Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ХИМИЯ

Н. С. АНДРЕЕВА и В. И. ИВЕРОНОВА

О СТРУКТУРЕ ФИБРОИНА ШЕЛКА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 11 V 1954)

В последние годы были достигнуты существенные успехи в области исследования структурных особенностей кристаллических аминокислот и синтетических полипептидов. Результаты этих исследований позволили сделать некоторые предположения о строении элементов структуры белка. Для фибриллярных и глобулярных белков был предложен ряд структурных моделей. Многие из них опирались и на рентгенографические данные.

Для белков β-модификации Паулинг предложил модели так называемого складчатого слоя*. В отличие от модели полностью вытянутой полипептидной цепи, на недостатки которой указал Хаггинс ([1]), в них учтена возможность размещения боковых группировок при нормальной длине водородной связи, соединяющей соседние цепи.

Для фиброина шелка Паулингом была предложена ромбическая ячейка, и были указаны предполагаемые координаты атомов, образующих главные цепи, и координаты β-углеродных атомов боковых цепей ([2]).

Наиболее полные рентгенографические данные для фиброина шелка Bombyx mori и Satonia были получены Кратки и Курияма ([3]). Устранив частично аксиальную текстуру посредством бокового сжатия, они зафиксировали на рентгенограммах фиброина шелка Bombyx mori 15 интерференций. Они указали также, что второй порядок отражения от плоскости, перпендикулярной оси волокна, является сильным, в то время как первый и третий погашены. Однако следует отметить, что и эти данные накладывают слишком мало ограничений на возможные варианты структуры фиброина шелка и поэтому представляют широкое поле для различного рода спекуляций.

Вместе с тем возможности метода рентгеноструктурного анализа для многих фибриллярных белков не исчерпаны полностью, что нам удалось показать на ряде примеров, в частности на примере фиброина шелка ([4]).

В качестве объекта мы использовали волокна фиброина шелка Bombyx mori, обработанные буферным раствором $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ при pH 9,9. Съемка производилась как на немонохроматизированном, так и на монохроматическом медном излучении, полученном при отражении рентгеновских лучей от изогнутого монокристалла алюминия в камере типа РКУ-86 (производства НИИФ МГУ) с цилиндрической

* Модели предлагались в трех вариантах. Первые два были отвергнуты самим автором по некоторым стереохимическим соображениям.

кассетой. Для исследования дальнего меридионального поля* производилась съемка при различных ориентировках оси волокон, соответствующих пересечению сферой Эвальда полюсной шапки (см. рис. 1 на вклейке), При этом было обнаружено несколько новых интерференций в меридиональной части рентгенограммы.

Среди них обращает на себя внимание чрезвычайно сильный рефлекс с $d = 1{,}18 \pm 0{,}03$ Å (см. рис. 1). Съемка в цилиндрической камере позволила также обнаружить некоторые дополнительные интерференции в диагональной и экваториальной частях рентгенограммы. В табл. 1 даны для них значения межплоскостных расстояний ($\lambda/2 \sin \vartheta$) и интенсивность (по визуальной оценке).

Таблица 1

Межплоскостн. расст. Å	Положение интерференции	Интенсивность
$1{,}68 \pm 0{,}03$	Меридиональная часть рентгенограммы	Слаб.
$1{,}41 \pm 0{,}03$		Слаб.
$1{,}18 \pm 0{,}03$		Оч. сильн.
$1{,}31 \pm 0{,}02$	Диагональное поле	Оч. слаб.
$1{,}26 \pm 0{,}02$		Оч. слаб.
$1{,}54 \pm 0{,}05$	Экваториальное поле	Слаб.

Оценка межплоскостных расстояний дает основание предполагать, что сильная меридиональная интерференция с $d = 1{,}18 \pm 0{,}03$ Å является шестым порядком отражения от плоскости, перпендикулярной оси волокна (этот период в фиброине шелка Bombyx mori равен $\sim 6{,}95$ Å [3]).

Наличие сильного шестого порядка отражения от плоскостей, перпендикулярных оси волокна, естественно вытекает из схемы строения белков и полипептидов β-модификации, или, иначе, белков и полипептидов с вытянутой молекулярной цепью. Он соответствует средней величине проекции расстояния между атомами главной цепи на ось волокна. Период вдоль оси волокна содержит 6 «узлов» главной цепи.

Бемфорд [5] в работе 1954 г. сообщает о наличии сильного шестого порядка отражения от плоскостей, перпендикулярных оси текстуры, в поли-*l*-аланине и шелке tussah. Однако он не дает этому объяснения **.

Слабые меридиональные рефлексы с $d = 1{,}68 \pm 0{,}03$ Å и $1{,}41 \pm 0{,}03$ Å можно было бы считать четвертым и пятым порядком отражения от этих плоскостей. Однако для того, чтобы можно было это утверждать, необходимо получить снимки объектов с малым рассеянием текстуры. Наши данные дают, во всяком случае, право утверждать, что рефлексы, соответствующие четвертому и пятому порядкам, либо являются слабыми либо отсутствуют.

Все структурные схемы строения белков β-модификации исходят из того, что период вдоль молекулярной цепи в этих белках соответствует двум аминокислотным остаткам, боковые цепи которых ориентированы различным образом по отношению к главной цепи. Для этих схем нечетные порядки отражения периода вдоль оси волокна должны быть погашены.

Используя данные Кратки, а также наши результаты, предполагая при этом, что четвертый порядок отражения является слабым, пятый погашен, а шестой сильный, мы произвели проверку последней модели складчатого слоя (1953 г.) и модели полностью вытянутой полипептидной цепи. Расчет для модели полностью вытянутой полипеп-

* Интерференции, расположенные на линии оси волокна, принято называть меридиональными; на линии, перпендикулярной оси волокна,— экваториальными, все остальные рефлексы мы называем диагональными. Съемка на чисто монохроматическом излучении применялась при исследовании меридионального поля.

** Эта работа была опубликована после окончания наших исследований.

К статье Н. С. Андреевой и В. И. Иверонової, стр. 1015

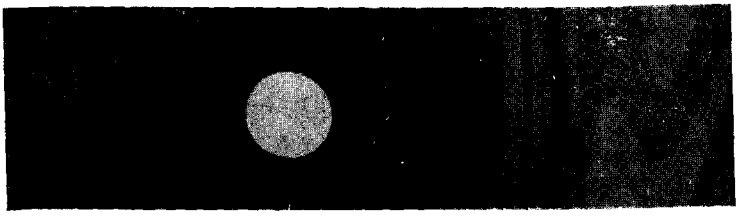
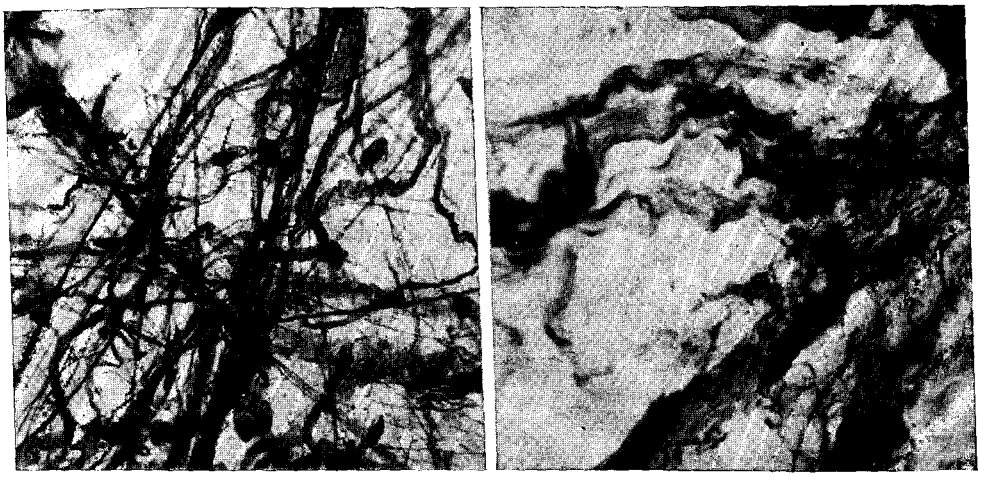


Рис. 1. Рентгенограмма фиброина шелка (меридиональное поле), полученная нами на монохроматическом Cu K_α-излучении

К статье З. С. Володиной, стр. 1099



а *б*

Рис. 2. *а* — подкожная рыхлая ткань детского возраста (до года). × 280. Железный гематоксилин. Пленочный препарат. Микрофото. *б* — подкожная рыхлая соединительная ткань старческого возраста (75 лет). × 280. Железный гематоксилин. Пленочный препарат. Микрофото

тидной цепи производился по упрощенной схеме, поэтому результаты расчета должны грубо отражать картину распределения интенсивностей рефлексов $0k0$. Результаты сравнения представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, последняя структурная модель фиброина шелка, предложенная Паулингом, экспериментально не подтверждается*. Рефлекс, соответствующий второму порядку отражения периода вдоль оси волокна, является одним из характерных интенсивных рефлексов белков β-модификации. Для последней модели Паулинга он — самый слабый среди четных отражений типа $0k0$ в пределах $\sin\vartheta/\lambda < 0{,}45$.

Таблица 2

Индекс интерференции	Интенсивность		
	измер.	рассчит. для модели Паулинга	рассчит. для модели полностью вытянут. полипептидн. цепи
010	0	0	0
020	Сильн.	29	276
030	0	0	0
040	Слаб.	55	22
050	0	0	0
060	Оч. сильн.	580	580

В удовлетворительном согласии с экспериментальными данными находятся расчетные данные для упрощенной схемы модели полностью вытянутой полипептидной цепи. Это свидетельствует о том, что достаточно сравнительно небольших изменений атомных координат модели полностью вытянутой полипептидной цепи, чтобы получить структуру, согласующуюся с приведенными экспериментальными данными. Эту модель нельзя считать стереохимически неприемлемой, так как основную массу фиброина шелка составляют глицин, не имеющий боковой цепи, и аланин, боковая цепь которого содержит одну метильную группу, причем глицин превалирует.

Следует еще раз подчеркнуть, что полученные результаты только лишь не исключают модель полностью вытянутой полипептидной цепи из группы вероятных моделей фиброина шелка.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Huggins, Chem. Rev., **32**, 195 (1943). [2] L. Pauling, R. Corey, Proc. Nat. Acad. Sci., **39**, 253 (1953). [3] O Kratky, R. Kurijama, Zs. phys. Chem., B, **11**, 363 (1930). [4] Н. С. Андреева, Диссертация, МГУ, 1953. [5] C. Bamford, L. Brown et al., Nature, **173**, 28 (1954).

* В лучшем согласии с измеренными интенсивностями находятся расчетные данные для модели фиброина шелка, предложенной Паулингом в 1951 г., однако, как уже было указано выше, эта модель была отвергнута самим автором.