

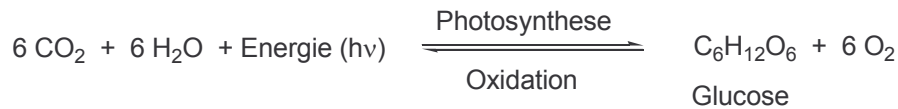
KOHLLENHYDRATE

1. Herkunft und Definition

Kohlenhydrate sind in Nahrungsmitteln wie Zucker, allen Getreide und Getreideprodukten, sowie auch im Holz (als Zellulose) enthalten.

Der Begriff „Kohlenhydrate“ kommt von der Beobachtung, dass das Verhältnis der Atome in diesen Verbindungen C:H:O 1:2:1 beträgt, was zur Summenformel $(\text{CH}_2\text{O})_n$ führt, d.h. es liegen „Hydrate von Kohle“ vor. Aber nicht alle Kohlenhydrate besitzen diese Summenformel, und ebenso gibt es Substanzen mit dieser Summenformel, die keine Kohlenhydrate sind (z.B. Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

Die Kohlenhydrate sind eine wesentliche Energiequelle des Organismus. Der Aufbau der Kohlenhydrate in den Pflanzen erfolgt über die Photosynthese, bei der aus CO_2 , H_2O und Licht unter Mitwirkung von Chlorophyll Glucose aufgebaut wird. Der Abbau der Kohlenhydrate erfolgt durch Oxidation und Energie wird produziert nach der Formel:

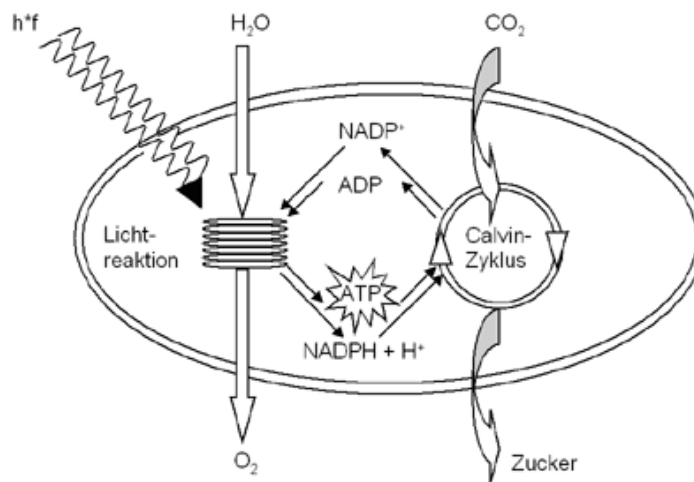


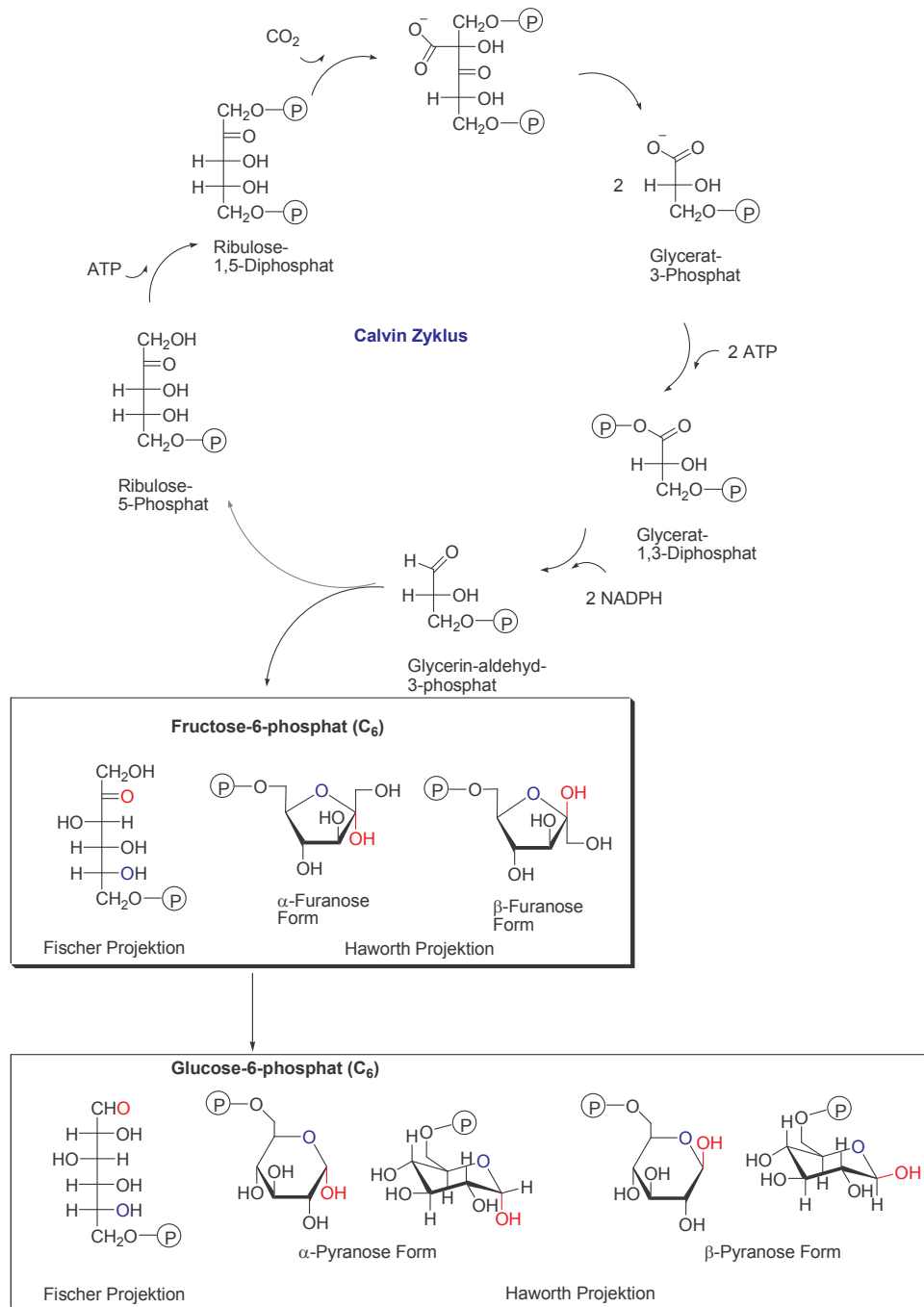
1.1 Photosynthese

Die Energie für die thermodynamisch ungünstige Reaktion kommt von der Sonne. Der Energie-Akzeptor in den Pflanzen ist das Chlorophyll (andere Chromophore wie z.B. die Karotenoide sind in der Lage das Licht bei anderen Wellenlängen als Chlorophyll - 650-700 nm - zu absorbieren). Ein Elektronentransport vom Wasser zu NADP^+ führt zur Photolyse des Wassers (O_2 und H^+ entstehen) und NADP^+ wird zu NADPH reduziert. Durch die Photolyse entsteht somit ein Protonengradient, der die ATP-Synthase zur ATP-Produktion aus ADP veranlasst (Photophosphorylierung).

ATP und NADPH sind essentiell für den Calvin-Zyklus, bei dem der Zucker Ribulose-5-phosphat zu Glucose konvertiert wird.

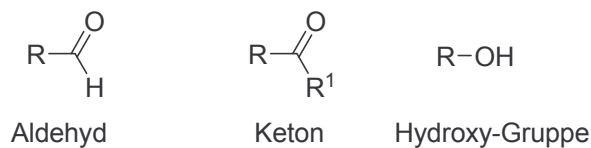
Das Zusammenwirken von Lichtreaktion und Calvin-Zyklus





1.2 Grundbegriffe

Kohlenhydrate sind Aldehyde oder Ketone mit zwei oder mehr Hydroxy-Gruppen:

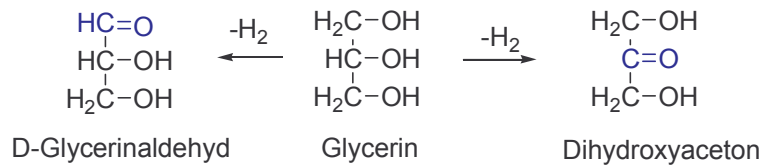


1.2.1 Aldosen und Ketosen

Aldosen: Kohlenhydrate mit einem **Aldehyd (C-1 Atom)**

Ketosen: Kohlenhydrate mit einem **Keton (C-2 Atom)**

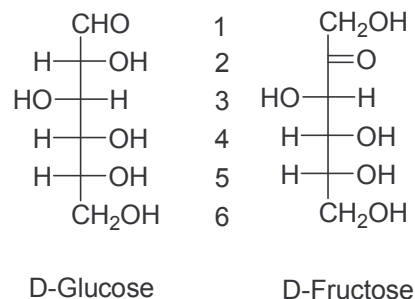
Der einfachste Zucker ist Glycerinaldehyd, das als Dehydrierungsprodukt von Glycerin (Glycerol) dargestellt werden kann:



1.2.2 Anzahl und Nummerierung der C-Atome

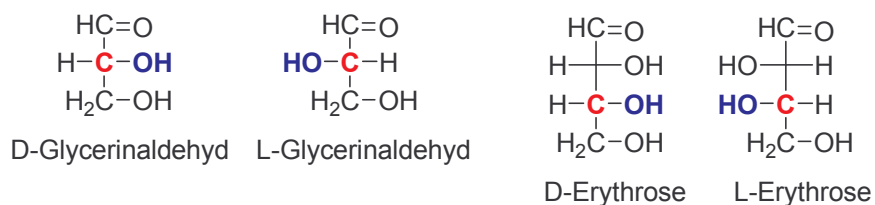
| Anzahl der C-Atome | Bezeichnung | Beispiele |
|--------------------|-------------|---|
| 3 | Triosen | Glycerinaldehyd/Dihydroxyaceton |
| 4 | Tetrosen | Erythrose, Threose |
| 5 | Pentosen | Ribose, Deoxyribose (s. DNA), Xylose, Arabinose |
| 6 | Hexosen | Glucose, Mannose, Galactose, Talose, Gulose, Fructose |
| 7 | Heptosen | |

Die Nummerierung in den Aldosen beginnt mit dem Aldehyd; in den Ketosen mit dem Carbon-Atom, welches der Keton-Gruppe am nächsten ist:



1.2.3 Chiralität: D- und L-Formen

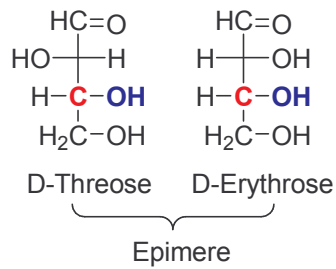
Aldosen mit drei oder mehr C-Atomen und Ketosen mit vier oder mehr C-Atomen enthalten eine oder mehrere chirale Zentren. Ein Zucker wird mit der Konfiguration des zweitletzten C-Atoms bezeichnet:



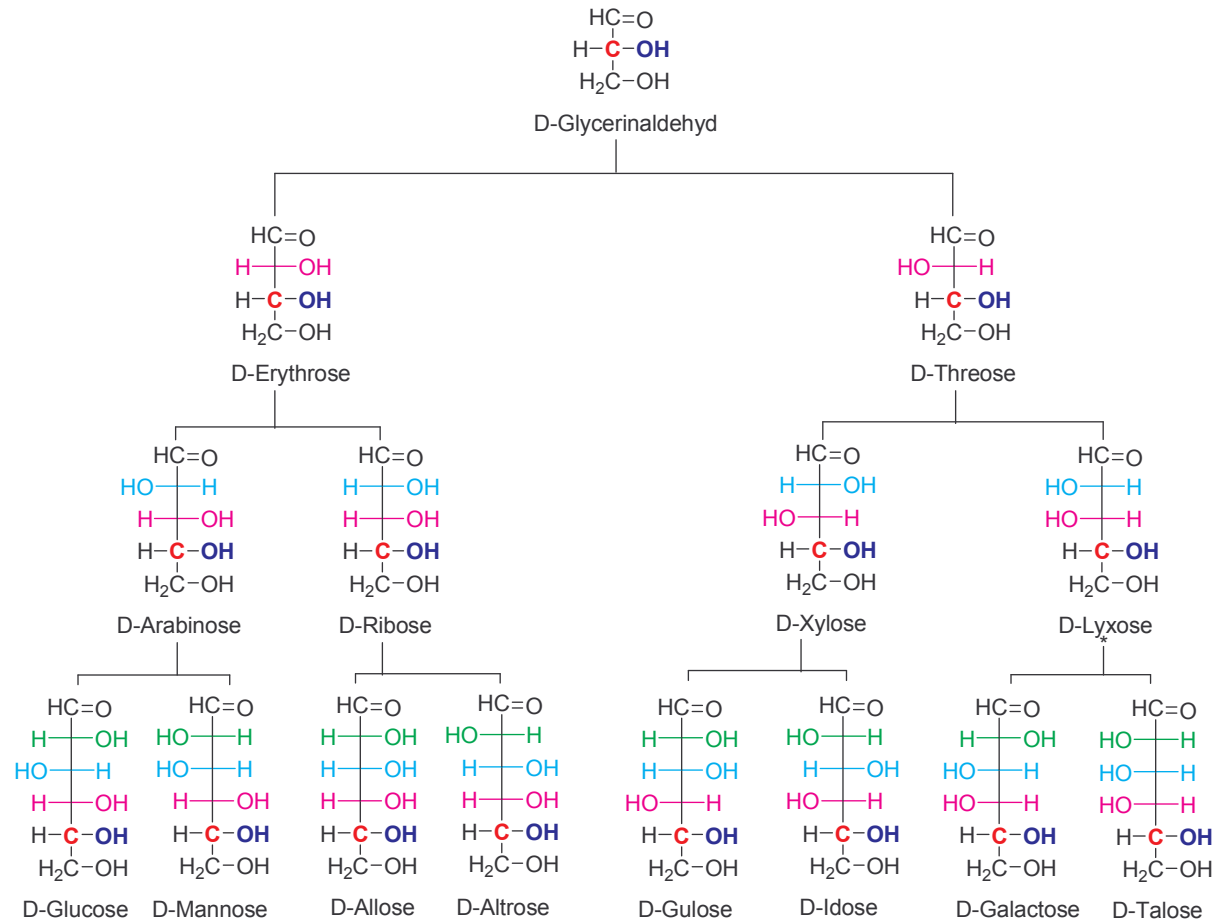
D-Konfiguration: in der Fischer Projektion schaut die Hydroxy-Gruppe nach **rechts**

L-Konfiguration: in der Fischer Projektion schaut die Hydroxy-Gruppe nach **links**

Epimere: Diastereomere, die sich an der Konfiguration von nur einem C-Atom unterscheiden:



D-Aldosen mit 3 bis 6 C-Atome:



1.2.4 Aufklärung der Stereochemie der Zucker nach Fischer

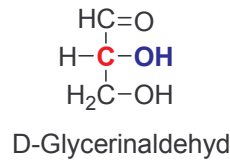
1888 begann Fischer mit der Strukturaufklärung der Zucker. Er verwendete folgende Methoden:

- Messung der Schmelzpunkte
- Optische Drehung
- Chemische Reaktionen (Oxidation, Ruff Degradierung, Killiani-Fischer Synthese)

Fischer wusste folgendes:

- (+)-Glucose ist eine Aldohexose
- 16 Stereoisomere (4 chirale Zentren, $2^4 = 16$), 8 D-Zucker und 8 L-Zucker, sind möglich

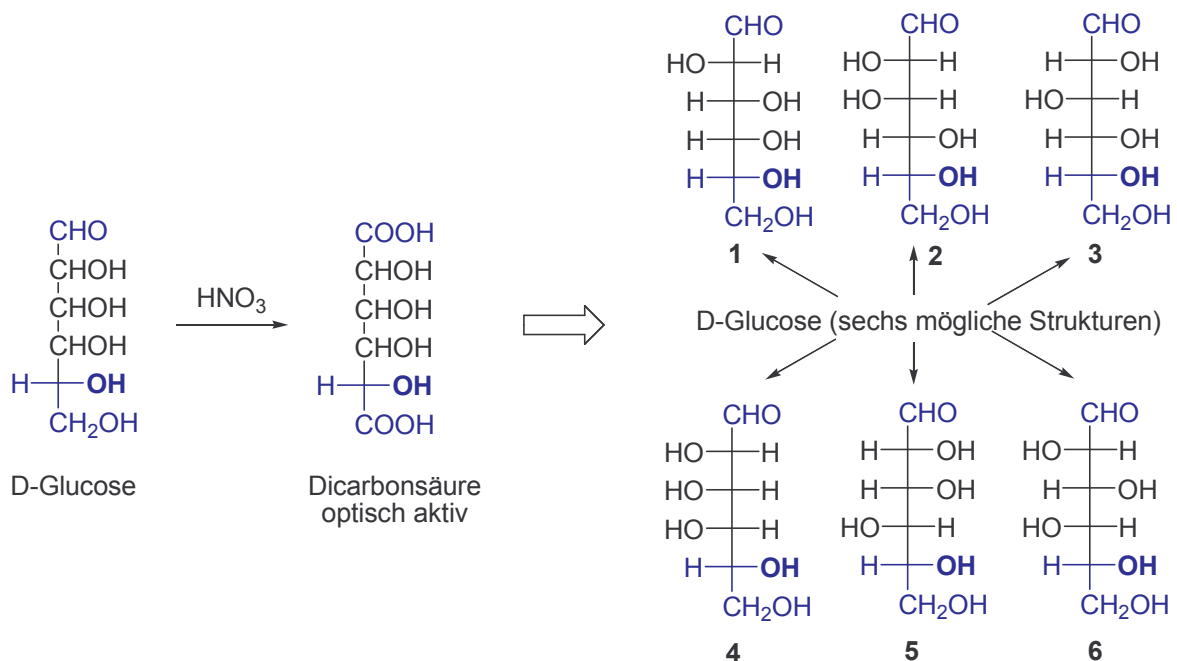
- Da er die absolute Konfiguration von (+)-Glycerinaldehyd nicht bestimmen konnte, gab er D-(+)-Glycerinaldehyd willkürlich folgende Konfiguration (OH-Gruppe nach rechts):



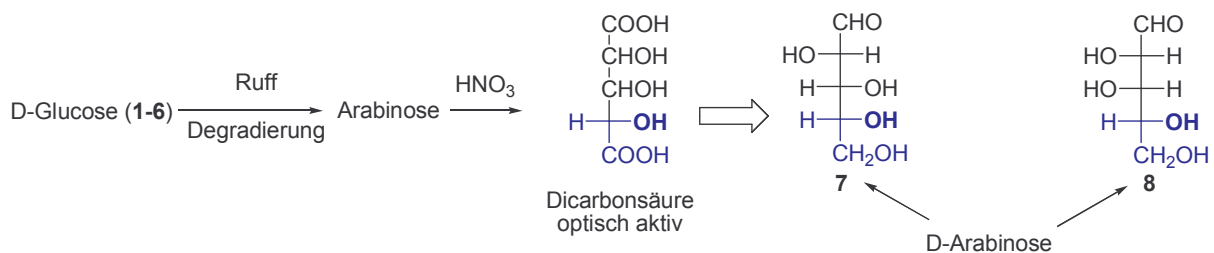
Später konnte man zeigen, dass Fischer die richtige Intuition gehabt hatte!

- Die Konfiguration vom C-5 Atom in (+)-Glucose ist die gleiche wie in D-(+)-Glycerinaldehyd. Also besitzt (+)-Glucose am C-5 Atom eine D-Konfiguration.

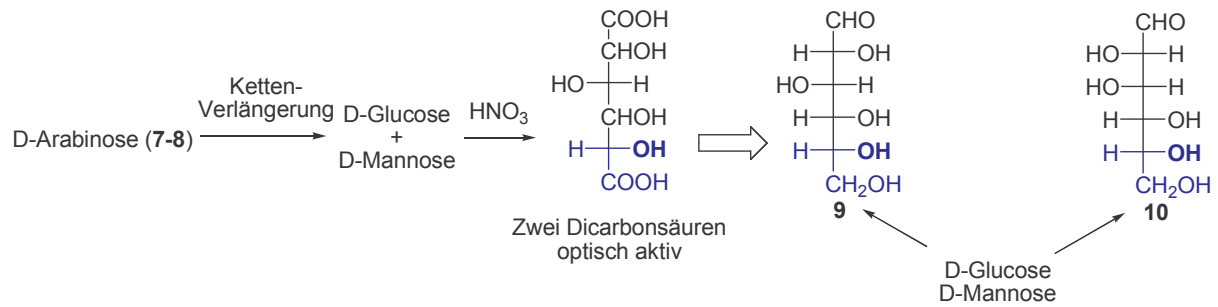
In seinem Labor fand Fischer heraus, (a) dass die Oxidation von Glucose zu einer optisch aktiven Carbonsäure führt. Das bedeutete, dass (+)-Glucose nur in den Strukturen **1** bis **6** vorliegen konnte, da die zwei anderen *meso*-Verbindungen ergeben hätten:



(b) Die Ruff Degradierung von (+)-Glucose führt zu (-)-Arabinose und dessen Oxidation zu einer optisch aktiven Carbonsäure. Das bedeutete, dass (-)-Arabinose nur die Strukturen **7** oder **8** besitzen konnte, da die zwei anderen *meso*-Verbindungen ergeben hätten:

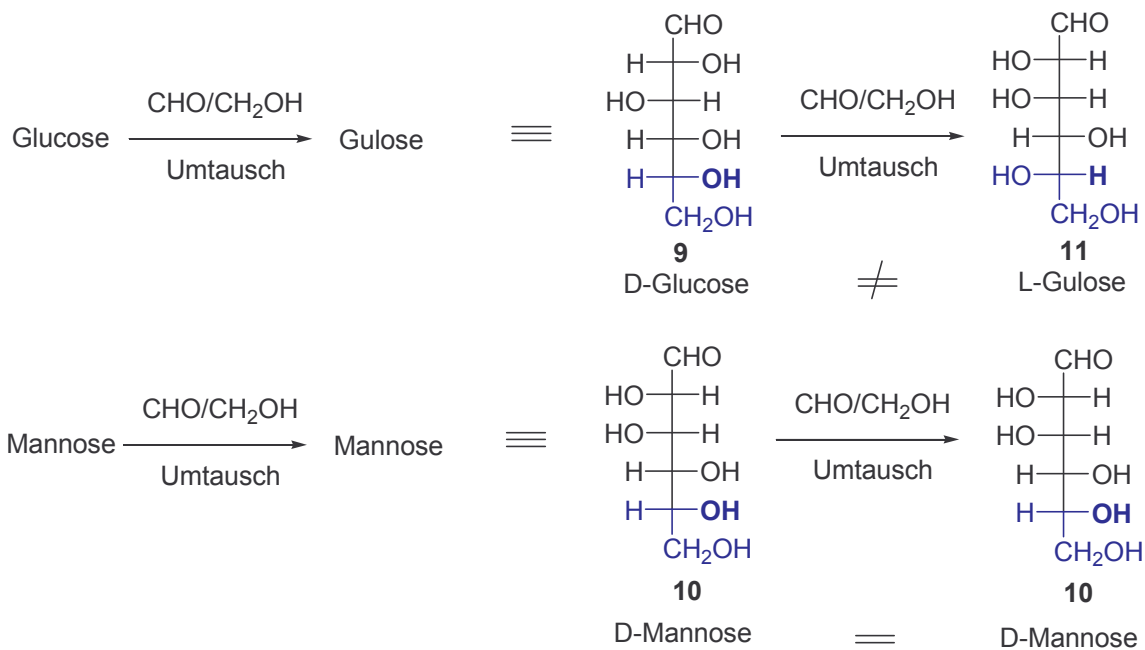


(c) Durch die Killiani-Fischer Reaktion wurde (-)-Arabinose zu (+)-Glucose und (+)-Mannose konvertiert. Diese zwei Hexosen konnten zu zwei unterschiedlichen optisch aktiven Carbonsäuren konvertiert werden. Das bedeutete, dass (+)-Glucose und (+)-Mannose die Strukturen **9** bzw. **10** hatten:



Aber welche Struktur gehört zu (+)-Glucose?

(d) Fischer wusste, dass der Umtausch von den CHO und CH₂OH Gruppen in (+)-Glucose in einem neuen Zucker, Gulose, resultiert. Derselbe Umtausch in Mannose bringt jedoch immer noch zu Mannose. Das bedeutete, dass nur Struktur **9** (+)-Glucose sein konnte, und die Struktur **10** (+)-Mannose zuzuordnen war, und dass Gulose und Glucose invertierte Konfigurationen am C-5 Atom enthielten:



2. Die Ringbildung der Monosaccharide, α - und β -Konfigurationen

Die Aldohexosen und Ketohehexosen liegen in Lösung als zyklische Halbacetale bzw. Halbketale vor:

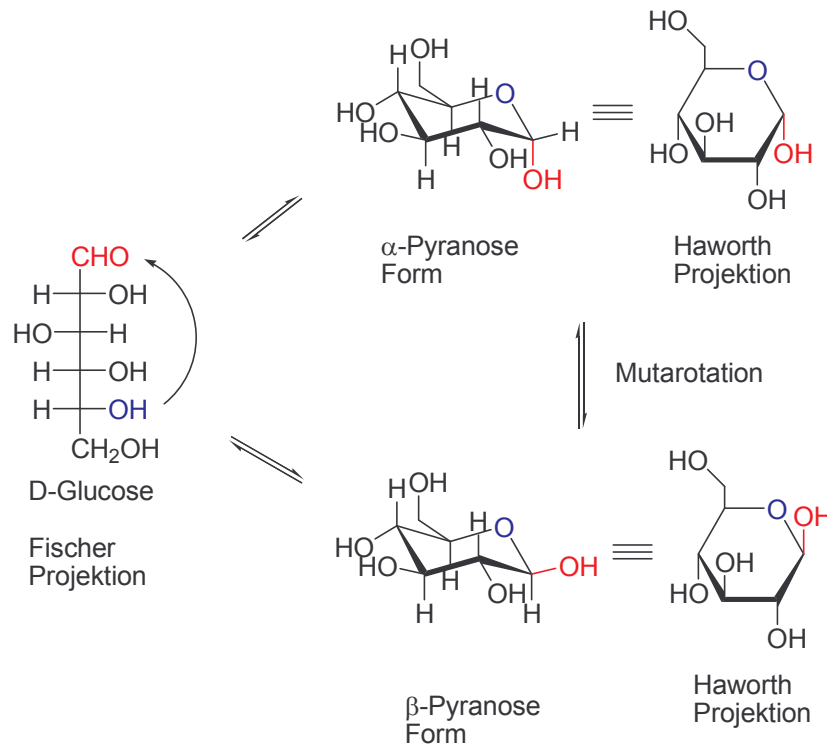
- Sechsgliedrige Ringe werden als Pyranosen bezeichnet.
- Fünfgliedrige Ringe werden als Furanosen bezeichnet.

Die Pyranosen und Furanosen werden mittels Haworth-Projektion oder mit der Sessel-Konformation für das Cyclohexan dargestellt.

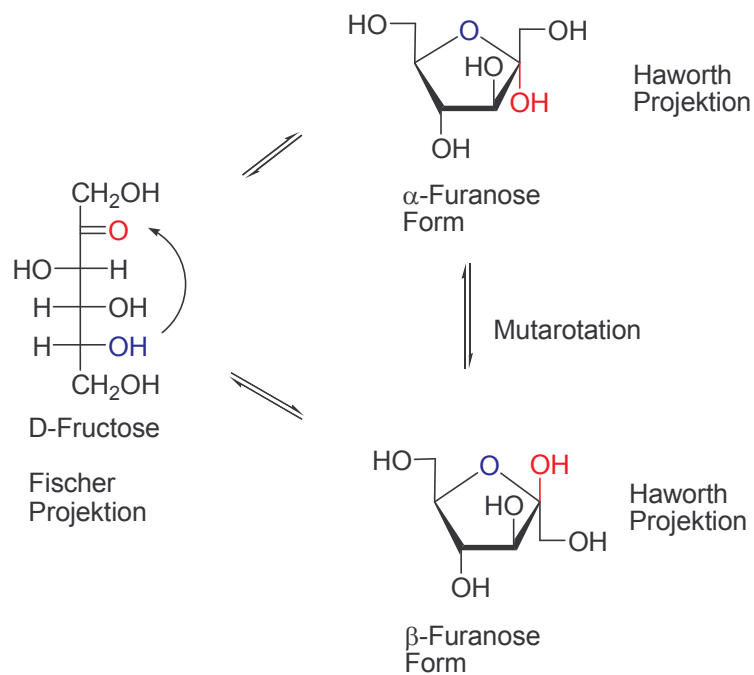
Bei der Ringbildung entsteht ein neues asymmetrisches Zentrum am C-1 bzw. C-2 Atom. Zeigt die OH-Gruppe in der Haworth-Projektion nach unten (axiale Position in der Sessel-Konformation), spricht man von einer α -Konfiguration, andernfalls von einer β -Konfiguration. Die α - und β -Isomere von einem Zucker unterscheiden sich nur in der Konfiguration an

einem C-Atom und werden als Anomere bezeichnet. α - und β -Anomere gehen leicht ineinander über (Mutarotation).

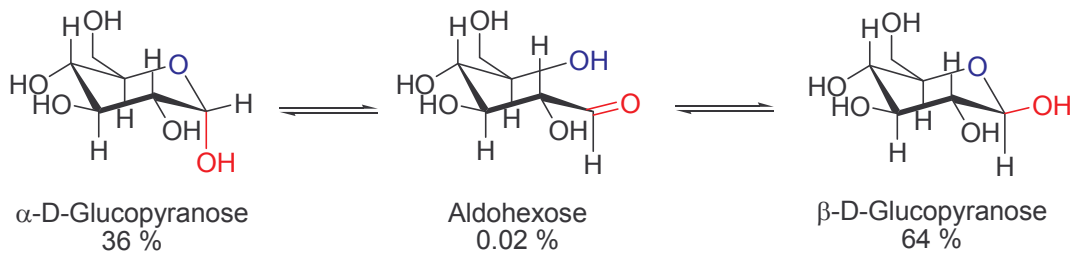
α - und β -D-Glucopyranose



α - und β -D-Fructofuranose



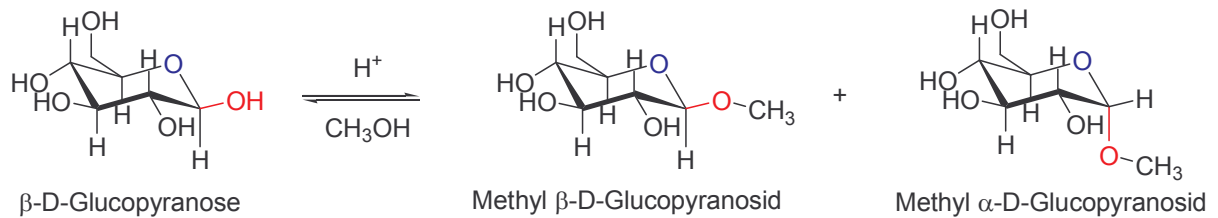
Mutarotation von D-Glucose



3. Reaktionen der Monosaccharide

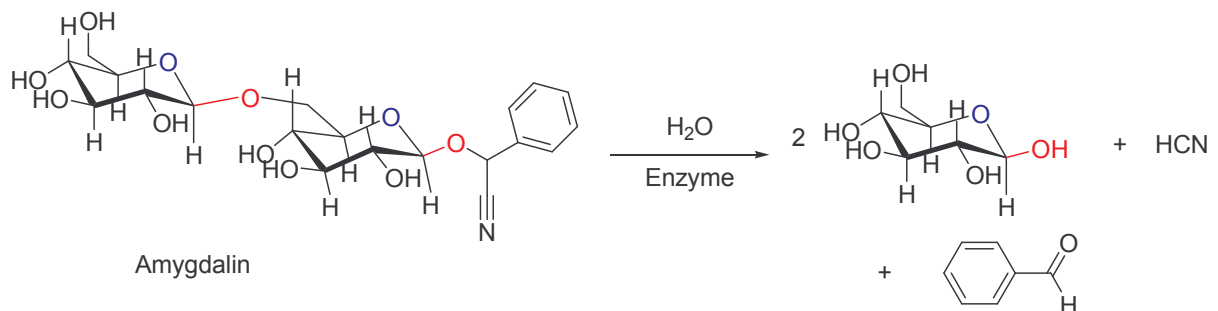
a) Bildung von Acetalen (Glycoside)

Die Hydroxy-Gruppe des Halbacetals besitzt eine unterschiedliche Reaktivität als die anderen OH-Gruppen. So wird das Halbacetal leicht zum Acetal konvertiert:



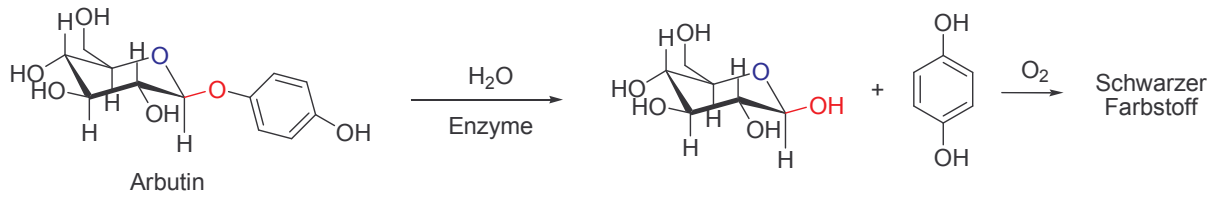
Glycoside sind Moleküle, bei denen ein Molekülteil (das sogenannte Aglykon) chemisch mit einem oder mehreren Zuckermolekülen verbunden ist. Der eigentliche Träger der Wirkung ist das Aglykon. Der chemisch gebundene Zucker bewirkt, dass sich das Glykosid besser in wässrigen Flüssigkeiten (z.B. Blut) löst als das reine Aglykon und somit besser vom Organismus aufgenommen (resorbiert) werden kann. Entsprechend erhöht sich auch die Wirkung. Einige Glykoside sind:

Amygdalin, ein cyanogenes Glykosid, in dem Blausäure (Cyanwasserstoff) chemisch gebunden ist. Diese Blausäure kann durch Einwirkung bestimmter Enzyme wieder freigesetzt werden. Blausäure ist sehr giftig und kann z.B. aus bitteren Mandeln freigesetzt werden. Für das typische Bittermandelaroma ist übrigens Benzaldehyd verantwortlich, eine ungiftige Chemikalie, die auch industriell für alle möglichen Zwecke hergestellt wird.

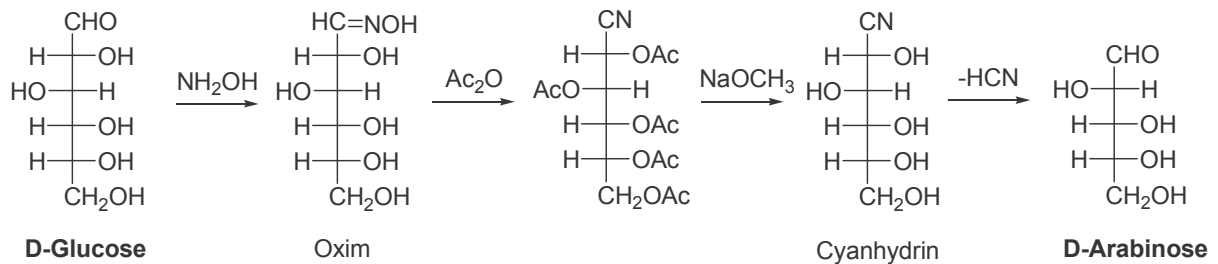
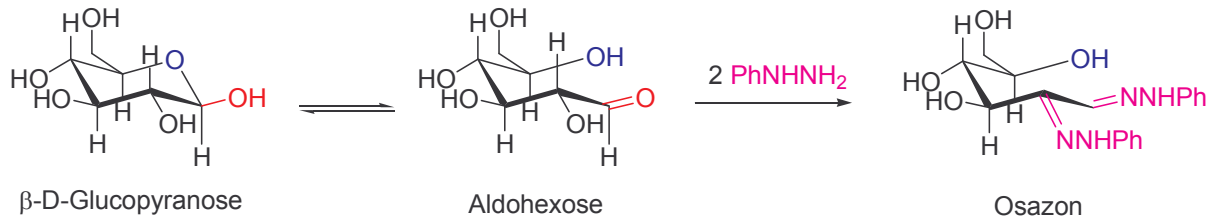


Arbutin ist ein Glykosid in dem Hydrochinon chemisch gebunden ist. Arbutin ist in Bärentrauben-, Preiselbeer- und Heidelbeerblättern enthalten. Hydrochinon kann

enzymatisch abgespalten und durch Luftoxidation zu einem schwarzen Farbstoff umgewandelt werden.

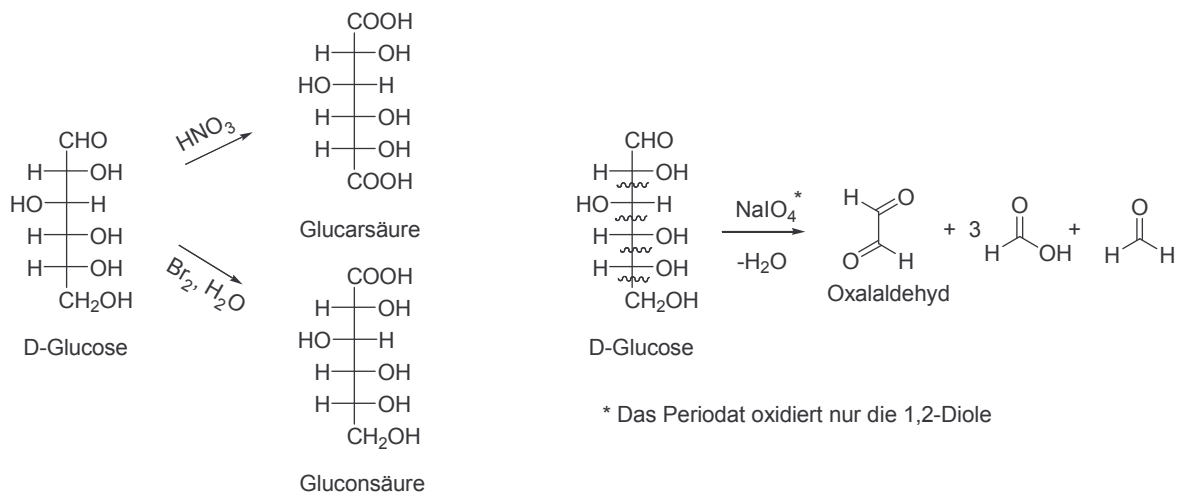


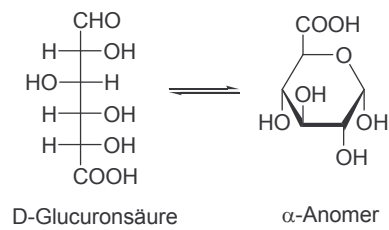
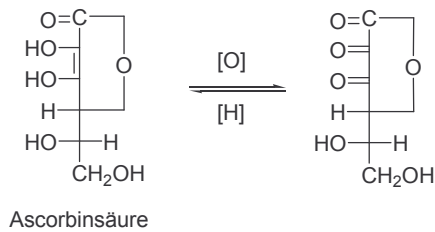
b) Bildung von Osazonen, Oximen und Cyanhydrinen



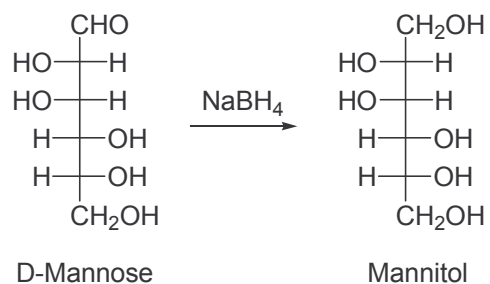
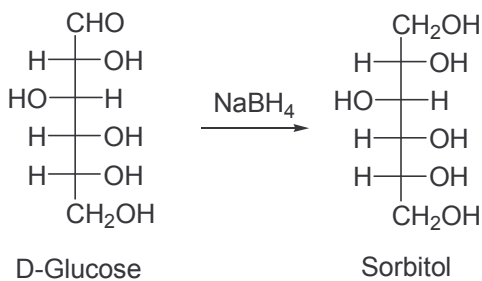
c) Oxidation

Die Aldosen und Ketosen sind, ähnlich wie α -Hydroxy-Aldehyde / -Ketone leicht oxidierbar:

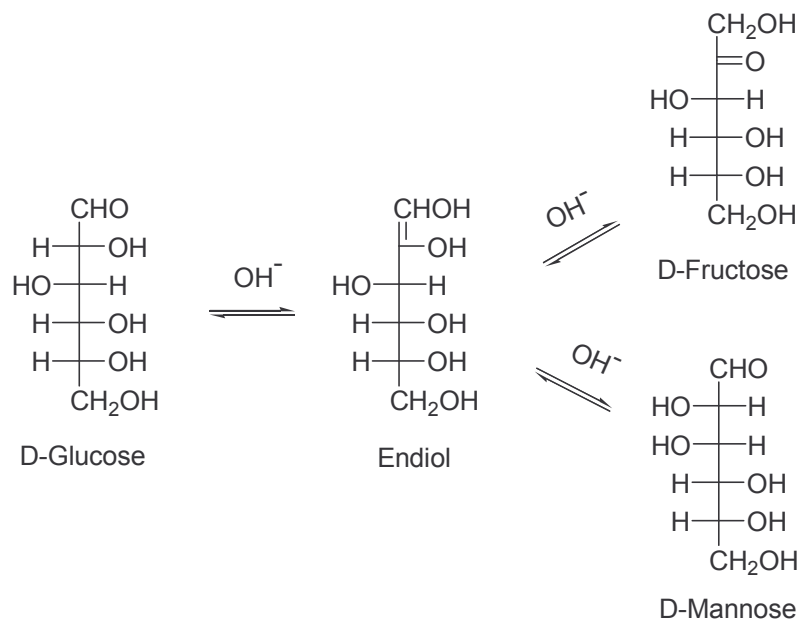


Ascorbinsäure (Vitamin C, Antioxidant) und Glucuronsäure**d) Reduktion**

Die CO-Gruppen der Aldosen und Ketosen können mit Natriumborhydrid oder durch katalytische Hydrogenation zu Hydroxy-Gruppen reduziert werden. Die entstehenden Polyhydroxylate kommen in Pflanzen reichlich vor (so sind z.B. Sorbitol und Mannitol in Algen und Obst vorhanden):

**e) Aldose-Ketose Isomerie**

Die Isomerie Glucose-Fructose wird von Basen katalysiert. Da in dem Endiol die Stereochemie am C-2 Atom verloren geht, können Isomere entstehen:



4. Unterteilung der Kohlenhydrate

4.1 Unterteilung nach Molekülgröße

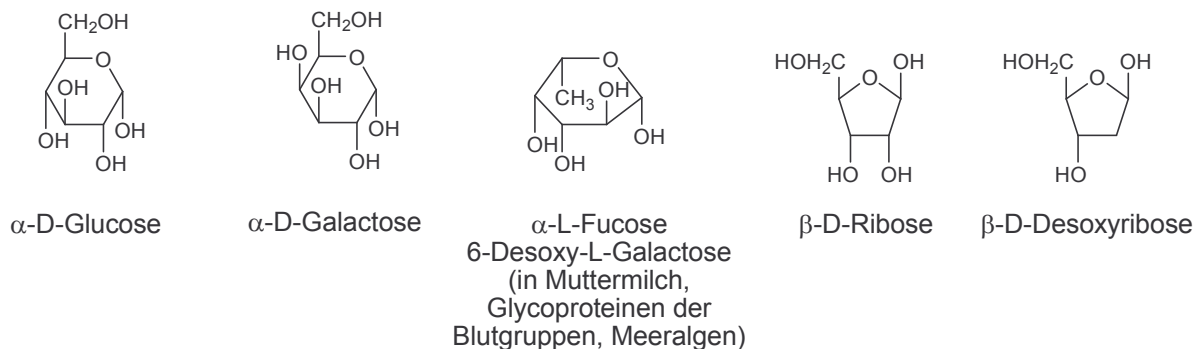
- **Monosaccharide:** eine Zuckereinheit (einfache Zucker)
- **Disaccharide:** zwei kovalent-gebundene Zuckereinheiten
- **Oligosaccharide:** drei bis zehn kovalent-gebundene Zuckereinheiten
- **Polysaccharide:** über zehn kovalent-gebundene Zuckereinheiten

4.2 Unterteilung nach biologischer Funktion

- **Nähr- und Reservestoffe:** Glucose (Traubenzucker), Glycogen, Stärke
- **Bau- und Gerüststoffe:** Cellulose, Chitin, Proteoglycane (Biomoleküle aus Polysacchariden (80-94 %) und Proteinen, die am Aufbau der extrazellulären Bindegewebsmatrix beteiligt sind und ein hohes Wasserbindungsvermögen besitzen).
- **Signal- und Informationsträger:** Glycoproteine (Proteine mit einem Kohlenhydratanteil in Form von Oligosacchariden).
- **Bestandteile der Erbsubstanz:** Desoxyribose in der DNS und Ribose in der RNS.

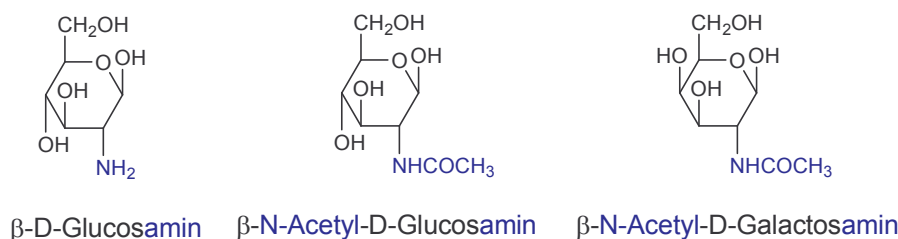
5. Monosaccharide

5.1. Einige Beispiele:



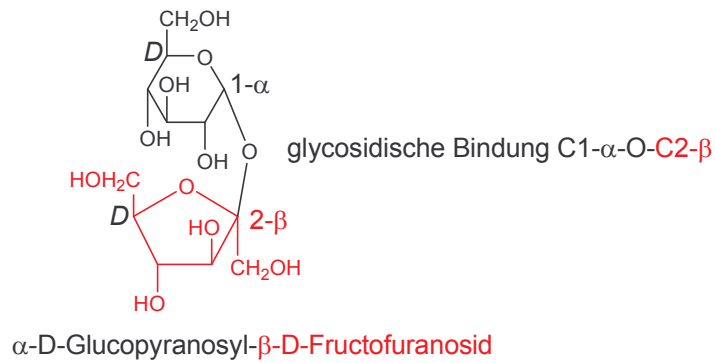
5.2 Derivate der Monosaccharide

Aminozucker und acetylierte Aminozucker

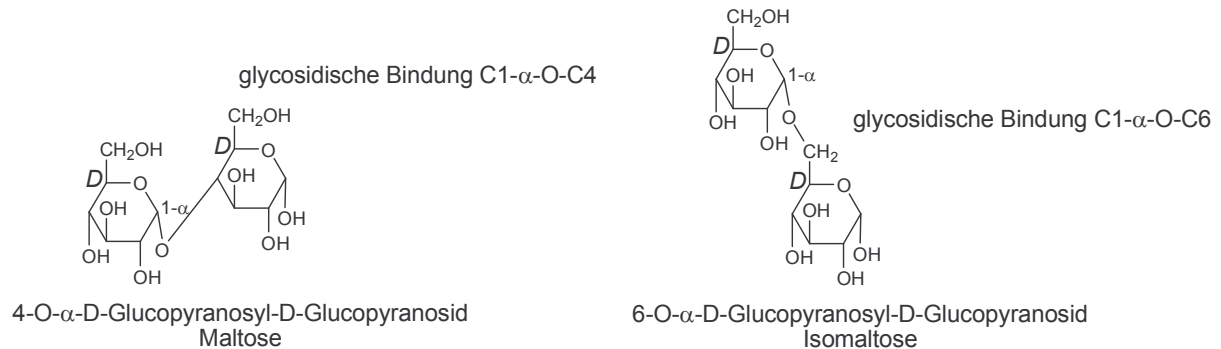


6. Disaccharide

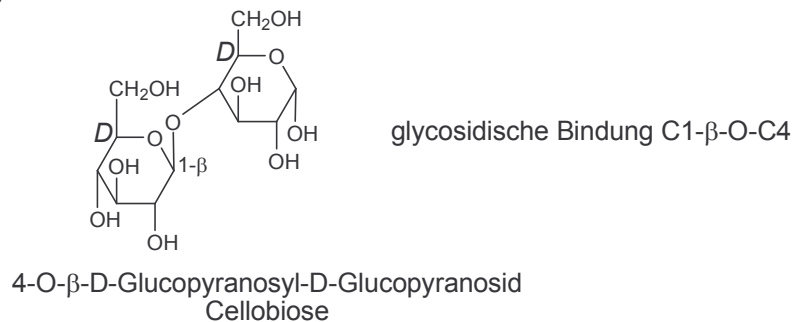
a) **Saccharose:** besteht aus α -D-Glucose und β -D-Fructose. Sie zeigt keine Mutarotation und lässt sich nicht leicht oxidieren.



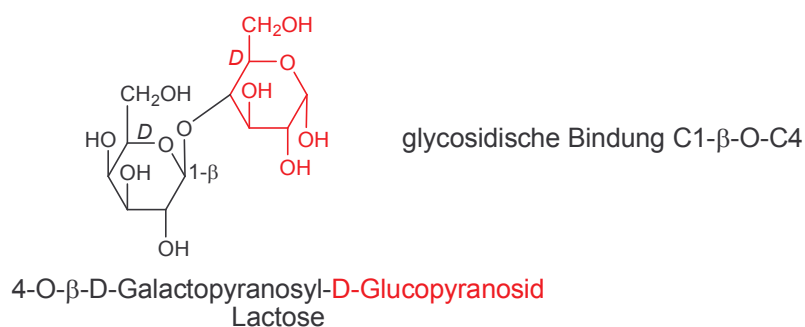
b) Maltose: besteht aus zwei Einheiten D-Glucose und kann durch enzymatische oder säurekatalysierte Partiellehydrolyse der Stärke erhalten werden. Maltose zeigt Mutarotation und ist leicht oxidierbar.



c) Cellobiose: besteht aus zwei D-Glucose-Einheiten und kann durch enzymatische oder säurekatalysierte Partiellehydrolyse der Cellulose erhalten werden. Sie zeigt Mutarotation und ist leicht oxidierbar. Der Unterschied zwischen Cellobiose und Maltose liegt in der C1-Anomerie (α in Maltose und β in Cellobiose). Dieser Unterschied ist sehr wichtig, da er von den Enzymen erkannt wird: so hydrolysiert z.B. das Enzym α -Glucosidase (Maltase) ausschließlich die α -Bindung, während das Enzym β -Glucosidase nur die β -Bindung der Glucose hydrolysiert.

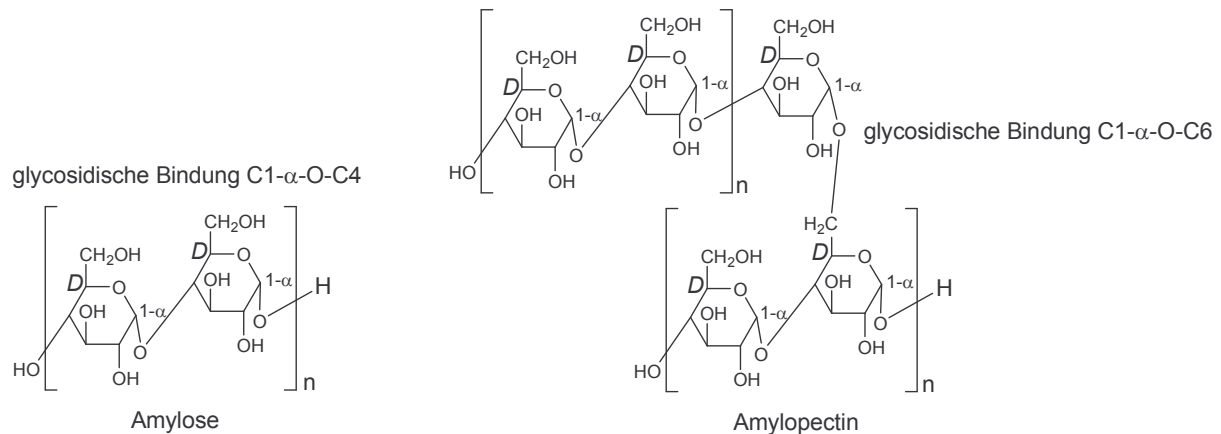


d) Lactose: besteht aus D-Glucose und D-Galactose.



7. Polysaccharide

a) Stärke: besteht aus α -D-Glucose. Diese Untereinheiten bilden lineare (Amylose, bis zu 300 Zuckereinheiten), aber auch verzweigte (Amylopectin, bis zu 1000 Zuckereinheiten) Ketten. Stärke ist die Kohlenhydratreserve der Pflanzen. Amylose ist im Gegensatz zu Amylopectin im warmen Wasser löslich. Durch partielle Hydrolyse von Amylopectin erhält man Isomaltose. Im Durchschnitt verzweigt sich die Amylopectinkette jeweils nach 25 Zuckereinheiten.

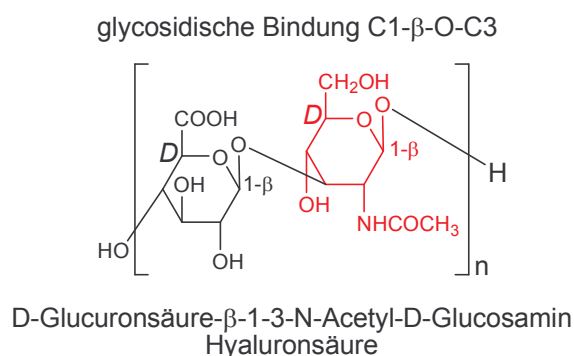


b) Glycogen: besteht aus einer verzweigten Kette von bis zu 100000 α -D-Glucose-Einheiten. Eine Verzweigung tritt im Mittel alle acht bis zehn Einheiten auf. Glycogen ist die Kohlenhydratreserve des Menschen und wird in Leber und Muskulatur gespeichert.

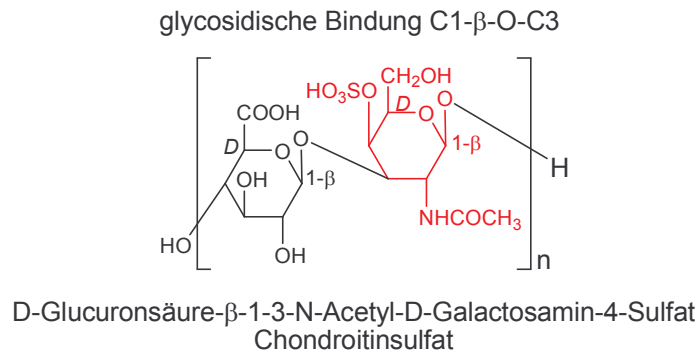
c) Cellulose: besteht aus einer unverzweigten Kette von bis zu 100000 β -D-Glucose-Einheiten. Cellulosefasern können bis zu 8 mm lang sein, sind wasserunlöslich und unempfindlich gegenüber Hydrolyse. Die Menschen besitzen keine Enzyme, die die glycosidische β -Bindung der Glucose hydrolysieren könnten. 50% der pflanzlichen Zellwände bestehen aus Cellulose, in Baumwollfasern liegt der Celluloseanteil sogar bei 98%.

Die chemische Modifizierung der Hydroxygruppen der Cellulose führt zu folgenden Cellulose-Derivaten: durch eine Nitrierung entsteht Celluloid, durch Acetylierung bekommt man die Textilfaser Rayon-Acetat, durch Behandlung mit NaOH/CS₂ bekommt man Cellulose-Xanthat, auch als Viskose bezeichnet. Viskose kann nach Behandlung mit H₂O/H₂SO₄ zu Rayon-Viskose bzw. Cellophan umgewandelt werden.

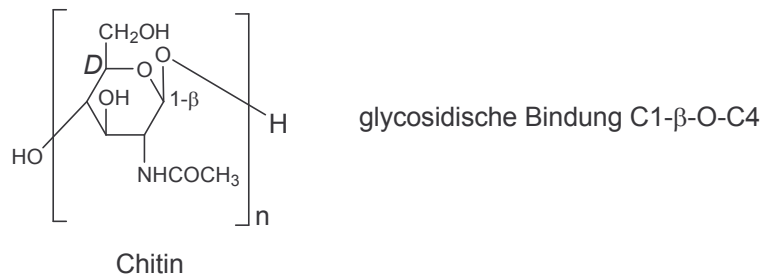
d) Hyaluronsäure: besteht aus Disaccharideinheiten, die aus D-Glucuronsäure und β -D-Glucosamin bestehen. Hyaluronsäure ist ein Bestandteil des Bindegewebes, der Synovialflüssigkeit, des Knorpels und des Glaskörpers des Auges.



e) Chondroitinsulfat: besteht aus Disaccharideinheiten aus D-Glucuronsäure und β -D-Galactosamin. Es ist ein Bestandteil des Knorpels.



f) Chitin: besteht aus N-Acetyl- β -D-Glucosamin. Chitin ist Bestandteil des Exoskeletts von Muscheln und Insekten.



7. Metabolismus der Kohlenhydrate

a) Verdauung und Aufnahme (Resorption)

Die Verdauung der Kohlenhydrate beginnt im Mund, wo die glycosidischen α -Bindungen in Stärke und Glycogen abgespalten werden. Man bekommt Kohlenhydratbruchstücke verschiedener Größe (Dextrine) und Maltose, deren Spaltung zu Monosacchariden im Darm weitergeführt wird. Diese werden dann von den Darmzellen aufgenommen und über das Blut zur Leber transportiert.

b) Abbau der Glucose: Glycolyse

Die Glycolyse - nach ihren Entdeckern auch Embden-Meyerhoff-Weg genannt - verläuft bei fast allen Organismen im Zellplasma. Die Enzyme der Glycolyse sind nicht membrangebunden, sondern liegen frei im Plasma vor.

Der erste Schritt der Glycolyse ist die Übertragung eines Phosphat-Restes auf die Glucose. Das katalysierende Enzym heißt Hexokinase (oder Glukokinase in den Leberzellen) und kann durch das Reaktionsprodukt Glucose-6-Phosphat allosterisch gehemmt werden.

Der zweite Schritt ist die Umwandlung von Glucose-6-Phosphat in Fructose-6-Phosphat. Das katalysierende Enzym ist die Glucose-6-Phosphat-Isomerase. Diese Umwandlung Glucose/Fructose ist notwendig, um ein Molekül zu bekommen, das zwei Phosphatgruppen enthalten kann (Glucose kann nur eine Phosphatgruppe am C6-Atom tragen. Die Fructose dagegen kann zwei Phosphatgruppen am C1- und am C6-Atom tragen).

Im dritten Schritt wird das Fructose-6-Phosphat noch einmal phosphoryliert. Das katalysierende Enzym heißt Phosphofructokinase und kann durch ADP aktiviert sowie durch ATP und Fettsäuren gehemmt werden.

Im vierten Schritt wird das Fructose-1,6-diphosphat in ein Glycerinaldehyd-Phosphat- und ein Dihydroxyaceton-Phosphat-Molekül gespalten. Die Reaktion wird durch das Enzym Aldolase katalysiert.

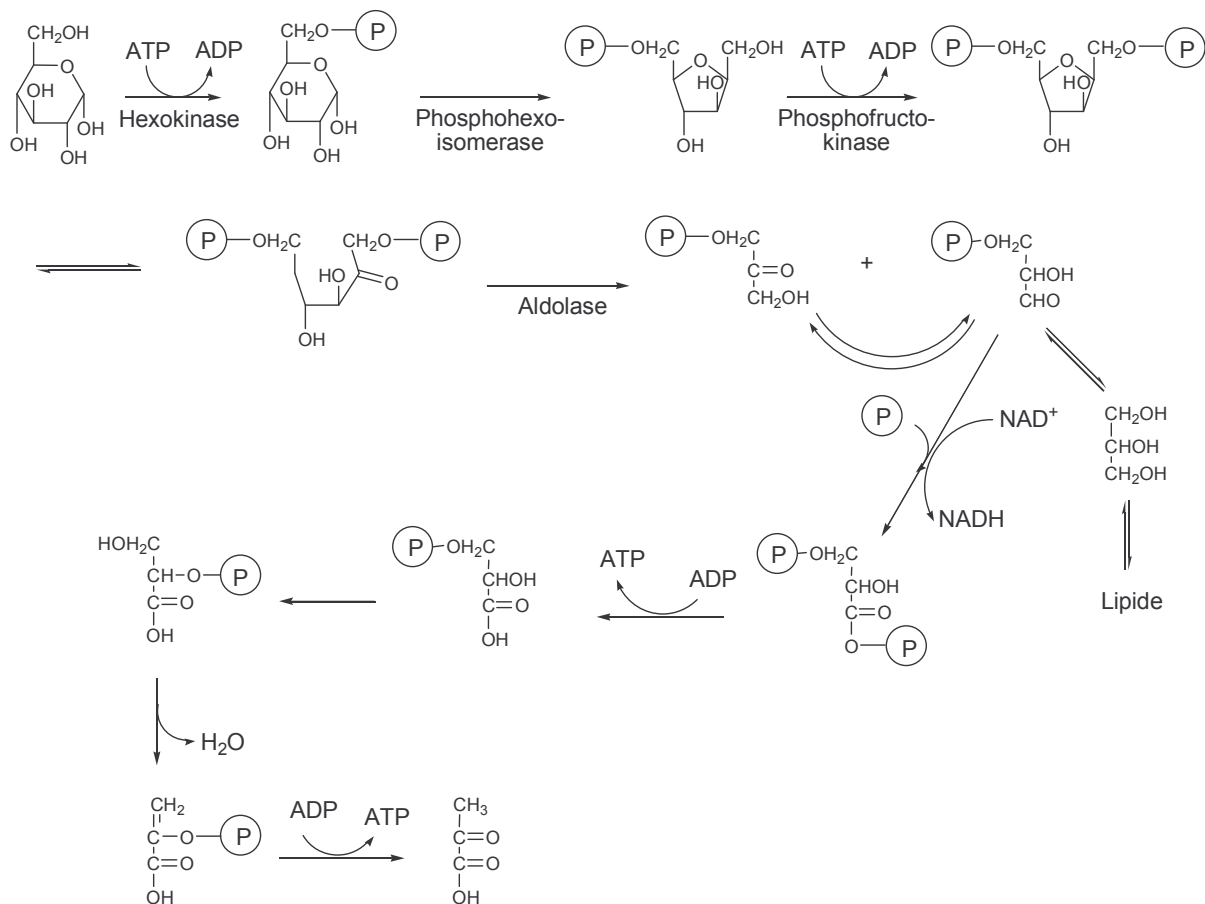
Im fünften Schritt wird das Glycerinaldehyd-Phosphat zu Glycerat-3-phosphat oxidiert und das NAD^+ zu NADH reduziert.

Im sechsten Schritt lagert sich das Glycerat-3-Phosphat in das isomere Glycerat-2-Phosphat um.

Im siebten Schritt findet die Abspaltung von Wasser statt.

Im neunten Schritt entsteht das Endprodukt der Glycolyse, das Pyruvat. Die Pyruvatkinase, das Enzym, welches diesen Schritt katalysiert, wird durch Fructose-1,6-diphosphat aktiviert und durch Citrat (ein sehr wichtiges Zwischenprodukt der aeroben Glucose-Oxidation) gehemmt. Weiterhin wird das Enzym durch Kalium- und Magnesiumionen aktiviert und durch Calciumionen, ATP und Fettsäuren gehemmt.

Insgesamt wurden aus einem Glucose-Molekül zwei Pyruvat Moleküle hergestellt, dabei wurden gleichzeitig jeweils zwei ATP und NADH Moleküle gewonnen.



Unter anaeroben Bedingungen wird Pyruvat in Lactat umgewandelt:

