

**Hilfsmittel:** Blatt mit den Strukturformeln aller proteinogenen AS (außer bei den Aufgaben, bei denen die Strukturformel einer AS anhand des Trivialnamens selber (auswendig) notiert werden soll).

**Aminosäuren**

1.1. Glycin besitzt den isoelektrischen Punkt von IEP = 5,97.

- Geben Sie die Strukturformel von Glycin in der ungeladenen, neutralen Form an.
- Erklären Sie den Begriff IEP und geben Sie die entsprechende Zwitterionen-Form an.
- Warum ist Glycin ein salzartiger Stoff und besitzt z.B. einen entsprechend hohen Schmelzpunkt ?

1.2. Geben Sie die Strukturformel von Alanin (IEP = 6,1) an, in der es in der entsprechenden Lösung mit angegebenen pH-Wert überwiegend vorliegt. Alanin:  $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$

- a) pH = 2                                      b) pH = 5                                      c) pH = 6,1                                      d) pH = 10

1.3. Phenylalanin ( $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ , IEP = 5,5) löst sich immerhin mäßig gut in Wasser (ca. 17 g/L). Erklären Sie diese mäßige Löslichkeit.

1.4. Wie sind die hohen Schmelzpunkte der Aminosäuren zu erklären bzw. die Zersetzung unterhalb der Schmelztemperatur?

1.5. Beurteilen Sie, ob es sich um jeweils um,  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Aminosäuren handelt. Geben Sie für die  $\alpha$ -AS zusätzlich die ausführliche Strukturformel und den Trivialnamen laut AS-Tabelle an:

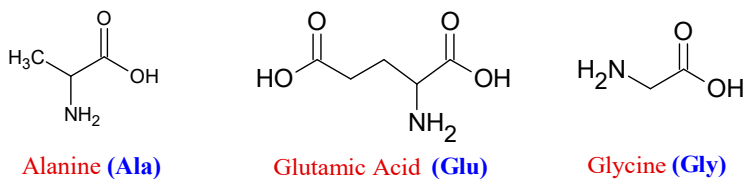
- a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$       b)  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$       c)  $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH(CH}_3\text{)-OH}$

1.6. Geben Sie die Strukturformel (bei pH = 9,0) und den Trivialnamen von *2-Amino-3-methyl-butansäure* an.

**Proteine und Peptide**

2.1. Wie viele Möglichkeiten der Verknüpfung (**Konstitutionen**) gibt es bei einem Tripeptid, das aus den Aminosäuren Gly, Ala und Val besteht?

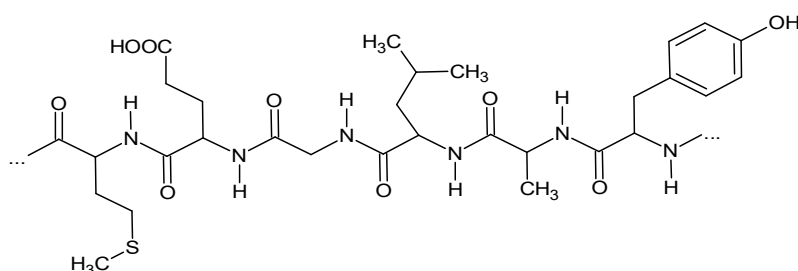
2.2. Zeichnen Sie die Strukturformel eines Tetrapeptids mit der Formel (N-terminal) Ala-Glu-Ala-Gly (C-terminal) mithilfe der folgenden Strukturformeln:



2.3. Erklären Sie den Unterschied zwischen Sekundär- und Tertiärstruktur eines Proteins.

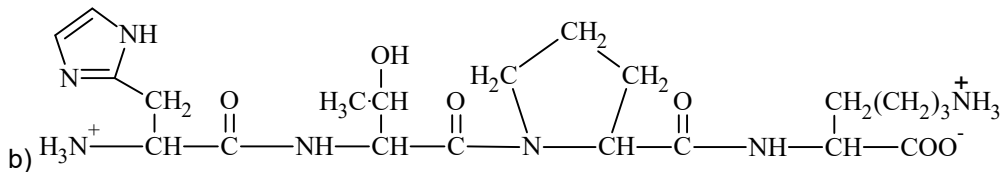
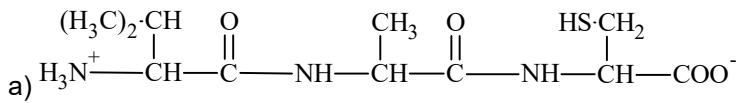
2.4. Welche Faktoren können zu einer irreversiblen Denaturierung des Proteins führen?

2.5. Folgende Skizze zeigt einen Ausschnitt aus einem größeren Molekül:



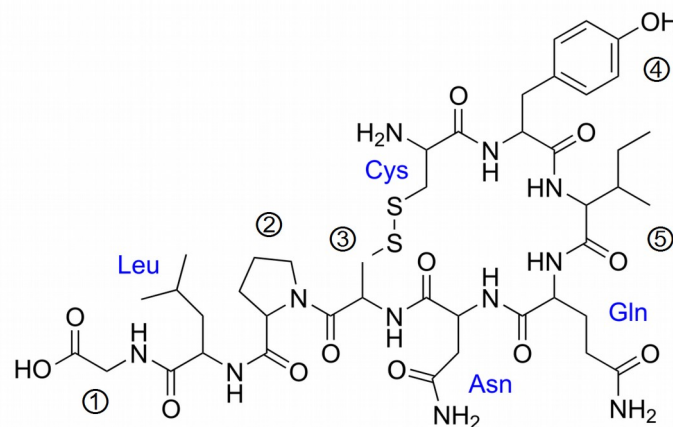
Begründen Sie, wo das N-terminale und das C-terminale Ende liegt. Geben Sie mit Hilfe der *Tabelle mit den Strukturformeln der Aminosäuren* die Kurzschreibweise des Molekülausschnitts (mit 3-Buchstaben-Codes) an.

**2.6.** Bestimmen Sie, ob es sich um ein Dipeptid, ein Tripeptid, Tetrapeptid etc. handelt. Geben Sie mit Hilfe der *Tabelle mit den Strukturformeln der Aminosäuren* die Kurzschreibweise der Moleküle (mit 3-Buchstaben-Codes) an.



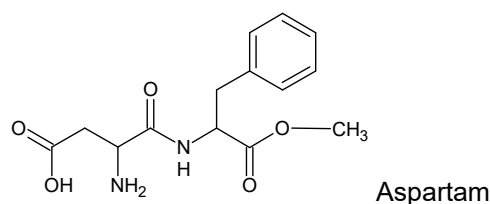
**2.7. a)** Aus einer wässrigen Proteinlösung soll ein Protein schonend gefällt werden. Nennen Sie 2 Methoden, die hierfür eingesetzt werden? Was ist mit dem Begriff „schonend“ gemeint? Erklären Sie kurz auf molekularer Ebene.

b) Oxytozin ist ein cyclisches Peptid aus 9 Aminosäuren.



Markieren Sie mit Strichen die Grenzen zwischen den einzelnen Aminosäuren. Um welche Aminosäuren handelt es sich bei 1 – 5? [Hinweis: Die OH-Gruppe ganz links, wird beim physiologisch aktiven Oxytocin gegen eine NH<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt.]

**2.8.** Aspartam ist ein synthetischer Süßstoff der häufig in Lebensmitteln benutzt wird.



Unter dem Einfluss der Magensäure wird Aspartam bei oraler Einnahme hydrolytisch in drei Verbindungen gespalten, eine davon ist Methanol. Geben Sie die Reaktionsgleichung der vollständigen Hydrolyse an und benennen Sie die neben Methanol entstehenden Produkte.

## Lösungen – ohne Gewähr

Wenn Ihnen Fehler in den Musterlösungen auffallen, machen Sie mich bitte darauf aufmerksam (info@laborberufe.de). Letztendlich profitieren auch andere Schüler davon.

Aus didaktischen Gründen variiert die Ausführlichkeit der Aufgabenlösungen. So sind manche Lösungen ausführlicher als laut Aufgabenstellung erwartet, bei anderen Aufgaben sind jedoch nur Lösungshinweise gegeben, um den Leser zum eigenständigen Denken anzuregen.

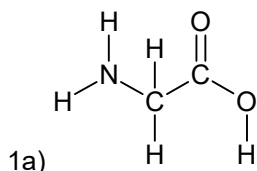
Statt ausführlichen Strukturformeln mit freien e<sup>-</sup>-Paaren sind häufig nur Halbstrukturformeln wiedergegeben.

### Lernvideos für den erleichterten Einstieg

<https://www.youtube.com/watch?v=rrZtRi7LGCs>

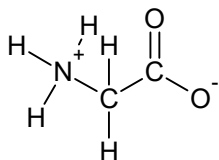
<https://www.youtube.com/watch?v=ywN1QY-t99A>

1.1.



b) Der IEP ist der pH-Wert an dem die Aminosäure nach außen hin ungeladen auftritt. Innerhalb des Moleküls liegen die Moleküle allerdings als Zwitterionen vor. Der IEP ist auch der pH-Wert der sich einstellt, wenn man die Aminosäure in H<sub>2</sub>O löst.

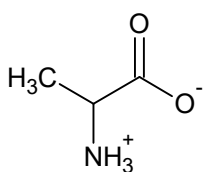
Zwitterionen-Form:



c) Wie alle anderen proteinaufbauende α-Aminosäuren auch, so liegt Glycin als salzartiger weißer Feststoff vor. Grund: Zwischen den Molekülen, die auch im Feststoff als Zwitterionen vorliegen, herrschen ionische Kräfte. Die Moleküle ordnen sich im Kristall so an, dass NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppe und COO<sup>-</sup>-Gruppe jeweils nahe aneinander liegen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bedingen den hohen Schmelzpunkt.

1.2.

Zwitterionen-Form des Alanin:



Im pH-Bereich der saurer als der IEP ist, wird die Carboxylatgruppe zur Carboxylgruppe protoniert: R-COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> ⇌ R-COOH. Wegen der positiven Ladung im Rest R (Ammoniumgruppe) entsteht ein insgesamt positiv geladenes Molekül.

Am pH der dem IEP entspricht, liegt Alanin als Zwitterion vor.

Im Bereich der alkalischer ist als der IEP, wird die Ammoniumgruppe  $\text{NH}_3^+$  deprotoniert:  $\text{H}_3^+\text{N-R} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N-R} + \text{H}_2\text{O}$ . Wegen der negativen Ladung im Rest R (Carboxylatgruppe) entsteht ein insgesamt negativ geladenes Molekül.

a) pH = 2 und b) pH = 5

c) pH = 6,1

d) pH = 10

1.3.

Obwohl die unpolaren Bereiche im Molekül überwiegen, löst sich Phenylalanin zumindest mäßig in H<sub>2</sub>O (Löslichkeit: ca. 17 g/L). Sowohl die Carboxylatgruppe (COO<sup>-</sup>) als auch die Ammoniumgruppe (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) können mit H<sub>2</sub>O H-Brücken ausbilden. Für die gute Löslichkeit spricht auch der geladene Charakter dieser beiden Gruppen, an denen sich große Hydrathüllen auszubilden können.

1.4.

Auch im Reinstoff (Feststoff), liegen die Aminosäuren als Zwitterionen vor. Das verleiht den Feststoffen einen salzartigen Charakter. Die Moleküle werden im Feststoff über elektrostatische Wechselwirkungen (ionische Wechselwirkungen) zusammen gehalten und bauen wie bei allen Salzen ein dreidimensionale Ionenpackung auf. Die Moleküle ordnen sich im Kristall so an, dass NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppe und COO<sup>-</sup>-Gruppe jeweils nahe aneinander liegen. Wie alle Salze, so besitzen auch Aminosäuren hohe Schmelzpunkte. Der Siedepunkt der Verbindungen liegt so hoch, dass er beim Erhitzen nicht erreicht werden kann, da es vorher zur chemischen Zersetzung der organischen Moleküle kommt.

1.5.

- a) α-AS, da die Aminogruppe an dem C-Atom hängt, an dem auch die Carboxylgruppe zu finden ist: **Isoleucin**
- b) Es kann keine alpha-AS sein, denn das C-Atom das die COOH-Gruppe trägt, hat keine NH<sub>2</sub>-Gruppe gebunden.
- c) α-AS, da die Aminogruppe an dem C-Atom hängt, an dem auch die Carboxylgruppe zu finden ist. Es muss eine AS sein, die terminal eine OH-Gruppe trägt.

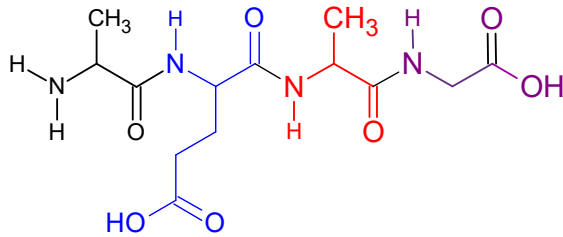
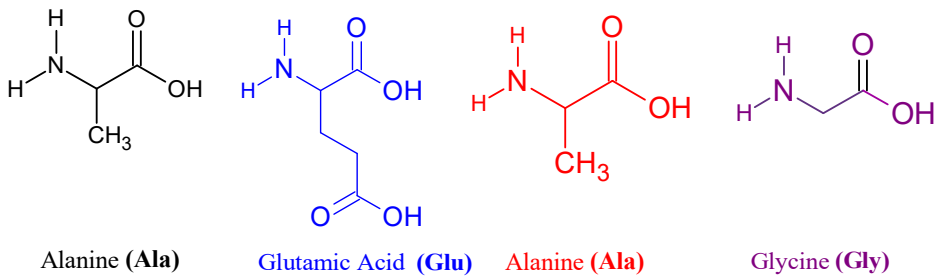
2.1.

Die **Konstitution** eines Moleküls bezeichnet die Art der Verknüpfung der Atome untereinander. Isomere wie Butan und 2-Methylpropan besitzen beispielsweise eine unterschiedliche Art der Verknüpfung, also unterschiedliche Konstitutionen. Insgesamt gibt es 6 verschiedene Konstitutionsisomere: Gly-Ala-Val, Gly-Val-Ala, Ala-Val-Gly, Ala-Gly-Val, Val-Gly-Ala, Val-Ala-Gly

Dabei ist zu beachten, dass z.B. Gly-Ala-Val nicht das Gleiche wie Val-Ala-Gly ist. Man kann also nicht das Molekül einfach Drehen. H<sub>2</sub>N-R<sub>1</sub>-C(O)-NH-R<sub>2</sub>-C(O)-NH-R<sub>3</sub>-COOH und H<sub>2</sub>N-R<sub>3</sub>-C(O)-NH-R<sub>2</sub>-C(O)-NH-R<sub>1</sub>-COOH sind nicht das Gleiche. Genauso wenig wie das Wort „*chemie*“ das gleiche ist wie „*eimehc*“

2.2.

Am besten ist es, man zeichnet die Strukturformeln so, dass die Aminogruppe und die Carboxylgruppen innerhalb einer Zeile stehen, der Rest R steht nach unten ab. Anschließend kann man die Strukturformeln durch Kondensationsreaktionen zum gewünschten Tetrapeptid verknüpfen.



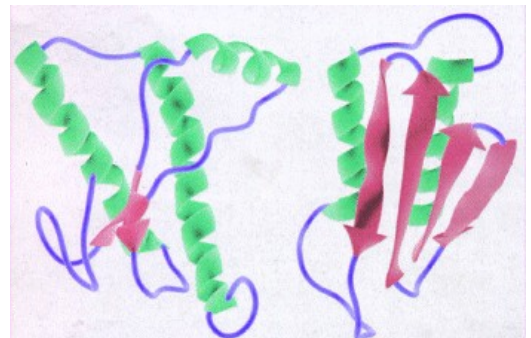
Man beachte folgende Strukturmerkmale: Es treten 3 Peptidbindungen, (-CO-NH-) auf. Es existiert ein carboxyterminales (C-terminales) und ein aminoterniales (N-terminales) Ende

### 2.3.

Zuerst mal das Gemeinsame: Sekundärstrukturen sind räumliche Strukturen, genau wie Tertiärstrukturen.

Der Unterschied liegt darin, dass der räumliche Bau der Sekundärstruktur ausschließlich durch H-Brückenbindung zwischen den Peptidbindungen zustande kommt. Tertiärstrukturen basieren andererseits auf bindende Wechselwirkungen zwischen den Aminosäureresten. Sekundärstrukturen sind zumindest über kleinere Molekülteile hinweg regelmäßige räumliche Anordnungen, Tertiärstrukturen häufig stark unregelmäßig/knäuelartig. **Die Tertiärstruktur ist die über die Sekundärstruktur hinausgehende räumliche Struktur.**

In der **Abb. rechts** sehen Sie einer Beispiels die **Tertiärstrukturen**. Die grüne gebänderte Struktur stellen Molekülbereiche mit  $\alpha$ -Helix als Sekundärstruktur dar, die Pfeile Molekülbereiche die gegenläufige Faltblattstruktur repräsentieren.



### 2.4.

Die wichtigsten Faktoren sind:

**Temperatur:** Durch starker Erhitzen werden die Bindungen der AS-Reste untereinander aufgebrochen, s dass die Tertiärstruktur zerstört wird. Es bilden sich andere, neue Bindungen und damit eine neue Tertiärstruktur heraus. Welche das Genau ist hängt auf vom Zufall ab, jede Molekül des Proteins besitzt eine andere neue Struktur, so dass bezüglich der Tertiärstruktur in der Probe „Chaos“ herrscht.

**starke Änderung des pH-Wertes:** So können durch Protonierung von Carboxylat- und oder Amingruppen in den Resten, Wechselwirkungen aufgehoben und andere neu gebildet werden. Meist wird die Wasserlöslichkeit des Proteins herabgesetzt und das Protein flockt aus einer Lösung als weiße Trübung aus.

**Schwermetalllösungen:** Sie zerstören insbesondere die Disulfidbindungen und damit die Tertiärstruktur als ganzes.

2.5.

...HOOC-...Met-Glu-Gly-Leu-Ala-Tyr-...NH<sub>2</sub>

Das Amino-terminale Ende ist also (entgegen der Konvention) rechts.

2.6.

a) H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-Val-Ala-Cys-COO<sup>-</sup>. Es handelt sich um ein Tripeptid

b) H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-His-Thr-Pro-Lys-COO<sup>-</sup>. Es handelt sich um ein Tetrapeptid.

2.7

a) Aussalzen, Fällung mit Alkoholen. "schonend": weitgehender Erhalt der Tertiärstruktur, d.h. der natürliche räumliche Bau des Proteins

b)

1 Gly

2 Pro

3. Cys

4 Tyr

5 Ile

2.8

Aspartam-haltige *light*-Produkte (z.B. kalorienarme Cola) enthalten häufig einen Warnhinweis: "Enthält eine Phenylalanin-Quelle". Hier wissen Sie jetzt, warum:

