі α -галогенкарбонових кислот:



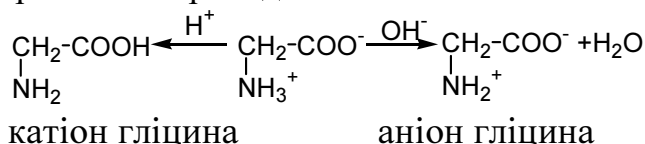
Спочатку в цій реакції утворюється амонійна сіль амінокислоти, яка далі взаємодіє з хлороводнем, що утворюється в процесі реакції і перетворює дану сіль на амінокислоту.

4) Дія аміаку і синильної кислоти на альдегіди або кетони (реакція Штрекера). В умовах цієї реакції карбонільна сполука спочатку взаємодіє з аміаком і утворює імін, який потім приєднує ціановодень і перетворюється таким чином на нітрил α -амінокислоти. Під час гідролізу такого нітрилу добувають α -амінокислоту:

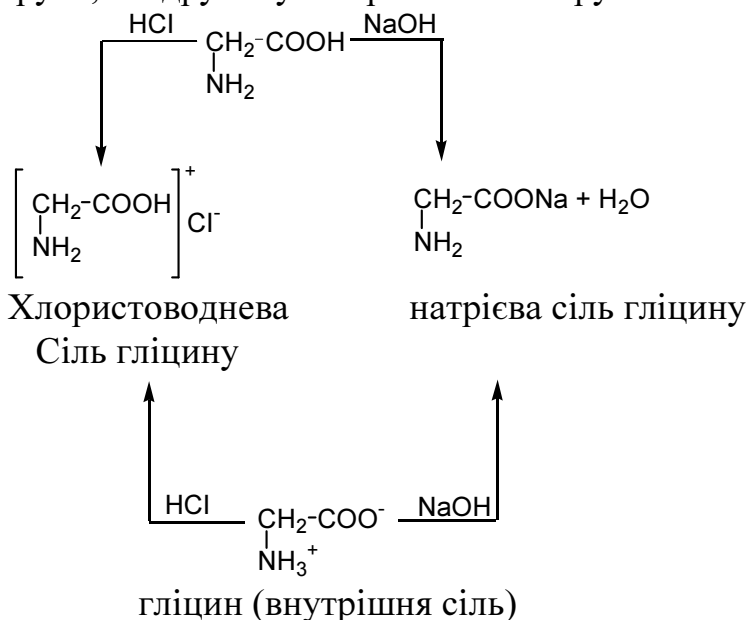




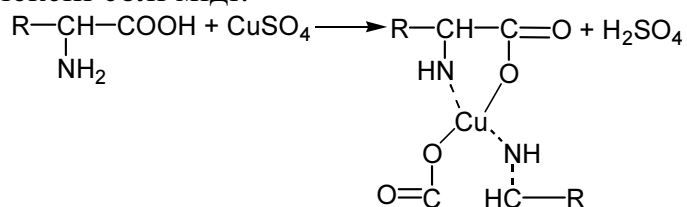
Водні розчини одноосновних амінокислот мають нейтральну реакцію, так як вміщують однакову кількість COO⁻ і NH₃⁺-групи. Характер дисоціації амінокислот залежить від умов середовища. В кислому середовищі при надлишку йонів H⁺ (pH < 7) біполярні йони амінокислот перетворюються в їх амініні катіони, а у лужному середовищі при надлишку йонів H⁻ (pH > 7) біполярні іони переходять в аніони:



Амінокислоти, завдяки своїй амфотерності, утворюють солі як з кислотами, так і з основами. В першому випадку в реакції приймає участь аміногрупа, а в другому – карбоксильна група.

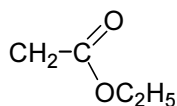


Крім звичайних солей амінокислоти можуть утворювати внутрішньокмплесні солі з катіонами важких металів. Для всіх α-амінокислот характерні кристалізовані, інтенсивно забарвлені в синій колір комплексні солі міді:

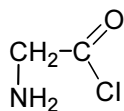


Реакції, що обумовлені карбоксильною групою амінокислот.

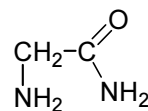
Подібно карбоновим кислотам амінокислоти за рахунок карбоксильної групи утворюють різноманітні похідні: солі, естери, хлорангідриди, аміди, тощо:



етиловий ефір гліцину

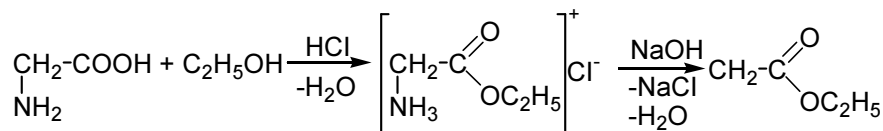


хлорангідрид гліцину



амід гліцину

Наприклад, ефіри амінокислот одержують під час взаємодії амінокислот зі спиртом в присутності хлористого водню:

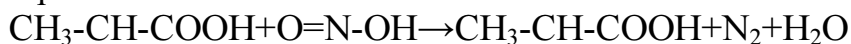


Таким чином характерні наступні реакції:

- а) нейтралізації (взаємодія з лугом);
- б) етерифікації;
- в) галогенування.

Реакції, що обумовлені аміногрупою:

а) α -амінокислоти взаємодіють з азотистою кислотою подібно до первинних амінів: група NH_2 заміщується групою $-\text{OH}$, тобто амінокислоти перетворюються в оксикислоти:



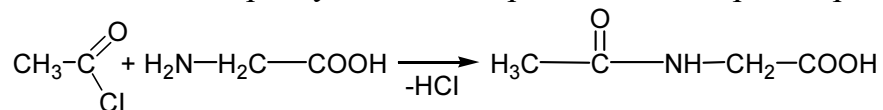
α -амінопропіонова
кислота



α -оксипропіонова
кислота

б) Ацилування амінокислот.

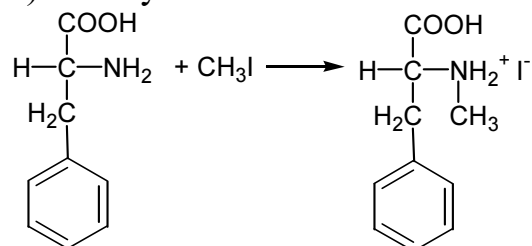
Амінокислоти реагують з ангідридами та хлорангідридами кислот:



реакція Шоттен-Баума

ацетилгліцин

в) Алкілування амінокислот:

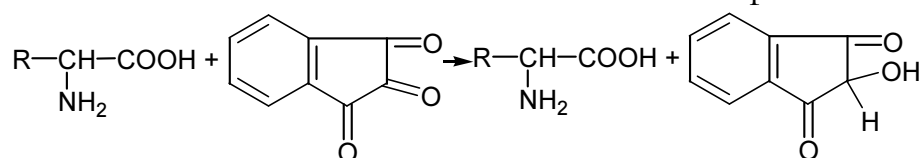


Утворюється амонієвий йон (відбувається кватернізація).

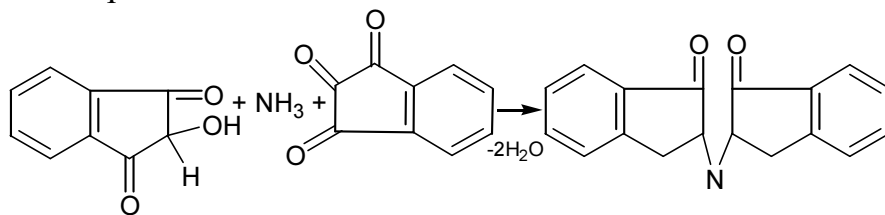
Реакції, що обумовлені взаємним впливом карбоксильної та аміногрупи.

1) Реакція з нингідрином.

Нингідрин – специфічний реактив на α -амінокислоти. Під час нагрівання його з α -амінокислотами виникає синьо-фіолетове забарвлення:



нингідрин



синьо-фіолетовий барвник

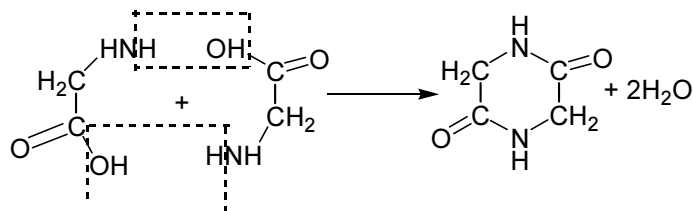
Тобто під дією t^0 відбувається окислення NH_2 -групи до аміногрупи; кетогрупа відновлюється до OH -групи; виділяється аміак.

Ця реакція має дуже велике аналітичне значення.

2) Перетворення амінокислот при нагріванні.

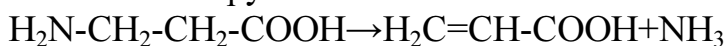
Залежно від взаємного розміщення аміногрупи і карбоксильної групи амінокислоти по-різному реагують на нагрівання, що використовують для встановлення їхньої будови.

α -Амінокислоти при нагріванні відщеплюють воду (міжмолекулярно) і утворюють циклічні аміді – дикетопіперазини:

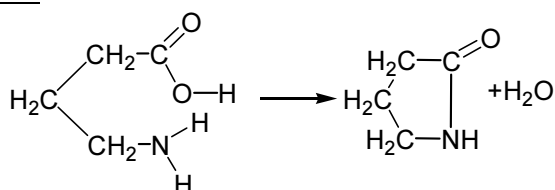


дикетопіперазин

β -амінокислоти при нагріванні відщеплюють аміак (внутрішньомолекулярно) за рахунок аміногрупи і атома водню CH_2 -групи, сусідньої з COOH -групою:



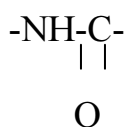
γ -, δ - і ε -амінокислоти при нагріванні відщеплюють воду (внутрішньомолекулярно) за рахунок зближених у просторі NH_2 - і COOH -груп. При цьому утворюються циклічні внутрішньо молекулярні аміді – лактами:



лактам γ -аміномасляної кислоти, бутиролактама

3) Утворення пептидів.

Пептиди – це аміді, що утворюються внаслідок взаємодії аміногруп і карбоксильних груп амінокислот. Амідна група

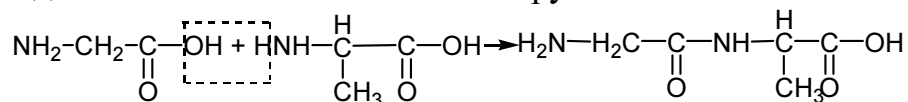


у таких сполуках називається пептидним зв'язком. Залежно від кількості амінокислотних залишків у молекулі пептиди поділяють на дипептиди (два

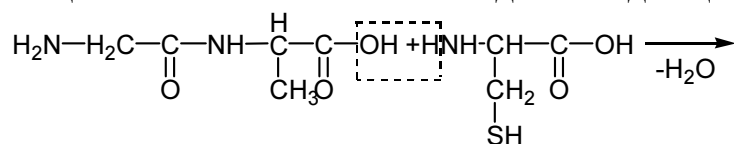
залишки амінокислот), три пептиди (три залишки) і т.д. до поліпептидів (багато залишків амінокислот).

Поліпептиди – пептиди з молекулярної масою до 10000, а пептиди з більшою молекулярною масою вважають білками.

Утворення пептидів розглядають як результат взаємодії карбоксильної групи однієї амінокислоти з аміною групою іншої:



гліцин аланін дипептид гліцил-аланін



трипептид гліцин-аланін-цистеїн

Назву пептидів утворюють з назв амінокислот, що входять до їх складу.

4. Будова, класифікація та властивості білків.

Білки являють собою природні полімери, дуже складні макромолекули яких побудовані з залишків α -амінокислот. Значення білків в природі виключно велике, так як ці речовини грають першочергову роль в усіх явищах життя. Найбільш повно значення білків для життєвих процесів сформулював Ф. Енгельс: «Скрізь, де ми зустрічаємо життя, ми знаходимо, що воно пов'язане з яким-небудь білковим тілом, і скрізь, де ми зустрічаємо яке-небудь білкове тіло, яке не знаходиться в процесі розкладу, ми без виключення зустрічаємо і явище життя. Життя є спосіб існування білкових тіл».

Рослини синтезують білки (і їх складові частини – α -амінокислоти) із CO_2 і H_2O в результаті фотосинтезу, засвоюючи решту елементів білків (N, P, S, Fe, Mg) з розчинних солей, які знаходяться в ґрунті.

Особливо багато білків містять організми тварин і людини. Протоплазма і ядра живих клітин складаються в основному з білків. Велика кількість білків міститься в кістках, хрящах, м'язах, в нервових тканинах. З білків складається волосся, шерсть, пір'я, луска риби, копита, кігті, роги і т.д. Білки входять до складу крові, молока і т.д.

Тваринні організми в основному одержують готові амінокислоти з їжею і на їх базі будують білки свого організму. Деякі амінокислоти можуть синтезуватися в організмі тварин, такі кислоти називаються заміними. Інші не синтезуються тваринними організмами і повинні потрапляти з їжею – незамінні амінокислоти. В зв'язку з цим всі амінокислоти, що входять до складу природних білків розподіляються на дві групи. Тобто незамінні і

замінні амінокислоти. До незамінних належать: валін, лейцин, лізин, гістидин. Повноцінна білкова їжа повинна обов'язково містити усі незамінні амінокислоти. Відсутність їх у їжі призводить до захворювань і загибелі тварини.

Класифікують білки на дві групи:

1) протеїни або прості білки, що складаються тільки з α -амінокислот і при гідролізі майже не утворюють інших продуктів;

2) протеїди або складні білки, які складаються з білкової частини, побудованої з α -амінокислот, і з з'єднаною з нею небілкової частини. При гідролізі ці білки, окрім α -амінокислот, утворюють і інші речовини: вуглеводні, фосфорну кислоту, гетероциклічні сполуки та ін.

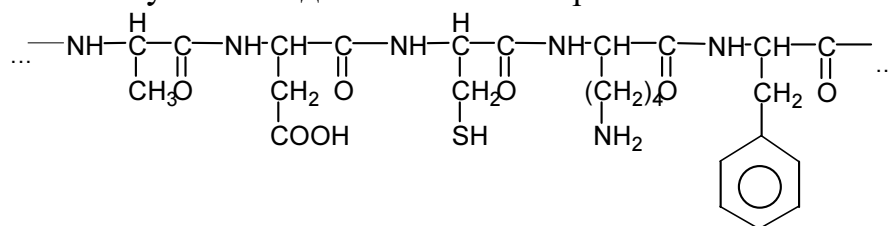
α -Амінокислоти, утворюючи білки, сполучаються за рахунок аміногруп і карбоксильних груп, утворюючи пептидні зв'язки $-\text{NH}-\text{C}-$

О

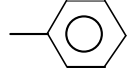
Так як макромолекули білків містять сотні амінокислотних ланок, причому одна і та ж сама амінокислота може входити в ланцюг не один, а декілька разів, то можна зробити висновок про безмежні властивості в побудові пептидних ланцюгів білкових молекул. З цього випливає, що природа білка визначається не тільки тим, які амінокислоти входять до його складу, а особливо тим, в якій послідовності вони з'єднуються одна з одною.

Послідовність амінокислотних залишків в поліпептидному ланцюгу називається первинною структурою білка. Вона суворо специфічна для білків.

Поліпептидні ланцюги містять безліч бічних розгалужень, тобто тих частин амінокислотних залишків, які безпосередньо до ланцюга не входять. Щоб це пояснити, уявімо собі деякий відрізок поліпептидного ланцюга білкової молекули. Складеної з залишків різних α -амінокислот, наприклад:



залишок аланіну аспарагінової кислоти цистеїн залишок лізину залишок фенілаланіну

З цього прикладу видно, що бічні відгалуження можуть містити різноманітні функціональні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$,  та ін.), деякі можуть взаємодіяти одна з одною. Тому молекули багатьох білків складаються не з однієї, а з декількох поліпептидних ланцюгів. Між функціональними групами утворюються також водневі і дисульфідні зв'язки. Характерна особливість поліпептидних ланцюгів білків – схильність закручуватись і спіралі. Виникнення між окремими ділянками спіралі

водневих зв'язків надає їй стійкості. Спіральна скрученість поліпептидних ланцюгів називається вторинною структурою білка.

Спіралі вторинної структури можуть різними способами загинатись і складатись, утворюючи своєрідні клубки, таким чином створюється третинна структура білка. Вона стабілізується зв'язками різного типу: водневими, дисульфідними -S-S- амідними -NH-CO-, що виникають між окремими ділянками спіралі за рахунок функціональних груп в бічних відгалуженнях. Четвертинну структури утворюють клубки декількох поліпептидних молекул.

Білкові речовини різноманітні за своїм агрегатним станом. Частина – це тверді аморфні тіла у вигляді білих порошків. Деякі білки отримані в кристалічному стані (гемоглобін крові). Білки шерсті і шовку – міцні волокна. Багато білків мають консистенцію в'язких рідин чи студенів.

Білки нерозчинні в органічних розчинниках. Багато білків розчиняються у воді і в розбавлених розчинах солей, але утворюють не істинні, а колоїдні розчини.

При додаванні до водних розчинів білків концентрованих розчинів мінеральних солей білки осаджуються – висолювання. Осадження їх відбувається і при додаванні органічних розчинників (спирту, ацетону). В усіх цих випадках білки не змінюють своїх властивостей і при розбавленні водою знову переходять в розчин.

При нагріванні багато білків звертаються і теж осаджуються з розчинів, втрачаючи здібність розчинятись у воді – денатурація.

Якісними реакціями на білки є:

а) біуретова реакція – поява фіолетового забарвлення при обробці солями міді в лужному середовищі. Цю реакцію дають всі білки;

б) ксантопротеїнова реакція – поява при дії концентрованої азотної кислоти жовтого забарвлення, яке при дії аміаку переходить в оранжеве. Слід відмітити, що ксантопротеїнову реакцію дають тільки ті білки, які містять угруповання ароматичних сполук (жовте забарвлення мають ароматичні нітросполуки, що утворюються);

в) нингідридна реакція – поява синього забарвлення при кип'ятінні з водним розчином нингідриду.

Для нормального функціонування тваринний організм, в тому числі і організм людини, повинен щоденно, окрім води і неорганічних солей, отримувати з їжею білки, вуглеводи, жири. В добовому білковому раціоні людина повинна отримувати 21-31 г незамінних амінокислот. Їжа, навіть та, що містить значну кількість білків, може бути неповноцінною, якщо в цих білках немає необхідного набору незамінних амінокислот. Найбільш повноцінні по амінокислотному складу білки тваринних продуктів (м'яса, яєць і т.п.).

Для рослинних білків характерна недостача незамінних амінокислот, наприклад, пшенична мука містить тільки 1/3 частини необхідного лізину; в сої мало лейцину; в горосі - триптофану. Додаючи до рослинних продуктів синтетичні незамінні амінокислоти вирівнюють їх поживність з поживною

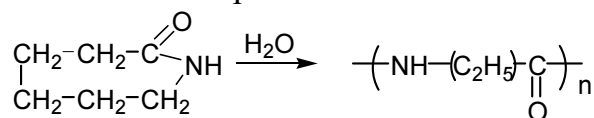
цінністю тваринних продуктів. Білки звичайно безбарвні, не мають запаху і смаку. Тому практично неможливо включити ізольовані білки в раціон харчування людини. Тому одним із шляхів використання білків є застосування їх як домішки до традиційних харчових продуктів. Останні роки все більшого значення набуває якісно новий напрямок у виробництві їжі. Він полягає в переробці білків різного походження в штучні продукти харчування. Штучний синтез білкових харчових продуктів повинен включати наступні етапи:

- 1) багатотоннажний дешевий метод синтезу крайньою мірою незамінних α -амінокислот;
- 2) виділення L-ізомерів з рацемічної суміші;
- 3) структурування їжі (желе, ікра і т.д.) і надання їй первинного кольору і запаху.

5. Синтетичні аналоги білків.

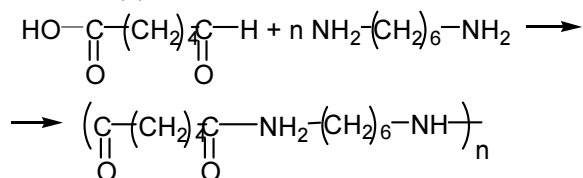
Синтетичними аналогами білків є поліамідні смоли, що мають велике практичне значення. Прикладами можуть бути капрон і нейлон.

Смола капрон отримують полімеризацією капролактама – циклічного аміду ϵ -амінокапронової кислоти. Реакцію проводять в присутності води, що грає роль каталізатора.



ϵ -капролактама капрон

Нейлон одержують поліконденсацією адепінової кислоти з гексаметилендіаміном:



В ланцюгах нейлону і капрону багатократно повторюються пептидні зв'язки $-\text{NH}-\text{CO}-$, тому їх називають синтетичними аналогами білків. З цих смол одержують синтетичні волокна, які мають виключну міцність.

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровский А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991