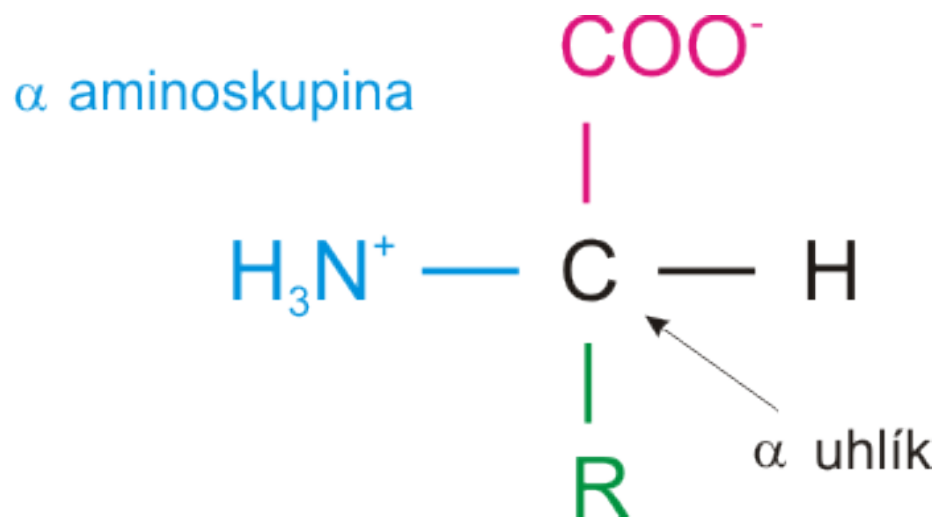


Aminokyseliny - stavební kameny bílkovin

- Obecná struktura, popis
- Přehled aminokyselin
- Významné vlastnosti
 - Chiralita
 - Acidobazicita
 - Polarita
 - Reaktivita

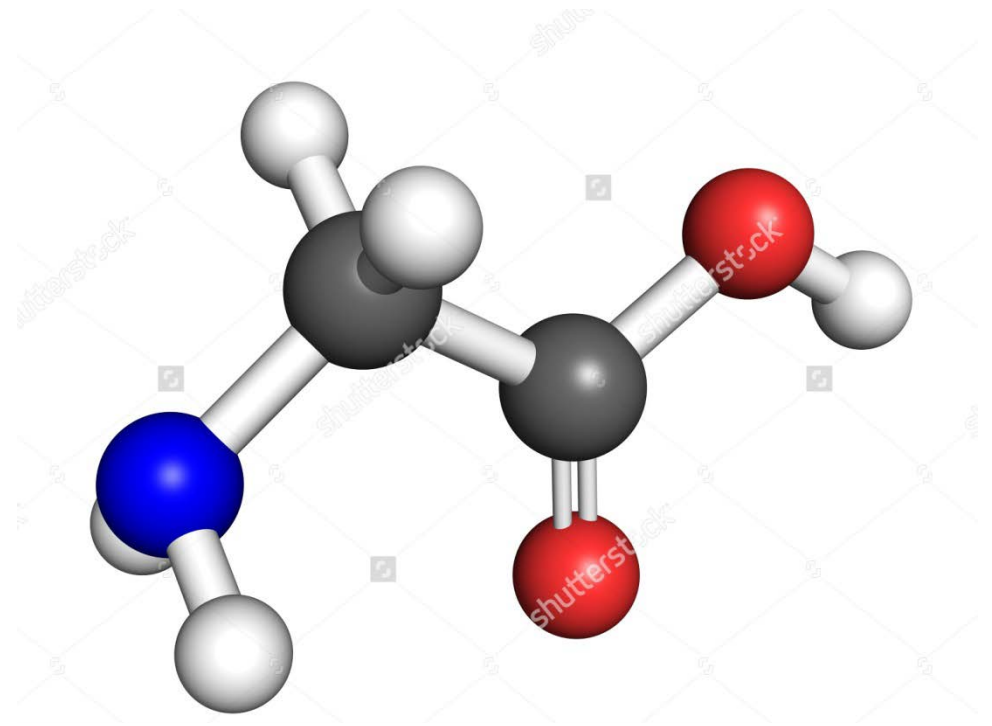
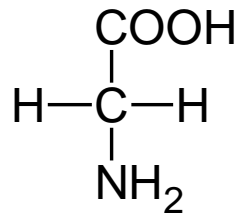


α -aminokyseliny (2-aminokyseliny)
R - specifický zbytek jednotlivých AK

- 20 (+ 2) + v bílkovinách, **proteinogenní**, kódované
 - Derivatizované - posttranslační modifikace
 - esenciální x neesenciální
- Dělení podle struktury - významných vlastností
 - Nepolární - neutrální - alifatické
 - Polární nedisociované (zbytky R)
 - Disociované (zbytky R)
 - Kyselé
 - Bazické
- Jiné dělení, prolínání skupin
 - Aromatické
 - Sirné
 - Heterocyklické apod.
- Volné AK a deriváty, složky jiných biomolekul
 - z biologických systémů izolováno několik set různých aminokyselin

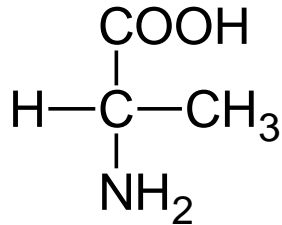
aminokyseliny bez postranního řetězce

Glycin (Gly, G):



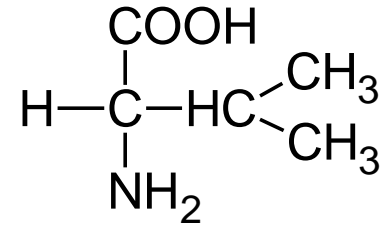
aminokyseliny s uhlovodíkovým nesubstituovaným řetězcem

Alanin (Ala, A):



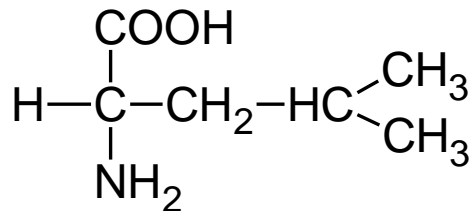
Valin (Val, V):

esenciální



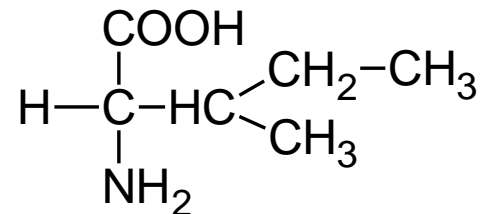
Leucin (Leu, L):

esenciální



Isoleucin (Ile, I):

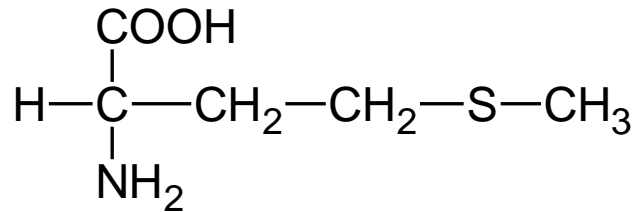
esenciální



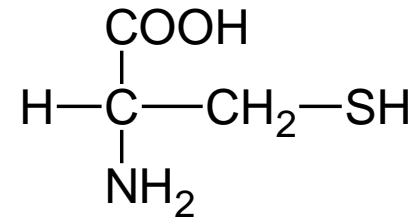
aminokyseliny se sirnou skupinou v postranním řetězci

Methionin (Met, M):

esenciální

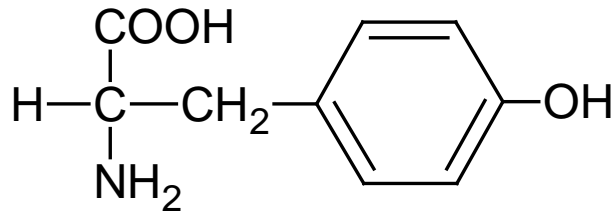


Cystein (Cys, C):



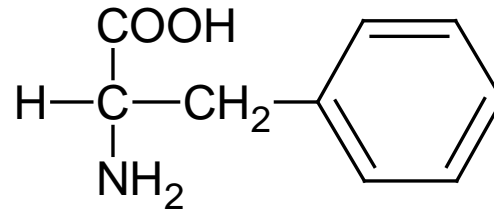
aminokyseliny s aromatickým postranním řetězcem

Tyrosin (Tyr, Y):



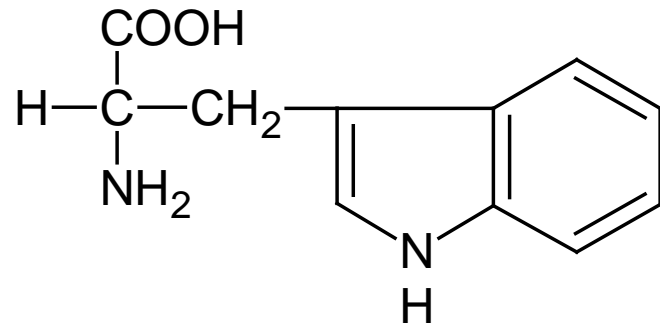
Fenylalanin (Phe, F):

esenciální



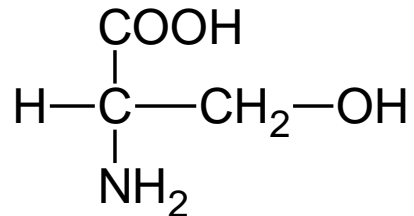
Tryptofan (Trp, W):

esenciální



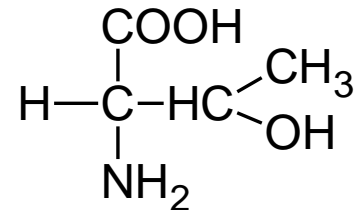
aminokyseliny s hydroxylem v postranním řetězci

Serin (Ser, S):



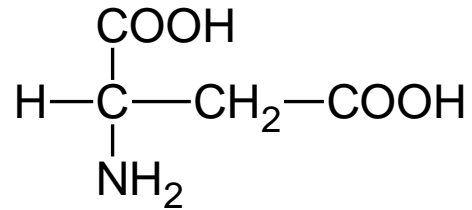
Threonin (Thr, T):

esenciální

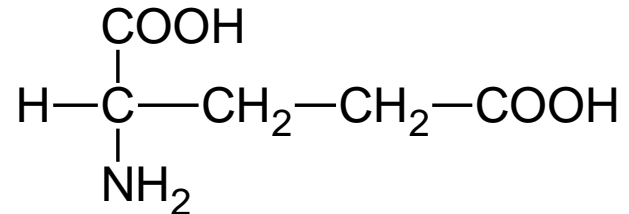


aminokyseliny s karboxylem v postranním řetězci

Asparagová kyselina (Asp, D):

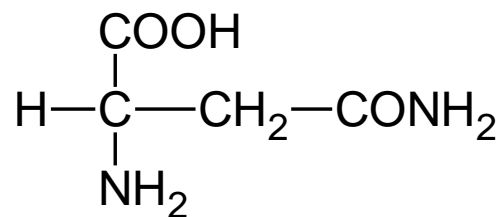


Glutamová kyselina (Glu, E):

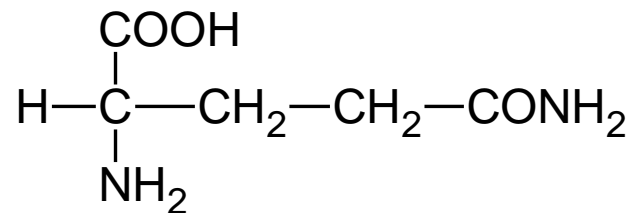


aminokyseliny s karboxamidovou skupinou v postranním řetězci

Asparagin (Asn, N):

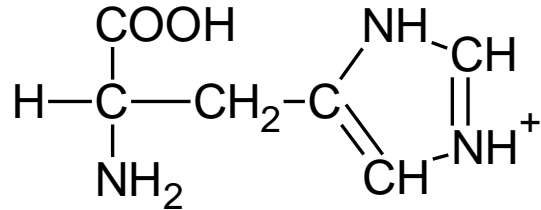


Glutamin (Gln, Q):



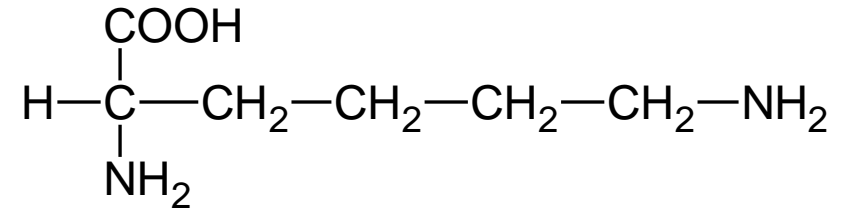
aminokyseliny s postranním řetězcem s bazickou skupinou

Histidin (His, H):

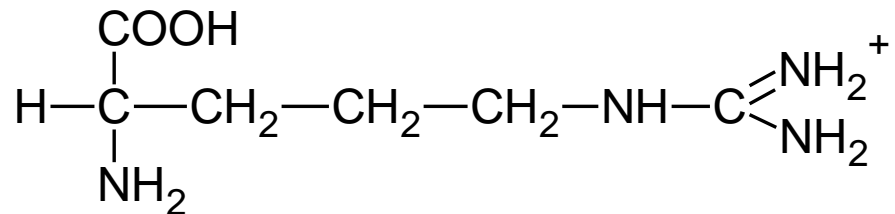


Lysin (Lys, K):

esenciální

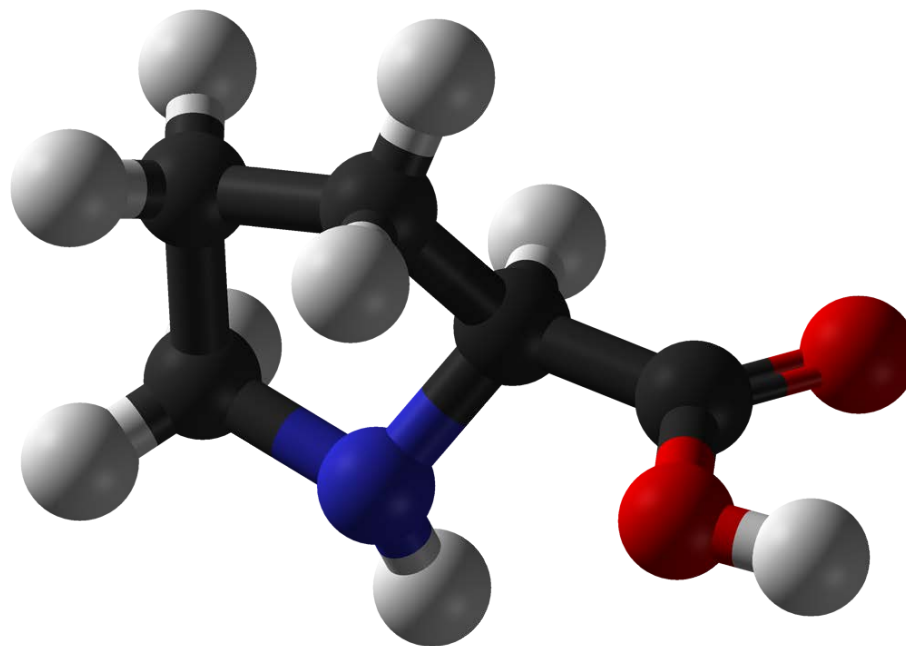
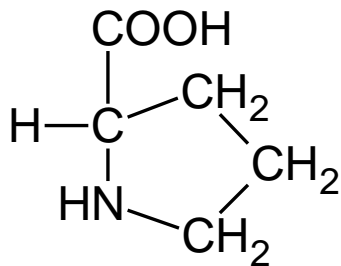


Arginin (Arg, R):



aminokyseliny s postranním řetězcem jako součástí kruhu

Prolin (Pro, P):



Názvy a zkratky

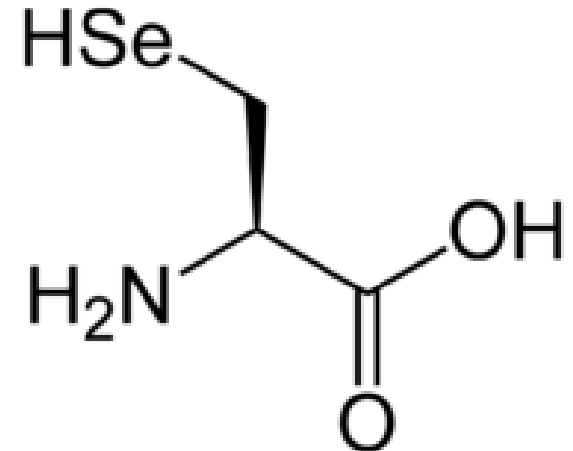
Troj- a jednopísmenkové

AMK	Symboly		AMK	Symboly	
glycin	Gly	G	methionin	Met	M
alanin	Ala	A	glutamová kyselina	Glu	E
valin	Val	V	asparagin	Asn	N
leucin	Leu	L	glutamin	Gln	Q
izoleucin	Ile	I	lysin	Lys	K
serin	Ser	S	arginin	Arg	R
threonin	Thr	T	tyrosin	Tyr	Y
cystein	Cys	C	fenylalanin	Phe	F
histidin	His	H	tryptofan	Trp	W
prolin	Pro	P	asparagová kyselina	Asp	D

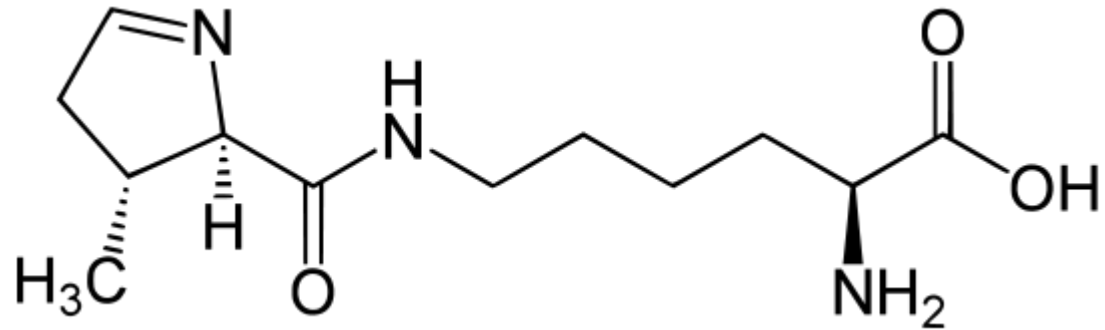
21. proteinogenní aminokyselina - selenocystein (Sec, U)

Selenocystein (Se-Cys)

vyšší redukční potenciál než Cys - v bílkovinách s antioxidační aktivitou v enzymech (glutathion peroxidasy, formiát dehydrogenasy, glycin reduktasy, některé hydrogenasy).



22. proteinogenní aminokyselina - pyrrolysin (Pyl, O)



u některých archebakterií (*Methanosarcina barkeri*) enzym monomethylaminmethyltransferasa

Esenciální aminokyseliny u člověka

- přísun z potravy
- člověk není schopen syntetizovat jejich uhlíkovou kostru

Arginin*

Histidin*

Isoleucin

Leucin

Valin

Lysin

Methionin

Threonin

Fenylalanin

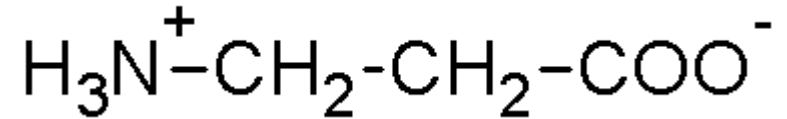
Tryptofan

* Esenciální pouze u dětí, ne u dospělých

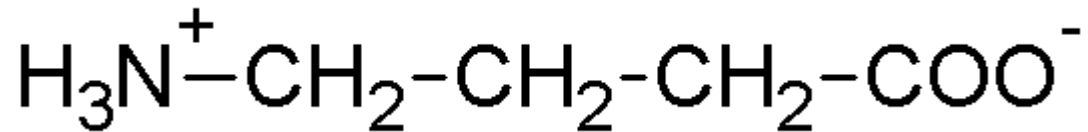
limitní aminokyseliny - využití aminokyselin z přijatých bílkovin závisí na obsahu nejméně zastoupené esenciální aminokyseliny
Lys, **Met** nízké zastoupení v rostlinné potravě

Nekódované aminokyseliny

β - alanin je prekurzorem vitamínu
(panthotenové kyseliny)



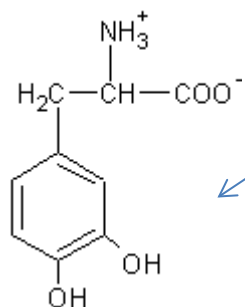
γ - aminobutyrate je inhibitor přenosu informací mezi nervovými buňkami



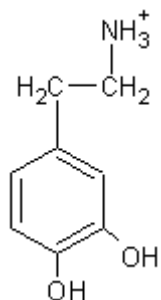
Nekódované aminokyseliny

deriváty tyrosinu - katecholaminy

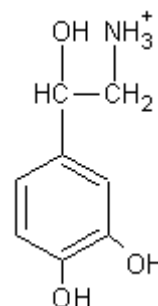
alkylaminoderivát
o - dihydroxybenzenu (pyrokatecholu)



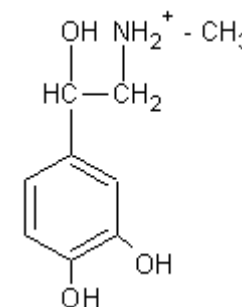
DOPA



dopamin



noradrenalin (norepinefrin)

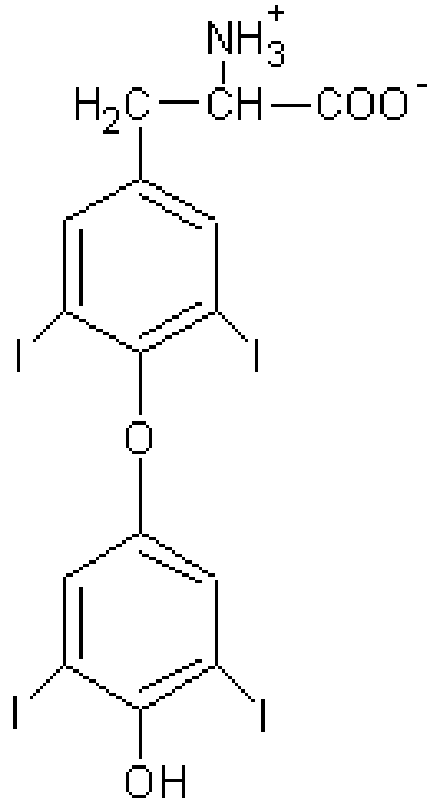


adrenalin (epinefrin)

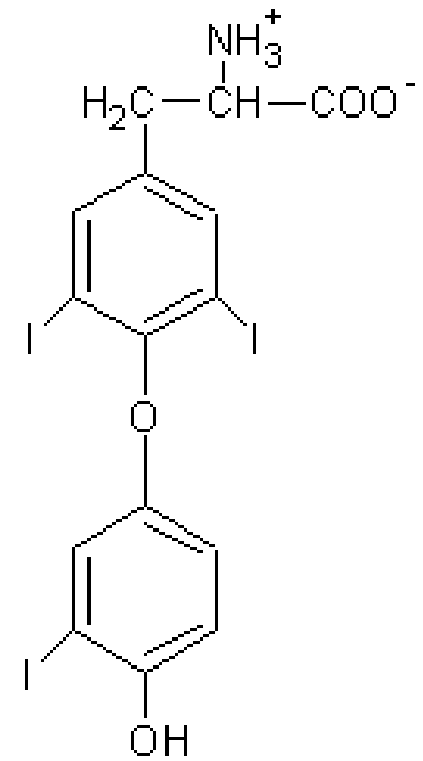
hormony a neurotransmitery

Nekódované aminokyseliny

jodderiváty tyrosinu



thyroxin

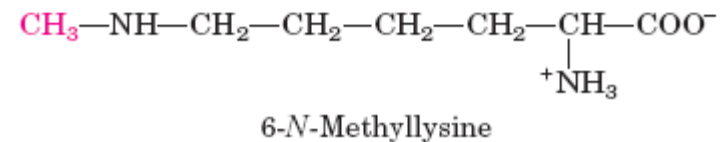
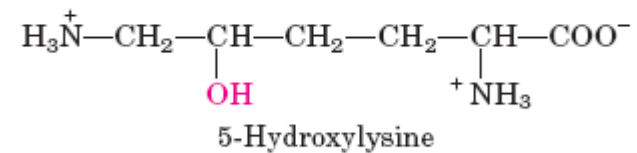
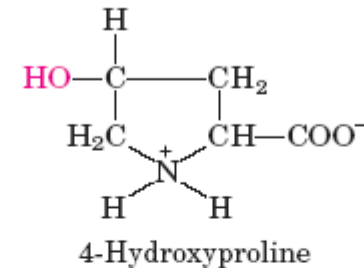
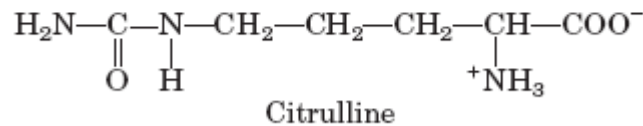
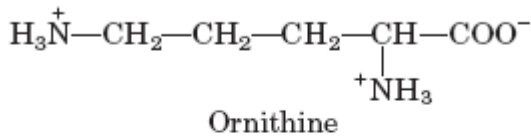
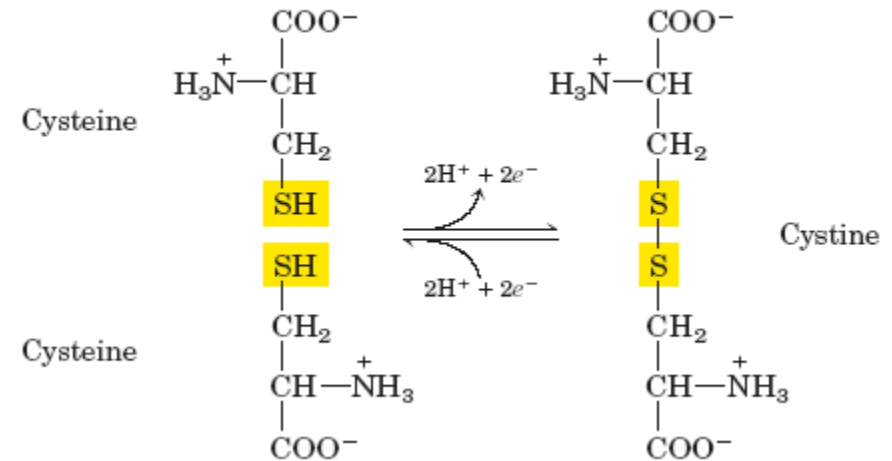


trijodthyronin

hormony štítné žlázy

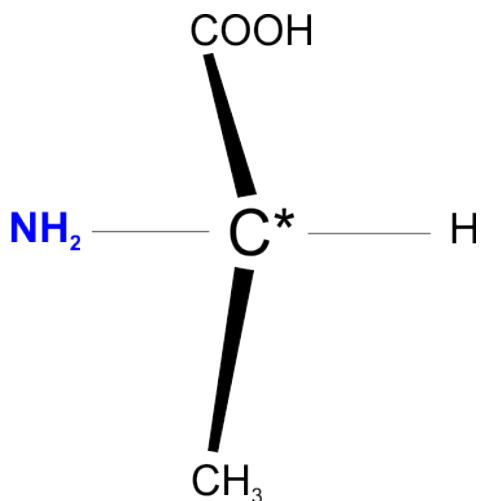
Nekódované aminokyseliny

- hydroxyprolin, hydroxylysin - v kolagenu
- methyllysin - součást svalového vlákna
- γ -karboxyglutamát - v prothrombinu (srážení krve)
- ornithin, citrullin - velmi důležité meziprodukty syntézy argininu a účastníci močovinového cyklu

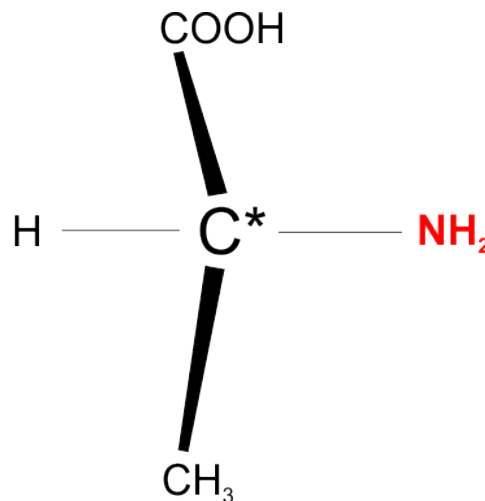


Konfigurace L, D

Způsob převedení trojrozměrného vzorce do roviny



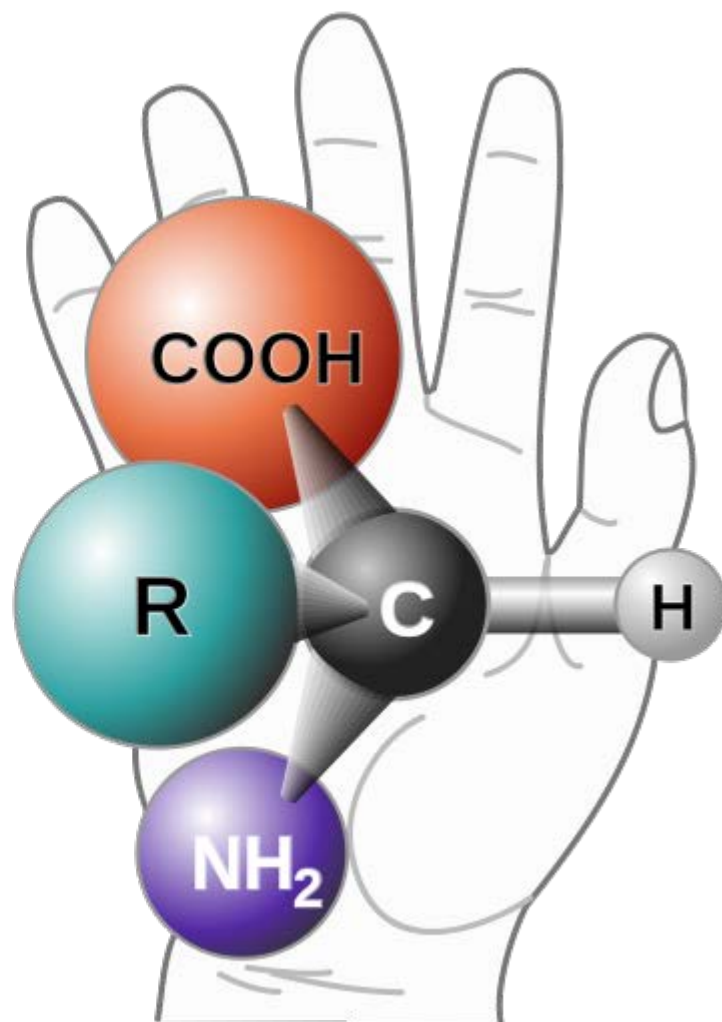
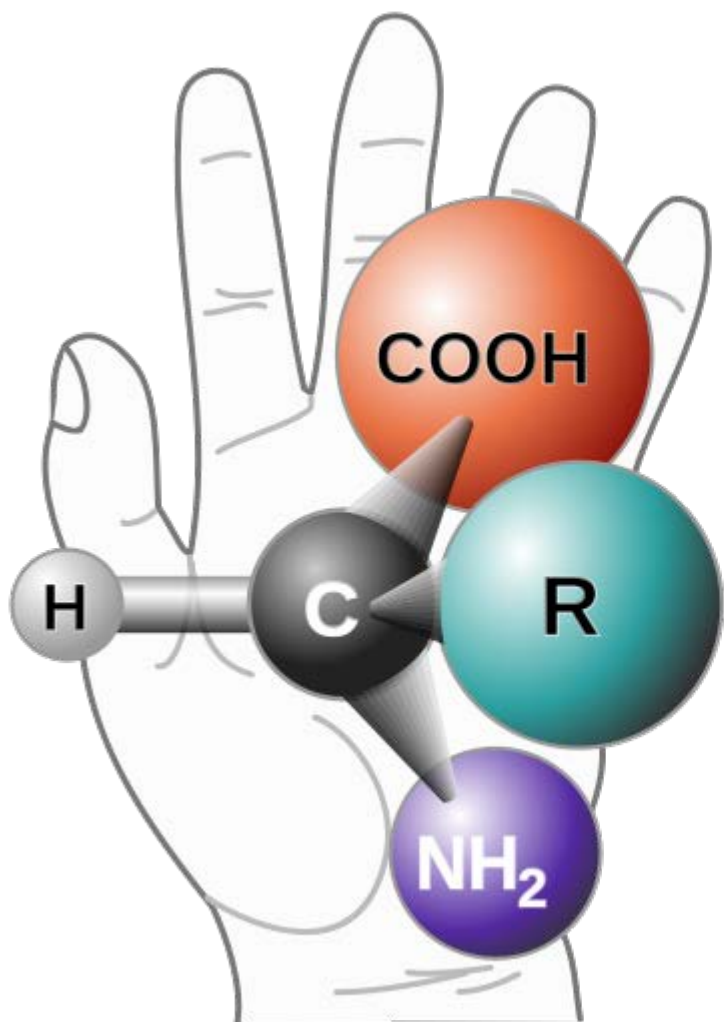
L - Alanin



D - Alanin

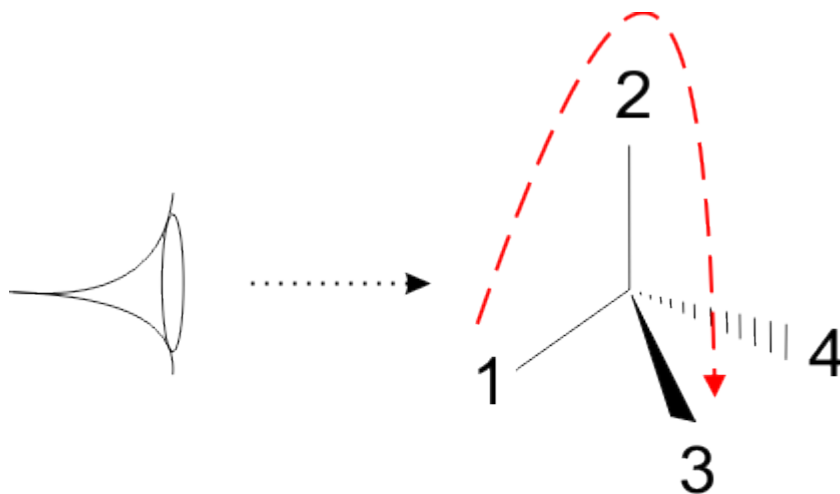
Emil Fischer

hlavní uhlíkatý řetězec představuje svislici, kterou orientujeme obvykle tak, že skupina v nejvyšším oxidačním stavu je nahoře. Atomy resp. skupiny atomů na chirálním atomu zapisujeme tak, jak se nám jeví z pohledu do tupého úhlu vazeb mezi atomy uhlíku (vpravo, vlevo)



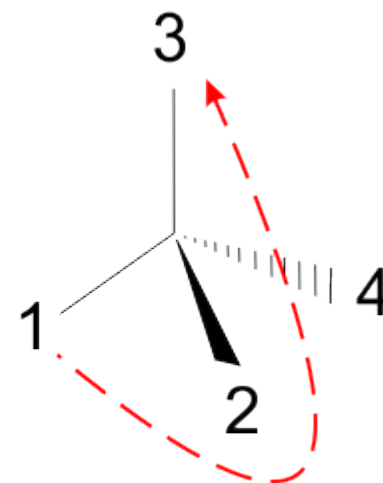
Konfigurace R, S

Cahn, Ingold a Prelog



R konfigurace

po směru hodinových ručiček



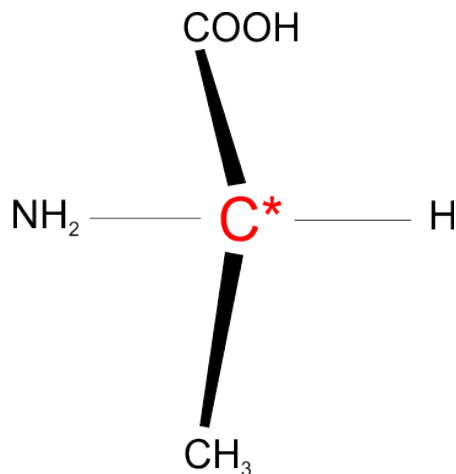
S konfigurace

proti směru hodinových ručiček

Dohodnuté pravidlo:

- 1) Určení priority substituentů, kde kriteriem je hodnota protonového čísla atomu přímo vázaného na centrum chiraloty. Jsou-li na centrum chiraloty vázány dva stejné atomy, postupujeme po vazbách od centra chiraloty tak dlouho, až nalezneme rozdíl v hodnotě protonového čísla připojených substituentů
- 2) Na model se díváme vždy ve směru vazby chirální atom - substituent s nejmenším protonovým číslem (většinou vodík, na obrázku číslo 4). Pro názornost používáme představu, že tato vazba představuje tyč volantu, na jehož obvodě jsou rozloženy další substituenty
- 3) Konfiguraci na centru chiraloty určíme podle toho, jaký směr otáčení volantem vystihuje posloupnost priorit (1-3). Směr doprava označujeme symbolem **R** (rectus - pravý), opačný směr symbolem **S** (sinister - levý)

S výjimkou glycinu všechny kódované aminokyseliny obsahují **asymetrický uhlík**

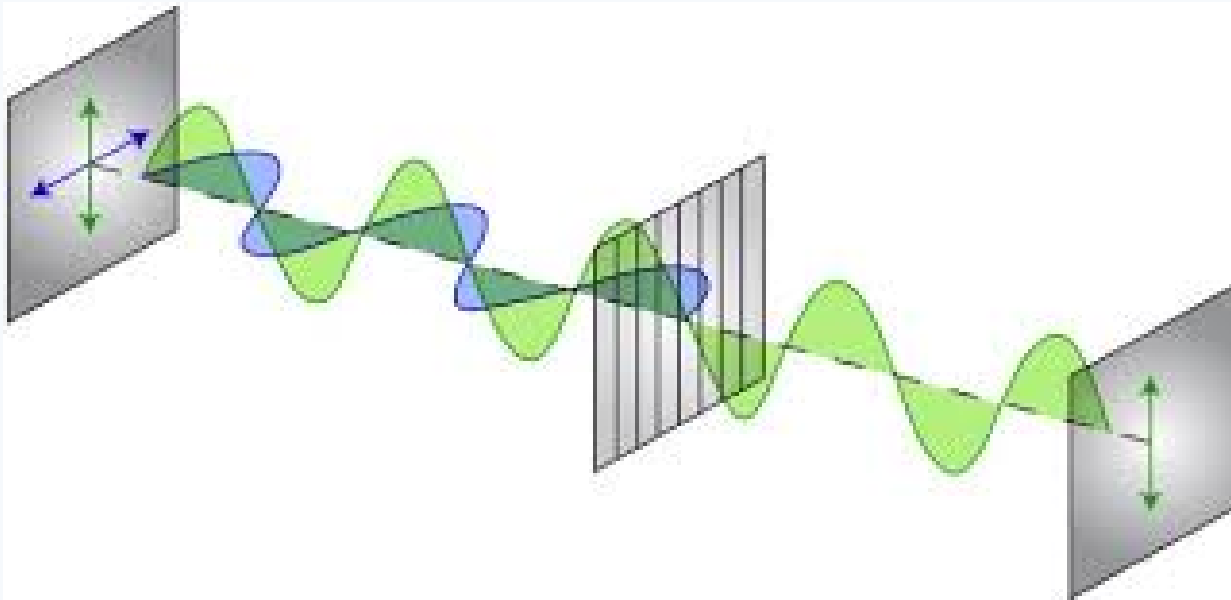


L - Alanin

Chirální sloučenina

- nemá rovinu ani střed symetrie
- je opticky aktivní - stáčí rovinu polarizovaného světla
 - stáčí rovinu polarizovaného světla doleva
 - + stáčí rovinu polarizovaného světla doprava

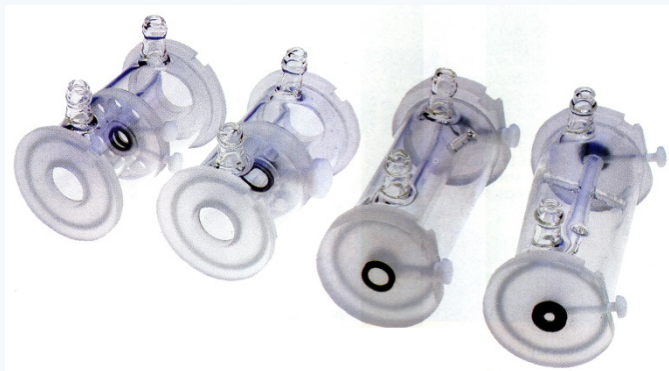
Polarimetrie



Otáčení roviny polarizovaného záření

Použití:

- Určování koncentrace opticky aktivních látek ($a \sim c$) – sacharimetry
- Studium vztahů mezi strukturou a vlastnostmi látek



Polarimetrické cely

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\tau} \cdot l \cdot c$$

$[\alpha]_{\lambda}^{\tau}$ měrná otáčivost při dané vlnové délce a teplotě
 l délka optické dráhy
 c koncentrace opticky aktivní látky

polarizované záření lze získat:

Odrazem

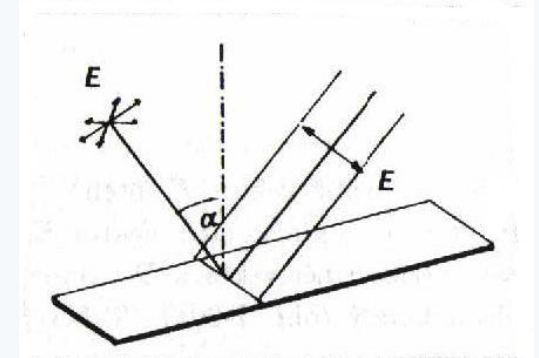
K úplné polarizaci dochází pod Brewsterovým úhlem

Lomem (částečná polarizace)

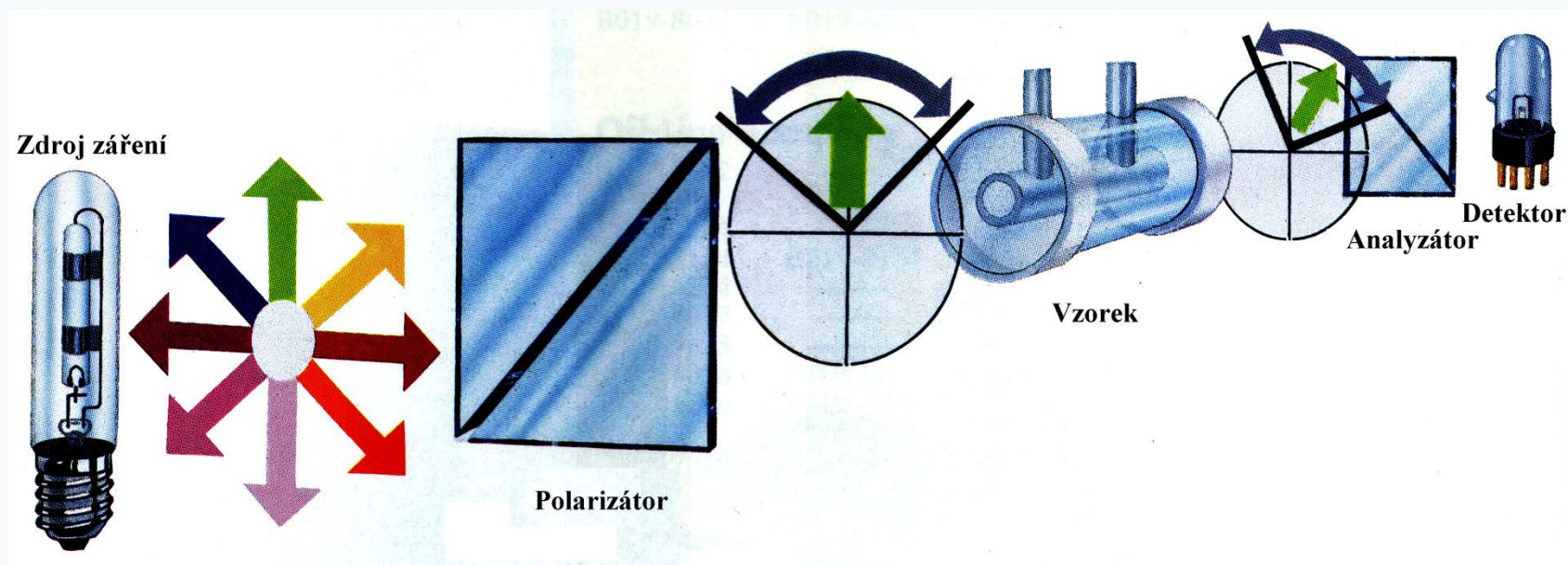
Dvojlomem

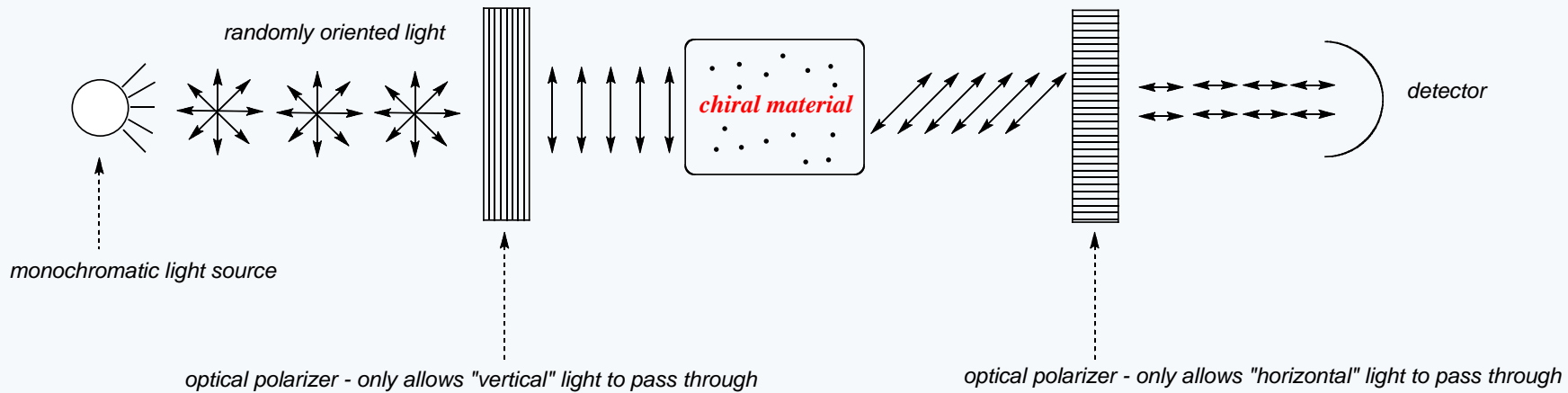
Anizotropní krystaly (islandský vápenec)

Pomocí polarizačního filtru (polaroidu)

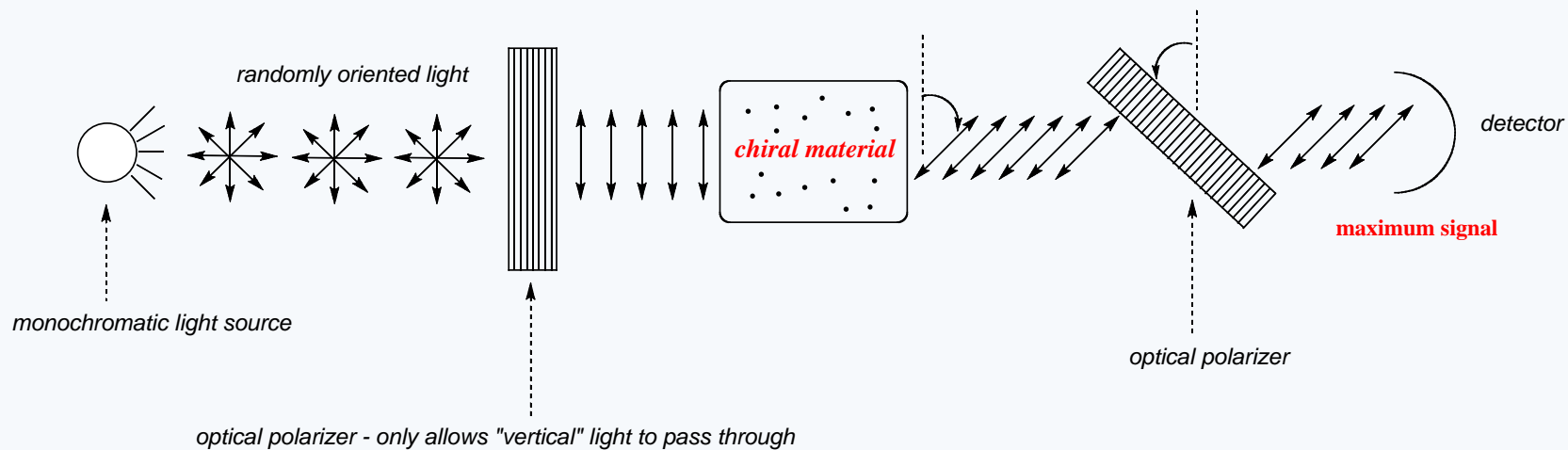


Princip polarimetru





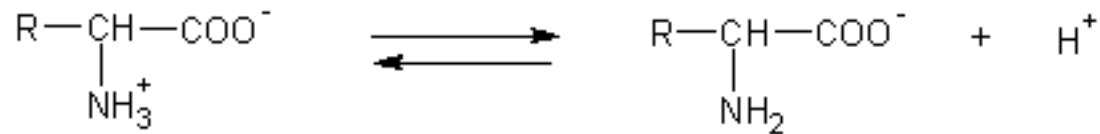
The maximum signal will be obtained if the second polarizer is rotated to match the light rotation:



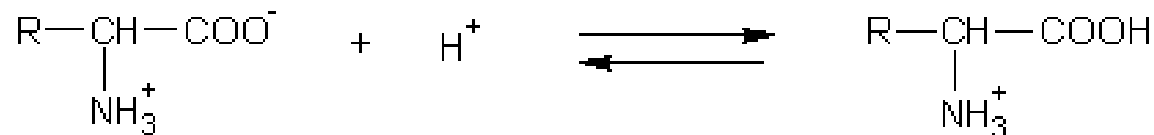


Acidobazické vlastnosti aminokyselin

může se chovat jako kyselina:

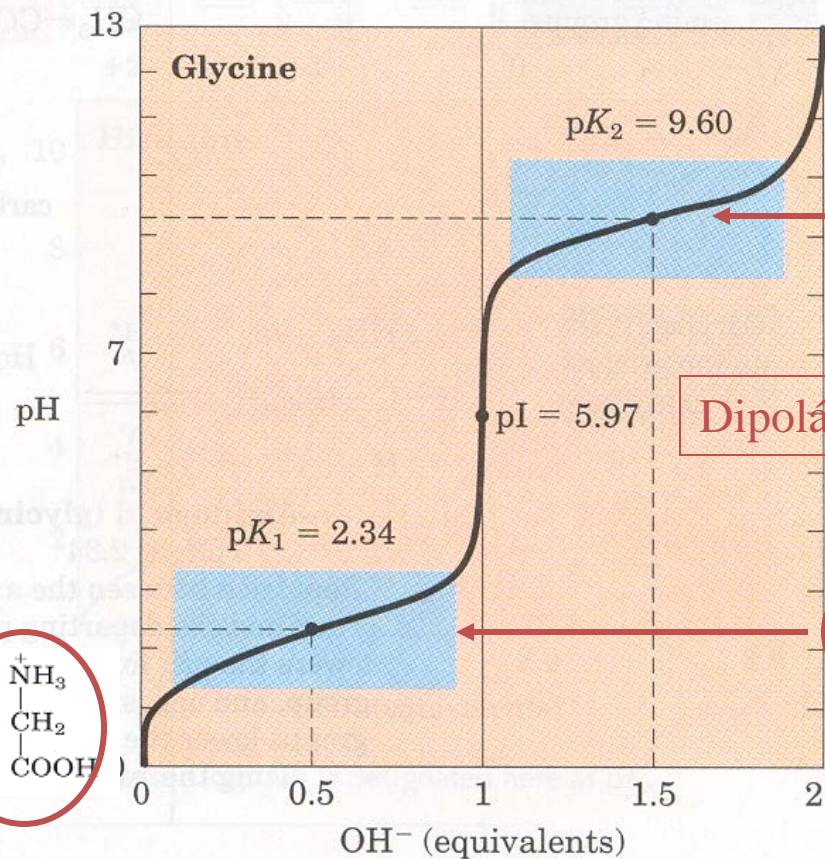
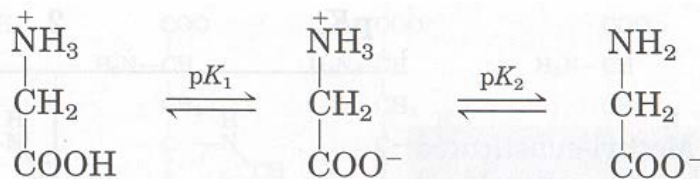


může se chovat jako zásada:



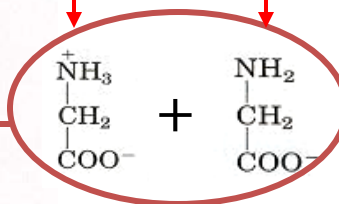
Aminokyseliny řadíme mezi látky amfoterní - amfolyty

Aminokyselina má charakteristickou titrační křivku



donor protonu

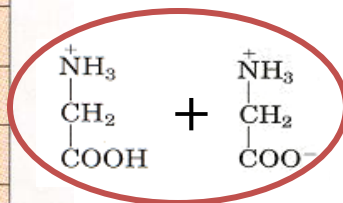
akceptor protonu



Při pH, kdy $pK = 9.60$ je přítomná ekvimolární koncentrace donoru protonu a akceptoru protonu.

Dipolární iont

Izoelektrický bod



donor protonu

akceptor protonu

Při pH, kdy $pK_1 = 2.34$ je přítomná ekvimolární koncentrace donoru protonu a akceptoru protonu.

Plně protonizovaná forma je při nejnižším pH

Izoelektrický bod - pI

- **hodnota pH**, při které je amfolyt (v našem případě aminokyselina) ve formě amfiontu (dipolárního iontu)
- výsledný **náboj látky je nulový**
- nepohybuje se v elektrickém poli

$$pI = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

K_1 a K_2 jsou „kyselé“ disociační konstanty (forem amfolytu odštěpujících proton)

Amino acid	Abbreviation/ symbol	M_r	pK_a values			pI	Hydropathy index*	Occurrence in proteins (%) [†]
			pK_1 (—COOH)	pK_2 (—NH ₃ ⁺)	pK_R (R group)			
Nonpolar, aliphatic								
R groups								
Glycine	Gly G	75	2.34	9.60		5.97	−0.4	7.2
Alanine	Ala A	89	2.34	9.69		6.01	1.8	7.8
Proline	Pro P	115	1.99	10.96		6.48	1.6	5.2
Valine	Val V	117	2.32	9.62		5.97	4.2	6.6
Leucine	Leu L	131	2.36	9.60		5.98	3.8	9.1
Isoleucine	Ile I	131	2.36	9.68		6.02	4.5	5.3
Methionine	Met M	149	2.28	9.21		5.74	1.9	2.3
Aromatic R groups								
Phenylalanine	Phe F	165	1.83	9.13		5.48	2.8	3.9
Tyrosine	Tyr Y	181	2.20	9.11	10.07	5.66	−1.3	3.2
Tryptophan	Trp W	204	2.38	9.39		5.89	−0.9	1.4
Polar, uncharged								
R groups								
Serine	Ser S	105	2.21	9.15		5.68	−0.8	6.8
Threonine	Thr T	119	2.11	9.62		5.87	−0.7	5.9
Cysteine	Cys C	121	1.96	10.28	8.18	5.07	2.5	1.9
Asparagine	Asn N	132	2.02	8.80		5.41	−3.5	4.3
Glutamine	Gln Q	146	2.17	9.13		5.65	−3.5	4.2
Positively charged								
R groups								
Lysine	Lys K	146	2.18	8.95	10.53	9.74	−3.9	5.9
Histidine	His H	155	1.82	9.17	6.00	7.59	−3.2	2.3
Arginine	Arg R	174	2.17	9.04	12.48	10.76	−4.5	5.1
Negatively charged								
R groups								
Aspartate	Asp D	133	1.88	9.60	3.65	2.77	−3.5	5.3
Glutamate	Glu E	147	2.19	9.67	4.25	3.22	−3.5	6.3

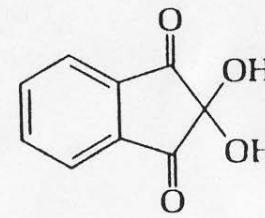
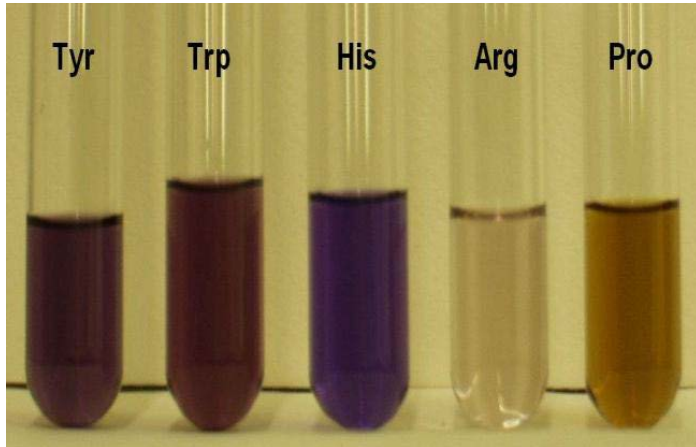
- Reakce karboxylu
 - Tvorba solí (disociace - viz výše)
 - Tvorba esterů
 - Tvorba anhydridů
 - **Tvorba amidů - vazba -CO-NH-**
- Reakce aminoskupin
 - Tvorba solí (disociace - viz výše)
 - **Acylace - vazba -CO-NH-**
- Reakce skupin bočního řetězce
 - Speciální, podle druhu AK
 - Význam metabolický - struktura, funkce (oxidace -SH aj.)
 - Analytické využití

Chemické reakce aminokyselin

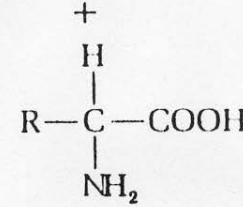
nespecifické

ninhydrinová reakce

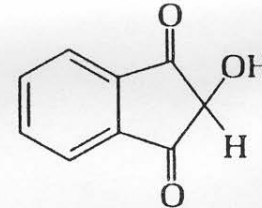
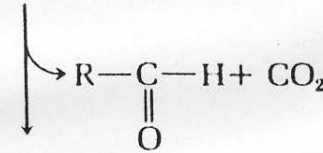
Reakce, která slouží na důkaz $-NH_2$ (amino) skupin aminokyselin, peptidů a bílkovin. V první fázi reakce se vytvoří Schiffova báze (ketimin), která se následně oxidačně dekarboxyluje za vzniku aldiminu. Ten hydrolyzuje na nestálou formu amínu, která reaguje s další molekulou ninhydrínu a vzniká intenzivně zbarvená tzv. **Ruhemanova violet'**



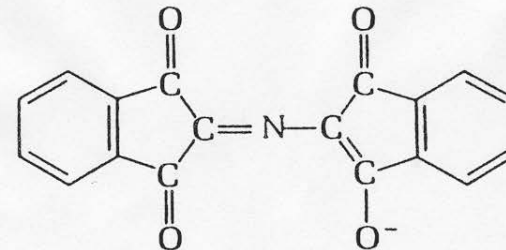
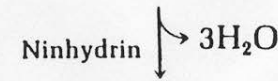
Ninhydrin



Amino acid

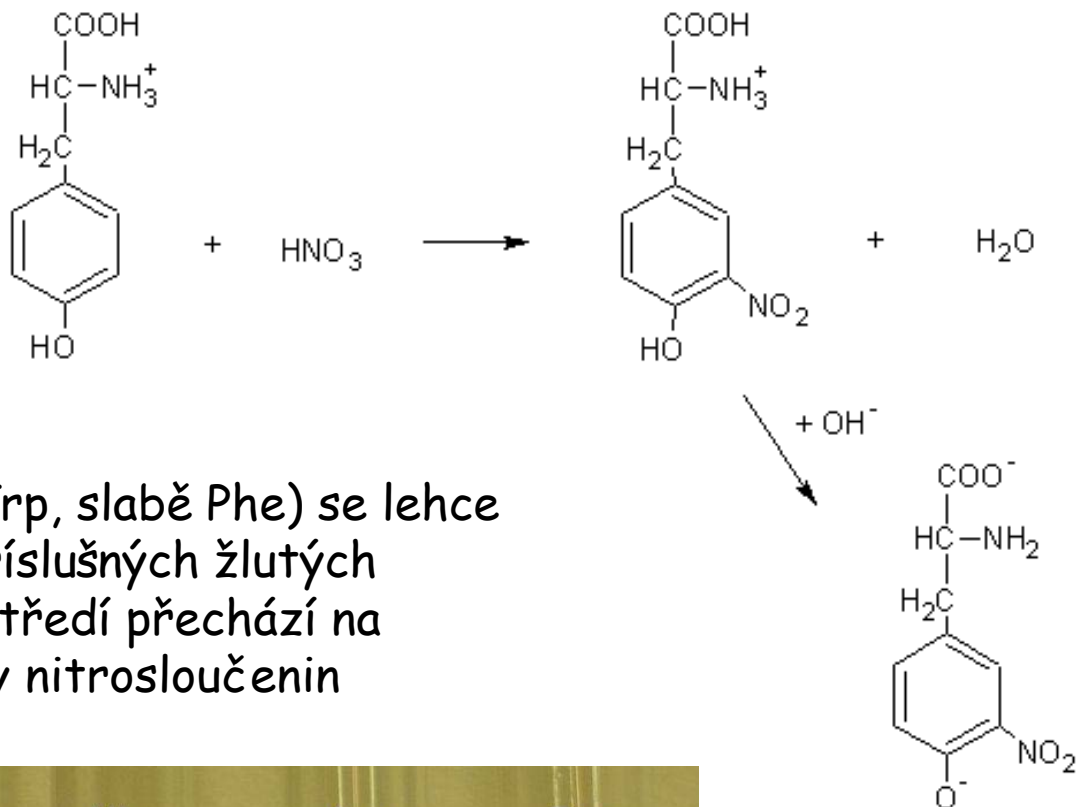


Hydrindantin

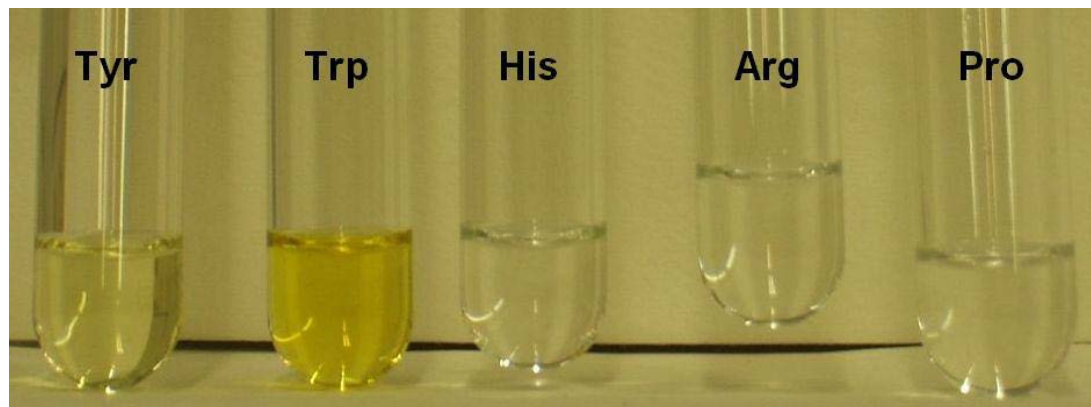


Purple pigment

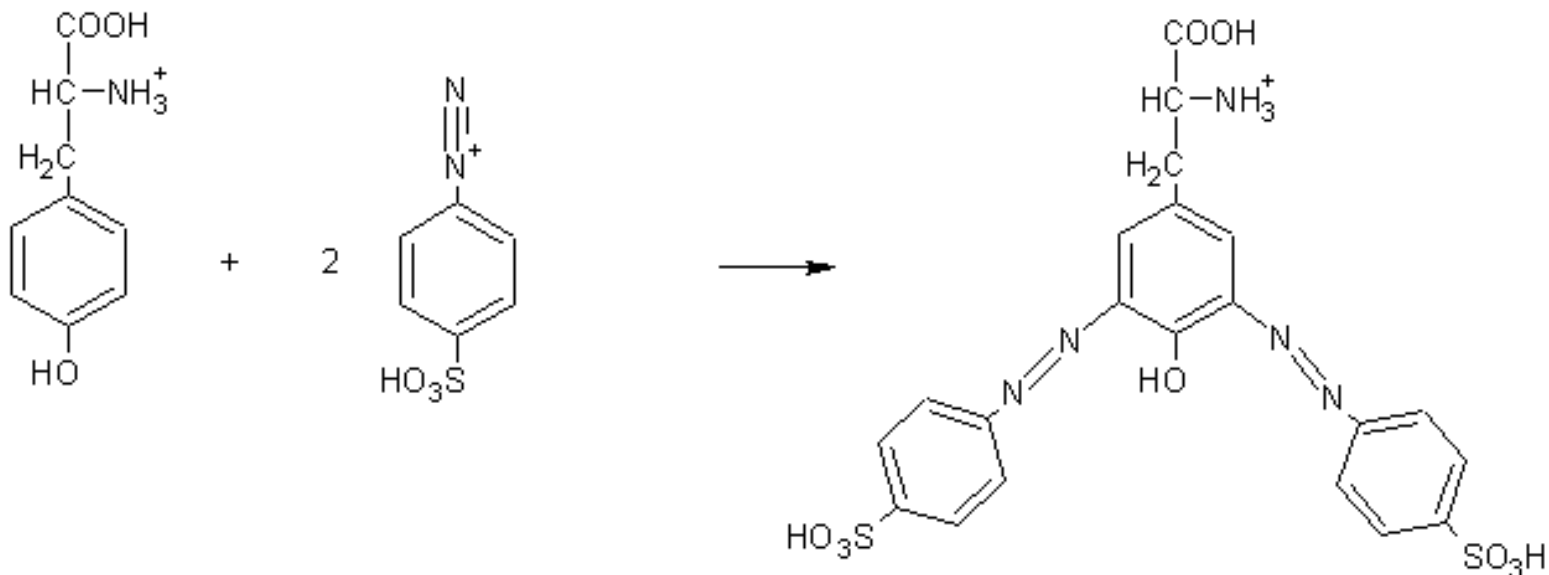
Xanthoproteinová reakce



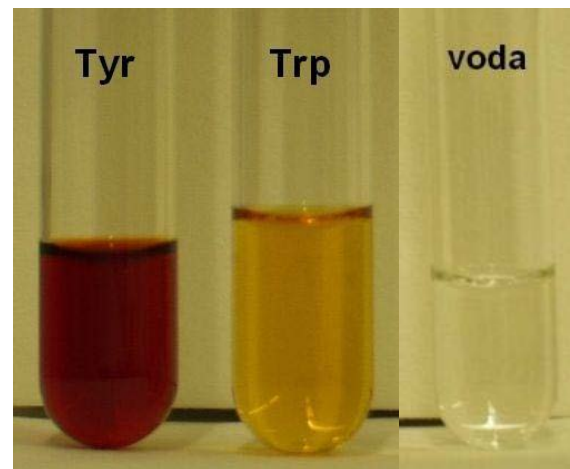
Aromatické aminokyseliny (Tyr, Trp, slabě Phe) se lehce nitrují nitrační směsí za vzniku příslušných žlutých produktů, které v alkalickém prostředí přechází na oranžové až červené soli aciformy nitrosloučenin



Paulyho reakce

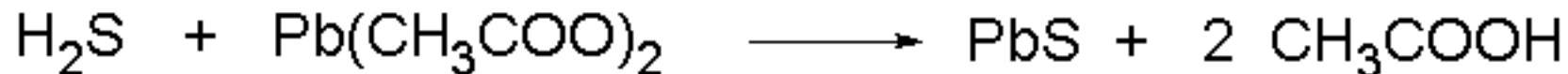


Reakcí tyrosinu (Tyr) a histidinu (His) s diazotovanou kyselinou sulfanilovou v alkalickém prostředí vznikají oranžové až červené kopulační produkty (azobarviva)

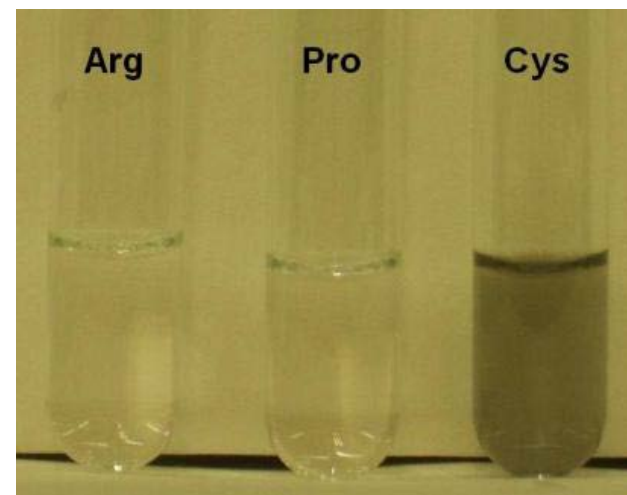


Chemické reakce aminokyselin skupinově specifické pro aminokyseliny obsahující síru

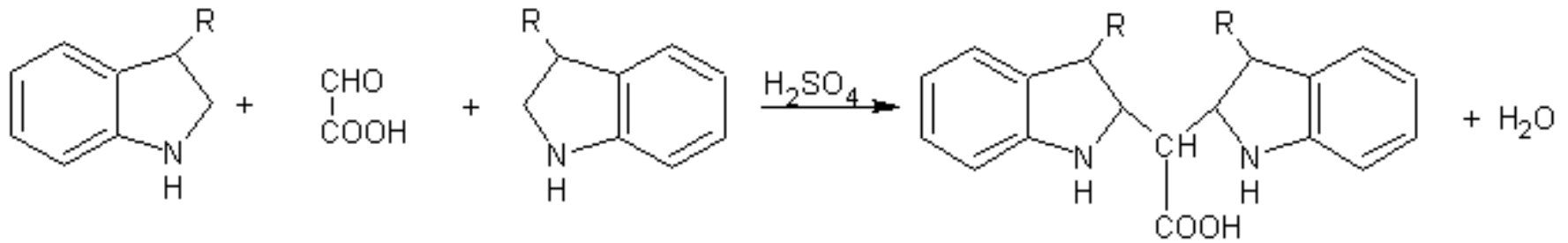
Reakce sirných aminokyselin



Aminokyselina **cystein (Cys)** a její oxidací vzniklý dimer **cystin (Cys-S-S-Cys)** působením alkálií uvolňují za tepla sulfan, který lze dokázat srážením rozpustnou olovnatou solí za vzniku černé sraženiny sulfidu olovnatého PbS.

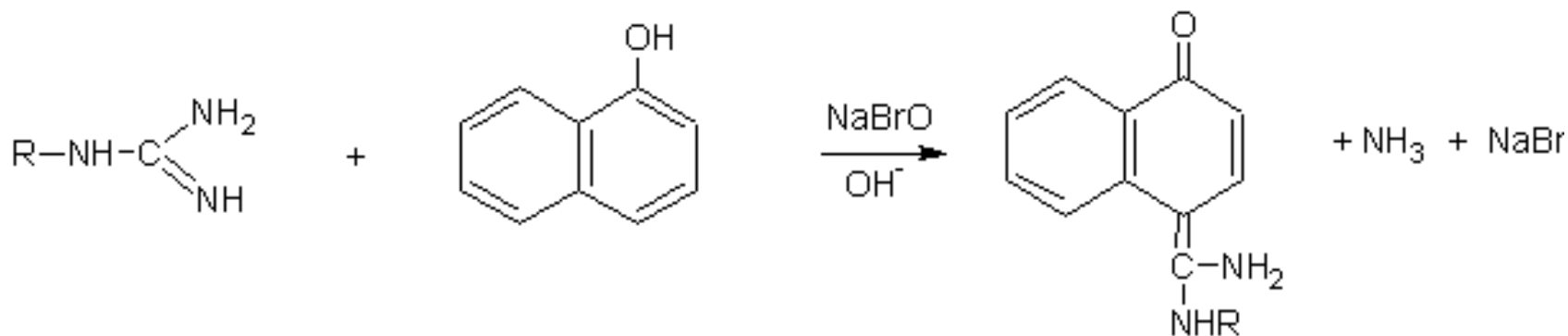


Adamkiewiczova reakce

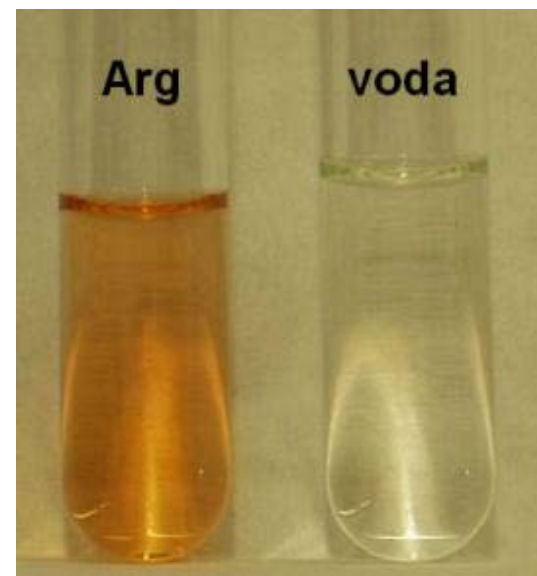


Kondenzací tryptofanu (Trp) s kyselinou glyoxylovou v silně kyselém prostředí kyseliny sírové vzniká červenofialový produkt

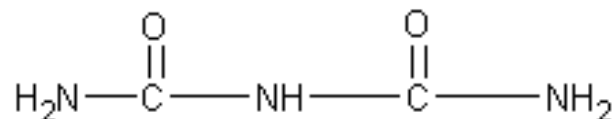
Sakaguchiho reakce



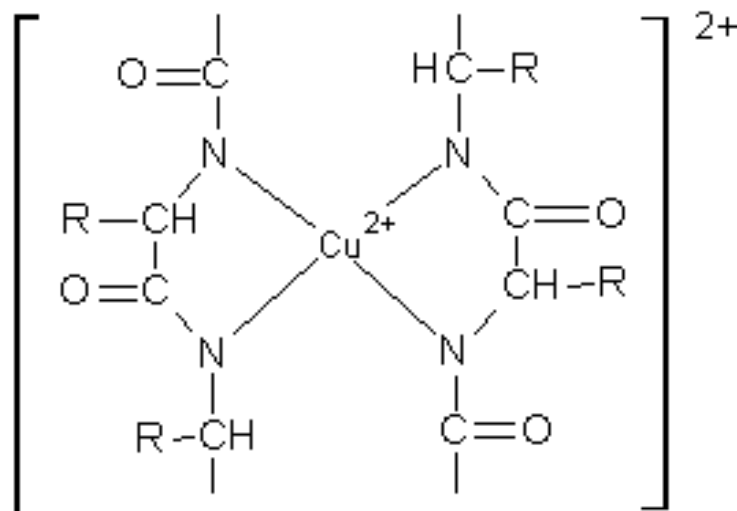
Působením alkalického bromnanu a α -naftolu na guanidinovou složku argininu (Arg) vzniká charakteristické červené zbarvení vzniklého produktu oxidace - substituovaného 1,4-naftochinonu.



Biuretová reakce



biuret



Důkaz spočívá ve tvorbě fialově zbarvených měďnatých komplexů v alkalickém prostředí. Název reakce je odvozen od sloučeniny biuretu, což je produkt kondenzace dvou molekul močoviny za odštěpení amoniaku (tavení močoviny). Vzniklé seskupení $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ je modelem dvou peptidových vazeb. Fialové zbarvení komplexu vzniká interakcí Cu^{2+} a čtyř dusíkatých atomů peptidových vazeb. Reakci poskytují všechny sloučeniny mající alespoň dvě peptidové vazby.