

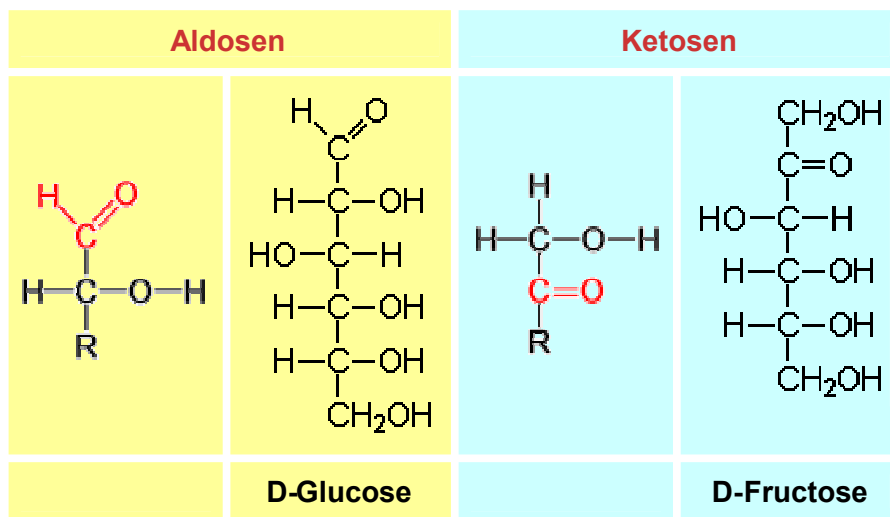
## Kohle(n)hydrate - Zucker

Kohle(n)hydrate (Mono-, Di- und Polysaccharide) nehmen eine zentrale Rolle für das Leben auf der Erde ein. Sie werden von allen Lebewesen zur Energiegewinnung und -speicherung (z. B. Glykogen) verwendet. Durch oxidativen Abbau setzen sie die gespeicherte Energie frei. Kohlenhydrate werden aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei der Photosynthese (Assimilation) aufgebaut. Die Kohlenhydrate haben fast alle die allgemeine Summenformel  $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ , sie sind also (formal) "Hydrate" des Kohlenstoffs.

<http://www.chemienet.info/8-kh1.html>

### ▪ Aufbau der Kohlenhydrate

Man unterscheidet - abhängig von der Lage der  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung - zwei Gruppen von Kohlenhydraten: Die **Aldosen** besitzen eine endständige Aldehydgruppe, die **Ketosen** eine Ketogruppe. An den übrigen C-Atomen befindet sich (in der Regel) je eine OH-Gruppe.



Außerdem werden die Kohlenhydrate nach ihrer Kettenlänge unterschieden:

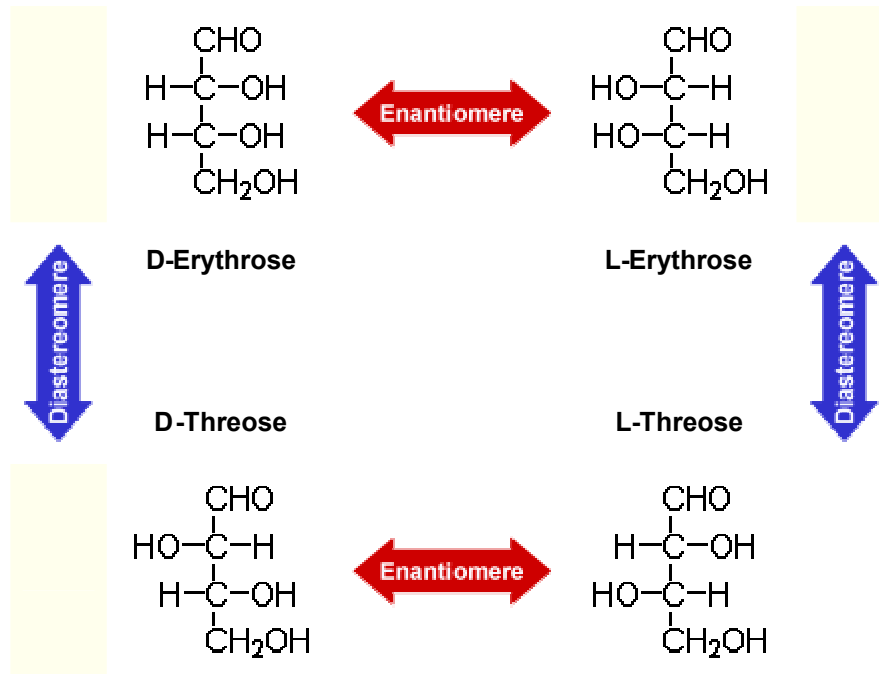
### ▪ Triosen

Triosen besitzen drei C-Atome. Bei den **Aldotriosen** ist das zweite C-Atom chiral. Es gibt also zwei Enantiomere: D- und L-Glycerinaldehyd:



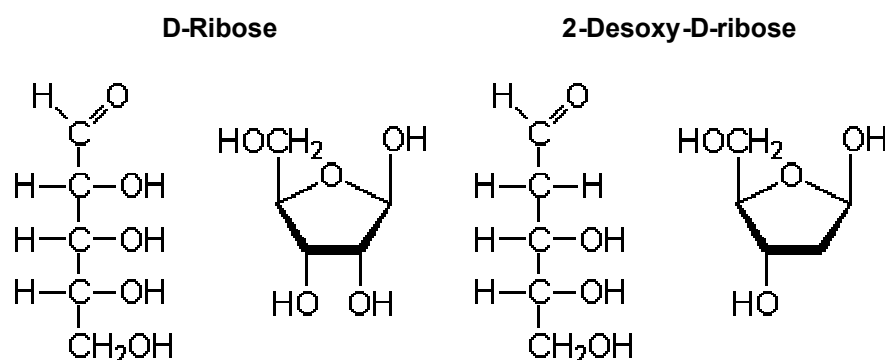
## ▪ Tetrosen

Aldotetrosen besitzen zwei chirale C-Atome. Somit gibt es vier verschiedene Isomere, also zwei Enantiomerenpaare: D-/L-Erythrose und D-/L-Threose.



## ▪ Pentosen

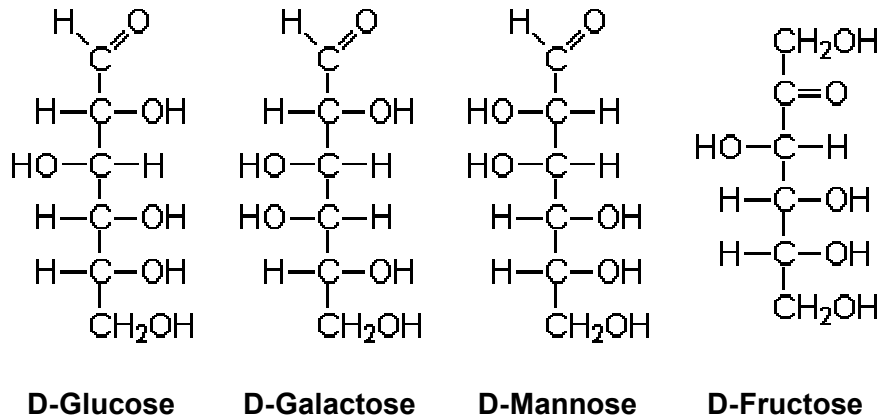
Von den Zuckern mit fünf C-Atomen sind vor allem die **D-Ribose** und die **2-Desoxy-D-ribose** von biochemischer Bedeutung. Beide kommen in Nukleinsäuren vor, die D-Ribose in der RNA (**RNS**, Ribonukleinsäure), die Desoxyribose in der DNA (**DNS**, Desoxyribonukleinsäure).



## ▪ Hexosen

Zu den biochemisch bedeutenden Hexosen gehören neben der Glucose die Galactose und die Mannose (beides **Aldohexosen**) sowie die Fructose, eine **Ketohexose**. Im Organismus kommt jeweils nur das Enantiomer der D-Reihe vor.

Insgesamt gibt es (bei vier chiralen C-Atomen) **16** verschiedene Aldohexosen; von den Ketohexosen (drei chirale C-Atome) gibt es **8** Möglichkeiten.



## ▪ Bildung cyclischer Halbacetale

In wässriger Lösung reagieren die Hydroxylgruppen der Pentosen und Hexosen mit der Carbonylgruppe desselben Moleküls. Es bildet sich ein Halbacetal.

→ [http://www2.chemie.uni-](http://www2.chemie.uni-erlangen.de/education/medprak/vorlesung/Folien/kohlenhydrate/sld010.htm)

[erlangen.de/education/medprak/vorlesung/Folien/kohlenhydrate/sld010.htm](http://www2.chemie.uni-erlangen.de/education/medprak/vorlesung/Folien/kohlenhydrate/sld010.htm)

→ [http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC\\_BII/Kap14/kap14.html](http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap14/kap14.html)

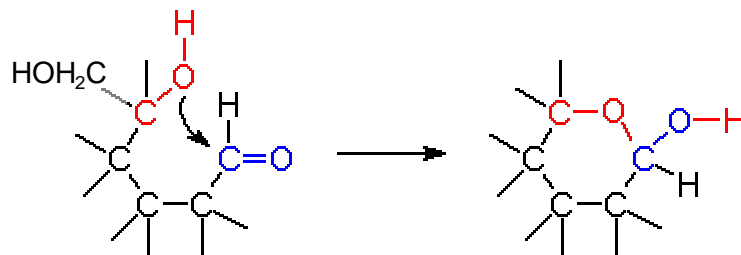
→ [http://www-organik.chemie.uni-](http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/ak_lambe/Vorlesungen%20und%20Praktika/Mediziner/kohlenhydrate16.pdf#search=%22acetale%20halbacetale%22)

[wuerzburg.de/ak\\_lambe/Vorlesungen%20und%20Praktika/Mediziner/kohlenhydrate16.pdf#search=%22acetale%20halbacetale%22](http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/ak_lambe/Vorlesungen%20und%20Praktika/Mediziner/kohlenhydrate16.pdf#search=%22acetale%20halbacetale%22)

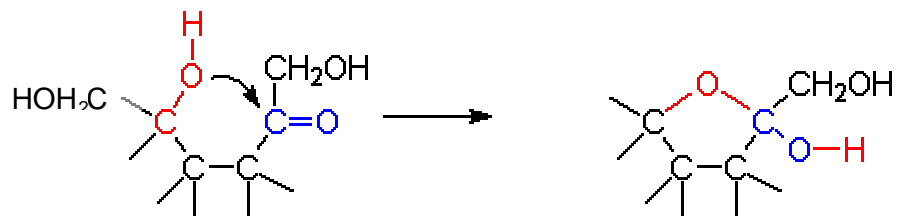
Aus den Hexosen werden dabei meist Sechsringe gebildet. Diese nennt man **Pyranosen**, da sie Derivate des Pyrans sind.

Kohlenhydrate mit einer Ringgröße von 5 Atomen werden **Furanosen** genannt. Sie bilden sich aus Ketoheptosen (z.B. Fructose) oder Aldopentosen (z.B. Ribose).

**Bildung einer Pyranose**  
(cyclisches Halbacetal  
einer Aldohexose,  
z.B. der Glucose)

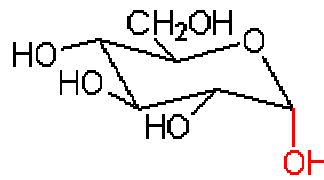
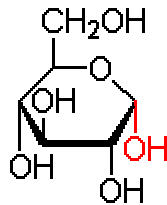
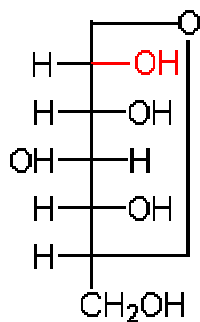


**Bildung einer Furanose**  
(hier: cyclisches Halbacetal  
einer Ketose)



## ▪ Halbacetalformen von Zuckern

Zur Darstellung der cyclischen Formen verwendet man meist die **Haworth-Projektion**.



links:  
Fischer-Projektion

Mitte:  
Haworth-Projektion

rechts:  
perspektivische  
(räumliche) Darstellung

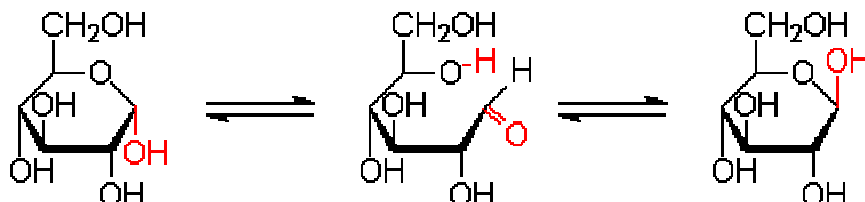
Durch die Bildung des cyclischen Halbacetals entsteht ein zusätzliches chirales C-Atom. Dieses bezeichnet man als **anomeres** C-Atom, die bei der Cyclisierung gebildete Hydroxylgruppe als anomere OH-Gruppe. Es gibt somit zwei verschiedene Formen der Glucopyranose, die mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet werden:

<b><math>\alpha</math>-D-Glucopyranose</b>			OH-Gruppe am C <sub>1</sub> zeigt nach unten (liegt unter der Ringebene)
<b><math>\beta</math>-D-Glucopyranose</b>			OH-Gruppe am C <sub>1</sub> zeigt nach oben (liegt oberhalb der Ringebene)

<http://www.zum.de/Faecher/Materialien/beck/12/bs12d.htm?bs12-22.htm>

## ▪ Mutarotation von Glucose

In wässriger Lösung stehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form (über die offene Kettenform) in einem Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht bezeichnet man als **Mutarotation**:



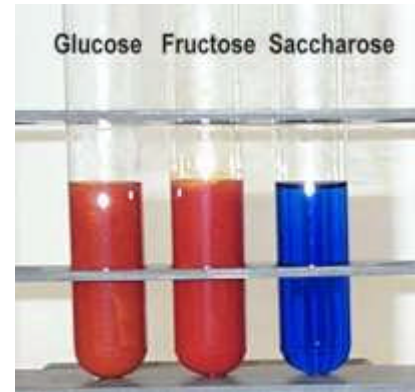
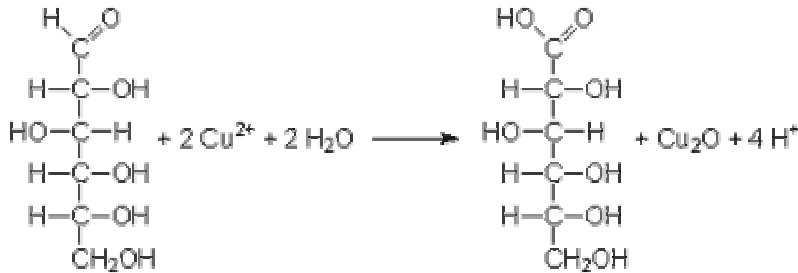
Da es sich bei den beiden cyclischen Formen um Diastereomere handelt, unterscheiden sie sich u.a. im Drehwinkel des polarisierten Lichts. Sie betragen für die Glucose:

- $\alpha$ -D-Glucopyranose: + 112°;  $\beta$ -D-Glucopyranose: + 19°
- Im Gleichgewicht misst man einen Drehwinkel von + 53°, es liegt also kein 1:1-Gemisch beider Formen vor.  
Die  $\beta$ -Form der D-Glucopyranose ist stabiler.

## Fehlingsche Lösung



Die **Fehlingsche Lösung** ergibt beim Erhitzen mit reduzierenden Zuckern einen orangeroten Niederschlag. Es handelt sich bei dieser Lösung um eine alkalische Lösung eines Kupfer(II)-Tartrat-Komplexes. Alle Aldosen und viele Ketosen werden von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zur entsprechenden Carbonsäure oxidiert, die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen werden dabei zu Kupfer(I)oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) reduziert.

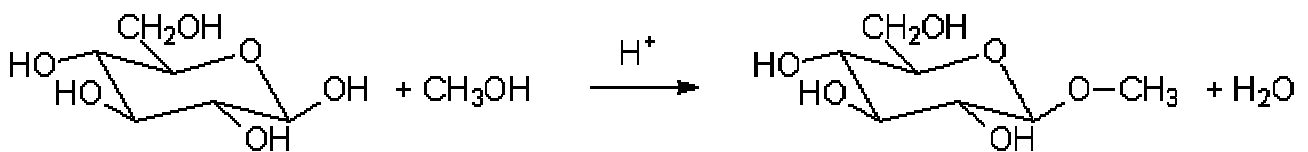


Glucose wird hierbei zu Gluconsäure oxidiert. Diese Nachweisreaktion wurde früher als Glucose-Nachweis im Harn von Diabetikern eingesetzt. Heute bedient man sich dazu enzymatischer Prozesse.

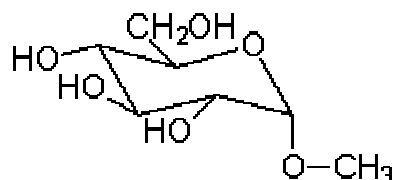
Eine Oxidation von Ketosen ist möglich, wenn sich ein Tautomerengleichgewicht zwischen der Ketose und einer Aldose einstellen kann. Dies ist z.B. bei Fructose der Fall. Dabei entsteht aus der Fructose ebenfalls Gluconsäure. Eine Unterscheidung von Glucose und Fructose ist also mit dieser Reaktion nicht möglich.

## Die glykosidische Bindung

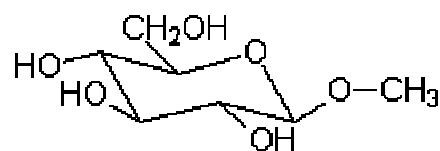
Durch Reaktion der anomeren OH-Gruppe mit anderen Alkoholen entstehen **Acetale**, die **Glykoside**:



Abhängig davon, ob die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form des Zuckers umgesetzt wurde, werden auch zwei verschiedene **Glykoside** gebildet:



**Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose**  
=  $\alpha$ -glykosidische Verknüpfung

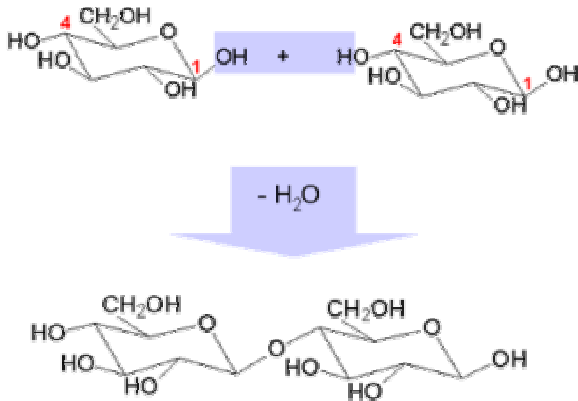


**Methyl- $\beta$ -D-glucopyranose**  
=  $\beta$ -glykosidische Verknüpfung

Da nun die **anomere OH-Gruppe** gebunden ist, können  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form nicht mehr ineinander umgewandelt werden. Es gibt also keine Mutarotation von Methylglucopyranose.

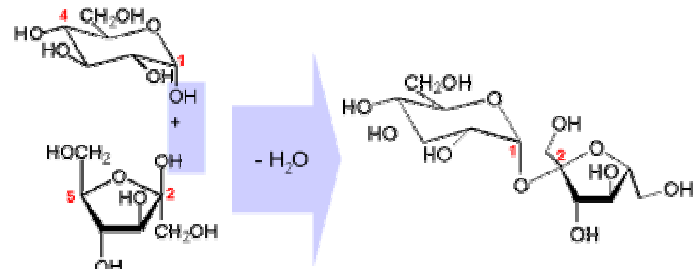
## Disaccharide

Glykoside können auch aus zwei Zuckermolekülen gebildet werden. Auch diese Reaktion läuft unter Wasserabspaltung ab, es ist also eine Kondensationsreaktion. Solche Zuckern nennt man **Disaccharide**.



**Cellobiose**

$\beta$ -1,4-glykosidische Verknüpfung von zwei Glucose-Molekülen



**Saccharose**

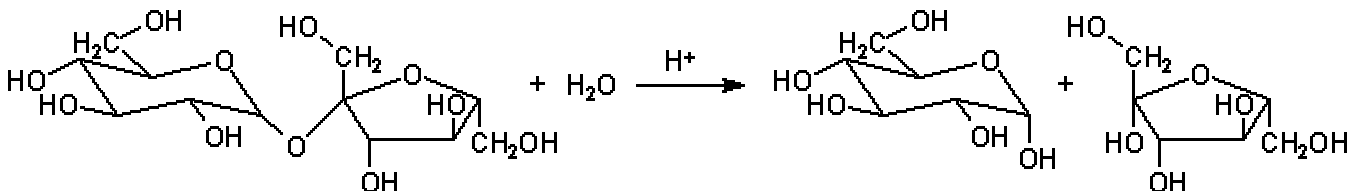
$\alpha$ -1,2-glykosidische Verknüpfung von Glucose und Fructose

Da Acetale nur in saurem Medium gespalten werden können, wird die glykosidische Bindung von der Fehlingschen Lösung nicht angegriffen. Gespalten werden kann aber das Halbacetal mit der freien glykosidischen OH-Gruppe. Daher reagiert Cellobiose mit der Fehlingschen Lösung, sie ist ein reduzierender Zucker.

Bei der Saccharose erfolgt dagegen die glykosidische Bindung zwischen den beiden anomeren C-Atomen, es liegt also bei beiden Untereinheiten ein Acetal vor. Somit kann Saccharose durch die Fehlingsche Lösung nicht gespalten werden, sie ist nicht reduzierend.

## Saccharose

Saccharose (Rübenzucker, Rohrzucker) ist ein Disaccharid aus je einem Molekül **D-Glucose** und **D-Fructose**. Die Lösungen zeigen optische Aktivität, die Polarisationsenebene wird nach **rechts** gedreht.



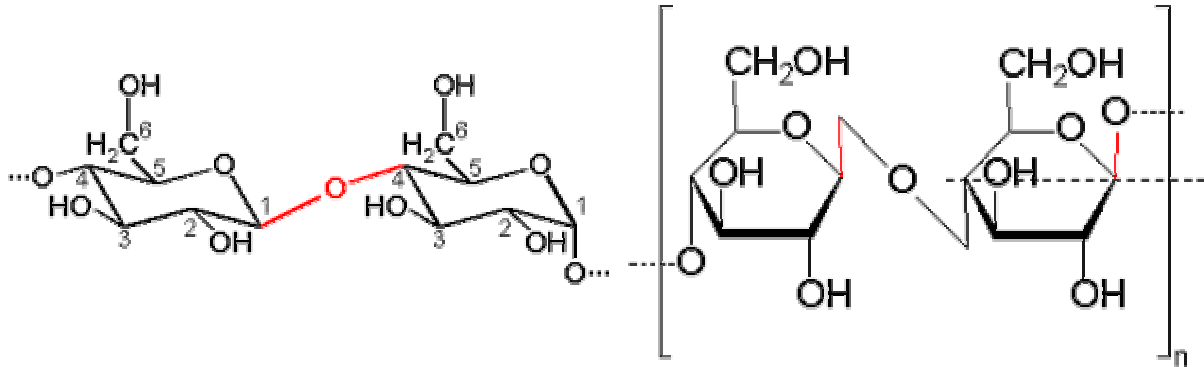
Durch Zugabe von Säuren lässt sich Saccharose in wässriger Lösung leicht hydrolytisch spalten. Dabei entsteht eine Lösung gleicher Teile D-Glucose und D-Fructose. Aus dieser Lösung bilden sich auch beim Eindunsten keine Kristalle aus, es bleibt eine flüssige, zähflüssige oder feste amorphe Masse zurück (= Honig).

D-Glucose ist rechtsdrehend, D-Fructose dreht die Polarisationsenebene dagegen **stark nach links**. Bei der hydrolysierten Lösung überwiegt die Linksdrehung durch die Fructose. Es scheint so, als würde bei der Hydrolyse die Drehrichtung umgekehrt, also invertiert.

Das Produkt (also eine konzentrierte Lösung von Glucose und Fructose) wird daher als **Invertzucker** (= Kunsthonig) bezeichnet, die Reaktion erhielt den Namen Rohrzuckerinversion.

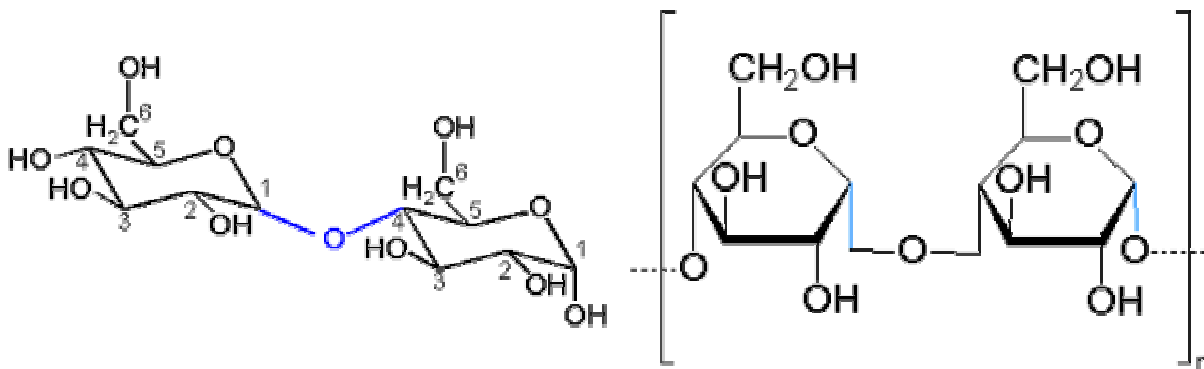
## ▪ Zellulose - Stärke (Amylose)

Glucose-Moleküle können in unterschiedlicher Weise miteinander verknüpft sein. In der **Cellulose** und der Cellulose liegt eine  **$\beta$ -1,4-glykosidische** Bindung vor:



Ausschnitt aus einer Cellulosekette

In **Maltose** und **Amylose** (lösliche Stärke) liegen dagegen  **$\alpha$ -1,4-glykosidische** Bindung vor:



Ausschnitt aus einem Amylosemolekül

- <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/d17/17b.htm>
- [http://www.seilnacht.com/Chemie/ch\\_staer.htm](http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_staer.htm)
- <http://www.thewhiskystore.de/experte/staerke.htm>

In Amylopektin (unlösliche Stärke) und Glykogen kommen noch  **$\alpha$ -1,6-glykosidische** Bindungen dazu. Die Ketten in Amylopektin und besonders in Glykogen sind verzweigt.

Die menschlichen Verdauungsenzyme können nur  **$\alpha$ -1,4-glykosidische Bindungen** spalten. Daher sind stärkehaltige Produkte (mit Amylose, Amylopektin) als Nahrungsmittel geeignet (z.B. Getreide, Kartoffeln, usw.).

Die  **$\beta$ -1,4-glykosidische Bindungen** in der Cellulose können dagegen nicht aufgebrochen werden, Cellulose dient in der Nahrung als Ballaststoff. Nur bestimmte Mikroorganismen und Pilze können Cellulose abbauen. Dazu befähigte Bakterien befinden sich im Verdauungstrakt von Wiederkäuern. Daher können sich diese Tiere auch von Gras und Blättern ernähren.