

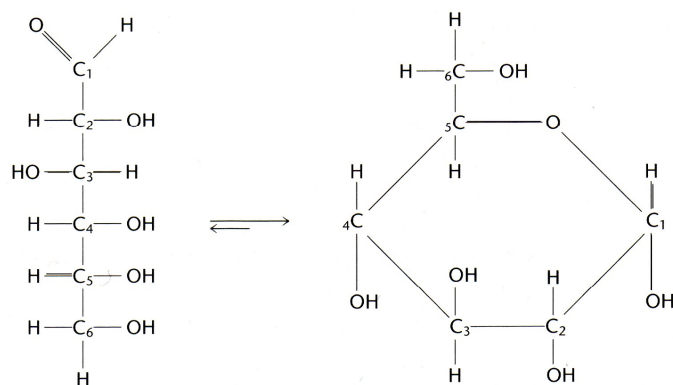
Kohlenhydrate:

Unter Kohlenhydraten versteht man Stoffe, deren Moleküle neben Kohlenstoff die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1 enthalten. Zu den Kohlenhydraten gehören die **Monosaccharide Fructose, Glucose** sowie das **Disaccharid Saccharose** und die **Polysaccharide Stärke und Cellulose**.

Glucose (Traubenzucker) $C_6H_{12}O_6$:

Glucose ist ein kristalliner, farbloser Stoff, gut wasserlöslich, aber unlöslich in Benzin und anderen Kohlenwasserstoffen. Glucose in der offenen Form besitzt fünf Hydroxylgruppen und eine Aldehydgruppe. Glucose wird aufgrund der sechs Kohlenstoffatome als **Hexose** bzw. durch die Aldehydgruppe als **Aldose** bezeichnet.

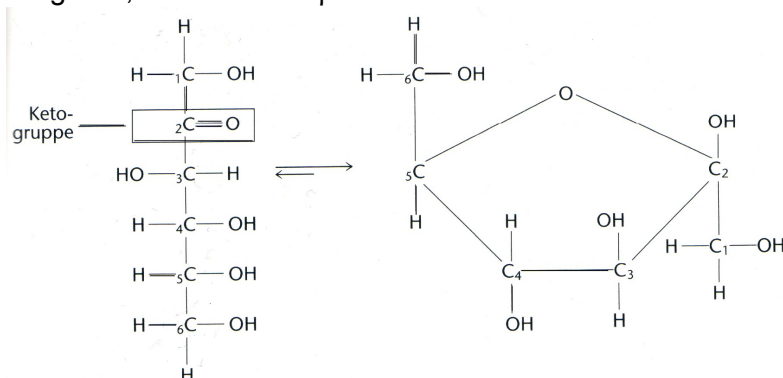
Die Aldehydgruppe ist für die meisten Nachweise die reaktive funktionelle Gruppe und wirkt auf Kupfer- und Silbersalzlösungen reduzierend. Zur offenen Form gibt es eine isomere Ringform. Durch intramolekulare Wanderung des Protons (der Hydroxylgruppe) am fünften Kohlenstoffatom zur Carbonylgruppe des ersten Kohlenstoffatoms entsteht ein **Sechsring (Pyranring)**:



Die Position der neu entstandenen Hydroxylgruppe entscheidet, ob es sich um α - oder β -Glucose handelt. Bei der Reaktion handelt es sich um eine **nukleophile Addition** an die Carbonylgruppe. Die entstandene Verbindung heißt allgemein **Halbacetal**.

Fructose (Fruchtzucker $C_6H_{12}O_6$):

Fructose kristallisiert in wässrigen Lösungen nur sehr schlecht aus und bildet sirupartige Flüssigkeiten. Sie ist wesentlich süßer als Glucose und wird vom Organismus schneller abgebaut als Glucose. Fructose besitzt ebenfalls fünf Hydroxylgruppen, allerdings statt einer Aldehyd- eine Ketogruppe am zweiten Kohlenstoffatom. Auch hierbei gibt es eine isomere Ringform, sowie α - und β - Fructose. Der entstandene Fünfring (Furanring) ist eine Furanose.



Auch Fructose reagiert reduzierend, da durch Hydroxidionen (Katalysator!!) Glucosemoleküle entstehen.

Schreibweisen der Saccharide:

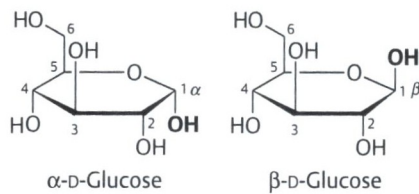
1) Fischer – Projektion:

Die C-Atome liegen parallel zueinander und werden entsprechend durchnummeriert. Nachteil dieser Schreibweise ist die Darstellung der Ringbildung. Insofern hat sich die Schreibweise nach Haworth durchgesetzt.

2) Haworth – Formeln:

Für den Umgang mit den Formeln kann man sich folgende Regeln merken:

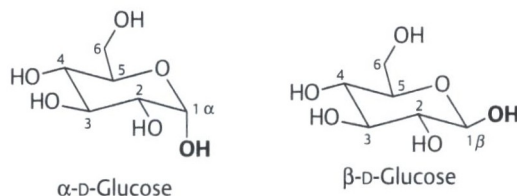
- Wenn der Sauerstoff hinten und das C₁ rechts steht - die meistgebrauchte Form -, dann zeigt bei allen D-Hexosen die CH₂OH-Gruppe nach oben.
- In der D-Reihe zeigt die HO-Gruppe am anomeren C-Atom (C₁ oder C₂) bei der α -Form nach unten, bei der β -Form nach oben.
- Bei der β -D-Glucose stehen alle H-Atome in **trans**, d.h. sie stehen abwechseln oben und unten.



Hydroxy-Gruppen auf der unteren Ringseite der Haworth-Formeln entsprechen in den Fischer-Projektionsformeln nach rechts weisenden Hydroxy-Gruppen.

3) Konformation der Pyranosen:

Auch die perspektivische Haworth-Formel schematisiert; sie stellt den Sechsring als Ebene dar. In Wahrheit liegen die Atome, die einen Ring bilden, nicht in einer Ebene, sie bilden vielmehr eine Sesselform. Dabei ist diejenige Sesselform die stabilste, die am meisten äquatorial gerichtete Hydroxygruppen aufweist.

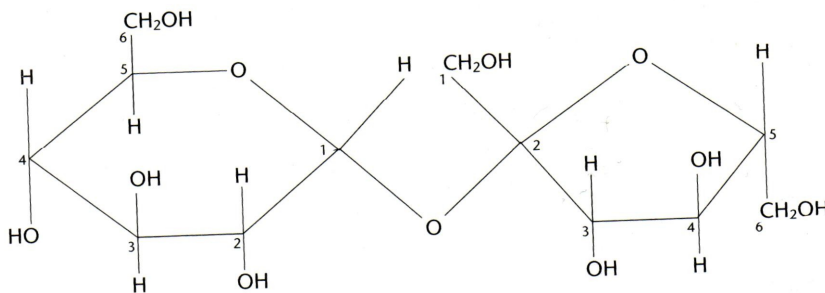


4) Konformation der Furanosen

Den Fünfring der Ribose bzw. Desoxyribose kann man ebenfalls räumlich darstellen. Dabei ragt dann ein Atom aus der Ebene heraus. Man bezeichnet diese Konformation dann als Briefumschlag-Konformation.

Saccharose (Rüben-, Rohr- oder Haushaltszucker)

Saccharose wird aus jeweils einem Molekül D-Fructose und einem Molekül D-Glucose gebildet. Unter Abspaltung von Wasser verbinden sich das zweite C-Atom Fructose mit dem ersten C-Atom der Glucose. Es entsteht eine 1,2 glykosidische Bindung:



Saccharose gehört zu den nicht reduzierenden Zuckern!!!

Klärung wichtiger Begriffe:

D- Form: Hydroxylgruppe an einem optisch aktive C-Atom, das am weitesten von der funktionellen Gruppe entfernt ist, zeigt nach rechts.

L- Form: Hydroxylgruppe an einem optisch aktive C-Atom, das am weitesten von der funktionellen Gruppe entfernt ist, zeigt nach links.

(+) rechtsdrehend: linear polarisiertes Licht wird in eine Küvette eingestrahlt. Eine Lösung mit einer rechtsdrehenden Substanz, dreht die Ebene des Lichtes um einen bestimmten Winkel nach rechts.

(-) linksdrehend: linear polarisiertes Licht wird in eine Küvette eingestrahlt. Eine Lösung mit einer linksdrehenden Substanz, dreht die Ebene des Lichtes um einen bestimmten Winkel nach links.

α - Form: Durch Ringbildung kann die Hydroxylgruppe am zweiten C-Atom (ehemalige Carbonyl/Keto C-Atom) nach unten zeigen.

β - Form: Durch Ringbildung kann die Hydroxylgruppe am zweiten C-Atom (ehemalige Carbonyl/Keto C-Atom) nach oben zeigen.

Nachweise von Kohlenhydraten:

Tollens-Probe (Silberspiegel)

In einem Reagenzglas gibt man zu 5 ml einer Silbernitratlösung (w=5%) einige Tropfen verdünnte Natronlauge und dann soviel Ammoniaklösung, bis sich der gebildete Niederschlag gerade aufgelöst hat. Man fügt einige Tropfen der Probelösung hinzu und stellt das Reagenzglas in ein Becherglas mit heißem Wasser.

Fehling Probe

Je 2 ml der Lösungen Fehling I und II werden in einem Reagenzglas vermischt. Dazu kommt eine kleine Portion der Probe und man erhitzt im Wasserbad.

Nachweis von Stärke mit Lugolscher Lösung:

Zur Probe gibt man einige Tropfen der Probelösung. In Anwesenheit von Stärke färbt sich die Lösung blau-violett.

Die Glycolyse

Die Zerlegung von Glucose in CO_2 und coenzymgebundenen Wasserstoff erfolgt über insgesamt 20 hintereinander geschaltete chemische Reaktionen, jede von einem speziellen Enzym katalysiert.

Die Übertragung von Phosphatgruppen spielt im Stoffwechsel der Zellen eine ganz wichtige Rolle. Die mit der Phosphatgruppe übertragene Energie kann als Aktivierungsenergie betrachtet werden. Die phosphorylierten Moleküle werden dadurch reaktionsfreudiger.

Die Phosphorylierung von Glucose hat aber noch eine weitere Funktion. Der Glucosetransport in die Zelle erfolgt substratspezifisch nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip. Die phosphorylierten Glucosemoleküle können die Zelle nicht mehr verlassen, weil die veränderten Moleküle nicht mehr transportiert werden. Dadurch reichert sich Glucose in der Zelle an. Verantwortlich für die erste Phosphorylierung sind zwei Enzyme: Hexokinase und Glucokinase. Letztere ist sehr spezifisch, wird vom Insulin kontrolliert und spielt in der Leber eine wichtige Rolle. Es wird das C-Atom in der 6-Stellung phosphoryliert.

Die Glykolyse erfolgt ausschließlich an **phosphorylierten Molekülen**. Zunächst wird das Molekül in einen anderen Zucker, das Fructose-6-Phosphat umgewandelt. Da es sich um eine **Isomerisierung** handelt heißt das dazugehörige Enzym **Glucose-6-phosphat-Isomerase**.

In einem weiteren Schritt wird ein weiteres Phosphatmolekül angehängt (in der 1-Stellung). Produkt ist das Fructose-1,6-bisphosphat. Enzym hierfür ist die **Phosphofruktokinase**. Das Enzym wird durch die steigende Konzentration an ATP gehemmt. Dadurch kann im Muskel der Bedarf an ATP und der Durchsatz an Glucose gesteuert werden.

Bei der Phosphorylierung wurden bisher 2 Moleküle ATP verbraucht. Das Fructose-Diphosphat wird durch das Enzym **Fructobisphosphat-Adolase in zwei Moleküle** zerlegt, die Aldotriose Glycerinaldehyd-3-phosphat und die Ketotriose Dihydroxyacetonphosphat. Nur Glycerinaldehyd-3-phosphat kann direkt in die weiteren Reaktionsschritte einschleust werden. Glycerinaldehyd-3-phosphat und Dihydroxyacetonphosphat sind Isomere, sie stehen über eine gemeinsame Enolform im Gleichgewicht. Verbrauchtes Glycerinaldehyd-3-phosphat kann also schnell durch Dihydroxyacetonphosphat ersetzt werden.

Nun erfolgt der wichtigste Schritt der Glykolyse: **die Oxidation von Glycerinaldehyd-Phosphat zu 1,3 Bisphosphoglycerat**. Das Enzym Glycerinaldehydphosphat-Dehydrogenase dehydriert das Molekül und überträgt den Wasserstoff an seinen Cofaktor NAD^+ . Das Glycerinaldehyd-Phosphat wird durch die Aufnahme von anorganischem Phosphor zu 1,3 Bisphosphoglycerat phosphoryliert. Da bei der Glycolyse aus einem Molekül Glucose 2 Moleküle Triosephosphat entstehen, werden in diesem Reaktionsschritt 2 $\text{NADH}+\text{H}^+$ gebildet. Ein $\text{NADH}+\text{H}^+$ liefert in der Atmungskette drei ATP.

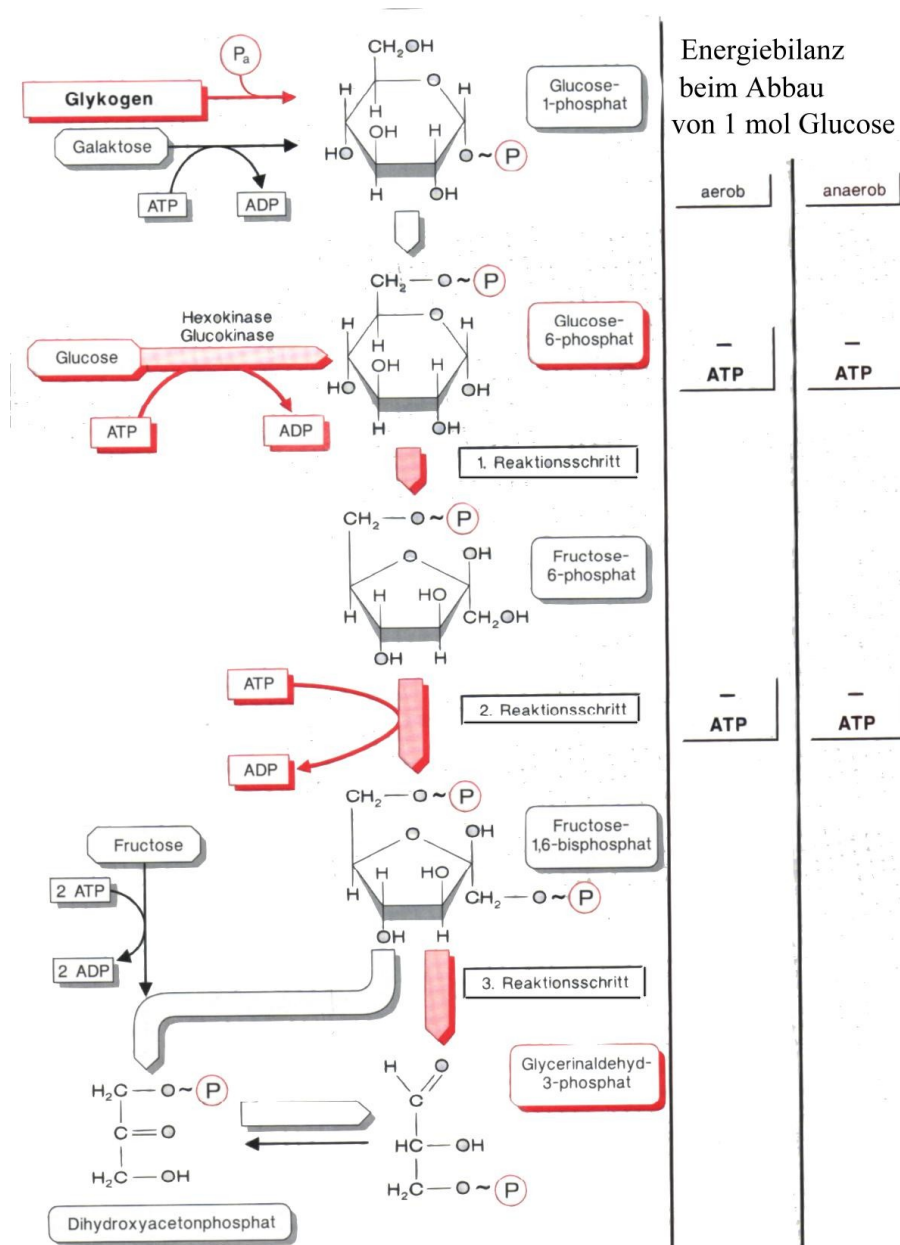
Biochemie/ Abbau von Glucose 6

Das Enzym 1,3 Bisphosphoglycerat-Kinase überträgt die energiereiche Phosphatgruppe auf ADP. In diesem Schritt werden pro mol Glucose 2 ATP und zwei **3-Phosphoglycerat** gebildet.

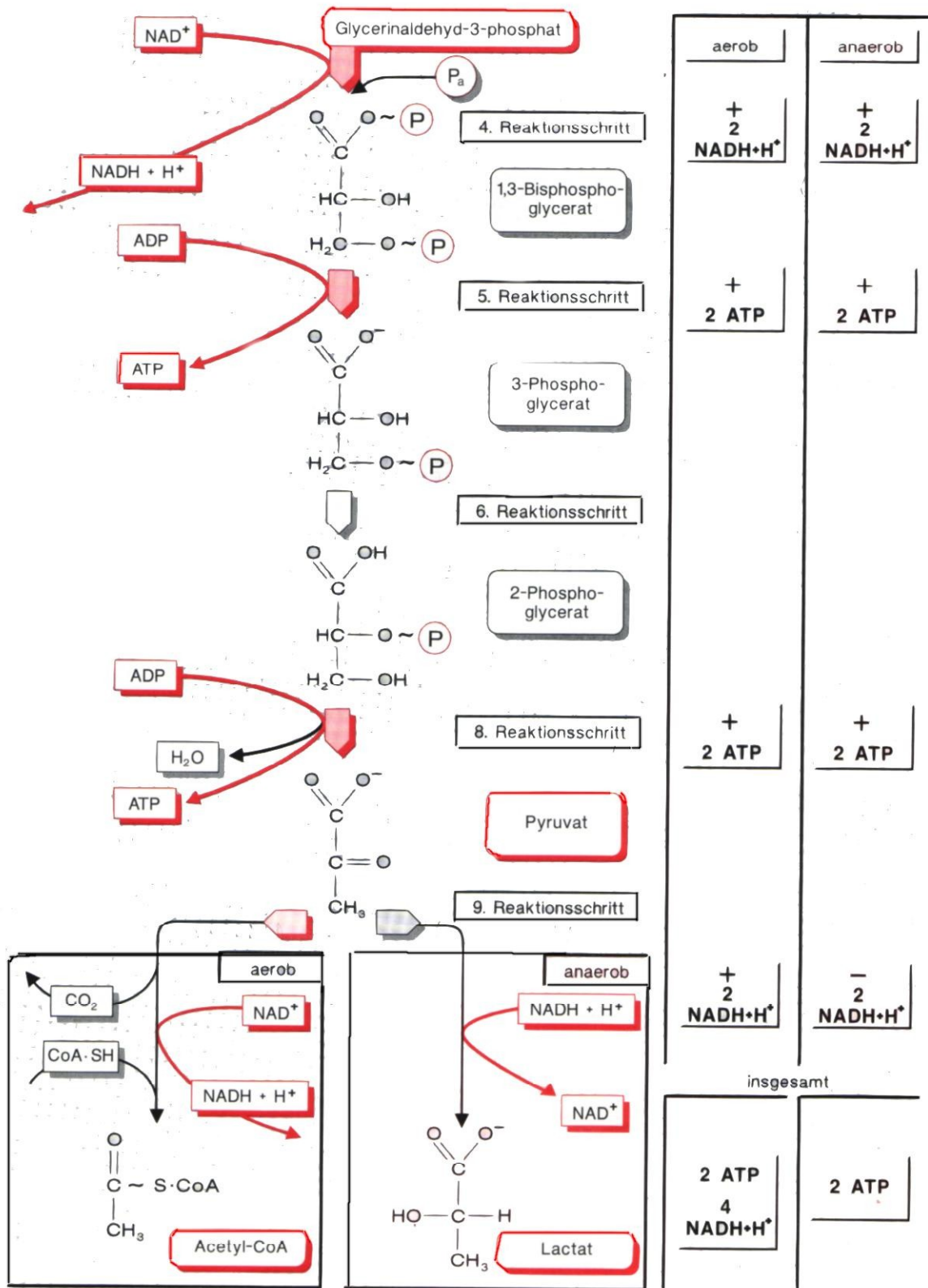
3-Phosphoglycerat wird zu **2-Phosphoglycerat** umgewandelt.

Aus dem 2 Phosphoglycerat wird ein Wassermolekül entzogen und es entsteht **Phosphoenolpyruvat**.

Im letzten Schritt wird durch Pyruvat-Kinase die energiereiche Phosphatgruppe auf ein ADP-Molekül übertragen. Es werden pro mol Glucose 2 ATP und zwei Moleküle Pyruvat (Salz der Brenztraubensäure) gebildet.



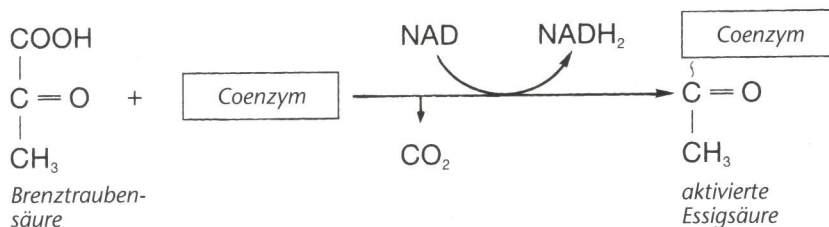
Biochemie/ Abbau von Glucose 7



Der Tricarbonsäurezyklus (Zitronensäurezyklus)¹

Der Abbau von Glucose zu Pyruvat (Salz der Brenztraubensäure) setzt nur einen Energiebetrag von 197 kJ/mol Glucose frei, die vollständige Oxidation von Glucose dagegen 2872 kJ/mol. Das Pyruvat enthält also noch eine beträchtliche Energiemenge, die zum Teil von den Zellen genutzt werden kann.

Das Pyruvat wird vom Cytoplasma in die Mitochondrienmatrix transportiert. Hier ist der erste Reaktionsschritt die Übertragung von 2 Wasserstoffatomen auf NAD^+ und die Abspaltung von CO_2 , die **oxidative Decarboxylierung**. An diesem Reaktionsschritt ist das Coenzym A beteiligt, es bildet mit der entstehenden Ethansäure die sogenannte „aktivierte Essigsäure“. Dieser Stoff ist reaktionsfreudiger als reine Ethansäure.



Der von H.A.Krebs im Jahre 1937 aufgeklärte Reaktionsweg ist ein zyklischer Prozess. Zuerst wird dabei die aktivierte Essigsäure an Oxalsäure ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$), eine C_4 -Verbindung, angelagert. Dabei entstehen C_6 -Moleküle der Citronensäure. Sie enthalten drei Carboxylgruppen. Die Citronensäure gehört deshalb zu den **Tricarbonsäuren**.

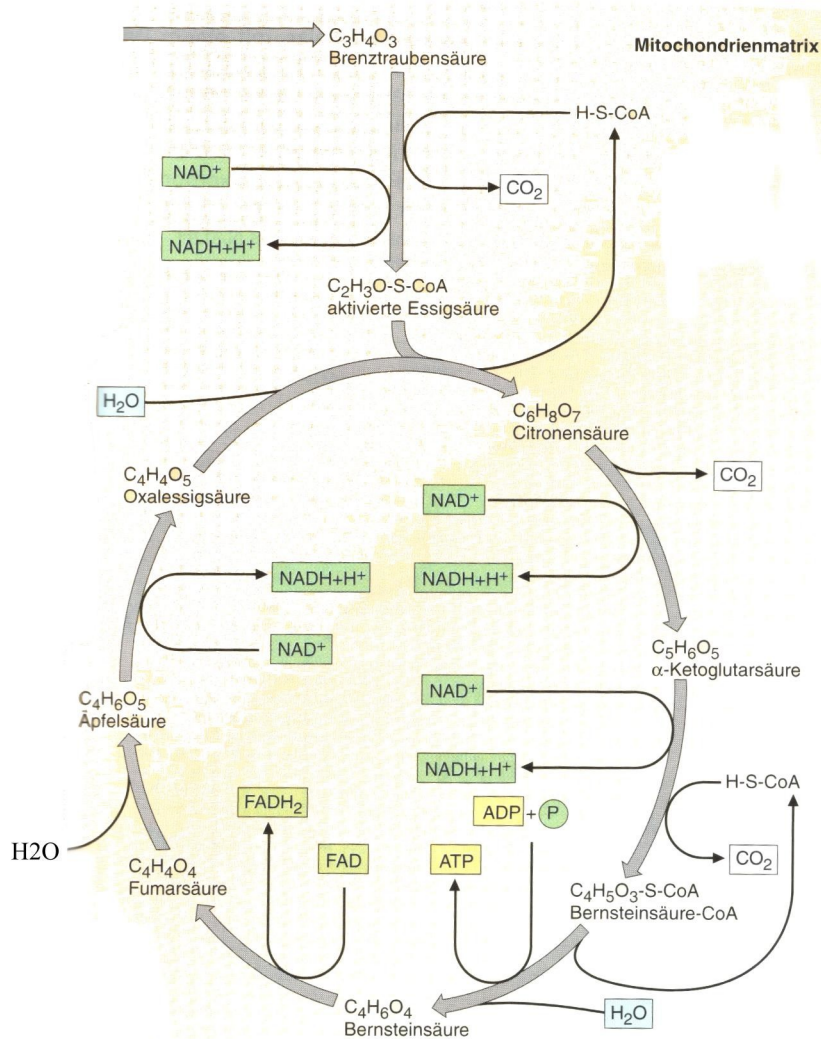
Ziel des Citronensäurezyklus ist es, die beiden Kohlenstoffatome der aktivierten Essigsäure in die energieärmste Kohlenstoffverbindung, CO_2 , umzuwandeln und den Wasserstoff auf geeignete Coenzyme zu übertragen.

Im weiteren Verlauf werden 2 Moleküle CO_2 abgespalten und Wasserstoff (aus in der Zelle vorkommenden Wasser und der Glucose 1: 1) an die Moleküle NAD^+ und FAD (Flavin-Adenin-Dinucleotid) übertragen. Außerdem wird das Coenzym A und die Oxalsäure regeneriert. Die Energie der Glucose ist in dem angelagerten Wasserstoff gebunden.

¹ Auch als Citratzyklus bekannt; in den Fall werden alle beteiligten Stoffe als Anionen der entsprechenden Salze dargestellt.

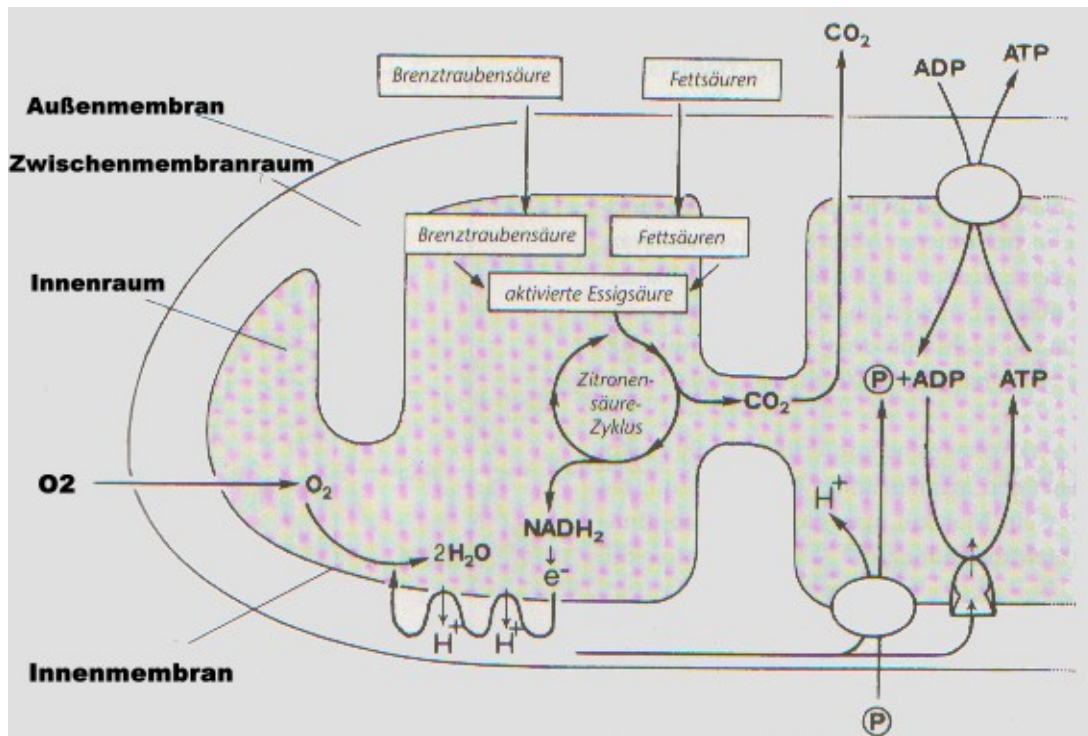
Biochemie/ Abbau von Glucose 9

Stark vereinfachte Darstellung des Tricarbonsäurezyklus:

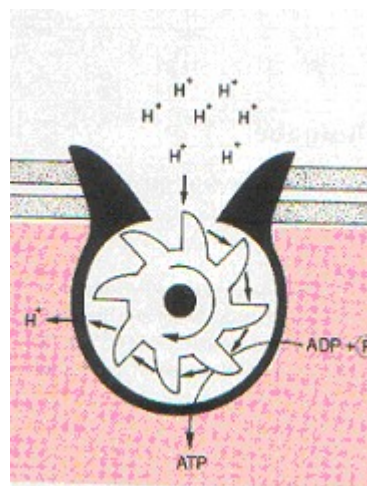
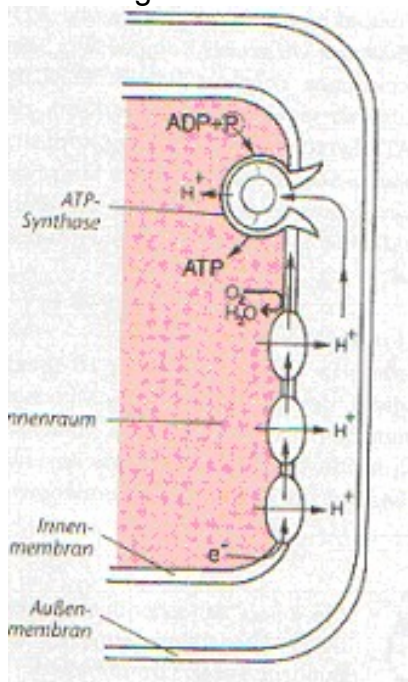


- Salz der Citronensäure = Citrat
- Salz der Glutarsäure = Glutarat
- Salz der Oxalsäure = Oxalat
- Salz der Äpfelsäure = Malat
- Salz der Fumarsäure = Fumarat
- Salz der Bernsteinsäure = Succinat

Endoxidation



Das aus dem Citronensäurezyklus gebildete NADH_2 wird in 2H^+ und 2 Elektronen gespalten. Die Elektronen reagieren in einer stillen Reaktion mit dem eingeatmeten Sauerstoff. Die im Innenraum entstandenen H^+ Ionen werden in den Zwischenraum transportiert. Dort reichern Sie sich an und strömen über eine Gradientenpumpe wieder ins Innere. Dieser Prozess bildet aus ADP das Energiemolekül ATP . Erst dann reagieren die H^+ Ionen mit den O^{2-} zu Wasser.



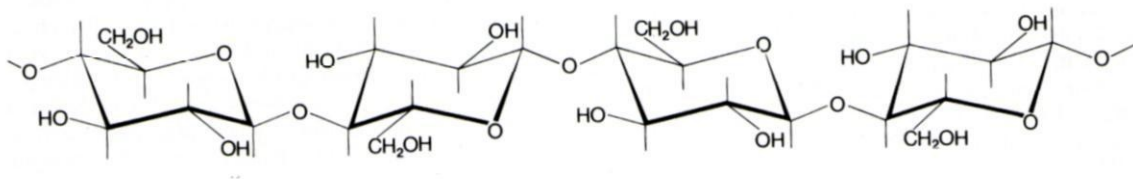
Die Glykosidische Bindung

Die Verknüpfung der Monosaccharide erfolgt zwischen der durch Ringschluss entstandenen OH-Gruppe (=glykosidische Hydroxylgruppe) und der Carbonylgruppe oder einer alkoholischen Hydroxylgruppe des anderen Monosaccharids. Verbindungen, an denen die glykosidische Hydroxylgruppe beteiligt ist heißen Glykoside.

Polysacchariden sind Polymere, die aus glykosidisch gebundenen Monosacchariden gebildet werden. Polysaccharide heißen auch Glykane. Man unterscheidet Homoglykane, die nur aus einer Monosaccharid -Art aufgebaut sind z.B. Stärke, Glykogen und Cellulose und Heteroglykane, die aus verschiedenen Monosacchariden aufgebaut sind. Heteroglykane treten häufig in Verbindungen mit Proteinen oder Lipiden auf.

Cellulose (Homoglykan):

Gerüstsubstanz im Pflanzenreich (meist mit anderen Gerüstsubstanzen). Baumwollhaare bestehen zu fast 100 % aus Cellulose. Sie besteht aus 1-4 β verknüpften Glucosemolekülen.



Chitin (Homoglykan):

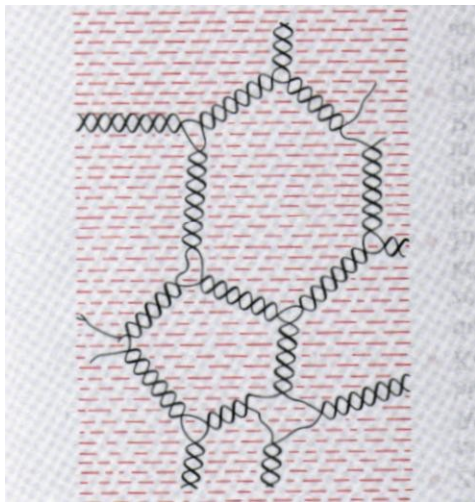
Gerüstsubstanz, die der Cellulose ähnelt. Die einzelnen Einheiten bestehen aus N-Acetyl-glycosamin (Chitobiose). Das Molekül ist ebenfalls 1-4 verknüpft und linear. Chitin kommt bei Pilzen und bei allen Arthropoden (Krebsen und Insekten) vor.

Mureine (Heteroglykan):

Komplex aufgebaute Moleküle, deren Grundbaustein ein Disaccharid aus Chitobiose und Muraminsäure ist. Es handelt sich um stark vernetzte Moleküle. Mureine bilden die Zellwand der Bakterien. Durch Penicillin wird die Biosynthese von Murein gehemmt. Abgebaut werden Mureine durch Lysozym (enthalten in Tränenflüssigkeit, Nasenschleim, Blutplasma und Hühnereiweiß).

Agar und Pektine (Heteroglykane):

Es handelt sich um gelbildende Polysaccharide. Agar ist ein Produkt aus Algen. Die Gelbildung kommt durch die wassergefüllten Hohlräume der gebildeten Helixstrukturen zustande (siehe Abbildung). Pektine sind in Früchten enthalten (Äpfel, Aprikosen, Citrusfrüchte).

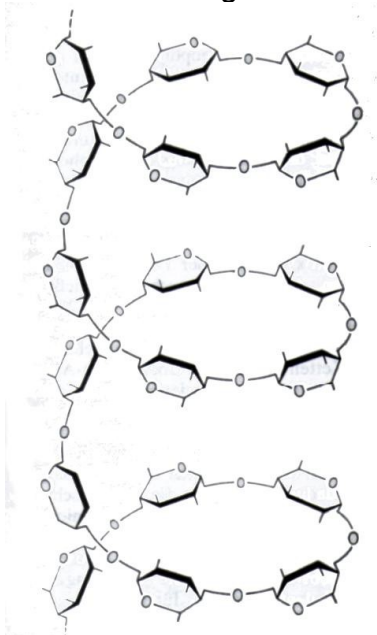


Stärke (Homoglykan):

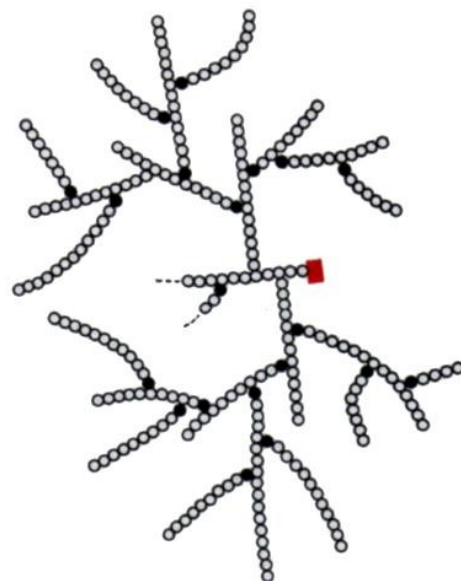
Stärke besteht eigentlich aus zwei Arten von Polymeren, ca. 20 % Amylose und 80% Amylopektin. Amylose löst sich in heißem Wasser kolloidal (es bilden sich Aggregate aus Wasser und Amylose). Beim Abkühlen fällt sie wieder aus, sie bildet keinen Kleister. Amylose ist aus Glucoseeinheiten aufgebaut, welche alle α - 1-4 verknüpft sind. Das Molekül liegt als Spirale vor. Durch Einlagerung von Jod, entsteht eine blaue Farbe (Nachweis!). Durch Erwärmen verschwindet die Farbe wieder. Amylopektin besteht aus den gleichen Bausteinen wie Amylose. Allerdings ist die Struktur verzweigt. Amylopektin ist in kaltem Wasser unlöslich. In heißem Wasser wird ein Gel gebildet (siehe Abbildung zur Gelbildung). Auch Amylopektin färbt sich mit Jod (violett).

Glykogen (Homoglykan):

Speicher-Polysaccharid (bei Tieren, Menschen, Pilzen). Aufbau wie Amylopektin nur stärker verzweigt. Es färbt sich mit Jod braun, löst sich kolloidal.



Amylosemolekül



Glykogenmolekül