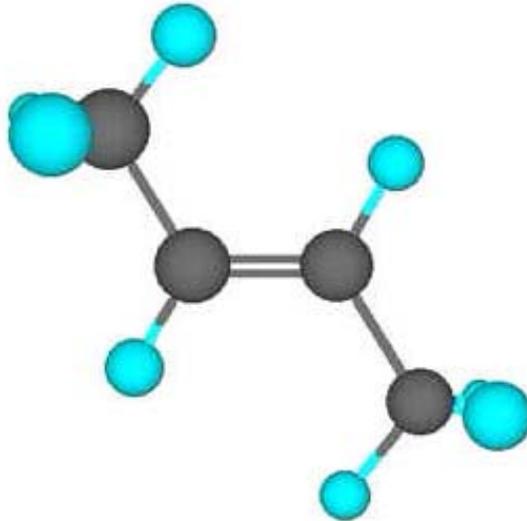
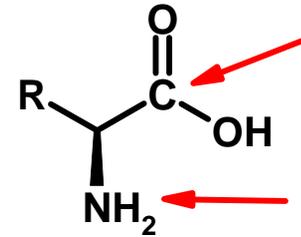


ORGANISCHE CHEMIE



Aminosäuren und Proteine

Aminosäuren (AS)

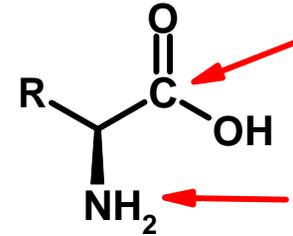


- Carbonsäuren mit einer Aminogruppe
- Die (etwa) 20 proteinogenen Aminosäuren sind alle α -Aminosäuren (Aminogruppe an C-2), unterscheiden sich durch die Reste an C-2.
- Durch die Gegenwart von sauren Gruppen (-COOH) und basischen Gruppen (-NH₂) sind AS typische Zwitterionen (Betaine).

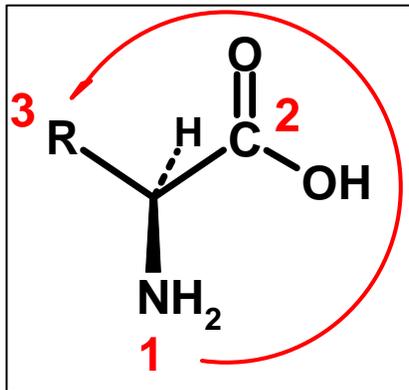
Bedeutung der Aminosäuren

- AS sind die Bausteine für den Aufbau der Proteine (“Aminosäurepool”, “Bausteine des Lebens”).
- Pflanzen sind in der Lage, alle Aminosäuren aus Wasser, C-Quellen (CO₂), N-Quellen (N₂, NO₃⁻, NH₄⁺) und S-Quellen (SO₄⁻⁻) zu synthetisieren.
- Dem tierischen Organismus müssen essentielle Aminosäuren zugeführt werden: Leucin (Leu), Isoleucin (Ile), Lysin (Lys), Methionin (Met), Phenylalanin (Phe), Threonin (Thr), Tryptophan (Trp) und Valin (Val).

Aminosäuren (AS)



- Am C-2 liegt ein asymmetrisches C-Atom vor (Ausnahme: Glycin), die proteinogenen AS besitzen alle **S-Konfiguration** (L-Konfiguration).
- D-Aminosäuren sind in Bakterien und Pilzen enthalten.
- Die Aminosäuren werden nach den Resten an C-2 eingeteilt.

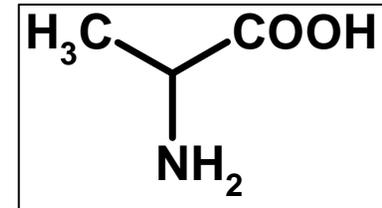
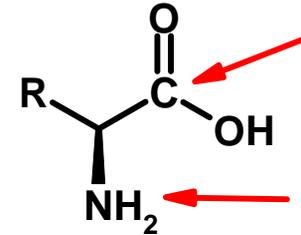


Festlegung der Konfiguration (CIP-System):
Atome mit **höherer Atommasse** haben **höhere Priorität**.

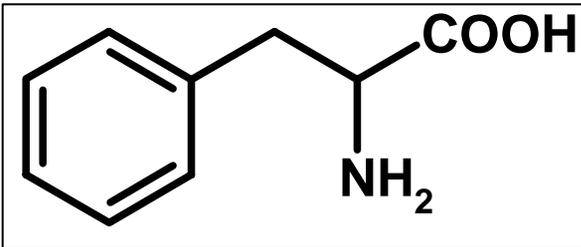
- 1) Die vier Substituenten am asymmetrischen C nach ihrer Priorität ordnen: $a > b > c > d$
- 2) "niedrigsten" Substituent (H) nach hinten drehen
- 3) Reste a, b, c entgegen dem Uhrzeigersinn:
S-Konfiguration (L)

Nomenklaturregeln für Aminosäuren

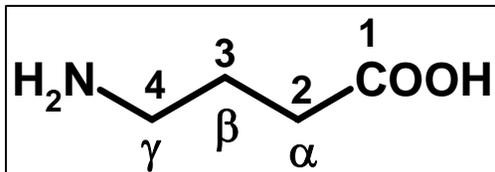
- 1) Benennung der Carbonsäure
- 2) Angabe der Position der Aminogruppe durch Ziffern oder griechische Buchstaben (2 = α , 3 = β , 4 = γ , 5 = δ)
- 3) alle wichtige AS besitzen **Trivialnamen**
- 4) die 20 proteinogenen AS besitzen **Abkürzungen aus drei Buchstaben**



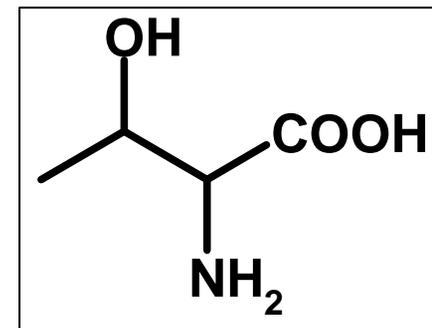
Alanin (Ala)
 α -Aminopropansäure



Phenylalanin (Phe)
 α -Amino- β -phenylpropan



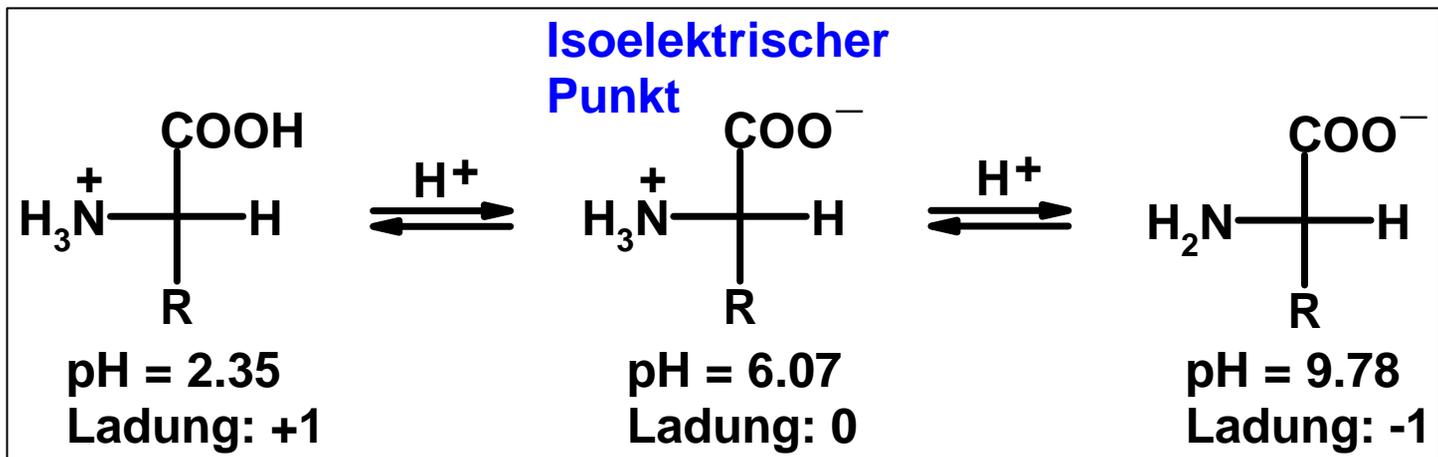
γ -Aminobuttersäure
(GABA)



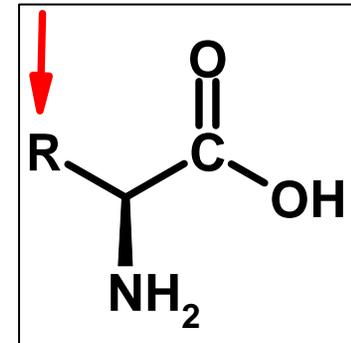
Threonin (Thr)
 α -Amino- β -hydroxybutansäure

Isoelektrischer Punkt von Aminosäuren

- Durch das Vorhandensein von positiven und negativen Ladungen wandern Aminosäuren im elektrischen Feld (z.B. "Elektrophorese"). Bei **niedrigen pH-Werten** (saurer Bereich) liegen sie als **Ammoniumsalze** vor, bei **hohen pH-Werten** (basischer Bereich) als **Carboxylate**.
- **Am isoelektrischen Punkt (IEP) liegen Zwitterionen vor** (gleichzeitig Carboxylate und Ammoniumsalze), die Gesamtladung ist 0, im elektrischen Feld findet **keine Wanderung** statt. Die **Löslichkeit wird minimal**.
- Jede Aminosäure hat einen anderen, charakteristischen IEP.



Einteilung der Aminosäuren



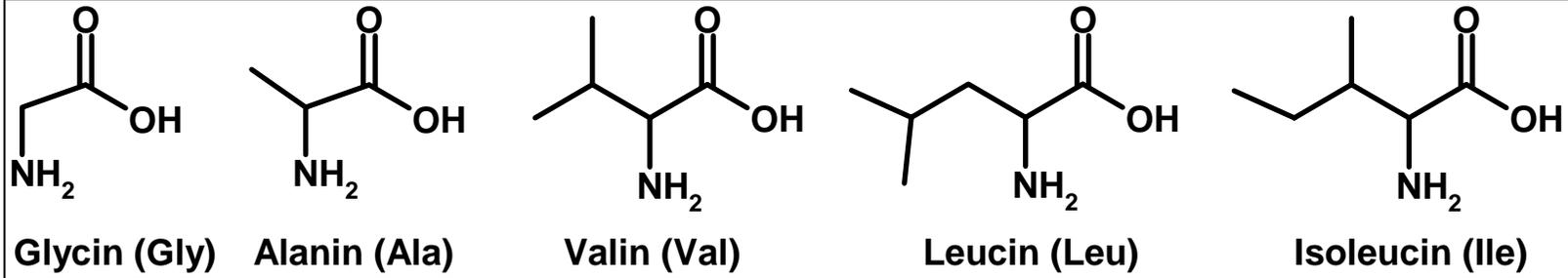
Die Einteilung der AS erfolgt nach den verschiedenen Resten an C-2:

aliphatisch:	Glycin (Gly), Alanin (Ala), Valin (Val), Leucin (Leu), Isoleucin (Ile)
aromatisch:	Phenylalanin (Phe), Tyrosin (Tyr), Tryptophan (Trp)
schwefelhaltig:	Cystein (Cys), Methionin (Met)
Hydroxygruppen:	Serin (Ser), Threonin (Thr)
cyclisch:	Prolin (Pro)
Dicarbonsäuren:	Glutaminsäure (Glu), Asparaginsäure (Asp)
Aminogruppen:	Lysin (Lys), Arginin (Arg), Histidin (His)

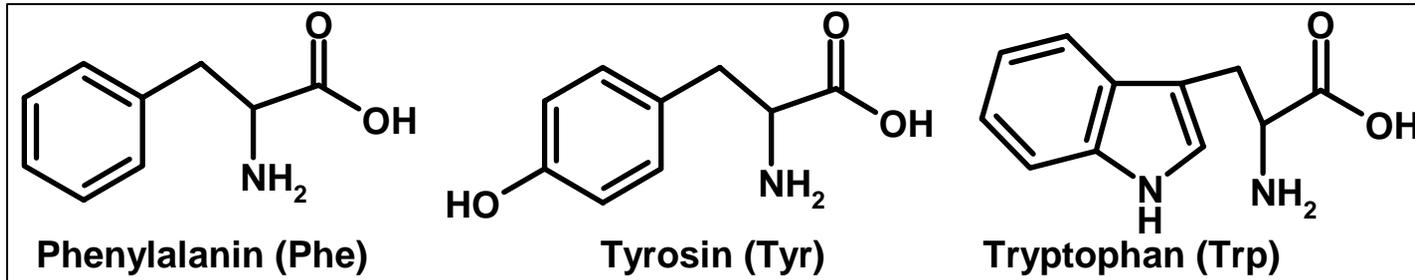
Die meisten AS reagieren **neutral**. Eine **zweite Säuregruppe** (Dicarbonsäuren: Glu, Asp) führt zu **saurer Reaktion**, eine **weitere Aminogruppe** zu **basischer Reaktion** (Lys, Arg, His).

Einteilung der Aminosäuren

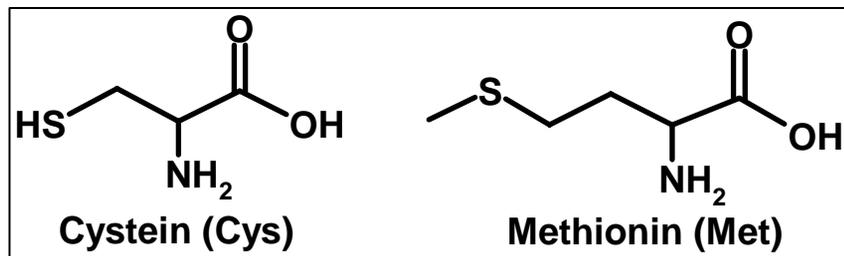
aliphatisch:



aromatisch:

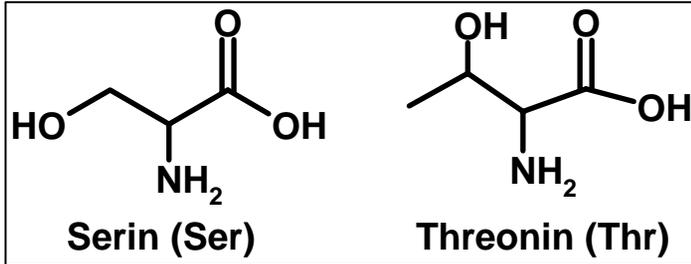


schwefelhaltig:

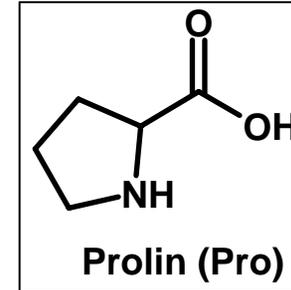


Einteilung der Aminosäuren

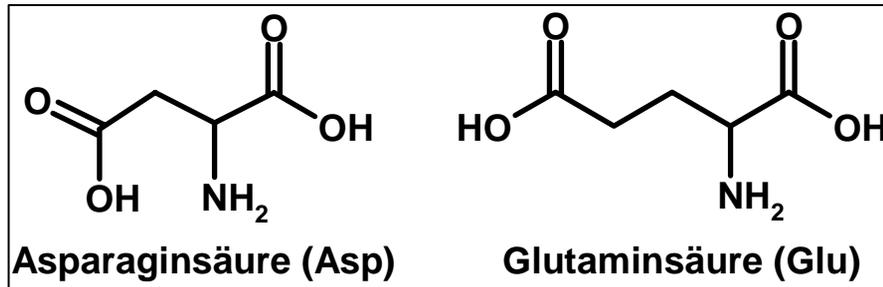
HO-hältig:



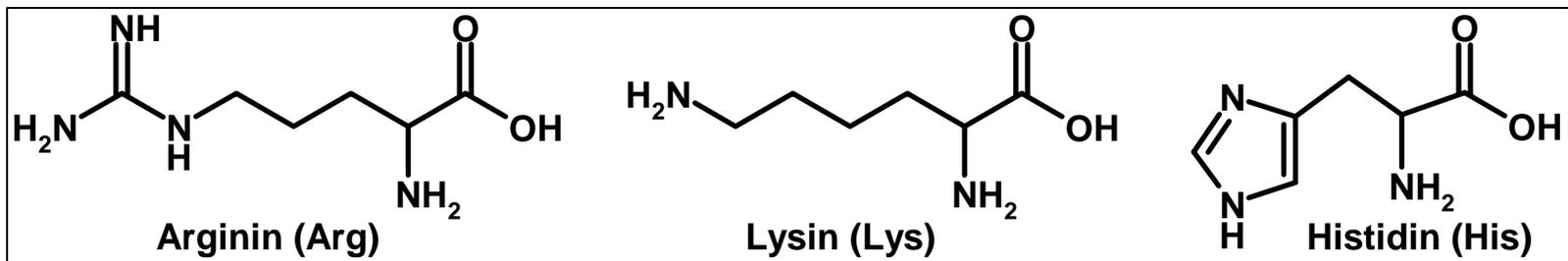
cyclisch:



sauer:



basisch:

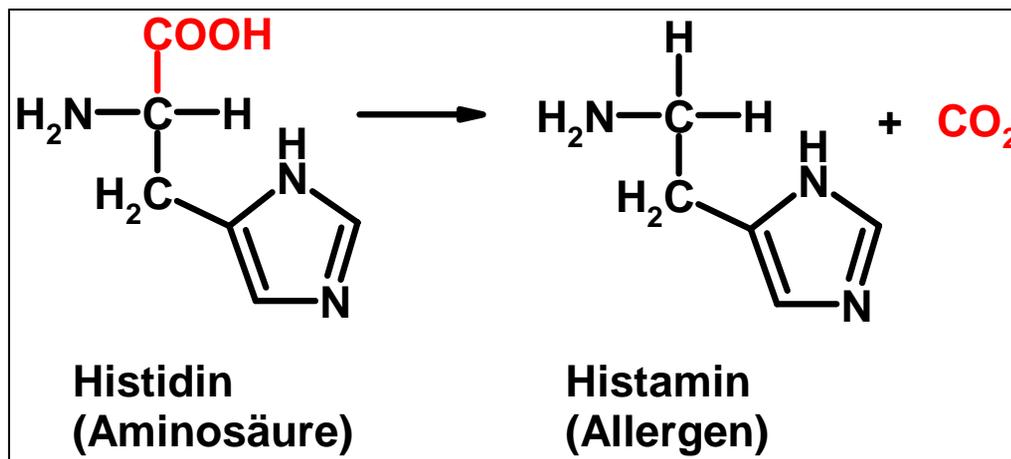


Reaktionen der Aminosäuren

- **typische Reaktionen der Carbonsäuren** (Salzbildung, Ester, Amide etc.)
- **typische Reaktionen von Aminen** (Bildung von Ammoniumsalzen, Amiden, Alkylierung am Stickstoff etc.)
- **Die wichtigste Reaktion ist die intermolekulare Amidbildung** (Säuregruppe einer AS mit der Aminogruppe einer anderen AS), die letztendlich zum **Aufbau von Peptiden und Proteinen** führt.

Decarboxylierung zu biogenen Aminen

- Biogene Amine entstehen **aus Aminosäuren durch Decarboxylierung** (Verlust von CO_2). Sie haben **Hormonwirkung** oder sind **Transmitterstoffe**.



Reaktionen der Aminosäuren

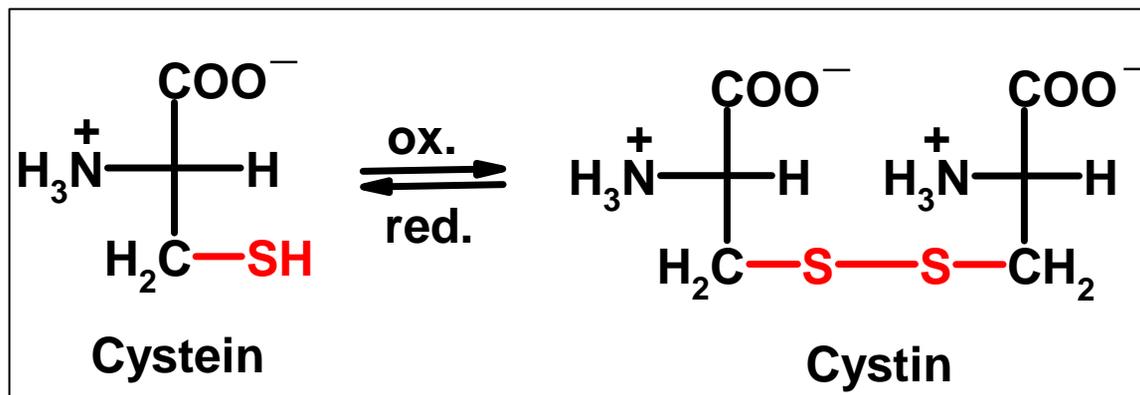
Reaktionen an der Seitenkette

1) funktionelle Gruppen in den Seitenketten (-OH, -NH₂, -COOH) ergeben die typischen Reaktionen

2) **Umwandlung von Cystein in Cystin** (Redoxreaktion, Ausbildung von **Disulfidbrücken**)

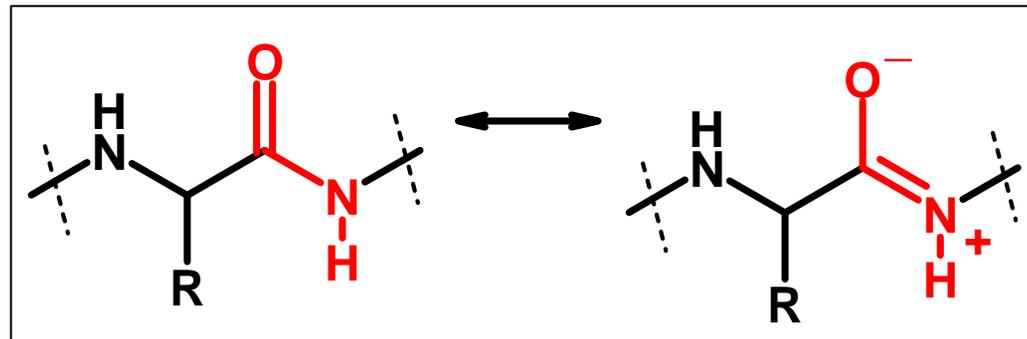
- Disulfidbrücken spielen eine wichtige Rolle bei der **Strukturbildung von Proteinen** ("Schleifen"-Bildung, Verbrückung von Peptidsträngen)

- Das Faserprotein der Haare, **Keratin**, enthält einen hohen Cystein/Cystin-Anteil. Dauerwelle: Reduktion (Bildung von Cystein, -SH), dann mech. Formgebung, dann Oxidation (Bildung von Cystin, -S-S-), Fixierung der Form durch Disulfidbrücken, -S-S-).



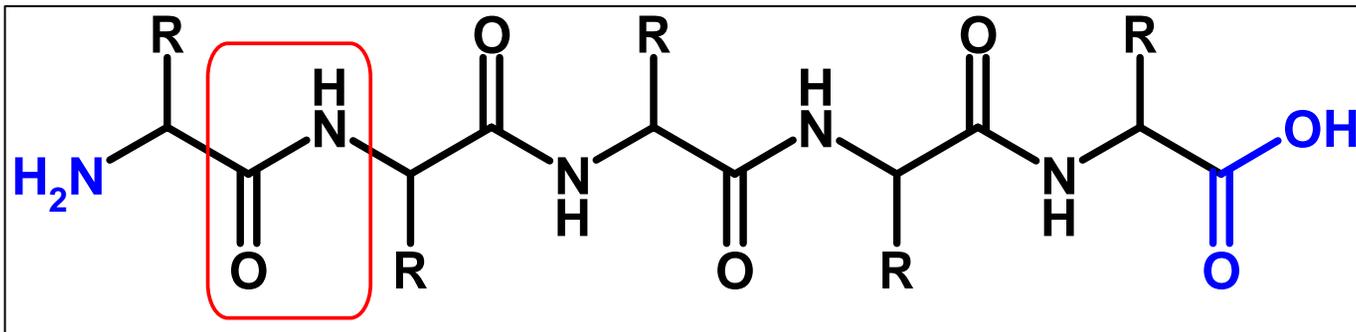
Die Peptidbindung (Säureamidbindung)

- In der **Amidbindung** liegt **Mesomerie** vor, die die **Bindung stark stabilisiert**.
- Die C-N-Bindung in Amiden hat partiellen Doppelbindungscharakter und ist **gegenüber der C-N-Einfachbindung verkürzt**.
- Die **Amidbindung ist eben gebaut** (sp^2 -Hybridisierung am C). Die **Atomgruppe -CONH-** liegt in einer Ebene.
- Nucleophile greifen relativ schwer an (inreaktives Carbonsäurederivat), Amide sind daher **relativ beständige Substanzen**.
- Die Säureamid-Bindung (-CONH-) wird auch als **Peptidbindung** bezeichnet.
- Der **ebene Bau** ist grundlegend für die **Raumstruktur der Proteine** und bedingt **spezielle Raumanordnungen** (α -Helix und β -Faltblatt).



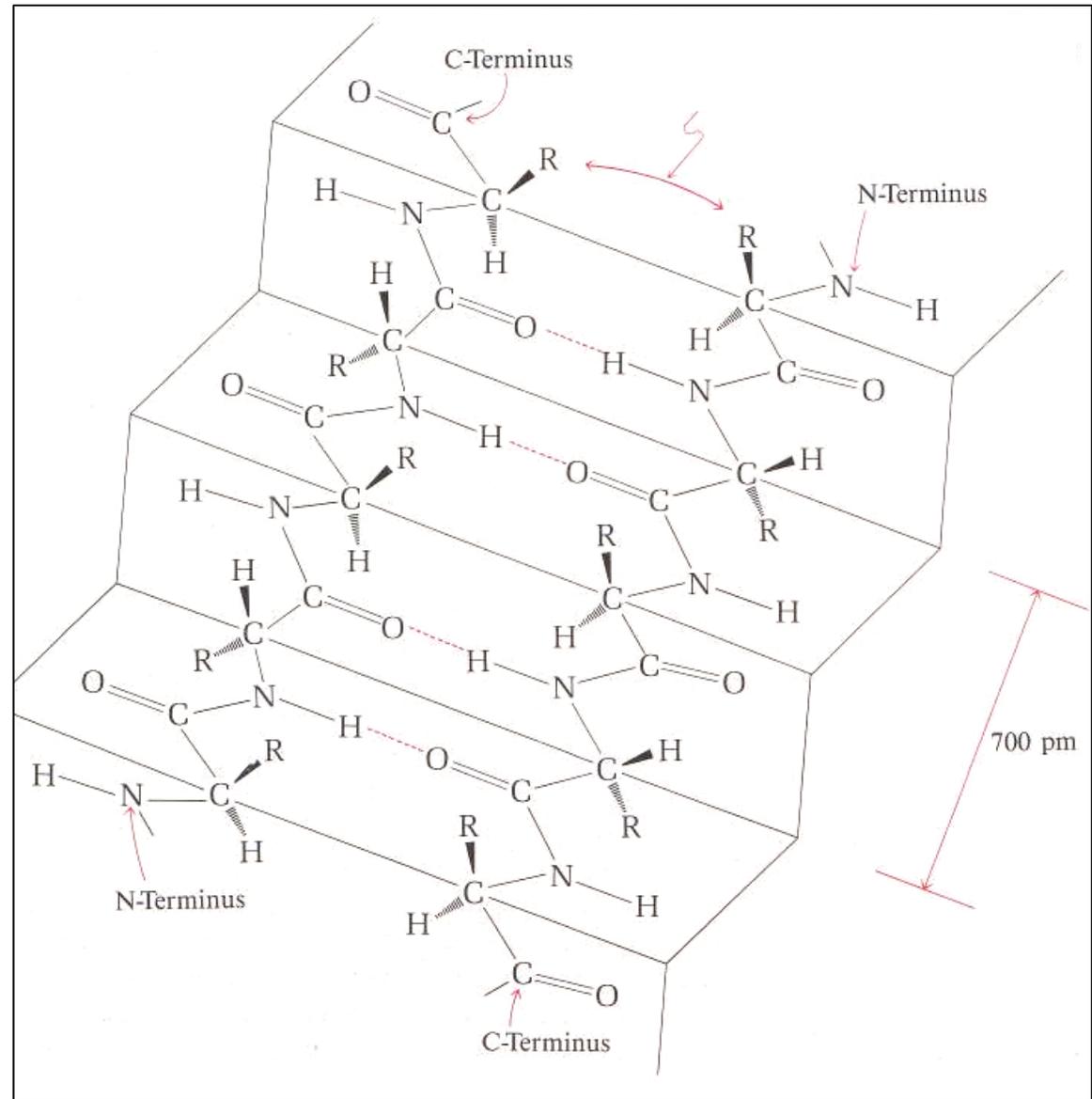
Peptide und Proteine

- Peptide sind aus mehreren Aminosäuren gebildete Säureamide. Dabei reagiert die Aminogruppe einer AS mit der Säuregruppe der “nächsten” AS unter Amidbildung. Peptide besitzen eine endständige Aminogruppe und Säuregruppe (N- und C-Terminus).
- Ab ca. 100 AS werden Peptide als Proteine (Einweiße, Polypeptide) bezeichnet.
- Die Eigenschaften der Peptide, damit ihre biologischen Funktionen, hängen von der Reihenfolge (“Sequenz”) der AS-Bausteine ab.
- Peptide entstehen beim Abbau der Proteine durch Proteinasen.
- Beispiele:
 - Hormone (Insulin, Vasopressin, Oxytocin, etc.)
 - Antibiotika (Penicilline, Gramicidin etc.)
 - Toxine (Schlangengifte, Phalloidin)

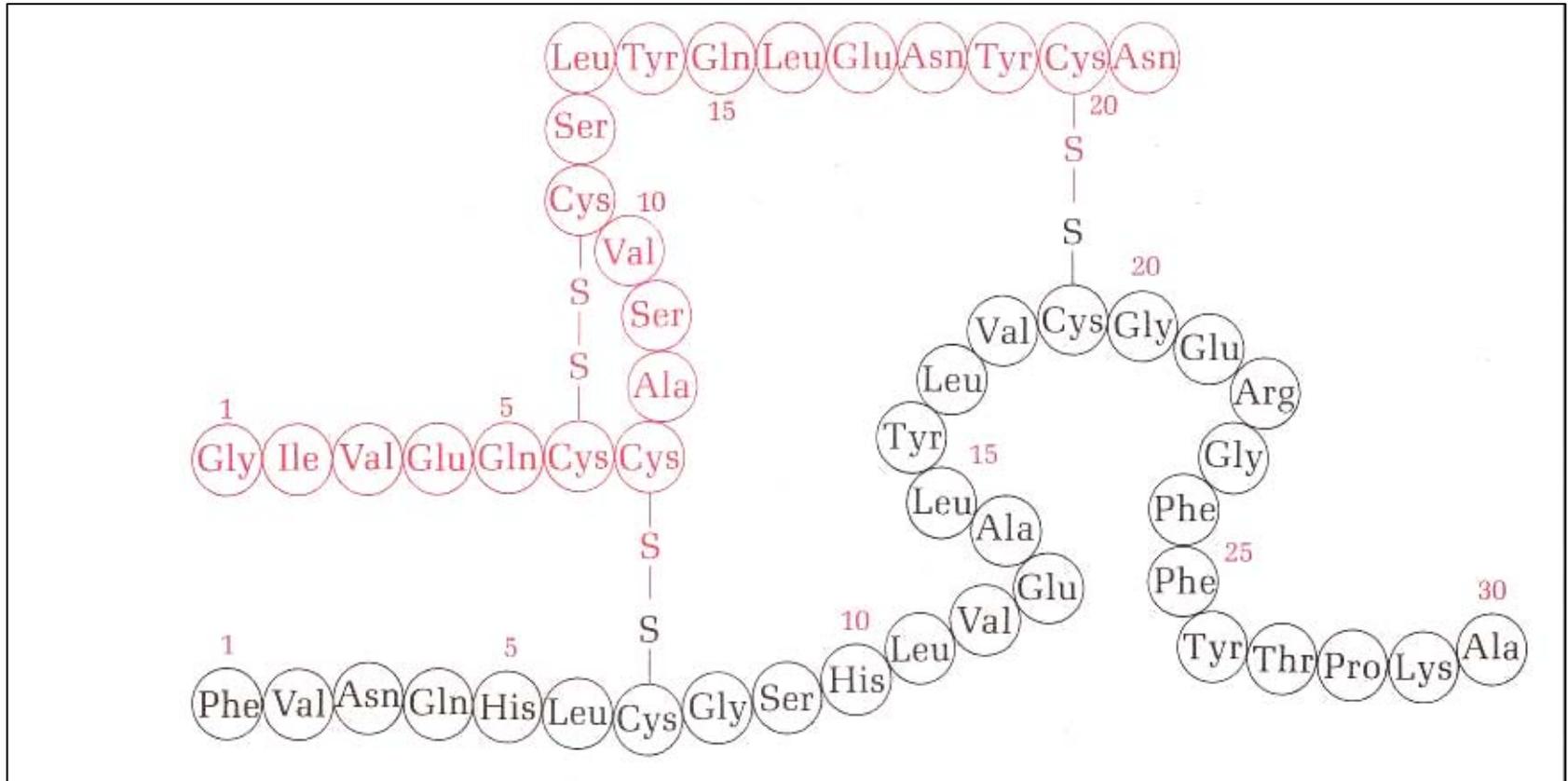


Peptide und Proteine

- Der ebene Bau der Amidbindung (-CONH-) ist Grundlage für die Raumstruktur der Peptide und Proteine.
- Peptide bilden zahlreiche Wasserstoffbrücken, die ebenfalls die räumliche Struktur mitbestimmen.



Peptide und Proteine



Aminosäuresequenz (Primärstruktur) des **Rinderinsulins**: zwei Peptidketten aus 21 bzw. 30 Aminosäuren, die über **Disulfidbrücken** miteinander verbunden sind.

Proteine

- **Proteine** sind aus Aminosäuren (~100-1000) gebildete **Makromoleküle**.
- **Proteine sind an allen Lebensfunktionen essentiell beteiligt**.
- Durch “unnatürliche” Bedingungen (starke Säuren oder Basen, hohe Temperatur, nicht-wässrige Medien) werden Proteine zerstört (“denaturiert”).
- Proteine besitzen eine **spezifische Raumstruktur** (Konformation), die für die Funktion entscheidend ist (Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur).
- Die **Biosynthese der Proteine** erfolgt in den **Ribosomen**.

- Proteine besitzen eine **extreme Stoff- und Funktionsvielfalt**:
 - **Enzyme**: Biokatalysatoren
 - **Reserveproteine**: Ovalbumin, Casein, Samenproteine
 - **Transportproteine**: Hämoglobin (O₂), Ferritin (Fe)
 - **Muskelproteine**: Myosin
 - Schutzfunktion: Antikörper, Thrombin
 - Hormone: Wachstumshormone
 - Toxine: Diphtherie
 - **Strukturproteine**: Keratin (Haare, Haut, Federn, Nägel, Hufe), Fibroin (Seide), Kollagen (Knorpel)

Enzyme

- Enzyme sind **Proteine**, die als **Biokatalysatoren** wirken.
- Die meisten Stoffe, die im Stoffwechsel eine Rolle spielen, sind bei normaler Temperatur beständig und würden nur unter hohen Temperaturen reagieren. Im Organismus werden sie jedoch - durch Wirkung der Enzyme - mit hoher Geschwindigkeit umgesetzt.
- Enzyme **erhöhen die Geschwindigkeit einer biochemischen Reaktion**. Sie setzen die Aktivierungsenergie herab, ohne die Lage des chemischen Gleichgewichts zu beeinflussen.
- Die **Enzymaktivität** wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst: pH-Wert, Temperatur, Substratkonzentration, Anwesenheit von Aktivatoren und Inhibitoren.

Enzyme werden in **6 Hauptklassen** eingeteilt:

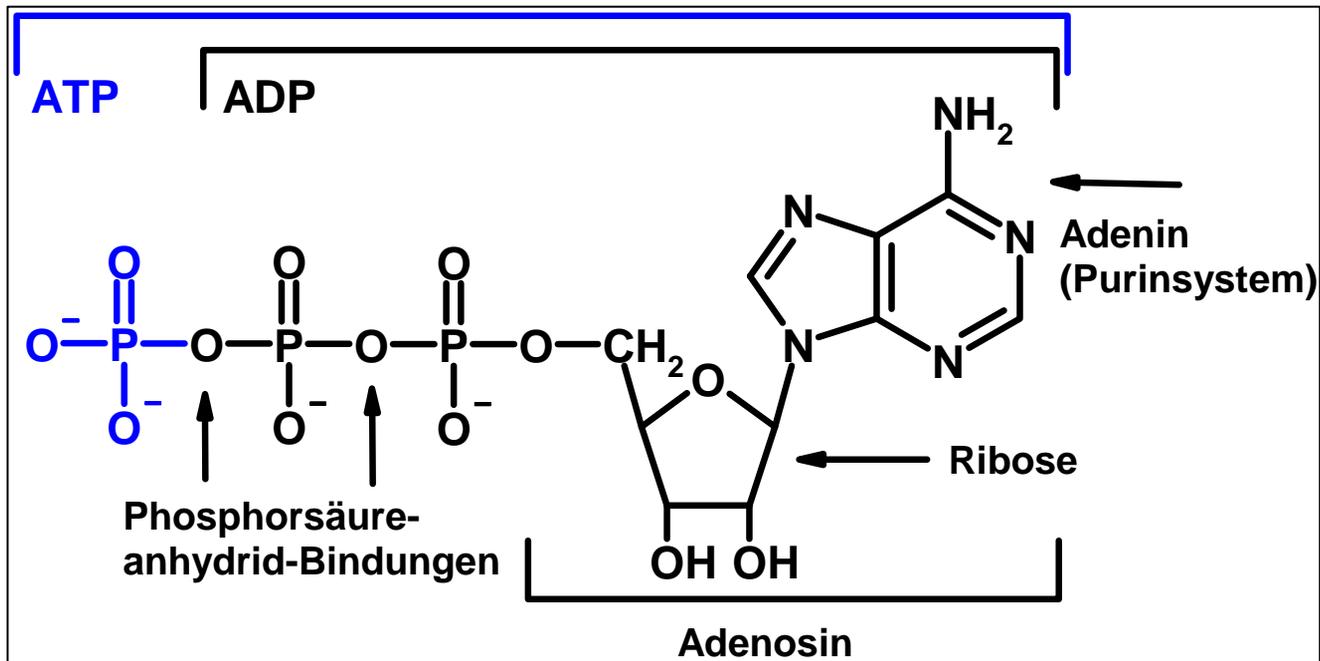
- **Oxidoreduktasen** (oxidieren und reduzieren, z.B. Alkoholdehydrogenase)
- **Transferasen** (übertragen chem. Gruppen, z.B. Transaminasen)
- **Hydrolasen** (spalten Ester (z.B. Lipasen), glykosid. Bindungen, Peptidbindg.)
- **Lyasen** (abbauende Enzyme; C-C-, C-N- und C-O-Lyasen, z.B. Aldolasen)
- **Isomerasen** (z.B. Epimerase, cis/trans-Isomerase)
- **Ligasen** (bewirken Synthese, z.B. RNA).

Coenzyme

Adenosindiphosphat / Adenosintriphosphat (ADP / ATP)

Coenzyme sind **niedermolekulare Verbindungen**, die bei vielen enzymatischen Reaktionen als **“Cosubstrat”** neben dem eigentlichen Substrat umgesetzt werden. Bei Abwesenheit des Coenzym können die entsprechenden Enzyme nicht wirksam werden.

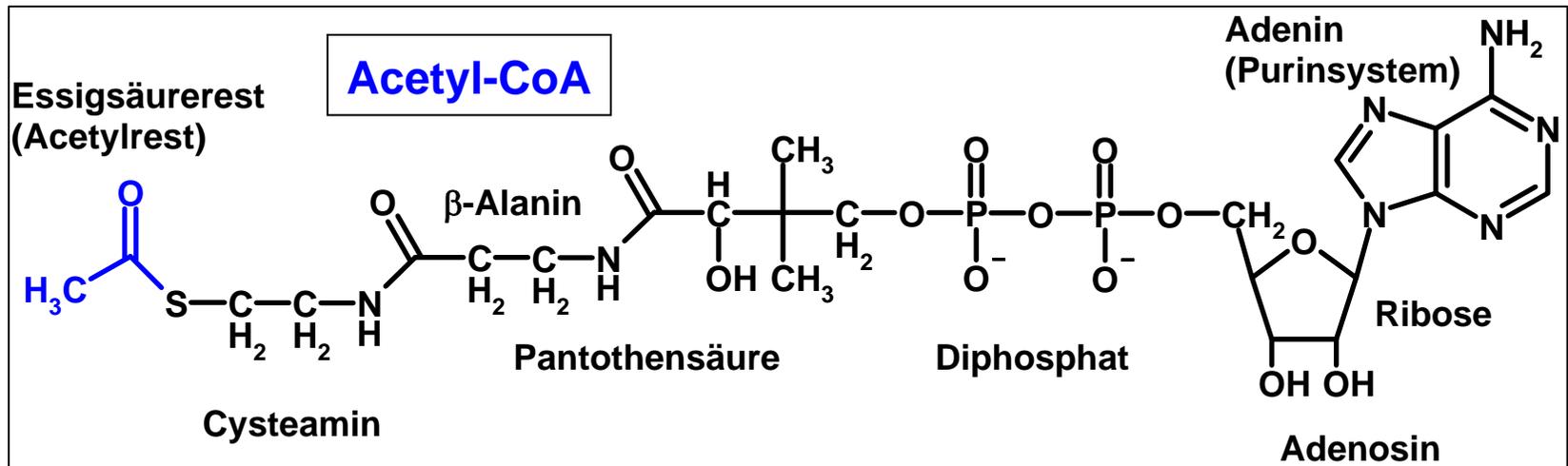
- ATP ist die universelle Speicherform für chemische Energie im Metabolismus (in Form energiereicher Phosphorsäureanhydridbindungen)
- $\text{ATP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{Phosphat} + \text{Energie}$



Coenzyme

Coenzym A (CoA-SH)

- wichtige Rolle im Stoffwechsel, z.B. im Fettsäurestoffwechsel, Kohlenhydratstoffwechsel (Citratcyclus), bei der Bildung von Acetylcholin (Nervenreizleitung), etc.
- **Aktivierung und Übertragung von Acylresten** ("aktivierte Essigsäure")
- Acylreste werden **als Thioester** gebunden (Acyl-S-CoA), wodurch die Reaktivität stark erhöht wird, z.B. in biologischen Aldolreaktionen.



Coenzyme

Nicotinamidadenindinucleotid (NAD⁺) und Nicotinamidadenindinucleotid- phosphat (NADP⁺)

- wichtige Rolle bei Redoxreaktionen (Reduktionen und Oxidationen) im Stoffwechsel (Atmungskette, Citratcyclus)
- Überträger (Aufnahme und Abgabe) von Wasserstoff (Reduktionsequivalente, 2H⁺ und 2e⁻)

