

Пептиды и белки

Пептиды, как уже говорилось – природные молекулы, построенные из остатков L- α -аминокислот, соединенных пептидной связью. Природные высокомолекулярные пептиды называют белками.

Пептидная связь любых пептидов, как упоминалось в предыдущей лекции, гидролизуется в кислой или щелочной среде, а также под воздействием определенных ферментов. Ферменты расщепляют белки не только в организме (в желудке и кишечнике), их добавляют в стиральные порошки для устранения белковых загрязнений при низкой температуре.

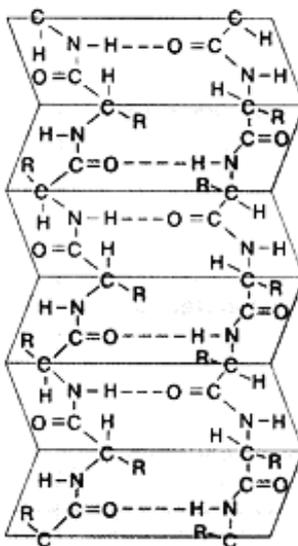
При гидролизе получается смесь аминокислот. Изучение продуктов частичного и полного гидролиза пептидов и белков играло важную роль в установлении их строения. Так было установлено, что все разнообразие белков построено примерно из 20 аминокислот.

Но изучение строения белка не ограничивается определением аминокислотного состава. Важной и сложной научной задачей является определение последовательности аминокислотных остатков – **первичной структуры** белка. В 50 гг. XX века английский биохимик Ф. Сенджер получил Нобелевскую премию за расшифровку последовательности аминокислот в инсулине. На выяснение первичной структуры инсулина Сенджеру потребовалось 10 лет.

Гемоглобин состоит из 4 пептидных цепочек, каждая из которых содержит по 140 остатков аминокислот. Есть белки, содержащие около 3000 аминокислотных остатков.

Свойства белка зависят не только от первичной структуры, но и от расположения полипептидной цепи в пространстве. Между различными частями белковой молекулы существуют дополнительные взаимодействия, формирующие ее структуру. Чем отличается сырое яйцо от вареного? Различной структурой одного и того же белка.

В молекуле белка между атомом кислорода карбоксильной группы и атомом водорода аминогруппы разных аминокислотных остатков возникают водородные связи. Структуры, которые возникают при этом, называют **вторичной структурой** белка. Часто полипептидные цепи образуют α -спираль, закрученную в правую сторону (связи образуют атом кислорода группы $C=O$ i -той аминокислоты и атом водорода группы NH_2 ($i+4$)-той аминокислоты). Это не единственный способ упаковки. С помощью водородных связей молекулы белков могут образовывать, например, слои или жгуты. β -структура (складчатый лист) образуется межцепочечными водородными связями или связями между участками одной полипептидной цепи, изогнутой в обратном направлении. Так устроен фиброин (белок натурального шелка).

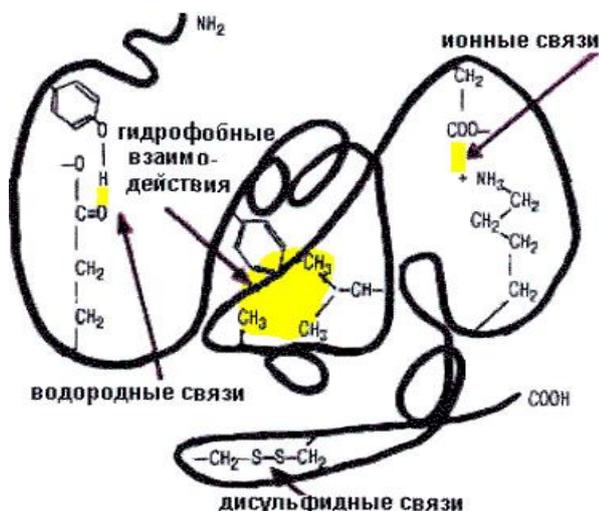


бета-структура

Витки спирали или «гармошка» β -структуры могут так или иначе складываться или изгибаться. В результате полипептидная цепь может принимать еще одну степень упорядочения – **третичную структуру**. При этом между участками полипептидной цепи возникают различные взаимодействия. Это – образование дисульфидных мостиков между цистеиновыми остатками, ионные связи между боковыми карбоксильными группами и аминогруппами (солевые мостики), сложноэфирные связи между боковыми карбоксильными группами и OH-группами остатков серина или треонина (сложноэфирные мостики). В образовании третичной структуры также участвуют гидрофобные взаимодействия – стремление молекулы свернуться так, чтобы углеводородные остатки были сближены друг с другом внутри клубка, а внешний слой составляли группы, взаимодействующие с полярными молекулами воды.

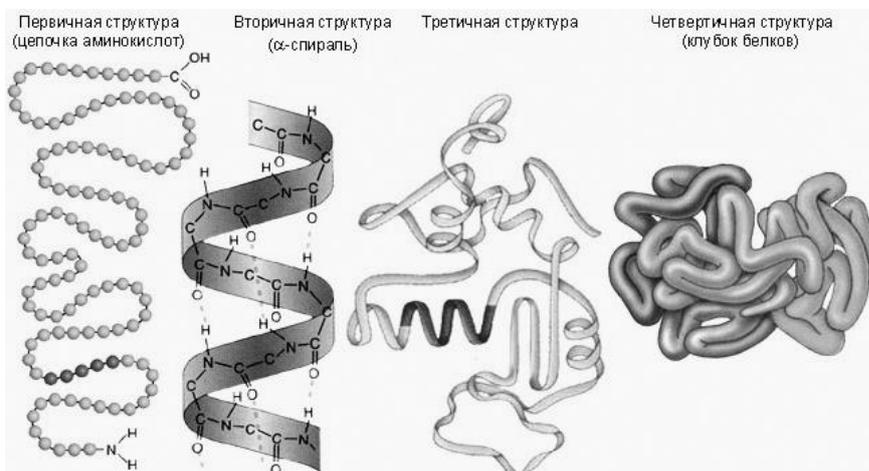
К гидрофобным взаимодействиям относят также π -стэкинг – притяжение между плоскостями двух бензольных колец за счет частичного перекрывания p -орбиталей атомов углерода.

Разрыв и образование дисульфидных мостиков используется при химической завивке волос: вначале природная структура волос разрушается под действием реагентов-восстановителей, разрывающих связи S-S, затем волосам придается желаемая структура, и под действием реагентов-окислителей формируются новые дисульфидные мостики в других местах.



Внутрибелковые взаимодействия, ответственные за формирование третичной структуры

Четвертичная структура – объединение нескольких полипептидных цепей в один белок.



Вторичная, третичная и четвертичная структуры белка легко разрушаются при самых разных воздействиях: нагревании, действии растворителей, иногда даже при энергичном

встряхивании. При воздействиях такого рода исчезают свойства природного белка – происходит его **денатурация**. Денатурация происходит при варке яйца, скисании молока, действии разбавленных растворов кислот или повышенной температуры на белки.

Какие химические свойства, кроме денатурации и гидролиза, характерны для белков? Во-первых, поскольку полипептидная цепь содержит в среднем одинаковое число боковых аминогрупп и карбоксильных групп, у белков наблюдается амфотерность.

Во-вторых, при нагревании белки разлагаются с выделением летучих продуктов, издавая характерный запах жженных перьев. Это свойство можно использовать как качественную реакцию на белок (например, чтобы отличить шерсть или шелк от их искусственных заменителей – полиакрилонитрила и полиэфирных волокон).

Есть и другие качественные реакции на белок: например, *ксантопротеиновая* – пожелтение белка при действии концентрированной азотной кислоты (окраска появляется за счет нитрования бензольных колец, входящих в состав остатков ароматических аминокислот). *Биуретовая* реакция – окрашивание в ярко-фиолетовый цвет при действии раствора соли меди(II) в щелочной среде – обусловлена образованием комплексов иона меди(II) с боковыми аминогруппами.

Функции белков и пептидов в организме.

Белки и пептиды – важнейшие вещества живого организма. Не менее 50% по массе органических соединений животной клетки составляют именно белки.

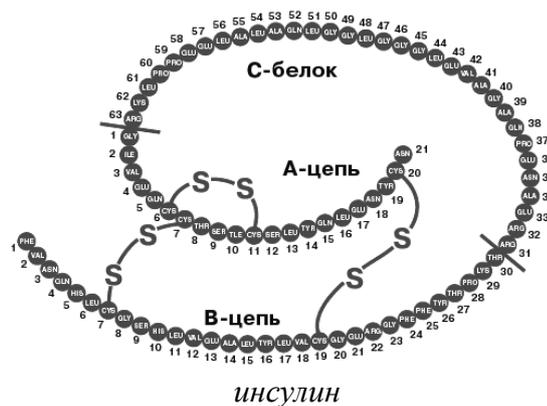
Белки – основной строительный материал для многих тканей организма (*строительная функция*). Например, структура волос формируется белком кератином. Волокна шелка содержат фиброин. К структурным белкам относятся также коллаген, содержащийся в коже, альгин и миозин – составные части мышц, эластин.

Пептидами являются многие **ферменты** (катализаторы клеточных процессов), и **гормоны** (вещества, регулирующие деятельность органов и тканей). *Каталитическая функция* белков и пептидов чрезвычайно важна. Редко какие биохимические реакции происходят без участия ферментов.

Как правило, в состав фермента, кроме белка, входит активная группа – органическое соединение небелковой природы, часто содержащее ион металла, «пришитое» к белку химическими связями. Белковая часть молекулы обеспечивает распознавание и нужное расположение реагентов, а активная группа разрывает одни химические связи и помогает образоваться другим. Названия ферментов чаще всего производят от реакции, которую они проводят, и добавляют суффикс -аза: так, алкогольдегидрогеназа – фермент, который дегидрирует спирт, переводя его в альдегид; РНК-полимераза строит полимерную цепь рибонуклеиновой кислоты и т.п.

Гормоны и некоторые другие белки (гистоны, репрессоры, частично ферменты) выполняют *регуляторную функцию*. Например, водный обмен в организме контролирует нонапептид (9 аминокислотных остатков) вазопрессин. А полипептид инсулин контролирует метаболизм сахаров в организме. Он состоит из двух цепей, одна из которых включает в себя 21, а другая – 30 аминокислотных остатков (см. выше про Сенджера). Нарушение инсулинового обмена приводит к тяжелой болезни – сахарному диабету.





Однако регулирование невозможно без контроля. *Сигнальная функция* обеспечивается рецепторными белками, такими как родопсин (фоторецептор, воспринимающий действие света на сетчатку глаза), холинорецептор (отвечает за передачу нервных импульсов) и др.

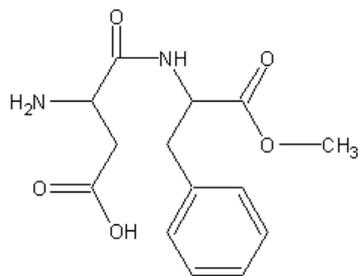
Белки являются также переносчиками веществ в организме, выполняя тем самым *транспортную функцию*. Так, гемоглобин крови, о котором мы уже упоминали, переносит кислород. В «захвате» молекулы кислорода участвует активная группа – гем, прикрепленная к белку. Гем содержит ион железа; присоединяя кислород, Fe^{+2} переходит в Fe^{+3} , а в клетках идет обратный процесс. Объединение четырех белков с гемами в четвертичную структуру гемоглобина значительно повышает эффективность транспорта кислорода по сравнению, например, с миоглобином – белком без четвертичной структуры, отвечающим за перенос кислорода внутри мышечной клетки.

Некоторые организмы используют для переноса кислорода гемоцианин – белок, в активной группе которого содержится ион меди. Их кровь не красного цвета, а голубого¹.

Защитную функцию выполняют, в частности, белки, отвечающие за иммунитет, уничтожающие «интервентов» (иммуноглобулины, интерферон), белки свертываемости крови, предохраняющие организм от чрезмерной кровопотери, токсины и яды. Действующее начало яда бледной поганки – дипептиды, из смеси пептидов и белков состоят змеиные яды. Некоторые антибиотики имеют белковую природу (неокарциностаин, актиностаин).

Белки несут также *энергетическую функцию*, представляя собой питательные вещества. При полном окислении 1 г белка выделяется в среднем 17 кДж. Типичные питательные белки – альбумин (яичный белок), казеин (содержится в молоке).

Интересно, что некоторые пептиды обладают сладким вкусом. Дипептид аспартам слаще сахара в 200 раз и является распространенным его заменителем. Существуют природные полипептиды, в 3000 раз более сладкие, чем сахар.



аспартам

¹ Это довольно примитивные существа, а вовсе не аристократы. Гемоглобин эффективнее гемоцианина, и, видимо, не случайно именно организмы, использующие гемоглобин, получили дальнейшее эволюционное развитие.