

13. AMINOKWASY I POCHODNE

Iwona Żak


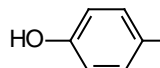
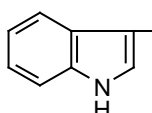
Aminokwasy są najmniejszymi elementami strukturalnymi białek, polipeptydów i peptydów we wszystkich organizmach żywych, od bakterii do człowieka włącznie. Występują również w stanie wolnym, pełniąc inne funkcje biologiczne. Mogą być substratami w utlenianiu komórkowym, w syntezie różnorodnych związków ważnych biologicznie, np. zasad azotowych. Aminokwasy lub ich pochodne są neuroprzekaźnikami, neurohormonami lub klasycznymi hormonami.

Podstawowych aminokwasów białkowych jest 20 (tab. 1), wszystkie one posiadają własne kodony genetyczne, warunkujące wbudowanie ich w łańcuch polipeptydowy. Aminokwasy określa się za pomocą nazw zwyczajowych, chemicznych oraz trójliterowymi lub jednoliterowymi skrótami międzynarodowymi. Te ostatnie są szczególnie użyteczne do zapisywania sekwencji polipeptydowej.

Aminokwasy stanowią różnorodną grupę cząsteczek, ale mają wspólny element strukturalny. Wspólnym elementem wszystkich aminokwasów białkowych jest węgiel α , do którego przyłączona jest grupa α -karboksylowa i pierwszorzędowa grupa α -aminowa lub drugorzędowa grupa α -aminowa (tylko w prolinie). Związanie grupy aminowej proliny w strukturze pierścieniowej łańcucha bocznego sprawia, że jest iminokwasem. Wszystkie aminokwasy występujące w białkach są α -aminokwasami.

Węgiel α jest atomem asymetrycznym we wszystkich aminokwasach białkowych, z wyjątkiem glicyny, dlatego aminokwasy są związkami optycznie czynnymi, skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo (+) lub w lewo (-) oraz występują w dwóch stereoisomerycznych formach L i D. Wszystkie aminokwasy występujące w organizmach wyższych zwierząt, roślin i człowieka są enancjomerami o konfiguracji L, dlatego pominięto ten symbol w nazwie przedstawionych wzorów aminokwasów.

Tabela 1. Aminokwasy białkowe

Nazwy	Skróty	Typ	Łańcuchy boczne aminokwasów (R)	Grupy α-aminokwasowe
Glicyna (glikokol) kwas aminooctowy	Gly (G)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Alanina kw.(+)2-aminopropionowy	Ala (A)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Walina kw.(+)2-amino-3- -metylomastłowy	Val (V)	Egzo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	
Leucyna kw.(-)2-amino-4- -metylowalerianowy	Leu (L)	Egzo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	
Izoleucyna kw.(+)2-amino-3- -metylowalerianowy	Ile (I)	Egzo	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	
Metionina kw.(-)2-amino-2- -metylotiomastłowy	Met (M)	Egzo	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	
Fenylalanina kw.(-)2-amino-3- -fenylpropionowy	Phe (F)	Egzo	 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	
Tyrozyna kw.(-)2-amino- -3-(4- hydroksyfenilo) propionowy	Tyr (Y)	Endo	 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	
Tryptofan kw.(-)2-amino-3- -(3-indolylo)-propionowy	Trp (W)	Egzo	 $\text{Indol-3-yl}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	
Prolina kw.(-)2- -pirolidynokarboksylowy	Pro (P)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{NH}_2^+ \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$

Nazwy	Skróty	Typ	Łańcuchy boczne aminokwasów (R)	Grupy α-aminokwasowe
Seryna kw.(-)2-amino-3- -hydroksypropionowy	Ser (S)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Treonina kw.(-)2-amino-3- -hydroksymasłowy	Thr (T)	Egzo		$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Cysteina kw.(+)2-amino-3- -merkaptopropionowy	Cys (C)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Kwas asparaginowy kw.(+)2-aminobursztynowy	Asp (D)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ ^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Kwas glutaminowy kw.(+)2-aminoglutarowy	Glu (E)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ ^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Asparagina kwas 2-aminobursztyno- amowy	Asn (N)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Glutamina kwas 2-amino-glutaroamowy	Gln (Q)	Endo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Histydyna kw.(-)α-amino-β- -imidazolo-4-propionowy	His (H)	Egzo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}^+ \text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Lizyna kw.(+)2,6-diamino- -heksanowy	Lys (K)	Egzo		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Arginina kw.(+)2-amino-5- -guanidynowalerianowy	Arg (R)	Egzo		$\begin{array}{c} \text{NH}_2^+ \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$

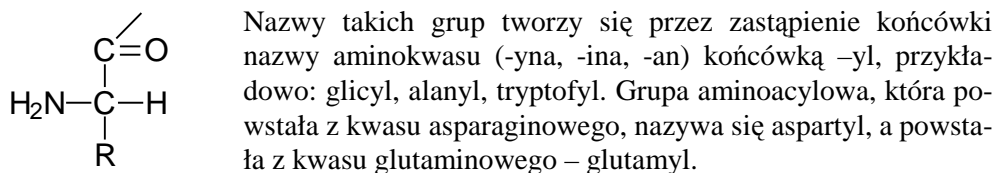
gdzie: Endo – endogenne, Egzo – egzogenne

Aminokwas należy do szeregu L wówczas, gdy jego konfiguracja przy atomie węgla α jest taka sama, jak konfiguracja L-seryny i tym samym aldehydu L-glicerynowego. We wzorze Fischera, czyli pionowym zapisie atomów łańcucha węglowego aminokwasu z grupą karboksylową na górnym końcu, konfigurację L przedstawia się w ten sposób, że grupa aminowa znajduje się po lewej stronie, natomiast gdy znajduje się po prawej stronie, to aminokwas jest konfiguracji D.

Wszystkim L-aminokwasom białkowym odpowiada konfiguracja absolutna S, wg reguł pierwszeństwa, z wyjątkiem L-cysteiny, która ma konfigurację R.

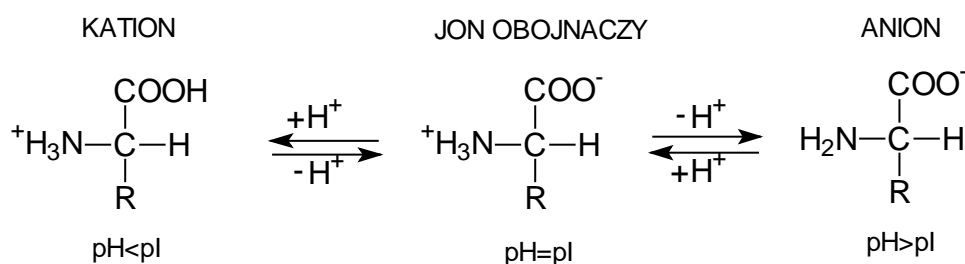
D-Aminokwasy występują sporadycznie, jedynie w niektórych antybiotykach peptydowych lub w ścianie komórek bakteryjnych. Przedstawiając nazwę takiego aminokwasu, zawsze należy zamieścić symbol szeregu D.

Termin aminoacyl oznacza grupę acylową α -aminokwasu, która jest pozbawiona grupy wodorotlenowej $-OH$, należącej do grupy karboksylowej.



Reszty α -aminokwasów są to struktury, w których nie występuje jeden z atomów $-H$ z grupy aminowej ($-\text{NHCHRCOOH}$) lub w których równocześnie nie stwierdza się $-OH$ z grupy karboksylowej ($-\text{NHCHRCO}-$). W nazewnictwie reszt α -aminokwasowych stosuje się zwyczajowe nazwy aminokwasów.

Grupy funkcyjne przyłączone do atomu węgla α w roztworze o odczynie obojętnym ($\text{pH} \sim 7$) występują w formie zjonizowanej jako jony obojnacze z protonowaną grupą aminową (NH_3^+) oraz zjonizowaną grupą karboksylową (COO^-). Jon obojnaczy ma wypadkowy ładunek równy 0 i nie wędruje w polu elektrycznym.



Dysocjacja grupy α -aminowej określona wartością pK wynosi 8,9–10,6, natomiast wartość pK grupy α -karboksylowej 1,7–2,6. Wraz ze zmianą pH środowiska zmienia się stan zjonizowania tych grup.

W środowisku kwaśnym ($\text{pH} < \text{pI}$) cofnięta jest dysocjacja grupy karboksylowej, uprotonowana pozostaje grupa aminowa, która nadaje ugrupowaniu α -aminokwasowemu charakter kationu.

W środowisku zasadowym ($\text{pH} > \text{pI}$) zostaje cofnięta dysocjacja grupy aminowej, natomiast zjonizowana pozostaje grupa karboksylowa, nadająca ugrupowaniu α -aminokwasowemu charakter anionu. Dzięki tym grupom aminokwasy monoaminomonokarboksylowe są amfolitami, czyli w obecności zasad reagują jak aniony, natomiast w obecności kwasów – jak kationy. Jednak grupy funkcyjne przyłączone do atomu węgla α mogą reagować, jak kation lub aniony tylko w wolnych aminokwasach, ponieważ w peptydach, polipeptydach, białkach one właśnie tworzą wiązania peptydowe i dlatego nie mają wpływu na stan jonizacji związanej cząsteczki aminokwasu (z wyjątkiem N-końcowych i C-końcowych aminokwasów).

Aminokwasy różnią się natomiast między sobą łańcuchem bocznym (R) połączonym z atomem węgla α . W najmniejszym aminokwasie, glicynie, pojedynczy atom wodoru zajmuje miejsce łańcucha bocznego, zwykle tworzonego przez różne łańcuchy alifatyczne lub aromatyczne w innych aminokwasach (tab. 1). W łańcuchach bocznych aminokwasów mogą być obecne różne grupy zdolne do jonizacji (np. $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$). Grupy te, niezależnie od postaci aminokwasu (wolnej lub związanej w polipeptydzie), mają wpływ na stan jonizacji cząsteczki aminokwasu, ale także makrocząsteczki, w której występują, dlatego natura łańcuchów bocznych odpowiedzialna jest za własności fizykochemiczne aminokwasów.

Aminokwasy hydrofobowe stanowią ważną grupę wśród aminokwasów białkowych. Alifatyczne łańcuchy boczne, chemicznie niereaktywne i hydrofobowe mają aminokwasy: alanina, walina, leucyna, izoleucyna, metionina i prolina. W tym ostatnim aminokwasie łańcuch węglowodorowy jest zamknięty poprzez grupę α -aminową. Cyklizacja usztywnia konformację proliny. Alifatyczny łańcuch boczny cysteiny jest również hydrofobowy, lecz zawiera bardzo reaktywną grupę tiolową $-\text{SH}$. Wartość pK grupy $-\text{SH}$ (Cys) wynosi 8,3. Dwie takie grupy łatwo tworzą disulfidy w reakcji łagodnego utleniania. Wytworzone wiązanie disulfidowe w cystynie stosunkowo łatwo ulega rozszczepieniu przez łagodną redukcję, z odtworzeniem dwóch tioli. Aminokwasy z aromatycznymi łańcuchami bocznymi są również hydrofobowe. Charakter silnie hydrofobowy mają fenyloalanina i tryptofan, mniej hydrofobowa jest tyrozyna, ponieważ zawiera reaktywną grupę hydroksylową, która może uczestniczyć w tworzeniu wiązań wodorowych lub w fosfostryfikacji. Wartość pK grupy hydroksylowej (Tyr) wynosi 10,1.

Aminokwasy polarne można zróżnicować na obdarzone ładunkiem i pozbawione ładunku. Do obdarzonych ładunkiem należą aminokwasy z łańcuchami bocznymi, zawierającymi grupy kwasowe lub zasadowe.

Aminokwasami kwasowymi są aminokwasy monoaminodikarboxylowe: kwas asparaginowy i glutaminowy, których łańcuchy boczne w warunkach fizjologicznego (obojętnego) pH są niemal zawsze ujemnie naładowane, dlatego często określa się je nazwami soli: asparaginian i glutaminian. Wartość pK grupy β -karboxylowej (Asp) wynosi 3,9, natomiast pK grupy γ -karboxylowej (Glu) 4,3.

Aminokwasami zasadowymi są lizyna (o długim łańcuchu bocznym, zawierającym grupę aminową) i arginina (zawierająca w łańcuchu bocznym grupę guanidynową), które w pH obojętnym obdarzone są ładunkiem dodatnim. Wartość pK grupy ϵ -aminowej (Lys) wynosi 10,5, natomiast grupy guanidynowej (Arg) 12,5. Pierścień imidazolowy łańcucha bocznego zasadowej histydyny może mieć ładunek dodatni lub obojętny, łatwo też przechodzić może z jednego stanu w drugi, zależnie od lokalnego otoczenia. Wartość pK grupy imidazolowej (His) wynosi 6,0.

Aminokwasami polarnymi, pozbawionymi ładunku, są seryna i treonina, które charakter polarny zawdzięczają obecności grupy hydroksylowej w swych łańcuchach bocznych. Dzięki temu mogą uczestniczyć w tworzeniu wiązań wodorowych. Grupy hydroksylowe tych aminokwasów mogą podlegać fosfoestryfikacji. Łańcuchy boczne pozbawione ładunku posiadają asparagina i glutamina, skutkiem obecności w nich grup amidowych, które zdolne są do tworzenia wiązań wodorowych.

W organizmie zwierząt wyższych i człowieka niektóre aminokwasy białkowe są endogenne (syntetyzowane w organizmie) inne egzogenne. **Aminokwasy egzogenne** nie mogą być syntetyzowane w organizmie człowieka i zwierząt wyższych, dlatego muszą być dostarczane z zewnątrz wraz z pokarmem białkowym. Należą do nich leucyna, izoleucyna, lizyna, fenyloalanina, metionina, walina, treonina, tryptofan, histydyna i arginina. Arginina wprawdzie powstaje w cyklu mocznikowym, ale po odszczepieniu od niej cząsteczki mocznika przekształcana jest w ornitynę – aminokwas niewykorzystywany do syntezy białek. Prawidłowy wzrost dzieci wymaga dostarczania argininy z zewnątrz, ponieważ jej ilości powstające w cyklu mocznikowym są niewystarczające. Dla ludzi dorosłych wystarczające mogą być ilości argininy powstające w cyklu mocznikowym. Największe dzienne zapotrzebowanie człowieka dorosłego jest na leucynę, a najmniejsze na tryptofan.

Pozostałe aminokwasy białkowe należą do endogennych, ponieważ są syntetyzowane w organizmie zwierząt wyższych i człowieka. Wśród nich są tzw. **względnie endogenne**, które mogą być syntetyzowane w organizmie tylko pod warunkiem dostarczenia ich egzogenego prekursora, z którego powstają. Tyrozyna jest takim aminokwasem endogennym, powstającym w organizmie z egzogenicznej fenyloalaniny. Jeśli jednak nie zostanie dostarczone pożywienie, które zawiera odpowiednią ilość fenyloalaniny, nastąpi w organizmie deficyt tyrozyny (której obecność w pożywieniu nie jest konieczna). Podobnie (lecz w mniejszym stopniu)

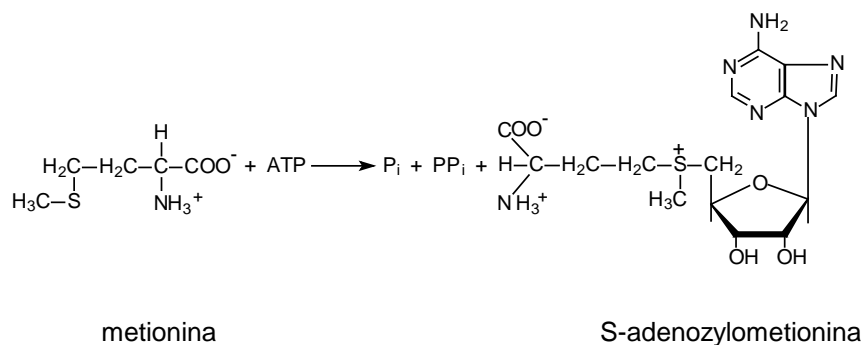
może być z cysteiną, która powstaje z egzogennej metioniny, lecz również z endogennej seryny. W przypadku braku nawet jednego aminokwasu, w organizmie zaczynają przeważać procesy rozkładu białek nad ich syntezą, czego konsekwencją jest ujemny bilans azotu.

W organizmie zwierzęcym niektóre aminokwasy białkowe są glukogenne, inne ketogenne.

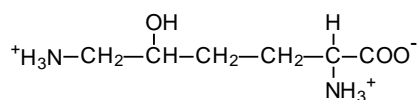
Aminokwasami glukogennymi są te, które mogą być substratami w szlaku glukoneogenezy, odpowiedzialnym za syntezę glukozy z niecukrowych prekursorów. Należą do nich glicyna, alanina, walina, seryna, cysteina, metionina, treonina, asparaginian, glutaminian, histydyna, arginina i prolina.

Aminokwasy ketogenne to te, których przemiany dostarczają β -ketokwas – acetoocetan, który jest prekursorem ciał ketonowych. Spontaniczna dekarboksylacja acetoocetanu dostarcza aceton, natomiast redukcja acetoocetanu przekształca go w 3-hydroksymaślan. Ketogennymi aminokwasami są fenyloalanina, tyrozyna, leucyna, izoleucyna, lizyna i tryptofan.

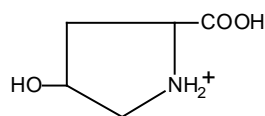
Aminokwas białkowy jako donor aktywnych grup metylowych. Wśród aminokwasów białkowych jest metionina, która, poza swą rolą w tworzeniu struktury pierwszorzędowej polipeptydów i białek, występuje również w formie pochodnej S-adenozylometioniny (S-5-[(3-amino-3-karboksypropylo)-metylenosulfonio]-5'-deoksyadenozyny), pełniącej rolę donora aktywnego metylu w reakcjach metylacji. S-adenozylometionina powstaje w wyniku adenylacji metioniny przy udziale ATP.



Aminokwasy rzadkie, których występowanie ograniczone jest wyłącznie do białek typu kolagenu i do elastyny, głównych białek tkanki łącznej. Aminokwasami charakterystycznymi dla kolagenu są 5-hydroksylizyna i 4-hydroksyprolina, które nie mają własnych kodonów odpowiedzialnych za ich wbudowanie w łańcuch polipeptydowy, ponieważ są produktami modyfikacji posttranslacyjnych.



5-hydroksylizyna

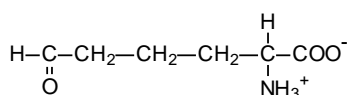


4-hydroksyprolina

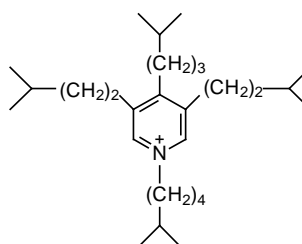
Grupy hydroksylowe hydroksylizyn są zwykle podstawione, ponieważ stanowią miejsca akceptorowe dla jednostek cukrowych podczas procesu glikozylacji enzymatycznej kolagenu. Jednostkami cukrowymi połączonymi wiązaniem O-glikozydowym z hydroksylizyną są pojedyncze reszty β -galaktozy albo disacharydy składające się z glukozy i galaktozy. Grupy hydroksylowe hydroksyprolin kolagenu są wolne, niepodstawione.

Allizyna (6-oksonorleucyna, kwas 2-aminoadypoaldehydowy), aldehydowa pochodna lizyny, z której powstaje w wyniku reakcji oksydacyjnej ϵ -dezaminacji katalizowanej przez oksydazę lizylową, jest charakterystyczna dla kolagenu i elastyny. Reszty allizyny uczestniczą w tworzeniu wiązań krzyżowych w kolagenie i elastynie.

Poliaminokwasy, desmozyna (4-(4-amino-4-karboksybutylo)-1-(5-amino-5-karboksyptentenylo)-3,5-bis(3-amino-3-karboksypropylo)pirydynium) lub jej izomer izodesmozyna (2-(4-amino-4-karboksybutylo)-1-(5-amino-5-karboksyptentenylo)-3,5-bis(3-amino-3-karboksypropylo)pirydynium), są charakterystyczne dla elastyny, drugiego po kolagenie, białka tkanki łącznej. Desmozyna tworzona jest z trzech reszt allizyn pochodzących z trzech różnych łańcuchów polipeptydowych oraz jednej reszty lizyny z czwartego polipeptydu.



allizyna

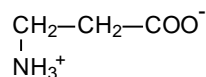


desmozyzna

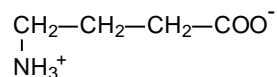
W elastynie obecna może być również hydroksyprolina, ale w ilościach znacznie mniejszych niż w kolagenie. Elastyna nie zawiera hydroksylizyny w ilościach analitycznie wymierzalnych.

Aminokwasy niebiałkowe stanowią liczną i różnorodną grupę związków, które nigdy nie występują w białkach, natomiast pełnią inne ważne biologiczne funkcje.

Wszystkie aminokwasy, które nie są α -aminokwasami należą do aminokwasów niebiałkowych, jak np. β -alanina i kwas γ -aminomasłowy (GABA).



β -alanina

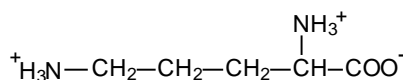


kwas γ -aminomasłowy (GABA)

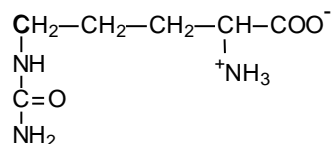
β -Alanina w organizmie ssaków powstaje podczas przemian zasad pirymidynowych. Rola biologiczna β -alaniny wynika z jej udziału w strukturze kwasu pantotenowego, koenzymu A (CoA) oraz karnozyny.

Kwas γ -aminomasłowy (GABA) powstaje z glutaminianu w mózgu. Pełni rolę hamującego neuroprzekaźnika w synapsach, który stymuluje otwieranie kanałów chlorkowych w błonie postsynaptycznej. W ten sposób utrzymuje wysoką ujemną wartość potencjału błonowego komórki postsynaptycznej, utrudniając wytworzenie potencjału czynnościowego.

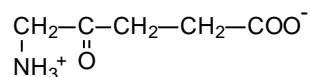
Aminokwasy niebiałkowe mogą pełnić rolę metabolitów pośrednich w przemianach biologicznie ważnych dla organizmu. Takimi metabolitami są ornityna (kwas 2,5-diaminowalerianowy) i cytrulina (kwas 2-amino-5-ureidowalerianowy), które uczestniczą w biosyntezie mocznika, lub kwas δ -aminolewulinowy, kluczowy metabolit pośredni w syntezie porfiryn.



ornityna



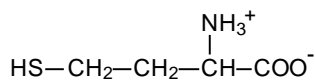
cytrulina



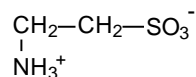
kwas δ -aminolewulinowy

Aminokwasy niebiałkowe mogą być również metabolitami pośrednimi przemian aminokwasów białkowych, które dodatkowo pełnią jeszcze inne swoje funkcje biologiczne. Homocysteina (kwas 2-amino-4-merkaptomasłowy) jest zarówno produktem demetylacji metioniny, jak również metabolitem pośrednim bio-

syntezy metioniny. Z przemian cysteiny powstaje tauryna (kwas 2-aminoetano-sulfonowy), występująca w żółci w połączeniu z kwasami żółciowymi.

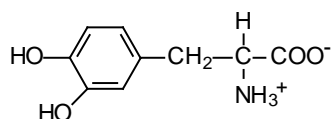


homocysteina



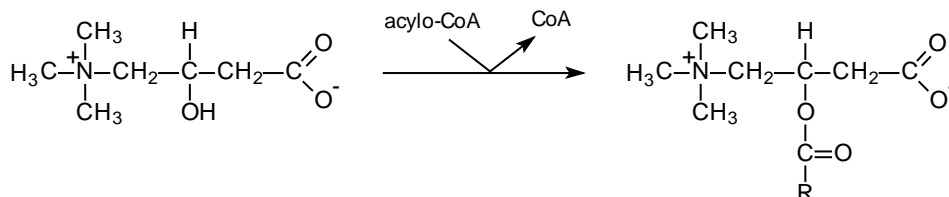
tauryna

Dopa, czyli 3,4-dihydroksyfenyloalanina jest produktem hydroksylacji tyrozyny i jednocześnie prekursorem noradrenaliny i adrenaliny.



dopa

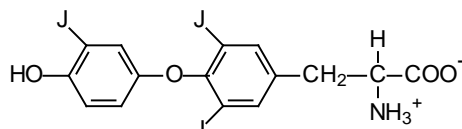
Karnityna (β -hydroksy- γ -trimetyloaminomaślan), pochodna aminokwasowa, która powstaje z lizyny i metioniny w wątrobie i nerkach, pełni rolę nośnika długołańcuchowych kwasów tłuszczowych przez błonę wewnętrzną mitochondrium.



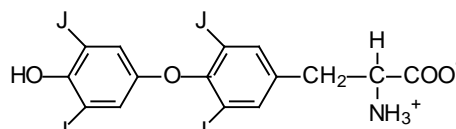
karnityna

acylokarnityna

Wśród aminokwasów niebiałkowych są takie, które ujawniają aktywność hormonów tarczycy, mianowicie 3,5,3'-trijodotyronina (T_3) i tyroksyna, czyli 3,5,3',5'-tetrjodotyronina (T_4), które powstają z aminokwasu białkowego tyrozyny.

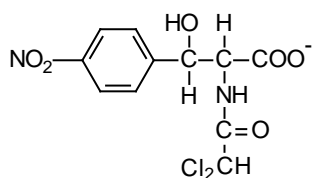


3,5,3'-trijodotyronina

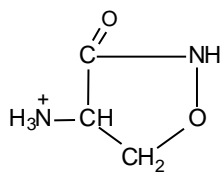


tyroksyna

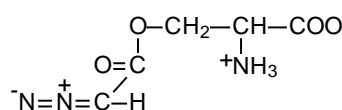
Niektóre aminokwasy niebiałkowe są antybiotykami, produkowanymi przez niektóre szczepy bakterii, np. chloramfenikol, cykloseryna (4-amino-3-izooksazolidynon) i azaseryna (3-(diaoacetyloksy)alanina lub diazoocetan seryny).



chloramfenikol



cykloseryna



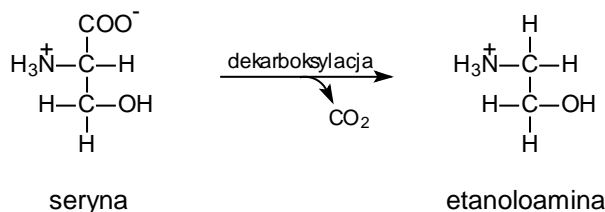
azaseryna

Chloramfenikol jest antybiotykiem, który wytwarzają szczepy *Streptomyces*. Cykloseryna i azaseryna są antybiotykami pochodzącymi z seryny. Azaseryna hamuje wzrost tkanki nowotworowej.

AMINY BIOGENNE

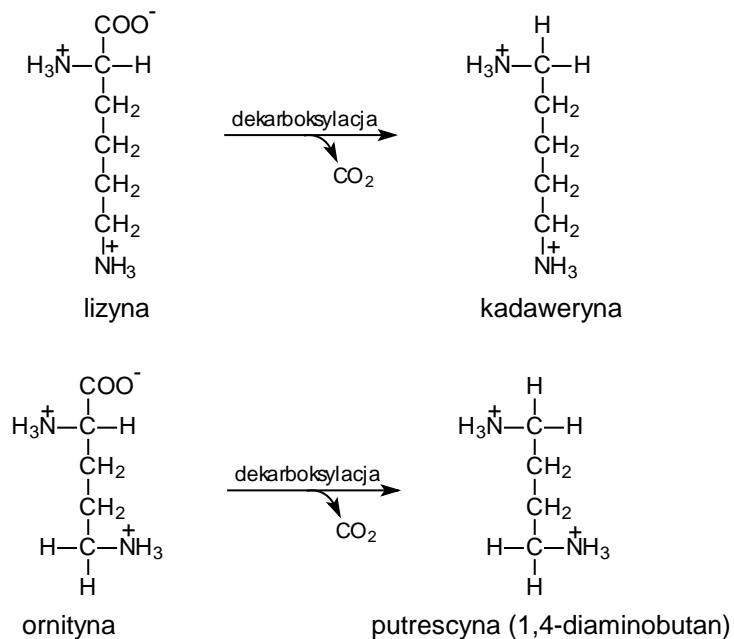
Aminy biogenne, to pochodne aminokwasów, które są związkami o różnych funkcjach biologicznych, wśród nich są przede wszystkim substancje o charakterze hormonalnym, ale również o własnościach toksycznych. Aminy biogenne powstają w reakcji dekarboksylacji aminokwasów obojętnych lub zasadowych. Monoaminy pierwszorzędowe powstają z aminokwasów obojętnych, natomiast z aminokwasów zasadowych diaminy pierwszorzędowe. Aminy biogenne dzieli się na: alifatyczne, fenolowe i heterocykliczne.

Aminy alifatyczne dzieli się na monoaminy, diaminy i poliaminy. Monoaminą alifatyczną jest etanoloamina (kolamina), która występuje jako składnik kefalin kolaminowych, powstaje z seryny.

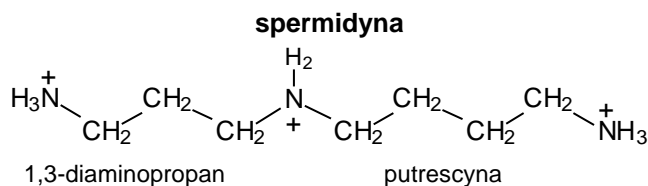


Inną monoaminą jest cysteamina, powstająca w wyniku reakcji dekarboksylacji cysteiny, ważny składnik pantoteiny koenzymu A (CoA) i ACP (białka przenoszącego acyle kompleksu syntazy kwasów tłuszczowych).

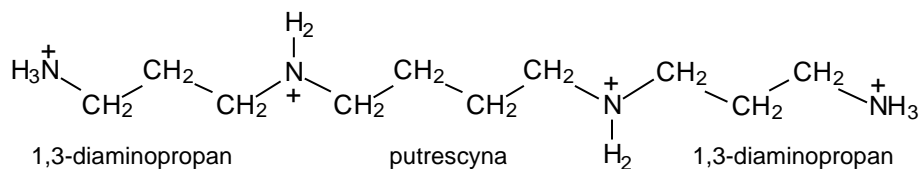
Do diamin alifatycznych należą: 1,3-diaminopropan, kadaweryna (1,5-diaminopentan) i putrescyna (1,4-diaminobutan), które są związkami o właściwościach trujących. Stanowią powszechne produkty działania bakterii gnilnych i mają bardzo nieprzyjemny zapach. Cząsteczki te powstają również w tkankach ssaków, gdzie występują jako składniki naturalnych poliamin.



Naturalne poliaminy, spermidyna i spermina, są alifatycznymi polikationami, które asocjują odwracalnie z wewnątrzkomórkowymi polianionami, szczególnie z DNA i RNA. Wykazują działanie biologiczne, polegające na stymulacji syntezy DNA i RNA, wpływają na proliferację, wzrost i różnicowanie komórek oraz stymulują agregację rybosomów. Jednocześnie są inhibitorami niektórych enzymów, wśród nich kinaz białkowych. Farmakologiczne dawki poliamin obniżają temperaturę i ciśnienie.

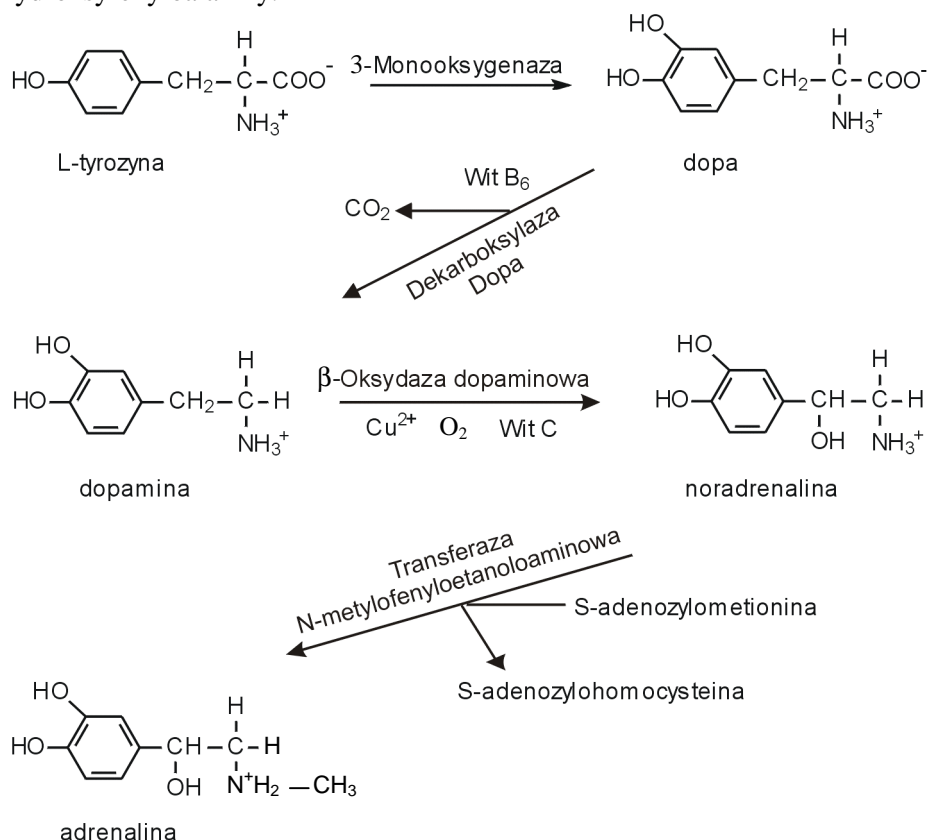


spermina



Ponadto, poliaminy mogą być wbudowywane nieodwracalnie do białek w procesie modyfikacji postranslacyjnej, który prowadzi do specyficznego sieciowania białek. Modyfikacje z udziałem poliamin zmieniają właściwości i funkcje białek, np. stabilizują cytoszkielet komórki. Reakcje sieciowania białek katalizują transglutaminazy, które tworzą wiązanie γ -glutamylaminowe między pierwszorzędową grupą aminową poliaminy, a resztą glutamylową białka.

Aminy fenolowe to katecholaminy, czyli dopamina, noradrenalina i adrenalina. Powstają w rdzeniu nadnerczy z tyrozyny, po jej hydroksylacji do dopa, czyli dihydroksyfenyloalaniny.



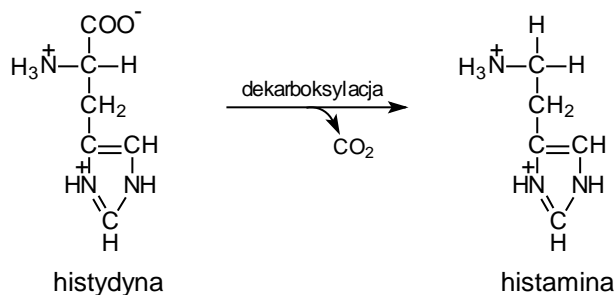
Dekarboksylacja dopa dostarcza dopaminy, czyli hydroksytyraminy, której atom węgla w łańcuchu bocznym jest utleniany poprzez przyłączenie tlenu, w wyniku czego powstaje noradrenalina. Metylacja noradrenaliny przekształca ją w adrenalinę. Dopamina wykazuje działanie biologiczne, jest hamującym neuroprzeźnikiem.

Noradrenalina, poza rdzeniem nadnerczy, powstaje i jest uwalniana jako neurotransmitter w zakończeniach włókien współczulnych, pozazwojowych, pod wpływem impulsów nerwowych. Jako hormon, jej działanie fizjologiczne jest słabsze niż adrenaliny i nie uczestniczy w regulacji glikogenolizy, czyli rozpadu glikogenu.

Adrenalina jest hormonem metabolizmu cukrowców, który przyczynia się do aktywacji glikogenolizy w wątrobie, prowadzącej do wzrostu stężenia glukozy we krwi. Jest hormonem wymaganym do szybkiej reakcji w nagłych przypadkach stresowych. Pobudza akcję serca i zwęża naczynia krwionośne obwodowe, czego konsekwencją jest wzrost ciśnienia krwi w obiegu dużym. Rozszerza natomiast naczynia wieńcowe, zabezpieczając w ten sposób zwiększony przepływ przez nie krwi. Jednocześnie wzmacnia czynności oddechowe, rozszerzając oskrzela. Adrenalina naśladuje skutki pobudzenia współczulnej części układu vegetatywnego w danym narządzie. Wynikiem jej działania są reakcje „walki”, „obrony” lub „ucieczki”.

Aminy heterocykliczne to aminy imidazolowe pochodne histydyny i aminy indolowe pochodne tryptofanu.

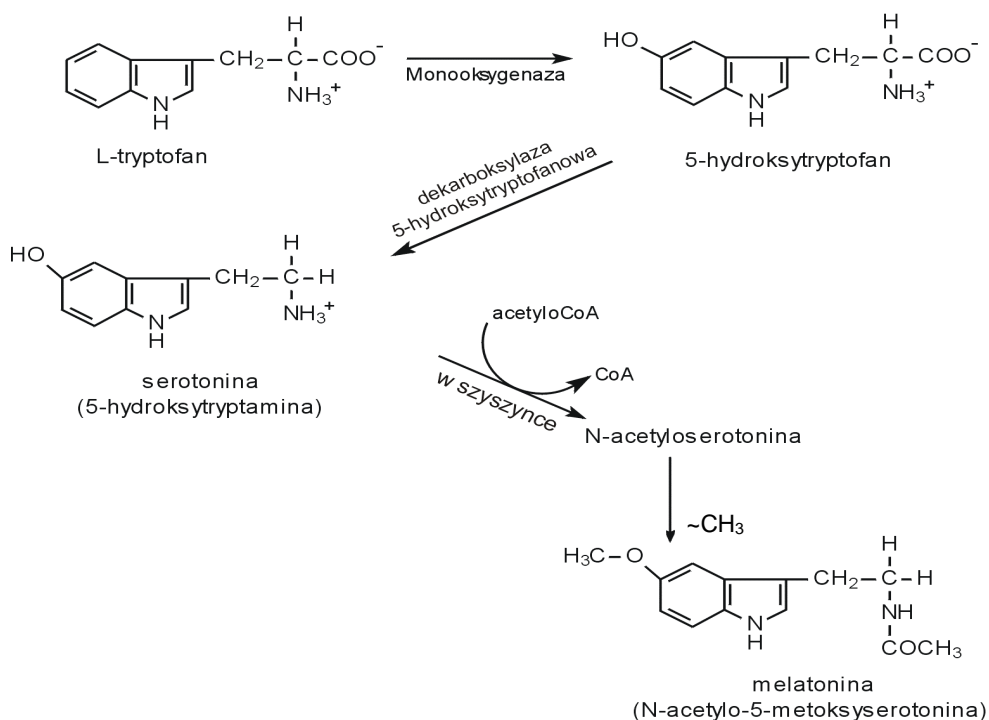
Histamina powstająca z histydyny odgrywa ważną rolę w reakcjach alergicznych i stanach zapalnych.



Produkują ją głównie bazoofile i komórki tuczne, znajdujące się na terenie różnych narządów, szczególnie w tkankach uszkodzonych, np. skutkiem oparzenia, odmrożenia lub zmiążdżenia. Histamina powstaje również pod wpływem bodźców psychicznych. Działanie biologiczne histaminy polega na rozszerzaniu naczyń krwionośnych włosowatych i obniżaniu ciśnienia krwi. W błonie śluzowej żołądka stymuluje wydzielanie protonów. Ponadto, wpływa znieczulająco na zakończenia czuciowych nerwów obwodowych. Właściwość ta została wykorzystana do produkcji maści znieczulających. Inaktywacja histaminy polega głównie na metylacji

jej atomu azotu w pierścieniu imidazolowym, najbardziej odległego od łańcucha bocznego.

Indolowymi aminami heterocyklicznymi są serotonina, czyli 5-hydroksytryptamina i tryptamina. Tryptamina powstaje bezpośrednio z tryptofanu po jego dekarboksylacji. Serotonina również powstaje z tryptofanu, ale dopiero po jego 5-hydroksylacji, a następnie dekarboksylacji.



Serotonina jest stymulatorem skurczu mięśni gładkich i czynnikiem zwężającym naczynia krwionośne. Jest neuroprzekaźnikiem w niektórych synapsach w mózgu. Pochodną serotoniny jest melatonina powstająca w szyszynce w wyniku jej N-acetylowania i O-metylowania grupy hydroksylowej przy C5. Melatonina powoduje skupianie barwnika w komórkach pigmentowych, melanocytach. Działa w tym zakresie antagonistycznie do intermedyny, czyli malanotropiny. Ponadto, melatonina hamuje wydzielanie gonadotropin poprzez wpływ hamujący na receptory liberyn. Hamuje funkcje jajników do okresu pokwitania, zapobiegając przedwczesnemu dojrzewaniu płciowemu. Synteza melatoniny odbywa się głównie w nocy, natomiast w dzień jest zablokowana pod wpływem światła. W krajach południowych, o dużym nasłonecznieniu, wydzielanie melatoniny przez szyszynkę jest obniżone. Niskie stężenie melatoniny w mniejszym stopniu hamuje uwalnianie gonadotropin, przypuszczalnie dlatego dojrzewanie płciowe młodzieży jest szybsze w tych krajach.