

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Автор: О.П. Кушнарера



Аминокислоты Пептиды

Аминокислоты – основные структурные единицы, из которых построены молекулы белковых веществ. АМК - бифункциональные соединения, содержащие карбоксильную и аминогруппы.

В природе известно около 300 аминокислот, в составе белка содержится 20 аминокислот, которые называют протеиногенными.

Физические свойства:

бесцветные;

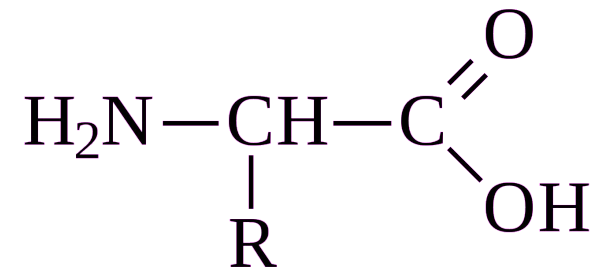
кристаллические;

хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в эфире;

в зависимости от R могут быть сладкими, горькими или безвкусными;

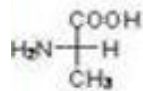
обладают оптической активностью;

плавятся с разложением при температуре выше 200°.

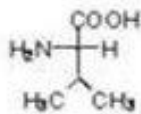


АМИНОКИСЛОТЫ

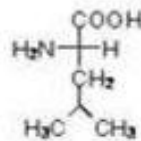
НЕПОЛЯРНЫЕ



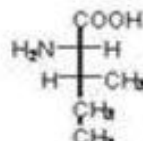
L-Аланин
Ala



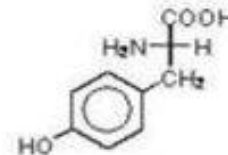
L-Валин
Val



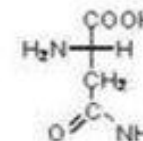
L-Лейцин
Leu



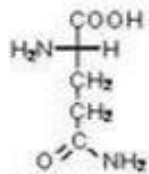
L-Изолейцин
Ile



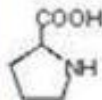
L-Тирозин
Tyr



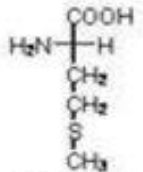
L-Аспарагин
Asn



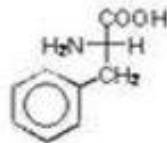
L-Глутамин
Gln



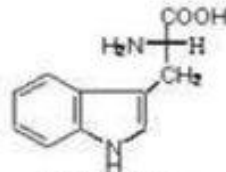
L-Пролин
Pro



L-Метионин
Met



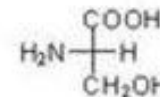
L-Фенилаланин
Phe



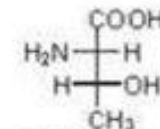
L-Триптофан
Trp



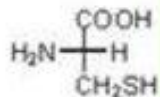
Глицин
Gly



L-Серин
Ser

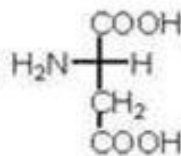


L-Треонин
Thr



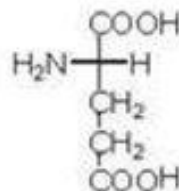
L-Цистеин
Cys

ЗАРЯЖЕННЫЕ



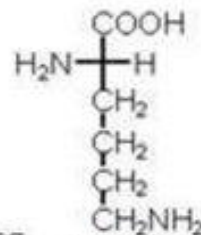
L-Аспарагиновая
кислота

Asp



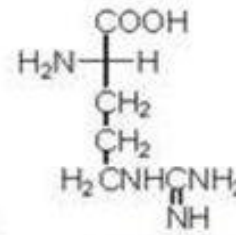
L-Глутаминовая
кислота

Glu



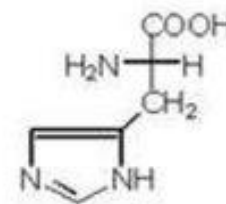
L-Лизин

Lys



L-Аргинин

Arg



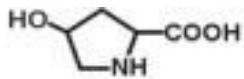
L-Гистидин

His

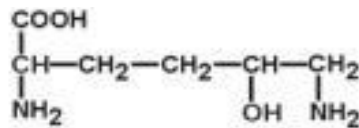
Классификация аминокислот

- 1. В зависимости от положения аминогруппы по отношению к α -углеродный атому на α -аминокислоты, β -аминокислоты и др.
- 2. По абсолютной конфигурации молекулы на L- и D-стереоизомеры.
- 3. По оптической активности в отношении плоскости поляризованного света – на право- и левовращающие.
- 4. По участию аминокислот в синтезе белков – протеиногенные и непротеиногенные.
- 5. По строению бокового радикала – ароматические, алифатические, содержащие дополнительные $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ группы.
- 6. По кислотно-основным свойствам – нейтральные, кислые, основные.
- 7. По необходимости для организма – заменимые и незаменимые.

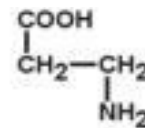
В состав белка входят только L-изомеры аминокислот; D-изомеры обнаружены в некоторых пептидах (у микроорганизмов). Кроме стандартных 20 амк в белках встречаются модифицированные, например, γ -карбоксивалериановая кислота, β -аланин и др.



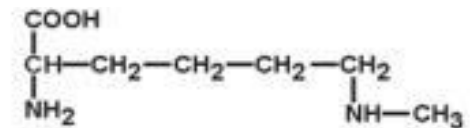
4-гидроксипролин



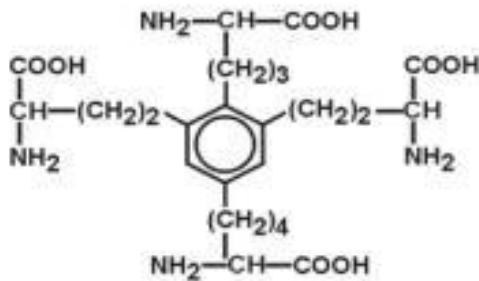
5-гидроксилизин



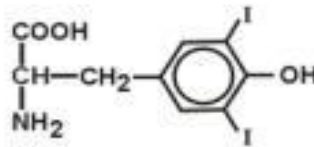
β -аланин



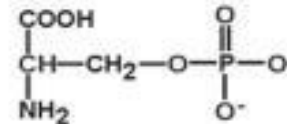
N-метиллизин



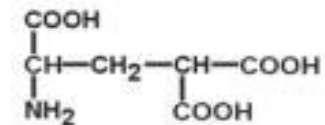
Десмозин



Дийодтирозин



Фосфосерин



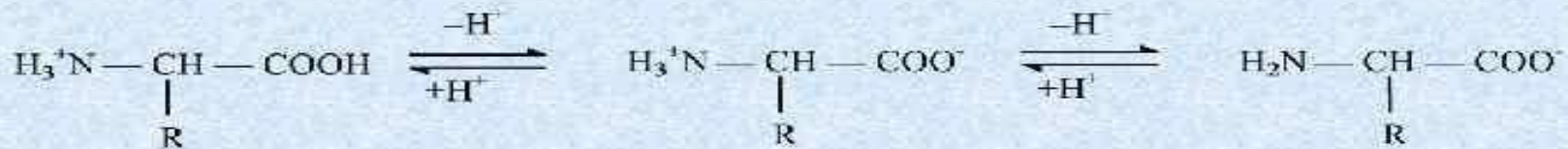
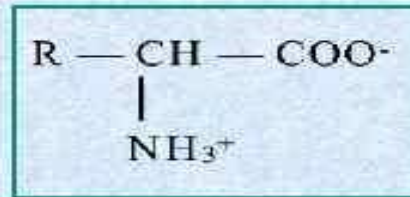
γ -карбоксивалериановая кислота

Строение нестандартных аминокислот

Кислотно-основные свойства АМК

Все амк в растворах существуют в виде биполярного иона (цвиттер-иона), эти вещества амфолиты.

Биполярный ион аминокислоты (цвиттер-ион)



На диссоциацию аминокислот оказывает влияние рН среды. В очень кислых растворах NH_2 протонирована полностью, щелочных растворах – COOH – группа депротонирована.

В воде амк растворяются лучше, чем в других менее полярных растворителях. В водных растворах амк обладают высокими диэлектрическими постоянными и большими дипольными моментами. При кристаллизации из водных растворов амк образуют прочные кристаллические решетки.

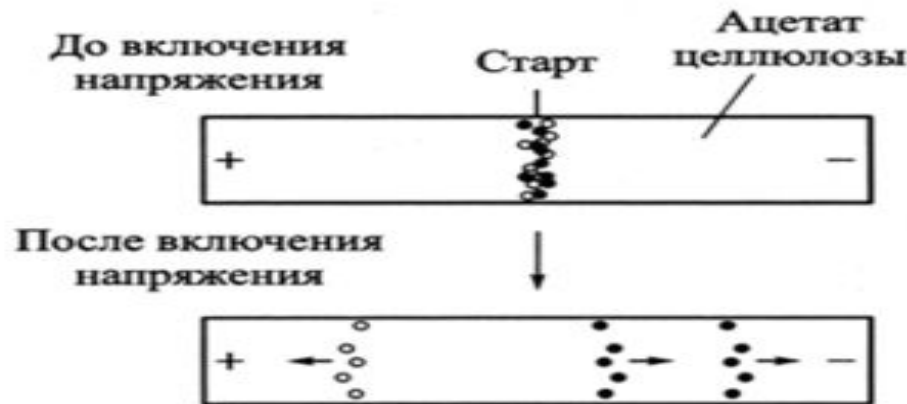
Для каждой амк существуют как минимум две константы кислотной диссоциации – одна для карбоксильной группы (P_k от 1,8 до 5,5), другая для протонированной α -аминогруппы ($P_k - 9,0 - 13,0$). В кислой среде амк заряжаются положительно, переходят в форму катионов; в щелочной среде амк имеет отрицательный заряд, находится в виде аниона. Величина заряда зависит от ph раствора.

Значение ph , при котором молекула амк находится в электронейтральном состоянии, т.е. диссоциация по карбоксильной и по амино- группам происходит в равной степени, называется изоэлектрической точкой амк (ИЭТ, I).

Для моноаминомонокарбоновых кислот ИЭТ находится в нейтральной или слабокислой среде; для дикарбоновых амк – в кислой, для диаминомонокарбоновых – в щелочной.

В изоэлектрической точке амк обладают минимум растворимости и минимальной буферной емкостью.

На свойстве ИЭТ основан метод разделения смесей амк – электрофорез.

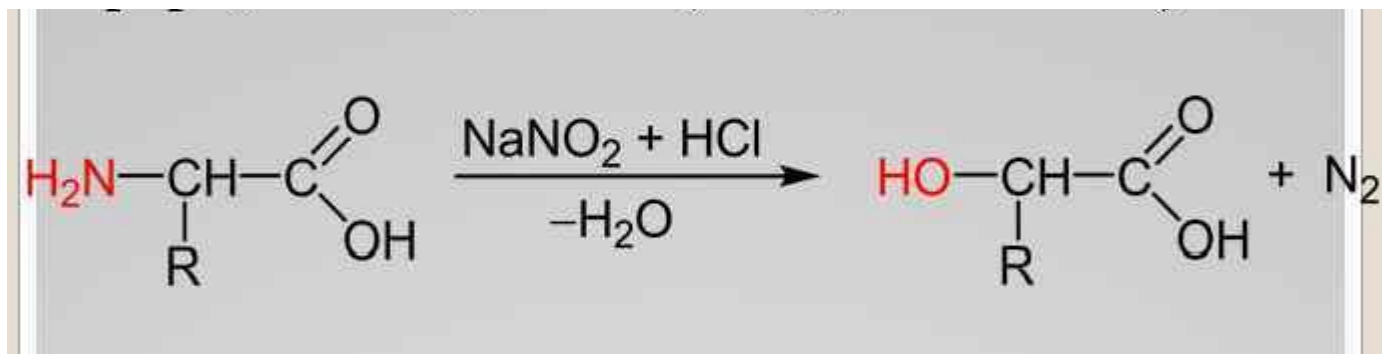


Химические свойства аминокислот

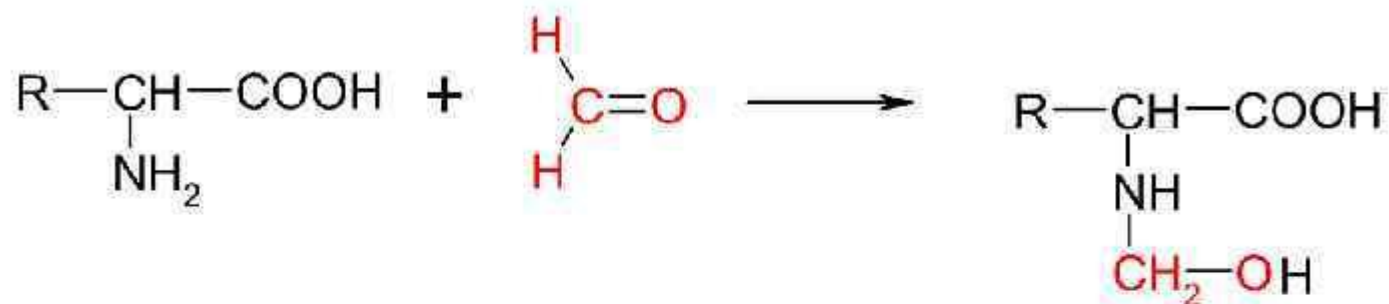
АМК – высокореакционные соединения, возможны реакции по аминогруппе, по карбоксильной группе, по радикалу. Имеются общие свойства для всех аМК и специфические – для отдельных аМК.

АМК, как амфолиты дают реакции с кислотами и щелочами, образуют сложные эфиры, галогенангидриды и ангидриды. (самостоятельно).

Для количественного определения аМК большое значение имеет реакция с азотистой кислотой (метод Ван-Слайка):



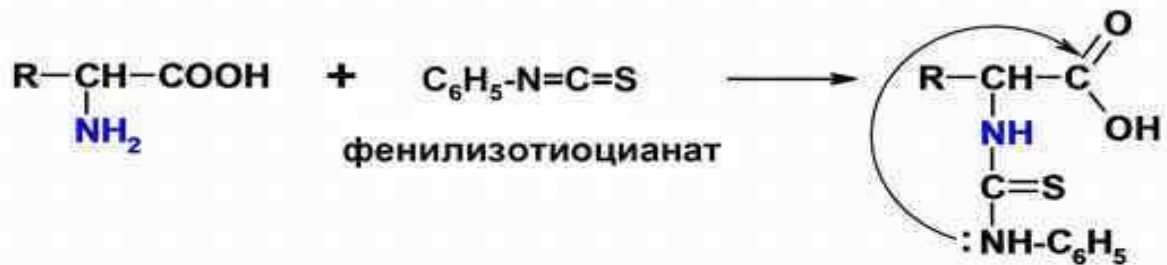
Формольное титрование (реакция Сёренсена)



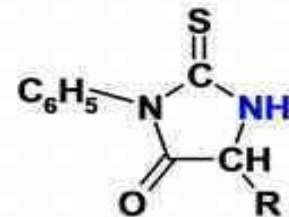
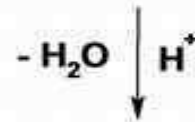
При взаимодействии с другими соединениями, содержащими альдегидную группу, образуются основания Шиффа (реакция меланоидинообразования)



Реакция с фенилизотиоцианатом (реакция Эдмана) – используют для установления строения пептидов.



Эта реакция широко используется
при установлении строения
пептидов



фенилтиогидантоин
(ФТГ производное)

Реакция дезаминирования:

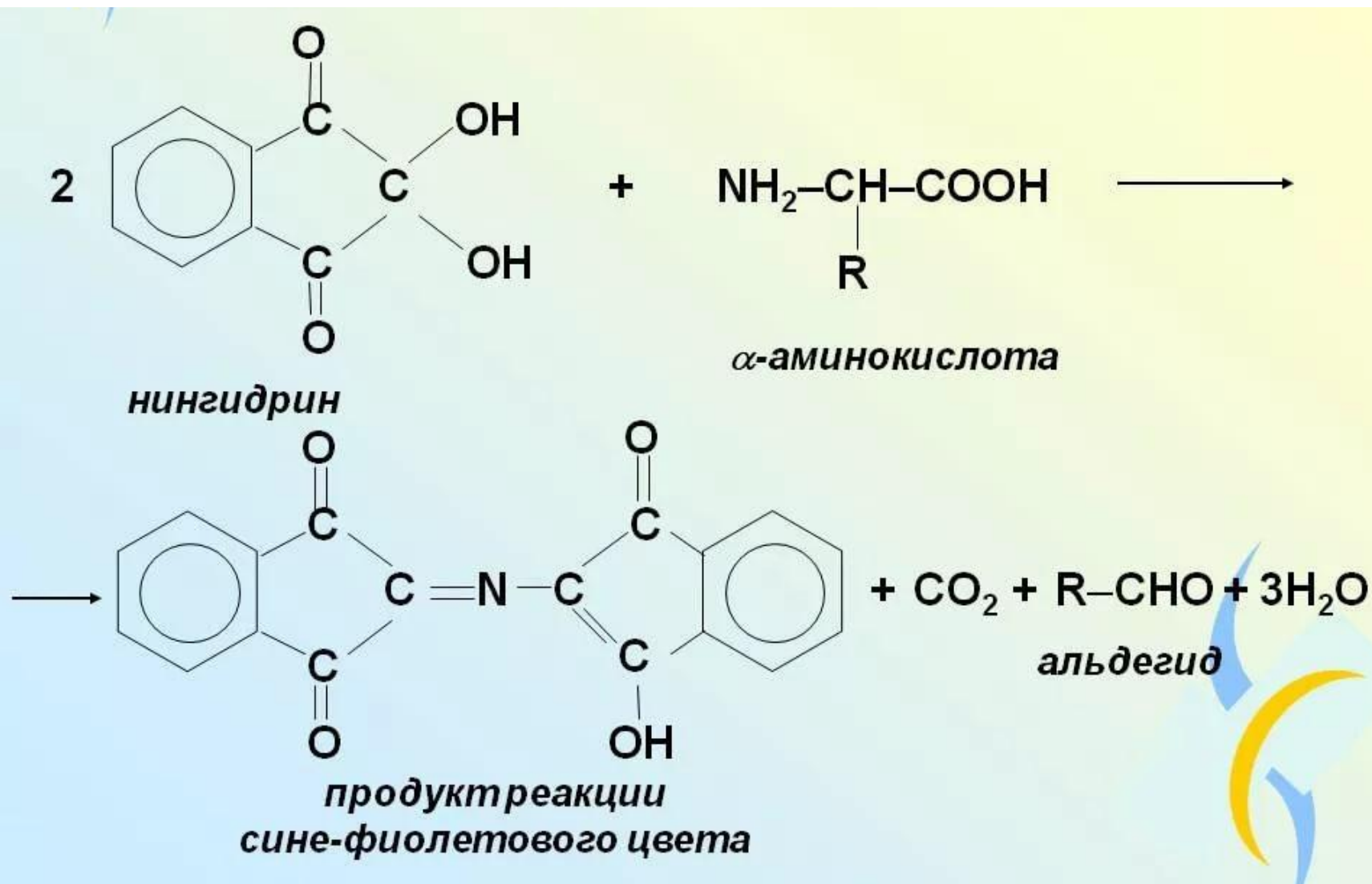


Реакция декарбоксилирования:



Цветные реакции на аминокислоты:

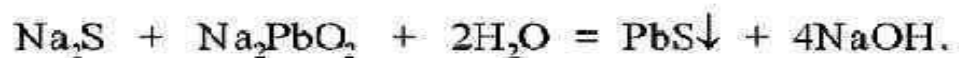
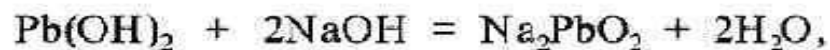
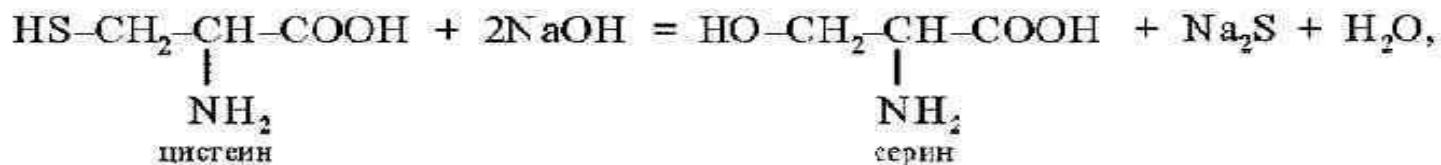
Нингидриновая



Ксантопротеиновая реакция (на ароматические аминокислоты)



Реакция Фолья (на серу)



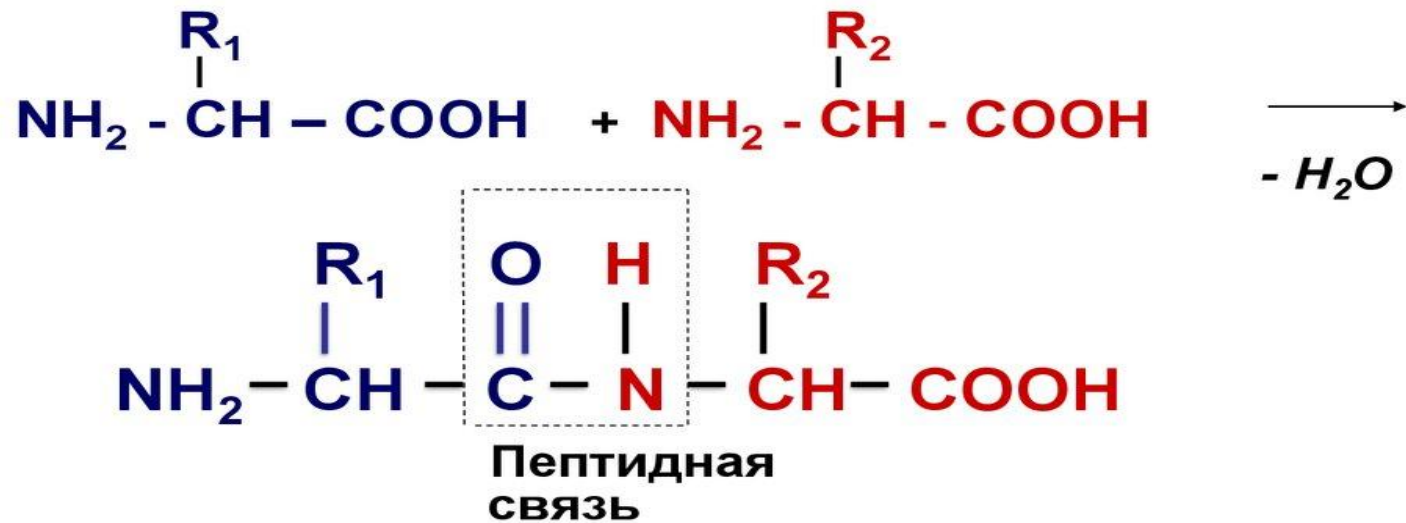
Реакция Адамкевича (на триптофан) при добавлении к раствору концентрированных уксусной и серной кислот образуется фиолетово-красное кольцо.

Реакция Эрлиха (на триптофан) взаимодействие с 4-диметиламинобензальдегидом с появлением красно-фиолетового или пурпурного окрашивания.

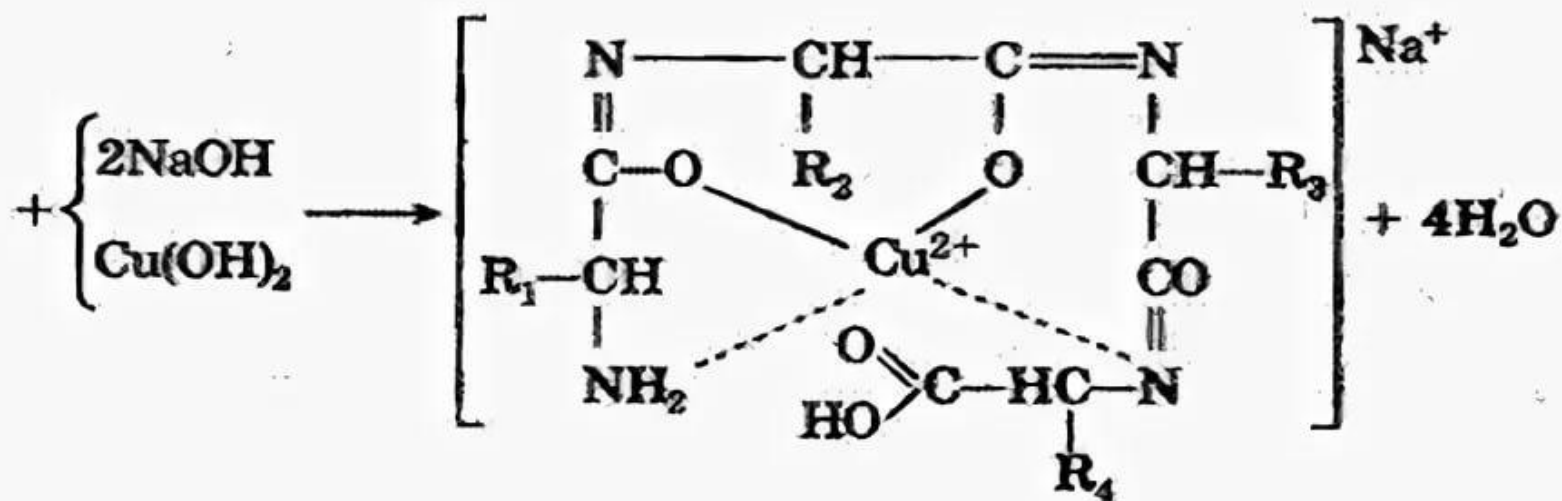
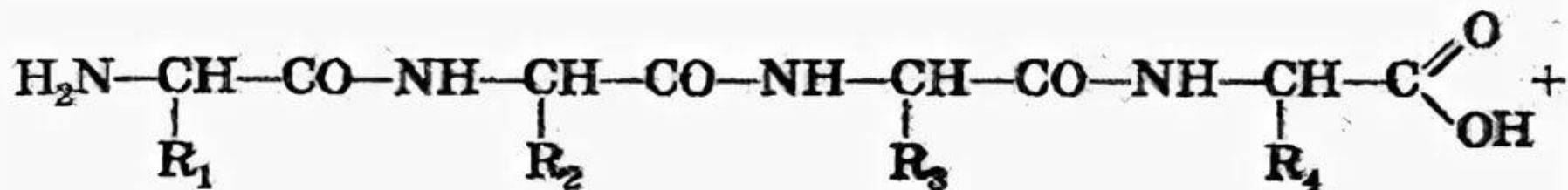
Реакция Сакагучи (на аргинин) в щелочной среде при добавлении α -нафтола и окислителя (например гипобромита) развивается оранжево-красное окрашивание.

Реакция Миллона (на тирозин) образование пурпурно-красного цвета при добавлении солей ртути.

Образование пептидной связи




Биуретовая реакция (на пептидную связь)




внутрикомплексное соединение

Биологическое значение аминокислот

 Незаменимые амк – не могут быть синтезированы в организме человека и обязательно должны поступать с пищей (*лейцин, изолейцин, валин, треонин, метионин, лизин, триптофан, фенилаланин*). Иногда включают аргинин и гистидин (для детей).

 Аминокислоты занимают ключевое положение в азотистом обмене.

 Многие используют как лекарства (*глицин* – улучшает метаболические процессы в мозге; *глутаминовая кислота* для лечения заболеваний ЦНС; *цистеин* - при глазных болезнях; *метионин* и *гистидин* – при заболеваниях печени).

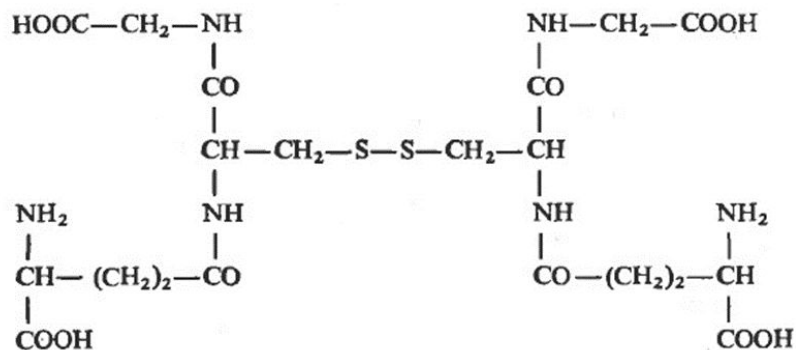
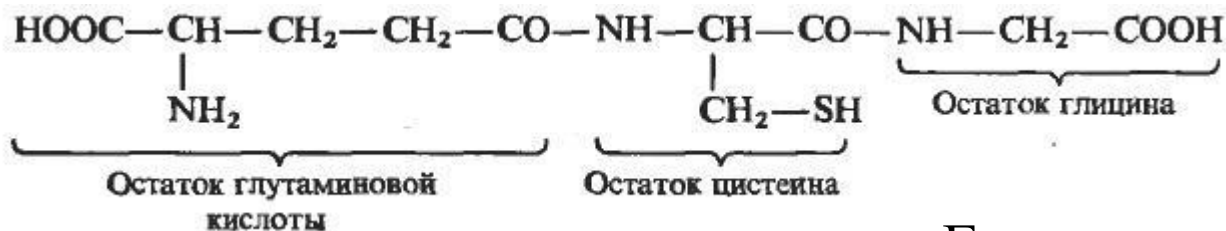
Пептиды – это низкомолекулярные органические соединения, в которых аминокислоты связываются между собой пептидной или амидной связью $-CO-NH-$.

Пептиды, содержащие до 10 аминокислот, называются олигопептидами, более 10 – полипептидами. Часто в названии таких молекул указывают количество входящих в состав олигопептида аминокислот: трипептид, пентапептид, октапептид и т.д.

Среди пептидов можно выделить следующие классы:

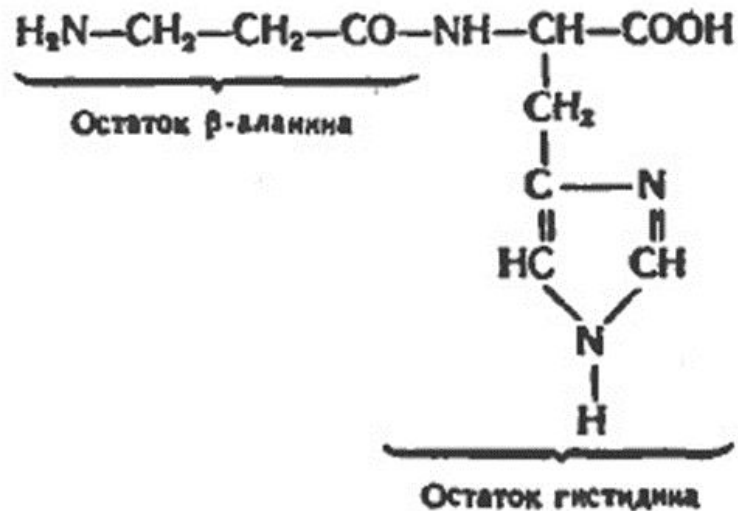
1. Регуляторные пептиды: глутатион, ангиотензин, брадикинин.
2. Пептиды – гормоны: окситоцитонин, вазопрессин, гастрин и др.
3. Нейропептиды, их разделяют на 18 групп. К ним относятся энкефалины, эндорфины, гипоталамические либерины и статины и др.
4. Алкалоиды: эрготамин, пандамин.
5. Пептиды – антибиотики: грамицидины А, В, С; актиномицин Д; полимиксины.
6. Токсины и антитоксины: фаллоидин, аманитин, антаманид, меллитин.

Глутатион – состоит из глутаминовой кислоты, цистеина и глицина, легко переходит из восстановленной в окисленную (S-S) форму.

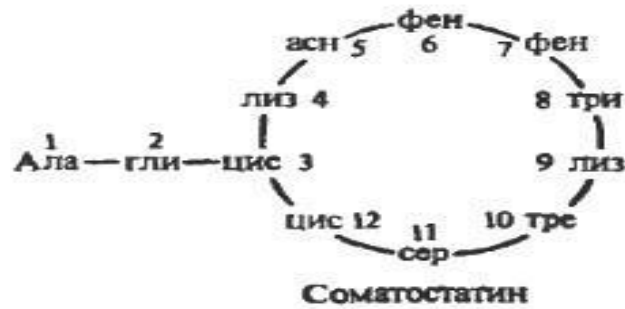
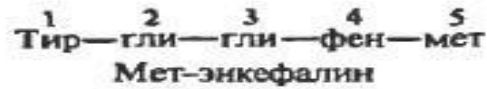
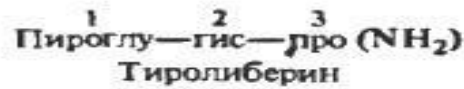
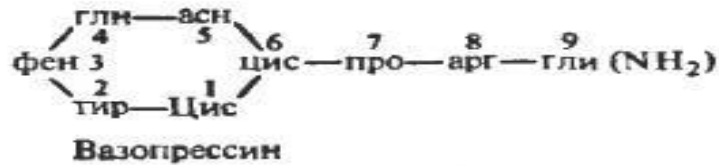
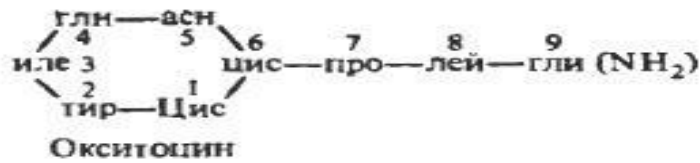


Глутатион — один из наиболее широко распространенных внутриклеточных пептидов, принимающий участие в окислительно-восстановительных процессах в клетках и переносе аминокислот через биологические мембраны.

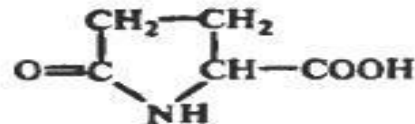
Еще один важный дипептид - карнозин



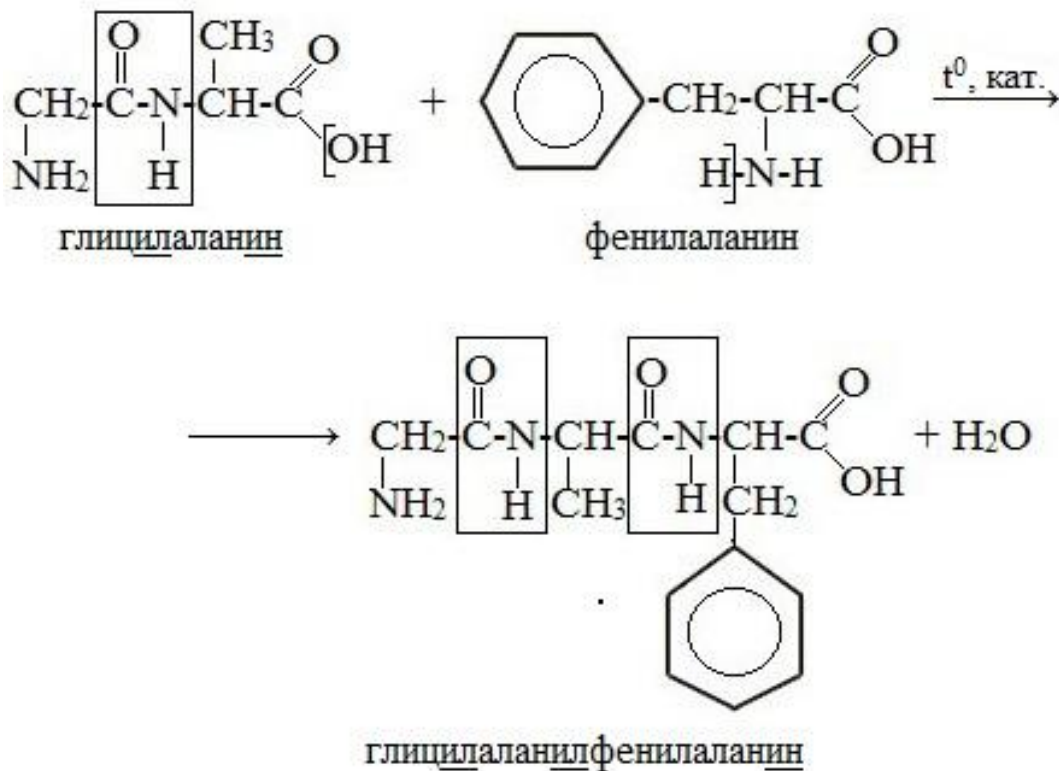
Препятствует накоплению и устраняет продукты перекисного окисления липидов, участвует в поддержании буферной емкости мышечного сока, ускоряет процесс распада углеводов в мышцах и в виде фосфата вовлекается в энергетический обмен в мышце.



Пироглу-пироглутаминовая кислота,



В пептидах (и в белках) различают N- и C-концевые аминокислоты. При составлении названия дипептида сначала называют аминокислоту, у которой в образовании дипептида участвует группа $-\text{COOH}$. В тривиальном названии этой кислоты последняя буква «н» заменяется буквой «л». Затем прибавляют без изменений тривиальное название аминокислоты, у которой в образовании дипептида участвует группа $-\text{NH}_2$.



Химические свойства

Основное свойство – способность к гидролизу. При гидролизе происходит полное или частичное расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды с меньшей молекулярной массой или α -аминокислоты, составляющие цепь. Анализ продуктов полного гидролиза позволяет установить аминокислотный состав пептида. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептида с концентрированной соляной кислотой.

Гидролиз пептидов может происходить в кислой или щелочной среде, а также под действием ферментов. В кислой и щелочной средах образуются соли аминокислот.

Ферментативный гидролиз важен тем, что протекает селективно, т.е. позволяет расщеплять строго определенный участки пептидной цепи.