

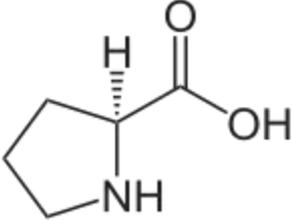
G8 Chemie Abituraufgaben
Aminosäuren Proteine Proteide

2011/A2

- 2 Eine ausreichende Zufuhr von Vitamin C ist z. B. für die Stabilität des Kollagens, eines wichtigen Proteins in Knochen und Bindegewebe, unerlässlich. Zur Analyse seiner Zusammensetzung wird Kollagen hydrolysiert und das Hydrolysat bei pH = 6,5 elektrophoretisch getrennt. Die folgende Tabelle gibt die isoelektrischen Punkte einiger im Hydrolysat enthaltener Aminosäuren wieder:

Tab.: 3: Isoelektrische Punkte ausgewählter Aminosäuren

Aminosäure	IEP
L-Lysin 2,6 Diaminohexansäure	9,8
L-Prolin(Pyrrolidin-2-carbonsäure)	6,5



Fertigen Sie eine beschriftete Skizze einer Elektrophoreseapparatur an, leiten Sie das unterschiedliche Wanderungsverhalten der angegebenen Aminosäuren unter Verwendung von Strukturformeln ab und zeichnen Sie das zu erwartende Ergebnis in Ihre Skizze ein! [11 BE]

2011/C1

- 2.3 Das Enzym A besteht aus zwei identischen Untereinheiten. Eine Untereinheit ist aus über 500 Aminosäurebausteinen aufgebaut. Seine Aminosäuresequenz wurde entschlüsselt und veröffentlicht. Zur Abkürzung wurde hier der sog. Einbuchstabencode verwendet:

MSRSLLLRFLFLLLLPLPVLLADPGAPTPVNPCCYYPCQHQQICVRFGLDRYQC
 DCTRGTGYS GP NCTIPGLWTWLRNSLRPSFSFTHFLLTHGRWFWFVNATFIREML
 MRLVLTVRSNLIPSPPTYNSAHDYISWESFSNVSYSTRILPSVPKDCPTPMGKKGK
 KQLPDAQLLARRFLLRRKFIPDPQGTNLMFAFFAQHFTHQFFKTSKMGPGFTKAL
 GHGVDLGHYGDNLERQYQLRFLKDGKLYQVLDGEMYPSPVEEAPVLMHYPRGI
 PPQSQMAVGQEVFGLLPGLMLYATLWLREHNRVCDLLKAEHPTWGDEQLFQTTR
 LILIGETIKIVIEEYVQQLSGYFLQLKFDPELLFGVQFQYRNRIAMEFNHLYHWHPLM
 PDSFKVGSQEYSYEQFLFNTSMLVDYGV EALVJ **DAF** SRQIAGRIGGRNMDHHIL
 HVAVDVIRESREMRLQPFNEYRKRFGMKPYTSFQELVGEKEMAAELEELYGDIDAL
 EFYPGLLLEKCHPNSIFGESMIEIGAPFSLKGLLGNPICSPEYWKPSTFGGEVGFNIV
 KTATLKKLVCLNTKTCOPYVSFRVPDASQDDGPAVERPSTEL

Abb. 5: Aminosäuresequenz von Enzym A²

Tab.: Einbuchstabencode, Trivialname und IUPAC-Namen ausgewählter Aminosäuren

	Trivialname	IUPAC -Name
A	Alanin	2-Aminopropansäure
C	Cystein	2-Amino-3-sulfanylpropansäure
D	Asparaginsäure	2-Aminobutandisäure
E	Glutaminsäure	2-Aminopentandisäure
F	Phenylalanin	2-Amino-3-phenylpropansäure
G	Glycin	2-Aminoethansäure
H	Histidin	2-Amino-3-(1H-imidazol-4-yl)propansäure
I	Isoleucin	2-Amino-3-methylpentansäure
K	Lysin	2,6-Diaminohexansäure
L	Leucin	2-Amino-4-methylpentansäure

- 2.3.1 An einer Stelle der Sequenz in Abb. 5 ist die Abfolge „DAF“ hervorgehoben. Zeichnen Sie die Strukturformel des angegebenen Molekülausschnittes und benennen Sie die zwischen den Aminosäurebausteinen vorliegende Bindung! [6 BE]
- 2.3.2 Für die Enzymfunktion spielt die räumliche Struktur des Enzyms eine entscheidende Rolle. Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus der Proteinstruktur des Enzyms A:

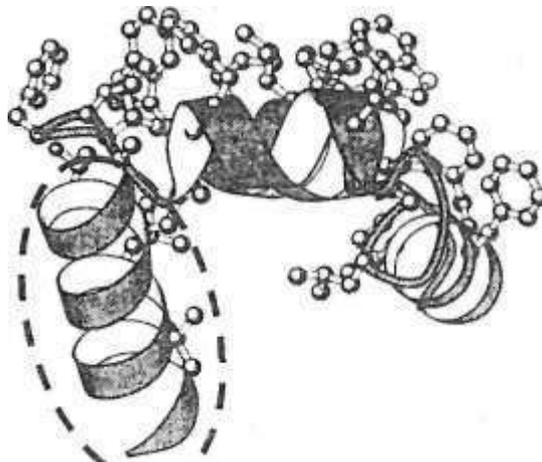


Abb. 6: Räumliche Struktur eines Ausschnitts des Enzyms A³

- Benennen Sie die in der Abbildung durch eine gestrichelte Linie markierte Proteinstruktur, ordnen Sie diese einer Strukturebene zu und beschreiben Sie, wie diese stabilisiert wird! [4 BE]
- 2.3.3 Die beiden Untereinheiten des Enzyms werden durch Wechselwirkungen zwischen den Aminosäureresten zusammengehalten. Nennen Sie zwei verschiedene Möglichkeiten für diese Wechselwirkungen und zeichnen Sie entsprechende Strukturformelausschnitte! [5 BE]

Abbildungen:

1 verändert nach: P. Karson et al.: *Karlsons Biochemie und Pathobiochemie*. Thieme-Verlag, Stuttgart 2005, 15. Aufl., S. 566

2 o. V.: *Amino acid sequence for human cyclooxygenase-1*.

<http://www.bio.davidson.edu/COURSES/genomics/aspirin/cox1aa.html>,

3 verändert nach: L. Stryer: *Biochemie*. Spektrum-Verlag, Heidelberg 2003, 5. Aufl., S. 363

2011/C2

- 2 Süßstoffe wie Acesulfam K und Aspartam ersetzen in den meisten Kaugummis Haushaltszucker (Saccharose) als Süßungsmittel.

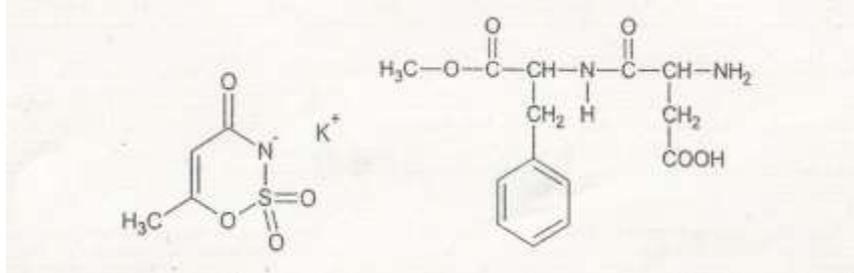


Abb. 1: Strukturformeln von Acesulfam K (links) und Aspartam (rechts)

- 2.1 Aspartam wird im Magen unter dem Einfluss der Magensäure hydrolytisch in drei Verbindungen gespalten.
Geben Sie die Strukturformelgleichung für die vollständige Hydrolyse von Aspartam an und benennen Sie die Hydrolyseprodukte! [8 BE]
- 2.2 Beschreiben Sie Durchführung und Beobachtungen eines Versuchs, mit dem die beiden Süßstoffe unterschieden werden können! Begründen Sie die jeweils zu erwartenden Ergebnissen! [4 BE]

Musterabitur 2011 - Chemie

A 1 Von anorganischen Molekülen zur Zelle

Eine Reihe von Laboruntersuchungen stützen die These, dass sich die ersten organischen Verbindungen auf unserem Planeten direkt aus anorganischen Molekülen gebildet haben könnten. Stanley Miller war 1953 der erste, der solche Versuche durchführte. Er setzte Mischungen von Ammoniak, Methan, Wasser und Wasserstoff in einer geschlossenen Apparatur (s. Abb. 1) für eine Woche und länger elektrischen Funkenentladungen (zur Simulation von Blitzen) aus. Unter den von Miller identifizierten Produkten waren eine Reihe von α -Aminosäuren, z. B. Glycin und Alanin, die auch in natürlichen Proteinen vorkommen.

Es entstanden aber auch Moleküle wie β -Alanin und Sarcosin, die nicht Bestandteile natürlicher Proteine sind.

Nach dem „Ursuppen“-Modell reicherten sich die organischen Moleküle mit der Zeit in den Urgewässern an. Es entstanden polymere Makromoleküle und schließlich von Membranen umschlossene Vorläufer von Zellen.

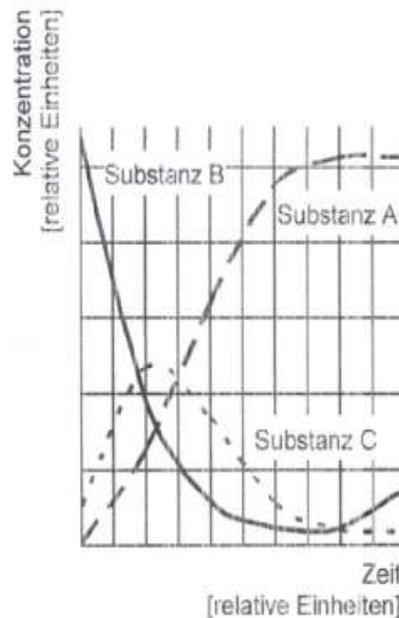
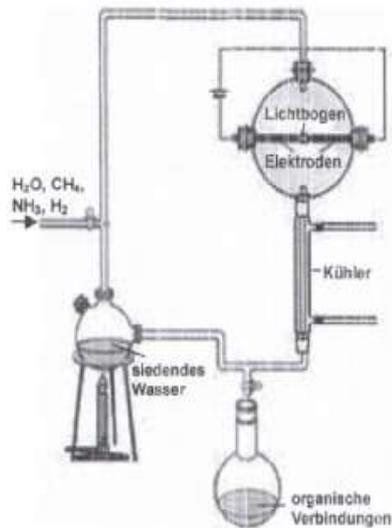


Abb.1 Miller-Versuch – Aufbau **Abb. 2** Miller-Versuch Konzentrationsänderungen

1 Stickstoffhaltige Verbindungen im Miller-Versuch

1.1 Ergebnisse eines typischen Ansatzes mit dem Miller'schen Apparat zeigt das Diagramm in Abbildung 2. Als mögliche Deutung ergibt sich für die Startphase folgende zeitliche Reaktionsabfolge:

1. Ammoniak + Methan → Blausäure + „Aldehyd“
2. „Aldehyd“ + Ammoniak + Blausäure → Aminonitril + Wasser
3. Aminonitril + Wasser → „Aminosäure“ + Ammoniak

Ordnen Sie die Stoffe Blausäure, „Aminosäure“ und Ammoniak den entsprechenden Kurven (A-C) zu und begründen Sie Ihre Zuordnung! [4BE]

1.2 Miller konnte die Bildung von bestimmten Aminosäuren, z. B. von Alanin, chromatographisch nachweisen.

1.2.1 Beschreiben Sie unter Mitverwendung von Strukturformeln und, sofern nötig, geeigneter Projektionsformeln am Beispiel des Alanins (Aminopropansäure) die Unterschiede zwischen:

- den Konstitutionsisomeren α und β -Alanin bzw.
- den Stereoisomeren D- und L-Alanin! [4 BE]

1.2.2 Abbildung 3 zeigt das unvollständige Formelbild (Valenzstrichformel) einer natürlich vorkommenden Aminosäure (isoelektrischer Punkt: IEP = 2,9) bei pH = 1.

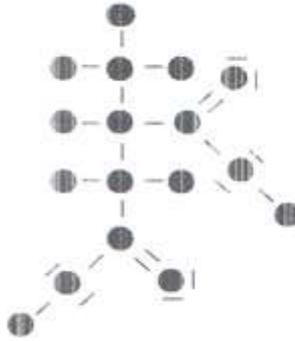


Abb. 3: Unvollständiges Formelbild einer natürlich vorkommenden Aminosäure (pH = 1)

Übertragen Sie das Formelbild auf Ihren Arbeitsbogen und ergänzen Sie dabei die fehlenden Elementsymbole und Formalladung(-en) (pH = 1)! Formulieren Sie die Strukturformel dieser Aminosäure bei pH = 2,9! [5 BE]

2012 A2

Das menschliche Haar besteht hauptsächlich aus α -Keratin. Die Moleküle dieses Proteins bilden eine α -Helix, in der vor allem hydrophobe Aminosäurereste vorkommen. Durch Verdrillung zweier dieser Helices entsteht eine Superhelix, die durch kovalente Quervernetzung besondere Festigkeit erhält. Im α -Keratin treten unter anderem folgende Aminosäuren auf:

Tab.: Verschiedene im Haar vorkommende Aminosäuren

Cystein (Cys)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{SH} \end{array}$
Glutamin (Gln)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Phenylalanin (Phe)	2-Amino-3-phenylpropansäure
Valin (Val)	2-Amino-3-methylbutansäure

Zeichnen Sie den Strukturformelausschnitt eines Proteins mit der Sequenz -Val-Cys-Gln-Phe- und beschreiben Sie anhand dieser Sequenz die Möglichkeit der kovalenten Quervernetzung zweier Proteinmoleküle! 7BE

2012/B2

- 2 Die Geschwindigkeit enzymkatalysierter Reaktionen hängt unter anderem vom pH-Wert des Mediums ab. Damit alle lebenswichtigen Reaktionen ausreichend schnell ablaufen können, muss der pH-Wert des Blutes

konstant auf 7,4 gehalten werden.

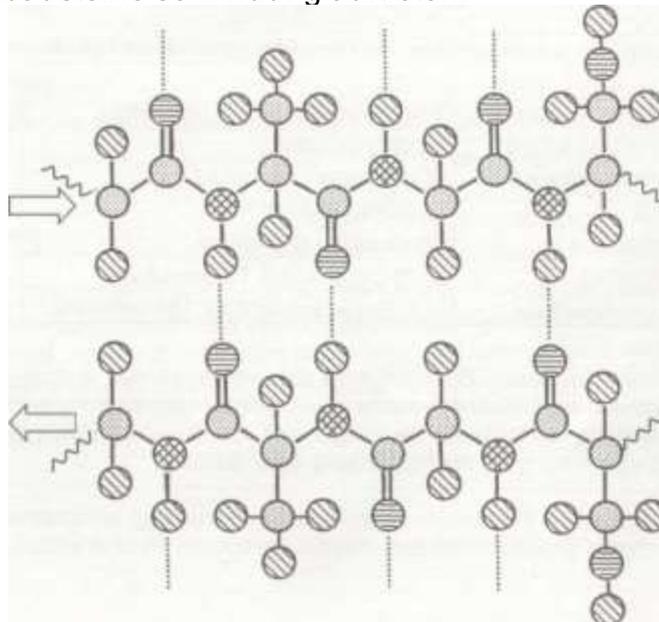
- 2.1 In der Tabelle 2 sind die pKs-Werte der Aminosäure Phenylalanin angegeben.
Tab. 2: pKs-Werte der Aminosäure Phenylalanin

Name	pKs der COOH-Gruppe	pKs der NH ₃ ⁺ Gruppe
Phenylalanin	1,83	9,13

- Beurteilen Sie, ob Phenylalanin (2-Amino-3-phenylpropansäure) Bedeutung für die Pufferung des Blutes haben kann! [3 BE]
- 2.2 Vergleichen Sie die Löslichkeit von Phenylalanin bei pH = 0, pH = 12 und am isoelektrischen Punkt (pH = 5,48) unter Mitverwendung von Strukturformeln! [6 BE]
- 3 Das Enzym Carboanhydrase wurde im Labor einer teilweisen Säurehydrolyse unterzogen. Aus dem Hydrolysat können unter anderem Dipeptide abgetrennt werden.
Bei der Röntgenstrukturanalyse der Dipeptidmoleküle können verschieden lange C,N-Bindungen nachgewiesen werden.
Erläutern Sie diese Beobachtung unter Mitverwendung von Strukturformelausschnitten! [6 BE]

2013/B1 Seide

- 1 Aus den Kokons der Seidenspinner-Raupe wird Seide gewonnen, die als Textilfaser vielseitig eingesetzt werden kann. Die Spinnrüden dieser Larven bilden einen mehrere tausend Meter langen Faden, der zu etwa 70 % aus reiner Seidenfaser (Fibroin) und zu 30 % aus Seidenleim, einem Glycoprotein, besteht. Dabei umhüllt der klebrige Seidenleim die Seidenfaser und sorgt so für die Stabilität des Kokons.
- 1.1 Bei Fibroin handelt es sich um ein Protein, in dessen Sequenz drei Aminosäurebausteine sehr häufig auftreten:



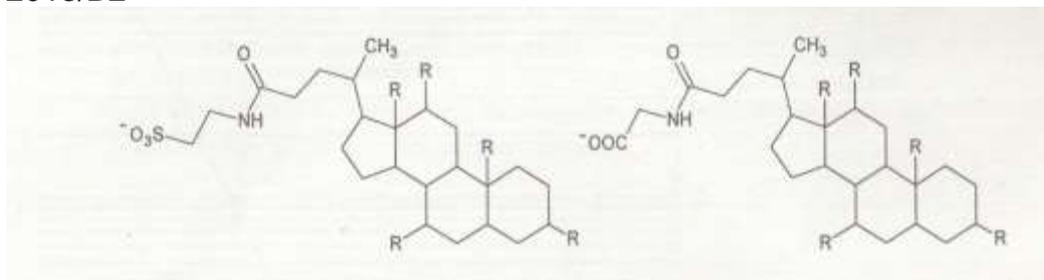
- Abb. 1: Typischer Ausschnitt aus einer Seidenfaser, schematisch
- 1.1.1 Geben Sie die Fischer-Projektionsformeln der drei Aminosäuren an, die Fibroin hauptsächlich aufbauen, und benennen Sie diese nach den IUPAC-Regeln! [6 BE]

1.1.2 In Abbildung 1 ist ein Ausschnitt der typischen Sekundärstruktur des Fibroins dargestellt.

Benennen Sie diese und beschreiben Sie deren Stabilisierung! [3 BE]

1.1.3 Viskose wird auch als Kunstseide bezeichnet. Der Rohstoff für die Kunstseideherzeugung ist Cellulose, die in aufwendigen chemischen Verfahren zu den Fasern der Kunstseide versponnen wird. Beschreiben Sie, wie man Kunstseide und Seide experimentell unterscheiden könnte! [4 BE]

2013/B2



A: Taurocholat-Ion

B: Glycocholat-Ion

Abb. 3: Strukturformeln von Gallensalz-Anionen

2.2 Glycocholat kann hydrolytisch in eine Aminosäure und einen weiteren Bestandteil gespalten werden.

Vergleichen Sie unter Mitverwendung mesomerer Grenzstrukturformeln die Basizität der stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen in dieser Aminosäure und im Glycocholat-Ion und erläutern Sie Ihre Aussage! [7 BE]

2.3 Eine Glycocholsäure-Lösung wird mit einem Indikator versetzt und mit Natronlauge titriert. Dabei werden folgende Werte gemessen:

V(NaOH) in ml	0	1	3	5	7	9	10	11	15	20
pH	2	3	3,5	3,7	3,9	5	8	11	12,3	12,5

2.3.1 Zeichnen Sie die Titrationskurve und leiten Sie daraus den pK_s -Wert der Glycocholsäure ab! [6 BE]

2014/A1

Das Grundmaterial vieler Kontaktlinsen bilden Polymere. Die meisten Kontaktlinsenpolymere weisen geladene Seitenketten auf, damit die Benetzbarkeit mit der wässrigen Tränenflüssigkeit erleichtert wird. Diese Seitengruppen bewirken aber auch, dass sich im Lauf des Tages Proteine, die in der Tränenflüssigkeit enthalten sind, an die Linsenoberfläche anlagern können und den Tragekomfort beeinträchtigen.

1 Zu den Proteinen der Tränenflüssigkeit gehören Lysozyme. Diese Enzyme bauen Bakterienzellwände ab und wirken damit antibakteriell. Ein Lysozym-Molekül ist aus 129 Aminosäurebausteinen aufgebaut. Ausgehend vom N-terminalen Ende finden sich folgende Primärsequenzausschnitte: ... Lys-Phe-Glu-Ser-,... -Leu-Ser-Ser-Asp...

Tab. 1: Abkürzungen und IUPAC-Namen verschiedener Aminosäuren

Abkürzung	Trivialname	IUPAC-Name
-----------	-------------	------------

Asp	Asparaginsäure	2-Aminobutandisäure
Glu	Glutaminsäure	2-Aminopentandisäure
Leu	Leucin	2-Amino-4-methylpentansäure
Lys	Lysin	2,6-Diaminohexansäure
Phe	Phenylalanin	2-Amino-3-phenylpropansäure
Ser	Serin	2-Amino-3-hydroxypropansäure

Zeichnen Sie die Strukturformel eines zwei verschiedene Aminosäurebausteine umfassenden Proteinausschnittes von Lysozym und stellen Sie mithilfe einer weiteren Grenzstrukturformel die Bindungsverhältnisse zwischen den Aminosäurebausteinen dar! Leiten Sie ab, ob die Seitenketten der Aminosäurebausteine in dem von Ihnen dargestellten Proteinausschnitt das Anhaften des Lysozyms an die Kontaktlinsenoberfläche ermöglichen könnten! [9BE]

2

Kontaktlinsen, die über einen längeren Zeitraum getragen werden, sollten täglich mit einer Reinigungsflüssigkeit behandelt werden, um die Proteinablagerungen auf der Linsenoberfläche zu entfernen. Diese Flüssigkeiten enthalten Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zur Oxidation der Ablagerungen. Der Überschuss an Wasserstoffperoxid muss anschließend zu Wasser und Sauerstoff zersetzt werden, um eine Schädigung der Hornhaut zu vermeiden. Ein Hersteller bietet dazu zwei unterschiedliche Systeme an:

- System 1 enthält das Enzym Katalase.
- System 2 enthält eine Katalysatorscheibe, die mit elementarem Platin beschichtet ist.

In einer Versuchsreihe wird die pH-Abhängigkeit von System 1 untersucht. In allen Versuchsansätzen beträgt die Anfangskonzentration von Wasserstoffperoxid 0,2 mol/l und die Temperatur 20 °C.

Tab. 2:

Gasentwicklung in System 1 (Intensität der Gasentwicklung steigt von 0 bis++++)¹

Tabellen:

¹ verändert nach: L. Bentlage, H. Kleinhorst, K. Sommer: *Kontaktlinsenreinigungssysteme*. In: *Praxis der Naturwissenschaften Chemie in der Schule*. Heft 6/61 September 2012, S. 11

Versuch Nr.	pH-Wert der Versuchslösung	Gasentwicklung in System 1
1	1	0
2	4	+
3	6	+++
4	7	++++
5	8	+++
6	9	+
7	14	0

2.1.1 Erläutern Sie die pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in den Versuchen 1 bis 7 anhand einer Modellvorstellung! [7BE]

2.1.2 Stellen Sie für das System 2 eine Hypothese zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls von Wasserstoffperoxid auf und planen Sie ein Experiment, mit dem Sie diese Hypothese überprüfen können! [5BE]

2.2 Durch das längere Tragen von Kontaktlinsen kann es zur übermäßigen Verdunstung von Wasser aus dem Tränenfilm kommen. Diese kann Augenbeschwerden auslösen, die als „Trockenes Auge“ bekannt sind. Der Tränenfilm auf dem Auge besteht aus drei Schichten. Die innerste Schicht ist die Mucinschicht, die vor allem für die Haftung des Tränenfilmes auf dem Auge sorgt. Die mittlere wässrige Schicht sorgt unter anderem für die nötige Befeuchtung des Auges. Die dritte Schicht des Tränenfilmes an der Oberfläche des Auges ist die Lipidschicht. Bei einem Medikament zur Behandlung des „Trockenen Auges“ werden als Inhaltsstoffe u. a. Triacylglycerine angegeben. Stellen Sie eine Hypothese zur Funktion der Lipidschicht auf und zeichnen Sie die Strukturformel eines Triacylglycerin-Moleküls! [6 BE]

2014/ A2

Aus Papaya-Früchten kann das Eiweiß spaltende Enzym Papain isoliert werden, das z. B. in der Medizin als Medikament zur Verdauungshilfe oder in der Lebensmittelchemie als Zartmacher für Fleisch eingesetzt wird.

1 In einer Versuchsreihe A wird die Abhängigkeit der Papainaktivität von der Konzentration eines Peptids bei einer Temperatur von 25 °C untersucht. Die folgende Grafik zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe A

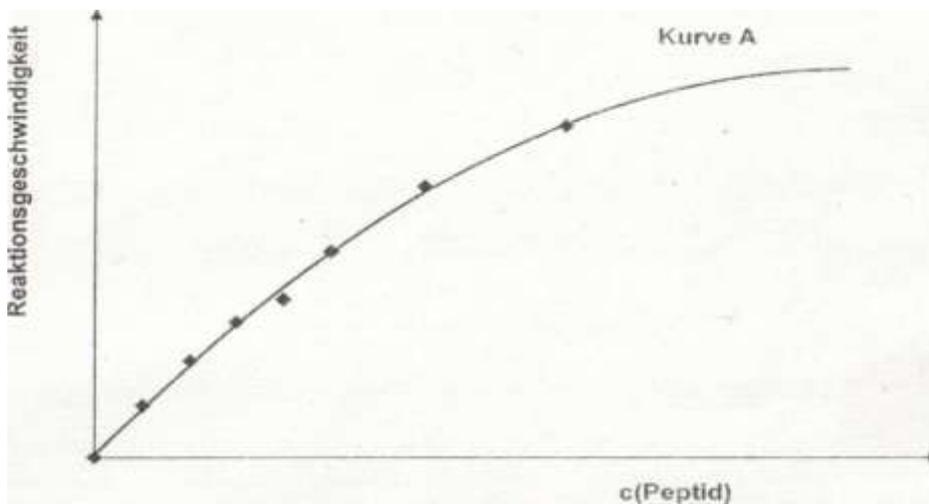


Abb. 1: Abhängigkeit der relativen Enzymaktivität des Papains von der Konzentration eines Peptids¹

1.1 Das Enzym Papain besitzt am aktiven Zentrum eine HS-Gruppe, welche für die Spaltung der Peptidbindungen benötigt wird, Iodethansäure (CH_2ICOOH) wirkt als Hemmstoff, indem es diese HS-Gruppe irreversibel verändert. Zeichnen Sie in das Diagramm eine Kurve B ein, die sich ergeben könnte, wenn Versuchsreihe A unter Zusatz von Iodethansäure erneut durchgeführt wird, und erläutern Sie den von Ihnen dargestellten Kurvenverlauf anhand einer Modellvorstellung! [8 BE]

1.2 Zur Untersuchung ihrer hemmenden Wirkung wird Iodethansäure mit einer Konzentration von $c(\text{CH}_2\text{I}\text{COOH}) = 0,004 \text{ mol/l}$ eingesetzt. Der pK_s -Wert dieser Säure liegt bei 3,18.

Berechnen Sie den pH-Wert dieser Iodethansäurelösung und die Masse an Iodethansäure, die in Wasser gelöst werden muss, um einen Liter einer solchen Lösung herzustellen! Für die Berechnungen kann Iodethansäure als schwache Säure betrachtet werden. [8 BE]

1.3 In einer Versuchsreihe wird die Abhängigkeit der Papainaktivität von der Temperatur bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 8$ untersucht. Als Substrat wurde Casein, ein Proteingemisch aus der Milch, eingesetzt. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe.

Tab.: Aktivität von Papain bei verschiedenen Temperaturen²

Temperatur in °C	relative Enzymaktivität in %
40	47
50	98
60	70
70	33
80	18

Stellen Sie die Versuchsergebnisse graphisch dar und erläutern Sie die Messergebnisse! [9 BE]

2 Die Primärstruktur von Papain enthält u. a. Glycin-Bausteine (Glycin: 2-Aminoethansäure). In Abhängigkeit vom pH-Wert findet man in wässrigen Lösungen von Glycin ($\text{IEP} = 5,97$) verschiedene Strukturen des Glycin-Moleküls.

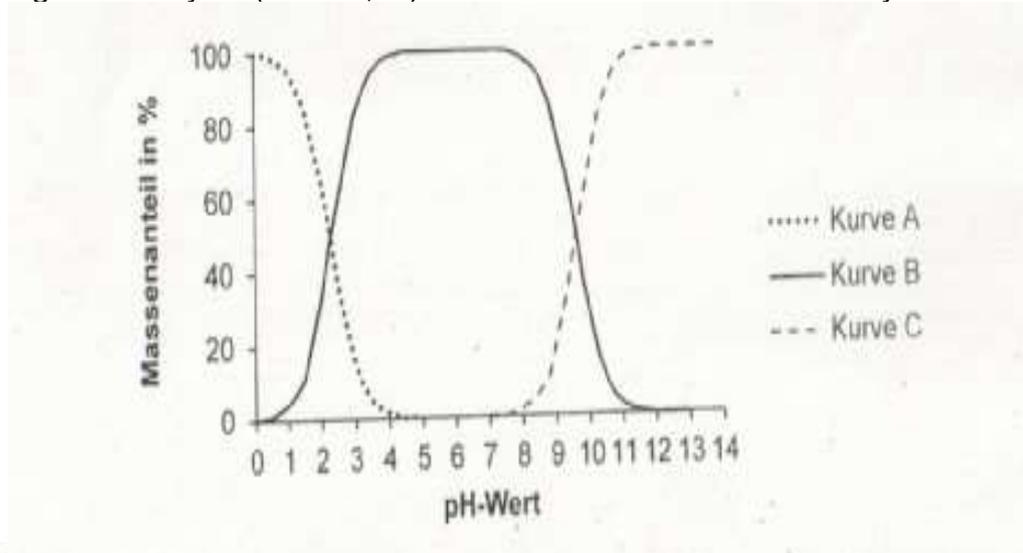


Abb. 2: Massenanteile der verschiedenen Glycin-Strukturen in Abhängigkeit vom pH-Wert³

Abbildungen und Tabellen:

³ verändert nach: J. D. Reid et al.: *Isomerization of the uncomplexed actinidin molecule: kinetic accessibility of additional steps in enzyme catalysis provided by solvent perturbation*. In: *Biochemical Journal* (2004) 378, S. 699-703

²verändert nach: Yan Feng Li et al.: *Papain immobilization on a nitrilon fibre carrier containing primary amine groups*. In: *Biotechnology and Applied Biochemistry* (2001) 33, S. 29-34

³verändert nach: <http://www.jagemann-net.de/aminosaehren/aminosaehren.php>, aufgerufen am 4.10.2013

Ordnen Sie den Kurven A bis C die entsprechenden Strukturformeln von Glycin zu und leiten Sie einen der beiden pK_s-Werte von Glycin ab! [9 BE]

2015/A2

2.3.3 Zur Analyse der Primärstruktur des Enzyms wird dieses säurekatalysiert hydrolysiert. Das entstehende Aminosäuregemisch soll durch Elektrophorese aufgetrennt werden.

Die folgende Abbildung zeigt das Wanderungsverhalten einer Aminosäure bei verschiedenen Elektrophorese-versuchen:

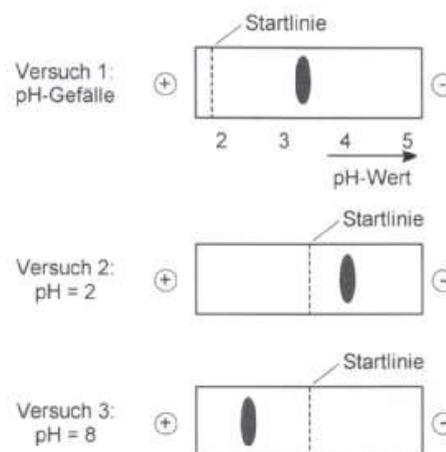


Abb. 3: Wanderungsverhalten einer Aminosäure bei unterschiedlichen Elektrophorese-Versuchen

In der folgenden Tabelle sind die isoelektrischen Punkte verschiedener Aminosäuren angegeben:

Tab. 3: Isoelektrische Punkte verschiedener Aminosäuren

Aminosäure	IUPAC-Name	IEP
Serin (Ser)	2-Amino-3-hydroxy-propansäure	5,7
Alanin (Ala)	2-Aminopropansäure	6,1
Lysin (Lys)	2,6-Diaminohexansäure	9,7
Glutaminsäure (Glu)	2-Aminopentandisäure	3,2

Leiten Sie ab, welche dieser Aminosäuren aufgetragen wurde, und erläutern Sie deren Wanderungsverhalten in den Versuchen 1 bis 3 unter Verwendung geeigneter Strukturformeln! [9 BE]

3 Die folgende Struktureinheit tritt sowohl in Proteinen als auch in Polyamiden auf:

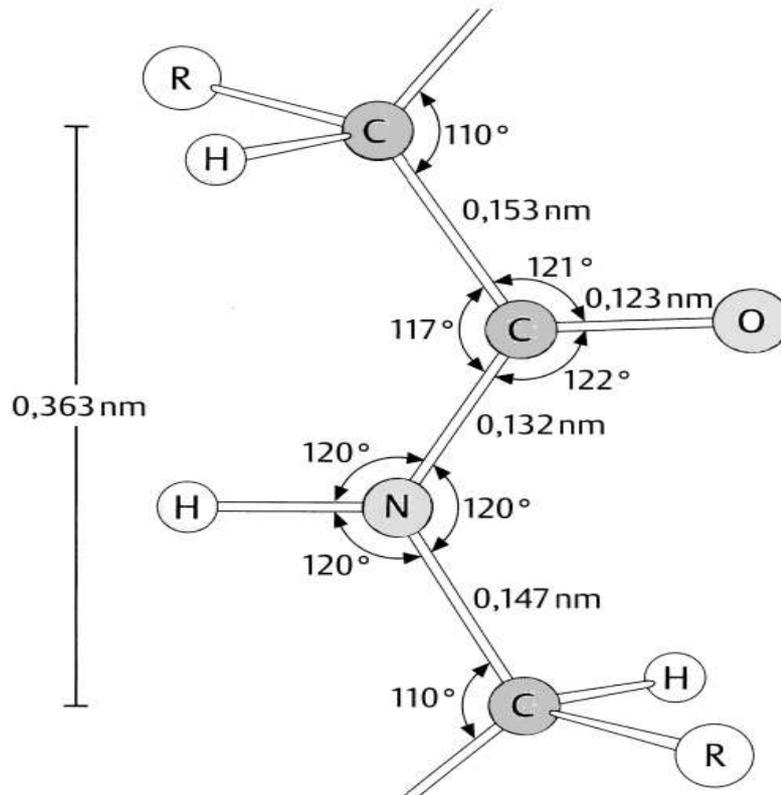


Abb. 4: Strukturausschnitt eines Proteinmoleküls³

Begründen Sie unter Mitverwendung von Grenzstrukturformeln die unterschiedlichen Bindungslängen der beiden in Abbildung 4 dargestellten Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen! [4 BE]

³ verändert nach: D. Doeneke, J. Koolman, G. Fuchs, W. Gerok: *Karlsons Biochemie und Pathobiochemie*. Thieme Verlag, Stuttgart, 2005, 15. Auflage

2016 C1 1 Klebstoffe

Klebstoffe spielen in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens eine wichtige Rolle.

1 Kalk-Casein-Leim wurde bereits im Mittelalter als Holzleim verwendet.

Casein besteht aus Makromolekülen, die aus verschiedenen Monomeren zusammengesetzt sind. Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus einem Casein-Molekül:

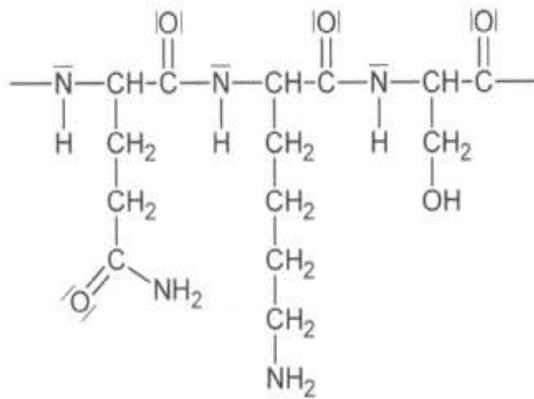


Abb. 1: Ausschnitt aus einem Casein-Molekül

1.1 Begründen Sie, zu welcher Stoffklasse Casein gehört, und zeichnen Sie

die Strukturformel eines der Monomere, aus denen der dargestellte Molekülausschnitt aufgebaut ist! [4 BE]

1.2 Die Wirkung eines Klebstoffs beruht unter anderem auf Wechselwirkungen zwischen Molekülen des Klebstoffs und Molekülen des zu verklebenden Stoffes.

Beschreiben Sie anhand des dargestellten Strukturformelausschnitts,

welche Wechselwirkungen die Casein-Moleküle zu Cellulose-Molekülen

in Holz oder Papier ausbilden können! [4 BE]

2016/C2

Fasern können pflanzlicher oder tierischer Herkunft sein und auch synthetisch erzeugt werden.

1 Keratine sind Fasern, die von Tieren gebildet werden. Sie sind beispielsweise der Hauptbestandteil von Haaren sowie der Finger- und Zehennägeln, aber auch von Federn und Reptilienschuppen.

Die folgende Abbildung zeigt einen Sequenzausschnitt aus einem Keratin Molekül:

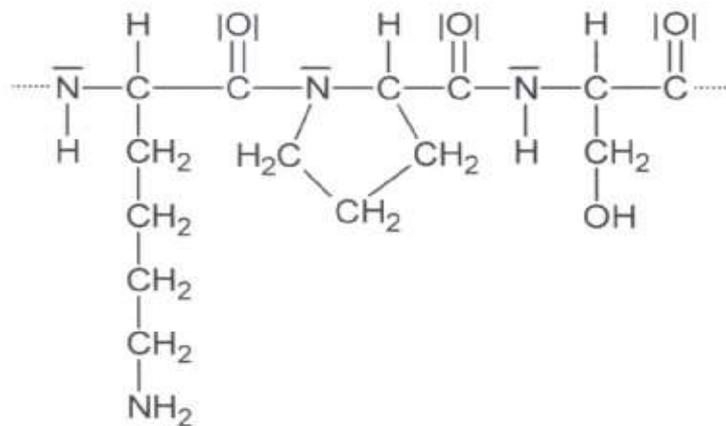


Abb. 1: Sequenzausschnitt aus einem Keratin-Molekül

1.1 Zeichnen Sie die Strukturformeln der drei Monomere des dargestellten

Sequenzausschnitts!

[4 BE]

1.2 Im Keratin fügen sich jeweils Proteinketten zu Fasern zusammen, die

eine hohe mechanische Zugfestigkeit aufweisen.

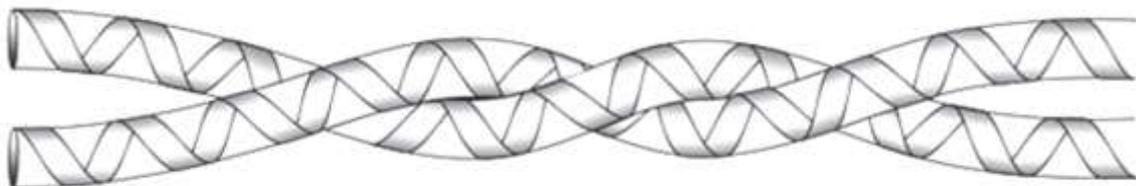


Abb. 2: Schematische Darstellung eines Ausschnitts einer Keratinfaser¹

Benennen Sie die dargestellten Strukturebenen des Proteins und geben Sie jeweils an, wie diese stabilisiert werden.

2 Ein Medikament zur Behandlung von Verdauungsbeschwerden enthält

eiweißabbauende Enzyme (Proteasen), die aus Reispilzen gewonnen werden.

2.1 Eine der Proteasen hydrolysiert ein Tripeptid in folgende Aminosäuren:

Tab. 1: Trivialnamen, IUPAC-Namen und isoelektrische Punkte (IEP) der Aminosäuren des Tripeptids

Trivialname	IUPAC Name	IEP
Valin	2-Amino-3-methylbutansäure	5,96
Lysin	2,6-Diaminohexansäure	9,74
Glutaminsäure	2-Aminopentandisäure	3,22

2.1.1 Zeichnen Sie eine Strukturformel für ein Tripeptid, in dem die oben genannten Aminosäuren vorkommen. [5

BE]

2.1.2 Das Aminosäuregemisch des hydrolysierten Tripeptids soll aufgetrennt werden.

Beschreiben Sie an diesem Beispiel die Durchführung und das Ergebnis

eines geeigneten Trennverfahrens.

[8BE]

2.1.3 Die Messung der C-N-Bindungslängen im Tripeptid ergeben die in der

Tabelle dargestellten Werte:

Tab. 2: C-N-Bindungslängen im Tripeptid

Bindungstyp	A	B
Bindungslänge in nm	0,132	0,149

Ordnen Sie die Bindungstypen A und B konkreten C-N-Bindungen in der Strukturformel des Tripeptids zu und begründen Sie Ihre Zuordnung. [5 BE]

2018/C 1

Retinal

Das Farbstoffmolekül 11-(Z)-Retinal absorbiert in den Sehsinneszellen der Netzhaut Licht und ermöglicht damit die Lichtwahrnehmung.
Im Sehpigment Rhodopsin ist das Molekül 11-(Z)-Retinal an ein Protein mit dem Namen Opsin gebunden, das aus 348 Aminosäuren besteht

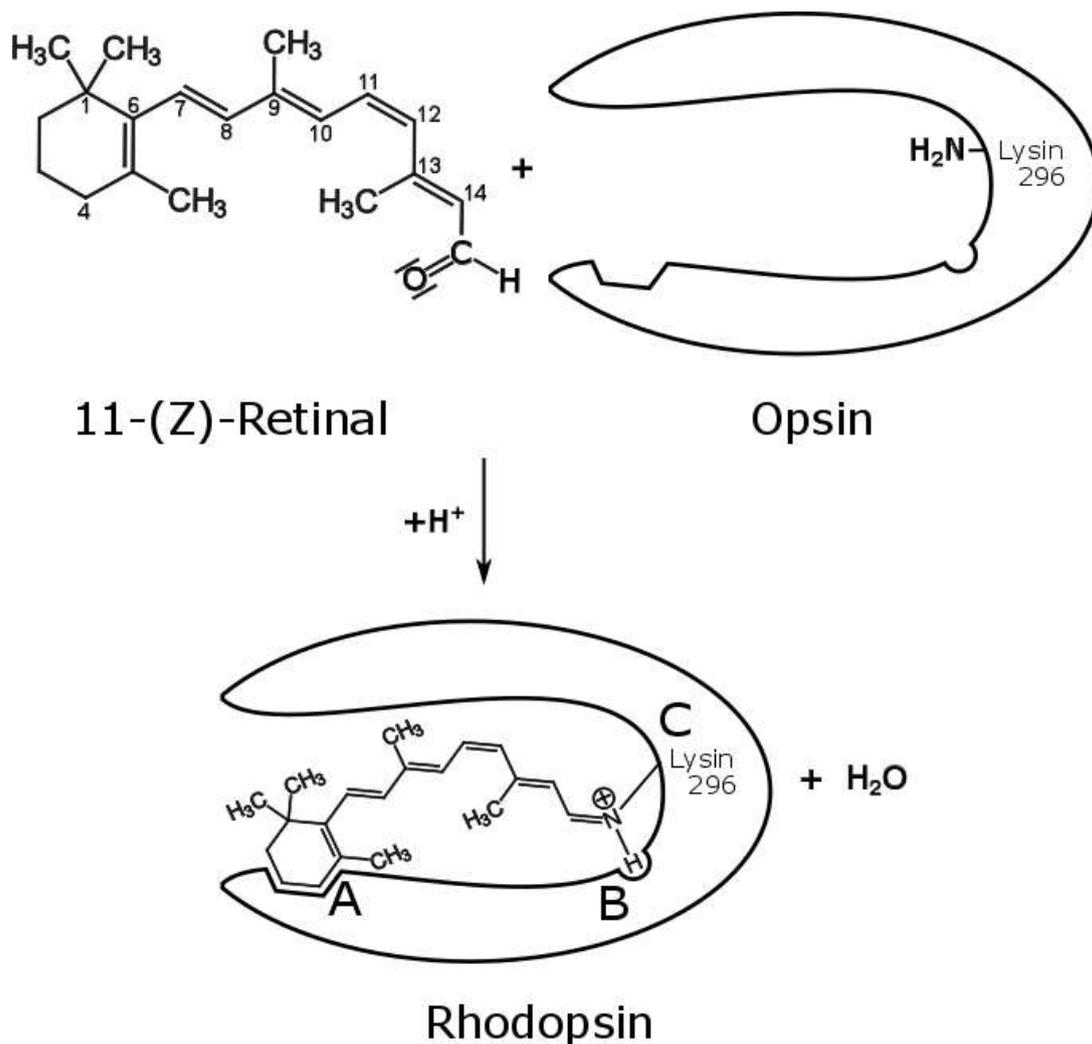


Abb. 1: Schematische Darstellung der Bindung von 11-(Z)-Retinal an Opsin

- 1 Die Bindung von 11-(Z)-Retinal an das Opsin-Molekül erfolgt über den Baustein Lysin an der Position 296 (Bereich C). Der folgende Ausschnitt aus der Opsin-Sequenz zeigt die Stellung dieses Bausteins:

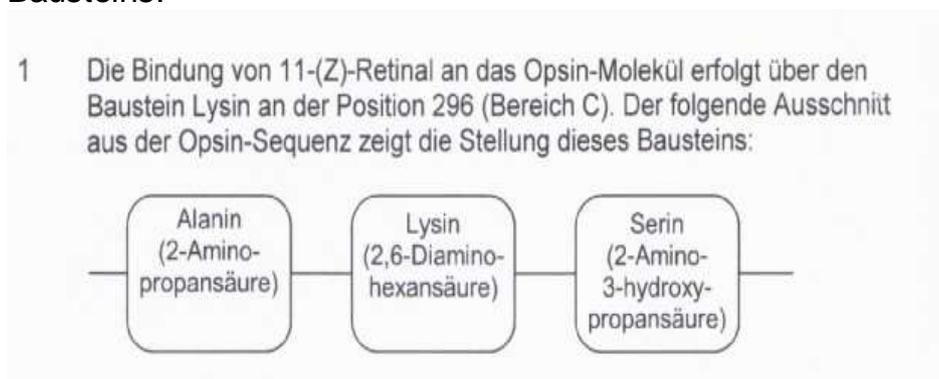


Abb. 2: Ausschnitt aus der Opsin-Sequenz

Zeichnen Sie einen Strukturformelausschnitt, der die angegebene Aminosäuresequenz wiedergibt. [4 BE]

2 Bei der Bindung des 11-(Z)-Retinal-Moleküls an das Opsin-Molekül treten in den mit A und B gekennzeichneten Bereichen Wechselwirkungen auf, die die Bindung unterstützen.
Erklären Sie unter Berücksichtigung von Abb. 1, um welchen Typ von Wechselwirkung es sich hierbei jeweils handeln kann. [5 BE]

3 Um die Geschwindigkeit der Rhodopsin-Bildung zu untersuchen wurden zwei Experimente durchgeführt:

Experiment I: Bindung von 11-(Z)-Retinal an das Protein Opsin

Experiment II: Bindung von 11-(Z)-Retinal an die freie Aminosäure Lysin

Für die Reaktion in Experiment I wurde eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit von $-2,71 \text{ mol/s}$ ermittelt. Abbildung 3 zeigt die Abnahme der Stoffmenge von 11-(Z)-Retinal bei Experiment II:

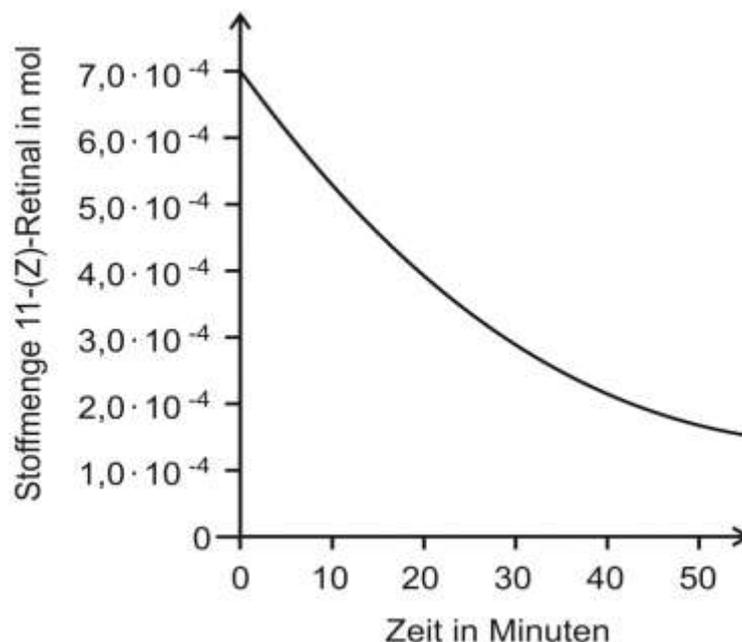


Abb. 3: Zeitliche Änderung der Stoffmenge mit Lysin ¹

Abbildungen und Tabellen:

¹ verändert nach: H. Matsumoto et al.: *Role of non-covalent β -ionone-ring binding site in rhodopsin: Historical and physiological perspective*. In: *Photochemical & Photobiological Sciences* 14 (2015), S. 1932-1940

Ermitteln Sie aus dem Diagramm die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit vom Zeitpunkt 0 bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Hälfte des 11-(Z)-Retinals verbraucht ist und vergleichen Sie diese mit dem Wert für Experiment I. [5 BE]

- 4 Opsin kann nicht als Enzym für die Bindung von 11-(Z)-Retinal bezeichnet werden. Begründen Sie diese Aussage. [3 BE]
- 5 Begründen Sie am Beispiel des 11-(Z)-Retinal-Moleküls (Abb. 1) den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Farbigkeit unter Verwendung einer weiteren mesomeren Grenzstrukturformel. [7 BE]

2018/C2

C 2 Hühnereier

- 1 Das Eiklar enthält als häufigste makromolekulare Substanz das Protein Ovalbumin.
- 1.1 Die Sequenz dieses Proteins, das aus 385 Aminosäurebausteinen besteht, wurde im Jahre 1981 aufgeklärt. Die Kette beginnt mit folgenden Bausteinen:

Tab. 1: Anfangssequenz des Ovalbumin-Moleküls und Isoelektrische Punkte

Kettenposition	Name	Code	Systematischer Name	IEP
1	Glycin	G	2 Amino-ethansäure	6,06
2	L-Serin	S	L-2-Amino-3-hydroxypropansäure	5,68
3	L-Isoleucin	I	L-2-Amino-3-methylpentansäure	5,94

- 1.1.1 Im Rahmen einer Seminararbeit wurde die Wasserlöslichkeit der drei Aminosäuren Glycin, L-Serin und L-Isoleucin untersucht. Die folgende Abbildung gibt die Aufzeichnungen des Schülers zu den Experimenten wieder:

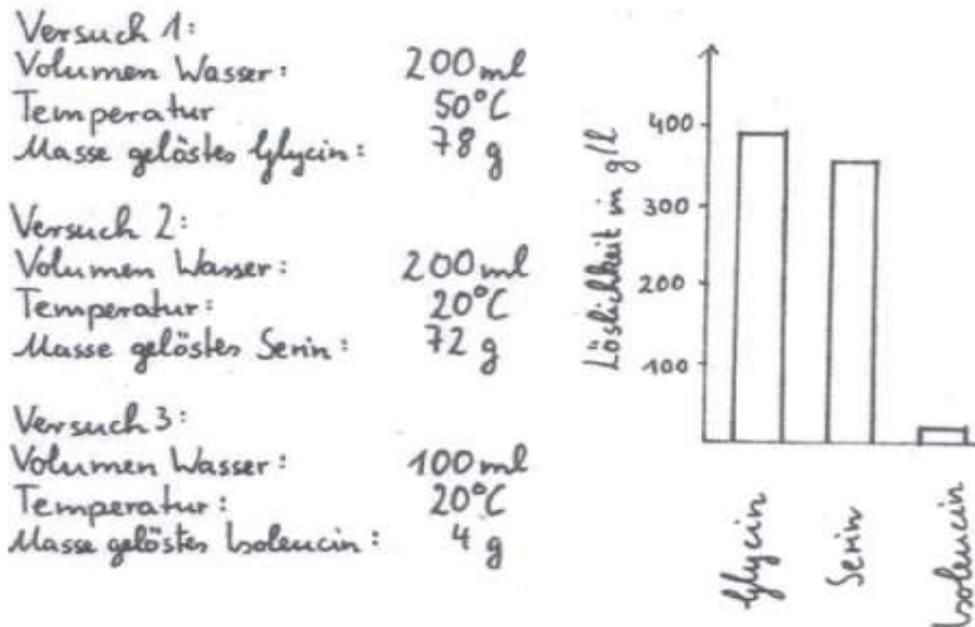


Abb. 1: Versuchsprotokoll zur Löslichkeit der drei Aminosäuren

Überprüfen Sie die Auswertung der Experimente im Diagramm des Versuchsprotokolls und nehmen Sie kritisch zur Vergleichbarkeit der ermittelten Löslichkeiten Stellung. [6 BE]

- 1.1.2 Der pH-Wert beeinflusst die Wasserlöslichkeit von Aminosäuren. Vergleichen Sie die Wasserlöslichkeit von Glycin bei $\text{pH} = 6,06$ und $\text{pH} = 13,0$ unter Mitverwendung von Strukturformeln. [6 BE]
- 1.2 Bei der Lagerung von Hühnereiern wandelt sich ein Teil des Ovalbumins in das hitzestabilere S-Ovalbumin um. Im S-Ovalbumin liegen die an den Positionen 164, 236 und 320 gebundenen Serin-Moleküle in der D-Konfiguration vor, während alle anderen Aminosäuren unverändert die L-Konfiguration aufweisen.
 - 1.2.1 Zeichnen Sie für das D- und L-Serin-Molekül jeweils eine Fischer-Projektionsformel und geben Sie an, in welcher physikalischen Eigenschaft sich die beiden Moleküle unterscheiden. [6 BE]
 - 1.2.2 Beschreiben Sie, welche Folgen das zu starke Erhitzen von Proteinen hat und geben Sie eine mögliche Erklärung für die größere Hitzestabilität des S-Ovalbumins an.

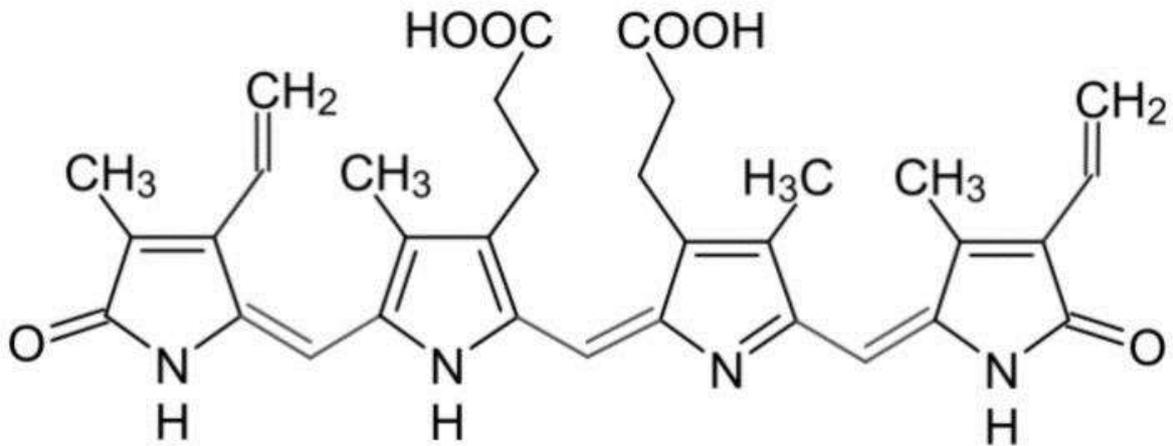


Abb. 2: Strukturformel von Biliverdin

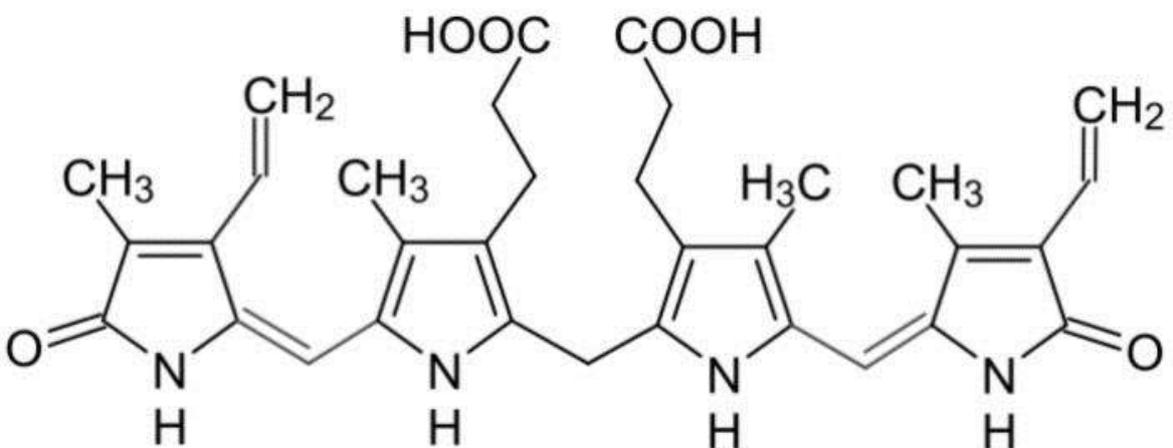


Abb. 3: Strukturformel von Bilirubin

- 2.1 Erklären Sie am Beispiel des Biliverdin-Moleküls den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Farbigkeit. Leiten Sie ab, weshalb Bilirubin eine andere Farbe aufweist. [8 BE]

- 2.2 Die folgende Abbildung zeigt das Absorptionsspektrum eines der beiden Farbstoffe:

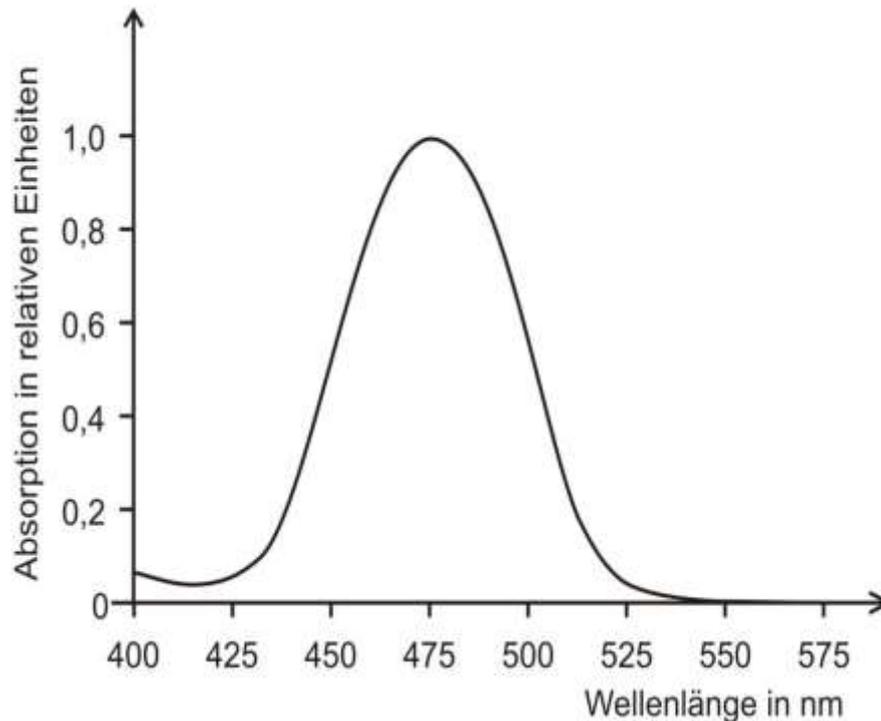


Abb. 4: Absorptionsspektrum eines Farbstoffes¹

Wellenlänge des absorbierten Lichts in nm	Farbe des absorbierten Lichts	Komplementärfarbe
400 – 440	Violett	Gelb
440 – 480	Blau	Orange
480 – 500	Grünblau	Rot
500 – 570	Gelbgrün	Purpur
570 – 590	Gelb	Violett
590 – 610	Orange	Blau
610 – 700	Rot	Blaugrün

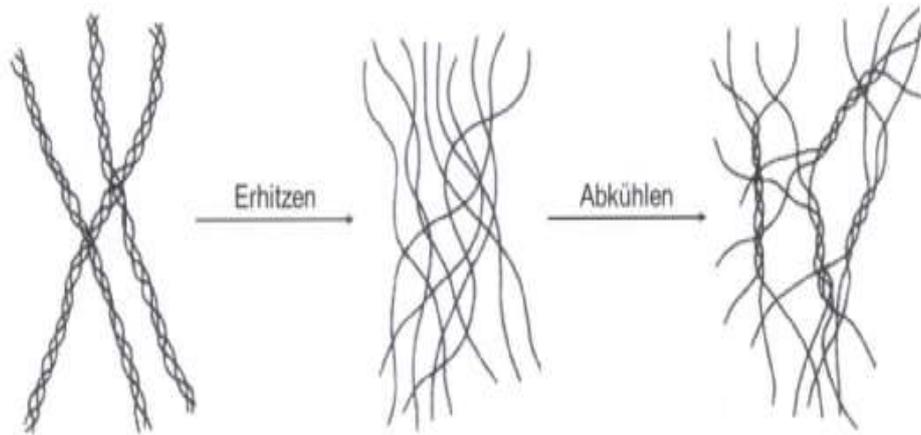
Begründen Sie, zu welchem der beiden Farbstoffe das Absorptionsspektrum gehört. Skizzieren Sie ein Spektrum für den anderen Farbstoff. [5 BE]

2019 A 1 Wackelpudding

Wackelpudding wird aus Wasser, Geliermitteln sowie Farb- und Aromastoffen hergestellt.

1 Als Geliermittel wird in der Regel Gelatine verwendet, ein Stoffgemisch aus geschmacksneutralen tierischen Proteinen. Gelatine wird aus Kollagenen (Bindegewebsproteinen) hergestellt. In Kollagenen sind drei Protein-Moleküle zu einer sogenannten Tripelhelix zusammengelagert, in der hydrophobe Reste nach außen zeigen.

1.1 Bei der Gelatineherstellung wird die Raumstruktur der Kollagene verändert (Abb.1)



Raumstruktur von Kollagenen

Raumstruktur von Gelatine

Abb. 1: Veränderung der Raumstruktur von Kollagenen bei der Herstellung von Gelatine¹

Abbildungen: 1 verändert nach: W. Babel: Gelatine - ein vielseitiges Biopolymer. In „Chemie in unserer Zeit“; 2/1996 (1996), S. 86-95 2

In Wasser quillt Gelatine im Gegensatz zu Kollagenen auf. Es entsteht eine gallertartige Lösung. Beschreiben Sie die Veränderung der Raumstruktur von Kollagenen bei der Herstellung von Gelatine mithilfe von Abbildung 1 und begründen Sie das unterschiedliche Verhalten von Gelatine und Kollagenen in Gegenwart von Wasser. [7 BE]

- 1.2 Zeichnen Sie einen zwei Aminosäurebausteine umfassenden Molekülausschnitt eines Polypeptids und formulieren Sie die Strukturformelgleichung für die Hydrolyse der Peptidbindung zwischen den beiden Aminosäurebausteinen. [4 BE]
- 1.3 Für Personen, die auf den Verzehr von Gelatine verzichten wollen, werden Wackelpudding-Produkte auf Basis von Agarose, einem Polysaccharid, angeboten. Beschreiben Sie die Durchführung und das Ergebnis eines Experiments, mit dem man nachweisen kann, dass für die Herstellung eines Wackelpuddings Gelatine und nicht Agarose verwendet wurde. [5 BE]
- 3 Ananas enthält das proteinspaltende Enzym Bromelain. Setzt man beim Abkühlen einem Wackelpudding frische Ananas zu, so wird die Gelatine nicht richtig fest.
 - 3.1 Beschreiben Sie anhand einer Modellvorstellung die Wirkungsweise von Bromelain. [5 BE]
 - 3.2.1 Stellen Sie eine begründete Hypothese auf, weshalb Ananas-Stücke aus Konservendosen im Gegensatz zu frischer Ananas das Erstarren der Gelatine nicht verhindern. [4 BE]

2019 A2

Proteinshakes

Zur Herstellung von Proteinshakes für Sportler werden Mischungen verschiedener Proteine eingesetzt. Die meisten Produkte enthalten Molkenproteine oder Casein.

- 1 Den Hauptanteil des Molkenproteins macht das β -Lactoglobulin aus, dessen Aminosäuresequenz im sogenannten Einbuchstabencode in Abbildung ¹ dargestellt ist.

```
      10      20      30      40      50
LIVTQTMKGL DIQKVAGTWY SLAMAASDIS LLDAQSAPLR VYVEELKPTP
      60      70      80      90     100
EGDLEILLQK WENGECAQKK IIAEKTKIPA VFKIDALNEN KVLVLDTDYK
     110     120     130     140     150
KYLLEFCMENS AEPEQSLACQ CLVRTPEVDD EALEKFDKAL KALPMHIRLS
     160
FNPTQLEEQC HI
```

Abb. 1: Aminosäuresequenz von β -Lactoglobulin¹

Tab.: Einbuchstabencode, Trivialname und systematischer Name einiger Aminosäuren

Einbuchstabencode	Trivialname	Systematischer Name
A	Alanin	2-Aminopropansäure
D	Asparaginsäure	2- Aminobutandisäure
E		2-Aminopentandisäure
F	Phenylalanin	2-Amino 3-Phenylpropansäure
G	Glycin	2-Aminoethansäure
I	Isoleucin	2-Amino-3- Methylpentansäure
K	Lysin	2,6 Diaminohexansäure
L	Leucin	2-Amino-4-Methylpentansäure

1.1 Zeichnen Sie den Strukturformelausschnitt für den in Abbildung ¹ markierten, aus drei Aminosäuren bestehenden, Bereich. [5 BE]

¹ verändert nach: Uniprot: Beta-lactoglobulin - Bos taurus - Chain; [http://www.uniprot.org/blast/?about=P02754\[17-178\]&key=Chain&id=PRO_0000017903](http://www.uniprot.org/blast/?about=P02754[17-178]&key=Chain&id=PRO_0000017903), zuletzt aufgerufen am 01.05.2018

In Abbildung 2 ist die räumliche Struktur von β -Lactoglobulin schematisch dargestellt

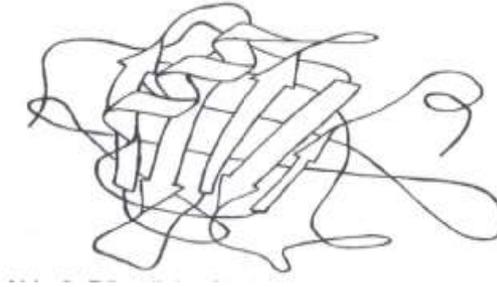


Abb. 2: Räumliche Struktur von β -Lactoglobulin²

Benennen Sie die in der Abbildung dargestellten Sekundärstrukturen und vergleichen Sie diese bezüglich ihrer Stabilisierung. [6 BE]

² verändert nach: Bilddaten für die Darstellung mit WebLab ViewerLite 3.1 (Molecular Simulations Inc., 1998); entnommen aus <https://www.rcsb.org/structure/1BEB>, zuletzt aufgerufen am 12.11.2018

- 2 Proteinshakes auf Basis von Casein enthalten entweder Caseinpulver oder ein Pulver aus Casein-Hydrolysat. Dieses wird durch partielle Hydrolyse von Casein mithilfe proteinspaltender Enzyme hergestellt.
 - 2.1 Zur Unterscheidung der beiden Arten von Proteinshakes kann eine Elektrophorese durchgeführt werden. Skizzieren Sie eine Elektrophorese-Apparatur und erklären Sie, wie damit Casein von Casein-Hydrolysat unterschieden werden kann. [7 BE]
 - 2.2 Die Aktivität proteinspaltender Enzyme, wie z. B. Renin, kann durch das Hexapeptid Pepstatin beeinflusst werden.
 - 2.2.1 Pepstatin enthält u. a. den Aminosäurebaustein Statin (4-Amino-3hydroxy-6-methylheptansäure). Zeichnen Sie die Strukturformel von Statin und nennen Sie den strukturellen Unterschied zu α -Aminocarbonsäuren. [3 BE]
 - 2.2.2 In zwei Versuchsreihen wurde die Abhängigkeit der Aktivität des Enzyms Renin von der Substratkonzentration untersucht. Die Ansätze bei Versuchsreihe B enthielten zusätzlich Pepstatin (Konzentration 0,4 $\mu\text{mol/L}$).

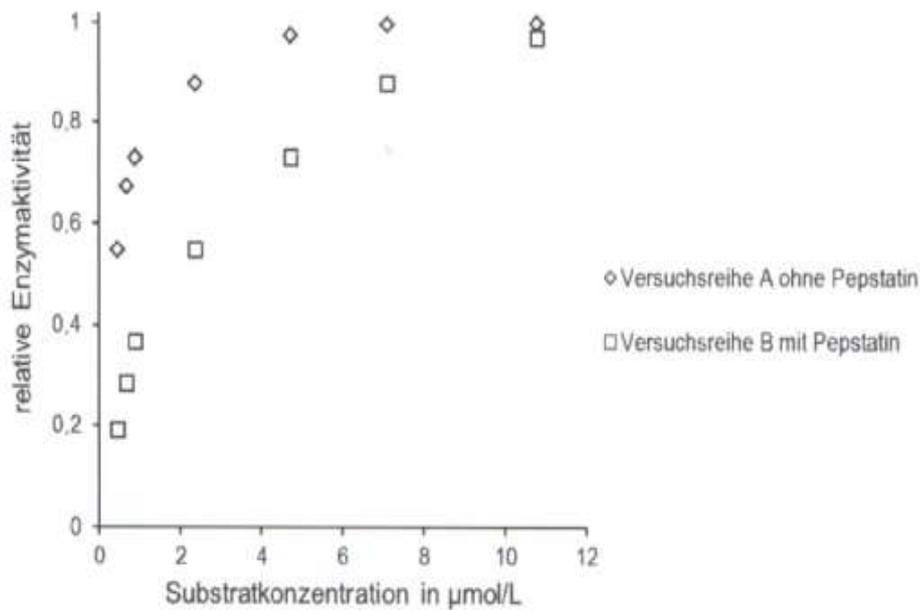


Abb. 3: Relative Enzymaktivität von Renin in Abhängigkeit von der Substratkonzentration bei pH 5,53 ³

³ verändert nach: M. Eid et al.: New renin inhibitors homologous with pepstatin. In: Biochemical Journal, Nr. 197 (1981), S. 468

Erklären Sie den Kurvenverlauf bei Versuchsreihe A und leiten Sie aus dem Diagramm den Einfluss von Pepstatin auf die Enzymaktivität von Renin ab.

[8 BE]

2020 A1

A 1 Lupinen

Lupinen sind aufgrund ihrer nährstoffreichen Samen wichtige Futterpflanzen, finden aber auch zunehmend Eingang in die menschliche Ernährung.

- 1 Lupinensamen enthalten viel Eiweiß. Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt der Aminosäure-Sequenz von γ -Conglutin ¹. Dieses Protein stammt aus der Lupinenart *Lupinus angustifolius*. Die Aminosäuren sind im sogenannten Einbuchstabencode angegeben.

```

360                370                380                390
YDSRKISGGA  PSVDLILDKN  DAVWRISSEN  FMVQAQD

400
CLGFVDGGVH

```

Abb. 1: Ausschnitt der Aminosäuresequenz von γ -Conglutin ¹

Abbildung: 1 entnommen aus:
www.rscb.org/pdb/explore/remediatedSequence.do?structureId=4PPH,
 zuletzt aufgerufen am 14.11.201

Tab.: Einbuchstabencode, Trivialname und systematischer Name
 ausgewählter Aminosäuren Einbuchstabencode Trivialname

Einbuchstabencode	Trivialname	Systematischer Name
A	Alanin	2-Aminopropansäure
E	Glutaminsäure	2-Aminopentandisäure
G	Glycin	Aminoethansäure
H	Histidin	2-Amino-3(1H.imidazol-4-yl)propansäure
K	Lysin	2,6-Diaminohexansäure
S	Serin	2-Amino-3-hydroxypropansäure
V	Valin	2-Amino-3-methylbutansäure

Die Sequenz des Proteinausschnitts der Aminosäuren 388 bis 390 ist in
 Abbildung 2 dargestellt:

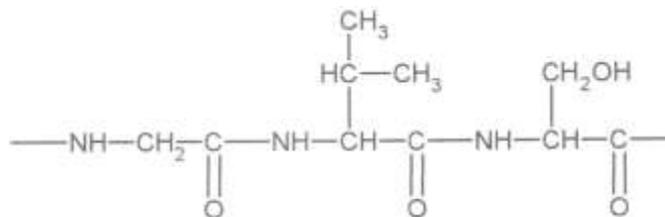


Abb. 2: Strukturformelausschnitt aus γ -Conglutin

- 1 1 Leiten Sie anhand der Tabelle und der Abbildung 2 den Einbuchstabencode für den angegebenen Ausschnitt von γ -Conglutin 1 ab. [4 BE]
- 1.2 Abbildung 3 zeigt ein Modell für ein Protein-Molekül. Der Molekülbauer hat lange flache Holzquader und kleine runde Holzperlen abwechselnd auf einen dünnen Draht gefädelt. An den runden Holzperlen sind zusätzlich Büroklammern aus Metall befestigt.

- 1.2 Abbildung 3 zeigt ein Modell für ein Protein-Molekül. Der Molekülbauer hat lange flache Holzquader und kleine runde Holzperlen abwechselnd auf einen dünnen Draht gefädelt. An den runden Holzperlen sind zusätzlich Büroklammern aus Metall befestigt.

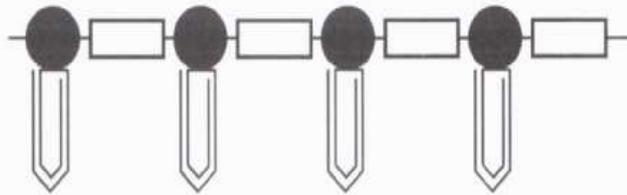


Abb. 3: Modell für ein Protein-Molekül

- 1.2.1 Ordnen Sie den einzelnen Bausteinen des Modells die entsprechenden Abschnitte eines Protein-Moleküls zu. Beurteilen Sie die Eignung des Holzquaders für die modellhafte Darstellung des Baus sowie der Eigenschaften des entsprechenden Molekülabschnitts. [7 BE]
- 1.2.2 Um weitere strukturelle Merkmale eines Protein-Moleküls zu zeigen, soll das vorgegebene Modell verändert werden. Geben Sie zwei Verbesserungsmöglichkeiten hierfür an und begründen Sie diese. [4 BE]
- 2 Im Hydrolysat von γ -Conglutin 1 kommt die Aminosäure Glycin (Aminoethansäure) vor. Eine Lösung der vollständig protonierten Form von Glycin lässt sich mit Natronlauge titrieren. Dabei ergibt sich die in Abbildung 4 dargestellte Titrationskurve:

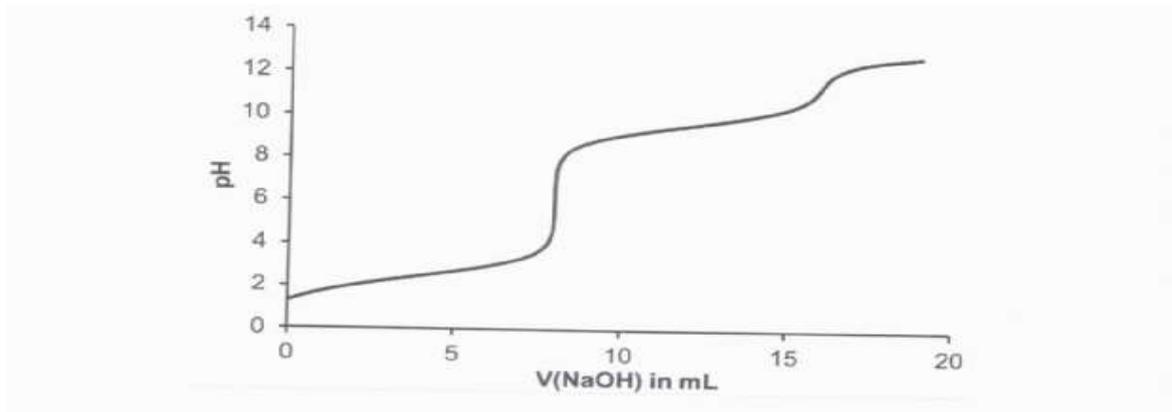


Abb. 4: Titrationskurve von Glycin mit Natronlauge

- 2.1 Leiten Sie aus Abbildung 4 unter Angabe der zugehörigen Protolysegleichung den isoelektrischen Punkt von Glycin ab. [6 BE]
- 2.2 Der pH-Wert im Zellplasma von Lebewesen wird konstant gehalten und liegt meist um den pH-Wert 7. Beurteilen Sie den Beitrag von Glycin zur Pufferung des pH-Werts im Zellplasma. [4 BE]

2020 A 2

- 1.2 50 mL einer Lösung der vollständig protonierten Form von Phenylalanin (2-Amino-3-phenylpropansäure) der Konzentration $c(\text{Phe}) = 0,1 \text{ mol/L}$ werden mit Natronlauge der Konzentration $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ titriert. Dabei ergibt sich die in Abbildung 2 dargestellte Titrationskurve:

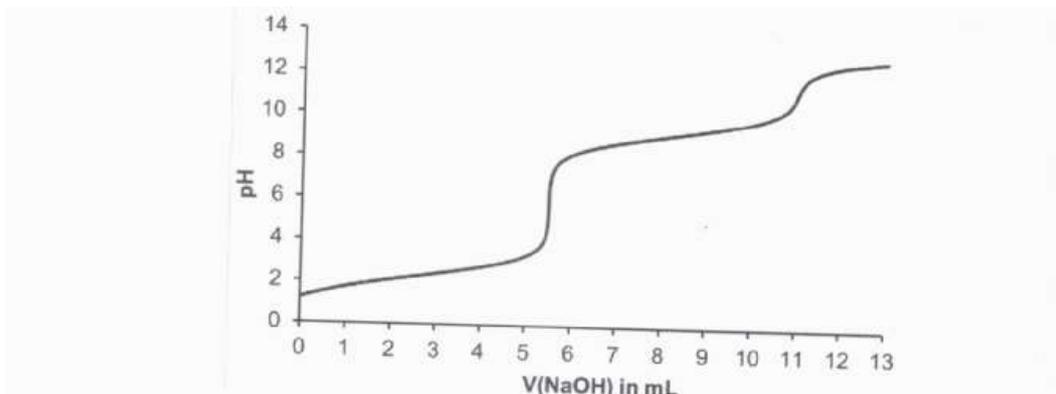


Abb. 2: Titrationskurve von Phenylalanin mit Natronlauge

- 1.2.1 Zeichnen Sie jeweils die Strukturformel der hauptsächlich vorliegenden Form von Phenylalanin am Startpunkt der Titration und an den beiden Äquivalenzpunkten. [6 BE]
- 1.2.2 Phenylalanin-Lösungen können als Puffer eingesetzt werden. Bestimmen Sie mithilfe von Abbildung 2 die pKS-Werte von

Phenylalanin und beurteilen Sie die Eignung einer Phenylalanin-Lösung als Puffer für Zahnpasta mit einem pH-Wert von 8,8. [6 BE]

2021 C1

- 3 Die synthetische Herstellung der Aminosäure Alanin kann nach dem in Abbildung 3 gezeigten Schema erfolgen:

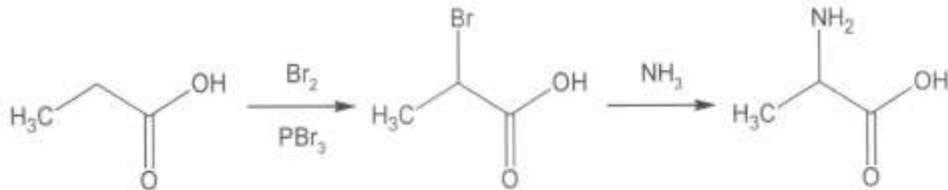


Abb. 3: Reaktionsschema zur Synthese von Alanin

Leiten Sie die Anzahl der möglichen Stereoisomere von synthetisch hergestelltem Alanin ab und begründen Sie, weshalb eine wässrige Lösung der bei dieser Synthese entstehenden Produkte keine optische Aktivität zeigt. [5 BE]

2021 C2

- 4 Das Tripeptid Glutathion (Abb. 4) dient vielen Organismen, unter anderem Weizen, als Speicherstoff für bestimmte Aminosäuren (Tab. 2). So ist auch in Backwaren aus Weizenmehl Glutathion vorhanden.

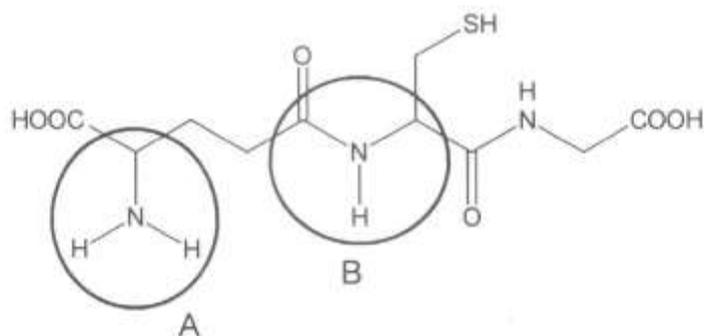


Abb. 4: Strukturformel von Glutathion

Tabelle 2: Auswahl einiger biogener Aminosäuren

Systematischer Name	Trivialname	Isoelektrischer Punkt
2 Aminopropansäure	Alanin	6,1
3 Amino-3-phenyl Propansäure	Phenylalanin	5,5
2 -Amino Pentandisäure	Glutaminsäure	3,2
2-Amino-3-methyl-pentandisäure	Isoleucin	5,9
2,6-Diaminohexansäure	Lysin	9,7
2-Amino-3-sulfanyl propansäure	Cystein	5,0
2-Aminoethansäure	Glycin	6,0

- 3.1 Erklären Sie den unterschiedlichen räumlichen Bau der beiden markierten Molekülabschnitte A und B im Glutathion-Molekül unter Verwendung einer weiteren Grenzstrukturformel. [6 BE]
- 3.2 Glutathion wird vollständig hydrolysiert und das entstehende Aminosäuregemisch einer Elektrophorese bei pH-Wert 6,0 unterzogen. Das Ergebnis dieser Elektrophorese ist in Abbildung 5 dargestellt:

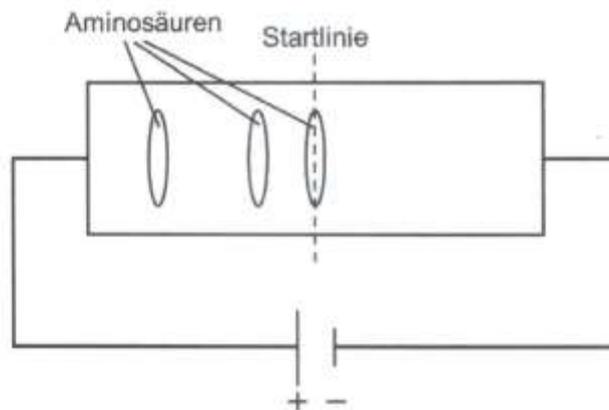


Abb. 5: Ergebnis der Elektrophorese des Aminosäuregemisches

Identifizieren Sie die Aminosäuren in Abbildung 5 mithilfe von Tabelle 2 und Abbildung 4. Erläutern Sie deren Wanderungsverhalten unter Verwendung geeigneter Strukturformeln. [10 BE]

2022 A1

- 2 *Seidenproteine liegen besonders häufig in Form von α -Helices vor, die hohe Anteile des Aminosäure-Bausteins Alanin (2-Aminopropansäure) enthalten. Die Bedeutung dieses Bausteins für die Ausbildung der α -Helices soll untersucht werden. Dazu wird ein Oligopeptid aus zehn Alanin-Bausteinen (Oligoalanin = OA) hergestellt.*

2.1 Zeichnen Sie einen zwei Aminosäure-Bausteine umfassenden Strukturformelausschnitt aus einem OA-Molekül. [3 BE]

2.2 In einem Experiment wird festgestellt, dass OA-Moleküle keine α -Helices in Wasser ausbilden. Zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens von OA-Molekülen und Seidenproteinen gibt es verschiedene Hypothesen:

Hypothese 1:

OA-Moleküle sind nicht in der Lage, stabile α -Helices zu bilden. Dazu wären intramolekulare Wechselwirkungen mit den Resten weiterer Aminosäure-Bausteine nötig.

Hypothese 2:

OA-Moleküle können α -Helices bilden, die jedoch in Wasser nicht stabil sind. In Proteinen können zusätzliche Aminosäure-Bausteine die α -Helices stabilisieren, indem sie Wechselwirkungen mit Wasser-Molekülen verhindern.

Anhand zweier Beobachtungen sollen diese Hypothesen überprüft werden:

Beobachtung 1:

In einer Computer-Simulation bilden OA-Moleküle in lipophiler Lösung in deutlichem Maße helicale Strukturen aus.

Beobachtung 2:

Ersetzt man in OA-Molekülen einen Alanin- durch einen Lysin-Baustein, liegt dieses Peptid in wässriger Lösung zu einem hohen Anteil als Helix vor.

Überprüfen Sie die beiden Hypothesen jeweils anhand der angegebenen Beobachtungen. [5 BE]

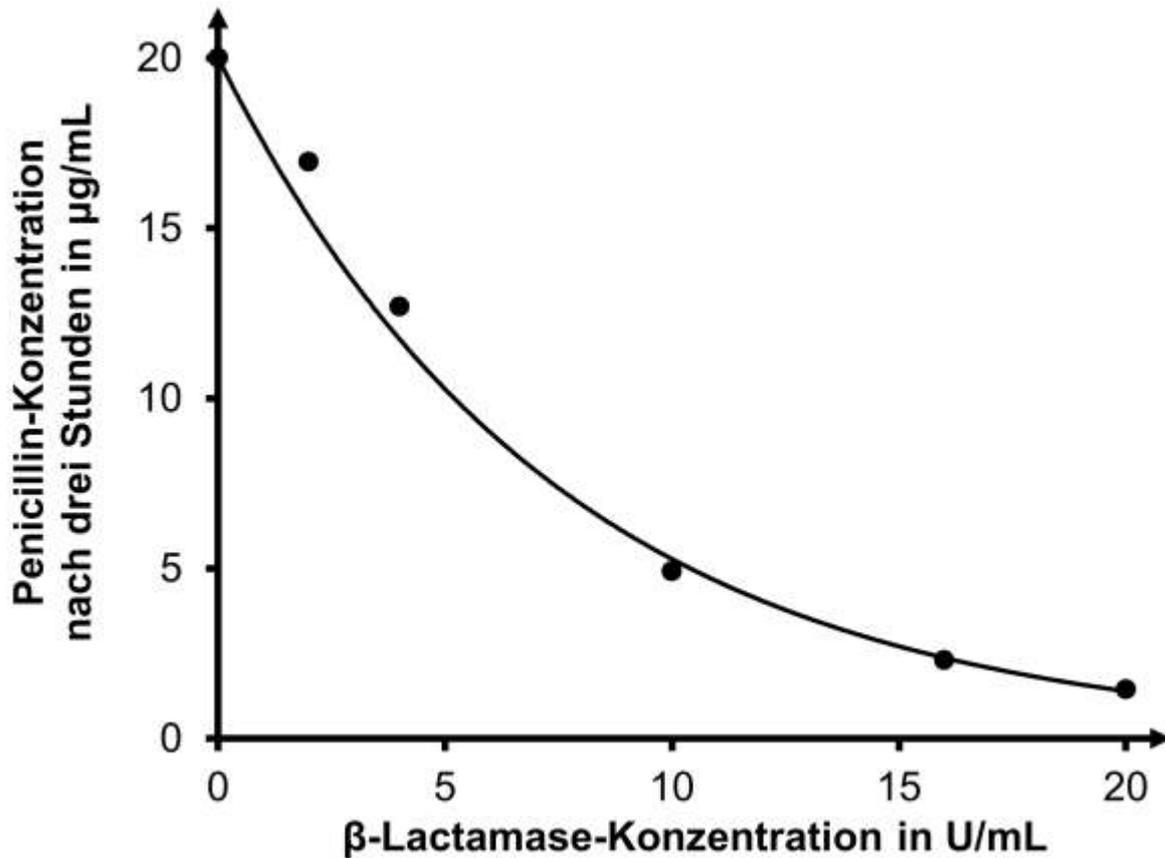


Abb. 2: Abbau von Penicillin durch β -Lactamase₁ (Hinweis: U/ml ist eine enzyme-spezifische Einheit für die Konzentration.)

- 2.1 Planen Sie eine Versuchsreihe, mit der man die in Abbildung 2 dargestellten Werte ermitteln kann. [4 BE]
- 2.2 Begründen Sie den Kurvenverlauf mithilfe der Stoßtheorie. [4 BE]
- 2.3 Berechnen Sie die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit des Penicillinabbaus bei einer β -Lactamase-Konzentration von 10 U/ml. [4 BE]

- 1 Lariat A (Abb. 3) ist ein Polypeptid-Antibiotikum. Das Molekül besteht aus 18 Aminosäure-Bausteinen und gehört aufgrund seiner an ein Lasso erinnernden Struktur zu den sogenannten Lasso-Peptiden:

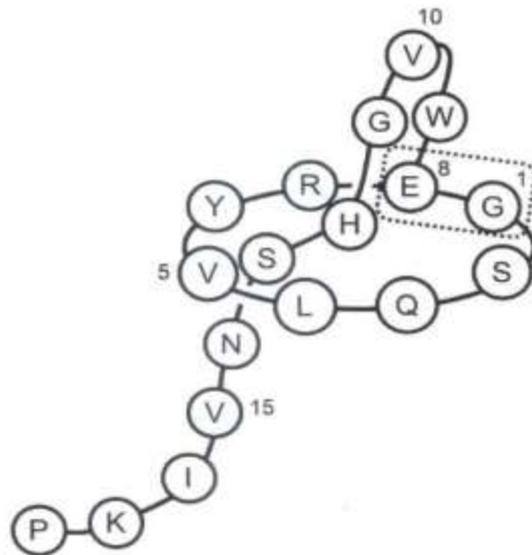


Abb. 3: Aminosäuresequenz des Lasso-Peptids Lariat A²

Abb. 3: Aminosäuresequenz des Lasso-Peptids Lariat A²

Einbuchstabencode	Trivialname	Systematischer Name
E	Glutaminsäure	2-Aminopropansäure
G	Glycin	Aminoethansäure

- 3.1 Die typische räumliche Struktur beruht auf einer Verzweigung in der linearen Aminosäurekette. Die Verknüpfung erfolgt über den Rest der Aminosäure 8. An dieser Stelle kommt es somit zu einer Ringbildung des Peptids und damit zur typischen Lasso-Struktur. Zeichnen Sie einen Strukturformelausschnitt des gekennzeichneten Abschnitts des Lasso-Peptids. Markieren Sie in Ihrem Strukturformelausschnitt, an welchen Stellen die Aminosäure-Bausteine S, R und W verknüpft sind. [6 BE]

3. Abbildung 4 zeigt eine Darstellung des räumlichen Baus eines Lariat A-Moleküls, in der u. a. eine β -Faltblatt-Struktur erkennbar ist:



Abb. 4: Darstellung des räumlichen Baus eines Lariat A-Moleküls

Vergleichen Sie Abbildung 3 und 4 hinsichtlich der darin enthaltenen Informationen zu den Strukturebenen des Proteins. Beschreiben Sie allgemein die Stabilisierung der β -Faltblatt-Struktur im Lariat A-Molekül. [5 BE]

3.3 Bei der Strukturanalyse von Peptiden kann ein Tris(hydroxymethyl)aminomethan-Puffer (= Tris-Puffer) eingesetzt werden. Die Strukturformel der Base Tris ist in Abbildung 5 dargestellt:

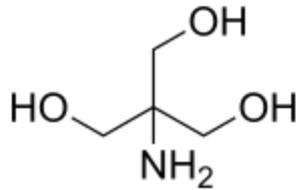


Abb. 5: Strukturformel der Tris-Base

3.3.1 Der pH-Wert eines Gemisches der Tris-Base und ihrer korrespondierenden Säure im Verhältnis 10:1 liegt bei 9,0. Berechnen Sie den pK_B -Wert der Tris-Base. [5 BE]

3.3.2 Erklären Sie die Wirkungsweise des Tris-Puffers unter Verwendung von zwei Reaktionsgleichungen. [6 BE]

Abbildungen:

¹ verändert nach: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022030215000740#fig0010>, zuletzt aufgerufen am 26.10.2021

² verändert nach: <https://www.researchgate.net/profile/Haruo-Ikeda/publication/221886389/figure/fig1/AS:393907125932036@1470926185397/Structures-of-lariatins-A-and-B-Previously-the-C-terminal-amino-acid-sequence>

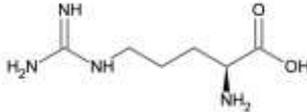
2023 A2 Lactoperoxidase

Lactoperoxidase ist ein Enzym, das zusammen mit Thiocyanat-Ionen unter anderem in der Milch von Säugetieren enthalten ist. In Anwesenheit von Wasserstoffperoxid-Molekülen unterstützt es beim Säugling die Infektabwehr.

- 1 Um Lactoperoxidase von anderen Milch-Proteinen, wie dem κ -Casein zu isolieren, bedarf es eines Trennverfahrens, wie z. B. der Elektrophorese. Diese eignet sich, da sich nicht nur für einzelne Aminosäuren, sondern auch für Proteine isoelektrische Punkte (IEP) bestimmen lassen.

Tab. 1: Eigenschaften von Lactoperoxidase und κ -Casein

IEP	Anteil der Aminosäuren Lysin und Arginin an der Primärstruktur		Anteil der Aminosäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure an der Primärstruktur
Lactoperoxidase	8,83	12,1 %	10,5 %
κ-Casein	6,29	7,9 %	8,4 %

Einbuchstaben-code	Trivialname	systematischer Name bzw. Strukturformel
A	Alanin	2-Aminopropansäure
D	Asparaginsäure	2-Aminobutandisäure
E	Glutaminsäure	2-Aminopentandisäure
K	Lysin	2,6-Diaminohexansäure
R	Arginin	

1.1 Im Protein κ-Casein findet sich in der Primärstruktur ab Position 33 die Aminosäuresequenz EKD. Zeichnen Sie mithilfe der Tabelle 2 einen Strukturformelausschnitt für diese Aminosäuresequenz. [4 BE]

1.2 Leiten Sie aus Tabelle 1 für die beiden Proteine Lactoperoxidase und κ-Casein jeweils ihre Wanderungsrichtung während einer Elektro-phorese bei pH-Wert 7 ab.

Erklären Sie mit Hilfe von Tabelle 2 den Zusammenhang zwischen den isoelektrischen Punkten von Lactoperoxidase bzw. κ-Casein und deren Aminosäureanteilen. [8 BE]

2 Das Enzym Lactoperoxidase katalysiert die Bildung der antibakteriell wirkenden Hypothiocyanit-Ionen durch Reaktion von Thiocyanat-Ionen und Wasserstoffperoxid-Molekülen (H₂O₂). Das Reaktionsschema dieser Reaktion ist in Abbildung 1 dargestellt.

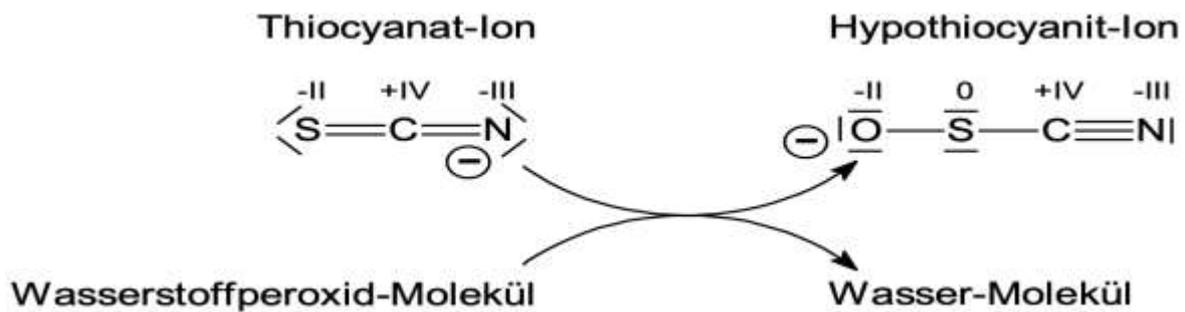


Abb. 1: Reaktionsschema der Bildung von Hypothiocyanit-Ionen

2.1 Formulieren Sie mit Hilfe der in Abbildung 1 angegebenen Oxidationszahlen die Redoxgleichungen der Bildung von Hypothiocyanit-Ionen und Wasser-Molekülen durch Reaktion von Thiocyanat-Ionen mit Wasserstoffperoxid-Molekülen im sauren Milieu. [5 BE]

2.2 In einer Versuchsreihe wird die enzymatische Bildung von Hypothiocyanit-Ionen in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxid-Konzentration untersucht. In allen Versuchsansätzen wurden die gleichen Enzymmengen eingesetzt und Thiocyanat-Ionen im Überschuss zugegeben. Nach jeweils der gleichen Zeit wurde die Reaktion gestoppt. Anschließend wurde die Konzentration der Hypothiocyanit-Ionen bestimmt. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe

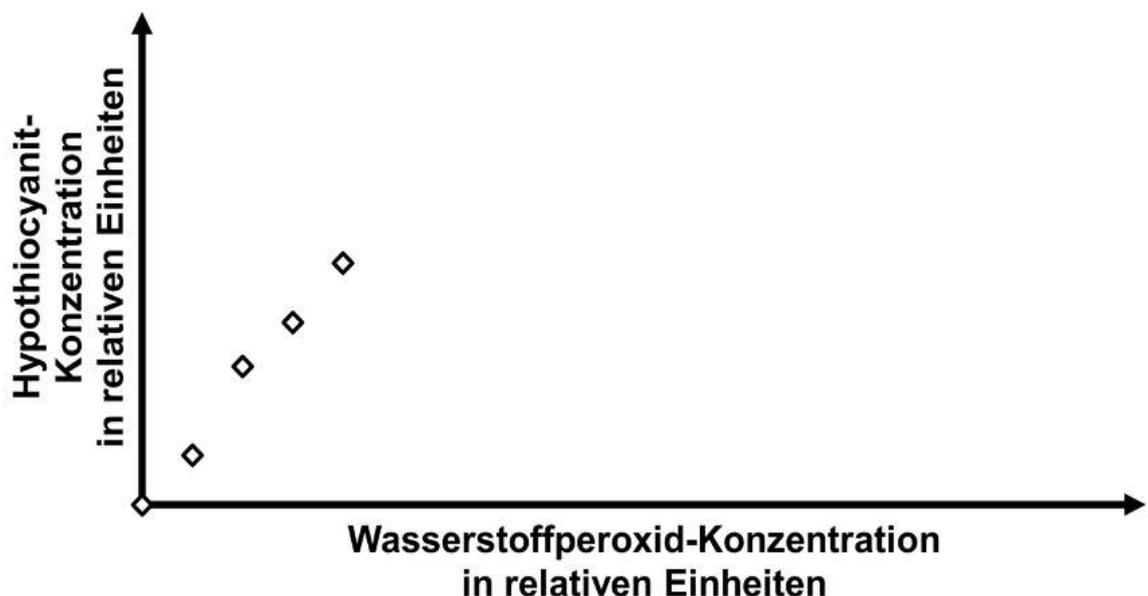


Abb. 2: Abhängigkeit der Bildung von Hypothiocyanit-Ionen von der Wasserstoffperoxid-Konzentration¹

Stellen Sie eine Hypothese zu den erwarteten Messergebnissen bei höheren Wasserstoffperoxid-Konzentrationen auf. Zeichnen Sie einen entsprechenden Graphen in Abbildung 2 ein.

Um den antibakteriellen Effekt der Lactoperoxidase zu untersuchen, sollen Bakterien in einem Medium mit pH = 6,60 kultiviert werden. Zur Herstellung eines geeigneten Puffers stehen Lösungen von Phosphorsäure, Natriumdihydrogenphosphat, Natriumhydrogenphosphat und Natriumphosphat mit einer Konzentration von jeweils 0,10 mol/l zur Verfügung.

Tab. 3: pK_s - und pK_B -Werte der Protolysestufen von Phosphorsäure

pK_s	Säure	korrespondierende Base	pK_B
2,16	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	11,84
7,21	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6,79
12,32	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	1,68

Leiten Sie mithilfe von Tabelle 3 die geeigneten Lösungen zur Herstellung einer Puffer-Lösung mit pH = 6,60 ab. Berechnen Sie das Konzentrationsverhältnis des korrespondierenden Säure-Base-Paares in der Pufferlösung [7 BE]

- 4 Um Milch länger haltbar zu machen, kann diese pasteurisiert werden. Bei der klassischen Pasteurisierung wird Milch für einen Zeitraum von 15 bis 30 Sekunden auf eine Temperatur zwischen 72 °C und 75 °C erhitzt. Lactoperoxidase wird bei Erhitzung auf 85 °C schon nach vier Sekunden dauerhaft inaktiviert.
 - 4.1 Erklären Sie anhand einer Modellvorstellung die Inaktivierung der Lactoperoxidase bei zu starkem Erhitzen.
 - 4.2 Lactoperoxidase (LP) setzt auch farbloses Tetramethylbenzidin (TMB) zu blau gefärbtem Benzidinblau um. Zwei Milchproben A und B werden pasteurisiert. Mit den in Tabelle 4 dargestellten Versuchsansätzen soll festgestellt werden, ob diese Proben überpasteurisiert, d. h. beim Pasteurisieren zu hoch erhitzt wurden.

Tab. 4: Versuchsansätze zur Prüfung von Milchproben²

Versuch	Probe	TMB	LP	Beobachtung
1	Milchprobe A	+	-	Blaufärbung
2	Milchprobe B	+	-	keine Blaufärbung
3	Wasser	+	+	Blaufärbung
4	überpasteurisierte Milchprobe	+	-	keine Blaufärbung

Aufgrund der Beobachtungen werden folgende Hypothesen aufgestellt:

- a) Milchprobe A wurde vorschriftsmäßig pasteurisiert.
- b) Milchprobe B wurde für genau vier Sekunden auf 85 °C erhitzt.
- c) Milchprobe A enthält aktive Lactoperoxidase, Milchprobe B nicht.

Prüfen Sie die aufgestellten Hypothesen auf ihre Richtigkeit. Erklären Sie die Bedeutung der Versuchsansätze 3 und 4. [7 BE]

Quellen:

- ¹ Thomas, E. L., & Aune, T. M. (1978). Lactoperoxidase, peroxide, thiocyanate antimicrobial system: correlation of sulfhydryl oxidation with antimicrobial action. *Infection and immunity*, 20(2), 456-463.
- ² Sousa, S. G., Delgadillo, I., & Saraiva, J. A. (2014). Effect of thermal pasteurisation and high-pressure processing on immunoglobulin content and lysozyme and lactoperoxidase activity in human colostrum. *Food Chemistry*, 151, 79-85.