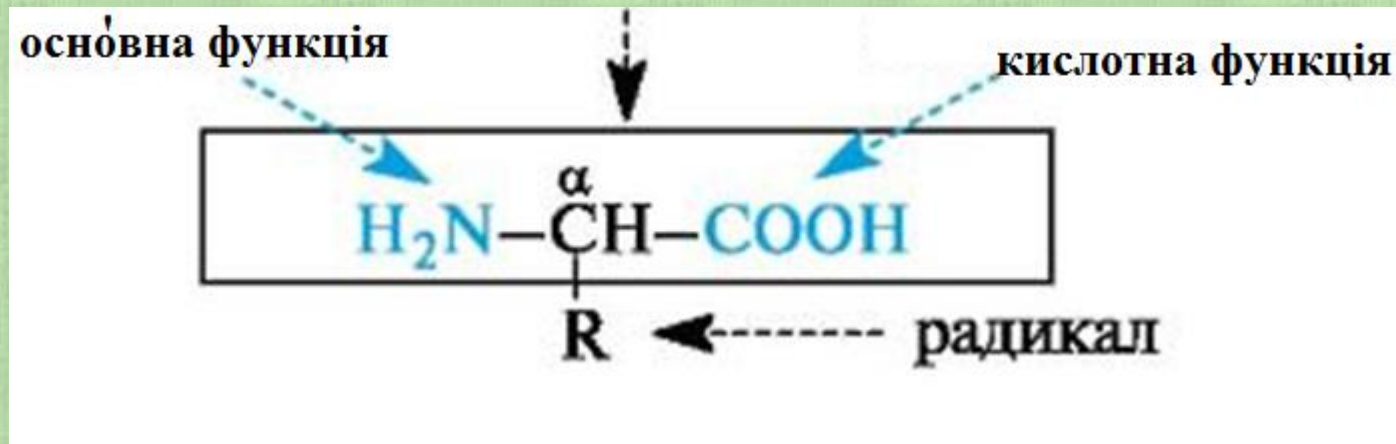


Пептиди. Білкові сполуки:

- 1) Пептиди: класифікація, характеристика
- 2) Загальна характеристика та класифікація білків.
- 3) Будова білків. Структурна організація белкових молекул
- 4) Особливості фізичних і хімічних властивостей білків

Амінокислоти -гетерофункціональні сполуки, що мають у своєму складі карбоксильну групу (-COOH) і аміногрупу (-NH₂).



Амінокислоти, що входять до складу білків, одержали назву ***протеїногенних*** (стандартних)

Класифікація амінокислот (АК)

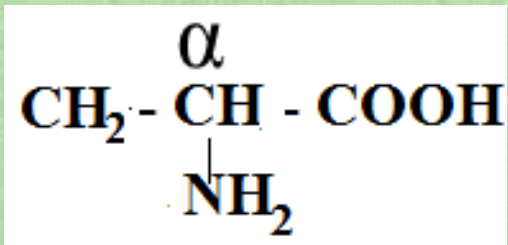
За структурою карбонового ланцюга - радикала(R)



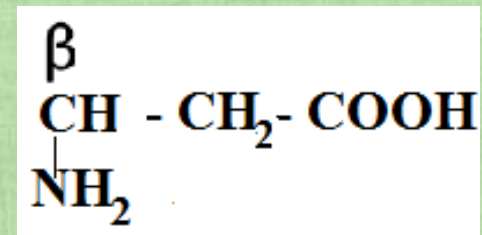
Класифікація АК

1. У залежності від положення аміногрупи – α -, β -, γ - ... амінокислоти:

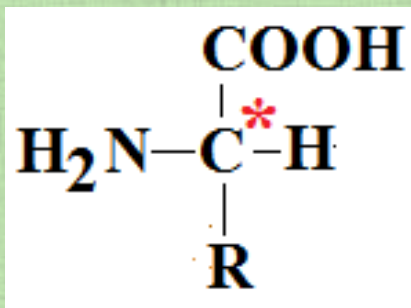
α - аланін



β -аланін

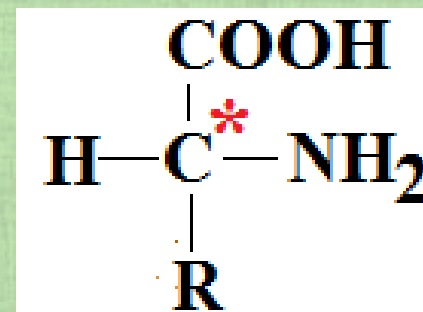


2. **Стереοізомерія АК.** Усі α -амінокислоти, крім гліцину, оптичноактивні і можуть існувати у вигляді пари просторових ізомерів – **енантиомерів D і L**, оскільки α -карбоновий атом у них є **хіральним C*** (біля нього розташовані чотири різні функціональні групи).



L- ряд

енантиомери



D - ряд

АК оптично активні речовини. При пропусканні плоско поляризованого світла через розчин АК відбувається зміна напрямку обертання площини поляризації цього світла. Величину кута повороту визначають за допомогою поляриметра. Відповідно до цього класифікують АК на *правообертаючі (+)* і *лівообертаючі (-)* ізомери.



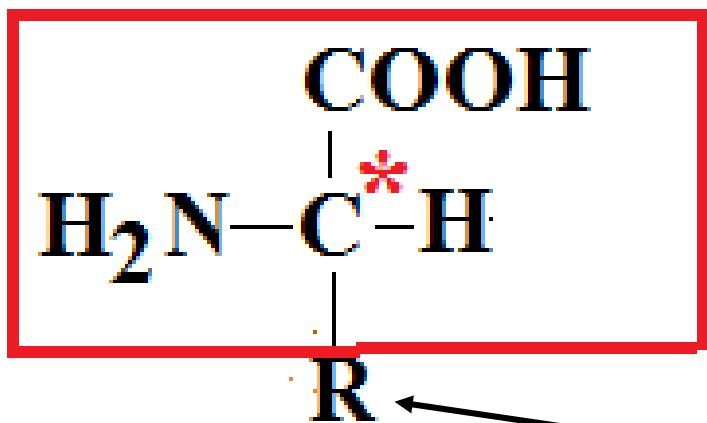
3. За участю АК у синтезі білків:

- ✓ *протеїногенні* – 20 α-амінокислот
- ✓ *непротеїногенні*.

Амінокислоти, що входять у склад білків виявляють особливі властивості:

- 1) всі вони відносяться до **α -амінокислот**;
- 2) є **L-стереоізомерами**;
- 3) **амфотерні** сполуки.

Всі α -амінокислоти мають загальну частину в складі молекули.



Розрізняються будовою ***R***

Протеїногенні АК у свою чергу класифікують

- 1. За властивостями радикала (R)** - неполярні (гідрофобні) і полярні (гідрофільні - незаряджені, негативно і позитивно заряджені).
- 2. За електрохімічністю** - за кислотно-основними властивостями (залежно від кількості NH_2 - і COOH - груп у молекулі) поділяють на три групи: *нейтральні* (більшість), *кислі* (АСП, Глу) і *основні* (Ліз, Арг, Гіс) амінокислоти.
- 3. Фізіологічна класифікація (за можливістю синтезу в організмі)** - виділяють *незамінні і замінні*.

За можливостями біосинтезу в організмі людини

```
graph TD; A[За можливостями біосинтезу в організмі людини] --> B[замінні]; A --> C[частково замінні]; A --> D[умовно замінні]; A --> E[незамінні]; B --> B1[синтезуються у достатній кількості]; B1 --> B2[Глі, Ала, Цис, Асп, Глу, Тир, Про, Сер, Асн, Глн]; C --> C1[у дорослих синтезуються у достатній кількості, у дітей – ні]; C1 --> C2[Гис, Арг]; D --> D1[синтезуються з незамінних]; D1 --> D2[Тир, Цис]; E --> E1[організм не здатний синтезувати]; E1 --> E2[Лей, Іле, Вал, Фен, Три, Тре, Ліз, Мет];
```

замінні

синтезуються
у достатній
кількості

Глі, Ала, Цис,
Асп, Глу,
Тир, Про, Сер,
Асн, Глн

частково замінні

у дорослих
синтезуються у
достатній
кількості, у
дітей – ні

Гис, Арг

умовно замінні

синтезуються
з незамінних

Тир, Цис

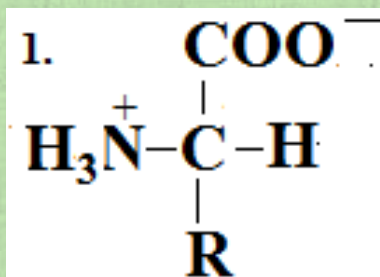
незамінні

організм не
здатний
синтезувати

Лей, Іле, Вал, Фен,
Три, Тре, Ліз, Мет

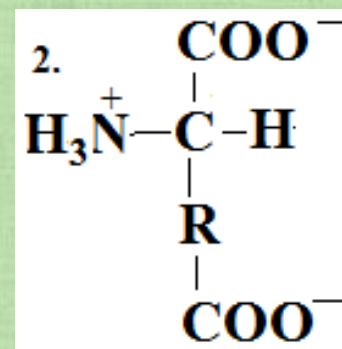
За наявністю функціональних груп АК класифікують

1. Моноаміномонокарбонові



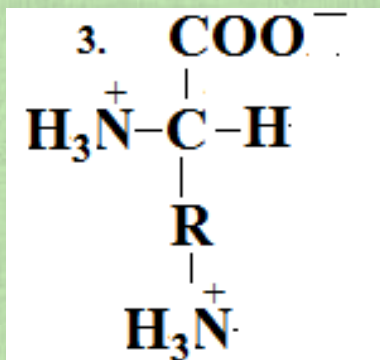
Нейтральна
 $\varepsilon = 0$

2. Моноамінодикарбонові



$\varepsilon = -1$

3. Діаміномонокарбонові



$\varepsilon = +1$

Сірковмісні

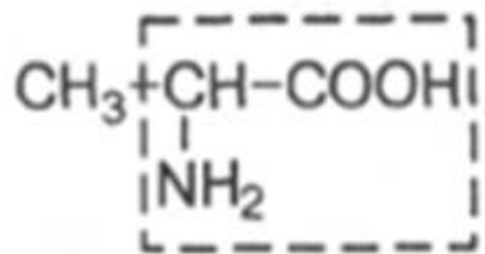
Метіонін, цистеїн, цистин

АК, що містять гідроксильну групу

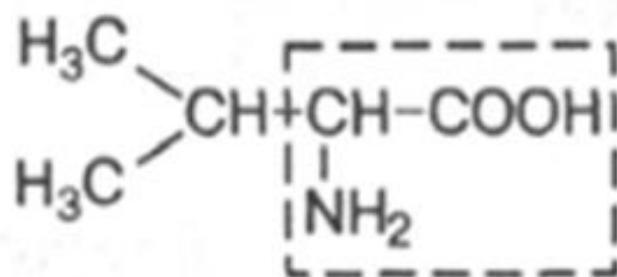
Серин, треонін, тирозин

За властивостями радикалу (R)

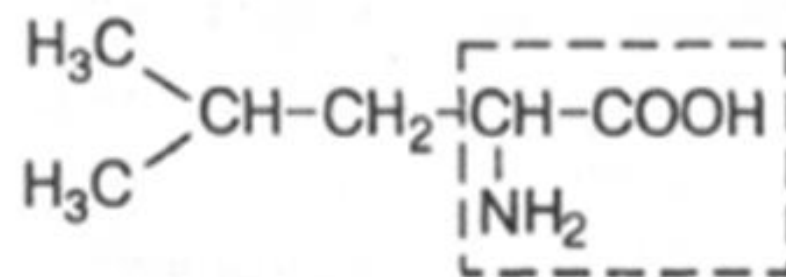
Неполярні R- групи



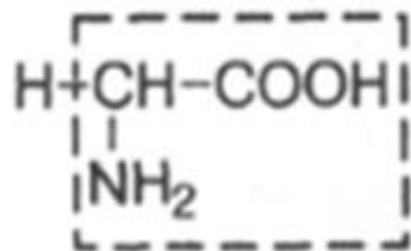
L-аланин



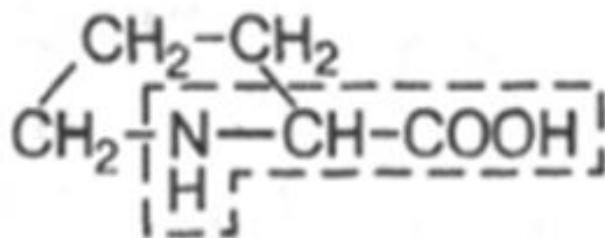
L-валин



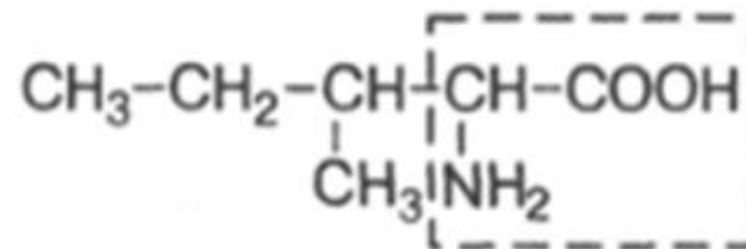
L-лейцин



L-глицин

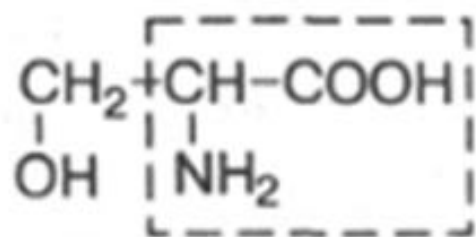


L-пролин

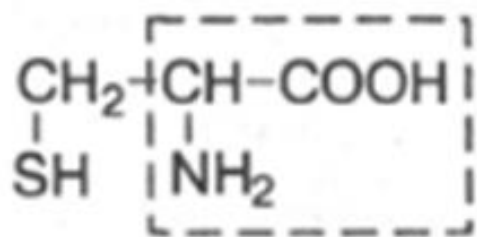


L-изолейцин

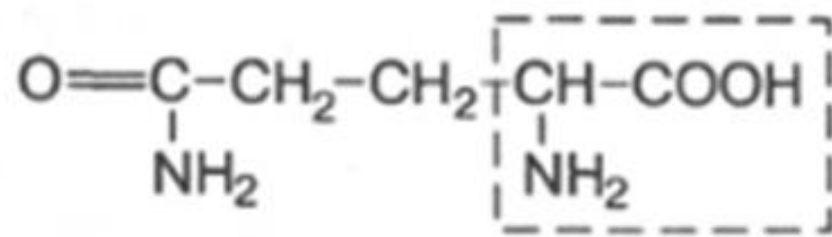
Полярні, незаряджені R-групи



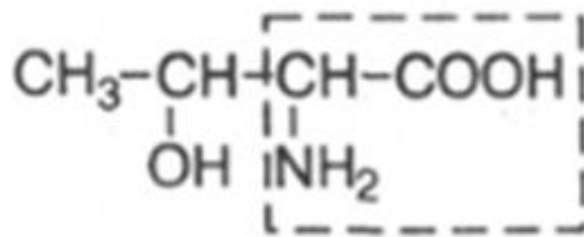
L-серин



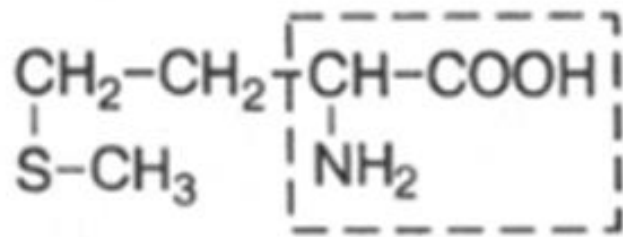
L-цистеин



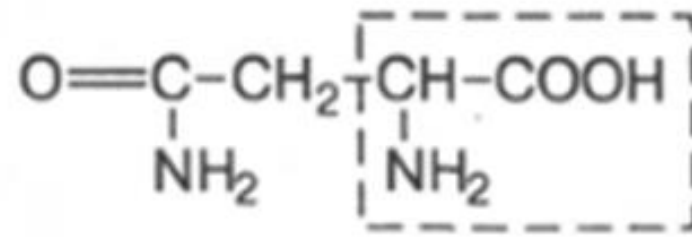
L-глутамин



L-треонин

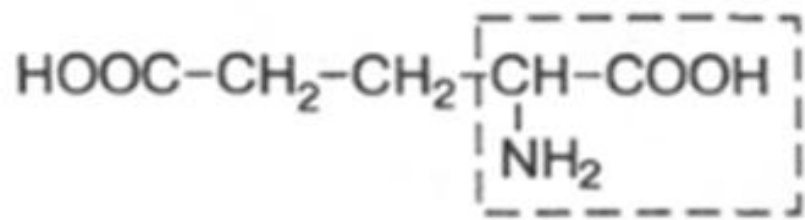


L-метионин

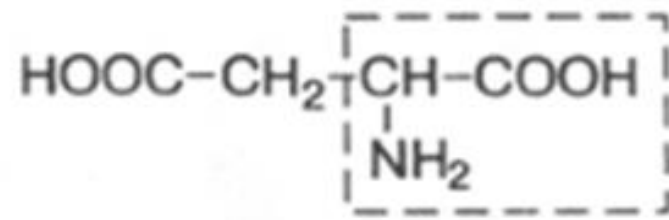


L-аспарагин

Негативно заряджені R-групи

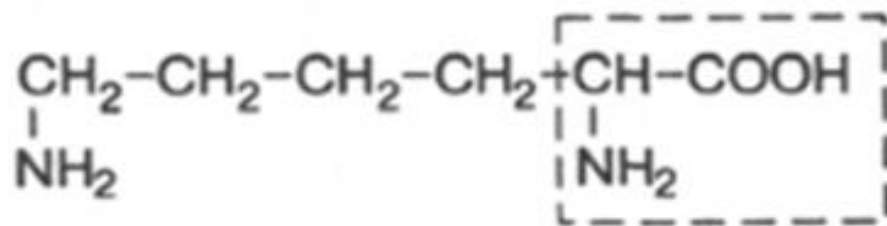


L- глутамінова кислота

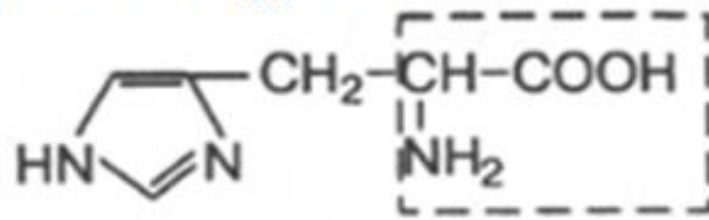


L-аспарагінова кислота

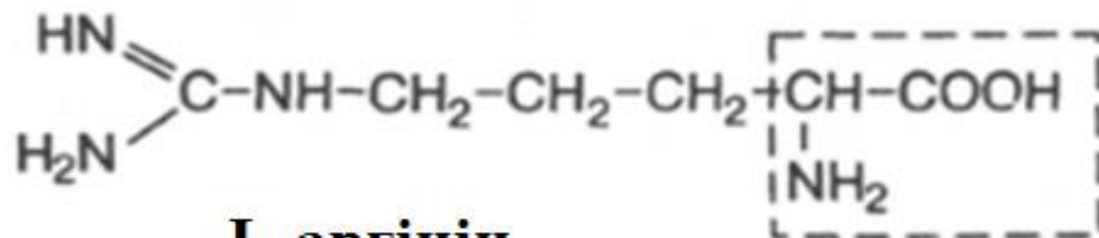
Позитивно заряджені R-групи



L-лізин

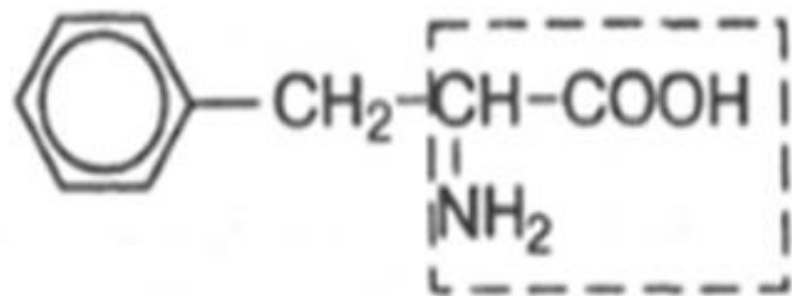


L-гістидин

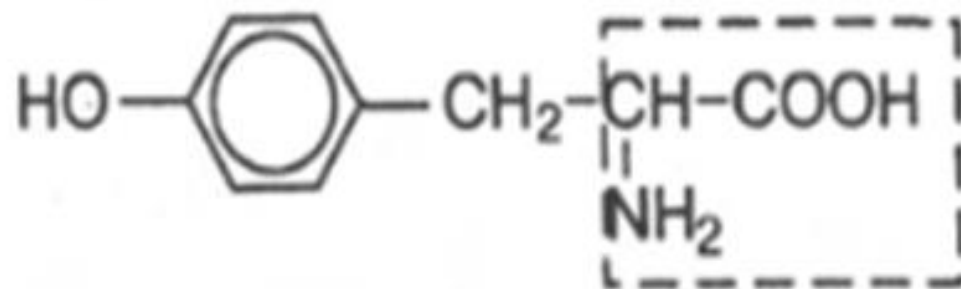


L-аргінін

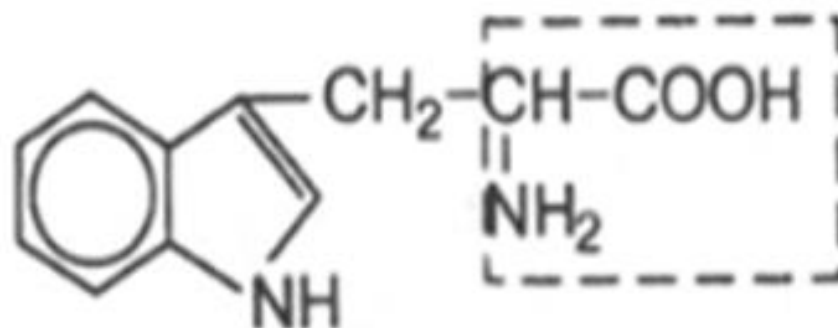
Ароматичні R-групи



L-фенілаланін



L-тирозин



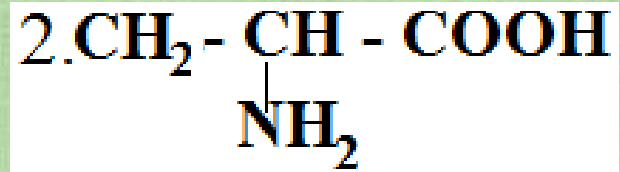
L-триптофан

НОМЕНКЛАТУРА АК

Кожна амінокислота має *тривіальну, раціональну, МН, та скорочене позначення трьох- або одною літерою*, наприклад:



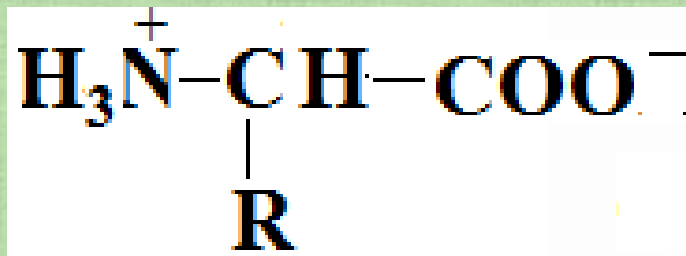
амінооцтова кислота, 2-аміноетанова кислота, **гліцин**, (ГЛІ)



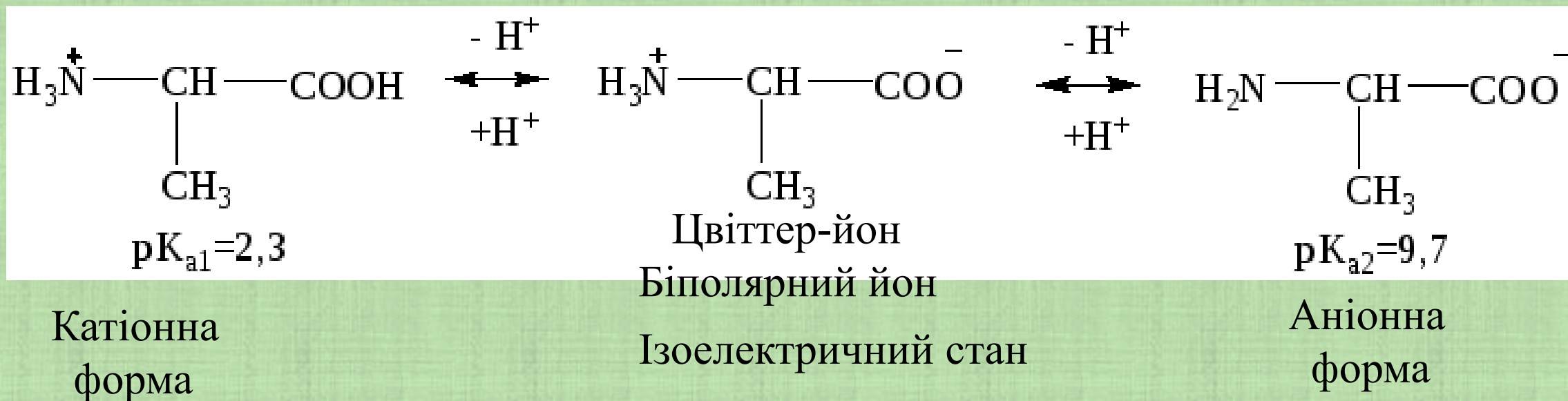
α - амінопропіонова кислота, 2-амінопропанова кислота, **аланін** (АЛА).

ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ АК

АК є амфотерними органічними сполуками, існують у розчинах та кристалізуються з них у вигляді біполярних йонів:



Біполярні йони, або так звані **цвіттер-йони** це внутрішні солі АК.
Розглянемо утворення його на прикладі **α-аланіну**:



Якщо загальний заряд амінокислоти дорівнює 0, то такий її стан називають *ізоелектричним*. Величина рН, при якій заряд амінокислоти дорівнює 0, називається *ізоелектричною точкою* (позначається - *pI*). При такому рН речовина найменш рухлива в електричному полі, і цю властивість можна використовувати для очищення та розділення розчинних речовин шляхом електрофорезу.

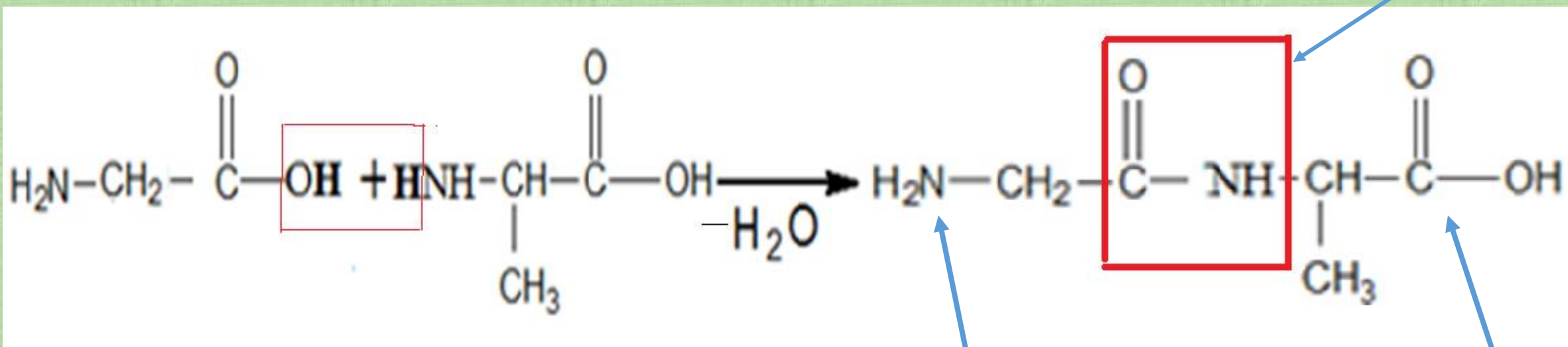
В амінокислотах як гетерофункціональних сполуках виділяють три реакційних центри:

- карбоксильна група (електрофільний)
- аміногрупа (нуклеофільний)
- радикал

Реакція поліконденсації – утворення пептидних зв'язків

Відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення (S_N)

Пептидний зв'язок



гліцин

аланін

гліцилаланін
(дипептид)

N- кінцева АК

C- кінцева АК

ПЕПТИДИ

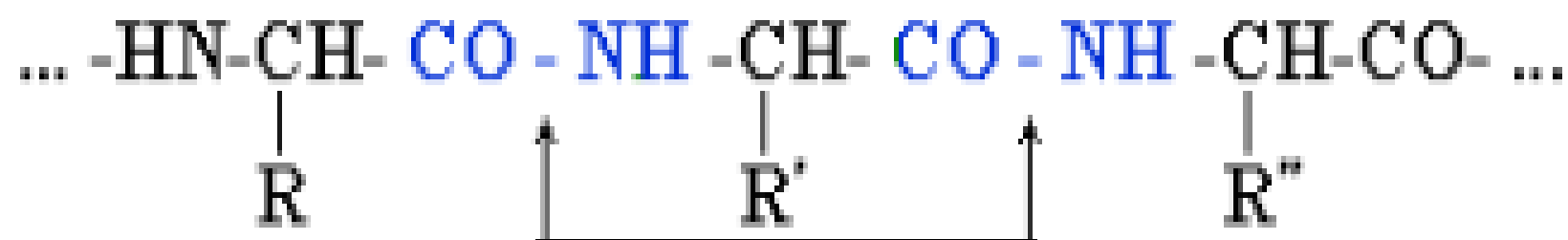
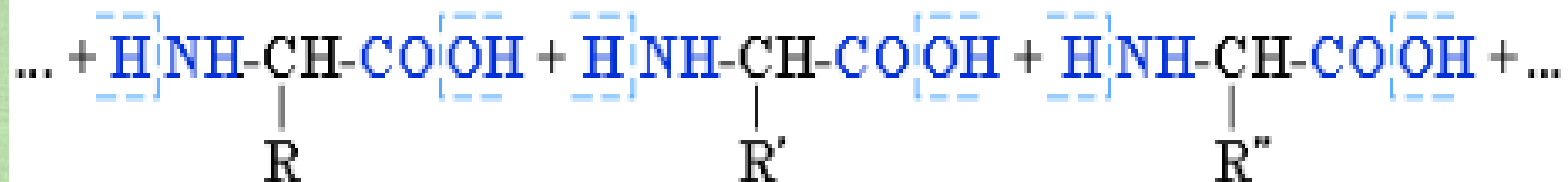
о л і г о п е п т и д и
до 10 амінокислот

п о л і п е п т и д и
до 50 амінокислот

б і л к и
більше 50 АК,
частіше >100 АК

Поліпептиди – аморфні речовини, у воді утворюють колоїдні розчини.

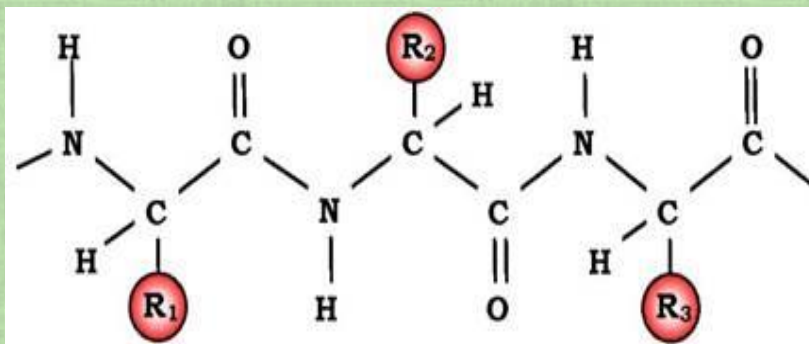
Пептидна молекула – це продукт поліконденсації α -амінокислот, що проходить з утворенням **пептидного зв'язку**



пептидні зв'язки

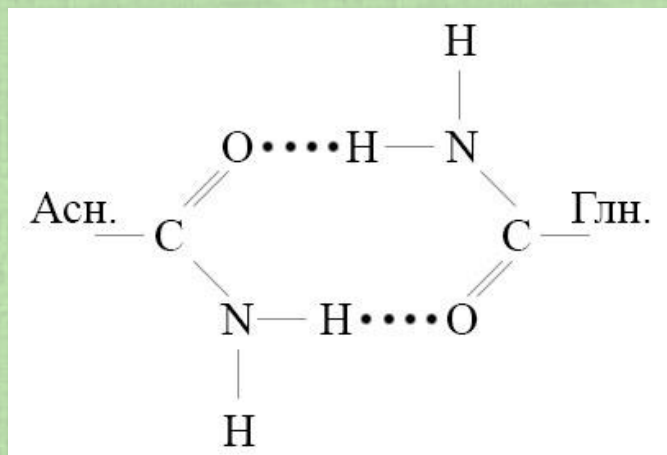
Властивості пептидного зв'язку

1. Транс-положення замісників (радикалів) амінокислот по відношенню до пептидного зв'язку:



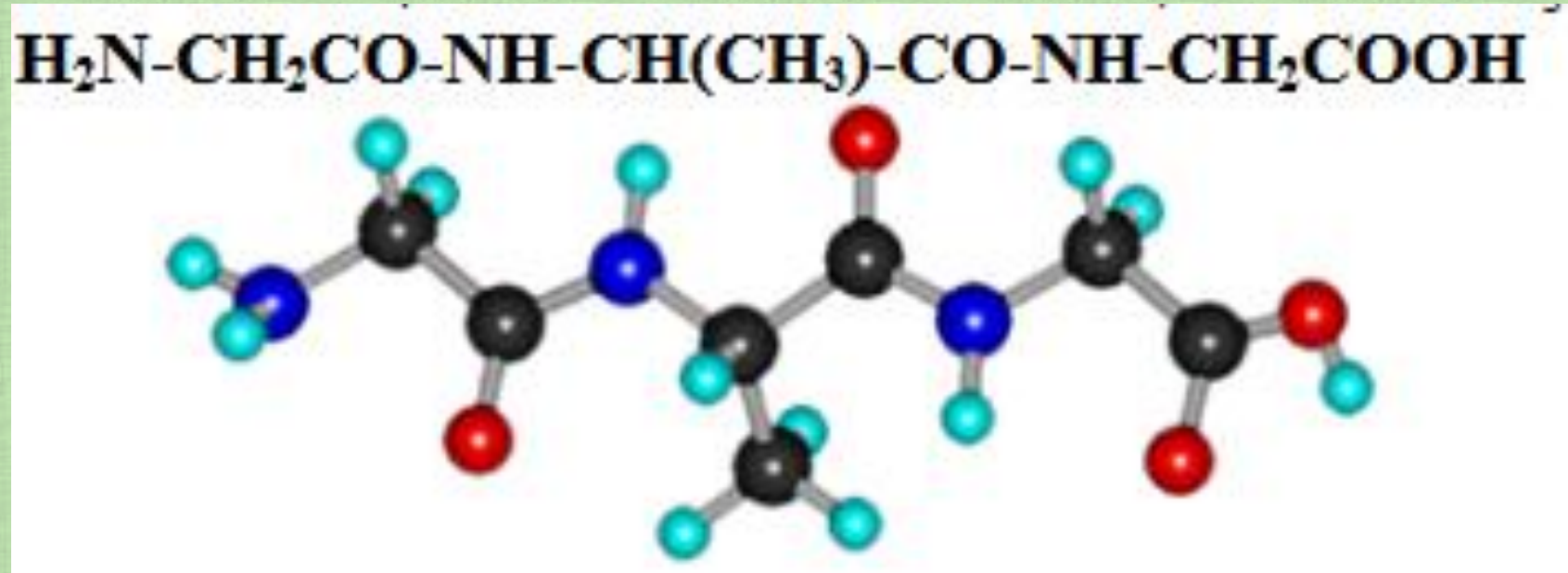
Радикали амінокислот знаходяться в транс-положенні

2. Здатність до утворення двох водневих зв'язків з іншими групами.



Пептидний зв'язок має частково характер подвійного зв'язку, досить жорсткий

При сполученні амінокислот , наприклад, гліцин +аланін+гліцин можливо одержати трипептид **гліцилаланілгліцин**



Фізико-хімічні властивості пептидів

1. *Пептиди та поліпептиди* не денатурують. Поліпептиди утворюють первинну структуру, з подовженням ланцюгу утворюють і вторинну структуру (**α -спіраль** й **β -структуру**).
2. *Пептиди*, як й АК, утворюють біполярні йони і є **амфолітами**, тому у водних розчинах можуть знаходитись як в катіонній формі ($\text{pH} < \text{IET}$), так й у формі аніону ($\text{pH} > \text{IET}$), тому в організмі вони й можуть виконувати функцію буферної системи.
3. *Пептиди та поліпептиди* вступають у ті ж хімічні реакції, що й АК.
4. *Пептиди* при гідролізі (кислотному чи ферментативному) розщеплюються до α -амінокислот.

При ферментативному гідролізі N-кінцеві АК відщеплюються *амінопептидазами*, а C-кінцеві – *карбоксипептидазами*, внутрішні – *протеїназами*.

БІЛКИ -

*високомолекулярні азотовмісні біополімери, одержані із залишків α -амінокислот, зв'язані між собою **пептидним зв'язком**.*

У будь-якому живому організмі містяться тисячі білків, що виконують різноманітні функції. Клітини кожного типу синтезують свій набір білків, цей набір прийнято називати **п р о т е о м**.

Головними структурними одиницями, які формують білкову молекулу – 20 L- α -амінокислот, 2 амідни (аспарагін й глутамін) та 2 імінокислоти (пролін й оксипролін)

Білки класифікуються:

1. За складом – **протеїни та протеїди**;
2. За конфігурацією молекули: **фібрилярні та глобулярні**;
3. За біологічною класифікацією: **повноцінні та неповноцінні**.

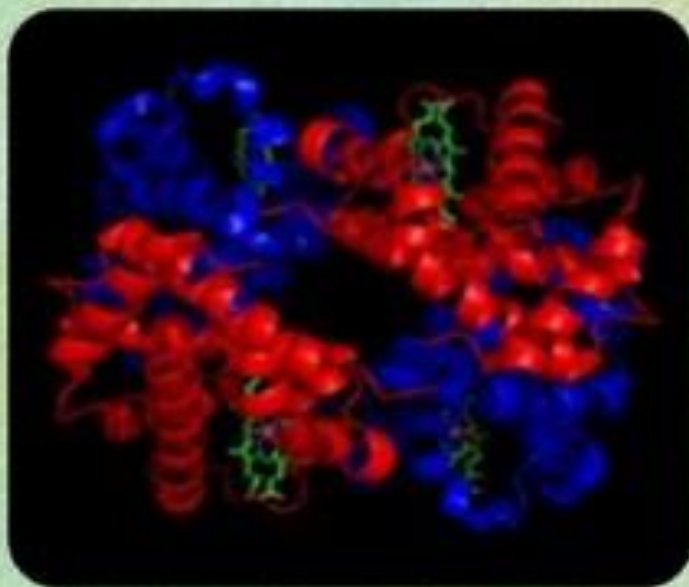
Протеїни складаються тільки з α – амінокислот (альбуміни, глобуліни, гістони, протаміни под.).

Протеїди складаються з власне білкової частини (*апобілок*) і небілкової або *простетичної* (*кофактор*) групи. У залежності від природи цієї групи протеїди поділяються на групи: ліпопротеїди, глікопротеїди, нуклеопroteїди, хромопротеїди і под.

Глобулярні - складаються з одного чи декількох поліпептидних ланцюгів, щільно звернутих за рахунок (нековалентних чи ковалентних) зв'язків у компакту частку, яка називається *глобулою* (міоглобін, гемоглобін і под.), нерозчинні у воді, виконують структурну, скоротливу функції (колаген, кератин – білки волосся, вовни, м'язової тканини).

Фібрилярні складаються із витягнутих чи спіралізованих поліпептидних ланцюгів, розташованих паралельно, утримуються разом за рахунок зв'язків. Поліпептидні ланцюги об'єднані у волокна – фібрили (кератини, колаген, еластин, фіброїн).

Класифікація білків за формою молекул



Глобулярні білки



Фібрилярні білки

Протеїди поділяються, залежно від природи небілкових складових, на:

1. Нуклеопротеїди (нуклеїнові кислоти).
2. Фосфоропротеїди (фосфорна кислота).
3. Глюкопротеїди (вуглеводи).
4. Хромопротеїди (барвники).

Функції білків у природі універсальні:

1. Каталітичні (ферменти);
2. Регуляторні (гормони);
3. Структурні (кератин вовни, фіброїн шовку, колаген);
4. Рухові (актин, міозин);
5. Транспортні (гемоглобін);
6. Запасні (казеїн, яєчний альбумін);
7. Захисні (імуноглобуліни) і под.

Білки мають молекулярну масу від 10000 до декількох мільйонів DA. Вони *не проходять через напівпроникні і біомембрани*, тобто не здатні до діалізу. Ця властивість використовується для очищення білків від низькомолекулярних домішок.

Білки термолабільні (при температурі більше 40° С більшість втрачає природні властивості).

Маючи тривимірну структуру, ***білки денатуруються***.

Як і амінокислоти, ***білки набувають заряд***, який залежить від рН середовища і амінокислотного складу.

Заряд і гідратна оболонка, що утворюється навколо білкової молекули за рахунок гідрофільних груп, визначають ***стабільність білкової молекули в розчині***.

Оскільки молекули білків включають α --амінокислоти, що містять як гідрофільні, так і гідрофобні радикали, розподілені по всьому ланцюгу, то більшість білків є *поверхнево-активними речовинами*.

Дифільність білкових молекул робить їх ефективними стабілізаторами для ліофобних систем, емульгаторами жирів і активними компонентами клітинних мембран.

Поверхневі властивості білків, що обумовлюють їх здатність до міжмолекулярних взаємодій, лежать в основі взаємодії ферменту з субстратом, антитіла з антигеном і пояснюють різні взаємодії, які називають *специфічною компліментарністю*.

Залежно від величини і знаку заряду білки переміщаються у постійному електричному полі (електрофорез). Розчини білків мають низький осмотичний тиск, високу щільність, низьку швидкість дифузії. Білки здатні до набрякання у великих межах (до повного розчинення), мають оптичну активність.

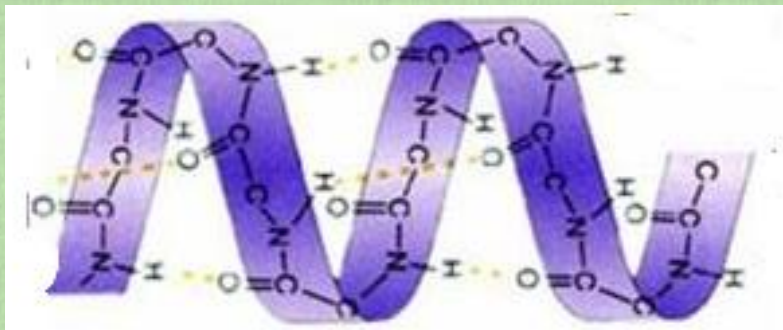
Для білків характерні такі структури: первинна (амінокислотна послідовність), вторинна, третинна, четвертинна.

1. Під **первинною** структурою розуміють **послідовність розташування амінокислотних залишків** у поліпептидному ланцюзі. Знаючи розташування кожного залишку амінокислоти, можна точно написати структурну формулу білкової молекули. Первинна структура білків детермінована генетично. Реалізується ковалентний пептидний зв'язок.

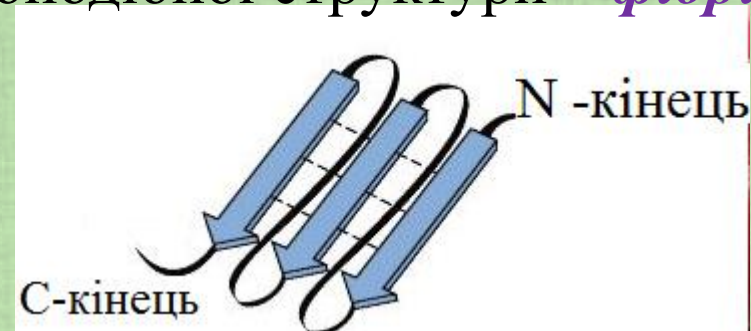


2. **Вторинна структура** білка утворюється у результаті стабілізації первинної структури. Під *вторинною структурою* мають на увазі конфігурацію поліпептидного ланцюга, тобто спосіб його формування, пакування. Вторинна структура може бути неорганізована і організована. Найбільш вивчені дві конфігурації поліпептидного ланцюгу: **α -спіраль і β -структура (складчаста).**

Спіралі можуть утворювати між собою *дисульфідні містки $-S-S-$, амідні та водневі зв'язки*, у результаті чого відбувається їх закручування в клубок (*глобулу*) або вони розміщуються поряд з утворенням ниткоподібної структури – *фібрили*



α -спіраль



β -структура

3. Третинна структура це спосіб укладання поліпептидного ланцюга в просторі, тобто вона тримірна.



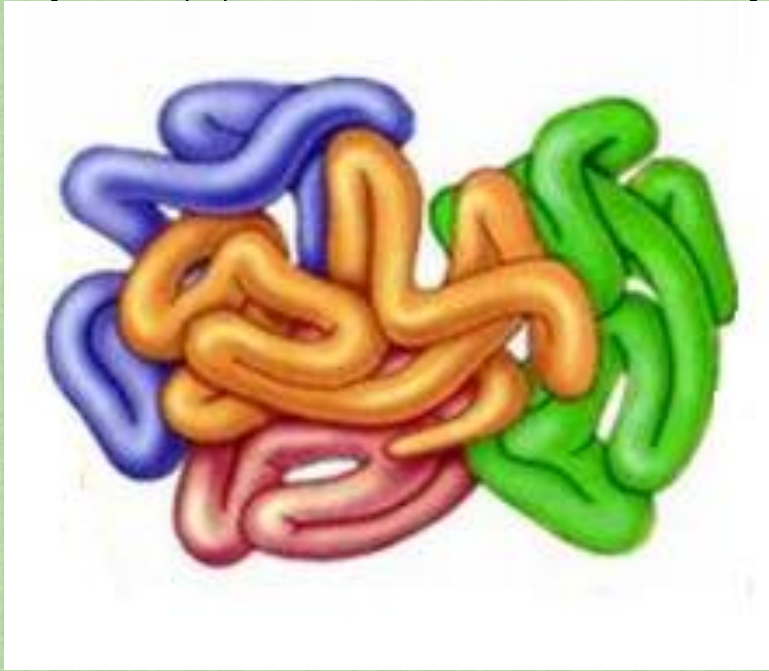
РЕАЛІЗУЄТЬСЯ ЗА РАХУНОК

**Водневих зв'язків,
Дисульфідних зв'язків, (-CH₂-S-S-CH₂-),
Міжйонних взаємодій
Йон-дипольних взаємодій,
Диполь-дипольних взаємодій,
Гідрофобних взаємодій**

Третинна структура формується за рахунок :

1. **Водневих зв'язків** – між групами, які не беруть участь в утворенні вторинної структури.
2. **Дисульфідних зв'язків** – між фрагментами цистеїну, окиснених в цистин ($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$).
3. **Міжйонних взаємодій** між протилежно зарядженими групами ($-\text{COO}^-$ та $-\text{NH}_3^+$) у бічних ланцюгах іоногенних амінокислот.
4. **Йон-дипольних взаємодій** між зарядженими групами та полярними групами в радикалах амінокислот.
5. **Диполь-дипольних взаємодій** між полярними групами в радикалах амінокислот.
6. **Гідрофобних взаємодій** між неполярними радикалами валіну, лейцину, ізолейцину, фенілаланіну та триптофану.

4. Під четвертинною структурою розуміють спосіб укладання в просторі окремих субодиниць. Молекулу, що утворилась називають олігомером (мультимером). Олігомерні білки побудовані найчастіше з парного числа протомерів (від 2-4 до 6-8) з однаковими або різними молекулярними масами.



ВЛАСТИВОСТІ БІЛКІВ

Денатурація білків — порушення (деструкція) нативної просторової структури біополімеру (четвертинної, третинної і вторинної структури), що призводить до зміни фізико-хімічних та біологічних властивостей. Найчастіше необоротна.

Фактори, що викликають денатурацію розділяють на фізичні (температура, УФ, рентгенівське або радіоактивне опромінення, ультразвук, механічна дія) та хімічні конц. кислоти, луги, солі важких металів, органічні розчинники, рослинні алкалоїди і под).

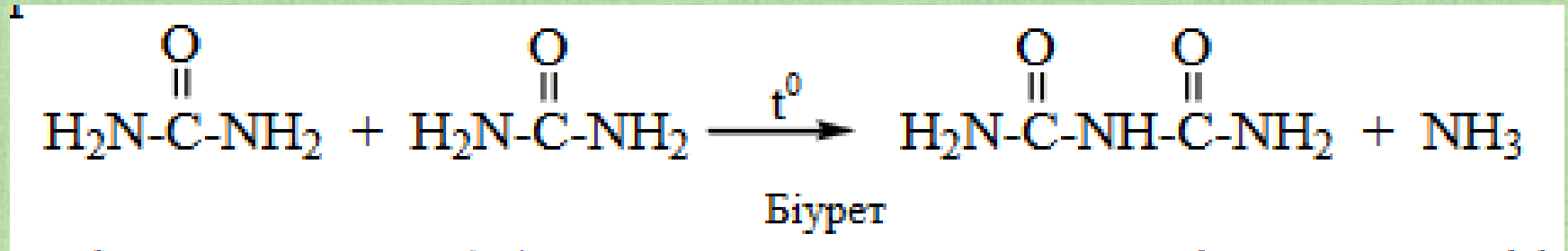
Гідроліз білків — руйнування первинної структури білка під впливом кислот, лугів або ферментів, що призводить до утворення α -амінокислот, з яких він був складений.

Висолювання — випадіння білків в осад у концентрованих розчинах нейтральних солей.

ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ БІЛКІВ

Якісні реакції на білок

1. **Біуретова реакція** вказує на присутність пептидних зв'язків, виконується додаванням надлишку лугу і купрум сульфату. Це реакція на біурет, який отримують розкладом карбаміду за температури 150–170°C:



Біурет із солями Cu(II) у лужному середовищі утворює фіолетове забарвлення

2. **Ксантопротеїнова реакція** — під час взаємодії білків з концентрованою нітратною кислотою з'являється жовте забарвлення, яке після додавання амоніаку переходить у помаранчеве..

3. **Реакція Мілона** — під час взаємодії білків з розчином HgNO_3 в нітратній кислоті утворюється коричнево-червоний осад або з'являється червоне забарвлення

4. **Дія солей плюмбуму.** Під час нагрівання білків з лугом у присутності солей Pb(II) випадає чорний осад PbS .

5. Нінгідринова реакція – білки у разі кип'ятіння з водним розчином нінгідрину (трикетогідринденгідрат) дають синє забарлення

6. Реакція Адамкевича – додавання до розчину білку гліоксилової і концентрованої сульфатної кислоти дає фіолетово-синє забарвлення