

# *Лекція* *13*



**Дисахариди. Амінокислоти. Пептиди.**

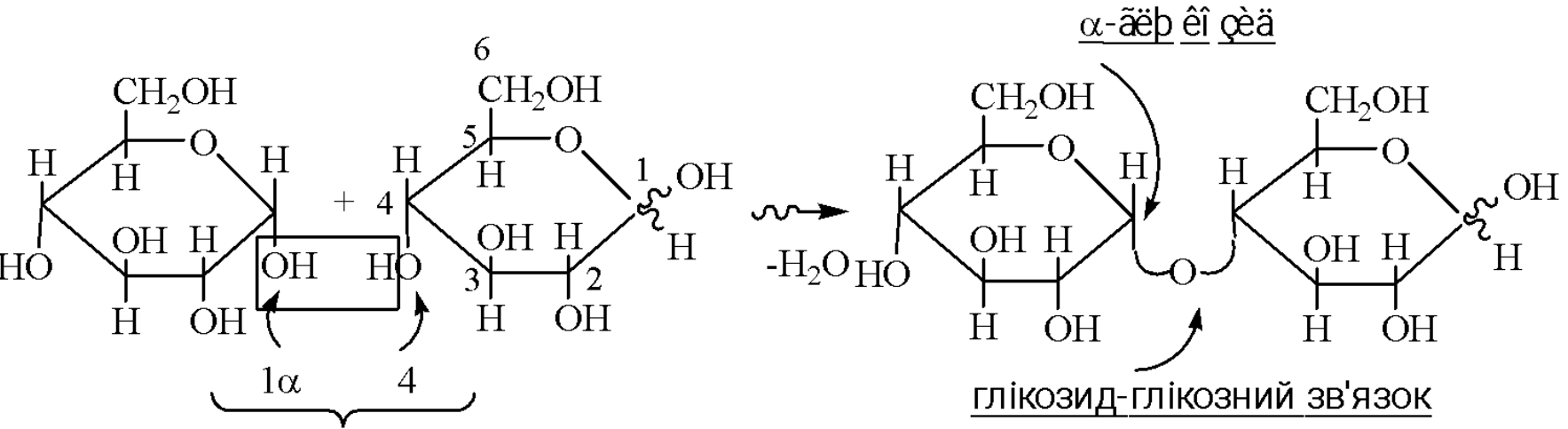
**БІОЗИ**

Біози (дисахариди) діляться на дві групи – **відновлюючі** і **невідновлюючі**.

**Відновлюючі дисахариди** – це біози, що здатні проявляти властивості відновників і при взаємодії з реактивами Фелінга і Толенса окислюються до відповідних кислот (дають реакцію срібного дзеркала). Містять в своїй структурі глікозидний гідроксил, зв'язок між монозами – **глікозид-глікозний**.

**Мальтоза**                      *D*-глюкоза 1 $\alpha$ -4 *D*-глюкоза<sup>\*</sup>

Модель утворення дисахариду, в даному випадку мальтози:

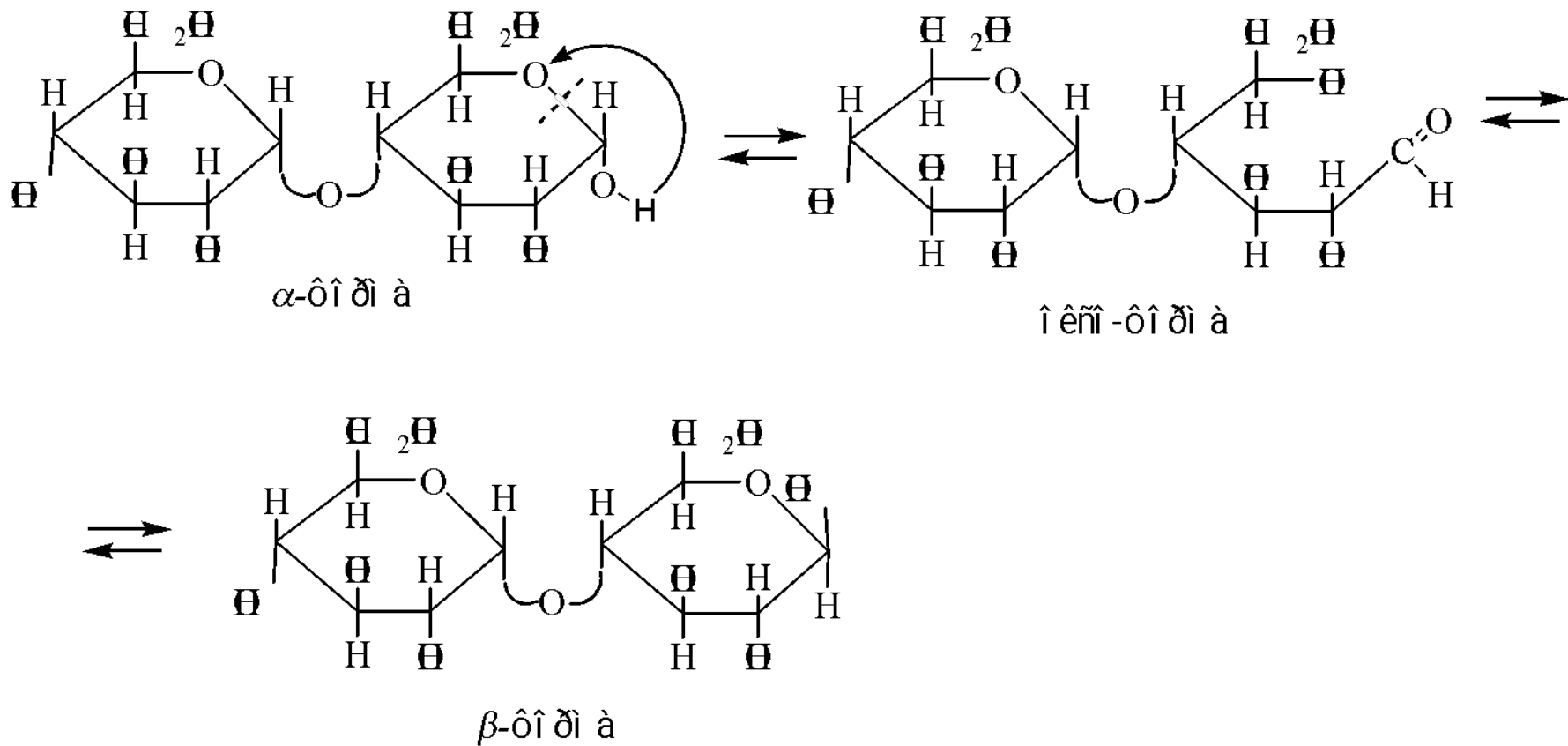


4-O-( $\alpha$ -*D*-глікозидний зв'язок)-*D*-глікозидний зв'язок

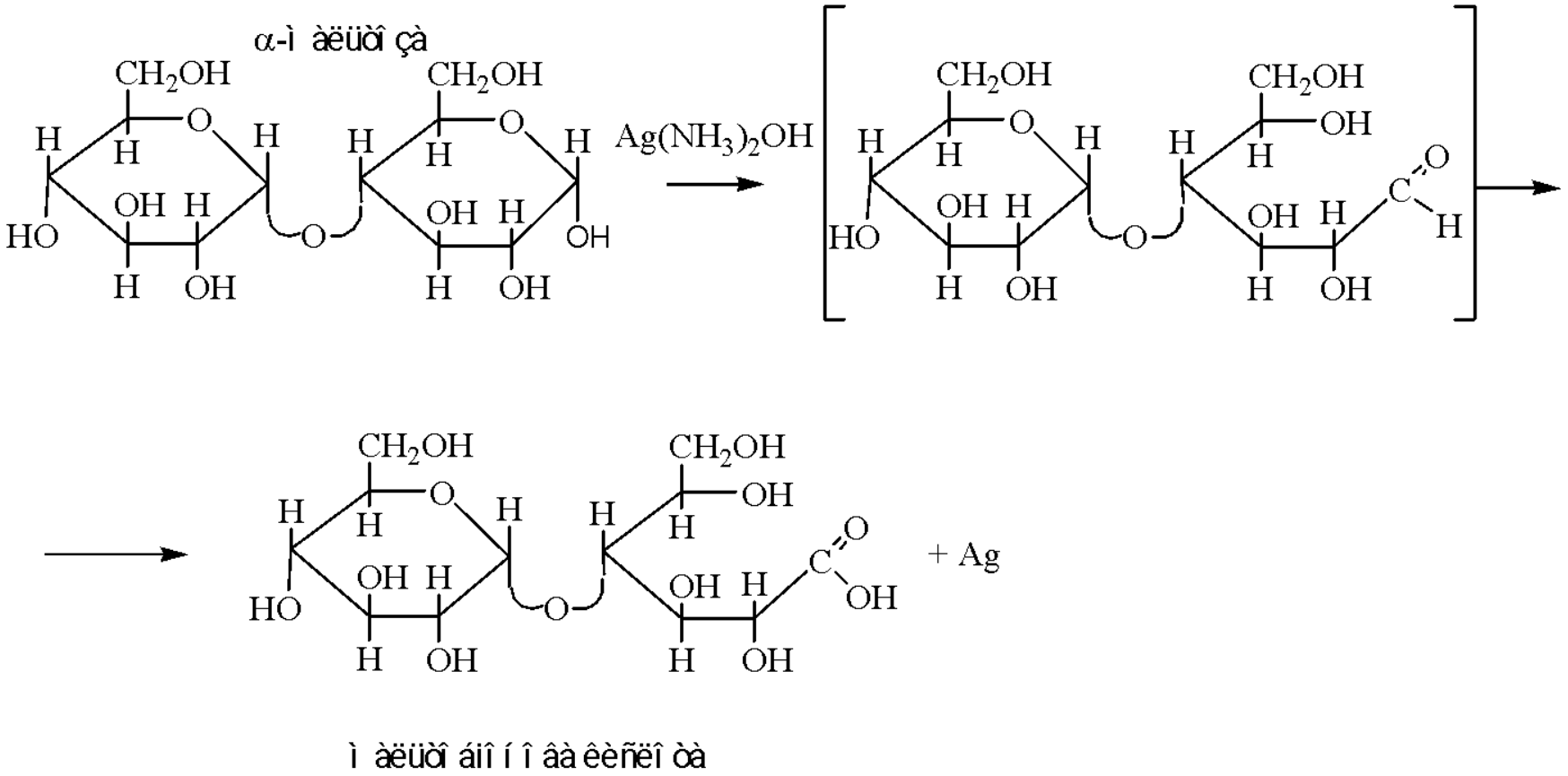
$\alpha$ -D-глікозидний зв'язок і 4-глікозидний зв'язок є  $\alpha$ -D-глікозидний зв'язок і 4-глікозидний зв'язок

У всіх біозах визначається конфігурація зв'язку, притаманна бувшому глікозидному гідроксилу, в даному випадку мальтоза є  $\alpha$ -глюкозидом. Для біохімічного розщеплення зв'язку між монозами в мальтозі необхідні специфічні ферменти такі, як  $\alpha$ -глюкозидаза або мальтаза.

Оскільки в мальтозі міститься глікозидний гідроксил, вона здатна до цикло-ланцюгової таутомерії. Зв'язок між монозами зберігається.

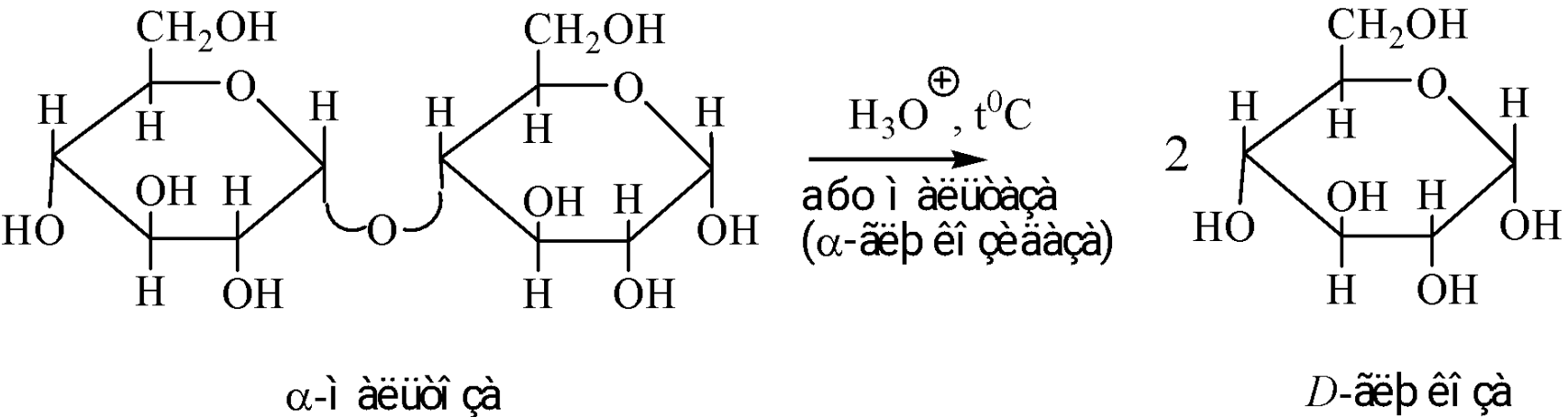


**Відновлюючі властивості** мальтози проявляються при окисненні  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ , реактивами Толенса и Фелінга, при цьому утворюється **мальтобіонова кислота** - ряд біонових кислот.

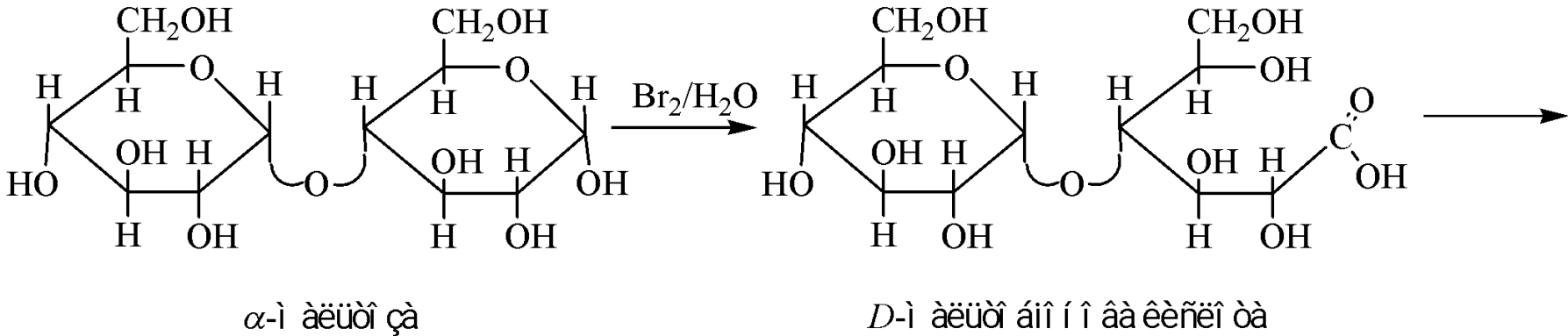


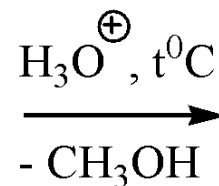
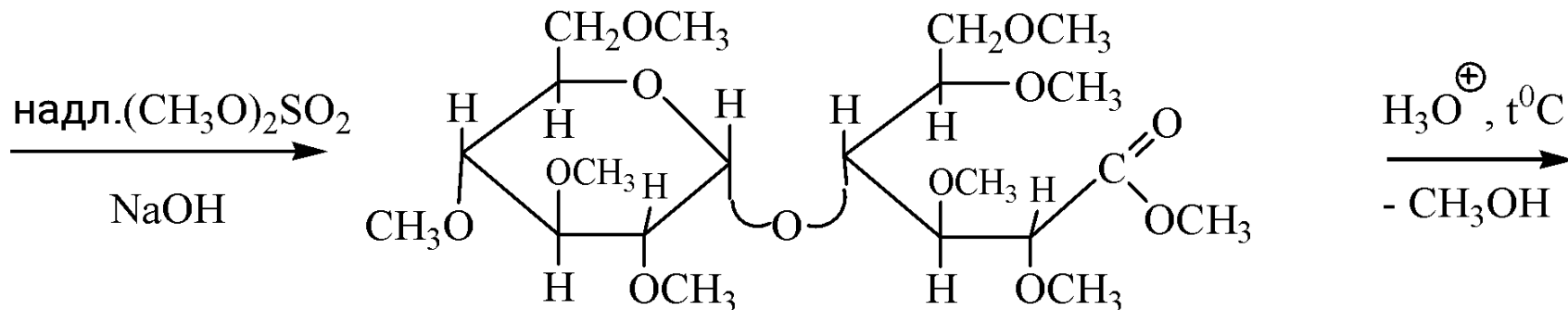
# Гідроліз мальтози

Зв'язок між монозами 1,4-глікозид-глікозний розщеплюється при гідролізі в кислих умовах при нагріванні. Ферментативне розщеплення відбувається за участю специфічних ферментів.

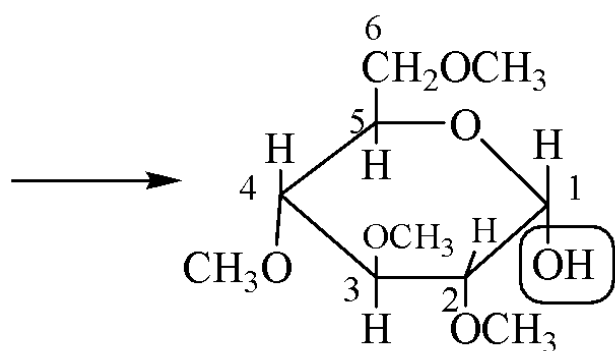


Для доказу того, що в мальтозі зв'язок між монозами 1-4, використовують наступну послідовність реакцій:

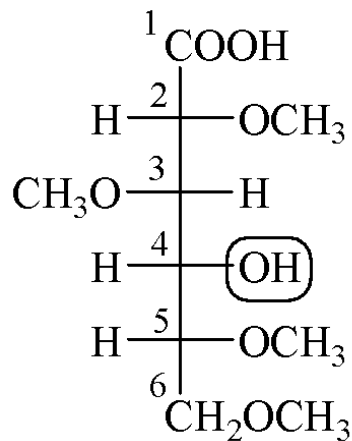




2,3,4,6-діметил-D-галактоза і 2,3,5,6-діметил-D-галактоза



+



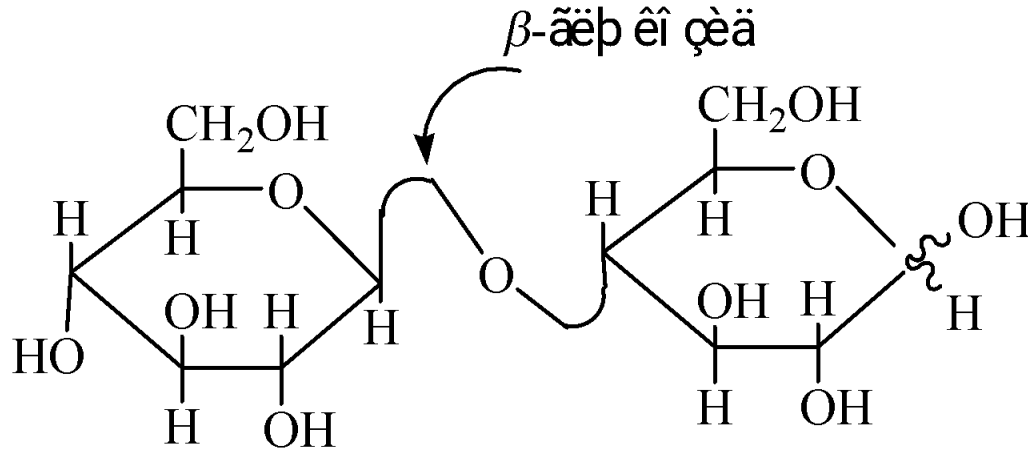
2,3,4,6-діметил-D-галактоза (А)

2,3,5,6-діметил-D-галактоза (Б)

В продуктах гідролізу гідроксил у  $\text{C}_1$  (сполука А) і гідроксил у  $\text{C}_4$  (сполука Б) залишились неметильованими, оскільки брали участь в утворенні зв'язку між монозами.

### Целобіоза

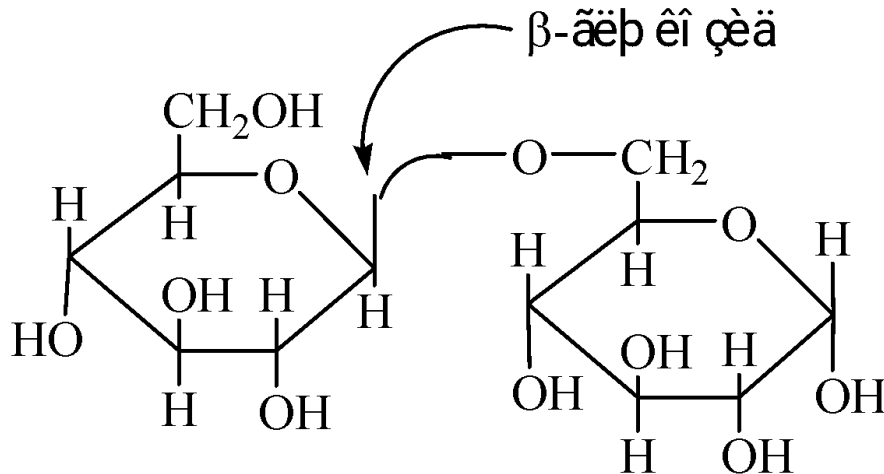
D-глюкоза 1β-4 D-глюкоза



4-Î - (β-D-глюкозидний зв'язок) - D-глюкоза

### Генціобіоза

D-глюкоза 1β-6 D-глюкоза

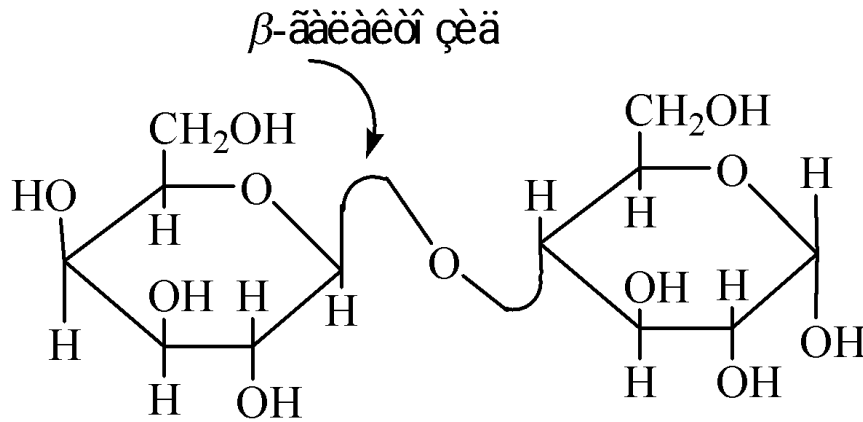


Мнемонічна формула, показує із яких моноз утворена біоза, і які гідроксильні групи беруть участь в утворенні зв'язку.

6-Î - (β-D-глюкозидний зв'язок) - D-глюкоза

Лактоза

D-галактоза 1β-4 D-глюкоза



4- $\hat{I}$  -( $\beta$ -D-галактопіранозил-1- $\hat{I}$ )-D-глюкопіранозид

## Невідновлюючі біози

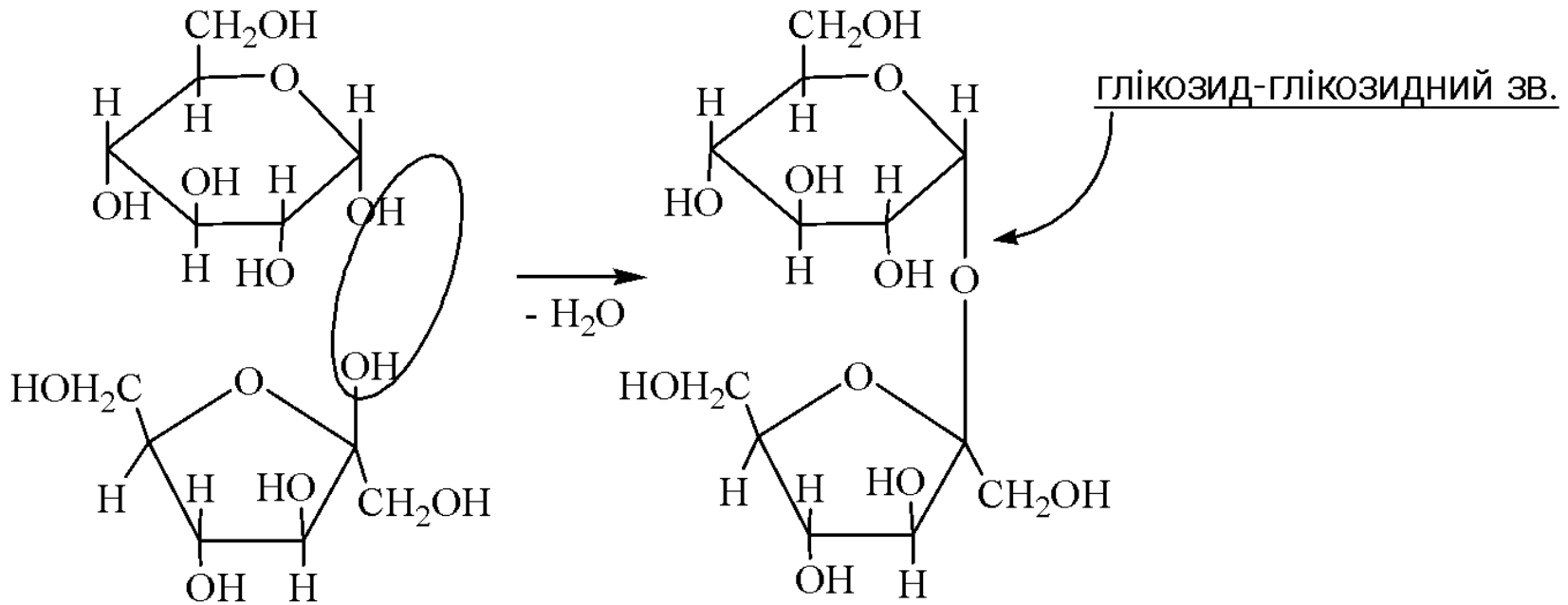
Біози цього типу не проявляють відновлюючих властивостей, не містять в своїй структурі глікозидного гідроксилу, так як зв'язок між монозами – **глікозид-глікозидний**.



# Сахароза

*D*-глюкоза  $1\alpha-2\beta$  *D*-фруктоза

Модель утворення сахарози:

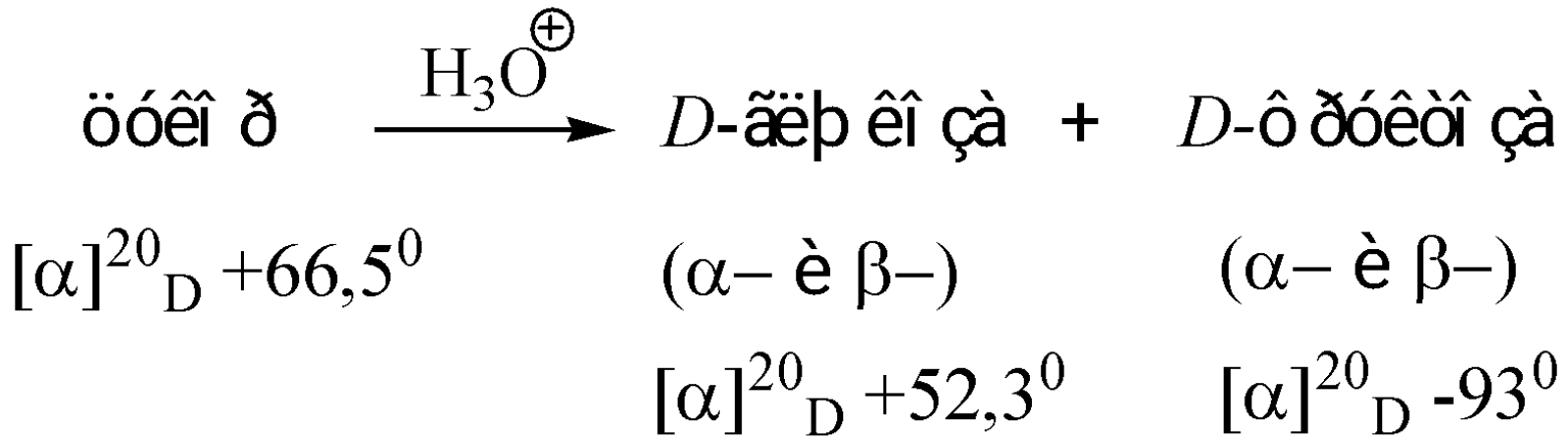


α-*D*-глюкоза і β-*D*-фруктоза  
β-*D*-фруктоза і α-*D*-глюкоза

Сахароза не дає α- і β-аномерів, не реагує з реактивами Толенса и Фелінга. При додаванні води утворює розчин, при нагріванні з розбавленими мінеральними кислотами гідролізує з утворенням вихідних моноз.

# Інверсія сахарози

При кислому гідролізі (+) сахарози або при дії інвертази утворюються рівні кількості D(+)-глюкози і D(-)-фруктози. При гідролізі сахарози відбувається зміна знаку кута обертання  $[\alpha]$  з позитивного на негативний, тому процес називають інверсією, суміш D(+)-глюкози і D(-)-фруктози називають **інвертним цукром**.



сумарне обертання - 40,7<sup>0</sup>

**Амінокислота** – це азотовмісна карбонова кислота, тобто — це хімічна речовина, молекула якої одночасно містить аміногрупу  $-\text{NH}_2$  (в деяких випадках – іміногрупу  $=\text{NH}$ ) та карбоксильну групу  $-\text{COOH}$ , і вуглецевий скелет. За тим, до якого атому вуглецю приєднана аміно- (або іміно-) група, амінокислоти поділяються на  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і т. д. При цьому  $\alpha$ -амінокислотами називаються такі, в яких карбоксильна та аміногрупа приєднані до одного і того ж атому вуглецю;  $\beta$ -амінокислотами – такі, де аміногрупа приєднана до атому вуглецю, сусіднього з тим, до якого приєднана карбоксильна;  $\gamma$ -амінокислотами – такі, де аміногрупа приєднана через один атом вуглецю від карбоксильної, і так далі.

## АМІНОКИСЛОТИ

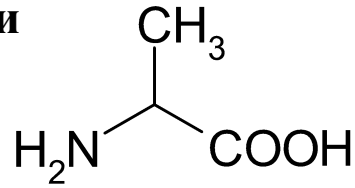
Амінокислотами називають похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або декілька атомів водню заміщені на аміногрупу.

# Класифікація, номенклатура і будова амінокислот.

## Класифікація.

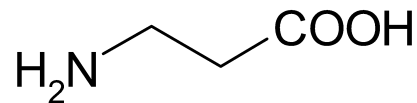
За взаємним розташуванням аміно- і карбоксильної груп:

$\alpha$ -амінокислоти



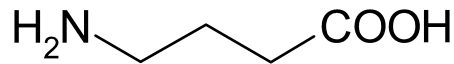
2-амінопропанова кислота;  $\alpha$ -аланін.

$\beta$ -амінокислоти



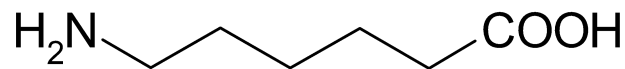
3-амінопропанова кислота;  $\beta$ -аланін.

$\gamma$ -амінокислоти



4-амінобутанова кислота;  $\gamma$ -аміномасляна кислота.

$\omega$ -амінокислоти



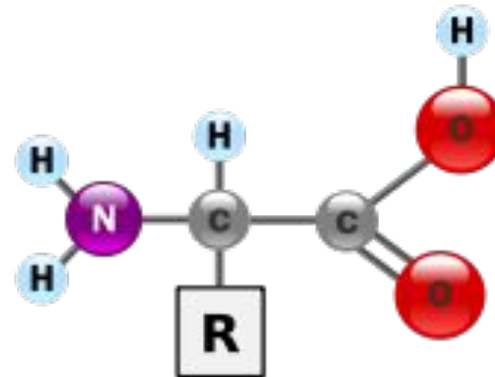
6-аміногексанова кислота;  $\omega$ -амінокапронова кислота.

За природою бічного ланцюга:

Аліфатичні

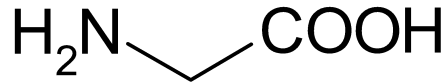
Ароматичні

Гетероциклічні



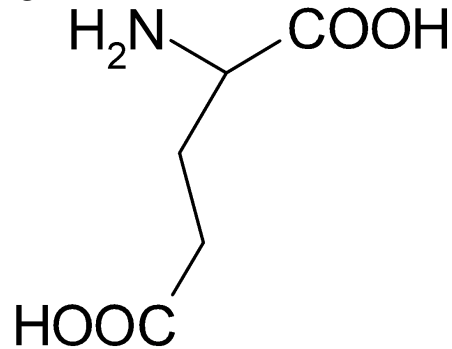
## За кислотно-основними властивостями:

### Нейтральні:



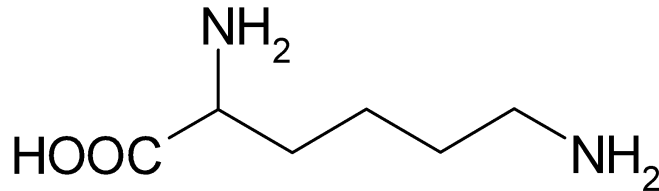
амінооцтова кислота

### Кислі:



2-амінопентандіова кислота

### Основні:



2,6-діаміногексанова кислота

З біохімічного погляду розрізняють 20 основних **протеїногенних, або інакше тих, що генетично кодовані, амінокислот.** Інші зачисляють до **незвичайних, або рідкісних.**

Серед них багато сполук хімічної модифікації основних амінокислот. Виділяють також групу **незамінних амінокислот, які не синтезуються в організмі людини і повинні надходити з їжею** (валін, ізолейцин, лейцин, лізин, метіонін, треонін, триптофан, фенілаланін).

### Номенклатура IUPAC.

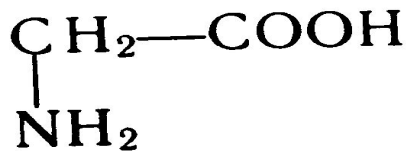
Як заміщені карбонові кислоти, тривіальні назви для кислот природного походження. Назви замісників (радикалів) суфікси –ін (ин) змінюють на –іл(ил).

$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{C}=\text{NH}_2 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p><b>Аргінін</b> (Arg / R)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p><b>Глутамін</b> (Gln / Q)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p><b>Фенілаланін</b> (Phe / F)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p><b>Тирозін</b> (Tyr / Y)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$ <p><b>Триптофан</b> (Trp, W)</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ (\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p><b>Лізин</b> (Lys / K)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p><b>Гліцин</b> (Gly / G)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>Аланін</b> (Ala / A)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \end{array}$ <p><b>Гістидін</b> (His / H)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p><b>Серін</b> (Ser / S)</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \end{array}$ <p><b>Пролін</b> (Pro / P)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p><b>Глутамінова кислота</b> (Glu / E)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p><b>Аспарагінова кислота</b> (Asp / D)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>Треонін</b> (Thr / T)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}$ <p><b>Цистеїн</b> (Cys / C)</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>Метонін</b> (Met / M)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>Лейцин</b> (Leu / L)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p><b>Аспарагін</b> (Asn / N)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{HC} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>Ізолейцин</b> (Ile / I)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>Валін</b> (Val / V)</p>

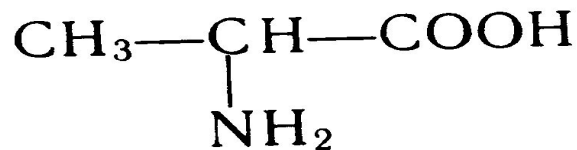
У залежності від природи вуглеводневого радикала, з яким зв'язана карбоксильна група, амінокислоти підрозділяють на аліфатичні й ароматичні. Аліфатичні амінокислоти за взаємним розміщенням аміногрупи та карбоксильної групи поділяють на  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -амінокислоти і т. д. Найбільш розповсюдженими в природі є  $\alpha$ -амінокислоти, які входять до складу білків.

### Номенклатура та ізомерія

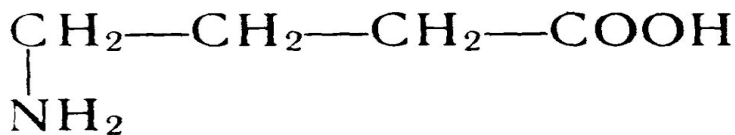
За заміниковою номенклатурою IUPAC назви амінокислот утворюють з тривіальних або систематичних назв відповідних карбонових кислот та префікса **аміно-**. У випадку тривіальних карбонових кислот для позначення положення аміногрупи застосовують букви грецького алфавіту  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і т.д., при використанні систематичних назв кислот положення аміногрупи позначають цифровими локантами. Для амінокислот, які входять до складу білків, найчастіше застосовують тривіальні назви. Ароматичні амінокислоти бензольного ряду розглядають як похідні бензойної кислоти:



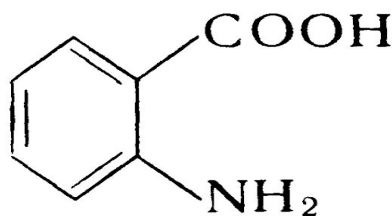
гліцин,  
амінооцтова  
кислота



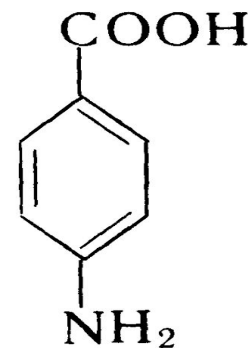
$\alpha$ -аланін,  
 $\alpha$ -амінопропіонова  
кислота,  
2-амінопропанова кислота



$\gamma$ -аміномасляна  
кислота,  
4-амінобутанова  
кислота



антранілова кислота,  
*o*-амінобензойна кислота,  
2-амінобензойна кислота



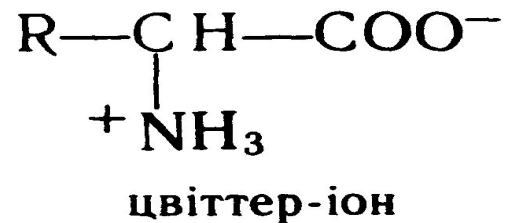
*p*-амінобензойна  
кислота,  
4-амінобензойна  
кислота

Ізомерія амінокислот може бути зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала, з котрим сполучена карбоксильна група, та різним положенням аміногрупи у вуглецевому ланцюзі (структурна ізомерія); для амінокислот, що містять асиметричний атом вуглецю, ізомерія пов'язана з різним розміщенням замісників у просторі (оптична ізомерія).



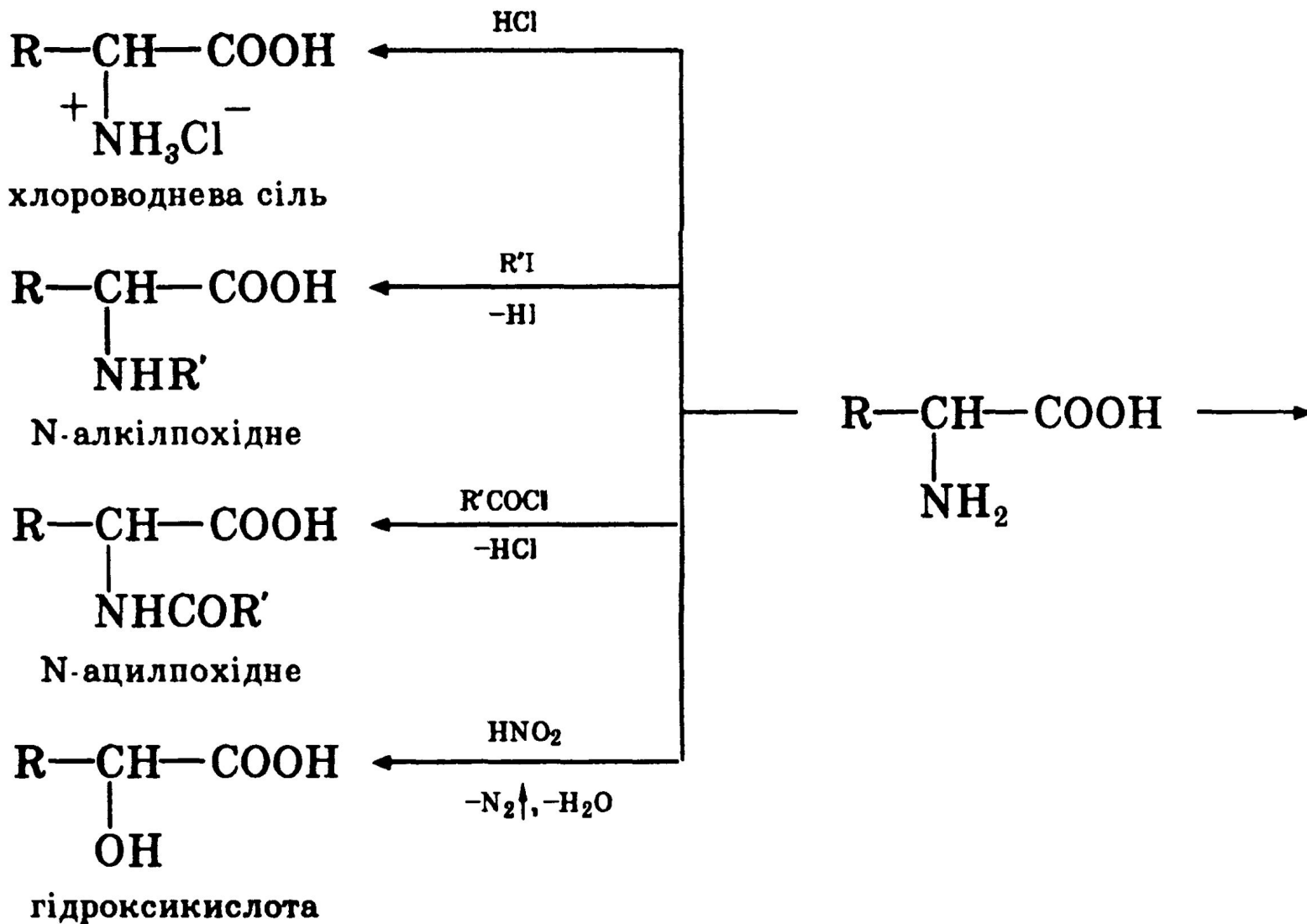
## Фізичні та хімічні властивості

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 —NH<sub>2</sub>) амінокислоти кристалізуються з нейтральних водних розчинів у вигляді внутрішніх солей, що дістали назву біполярні іони, або цвіттер-іони:

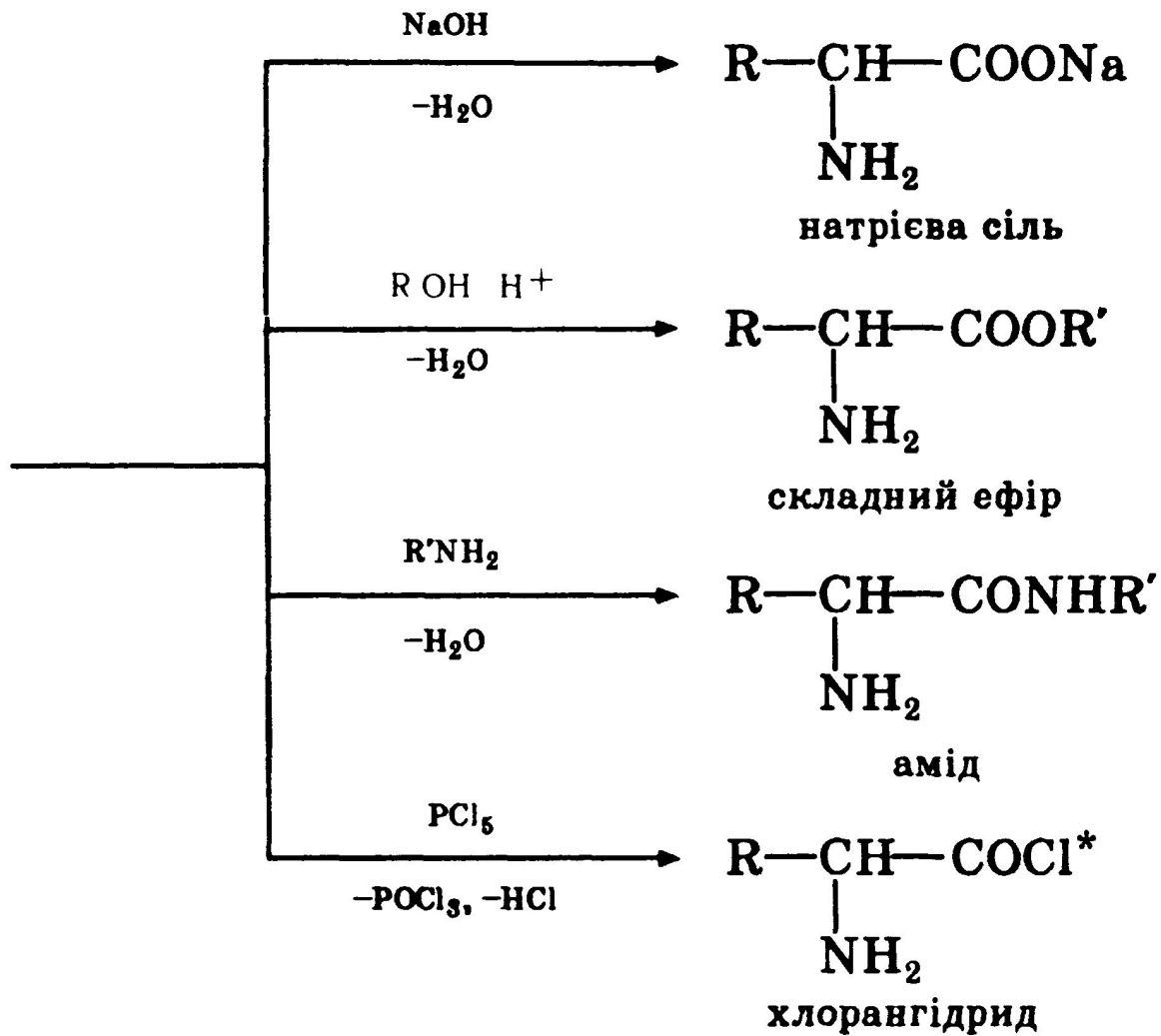


У хімічному відношенні амінокислоти виявляють властивості первинних амінів та карбонових кислот. По карбоксильній групі вони утворюють функціональні похідні карбонових кислот — солі, складні ефіри, амідни, галогенангідриди.

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.



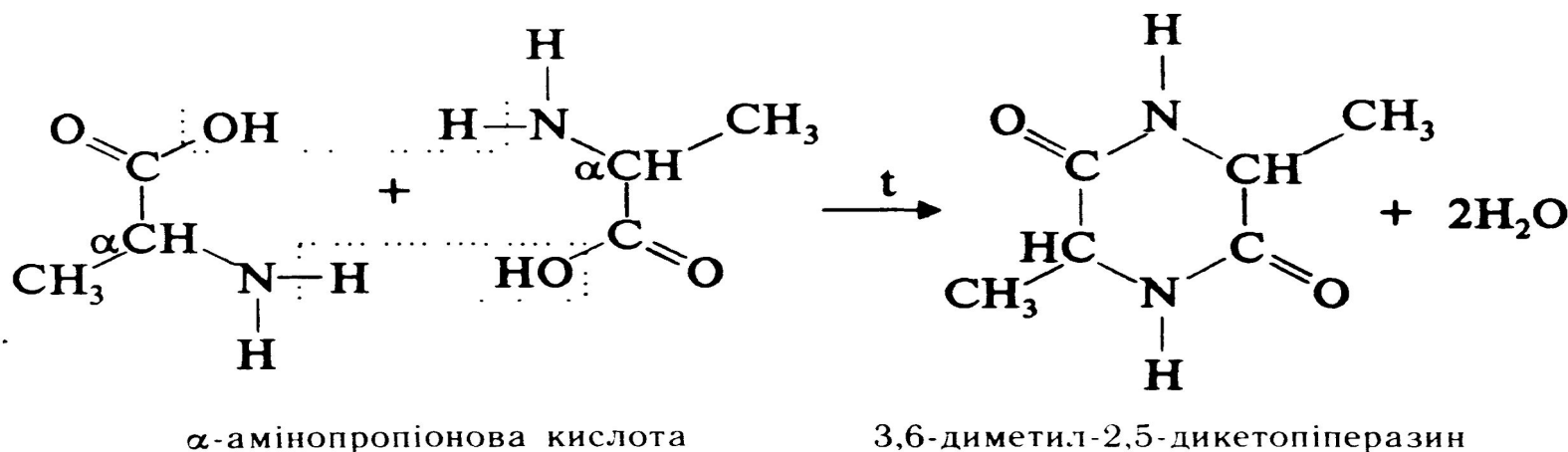
Реакції по аміногрупі



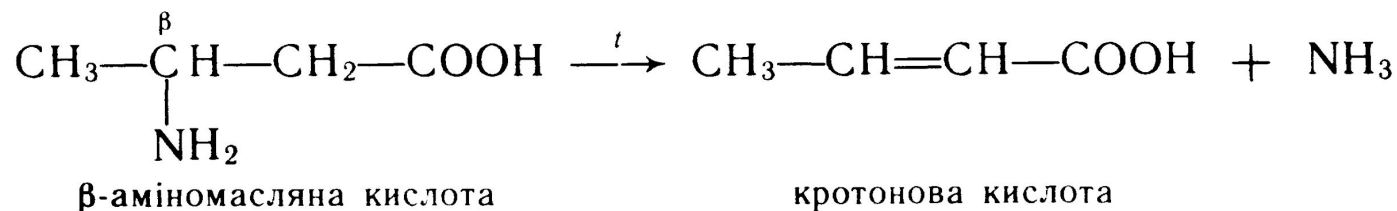
**Реакції по карбоксильній групі**

Разом з тим амінокислоти виявляють деякі специфічні властивості, зумовлені взаємним впливом карбоксильної і аміногруп.

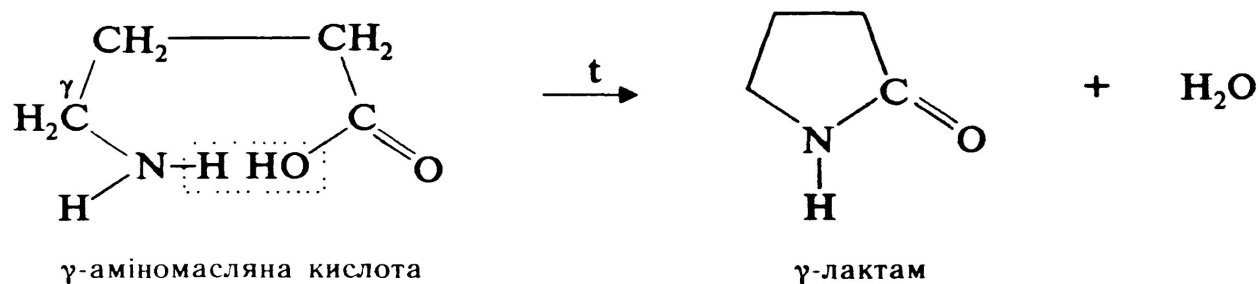
**Відношення амінокислот до нагрівання.** При нагріванні  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та  $\delta$ -амінокислот утворюються різні продукти.  $\alpha$ -Амінокислоти при нагріванні зазнають міжмолекулярної дегідратації, утворюючи при цьому циклічний діамід – дикетопіперазин:



$\beta$ -Амінокислоти при нагріванні відщеплюють молекулу аміаку, утворюючи  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасичені кислоти:



$\gamma$ - та  $\delta$ -Амінокислоти при нагріванні зазнають внутрішньомолекулярної дегідратації, утворюючи циклічні аміди — лактами:



Взаємодія  $\alpha$ -амінокислот з нінгідрином. При дії нінгідрину на  $\alpha$ -амінокислоти утворюється барвник синьо-фіолетового кольору. Реакція проходить у дві стадії. На першій стадії під дією нінгідрину відбувається окислювальне дезамінування амінокислоти та її декарбоксилювання. На другій стадії реакції аміак, що утворився, реагує з еквімолекулярними кількостями звичайного та відновленого нінгідрину, утворюючи барвник синьо-фіолетового кольору. Нінгідринова реакція є якісною на  $\alpha$ -амінокислоти.

