

6. Komplex: Biopolymere: Proteine, Fette, Kohlenhydrate, Nukleinsäuren

Aminosäuren, Peptide, Proteine

1. Frage

In welcher Konfiguration treten Aminosäuren als Grundbausteine in Proteinen auf?
Geben Sie je zwei Beispiele für proteinogene Aminosäuren mit basischer, saurer, polar-
ungeladener (hydrophiler) bzw. unpolarer (hydrophober) Seitenkette an!

2. Frage

- a) Durch welche Bindung sind die einzelnen Aminosäuren in Peptiden und Proteinen miteinander verknüpft?
- b) Geben Sie die Struktur des Dipeptids Glycylalanin an und markieren Sie die charakteristische Bindung!
- c) Wie können Peptide und Proteine qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden?

3. Frage

Geben Sie die Strukturen aller möglichen Dipeptide aus den Aminosäuren Asparaginsäure und Serin an!

4. Frage

Was beinhalten die verschiedenen Strukturebenen von Proteinen (Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur)?

5. Frage

Welche Bindungen bzw. Wechselwirkungskräfte ermöglichen den Zusammenhalt verschiedener Abschnitte einer Peptidkette?

6. Frage

Formulieren Sie die Oxidation von Cystein mit H_2O_2 (Teilgleichungen für Oxidation bzw. Reduktion, Summengleichung)! Bei welchen Atomen ändert sich die Oxidationszahl und wie?
Zu welcher Substanzklasse gehört die neu gebildete Aminosäure und welchen Namen trägt sie?

Fette

7. Frage

Geben Sie die allgemeine Struktur eines Fettes (Neutralfett, Triglycerid) an! Aus welchen Bausteinen ist das Fett aufgebaut? Durch welche Bindungen sind die einzelnen Bausteine miteinander verknüpft?

8. Frage

Welche Produkte entstehen in welcher Quantität, wenn Sie 0,24 Mol Tristearin über mehrere Stunden mit Kalilauge erhitzen? Wie wird dieser Prozess genannt?

9. Frage

Was verstehen Sie unter der *Verseifungszahl* eines Fettes? Welche Aussage erlaubt sie und was bedeutet z.B. eine geringe Verseifungszahl?

10. Frage

Was verstehen Sie unter der *Iodzahl* eines Fettes? Welche Aussage gestattet sie und was bedeutet z.B. eine hohe Iodzahl?

Kohlenhydrate

11. Frage

Geben Sie die Struktur der D-Glucose sowohl in der offenkettigen Konformation (Oxo-Form) als auch in den Pyranose-Konformationen als α -D-Glucose bzw. β -D-Glucose (Cyclo-Formen; Strukturformeln nach HAWORTH) an.

- In welcher Beziehung stehen die benannten drei Isomere der D-Glucose zueinander?
- Durch welche Reaktion kommt es zur Bildung der Pyranosestruktur?
- Welche funktionelle Gruppe wird neu gebildet? Welcher Substanzklasse gehören Verbindungen mit einer solchen funktionellen Gruppe an?
- Wie wird das Kohlenstoffatom dieser neuen funktionellen Gruppe benannt, wie die an diesem C-Atom gebundene Hydroxygruppe?
- Zu wie viel Prozent kommt die Oxo-Form in einer wässrigen Glucose-Lösung vor?
- Welche Strukturunterschiede bestehen zwischen α - und β -Glucose? Liegt in einer wässrigen Glucose-Lösung mehr α - als β -Glucose, mehr β - als α -Glucose oder beide Formen in gleicher Konzentration vor?
- Welcher Zusammenhang besteht zwischen den spezifischen Drehwerten von α - und β -Glucose?
- Was versteht man unter *Mutarotation*?

- i) Was ist ein *O-Glycosid*, was ein *N-Glycosid*?
- j) Worauf ist die reduzierende Wirkung der D-Glucose zurückzuführen? Formulieren Sie den Nachweis dieser Eigenschaft mit TOLLENS-Reagenz (Teilgleichungen für Oxidation bzw. Reduktion, Summengleichung).

12. Frage

Geben Sie an, welche der folgenden Mono- bzw. Disaccharide reduzierende Wirkung besitzen und welche nicht sowie eine Begründung dafür:

- | | | |
|--------------------------|-----------------|----------------------------|
| a) Cellubiose | b) Desoxyribose | c) Fructose |
| d) Lactose (Milchzucker) | e) Maltose | f) Saccharose (Rohrzucker) |

13. Frage

- a) Aus welchen Monosaccharideinheiten bestehen folgende Polysaccharide:
 - a1) Amylopektin (in der Hülle der Stärkekörner vorkommend)
 - a2) Amylose (im Inneren der Stärkekörner vorkommend)
 - a3) Cellulose
 - a4) Glycogen ?
- b) Wie sind die Monomereinheiten bei den Polysacchariden a1) – a4) miteinander verknüpft?
- c) Worin besteht der Unterschied zwischen Amylopektin und Glycogen?
- d) Warum kann der menschliche Organismus Cellulose nicht verdauen?

14. Frage

- a) In welchem Zusammenhang stehen Absorbanz (auch Extinktion genannt) und Durchlässigkeit einer Probe sowie die Konzentration des gelösten Stoffes bei fotometrischen Messungen? Welchen Namen trägt dieses Gesetz?
- b) An welche experimentellen Voraussetzungen sind fotometrische Bestimmungen nach dem unter a) gefragten Gesetz geknüpft?
- c) Bei einer 3,50 mM Glucose-Lösung wurde eine Absorbanz von 0,482 gemessen. Eine Probe unbekannter Glucose-Konzentration weist eine Absorbanz von 0,757 auf. Wie hoch ist die Zucker-Konzentration dieser Lösung?

Nukleinsäuren

15. Frage

Ordnen Sie die folgenden Verbindungen den Substanzklassen der Purine bzw. der Pyrimidine zu:

- | | | |
|--------------|------------------|--------------|
| a) Adenin | b) Barbitursäure | c) Coffein |
| d) Cytosin | e) Guanin | f) Harnsäure |
| g) Harnstoff | h) Uracil | i) Thymin |

16. Frage

Was sind *Nucleoside*, was *Nucleotide*?

17. Frage

Desoxyribonucleinsäuren (DNS's) und Ribonucleinsäuren (RNS's) sind Polynucleotide und als solche aus Mononucleotiden mit einem Phosphatrest aufgebaut.

Wie erfolgt die Verknüpfung zwischen den einzelnen Bausteinen?

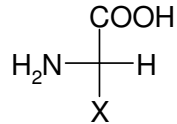
18. Frage

- a) Durch welche Bindungen bzw. Wechselwirkungen wird der Zusammenhalt zwischen den beiden Strängen der Doppelhelix der DNS gewährleistet?
- b) In der DNS treten Basenpaarungen aus jeweils einer Purin- und einer Pyrimidinbase auf. Adenin (A) steht Thymin (T) gegenüber, Guanin (G) paart mit Cytosin (C).
Wie viel Wechselwirkungsstellen gibt es im Falle des Basenpaares A-T, wie viel im Falle des Basenpaares G-C?

Antworten zum 6. Komplex

1. Frage

Grundbausteine der Proteine: 20 α -Aminosäuren in L-Konfiguration



Säurekonstanten: $\text{pK}_1 (\text{COOH}) = 1,8 \dots 2,7$
 $\text{pK}_2 (\text{NH}_2) = (8,8^*) 9,1 \dots 10,0 (10,6^{**}, 10,8^{***})$

<u>Aminosäure</u>	<u>Symbol¹⁾</u>	<u>Symbol²⁾</u>	<u>pK₃(X)</u>	<u>IP³⁾</u>
<i>Basische Aminosäuren</i>				
Arginin	Arg	R	12,84	10,75
Lysin	Lys	K	10,53	9,82
Histidin	His	H	6,00	7,59
<i>Saure Aminosäuren</i>				
Glutaminsäure	Glu	E	4,32	3,24
Asparaginsäure	Asp	D	3,65	2,77
<i>Polar-ungeladene Aminosäuren</i>				
Asparagin*	Asp	N		5,41
Glutamin	Gln	Q		5,65
Serin	Ser	S		5,68
Tyrosin	Tyr	Y	10,07	5,66
Cystein***	Cys	C	8,27	5,02
Threonin	Thr	T		6,16
<i>Unpolare, hydrophobe Aminosäuren</i>				
(Glycin	Gly	G		5,97)
Alanin	Ala	A		6,01
Valin	Val	V		5,96
Leucin	Leu	L		5,98
Isoleucin	Ile	I		6,02
Prolin**	Pro	P		6,30
Methionin	Met	M		5,74
Phenylalanin	Phe	F		5,48
Tryptophan	Trp	W		5,89

¹⁾ Drei-Buchstaben-Symbol

²⁾ Ein-Buchstaben-Symbol

³⁾ IP - isoelektrischer Punkt

2. Frage

- a) Peptidbindung - Spezialfall der Säureamidbindung
- b) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
- c) qualitativer Nachweis durch Zusatz einer Kupfersulfat-Lösung in alkalischem Medium
→ Bildung eines fliederfarbenen Kupferkomplexes (Biuret-Reaktion);
quantitative Bestimmung durch fotometrische Messung der Farbintensität (Verwendung einer Eichkurve erforderlich)

3. Frage

Asparaginsäure	Asp	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COOH})-\text{COOH}$
Serin	Ser	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OH})-\text{COOH}$
Dipeptide:	Asp-Asp	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COOH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COOH})-\text{COOH}$
	Ser-Ser	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OH})-\text{COOH}$
	Asp-Ser	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COOH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OH})-\text{COOH}$
	Ser-Asp	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COOH})-\text{COOH}$

4. Frage

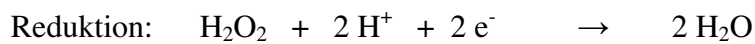
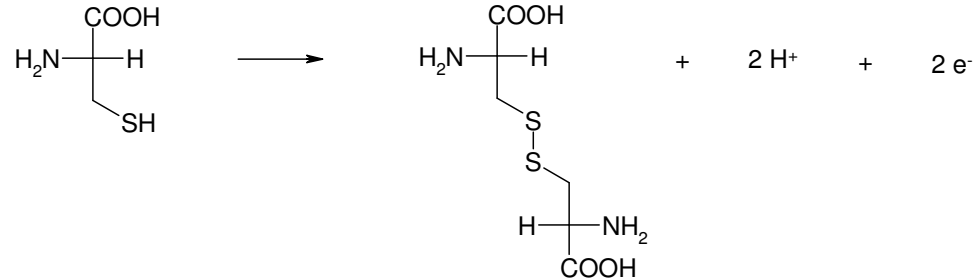
Primärstruktur:	Aminosäuresequenz einer gesamten Peptidkette
Sekundärstruktur:	Anordnung von Abschnitten des Rückgrats einer Peptidkette als α -Helix oder gleichläufiges bzw. gegenläufiges β -Faltblatt; ansonsten ungeordnete Struktur (<i>random coil</i>)
Tertiärstruktur:	Anordnung aller Atome einer Peptidkette im Raum
Quartärstruktur:	Anordnung der verschiedenen Peptidketten eines aus zwei oder mehreren Untereinheiten bestehenden Proteins zueinander

5. Frage

- 1) Disulfidbrücken
- 2) Ionenbeziehungen
- 3) hydrophobe Wechselwirkungen
- 4) Wasserstoffbrücken

6. Frage

Oxidation:

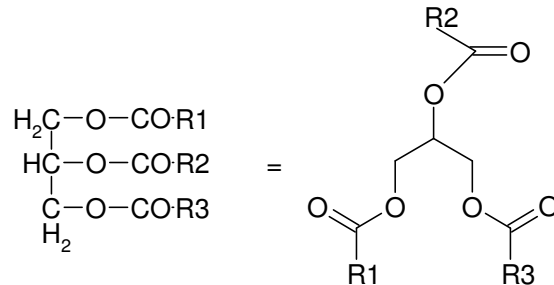


Änderung der Oxidationszahlen: Schwefel von **-2** im Cystein nach **-1** im Produkt
Sauerstoff von **-1** im Wasserstoffperoxid nach **-2** im Wasser

Das Produkt gehört zur Substanzklasse der *Disulfide* und heißt *Cystin*.

7. Frage

Allgemeine Struktur:



Bausteine: 1 Molekül Glycerol (Glycerin)
3 (evtl. verschiedene) Fettsäuremoleküle

Verknüpfung: 3 Esterbindungen

8. Frage

Die *Verseifung* von 0,24 Mol Tristearin [$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = (\text{CH}_2)_{16}\text{-CH}_3$] mit KOH (Verbrauch: 0,73 Mol) liefert neben 0,24 Mol Glycerin $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH}$ 0,73 Mol des Kaliumsalzes der Stearinsäure, Kaliumstearat, mit der Formel $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO}^-\text{K}^+$, eine Seife (genauer: eine *Schmierseife*). Bei Verwendung von Natronlauge anstelle von KOH entsteht das entsprechende Natriumsalz, eine *Kernseife*.

9. Frage

Definition Verseifungszahl:

VZ = mg KOH, die zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett erforderlich sind

Aussage: Die Verseifungszahl ist indirekt proportional zum mittleren Molekulargewicht des Fettes.
Eine geringe Verseifungszahl bedeutet demzufolge ein hohes durchschnittliches Molekulargewicht des betrachteten Fetts. Dieses deutet auf die stärkere Präsenz langkettiger Fettsäuren hin.

10. Frage

Definition Iodzahl:

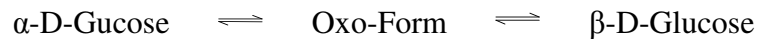
IZ = g Iod, die von 100 g Fett gebunden werden können

Aussage: Die Iodzahl ist proportional zur Zahl der ungesättigten Bindungen im Fettmolekül.
Eine hohe Iodzahl resultiert demzufolge aus einem erhöhten Gehalt an ungesättigten (essentiellen!) Fettsäuren. Fette mit einer hohen Iodzahl besitzen einen höheren ernährungsphysiologischen Wert.

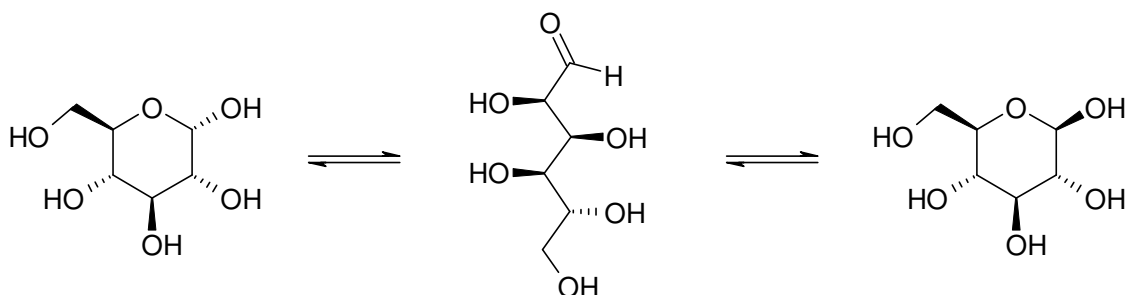
11. Frage

Struktur von offenkettiger D-Glucose sowie von α - bzw. β -D-Glucopyranose (planare Darstellung, HAWORTH-Formeln, REEVES-Formeln):
siehe Lehrbücher

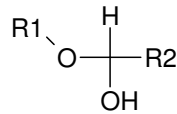
- a) α -D-Glucose und β -D-Glucose stehen miteinander über die Oxo-Form in einem tautomeren Gleichgewicht (Oxo-cyclo-Tautomerie).



- b) Ringschluss durch intramolekulare nucleophile Additionsreaktion (\rightarrow Pyranosestruktur):
Das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe am C-Atom 6 greift nucleophil am C-Atom der Aldehydgruppe an. Das Wasserstoffatom dieser OH-Gruppe wandert zum Aldehydsauerstoff.



c) neu gebildete funktionelle Gruppe:



Substanzklasse:

Halbacetale

Cyclische Halbacetale werden *Lactole* genannt.

d) C-Atom der neuen funktionellen Gruppe (in der Oxo-Form C-Atom der Aldehydgruppe):
glycosidisches Kohlenstoff-Atom

neu gebildete OH-Gruppe (mit O-Atom aus der Aldehydgruppe):
glycosidische OH-Gruppe

e) Konzentration der Oxo-Form < 1%

f) Die glycosidische OH-Gruppe befindet sich bei α -D-Glucose in axialer Stellung, bei β -D-Glucose in äquatorialer Stellung, alle anderen Hydroxygruppen der C-Atome 2 bis 4 immer in äquatorialer Position am Pyranose-Ring (Sesselform!). Da die äquatoriale Position der Hydroxygruppe geringere sterische Wechselwirkungen als die axiale mit sich bringt, ist β -D-Glucose in einer wässrigen Glucose-Lösung höher als α -D-Glucose konzentriert (Verhältnis 62% : 38%).

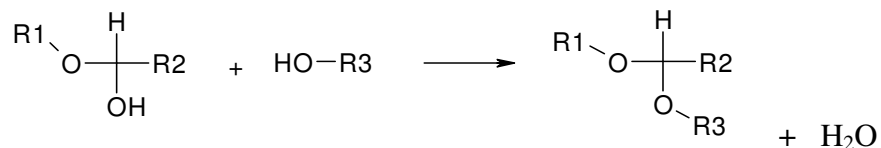
g) α -D-Glucose und β -D-Glucose sind keine Enantiomere! Beide Strukturen unterscheiden sich nur in der Konfiguration von einem der 5 Stereozentren, so dass man die spezifische Drehung nicht voneinander ableiten kann.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} \text{ für } \alpha\text{-D-Glucose} = +112,2^\circ \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} \text{ für } \beta\text{-D-Glucose} = +18,7^\circ$$

Enantiomer zu D-Glucose ist L-Glucose!

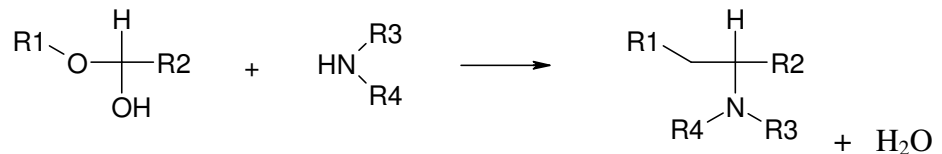
h) Löst man reine α - oder β -D-Glucose in Wasser auf (1 g/ml) und misst den optischen Drehwinkel (Küvettenlänge = 1 dm) im Verlauf der Zeit, dann ändert sich dieser kontinuierlich bis zu einem konstanten Endwert von $\alpha = +52,7^\circ$, der dem spezifischen Drehwertes des Gleichgewichtsgemischs der unter f) genannten Zusammensetzung entspricht. Dieser Prozess wird als *Mutarotation* bezeichnet.

i) O-Glycosid: Kondensationsprodukt aus einer Pyranose oder Furanose und einer Verbindung mit einer Hydroxygruppe (z.B. Alkohol, Zucker, Aminosäure Serin) über die glycosidische OH-Gruppe des Monosaccharids

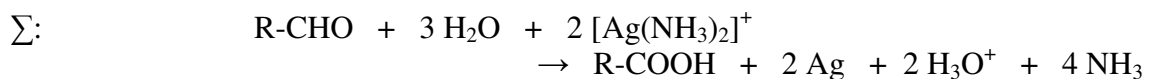


Aus einem cyclischen Halbacetal (Lactol) wird ein *Acetal*.

N-Glycosid: Kondensationsprodukt aus einer Pyranose oder Furanose und einer Verbindung mit einer NH_x -Gruppe ($x = 1, 2$; z.B. Amin, Aminosäure, Pyrimidinbase, Purinbase) über die glycosidische OH-Gruppe des Monosaccharids



- j) Die Reduktionswirkung von D-Glucose ist auf das Vorhandensein der freien Aldehydgruppe in der Oxo-Form zurückzuführen, auch wenn diese in einer Glucose-Lösung nur in geringer Konzentration vorliegt. Cyclo-Isomere besitzen keine Reduktionswirkung.



12. Frage

reduzierende Wirkung: bei **a) – d)**, da Oxo-Tautomer im Gleichgewicht vorliegt (Bei Fructose liegt in schwach basischer Lösung die Keto-Gruppe im Verbund mit der benachbarten CH_2 -Gruppe als Endiolat vor, welches reduzierende Eigenschaften besitzt.)

keine reduzierende Wirkung: bei **f)**
 α -D-Glucopyranose und β -D-Fructofuranose sind jeweils über die glycosidischen C-Atome miteinander verknüpft, so dass sich kein Tautomerengleichgewicht mit einer Oxo-Form einstellen kann.

13. Frage

- a) a1), a2) und a4) α -D-Glucose
a3) β -D-Glucose
- b) Amylopektin: α -1,4-glycosidische Verknüpfungen der Monomere, zusätzlich α -1,6-Verknüpfungen (\rightarrow Kettenverzweigungen)
Amylose: α -1,4-glycosidische Verknüpfungen der Monomere (\rightarrow nur lineare Kette)
Cellulose: β -1,4-glycosidische Verknüpfungen der Monomere (\rightarrow nur lineare Kette)
Glycogen: α -1,4-glycosidische Verknüpfungen der Monomere, zusätzlich α -1,6-Verknüpfungen (\rightarrow Kettenverzweigungen)

- c) Glycogen besitzt einen größeren Verzweigungsgrad (aller 3-5 Glucose-Einheiten) als Amylopektin (aller 8-10 Einheiten) und ein 10-25fach höheres Molekulargewicht.
- d) Der menschliche Organismus besitzt nur α -Amylase (im Speichel und im Pankreassekret), die Polymere von α -Glucose spalten kann, aber keine β -glycosidischen Bindungen hydrolysiert.

14. Frage

- a) LAMBERT-BEERSches Gesetz:

$$A \text{ (oder } E) = \lg(I_0/I) = \lg(1/D) = \varepsilon(\lambda) \times c \times d$$

A	-	Absorbanz (= E - Extinktion); dimensionslos
I_0	-	Intensität des Lichtstrahles vor der Probe
I	-	Intensität des Lichtstrahles nach der Probe
D	-	Durchlässigkeit
$\varepsilon(\lambda)$	-	spezifische Absorbanz (= Extinktionskoeffizient); Funktion der Wellenlänge; Maßeinheit: $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
c	-	Stoffkonzentration; Maßeinheit: mol l^{-1}
d	-	Küvettenlänge (Schichtdicke); Maßeinheit: cm

Die Fotometrie ist ein kalibrierbedürftiges Verfahren; d.h., mittels 6-10 Lösungen jeweils definierter Konzentration ist vor der Bestimmung von Proben unbekannter Konzentration eine Kalibrierkurve („Eichkurve“), die den Zusammenhang zwischen der unabhängigen Größe (der Konzentration) und der abhängigen Größe (der Absorbanz) widerspiegelt, zu erstellen.

- b) Voraussetzungen für die Verwendbarkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes:

- Es muss monochromatisches Licht verwendet werden.
- Die Probelösungen müssen klar sein (keine Trübungen, sonst Streulichteeffekte).
- Es dürfen in der Probelösung keine Reaktionen mehr stattfinden, auch keine konzentrationsabhängigen Gleichgewichte vorliegen.
- Die Absorption darf nur von der zu bestimmenden Substanz hervorgerufen werden (d.h.: keine Überlagerung von Absorptionsbanden bei der verwendeten Wellenlänge).
- Die Linearität der Beziehung zwischen Konzentration und Absorbanz muss gesichert sein.
- Die Probelösungen müssen verdünnt sein, so dass die Absorbanz zwischen 0,15 und 1,00 liegt ($A < 0,15$ und $A > 1,00$ zu stark fehlerbehaftet).

c) $A_1 / c_1 = A_2 / c_2 \quad \rightarrow \quad c_2 = (A_2 \times c_1) / A_1$
 $c_2 = (0,797 \times 0,350 \text{ mM}) / 0,482 = \mathbf{5,79 \text{ mM}}$

15. Frage

Purinbasen: **a, c, e, f**
Pyrimidinbasen: **b, d, h, i**

Harnstoff (**f**) mit der Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ gehört keiner der beiden Substanzklassen an!

16. Frage

Nucleoside: Kondensationsprodukte aus Ribose oder Desoxyribose (Pentosen) in Furanose-Form und einer Purin- oder Pyrimidinbase mit N-glycosidischer Verknüpfung (Purinbasen: N_7 ; Pyrimidinbasen: N_1)
Beispiele: Adenosin, Guanosin; Cytidin, Thymidin, Uridin

Nucleotide: Ester aus Ortho-, Di- oder Triphosphorsäure mit Nucleosiden über deren Hydroxygruppe am C-Atom 5' der (Desoxy-)Ribose
Beispiele: AMP, ADP, ATP (Adenosinmonophosphat, -diphosphat bzw. -triphosphat);
 cAMP (cyclisches AMP - Adenosin-3',5'-monophosphat, ein Diester der Orthophosphorsäure mit einem Molekül Adenosin)

17. Frage

Die Verknüpfung zwischen den einzelnen Nucleotiden in DNS und RNS erfolgt durch Veresterung der OH-Gruppe am C-Atom 3' des einen Nucleotids mit dem Phosphorsäurerest in 5'-Stellung des benachbarten Nucleotids.

18. Frage

- a) Wasserstoffbrückenbindungen
- b) A-T 2 Wasserstoffbrückenbindungen
 G-C 3 Wasserstoffbrückenbindungen