III.B.Sc.,CHEMISTRY

ORGANIC CHEMISTRY – II

SEMESTER – VI

UNIT – II

AMINO ACIDS

By,

Dr. B.SHARMILA INDIRANI,

ASSOCIATE PROFESSER OF CHEMISTRY,

PERIYAR ARTS CHEMISTRY,

CUDDALORE – 1.

UNIT-II

அமினோ அமிலங்கள்:-

சிக்கலான வடிவமைப்பைக் கொண்ட புரதங்களின் மூலக்கூறு உருவமைப்பு அமினோ அமிலங்களால் ஆனது. புரதங்களை நீராற்பகுத்தால் α-அமினோ அமிலங்களின் கலவை கிடைக்கிறது.

அமினோ அமிலங்களில் அமினோ தொகுதியும், கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தொகுதியும் உள்ளது. அமினோ அமிலங்கள் பின்வருமாறு எழுதப்படுகிறது.

$$H_2N - \underset{R}{\overset{H}{C}} - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OH$$

H_2N → அமினோதொகுதி.

$-COOH$ → கார்பாக்ஸிலிக் தொகுதி

R = ஆல்கைல் / அரைல் / ஏதேனும் ஒரு அணு அல்லது ஹைட்ரஜன்.

α-அமினோ அமிலங்களின் தொகுப்பு முறை:-

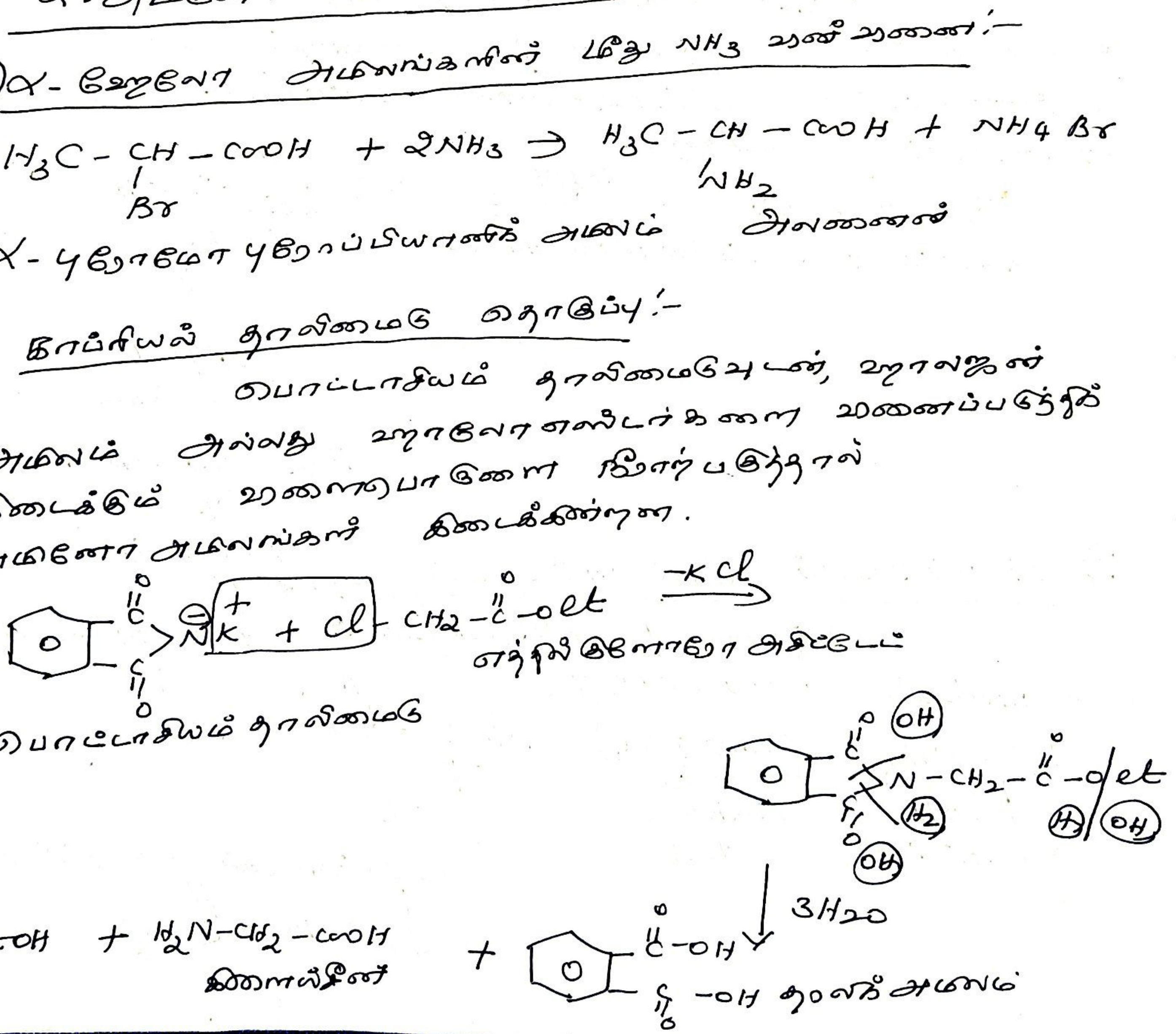
(1) α-ஹேலோ அமிலங்களின் மீது NH_3 வினை:-

$$H_3C - \underset{Br}{CH} - COOH + 2NH_3 \rightarrow H_3C - \underset{NH_2}{CH} - COOH + NH_4Br$$

α-புரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலம்   அலனைன்

(2) காப்ரியல் தாலிமைடு தொகுப்பு:-

பொட்டாசியம் தாலிமைடுடன், ஹாலஜன் அமிலம் அல்லது ஹாலோஎஸ்டர்களை வினைப்படுத்தி கிடைக்கும் வினைபொருளை நீராற்பகுத்தால் அமினோ அமிலங்கள் கிடைக்கின்றன.



(3) ஸ்ட்ரெக்கர் தொகுப்பு :-

ஆல்டிஹைடுகளை, அம்மோனியம் சயனைடுடன் வினைப்படுத்தி கிடைக்கும் அமினோநைட்ரைலை நீராற்பகுக்கும் போது, அமினோ அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + H_2NH_2CN \longrightarrow H_3C-\underset{|\\NH_2}{CH}-CN$$

அம்மோனியம் சயனைடு (அமினோ நைட்ரைல்)

$$\downarrow 3H_2O \text{ நீராற்பகுத்தல்}$$

$$NH_4OH + H_3C-\underset{|\\NH_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

அலனைன்

(4) கூப் தொகுப்பு :-

α-கீட்டோ அமிலம், NH_3 உடன் வினைப்பட்டு கிடைக்கக் கூடிய இமினை வினையூக்கியின் முன்னிலையில் ஒடுக்கவினைக்கு உட்படுத்தும் போது அலனைன் கிடைக்கிறது.

$$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-COOH \xrightarrow{H_2NH} H_3C-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

α-கீட்டோபுரோப்பியானிக் அமிலம் — இமின்

$$\downarrow H_2/Pd \text{ ஒடுக்கவினை}$$

$$H_3C-\underset{|\\NH_2}{CH}-COOH$$

அலனைன்

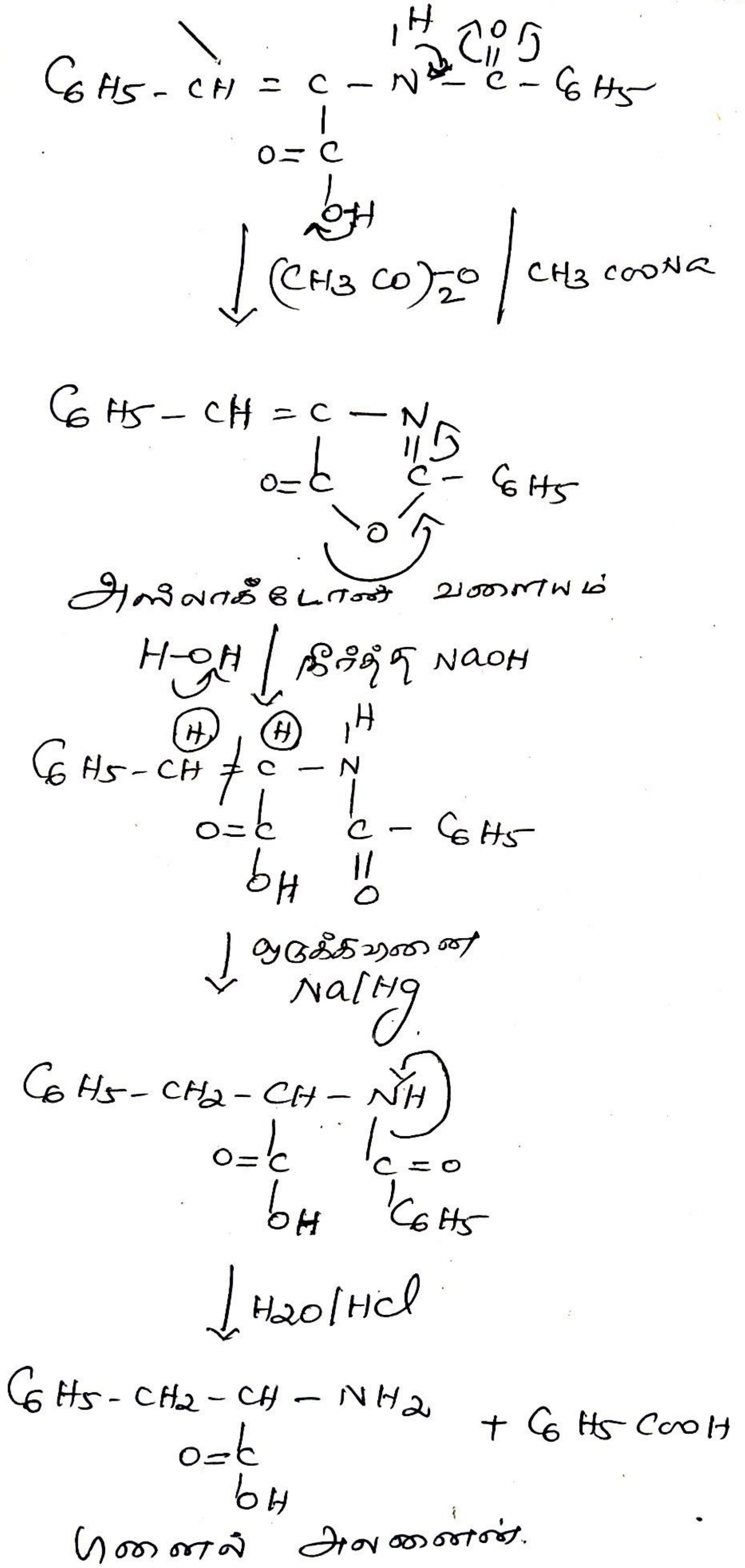
(5) எர்லன்மேயர் அஸ்லாக்டோன் தொகுப்பு :-

இத்தொகுப்பு அரோமேட்டிக் அமினோ அமிலங்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

$$\underset{\underset{COOH}{|}}{H_2C}-NH_2 \xrightarrow[NaHCO_3,\ -HCl]{C_6H_5COCl} \underset{\underset{COOH}{|}}{H_2C}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$$

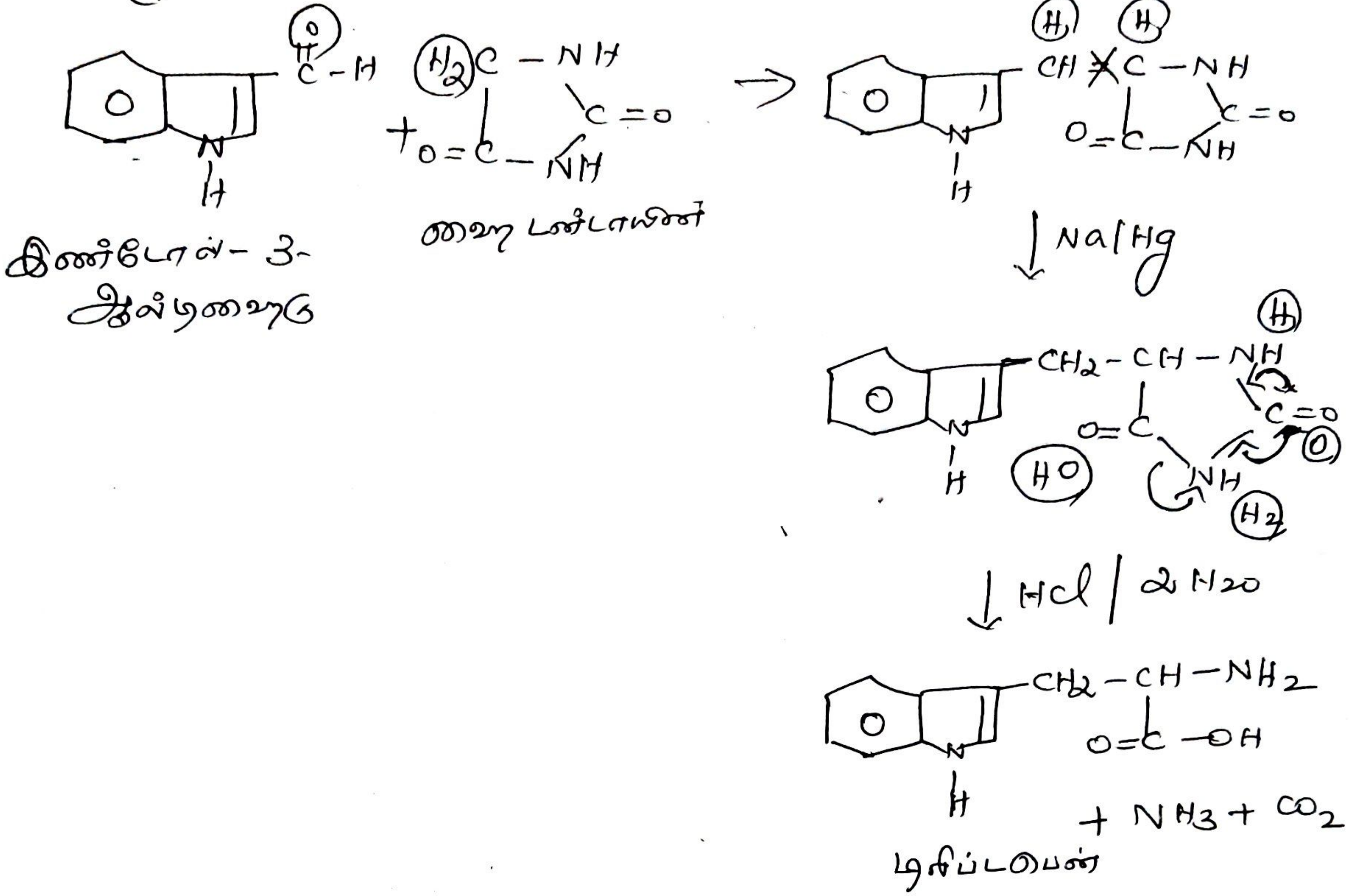
கிளைசின் — பென்சாயல் கிளைசின்

$$\downarrow C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$$


(CH3CO)2O / CH3COONa
அஸ்லாக்டோன் வளையம்
H-OH / நீர்த்த NaOH
ஒடுக்கவினை
Na/Hg
H2O/HCl
+ C6H5COOH
பினைல் அலனைன்.

⑥ <u>ஹைடன்டாயின் முறை:-</u>

(டிரிப்டபேன் தயாரித்தல்)



வேதி வினைகள்:-

I COOH - தொகுதியினால் ஏற்படும் வினைகள்:-

(1) காரங்களுடன் உப்பு உருவாதல்:-

$$H_2N-CH_2-COOH + NaOH \rightarrow H_2N-CH_2-COO^-Na^+ + H_2O$$

கிளைசீன் — கிளைசினின் சோடியம் உப்பு.

(2) உலர்ந்த ~~HCl~~ C_2H_5OH உடன் எஸ்டர் உருவாதல்:-

$$H_2N-CH_2-COOH + H-OC_2H_5 \xrightarrow{H^+} H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOC_2H_5 + H_2O$$

எத்தில் அமினோ அசிட்டேட்

(3) கார்பாக்ஸில் தொகுதி நீக்கல் வினை:-

$$H_2N-CH_2-COOH + Ba(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} H_2N-CH_3 + BaCO_3 + H_2O$$

மெத்திலமீன்.

(4) $LiAlH_4$ உடன் ஒடுக்க வினை:-

$$H_2N-CH_2-COOH + 4[H] \xrightarrow{LiAlH_4} H_2N-CH_2-CH_2-OH + H_2O$$

2-அமினோ எத்தனால்

(5) PCl_5 உடன் வினை:-

$$H_2N-CH_2-COOH + PCl_5 \rightarrow H_2N-CH_2-COCl + POCl_3 + HCl$$

கிளைசீன் அமில குளோரைடு

(6) அணைவுச் சேர்மம் உருவாதல்:-

அமினோ அமிலங்கள் உலோக ஆக்ஸைடுகள் அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடுகளுடன் வினைபுரிந்து, அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது.

$$2NH_2-CH_2-COOH + Cu^{2+} \rightarrow (H_2N-CH_2-COO)_2Cu + 2H^+$$

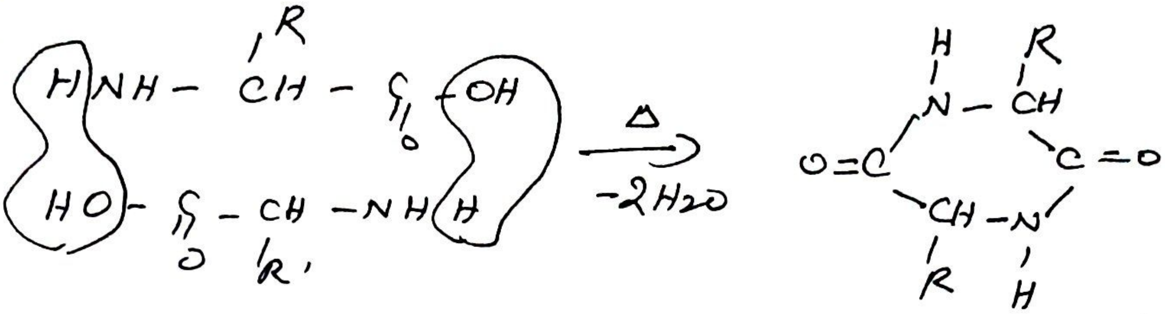
(7) அனைத்து α-அமினோ அமிலங்களும், நின்ஹைட்ரினுடன் வினைபுரிந்து ஊதா நிறமுடைய சேர்மத்தைத் தருகிறது.

அமினோ அமிலத்தின் NH_2 தொகுதியினால் ஏற்படும் வினைகள்:-

(1) அமினோ அமிலங்கள் கனிம அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து உப்புக்களைத் தருகிறது.

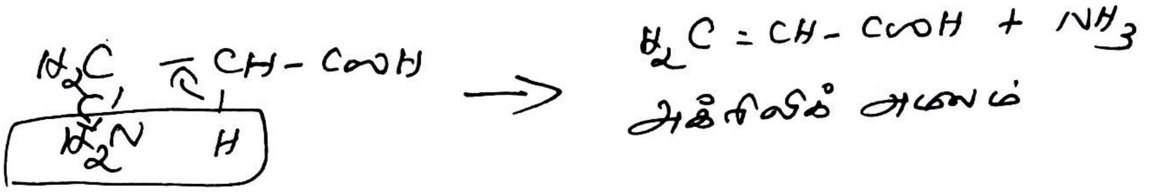
$$H_2N-CH_2-COOH + HCl \rightarrow Cl^-\overset{+}{N}H_3-CH_2-COOH$$

கிளைசீன் — கிளைசீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு

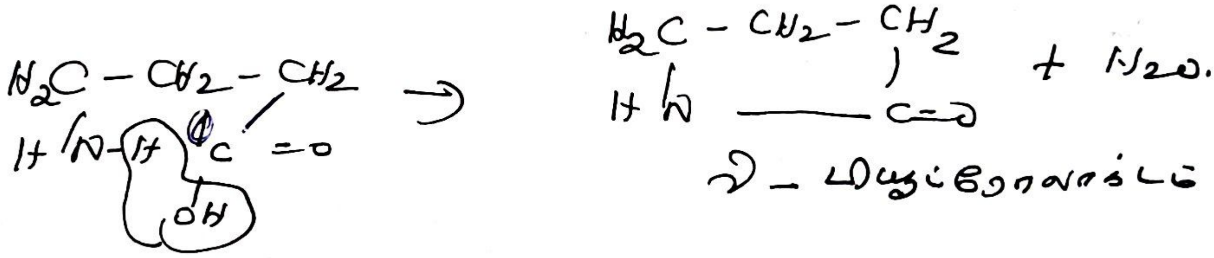


டைக்கீட்டோபைப்பரசின்

(2) β-அமினோ அமிலத்தை வெப்பப்படுத்தும்போது, ஒரு மூலக்கூறு NH_3 நீக்கப்பட்டு, நிறைவுறா அமிலத்தைத் தருகிறது.



(3) γ மற்றும் δ அமினோ அமிலங்கள் ஒரு மூலக்கூறு NH_3 மற்றும் COOH மூலங்களை இழந்து லாக்டோன் எனப்படும் வளைய அமைடைத் தருகிறது.



அமினோ அமிலங்களின் ஈரியல்புப்பண்பு, இருமுனைய அயனி மற்றும் சமமின்புள்ளி:-

அமினோ அமிலங்களில் அமிலப்பண்புள்ள -COOH தொகுதியும், காரப்பண்புடைய $-NH_2$ தொகுதியும், அகநடுநிலையாக்கல் வினையில் ஈடுபெற்று இருப்பதால், அமினோஅமிலம், பின்வருமாறு அகஉப்பு (inner salt) வடிவில் உள்ளது.

$R-\underset{NH_3^{\oplus}}{CH}-COO^{\ominus}$ — இதனை அகஉப்பு, இருமுனைய அயனி (Zwitter ion) இருமுனை அயனி (dipolar ion) என அழைக்கலாம்.

அமினோஅமிலம், அகவப்பாக இருக்கும்போது உப்பியல்பு பண்புடையது. இவ்வமைப்பு (I) ஆனது பின்வரும் பண்புகளிலிருந்து உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

(1) அமினோ அமிலங்கள் நீரில் நன்கு கரைகின்றன. கரிமக்கரைப்பான்களில் கரைவதில்லை. இப்பண்பானது முனைவுற்ற சேர்மங்களின் பண்பை ஒத்துள்ளது.

(2) அமினோ அமிலங்களின் இருமுனைத்திருப்புத்திறன் மதிப்பானது மிகவும் அதிகமாக உள்ளது.

(3) அமினோ அமிலங்கள் எளிதில் ஆவியாகாத படிகத் திண்மங்களாக உள்ளன. அவற்றின் உருகுநிலை மிக அதிகமாக உள்ளது. ஆனால் அமீன்களோ, கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களோ மிகக் குறைவான உருகுநிலையே கொண்டுள்ளன.

(4) அமினோ அமிலங்கள் நடுநிலைச் சேர்மங்கள். அவற்றின் Ka மற்றும் Kb மதிப்புகள் மிகக் குறைவாகவே உள்ளன.

(5) அவற்றின் இயல்நிறமாலையில் $-NH_2$ க்கு மற்றும் $-COOH$ தொகுதிக்கான பட்டைகள் கிடைக்கவில்லை.

<u>சமமின்புள்ளி:-</u>

(i) அமினோ அமிலக் கரைசலை மின்புலத்தில் வைக்கும்போது, கரைசலின் அமில/காரத்தன்மையைப் பொறுத்து, அவை நேர்மின்முனை அல்லது எதிர்மின்முனையை நோக்கி நகர்கிறது.

(ii) இருமுனை அயனியானது, அமிலக் கரைசலில் நேர்மின் அயனியாகவும், காரக் கரைசலில் எதிர்மின் அயனியாகவும், பின்வருமாறு உள்ளது.

$$\underset{(II)}{H_2N-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus}} \xleftarrow{OH^-} \underset{(I)}{H_3\overset{\oplus}{N}-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-COO^{\ominus}} \xrightarrow{H^+} \underset{(III)}{H_3\overset{+}{N}-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-COOH}$$

(II) (எதிர்மின் அயனி. சமமின்புள்ளிக்கு அதிகமான pH).

(I) இருமுனை அயனி

(III) நேர்மின் அயனி (சமமின்புள்ளிக்கு குறைவான pH)

(iii) காரக்கரைசலில் எதிர்மின் அயனி (II) ஆனது, நேர்மின்அயனி (III) ஐ விட அதிகமான செறிவில் இருப்பதால், அமினோ அமிலம் நேர்மின்தகட்டை நோக்கி நகர்கிறது.

(iv) அமிலக்கரைசலில், நேர்மின்அயனி (III) ஆனது, அதிக செறிவில் இருப்பதால், அமினோ அமிலம் எதிர்மின் தகட்டை நோக்கி நகர்கிறது.

(v) ஆனால் ஒரு குறித்த pH-ல் மட்டும், அமினோஅமிலமானது எந்தவொரு மின்முனையையும் நோக்கி நகராமல் இருக்கும். இந்த pH-ல் அமினோஅமிலம் முழுவதும் இருமுனை அயனியாக இருப்பதே இதற்குக் காரணம்.

(vi) ஒரு அமினோஅமிலம், மின்புலத்தில் எந்தவொரு மின்முனையையும் நோக்கி நகராது உள்ள pH மதிப்பே, அந்த அமினோ அமிலத்தின் சமமின்புள்ளி எனப்படும்.

(vii) தனது சமமின்புள்ளியில், அமினோஅமிலம், மிகவும் குறைவாகக் கரைகிறது. இந்தப் பண்பைக் கொண்டு அமினோ அமிலங்களைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுக்கலாம்.

(viii) அமினோ அமிலத்தின் அமில, காரப்பண்புகளை அளக்கும் அளவுகோல் சமமின்புள்ளி ஆகும்.

அமிலங்களுக்கு

(a) எளிய அமினோ pH 5-6

(b) அமில ,, pH 3 வரை

(c) கார ,, pH 10 வரை.

அமினோ அமிலங்களின் வகைகள்:-

I அமினோ அமிலத்தில் COOH இடத்தைப் பொறுத்து NH_2 இருக்கும் தன்மை:-

(i) α- அமினோ அமிலங்கள்:-

அமினோ அமிலங்களில், COOH - தொகுதி இணைந்துள்ள கார்பனுக்கு α- கார்பன் இருக்கும் NH_2 தொகுதி பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கும்.

(E.g) $H_2C(NH_2)-COOH$ கிளைசின்.

$H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH$ லைசின்.

(ii) β- அமினோ அமிலங்கள்:-

அமினோ அமிலங்களில், COOH தொகுதி இணைந்துள்ள கார்பனுக்கு β- கார்பன் இருக்கும் NH_2 தொகுதி பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கும்.

$CH_2(NH_2)-CH_2-COOH$ β- அமினோ புரோப்பியானிக் அமிலம்.

(iii) γ- அமினோ அமிலம்:-

அமினோ அமிலங்களில் COOH தொகுதி இணைந்துள்ள கார்பனுக்கு γ- கார்பன் இருக்கும் NH_2 தொகுதி பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கும்.

$CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$

γ- அமினோ பியூட்ரிக் அமிலம்.

II அமில, காரத் தன்மையைப் பொறுத்து:-

(i) அமில அமினோ அமிலங்கள்:-

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அமிலத்தொகுதியைக் கொண்ட அமினோ அமிலங்கள் அமில அமினோ அமிலங்கள் ஆகும்.

(E.g) (i) அஸ்பார்டிக் அமிலம் - $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$.

(ii) குளுட்டமிக் அமிலம் - $HOOC-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$

(ii) கார அமினோ அமிலங்கள்:-

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அமினோத் தொகுதியைக் கொண்ட அமினோ அமிலங்கள் கார அமினோ அமிலங்கள் ஆகும்.

(எ.கா) (a) லைசின் - $H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH$

(b) ஆர்ஜினைன் - $H_2N-C(=NH)-NH-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$

(iii) நடுநிலை அமினோ அமிலங்கள்:-

அமினோ தொகுதி மற்றும் கார்பாக்ஸிலிக் தொகுதிகள் சம எண்ணிக்கையில் பெற்ற அமினோ அமிலங்கள் நடுநிலை அமினோ அமிலங்கள் ஆகும்.

(எ.கா) (a) $H_3C-CH(NH_2)-COOH$ (அலனைன்)   (b) $H_2C(NH_2)-COOH$ கிளைசின்

III பயனுள்ள மற்றும் பயனற்ற அமினோ அமிலங்கள்:-

(i) இயற்கையில் கிடைக்கக்கூடிய 20 அமினோ அமிலங்களில், 10 அமினோ அமிலங்கள், மனித திசுக்களினால், உயிர்வேதி வினைகள் மூலமாக, அன்றாட உணவு வகையிலிருந்து தொகுக்க முடியாது. இத்தகைய அமினோ அமிலங்கள் உணவின் மூலமாக, அப்படியே சேர்த்துப்படும் அமினோ அமிலங்கள் பயனுள்ள அமினோ அமிலங்கள்.

மற்ற 10 அமினோ அமிலங்கள், மனித திசுக்களினால், அன்றாட உணவின் உள்ள பொருள்களிலிருந்து, உயிர்வேதி வினைகள் மூலம் தொகுக்கலாம். இவ்வாறு தொகுக்கக் கூடிய அமினோ அமிலங்கள் பயனற்ற அமினோ அமிலங்கள் ஆகும்.

பெப்டைடுகள்

வரையறை:-

இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஒத்த அல்லது வேறுபட்ட அமினோ அமிலங்கள் இறுக்க வினையில் ஈடுபட்டு தரும் சேர்மங்கள் பெப்டைடுகள் எனப்படும்.

அமினோ அமிலங்களிலிருந்து பெறப்படும் புரதம் மற்றும் பெப்டைடுகள்:-

ஒரு அமினோ அமில மூலக்கூறின் அமினோத் தொகுதியும், மற்றொரு அமினோ அமிலத்தின் கார்போனைல் தொகுதியும் இறுக்க வினையில் ஈடுபட்டு $-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ பிணைப்பு ஏற்படுகிறது. இப்பிணைப்பே பெப்டைடு பிணைப்பு என அழைக்கப்படுகிறது. பாலிபெப்டைடுகளின் மோனோமர்கள் α-அமினோ அமிலங்கள் ஆகும்.

(E.g.) கிளைசைல் அலனைன் பின்வருமாறு உருவாகிறது.

$$\underset{\text{கிளைசீன்}}{H_2N-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{அலனைன்}}{H-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-COOH} \xrightarrow{-H_2O} H_2N-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-COOH$$

பெப்டைடு பிணைப்பு.

கிளைசைல் அலனைன்.

கிளைசைல் அலனைல் லூசின் பின்வருமாறு உருவாகிறது. (Gly-ala)

$$\underset{\text{கிளைசீன்}}{H_2N-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{அலனைன்}}{H-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{லூசின்}}{H-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{CH_2-CH(CH_3)_2}{\underset{|}{C}H}-COOH}$$

$$\downarrow$$

$$H_2N-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_2-CH(CH_3)_2}{\underset{|}{C}H}-COOH$$

கிளைசைல் அலனைல் லூசின்

இவற்றில் உள்ள அமினோ அமில அலகுகளின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து, பெப்டைடுகளை டைபெப்டைடு, ட்ரைபெப்டைடு, பாலிபெப்டைடு மற்றும் புரதங்கள் என வகைப்படுத்தலாம். $-NH_2$ தொகுதி தனித்து, முழுமையாக கொண்ட அமினோ அமிலம் N-முனை அமினோ அமிலமாகும். $-COOH$ தொகுதி தனித்து, முழுமையாக கொண்ட அமினோஅமிலம் C-முனை அமினோ அமிலம் ஆகும்.

பெப்டைடுகளைத் தொகுத்தல்:-

கார்போபென்சாக்ஸி முறை:- / பெர்க்மான் முறை:-

நமக்குத் தேவையான அமினோ அமில வரிசைக்கிரமத்தினைக் கொண்ட பெப்டைடுகளைத் தொகுப்பது கடினம். ஏனெனில் நமக்குத் தேவையில்லாத அமினோ அமில வரிசைக் கிரமத்தினைக் கொண்ட பெப்டைடுகளின் கலவையாகவே விளைபொருள் கிடைக்கிறது. எ.கா. கிளைசீனும், அலனைனும் இணைந்து, பின்வரும் நான்குவகையான டைபெப்டைடுகளின் கலவையைக் கொடுக்கின்றன.

(i) கிளைசைல் அலனைன். (Gly-ala)
(ii) அலனைல் கிளைசீன் (Ala-Gly)
(iii) கிளைசைல் கிளைசீன் (Gly-Gly)
(iv) அலனைல் அலனைன் (Ala-ala).

கிளைசைல் அலனைன் தயாரித்தல்:-

படி-I:-

N-முனை அமினோ அமிலத்தின் அமினோதொகுதியைப் பாதுகாத்தல்:-

கிளைசீனின் N-முனையை ~~பயன்படுத்தி~~ பென்சைல் குளோரோபார்மேட் கொண்டு வினைப்படுத்தப்படுகிறது.

பாதுகாக்க கிளைசீன்

$$Ph-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + H-NH-CH_2-COOH \rightarrow Ph-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH_2}$$

கிளைசீன்

↓

பென்சைல் குளோரோபார்மேட்

பென்சைல் ஆக்ஸி கார்போனைல் கிளைசீன்

படி-II

N- முனை அமினோ அமிலத்தின் கார்போனைல் தொகுதியை கிளர்வுறச் செய்தல்:-

பெப்டைடு பிணைப்பு உருவாவது ஒரு வெப்பக் கொள்வினையாகும். எனவே அதிகளவு ஆற்றல் தேவைப்படுகின்றது. இதற்காக பாதுகாப்பு செய்யப்பட்ட N-முனை அமினோ அமிலத்தின் கார்பாக்ஸிலிக் தொகுதியானது அமில குளோரைடுவாக மாற்றப்பட்டு கிளர்வுறச் செய்யப்படுகிறது. இவ்வாறு கிளர்வுறச் செய்ய அசைல் குளோரைடு, $SOCl_2$ ஆகியவை பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

$$Ph-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[-SO_2,\ -HCl]{SOCl_2} Ph-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{\underset{Cl}{|}}{C=O}}{\underset{|}{CH_2}}$$

(A)

↓

$$Ph-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} \rightarrow$$ (பென்சைல் ஆக்ஸி கார்போனைல் கிளைசைல் குளோரைடு).

படி-III:-

C-முனை அமினோ அமிலத்தின் கார்பாக்ஸில் தொகுதியைப் பாதுகாத்தல்:-

எத்தனாலின் உதவியால், C-முனை அமினோ அமிலத்தின் (அலனைனின்) கார்பாக்ஸிலிக் தொகுதியானது எஸ்டராக மாற்றப்படுவதன் மூலமாக பாதுகாக்கப்படுகிறது.

$$H_2N-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[-H_2O]{Et-OH} H_2N-\underset{CH_3}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OEt$$

(B)

அலனைல் எஸ்டர்.

படி-IV

டைபெப்டைடு தொகுப்பு:-

கிளைசைல் அலனைன்:-

$$Ph-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H-NH-\underset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt$$

(A) (B)

$$\downarrow -HCl$$

$$Ph-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\overset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt$$

$$\downarrow H_2$$

$$Ph-CH_3 + CO_2 + NH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\overset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt$$

$$\downarrow HOH$$

$$H_2N-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{CH}-COOH$$

கிளைசில் அலனைன்.

(2) கர்டியஸ் முறை:- கிளைசில் அலனைன் தயாரித்தல்:-

படி I:- N-முனை அமினோ அமிலத்தின் NH_2 தொகுதியைப் பாதுகாத்தல்:-

N-முனை அமினோ அமிலமான கிளைசினின் NH_2 தொகுதியை பென்சாயிலேற்றம் செய்து, பின் அசைடாக மாற்றப்படுகிறது.

$$\underset{\text{அமினோ அமில}}{H_2N-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OH} \xrightarrow[\text{பென்சாயில் குளோரைடு}]{C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OH$$

$$\downarrow C_2H_5OH$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-C_2H_5$$

$$\downarrow NH_2NH_2$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-NH_2$$

$$\xleftarrow[HONO]{0^\circ C}$$

$$\underset{(A)}{C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N=N\equiv N}$$

(பென்சாயிலேற்றம் செய்யப்பட்ட கிளைசில் அசைடு)

படி-II:- C-முனை அமினோ அமிலத்தின் COOH தொகுதியைப் பாதுகாத்தல்:-

$$H_2N-\underset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-O-C_2H_5 \xrightarrow{-H_2O} H_2N-\underset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$$

(அலனைன்- C-முனை அமினோஅமிலம்) அலனைல் எஸ்டர் (B)

படி-III:-

பெப்டைடு உருவாதல்:- (A+B)

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N=N\equiv N + H_2N-\underset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt$$

(A) (B)

$$\downarrow -HN_3$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt$$

படி-IV:-

பாதுகாக்கப்பட்ட தொகுதிகளை திரும்ப பெறுதல்:-

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(OH)\,|\,(H)-NH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(OH)\,|\,(H)-OEt$$

$$\downarrow \text{நீராற்பகுத்தல்}\ -2H_2O$$

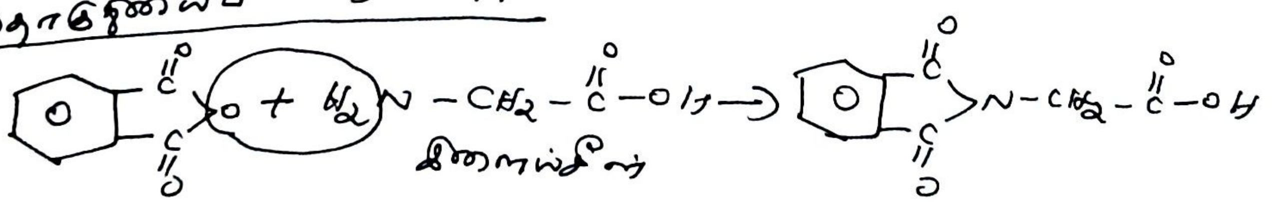
$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_2N-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + EtOH.$$

கிளைசில் அலனைன்.

ஷீகன்ஸ் முறை:- ஷீகன்ஸ் முறை:-

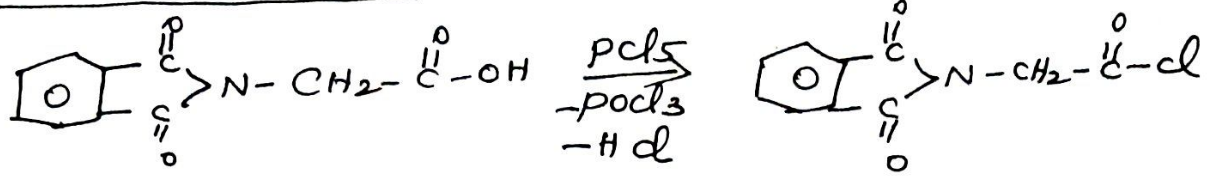
இம்முறையில் தாலிக் அமில நீரிலியானது அமினோ அமிலத்தின் அமினோ தொகுதியைப் N-முனை பாதுகாக்கப் பயன்படுகிறது.

படி I:- N-முனை அமினோ அமிலத்தின் அமினோ தொகுதியைப் பாதுகாத்தல்:-



கிளைசின்

படி-II பாதுகாக்கப்பட்ட அமினோ தொகுதியைக் கொண்ட N- முனை அமினோ அமிலத்தை வினைபுரச் செய்தல் :-

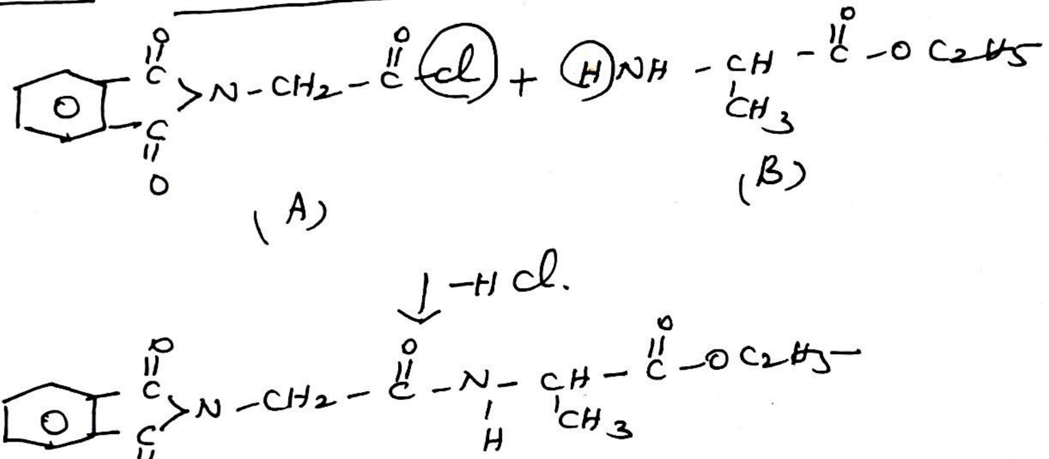


(A)

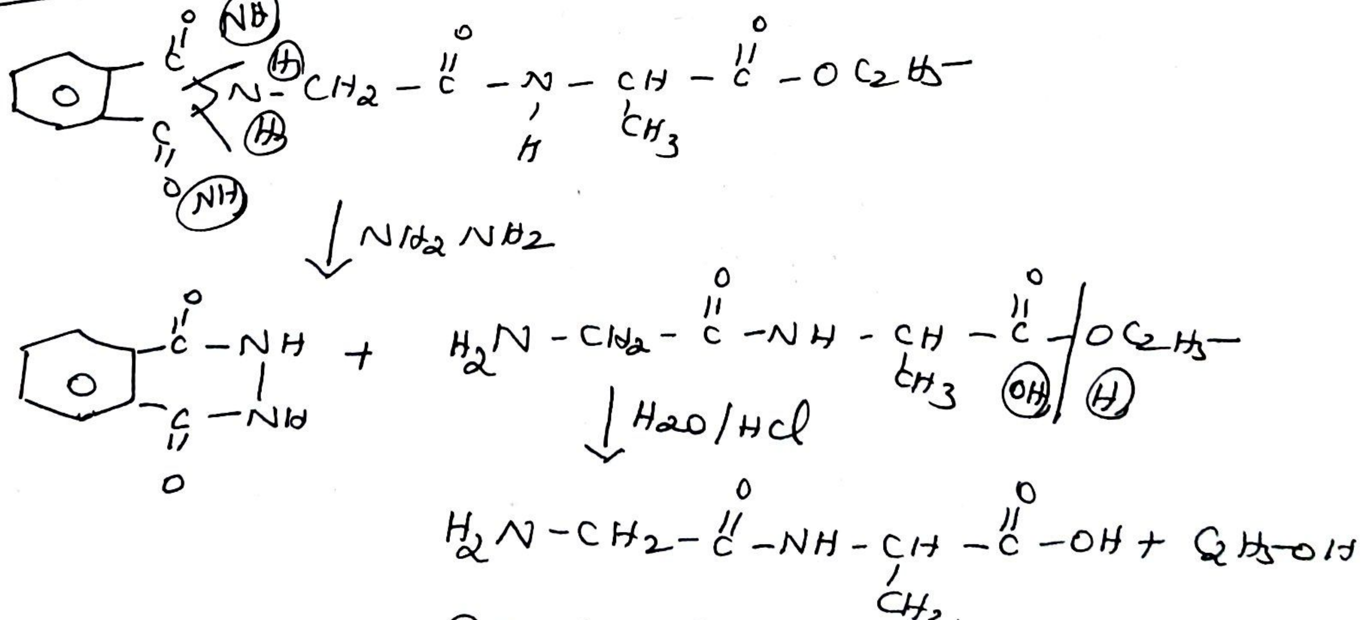
படி-III C-முனை அமினோ அமிலத்தின் COOH தொகுதியைப் பாதுகாத்தல் :-

(B)
எத்தில் அலனேட்

படி-IV டைபெப்டைடு உருவாதல் :- (A+B)



படி V பாதுகாக்கப்பட்ட தொகுதிகளைத் திரும்ப பெறுதல் :-



கிளைசைல் அலனைன்

N-முனை பகுப்பாய்வு:-

N-முனை அமினோ அமிலமானது, பிற அமினோ அமிலங்களிலிருந்து வேறுபடுகிறது. N-முனை அமினோ அமிலத்தில் NH_2 தொகுதி, பெப்டைடு பிணைப்பில் ஈடுபடாமல் தனித்து உள்ளது.

(1) சாங்கர் முறை:- (Sanger's method)

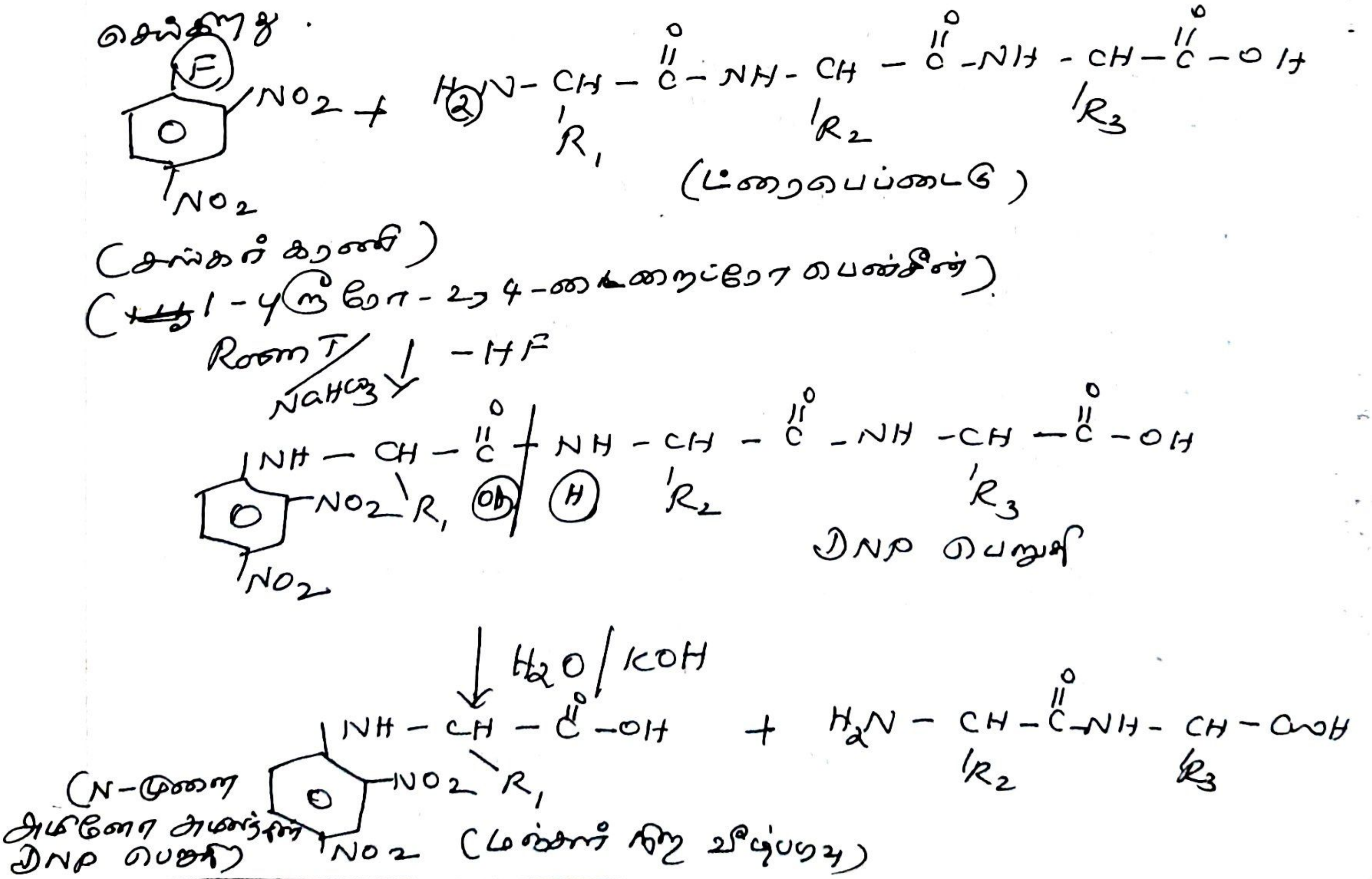
(i) சாங்கர் காரணியானது 1-புளூரோ-2,4-டைநைட்ரோ பென்சீன் ஆகும்.

(ii) பெப்டைடில் உள்ள N-முனை அமினோ அமிலமானது சாங்கர் காரணியுடன் வினைபுரிந்து, 2,4-டைநைட்ரோ பீனைல் பெறுதியைத் தருகிறது (DNP-பெறுதி).

(iii) இவ்வினையானது, அறைவெப்பநிலை மற்றும் $NaHCO_3$ முன்னிலையில் நடைபெறுகிறது.

(iv) பெப்டைடின் DNP பெறுதியை நீராற்பகுக்கும்போது சாங்கர் காரணியுடன் N-முனை அமினோ அமிலம் மட்டும் இணைந்துள்ளது. மற்ற அமினோ அமிலங்கள் விடுவிக்கப்படுகின்றன.

(v) DNP-பெறுதியானது மஞ்சள் நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இந்நிறமானது N-முனை அமினோ அமிலத்தை உறுதி செய்கிறது.



இன்சுலின் புரதத்தில் உள்ள 51
அமினோ அமிலங்களின் வரிசையை இந்த சங்கர்
முறையைப் பயன்படுத்தி நிர்ணயிக்கலாம்,

(2) ~~[illegible]~~ டான்சைல் முறை:-

படிகள்: (1) இம்முறையானது கிரே மற்றும் ஹார்ட்லி
என்பவர்களால் கண்டறியப்பட்டது.

(2) பெப்டைடின் N-முனை அமினோ அமிலமானது
DNS-cl உடன் வினைபுரிந்து, பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

(3) DNS-cl என்பது 1-டைமெத்தில் அமினோநாப்தலீன்-5-
சல்போனைல் குளோரைடு ஆகும்.

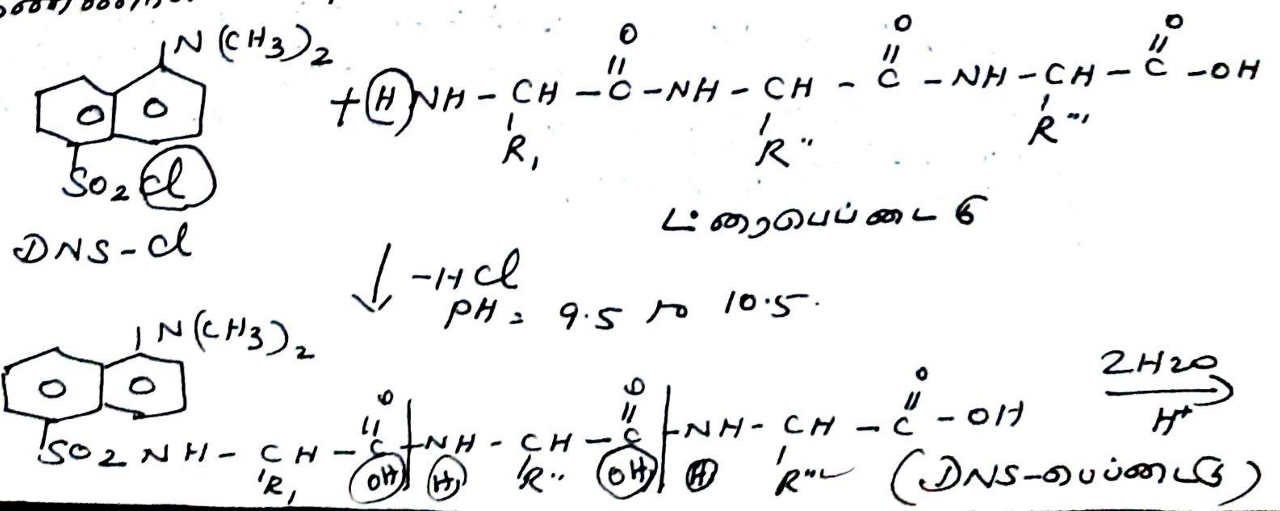
(4) DNS-cl மற்றும், பெப்டைடுக்கும் இடையே
அமிலத்தின் முன்னிலையில் வினை நடைபெற்று
நிலைப்புத்தன்மை பெற்ற, தனித்த அமினோ முனையைக்
கொண்ட அமினோ அமிலமானது, சல்போனமைடு
பெறுதியைத் தருகிறது.

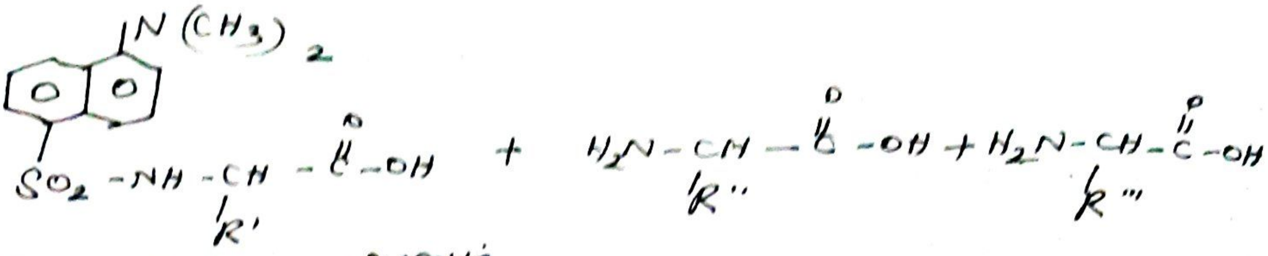
(5) DNS-பெப்டைடை, 6N HCl-உடன் வினைப்படுத்த
DNS-அமினோ அமிலங்களும், தனித்த அமினோ
அமிலமும் கிடைக்கிறது. DNS-அமினோ அமிலமானது
தனித்த அமினோ தொகுதியைக் கொண்ட
N-முனை அமினோ அமிலத்துடன் DNS-cl
உருவாக்கும் பெறுதியாகும்.

(6) DNS-அமினோ அமிலமானது தாள்/மெல்லிய அடுக்கு
குரோமட்டோகிராபி மூலம் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

(7) DNS-அமினோ அமிலமானது, UV-ஒளியின்
முன்னிலையில், அதிக செறிவுடன் ஒளிர்தல் இம்முறையின்
மேன்மையாகும்.

(8) 0.01 நானோமோல்/புள்ளிக்கு எடுத்துக் கொண்டாலே
கண்ணால் தெளிவாகப் பார்க்க இயலும்.





DNS- அமினோ அமிலம்

③ எட்மண்ட் முறை :-

① N- முனை அமினோ அமிலங்களை இனங்கண்டறிய எட்மண்ட் முறையில் பினைல் ஐசோ தியோ சயனேட், பயன்படுகிறது.

② பெப்டைடுவில் உள்ள N- முனை அமினோ அமிலமானது, நீர்த்த காரத்தின் முன்னிலையில், பினைல் ஐசோ தியோ சயனேட் உடன் வினைபுரிந்து, பினைல் ஐசோ கார்போனைல் பெப்டைடைத் தருகிறது. (PTC- பெப்டைடு).

$$Ph-N=C=S + H_2N-\underset{}{\overset{R_1}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{R_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{R_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

பினைல் ஐசோ தியோ சயனேட்   ட்ரை பெப்டைடு

↓ நீர்த்த காரம்

$$Ph-NH-\underset{S}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{R_1}{CH}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{R_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{R_3}{CH}-COOH$$

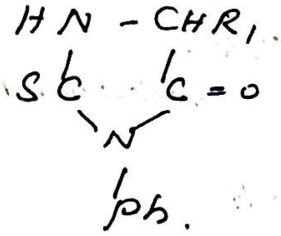
பினைல்தியோகார்போனைல் பெப்டைடு
(PTC- பெப்டைடு)

③ PTC-பெப்டைடை நீர்த்த HCl / CCl_3-COOH முன்னிலையில் நீராற்பகுக்கும்போது பினைல்தியோ ஹைடான்டாயின் கிடைக்கிறது. இது $Ba(OH)_2$ முன்னிலையில், நீராற்பகுக்கப்படு அமினோ அமிலம் பெப்டைடுவிலிருந்து N- முனை தனித்து நீங்குகிறது.

$Ph-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{R_1}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{R_2}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{R_3}{|}}{CH}-COOH$

PTC - பெப்டைடு

↓ நீர்த்த HCl / நீர்த்த $CCl_3 \cdot COOH$

 $+ \quad H_2N-\underset{\underset{R_2}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{R_3}{|}}{CH}-COOH$

பினைல்தயோஹைடன்டாயின்

↓ $Ba(OH)_2$

$Ph-N=C=S + H_2N-\underset{\underset{R_1}{|}}{CH}-COOH$

CN- முனை அமினோ அமிலம்)

(4) இந்த வினையை மீண்டும், மீண்டும் நிகழ்த்தி அமினோ அமிலங்களின் வரிசைக்கிரமத்தை நிர்ணயிக்கலாம்.

C-முனை பகுப்பாய்வு:-

I அகபோரி முறை / ஹைட்ரசோன் முறை:-

(1) இம்முறையை அகபோரி என்பவர் 1956-ல் கண்டறிந்தார்

(2) பெப்டைடு சங்கிலியை 373K வெப்பநிலையில், ஹைட்ரசீன் கொண்டு வெப்பப்படுத்தும் போது, பெப்டைடு சங்கிலியில் உள்ள ஒவ்வொரு அமினோஅமிலமும் ஹைட்ரசைடாக மாறி C-முனை அமினோ அமிலம் மட்டும் ஹைட்ரசீனால் தாக்கப்படாமல் உள்ளது.

(3) எனவே கலவையில், பெப்டைடு சங்கிலியில் உள்ள C-முனை அமினோ அமிலம் தனித்தும், மற்ற அமினோ அமிலங்கள் ஹைட்ரசைடாகவும் உள்ளது.

(4) நேர்மின் அயனிப் பரிமாற்று பிசின் Column-ல் இக்கலவையானது செலுத்தப்படுகிறது.

(5) கரைத்து வெளிக் கொணரும் கரைப்பான் மூலம் முதலில் C-முனை அமினோ அமிலம் வெளிவருகிறது.

அணையில், ஹைட்ரசைடுகள் ஒருவாக பிரிந்து Column-ல் ஒட்டிக் கொள்கின்றன.

(6) இவ்வழிமுறையை, மறுபடியும், மறுபடியும் (repeat) செய்வதன் மூலம் அமினோ அமிலங்களின் வரிசைக்கிரமம் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

(7) அயனிப்பரிமாற்ற வண்ணப்பகுப்பு பிரிகை மூலம் அமினோ அமிலங்கள் பிரிக்கப்படுகிறது.

வெவ்வேறு வேதிவினைகள் பின்வருமாறு.

$$H_2N-\underset{R_1}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,|\,NH-\underset{R_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,|\,NH-\underset{R_3}{CH}-COOH$$

(NHNH₂ → C, H → NH; NHNH₂ → C, H → NH)

ட்ரைபெப்டைடு.

$$\downarrow 2NH_2NH_2$$

$$H_2N-\underset{R_1}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH.NH_2 + H_2N-\underset{R_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHNH_2 + NH_2-\underset{R_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

(A) (B) ↓ C-முனை அமினோ அமிலம்

$A + B \rightarrow$ ஹைட்ரசைடுகள்.

(2) கார்பாக்ஸி பெப்டிடேஸ் நொதியைப் பயன்படுத்தி:-

(1) பாலிபெப்டைடு சங்கிலியை, கார்பாக்ஸிபெப்டிடேஸ் நொதி கொண்டு தாக்கும்போது, அது C-முனை அமினோ அமிலத்தை மட்டும் தாக்குவதால், அந்த அமினோஅமிலம் பாலிபெப்டைடு சங்கிலியிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது.

(2) பிரிக்கப்பட்ட C-முனை அமினோஅமிலம் இனங்கண்டறியப்படுகிறது.

(3) மறுபடியும் பெப்டைடு சங்கிலி, அதே நொதியினால் தாக்கப்படுகிறது

(4) மறுபடியும் அடுத்த C-முனை அமினோ அமிலம், நொதியுடன் வினைப்பட்டு, பிரிக்கப்பட்டு, இனம் கண்டறியப்படுகிறது.

(5) எனவே C-முனையிலிருந்து, N-முனை வரை பெப்டைடு சங்கிலியிலுள்ள அமினோ அமிலங்களின் வரிசைக் கிரமம் கண்டறியப்படுகிறது.

(6) அயனிப் பரிமாற்ற வண்ணப்பகுப்பு பிரிகை மூலம் அமினோ அமிலங்கள் பிரிக்கப்படுகின்றன.

③ $LiAlH_4$ காரணியைக் கொண்டு :-

① $LiAlH_4$ கொண்டு தாக்கும்போது, பெப்டைடு ஆல்கஹாலாக மாறுகிறது.

அங்கில டிரைபெப்டைடு

$$H_2N-\underset{R_1}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{R_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{R_3}{CH}-COOH$$

$$\downarrow LiAlH_4$$

$$H_2N-\underset{R_1}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{R_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{R_3}{CH}-CH_2OH$$

டிரைபெப்டைடு ஆல்கஹால்

டிரைபெப்டைடு ஆல்கஹால் நீராற்பகுக்கப்படுகிறது.

② கிடைக்கப்பெற்ற பெப்டைடு ஆல்கஹால் ③ நீராற்பகுத்தலில், C-முனை அமினோ அமிலத்தின் அமினோ ஆல்கஹாலும், பெப்டைடு சங்கிலியில் உள்ள மற்ற அமினோ அமிலங்களும் கிடைக்கின்றன.

$$H_2N-\underset{R_1}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,\big|\,\underset{(OH)\ (H)}{}NH-\underset{R_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,\big|\,\underset{(OH)\ (H)}{}NH-\underset{R_3}{CH}-CH_2OH$$

பெப்டைடு ஆல்கஹால்

$$\downarrow H_2O$$

$$H_2N-\underset{R_1}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_2-\underset{R_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_2N-\underset{R_3}{CH}-CH_2OH.$$

$$\downarrow$$

(C-முனை அமினோ அமிலத்தின் அமினோ ஆல்கஹால்)