

hoch360.net

CHƯƠNG II: AMINOAXIT - PROTIT

Bài: AMINOAXIT

I. ĐỊNH NGHĨA-CẤU TRÚC - DANH PHÁP

1. **Định nghĩa:** Aminoaxit là các HCHC tạp chức, phân tử có chứa đồng thời nhóm chức $-NH_2$ (amino) và $-COOH$ (-cacboxyl)

2. **Công thức tổng quát:**

- CT chung: $(NH_2)_x R (COOH)_y$
 $x = y$ hoặc $x > y$ hoặc $y > x$
- Khi $x=1, y=1$, R: no, mạch hở thì CT là
 $NH_2 - C_nH_{2n} - COOH$

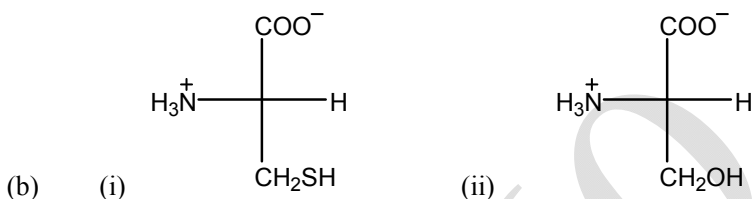
VD: $C_3H_7O_2N \rightarrow$ Đồng phân aa?(2 đ p)

3. **Cấu trúc: Đa số các aa thiên nhiên là các α , dãy L**

trạng thái rắn tồn tại ion lưỡng cực, trong dung dịch tồn tại ở dạng cân bằng

Ví dụ 1: Cấu hình R/S và D/L của hầu hết các amino axit là gì? (b) Viết cấu hình tuyệt đối của (i) L- cystein và (ii) L-serin.

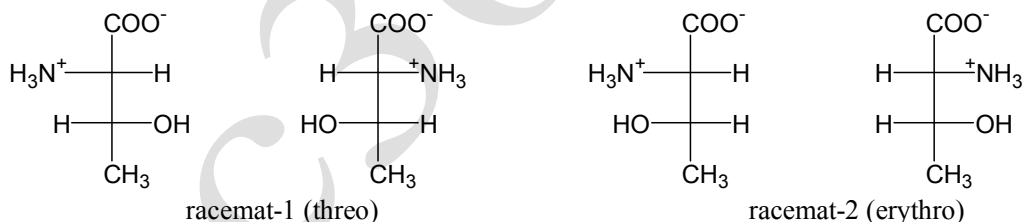
(a) S và L



Ví dụ: (a) Viết tất cả các đồng phân lập thể của threonin (dạng công thức Fischer).

(b) Xác định L-threonin và cho biết danh pháp R/S của nó.

(a)



(b) Các cấu hình tương ứng với racemat-1 là L- và D-threonin, với racemat-2 là L- và D-allothreonin, L- được xác định theo cấu hình của C^α . Nếu có một C bất đối trong nhóm R, cấu hình của nó không liên quan đến kí hiệu D,L hay R,S của amino axit. L-threonin là (2S,3R). Đồng phân lập thể dia - (2S,3S)-threonin- được gọi là L-allothreonin

4. Danh pháp:

a, Tên thường:

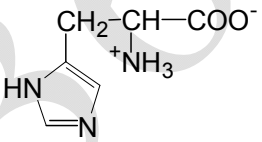
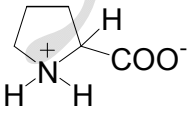
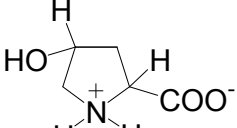
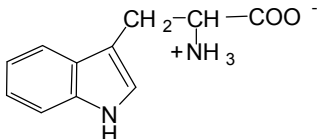
Axit + Kí hiệu vị trí ($-NH_2$) [$\alpha(\beta, \gamma, \delta, \epsilon, \dots)$] + amino + tên thông thường của axit tương ứng

b, Tên quốc tế:

Axit + vị trí nhóm $-NH_2$ + amino + tên quốc tế của axit HC.

5. Tính axit, bazơ của aa

Tên	Kí hiệu	Công thức
		Monoaminomonocacboxylic
Glixin	Gly	$H_3N^+CH_2COO^-$

Alanin	Ala	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$
Valin*	Val	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{i-Pr})\text{COO}^-$
Leuxin*	Leu	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{i-Bu})\text{COO}^-$
Isoleuxin*	ILeu	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{s-Bu})\text{COO}^-$
Serin	Ser	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COO}^-$
Threonin*	Thr	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CHOHCH}_3)\text{COO}^-$
		Monoaminodicarboxylic và dẫn xuất amit
Axit aspartic	Asp	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
Asparagin	Asp(NH ₂)	$\text{H}_2\text{NOC-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
Axit glutamic	Glu	$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
Glutamin	Glu(NH ₂)	$\text{H}_2\text{NOC-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
		Diaminomonocarboxylic
Lysin*	Lys	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$
Hydroxylizin	Hylys	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$
Arginin*	Arg	$\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$
		Aminoaxit chứa lưu huỳnh
Systein	CySH	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{COO}^-$
Cystin	CySSCy	$\text{OOC-CH}(\text{NH}_3^+)\text{CH}_2\text{S-SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
Methionin*	Met	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
		Aminoaxit thơm
Phenylalanin*	Phe	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
Tyrosin	Tyr	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
		Aminoaxit dị vòng
Histidin*	His	
Prolin	Pro	
Hydroxyprolin	Hypro	
Tryptophan*	Try	

II. Tính chất vật lý:

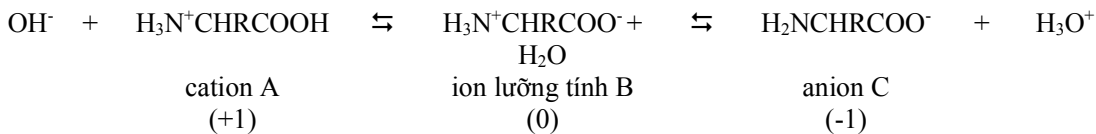
Chất rắn, không màu, đa số tan tốt, có nhiệt độ nước tương đối cao.

III. Tính chất hoá học:

1. Tính chất axit-bazo: Điểm đẳng điện

Tính lưỡng tính





Giá trị pH mà tại đó phân tử aminoaxit tồn tại ở dạng ion lưỡng cực (I) cân bằng về điện tích và không di chuyển về một điện cực nào cả được gọi là điểm đẳng điện và kí hiệu là p_{H1}.

Giá trị về điểm đẳng điện của các aminoaxit thiên nhiên được giới thiệu ở bảng 17.1.

Điểm đẳng điện của các axit monoaminomonocarboxylic tính được theo biểu thức:

$$pH_1 = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}$$

Giá trị pK_{a1} ứng với nhóm -COOH, pK_{a2} ứng với nhóm $-\overset{+}{N}H_3$. Ví dụ đối với glyxin, pK_{a1} = 9,6 tính được pH₁ = (2,34 + 9,6) : 2 = 5,97.

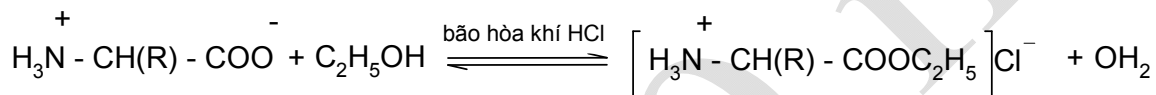
Các aminoaxit có giá trị pH₁ khác nhau nên ở một giá trị pH xác định các aminoaxit sẽ dịch chuyển về catot hoặc anot với những vận tốc khác nhau. Dựa vào đặc tính này người ta đã xây dựng phương pháp điện di để phân tách aminoaxit từ hỗn hợp của chúng.

2. Tính chất của nhóm cacboxyl:

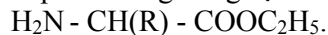
a, Phản ứng este hoá:

Tương tự axit cacboxylic, aminoaxit phản ứng với ancol có axit vô cơ xúc tác cho este (ở dạng muối).

Ví dụ:

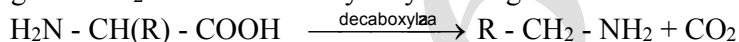


Rửa sản phẩm bằng dung dịch NH₃ sẽ thu được este:



b, Phản ứng decacboxyl hoá:

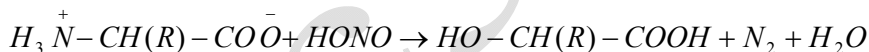
Phản ứng tách CO₂ từ nhóm cacboxyl xảy ra trong cơ thể nhờ enzym decacboxylaza:



3. Tính chất của nhóm amino:

a, Phản ứng với axit nitơ HNO₂

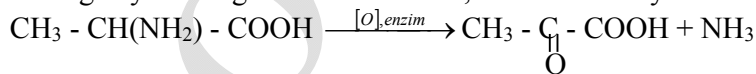
Tương tự các amin bậc một, aminoaxit phản ứng với axit nitơ giải phóng ra N₂ và tạo thành hidroxiaaxit:



Dựa vào thể tích N₂ thoát ra có thể tính được lượng aminoaxit trong dung dịch.

b, Phản ứng deamino hoá (tách nhóm amino)

Phản ứng xảy ra trong cơ thể nhờ enzym, aminoaxit chuyển thành xetoaxit và NH₃. Ví dụ:

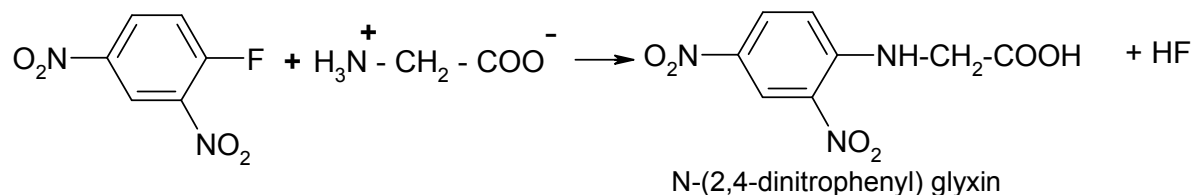
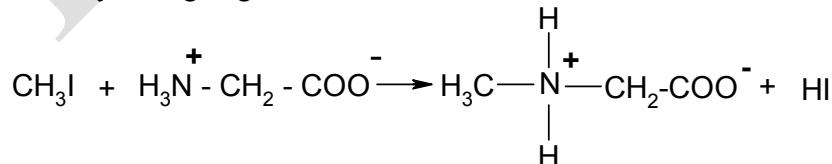


Alamin

Axit piruvic

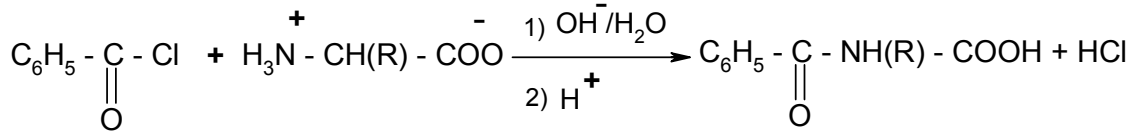
c, Phản ứng ankyl hoá hoặc aryl hoá

Nhóm amino của aminoaxit được ankyl hoá hoặc aryl hoá bằng dẫn xuất halogen tạo ra dẫn xuất N-ankyl hoặc N-aryl tương ứng. Ví dụ :



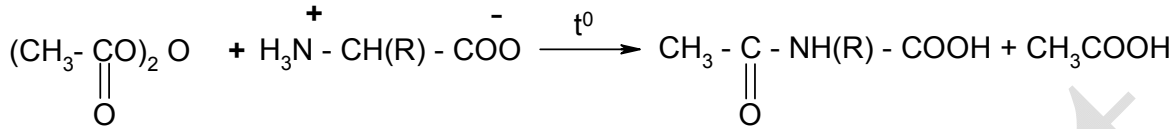
d, Phản ứng axyl hoá:

Nhóm amino của phân tử aminoaxit được axyl hoá dễ dàng bởi halogenua axit trong môi trường kiềm.
Ví dụ:



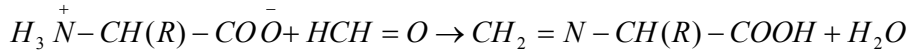
Cũng có thể axyl hóa bằng anhidrit axetic:

Cũng có thể axyl hóa bằng anhidrit axetic:



e, Phản ứng ngưng tụ với andehit fomic (Phản ứng sorenxen)

Aminoaxit phản ứng dễ dàng với andehit fomic tạo thành dẫn xuất chứa nhóm metylenamino:

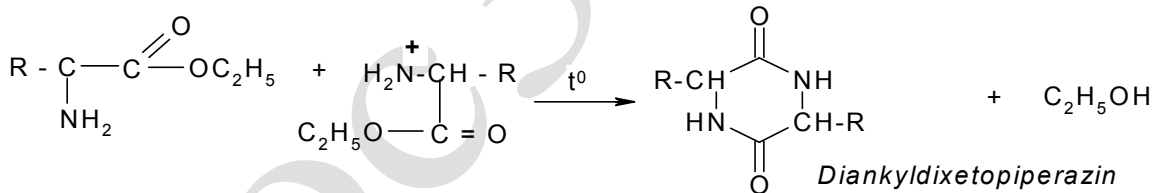
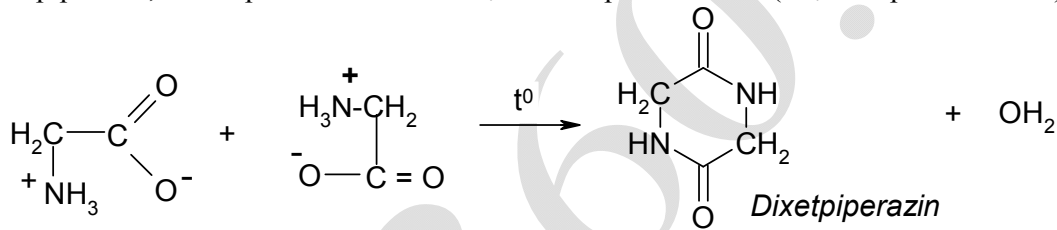


Do nhóm amino đã bị khoá nên có thể chuẩn độ nhóm cacboxyl bằng kiềm. Đây là phản ứng quan trọng dùng để định lượng aminoaxit và để đánh giá mức độ thủy phân protein.

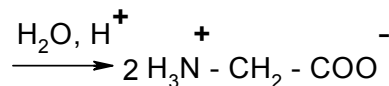
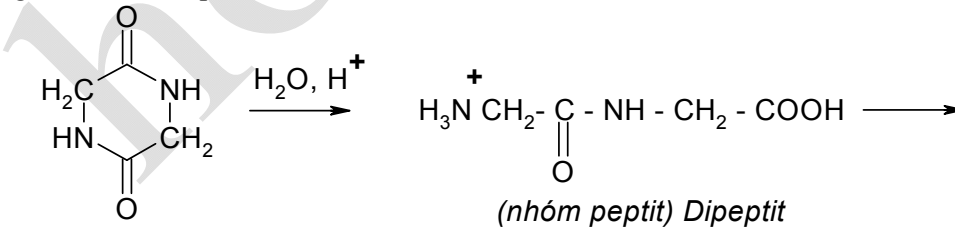
4. Tính chất của cả phân tử:

a, Tác dụng của nhiệt

Các α -aminoaxit (hoặc este của chúng) khi đun nóng tạo thành điamit vòng 6 cạnh được gọi là đixetopiperazin, do hai phân tử aminoaxit bị tách hai phân tử nước (hoặc hai phân tử ancol). Ví dụ:

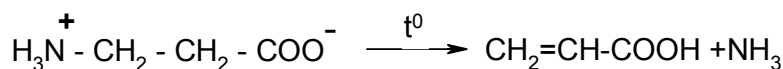


Tương tự các amit, các đixetopiperazin bị phân huỷ trong môi trường axit hoặc bazơ, trước hết mở vòng tạo thành hai phân tử aminoaxit:

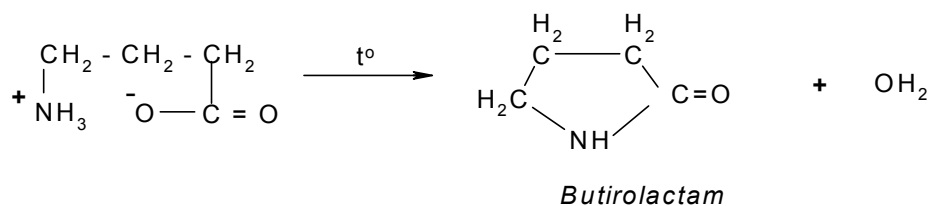


Khi đun nóng, dipeptit lại khép vòng tạo thành đixetopiperazin.

Các β -aminoaxit bị tách NH_3 bởi nhiệt tạo thành axit α , β -không no:

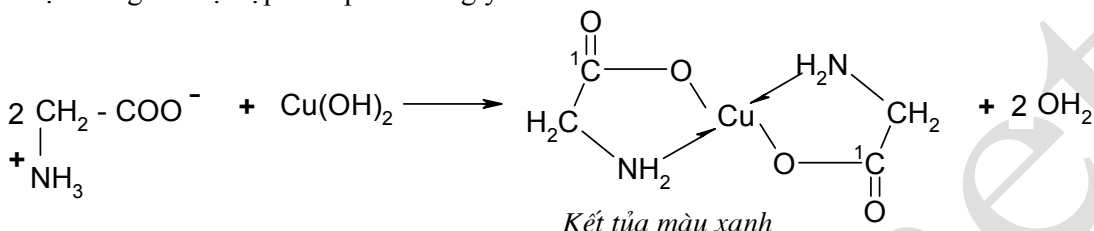


Các γ, δ -val ϵ -aminoaxit dưới tác dụng của nhiệt bị tách nước tạo thành amit vòng, thường gọi là lactam:



b, Phản ứng tạo hợp chất phức

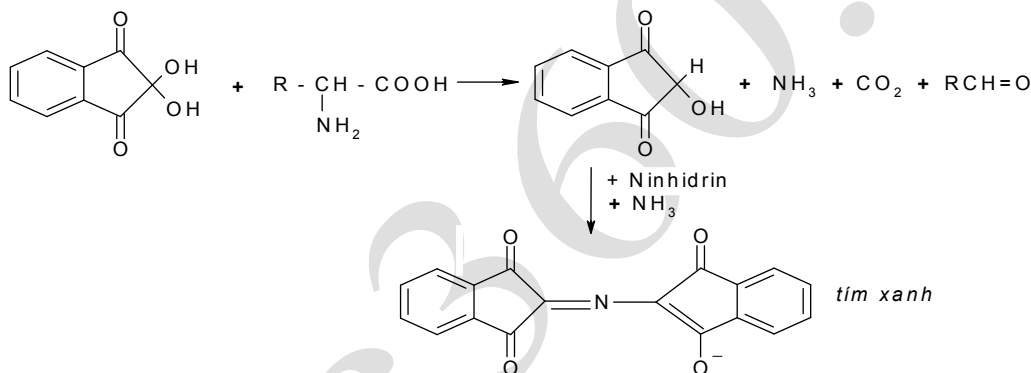
Các α -aminoaxit phản ứng được với một số ion kim loại nặng cho hợp chất phức khó tan, thường có màu đặc trưng. Ví dụ hợp chất phức của glyxin với Cu^{2+} :



5. Phản ứng màu của aminoaxit:

a, Phản ứng với ninhidrin

Các α -aminoaxit phản ứng với ninhidrin (còn gọi là trixeto hiđrinden hiđrat) cho sản phẩm màu tím xanh tan trong nước (riêng prolin cho sản phẩm màu vàng):



Phản ứng rất nhạy, có thể phát hiện đến microgam α -aminoaxit, vì vậy phản ứng này được dùng để phân tích định tính và định lượng các α -aminoaxit. Để định lượng α -aminoaxit có thể dùng phương pháp so màu đo cường độ màu dung dịch phản ứng, hoặc dùng phương pháp đo thể tích CO_2 .

b, Phản ứng xangtoproic

Các aminoaxit có gốc hiđrocacbon thơm (Phe, Tyr, Trp...) phản ứng với HNO_3 đặc nóng cho sản phẩm màu vàng.

c, Phản ứng với thuốc thử Milon

Các aminoaxit có gốc phenol (Tyr...) phản ứng với thuốc thử Milon (hỗn hợp $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ và HNO_3 đặc) khi đun nóng cho sản phẩm màu đỏ.

d, Phản ứng Pauli

Phản ứng Pauli đặc trưng cho tryptophan. Tryptophan phản ứng với axit điazobenzensunfonic trong dung dịch kiềm cho sản phẩm có màu đỏ anh đào.

e, Phản ứng Adamkevic và Hopkin

Phản ứng đặc trưng cho aminoaxit chứa vòng indol như tryptophan. Tryptophan phản ứng với axit gloxilic ($\text{O}=\text{CH}-\text{COOH}$) có mặt H_2SO_4 đặc cho sản phẩm có màu tím.

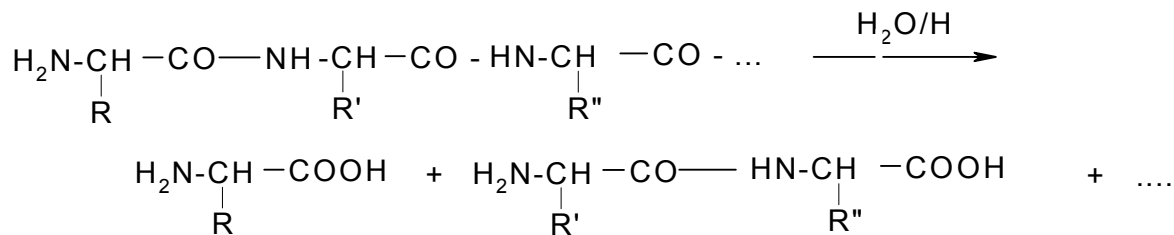
g, Phản ứng Sacaguchi

Phản ứng đặc cho arginin. Arginin phản ứng với hỗn hợp natri α -naphatolat và natri hipobromat cho sản phẩm màu đỏ.

IV-ĐIỀU CHẾ AMINOAXIT

1. Thủy phân protein

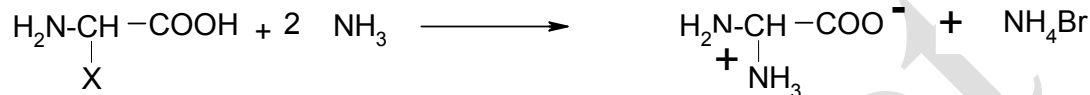
Thủy phân protein nhờ xúc tác axit, hoặc kiềm hay enzim thu được hỗn hợp các L-aminoaxit:



Nhờ các phương pháp thích hợp (sắc, kí, điện li...) có thể tách riêng rẽ từng aminoaxit.

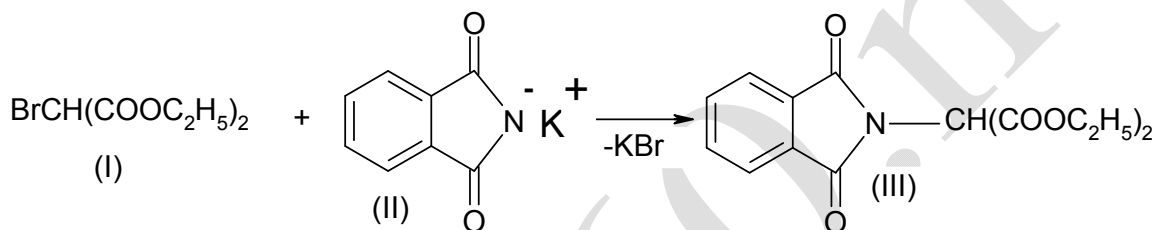
2. Amin hoá axit α -halogencacboxylic (phương pháp Peckin)

Cho axit α -halogencacboxylic tác dụng với dung dịch amoniac đặc ở nhiệt độ phòng thu được α -aminoaxit.



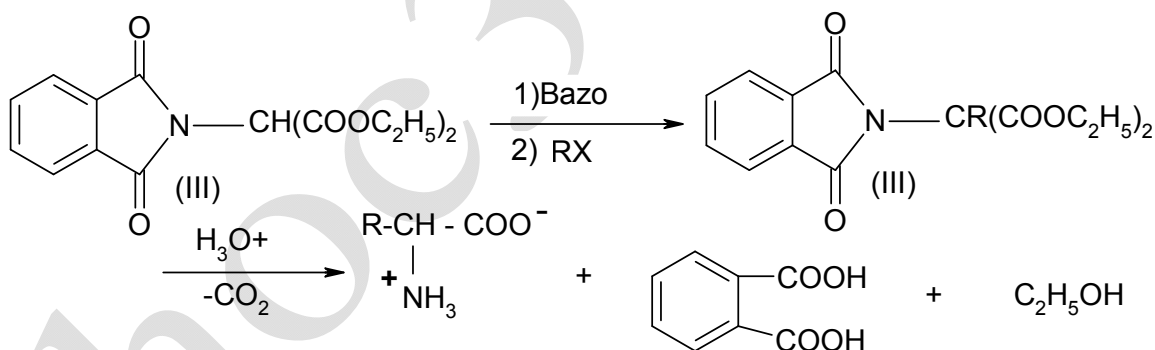
3. Ankyl hoá các este của axit aminomalononic N-thế

Este của axit aminomalononic N-thế (III) được điều chế từ dietyl monobrommalonat (I) và kali phtalimidat (II):

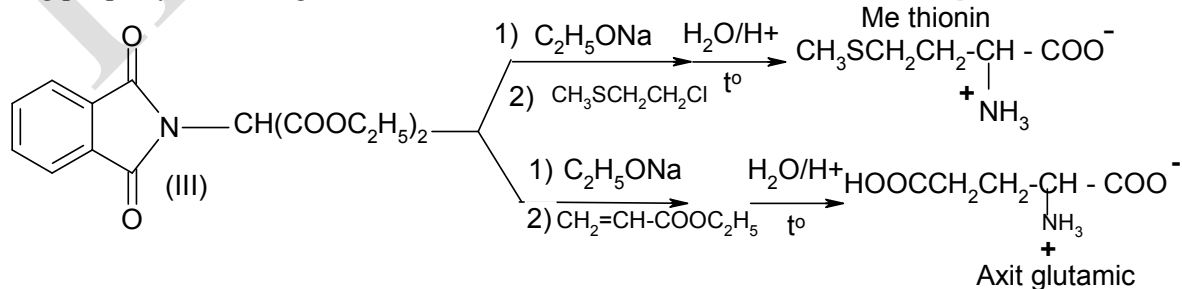


DietylN-phtalimitmalonat

Dietyl N-phtalimit malonat (III) được ankyl hoá bởi ankyl halogenua hoặc hợp chất caconyl α , β -không no, sau đó đun nóng sản phẩm ankyl hoá trong môi trường axit xảy ra qua quá trình thủy phân este và decarboxyl hoá thu được α -aminoaxit:



Phương pháp này được dùng để điều chế nhiều α -aminoaxit, ví dụ methionin, axit glutamic...:



4. Tổng hợp Strecker (Strecker)

Các α -aminoaxit cũng được tổng hợp bằng cách thủy phân các α -aminonitrin theo sơ đồ phản ứng: