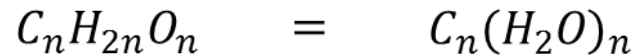


Kohlenhydrate

Ein Teil der Folien wurde freundlicherweise von Dr. Stefan Mogk, IFIB, zur Verfügung gestellt.

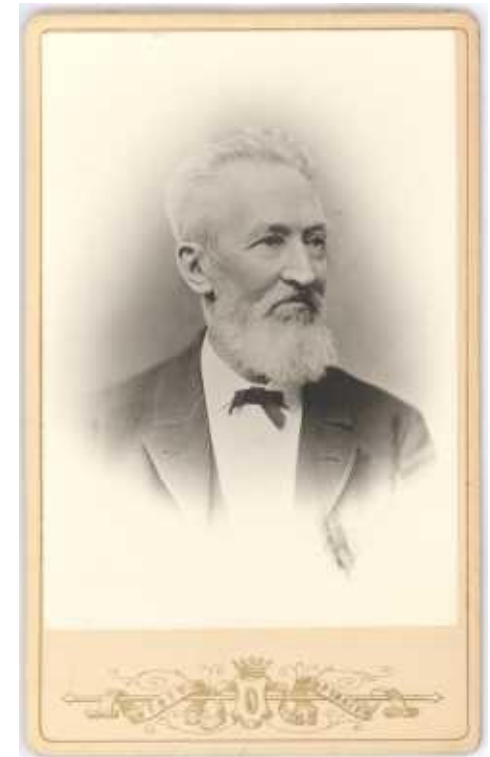
Kohlenhydrate oder Saccharide haben häufig die Summenformel



und wurden deshalb 1844 von Carl Schmidt als „hydratisierter Kohlenstoff“ beschrieben.

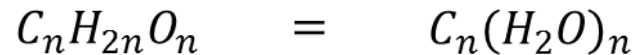
Heute sind auch viele Modifikationen bekannt, die Heteroatome wie Stickstoff oder Schwefel enthalten und somit von dieser allgemeinen Summenformel abweichen.

Andersherum zählen nicht alle Stoffe, die obiger Summenformel entsprechen zu den Kohlenhydraten.



Carl Schmidt
1822-1894

Kohlenhydrate oder Saccharide haben häufig die Summenformel

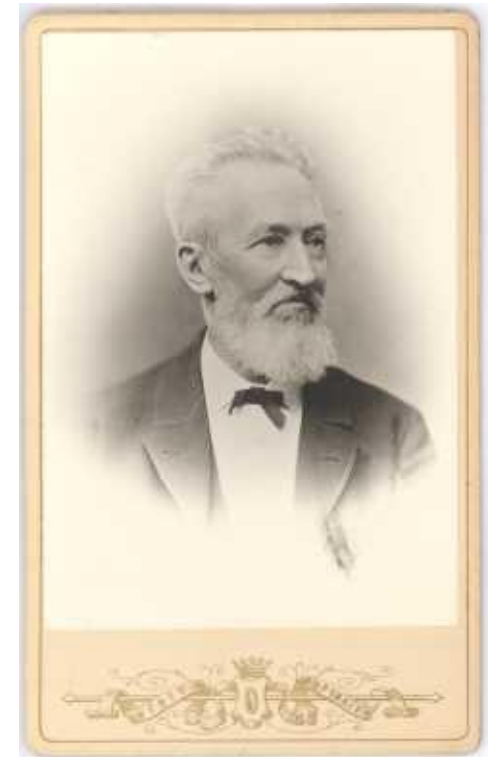


und wurden deshalb 1844 von Carl Schmidt als „hydratisierter Kohlenstoff“ beschrieben.

Heute sind auch viele Modifikationen bekannt, die Heteroatome wie Stickstoff oder Schwefel enthalten und somit von dieser allgemeinen Summenformel abweichen.

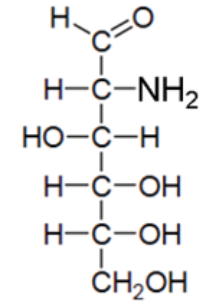
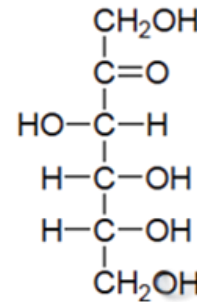
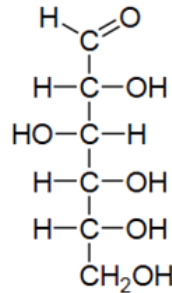
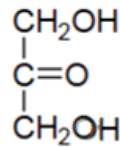
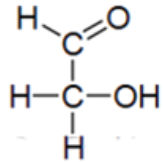
Definition Heute:

- Aldehyd- oder Ketogruppe
 - Mindestens zwei Hydroxygruppen
- Polyhydroxyaldehyde / -ketone



Carl Schmidt
1822-1894

Beispiele:



Glycolaldehyd

Dihydroxyaceton

Glucose

Fructose

Glucosamin

Aldehyd,
Polyalkohol
 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$
Kohlenhydrat

Keton,
2-wertiger Alk.
 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$
Kohlenhydrat

Aldehyd,
Polyalkohol
 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$
Kohlenhydrat

Keton,
Polyalkohol
 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$
Kohlenhydrat

Aldehyd,
Polyalkohol
 ~~$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$~~
Kohlenhydrat

Glucose-
Derivat

Definition Heute:

- Aldehyd- oder Ketogruppe
 - Mindestens zwei Hydroxygruppen
- Polyhydroxyaldehyde / -ketone



Die Aufklärung von Struktur und Funktion der Kohlenhydrate hinkte der Erforschung der Nukleinsäuren / Proteine lange hinterher:

- **KH-Verbindungen sind sehr heterogen und einer physikalisch-chemischen Charakterisierung nicht leicht zugänglich.**
- **KH sind nicht genetisch determiniert. Sie entstehen allein durch sequentielle Syntheseschritte spezifischer Enzyme.**
- **KH erfüllen meist passive Funktionen in einer Zelle, so dass Tests zur Messung der biologischen „Aktivität“ nur schwer zu entwickeln waren.**

It is hardly surprising that much of the early biochemical research was concerned with the study of proteins:

Proteins form the class of biological macromolecules that have the most well-defined physico-chemical properties and consequently are generally easier to isolate and characterize than nucleic acids, polysaccharides or lipids.

Furthermore, proteins, particularly in the forms of enzymes, have an obvious biochemical function. The central role that proteins play in biological processes has therefore been recognized since the earliest days of biochemistry.

In contrast, the task of nucleic acids in the transmission and expression of genetic information was not realized until the late 1940s, the role of lipids in biological membranes was not appreciated until the 1960s, and the biological functions of polysaccharides are still somewhat mysterious.



Donald and Judith Voet, 1990

Funktionen von Kohlenhydraten

- Brennstoffe und Energiespeicher(Glucose, Saccharose, Glykogen)
- Strukturelemente (Cellulose)
- Bausteine in DNA und RNA (Ribose, Desoxyribose)
- Bestandteil von Glykoproteinen und Glykolipiden (Blutgruppensubstanzen, Glykophorin)
- Zell-Zell-Erkennung an Zelloberflächen (Befruchtung)

Kohlenhydrate lassen sich aufgrund ihrer Komplexität einteilen:

- **Monosaccharide**

- Disaccharide

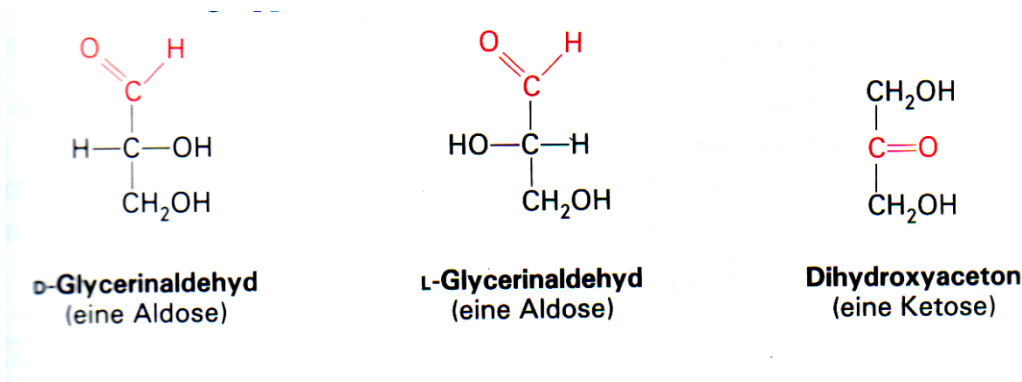
- Polysaccharide

→ **Monosaccharide** unterteilt man nach der Anzahl ihrer C-

Atome: **Triosen**, Tetrosen, Pentosen....

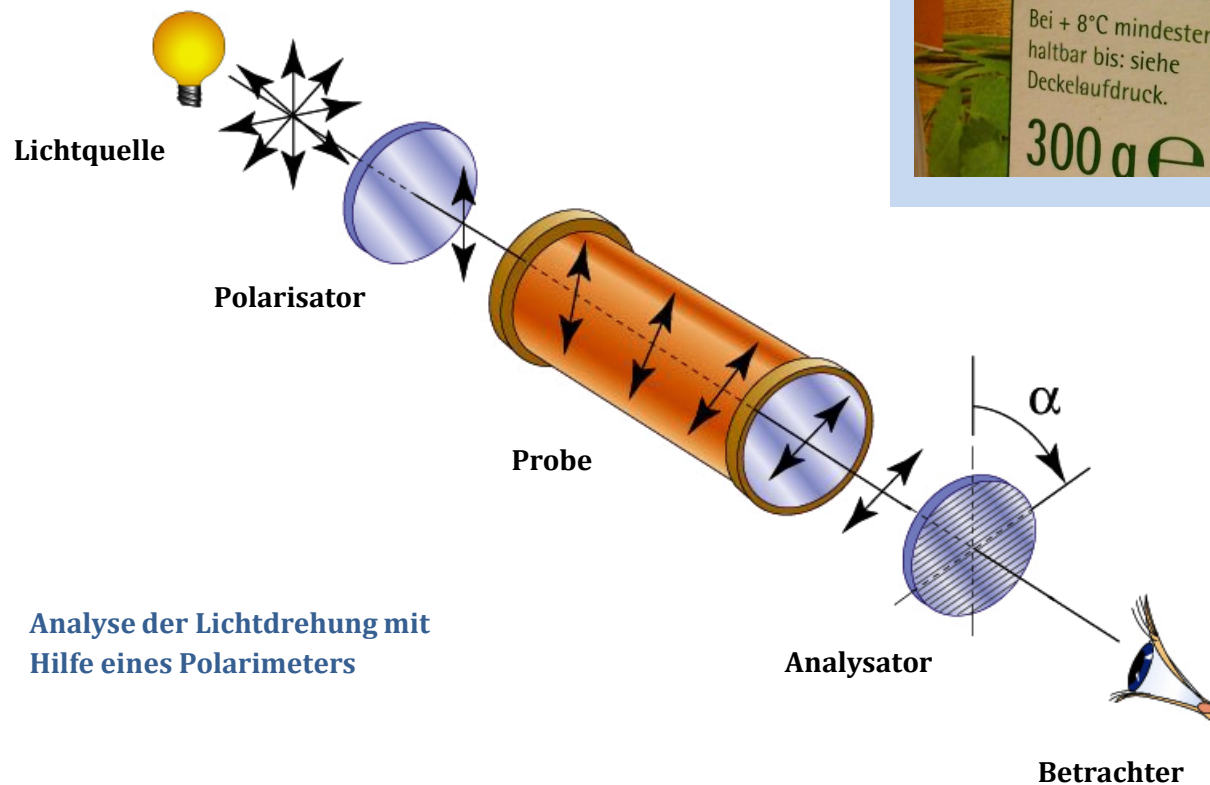
....und der Natur ihrer funktionellen Gruppe: **Aldosen**
bzw. **Ketosen**

Die einfachsten **Triosen**:



D- und L-Form = Enantiomere

**Spiegelbildliche (enantiomere) Moleküle drehen
linear polarisiertes Licht in unterschiedliche Richtung**



Analyse der Lichtdrehung mit
Hilfe eines Polarimeters

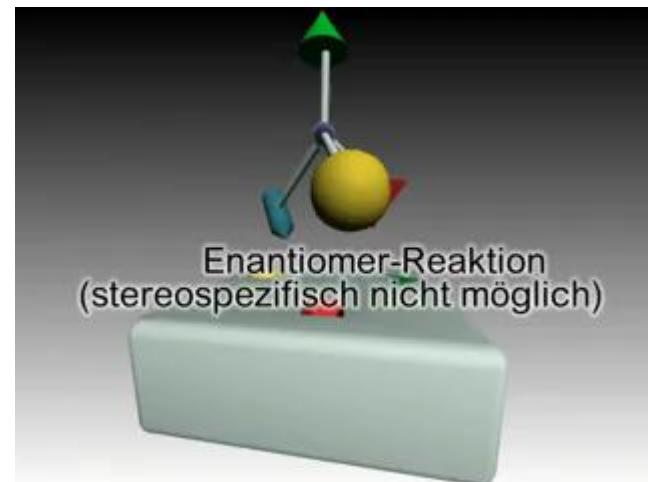
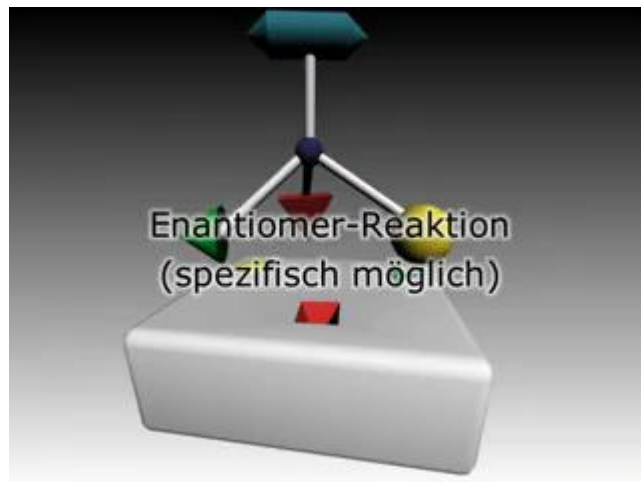


Lichtdrehung:

rechtsherum (+)

Linksherum (-)

Spiegelbildliche (enantiomere) Moleküle können
nur in einer Form mit einem Enzym wechselwirken.



**Spiegelbildliche (enantiomere) Moleküle können
nur in einer Form mit einem Enzym wechselwirken.**

Beispiele:

→ Milchsäure im Joghurt



**Rechtsdrehende L(+) Milchsäure wird vom Organismus
verstoffwechselt.**

**Linksdrehende D(-) Milchsäure dagegen reichert sich im
Blut an und begünstigt eine Azidose.**

**Spiegelbildliche (enantiomere) Moleküle können
nur in einer Form mit einem Enzym wechselwirken.**

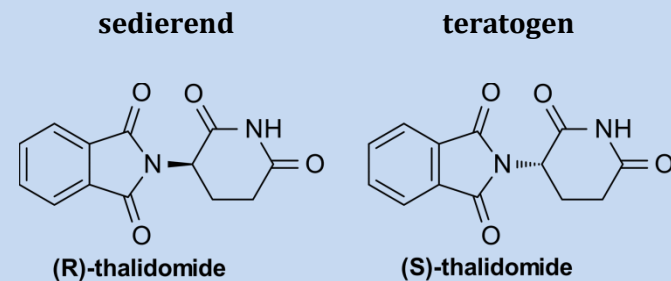
Beispiele:

→ Contergan-Skandal, 1950/60
Wirkstoff Thalidomid gegen Schwangerschaftsübelkeit

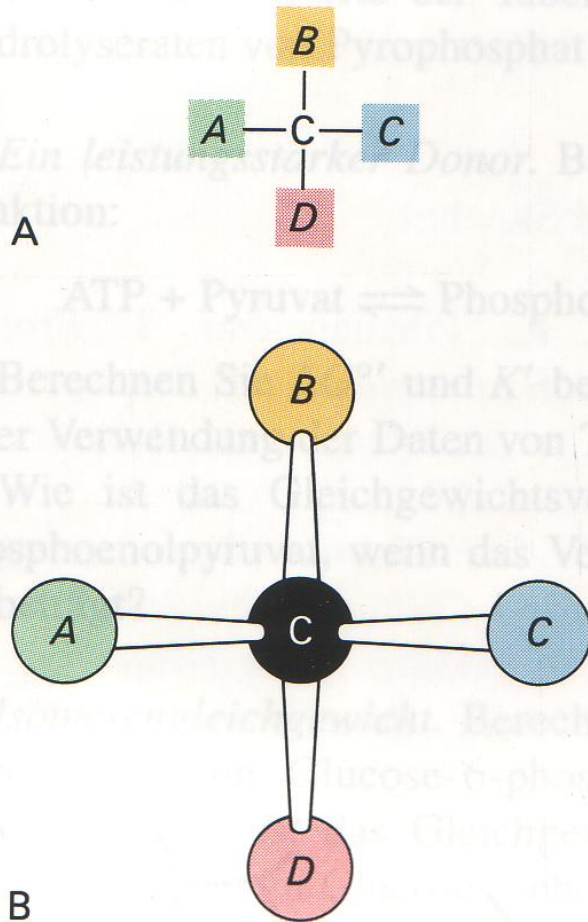
Bei chemischen Synthesen (Medikamente!) entstehen oft beide enantiomere Formen eines Wirkstoffes. Man spricht von einem **racemischen Gemisch**.

Oft ist nur ein Enantiomer therapeutisch wirksam.

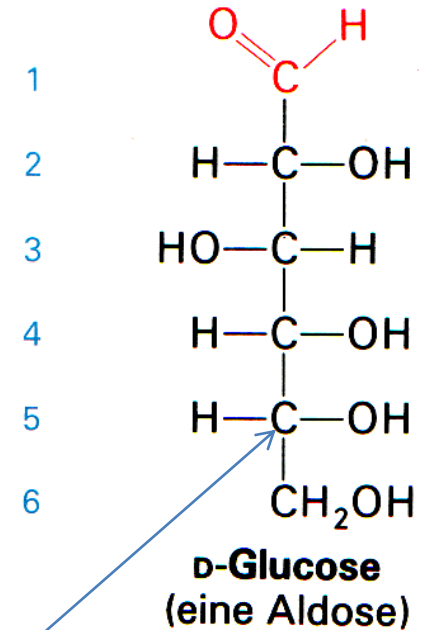
Im schlimmsten Fall ist das andere Enantiomer für
Nebenwirkungen verantwortlich oder wirkt gar toxisch.



Zuordnung zu einer sterischen Reihe bei mehreren asymmetrischen C-Atomen



Fischer-Projektion



Das unterste asymmetrische C-Atom ist für die Zuordnung zu einer sterischen Reihe zuständig !

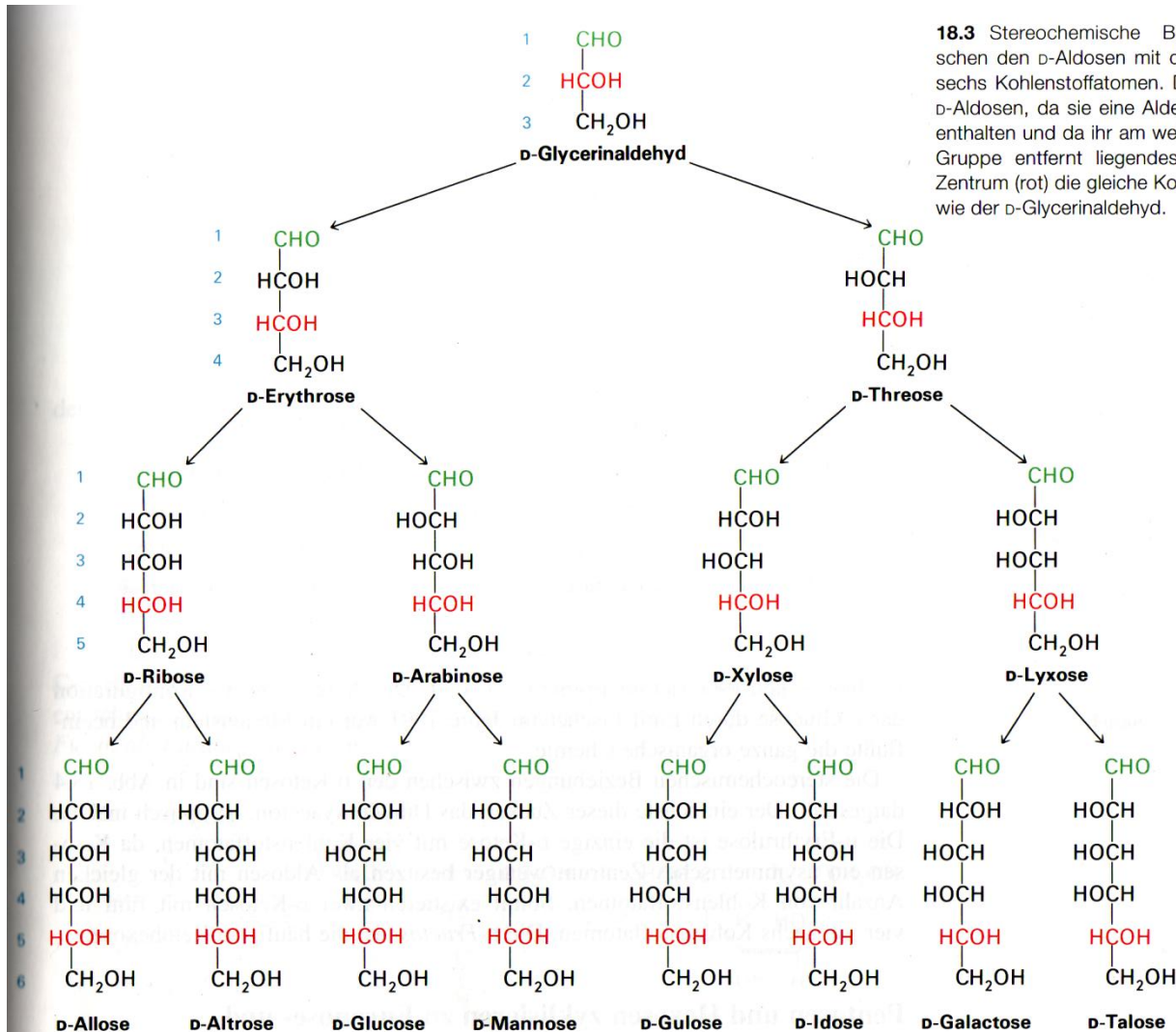
Monosaccharide lassen sich auch aufgrund ihrer funktionellen Gruppe einteilen:

- Aldosen

- Ketosen

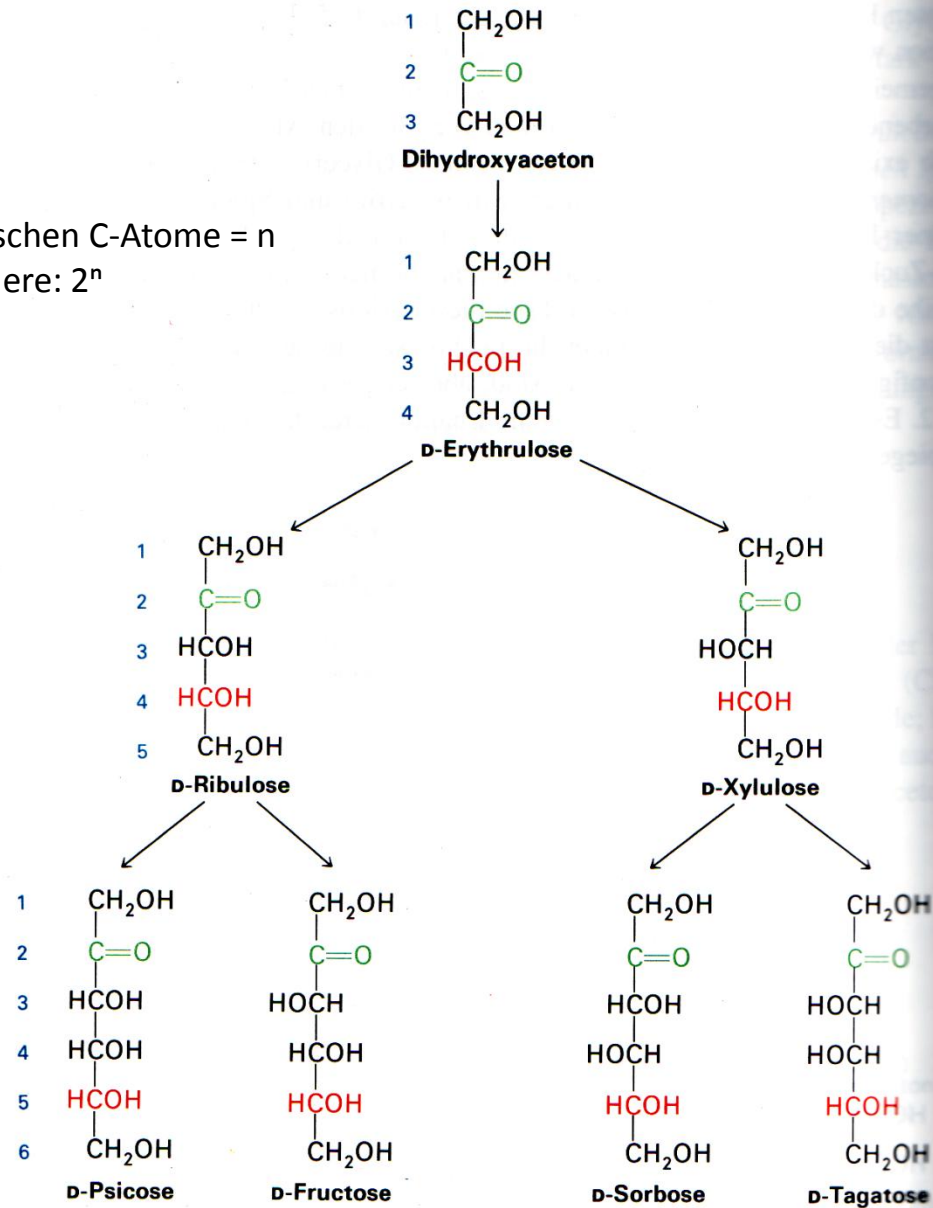
Aldosen

Anzahl der asymmetrischen C-Atome = n
Anzahl der Stereoisomere: 2^n

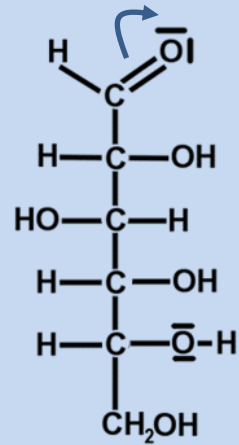


Ketosen

Anzahl der asymmetrischen C-Atome = n
Anzahl der Stereoisomere: 2^n

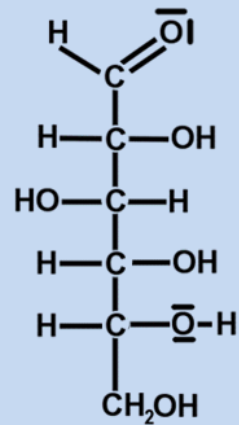


Aldosen bilden in wässriger Lösung Halbacetale:

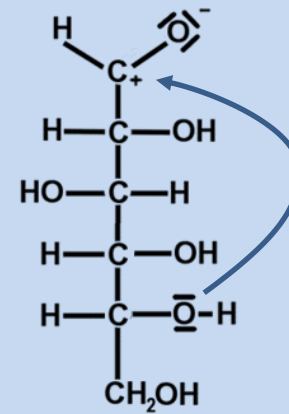


D-Glucose
(offenkettig)

Aldosen bilden in wässriger Lösung Halbacetale:



D-Glucose
(offenkettig)

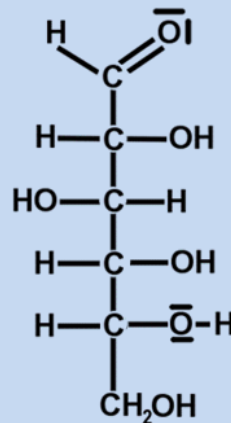


Aldosen bilden in wässriger Lösung Halbacetale:

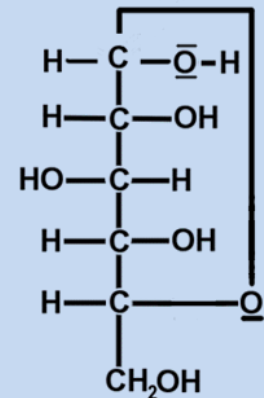
Das freie Elektronenpaar am Sauerstoff greift den positiv polarisierten Kohlenstoff nucleophil an.

Da die Carbonylfunktion **planar** ist, kann dieser Angriff **von beiden Seiten** erfolgen.

Es entsteht ein zusätzliches Chiralitätszentrum (**anomeres Zentrum**) mit vier unterschiedlichen Substituenten !

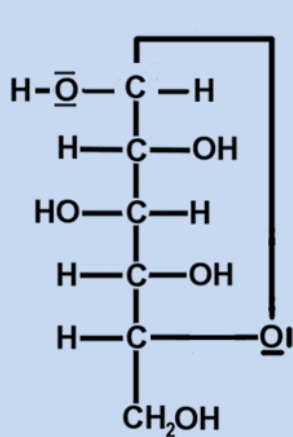


D-Glucose
(offenkettig)

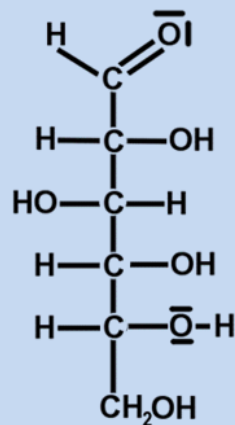


α -D-Glucose
(Halbacetalform)

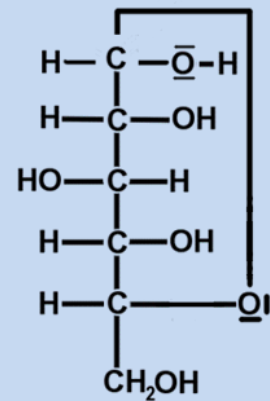
Aldosen bilden in wässriger Lösung Halbacetale:



β-D-Glucose
(Halbacetalform)

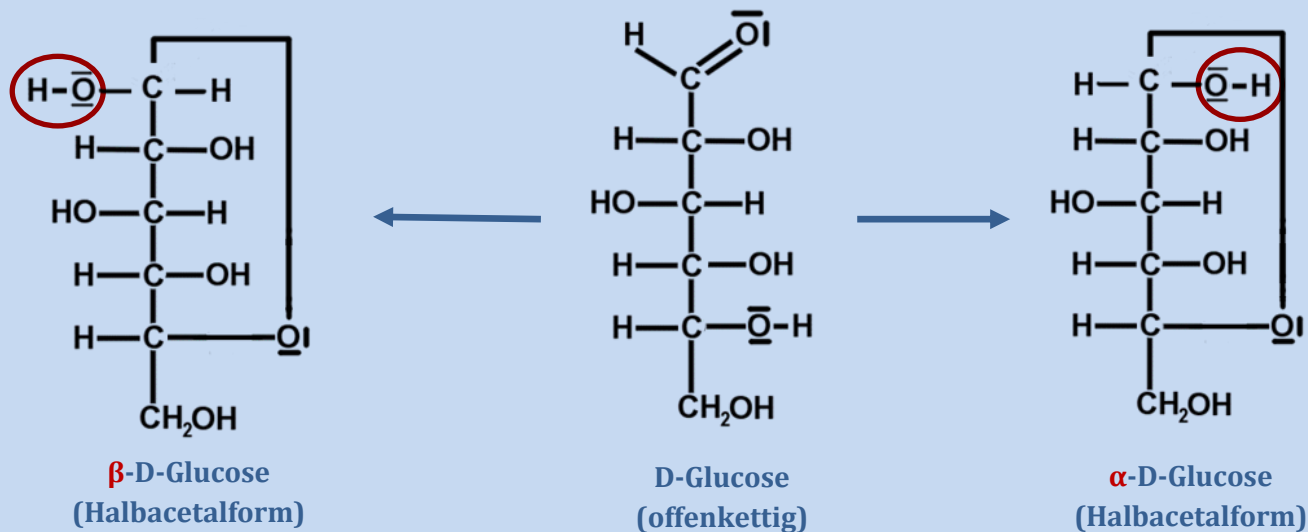


D-Glucose
(offenkettig)

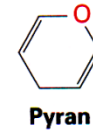
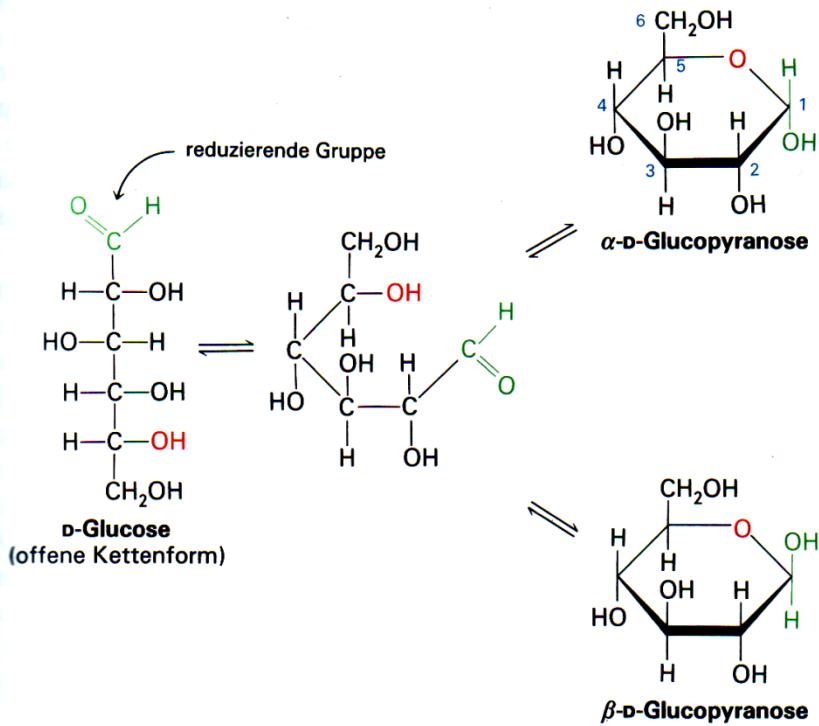


α-D-Glucose
(Halbacetalform)

Aldosen bilden in wässriger Lösung Halbacetale:



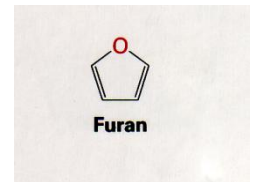
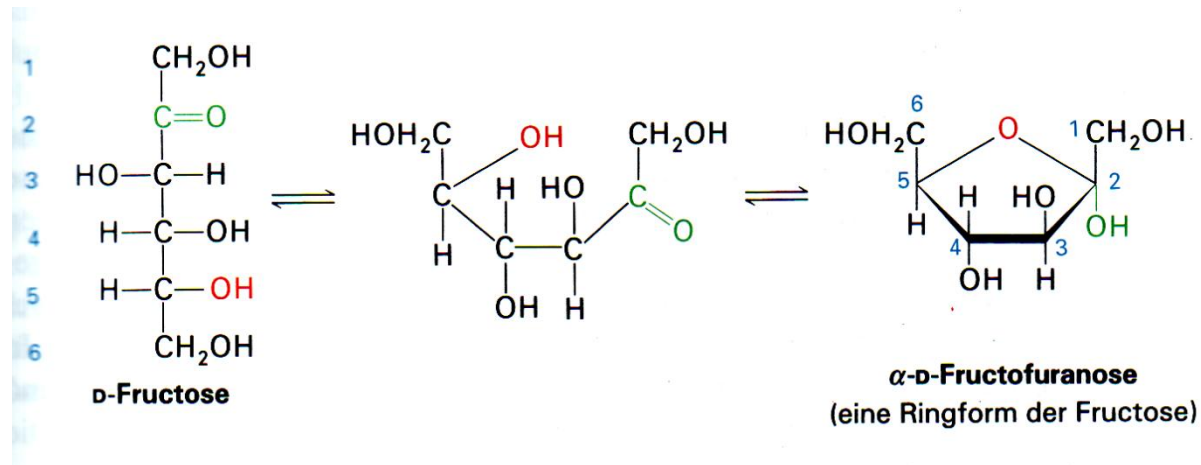
α -D-Glucose und β -D-Glucose nennt man **Anomere**



Fischer-Formel

Haworth-Formel

Ketosen bilden in wässriger Lösung Halbketale:

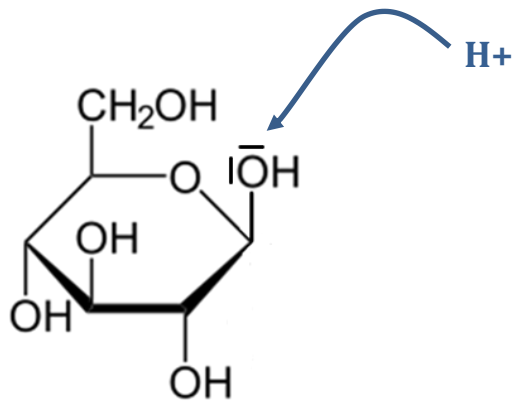


Fischer-Formel

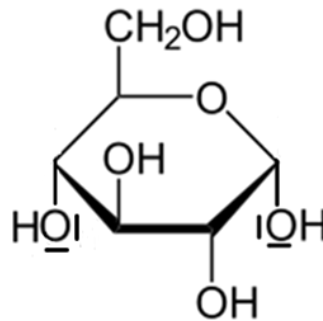
Haworth-Formel

Einzelne **Zuckermoleküle** lassen sich durch **Kondensationsreaktionen** verknüpfen.

Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide



β -D-Glucopyranose

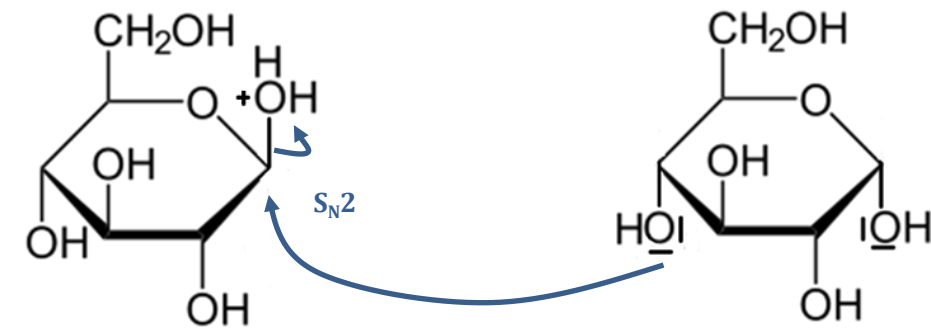


α -D-Glucopyranose



Einzelne **Zuckermoleküle** lassen sich durch **Kondensationsreaktionen** verknüpfen.

Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide



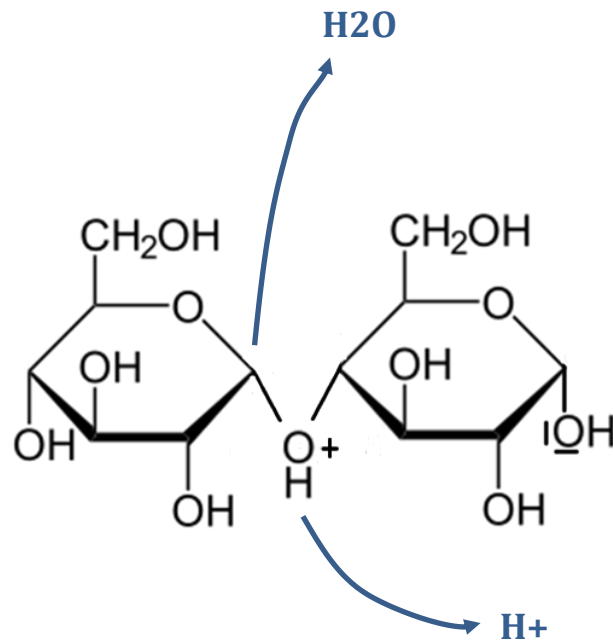
β -D-Glucopyranose

D-Glucopyranose



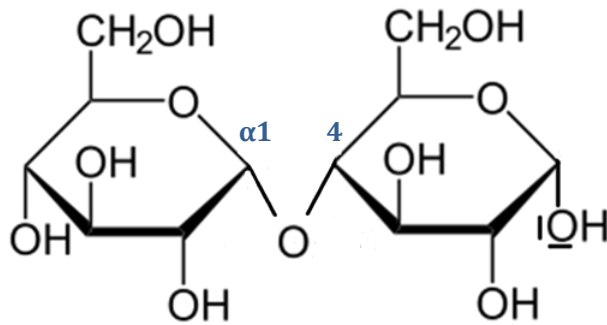
Einzelne Zuckermoleküle lassen sich durch **Kondensationsreaktionen** verknüpfen.

Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide



Einzelne **Zuckermoleküle** lassen sich durch **Kondensationsreaktionen** verknüpfen.

Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide



4-O-(α -D-Glucopyranosyl)- α -D-Glucopyranose

Glucose $\alpha 1 \rightarrow 4$ Glucose

Maltose

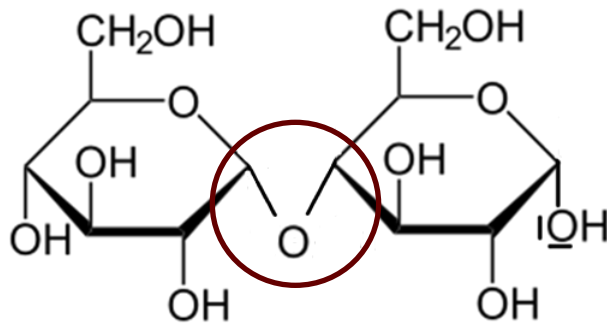
Malzzucker



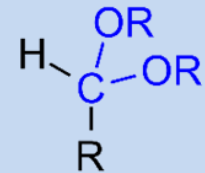
Einzelne Zuckermoleküle lassen sich durch **Kondensationsreaktionen** verknüpfen.

Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide

glycosidische Bindung



Bei einem **Glycosid** liegt die **Aldehydfunktion** der Aldosen (z. B. Glucose) oder die Ketofunktion der Ketosen (z. B. Fructose) **als zyklisches Vollacetal** vor.



4-O-(α -D-Glucopyranosyl)-D-Glucopyranose

Glucose $\alpha 1 \rightarrow 4$ Glucose

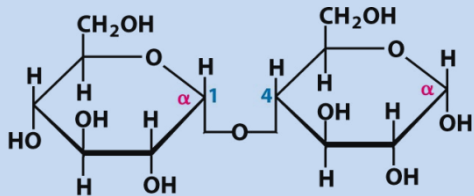
Maltose

Malzzucker



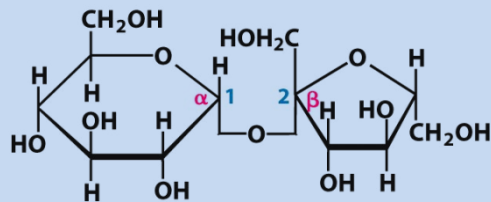
Einzelne **Zuckermoleküle** lassen sich durch **Kondensationsreaktionen** verknüpfen.

Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide



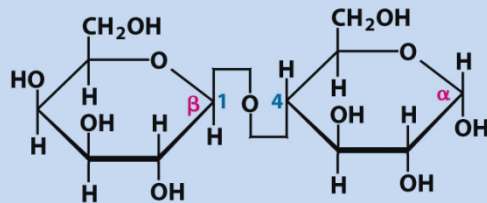
Glucose $\alpha 1 \rightarrow 4$ Glucose

Maltose (Malzzucker)



Glucose $\alpha 1 \rightarrow 2$ Fructose

Saccharose (Rohrzucker)
englisch: sucrose

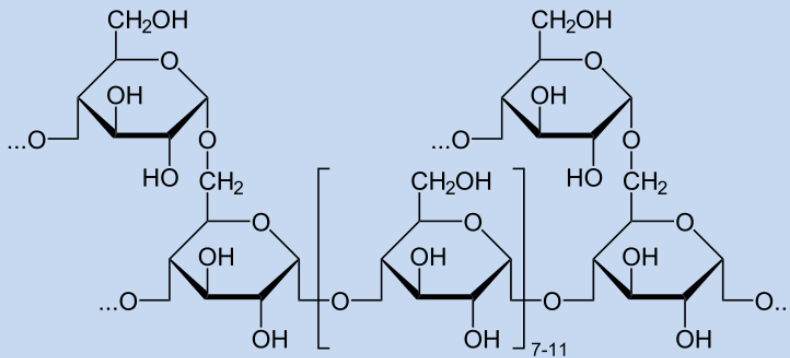


Galaktose $\beta 1 \rightarrow 4$ Glucose

Lactose (Milchzucker)

Einzelne **Zuckermoleküle** lassen sich durch **Kondensationsreaktionen** verknüpfen.

Disaccharide, Oligosaccharide, **Polysaccharide**



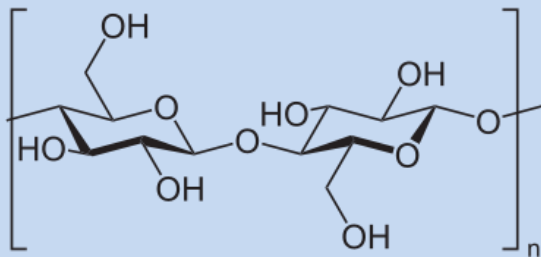
D-Glucose-Monomere,

α -1,4-glycosidisch
verbunden

alle 8-12 Monomere
erfolgt eine α -1,6-
glykosidisch verknüpfte
Seitenkette

Glykogen

(Glucosespeicher im
Menschen)



D-Glucose-Monomere,

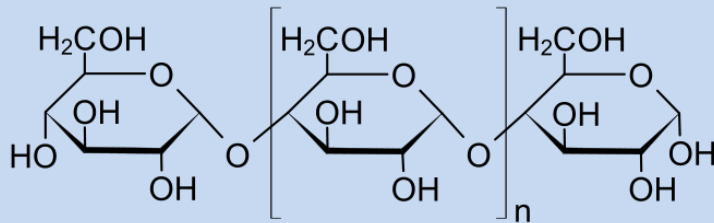
β -1,4-glycosidisch
verbunden

Cellulose

(Strukturelement in
Pflanzen)

Einzelne **Zuckermoleküle** lassen sich durch **Kondensationsreaktionen** verknüpfen.

Disaccharide, Oligosaccharide, **Polysaccharide**

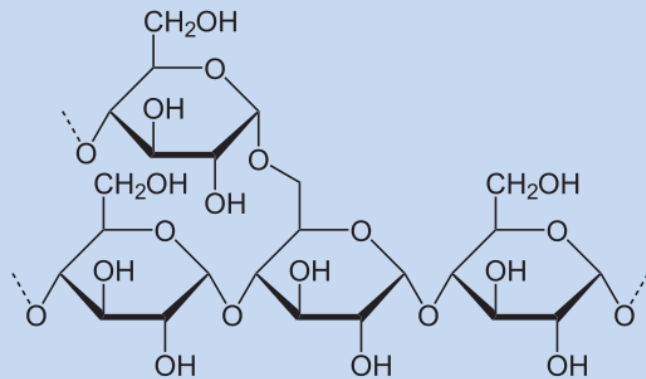


etwa 100–1400
D-Glucose-Monomere,

α -1,4-glykosidisch
verbunden

Amylose

(Glucosespeicher:
pflanzliche Stärke)



D-Glucose-Monomere,

α -1,4-glykosidisch
verbunden

alle 15–30 Monomere
erfolgt eine α -1,6-
glykosidisch verknüpfte
Seitenkette mit etwa 15–
25 Glucoseeinheiten

Amylopektin

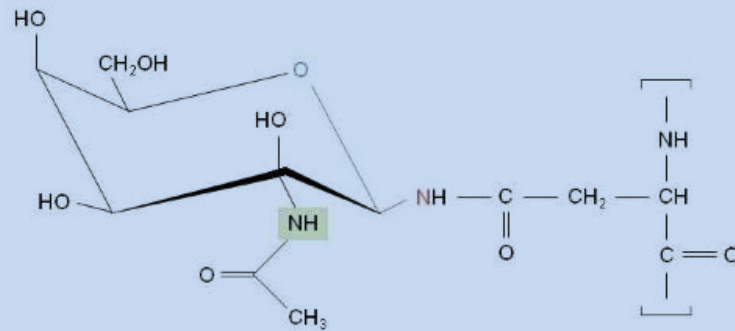
(Glucosespeicher:
pflanzliche Stärke)

Proteine können durch **Glykosylierung** noch weiter modifiziert werden...

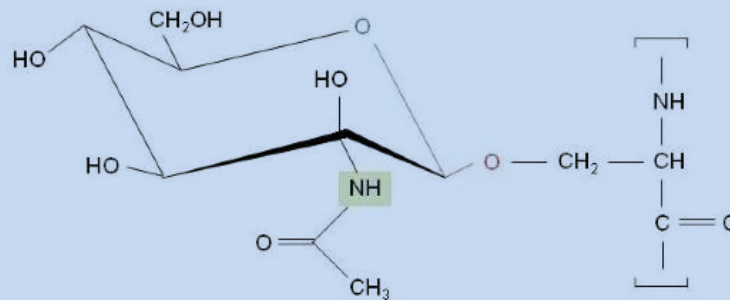
→ Peptidoglykane wie z.B. das bakterielle Murein

→ Glykoproteine in Eukaryoten

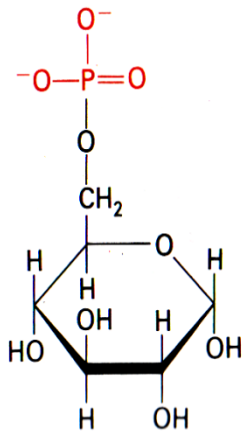
N-Glykoside
(Asparagin)



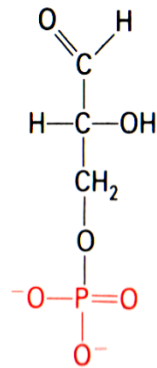
O-Glykoside
(Serin,
Threonin)



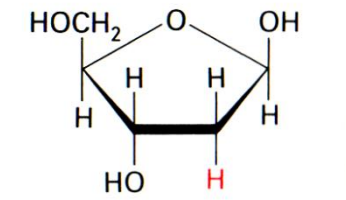
Wichtige Zuckerderivate



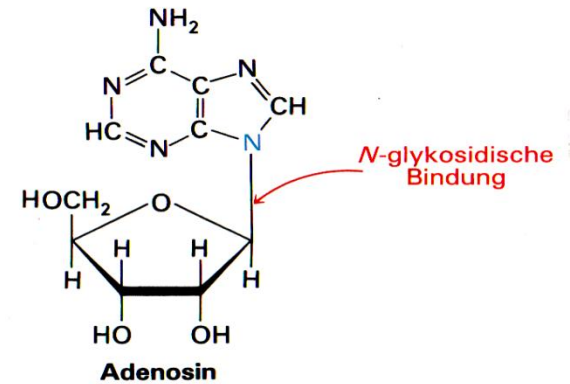
Glucose-6-phosphat



Glycerinaldehyd-3-phosphat



β -D-2-Desoxyribofuranose



Adenosin