

Chemie- Kohlenhydrate

1. Kohlenhydrate

- nach Anzahl der Monomere unterscheiden sich Kohlenhydrate in Mono-, Di- und Polysaccharide
- definiert als Aldehyde mit mehreren Hydroxylgruppen
- unterteilt in Aldosen (mit einer Aldehydgruppe am Anfang) und Ketosen (mit einer Keto- oder Carbonylgruppe mittendrin)
- entstehen durch Dehydrierung von Polyalkoholen (+2H, je nachdem, wo die Reaktion stattfindet entsteht eine Aldose oder Ketose)
- lassen sich anhand der Anzahl der C-Atome unterteilen:
 - 3- Triose
 - 4- Tetrose
 - 5- Pentose
 - 6- Hexose
 - 7- Heptose
- bilden eine homologe Reihe (Verhältnis CHO bei 1:2:1)

Monosaccharide

Glucose:

- befindet sich im menschlichen Blut (1%), in Traubenzucker
- $C_6H_{12}O_6$, Aldohexose
- Eigenschaften: sehr süß, wasserlöslich, kristallin
- Glucose reagiert mit Essigsäure zu Pent- Ethansäure- Glucose- Ester (dabei werden alle Hydroxylgruppen verestert, es entsteht Wasser)
- unterscheidbar in:

L- Glucose (Hydroxylgruppe des C_5 -Atoms links, unbedeutend)

D- Glucose (Hydroxylgruppe rechts, Ta-tü-ta-ta-Regel)

α -Glucose (Hydroxylgruppe des C_1 -Atoms unten)

β -Glucose (Hydroxylgruppe oben)

- kettenförmiges Molekül enthält 4 asymmetrische C-Atome
- Glucose bildet normalerweise eine 6- Ringform (Pyranose) mit Sauerstoffbrücke
- D-Glucose wird durch Oxidation zu D-Gluconsäure, durch Reduktion zu D-Sorbit
- durch Halbacetalbildung wird α -Glucose zu β -Glucose überführt, dabei dreht sich das C_1 -Atom (anomer), diese Drehbewegung nennt sich Mutarotation

- demnach sind beide Formen optisch aktiv (drehen die Ebene des polarisierten Lichtes), in Mischung 1:1 sind sie optisch inaktiv, diese Mischung nennt sich dann Racemat
- L- und D-Glucose sind Enantiomere, das heißt, sie sind chiral

Chiralität:

- zwei verschiedene Modelle eines Moleküls (L-, D-Glucose) stehen sich wie Bild und Spiegelbild gegenüber
- demnach können sie nie deckungsgleich sein
- sie lassen sich mit einer linken und einer rechten Hand vergleichen (cheir = Hand)

Enantiomere:

- Isomere, sie unterscheiden sich nicht in der Summenformel, aber im Aufbau
- sie sind chiral
- sie unterscheiden sich in der optischen Aktivität (L-Glucose dreht links, D-Glucose dreht rechts)

Diastereomere:

- Isomere, die keine Enantiomere sind
- sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit), nicht im Drehwert

polarisiertes Licht:

- Licht bewegt sich in Transversalwellen, deren Schwingungsrichtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehen
- Diese Schwingungsrichtungen können in viele Richtungen gehen
- Durch einen Polarisationsfilter wird nur noch eine Welle (eine Richtung) ungeschwächt hindurchgelassen → linear polarisiertes Licht

Optische Aktivität:

- polarisiertes Licht ändert beim Durchleuchten von L- oder D-Glucose seine Schwingungsrichtung
- → die Glucose ist optisch aktiv

Fructose:

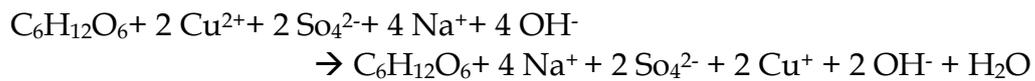
- befindet sich in Früchten, Honig, Süßungsmitteln für Diabetiker
- Kетоhexose
- Eigenschaften: sehr süß, kristallisiert schlecht
- der Glucose ähnlich

Nachweis:
Fehlingsche Probe

Fehling 1 und 2 im Verhältnis 1:1 mischen, Glucoselösung hinzufügen, erhitzen

Es fällt ziegelroter Niederschlag aus

Reaktion:



GOD- Test
(Glucose in Lactose)

beim Glucosetest in Milch geschieht nichts (mit Gluco-Teststäbchen)
beim Hinzufügen von konzentrierter Salzsäure und anschließendem Erhitzen fällt der Test positiv aus

nach der säurekatalysierten Hydrolyse von Lactose hat sich Glucose abgespalten und reagiert

Ähnliches geschieht beim GOD-Test, hier werden durch Glucoseoxidase zwei Wasserstoffteilchen vom Glucosemolekül abgespalten → es bildet sich Wasserstoffperoxid
Im Folgetest reagiert H_2O_2 mit o-Toluidin zu einem blauen Farbstoff, der die GOD-Teststreifen grün färbt

→ Glucose ist in Disacchariden nicht direkt nachweisbar, sondern erst nach säurekatalytischer Hydrolyse, da erst nach Aufspaltung des Disaccharidmoleküls die Ringform der Glucose aufgehoben und eine Aldehydgruppe gebildet werden kann

Disaccharide

- sind aus zwei Monosaccharideinheiten (Monomeren) aufgebaut
- $C_{12}H_{22}O_{11}$
- lassen sich aufteilen in Saccharose, Lactose, Cellobiose und Maltose
- verbindende Sauerstoffbrücke entsteht durch Kondensation je einer Hydroxylgruppe zweier Monosaccharide (Wasser wird abgespalten)
- Bezeichnung der Bindung leitet sich von Bestandteilen und Bindungsort ab:

z.B. glykosidische Hydroxylgruppe des C1-Atoms zweier α -Glucosen

→ α -1, 4- glykosidische Bindung

oder Glucose und Fructose zu Saccharose → α -1- β -2-glykosidische Bindung

Maltose:

- in Wurzeln, Knollen, Bestandteil des Malzes
- kann durch enzymatische Spaltung von Stärke gewonnen werden
- aufgebaut aus zwei D-Glucosemolekülen, α -1, 4- glykosidisch verbunden

Saccharose:

- in Rohr-, Rübenzucker, als Süßungsmittel, in Pflanzen
- besteht aus einem D-Glucose und einem Fructose-(Furanose-)Molekül, α -1- β -2-glykosidisch verbunden

Lactose:

- besteht aus Galactose (Glucose mit gedrehter OH-Gruppe am C4-Atom) und Glucose, β -1,4-glykosidisch verbunden

Cellobiose:

- besteht aus zwei Glucosemolekülen, β -1,4-glykosidisch verbunden

Trehalose:

- besteht aus zwei Glucosemolekülen, α , α -1,1-glykosidisch verbunden

→ Maltose, Lactose und Cellobiose wirken reduzierend (das heißt, die an der Reaktion beteiligten Stoffe werden reduziert, z.B. $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$)

→ Saccharose und Trehalose wirken nicht reduzierend, sie haben keine freien glykosidischen Hydroxylgruppen

zwei Reaktionstypen:

Typ 1:

Die anomere Hydroxylgruppe des C₁-Atoms des ersten Moleküls reagiert mit der alkoholischen Hydroxylgruppe des C₄-Atoms des zweiten Moleküls („Maus beißt Schwanz“), Wasser wird abgespalten

Die entstandene Bindung ist eine glykosidische Bindung

(Alkohol+Monosaccharid → Glykosid)

Das entstandene Disaccharid wirkt reduzierend
(Monosaccharid+Monosaccharid→ Disaccharid)
Da der erste Bestandteil nicht mehr reduzierend wirken kann, wird er als Acetal definiert, der zweite, reduktionsfähige ist demnach ein Halbacetal

Typ 2:

Die anomeren Hydroxylgruppen der C1-Atome beider Monosaccharide reagieren unter Abspaltung von Wasser miteinander („Maus beißt Maus“)
Das entstandene Disaccharid wirkt nicht reduzierend

→ Halbacetale sind reaktionsfreudig und deswegen häufig instabil, reagieren zu Acetalen

Polysaccharide

- bestehen aus vielen Monosacchariden
- lassen sich aufteilen in Stärke, Cellulose und Glykogen

Stärke:

- Speicherform der Glucose in Pflanzen (Kartoffeln, Getreide, Erbsen, Rüben)
- wasserunlöslich
- gelöste Stärke bildet eine trübe, opaleszierende Lösung → bei hohem Stärkeanteil wird daraus Stärkekleister
- Quellstärke: durch wenig Wasser verkleisterte Stärke wird warm auf Walzen getrocknet, verkleistert dann schon bei Zimmertemperatur, wird als Verdickungsmittel in Pudding verwendet
- vernetzte Stärke: durch Behandlung der Stärke mit Phosphor(V)-oxidchlorid wird sie vernetzt und verkleistert daher weniger (es bilden sich Phosphorsäureester, an denen Glucoseeinheiten mehrerer Polysaccharidketten beteiligt sind), wird in Dosenwaren verwendet, damit durch verzögerte Quellung nichts anbrennt

- besteht zu 20% aus wasserlöslicher, spiralförmiger Amylose, zu 80% aus wasserunlöslichem, verzweigtem Amylopektin
- Amylose besteht aus mehreren hundert α -1, 4- glykosidisch verbundenen Glucoseeinheiten, in Kettenform bildet es eine schraubenförmige Struktur
- Amylopektin ist ähnlich aufgebaut, bildet jedoch zusätzlich α -1,6- glykosidisch zum Hauptstrang verbundene Seitenketten von bis zu 20 Einheiten aus

- Stärke ist durch Oxoniumionen (Hydronium) hydrolytisch spaltbar, wird diese Hydrolyse vorzeitig unterbrochen, entstehen Dextrine
- Hydrolyse durch Oxoniumionen wird durch Zugabe von Säure unterstützt, da der Säurewasserstoff auf die Wassermoleküle übergeht

Cellulose:

- Gerüstbaustoff/wesentlicher Bestandteil pflanzlicher Zellwände in Baumwolle, Flachs und Hanf, häufigstes Kohlenhydrat
- besteht aus Tausenden von β -1,4-glykosidisch verbundenen Glucoseeinheiten \rightarrow Kettenform
- große Molekülbündel mit kristalliner Ordnung und großem inneren Zusammenhalt heißen „Elementarfibrillen“
- mehrere Elementarfibrillen bilden die netzartig miteinander verbundenen Mikro fibrillen
- Cellulose ist von Enzymen des menschlichen Verdauungstraktes nicht spaltbar \rightarrow Ballaststoff

Nachweis:

Stärke ist mit Iodkaliumiodidlösung nachweisbar
Iodmoleküle werden in die Windungen der Stärke eingelagert
Amylose färbt sich dabei blau, Amylopektin rotbraun \rightarrow blauschwarz

2. Reaktionsarten

Redoxreaktion:

- Vorgänge, bei denen sich die Oxidationszahlen der beteiligten Atomarten ändern
- Oxidation: Erhöhung der Oxidationszahl, Reduktionsmittel (Elektronendonator) nötig
- Reduktion: Verkleinerung der Oxidationszahl, Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor) nötig

Eliminierung:

- 1 Edukt \rightarrow 2 Produkte
- im Produkt erhöht sich der Wert der Mehrfachbindung (2 \rightarrow 3)

Substitution:

- 2 Edukte \rightarrow 2 Produkte
- Austausch von Atomen

Addition:

- 2 Edukte \rightarrow 1 Produkt
- Mehrfachbindungen werden aufgelöst (3 \rightarrow 2)

Reaktion mit Protonenübergang:

- H^+ -Ionen gehen von einem Stoff auf einen anderen über

Fällungsreaktion:

- frei bewegliche Ionen eines schwer löslichen Salzes treten zu Kristallen zusammen, die als Niederschlag ausfallen