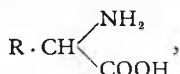


AMINOKISELINE, aminokarbonske¹ kiseline, organski spojevi koji u svojoj molekuli pored jedne ili više karboksilnih grupa ($-\text{COOH}$) imaju i najmanje jednu bazičnu aminogrupu ($-\text{NH}_2$) neposredno vezanu na ugljikov atom. Veoma su rasprostranjene, a ubrajaju se u najvažnije kemijske spojeve jer izgrađuju biljne i životinjske bjelančevine. U prirodi se rjeđe pojavljuju u slobodnom stanju.

Svojstva aminokiselina zavise o njihovoj građi, kao i o tome na kojem se ugljikovu atomu nalazi karboksilna grupa, odnosno aminogrupa. Da bi se položaj tih aktivnih grupa mogao definirati, posebno se označuje svaki ugljikov atom u njihovoj molekuli. Karboksilna grupa uvijek se nalazi na kraju ugljikova lanca, a ugljikov atom na koji je ona vezana označuje se grčkim slovom α ; drugi pak ugljikovi atomi slovima β , γ , δ itd. Na taj se način po položaju aminogrupe prema karboksilnoj grupi razlikuju i α -, β -, γ -, δ -, itd. aminokiseline. Zanimljivo je da su aminokiseline koje izgrađuju prirodne bjelančevine u pravilu α -aminokiseline, tj. jedna je njihova aminogrupa uvijek vezana na isti ugljikov atom na koji je vezana i karboksilna grupa. Prema tome, α -aminokiselinama odgovara ova općenita formula:



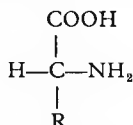
u kojoj R znači neki organski ostatak (radikal).

Aminokiseline se uglavnom dobivaju hidrolizom prirodnih bjelančevina. Hidroliza se obično provodi kuhanjem bjelančevina s jakim mineralnim kiselinama (solnom ili sumpornom kiselinom), a može se izvršiti i kuhanjem s lužinama, kao i pomoću hidrolitičkih enzima (proteaza). Iz dobivenih hidrolizata prirodnih bjelančevina izolirano je i tako utvrđeno oko 25 aminokiselina. Pri tom je ustanovljeno da bjelančevine gotovo uvijek u svojim molekulama sadrže veći broj (obično oko 18) prirodnih aminokiselina, i to, zavisno od vrste bjelančevine, neke u većim a neke u manjim količinama. U manjoj količini pojavljuju se slobodne a. u raznim izlučevinama životinjskih i biljnih organizama, kao i u obliku peptida. Pri tom su ustanovljene i neke a. koje se inače ne pojavljuju u sastavu prirodnih bjelančevina.

Dosad su sintetskim putem pripravljene brojne aminokiseline koje se pojavljuju u prirodi i neke kojih u prirodi nema. U ovom članku opisuju se samo prirodne aminokiseline.

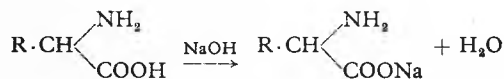
Prirodne a. su čvrste tvari koje pretežno dobro kristaliziraju u karakterističnim oblicima. Obično ne pokazuju oštru tačku taljenja već se prije taljenja djelomično razgrađuju. Aminokiseline, osim leucina, cistina i tirozina, razmjerno se lako otapaju u vodi. Osim prolina, koji se otapa u alkoholu, a. nisu topljive u čistim organskim otapalima, u alkoholu i eteru. Većina aminokiselina ima sladak okus. Tirozin i histidin su bljutavi, arginin i fenilalanin gorki, a amino-dikarbonske kiseline (asparaginska i glutaminska kiselina) imaju kiselkast okus.

Izuzevši glikokol, sve a. imaju u svojoj molekuli bar jedan asimetričan ugljikov atom, tj. ugljikov atom koji na svoje četiri valencije ima supstituirane različite grupe. Zbog toga su optički aktivne pa zaokreću ravninu polariziranog svjetla nadesno (+) ili nalijevo (-). Zbog njihove prostorne građe, od svake aminokiseline mogu postojati dva optička izomera, pa se one svrstavaju u dva sterska niza koji se označuje kao L- oblik i D- oblik. Prirodne a. pripadaju sve sterskom nizu koji se prema K. Freudenbergu označuje kao L-niz. Zato sve imaju istu prostornu konfiguraciju:

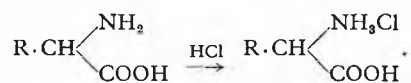


Izomer L zaokreće ravninu polariziranog svjetla za isti kut kao izomer D, samo u obratnom smislu. Stoga su smjese jednakih dijelova D- i L-oblika (racemati) optički inaktivne. Ovakve se smjese dobivaju kad se sintetski priređuju aminokiseline, a mogu se rastaviti kemijskim, mehaničkim ili biološkim putem.

Zbog toga što a. posjeduju u svojoj molekuli najmanje jednu kiselu karboksilnu grupu i jednu bazičnu aminogrupu, vladaju se i kao kiseline i kao baze. Prema tome, a. daju soli s jakim bazama:



i s jakim kiselinama:



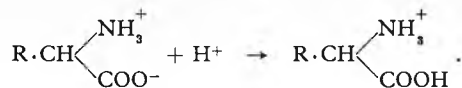
Aminokiseline su, prema tome, izraziti amfoterni spojevi (amfoliti), jednako kao i bjelančevine. Kisela svojstva karboksilne grupe i bazična svojstva aminogrupe tako su izrazita da vodikov ion (proton) karboksilne grupe u čistoj vodenoj otopini neke aminokiseline ne prelazi u otopinu već na odgovarajuću aminogrupu. Pri tom od karboksilne grupe nastaje karboksilni ion, a od aminogrupe supstituirani amonijev ion:



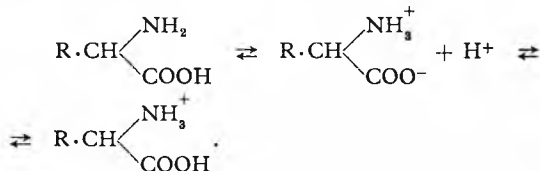
Nova tvorevina nosi suprotno nabijene električne naboje pa istovremeno ima svojstva kationa i aniona. Takvi dvostruki ioni nazivaju se dvopolni ili dvojni ioni. Oni se mogu smatrati unutarjnim solima koje su nastale međusobnim djelovanjem dviju raznopolnih grupa iste molekule.

Dvopolni ioni ponašaju se kao neelektroliti, tj. električno su neutralni, jer su u molekuli brojno izjednačeni pozitivni i negativni naboji. Stoga u električnom polju ne putuju ni prema anodi ni prema katodi. Molekule u takvu obliku imaju i neka druga svojstva, tako npr. svojstvo da pokazuju najmanju topljivost, viskozitet i sposobnost reagiranja, najlakše se isoljuju itd. Takvo stanje molekula amfoternih spojeva naziva se izoelektričnim stanjem. Molekule amfoternih spojeva u vodenoj otopini nalaze se isključivo u obliku dvopolnih iona (u izoelektričnom stanju) samo pri određenoj koncentraciji vodikovih iona. Ta pH-vrijednost otopine naziva se izoelektričnom tačkom, a karakteristična je za pojedine amfoterne spojeve, pa tako i za pojedine aminokiseline. Neutralne a., npr., imaju izoelektričnu tačku između 4,8 i 6,3, kisele a. između 2,7 i 3,2, a bazične a. između 7,6 i 10,8.

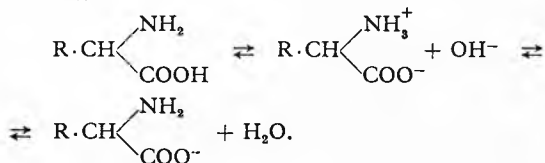
Dodaju li se kiseline otopinama amfoternih spojeva na izoelektričnoj tački, dvopolni ioni vežu vodikove ione kiseline pa se potiskuje disocijacija karboksilne grupe. Time se u otopini smanjuje broj negativnih naboja molekula amfoternih spojeva (npr. aminokiselina i bjelančevina) sve dotle dok sve ne pređu u pozitivno nabijene ione (katione):



Prema tome, vodene otopine s pH-vrijednošću nižom od izoelektrične tačke amfoternog spoja mogu sadržavati njegove nedisociirane molekule, dvopolne ione i katione. Između njih postoji ravnoteža koja se, npr. za neku neutralnu aminokiselinu, može predočiti jednadžbom:



Dodaje li se lužina otopinama amfoternih spojeva na izoelektričnoj tački, dakle kod pH-vrijednosti viših od izoelektrične tačke, dvopolni ioni vežu hidroksidne ione lužine. Time se potiskuje disocijacija aminogrupe u aminokiselinama i bjelančevinama pa molekule prelaze u anione. Stoga u takvim otopinama postoji ova ravnoteža:



Dvojna elektrokemijska priroda aminokiselina, kao i bjelančevina koje su od njih izgrađene, uzrok je njihovim različitim kemijskim i kemijsko-fizikalnim svojstvima.

PODJELA I OPIS PRIRODNIH AMINOKISELINA

Prema građi svoga organskog ostatka (radikala), a. se mogu podijeliti na tri glavne grupe. Kad se njihov organski ostatak sastoji od jednostavnog ili razgrađenog ugljikovog lanca, nazivaju se *alifatskim aminokiselinama*. Ukoliko im organski ostatak sadrži benzenski prsten, zovu se *aromatskim (karbocikličkim) aminokiselinama*, a kad sadrži heterociklički prsten, nazivaju se *heterocikličkim aminokiselinama*.

Prema broju aktivnih aminogrupa i karboksilnih grupa, a. se dijele na *neutralne, kisele i bazične aminokiseline*. Neutralne a. sadrže u svojoj molekuli isti broj aminogrupa i karboksilnih grupa. U neutralne a. ubraja se većina prirodnih aminokiselina, koje sadrže pretežno po jednu aminogrupu i jednu karboksilnu grupu (monoamino-monokarbonske kiseline). U vodenim otopinama ove a. reagiraju neutralno. Kisele a. imaju više slobodnih kiselih karboksilnih grupa nego bazičnih aminogrupa; zato u njima prevladava kisel karakter. Takve su u prirodi samo monoamino-dikarbonske kiseline, koje na jednu aminogrupu sadrže dvije karboksilne grupe. Bazične a. sadrže u molekuli više slobodnih aminogrupa nego karboksilnih grupa pa reagiraju lužnato. Od prirodnih aminokiselina takve su samo diamino-monokarbonske kiseline, koje na jednu karboksilnu grupu sadrže dvije aminogrupe.

Kiselim i bazičnim aminokiselinama pripisuje se znatna uloga u izgradnji bjelančevina, jer ove a. i nakon ugradnje u osnovne polipeptidske lance bjelančevina zadržavaju po jednu slobodnu karboksilnu grupu, odnosno jednu slobodnu aminogrupu. Zato bjelančevine s ovim aminokiselinama u svom sastavu sadržavaju više slobodnih polarnih grupa, koje uvjetuju i neka njihova svojstva.

Alifatske aminokiseline

Neutralne alifatske kiseline

Glikokol, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, (glicin, aminoocena kiselina), najjednostavnije je građena aminokiselina. To je ujedno jedina aminokiselina koja nije optički aktivna. Glikokol je izolirao H. Braconnot 1819 iz tutkala, pa tako pripada najduže poznatim aminokiselinama. Svoj naziv dobio je prema grč. γλυκύς glykys *sladak* i κόλλα kolla *tutkalo*. Glikokol tvori bezbojne, čvrste monoklinske kristale slatkastog okusa. T. t. (uz razgradnju) 232...236°. Lako se topi u vodi, a teško u alkoholu i eteru. Za razliku od drugih aminokiselina, glikokol reducira metilensko modriilo u alkalnoj otopini.

Glikokol se nalazi u sastavu gotovo svih bjelančevina osim albumina, i to obično u većem postotku. Fibroin i kolagen ga sadrže u naročito velikoj količini (oko 44% odnosno 26%). Neki derivati glikokola nalaze se u mišićju životinjskog organizma i imaju znatnu ulogu u radu mišića. Danas se glikokol pripravlja sintezom iz monokloroctene kiseline i amonijaka.

Alanin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -aminopropionska kiselina), optički je aktivan a kristalizira u bezbojnim iglicama slatkastog okusa. T. t. (uz razgradnju) 297°. Lako se topi u toploj vodi, teško u alkoholu, a netopljiv je u eteru, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 2,7$. Pojavljuje se u sastavu većine bjelančevina, ali obično u manjim količinama, osim u fibroinu svile, koji ga sadrži ~ 25%. Laboratorijski se može sintetizirati iz α -klorpropionske kiseline i amonijaka, a tehnički iz acetaldehida, cijanovodika i amonijaka. β -Aminopropionska kiselina (β -alanin), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, jedina je β -aminokiselina koja postoji u prirodi, ali ne u sastavu bjelančevina.

Alanin je jedna od najvažnijih aminokiselina. Zanimljivo je da su mnoge druge aminokiseline neposredni derivati alanina (npr. valin, izoleucin, serin, cistein, cistin, fenilalanin, tirozin, triptofan, histidin). Vodene otopine natrijeve soli alanina upotrebljavaju se za apsorpciju sumporovodika iz tehničkih plinova.

Valin, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino-izovalerijanska kiselina), kristalizira u finim bezbojnim šestorokutnim listićima slat-

kastog okusa; lako se topi u vodi a netopljiv je u eteru; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 6,4$, t. t. 315°. U manjem se postotku nalazi u većini bjelančevina, a najviše ga sadrže kazein (~ 8%) i bjelančevine jajeta (~ 7%). Valin je važan za normalno funkcioniranje nervnog sistema mišića.

Norvalin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -aminovalerijanska kiselina), pojavljuje se nekad u manjim količinama uz valin.

Leucin, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -aminoizokapronska kiselina), pripada najdulje poznatim (J. L. Proust, 1818) i najbolje ispitanim aminokiselinama. Kristalizira u bijelim (grč. λευκός leukos *bijel*) tankim listićima bez okusa. Topi se dosta teško u vodi i alkoholu, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 10,8$, t. t. 293...295°. Leucin sadrže mnoge bjelančevine, često u znatnoj količini (kazein 8,2%, keratin 12,1%, globulini 18,7%, bjelančevine govedeg mesa 11,7% itd.). Leucin aktivira hormonalni sistem.

Izoleucin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino- β -metilvalerijanska kiselina), prisutan je u mnogim bjelančevinama, većinom zajedno s leucinom, od kojega se teško odvaja. Albumini ga sadrže ~ 7%. Kristalizira u bijelim pločicama, t. t. 280°. Dosta se teško topi u vodi, a netopljiv je u eteru, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 11,3$.

Norleucin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -aminokapronska kiselina), izomer je leucina koji se pojavljuje samo u nekim bjelančevinama (mozga, živaca). Kristalizira u bezbojnim listićima i slabo je topljiv u vodi.

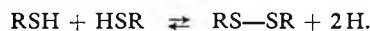
Serin, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino- β -hidroksipropionska kiselina, β -oksialanin), pripada hidrosiaminokiselinama, tj. sadrži i hidroksilnu grupu. Nalazi se u većini bjelančevina, ali uvijek u manjoj količini. Izoliran je iz hidrolizata fibroina svile, odakle mu i potječe ime (lat. sericum *svila*). Kristalizira u iglicama bez boje, a ima jako sladak okus; t. t. 228°. Lako se topi u vodi, a netopljiv je u alkoholu i eteru, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 6,83$.

Treonin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino- β -hidroksimaslačnu kiselinu), sadrže mnoge bjelančevine u manjoj količini, osim albumina i kazeina, koji ga sadrže 4...5%. Kao i serin, ubraja se u hidrosiaminokiseline. Kristalizira u heksagonalnim bezbojnim listićima. Zagrijavanjem potamni i tali se na 251...253°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 28,3$. Treonin je važan za rast, pa je neophodno potreban u ishrani, naročito mladog organizma.

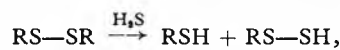
Cistein, (α -amino- β -merkaptopropionska kiselina, tioserin). $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, sadrži u svojoj molekuli sumpora. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 9,7^\circ$. Nastaje redukcijom aminokiseline cistina, pri čemu se cijepa disulfidni (-S—S-) vez. Cistein je upotrebljava kao lijek protiv nekih bolesti (trovanja solima teških metala, oštećenja jetre i dr.).

Cistin, (di- α -amino- β -merkaptopropionska kiselina, dicistein) $\text{HOOC}(\text{H}_2\text{N})\text{CHCH}_2\text{S}-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, postoji kao kristalni prah ili tvori bezbojne plosnate šesterokutne kristale netopljive u vodi i alkoholu, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 241,4$. Zagrijavanjem se razgrađuje na 258° i daje karakterističan miris po sumporu. Cistin je najvažnija tioaminokiselina, dolazi u najvećoj količini (do 15%) u sastavu bjelančevine keratina. Svojim dvostrukim karboksilnim grupama i aminogrupama može se ugraditi u dva susjedna polipeptidska lanca, koje na taj način povezuje čvrstim disulfidnim (-S—S-) vezom glavnih valencija (v. *Bjelančevine*). To uvjetuje karakteristična svojstva i unutarnju građu keratina, koji je mehanički dosta čvrst i otporan je prema djelovanju kemikalija i enzima. U manjim količinama nalazi se cistin i u drugim bjelančevinama.

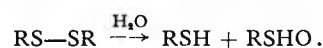
Cistin nastaje kondenzacijom dviju molekula cisteina uz oksidaciju sulfhidrilnih grupa (-SH):



Cistin i cistein tvore na taj način reverzibilni redoks-sistem koji ima važnu ulogu u procesu metabolizma u organizmima. S tehničkog stanovišta važno je cijepanje cistina alkalnim sulfidima:



kao i hidrolitsko cijepanje alkalnim hidrosidima:



Ovim postupcima cijepaju se dakle disulfidni vezovi, pa se na taj način može znatno smanjiti čvrstoća i otpornost keratina. To se iskorišćuje za skidanje dlaka i vune sa životinjskih koža u kožarskoj industriji.

Lantionin, $\text{HOOC}(\text{H}_2\text{N})\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (tioeter di- α -aminopropionske kiseline), može se smatrati da se odvodi od cistina. Utvrđen je u sastavu vune i dlaka.

Metionin, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino- γ -metilmercaptomaslačna kiselina), u organizmu je usko vezan sa cistinom. Preko sumpora vezana metilna grupa je labilna i prenosi se u organizmu i na druge spojeve. Pronađen je u mnogim bjelančevinama, ali uvijek u manjoj količini (jajni albumini ~3%, kazein ~2%). Neophodno je potreban za normalni rast životinjskog organizma. U nekim slučajevima upotrebljava se kao lijek.

Metionin kristalizira u bezbojnim pločicama. Topljiv je u vodi, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 8,1$, t. t. (uz razgradnju) 283° .

Kisele alifatske aminokiseline

Asparaginska kiselina, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino-jantarna kiselina), poznata je već odavna (A. Plisson, 1827), a u većem postotku često se pojavljuje u mnogim bjelančevinama, osobito biljnim. Asparaginska kiselina vjerovatno se ne nalazi u bjelančevinama uvijek u slobodnom stanju, već i kao poluamid asparagin $\text{H}_2\text{NOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Sudjeluje u mnogim biološki važnim reakcijama organizma.

Asparaginska kiselina kristalizira u rompskim prizmama, jako je kiselog okusa, t. t. 270° . Teško se topi u hladnoj a lakše u toploj vodi, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 4,7$. Kalcijeva sol asparaginske kiseline netopljiva je u vodi, pa se po tome razlikuje od kalcijevih soli monokarbonskih kiseline. Pri titriranju u vodenoj otopini ponaša se kao jednobazna kiselina.

Glutaminska kiselina, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino-glutarna kiselina), pojavljuje se u svim bjelančevinama osim protaminima, većinom u znatnoj količini (npr. glijadin 47%, kazein 31%). Ima važnu ulogu kod procesa u mozgu. Kristalizira u bezbojnim rompskim kristalima bljutava, slabo kisela okusa. Dobro se topi u vodi, teško u alkoholu, a netopljiva je u eteru. Karakteristično je da se klorhidrat glutaminske kiseline teško topi u solno-kiseloj otopini. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 11,5$, t. t. 225° . Pripravljiva se u većim količinama iz prirodnih bjelančevina za prehrambene svrhe.

Glutaminska kiselina nalazi se u bjelančevinama, kao i asparaginska kiselina, vjerovatno dijelom u obliku svog poluamida, glutamina $\text{H}_2\text{NOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

Antipod L(+)-glutaminske kiseline je D(-)-glutaminska kiselina $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2$. Pojavljuje se u prirodnim bjelančevinama, kao jedina dosad dokazana aminokiselina D-niza. Ova aminokiselina nalazi se npr. u bjelančevinama tumora.

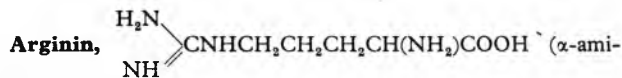
Oksiglutaminska kiselina (α -amino- β -hidroksiglutarna kiselina), $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, pojavljuje se u kazeinu (10,5%) i biljnim bjelančevinama. Kristalizira u širokim prizmama. Vrlo dobro se topi u vodi, a gotovo je netopljiva u alkoholu i eteru, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0,8$.

Bazične alifatske aminokiseline

Lizin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α,ϵ -diaminokapronska kiselina), najprije je otkriven kao produkt hidrolize kazeina. Dokazan je i u mnogim drugim bjelančevinama, nekad u znatnim količinama (albumini krvi 13%, globulini krvi 6%, bjelančevine kvasnih gljivica 9%), a u prirodi se pojavljuje i u slobodnom stanju. Lizin pospješuje okoštavanje u organizmu. Odvajanjem ugljičnog dioksida (dekarboksiliranjem) lizina u procesu gnijiljenja nastaje kadaverin (pentametilendiamin).

Lizin teško kristalizira pa se obično pojavljuje kao bezbojna masa. Lako je topljiv u vodi, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 14,6$, t. t. (uz razgradnju) 224° .

Oksilizin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α,ϵ -diamino- δ -hidroksikapronska kiselina), pojavljuje se u manjim količinama obično uz lizin. Želatina sadrži razmjerno veću količinu oksilizina (do 2%).



no- δ -gvanidinvalerijanska kiselina), nalazi se u neobično velikom postotku u nekim protaminima (do 90%). Koliko je dosad ustanovljeno, arginin se nalazi u sastavu svih bjelančevina i ubrzava rast organizma. Arginin kristalizira u nakupinama pločica ili prizmi gorkog okusa. Lako se topi u vodi, reagira jako lužnato, a na uzduhu navlači ugljični dioksid. T. t. (uz razgradnju) 207° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 12,5$. Kuhanjem s alkalijama i djelovanjem enzima arginaze prelazi u ornitin.

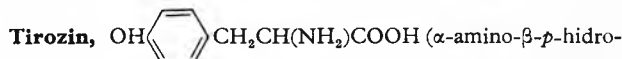
Ornitiin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α,δ -diamino-valerijanska kiselina), srodan je argininu, a nalazi se u sastavu samo nekih bjelančevina. Iz ove aminokiseline nastaje procesom gnijiljenja, uz odvajanje ugljičnog dioksida, biogeni amin putrescin. Ornitiin veže u organizmu ptica (grč. *ὄρνις ornys ptica*) otrovnu benzojevu kiselinu koja se oslobađa razgradnjom aromatskih aminokiseline, pa tako nastaje orniturna kiselina.

Citrulin, $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino- δ -ureidovalerijanska kiselina), nalazi se u manjim količinama u nekim bjelančevinama. Vjerovatno nastaje kao međuproizvod izgradnji arginina.

Aromatske (karbocikličke) aminokiseline

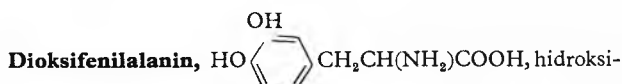
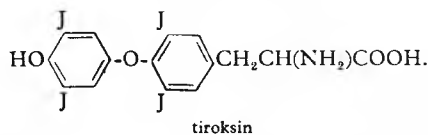
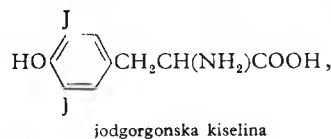
Neutralne aromatske aminokiseline.

Fenilalanin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -amino- β -fenilpropionska kiselina), nalazi se u manjoj količini u mnogim, osobito biljnim, bjelančevinama (zein 8%, jajni albumini i bjelančevine soje 5%). Kristalizira u listićima ili iglicama gorka okusa, t. t. 283° . Topljiv je u vodi, a teško topljiv u alkoholu, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 35,1$.



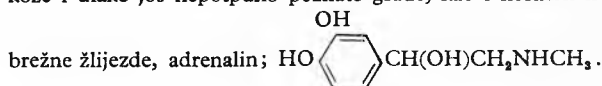
ksifenilpropionska kiselina, *p*-oksifenilalanin), otkrio je još J. Liebig 1846 u siru (grč. *τύρος tyros sir*). U manjim količinama nalazi se u sastavu većine bjelančevina, jedino ga fibroin svile sadrži oko 13% i fibrin 6%. U relativno većoj količini nalazi se i u keratinu (2,9...5,2%), u kojem je, pored cistina, karakteristična sastojina. Zato se procesom orožavanja pokožice i dlaka povisuje i sadržaj tirozina, pa tako njegova količina može služiti i kao neka vrsta mjere za stupanj orožavanja. Kristalizira u sitnim bezbojnim iglicama bljutava okusa. Teško se topi u vodi, a netopljiv je u alkoholu i eteru, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 8,6$. Zagrijavanjem se razgrađuje i tali na $314\text{--}318^\circ$ dajući pri tom miris po paljenoj rožnatoj tvari.

Jodni derivat tirozina je jodgorgonska kiselina (dijodtirozin, 3,5-dijod-4-oksifenilalanin), koja stoji u uskom kemijskom srodstvu s hormonom tiroksinom žlijezde štitnjače:



derivat je tirozina, iz kojega nastaje djelovanjem enzima tirozinaze. Topi se u vodi, t. t. (uz razgradnju) 280° .

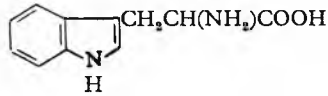
Od dioksifenilalanina odvođe se melanini, tamni pigmenti kože i dlake još nepotpuno poznate građe, kao i hormon nadbu-



Heterocikličke aminokiseline

Neutralne heterocikličke aminokiseline.

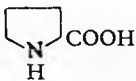
Triptofan (α -amino- β -indolpropionska kiselina, β -indolalanin) za životne procese veoma je važna aminokiselina koja se nalazi u gotovo svim bjelančevinama, iako obično u razmjerno malim količinama (fibrin 3%, jajni albumini 1,6%). Kristalizira u bezbojnim listićima koji



su gotovo bez okusa. Teško se topi u vodi i alkoholu, $[\alpha]_D^{20} = -31,5$, t. t. 289° (uz razgradnju i promjenu boje).

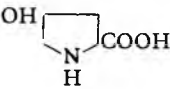
Triptofan je dosta osjetljiv pa se razgrađuje pri hidrolitskom cijepanju bjelančevina kiselinama, ali hidrolitskim cijepanjem bjelančevina pomoću enzima tripsina ostaje nerazgrađen. Produkti razgradnje triptofana su, među ostalim, skatol i indoksil, koji dolaze u izmetinama. Triptofan je, kao i tirozin, po svojoj građi sličan nekim hormonima, alkaloidima i melaminima.

Prolin (α -pirolidinkarbonska kiselina) nalazi se u sastavu mnogih bjelančevina, a u naročito velikoj količini sadrže ga kolagen, $\sim 17,5\%$, i glijadin, $\sim 13\%$. Prolin kristalizira u malim bezbojnim prizmama jako slatkog okusa. Slabo se topi ne samo u vodi već i u apsolutnom alkoholu, čime se razlikuje od ostalih aminokiselina; $[\alpha]_D^{20} = -84,9$. Pri zagrijavanju počinje se razgrađivati na 215° .

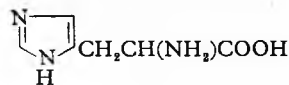


Prolin uz oksiprolin zauzima posebno mjesto među sastojcima bjelančevina jer je u njima atom dušika aminogrupe uključen u pirolidinski prsten. Oni se stoga ubrajaju u α -iminokiseline i ne posjeduju primarnu aminogrupu kao sve ostale prirodne aminokiseline. Povezivanje prolina i oksiprolina u peptidski lanac vrši se, prema tome, preko iminogrupe ($-\text{NH}-$), dakle direktnim ugrađivanjem prstena. Ovaj način povezivanja uvjetuje posebne strukturne osobine bjelančevina koje ih sadrže (v. *Bjelančevine*).

Oksiprolin (γ -hidroksi- α -pirolidinkarbonska kiselina) teško se može izolirati, a u većoj količini sadrži ga kolagen (10,8%). Oksiprolin kristalizira u plosnatim kristalima slatkog okusa. Lako se topi u vodi, a za razliku od prolina nije topljiv u apsolutnom alkoholu; $[\alpha]_D^{20} = 75,2$, t. t. (uz razgradnju) 270° .

**Bazične heterocikličke aminokiseline**

Histidin (α -amino- β -imidazolpropionska kiselina, imidazolalanin) nalazi se u mnogim bjelančevinama, ali obično u manjim koli-

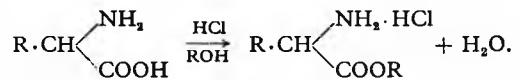


činama (jajni albumini 2,4%, bjelančevine soje 2,9%, bjelančevine kvasnih gljivica 3,8%). U većoj količini ($\sim 7\%$) nalazi se u hemoglobinu, pa je neophodno potreban za njegovo stvaranje u organizmu. Pri dekarboksiliranju enzimima stvara se od ove aminokiseline biološki važan histamin. Histidin kristalizira u šestorokutnim pločicama bljutava okusa; t. t. 270° . Teško se topi u hladnoj, bolje u toploj vodi, u organskim otapalima gotovo se ne topi. $[\alpha]_D^{20} = -39,0$. Građu histidina karakterizira to što u svojoj molekuli sadrži uz jednu aminogrupu ($-\text{NH}_2$) u bočnom lancu i jednu iminogrupu ($-\text{NH}-$) u imidazolovu prstenu.

VAŽNIJE KEMIJSKE REAKCIJE AMINOKISELINA

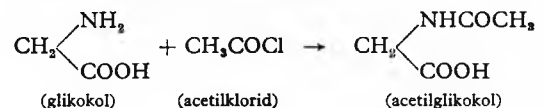
Reakcije uvjetovane karboksilnim grupama i aminogrupama zajedničke su svim aminokiselinama, a naročito služe za razdvajanje i kvantitativno određivanje pojedinih aminokiselina. Reakcija koju uvjetuje organski ostatak (radikal) aminokiseline karakteristična je za pojedine aminokiseline i pretežno služi za njihovo dokazivanje. Ispitivanje kemijskih reakcija aminokiselina omogućuje uvid u kemijska i fizikalno-kemijska svojstva bjelančevina.

Esterifikacija aminokiselina obično se vrši plinovitim klorovodikom u apsolutnom alkoholu:



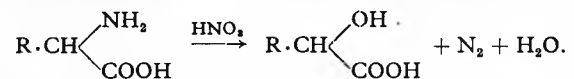
Iz dobivenih solno-kiselih soli (klorhidrata) lako se dodatkom alkalija oslobađaju esteri odgovarajućih aminokiselina. Ovi esteri većinom su lako hlapljive, bezbojne tekućine različite tačke ključanja, te se esteri pojedinih aminokiselina mogu jedni od drugih odvojiti frakcioniranom destilacijom u vakuumu. Na takvu postupku osniva se ester-metoda E. Fischera za izoliranje aminokiselina iz hidrolizata bjelančevina.

Acetiliranje. Aminokiseline se mogu acetilirati, benzoilirati itd. Tim postupcima blokiraju se njihove aminogrupe pa se dobivaju produkti s karakterom kiselina, npr.:



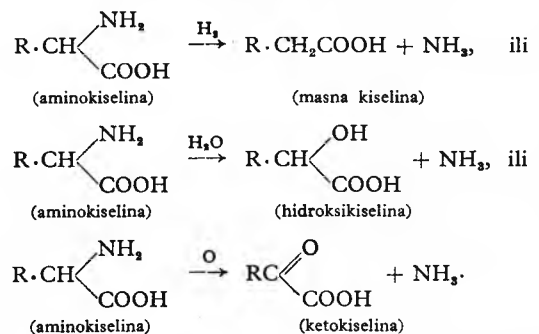
Ove se kiseline teško tope u vodi, a često služe za izdvajanje i identificiranje odgovarajućih aminokiselina iz raznih njihovih smjesa. Acetiliranje je važno u sintezi polipeptida pomoću kiselinskih klorida (v. *Bjelančevine*).

Dezaminiranje. Djelovanjem dušičnate kiseline na aminokiseline nastaju oksikiseline, pri čemu se oslobađa dušik:

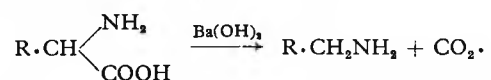


Ova reakcija poslužila je D. D. van Slykeu za određivanje količine slobodnih aminogrupa u bjelančevinama ili proizvodima njihove razgradnje; oslobođeni se dušik određuje volumetrijski. Kako se hidrolizom bjelančevina oslobađa sve veći broj aminogrupa, na ovaj se način može pratiti stupanj razgradnje bjelančevina.

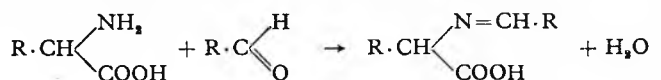
U organizmima se pored transaminiranja (intermolekularnog prenošenja aminogrupe) vrše i različiti procesi dezaminiranja pojedinih aminokiselina pomoću enzima dezaminaza. Pri tom se otcepljuje aminogrupa u obliku amonijaka pa ostaju odgovarajući spojevi bez dušika. Prema tome da li se dezaminiranje vrši redukcijom, hidrolizom ili oksidacijom, nastaju odgovarajuće masne kiseline, hidroskikiseline ili ketokiseline:



Decarboksiliranje se ne primjenjuje za analitička određivanja kao dezaminiranje, ali je značajno pri razgradnji aminokiselina u organizmu. Decarboksiliranjem se otcepljuje ugljični dioksid iz karboksilne grupe aminokiselina, pa na taj način nastaju odgovarajući biološki važni amini. Reakcije se vrše pomoću enzima (decarboksilaze) ili umjetnim putem, zagrijavanjem sa suhim barijevim hidroksidom:



Reakcije s aldehidima. Aminokiseline reagiraju s aldehidima, pri čemu se maskira bazičnost njihovih aminogrupa:

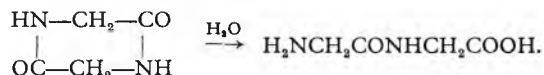


Odgovarajuća reakcija s formaldehidom služi za provođenje tzv. formolske titracije aminokiselina po Sørensen. Tim postupkom mogu se odrediti slobodne karboksilne grupe aminokiselina i bjelančevina.

Dehidriranje. Dehidriranjem aminokiselina nastaju anhidridi, tzv. diketopiperazini, npr.:

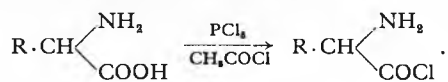


Zagrijavanjem diketopiperazina s koncentriranom solnom kiselinom dolazi do cijepanja jednog amidnog veza, pa nastaju dipeptidi:



E. Fischer je 1901 na taj način prvi put priredio peptide sintetskim putem.

Kloriranje. Kloriranjem aminokiselina dobivaju se veoma reaktivni kiselinski kloridi, koji služe za priređivanje peptida s dužim polipeptidskim lancem (v. *Bjelančevine*). Kiselinski kloridi dobivaju se kloriranjem aminokiselina pomoću fosforog pentaklorida u acetilkloridu kao otapalu:



Reakcije taloženja. Poput bjelančevina, i aminokiseline se talože iz svojih otopina dodavanjem mnogih organskih spojeva i soli teških metala, jer se stvaraju razni teško topljivi kompleksi (v. *Bjelančevine*). Ove reakcije taloženja često služe za dokazivanje i izdvajanje pojedinih aminokiselina.

Obojene reakcije. Razne obojene reakcije služe za dokazivanje pojedinih aminokiselina ili njihovih grupa (v. *Bjelančevine*).

Oksidacija. Djelovanjem oksidacionih sredstava (H_2O_2 , NaOCl) na aminokiseline nastaju većinom prvi niži aldehidi, amonijak i ugljični dioksid.

KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE AMINOKISELINA

Kvantitativno određivanje aminokiselina ne može se provesti jednostavnom direktnom titracijom zbog toga što se prisutne slobodne karboksilne grupe i aminogrupe međusobno sprečavaju u reagiranju. Stoga se mora onemogućiti djelovanje jedne ili druge grupe, već prema tome da li se želi provesti acidimetrijsko ili alkalimetrijsko određivanje. To se postiže kemijskim blokiranjem, npr. blokiranjem aminogrupe pomoću formaldehida po Sørensen, ili jednostavnije tako da se titriranje, namjesto u vodenoj otopini, provodi u nekom otapalu s nižom dielektričnom konstantom, npr. u alkoholu po Waldschmidt-Leitzu ili acetonu po Linderström-Langu.

U novije se vrijeme za kvantitativno određivanje pojedinih aminokiselina upotrebljavaju biološke metode i kromatografska adsorpcijska analiza. Na tim postupcima osnivaju se vrlo tačne specifične metode za kvantitativno određivanje gotovo svih važnijih aminokiselina.

METABOLIZAM AMINOKISELINA

Aminokiseline su neophodno potrebne sastojine u ishrani ljudi i životinja koje su na višem stupnju razvoja. U organizam se unose bjelančevinama. Djelovanjem odgovarajućih hidrolitičkih enzima (pepsina, tripsina, erepsina) probavni sokovi želuca i crijeva cijepaju bjelančevine najprije na albumoze i peptone, pa konačno na aminokiseline. Nastale a. prelaze u krv, koja ih dovodi do tkiva, gdje u prvom redu služe za izgradnju bjelančevina potrebnih organizmu ili za regeneraciju njegovih bjelančevina, koje se životnim procesima neprestano troše. Neke a. se razgrađuju (sagorijevaju) stvarajući energiju potrebnu za život stanica, a dušik se izlučuje kao mokraćevina. U ovim procesima aminokiseline se podvrgavaju nizu tzv. metaboličkih reakcija, zajedno s ugljikohidratima i mastima, koji se također hranom dovode u organizam. Pri tom vjerojatno ima važnu ulogu enzim katepsin.

U metaboličkim procesima sudjeluju sve a. što ih sadrže prirodne bjelančevine. Svaka aminokiselina ima pri tom poseban zadatak, pa su stoga sve potrebne organizmu. Međutim, dok neki jednostavni organizmi mogu izgraditi sve aminokiseline čak i iz anorganskih sastojina, ljudski organizam, kao i organizmi životinja na višem stupnju razvoja, mogu izgraditi samo neke aminokiseline (tzv. neesencijalne ili nadoknadive aminokiseline), i to iz odgovarajućih organskih spojeva. Ostale aminokiseline (esencijalne ili nenadoknadive aminokiseline) moraju se hranom unijeti u organizam. Nenadoknadive su ove aminokiseline: valin, leucin, izoleucin, treonin, metionin, lizin, arginin, fenilalanin, triptofan, histidin.

Oskudica nenadoknadivih aminokiselina u ishrani mladog organizma uzrokuje zastoj u rastu, a u odraslih izaziva iscrpenost. Stoga se biološka vrijednost bjelančevina u hrani, osim po probavljivosti, mjeri i količinom nenadoknadivih aminokiselina. Sadržaj nenadoknadivih aminokiselina u nekim bjelančevinama koje služe za ishranu prikazan je u tablici.

SADRŽAJ ESENCIJALNIH AMINOKISELINA U NEKIM BJELANČEVINAMA

Aminokiseline	Bjelančevine						
	jajeta	mlijeka	ribljeg mesa	soje	kvasnih gljivica	pšenice	želatine
Valin	7,1	7,4	6,7	5,6	4,8	3,6	2,5
Leucin	9,2	10,2	8,8	8,1	5,1	6,4	3,7
Izoleucin	7,6	7,5	5,8	7,0	3,8	4,1	1,7
Treonin	5,3	4,6	3,4	3,3	4,1	3,3	1,5
Metionin	3,1	2,3	2,9	1,1	0,8	1,3	0,8
Lizin	7,3	8,7	8,6	7,5	9,0	2,7	4,3
Arginin	5,7	3,0	5,8	6,9	9,0	3,3	7,6
Fenilalanin	5,4	5,1	3,9	5,2	2,2	4,2	2,0
Triptofan	1,6	1,6	1,1	1,6	1,4	1,0	0,0
Histidin	2,4	2,7	2,5	2,9	3,8	2,6	1,0
Ukupno nenadoknadive aminokiseline	54,7	53,1	49,5	49,2	44,0	32,5	25,1

Način razgradnje aminokiselina u metaboličkim procesima veoma je složen, a vrši se obično dekarboksiliranjem i dezaminiranjem aminokiselina. Dekarboksiliranjem nastaju ugljični dioksid i amini s jednim ugljikovim atomom manje nego što ima odgovarajuća aminokiselina. Dezaminiranjem nastaju odgovarajuće masne kiseline, hidroksikiseline i ketokiseline. Takvom razgradnjom aminokiselina stvaraju se pretežno otrovni proizvodi kao što su izovalerijanska kiselina, histamin, tiramin i tzv. ptomaini, u koje se ubraja putrescin i kadaverin; osim toga stvaraju se ugljični dioksid, amonijak, sumporovodik itd. Razgradnjom aminokiselina koje sadrže sumpora nastaju razni merkaptani. Razgradnjom triptofana nastaje indolilpropionska kiselina, indolilactena kiselina, skatol i indol.

Aminokiseline se razgrađuju i djelovanjem kvasnih gljivica, pa nastaju alkoholi s jednim ugljikovim atomom manje nego što imaju odgovarajuće aminokiseline.

U najnovije vrijeme a. služe za priređivanje raznih hranjivih preparata u obliku otopine, paste ili praha. Takvi proizvodi služe u prehrani, zatim kao začini, u farmaceutske svrhe, a također za ishranu nekih bolesnika koji ne mogu probaviti hranu. U tom slučaju mogu se davati u hrani ili neposrednim ubrizgavanjem odgovarajuće otopine u krv. Ubrizgavanje nerazgrađenih bjelančevina ugrožavalo bi život. Kako oskudica pojedinih aminokiselina u hrani dovodi do specifičnih oboljenja, izolirane se aminokiseline primjenjuju i u medicinskoj praksi. Aminokiseline i njihove smjese upotrebljavaju se i kao hranjivo tlo za pripremljanje kultura nekih mikroorganizama.

LIT.: D. M. Greenberg (ed.), Amino acids and proteins; theory, methods, application, Springfield, Ill. 1950. — R. J. Block i D. Bolling, The amino acid composition of proteins and foods, Springfield, Ill. 1951. — J. P. Greenstein i M. Winitz, Chemistry of the amino acids, New York 1961. B. Glo.