

АМИНОКИСЛОТЫ

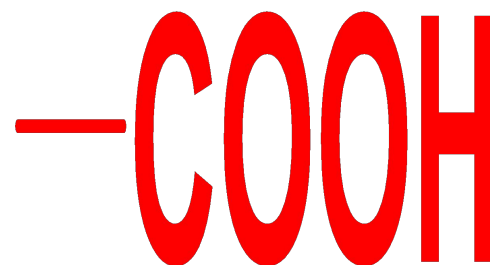
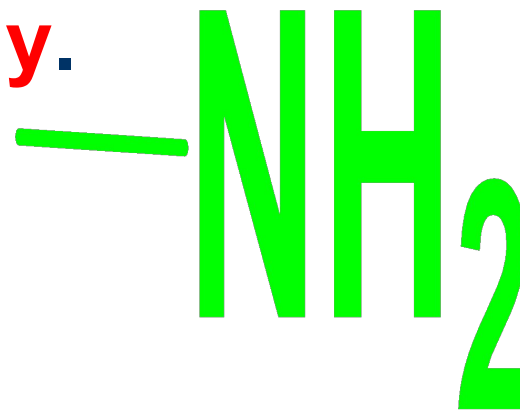
ПЕПТИДЫ

БЕЛКИ



АМИНОКИСЛОТЫ

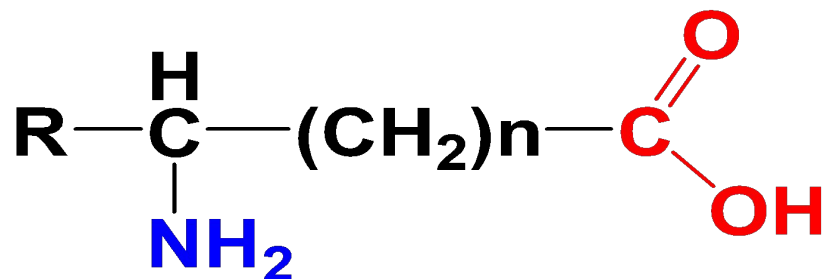
Аминокислоты (АК)– это такие производные углеводородов, которые содержат одновременно **аминогруппу** и **карбоксильную группу**.



КЛАССИФИКАЦИЯ

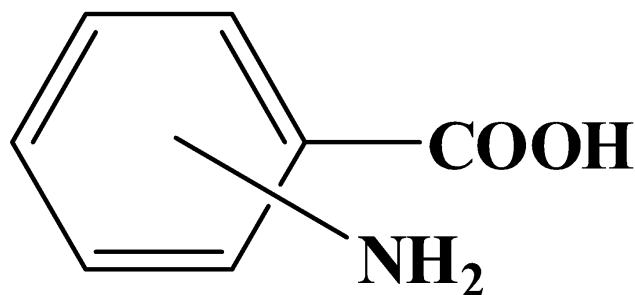
Все аминокарбоновые кислоты можно разделить на аминокислоты (АК) ароматического и АК алифатического рядов. Основная масса АК, обнаруженных в разл. природных субстанциях, относится к ряду алифатических АК. Ароматические АК, т. е. такие, в которых NH_2 - и COOH - гр. связаны с С-атомом бензольного (ароматического) цикла, в природе встречаются редко.

Общая формула алифатических насыщенных моноаминокислот:



$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Общая формула ароматических моноаминокислот
ряда бензойной кислоты:



- В зависимости от количества функциональных гр. различают:
- - моноаминокарбоновые кислоты,
- - моноаминодикарбоновые кислоты,
- - диаминокарбоновые кислоты и т. п.

Алифатические АК в зависимости от взаимного расположения $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2-$ групп делятся на α , β , λ - и т.д. ω -аминокислоты.

α -АК играют исключительно важную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов, являясь структурными звеньями важнейших биополимеров – белков и полипептидов, поэтому широкое распространение получила классификация АК, принятая в биоорганической химии.

Природные α -АК делятся на протеиногенные – входящие в состав белков и непротеиногенные – не входящие в состав белков. В свою очередь протеиногенные АК по потребности в них организма человека делятся на заменимые и незаменимые – такие АК, которые не синтезируются в организме человека

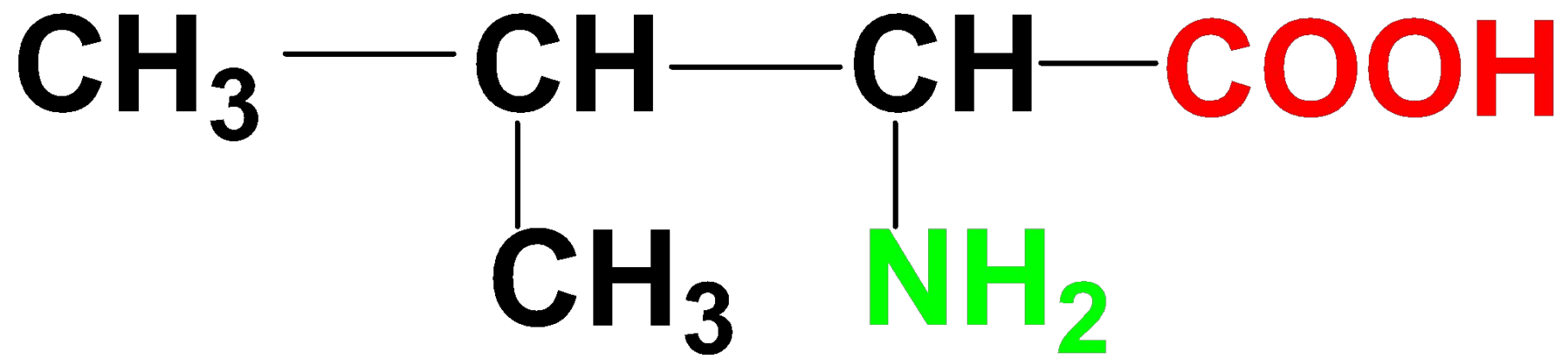
- В зависимости от строения углеводородного R **α -АК** делятся на алифатические, ароматические, гетероциклические.
- Отдельные АК дополнительно содержат гидрокси- и тиольные группы.
- АК, в которых содержится по одной NH_2 и COOH -группе называются нейтральными,
- те, в которых число аминогрупп превышает число COOH -групп, называют основными,
- если кислотных групп больше – кислыми АК.

Номенклатура

Для наименования АК широко используют **тривиальные** названия.

По **рациональной номенклатуре** АК рассматривают как замещенные соответствующих кислот, **положение NH_2 -гр.** обозначают префиксами **α , β , λ .**

В **номенклатуре ИЮПАК NH_2 -гр.** называют **амино** и указывают номер С-атома, с которым она связана, затем следует название кислоты.



валин

α-аминоизовалериановая кислота

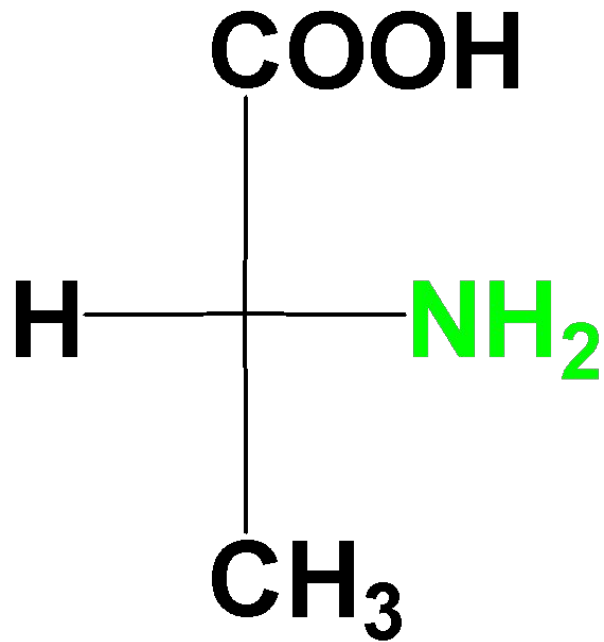
2-амино-3-метилбутановая кислота

Для АК характерна структурная изомерия, обусловленная как строением С-скелета, так и расположением функциональных гр. **Стереои́зомерия (оптическая или энантиомерия)** обусловлена наличием асимметрических С-атомов.

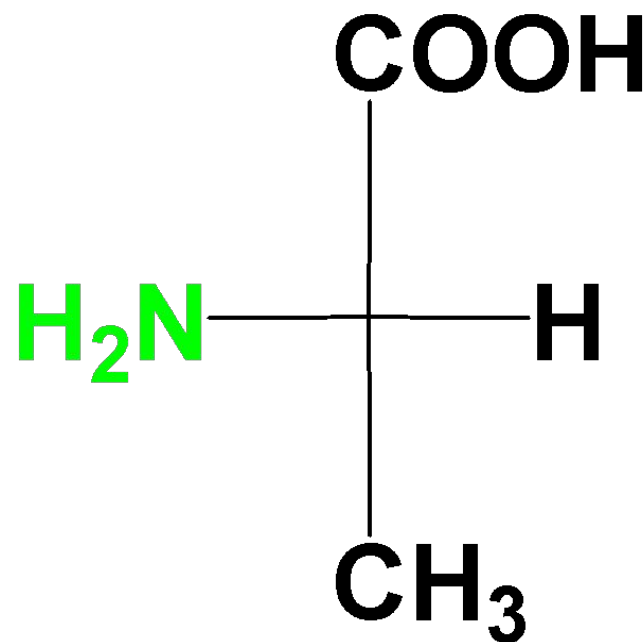
АК кроме аминокислотной содержат 1 и более асим. С-атомов и могут существовать в виде нескольких стереоизомеров, число которых определяется по ф-ле $N=2^n$.

Каждой паре энантиомеров соответствует 1 рацемическая форма.

- α -АК, подобно МС, относят к D- и L-рядам в зависимости от конфигурации атома С, связанного с аминогруппой.



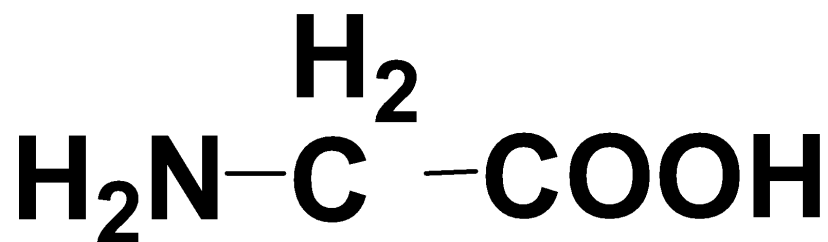
D(-)-аланин



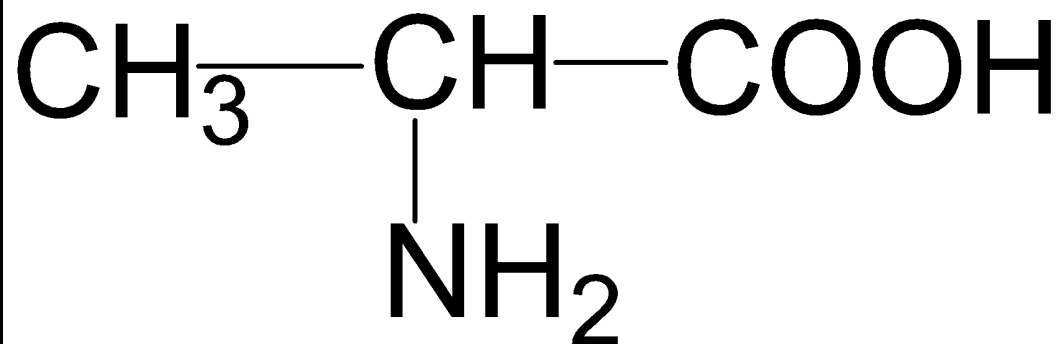
L(+)-аланин

- Большинство природных АК, участвующих в биохимических процессах содержат первичную аминокруппу, находящуюся в α -положении. Практически все, входящие в состав белков АК, относятся к
- L-ряду, D- формы встречаются очень редко.

Важнейшие α-АК



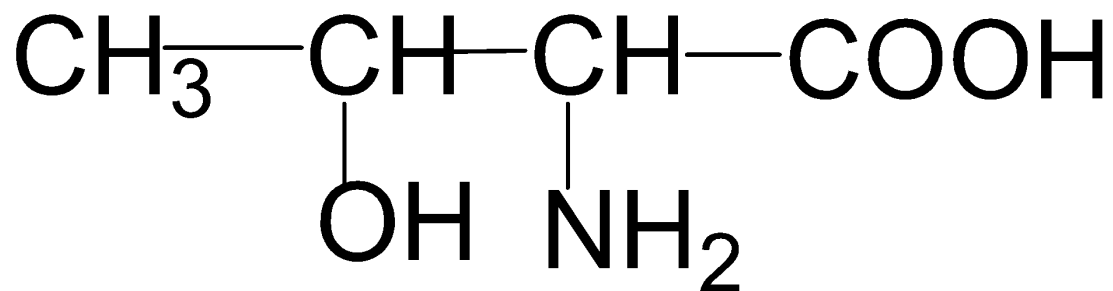
Глицин
Gly



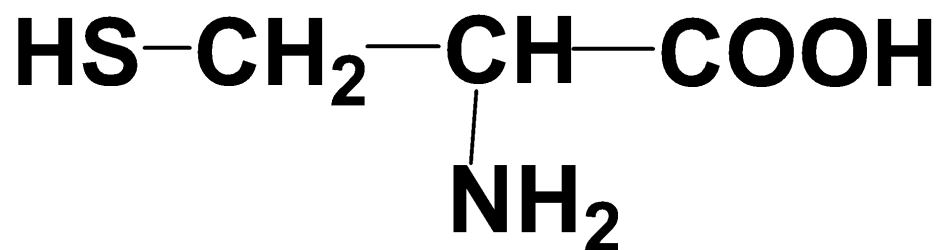
Аланин
Ala

$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Валин* Val
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Лейцин* Leu
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Изолей- цин* Ile
$ \begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Аспараги- новая Asp

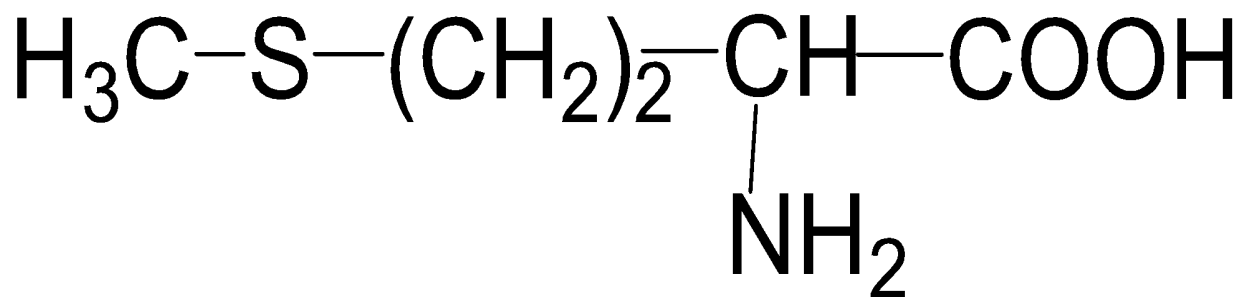
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Глутами- новая Glu
$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Аспарагин Asn
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Лизин* Lys
$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Серин* Ser



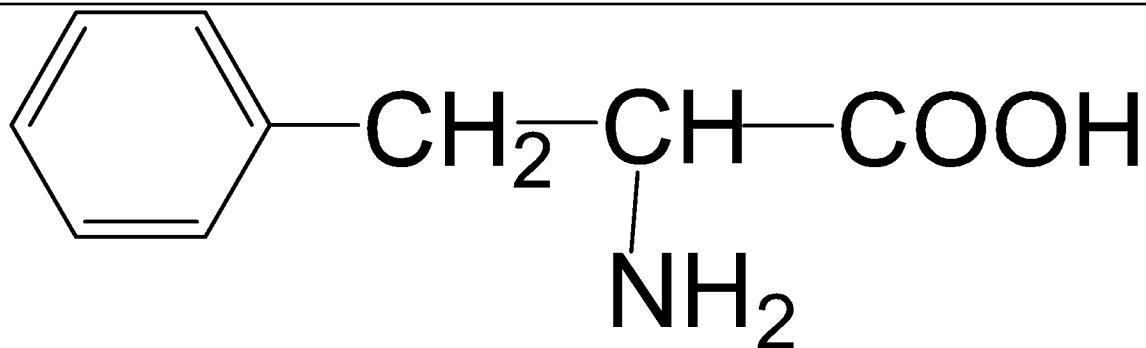
Треонин*
Thr



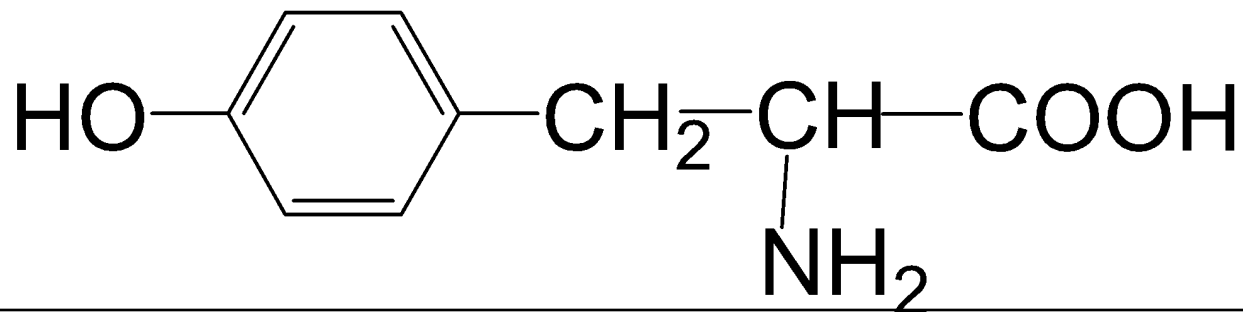
Цистеин
Cys



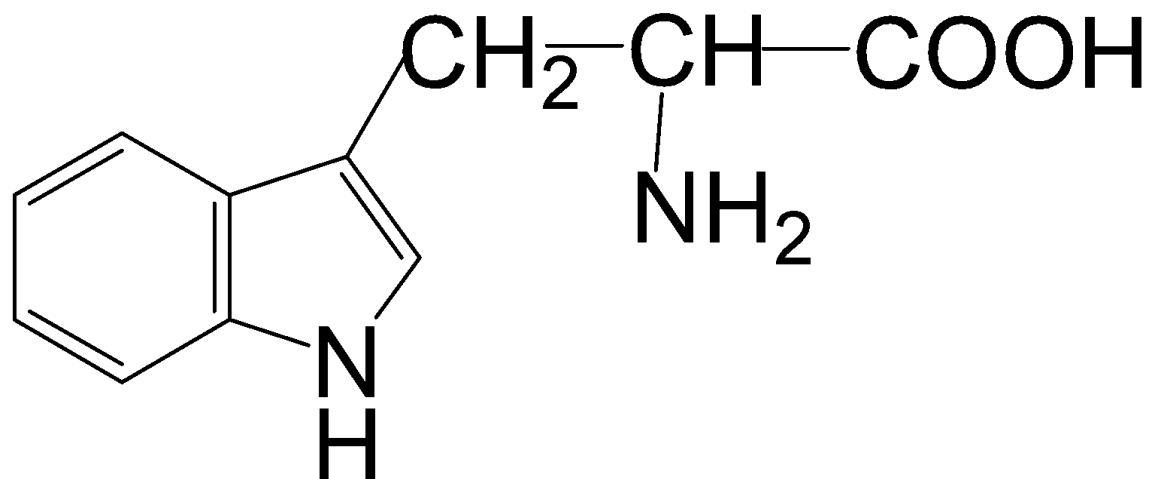
Метионин*
Met



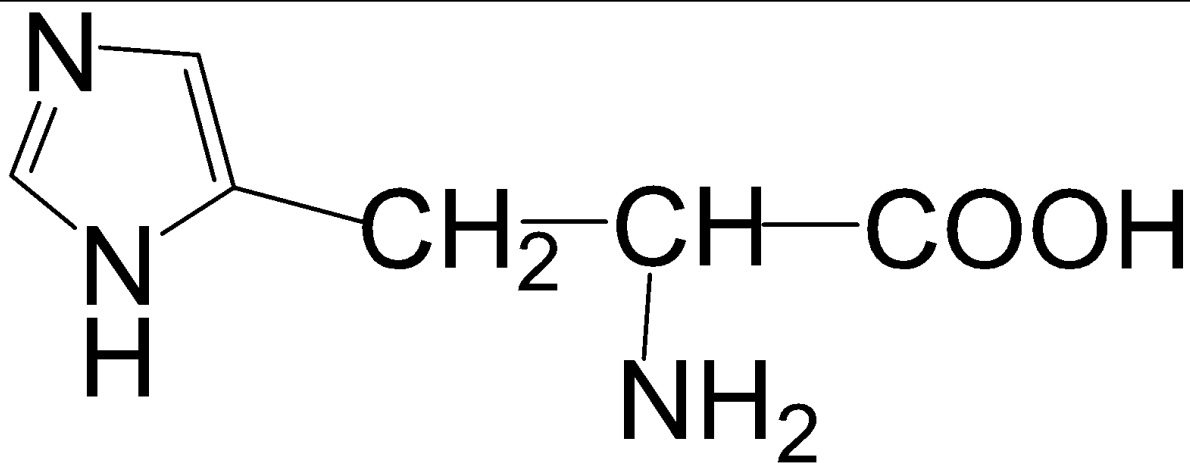
Фенилала-
нин*
Phe



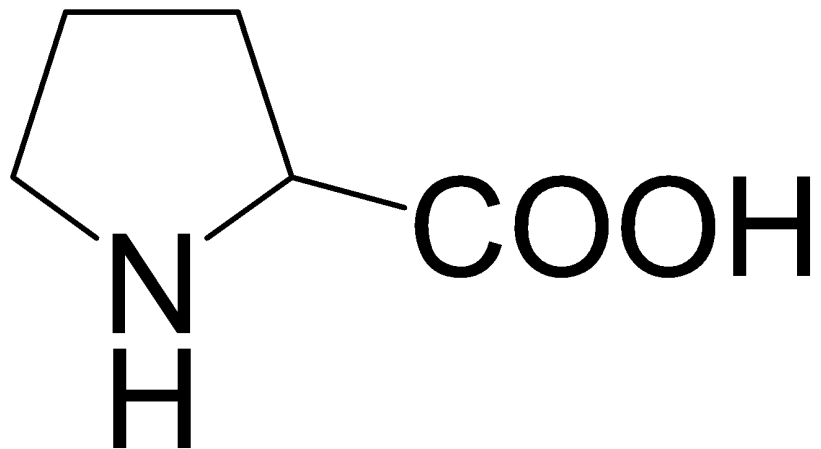
Тирозин
Tyr



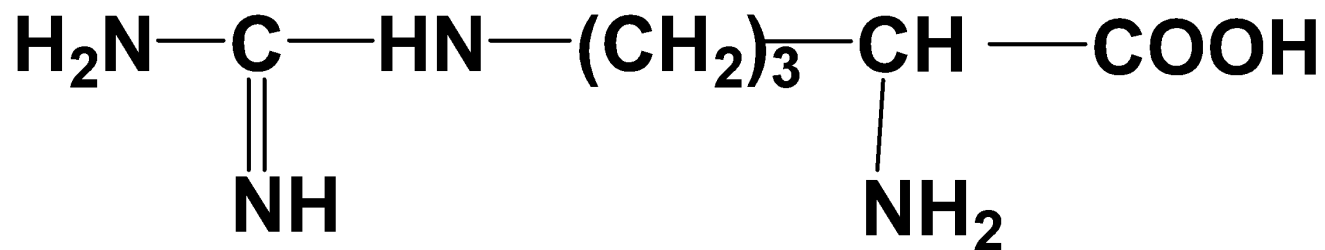
**Трипто-
фан***
Trp



Гистидин
His



Пролин
Pro



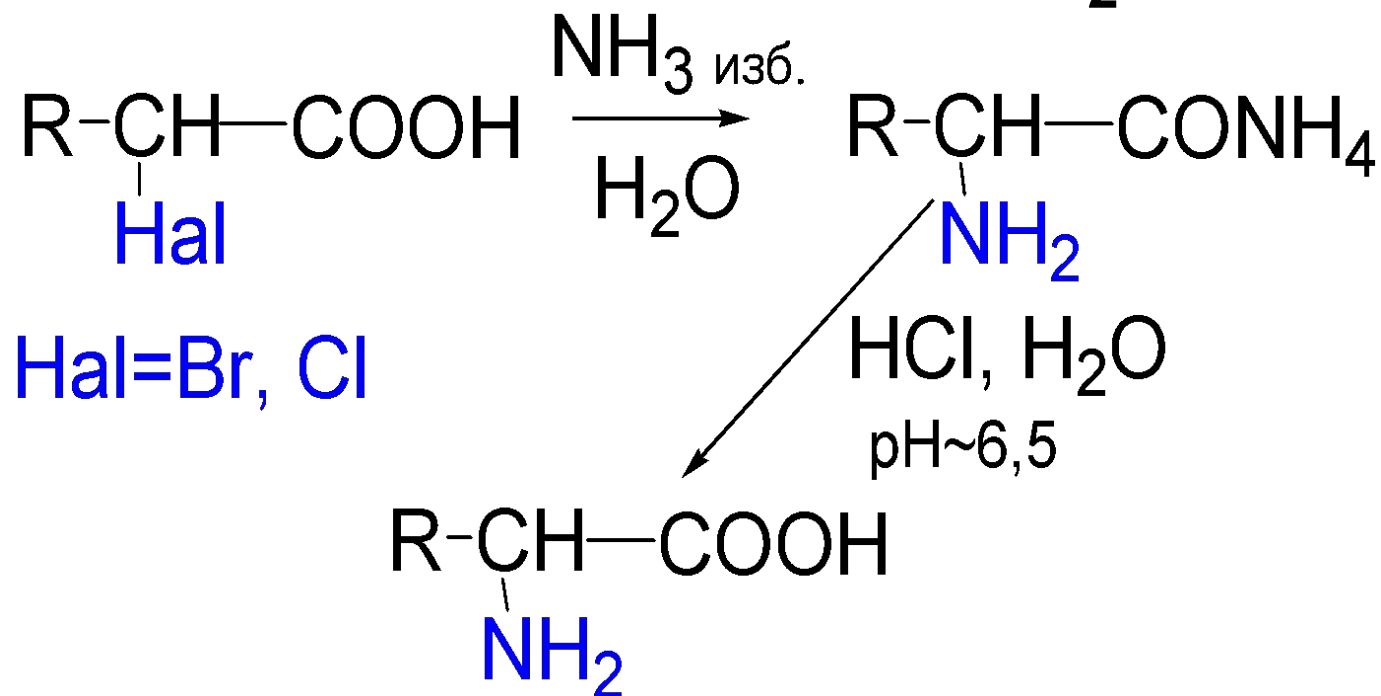
Аргинин
Arg

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АК

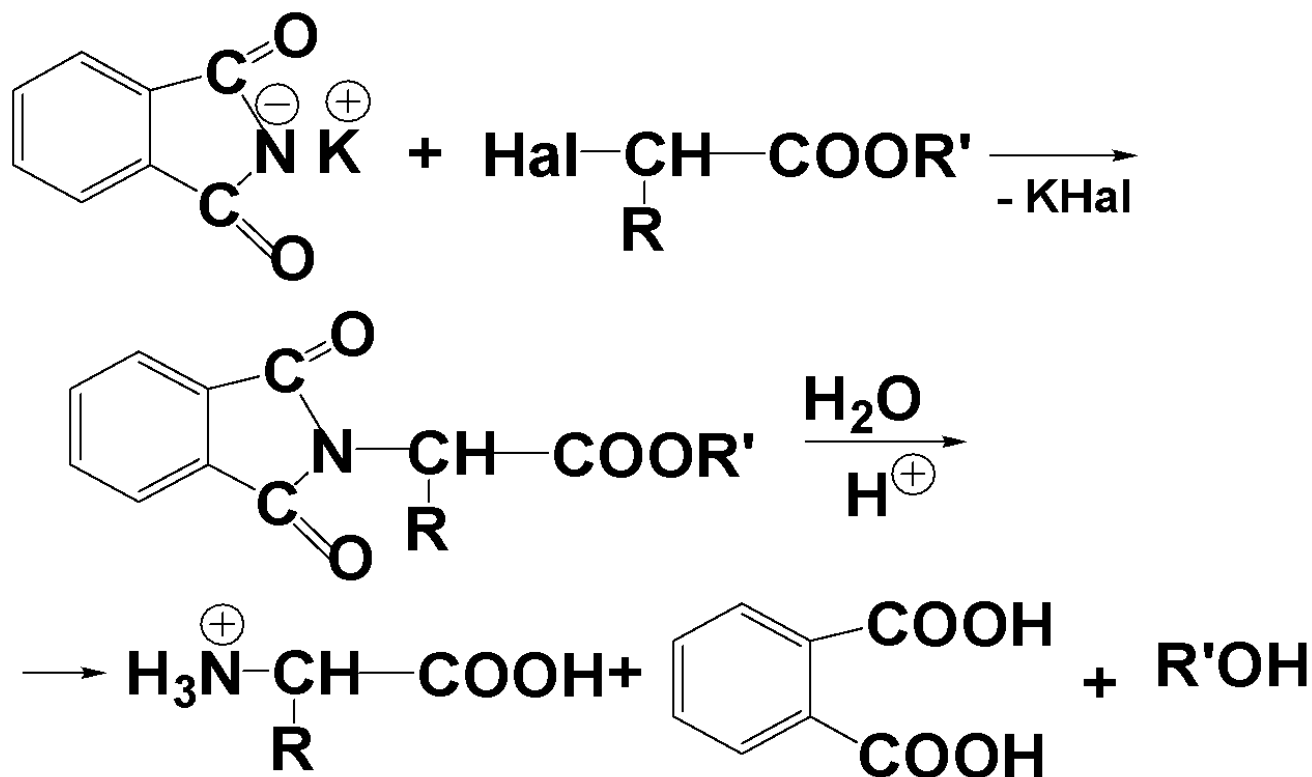
- **Оптически активные АК получают гидролизом белков. Однако разделение смеси является достаточно трудоемкой задачей. Поэтому большое значение имеют синтетические методы. В этом варианте образуются оптически неактивные рацемические смеси. При необходимости их разделяют различными способами.**

Способы получения: α -АК

- 1). Аминирование α -галогензамещенных к-т (последние получают по Гелю-Фольгарду-Зелинскому $\text{Br}_2 + \text{P}$)

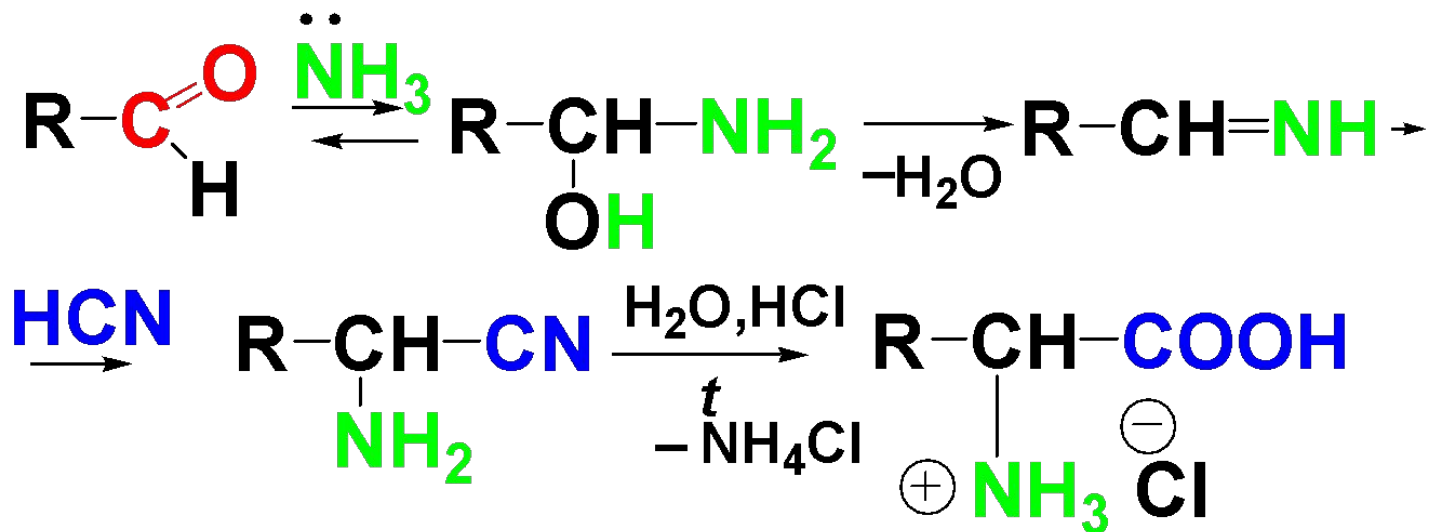
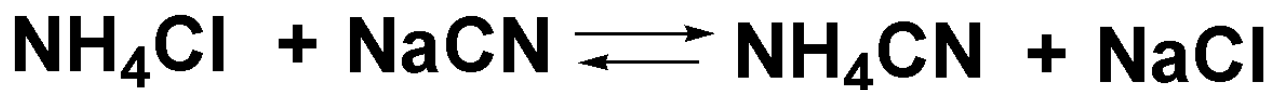


- 2). Аминирование эфиров
α-галогензамещенных к-т (синтез Габриэля)
- Эфир обрабатывают фталимидом калия с
последующим расщеплением фталимидного
производного



3). Циангидринный синтез (синтез Шреккера-Зелинского)

Альдегид обрабатывают смесью хлорида аммония и цианида калия либо натрия.



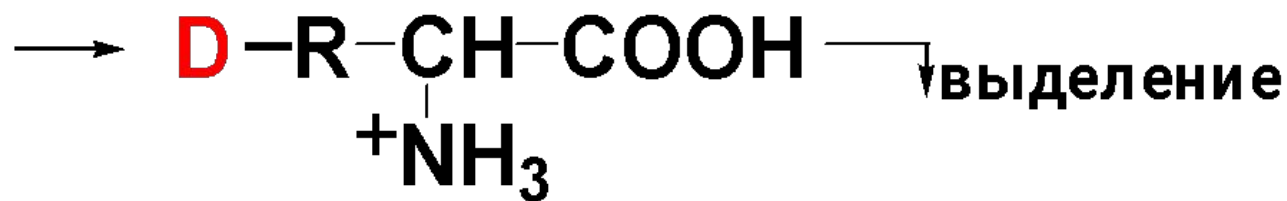
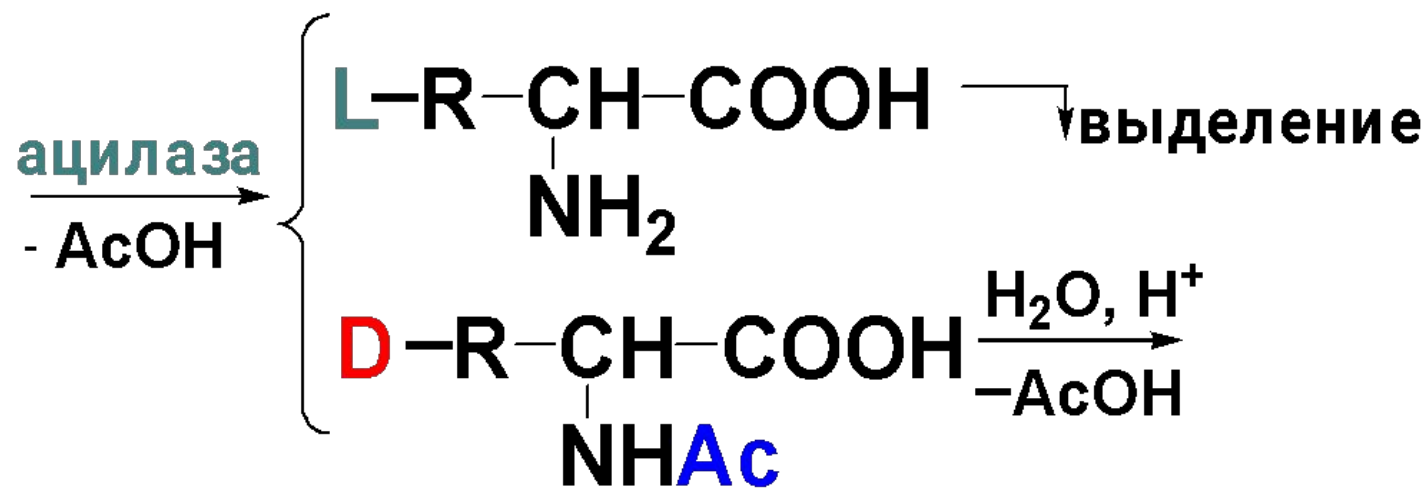
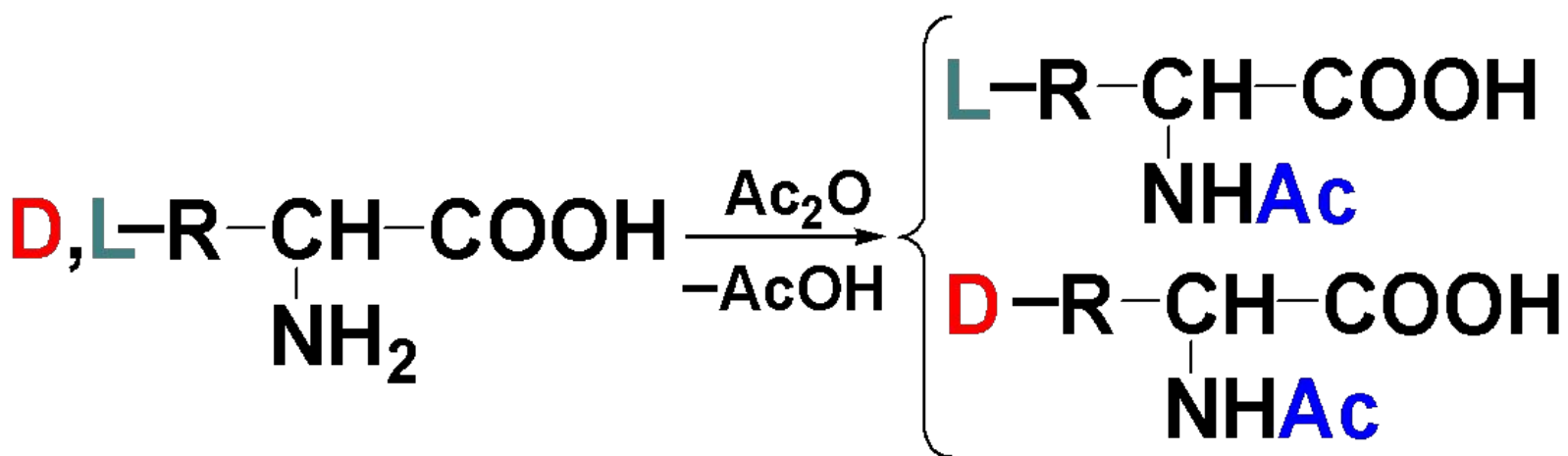
- 1)-2) **способы синтеза с сохранением числа C-атомов,**
- 3) – **с увеличением на 1 C-атом.**
- Однако в результате синтеза образуются **рацематы**, активной формой которых является лишь один компонент.
- Хим. метод разделения довольно сложен, поэтому чаще всего пользуются энзиматическим методом.

Разделение рацемической смеси

Вначале смесь ацетируют, затем обрабатывают ферментом ацилазой. Ацилаза деацетилюет **ацильные производные природной формы α -АК L-ряда.**

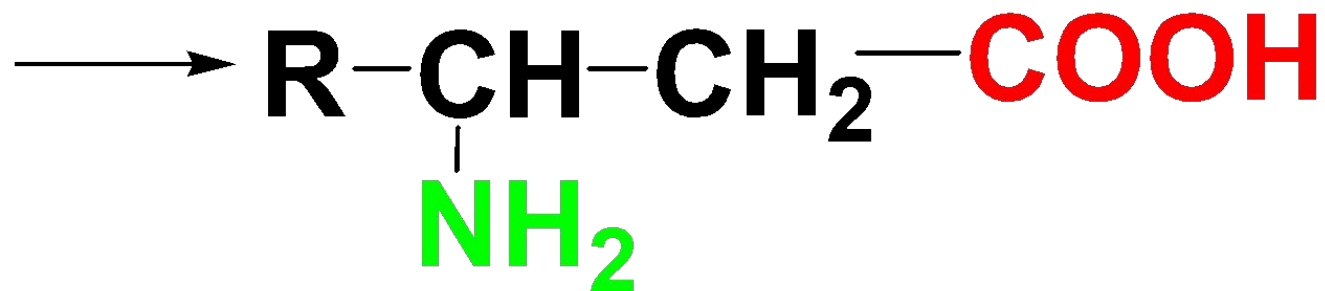
Полученная смесь легко разделяется, т. к. свободная АК легко растворяется в кислотах и щелочах, а ацетильное производное только в щелочах.

Затем гидролизуют N-ацилированное производное D-АК разб. кислотой и освобождают D-АК (в виде соли).

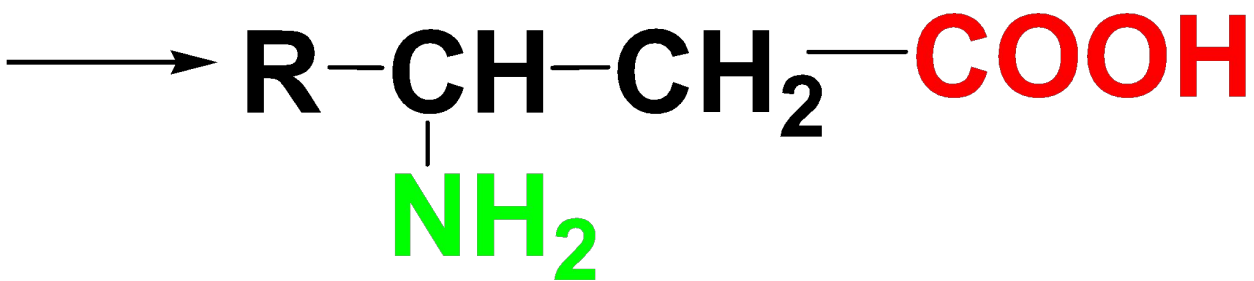
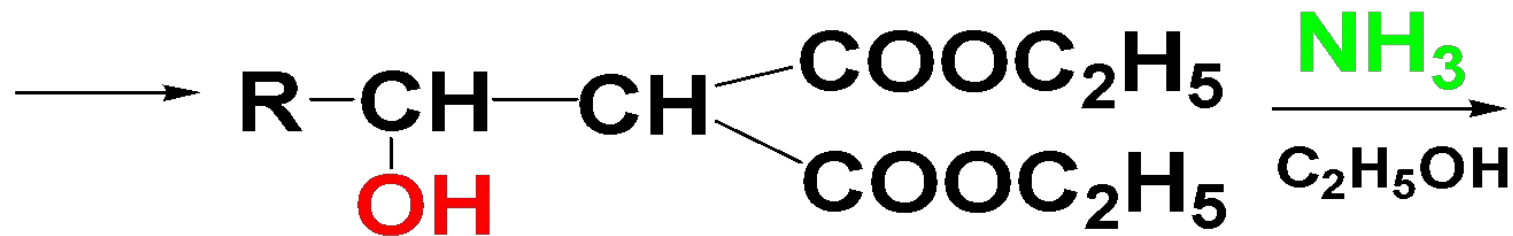
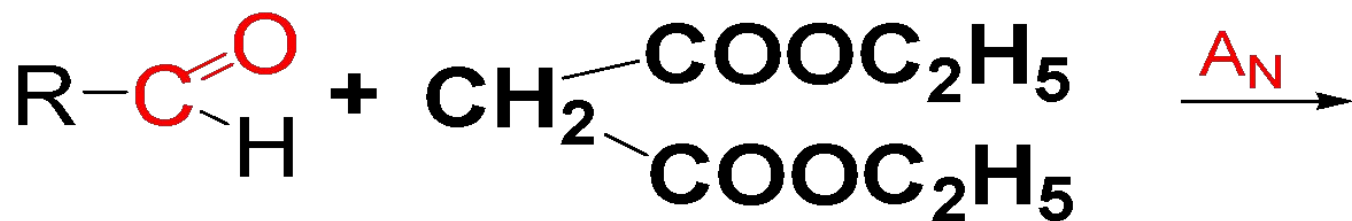


Получение β -АК

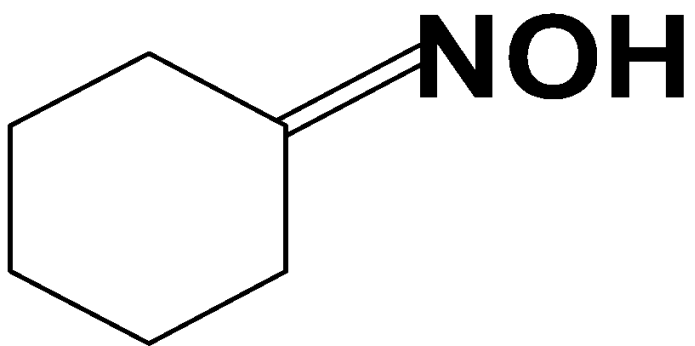
- 1) Присоединение NH_3 к солям α, β -непредельных кислот.



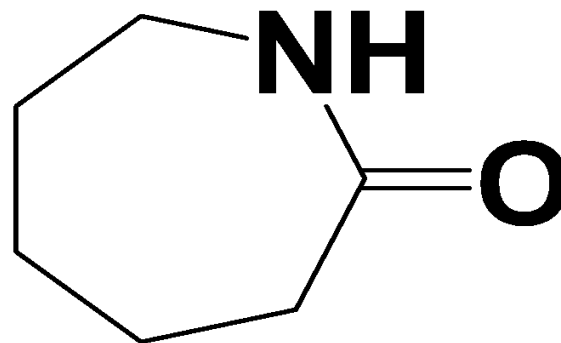
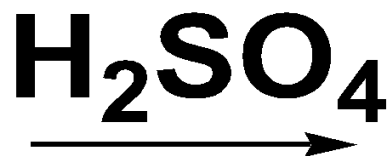
- **2) Синтез Родионова с малоновым эфиром**
- **Действие на малоновый эфир альдегида и аммиака (с увеличением на 2 С-атома)**



- Для синтеза γ , δ - и т. д. АК могут быть использованы соответствующие галогенопроизводные к-ты и их производные, напр. лактамы, а также продукты перегруппировки Бекмана оксимов циклических кетонов.
- Последний способ имеет большое практическое значение - получение ε -*капролактама*:

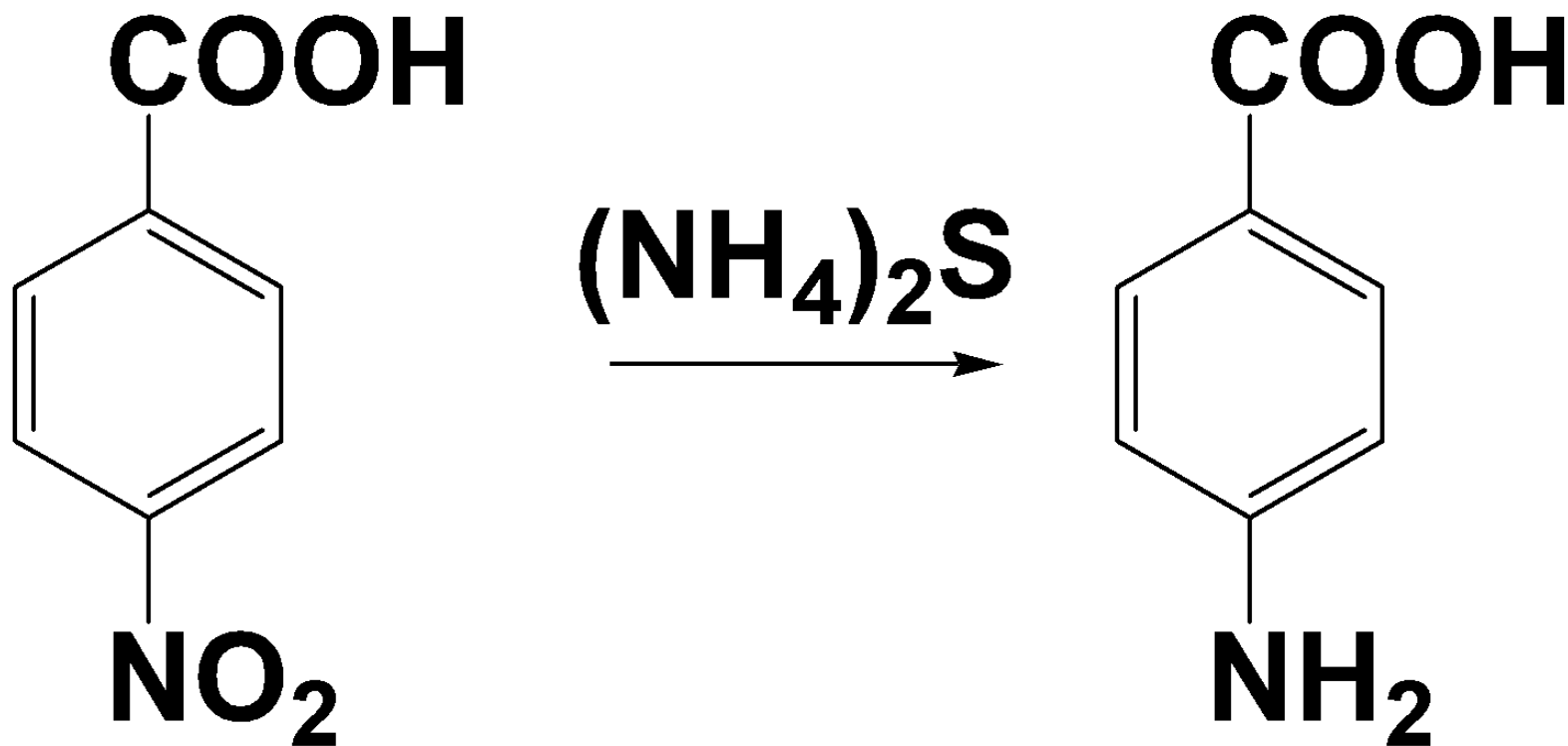


ОКСИМ
ЦИКЛОГЕКСА
НОНА



ε-капролакта́м

- **Ароматические АК получают восстановлением соответствующих нитросоединений.**

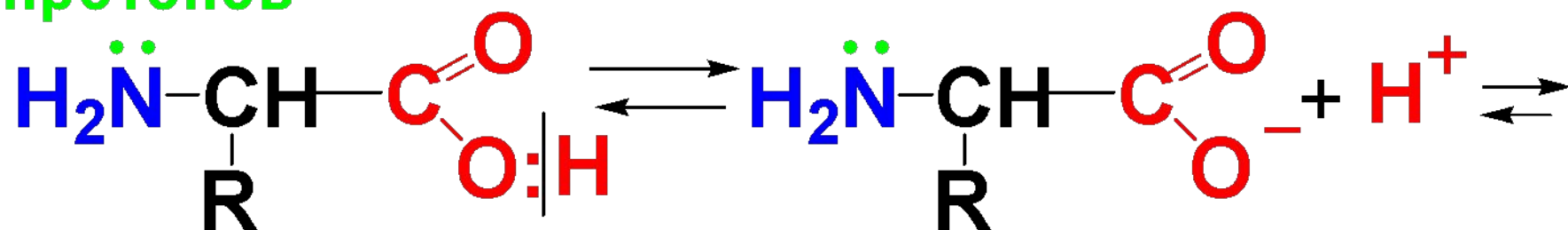


ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

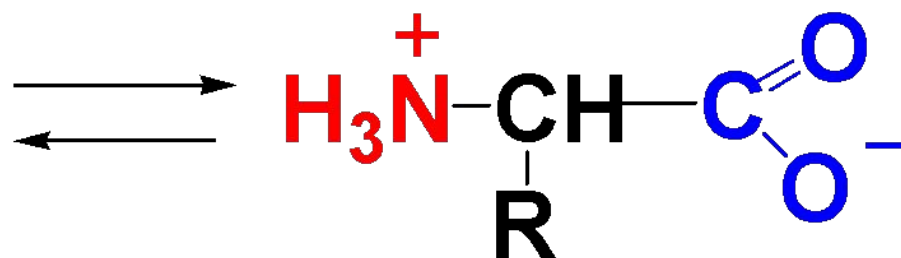
- АК представляют собой бесц. крист. в-ва с высокой $T_{пл.}$ (150 – 330°C). Плавятся как правило с разложением, нелетучи, х. р. в воде, плохо в орг. растворителях.
- АК L-ряда обычно сладкие на вкус, D-ряда – горькие. Организмом человека и животных усваиваются только АК L-ряда.

- В состав молекулы АК входит аминогруппа, обладающая основными свойствами и карбоксильная группа, обладающая кислотными свойствами, которые вступают во внутримолекулярное взаимодействие, образуя внутреннюю соль или диполярный ион (**цвиттер-ион**).

акцептор
протонов

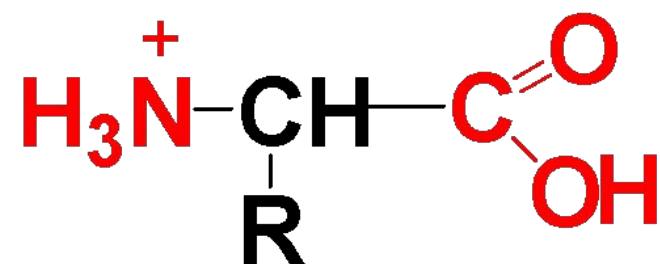


донор
протонов

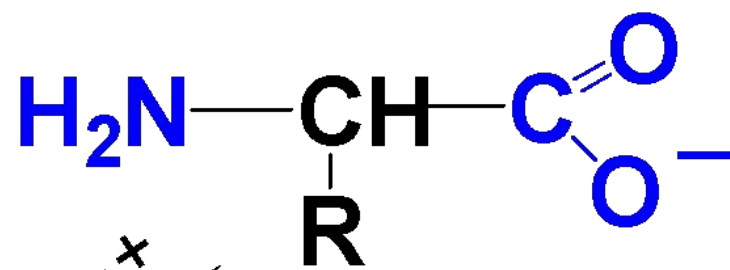


диполярный ион

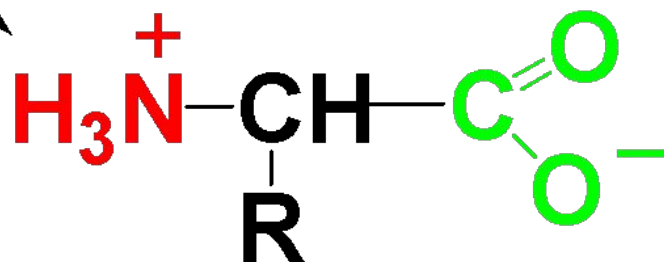
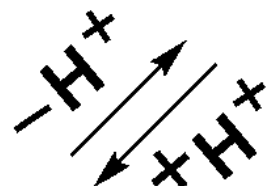
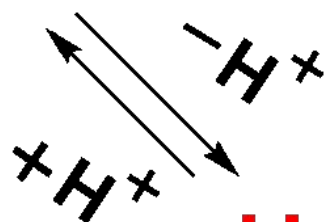
- **α -АК в твердом виде находятся в виде диполярных ионов, в водном растворе в виде равновесной смеси катионной, анионной форм и диполярных ионов. Равновесие зависит от pH среды.**



катионная
форма



анионная
форма



диполярный ион

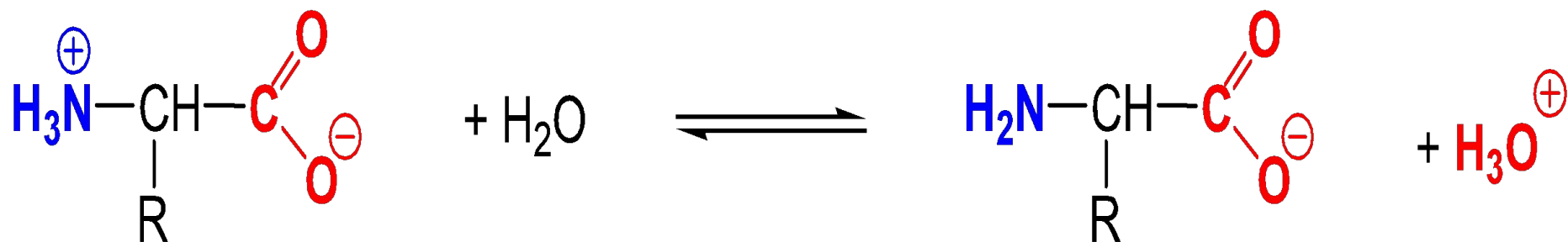
сильнокислая
среда

нейтральная
среда

сильнощелочная
среда

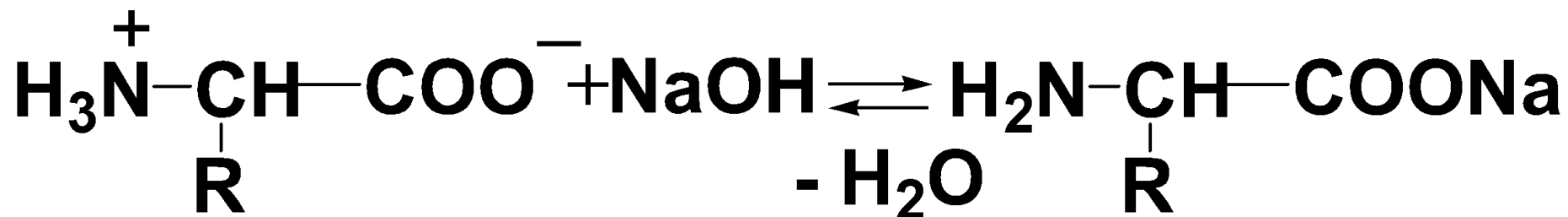
- Значение рН, при котором р-ры АК электронейтральны и не проводят электрический ток, называют *изоэлектрической точкой*

В случае **моноаминокарбоновых кислот** водные р-ры в большинстве случаев имеют **слабокислую реакцию (pH 5-6)**, т. к. карбоксильная гр. в молекулах АК проявляет более сильные кислотные свойства, чем аминогруппа основные.

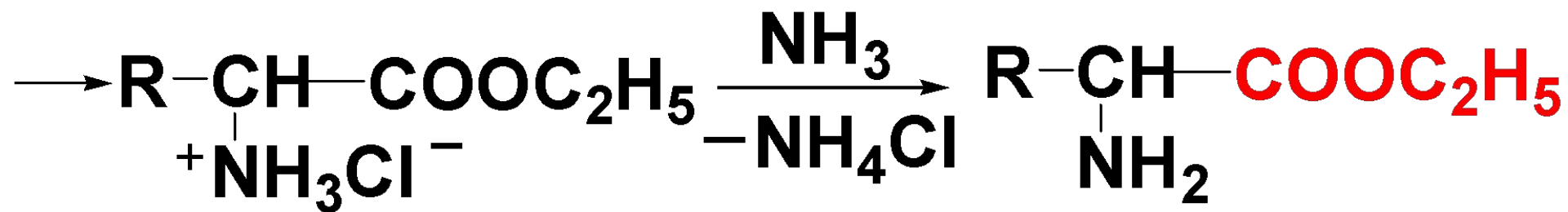
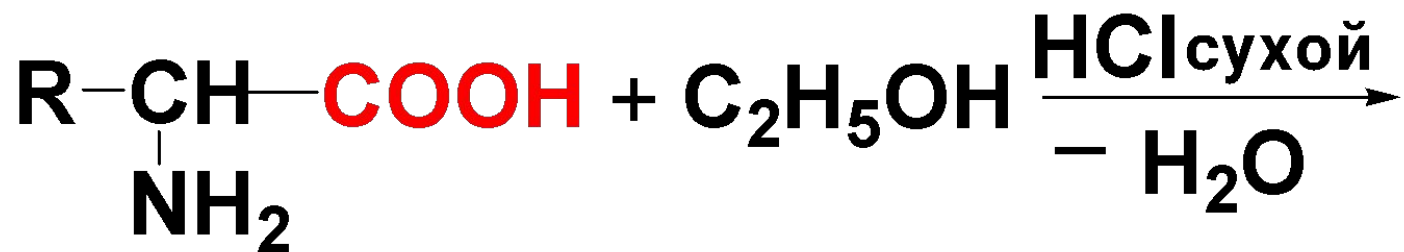


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Реакции по COOH группе
- 1). Образование солей

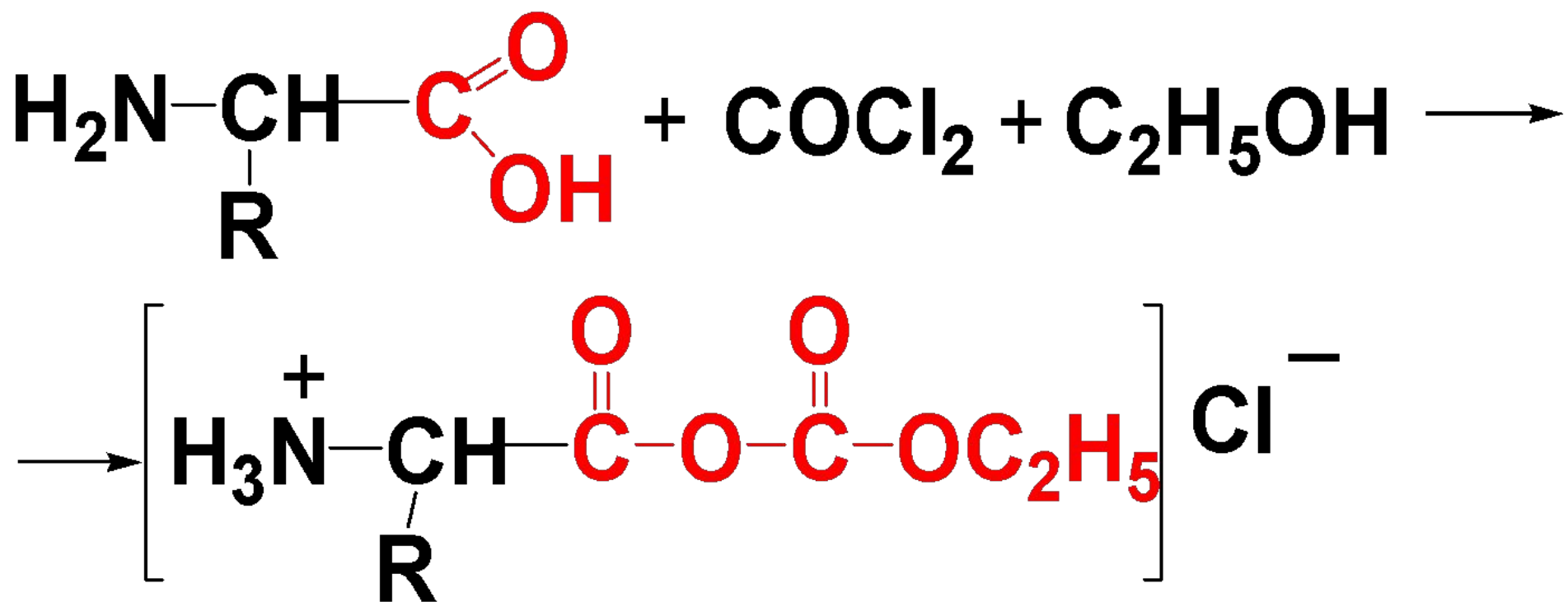


- 2) Образование сложных эфиров реакцией этерификации



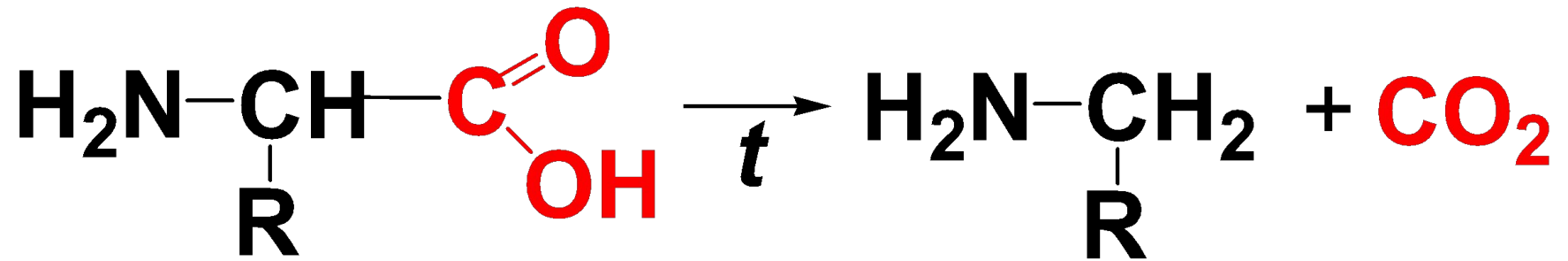
3) Получение ангидридов АК. Получение ангидридов АК сопряжено с трудностями, т. к. требуют защиты аминогр. Получение амидов по COOH-гр. также осложнено, поскольку трудно избежать поликонденсации АК.

В то же время в пептидном синтезе имеет важное значение перевод COOH-гр. в более активную форму. В настоящее время **для активации COOH-гр. используют метод превращения АК в смешанный ангидрид АК и угольной к-ты.**



**хлоргидрат смешанного ангидрида
этилового эфира угольной к-ты и АК**

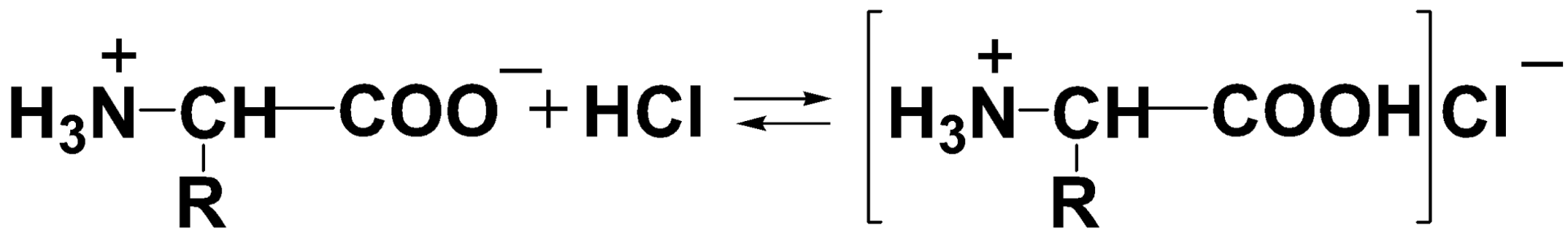
- 4) Декарбоксилирование



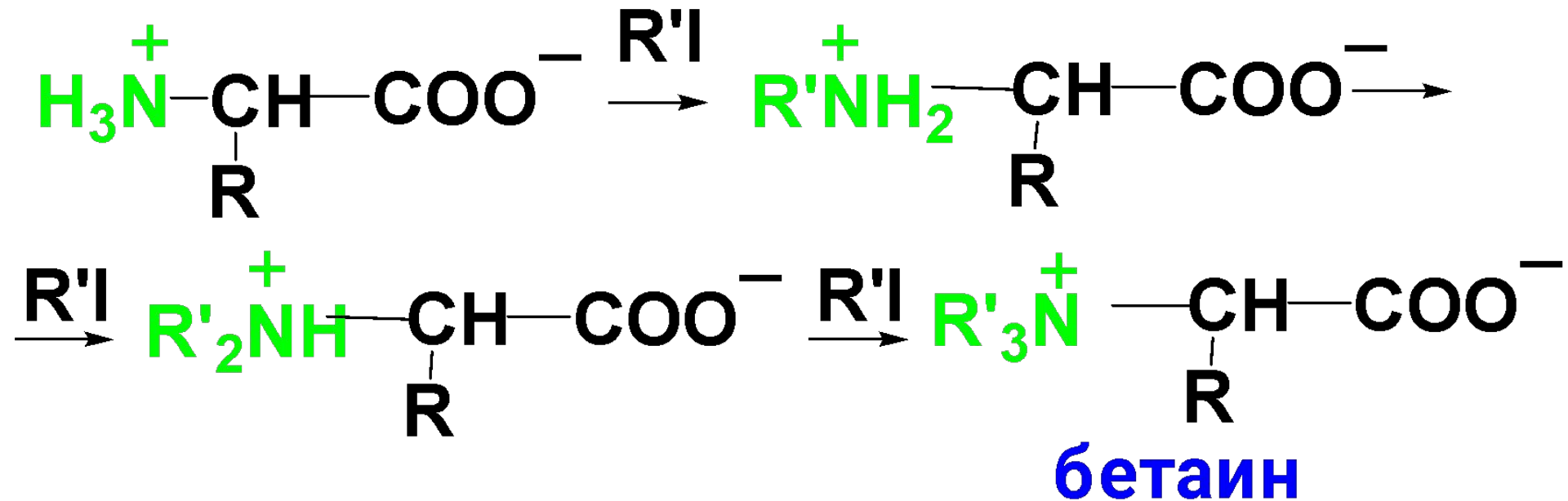
Р-ция катализируется ионами Mg .

Биохимическое декарбоксилирование с помощью ферментов **декарбоксилаз** протекает в мягких условиях.

- Реакции по NH_2 -группе
- 1) Образование солей

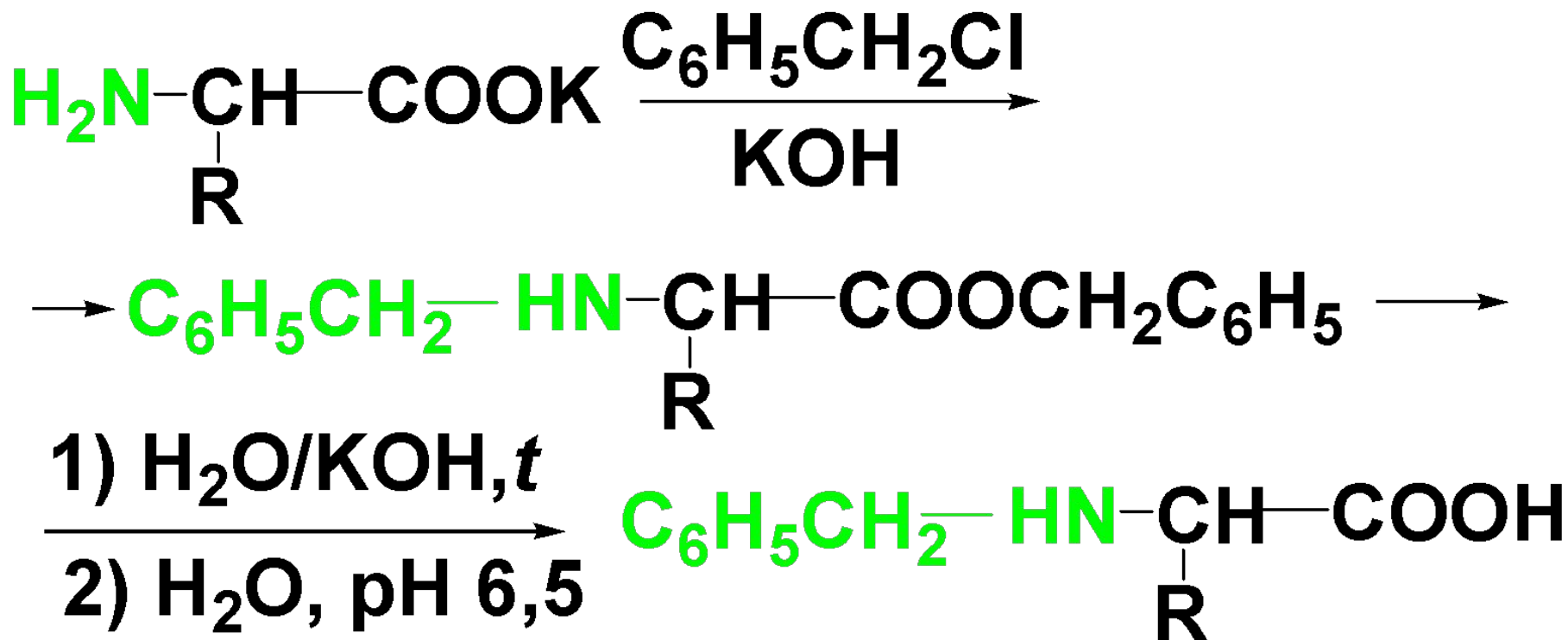


2)Образование алкилпроизводных

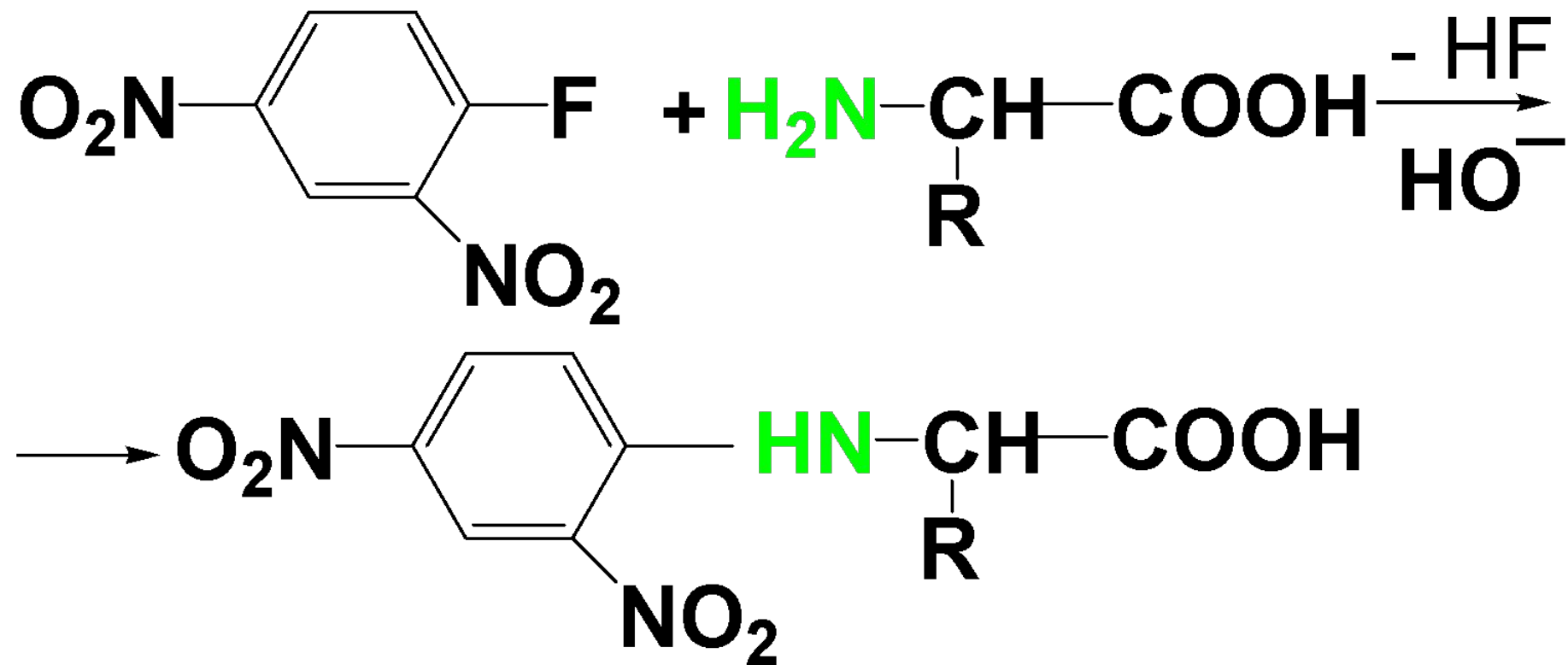


Внутренние соли четвертичных аммонийных солей АК называют **бетаинами**.

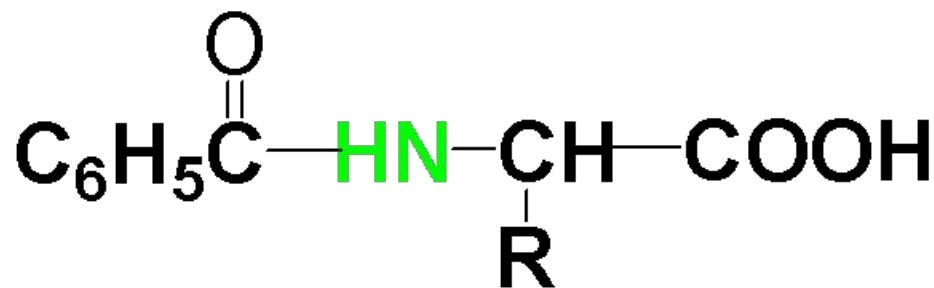
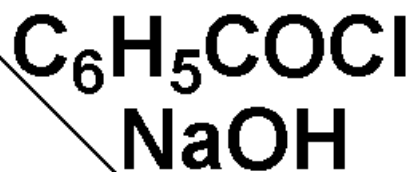
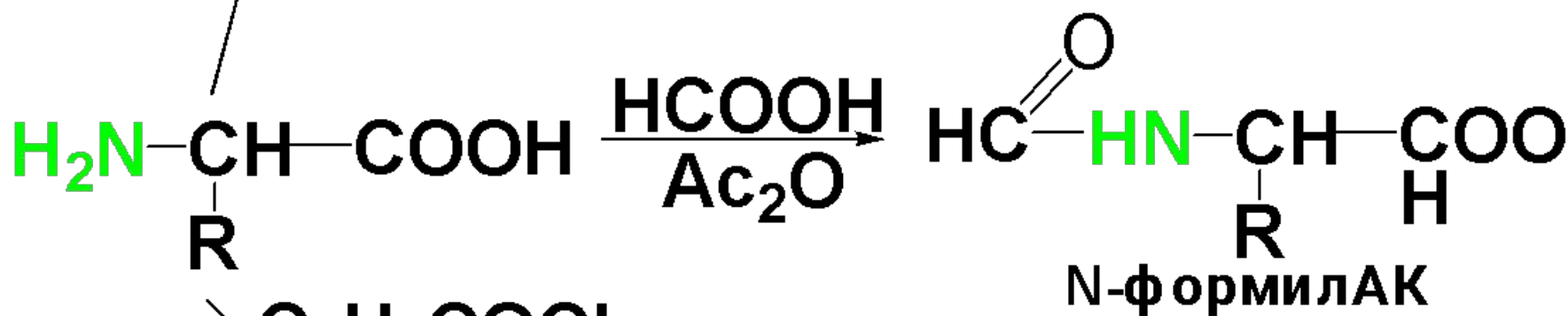
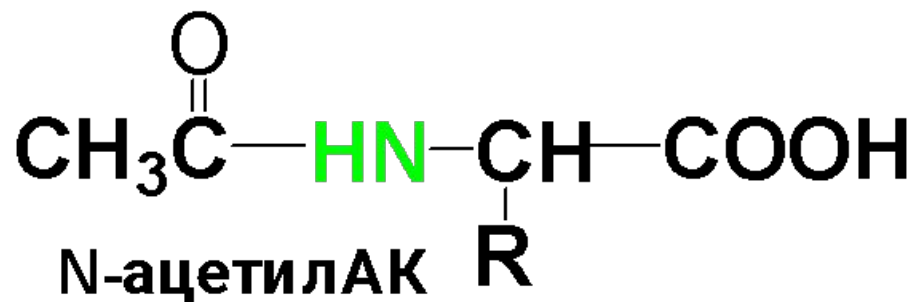
- Моноалкилирование хорошо протекает при бензилировании:



- **3) Арилирование**
- **При действии 2,4-динитрофторбензола (реактива Сэнгера) в слабощелочном р-ре образуется замещенный 2,4-динитроанилин. Р-ция используется для идентификации аминокислотного состава пептидов**



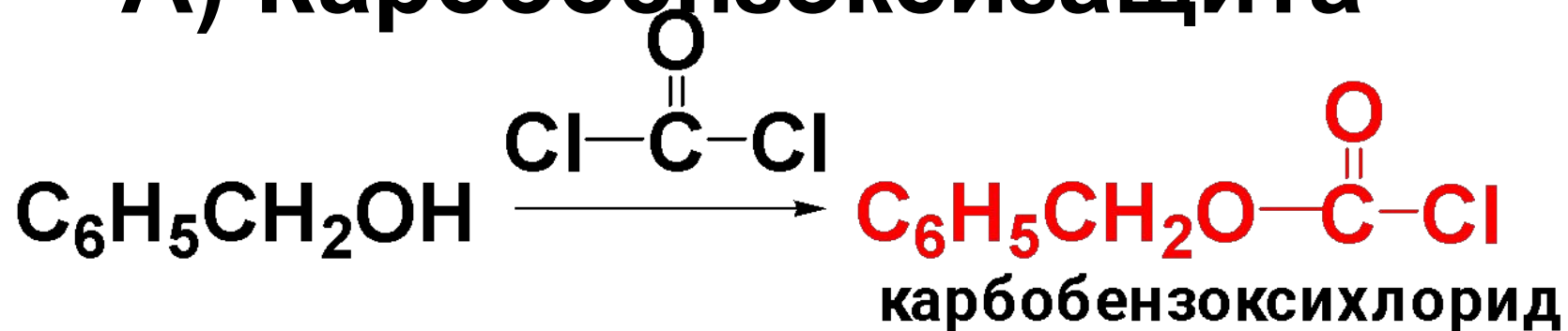
- **4) Образование ацилпроизводных.**
- **N-ацилирование АК осуществляется легко ангидридами и галогенангидридами кислот при комнатной т-ре.**



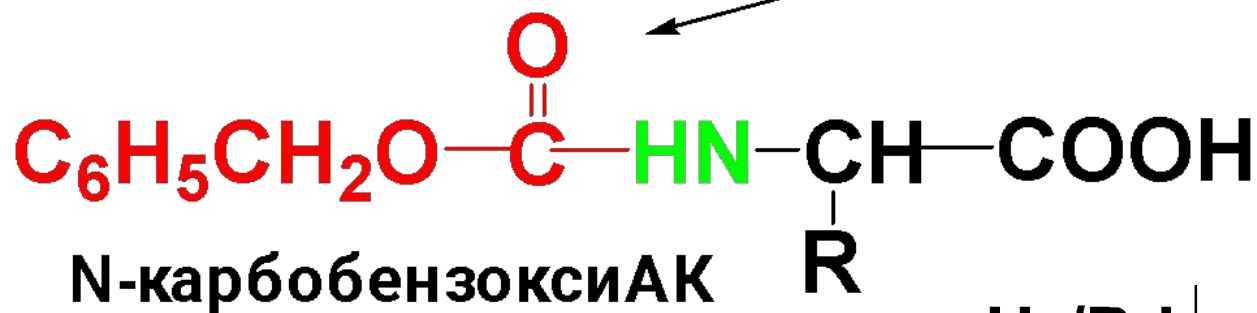
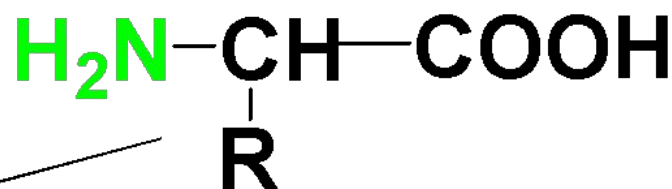
N-бензоилАК

- Реакция ацилирования имеет большое значение при синтезе пептидов для *защиты* аминогруппы.
- ***Защитные группы*** должны легко вводиться, быть устойчивыми в условиях синтеза и легко удаляться.
- Таким требованиям удовлетворяют следующие защиты:

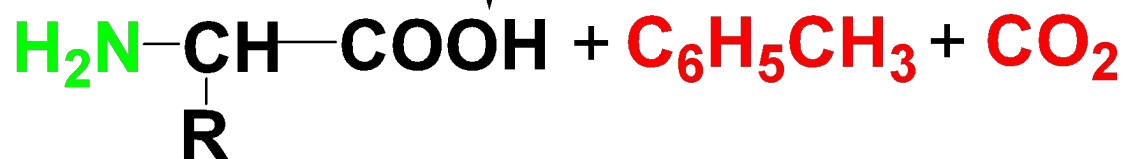
• А) Карбобензоксиацетат



+

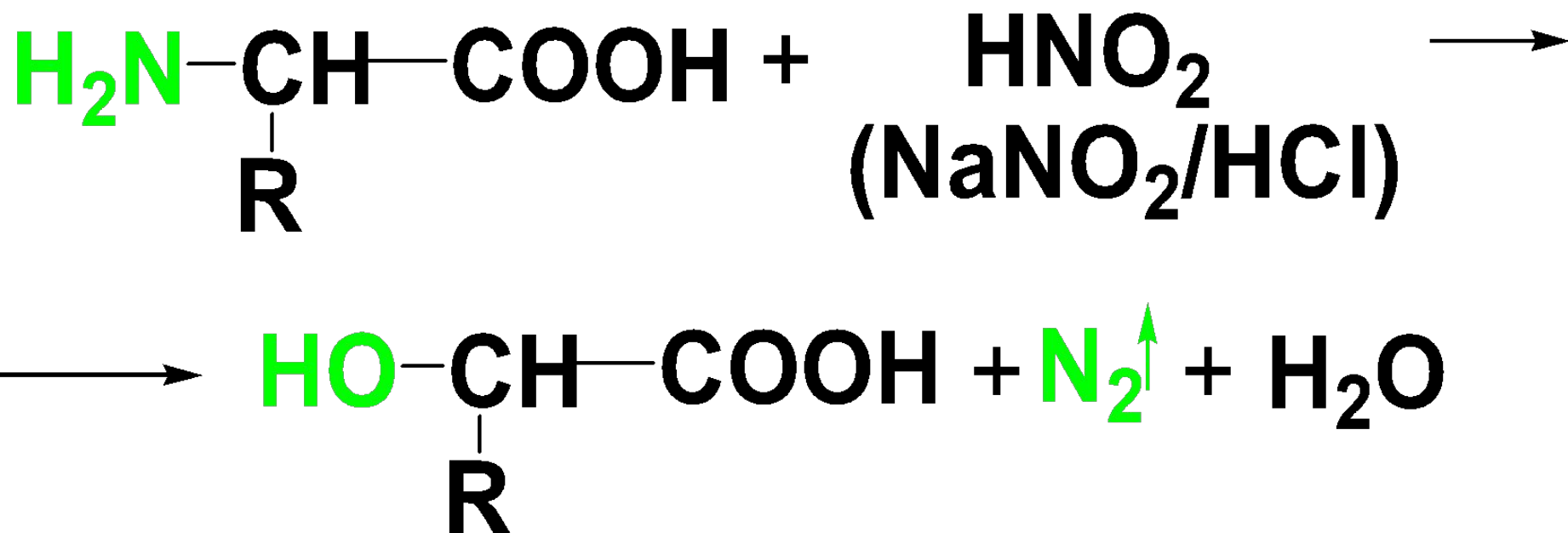


H_2/Pd снятие защиты



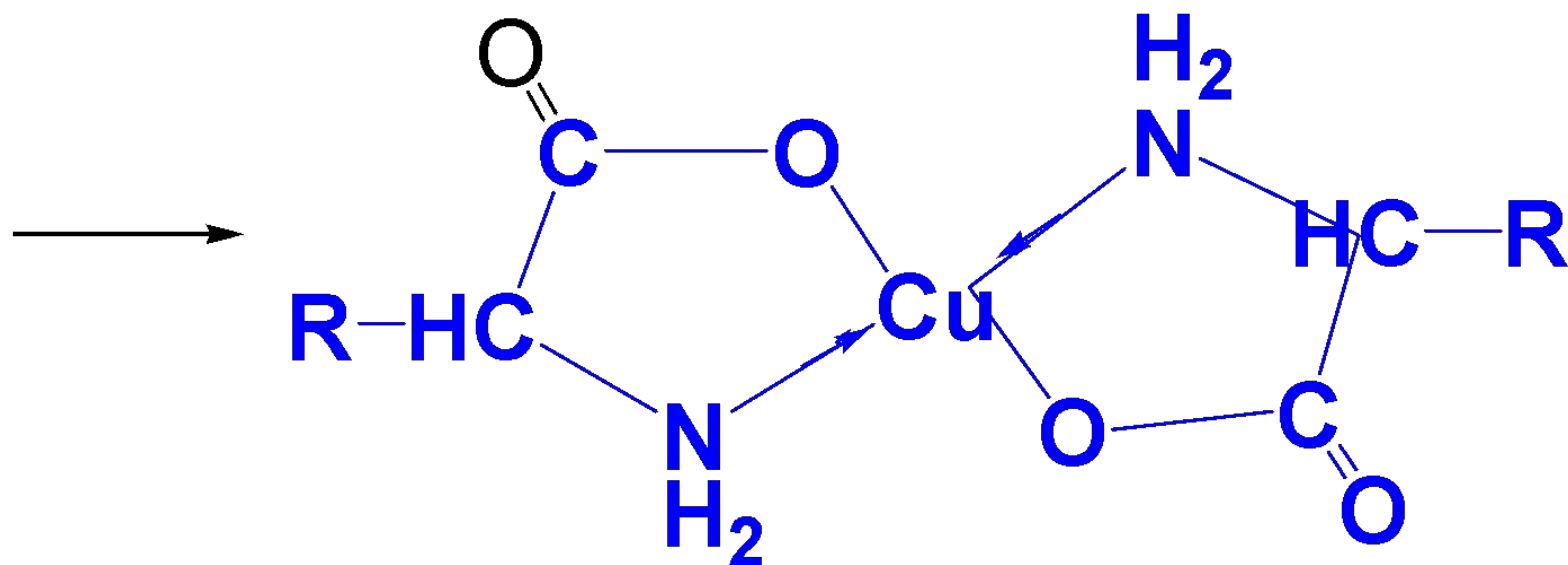
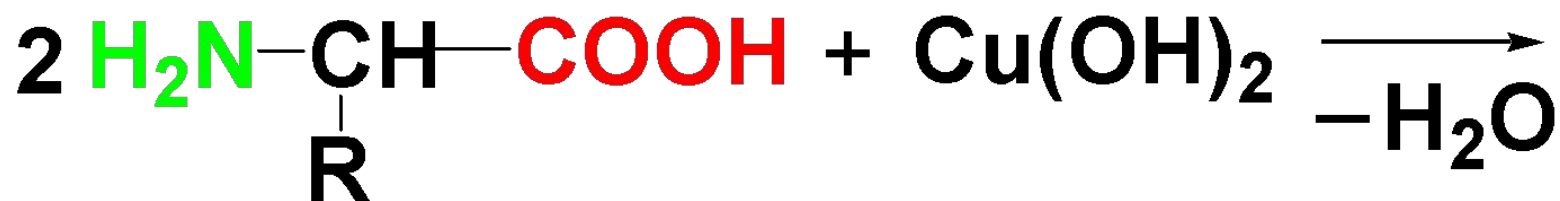
- **Б) БОК-защита (см. Уч.)**

5) Реакция с азотистой кислотой (дезаминирование)



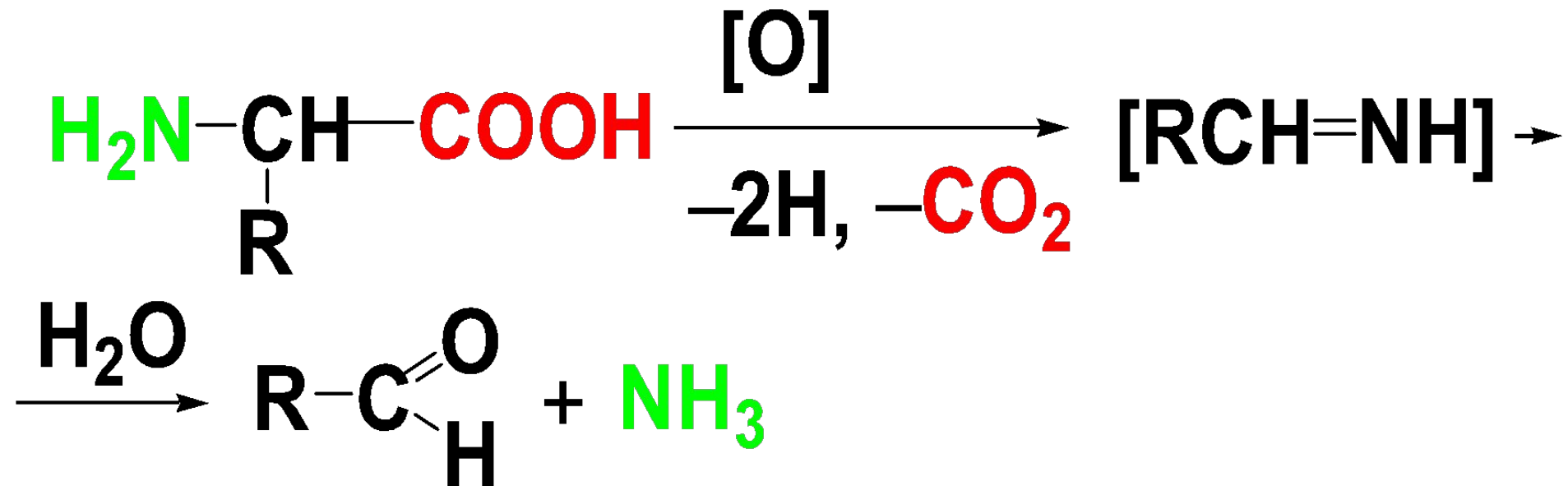
Реакции с участием NH_2 - и COOH -групп

- 1) Образование комплексов с металлами



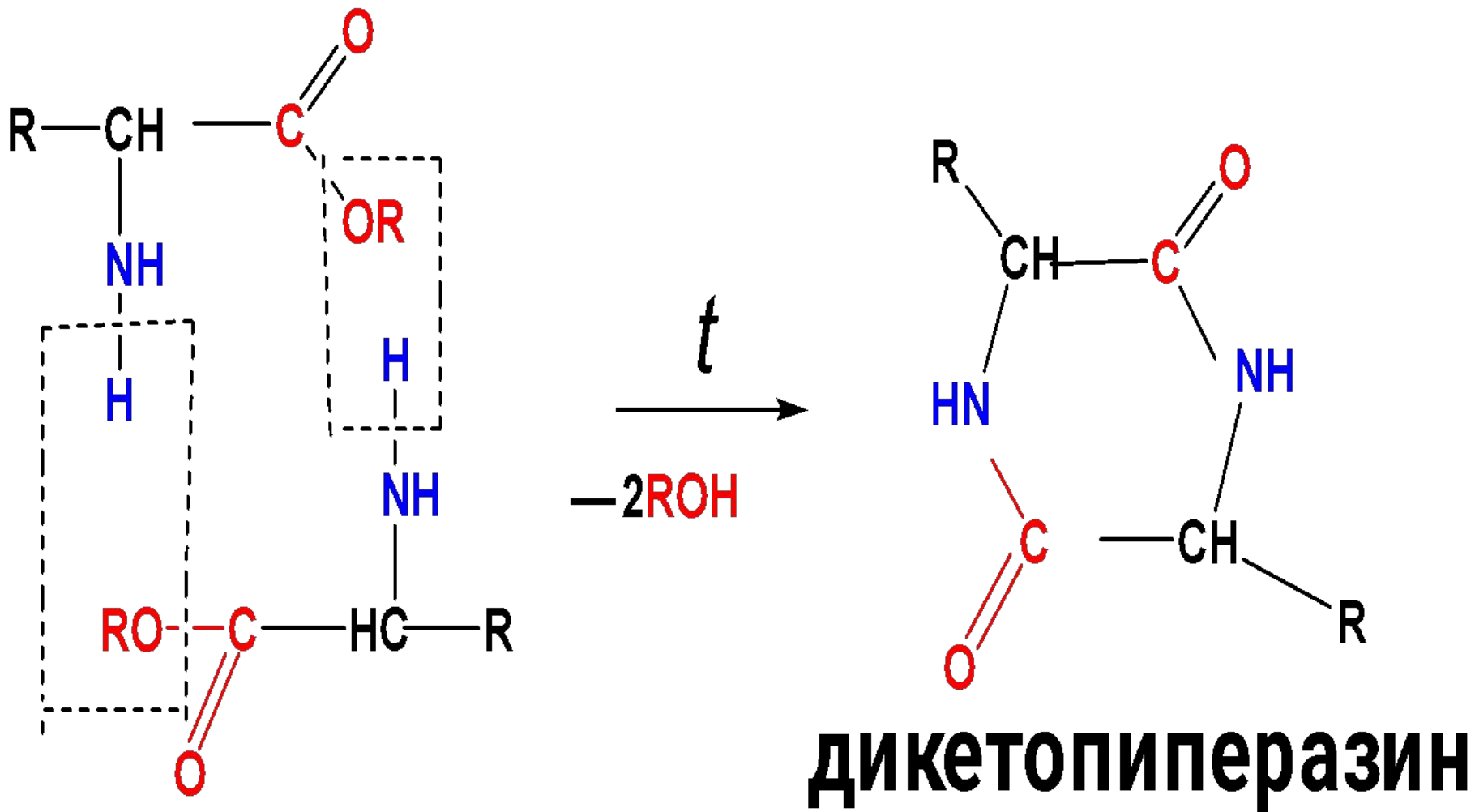
2) Окислительное дезаминирование

- α -АК проводят под действием ди- и трикетонов, оксида серебра и некоторых др. оксидов. При этом происходит и декарбоксилирование.

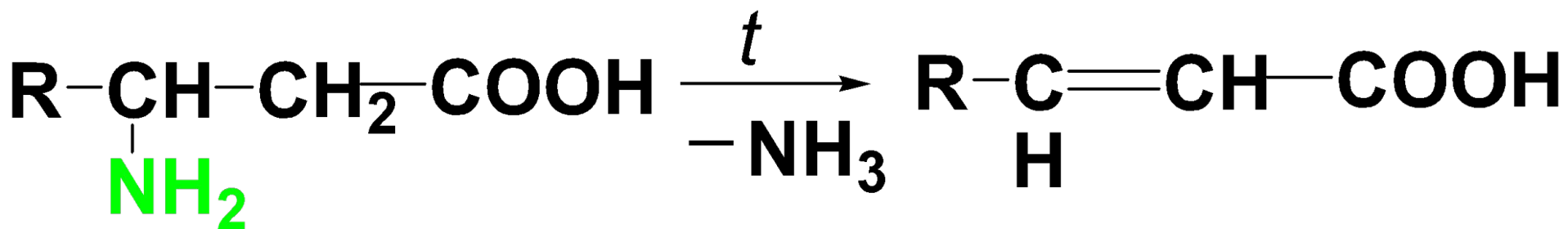


3) Отношение к нагреванию

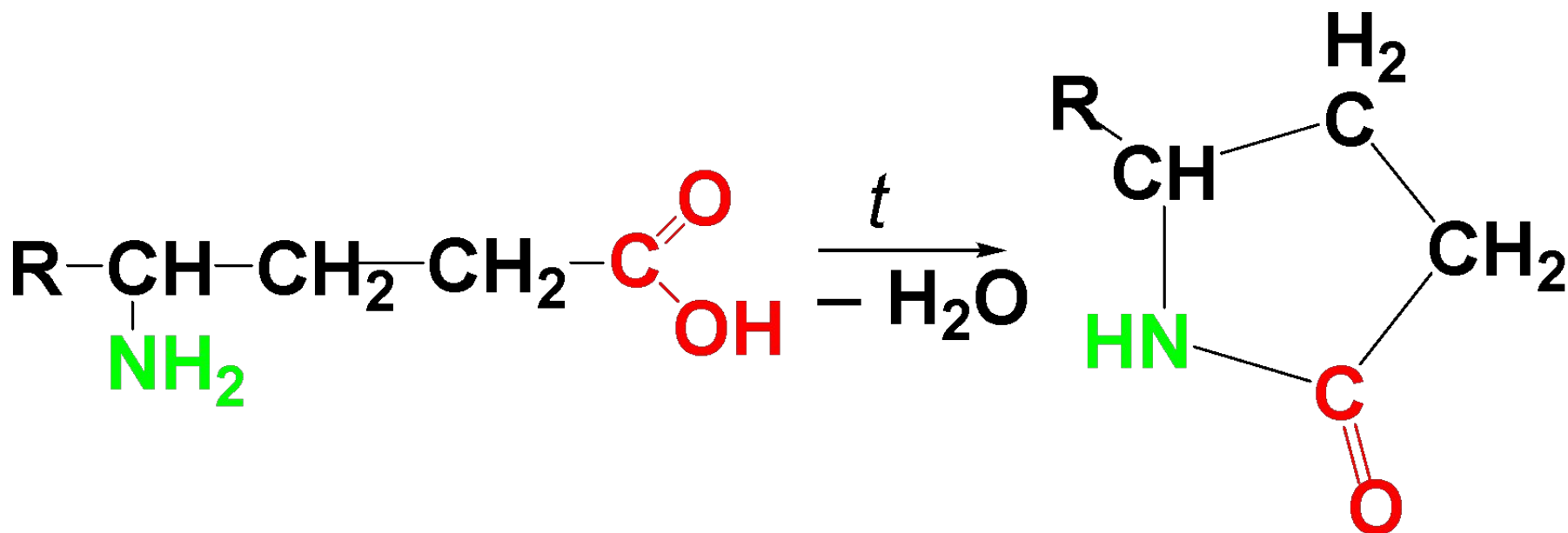
A) α -AK:



• Б) β-АК:

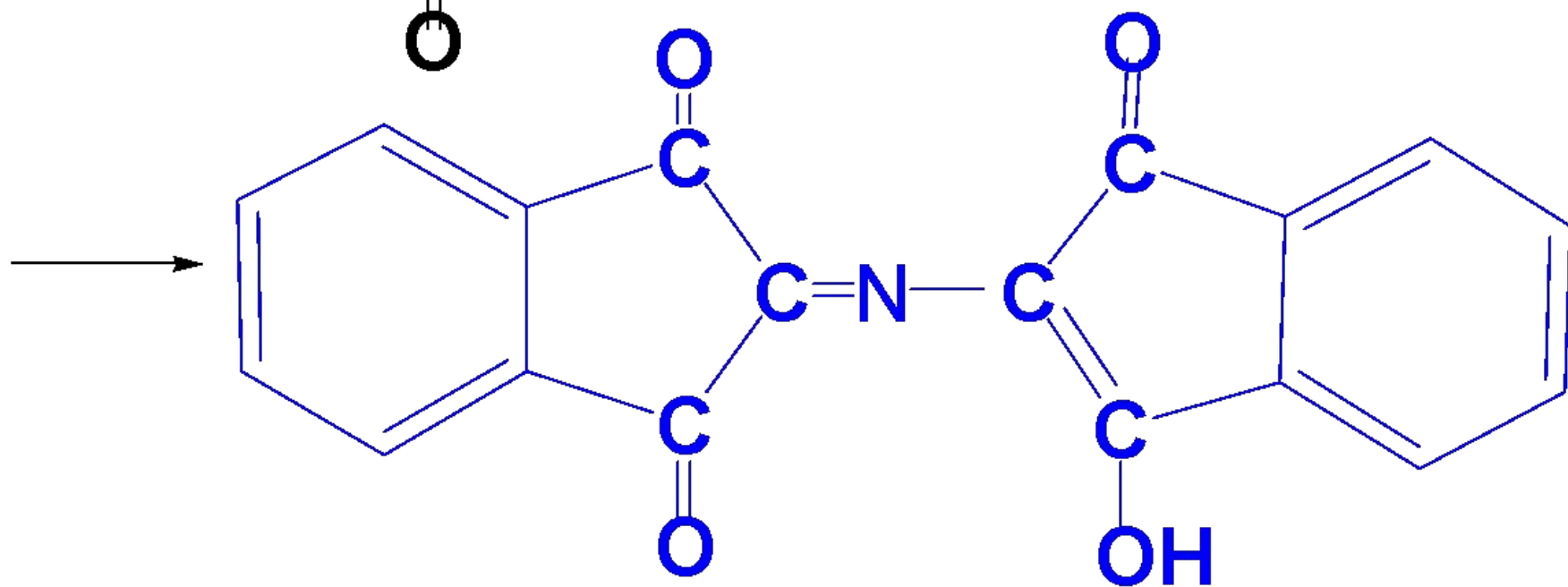
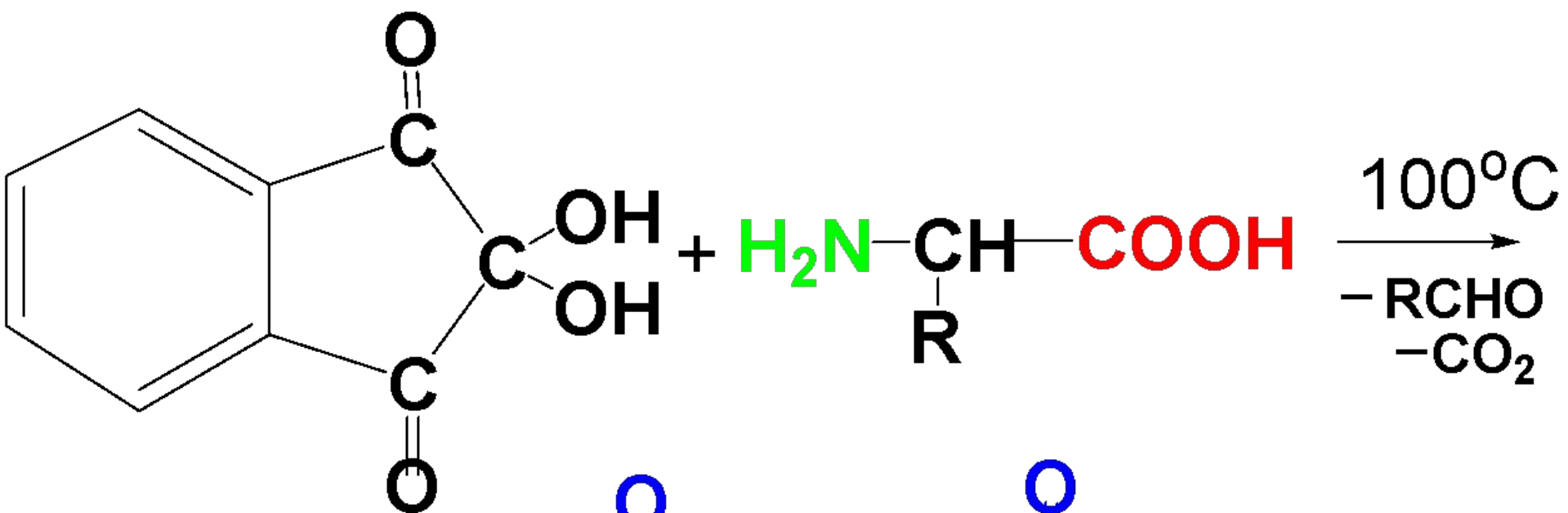


В) γ- и δ-АК:

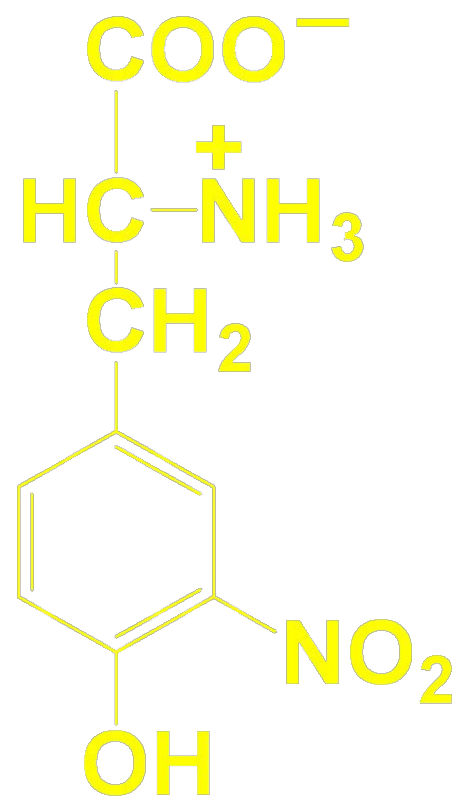
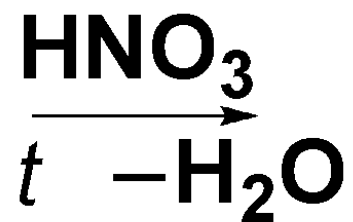
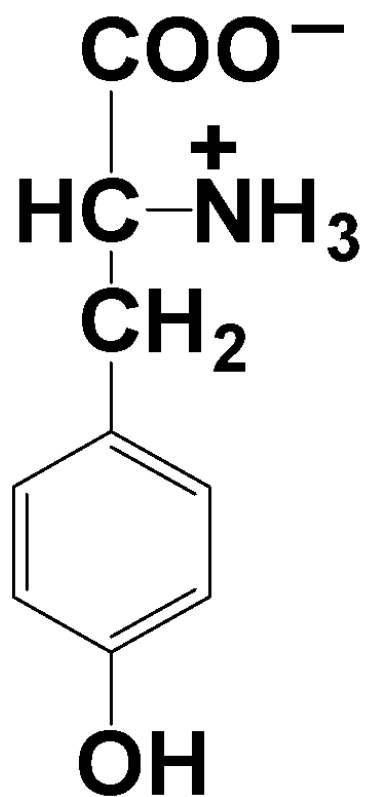


Качественные реакции на α -АК

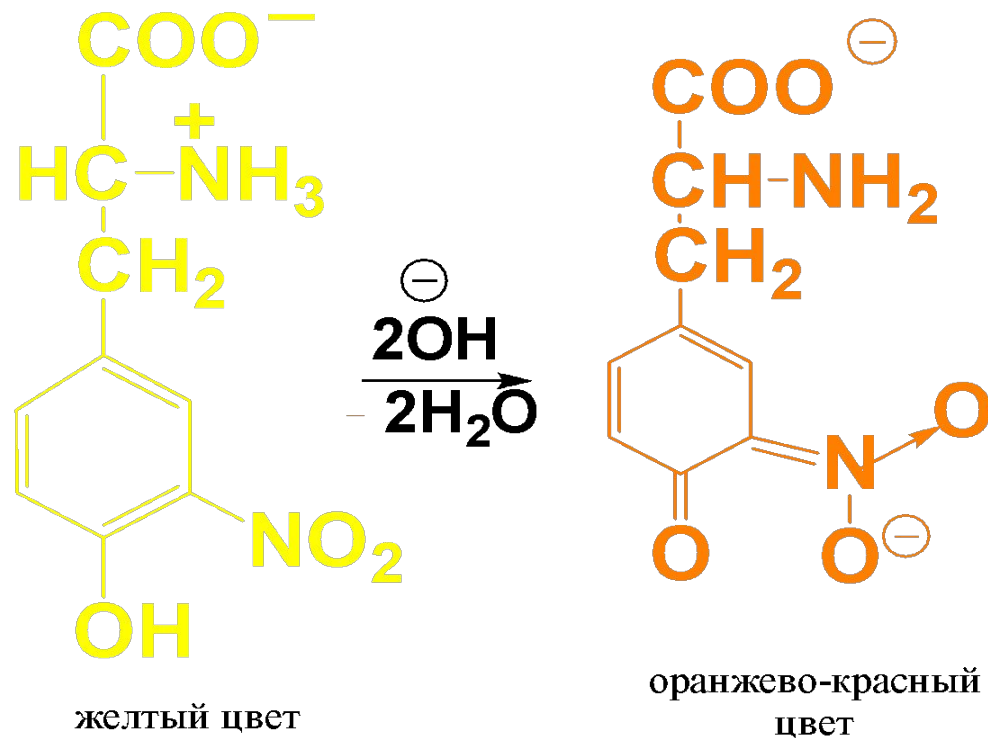
- 1) Нингидриновая р-ция
- При окислительном дезаминировании α -АК под действием нингидрина (трикетона) происходит окрашивание р-ра АК в **характерную синюю окраску**. Ее дает продукт конденсации нингидрина с аммиаком.



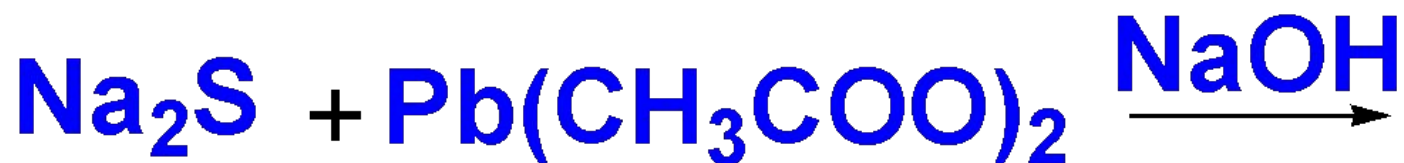
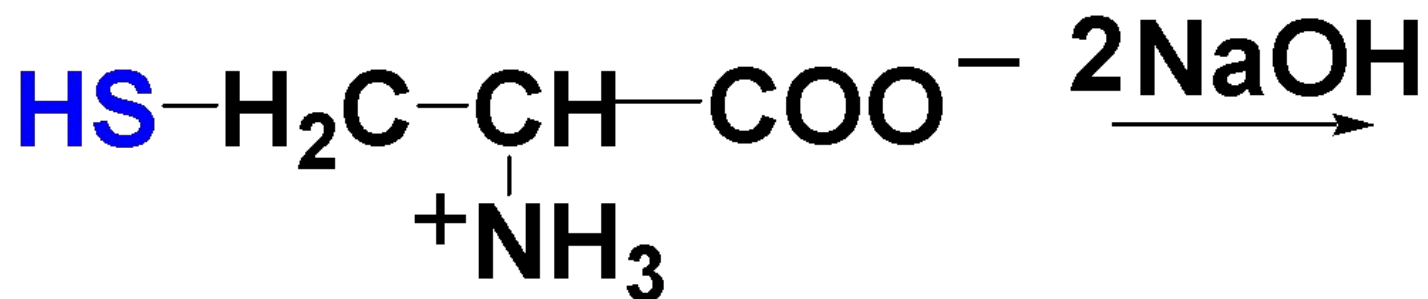
- **2) Ксантопротеиновая р-ция**
- **Дают только ароматические и гетероциклические АК. Под действием конц. HNO_3 при нагревании образуются нитропроизводные, имеющие желтую окраску. В щелочной среде окраска изменяется на оранжевую.**



Нитросоединения тирозина и триптофана в отличие от нитропроизводного фенилаланина в щелочной среде образуют аци-нитросоли, окрашенные в оранжево-красный цвет, что позволяет отличить фенилаланин от тирозина и триптофана.



- 3) Реакция Фолля
- Эту р-цию дают *серосодержащие АК*. При действии на такие АК гидроксида натрия при нагревании выделяется сульфид натрия, который затем с ацетатом свинца образует осадок черного цвета.



Пептидный синтез

Наряду с рассмотренными выше хим. свойствами важнейшей реакцией α -АК является их способность образовывать межмолекулярно амидные связи. Результатом таких реакций α -АК является образование полиамидов (белков или пептидов). Поэтому **амидную связь (-CO-NH-)** в молекулах белков и пептидов называют **пептидной связью**.

Пептидный синтез представляет
весьма сложную, тонкую
экспериментальную задачу. Прямой
конденсацией α -АК пептиды
определенного строения
синтезировать невозможно.

Уже при р-ции только двух различных
АК возможно образование 4 различных
дипептидов. Напр.,

Gly и Ala:

- **Gly-Gly, Ala-Ala, Gly-Ala, Ala-Gly**

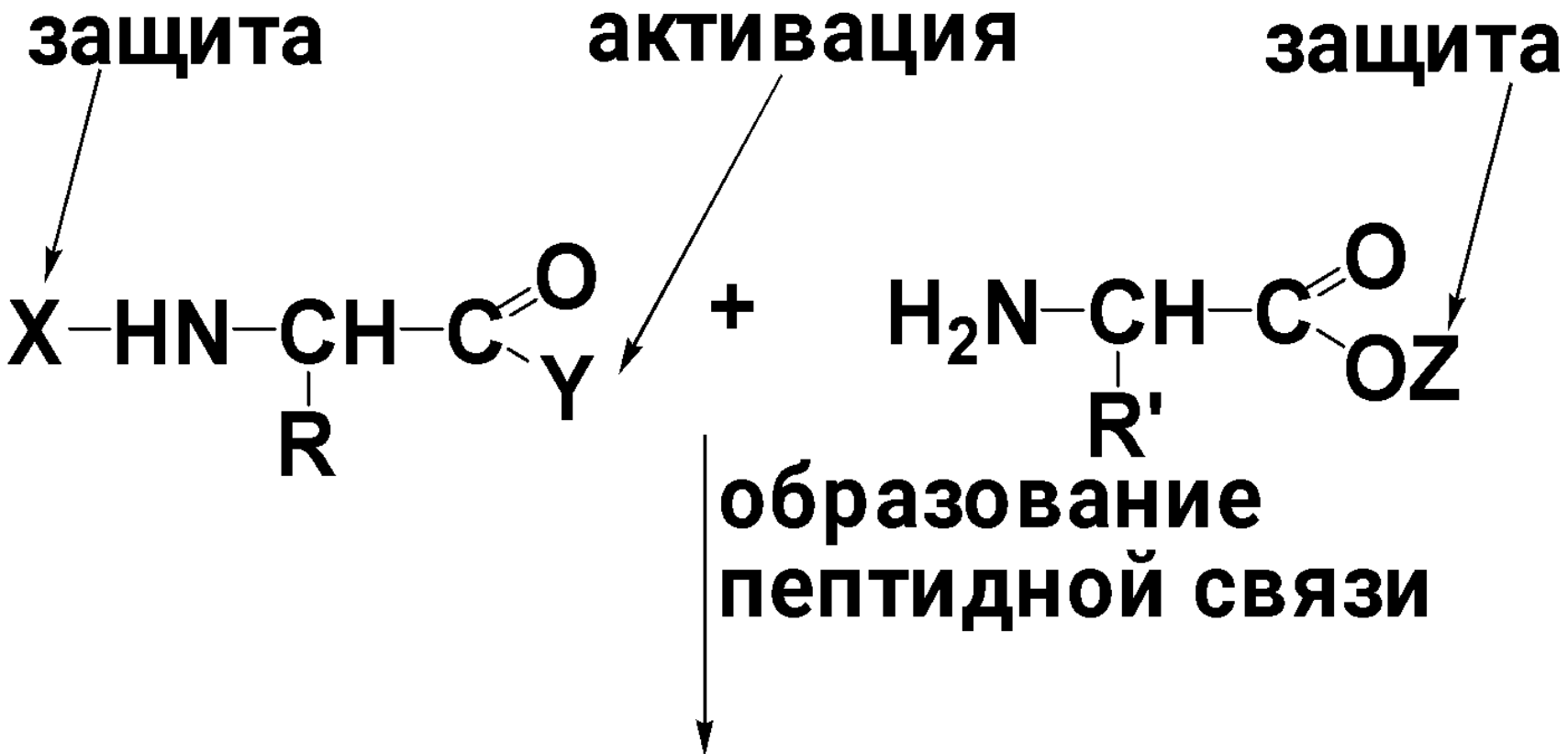
Для синтеза пептидов заданного строения обычно пользуются следующими принципами:

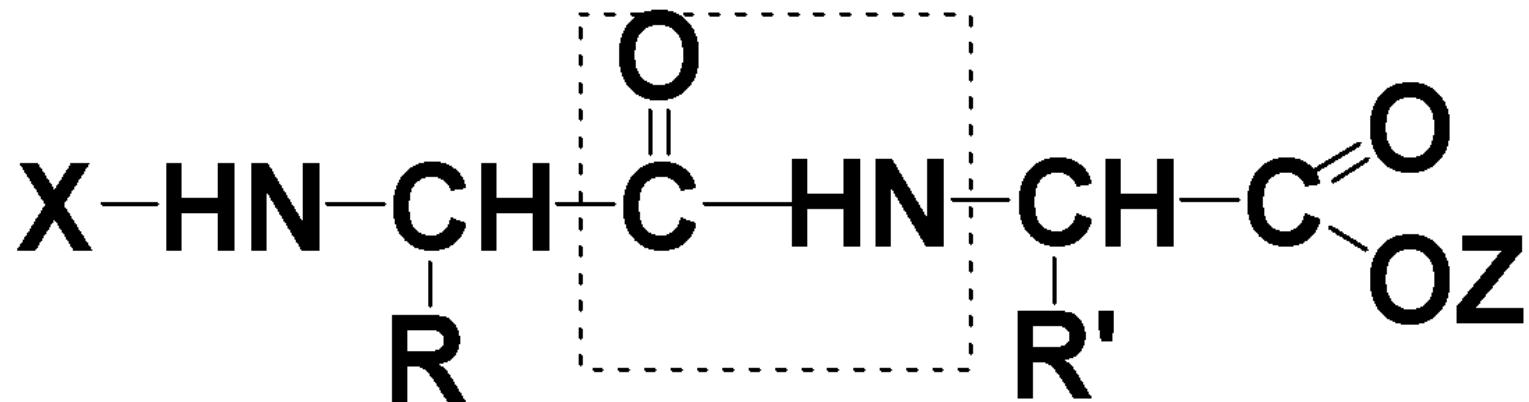
- 1) Защищают аминокруппу будущей N-АК (обычно ацилированием), а ее *карбоксильную гр. активируют* (путем перевода в *смешанный ангидрид*).
- 2) Защищают в будущей С-концевой АК карбоксильную гр. (путем перевода ее в сложноэфирную).

Кроме того необходимо защитить все дополнительные функц. гр. обеих АК.

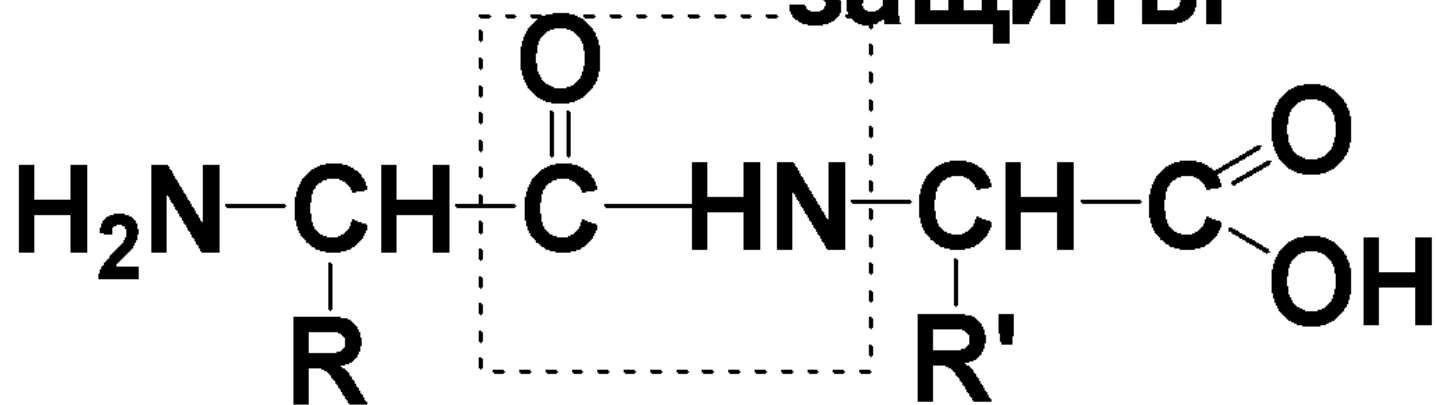
3) Проводят конденсацию полученных производных

4) Снимают защитные группировки.





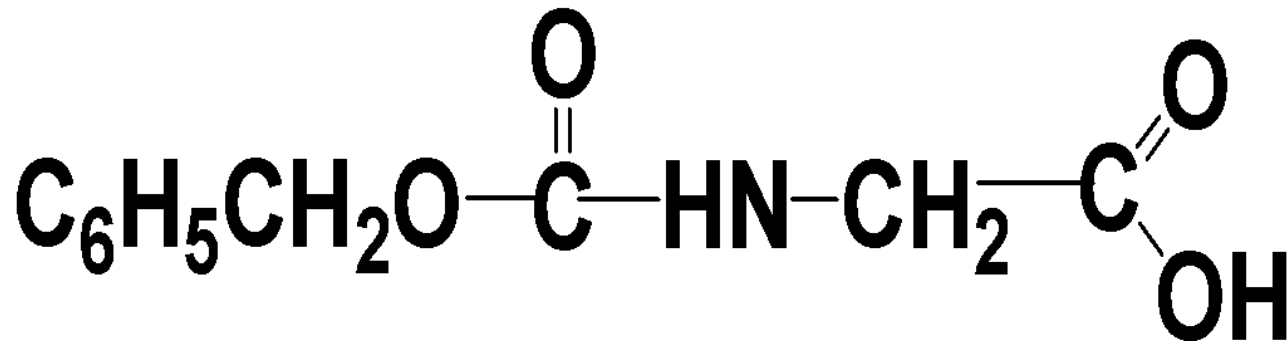
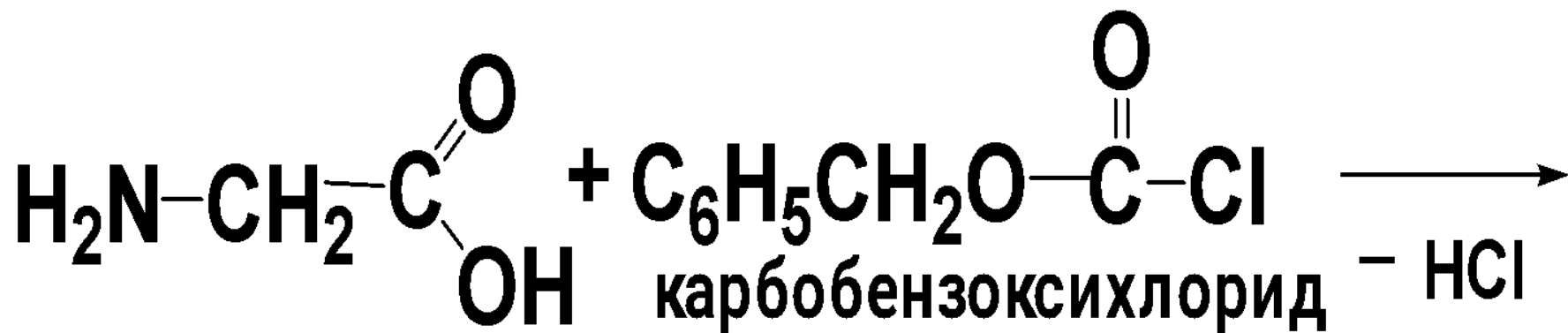
↓ снятие
защиты



дипептид

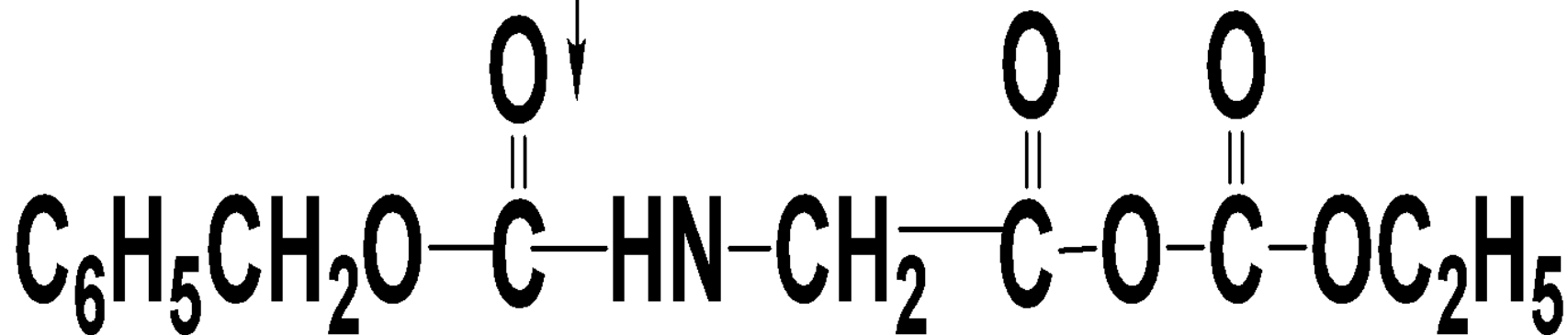
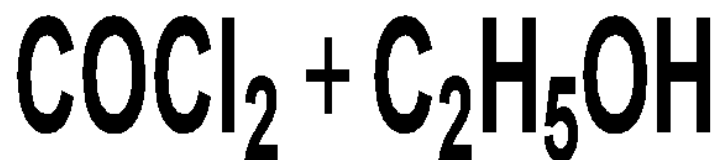
Синтез дипептида Gly-Ala:

Защита NH₂-группы N-концевой АК

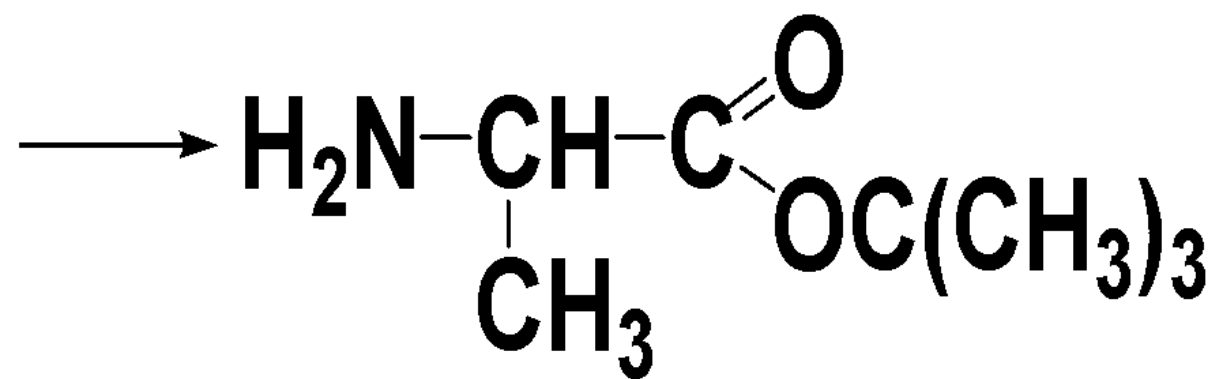
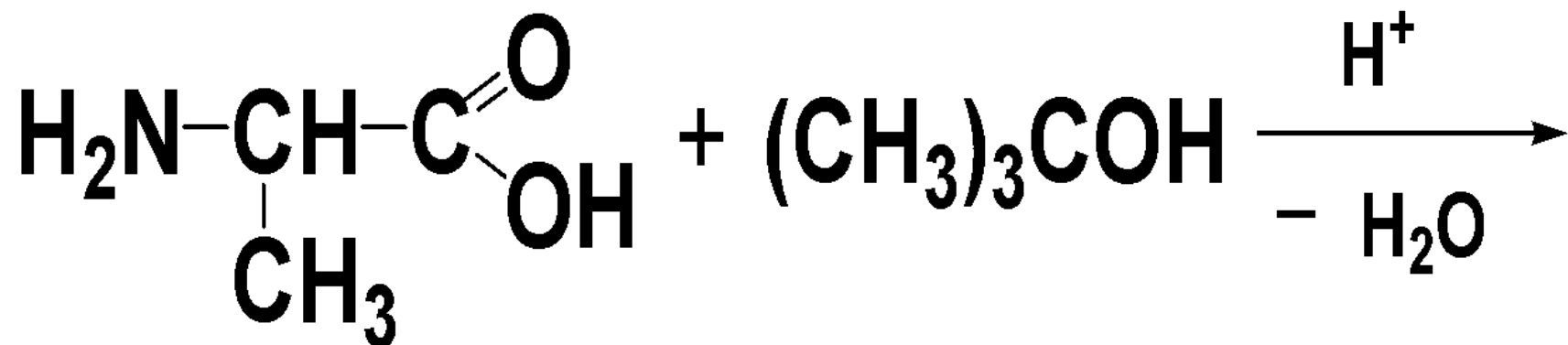


N-карбобензоксиглицин

активация COOH-группы

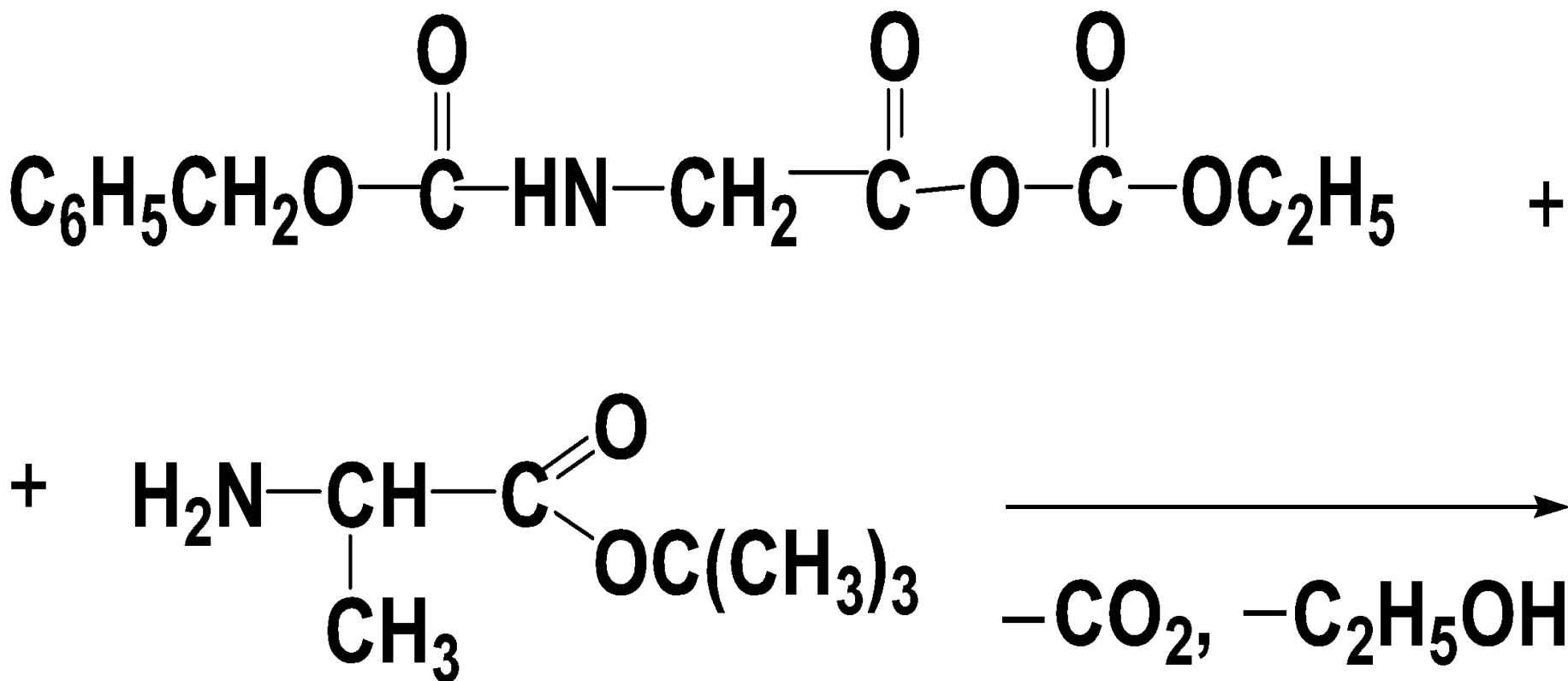


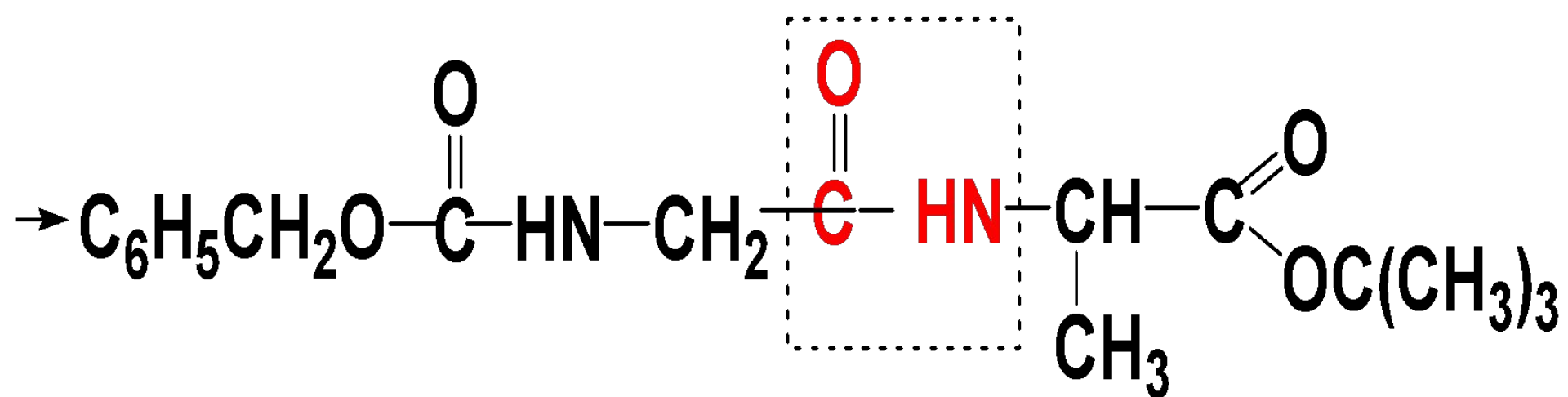
Защита COOH-гр. С-концевой АК



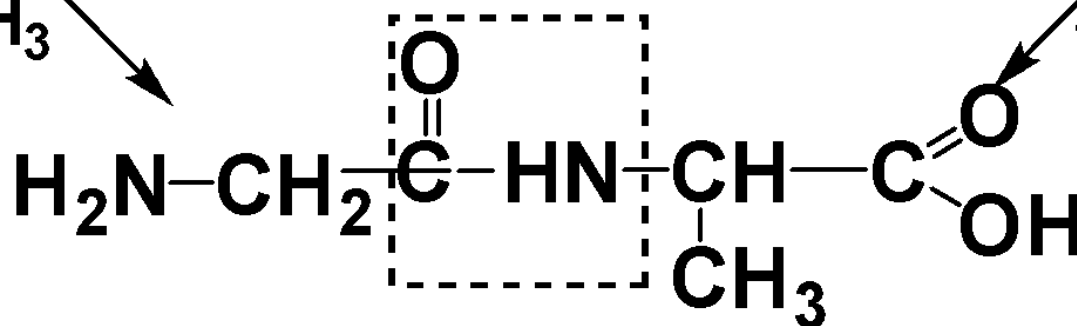
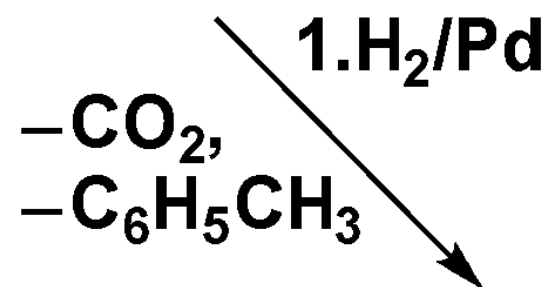
трет -бутиловый эфир аланина

Образование пептидной связи



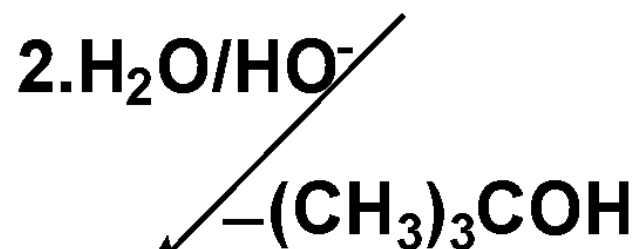


удаление защиты



глицилаланин

удаление защиты



ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ

- Полипептиды и белки (протеины)– это обязательные компоненты любого живого организма.
- Провести четкую грань между полипептидами и белками нельзя, т. к. в природе найдены представители этого класса соединений практически неограниченного спектра распределения по массе, АК- составу и последовательности в каждой биополимерной молекуле.

Классификация

В настоящее время не существует стройной системы классификации и номенклатуры белков. В соответствии с функциональным принципом различают 12 главных классов белков:

- 1) каталитически активные белки-ферменты;**
- 2) белки-гормоны;**
- 3) белки-регуляторы активности генома;**
- 4) защитные белки (антитела, белки свертывающей и антисвертывающей систем крови);**

- 5) токсические белки;**
- 6) транспортные белки;**
- 7) мембранные белки;**
- 8) сократительные белки;**
- 9) рецепторные белки;**
- 10) белки-ингибиторы ферментов;**
- 11) белки вирусной оболочки;**
- 12) белки с иными функциями.**

Имеется также классификация белков, основанная на особенностях вторичной и третичной структуры (см. ниже).

- **По хим. строению и степени сложности** белки подразделяют на группы:
- **Протеины (простые белки)**, состоящие только из остатков α -АК.
- **Протеиды (сложные белки)** – состоят из белковой части и органической и неорганической части небелковой природы, которая получила название *простетической группы*.

- Простые белки Простые белки в свою очередь делятся на основании Простые белки в свою очередь делятся на основании некоторых условно выбранных критериев на ряд подгрупп: альбумины Простые белки в свою очередь делятся на основании некоторых условно выбранных критериев на ряд подгрупп: альбумины, глобулины Простые белки в свою очередь делятся на основании некоторых условно выбранных критериев на ряд подгрупп: альбумины, глобулины, проламины Простые белки в свою

Классификация сложных белков основана на хим. природе входящей в их состав простетической группы. В соответствии с этим различают

фосфопротеины фосфопротеины (содержат фосфорную кислоту),

хромопротеины хромопротеины (в состав их входят пигменты),

нуклеопротеины нуклеопротеины (содержат нуклеиновые кислоты),

гликопротеины гликопротеины (содержат углеводы), липопротеины гликопротеины (содержат углеводы), липопротеины (содержат липиды), липопротеины (содержат углеводы), липопротеины (содержат липиды), металлопротеины

- Многие белки имеют тривиальные названия, присвоенные чаще всего в зависимости либо от источника выделения, либо растворимости, формы молекулы, аминокислотного состава.
- Напр., **казеин** (белок молока) – от латинского слова «**caseus**» (сыр), **авидин** (белок яйца) – «**avis**» (птица), **фазеолин** (белок фасоли) – «**phaseolus vulgaris**» (фасоль популярная) и т.д.

В соответствии с номенклатурой IUPAC в наименовании пептидов используются тривиальные названия всех аминокислот, образующих молекулу, а также учитывается последовательность их соединения друг с другом (см. ниже).

СТРОЕНИЕ

Молекулы белков представляют собой линейные полимеры, состоящие из α -L-аминокислот (которые являются мономерами), соединенных между собой посредством амидных (пептидных) связей.

Полиамиды длиной от 2 до нескольких десятков АК остатков часто называют пептидами, при большей степени полимеризации – белками, хотя это деление весьма условно.

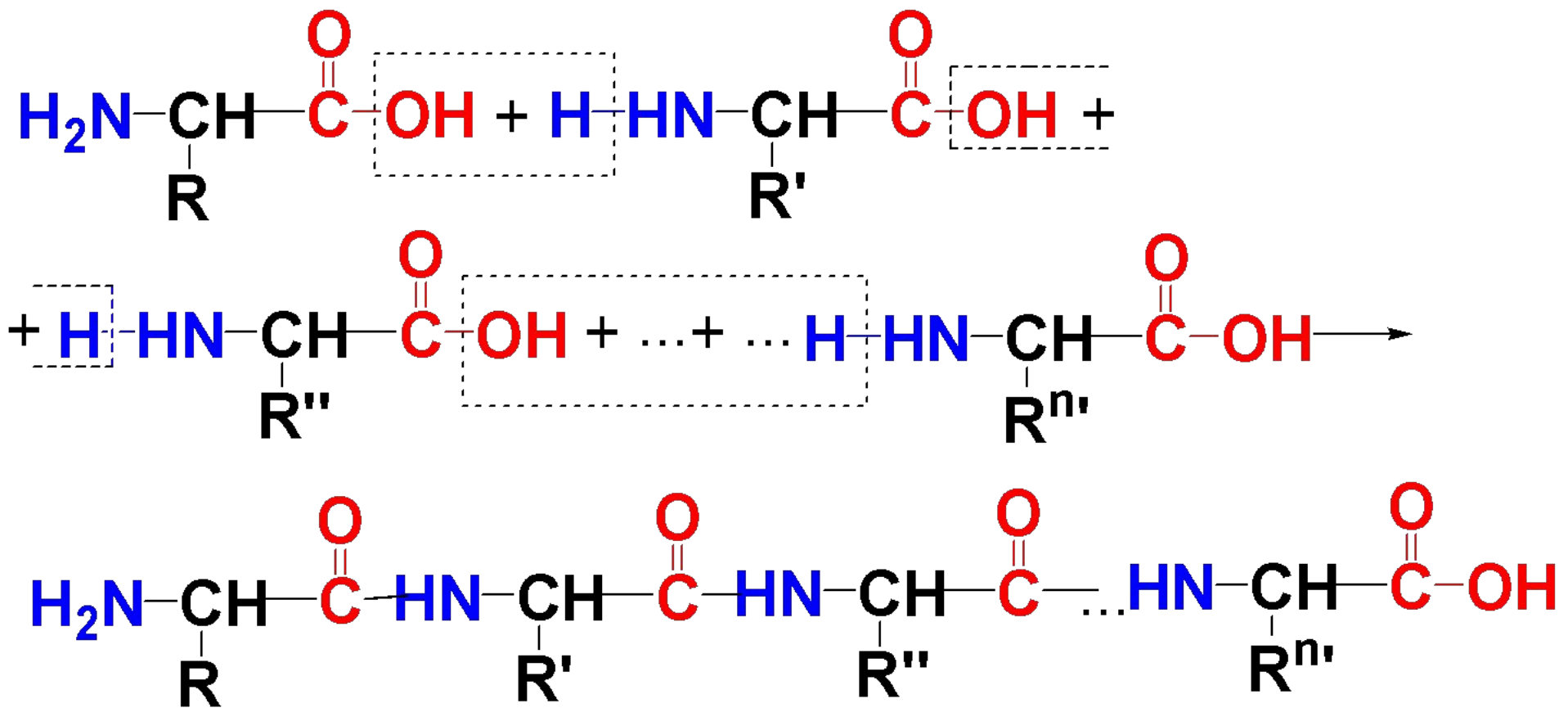
Пептиды делят на олигопептиды (низкомолекулярные пептиды) с числом АК остатков до 10 и полипептиды, в состав молекул которых входит до 100 АК остатков. Более того пептиды в отличие от белков могут содержать разветвленные цепи, циклические структуры.

- Несмотря на разнообразие, элементный состав белков колеблется незначительно.
- В % на абс. сухую массу они содержат
- С – 50-55, Н – 6,5-7,3, О – 21-24,
- N – 15-18, S- до 2, золы до 0,5. Некоторые белки в небольших к-вах содержат Р, Se, Fe, Zn, Cu.

Особенно характерный показатель – **содержание N ~16%**. Поэтому эта величина взята для определения белка в продуктах питания и кормах.

- ММ белков колеблется в широких пределах от нескольких тысяч до миллионов. Так. миоглобин кашалота имеет ММ 17600, табачной мазаики ~ 40 млн., инсулина – 5733.
- В основном белки *монодисперсны* в отличие от Ц, крахмала и синтетических полимеров явл-ся химическими индивидуумами, а не смесью полимергомологов. Существуют и полидисперсные белки, напр., желатин.

- При образовании белка в результате взаимодействия α -аминогруппы ($-\text{NH}_2$) одной аминокислоты с α -карбоксильной группой ($-\text{COOH}$) другой аминокислоты образуются пептидные связи

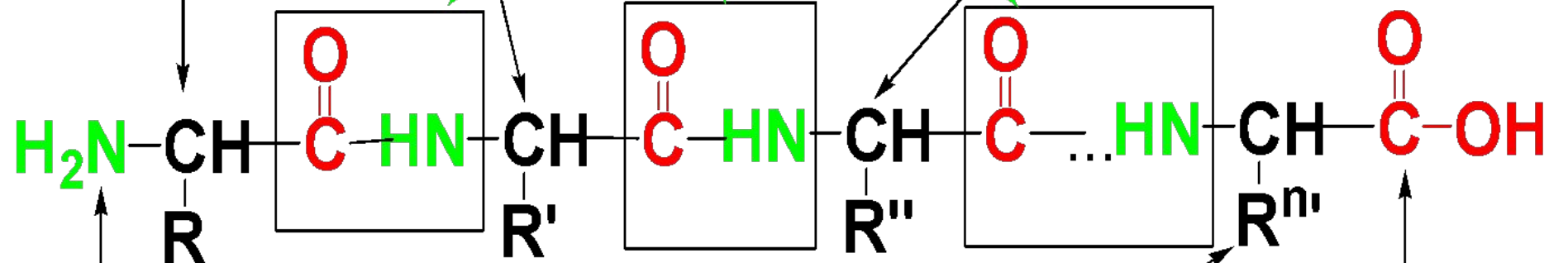


- Полипептидная цепь пептидов и белков имеет неразветвленное строение и состоит из чередующихся амидных и метиновых групп. Конец цепи, на к-ром находится АК со свободной NH_2 -группой, называется **N-концом**; второй конец, на к-ром находится **АК** со свободной **COOH-гр.** – **С-концом**.

амидные группы

метиновые группы CH

метиновые группы CH



N-конец

боковые радикалы

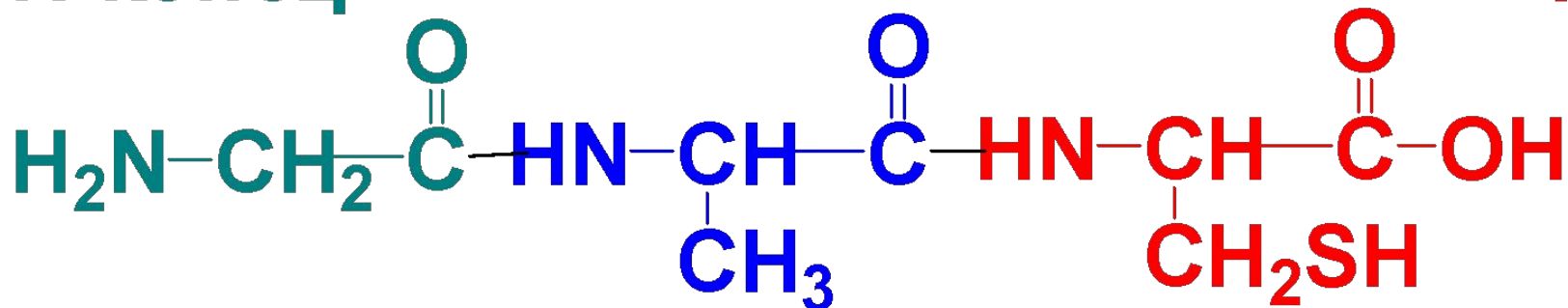
C-конец

- Названия пептидов строят путем последовательного перечисления АК-ых остатков, **начиная с N-конца**. Т.к. эти остатки находятся в молекуле пептида в виде ацила, то им дается суффикс «**ил**». Название **С-концевой АК** со свободной **СООН** остается без изменения.

трипептид

N-конец

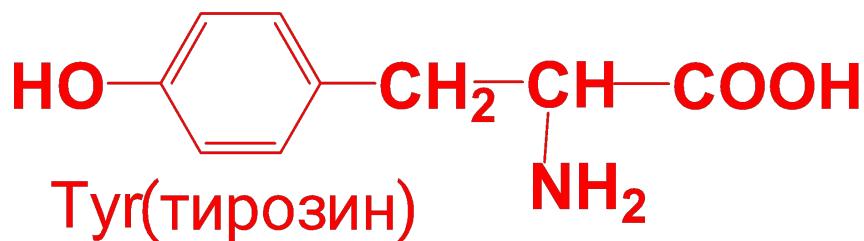
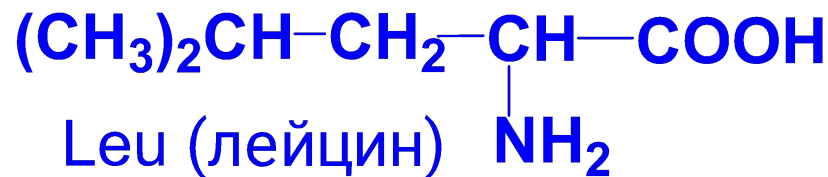
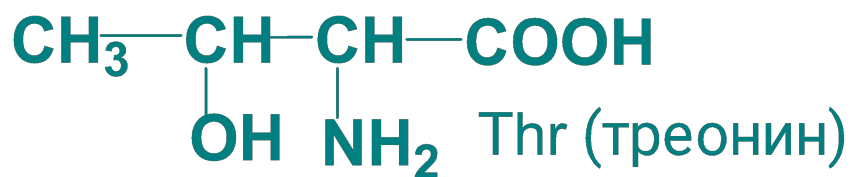
C-конец



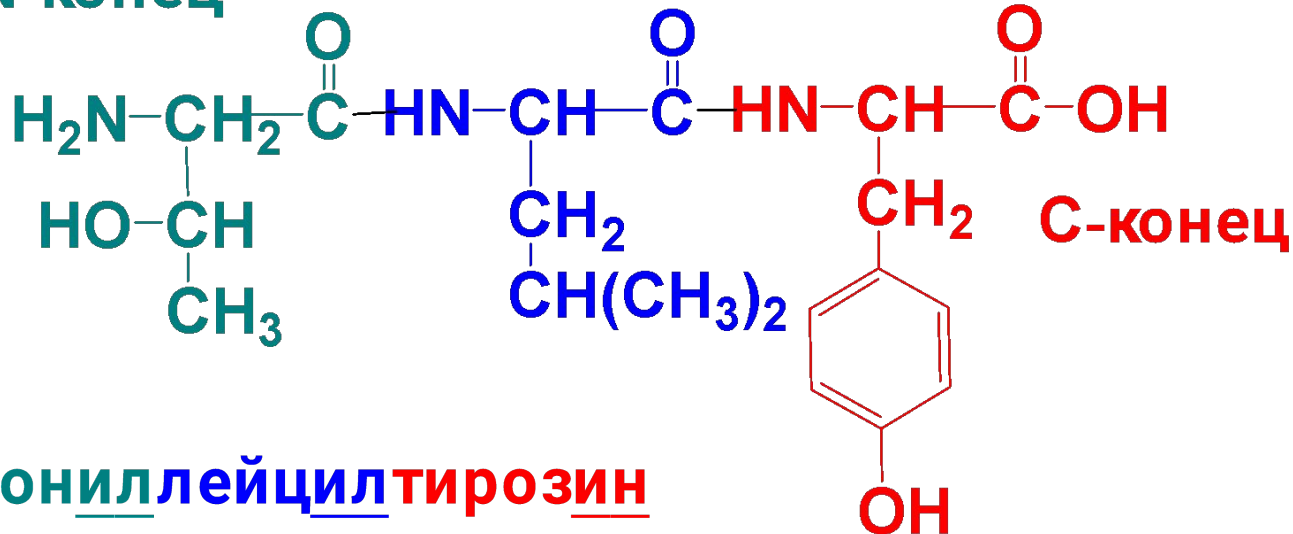
глицилаланилцистеин

Gly-Ala-Cys

Thr - Leu - Tyr



N-конец



треониллейцилтирозин

- **Высокомолекулярные полипептиды и белки обладают весьма сложным строением и характеризуются четырьмя уровнями структуры –**

- **первичной,**
- **вторичной,**
- **третичной**
- **и четвертичной**

1



2



3



4



Состав белковой молекулы, представленный в виде чередующихся остатков аминокислот, называют *первичной структурой* белка.

Первичная структура полипептидной молекулы определяется двумя важными характеристиками – **АК составом и АК последовательностью.**

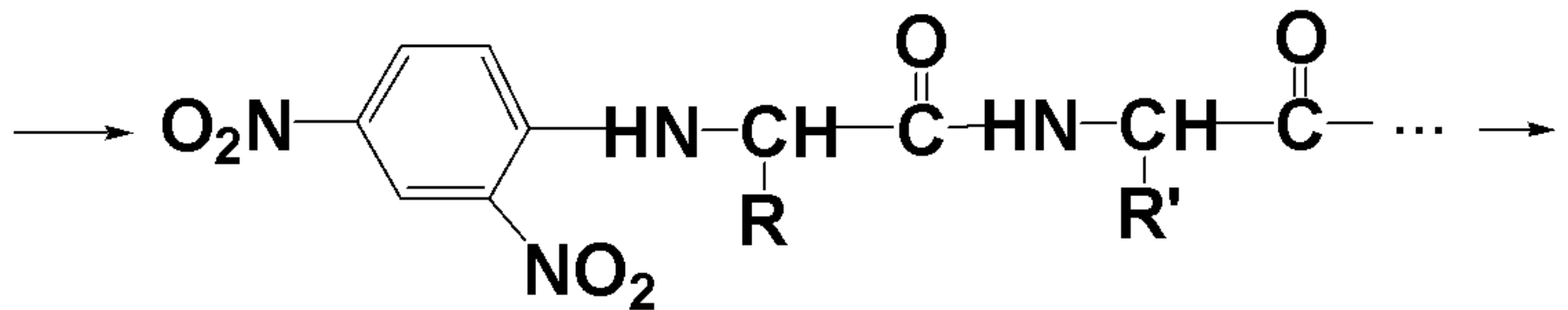
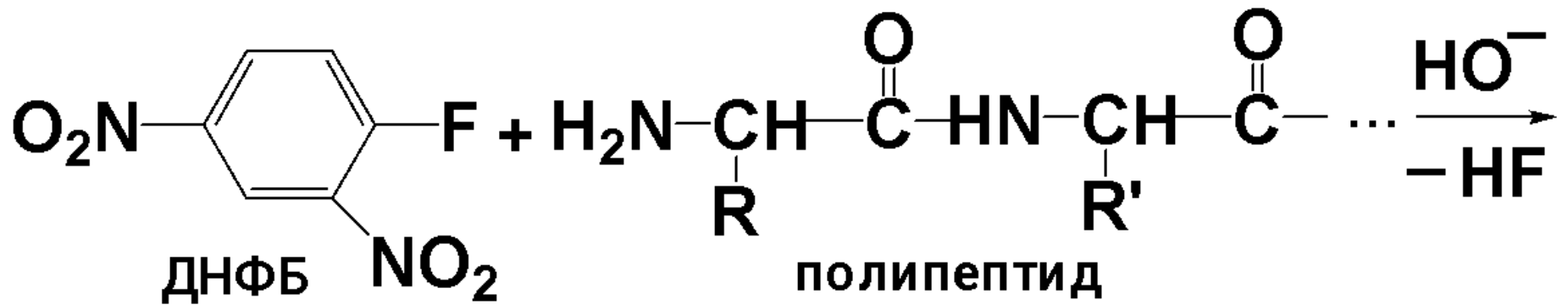
Аминокислотный состав пептидов и белков – это природа и количественное соотношение входящих в них α -АК.

Для определения аминокислотного состава пептид подвергают ферментативному или кислотному гидролизу. Полученный гидролизат анализируют (в настоящее время используют аминокислотные анализаторы).

Аминокислотная последовательность
это порядок чередования
 α -аминокислотных остатков.

- Определение АК-ой последовательности на N-конце проводится след. образом. Полипептид обрабатывают специфическим реагентом, ***реагирующим со свободной аминогруппой:***
 - – 2,4-динитрофторбензолом (ДНФБ) по методу, предложенному Сэнгером,
 - - фенилизоцианатом - по методу Эдмана,
 - - 5-диметиламинонафталин-1-сульфонилхлоридом (дансилхлоридом) – дансильный метод.
- Затем полученное производное осторожно гидролизуют так, чтобы отщепить концевую АК в виде производного и идентифицируют ее.

• *Метод Сэнгера*



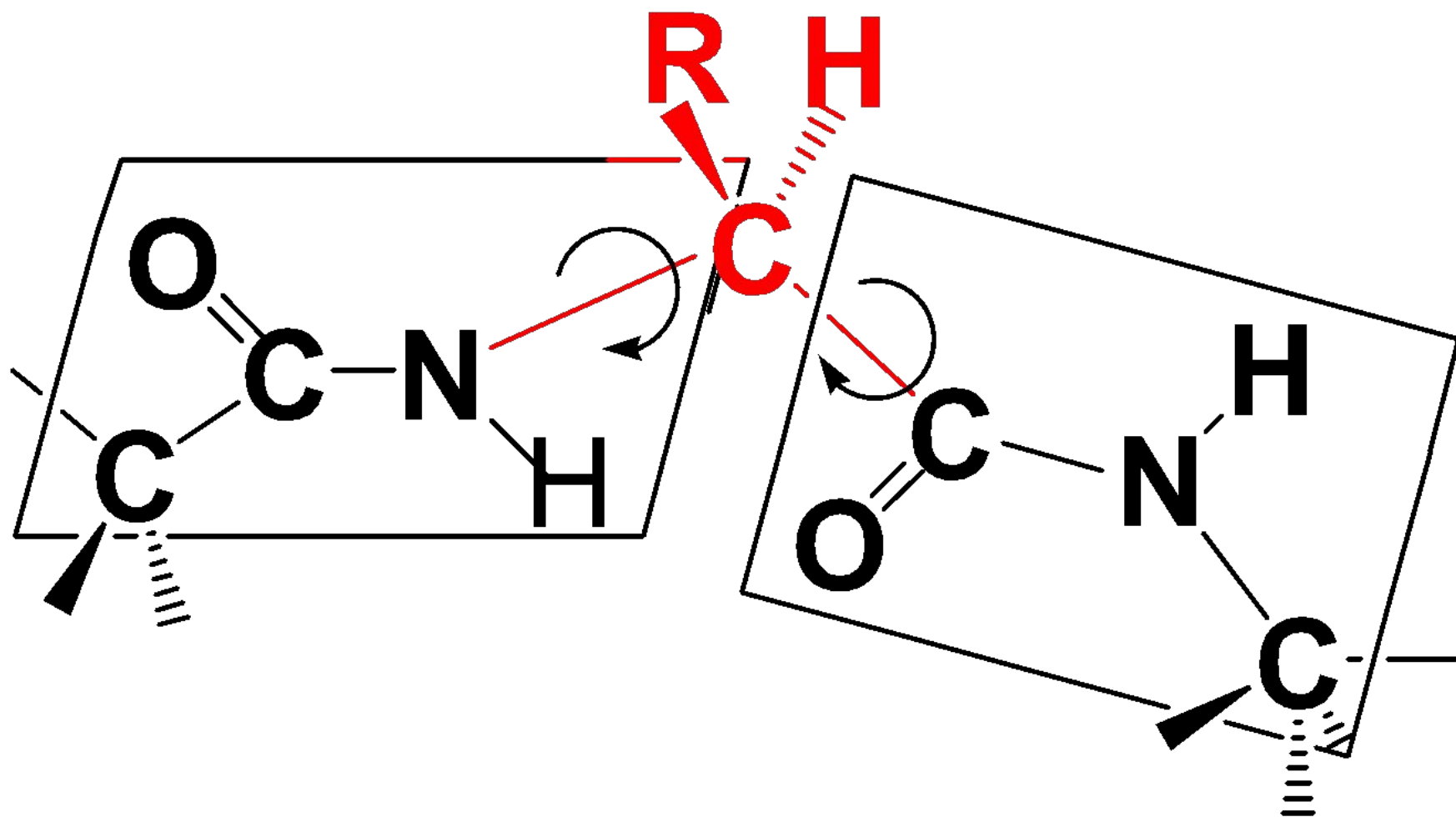
**В настоящее время созданы
специальные автоматизированные
установки для проведения всех
перечисленных операций -
*автоматические секвенаторы
полипептидов*. С их помощью удастся
произвести до 40-60 шагов ступенчатой
деградации**

- **Методы определения последовательности АК-ого состава на С-конце менее совершенны. Для последовательного отщепления С-концевых АК пользуются ферментативным гидролизом.**
- **Под действием ферментов *карбоксипептидаз* проводят избирательный гидролиз, отщепляя ступенчато по одной аминокислоте .**

Кроме последовательности АК полипептида (первичной структуры), крайне важна трехмерная структура белка, которая формируется в процессе фолдинга Кроме последовательности АК полипептида (первичной структуры), крайне важна трехмерная структура белка, которая формируется в процессе фолдинга (от англ. *folding*), «сворачивание»).

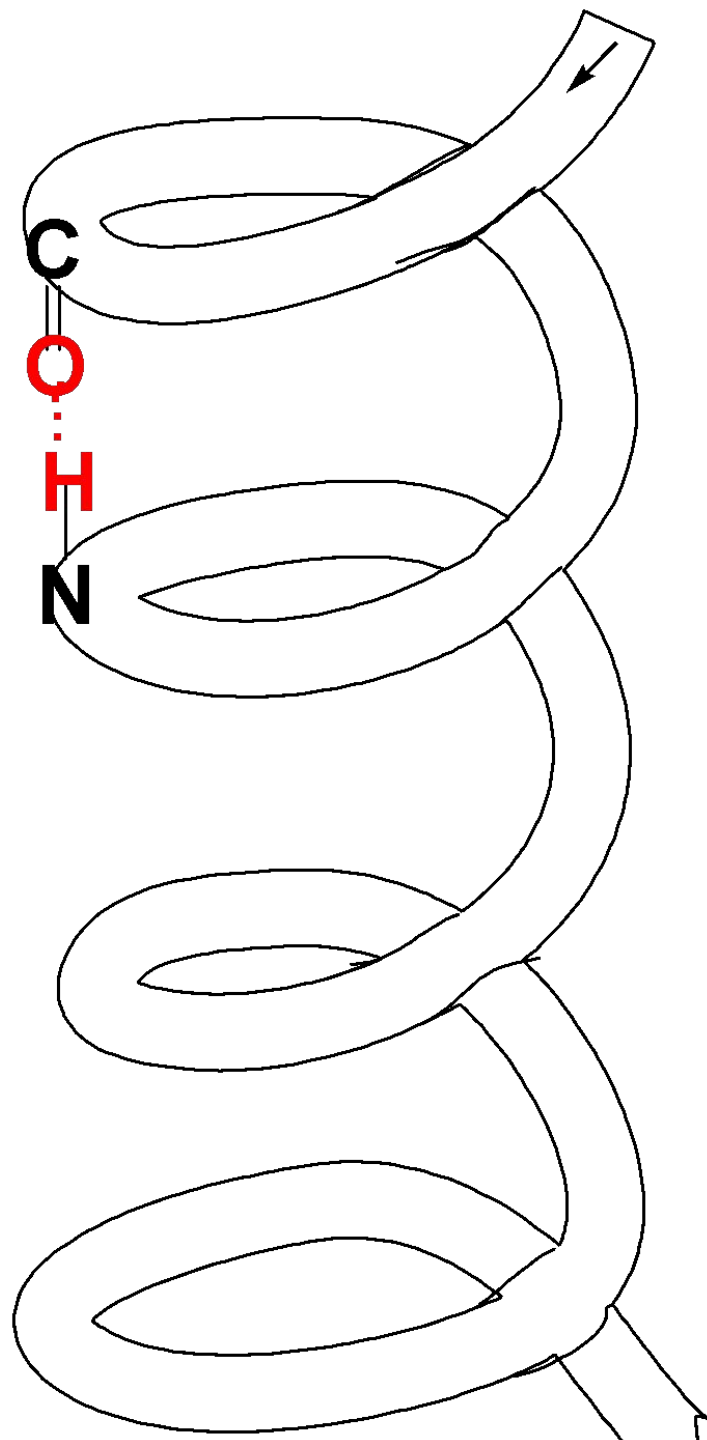
Вторичная структура — локальное упорядочивание фрагмента полипептидной цепи, стабилизированное **водородными связями** — локальное

- α -С-атомы АК остатков в полипептидной молекуле располагаются в плоскости пептидной группы по разные стороны от С–N связи так, что боковые радикалы АК остатков наиболее удалены друг от друга в пространстве.
- Боковые радикалы R и H-атомы у α -С-атомов располагаются за пределами полипептидной цепи. Т. о., полипептидная цепь представляет собой ряд расположенных под углом друг к другу плоскостей пептидных групп, соединенных между собой через α -С-атомы связями $C\alpha-N$ и $C\alpha-Csp^2$, причем вращение вокруг этих σ -связей ограничено:

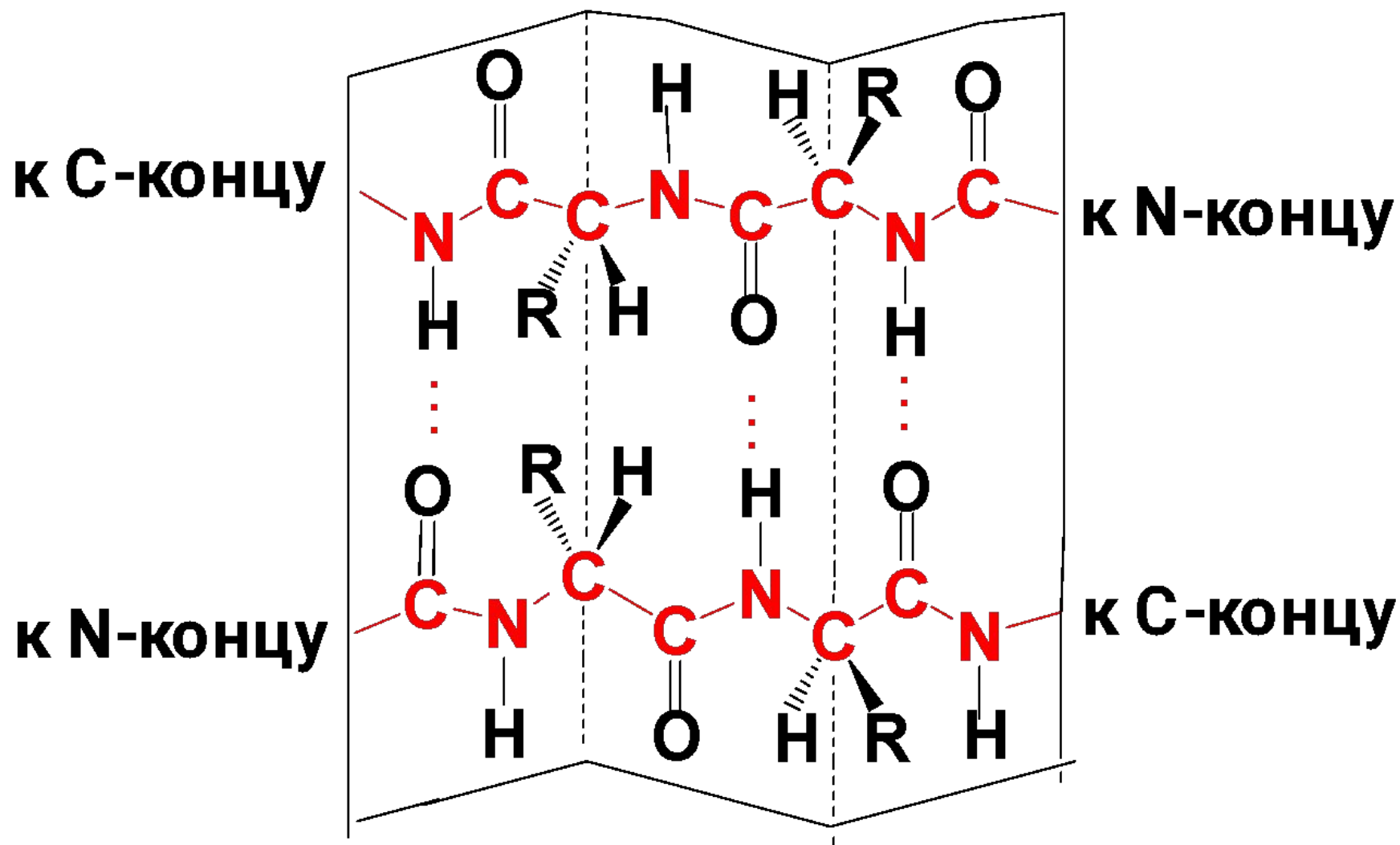


- **Вторичная структура** описывает пространственное строение одной полипептидной цепи. Наиболее распространённые типы вторичной структуры белков – α -спирали и β -листы-спирали и β -листы (складчатые слои).
- α -Спираль – плотные витки вокруг длинной оси молекулы, один виток составляют 3,6 АК остатка, и шаг спирали составляет 0,54 нм (так что на один АК остаток приходится 0,15 нм). Плоскости двух соседних пептидных групп лежат под углом 108° , боковые R располагаются на наружной стороне спирали.

- Основное значение в закреплении этой пространственной структуры имеют **Н-связи**, которые направлены практически параллельно оси спирали
Н–связи образуются между О-атомом карбонильной гр. каждого первого АК-ого остатка и Н-атомом NH-гр. каждого пятого АК-ого остатка.



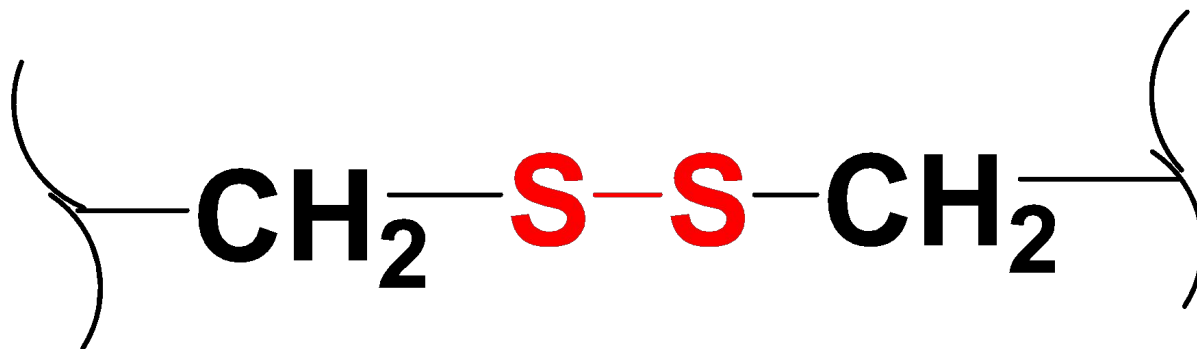
- ***β-листы*** **β-листы** (***складчатые слои***) – несколько зигзагообразных полипептидных цепей, связанных множеством Н-связей между пептидными группами. Полипептидные цепи обычно направлены Н-концами в противоположные стороны (антипараллельная ориентация):
- ***Н-связи*** направлены перпендикулярно длине полипептидных цепей



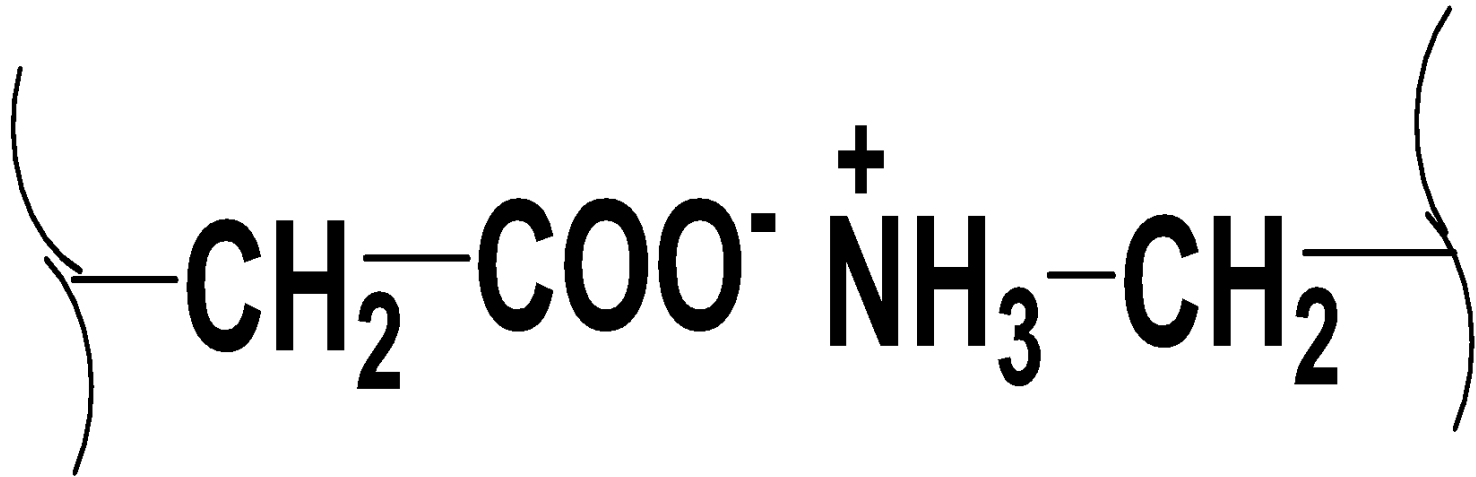
- Многие белки одновременно содержат структуры α -спирали и складчатого листа с преобладающим вкладом той или иной структуры.
- Напр. цепь белка миоглобина спирализована на 75%. В других белках доля спиральных участков в цепи бывает небольшой.

- ***Третичная структура*** – пространственное строение полипептидной цепи; взаимное расположение элементов вторичной структуры, стабилизированное различными типами взаимодействий.
- В стабилизации третичной структуры принимают участие:

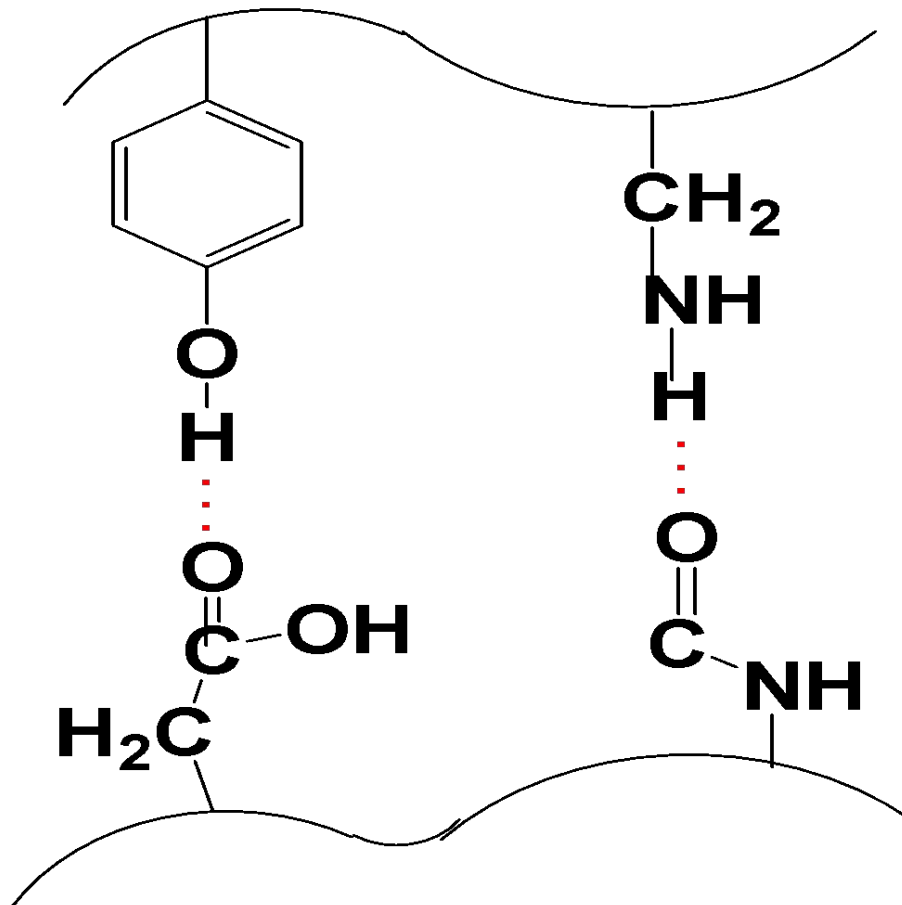
- – ковалентные связи – ковалентные связи (между двумя остатками цистеина – дисульфидные мостики):



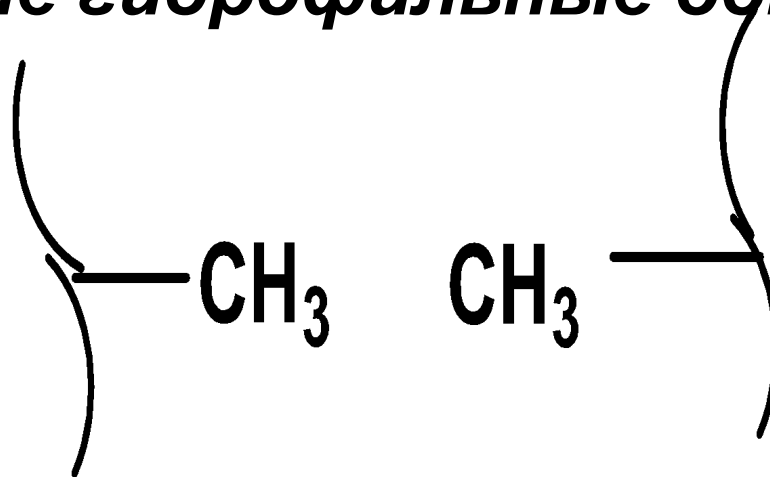
- – ионные связи между
противоположно заряженными
боковыми группами АК остатков



– Н-связи между функц. гр. боковых радикалов, а также между ними и пептидными группами:



- – гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. При взаимодействии с окружающими молекулами воды белковая молекула «стремится» свернуться так, чтобы неполярные боковые гр. АК оказались изолированы от водного раствора;
- на поверхности молекулы оказываются полярные гидрофильные боковые гр.



- По типу упаковки различают
- Глобулярные белки – спиральные полипептидные цепи свернуты причудливым образом – чаще всего образуется сферическая форма (глобула).
- Это рыхлая структура. Такую структуру имеют белки, выполняющие роль катализаторов, регуляторов.
- Фибриллярные белки –
- полипептидные цепи упаковываются плотно между собой, располагаясь рядом образуют нитевидные структуры (фибриллы). Такую структуру имеют белки, являющиеся строительным материалом ногтей, кожи, волос.

- **Четвертичная структура** – формируется при объединении нескольких частиц с третичной структурой в одну более крупную частицу. Образующийся ассоциат существует как единое целое и его распад, как правило, обуславливает изменение биологической активности белка.
- Четвертичной структурой обладает большинство ферментов, иммунные белки и др.
- **Наличие четвертичной структуры не является обязательным для всех белков.**

Напр. у гемоглобина **полипептидная цепь** (**перв. структура**) **закручена** в α -спираль (**втор. структура**), **спираль свернута** **в клубок** (**трет. структура**) и **наконец, четыре таких клубка объединены в одну крупную частицу** (**четвертичная структура**).

Пространственная структура белков способна нарушаться под влиянием разл. физ.и хим. факторов: т-ры, облучения, ультразвука, солей тяжелых металлов (Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+}), сильных кислот и оснований, сильных механических воздействий.

Разрушение природной (нативной) макроструктуры белка наз-ся денатурацией. Как правило, она сопровождается потерей биологической активности. Денатурация может быть необратимой и обратимой.

Свойства

- *Физические свойства*

В тв. состоянии белки представляют собой белый аморфный порошок, некоторые выделяют и в кристаллическом состоянии.

Белки, как и АК, имеют изоэлектрическую точку, многие растворяются в воде, в разб. р-рах кислот и щелочей, не раств. в орг. р-рителях. Из р-ров могут высаливаться. Все белки оптически деятельны.

Химические свойства

Качественные реакции

- 1). *Биуретовая реакция* – появление **сине-фиолетовой окраски** при обработке белка конц. р-ром щелочи и насыщенным р-ром $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – обусловлена наличием пептидной связи, которая образует комплексные соединения с медью.

2). *Нингидриновая реакция* – появление **синей окраски** при взаимодействии с нингидрином (0,5% р-р). Окраску обеспечивает продукт конденсации нингидрина с аммиаком, образующимся при окислительном дезаминировании α -АК.

3) Для белков характерны также специфические качественные реакции, характерные для определенных АК (ксантопротеиновая на ароматические АК, Фоля на серусодержащие АК и т.п. Положительную реакцию Фоля дают белки и пептиды, в состав которых входят эти АК.

- 3) Ксантопротеиновая р-ция – появление **желтой окраски** в результате действия на белки конц. HNO_3 , а затем **оранжевой** при обработке NaOH или $10\%\text{NH}_3$. Окраску дают продукты нитрования ароматических колец.
- 4) Миллона р-ция – **вишнево-красное** окрашивание при действии р-ра $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в HNO_3 и HNO_2 при нагревании. Образуется ртутная соль по фенольному ОН. Р-цию дают белки, содержащие тирозин.
- 5) Р-ция Фоля (сульфгидрильная) – выпадение черного осадка при нагревании с р-ром ацетата свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{NaOH}$). Выпадает осадок сульфида свинца – р-цию дают белки, содержащие серусодержащие α -АК.

Гидролиз

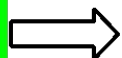
Поскольку белки являются полипептидами, содержат амидную связь, то они способны гидролизоваться. Гидролиз может быть 3 типов:

кислотный,

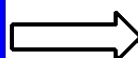
щелочной, ферментативный.

Схема гидролиза

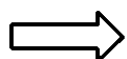
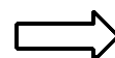
Белки



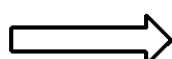
Альбумозы



Пептоны



Пептиды



α -Аминокислоты