

Aminas

- São derivados orgânicos da amônia, NH_3 , no qual um ou mais hidrogênios foram substituídos por grupos alquilas ou aromáticos, dando RNH_2 , R_2NH e R_3N .
- Amina primária: R-NH_2
- Amina secundária: R_2NH
- Amina terciária: R_3N

Dependendo do número de grupos orgânicos ligados ao nitrogênio

Subclass	General formula	Example
Primary (1°)	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{N} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Secondary (2°)	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{N} - \text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$
Tertiary (3°)	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{N} - \text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

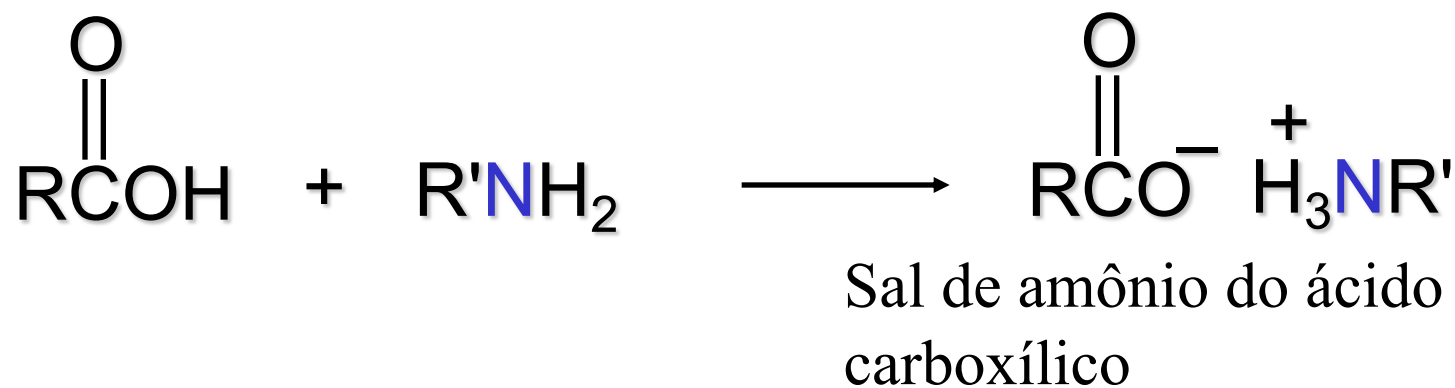
metilamina

dimetilamina

trimetilamina

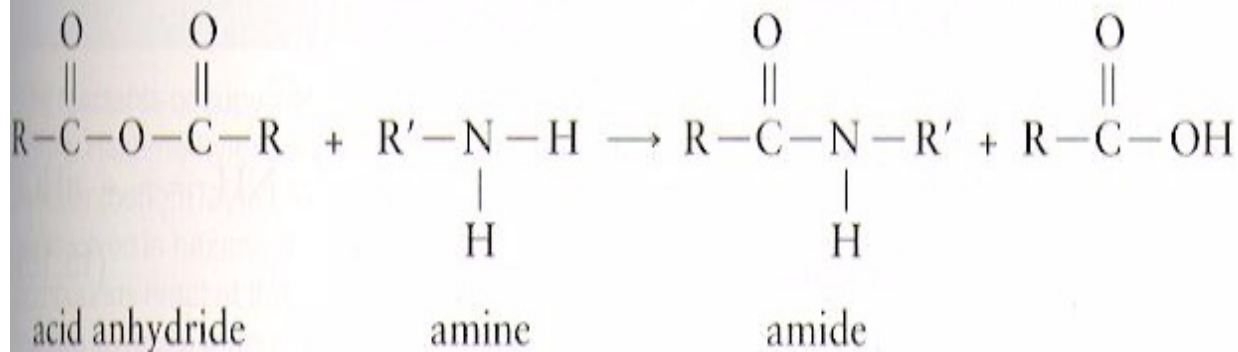
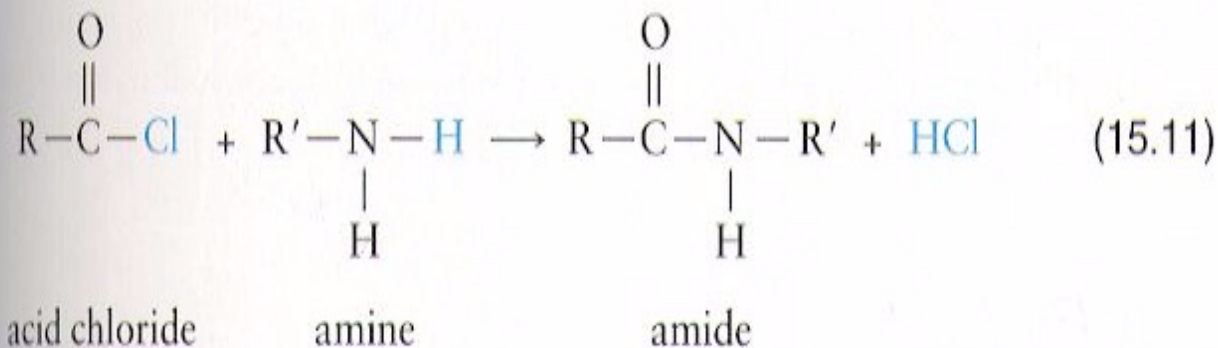
Reação de um ácido carboxílico com uma amina

Aminas **não** reagem com ácidos carboxílicos gerando **amidas**. A reação que ocorre é de transferência de proton (ácido-base).

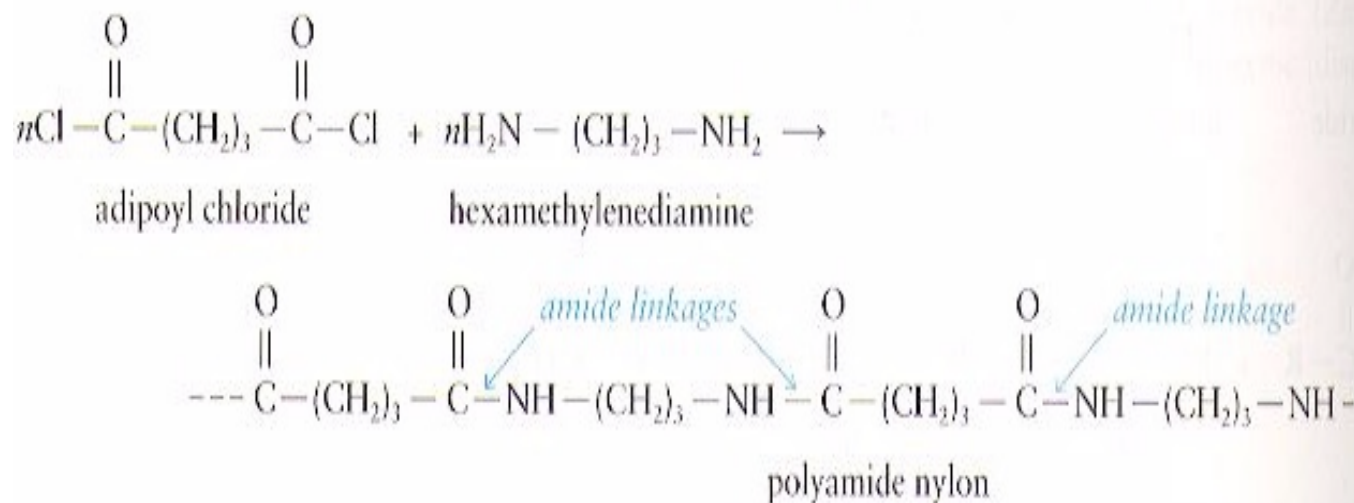


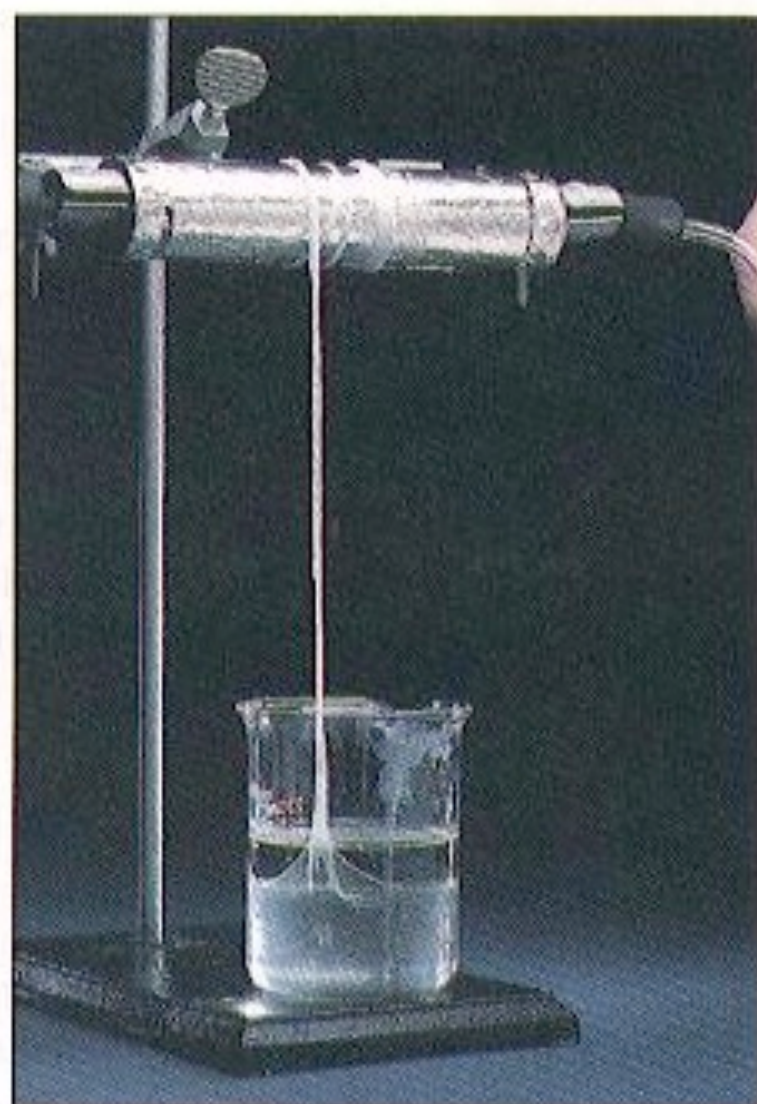
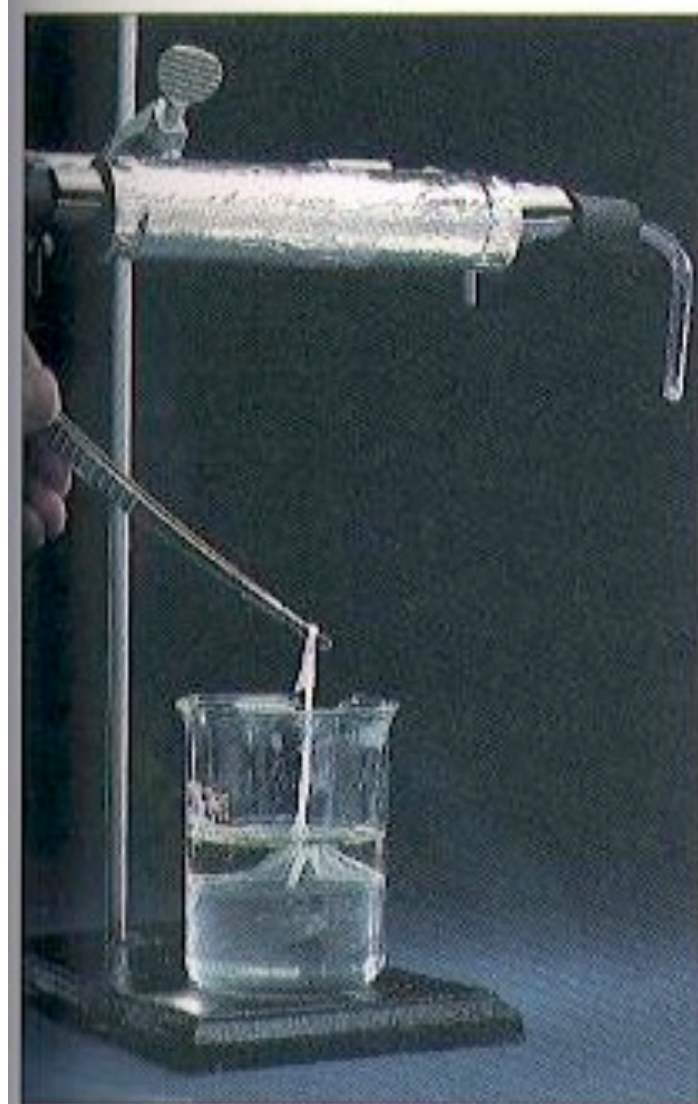
Se esse sal é aquecido com altas temperaturas ele perde água e forma a amida

Para preparar amidas é preciso reagentes mais reativos, os cloretos de acila e os anidridos, para amina agir como nucleófilo

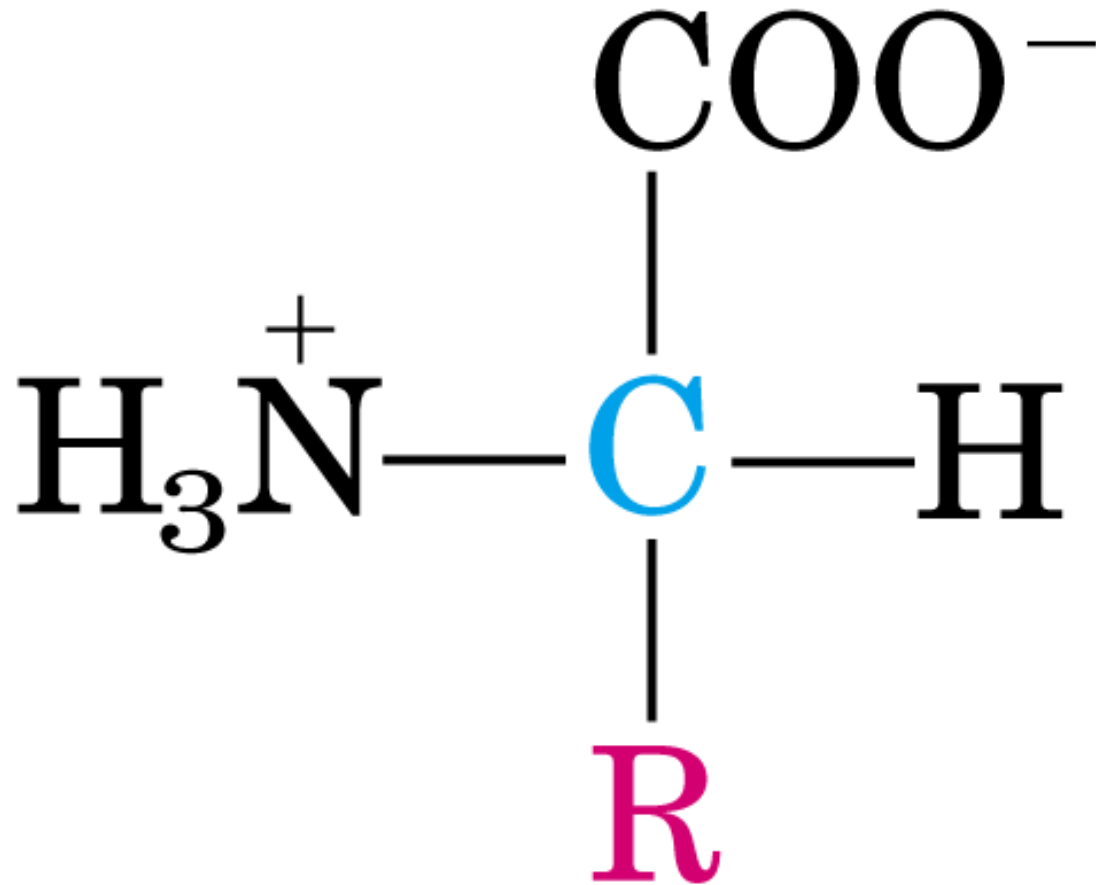


Reação de cloretos de di-acila produzem poliaminas



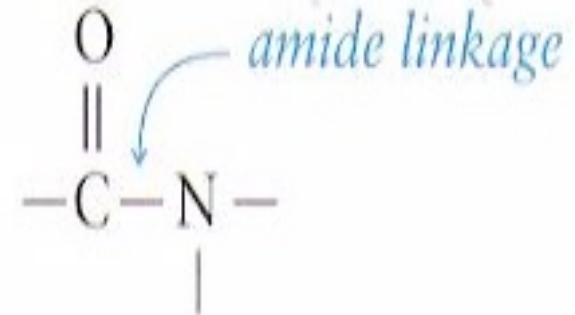


Cada aa tem um grupo carboxila e um amino que podem reagir formando uma amida

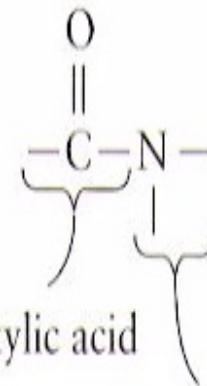


Peptídios

- Os peptídios são polímeros de aminoácidos.
- Duas moléculas de aminoácidos podem ser unidas covalentemente através de uma **ligação amida**.
- Essa ligação é a **ligação peptídica**.
- Tal ligação é formada pela remoção de água de um grupo **alfa-carboxila** de um aminoácido e do grupo **amino** de outro
- É uma reação de condensação.

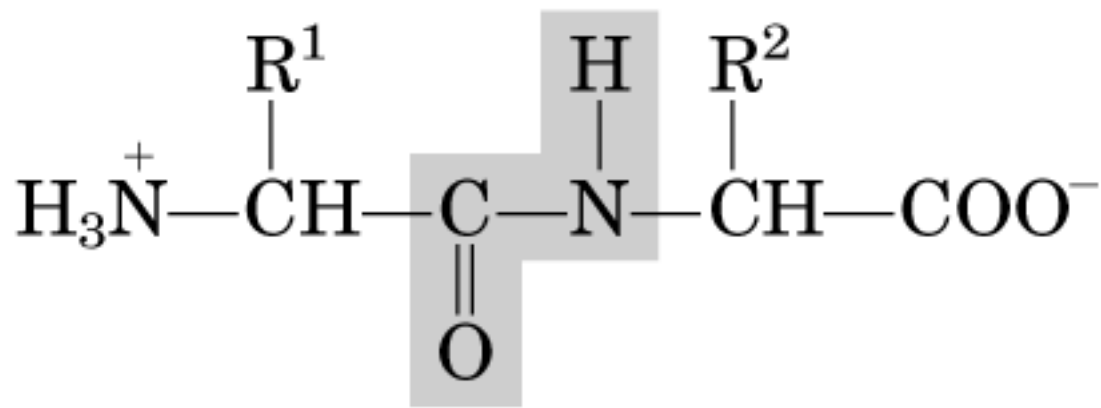
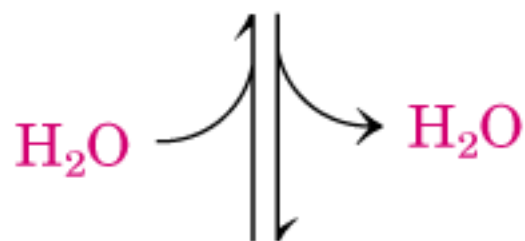
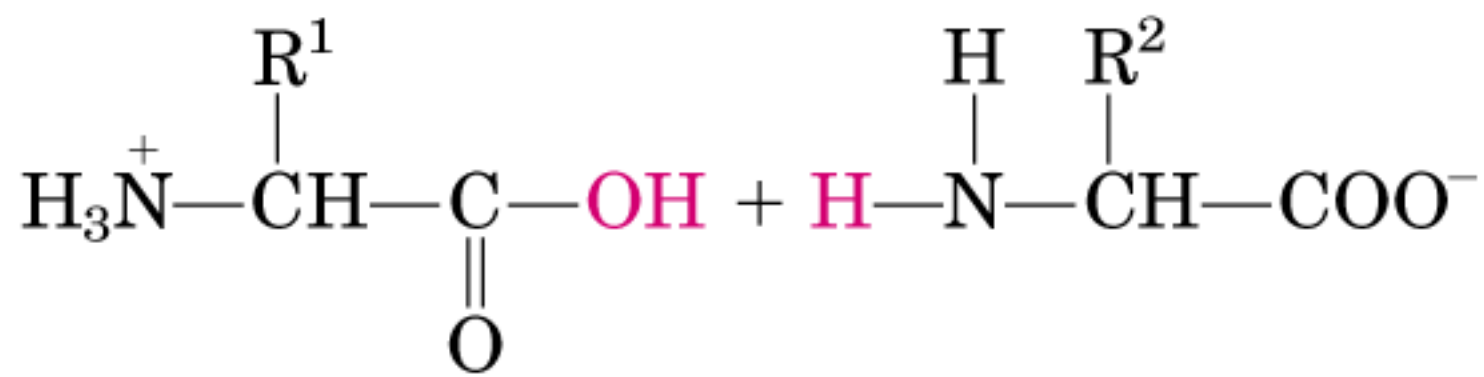


amide functional group



from a carboxylic acid

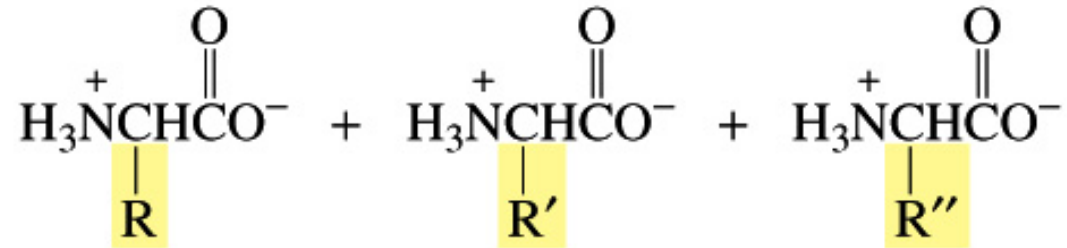
from ammonia or an amine



A ligação peptídica

- Essa reação tem um ponto de equilíbrio que favorece os reagentes.
- Para facilitar essa reação o grupo carboxila precisa ser quimicamente modificado, ativado.
- A maneira biológica de resolver isso é fazer a síntese nos **ribossomas** utilizando uma sequência de enzimas.

Formation of a Peptide

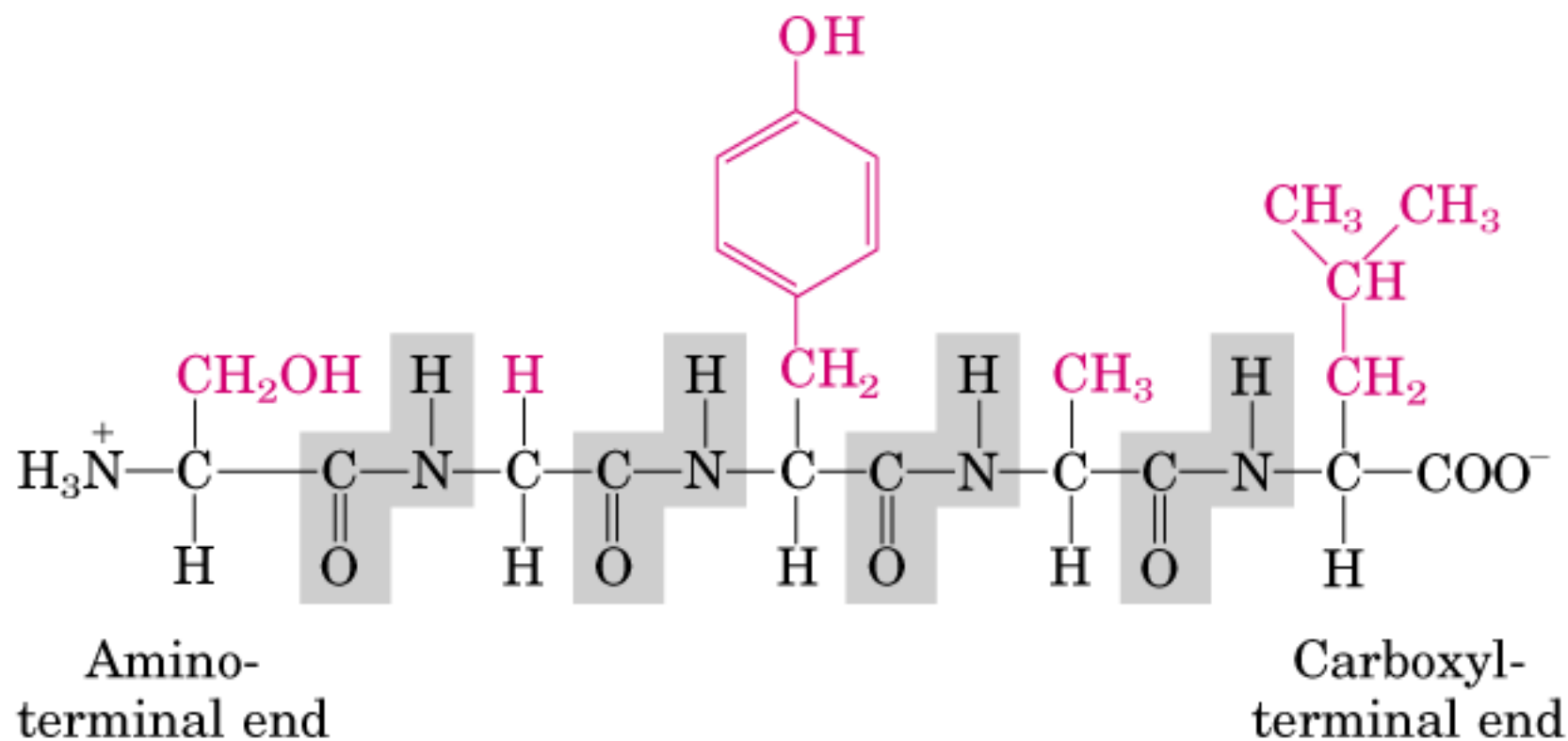


the N-terminal amino acid

peptide bonds

the C-terminal amino acid

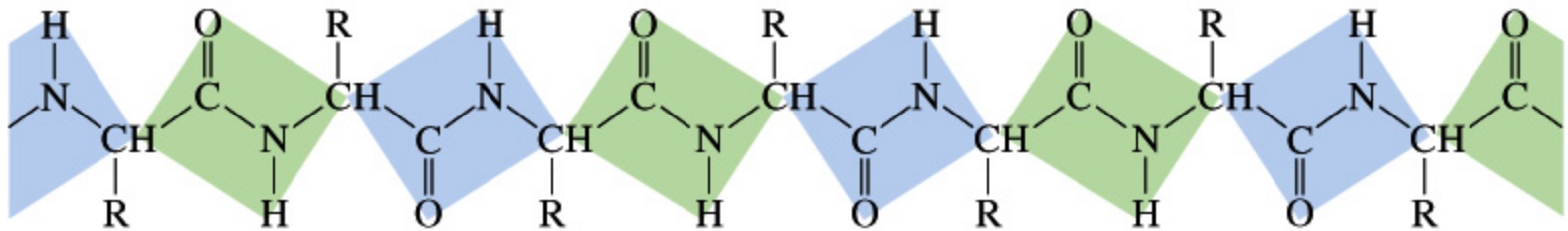
a tripeptide



- Entre 1930-1949- Linus Pauling e Robert Corey determinaram a estrutura por raio-X de diversos aminoácidos e dipeptídeos.
- Esses estudos indicaram que um grupo peptídico tem uma estrutura planar rígida em consequência da ressonância

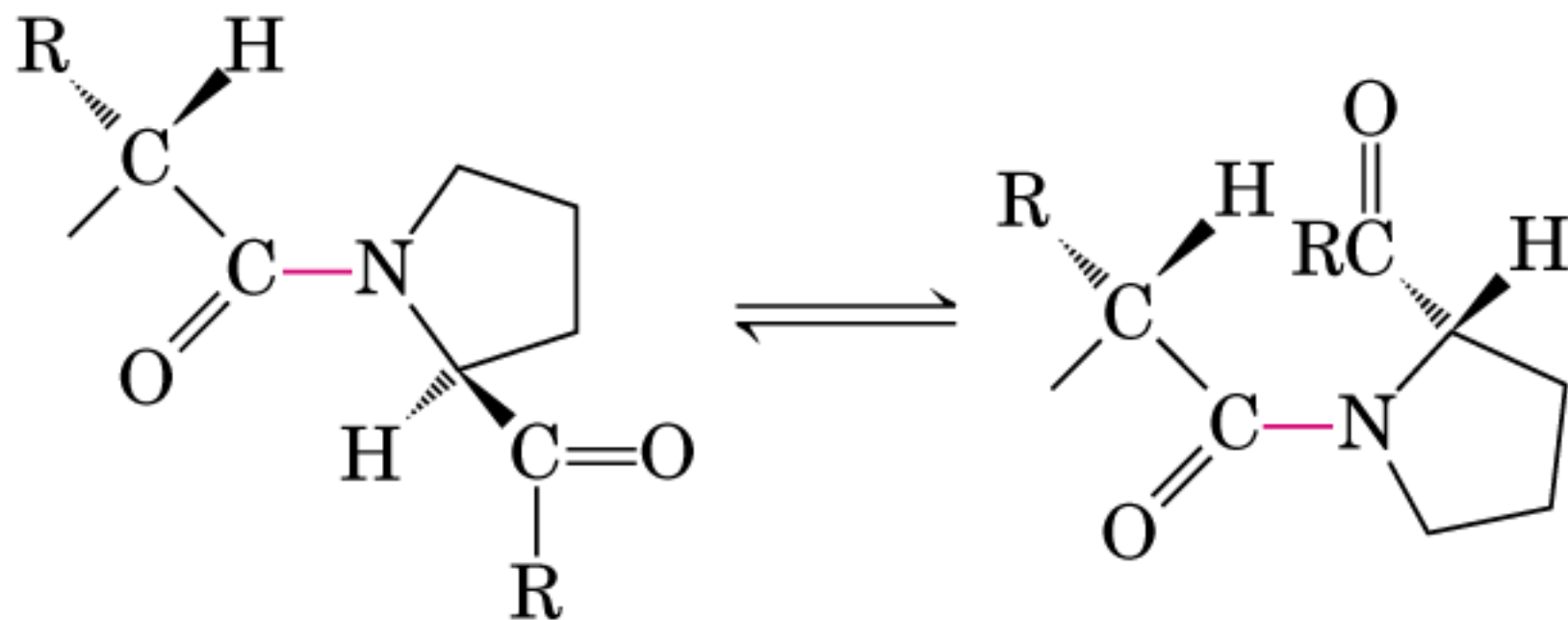


Os C α de aminoácidos adjacentes são trans entre eles.



Resíduos de Pro.

10% dos resíduos de Pro nas proteínas possuem ligação peptídica cis

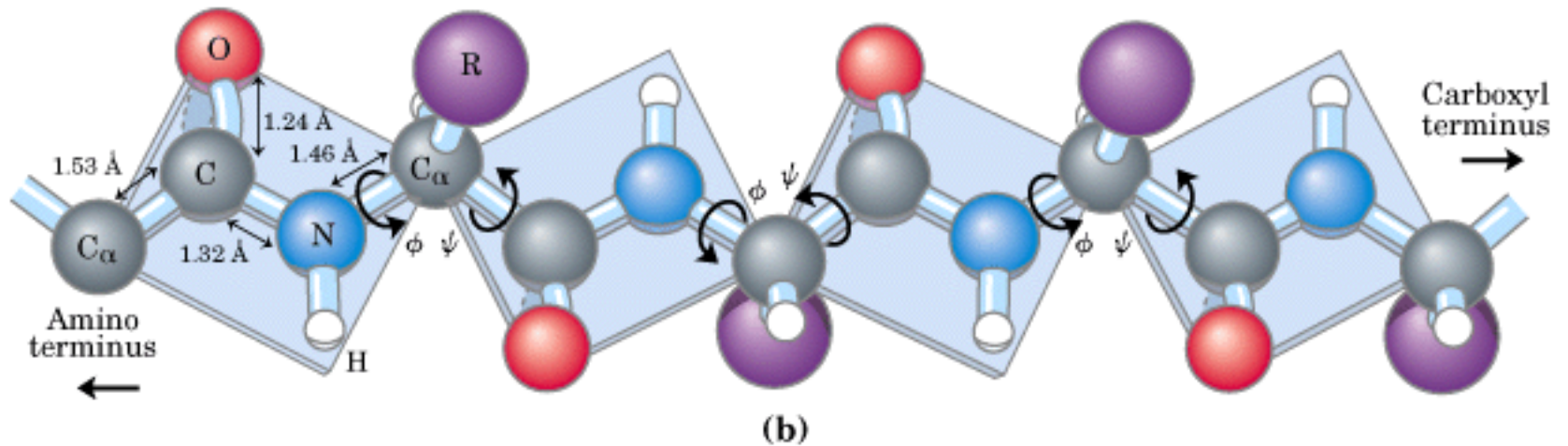


trans

cis

Proline isomers
(b)

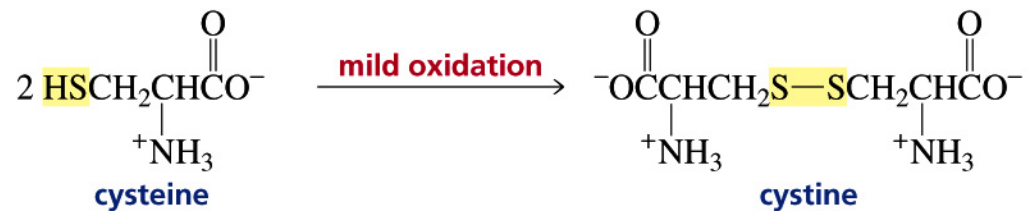
A ligação peptídica tem cerca de 40% caráter de dupla-ligação
C-N do grupo peptídico é 0,14 Å mais curta que a
ligação simples N-C α

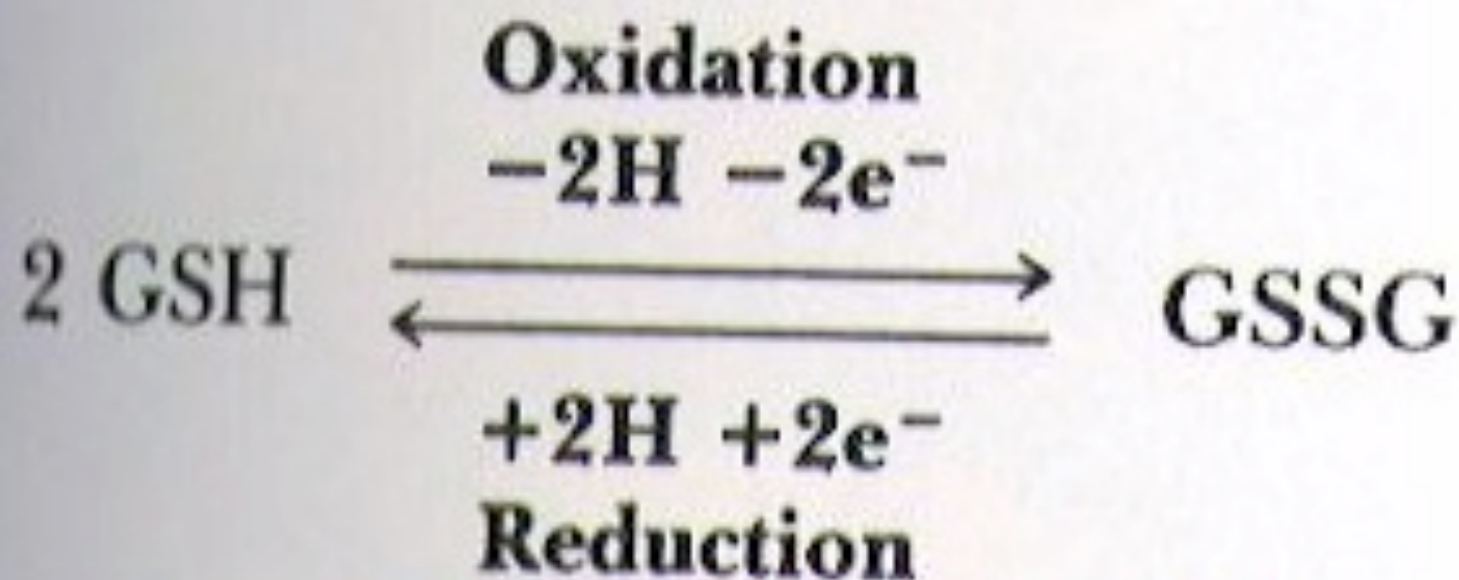


A ligação peptídica é a ligação
covalente mais importante que
une os aminoácidos para formar
os peptídios

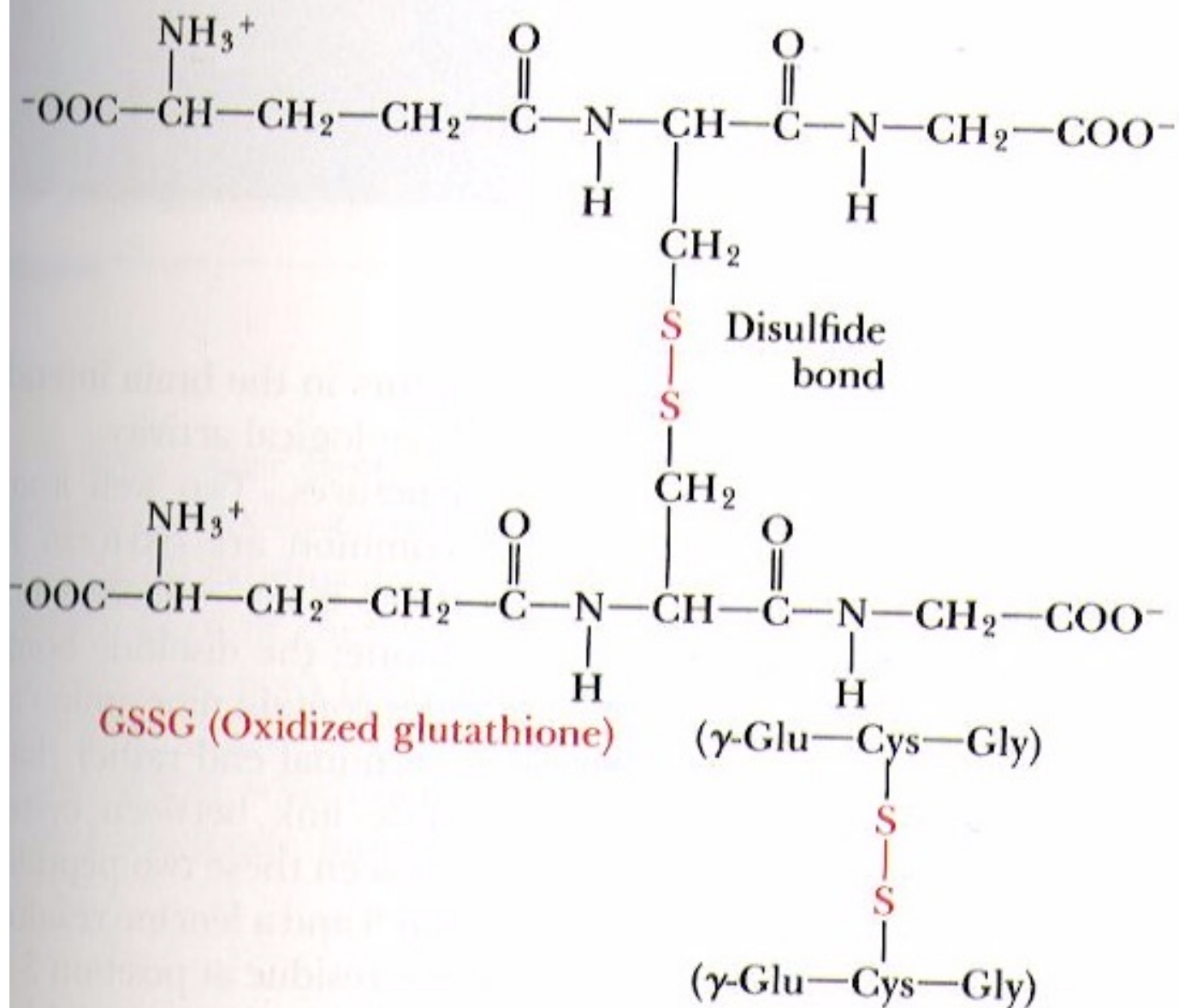
Outro tipo de ligação covalente que
ocorre é a **ligação dissulfeto**

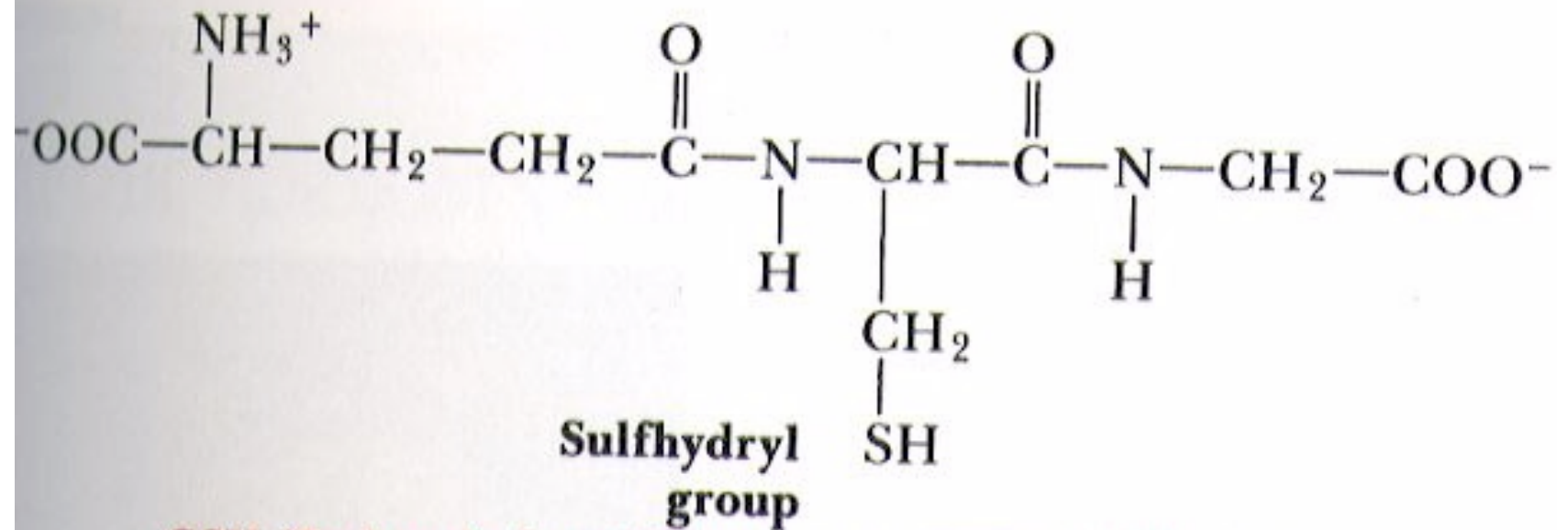
Formation of Disulfide Bonds





Reaction of 2 GSH to
give GSSG.

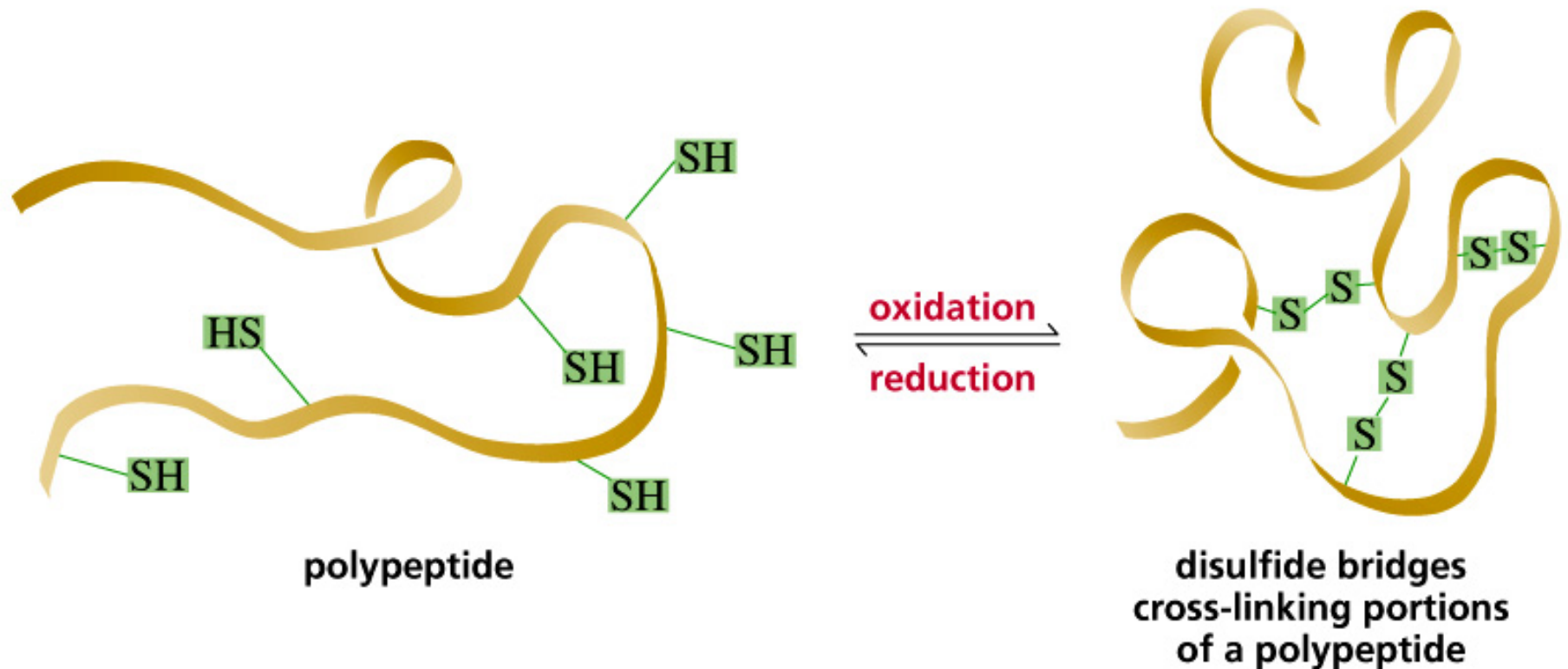


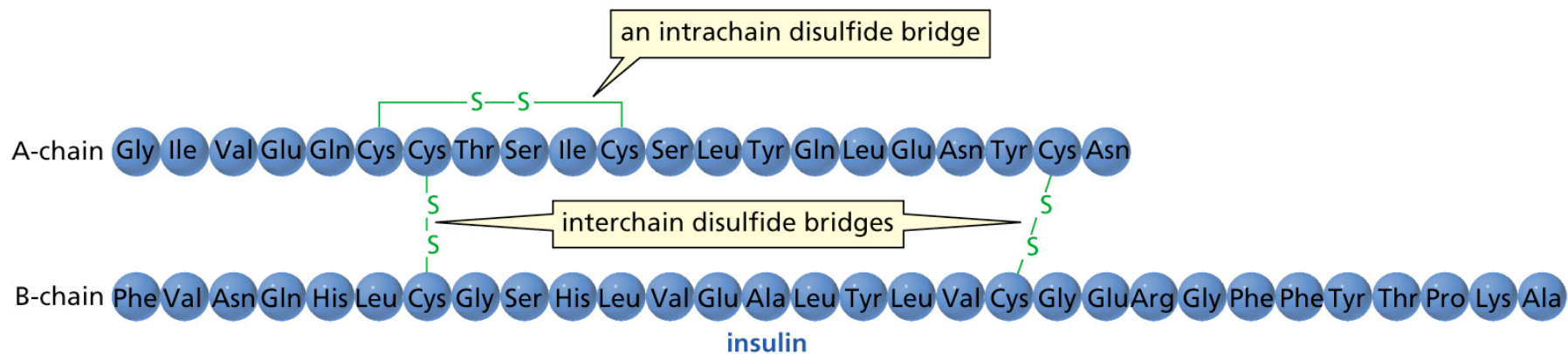


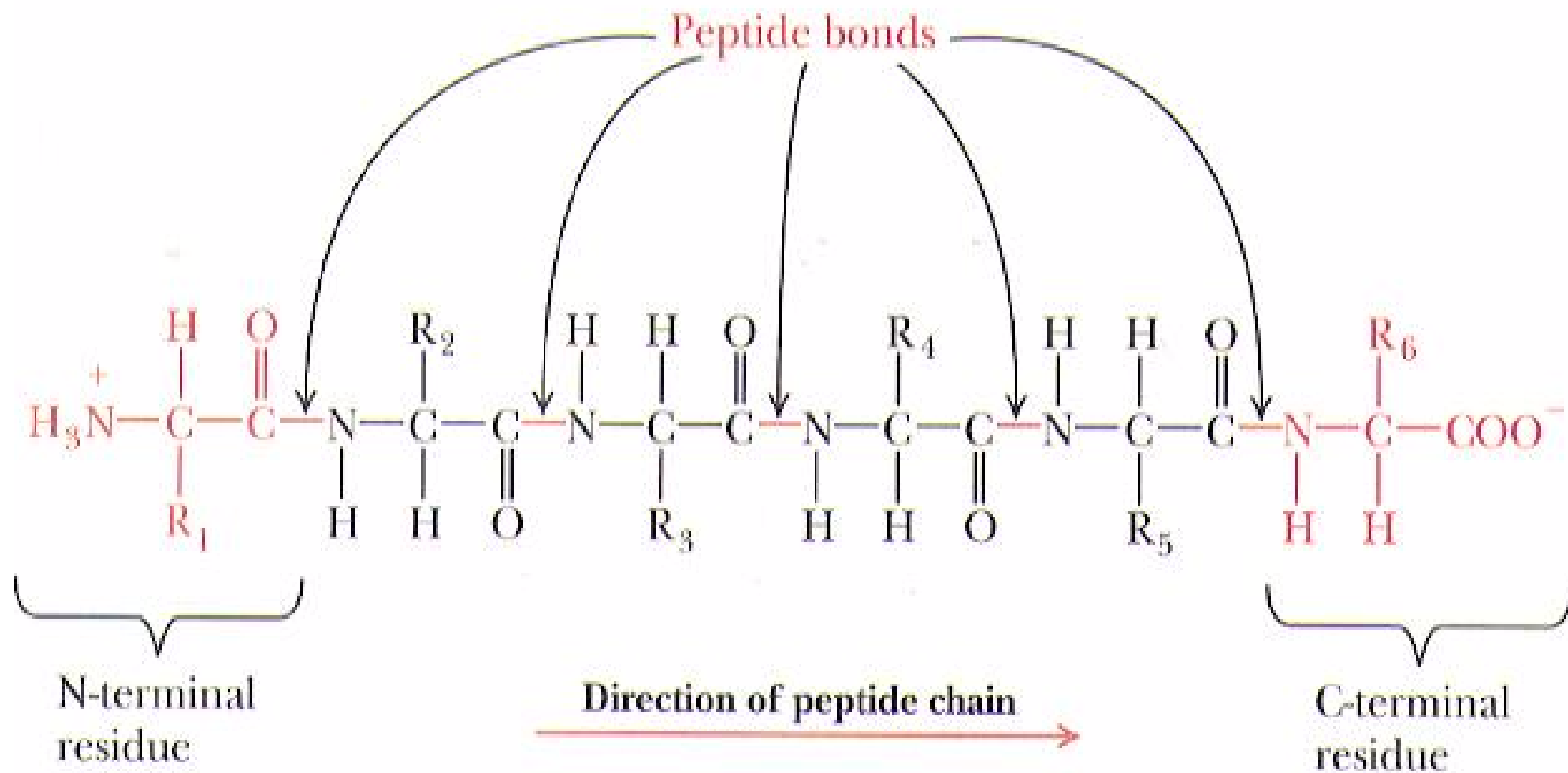
GSH (Reduced glutathione) (γ -Glu—Cys—SH—Gly)

Oxidation

The disulfide bridge in proteins contributes to the overall shape of a protein





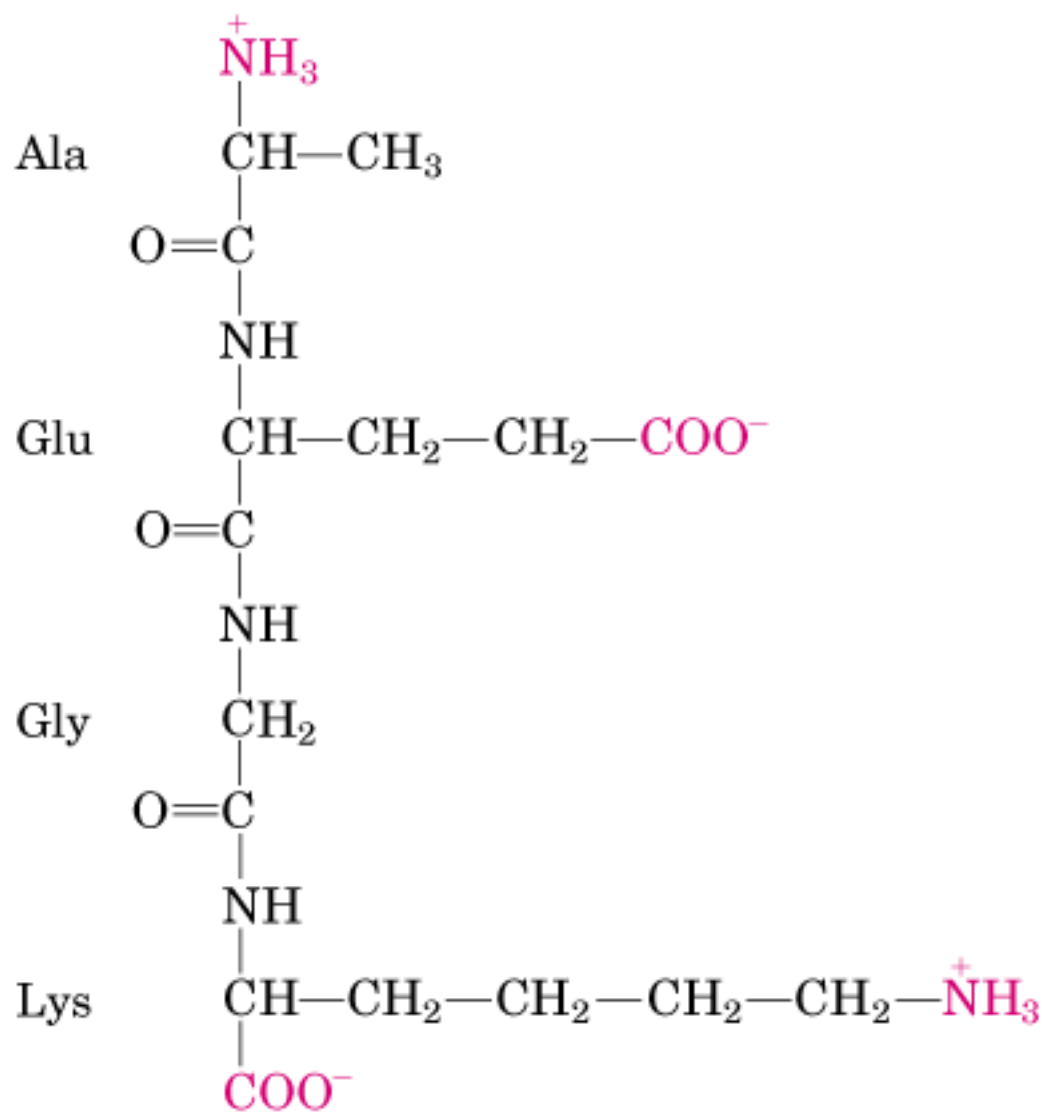


Polipeptídio

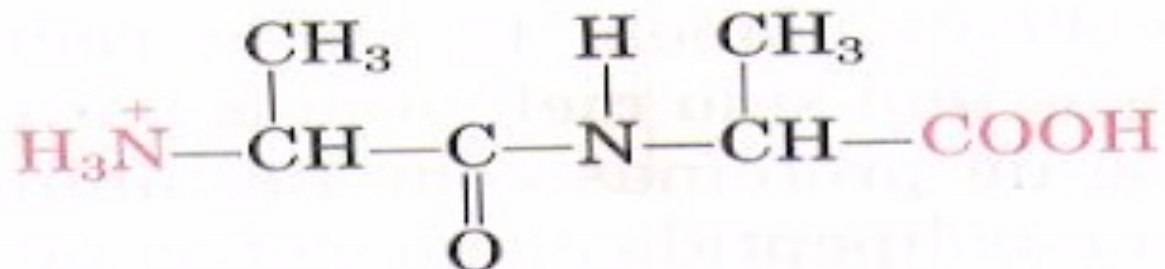
- Três aminoácidos reunidos = tripeptídio
- 4 aa = tetrapeptídio
- 5 aa = pentapeptídio
- Quando um pequeno número de aminoácidos está ligado por ligação peptídica a estrutura é chamada de **oligopeptídio**.
- Quando muitos aminoácidos estão reunidos é um polipeptídio.
- Embora os termos proteínas e polipeptídios possam ser intercambiáveis, as moléculas referidas como polipeptídios geralmente têm $PM < 10.000$

O comportamento ácido-base de um peptídeo vai depender de seu **alfa-amino** e **alfa-carboxilo** livres e de amino ácidos com grupo **R ionizável**.

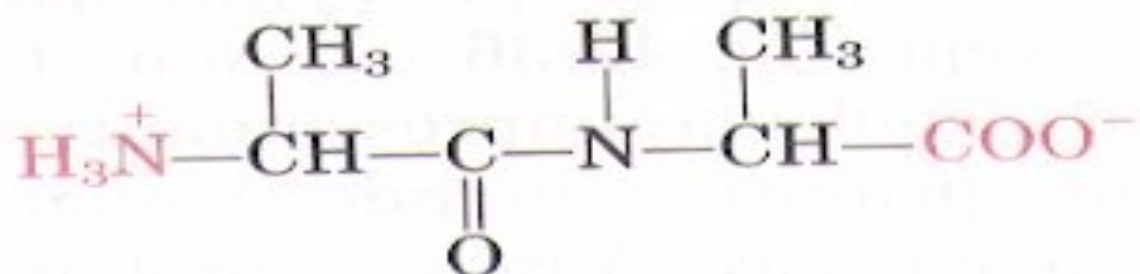
Os outros grupos alfa-amino e alfa-carboxilo estão comprometidos na ligação peptídica



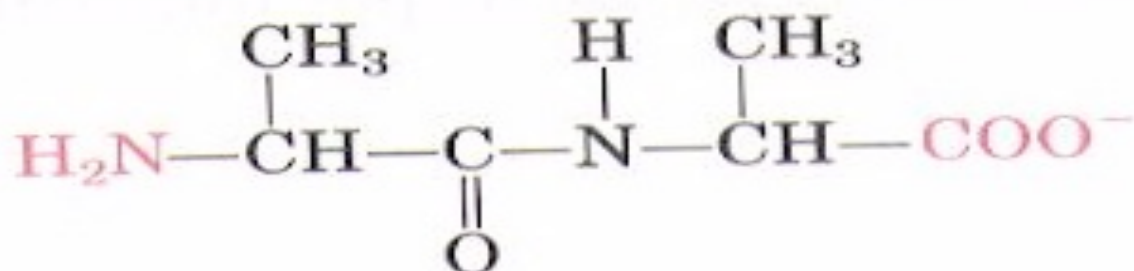
Alanilalanina



Forma catiônica (abaixo de pH 3)



Forma isoelétrica



Forma aniônica (acima de pH 10)

pI de peptídios

Ala-Lys- Ser

Ala (N-terminal NH_3^+)

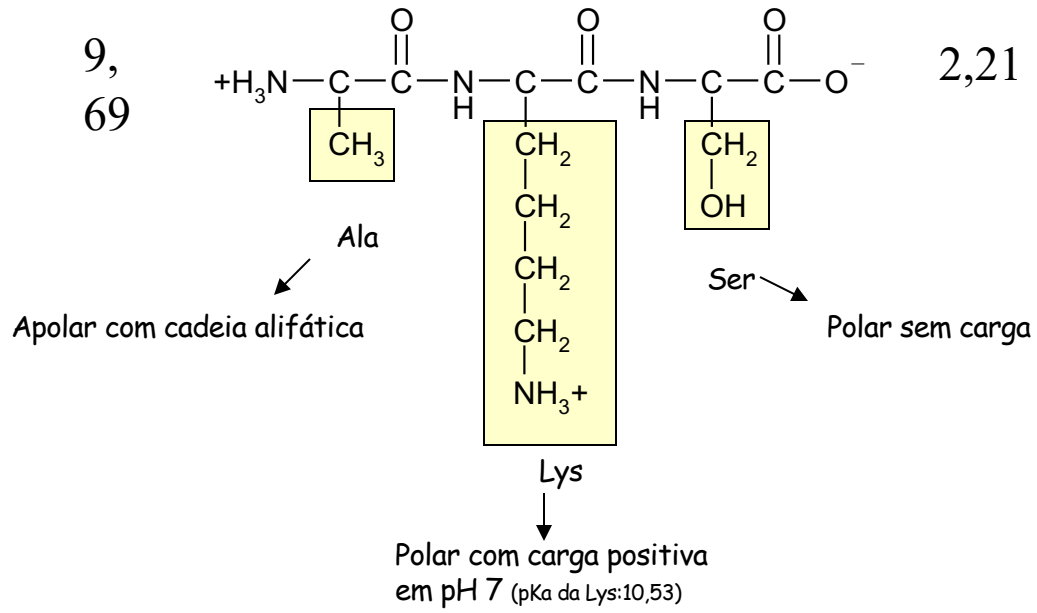
Ser (Carboxi-terminal)

NH_3^+ -----Lys----- COO^-

(9,69)

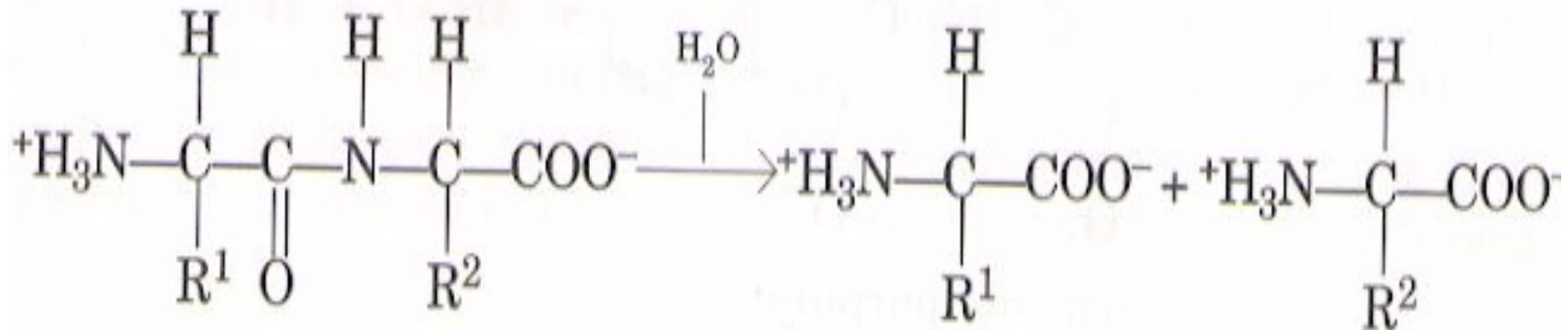
(10,53)

(2,21)



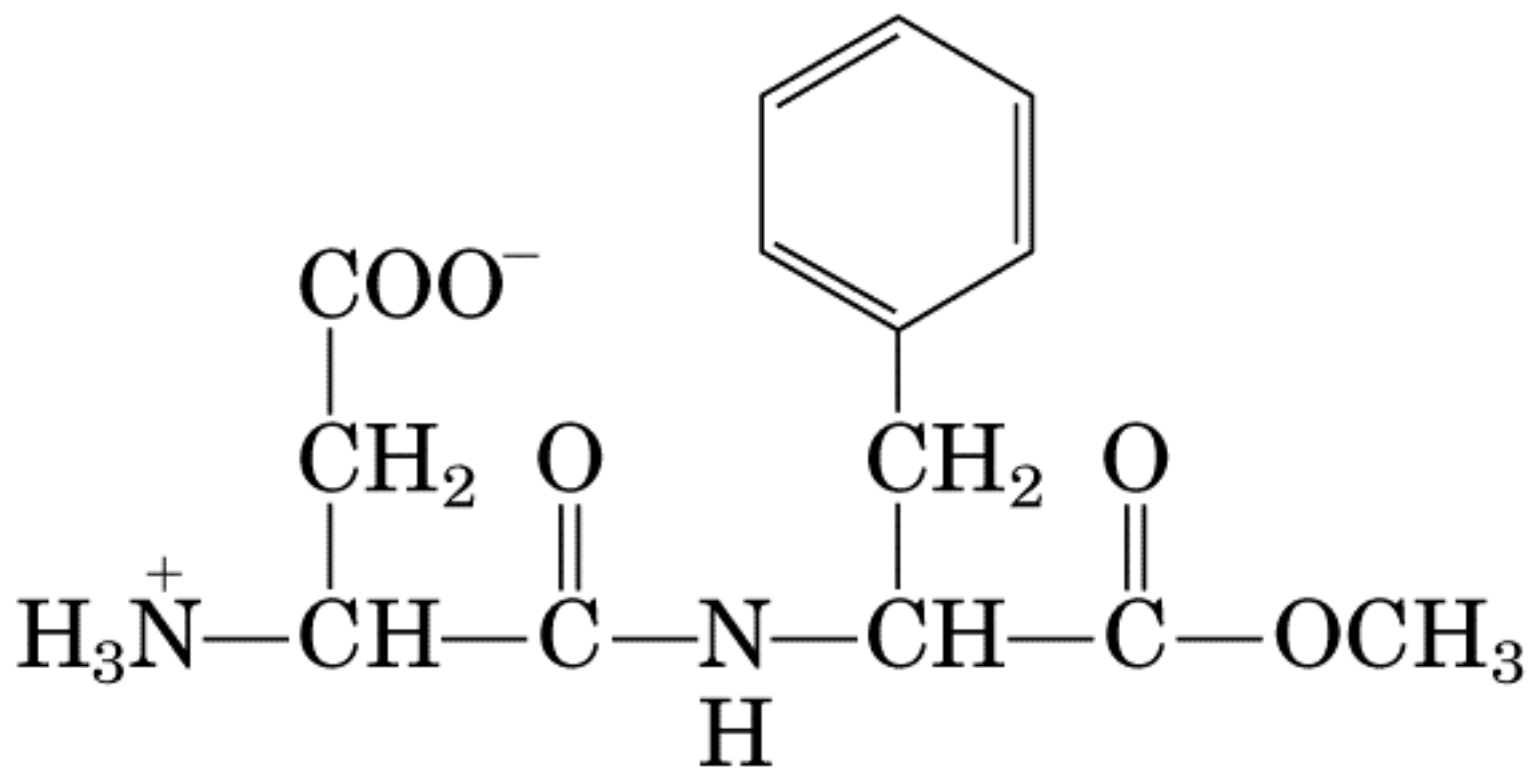
Os **peptídios** participam de **reações** características

- As ligações peptídicas podem ser hidrolisadas por aquecimento com ácido forte (HCl 6 M) ou com base forte ou por **proteases** encontradas em todas células.
- A hidrólise de aminoácidos é um passo necessário para determinação da composição das proteínas.



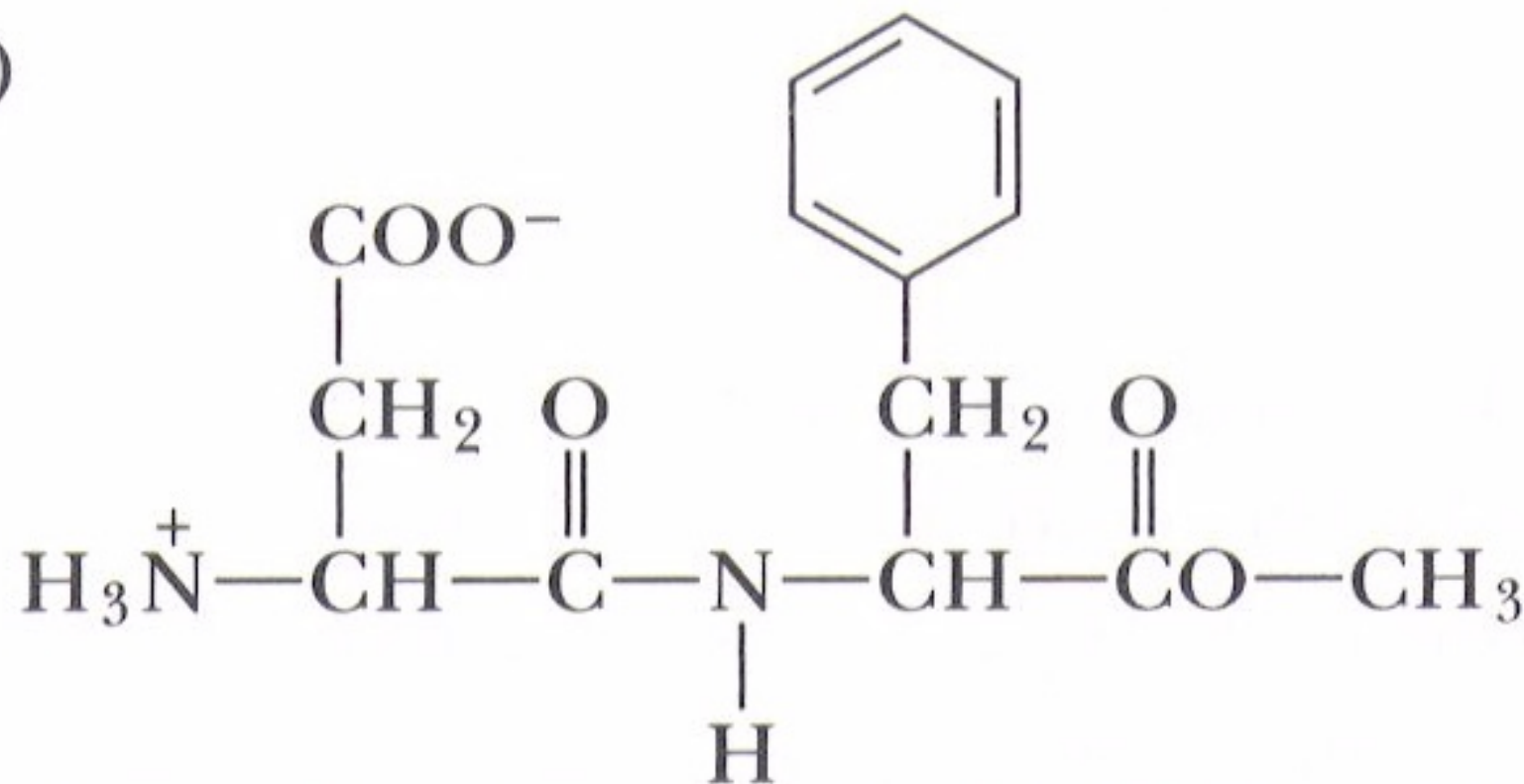
Alguns polipeptídios **pequenos** possuem atividade **biológica**

- O tripeptídio sintetizados comercialmente, o L-aspartilfenilalanil-metil ester, por exemplo.
- Este composto é um adoçante artificial mais conhecido como aspartame ou como NutraSweet, seu nome comercial



L-Aspartyl-L-phenylalanine methyl ester
(aspartame)

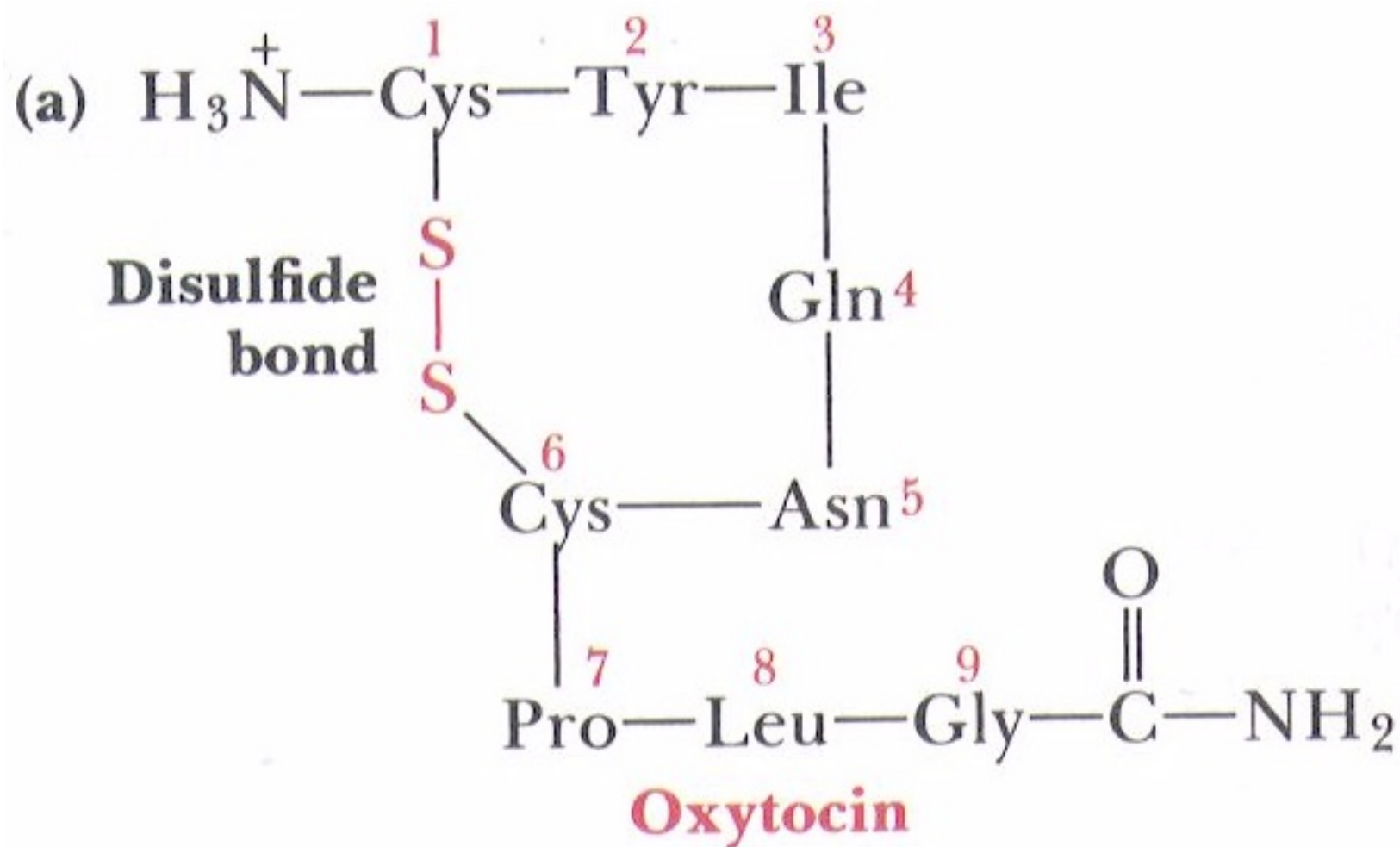
(a)



L-Aspartyl-L-phenylalanine (methyl ester)

Ocitocina

- Um peptídio com 9 resíduos de aminoácidos.
- É secretada pela hipófise e estimula as contrações uterinas na hora do parto.



Vasopressina

- Desempenha papel no controle da pressão sanguínea, pela regulação da contração da musculatura lisa. Também estimula a reabsorção de água pelo rim tendo ação antidiurética. Mais água é retida e a pressão do sangue aumenta.

