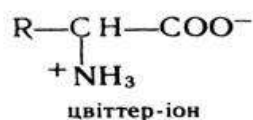


Л.4 Амінокислоти. Загальна характеристика. Властивості. Застосування.

Добування.

У залежності від природи вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, амінокислоти підрозділяють на аліфатичні й ароматичні. Аліфатичні амінокислоти за взаємним розміщенням аміногрупи та карбоксильної групи поділяють на α -, β -, γ -амінокислоти і т. д. Найбільш розповсюдженими в природі є α -амінокислоти, які входять до складу білків. Амінокислоти являють собою білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення, добре розчинні у воді. Внаслідок наявності в структурі кислотного центру (група — COOH) та основного центру (група — NH₂) амінокислоти кристалізуються з нейтральних водних розчинів у вигляді внутрішніх солей, що дістали назву біполярні іони, або цвіттер-іони:

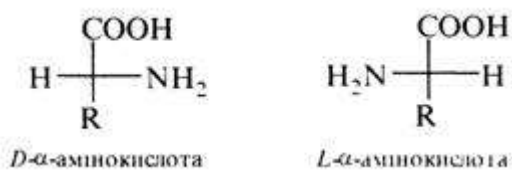


У хімічному відношенні амінокислоти виявляють властивості первинних амінів та карбонових кислот. По карбоксильній групі вони утворюють функціональні похідні карбонових кислот — солі, складні ефіри, амідни, галогенангідриди. За участю аміногрупи амінокислоти утворюють солі з мінеральними кислотами, вступають в реакції алкілування, ацилування, реагують з азотистою кислотою, а також дають інші реакції, властиві первинним амінам. Оскільки амінокислоти утворюють солі як з мінеральними кислотами, так і з основами, вони є амфотерним речовинами.

α -АМІНОКИСЛОТИ ЯК МОНОМЕРИ БІЛКІВ. До складу більшості білків входить близько 25 різних α -амінокислот загальної формули R—(NH₂)CH—COOH, з яких приблизно 20 присутні в кожній білковій молекулі. В номенклатурі α -амінокислот частіше застосовують тривіальні назви: гліцин, аланін, валін, лейцин та ін. У біохімії використовують також трилітерні скорочення тривіальних назв, наприклад: гліцин Глі, аланін Ала, валін Вал. Систематичні назви для природних α -амінокислот практично не застосовують. За хімічною природою залишку, зв'язаного з α -амінокислотним фрагментом CH(NH₂)COOH, α -амінокислоти поділяють на аліфатичні, ароматичні та гетероциклічні. У гетероциклічних α -амінокислот проліну та оксипроліну α -амінокислотний фрагмент входить до складу гетероциклу. У залежності від кількості -NH₂ та -COOH груп у молекулі розрізняють α -амінокислоти: моноаміномонокарбонові (гліцин, валін), моноамінодикарбонові (аспарагінова, глутамінова кислоти та їх амідни) та діаміномонокарбонові (орнітин, лізин, аргінін, гістидин).

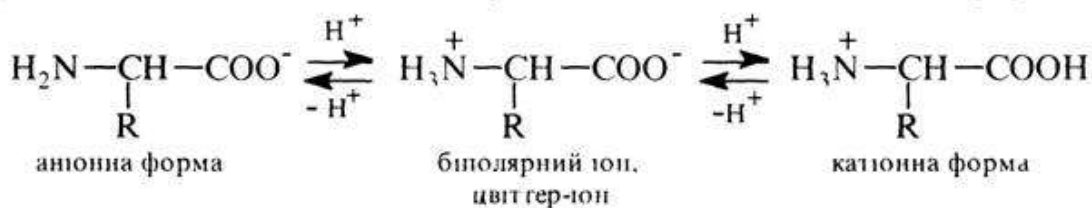
За кислотно-основними властивостями α -амінокислоти поділяють на нейтральні (містять рівну кількість -NH₂ та -COOH), кислі (з додатковою групою -COOH) та основні (з додатковою групою -NH₂). Більшість α -амінокислот утворюється в організмі (замінні амінокислоти), але деякі α -амінокислоти організм людини нездатний синтезувати; вони надходять у складі білків, які вводяться в організм їжею.

Стереоізомерія. Усі α -амінокислоти, за винятком гліцину, містять хіральний α -вуглецевий атом та існують у вигляді пари енантіомерів. Для позначення конфігурацій при хіральному центрі застосовують L та D-систему:



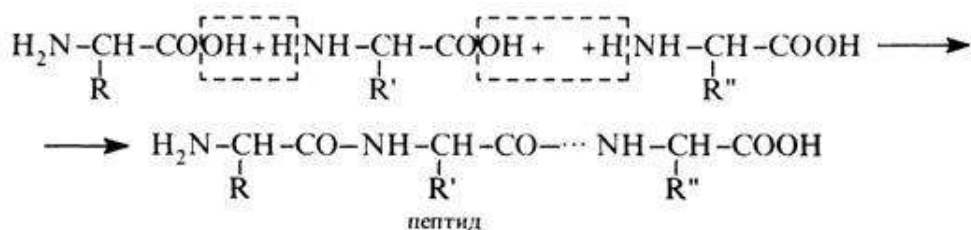
α -Амінокислоти, котрі входять до складу білків тварин і людини мають L-конфігурацію. Амінокислоти D-ряду зустрічаються лише в небілкових компонентах рослин і грибів, а також синтезуються мікроорганізмами.

Фізичні властивості. α -Амінокислоти являють собою кристалічні речовини, що не мають чітких температур плавлення та розкладаються при температурі вищій 200 °С. Вони не розчинні в неполярних органічних розчинниках, але помітно розчинні у воді. У кристалічному стані та водних розчинах амінокислоти знаходяться у вигляді біполярних іонів (цвіттер-іонів, внутрішніх солей). Можливість утворення останніх пов'язана з амфотерністю амінокислот, зумовленою наявністю в їх молекулі кислотної (COOH) і основної (NH₂) груп. У водному розчині α -амінокислоти існують у вигляді рівноважної суміші, яка складається з цвіттер-іонів, катіонної та аніонної форм:



Положення такої рівноваги істотно залежить від рН середовища: в сильнокислому середовищі (рН 1-2) переважає катіонна форма, в сильнолужному (рН 13-14) — аніонна. Якщо розчин амінокислоти помістити в електричне поле, то в кислому середовищі молекули переміщуються до катода (катіонна форма), а в лужному — до анода (аніонна форма). Проте, для кожної амінокислоти існує характерне значення рН, при котрому молекули не переміщуються в електричному полі. При цьому значенні рН, званому ізоелектричною точкою (pI), амінокислота знаходиться у вигляді цвіттер-іонів і в цілому електронейтральна. Ізоелектрична точка залежить від співвідношення кількостей кислих і основних груп у молекулі: pI кислих амінокислот має значення менше 7, тому що в кислому середовищі стримується іонізація другої карбоксильної групи та, відповідно, pI основних амінокислот знаходиться в області більшій 7, бо в лужному середовищі стримується протонування другої аміногрупи.

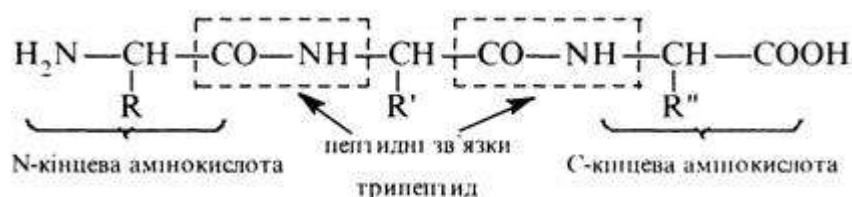
БУДОВА ПЕПТИДІВ І БІЛКІВ. Внаслідок взаємодії аміно- та карбоксильних груп α -амінокислоти здатні до поліконденсації. Поліаміди, котрі утворюються при цьому, називають пептидами:



Амідний зв'язок (—CONH—) між двома α -амінокислотними фрагментами називається пептидним зв'язком. Атом С пептидної групи знаходиться в sp^2 -гібризованому стані. Неподільна пара електронів атома азоту вступає в спряження з р-електроном карбонільної групи, в результаті чого подвійний зв'язок С=О дещо подовжується (124нм замість 121нм у звичайного зв'язку), а зв'язок С- N дещо вкорочується (132нм замість 147нм), і, відповідно, набуває в значній мірі характеру подвійного зв'язку, обертання навколо котрого утруднене. Таким чином, електронна будова зумовлює жорстку площинну структуру пептидної групи. Наявність пептидного зв'язку в молекулах пептидів і білків підтверджується біуретовою реакцією: при взаємодії з лужним розчином сульфату міді утворюється фіолетове забарвлення.

У залежності від кількості амінокислотних залишків у ланцюзі пептиди поділяють на ди-, три-, тетрапептиди і т.д. Пептиди з молекулярною масою меншою ніж 10000 умовно відносять до поліпептидів, а з більшою ніж 10000—до білків. Тому між білками та пептидами важко провести чітку межу, проте білки мають складнішу структуру. Незважаючи на величезне різноманіття білків і пептидів у природі будова їх поліпептидного (поліамідного) ланцюга однакова. Він складається з пептидних (CONH) і метинових (CH) груп, які чергуються. На одному кінці ланцюга знаходиться амінокислота з вільною аміногрупою (N-кінцева амінокислота), а на іншому — амінокислота з вільною карбоксильною групою (С-кінцева амінокислота). Пептидні та білкові ланцюги прийнято записувати так, щоб N-кінцева амінокислота знаходилася ліворуч, а С-кінцева амінокислота праворуч:

Назви пептидів утворюються шляхом послідовного перелічування всіх амінокислот, починаючи з N-кінцевої амінокислоти, причому назви амінокислот, крім останньої, набувають суфікса -ил (-іл). За цією ж послідовністю пишуть також скорочені позначення



Визначену послідовність α -амінокислот, які входять у певний поліпептидний ланцюг, називають первинною структурою пептиду або білка. Зміна амінокислотної послідовності призводить до порушення або зникнення біологічної активності білка. Білки відрізняються від пептидів складнішим рівнем структури. В структурній організації білків, крім первинної, розрізняють вторинну, третинну та четвертинну структури.

Вторинною структурою білків називають просторове розташування (просторове укладання) атомів основного поліпептидного ланцюга. Розрізняють два типи вторинної структури білків α -спіраль і складчасту β -структуру.

α -спіраль має просторову форму, подібну до правозакручених гвинтових східців (рис. нижче). Оскільки вона побудована зі фрагментів, які повторюються (-NH-C α -CO), то розміри її доволі постійні. На один виток спіралі припадає приблизно 3,6 амінокислотного залишку, що відповідає лінійній відстані вздовж вісі спіралі 0,54нм. Діаметр спіралі дорівнює 0,нм. Крок спіралі (відстань між однаковими атомами) становить поліпептидного ланцюга 0,15нм. У формуванні спіральної структури основну роль виконують водневі зв'язки, котрі утворюються між групами CO та NH, розділеними трьома амінокислотними залишками. Водневі зв'язки майже паралельні вісі спіралі, а оскільки в утворенні водневого зв'язку бере участь кожна група C=O та NH а α -спіралі, то це робить конформацію вельми стійкою. Найчастіше поліпептидні ланцюги в білках спіралізуються не повністю. Наприклад, залишки проліну та оксипроліну не містять атомів водню в пептидній групі, та, відповідно, не беруть участі в утворенні водневих зв'язків: поліпептидний ланцюг на цих ділянках просто зігнутий. Ізопропільна група валіну також створює стеричні перешкоди для спіралізації.

Іншим типом вторинної структури є так звана складчаста β -структура, в якій окремі поліпептидні ланцюги в зигзагоподібній конформації укладені паралельно один одному та зв'язані між собою численними водневими зв'язками. Якщо поліпептидні ланцюги мають однаковий напрямок від N- до C-кінця, то утворюється паралельна складчаста β -структура, а якщо протилежний антипаралельна. у β -структурі бокові групи амінокислотних залишків знаходяться вище та нижче умовної площини, проведеної крізь структуру.

Поліпептидний ланцюг, що має той або інший тип вторинної структури, здатний певним чином скручуватись у просторі, що і визначає третинну структуру білка, тобто загальну форму поліпептидного ланцюга. Третинна структура, крім водневих зв'язків, стабілізується іонними (між додатковими карбоксильними і аміногрупами) та ковалентними (дисульфідні містки в цистині) зв'язками, а також гідрофобною взаємодією (ван-дер-ваальсові сили притягання між неполярними боковими групами амінокислотних залишків).

Третинна структура білків формується також під впливом водного середовища клітини, що пов'язане зі здатністю води гідратувати деякі гідрофільні бокові групи амінокислотних залишків і зміщувати всередину білкової молекули гідрофобні групи. Четвертинна структура білка властива макромолекулам, до складу яких входять декілька поліпептидних ланцюгів (субодиниць), сполучених між собою нековалентними зв'язками. Для виявлення пептидом специфічних функцій в організмі необхідно відтворити лише його первинну структуру, а у випадку білка — відтворити всі його конформаційні особливості. Окреме місце у розвитку хімії білків займає визначення поліпептидної структури гормонів вазопресину, окситоцину та інсуліну. В 1953 р. американський біохімік В. Дю Віньо розшифрував будову гормонів гіпофізу окситоцину та вазопресину. Ним встановлено, що спільним структурним елементом цих гормонів є пептид з дев'яти амінокислотних залишків з дисульфідним зв'язком між четвертим і дев'ятим з них. Ці гормони відрізняються лише двома амінокислотними фрагментами: замість лейцину та ізолейцину в окситоцині (а) вазопресин (б) містить аргінін і фенілаланін. При цьому окситоцин викликає скорочення гладкої мускулатури, зокрема матки, а вазопресин підтримує

баланс рідини в організмі. Десять років (1943-1953 рр.) знадобилося англійському біохіміку Ф.Сенгеру для розшифрування структури гормону підшлункової залози-інсуліну. Молекула інсуліну складається з двох поліпептидних ланцюгів, сполучених між собою дисульфідними містками: А-ланцюг містить 21 амінокислотний залишок і додатковий дисульфідний зв'язок, завдяки котрому інсулін у просторі утворює петлю, а Б-ланцюг 30 залишків.

Література

1. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: “Перун”, 2002. – 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
3. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.:Вища школа,1992. – 503с
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 592 с.
5. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. – М.: “Просвещение”, 1973.
6. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія: У 3 кн. – Харків: “Основа”, 1997. – Кн. 1. – 145 с.; Кн. 2. – 480 с.; Кн. 3. – 256 с.
7. Глубіш П.А. Органічна хімія. – К.: Вища шк., 2002.
8. Органічна хімія. Методичні вказівки / Укл.: Скрипська О.В., Андрійчук Ю.М. – Чернівці: Рута, 2007. – 58 с.
9. Органічна хімія: рекомендації до лабораторних робіт з органічної хімії / укл. О.В. Скрипська, О.М. Букачук, А.Ф. Чобан. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2009. – 92 с.
10. Біохімія: Підручник / М.Є.Кучеренко, Р.П. Виноградова, Ю.Д. Бибенюк та ін. – К.: Либідь, 1995 – 464 с.
12. Боечко Л.Ф. Основні біохімічні поняття, визначення та терміни: Навч. Посібник. / Л.Ф. Боечко, Л.О. Боечко. – К.: Вища школа, 1993. – 528 с.
13. Боечко Ф.Ф. Біологічна хімія: навч. посібник. – 2-е вид., перероб і допов. /Ф.Ф. Боечко. – К.: Вища шк., 1995. – 536 с.
14. Геваза Ю.І. Основи органічної хімії : навч. посіб. / Ю.І. Геваза, Ю.П. Гетьманчук. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2013. – 356 с. ISBN 978-966-629-642-2