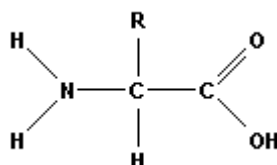


АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ. СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, УЧАСТИЕ В МЕТАБОЛИЗМЕ.

Аминокислоты – органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группа –COOH и аминогруппа –NH₂.



Другими словами, **аминокислоты** – органические кислоты, молекулы которых содержат одну или несколько аминогрупп (NH₂-группы). Являются основными структурными элементами белков. Аминокислоты – строительные блоки, из которых строятся белковые структуры, мышечные волокна, например. Организм использует их для собственного роста, восстановления, укрепления и выработки различных гормонов, антител и ферментов. Помимо 20 наиболее распространенных аминокислот, входящих в состав белков, известно свыше 150 других, которые встречаются в различных клетках и тканях либо в свободном, либо в связанном виде, но никогда не встречаются в составе белков.

Аминокислоты подразделяются на **незаменимые** (валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан, лизин, гистидин). Незаменимые аминокислоты не синтезируются в организме человека, но необходимы для нормальной жизнедеятельности. Они должны поступать в организм с пищей. При недостатке незаменимых аминокислот задерживается рост и развитие организма. Оптимальное содержание незаменимых аминокислот в пищевом белке зависит от возраста, пола и профессии человека, а также от других причин. Белки пищи в организме человека расщепляются до аминокислот.

Таблица 1

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\
 | \\
 \text{R}
 \end{array}$$

α-Аминокислоты общей формулы

Аминокислота	Обозначение	-R	Молекулярная формула
Глицин	Gly(G)	-H	C ₂ H ₅ NO ₂
Аланин	Ala(A)	-CH ₃	C ₃ H ₇ NO ₂
Валин	Val(V)	-CH(CH ₃) ₂	C ₅ H ₁₁ NO ₂
Лейцин	Leu(L)	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₃ NO ₂

Изолейцин	Ile(I)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$
Цистеин	Cys(C)	$-\text{CH}_2-\text{SH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SNO}_2$
Метионин	Met(M)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SNO}_2$
Серин	Ser(S)	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$
Треонин	Thr(t)	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$
Фенилаланин	Phe(F)	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Тирозин	Tyr(Y)	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$
Триптофан	Trp(W)	$-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
Аспарагиновая кислота	Asp(D)	$-\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$
Глутаминовая кислота	Glu(E)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Аспарагин	Asn(N)	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
Глутамин	Gln(Q)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Гистидин	His(H)	$-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$
Лизин	Lys(K)	$-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
Аргинин	Arg(R)	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$	
Пролин	Pro	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$

Определенная часть аминокислот, в свою очередь, расщепляется до органических кетокислот, из которых в организме вновь синтезируются новые аминокислоты, а затем белки. Отдельно стоят так называемые две "**полузаменимые**" аминокислоты: цистин (цистеин) и тирозин. Отличаются они от остальных тем, что организм может использовать их вместо, соответственно, метионина и фенилаланина для производства белка. Остальные 13 аминокислот синтезируются в организме человека в реакциях трансаминирования. Эти аминокислоты – **«заменимые»** – аланин, аргинин, аспарагин/аспарагиновая кислота, карнитин, цистеин, цистин, глутаминовая кислота, глутамин, глицин, гидроксипролин, пролин, серин, тирозин.

Аминокислоты всасываются из желудочно-кишечного тракта и с кровью поступают во все органы и ткани, где используются для синтеза белков и подвергаются различным превращениям. В крови поддерживается

постоянная концентрация аминокислот. Из организма выделяется около 1 г азота аминокислот в сутки. В мышцах, ткани головного мозга и печени содержание свободных аминокислот во много раз выше, чем в крови, и менее постоянно. Концентрация аминокислот в крови позволяет судить о функциональном состоянии печени и почек. Содержание аминокислот в крови может заметно нарастать при нарушениях функции почек, лихорадочных состояниях, заболеваниях, связанных с повышенным содержанием белка.

Значение аминокислот не ограничивается их ролью в синтезе тканевых белков. Каждая из них выполняет в организме свои особые функции, направленные на поддержание гомеостаза организма.

Валин. Один из главных компонентов в росте и синтезе тканей тела. Основной источник – животные продукты. Опыты на лабораторных крысах показали, что валин повышает мышечную координацию и понижает чувствительность организма к боли, холоду и жаре.

Гистидин. Способствует росту и восстановлению тканей. В большом количестве содержится в гемоглобине; используется при лечении ревматоидных артритов, аллергий, язв и анемии. Недостаток гистидина может вызвать ослабление слуха.

Изолейцин. Поставляется всеми продуктами, содержащими полноценный белок – мясом, птицей, рыбой, яйцами, молочными продуктами.

Лейцин. Поставляется всеми продуктами, содержащими полноценный белок – мясом, птицей, рыбой, яйцами, молочными продуктами. Необходим не только для синтеза протеина организмом, но и для укрепления иммунной системы.

Лизин. Обеспечивает должное усвоение кальция; участвует в образовании коллагена (из которого затем формируются хрящи и соединительные ткани); активно участвует в выработке антител, гормонов и ферментов. Недавние исследования показали, что лизин, улучшая общий баланс питательных веществ, может быть полезен при борьбе с герпесом. Недостаток может выражаться в усталости, неспособности к концентрации, раздражительности, повреждению сосудов глаз, потере волос, анемии и проблемах в репродуктивной сфере.

Метионин. Важен в метаболизме жиров и белков, организм использует ее также для производства цистеина. Является основным поставщиком серы, который предотвращает расстройства в формировании волос, кожи и ногтей; способствует понижению уровня холестерина, усиливая выработку лецитина печенью; понижает уровень жиров в печени, защищает почки; участвует в выводе тяжелых металлов из организма; регулирует образование аммиака и очищает от него мочу, что понижает нагрузку на мочевой пузырь; воздействует на луковицы волос и поддерживает рост волос.

Треонин. Важная составляющая в синтезе пуринов, которые, в свою очередь, разлагают мочевину, побочный продукт синтеза белка. Важная составляющая коллагена, эластина и протеина эмали; участвует в борьбе с

отложением жира в печени; поддерживает более ровную работу пищеварительного и кишечного трактов; принимает общее участие в процессах метаболизма и усвоения.

Триптофан. Является первичным по отношению к ниацину (витамину В) и серотонину, который, участвуя в мозговых процессах, управляет аппетитом, сном, настроением и болевым порогом. Естественный релаксант, помогает бороться с бессонницей, вызывая нормальный сон; помогает бороться с состоянием беспокойства и депрессии; помогает при лечении головных болей при мигренях; укрепляет иммунную систему; уменьшает риск спазмов артерий и сердечной мышцы; вместе с лизином борется за понижение уровня холестерина.

Фенилаланин. Используется организмом для производства тирозина и трех важных гормонов – эпинэर्फина, норэпинэर्फина и тироксина. Используется головным мозгом для производства норэпинэर्फина, вещества, которое передает сигналы от нервных клеток к головному мозгу; поддерживает нас в состоянии бодрствования и восприимчивости; уменьшает чувство голода; работает как антидепрессант и помогает улучшить работу памяти.

Тирозин. Используется организмом вместо фенилаланина при синтезе белка. Источники – молоко, мясо, рыба. Мозг использует тирозин при выработке норэпинэर्फина, повышающего ментальный тонус. Многообещающие результаты показали попытки использовать тирозин как средство борьбы с усталостью и стрессами.

Цистин (цистеин). Если в рационе достаточное количество цистина, организм может использовать его вместо метионина для производства белка. Хорошие источники цистина – мясо, рыба, соя, овес и пшеница. Цистин используют в пищевой промышленности как антиоксидант для сохранения витамина С в готовых продуктах.

Аланин. Заменяемая аминокислота. Является важным источником энергии для мышечных тканей, головного мозга и центральной нервной системы; укрепляет иммунную систему путем выработки антител; активно участвует в метаболизме сахаров и органических кислот.

Аргинин. Заменяемая аминокислота. L-Аргинин вызывает замедление развития опухолей и раковых образований. Очищает печень. Помогает выделению гормона роста, укрепляет иммунную систему, способствует выработке спермы и полезна при лечении расстройств и травм почек. Необходим для синтеза протеина и оптимального роста. Наличие L-Аргинина в организме способствует приросту мышечной массы и снижению жировых запасов организма. Также полезен при расстройствах печени, таких, как цирроз печени, например. Не рекомендуется к приему беременными и кормящими женщинами.

Аспарагин. Заменяемая аминокислота. Аспарагиновая кислота активно участвует в выводе аммиака, вредного для центральной нервной системы. Недавние исследования показали, что аспарагиновая кислота может повышать сопротивляемость усталости.

Глутамин. Заменяемая аминокислота. Важен для нормализации уровня сахара, повышении работоспособности мозга, при лечении импотенции, при лечении алкоголизма, помогает бороться с усталостью, мозговыми расстройствами – эпилепсией, шизофренией и просто заторможенностью, нужен при лечении язвы желудка, и формирование здорового пищеварительного тракта.

Глутаминовая кислота считается естественным "топливом" для головного мозга, улучшает умственные способности, способствует ускорению лечения язв, повышает сопротивляемость усталости.

Глицин. Активно участвует в обеспечении кислородом процесса образования новых клеток. Является важным участником выработки гормонов, ответственных за усиление иммунной системы.

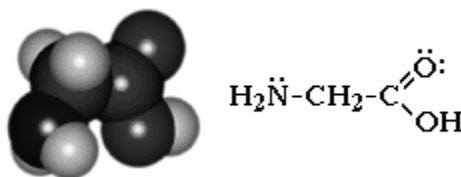
Пролин. Заменяемая аминокислота. Предельно важен для правильного функционирования связок и суставов; также участвует в поддержании работоспособности и укреплении сердечной мышцы.

Серин. Заменяемая аминокислота. Участвует в запасании печенью и мышцами гликогена; активно участвует в усилении иммунной системы, обеспечивая ее антителами; формирует жировые "чехлы" вокруг нервных волокон.

Лишение всех аминокислот приводит к совершенной потере белка организмом, истощению, полной потере энергии, потере веса, анемии, разрушению мышц, в самом тяжелом случае – к смерти.

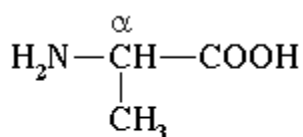
§ 1 Классификация аминокислот

Простейший представитель – аминокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (глицин)

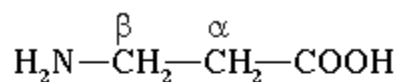


Аминокислоты классифицируют по нескольким признакам.

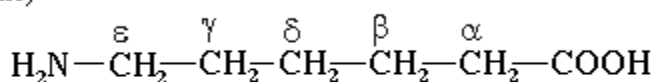
1. В зависимости от взаимного расположения amino- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -, γ -, δ и т. д.



2-аминопропановая кислота
(α -аминопропионовая,
аланин)



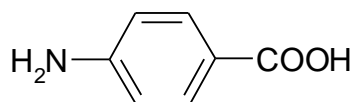
3-аминопропановая кислота
(β -аминопропионовая)



6-аминогексановая кислота
(ε -аминокапроновая)

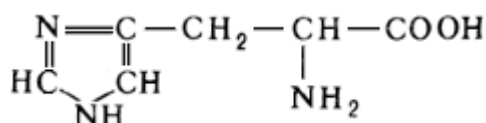
В природе встречаются и β -аминокислоты, $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$, например β -аланин $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, входящий в состав пантотеновой кислоты.

2. По характеру углеводородного радикала. В зависимости от строения радикала аминокислоты могут быть **алифатическими** и **циклическими**, из которых только одна (пролин) не является ароматической. Две аминокислоты – тирозин и фенилаланин – являются **карбоциклическими** и две (гистидин и триптофан) – **гетероциклические**. Приведенные выше аминокислоты относятся к жирному ряду. Примером ароматической аминокислоты может служить пара-аминобензойная кислота:



п-аминобензойная кислота

Гетероциклический фрагмент в строении имеют следующие аминокислоты: гистидин, пролин, гидроксипролин, триптофан.



Гистидин

3. По количеству карбоксильных и аминогрупп в составе аминокислот различают дикарбоновые аминокислоты (**кислого характера**), т.к. они содержат две карбоксильные группы, и диаминомонокрбоновые аминокислоты (**основного характера**), в состав которых входит большее количество аминогрупп.

Моноаминомонокрбоновые кислоты:

Глицин – $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Аланин – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Цистеин – $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Метионин – $\text{CH}_2(\text{SCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Валин – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и др.

Моноаминодикарбоновые кислоты:

Аспарагиновая – $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Глутаминовая – $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Диаминомонокарбоновые кислоты:

Лизин – $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Аргинин – $\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и др.

Моноаминомонокарбоновые кислоты могут содержать и другие функциональные группы в своем составе. Например, **гидроксиаминокислоты** (серин, треонин, тирозин) и **серосодержащие аминокислоты** (цистеин и метионин).

По характеру радикала аминокислоты подразделяют на **неполярные (гидрофобные радикалы)** и **полярные (гидрофильные радикалы)**.

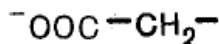
К первой группе относятся аминокислоты как с алифатическим (аланин, валин, лейцин, изолейцин, метионин), так и с циклическим радикалом (фенилаланин, триптофан, пролин).

Ко второй группе принадлежат α -аминокислоты, в радикале которых имеются полярные функциональные группы как способные к ионизации (**ионогенные**), так и не способные (**неионогенные**). Поэтому вторую группу подразделяют на: **полярные незаряженные** (глицин, серин, треонин, цистеин, тирозин, аспарагин, глутамин), **положительно заряженные** (лизин, аргинин, гистидин) и **отрицательно заряженные** (аспарагиновая и глутаминовые кислоты). В растворах с $\text{pH} > 7.0$ может происходить полная ионизация HS – групп цистеина и HO –групп тирозина, в результате чего они заряжаются отрицательно.

Ионогенные группы в α -аминокислотах несут положительный или отрицательный заряды.

а) отрицательный заряд

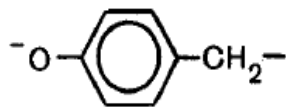
Аспарагиновая
кислота



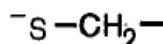
Глутаминовая
кислота



Тирозин

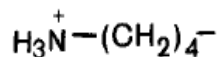


Цистеин

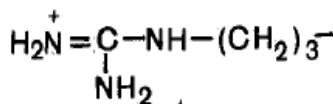


б) положительный заряд

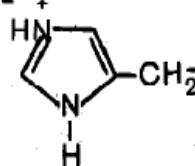
Лизин



Аргинин



Гистидин



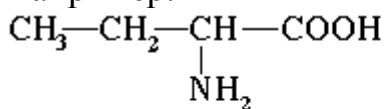
В белках ионогенные группы радикалов, расположенные на поверхности макромолекул, обуславливают электростатические взаимодействия и образование гидратной оболочки. Полярные неионогенные группы располагаются как на поверхности, так и внутри белковых молекул, участвуя в образовании водородных связей с другими полярными группами.

§ 2 Номенклатура аминокислот

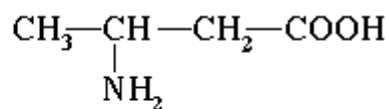
Наиболее широко для α -аминокислот применяются тривиальные названия, принятые международной номенклатурой ИЮПАК.

По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются из названий соответствующих кислот прибавлением приставки **амино** и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Например:



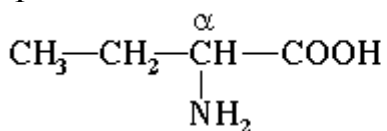
2-аминобутановая
кислота



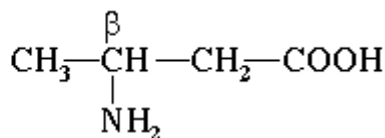
3-аминобутановая
кислота

Часто используется также другой способ построения названий аминокислот, согласно которому к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка **амино** – с указанием положения аминогруппы буквой греческого алфавита.

Пример:



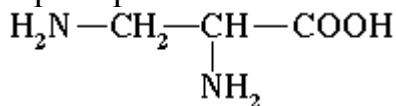
α -аминомасляная
кислота



β -аминомасляная
кислота

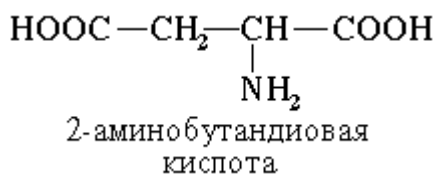
Для α -аминокислот, которые играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, применяются тривиальные названия. Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка **диамино-**, три группы NH_2 – **триамино-** и т.д.

Пример:



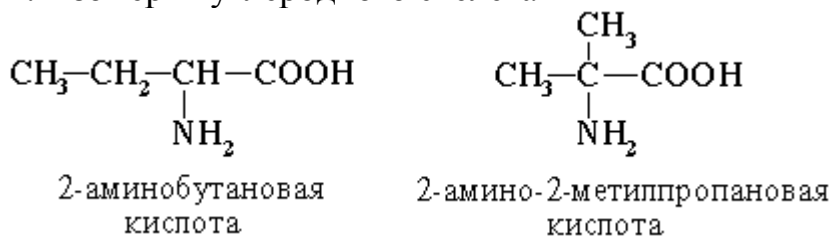
2,3-диаминопропановая
кислота

Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом **-диовая** или **-триовая кислота**:

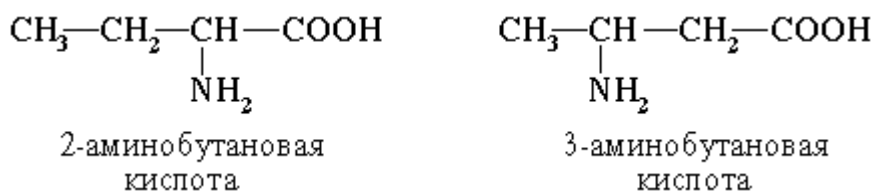


§ 3 Изомерия аминокислот

1. Изомерия углеродного скелета



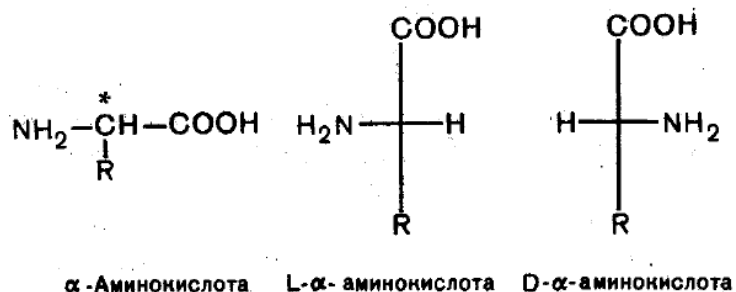
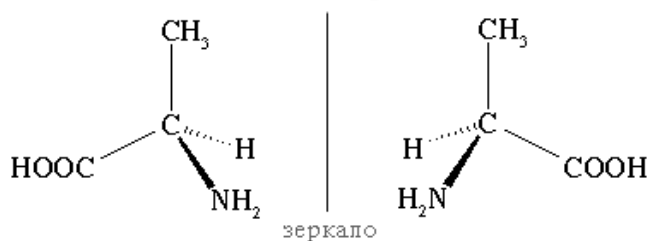
2. Изомерия положения функциональных групп



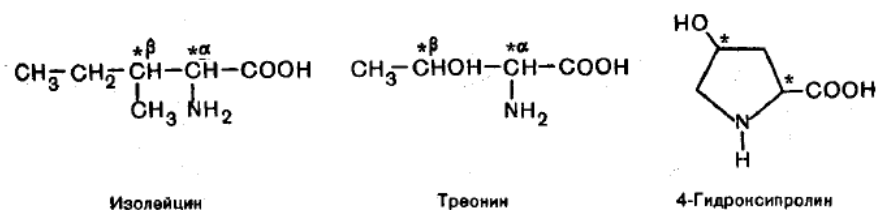
3. Оптическая изомерия

Все α-аминокислоты, кроме глицина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, содержат асимметрический атом углерода (α-атом) и могут существовать в виде оптических изомеров (зеркальных антиподов).

Оптические изомеры аланина



Изолейцин, треонин и 4-гидроксипролин содержат по два стереогенных центра.



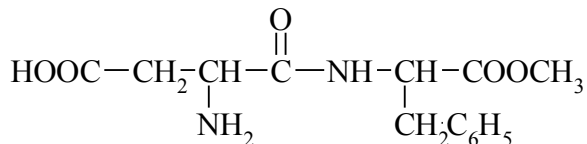
По R,S-номенклатуре:



Все природные аминокислоты, кроме глицина, содержат асимметричные атомы углерода, существуют в оптически активных модификациях и, как правило, относятся к L-ряду. Большинство аминокислот L-ряда имеют сладкий вкус, а D-ряда – горький или безвкусны. Аминокислоты D-ряда содержатся только в некоторых антибиотиках и в оболочках бактерий (грамицидин С, актиномицин, полимиксин). Оптическая изомерия природных α -аминокислот играет важную роль в процессах биосинтеза белка.

Вкус α -аминокислот. Сладкие L – аминокислоты: глицин, серин, пролин, аланин.

Аспартам (в 200 раз слаще сахарозы)

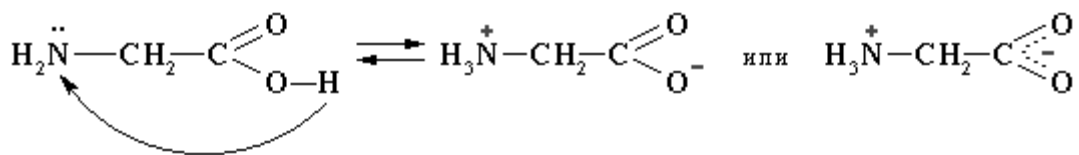


остаток L-аспарагиновой кислоты
остаток метилового эфира фенилаланина

§ 5 Свойства аминокислот

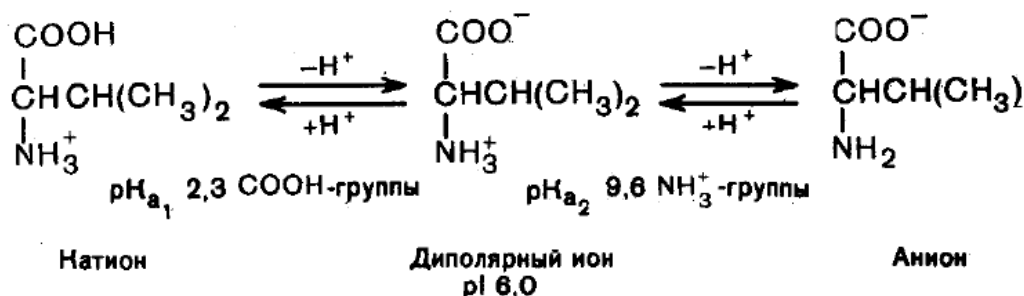
Физические свойства.

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде; $t_{\text{пл}}$ 220—315°C, при плавлении разлагаются. Хорошо растворимы в воде, водные растворы электропроводны. Растворимость аминокислот в воде варьируется в широких пределах в зависимости от природы радикала и, главным образом, от наличия в молекуле гидрофильных или гидрофобных групп. Растворимость аминокислот в спирте значительно ниже, а в эфире, хлороформе и других органических растворителях они практически не растворяются. Высокая температура плавления аминокислот связана с тем, что их молекулы имеют структуру главным образом амфотерных (двузарядных) ионов. Например, строение простейшей аминокислоты — глицина — можно выразить формулой:



В водных растворах α-аминокислоты существуют в виде равновесной смеси **диполярного иона**, катионной и анионной форм:

Валин.

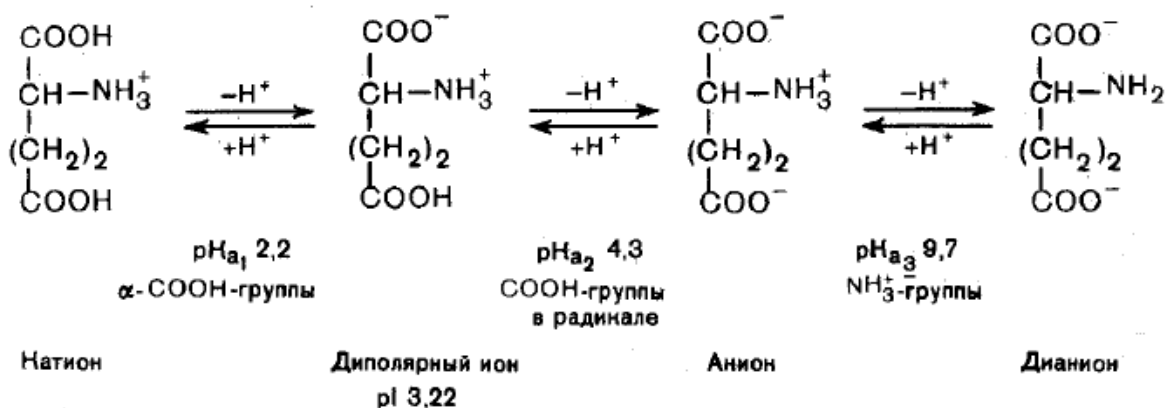


Положение равновесия зависит от pH среды. Общим для всех α-аминокислот является преобладание катионных форм в сильноокислых (pH 1-2) и анионных – в сильнощелочных (pH 13-14) средах.

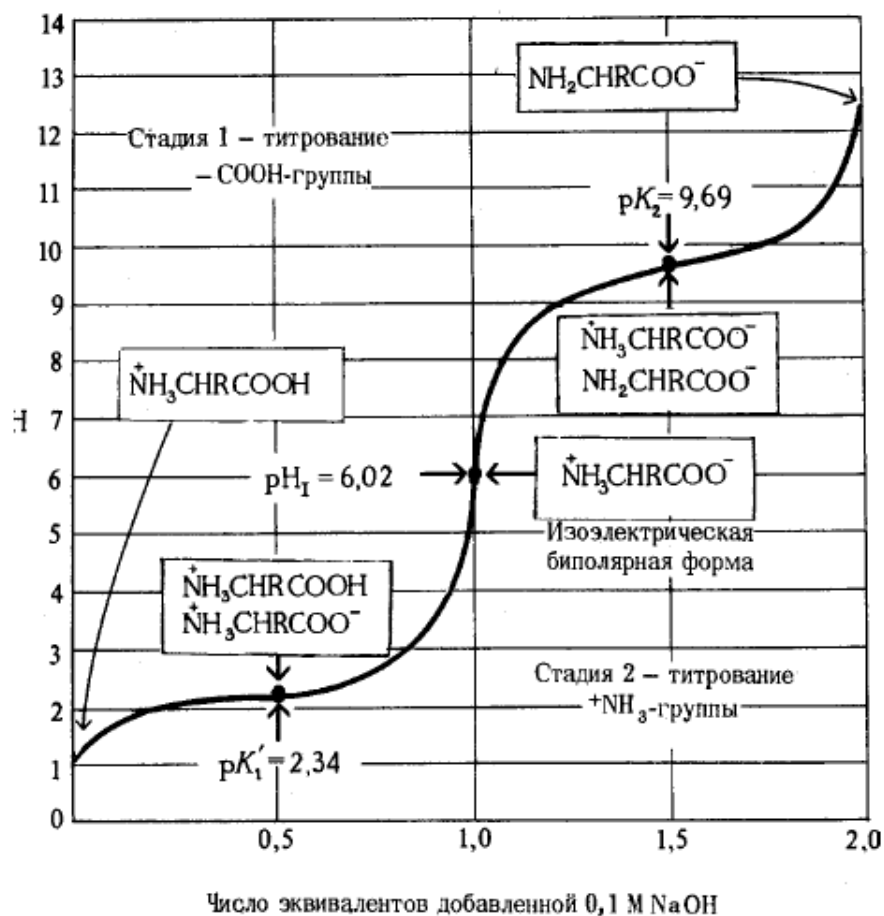
Значение pH, при котором суммарный заряд молекулы аминокислоты или белка равен нулю, а концентрация биполярного иона максимальна, называется **изоэлектрической точкой (ИЭТ)**, а такое состояние молекулы – **изоэлектрическим состоянием**.

Для аминокислот **кислотного** характера ИЭТ находится в сильноокислой среде (у аспарагиновой кислоты pH=2.8, глутаминовой -3.2), **нейтрального характера** – в слабоокислой среде, **основного характера** – в сильнощелочной (у лизина – pH 9.6, у аргинина – 10.8).

Глутаминовая кислота.



Кривая титрования аминокислоты щелочью.



В ИЭТ молекула не перемещается в постоянном электрическом поле ни к катоду, ни к аноду. При рН ниже ИЭТ α -аминокислота заряжается положительно и движется к катоду, при рН выше ИЭТ приобретает отрицательный заряд и движется к аноду. На этом основано разделение аминокислот и белков методами электрофореза и ионообменной хроматографии, которые позволяют идентифицировать и количественно определить их содержание в растворах и биологических жидкостях.

Таблица 2

Кислотно-основные свойства аминокислот

Кислоты	pK _a			pI
	—COOH	—NH ₃ ⁺	ионогенных групп в радикале	
Аланин	2,3	9,7		6,0
Аргинин	2,2	9,0	12,5	10,8
Аспарагин	2,0	8,8		5,4
Аспарагиновая	2,1	9,8	3,9	3,0
Валин	2,3	9,6		6,0
Глицин	2,3	9,6		6,0
Глутамин	2,2	9,1		5,7
Глутаминовая	2,2	9,7	4,3	3,2
Гистидин	1,8	9,2	6,0	7,6
Изолейцин	2,4	9,7		6,1
Лейцин	2,4	9,6		6,0
Лизин	2,2	9,0	10,45	9,8
Метионин	2,3	9,2		5,8
Пролин	2,0	10,6		6,3
Серин	2,2	9,2		5,7
Тирозин	2,2	9,1	10,1	5,7
Треонин	2,6	10,4		6,5
Триптофан	2,4	9,4		5,9
Фенилаланин	1,8	9,1		5,5
Цистеин	1,7	10,8	8,3	5,0

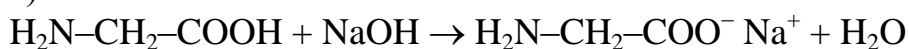
§ 6 Химические свойства аминокислот

Аминокислоты проявляют свойства оснований за счет аминогруппы и свойства кислот за счет карбоксильной группы, т.е. являются **амфотерными** соединениями. В аминокислотах как гетерофункциональных соединениях можно выделить следующие реакционные центры: карбоксильная группа (электрофильный), аминогруппа (нуклеофильный) и радикал.

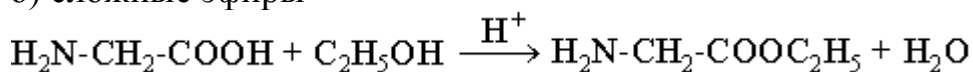
Реакции, протекающие по карбоксильной группе.

Как карбоновые кислоты они образуют функциональные производные:

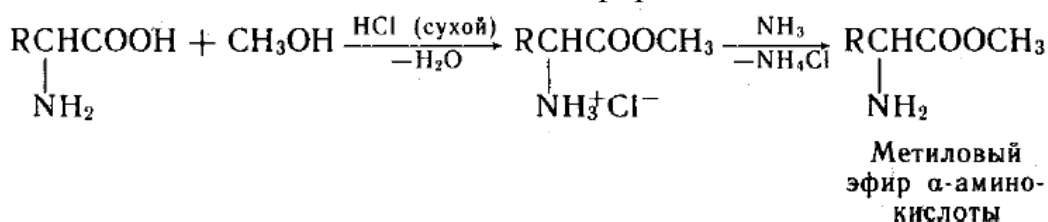
а) соли



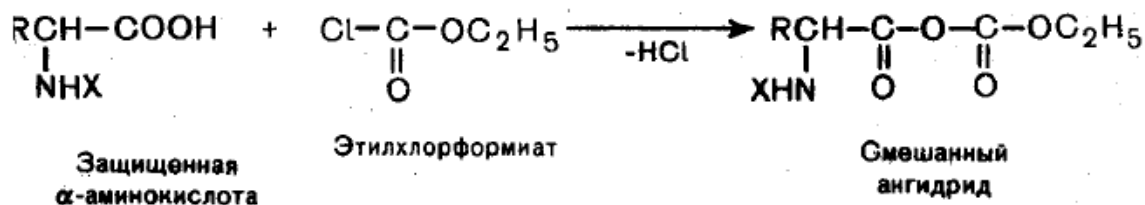
б) сложные эфиры



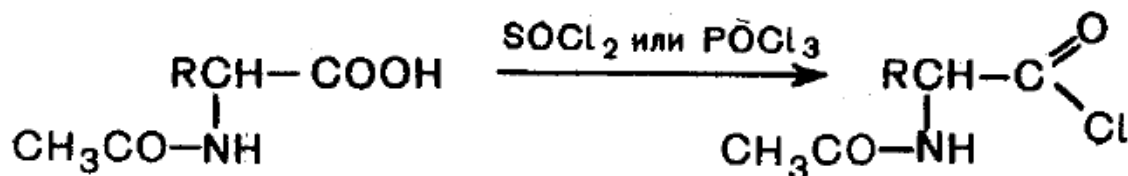
Для карбоксильной группы характерны реакции **ацилирования**: при взаимодействии со спиртами в присутствии сильных кислот образуются сложные эфиры:



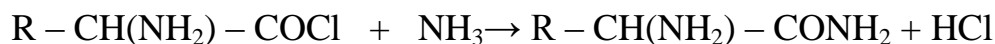
Таким образом, в кислой среде, когда аминогруппа блокирована протоном, аминокислоты выступают **ацилирующим** реагентом, т.е. донором ацильной группы, а в щелочной среде за счет свободной аминогруппы они выступают акцептором ацильной группы от сильного ацилирующего реагента, например, хлорангидрида карбоновой кислоты, при этом образуются N- ацильные производные аминокислот.



Образование галогенангидридов. При действии на аминокислоты с защищенной аминогруппой оксид-дихлоридом серы (хлористым тионилем) или оксид-трихлоридом фосфора образуются хлорангидриды защищенных аминокислот:



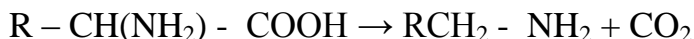
Хлорангидриды аминокислот более реакционноспособны в реакциях нуклеофильного замещения, чем аминокислоты, например, в реакциях саммиаком :



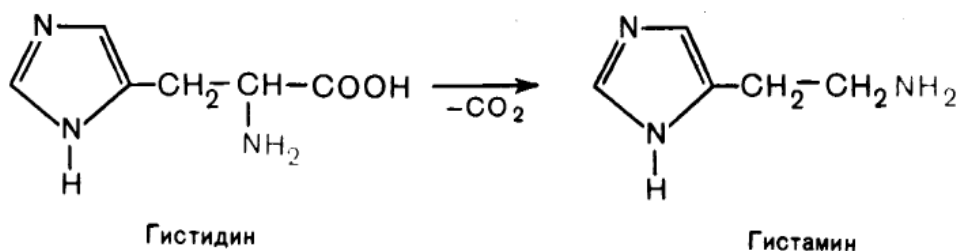
Эта реакция имеет важное значение для обезвреживания аммиака в клетке, образующегося в процессах дезаминирования аминокислот, аминов и амидов.

Декарбоксилирование – важный путь распада аминокислот в организме. В α -аминокислотах электроноакцепторная группа – NH_3^+ расположена в α -положении к группе – COO^- . Это вызывает сильную поляризацию связи между атомами углерода и способствует ее разрыву с образованием CO_2 , т.е. декарбоксилированию. В организме реакция

катализируется декарбоксилазами, активность которых определяется пиридоксальфосфатом. В результате декарбоксилирования из α -аминокислот образуются биогенные амины:

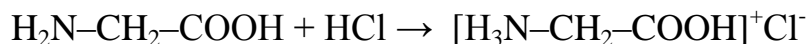


Аналогично происходит образование гистамина из гистидина, а из триптофана – триптамина и серотонина.

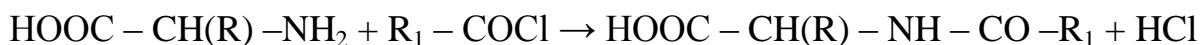


Гистамин обладает широким спектром физиологического действия: расширяет капилляры, ускоряет приток лейкоцитов в очаг воспаления, способствует активизации защитных сил организма, усиливает секрецию соляной кислоты в желудке, имеет прямое отношение к явлениям сенсibilизации и десенсibilизации, влияет на рецепторы сосудов, являясь нейромедиатором, участвует в болевом синдроме.

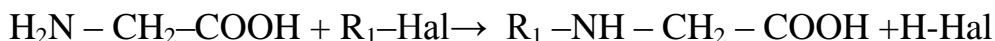
Реакции, протекающие по аминогруппе. Подобно аминам, аминокислоты реагируют с кислотами с образованием солей аммония:



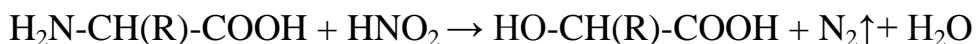
Реакция ацилирования протекает в слабощелочной среде, используется для защиты аминогруппы:



Реакция алкилирования (для защиты α -аминогруппы)

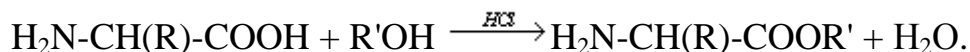


Реакция с азотистой кислотой. Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с азотистой кислотой, при этом аминогруппа превращается в гидроксогруппу, а аминокислота — в гидроксикислоту:

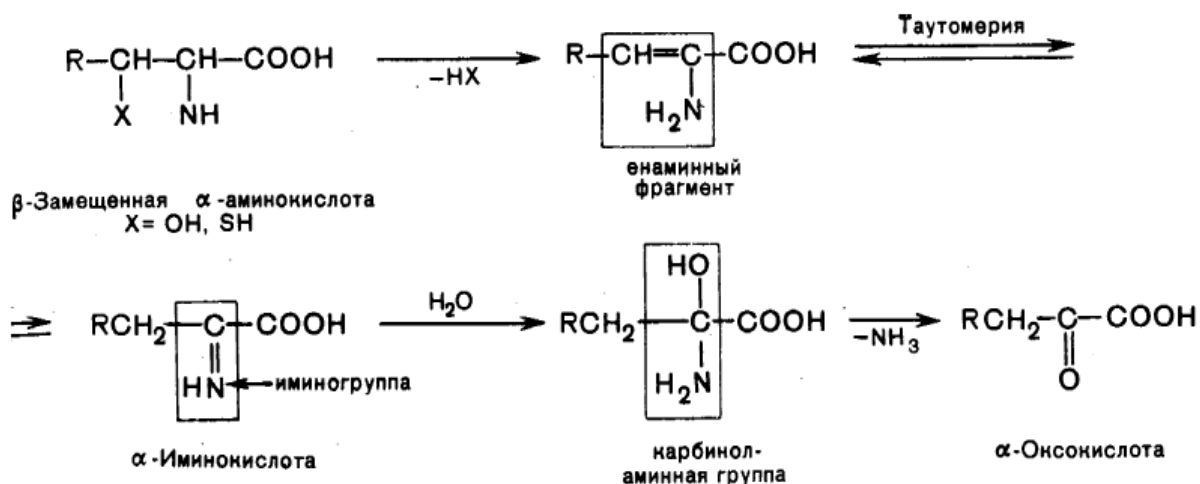


Измерение объема выделившегося азота позволяет определить количество аминокислоты (метод Ван-Слайка).

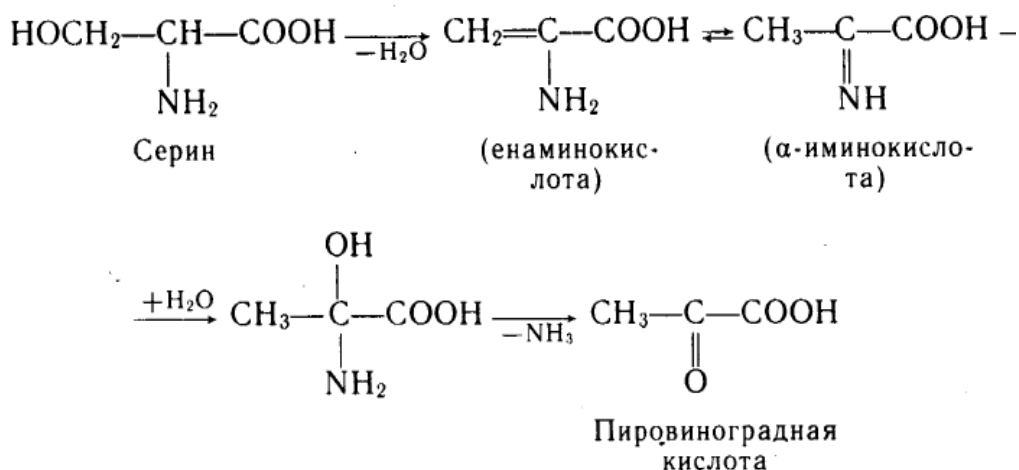
Аминокислоты могут реагировать со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир (точнее, в хлороводородную соль эфира):



Элиминирование – путь трансформации аминокислот с функциональной группой в β -положении.

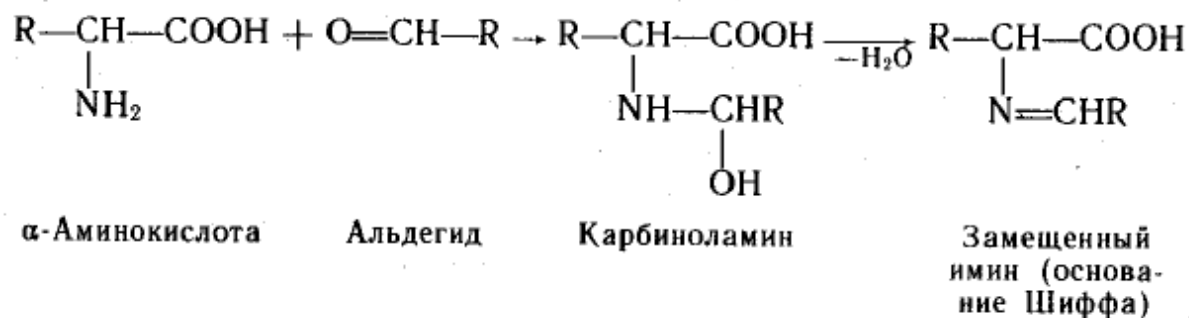


В организме протекает реакция элиминирования серина:

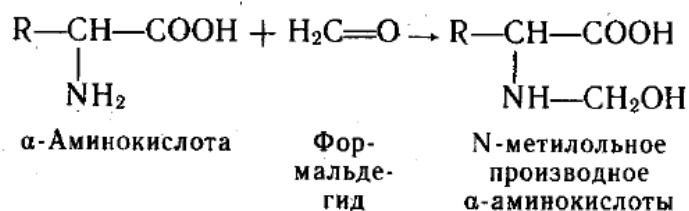


С альдегидами. С формальдегидом в слабощелочной среде аминокислоты легко переходят в моноанион, содержащий свободную аминогруппу, поэтому легко вступают в реакцию нуклеофильного присоединения к формальдегиду. При взаимодействии α -аминокислот с

альдегидами образуются замещенные имины (основания Шиффа) через стадию образования карбиноламинов.

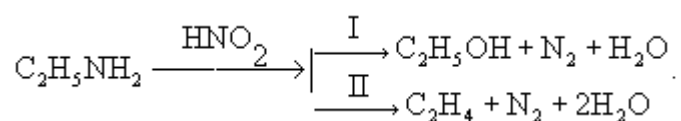


Амфотерный характер α -аминокислот не позволяет непосредственно проводить титрование их щелочью в аналитических целях. При взаимодействии аминокислот с формальдегидом получают относительно устойчивые карбиноламины – N-метиольные производные, в которых наличие свободной карбоксильной группы позволяет провести титрование щелочью.



В таких производных аминокислот основность атома азота сильно понижена, что позволяет использовать эту реакцию для количественного определения α -аминокислот методом Серенсена. Способность аминогрупп в аминокислотах и белках взаимодействовать с формальдегидом приводит к необратимой денатурации белков. Этим объясняется высокая токсичность формальдегида и его стерилизующая способность.

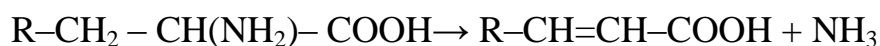
Деаминация, отщепление (элиминирование) аминогруппы (NH_2) из органических соединений. Деаминация сопровождается замещением аминогруппы какой-либо др. группой (например, H, OH, OR, Hal) или образованием двойной связи. Деаминация производят, в частности, действием на первичные амины азотистой кислотой. При этом из алифатических аминов образуются спирты (I) и олефины (II), например:



Деаминация циклоалифатических аминов сопровождается расширением или сужением цикла. Ароматические амины дают с азотистой

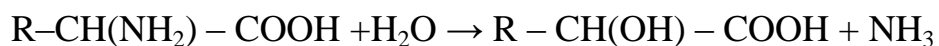
кислотой (в присутствии сильных неорганических кислот) диазония соли. Такие реакции, как гидролиз, гидрогенолиз, расщепление четвертичных аммониевых солей, пиролиз и др., также приводят к реакции дезаминирования. Важную роль играет эта реакция в процессах жизнедеятельности животных, растений и микроорганизмов. Для α -аминокислот характерно окислительное дезаминирование с образованием аммиака и α -кетокислот. Окислительному дезаминированию подвергаются также амины. Оксидазы природных аминокислот, кроме глутаматдегидрогеназы, дезаминирующей L-глутаминовую кислоту, в животных тканях мало активны. Поэтому большинство L-аминокислот подвергается непрямому дезаминированию путём предварительного переаминирования с образованием глутаминовой кислоты, которая затем претерпевает окислительное дезаминирование или др. превращения. Др. типы дезаминирования — восстановительное, гидролитическое (дезаминирование аминопроизводных пуринов, пиримидинов и сахаров) и внутримолекулярное (дезаминирование гистидина) — в большей степени распространены у микроорганизмов.

Внутримолекулярное дезаминирование



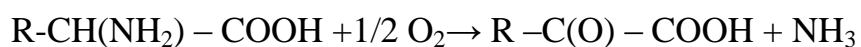
α, β — ненасыщенная кислота

Гидролитическое дезаминирование



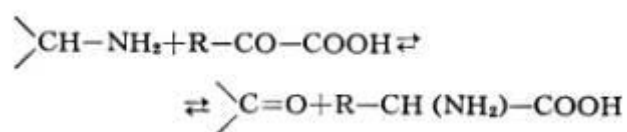
α - оксикислота

Окислительное дезаминирование



α -кетокислота

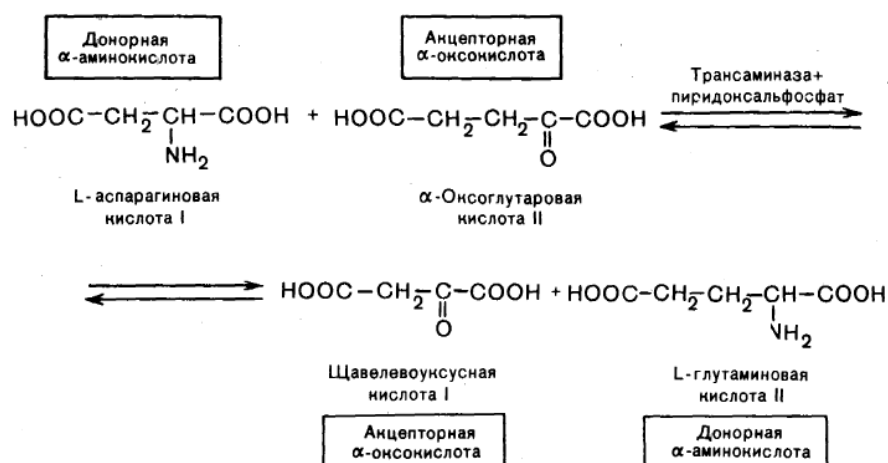
Переаминирование, трансаминирование, обратимый перенос аминогруппы ($-NH_2$) от аминокислот или аминов к оксикислотам:



Реакция ферментативного переаминирования, открытая в 1937 советскими биохимиками А. Е. Браунштейном и М. Г. Крицман, играет роль важного промежуточного звена в процессах синтеза и дезаминирования

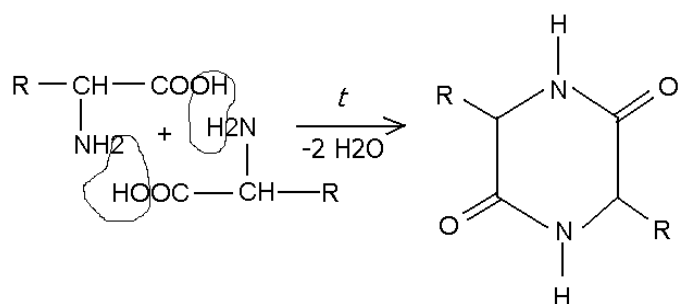
многих аминокислот у животных, растений и микроорганизмов. Большинство природных аминокислот синтезируется в тканях путём переноса NH_2 -группы от глутаминовой кислоты — начального продукта усвоения азота — на различные оксокислоты. Обеспечивая быстрое взаимопревращение различных амина- и оксокислот, реакции переаминирования играют важную роль в регуляции и сопряжении обмена аминокислот и углеводов, ферменты переаминирования — аминотрансферазы имеются во всех живых клетках. Описано свыше 55 различных аминотрансфераз, катализирующих эту реакцию всех известных природных аминокислот и ряда биогенных аминов. Коферментом аминотрансфераз является производное витамина B_6 — пиридоксальфосфат, играющий роль переносчика NH_2 -группы. Резкое повышение содержания некоторых аминотрансфераз в плазме крови больных служит диагностическим признаком при поражениях печени (гепатиты), сердца (инфаркт миокарда), мышц (травмы, миодистрофические заболевания).

Трансаминирование – основной путь биосинтеза аминокислот из оксокислот. Донором аминогруппы выступает α -аминокислота, находящаяся в клетках в большом количестве.

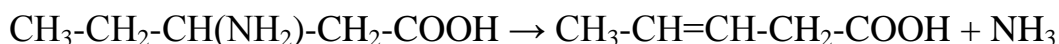


Кроме того, возможно взаимодействие амина- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

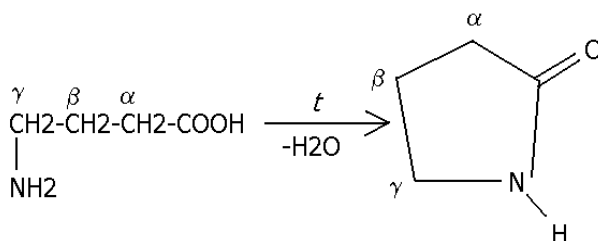
При нагревании в сухом виде различные аминокислоты ведут себя по разному. Так, α -аминокислоты образуют циклические дипептиды, называемые **дикетопиперазинами**:



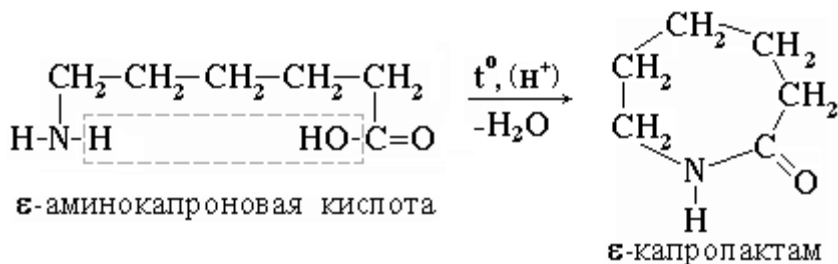
β -аминокислоты претерпевают **дезаминирование**:



γ -аминокислоты превращаются в циклические внутримолекулярные пептиды- **лактамы**:



Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп ϵ -аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется ϵ -капролактam (полупродукт для получения капрона):



Образование комплексов с металлами. α -Аминокислоты образуют с катионами тяжелых металлов внутрикомплексные соли. Со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) все α -аминокислоты в мягких условиях дают хорошо кристаллизующиеся внутрикомплексные (хелатные) соли меди(II) синего цвета:

В таких солях ион меди координационными связями соединен с аминогруппами.