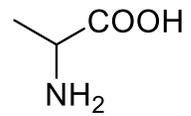
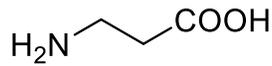


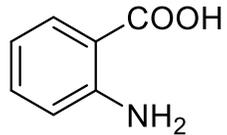
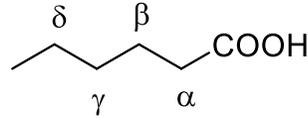
Aminosäuren



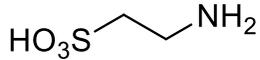
α -Alanin (chiral)



β -Alanin (achiral)



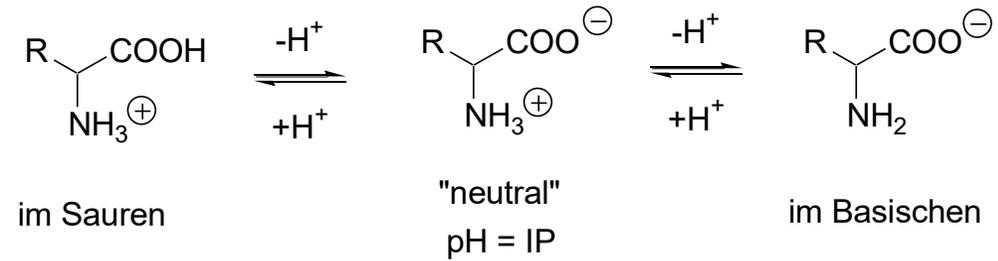
Anthranilsäure



Taurin

α -Aminosäuren:

20 kanonische Aminosäuren



pK_S-Werte und IPs einiger Aminosäuren:

die α -Carboxylgruppe von Aminosäuren ist ungewöhnlich sauer. Weitere Carboxalgruppen (b- oder g-) sind weniger sauer je weiter entfernt sie von C_a sind.

allgemein: α -Carboxylgruppe: pK_S = 1,7 – 2,6 (saurer als Ameisensäure!)
 α -Aminofunktion: pK_S = 8,9 – 10,6 (als Ammoniumion)

andere Grp.: β -Carboxylgruppe (Asp): pK_S = 3,86 (ungefähr wie Ameisensäure)
 γ -Carboxylgruppe (Glu): pK_S = 4,24 (ungefähr wie Essigsäure)

Thiolgruppe –SH (Cys): pK_S = 8,33

Hydroxylgrp. –OH (Tyr): pK_S = 10,07

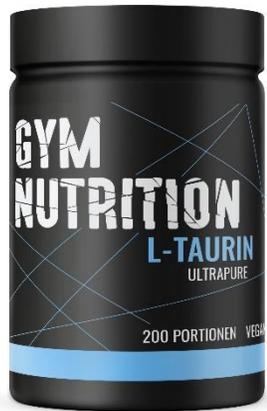
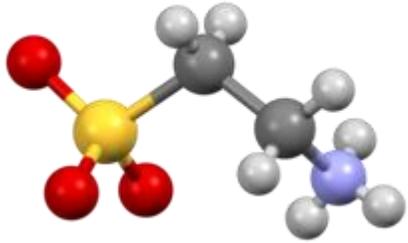
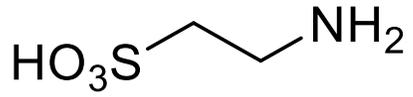
ϵ -Ammonium (Lys): pK_S = 8,33

Guanidinogruppe (Arg): pK_S = 12,48

Imidazolgruppe (His): pK_S = 6,01 (als Imidazolium)

Isoelektrischer Punkt IP: IP = $\frac{1}{2}$ (pK_{S1} + pK_{S2})

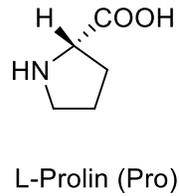
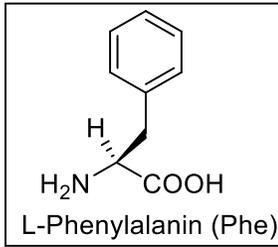
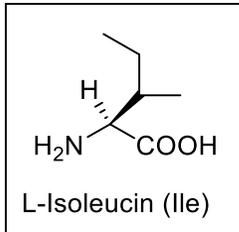
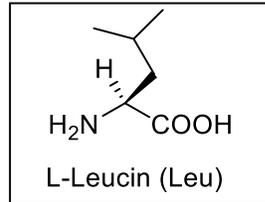
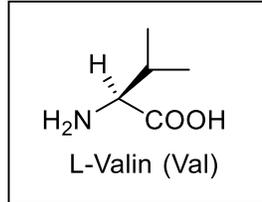
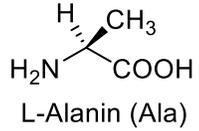
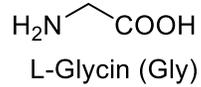
Produkte mit Taurin



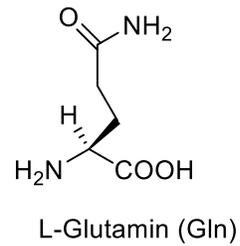
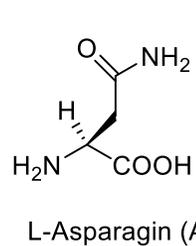
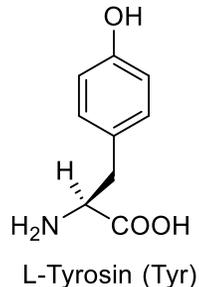
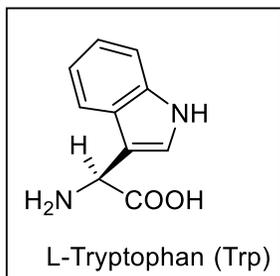
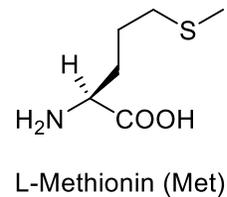
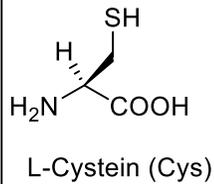
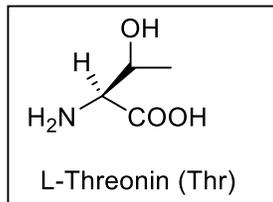
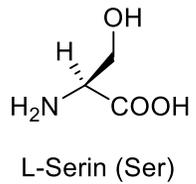
20 Kanonische Aminosäuren

lat. Canonicus = regelgerecht

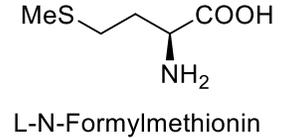
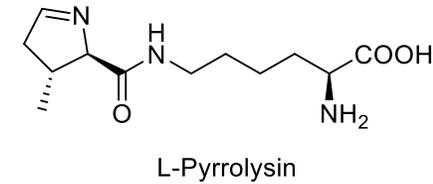
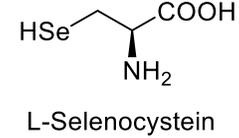
a) AS mit unpolarem Rest:



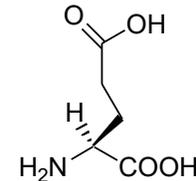
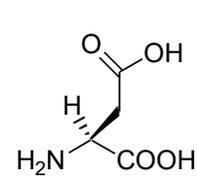
b) AS mit polarem, nicht ionisierbarem Rest:



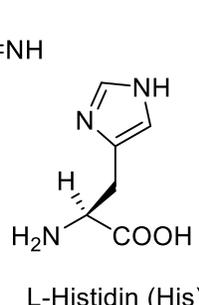
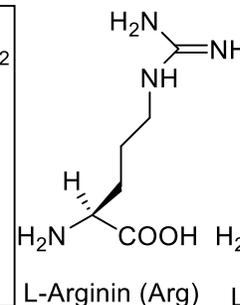
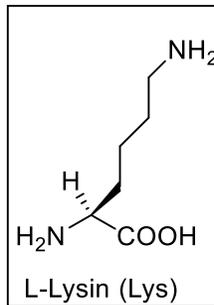
Seltene nicht-kanonische Aminosäuren



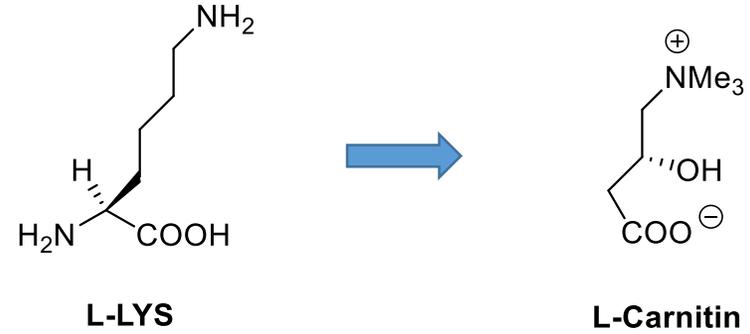
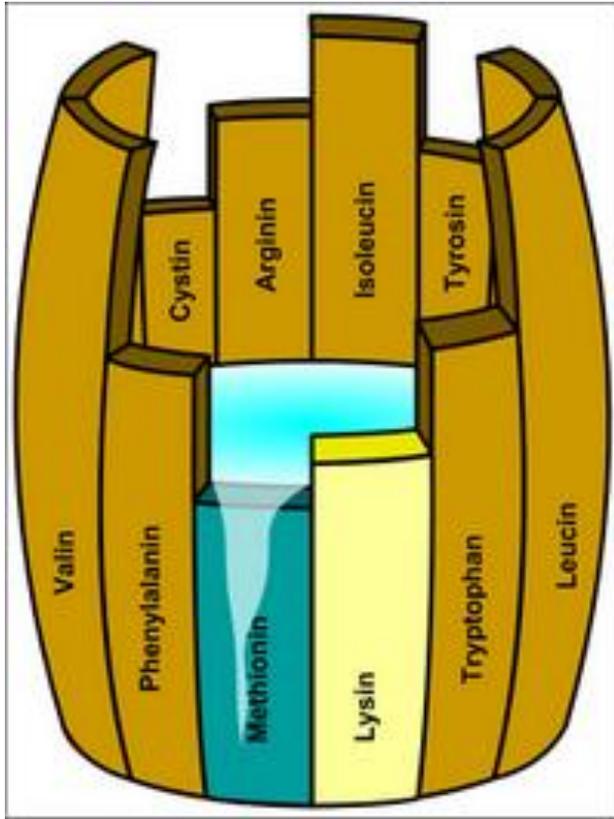
c) polare saure AS mit ionisierbarem Rest:



d) polare basische AS mit ionisierbarem Rest:



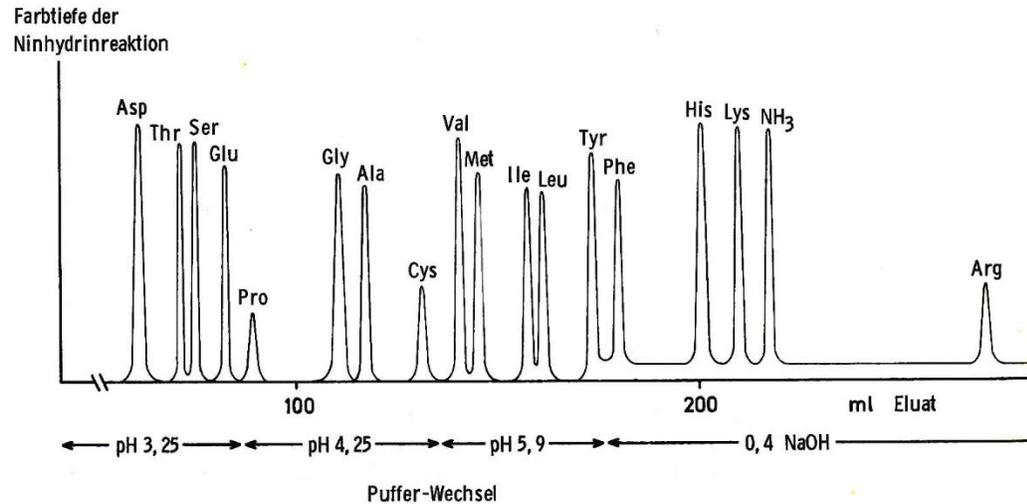
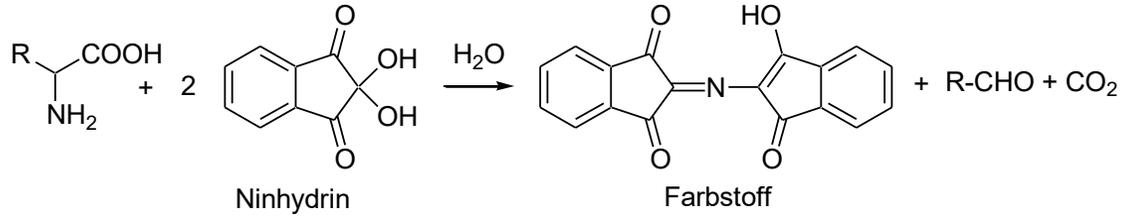
Liebigsches Faß



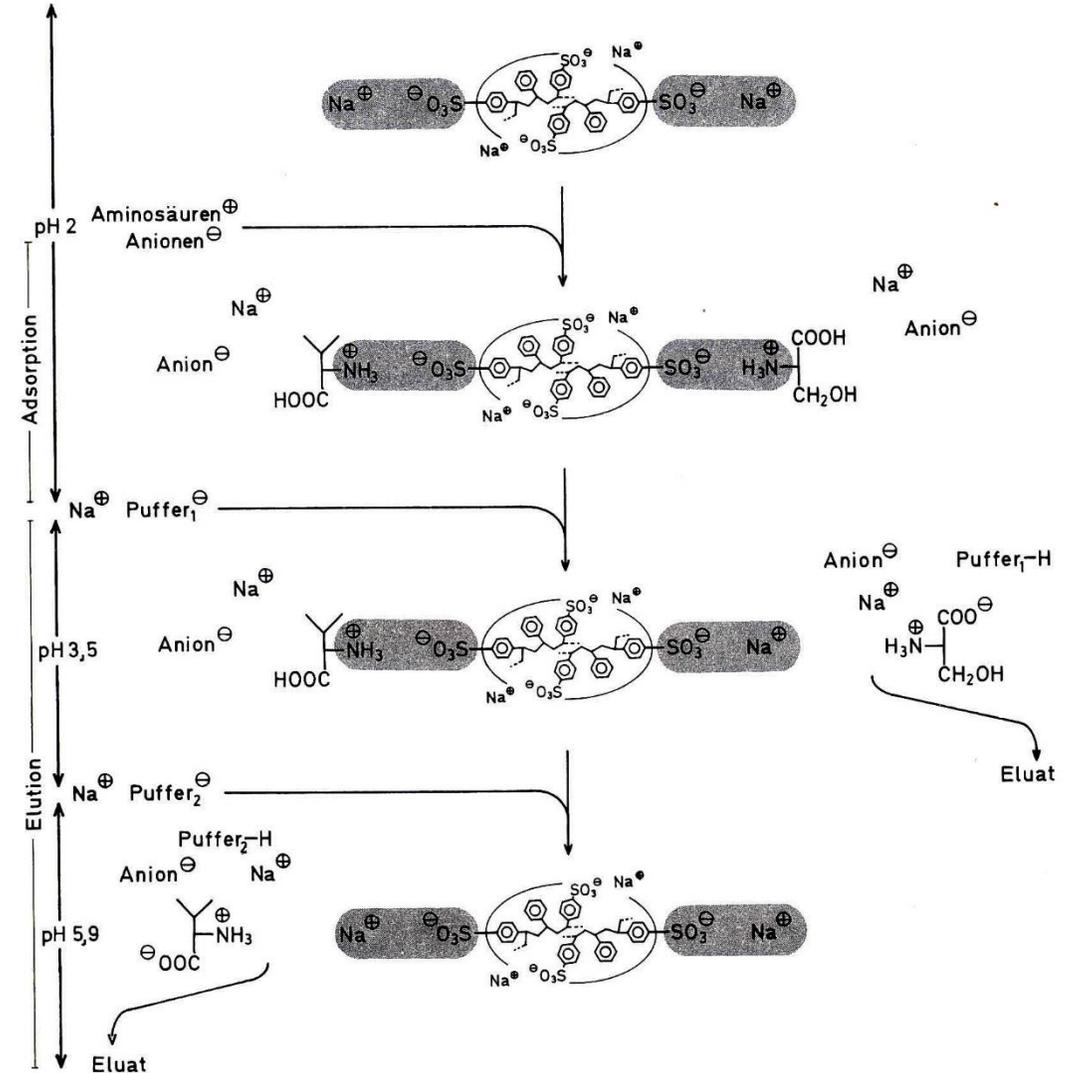
Lysingehalt pro 100 g	
Parmesankäse	3170 mg
Thunfisch	2210 mg
Schweinefleisch, Filet	2120 mg
Garnelen	2020 mg
Rindfleisch, Filet	2020 mg
Sojabohnen	1900 mg
Weizenkeime	1900 mg
Linsen	1890 mg
Huhn	1790 mg
Erdnüsse	1100 mg

Bedarf 14 mg/kg (70 kg Mann braucht ca. 1000 mg)

Ninhydrinreaktion zum Nachweis von AS:



Trennung von Aminosäuren über eine Ionenaustauschersäule

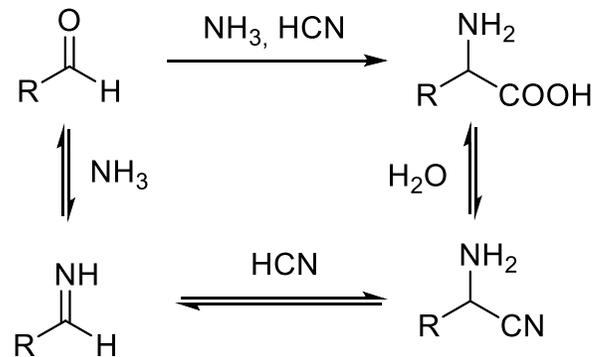


Allgemeine Methoden zur Synthese von Aminosäuren

Beachte! Informieren Sie sich aus Lehrbüchern über folgende Synthesen:

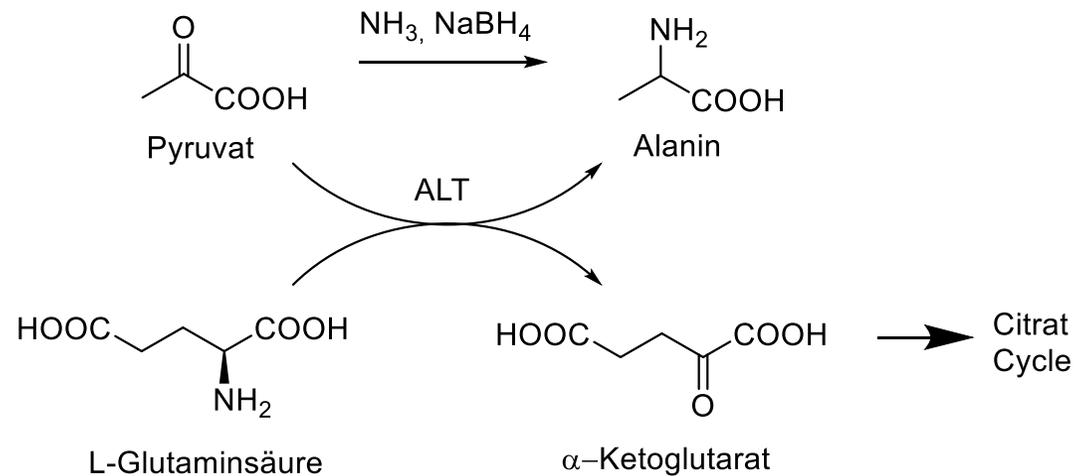
- **Strecker-Synthese**
- **Hydantoin-Synthese**
- **Azlacton-Synthese**
- **Erlenmeyer-Synthese**
- **Hell-Vollhardt-Zellinski-Reaktion / Substitution mit Aminen und Amiden**
- **Aminosäuren durch reduktive Aminierung von Ketosäuren**
- **Hydrierung von Dehydroaminosäuren**

Strecker-Synthese



Adolph Strecker
1822-1871

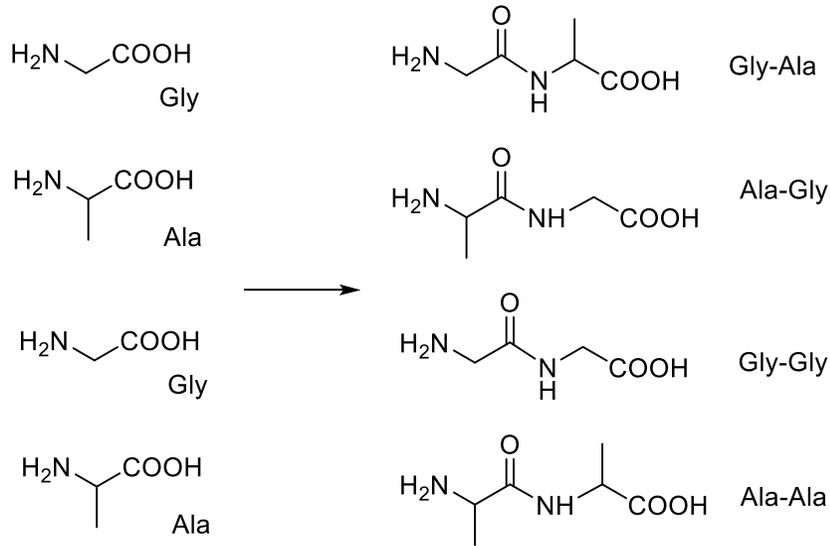
Reduktive Aminierung



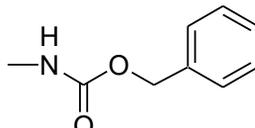
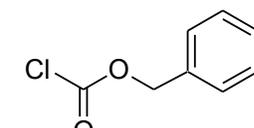
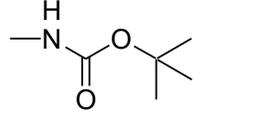
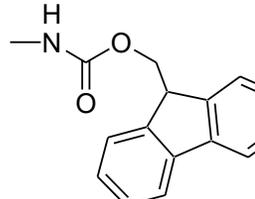
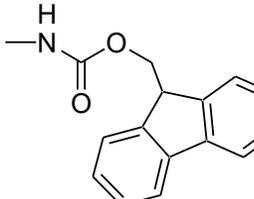
ALT = Alanin-Aminotransferase

Allgemeine Methoden zur Synthese von Peptiden

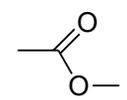
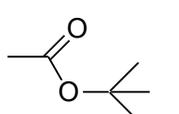
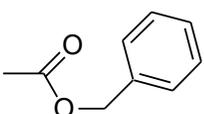
Problem: 2 unterschiedliche Aminosäuren ergeben 4 unterschiedliche Dipeptide



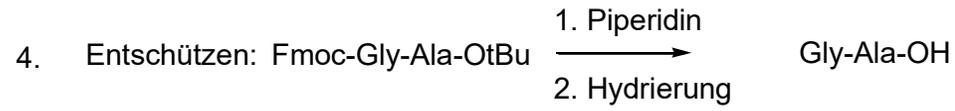
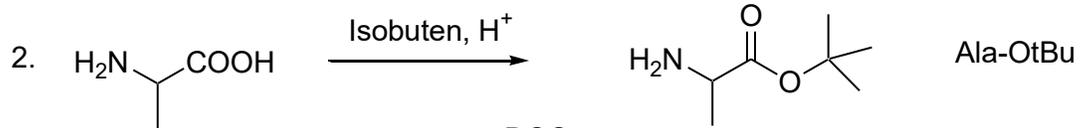
→ **orthogonale Schutzgruppen für NH₂ und COOH**

Aminschutzgruppen:	Bezeichnung:	Einführung:	Abspaltung:
	Z Benzyloxycarbonyl		Hydrierung
	Boc t-Butoxycarbonyl	Boc ₂ O	CF ₂ COOH
	Fmoc Fluorenyl- methoxycarbonyl		Piperidin

Carboxylschutzgruppen:

	Methylester	Veresterung	Verseifung
	t-Butylester	Boc ₂ O	CF ₂ COOH
	Benzylester	Veresterung	Hydrierung

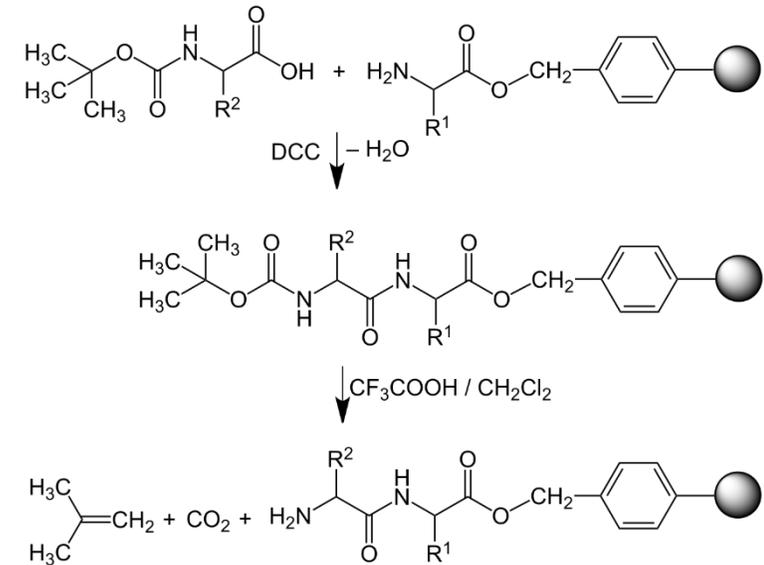
Prinzip der Synthese von Peptiden mit orthogonaler Schutzgruppentechnik:



Festphasensynthese



Robert B. Merrifield
1921-2006
Nobelpreis 1984

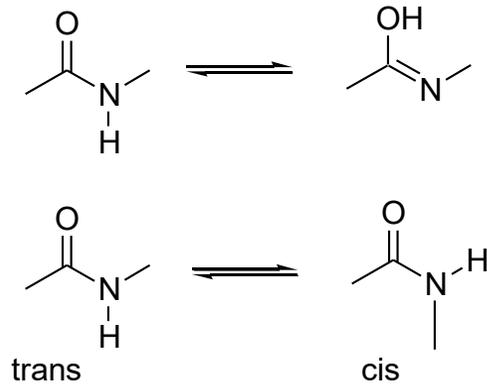
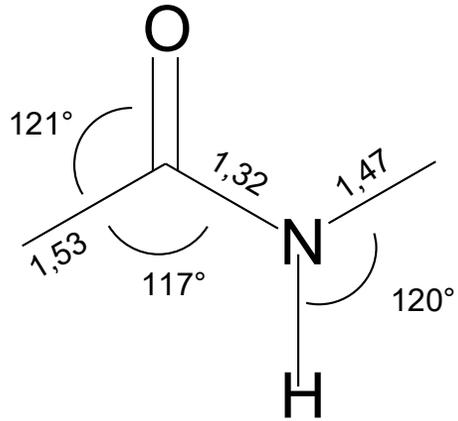


Peptidbindung

Peptide sind Amide aus zwei Aminosäuren

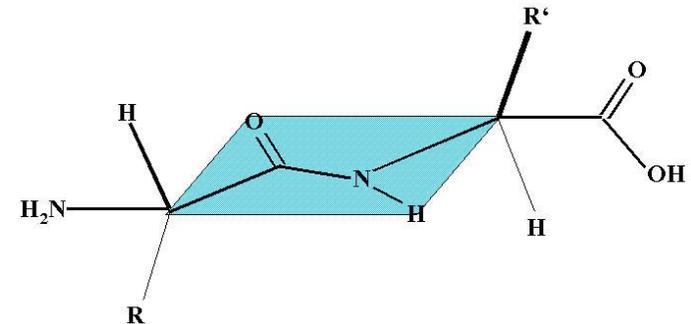
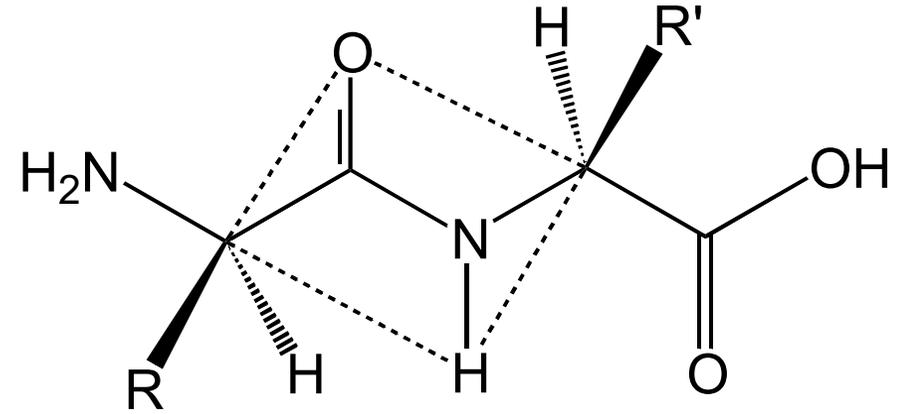
Struktur der Amidbindung:

- Die C-N Bindung in Amiden besitzt Doppelbindungscharakter (ca. 40%)
- Rotation um die C-N Bindung ist gehindert (2 Konformere möglich)
- Das trans-Konformere ist thermodynamisch stabiler
- NH ist nicht protonierbar



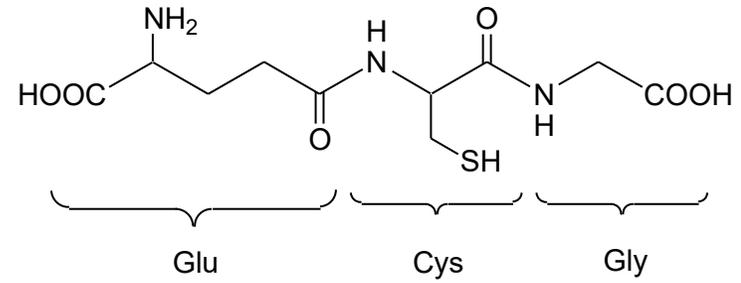
Die Peptidgruppe ist fast eben gebaut.

In Peptiden stehen die Substituenten der Aminosäuren ober- bzw. unterhalb dieser Ebene

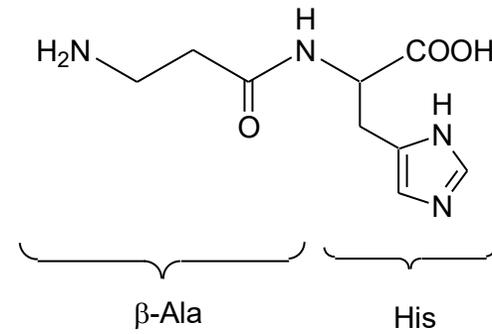


Einige natürlich vorkommende Peptide

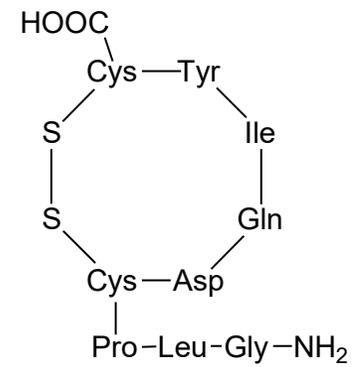
Glutathion
(biol. Redoxsystem)



Carnosin
(Neurotransmitter)



Oxytocin
(Hypophysenhormon)

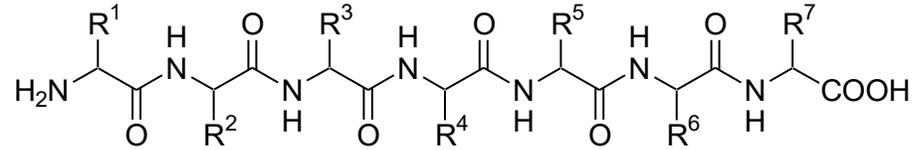


PROTEINE

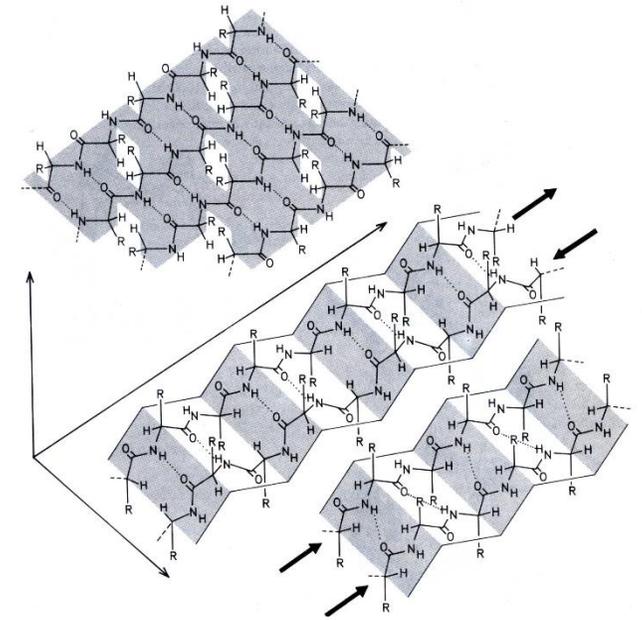
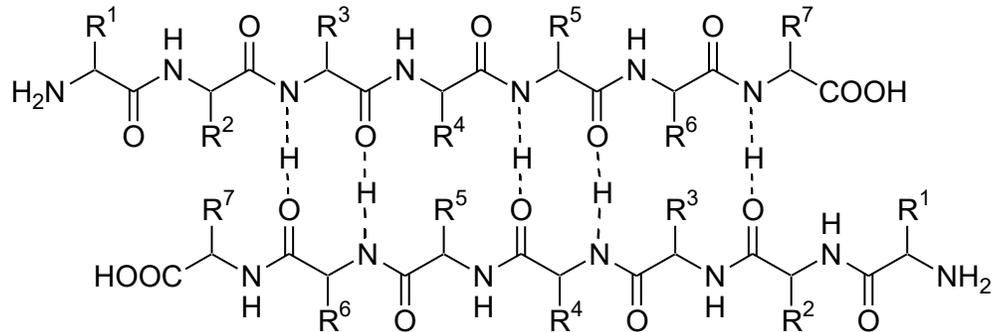
Die Bezeichnung Protein kommt aus dem Griechischen: (proteuo) = „ich nehme den ersten Platz ein“

- Einteilung:
1. Skleroproteine (faserartig, Stützstrukturen, wasserunlöslich) z.B.: Keratin (Fingernägel)
 2. Sphäropoteine (sphärisch gebaut, wasserlöslich, denaturierbar) z.B.: Eiklarproteine

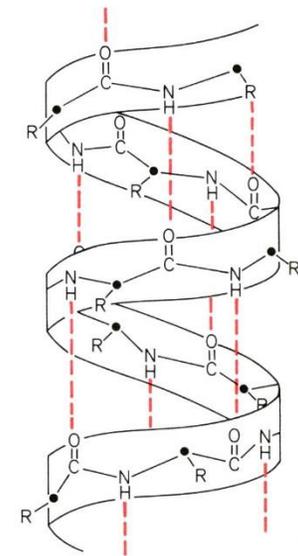
Chemische Struktur: aus einzelnen peptidisch gebundenen Aminosäuren



Wegen der Planarität der peptidischen Einheiten und der Rotationsbarriere um die CN Bindung können sich leicht Wasserstoffbrücken zwischen zwei Proteinketten oder intramolekular ausbilden. → Faltblattstruktur oder Helix

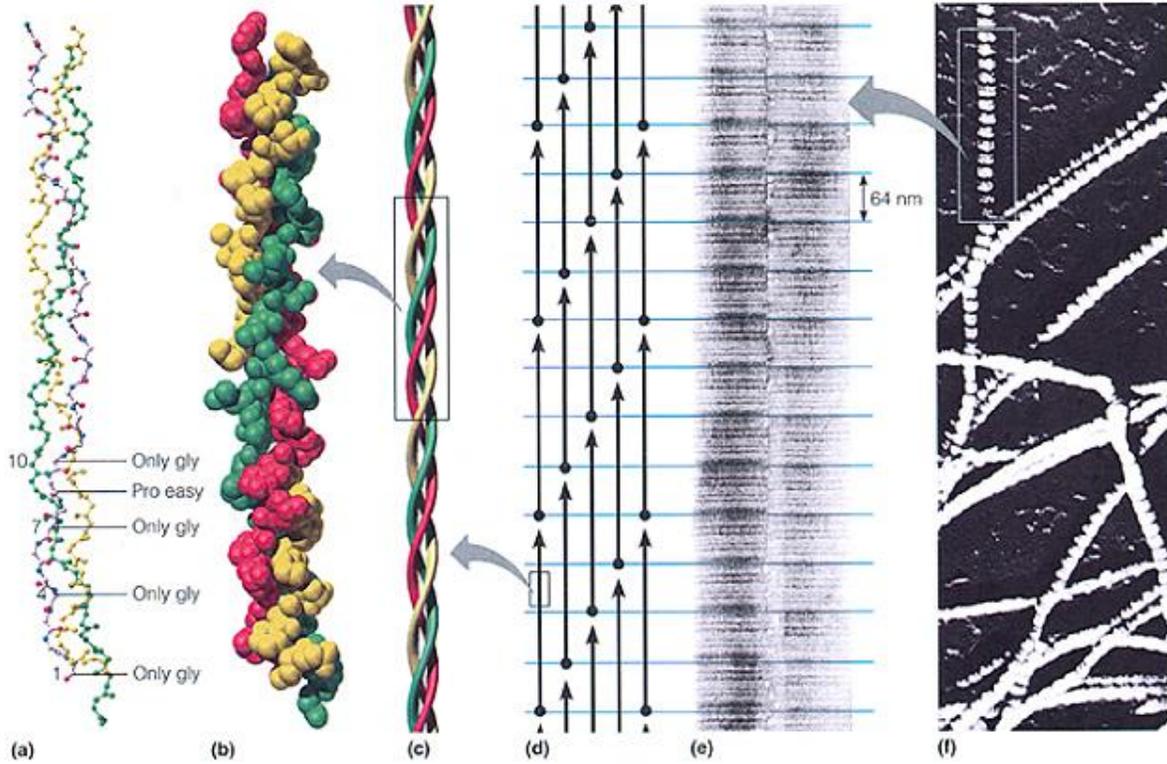


β-Faltblatt (antiparallel oder parallel)

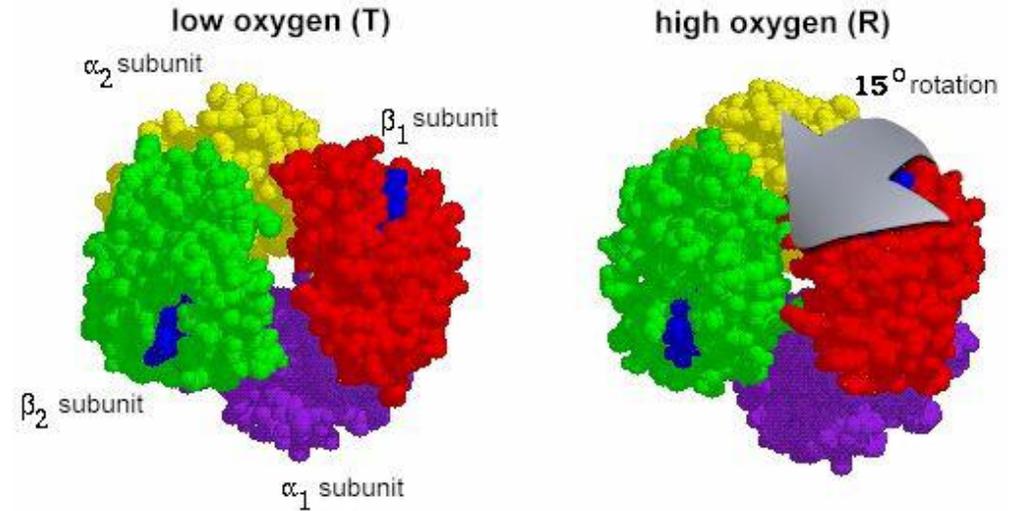


α-Helix

Beispiel: Kollagenfasern (Skleroprotein)



Hämoglobin (Sphäroprotein)



Strukturen von Proteinen:

1. Primärstruktur: Aminosäuresequenz
2. Sekundärstruktur: räumliche Anordnung der Kette (Flatblatt, Helix)
nur peptidisches Rückgrat, nicht räuml. Anordnung der AS Seitenketten
3. Tertiärstruktur: Gestalt des Proteins (räuml. Anordnung aller Atome)
4. Quartärstruktur: Aggregate aus mehreren Proteinen (Dimere, Trimere, etc.)

Proteinanalytik

1. Reinigung:

a) Fällung:

aa) denaturierend (mit CF_3COOH)

ab) reversibel

- Aussalzen mit Ammonsulfat bei verschiedenen pH Werten
- Zugabe von EtOH, Aceton in der Kälte

b) Chromatographie

- Auf Cellulose (modifiziert mit Aminoethylgruppen) DEAE-Cellulose (Ionentauscher)
- Auf Gelen (Dextrane) Sepharose (sortieren nach Größe)

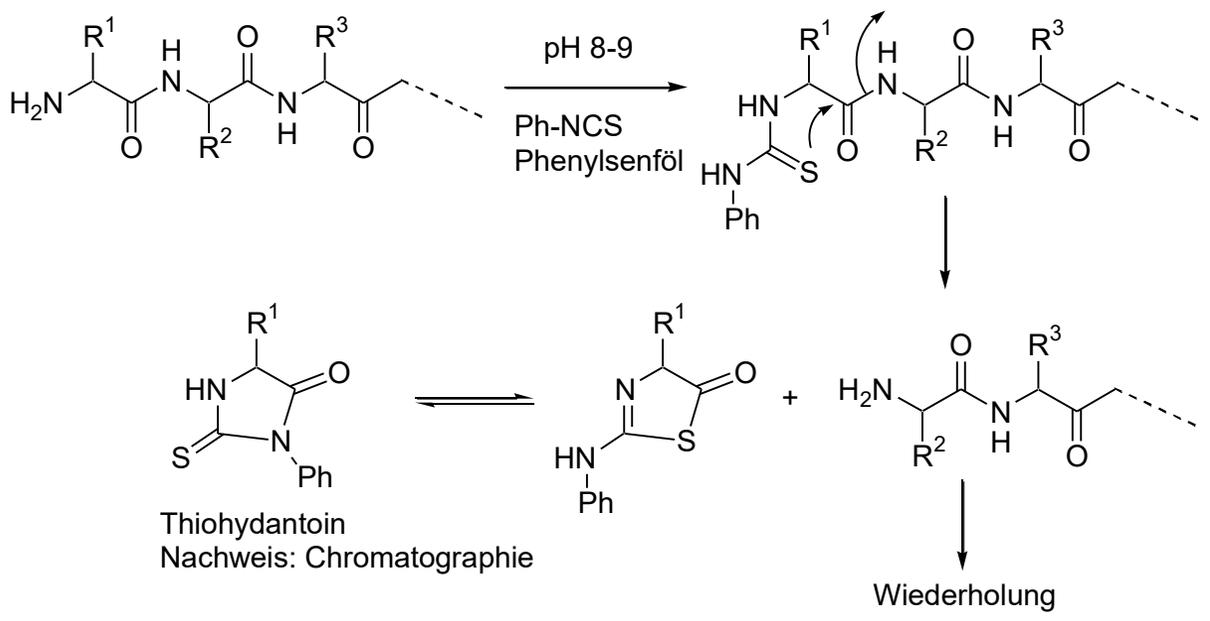
c) Elektrophorese: Wanderung im Gel im elektr. Feld

d) serologisch: Bindung an spez. Antikörper

e) Affinitätschromatographie

2. Analyse: Heute meist mit MS Techniken (z.B. MALDI-TOF)

Edmann-Abbau:



Protein Sequenzer (Edmann)

Endgruppenbestimmung nach Sanger:

