# № 16. Аминокислоты



Зеркало Венеры (1898), Sir Edward Burne-Jones / Museu Calouste Gulbenkian Lisbon / The Bridgeman Art Library)

Все объекты этой картине имеют зеркальные отражения. Подобно многим биомолекулам, аминокислоты существуют в виде зеркальных изомеров (стереоизомеров). Обычно, только L-изомеры аминокислот участвуют в биологических процессах.

«Повсюду, где мы встречаем жизнь, мы находим, что она связана с каким-либо белковым телом, и повсюду, где мы встречаем какое-либо белковое тело, не находящееся в процессе разложения, мы без исключения встречаем и явление жизни».

(К. Маркс,Ф.Энгельс. Собрание сочинений. Т.20).



Жизнь – это способ существования белковых тел.

Ф.Энгельс

# Пребиотический (абиогенный) синтез аминокислот

- \* CH4, NH3, H2, H2O, HCN, H2S, CH2O;
- \* УФ-излучение, электрический разряд, радиация и нагретый пепел вулканов;
- аминокислоты могут образовываться и в космосе, что было подтверждено анализом мерчисонского метеорита, упавшего в 1969 году в Австралии. В метеорите были обнаружены 23 рацемические аминокислоты.





Murchison (Мерчисонский метеорит — углистый метеорит общим весом 108 тысяч граммов)

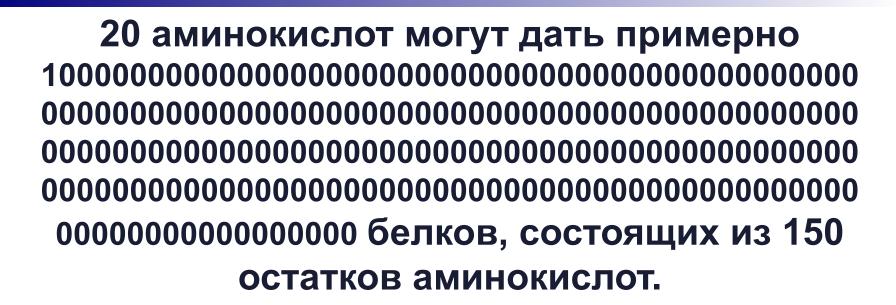
"Натура тем паче всего удивительна, что в простоте своей многохитростна и от малого числа причин производит неисчислимые образы свойств,

н и явлений »

M.B.

**Ломоносов** 

1711-1765



десять дуотригинтиллионов. Это астрономическое число — число гугол

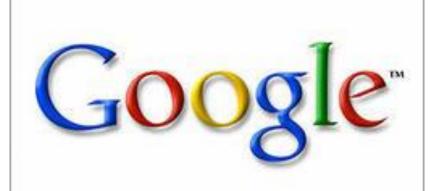
умноженное на число гугол  $({}^{\text{от англ. googol}})$  (Wilton Sirotta)

(«New Names in Mathematics», 1940, Э.Кэснер)

"Barnie Google with googly eyes"

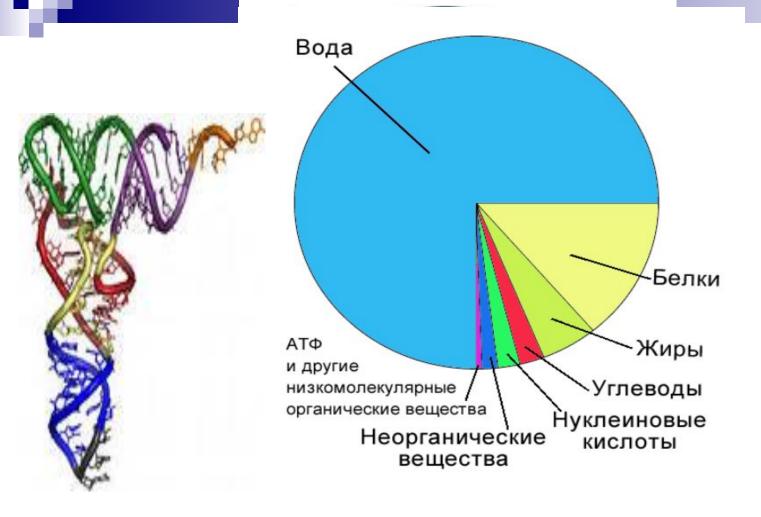
# 100 10

10 <u>000 ... 000</u> 33 раза



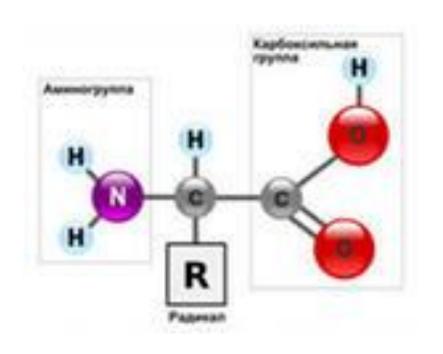
Первая по популярности поисковая система (79,65 %)





Белков в клетках больше, чем каких бы то ни было других органических соединений: на их долю приходится свыше 50% общей сухой массы клеток.

# **Аминокислоты** – соединения, в молекулах которых одновременно присутствуют амино- и карбоксильные группы.



$$R$$
 $R$ 
 $CH$ 
 $COOH$ 
 $NH_2$ 

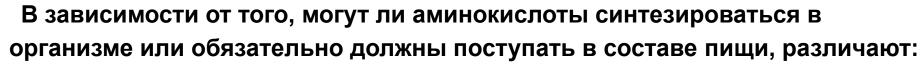
1. В соответствии с расстоянием между амино- и карбоксильной группами:

# 2. В зависимости от соотношения числа амино- и карбоксильных групп:

Глицин, моноаминомонокарбоновая кислота

Аспарагиновая кислота, моноаминодикарбоновая кислота

Лизин, диаминомонокарбоновая кислота



- а) заменимые (несущественные) аминокислоты
- б) Незаменимые (эссенциальные, существенные):

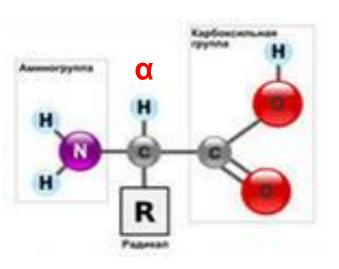


Триптофан Фенилаланин Лизин Треонин Метионин Лейцин Изолейцин Валин

В детском возрасте незаменимы также аргинин и гистидин

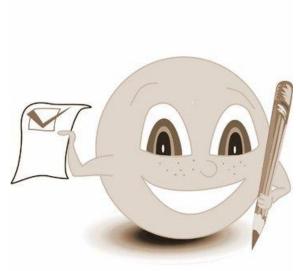
Человек 25 лет и массой 80 кг нуждается в 64г белка в сутки

### α-аминокислоты

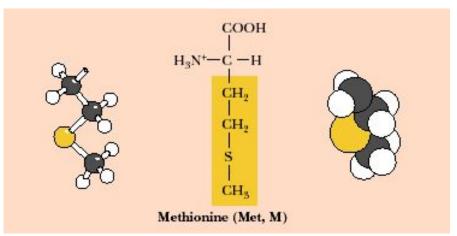


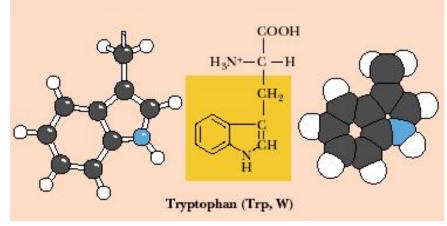
### В соответствии с природой остатка R (боковой цепью) α-аминокислоты подразделяют на группы:



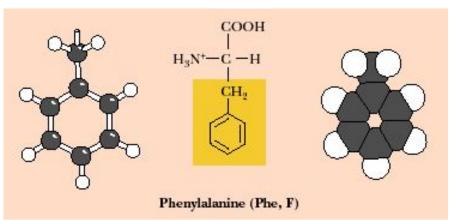


#### А) Нейтральные гидрофобные аминокислоты



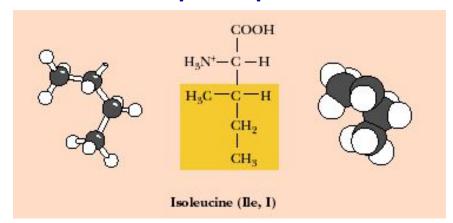


#### Метионин



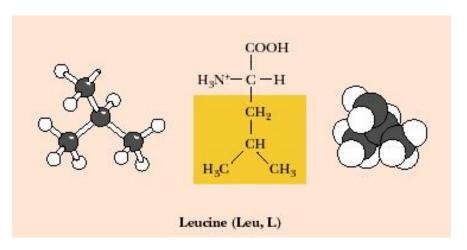
Фенилаланин

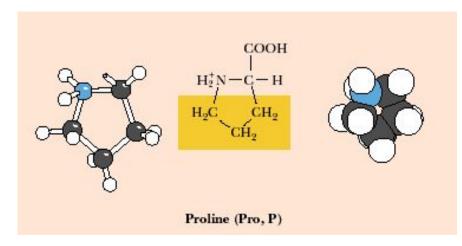
#### Триптофан



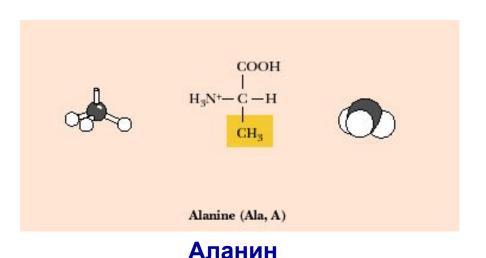
Изолейцин

#### Нейтральные гидрофобные аминокислоты

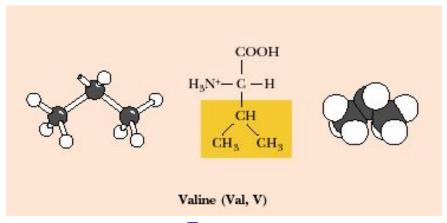




#### Лейцин

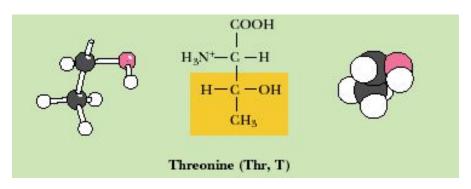


#### Пролин



Валин

#### Б) Нейтральные гидрофильные аминокислоты



COOH

H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-C-H

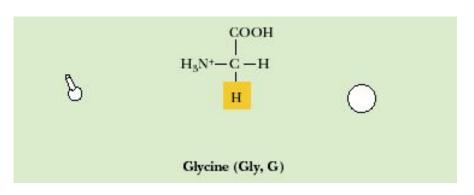
CH<sub>2</sub>

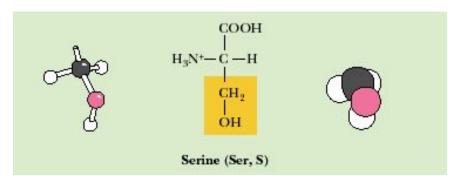
SH

Cysteine (Cys, C)

Треонин

Цистеин

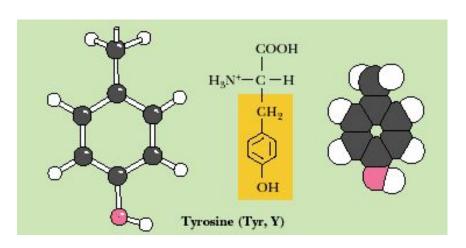


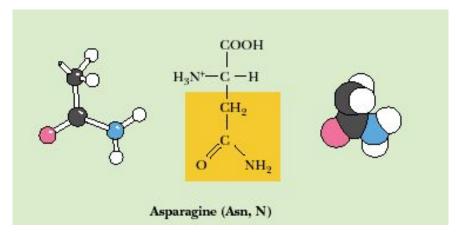


Глицин

Серин

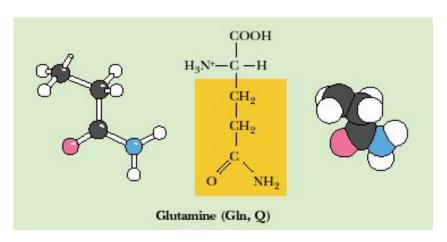
#### Нейтральные гидрофильные аминокислоты



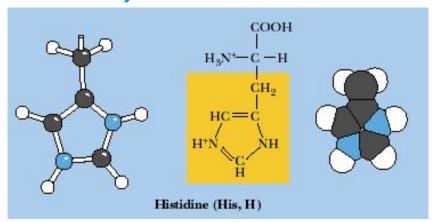


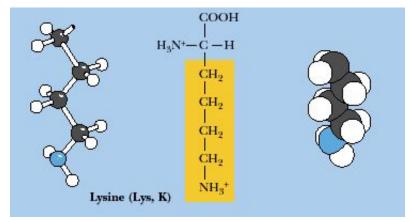
Тирозин

Аспарагин



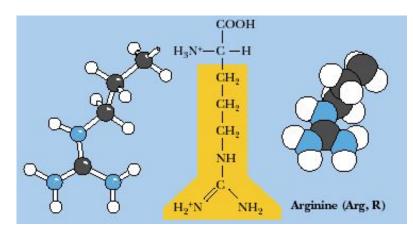
#### В) Основные аминокислоты





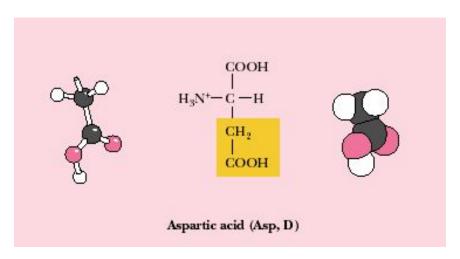
Гистидин

Лизин

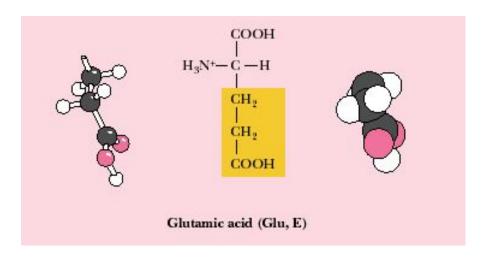


**Аргинин** 

### Г) Кислые аминокислоты



Аспарагиновая кислота



Глутаминовая кислота



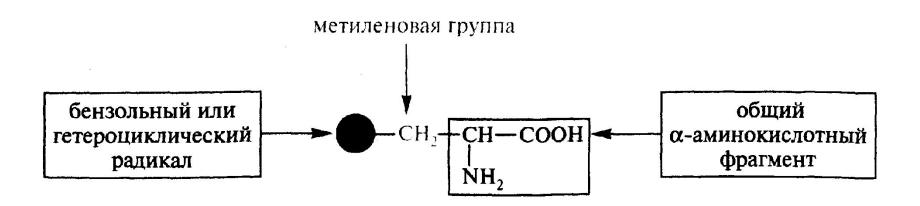
- нейтральные α-аминокислоты одна NH<sub>2</sub> и одна СООН группы;
  - основные α-аминокислоты две NH<sub>2</sub> и одна СООН группы;
  - кислые α-аминокислоты одна NH<sub>2</sub> и две СООН группы.

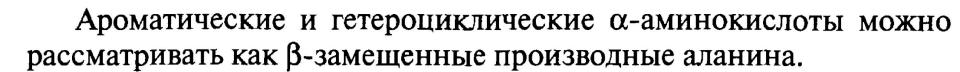
В алифатическом радикале могут содержаться «дополнительные» функциональные группы:

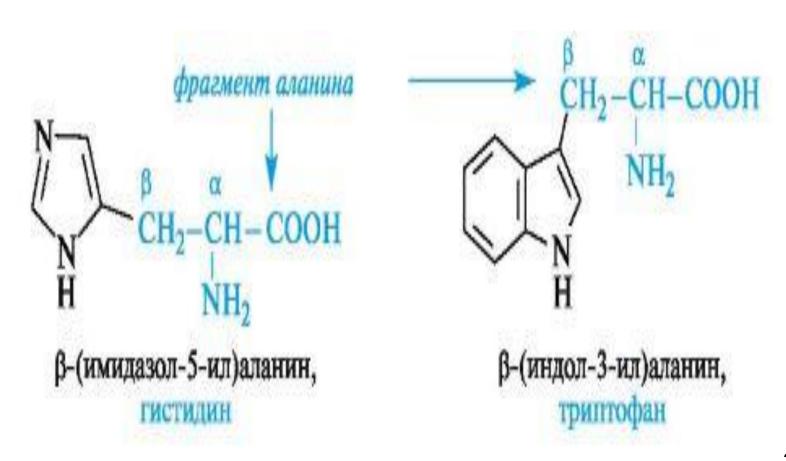
- гидроксильная серин, треонин;
- карбоксильная аспарагиновая и глутаминовая кислоты;
- тиольная цистеин;
- амидная аспарагин, глутамин.



#### Ароматические и гетероциклические α-аминокислоты.

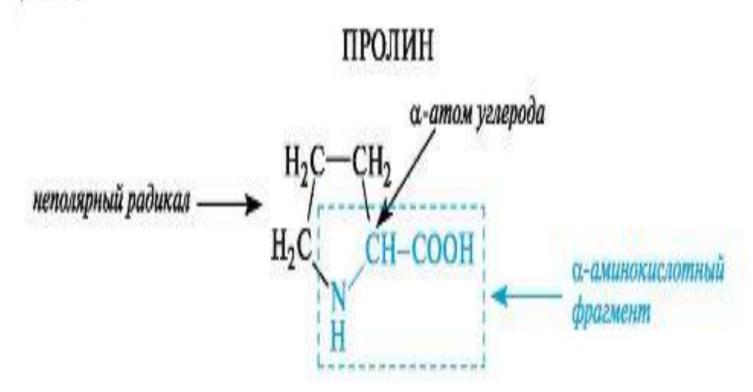






#### Ароматические и гетероциклические α-аминокислоты.

цикла.

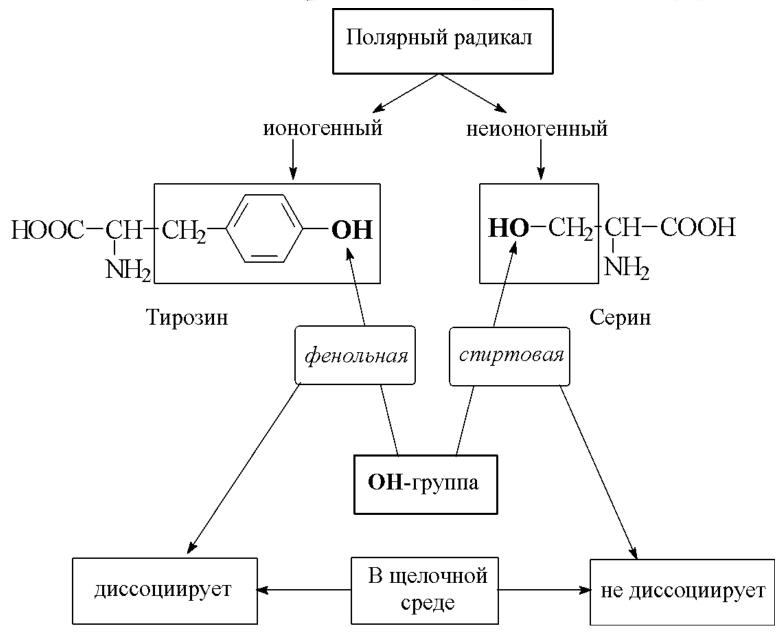


В зависимости от характера бокового радикала выделяют две труппы:

- α-аминокислоты с неполярными (гидрофобными) радикалами;
- α-аминокислоты с полярными (гидрофильными) радикалами.

К первой группе относятся α-аминокислоты с алифатическими боковыми радикалами — аланин, валин, лейцин, изолейцин, метионин — и ароматическими боковыми радикалами — фенилаланин, триптофан.

#### α-аминокислоты с полярными (гидрофильными) радикалами



### Полярные α-аминокислоты с ионогенными группами

Анионы

Катионы

Аспарагиновая ООС-СН2кислота

Лизин 
$$H_3 N - (CH_2)_4 -$$

кислота

Аргинин 
$$H_2 N = C - NH - (CH_2)_3 - NH_2$$

Тирозин

Цистеин

(электростатические) взаимодействия

#### кислота

Аргинин 
$$-(CH_2)_3-NH-C \stackrel{NH_2}{\sim} NH_2$$

Цистеин 
$$-CH_2-S^-$$

# Полярные неионогенные радикалы

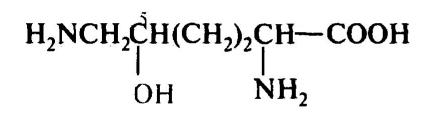
серин 
$$H_0$$
— $CH_2$ — аспарагин  $H_2N$ — $C$ — $CH_2$ — треонин  $CH_3$ — $CH$ — глутамин  $H_2N$ — $C$ — $(CH_2)_2$ —

в образовании водородных связей с другими полярными группами.



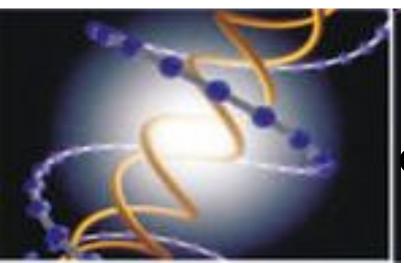
# Т Модифицированные α-аминокислоты

# Гидроксилирование.



5-гидроксилизин





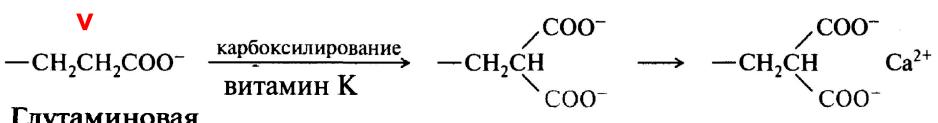
коллаген Строительный белок клеток.



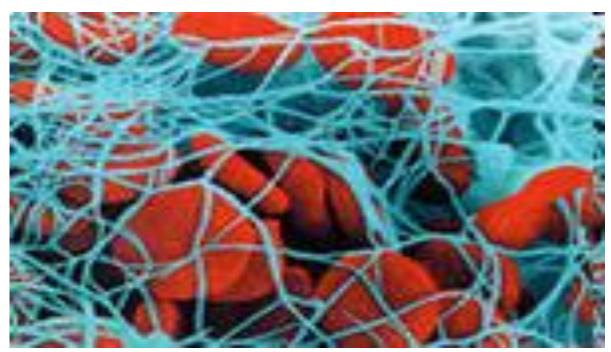
# Окисление тиольных групп

для лечения острой лучевой болезни

### Карбоксилирование.



Глутаминовая кислота Протромбина



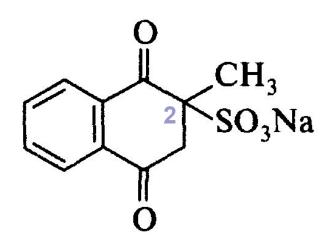
значение для свертывания крови.

# Витамины группы К

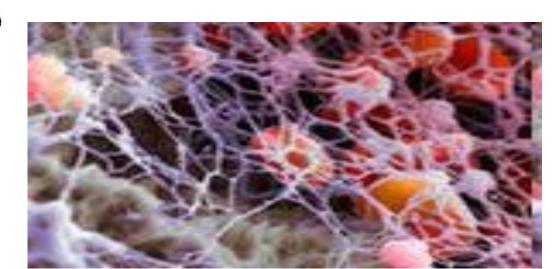
## антигеморрагический фактор

витамин  $K_2$  (менахиноны n = 4-9)

1,4-нафтохинона



викасол



#### Природные источники аминокислот

Название	Открыватель, исходный материал	Материал с наибольшим содержанием	(pI)
	а) Нейтральные гидрофобнь	е аминокислоты	
Аланин	Вейль, фиброин шелка (1888)	фиброин шелка (29,7%)	6.02
Валин	Горуп-Безане, экстракт желез (1856)	эластин (17,4%), сухожилия и аорта быка (17,6%)	5.97
Лейцин	Пруст, творог (1819)	сывороточный альбумин быка (12,8%), кукуруза (19%)	5.98
Изолейцин	Эрлих, патока (1904)	сывороточный альбумин быка (2,6%), белок овса (4,3%)	6.1
Фенилаланин	Шульце и Барбьери, ростки люпина (1879)	сывороточный альбумин (7,8%), γ-глубулин (4,6%), вальбумин (7,7%)	5.88
Метионин	Мюллер, казеин (1921)	γ-казеин (4,1%), овальбумин (5,2%), β-лактоглобулин (3,2%)	5.8
Триптофан	Гопкинс и Кол, казеин (1901)	лизоцим (яйца) (10,6%), α-лактальбумин (7%))	5.88
Пролин	Фишер, казеин (1901)	сальмин (6,9%), казеин (10,6%), желатин (16,3%)	6.10

# Природные источники аминокислот

Название	Открыватель, исходный материал	Материал с наибольшим содержанием	(pI)			
б) Нейтральные гидрофильные аминокислоты						
Глицин	Браконно, шелк (1820)	фиброин шелка (29,7%)	5.97			
Серин	Крамер, шелковый клей (1865)	фиброин шелка (16,2%), трипсиноген (16,7%), пепсин (12,2%)	5.70			
Треонин	Розе и др., фибрин (1935)	кератин волос (8,5%), яичный белок (10,5%)	6.50			
Тирозин	Либих, сыр (1846)	фиброин шелка (12,8%), папаин (14,7%)	5.65			
Аспарагин	Вокелин и Робике, спаржа (1806)		5.41			
Глутамин	Шульце, сахарная свекла (1877)					
Цистеин	Бауман, цистин (1884)	кератин волос (14,4%), кератин перьев (8,2%), кератин шерсти (11,9%)	5.02			

# Природные источники аминокислот

Название	Открыватель, исходный материал	Материал с наибольшим содержанием	(pI)
	в) Кислые аминокислоты (	(ионогенные)	
Аспарагиновая кислота	Риттхаузен, бобовые (1868)	эдестин (12,0%), глобулин ячменя (10,3%)	3,20
Глутаминовая кислота	Риттхаузен, бобовые (1866)	глиадин пшеницы (39,2%), глиадин ржи (37,7%), кукуруза (22,9%)	3.22
	г) Основные аминокислоты	(ионогенные)	
Лизин	Дрехсель, казеин (1899)	миоглобин лошади (15,5%), сывороточный альбумин быка (12,8%)	9.74
Аргинин	Шульце и др., проростки люпина (1886)	сальмин (86,4%), желатин (8,3%)	10.76
Гистидин	Коссель, стурин (1896)	гемоглобин (7,0%)	7.58

# M

# Номенклатура

### Тривиальные названия α-аминокислот

```
Серин входит в состав фиброина шелка (от лат. serieus - шелковистый);

Тирозин впервые выделен из сыра (от греч. tyros - сыр);

глутамин - из злаковой клейковины (от нем. Gluten - клей);

аспарагиновая кислота - из ростков спаржи (от лат. asparagus - спаржа).
```

# м

# Номенклатура

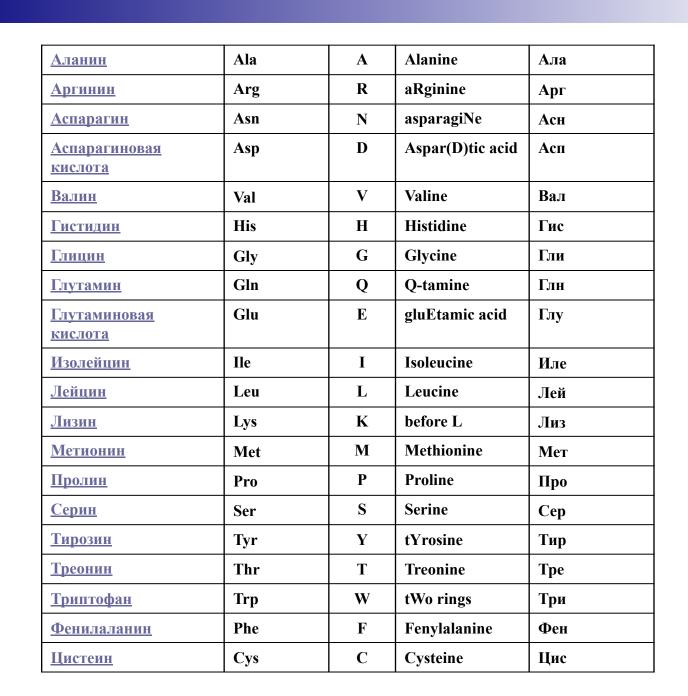
Тривиальная номенклатура в основном используется для широко распространённых -- α - аминокислот.

Рациональная IUPAC

Ser, S

$$\beta$$
  $\alpha$   $CH_2$ — $CH$ — $COOH$   $OH$   $NH_2$  серин

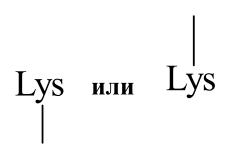
α-амино- Вгидроксипропионовая кислота2-амино-3-гидроксипропановая кислота



# .

# Номенклатура аминокислот

# Номенклатура аминокислот



# Нестандартные аминокислоты

β-Аланин, 3-аминопропановая кислота, β-Ala H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>

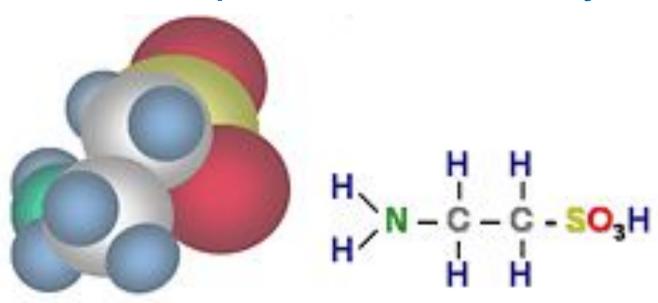
# Карнозин (бета-аланил-L-гистидин), βAlaHis



антиоксидант, природный стимулятор мышечной активности. Природный протектор возбудимых тканей

**Таурин**, 2-аминоэтансульфоновая кислота, природная серосодержащая аминокислота, выделенная из бычьей желчи в 1827 г.

<u>нейромедиаторная</u> аминокислота в мозге, тормозящая синаптическую передачу





# Физиологические эффекты таурина

В составе таурохолевых кислот участвует в обмене жиров, холестерина и жирорастворимых витаминов

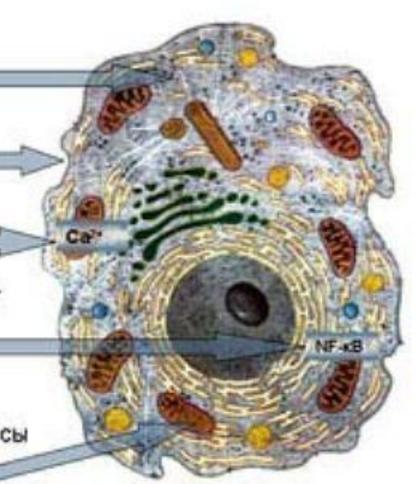
Таурин влияет на внутриклеточное осмотическое давление и участвует в регуляции клеточного объёма

Таурин влияет на фосфолипидный состав клеточной мембраны

Таурин является регулятором внутриклеточного кальция

Таурин, соединяясь с хлором, проявляет свойства антиоксиданта и ингибирует воспалительные ответы цитокинов через нуклеарный фактор NF

Таурин влияет на окислительные процессы в митохондриях (конъюгация с тРНК)





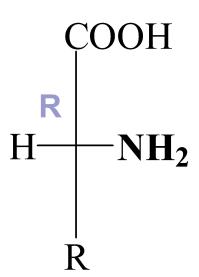
Зеркало Венеры (1898), Sir Edward Burne-Jones / Museu Calouste Gulbenkian Lisbon /



#### α-аминокислота

$$\mathbf{K}$$
 $\mathbf{H}_{2}\mathbf{N}$ 
 $\mathbf{H}$ 
 $\mathbf{R}$ 

L-α-аминокислота



**D-**α-аминокислота



CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-
$$\overset{\bigstar}{C}$$
H- $\overset{\bigstar}{C}$ H-COOH  
CH<sub>3</sub> NH<sub>2</sub>

Изолейцин, Ile

$$\star^{\beta} \star^{\alpha}$$
 СН3-СН-СН-СООН ОН  $NH_2$  Треонин, Thr

4-гидроксипролин, НуРго

### **D-аминокислоты**

**D-аспарагиновая кислота и D-метионин** предположительно являются нейромедиаторами у млекопитающих.

**D-метионин** и **D-аланин** входят в состав опиоидных гептапептидов кожи южноамериканских амфибий – филломедуз: **дерморфина** Туr-*D-Ala*-Phe-Gly-Tyr-Pro-Ser и **дермэнкефалина**Туr-*D-Met*-Phe-His-Leu-Met-Asp(NH₂)

Наличие D-аминокислот определяет высокую биологическую активность этих пептидов как анальгетиков.

### **Gramicidin S**

споровая палочка Bacillus brevis







бактерицидным (уничтожающим бактерии) действием.



# метиловый эфир L-Аспартил-L-Фенилаланина подсластитель

Большое количество токсикологических и клинических исследований аспартама подтверждают его безвредность, если дневная доза не превышает 50 мг на килограмм массы. В Европе установлен максимум: 40 мг на килограмм массы в день. Практически 40 мг/кг массы тела для человека массой 70 кг значат примерно 266 таблеток синтетического подслащивающего средства или 26,6 л колы в один день.

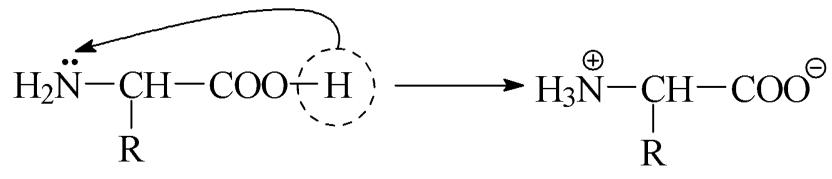






# м

### Физические и химические свойства

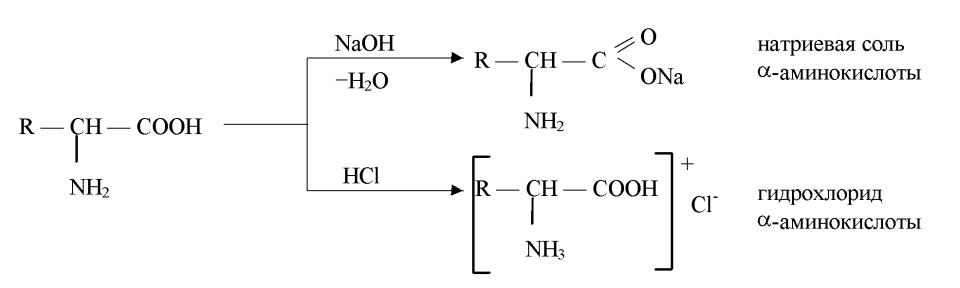


**Несуществующая** в природе форма

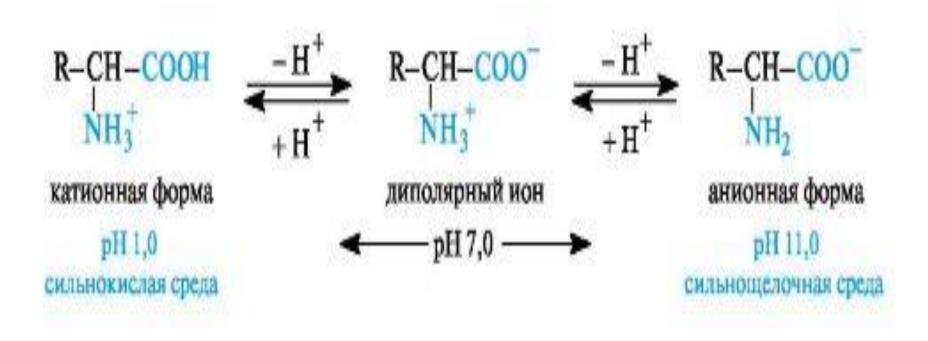
Биполярный ион (цвиттер-ион), внутренняя соль

Как в водных растворах, так и в твёрдом состоянии аминокислоты существуют только в виде внутренних солей (биполярных ионов, цвиттер-ионов; от немецкого zwitter – двоякий)

# Аминокислоты являются амфотерными соединениями:



# Кислотно-основное равновесие для аминокислоты:



# Кислотно-основное равновесие для аминокислоты:

$$H_3N^{\bigoplus}$$
  $H_3N^{\bigoplus}$   $H_2N$   $CHR$   $H^{\bigoplus}$   $CHR$   $H^{\bigoplus}$   $CHR$   $H^{\bigoplus}$   $COO^{\bigoplus}$   $CO$ 

(pH 1-2)

(нейтральный)

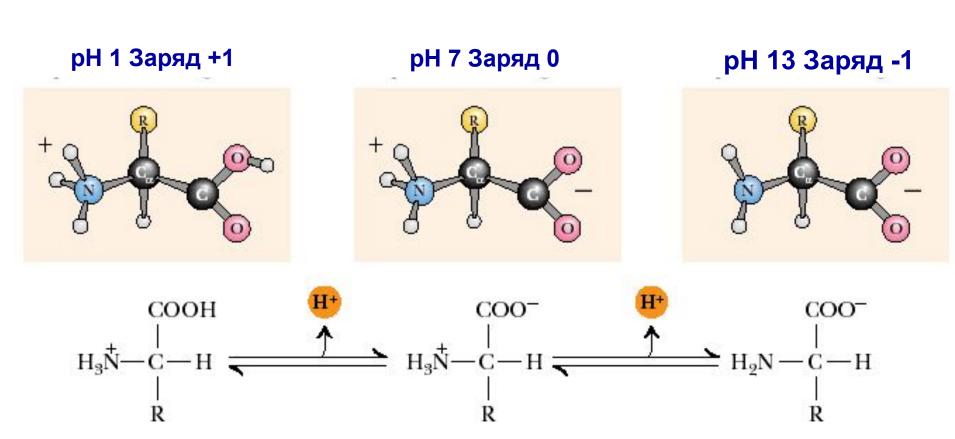
(pH 13-14)

Катионная форма

Анионная форма

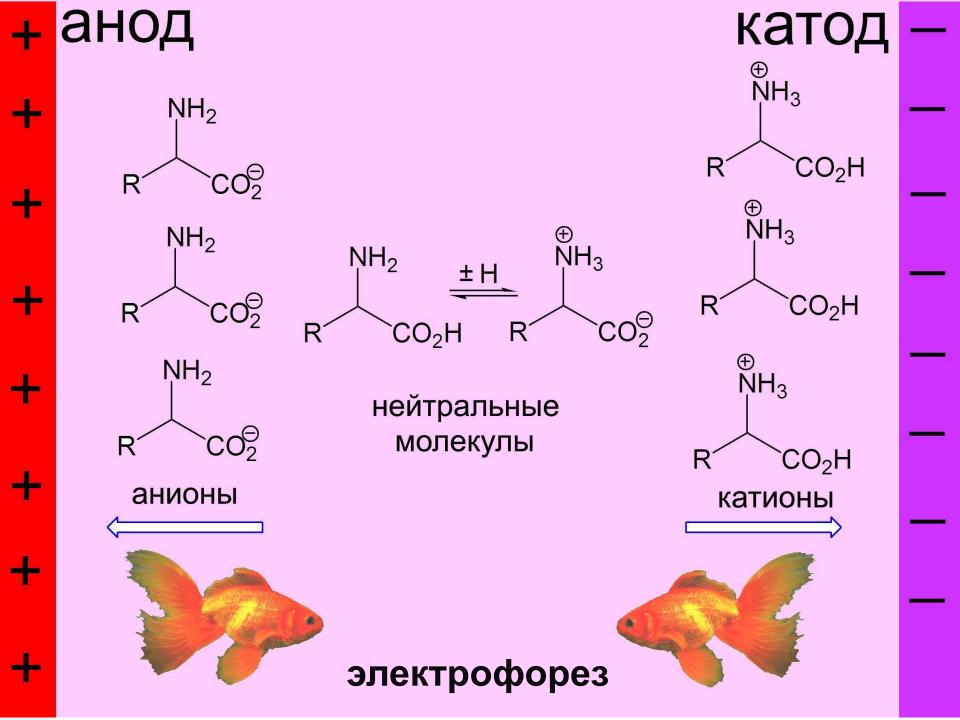
### Физические и химические свойства

### Кислотно-основные свойства



Катионная форма

Цвиттер-ион (нейтральный) Анионная форма



# Изоэлектрическая точка

Значение рН, при котором концентрация диполярных ионов максимальна, а минимальные концентрации катионных и анионных форм α-аминокислоты равны, называется изоэлектрической точкой (р1).

# Изоэлектрическая точка

$$pI = \frac{pK_{a_n} + pK_{a_{n+1}}}{2},$$

где n — максимальное число положительных зарядов в полностью протонированной  $\alpha$ -аминокислоте.

#### Значения рІ аминокислот асп 2,77 **6,0** 5,74 5,65 13,76 арг мет ГЛН ала 5,96 5,07 3,22 9,74 ГЛУ цис ли3 вал 5,98 | фен | 5,48 лей 5,41 асн 7,59 ГИС

Для <mark>моно</mark>амино<mark>моно</mark>карбоновых кислот pl ≈ 5-6

pl моноаминодикарбоновых кислот (Asp, Glu) ≈ 3

pl диаминомонокарбоновых кислот (His, Lys, Arg) ≈ 8-11

Если рН меньше pl, AK имеет заряд + и движется к катоду
Если рН больше pl, AK имеет заряд — и движется к аноду

# Кислотно-основные свойства

CH <sub>3</sub> -CH-C NH <sub>2</sub> OH		
Аминокислота	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,38	нет
H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(CH <sub>3</sub> )COO <sup>-</sup>	2,34	9,69
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	нет	10,67

# Получение аминокислот

1. Выделение из белков и пептидов Белки гидролизуют - 6 М HCI, при нагревании

(110 оС) ,12-72 ч.

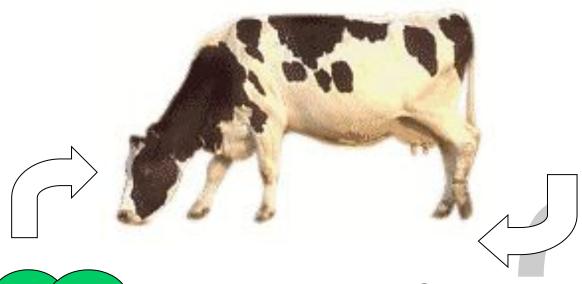
**Используют также щелочной гидролиз и** ферментативный гидролиз.

2. Микробиологический синтез

используя патоку, аммиак и микрообранизмы Corynebacterium glutamicum получают глутаминовую кислоту, которая используется как пищевая добавка.

Выход глутаминовой кислоты составляет 50 кг на 100 кг введённой глюкозы (время ферментации – 40 часов).

## 3. Биологический способ получения аминокислот



Корм с добавкой рацемической смеси α-аминокислот Отходы с оптически активным изомером фанинокислоты

Очистка

# 10

### Химические синтезы аминокислот.

### 1. Аммонолиз α -галогенкарбоновых кислот

$$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_{3}\text{-CH-COOH} \\ \text{CI} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{NH}_{3} \\ \text{-HCI} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_{3}\text{-CH-COOH} \\ \text{NH}_{2} \end{array}$$

### 2. Синтез Штреккера

$$CH_3$$
— $C$  —  $CH_3$ — $CH$ — $CN$  —  $OH$  —  $OH$ 

# ٠.

### Реакции с участием только аминогруппы

## 1. Алкилирование

H<sub>2</sub>N-CHR-COO<sup>-</sup> Me<sup>+</sup> + R'Cl 
$$\longrightarrow$$
 R'-HN-CHR-COOH + MeCl (CH3I)

R'-H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-CHR-COO<sup>-</sup>

саркозин - N-метилглицин

биполярный ион

CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>

промежуточное соединение в метаболизме аминокислот



$$(CH_3)_3N^+-CH_2-COO^-$$

биполярный ион

N,N,N-триметилглицин



донор метильных групп

Простейший **бетаин** - производное глицина - был впервые обнаружен в соке столовой свеклы *Beta* vulgaris

# 2. Ацилирование

$$O$$
 $\parallel$ 
 $H_2N-CHR-COO^- + R'-C-Cl + B: \longrightarrow$ 
хлорангидрид
 $O$ 
 $\parallel$ 
 $O$ 
 $\parallel$ 
 $R'-C-NH-CHR-COO^-BH^+ + BH^+Cl^-$ 

### Ацилирование в условиях Шоттена-Баумана

$$H_2N-CHR-COO^- + R'-C_{1/2}O + B: \longrightarrow$$

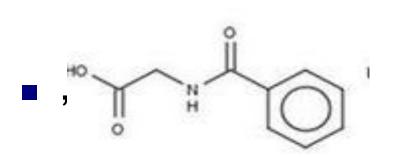
O

ангидрид

 $R'-C-NH-CHR-COO^-BH^+ + BH^+R'-COO^-$ 

### Ацилирование в условиях Шоттена-Баумана

# Гиппуровая кислота



бензоилглицин,

### C6H5CONHCH2COOH



В клинической практике

показатель функционального состояния печени.

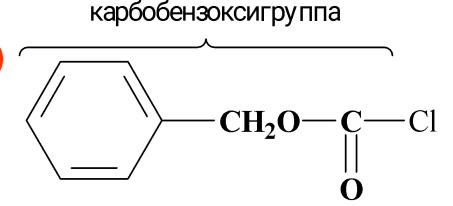
способность печени обезвреживать ядовитые вещества.

### Образование N-ацильных производных

("защита аминогруппы").

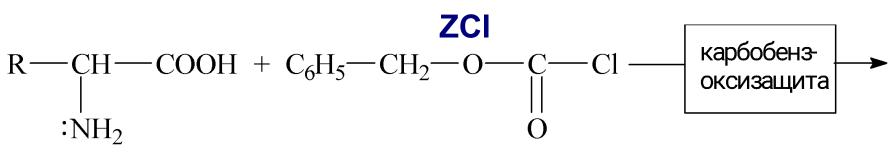
$$R$$
— $CH$ — $COOH + Cl$ — $C$ — $R'$ — $R$ — $R$ — $CH$ — $COOH$ 
 $NH_2$ 
 $NH_2$ 

Карбобензоксизащита (1932 г) карбобензоксихлорид (бензиловый эфир хлормуравьиной кислоты).



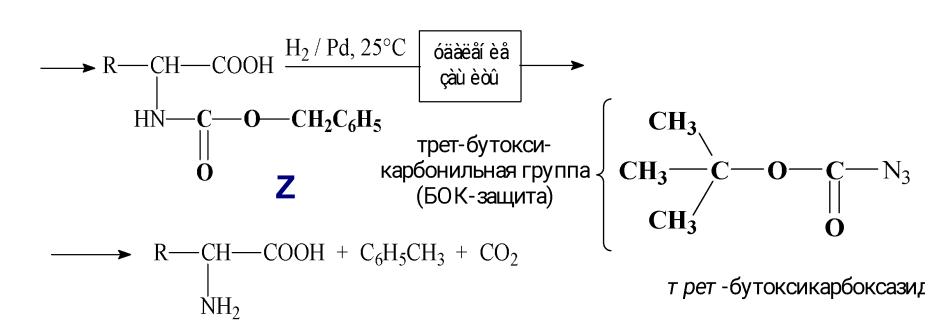
ZCI

### Физические и химические свойства



 $\alpha$ -аминокислота

карбобензоксихлорид



# 3. Образование оснований Шиффа

$$H_2N-CHR-COO^*Na^+ + \bigcirc C^O$$

### защита аминогруппы

$$CH=N-CHR-COOH$$
 $CH=N-CHR-COOH$ 
 $CH=N-CHR-COOH$ 
 $CH=N-CHR-COOH$ 
 $CH=N-CHR-COOH$ 
 $CH=N-CHR-COOH$ 
 $CH=N-CHR-COOH$ 
 $CH=N-CHR-COOH$ 
 $CH=N-CHR-COOH$ 
 $CH=N-CHR-COOH$ 

#### Реакция с формальдегидом

$$R$$
— $CH$ — $COOH$  +  $C=O$  —  $R$ — $CH$ — $COOH$  NH<sub>2</sub> формальдегид  $CH_2$ — $OH$ 

метилольные производные являются гораздо более сильными кислотами, чем аминокислоты, и они легко оттитровываются щёлочью.

количественное определение α-аминокислот методом формольного титрования щелочью (метод Серенсена).



#### «Нингидриновая реакция»

$$O$$
 С ОН  $O$  Негори  $O$  ОН  $O$  ОН

#### 4. Дезаминирование аминокислот

OH 
$$_{1}$$
  $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{6}$   $_{1}$   $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{6}$   $_{6}$   $_{7}$   $_{1}$   $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{6}$   $_{6}$   $_{7}$   $_{1}$   $_{1}$   $_{2}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{2}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{2}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{4}$   $_{2}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{4}$   $_{2}$   $_{4}$   $_{4}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{6}$   $_{7}$   $_{7}$   $_{7}$   $_{1}$   $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4$ 

#### волюмометрическое определение содержания азота и количества аминогрупп в аминокислотах

Метод Ван-Слайка

$$R-NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R-OH + N_2 + H_2O$$

$$CH_3$$
  $CH_2$   $NH_2$   $HNO_2$   $CH_3$   $CH_2$   $N^{+} = N$   $CH_3$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH_5$ 

$$\longrightarrow$$
 CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O<sup>+</sup> H

### БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ РЕАКЦИИ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ.

А. Внутримолекулярное дезаминирование

$$R-CH2-CH-COO- \longrightarrow R-CH=CH-COOH + NH3$$

$$NH3+$$

(таким образом у некоторых микроорганизмов и высших растений

аспарагиновая кислота превращается в фумаровую)

#### w

#### Б. Восстановительное дезаминирование

$$NH_3^+$$
-CHR—COO<sup>-</sup> +  $2H^+$   $\longrightarrow$  R—CH<sub>2</sub>—COOH +  $NH_3^+$  (у некоторых микроорганизмов)

#### В. Гидролитическое дезаминирование

$$NH_3^+-CHR-COO^- + H_2O \longrightarrow R-CH-COOH$$
OH

(тип дезаминирования, характерный для микроорганизмов)

#### M

#### Г. Дегидратазное дезаминирование

$$CH_2-CH-COO^- \xrightarrow{\text{фермент}} CH_2=C-COO^- \longrightarrow OH NH_3^+ NH_3^+$$

(этот тип дезаминирования характерен для аминокислот серин, треонин, цистеин)

#### Д. Окислительное дезаминирование

HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCOOH 
$$\frac{\text{HAД}^+}{\text{HAДH} + \text{H}^+}$$
 HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CCOOH NH<sub>2</sub> NH

L-глутаминовая кислота

 $\alpha$ -иминоглутаровая кислота

 $\alpha$ -оксоглутаровая кислота

### **Трансаминирование** – реакция переноса α-аминогруппы с аминокислоты на α-кетокислоту:

Донорная α-аминокислота

Акцепторная α-оксокислота

трансаминаза + пиридоксальфосфат

L-аспаргиновая кислота

 $\alpha$ -оксоглутаровая кислота

$$\begin{array}{c} \longrightarrow \\ \text{HOOC--CH}_2\text{--COOH} + \\ \text{HOOC--CH}_2\text{--CH--COOH} \\ \text{O} \\ \end{array}$$

Щавелевоу ксу сная кислота

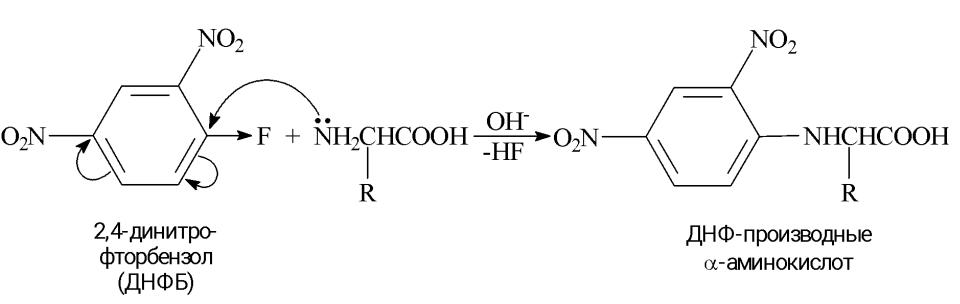
А кцепторная  $\alpha$ -оксокислота

L-глутаминовая кислота

Донорная α-аминокислота

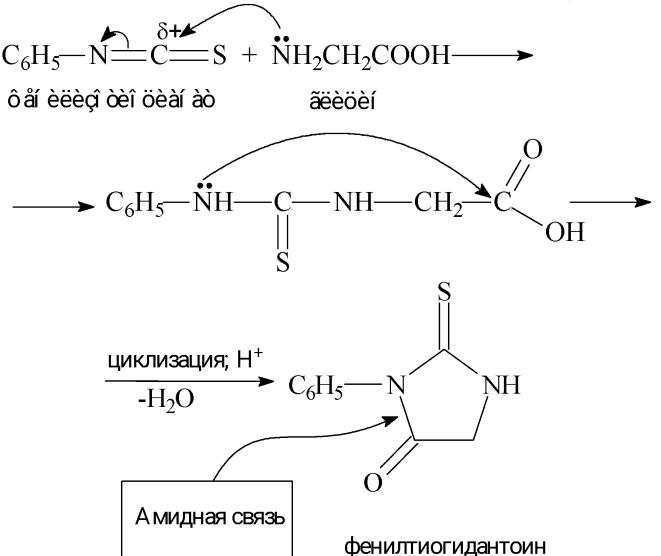
#### Физические и химические свойства

#### Образование ДНФ-производных



#### Физические и химические свойства

#### Образование ФТГ-производных (реакция Эдмана)



## Реакции, протекающие с участием только карбоксильной группы.

#### 1.Образование эфиров

метиловый эфир α-аминокислоты

глицин — кристаллическое вещество с T<sub>пл</sub>=292°C метиловый эфир глицина — жидкость с T<sub>кип</sub>=130°C.

$$\bigcirc 0 \longrightarrow 0 \longrightarrow 0 \longrightarrow 0 \bigcirc 0$$

карбоксилат-ионы, полностью лишены ацилирующей способности

#### 2. Образование галогенангидридов

$$R$$
— $CH$ — $COOH$   $\xrightarrow{SOCl_2}$  или  $POCl_3$   $\longrightarrow$   $R$ — $CH$ — $C$ 
 $Cl_3$ — $C$ — $NH$ 
 $CH_3$ — $C$ — $NH$ 
 $CH_3$ — $C$ — $C$ 

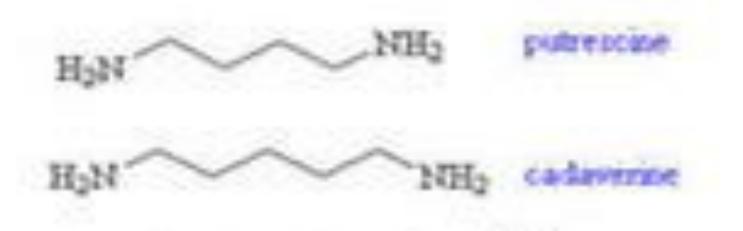
Реакция используется для активации карбоксильной группы при пептидном синтезе

### 3. Восстановление карбоксильной группы до первичной спиртовой

# 4. Декарбоксилирование аминокислот термолизом солей щелочноземельных металлов

#### Процесс декарбоксилирования α-аминокислот в организме ведет к образованию биогенных аминов

$$ext{-OOC--CH--NH}_3^+ \xrightarrow{\text{-HI}_2 \text{-MI}_3 \text{-MI}_2 \text{-MI}_3 \text{$$



Путресцин- 1,4-диаминобутан, образующийся в толстой кишке при ферментативном декарбоксилировании орнитина; при цистинурии обнаруживается в моче.

Кадаверин-(лат. cadaver труп) - продукт ферментативного декарбоксилирования лизина (1,5-диаминопентан), образующийся при бактериальном разложении белков (напр., в просвете толстой кишки).

#### Ферментативное гидроксилирование

$$\sim$$
 — CH2 — CH — COOH —  $\sim$  — HO — CH2 — CH — COOH NH2 фенилаланин тирозин

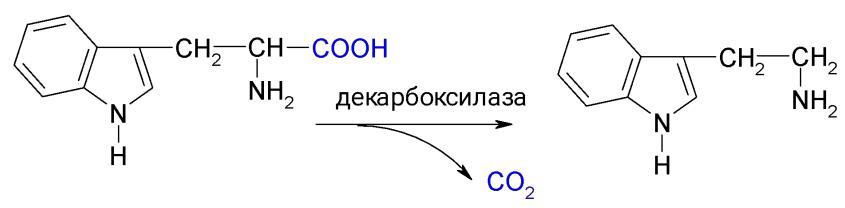
При генетически обусловленном отсутствии в организме фермента, катализирующего этот процесс, развивается тяжелое заболевание — фенилкетонурия.

#### Биогенные амины в организме

Серотонин оказался высокоактивным биогенным амином сосудосуживающего действия. Он регулирует артериальное давление температуру тела, дыхание, почечную фильтрацию и является медиатором нервных процессов в ЦНС



#### Декарбоксилирование



т рипт офан

индол



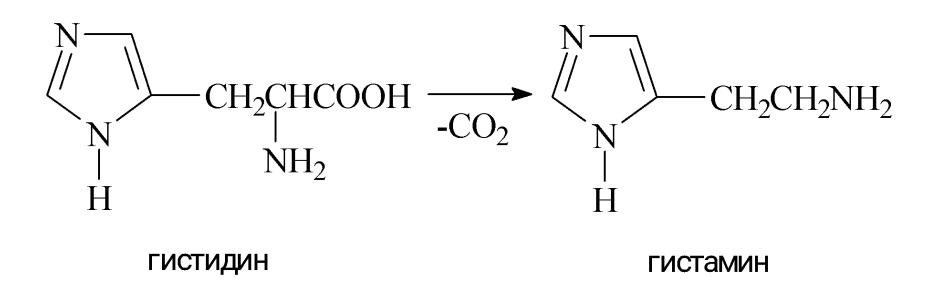
Обладает фекальным запахом (при большом разведении приобретает запах жасмина)

т рипт амин

Скатол (3-метилиндол)

#### 10

#### Декарбоксилирование в организме



Обладает сосудорасширяющим свойством, Медиатор аллергических реакций

### Реакции, протекающие с участием обеих функциональных групп.

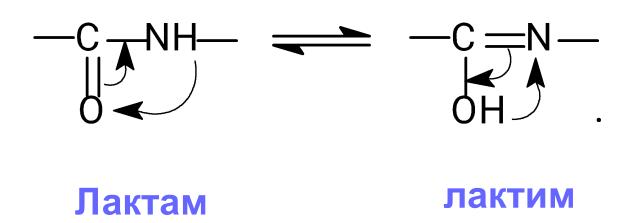
#### 1.Отношение аминокислот к нагреванию α-аминокислоты

аланин

2,5-диоксо-3,6-диметилпиперазин

дикетопиперазин

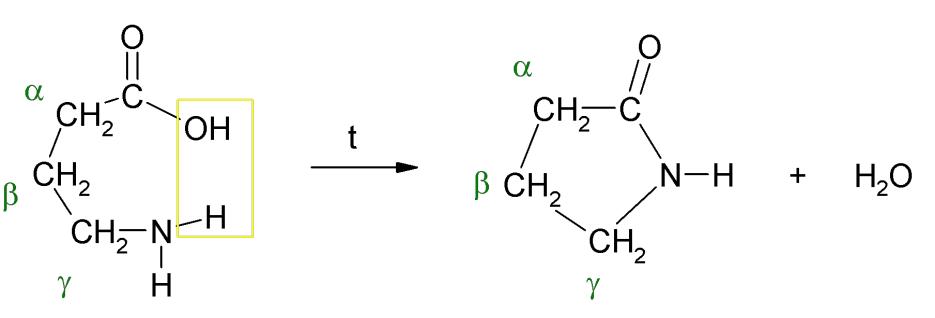
#### Лактим-лактамная таутомерия



#### м

#### β-аминокислоты

#### ү-аминокислоты



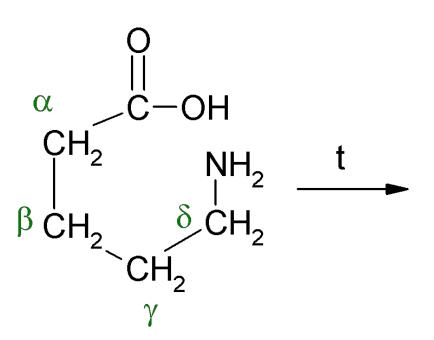
үаминомасляная кислота

ү -бутиролактам

ү-Лактамы являются кетопроизводными тетрагидропиррола (пирролидина), поэтому их называют *пирролидонами*.



#### δ-аминокислоты



$$\alpha$$
 $C$ 
 $C$ 
 $N$ 
 $H$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 

**б-**аминовалериановая кислота

δ -валеролактам

производные пиперидона-2

#### M

#### ω-аминокислоты

$$n H_3N^+ - (CH_2)_5 - COO^- \longrightarrow \begin{bmatrix} \\ \\ \\ \end{bmatrix} NH - (CH_2)_5 - C \end{bmatrix}_n$$

ω-аминокислоты претерпевают межмолекулярное взаимодействие с образованием полимерных структур с амидной связью (полиамидов)

#### 2. Образование комплексных солей металлов

2 CH<sub>3</sub>-
$$\overset{\alpha}{\text{CH}}$$
-COOH + Cu(OH)<sub>2</sub>  $\overset{\sim}{\text{NH}}_2$ 

Хелатные соли меди (II) синего цвета



служит качественной реакцией на наличие в молекуле с-аминокарбоксильной функции.



Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты)

$$^{\Theta}OOCCH_2$$
 >  $NCH_2CH_2N < ^{CH_2COO\Theta}_{CH_2COOH} + M^{2+}$   $\longrightarrow$   $HOOCCH_2$ 

$$\begin{array}{c} \longrightarrow^{\Theta}OOCCH_2 > NCH_2CH_2N < CH_2COO^{\Theta} + 2 H^{\Theta} \\ OOCCH_2 & CH_2COO \end{array}$$

# 3.Образование межмолекулярных амидных связей

$$R-C=0+NH_2-R'\longrightarrow R-C=0;$$
  
OH NH-R'

R: NH<sub>2</sub>CHR"—;

R': -CHR"'COOH.

### **Аминокислоты нередко применяются в** качестве лекарственных средств:

Смешанные К,Мg-соли Asp (аспаркам) или Glu (панангин) используются в кардиологии и неврологии





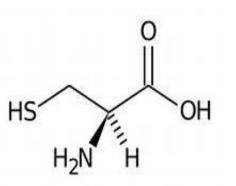
# Met ( метионин ) используется при лечении заболеваний и токсических поражений печени







Суѕ (ЦИСТЕИН) участвуя в обмене хрусталика глаза, полезен для профилактики и задержки развития некоторых типов катаракты



N-ацетильное производное Cys (АЦЦ), облегчает откашливание при бронхитах.





•Na-соль Glu (глутамат натрия) является очень широко распространенной пищевой добавкой, улучшающей вкус продуктов.

うま味 Умами - "мясной вкус"

HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-COOH NH<sub>2</sub>

Глутаминовая кислота (E620) и её соли: (глутамат натрия E621, глутамат калия E622, диглутамат кальция E623, глутамат аммония E624, глутамат магния E625)- используются как усилители вкуса.

его получают из креветок и внутренностей рыб, водорослей, солода и свеклы.

### Глутаминовая кислота и её соли безопасны!

В продуктах питания глутамата натрия должно быть не более 0,8%



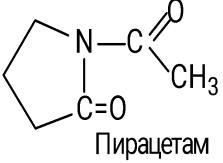


Глутамат натрия разрешено добавлять к продуктам питания в количестве 1,5 г на 1 кг или на 2 л.

в сутки не более 9 граммов!

- у-аминомасляная (4-аминобутановая) кислота, принимает участие в обменных процессах головного мозга; лактам ее N-ацетилированной формы (ноотропил, или пирацетам) широко используется в медицине для лечения нарушений функций головного мозга







- Средство для лечения постинсультных больных (церебролизин) состоит главным образом из смеси аминокислот, получаемых в результате гидролиза мозгового вещества - крупного рогатого скота.







# Спасибо За Ваще внимание!

M

пара-Аминосалициловая кислота (4-амино-2-гидроксибензойная кислота, ПАСК) и ее натриевая соль обладают бактериостатической активностью в отношении бактерий туберкулеза и являются известным противотуберкулезным препаратом.

Этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты (анестезин)

и 2-диэтиламиноэтиловый эфир той же кислоты (новокаин, или прокаин) широко используются в качестве анестетиков:

$$H_3$$
N OH  $H_2$ N OCOOC $_2$ H $_5$   $H_2$ N COOCH $_2$ CH $_2$ N(C $_2$ H $_5$ ) $_2$  ПАСК Анестезин Новокаин

#### Биологическое значение аминокислот

- 1. Аминокислоты являются теми мономерными молекулами, из которых в организме образуются практически все биологически важные биополимеры: простые и сложные белки (именно поэтому природные аминокислоты называют протеиногенными);
  - 2. В ходе обменных процессов,, аминокислоты превращаются в разнообразные биологически важные соединения других классов. Например, Arg служит компонентом цикла образования мочевины, Asp предшествует синтезу пуринов, пиримидинов, щавелевоуксусной кислоты, а без Gly невозможен биосинтез порфиринов, пуринов, глутатиона, креатина;
    - 3. Существенна роль аминокислот как предшественников разнообразных нейромедиаторов:

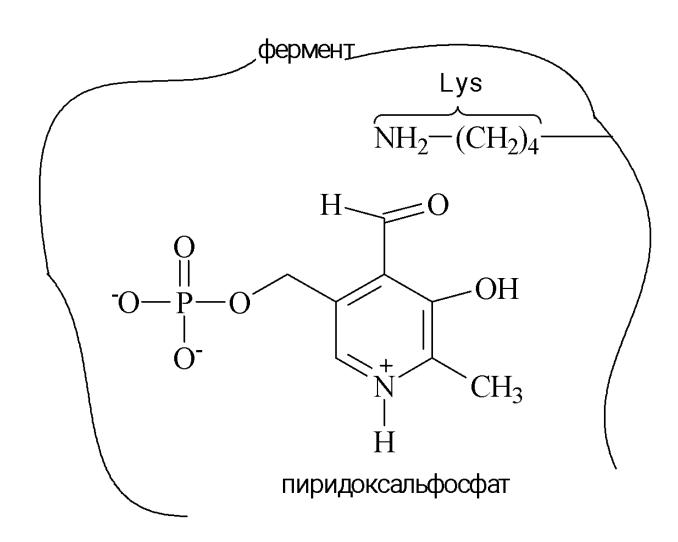
СН
$$_2$$
СНСОО $^{\odot}$  СН $_2$ СНСОО $^{\odot}$  СН $_2$ СНСОН $_2$  НОСНСН $_2$ NН $_2$  НОСНСН $_2$ NН $_3$   $_{}$  НО ОН  $_{}$  НО ОН  $_{}$  3,4-Диоксифенилаланин Дофамин Норадреналин



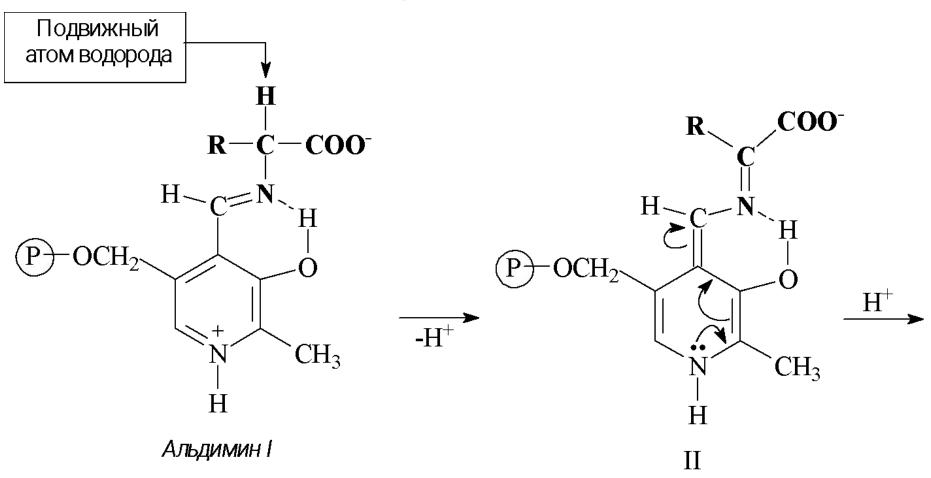
#### отвечает за развитие аллергических реакций

$$HO \longrightarrow CH_2CHCOO^{\odot}$$
  $HO \longrightarrow O$   $CH_2CHCOO^{\odot}$   $WH_3$  . Гормон щитовидной железы (регулирует обмен веществ)  $CH_2CHCOO^{\odot}$   $WH_3$   $WH$ 

серотонинэргический медиатор, вызывает торможение



## Перенос аминогруппы



#### Перенос аминогруппы

Пиридоксаминфосфат

α-оксокислота

#### Декарбоксилирование в организме

$$\mathbf{R}$$
— $\mathbf{C}$ — $\mathbf{C}$   $\mathbf{CHR}$ 
 $\mathbf{P}$ — $\mathbf{O}$ 
 $\mathbf{CH}_2$ 
 $\mathbf{P}$ — $\mathbf{O}$ 
 $\mathbf{CH}_3$ 
 $\mathbf{CH}_3$ 

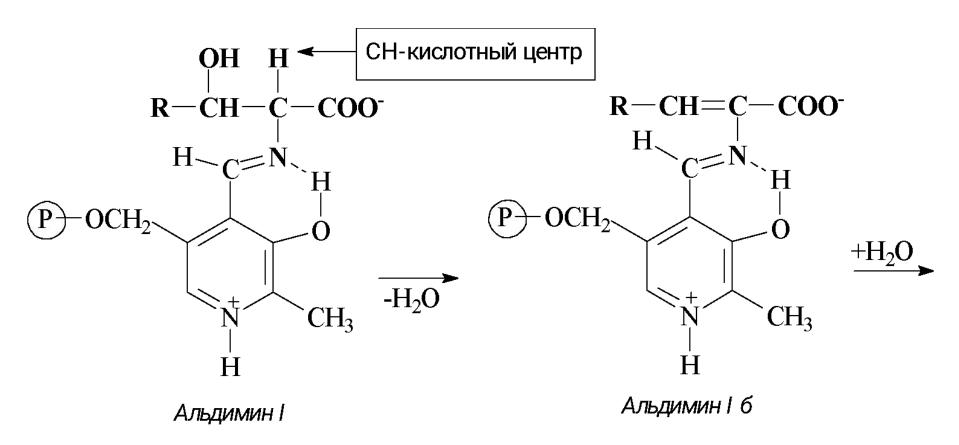
#### Декарбоксилирование в организме

Альдимин Ia

Пиридоксальфосфат

биогенный амин

#### Элиминирование



#### Элиминирование

$$P$$
 OCH<sub>2</sub> OH  $+$  R-CH=C-COO-NH<sub>2</sub>  $+$  V

Пиридоксальфосфат