

Chemie der Kohlenhydrate



Grundlegendes

■ Der Begriff Kohlenhydrate:

- Wurde ursprünglich aus der Formel für Glukose abgeleitet.
 - ↯ $C_6H_{12}O_6 = C_6(H_2O)_6$
 - ↯ Bzw. allgemein: $C_n(H_2O)_m$
- Diese missleitende Formeldarstellung hat jedoch rein gar nichts mit dem chemischen Aufbau bzw. dem chemischen Reaktionsverhalten von Kohlenhydraten zu tun.



Einteilung I

■ Einteilung der Kohlenhydrate

- Nach Ihrer Anzahl an Kohlenstoffatomen:
 - ↯ C₃-Kohlenhydrate: → Triosen
 - ↯ C₄-Kohlenhydrate: → Tetrosen
 - ↯ C₅-Kohlenhydrate: → Pentosen
 - ↯ C₆-Kohlenhydrate: → Hexosen
- Nach ihrer funktionellen Gruppe (neben den Hydroxylgruppen):
 - ↯ Aldehyd-Gruppe: → Aldosen
 - ↯ Keto-Gruppe: → Ketosen



Einteilung II

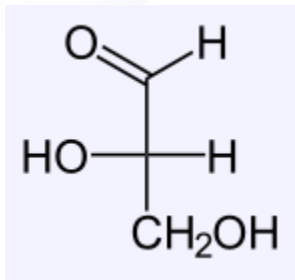
■ Einteilung der Kohlenhydrate

- Nach Ihrer Anzahl an Grundbaustein-Einheiten:
 - ✧ Monosaccharide (Einfachzucker):
Glukose, Galaktose, Ribose, Fructose Mannose,...
 - ✧ Disaccharide (Zweifachzucker):
Saccharose(=Haushaltszucker), Maltose(=Malzzucker),
Lactose(=Milchzucker)
 - ✧ Oligosaccharide („Mehrfachzucker“)
 - ✧ Polysaccharide („Vielfachzucker“):
Glykogen, Stärke, Cellulose, Amylose, Chitin

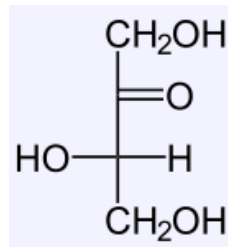


Einteilung III

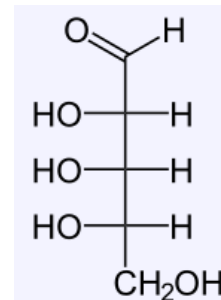
■ Ein paar Beispiele:



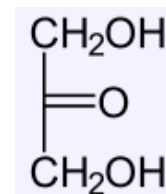
Aldotriose



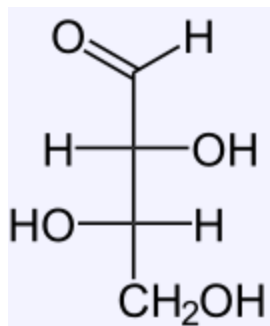
Ketotetrose



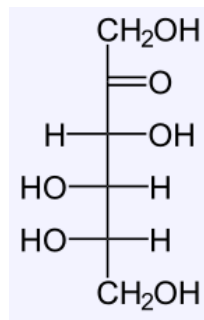
Aldopentose



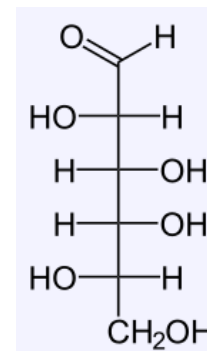
Ketotriose



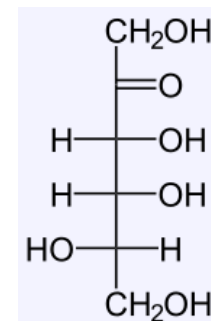
Aldotetrose



Ketohexose



Aldohexose

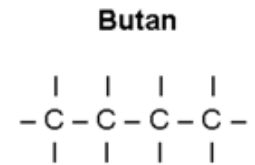


Ketohexose

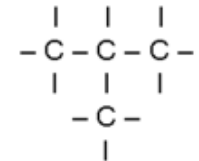
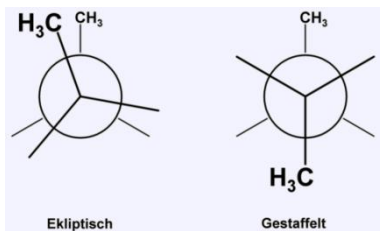
Stereoisomerie I

➤ Bisher bekannte Isomeriearten:

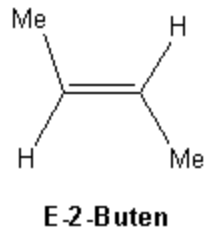
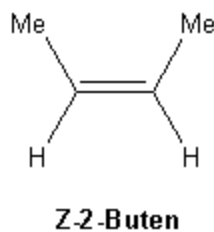
✎ Konstitutionsisomerie (Bsp: Butan vs. 2-Methylpropan)



✎ Konformationsisomerie (Bsp: ekliptisch vs. gestaffelt)



✎ Konfigurationsisomerie (Bsp: E-/Z-Isomerie)





Stereoisomerie II

■ Stereoisomerie

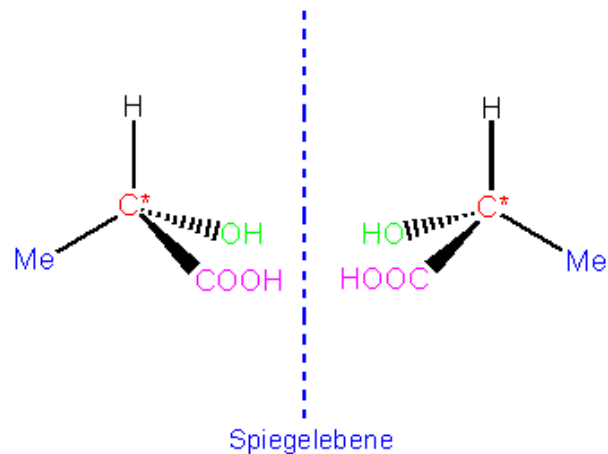
- Definition: Unter Stereoisomerie versteht man die Isomerie, die entsteht, wenn in einem Molekül die gleiche Verbundenheit der Atome untereinander, aber unterschiedliche Anordnung der Atome im Raum vorliegt.
 - ✧ Konformationsisomerie
 - ✧ Konfigurationsisomerie
 - ✧ NEU: optische Isomerie

Stereoisomerie II

■ Chiralität = optische Isomerie

- Besitzt ein Kohlenstoffatom vier verschiedene Bindungspartner (→ vier Bindungen → sp^3 -hybridisiert → Bindungswinkel $109,5^\circ$) so spricht man von einem **asymmetrischen C*-Atom oder Chiralitätszentrum.**

- Ein Beispiel:

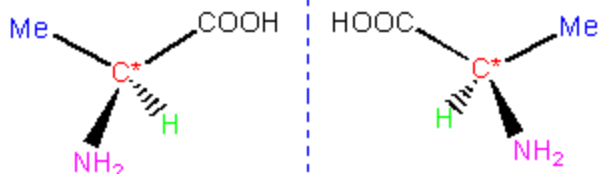


Stereoisomerie III

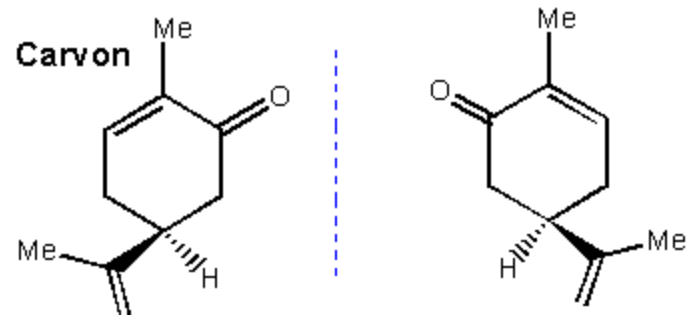
■ Chiralität = optische Isomerie

- Jedes Molekül mit einem **Chiralitätszentrum** besitzt immer zwei stereoisomere Formen
- Diese Formen verhalten sich wie **Bild und Spiegelbild** zueinander und lassen sich nicht zur Deckung bringen
- Man nennt sie **Enantiomere**
- Weitere Beispiele von Enantiomeren:

Alanin



Carvon





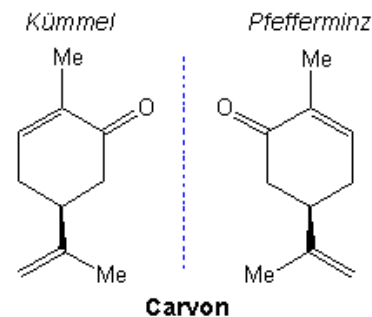
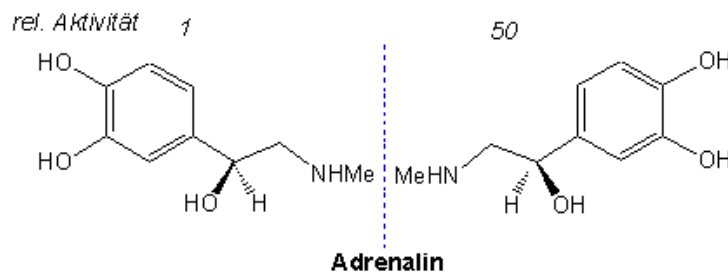
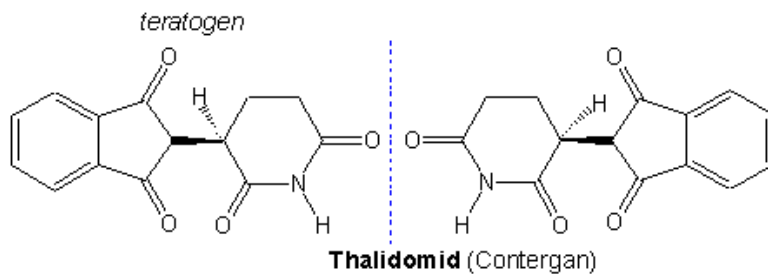
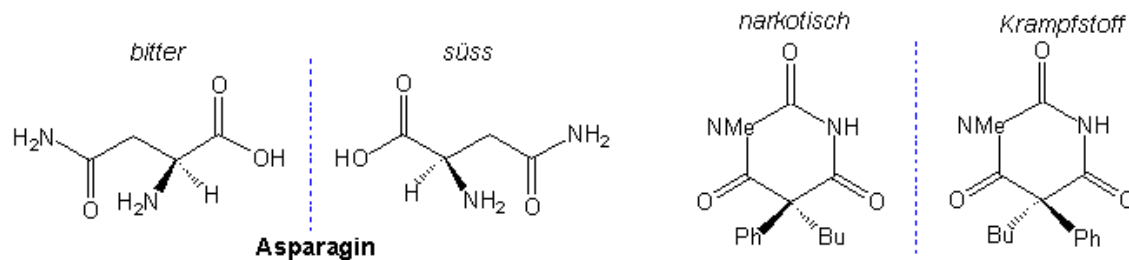
Stereoisomerie IV

■ Chiralität = optische Isomerie

- Chirale Moleküle besitzen identische Bindungswinkel, Bindungslängen, Bindungspolaritäten, ...
- Deshalb besitzen **sie identische physikalische und chemische Eigenschaften.**
- Ihr Verhalten gegenüber anderen chiralen Molekülen bzw. Objekten ist jedoch sehr oft stark gegensätzlich.
- Bsp: Carvon
 - ✧ Ein Enantiomer riecht charakteristisch nach Kümmel
 - ✧ Ein Enantiomer riecht charakteristisch nach Minze
- Bsp: Contergan

Stereoisomerie V

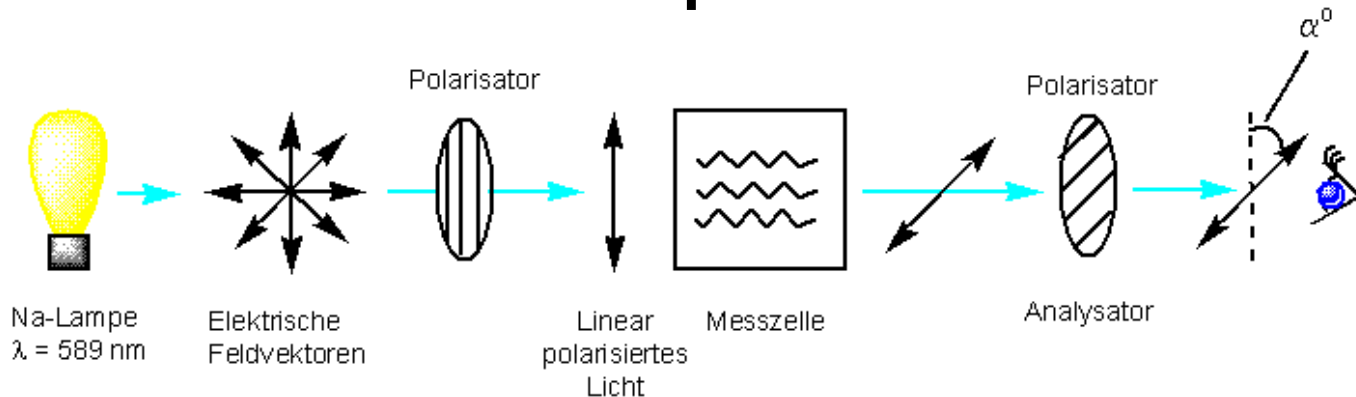
■ Chirale Moleküle und Ihre Eigenschaften



Stereoisomerie VI

■ Chiralität = optische Aktivität

- chirale Moleküle werden oft auch als **optisch aktive Moleküle** bzw. **optisch aktive Substanzen** bezeichnet
- Erklärung: optisch aktive Substanzen verändern die **Polarisationsebene von polarisiertem Licht**.



- Enantiomere drehen die Ebene dabei jeweils um denselben Winkel – jedoch in unterschiedliche Richtung



Stereoisomerie VII

■ Chiralität = optische Aktivität

- Dies führt zu den Begriffen linksdrehend bzw. rechtsdrehend (Bsp. bei (+)-Milchsäure)
- Dies stellt eine Möglichkeit dar, die Enantiomere voneinander zu unterscheiden.
- **Spezifischer Drehwert = charakt. Stoffeigenschaft**

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$\alpha]_{\text{D}}^{25}$ = spezifische Drehung bei 589 nm und 25°C.
 α = beobachtete Drehung
 l = Länge der Messzelle in **dm** (1 dm = 10 cm)
 c = Konzentration in **g/ml**

- *Campher (1.5 g) wird in 10 ml Chloroform (CHCl₃) gelöst. In einer 10 cm Küvette wird eine Drehung von +6.645 Grad gemessen. Berechnen Sie den spezifischen Drehwert für Campher.*



Stereoisomerie VIII

■ Chiralität = optische Aktivität

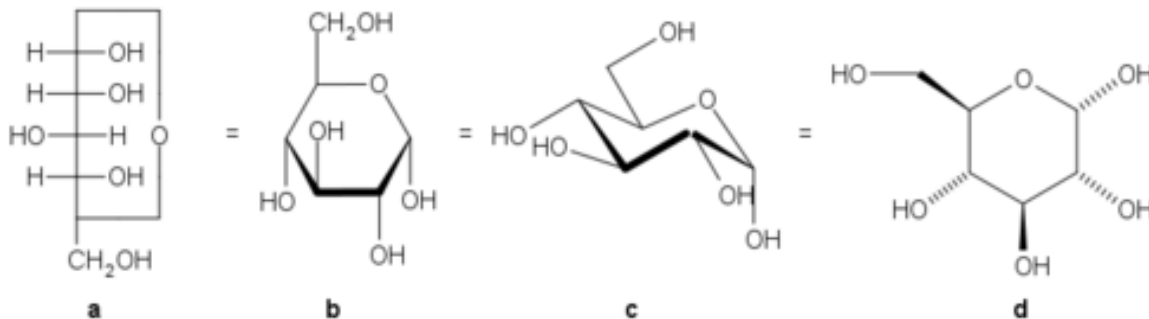
- (-)-Enantiomere drehen dabei die Ebene polarisierten Lichts gegen den Uhrzeigersinn
- (+)-Enantiomere drehen dabei die Ebene polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn
- **Gemische aus gleichen Anteilen beider Enantiomere** drehen die Ebene polarisierten Lichtes nicht – sie heben sich in Ihrer Wirkung gerade auf.
- Solche Gemische nennt man **Racemate** – sie sind **optisch inaktiv**
- Stereoisomere die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten heissen **Diastereomere**

Kohlenhydrat-Darstellung I

■ Kohlenhydrat-Darstellungsarten

➤ Zur Darstellung der Kohlenhydrate gibt es verschiedene, dem jeweiligen Verwendungszweck, angepasste Formel-Darstellungsarten:

- ❖ a) Fischer-Projektion
- ❖ b) Haworth-Formel
- ❖ c) Sessel-Darstellung
- ❖ d) Stereochemische Ansicht





Kohlenhydrat-Darst. II

■ Die Fischer-Projektion:

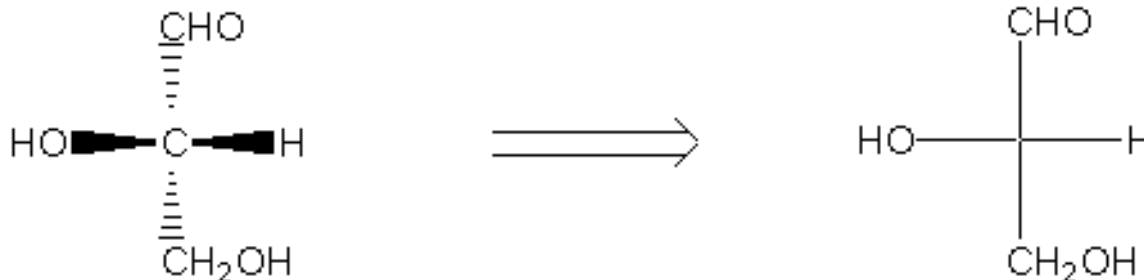
- Methode, um die Raumstruktur einer **chiralen chemischen Verbindung eindeutig zweidimensional abzubilden**
- Entwickelt von Emil Fischer, einem bedeutenden Naturstoffforscher († 1911)
- verwendet die Stereodeskriptoren D (lat. *dexter* „rechts“) und L (lat. *laevus* „links“), die als kleine Großbuchstaben dargestellt und mit Bindestrichen von der übrigen Formel getrennt werden.



Kohlenhydrat-Darst. III

■ Die Fischer-Projektion:

- Molekül wird als **Kreuz** mit dem **chiralen Kohlenstoff im Schnittpunkt der beiden Achsen** gezeichnet.
- waagerechte Linien stellen Bindungen dar, die dem Betrachter zugewandt sind.
- senkrechte Linien stellen Bindungen dar, die dem Betrachter abgewandt sind.

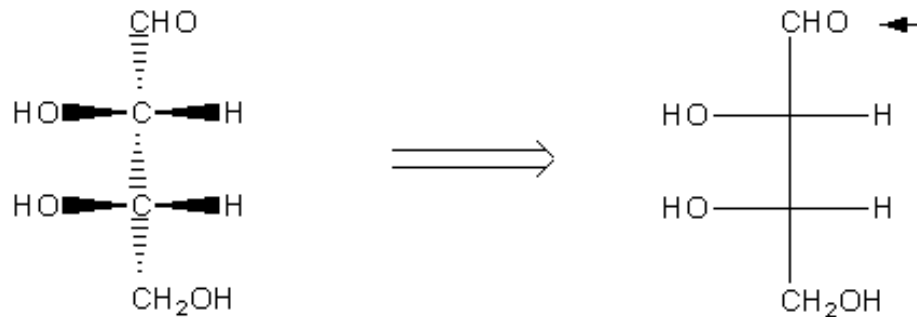




Kohlenhydrat-Darst. IV

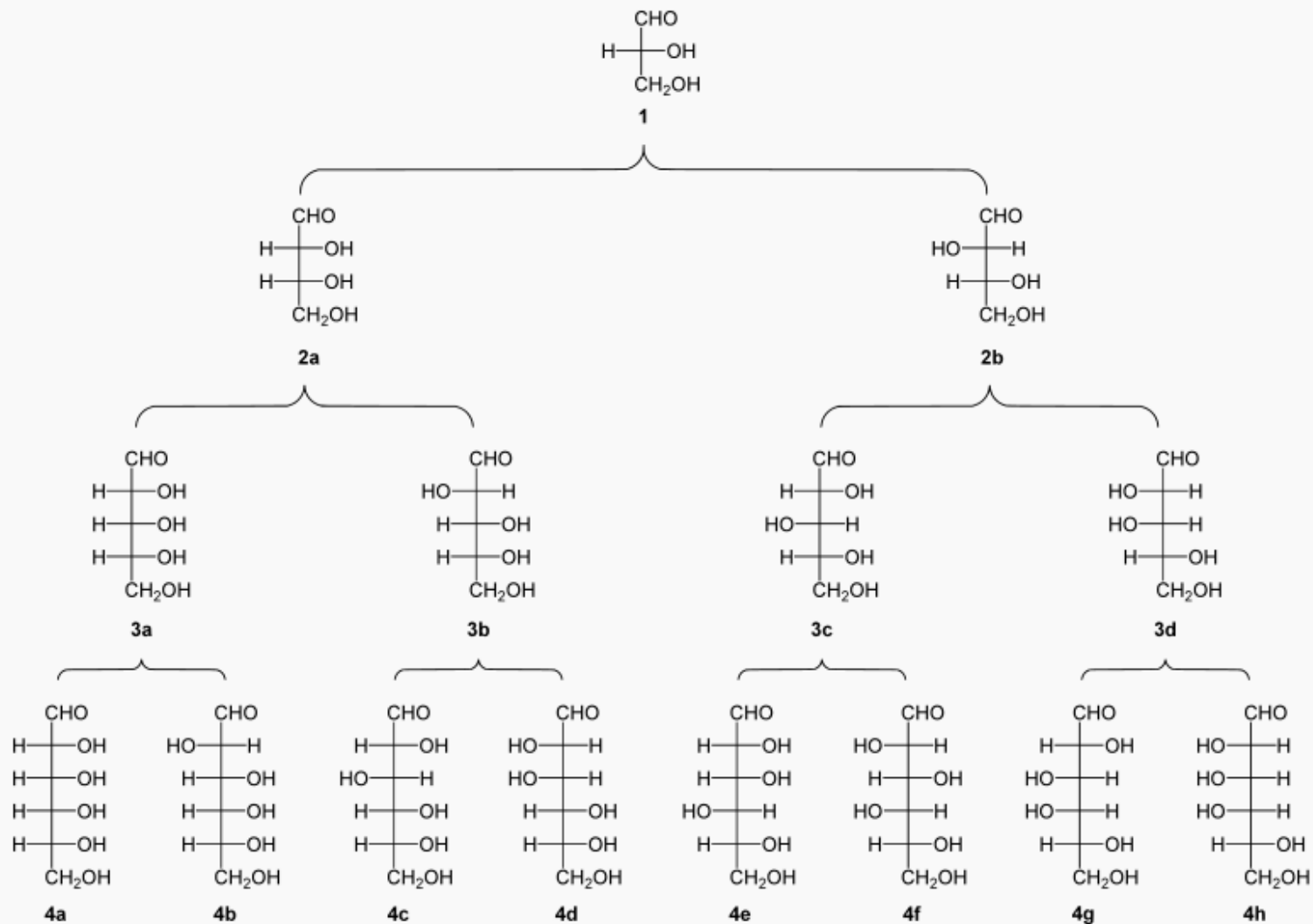
■ Die Fischer-Projektion:

- Das am stärksten oxidierte C-Atom steht immer zuoberst (Bei den Aldosen → die Aldehydgruppe).



- Die Stellung der untersten, an einem asymmetrischen C-Atom gebundenen, Hydroxygruppe bestimmt ob es sich um das D- bzw. L-Stereoisomer handelt.
 - ✧ D- (von *dexter* = rechts) // L- (von *laevus* = links)

Aldosen-Stammbaum





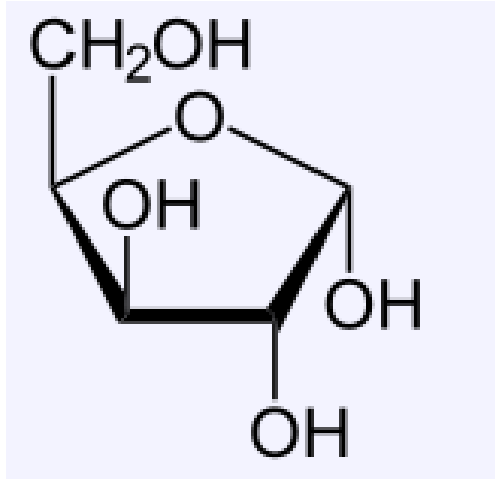
Kohlenhydrat-Darst. V

■ Die Haworth-Darstellung:

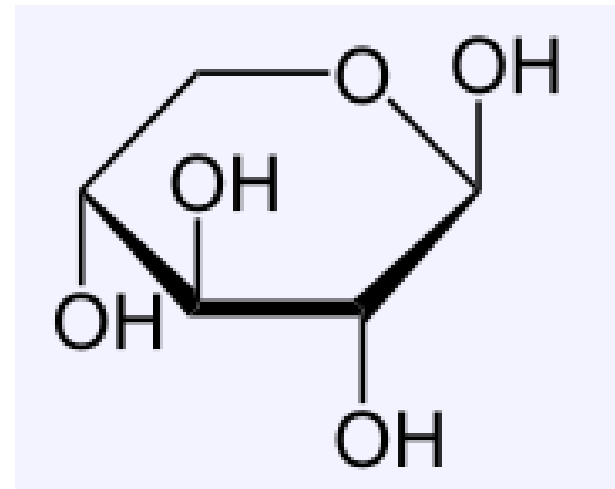
- Nach dem Chemiker Walter Norman Haworth benannte Darstellungsweise für **ringförmige fünf- und sechsgliedrige Moleküle**. (Bsp: Glucose, Fructose,... in ihren zyklischen Formen)
- Die Moleküle werden als ebene Fünf- bzw. Sechsecke gezeichnet (obwohl dies nicht der Realität entspricht)
- Substituenten werden senkrecht ober- bzw. unterhalb der Ringebene gezeichnet
- Die dem Betrachter am nächsten liegende C-C-Bindung wird dicker gezeichnet. Die von dort nach hinten gehenden Bindungen sind „gepfeilt“

Kohlenhydrat-Darst. VI

- Die Haworth-Darstellung:



Furanose-Ring

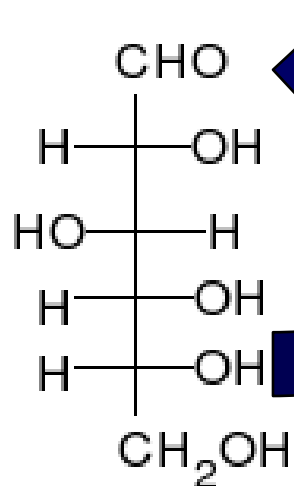


Pyranose-Ring

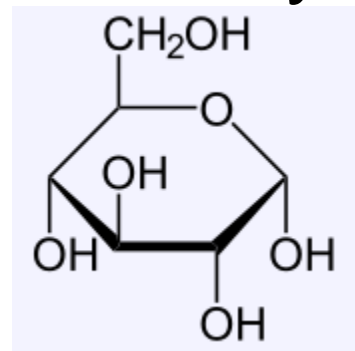


Intramolekularer Ringschluss zur Pyranose I

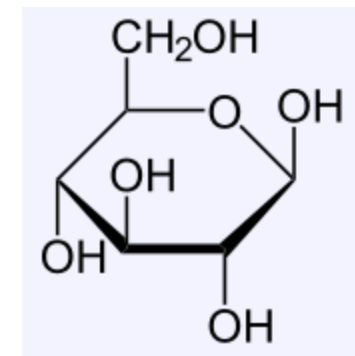
- Intramolekularer Ringschluss zum Pyranose-Ring:



D-Glucose



α -D-Glucopyranose

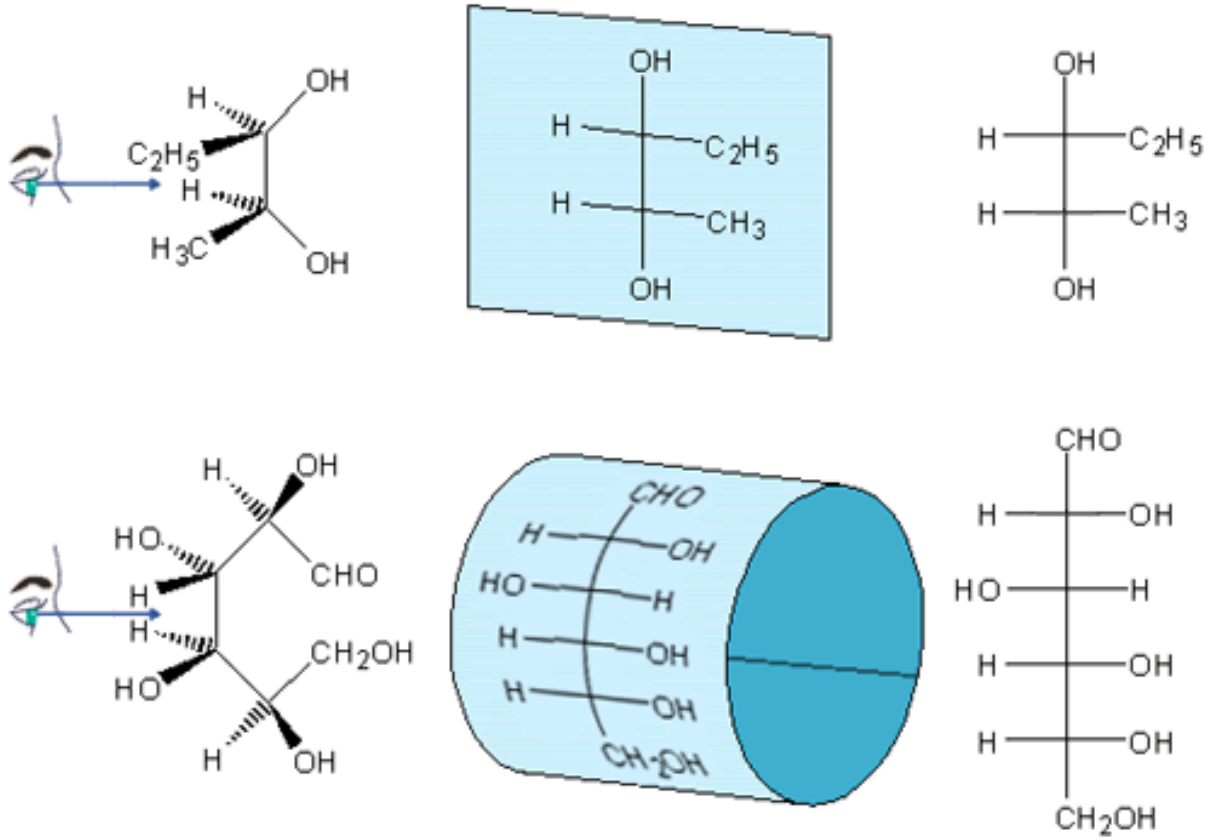


β -D-Glucopyranose



Intramolekularer Ring- schluss zur Pyranose I

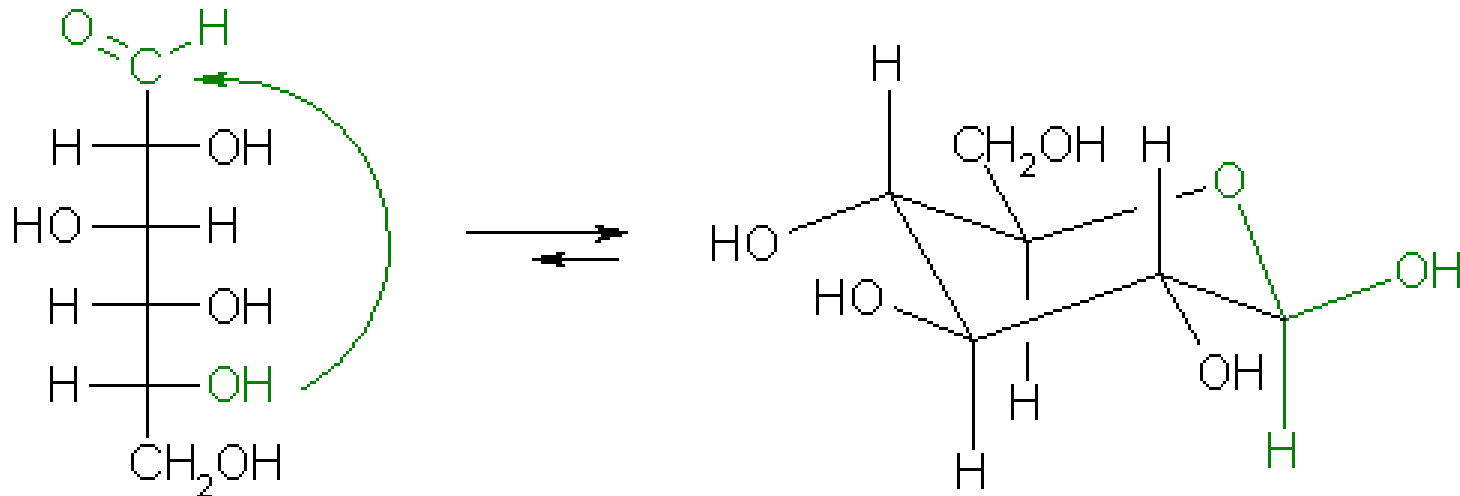
■ Die Mutarotation II





Intramolekularer Ring- schluss zur Pyranose I

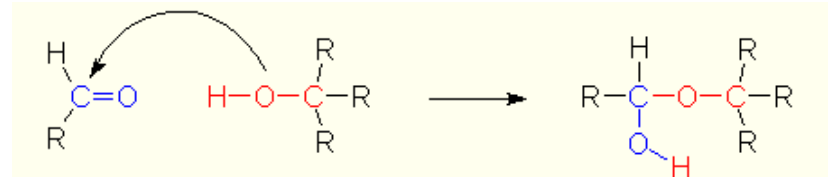
■ Die Mutarotation I



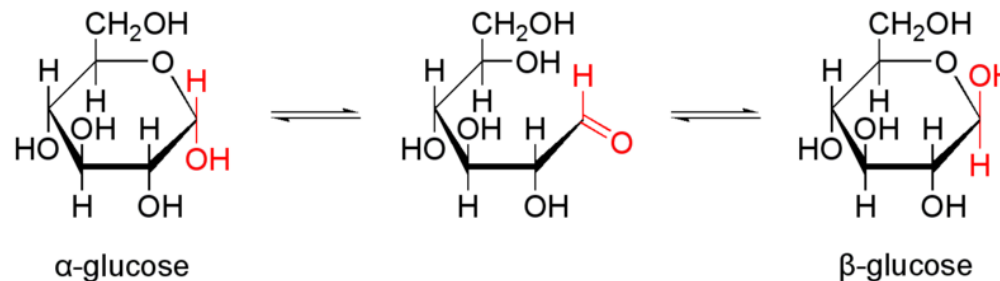
Intramolekularer Ringschluss zur Pyranose II

■ Der intramolekulare Ringschluss

- Ein **Alkohol** reagiert mit einem **Aldehyd** zuerst zu einem sogenannten **Halbacetal**, welches weiter zu einem **Acetal** reagieren kann.



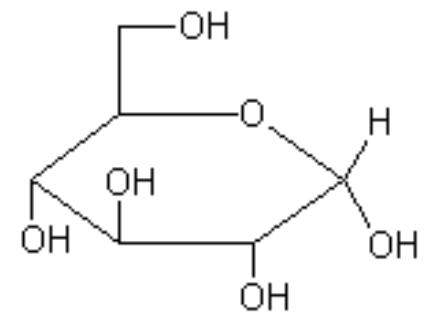
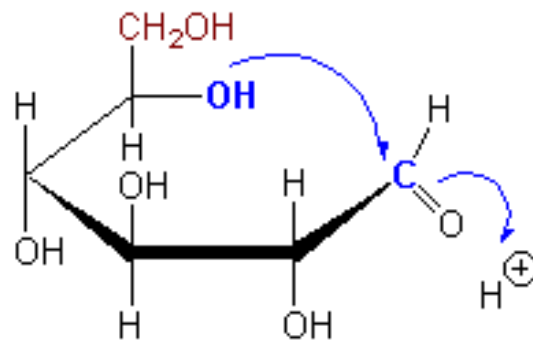
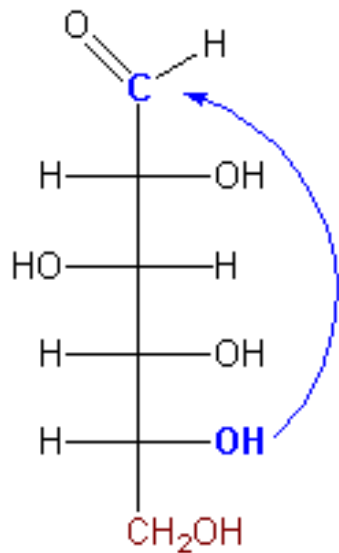
- Geschieht diese Reaktion intramolekular entsteht ein cyclisches Halbacetal





Intramolekularer Ring- schluss zur Pyranose III

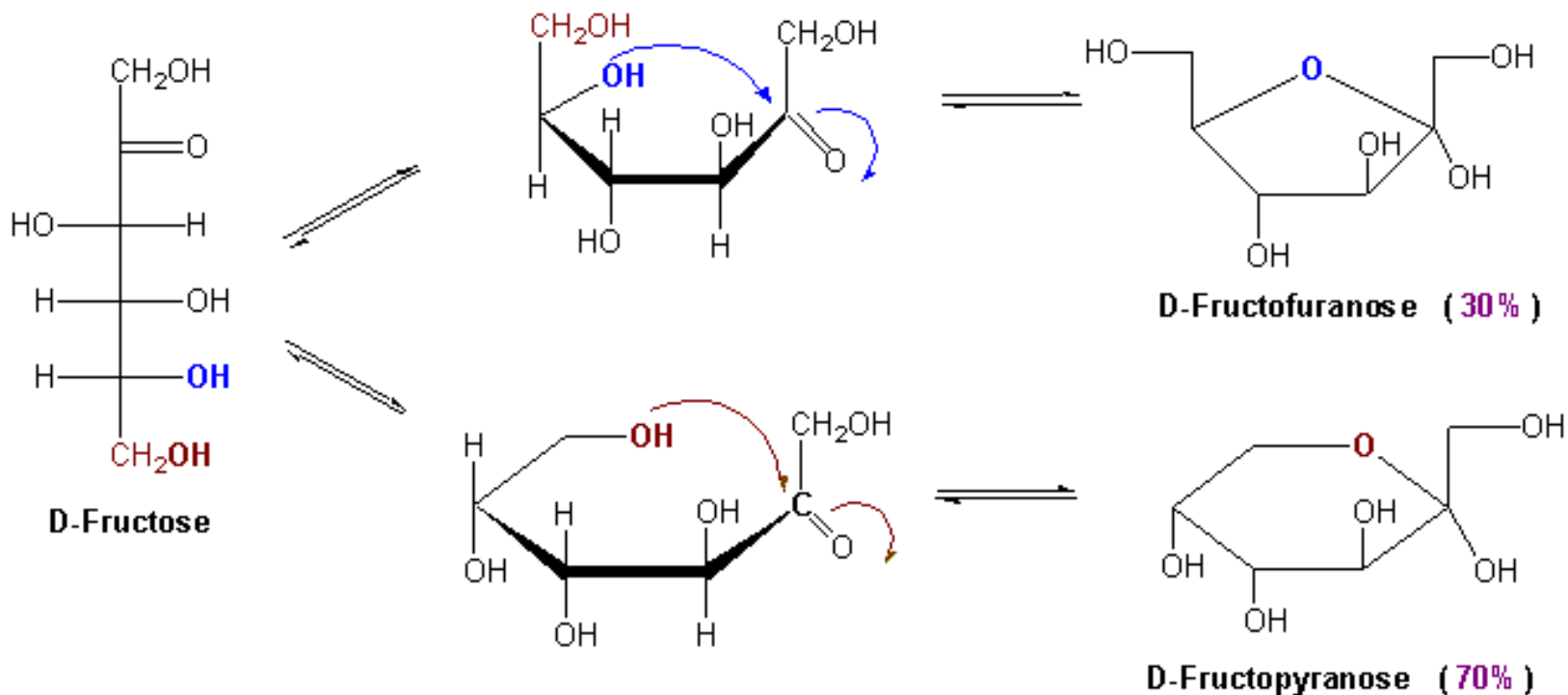
- Der Mechanismus der Mutarotation bei der Glucose



Haworth-Projektion

Intramolekularer Ring- schluss zur Furanose I

- Der Mechanismus der Mutarotation bei der Fructose





Intramolekularer Ringschluss zur Pyranose IV

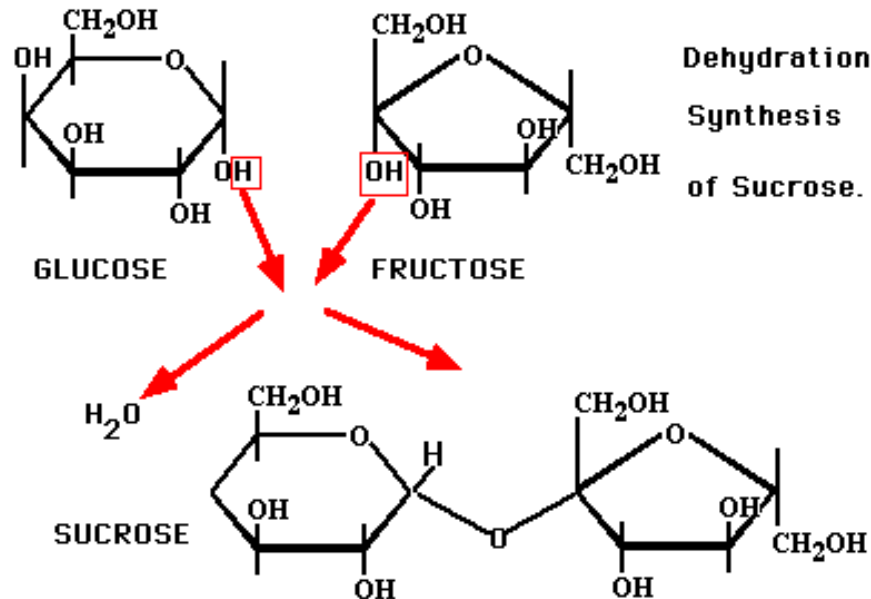
■ Der intramolekulare Ringschluss

- Je nachdem wie die Aldehyd-Gruppe bzw. Ketogruppe zum Zeitpunkt des Ringschlusses räumlich angeordnet ist, entsteht entweder die α - oder die β -Form des Halbacetals
- Man spricht auch von den **α - bzw. β -Anomeren**
- Das **anomere Zentrum** ist das C-Atom welches aus der Aldehyd- bzw. Keto-Gruppe bei der intramolekularen Cyclisierung entsteht – es ist ein Chiralitätszentrum
- In Lösung liegt bspw. bei Glucose ein **chemisches Gleichgewicht** zwischen offenkettiger Form (0,25%) und cyclisierter Pyranose-Form (99,75%) vor.
- Somit liegt bei Glucose in Lösung indirekt auch ein **GG zwischen α -Anomerem (36,4%) und β -Anomerem (63,6%)** vor.

Disaccharide I

■ Disaccharide

- Disaccharide sind Kohlenhydrate welche in einer Kondensationsreaktion durch glykosidische Bindung zweier Monosaccharide (unter Wasserabspaltung) gebildet wurden.
- Bsp:





Disaccharide II

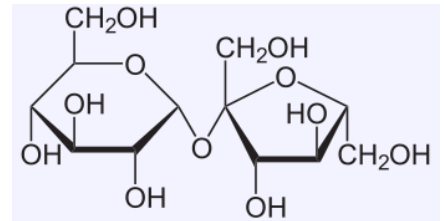
■ Disaccharide

- Je nach eingesetzten Monosacchariden (Hexose(n) / Pentose(n)) können unterschiedliche Kombinationen von Disacchariden entstehen.
- Wichtig ist dabei die Positionsangabe der Hydroxy-Gruppe welche mit der Hydroxygruppe am anomeren C-Atom die glykosidische Bindung eingeht
- Somit spricht man von bspw. 1-4 glykosidischer Bindung wenn die Hydroxy-Gruppe am anomeren Zentrum des einen Monosaccharids mit der OH-Gruppe in Position 4 des andern Monosaccharids reagiert.
- am meisten gibt es die 1-4-glykosidische Bindung
- Es existieren aber auch 1-1/ 1-2/ 1-3/ und 1-6-glykosidische Bindungen

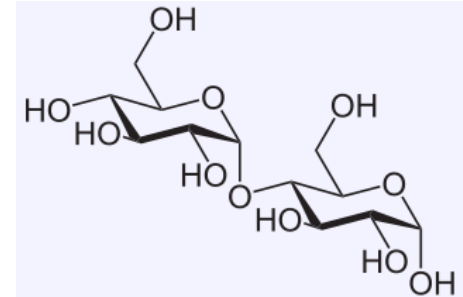
Disaccharide III

■ Wichtige Disaccharide

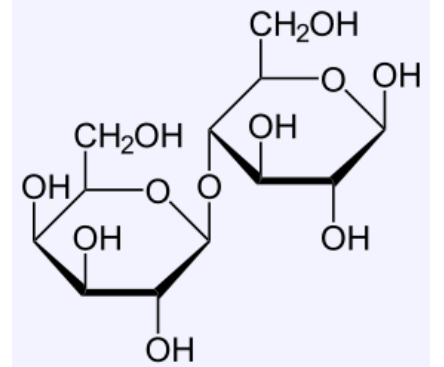
✧ Saccharose: (Haushaltszucker) Glucose- α -(1 \rightarrow 2)-Fructose



✧ Maltose (Malzzucker): Glucose- α -(1 \rightarrow 4)-Glucose



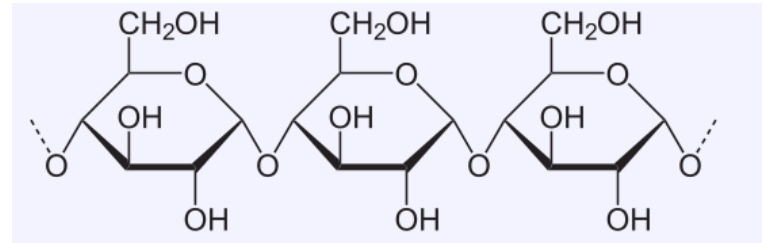
✧ Lactose (Milchzucker): Galactose- β -(1 \rightarrow 4)-Glucose



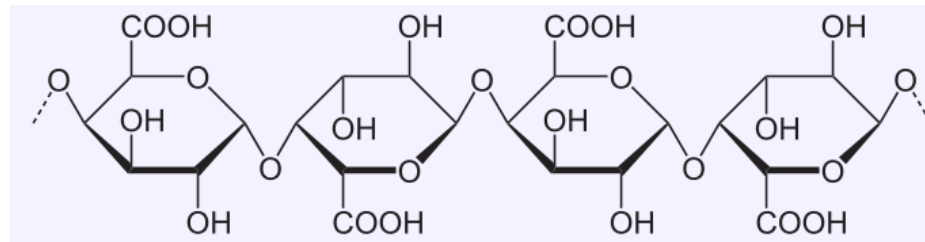
Polysaccharide

■ Wichtige Polysaccharide

- Stärke: (Amylose) Poly- α -(1 \rightarrow 4) Glucose



- Pektine: Poly- α -(1 \rightarrow 4)-Galacturonsäure



- Chitin:

