Аминокислоты

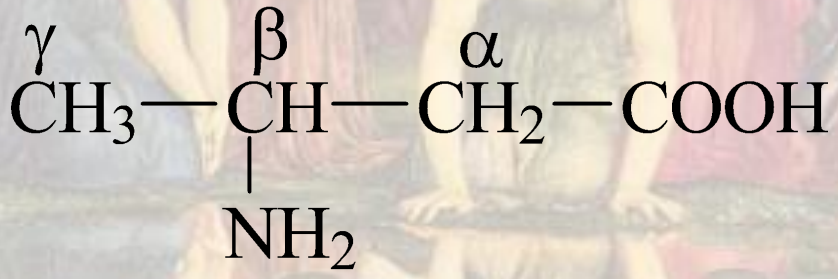
Зеркало Венеры (1898), Sir Edward Burne-Jones / Museu Calouste Gulbenkian Lisbon / The Bridgeman Art Library)

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.

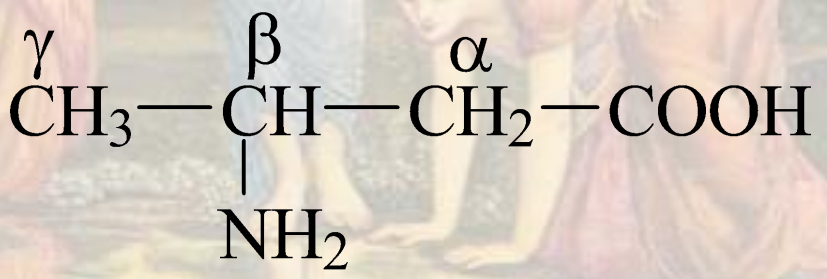
Понятие аминокислот

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

Классификации аминокислот



α-аминомасляная кислота



β-аминомасляная кислота

Понятие аминокислот

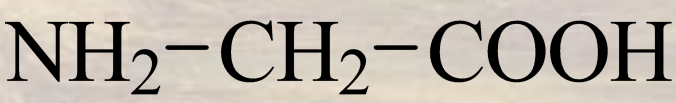
***Аминокислоты* – соединения, в молекулах которых одновременно присутствуют амино- и карбоксильные группы**

Классификации аминокислот

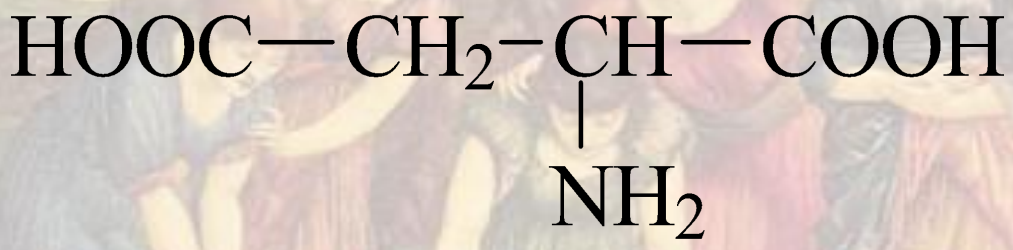
$$NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

γ-аминомасляная кислота

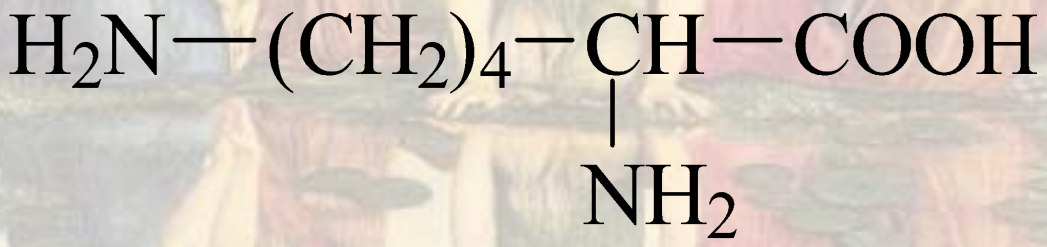
Классификации аминокислот



Глицин, моноаминомонокарбоновая кислота



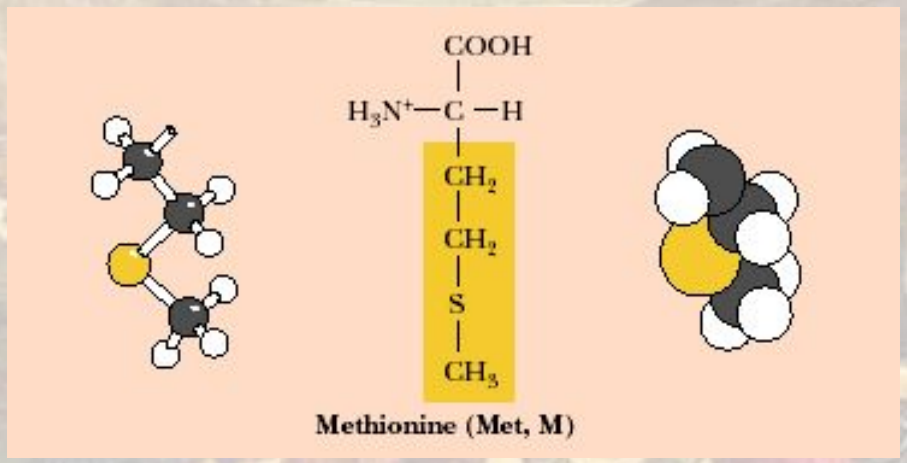
Аспаргиновая кислота, моноаминодикарбоновая кислота



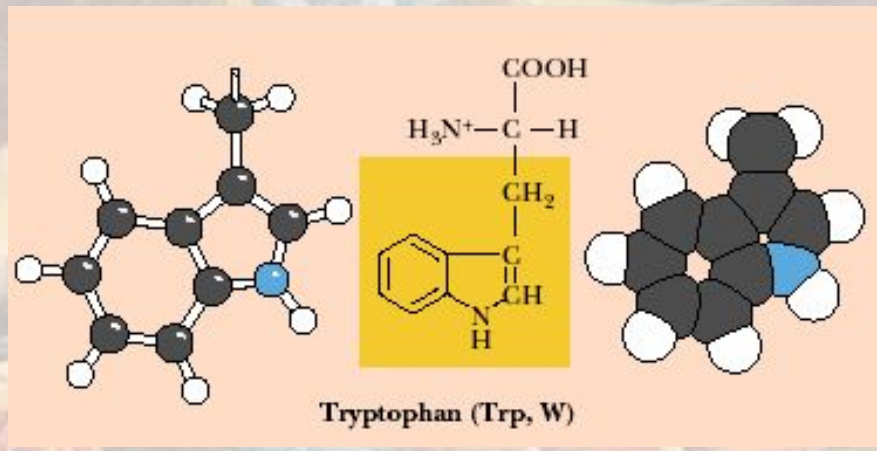
Лизин, диаминомонокарбоновая кислота

Классификации аминокислот

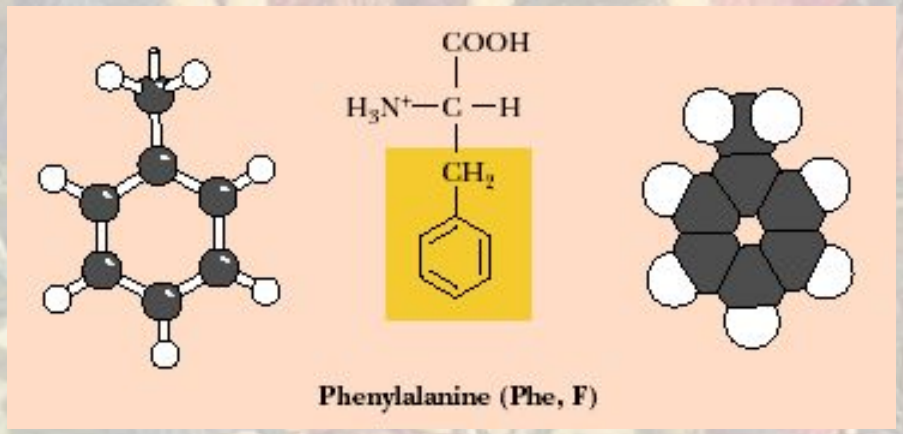
Нейтральные гидрофобные аминокислоты



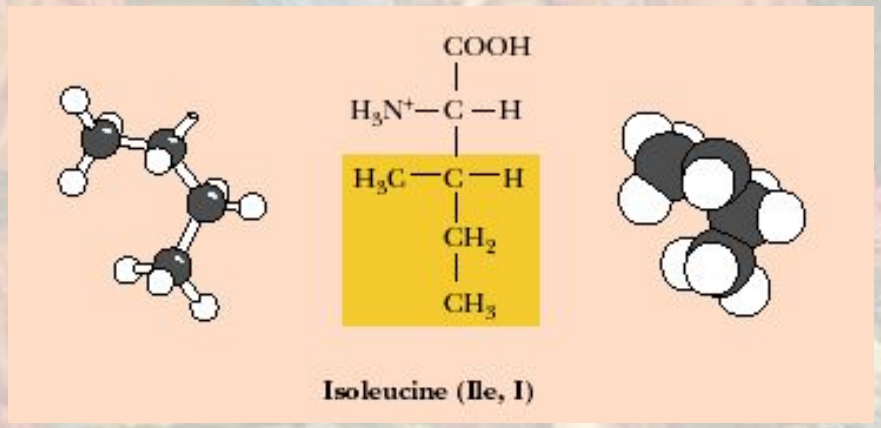
Метионин



Триптофан



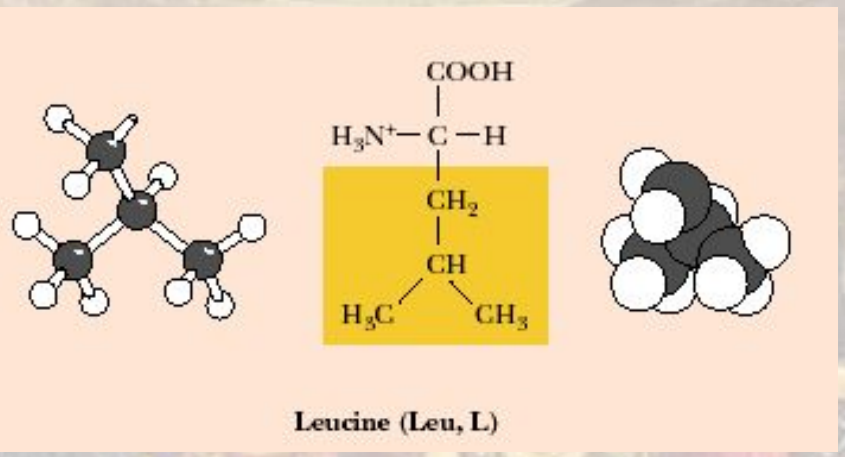
Фенилаланин



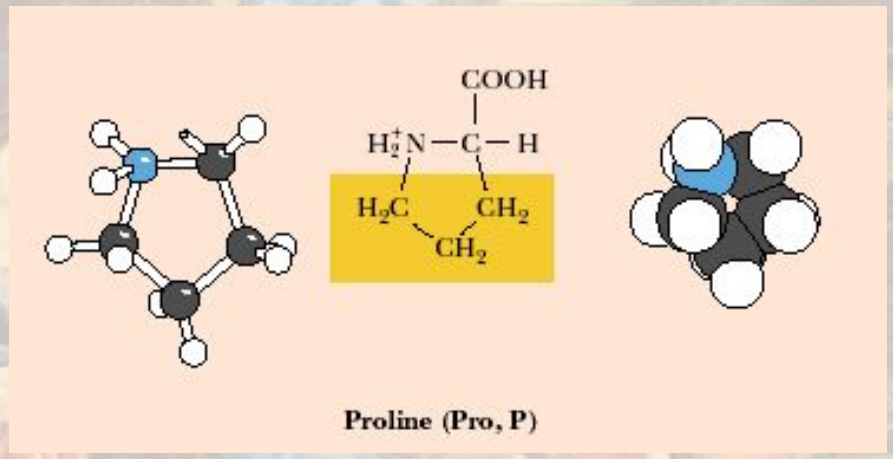
Изолейцин

Классификации аминокислот

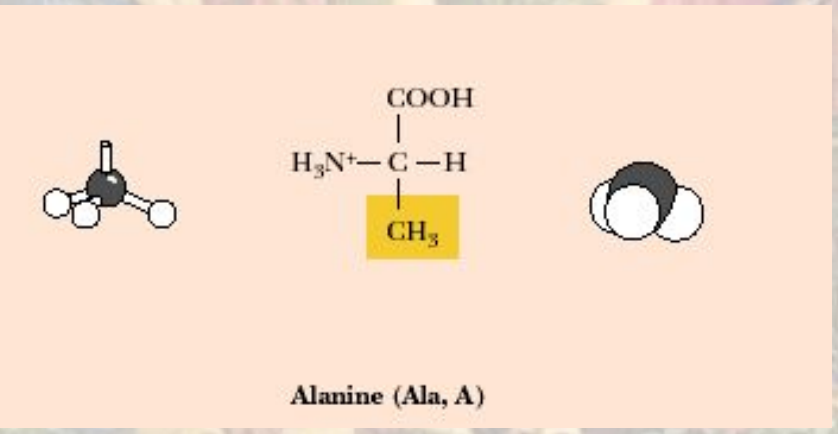
Нейтральные гидрофобные аминокислоты



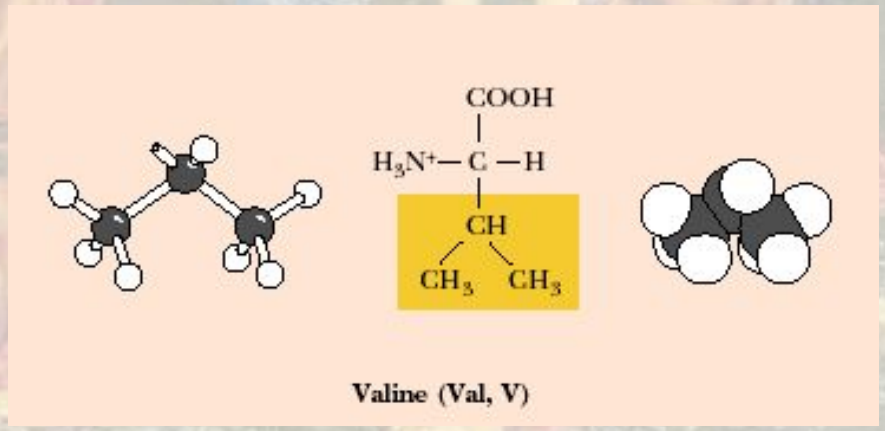
Лейцин



Пролин



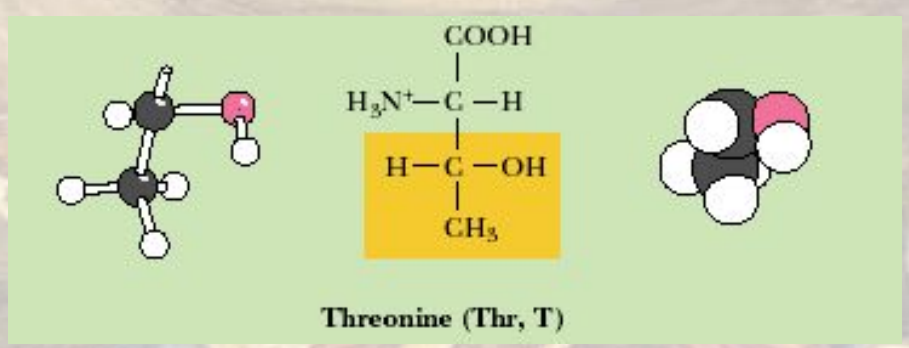
Аланин



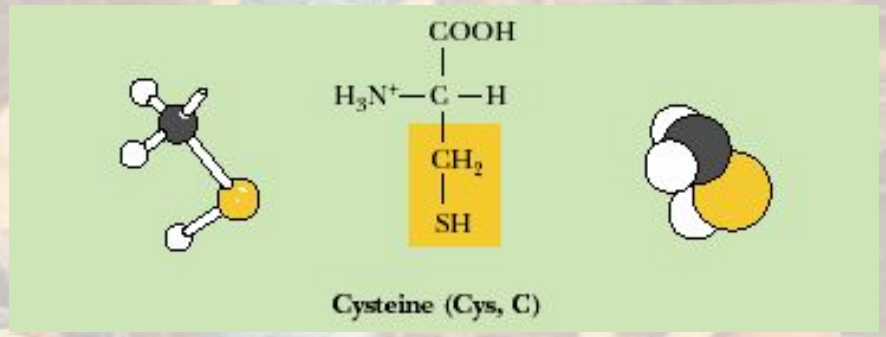
Валин

Классификации аминокислот

Нейтральные гидрофильные аминокислоты

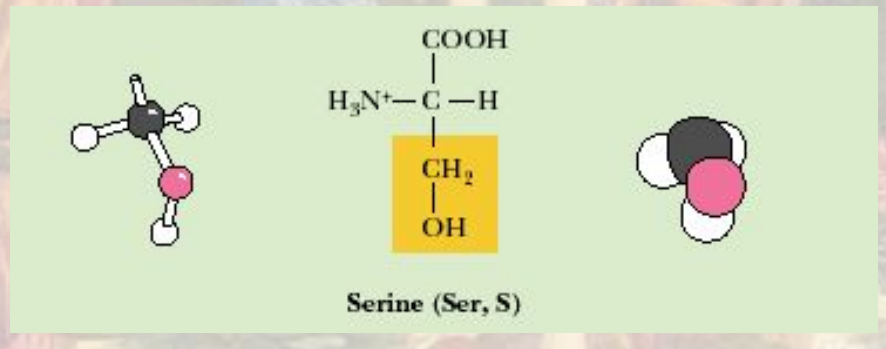


Треонин



Цистеин

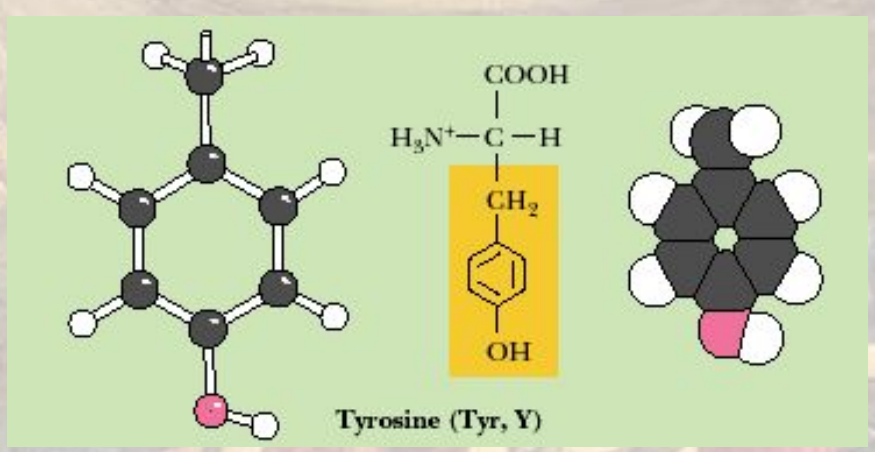
Глицин



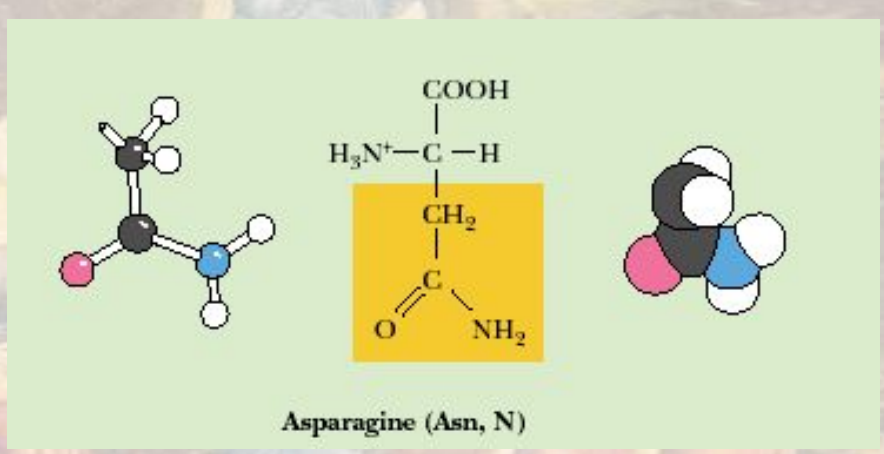
Серин

Классификации аминокислот

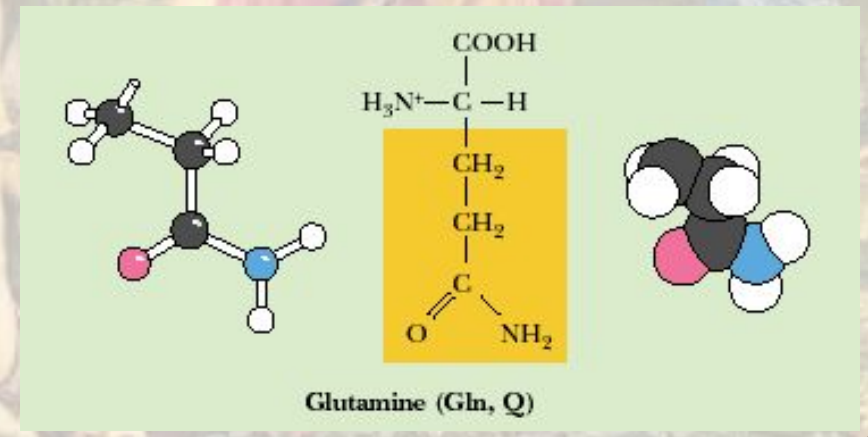
Нейтральные гидрофильные аминокислоты



Тирозин



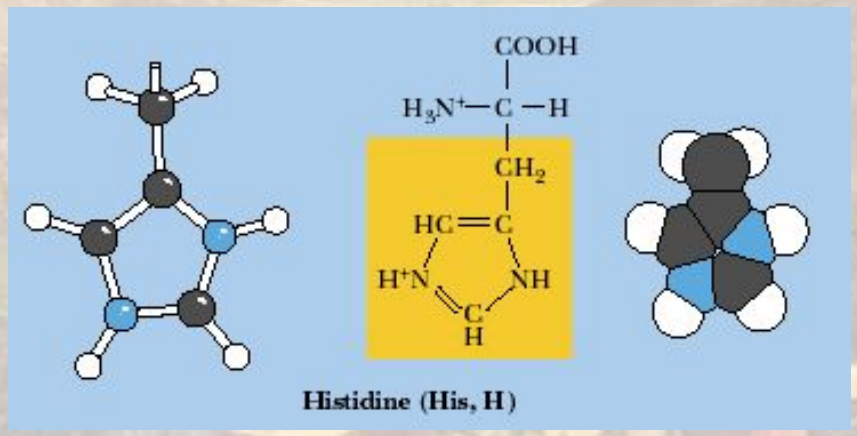
Аспарагин



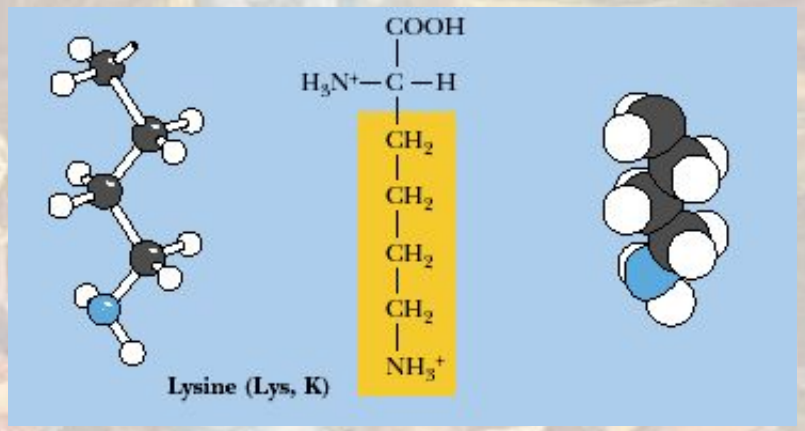
Глутамин

Классификации аминокислот

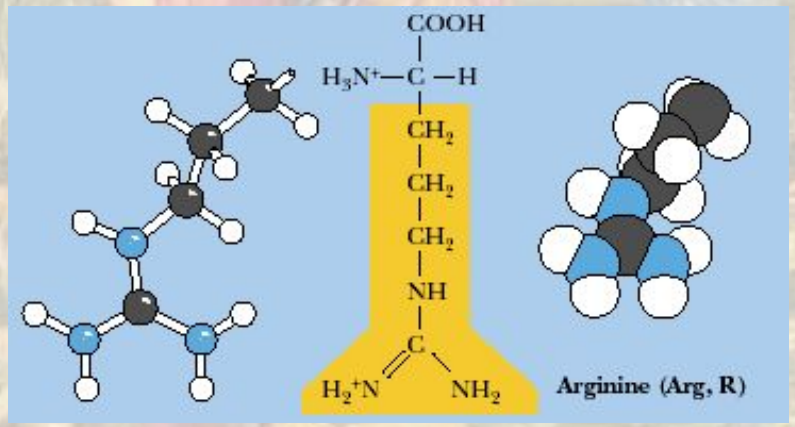
Основные аминокислоты



Гистидин



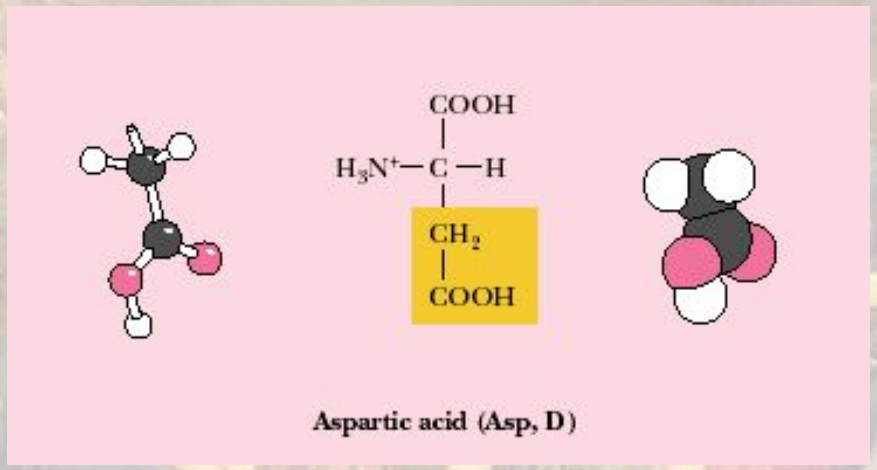
Лизин



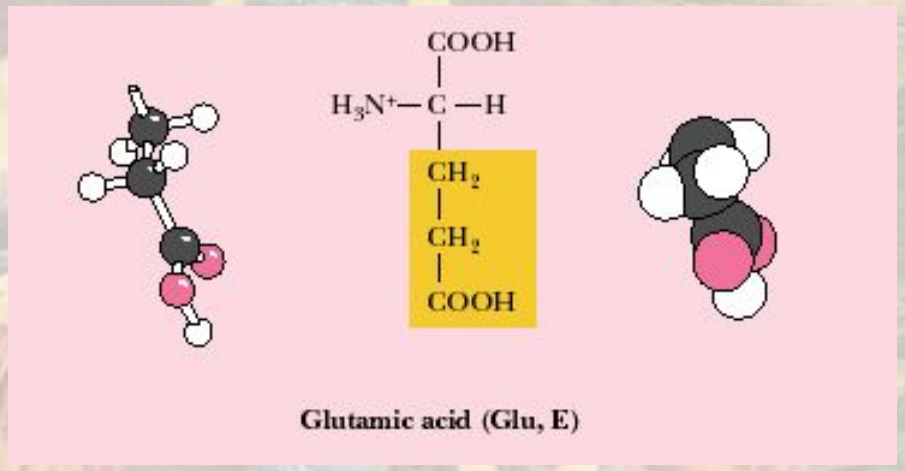
Аргинин

Классификации аминокислот

Кислые аминокислоты



Аспарагиновая кислота



Глутаминовая кислота

Природные источники аминокислот

Название	Открыватель, исходный материал	Материал с наибольшим содержанием	(pI)
а) Нейтральные гидрофобные 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

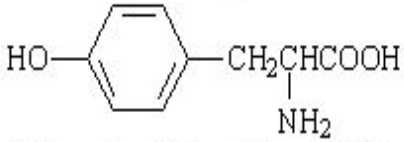
Природные источники аминокислот

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

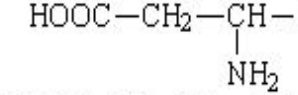
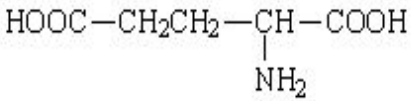
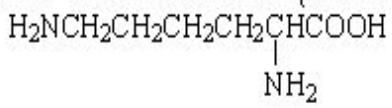
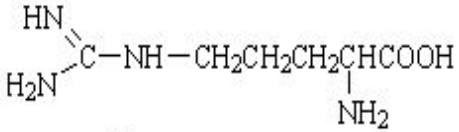
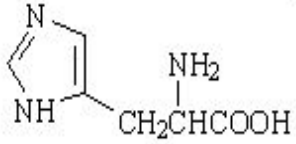
Природные источники аминокислот

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

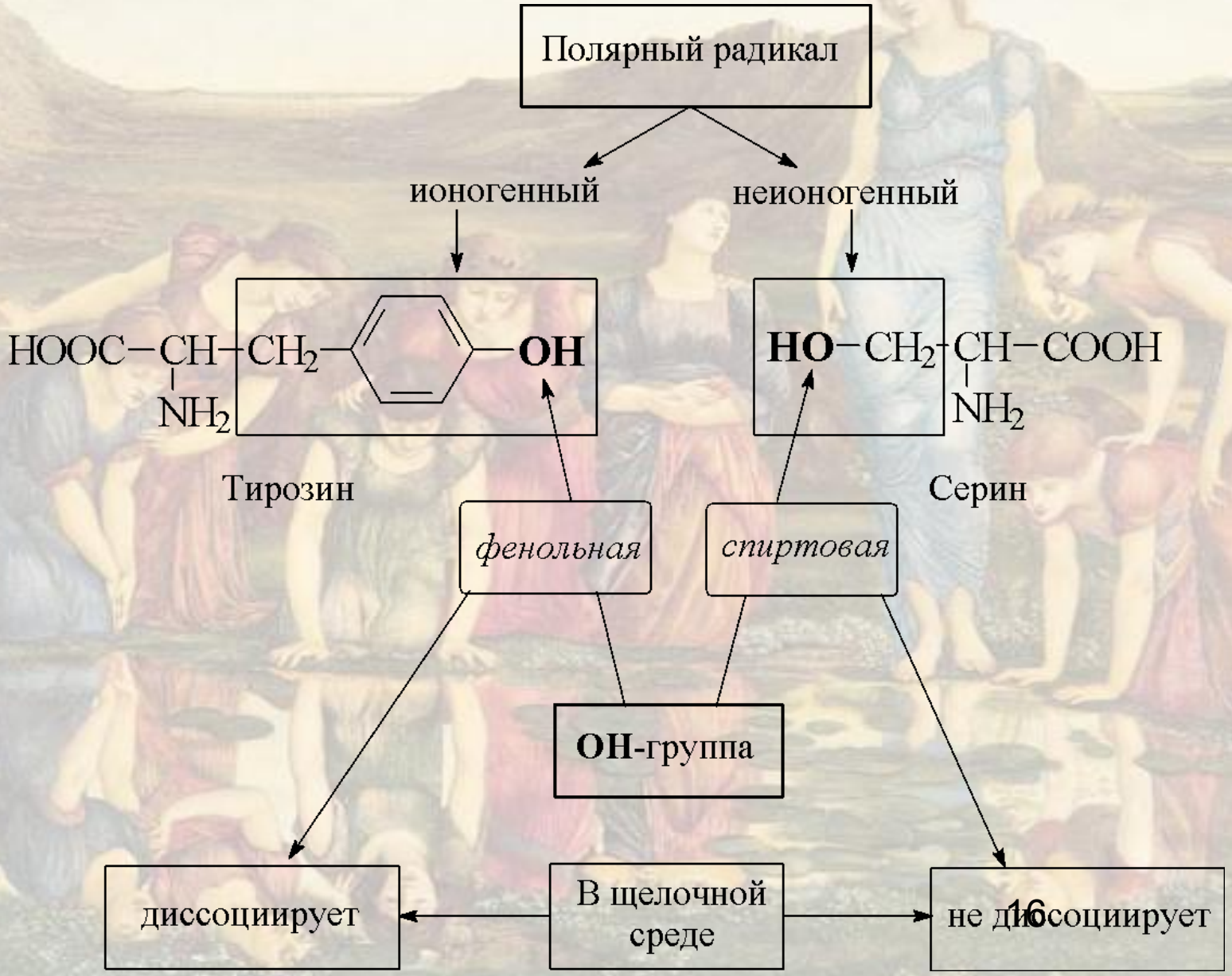
Классификации аминокислот

б) Нейтральные гидрофильные аминокислоты					
Глицин	Gly	H_2NCH_2COOH	Браконно, шелк (1820)	фиброин шелка (29,7%)	5.97
Серин	Ser	$HOCH_2-CH(NH_2)-COOH$	Крамер, шелковый клей (1865)	фиброин шелка (16,2%), трипсиноген (16,7%), пепсин (12,2%)	5.70
Треонин	Thr	$CH_3CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$	Розе и др., фибрин (1935)	кератин волос (8,5%), яичный белок (10,5%)	6.50
Тирозин	Tyr		Либих, сыр (1846)	фиброин шелка (12,8%), папаин (14,7%)	5.65
Аспарагин	Asn	$NH_2-C(=O)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Вокелин и Робике, спаржа (1806)		5.41
Глутамин	Gln	$NH_2-C(=O)-CH_2CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Шульце, сахарная свекла (1877)		
Цистеин	Cys	$HSCH_2CH(NH_2)COOH$	Бауман, цистин (1884)	кератин волос (14,4%), кератин перьев (8,2%), кератин шерсти (11,9%)	5.02

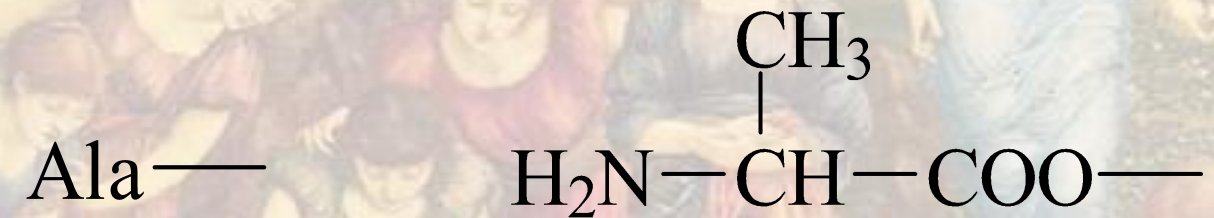
Классификации аминокислот

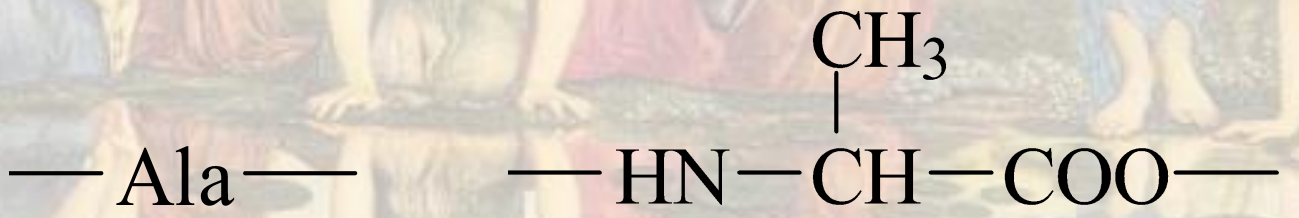
в) Кислые аминокислоты (ионогенные)					
Аспарагиновая кислота	Asp		Риттхаузен, бобовые (1868)	эдестин (12,0%), глобулин ячменя (10,3%)	3,20
Глутаминовая кислота	Glu		Риттхаузен, бобовые (1866)	глиадин пшеницы (39,2%), глиадин ржи (37,7%), кукуруза (22,9%)	3.22
г) Основные аминокислоты (ионогенные)	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

Классификации аминокислот

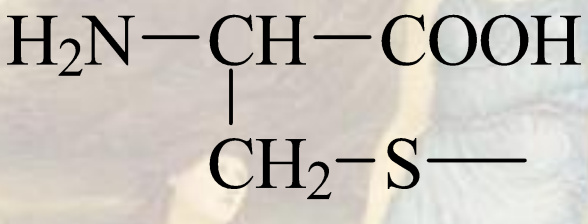


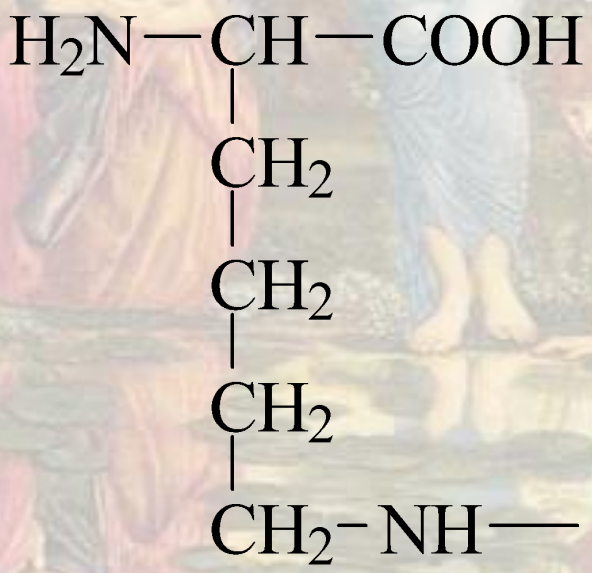
Номенклатура аминокислот





Номенклатура аминокислот

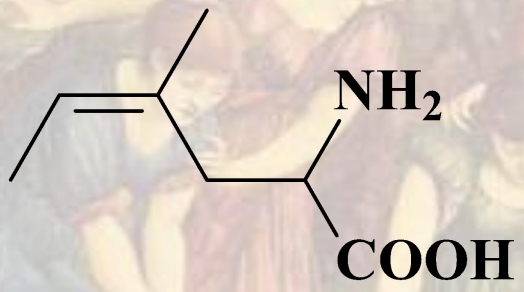




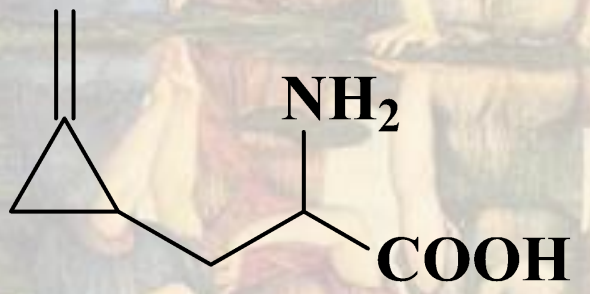
Природные аминокислоты

Протеиногенные аминокислоты

Некоторые непротеиногенные аминокислоты



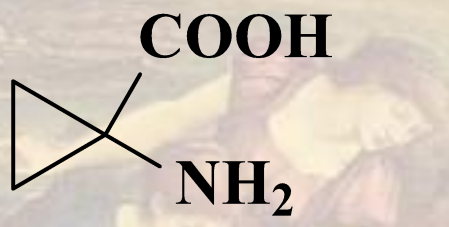
2-амино-4-метил-гекс-4-еновая кислота (*Hecsculus californca*)



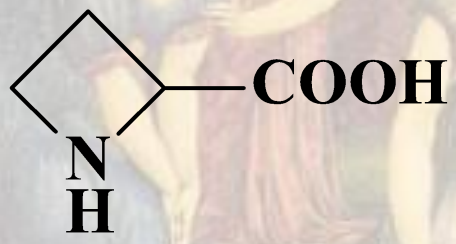
Гипоглицин А (*Blighia sapida*)

Природные аминокислоты

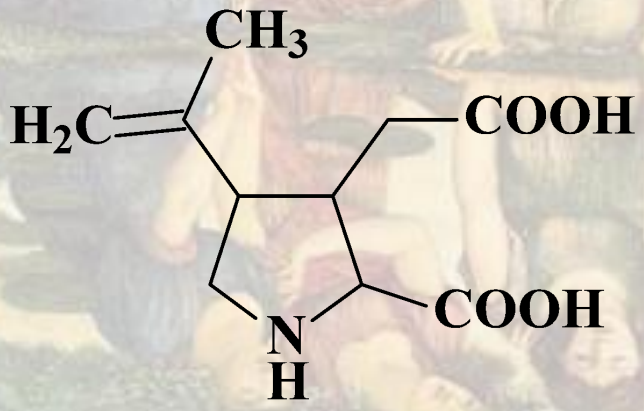
Некоторые непротеиногенные аминокислоты



1-аминоциклопропанкарбоновая кислота (биологический источник этилена в растениях)



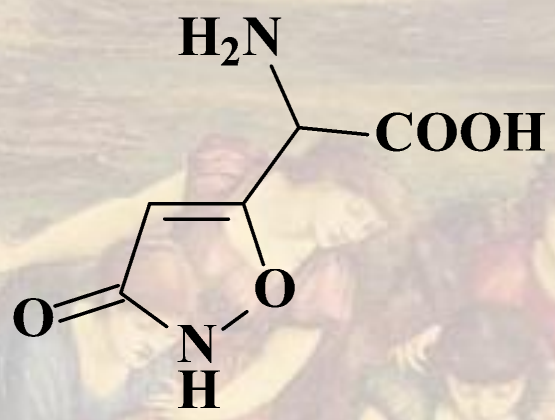
Азетидин-2-карбоновая кислота *(Liliaceae)*



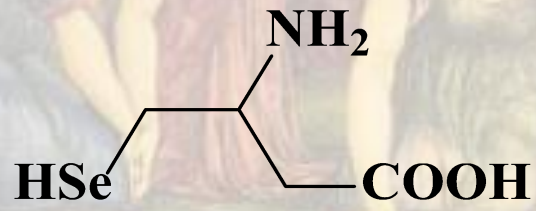
Каинова кислота (из водоросли *Dignea simplex*

Природные аминокислоты

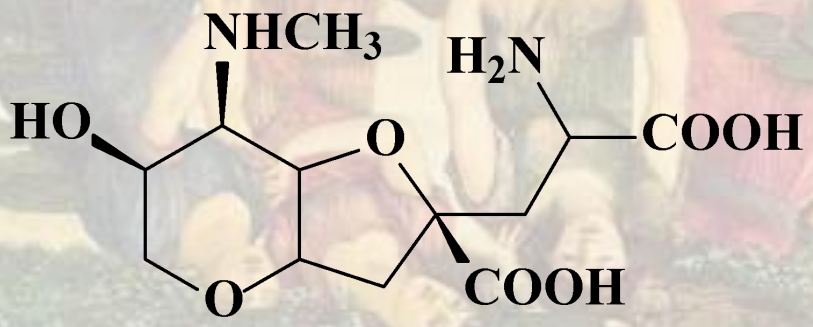
Некоторые непротеиногенные аминокислоты



Иботеновая кислота (из мухомора, инсектицид)

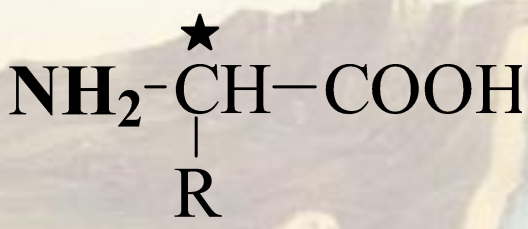


Селеноцистеин (активный центр ферментов типа глутатион пероксидазы)

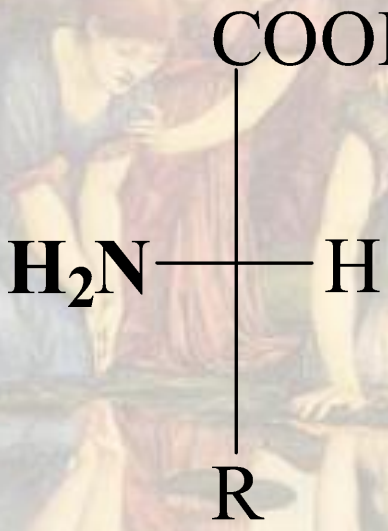


Дисигербарин *(Dysiherbarine);* нейротоксин из морской губки *Dysidea herbacea*

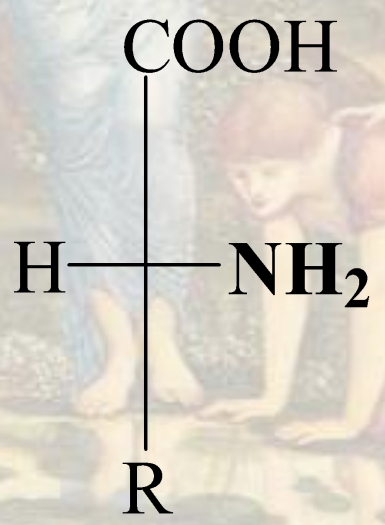
Стереохимия аминокислот



α-аминокислота

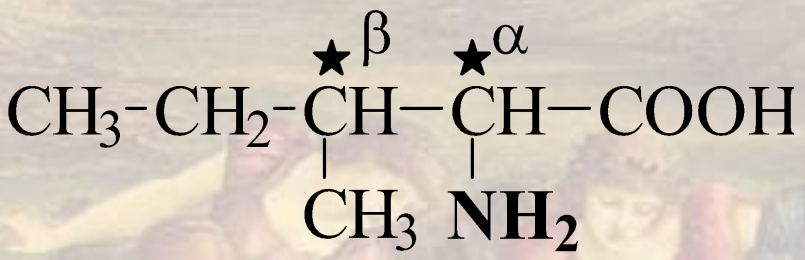


L-α-аминокислота

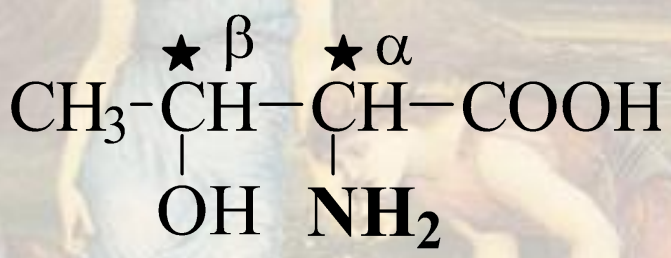


D-α-аминокислота

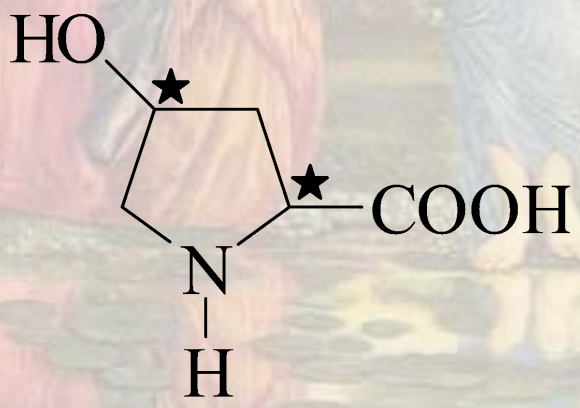
Стереохимия аминокислот



Изолейцин

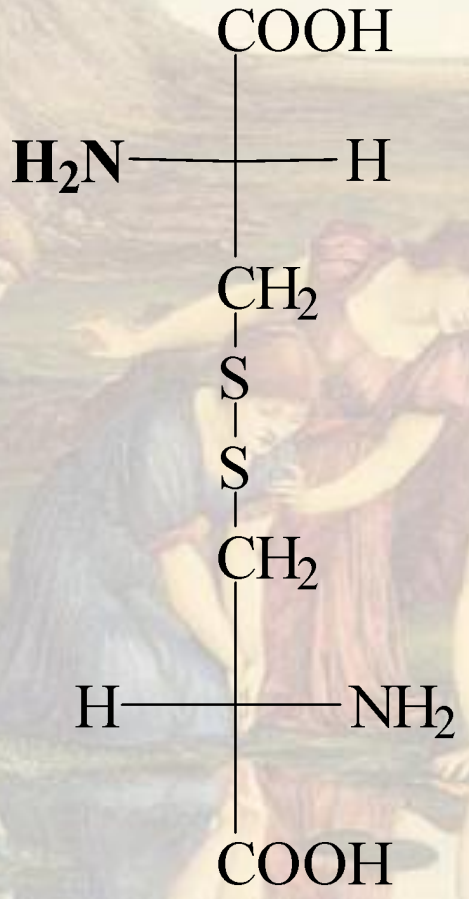


Треонин

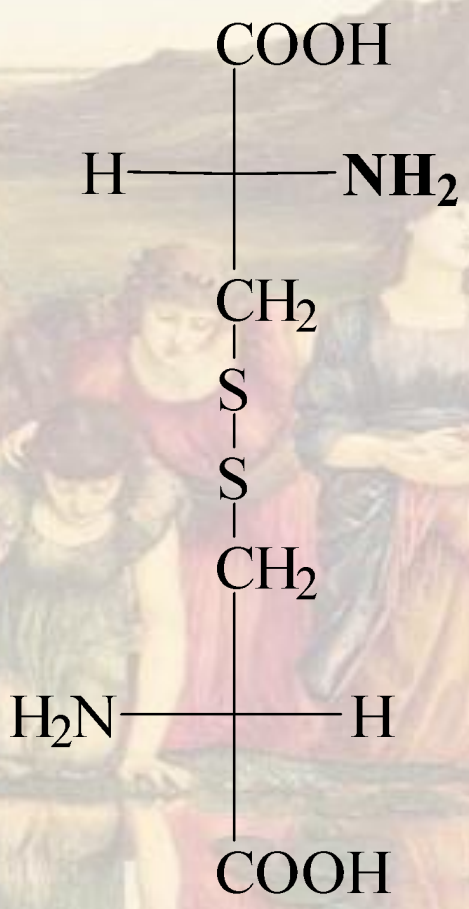


4-гидроксипролин

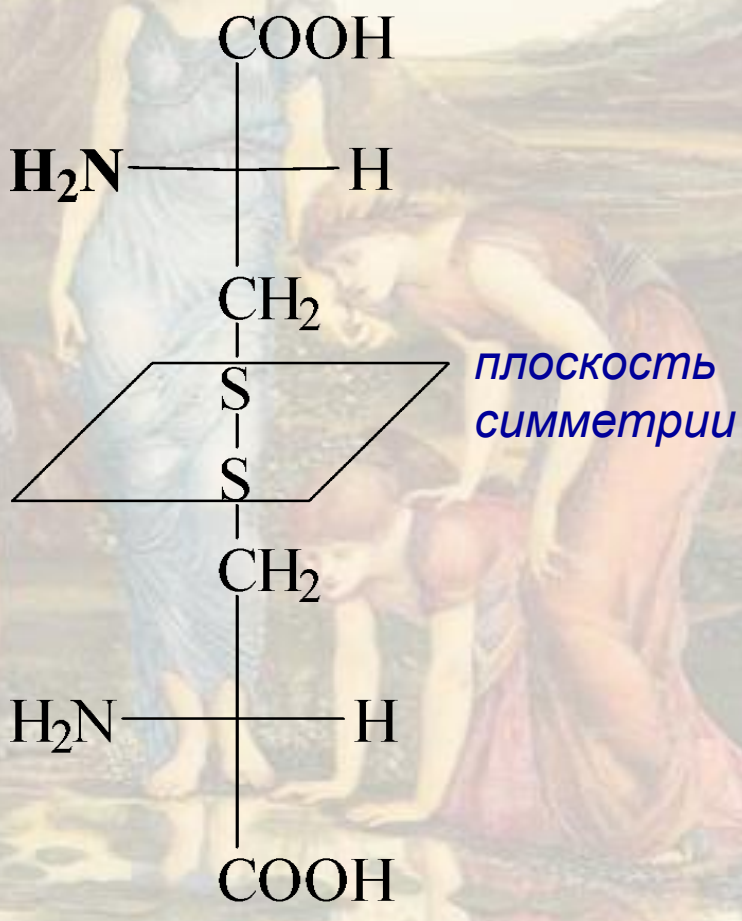
Стереохимия аминокислот



L-цистин



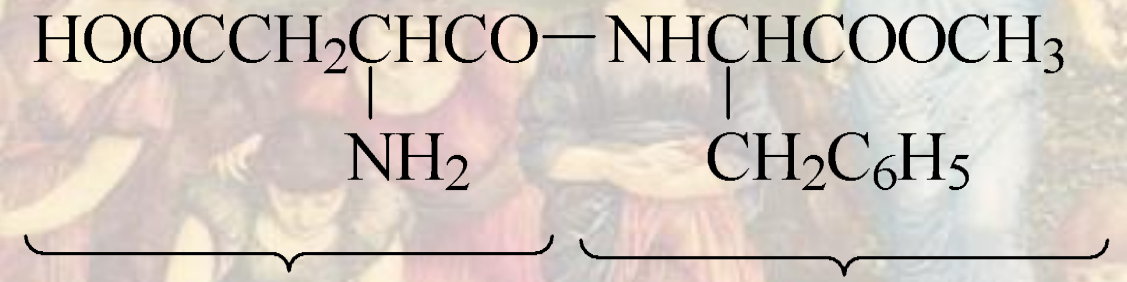
D-цистин



Мезоформа цистина

Стереохимия аминокислот

α-Аминокислоты D- и L-стереохимических рядов

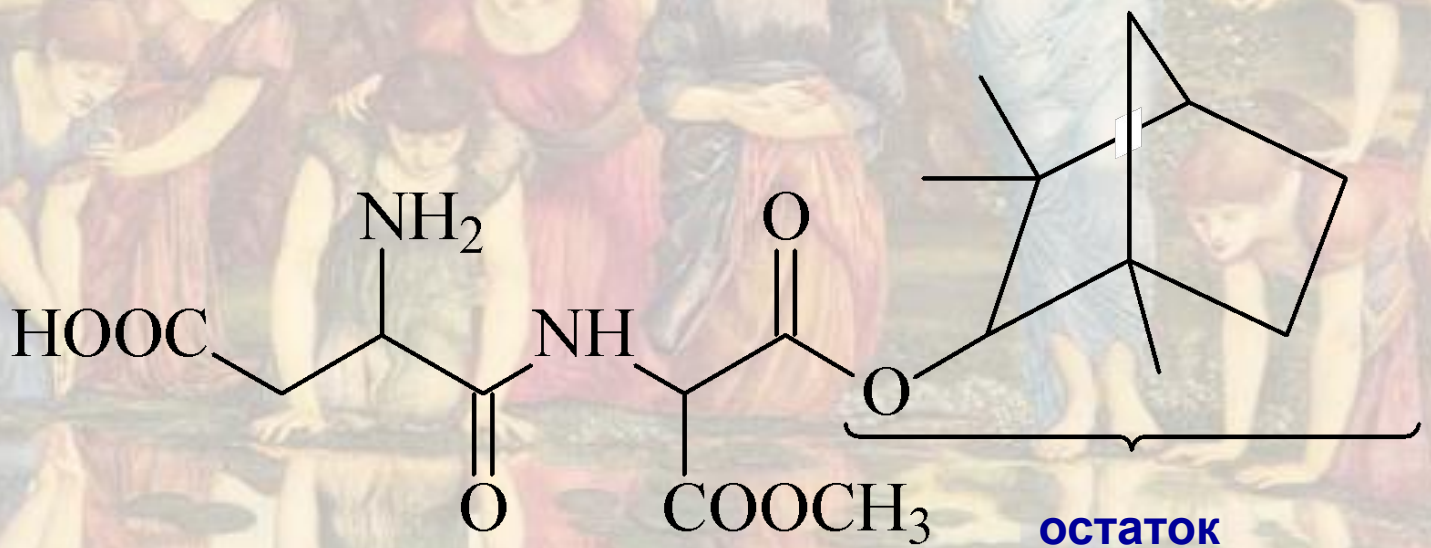


Остаток L-аспарагиновой кислоты

Остаток метилового эфира L-фенилаланина

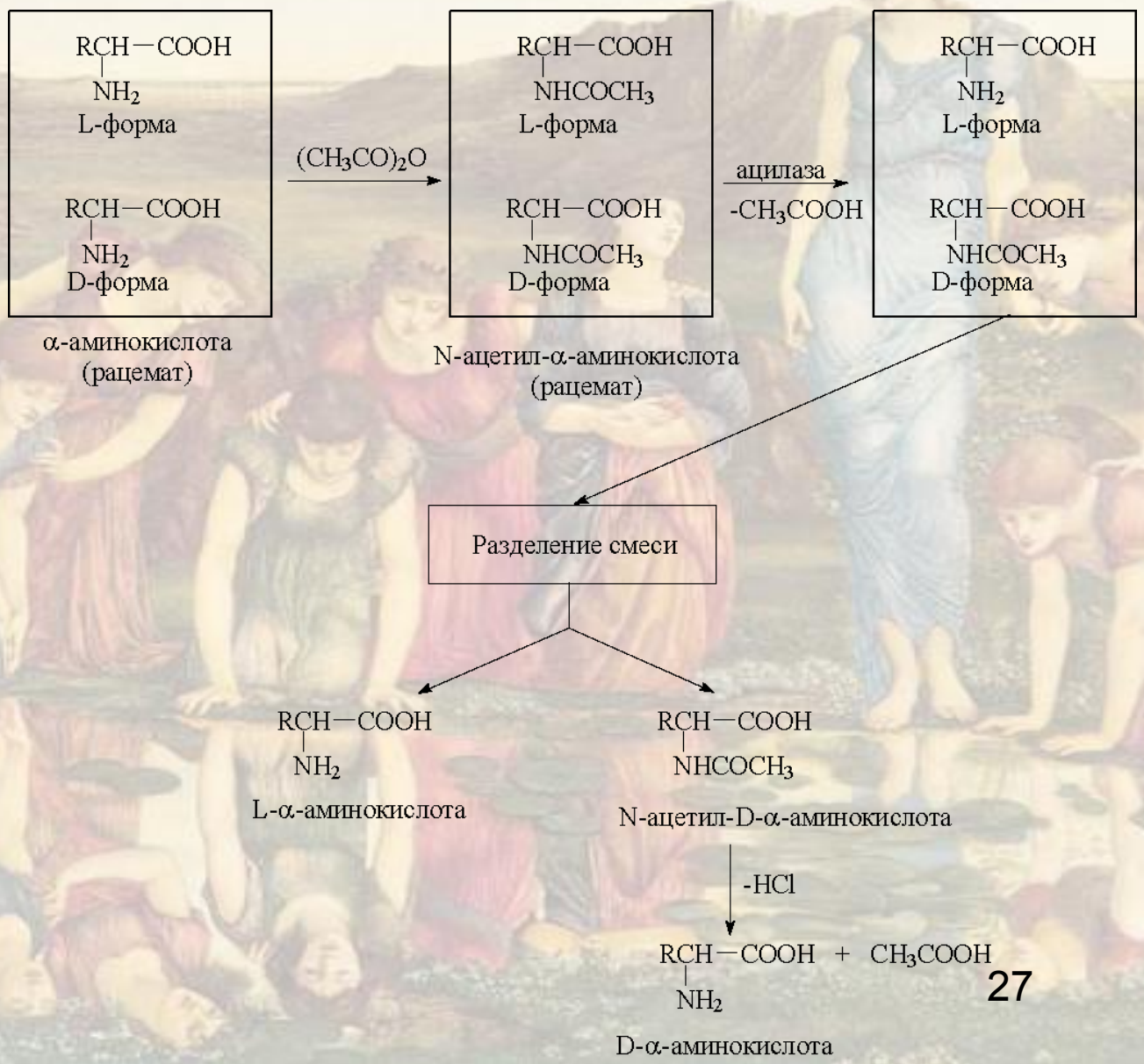
Стереохимия аминокислот

α-Аминокислоты D- и L-стереохимических рядов

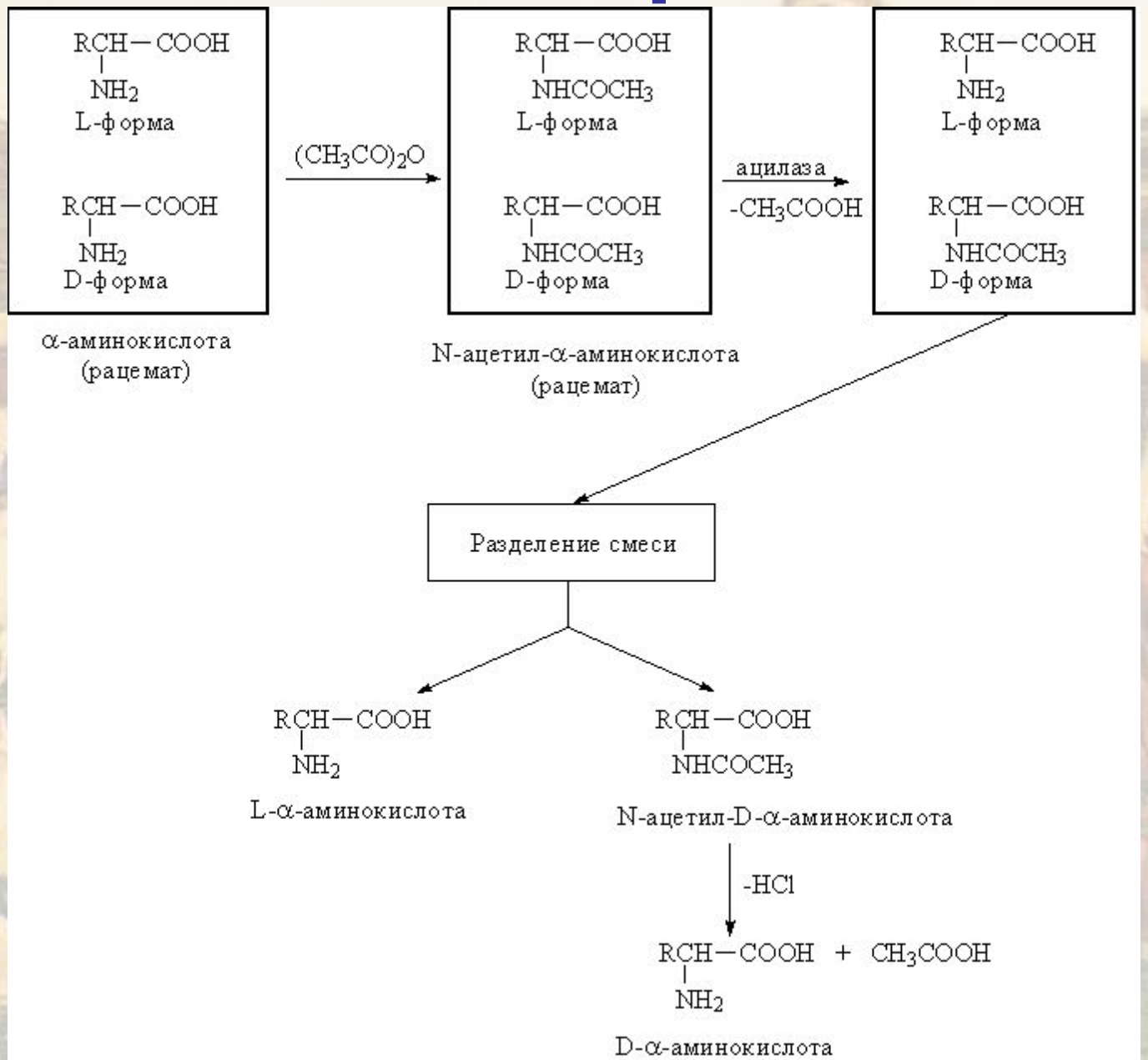


остаток спирта фенхола

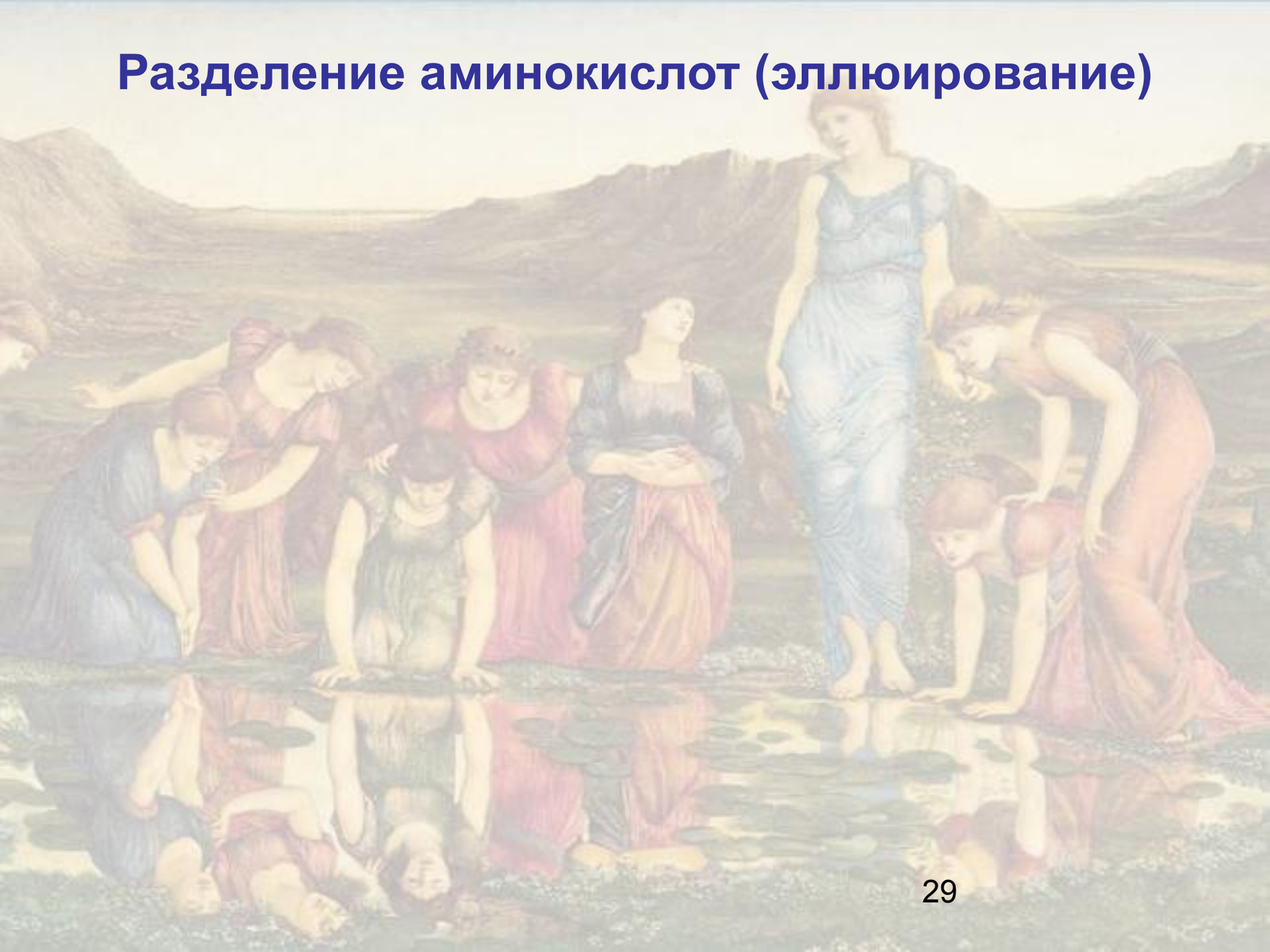
Расщепление рацематов



Расщепление рацематов



Разделение аминокислот (эллюирование)



Физические и химические свойства

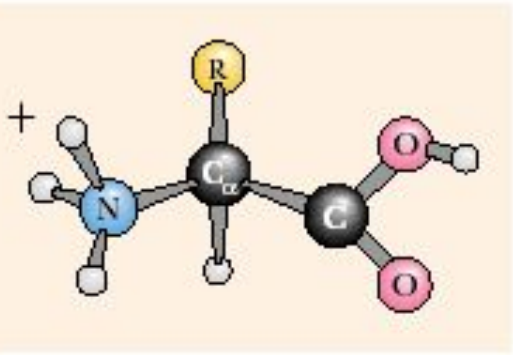
Несуществующая в природе форма

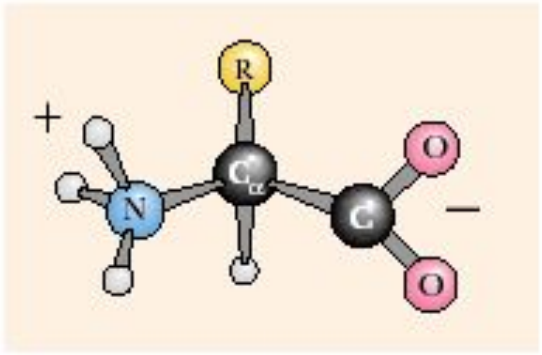
Биполярный ион (цвиттер-ион), внутренняя соль

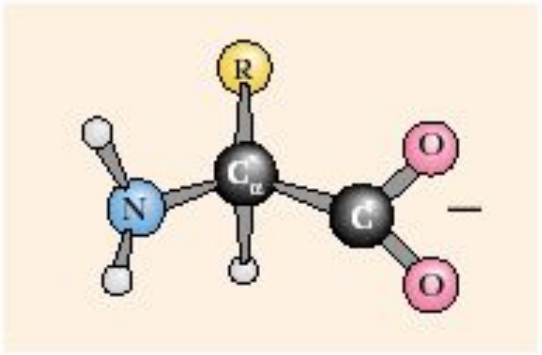
Физические и химические свойства

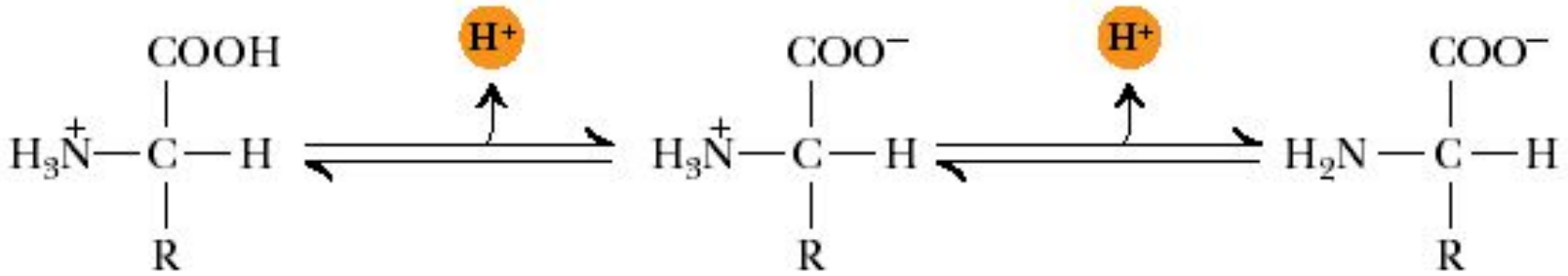
Кислотно-основные свойства

pH 1 Заряд +1 | pH 7 Заряд 0 | pH 13 Заряд -1









Катионная форма | Цвиттерион (нейтральный) | Анионная форма

Физические и химические свойства

Кислотно-основные свойства

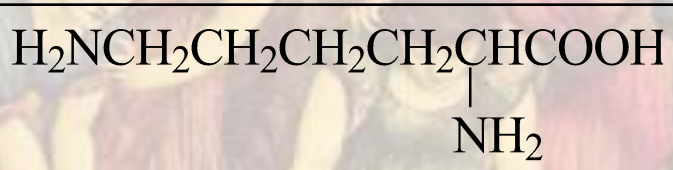
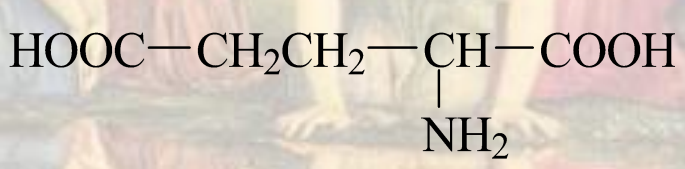
Физические и химические свойства

Кислотно-основные свойства

Аминокислота	pKa_1	pKa_2
CH_3CH_3COOH	4,38	нет
$H_3N^+CH(CH_3)COO^-$	2,34	9,69
$CH_3CH_2NH_2$	нет	10,67

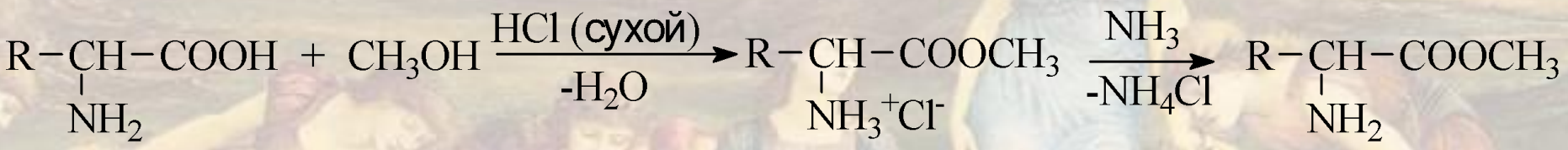
Физические и химические свойства

Кислотно-основные свойства

Аминокислота	pKa			
	α-NH_2	ε-NH_2	α-COOH	γ-COOH
(Lys) 	9,0	10,5	2,2	нет
(Glu) 	9,7	нет	2,2	4,3

Физические и химические свойства

Образование эфиров



метиловый эфир
α-аминокислоты

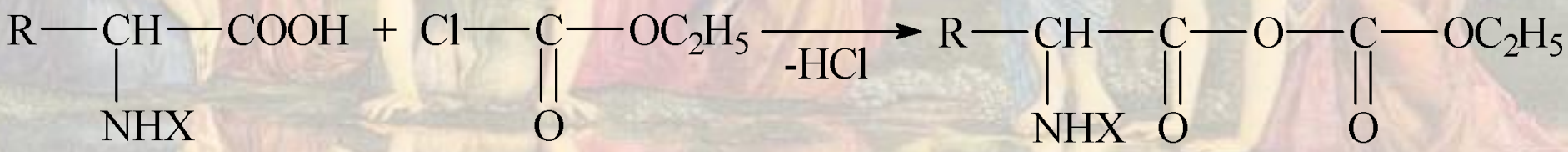
глицин — кристаллическое вещество с $T_{пл}$=292°C

метиловый эфир глицина — жидкость с $T_{кип}$=130°C.

Э. Фишер (1901)

Физические и химические свойства

Образование галогенангидридов



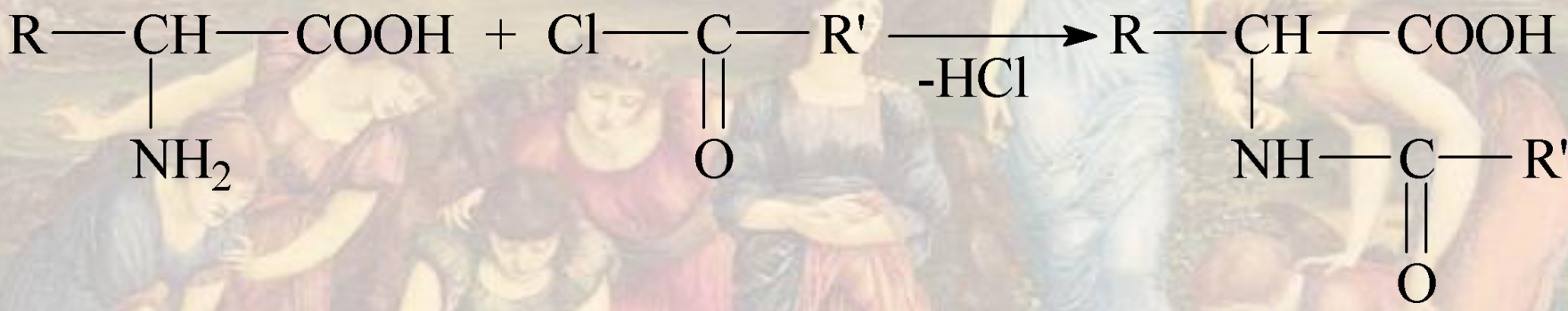
замещенная α-аминокислота

этилхлорформиат

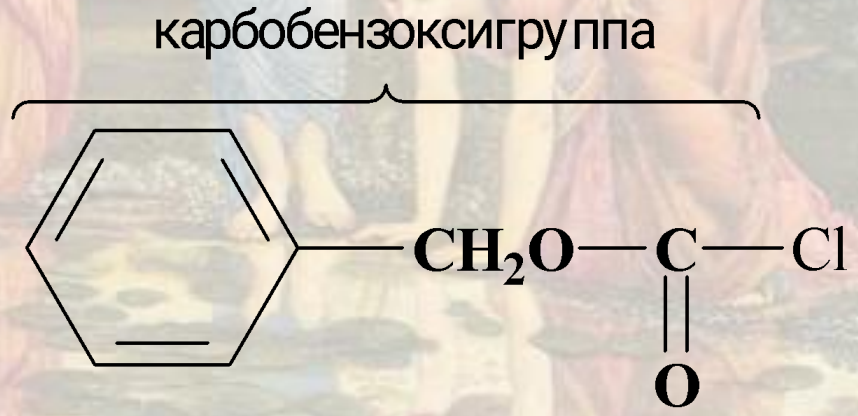
смешанный ангидрид

Физические и химические свойства

Образование N-ацильных производных

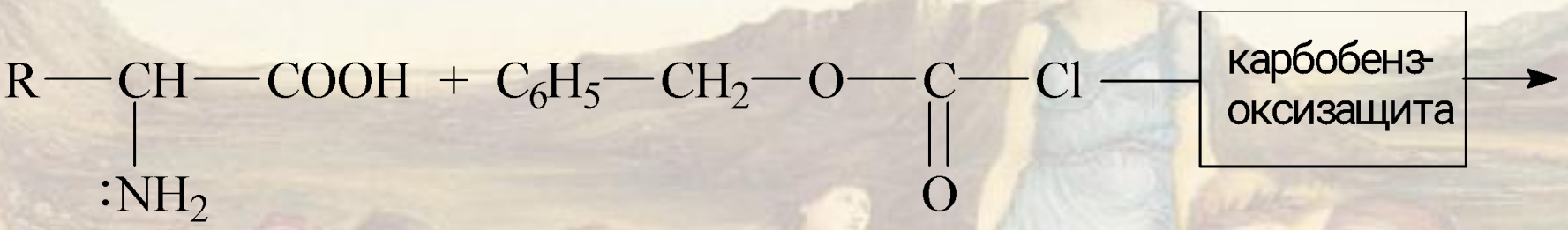


Карбобензоксизащита (1932 г) карбобензоксихлорид (бензиловый эфир хлормуравьиной кислоты).



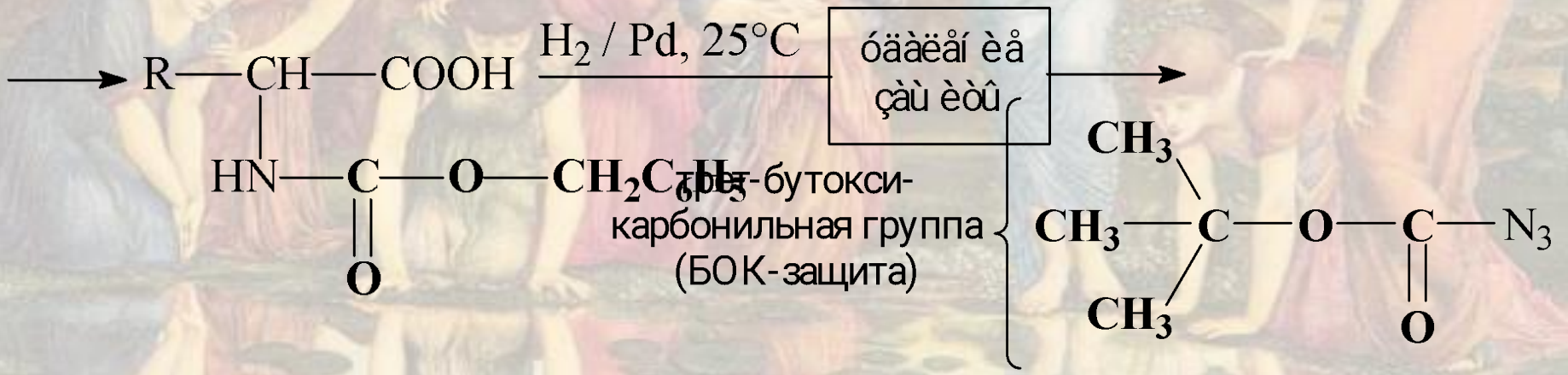
карбобензоксихлорид

Физические и химические свойства



α-аминокислота

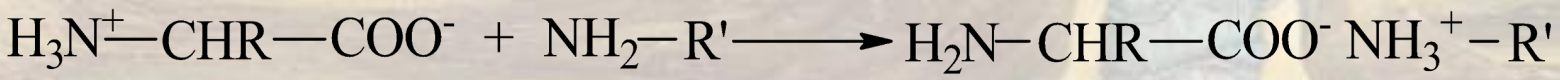
карбобензоксихлорид

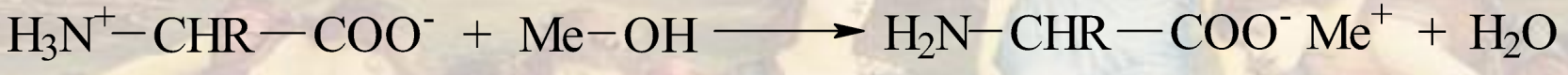


т рет -бутоксикарбоксазид

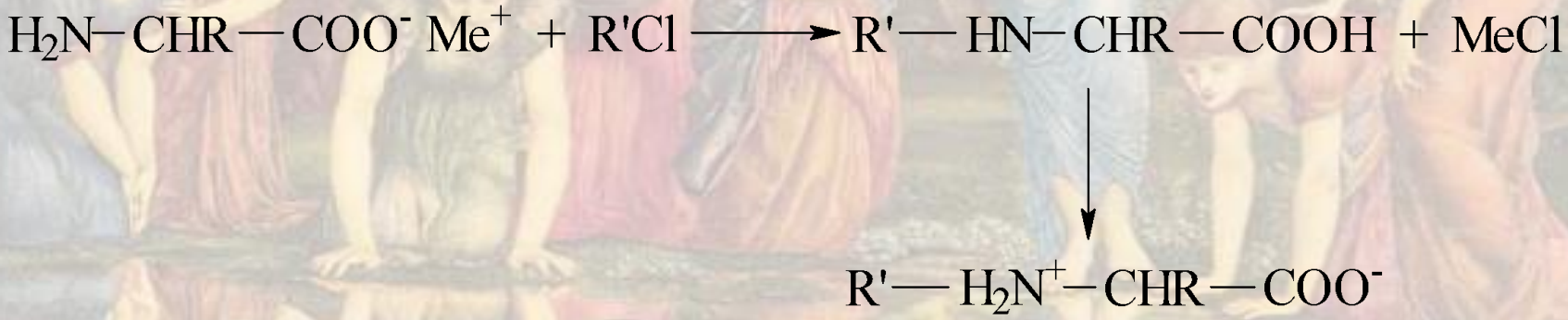
Физические и химические свойства

Реакции с участием только аминогруппы





Алкилирование



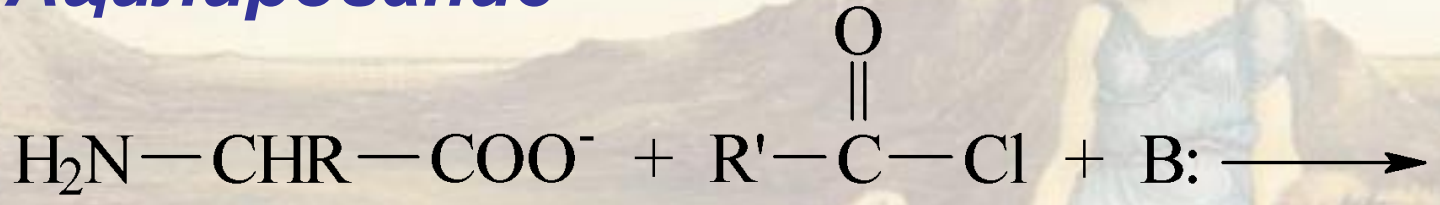
$(CH_3)_3N^+-CH_2-COO^-$

N,N,N-триметилглицин

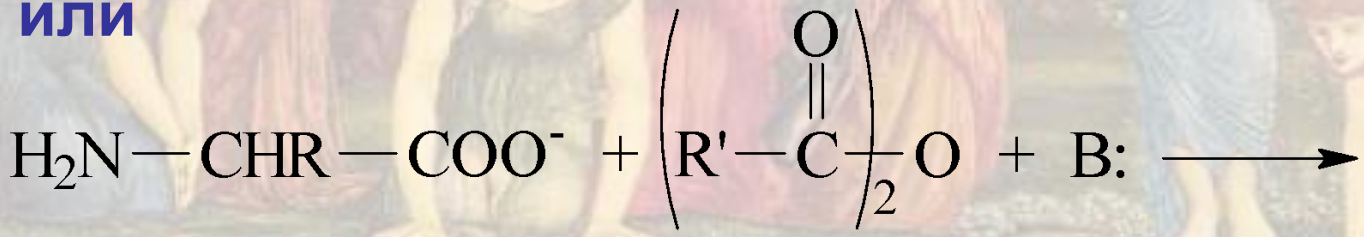
Простейший бетаин - производное глицина - был впервые обнаружен в соке столовой свеклы *Beta vulgaris*

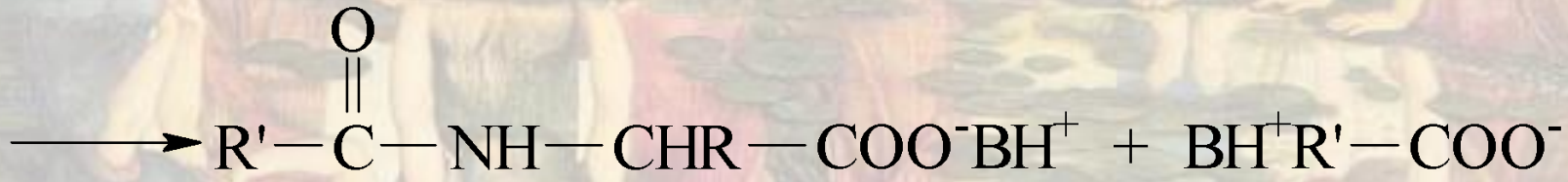
Физические и химические свойства

Ацилирование



или

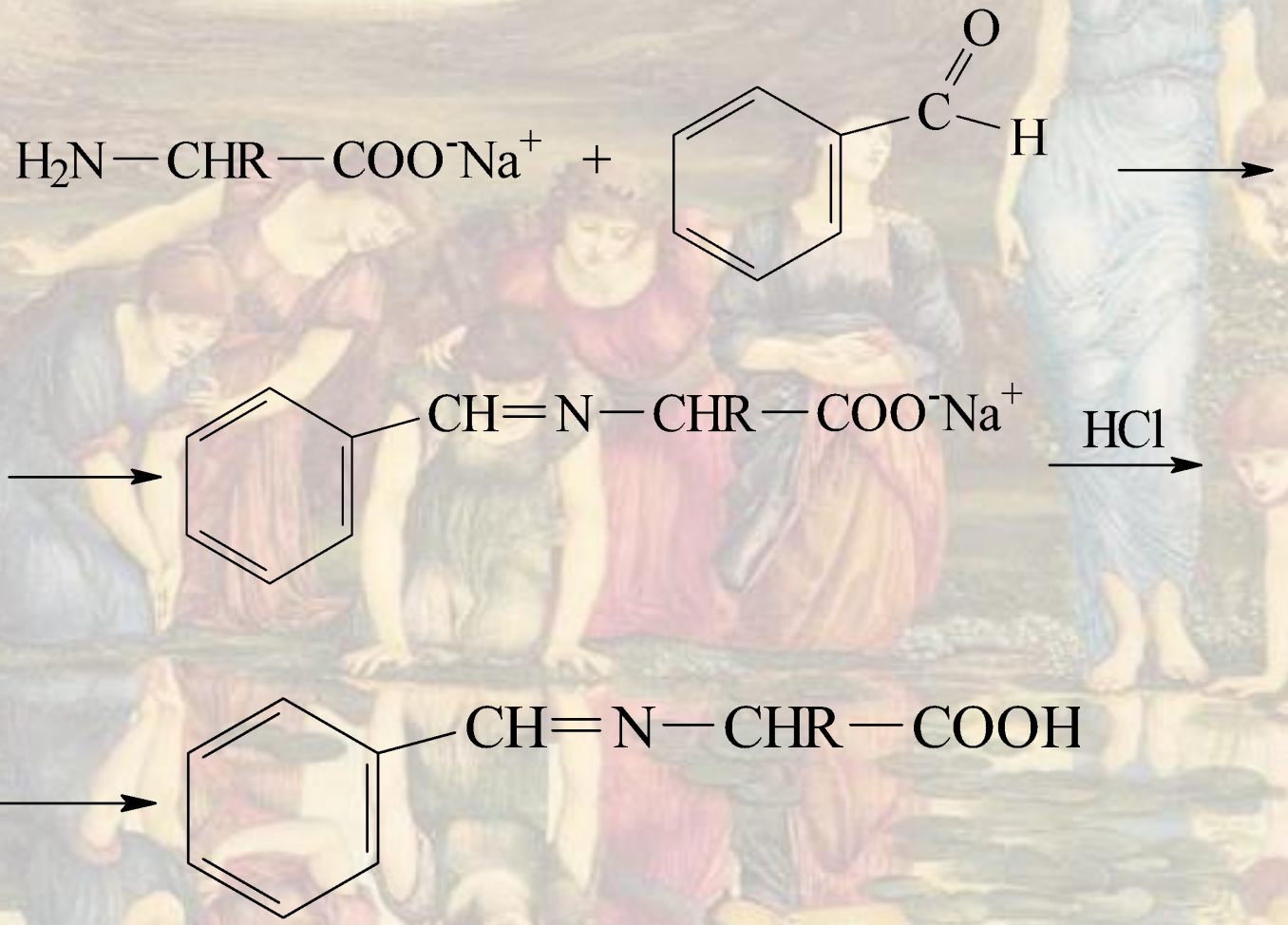




Ацилирование в условиях Шоттена-Бауманна

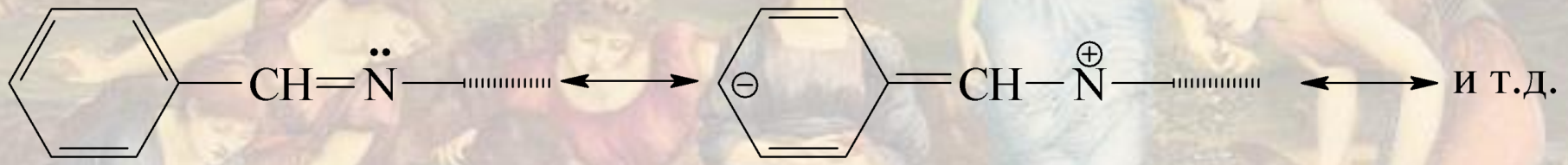
Физические и химические свойства

Образование оснований Шиффа



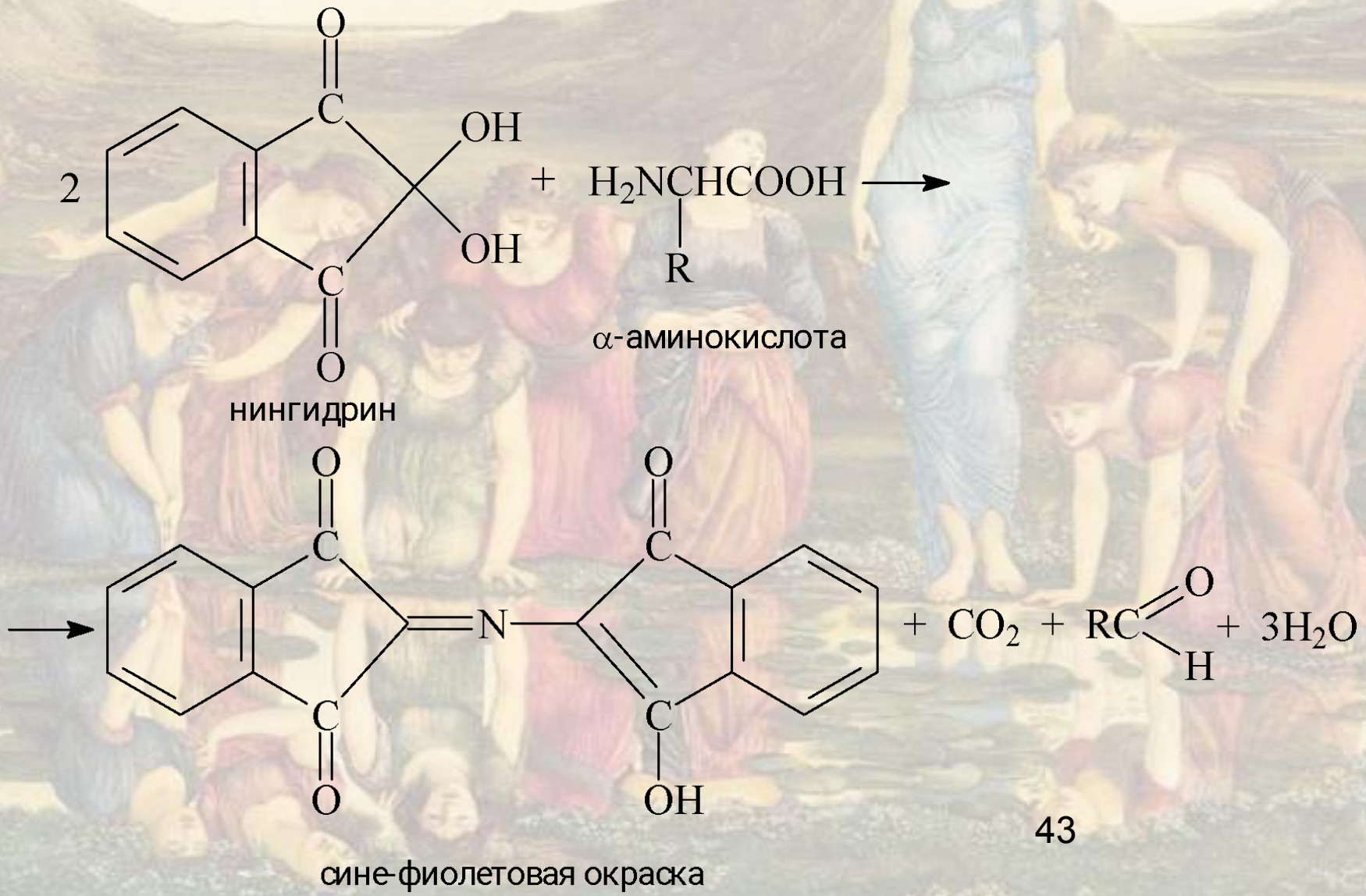
Физические и химические свойства

Образование оснований Шиффа



Физические и химические свойства

«Нингидриновая реакция»

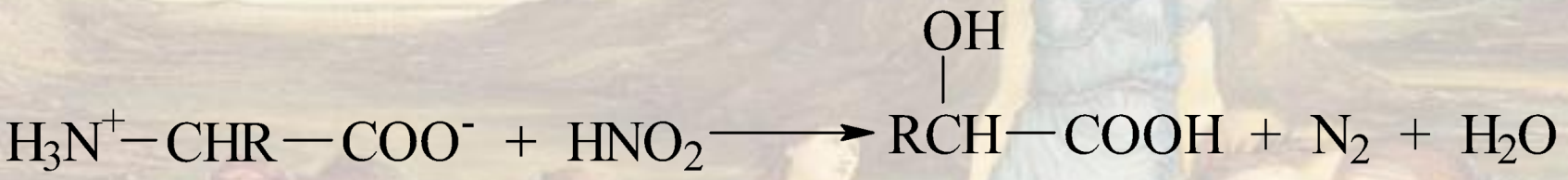


Физические и химические свойства

«Нингидриновая реакция»

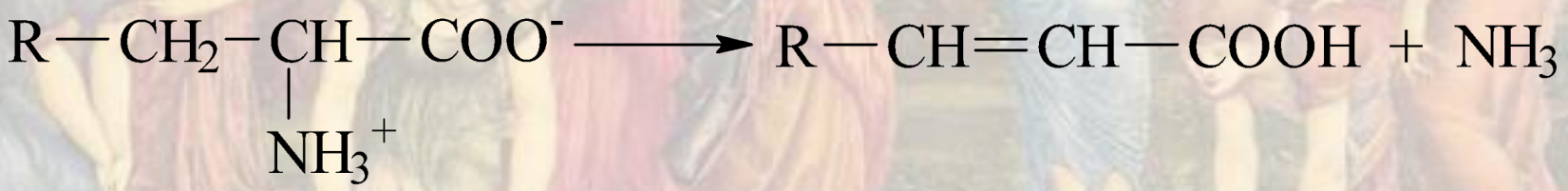
Физические и химические свойства

Дезаминирование аминокислот



Метод Ван-Слайка

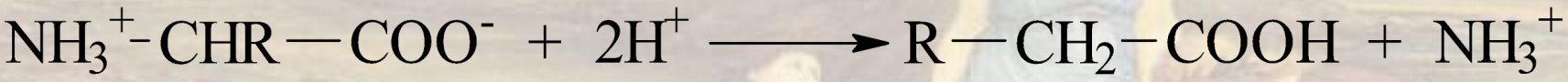
А. *Внутримолекулярное дезаминирование*



(таким образом у некоторых микроорганизмов и высших растений аспарагиновая кислота превращается в фумаровую)

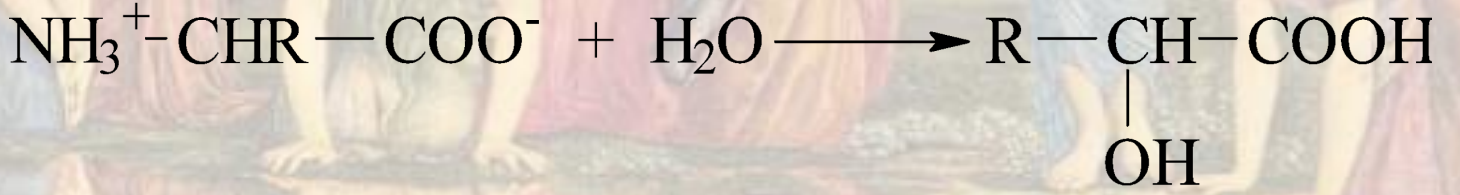
Физические и химические свойства

Б. *Восстановительное дезаминирование*



(у некоторых микроорганизмов)

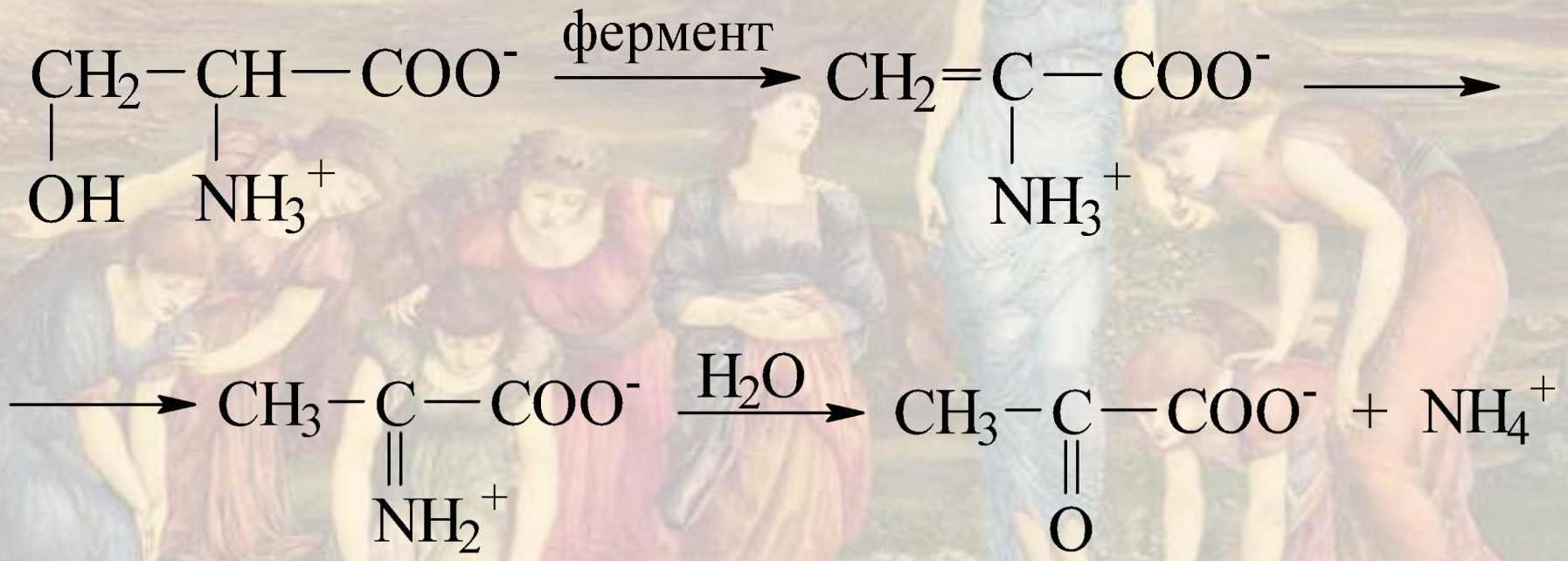
В. *Гидролитическое дезаминирование*



(тип дезаминирования, характерный для микроорганизмов)

Физические и химические свойства

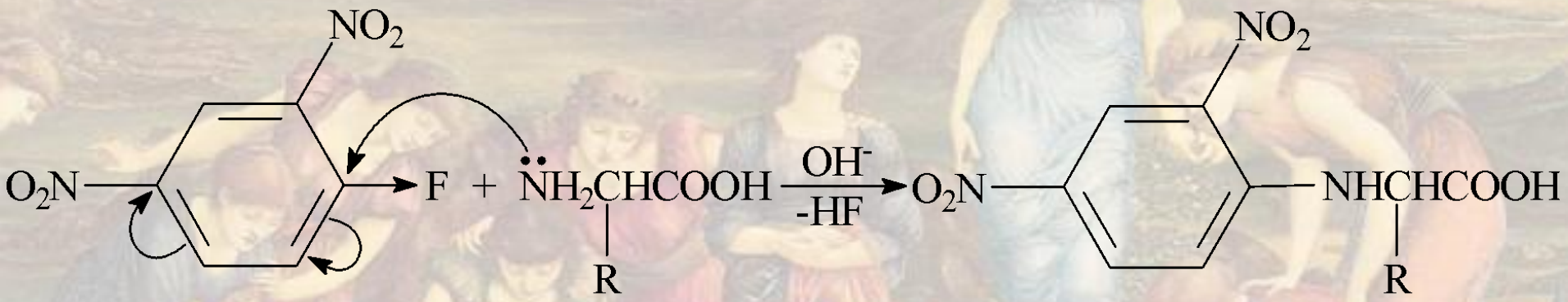
Г. *Дегидратазное дезаминирование*



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

Физические и химические свойства

Образование ДНФ-производных

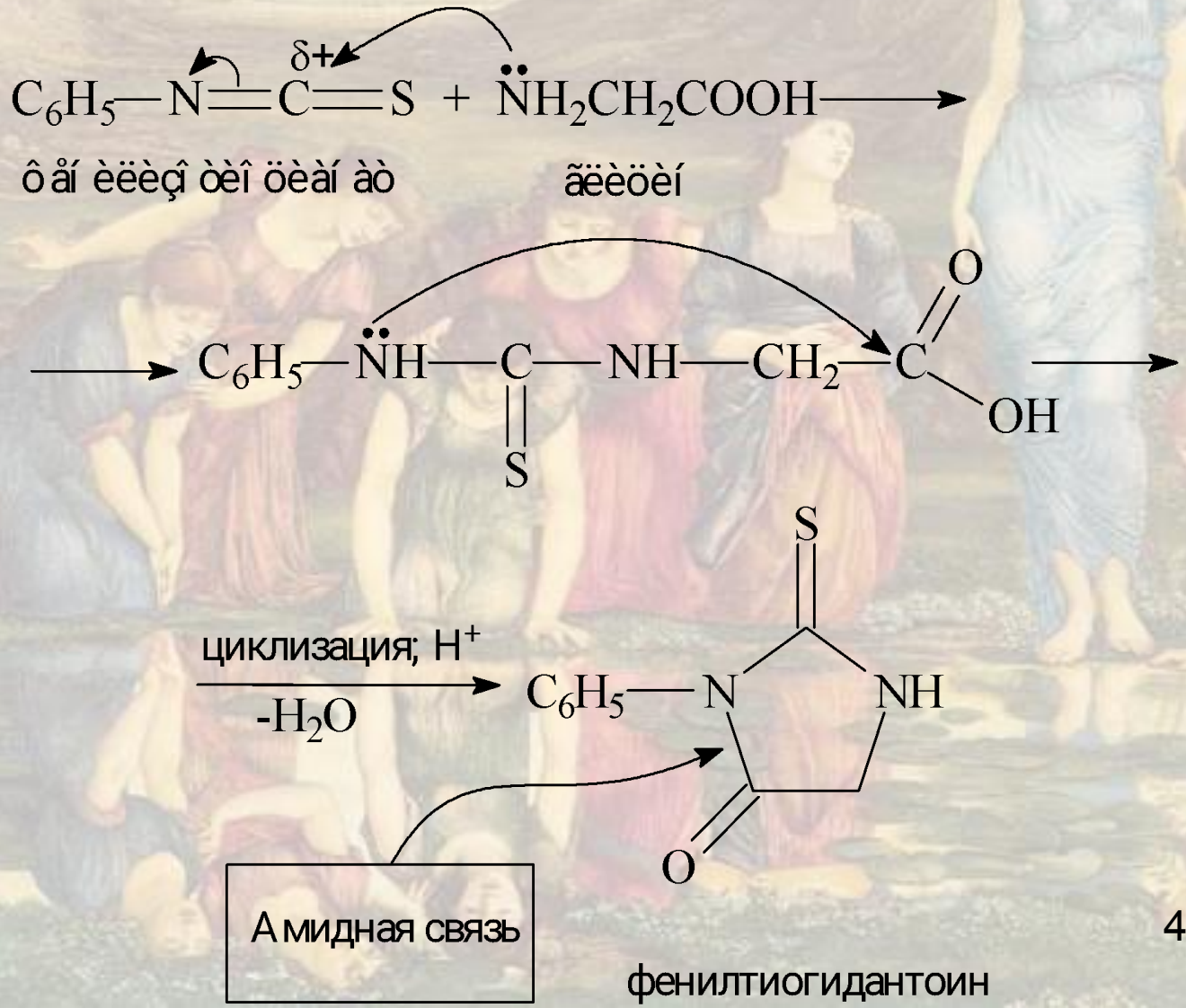


2,4-динитро-фторбензол (ДНФБ)

ДНФ-производные α-аминокислот

Физические и химические свойства

Образование ФТГ-производных (реакция Эдмана)

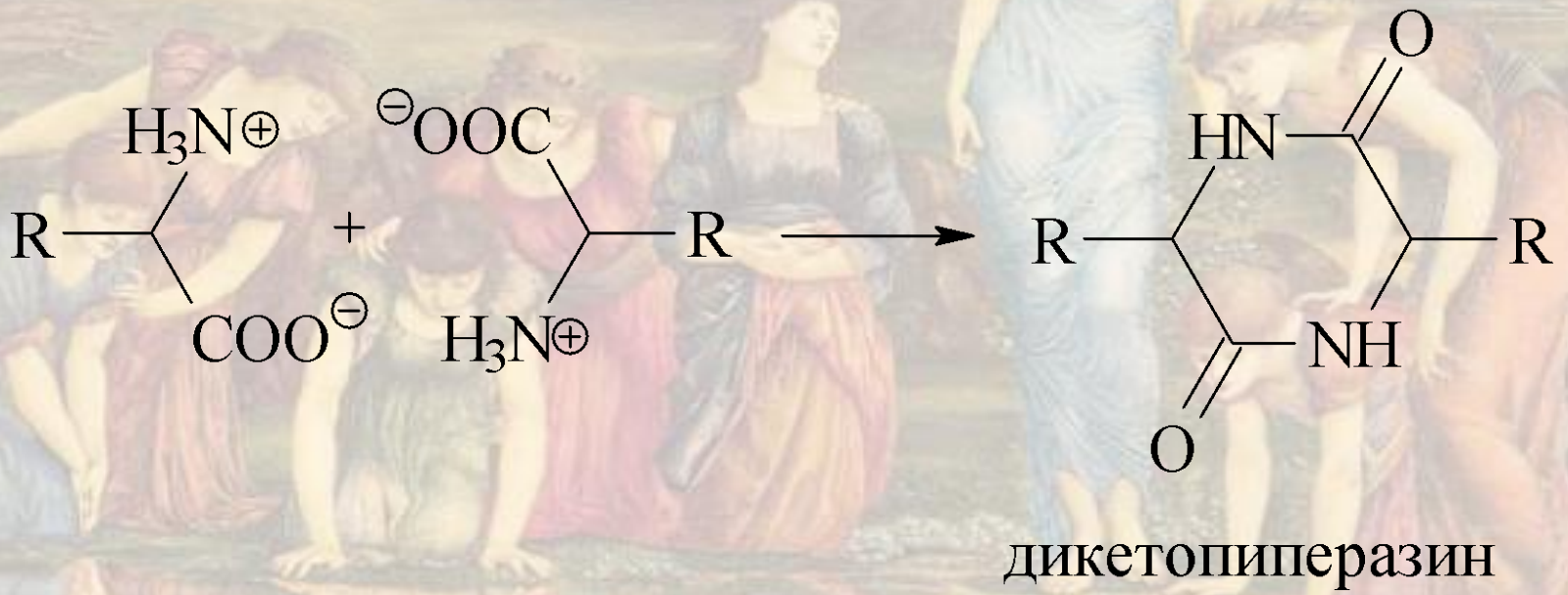


фенилтиогидантоин

Физические и химические свойства

Отношение аминокислот к нагреванию

α-аминокислоты

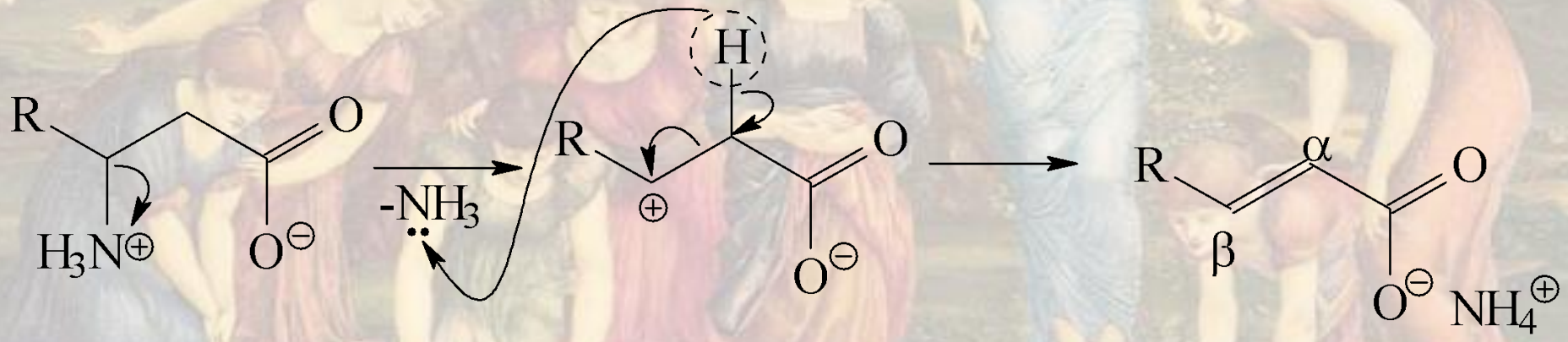


дикетопиперазин

Физические и химические свойства

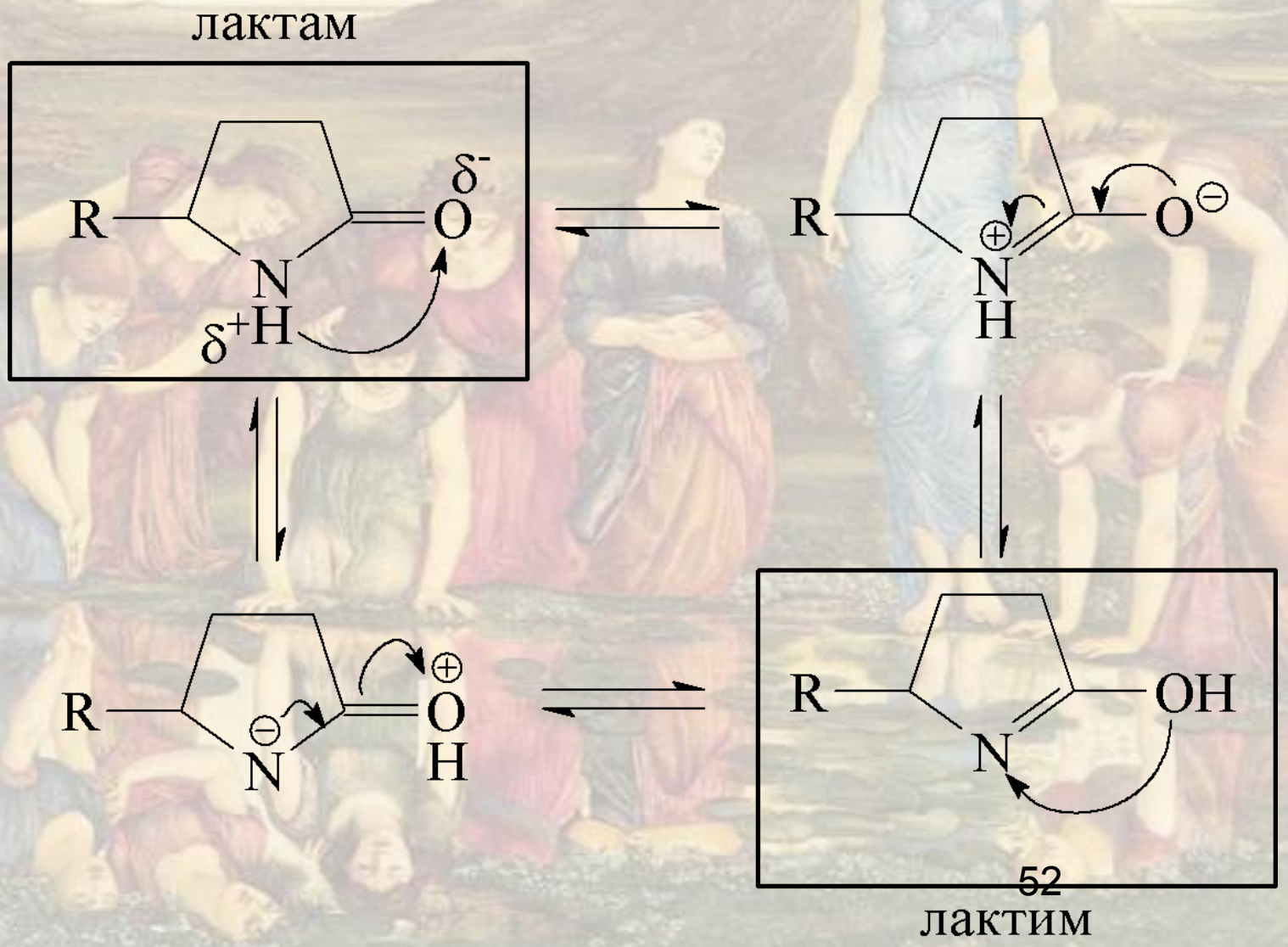
Отношение аминокислот к нагреванию

β-аминокислоты



Физические и химические свойства

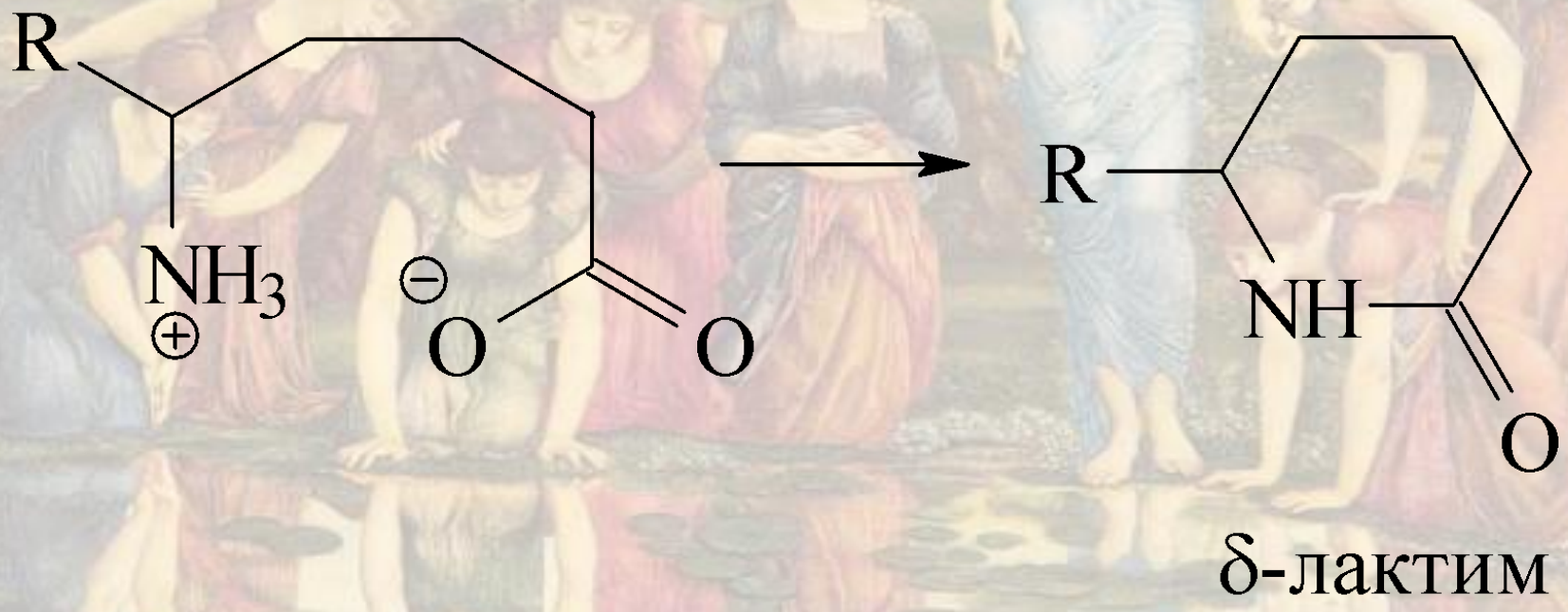
Лактим-лактамная таутомерия



Физические и химические свойства

Отношение аминокислот к нагреванию

δ-аминокислоты



δ-лактим

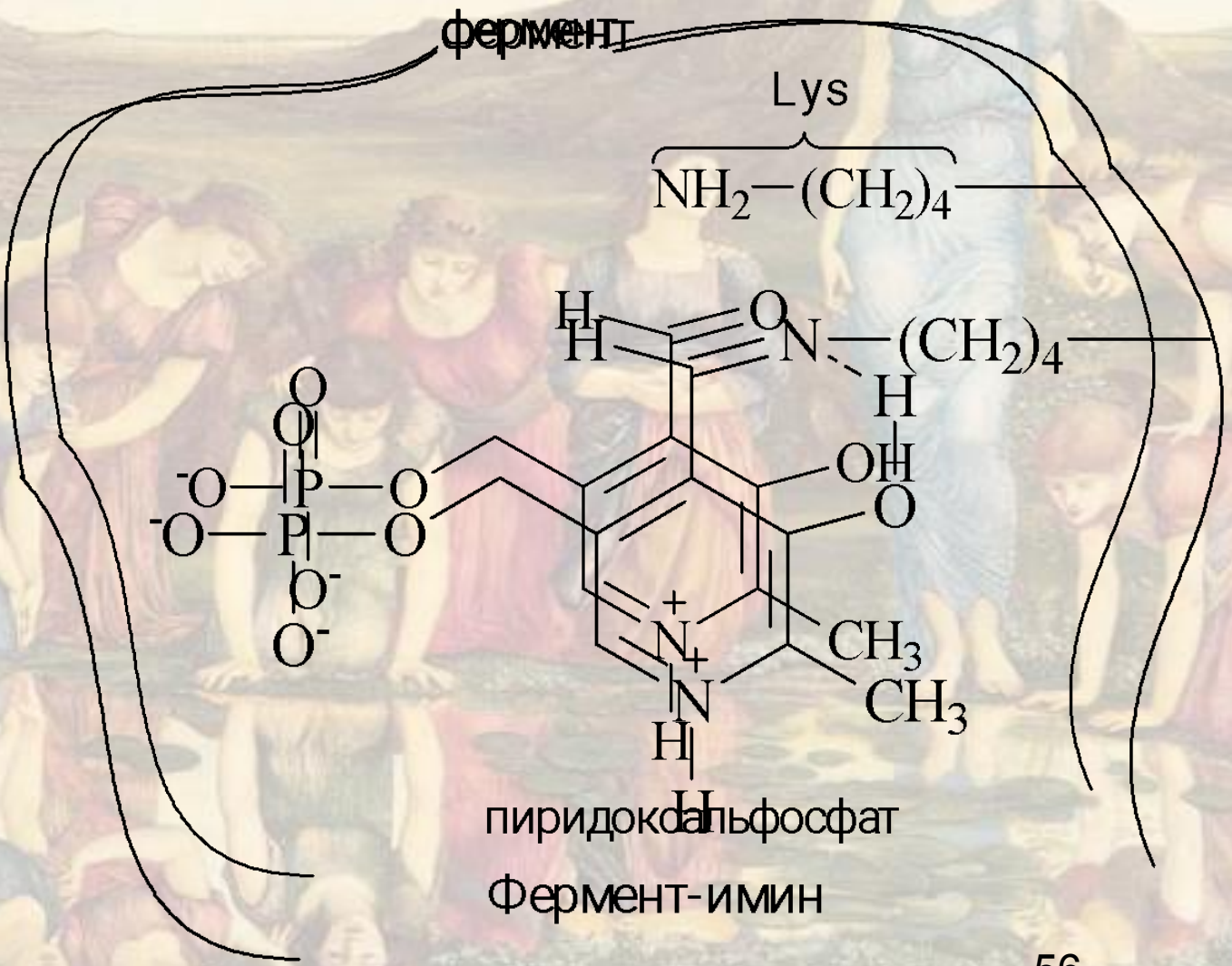
Физические и химические свойства

Отношение аминокислот к нагреванию

ω-аминокислоты

Биологически важные химические реакции

Биологически важные химические реакции

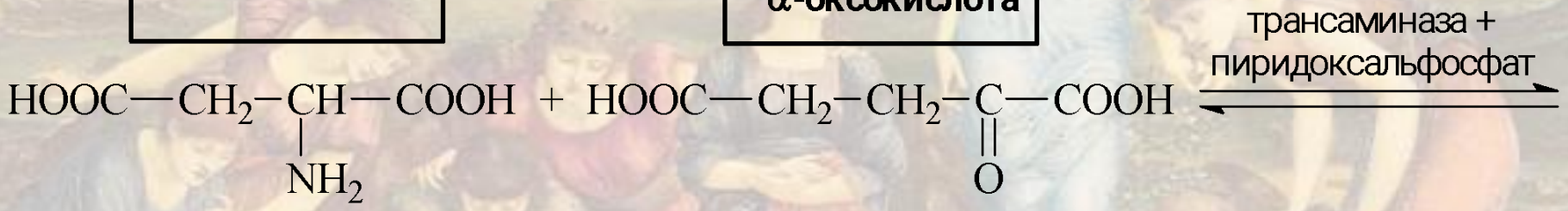


Биологически важные химические реакции

Трансаминирование

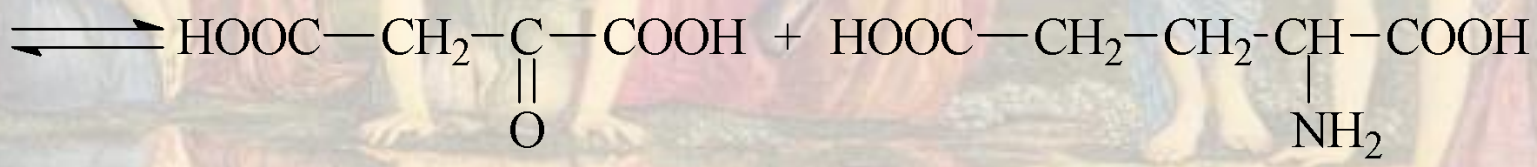
Донорная α-аминокислота

Акцепторная α-оксокислота



L-аспаргиновая кислота

α-оксоглутаровая кислота



Щавелевоуксусная кислота

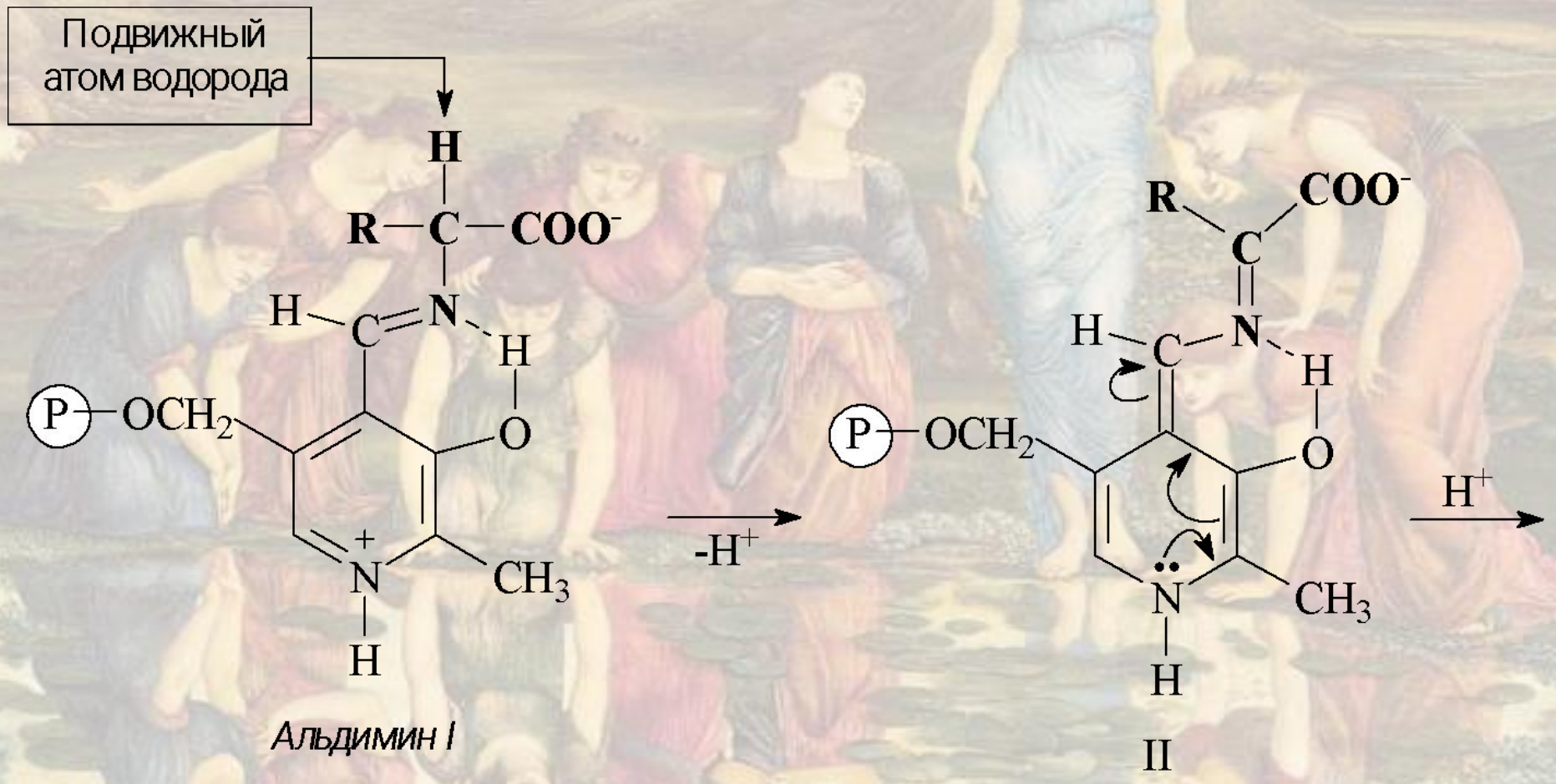
L-глутаминовая кислота

Акцепторная α-оксокислота

Донорная α-аминокислота

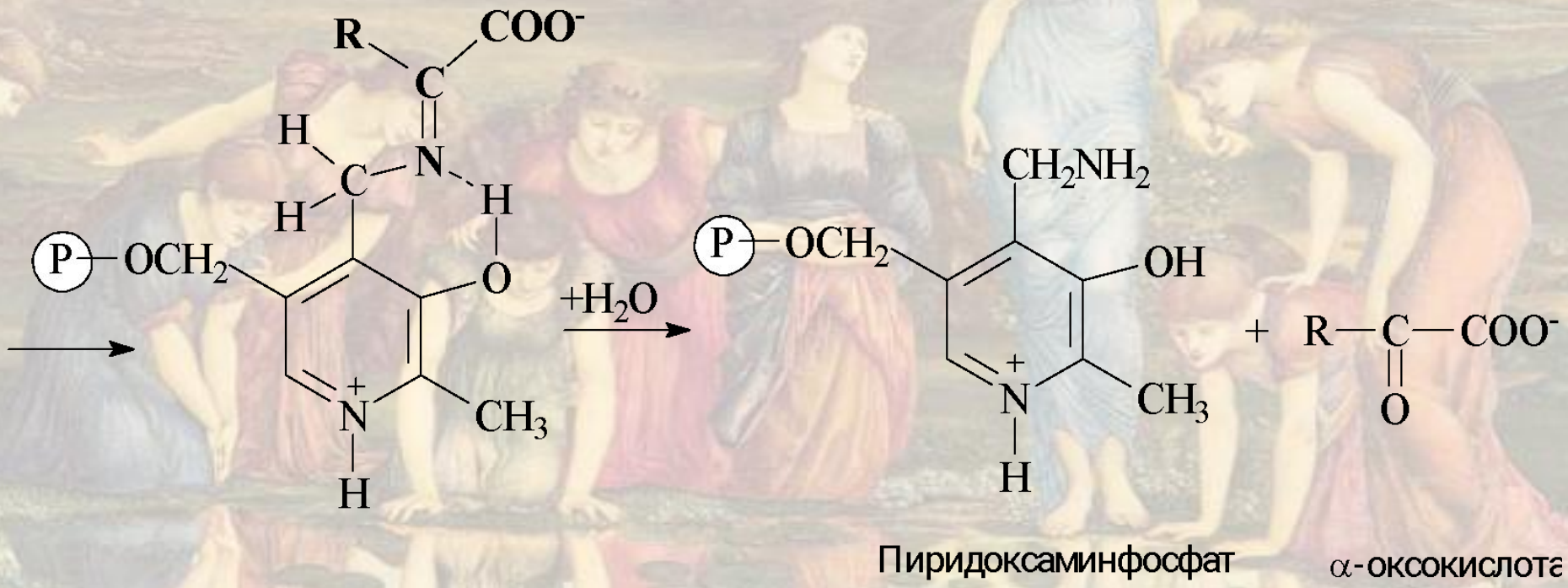
Биологически важные химические реакции

Перенос аминогруппы



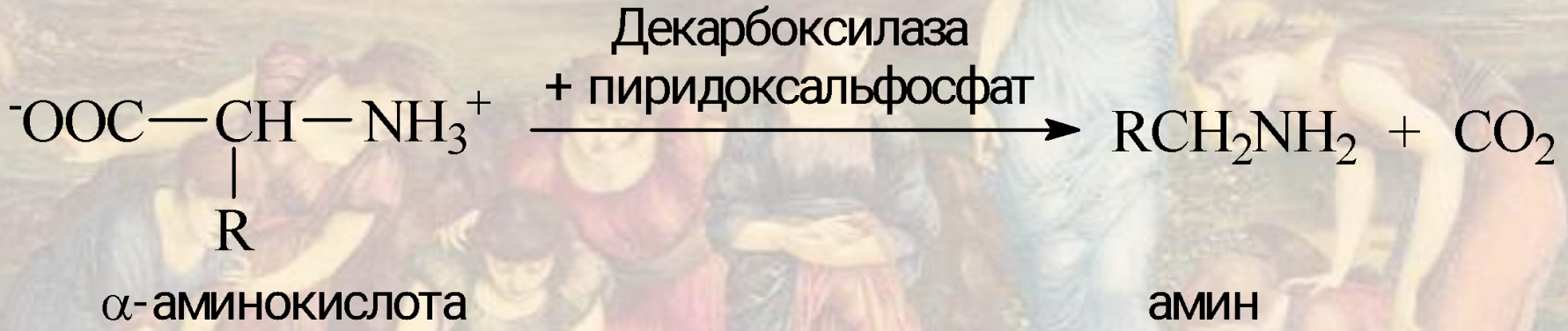
Биологически важные химические реакции

Перенос аминогруппы



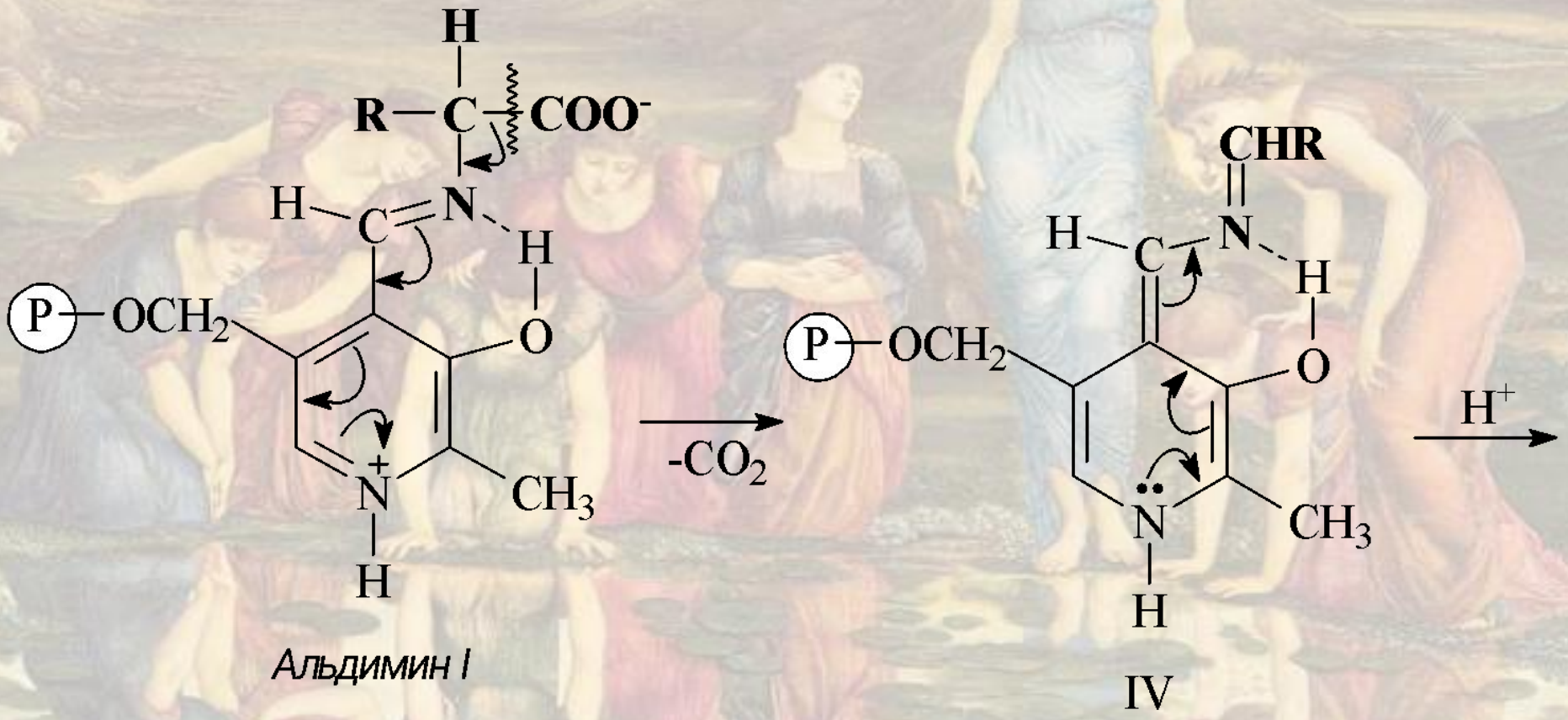
Биологически важные химические реакции

Декарбоксилирование



Биологически важные химические реакции

Декарбоксилирование в организме

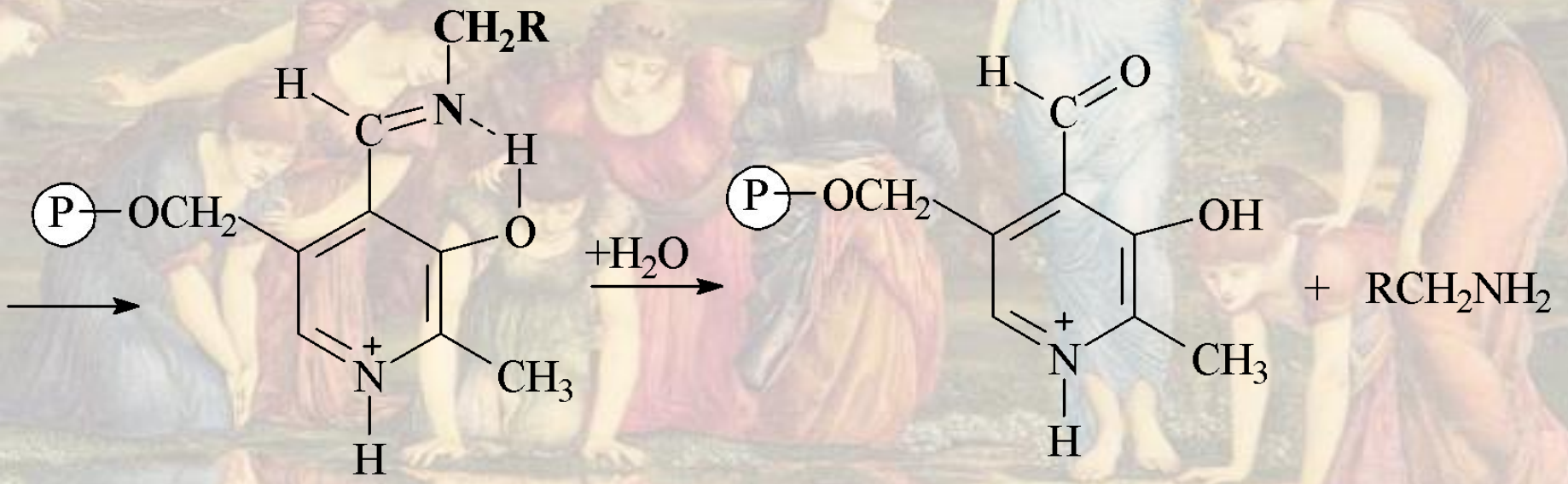


Альдимин I

IV

Биологически важные химические реакции

Декарбоксилирование в организме



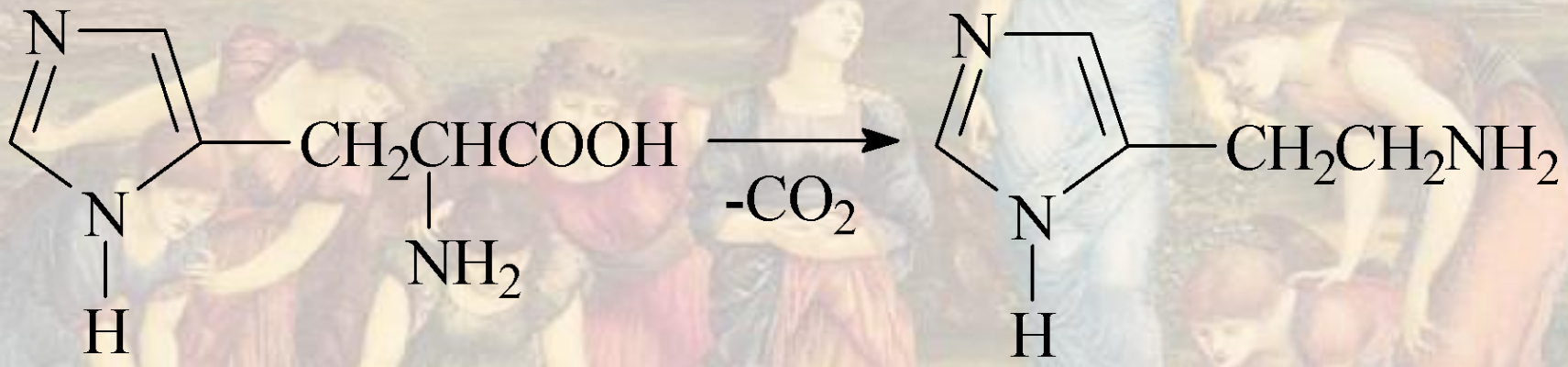
Альдимин Ia

Пиридоксальфосфат

биогенный амин

Биологически важные химические реакции

Декарбоксилирование в организме

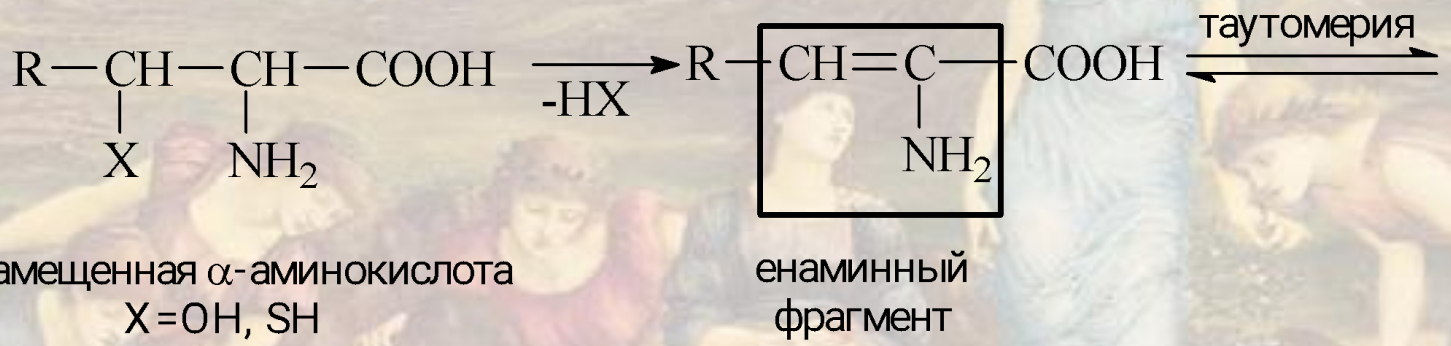


гистидин

гистамин

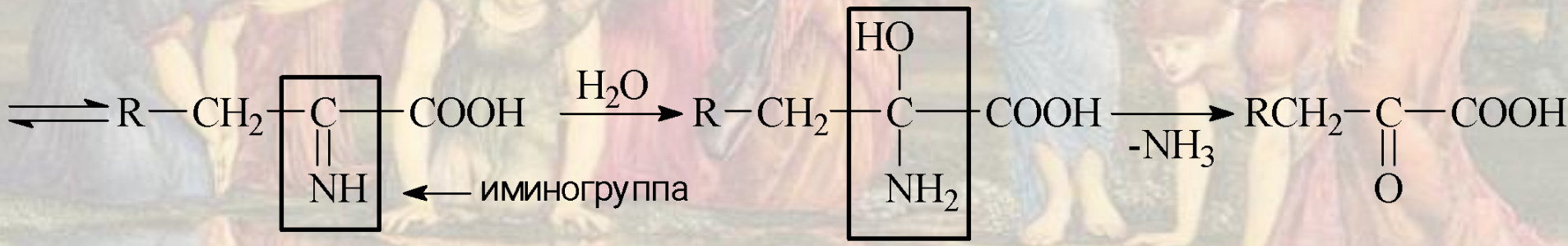
Биологически важные химические реакции

Элиминирование



β-замещенная α-аминокислота
X=OH, SH

енаминный фрагмент



иминогруппа

α-иминокислота

карбинол-аминная группа

α-оксокислота

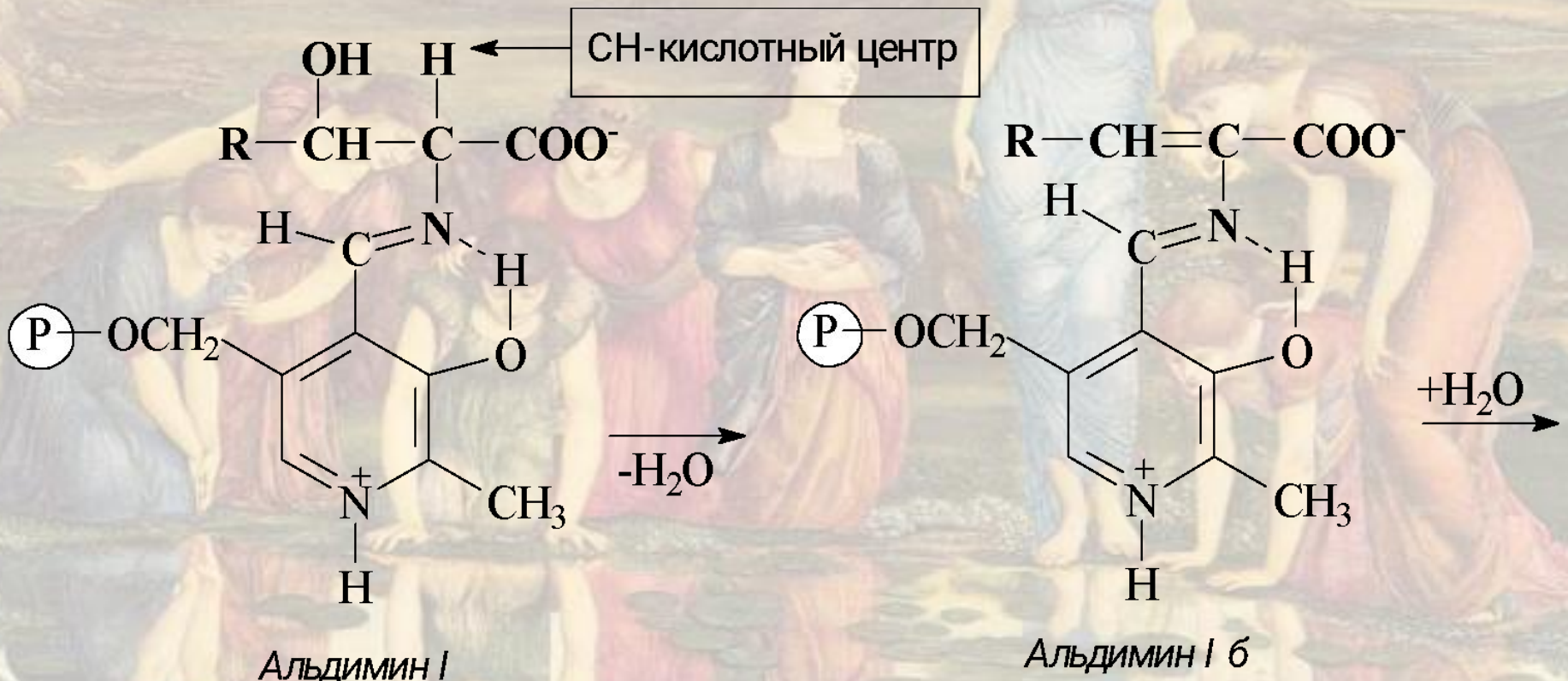
элиминирование-гидратация

Биологически важные химические реакции

Элиминирование

Биологически важные химические реакции

Элиминирование

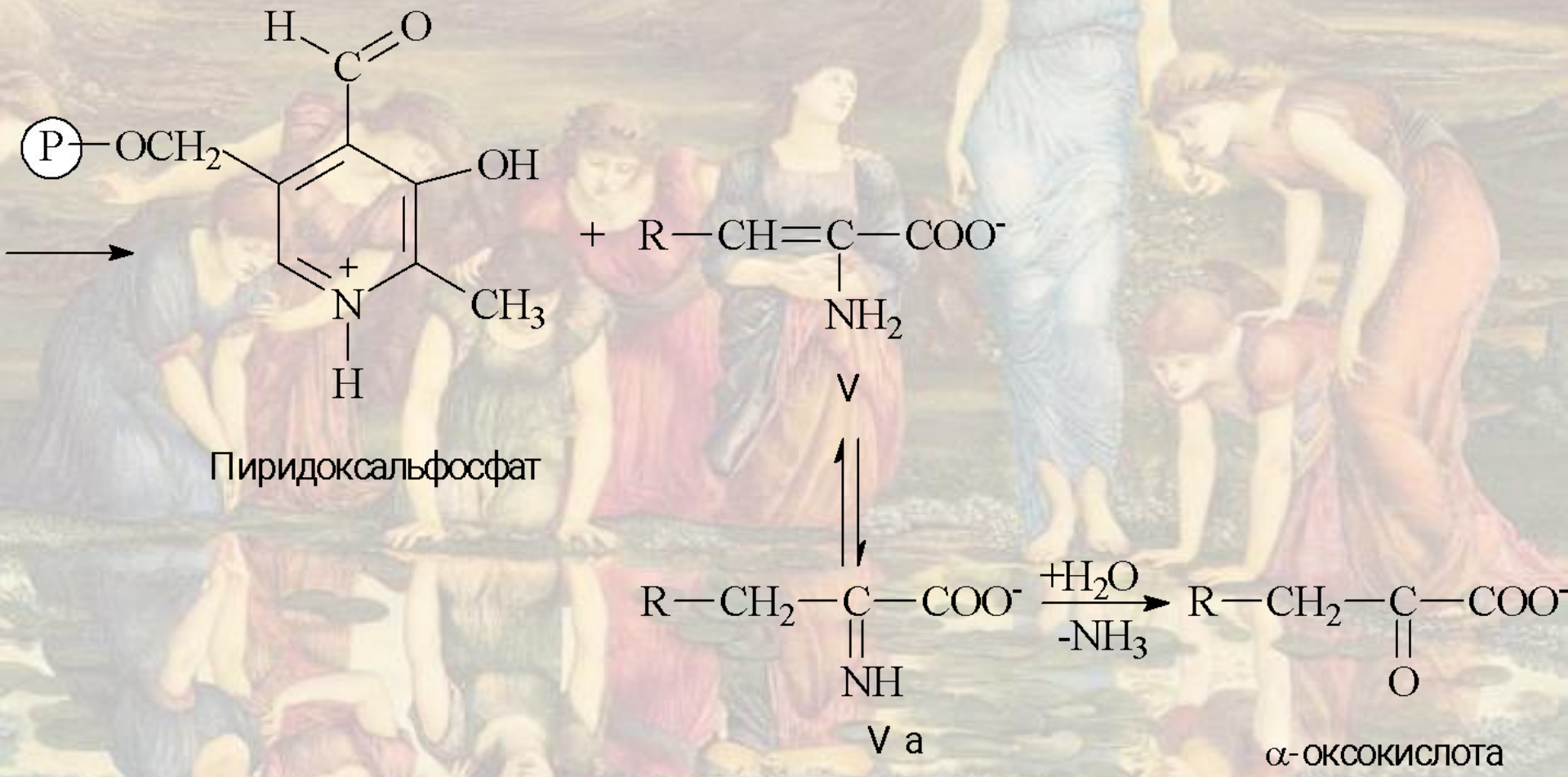


Альдимин I

Альдимин I б

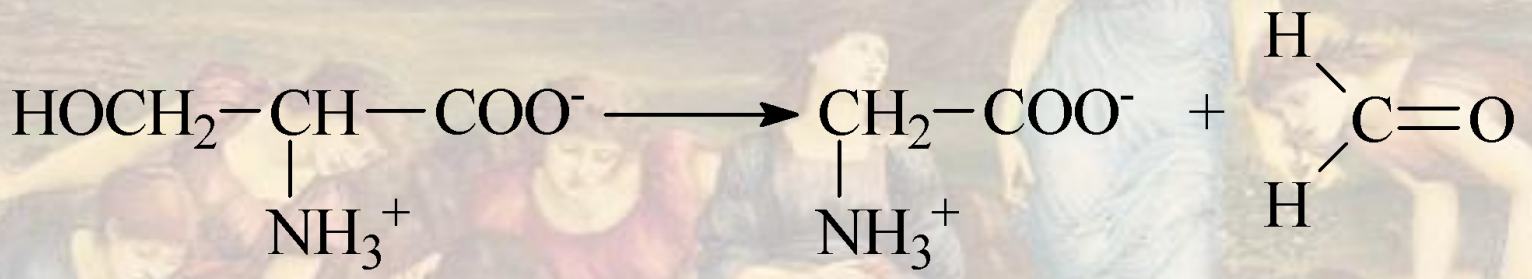
Биологически важные химические реакции

Элиминирование



Биологически важные химические реакции

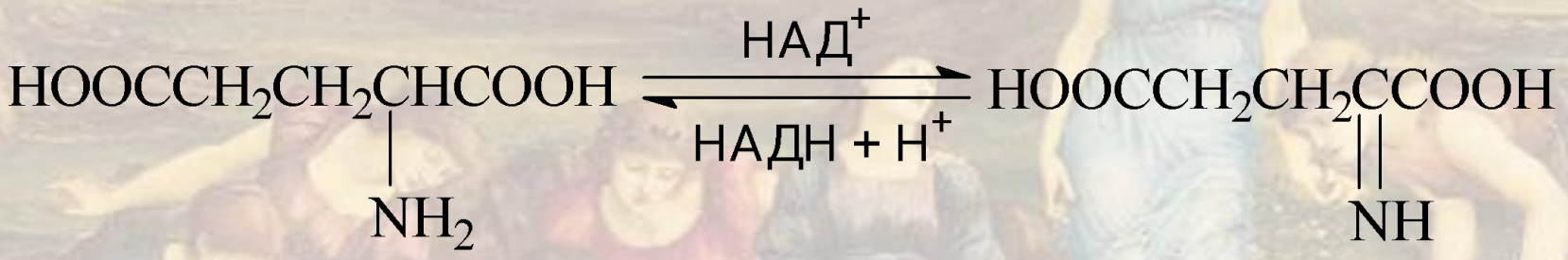
Альдольное расщепление



серин глицин формальдегид

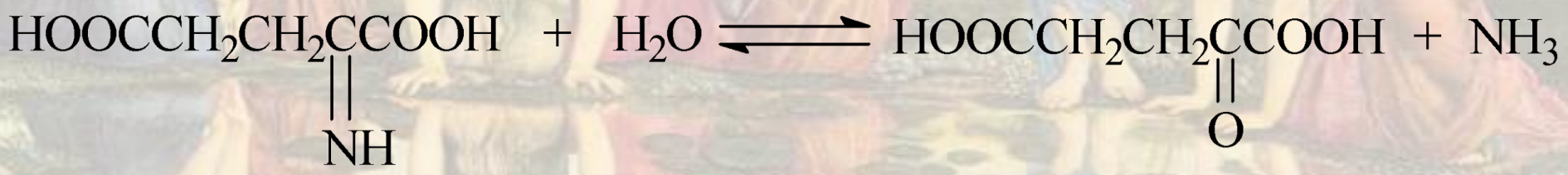
Биологически важные химические реакции

Окислительное дезаминирование



L-глутаминовая кислота

α-иминоглутаровая кислота



α-оксоглутаровая кислота