Уральский государственный
аграрный университет

Л-8

д.х.н., проф. Хонина Татьяна Григорьевна

Органическая химия
Амины. Аминокислоты. Белки

Екатеринбург, 2019-2020

План

1. Амины: классификация, номенклатура, методы получения, физические и химические свойства.
2. Аминокислоты: классификация, номенклатура, методы получения, физические и химические свойства.
3. Белки. Общая характеристика, классификация, химические свойства, функции и биологическое значение.

П.1. Амины: классификация, номенклатура, методы получения, физические и химические свойства.

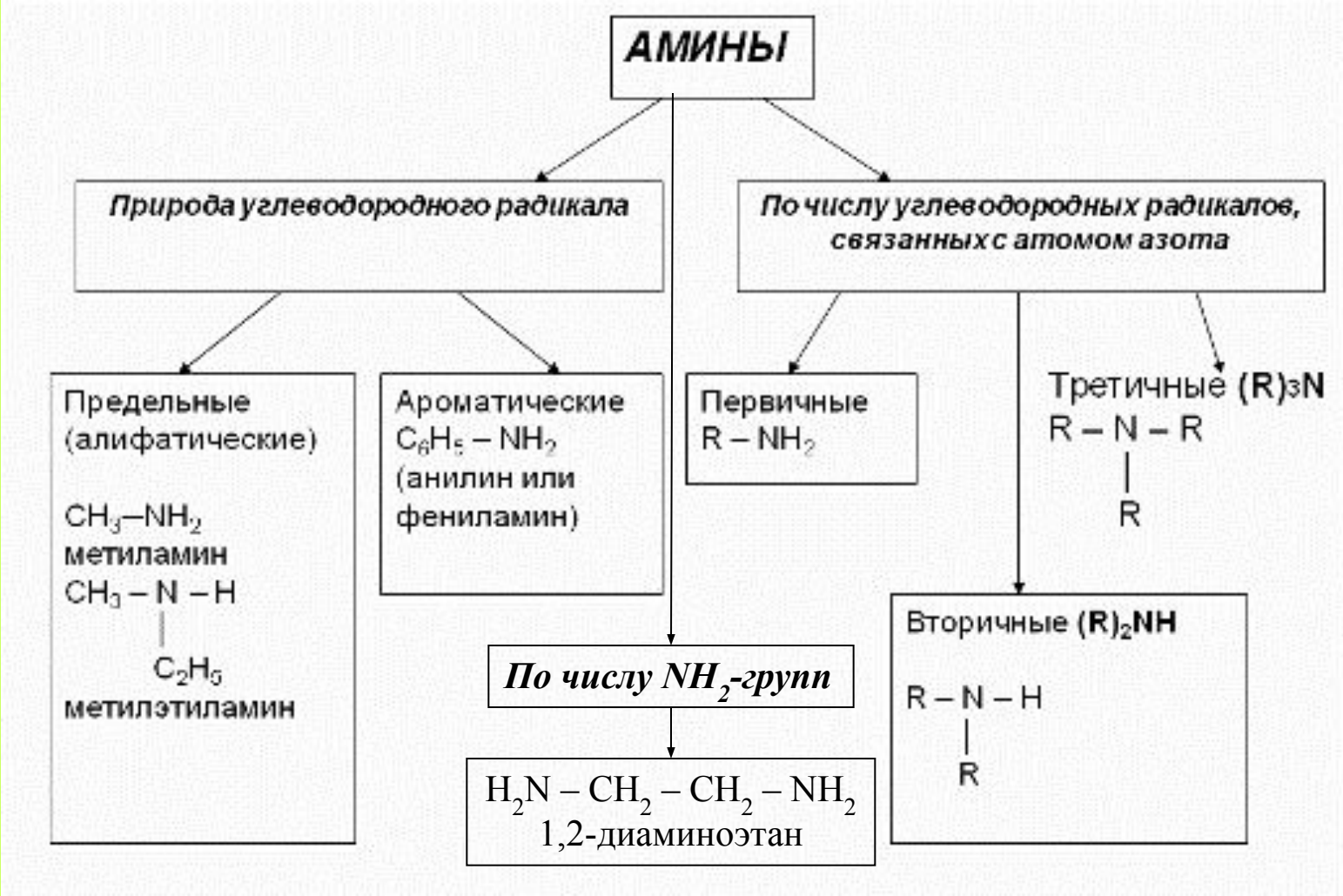
АМИНЫ

Амины *– производные аммиака (NH_3), в которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.*

Классификация:

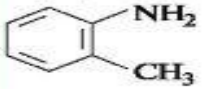
- По характеру углеводородного радикала (предельные, непредельные, ароматические)
- По числу углеводородных радикалов (первичные, вторичные, третичные)
- По числу амино-групп (моноамины, диамины, триамины)

Классификация (продолжение)



Номенклатура

(рациональная – по названию радикалов и систематическая -как производные углеводородов)

Отдельные представители		Физические свойства	
название	формула	т. пл., °С	т. кип., °С
Алифатические			
Метиламин	CH_3NH_2	–93	–6
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2$	–81	17
Бензиламин	$C_6H_5CH_2NH_2$		184
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	–92	7
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	–48	56
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	–117	3
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	–115	89
Гидроксид тетраметиламмония	$(CH_3)_4N^+OH^-$	135	разл.
Ароматические			
Анилин	$C_6H_5NH_2$	–6	184
2-Метиланилин (*о*-толуидин)		–24	200
3-Метиланилин (*м*-толуидин)		–32	203
4-Метиланилин (*п*-толуидин)		45	200
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	54	302
Трифениламин	$(C_6H_5)_3N$	127	365
Смешанные			
N-Метиланилин	$C_6H_5NHCH_3$	–57	195
N,N-Диметиланилин	$C_6H_5N(CH_3)_2$	3	194

Получение аминов

1.Восстановление нитроалканов.

$CH_3NO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3NH_2 + 2H_2O$

(kat Ni, t = 40 - 50°C, P)

Реакция Зинина — удобный способ получения ароматических аминов при восстановлении ароматических нитросоединений.

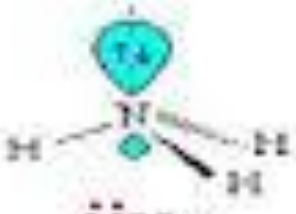
2.Аминирование галогеналканов в спиртовом растворе при нагревании под давлением:

$CH_3Cl + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + HCl$

(t, P, спиртовой раствор).

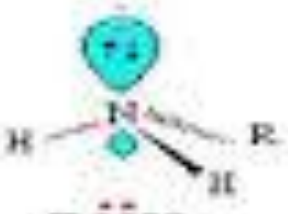
Строение аминов

- Атом азота в молекуле аминов находится в состоянии SP^3 гибридизации и имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей.
- Наличие неподелённой пары электронов, способной к присоединению катионов водорода, подобно молекуле аммиака, обусловливает свойства аминов как органических оснований.



$\ddot{N}H_3$

Аммиак



$R\ddot{N}H_2$

Амин

Химические свойства аминов.

I. Основные свойства.

1. $C_2H_5NH_2 + H_2O \longrightarrow [C_2H_5NH_3]^+ OH^-$

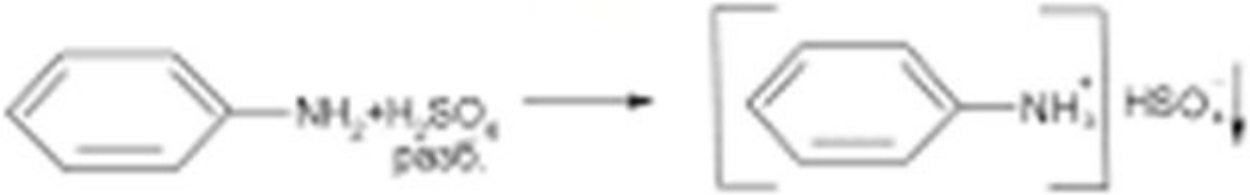
этиламин — гидроксид этиламмония

$C_6H_5NH_2 + H_2O \not\longrightarrow$

слабое основание — слабая кислота

2. $CH_3-NH(CH_3) + HCl \longrightarrow [CH_3-NH^+(CH_3)]\ Cl^-$

диметиламин — хлорид диметиламмония

3. 

фениламин
анилин

гидросульфат фениламмония
или гидросульфат анилиния

II. Алкилирование аминов

реагент – R-Cl, условие – избыток основания

$$CH_3NH_2 + CH_3Cl \xrightarrow[\substack{-NaCl \\ -H_2O}]{\text{изб.NaOH}} CH_3-NH-CH_3$$

первичный амин — вторичный амин

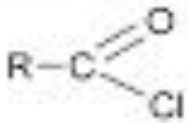
$$(CH_3)_3N + CH_3Cl \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+ Cl^-$$

третичный амин триметиламин — четвертичная аммониевая соль

Алкилированием можно получать первичные (из аммиака), вторичные , третичные амины и четвертичные аммониевые соли.

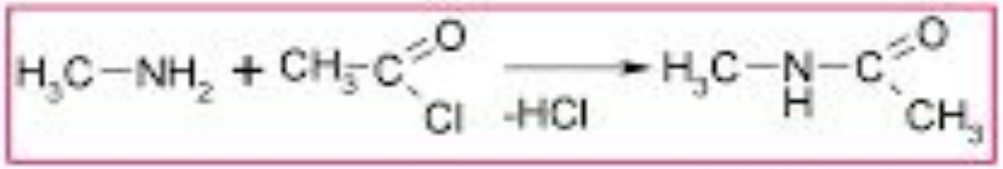
III. Ацилирование аминов

реагенты : RCOOH – карбоновые кислоты



– хлорангидриды карбоновых кислот

$(RCO)_2O$ – ангидриды карбоновых кислот



N-метилацетамид

Основные свойства N в амидах значительно ослабевают.

Реакцией пользуются для защиты NH_2 группы в органических синтезах, например, при синтезе пептидов.

IV. Взаимодействие с HNO_2 – важная аналитическая реакция, позволяющая различать первичные, вторичные и третичные амины

a) $R - NH_2 + O = N - OH \longrightarrow R - OH + N_2 + H_2O$ первичные амины

b) $R_2NH + HO - N = O \longrightarrow R_2N - N = O + H_2O$ вторичные амины

c) третичные амины не реагируют

П.2. Аминокислоты: классификация, номенклатура, методы получения, физические и химические свойства.

Аминокислоты

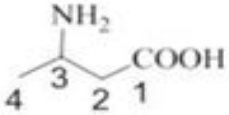
Классификация аминокислот

Аминокислоты (*аминокарбоновые кислоты*) — органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбоксильная и аминогруппа группы

1. Структурная классификация

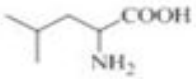
1.1. Взаимное расположение групп COO- и NH2-

2-аминоэтановая кислота
α-аминоуксусная кислота
глицин

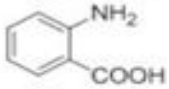


3-аминобутановая кислота
β-аминомасляная кислота

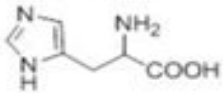
1.2. Природа радикала (R): алифатические, ароматические, гетероциклические



лейцин



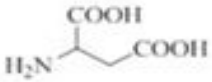
антраниловая кислота



гистидин

1.3. Количество групп COO- и NH_2- : моноаминокарбоновые, моноаминодикарбоновые, диаминокарбоновые

глицин



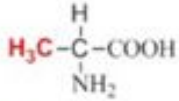
аспарагиновая кислота

лизин

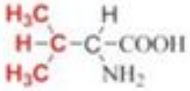
Аминокислоты

Протеиногенные аминокислоты («рождающие протеины») - природные аминокислоты, участвующие в построении молекул пептидов и белков

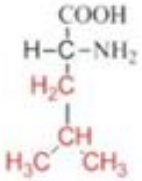
Незаменимые аминокислоты

1 

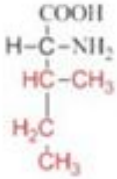
Аланин (Ala)

2 

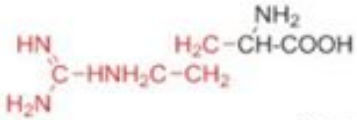
Валин (Val)

3 

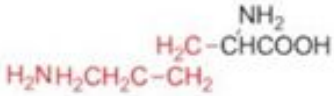
Лейцин (Leu)

4 

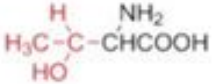
Изолейцин (Ile)

5 

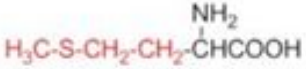
Аргинин (Arg)

6 

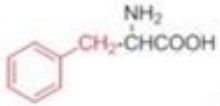
Лизин (Lys)

7 

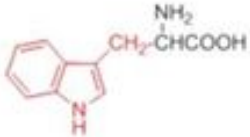
Треонин (Tre)

8 

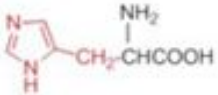
(Метионин (Met)

9 

Фенилаланин (Phe)

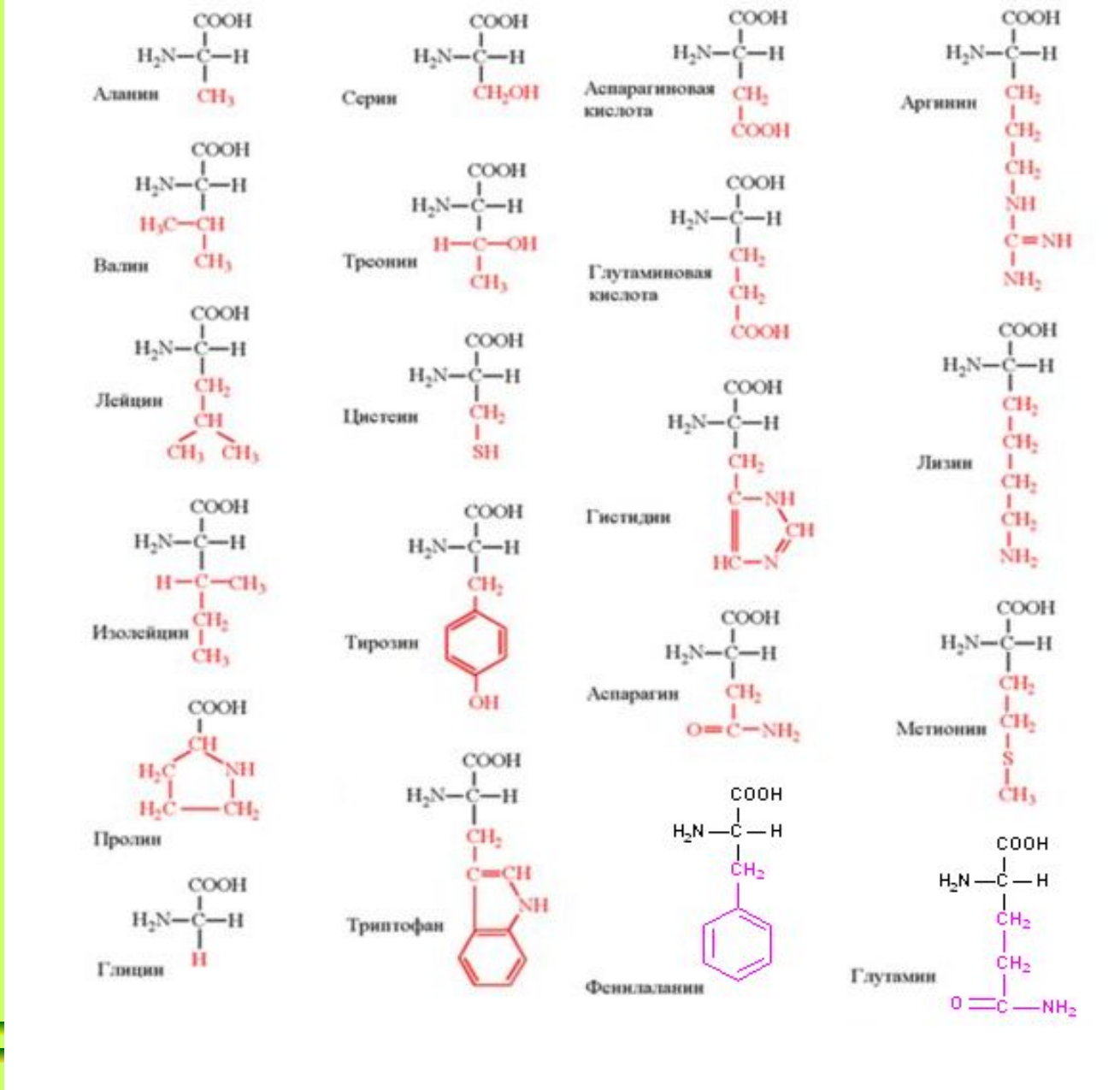
10 

Триптофан (Try)

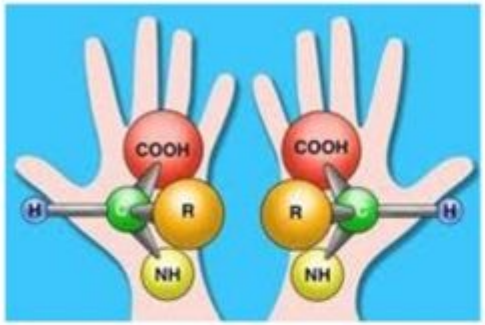
11 

Гистидин (His)

20 аминокислот, входящих в состав белка

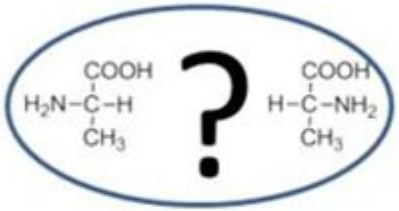


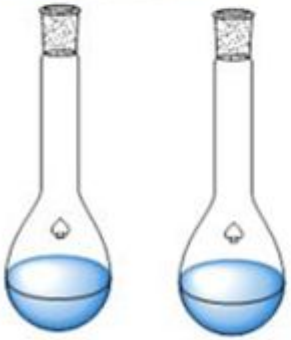
Конфигурация протеиногенных аминокислот



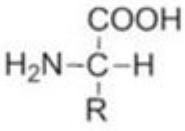
Конфигурация – расположение атомов, характеризующее определенный стереоизомер

R,S – номенклатура
L,D - номенклатура

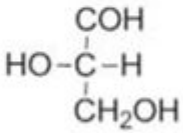




(+) –Аланин (-) -Аланин



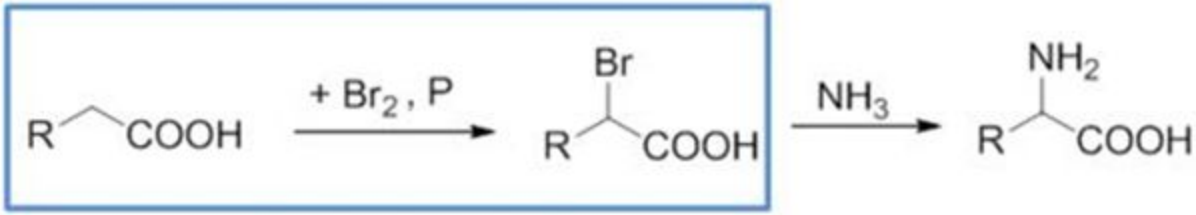
L-аминокислота



L –глицериновый альдегид

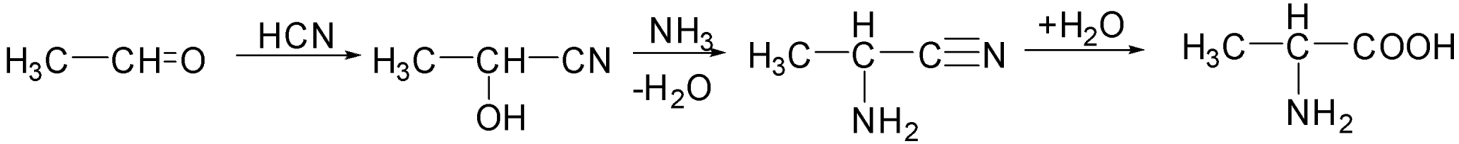
Синтез аминокислот

1. Аминирование α-галогенкислот

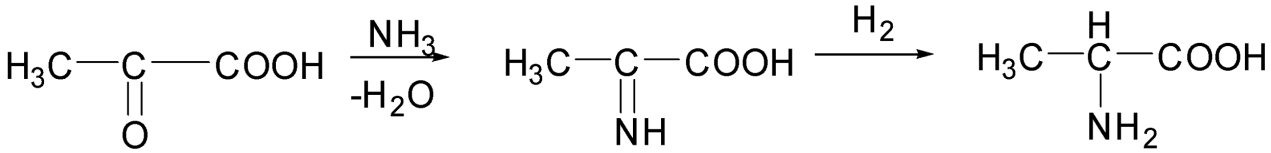


Р. Геля-Фольгарда-Зелинского

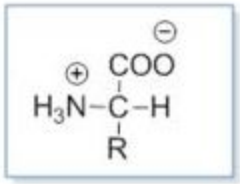
2. Действие NH_3 на оксинитрилы



3. Из оксо-кислоты – действие NH_3 и H_2 (kat)



Кислотно-основные свойства аминокислот

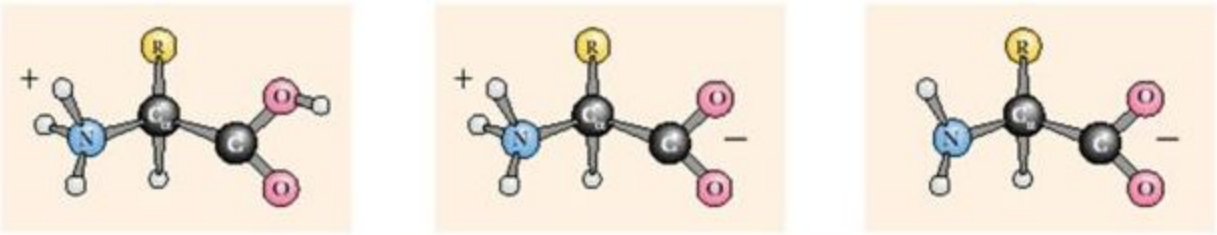


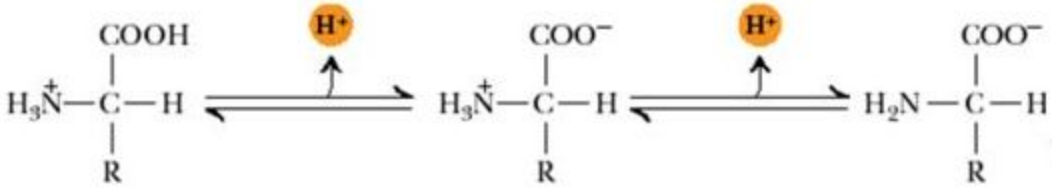
Высокие Тпл. (200-350°С);
растворимы в воде;
нерастворимы в неполярных органических растворителях.

Биполярные ионы, цвиттер-ионы

Изоэлектрическая точка - значение pH среды, при котором аминокислота существует преимущественно в виде цвиттер-иона

Аминокислоты – амфотерные соединения





(см. лабораторную работу)

Химические свойства аминокислот

- **Реакция карбоксильной группы:**

1. Образование солей с основаниями

2. Этерификация

- **Реакции аминогруппы:**

1. Образование солей с минеральными кислотами

2. Взаимодействие с азотистой кислотой

- **Специфические реакции:**

1. Образование окрашенных комплексов с катионами меди

2. Декарбоксилирование под действием ферментов

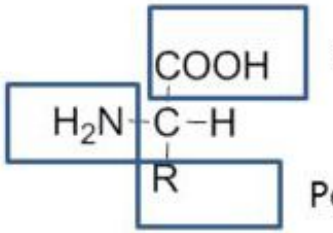
3. Превращения при нагревании

4. Конденсация с образованием пептидов

(реакции – на доске; также см. лабораторную работу)

Реакции аминокислот

Реакции, характерные для NH_2-группы

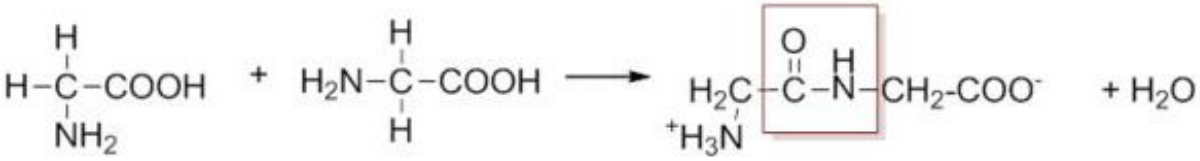


Реакции, характерные для COO-группы

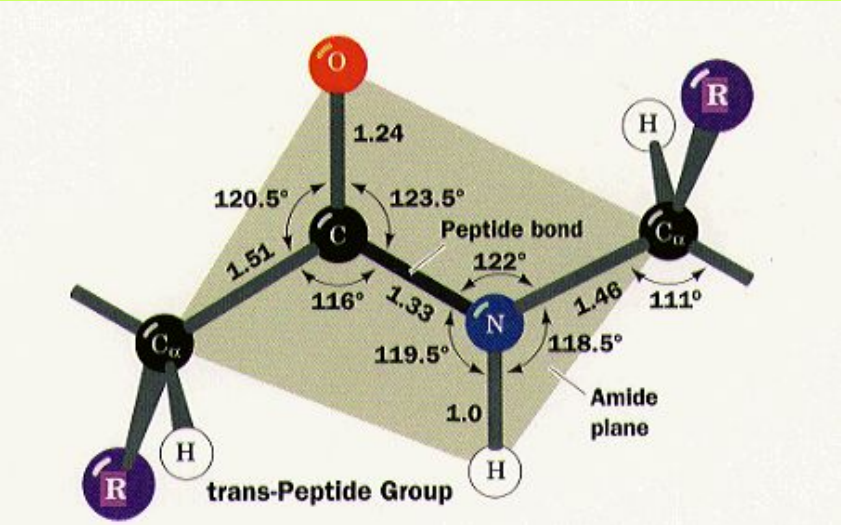
Реакции, характерные для R

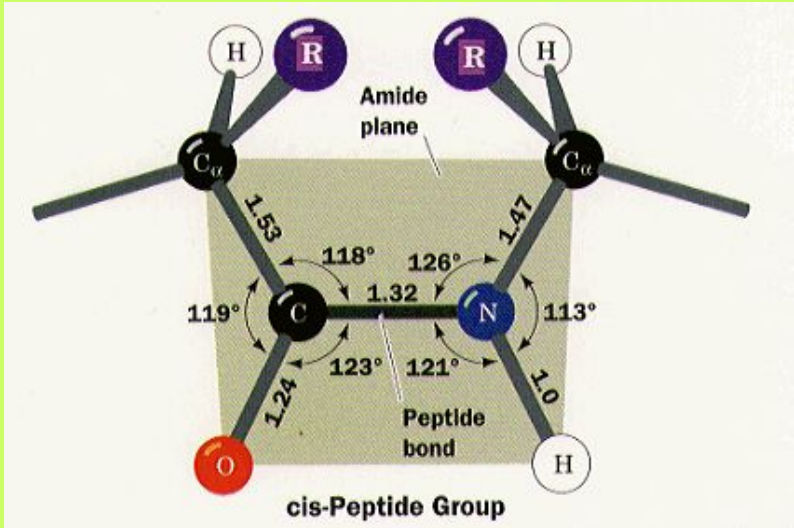
Синтез пептидов

Пептидная связь



глицин глицин глицилглицин, Gly-Gly дипептид



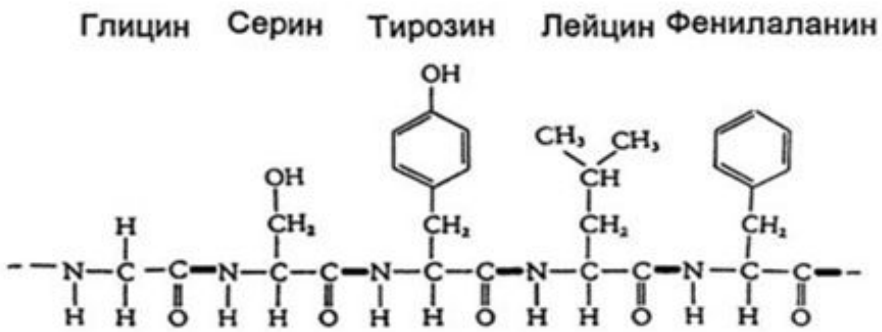


П.3. Белки: общая характеристика, классификация, химические свойства, функции и биологическое значение.

Белки

Белки (протеины, полипептиды) — высокомолекулярные органические вещества, состоящие из соединённых в цепочку пептидной связью α-аминокислот

(*proteios*, греч. - первый)



В живых организмах аминокислотный состав белков определяется генетическим кодом.

α-Аминокислоты – мономеры для синтеза белков

В природе обнаружено более 300 аминокислот, однако в составе белков встречается только 20 (α-аминокислоты)

Классификация белков

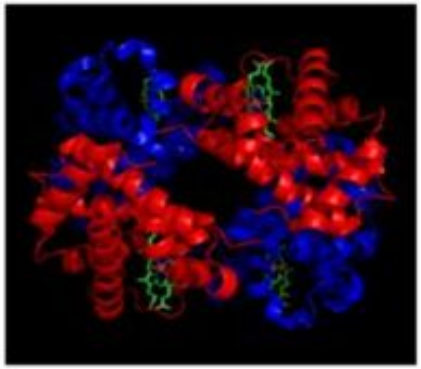
По химическому составу белки делятся на 2 класса:

протеины – простые белки, состоящие только из остатков α-аминокислот (*глобулярные и фибриллярные*)

протеиды – сложные белки, в состав которых, наряду с остатками аминокислот, входят фрагменты соединений иных классов органических и неорганических веществ, называемые простетическими (*фосфопротеиды, хромопротеиды, металлопротеиды, липопротеиды, гликопротеиды, нуклеопротеиды*)

Протеины – простые белки

Глобулярные белки - полипептидные цепи плотно свёрнуты в компактные шарообразные структуры (глобулы)

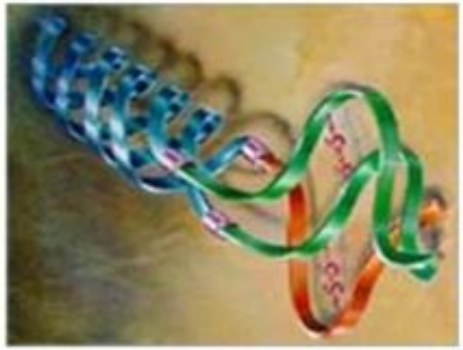


Трехмерная структура молекулы гемоглобина

Растворимы в воде или водных растворах кислот, оснований, солей.

К глобулярным белкам относятся ферменты, иммуноглобулины, транспортные и регуляторные гормоны, антитела, альбумин яиц, гемоглобин, фибриноген, фибрин

Фибриллярные белки - полипептидные цепи, имеющие вытянутую нитевидную структуру



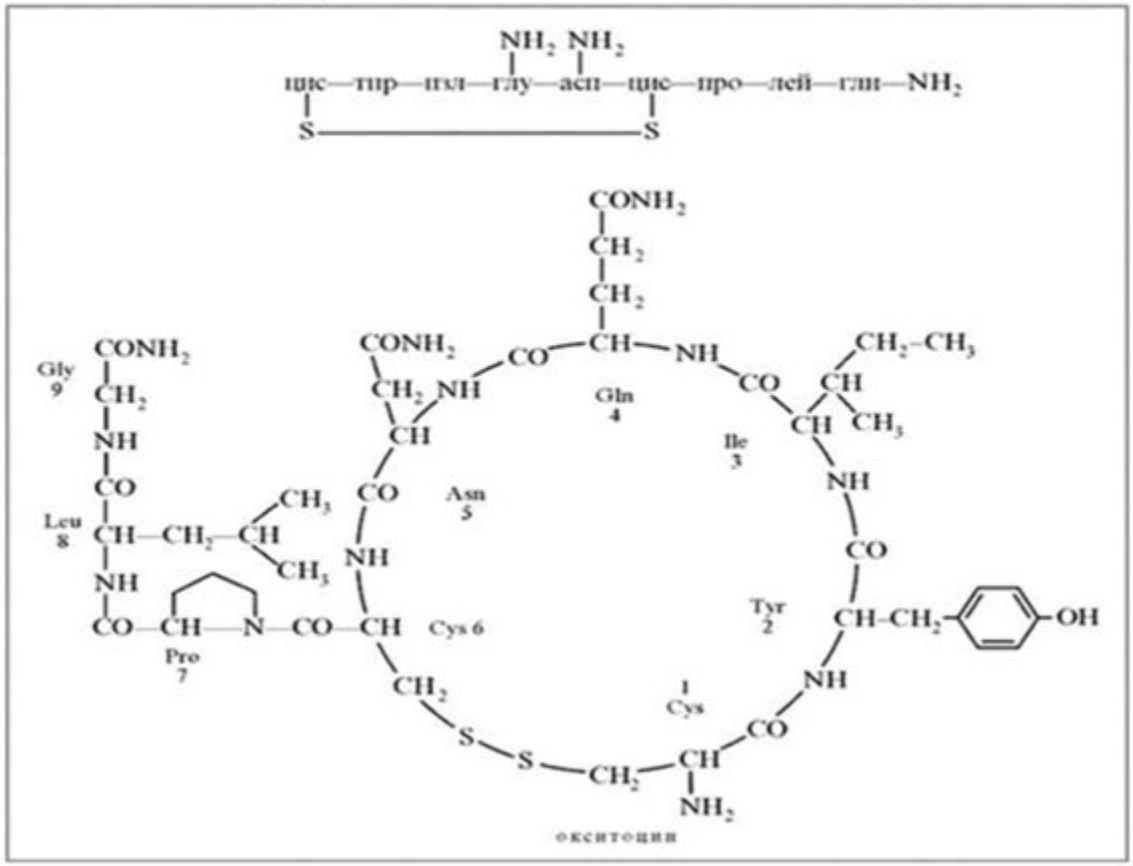
Не растворимы в воде.

К фибриллярным белкам относятся α-кератины, коллаген, фиброин.

Синтез белков. Окситоцин –полипептидный гормон

Нобелевская премия 1955г.

за впервые осуществленный синтез полипептидного гормона



Винсент Дю Виньо

Общая схема синтеза пептидов

$$NH_2CH_2COONa + C_6H_5COCl \longrightarrow C_6H_5CONHCH_2COOH + NaCl$$

Защита амино-группы

$$NH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCOOH + C_2H_5OH \longrightarrow NH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCOOC_2H_5 + H_2O$$

Защита COOH-группы

$$C_6H_5CONHCH_2COOH + NH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCOOC_2H_5 \longrightarrow$$

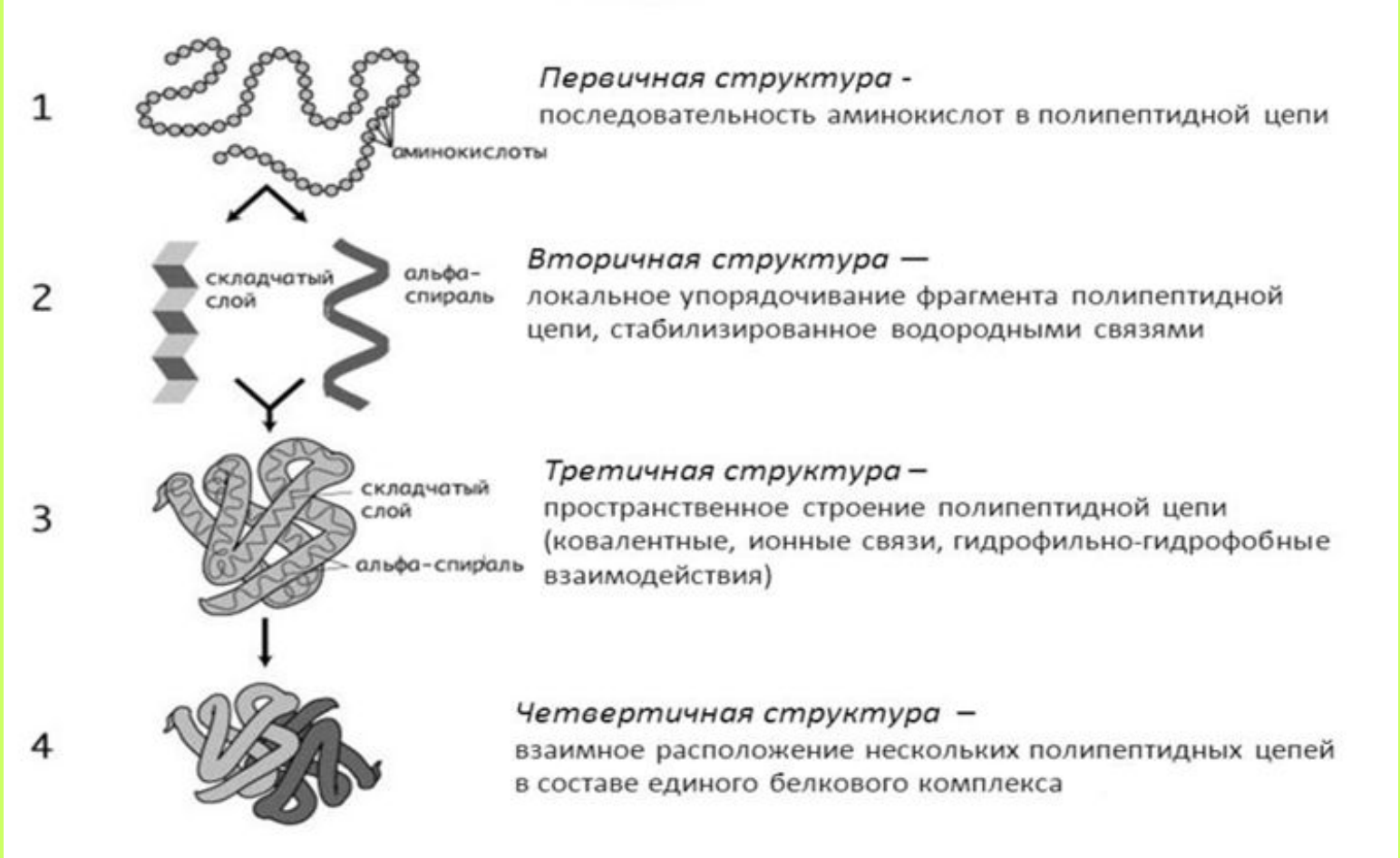
$$\longrightarrow C_6H_5CONHCH_2CONH\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCOOC_2H_5 + H_2O$$

Образование пептидной связи

$$C_6H_5CONHCH_2CONH\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCOOC_2H_5 \xrightarrow{\text{hydrolysis}} NH_2CH_2CONH\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCOOH$$

Снятие защиты

Уровни структурной организации белков



Химические свойства белков

- Денатурация
- Гидролиз
- Качественные реакции:

- биуретовая реакция
- ксантопротеиновая реакция
- реакция Милона
- нингидринная реакция

(реакции на доске, также см. лабораторную работу)

Функции и биологическое значение белков

- Каталитическая
- Структурная
- Защитная (физическая, химическая, иммунная защита)
- Сигнальная
- Транспортная
- Запасная (резервная)
- Моторная (двигательная)