

### 4.3. Fragen zu Proteinen

#### Funktionelle Gruppen im Vergleich

Gib für die folgenden Stoffklassen für jede typische Reaktion ein Beispiel an. Formuliere je eine Reaktionsgleichung mit den Strukturformeln und Namen aller Edukte und Produkte:

- Alkane (2x)
- Alkene (4x)
- Alkine (4x)
- Halogenalkane (4x)
- Aminoalkane (1x)
- Alkohole (5x)
- Ether (1x)

#### Funktionelle Gruppen im Vergleich

Gib Sie für die folgenden Stoffklassen einen Nachweis an. Formuliere je eine Reaktionsgleichung mit den Strukturformeln und Namen aller Edukte und Produkte oder verweise auf die entsprechende Gleichung aus Aufgabe 1.

- Alkane (1x)
- Alkene (1x)
- Halogenalkane (1x)
- Aminoalkane (1x)
- Alkohole (4x)
- Ether (1x)

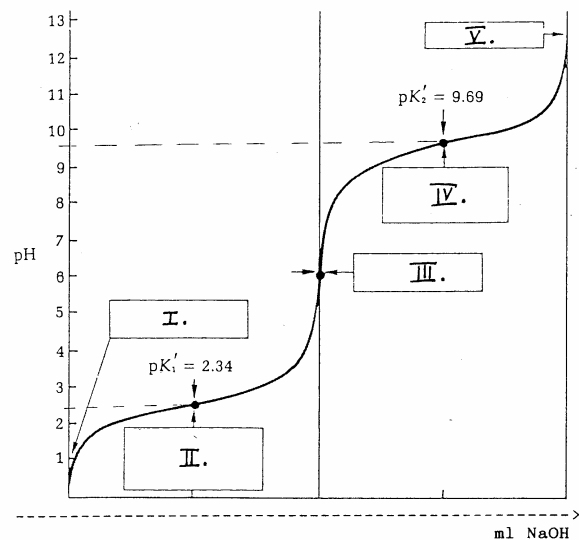
#### Säure-Base-Reaktion der Aminosäuren (4)

Erkläre das unterschiedliche Verhalten von Glycin und Essigsäure gegenüber Wasser und bei Erwärmung mit Hilfe der Strukturformeln der beiden Stoffe

#### Neutralisation von Aminosäuren (7)

Einer sauren Alaninlösung mit  $\text{pH} = 0,5$  wird schrittweise Natronlauge zugetropft. Bei jeder Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert gemessen, und anschließend in ein Diagramm eingetragen. Dabei wird die nebenstehende Titrationskurve erstellt.

- Fertige eine Versuchsskizze an und beschrifte sie (2)
- Gib mit Strukturformeln an, in welcher Form bzw. Formen die Aminosäure Alanin an den Punkten I., II., III., IV. und V. jeweils vorliegt. (3)
- Mit Alanin läßt sich eine Pufferlösung herstellen. Erkläre das Pufferverhalten anhand der Meßkurve. (2)

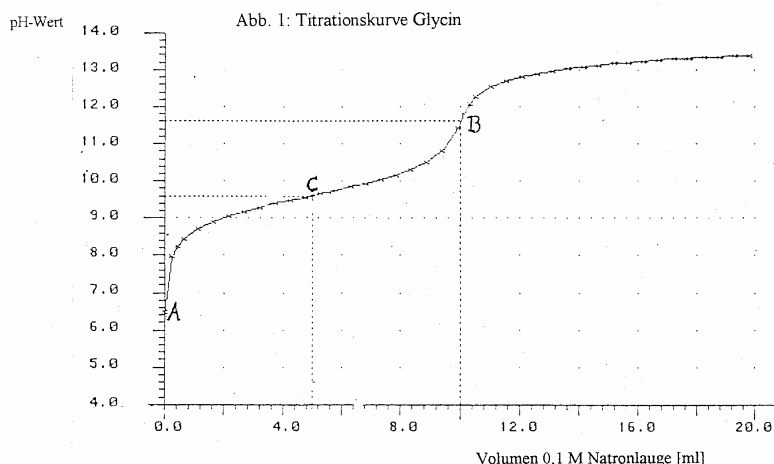


#### Lösung

- Skizze mit Bürette, Titriervorlage, pH-Meter. Gefäße mit Inhalt beschriftet. (2)
- $\text{NH}_3^+\text{CHRCOOH}$
  - $\text{NH}_3^+\text{CHRCOOH}$  und  $\text{NH}_3^+\text{CHRCOO}^-$  im Verhältnis 1 : 1
  - $\text{NH}_3^+\text{CHRCOO}^-$
  - $\text{NH}_3^+\text{CHRCOO}^-$  und  $\text{NH}_2\text{CHRCOO}^-$  im Verhältnis 1 : 1
  - $\text{NH}_2\text{CHRCOO}^-$  (3)
- Aus den Stufen in der Meßkurve ergibt sich: Alanin kann in den pH-Bereichen um 2,5 oder um 9,5 puffern, weil bei diesen pH-Bereichen die Zugabe von Lauge oder Säure nur eine geringfügige pH-Änderung herbeiführt. (2)

### Neutralisation von Aminosäuren (9)

Die in Abbildung 1 angegebene Titrationskurve erhält man, wenn man 10 ml einer 0,1 m Glycinlösung (Glycin = 2-Aminoethansäure) in ein Becherglas gibt, aus einer Bürette 0,1 m NaOH hinzugibt und den pH-Wert in Abhängigkeit von der zugetropften Natronlauge aufzeichnet.



- Stellen Sie die Strukturformeln von Glycin bei den Punkten A und B auf und begründen Sie. (3)
- Erklären Sie, wie man aus dem Kurvenverlauf einen der beiden pKs-Werte von Glycin ablesen kann und geben Sie die Reaktionsgleichung für die entsprechende Protolyse an. (3)
- Beschreiben Sie die Pufferwirkung anhand geeigneter Reaktionsgleichungen. (3)

### Lösung

- Beginn der Titration bei pH = 6,4 entspricht dem IEP, daher Zwitterion bei Punkt A (Strukturformel)  
Bei Punkt B liegt Glycin überwiegend in der Ladungsform -1 vor, also als Anion. (Strukturformel)
- Am Pufferpunkt C ist  $C(\text{Säure}) = C(\text{korresp. Base})$ , daher  $\text{pH} = \text{pKs}$ , da  $\text{Iog } C(\text{korresp. Base}) / C(\text{Säure}) = 0$   
hier:  $C(\text{Zwitterion}) / C(\text{Anion})$   $\text{pKs} = 9,6$ ; dies entspricht  $\text{pKs}_2$ , also der  $\text{R-NH}_3^+$ -Gruppe
- Trotz Zugabe von ca. 6 ml Lauge ändert sich der pH Wert- von pH 9 zu pH-10,4 die Kurve verläuft flach.  
Hier ist die optimale Pufferung.

### Neutralisation von Aminosäuren (8)

10 ml einer 0,1 m Glycinlösung (Glycin = 2-Aminoethansäure) werden tropfenweise mit insgesamt 20 ml einer 0,1 m Salzsäure aus einer Bürette versehen. Glycin hat die pKs-Werte 2,34 und 9,6.

- Skizzieren Sie Die Kurve, die sich ergibt, wenn man den pH-Wert in Abhängigkeit von der zugetropften Salzsäuremenge aufzeichnet. Berechnen Sie die pH-Werte bei 0, 5, 10 und 20 ml zugegebener HCl. (5)
- Erklären Sie die Pufferwirkung anhand geeigneter Reaktionsgleichungen (3)

### Neutralisation von Aminosäuren (8)

10 ml einer 0,1 m Glycinlösung (Glycin = 2-Aminoethansäure) werden tropfenweise mit insgesamt 20 ml einer 0,1 m Natronlauge aus einer Bürette versehen. Glycin hat die pKs-Werte 2,34 und 9,6.

- Skizzieren Sie Die Kurve, die sich ergibt, wenn man den pH-Wert in Abhängigkeit von der zugetropften Natronlauge aufzeichnet. Berechnen Sie die pH-Werte bei 0, 5, 10 und 20 ml zugegebener NaOH. (5)
- Erklären Sie die Pufferwirkung anhand geeigneter Reaktionsgleichungen (3)

### Neutralisationskurve von Tryptophan (6)

100 ml einer 0,1-molaren Tryptophan-Lösung werden

- mit 1 m NaOH
- mit 1 m HCl

neutralisiert. Zeichne die Neutralisationskurven in ein gemeinsames Koordinatensystem. Gib die pH-Werte aller Äquivalenz- und Pufferpunkte sowie der Anfangs- und Endpunkte an. Tryptophan ist eine Aminosäure mit  $\text{pKs}_1 = 2,38$  und  $\text{pKs}_2 = 9,39$ .

### Lösung

- a) Anfangspunkt (IEP):  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S1}} + \text{pK}_{\text{S2}}) = 5,88$  (0,5)  
2. Pufferpunkt (5 ml 1 m NaOH)  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{S2}} = 9,39$  (0,5)  
2. Äquivalenzpunkt (10 ml 1 m NaOH)  $\text{pH} = \text{pOH} - \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{B2}} - \log c_0) = 11,19$  (0,5)  
Endpunkt  $\text{pH} = 13$  (0,5)
- b) Anfangspunkt (IEP):  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S1}} + \text{pK}_{\text{S2}}) = 5,88$  (siehe a)  
2. Pufferpunkt (5 ml 1 m HCl)  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{S1}} = 2,38$  (0,5)  
2. Äquivalenzpunkt (10 ml 1 m HCl)  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S1}} - \log c_0) = 1,29$  (0,5)  
Endpunkt  $\text{pH} = 1$  (0,5)  
Skizze mit korrekter Achsenbeschriftung in beide Richtungen (!) (2,5)

### Neutralisationskurve von Leucin (6)

100 ml einer 0,1-molaren Leucin-Lösung werden

- a) mit 1 m NaOH  
b) mit 1 m HCl

neutralisiert. Zeichne die Neutralisationskurven in ein gemeinsames Koordinatensystem. Gib die pH-Werte aller Äquivalenz- und Pufferpunkte sowie der Anfangs- und Endpunkte an. Tryptophan ist eine Aminosäure mit  $\text{pK}_{\text{S1}} = 2,36$  und  $\text{pK}_{\text{S2}} = 9,60$ .

### Lösung

- a) Anfangspunkt (IEP):  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S1}} + \text{pK}_{\text{S2}}) = 5,98$  (0,5)  
2. Pufferpunkt (5 ml 1 m NaOH)  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{S2}} = 9,60$  (0,5)  
2. Äquivalenzpunkt (10 ml 1 m NaOH)  $\text{pH} = \text{pOH} - \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{B2}} - \log c_0) = 11,30$  (0,5)  
Endpunkt  $\text{pH} = 13$  (0,5)
- b) Anfangspunkt (IEP):  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S1}} + \text{pK}_{\text{S2}}) = 5,98$  (siehe a)  
2. Pufferpunkt (5 ml 1 m HCl)  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{S1}} = 2,36$  (0,5)  
2. Äquivalenzpunkt (10 ml 1 m HCl)  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S1}} - \log c_0) = 1,68$  (0,5)  
Endpunkt  $\text{pH} = 1$  (0,5)  
Skizze mit korrekter Achsenbeschriftung in beide Richtungen (!) (2,5)

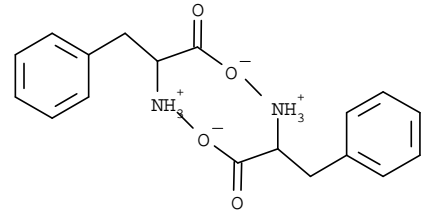
### Physikalische und chemische Eigenschaften von Aminosäuren (8)

Gegeben ist die folgende Verbindung: L-2-Amino-3-phenylpropansäure (Phenylalanin)

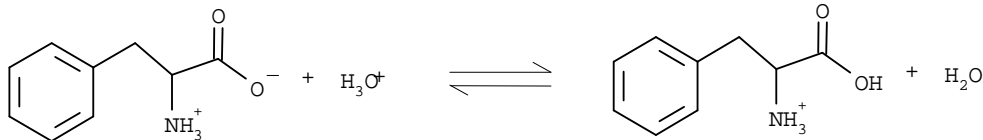
- a) Im Gegensatz zu vielen anderen organischen Verbindungen mit vergleichbaren molaren Massen befindet sich die Schmelztemperatur von Phenylalanin oberhalb von 200°C.  
Begründe den Unterschied anhand einer geeigneten Strukturformel für Phenylalanin. (2)
- b) Bereits während des Schmelzvorganges beginnt die Zersetzung von Phenylalanin. Leitet man das dabei entstehende Gasgemisch in eine mit Universalindikator angefärbte wässrige Lösung, so schlägt die Farbe nach blau um.  
Welches gasförmige Zersetzungsprodukt könnte für diesen Farbumschlag verantwortlich sein? Stelle die Reaktionsgleichung für die Reaktion dieses Gases mit Wasser auf. (2)
- c) Phenylalanin wirkt in bestimmten pH-Bereichen als Puffer, d.h., die Zugabe von etwas Säure oder Lauge bewirkt nur geringe pH-Änderungen.  
Erkläre diesen Sachverhalt anhand von Strukturformeln für **einen** der in Frage kommenden pH-Bereiche. (4)

## Lösung

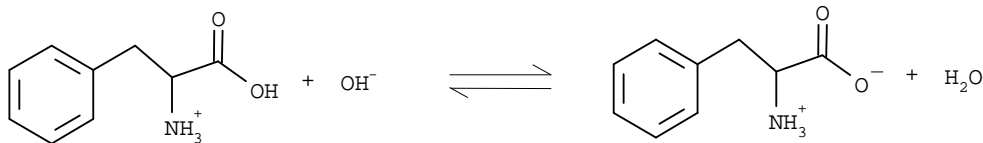
- a) Im festen Zustand liegt ein Molekülgitter aus paarweise durch Ionenbindung zusammengehaltenen Zwitterionen vor. Das Molekülgitter wird durch starke van-der-Waal- sowie Dipol-Dipol-Kräfte zusammengehalten, wodurch der für organische Stoffe ungewöhnlich hohe Schmelzpunkt von Phenylalanin erklärt wird:



- b) Das bei der Zersetzung von Phenylalanin u.a. entstehende Ammoniakgas reagiert mit Wasser alkalisch:  
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- c) Gute Pufferwirkung liegt im Bereich der pKs-Werte von Phenylalanin vor. Dort sind die Konzentrationen von Pufferbase und Puffersäure annähernd gleich. Säure- oder Laugenzugabe verkleinert oder vergrößert das Konzentrationsverhältnis von Pufferbase zu Puffersäure in diesen Bereichen nur relativ wenig. Beispiel:  $\text{pH} = \text{pKs}_1 = 1,8$   
Zugegebene  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen werden durch die Pufferbase absorbiert:



Zugegebene  $\text{OH}^-$ -Ionen werden durch die Puffersäure absorbiert:



## Peptidbindung

Gib die Reaktionsgleichung für die Kondensation von 2-Aminopropansäure mit 2-Amino-4-Methyl-Pentansäure an.

## Peptidbindung

- a) Gib die Strukturformel von Alanin (2-Aminopropansäure) an.  
b) Beschreibe die Reaktion von Alanin und Glycin (2-Aminoethansäure) mit einer Reaktionsgleichung und benenne das Reaktionsprodukt sowie den Reaktionstyp.

## Peptide (7)

Gegeben sind die beiden Aminosäuren:

L-2-Amino-3-phenylpropansäure (Phenylalanin) und

L-2,6-Diaminohexansäure (Lysin)

- a) Beschreiben Sie ein Verfahren, mit dem sich ein unbekanntes Peptid auf das Vorhandensein dieser beiden Aminosäuren untersuchen lässt. (3)  
b) Vergleichen Sie die Wasserlöslichkeit der beiden Aminosäuren und begründen Sie. (1)  
c) Zeichnen Sie ein Dipeptid aus den beiden Aminosäuren. (3)

## Nachweise von Peptiden

Durch welche Versuche lassen sich Eiweiße nachweisen?

## Struktur und Nachweise der Peptide (7)

In 4 unbeschrifteten Reagenzgläsern sind wässrige Lösungen von jeweils einer der unten genannten Aminosäuren in gleicher Konzentration enthalten.

1. Glycin (2-Aminoethansäure)
2. Alanin (L-2-Aminopropansäure)
3. Phenylalanin (L-2-Amino-3-phenylpropansäure)
4. Glutaminsäure (L-2-Amino-Pentandisäure)

- a) Geben Sie unter Berücksichtigung verschiedener physikalischer und chemischer Methoden eine Vorgehensweise an, mit der sich herausfinden lässt, welche Aminosäure sich in den einzelnen Reagenzgläsern befindet. Es stehen **keine** Vergleichssubstanzen zur Verfügung! (3)  
b) Zeichnen Sie ein Tripeptid mit den ersten drei der oben angegebenen Aminosäuren (4)

## Lösung

- a) Xanthoproteinreaktion nur mit der aromatischen Aminosäure positiv  $\Rightarrow$  Phenylalanin  
Universalindikator zeigt bei Glutaminsäure rot, bei Glycin und Alanin schwach gelb bzw. hellgrün  $\Rightarrow$  Glutaminsäure  
Polarimetrische Messung der optischen Aktivität, Alanin ist wegen seines asymmetrischen C-Atoms optisch aktiv, Glycin inaktiv, da es kein optisch aktives C-Atom besitzt  $\Rightarrow$  Alanin und Glycin (3)
- b) Tetrapeptid in Strukturformel (4)

## Peptide (6)

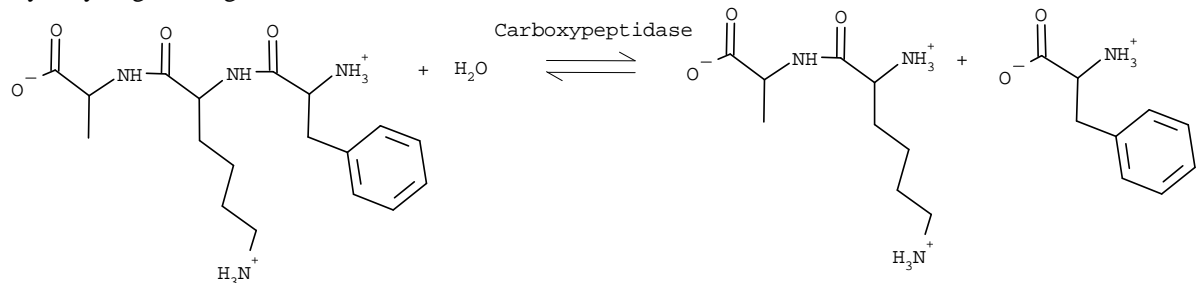
Gegeben sind folgende Aminosäuren:

1. L-2-Amino-3-phenylpropansäure (Phenylalanin)
2. L-2-Aminopropansäure (Alanin)
3. L-2,6-Diaminohexansäure (Lysin)

- a) Von einem Tripeptid, das in beliebiger Sequenz aus den genannten Aminosäuren zusammengesetzt ist, soll mit Hilfe einer Carboxypeptidase eine Aminosäure hydrolytisch abgespalten werden. Stell diese Hydrolyse durch eine vollständige Reaktionsgleichung mit Strukturformeln dar. (3)
- b) Mit den Aminosäuren 1.-3. und dem Tripeptid aus 3.1 werden jeweils sowohl die Biuret-Probe als auch die Xanthoproteinprobe durchgeführt. Stelle die Beobachtungen in Form einer Tabelle dar und begründe die Ergebnisse mit Worten. (3)

## Lösung

- a) Hydrolysegleichung



- b) Biuretprobe: Violettfärbung bei Vorhandensein von Peptidbindungen, welche mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen violette Komplexe bilden, also nur bei dem Peptid.  
Xanthoproteinprobe: Gelbfärbung infolge der Nitrierung aromatischer Aminosäuren, hier bei Phenylalanin **und** dem Phenylalanin enthaltenden Peptid.

## Trennmethoden (7)

Vergleichen Sie Chromatographie und Elektrophorese anhand je einer Skizze. Beschreiben Sie die Trennkriterien und die Kräfte, die für die Trennung verantwortlich sind. Welche der beiden Verfahren sind geeignet für die Trennung von

- Kohlenhydraten
- Aminosäuren
- Nukleotide?

## Lösung:

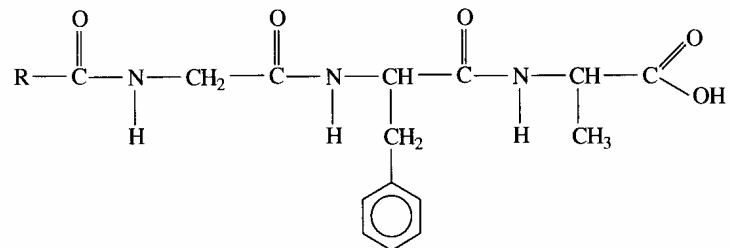
Chromatographie: Trennung nach Größe und Polarität durch Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte zwischen Molekül und Laufmittel bzw. Molekül und poröser Schicht. (2)

Elektrophorese: Trennung nach Größe und elektrischer Ladung durch Wirkung elektrostatischer Kräfte zwischen Molekül und Pluspol bzw. Molekül und Minuspol. (2)

Kohlenhydrate sind ungeladen, daher kommt nur Chromatographie in Frage. Aminosäuren und Nukleotide haben nach Einstellung des pH-Wertes durch geeignete Puffer verschiedene Ladungen und können daher auch durch Elektrophorese getrennt werden (3)

### Hydrolyse von Peptiden

Als Schmerzauslöser bei einem Gichtanfall gelten bestimmte Peptide, wie z. B. das Bradykinin, ein Nonapeptid. Hier eine abgekürzte Strukturformel:



Formulieren Sie für die dargestellte Struktur die Hydrolyse als Reaktionsgleichung und benennen Sie zwei der dabei entstehenden Produkte.

### Lösung

$\text{Bradykinin} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Glycin (2-Aminoethansäure)} + \text{Phenylalanin (2-Amino-3-Phenyl-Propansäure)} + \text{Alanin (2-Aminopropansäure)}$