



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



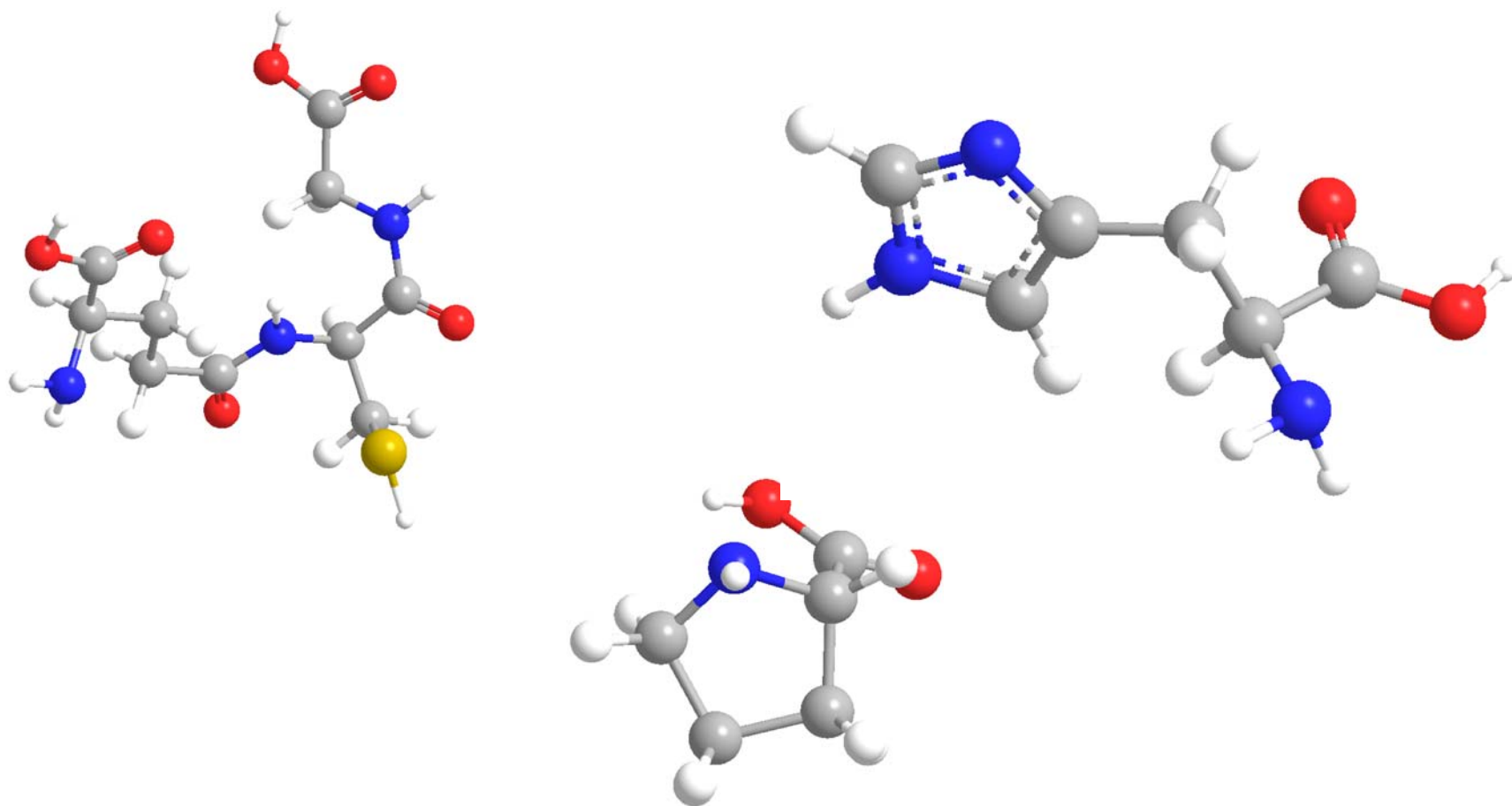
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

CHEMIE OBECNÁ

AMINOKYSELINY, PEPTIDY

Aminokyseliny - úvod



Aminokyseliny

- ❑ Uhlíkatý řetězec nebo aromatické jádro karboxylové kyseliny je substituováno jednou nebo více -NH_2 skupinami. Aminoskupina svým $-\text{I}$ efektem odčerpává elektrony z karboxylové skupiny, což ovlivňuje chování aminokyselin.
 - ✓ Poznámka: dvě aminoskupiny na jednom atomu uhlíku jsou nestabilní, nastává odštěpení jedné z nich ve formě amoniaku.
- ❑ Aminokyseliny s polohou aminoskupiny 2- (α) se výrazně vyčleňují, a to nejen svými odlišnými vlastnostmi, od ostatních aminokyselin, ale především tím, že některé 2 – L – aminokyseliny jsou biologicky významné, jsou základem peptidů a bílkovin. U nich používáme výhradně tradiční triviální názvy.
 - ✓ Poznámka: Při studiu je třeba věnovat pozornost všem aminokyselinám, ne pouze těm biologicky významným



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



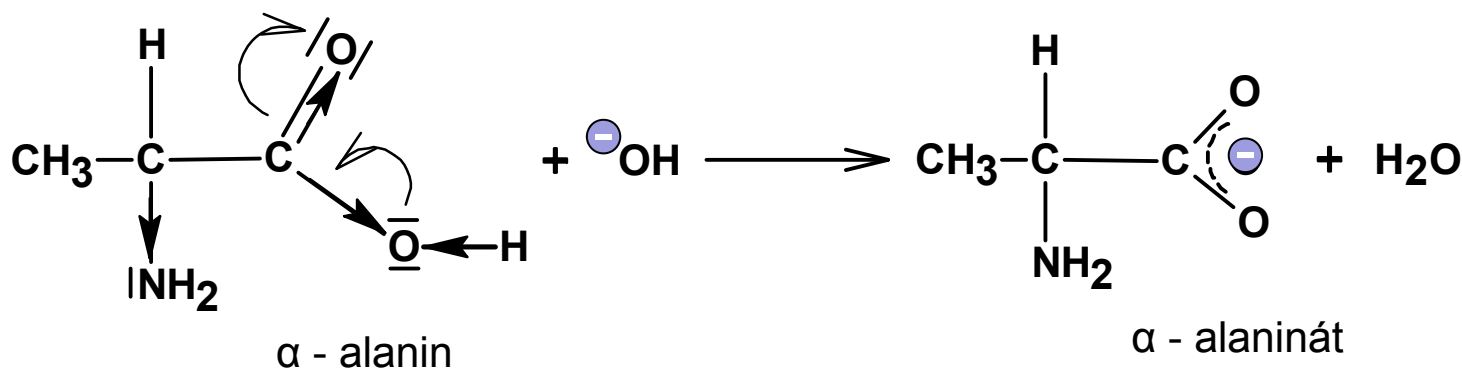
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Karboxylové kyseliny – substituční deriváty

Aminokyseliny – acidobasické vlastnosti

- Vliv aminoskupiny na sílu aminokyselin
 - Aminoskupina svým –I efektem odčerpává elektrony z karboxylové skupiny, kyselost kyselin se zvyšuje; se vzdáleností obou funkčních skupin vliv klesá.
- Tvorba solí
 - Reakcí s basami tvoří soli, např.:



Aminokyseliny – acidobasické vlastnosti

□ Chování aminokyselin jako amfolyt

- Aminokyseliny mají ve své struktuře minimálně dvě funkční skupiny, na nichž může probíhat výměna protonů. Karboxylovou skupinu, která se chová jako kyselina, může odštěpovat ion H^+ , a aminovou skupinu, která se chová jako base, může ion H^+ přijímat. Ve vodném roztoku se aminokyseliny chovají jako amfolyty; dle pH prostředí mohou obě skupiny vyměňovat proton, a proto vystupují vždy ve formě iontu, buď kationtu nebo aniontu nebo „obojakého iontu“ (v rámci jedné molekuly existuje kladný i záporný náboj). Snadno tuto rovnováhu ustavují α – aminokyseliny.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



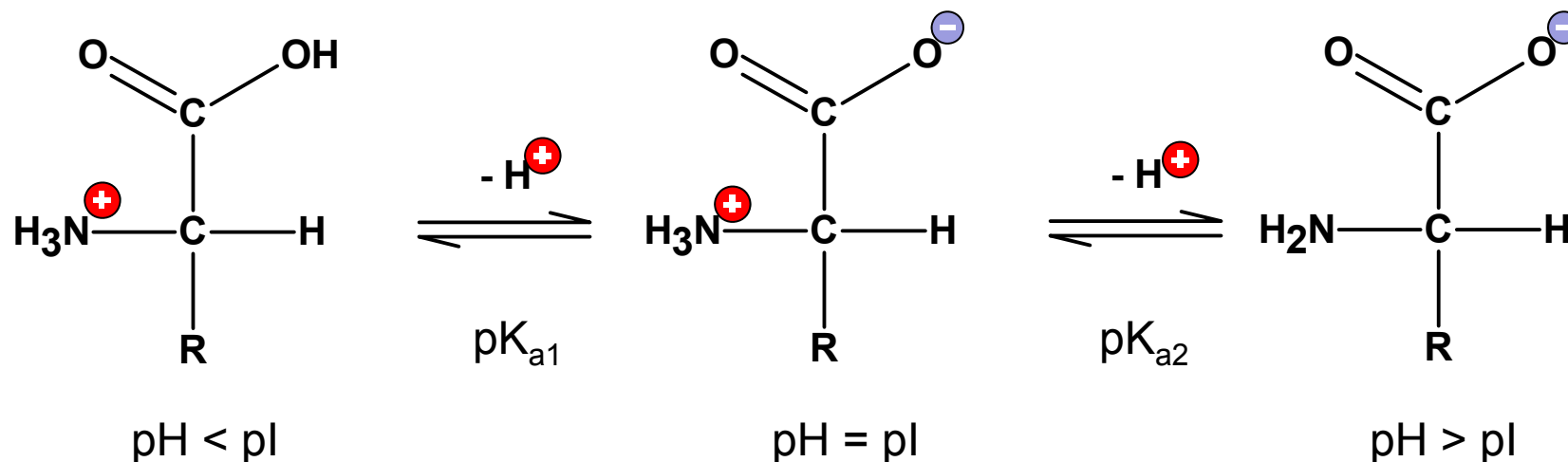
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Karboxylové kyseliny – substituční deriváty

Aminokyseliny – acidobasické vlastnosti

- Pro případ jednoho karboxylu a jedné aminoskupiny se může ustavit rovnováha



- Kyselost karboxylové skupiny charakterizuje $\text{pK}_{\text{a}1}$, kyselost protonované aminoskupiny (NH_3^+) pak $\text{pK}_{\text{a}2}$.

Aminokyseliny – acidobasické vlastnosti

- Hodnota pI odpovídá hodnotě pH isoelektrického bodu
- Při pI se aminokyselina navenek chová elektroneutrálně (je ve formě „obojakého iontu“, souhrnný náboj je nula), má nejmenší rozpustnost, v elektrickém poli se nepohybuje.
- Hodnotu pI lze vypočítat

$$pI = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$$

- U aminokyselin s jedním karboxylem a jednou aminoskupinou (např. α – alanin) se hodnoty pI pohybují ve slabě kyselé oblasti
- U aminokyselin se dvěma karboxylovými skupinami (např. asparagová kyselina) v silně kyselé oblasti
- U aminokyselin se dvěma aminoskupinami (např. lysin) v alkalické oblasti.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Karboxylové kyseliny – substituční deriváty

Aminokyseliny – acidobasické vlastnosti

Aminokyseliny (α , β)		$pK_a(\text{COOH})$	$pK_a(\text{NH}_2)$	pI
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	glycin	2,35	9,78	5,97
$\text{CH}_3(\text{H}_2\text{N})\text{CHCOOH}$	α - alanin	2,35	9,87	6,11
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHCOOH}$	β - alanin	3,55	10,24	-
$\text{HOCH}_2(\text{H}_2\text{N})\text{CHCOOH}$	serin	2,19	9,21	5,68
$\text{HSCH}_2(\text{H}_2\text{N})\text{CHCOOH}$	cystein	1,92	8,37/10,7***	5,02
$\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3(\text{H}_2\text{N})\text{CHCOOH}$	lysin	2,16	9,06/10,54*	9,59
$\text{HOOCCH}_2(\text{H}_2\text{N})\text{CHCOOH}$	asparagová kyselina	1,99/3,90**	9,90	2,77
* NH_2 (α/ϵ); ** COOH (1/4); *** (SH/NH_2)				



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



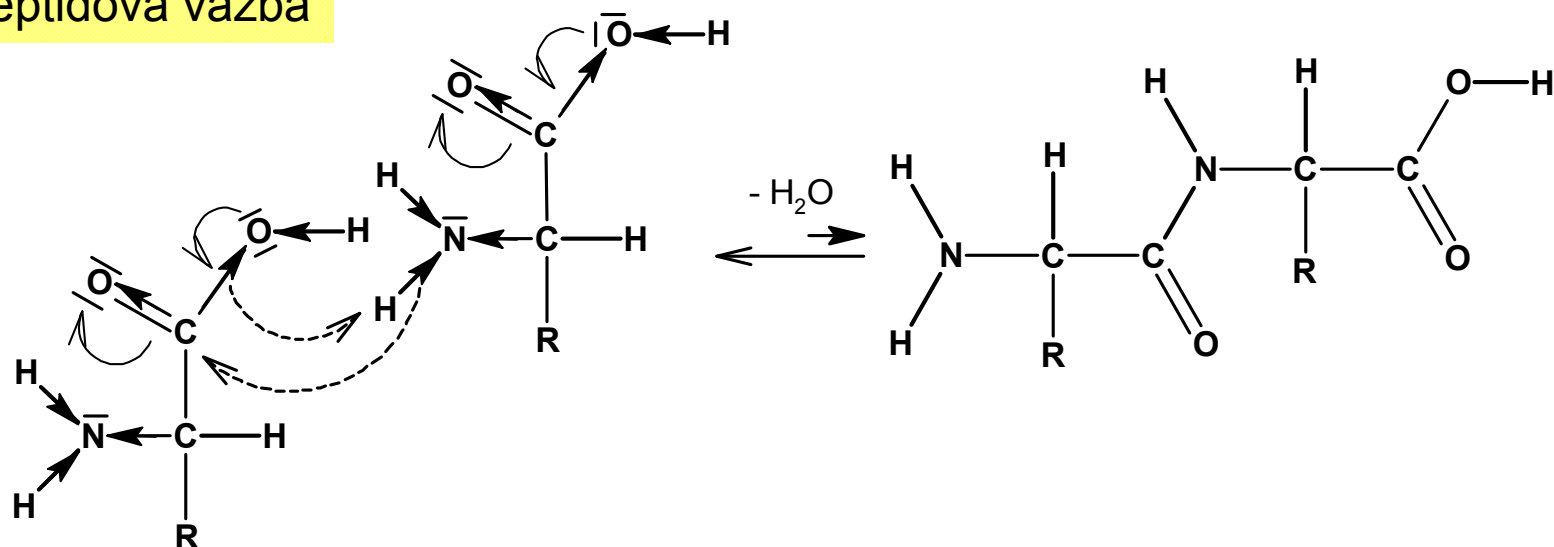
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Karboxylové kyseliny – substituční deriváty

Reakce 2 - aminokyselin

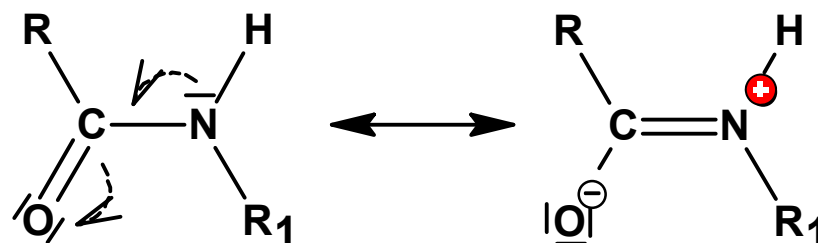
Peptidová vazba



2 – aminokyseliny se mohou spojovat vazbou peptidovou, což je zvláštní typ amidové vazby. Vznikají tak oligopeptidy (dipeptidy, tripeptidy až deka-peptidy), polypeptidy (do sta aminokyselin), bílkoviny (proteiny; nad 100 aminokyselin). Z chemického pohledu se jedná o kondenzaci až polykondenzaci. Reakce probíhá velmi obtížně „in vitro“, relativně snadno „in vivo“. Příčinou je, že vznik peptidů je endergonický děj ($\Delta G > 0$).

Reakce 2 - aminokyselin

Charakter peptidové vazby



Peptidová vazba má specifické uspořádání. Mezomerní efekt (viz tautomerní rovnováha výše) způsobuje, že je blokována volná otáčivost kolem vazby C – N a všechny atomy bezprostředního okolí peptidové vazby leží v jedné rovině. Tak se peptidová vazba odlišuje od obvyklé amidové vazby.

Poznámka: Tato specifika má velký vliv na strukturu peptidů, resp. bílkovin.

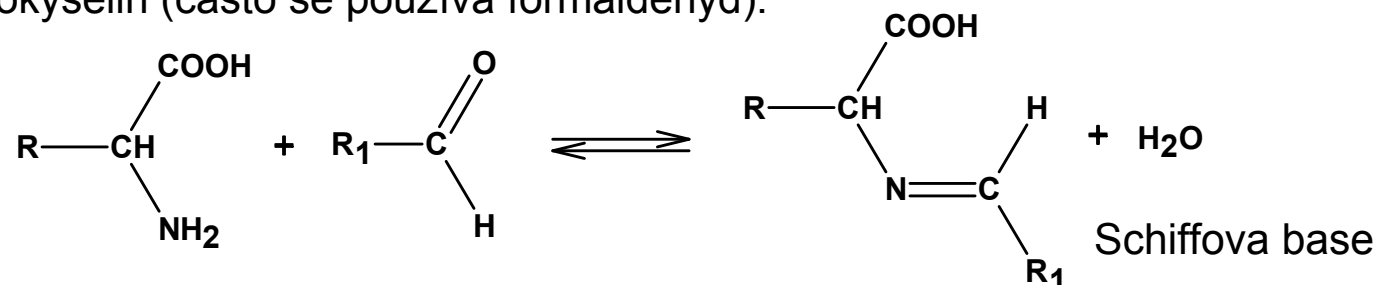
Vlastnosti peptidů nezávisí jen na aminokyselinách je tvořících, ale také na pořadí aminokyselin.

K významným peptidům patří např. glutathion (H – Glu – Cys – Gly – OH), insulin (hormon slinivky břišní; obsahuje 51 aminokyselin), některá antibiotika, ale i toxiny živočichů.

Reakce 2 - aminokyselin

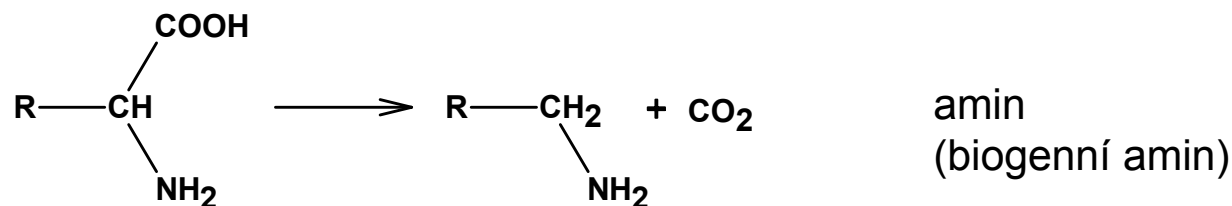
Vznik Schiffovy base

reakcí aminokyselin s aldehydy vzniká struktura Schiffovy base. Toho lze využít např. při titraci aminokyselin (často se používá formaldehyd).



Dekarboxylace

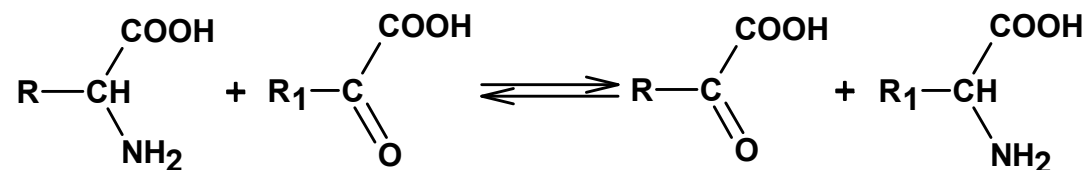
aminokyseliny mohou podléhat dekarboxylaci, tj. odštěpení oxidu uhličitého. Dekarboxylace biochemicky významných aminokyselin poskytuje biogenní aminy.



Reakce 2 - aminokyselin

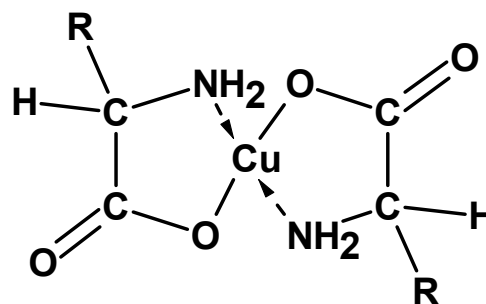
Transaminace

reakce aminokyselin s oxokyselinami vede k přesunu aminoskupiny s jedné struktury na druhou. Reakce je velmi významná při metabolismu aminokyselin



Reakce s měďnatými solemi

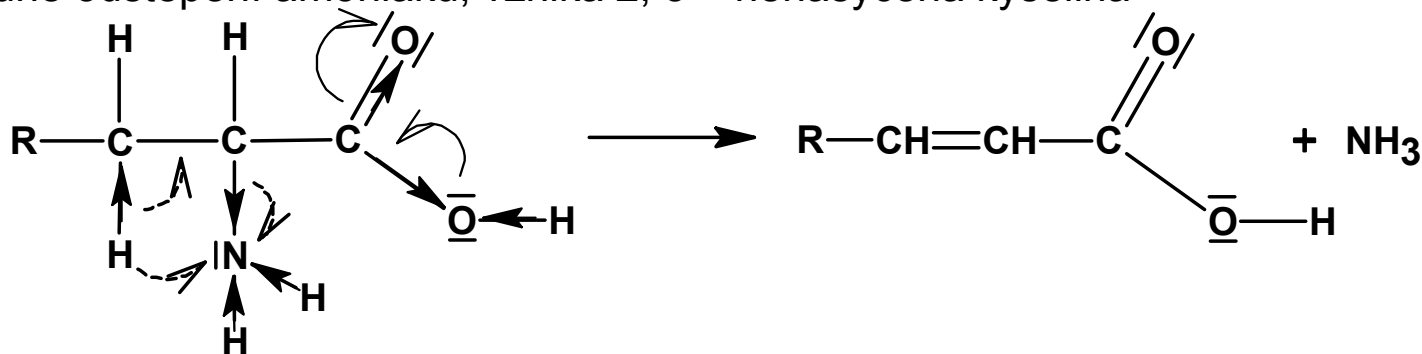
s měďnatými solemi poskytují 2 – aminokyseliny tmavomodré komplexy, využitelné v chemii, biochemii, fyziologii



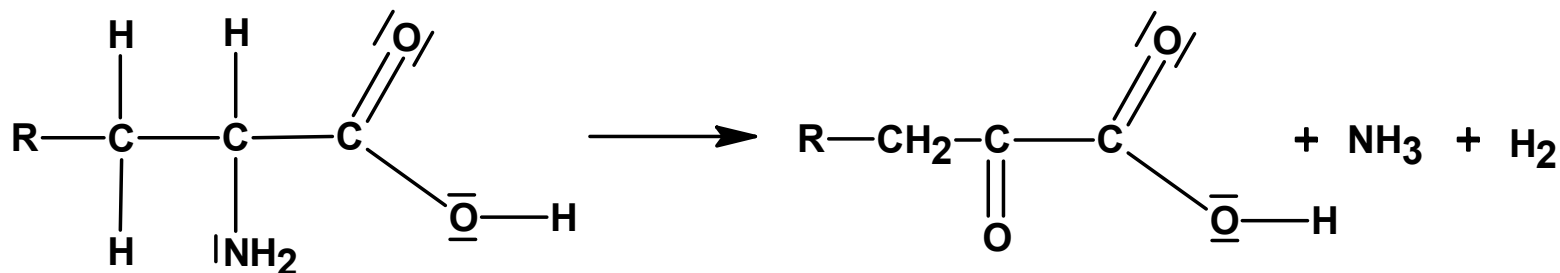
Reakce 2 - aminokyselin

Deaminace

- pouhé odštěpení amoniaku, vzniká 2, 3 – nenasycená kyselina



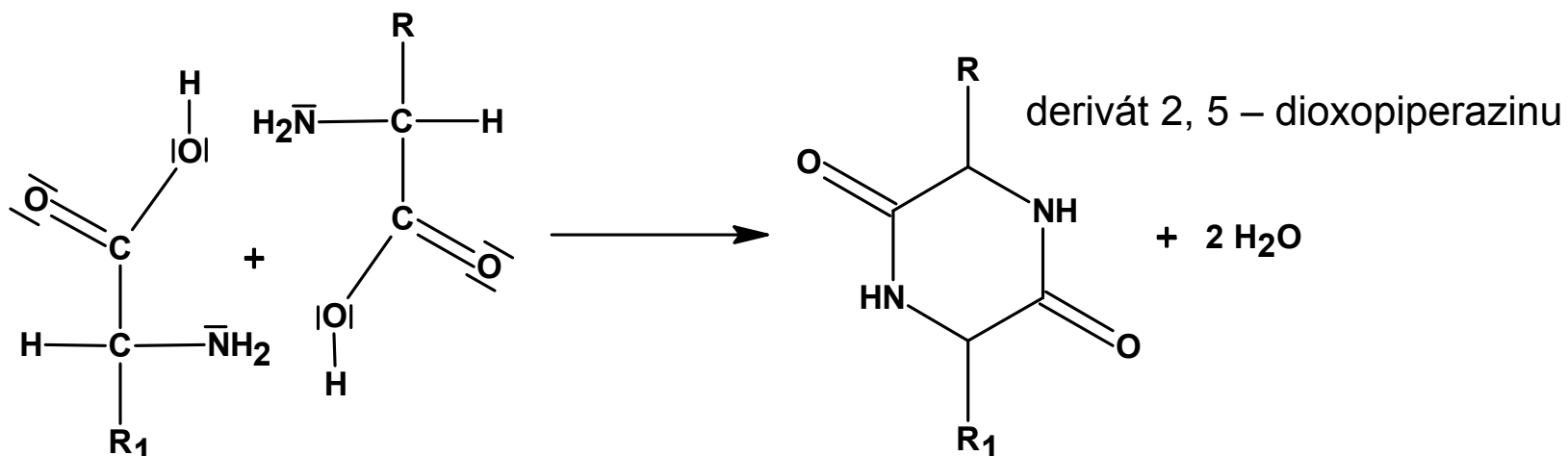
- oxidativní deaminace



- ✓ Poznámka: obě reakce běžně probíhají v živých organismech

Reakce 2 - aminokyselin

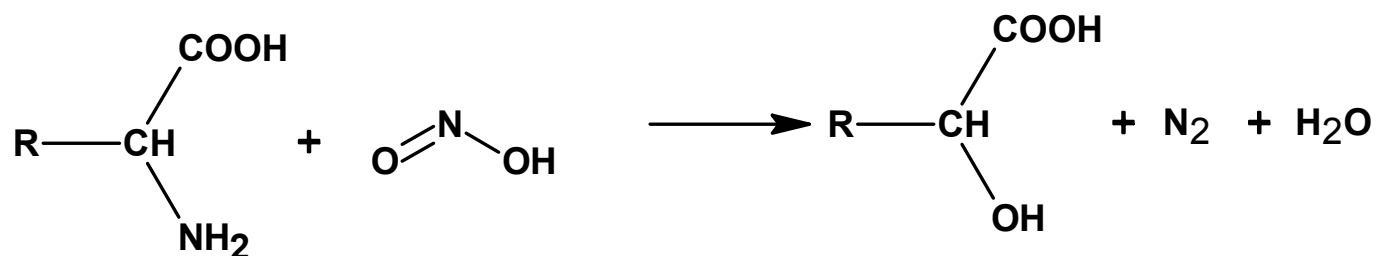
Zahřívání 2 - aminokyselin



2 – aminokyseliny při zahřívání mohou dehydratovat a tvořit cyklické látky, deriváty 2, 5 – dioxopiperazinu (obdoba cyklických laktidů)

Reakce 2 - aminokyselin

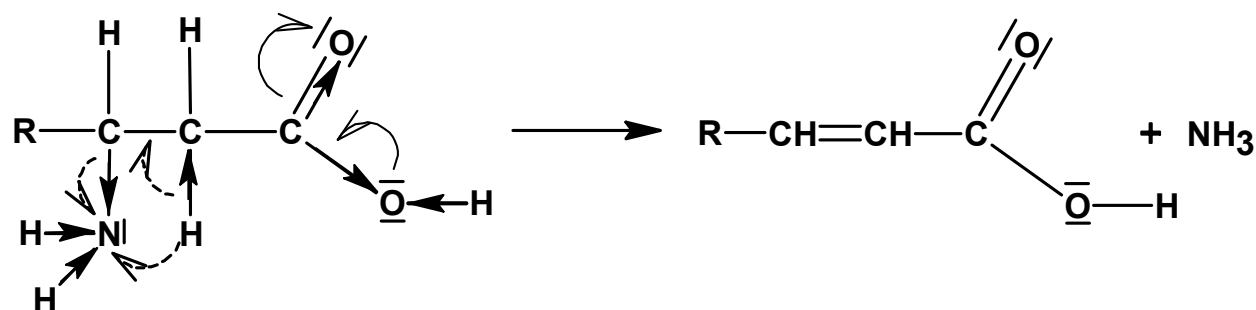
Reakce s kyselinou dusitou (van Slyke)



reakci lze analyticky využít, neboť vzniklý dusík lze kvantifikovat (změřit jeho objem)

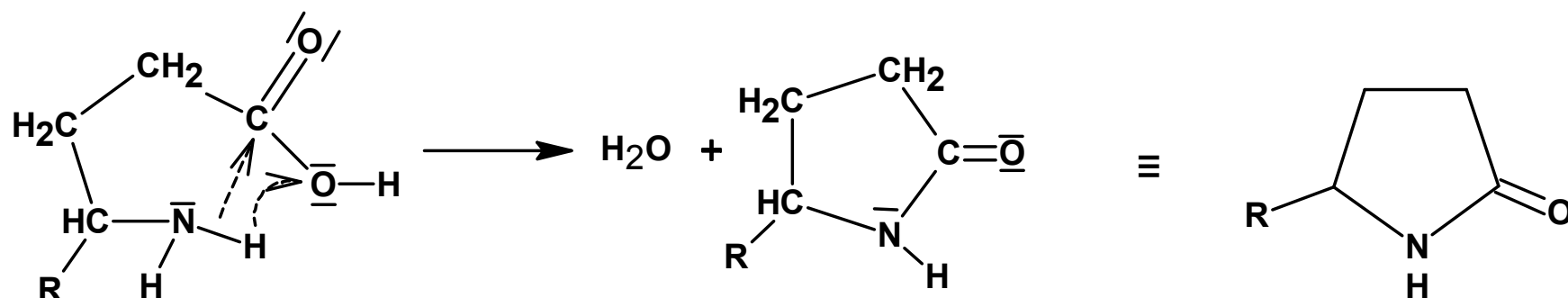
Reakce 3 - aminokyselin

- Zahřívání 3 – aminokyselin poskytuje 2, 3 nenasycené kyseliny (obdoba prosté deaminace)



Reakce 4 -, resp. 5 - aminokyselin

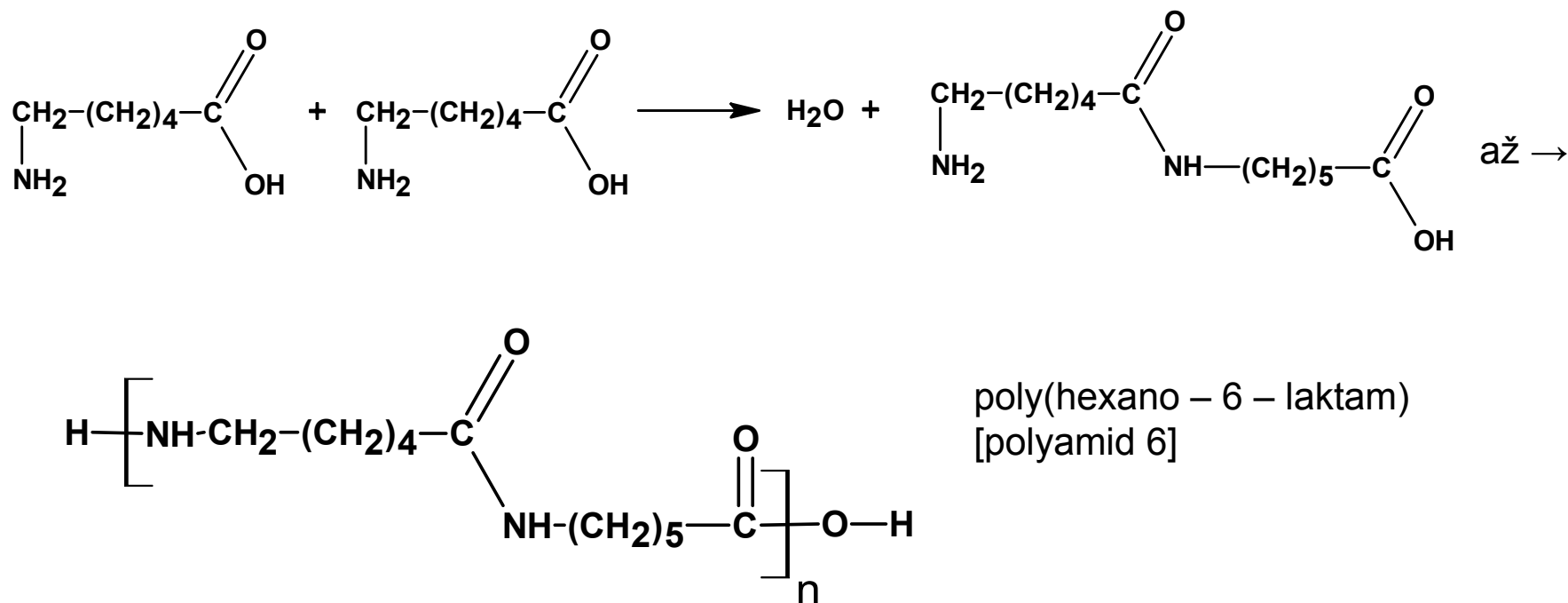
□ Vznikají cyklické amidy, laktamy; kruhy jsou pěti – nebo šestičetné



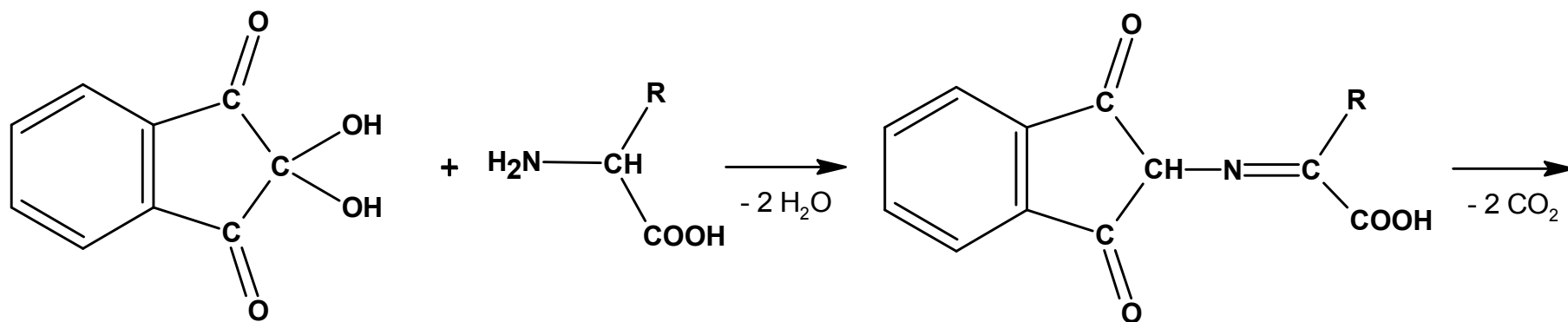
pro $\text{R} = \text{H}$ vzniká butano – 4 - laktam

Reakce 6 -, resp. ω - aminokyselin

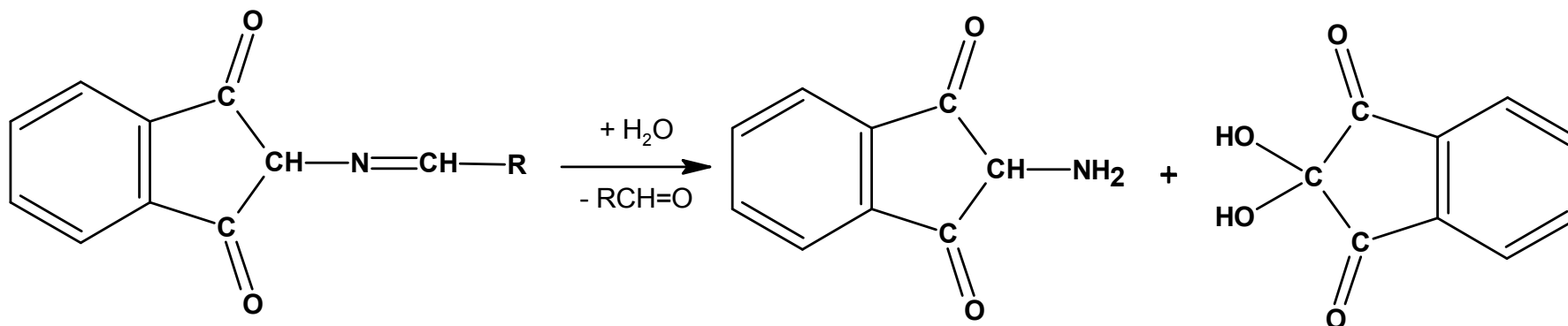
- Pokud je poloha aminoskupiny na C6 a vzdálenější, chovají se tyto látky jako dvojfunkční a mohou v kyselém prostředí podléhat polykondenzaci za vzniku lineárních polyamidů (PA)



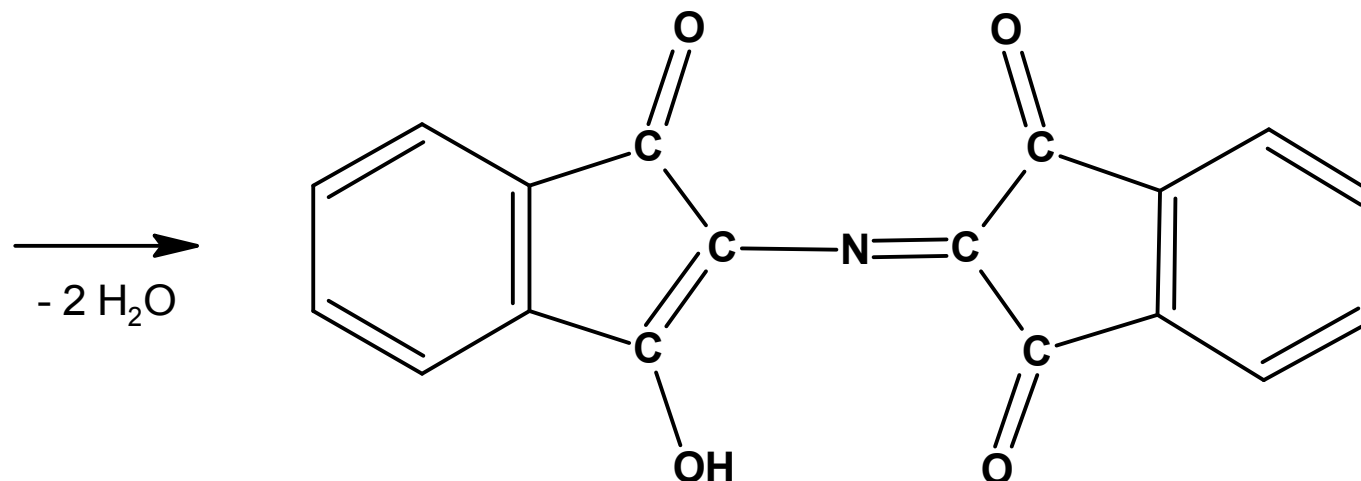
Aminokyseliny – reakce ninhydrinová



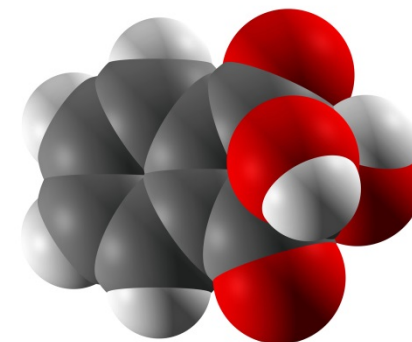
Ninhydrin



Aminokyseliny – reakce ninhydrinová

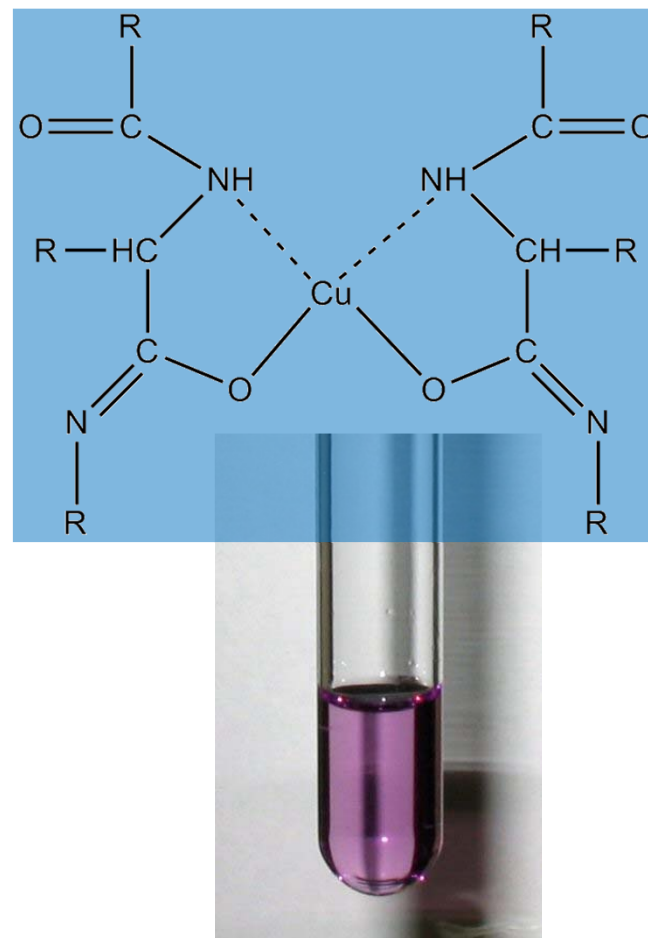


- ❑ Reakce se používá pro důkaz i stanovení volných aminokyselin
- ❑ Vzniká intenzivní modré zbarvení (u prolinu a hydroxyprolinu žluté).

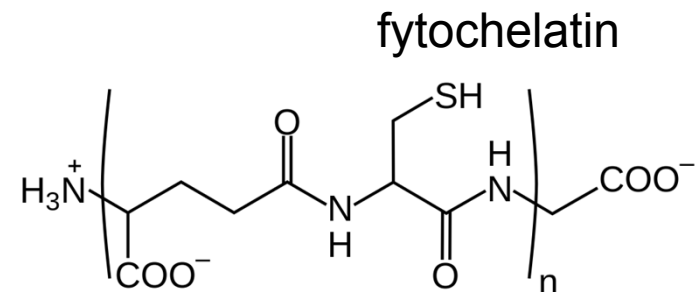
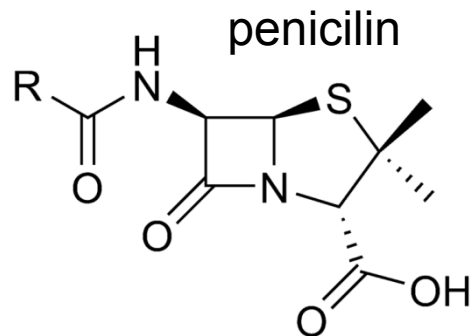
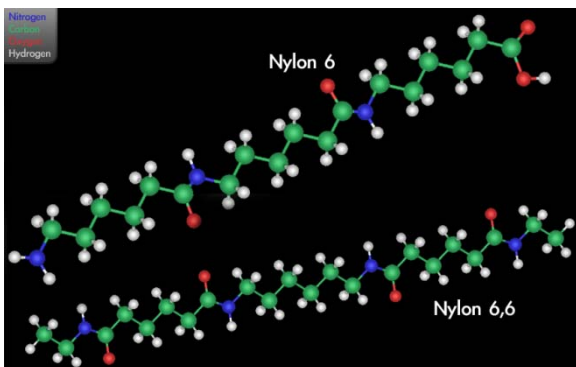


Aminokyseliny – reakce biuretová

- ❑ Biuretové činidlo je alkalický roztok měďnaté soli s přidavkem vinanu draselno-sodného (komplexace Cu^{2+}) a jodidu draselného (blokace autoredukce Cu)
- ❑ Reakce se používá pro důkaz i stanovení peptidových vazeb, resp. vázaných aminokyselin
- ❑ Vzniká červenofialové, případně růžovo-červené zbarvení. Intenzita závisí na počtu peptidových vazeb.
- ✓ Poznámka: Biuret je kondenzační produkt močoviny (viz deriváty kyseliny uhličitě), není obsažen v činidle!



Využití



hemoglobin

