

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

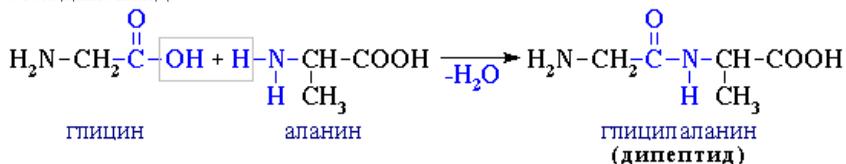
Кафедра химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Пептиды и белки**

1. Пептиды

Межмолекулярное взаимодействие α -аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух α -аминокислот образуется дипептид.



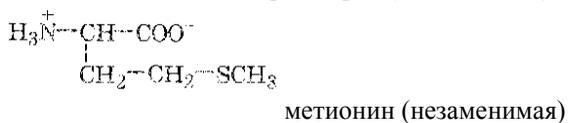
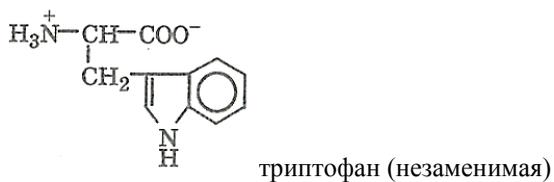
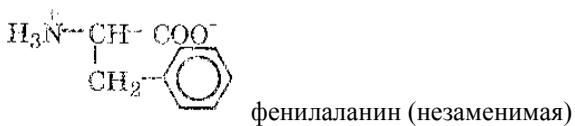
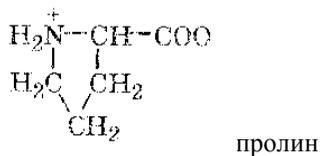
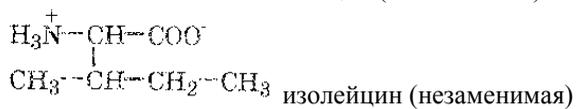
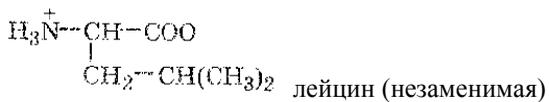
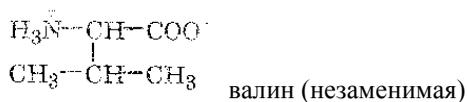
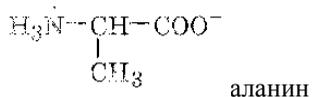
Во всех (кроме глицина) природных α -аминокислотах α – углеродный атом асимметрический, причем у большинства этих соединений (кроме изолейцина и треонина) имеется только один хиральный центр. Поэтому они существуют в виде двух оптических изомеров (L- и D-энантиомеров). Почти все природные α -аминокислоты имеют L-форму, а D-аминокислоты, как правило, не усваиваются живыми организмами. Интересно, что большинство аминокислот L-ряда имеют сладкий вкус, α -аминокислоты D-ряда – горькие или безвкусные.

Основным источником α -аминокислот для живых систем служат пищевые белки. Многие α -аминокислоты синтезируются в организме животных, но некоторые не синтезируются и должны поступать с пищей.

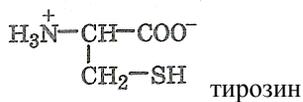
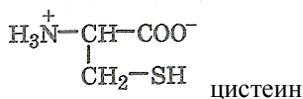
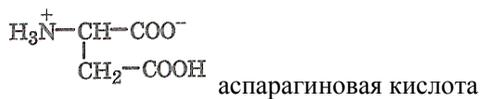
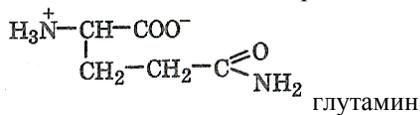
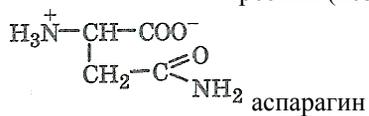
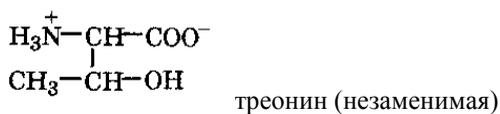
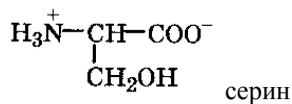
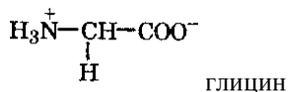
Это *незаменимые аминокислоты*: валин, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, треонин, триптофан, фенилаланин. Остальные аминокислоты могут синтезироваться в организме животных, их называют *заменимыми*: аланин, аргинин, аспарагин, аспарагиновая кислота, глицин, глутамин, глутаминовая кислота, пролин, серин, цистеин, тирозин.

Интересный факт подметил Ю.А. Жданов (1968 г.): у большинства незаменимых кислот сумма степеней окисления углеродных атомов положительная, а у большинства заменимых – отрицательная. Это, по-видимому, указывает на то, что заменимые аминокислоты по сравнению с незаменимыми эволюционно более молоды, т. е. что они возникли уже в окислительной атмосфере и поэтому содержат больше атомов электроотрицательных элементов (O, N, S).

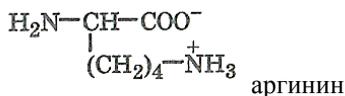
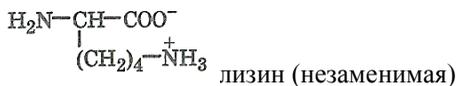
α -аминокислоты с неполярным (гидрофобным) заместителем:



α -аминокислоты с полярным (гидрофильным) заместителем:



α -аминокислоты – основные:



Изменение суммарного заряда аминокислот в зависимости от pH среды

Сильно кислая среда	Нейтральная среда	Сильно щелочная среда
1. Аминокислоты с недиссоциирующими радикалами		
$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$
Суммарный заряд = +1	Суммарный заряд = 0	Суммарный заряд = -1
2. Аминокислоты с анионными группами в радикале		
$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$
Суммарный заряд = +1	Суммарный заряд = -1	Суммарный заряд = -2
3. Аминокислоты с катионными группами в радикале		
$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Суммарный заряд = +2	Суммарный заряд = +1	Суммарный заряд = -1

При взаимодействии двух молекул α -аминокислот происходит реакция между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группы – другой. Это приводит к образованию дипептида.

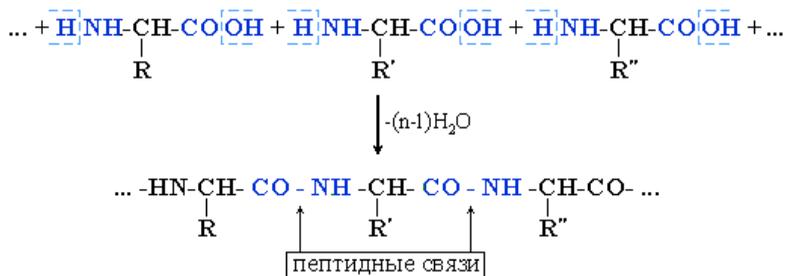
Из трех молекул α -аминокислот (глицин + аланин + глицин) образуется трипептид: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$.



Аналогично происходит образование тетра-, пента- и полипептидов. Молекулярные массы различных белков (полипептидов) составляют от 10 тыс. до нескольких миллионов. Макромолекулы белков имеют стереорегулярное строение, исключительно важное для проявления ими определенных биологических свойств. Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки лишь 22 α-аминокислот.

2. Белки: функции, структуры и классификация

Белки (полипептиды) – биополимеры, построенные из остатков α-аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации α-аминокислот:



Функции белков в природе универсальны:

- каталитические (ферменты);
- регуляторные (гормоны);
- структурные (кератин шерсти, фиброин шелка, коллаген);
- двигательные (актин, миозин);
- транспортные (гемоглобин);
- запасные (казеин, яичный альбумин);
- защитные (иммуноглобулины) и т. д.

Свойства пептидов и белков зависят не только от числа и типа входящих в их состав аминокислот, но также от последовательности, в которой аминокислоты соединены между собой.

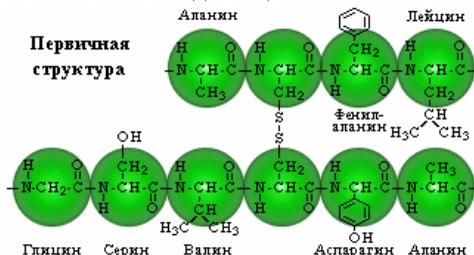
Особый характер белка связан не только с длиной и сложностью входящих в его состав пептидных цепей, но также и с тем способом,

которым живые организмы синтезируют его в специфических конформациях и с различной степенью гидратации.

Разнообразные функции белков определяются α -аминокислотным составом, а также строением их высокоорганизованных макромолекул.

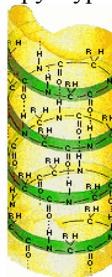
Выделяют четыре уровня структурной организации белков.

Первичная структура – определенная последовательность α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура – конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N–H и C=O.

Одна из моделей вторичной структуры – α -спираль.



Третичная структура – форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков –S–S–, водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий.



Четвертичная структура – агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей.



Белки, дающие при гидролизе исключительно аминокислоты, называются **простыми** (протеинами). В зависимости от их свойств и биологических функций белки подразделяются на множество подгрупп.

1. **Альбумины** растворимы в воде, свертываются при нагревании, нейтральны, сравнительно трудно осаждаются растворами солей. Примерами их могут служить альбумин белка куриного яйца, альбумин кровяной сыворотки, молочный альбумин.

2. **Глобулины** нерастворимы в воде, но растворяются в очень слабых растворах солей. Более концентрированными растворами солей они вновь осаждаются. Осаждение происходит при меньшей концентрации, чем та, которая необходима для осаждения альбуминов. Эти белки являются очень слабыми кислотами. Примерами глобулинов могут служить фибриноген, глобулин кровяной сыворотки, глобулин мышечной ткани, глобулин белка куриного яйца. Таким образом, в белке куриного яйца, в крови, в мышечной ткани находятся и глобулины, и альбумины. Из глобулинов состоят и многие растительные белки.

3. **Гистоны** – белки основного характера. Они содержатся в нуклеопротеидах лейкоцитов и красных кровяных шариках.

4. **Протамины** не содержат серы, обладают сравнительно сильными основными свойствами, дают кристаллические соки. Они содержатся (в составе нуклеопротеидов) в сперматозоидах рыб и считаются простейшими из белковых веществ.

5. **Проламины** содержатся в зернах различных хлебных злаков. Замечательной их особенностью является растворимость в 80%-ном спирте. Представителем этих белков может служить глиадин, составляющий главную часть клейковины.

6. Склеропротенины – это нерастворимые белки, из которых состоят наружные покровы тел животных, они содержатся также в скелете и в соединительной ткани. К ним относятся кератин, коллагены, эластин, фиброин.

Кератин является главной составной частью волос, рогов, копыт, ногтей, перьев, верхнего слоя кожи. Скорлупа куриного яйца состоит из извести и кератина. Если растворить известь скорлупы яйца в кислоте, то остается мягкая пленка, состоящая из кератина. Кератин богат серой.

Коллагены содержатся в хрящах, т. е. из них состоит соединительная ткань. Кости позвоночных животных состоят из неорганических веществ (фосфата и карбоната кальция), жира и коллагенов.

Эластин входит в состав сухожилий и других эластичных соединительных тканей.

Нити сырого шелка состоят из белкового вещества – фиброина, покрытого серицином – белковым веществом, играющим роль шелкового клея. При кипячении с водой шелк освобождается от серицина, который при этом переходит в раствор.

Сложные белки, или протеиды, являются соединениями белков с небелковой частью. В зависимости от природы небелковой части различают несколько подгрупп протеидов.

1. Фосфоропротениды. В их состав входит фосфорная кислота. Они в противоположность протаминам, обладающим основными свойствами, имеют кислотный характер.

Главным представителем фосфоропротенидов является казеин молока. Он обладает настолько явно выраженным кислотным характером, что разлагает углекислые соки с выделением двуокиси углерода. Казеин растворяется в слабых растворах щелочей, образуя с ними соли. Так, в молоке казеин содержится в виде кальциевой соли.

2. Нуклеопротениды содержатся в клеточных ядрах. При осторожном гидролизе они расщепляются на белки и нуклеиновые кислоты.

3. Хромопротениды – сочетание белков с окрашенными веществами. Из хромопротенидов наиболее изучен гемоглобин – красящее вещество красных кровяных шариков. Значение гемоглобина в жизни человека и животных очень велико. Он играет роль переносчика кислорода от легких к тканям. Кроме того, гемоглобин вместе с плазмой крови осуществляет регуляцию рН крови и перенос углекислоты в организме.

4. Гликопротениды встречаются в слизистых выделениях животных организмов и обуславливают свойство этих выделений вытяги-

ваться в нити даже при сравнительно большом разбавлении. Эти белки образуются в подчелюстной железе, печени, железах желудка и кишечника.

Исследованные представители гликопротеидов являются сочетанием белков с олиго- и полисахаридами.

5. Липопротеиды – соединения белков с веществами, родственными жирам (фосфатидами, сфингомиелинами, а также полиеновыми пигментами типа каротина). К белкам этого типа относится, например, зрительный пурпур сетчатки глаза. При гидролизе липопротеиды распадаются на белок и растворимые в эфире жиры, лецитин и другие фосфатиды.

3. Цветные реакции белков

Биуретовая реакция белков. Раствор белка со щелочным раствором сульфата меди дает красно-фиолетовое или сине-фиолетовое окрашивание. Биуретовая реакция обусловлена наличием в молекулах белка пептидных групп $-\text{CO}-\text{NH}-$. Ионы Cu^{2+} меди образуют комплекс с енолизированными пептидными группами белка, Окраска растворов белка при образовании медного комплекса в случае биуретовой реакции может быть от синей до красной с преобладанием фиолетовой.

Нингидриновая реакция белков. Раствор белка с 1%-ным раствором нингидрина в 95%-ном растворе ацетона медленно окрашивается сине-фиолетовым (или желтовато-фиолетовым) оттенком, свидетельствующим о присутствии аминокислот, содержащих α -аминогруппы. Нингидриновая реакция является одной из наиболее чувствительных для обнаружения α -аминогруппы. В результате взаимодействия α -аминогруппы аминокислоты или белка с нингидрином возникает Шиффово основание. Затем оно претерпевает перегруппировку, декарбоксилируется и расщепляется на альдегид и аминокетогидридамин.

Ксантопротеиновая реакция. Смесь раствора белка и концентрированной азотной кислоты в пробирке нагревают до кипения и кипятят около 2 мин. При нагревании раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет, при этом осадок может полностью раствориться в результате гидролиза. Смесь охлаждают и осторожно (по стенке пробирки) приливают избыток концентрированного раствора аммиака или щелочи до щелочной реакции. Выпадающий вначале осадок кислотного альбумината растворяется, и жидкость окрашивается в ярко-

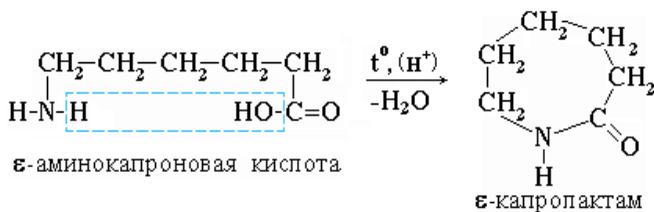
оранжевый цвет. Ксантопротеиновая реакция происходит только при наличии в белках остатков ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина и триптофана). Желтоокрашенные нитросоединения образуются в результате нитрования ароматических радикалов этих аминокислот азотной кислотой. Изменение желтой окраски в оранжевую в щелочной среде обусловлено появлением хромофорной группы.

Реакцию Паули дают белки, содержащие в белковой молекуле остатки гистидина и тирозина. Раствор белка с 1%-ным раствором сульфаниловой кислоты в 5%-ном растворе соляной кислоты при добавлении 0,5%-ного раствора NaNO_2 и 10%-ного раствора Na_2CO_3 дает вишнево-красное окрашивание.

Нитропруссидная реакция белков. Раствор белка с насыщенным раствором сульфата аммония и 5%-ным раствором нитропруссид натрия в щелочной среде образует красно-пурпурное окрашивание. Это доказывает, что в состав белка входит аминокислота цистеин. Нитропруссид натрия с серосодержащими органическими соединениями в щелочной среде образуют комплексное соединение.

Реакция на серу в белках. К раствору белка приливают 30%-ный раствор едкого натра и несколько капель уксуснокислого свинца. При наличии в молекулах белка аминокислот, содержащих серу (цистеин, цистин, метионин), отщепляется сера в виде ионов S^{2-} , которые образуют с солями свинца черный осадок.

Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп ϵ -аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется ϵ -капролактam (полупродукт для получения капрона):



ЛИТЕРАТУРА

1. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / под ред. чл.-кор. РАН, проф. Е. С. Северина, проф. А. Я. Николаева. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001. – 448 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для студ. вузов, обуч. по агроном. спец. / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 672 с.
3. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие / А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.
5. Цыганов, А. Р. Биохимия. Практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, И. В. Сучкова, И. В. Ковалева. – Минск: ИВЦ Минфина, 2007. – 150 с.
6. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: учеб. пособие / Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
7. Николаев, А. Я. Биологическая химия: учебник / А. Я. Николаев. – М.: Мед.информ. агентство, 2004. – 566 с.
8. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна