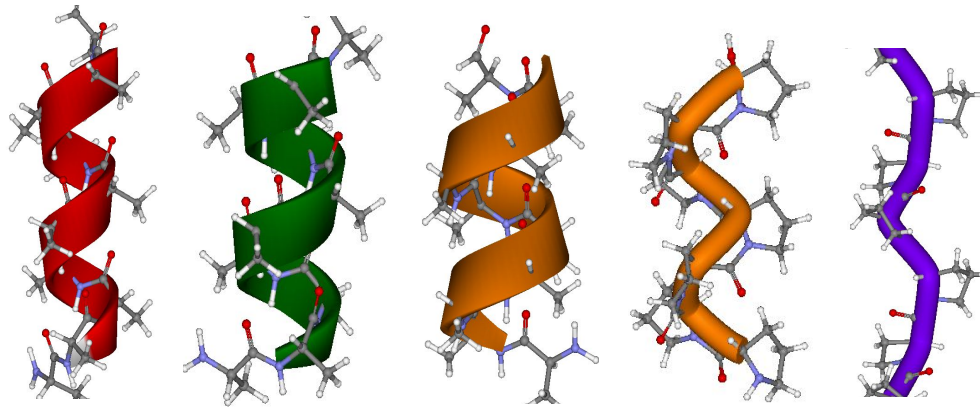


# ЕЛЕМЕНТИ ВТОРИННОЇ СТРУКТУРИ ПЕПТИДІВ І БІЛКІВ



а )

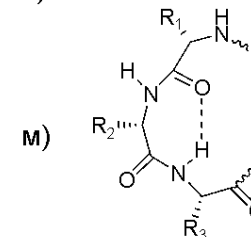
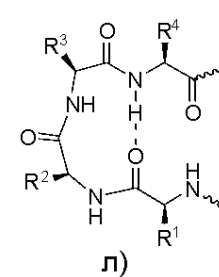
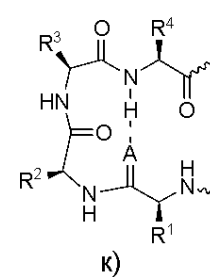
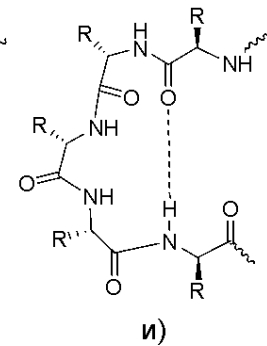
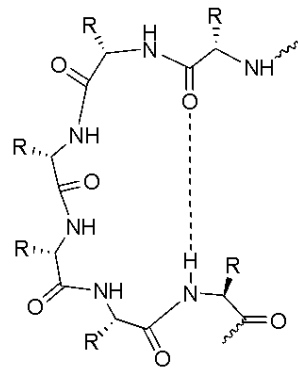
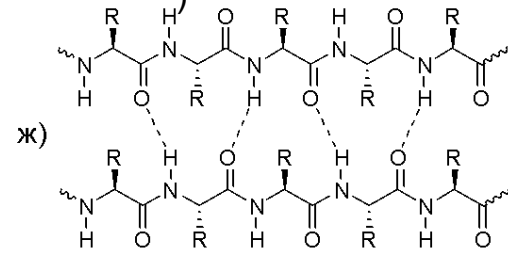
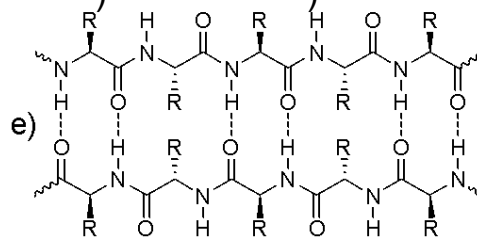
б )

в )

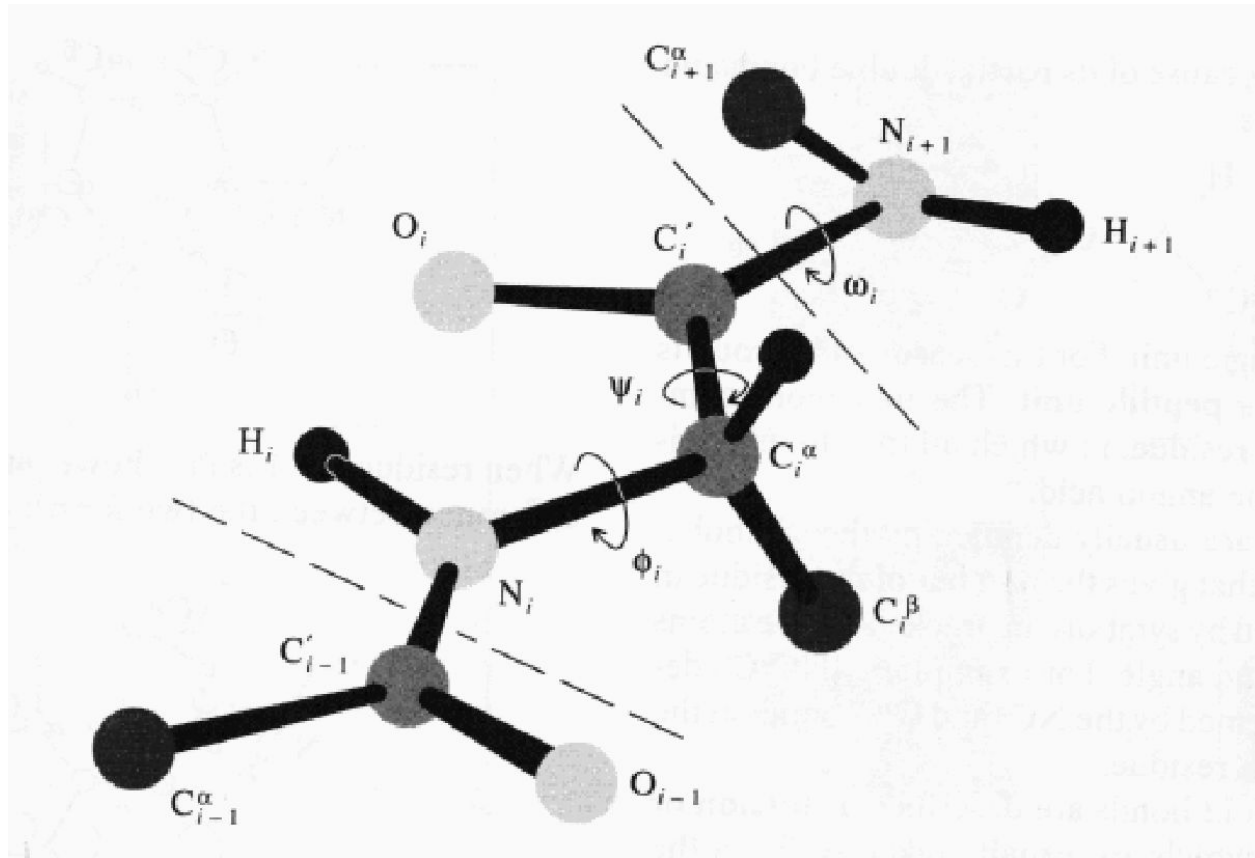
г )

д )

а)  $3_{10}$ -спіраль (права);  
 б)  $\alpha$ -спіраль (права);  
 в)  $\pi$ -спіраль (права);  
 г) спіраль PP I (права);  
 д) спіраль PP II (ліва);  
 е) антипаралельна  $\beta$ -складчата структура;  
 ж) паралельна  $\beta$ -складчата структура;  
 з)  $\pi$ -вигін; и)  $\alpha$ -вигін;  
 к)  $\beta$ -вигин I типу;  
 л)  $\beta$ -вигин II типу;  
 м)  $\gamma$ -вигин.



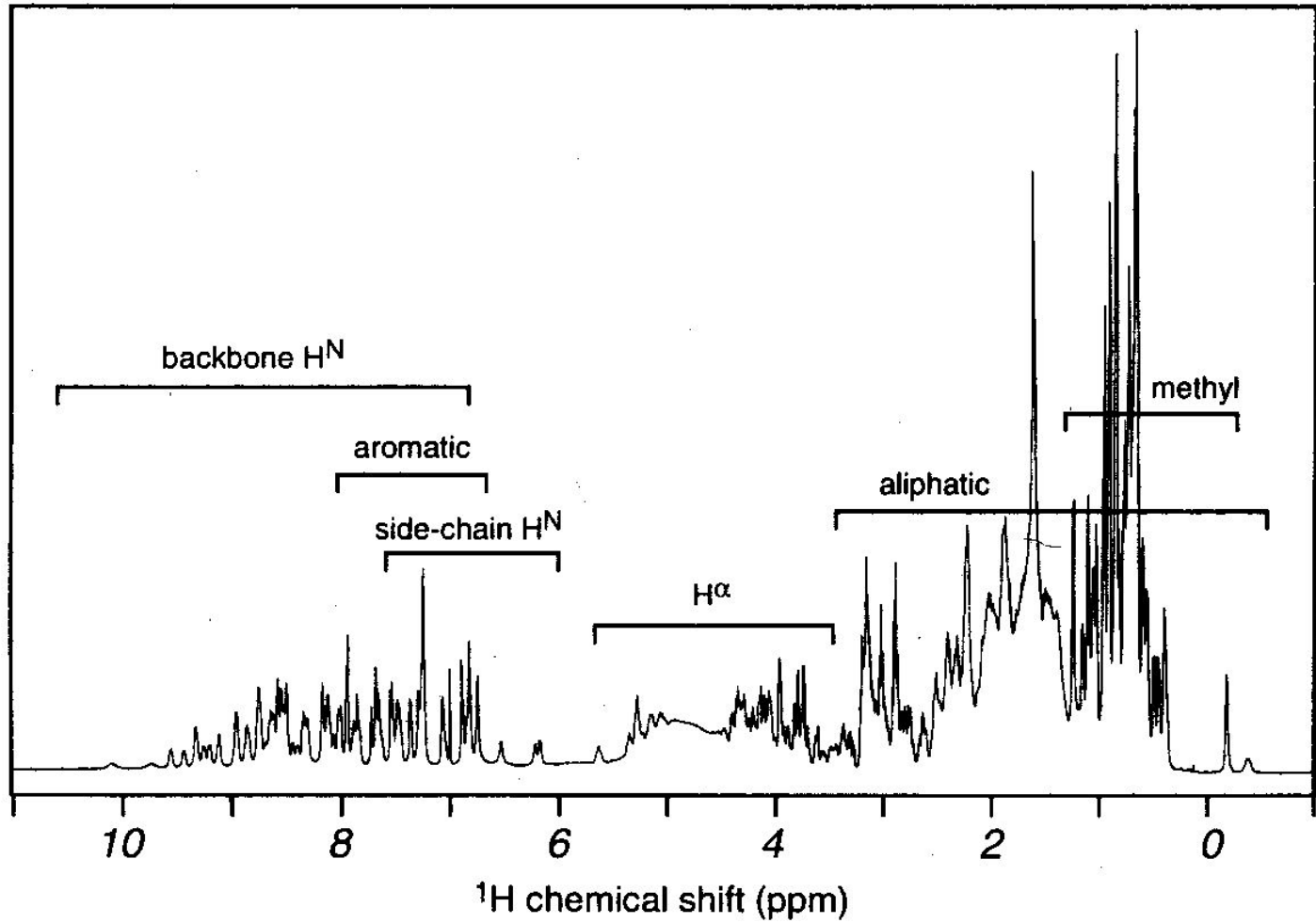
# КУТИ, ЯКІ ОПИСУЮТЬ КОНФОРМАЦІЮ ПОЛІПЕПТИДНОГО ЛАНЦЮГА



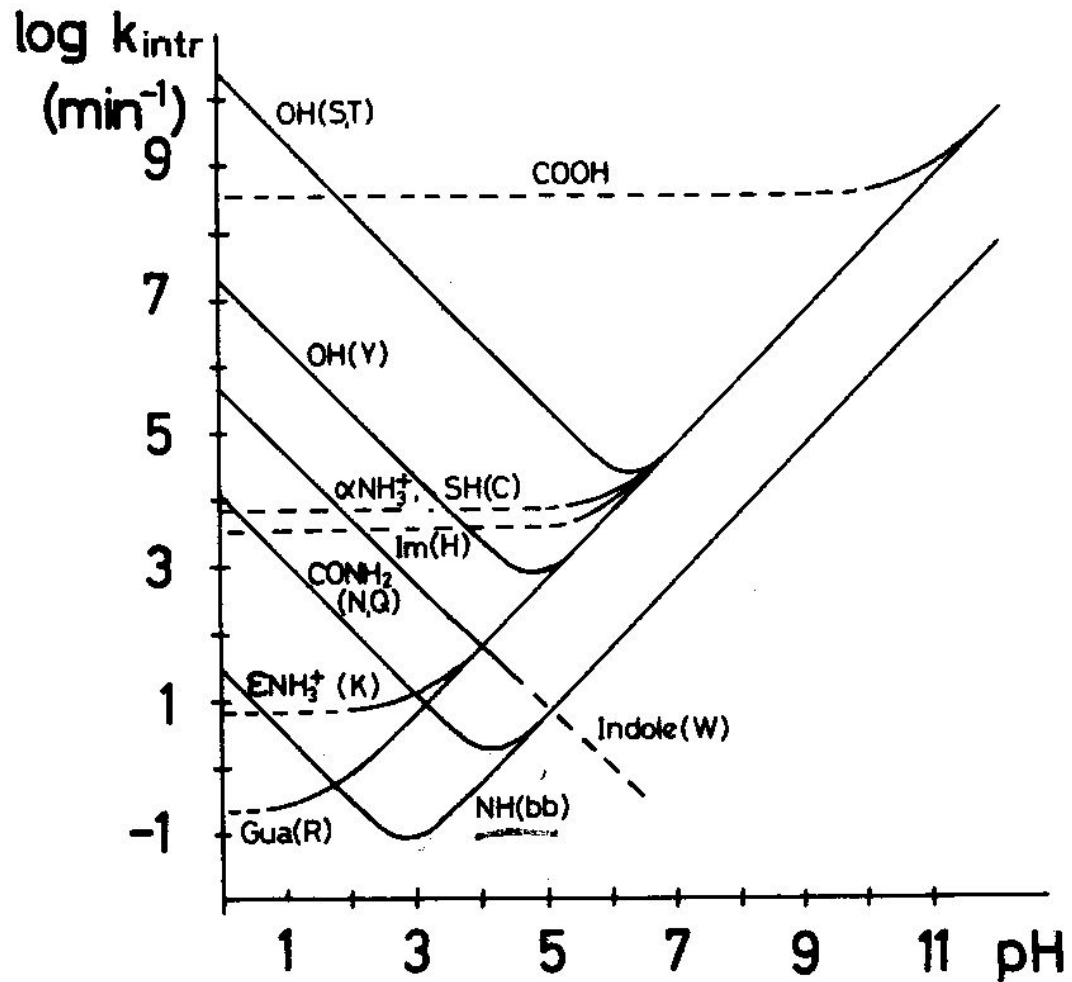
## ТИПОВІ ЗНАЧЕННЯ КУТІВ, ЩО ОПИСУЮТЬ КОНФОРМАЦІЮ ПОЛІПЕПТИДНОГО ЛАНЦЮГА ДЛЯ РІЗНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ВТОРИННОЇ СТРУКТУРИ

Елемент вторинної структури	$\phi$	$\psi$	$\omega$
$3_{10}$ -спіраль	-60	-30	+180
$\alpha$ -спіраль	-57	-47	+180
$\pi$ -спіраль	-55	-76	+180
спіраль поліпроліну I (PP I)	-83	+158	0
спіраль поліпроліну II (PP II)	-76	+146	+180
паралельна $\beta$ -складчата структура	-119	+113	-
антипаралельна $\beta$ -складчата структура	-139	+135	-
$\beta$ -вигини*	$\phi_{i+1}$	$\psi_{i+1}$	$\phi_{i+2}$
тип I	-60	-30	-90
тип I'	+60	+30	+90
тип II	-60	+120	+80
тип II'	+60	-120	-80
тип III	-60	-30	-60
тип III'	+60	+30	+60

# $^1\text{H}$ -ЯМР СПЕКТР УБІКВІТІНУ

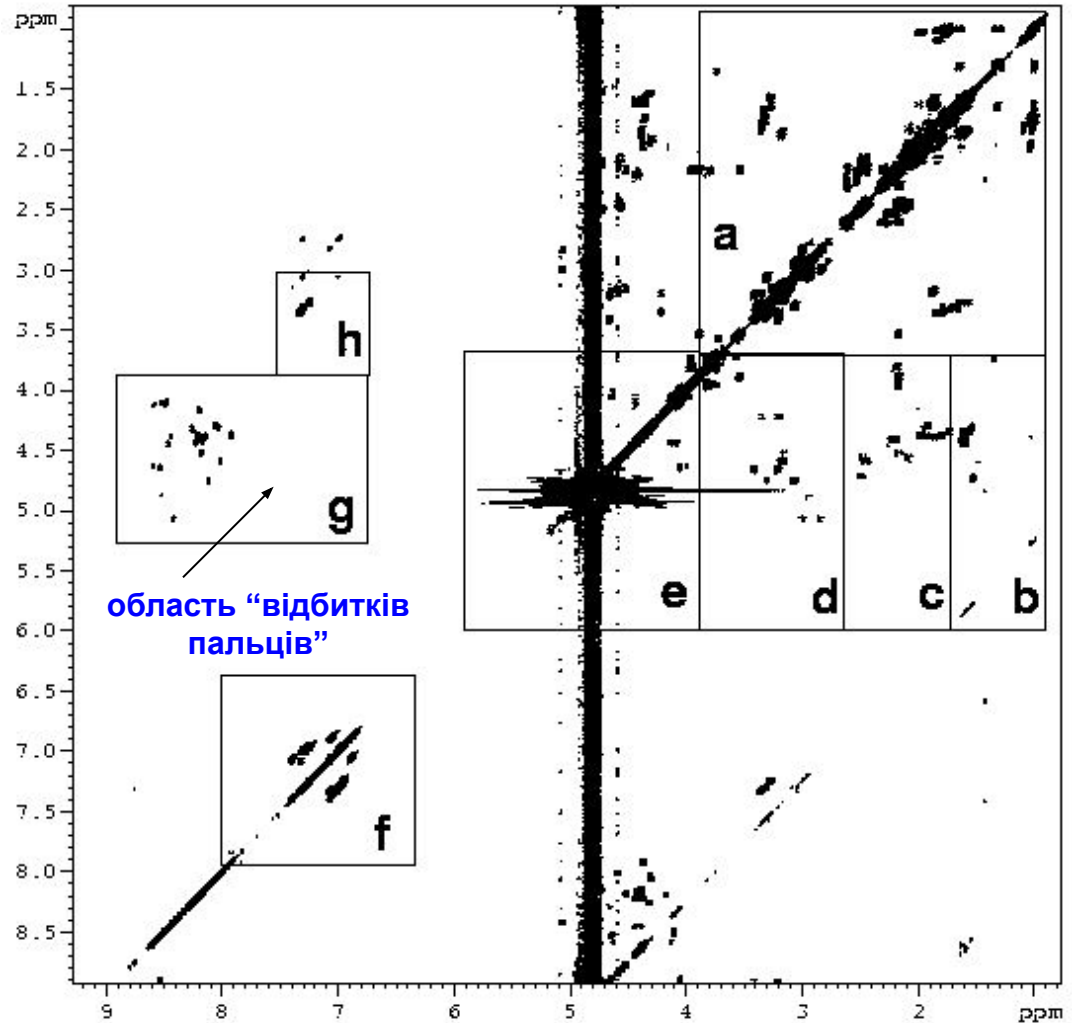


## ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ ОБМІНУ NH ПРОТОНІВ ВІД pH

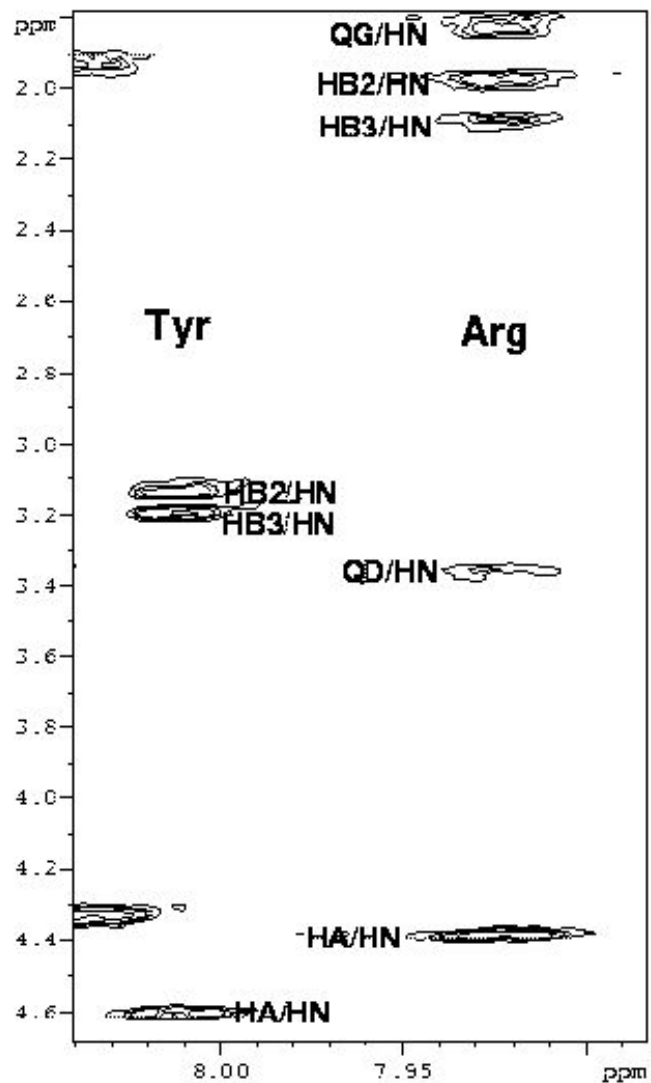


# НАЙВАЖЛИВІШІ КОРЕЛЯЦІЇ В COSY СПЕКТРАХ ПЕПТИДІВ

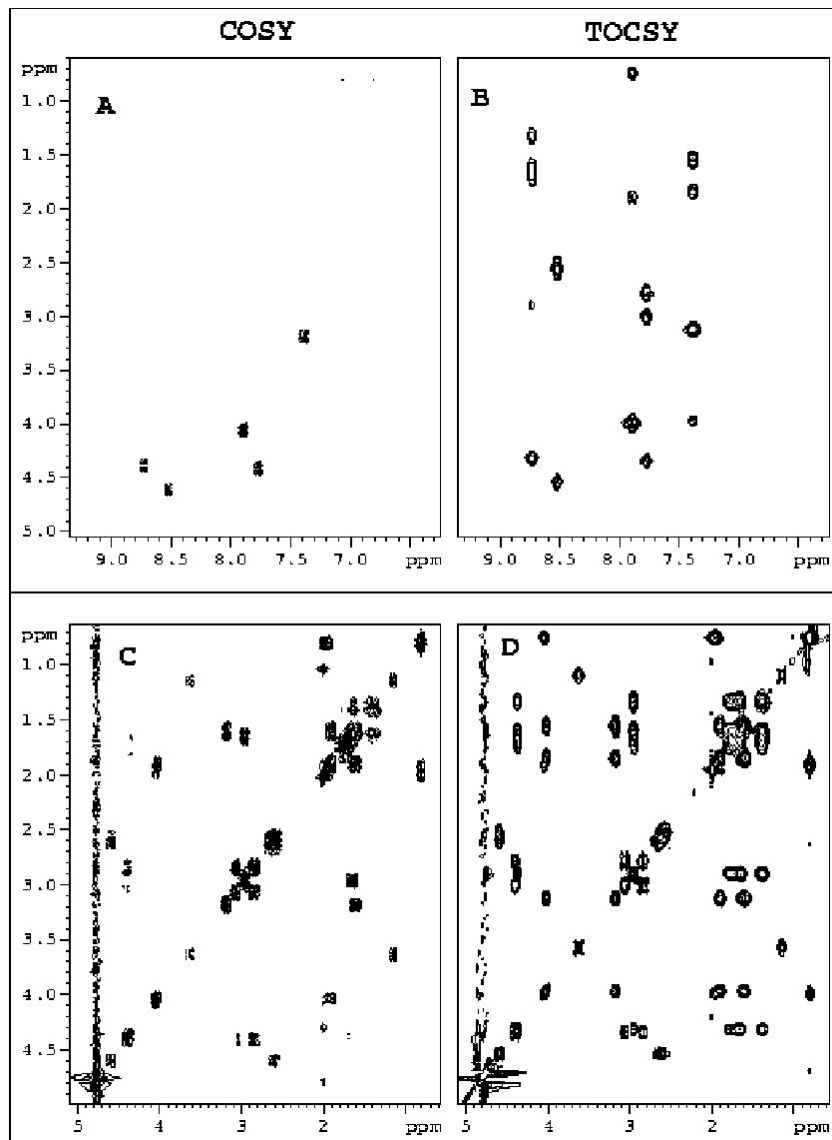
- a) всі нелабільні неароматичні протони бокових ланцюгів (крім  $\beta\text{H}-\gamma\text{CH}_3$  Thr,  $\delta\text{H}-\delta\text{H}$  Pro,  $\beta\text{H}-\beta\text{H}$  Ser;
- b)  $\alpha\text{H}-\beta\text{CH}_3$  Ala,  $\beta\text{H}-\gamma\text{CH}_3$  Thr;
- c)  $\alpha\text{H}-\beta\text{H}$  Val, Leu, Ile, Glu, Gln, Met, Pro, Arg, Lys;
- d)  $\alpha\text{H}-\beta\text{H}$  Cys, Asp, Asn, Phe, Tyr, His, Trp;
- e)  $\alpha\text{H}-\alpha\text{H}$  Gly,  $\alpha\text{H}-\beta\text{H}$  Thr,  $\delta\text{H}-\delta\text{H}$  Pro,  $\alpha\text{H}-\beta\text{H}$ ,  $\beta\text{H}-\beta\text{H}$  Ser;
- f) ароматичні протони, бокові ланцюги Asn, Gln;
- g) NH- $\alpha\text{H}$ ;
- h)  $\delta\text{CH}_2-\varepsilon\text{NH}$  Arg.



# ТОССУ КОРЕЛЯЦІЇ – ВИЯВЛЕННЯ ОКРЕМИХ СПІНОВИХ СИСТЕМ



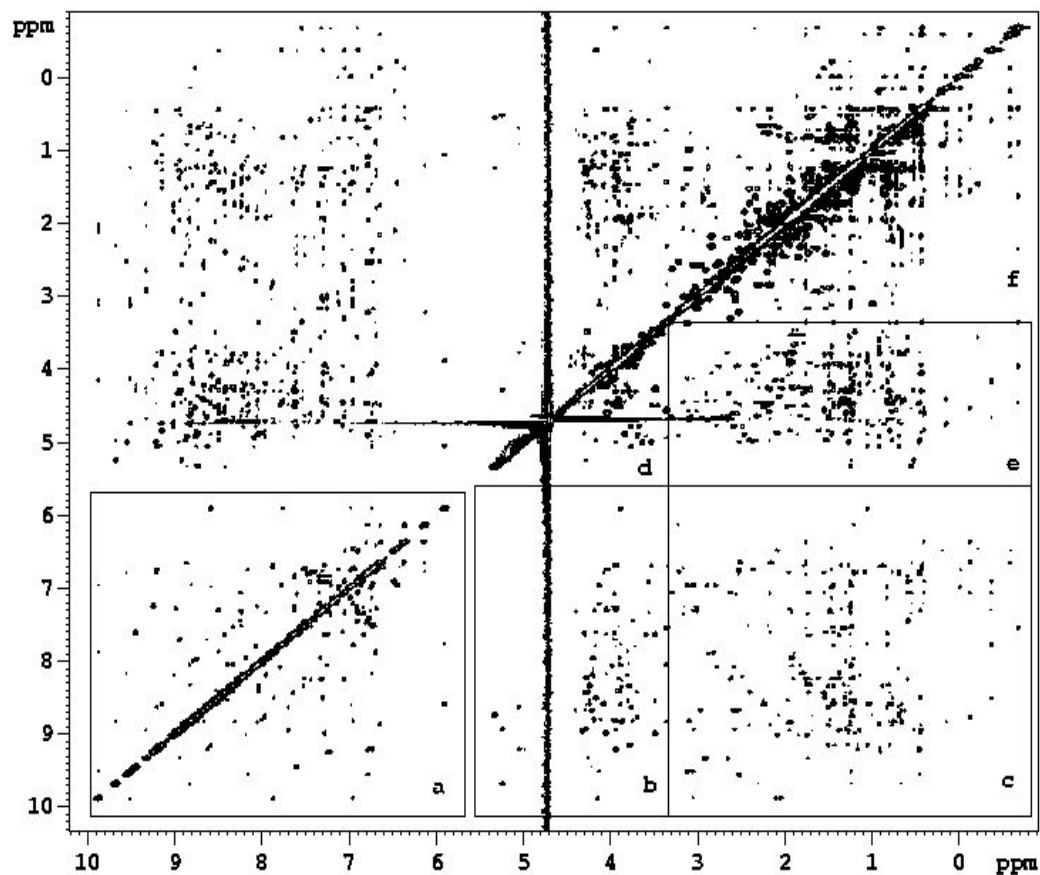
## ПОРІВНЯННЯ TOCSY ТА COSY на прикладі кореляції амідних та аліфатичних протонів





## НАЙВАЖЛИВІШІ КОРЕЛЯЦІЇ В NOESY СПЕКТРАХ ПЕПТИДІВ

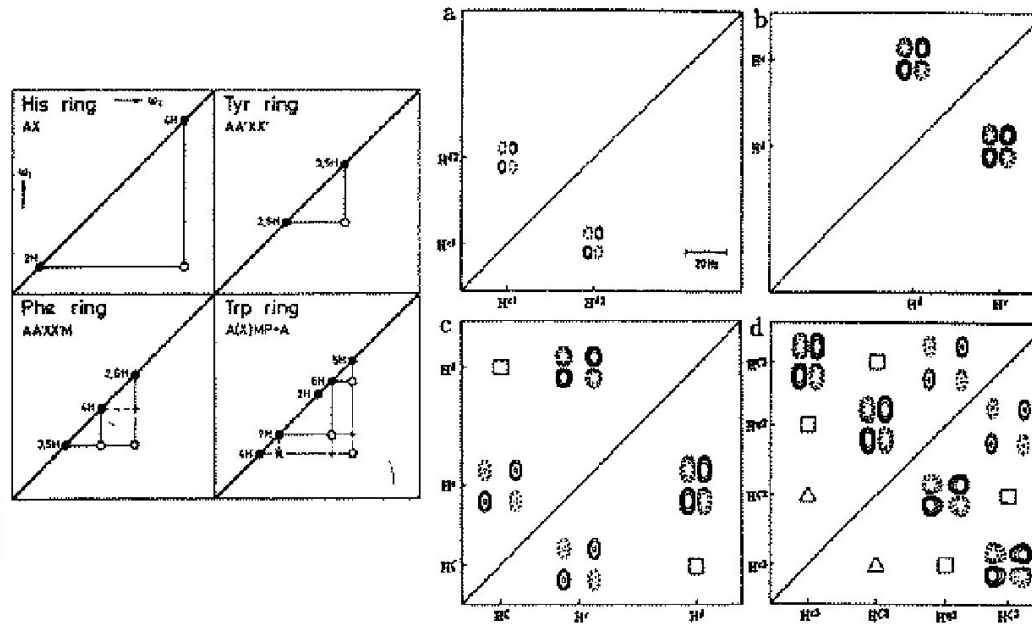
- a) NH, NH-ароматичні, аром.-аром.;
- b) NH, аром.- $\alpha$ H,  $\delta$ H Ser,  $\beta$ H Ser, Thr;
- c) NH, аром.-аліф.;
- d)  $\alpha$ H,  $\delta$ H Pro,  $\beta$ H Ser, Thr-  $\alpha$ H,  $\delta$ H Pro;  
 $\beta$ H Ser, Thr;
- e)  $\alpha$ H,  $\delta$ H Pro;  $\beta$ H Ser, Thr-аліф.,
- f) аліф.-аліф.



# СТРАТЕГІЇ ВІДНЕСЕННЯ ПІКІВ В СПЕКТРАХ ПЕПТИДІВ

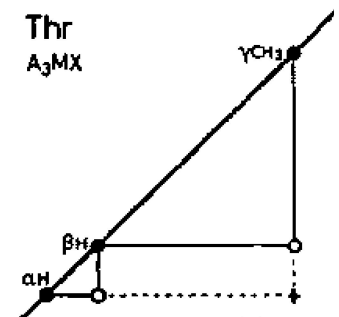
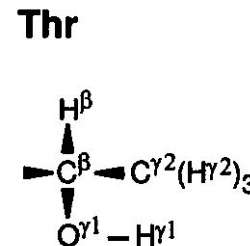
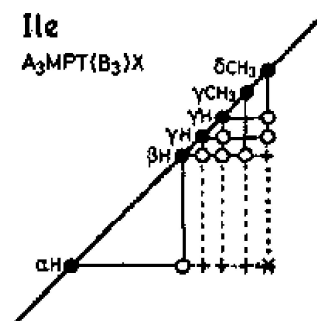
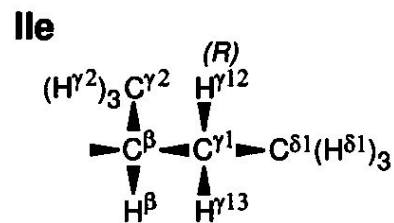
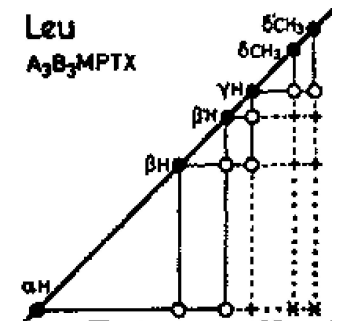
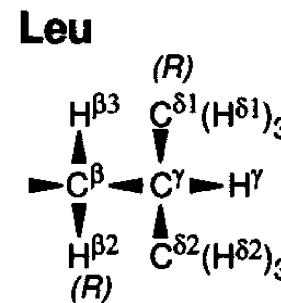
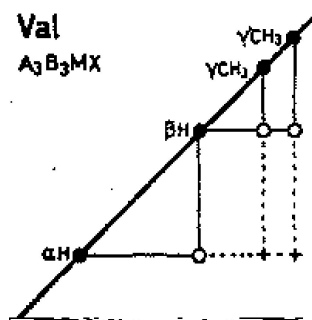
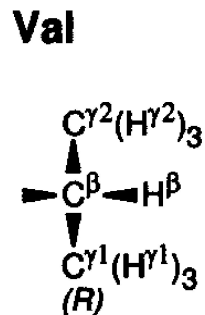
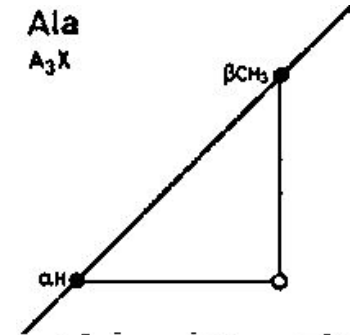
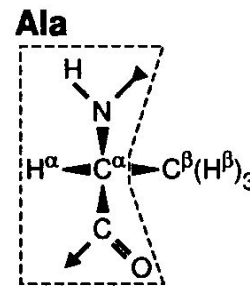
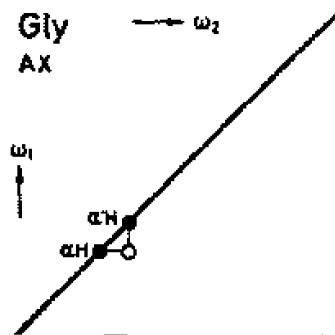
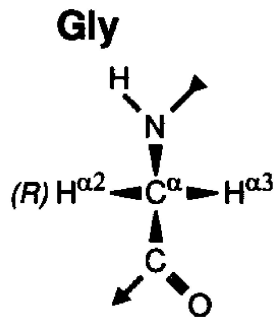
- оптимізація умов ЯМР-експериментів
- ідентифікація спінових систем (TOCSY, COSY):  
враховується кількість протонів в спінових системах та характеристичні хімічні зсуви

спінові системи ароматичних замісників



# СТРАТЕГІЇ ВІДНЕСЕННЯ ПІКІВ В СПЕКТРАХ ПЕПТИДІВ

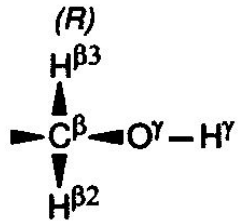
спінові системи бічних ланцюгів



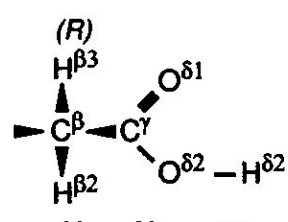
# СТРАТЕГІЇ ВІДНЕСЕННЯ ПІКІВ В СПЕКТРАХ ПЕПТИДІВ

спінові системи бічних ланцюгів

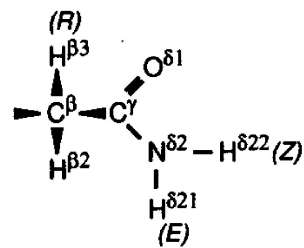
**Ser**



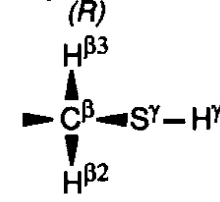
**Asp**



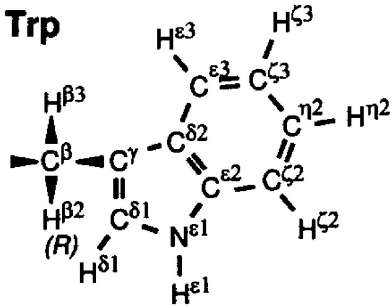
**Asn**



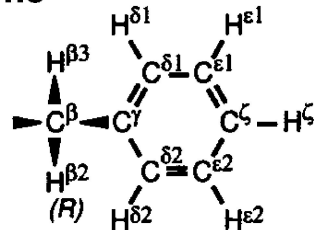
**Cys**



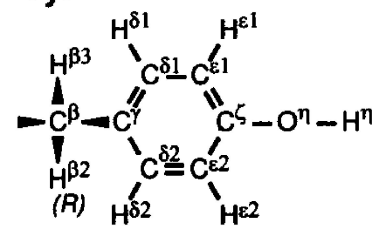
**Trp**



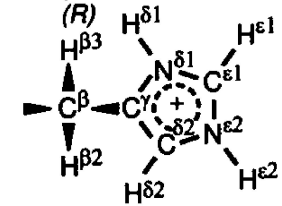
**Phe**



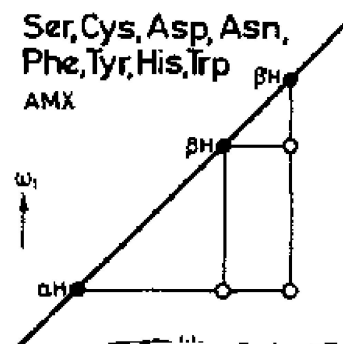
**Tyr**



**His**



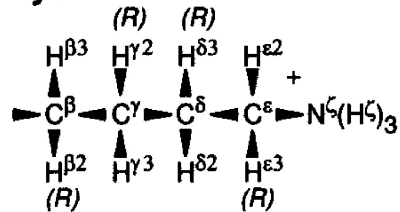
Ser, Cys, Asp, Asn,  
Phe, Tyr, His, Trp  
AMX



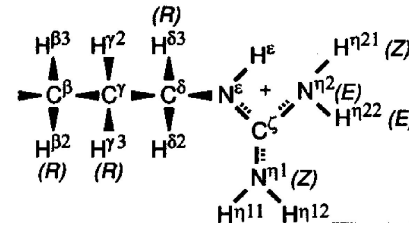
# СТРАТЕГІЇ ВІДНЕСЕННЯ ПІКІВ В СПЕКТРАХ ПЕПТИДІВ

## спінові системи бічних ланцюгів

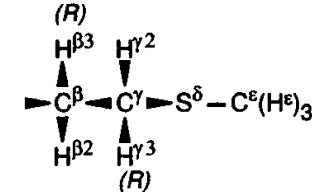
**Lys**



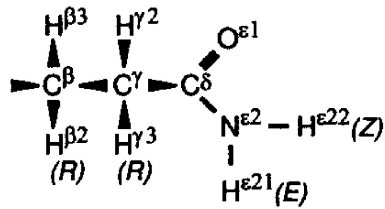
**Arg**



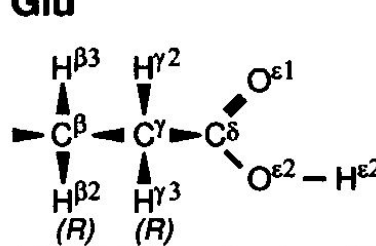
**Met**



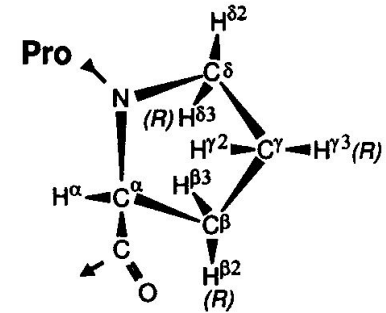
**Gln**



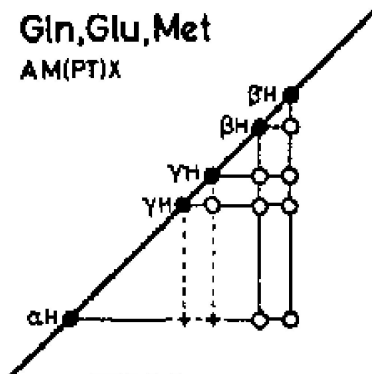
**Glu**



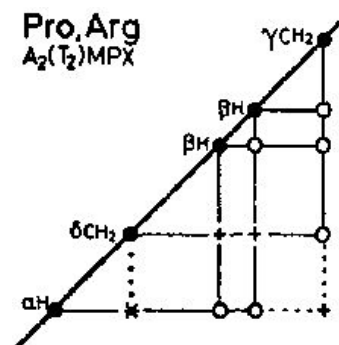
**Pro**



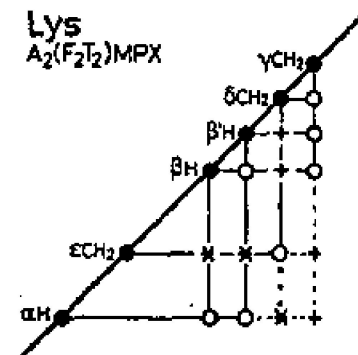
**Gln, Glu, Met**  
AM(P1)X



**Pro, Arg**  
A2(T2)MPX



**Lys**  
A2(F2T2)MPX



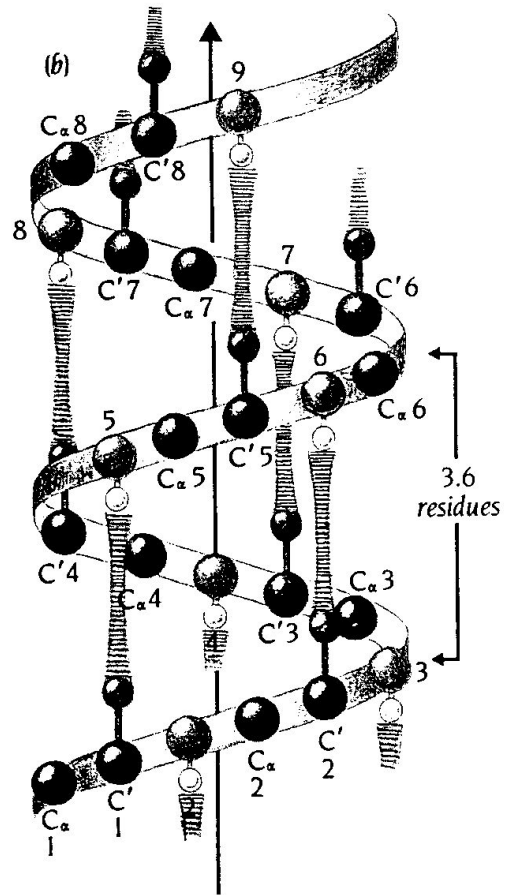
# СТРАТЕГІЇ ВІДНЕСЕННЯ ПІКІВ В СПЕКТРАХ ПЕПТИДІВ

типові хімічні зсуви для random coil  
пептидів

залишок	NH	Ha	H $\beta$	інші протони
Ala	8.24	4.32	1.39	
Cys(red)	8.32	4.55	2.93, 2.93	
Cys(ox)	8.43	4.71	3.25, 2.99	
Asp	8.34	4.64	2.72, 2.65	
Glu	8.42	4.35	2.06, 1.96	$\gamma$ CH <sub>2</sub> 2.31, 2.31
Phe	8.30	4.62	3.14, 3.04	2,6H 7.28; 3,5H 7.38; 4H 7.32
Gly	8.33	3.96		
His	8.42	4.73	3.29, 3.16	2H 8.58; 4H 7.29
Ile	8.00	4.17	1.87	$\gamma$ CH <sub>2</sub> 1.45, 1.16; $\gamma$ CH <sub>3</sub> 0.91; $\delta$ CH <sub>3</sub> 0.86
Lys	8.29	4.32	1.84, 1.75	$\gamma$ CH <sub>2</sub> 1.44, 1.44; $\delta$ CH <sub>2</sub> 1.68, 1.68; $\epsilon$ CH <sub>2</sub> 2.99, 2.99; $\epsilon$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> 7.81
Leu	8.16	4.34	1.62, 1.62	$\gamma$ CH 1.59; $\delta$ CH <sub>3</sub> 0.92, 0.87
Met	8.28	4.48	2.11, 2.01	$\gamma$ CH <sub>2</sub> 2.60, 2.54; $\epsilon$ CH <sub>3</sub> 2.10
Asn	8.40	4.74	2.83, 2.75	$\gamma$ NH <sub>2</sub> 7.59, 6.91
Pro	-	4.42	2.29, 1.94	$\gamma$ CH <sub>2</sub> 2.02, 2.02; $\delta$ CH <sub>2</sub> 3.63, 3.63
Gln	8.32	4.34	2.12, 1.99	$\gamma$ CH <sub>2</sub> 2.36, 2.36; $\delta$ NH <sub>2</sub> 7.52, 6.85
Arg	8.23	4.34	1.86, 1.76	$\gamma$ CH <sub>2</sub> 1.63, 1.63; $\delta$ CH <sub>2</sub> 3.20, 3.20; $\epsilon$ NH 8.07
Ser	8.31	4.47	3.89, 3.87	
Thr	8.15	4.35	4.24	$\gamma$ CH <sub>3</sub> 1.21
Val	8.03	4.12	2.08	$\gamma$ CH <sub>3</sub> 0.94, 0.93
Trp	8.25	4.66	3.29, 3.27	2H 7.27; 4H 7.65; 5H 7.18; 6H 7.25; 7H 7.50
Tyr	8.12	4.55	3.03, 2.98	2,6H 7.14; 3,5H 6.84

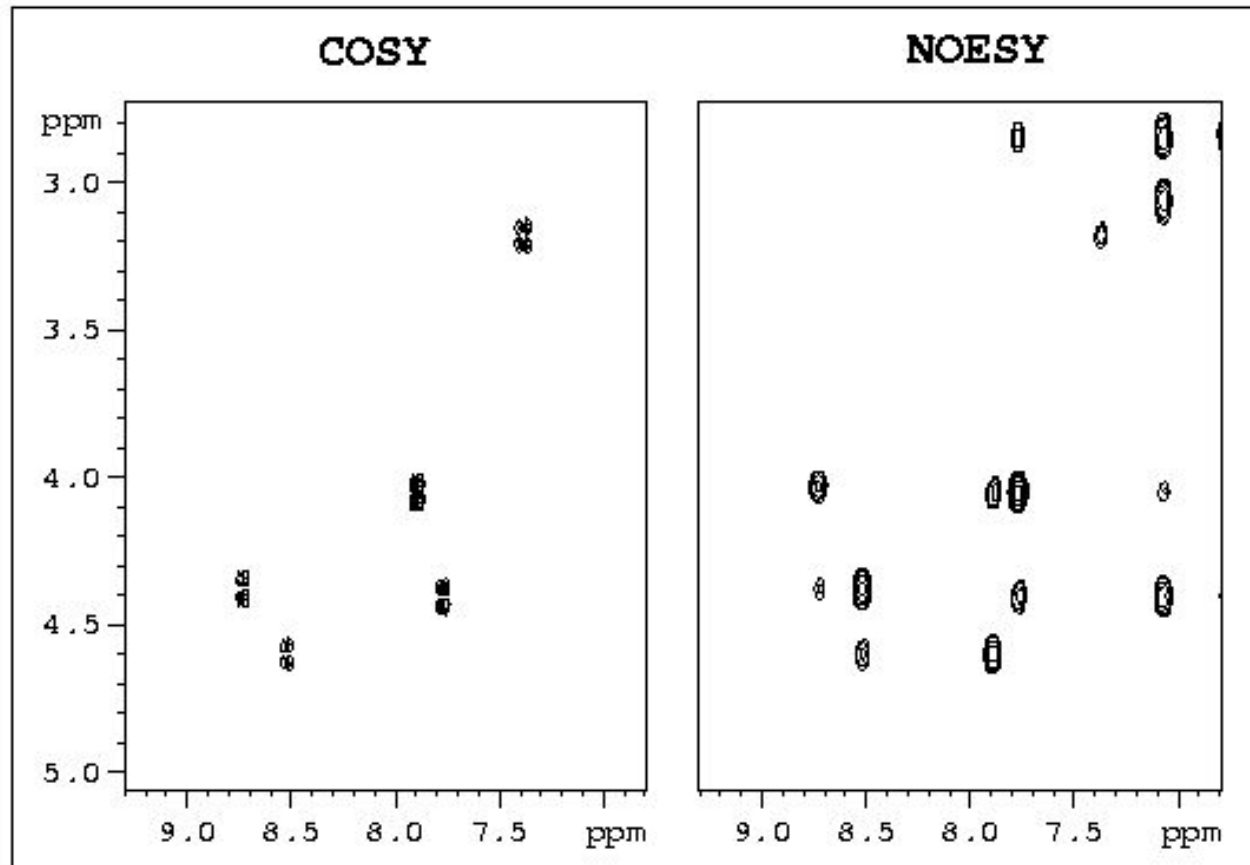
# ВСТАНОВЛЕННЯ АМІНОКИСЛОТНОЇ ПОСЛІДОВНОСТІ

-аналіз NOESY спектрів



# ВСТАНОВЛЕННЯ АМІНОКИСЛОТНОЇ ПОСЛІДОВНОСТІ

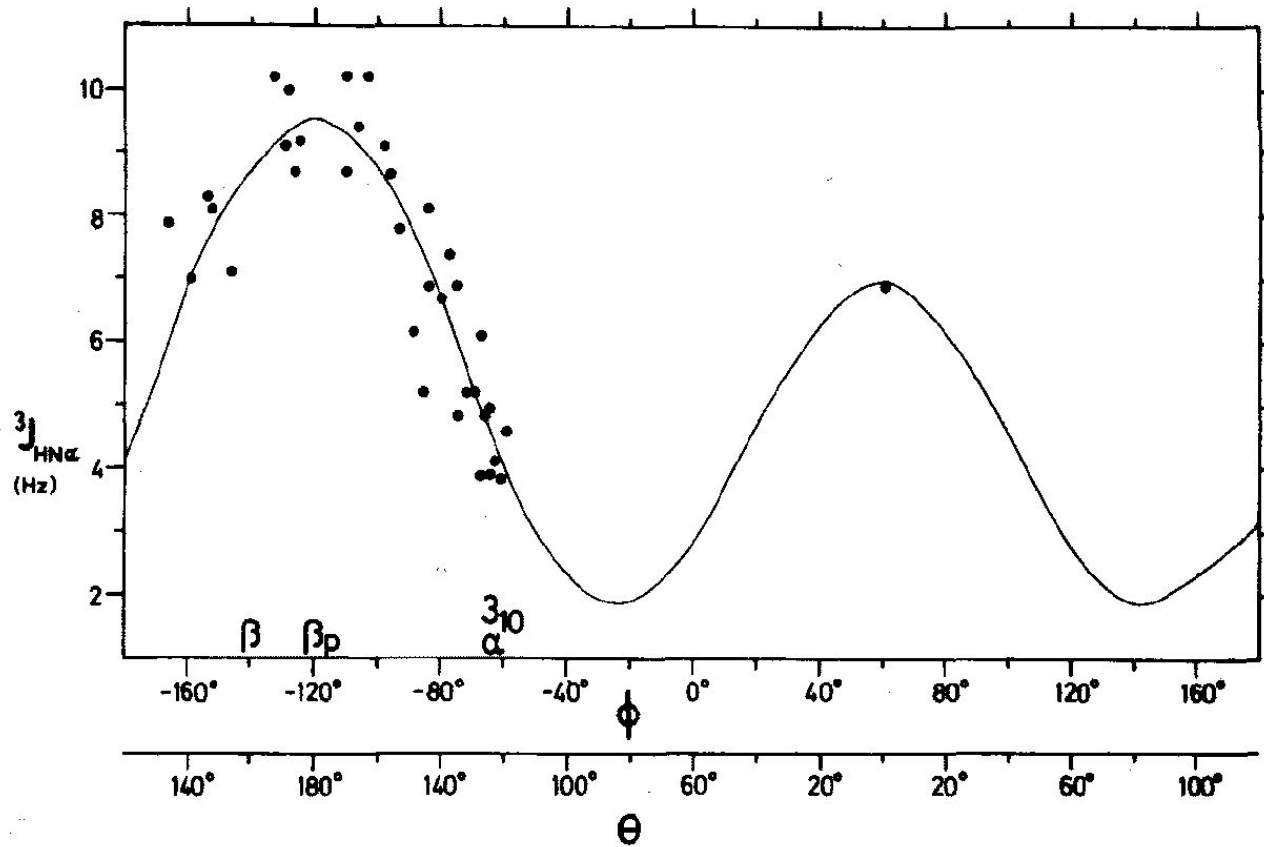
-аналіз NOESY + COSY спектрів





# ВСТАНОВЛЕННЯ КОНФОРМАЦІЇ ПОЛІПЕПТИДНОГО ЛАНЦЮГА

-аналіз  $^3J_{\text{NH}\alpha\text{CH}}$



# ВСТАНОВЛЕННЯ КОНФОРМАЦІЇ ПОЛІПЕПТИДНОГО ЛАНЦЮГА

-аналіз  $^3J_{\text{NH}-\alpha\text{CH}}$

ТЕОРЕТИЧНІ ЗНАЧЕННЯ  $^3J_{\text{HN}-\alpha\text{H}}$  ДЛЯ ТИПОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ВТОРИННОЇ СТРУКТУРИ ПЕПТИДІВ

ЕЛЕМЕНТ	$\theta$	$^3J_{\text{HN}-\text{Ah}}$
$\alpha$ -спіраль	$-57^\circ$	3.9 Hz
$3_{10}$ -спіраль	$-60^\circ$	4.2 Hz
антипаралельна		
$\beta$ -складчата структура	$-139^\circ$	8.9 Hz
паралельна		
b-складчата структура	$-119^\circ$	9.7 Hz

## ВСТАНОВЛЕННЯ КОНФОРМАЦІЇ ПОЛІПЕПТИДНОГО ЛАНЦЮГА

	$\beta, \beta_p$	$\alpha$ -Helix	$3_{10}$ -Helix	Turn I	Turn II	Turn I'	Turn II'	Half-Turn
$d_{\alpha N}(i, i+4)$								
$d_{\alpha\beta}(i, i+3)$								
$d_{\alpha N}(i, i+3)$								
$d_{NN}(i, i+2)$								
$d_{\alpha N}(i, i+2)$								
$d_{NN}$								
$d_{\alpha N}$ $3J_{HN\alpha}$ (Hz)								
	9 9 9 9 9 9 1 2 3 4 5 6	4 4 4 4 4 4 4 1 2 3 4 5 6 7	4 4 4 4 4 4 1 2 3 4 5 6	4 9 1 2 3 4	4 5 1 2 3 4	7 5 1 2 3 4	7 9 1 2 3 4	4 9 1 2 3 4