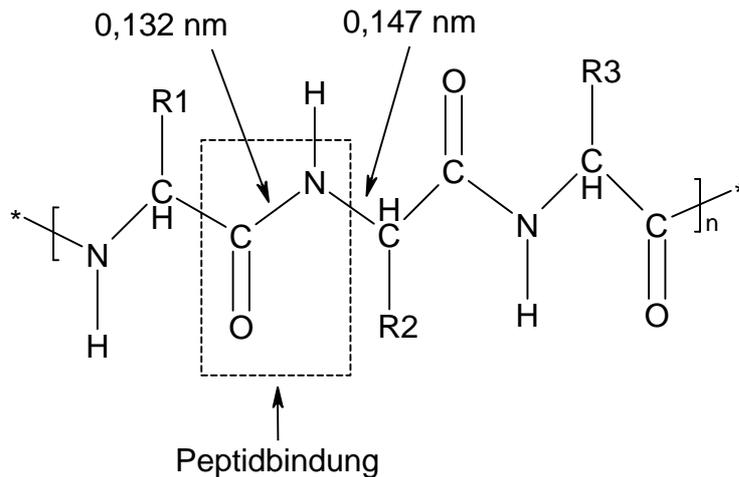


Lösungen zum Thema „Aminosäuren und Proteine“ der LK-Chemie-Abiturjahrgängen von 1982 – 1998

**Kursleiter Klaus Bentz/ Kollegiatin Maria Dickert
Abiturjahrgang 2005**

82/III/1

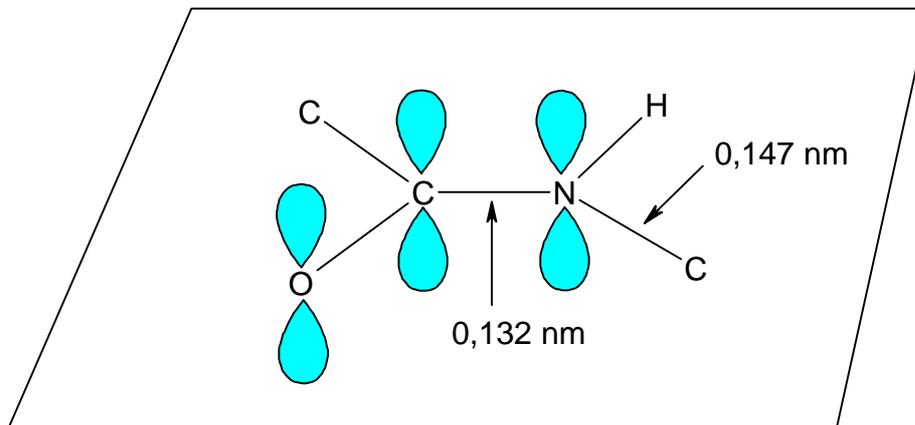
1.1.)



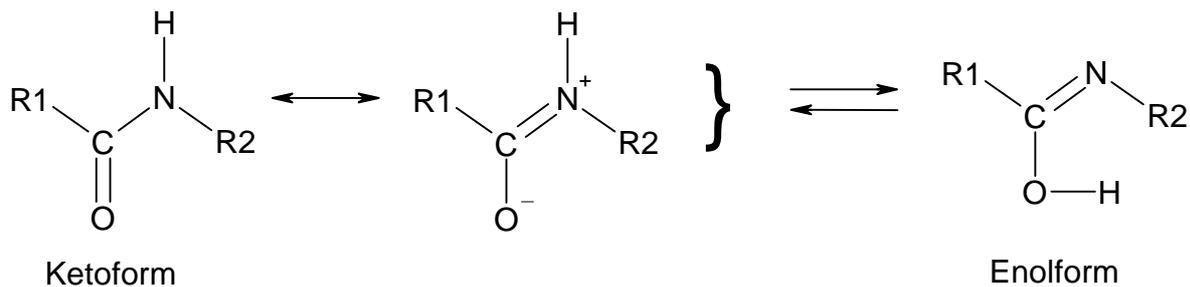
Die C-N-Bindung der Peptidbindung ist $0,132 \text{ nm}$ lang. Sie weist Doppelbindungscharakter auf, das heißt sie ist kürzer als eine normale C-N-Einfachbindung. Grund hierfür ist die sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffatoms, durch die eine Mesomeriestabilisierung der Peptidbindung möglich ist.

Die Länge von $0,147 \text{ nm}$ der C-N-Bindung, deren Kohlenstoffatom nicht an der Peptidbindung beteiligt ist, entspricht der Länge einer normalen C-N-Einfachbindung.¹

1.2.)



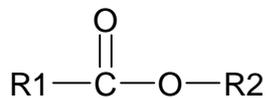
Die Bindungswinkel betragen 120° . Die Reste sind in Transform angeordnet. Diese Konfiguration wird bevorzugt, da die Reste einen großen Raumbedarf haben, und so möglichst weit voneinander entfernt sind. Die Peptidbindung ist planar und starr, die Bindung ist also um die eigene Achse nicht frei drehbar. Grund hierfür ist, dass das Kohlenstoffatom, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom der Peptidbindung sp^2 -hybridisiert sind. Die Valenzstriche in der Skizze kennzeichnen die Sigmabindungen zwischen den Atomen. Die freien p_y -Orbitale überlappen sich zu einer delokalisierten δ -Elektronenwolke. Die Delokalisation der Elektronen führt zur Ausbildung von mesomeren Grenzformeln.



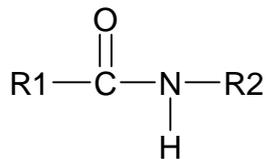
1.3.) Verantwortlich für den räumlichen Bau eines Polypeptids ist die Tertiärstruktur.

Stabilisiert wird die Tertiärstruktur durch:

- Esterbindungen zwischen freien Carboxylgruppen in Seitenketten und freien Hydroxylgruppen.



- Peptidbindungen zwischen freien Carboxylgruppen in den Seitenketten und freien Aminogruppen in den Seitenketten.



- Disulfidbrücken zwischen Cysteinresten.



- Ionale Bindungen zwischen COO^- -Gruppen und NH_3^+ -Gruppen.



- Wasserstoffbrückenbindungen zwischen stark positiv polarisierten Wasserstoffatomen und stark elektronegativen Sauerstoffatomen.



- Van-der-Waal'sche Anziehungskräfte zwischen unpolaren Seitengruppen.

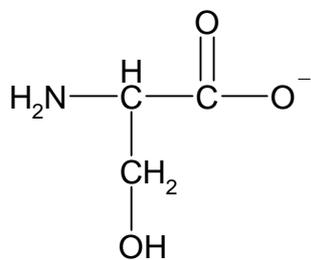


82/III/2

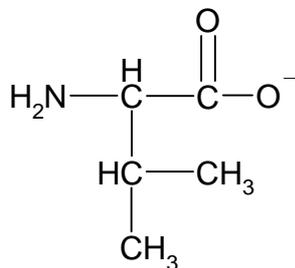
2.1.) Serin hat einen IEP von 5,68. Da Serin eine saure Hydroxy-Gruppe im Rest aufweist, die polarisiert werden kann.¹⁶ Valin hat einen IEP von 5,96. Es handelt sich um eine Aminosäure mit unpolarem Rest.³ Lysin hat einen IEP von 9,74. Sie enthält eine zweite Amino-Gruppe im Rest. Diese NH₂-Gruppe sorgt für den stark basischen IEP. Bei der Reaktion mit einer Säure nimmt zuerst diese Amino-Gruppe im Rest ein Proton auf, bevor die COO⁻-Gruppe ein Proton aufnimmt. Deshalb liegt Lysin bei einem stark sauerem pH-Wert als doppeltes Kation vor.

Die Struktur der Aminosäuren bei einem pH = 9,74:

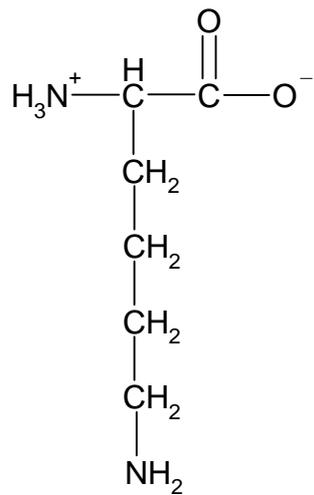
- Der IEP von Serin ist niedriger als der gegebene pH-Wert. Serin liegt als Anion vor:



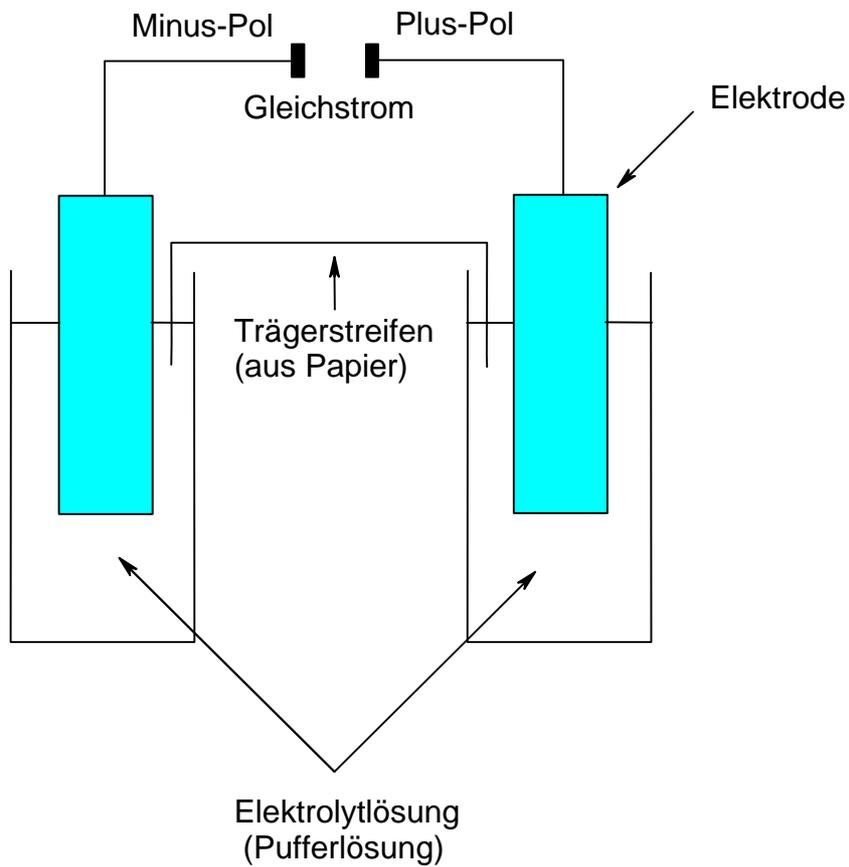
- Der IEP von Valin ist niedriger als der gegebene pH-Wert. Valin liegt als Anion vor:



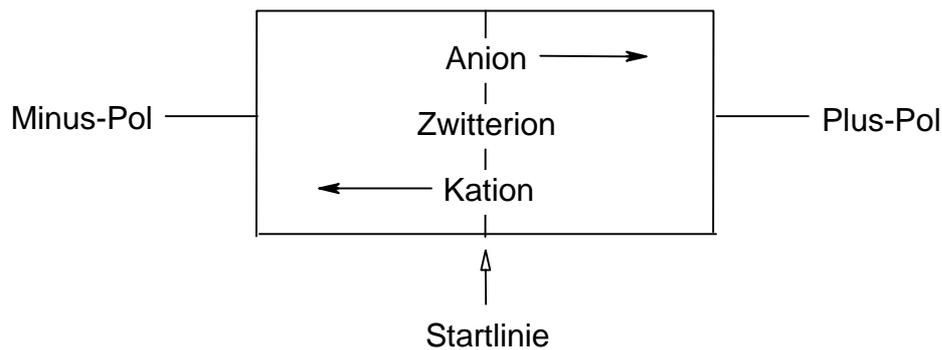
- Der IEP von Lysin ist gleich dem gegebenenem pH-Wert. Lysin liegt als Zwitterion vor:



2.2.) Skizze 1 (von der Seite):



Skizze 2 (von oben):



Bei der Elektrophorese dient die Pufferlösung zum Einstellen und Aufrechterhalten eines konstanten pH-Wertes. Ein Gemisch aus verschiedenen Aminosäuren wird auf die Startlinie des Trägerstreifens aufgebracht. Je nach dem spezifischen IEP der Aminosäuren, liegen diese beim eingestellten pH-Wert entweder als Anion, Kation oder Zwitterion vor. Beim Einschalten des Gleichstroms wandern die Aminosäuren entsprechend ihrer Ladung nun zum Plus-Pol, Minus Pol oder bleiben auf der Startlinie stehen. Wanderungsrichtung und -geschwindigkeit der Aminosäuren hängen von ihrer Ladung, ihrer Größe und der Stärke der angelegten Spannung ab.⁴

Bei einem pH = 9,74 bleibt Lysin als Zwitterion auf der Startlinie stehen. Serin und Valin liegen als Anionen vor und wandern Richtung Plus-Pol. Da die Molekülmasse von Serin kleiner ist als die von Valin, wandert Serin schneller und weiter als Valin.

83/I/4

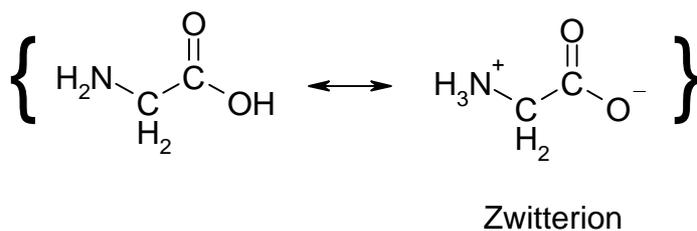
4.) K_S (Glycin): $1,6 \cdot 10^{-10}$

K_B (Glycin): $2,5 \cdot 10^{-12}$

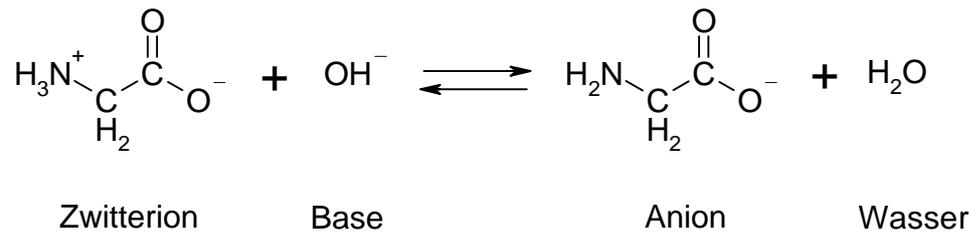
K_S (Essigsäure): $1,75 \cdot 10^{-5}$

K_S (Monochlorethansäure): $1,36 \cdot 10^{-3}$

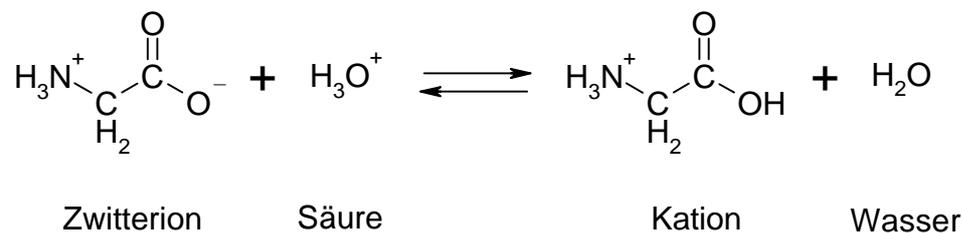
4.1.) In wässriger Lösung liegt Glycin als Zwitterion vor. Es weist einen ampholyten Charakter auf.



Bei Zugabe von Base reagiert die NH_3^+ -Gruppe als Säuregruppe, auf sie bezieht sich der K_S -Wert.



Bei Zugabe von Säure reagiert die COO^- -Gruppe als basische Gruppe, auf sie bezieht sich der K_B -Wert.



Rechnung:

Nach Definition liegt fest, dass $K_S \cdot K_B = 10^{-14}$ beträgt.

Da $K_S(\text{Glycin}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ gilt: $1,6 \cdot 10^{-10} \cdot K_B = 10^{-14} : (1,6 \cdot 10^{-10})$

$$K_B = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-10}} = 6,25 \cdot 10^{-5}$$

Da $K_B(\text{Glycin}) = 2,5 \cdot 10^{-12}$ gilt: $2,5 \cdot 10^{-12} \cdot K_S = 10^{-14} : (2,5 \cdot 10^{-12})$

$$K_S = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-12}} = 4 \cdot 10^{-3}$$

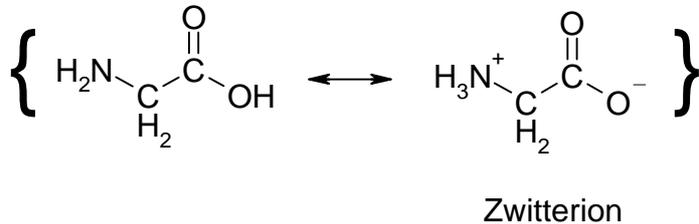
4.2.) Glycin: $K_S(\text{COOH}) = 4 \cdot 10^{-3}$

Essigsäure: $K_S(\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$

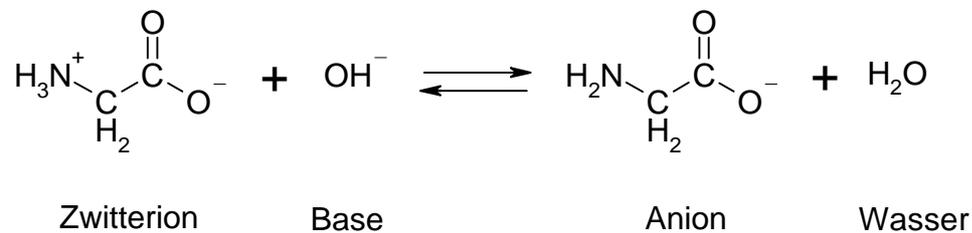
Der K_S -Wert von Glycin ist größer als der K_S -Wert von Essigsäure. Die COOH -Gruppe von Glycin ist demnach stärker sauer als die COOH -Gruppe von Essigsäure. Grund dafür ist, dass die NH_2 -Gruppe des Glycins einen starken $-I$ -Effekt auf die COOH -Gruppe ausübt. Dadurch wird das Anion leicht gebildet, und zusätzlich stabilisiert. Bei der Essigsäure hat der $+I$ -Effekt der Methylgruppe einen gegenteiligen Effekt. Die Abgabe des Protons wird erschwert, und das Anion kann nur unter hohem Energieaufwand gebildet werden.⁶

84/III/3

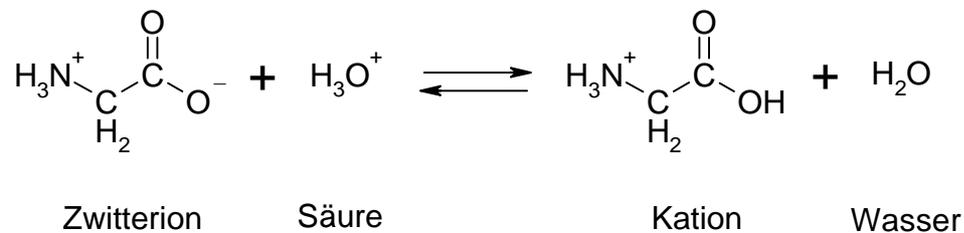
3.1.) Merkmal eines ampholyten Moleküls ist, dass es sowohl als Säure, als auch als Base reagieren kann. Das heißt es kann sowohl Protonen abgeben, als auch aufnehmen. In wässriger Lösung liegt Glycin überwiegend als Zwitterion vor.



Beim Zwitterion des Glycins dient die NH_3^+ -Gruppe als Säuregruppe, sie kann bei der Reaktion mit einer Base Protonen abgeben.



Die COO^- -Gruppe des Glycins fungiert als basische Gruppe, sie kann bei der Reaktion mit einer Säure Protonen aufnehmen.³

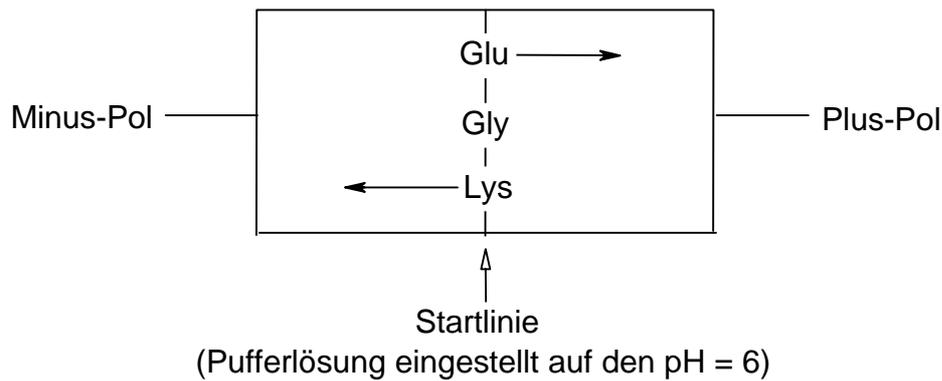


3.2.) *Isoelektrischer Punkt (IEP)* = Der pH-Wert an dem eine Aminosäure überwiegend als Zwitterion vorliegt.

IEP (Glycin): 6,0

IEP (Glutaminsäure): 3,22

IEP (Lysin): 9,74



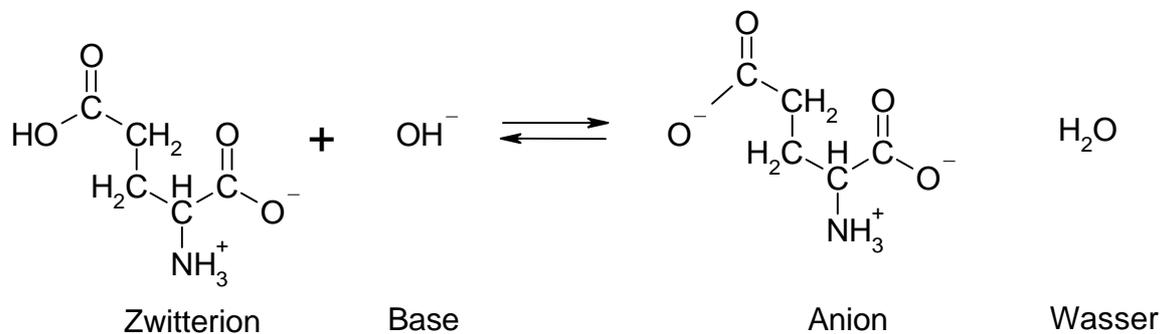
Wanderungsrichtung: Glycin:

Der IEP von Glycin entspricht exakt dem eingestellten pH-Wert der Pufferlösung, d.h. Glycin liegt als Zwitterion vor und bleibt auf der Startlinie stehen.

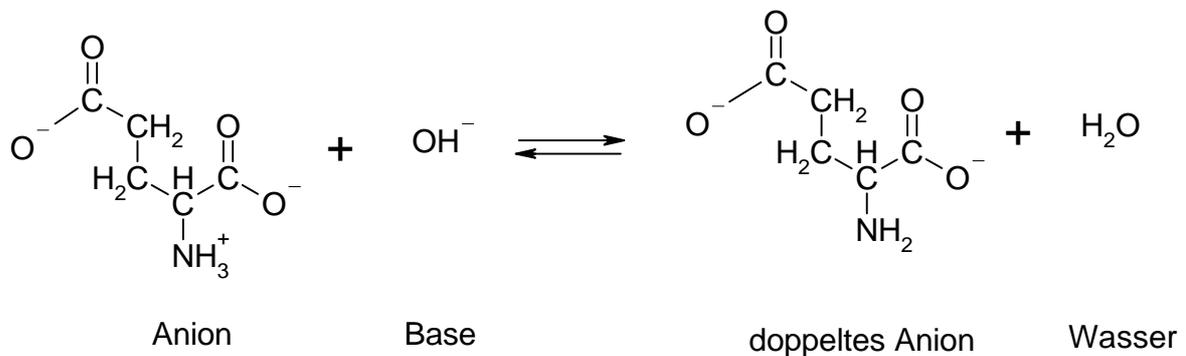
Glutaminsäure:

Der IEP von Glutaminsäure liegt unterhalb des eingestellten pH-Wertes der Pufferlösung. Es wird Base zum Zwitterion hinzugegeben. Glutaminsäure gibt zwei Protonen ab, und liegt somit als doppeltes Anion vor. Die Glutaminsäure wandert zum Plus-Pol.

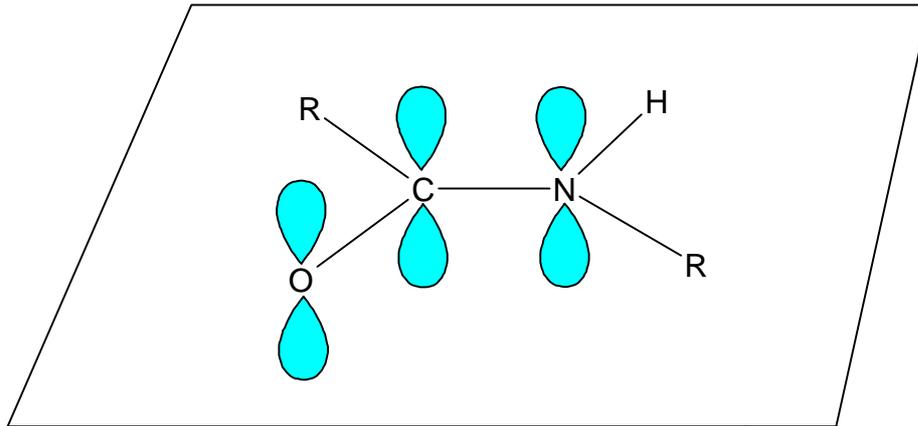
1. Schritt:



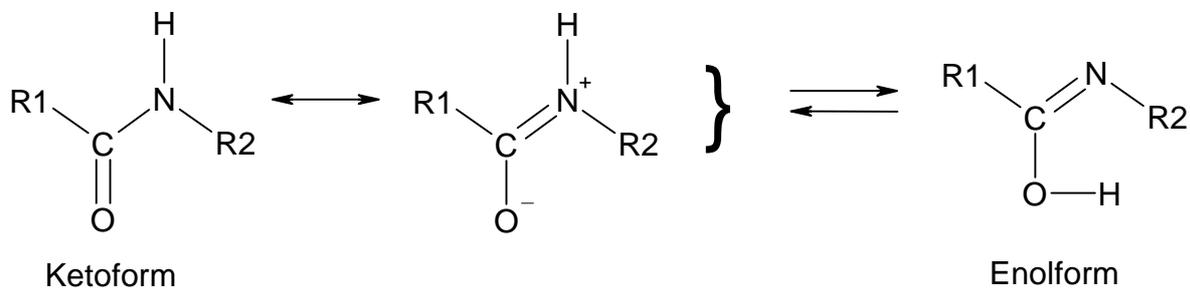
2. Schritt:



Lysin:

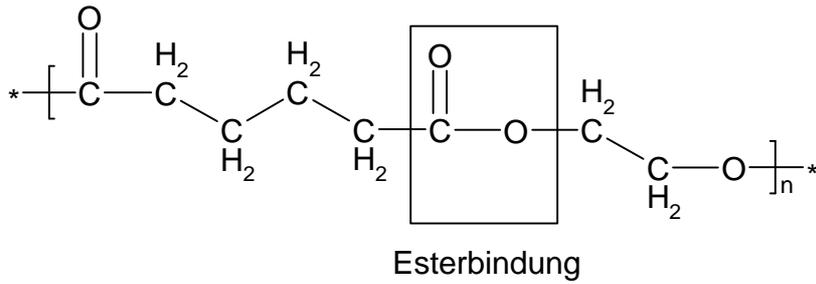


Die Bindungswinkel betragen 120° . Die Reste sind in Transform angeordnet. Diese Konfiguration wird bevorzugt, da die Reste einen großen Raumbedarf haben, und so möglichst weit voneinander entfernt sind. Die Peptidbindung ist planar und starr, die Bindung ist also um die eigene Achse nicht frei drehbar. Grund hierfür ist, dass das Kohlenstoffatom, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom der Peptidbindung sp^2 -hybridisiert sind. Die Valenzstriche in der Skizze kennzeichnen die Sigmabindungen zwischen den Atomen. Die freien p_y -Orbitale überlappen sich zu einer delokalisierten δ -Elektronenwolke. Die Delocalisation der Elektronen führt zur Ausbildung von mesomeren Grenzformeln.



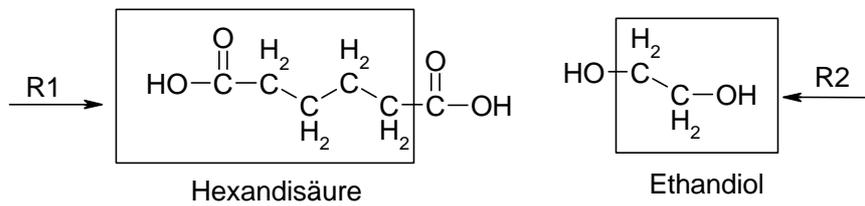
Die Bindungsverhältnisse in der Peptidbindung sind somit nicht klar definiert. Als Folge weist die C-O-Doppelbindung (Länge: 123 pm) der Ketoform einen Einfachbindungscharakter auf, das bedeutet sie ist länger als eine normale Doppelbindung (Länge: 122 pm). Die C-N-Einfachbindung (Länge: 132 pm) der Ketoform hingegen weist einen Doppelbindungscharakter auf, sie ist kürzer als eine normale Einfachbindung (Länge: 147 pm).¹

4.3.1.)

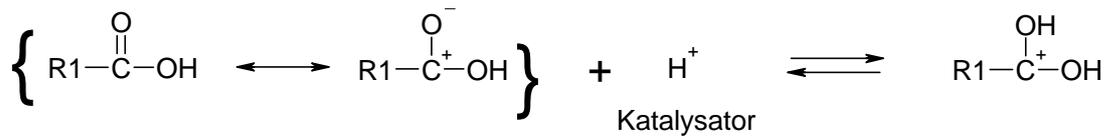


4.3.2.) Der Reaktionsmechanismus der dieser Reaktion zugrunde liegt ist die säurekatalytische Esterbildung:

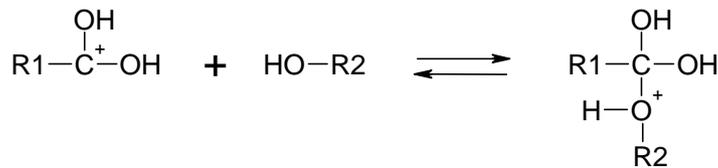
Ausgangsprodukte:



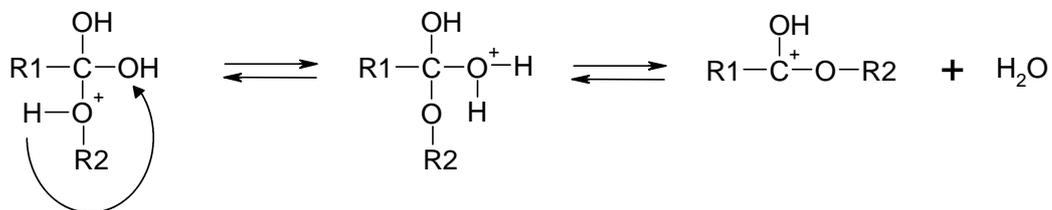
1. Ausbildung der mesomeren Grenzformel:



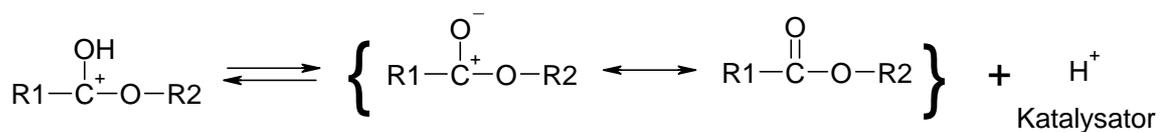
2. Addition von Alkohol:



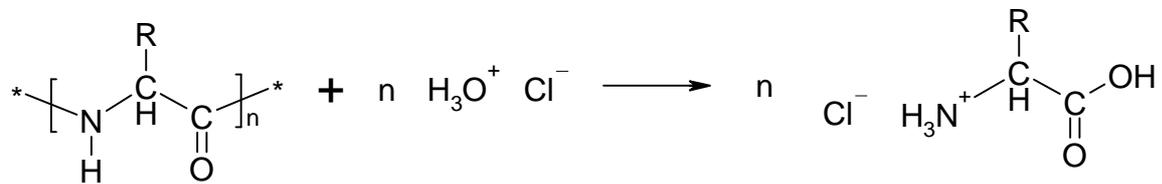
3. Intermolekulare Protonenwanderung und Wasserabspaltung:



4. Rückführung des Katalysators und Mesomeriestabilisierung:

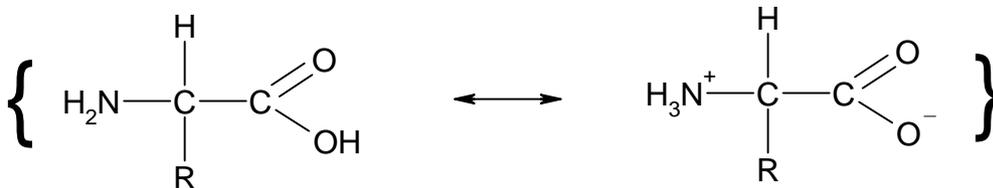


2.1.) Das Protein wird durch die Salzsäure säurehydrolytisch in die einzelnen Aminosäuren gespalten.¹

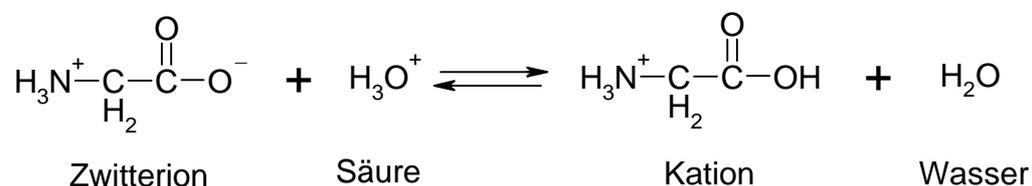


2.2.) Definition: *Isoelektrischer Punkt* = Der pH-Wert an dem eine Aminosäure in wässriger Lösung überwiegend als Zwitterion vorliegt.

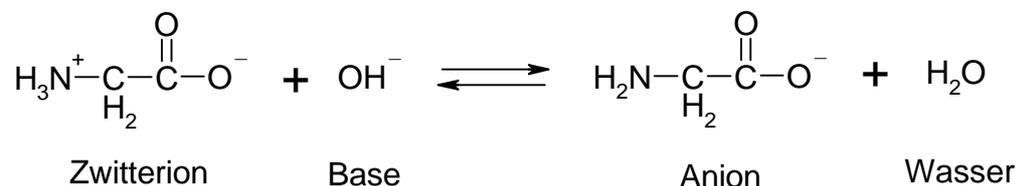
Aminosäuren liegen in wässriger Lösung als Zwitterion vor.



Die COO^- -Gruppe fungiert als basische Gruppe, und fängt bei Zugabe von Säure H^+ -Ionen ab.

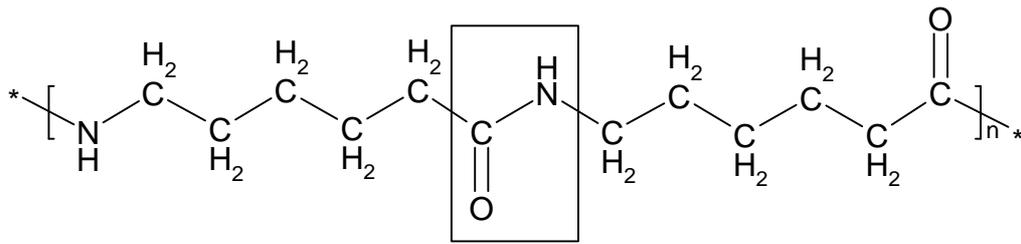


Die NH_3^+ -Gruppe fungiert als Säuregruppe, und gibt bei Zugabe von Base H^+ -Ionen ab. Diese H^+ -Ionen reagieren mit den OH^- -Ionen zu Wasser.³



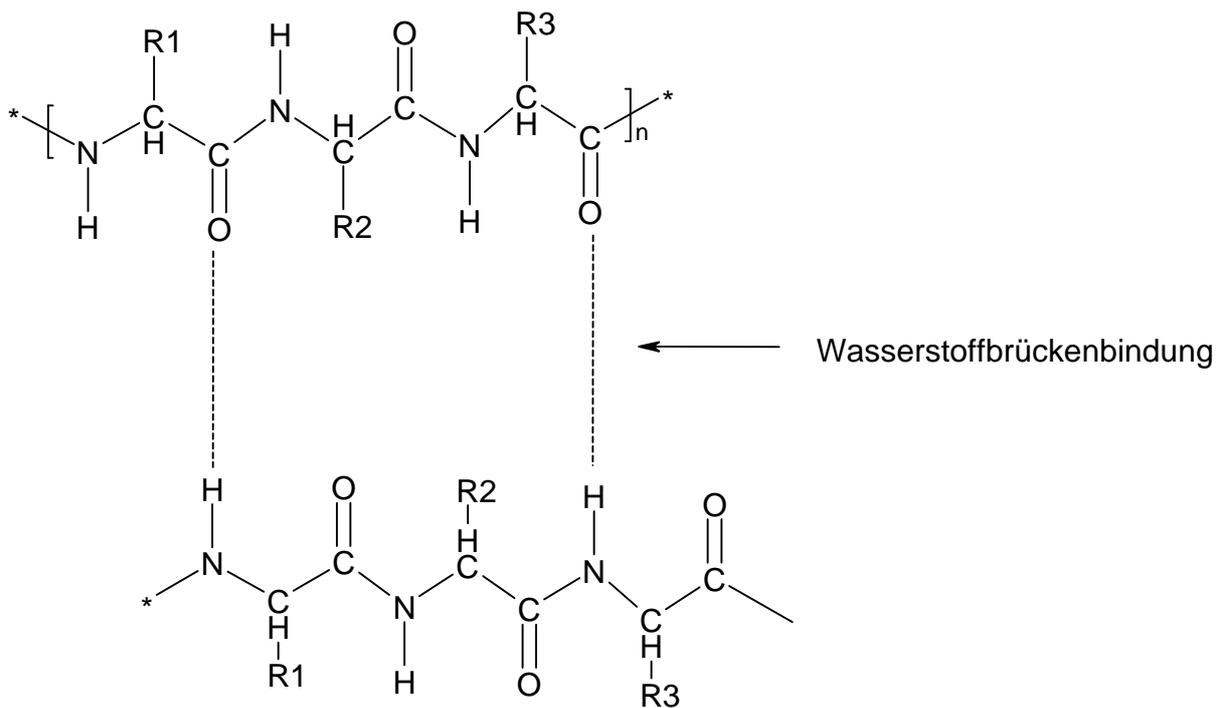
So ändert sich der pH-Wert einer Aminosäurelösung durch Zugabe von Base und Säure nur wenig. Aminosäuren haben eine Pufferwirkung.⁸

2.3.)

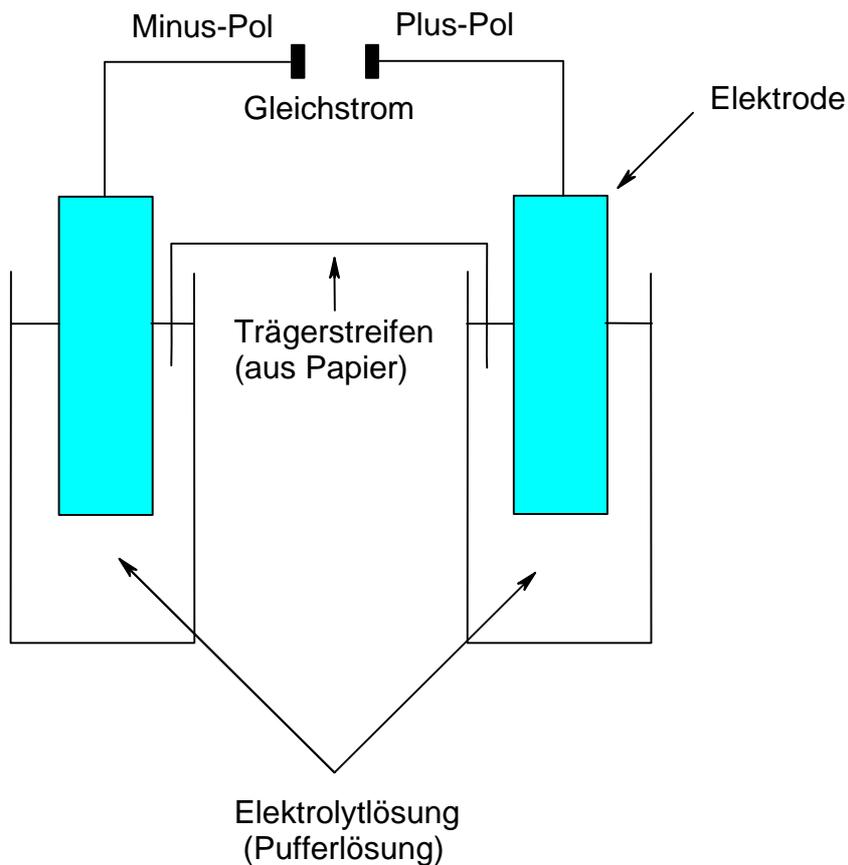


Peptidbindung

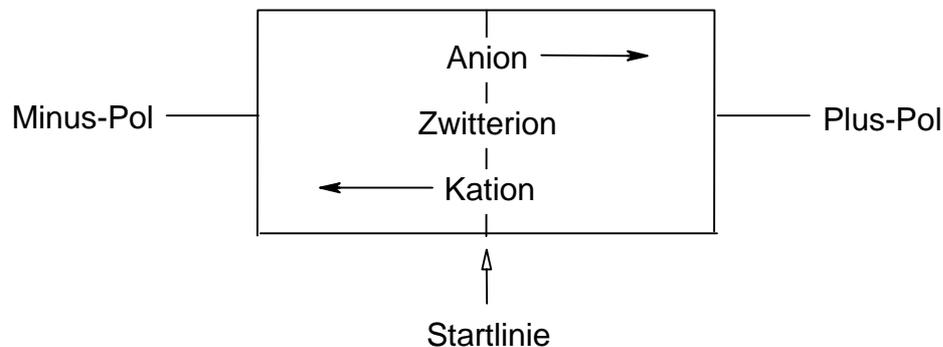
In beiden Fällen handelt es sich um Makromoleküle deren Bausteine durch Peptidbindungen verknüpft sind. Diese Peptidbindungen sind starr und planar. Die Bindungswinkel betragen 120° . Die C-, N- und O-Atome der Peptidbindung sind sp^2 -hybridisiert. Die Atome sind durch Sigmabindungen verknüpft. Die freien δ -Orbitale überlappen sich zu einer delokalisierten Elektronenwolke, was zur Ausbildung von mesomeren Grenzformeln führt.¹ Durch Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen können sich mehrere Makromoleküle zu größeren Strukturen aneinanderlagern.⁹



3.1.) Skizze 1 (von der Seite):



Skizze 2 (von oben):



Bei der Elektrophorese dient die Pufferlösung zum Einstellen und Aufrechterhalten eines konstanten pH-Wertes. Ein Gemisch aus verschiedenen Aminosäuren wird auf die Startlinie des Trägerstreifens aufgebracht. Je nach dem spezifischen IEP der Aminosäuren, liegen diese beim eingestellten pH-Wert entweder als Anion, Kation oder Zwitterion vor. Beim Einschalten des Gleichstroms wandern die Aminosäuren entsprechend ihrer Ladung nun zum Plus-Pol, Minus Pol oder bleiben auf der Startlinie stehen. Wanderungsrichtung und -

geschwindigkeit der Aminosäuren hängen von ihrer Ladung, ihrer Größe und der Stärke der angelegten Spannung ab.⁴

3.2.) Alanin:

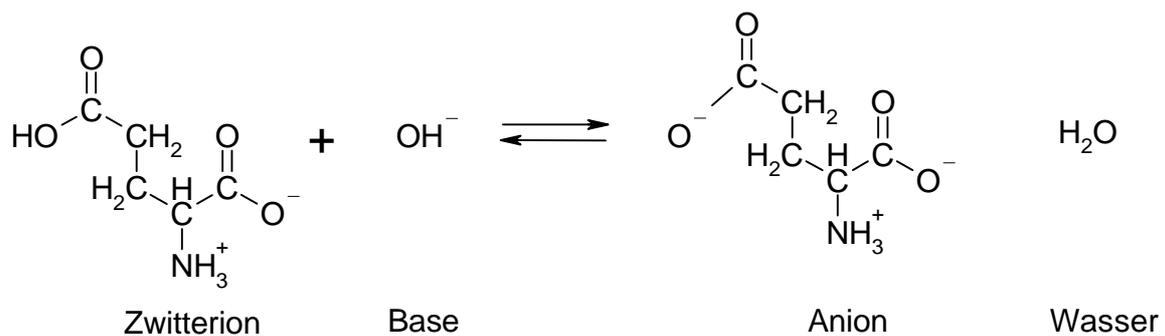
Der IEP von Alanin muss dem eingestellten pH-Wert der Pufferlösung entsprechen, damit liegt Alanin als Zwitterion vor und bleibt auf der Startlinie stehen.

Glutaminsäure:

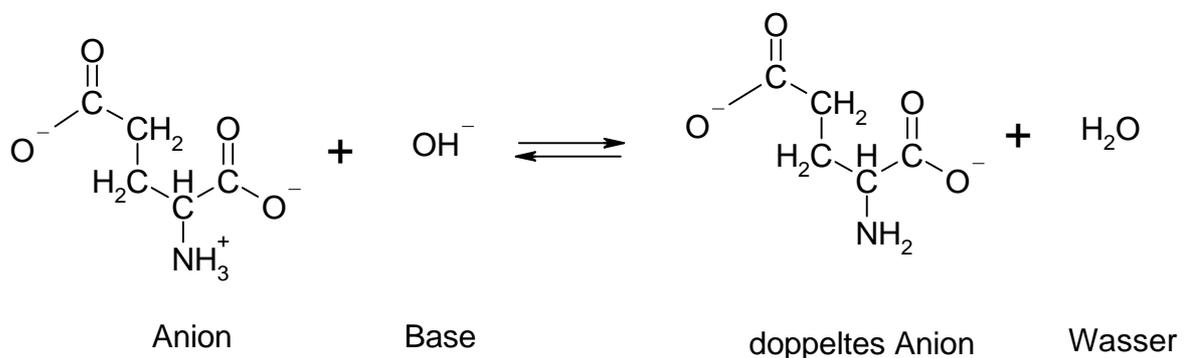
Glutaminsäure weist zwei Carboxylgruppen auf. Der IEP von Glutaminsäure liegt unterhalb des eingestellten pH-Wertes der Pufferlösung. Es wird Base zum Zwitterion hinzugegeben.

Dadurch gibt Glutaminsäure zwei Protonen ab, und liegt als doppeltes Anion vor. Die Glutaminsäure wandert zum Plus-Pol.

1. Schritt:



2. Schritt:

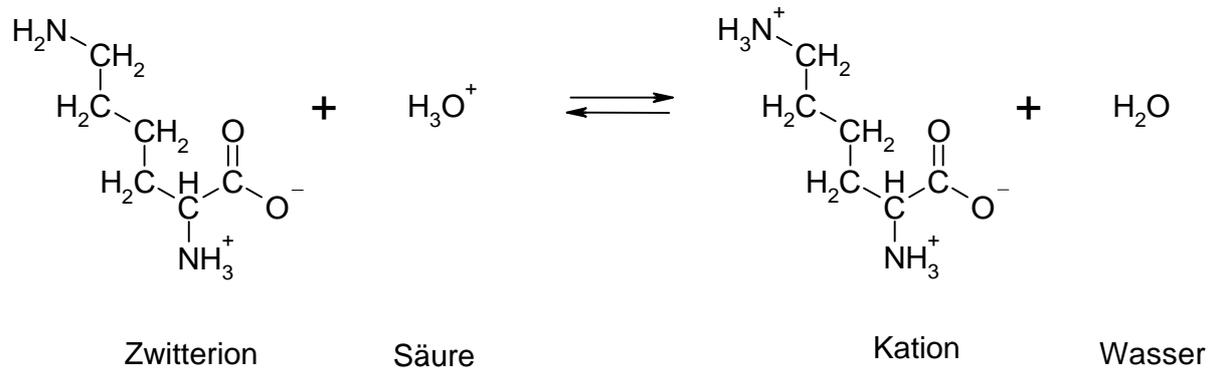


Lysin:

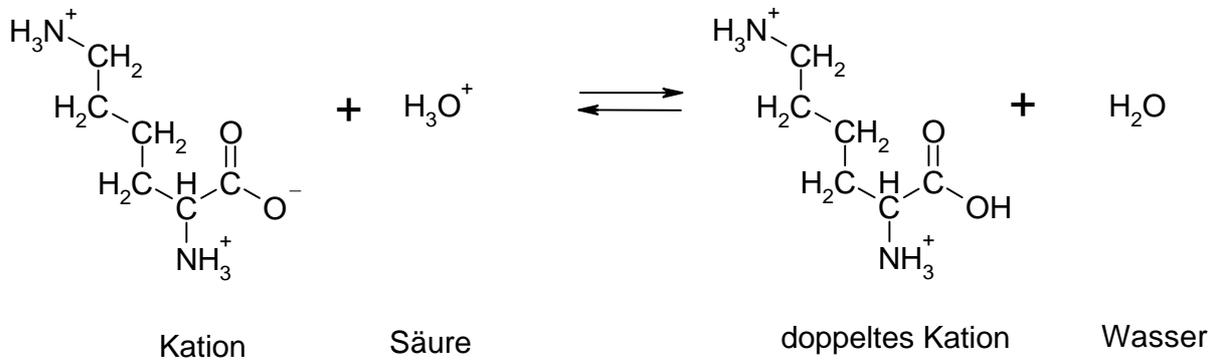
Lysin weist zwei Aminogruppen auf. Der IEP von Lysin liegt somit über dem eingestellten pH-Wert der Pufferlösung. Das Zwitterion wird angesäuert und nimmt zwei Protonen auf.

Lysin liegt als doppeltes Kation vor, und wandert zum Minus-Pol.

1. Schritt:



2. Schritt:



3.3.) Es gibt sechs mögliche Aminosäuresequenzen:

Ala-Glu-Lys

Ala-Lys-Glu

Glu-Ala-Lys

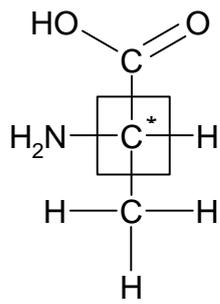
Glu-Lys-Ala

Lys-Ala-Glu

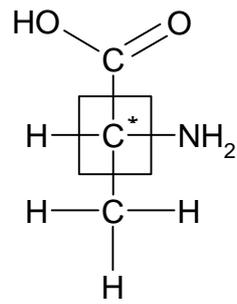
Lys-Glu-Ala

88/II/3

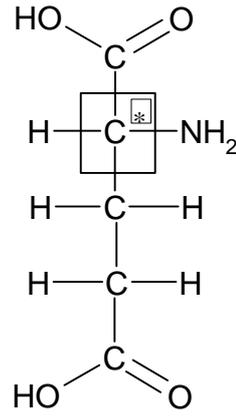
3.1.) D- und L-Konfiguration bezeichnen die Stellung der Aminogruppe am chiralen Kohlenstoffatom einer Aminosäure in der Fischerprojektion. Dabei steht D (lat.: Dextro) für rechts, und L (lat.: Laevus) für links.¹⁰



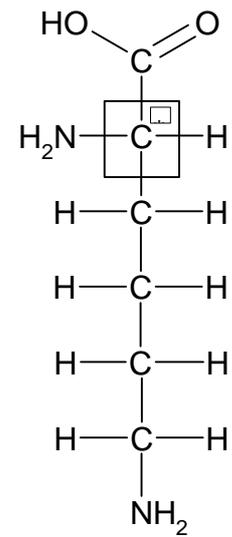
L-Alanin



D-Alanin

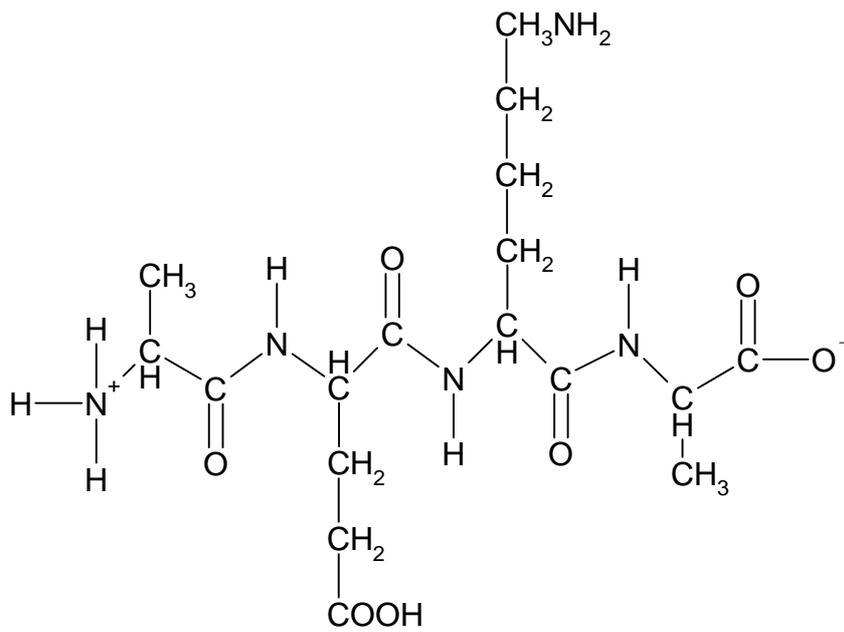


D-Glutaminsäure

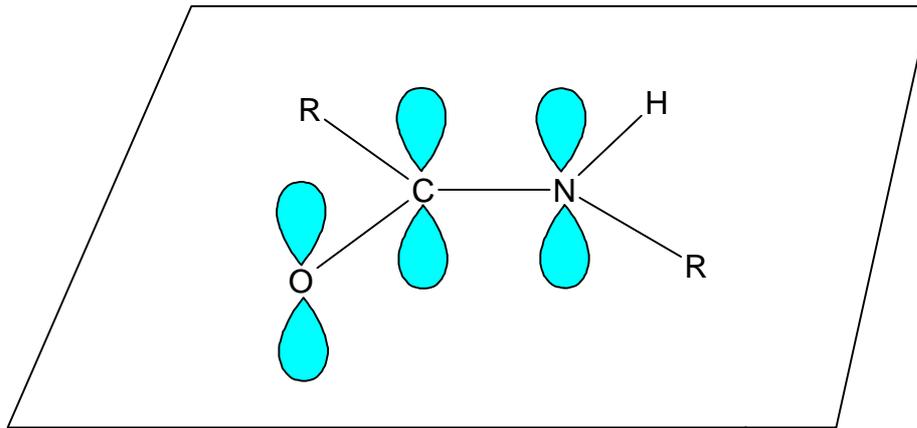


L-Alanin

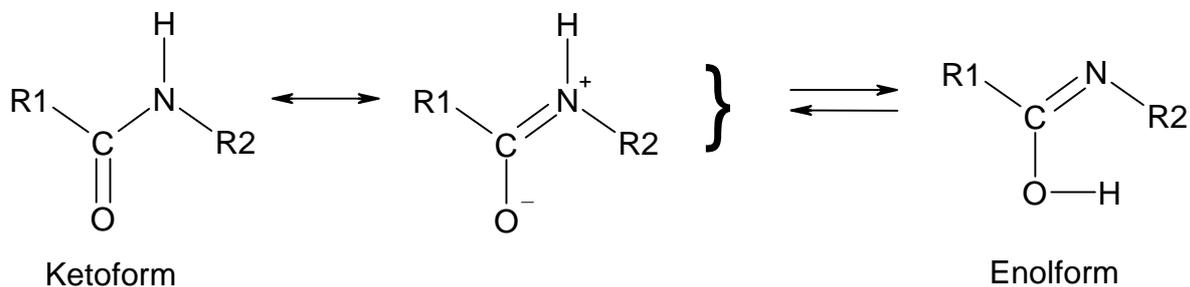
3.2.)



3.3.)



Die Aminosäuren sind über Säureamidbindungen, so genannten Peptidbindungen, miteinander verknüpft. Diese Bindungen sind planar und starr. Die Bindungswinkel betragen 120° . Grund dafür ist, dass die C-, N- und O-Atome der Säureamidbindung sp^2 -hybridisiert sind. Die Atome sind über Sigma-Bindungen verknüpft, die freien p_y -Orbitale überlappen sich zu einer delokalisierten π -Elektronenwolke. Die Delokalisation der Elektronen sorgt für die Ausbildung von mesomeren Grenzformeln.

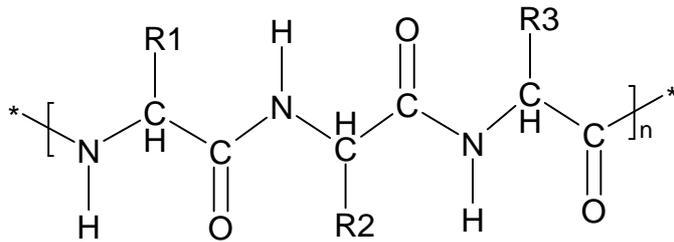


Auch weist die C-O-Doppelbindung der Peptidbindung einen Einfachbindungscharakter. Sie ist länger als eine normale Doppelbindung. Die C-N-Einfachbindung dagegen weist Doppelbindungscharakter auf. Sie ist kürzer als eine normale Einfachbindung.¹

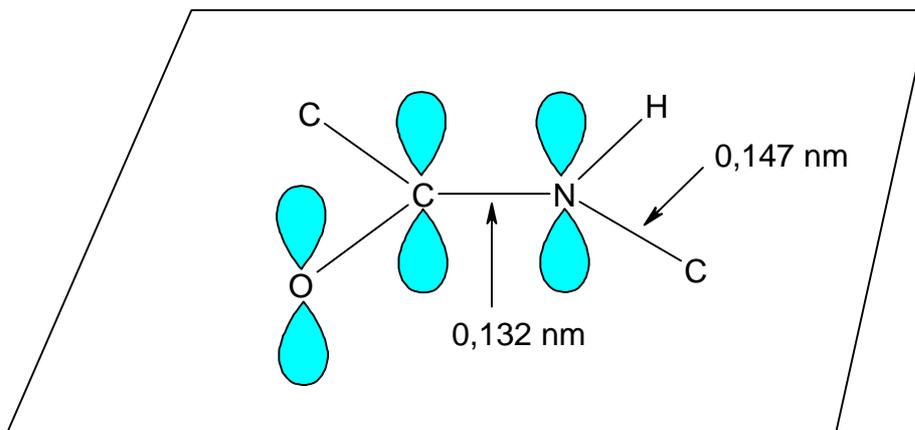
3.4.) Das Molekül Biuret zeigt bei einer Reaktion mit Cu^{2+} -Ionen im Basischem eine charakteristische rot-violette Färbung. Dafür verantwortlich ist die Komplexbildung der Cu^{2+} -Ionen mit den Säureamidbindungen, die in Biuret enthalten sind. Auch die Aminosäuren in Proteinen sind über Säureamidbindungen verknüpft. Diese CO-NH-Bindungen können mit Cu^{2+} -Ionen ebenfalls einen Komplex bilden, der zu einer rot-violetten Färbung führt.¹¹

89/IV/3

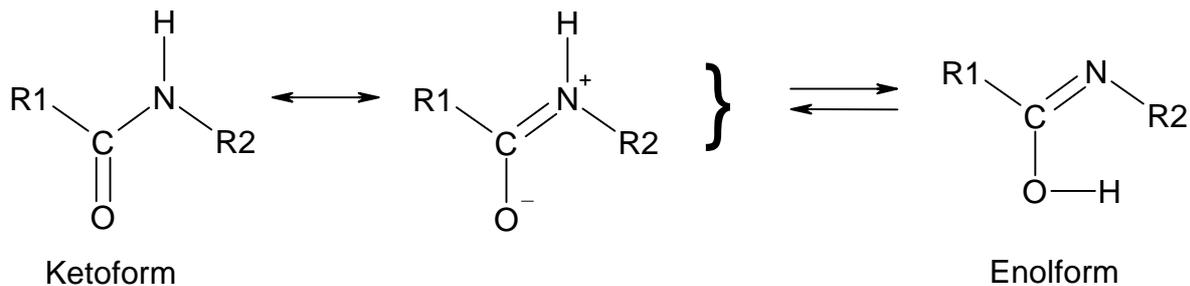
3.1.)



3.2.)



Die Bindungswinkel betragen 120° . Die Reste sind in Transform angeordnet. Diese Konfiguration wird bevorzugt, da die Reste einen großen Raumbedarf haben, und so möglichst weit voneinander entfernt sind. Die Peptidbindung ist planar und starr, die Bindung ist also um die eigene Achse nicht frei drehbar. Grund hierfür ist, dass das Kohlenstoffatom, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom der Peptidbindung sp^2 -hybridisiert sind. Die Valenzstriche in der Skizze kennzeichnen die Sigmaabindungen zwischen den Atomen. Die freien p_y -Orbitale überlappen sich zu einer delokalisierten δ -Elektronenwolke. Die Delocalisation der Elektronen führt zur Ausbildung von mesomeren Grenzformeln.

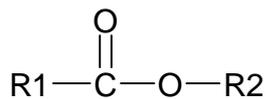


Die Bindungsverhältnisse in der Peptidbindung sind somit nicht klar definiert. Als Folge weist die C-O-Doppelbindung (Länge: 123 pm) der Peptidbindung einen Einfachbindungscharakter auf, das bedeutet sie ist länger als eine normale Doppelbindung (Länge: 122 pm). Die C-N-Einfachbindung (Länge: 132 pm) der Peptidbindung hingegen weist einen Doppelbindungscharakter auf, sie ist kürzer als eine normale Einfachbindung (Länge: 147 pm). Die Bindung des Stickstoffs mit dem C-Atom das nicht an der Peptidbindung beteiligt ist entspricht in ihrer Länge einer normalen Einfachbindung (Länge: 147pm). Da dieses C-Atom nicht von der delokalisierten Elektronenwolke betroffen ist, werden seine Bindungsverhältnisse durch die Ausbildung von Mesoformen nicht beeinflusst.¹

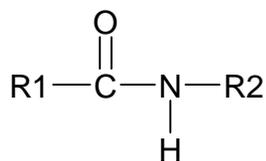
3.3.) Verantwortlich für den räumlichen Bau eines Polypeptids ist die Tertiärstruktur.

Stabilisiert wird die Tertiärstruktur durch:²

- Esterbindungen zwischen freien Carboxylgruppen in Seitenketten und freien Hydroxylgruppen.



- Peptidbindungen zwischen freien Carboxylgruppen in den Seitenketten und freien Aminogruppen in den Seitenketten.



- Disulfidbrücken zwischen Cysteinresten.



- Ionale Bindungen zwischen COO^- -Gruppen und NH_3^+ -Gruppen.



- Wasserstoffbrückenbindungen zwischen stark positiv polarisierten Wasserstoffatomen und stark elektronegativen Sauerstoffatomen.

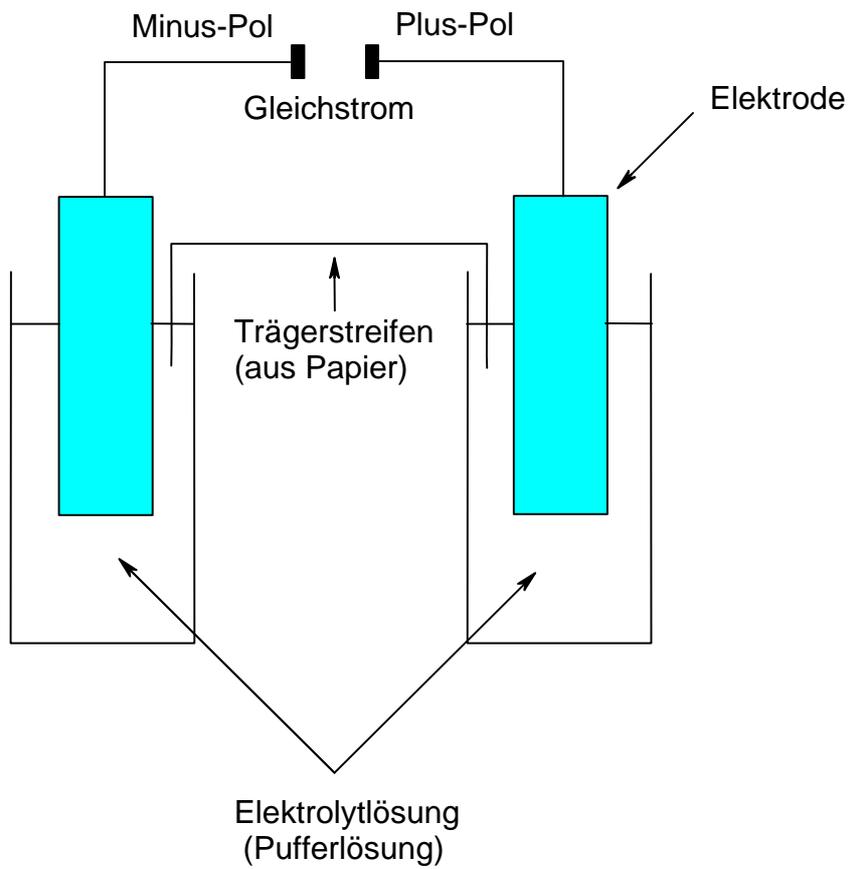


- Van-der-Waal'sche Anziehungskräfte zwischen unpolaren Seitengruppen.

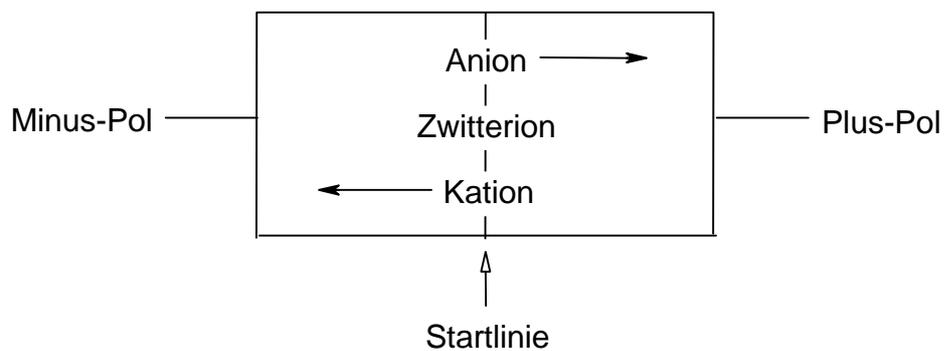


90/IV/3

3.1.) Skizze 1 (von der Seite):



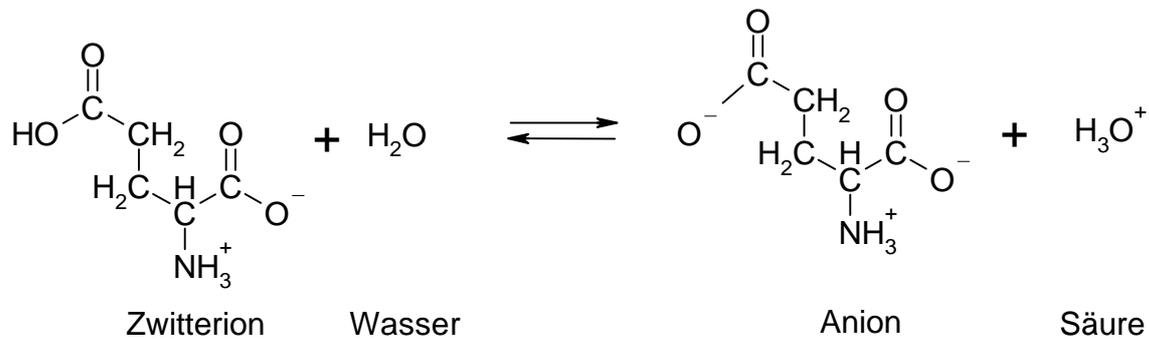
Skizze 2 (von oben):



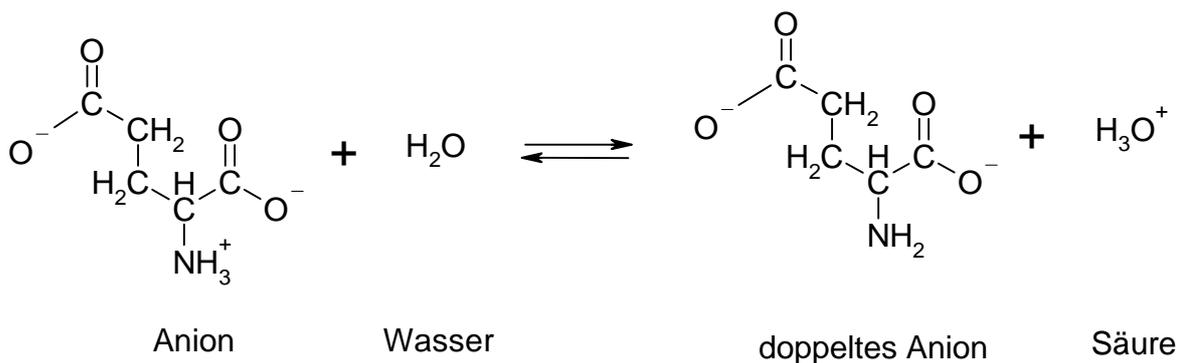
Bei der Elektrophorese dient die Pufferlösung zum Einstellen und Aufrechterhalten eines konstanten pH-Wertes. Ein Gemisch aus verschiedenen Aminosäuren wird auf die Startlinie des Trägerstreifens aufgebracht. Je nach dem spezifischen IEP der Aminosäuren, liegen diese beim eingestellten pH-Wert entweder als Anion, Kation oder Zwitterion vor. Beim Einschalten des Gleichstroms wandern die Aminosäuren entsprechend ihrer Ladung nun zum Plus-Pol, Minus Pol oder bleiben auf der Startlinie stehen. Wanderungsrichtung und -geschwindigkeit der Aminosäuren hängen von ihrer Ladung, ihrer Größe und der Stärke der angelegten Spannung ab.⁴

3.2.) Glutaminsäure hat einen IEP von 3,22. Bei einem pH = 7,0 liegt Glutaminsäure als doppeltes Anion vor, und wandert bei der Elektrophorese Richtung Plus-Pol.¹⁶

1. Schritt:



2.Schritt:



91/III/4

4.1.) Bei der Spaltung des Peptids wurden zwei verschiedene Enzyme verwendet. Durch die zwei unterschiedlichen enzymatischen Spaltprozesse entstehen unterschiedliche Teilstücke. Durch die Überlappung gemeinsamer Sequenzanteile in den Bruchstücken, lässt sich die ursprüngliche Aminosäuresequenz des Peptids rekonstruieren.

Tryptische Peptidfragmente:

Thr-Tyr-Val-Lys Ala-Gly-Trp-Gly-Lys

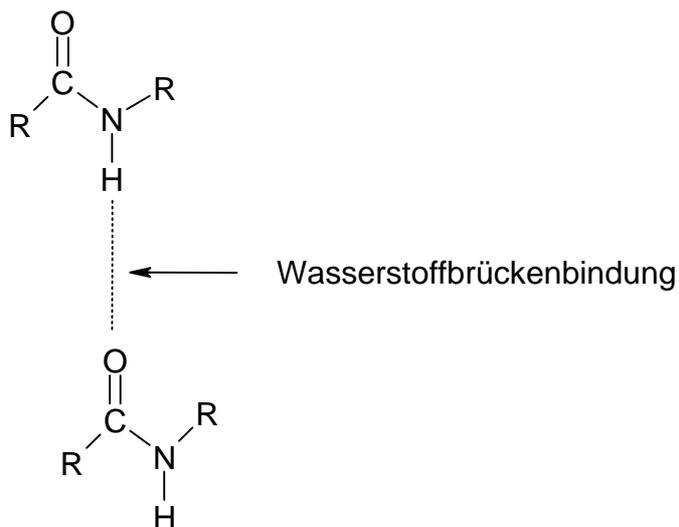
Chymotryptische Peptidfragmente:

Thr-Tyr Val-Lys-Ala-Gly-Trp Gly-Lys

Ursprüngliche Peptidsequenz:

Thr-Tyr-Val-Lys-Ala-Gly-Trp-Gly-Lys

4.2.) Unter Kettenkonformation versteht man die Raumstruktur die Proteine einnehmen.¹⁷ Die Kettenkonformation entspricht der Sekundärstruktur. Sie wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Diese Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zwischen dem Sauerstoffatom einer CO-Gruppe und dem Wasserstoffatom einer NH-Gruppe aus.



Man unterscheidet zwischen zwei bevorzugten Raumstrukturen:

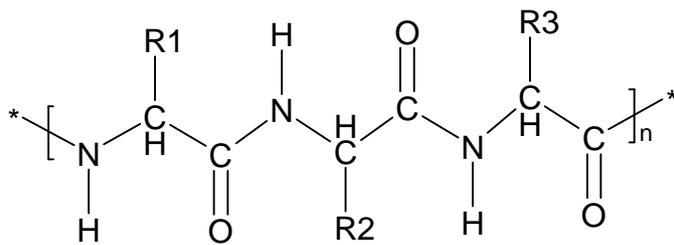
- Die ***a***-Helix: Eine schraubenförmige Struktur die durch die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen entsteht.
- Die Faltblattstruktur: Diese Struktur kommt durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen gestreckten Polypeptidketten zustande.

Ob sich die ***a***-Helix-Struktur oder die Faltblattstruktur ausbildet, hängt ausschließlich von der Aminosäuresequenz, auch Primärstruktur genannt, des Proteins ab.⁹

92/III/4.2

4.2.1.) Um die Biuretreaktion durchzuführen, gibt man Kupfersulfat und Natronlauge im Überschuss zur Naturseide hinzu. Es zeigt sich bei der Reaktion mit Cu^{2+} -Ionen im Basischen eine charakteristische rot-violette Färbung. Dafür verantwortlich ist die Komplexbildung der Cu^{2+} -Ionen mit den Säureamidbindungen.

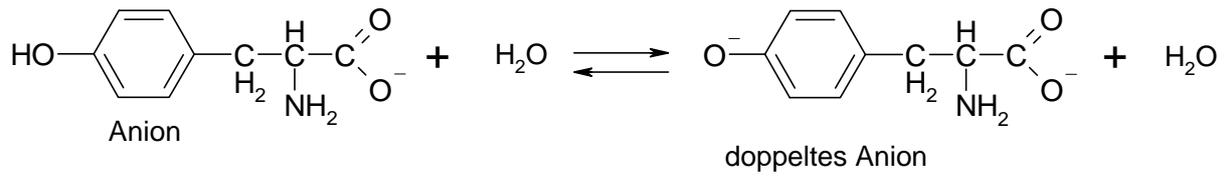
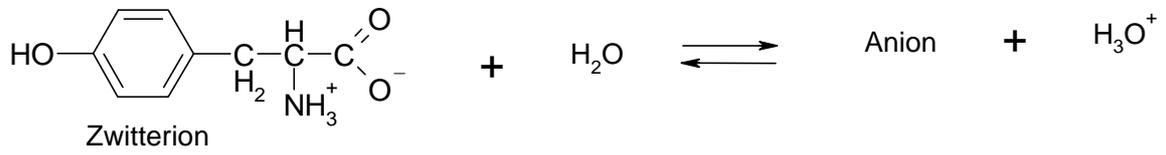
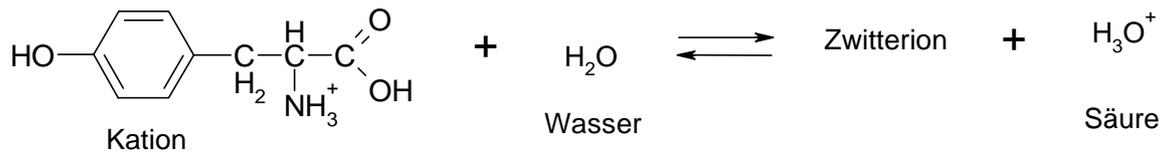
4.2.2.) Da die Biuretreaktion mit Naturseide positiv verläuft, muss Naturseide Säureamidbindungen aufweisen. Bei Naturseide handelt es sich daher um ein Protein.¹



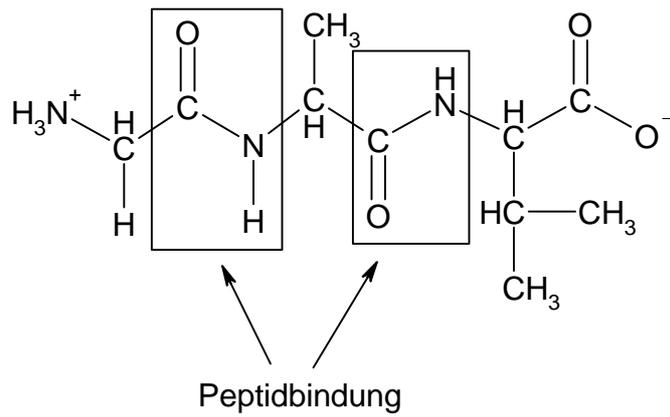
93/III/3

3.1.1.) Die Lösung ist im stark sauren Milieu klar. Durch die Zugabe von Base wird die Lösung langsam trüb. Es bildet sich ein Niederschlag. Nachdem der neutrale $\text{pH} = 7$ überschritten ist, beginnt sich der Niederschlag aufzulösen. Im stark Basischen ist die Lösung wieder klar. Grund ist, dass Tyrosin eine Aminosäure mit polarem, ungeladenem Rest ist. Ihr IEP liegt bei 5,66. Im stark Sauren liegt Tyrosin als Kation vor, welches gut in Wasser löslich ist. Durch die Zugabe von Base erhöht sich die Zwitterionenkonzentration. Die Zwitterionen ballen sich zusammen, und fallen als Niederschlag aus. Bei einem neutralen pH -Wert liegt Tyrosin fast vollständig als Zwitterion vor. Durch eine weitere Basenzugabe bilden sich Anionen. Die Anionen sind wieder gut in Wasser löslich. Die Lösung klart auf. Im stark Basischen liegt Tyrosin fast vollständig als Anion vor.³

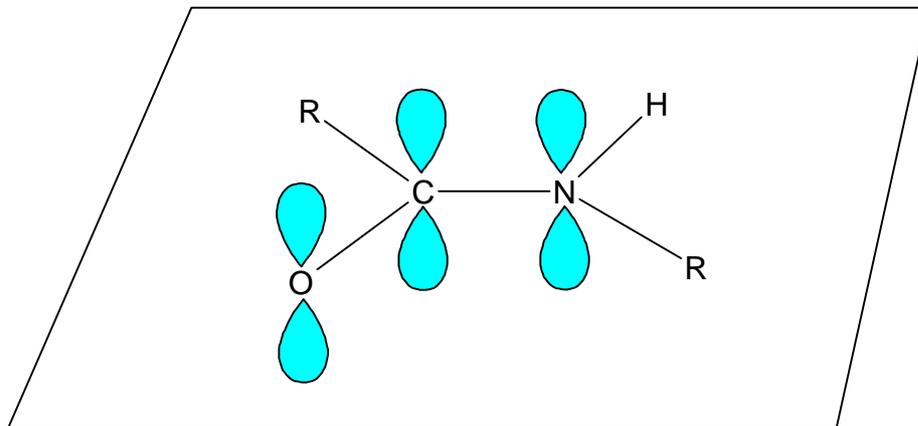
3.1.2.) Es gilt je kleiner der pKs -Wert, desto stärker ist die Säure.⁶ Da die COOH -Gruppe den kleinsten pKs -Wert hat, gibt sie ihr Proton zuerst ab. Darauf erfolgt die Protonenabgabe der NH_3^+ -Gruppe. Da die OH -Gruppe den größten pKs -Wert hat, ist sie die schwächste Säuregruppe. Sie gibt ihr Proton zuletzt ab.



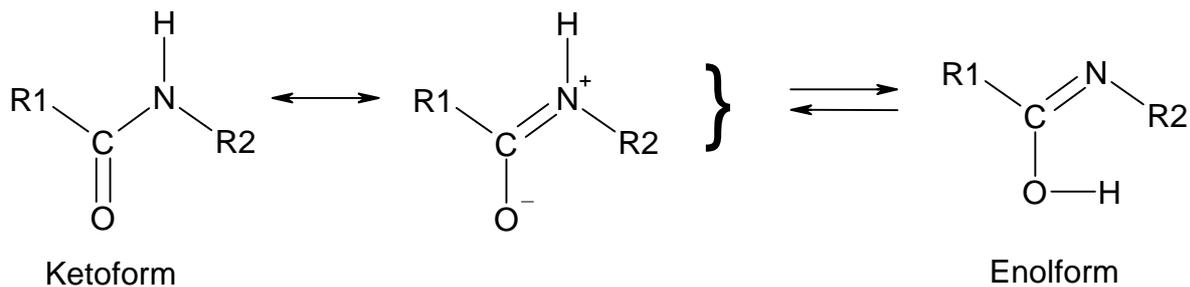
3.2.1.)



3.2.2.)



Die Bindungswinkel betragen 120° . Die Reste sind in Transform angeordnet. Diese Konfiguration wird bevorzugt, da die Reste einen großen Raumbedarf haben, und so möglichst weit voneinander entfernt sind. Die Peptidbindung ist planar und starr, die Bindung ist also um die eigene Achse nicht frei drehbar. Grund hierfür ist, dass das Kohlenstoffatom, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom der Peptidbindung sp^2 -hybridisiert sind. Die Valenzstriche in der Skizze kennzeichnen die Sigmabindungen zwischen den Atomen. Die freien p_y -Orbitale überlappen sich zu einer delokalisierten δ -Elektronenwolke. Die Delokalisation der Elektronen führt zur Ausbildung von mesomeren Grenzformeln.



Die Bindungsverhältnisse in der Peptidbindung sind somit nicht klar definiert. Als Folge weist die C-O-Doppelbindung (Länge: 123 pm) der Peptidbindung einen Einfachbindungscharakter auf, das bedeutet sie ist länger als eine normale Doppelbindung (Länge: 122 pm). Die C-N-Einfachbindung (Länge: 132 pm) der Peptidbindung hingegen weist einen Doppelbindungscharakter auf, sie ist kürzer als eine normale Einfachbindung (Länge: 147 pm).¹

93/III/4

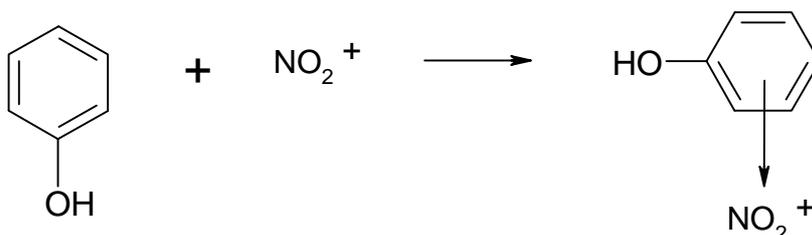
Bei der Xanthoproteinreaktion handelt es sich um eine Substitutionsreaktion. Ein Wasserstoffatom am Benzolring wird durch eine Nitrogruppe ersetzt:¹²

Die Nitrierung von Phenol:¹³

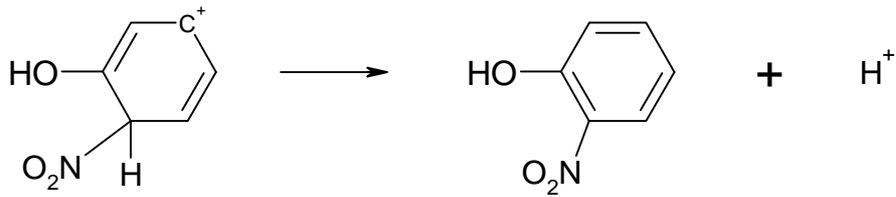
- o Startreaktion:



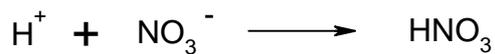
- o Bildung des δ -Komplexes:



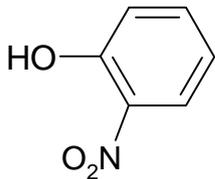
- Addition und Protonenabspaltung:



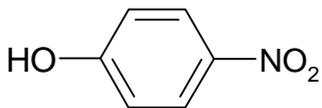
- Regeneration des Ausgangsprodukts:



Bevorzugt wird ein Wasserstoffatom in ortho-Stellung substituiert:

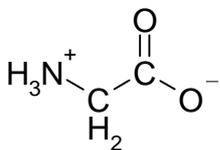


Es entsteht jedoch auch ein para-Nitrophenol:

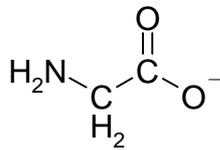


94/IV/2

2.1.)



Zwitterion



Anion

Bei einem pH = 9,60 gilt: n (Zwitterion) : n (Anion) = 1 : 1

Der pH-Wert steigt von 5,97 auf 9,60 => 9,60 - 5,97 = 3,63

Um den gleichen Wert sinkt der pH-Wert wenn gilt: n (Kation) : n (Zwitterion) = 1 : 1

Der pH-Wert sinkt auf => 5,97 - 3,63 = 2,34

2.2.) Bestimmung von K_S - und K_B -Wert:¹⁴

K_S (COOH):

Bei einem pH-Wert von 2,34 gilt n (Kation) : n (Zwitterion) = 1 : 1

Vergleichbar der Halbtitration gilt in diesem Fall $\text{pH} = \text{p}K_S \Rightarrow \text{p}K_S = 2,34$

Da $\text{p}K_S = -\log K_S \Rightarrow K_S = 10^{-\text{p}K_S} \Rightarrow K_S = 10^{-2,34} = 4,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

K_B (NH₂):

Bei einem pH-Wert von 9,60 gilt n (Zwitterion) : n (Anion) = 1 : 1

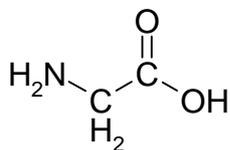
In diesem Fall gilt $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = \text{p}K_B \Rightarrow \text{p}K_B = 4,40$

Da $\text{p}K_B = -\log K_B \Rightarrow K_B = 10^{-\text{p}K_B} \Rightarrow K_B = 10^{-4,40} = 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

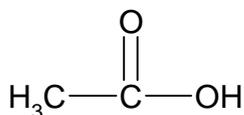
2.3.) Die NH₂-Gruppe des Glycins übt einen starken –I-Effekt auf die COOH-Gruppe aus.

Dadurch wird das Anion leicht gebildet, und zusätzlich stabilisiert. Bei der Essigsäure hat der +I-Effekt der Methylgruppe einen gegenteiligen Effekt. Die Abgabe des Protons wird erschwert, und das Anion kann nur unter hohem Energieaufwand gebildet werden. Der K_S -Wert von Glycin ist größer als der K_S -Wert von Essigsäure. Die COOH-Gruppe von Glycin ist demnach stärker sauer als die COOH-Gruppe von Essigsäure.⁶

Glycin:



Essigsäure:

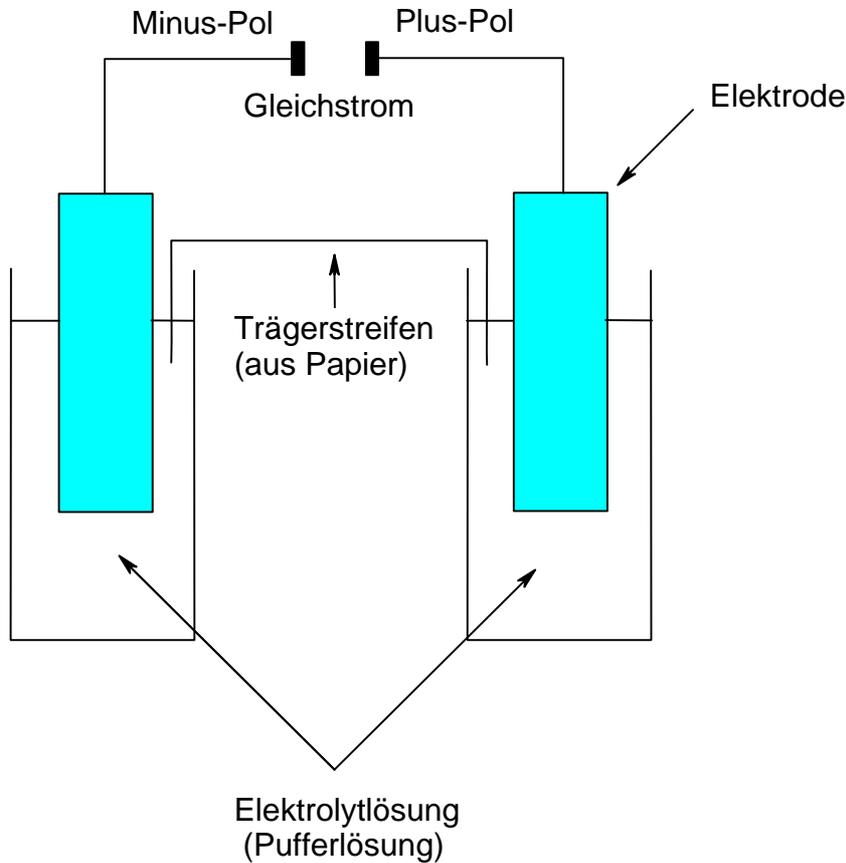


95/I/3

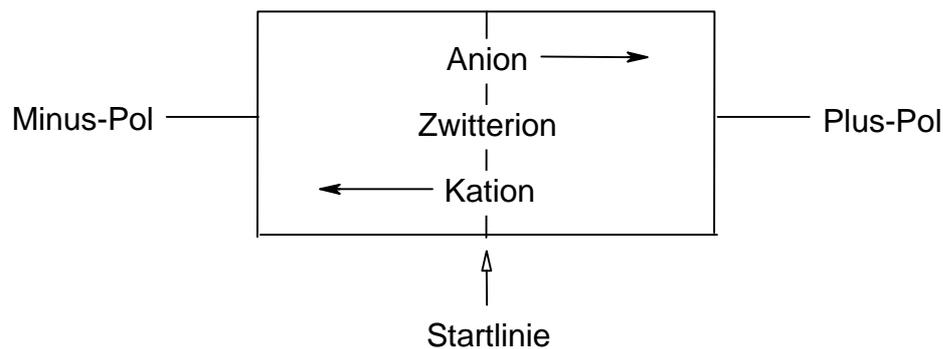
3.1.) Alanin ist eine Aminosäure mit unpolarem, aliphatischem Rest. Die Acidität der Säure-Gruppe überwiegt die Basizität der Aminogruppe, der IEP liegt im leicht sauren Bereich. Auf sie bezieht sich der gegebene IEP von 6,00.³ Asparaginsäure weist eine zweite Carboxyl-Gruppe im Rest auf. Bei der Zugabe von Base zum Zwitterion gibt zuerst diese Carboxyl-Gruppe ein Proton ab, erst danach erfolgt die Protonenabgabe der NH₃⁺-Gruppe. Im

Basischen liegt Asparaginsäure als doppeltes Anion vor. Dadurch ist der IEP von Asparaginsäure sehr niedrig. Auf sie bezieht sich der gegebene IEP von 2,77.¹⁶

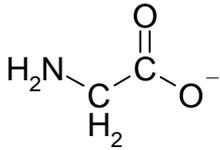
3.2.) Skizze 1 (von der Seite):



Skizze 2 (von oben):



Bei der Elektrophorese dient die Pufferlösung zum Einstellen und Aufrechterhalten eines konstanten pH-Wertes. Ein Gemisch aus verschiedenen Aminosäuren wird auf die Startlinie des Trägerstreifens aufgebracht. Je nach dem spezifischen IEP der Aminosäuren, liegen diese beim eingestellten pH-Wert entweder als Anion, Kation oder Zwitterion vor. Beim



3.2.1.) Ermittlung von K_s und K_B -Wert:¹⁴

K_s (COOH):

Aus dem 1. Wendepunkt wird ersichtlich, dass bei einem pH-Wert von 2,34 gilt

$$n(\text{Kation}) : n(\text{Zwitterion}) = 1 : 1$$

Vergleichbar der Halbtitration gilt in diesem Fall $\text{pH} = \text{p}K_s \Rightarrow \text{p}K_s = 2,34$

$$\text{Da } \text{p}K_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-\text{p}K_s} \Rightarrow K_s = 10^{-2,34} = 4,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

K_B (NH_2):

Aus dem 3. Wendepunkt wird ersichtlich, dass bei einem pH-Wert von 9,60 gilt

$$n(\text{Zwitterion}) : n(\text{Anion}) = 1 : 1$$

In diesem Fall gilt $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = \text{p}K_B \Rightarrow \text{p}K_B = 4,40$

$$\text{Da } \text{p}K_B = -\log K_B \Rightarrow K_B = 10^{-\text{p}K_B} \Rightarrow K_B = 10^{-4,40} = 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

3.2.2.) Bei einem $\text{pH} = 2,34$ und bei einem $\text{pH} = 9,60$ hat die Aminosäure eine Pufferwirkung. Der Kurvenverlauf ändert sich in diesen pH-Bereichen nur langsam. Was bedeutet, dass sich der pH-Wert der Aminosäurelösung in diesen Bereichen durch Zugabe einer begrenzten Menge an Säure oder Base nur geringfügig ändert.⁸

3.3.) Isoelektrischer Punkt (IEP) = Der pH-Wert an dem eine Aminosäure fast ausschließlich in zwitterionischer Form vorliegt.³

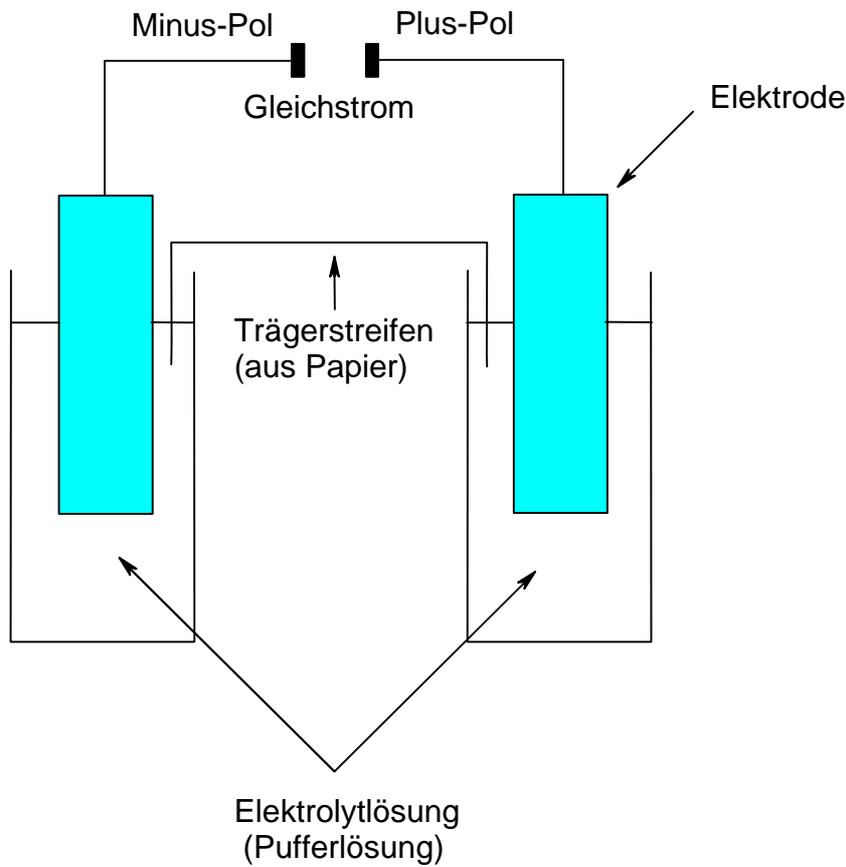
Aus dem Diagramm lässt sich ein IEP (Glycin) = 5,97 ablesen. Rechnerisch lässt sich der IEP

mit der Formel $\frac{\text{p}K_{s1} + \text{p}K_{s2}}{2}$ bestimmen.¹⁴

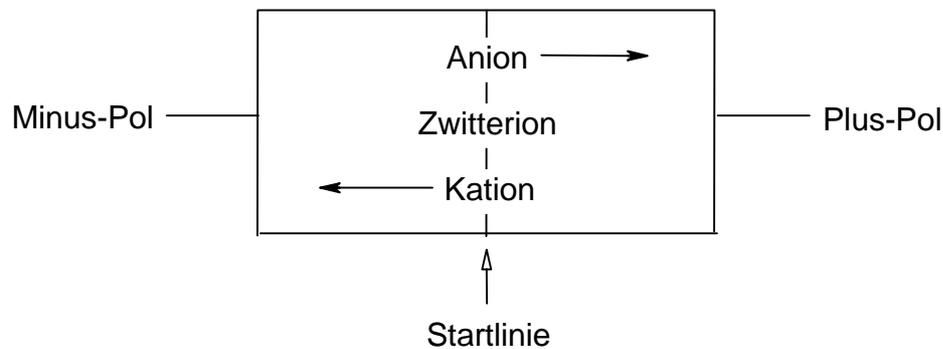
$$\text{Da } \text{p}K_{s1}(\text{Glycin}) = 2,34 \text{ und } \text{p}K_{s2}(\text{Glycin}) = 9,60 \Rightarrow \text{IEP}(\text{Glycin}) = \frac{2,34 + 9,60}{2} = 5,97$$

97/III/2

2.1.) Skizze 1 (von der Seite):



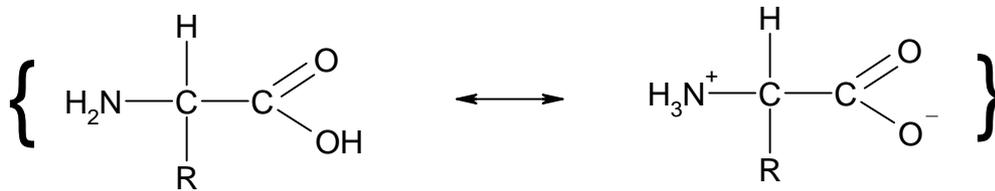
Skizze 2 (von oben):



Bei der Elektrophorese dient die Pufferlösung zum Einstellen und Aufrechterhalten eines konstanten pH-Wertes. Ein Gemisch aus verschiedenen Aminosäuren wird auf die Startlinie des Trägerstreifens aufgebracht. Je nach dem spezifischen IEP der Aminosäuren, liegen diese beim eingestellten pH-Wert entweder als Anion, Kation oder Zwitterion vor. Beim Einschalten des Gleichstroms wandern die Aminosäuren entsprechend ihrer Ladung nun zum Plus-Pol, Minus Pol oder bleiben auf der Startlinie stehen. Wanderungsrichtung und -

geschwindigkeit der Aminosäuren hängen von ihrer Ladung, ihrer Größe und der Stärke der angelegten Spannung ab.⁴

2.2.1.) Isoelektrischer Punkt (IEP) = Der pH-Wert an dem eine Aminosäure fast ausschließlich in zwitterionischer Form vorliegt.³



Glutaminsäure ist eine saure Aminosäure. Das heißt sie weist eine zweite Säuregruppe, eine COOH-Gruppe, im Rest auf. Diese zweite Säuregruppe gibt, genau wie die NH_3^+ -Gruppe des Zwitterions, bei der Zugabe von Base ein Proton ab. Was dazu führt das Glutaminsäure im Basischen als doppeltes Anion vorliegt. Dadurch ist der IEP von Glutaminsäure ziemlich niedrig, er beträgt etwa 3,22.¹⁶

2.2.2.) Wanderungsrichtung:⁴

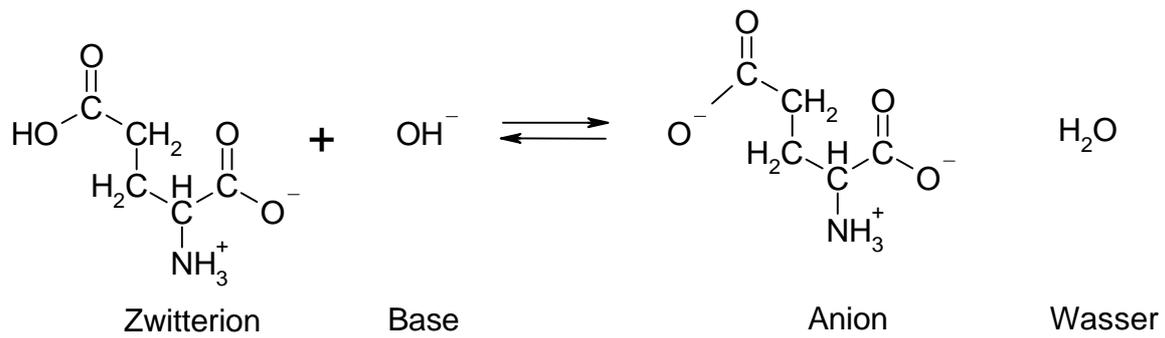
Alanin:

Der IEP von Alanin entspricht dem eingestellten pH-Wert der Pufferlösung, damit liegt Alanin als Zwitterion vor und bleibt auf der Startlinie stehen.

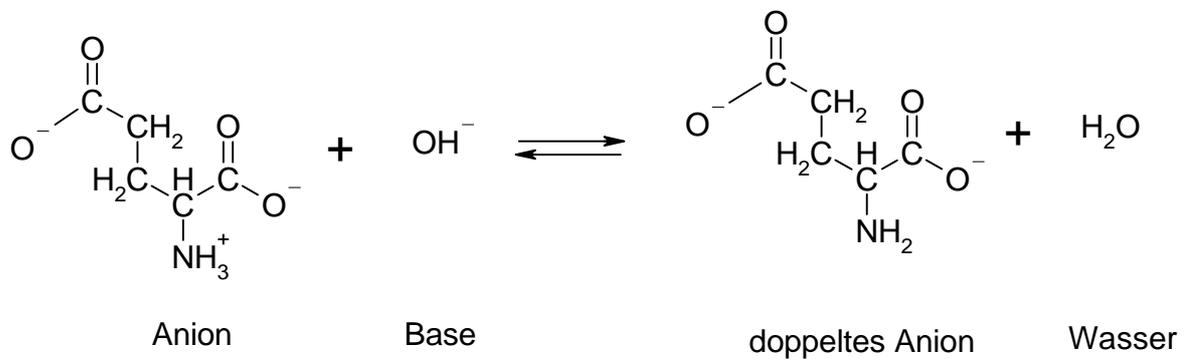
Glutaminsäure:

Glutaminsäure weist zwei Carboxylgruppen auf. Der IEP von Glutaminsäure liegt unterhalb des eingestellten pH-Wertes der Pufferlösung. Es wird Base zum Zwitterion hinzugegeben. Dadurch gibt Glutaminsäure zwei Protonen ab, und liegt als doppeltes Anion vor. Die Glutaminsäure wandert zum Plus-Pol.

1. Schritt:



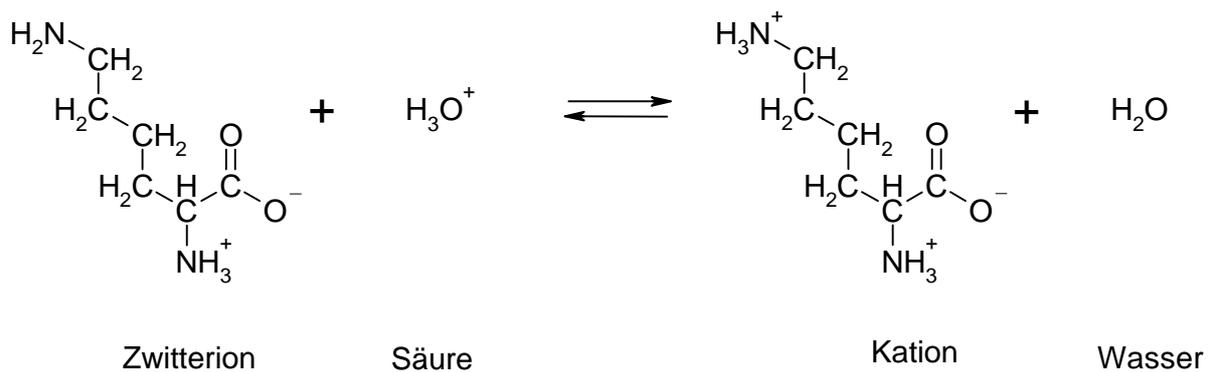
2. Schritt:



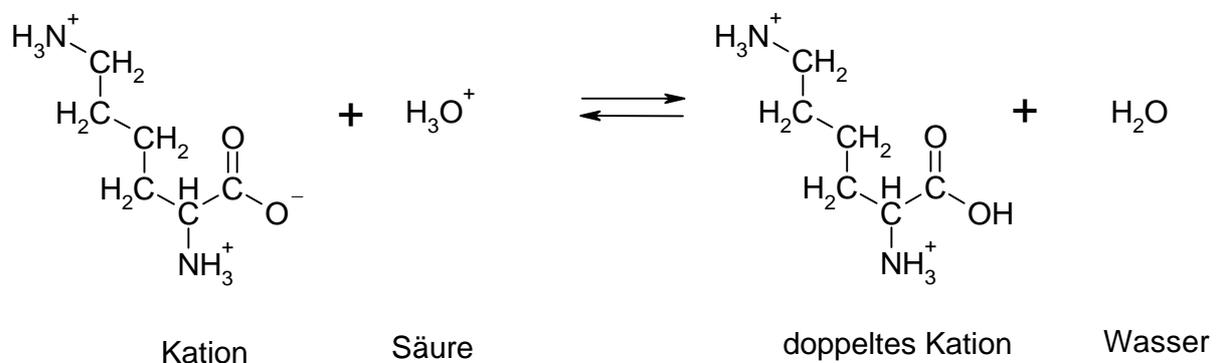
Lysin:

Lysin weist zwei Aminogruppen auf. Der IEP von Lysin liegt somit über dem eingestellten pH-Wert der Pufferlösung. Das Zwitterion wird angesäuert und nimmt zwei Protonen auf. Lysin liegt als doppeltes Kation vor, und wandert zum Minus-Pol.

1. Schritt:



2. Schritt:



2.3.) Am Anfang ist die wässrige Lösung von Phenylalanin trüb. Grund ist, dass Phenylalanin an ihrem IEP als Zwitterion vorliegt. Die Zwitterionen ballen sich zusammen, und fallen als Niederschlag aus.

Probe 1: Die Lösung klärt auf. Durch die Zugabe von Säure nimmt die COO^- -Gruppe des Zwitterions ein Proton auf, und liegt somit als Kation vor. Die Kationen stoßen sich ab, sie ballen sich nicht mehr zusammen, und sind gut in Wasser löslich.

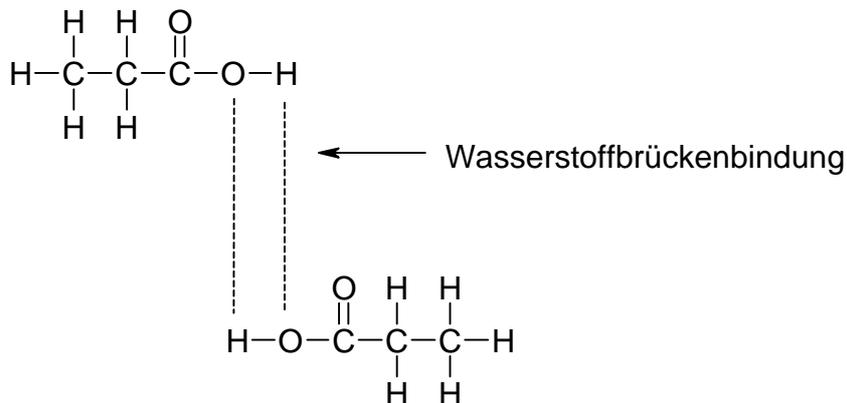
Probe 2: Die Lösung klärt auf. Durch die Zugabe von Base gibt die NH_3^+ -Gruppe des Zwitterions ein Proton ab, und liegt somit als Anion vor. Die Anionen stoßen sich ab, sie ballen sich nicht mehr zusammen, und sind gut in Wasser löslich.

Probe 3: Die Lösung bleibt trüb. Phenylalanin liegt weiterhin als Zwitterion vor.³

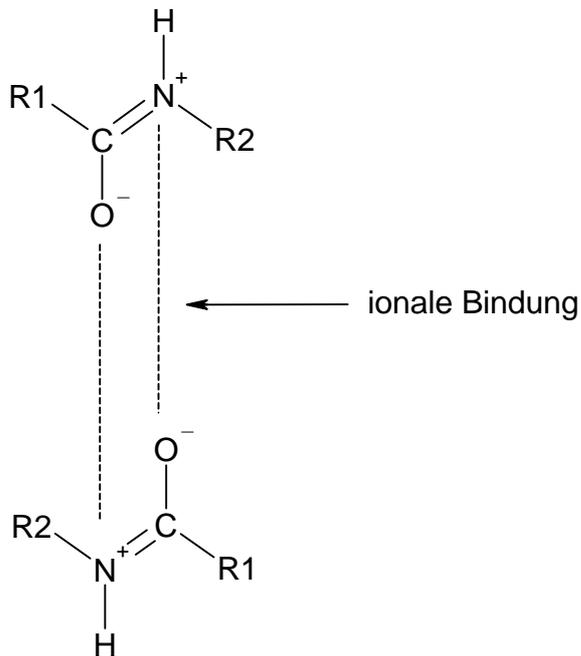
98/IV/2

2.2.2.) Propansäure besteht aus zwei Teilen. Einem aliphatischem, unpolarem Rest und einer polaren Carboxyl-Gruppe. Zwischen den Carboxyl-Gruppen der Propansäuremoleküle bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht sehr

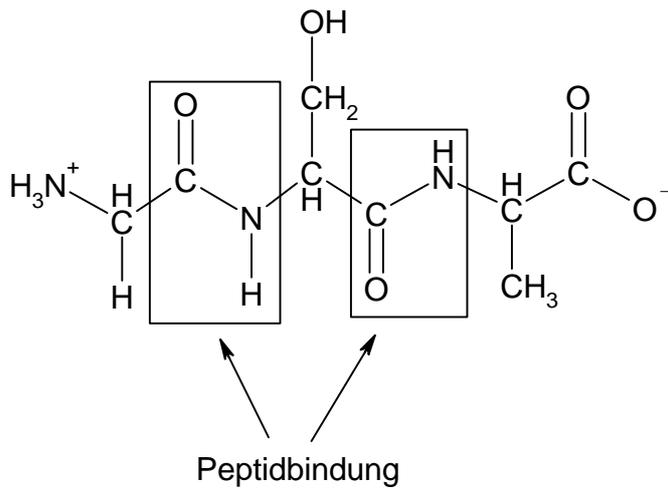
stabil. Sie können mit relativ niedrigem Energieaufwand gelöst werden. Der Schmelzpunkt von Propansäure ist sehr niedrig, sie ist bei Raumtemperatur flüssig.¹⁵



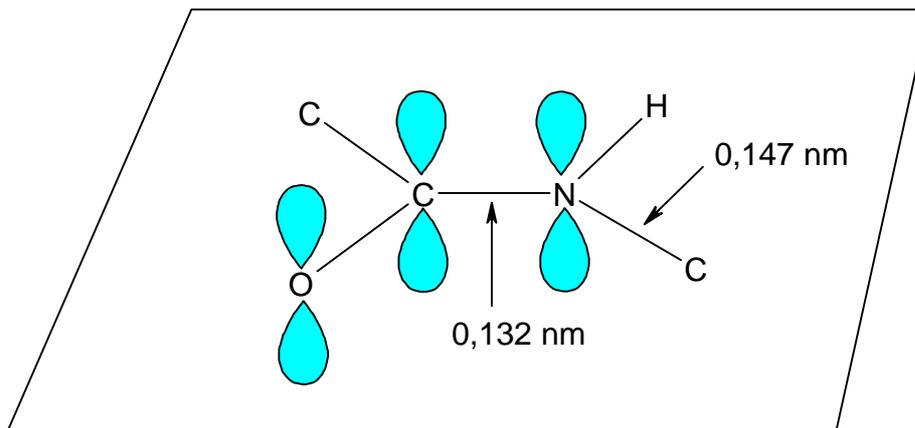
Glycin hat eine zwitterionische Struktur. Zwischen den COO^- -Gruppen und den NH_3^+ -Gruppen der Zwitterionen bilden sich ionale Bindungen aus. Dadurch entsteht eine Kristallgitterstruktur. Dieses Kristallgitter ist sehr stabil, und kann nur unter hohem Energieaufwand gelöst werden. Der Schmelzpunkt von Glycin ist relativ hoch, die Aminosäure ist bei Raumtemperatur ein Feststoff.



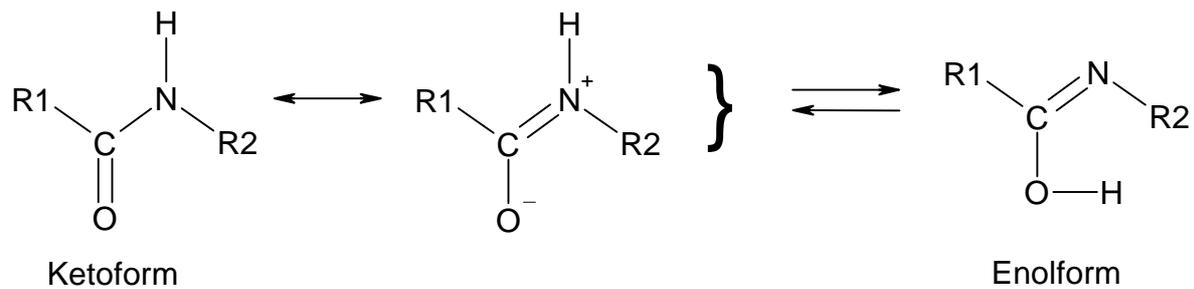
2.3.1.)



2.3.2.) Die längeren C-N-Bindungen entsprechen einer Länge von 0,147 nm. Die kürzeren C-N-Bindungen entsprechen einer Länge von 0,132 nm.



Die Bindungswinkel betragen 120° . Die Reste sind in Transform angeordnet. Diese Konfiguration wird bevorzugt, da die Reste einen großen Raumbedarf haben, und so möglichst weit voneinander entfernt sind. Die Peptidbindung ist planar und starr, die Bindung ist also um die eigene Achse nicht frei drehbar. Grund hierfür ist, dass das Kohlenstoffatom, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom der Peptidbindung sp^2 -hybridisiert sind. Die Valenzstriche in der Skizze kennzeichnen die Sigmaabindungen zwischen den Atomen. Die freien p_y -Orbitale überlappen sich zu einer delokalisierten δ -Elektronenwolke. Die Delocalisation der Elektronen führt zur Ausbildung von mesomeren Grenzformeln.



Die Bindungsverhältnisse in der Peptidbindung sind somit nicht klar definiert. Als Folge weist die C-O-Doppelbindung (Länge: 123 pm) der Peptidbindung einen Einfachbindungscharakter auf, das bedeutet sie ist länger als eine normale Doppelbindung (Länge: 122 pm). Die C-N-Einfachbindung (Länge: 132 pm) der Peptidbindung hingegen weist einen Doppelbindungscharakter auf, sie ist kürzer als eine normale Einfachbindung (Länge: 147 pm). Die Bindung des Stickstoffs mit dem C-Atom das nicht an der Peptidbindung beteiligt ist entspricht in ihrer Länge einer normalen Einfachbindung (Länge: 147pm). Da dieses C-Atom nicht von der delokalisierten Elektronenwolke betroffen ist, werden seine Bindungsverhältnisse durch die Ausbildung von Mesoformen nicht beeinflusst.¹