

21 L-α-aminoskābes olbaltumvielu-poliipeptīdu protolīzes pK_a vērtība izoelektriskais punkts IEP

Fizioloģiskajā pH=7,36 ±0,01 vidē karbonskābes grupas eksistē negatīvi lādēta -COO⁻ un amino grupas R-NH₃⁺ pozitīvi lādētas, kā piemērā ar glutamīnskābes pK_a vērtībām salīdzinājumā ar fizioloģisko pH vērtību ir mazāka karbonskābes grupām: pK_{aR-COOH}⁻=4,25<7,36, pK_{a-COOH}=2,19<7,36 vai protonētai amino grupai lielāka 7,36 < 9,67= pK_{a-NH3+}.

Tabulā dotas konstantes pK_a četru veidu paralēliem protolītiskiem līdzsvāriem katrā aminoskābes molekulā:

skābe ⇌ bāze +H⁺; Paralēlo protolītisko līdzsvāru skaita NpK_a vidējā konstantes

1. R-COOH ⇌ R-COO⁻ +H⁺; izoelektriskā punkta IEP= pK_a vērtība ir aprēķināma kā

2. R-NH₃⁺ ⇌ R-NH₂ +H⁺; IEP= pK_a=(Σ pK_{aR grupa}+ pK_{a-NH3+}+ pK_{a-COOH})/NpK_a

3. Tirozīna-fenols-OH ⇌ Tirozīna-fenols-O⁻ +H⁺, Ostvalda atšķaidīšanas likumā aprēķina pH šķīduma

4. Cisteīns-SH ⇌ Cisteīns-S⁻ +H⁺ koncentrācijas C logaritmā: pH= $\frac{pK_a - \log C}{2}$ =.....

Aminoskābju un olbaltumvielu izoelektriskā punkta vērtībā pH=IEP jona lādiņa summa ir nulle
 0 — skābā vidē plus (+) — nulles lādiņš „0” IEP — bāziskākā vidē mīnuss (-) — 14 pH skala
 -COOH & -NH₃⁺ pozitīvs lādiņš -COO⁻ & -NH₂ lādiņš ir negatīvs -COO⁻ & -NH₂

<http://aris.gusc.lv/ChemFiles/Albumin/1E7GpILat.doc> !E7G.pdb un IgG1.pdb;

<http://aris.gusc.lv/ChemFiles/ChromoHem/MyoGlobOxDeoxCoBiliverdin/1MBOaaLin153.doc> ! 1MBO.pdb;

Aminoskābe	pK _{a-COOH}	pK _{a-NH₃⁺}	pK _{aRgrupa}
Izoleicīns	2,36	9,68	
Valīns	2,32	9,62	
Leicīns	2,36	9,60	
Fenilalanīns	1,83	9,13	
Cisteīns	1,96	10,28	8,18
Metionīns	2,28	9,21	
Alanīns	2,34	9,69	
Prolīns	1,99	10,96	
Glicīns	2,34	9,60	
Treonīns	2,11	9,62	
Serīns	2,21	9,15	
Triptofāns	2,38	9,39	
Tirozīns	2,20	9,11	10,07
Histidīns	1,82	9,17	6,00
Aspargīnskābe	1,88	9,60	3,65
Glutamīnskābe	2,19	9,67	4,25
Aspargīns	2,02	8,80	
Glutamīns	2,17	9,13	
Lizīns	2,18	8,95	10,53
Arginīns	2,17	9,04	12,48

Tabula 5.3: Reginald H. Garrett, Charles M. Grishman, **Biochemistry**, University of Virginia 1995;

Mioglobīns IEP=7,36 ir neitrāla nulles „0” lādiņa molekula, jo IEP=7,36 ir vienāds ar fizioloģisko pH_{asins}=7,36 1MBO.pdb

Albumīns E7G.pdb 7,32=IEP 7 taukskābes mazs (-) lādiņš un 7,40=IEP bez 7 taukskābēm mazs (+) pozitīvs fizioloģiskā pH=7.36, bet

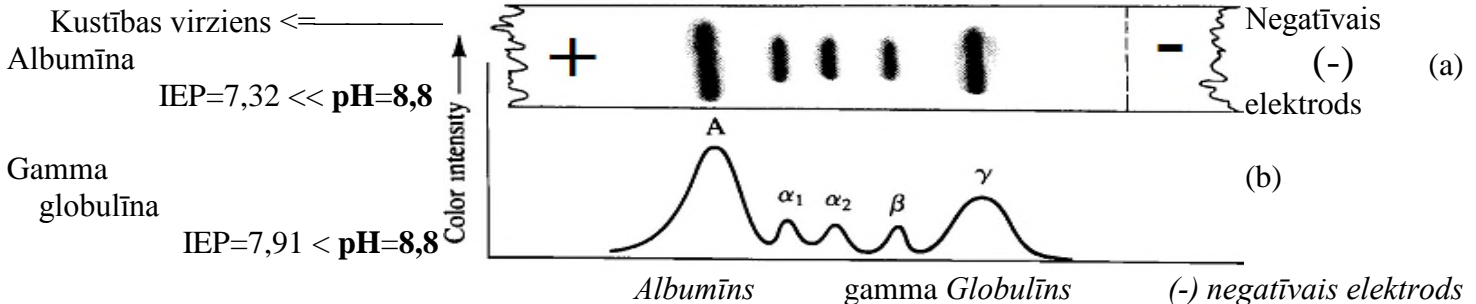
Gamma globulīna IgG1.pdb molekulai ir pozitīvs (+) lādiņš, jo fizioloģiskais pH=7,36 < ir mazāks par 7,91=IEP.

Protolītisko konstanti-izoelektrisko punktu pK_a aprēķina saskaitot sānu virkņu ΣpK_{aR}sānu grupa, pK<sub>aNterminālsNH₃ un pK_{aCterminālsCOO}-konstanšu summu izdalot ar skābes grupu skaitu molekulā NpK_a:
 IEP=pK_a=(ΣpK_{aR}sānu grupa+pK_{aNtermināls}+pK_{aCtermināls})/NpK_a</sub>

Zīmējums Seruma olbaltumvielu sadalīšana ar elektroforēzi. (a) Paraugs tiek uzlikts kā tieva līnija sākumā. Pēc elektroforēzes pie pH 8,8, papīrs tiek žāvēts un iekrāsots. (b) Krāsu intensitātes līknes plankumiem uz papīra.

γ-Globulīns kustas lēnāk par Albumīnu.

Olbaltumvielas kustas šinī virzienā ← — Parauga līnija sākumā

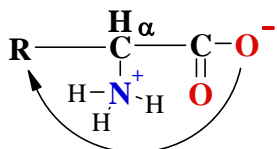


Seleno cisteīns 21. L-α-aminoskābe?

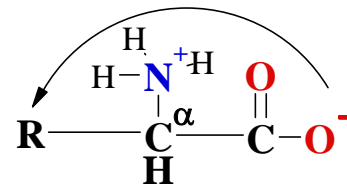
Seleno cisteīns ir L-α-aminoskābe kura atrodas enzīmu olbaltumvielās, ieskaitot noteiktas **peroksidāzes un reduktāzes** kuras piedalās katalītiskās elektronu pārnese reakcijās. Seleno cisteīna nosaukums jau norāda ka selēna Se atoms aizvieto sēra S atomu strukturālajā analogā cisteīnā. Konstantes pK₃ vērtība seleno cisteīnā 5,2 ir par 3 vienībām mazāka nekā cisteīnā 8,18. Kopš seleno cisteīns ir iekļauts polipeptīdos translēšanas procesos ribosomās, tas tiek klasificēts kā "21 aminoskābe." Tāpat kā 20 ģenētiski iekodētām aminoskābēm, seleno cisteīns ir iekodēts ar vienkāršu trīs burtu kodonu UGA (skat 16 nodarbību Nukleo proteīni tRNA 62 kodoni).

Uzzīmēt Fišera projekcijās 3D molekulas Harper's Biochemistry tab.1-3 15-16 lpp nepareizās D- uz L-amino skābēm aizpildot labo pusi tabulā: <http://aris.gusc.lv/06Daugavpils/Research/AmineAc20LatS.pdf>! Dotām Santa Barbaraba universitātes 3D molekulām: <http://aris.gusc.lv/ChemFiles/MCDB108A/tw-amn/aasframes.htm>.

Harper's Biochemistry Illustrated Tabulā 3-1 attēlotas D-aminoskābes Fišera projekcijās, kuras nav atrodamas cilvēku olbaltumvielu sastāvā. Jūsu uzdevums nepareizās D- pārvērst par L-amino skābēm



CW Clock Wise



L- α -aminoskābju Fišera projekcijām CCW (Counter Clock Wise)

Tabula olbaltumvielu veidojošām 20 L- α -aminoskābēm . Fizioloģiskā pH vērtība ir 7,36 .

Olbaltumvielas veidojošas aminoskābes ar alifātiskām sānzaru virknēm kreisajā pusē		Nosaukums	Simbols	attēlot molekulas Fišera projekcijā L-; CCW
1	Glicīns	Gly [G]		
2	Alanīns	Ala [A]		
3	Valīns	Val [V]		
4	Leicīns	Leu [L]		
5	Izoleicīns	Ile [I]		
ar Hidroksil (—OH) grupu sānzaru virknēm kreisajā pusē				
6	Serīns	Ser [S]		
7	Treonīns	Thr [T]		
18	Tirozīns	Tyr [Y]	Attēlo 18 zemāk ↓	
ar Sēra atomu (—S— ; —SH) sānzaru virknēm kreisajā pusē				
8	Cisteīns	Cys [C]		
9	Metionīns	Met [M]		

Tabula olbaltumvielu veidojošām **20 L- α -aminoskābēm** . Fizioloģiskā pH vērtība ir 7,36 .

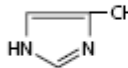
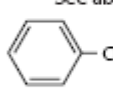
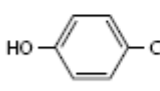
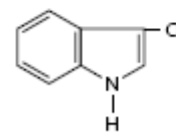
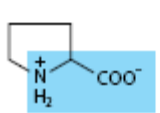
	Vārds	Simbols	attēlot molekulas Fišera projekcijā, L-, CCW
ar skābes (—COO^-) grupu vai to amīdu (—CO—NH_2) sānzu virknēm kreisajā pusē			
10	Aspartāts Asparagīnskābes sāls	Asp [D]	
11	Asparagīns	Asn [N]	
12	Glutamāts Glutamīnskābes sāls	Glu [E]	
13	Glutamīns	Gln [Q]	
ar bāziskām slāpekli saturošu ($\text{—NH}_n^{(+)}$) grupu sānzu virknēm kreisajā pusē			
14	Arginīns	Arg [R]	
15	Lizīns	Lys [K]	
16	Histidīns	His [H]	
cikliskām			
ar aromātisko sānzu virkni 16 kreisajā pusē			
	Histidīns	His [H]	Attēlots iepriekš augstāk ↑
17	Fenilalanīns	Phe [F]	
18	Tirozīns	Tyr [Y]	
19	Triptofāns	Trp [W]	
Imino skābe			
20	Prolīns	Pro [P]	

Table 3-1. L- α -Amino acids present in proteins.

Name	Symbol	Structural Formula	pK ₁	pK ₂	pK ₃
With Aliphatic Side Chains					
Glycine	Gly [G]	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	α -COOH 2.4	α -NH ₃ ⁺ 9.8	R Group
Alanine	Ala [A]	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.4	9.9	
Valine	Val [V]	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.2	9.7	
Leucine	Leu [L]	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.3	9.7	
Isoleucine	Ile [I]	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.3	9.8	
With Side Chains Containing Hydroxylic (OH) Groups					
Serine	Ser [S]	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.2	9.2	about 13
Threonine	Thr [T]	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.1	9.1	about 13
Tyrosine	Tyr [Y]	See below.			
With Side Chains Containing Sulfur Atoms					
Cysteine	Cys [C]	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{SH} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	1.9	10.8	8.3
Methionine	Met [M]	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{S} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.1	9.3	
With Side Chains Containing Acidic Groups or Their Amides					
Aspartic acid	Asp [D]	$\begin{array}{c} {}^-\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.0	9.9	3.9
Asparagine	Asn [N]	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.1	8.8	
Glutamic acid	Glu [E]	$\begin{array}{c} {}^-\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.1	9.5	4.1
Glutamine	Gln [Q]	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.2	9.1	

(continued)

Table 3-1. L- α -Amino acids present in proteins. (continued)

Name	Symbol	Structural Formula	pK_1	pK_2	pK_3
With Side Chains Containing Basic Groups			α -COOH	α -NH ₃ ⁺	R Group
Arginine	Arg [R]	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \qquad \qquad \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	1.8	9.0	12.5
Lysine	Lys [K]	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_3^+ \qquad \qquad \text{NH}_3^+ \end{array} $	2.2	9.2	10.8
Histidine	His [H]	 $ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $	1.8	9.3	6.0
Containing Aromatic Rings					
Histidine	His [H]	See above.			
Phenylalanine	Phe [F]	 $ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $	2.2	9.2	
Tyrosine	Tyr [Y]	 $ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $	2.2	9.1	10.1
Tryptophan	Trp [W]	 $ \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $	2.4	9.4	
Imino Acid					
Proline	Pro [P]		2.0	10.6	