

МАЪРУЗА № 10

МАВЗУ: α -АМИНОКИСЛОТАЛАР. ТАСНИФИ ВА КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ.

Маърузага ажратилган вақт - 2 соат.

МАВЗУНИНГ МАҚСАДИ:

α -Аминокислоталар оқсил молекулаларининг мономер бирлиги ва мустақил метаболитлар сифатида одам организми фаолиятида муҳим ўринни эгаллайди. Улар оқсил ва нуклеин кислоталар алмашинувида, коферментлар таркибида, витаминларнинг таркибий қисми сифатида метаболизмда қатнашади. Бу жараёнларда улар турли хил кимёвий реакцияларга киришганлиги учун, уларнинг ҳам амин- ва ҳам карбоксил гуруҳлари бўйича барча кимёвий реакциялари ўрганилиши керак ва шу билан биргаликда уларнинг тузилиши, таснифланиши мустахкамланади.

2. КЎРИЛАДИГАН МАСАЛАЛАР

1. Аминокислоталарни гетерофункционал моддалар сифатида
2. α - Аминокислоталар стереоизомерияси
3. α - Аминокислоталарнинг кислотали-асосли хоссалари
4. α - Аминокислоталарнинг олиниш усуллари
5. α - Аминокислоталарнинг карбоксил гуруҳи бўйича кимёвий хоссалари
6. α - Аминокислоталарнинг аминогуруҳи бўйича кимёвий хоссалари

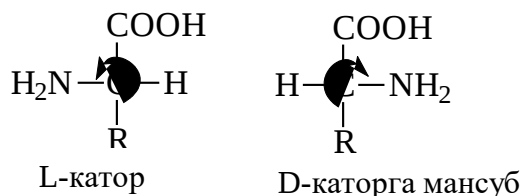
3. КУТИЛАДИГАН НАТИЖАЛАР

Ушбу маъруза тугагандан сўнг талабалар қуйидигиларни билишлари керак:

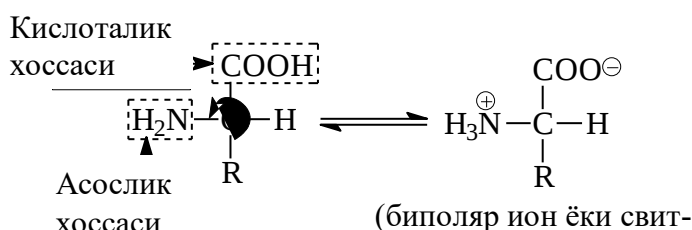
- Аминокислоталарни гетерофункционал модда сифатида таърифлашни
- Аминокислоталарни таснифлашни
- Оқсиллар таркибига кирувчи аминокислоталар тузилишини
- α - Аминокислоталар стереоизомериясини
- α - Аминокислоталарнинг кимёвий хоссаларини
- α - Аминокислоталарни олиниш усуллари ва организмда ҳосил бўлиш йўллари
- α - Аминокислоталарнинг организмдани ўрни

4. МАЪРУЗАНИГ МАЗМУНИ

Полимер оксилларнинг мономер бирлиги 20 та табиий α -аминокислоталар, яъни α -холатда аминогурух саклаган карбон кислоталар хисобланади. Барча аминокислоталар энг оддий вакили глициндан ташкари α -углерод атомида хирал атом саклайди.

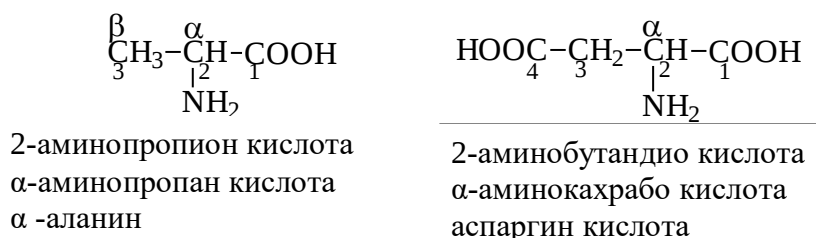


Купчилик аминокислоталарда шу хирал марказ C- конфигурацияга эга ва айтганларига шу аминокислоталарнинг L- каторига мансуб, яъни аминогурух чап тарафда жойлашган.



Оксил таркибида учрайдиган аминокислоталар бир-биридан радикал тузилишига (R) караб фаркланади.

Аминокислоталарнинг номи систематик номлар мажмуаси, буйича тузилади, лекин одатда уларнинг тривиал номлари ишлатилади. Масалан:

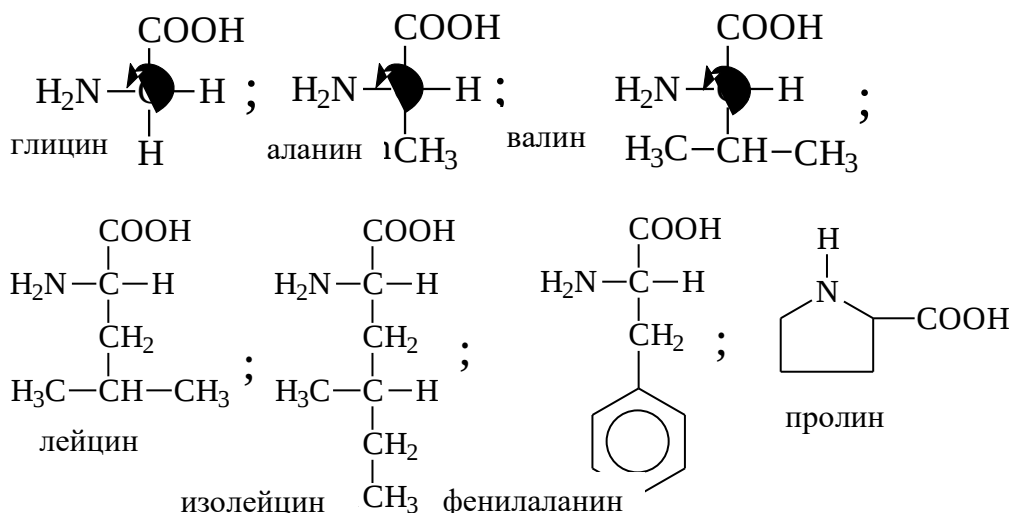


II. Аминокислоталарнинг таснифи.

Аминокислоталар уларнинг гурухлар булишига асосланган белгиларига караб, хар хил таснифланади.

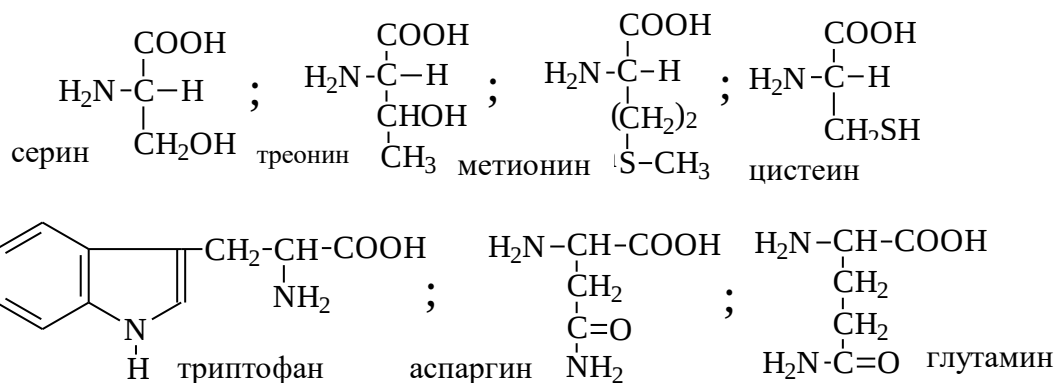
- 1) R- радикалнинг кимёвий табиатига караб, α - аминокислоталар алифатик, ароматик ва гетерохалкаларга булинади.
- 2) Аминокислоталар ён занжирининг тузилишига караб 3 синфга булинади. а) кутбсиз нейтрал (углеводородли) ён занжир сакловчилар.
б) кутбли нейтрал ён занжир сакловчилар.
в) кислотали ва асосли ён занжир сакловчилар.

а) Ён занжирли углеводородли булган аминокислоталар.



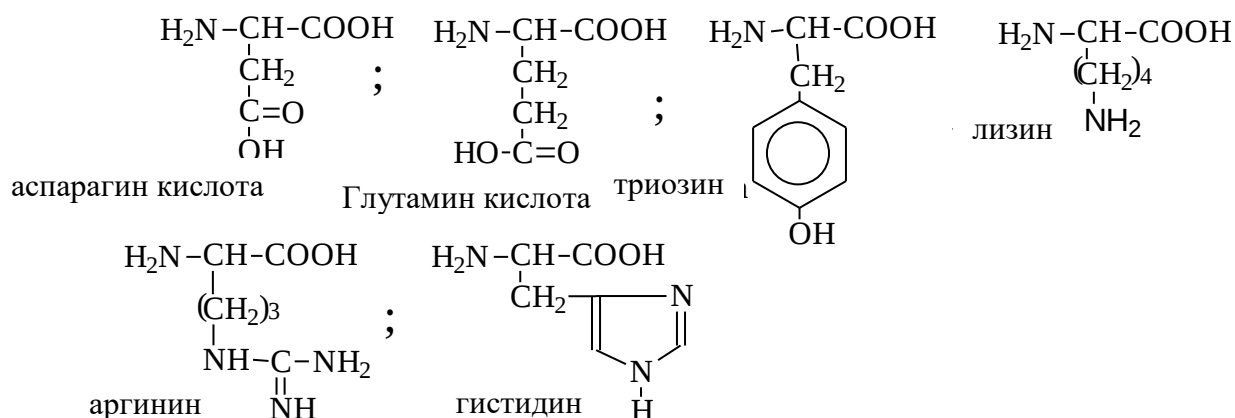
Шойи, жун, коллаген ва эластин (бугимларда топилган) каби эримайдиган каттик оксилларни катта фоизи бир ва ундан ортик шу аминокислоталарни саклайдилар. Аминокислоталарни 80% дан ортигини масалан, аланин ва глицин ташкил килади.

Б) Иккинчи гурух аминокислоталар кутбли лекин нейтрал ён занжирлар тутади.



сил таркибида кутбли аминокислоталар булиши, уларнинг сувда эрувчанлигини оширади. Шунинг билан бир каторда шу молекулаларнинг функционал гурухлари купинча ферментларнинг таъсирида мухим рол уйнайди ва оксилнинг бошка физиологик хоссаларини хам белгилайди.

В) Ва нихоят учинчи гурухга кислотали ва асосли группа эга булган ён занжирли олти аминокислота киради.



Ковун дарахт-папай (сариса папая).

Папай таркибида куйидаги витаминлар киради. А, Б, с ва Д

Папай мевасининг уругида куйилдагилар топилган: (%).

Олеин кислота-75,5.

Палмитин -11,8.

Стеарин-5,25.

Линол-2,13.

Арахидон-0,31.

Папайни баргида фенол бирикмалари эркин ва боғланган холда учрайди, танин органик кислоталар, стероидли ва тритерпинли сапонинлар, флаваноидлар, липидлар, кумаринлар, глюкозалар ва алкалоидлар мавжуд. Папай дарахтининг илдизиди шундай моддалар борлиги аникландики - рак касаллиги хужайраларини усишига киргин берувчанлик хоссаси мавжуд экан. Ковун дарахтини ок сутидан (млочного сока) протеолитик ферментларни ажратиб олинган (папаин, химопапаин, А ва Б пептидазаларни, лизоцимларни): улар шамоллашга карши, коагуляцияланишга карши огрикни колдирувчи бактерияларга киргин берувчи, гемолитик хоссаларга эга.

Келтирилган ферментлар тиббиёт амалиётида кенг кулланилади. Бу ферментлар оксил таркибидаги полипептидларни узиб юбориш кобиятига эга хамда аминокислоталарни улган хужайраларини эритиб юборишга, нормал яшовчи хужайраларга таъсир килмаган холда.

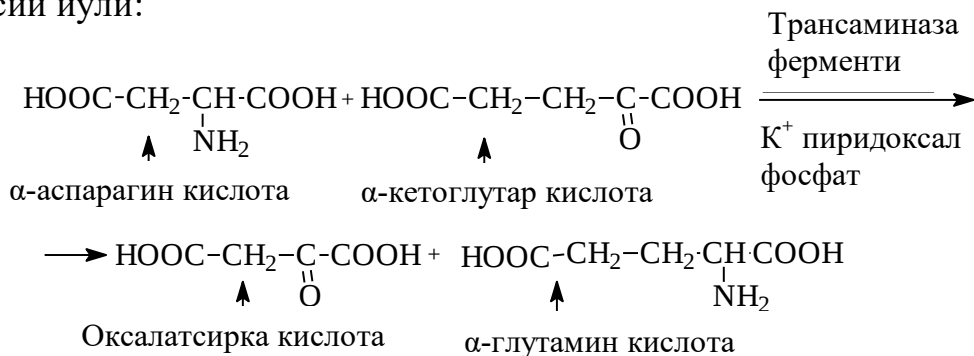
Папаин-ферменти гидролизловчи синфларги кирувчи, пептид занжирли 212 аминокислота колдигидан ташкил топиб Мм =23?406 га тенг; изоэлектрик нуктаси - пХ-8.75 энг юкори катализаторлик хоссаси - пХ = 5-8 оралигида. Асосан молекула таркиби полипептид занжиридан тузилган 3 та дисульфид (С-С) богидан ва 1 та (С-Х) -сулфгидрин яъни тиол гурухларни саклайди. 1г тоза папаин нархи -319,5 \$ 1 г химопапаин-254,4 \$, 100 г тозаланган «ок сути» куритилгани к 45,6 \$

Бу аминокислоталар оксилнинг эрувчанлигини оширмайди, лекин органик жараёнларнинг ферментли катализиди зарур булган кислотали ва асосли функцияни таъминлайди.

Ковун дарахт- (сариса папая)да 19та а-аминокислота бор.

Углеводларнинг метоболизм махсулоти

б) Кайта аминлаш (трансаминлаш) -а-аминокислоталар биосинтезининг асосий йули:



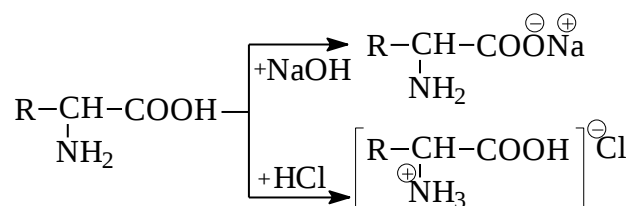
Кайта аминлаш иккита функционал - амино ва карбонил гурухларни узаро алмашинувига асосланган. Бу жараён оксиллар (а-аминокислота) ва карбонсувлар (кетоникислоталар) метаболлизмида боғловчи булим хисобланади. Бу жараён ёрдамида алохида ортикча а-аминокислоталар йукотилади ва шундай килиб хужайралардаги а-аминокислоталар миқдори бошқари турилади.

ИВ. Аминокислоталарнинг кимёвий хоссалари.

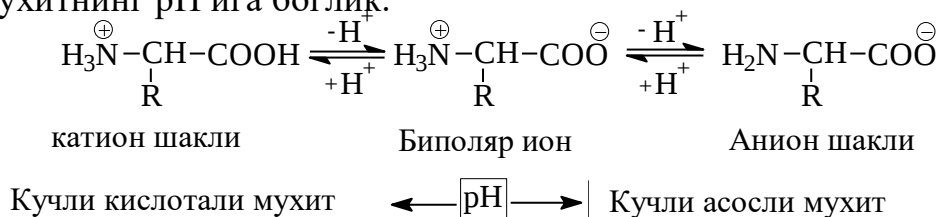
а-Аминокислоталар карбоксил- ва амино-гурухларга хос жараёнларга киришади. Аминокислоталарнинг баъзи кимёвий хоссалари радикалдаги функционал гурухларга асосланган.

Купчилик реакциялар а-аминокислоталарни тахлил килишда ва бир хил моддалар деб хисоблашда амалий аҳамиятга эга.

1.Кислотали ва асосли хоссалари: а-аминокислота молекулаларининг таркибида кислотали (COOH) ва асосли (NH₂) хусусиятга эга булган функционал гурухларнинг мавжудлиги билан амфотер бирикмалар хисобланади. Шунинг учун а-аминокислоталар ишкорлар билан ҳам кислоталар билан ҳам тузлар хосил киладалар:



Сувли эритмаларда аминокислоталар биполяр ион холидаги тенглашган аралашма каби, молекуланинг катион ва анион шаклида учрайди. Тенглик холати мухитнинг рН ига боғлиқ.



Биполяр ионлар микдорининг энг куп булган, а-аминокислоталарнинг энг кам микдоридаги катионли ва анионли формалари узаро тенг булган пХ нинг киймати изоэлектрик нукта дейилади.

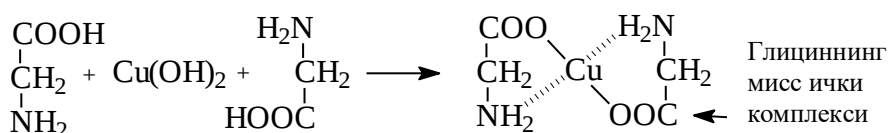
$$pI = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

(ИЭН, пИ), пИ нинг киймати куйидаги тенглама буйича аникланади. pK_{aI} - карбоксил гурухнинг кислоталигини белгилайди.

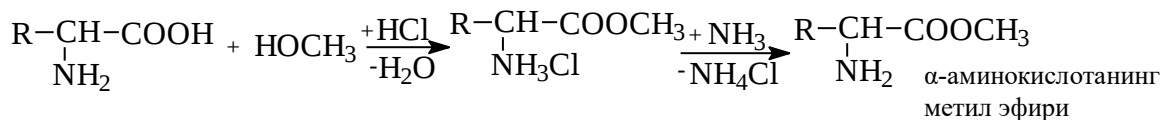
pK_{a2} - аммоний гурухининг кислоталигини белгилайди.

пХ нинг киймат пИ дан кичик булганда а-аминокислоталар катиони (аммоний шакли) катодга харакат килади, пХ нинг киймати пИ дан катта булганда а-аминокислота карбоксилат иони анодга утади. а-аминокислоталарни электрофорез усулида ажратиш шунга асосланган.

2. Карбоксил гурухнинг жараёнлари. Тузлар хосил килиши. а-аминокислоталар асослар билан одатдаги тузлар хосил килади. Огир металлларнинг катиони билан ички комплекс тузлар хосил килади

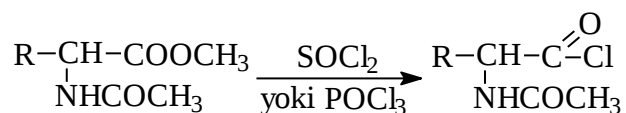


Эфирлар хосил килиш-а-аминокислоталар спиртлар билан кислотали катализатор (газ холдаги Хсл) иштирокида этерификация реакцияси олиб борилганда (аминогурух буйича гидрохлоридлар холида) яхши унум билан мураккаб эфирлар хосил булади. Эркин эфирларни ажратиб олиш учун реакцион аралашмани газ холидаги аммиак билан ишланади:



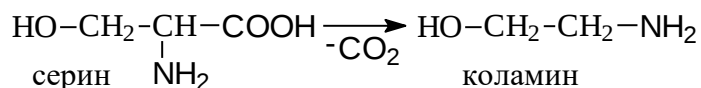
Биринчи марта а-аминокислоталарнинг метил эфирларини кайта хайдашни Э.Фишер (1921й) амалга оширган. Шу вақтдан бошлаб а-аминокислоталарни ажратишда эфирли усули кенг кулланила бошланди, бу усул эса оксил гидролизатларини тахлил килишга йул очиб берди. Эфирли ходисалар а-аминокислоталар аралашмасини газ-суюклик хроматография буйича тахлил килишда кулланилади.

Галогенангидридлар хосил килиш- аминугурух химоя килинган а-аминокислоталарга олтиингугурт оксид-дихлориди (тионилхлорид) SOCl_2 ёки фосфор оксид-учхлориди таъсир эттирилса хлорангидридлар хосил булади:



Пептидлар синтезида Галогенангидридлар олиш (кам холларда) карбокси гурухни фаоллаштиришда кулланилади.

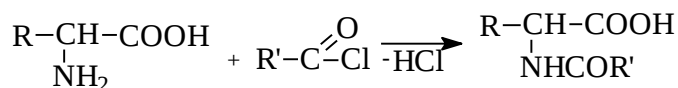
Декарбоксиллаш- Бу жараёни лаборатория шароитида ажралиб чиқаётган CO_2 ни ютувчи барий гидроксид иштирокида α -аминокислоталарни киздириш билан олиб борилади. Организмда ушбу жараён декарбоксилаза ферменти таъсирида боради, бунда купчилик α -аминокислоталар биоген аминларга айланади.



Биогенаминлар-коламин, холин, дофамин, норадреналин, триптамин катта аҳамиятга эга.

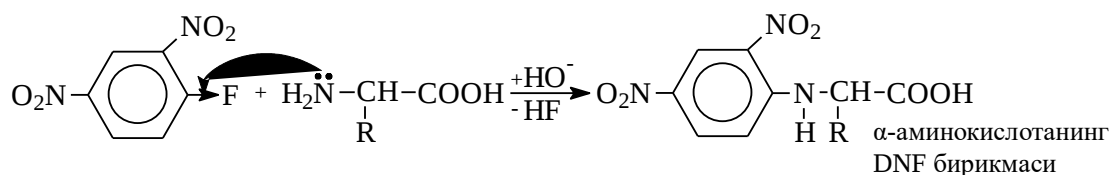
3. Аминогурухунинг жараёнлари.

а) Н- ацил хосилаларининг хосил булиши.

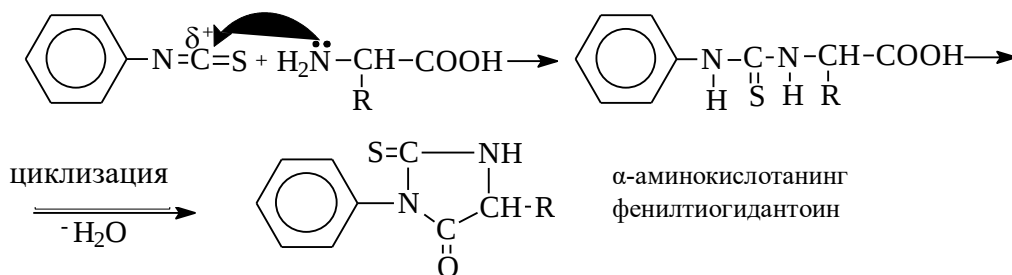


Бу жараён аминогурухни химоя килишда кулланилади ва пептидлар синтезида муҳим аҳамиятга эга.

б) 2, 4- динитрофторбензол билан таъсири (Сенгер реактиви) α -аминокислоталар 2,4- динитрофторбензол (ДНФБ) билан органик эритувчиларда эрийдиган сарик рангга буялган динитрофенилни (ДНФ) хосилалари хосил килади. ДНФ ли хосилалар хроматография усули билан таҳлил килишда кулланилади. Барча α -аминокислоталар ДНФ хосилаларнинг R_f лари маълум.



в) Фенилизотиоцианат билан таъсири (Эдман реакцияси).



Бу жараён пептидлар тузилиши тартбини тасдиқлашда кенг кулланилади.

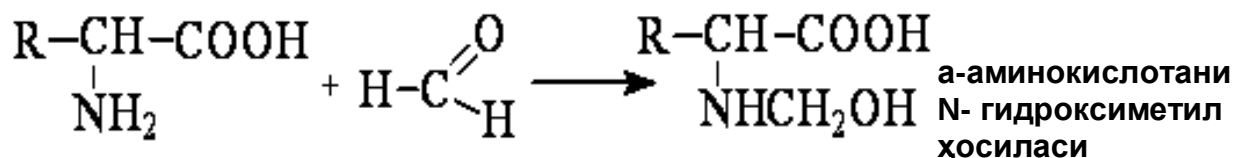
$$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{аспартаза}} \begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$$

$$\xrightarrow{\text{оксалат}} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOH} + \text{NH}_3$$

$$\xrightarrow[\text{in vitro}]{\text{HNO}_2} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH} + \text{N}_2 \uparrow$$

α-кетокислота
 α-гидрокси кислота

Ван Слайка р-си

$$\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} + \text{R}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\underset{\text{N}=\text{CHR}'}{\text{CH}}-\text{COOH} \quad \text{Шифф асоси}$$


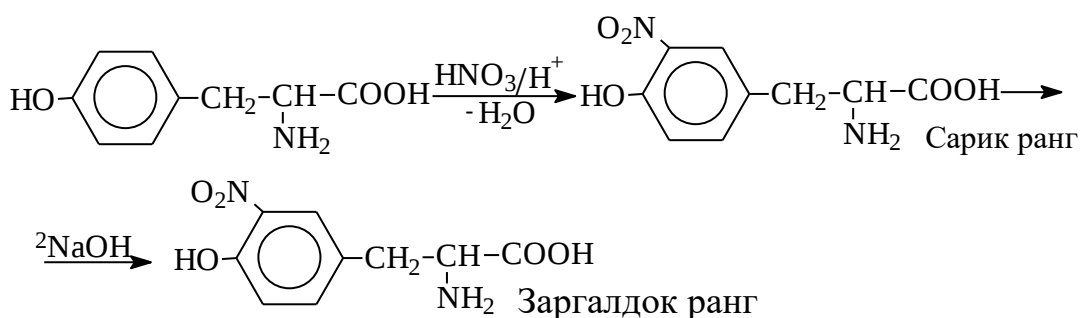
Аминокислоталарни узи амфотер хусусиятга эга булгани учун ишкор билан титрлаб булмайди. Аминокислоталарнинг формалдегид билан ишланган хосилалари эркин карбоксил гурух саклайди ва ишкор билан титрлаб микдори аникланиши мумкин.

а-Аминокислоталарнинг сифатини ва микдорини аниқлашга хизмат киладиган жараёнлар тахлилий ахамиятга эга. Аминларга нитрит кислота таъсир этирилса, азот ажралиб чиқади.

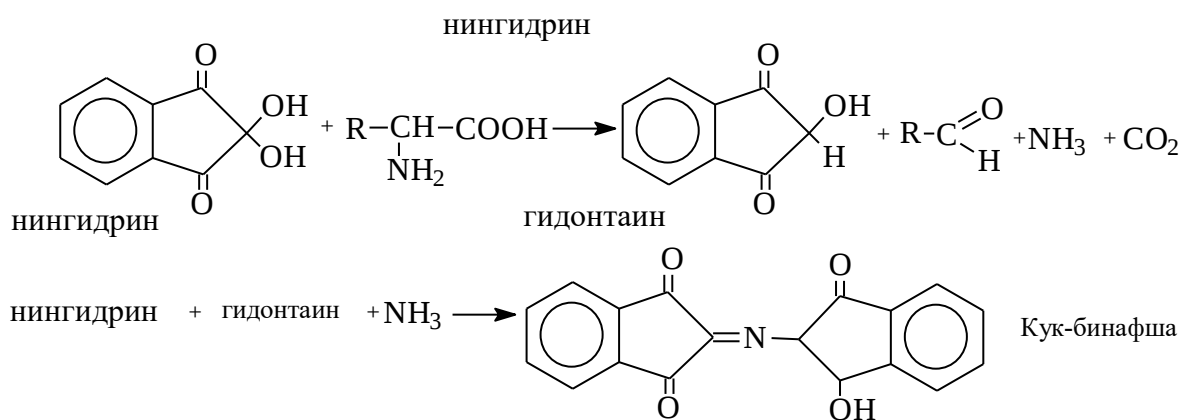
Ван-Слайк усули буйича аминокислоталар таҳлил килинганда азот йигилади ва одатдаги шароитда унинг хажми ўлчанади. Аминокислота микдорини

ажралиб чиқаётган газ хажми билан аниклаш мумкин. Ароматик аминокислоталарни (тирозин, фенилаланин) очиш учун **ксантопротеин** жараёни кулланилади.

Фенилаланинни ёки тирозинни концентрланган нитрат кислотаси билан киздирилганда бензол халқаси нитроланади (сарик ранг). Тирозинга кейин ишкор кушилганда фенол гидроксил гуруҳини ионланиши билан боглик булган заргалдок ранг хосил булади.



Нингидрин билан реакцияси. α-аминокислоталар учун умумий сифат реакцияси булиб нингидрин билан булган жараён хизмат килади. Бу жараён анча мураккаб ва жуда сезгир ва у α-аминокислоталарни хроматограммаларда очиш учун ва спектрофотометрик таҳлилда α-аминокислоталарни миқдорий аниклашда кулланилади.



5. НАЗОРАТ САВОЛЛАРИ

1. α- Аминокислоталарнинг кислотали-асосли хоссалари
2. α- Аминокислоталарнинг стереоизомерияси
3. α- Аминокислоталарнинг аминок- гуруҳи бўйича реакциялари
4. α- Аминокислоталарнинг карбоксил гуруҳи бўйича реакциялари
5. Изоэлектрик нуқта деб нимага айтилади?
6. Алмаштириб бўлмайдиган α- аминокислоталар
7. Гетерохалқали α-аминокислоталарнинг декарбоксилланиш реакцияларини ёзинг.

6. ТАВСИЯ ЭТИЛГАН АДАБИЁТЛАР

I. Асосий

1. А.Г.Махсумов, А.Ж.Жўраев. Биоорганик кимё. «Ибн Сино», Тошкент, 2007.
2. С.С.Қосимова, С.М.Машарипов, Қ.О.Нажимов. Умумий ва биоорганик кимёдан амалий машъулотлар. «Ибн Сино», Тошкент 2001.
3. И.М.Примухамедов. Органик кимё. «Медицина», Тошкент, 1990.
4. Ш.У.Абдуллаев ва бошқалар. Биоорганик кимёдан лаборатория машъулотлари учун методик қулланмалар. Тошкент, 1988.

II. Кушимча:

5. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Биоорганическая химия. «Медицина», М., 1993.
6. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. «Медицина» М., 1985.
7. А.Абдусаметов, С.Искандаров, Р.Шоймарданов. Органик химия. «Ўқитувчи», Тошкент. 1979.
8. Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. «Просвещение», М., 1987.
9. А.Райлс ва б. Основы органической химии. «Просвещение», М., 1983.
10. З.Б. Гауптман ва б. Органическая химия. «Просвещение», М., 1983.
11. Дж. Робертс, М.Касерио. Основы органической химии. «Мир», М., 1978.
12. Т.И.Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Ленинград, 1982