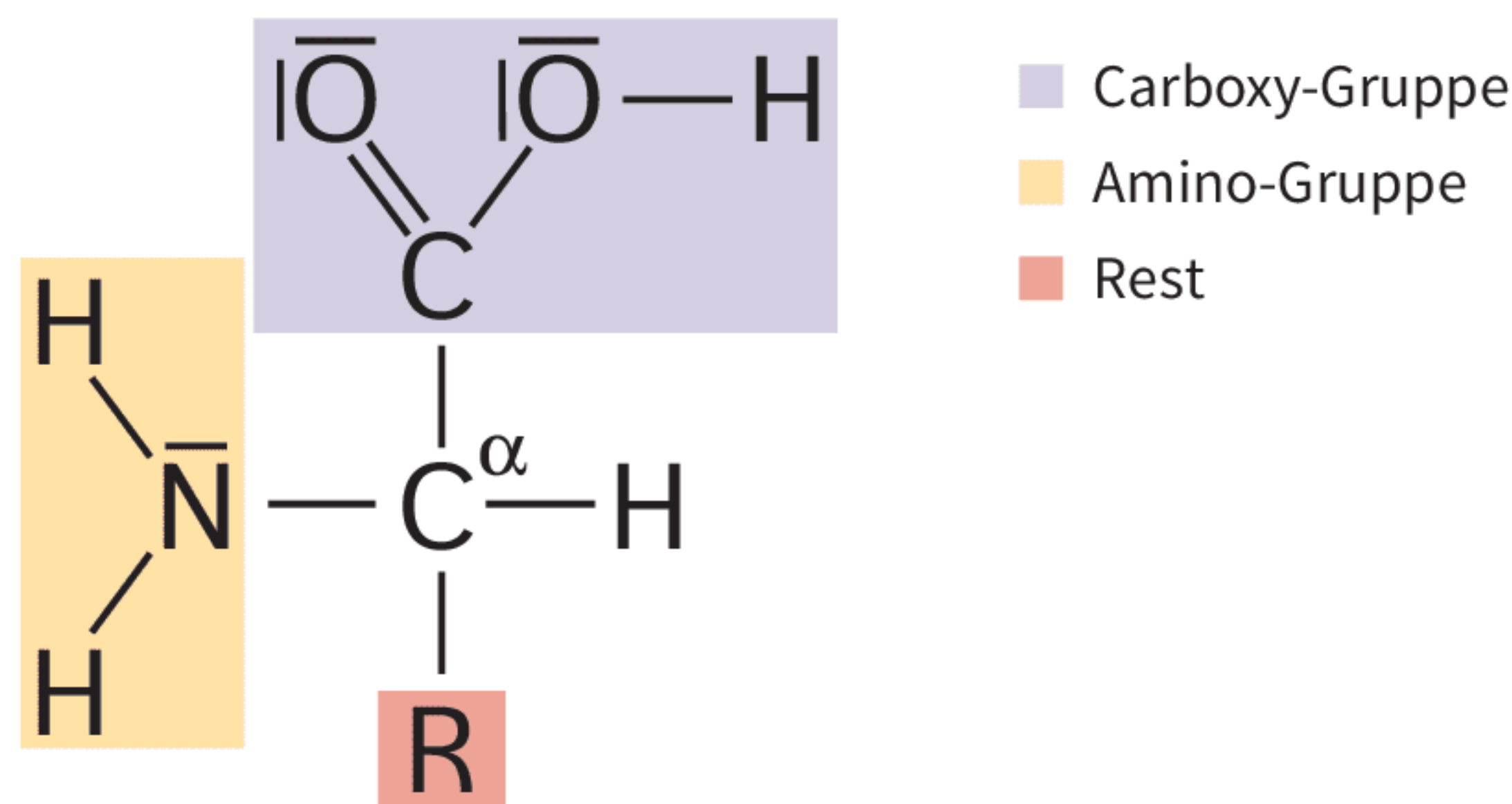


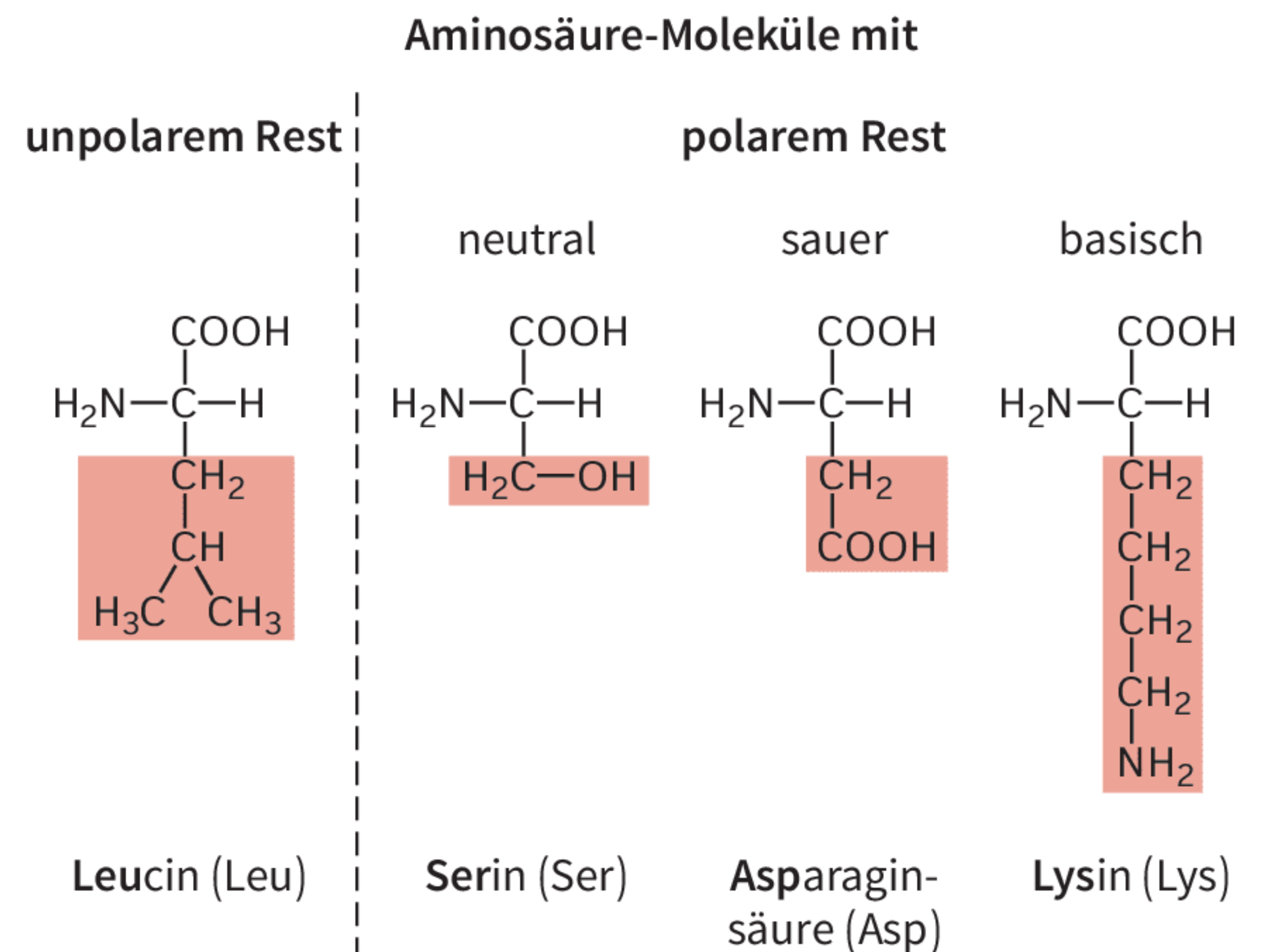
## 10.3 Aminosäuren sind die Bausteine der Proteine



R = H: Glycin (Gly, Aminoessigsäure)

R = CH<sub>3</sub>: Alanin (Ala, 2-Aminopropansäure)

R = CH<sub>2</sub>COOH: Asparaginsäure (Asp)



### 1 Bauprinzip der Proteine aufbauenden Aminosäuren

Für den Muskelaufbau sind Proteine notwendig. Dies sind Makromoleküle, die aus einer großen Anzahl verschiedener *Aminosäure-Moleküle* bestehen. Bodybuilder ernähren sich aber nicht nur proteinreich. Einige fügen zusätzlich die Aminosäuren Leucin, Isoleucin, Valin und Arginin über spezielle Nahrungsergänzungsmittel zu. Die ersten drei Aminosäuren können wie fünf weitere nicht von unserem Körper hergestellt werden, sie sind daher *essentiell*.

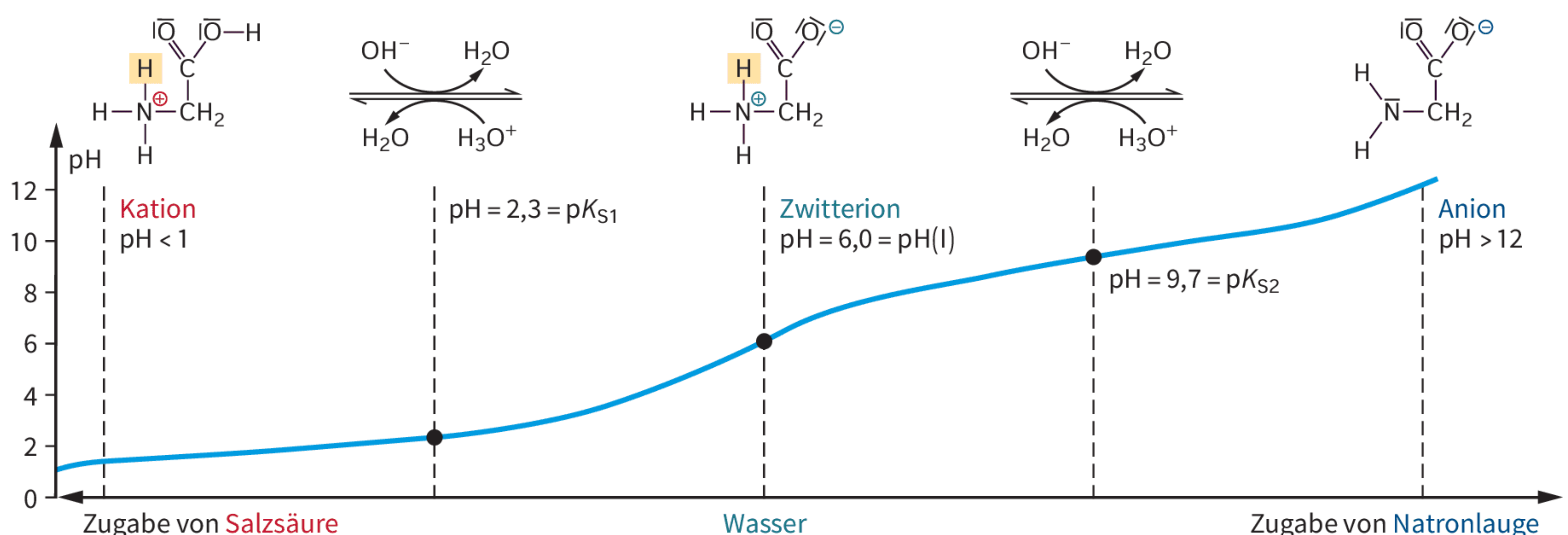
**Aminosäuren.** Erhitzt man Proteine mit Salzsäure, werden die Makromoleküle hydrolytisch gespalten. Das Produkt enthält bis zu 21 verschiedene Aminosäuren. Die Bezeichnung *Aminosäure* weist auf die beiden funktionellen Gruppen in Aminosäure-Molekülen hin: die Carboxy-Gruppe (–COOH), die als Protonendonator wirkt, und die Amino-Gruppe (–NH<sub>2</sub>), die als Protonenakzeptor reagiert. Alle in Proteinen vorkommenden Aminosäuren tragen die Amino-Gruppe an dem C-Atom, das der Carboxy-Gruppe benachbart ist, dem α-C-Atom (Abb. 1). Man spricht daher auch von α-Aminosäuren.

### 3 Aminosäure-Moleküle mit unterschiedlichen Resten

Wegen des teilweise komplexen Aufbaus haben Aminosäuren Trivialnamen. Als Abkürzungen dienen meist die ersten drei Buchstaben des Trivialnamens: Gly für Glycin oder Ala für Alanin

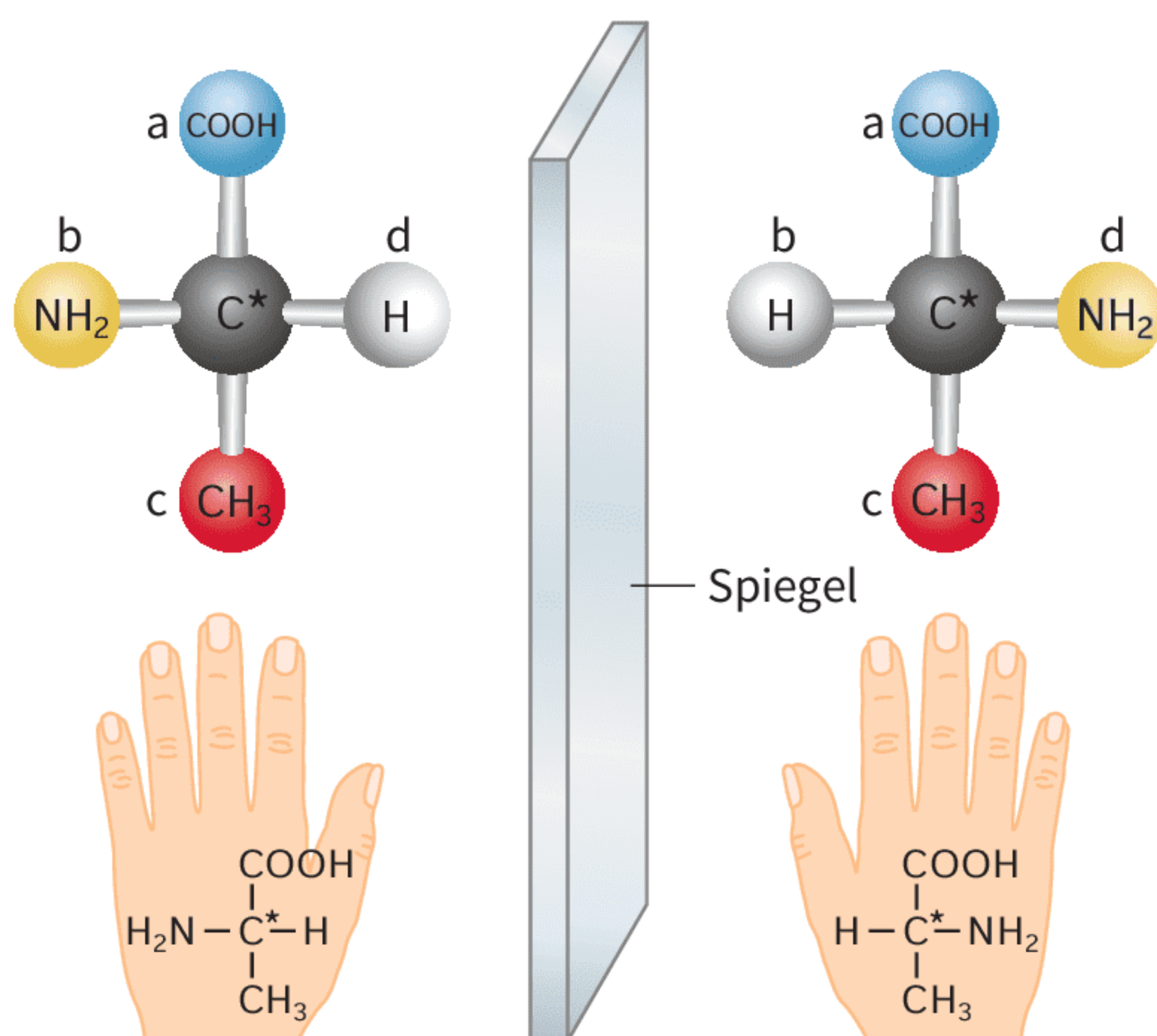
**Einteilung der Aminosäuren.** Glycin ist die einfachste Aminosäure (Abb. 1). Von ihr leiten sich die weiteren Aminosäuren ab, indem ein H-Atom am α-C-Atom durch eine Seitenkette –R ersetzt wird. Man unterscheidet Aminosäure-Moleküle mit unpolaren von solchen mit polaren Seitenketten. Letztere können neutral, sauer oder basisch sein. Saure Aminosäuren enthalten eine zusätzliche Carboxy-Gruppe, basische Aminosäuren haben eine weitere Amino-Gruppe im Molekül. Neutrale Aminosäuren mit polarem Rest haben häufig Hydroxy-Gruppen oder Carbonyl-Gruppen in der Seitenkette.

**Säure-Base-Eigenschaften.** Die ungeladene Form eines Aminosäure-Moleküls existiert praktisch nicht. Sowohl im Feststoff als auch in wässriger Lösung sind beide funktionellen Gruppen geladen. Es liegt ein



### 2 Glycin in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten



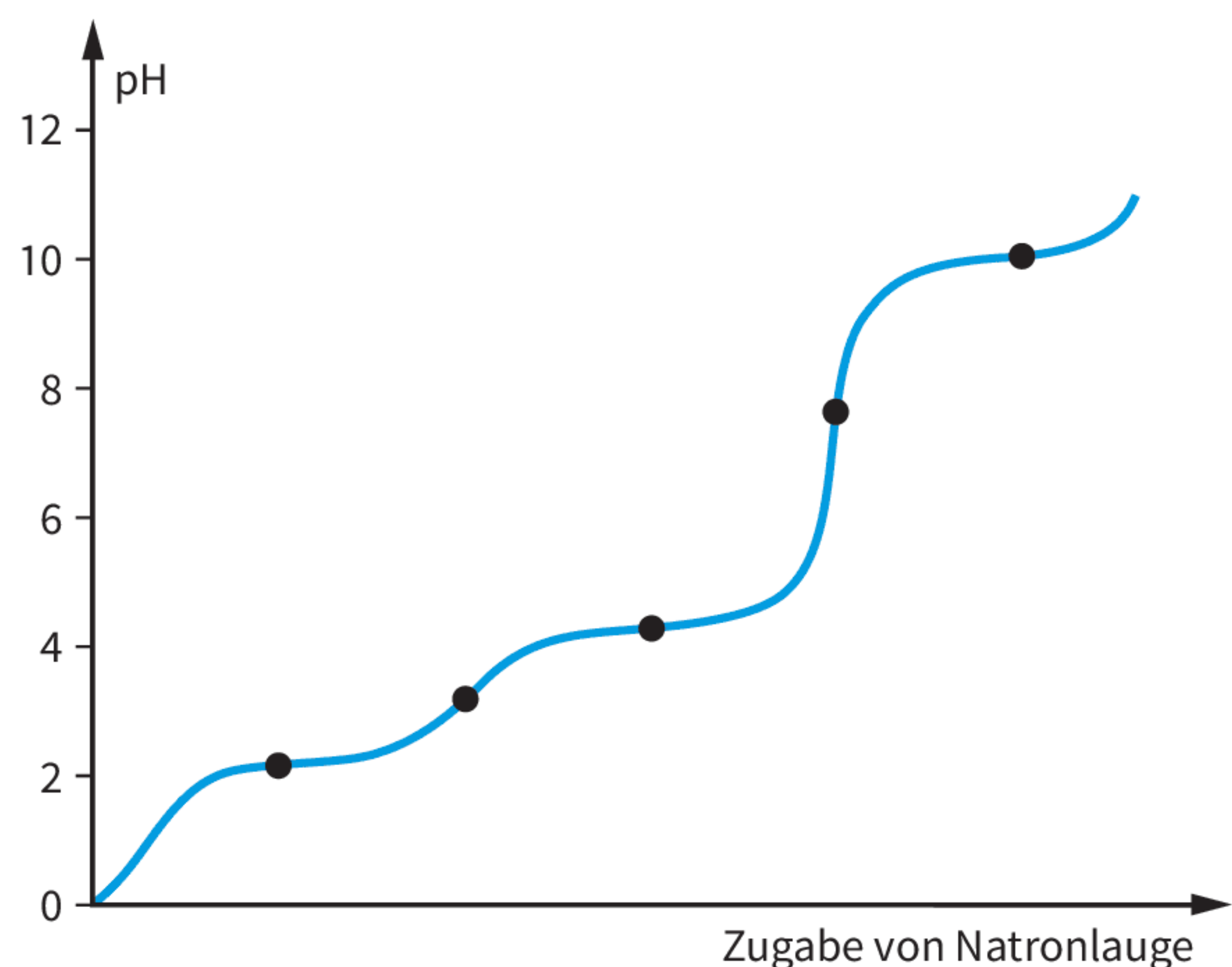


4 Spiegelbild-Isomere der  $\alpha$ -Aminosäure Alanin

**Zwitterion** mit einer Ammonium-Gruppe ( $-\text{NH}_3^+$ ) und einer Carboxylat-Gruppe ( $-\text{COO}^-$ ) vor. Im festen Zustand bilden Aminosäuren Ionengitter. Dies erklärt die hohen Schmelztemperaturen. Zwitterionen können als Säure und als Base reagieren. Aminosäuren sind daher Ampholyte. In saurer Lösung nimmt die Carboxylat-Gruppe ein Proton auf, in alkalischer Lösung gibt die Ammonium-Gruppe ein Proton ab. Da die Aminosäure-Moleküle schwache Säuren und schwache Basen sind, bleibt der pH-Wert einer Aminosäurelösung bei Zugabe einer Säure oder einer Base weitgehend konstant (Abb. 2). Der pH-Wert, an dem eine Aminosäure als Kation oder Anion vorliegt, ist für jede Aminosäure charakteristisch. Bei Glycin überwiegt bei pH-Werten unterhalb von 2,3 das Kation, bei Werten oberhalb von 9,7 das Anion (Abb. 2). Den pH-Wert mit der höchsten Konzentration des Zwitterions bezeichnet man als **isoelektrischen Punkt (IEP)**.

**Spiegelbild-Isomerie.** Von einem Aminosäure-Molekül gibt es zwei Isomere, die sich nicht durch Drehung ineinander überführen lassen. Denn sie unterscheiden sich in der räumlichen Anordnung ihrer Atome. Beide Isomere verhalten sich wie *Bild* und *Spiegelbild*, genauso wie es unsere beiden Hände tun. Solche Isomere nennt man *Spiegelbild-Isomere* oder *Enantiomere*. Allgemein spricht man bei diesem Phänomen von **Chiralität** (gr. *cheir*: Hand). Ursache für die Chiralität ist ein *asymmetrisches C-Atom*. Darunter versteht man ein C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten (a, b, c, d) (Abb. 2). In Formeln wird das asymmetrische C-Atom mit einem Stern ( $\text{C}^*$ ) gekennzeichnet.

Aminosäuren sind die Bausteine der Eiweiße. Ihre Moleküle tragen Ammonium-Gruppen und Carboxylat-Gruppen und liegen als Zwitterionen vor.



5 Titrationskurve von Glutaminsäure-Hydrochlorid

- 1 a) Erklären Sie den Aufbau eines Aminosäure-Moleküls am Beispiel von Valin (2-Amino-3-methylbutansäure). Zeichnen Sie dazu die Strukturformel und kennzeichnen Sie darin das asymmetrische C-Atom.  
b) Bauen Sie mit einem Molekülbaukasten die beiden Enantiomere des Valin-Moleküls. Zeichnen Sie die Strukturformeln und beschreiben Sie die Unterschiede.
- 2 a) Erklären Sie am Beispiel der Aminosäure Alanin, weshalb Aminosäuren in Lösung und auch als Feststoff meist als Zwitterionen vorkommen. Zeichnen Sie die Bildung des Zwitterions in Strukturformelschreibweise.  
b) Erklären Sie anhand von Strukturformeln, was in saurer Lösung und was in alkalischer Lösung mit dem Zwitterion geschieht. Erklären Sie die puffernden Eigenschaften einer wässrigen Alaninlösung.
- 3 a) Stellen Sie die Strukturformel von 2-Amino-4-methylpentansäure auf und nennen Sie den Trivialnamen sowie die Abkürzung für diese Aminosäure. Nutzen Sie dazu die Tabelle im Anhang des Buches.  
b) Ordnen Sie die Aminosäure einer Klasse zu.
- 4 Die Titration von Glutaminsäure-Hydrochlorid ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ ) liefert die Titrationskurve aus Abb. 4.  
a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Aminosäure und der möglichen Säure-Base-Paare.  
b) Begründen Sie an dem Beispiel, dass man für Glutaminsäure mehrere  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte angeben kann. Begründen Sie, auf welche funktionelle Gruppe sich der letzte  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert bezieht.  
c) Geben Sie die Teilchen an, die an den markierten Stellen vorliegen.
- 5 Legt man ein elektrisches Feld an eine Lösung von Aminosäuren an, wandern diese im Feld. Erläutern Sie, inwiefern das Wanderungsverhalten der Aminosäuren vom pH-Wert des Mediums abhängt.



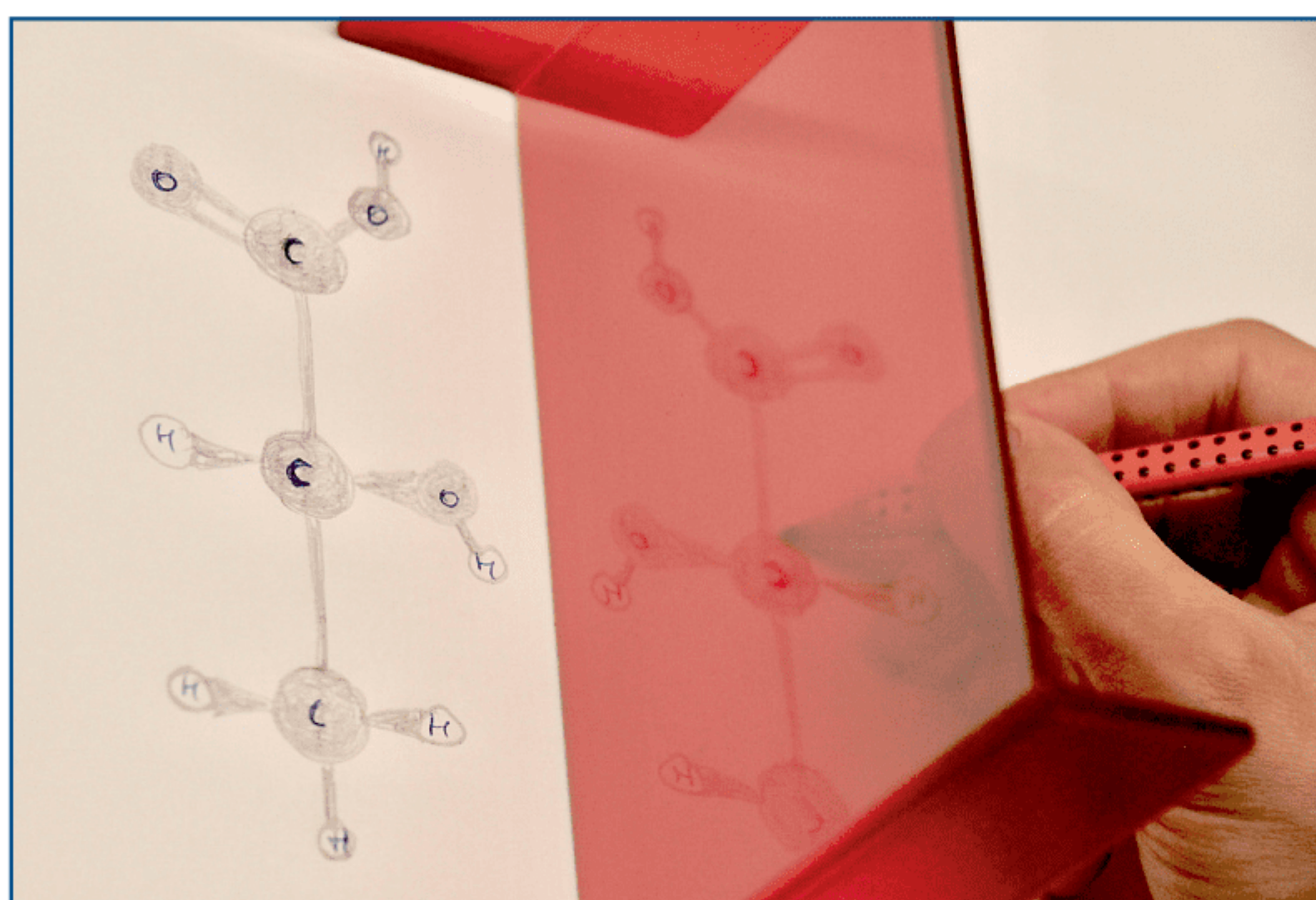
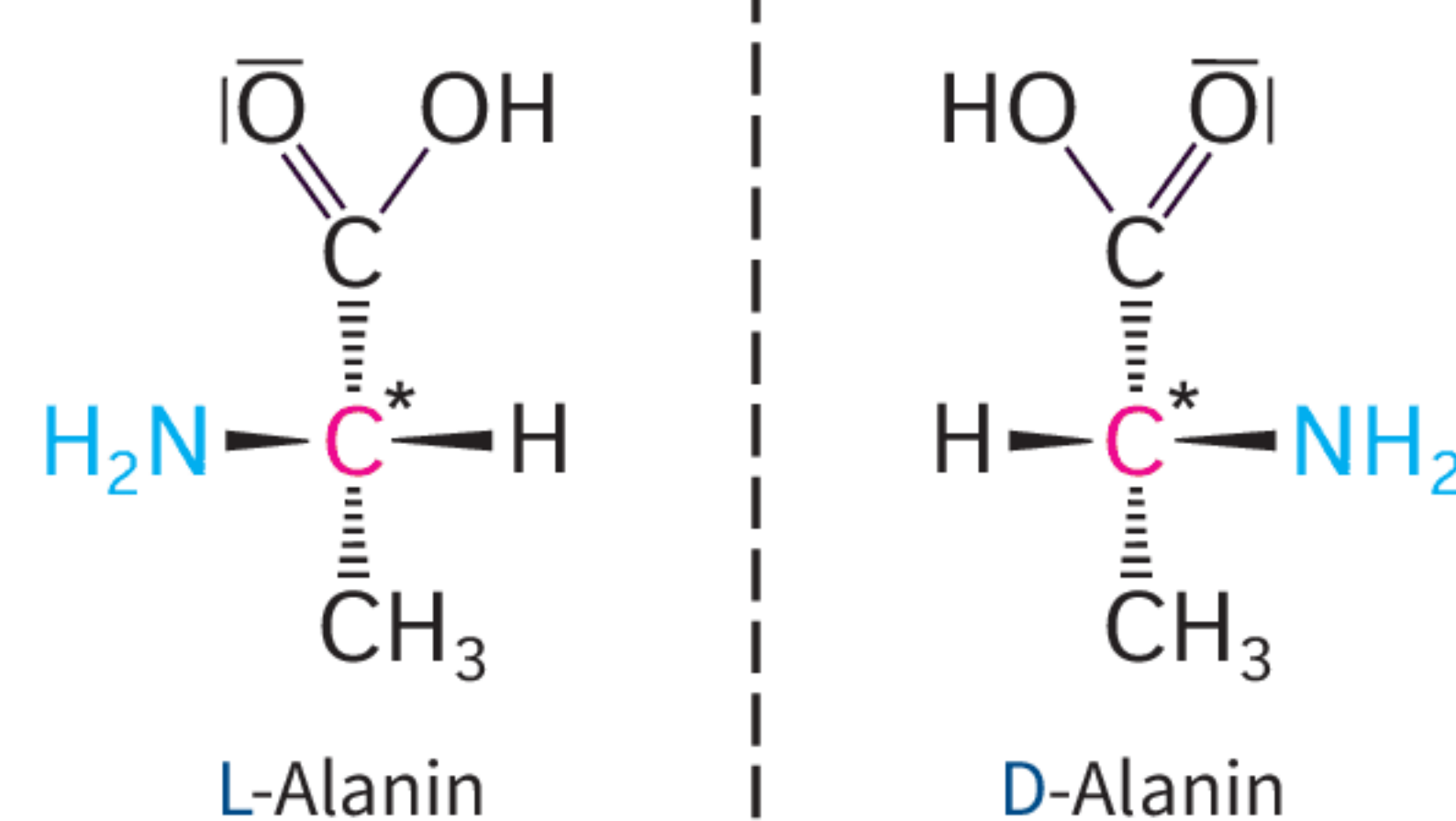
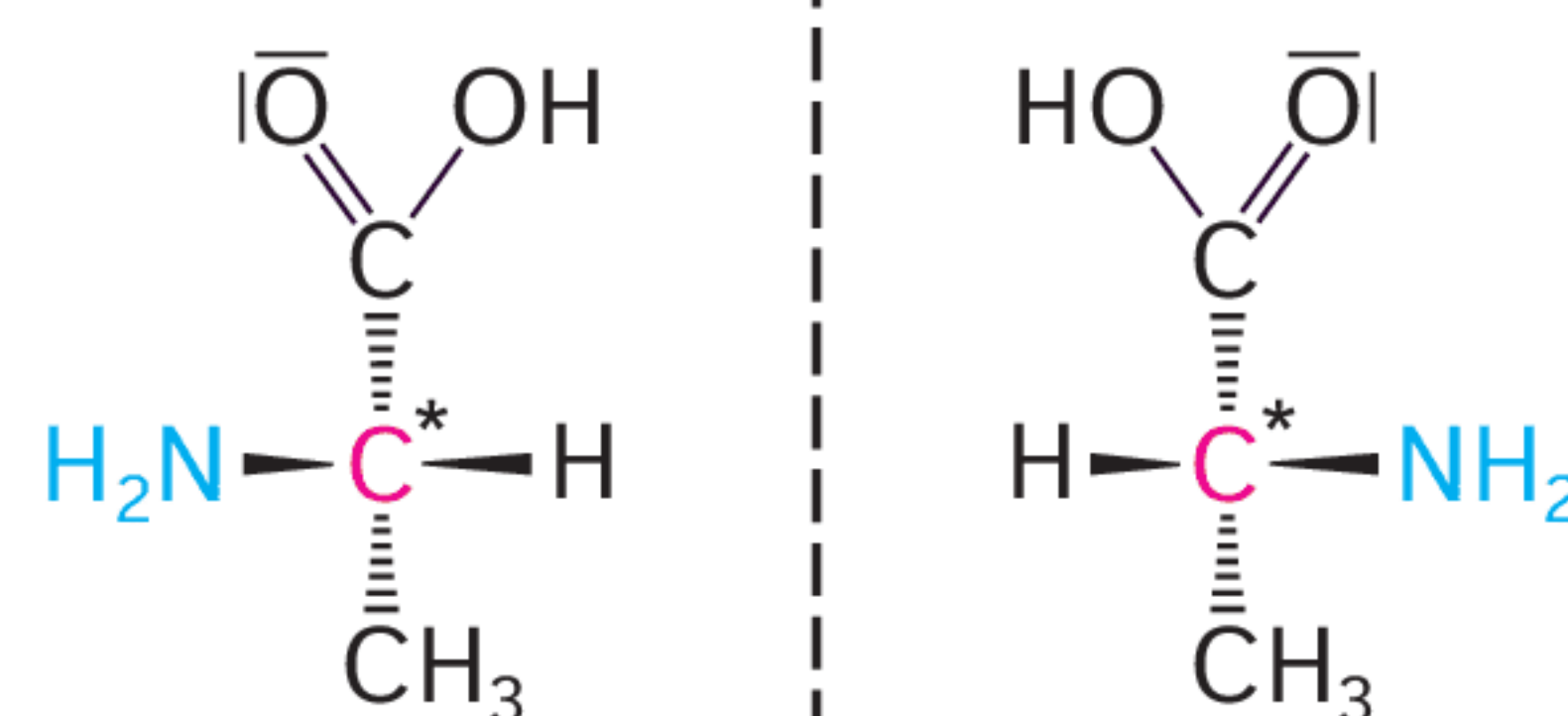
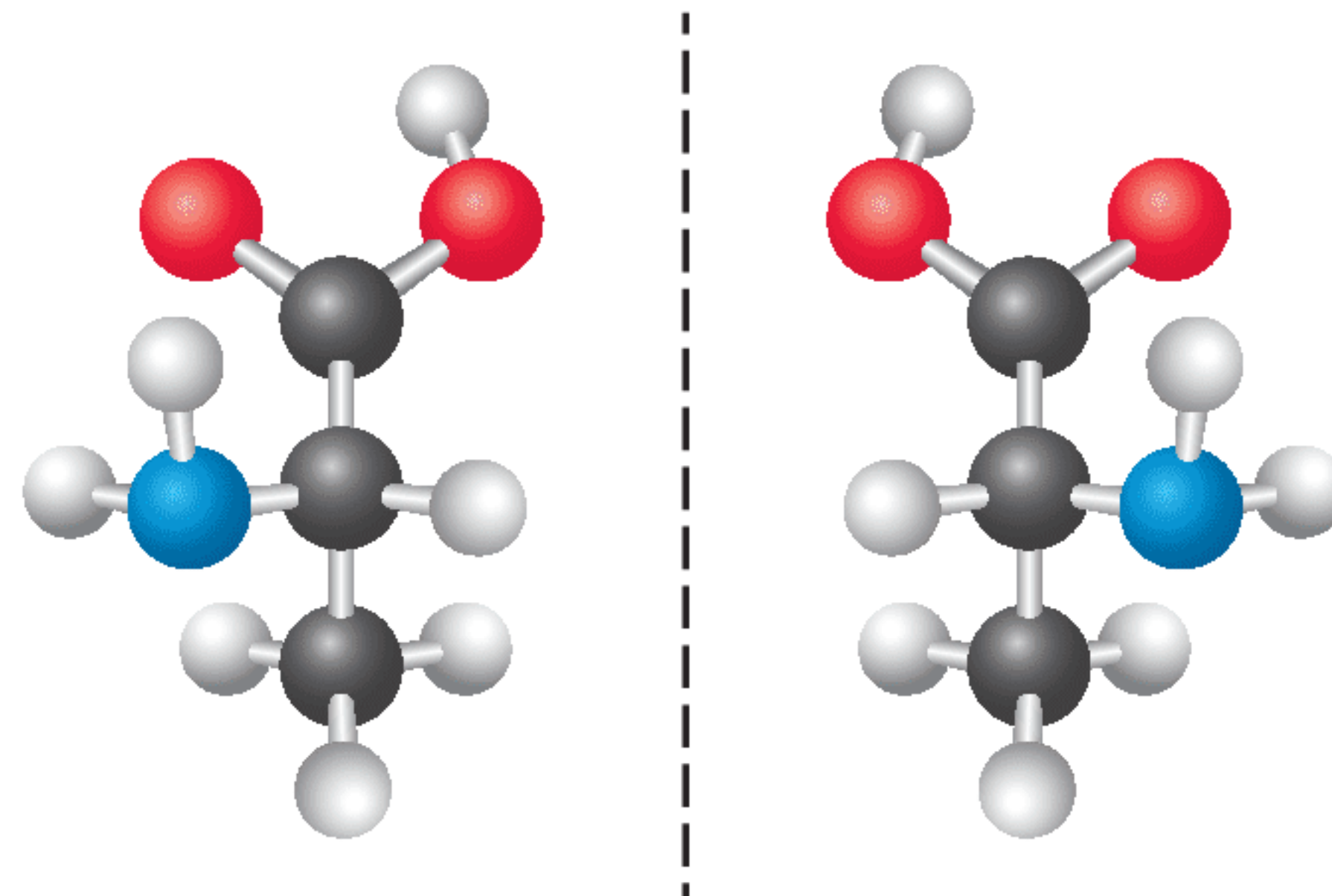
Die Spiegelbild-Isomerie ist ein Sonderfall der **Stereo-Isomerie**. Diese Art der Isomerie liegt immer dann vor, wenn die Molekülformel und die Verknüpfung der Atome im Molekül gleich sind, aber die räumliche Anordnung der Atome verschieden ist. Auch *cis-/trans*-Isomere sind Stereo-Isomere.

① Das Molekülmodell wird so gehalten, dass die C–C-Bindungen senkrecht stehen und das C-Atom mit der höchsten Oxidationszahl oben steht. Die C–C-Bindungen an jedem asymmetrischen C-Atom werden so gedreht, dass die waagerechten Substituenten, NH<sub>2</sub>-Gruppe und H-Atom, auf den Betrachter weisen. Die senkrechten Substituenten liegen dann hinter der Papierebene.

② Die Anordnung wird in die Keil-Strich-Schreibweise übertragen. Gestrichelte, keilförmige Linien weisen nach hinten, nach vorne dicker werdende Keile zeigen Bindungen vor der Papierebene an.

③ Nun wird das Molekül gedanklich plattgedrückt und in die Papierebene projiziert. Steht die waagerechte funktionelle Gruppe links vom C\*-Atom, liegt die L-Form vor (lat. *laevus*: links). Bei der D-Form steht die funktionelle Gruppe rechts (lat. *dexter*: rechts)

**Fischer-Projektion.** Die unterschiedliche räumliche Struktur der Spiegelbild-Isomere lässt sich nicht ohne weiteres aus der Strukturformel ableiten. Man verwendet daher meist *Projektionsformeln* nach Emil FISCHER. Wie man diese Fischer-Projektionsformel aufstellt, zeigt die Abbildung.

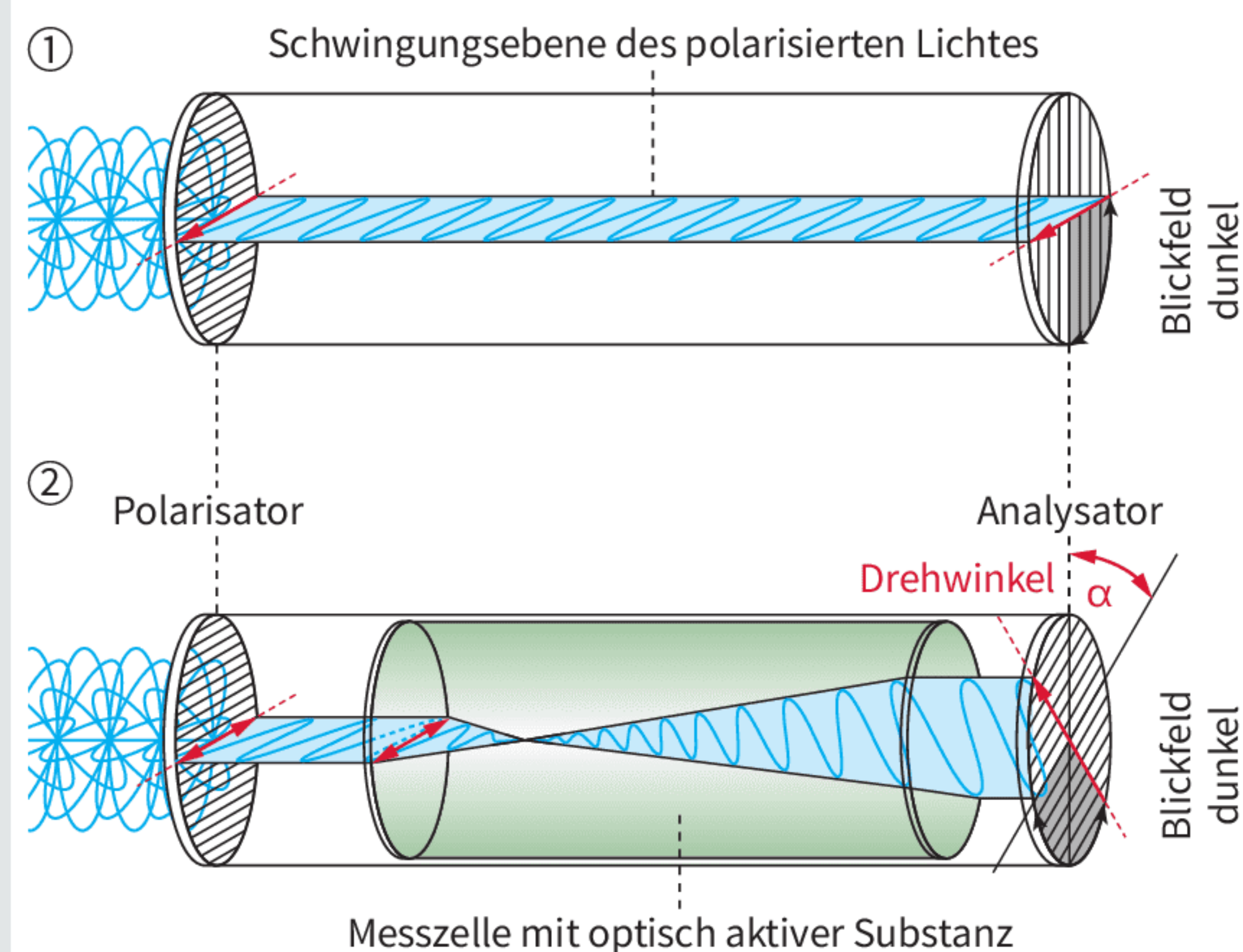


Das Bild der Molekülzeichnung im Spiegel kann hinter dem Spiegel nachgezeichnet werden.

#### 1 Mit dem Geometriespiegel Spiegelbilder zeichnen

- 1 a) Bauen Sie die Moleküle von Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) (Partner A), von Glycerinaldehyd (Partner B) und von Serin (Partner C) mit dem Molekülbaukasten nach. Zeichnen Sie für Ihr Molekül wie in Abb. 1 Bild und Spiegelbild mit dem Geometriespiegel auf Folie und versuchen Sie, beide Zeichnungen zur Deckung zu bringen.
- b) Stellen Sie die Fischer-Projektionsformeln für beide Enantiomere auf. Kennzeichnen Sie D-Form und L-Form sowie die Chiralitätszentren in beiden Enantiomeren. Gehen Sie dabei vor, wie in der Abbildung oben beschrieben.





### 1 Prinzip eines Polarimeters

Verbindungen mit chiralen Molekülen sind in der Regel optisch aktiv. Untersuchen lässt sich die optische Aktivität von chiralen Molekülen mit einem Polarimeter ①. Ein erster Polarisationsfilter, der **Polarisator**, lässt nur linear polarisiertes Licht in die Messzelle. In linear polarisiertem Licht schwingt das Licht nur in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Dahinter trifft das polarisierte Licht auf einen zweiten, drehbaren Polarisationsfilter, den **Analysator**. Der Lichtstrahl tritt ungehindert durch, wenn die Ausrichtungen von Polarisator und Analysator übereinstimmen. Dreht man den Analysator jedoch um  $90^\circ$  zum Polarisator, wird das Licht vollständig zurückgehalten und das Blickfeld erscheint dunkel.

Füllt man in dieser Stellung des Analysators die Messzelle mit der Lösung einer optisch aktiven Substanz, so wird die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahls um einen bestimmten Betrag gedreht, das Blickfeld hellt sich auf. Chirale Moleküle drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichts nach links oder rechts. Entsprechend bezeichnet man die Verbindungen als linksdrehend (–) oder rechtsdrehend (+). Zur Bestimmung des Drehwinkels dreht man den Analysator so lange, bis das Blickfeld wieder dunkel erscheint. Nun liest man den Drehwinkel  $\alpha$  ab ②.

**Spezifische Drehung.** Der Drehwinkel  $\alpha$  ist in verdünnten Lösungen der Massenkonzentration  $\beta$  der optisch aktiven Verbindung und der Länge der Messzelle  $l$  proportional. Der Proportionalitätsfaktor  $[\alpha]$  ist die spezifische Drehung. Es gilt:

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot \beta \quad \text{Einheit: } \frac{\text{grd} \cdot \text{cm}^{-3}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$$

### Versuch 1: Optische Aktivität



**Materialien:** Polarimeter, Messzelle (2 dm), Waage, Standzylinder (100 ml), 2 Messzylinder (50 ml), Becherglas (100 ml), Stoppuhr;  
**Proben:** L-Alanin, L-Natriumglutamat, L-Carnitin, Milchsäure (5), D-Glucose-Monohydrat, D-Fructose, Saccharose, Natronlauge (32 %, 5)

#### Station 1: Spezifische Drehung von Lösungen Durchführung:

1. Füllen Sie die Messzelle mit Wasser. Drehen Sie den Analysator, bis die Beobachtungsfläche vollkommen dunkel erscheint. Notieren Sie den Wert.
2. Lösen Sie 10 g D-Glucose-Monohydrat im Standzylinder schnell in 90 ml Wasser. Füllen Sie auf 100 ml auf.
3. Füllen Sie die Glucoselösung sofort in die Messzelle. Legen Sie die Messzelle in das Polarimeter. Drehen Sie den Analysator bis zur Verdunklung. Wählen Sie dabei die Drehrichtung mit dem kleinsten Drehwinkel.
4. Wiederholen Sie den Versuch mit den übrigen Lösungen bei gleicher Massenkonzentration.

#### Aufgaben:

- a) Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und begründen Sie daran, dass die Kennzeichnung D- oder L- nichts über die Drehrichtung aussagt.
- b) Berechnen Sie die spezifischen Drehungen. Vergleichen Sie die Werte mit Tabellenwerten.
- c) Erklären Sie, wie die Einheit der spezifischen Drehung zustande kommt.
- d) Begründen Sie mathematisch, inwiefern sich durch die Bestimmung des Drehwinkels der Gehalt des gelösten Stoffs bestimmen lässt.

#### Station 2: Mutarotation von Glucose

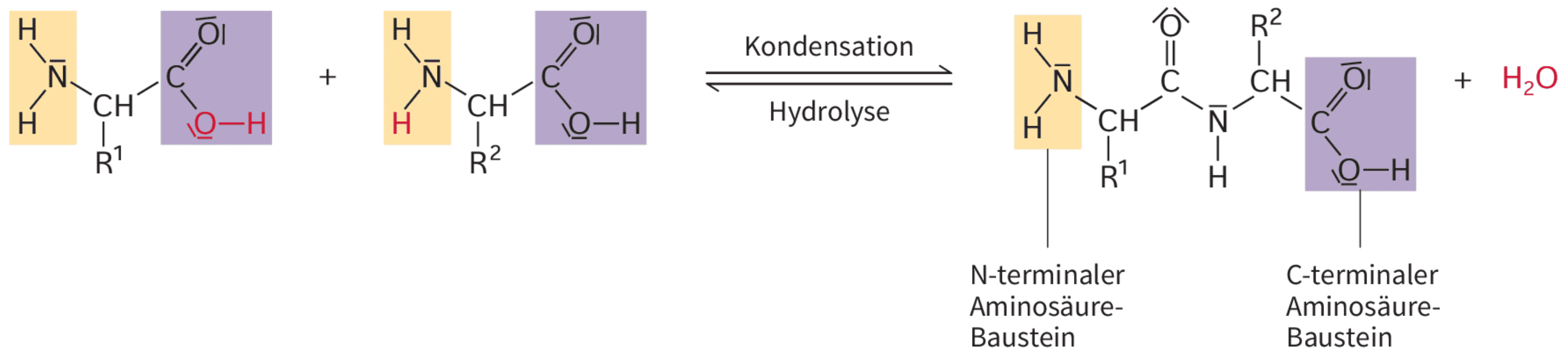
##### Durchführung:

1. Messen Sie eine Stunde lang alle fünf Minuten die Drehwinkel der frisch angesetzten Glucoselösung. Bestimmen Sie nach etwa 24 Stunden den Endwert.
2. Geben Sie zu einer frisch hergestellten und zu einer 24 Stunden alten Glucoselösung je einen Tropfen Natronlauge und messen Sie die beiden Drehwinkel.

**Aufgabe:** Stellen Sie die Messwerte für die Mutarotation grafisch dar. Erklären Sie die Kurvenverläufe.



## 10.4 Aminosäure-Moleküle werden über Peptidbindungen verknüpft

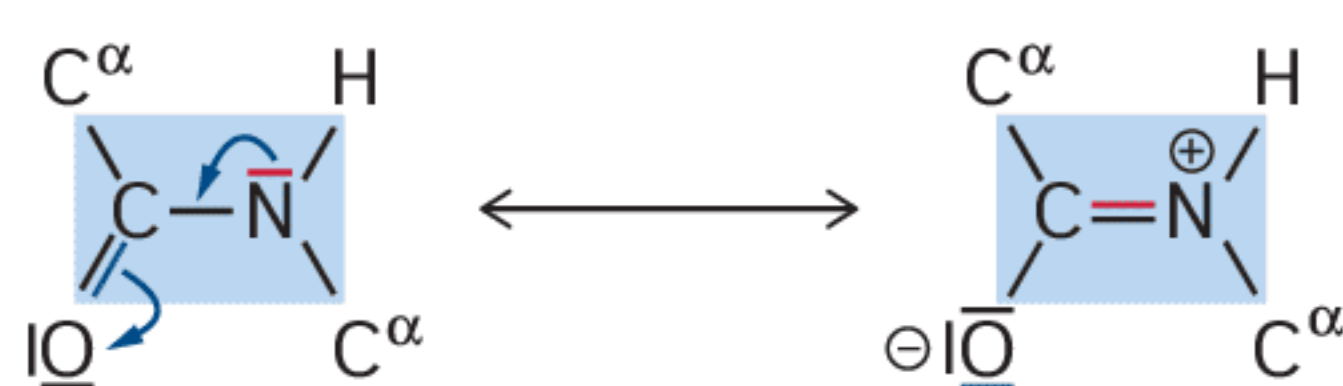


### 1 Bildung eines Dipeptids

In Proteinen sind die Aminosäure-Bausteine durch *Peptidbindungen* miteinander verknüpft. Formal entsteht eine **Peptid-Gruppe** ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ) durch Kondensation der  $\text{COOH}$ -Gruppe eines Aminosäure-Moleküls mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe eines zweiten Aminosäure-Moleküls. Dabei wird ein Wasser-Molekül abgespalten (Abb. 1). Sind zwei Aminosäure-Moleküle miteinander durch eine Peptidbindung verbunden, so liegt ein **Dipeptid** vor. Bei bis zu zehn verknüpften Aminosäure-Bausteinen spricht man von **Oligopeptiden**, bei Peptidketten mit mehr als zehn Aminosäure-Bausteinen von **Polypeptiden**. Die meisten natürlich vorkommenden Proteine bestehen aus 50 bis 2000 Aminosäure-Bausteinen.

Jedes Peptid weist zwei Enden auf: Laut Vereinbarung schreibt man in Formeln den Aminosäure-Baustein mit der freien Amino-Gruppe nach links, denjenigen mit der freien Carboxy-Gruppe nach rechts. Man spricht hier auch von dem *N-terminalen* und dem *C-terminalen Aminosäure-Baustein* oder auch einfach vom *Amino-Ende* und vom *Carboxy-Ende*.

**Struktur der Peptid-Gruppe.** Ergebnisse aus Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass die Peptid-Gruppe planar gebaut und die C–N-Bindung kürzer ist als in Amin-Molekülen. Diese Ergebnisse lassen sich nur mithilfe von Grenzformeln erklären:

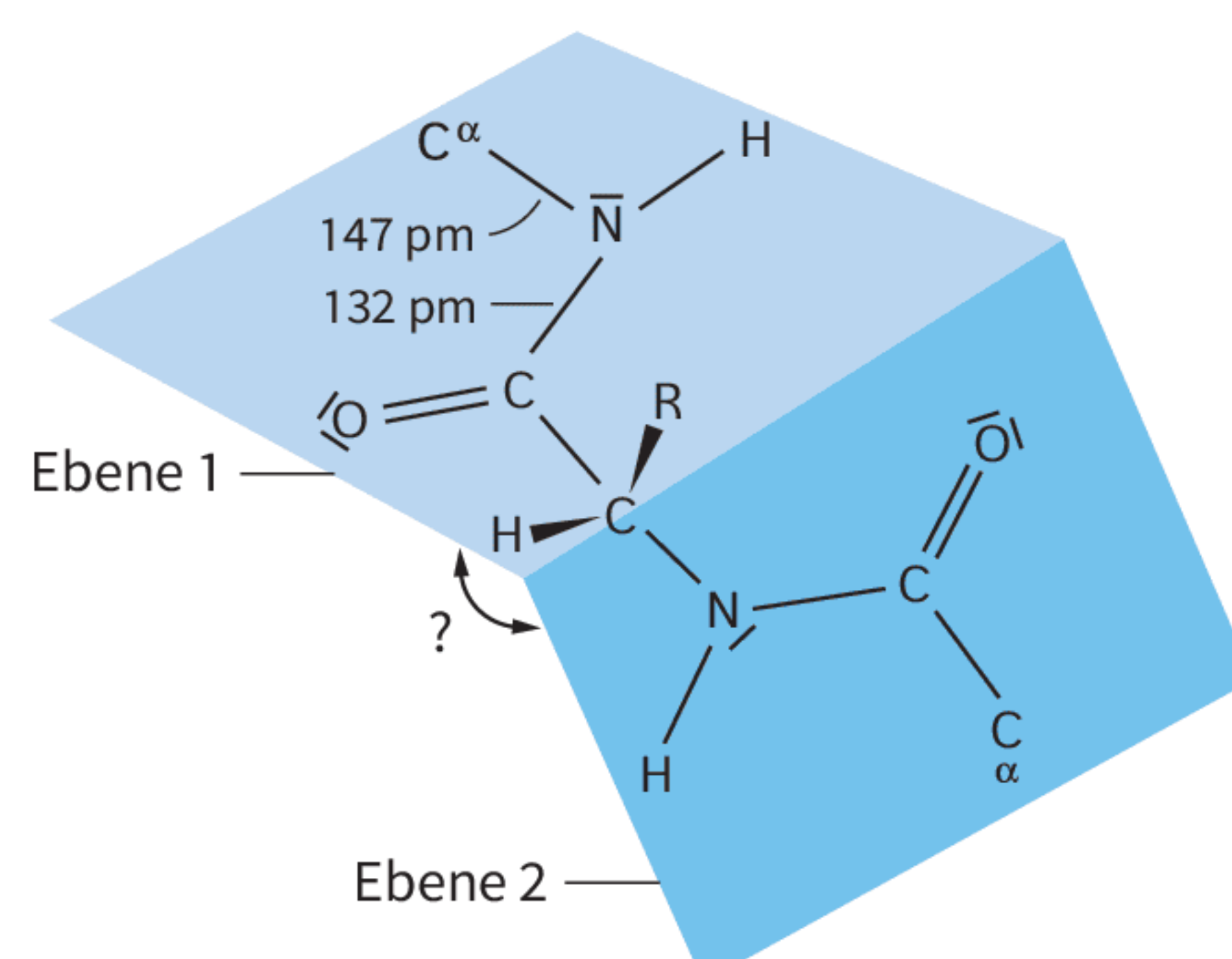


Aus den Grenzformeln folgt, dass die C–N-Bindung Doppelbindungscharakter hat und nicht frei drehbar ist. Die Atome der Peptid-Gruppe und die beiden benachbarten  $\alpha$ -C-Atome sind daher in einer Ebene angeordnet und bilden eine *starre Struktur*. In den Peptid-Molekülen sind die Peptid-Gruppen über die  $\alpha$ -C-Atome der Aminosäure-Bausteine miteinander verbunden. Ähnlich wie bei der *cis/trans*-Isomerie von Alkenen können die beiden  $\alpha$ -C-Atome zur C–N-Bindung einer Peptid-Gruppe *trans* oder *cis* angeordnet sein. In natürlichen Proteinen liegt aus sterischen Gründen immer

die *trans*-Form vor. Die planare Anordnung der Peptid-Gruppen beeinflusst die Struktur von Proteinen maßgeblich: Verformungen des Makromoleküls sind nur an den  $\alpha$ -C-Atomen möglich, da hier Bindungen tetraedisch angeordnet und die Molekülreste frei drehbar sind. Verglichen mit anderen Makromolekülen, wie beispielsweise denen von Polyethen oder PVC, ist die Anzahl der möglichen Konformationen bei Proteinen daher stark eingeschränkt.

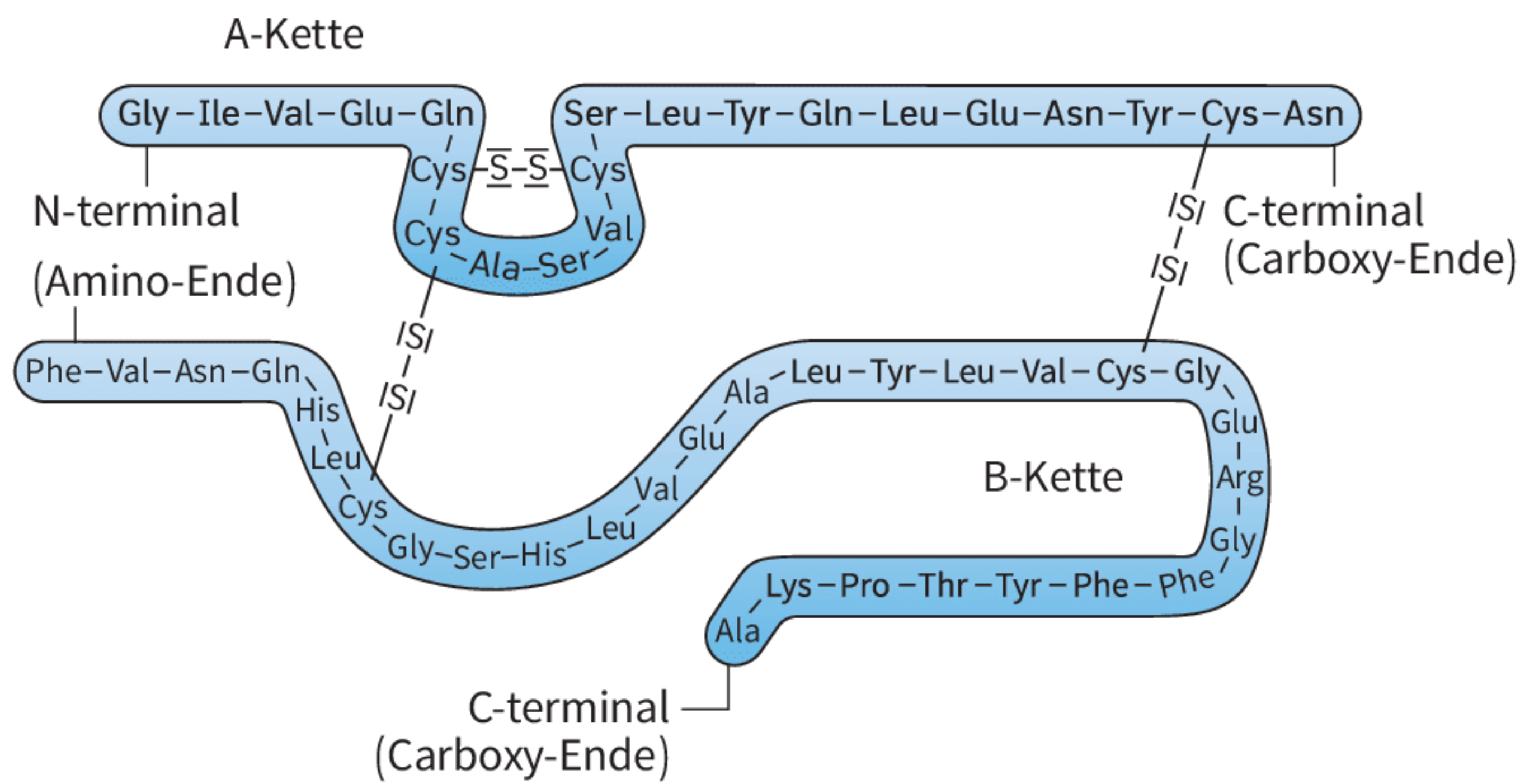
In Peptiden sind Aminosäuren über Peptid-Gruppen ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ) verbunden. Man unterscheidet nach der Zahl der verknüpften Aminosäuren Oligopeptide, Polypeptide und Proteine.

- 1 a) Geben Sie die Strukturformeln für die Dipeptide aus Glycin und Serin an – einmal als ungeladene Moleküle, einmal als Zwitterion. Kennzeichnen Sie die Peptidbindung sowie die C- und N-terminalen Aminosäuren.  
b) Begründen Sie, dass zwei Strukturen möglich sind.  
c) Bei der Bildung von Peptiden handelt es sich um eine Polykondensation, bei der sich Amide bilden. Erklären Sie diese Aussage.
- 2 Beschreiben Sie die folgende Abbildung. Geben Sie den Winkel zwischen zwei benachbarten Peptid-Ebenen an und leiten Sie daraus die Folgen für die Raumstruktur von Proteinen ab. Gehen Sie dabei auch auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen ein.

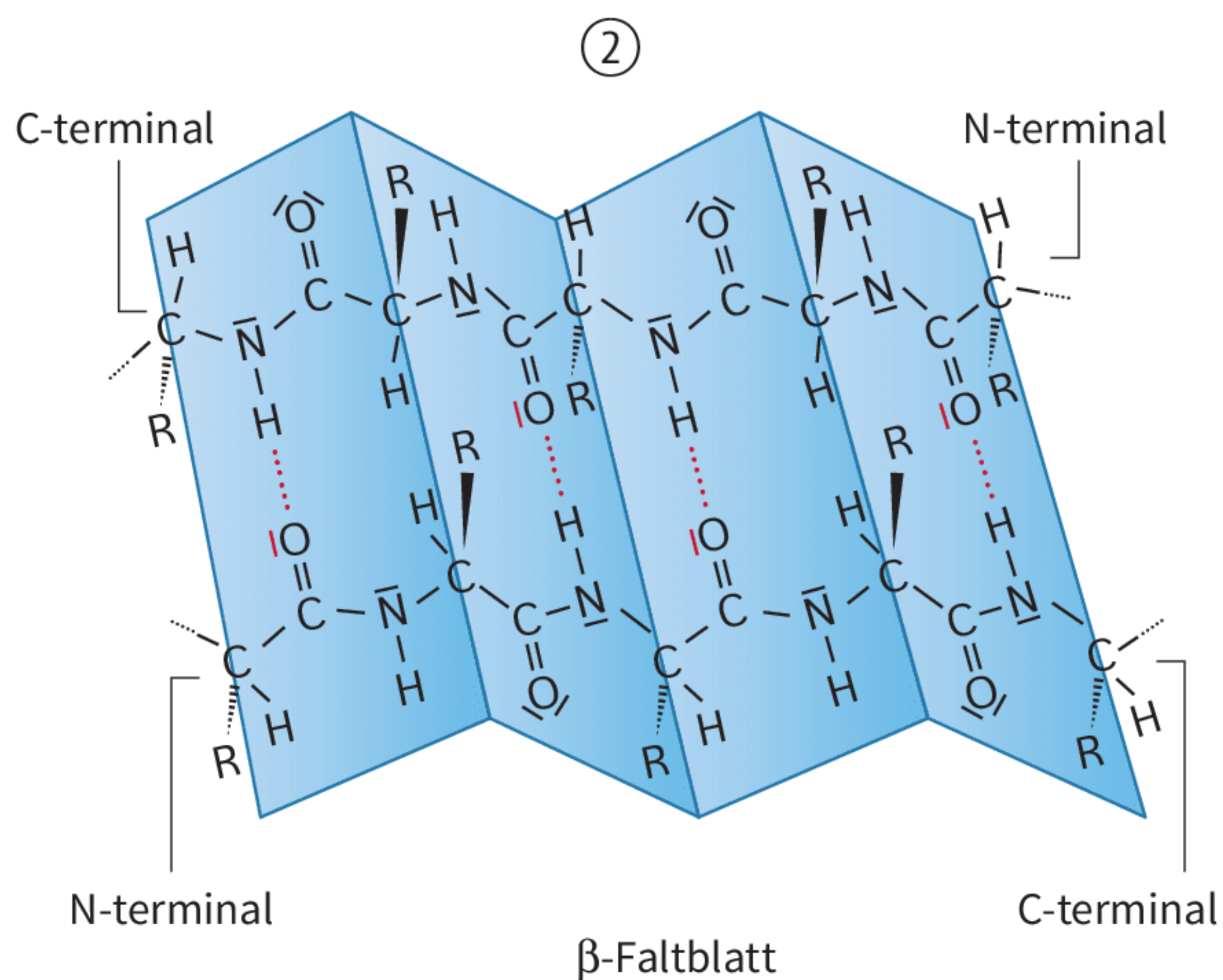
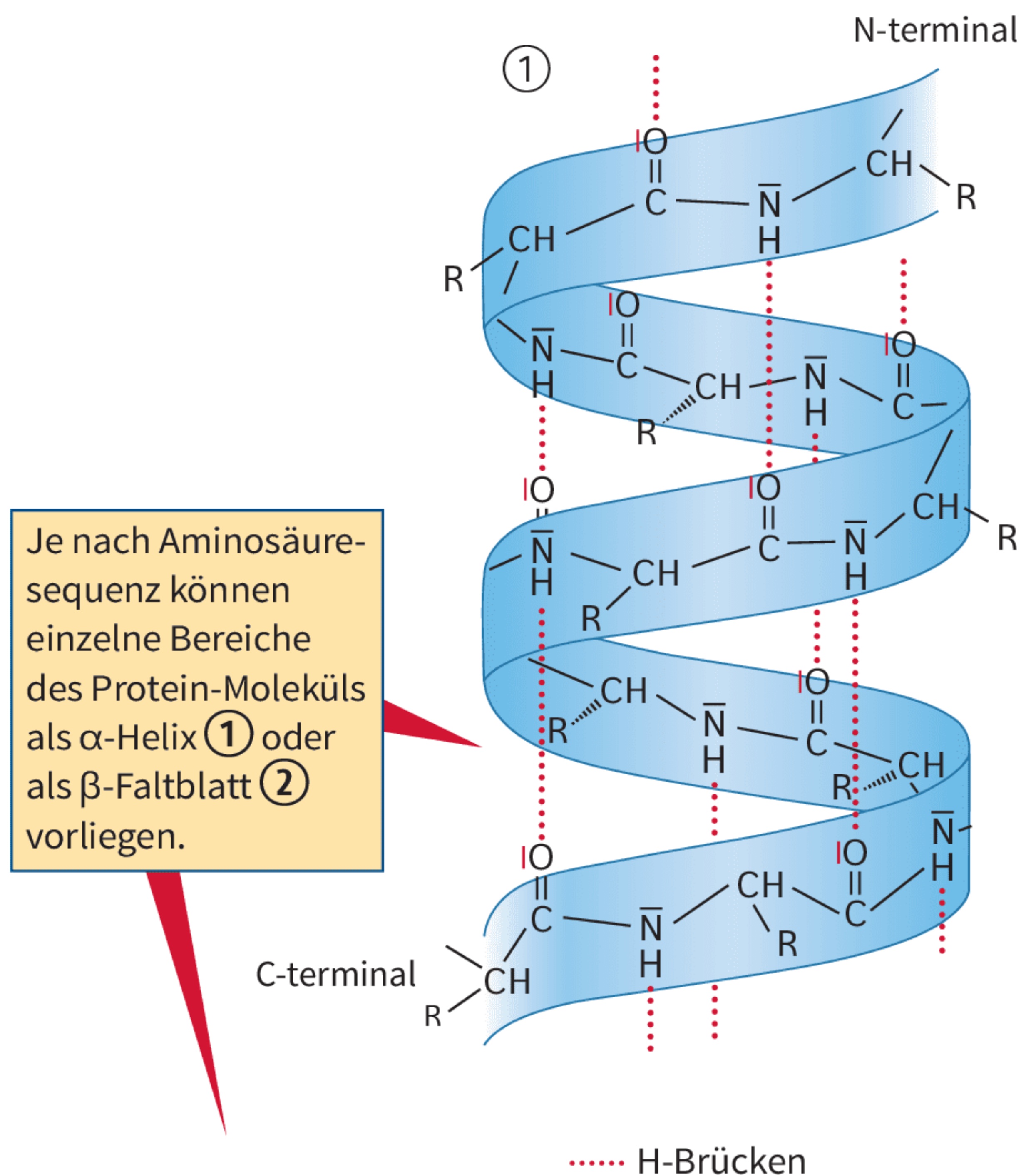




## 10.5 Die Struktur der Protein-Moleküle



1 Primärstruktur: Aminosäuresequenz im Rinder-Insulin



2 Sekundärstrukturen von Protein-Molekülen

Proteine bilden die größte und von der Funktion her vielfältigste Gruppe von Biomolekülen. So haben Strukturproteine in Zellen eine Gerüstfunktion, Tunnelproteine in Membranen steuern den Stofftransport und Enzyme katalysieren biochemische Reaktionen. Die biologische Funktion eines Proteins hängt dabei wesentlich von seiner räumlichen Struktur ab. Man unterscheidet zwischen *Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur*.

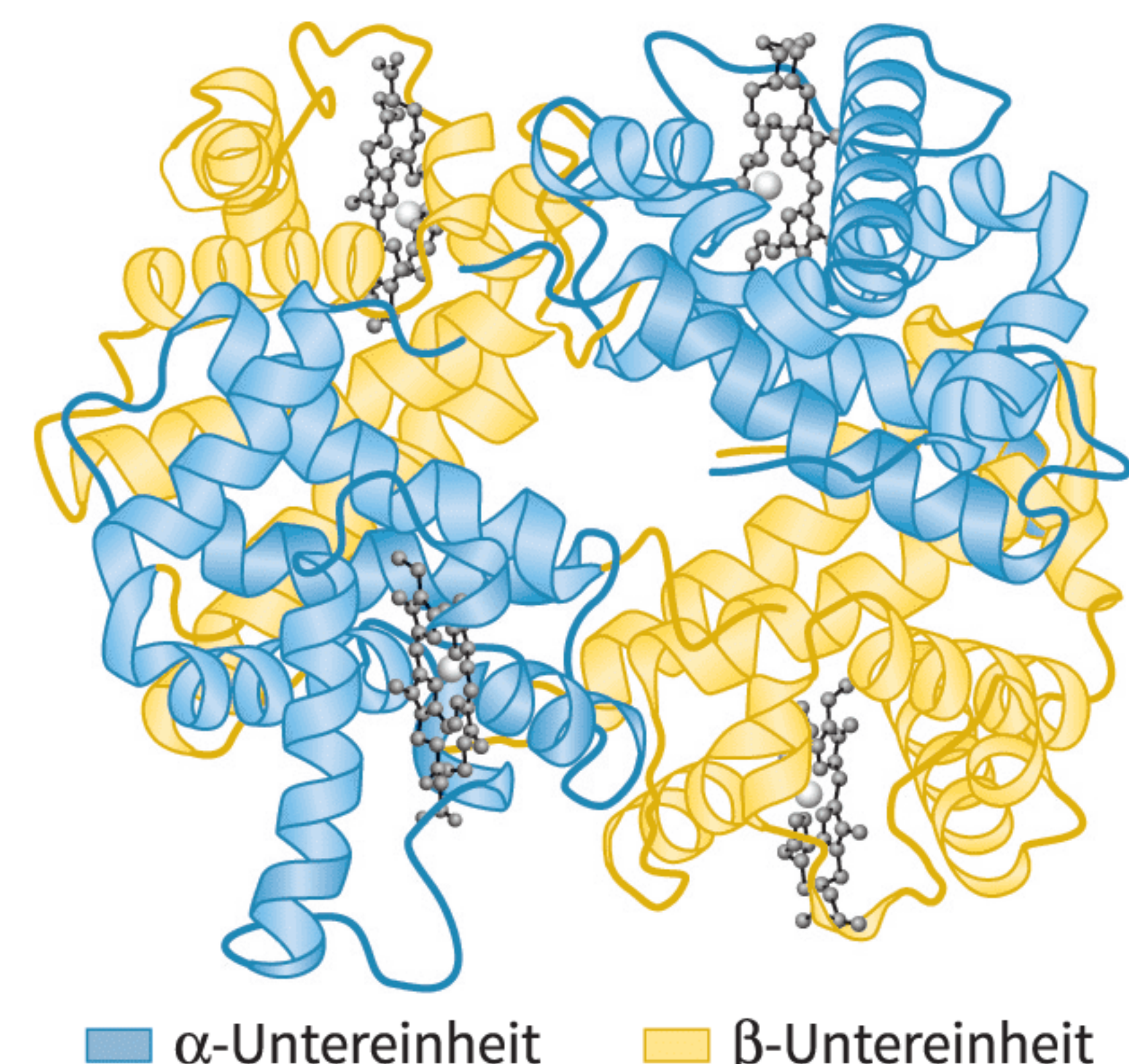
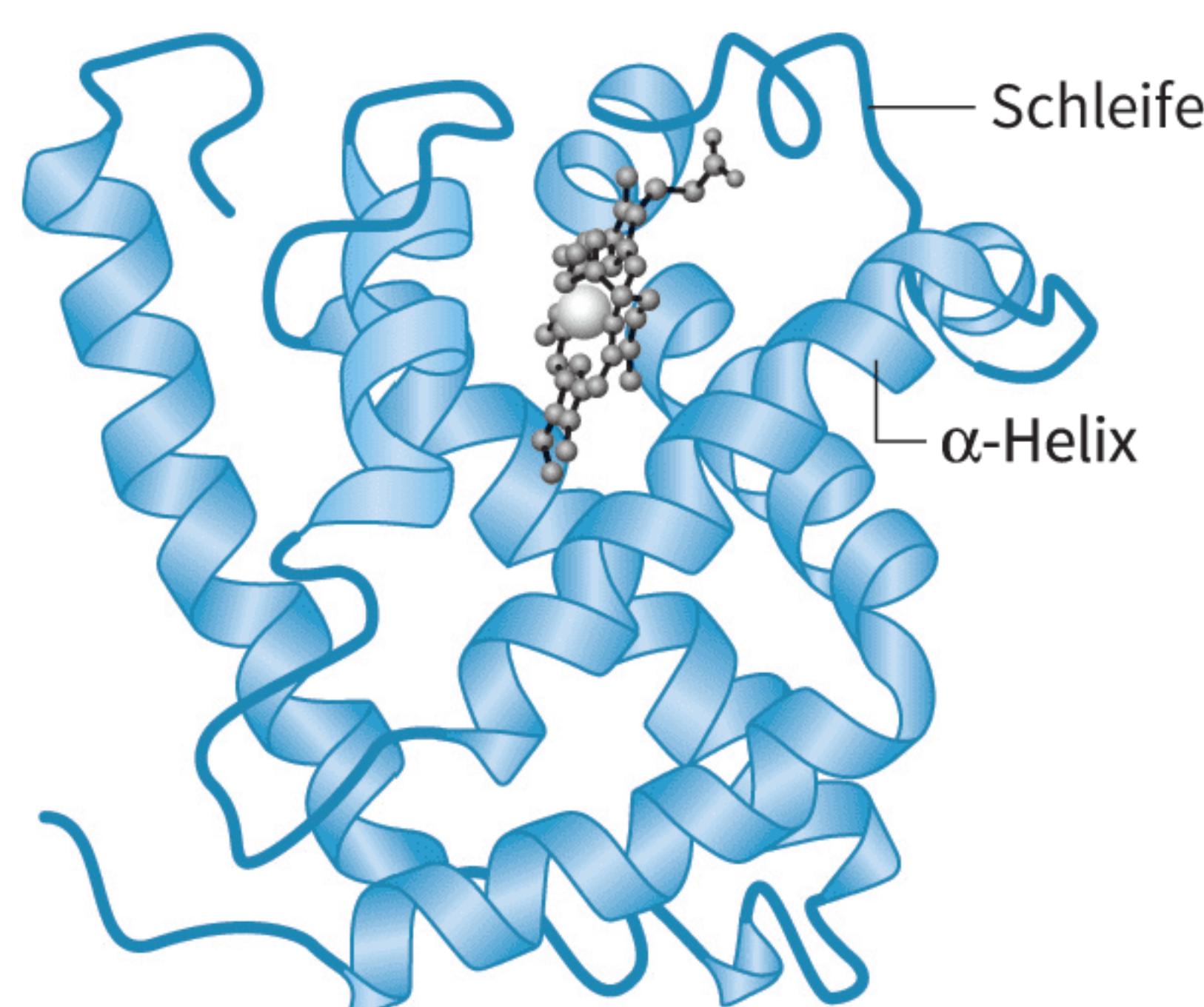
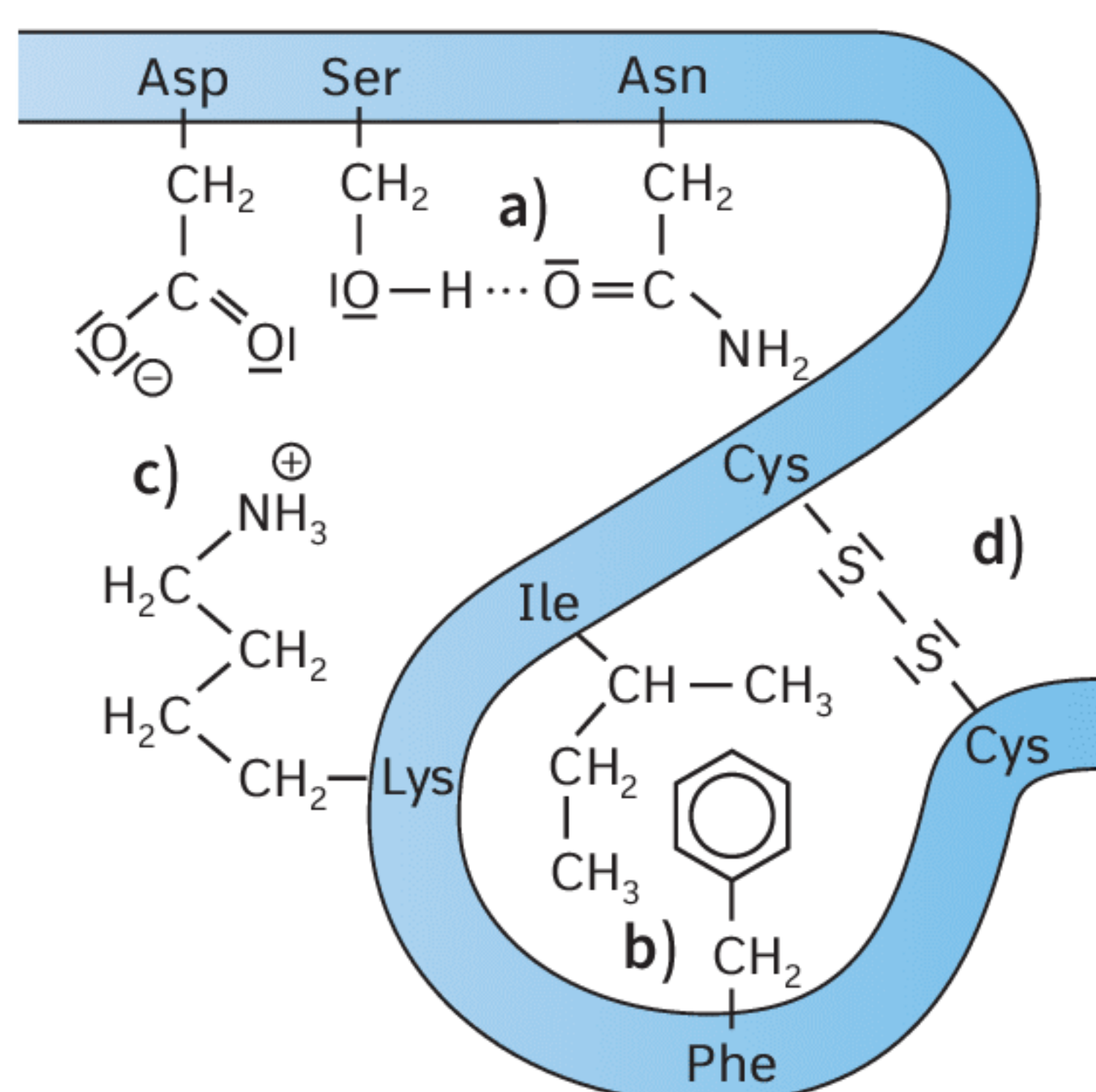
**Primärstruktur.** Die Reihenfolge der Aminosäure-Einheiten in einem Protein-Molekül, die **Aminosäuresequenz**, bildet die *Primärstruktur* des Proteins. Die Primärstruktur legt alle weiteren Raumstrukturen fest. Die erste Aufklärung einer Primärstruktur gelang 1951 Frederick SANGER. Er bestimmte die Aminosäuresequenz des Hormons *Insulin* (Abb.1). Heute ist die Sequenzanalyse von Proteinen Laborroutine.

**Sekundärstrukturen.** Da in Proteinen die Peptidbindung regelmäßig wiederkehrt, können sich zwischen nahe beieinander liegenden CO- und NH-Gruppen H-Brücken ausbilden. Dadurch entstehen regelmäßige dreidimensionale Strukturen, die *Sekundärstrukturen*. In Proteinen findet man zwei verschiedene Arten von Sekundärstrukturen: Bei der **α-Helix** ist die Polypeptidkette schraubenartig gewunden und bildet eine rechtsgängige Spirale (Abb.2 ①). Innerhalb der Spirale werden die Peptid-Gruppen benachbarter Windungen durch *intramolekulare* H-Brücken zusammengehalten. Der Abstand der Windungen beträgt 540 pm; auf eine Windung kommen 3,6 Aminosäure-Bausteine.

Die zieharmonikaartig gefaltete Fläche des **β-Faltblatts** ist die zweite Sekundärstruktur bei Proteinen ②. Die Peptidbindungen von nahe beieinander liegenden, parallel oder antiparallel angeordneten Kettenabschnitten wechselwirken über *intermolekulare* H-Brücken. Beide Sekundärstrukturen können in einem Protein auftreten – häufig getrennt durch nach außen gerichtete Kehlen und Schleifen.

**Tertiärstruktur.** Die Seitenketten der Aminosäure-Bausteine ragen aus der α-Helix nach außen. Im β-Faltblatt befinden sich die Seitenketten auf beiden Seiten der Faltblattebene. Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten führen zu Auffaltungen der Sekundärstrukturen und ergeben so die eigentliche Raumstruktur des Protein-Moleküls, die *Tertiärstruktur*. Dabei unterscheidet man verschiedene Arten von Wechselwirkungen und Bindungen, die die Tertiärstruktur stabilisieren (Abb.3). Eine besondere Bedeutung haben dabei die *Disulfidbrücken* (–S–S–). Diese Einfachbindungen entstehen durch Redoxreaktionen zwischen den SH-Gruppen zweier Cystein-Bausteine.





### 3 Stabilisierung von Tertiärstrukturen

### 4 Tertiärstruktur des Myoglobins

### 5 Quartärstruktur des Hämoglobins

Die Tertiärstruktur beeinflusst maßgeblich die Löslichkeit eines Proteins in Wasser. Kugelförmige Protein-Moleküle (*Globuläre Proteine*) wie das *Myoglobin* sind meist wasserlöslich, die lang gestreckten Moleküle der *Faserproteine* dagegen nicht. Das *Myoglobin*-Molekül besteht aus einer einzigen Polypeptidkette aus 153 Aminosäure-Bausteinen. Die Sekundärstruktur weist acht  $\alpha$ -Helix-Abschnitte auf; die Bereiche dazwischen bilden Schleifen aus (Abb. 4). In den Helices ragen polare und ionische Seitenketten nach außen. Sie gehen mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen H-Brücken ein und bewirken so die Löslichkeit in Wasser. Unpolare Seitenketten finden sich überwiegend im Innern des Proteins.

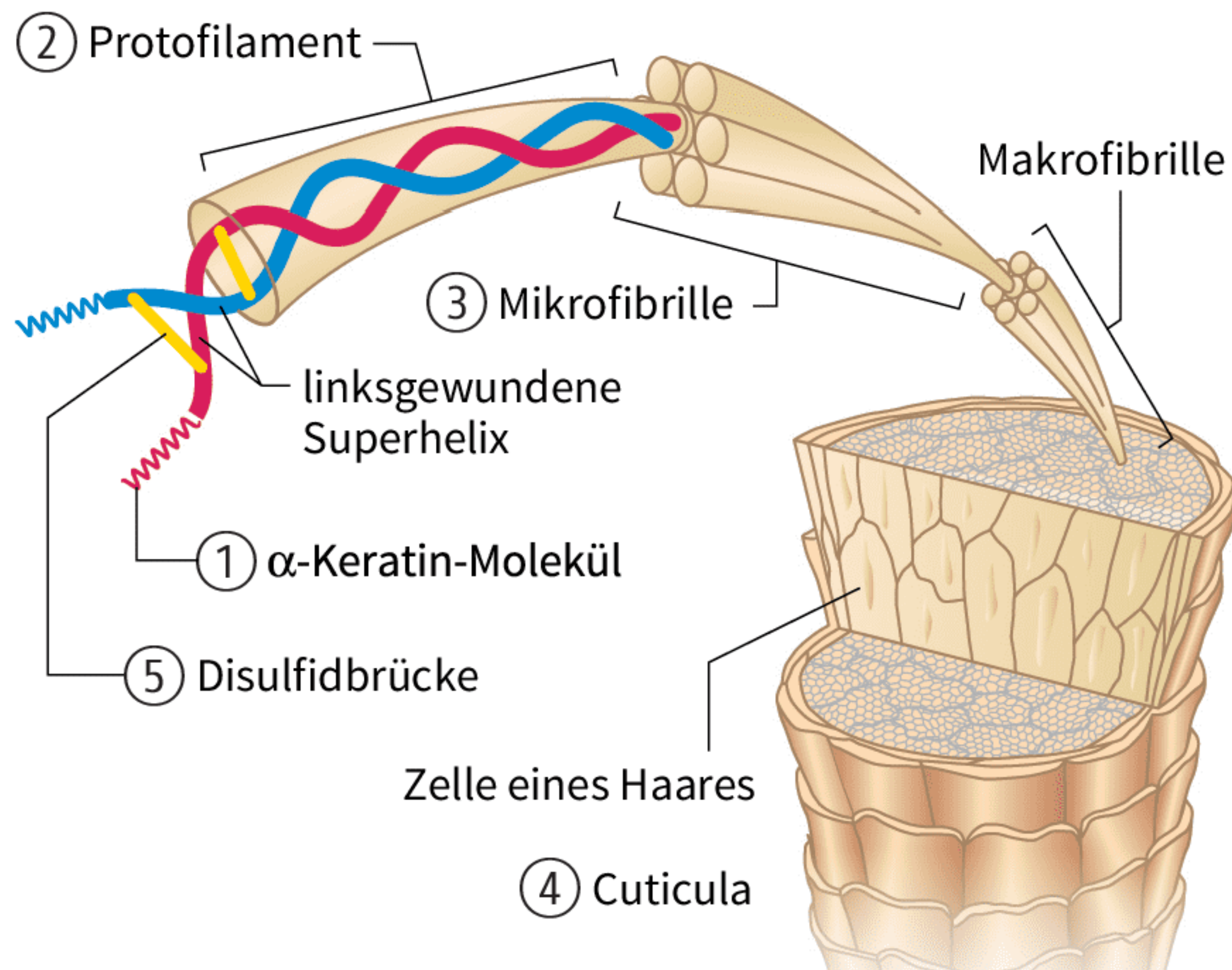
**Quartärstruktur.** Zahlreiche Proteine bestehen nicht nur aus *einer* Polypeptidkette, sondern aus mehreren Ketten, die über die gleichen Bindungen und Wechselwirkungen zusammengehalten werden wie die Tertiärstruktur. Man spricht dann von einer *Quartärstruktur*. Ein Beispiel ist das *Hämoglobin*, das im Blut  $\text{O}_2$ -Moleküle transportiert (Abb. 5). In den Molekülen lagern sich zwei Peptidketten aus je 141 Aminosäure-Bausteinen und zwei Peptidketten aus je 146 Aminosäure-Bausteinen zu einer Quartärstruktur zusammen.

**Denaturierung.** Unter biologischen Bedingungen bildet sich bei gleicher Primärstruktur immer die gleiche charakteristisch gewundene und gefaltete dreidimensionale *Tertiärstruktur* des Proteins aus. Durch Erhitzen, starke Änderung des pH-Werts, Lösemittel wie Ethanol oder durch Schwermetall-Ionen verlieren Proteine die natürliche Tertiärstruktur – sie *denaturieren*.

Die Primärstruktur eines Proteins ist seine Aminosäuresequenz. Die  $\alpha$ -Helix und die  $\beta$ -Faltblattstruktur sind Sekundärstrukturen. Der räumliche Bau wird durch die Tertiärstruktur beschrieben.

- 1 a) Beschreiben Sie am Beispiel des Insulins (Abb. 1, Partner A) und des Hämoglobins (Abb. 5, Partner B) die verschiedenen Strukturen eines Proteins. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse.  
b) Fertigen Sie gemeinsam Modelle an, mit denen Sie die Raumstrukturen von Proteinen vereinfacht darstellen können. Als Materialien eignen sich beispielsweise schmale Papierstreifen oder auch Geschenkband.  
c) Erklären Sie die folgende Aussage eines Biochemikers: *Bereits die Aminosäuresequenz eines Proteins legt dessen räumlichen Bau fest.*
- 2 a) Geben Sie zu den Buchstaben in Abb. 3 die Arten der Bindungen und Wechselwirkungen innerhalb eines Protein-Moleküls an, die zur Tertiärstruktur führen. Geben Sie auch die Seitenketten an, zwischen denen die Bindungen und Wechselwirkungen auftreten.  
b) Erklären Sie, weshalb die Bildung von Disulfidbrücken aus SH-Gruppen eine Redoxreaktion ist.
- 3 Aminosäure-Bausteine mit sperrigen Seitenketten wie die von Tryptophan oder Arginin stören die helicale Anordnung. Die  $\alpha$ -Helix wird dann durch ungeordnete Bereiche unterbrochen.  
a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Aminosäure-Moleküle. Ordnen Sie sie einer Aminosäureklasse zu.  
b) Erklären Sie mit der Struktur die obere Aussage.
- 4 Proteine sind nur bei intakter Tertiär- und Quartärstruktur biologisch wirksam.  
a) Erklären Sie, worauf die Löslichkeit der Proteine in Wasser beruht.  
b) Proteine können durch Zugabe von Ammoniumsulfat  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  gefällt werden, ohne dass deren Funktion beeinträchtigt wird. Dieses Verfahren dient der Isolierung von Proteinen aus Zellfragmenten. Erklären Sie diese reversible Denaturierung.  
c) Erklären Sie den Vorgang der Denaturierung eines Proteins mithilfe Ihrer Modelle aus Aufgabe 1b).



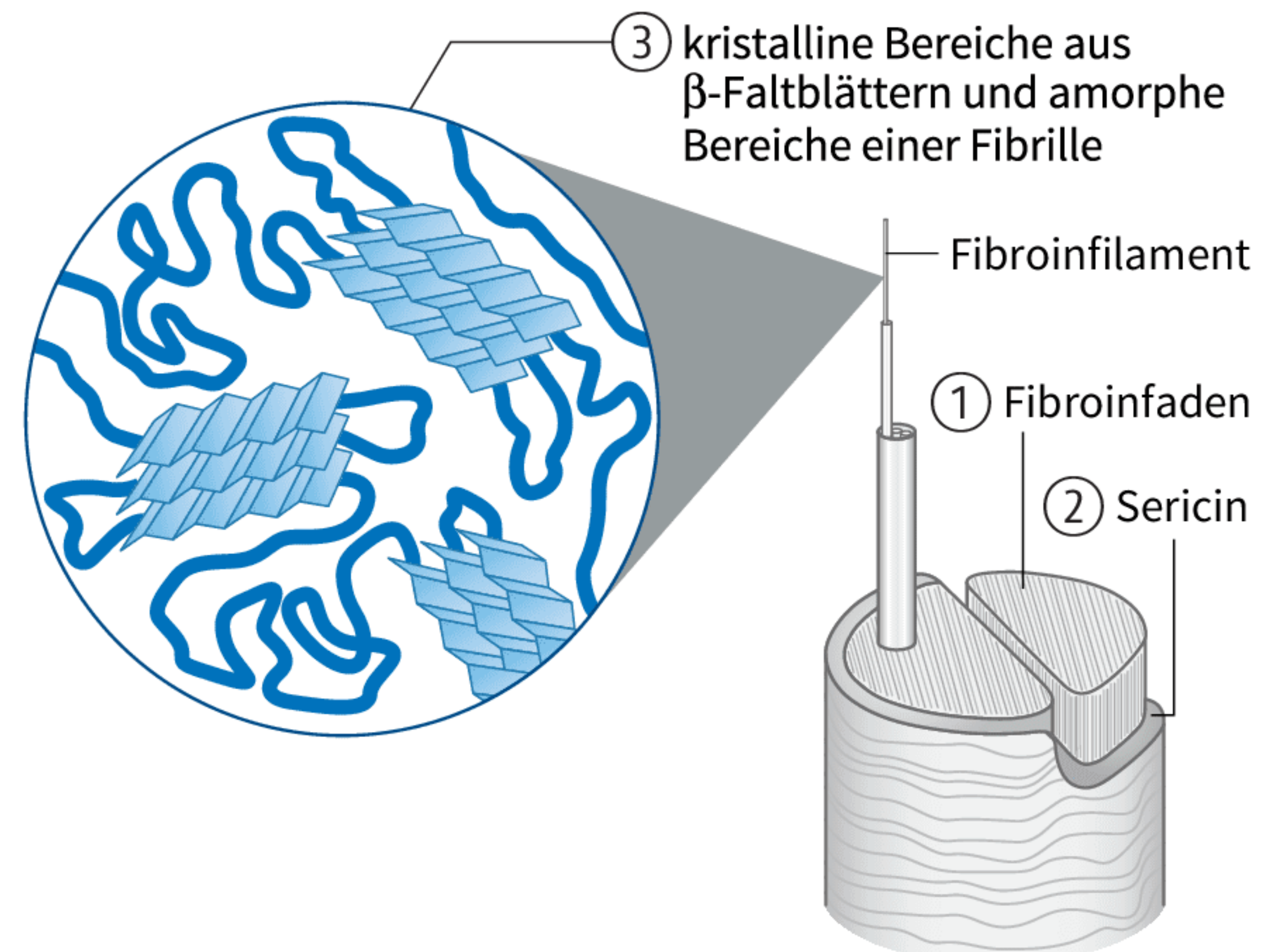


1 Aufbau einer Wollfaser

Faserproteine spielen eine wichtige Rolle für den Aufbau von Haut, Haaren, Knochen und Sehnen. Sie bestehen aus langgestreckten Aminosäureketten, in denen sich bestimmte Aminosäuresequenzen wiederholen. Beispiele für tierische Faserproteine sind Kollagen, Wolle, Seide und Spinnenseide.

**Kollagen.** Das häufigste Faserprotein im tierischen und menschlichen Organismus ist das Kollagen. Kennzeichnend an der Aminosäurekette des Kollagens ist, dass sich eine Dreiersequenz aus Glycin- und Prolin-Bausteinen sowie einem beliebigen weiteren Aminosäure-Baustein wiederholt. Die Sekundärstruktur ist eine besondere Helix mit nur drei Aminosäure-Bausteinen pro Windung. Drei dieser Helices sind kabelartig zu einer *Tripelhelix* umeinander gewunden und bilden ein etwa 280 nm langes Kollagen-Molekül. Hunderte miteinander vernetzte Tripelhelices bilden eine Kollagen-Fibrille. Kollagenfasern sind durch diese Struktur sehr fest und nur wenig dehnbar.

**Wolle.** Als Wolle bezeichnet man die weichen Haare des Fells einiger Säugetiere, insbesondere die vom Schaf. Wolle besteht aus Keratin, einem Faserprotein mit einer  $\alpha$ -Helix als Sekundärstruktur (Abb. 1 ①). Je zwei  $\alpha$ -Helices sind umeinander gewunden und bilden als Tertiärstruktur eine *Superhelix*. Zwei dieser Superhelices umwinden sich zu einem *Protofilament* (②). Acht Protofilamente bilden eine Art Kabel, die *Mikrofibrille* (③). Diese ist im Elektronenmikroskop im Längsschnitt der Faser zu erkennen. Den Abschluss der Wollfaser bildet die aus dachziegelartig angeordneten Plättchen bestehende *Schuppenschicht* (Cuticula) (④). Diese schützende Schicht ist von Fettsäure-Molekülen bedeckt. Feine Wolle ist gekräuselt und sehr elastisch. Dies lässt sich mit den Bindungen und Wechselwirkungen zwischen



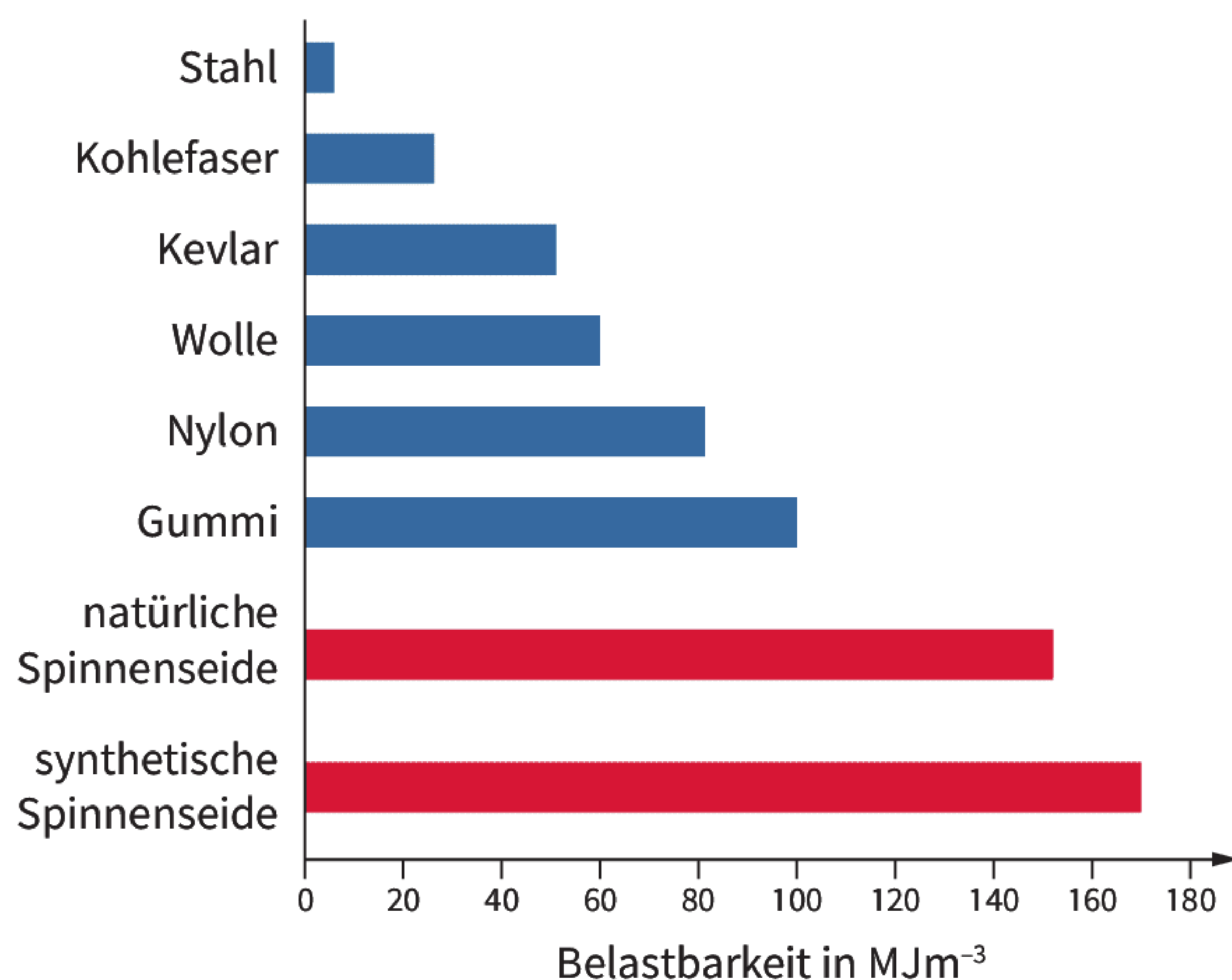
2  $\beta$ -Faltblatt und Aufbau eines Rohseidenfadens

den Helices erklären: Neben Van-der-Waals-Kräften und H-Brücken werden die Helices vornehmlich über sehr beständige Disulfidbrücken miteinander verknüpft (⑤). Beim Strecken von Wolle werden die schwachen Wechselwirkungen gelöst; die Helices können ein Stück aneinander vorbeigleiten. Die stärkeren Disulfidbrücken bleiben erhalten und bewirken, dass die Faser in die ursprüngliche Form zurückkehrt, sobald die Zugwirkung nachlässt. Wolle kann von allen Textilfasern am meisten Wasser aufnehmen und lässt sich kaum elektrostatisch aufladen. Gegenüber schwach sauren Lösungen ist Wolle weitaus weniger empfindlich als pflanzliche Fasern, die schon bei pH-Werten unter 4 hydrolysieren. Alkalische Lösungen greifen Wolle jedoch an. Starke mechanische Beanspruchung, hohe UV-Strahlung oder Hitze schädigen die Oberfläche der Wollfasern und führen zum Vergilben der Wolle.

**Seide.** Neben Wolle wird auch Seide als Textilfaser verwendet. Seide wird aus den Kokons der Seidenspinnerraupe gewonnen. Der Rohseidenfaden besteht aus einem Doppelfaden, dem *Fibroin* (Abb. 2 ①). Beide Fäden werden von einem eiweißhaltigen Leim umgeben, dem *Sericin* (②). Dieser lässt sich durch eine heiße Seifenlösung ablösen, wodurch die Faser dann ihren charakteristischen Glanz erhält. Im Vergleich zu Wollfasern sind Seidenfasern weniger dehnbar und elastisch. Hohe UV-Strahlung oder Hitze greifen auch bei Seide die Oberfläche an und lassen Seide vergilben. Bei mechanischer Beanspruchung raut die Oberfläche auf; die Faser verliert ihren Glanz und wird stumpf.

Das Spinnprotein der Seidenraupe ist über weite Strecken aus der Abfolge Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala von Aminosäuren aufgebaut und enthält im Gegensatz zur Wolle keine Disulfidbrücken. Die Tertiärstruktur besteht überwiegend aus  $\beta$ -Faltblattstrukturen (③). Es bilden





### 3 Belastbarkeit verschiedener Materialien

sich Stapel aus Faltblättern, da sich zwischen den NH-Gruppen und den CO-Gruppen benachbarter Faltblätter H-Brücken ausbilden. So entstehen trotz fehlen der Disulfidbrücken recht reißfeste und glatte Fasern.

**Spinnenseide.** Über mehrere Spinndrüsen kann eine Spinne Fäden mit erstaunlichen mechanischen Eigenschaften produzieren. Der Abseilfaden ist etwa 15-Mal so reißfest wie ein Stahldraht mit gleichem Faserdurchmesser, die Fangfäden im Inneren des Netzes sind elastisch wie Gummi und dabei doppelt so zugfest wie Polyamidfasern (Abb. 3).

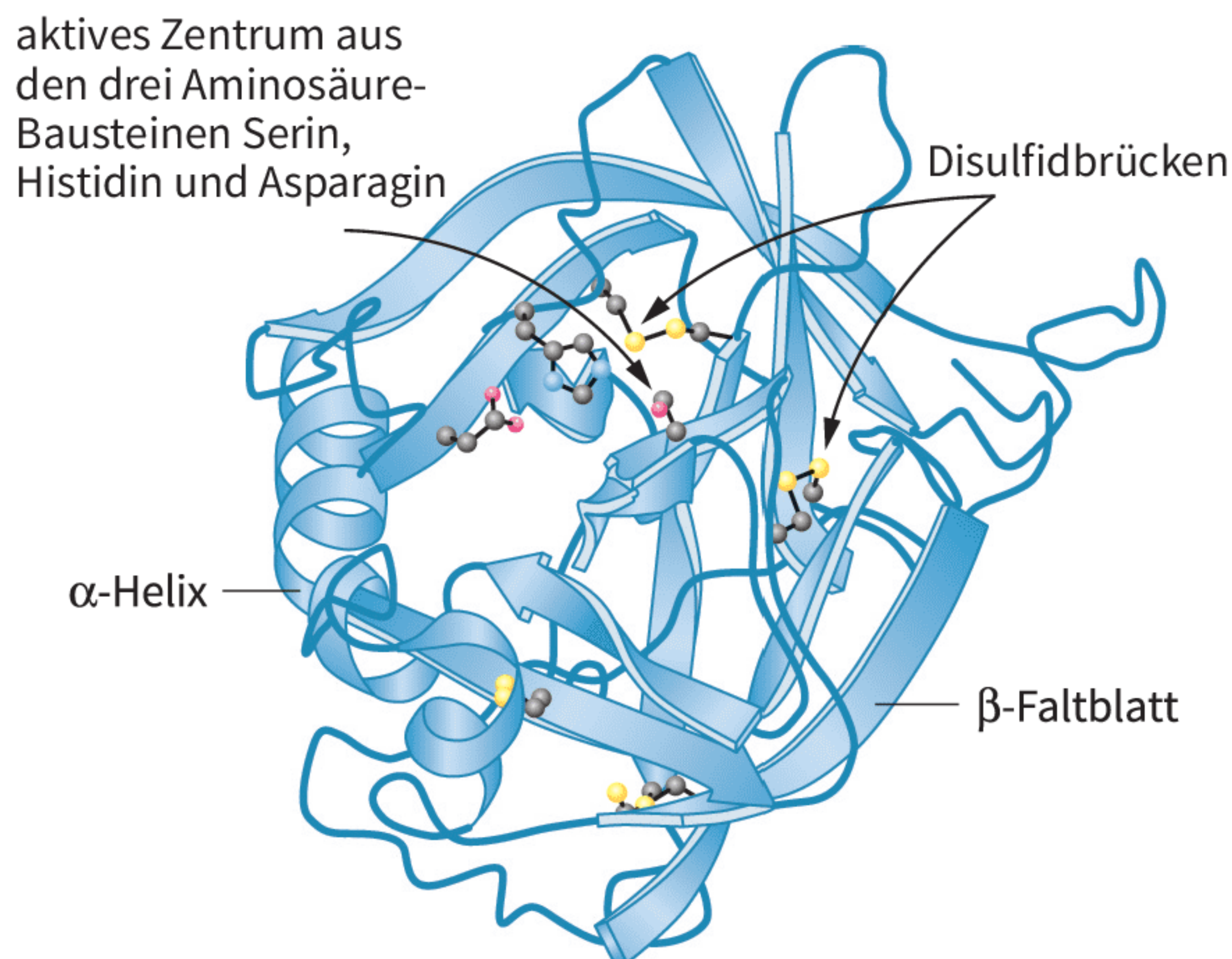
Spinnenseide besteht aus Proteinfasern mit einem hohen Anteil an Glycin- und Alanin-Bausteinen. Die mechanischen Eigenschaften der Spinnenseide beruhen vor allem auf den unterschiedlichen  $\beta$ -Faltblattstrukturen: Die inneren Bereiche eines Fadens sind eher geordnet (kristallin) und parallel zur Faserachse ausgerichtet. Um diese Bereiche herum befindet sich eine Matrix aus weniger geordneten (amorphen) Aminosäureketten.

Aufgrund ihrer Eigenschaften ist Spinnenseide für die Industrie von großem Interesse und könnte für Airbags, schusssichere Westen oder elastischen Beton genutzt werden. In der Medizin wird Spinnenseide aktuell in der Wundheilung und für Implantate erprobt, da die Fasern bisher keine Entzündungen oder Abstoßungsreaktionen hervorrufen. Als Operationsnäthgarne sind Spinnenseidenfäden fest und antiseptisch. Spinnen lassen sich allerdings nicht wie die Seidenspinnerräupen in Massen halten. Für den industriellen Einsatz wird daher *synthetische Spinnenseide* erzeugt. Die Seidenproteine werden dabei von genetisch veränderten Bakterien produziert. Nach der Aufbereitung können dann maschinell Fäden gesponnen werden.

Wolle, Seide und Spinnenseide sind Proteinfasern, die als Helices oder Faltblattstrukturen vorkommen. Sie sind reißfest aber empfindlich gegenüber alkalischen Lösungen.

- 1 a) Erläutern Sie die besondere Reißfestigkeit von Faserproteinen (Partner A: Kollagen, Partner B: Wolle, Partner C: Seide). Vergleichen Sie hierzu den Aufbau der Fasern in Abb. 1 und 2 leiten Sie daraus die gemeinsamen strukturellen Besonderheiten ab.  
b) In der Struktur von Faserproteinen wiederholen sich häufig spezifische Aminosäuresequenzen. Begründen Sie diese Aussage an Beispielen und erklären Sie daran den Einfluss auf die Reißfestigkeit der Fasern.
- 2 Bei der industriellen Verarbeitung von Wolle und Seide fallen die Nebenprodukte Lanolin (Wollfett) und Sericin an. Informieren Sie sich über Zusammensetzung, Eigenschaften und Einsatzbereiche für Lanolin (Partner A) und Sericin (Partner B). Fassen Sie Ihre Ergebnisse auf einem Plakat zusammen.
- 3 Wird Wolle unter starker mechanischer Beanspruchung in einer warmen, alkalischen Seifenlösung gewaschen, spreizen sich die Schuppen ab, verhaken miteinander und führen zum Verfilzen der Fasern.  
a) Erklären Sie die Empfindlichkeit von Wolle gegenüber alkalischen Lösungen auf molekularer Ebene.  
b) Zeichnen Sie Ihre Vorstellung zum Verfilzen von Wolle. Nutzen Sie hierzu auch Abb. 1.  
c) Schlagen Sie eine Veränderung der Faseroberfläche vor, die die Filzneigung herabsetzt und begründen Sie Ihren Vorschlag. Leiten Sie aus Ihren Angaben Regeln für das schonende Waschen von Wollmaterialien ab.
- 4 Aus einem Buch für Friseurinnen und Friseure:  
*Um Locken oder Wellen zu erzeugen, müssen Bindungen im Keratin geöffnet und neu ausgebildet werden. Kurzzeitige Haarumformungen wie Föhnfrisuren und Wasserwellen halten nur bis zur nächsten Haarwäsche. Die Dauerwelle ist eine Umformung, die erst im nachgewachsenen Haar nicht mehr vorliegt. Für die Dauerwelle werden die Haare durch Lockenwickler in Form gebracht und dann mit einem reduzierend wirkendem Wellmittel (schwach alkalische Lösung von Ammoniumthioglycolat) behandelt. Abschließend erfolgt eine Oxidation mittels Wasserstoffperoxidlösung. Die Reaktion kann durch Wärme beschleunigt werden.*  
a) Erklären Sie mithilfe von Abb. 1, welche Art von Wechselwirkungen und Bindungen im Keratin für welche Umformung verantwortlich sind.  
b) Skizzieren Sie die bei der Herstellung einer Dauerwelle ablaufenden Reaktionen. Erläutern Sie die Bedeutung der Schritte.





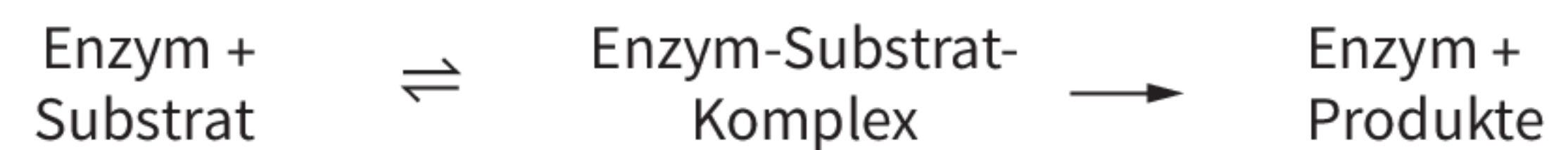
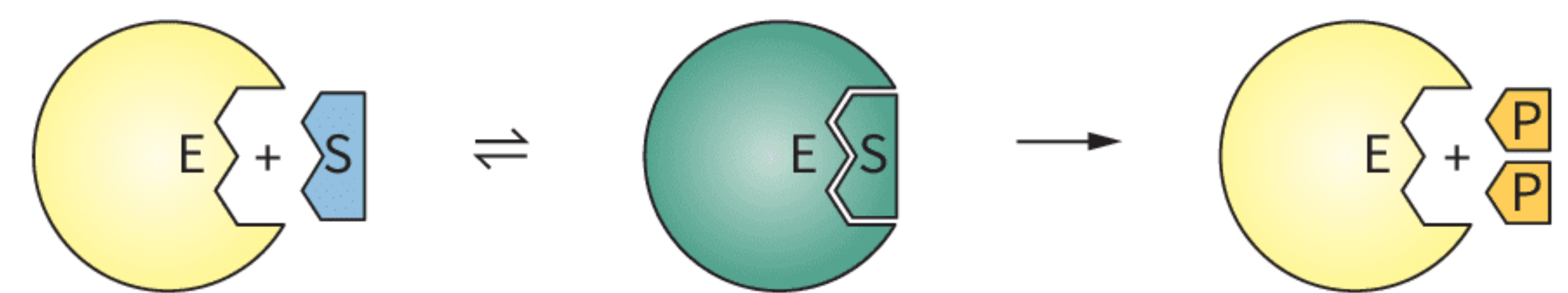
1 Bändermodell des Verdauungsenzyms Chymotrypsin

Viele globuläre Proteine wirken als *Enzyme* (griech. *enzymos*: Sauerteig). Diese **Biokatalysatoren** sorgen dafür, dass Stoffwechselreaktionen auch bei den vergleichsweise niedrigen Temperaturen des Organismus hinreichend schnell ablaufen. Enzyme setzen die Aktivierungsenergie einer Reaktion herab und erhöhen damit die Reaktionsgeschwindigkeit.

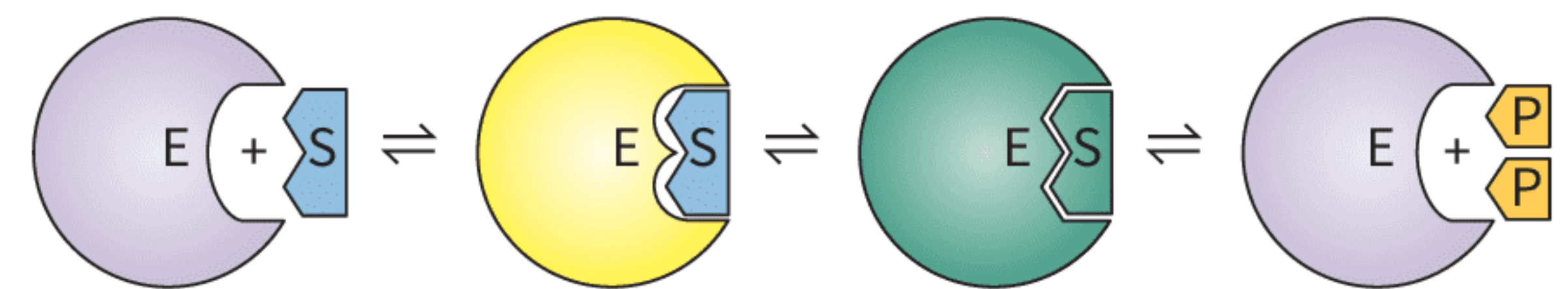
**Aufbau von Enzymen.** Jedes Enzym besitzt durch Auf-faltungen der Polypeptidkette zur Tertiärstruktur eine taschenartige Vertiefung mit einer charakteristischen Raumstruktur und einer besonderen Reaktivität – das **aktive Zentrum** (Abb.1). Die Aminosäure-Bausteine im aktiven Zentrum können über ihre Seitenketten mit Molekülen wechselwirken, deren Molekülstruktur und Polarität zum aktiven Zentrum passen. Allgemein bezeichnet man Stoffe, deren Moleküle eine zum aktiven Zentrum *komplementäre* Raumstruktur besitzen und deren Reaktionen von einem Enzym katalysiert werden können, als **Substrate**. Weil Enzyme nur bestimmte Substrate anlagern können, bezeichnet man sie als **substratspezifisch**. Die Wechselwirkungen zwischen dem aktiven Zentrum und dem Substrat erfolgen dabei über Ionenbindungen, H-Brücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Zusammensetzung der Aminosäure-Bausteine im aktiven Zentrum bestimmt zudem die Reaktion, durch die Substrat umgesetzt wird. Enzyme sind daher **wirkungsspezifisch**.

**Verlauf einer Enzymreaktion.** Im ersten Schritt jeder enzymatischen Reaktion bildet sich durch Anlagerung des Substrats an das aktive Zentrum ein **Enzym-Substrat-Komplex** als Zwischenstufe (Abb.2). Nach der katalytischen Reaktion lösen sich die gebildeten Produkte vom Enzym. Das Enzym liegt wieder unverändert vor und kann erneut ein Substrat-Molekül binden.

### ① Schlüssel-Schloss-Modell



### ② Induced-fit-Modell



2 Modelle zur Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes

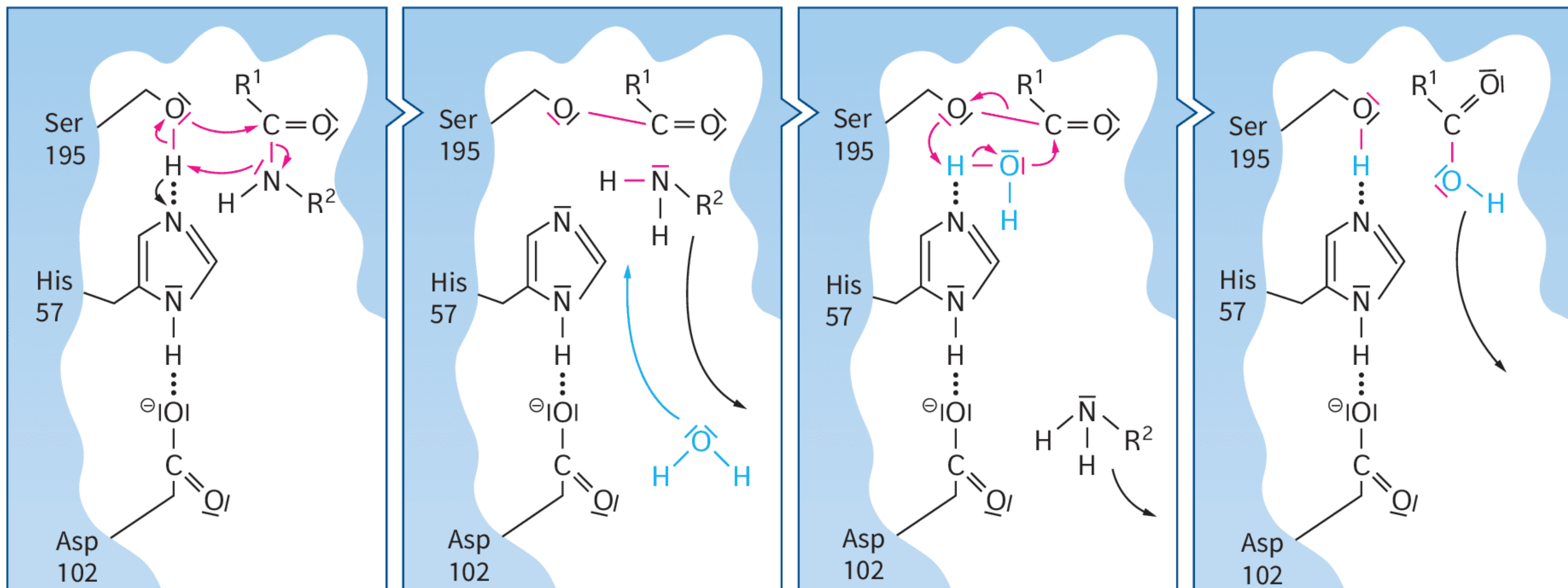
Emil FISCHER veranschaulichte 1894 die Anlagerung des Substrats an das Enzym mit dem **Schlüssel-Schloss-Modell** ①. Nur ein bestimmter Schlüssel, das Substrat, passt in das entsprechende Schloss, das Enzym. Die Form des aktiven Zentrums liegt nach dem Schlüssel-Schloss-Modell auch ohne Substrat bereits vor. Diese Vorstellung wurde 1959 von Daniel KOSHLAND durch das **Induced-fit-Modell** (*Modell der induzierten Anpassung*) verfeinert ②. Die Bindung des Substrats bewirkt über Wechselwirkungen eine Veränderung der Raumstruktur des aktiven Zentrums. Erst im Enzym-Substrat-Komplex liegen komplementäre Strukturen zwischen Substrat und aktivem Zentrum vor.

**Benennung und Einteilung der Enzyme.** Die Bezeichnungen vieler Verdauungsenzyme wie Pepsin oder Chymotrypsin stammen aus einer Zeit, in der man noch wenig über diese Biokatalysatoren wusste. Heute leitet sich der Name eines Enzyms von seinem Substrat und/oder von der Art der katalysierten Reaktion ab. An diesen Wortteil wird die Endsilbe *-ase* angehängt. So ist Maltase das Enzym, das Maltose (Malzzucker) spaltet.

Aufgrund der Wirkungsspezifität teilt man Enzyme nach der Art der katalysierten Reaktion in sechs Klassen ein:

- *Hydrolasen* katalysieren hydrolytische Spaltungen.
- *Oxidoreduktasen* katalysieren die Übertragung von H-Atomen oder Elektronen (Redoxreaktionen).
- *Transferasen* katalysieren die Übertragung funktioneller Gruppen wie beispielsweise Amino-Gruppen.
- *Isomerasen* katalysieren Umwandlungen zwischen Isomeren.
- *Lyasen* katalysieren die Spaltung von Molekülen sowie Synthesen ohne Beteiligung von ATP.
- *Ligasen* katalysieren die Ausbildung von Elektronenpaarbindungen unter Spaltung energiereicher Phosphate (ATP).





3 Enzymatische Spaltung einer Eiweißkette durch Chymotrypsin (vereinfachte Darstellung)

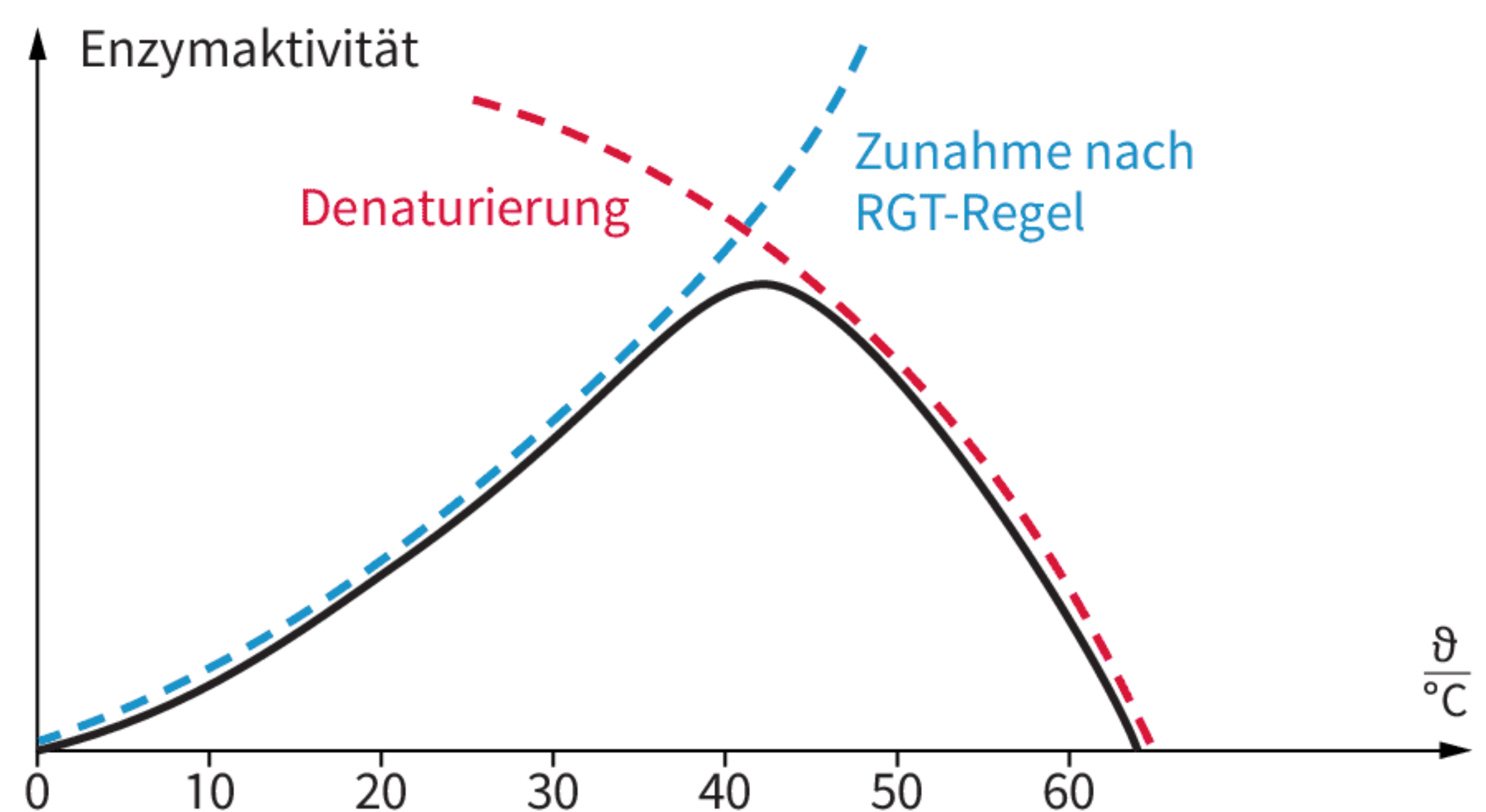
**Einflüsse auf die Enzymreaktion.** Enzyme können nur in einem engen Temperaturbereich und nur bei bestimmten pH-Werten katalytisch wirksam sein. Bei hoher Temperatur, in stark saurer oder stark alkalischer Lösung und in Gegenwart erhöhter Konzentration an Schwermetall-Ionen geht die *Enzymaktivität* verloren, weil sich die Tertiärstruktur des Proteins irreversibel verändert.

Bei vielen Enzymen, die in unserem Körper wirken, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell bis zu einer Temperatur von etwa 40 °C an. Ab dieser Temperatur sinkt die Aktivität des Enzyms rasch (Abb. 4). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt also, wie bei fast allen chemischen Reaktionen, mit steigender Temperatur zunächst zu, sie folgt der **Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel** (RGT-Regel). Diese besagt, dass es bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C zu einer Verdoppelung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt.

Mit steigender Temperatur nimmt die Aktivität der Enzyme jedoch wieder ab: Durch die starken thermischen Bewegungen werden Wechselwirkungen, welche die Tertiärstruktur der Enzyme stabilisieren, überwunden – das Enzym *denaturiert*. Das Substrat wird nicht mehr am aktiven Zentrum gebunden und das Enzym wird inaktiv. Aufgrund dieser beiden gegenläufigen Effekte haben die meisten Enzyme in ihrer Aktivität ein *Temperaturoptimum*.

Enzyme sind Biokatalysatoren. Sie binden passende Substrat-Moleküle am aktiven Zentrum und bilden Enzym-Substrat-Komplexe. Jedes Enzym katalysiert nur eine bestimmte Umsetzung, Enzyme sind substratspezifisch und wirkungsspezifisch.

- 1 a) Erklären Sie die Substratspezifität (Partner A) und die Wirkungsspezifität von Enzymen (Partner B). Stellen Sie sich gegenseitig Ihre Ergebnisse vor.  
b) Beschreiben Sie den Ablauf einer enzymatisch katalysierten Reaktion mithilfe von Abb. 2. Vergleichen Sie beide Modelle miteinander.  
c) Zeichnen Sie ein allgemeines Energiediagramm für eine enzymatisch katalysierte Reaktion und eine nicht katalysierte Reaktion. Erklären Sie daran folgende Aussage: *Enzyme beschleunigen Reaktionen durch Erleichterung der Bildung von Übergangszuständen.*
- 2 Chymotrypsin ist ein Eiweiß spaltendes Enzym.  
a) Beschreiben Sie die Vorgänge der enzymatisch katalysierten Hydrolyse von Peptidbindungen in Abb. 3. Begründen Sie, weshalb man hier von einer Reaktion mit nucleophilen Angriffen sprechen kann.  
b) Begründen Sie, weshalb die Peptidbindung immer genau neben der Carbonyl-Gruppe eines Aminosäure-Restes mit einer aromatischen oder hydrophoben Seitenkette hydrolytisch gespalten wird.  
c) Begründen Sie die pH-Wert-Abhängigkeit der Aktivität von Chymotrypsin mithilfe von Abb. 3.



4 Die Enzymaktivität hängt von der Temperatur ab.