

# 医学化学

江苏大学化学化工学院

# 第22章 蛋白质与核酸

## 22.1 蛋白质



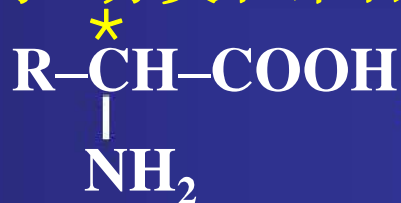
江苏大学化学化工学院



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——氨基酸

### 1、结构、分类和命名



D/L: L型

R/S: 除了半胱氨酸均是S型

✦ **R基的结构:** 脂肪族、芳香族和杂环

✦ **分子中氨基与羧基的相对数目:**

氨基 < 羧基: 酸性氨基酸

氨基 = 羧基: 中性氨基酸

氨基 > 羧基: 碱性氨基酸

✦ **侧链R基的极性及所带电荷**

分类



江苏大学化学化工学院

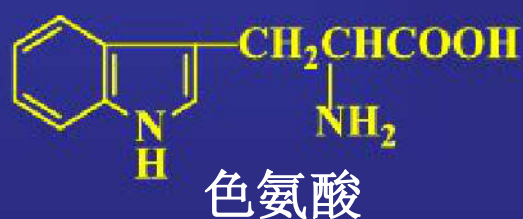
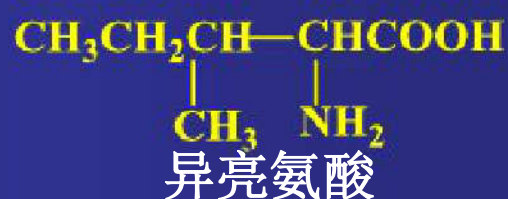
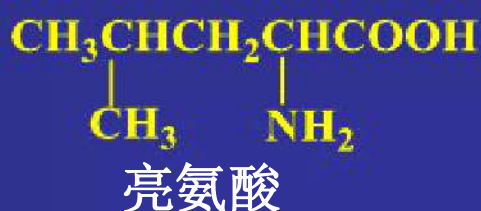




# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——氨基酸

### 人体必需的氨基酸

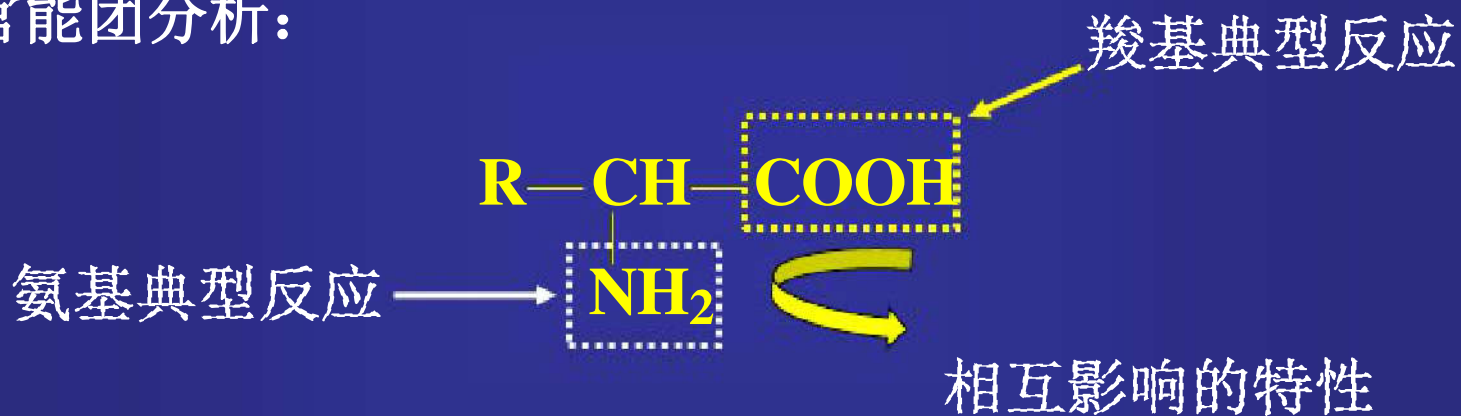


# 第22章 蛋白质与核酸

蛋白质——氨基酸

2、性质——化学性质

官能团分析：



江苏大学化学化工学院



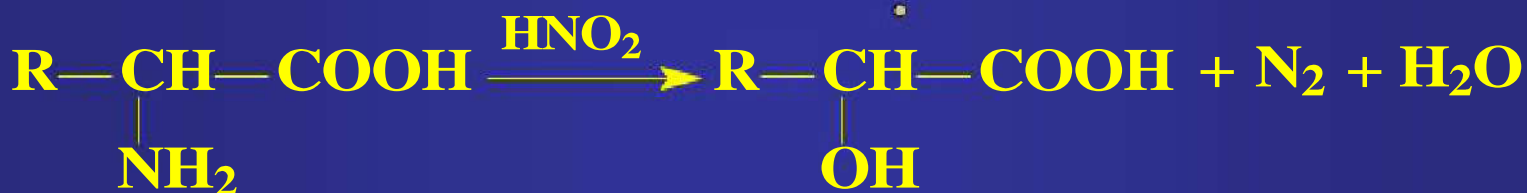
# 第22章 蛋白质与核酸

蛋白质——氨基酸

2、性质——化学性质

(1) 与亚硝酸的反应

范斯莱克氨基氮测定法



测定反应中放出的氮气的体积，可以计算出氨基的含量



江苏大学化学化工学院

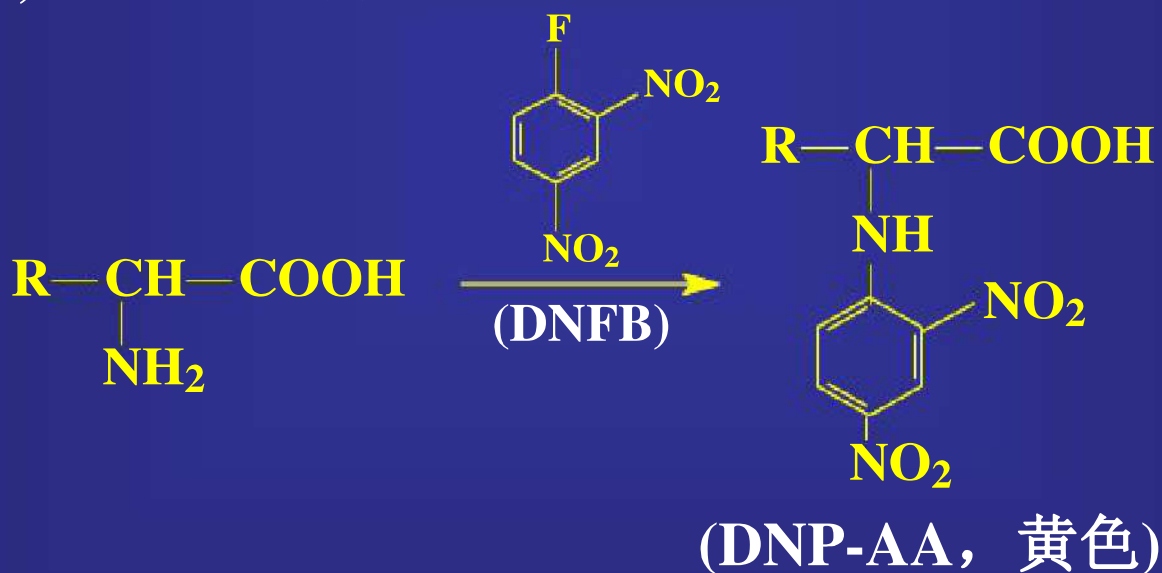


# 第22章 蛋白质与核酸

蛋白质——氨基酸

2、性质——化学性质

(2) 与2,4-二硝基氟苯反应



江苏大学化学化工学院

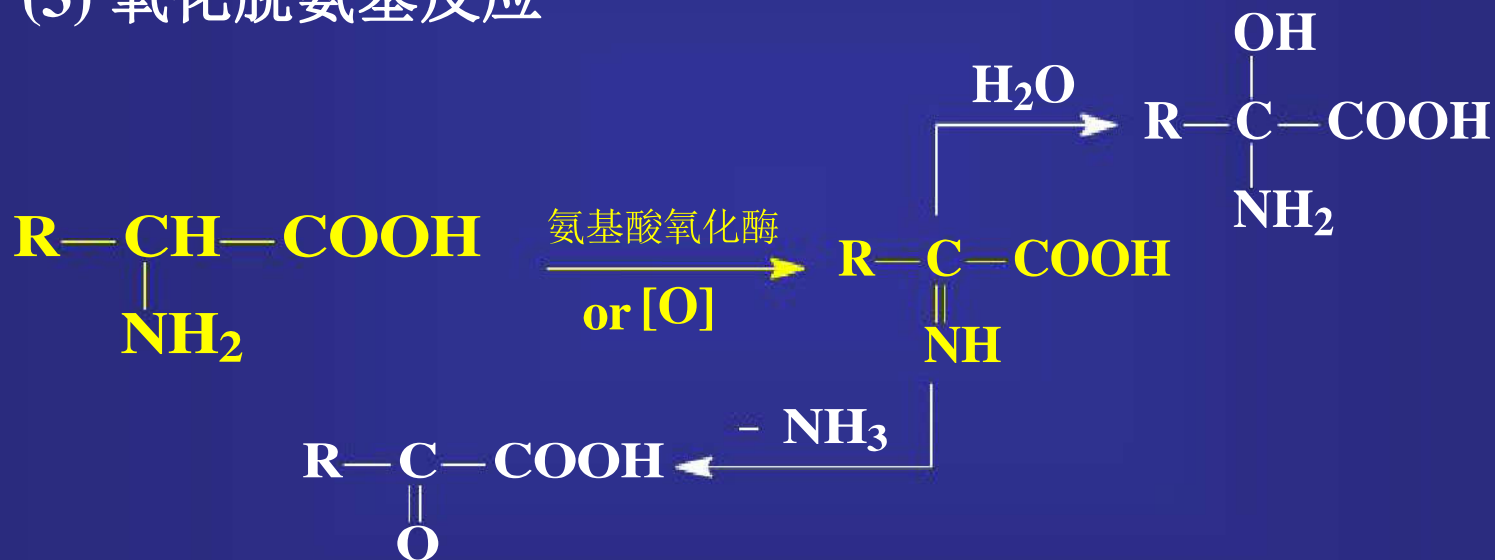


# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——氨基酸

### 2、性质——化学性质

#### (3) 氧化脱氨基反应





# 第22章 蛋白质与核酸

蛋白质——氨基酸

2、性质——化学性质

(4) 与水合茚三酮反应



可用来鉴别 $\alpha$ -氨基酸

含游离氨基的 $\alpha$ -氨基酸均反应显紫色（个别例外）



# 第22章 蛋白质与核酸

蛋白质——氨基酸

2、性质——化学性质

(5) 成肽反应



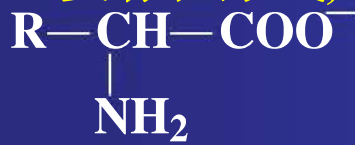
# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——氨基酸

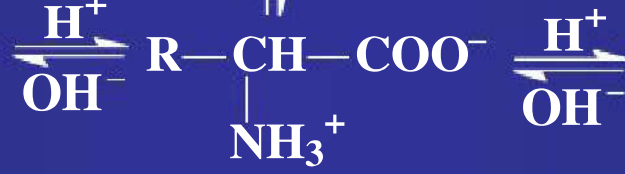
### 2、性质——化学性质

#### (6) 两性和等电点

(强碱中的  
主要存在形式)

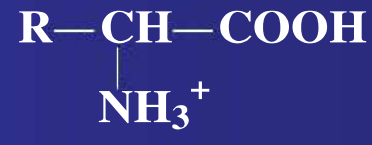


负离子  
 $\text{pH} > \text{pI}$



两性离子或偶极离子  
 $\text{pH} = \text{pI}$   
(等电点)

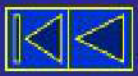
(强酸中的  
主要存在形式)



正离子  
 $\text{pH} < \text{pI}$

溶液中的两性离子浓度最高，  
净电荷为零，对应的pH值。

等电点时，溶液中氨基酸在电场  
中既不向正极也不向负极移动。



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——氨基酸

### 2、性质——化学性质

#### (6) 两性和等电点

说明几点：

(i) 不同氨基酸， $pI$ 不同

(ii) 等电点的应用：

a、作缓冲试剂（利用其两性）

b、鉴定或分离氨基酸。 等电点时，偶极离子浓度最大，溶解度最小，可结晶析出。



中性：( $4.0 < pI < 7.0$ )

酸性：( $pI < 4.0$ )

碱性：( $pI > 7.0$ )



江苏大学化学化工学院



# 第22章 蛋白质与核酸

蛋白质——氨基酸

## 思考题

现在有三个氨基酸：苯丙氨酸 $pI=5.5$ 、脯氨酸 $pI=6.3$ 、门冬氨酸 $pI=2.8$ 请问在以下 $pH$ 条件，各氨基酸的主要存在形式是什么？在外电场作用下，移向阳极还是阴极？

|          | 苯丙氨酸 | 脯氨酸  | 门冬氨酸 |
|----------|------|------|------|
| $pH=6.0$ | 负 阳极 | 正 阴极 | 负 阳极 |



江苏大学化学化工学院





# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——肽

肽：氨基酸分子间通过肽键相连的一类化合物

二肽（dipeptide）：2个氨基酸残基

寡肽（oligopeptide）：2~10个氨基酸残基

多肽（polypeptide）：> 10个氨基酸残基

蛋白质（protein）：分子量  $> 6 \times 10^3$



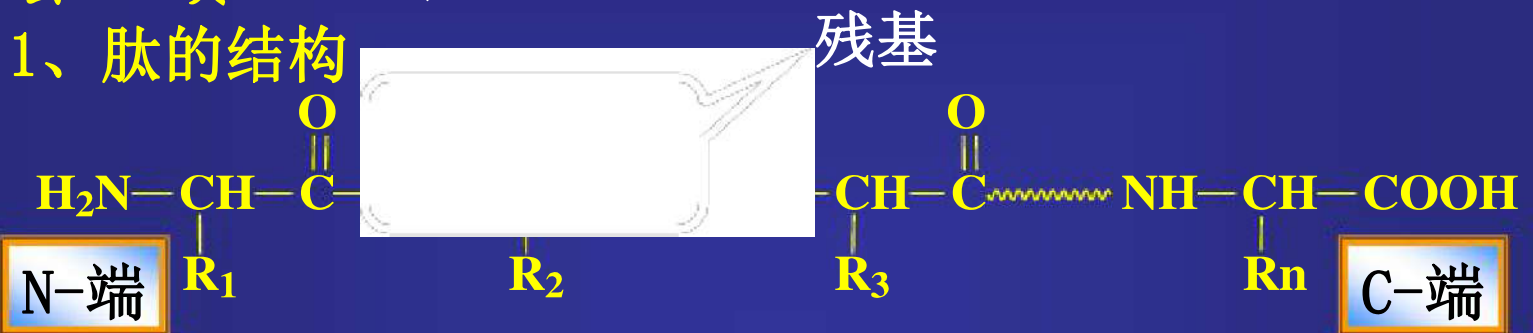
江苏大学化学化工学院



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——肽

### 1、肽的结构



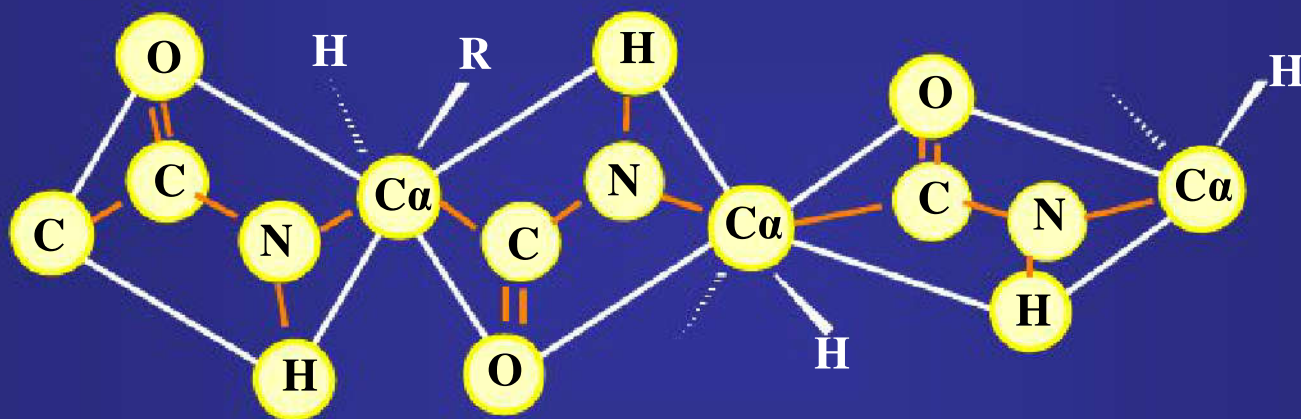
- ◆ 氨基酸残基（结构中不完整的氨基酸）
- ◆ 肽链（除 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ …… $\text{R}_n$ 以外的结构）
- ◆ 侧链（即 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ …… $\text{R}_n$ ）
- ◆ C-末端与N-末端
- ◆ 肽键（ $\text{COOH}$ 与 $\text{NH}_2$ 脱水形成的 $-\text{CONH}-$ ）
- ◆ 肽单位（结构单位： $\text{C}_\alpha-\text{CONH}-\text{C}_\alpha$ ）



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——肽

### 1、肽的结构



- ✦ 肽键中的C-N键具有部分双键的性质
- ✦ 与肽键中C-N相连的6个原子处于同一平面上
- ✦ 肽键平面中与C-N键相连的O和H或两个C $\alpha$ 呈反式分布



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质——肽

### 2、肽的命名



甘氨酸丙氨酸 (甘丙肽)

缩写: Gly-Ala(G-A)



丙氨酸甘氨酸 (丙甘肽)

Ala-Gly(A-G)



甘氨酸丙氨酸丝氨酸(甘丙丝肽)

N末端总是写在左边，C末端写在右边



江苏大学化学化工学院



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 1、元素组成

蛋白质的元素组成:

C(50%~55%), H(6.0%~7.5%), O(19%~24%),  
N(15%~17%), S(0%~4%), P(0%~0.8%)

部分还含有微量的Fe、Cu、Mn、I、Zn等

蛋白质系数: 6.25

样品中蛋白质百分含量(g%)=

每克样品含氮量克数  $\times 6.25 \times 100\%$



江苏大学化学化工学院





# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 2、蛋白质的结构

#### (1) 一级结构(初级结构)

核心：确定氨基酸残基在肽链中的排列顺序

一级结构 { 多肽链的数目  
每条链中氨基酸的种类、数目和排列顺序  
链与链间二硫键的位置



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 2、蛋白质的结构

#### (1) 一级结构(初级结构)

牛胰岛素是牛胰脏中胰岛 $\beta$ -细胞所分泌的一种调节糖代谢的蛋白质激素，其一级结构1955年由英国桑格测定。

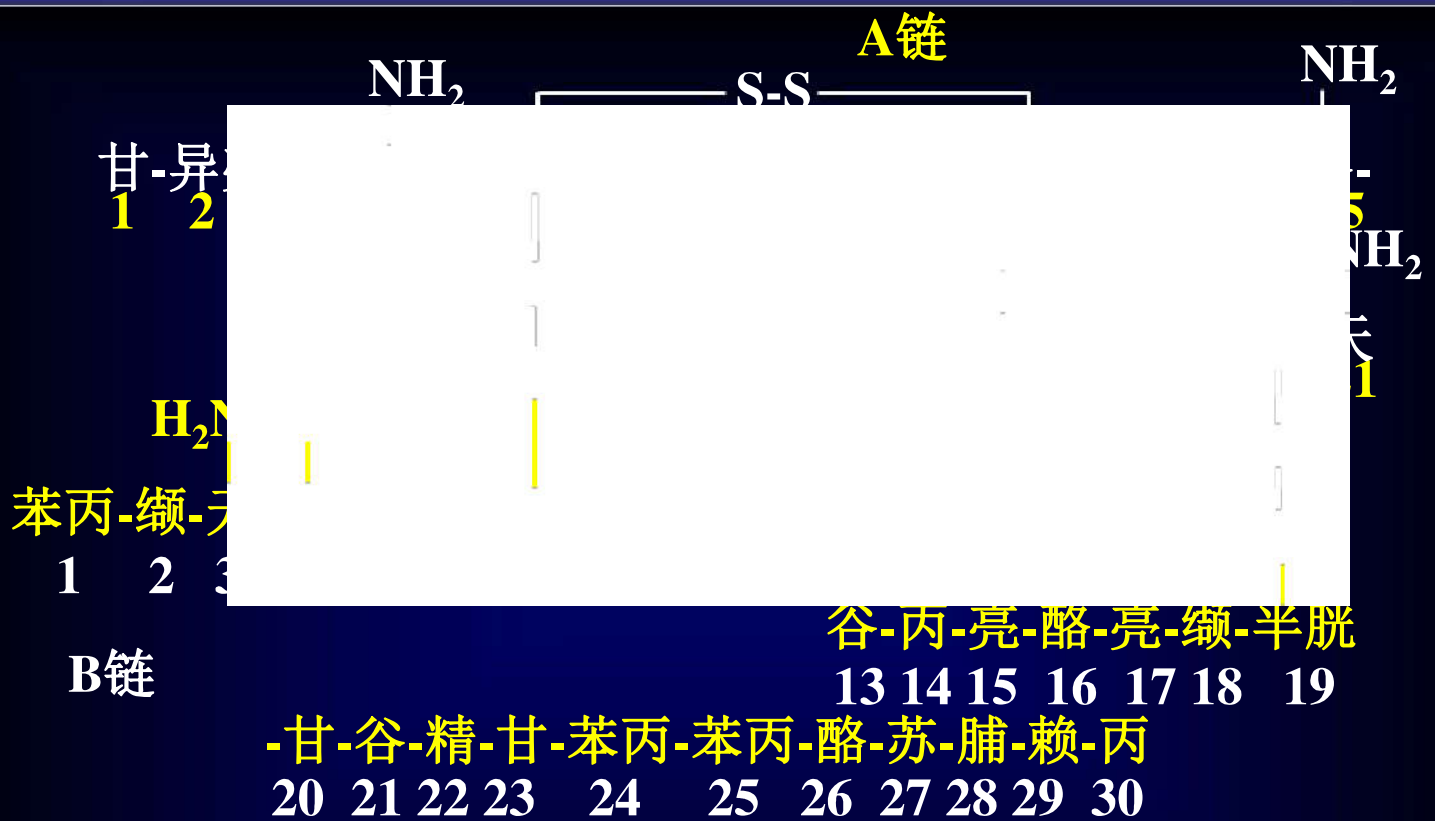
我国中科院生化研究所、北大化学系及中科院有机化学研究所通力合作，于1959年开始工作、1965年9月17日获得了用人工方法合成的、有生物活性的结晶牛胰岛素，实现了世界上首次人工合成蛋白质的壮举。



江苏大学化学化工学院



# 第22章 蛋白质与核酸



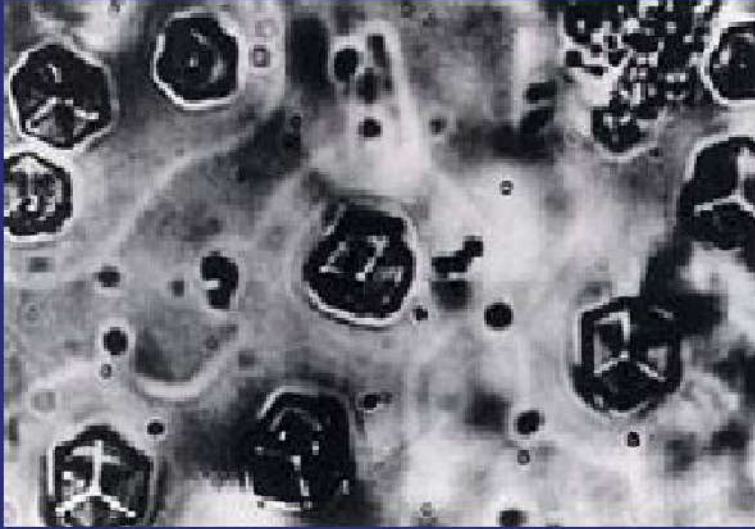
牛胰岛素的一级结构

# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 2、蛋白质的结构

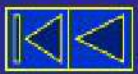
#### (1) 一级结构(初级结构)



结晶牛胰岛素



人工合成牛胰岛素



江苏大学化学化工学院



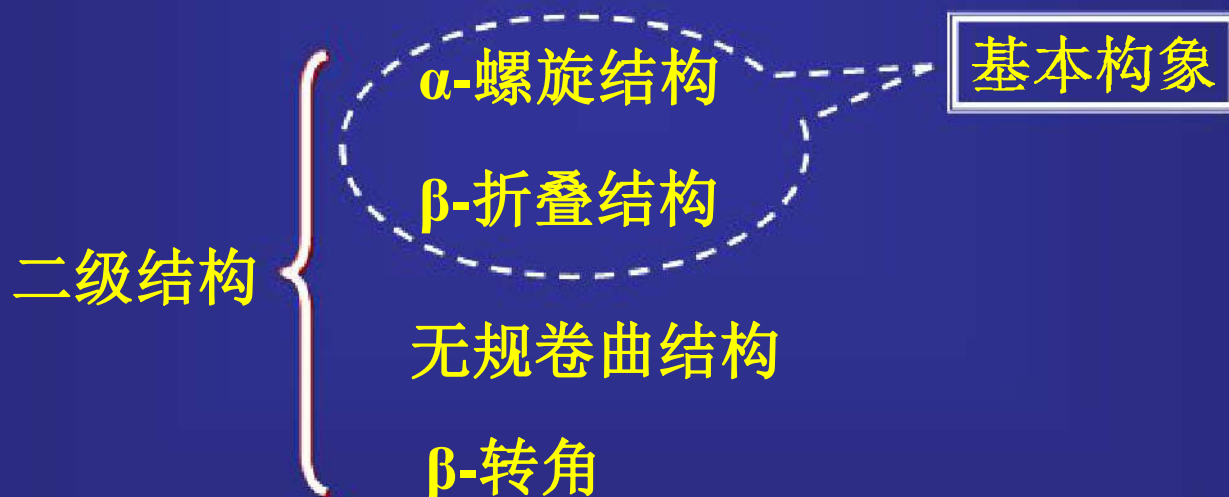
# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 2、蛋白质的结构

#### (2) 二级结构

蛋白质分子多肽链本身的盘旋卷曲或折叠所形成的空间结构



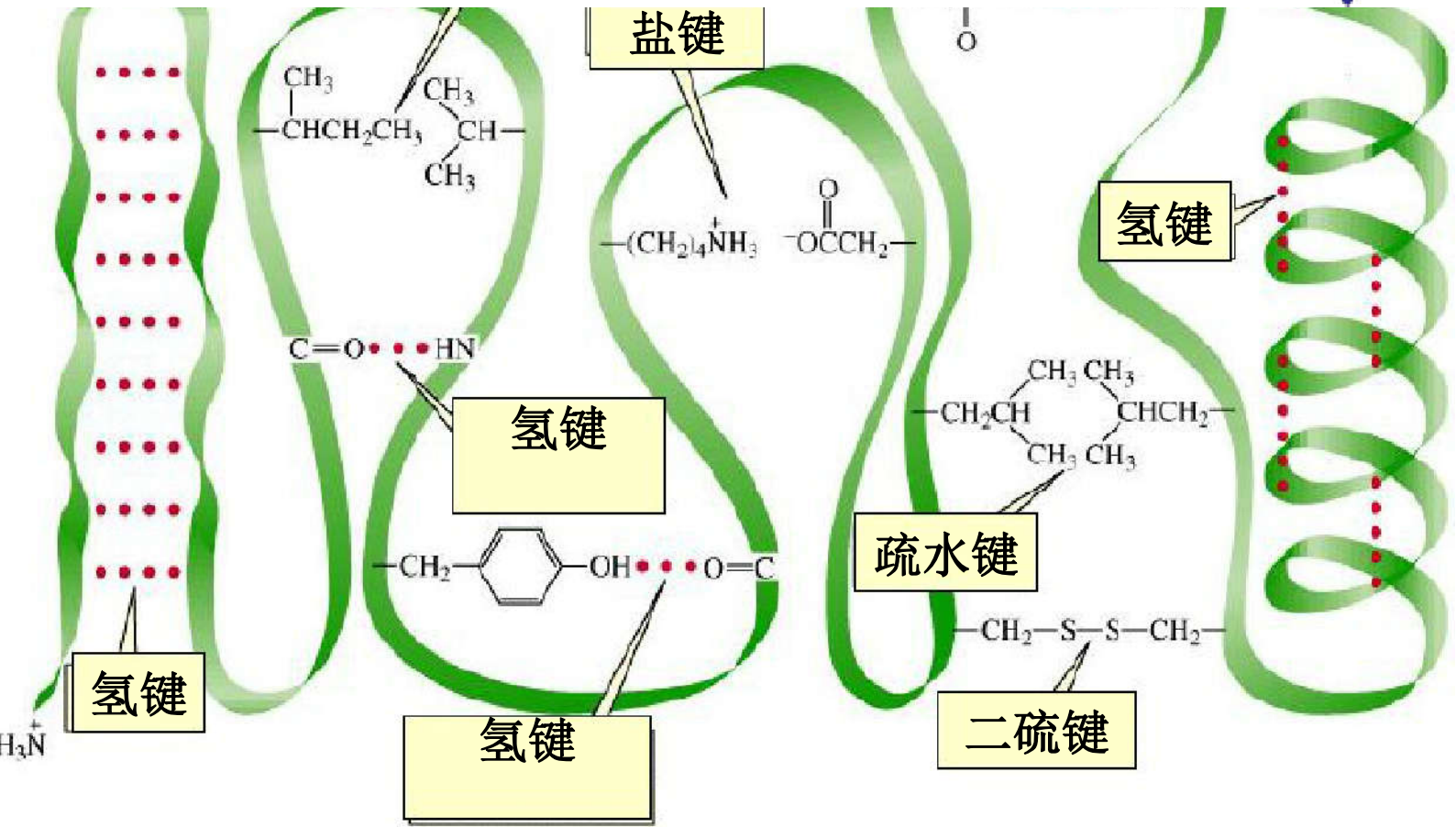


$\beta$ -折叠

氢键

$\alpha$ -螺旋

P



$H_3N^+$

O

# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 2、蛋白质的结构

#### (3) 三级结构

蛋白质分子在二级结构的基础上进一步卷曲、折叠而构成的一种不规则的、特定的、更复杂的空间结构

**主键：肽键**

**副键**

**共价键** 二硫键、酯键等

**非共价键** 盐键、疏水键、氢键等



江苏大学化学化工学院



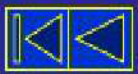
# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 2、蛋白质的结构

#### (4) 四级结构

由两条和两条以上具有三级结构的多肽链缔合而成特定的蛋白质分子构象

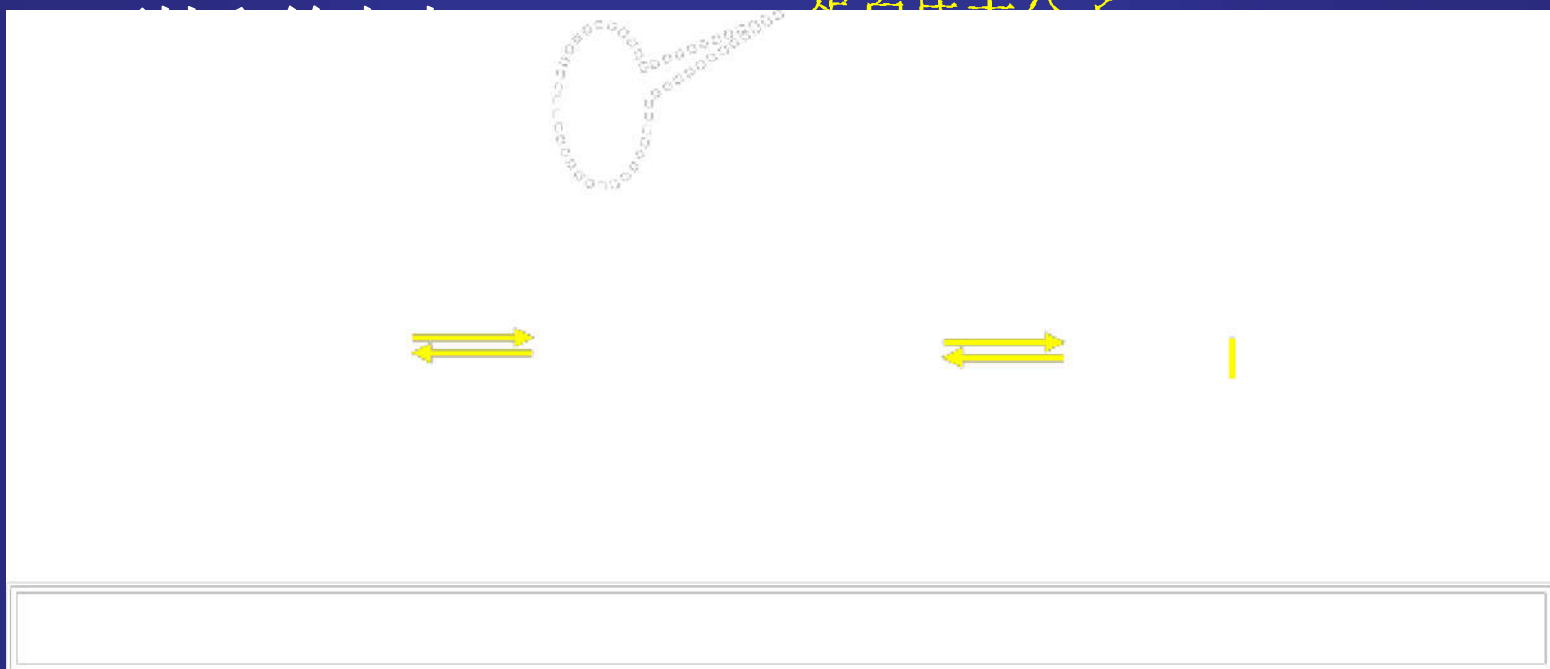


# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 3、蛋白质的理化性质

蛋白质变性



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 3、蛋白质的理化性质

#### (2) 胶体性质

蛋白质分子的粒径为1~100nm，具有胶体溶液的特征。

#### 原因

- ★ 极性基团在一定的pH溶液中可电离而带有同性电荷
- ★ 极性基团吸引水分子在其表面定向排列而形成水化膜

#### 用途

分离提纯蛋白质



江苏大学化学化工学院





# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 3、蛋白质的理化性质

#### (3) 沉淀

蛋白质的沉淀：改变条件，使蛋白质分子在溶液中发生凝聚，从而从溶液中析出

##### a、盐析

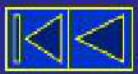
可逆沉淀

加入中性盐类(如NaCl、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等)

##### b、有机溶剂沉淀

长时间为不可逆沉淀

加入极性有机溶剂(如甲醇、乙醇或丙酮等)



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 3、蛋白质的理化性质

#### (3) 沉淀

##### c、重金属盐沉淀



##### d、某些酸类的沉淀



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 3、蛋白质的理化性质

#### (4) 变性 (一级结构未发生变化)

天然蛋白质因受物理或化学因素的影响，结构发生了改变，从而导致性质的改变



# 第22章 蛋白质与核酸

## 蛋白质

### 3、蛋白质的理化性质

#### (5) 显色反应

| 反应名称  | 加入试剂       | 颜色变化  | 蛋白质  |
|-------|------------|-------|------|
| 茚三酮反应 | 水合茚三酮      | 蓝紫色   | 所有   |
| 缩二脲反应 | 氢氧化钠、硫酸铜溶液 | 浅红至蓝紫 | 所有   |
| 蛋白黄反应 | 浓硝酸+氨水     | 黄色至橙色 | 含苯环  |
| 米伦反应  | 米伦试剂       | 红色    | 含酪氨酸 |

