

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Номенклатура, строение и нахождение аминокислот в природе	7
1. Строение и классификация аминокислот белкового происхождения	7
2. Оптические свойства	11
3. Правила номенклатуры	15
4. Критерии нахождения аминокислот в природе	20
<i>Критерии действительного существования аминокислоты в природе</i> <i>(предложения)</i>	25
Литература	39
Глава 2. Синтез α-аминокислот	47
1. Введение	47
2. Синтез Штрекера	48
3. Аминирование α -галогенкислот	50
4. Восстановительное аминирование	51
5. Аминирование путем молекулярной перегруппировки	52
6. Конденсация альдегидов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу	55
7. Окисление аминоспиртов	58
8. Конденсация с эфирами N-замещенной аминомалоновой кислоты Литература	58 61
Глава 3. Оптическое разделение аминокислот	63
1. Определение	63
2. Методы кристаллизации	63
3. Диастереоизомерные соли	64
4. Диастереоизомерные производные	74
5. Биологические методы	74
6. Растительные алкалоиды	87
7. Оптическое разделение α -метиламинокислот	87
8. Методы с применением хроматографии на бумаге	93
9. Разделение стериических изомеров	97
Литература	98
Глава 4. Стереохимия аминокислот (корреляция конфигураций)	105
1. Стандарты отнесений	105
2. Корреляция конфигураций α -аминокислот	106
3. Графическое изображение относительных конфигураций	107
4. Корреляция конфигураций серина и глицеринового альдегида	109
5. Абсолютные конфигурации	110
<i>Методы, применяемые для корреляции конфигураций аминокислот</i> <i>Химические взаимопереращения аминокислот</i>	112 112
6. Общее обсуждение	112

7. Стереохимические отношения некоторых аминокислот, входящих в состав белков	113
8. Корреляции конфигураций некоторых аминокислот небелкового происхождения	122
<i>Оптические методы</i>	129
9. Общие соображения	129
10. Оптическая суперпозиция	132
11. Изменения вращения, связанные с ионизацией	134
12. Сдвиги вращения, вызванные замещением	143
13. Дисперсия оптического вращения	152
14. Дисперсия комплексных солей меди	166
15. Теория оптической активности	170
<i>Биологические методы</i>	175
16. Общие соображения	175
17. Усвоение и расщепление микроорганизмами	176
18. Метаболизм высшими животными	183
19. Асимметрическое окисление	185
20. Асимметрический гидролиз	189
21. Асимметрический синтез	190
22. Другие биологические методы	191
<i>Корреляции конфигураций между α-аминокислотами и другими классами соединений</i>	193
<i>Общие соображения</i>	193
23. Вальденовское обращение	193
24. Влияние структурных изменений на конфигурацию	196
<i>Используемые методы</i>	199
25. Правило сдвига	199
26. Кинетические методы	200
27. Химические превращения 2-аминосахаров	206
28. Корреляции с помощью квазирацемических соединений	209
29. Энзиматические методы	213
<i>Стереохимическая конфигурация диасимметрических аминокислот</i>	214
30. Треонин — химические корреляции	214
31. Изолейцин	220
32. Окспролин	228
33. γ -Оксиглутаминовая кислота	235
34. 5-Оксилизерионовая кислота	238
35. Октоин	238
36. Амнотрикарбаллиловая кислота	241
37. β -Оксиглутаминовая кислота	246
38. β -Оксинорлейцин	247
39. β -Оксипаратиновая кислота	248
40. β -Фенилсерин	249
41. α -Аминокислоты, сходные со сфингозином	254
Литература	262
Г л а в а 5. Химические методы синтеза пептидов	274
<i>Введение</i>	274
1. Номенклатура и строение	274
2. Примеры природных пептидов	286
3. Исторический обзор	286
<i>Классические методы синтеза пептидов</i>	291
4. Конденсация α -аминокислот или их эфиров	291

5. Дикетопиперазиновый метод	302
6. Синтез пептидов с помощью хлорангидридов и азидов ациламино- кислот	312
7. Метод, основанный на использовании галогенангидридов α -галоген- кислот, и родственные методы	315
8. Азлактонный метод синтеза насыщенных и ненасыщенных пептидов	330
9. Свойства дегидропептидов и их получение путем конденсации амидов или нитрилов с α -кетокислотами	350
10. Метод с использованием N-карбоксиянгидридов α -аминокислот	364
11. Тиотиазолидоновый метод	379
<i>Методы синтеза пептидов с использованием избирательно снимае- мых защитных групп.</i>	385
12. Общие положения	385
<i>Защита аминогруппы</i>	387
13. <i>n</i> -Толуолсульфонильная группа	390
14. Карбобензоксиг- и родственные ей группы	391
15. Фталильная группа	403
16. Тритильная группа	408
17. Трифторацетильная группа	412
18. Фенилтиокарбонильная и родственные группы	417
19. <i>o</i> -Нитрофеноксиацетильная и хлорацетильная группы	420
20. Формильная группа	420
21. Бензолсульфонильная группа	422
<i>Защита карбоксильной группы</i>	424
22. Метилловые и этиловые эфиры аминокислот	425
23. Бензиловые эфиры аминокислот	427
<i>Методы конденсации ациламинокислот с аминокислотами, пептидами или их эфирами</i>	441
24. Характеристика методов образования пептидной связи	441
25. Вопросы оптической чистоты	443
26. Азидный метод	446
27. Хлорангидридный метод	464
28. Метод смешанных ангидридов карбоновых кислот	468
29. Метод смешанных ангидридов карбоновых и алкилгольных кислот	475
30. Ангидриды фосфорной кислоты и амино- или ациламинокислот	480
31. Методы синтеза пептидов с использованием в качестве промежу- точных соединений замещенных сложных эфиров фосфористой кислоты	485
32. Метод смешанных ангидридов серной кислоты	491
33. Фосфоразо-метод	494
34. Метод с использованием хлорокиси фосфора	499
35. Метод с использованием эфиров N-карбонил- α -аминокислот	504
36. Карбодимидный метод	508
37. Метод N-ацил-5-оксазолидонов	515
38. Метод активированных эфиров	518
39. Методы, применимые к аминокислотам с дополнительной функцио- нальной группой	536
40. Физические константы эфиров ацилированных пептидов	589
41. Получение и физические константы амидов ациламинокислот и ацилпептидов	623
42. Получение и физические константы ацилированных пептидов (свободных кислот)	625
<i>Снятие N-ацильных защитных групп</i>	635

43. Получение и физические константы пептидов, эфиров пептидов, амидов пептидов и амидов аминокислот	635
44. Каталитический гидролиз	692
45. Химическое восстановление	699
46. Гидролитическое и негидролитическое кислотное расщепление	703
47. Щелочной гидролиз и гидразинолиз	708
48. Специальные методы расщепления	711
49. Подход к определению оптической чистоты пептидов	712
<i>Получение некоторых производных аминокислот</i>	715
50. Глутамин и аспарагин	715
51. О- и N-фосфоаминокислоты и пептиды	718
52. Бензойламинокислоты	724
Литература	726
Дополнения к главе 5	753
<i>Защита аминогруппы</i>	753
<i>Защита карбоксильной группы</i>	757
1. трет-Бутиловые эфиры	758
2. <i>n</i> -Нитробензольные эфиры	760
<i>Методы образования пептидной связи</i>	764
Литература	772
Глава 6. Определение оптической и стерической чистоты аминокислот	776
1. Общие соображения	776
2. Применение оксидаз и декарбоксилаз	779
3. Методы анализа и идентификации	783
<i>Обнаружение иодсодержащих соединений с помощью бумажных хроматограмм</i>	786
4. Краткие выводы	787
Литература	789
Предметный указатель	791