

# **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:
  - ↳ C<sub>3</sub>-Kohlenhydrate: → Triosen
  - ↳ C<sub>4</sub>-Kohlenhydrate: → Tetrosen
  - ↳ C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate: → Pentosen
  - ↳ C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate: → Hexosen
- Nach ihrer funktionellen Gruppe (neben den Hydroxylgruppen):
  - ↳ Aldehyd-Gruppe: → Aldosen
  - ↳ Keto-Gruppe: → Ketosen



# Einteilung II

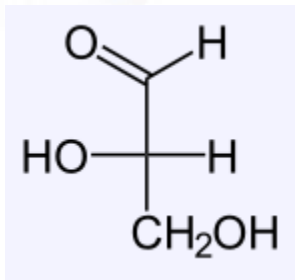
## ■ Einteilung der Kohlenhydrate

- 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

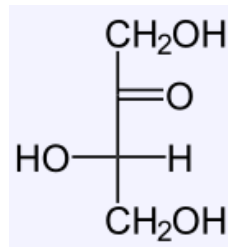


# Einteilung III

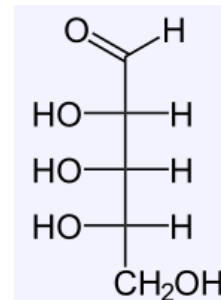
## ■ Ein paar Beispiele:



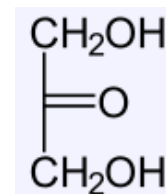
Aldotriose



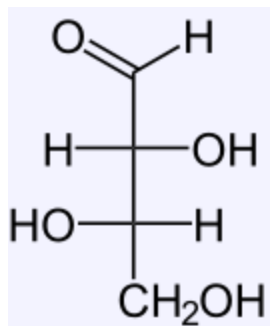
Ketotetrose



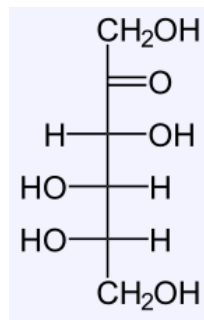
Aldopentose



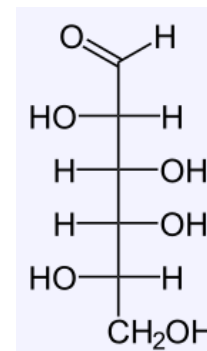
Ketotriose



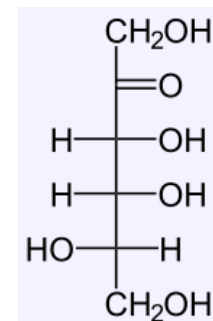
Aldotetrose



Ketohexose



Aldohexose

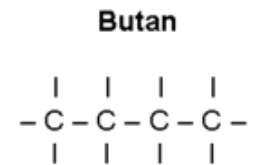


Ketohexose

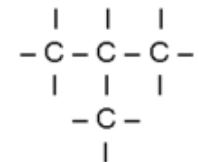
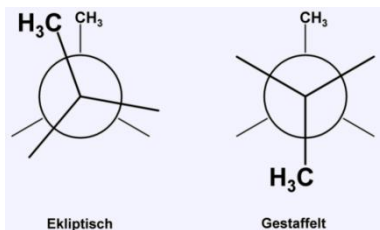
# Stereoisomerie I

➤ Bisher bekannte Isomeriearten:

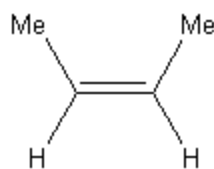
↪ Konstitutionsisomerie (Bsp: Butan vs. 2-Methylpropan)



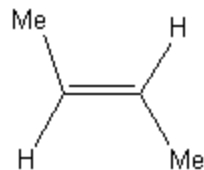
↪ Konformationsisomerie (Bsp: ekliptisch vs. gestaffelt)



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



Z-2-Buten



E-2-Buten



# Stereoisomerie II

## ■ Stereoisomerie

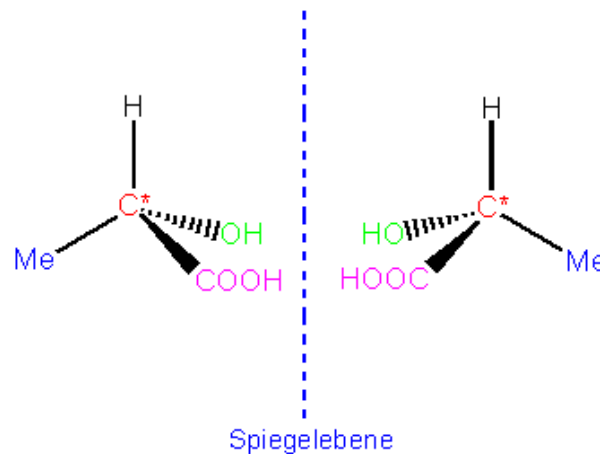
- Definition: Unter Stereoisomerie versteht man die Isomerie, die entsteht, wenn in einem Molekül die gleiche Verbundenheit der Atome untereinander, aber unterschiedliche Anordnung der Atome im Raum vorliegt.
  - ✧ Konformationsisomerie
  - ✧ Konfigurationsisomerie
  - ✧ NEU: optische Isomerie

# 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:

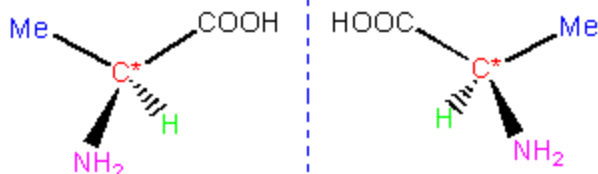


# Stereoisomerie III

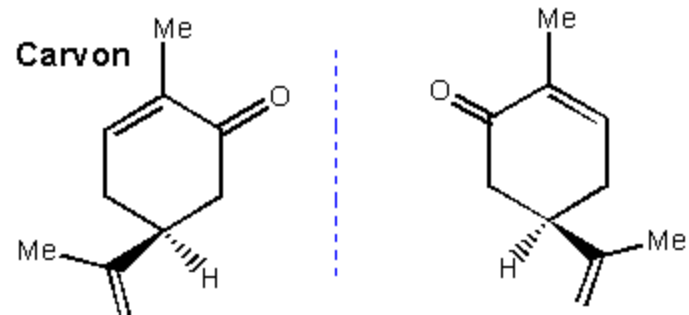
## ■ Chiralität = optische Isomerie

- 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





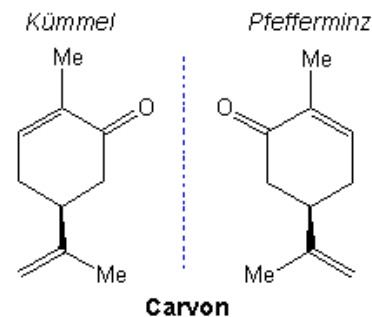
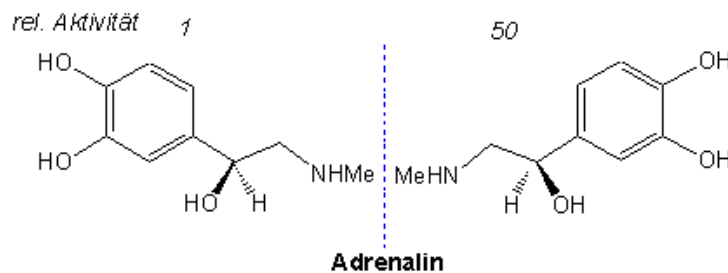
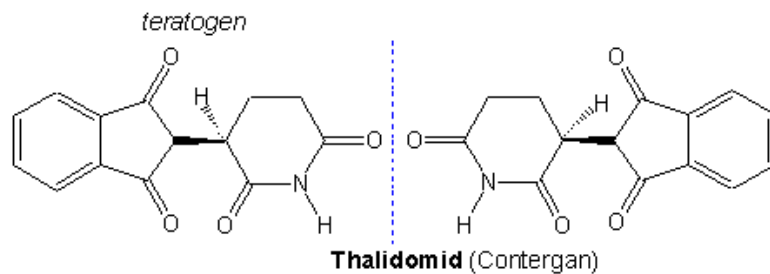
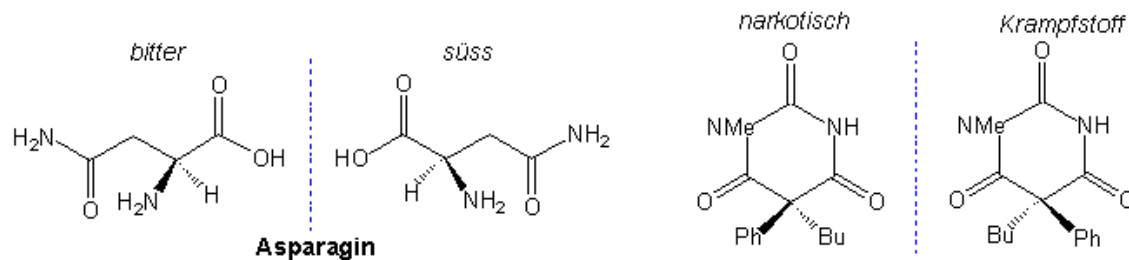
# Stereoisomerie IV

## ■ 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

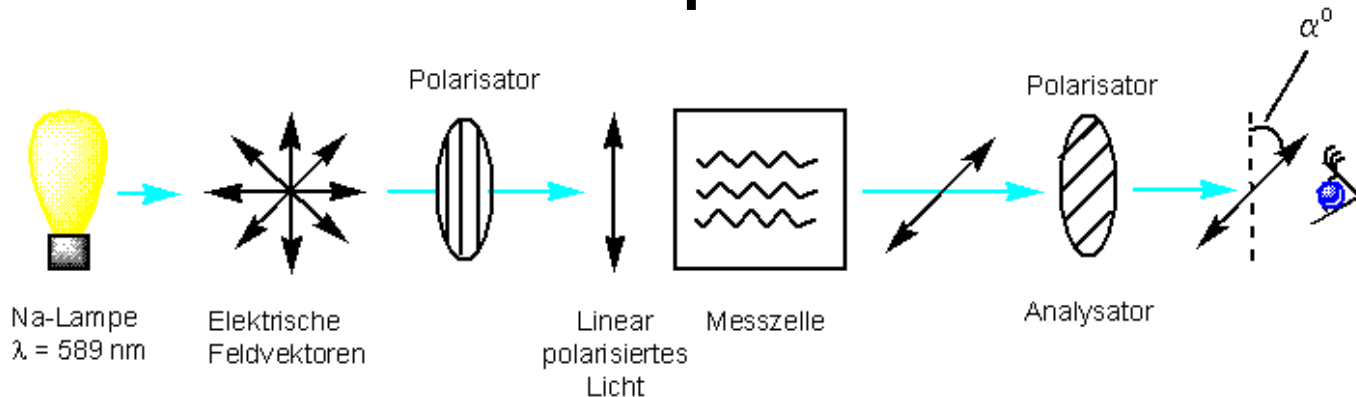
## ■ Chirale Moleküle und Ihre Eigenschaften



# 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.  
 $\alpha$  = 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 (CHCl<sub>3</sub>) gelöst. In einer 10 cm Küvette wird eine Drehung von +6.645 Grad gemessen. Berechnen Sie den spezifischen Drehwert für Campher.*



# Stereoisomerie VIII

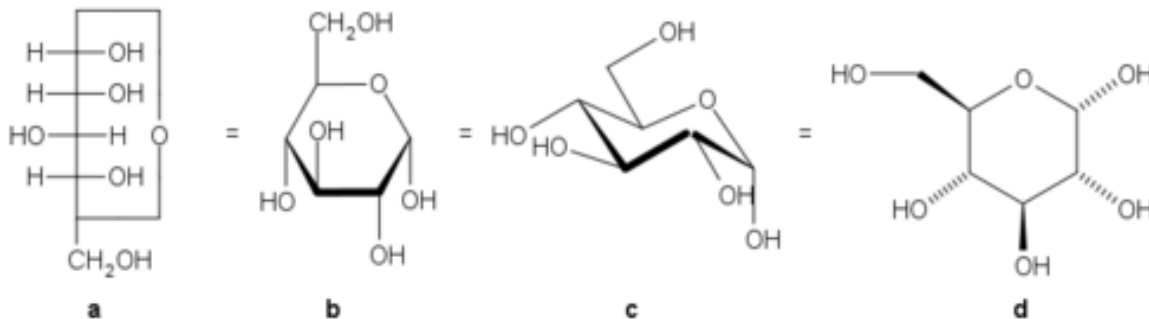
- Chiralität = optische Aktivität
  - (-)-Enantiomere drehen dabei die Ebene polarisierten Lichts gegen den Uhrzeigersinn
  - (+)-Enantiomere drehen dabei die Ebene polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn
  - **Gemische aus gleichen Anteilen beider Enantiomere** drehen die Ebene polarisierten Lichtes nicht – 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:

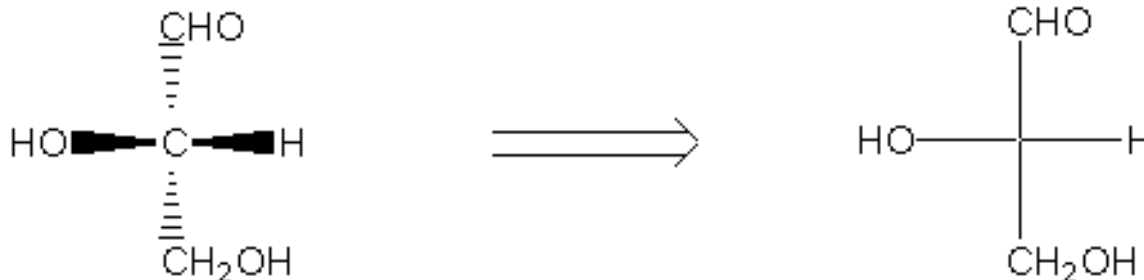
- Methode, um die Raumstruktur einer **chiralen chemischen Verbindung eindeutig zweidimensional abzubilden**
- Entwickelt von Emil Fischer, einem bedeutenden Naturstoffforscher († 1911)
- verwendet die Stereodeskriptoren D (lat. *dexter* „rechts“) und L (lat. *laevus* „links“), die als kleine Großbuchstaben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

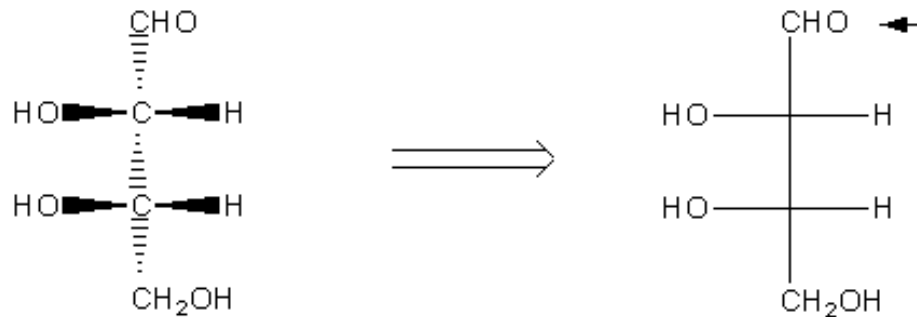




# Kohlenhydrat-Darst. IV

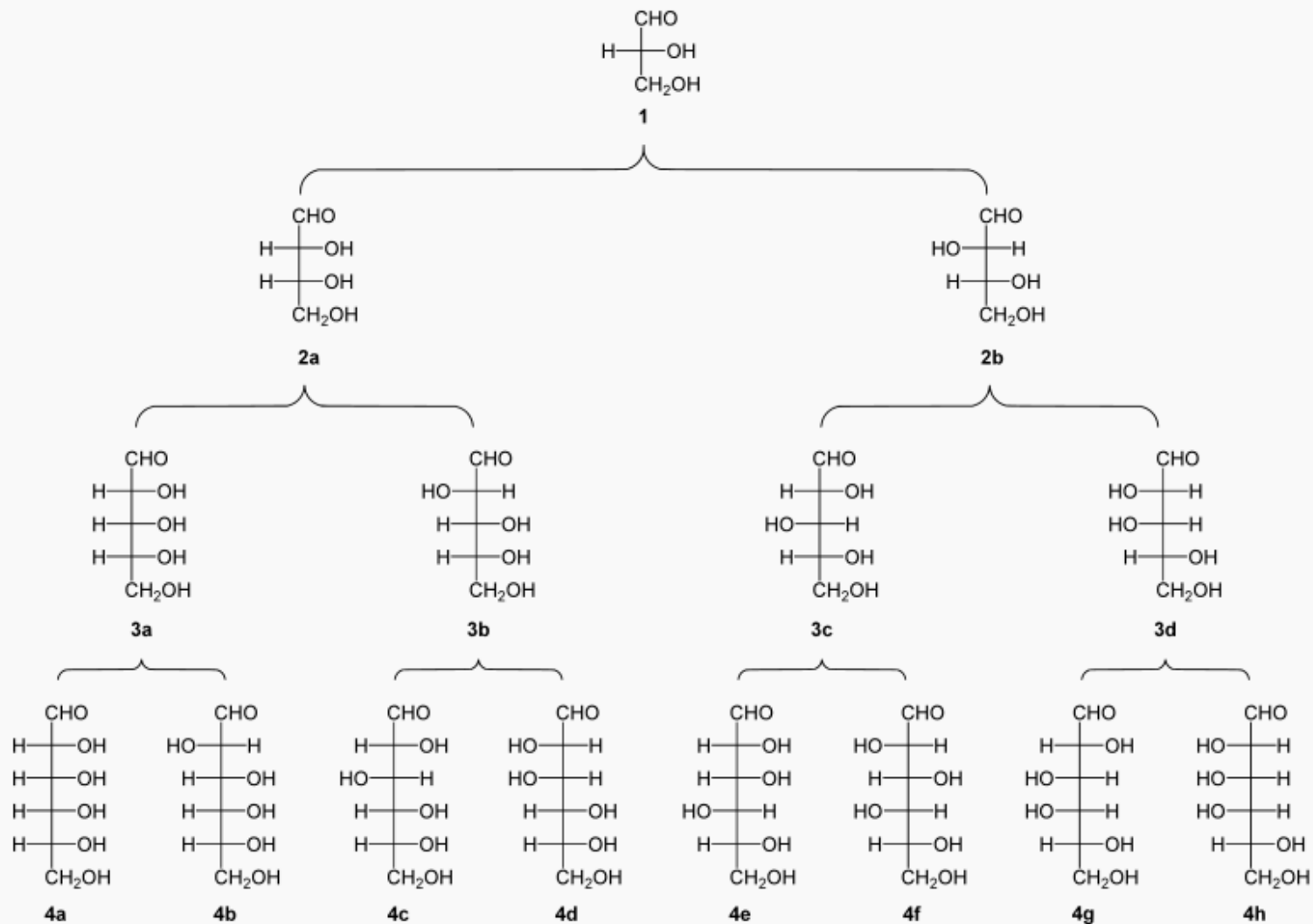
## ■ Die Fischer-Projektion:

- 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

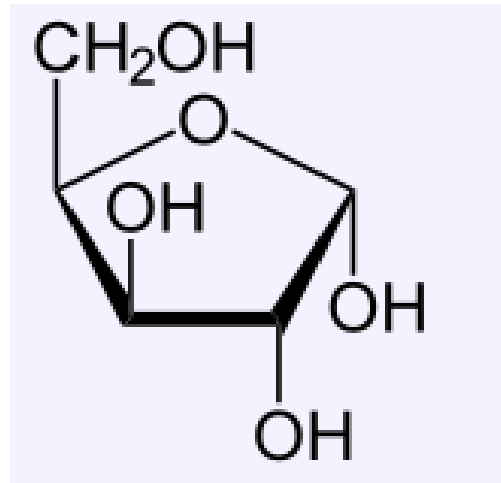
## ■ Die Haworth-Darstellung:

- 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“

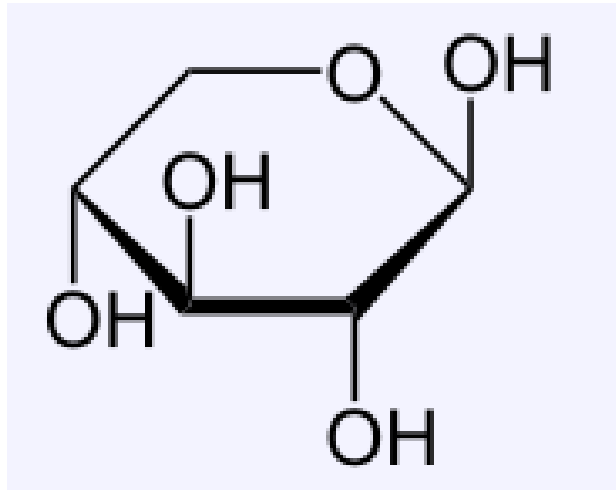


# Kohlenhydrat-Darst. VI

- Die Haworth-Darstellung:



Furanose-Ring

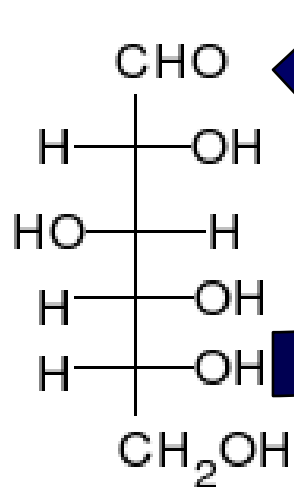


Pyranose-Ring

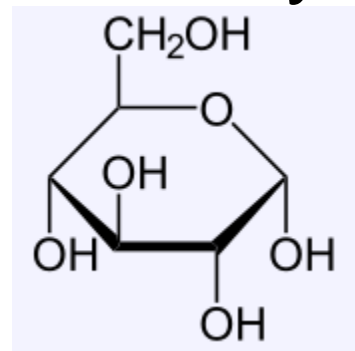


# Intramolekularer Ringschluss zur Pyranose I

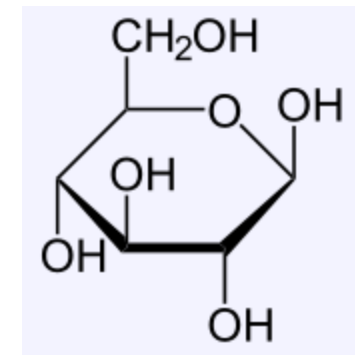
- Intramolekularer Ringschluss zum Pyranose-Ring:



D-Glucose



$\alpha$ -D-Glucopyranose

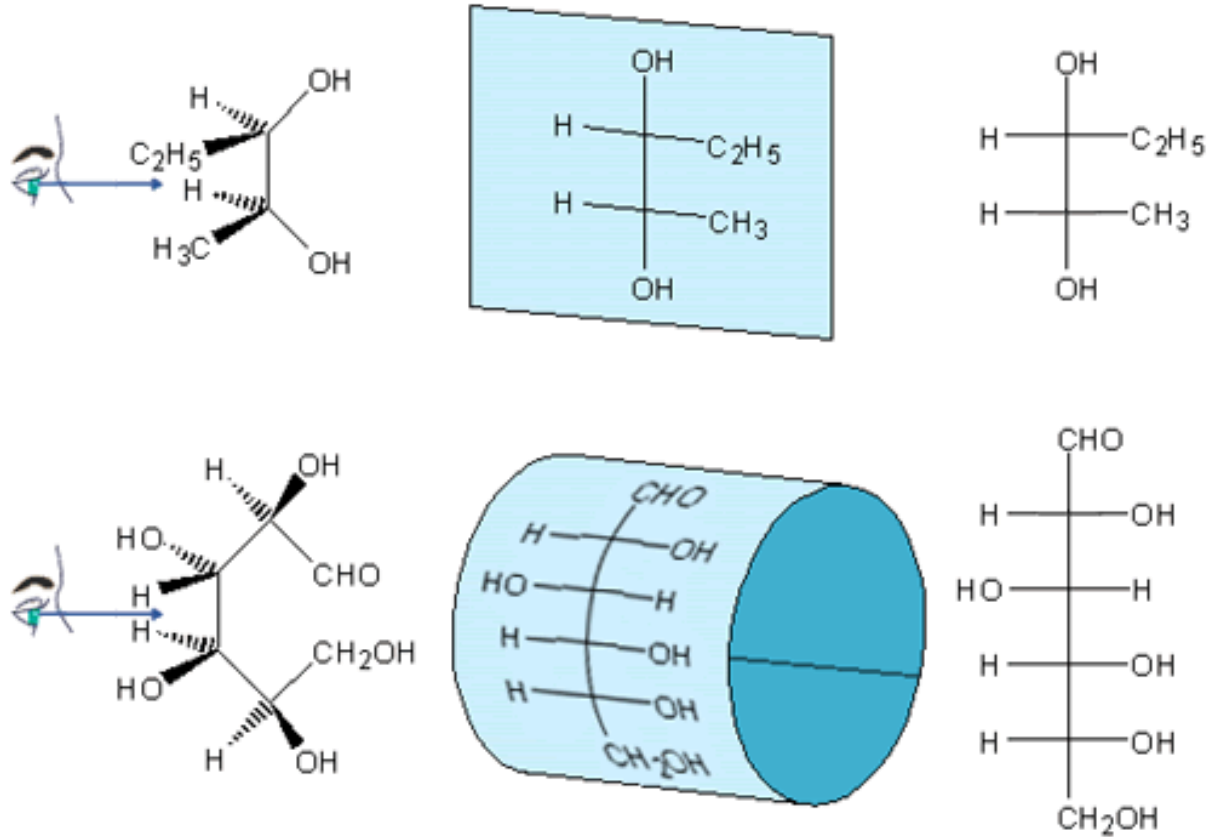


$\beta$ -D-Glucopyranose



# Intramolekularer Ringschluss zur Pyranose I

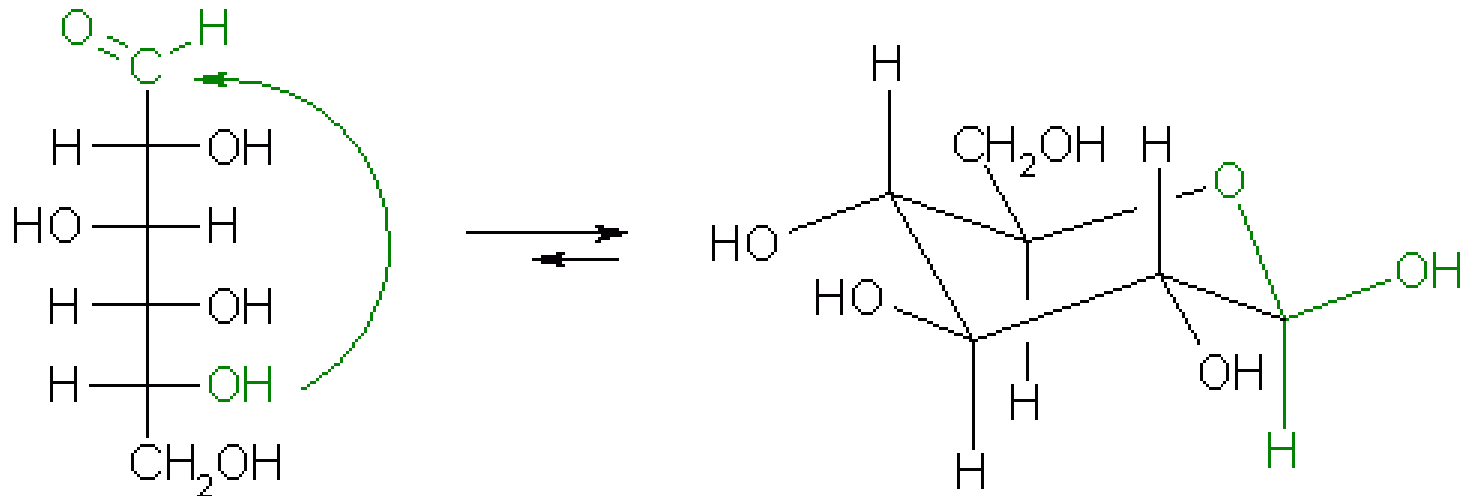
## ■ Die Mutarotation II





# Intramolekularer Ring- schluss zur Pyranose I

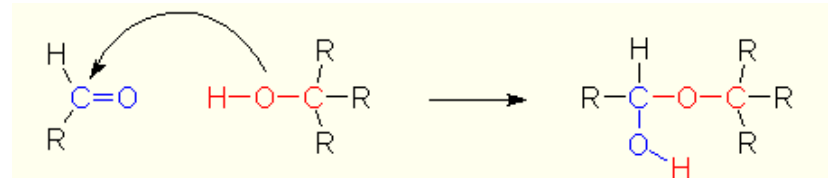
## ■ Die Mutarotation I



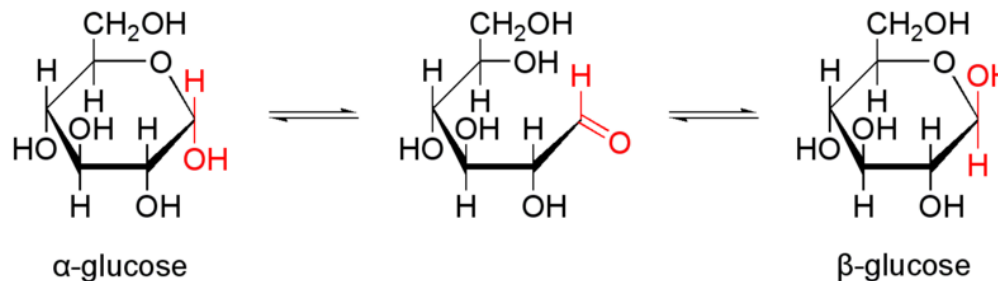
# Intramolekularer Ringschluss zur Pyranose II

## ■ Der intramolekulare Ringschluss

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



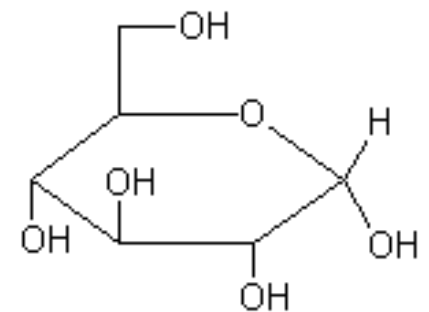
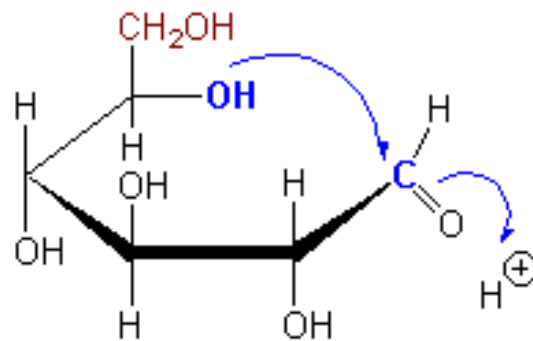
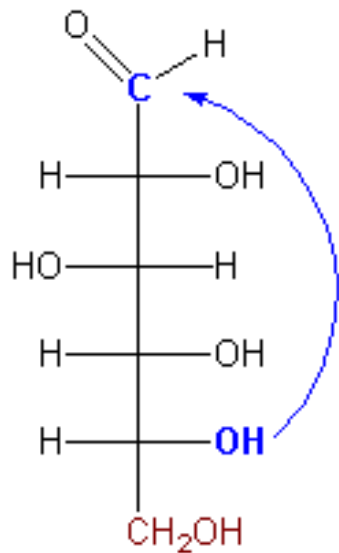
- Geschieht diese Reaktion intramolekular entsteht ein cyclisches Halbacetal





# Intramolekularer Ring- schluss zur Pyranose III

- Der Mechanismus der Mutarotation bei der Glucose

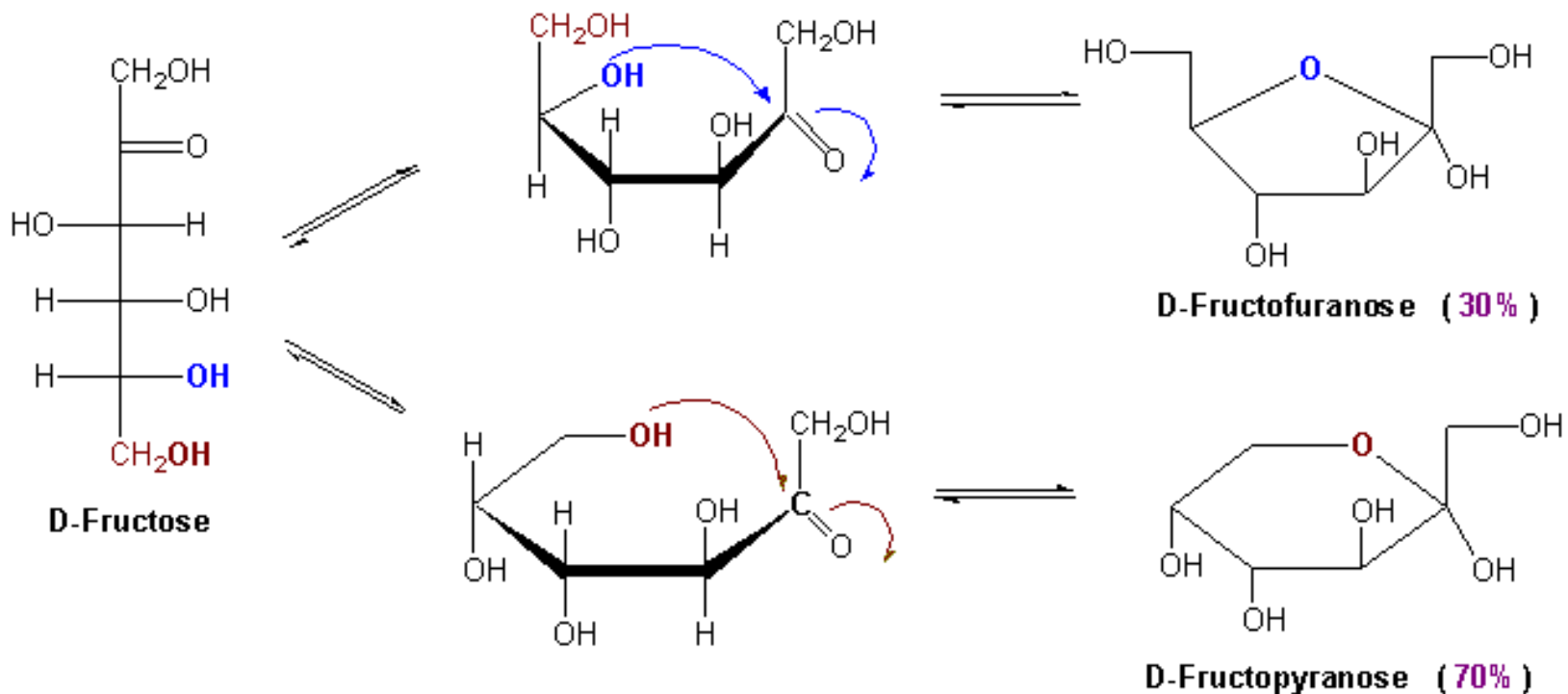


Haworth-Projektion



# Intramolekularer Ring- schluss zur Furanose I

- Der Mechanismus der Mutarotation bei der Fructose





# Intramolekularer Ringschluss zur Pyranose IV

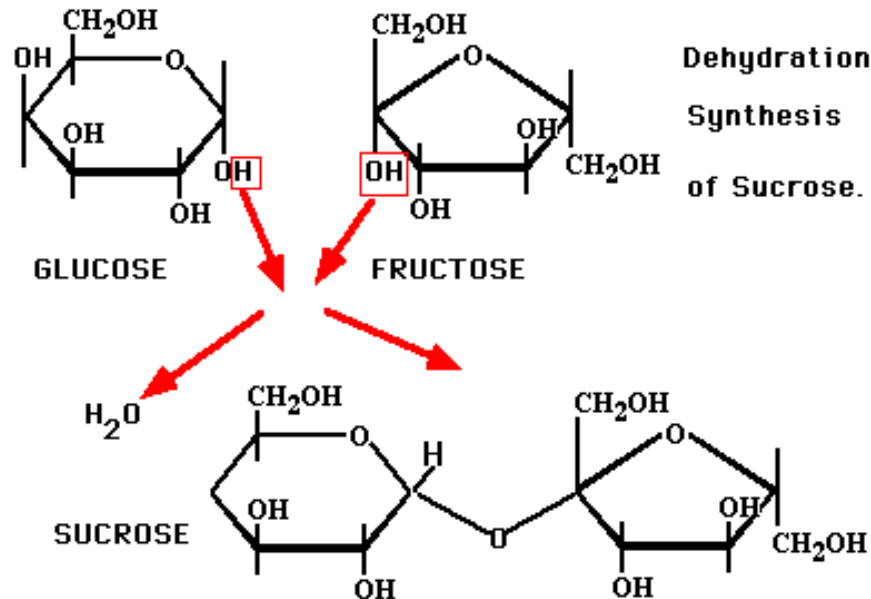
## ■ Der intramolekulare Ringschluss

- Je nachdem wie die Aldehyd-Gruppe bzw. Ketogruppe zum Zeitpunkt des Ringschlusses räumlich angeordnet ist, entsteht entweder die  $\alpha$ - oder die  $\beta$ -Form des Halbacetals
- Man spricht auch von den  **$\alpha$ - bzw.  $\beta$ -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  $\alpha$ -Anomerem (36,4%) und  $\beta$ -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

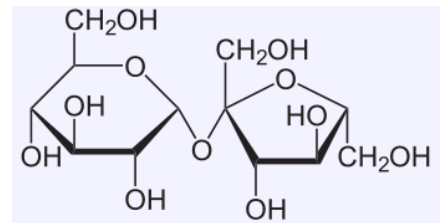
## ■ Disaccharide

- 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

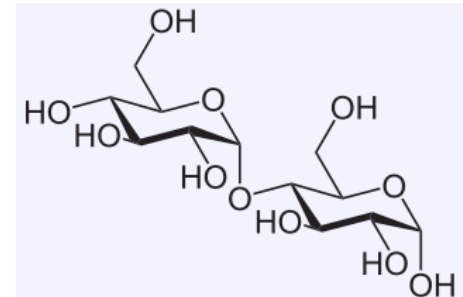
# Disaccharide III

## ■ Wichtige Disaccharide

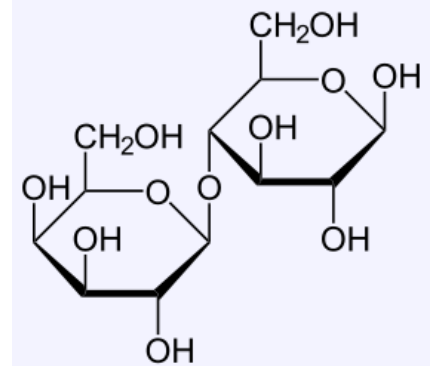
✧ Saccharose: (Haushaltszucker) Glucose- $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2)-Fructose



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



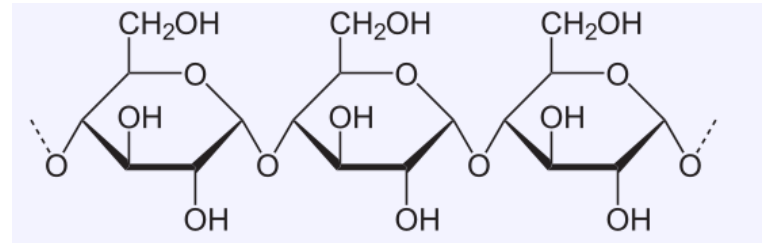
✧ Lactose (Milchzucker): Galactose- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Glucose



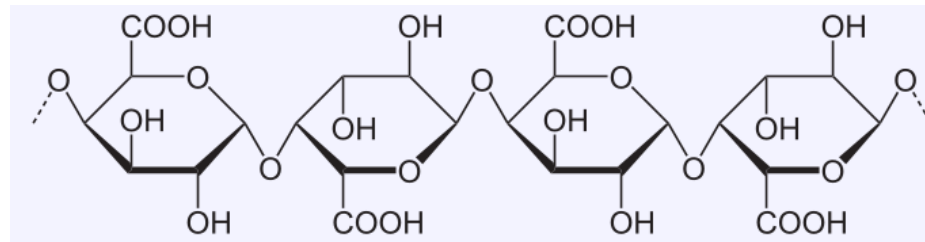
# Polysaccharide

## ■ Wichtige Polysaccharide

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



- Pektine: Poly- $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Galacturonsäure



- Chitin:

