

DUM č. 16 v sadě

22. Ch-1 Biochemie

Autor: Martin Krejčí

Datum: 07.04.2014

Ročník: 6AF, 6BF

Anotace DUMu: Peptidická vazba

Materiály jsou určeny pro bezplatné používání pro potřeby výuky a vzdělávání na všech typech škol a školských zařízení. Jakékoliv další využití podléhá autorskému zákonu.



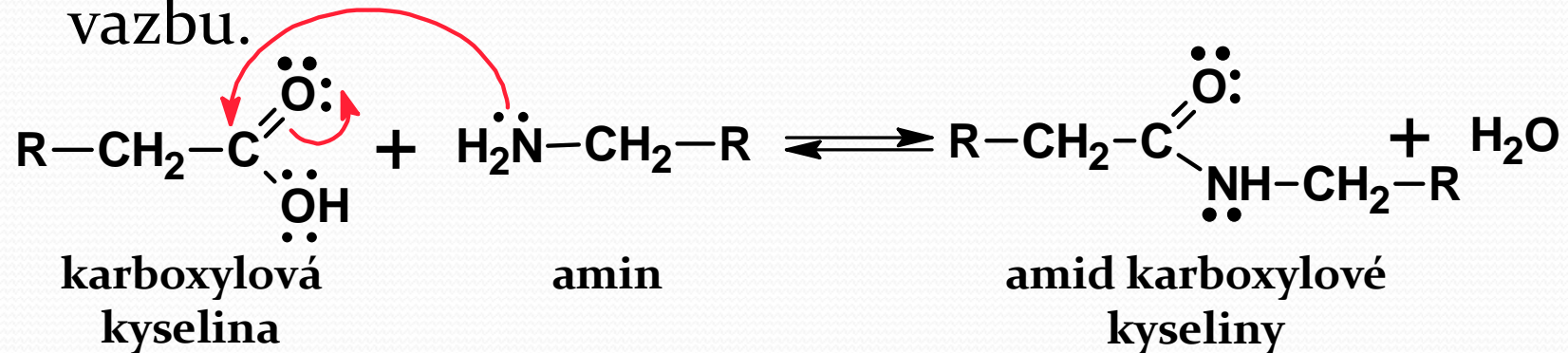
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

AMINOKYSELINY III.

PEPTIDICKÁ VAZBA

PEPTIDICKÁ VAZBA

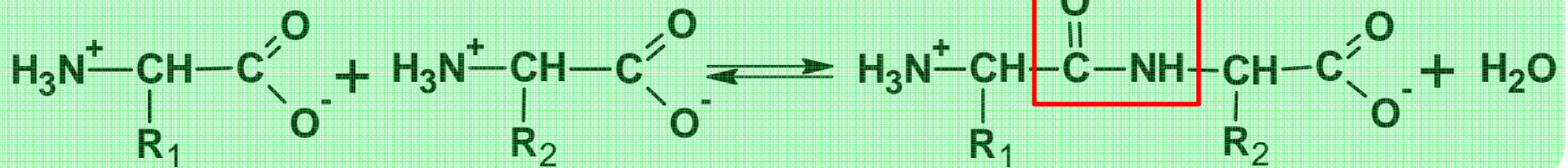
- Interakcí aminoskupiny s karboxylovou skupinou (reakčním mechanismem S_N) získáváme amidovou vazbu.



- Jsou-li obě zúčastněné funkční skupiny součástí molekul aminokyselin, nazýváme vzniklý amid **PEPTID** a nově zformovanou vazebnou skupinu jako **PEPTIDICKOU VAZBU**.

PEPTIDICKÁ VAZBA

peptidická vazba



Aminokyselina 1

Aminokyselina 2

Dipeptid

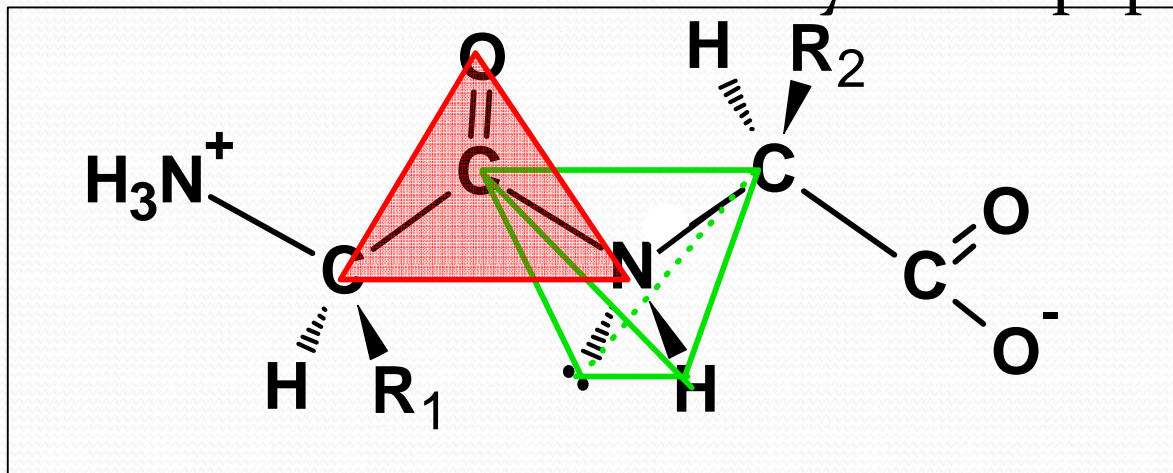
- Naznačená reakce je rovnovážná a její rovnovážná konstanta $K_c \ll 1$.
- Pouhou touto reakcí (např. bez katalyzátoru) nelze prakticky dipeptid získat.
- Je ale vidět další důležitý faktor a to snadná hydrolytická štěpitelnost.
- Ta je dobrá jak v kyselém tak i v zásaditém prostředí.
- V neutrálním prostředí je peptidická vazba relativně stálá

PEPTIDICKÁ VAZBA

- V živých systémech probíhá specifické hydrolytické štěpení (štěpení pouze vazeb určitých aminokyselin) peptidické vazby působením **ENZYMŮ**.
- Vznik peptidické vazby je proces **ENDERGONICKÝ** – pro její vznik je nutno dodávat energii.
- Při syntéze peptidů respektive proteinů se tedy vychází z aktivovaných derivátů aminokyselin (esterů, smíšených anhydridů apod.).

PEPTIDICKÁ VAZBA

- Ze strukturního vzorce peptidu lze usuzovat na volnou rotaci kolem chemické vazby C-N v peptidické vazbě.

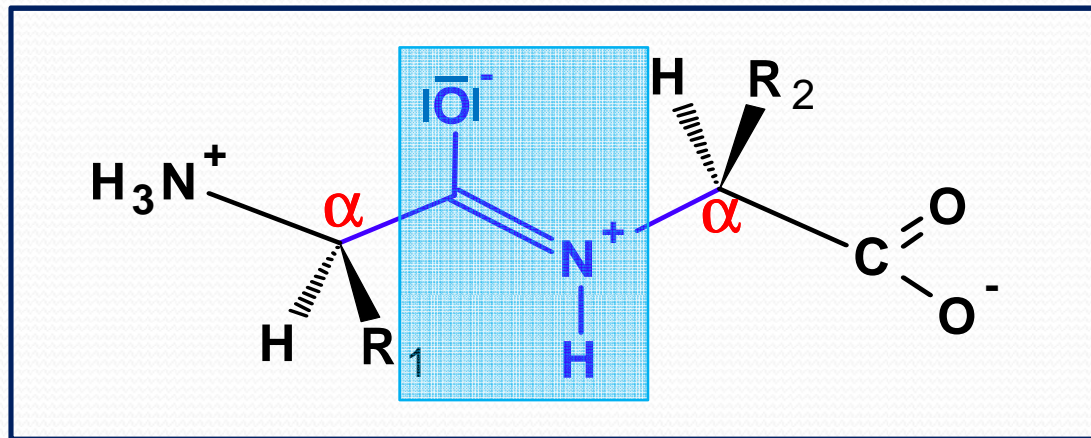


Předpokládané uspořádání atomů na peptidické vazbě.

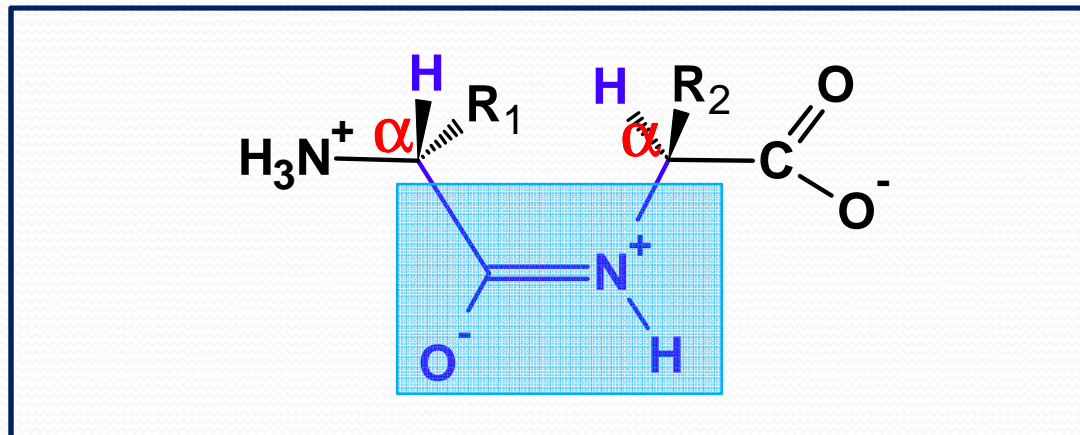
- **NENÍ tomu tak!!!**
- Dochází k interakci mezi volným elektronovým párem atomu dusíku a π - elektronovou dvojicí vazby $\text{C}=\text{O}$.
- Výsledkem je fixace všech 4 atomů peptidické vazby do jedné roviny (viz následující obr.)

PEPTIDICKÁ VAZBA

Rozdílné konfigurace
na peptidické vazbě



TRANS



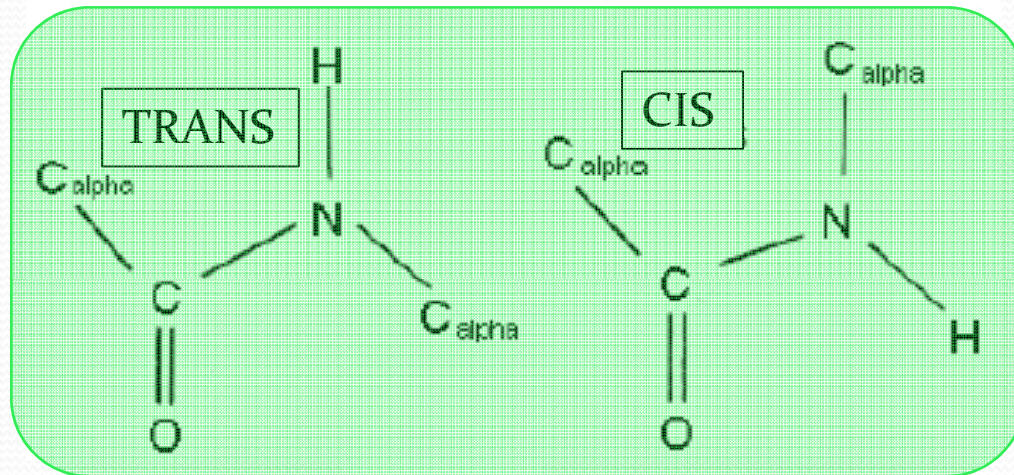
CIS

PEPTIDICKÁ VAZBA

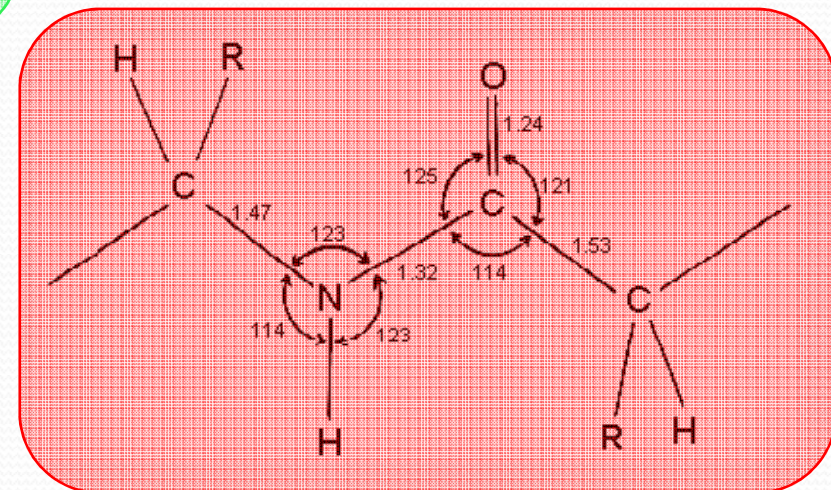
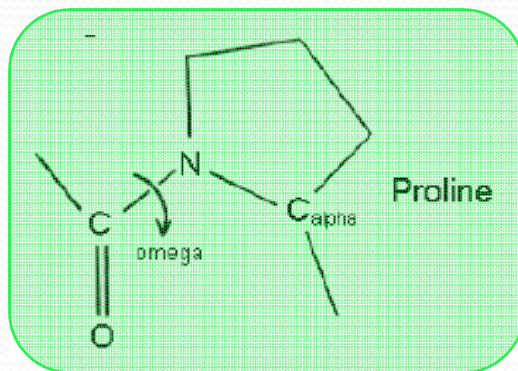
- Peptidická vazba má 40% **charakter dvojné vazby** a je víceméně **planární**.
- (rezonanční efekt π -vazby s max. 85 kJ/mol vede ke zkrácení C–N o 14 pm a prodloužení o 2 pm u C=O)
- Existuje **CIS ($\omega = 0^\circ$)** a **TRANS ($\omega = 180^\circ$)** forma peptidické vazby.
- Pozice trans je díky stérickým zábranám o 8 kJ/mol stabilnější než cis.
- **Stabilní isomerisace vazby do formy CIS se objevuje pouze u prolinu!**

PEPTIDICKÁ VAZBA

CIS a TRANS forma reptidické vazby



Parametry paptidické vazby
(délky vyjádřeny v μm a vazebné úhly svírané chemickými vazbami na atomech tvořících peptidickou vazbu).



PEPTIDICKÁ VAZBA

Stáčení dvou rovinných útvarů vázaných k α uhlíku vede k vzniku řady konformerů. Úhly se nazývají **TORZNÍ** úhly Ψ je úhel mezi C_α a C , ϕ je torzní úhel mezi C_α a N .

