



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 9. Расшифровка пептида

1.

- 1) Для удобства дальнейших расчетов определим суммарную массу всех аминокислотных остатков (АКО) в пептиде:

$$M_0 = M - M_{H_2O} = 1228,7 - 18,0 = 1210,7 \text{ Да.}$$

- 2) По справочнику сопоставим аминокислоты значениям их масс, а также рассчитаем массы соответствующих им АКО:

АК	Gly	Pro	Leu	Lys	Phe	Arg	Tyr
M(АК), Да	75,1	115,1	131,2	146,2	165,2	174,2	181,2
M(АКО), Да	57,1	97,1	113,2	128,2	147,2	156,2	163,2

- 3) Масса семи АКО:

$$M_{7АКО} = 57,1 + 97,1 + 113,2 + 128,2 + 147,2 + 156,2 + 163,2 = 862,2 \text{ Да.}$$

То есть, на повторы приходится $M_x = M_0 - M_{7АКО} = 1210,7 - 862,2 = 348,5 \text{ Да}$, что больше массы какого-либо одного АКО.

- 4) Поскольку для решения придется перебирать комбинации АКО, для удобства составим таблицу сумм масс АКО по две:

		Gly	Pro	Leu	Lys	Phe	Arg	Tyr
Gly	57,1	114,2						
Pro	97,1	154,2	194,2					
Leu	113,2	170,3	210,3	226,4				
Lys	128,2	185,3	225,3	241,4	256,4			
Phe	147,2	204,3	244,3	260,4	275,4	294,4		
Arg	156,2	213,3	253,3	269,4	284,4	303,4	312,4	
Tyr	163,2	220,3	260,3	276,4	291,4	310,4	319,4	326,4

и рассортируем их в порядке возрастания для удобства поиска:

114,2 154,2 170,3 185,3 194,2 204,3 210,3 213,3 220,3 225,3 226,4 241,4 244,3 253,3
 256,4 260,3 260,4 269,4 275,4 276,4 284,4 291,4 294,4 303,4 310,4 312,4 319,4 326,4.

- 5) Поскольку число десятых в $M_x = 348,5 \text{ Да}$ нечетно, то очевидно, что одним из повторяющихся АКО является Gly либо Pro. Вычтем их массы из M_x :

$$\text{Gly } M_1 = 348,2 - 57,1 = 291,4 \text{ Да (совпадает с } M(\text{Lys-Tyr}),$$

$$\text{Pro } M_2 = 348,5 - 97,1 = 251,4 \text{ Да.}$$

- 6) Поскольку у M_2 число десятых четно, то на следующем этапе вычтем из нее массы ЛКО, для которых числа десятых также четны: Leu, Lys, Phe, Arg и Tyr, а также Gly₂, Pro₂ и GlyPro.

	Gly ₂	Pro ₂	GlyPro	Leu	Lys	Phe	Arg	Tyr
251,4	137,2	57,2	97,2	138,2	123,2	104,2	95,2	88,2

Так как ни одного нового соответствия не найдено, сумма АКО $M_x = 348,5$ Да отвечает единственному набору: Gly+Lys+Tyr.

Следовательно, аминокислотный состав исследуемого пептида Arg₁Gly₂Leu₁Lys₂Phe₁Pro₁Tyr₂.

2.

1) Рассчитаем массы АКО для фрагментов 1-5:

Фрагмент	1	2	3	4	5
$\sum M$, Да	238,3	279,4	406,5	434,6	465,6
$\sum M(АКО)$, Да	220,3	261,4	388,5	416,6	447,6

2) Проверив на соответствие по списку из ответа 1, находим, что масса фрагмента 1 точно совпадает с $M(\text{Gly-Tyr})$.

3) Поскольку $M = 261,4$ Да в списке нет, фрагмент содержит более двух АКО, включая один из легких (Gly либо Pro):

Для Gly $M_3 = 261,4 - 57,1 = 204,3$ Да (совпадает с $M(\text{Gly-Phe})$),

Для Pro $M_4 = 261,4 - 97,1 = 164,3$ Да (в списке отсутствует).

4) Поскольку число десятых долей в $M = 388,5$ Да нечетно, то очевидно, что одним из повторяющихся АКО является Gly либо Pro:

Для Gly $M_5 = 388,5 - 57,1 = 331,4$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет, а большее число АКО будет противоречить числу аминокислот в полипептиде по условию),

Для Pro $M_6 = 388,5 - 97,1 = 291,4$ Да (совпадает с $M(\text{Lys-Tyr})$).

5) $M = 416,6$ Да:

Gly $M_7 = 416,6 - 57,1 = 359,5$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет),

Pro $M_8 = 416,6 - 97,1 = 319,5$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет).

Leu $M_9 = 416,6 - 113,2 = 303,4$ Да (совпадает с $M(\text{Arg-Phe})$),

Lys $M_{10} = 416,6 - 128,2 = 288,4$ Да (в списке отсутствует).

Phe $M_{11} = 416,6 - 147,2 = 269,4$ Да (совпадает с $M(\text{Agr-Leu})$),

Agr $M_{12} = 416,6 - 156,2 = 260,4$ Да (совпадает с $M(\text{Leu-Phe})$).

Tyr $M_{13} = 416,6 - 163,2 = 253,4$ Да (в списке отсутствует).

6) $M = 447,6$ Да:

Gly $M_{14} = 447,6 - 57,1 = 390,5$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет),

Pro $M_{15} = 447,6 - 97,1 = 350,5$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет).

Leu $M_{16} = 447,6 - 113,2 = 334,4$ Да (в списке отсутствует),

Lys $M_{17} = 447,6 - 128,2 = 319,4$ Да (совпадает с $M(\text{Arg-Tyr})$).

Phe $M_{18} = 447,6 - 147,2 = 300,4$ Да (в списке отсутствует),

Agr $M_{19} = 447,6 - 156,2 = 291,4$ Да (совпадает с $M(\text{Lys-Tyr})$).

Tyr $M_{20} = 447,6 - 163,2 = 284,4$ Да (совпадает с $M(\text{Agr-Lys})$).

7) Таким образом, состав фрагментов (АКО приведены в алфавитном порядке):

1	2	3	4	5
Gly-Tyr	Gly-Gly-Phe	Lys-Pro-Tyr	Arg-Leu-Phe	Arg-Lys-Tyr
220,3	261,4	388,5	416,6	447,6

3.

1) Leu есть в одном фрагменте из 3х аминокислотных остатков, хотя встречается единожды – значит, он расположен в центре фрагмента 4, что приводит к следующим двум вариантам структур: Arg-Leu-Phe или Phe-Leu-Arg.

2) Arg есть в двух фрагментах, хотя встречается единожды, следовательно, фрагменты 4 и 5 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe или Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr).

3) Phe есть в двух фрагментах, хотя встречается единожды – фрагменты 2 и 4 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly или Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr).

4) Gly есть в двух фрагментах, причем в одном – дважды (что соответствует его встречаемости в структуре) – фрагменты 1 и 2 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr или Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr)

5) Pro есть в одном фрагменте и встречается он в пептиде единожды – значит, он в центре либо на «свободном» конце фрагмента 3, что приводит к следующим вариантам структур: Lys-(Pro, Tyr) или Tyr-(Pro, Lys).

6) Последовательности АКО **1-2-4-5** Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr) (или **5-4-2-1** (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr) и **3** Lys-(Pro, Tyr) (или Tyr-(Pro, Lys)) могут быть соединены с пересечением по Lys либо по Tyr. Однако только вариант с пересечением по Tyr удовлетворяет условию наличия в структуре 2 Lys и 2 Tyr:

1-2-4-5-3 Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-(Pro, Lys) (или **3-5-4-2-1** (Pro, Lys)-Tyr-Lys-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr) и

3-1-2-4-5 (Pro, Lys)-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr (или **5-4-2-1-3** (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr-(Pro, Lys).

7) Найдем массу N-концевой аминокислоты: $347,3 - 167,1 + 1 = 181,2$ Да – это Tyr. Следовательно, последовательность аминокислот в пептиде: Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-Pro-Lys. Реакция арилирования полипептида 2,4-

динитрофторбензолом приводит к образованию окрашенного в желтый цвет 2,4-динитрофенильного производного N-концевой аминокислоты. Найдем массу этой аминокислоты:

$$347,3 - (12,01 \cdot 6 + 3 + 2 \cdot (14,01 + 32)) + 1 = 347,3 - 167,1 + 1 = 181,2 \text{ Да} - \text{ это Tyr.}$$

Следовательно, последовательность фрагментов в пептиде:

1-2-4-5-3 Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu(Ile)-Arg-Lys-Tyr-(Pro, Lys)

или

5-4-2-1-3 Tyr-Lys-Arg-Leu(Ile)-Phe-Gly-Gly-Tyr-(Pro, Lys).

4. По очереди введя в поисковике все возможные варианты последовательности аминокислот, можно найти, что биологически активным является только α -неоэндофин (ему отвечает последовательность Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-Pro-Lys). Он относится к группе опиоидных пептидов, которые обладают болеутоляющим действием, система опиоидных пептидов головного мозга играет важную роль в формировании мотиваций, эмоций, поведенческой привязанности, реакции на стресс и боль, а также в контроле приёма пищи.