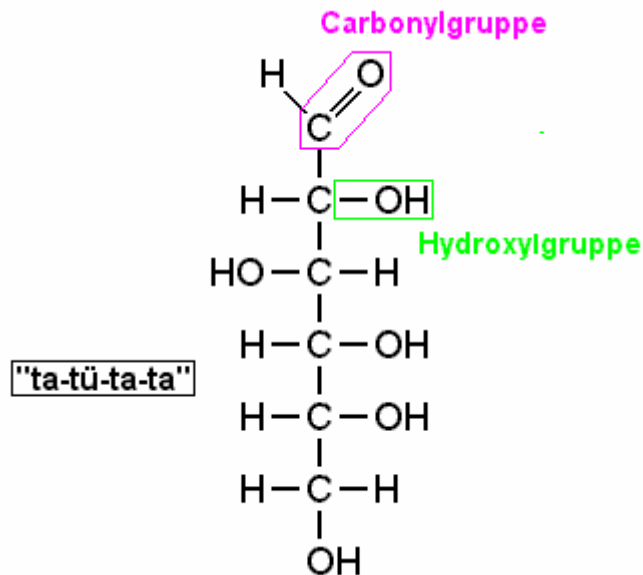


Kohlenhydrate (Zucker)

allgemein (früher): $C_n(H_2O)_n$

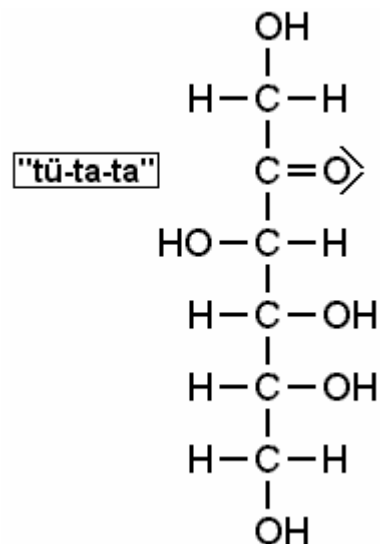
heute: Fischer-Projektions-Formel (FPF)

Glucose: $C_6H_{12}O_6$



Glucose ist ein *Polyhydroxyaldehyd* (eine Aldose). Das beruht auf der Carbonyl- und den Hydroxylgruppen.

Fructose: $C_6H_{12}O_6$

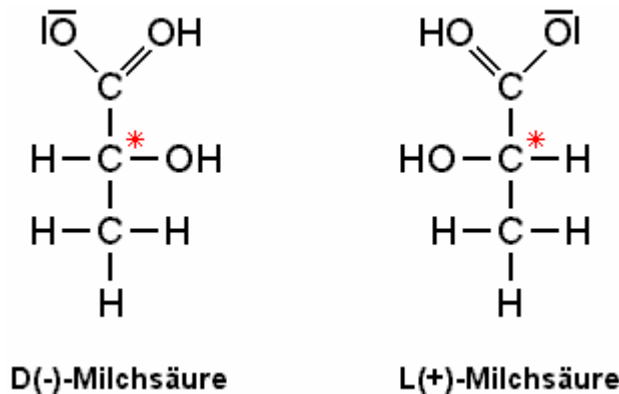


Glucose ist ein *Polyhydroxyketon* (eine Ketose). Das beruht auf der Ke-
ton- und den Hydroxylgruppen.

Die OH-Gruppen, die links der C-Achse sind, werden mit „tü“ und die OH-Gruppen, die rechts der C-Achse sind, mit „ta“ bezeichnet.

Spiegelbildisomerie

Betrachtet man die Strukturformel der Milchsäure ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), so sieht man, dass es zwei Möglichkeiten gibt sie zu zeichnen:



Diese beiden Isomere sind keine Strukturisomere, sondern gehören in die Gruppe der Stereoisomere, da ihre Sequenz unverändert ist und sie sich nur durch die räumliche Anordnung unterscheiden. Die Besonderheit ist nun, dass die eine Milchsäure das Spiegelbild der anderen ist. Somit spricht man von *Spiegelbildisomerie*, wobei L- und D-Milchsäure *Enantiomere* sind.

Enantiomere:

Substanzen, deren Moleküle sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und die nicht deckungsgleich sind, heißen Enantiomere. (von griech. *enantios* = entgegengesetzt)

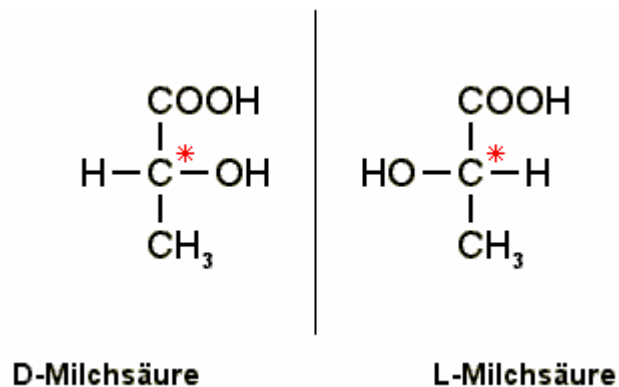
Die mit dem roten Stern gekennzeichneten C-Atome sind asymmetrisch, d.h. das Atom hat *4 verschiedene* Atomgruppen gebunden.

Moleküle, die asymmetrische C-Atome besitzen sind meistens chiral (sie sind nicht mit ihrem Spiegelbild identisch), wobei das Atom das Chiralitätszentrum ist.

Regel der Fischer-Projektions-Formel (FPF):

- Die C-Atome werden in senkrechter Kette angeordnet.
- Das C-Atom mit der höchsten Oxidationszahl ist oben.
- Die Substituenten am asymmetrischen C-Atom zeigen auf den Betrachter.
- Namensgebend (ob D (dexter/rechts) oder L (levus/links)) ist die OH-Gruppe am 2. C-Atom von unten.

D- und L-Milchsäure in der FPF:



Merksätze:

1. Hat ein Molekül n asymmetrische C-Atome, so kann es maximal 2^n Stereoisomere besitzen.
2. Enantiomere Stoffe haben die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sie unterscheiden sich aber in der optischen Aktivität.

optische Aktivität:

Enantiomere Stoffe verdrehen die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes unterschiedlich:

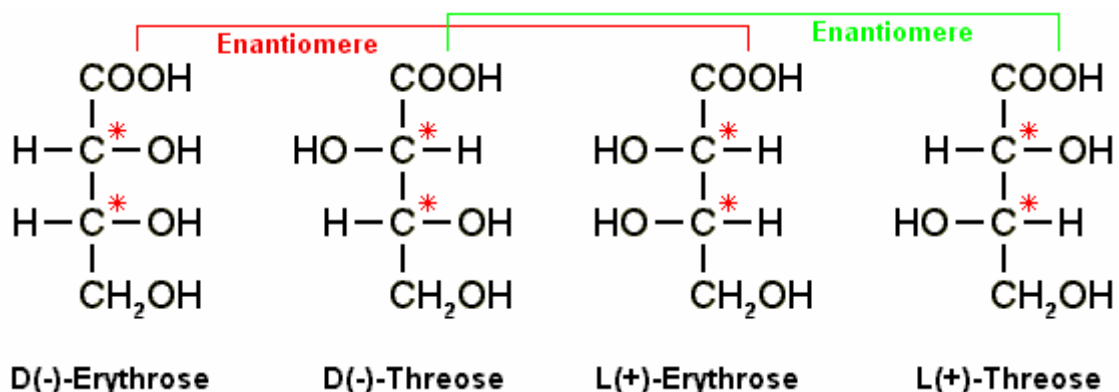
„+“ bedeutet, dass die Schwingungsebene nach rechts verdreht wird.

„-“ bedeutet, dass sie Schwingungsebene nach links verdreht wird.

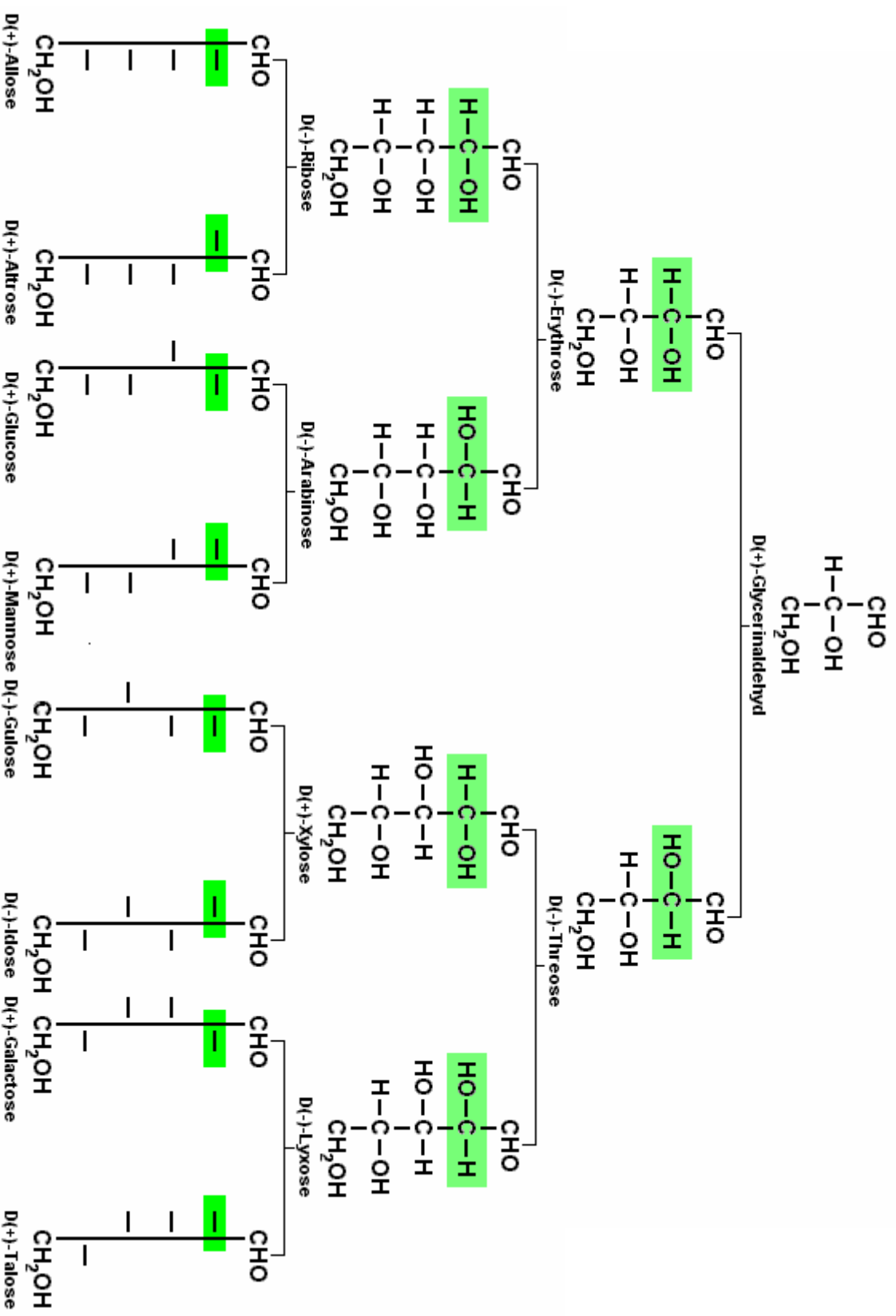
linear polarisiertes Licht:

Licht kann als Welle aufgefasst werden, deren Schwingungsrichtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung steht. Diese beiden Richtungen spannen eine Schwingungsebene auf. Hat man gewöhnliches Licht, so treten alle möglichen Schwingungsebenen auf. Es gibt jedoch Polarisationsfilter, die nur das Licht durchlassen, dessen Schwingungen in einer bestimmten Ebene stattfinden. Dieses „gefilterte“ Licht wird als linear polarisiertes Licht bezeichnet.

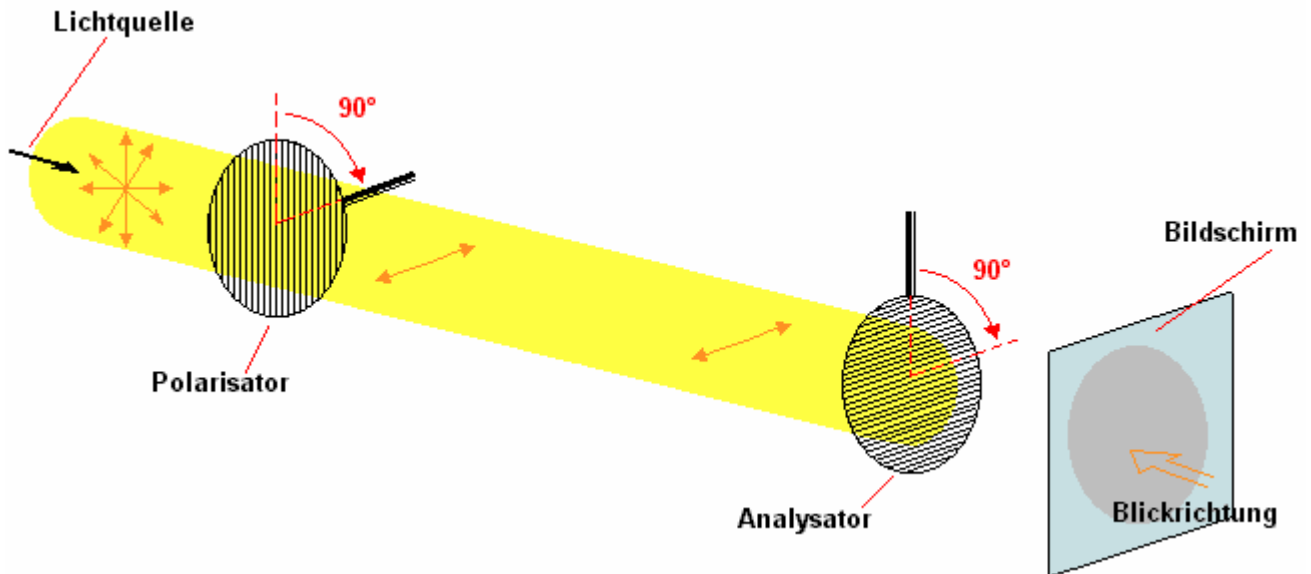
Enantiomerenpaare des 2,3,4-Trihydroxybutanal:



Die Familie der D-Aldosen



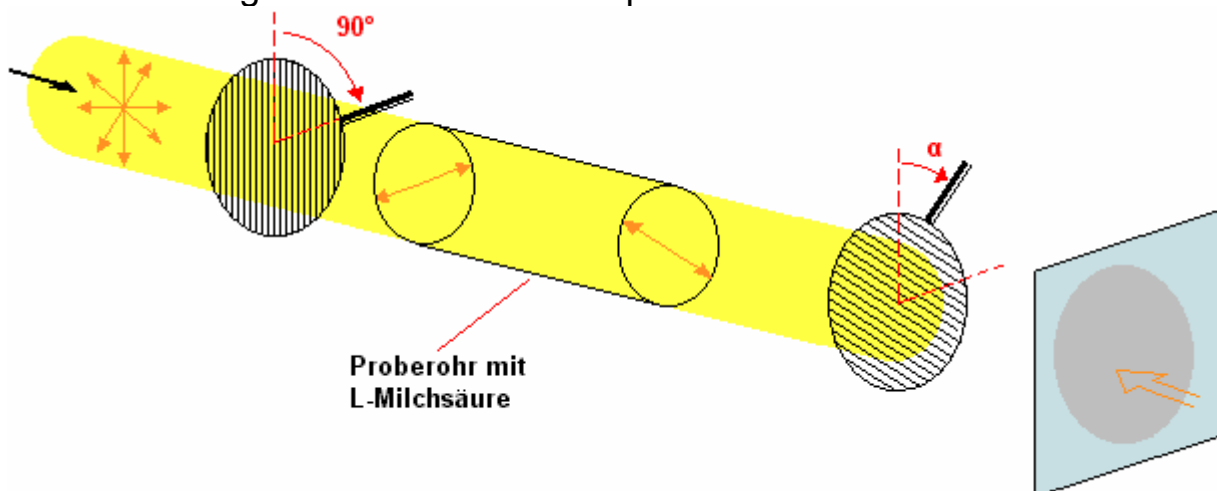
Das Polarimeter



Aufbau:

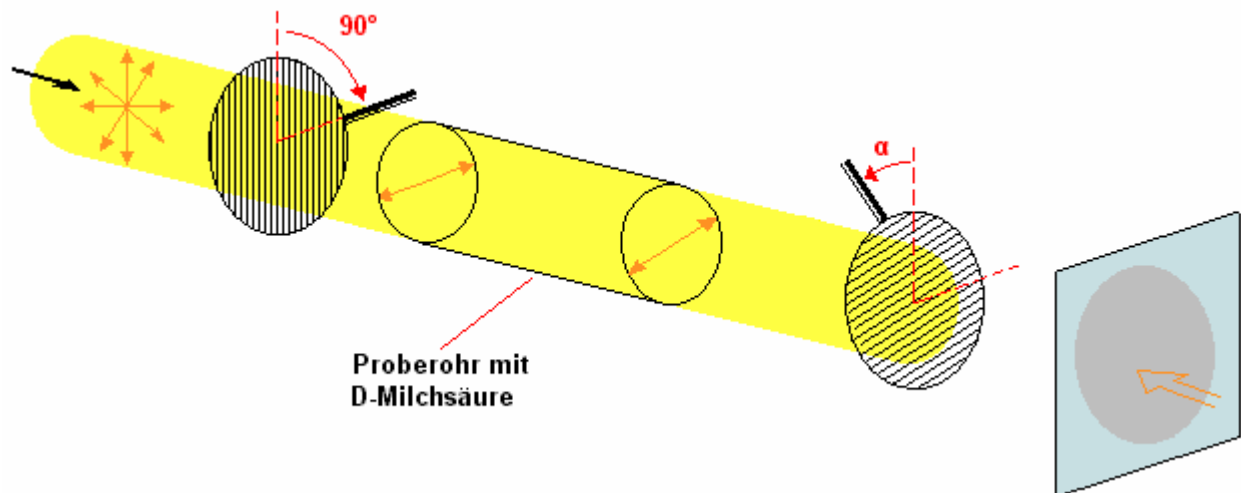
Im Polarimeter wird Licht, das sich von einer normalen Lichtquelle ausbreitet, durch einen Polarisationsfilter (den Polarisator) gefiltert, so dass es nur noch eine Schwingungsrichtung besitzt. Trifft dieses linear polarisierte Licht danach auf einen zweiten Polarisationsfilter (den Analysator), der nur linear polarisiertes Licht durchlässt, welches auf einer Ebene schwingt, die senkrecht zu der Ebene des Polarisators steht, so entsteht auf dem Bildschirm völlige Dunkelheit. (Alles Licht ist ausgefiltert.)

Untersuchung von Stoffen auf ihre optische Aktivität:



Diesen Mechanismus macht man sich zu Nutze, indem man den Polarisator schon um 90° dreht und damit den Analysator im Normalfall nicht bewegen muss, um absolute Dunkelheit auf dem Schirm zu erhalten. Will man die optische Aktivität eines Stoffes bestimmen, so legt man ein Proberohr zwischen die beiden Polarisationsfilter und justiert am Analysator so weit nach, bis wieder alles Licht vollkommen ausgefiltert ist. Je

nachdem, ob der Analysator nach links oder nach rechts gedreht werden muss, ist die Substanz links- bzw. rechtsdrehend und wird mit „+“ oder „-“ bezeichnet. Diese Messung kann nur mit linear polarisiertem Licht durchgeführt werden, weil es nicht möglich ist eine Drehung nachzuweisen, wenn das Licht in mehr als einer Richtung schwingt.



Spezifische Drehung

Hat man den Drehwinkel mit dem Polarisator bestimmt, so stellt sich die Frage, wovon die Größe dieses Winkels abhängt.

→ Verlängert man das Proberohr, so wächst der Drehwinkel proportional dazu. Es gilt: $\alpha \sim l$

→ Ändert man die Massenkonzentration β der zu untersuchenden Substanz, so ändert sich der Drehwinkel auch. Es zeigt sich, dass auch hier eine Proportionalität besteht: $\alpha \sim \beta$

spezifische Drehung:

Um diese beiden Proportionalitäten in eine Formel zu bringen, muss ein neuer Proportionalitätsfaktor eingeführt werden. Er heißt *spezifische Drehung* und wird mit α_{sp} bezeichnet:

$$\alpha_{sp} := \frac{\alpha}{\beta \cdot l}$$

Daraus ergibt sich für den Drehwinkel:

$$\alpha = \alpha_{sp} \cdot \beta \cdot l$$

Die Länge des Proberohrs wird in dm und die Massenkonzentration in g pro ml angegeben.

Experimente mit Glucose und Fructose

1.) Trommer-Nachweis

Durchführung:

Die Zuckerlösung wird mit Natronlauge versetzt. Daraufhin wird Kupfersulfatlösung zugegeben und das Ganze vorsichtig bis zum Farbumschlag erhitzt.

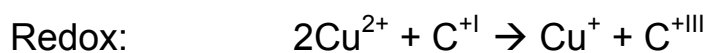
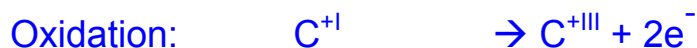
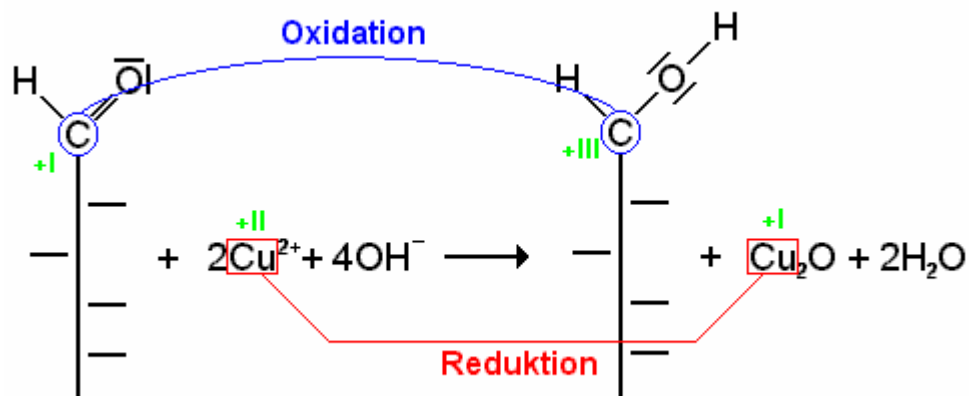
Ansatz:

Fällt der Trommer-Nachweis positiv aus, so nimmt die Flüssigkeit eine rote bzw. orange Färbung an.

Ergebnis:

Sowohl bei Glucose als auch bei Fructose ist eine orange/rote Färbung zu beobachten.

Reaktionsgleichung von Glucose mit Trommer:



2.) Tollens-Nachweis:

Durchführung:

Silbernitratlösung wird mit Natronlauge versetzt. In das Gemisch wird dann so viel Ammoniak gegeben wie nötig ist, den braunen Niederschlag aufzulösen. Diese Reagenz (Tollensreagenz) wird zu dem in Wasser gelösten Zucker hinzugefügt und beides im Wasserbad erwärmt.

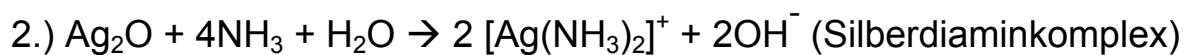
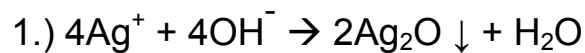
Ansatz:

Fällt der Tollens-Nachweis positiv aus, so bildet sich an der Reagenzglaswand oder am Boden des Reagenzglases ein Silberspiegel.

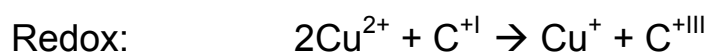
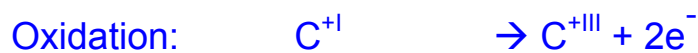
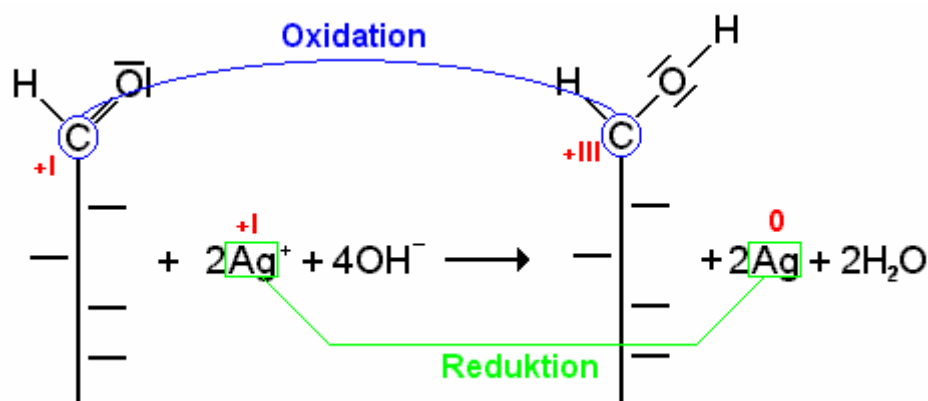
Ergebnis:

Sowohl bei Glucose als auch bei Fructose bildet sich ein Silberspiegel.

Reaktionsgleichung von Glucose mit Tollens:



3.)



3.) Schiffs-Reagenz:

Durchführung:

0,25 g Fuchsin werden in 1000 ml heißem destilliertem Wasser gelöst. In die abgekühlte Lösung werden unter Rühren 10 g Natriumdisulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und 10 ml konz. Salzsäure zugegeben. Die Lösung muss sich entfärben. Nun wird etwas Schiffs-Reagenz (Fuchschschweflige Säure) zum gelösten Zucker gegeben.

Ansatz:

Existiert eine Aldehydgruppe, so färbt sich die Lösung rot.

Ergebnis:

Sowohl bei Glucose als auch bei Fructose fällt der Nachweis einer Aldehydgruppe negativ aus.

4. Bestimmung des Drehwinkels:

Durchführung:

Glucose bzw. Fructose wird in ein Proberohr gegeben und im Polarimeter untersucht.

Ergebnis:

Sowohl bei Glucose als auch bei Fructose ergeben sich zwei verschiedene Drehwinkel, wenn man zwei Messungen im Abstand von einigen Minuten durchführt.

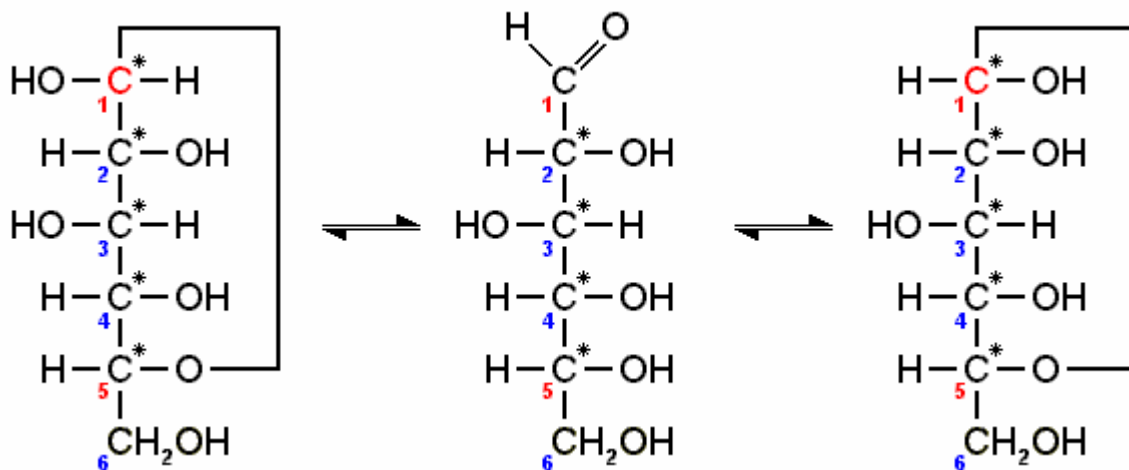
Glucose-Drehwert: $\beta = 0,1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $\alpha_1 = +10,4^\circ$ (sofort)
 $\alpha_2 = +7,1^\circ$ (20 min)

Fructose-Drehwert: $\beta = 0,1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $\alpha_1 = -11,6^\circ$ (sofort)
 $\alpha_2 = -7,6^\circ$ (5 min)

Daraus lässt sich schließen, dass sich die Struktur der Moleküle verändert.

→ Diese Ergebnisse scheinen alle auf den ersten Blick widersprüchlich und seltsam (z.B. Tollens reagiert mit Fructose, obwohl keine Aldehydgruppe vorliegt), werden aber in den nächsten Absätzen erläutert.

Die Struktur der Glucose in wässriger Lösung



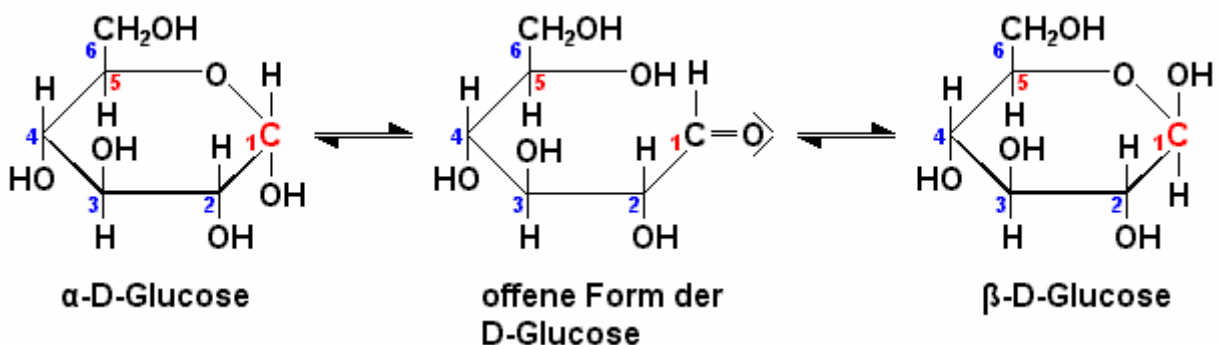
Die Moleküle der Glucose liegen überwiegend als sechsgliedrige Ringe vor, die durch eine innermolekulare *Halbacetalbildung* (Bindung der Art C-O-C-O) zwischen der Aldehydgruppe und der Hydroxylgruppe des fünften C-Atoms entstehen. Somit wird das ehemalige erste Kohlenstoffatom des Moleküls zu einem weiteren Chiralitätszentrum. Es wird als *anomer* C-Atom bezeichnet.

Je nach Stellung der OH-Gruppe an diesem Atom ergeben sich zwei Strukturisomere, die α -D-Glucose und β -D-Glucose genannt werden.

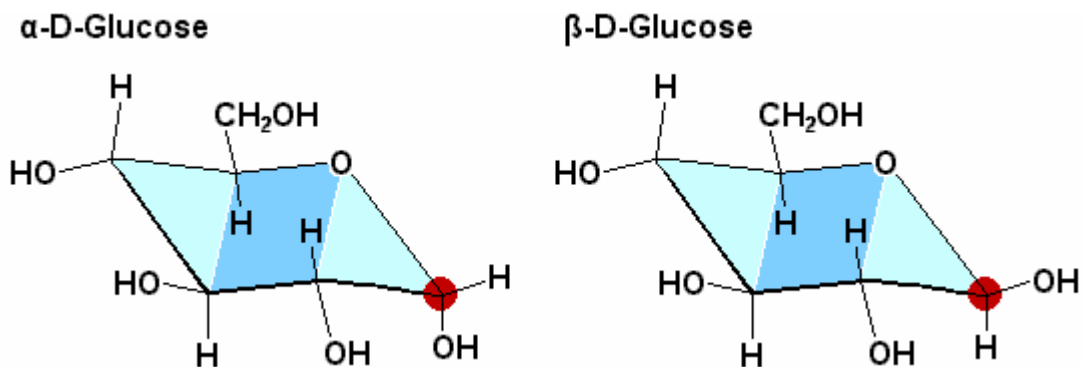
Anomere:

Isomere, die sich nur durch die Stellung der Hydroxylgruppe am anomeren Kohlenstoffatom unterscheiden, heißen Anomere.

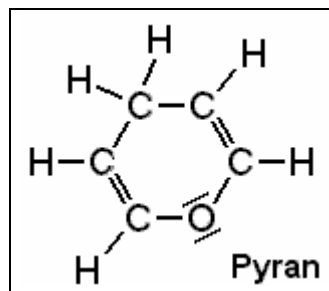
Weil die Bindungslängen in der FPF stark verzerrt erscheinen (z.B. die Verbindung von C₁ zu C₅), benutzt man die Haworth-Formeln, um eine gleichmäßigere Zeichnung zu erhalten. Man stellt sich das Molekül als waagrecht liegendes, ebenes Sechseck vor, das von schräg oben betrachtet wird:



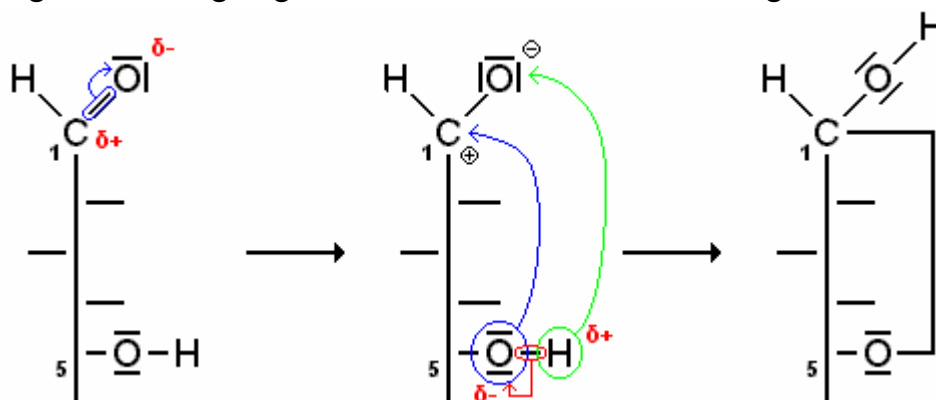
Diese Darstellungsform ist die am häufigsten benutzte, weil sie im Vergleich zu alternativen Darstellungen bequem zu zeichnen ist. Realistischer wäre es jedoch das Molekül in der Sessel-Darstellung zu zeichnen:



Diese Ringform der beiden Strukturisomere wird auch als die Pyranoseform bezeichnet. Der Name leitet sich von Pyran ab, dessen ringförmige Moleküle aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehen:



Erklärung des Überganges von der Ketten- in die Ringstruktur:



Aufgrund des hohen Elektronen negativitätsunterschiedes vom Kohlenstoff und Sauerstoff, sitzt beim O-Atom eine negative und beim C-Atom eine positive Teilladung. Somit wandert eines der beiden Elektronenpaare zum Sauerstoff. Dadurch bekommt das C-Atom eine positive Ladung, die der negativen Ladung (ebenfalls durch die Elektronenwanderung entstanden) des O-Atoms im Betrag entspricht. Der gleiche Vorgang spielt sich ebenfalls bei allen OH-Gruppen ab, wobei hier Sauer- und Wasserstoffatome nur noch durch die Anziehungskräfte zusammengehalten

werden und das H-Atom leicht abgespalten werden kann. Das H-Atom der OH-Gruppe am fünften C-Atom, das positiv geladen ist, wird vom negativ geladenen Sauerstoffatom, welches sich am ersten C-Atom befindet, angezogen. Das dazugehörige Sauerstoffatom (negativ geladen) wird vom positiv geladenen Kohlenstoffatom angezogen und so löst sich diese OH-Bindung; es kommt zum Ringschluss.

In wässriger Lösung liegt die α -D-Glucose zu 36-38%, die β -D-Glucose zu 62-64% und die offene Kettenform der Glucose zu weniger als 1% vor und kann meistens vernachlässigt werden.

Erklärung einiger widersprüchlicher Ergebnisse:

1.) Warum reagiert gelöste Glucose mit Trommer, Tollens und Fehling (nicht durchgeführt), obwohl sie (Glucose liegt zum größten Teil in Kettenform vor) keine Aldehydgruppe mehr besitzt?

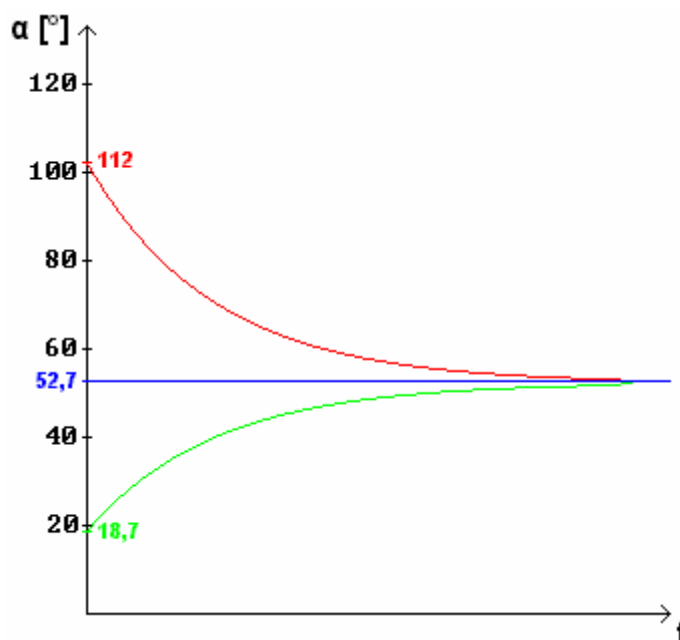
→ Die geringe Menge an kettenförmiger Glucose (weniger als 1%) reicht für diese Nachweise aus. Die drei Nachweise sind empfindlich genug, um dennoch eine Aldehydgruppe anzuzeigen.

2.) Warum reagiert gelöste Glucose nicht mit Schiffs-Reagenz, wo es doch bei den anderen Nachweisen ein positives Resultat gegeben hat?

→ Dieser Nachweis ist zu unempfindlich, um die geringe Menge an kettenförmiger Glucose nachzuweisen.

3.) Warum verändert sich der Drehwinkel von gelöster Glucose?

→ Der Drehwinkel verändert sich solange, bis die oben genannte Verteilung von α - und β -D-Glucose vorliegt (→ chemisches Gleichgewicht):



Rechnung:

$$\alpha = 36\% \cdot \alpha_1 + 64\% \cdot \alpha_2 = \frac{36}{100} \cdot 112^\circ + \frac{64}{100} \cdot 18,7^\circ = 52,3^\circ$$

Diesen Umwandlungsvorgang nennt man *Mutarotation*.

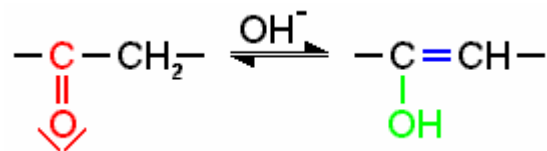
Mutarotation:

Die zeitliche Veränderung des Drehwinkels optisch aktiver Substanzen in Lösung.

Die Mutarotation bei der Glucose liegt an der Umwandlung der α - in die β -Form.

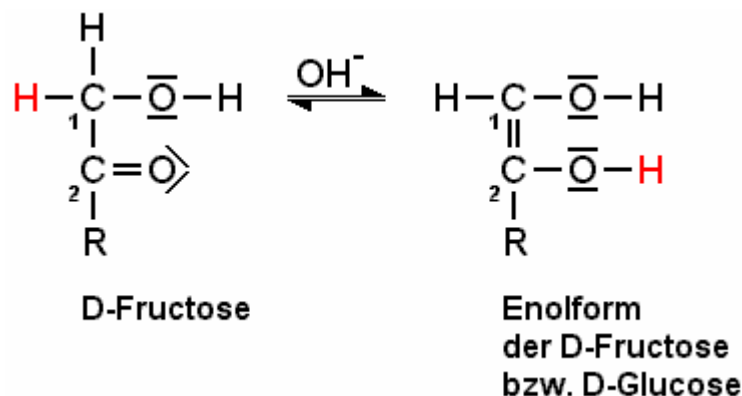
Keto-Enol-Tautomerie

Die Keto-Enol-Tautomerie ist eine Gleichgewichtsreaktion, in der sich ein Molekül mit einer Ketongruppe (**Keto**) in ein Molekül umwandelt, das anstelle der C=O Doppelbindung eine Bindung von **Hydroxylgruppe** und C-Atom und eine **Doppelbindung** zwischen dem eben genannten und dem benachbarten C-Atom vorweist (**Enol**). Es ist eine Protonenwanderung, die im alkalischen Milieu (z.B. einer Base) von Hydroxidionen katalysiert wird:

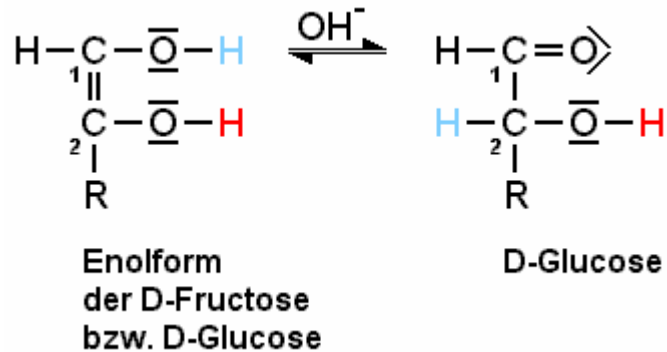


Der Name „Enol“ lässt sich auf die Doppelbindung („-en“) und die OH-Gruppe („-ol“) zurückführen.

Der Grund warum Fructose mit Tollens usw. reagiert ist diese Protonenwanderung in alkalischem Milieu:



Da Trommer, Tollen, usw. OH^- -Ionen beinhalten, läuft die Gleichgewichtsreaktion ab. (Die Abspaltung des H -Atoms durch die Hydroxidionen ist möglich, weil sich die Polarität der $\text{C}_2=\text{O}$ Bindung auch auf das C_1 -Atom auswirkt und dem H -Atom eine positive Teilladung „verpasst“.) Die Fructose wird in ihre Enolform umgewandelt.

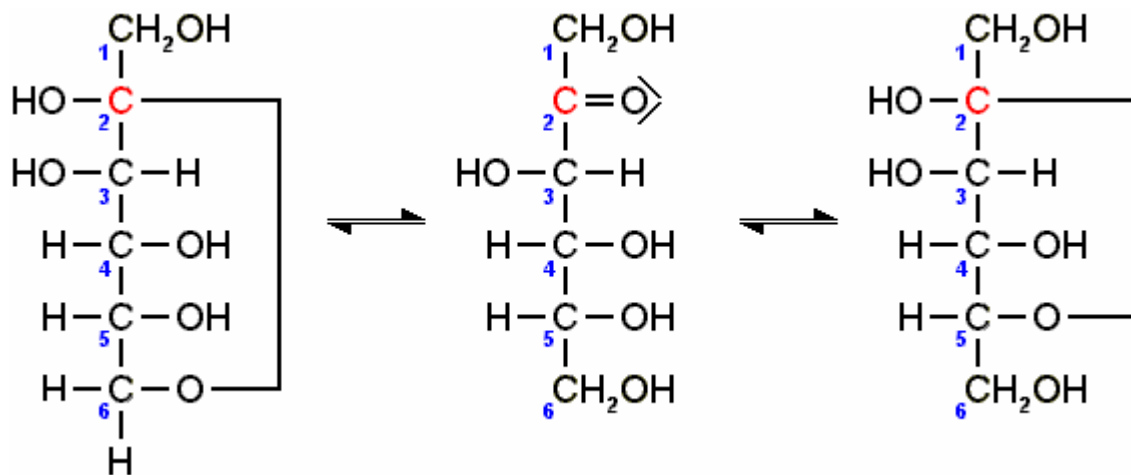


Kurz darauf läuft eine weitere Gleichgewichtsreaktion ab, in der das Hydroxidion die OH -Gruppe am C_1 -Atom angreift und das H -Atom, das aufgrund der Polarisierung in der OH -Bindung eine positive Teilladung besitzt, aus der Bindung löst und bewirkt, dass ein Elektronenpaar aus der $\text{C}_1=\text{C}_2$ Doppelbindung zur $\text{C}_1\text{-O}$ Bindung wandert, die zu einer Doppelbindung wird. (Der Grund für das Wandern, ist die Polarisierung der $\text{C}_1\text{-O}$ Bindung, die wie oben beschrieben ebenfalls auf das C_2 -Atom Auswirkungen hat.) So kann ein freies Proton (H^+) an das C_2 -Atom „andocken“: Glucose liegt vor.

Betrachtet man die ganze Sache rückwärts (\rightarrow Gleichgewichtsreaktion), so läuft auch eine Protonenwanderung ab (H -Atom wandert): Die Enolform der Fructose ist auch die Enolform der Glucose.

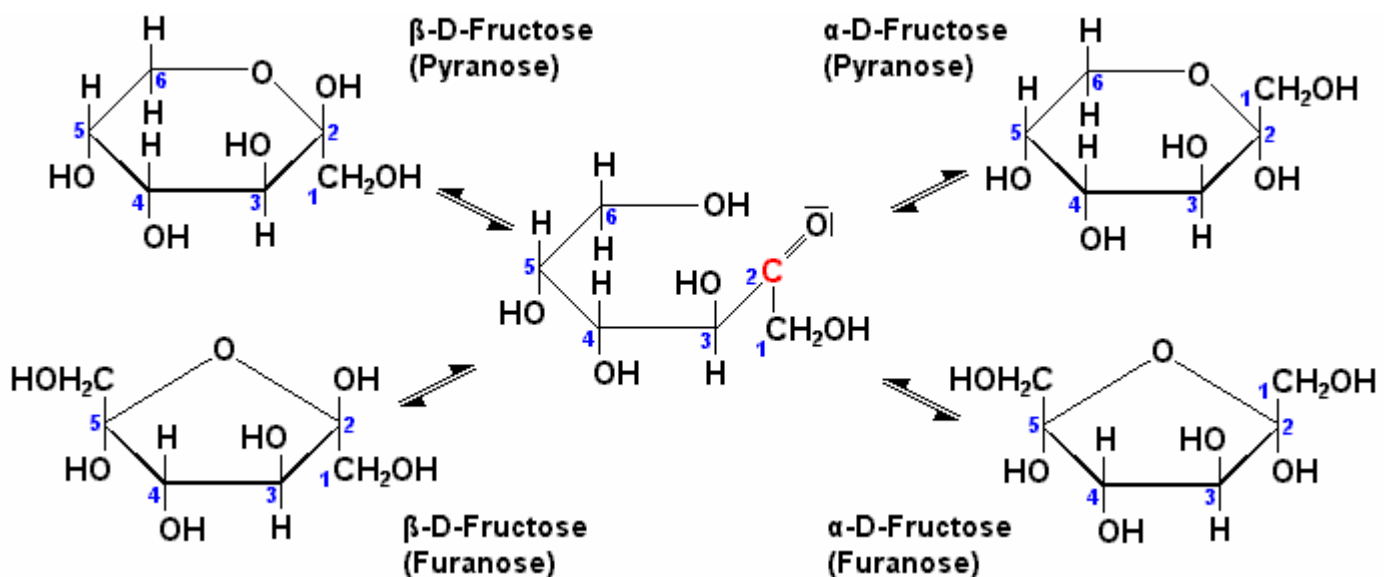
Die Keto-Enol-Tautomerie wird auch *tautomeres Gleichgewicht* oder nur *Tautomerie* genannt.

Die Struktur der Fructose in wässriger Lösung



Die Moleküle der Fructose liegen im Gegensatz zur Glucose nicht nur in Form von sechsgliedrigen Ringen vor. Sie können auch als fünfgliedrige Ringe auftreten. Es gibt also neben den beiden Strukturisomeren des Sechsrings (linkes Molekül) auch zwei Strukturisomere des Fünfringes, womit die Fructose in wässriger Lösung fünf verschiedene Strukturen aufweist.

Bis jetzt konnte nur die β -D-Glucose in reiner, kristalliner Form isoliert werden, deren Moleküle aus Sechsringen bestehen. Daher kann man nicht 100%-ig sagen, ob das Gleichgewicht der Fructose in wässriger Lösung aus zwei oder nur aus einem Anomerenpaar besteht. Es ist aber wahrscheinlich, dass sowohl die fünf- als auch die sechsgliedrigen Ringe in diesem Gleichgewicht enthalten sind:

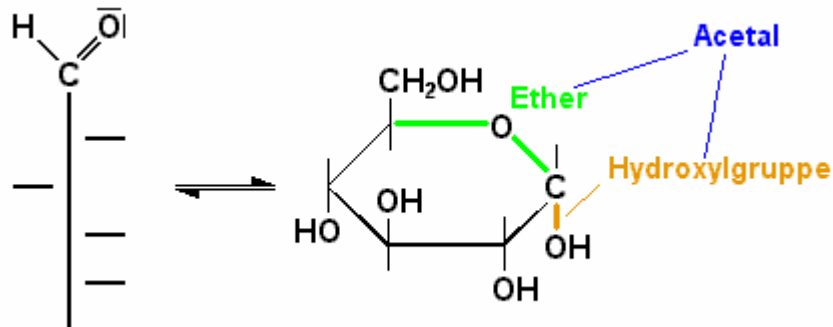


Die fünfgliedrige Ringform wird auch als die Furanoseform bezeichnet. Der Name leitet sich von Furan ab, dessen Moleküle in Fünfringform vorliegen und aus vier C- und einem O-Atom bestehen.

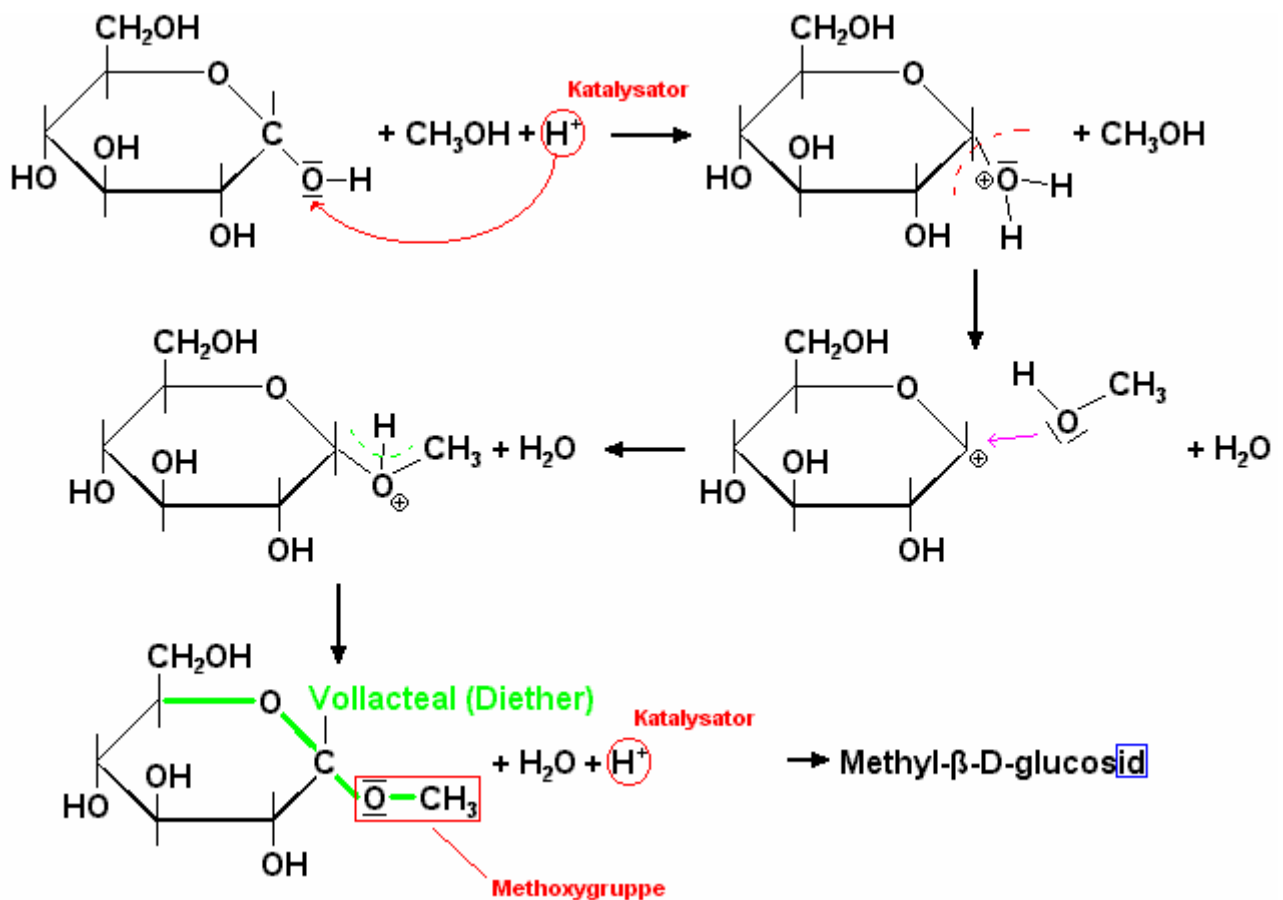
Glykosidische Bindung

Die Hydroxylgruppe am anomeren Kohlenstoffatom der Monosaccharide unterscheidet sich von den restlichen Hydroxylgruppen. Das kann man z.B. bei einer Reaktion mit einem Alkohol sehen. Lässt man Methanol und D-Glucose mit Salzsäure reagieren, so reagiert dies nur mit der OH-Gruppe des anomeren C-Atoms.

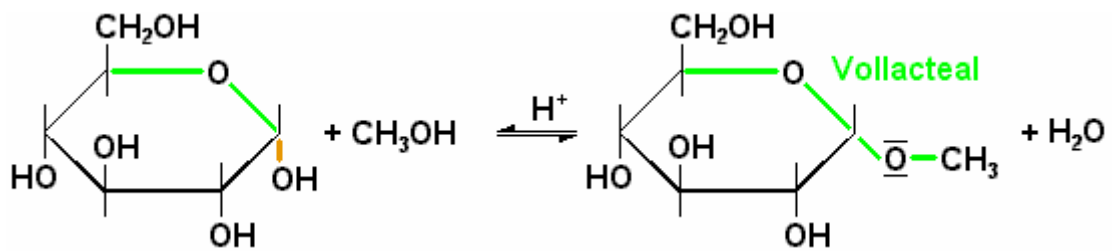
Ausgangslage:



Reaktionsgleichung (der Einfachheit halber nur H⁺ als Katalysator):



Kurzfassung:



Bemerkungen:

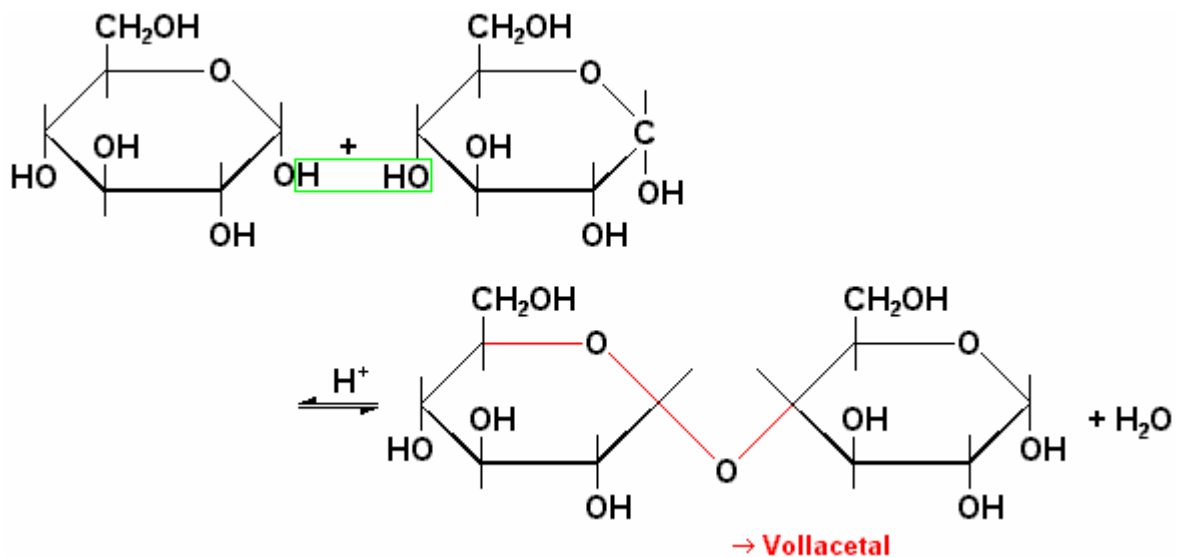
→ Gleichgewichtsreaktion nur in saurer Lösung.

→ Es ist ein Vollacetal entstanden.

→ Ein Vollacetal zeigt in wässriger Lösung keine Mutarotation.

Disaccharide

Reagieren zwei Monosaccharide unter Bildung einer glykosidischen Bindung, so ist das Produkt ein *Disaccharid*:



Dieser Disaccharid heißt 4-O- α -D-Glucopyranosyl- α -D-glucopyranose oder einfach α -Maltose (Malzzucker).

Disaccharide:

Glykoside aus zwei Monosacchariden heißen Disaccharide. Sie besitzen die Summenformel $C_{12}H_{22}O_{12}$.

Polysaccharide

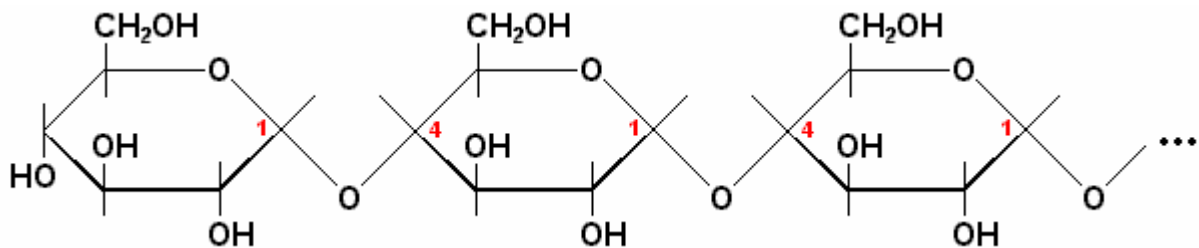
1.) Stärke

Unter der Mithilfe von Chlorophyll und anderen Blattfarbstoffen (Katalysatoren) wird in grünen Pflanzenzellen aus Kohlenstoffdioxid und Wasser bei gleichzeitiger Einwirkung von Sonnenlicht Stärke gebildet. Diese lagert sich in Form kleiner weißer Körnchen mit konzentrischer Schichtung in bestimmten Pflanzenzellen ab.

Stärke quillt in kaltem Wasser auf, ist jedoch unlöslich. In warmen Wasser lösen sich circa 20%, die *Amylose*, während der Rest, das *Amylopektin*, ungelöst bleibt.

Molekulare Struktur:

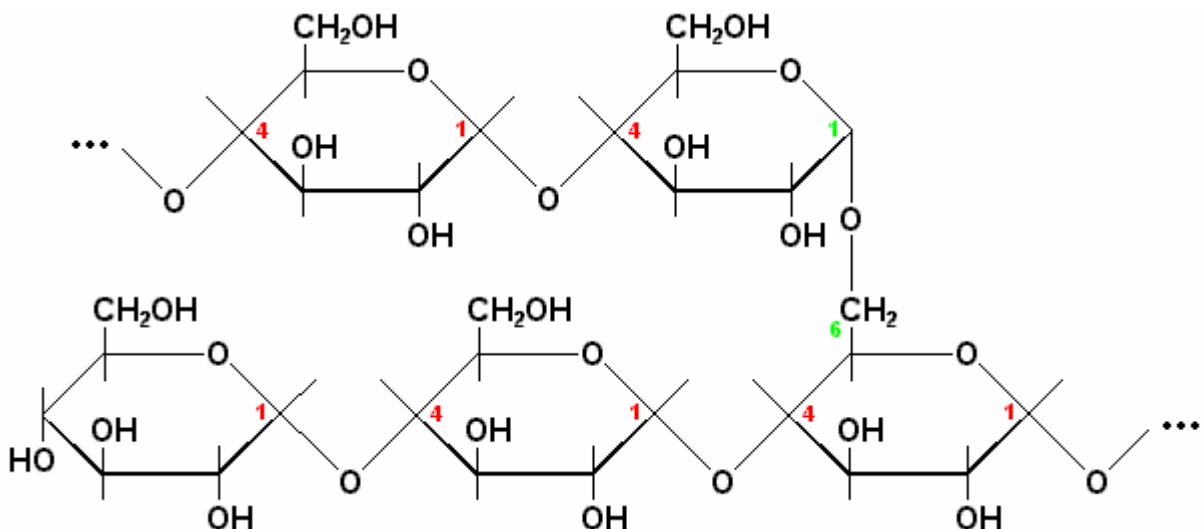
a) Amylose (20%)



→ nur $\alpha(1-4)$ glykosidische Bindung

→ Ketten bestehen aus 100 bis zu 1400 Glucose Einheiten

b) Amylopektin (80%):



→ sowohl $\alpha(1-4)$ glykosidische als auch $\alpha(1-6)$ glykosidische Bindung

→ besitzt zusätzlich Seitenketten mit bis zu 25 Glucose Bausteinen

Reaktion mit Tollens oder Trommer:

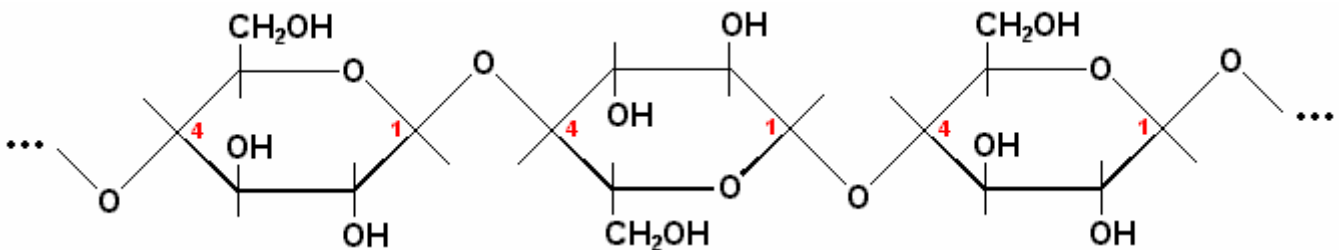
Es läuft keine Reaktion ab, weil nur ein Molekül (das allerletzte der Kette) eine Ringöffnung machen kann, die aber nicht ins Gewicht fällt. Somit färbt sich die Lösung nicht orange/rot bzw. bildet sich KEIN Silberspiegel.
→ Kocht man die Stärke mit Säure auf, so lösen sich die glykosidischen Bindungen und Glucose liegt vor. Wird die Lösung neutralisiert und auch noch alkalisiert, reagiert sie mit Cu^{2+} .

2.) Cellulose

Cellulose ist der wesentliche Bestandteil pflanzlicher Zellwände und damit das am häufigsten vorkommende Kohlenhydrat. Es übernimmt bei der Pflanzenzelle die Stützfunktion und kann, einmal gebildet, nicht wieder abgebaut werden.

In Pflanzenfasern (z.B. Baumwolle, Flachs) beträgt ihr Massenanteil nahezu 100%, wohingegen Holz nur zu etwa 50% und Stroh zu etwa 30 % aus Cellulose besteht.

Molekülstruktur:



→ Cellulose ist aus D-Glucoseeinheiten aufgebaut, die nur über $\beta(1-4)$ glykosidische Bindungen verknüpft sind.

→ Ketten bestehen aus bis zu 14.000 Molekülen (→ fadenförmige Riesemoleküle).

→ Die Ketten bilden mit den Nachbarketten Wasserstoffbrücken aus, so dass Molekülbündel von circa 30 Cellulosemolekülen entstehen (→ Elementarfibrillen).

Reaktion mit Tollens oder Trommer:

Es läuft aus denselben Gründen wie bei Stärke keine Reaktion ab. Somit färbt sich auch hier die Lösung nicht orange/rot bzw. bildet auch hier sich KEIN Silberspiegel.

→ Kocht man die Stärke mit konzentrierter Schwefelsäure auf, so lösen sich die glykosidischen Bindungen und Glucose liegt vor. Wird die Lösung neutralisiert und auch noch alkalisiert, reagiert sie mit Cu^{2+} .

→ Enzymatischer Abbau bewirkt, dass Cellulose in Cellobiosebausteine zerlegt wird.

Polysaccharide:

Schließen sich viele Monosaccharide über glykosidische Bindungen zu Makromolekülen zusammen, so heißen diese Makromoleküle Polysaccharide.

Ergänzungen zum Thema Kohlehydrate:

1.) Benennung der Monosaccharide:

Zu den Monosacchariden werden Polyalkohole gezählt, die je eine Carbonylgruppe besitzen. Sie haben meistens die Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_n$.

Besitzt ein Molekül eine Aldehydgruppe, so wird es zu den *Aldosen*, besitzt es eine Ketongruppe, so wird es zu den *Ketosen* gezählt. Weiterhin wird berücksichtigt, wie viele Kohlenstoffatome sich im Molekül befinden. Danach werden Zucker den Biosen, Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexose usw. zugeordnet.

2.) Die natürlich vorkommenden Zucker gehören meistens zu D-Reihe, dennoch gibt es eine gleiche Anzahl von Verbindungen mit L-Konfiguration, deren Modellstrukturen aus den Zuckern der D-Reihe durch eine jeweilige Spiegelung an einer Ebene entstehen.

3.) Bezeichnung der OH-Gruppen mit „ta“ und „tü“ (Erweiterung):

	„ta“	„tü“
FPF	rechts	links
Haworth	unten	oben

4.) Strukturformel von Furan (Namespate für die Fünfringform der Fructose):

