

Kofaktory

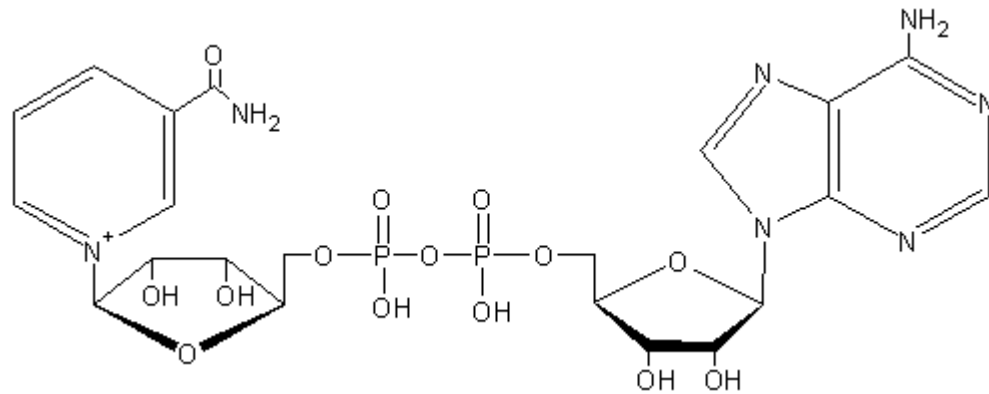
1. Kofaktory přenášející vodík - kofaktory oxidoreduktas
2. Kofaktory přenášející skupiny
3. Kofaktory isomeras a lyas
4. Kofaktory - vitamíny

Kofaktory oxidoreduktas

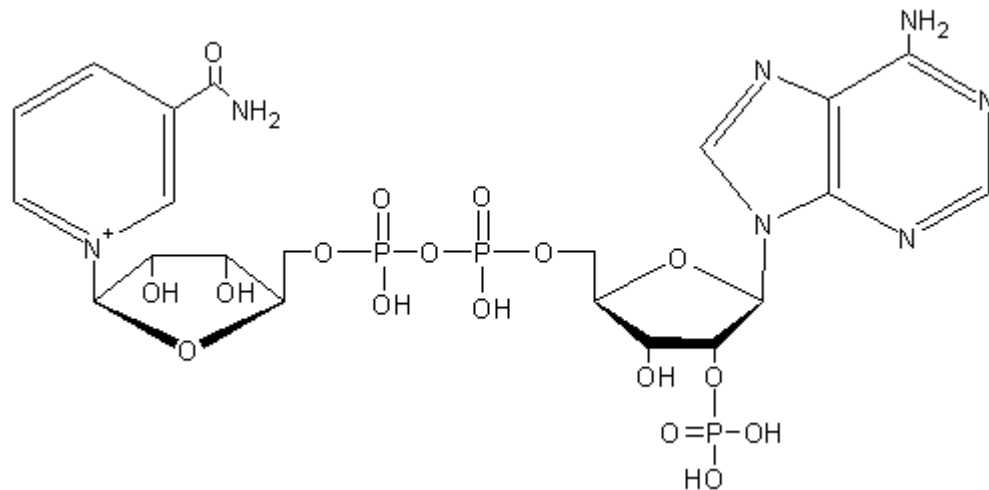
1. Pyridinové (nikotinamidové) nukleotidy
2. Flavinové nukleotidy
3. Biopterin
4. α -lipoát
5. Benzochinony s isoprenoidním postranním řetězcem
6. Hem, chlorofyl
7. Ionty železa vázané přímo na bílkovinu
8. glutathion

Pyridinové nukleotidy

Zástupci:



NAD⁺



NADP⁺

Pyridinové nukleotidy

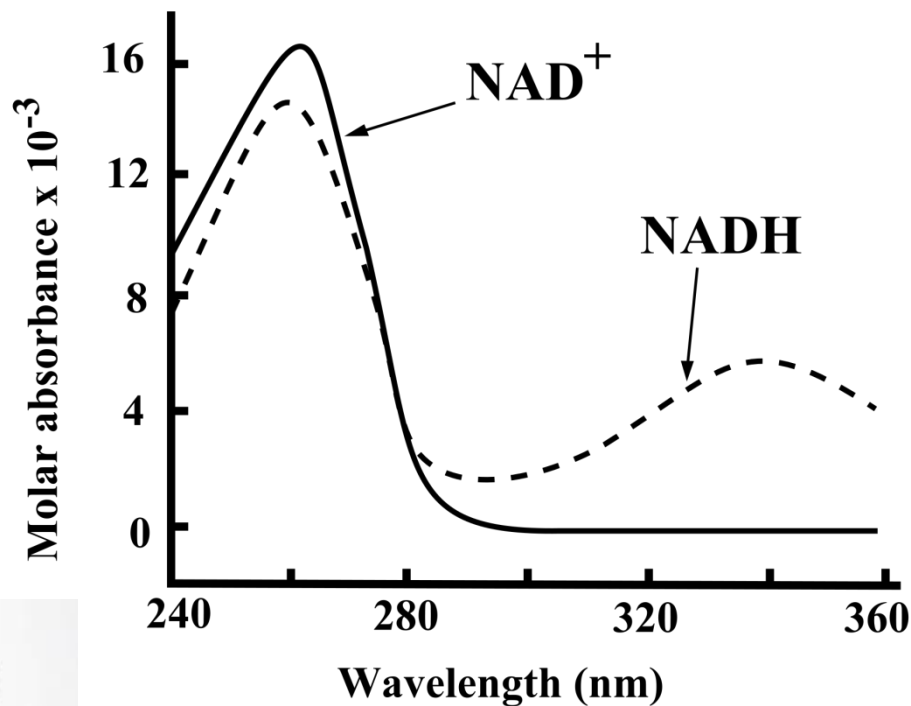
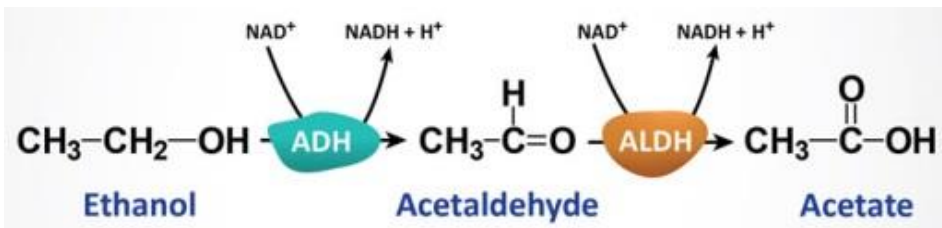
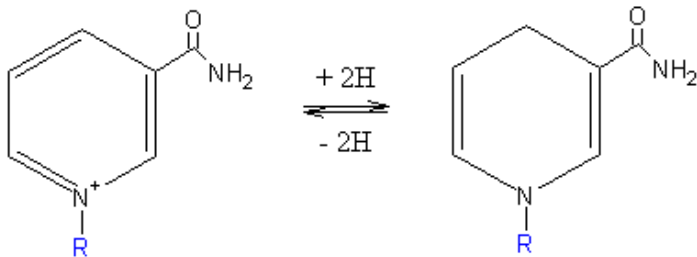
Typické koenzymy

Enzymy využívající NAD^+ a NADP^+ se řadí mezi **transhydrogenasy**

- odnímají primárním a sekundárním alkoholům a aldehydům dva atomy vodíku

Takových enzymů známe kolem 250

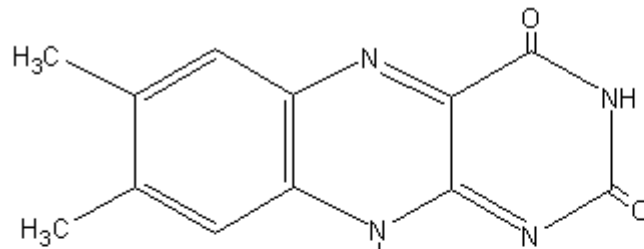
Průběh redukce na kofaktoru:



Warburgův optický test

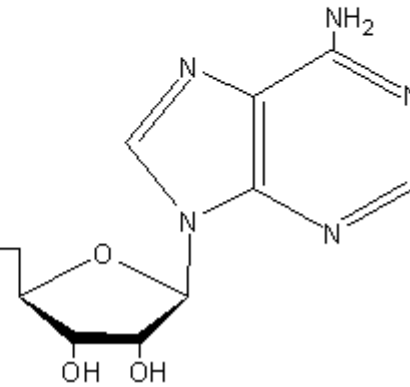
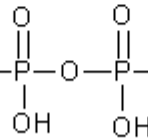
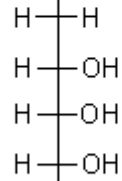
Flavinové nukleotidy

Zástupci:

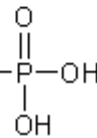
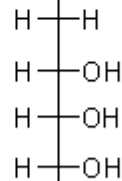
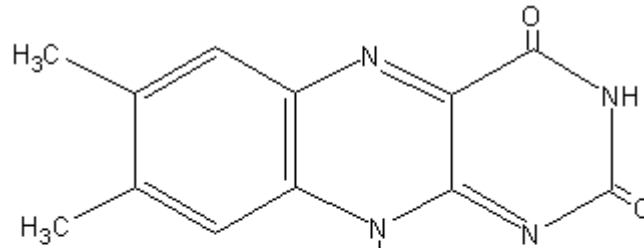


*isoalloxazinový
skelet*

ribitol



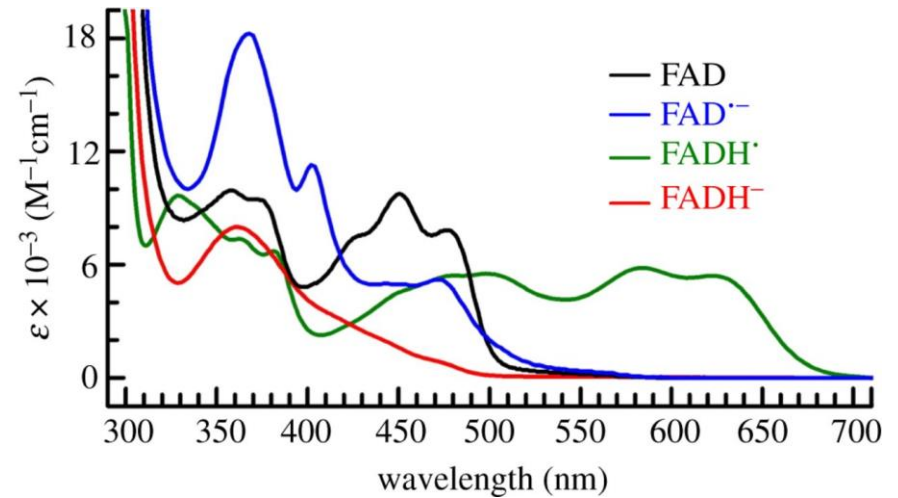
FAD



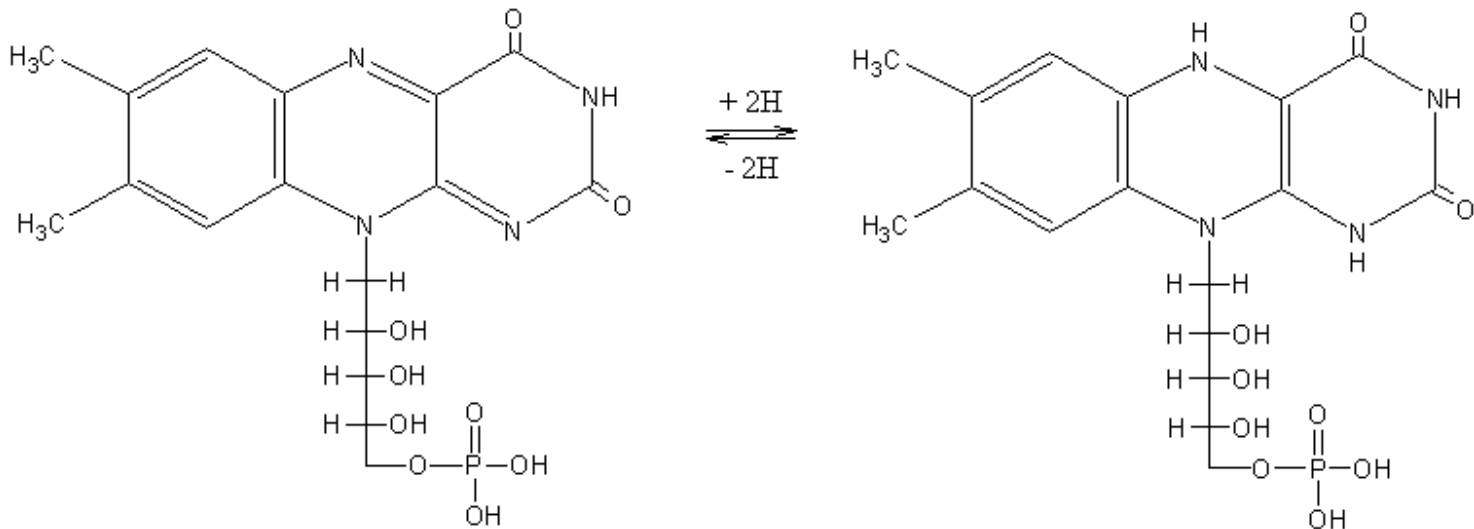
FMN

Flavinové nukleotidy

Enzymy využívající FAD a FMN jsou především akceptory elektronů enzymů s pyridinovými nukleotidy i jednoelektronový přenos

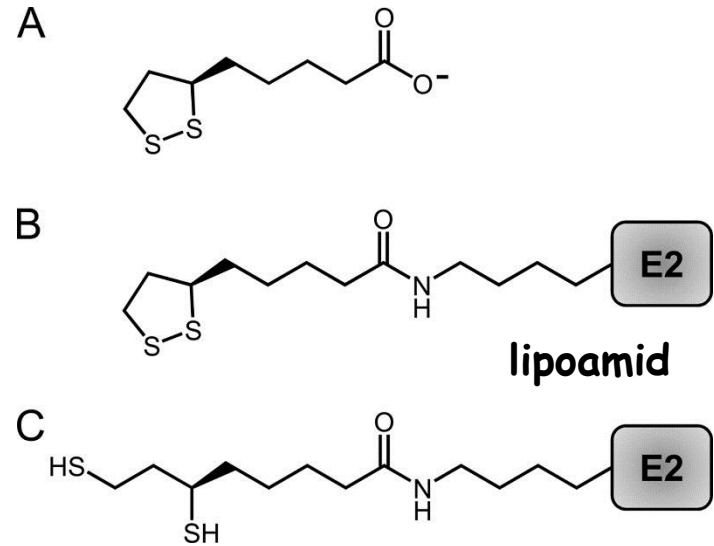


Průběh redukce na kofaktoru:

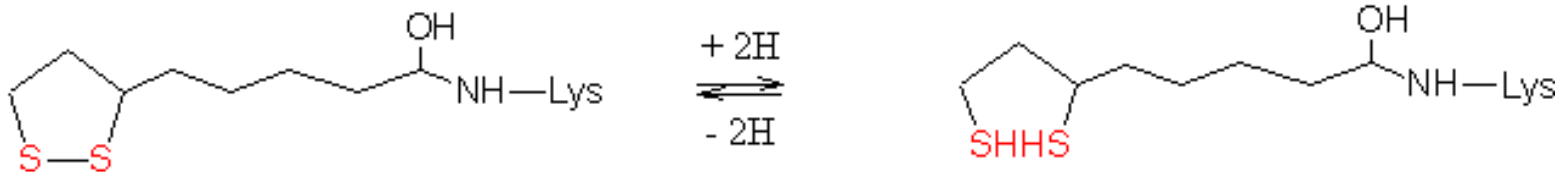


α -lipoát

typická prosterická skupina
v bílkovinách vázaná jako amid přes Lys
může přenášet vodík na NAD^+

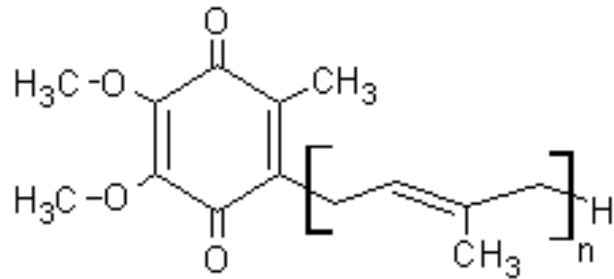


Průběh redukce na kofaktoru:

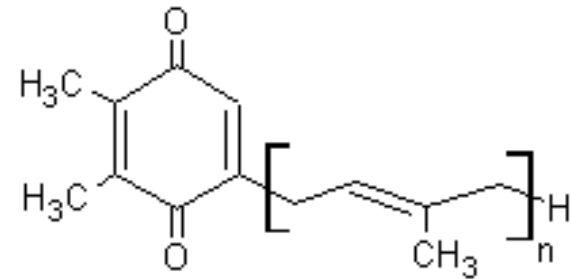


Příkladem jsou enzymy dehydrogenující aldehyd na karboxylovou kyselinu.
Nejznámější je oxidační dekarboxylace α -oxokyselin.

Benzochinony s isoprenoidním postranním řetězcem



Ubichinony
 $n = 6 - 10$



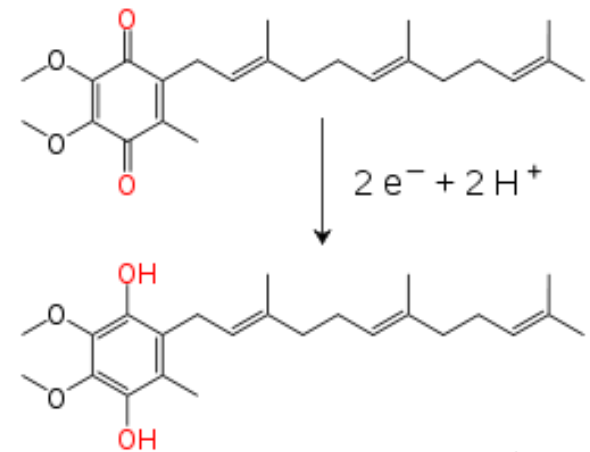
Plastochinon
 $n = 9$

Fungují jako akceptory atomů vodíku
chinoidní struktura přechází na hydrochinonovou
i jedoelektronový přenos (stabilní UQH[•])

Ubichinony (např. koenzym Q₁₀) jsou součástí
mitochondriálních dýchacích řetězců

Q₆ (UQ₆) u mikroorganismů

Q₁₀ (UQ₁₀) u savců



Q₁₀

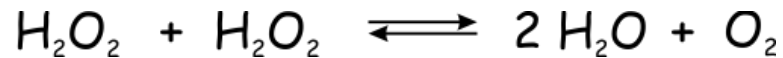
Plastochinon se účastní světlé fáze fotosyntézy

Hem - porfyrinový chelát železa

koenzym hemových enzymů (katalyzátory reakcí H_2O_2)
hemové železo mění během reakce oxidační číslo

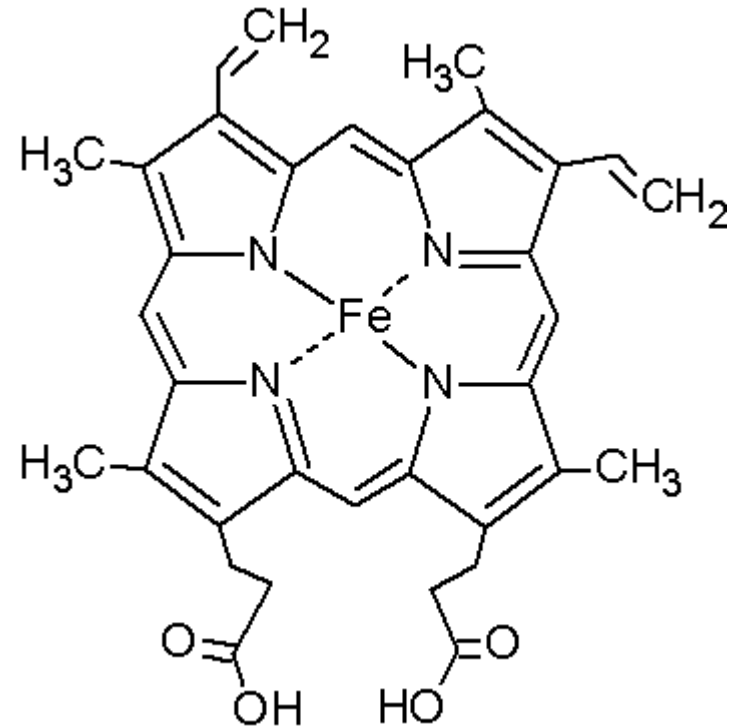
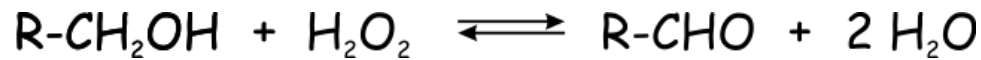
katalasa

jedna H_2O_2 donor, druhá akceptor



peroxidasa

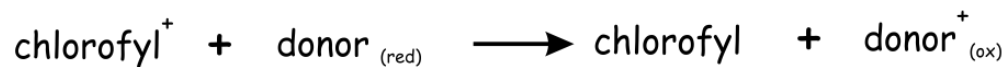
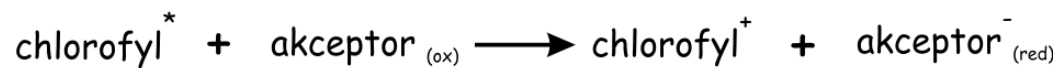
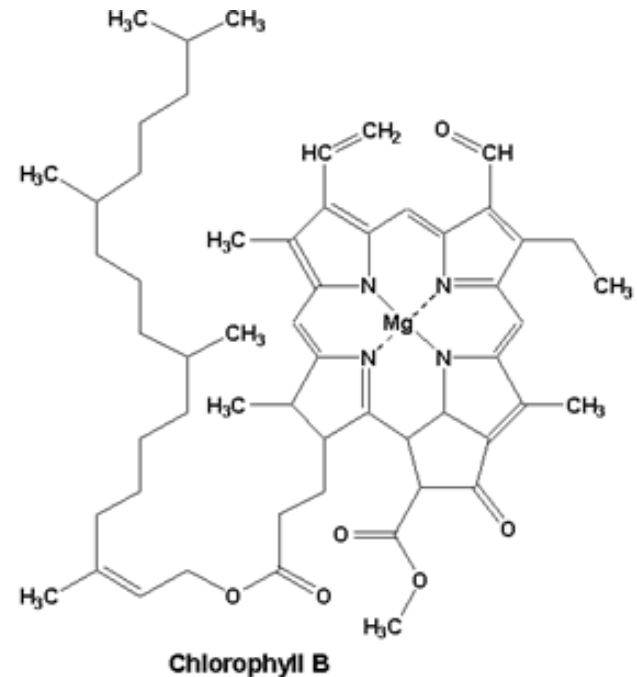
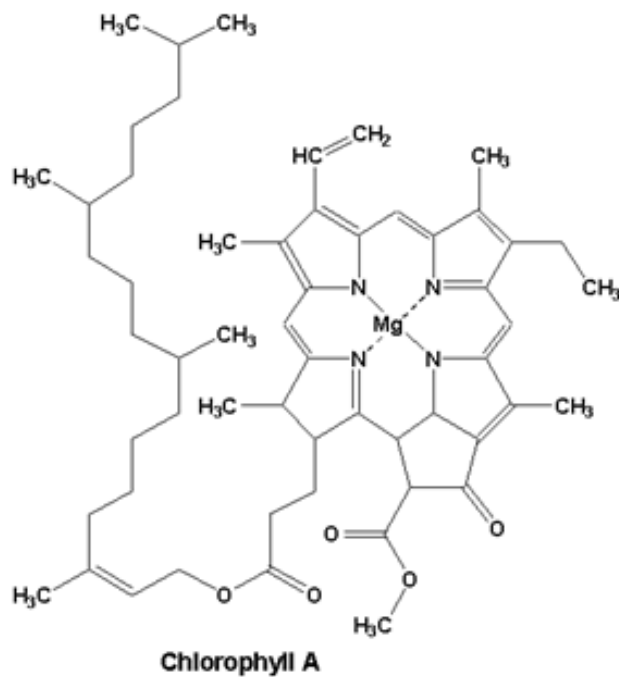
H_2O_2 akceptor, donorem alkoholy



součást molekul řady oxidoreduktas přenášejících samotné elektrony

Chlorofyly

Porfyrinová struktura, lipofilní substituent
obsahuje Mg^{2+}
transport elektronů při fotosyntéze



Ionty železa vázané přímo na bílkovinu

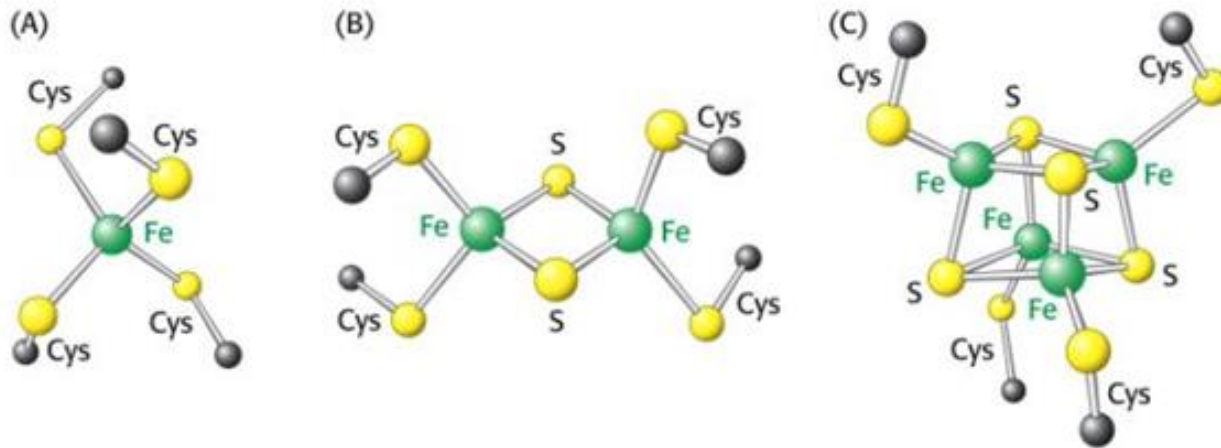
typické prostetické skupiny

součást molekul řady oxidoreduktas přenášejících samotné elektrony

Proteiny s nehemově vázaným železem - FeS proteiny

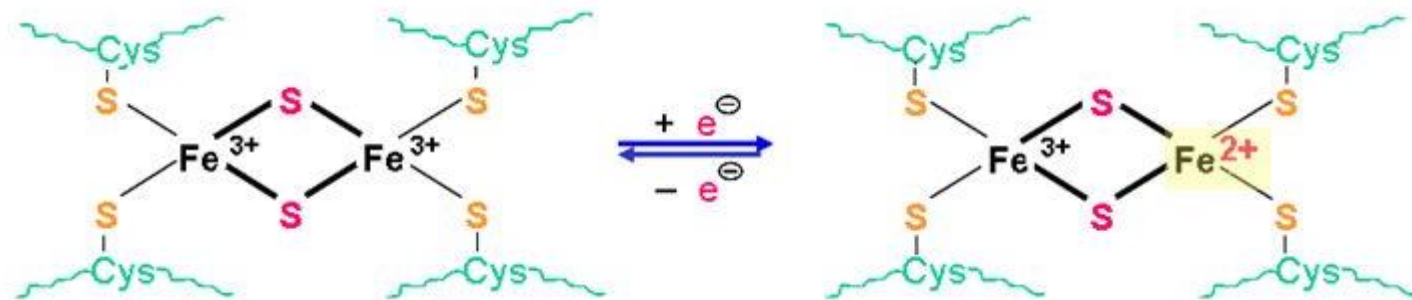
Známe tři typy

- FeS-proteiny (rubredoxiny)
- Fe₂S₂-proteiny (ferredoxiny, např. Rieske protein)
- Fe₄S₄-proteiny (ferredoxiny, např. nitrogenasa)

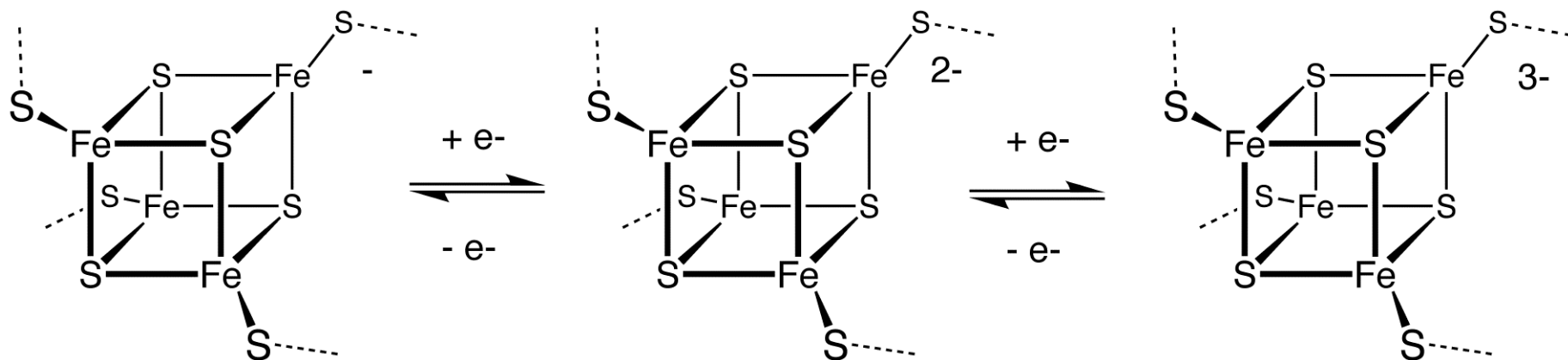


FeS proteiny jsou zahrnuty v metabolismu H₂, fixaci N₂ a CO₂

Fe_2S_2 klastr přenáší pouze jeden elektron

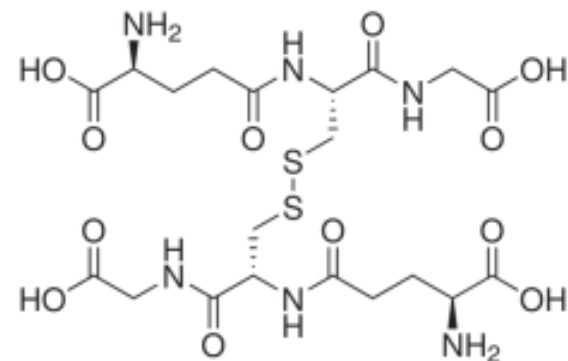
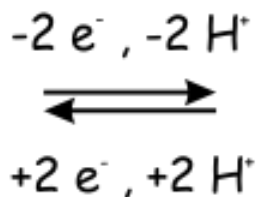
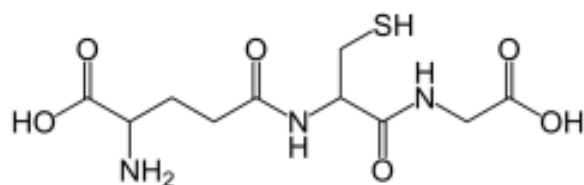


Fe_4S_4 klastr přenáší i dva elektrony

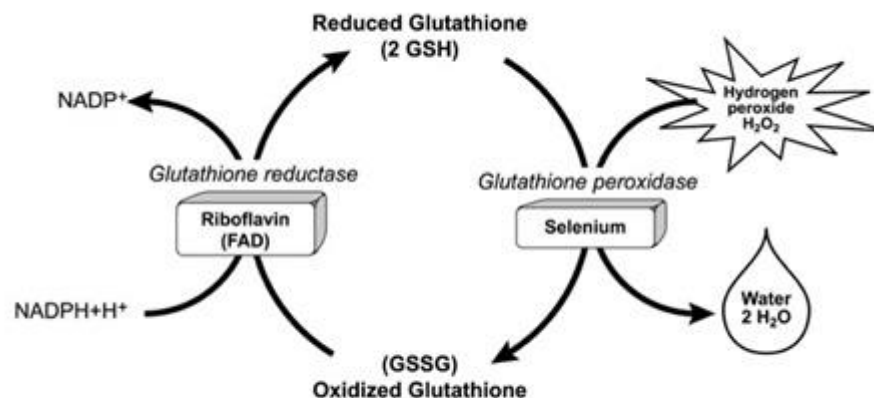


glutathion

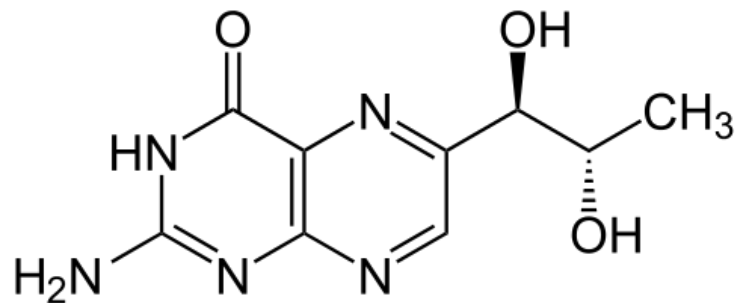
je kofaktorem některých enzymů přenášejících elektrony



Detoxikace, odstranění peroxidu
GSH peroxidasa x reduktasa
přenos skupin - xenobiotika

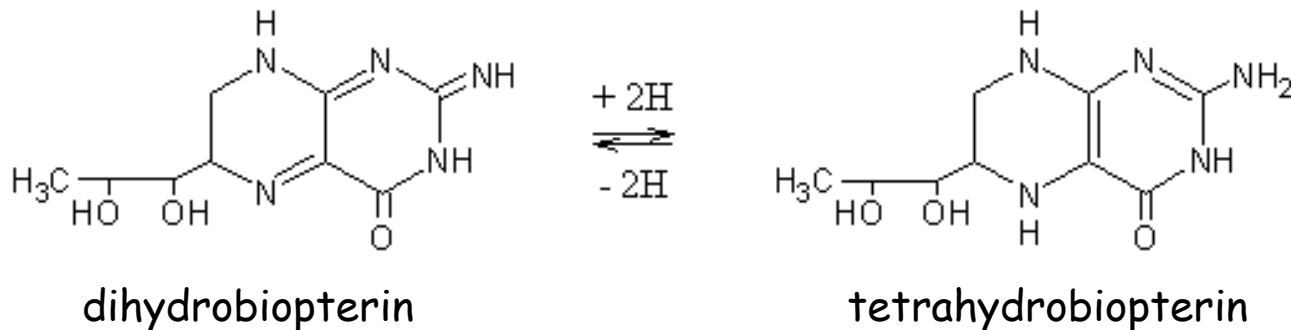


Biopterin



pterinová struktura vytvořená kondenzací pyrimidinového a pyrazinového kruhu + propandiol

Průběh redukce na kofaktoru:



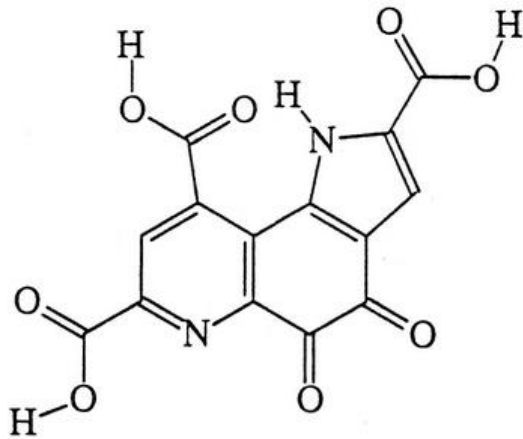
Příklad: L-fenylalaninhydroxylasa - enzym využívající redox systém tetrahydrobiopterin/dihydrobiopterin pro hydroxylaci fenylalaninu na tyrosin

Deriváty aminokyselin

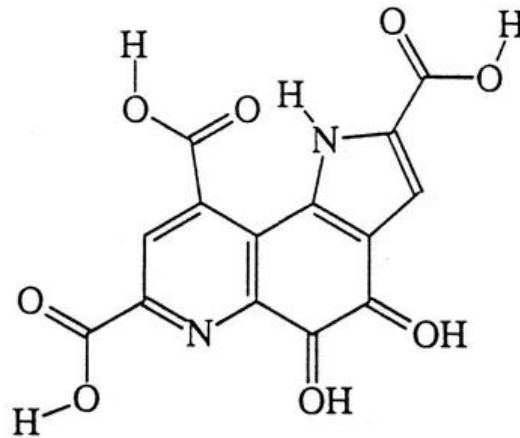
typické prostetické skupiny

bílkovinný původ

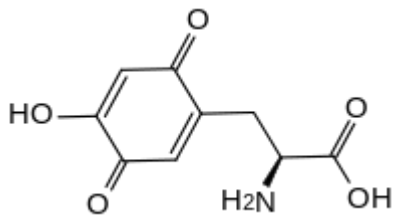
PQQ prostetickou skupinou např. hrachové diaminoxidasy



Pyrroloquinoline Quinone (PQQ)



Pyrroloquinoline Dihydroquinone (PQQH₂)

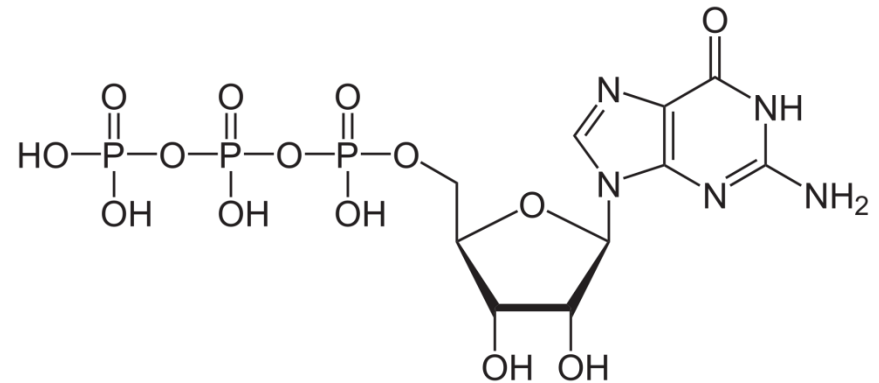
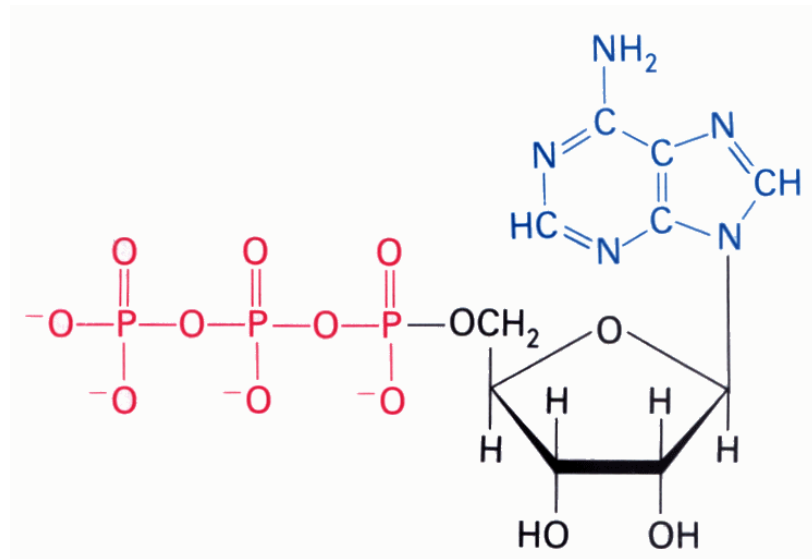


TOPA chinon (TPQ)

Kofaktory přenášející skupiny

1. Adenosintrifosfát a další nukleosidpolyfosfáty
2. Aktivní sulfát
3. Kofaktory přenášející jednouhlíkaté štěpy
4. Kofaktory přenášející dvojuhlíkaté štěpy
5. Kofaktor přenášející aminoskupiny
6. Kofaktory přenášející rozsáhlé struktury

Adenosin trifosfát (ATP)



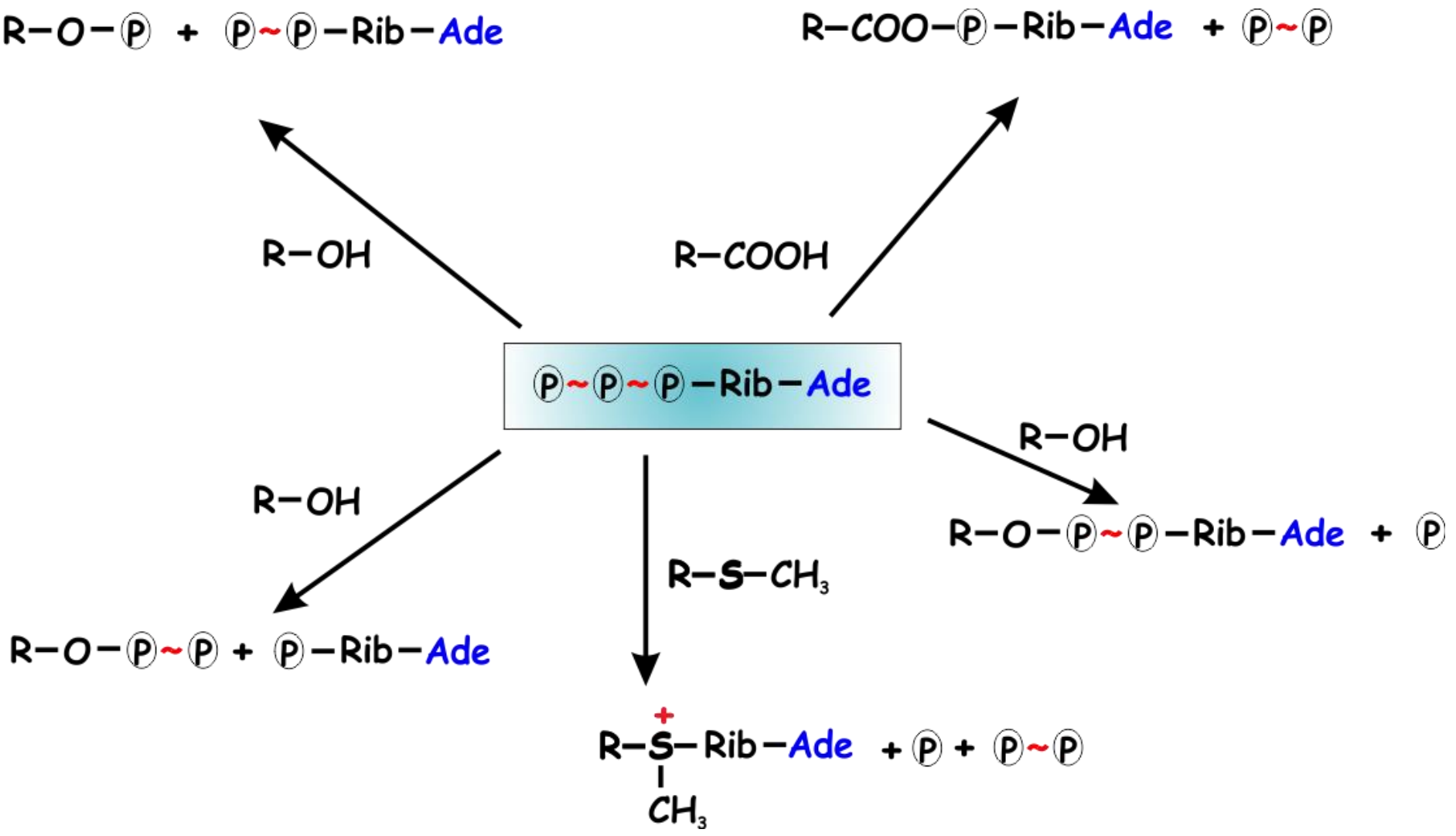
guanosin -5'- trifosfát

koenzym **fosfotransferas** a **kinas**
přenos

- fosfátové skupiny
- difosfátu (odštěpení AMP)
- adenosyldifosfátu (odštěpení fosfátu)
- adenosylmonofosfátu (odštěpení difosfátu)
- adenosylu (odštěpení fosfátu a difosfátu)

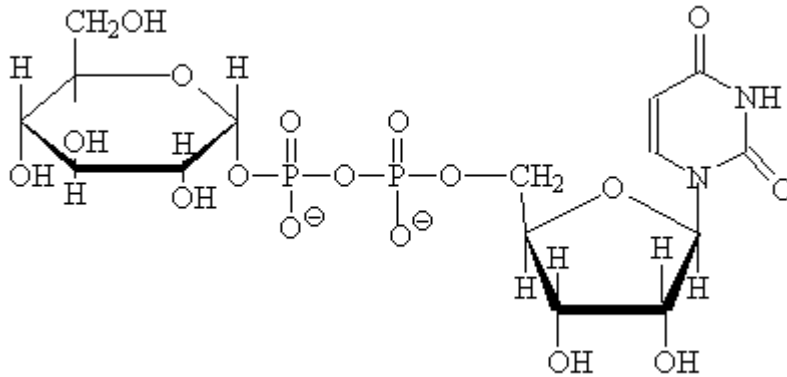
akceptorem skupiny alkoholové, karboxylové a dusíkaté

ve vzácných případech je ATP nahrazeno guanosin -5'- trifosfátem



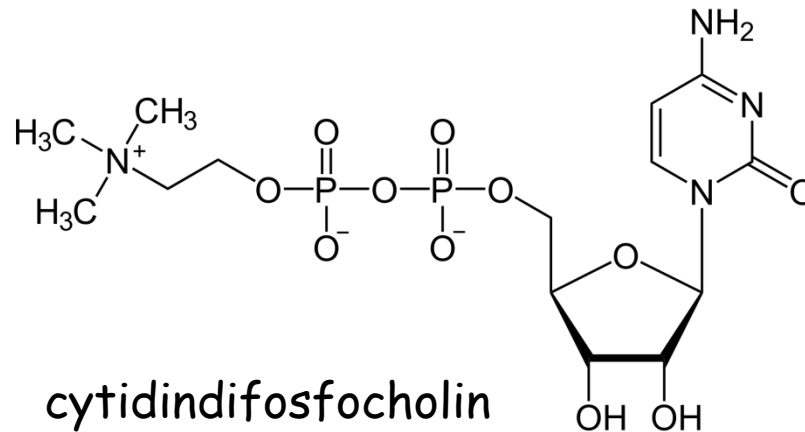
Uridindifosfát

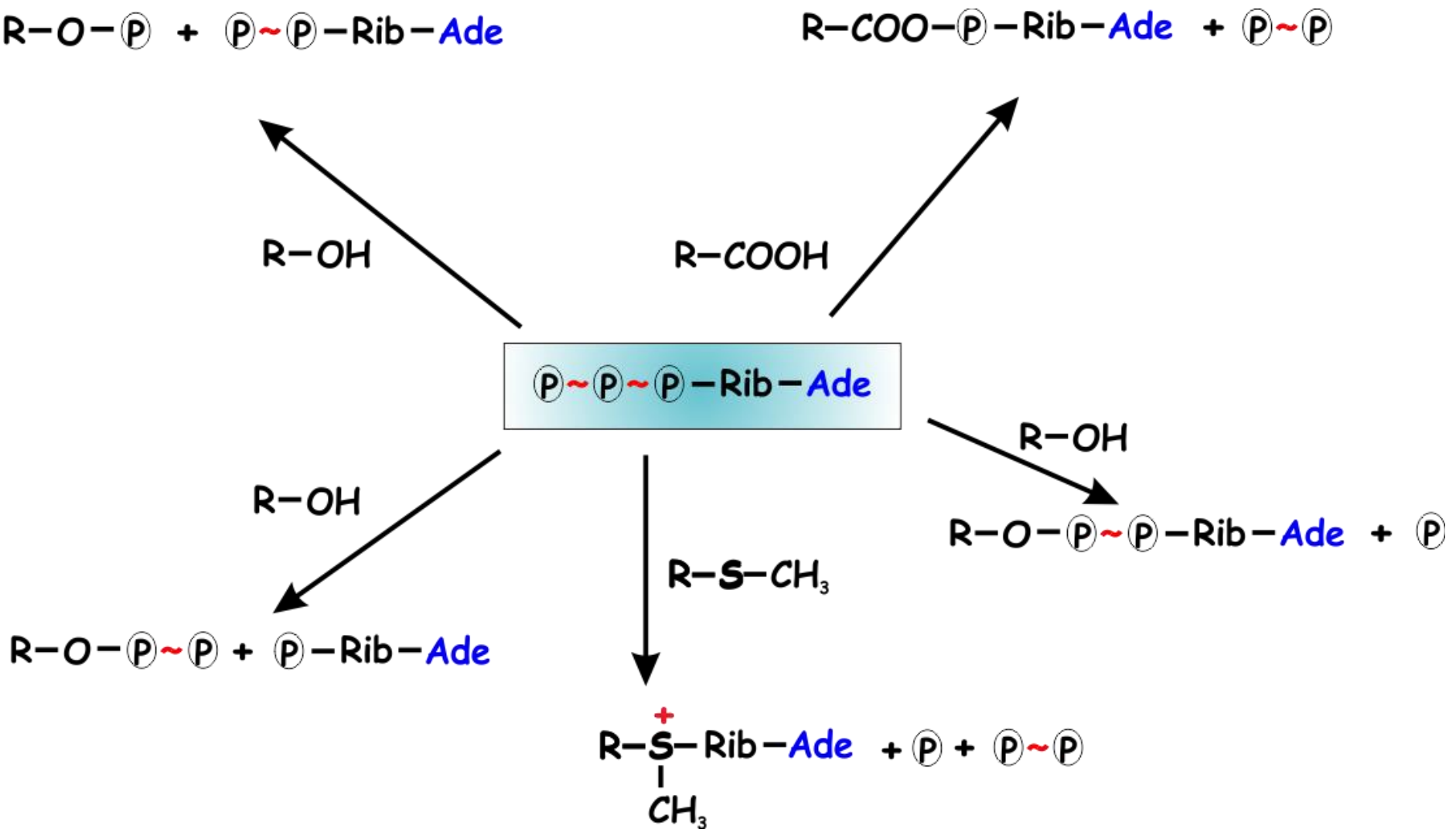
přenašeče **sacharidových** skupin při biosyntéze polysacharidů
uridindifosfoglukosa - donor glukosových jednotek



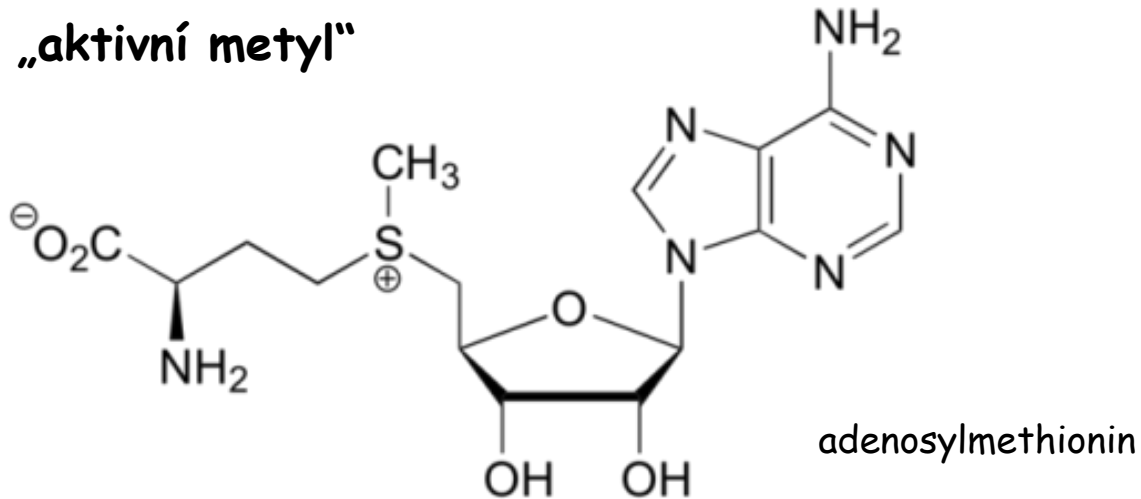
Cytidindifosfát

přenašeče v metabolismu lipidů

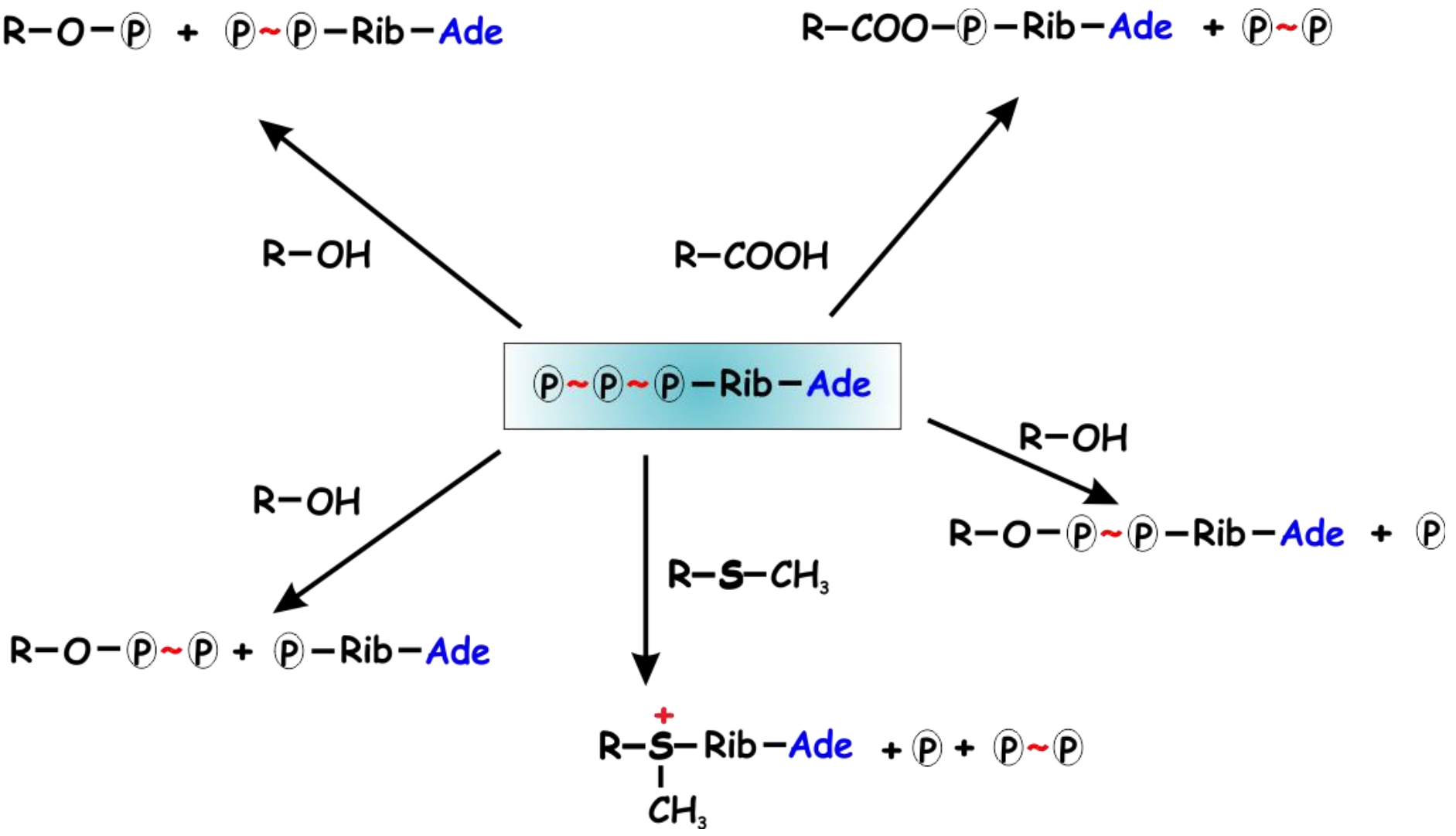




Kofaktory přenášející jednouhlíkaté štěpy

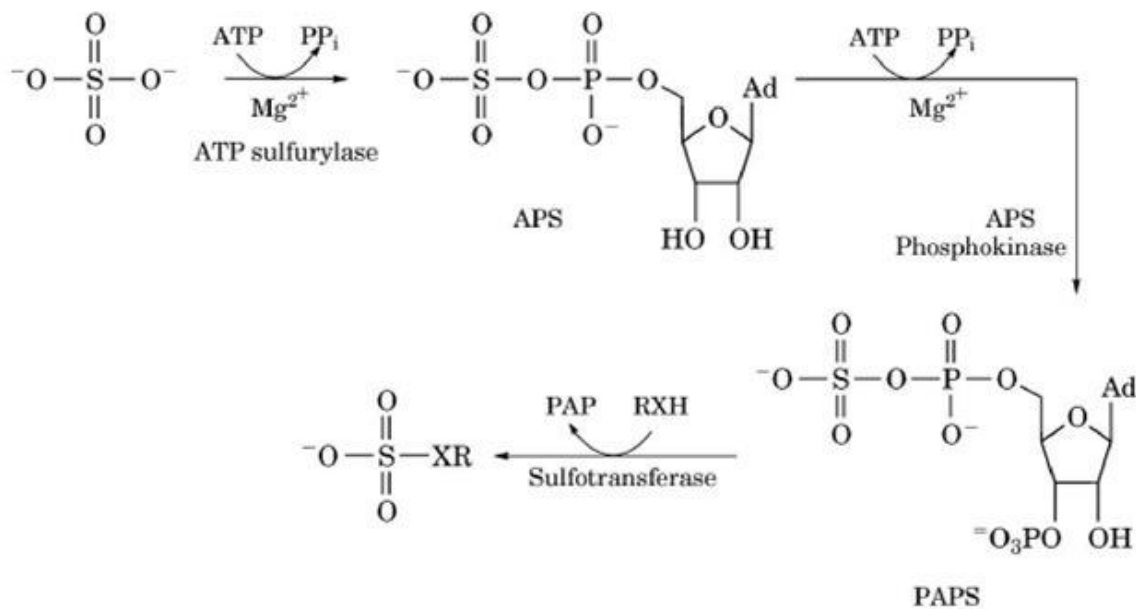
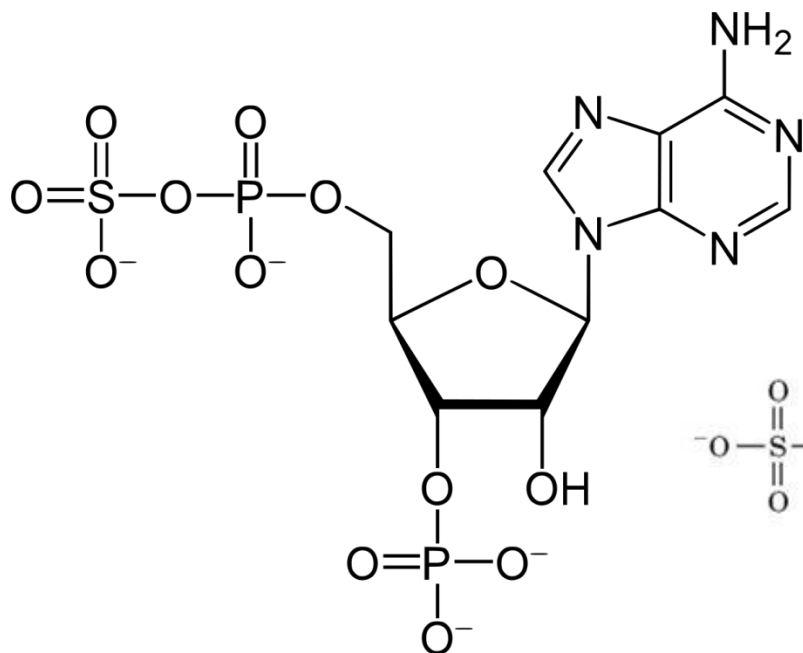


koenzym metyltransferas
vzniká reakcí L-methyoninu s ATP
akceptorem skupiny $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$



Aktivní sulfát (PAPS)

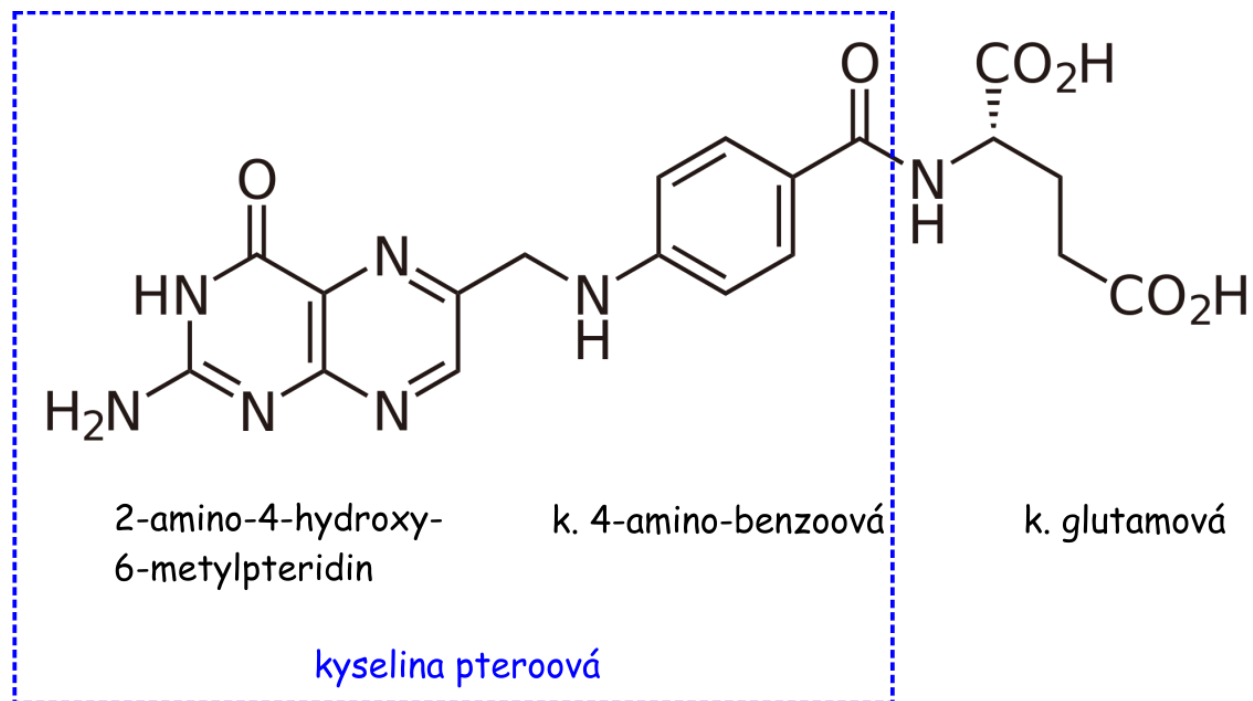
Příkladem je přenos zbytku kyseliny sírové na fenoly a alkoholy za vzniku esterů



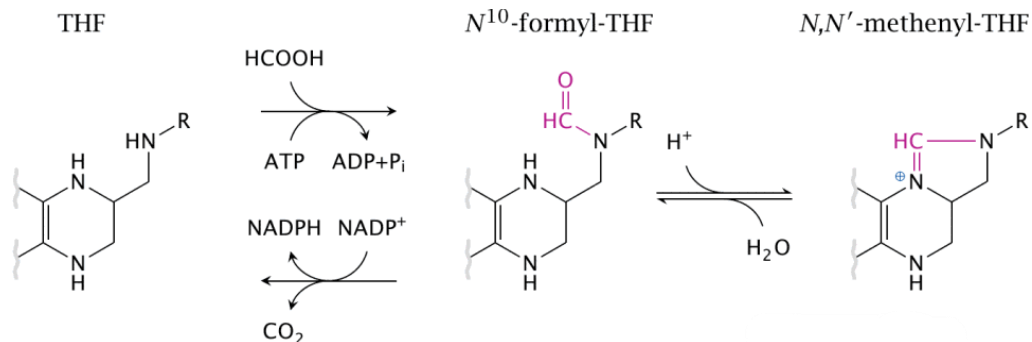
3'-fosfoadenosin- 5'-fosfosulfát (PAPS)

spotřeba dvou ATP

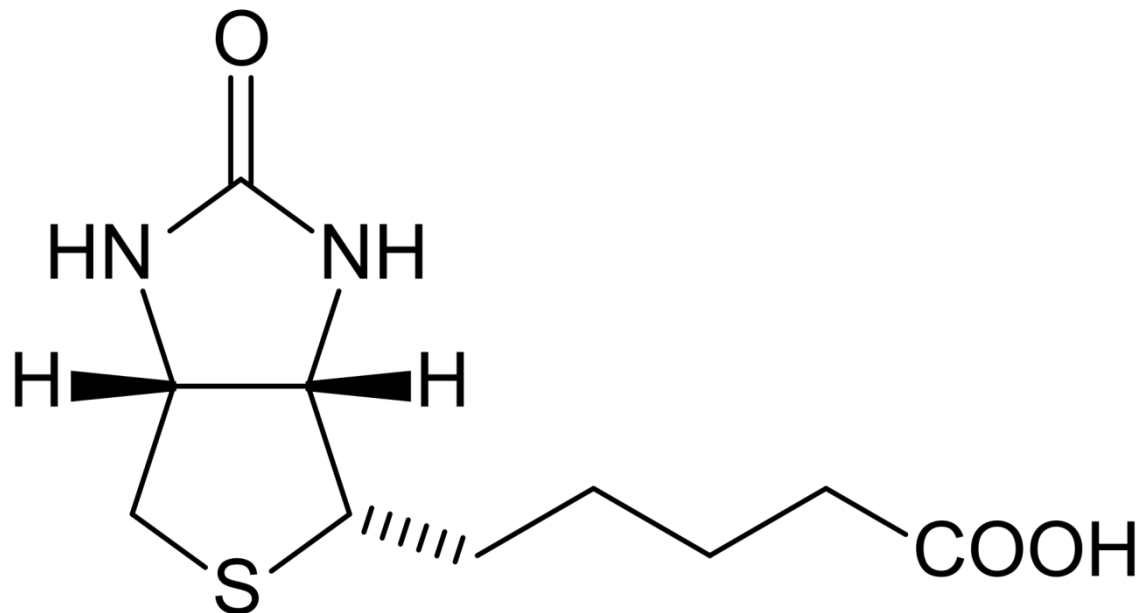
Kyselina listová (folát)



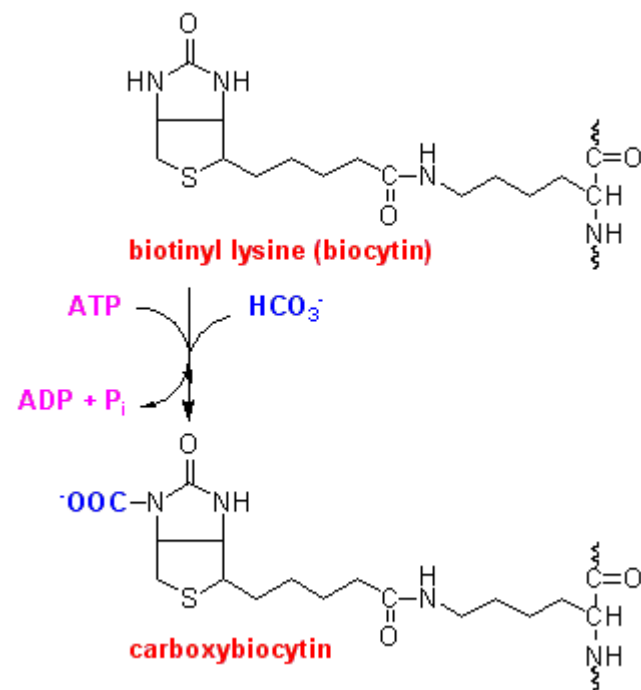
koenzymem je 5,6,7,8-tetrahydrofolát
přenos formylových a hydroxymetylových skupin



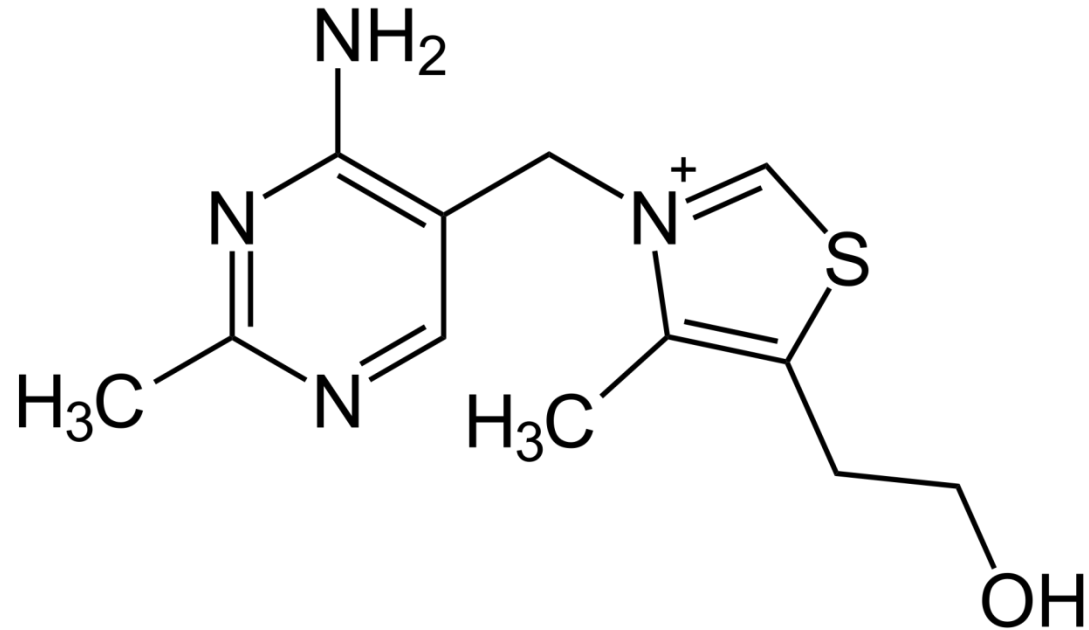
Biotin



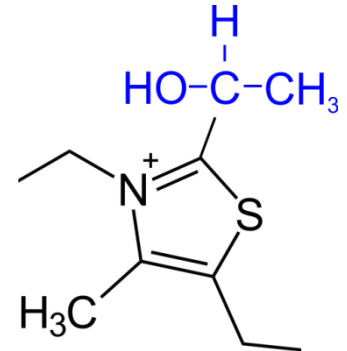
kofaktorem je ϵ -N-biotinyllysin (biocytin)
přenos karboxylu (součást karboxylačních reakcí)



Thiamin

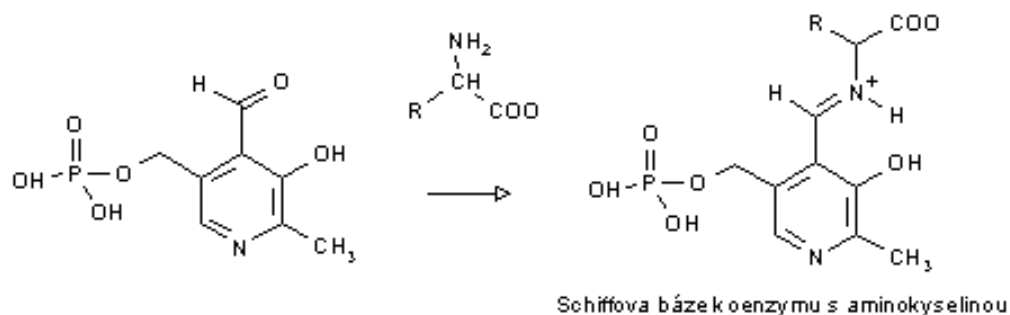
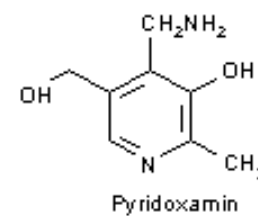
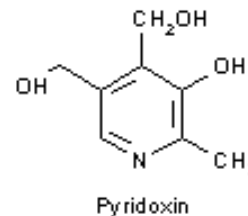
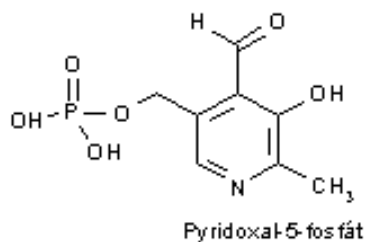


kofaktorem je thiamindifosfát
přenos dvouhlíkatých aktivních aldehydů
dekarboxylace 2-oxokyselin

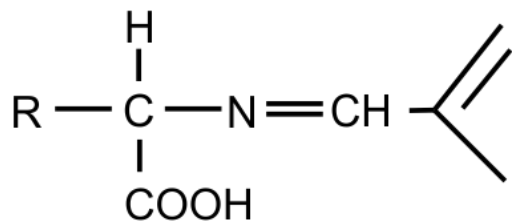


Pyridoxiny

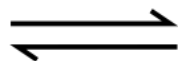
kofaktorem je pyridoxal-5-fosfát
a pyridoxamin-5-fosfát
přeměny a přenášení aminoskupiny
vznik Schiffovy base



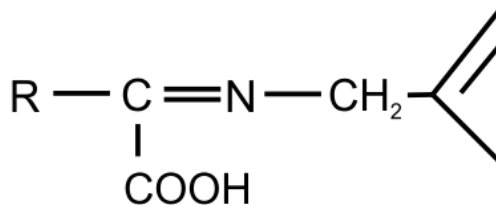
aldimin



ovlivňuje
apoenzym



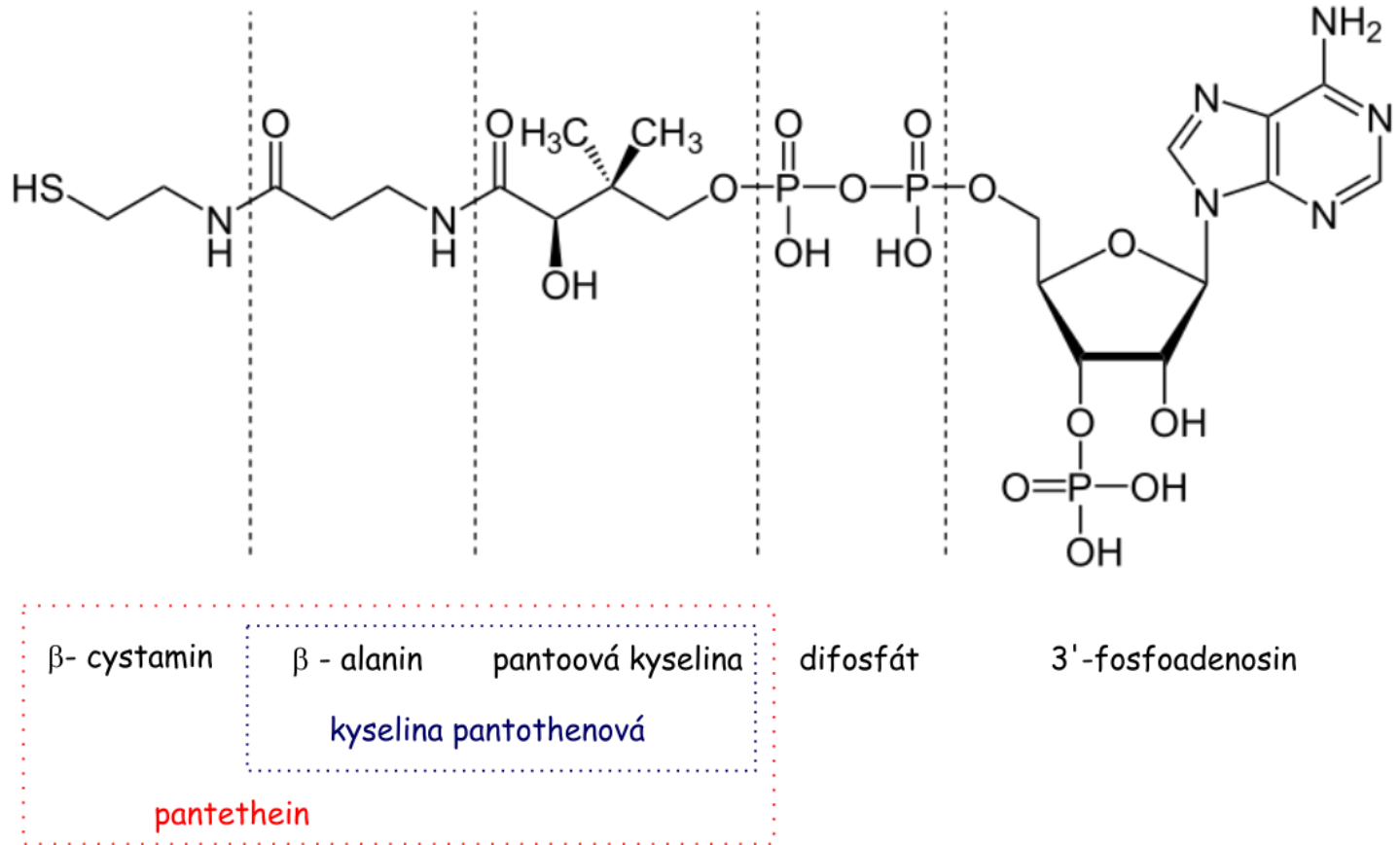
ketimin



transaminace

dekarboxylace

Koenzym A



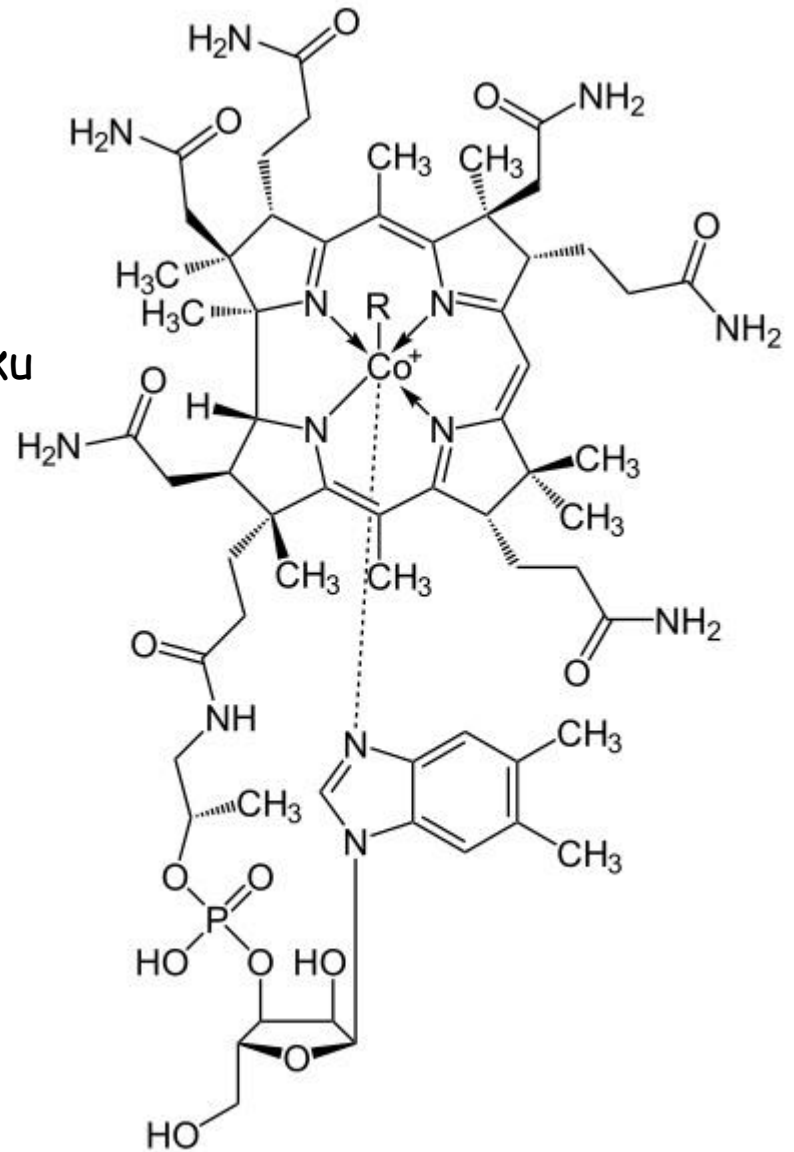
fosfopantethein - prostetická skupina enzymu „mastná kyselina syntáza“
koenzym A - univerzální přenašeč acylů

Kobalamin

koenzymy jsou odvozené od kobalaminu
součást isomeras

přenos substituentu na sousední atom uhlíku
(hydroxyl, aminoskupina, alkyl, karboxyl)
obsahuje tetrapyrolový systém (korin)

pro resorbci ve střevě potřebuje
vnitřní faktor (glykoprotein)



Vitamíny

Vitamíny - účinné látky nutné pro průběh životních funkcí, které **daný organismus nedovede syntetizovat**
denní dávky velice nízké (neplní funkci živin)

Vitaminy jsou většinou prekurzory kofaktorů
Některé jsou spíše metabolity (askorbát)

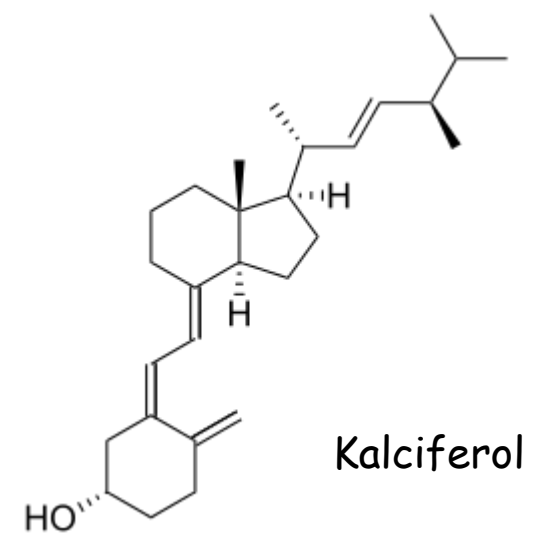
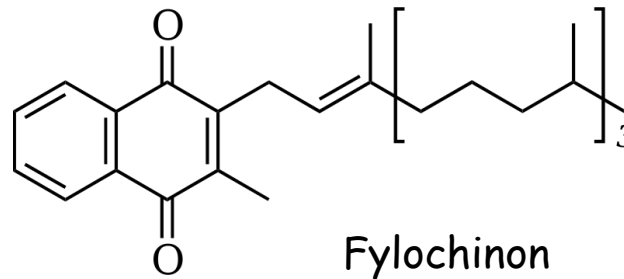
Výskyt - vlastnosti (polarita)

- Rozpustné ve vodě - polární
- Rozpustné v tucích - nepolární

Vitamíny rozpustné ve vodě

Vitamín	Kofaktor	Typická reakce	Avitaminóza
Thiamin (B1)	thiamindifosfát	Přenos acetaldehydu	Beri-beri (svalová atrofie)
Riboflavin (B2)	Flaninadenindinukleotid	Oxidace-redukce	
Pyridoxin (B6)	Pyridoxalfosfát	Metabolismus AMK	
Kyselina nikotinová	Nokotinamidindinukleotid	Oxidace-redukce	Kožní poruchy, deprese
Kyselina pantothenová	Koenzym A	Přenos acylu	
Biotin (H)	Biocytin	Přenos karboxylu	
Kyselina listová	Tetrahydrofolát	Přenos formaldehydu a formiátu	Poruchy syntézy nukleotidů
Kobalamin (B12)	5'-deoxyadenosyl kobalamin	Intramolekulární přenos skupin	Anemie
Kyselina askorbová		antioxidant	Kurděže

Vitamíny rozpustné v tucích



Vitamín	Chemická struktura	Typická reakce	Avitaminóza
Retinol (A)	Provitamin β -karoten	Růst, vidění	Šeroslepost, poškození oka
Kalciferol (D)	Provitamin 7-dehydrocholesterol	Metabolismus Ca a fosfátu	Deformace kostí
Tokoferol (E)	Obsahuje chromanový kruh	Antioxidant	
Fylochinon (K)	Nepolární naftochinon	Koagulace krve	

