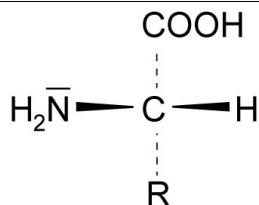


## Lösungsblatt zu "Aufbau von Aminosäuren"

1. Zeichnen Sie die allgemeine Formel einer  $\alpha$ -Aminosäure, welche am  $\alpha$ -C-Atom eine Seitenkette R trägt.



2. Welche der zwanzig natürlich vorkommenden L- $\alpha$ -Aminosäuren ist nicht chiral? (Schauen Sie in Fig. 1, Seite 16 nach).

*Glycin, da R ein Wasserstoffatom ist.*

3. Ist das in Wassermelonen vorkommende Citrullin eine Aminosäure? Markieren Sie alle chiralen Kohlenstoff-Atome. Nehmen Sie ein Molekülmodell von Citrullin zur Hilfe. Begründen Sie die Antworten.

*Ja. Nur das C-Atom mit den 4 verschiedenen Substituenten ist chiral. Die C-Atome der Seitenkette sind nicht chiral.*

4. Wie lautet die IUPAC-Bezeichnung von Alanin? (Schauen Sie die Strukturformel von Alanin in Fig. 1 nach).

*2-Amino-Propansäure*

5. Die Aminosäure Prolin weist eine strukturelle Besonderheit auf, welche sie deutlich von den anderen Aminosäuren unterscheidet. Welche Besonderheit ist dies?

*Prolin hat eine sekundäre Aminogruppe (eine Iminogruppe), dadurch entsteht die cyclische Form der Seitenkette.*

6. Faule Eier riechen nach Schwefelwasserstoff. Welche Aminosäuren sind verantwortlich?

*Methionin und Cystein.*

*Beim Abbau von Proteinen durch Mikroorganismen entsteht Schwefelwasserstoff aus diesen schwefelhaltigen Aminosäuren.*

7. Listen Sie die Aminosäuren mit unpolarer Seitenkette auf.

*Glycin*

*Aliphatischer Kohlenwasserstoffrest: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin  
Aromatischer Rest: Phenylalanin, Tryptophan und Tyrosin werden auch zu den Aminosäuren mit aromatischen Seitenketten gezählt. Die Seitenkette von Phenylalanin ist unpolar. Die Seitenketten von Tryptophan und Tyrosin können Wasserstoff-Brücken bilden.*

8. Listen Sie die Aminosäuren mit ungeladener polarer Seitenkette auf.

*Hydroxy-Gruppe -OH: Serin, Threonin, Tyrosin*

*Amid-Gruppe -CO-NH<sub>2</sub>: Asparagin, Glutamin*

*Bei der Amid-Gruppe sind **Resonanz-Strukturen** möglich. Deshalb besitzen diese Aminosäuren keine geladene Seitenkette wie z.B. Lysin mit einer Amino-Gruppe -NH<sub>2</sub>.*

*Thiol(-SH-) Gruppe: Cystein*

*Methionin*

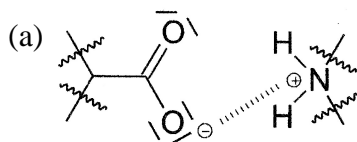
*Methionin und Cystein kommen wegen der geringen Polarität ihrer Seitenketten in hydrophober Umgebung vor (vgl. **Hydrophathie-Index**).*

9. Listen Sie die Aminosäuren mit geladener polarer Seitenkette auf.

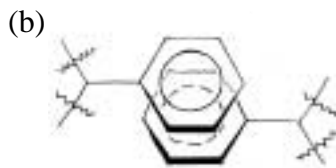
*Positiv geladene Seitenkette: Lysin, Arginin, Histidin*

*Negativ geladene Seitenkette: Glutamat, Aspartat (ionisierte Form von Glutaminsäure und Asparaginsäure)*

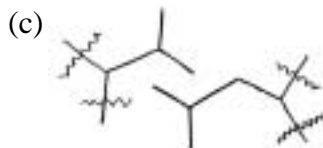
10. Bezeichnen Sie die Bindungsart in den folgenden Abbildungen. Zeichnen Sie bei (d) die Bindungen ein.



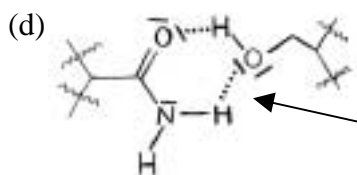
Ionische Bindung zwischen zwei geladenen Gruppen



van der Waals Bindungen zwischen zwei Phenylalanin-Seitenketten



van der Waals Bindungen zwischen aliphatischen Kohlenwasserstoff-Seitenketten



Wasserstoff-Brücken

11. Nennen Sie mindestens drei Merkmale wie sich die Seitenketten der 20 Aminosäuren voneinander unterscheiden.

*Polarität,*

*Acidität / Basizität,*

*Grösse,*

*Aromatizität (C6er-Ringe mit drei Doppelbindungen resp. 6 delokalisierten Elektronen, die auch als Kreis dargestellt werden können, gehören z.B. zu den aromatischen Verbindungen),*

*konformationelle Flexibilität (d.h. Möglichkeit zur Einnahme verschiedener Konformationen),*

*Fähigkeit zur Wasserstoff-Brückenbildung*

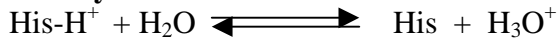
12. In der Zelle ist der pH-Wert 7,5. Die Histidin-Seitenkette hat einen  $pK_s$ -Wert von 6,0. Berechnen Sie, das Verhältnis von geladenen zu ungeladenen Histidin-Seitenketten in der Zelle.

Die Arginin-Seitenkette hat einen  $pK_s$ -Wert von 12,48. Wie ist das Verhältnis von geladenen zu ungeladenen Seitenketten in der Zelle?

---

### **Histidin**

#### **Protolyse-Stufe**



$$K_s(\text{His-H}^+) = [\text{His}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{His-H}^+]$$

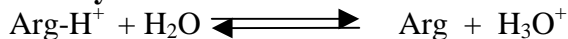
$$[\text{His}] / [\text{His-H}^+] = K_s(\text{His-H}^+) / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6} / 10^{-7.5} = 10^{1.5} = 32 / 1$$

Es liegen also 32-mal mehr ungeladene Histidin-Seitenketten als positiv geladene vor.

**Zusatzüberlegung:** Die anderen beiden  $pK_s$ -Werte von **Histidin** betragen 1,82 resp. 9,17. Wie liegen die entsprechenden Gruppen beim pH-Wert 7,5 in der Zelle vor ?

### **Arginin**

#### **Protolyse-Stufe**



$$K_s(\text{Arg-H}^+) = [\text{Arg}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{Arg-H}^+]$$

$$[\text{Arg}] / [\text{Arg-H}^+] = K_s(\text{Arg-H}^+) / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12.48} / 10^{-7.5} = 10^{-4.98} = 0.0000105$$

In der Zelle sind 95499-mal mehr positiv geladene Arginin-Seitenketten als ungeladene vorhanden.

**Zusatzüberlegung:** Die anderen beiden  $pK_s$ -Werte von **Arginin** betragen 2,17 resp. 9,04. Wie liegen die entsprechenden Gruppen beim pH-Wert 7,5 in der Zelle vor ?

### **Anmerkung**

*Die Arginin-Seitenkette ist also in der Zelle immer positiv geladen, die Histidin-Seitenkette hingegen nur teilweise. Bei Histidin ändert sich schon bei kleinen pH-Veränderungen das Verhältnis von geladenen zu ungeladenen Seitenketten drastisch.*

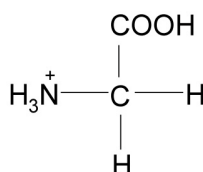
***Die Histidin-Seitenkette kann daher als einzige Aminosäure-Seitenkette bei physiologischem pH als Puffer wirken.***

## Lösungsblatt zu „Physikalisch-chemische Eigenschaften von AS“

1. Erklären Sie mit Hilfe der Strukturformel die verschiedenen Löslichkeiten der Aminosäuren Glycin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Leucin, Serin.

<i>Glycin:</i>	<i>R=H Das Wasserstoffatom beeinträchtigt die Löslichkeit von Glycin nicht. Die Löslichkeit von Glycin wird durch die Carboxylgruppe und die Aminogruppe mehr geprägt.</i>	<i>sehr gute Wasserlöslichkeit</i>
<i>Phenylalanin:</i>	<i>R = aromatischer, hydrophober Rest Es werden bevorzugt van der Waals Bindungen zwischen den Phenylresten ausgebildet. Es besteht keine Möglichkeit zur Wechselwirkung mit Wasser.</i>	<i>sehr schlechte Wasserlöslichkeit</i>
<i>Glutaminsäure:</i>	<i>R = geladener, hydrophiler Rest Die Hydratisierung des geladenen Restes (Carboxylanion) ermöglicht eine gute Wasserlöslichkeit. Es entsteht eine Komplex-Bindung zwischen den Wassermolekülen und den geladenen Resten.</i>	<i>sehr gute Wasserlöslichkeit</i>
<i>Leucin:</i>	<i>R = ungeladener, hydrophober Rest Es werden bevorzugt van der Waals Bindungen zwischen den Kohlenwasserstoff-Seitenketten ausgebildet. Es besteht keine Möglichkeit zur Wechselwirkung mit Wasser.</i>	<i>schlechte Wasserlöslichkeit</i>
<i>Serin:</i>	<i>R = polarer hydrophiler Rest Die Hydroxylgruppe kann Wasserstoffbrücken mit Wassermolekülen ausbilden.</i>	<i>gute Wasserlöslichkeit</i>

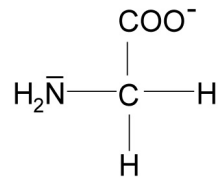
- 2a. Wie liegt Glycin in wässriger Lösung bei pH 2 vor? Welche Ladung trägt Glycin? Zeichnen Sie die Strukturformel!



*Begründung: Bei tiefem pH-Wert liegt eine hohe Konzentration an Hydronium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) vor. Die Carboxylgruppe **und** die Aminogruppe werden protoniert.*

*Gesamtladung: einfach **positiv geladen**.*

- 2b. Wie liegt Glycin in wässriger Lösung bei pH 11 vor? Welche Ladung trägt Glycin? Zeichnen Sie die Strukturformel!



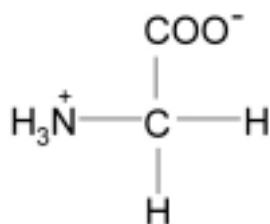
*Begründung: Bei hohem pH-Wert liegt eine hohe Konzentration an Hydroxid-Ionen (OH<sup>-</sup>) vor. Die Carboxylgruppe **und** die Aminogruppe werden deprotoniert.*

*Gesamtladung: einfach **negativ geladen**.*

- 2c. Wie liegt Glycin in wässriger Lösung bei neutralem pH vor? Zeichnen Sie die Strukturformel!

Glycin	pK <sub>S</sub> -Wert
Carboxylgruppe	2.34
α-Aminogruppe	9.60

*Bei neutralem pH-Wert ist die Carboxylgruppe deprotoniert (pK<sub>S</sub> = 2.34) und die Aminogruppe noch nicht deprotoniert (pK<sub>S</sub> = 9.60).*



*Die Carboxylgruppe liegt folglich als negativ geladene Carboxylat-Gruppe vor, die Aminogruppe als positiv geladene Ammonium-Gruppe. Daher trägt Glycin im neutralen pH-Bereich sowohl eine positive als auch eine negative Ladung. Es ist ein „inneres Salz“ bzw. ein **Zwitter-Ion**.*

*Gesamtladung: neutral.*

Aminosäuren sind **Ampholyte**: In Gegenwart starker Säuren reagieren sie als Base; in Gegenwart starker Basen als Säure.

- 2d. Die Carboxylgruppe von Glycin ist ca. 100-mal saurer als die von Essigsäure (pK<sub>S</sub> = 4.76). Wie erklären Sie sich das?

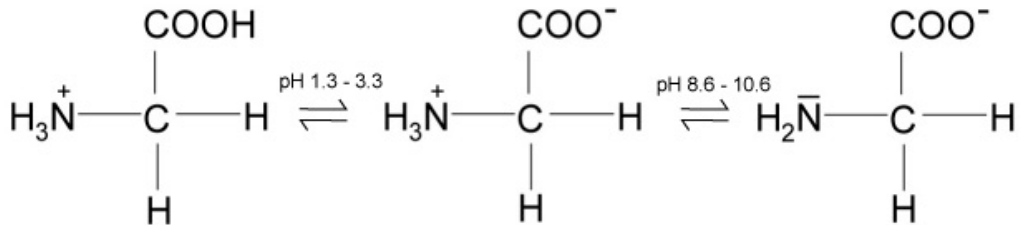
*Das stark elektronegative Stickstoff-Atom zieht auch aus der O-H Bindung der Carboxylgruppe Elektronen an sich. Die O-H Bindung wird dadurch stärker polar, d.h. die O-H Bindung ist ionischer und das Proton wird leichter hydratisierbar und damit leichter abgespalte; die Carboxylgruppe wird dadurch saurer.*

- 2e. In welchen pH-Bereichen kann Glycin als Puffer eingesetzt werden? Welche Strukturen liegen dann vor? Zeichnen Sie die Strukturformeln und Pufferbereiche in das Diagramm ein.

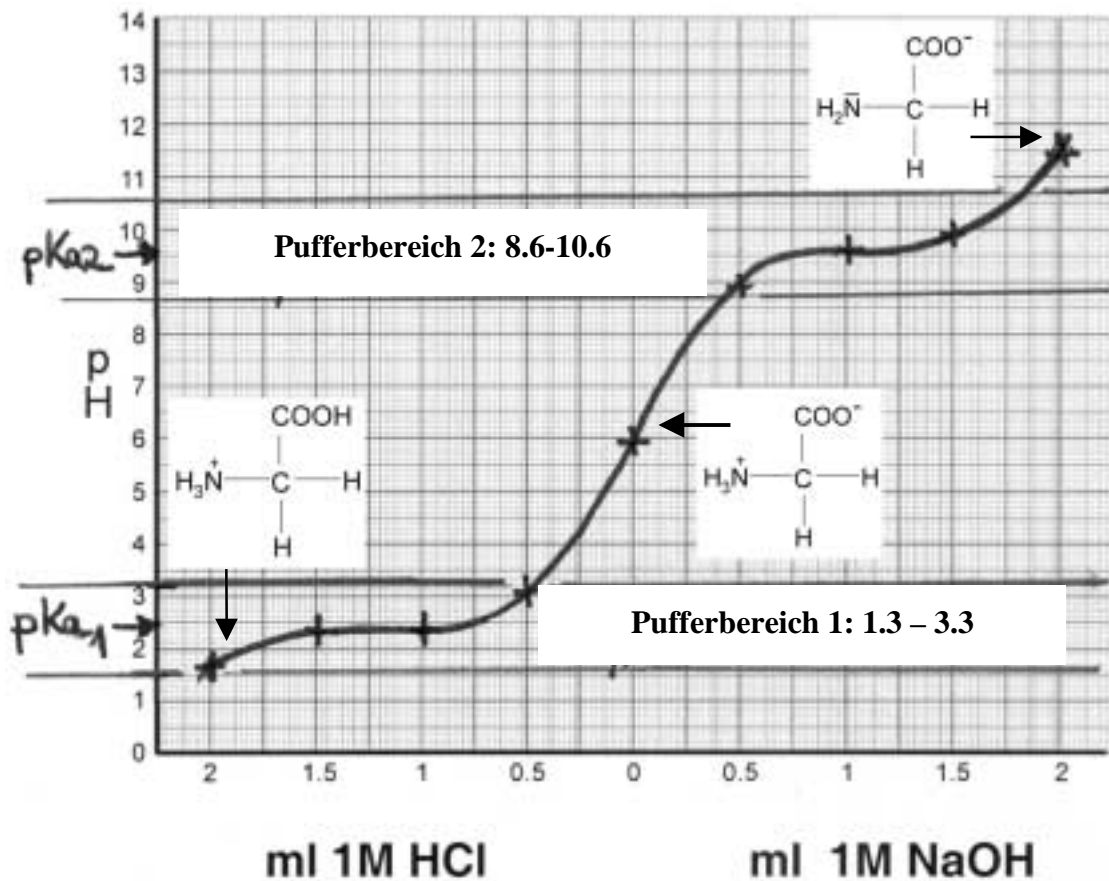
**Pufferbereich :  $pK_S \pm 1$**

*Pufferbereich 1 von Glycin: 1.3 – 3.3. Die Carboxylgruppe wird protoniert.*

*Pufferbereich 2 von Glycin: 8.60 – 10.6. Die  $\alpha$ -Aminogruppe wird protoniert.*



**Zwitterion**



Bemerkung:

$pK_a$  ist gleichbedeutend mit  $pK_S$ . Der Index a kommt vom Englischen "acid", der Index S von "Säure".

3a. Erklären Sie die Ergebnisse des Leitfähigkeitsversuchs.

---

*Glycin leitet bei neutralem pH-Wert in wässriger Lösung den Strom schlecht. Im neutralen pH-Bereich ist Glycin formal ungeladen, d. h. es trägt gleich viele positive wie negative Ladungen. Daher wandert Glycin nicht im elektrischen Feld.*

*In stark alkalischer oder stark saurer Lösung liegt Glycin als Anion bzw. als Kation vor. Dann kann Strom geleitet werden.*

Die Gesamtladung und die **Leitfähigkeit** einer Aminosäure hängen vom **pH-Wert** ab.

3b. Der **Schmelzpunkt** von kristallinen Aminosäuren liegt mit 300°C viel höher als der Schmelzpunkt anderer organischer Moleküle ähnlicher Grösse (z.B. Essigsäure 17°C, Ethanamin -81°C). Erklären Sie diese Beobachtung!

---

*Auch in der festen kristallinen Form liegen die Aminosäuren als **Zwitter-Ionen** vor. Die ionischen Bindungen im Kristallgitter von Aminosäuren sind viel stärker als die Wasserstoff-Brücken, die bei festen Carbonsäuren oder festen Aminen ausgebildet werden können.*

3c. Man nennt den pH-Wert, bei dem ein Molekül in der Summe keine Ladung trägt, **isoelektrischen Punkt**. Bei diesem pH-Wert (dem isoelektrischen Punkt pI) leiten Aminosäuren den Strom nicht.

Kann Asparaginsäure auch einen isoelektrischen Punkt haben? Wenn ja, liegt er eher im sauren oder im basischen pH-Bereich?

<b>Asparaginsäure</b>	<b>pKa-Wert</b>
$\alpha$ -Carboxylgruppe	1.88
$\alpha$ -Aminogruppe	9.60
$\beta$ -Carboxylgruppe	3.65

---

*Aminosäuren mit einer geladenen Gruppe verhalten sich prinzipiell gleich wie ungeladene Aminosäuren. Nur liegt bei Asparaginsäure der isoelektrische Punkt im sauren Bereich (pI = 2.77) durch die zusätzliche Carboxylgruppe.*

Der isoelektrische Punkt hängt stark vom Rest R der Aminosäure ab.

- 3d. Welche der natürlich vorkommenden Aminosäuren leiten bei neutralem pH-Wert den Strom? Geben Sie bei jeder Aminosäure an, ob sie im Gleichspannungsfeld zur Anode oder zur Kathode wandert!

<b>Aminosäure</b>	<b>pKa (Seitenkette)</b>
Asparaginsäure	3.65
Glutaminsäure	4.25
Histidin	6.0
Lysin	10.53
Arginin	12.48

---

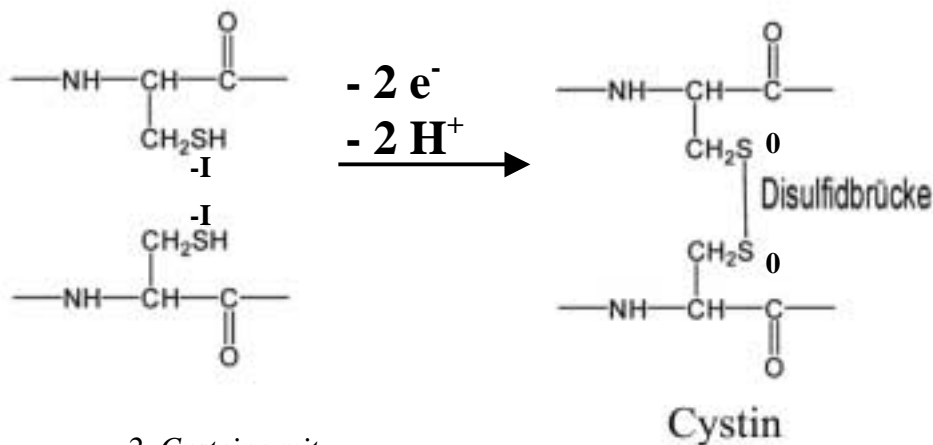
*Nur die Aminosäuren mit geladener Seitenkette leiten bei neutralem pH-Wert den Strom.*

*Aspartat und Glutamat wandern zur Anode.*

*Lysin, Arginin und Histidin wandern zur Kathode.*

### Fragen zum Powerpoint-Vortrag + Antworten:

- Ergänzen Sie die Formel von Cystin.  
Untersuchen Sie die Reaktion mit Hilfe von **Oxidationszahlen**.  
Vervollständigen und kommentieren Sie die Reaktionsgleichung.



2 Cysteine mit  
Thiol-Gruppen -SH

Die beiden Schwefelatome der Thiol-Gruppen (Oxidationszahl -I) **geben je ein Elektron ab**. Sie werden bei der Bildung der Disulfid-Brücke **oxidiert** (Oxidationszahl in der Disulfid-Brücke: 0).

Es handelt sich um eine **Dehydrierung**, da formal 2 Wasserstoff-Atome abgespalten werden.

- Was versteht man unter einer **intramolekularen** und was unter einer **intermolekularen** Disulfid-Brücke ?
  - *intramolekulare Disulfid-Brücke: die beiden Cysteine gehören zu einer Kette.*
  - *intermolekulare Disulfid-Brücke: die beiden Cysteine quervernetzen zwei verschiedene Polypeptidketten.*
- Warum ist Cystein gut wasserlöslich, Cystin hingegen schwerlöslich ?  
*Beim Cystein können sich Wassermoleküle an die Thiol-Gruppen anlagern. Dies erhöht die Löslichkeit.*
- Welche Funktion hat Glutation in der Zelle?

*Es reduziert Disulfid-Brücken von Proteinen zu Thiolgruppen und kehrt damit die in Aufgabe 1 dargestellte Reaktion um.*