

Ein Überblick über die Kohlenhydrate und ein genauer Blick auf die Monosaccharide

Lieber Filmchen schauen statt lesen? Ich kann zum Einstieg folgendes 5-Minuten-youtube-Video empfehlen: <https://youtu.be/owNSCqaPtw>



Der Name *Kohlenhydrate* (= Kohlenstoff, Wasser) deutet an, dass bis auf wenige Ausnahmen alle Vertreter dieser Gruppen die folgende Summenformel besitzen: $C_x(H_2O)_y$, wobei x und y natürliche Zahlen (1, 2, 3, 4, ...) sind.

Obwohl die Summenformel $\dots(H_2O)_y$ aufweist, ist hierbei jedoch zu beachten, dass in den Verbindungen keine H_2O -Moleküle vorliegen (etwa Hydratwasser), aber eben gleich viele H-Atome wie OH-Gruppen, was in der Summe H_2O (= H + OH) ergibt.

Der systematische Name der Kohlenhydrate endet meist auf *-ose*. Je nach Anzahl der verknüpften Zuckermoleküle (Polymerisationsgrad) lassen sich Kohlenhydrate in die niedermolekularen *Mono-* und *Oligosaccharide* und die hochmolekularen (d.h. polymeren) *Polysaccharide* einteilen. Beispiele für Kohlenhydrate sind *Glucose*, $C_6(H_2O)_6$, die dazu isomere *Fructose*, $C_6(H_2O)_6$, *Saccharose*, $C_{12}(H_2O)_{11}$, oder *Stärke*, $[C_6(H_2O)_5]_n$ ($n \gg 1000$)

1. Monosaccharide (Einfachzucker)

Ihren Namen hat diese Gruppe der Kohlenhydrate erhalten, weil sie die Bausteine der Oligo- und Polysaccharide sind. Chemisch handelt es sich um Aldehyde oder Ketone, die zusätzlich mehrere OH-Gruppen (zumindest 2) enthalten. Monosaccharide sind damit *Polyhydroxyalkanale (Aldosen)* oder *Polyhydroxyketone (Ketosen)*. Hierbei ist die **Erlenmeyer-Regel** zu beachten, die besagt, dass Moleküle mit mehreren OH-Gruppen an einem C-Atom instabil sind. Mit anderen Worten: Jedes C-Atom trägt maximal eine OH-Gruppe!

1.1 Geben Sie die Strukturformeln und die systematischen Namen der einfachsten denkbaren Aldose und Ketose an, die der oben dargestellten Definition genügen und markieren Sie vorhandene Chiralitätszentren in beiden Verbindungen mit „*“

einfachste Aldose:

einfachste Ketose:

Üblicherweise wird zur Darstellung kettenförmiger Monosaccharide die **FISCHER-Projektion** genutzt, die Sie eventuell schon von den Aminosäuren kennen. Hierbei wird das Molekül linear von oben nach unten gezeichnet, wobei das am höchsten oxidierte C-Atom, also das mit der Carbonylgruppe, möglichst weit oben stehen muss. D- und L-Form sind zueinander **spiegelbildlich (enantiomer)**, d.h. **an allen asymmetrisch substituierten C-Atomen muss die Stellung der OH-Gruppe vertauscht sein**. Die Position der OH-Gruppe an dem asymmetrisch substituierten C-Atom, das in der FISCHER-Projektion am weitesten unten zu finden ist, legt fest, ob man von der D-Form oder der L-Form spricht.

1.2 Zeichnen Sie die beiden Enantiomere von Glycerinaldehyd, $C_3(H_2O)_3$ in der FISCHER-Projektion und beschriften Sie mit D-Glycerinaldehyd und L-Glycerinaldehyd.

Bei fast allen Monosacchariden trägt jedes C-Atom eine Sauerstofffunktion (Carbonylgruppe oder OH-Gruppe). Das Vorhandensein von vielen OH-Gruppen ist neben räumlichen Gründen eine Voraussetzung für den süßen

Geschmack dieser Verbindungen: An den Rezeptoren der Zunge, die für die süßen Geschmack verantwortlich sind, binden die OH-Gruppen mit bestimmten Aminosäureresten der Rezeptorproteine über H-Brücken:

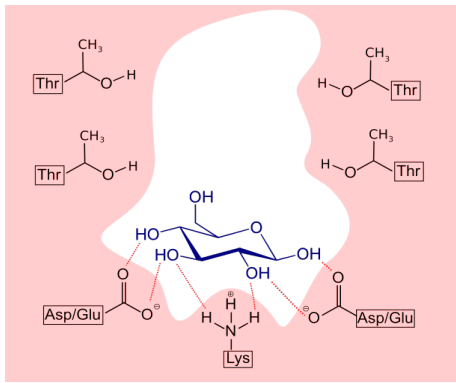


Abb. 1.1: Beispiel einer räumlichen Situation an einem Rezeptorprotein für den süßen Geschmack. In der Mitte ist ein zyklischer Zucker dargestellt. Randständig finden sich die Aminosäurereste des Rezeptorproteins, die für die Form und die Interaktion mit dem Zucker verantwortlich sind (www.wikipedia.de)

2. Die wichtigsten Monosaccharide sind Hexosen: Glucose und Fructose in ihren offenkettigen Formen

D-Glucose (Traubenzucker) ist eine **Aldohexose**, d.h. eine *Aldose* mit 6 C-Atomen. Wegen der hohen Anzahl an asymmetrisch substituierten C-Atomen in der Glucose existieren eine Vielzahl von Stereoisomeren. Nur bei einer bestimmten räumliche Anordnung der OH-Gruppen („*ta-tü-ta-ta*“, vgl. *Aufgabe und Abb. 2.1*) handelt es sich um „*Glucose*“. Hierbei ist dann noch die D- und die L-Glucose zu unterscheiden.

2.1 Ordnen Sie die Bezeichnungen „D-Glucose“ und „L-Glucose“ begründet zu und markieren Sie alle Chiralitätszentren. Wie kommt das Merkschema „*ta-tü-ta-ta*“ zustande?

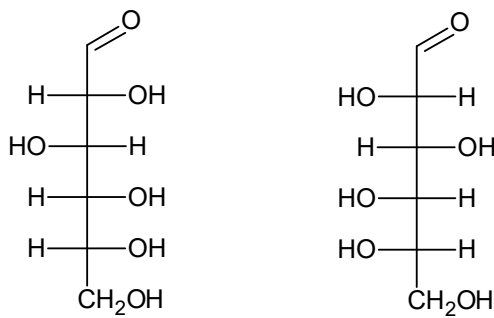
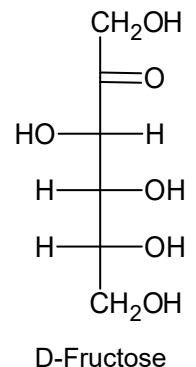


Abb. 2.1 FISCHER-Projektion von Glucose (L- und D-Form). Beachten Sie, dass an allen Chiralitätszentren die Stellung der OH-Gruppe gerade unterschiedlich ist. Nur dann handelt es sich um Spiegelbildisomere (Enantiomere).

Was für ein Preisunterschied! 100 Gramm D-Glucose kosten gerade einmal 1 Euro. 1 Gramm L-Glucose kostet hingegen 100 Euro! Weshalb ist das so? Ähnlich wie es in der Natur praktisch nur L-Aminosäuren gibt, existieren natürliche Zucker nahezu ausschließlich in der D-Form. L-Konfigurationen von Zuckern sind im Labor und erst recht in der Natur absolut exotisch. Sie können häufig auch nicht verstoffwechselt werden. Die Herstellung ist entsprechend teuer und aufwändig, weil sie nicht durch eine Naturstoffisolation/Extraktion erfolgen kann. Der Grund für diese **Homochiralität** von Aminosäuren und Zuckern (*alle AS sind L-konfiguriert, alle Zucker sind D-konfiguriert*), warum sie also alle gleichsinnig konfiguriert sind, ist immer noch ein großes Rätsel und eine ungelöste Frage der Chemie (vgl. z.B. [wikipedia.de/Homochiralität](http://www.wikipedia.de/Homochiralität), vgl. https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_unsolved_problems_in_chemistry)

Fructose ist eine **Ketohexose**. Sie hat nur die Summenformel mit der Glucose gemeinsam, sie sind also zueinander isomer. Sie hinterlässt auf der Zunge einen deutlich süßeren Geschmack als eine Glucoselösung desselben Gehalts. Offensichtlich ist die räumliche Stellung der OH-Gruppen so, dass sie an den Rezeptoren der Zunge stärkere Reize generieren können oder die Verweilzeit am Rezeptor länger. Ihren Namen hat die Fructose daher, dass sie in Früchten zu finden ist. So enthalten Äpfel 56% ihres Zuckers als freie D-Fructose (23% freie Glucose, 20% Saccharose). Auch Trauben enthalten etwas mehr Fruchtzucker als Traubenzucker, bei einigen anderen Früchten dominiert hingegen Traubenzucker oder Saccharose.



3. Allgemeines zum Ringschluss

Lieber Filmchen schauen statt lesen? Ich kann zum Vorglücken die ersten 3:30 Minuten folgendes youtube-Video empfehlen: https://youtu.be/C_O_nHfHmoE



Um zu verstehen, wie aus offenkettigen Zuckermolekülen Ringe entstehen, muss man erst mal die Entstehung der Halbacetale verdeutlichen. Diese funktionelle Gruppe (**Halbacetalgruppe**) entsteht bei der Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Carbonylgruppe, also einer Aldehydgruppe oder einer Ketogruppe:

3.1 Markieren Sie in der folgenden Reaktionsgleichung die halbacetalische Gruppe und verfolgen Sie die Umgruppierung des kursiv dargestellten H-Atoms.

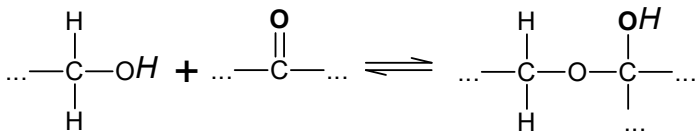


Abb. 3.1: Reaktionsgleichung zur Bildung von Halbacetale: Es entsteht eine OH-Gruppe an anderer Stelle!

Bei den meisten Zuckern finden solche Halbacetalbildungen vor allem innerhalb des Moleküls, also intramolekular statt. Beide benötigten Ausgangsgruppen, die OH-Gruppe und die Carbonylgruppe sind in Zuckermolekülen enthalten. Durch die intramolekulare Halbacetalbildung kommt es zu einem Ringschluss. Häufig können in einer gegebenen Verbindung mehrere der OH-Gruppen den Ringschluss durchführen, am stabilsten ist es jedoch aus räumlichen Gründen, wenn die Ringbildung zu 5er- oder 6er-Ringen führt. Solche 6er-Ringe werden Pyranosen genannt, 5er-Ring-Zucker heißen Furanosen. Jederzeit kann sich der Ring wieder öffnen und gleichartig oder andersartig wieder schließen. In wässrigen Lösungen stellen sich Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Formen ein.

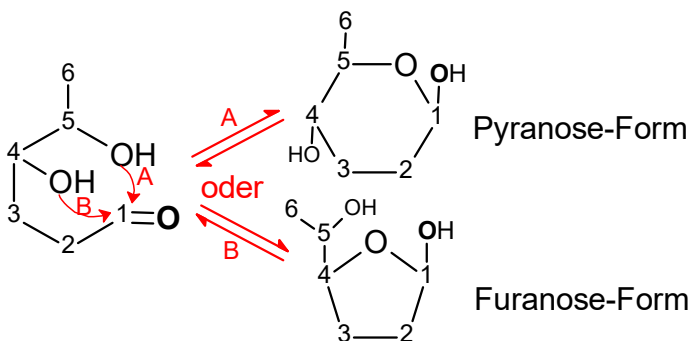


Abb. 3.2: Mögliche Ringbildungen an einer Aldohexose. Es sind nur die OH-Gruppen an den C-Atomen dargestellt, die häufig an Ringbildungen beteiligt sind. Fünfering-Zucker = Furanose, Sechsering-Zucker = Pyranose

Die neu entstehende OH-Gruppe am C₁-Atom heißt **anomere OH-Gruppe**. Da das C₁-Atom chiral ist, macht es räumlich einen räumlichen Unterschied, ob die anomere OH-Gruppe in der HAWORTH-Formel oben steht. Steht die anomere OH-Gruppe am C₁-Atom in der HAWORTH-Formel oben, so spricht man von der β-Form, steht sie unten, so spricht man von der α-Form. Die beiden Formen sind zueinander nicht spiegelbildlich, weil nur an diesem einen Chiralitätszentrum die Substituenten verkehrt herum stehen. Man müsste schon auch an allen anderen Chiralitätszentren des Moleküls die Substituenten vertauschen, dass man zwei zueinander spiegelbildlich gebaute Moleküle (Enantiomere) bekommt. Moleküle, die sich lediglich in der Stellung der anomeren OH-Gruppe unterscheiden, werden auch **Anomere** genannt. Anomere sind zueinander nicht enantiomer.

4. Ringschluss bei der Glucose und Mutarotation

In wässriger Lösung kann der Ring der Glucose geöffnet und geschlossen werden, so dass ein Gleichgewicht zwischen Pyranose- (Sechsering, 99,75 %), Furanoseformen (Fünfering, nur in Spuren vorhanden) und der offenkettigen Aldehydform (0,25 %) vorliegt. Die Zugabe von Säure oder Lauge beschleunigt diesen Vorgang. Da beim Ringschluss entweder die Alpha- oder die Beta-Form entstehen kann, liegt auch Gleichgewicht zwischen der

Alpha-Form (ca. 36 %) und der Beta-Form (ca. 64 %) der Pyranoseformen vor. Die Furanose-Formen sind zwar in der unteren Abbildung in Klammern auch angegeben, aber ihre Existenz ist vernachlässigbar.

4.1 Ergänzen Sie anhand des oben stehenden Textes die Prozentangaben, die Namen (incl. „ α “ oder „ β “) und die fehlende HAWORTH-Formel.

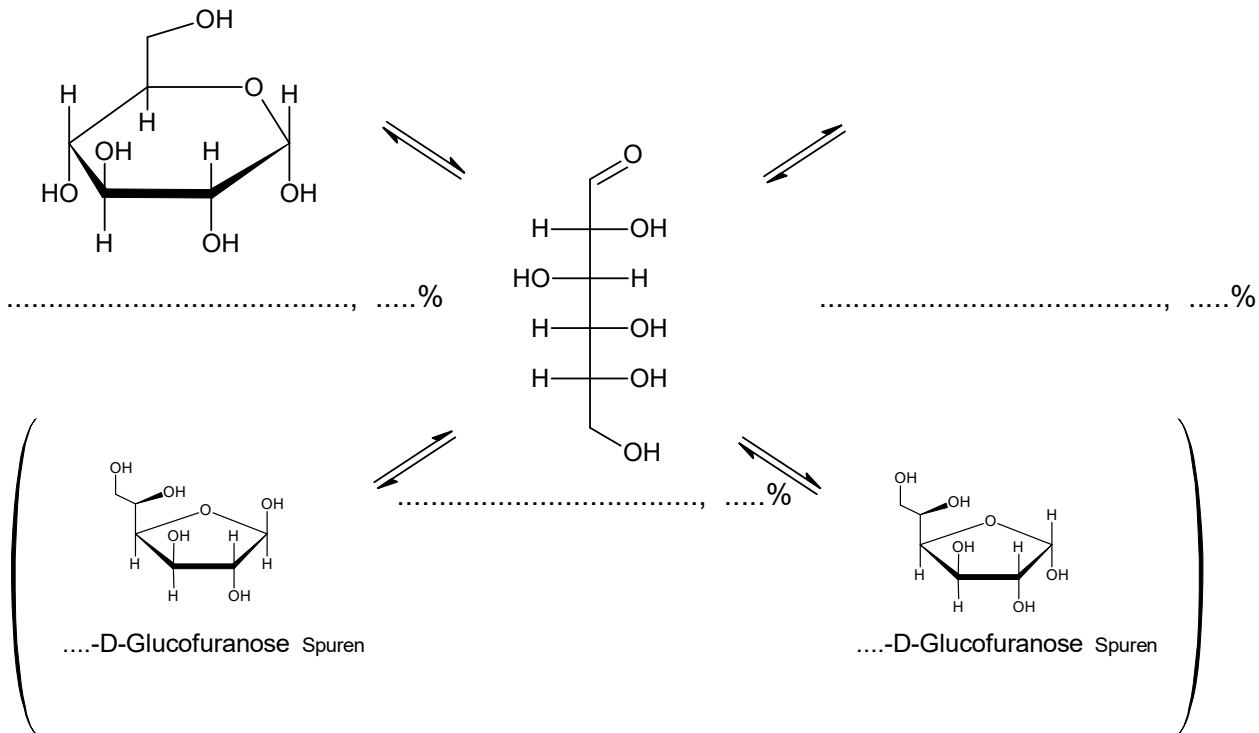


Abb. 4.1: Gleichgewichte zwischen verschiedenen D-Glucose-Formen

Fällt man bei Raumtemperatur aus einer wässrigen Lösung Glucose aus, so fällt sie interessanterweise ausschließlich als α -D-Glucose bzw. α -D-Glucose-Monohydrat aus. Die Kristallisation von β -D-Glucose erfordert entweder eine höhere Fällungstemperaturen oder ein anderes Lösungsmittel als Wasser.

Die Umwandlung zwischen den beiden Anomeren kann im Polarimeter beobachtet werden, da reine α -D-Glucose einen spezifischen Drehwinkel von $+112,2^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ hat, reine β -D-Glucose von $+17,5^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Hat sich nach einer gewissen Zeit das Gleichgewicht eingestellt, liegt ein Drehwinkel von $+52,7^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ vor. Diese Veränderung des Drehwinkels wird als **Mutarotation** bezeichnet. Durch Zugabe von Säure oder Base kann diese Umwandlung massiv beschleunigt werden. Die Gleichgewichtseinstellung läuft über die offenkettige Aldehyd-Form.

Quelle: wikipedia.de

Doch damit nicht genug. Es gibt nicht nur Gleichgewichte zwischen verschiedenen Anomeren, Ringformen und der offenkettigen Form. Die meisten Zucker können über spezielle chemischen Reaktionen zu anderen Zuckern reagieren, die sich in der Stellung der OH-Gruppen oder der Carbonylgruppe unterscheiden. So existieren in wässrigen Glucose-Lösungen beispielsweise folgende pH- und Temperaturabhängige Gleichgewichte, deren Einstellung z.B. durch Basen beschleunigt wird.

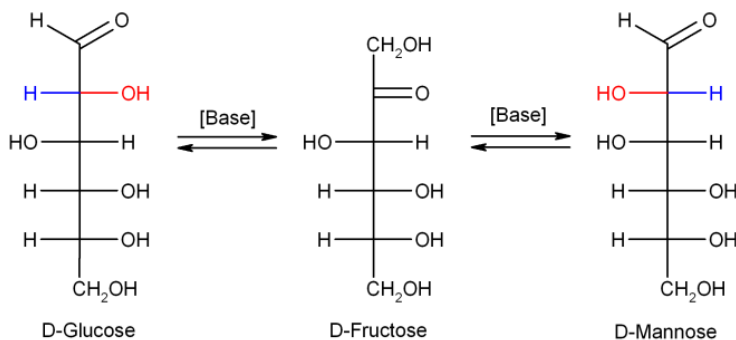


Abb. 4.3: Gleichgewichtsreaktion zwischen D-Fructose, D-Mannose und D-Glucose. Beachten Sie, dass sich Mannose von Glucose nur in der Stellung einer OH-Gruppe unterscheidet. Nur bei ta-tü-ta-ta-Konfiguration spricht man von „Glucose“ („ta-tü-ta-ta“ = D-Glucose; „tü-ta-tü-tü“ = L-Glucose) die anderen Stellungsisomere haben andere Namen (z.B. „Mannose“)!

Eine Glucose-Lösung enthält also nach der Gleichgewichtseinstellung immer auch D-Fructose und D-Mannose.

5. Weitere wichtige Zucker und ihre Ringschlüsse

Fructose

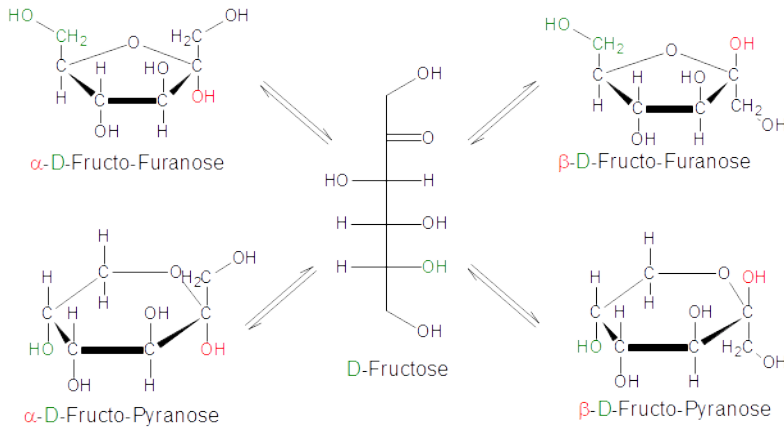


Abb. 5.1: Mögliche Ringschlüsse bei der D-Fructose

Fructzucker ist eine Ketohehexose (Keton mit 6 C-Atomen), und besitzt dieselbe Summenformel wie Glucose: $C_6H_{12}O_6$ bzw. $C_6(H_2O)_6$. Auch hier steht die offenkettige Form mit den zyklischen Formen im Gleichgewicht. Neben den Fructo-Pyranosen sind hier jedoch auch die Fructo-Furanosen von Bedeutung. Im Gleichgewicht beträgt das Verhältnis Fructo-Pyranose zu Fructo-Furanose ca. 70:30.

Ribose

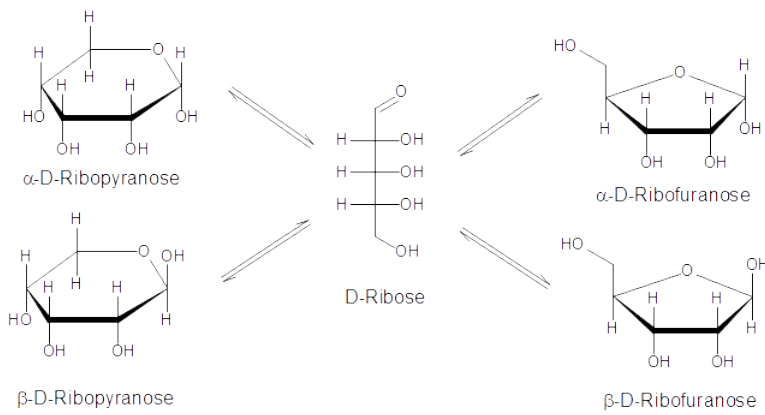


Abb. 5.2: Mögliche Ringschlüsse bei der D-Ribose

Ribose kann in wässriger Lösung unter Bildung eines Halbacetals als Fünfering (Furanose) oder als Sechsering (Pyranose) vorliegen. Bei 31 °C liegt das Molekül zu 58,5 % in der beta-D-pyranoiden, zu 21,5 % in der alpha-D-pyranoiden, zu 13,5 % in der beta-D-furanoiden, zu 6,5 % in der alpha-D-furanoiden und zu 0,05 % in der offenkettigen Form vor. In RNA findet sich ausschließlich die beta-Furanose-Form.

Desoxyribose

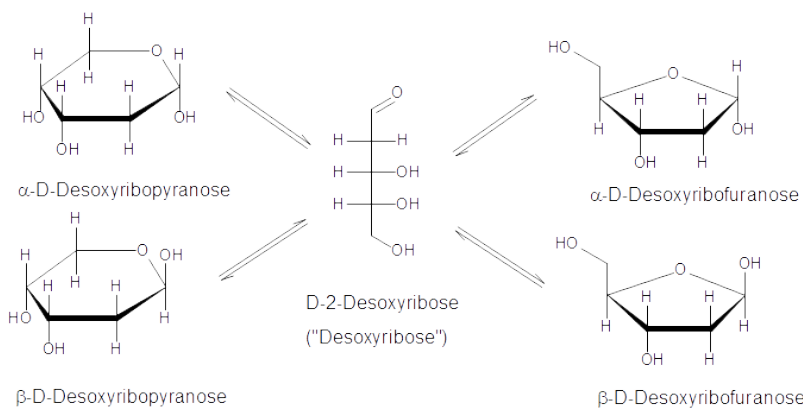


Abb. 5.3: Mögliche Ringschlüsse bei der D-Desoxyribose

Bei der Desoxyribose dominieren in wässriger Lösung die Pyranoseformen, beide Anomere stellen ca. 75% der Moleküle. Die Furanoseformen sind etwas weniger stabil und betragen in der Summe ca. 24%. Die offenkettige Form ist nur zu 0,7% in wässriger Lösung anzutreffen. In der DNA ist die Desoxyribose in Form der beta-Furanose verbaut. Das Fehlen der OH-Gruppe am C₂-Atom, bewirkt, dass die DNA räumlich flexibler gebaut ist und eine Doppelhelixstruktur energetisch begünstigt wird.

5.1 Bei Tetrosen und Triosen existieren keine Ringformen, sie treten ausschließlich offenkettig auf. Begründen Sie!

5.2 Obwohl Zucker wie D-Glucose oder D-Ribose fast ausschließlich in der Ringform vorliegen, verläuft die Silber Spiegelprobe und die Fehling-Probe positiv. Begründen Sie!