

# Aminosäuren und Proteine

Vorbereitungsskript

Weitere Dokumente zur Prüfungsvorbereitung unter  
[www.fernabitur.com](http://www.fernabitur.com)

Dieses Skript entstand im Zuge der Vorbereitung auf die mündliche Abiturprüfung im Fach Chemie zum Thema „Proteine“. Es handelt sich dabei um kurze Übersichten über Aufbau, Struktur und Reaktionen von Proteinen sowie einem Exkurs über die Grundlagen der chemischen Bindung. Die Informationen stammen aus verschiedenen Quellen (u.a. Lehrbücher, Internet) und wurden von mir durch Zusammenfassen und Umformen in eine möglichst komprimierte Lernübersicht überführt.

## Titrationsskurve einer Monoaminomonocarbonsäure

Die Titration einer wässrigen Aminosäurelösung mit Natronlauge ergibt eine stufenförmig verlaufende Titrationsskurve, wie sie für zweiprotonige Säuren charakteristisch ist.

Wichtig sind die drei Wendepunkte:

- Am ersten Wendepunkt liegen gleiche Mengen an Kation-Form und Zwitterionen-Form vor, d.h. es gilt:  $pK_{S1} = pH_1$ . Aufgrund des flachen Kurvenverlaufs zeigt die Aminosäure in diesem Bereich Pufferwirkung.
- Der zweite Wendepunkt entspricht dem isoelektrischen Punkt. Hier ist die Konzentration der Ionen-Formen am geringsten und die der Zwitterionen-Form am größten. Am IEP sind die elektrische Leitfähigkeit und die Wasserlöslichkeit am geringsten.
- Beim dritten Wendepunkt gilt analog zum ersten Wendepunkt: gleiche Mengen an Zwitterionen-Form und Anion-Form, d.h.  $pK_{S2} = pH_2$ . Auch hier zeigt die Aminosäure Pufferwirkung.

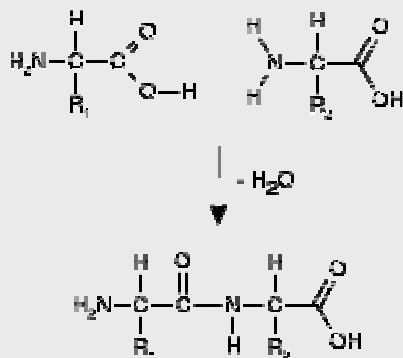
Für die Berechnung des IEP gilt somit:

$$IEP = \frac{pK_{S(1)} (\text{Carboxylgruppe}) + pK_{S(2)} (\text{Ammoniumgruppe})}{2}$$

Der pH-Wert, bei dem eine gelöste amphotere Verbindung im elektrischen Feld weder zur Anode noch zur Kathode wandert, heißt isoelektrischer Punkt (IEP). Am IEP ist die Konzentration der Anionen- und Kationenform gleich groß, so dass sich die Konzentration der Aminosäuren im Fließgleichgewicht nicht ändert, da jeweils gleich viele Aminosäuren zur Anode und zur Kathode wandern. Am IEP die Konzentration der Zwitterionenform am größten.

## Peptidbindung

Zwischen zwei Aminosäuren entsteht eine Bindung, indem die Carboxylgruppe der einen Aminosäure mit der Aminogruppe der anderen Aminosäure reagiert. Die Verknüpfung von Aminosäuren über eine Amidgruppe (-CONH-) heißt Peptidbindung. Alle Peptide sind aus einem Vielfachen der Struktureinheit -(CHR - CO - NH)- aufgebaut.



Übereinkunftsgemäß schreibt man in Formeln die Aminosäure mit der freien Aminogruppe (N-terminale Aminosäure) nach links, diejenige mit der freien Carboxylgruppe (C-terminale Aminosäure) nach rechts.

### Eigenschaften der Peptidbindung

- Die Peptidbindung ist außerordentlich stabil
- Alle an der Peptidbindung beteiligten Atome (C, O, N, H) liegen in einer Ebene, die Peptidgruppe ist planar gebaut.
- Der C-N- Abstand in der Peptidgruppe ist kürzer als bei den Aminen.

Diese besonderen Eigenschaften lassen sich mithilfe des Orbitalmodells erklären, wonach die an der Peptidbindung beteiligten C-, N- und O-Atome alle **sp<sup>2</sup>-hybridisiert** sind. Demzufolge betragen alle Bindungswinkel etwa 120°, die Atome liegen in einer Ebene und die π-Elektronen sind über die C-, N- und O-Atome delokalisiert. Die Peptidgruppe ist also **mesomeriestabilisiert**.

Während die C = O- Bindung in Grenzen den Charakter einer Einfachbindung aufweist, besitzt die **C- N-Bindung** einen gewissen **Doppelbindungscharakter** und ist daher **nicht frei drehbar**. Die Peptidgruppe bildet eine planare, starre Struktureinheit, sodass Drehungen nur an den beiden benachbarten, sp<sup>3</sup>-hybridisierten α-C-Atomen möglich sind.

## Das Orbitalmodell

- Die Hauptquantenzahl  $n$  ( $= 1,2,3,4$ ) bestimmt die Größe des Orbitals
- Die Nebenquantenzahl  $l$  ( $\rightarrow s, p, d, f$ ) gibt Auskunft über die Gestalt eines Orbitals
- die magnetische Quantenzahl  $m$  beschreibt die Orientierung des Orbitals im Raum
- die Spinquantenzahl  $s$  beschreibt die Eigenrotation des Elektrons

s-Orbitale: kugelförmig

p-Orbitale: hantelförmig

d-Orbitale: kleeblattförmig

Das **Energieprinzip**: Energieärmere Zustände werden vor energiereicheren besetzt.

Das **Pauli-Prinzip**: Ein Atom darf keine Elektronen enthalten, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

Die **HUNDSche-Regel**: Energiegleiche Bahnen mit gleicher Nebenquantenzahl werden zunächst einfach besetzt.

	5f		6d		7p		8s
4f		5d		6p		7s	
	4d		5p		6s		
3d		4p		5s			
	3p		4s				
2p		3s					
	2s						
1s							

Das Schachbrett wird zeilenweise von links nach rechts gelesen, wobei man mit der unteren Zeile anfängt.

Die Zahl der in einer Hauptschale Platz findenden Elektronen errechnet sich nach der Formel

$$2 n^2$$

Bei den Atomen der Hauptgruppenelemente werden die s- und p-Niveaus aufgefüllt. Demzufolge stehen maximal 8 Hauptgruppenelemente in einer Periode.

Bei den Atomen der Nebengruppenelemente werden die d- und f-Niveaus aufgefüllt. Folglich stehen maximal 10 Nebengruppenelemente in einer Periode.

Die untereinanderstehenden Elemente (*Elementgruppe*) besitzen in der äußerten Schale (im Niveau mit der höchsten Hauptquantenzahl) gleich viele Elektronen. Diese **Valenzelektronen** werden vom Atomrumpf am wenigsten stark gebunden und sind am leichtesten zu entfernen.



Glycin (Gly, G)	Alanin (Ala, A)	Valin (Val, V)	Leucin (Leu, L)	Isoleucin (Ile, I)
<b>neutral mit unpolaren Resten</b>				
Prolin (Pro, P)	Phenylalanin (Phe, F)	Cystein (Cys, C)	Methionin (Met, M)	Serin (Ser, S)
<b>neutral mit polaren Resten</b>				
Threonin (Thr, T)	Tyrosin (Tyr, Y)	Tryptophan (Trp, Y)	Asparagin (Asn, N)	Glutamin (Gln, Q)
Lysin (Lys, K) <i>basisch</i>	Histidin (His, H) <i>basisch</i>	Arginin (Arg, R) <i>basisch</i>	Asparaginsäure (Asp, D) <i>sauer</i>	Glutaminsäure (Glu, E) <i>sauer</i>

## Ionenbindung

Unter einer Ionenbindung versteht man den durch elektrostatische Anziehung bewirkten Zusammenhalt entgegengesetzt geladener Ionen.

Metall-Atome (auf der linken Seite des PSE mit ein, zwei oder drei Valenzelektronen) erreichen die Edelgas-Konfiguration, indem sie Elektronen abgeben und dadurch zu Kationen werden.

Nichtmetall-Atome (fünf, sechs oder sieben Valenzelektronen) erreichen Achterschale durch Aufnahme von Elektronen.

*Eigenschaften von Ionenverbindungen:*

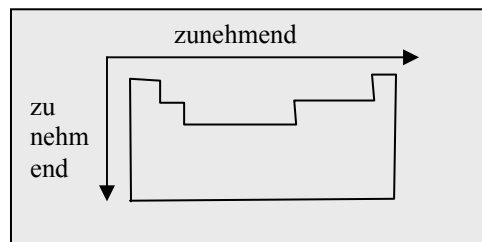
- Festkörper
- hohe Schmelztemperatur
- in Lösung oder Schmelze stromleitend
- meist spröde
- mehr oder weniger gut löslich in polaren Lösungsmitteln

### Ionisierungsenergie

Als Ionisierungsenergie wird die Energie bezeichnet, welche zur vollständigen Abtrennung des am wenigsten fest gebundenen Elektrons von einem Atom (oder Ion) aufzuwenden ist.

Die Ionisierungsenergie nimmt mit steigender Kernladung zu und mit wachsendem Atomradius ab.

Die Zunahme der Zahl an Hauptschalen und die abschirmende Wirkung der inneren Elektronen vermögen die Erhöhung der Kernladung zu kompensieren.



### Elektronenaffinität

Unter Elektronenaffinität versteht man die mit der Aufnahme von Elektronen durch ein neutrales Atom (oder Ion) verbundene Energie.

Sie gibt also die Energiemenge an, die bei der Aufnahme eines Atoms frei wird.

Da zwischen einem elektrisch negativ geladenen Ion und einem Elektron eine elektrostatische Abstossung erfolgt, wird für den Anlagerungsprozess an Ionen Energie benötigt und nicht freigesetzt. Die „zweiten Elektronenaffinitäten“ haben daher ein positives Vorzeichen.

- Ein positives Vorzeichen bei der Angabe eines Energiewertes bedeutet, dass die entsprechende Energie verbraucht wird, ein negatives Vorzeichen, dass die Energie geliefert wird.

### Gitterenergie

Wenn sich positive und negative Ionen einander so stark annähern, dass die elektrische Anziehung zwischen ihnen wirksam wird, bilden sich Ionenpaare und schliesslich ein Ionengitter. Dabei wird ein beträchtlicher Betrag frei, die Gitterenergie.

Obgleich die Bildung der Ionen aus den Elementen insgesamt endotherm ist (wg. Sublimationsenergie, Ionisierungsenergie, Bindungsenergie, Elektronenaffinität), ist der gesamte Prozess der Ionenbindung exotherm, da die hohe Gitterenergie die zur Bildung der Ionen aufzuwendende Energie mehr als übertrifft.

Nicht die Tendenz zur Erreichung eines Elektronenoktetts, sondern die Gitterenergie ist die treibende Kraft für die Bildung einer Ionenverbindung.

Die Gitterenergie ist abhängig:

- von der Ionengrösse: je grösser die Ionenradien, desto kleiner die Gitterenergie („Ladungsdichte“)
- von der Ionenladung: je grösser die Ionenladung, um so grösser die Gitterenergie

*Die Anionen sind grösser als die Kationen!*



## Bindungsenergie

Unter der Bindungsenergie versteht man die Energie, die zur Aufspaltung einer Atombindung notwendig ist.

## Elektronegativität

Die Elektronegativität ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer Atombindung Elektronen anzuziehen. Fluor wurde willkürlich der EN-Wert 4 zugeordnet. Besitzen zwei Bindungspartner an einer Atombindung unterschiedliche EN-Werte, so zieht das elektroneivere Atom die bindenden Elektronen stärker zu sich heran als das weniger elektronegative. Dies hat eine Polarisierung der Bindung zur Folge. Man bringt dies formal durch die Einführung von elektrischer Partiaalladungen zum Ausdruck, die man dem Ladungsvorzeichen entsprechend allgemein mit  $\delta^+$  (delta plus) bzw.  $\delta^-$  (delta minus) bezeichnet.

## Van-der-Waals-Kräfte

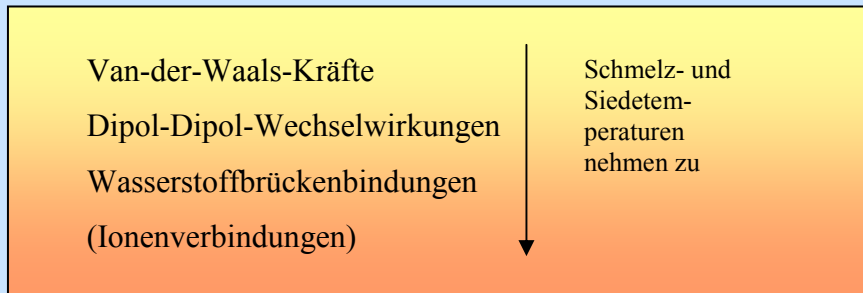
In Molekülen, die keine Dipole sind, verteilen sich die Elektronen nicht immer symmetrisch. Durch eine asymmetrische Elektronenverteilung kann für kurze Zeit spontan ein schwacher Dipol entstehen. Die schwachen Anziehungskräfte zwischen *induzierten Dipolen* nennt man Van-der-Waals-Kräfte, die Moleküle *temporäre Dipole*. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte werden auch unter dem Oberbegriff Van-der-Waals-Bindung zusammengefasst.

## Wasserstoffbrückenbindungen

Zwischen Molekülen, in denen Wasserstoff-Atome an stark elektronegative Atome (N, O, F) mit kleinen Atomvolumina gebunden sind, kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Das Wasserstoff-Atom erhält unter diesen Bedingungen eine positive Partiaalladung und kann mit einem freien Elektronenpaar des stark elektronegativen Atoms eines anderen Moleküls in Wechselwirkung treten. Wasserstoffbrückenbindungen sind etwa zehnmal stärker als Van-der-Waals-Kräfte.

## Schmelz- und Siedetemperaturen

Beim Schmelzen und Sieden von Verbindungen, die aus Molekülen bestehen, müssen die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen überwunden werden. Schmelz- und Siedetemperaturen hängen daher bei diesen Verbindungen von den Van-der-Waals-Kräften, den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und den Wasserstoffbrückenbindungen ab.



## Mol und molare Masse

Ein Mol ist die Stoffmenge, die  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen enthält.

Die molare Masse  $M$  ist der Quotient aus Masse und Stoffmenge eines reinen Stoffes.  
(Einheit: g/mol)

Für die Umrechnung von g in mol/l bei der pH-Berechnung gilt:

$$c = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$\text{z.B. } c(\text{OH}^-) = \frac{2 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,6 \text{ l}}$$

## Proteinhydrolyse

Unter Hydrolyse versteht man allgemein eine Reaktion, bei der Atombindungen unter Aufnahme von Wasser gespalten werden.

Bei der Hydrolyse der Proteine werden die funktionellen Gruppen der  $\alpha$ -Aminosäuren regeneriert. Die vollständige Hydrolyse der Peptidbindungen in Proteinen lässt sich durch Erhitzen mit sehr starker Salzsäure bei einer Temperatur von 100°C während einer Dauer von etwa 24h erreichen. Die Hydrolyse muss durch Zugabe von Säure oder Base katalysiert werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gemisch von Aminosäuren, die am Aufbau des untersuchten Proteins beteiligt sind. Das Hydrolysat enthält die freien Aminosäuren aber nicht als Zwitterionen, sondern als Kationen, da in saurer Lösung Aminosäuren vorwiegend in ihrer Kationform vorliegen. Das Aminosäuregemisch kann anschließend dünn-schichtchromatografisch aufgetrennt werden, die einzelnen Aminosäuren auf der DC-Platte werden durch das Ninhydrin-Reagenz als blauviolette Farbflecken sichtbar gemacht.

## Chromatografische Trennverfahren für AS und Nachweise von AS

Bei einer chromatographischen Trennung werden Stoffgemische auf Grund unterschiedlicher Wechselwirkungen ihrer Einzelkomponenten mit einer nicht-beweglichen, stationären Phase und einer beweglichen, mobilen Phase getrennt.

Dünnschicht-Chromatographie: die stationäre Phase ist hierbei z.B. Kieselgel oder Cellulose, die mobile Phase (das Fließmittel) Ethanol. Das Ethanol steigt an der Folie hoch und die einzelnen Aminosäuren werden mitgenommen. Andererseits werden die Aminosäuren aber auch auf der Folie zurückgehalten. Die Trennung beruht darauf, dass sich die Aminosäuren bei der Chromatographie unterschiedlich verhalten: Manche lösen sich besser in Ethanol und werden weniger stark zurückgehalten. Solche Farbstoffe steigen schnell hoch, ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist groß. Wenn sich eine Aminosäure im Fließmittel weniger gut löst, ist seine Wanderungsgeschwindigkeit niedrig. Nach einer gewissen Zeit können die Aminosäuren als violette Flecken durch eine Ninhydrin-Reaktion sichtbar gemacht werden.

Ionenaustausch-Chromatographie: Die Ionenaustausch-Chromatographie beruht darauf, dass die Austauschgleichgewichte von der Ladung und Größe der Ionen abhängig ist. Lässt man beispielsweise ein zu trennendes Gemisch durch eine Trennsäule laufen, die mit einem Kationentauscher gefüllt ist, so werden die Kationen der Mischung gebunden, während die Anionen und ungeladene Komponenten ungehindert durch die Säule laufen.

Gaschromatographische Untersuchungen können mit den reinen, freien Aminosäuren nicht durchgeführt werden, da eine Voraussetzung für eine GC-Untersuchung einer Substanz ihre Überführung in den gasförmigen Aggregatzustand ist. Dies ist aber bei den zwitterionischen Aminosäuren, die ein Kristallgitter ausbilden, ohne deren Zersetzung gar nicht möglich. Allerdings können Derivate der Aminosäuren (wie z.B. die Methylester der Aminosäuren) gaschromatographisch untersucht werden. Man muss dafür also die Aminosäuren mit Methanol verestern. Gemische von Aminosäuren werden also chromatographisch getrennt und dann werden die einzelnen Aminosäuren mit der Ninhydrin-Reaktion nachgewiesen.

## Elektrophorese

Die Elektrophorese erlaubt die Trennung von Proteinen und Aminosäuren auf Grund ihres Ladungszustandes in einem elektrostatischen Feld. Häufig wird die Trennung auf einem Träger (z.B. Celluloseacetatfolien) vorgenommen. Der pH-Wert bestimmt die Nettoladung der Ionen und muss daher durch ein Puffermedium genau eingestellt und konstant gehalten werden. Auf der sauren Seite des IEP verschwinden die negativen Ladungen, die Moleküle sind positiv geladen und wandern zur Kathode. Auf der basischen Seite des IEP herrschen negative Ladungen vor, d.h. die Teilchen sind Anionen und wandern zur Anode.

## Nachweisreaktionen auf Proteine

Xanthoprotein-Reaktion: Farbreaktion zum Nachweis von Aminosäuren *und* Proteinen mit aromatischem Rest.

Zu einer Probe gibt man einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und erwärmt vorsichtig. Die Anwesenheit von Eiweißmolekülen wird durch eine charakteristische Gelbfärbung angezeigt. Ursache ist die Reaktion von Aminosäuren mit aromatischen Resten wie Phenylalanin, Tyrosin oder Tryptophan, deren aromatische Ringe in den Seitenketten in einer elektrophilen Substitution nitriert werden.

Proteine zeigen diese Farbreaktion demzufolge nur, wenn ihre Aminosäuresequenz überhaupt Aminosäuren mit aromatischen Seitenketten aufweist.

Biuret-Reaktion: Die Probelösung wird mit verdünnter Natronlauge und Kupfersulfatlösung versetzt. In der alkalischen Lösung bilden sich rotviolette Cu(II)-Komplexe.

## Primärstruktur

Die Reihenfolge oder Sequenz der einzelnen Aminosäuren in den Polypeptidketten eines Proteins wird als seine Primärstruktur bezeichnet.

## Sekundärstruktur

Die Sekundärstruktur beschreibt sich regelmäßig wiederholende räumliche Anordnungen benachbarter Aminosäuren in einer Polypeptidkette. Innerhalb einer Polypeptidkette (intramolekular) und zwischen den Ketten (intermolekular) können sich Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die H-Brücken bilden sich vor allem zwischen dem Sauerstoffatom der C=O-Gruppe einer Peptidbindung und dem Wasserstoffatom einer N-H-Gruppe einer anderen Peptidgruppe aus.

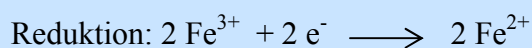
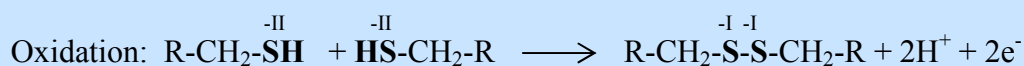
## Tertiärstruktur

Als Tertiärstruktur wird die vollständige dreidimensionale Struktur eines Polypeptids bezeichnet.

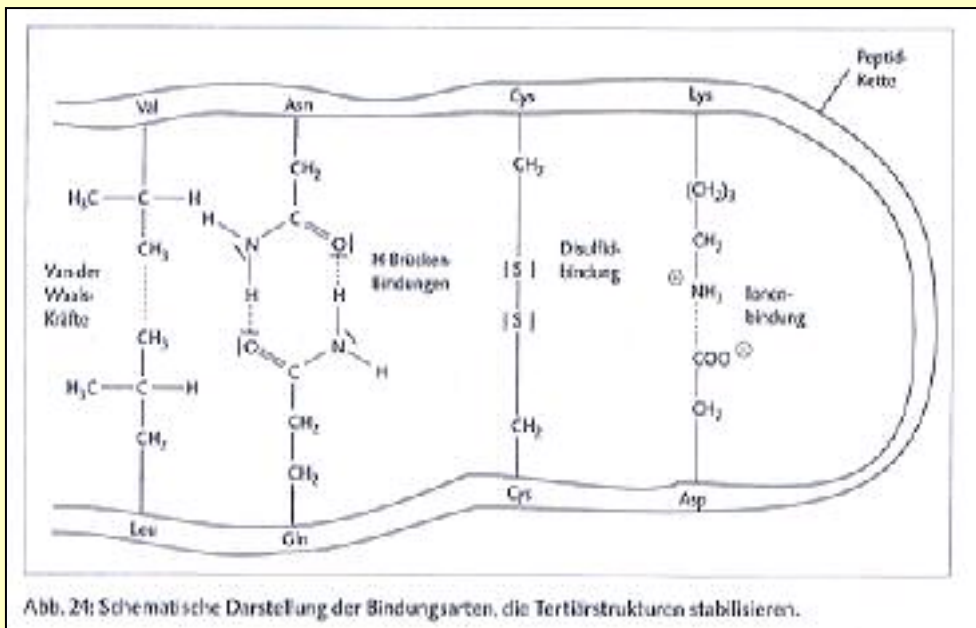
- Die Sekundärstruktur beschreibt die räumlichen Beziehungen nahe beieinander liegender Aminosäuren. Dagegen bezieht sich die Tertiärstruktur auf Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren, die weiter auseinanderliegen und damit Teil verschiedener Sekundärstrukturen sind.

Zwischen den Aminosäureresten können vier verschiedene Bindungsarten zur Stabilisierung der Kettenkonformation beitragen:

- a) **Disulfidbrücken** (-S-S-), also kovalente Atombindungen, die durch Redoxreaktion zwischen den SH-Gruppen (Sulphydrylgruppen) zweier Cysteinseitenketten entstehen.  
*Im Labor kann z.B. ein Fe(III)-Salz als Oxidationsmittel eingesetzt werden*



- b) **Wasserstoffbrückenbindungen** zwischen polaren Seitenketten
- c) **van-der-Waals-Bindungen** zwischen unpolaren Seitenketten der Aminosäuren
- d) **Ionenbindungen** zwischen den positiv geladenen Ammoniumgruppen basischer Aminosäuren und den negativ geladenen Carboxylatgruppen saurer Aminosäuren.



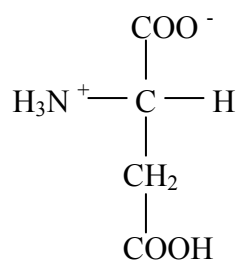
## Quartärstruktur

Ist ein Protein aus mehreren Polypeptidketten aufgebaut, die nicht durch Peptidbindungen miteinander verbunden sind, so tritt zusätzlich eine Quartärstruktur auf.

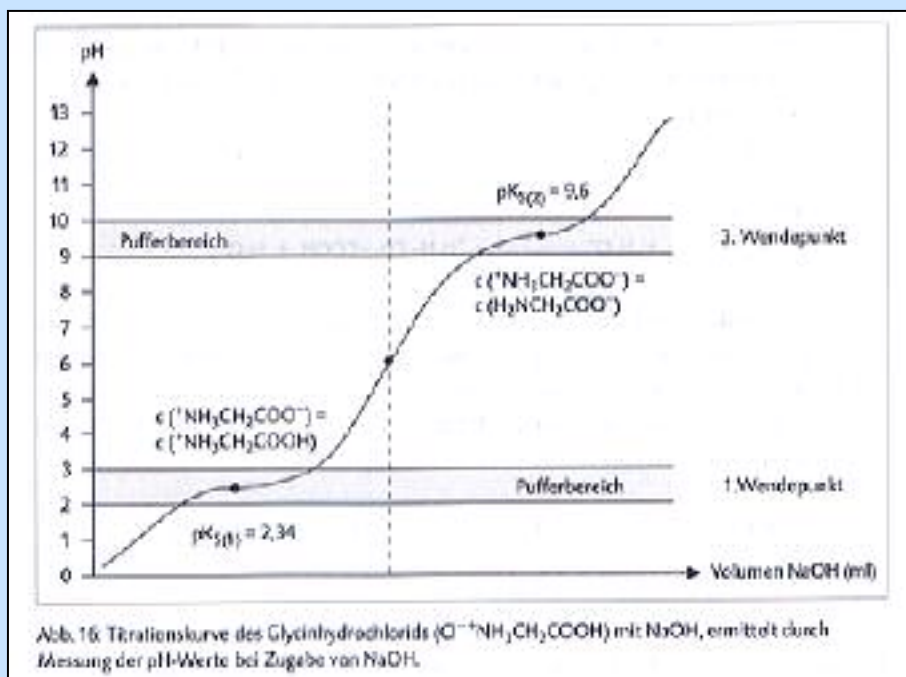
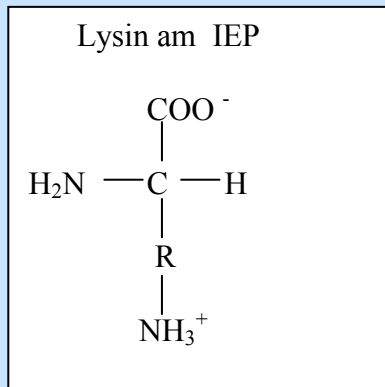
## Saure und basische Aminosäuren am IEP

Bei sauren Aminosäuren ist die erste Carboxylgruppe wegen der Nachbarschaft zur elektronenziehenden Ammoniumgruppe (-I-Effekt) stärker sauer als die Carboxylgruppe am Ende des Moleküls. Möchte man den IEP erreichen, so muss man zur wässrigen Lösung Säure zusetzen, damit die Ionisierung einer Carboxylgruppe rückgängig gemacht werden kann. Das Proton bildet die schwächere Säurefunktion zurück.

Asparaginsäure am IEP



Bei basischen Aminosäuren haben in analoger Weise die beiden Ammoniumgruppen ungleiche Acidität, wobei die  $\alpha$ -ständige Gruppe stärker sauer ist als die endständige. Um im Molekül die Gesamtladung Null, d.h. den IEP, zu erreichen, muss durch Basengabe das Abdissoziieren eines Protons erzwungen werden. Dies erfolgt an der  $\alpha$ -ständigen Ammoniumgruppe.



## Denaturierung von Proteinen

Die Veränderung oder Zerstörung der Tertiär- und Quartärstruktur eines Proteins, die durch Erhitzen, durch Einwirken starker Säuren und Basen, durch organische Lösungsmittel und auch durch Schwermetallsalz-Lösungen hervorgerufen werden kann, bezeichnet man als Denaturierung.

Die bindenden Kräfte, die für die Aufrechterhaltung von Tertär- und Quartärstruktur sorgen, werden bei der Denaturierung aufgebrochen, die Primär- und Sekundärstruktur des Proteins bleibt dagegen erhalten.

## Miscellaneous

- Bei den zusammengesetzten Eiweißen, den Proteiden, tritt zu den Proteinen eine Nichtproteinkomponente hinzu, die z.B. Phosphor oder Metalle enthalten kann.
- NH-Gruppe = Imino-Gruppe
- SH-Gruppe = Sulfhydrylgruppe
- C=O-Gruppe = Carbonylgruppe
- CH<sub>3</sub>-Gruppe = Methylgruppe
- Vergleich ergeben, dass die C-O-Bindung einen Doppelbindungscharakter von etwa 60% besitzt, die C-N-Bindung von etwa 40%.

Weitere Dokumente zur Prüfungsvorbereitung unter  
[www.fernabitur.com](http://www.fernabitur.com)