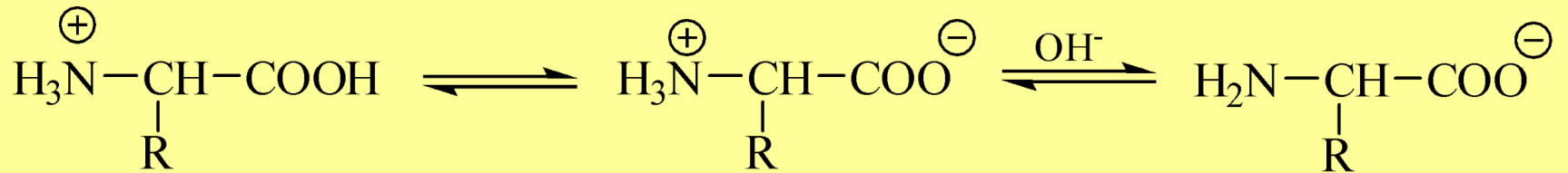


Свойства аминокислот

Внутримолекулярное протонирование



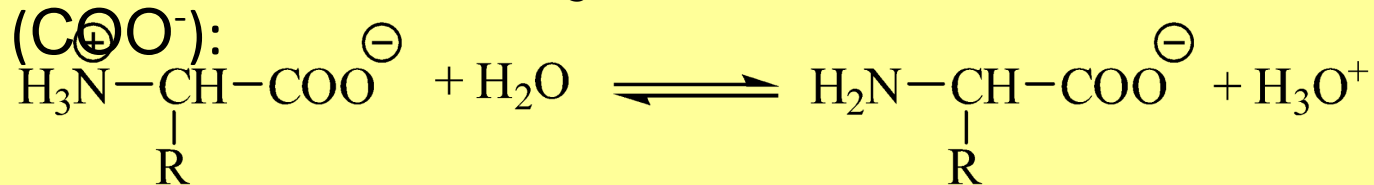
Низкие значения
pH

Изоэлектрическая
точка

Высокие значения
pH

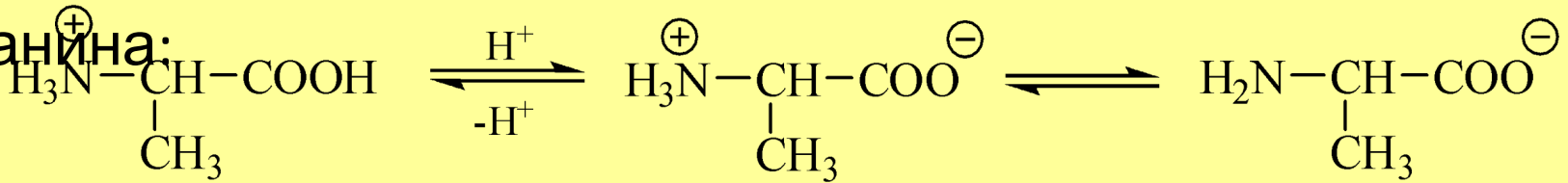
Промежуточное значение pH, при котором аминокислота будет нейтральной частицей – диполярным ионом – называется изоэлектрической точкой (pI)

Кислотность гр. NH_3^+ > чем основность основной



Для

аланина:



pKa (-OH) =
2,35

pKa (бетаина) = 9,7

Анионная
форма

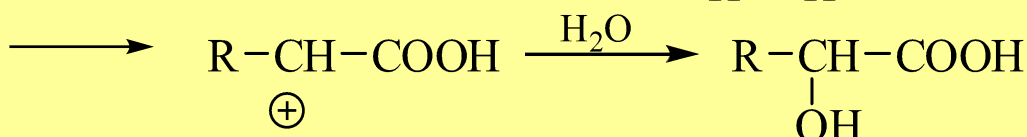
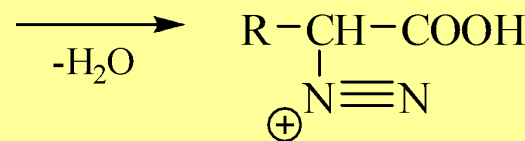
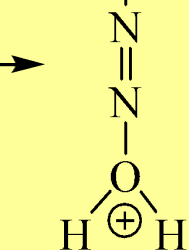
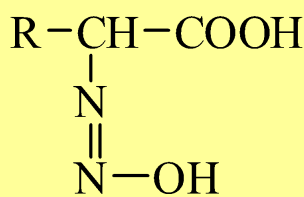
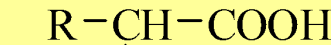
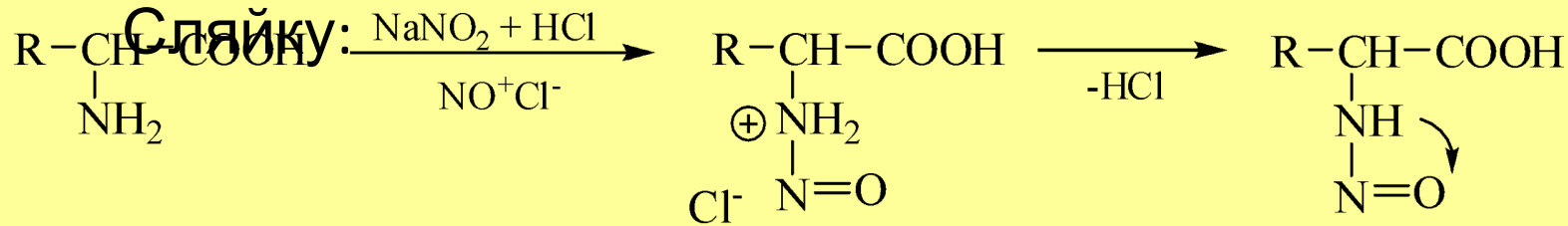
$$pI = \frac{PK_a(OH) + pKa(\text{бет})}{2} = \frac{2,3 + 9,7}{2} = 6,0$$

Разделение и анализ аминокислот

1. Электрофорез

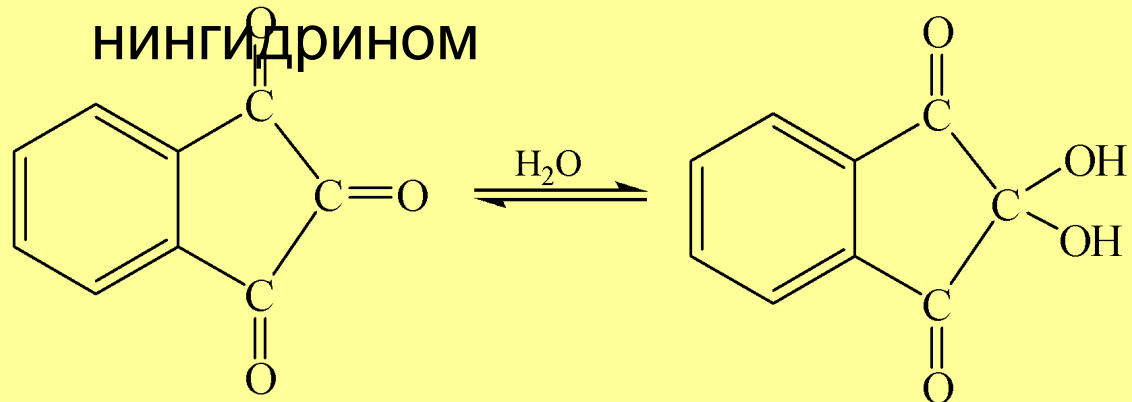
2. Определение аминного азота по Ван-

Слейку:



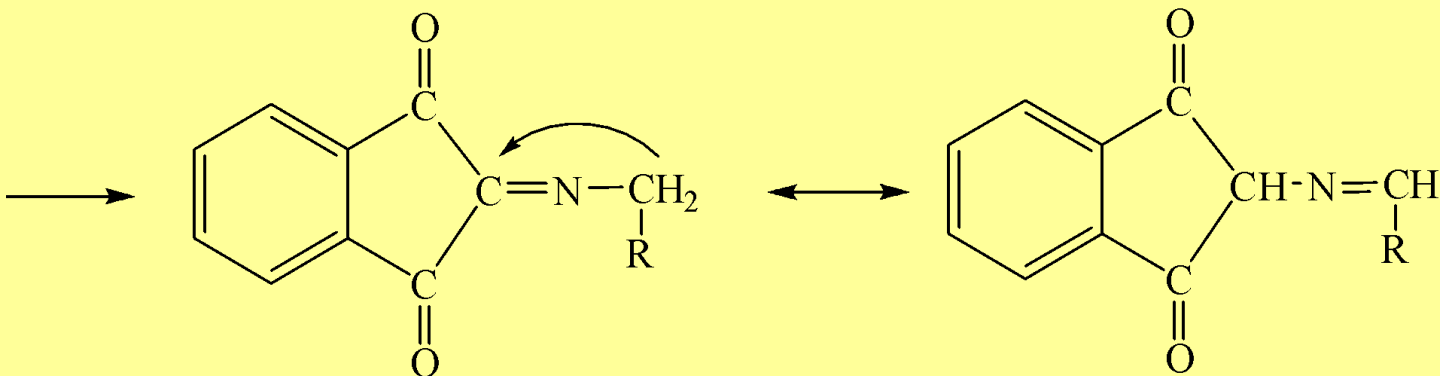
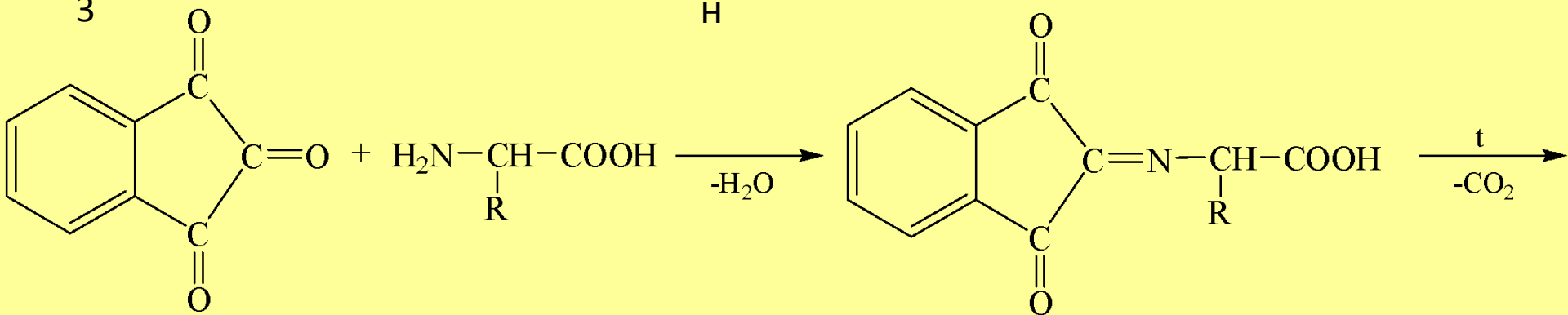
По кол-ву азота
определяют

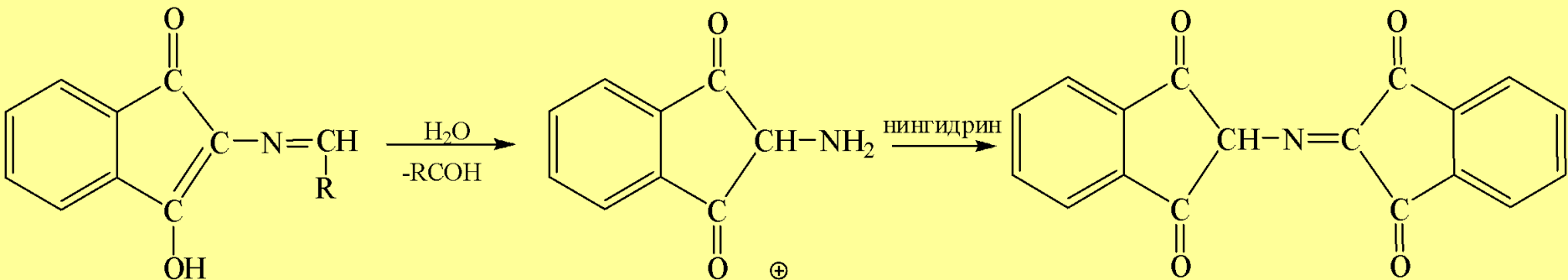
3. Реакция с нингидрином



Индатрион-1,2,
3

Нингидри
н





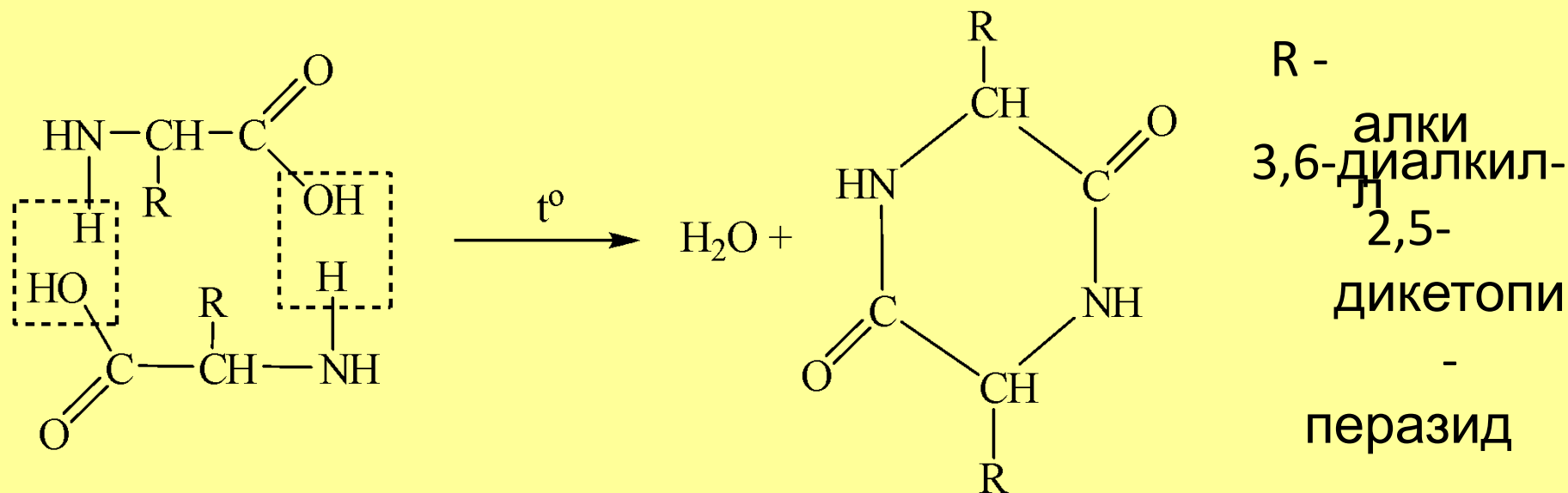
СИНИ
Й

Конечный продукт не зависит от природы

аминокислоты

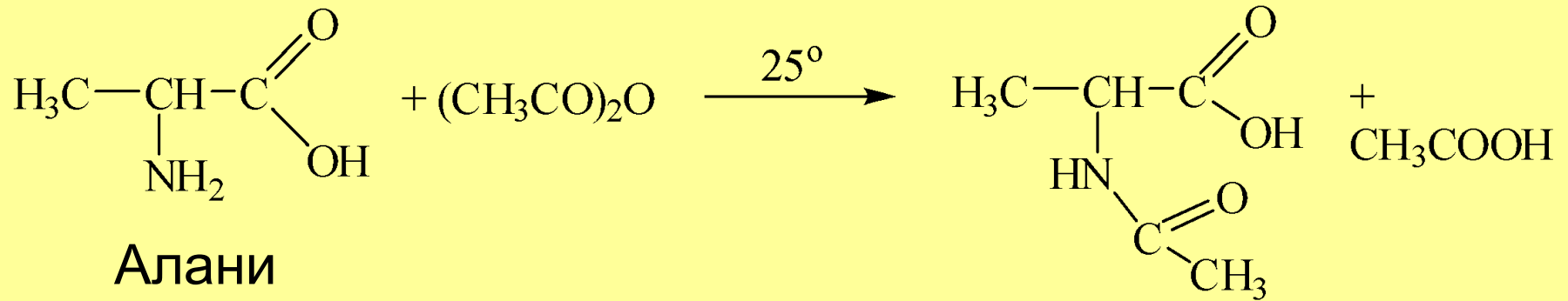
Отношение α -аминокислот к нагреванию

При нагревании α -аминокислот идет межмолекулярная дегидратация с образованием дикетопиперазидов:



R -
алки
3,6-диалкил-
пиперазин-
2,5-
дикетопи-
перазид

N - ацилирование

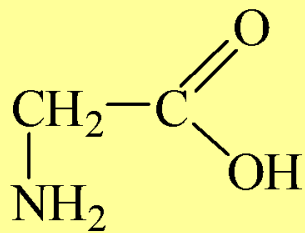
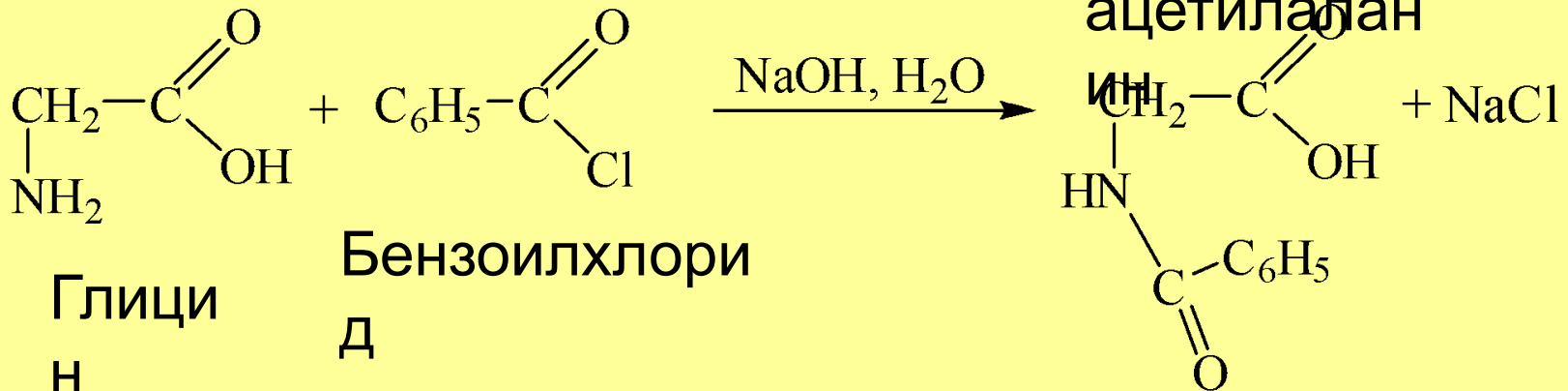


Аланин

Н

N-

ацетилалан

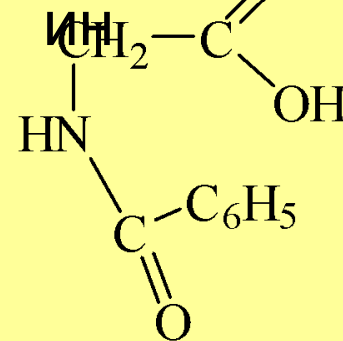


Глицин

Н

Бензоилхлорид

Д



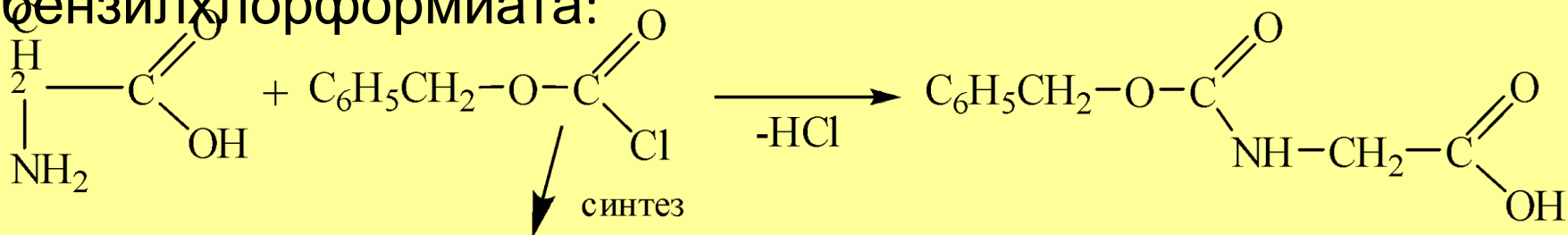
N-

Бензоилглицин

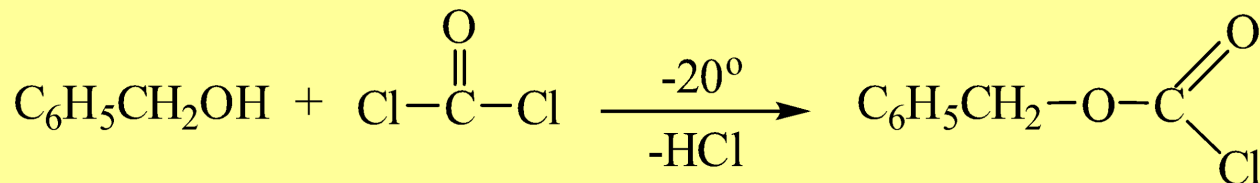
Реакция ацилирования применяется для защиты аминогруппы

А) Применение

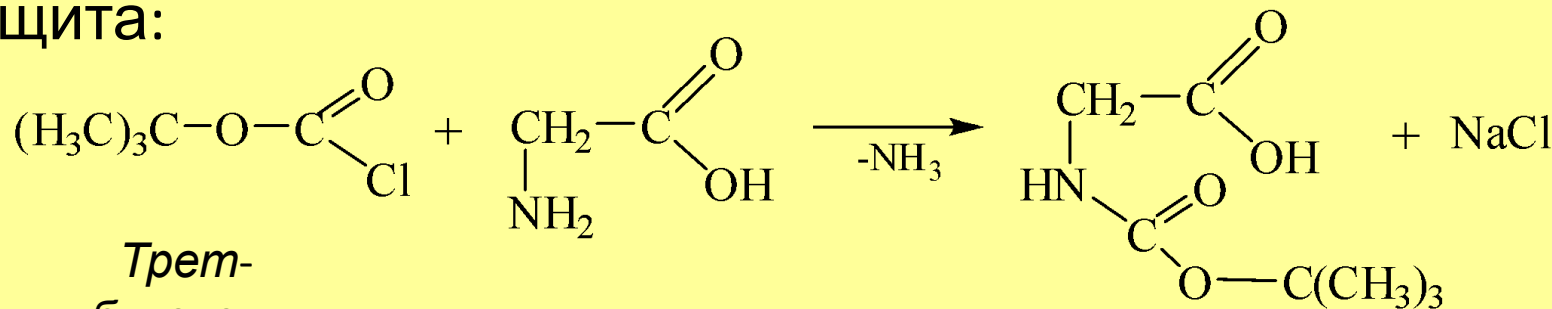
бензилхлорформиата:



N-бензилоксикарбонилглицин



Б) ВОС-защита:

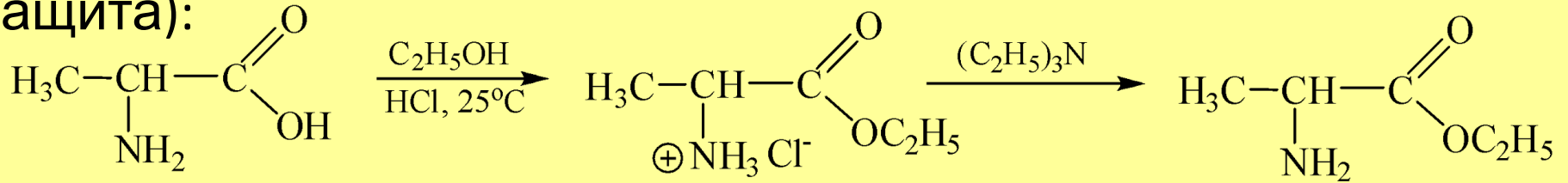


Трет-бутокси-карбоксазид (ВОС-N₃)

N-трет-бутоксикарбонилглицин (N-защищенный глицин)

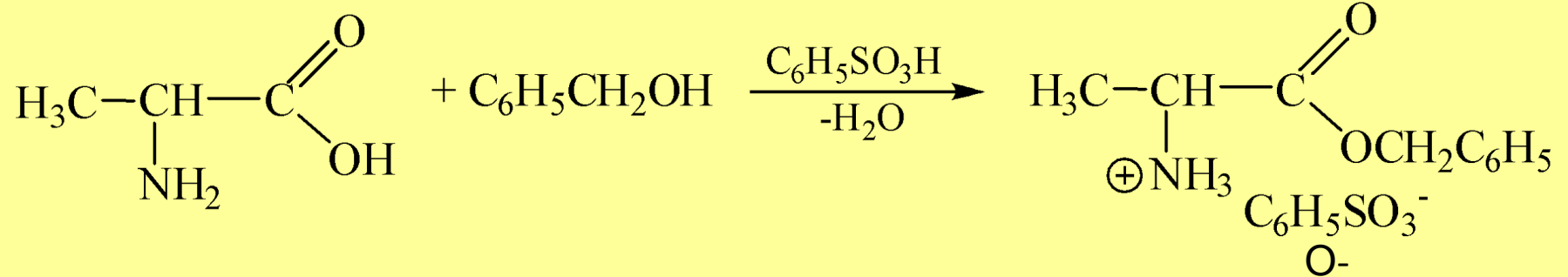
Реакция этерификации (О-

защита):



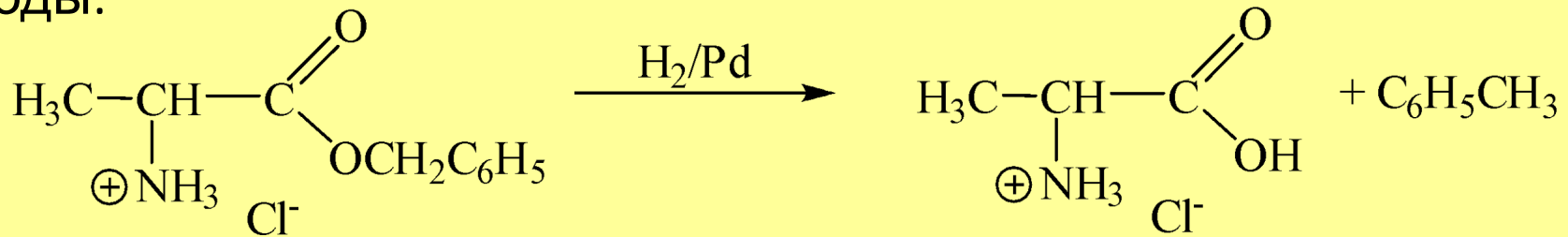
Гидрохлорид
этилового
эфира
аланина

Этиловый эфир
аланина

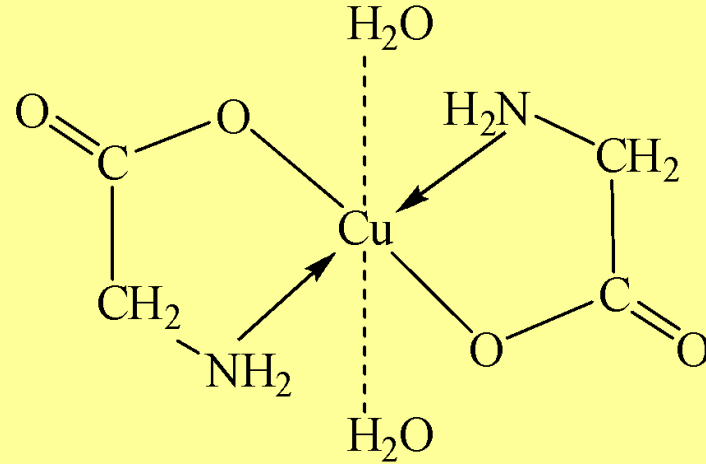
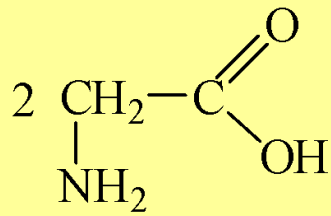


бензилаланинбензолсульфонат

О-бензольная защита легко снимается гидрированием в отсутствие воды:



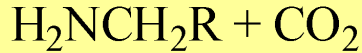
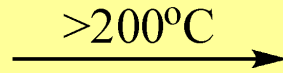
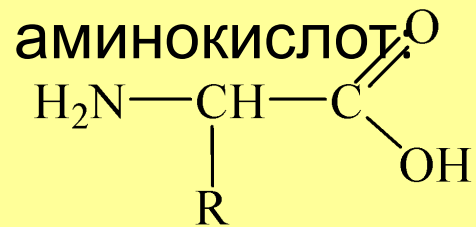
Взаимодействие с ионами тяжелых металлов:



Реакция используется в комплексометрическом

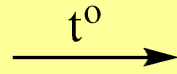
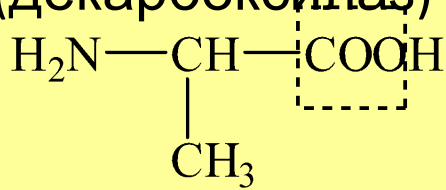
титровании

Декарбоксилирование α -



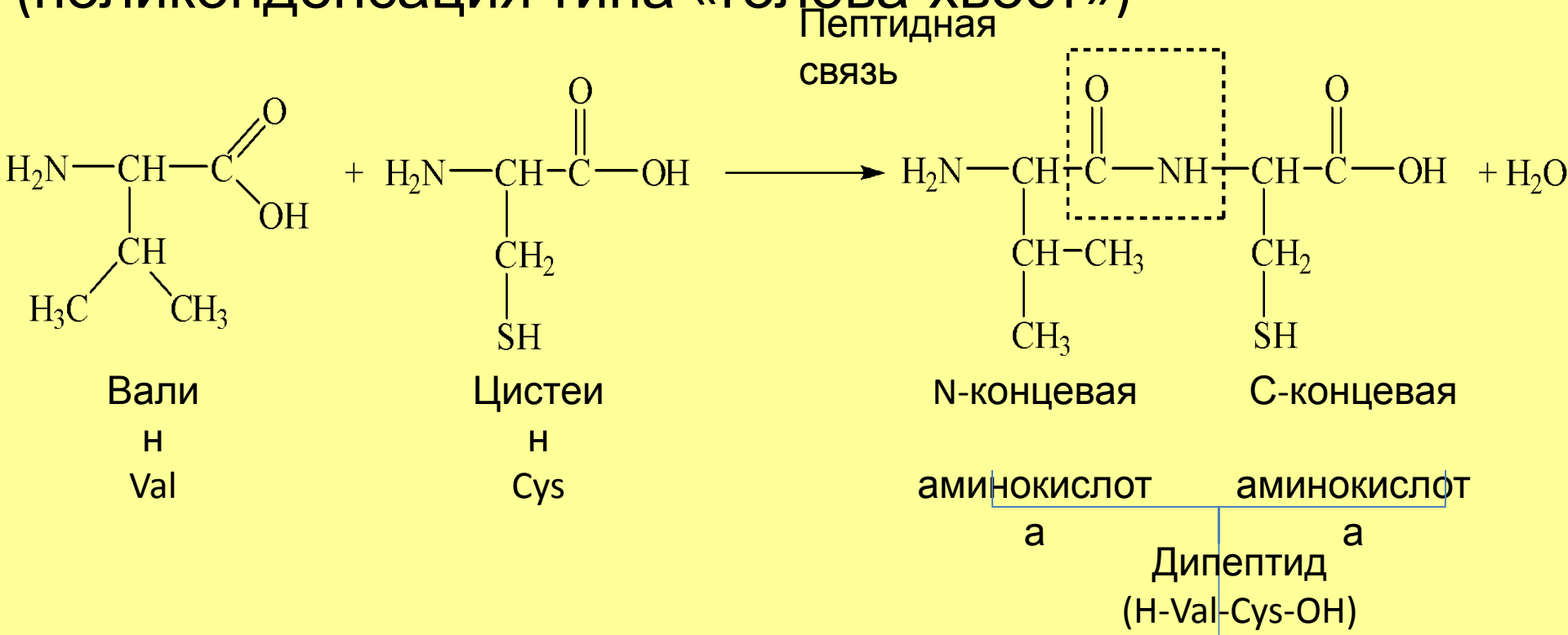
В организме протекает с участием ферментов

(декарбоксилаз)



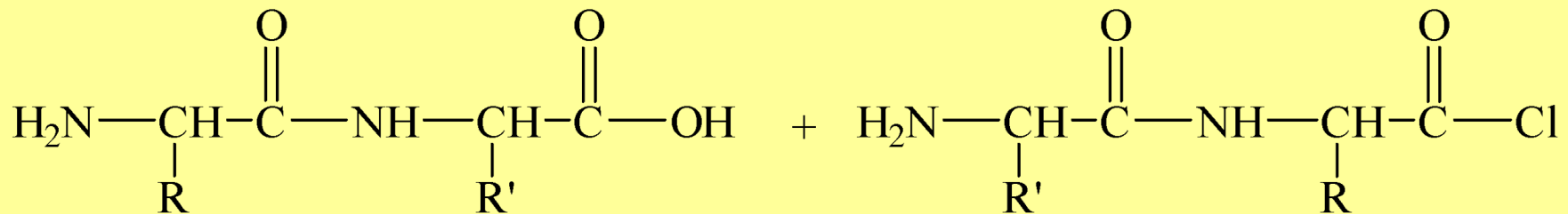
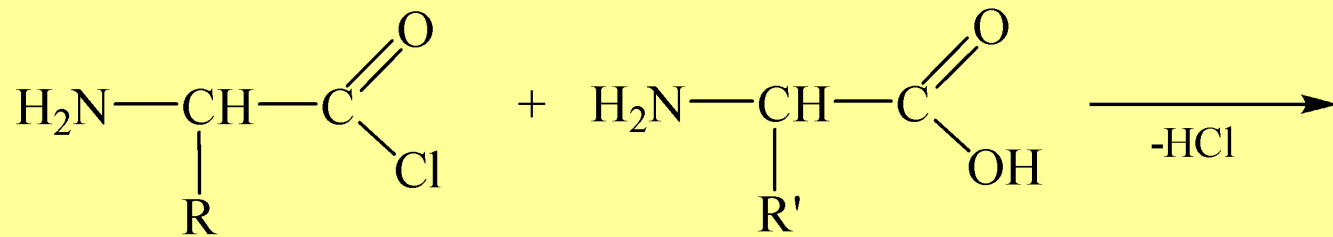
Пептидный

синтез
 Пептидной связью называют амидную связь, образованную карбоксильной группой одной аминокислоты и аминогруппой другой (поликонденсация типа «голова-хвост»)



Пептиды – фрагменты белков

Синтез целевого пептида осложняется образованием побочных дипептидов по хлорангидриднему м-ду:

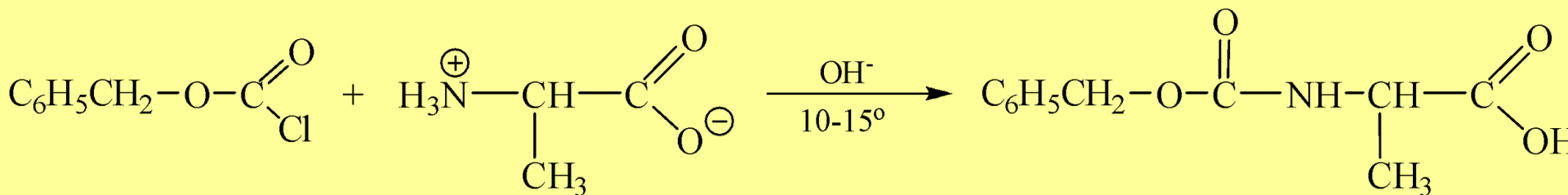


Целевой
дипептид

Побочный
дипептид

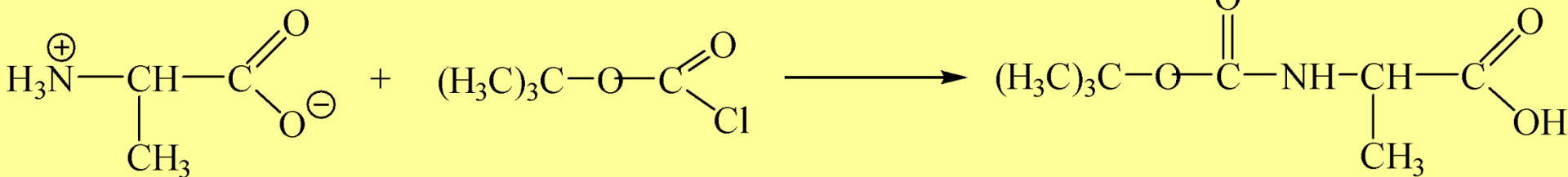
Синтез пептидов с предварительной защитой N- и C- концевых групп

N-защита



бензилхлорформат

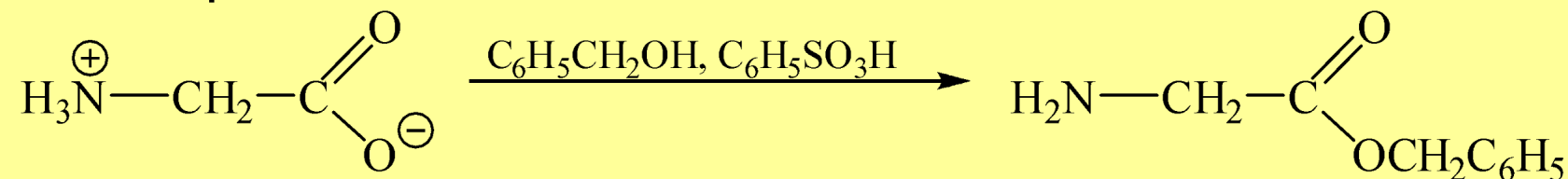
N-бензилоксикарбонилаланин



Трет-бутилформиат

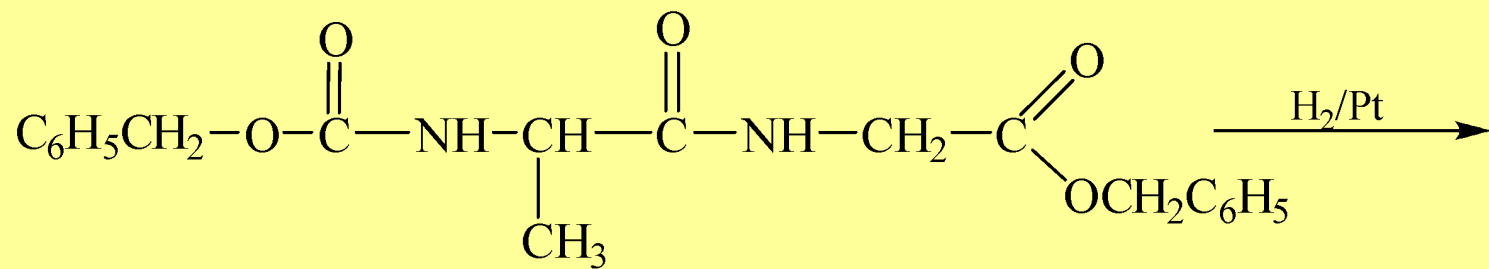
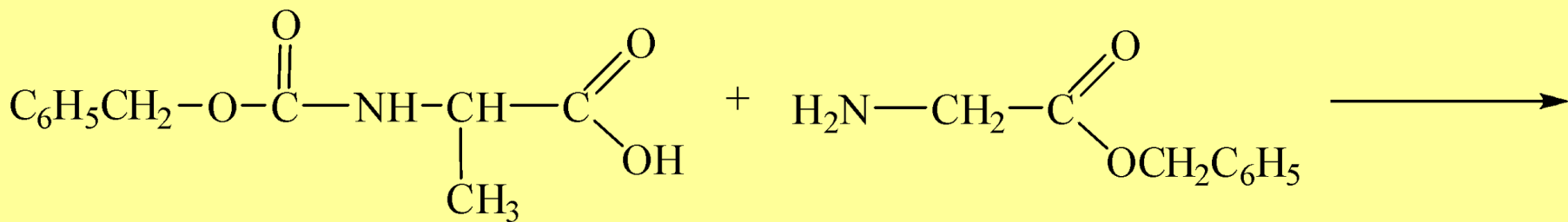
(N-BOC-аланин)
БОК

C-защита



Бензиловый эфир
глицина

(C-защищенный глицин)

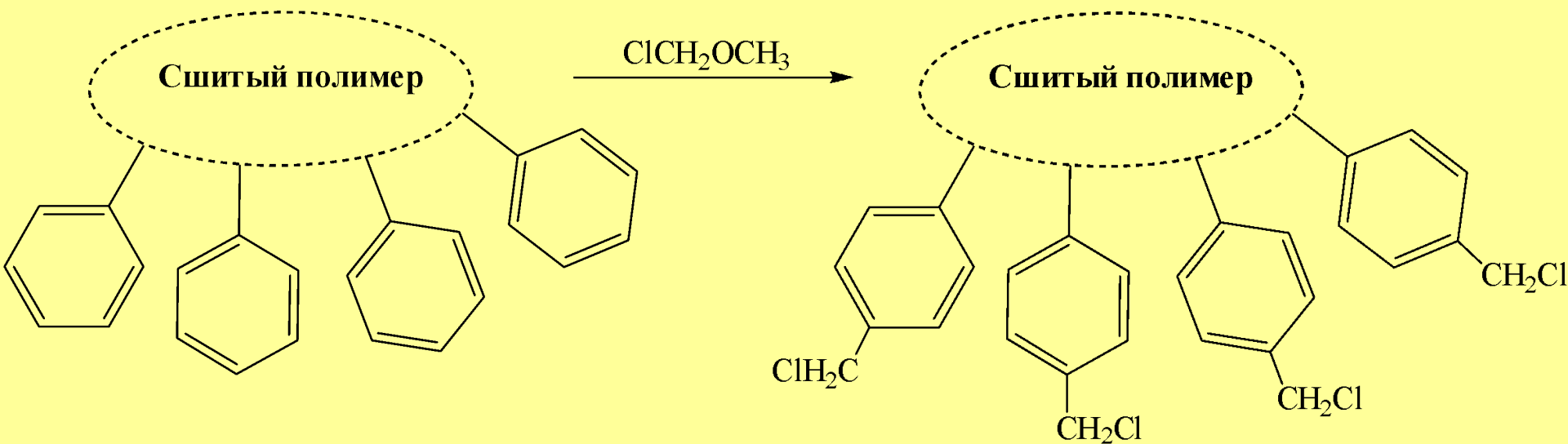


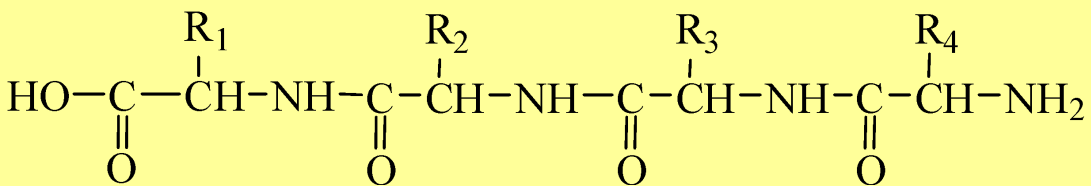
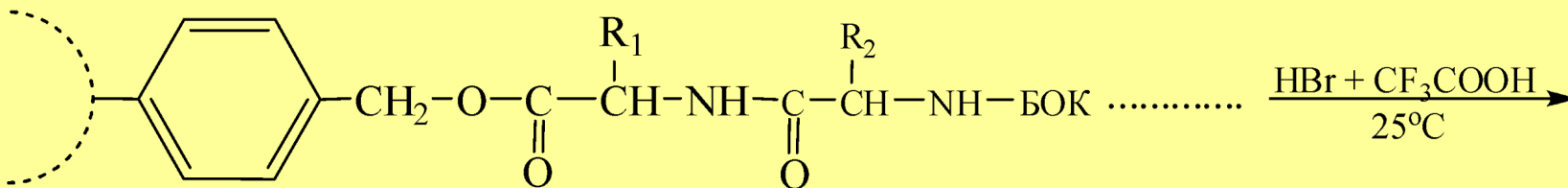
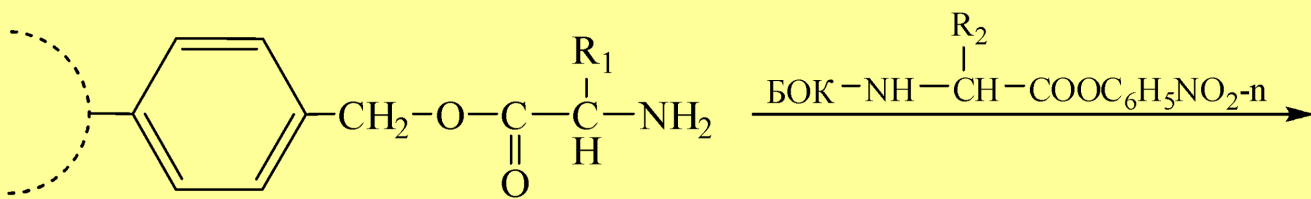
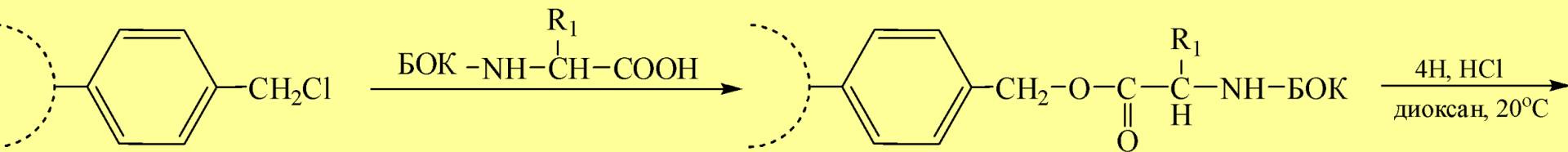
Твердофазный метод синтеза пептидных связей

Мерифильд,

1960г.

Сшитый полимер (сополимеризация стирола и дивинилбензола) хлорметируют и затем поэтапно «пришивают» аминокислоты с N- и C- защитой:





Процесс автоматизирован

1968г. Мерифильд синтезировал рибонуклеазу

(~1мес, 369 стадий, 124 аминокислоты)

1958г. Сенгер синтезировал инсулин (51
аминокислота)

10 лет работы – Нобелевская премия.