



Aminosäuren

Romana Tamm, SS 09, Johanna Frank, WS 21/22

Gliederung

1	Proteinogene, kanonische und essentielle Aminosäuren	1
2	Struktur von Aminosäuren	2
2.1	Allgemeine Struktur	2
2.2	Beispiel: Glycin	2
2.3	Form von Aminosäuren in Proteinen	3
3	Einteilung von Aminosäuren	4
4	Säure-Base-Eigenschaften der Aminosäuren	6
5	Die Dauerwelle bzw. dauerhafte Glättung	9

Einstieg: Die Menschen sind selten mit dem zufrieden, was sie haben. Menschen mit glatten Haaren hätten lieber lockige Haare und Menschen mit lockigen Haaren lieber glatte. Beide Wünsche lassen sich mithilfe des gleichen chemischen Vorgangs erfüllen: der Friseur macht in beiden Fällen das Gleiche. Bei der Hydrolyse eines Haares wird die Stoffklasse der Aminosäuren unverkennbar. Die Aminosäure Cystein ist dabei für die Chemie der Dauerwelle bzw. der dauerhaften Glättung essenziell. Warum so widersprüchliche Phänomene mit den gleichen chemischen Vorgängen verknüpft sind, wird im Folgenden erklärt.

1 Proteinogene, kanonische und essentielle Aminosäuren

Als Bausteine der Proteine sind Aminosäuren in allen Lebewesen anzutreffen. Es gibt jedoch noch weitaus mehr Aminosäuren, die in sehr vielen Bereichen zu finden sind. Solche aber, die als Bausteine der Proteine verwendet werden können, werden als proteinogene Aminosäuren bezeichnet. 20 der proteinogenen Aminosäuren können durch Codons in der DNA verschlüsselt werden. Diese findet man unter dem Begriff der kanonischen Aminosäuren. Manche Aminosäuren kann der menschliche Organismus selbst synthetisieren, andere sogenannte essentielle Aminosäuren wiederum müssen, wie der Name schon sagt, über die Nahrung aufgenommen werden. In Tab. 1 sind Beispiele wichtiger Funktionen aufgeführt, welche die drei beispielhaften Aminosäuren Histidin, Lysin und Glutaminsäure im Körper erfüllen.

Aminosäure	Funktion
Histidin	<ul style="list-style-type: none"> • Schlüsselfunktion bei der Bildung von Hämoglobin
Lysin	<ul style="list-style-type: none"> • Kollagenbildung in Blutgefäßen, Haut, Knochen und Zähnen • Säure-Base-Pufferfunktion
Glutaminsäure	<ul style="list-style-type: none"> • Bindung das beim Protein- und Aminosäureabbau freiwerdende Zellgift Ammoniak • wichtigster erregender Neurotransmitter im ZNS der Wirbeltiere

Tab. 1: Beispiele für die Funktionen von Aminosäuren.

2 Struktur von Aminosäuren

2.1 Allgemeine Struktur

Alle Aminosäuren weisen einen gemeinsamen Grundaufbau auf (Abb. 1). In Proteinen kommen ausschließlich sogenannte α -Aminosäuren vor. In α -Aminosäuren sind jeweils die Carboxy- und die Amino-Gruppe an das gleiche Kohlenstoff-Atom (α -C-Atom) gebunden. Die verschiedenen Aminosäuren kann man anhand ihres Restes R unterscheiden. Die Seitenketten R können in ihrer Struktur, Größe und elektrischer Ladung variieren und die Reaktivität und Löslichkeit der jeweiligen Aminosäure beeinflussen.

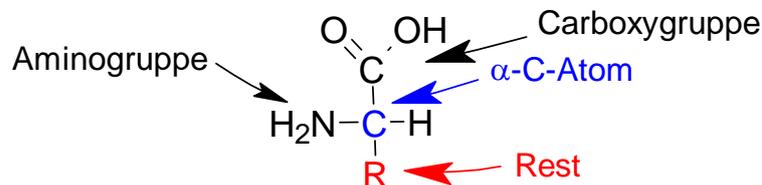


Abb. 1: Allgemeine Struktur von Aminosäuren

2.2 Beispiel: Glycin

Glycin ist die kleinste und einfachste Aminosäure (Abb. 2). Aufgrund seiner geringen Größe wird es in Proteinen oft an räumlich beengten Positionen eingebaut.

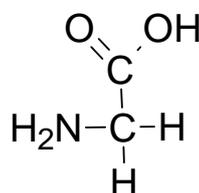


Abb. 2: Struktur von Glycin.

Vor allem im Kollagen, einem beim Menschen oder bei vielzelligen Tieren vorkommenden Strukturprotein hauptsächlich des Binde-Gewebes, ist Glycin wesentlich. Auffällig ist, dass Glycin in der Kollagen-Helix an jeder dritten Stelle zu finden ist. Es ist in der Lage zu anderen Aminosäuren Wasserstoffbrücken-Bindungen auszubilden und verleiht dem Kollagen (Form einer Helix (Abb. 3)) dadurch seine enorme Zugfestigkeit.

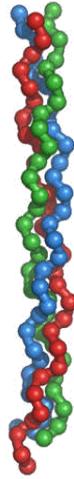


Abb. 3: Kollagen-Tripelhelix [1].

Glycin kann vom Körper selbst hergestellt werden, muss also nicht über die Nahrung aufgenommen werden und gehört somit nicht zu den essentiellen Aminosäuren. Außerdem gilt Glycin als eines der wichtigsten inhibitorischen neuronalen Botenstoffe (Neurotransmitter).

2.3 Form von Aminosäuren in Proteinen

Da das α -C-Atom der Aminosäuren (außer bei Glycin) vier verschiedene Substituenten besitzt, ist dieses ein Stereozentrum und das gesamte Molekül chiral. Man bezeichnet Moleküle, die dieselbe Summenformel besitzen, sich aber in dem Vorzeichen der optischen Aktivität unterscheiden, als Enantiomere. Enantiomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander und können durch Drehung der Moleküle nicht zur Deckung gebracht werden. In der Fischerprojektion unterscheidet man somit die L- (lat. "laevus"= links) und die D-Form (lat. "dexter"= rechts) der Aminosäuren.

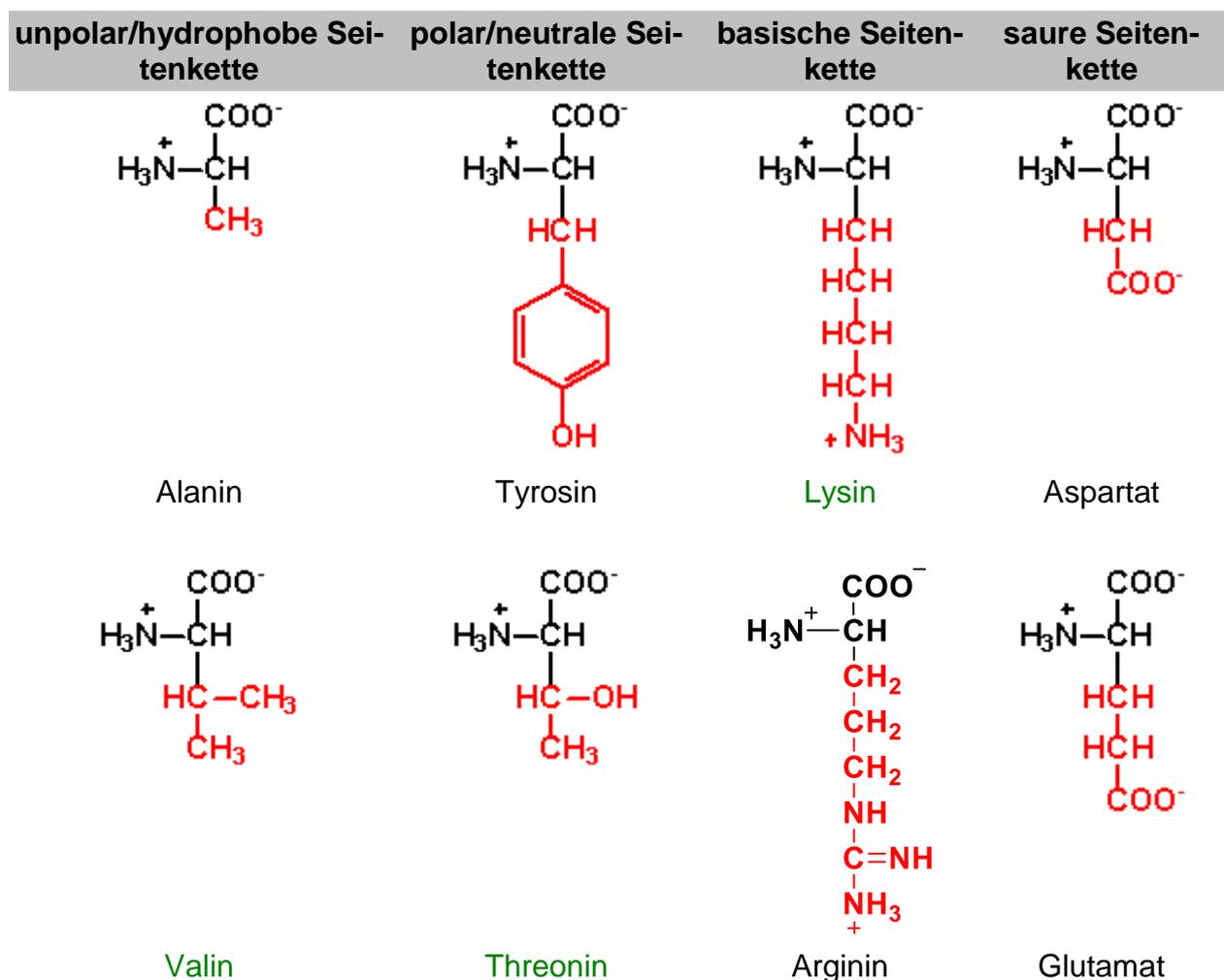
In Proteinen findet man jedoch immer nur die L-Form der Aminosäuren, da der zum Aufbau von Proteinen notwendige Apparat - bestehend aus Ribosomen, tRNA und der Aminoacyl-tRNA Synthetase (Enzym, das die tRNA mit Aminosäuren belädt) und anderen - selbst optisch aktiv ist und nur L-Enantiomere erkennen kann. Außerdem müssen Aminosäuren zur Bildung von Proteinen alle der gleichen stereochemischen Reihe angehören. Das bedeutet zum Beispiel für die Bezeichnung L-Alanin, dass die Amino-Gruppe ($-NH_2$) in der Fischer-Projektion nach links zeigt. Bei dem Enantiomer D-Alanin hingegen steht die Amino-Gruppe in der Fischer-Projektion nach rechts. Um den Unterschied der Enantiomere zu verdeutlichen, sind sie in der Tab. 2 aufgeführt.

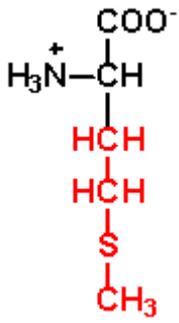
Darstellungsform	L- Alanin	D- Alanin
räumliche Darstellung	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \vdots \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\ \vdots \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \vdots \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_3^+ \\ \vdots \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Fischerprojektion	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

Tab. 2: Abbildung des L-Enantiomers (linke Seite) und D- Enantiomers (rechte Seite) von Alanin in der räumlichen Darstellungsweise (oben) und in der Fischer-Projektion (unten).

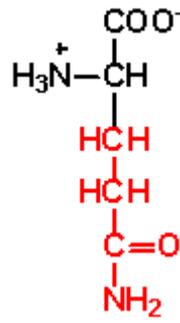
3 Einteilung von Aminosäuren

Aminosäuren kann man anhand der Eigenschaften ihrer Seiten-Kette in verschiedene Gruppen einteilen. Die Seiten-Ketten können sich in ihrer Struktur, Größe, Polarität und elektrischer Ladung unterscheiden und haben somit Auswirkung auf die Löslichkeit der jeweiligen Aminosäure in Wasser. Es gibt Aminosäuren mit unpolarer/hydrophober, polar/neutraler, basischer und saurer Seiten-Kette. Die physikalischen Eigenschaften der Aminosäuren haben auch Einfluss auf die Proteinstruktur. So bilden sich zwischen unpolaren Aminosäuren Van-der-Waals-Kräfte aus, zwischen polaren Aminosäuren lassen sich Wasserstoffbrückenbindungen finden und zwischen sauren und basischen Aminosäuren herrschen Ionenbindungen vor. Die in der Abbildung mit rot gekennzeichneten Seiten-Gruppen teilen die Aminosäuren in die unterschiedlichen Gruppen ein, welche sich unter anderem in ihrer Reaktivität mit anderen Molekülen unterscheiden. Die grün gekennzeichneten Aminosäuren sind essenziell für den menschlichen Körper und müssen mit der Nahrung aufgenommen werden.

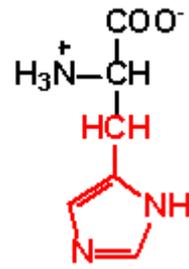




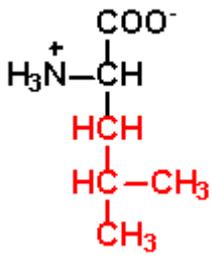
Methionin



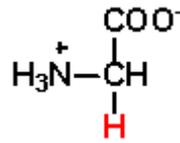
Glutamin



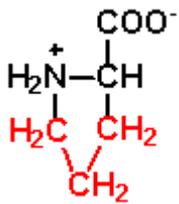
Histidin



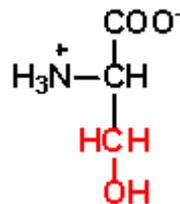
Leucin



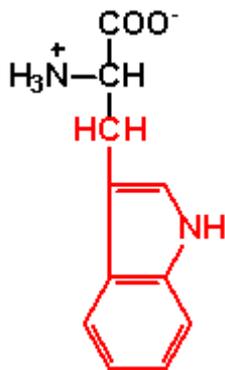
Glycin



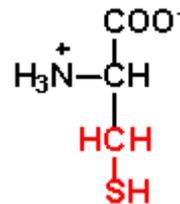
Prolin



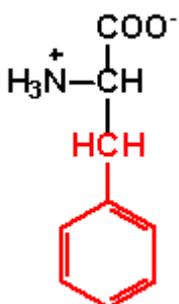
Serin



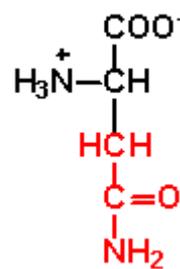
Tryptophan



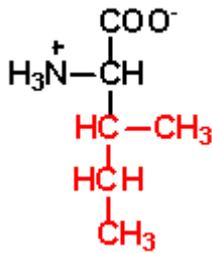
Cystein



Phenylalanin



Asparagin



Isoleucin

Abb. 4: Aminosäuren mit differenzierten Seiten-Ketten.

4 Säure-Base-Eigenschaften der Aminosäuren

Aminosäuren liegen in fester Form und in neutralen (pH = 7), wässrigen Lösungen als Zwitter-Ion vor (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**5). Das bedeutet, dass die Amino-Gruppe protoniert (-NH₃⁺) und die Carboxyl-Gruppe (-COO⁻) deprotoniert ist. Aufgrund dieser Tatsache sind die meisten Aminosäuren gut in Wasser löslich. Die Amino-Gruppe fungiert hierbei als Base (Protonen-Akzeptor) und die Carboxyl-Gruppe als Säure (Protonen-Donator).

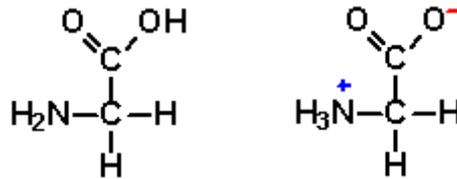


Abb. 5: Zwitterionische Struktur am Beispiel von Glycin.

Die Säure-Base-Eigenschaften kann man anhand verschiedener Versuche nachweisen.

Versuch 1:

Zeitbedarf: ca. 30 Minuten

Ziel: Demonstration der Säure-Base-Eigenschaft einer Aminosäure

Material:

- Computer
- pH-Elektrode und ChemBox
- Magnet-Rührer
- Magnet-Rührstäbchen
- Bürette, 50 ml
- 2 Bechergläser, 150 ml und 400 ml
- Büretten-Klemme
- Stativ, Muffen, Klammern
- Trichter, d= 60 mm
- Pipette, 25 ml
- Mess-Kolben, 100 ml
- Waage

Chemikalien:

- **Salzsäure**
c= 0,1mol/l
CAS-Nr.: 7647-01-0
- **Natronlauge**
c= 0,1mol/l
CAS-Nr.: 1310-73-2
- **Glycin**
CAS-Nr.: 56-40-6
- **VE-Wasser**

Versuchsaufbau: Titration von Glycin

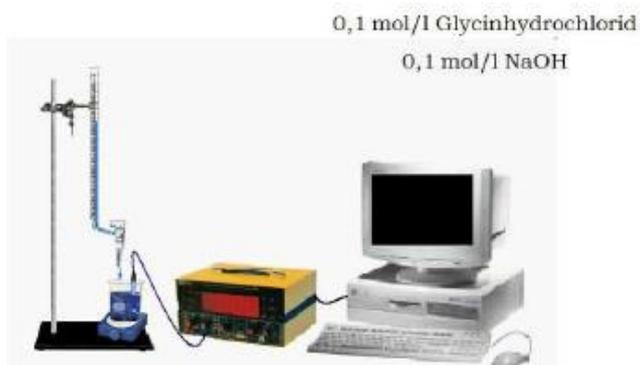


Abb. 6: Versuchsaufbau [4].

Den Versuch gemäß der Abbildung aufbauen. Es muss sichergestellt werden, dass die Chembox oder das pH-Meter mit dem Computer verbunden ist. Dann kann der Computer gestartet werden. Die pH-Messkette muss an den pH-Eingang (4) angeschlossen werden und anschließend kann die Chembox eingeschaltet werden. Die pH-Messkette muss noch vor der Messung kalibriert werden.

Durchführung: Zuerst werden in einem Becherglas 0,375 g Glycin in 50 ml Salzsäure der Konzentration $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ gelöst. 20 ml der hergestellten Glycin-Lösung werden für die Titration entnommen und in ein neues Becherglas gegeben. Zum Bedecken der pH-Elektrode wird das Becherglas mit Wasser aufgefüllt. Anschließend wird mit Natronlauge der Konzentration $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ titriert.

Beim Starten der Titration muss darauf geachtet werden, dass der Beginn des Zutropfens und der Start der Messreihe am Computer (Button BEGINN), sowie auch später das Beenden der Titration, gleichzeitig vollzogen werden.

Die pH-Änderung wird über eine pH-Elektrode und dem daran angeschlossenen pH-Meter gemessen. Die daraus resultierende Titrationskurve lässt sich am Computer verfolgen.

Beobachtung: Im Laufe der Titration ergibt sich folgendes Diagramm:

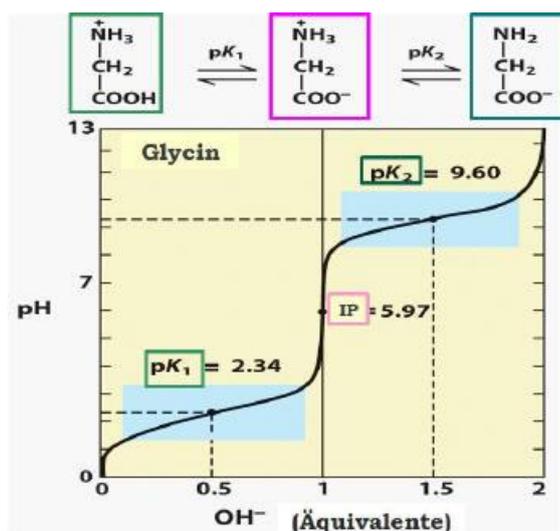


Abb. 7: Titrationskurve [1].

In der Abbildung beispielhaft dargestellten Titrationskurve sind die beiden Puffer-Bereiche (blaue Kästen) mit ihren pK_s -Werten ($pK_1 = 2,34$ und $pK_2 = 9,60$), die sich jeweils in der Mitte dieser Puffer-Bereiche befinden, zu erkennen. Außerdem kann man aus der Kurve den isoelektrischen Punkt (IP), auch Äquivalenz-Punkt genannt, ablesen

(IP= 5,97). Über der Kurve sind die in den verschiedenen pH-Bereichen vorliegenden Aminosäure-Ionen dargestellt.

Bei der vom Computer aufgezeichneten Kurve lassen sich jedoch nicht die pK_s -Werte bestimmen.

Deutung: Aminosäuren können mit Hilfe der Carboxyl- und Amino-Gruppe sowohl Protonen aufnehmen (Amino-Gruppe), als auch abgeben (Carboxyl-Gruppe). Aminosäuren sind also Ampholyte. Aufgrund des Protonen-Überschusses durch die Salzsäure liegen die Glycin-Moleküle am Anfang der Titration als **Kationen** vor (grün umrahmt). Wenn der Puffer-Bereich überschritten wird, gibt die Carboxyl-Gruppe ihr Proton an die Hydroxid-Ionen der Natronlauge ab. Dadurch entstehen die **Zwitter-Ionen**, die an der Amino-Gruppe positiv und der Carboxyl-Gruppe negativ geladen sind (magenta umrahmt). Den Punkt, an dem die Moleküle in zwitterionischer Form vorliegen, bezeichnet man als den **isoelektrischen Punkt** (IP). Die Gesamt-Ladung des Ions ist gleich null, da sich die positive Ladung der Amino-Gruppe mit der negativen Ladung der Carboxyl-Gruppe ausgleicht. In einem elektrischen Feld würde die Aminosäure also nicht mehr wandern. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge herrscht im Aminosäure-Molekül ein Protonen-Mangel vor, denn auch die Amino-Gruppe des Glycin-Ions gibt nun ein Proton ab. Im basischen Bereich, ab $pH = 12$, liegen Aminosäuren folglich nur noch in **anionischer** Form vor (blau umrahmt).

In diesem Versuch kann man also anhand des Verlaufes der Titrationskurve nachweisen, dass Aminosäuren je nach pH-Wert auf Grund ihrer Eigenschaften der Carboxyl- und Amino-Gruppe in unterschiedlicher Form vorliegen. Die Ladung eines Aminosäure-Moleküls ist folglich abhängig vom pH-Wert der Lösung.

Versuch 2:

Zeitbedarf: 5 Minuten

Ziel: Demonstration der Säure-Base-Eigenschaften anhand ausgewählter Aminosäuren

Material:

- Uhrengläser
- pH-Papier
- Tiegelzange

Chemikalien:

- **VE-Wasser**
- **L-Asparaginsäure**
CAS-Nr.: 56-84-8
- **L-Arginin**
CAS-Nr.: 74-79-3
- **L-Histidin**
CAS-Nr.: 71-00-1

Durchführung: Ein paar Krümel jeder Aminosäure werden jeweils auf ein Uhrenglas gegeben und mit etwas VE-Wasser gelöst. Anschließend wird mithilfe einer Tiegelzange und pH-Papier der pH-Wert der verschiedenen ausgewählten Aminosäuren bestimmt.

Beobachtung und Deutung: Bei den Aminosäuren L-Arginin und L-Histidin erkennt man eine eindeutige Blaufärbung des pH-Papiers. Der pH-Wert von Arginin beträgt 10, während Histidin einen pH-Wert zwischen 7 und 8 aufweist. Beide Aminosäuren sind also basisch, bei Histidin aufgrund des heterozyklischen Amins Imidazol als zusätzliche basische Gruppe und bei Arginin aufgrund der basischen Eigenschaft der Guanindinogruppe im Molekül. Bei der Aminosäure L-Asparaginsäure färbt sich das pH-Papier dagegen tiefrot, man kann einen pH-Wert zwischen 3 und 4 ablesen, diese Aminosäure ist also sauer. Die zusätzliche Carboxygruppe in dem Molekül hat sauren Charakter und somit lässt sich Asparaginsäure, wie der Name schon verrät, in die Liste der sauren Aminosäuren einordnen.

5 Die Dauerwelle bzw. dauerhafte Glättung

Bei einer Dauerwelle beziehungsweise einer dauerhaften Glättung spielt der Schwefel in der Aminosäure Cystein eine entscheidende Rolle. In einer Redoxreaktion wird dabei Cystein zu Cystin (**nicht verwechseln!**) oxidiert. Dabei bilden sich **Disulfidbrücken**, welche äußerst stabil sind. Bei dem Fertigen einer Dauerwelle beziehungsweise einer dauerhaften Glättung werden nun die S-S-Brücken mithilfe eines Reduktionsmittels getrennt und dann anschließend mit einem Oxidationsmittel wieder neu geknüpft. Die neu geknüpfte S-S-Brücke fixiert nun die Locke beziehungsweise die Glättung.

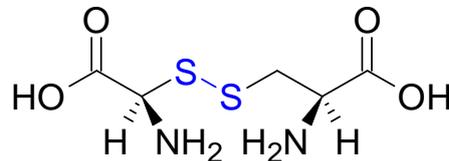


Abb. 8: Strukturformel von Cystin, blaue Markierung der Disulfidbrücke

Zusammenfassung: Es gibt 20 kanonische, also für den menschlichen Organismus wesentliche Aminosäuren. Als Bausteine der Proteine werden Aminosäuren auch als „Bausteine des Lebens“ [7] bezeichnet. Bis auf Glycin sind alle Aminosäuren chiral, in Proteinen sind jedoch immer nur die L-Formen der Enantiomere zu finden. Die proteinogenen Aminosäuren sind immer sogenannte α -Aminosäuren, bei welchen die Amino- und die Carboxy-Gruppe jeweils an das α -C-Atom gebunden sind. Die einzelnen Aminosäuren unterscheiden sich in ihrer Seiten-Kette (Rest), welche für die charakteristische Eigenschaft der jeweiligen Aminosäure verantwortlich ist. Aminosäuren liegen in wässriger Lösung – abhängig vom pH-Wert – in verschiedenen Formen vor: in kationischer Form im Sauren, als Zwitter-Ion im Neutralen und im Basischen als Anion.

Bei einer Dauerwelle bzw. dauerhaften Glättung werden die Disulfidbrücken erst gespalten und dann neu in ihrer geänderten Form geknüpft. Die Disulfidbrücken entstehen in einer Redoxreaktion aus der Aminosäure Cystein.

Abschluss: Mit dieser Technik ist es also möglich, seine Haare so zu verändern, wie gewünscht ist. Was jedoch zu beachten ist, ist, dass die Dauerwelle bzw. die dauerhafte Glättung ein chemischer Eingriff in die Haarstruktur ist und diese eben dauerhaft hält – naja, bis sie eben wieder herauswächst 😊

Quellen:

1. Nelson, D.L.: Lehninger principles of biochemistry, Freeman, New York, 2008.
2. Vollhardt, K.P.C.: Organische Chemie, WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
3. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/essig/hac-19.htm>, 15.10.2022.
4. <http://www.multimediamchemieunterricht.uni-erlangen.de/versuche/v44.shtml>, 28.10.2010. (verschollen)
5. http://www.flehsig-kamen.de/bilder/fleisch_links.jpg, 8.11.2010. (verschollen)
6. Hoppe, B.; Martens, J.: Aminosäuren - Herstellung und Gewinnung. Chemie in unserer Zeit, Heft 18, 1984, 73-86.
7. Hoppe, B.; Martens, J.: Aminosäuren – Bausteine des Lebens. Chemie in unserer Zeit, Heft 17, 1983, 41-53.
8. Hoppe-Seyler, E.F.I.: The Biochemistry of Vitamin B6 is Basic to the Cause of the Chinese Restaurant Syndrome. Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie, Heft 365, 1984, 405-414.
9. <https://chids.online.uni-marburg.de/dachs/expvortrag/644/Haardateien/Deckblatt.htm>, 15.10.2022.