minærva

CL 4 SKRIPT Naturstoffe

Erklärskript

Die Aufgaben 182–228 zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript, die Lösungen im Lösungsskript. Verweise auf Aufgaben sind Links.

Chemie – Leistungsfach Kursstufe
Pirmin Gohn

Nutzungshinweis: Dieses Skript darf nur im Rahmen des Unterrichts verwendet werden; insbesondere ist die eigenständige Weitergabe untersagt.

Lernen mit minærva

Dieses Skript ist ein Teil von minærva. Alles gehört zusammen: Jedes Thema führt von der Erklärung zum Üben, zum Ausprobieren und ins große Bild.

minaerva.de

Skripte Verstehen
Der Stoff zum Nachlesen: Erklärungen, Herleitungen, Beispiele und typische Fehler.
minaerva.de

noctua Üben
Fragen zu jedem Abschnitt, mit sofortiger Rückmeldung.
noctua.minaerva.de

fabrica Ausprobieren
Versuche und Anschauungen zum Selbermessen und Anfassen, ohne Konto, auch auf dem iPad.
fabrica.minaerva.de

tela Vernetzen
Das Wissensnetz: worauf ein Thema aufbaut und wohin es führt.
tela.minaerva.de

So greifen die Skripte ineinander

Erklärskripte	Chemie-Leistungsfach: CL0 mit den Grundlagen aus der Mittelstufe und acht Themenskripte CL1–CL8 nach den Themenbereichen des Bildungsplans, mit dem Stoff, aber ohne Aufgaben. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans er gehört.
Aufgabenskript	Ein gemeinsames Aufgabenskript für alle Themen. Die Erklärskripte verweisen darauf; jede Aufgaben-, Abbildungs- und Tabellennummer gibt es in der Reihe nur einmal.
Lösungsskript	Die Lösungen zu allen Aufgaben, mit denselben Nummern.
Kompakt	CL-K: alle Formeln, Reaktionen und wichtigen Abbildungen auf wenigen Seiten, zum schnellen Wiederholen.

Am Ende vieler Abschnitte stehen Links zur passenden Übung, zum Versuch und ins Wissensnetz. In der PDF-Datei lassen sie sich direkt antippen.

Inhaltsverzeichnis

Worum es geht 4
1 Chiralität und Fischer-Projektion 5
1.1 Das asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atom 5
1.2 Enantiomere unterscheiden: optische Aktivität 5
1.3 Die Fischer-Projektion 6
1.4 D-Form und L-Form 7
2 Monosaccharide: Aldosen und Ketosen 8
2.1 Die Carbonylgruppe: Aldosen und Ketosen 8
2.2 Eigenschaften der Monosaccharide 9
3 Ringbildung: Halbacetale und Haworth-Formeln 10
3.1 Die Halbacetalbildung 10
3.2 Der Ringschluss der D-Glucose 10
3.3 Haworth-Formeln aus Fischer-Formeln 11
3.4 Der Ringschluss der D-Fructose 11
3.5 Mutarotation 12
4 Reduzierende Zucker und Glucosenachweis 14
4.1 Die Aldehydgruppe als Reduktionsmittel 14
4.2 Glucose, Fructose, Maltose und Saccharose im Vergleich 14
4.3 Der Glucosenachweis mit dem GOD-Test 15
5 Disaccharide und Polysaccharide 17
5.1 Acetalbildung und glycosidische Bindung 17
5.2 Disaccharide: Maltose, Saccharose, Cellobiose 17
5.3 Polysaccharide: Stärke, Glykogen, Cellulose 18
6 Vorkommen, Eigenschaften und Nutzung der Kohlenhydrate 20
6.1 Vorkommen 20
6.2 Eigenschaften aus der Struktur erklärt 20
6.3 Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe 20
7 Fette: Bau, Eigenschaften und Energiespeicher 22
7.1 Bau der Fettmoleküle 22
7.2 Eigenschaften der Fette 22
7.3 Addition von Halogenen: Nachweis von Doppelbindungen 23
7.4 Fetthärtung und trans-Fettsäuren 24
7.5 Fette und Kohlenhydrate als Energieträger 24
8 Aminosäuren und Peptide 26
8.1 Bau der L-α-Aminosäuren 26
8.2 Aminosäuren als Zwitterionen 26
8.3 Säure-Base-Verhalten und isoelektrischer Punkt 27
8.4 Die Peptidbindung 28
8.5 Nachweise für Aminosäuren und Proteine 28
9 Struktur und Denaturierung der Proteine 30
9.1 Primärstruktur 30
9.2 Sekundärstruktur 30
9.3 Tertiärstruktur 30
9.4 Quartärstruktur 31
9.5 Denaturierung 31
10 Die koordinative Bindung in Nachweisreaktionen 33
10.1 Was ist eine koordinative Bindung? 33
10.2 Tollens-Probe: Diamminsilber(I)-Ionen 33
10.3 Benedict-Probe: Kupfer(II)-Citrat-Komplex 34
10.4 Biuret-Reaktion: Kupfer(II) und Peptidbindungen 34

Worum es geht

Ein Stück Brot im Mund schmeckt nach einer Minute süßlich. Der Speichel enthält ein Enzym, das die geschmacklose Stärke in Malzzucker zerlegt. Dasselbe Brot besteht zu einem Teil aus Cellulose, die aus genau denselben Glucose-Bausteinen aufgebaut ist wie die Stärke, die wir aber überhaupt nicht verdauen können. Ein Ei wird beim Kochen fest und lässt sich danach nicht mehr verflüssigen. Ein Kümmelkorn und ein Minzblatt duften völlig verschieden, obwohl ihre Duftstoffe aus denselben Atomen in derselben Reihenfolge bestehen; sie unterscheiden sich nur wie eine linke von einer rechten Hand.

Hinter all diesen Beobachtungen steckt dieselbe Einsicht: Bei den Stoffen des Lebens kommt es auf den **räumlichen Bau** der Moleküle an. Dieses Skript behandelt die drei großen Stoffklassen der Ernährung, **Kohlenhydrate**, **Fette** und **Proteine**. Es beginnt mit der Chiralität und ihrer Darstellung in der Fischer-Projektion, führt über den Ringschluss der Zucker zu Disacchariden und Polysacchariden und zu den Nachweisreaktionen, mit denen man Zucker unterscheidet. Danach geht es um den Bau und die Eigenschaften der Fette und um die Frage, warum der Körper Energie lieber als Fett als in Form von Kohlenhydraten speichert. Bei den Proteinen stehen die Aminosäuren als Zwitterionen, die Peptidbindung, die vier Strukturebenen und die Denaturierung im Mittelpunkt. Zum Schluss erklärt das Kapitel über die koordinative Bindung, was bei der Tollens-, der Benedict- und der Biuret-Probe auf Teilchenebene geschieht.

> **Naturstoffe im Lehrplan.** Bildungsplan Chemie (Fassung 2022), Leistungsfach: 3.4.4 (1)–(19). Die Marken unter den Überschriften sagen genau, welcher Abschnitt zu welcher Teilkompetenz gehört.

Lehrplan-Marken. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans Chemie (Baden-Württemberg, Fassung 2022, Leistungsfach, Abschnitt 3.4) der Abschnitt gehört, z. B. `BP 3.4.3 (5)`. In Chemie gibt es 2027 keine Schwerpunktthemen: Schriftlich geprüft wird der ganze Plan (Marke `Abi 2027`), nur Themenbereich 3.4.8 kommt allein in der mündlichen Prüfung dran (Marke `2027 nur mündlich`). Hilfsmittel im Abitur sind die Formelsammlung des IQB und der Taschenrechner. Ihr Anhang enthält ein Periodensystem, Tabellen mit pK_S-Werten, Indikatoren und Standardpotenzialen; Bildungsenthalpien und Standardentropien stehen nicht darin – diese Daten liefert die Aufgabe.

Die Aufgaben zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript der Reihe, die Lösungen im Lösungsskript. Jedes Kapitel endet mit einem Kasten der Fachbegriffe und einem Verweis auf passende Übungen in **noctua**. Vorausgesetzt werden funktionelle Gruppen, zwischenmolekulare Wechselwirkungen und das Elektronenpaarabstoßungsmodell aus der Mittelstufe (CL0), die Veresterung mit dem nucleophilen Angriff (CL2) und die Säure-Base-Gleichgewichte mit pK_S-Werten und der Henderson-Hasselbalch-Gleichung (CL3).

1 Chiralität und Fischer-Projektion

BP 3.4.4 (1), 3.4.4 (2) Abi 2027

Legt man die linke Hand auf das Spiegelbild der rechten, passen sie genau aufeinander. Legt man dagegen die linke Hand auf die rechte, gelingt das nicht, wie man sie auch dreht: Die Daumen zeigen immer in entgegengesetzte Richtungen. Gegenstände, die sich mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung bringen lassen, heißen **chiral** (griechisch *cheir*, Hand). Auch Moleküle können chiral sein, und das hat Folgen: Unser Geruchssinn, unsere Enzyme und unsere Rezeptoren sind selbst aus chiralen Molekülen gebaut und unterscheiden „linke“ und „rechte“ Moleküle so sicher wie ein Handschuh die linke und die rechte Hand.

1.1 Das asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atom

Ein Kohlenstoff-Atom mit vier Einfachbindungen ist nach dem Elektronenpaarabstoßungsmodell tetraedrisch gebaut. Trägt es vier **verschiedene** Atome oder Atomgruppen, heißt es **asymmetrisch substituiertes Kohlenstoff-Atom** (kurz asymmetrisches C-Atom, auch Stereozentrum); in Formeln markiert man es mit einem Stern C*. Ein Beispiel ist das mittlere C-Atom der **Milchsäure** (2-Hydroxypropansäure), die beim Sport in den Muskeln und bei der Herstellung von Joghurt entsteht: Es trägt ein H-Atom, eine Methylgruppe, eine Hydroxygruppe und eine Carboxygruppe.

Für ein solches Molekül gibt es zwei räumliche Anordnungen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Abbildung 80). Man kann sie drehen, wie man will: Sie lassen sich nicht zur Deckung bringen. Ein Molekül, das mit seinem Spiegelbild nicht deckungsgleich ist, heißt **chiral** die beiden Formen heißen **Enantiomere** (Spiegelbildisomere). Ist ein Molekül mit seinem Spiegelbild deckungsgleich, heißt es **achiral**.

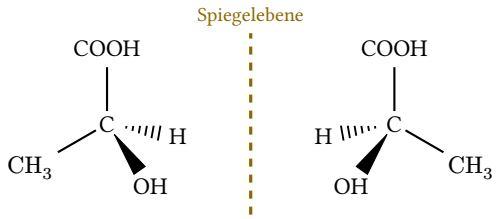


Abbildung 80: Die beiden Enantiomere der Milchsäure in der Keil-Strich-Formel. Ein Keil zeigt nach vorn zum Betrachter, eine gestrichelte Bindung nach hinten, normale Striche liegen in der Papierebene.

Merksatz

Ein Molekül mit genau **einem** asymmetrisch substituierten Kohlenstoff-Atom ist chiral. Es gibt zwei Enantiomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung zu bringen sind. Trägt ein C-Atom zwei gleiche Substituenten, ist es nicht asymmetrisch.

Woran erkennt man schnell, ob ein C-Atom asymmetrisch ist? Man prüft die vier Bindungspartner **als ganze Gruppen**: Im Propan-2-ol (CH_3–$CH(OH)$–CH_3) trägt das mittlere C-Atom zwei Methylgruppen und ist deshalb nicht asymmetrisch; im Butan-2-ol (CH_3–$CH(OH)$–CH_2–CH_3) dagegen sind Methyl- und Ethylgruppe verschieden, das Molekül ist chiral. Doppelt gebundene C-Atome (in C=O oder C=C) haben nur drei Bindungspartner und sind nie asymmetrisch.

Typischer Fehler

Falsch: „Das C-Atom ist asymmetrisch, weil seine vier Nachbaratome verschieden sind.“ (Bei Butan-2-ol sind zwei Nachbaratome C-Atome.)

Richtig: Es zählen die vier **Substituenten** als ganze Gruppen: Methyl und Ethyl sind verschieden, auch wenn das direkt gebundene Atom jeweils ein C-Atom ist.

1.2 Enantiomere unterscheiden: optische Aktivität

Enantiomere haben dieselbe Schmelztemperatur, dieselbe Siedetemperatur, dieselbe Löslichkeit und dieselbe Dichte. Verschieden verhalten sie sich nur gegenüber anderen chiralen Partnern und gegenüber **linear polarisiertem Licht**: Das eine Enantiomer dreht die Schwingungsebene des Lichts im Uhrzeigersinn (rechtsdrehend, Zeichen $(+)$), das andere um denselben Betrag gegen den Uhrzeigersinn (linksdrehend, $(-)$). Diese Eigenschaft heißt **optische Aktivität** man misst sie mit einem **Polarimeter** (Abbildung 81).

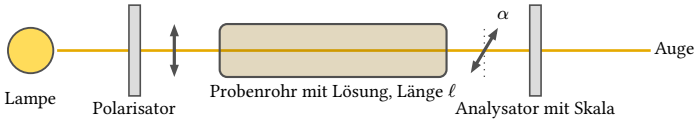


Abbildung 81: Polarimeter (schematisch). Der Polarisator lässt nur Licht einer Schwingungsebene durch; die Lösung eines chiralen Stoffes dreht diese Ebene um den Winkel α. Man dreht den Analysator nach, bis das Licht maximal hell bzw. dunkel ist, und liest α ab.

Der gemessene Drehwinkel α ist proportional zur Massenkonzentration β des Stoffes und zur Länge ℓ des Probenrohrs. Der Proportionalitätsfaktor ist der **spezifische Drehwinkel** $[\alpha]_\lambda^\vartheta$, eine Stoffkonstante, die von der Temperatur ϑ und der Wellenlänge λ abhängt (meist 20 °C und das gelbe Natriumlicht mit 589 nm). In der Formelsammlung steht:

$$\alpha = [\alpha]_\lambda^\vartheta \cdot \beta \cdot \ell$$

Gibt man β in $\frac{\text{g}}{\text{mL}}$ und ℓ in dm an, hat $[\alpha]$ die Einheit $\frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$; im Folgenden wird sie meist weggelassen.

Beispiel 1

Wie konzentriert ist die Lösung? Eine Saccharose-Lösung ($[\alpha] = +66{,}5$) dreht in einem 2 dm langen Probenrohr um $\alpha = +10{,}0°$. Gesucht ist die Massenkonzentration.

$$\beta = \frac{\alpha}{[\alpha] \cdot \ell} = \frac{10{,}0}{66{,}5 \cdot 2}\ \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 0{,}0752\ \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 75{,}2\ \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Ein Liter dieser Lösung enthält also etwa 75 g Saccharose. So bestimmen Zuckerfabriken den Zuckergehalt von Rübensäften (Saccharimetrie).

Ein Gemisch aus gleichen Stoffmengen beider Enantiomere dreht die Schwingungsebene nicht: Die Drehungen heben sich auf. Ein solches Gemisch heißt **Racemat**. Synthesen im Labor aus achiralen Ausgangsstoffen liefern meist Racemate; Lebewesen dagegen bauen fast immer nur ein Enantiomer auf, weil ihre Enzyme selbst chiral sind.

Chiralität im Alltag

- **Duftstoffe:** Das eine Enantiomer des Carvons riecht nach Kümmel, das andere nach Krauseminze. Die Riechrezeptoren der Nase sind Proteine und damit chiral.
- **Arzneistoffe:** Bei vielen Wirkstoffen ist nur ein Enantiomer wirksam, das andere unwirksam oder sogar schädlich. Heute müssen beide Enantiomere getrennt geprüft werden; viele Arzneistoffe werden als reines Enantiomer hergestellt.
- **Milchsäure:** Im Muskel entsteht nur ein Enantiomer, im Joghurt je nach Bakterienstamm eines oder beide.

1.3 Die Fischer-Projektion

Räumliche Formeln mit Keilen sind anschaulich, aber bei Molekülen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen unübersichtlich. Der Chemiker Emil Fischer, der um 1890 den räumlichen Bau der Zucker aufklärte, führte deshalb eine Darstellung in der Ebene ein, die **Fischer-Projektion**. Man stellt sie nach festen Regeln auf:

a) Die längste Kohlenstoffkette wird **senkrecht** gezeichnet, das am höchsten oxidierte C-Atom (z. B. die Aldehyd- oder Carboxygruppe) steht **oben**. Die C-Atome werden von oben nach unten nummeriert.

b) Jedes asymmetrische C-Atom wird so gedreht, dass die senkrechten Bindungen (zu den Nachbarn in der Kette) **nach hinten** und die waagerechten Bindungen **nach vorn** zum Betrachter zeigen.

c) Dann projiziert man das Molekül auf die Papierebene. Jeder Kreuzungspunkt steht für ein asymmetrisches C-Atom (in diesem Skript wird das C ausgeschrieben).

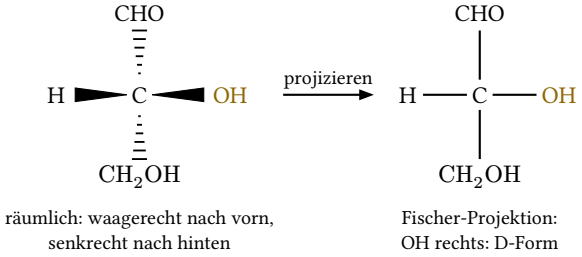


Abbildung 82: Vom räumlichen Modell zur Fischer-Projektion am Beispiel des Glycerinaldehyds (2,3-Dihydroxypropanal). Waagerechte Bindungen zeigen nach vorn, senkrechte nach hinten.

1.4 D-Form und L-Form

Fischer brauchte einen Bezugspunkt, um die beiden Enantiomere zu benennen. Er wählte den einfachsten Zucker mit einem asymmetrischen C-Atom, den **Glycerinaldehyd**. Steht in der Fischer-Projektion die OH-Gruppe am asymmetrischen C-Atom rechts, heißt das Molekül **D-Form** (lateinisch *dexter*, rechts), steht sie links, **L-Form** (*laevus*, links) (Abbildung 83).

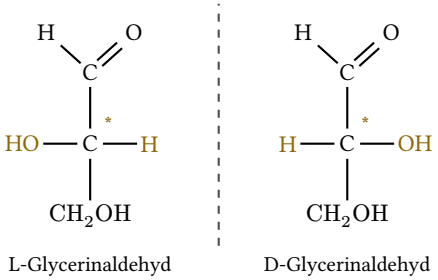


Abbildung 83: L- und D-Glycerinaldehyd in der Fischer-Projektion. Die beiden Formeln sind Spiegelbilder (gestrichelte Spiegelebene).

Bei Molekülen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen entscheidet das **asymmetrische C-Atom mit der höchsten Nummer**, also das unterste in der Fischer-Projektion: Steht dort die OH-Gruppe rechts, gehört das Molekül zur D-Reihe. Bei den Aminosäuren tritt die Aminogruppe an die Stelle der OH-Gruppe (Kapitel 8). Fast alle natürlichen Zucker gehören zur D-Reihe, fast alle Aminosäuren in Proteinen zur L-Reihe.

Typischer Fehler

Falsch: „D-Glucose ist rechtsdrehend, also bedeutet D rechtsdrehend."

Richtig: D und L beschreiben den **Bau** (Lage der OH-Gruppe in der Fischer-Projektion), $(+)$ und $(-)$ die **Messgröße** (Drehrichtung). Beides hängt nicht zusammen: D-Fructose ist linksdrehend, D-Glucose rechtsdrehend.

Für das Arbeiten mit Fischer-Projektionen gelten drei Regeln, die sich aus der räumlichen Bedeutung ergeben:

- Eine Drehung der ganzen Formel um 180° in der Papierebene ergibt dasselbe Molekül (senkrechte Bindungen zeigen weiter nach hinten).
- Eine Drehung um 90° ist **nicht** erlaubt: Dann würden die nach hinten zeigenden Bindungen waagerecht gezeichnet; man erhielte das Enantiomer.
- Vertauscht man an einem asymmetrischen C-Atom zwei Substituenten, erhält man an diesem C-Atom die gespiegelte Anordnung.

Beispiel 2

Wie viele Stereoisomere hat ein Molekül? Mit n asymmetrischen C-Atomen gibt es höchstens 2^n Stereoisomere, weil an jedem Zentrum zwei Anordnungen möglich sind. Eine Aldohexose wie die Glucose hat vier asymmetrische C-Atome (C2 bis C5), also $2^4 = 16$ Stereoisomere: 8 Paare von Enantiomeren, 8 davon in der D-Reihe. Das Spiegelbild der D-Glucose, die L-Glucose, entsteht, indem man **alle** vier OH-Gruppen auf die andere Seite setzt; Stereoisomere, die sich nur an einem Teil der Zentren unterscheiden (z. B. Glucose und Galactose an C4), sind keine Spiegelbilder, sondern **Diastereomere** mit verschiedenen Eigenschaften.

Fachbegriffe

asymmetrisch substituiertes C-Atom: C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten (Stereozentrum, C*).
chiral: mit dem eigenen Spiegelbild nicht zur Deckung zu bringen.
Enantiomere: zwei Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten.
optische Aktivität: Drehung der Schwingungsebene linear polarisierten Lichts durch chirale Stoffe; $\alpha = [\alpha] \cdot \beta \cdot \ell$.
Racemat: Gemisch gleicher Stoffmengen beider Enantiomere, optisch inaktiv.
Fischer-Projektion: ebene Darstellung, Kette senkrecht, waagerechte Bindungen nach vorn, senkrechte nach hinten.
D-Form, L-Form: OH-Gruppe (bei Aminosäuren NH_2) am untersten asymmetrischen C-Atom rechts bzw. links.

Üben: **noctua** ↗

2 Monosaccharide: Aldosen und Ketosen

BP 3.4.4 (3) Abi 2027

Traubenzucker aus der Apotheke, Fruchtzucker im Apfel, Haushaltszucker und Stärke gehören zu den **Kohlenhydraten**. Der Name stammt aus einer Zeit, als man die Summenformeln $C_n(H_2O)_m$ als „Hydrate des Kohlenstoffs“ deutete; Wasser-Moleküle enthalten sie aber nicht. Chemisch sind Kohlenhydrate **Polyhydroxycarbonylverbindungen** und deren Kondensationsprodukte. Man teilt sie nach der Zahl der Bausteine ein:

- **Monosaccharide** (Einfachzucker) wie Glucose und Fructose lassen sich nicht in kleinere Zucker spalten.
- **Disaccharide** (Zweifachzucker) wie Saccharose und Maltose bestehen aus zwei Monosaccharid-Bausteinen (Kapitel 5).
- **Oligosaccharide** enthalten etwa 3 bis 10 Bausteine, **Polysaccharide** wie Stärke und Cellulose Hunderte bis viele Tausend.

2.1 Die Carbonylgruppe: Aldosen und Ketosen

Jedes Monosaccharid-Molekül enthält eine **Carbonylgruppe** C=O und an fast allen übrigen C-Atomen eine Hydroxygruppe. Je nach Lage der Carbonylgruppe unterscheidet man zwei Gruppen:

- Bei einer **Aldose** steht die Carbonylgruppe am Kettenende (C1); sie ist eine **Aldehydgruppe** –CHO.
- Bei einer **Ketose** steht sie innerhalb der Kette, bei den natürlichen Ketosen an C2; sie ist eine **Ketogruppe** C=O mit zwei C-Nachbarn.

Zusätzlich gibt man die Zahl der C-Atome an: Triose (3), Tetrose (4), Pentose (5), Hexose (6). Glucose ist eine **Aldohexose**, Fructose eine **Ketohexose**, Ribose (Baustein der RNA) eine Aldopentose. Glucose und Fructose haben dieselbe Summenformel $C_6H_{12}O_6$; sie sind Konstitutionsisomere.

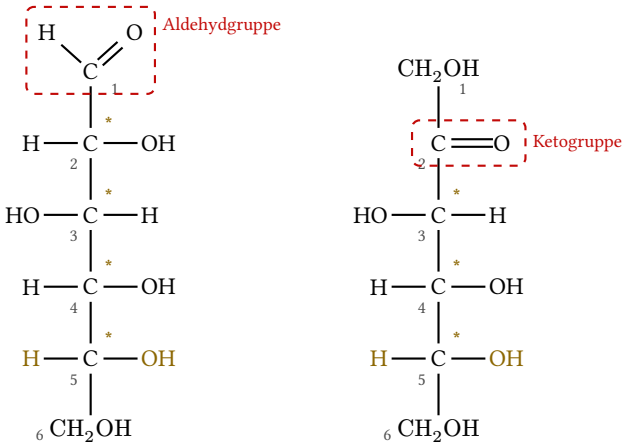


Abbildung 84: D-Glucose und D-Fructose in der Fischer-Projektion. Asymmetrische C-Atome sind mit Stern markiert, die Carbonylgruppen gestrichelt umrahmt. Ab C3 abwärts sind die beiden Moleküle gleich gebaut; die OH-Gruppe an C5 (farbig) steht rechts: D-Reihe.

Abbildung 84 zeigt den Vergleich. Die D-Glucose hat vier asymmetrische C-Atome (C2 bis C5), die D-Fructose nur drei (C3 bis C5), denn ihr C2 trägt die Ketogruppe und ist doppelt gebunden. Unterhalb der Carbonylgruppe stimmen beide Moleküle überein: Die OH-Gruppen stehen rechts, links, rechts, rechts bzw. links, rechts, rechts. Merken kann man sich die D-Glucose mit dem Klang eines Martinshorns: „ta – tü – ta – ta“ für rechts – links – rechts – rechts.

Weitere wichtige Monosaccharide unterscheiden sich von der Glucose nur an einzelnen Zentren: Die **D-Galactose** (Baustein des Milchzuckers) hat an C4 die OH-Gruppe links, die **D-Mannose** an C2. Alle sind D-Zucker, weil die OH-Gruppe an C5 rechts steht.

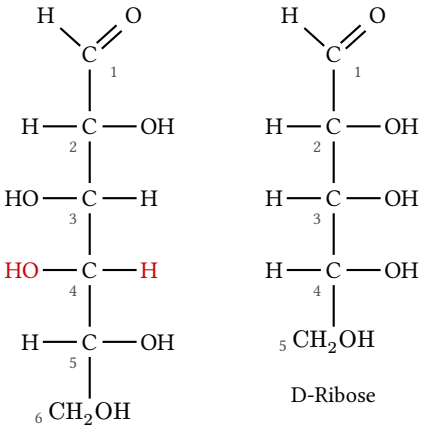


Abbildung 85: D-Galactose unterscheidet sich von der D-Glucose nur an C4 (farbig). D-Ribose ist eine Aldopentose; alle OH-Gruppen stehen rechts.

2.2 Eigenschaften der Monosaccharide

Glucose und Fructose sind farblose, kristalline Feststoffe, die sich sehr gut in Wasser lösen und süß schmecken. Beides erklärt sich aus dem Bau: Fünf Hydroxygruppen je Molekül bilden viele Wasserstoffbrücken zu Wasser-Molekülen und zu Nachbarmolekülen im Kristall. Im Kristall halten diese Wasserstoffbrücken die Moleküle fest zusammen, deshalb schmelzen die Zucker erst bei recht hohen Temperaturen und zersetzen sich dabei oft (Karamellisieren). In unpolaren Lösungsmitteln wie Heptan lösen sie sich praktisch nicht. Der süße Geschmack entsteht, wenn die Moleküle über Wasserstoffbrücken an einen Süßrezeptor auf der Zunge binden; Fructose schmeckt etwa doppelt so süß wie Glucose.

Merksatz

Monosaccharide sind Polyhydroxyaldehyde (**Aldosen**) oder Polyhydroxyketone (**Ketosen**). D-Glucose ist eine Aldohexose mit vier, D-Fructose eine Ketohexose mit drei asymmetrischen C-Atomen. Viele Hydroxygruppen machen Monosaccharide gut wasserlöslich und lassen sie Wasserstoffbrücken bilden.

Fachbegriffe

Kohlenhydrate: Polyhydroxycarbonylverbindungen und ihre Kondensationsprodukte (Mono-, Di-, Oligo-, Polysaccharide).
Carbonylgruppe: C=O-Gruppe; am Kettenende Aldehydgruppe, in der Kette Ketogruppe.
Aldose: Monosaccharid mit Aldehydgruppe (z. B. Glucose, Galactose, Ribose).
Ketose: Monosaccharid mit Ketogruppe (z. B. Fructose).
Hexose, Pentose: Monosaccharid mit sechs bzw. fünf C-Atomen.

Üben: **noctua** ↗

3 Ringbildung: Halbacetale und Haworth-Formeln

BP 3.4.4 (4) Abi 2027

Löst man Glucose in Wasser, zeigt die Lösung kaum die Reaktionen eines Aldehyds: Sie färbt zum Beispiel Schiff-Reagenz, einen empfindlichen Aldehyd-Nachweis, nicht an. Das Glucose-Molekül liegt in Lösung fast vollständig nicht als offene Kette vor, sondern als **Ring**. Der Ringschluss ist eine Reaktion, die man von einfachen Aldehyden und Alkoholen kennt: die Halbacetalbildung.

3.1 Die Halbacetalbildung

Eine Carbonylgruppe ist polar: Der Sauerstoff zieht die Elektronen der Doppelbindung an sich, das Carbonyl-C-Atom trägt eine positive Teilladung. Ein Alkohol-Molekül hat am Sauerstoff-Atom zwei freie Elektronenpaare. Wie bei der Veresterung (CL2) greift es mit einem dieser Elektronenpaare das positivierte C-Atom an, ein **nucleophiler Angriff** („kernliebend“: Ein Teilchen mit freiem Elektronenpaar sucht ein positiviertes Zentrum). Dabei klappt das bindende Elektronenpaar der C=O-Doppelbindung zum Sauerstoff-Atom um. In der Zwischenstufe trägt das ehemalige Alkohol-O eine positive, das ehemalige Carbonyl-O eine negative Ladung. Ein Proton wandert (über Wasser-Moleküle) vom einen zum anderen Sauerstoff-Atom (Abbildung 86).

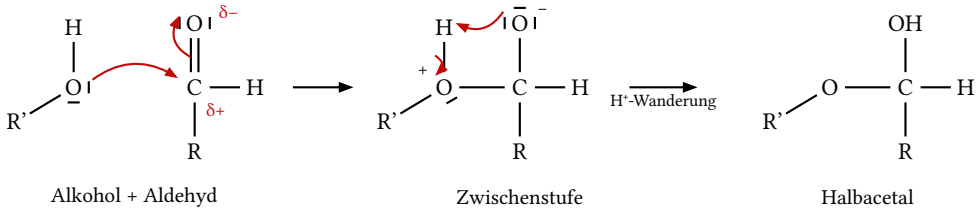


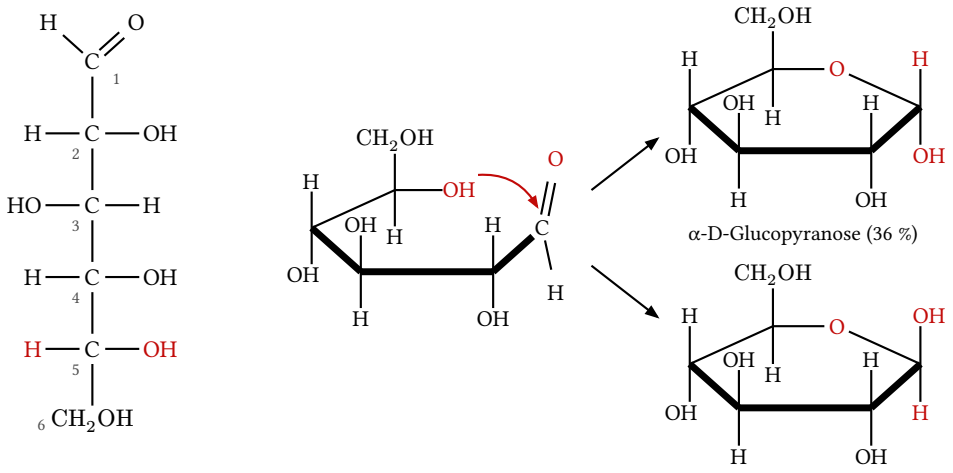
Abbildung 86: Mechanismus der Halbacetalbildung. Gebogene Pfeile zeigen, wohin Elektronenpaare wandern: Das freie Elektronenpaar des Alkohol-O greift das positivierte Carbonyl-C an, das π-Elektronenpaar klappt zum Carbonyl-O um, dann wird ein Proton übertragen.

Das Produkt heißt **Halbacetal**: Am ehemaligen Carbonyl-C-Atom sitzen jetzt eine OH-Gruppe und eine O–R'-Gruppe. Die Reaktion ist umkehrbar und wird durch Säuren und Basen katalysiert. Bei einfachen Molekülen liegt das Gleichgewicht meist auf der Seite der Edukte. Liegen Carbonylgruppe und Hydroxygruppe aber im **selben** Molekül so, dass ein spannungsarmer Fünf- oder Sechsring entsteht, liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite des Ringes.

3.2 Der Ringschluss der D-Glucose

Bei der Glucose greift das O-Atom der OH-Gruppe an C5 das Carbonyl-C-Atom C1 an. Es entsteht ein Sechsring aus fünf C-Atomen und einem O-Atom, ein **Pyranosering** (nach dem Grundkörper Pyran). Das ehemalige Carbonyl-C-Atom C1 trägt nach dem Ringschluss vier verschiedene Substituenten: Es ist ein **neues asymmetrisches C-Atom**, das **anomere C-Atom**. Je nachdem, von welcher Seite das O-Atom angreift, steht die neue OH-Gruppe an C1 auf der einen oder der anderen Seite des Ringes. So entstehen zwei Stereoisomere, die **α-Form** und die **β-Form** (Anomere):

- **α-D-Glucopyranose:** Die OH-Gruppe an C1 steht in der Haworth-Formel **unten**, also auf der anderen Seite als die CH_2OH-Gruppe an C5.
- **β-D-Glucopyranose:** Die OH-Gruppe an C1 steht **oben**, auf derselben Seite wie die CH_2OH-Gruppe.



(a) Fischer-Projektion (b) offene Kette in Ringlage β-D-Glucopyranose (64 %)

Abbildung 87: Vom offenen Glucose-Molekül zum Ring. (a) Fischer-Projektion, die an C5 beteiligte OH-Gruppe ist farbig. (b) Die Kette wird so gelegt, dass C1 bis C5 und das O-Atom an C5 in einer Ringebene liegen; das O greift C1 an (Pfeil). (c) Je nach Angriffsseite entsteht die α- oder die β-Form; Anteile im Gleichgewicht bei 25 °C.

3.3 Haworth-Formeln aus Fischer-Formeln

Die **Haworth-Projektion** zeigt den Ring als flaches Sechseck, das schräg von vorn oben betrachtet wird. Die vordere Kante ist dick gezeichnet, das Ring-O liegt hinten rechts, C1 rechts. Die Substituenten stehen senkrecht nach oben oder unten. Für die Übersetzung gelten einfache Regeln:

a) Was in der Fischer-Projektion **rechts** steht, steht in der Haworth-Formel **unten**; was links steht, steht oben.
b) Bei D-Zuckern steht die endständige CH_2OH-Gruppe (C6 bei Hexosen) **oben**.
c) Am anomeren C-Atom entscheidet die Lage der OH-Gruppe über α (unten, also entgegengesetzt zur CH_2OH-Gruppe) und β (oben, auf derselben Seite).

Prüfen kann man das an Abbildung 87: Die OH-Gruppen der Glucose an C2, C3 und C4 stehen in der Fischer-Projektion rechts, links, rechts und in der Haworth-Formel unten, oben, unten. Dass die CH_2OH-Gruppe oben steht, obwohl die OH-Gruppe an C5 in der Fischer-Projektion rechts steht, liegt daran, dass man die Bindung C4–C5 drehen muss, damit das O-Atom an C5 in die Ringebene kommt.

Wie der Ring wirklich aussieht

Der Pyranosering ist nicht eben, sondern liegt wie das Cyclohexan in einer **Sesselform** vor. In der β-D-Glucopyranose stehen alle großen Substituenten (OH und CH_2OH) äquatorial, also seitlich vom Ring weg, wo sie sich am wenigsten behindern. Das erklärt, warum die β-Form im Gleichgewicht überwiegt. Die Haworth-Formel ist eine Vereinfachung, die die Lage oben oder unten richtig wiedergibt.

3.4 Der Ringschluss der D-Fructose

Bei der Fructose ist die Carbonylgruppe die Ketogruppe an C2. Greift das O-Atom an C5 an, entsteht ein Fünfring aus vier C-Atomen und einem O-Atom, ein **Furanosering**. Das anomere C-Atom ist hier C2; es trägt nach dem Ringschluss eine OH-Gruppe und die CH_2OH-Gruppe C1. Auch hier gibt es eine α- und eine β-Form. In der Saccharose ist die Fructose als β-D-Fructofuranose gebunden (Abbildung 88). In wässriger Lösung bildet freie Fructose neben den Fünfringen auch Sechsringe (durch Angriff der OH-Gruppe an C6), im Kristall liegt sie als β-Fructopyranose vor.

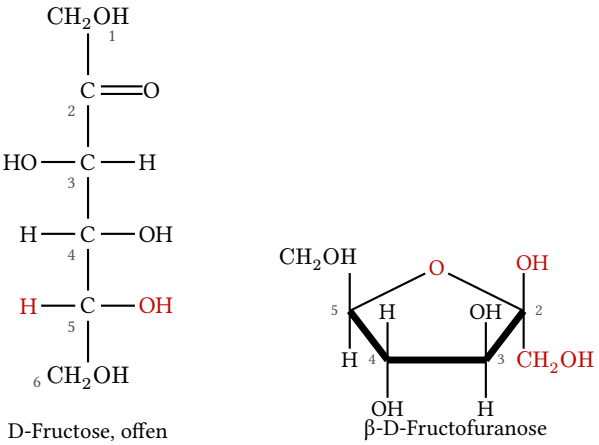


Abbildung 88: Ringschluss der D-Fructose: Das O-Atom an C5 greift das Carbonyl-C-Atom C2 an, es entsteht ein Fünfring. In der β-Form stehen die OH-Gruppe an C2 und die CH_2OH-Gruppe an C5 auf derselben Seite.

3.5 Mutarotation

Kristallisiert man Glucose aus Wasser bei Raumtemperatur, erhält man reine α-D-Glucose; sie hat den spezifischen Drehwinkel $+112$. Aus heißer konzentrierter Lösung kristallisiert dagegen reine β-D-Glucose mit $+18{,}7$. Löst man eine der beiden Formen in Wasser, ändert sich der Drehwinkel langsam, bis er nach einigen Stunden in beiden Fällen bei $+52{,}7$ stehen bleibt (Abbildung 89). Diese Änderung heißt **Mutarotation**.

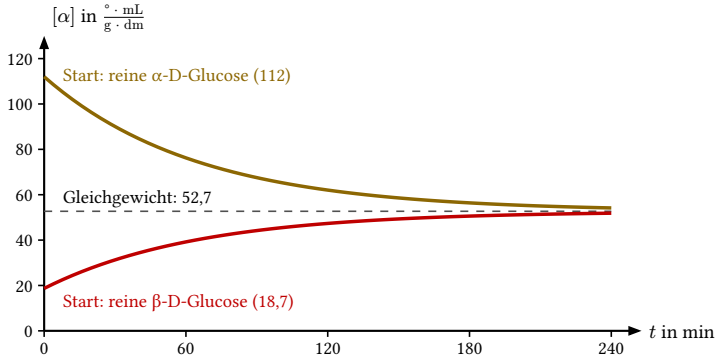


Abbildung 89: Mutarotation der Glucose: Der spezifische Drehwinkel einer frisch hergestellten Lösung von reiner α- bzw. β-D-Glucose nähert sich demselben Endwert. Modellrechnung mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Halbwertszeit 45 min, Größenordnung bei 20 °C).

Die Deutung: Über die offene Kettenform wandeln sich α- und β-Form ineinander um, denn die Halbacetalbildung ist umkehrbar. Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein:

$$\alpha\text{-D-Glucopyranose} \rightleftharpoons \text{offene Kette} \rightleftharpoons \beta\text{-D-Glucopyranose}$$

Die offene Kette macht dabei weit unter 1 % aus; deshalb zeigt eine Glucose-Lösung nur schwache Aldehyd-Eigenschaften. Weil die offene Form aber ständig nachgebildet wird, kann eine Reaktion, die die Aldehydgruppe verbraucht, nach dem Prinzip von Le Chatelier nach und nach die ganze Glucose umsetzen (Kapitel 4).

Beispiel 3

Zusammensetzung des Gleichgewichts aus dem Drehwinkel. Die offene Form wird vernachlässigt. Mit dem Stoffmengenanteil x der α-Form (und $1 - x$ der β-Form) setzt sich der Drehwinkel des Gemisches aus den Anteilen zusammen, weil beide Formen dieselbe molare Masse haben:

$$52{,}7 = x \cdot 112 + (1 - x) \cdot 18{,}7 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{52{,}7 - 18{,}7}{112 - 18{,}7} = \frac{34{,}0}{93{,}3} = 0{,}364$$

Im Gleichgewicht liegen also etwa 36 % α- und 64 % β-D-Glucopyranose vor.

Merksatz

Monosaccharide schließen in Lösung durch eine intramolekulare **Halbacetalbildung** einen Ring: Das O-Atom einer OH-Gruppe greift das Carbonyl-C-Atom nucleophil an. Bei der D-Glucose entsteht ein Sechsring (Pyranose), bei der D-Fructose vor allem ein Fünfring (Furanose). Das anomere C-Atom ist neues Stereozentrum: In der α-Form steht seine OH-Gruppe in der Haworth-Formel unten, in der β-Form oben. α- und β-Form stehen über die offene Kette im Gleichgewicht (Mutarotation).

Fachbegriffe

nucleophiler Angriff: Angriff eines Teilchens mit freiem Elektronenpaar auf ein positiviertes Atom.
Halbacetal: Produkt aus Carbonylverbindung und Alkohol; am selben C-Atom sitzen OH- und OR-Gruppe.
anomeres C-Atom: ehemaliges Carbonyl-C-Atom im Ring, neues Stereozentrum (C1 bei Glucose, C2 bei Fructose).
α-Form, β-Form: Anomere; OH-Gruppe am anomeren C-Atom in der Haworth-Formel unten bzw. oben (D-Zucker).
Pyranose, Furanose: Zucker als Sechsring bzw. Fünfring mit einem O-Atom im Ring.
Haworth-Projektion: Ring als Sechseck oder Fünfeck in Schrägansicht; Fischer rechts entspricht Haworth unten.
Mutarotation: Änderung des Drehwinkels einer frischen Zuckerlösung durch Gleichgewichtseinstellung zwischen α- und β-Form.

Üben: **noctua** ↗

4 Reduzierende Zucker und Glucosenachweis

BP 3.4.4 (5), 3.4.4 (6) Abi 2027

Wer Diabetes hat, misst mehrmals am Tag seinen Blutzucker; früher prüfte der Arzt den Harn auf Zucker, indem er ihn mit einer blauen Kupfer-Lösung erhitzte. Beide Nachweise beruhen auf Eigenschaften der Glucose, die man im Labor gut untersuchen kann: Glucose ist ein **Reduktionsmittel**, und sie wird von einem bestimmten Enzym erkannt.

4.1 Die Aldehydgruppe als Reduktionsmittel

Aldehyde lassen sich leicht zu Carbonsäuren oxidieren; in alkalischer Lösung entsteht das Carboxylat-Anion. An der Oxidationszahl des Carbonyl-C-Atoms sieht man das: Sie steigt in der Aldehydgruppe von +I auf +III in der Carboxylatgruppe. Ein Oxidationsmittel, das dabei reduziert wird, zeigt die Reaktion durch eine Farbänderung oder einen Niederschlag an. Stoffe, die eine solche Probe positiv ausfallen lassen, heißen **reduzierende Zucker**. Aus Glucose entsteht dabei das Gluconat-Anion.

Zwei klassische Proben verwenden Metall-Kationen als Oxidationsmittel. In beiden Fällen ist die Lösung alkalisch, und in beiden Fällen liegen die Metall-Kationen als **Komplexe** vor; warum, erklärt Kapitel 10.

Benedict-Probe. Das **Benedict-Reagenz** ist eine tiefblaue Lösung von Kupfer(II)-sulfat, Natriumcitrat und Natriumcarbonat. Die Citrat-Ionen binden die Cu^{2+}-Ionen als Komplex und verhindern so, dass in der alkalischen Lösung Kupfer(II)-hydroxid ausfällt. Erhitzt man das Reagenz mit einem reduzierenden Zucker im Wasserbad, bildet sich ein ziegelroter bis rotbrauner Niederschlag von Kupfer(I)-oxid. Vereinfacht (ohne den Citrat-Komplex, R steht für den Rest des Zucker-Moleküls):

$$\mathrm{R\text{–}CHO + 2Cu^{2+} + 5OH^- \rightarrow R\text{–}COO^- + Cu_2O + 3H_2O}$$

Kupfer wird von +II zu +I reduziert, das Carbonyl-C-Atom von +I zu +III oxidiert. Die ältere **Fehling-Probe** arbeitet genauso, nur mit Tartrat (Salz der Weinsäure) statt Citrat und mit Natronlauge; sie ist stärker ätzend.

Tollens-Probe. Das **Tollens-Reagenz** ist eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Man stellt es kurz vor dem Versuch her: Zu Silbernitrat-Lösung gibt man einige Tropfen Natronlauge, wobei braunes Silberoxid ausfällt, und dann so viel Ammoniak-Lösung, bis sich der Niederschlag gerade wieder löst. Die Lösung enthält jetzt Diamminsilber(I)-Ionen $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$. Ein reduzierender Zucker reduziert sie im Wasserbad zu elementarem Silber, das sich als glänzender **Silberspiegel** an der sauberen Glaswand abscheidet:

$$\mathrm{R\text{–}CHO + 2\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 3OH^- \rightarrow R\text{–}COO^- + 2\ Ag + 4NH_3 + 2H_2O}$$

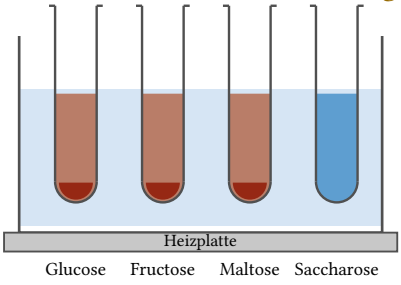
Beispiel 4

Ausgleichen der Tollens-Gleichung mit Oxidationszahlen. Oxidation: $\mathrm{R\text{–}CHO + 3OH^- \rightarrow R\text{–}COO^- + 2H_2O + 2}e^-$ (das C-Atom gibt zwei Elektronen ab, +I → +III; Ladungsausgleich mit OH^-, Ausgleich von H und O mit Wasser). Reduktion: $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + e^- \rightarrow Ag + 2NH_3$, also zweimal. Addieren ergibt die Gleichung oben. Probe: Ladung links $2 \cdot (+1) + 3 \cdot (-1) = -1$, rechts -1. Wasserstoff links $1 + 12 + 3 = 16$, rechts $12 + 4 = 16$.

4.2 Glucose, Fructose, Maltose und Saccharose im Vergleich

Der Bildungsplan verlangt, D-Glucose, Maltose und Saccharose auf ihre reduzierende Wirkung zu untersuchen. Interessant ist dazu die Fructose, denn sie ist eine Ketose.

Versuch: Reduzierende Wirkung von Zuckern



Durchführung: Je 2 mL Lösung (Massenanteil etwa 5 %) von Glucose, Fructose, Maltose und Saccharose werden mit 2 mL Benedict-Reagenz versetzt und etwa 5 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt. Parallel wird dieselbe Reihe mit frisch hergestelltem Tollens-Reagenz in einem Wasserbad von etwa 60 °C angesetzt.

Beobachtung: Glucose, Fructose und Maltose: Benedict-Reagenz bildet einen rotbraunen Niederschlag, Tollens-Reagenz einen Silberspiegel. Saccharose: Die Benedict-Lösung bleibt blau, das Tollens-Reagenz unverändert.

Deutung: Glucose und Maltose besitzen eine Halbacetalgruppe, die sich zur offenen Aldehydform öffnen kann; die Aldehydgruppe wird oxidiert. Fructose wird in alkalischer Lösung über ein Endiol teilweise in Aldosen umgelagert. In der Saccharose sind beide anomeren C-Atome in der glycosidischen Bindung festgelegt; der Ring kann sich nicht öffnen.

Sicherheit: Schutzbrille. Silbernitrat (GHS03, GHS05, GHS09) und Ammoniak-Lösung (GHS05, GHS07, GHS09) ätzen; Kupfer(II)-sulfat (GHS07, GHS09) ist gesundheitsschädlich und umweltgefährlich. Tollens-Reagenz nie aufbewahren, sondern nach dem Versuch sofort mit verdünnter Salpetersäure ansäuern und entsorgen: Beim Stehen können sich explosive Silberverbindungen bilden (Silbernitrid, „Berthollets Knallsilber“).

Warum fällt die Probe bei Glucose positiv aus, obwohl die offene Aldehydform weit unter 1 % ausmacht? Die Probe entzieht dem Gleichgewicht α-Form $\rightleftharpoons$ offene Form $\rightleftharpoons$ β-Form ständig die offene Form; nach Le Chatelier bildet sich laufend neue nach, bis die ganze Glucose umgesetzt ist.

Die **Fructose** hat keine Aldehydgruppe und reagiert trotzdem. In alkalischer Lösung wandert ein H-Atom von C1 zum Carbonyl-O: Es entsteht ein **Endiol**, eine Verbindung mit zwei OH-Gruppen an einer C=C-Doppelbindung. Aus dem Endiol kann sich die Carbonylgruppe an C1 zurückbilden, dann ist eine Aldose entstanden (Glucose oder Mannose), die die Probe positiv ausfallen lässt. Benedict- und Tollens-Probe unterscheiden also in alkalischer Lösung nicht zwischen Aldosen und Ketosen.

$$\text{Fructose} \rightleftharpoons \text{Endiol} \rightleftharpoons \text{Glucose (und Mannose)} \quad \text{(in alkalischer Lösung)}$$

Maltose (Malzzucker) besteht aus zwei Glucose-Bausteinen (Kapitel 5). Beim zweiten Baustein ist das anomere C-Atom C1 frei, er liegt als Halbacetal vor und kann sich öffnen. **Saccharose** (Haushaltszucker) dagegen verknüpft das anomere C1 der Glucose mit dem anomeren C2 der Fructose. Beide Ringe sind als **Acetale** festgelegt, kein Ring kann sich öffnen: Saccharose ist ein **nicht reduzierender Zucker**. Kocht man Saccharose-Lösung kurz mit verdünnter Salzsäure, wird sie in Glucose und Fructose gespalten (hydrolysiert); nach dem Neutralisieren ist die Benedict-Probe positiv.

Merksatz

Reduzierend sind Zucker mit einer freien Halbacetalgruppe (oder offenen Carbonylgruppe), die in alkalischer Lösung zu einer Aldehydgruppe werden kann. Die **Benedict-Probe** (Cu^{2+}-Citrat-Komplex $\longrightarrow$ rotbraunes Cu_2O) und die **Tollens-Probe** ($\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ \longrightarrow$ Silberspiegel) sind positiv bei Glucose, Fructose und Maltose, negativ bei Saccharose. Sie sind keine spezifischen Glucose-Nachweise.

4.3 Der Glucosenachweis mit dem GOD-Test

Für einen **spezifischen** Nachweis der Glucose nutzt man ein Enzym. Die **Glucoseoxidase** (GOD) aus Schimmelpilzen oxidiert mit Luftsauerstoff ausschließlich β-D-Glucose; andere Zucker wie Fructose, Galactose oder Saccharose werden nicht umgesetzt. Weil sich α-Glucose durch Mutarotation in β-Glucose umwandelt, wird trotzdem die ganze Glucose erfasst. Dabei entsteht Wasserstoffperoxid. Ein zweites Enzym, die **Peroxidase** (POD), oxidiert mit dem Wasserstoffperoxid einen farblosen Farbstoffvorläufer, der dabei farbig wird:

$$\beta\text{-D-Glucose} + O_2 \xrightarrow{\text{GOD}} \text{Gluconolacton} + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + \text{Farbstoff–}H_2 \ \text{(farblos)} \xrightarrow{\text{POD}} \text{Farbstoff (farbig)} + 2H_2O$$

Beide Enzyme und der Farbstoffvorläufer sitzen auf dem Testfeld eines **GOD-Teststreifens** (Glucose-Teststreifen). Taucht man ihn in eine glucosehaltige Lösung, färbt sich das Feld innerhalb von etwa einer Minute; die Farbtiefe hängt von der Glucose-Konzentration ab und wird mit einer Farbskala verglichen. Moderne Blutzuckermessgeräte arbeiten mit demselben Enzym, messen aber statt einer Farbe einen elektrischen Strom.

Versuch: Glucosenachweis mit Teststreifen

Durchführung: Teststreifen werden kurz in Lösungen von Glucose, Fructose, Saccharose, Honig (verdünnt), Apfelsaft und Wasser getaucht; nach der angegebenen Zeit wird die Färbung mit der Farbskala verglichen.

Beobachtung: Glucose, Honig und Apfelsaft färben das Testfeld (je nach Hersteller grün bis blau), Fructose, Saccharose und Wasser nicht.

Deutung: Nur Glucose wird von der Glucoseoxidase umgesetzt; Honig und Apfelsaft enthalten neben Fructose auch Glucose. Der Test ist spezifisch für Glucose, die Benedict- und die Tollens-Probe sind es nicht.

Sicherheit: Keine besonderen Gefahren; Lebensmittel im Labor nicht verzehren.

Typischer Fehler

Falsch: „Die Benedict-Probe ist positiv, also enthält die Probe Glucose.“

Richtig: Die Probe zeigt reduzierende Stoffe an (alle reduzierenden Zucker, auch Fructose und Maltose, außerdem andere Reduktionsmittel). Glucose weist man spezifisch mit dem GOD-Test nach.

Fachbegriffe

reduzierender Zucker: Zucker, der Benedict- oder Tollens-Reagenz reduziert (freie Halbacetal- bzw. Carbonylgruppe).
Benedict-Probe: Nachweis reduzierender Stoffe mit alkalischem Kupfer(II)-Citrat-Komplex, positiv: rotbrauner Niederschlag von Cu_2O.
Tollens-Probe: Nachweis reduzierender Stoffe mit Diamminsilber(I)-Ionen, positiv: Silberspiegel.
Endiol: Zwischenstufe mit zwei OH-Gruppen an einer C=C-Doppelbindung; verbindet Ketose und Aldose in alkalischer Lösung.
GOD-Test: enzymatischer, spezifischer Glucosenachweis mit Glucoseoxidase und Peroxidase.

Üben: **noctua** ↗

5 Disaccharide und Polysaccharide

BP 3.4.4 (7), 3.4.4 (8) Abi 2027

Haushaltszucker, Malzzucker, Milchzucker, Stärke und Cellulose sind aus Monosaccharid-Bausteinen zusammengesetzt. Die Verknüpfung ist immer dieselbe Reaktion, und doch entstehen so verschiedene Stoffe wie ein süßes Pulver, ein Kleister und ein Baumstamm. Entscheidend ist, **welche** C-Atome verknüpft werden und ob die Bindung in α- oder in β-Stellung liegt.

5.1 Acetalbildung und glycosidische Bindung

Ein Halbacetal kann mit einem weiteren Alkohol-Molekül reagieren. Dabei wird die OH-Gruppe am anomeren C-Atom durch eine OR-Gruppe ersetzt, und ein Wasser-Molekül wird abgespalten. Das Produkt trägt am ehemaligen Carbonyl-C-Atom zwei OR-Gruppen und heißt **Acetal**:

$$\text{Halbacetal} + \text{Alkohol} \rightleftharpoons \text{Acetal} + H_2O$$

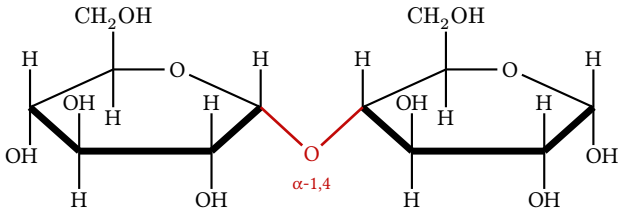
Diese **Acetalbildung** ist eine Kondensation, die durch Säuren katalysiert wird; die Rückreaktion ist eine Hydrolyse. Anders als ein Halbacetal steht ein Acetal nicht mit einer offenen Form im Gleichgewicht: Der Ring ist festgelegt.

Ist der „Alkohol“ ein zweites Zucker-Molekül, entsteht ein Disaccharid. Die Bindung vom anomeren C-Atom über das Brücken-O-Atom zum anderen Baustein heißt **glycosidische Bindung**. Man benennt sie nach der Stellung am anomeren C-Atom (α oder β) und nach den Nummern der verknüpften C-Atome: Eine α-1,4-glycosidische Bindung verbindet das anomere C1 eines Bausteins in α-Stellung mit dem O-Atom an C4 des nächsten.

Merksatz

Die glycosidische Bindung entsteht durch **Acetalbildung** (Kondensation) zwischen der Halbacetal-OH-Gruppe am anomeren C-Atom und einer OH-Gruppe eines zweiten Zucker-Moleküls. Sie wird durch Säuren oder Enzyme hydrolysiert. Bezeichnet wird sie mit der Stellung (α, β) und den Nummern der verknüpften C-Atome.

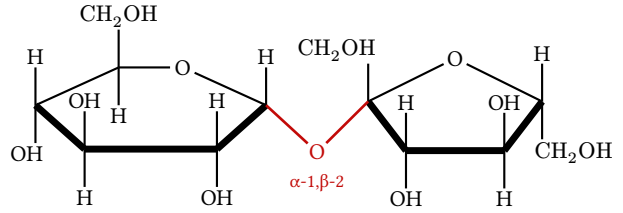
5.2 Disaccharide: Maltose, Saccharose, Cellobiose



Maltose: α-D-Glucose-(1⟶4)-D-Glucose

Abbildung 90: Maltose (Malzzucker). Das C1 des linken Bausteins ist in α-Stellung (unten) mit dem O-Atom an C4 des rechten verknüpft. Am rechten Baustein ist C1 ein freies Halbacetal (reduzierendes Ende); gezeichnet ist die α-Form.

Maltose entsteht beim Abbau von Stärke durch das Enzym Amylase, zum Beispiel beim Keimen von Getreide (Malz) oder im Mund beim Kauen von Brot. Sie besteht aus zwei Glucose-Bausteinen mit einer α-1,4-glycosidischen Bindung (Abbildung 90). Weil am zweiten Baustein das anomere C-Atom frei bleibt, ist Maltose ein reduzierender Zucker und zeigt Mutarotation.

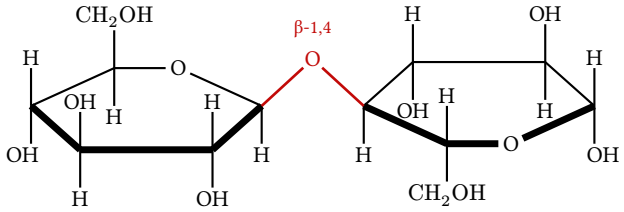


Saccharose: α-D-Glucose-(1↔2)-β-D-Fructose

Abbildung 91: Saccharose (Rohr- und Rübenzucker). Die Fructose (rechts, Fünfring) ist gegenüber Abbildung 88 um die Tiefenachse gedreht, damit ihr anomeres C2 links neben dem C1 der Glucose liegt. Beide anomeren C-Atome sind in der glycosidischen Bindung gebunden.

Saccharose verknüpft das anomere C1 einer α-D-Glucose mit dem anomeren C2 einer β-D-Fructose (α-1,β-2-glycosidische Bindung, Abbildung 91). Damit liegen **beide** Bausteine als Acetal vor; Saccharose ist nicht reduzierend und

zeigt keine Mutarotation. Ihre Hydrolyse liefert ein Gemisch gleicher Stoffmengen Glucose und Fructose, den **Invertzucker** (Hauptbestandteil des Honigs). Der Name kommt vom Drehwinkel: Saccharose ist rechtsdrehend (+66,5), das Gemisch ist linksdrehend (etwa −20), weil die Fructose (−92,4) stärker nach links dreht als die Glucose (+52,7) nach rechts.



Cellobiose: β-D-Glucose-(1⟶4)-D-Glucose

Abbildung 92: Cellobiose, der Zweierbaustein der Cellulose. Die β-1,4-Bindung lässt sich in der Haworth-Formel nur zeichnen, wenn der zweite Ring umgedreht wird (Ring-O vorn, alle Substituenten vertauscht oben und unten). So liegen die Bausteine auch in der Cellulose.

Cellobiose unterscheidet sich von der Maltose nur in der Stellung der glycosidischen Bindung: β-1,4 statt α-1,4 (Abbildung 92). Damit die β-Bindung gestreckt verlaufen kann, ist jeder zweite Baustein um 180° gedreht. Dieser kleine Unterschied entscheidet, ob ein Polysaccharid eine Schraube bildet oder eine gerade Faser. **Lactose** (Milchzucker) ist ähnlich gebaut wie Cellobiose, nur ist der erste Baustein eine β-D-Galactose.

5.3 Polysaccharide: Stärke, Glykogen, Cellulose

Polysaccharide entstehen durch viele aufeinanderfolgende Kondensationen. Die wichtigsten bestehen nur aus Glucose-Bausteinen (Abbildung 93):

- **Stärke** ist der Reservestoff der Pflanzen. Sie besteht zu etwa 20–30 % aus **Amylose** und zu 70–80 % aus **Amylopektin**. Die Amylose ist eine unverzweigte Kette aus einigen Hundert bis Tausend Glucose-Bausteinen mit α-1,4-glycosidischen Bindungen. Wegen des Winkels der α-Bindung windet sich die Kette zu einer Schraube (Helix) mit etwa sechs Bausteinen je Windung; innen ist sie weitgehend unpolar, die OH-Gruppen zeigen nach außen. Amylopektin hat zusätzlich etwa alle 24 bis 30 Bausteine eine **Verzweigung** über eine α-1,6-glycosidische Bindung; es bildet sehr große, buschige Moleküle.
- **Glykogen** ist der Reservestoff von Tieren und Menschen, gespeichert vor allem in Leber und Muskeln. Es ist gebaut wie Amylopektin, aber viel stärker verzweigt (etwa alle 8 bis 12 Bausteine). Die vielen Kettenenden erlauben es den Enzymen, an vielen Stellen gleichzeitig Glucose abzuspalten, wenn schnell Energie gebraucht wird.
- **Cellulose** ist der Gerüststoff der pflanzlichen Zellwände. Sie besteht aus unverzweigten Ketten aus mehreren Tausend Glucose-Bausteinen mit β-1,4-glycosidischen Bindungen. Weil jeder zweite Baustein gedreht ist, sind die Ketten gestreckt. Parallele Ketten bilden untereinander sehr viele Wasserstoffbrücken und lagern sich zu reißfesten Fasern (Mikrofibrillen) zusammen.

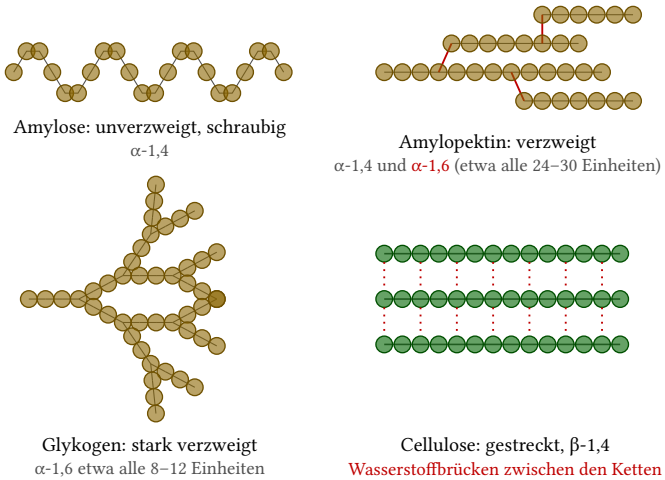
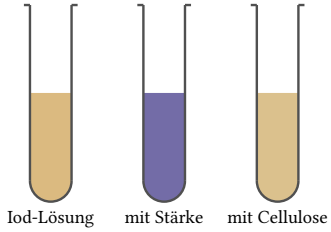


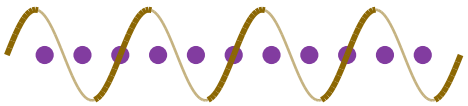
Abbildung 93: Bau der Polysaccharide (schematisch, jede Kugel steht für einen Glucose-Baustein). Amylose bildet eine Schraube, Amylopektin und Glykogen sind verzweigt, Cellulose-Ketten liegen gestreckt nebeneinander und sind durch Wasserstoffbrücken verbunden.

Versuch: Iod-Stärke-Reaktion



Durchführung: Zu einer Stärke-Aufschlämmung (kurz aufgekocht und abgekühlt), zu Watte (Cellulose) in Wasser und zu Wasser gibt man je einige Tropfen Iod-Kaliumiodid-Lösung. Die Stärkeprobe wird anschließend erhitzt und wieder abgekühlt.
Beobachtung: Stärke färbt sich tiefblau bis schwarzviolett, Cellulose und Wasser bleiben gelbbraun. Beim Erhitzen verschwindet die Blaufärbung, beim Abkühlen kehrt sie zurück.

Deutung: Polyiodid-Ionen (Ketten aus Iod-Molekülen und Iodid-Ionen) lagern sich in den unpolaren Hohlraum der Amylose-Schraube ein; diese Einschlussverbindung ist tiefblau. Beim Erhitzen lockert sich die Schraube, das Iod wird freigegeben. Cellulose bildet keine Schraube.
Sicherheit: Schutzbrille; Iod-Kaliumiodid-Lösung färbt Haut und Kleidung und darf nicht verschluckt werden.



Amylose-Schraube mit eingelagerter Polyiodid-Kette (violett)

Abbildung 94: Deutung der Iod-Stärke-Reaktion: Polyiodid-Ketten sitzen im Inneren der Amylose-Schraube.

Fachbegriffe

Acetalbildung: Kondensation eines Halbacetals mit einem Alkohol unter Abspaltung von Wasser; Produkt mit zwei OR-Gruppen am selben C-Atom.
glycosidische Bindung: Bindung vom anomeren C-Atom eines Zuckers über ein O-Atom zu einem zweiten Baustein (α oder β, mit Nummern der C-Atome).
Maltose: α-1,4-verknüpftes Glucose-Disaccharid, reduzierend.
Saccharose: α-1,β-2-verknüpftes Disaccharid aus Glucose und Fructose, nicht reduzierend.
Stärke: Amylose (α-1,4, Schraube) und Amylopektin (zusätzlich α-1,6-Verzweigungen); Reservestoff der Pflanzen.
Cellulose: unverzweigte β-1,4-verknüpfte Glucose-Ketten, Gerüststoff der Pflanzen.
Oligosaccharide: Zucker aus etwa 3 bis 10 Monosaccharid-Bausteinen.

Üben: **noctua** ↗

6 Vorkommen, Eigenschaften und Nutzung der Kohlenhydrate

BP 3.4.4 (9), 3.4.4 (10) Abi 2027

Pflanzen stellen jedes Jahr durch Fotosynthese weit über hundert Milliarden Tonnen Kohlenhydrate her; Cellulose ist die häufigste organische Verbindung der Erde. Die Kohlenhydrate sind damit zugleich Nahrung, Baustoff und Rohstoff.

6.1 Vorkommen

Stoff	Art	Vorkommen (Auswahl)
Glucose	Monosaccharid	Trauben und andere Früchte, Honig; im Blut des Menschen etwa 0,7 bis 1,0 g je Liter (nüchtern)
Fructose	Monosaccharid	Früchte, Honig (etwa 40 % Fructose neben etwa 30 % Glucose)
Saccharose	Disaccharid	Zuckerrübe (etwa 16–20 % der Rübenmasse), Zuckerrohr
Maltose	Disaccharid	keimendes Getreide (Malz), Abbauprodukt der Stärke
Lactose	Disaccharid	Milch (Kuhmilch etwa 4,5–5 %)
Stärke	Polysaccharid	Speicherorgane der Pflanzen: Getreidekörner, Kartoffelknollen, Hülsenfrüchte
Glykogen	Polysaccharid	Leber und Muskeln von Tieren und Menschen
Cellulose	Polysaccharid	Zellwände aller Pflanzen: Holz etwa 40–50 %, Baumwolle etwa 90 %

Tabelle 20: Vorkommen wichtiger Kohlenhydrate (gerundete Richtwerte).

6.2 Eigenschaften aus der Struktur erklärt

Alle Kohlenhydrate tragen viele Hydroxygruppen. Wie sich das auswirkt, hängt von der Größe und Gestalt der Moleküle ab:

- **Löslichkeit und Geschmack.** Mono- und Disaccharide sind klein und bilden über ihre OH-Gruppen viele Wasserstoffbrücken zu Wasser: Sie lösen sich sehr gut und schmecken süß. Polysaccharide sind zu groß, um in Lösung zu gehen oder einen Süßrezeptor zu erreichen; sie schmecken nicht süß.
- **Stärke** löst sich in kaltem Wasser kaum. Erhitzt man sie mit Wasser, dringen Wasser-Moleküle zwischen die Ketten, die Stärkekörner quellen und platzen: Es entsteht ein zäher **Kleister** (Verkleistern), den man zum Andicken von Soßen und zum Kleben von Tapeten nutzt. Amylose geht dabei teilweise in Lösung, Amylopektin bildet ein Gel.
- **Cellulose** ist in Wasser unlöslich, obwohl sie so viele OH-Gruppen trägt: Die OH-Gruppen sind schon durch Wasserstoffbrücken zwischen den gestreckten Nachbarketten abgesättigt, die Ketten liegen dicht und geordnet. Daraus folgen die hohe Reißfestigkeit von Baumwolle und Holz und die Fähigkeit von Papier und Baumwolle, Wasser aufzusaugen, ohne sich zu lösen.
- **Verdaulichkeit.** Menschen besitzen Enzyme (Amylasen), die α-glycosidische Bindungen spalten, aber keine, die β-1,4-glycosidische Bindungen spalten. Deshalb liefert uns Stärke Energie, Cellulose dagegen nicht; als Ballaststoff fördert sie die Verdauung. Wiederkäuer wie Kühe beherbergen in ihrem Pansen Mikroorganismen mit dem Enzym Cellulase und können Gras verwerten.
- **Reservestoff.** Pflanzen speichern Glucose als Stärke, nicht als gelöste Glucose. Viele gelöste Teilchen würden durch Osmose Wasser in die Zellen ziehen; ein großes, unlösliches Molekül tut das nicht.

6.3 Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe sind Stoffe aus Pflanzen (oder Tieren), die nicht als Nahrung, sondern stofflich oder energetisch genutzt werden. Kohlenhydrate sind die wichtigsten davon:

- **Cellulose:** Papier und Karton, Textilfasern (Baumwolle, Viskose aus gelöster und wieder ausgefällter Cellulose), Celluloseacetat für Brillengestelle und Zigarettenfilter, Dämmstoffe.
- **Stärke:** Klebstoffe, Papierherstellung, Verpackungs-Chips, biologisch abbaubare Folien; über Milchsäure der Kunststoff **Polymilchsäure** (PLA, CL6).
- **Zucker und Stärke als Energieträger:** Hefen vergären Glucose zu Ethanol (**Bioethanol**), das Benzin beigemischt wird (E10 enthält bis zu 10 % Ethanol):

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Hefe}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Aus Pflanzenresten und Gülle entsteht in Biogasanlagen Methan.

Beispiel 5

Wie viel Ethanol liefert ein Kilogramm Glucose? $M(C_6H_{12}O_6) = 180{,}2\ \frac{g}{mol}$, $M(C_2H_5OH) = 46{,}1\ \frac{g}{mol}$.

$$n(\text{Glucose}) = \frac{1000\ \text{g}}{180{,}2\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5{,}55\ \text{mol} \quad \Rightarrow \quad n(\text{Ethanol}) = 2 \cdot 5{,}55\ \text{mol} = 11{,}1\ \text{mol}$$

$$m(\text{Ethanol}) = 11{,}1\ \text{mol} \cdot 46{,}1\ \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 512\ \text{g}$$

Höchstens etwa die Hälfte der Masse findet sich im Ethanol wieder, der Rest entweicht als CO_2. In der Praxis liegt die Ausbeute darunter, weil die Hefe einen Teil des Zuckers für ihr eigenes Wachstum braucht.

Bewertung. Ob die Nutzung nachwachsender Rohstoffe sinnvoll ist, lässt sich nicht pauschal beantworten. Man prüft sie an Kriterien:

Argumente dafür	Argumente dagegen
Der Kohlenstoff stammt aus dem CO_2 der Luft; bei Verbrennung oder Abbau wird nur so viel frei, wie die Pflanze aufgenommen hat (bilanziell nahezu klimaneutral, ohne Anbau und Verarbeitung gerechnet).	Anbau, Dünger, Maschinen, Transport und Verarbeitung verbrauchen fossile Energie; Stickstoffdünger setzt das starke Treibhausgas Distickstoffoxid frei.
Erdöl wird geschont, Rohstoffe wachsen jährlich nach.	**Flächenkonkurrenz** („Tank oder Teller“): Ackerland für Energiepflanzen fehlt für die Ernährung, Preise für Nahrungsmittel können steigen.
Produkte sind oft biologisch abbaubar.	Monokulturen (Mais, Raps) verringern die Artenvielfalt, belasten Böden und Gewässer; für neue Plantagen werden mancherorts Wälder gerodet.
Neue Einkommen für die Landwirtschaft, regionale Wertschöpfung.	Biologisch abbaubar heißt nicht, dass ein Stoff in Natur oder Kompost schnell verschwindet.

Tabelle 21: Kriterien zur Bewertung nachwachsender Rohstoffe aus Kohlenhydraten.

Günstiger fällt die Bilanz aus, wenn Reststoffe genutzt werden, die keine Nahrung verdrängen (Stroh, Holzabfälle, Altpapier), und wenn Stoffe erst stofflich genutzt und am Ende energetisch verwertet werden (**Kaskadennutzung**). Eine begründete Bewertung nennt ihre Kriterien und wägt sie gegeneinander ab.

Fachbegriffe

nachwachsende Rohstoffe: Stoffe aus Pflanzen oder Tieren, die stofflich oder energetisch genutzt werden.
Verkleistern: Quellen und Aufplatzen von Stärkekörnern beim Erhitzen mit Wasser.
Bioethanol: durch Vergärung von Zucker oder Stärke gewonnenes Ethanol.
Flächenkonkurrenz: Wettbewerb um Ackerflächen zwischen Nahrung und Rohstoffen.

Üben: **noctua** ↗

7 Fette: Bau, Eigenschaften und Energiespeicher

BP 3.4.4 (11), 3.4.4 (12), 3.4.4 (13) Abi 2027

Butter ist im Kühlschrank fest, Olivenöl auch im Winter flüssig, Kokosfett schmilzt in der warmen Hand. Alle drei sind Fette, und alle drei sind nach demselben Prinzip gebaut. Die Unterschiede liegen in den Fettsäuren, aus denen sie bestehen.

7.1 Bau der Fettmoleküle

Fette sind **Ester** aus dem dreiwertigen Alkohol **Glycerin** (Propan-1,2,3-triol) und drei langkettigen Carbonsäuren, den **Fettsäuren**. Man nennt sie deshalb auch **Triglyceride** (Triacylglycerine). Jede der drei OH-Gruppen des Glycerins ist mit der Carboxygruppe einer Fettsäure verestert; bei der Bildung entstehen drei Wasser-Moleküle (Veresterung, CL2):

$$\text{Glycerin} + 3\ \text{Fettsäure} \rightleftharpoons \text{Triglycerid} + 3\,H_2O$$

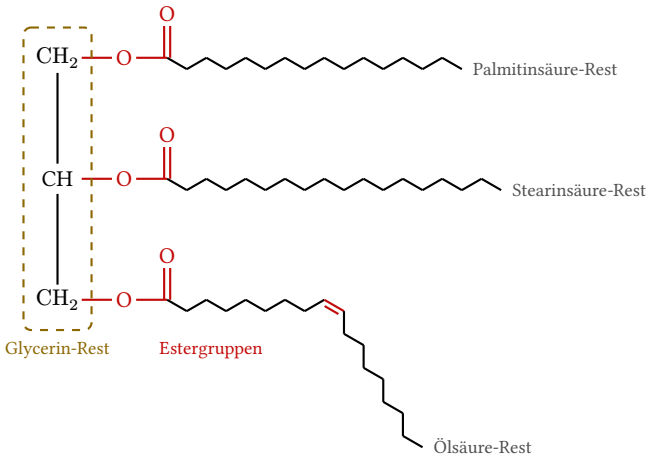


Abbildung 95: Ein Triglycerid-Molekül in der Skelettformel: Glycerin-Rest (gestrichelt umrahmt), drei Estergruppen und drei Fettsäurereste. Jede Ecke der Zickzacklinie steht für ein C-Atom mit den nötigen H-Atomen. Die cis-Doppelbindung im Ölsäure-Rest (farbig) erzeugt einen Knick.

Natürliche Fettsäuren sind unverzweigt und haben fast immer eine **gerade** Zahl von C-Atomen (meist 16 oder 18), weil sie in Lebewesen aus Bausteinen mit zwei C-Atomen aufgebaut werden. Man unterscheidet:

- **gesättigte Fettsäuren** ohne C=C-Doppelbindung, z. B. Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$ und Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$;
- **ungesättigte Fettsäuren** mit einer (einfach ungesättigt) oder mehreren C=C-Doppelbindungen (mehrfach ungesättigt), z. B. Ölsäure $C_{17}H_{33}COOH$ (eine Doppelbindung zwischen C9 und C10), Linolsäure (zwei) und Linolensäure (drei). In natürlichen Fetten sind die Doppelbindungen fast immer **cis**-konfiguriert.

Linolsäure und Linolensäure kann der Mensch nicht selbst herstellen; sie sind **essenzielle Fettsäuren**. Die Linolensäure gehört zu den Omega-3-Fettsäuren, weil ihre letzte Doppelbindung, vom Methyl-Ende der Kette aus gezählt, am dritten C-Atom beginnt. Ein natürliches Fett ist immer ein Gemisch verschiedener Triglyceride, in denen die Fettsäurereste unterschiedlich kombiniert sind.

Fettsäure	C-Atome	C=C	Schmelztemperatur
Palmitinsäure	16	0	63 °C
Stearinsäure	18	0	69 °C
Elaidinsäure (trans)	18	1	45 °C
Ölsäure (cis)	18	1	13 °C
Linolsäure	18	2	−5 °C

Tabelle 22: Schmelztemperaturen einiger Fettsäuren (Lehrbuchwerte, gerundet).

7.2 Eigenschaften der Fette

Hydrophob und lipophil. Fettmoleküle bestehen zum größten Teil aus langen, unpolaren Kohlenwasserstoffketten; die drei Estergruppen sind nur schwach polar und liegen im Molekül innen. Zwischen den Ketten wirken Van-der-Waals-

Kräfte. Wasser-Moleküle können mit Fettmolekülen keine Wasserstoffbrücken bilden; würden sie sich zwischen die Fettmoleküle schieben, müssten sie ihre eigenen Wasserstoffbrücken aufgeben. Fette sind deshalb **hydrophob** („wassermeidend“) und unlöslich in Wasser, aber **lipophil** („fettliebend“): Sie lösen sich gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Heptan und lösen selbst unpolare Stoffe, etwa die Vitamine A, D, E und K oder Farbstoffe. Mit einer Dichte von etwa 0,9 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ schwimmen sie auf Wasser.

Konsistenz und Schmelzbereich. Weil Fette Gemische sind, haben sie keine scharfe Schmelztemperatur, sondern einen **Schmelzbereich**: Sie werden beim Erwärmen allmählich weich. Wie fest ein Fett bei Raumtemperatur ist, seine **Konsistenz**, hängt vor allem von den Fettsäureresten ab (Tabelle 22):

- **Kettenlänge:** Je länger die Ketten, desto größer die Kontaktfläche und desto stärker die Van-der-Waals-Kräfte, desto höher schmilzt das Fett.
- **Doppelbindungen:** Gesättigte Ketten sind gestreckt und lagern sich dicht und regelmäßig aneinander. Jede cis-Doppelbindung erzeugt einen Knick; die Ketten können sich nicht mehr dicht packen, die Van-der-Waals-Kräfte werden schwächer, die Schmelztemperatur sinkt (Abbildung 96). Fette mit vielen ungesättigten Fettsäureresten sind bei Raumtemperatur flüssig: **Öle**. Trans-Doppelbindungen knicken die Kette kaum; Elaidinsäure schmilzt deshalb viel höher als die gleich zusammengesetzte Ölsäure.

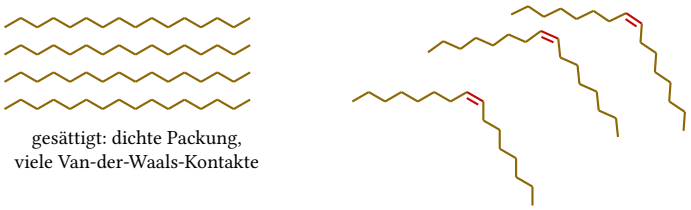


Abbildung 96: Gesättigte Fettsäurereste packen sich dicht (viele Van-der-Waals-Kontakte), geknickte cis-ungesättigte Reste lassen Lücken.

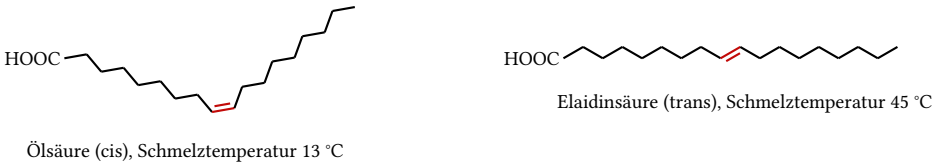


Abbildung 97: Ölsäure und Elaidinsäure haben dieselbe Konstitution; sie unterscheiden sich nur in der Anordnung an der Doppelbindung (cis bzw. trans).

Kokosfett zeigt den Einfluss der Kettenlänge: Es enthält vor allem gesättigte, aber kurze Fettsäuren (meist mit 12 C-Atomen) und schmilzt deshalb schon bei etwa 25 °C.

7.3 Addition von Halogenen: Nachweis von Doppelbindungen

An die C=C-Doppelbindungen ungesättigter Fettsäurereste lassen sich Halogene addieren. Gibt man braunes Bromwasser zu einem Öl und schüttelt, wird die Lösung entfärbt: Je ein Brom-Molekül addiert an eine Doppelbindung, es entsteht ein farbloses Dibromid. Den Mechanismus dieser **elektrophilen Addition** behandelt CL5.

$$\text{R–CH=CH–R'} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R–CHBr–CHBr–R'}$$

Ein Maß für den Gehalt an Doppelbindungen ist die **Iodzahl**: die Masse an Iod in Gramm, die 100 g Fett addieren. Je höher die Iodzahl, desto mehr Doppelbindungen enthält das Fett.

Fett	Iodzahl (Richtwerte)
Kokosfett	7–10
Butter	etwa 30
Olivenöl	80–90
Sonnenblumenöl	110–135
Leinöl	170–190

Tabelle 23: Iodzahlen einiger Fette; sie schwanken mit Herkunft und Sorte.

Beispiel 6

Iodzahl eines reinen Triglycerids. Triolein, das Triglycerid aus drei Ölsäure-Resten, hat die Summenformel $C_{57}H_{104}O_6$ und drei Doppelbindungen. $M(\text{Triolein}) = 885{,}4\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $M(I_2) = 253{,}8\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

$$n(\text{Triolein}) = \frac{100\ \text{g}}{885{,}4\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0{,}1129\ \text{mol} \quad \Rightarrow \quad n(I_2) = 3 \cdot 0{,}1129\ \text{mol} = 0{,}3388\ \text{mol}$$

$$m(I_2) = 0{,}3388\ \text{mol} \cdot 253{,}8\ \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 86{,}0\ \text{g}$$

Die Iodzahl von Triolein ist 86. Olivenöl, das vor allem Ölsäure-Reste enthält, liegt genau in diesem Bereich.

Versuch: Bromwasser und Fette

Durchführung: In drei Reagenzgläser gibt man je 2 mL Heptan und darin gelöst etwas Kokosfett, Olivenöl bzw. Leinöl. Unter dem Abzug tropft man Bromwasser zu und schüttelt nach jedem Tropfen.

Beobachtung: Bei Kokosfett bleibt die Braunfärbung schon nach wenigen Tropfen bestehen. Olivenöl entfärbt deutlich mehr Bromwasser, Leinöl am meisten.

Deutung: Brom addiert an die C=C-Doppelbindungen. Leinöl enthält die meisten Doppelbindungen (viel Linolensäure), Kokosfett fast keine.

Sicherheit: Bromwasser (GHS06, GHS09) ist giftig beim Einatmen und reizt Haut und Augen: nur unter dem Abzug, Schutzbrille und Handschuhe; Heptan ist leicht entzündlich. Reste mit Natriumthiosulfat-Lösung entfärben und als halogenhaltigen Abfall entsorgen.

7.4 Fetthärtung und trans-Fettsäuren

Flüssige Pflanzenöle sind billig, für Margarine oder Backfett braucht man aber streichfähige oder feste Fette. Bei der **Fetthärtung** addiert man Wasserstoff an die Doppelbindungen, mit fein verteiltem Nickel als Katalysator bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck:

$$\text{R–CH=CH–R'} + H_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{R–CH}_2\text{–CH}_2\text{–R'}$$

Je mehr Doppelbindungen hydriert werden, desto höher schmilzt das Fett. Bei **teilweiser** Härtung lagern sich aber viele der verbleibenden cis-Doppelbindungen am Katalysator in die stabileren trans-Doppelbindungen um. **Trans-Fettsäuren** erhöhen im Blut den Anteil des ungünstigen LDL-Cholesterins und das Risiko für Herz-Kreislauf-Erkrankungen. In der EU dürfen Lebensmittel seit 2021 höchstens 2 g industriell erzeugte trans-Fettsäuren je 100 g Fett enthalten. Heute härtet man Öle meist vollständig und mischt sie mit flüssigen Ölen oder nutzt von Natur aus feste Fette.

7.5 Fette und Kohlenhydrate als Energieträger

Fette und Kohlenhydrate sind die wichtigsten Energielieferanten der Ernährung. Bei der Zellatmung werden sie zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

$$2C_{51}H_{98}O_6 + 145O_2 \rightarrow 102CO_2 + 98H_2O \quad \text{(Tripalmitin)}$$

Für die Nährwertkennzeichnung rechnet man in der EU mit festen **Brennwerten**: Fett 37 kJ je Gramm, Kohlenhydrate und Eiweiß je 17 kJ je Gramm (Abbildung 98).

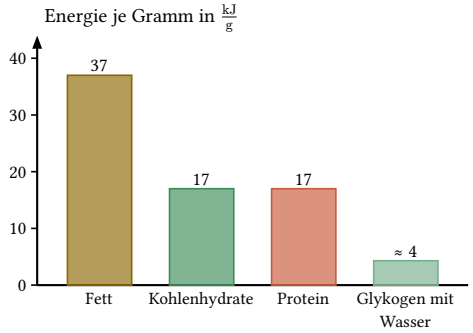


Abbildung 98: Brennwerte nach der EU-Lebensmittelinformationsverordnung (Fett 37, Kohlenhydrate und Eiweiß 17 kJ je g). Rechts: Glykogen, wie es im Körper mit etwa 3 g Wasser je g gespeichert wird.

Warum liefert Fett mehr als doppelt so viel Energie je Gramm? Fettsäurereste bestehen fast nur aus CH_2-Gruppen, deren C-Atome die Oxidationszahl $-\text{II}$ haben; im Mittel über das ganze Stearinsäure-Molekül sind es etwa $-1{,}8$. In der

Glucose trägt jedes C-Atom schon ein O-Atom; die mittlere Oxidationszahl ist 0. Fette sind also weniger oxidiert: Bei ihrer Verbrennung zu CO_2 (C mit +IV) werden je C-Atom mehr Elektronen auf Sauerstoff übertragen und mehr Energie frei. Dazu kommt, dass die Sauerstoff-Atome in der Glucose einen großen Teil der Masse ausmachen, aber keine Energie liefern.

Als **Speicher** unterscheiden sich die Stoffe noch stärker:

- **Fett** wird wasserfrei in Fettzellen gespeichert. Ein normalgewichtiger Erwachsener trägt etwa 10 bis 15 kg Fett, das sind einige Hundert Megajoule, genug für Wochen ohne Nahrung. Fett wird aber nur langsam mobilisiert und kann nur mit Sauerstoff (aerob) abgebaut werden.
- **Glykogen** bindet über seine OH-Gruppen Wasser, etwa 3 g je Gramm. Gespeichert liefert es daher nur etwa 4 kJ je Gramm. Der Körper speichert nur etwa 400 bis 500 g Glykogen in Leber und Muskeln, das reicht für etwa einen Tag. Dafür lässt sich Glucose aus dem stark verzweigten Glykogen sehr schnell freisetzen, und Glucose kann kurzzeitig auch ohne Sauerstoff (anaerob) Energie liefern, etwa beim Sprint. Das Gehirn ist auf Glucose angewiesen.
- **Pflanzen** speichern in Knollen und Körnern meist Stärke, in Samen, die vom Wind oder von Tieren verbreitet werden, oft Öl (Raps, Sonnenblume, Lein): Dort zählt jedes Milligramm.

Beispiel 7

Wie schwer wäre der Fettvorrat als Glykogen? Ein Fettvorrat von 12 kg speichert $12000\ \text{g} \cdot 37\ \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 444000\ \text{kJ} = 444\ \text{MJ}$. Als gespeichertes Glykogen mit etwa 4 kJ je Gramm (Glykogen samt Wasser) bräuchte man

$$m = \frac{444000\ \text{kJ}}{4\ \frac{\text{kJ}}{\text{g}}} = 111000\ \text{g} \approx 110\ \text{kg}$$

also fast zehnmal so viel Masse. Für einen Speicher, den man ständig mit sich trägt, ist Fett die bessere Wahl.

Merksatz

Fette sind Triglyceride: Ester des Glycerins mit drei Fettsäuren. Sie sind hydrophob und lipophil. Ihre Konsistenz hängt von Kettenlänge und Doppelbindungen ab: cis-Doppelbindungen knicken die Ketten, stören die Packung und senken die Schmelztemperatur. Halogene addieren an die Doppelbindungen (Bromwasser-Entfärbung, Iodzahl), bei der Fetthärtung Wasserstoff. Fett ist der wirksamste Energiespeicher (37 kJ je g, wasserfrei), Glykogen der schnell verfügbare.

Fachbegriffe

Fett (Triglycerid): Ester aus Glycerin und drei Fettsäuren.
Glycerin: Propan-1,2,3-triol, dreiwertiger Alkohol.
gesättigte, ungesättigte Fettsäuren: langkettige Carbonsäuren ohne bzw. mit C=C-Doppelbindungen.
hydrophob, lipophil: wassermeidend bzw. fettliebend; in Wasser unlöslich, in unpolaren Lösungsmitteln löslich.
Konsistenz: Festigkeit eines Fettes bei gegebener Temperatur, abhängig von den Fettsäureresten.
Iodzahl: Masse Iod in g, die von 100 g Fett addiert wird; Maß für den Gehalt an Doppelbindungen.
Fetthärtung: katalytische Addition von Wasserstoff an die Doppelbindungen von Ölen.
Brennwert: bei vollständiger Oxidation freigesetzte Energie je Masse (Fett 37, Kohlenhydrate 17 kJ je g).

Üben: **noctua** ↗

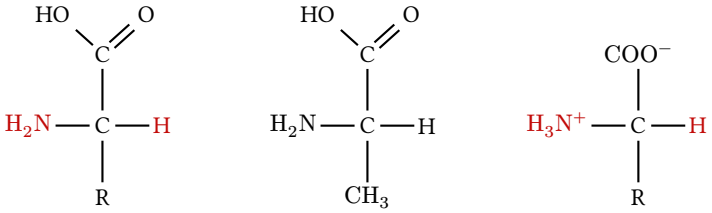
8 Aminosäuren und Peptide

BP 3.4.4 (14), 3.4.4 (15), 3.4.4 (16) Abi 2027

Haare, Muskeln, Enzyme, Antikörper und das Hämoglobin im Blut sind Proteine. So verschieden sie sind: Alle sind Ketten aus nur 20 verschiedenen Bausteinen, den Aminosäuren. Wie Buchstaben zu Wörtern werden diese Bausteine über Peptidbindungen zu Ketten verknüpft.

8.1 Bau der L-α-Aminosäuren

Eine Aminosäure enthält eine **Aminogruppe** –NH_2 und eine Carboxygruppe –COOH. Bei den Bausteinen der Proteine sitzen beide am selben C-Atom, dem α-C-Atom (dem C-Atom neben der Carboxygruppe): Es sind **α-Aminosäuren**. Das α-C-Atom trägt außerdem ein H-Atom und einen **Rest R**, der die Aminosäuren unterscheidet. Außer beim Glycin (R = H) ist das α-C-Atom asymmetrisch. Zeichnet man die Fischer-Projektion mit der Carboxygruppe oben und dem Rest unten, steht die Aminogruppe bei allen proteinogenen Aminosäuren **links**: Es sind **L-α-Aminosäuren**.



L-α-Aminosäure L-Alanin Zwitterion

Abbildung 99: Allgemeine Struktur einer L-α-Aminosäure in der Fischer-Projektion, L-Alanin und die Zwitterion-Form. Die Aminogruppe steht links: L-Form.

Nach den Eigenschaften der Reste ordnet man die Aminosäuren in Gruppen (Tabelle 24). Diese Reste bestimmen später, wie sich ein Protein faltet. Neun der zwanzig Aminosäuren kann der Mensch nicht selbst herstellen; diese **essenziellen Aminosäuren** (z. B. Valin, Leucin, Phenylalanin, Lysin) muss er mit der Nahrung aufnehmen.

Gruppe	Aminosäure (Kürzel)	Rest R	IEP
unpolar	Glycin (Gly)	–H	5,97
	Alanin (Ala)	$–CH_3$	6,0
	Valin (Val)	$–CH(CH_3)_2$	6,0
	Phenylalanin (Phe)	$–CH_2–C_6H_5$	5,5
polar	Serin (Ser)	$–CH_2–OH$	5,7
	Cystein (Cys)	$–CH_2–SH$	5,1
sauer	Glutaminsäure (Glu)	$–CH_2–CH_2–COOH$	3,2
basisch	Lysin (Lys)	$–(CH_2)_4–NH_2$	9,7

Tabelle 24: Einige proteinogene Aminosäuren mit Rest und isoelektrischem Punkt (Lehrbuchwerte, gerundet).

8.2 Aminosäuren als Zwitterionen

Aminosäuren sind farblose, kristalline Stoffe, die sich gut in Wasser, aber nicht in Heptan lösen und beim Erhitzen über 200 °C nicht schmelzen, sondern sich zersetzen. Für Moleküle dieser Größe ist das ungewöhnlich. Die Erklärung: Die Carboxygruppe ist eine Säure, die Aminogruppe eine Base (Brønsted, CL3). Im Molekül gibt die Carboxygruppe ein Proton an die Aminogruppe ab. Es entsteht ein **Zwitterion**, ein Teilchen mit einer positiven und einer negativen Ladung, das insgesamt neutral ist:

$$H_2N–CHR–COOH \rightarrow H_3N^+–CHR–COO^-$$

Im Kristall halten starke Ionenbindungen zwischen den geladenen Gruppen der Zwitterionen die Teilchen zusammen, ähnlich wie in einem Salz. Deshalb die hohe Zersetzungstemperatur und die Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln; in Wasser werden die geladenen Gruppen gut hydratisiert.

8.3 Säure-Base-Verhalten und isoelektrischer Punkt

Ein Zwitterion kann als Säure ein Proton abgeben (von der NH_3^+-Gruppe) und als Base eines aufnehmen (an der COO^--Gruppe); es ist amphoter. Je nach pH-Wert liegt eine Aminosäure daher in drei Formen vor, am Beispiel des Glycins:

$$\underbrace{H_3N^+\text{–}CH_2\text{–}COOH}_{\text{Kation}} \overset{pK_{S1}=2{,}34}{\rightleftharpoons} \underbrace{H_3N^+\text{–}CH_2\text{–}COO^-}_{\text{Zwitterion}} \overset{pK_{S2}=9{,}60}{\rightleftharpoons} \underbrace{H_2N\text{–}CH_2\text{–}COO^-}_{\text{Anion}}$$

In stark saurer Lösung überwiegt das Kation, in stark alkalischer das Anion, dazwischen das Zwitterion (Abbildung 100). Den pH-Wert, bei dem die Aminosäure im Mittel ungeladen ist, also fast nur als Zwitterion vorliegt und Kation und Anion in gleicher (sehr kleiner) Konzentration auftreten, nennt man **isoelektrischer Punkt** (IEP, auch pH_I).

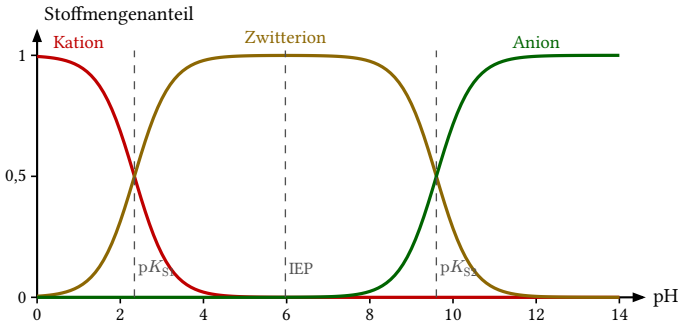


Abbildung 100: Stoffmengenanteile der drei Formen des Glycins in Abhängigkeit vom pH-Wert, berechnet aus $pK_{S1} = 2{,}34$ und $pK_{S2} = 9{,}60$. Bei $pH = pK_S$ liegen die beiden beteiligten Formen zu gleichen Teilen vor.

Herleitung des IEP. Für beide Gleichgewichte gilt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung (CL3):

$$pH = pK_{S1} + \lg\left(\frac{c(\text{Zwitterion})}{c(\text{Kation})}\right) \quad \text{und} \quad pH = pK_{S2} + \lg\left(\frac{c(\text{Anion})}{c(\text{Zwitterion})}\right)$$

Addiert man beide Gleichungen, heben sich die Zwitterion-Konzentrationen im Logarithmus heraus:

$$2\ pH = pK_{S1} + pK_{S2} + \lg\left(\frac{c(\text{Anion})}{c(\text{Kation})}\right)$$

Am IEP sind Kation und Anion gleich konzentriert, der Logarithmus wird null:

$$pH_I = \frac{1}{2}(pK_{S1} + pK_{S2})$$

Für Glycin: $pH_I = \frac{1}{2}(2{,}34 + 9{,}60) = 5{,}97$. Hat der Rest selbst eine saure oder basische Gruppe (Glutaminsäure, Lysin), gibt es drei pK_S-Werte; der IEP ist dann der Mittelwert der beiden pK_S-Werte, die die Zwitterion-Form einrahmen. Saure Aminosäuren haben deshalb einen niedrigen, basische einen hohen IEP (Tabelle 24).

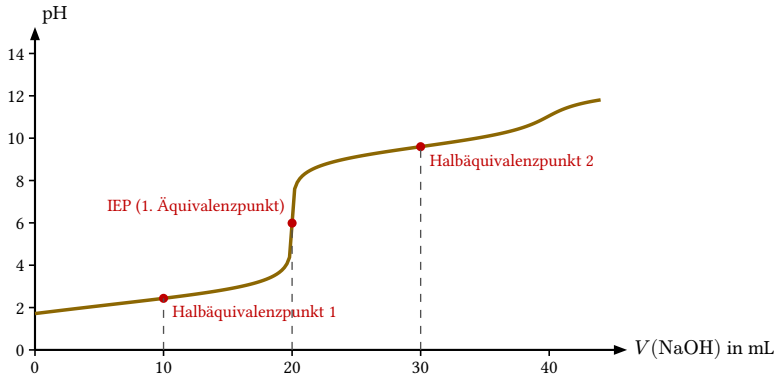


Abbildung 101: Titrationskurve von 20 mL Glycin-Hydrochlorid-Lösung ($c = 0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, Glycin als Kation) mit Natronlauge ($c = 0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$), exakt berechnet aus beiden Säurekonstanten. An den Halbäquivalenzpunkten gilt $pH \approx pK_S$, am ersten Äquivalenzpunkt liegt der IEP.

Die Titrationskurve (Abbildung 101) zeigt zwei Pufferbereiche um pK_{S1} und pK_{S2} und dazwischen einen Sprung am IEP. Am ersten Halbäquivalenzpunkt liegt der pH-Wert nicht genau bei 2,34, sondern etwas darüber, weil Glycin bei so niedrigem pH-Wert schon merklich protolysiert ist; am zweiten stimmt die Näherung gut.

Anwendung: Elektrophorese

Weil die Ladung eines Aminosäure-Moleküls vom pH-Wert abhängt, wandern Aminosäuren und Proteine im elektrischen Feld unterschiedlich: Bei einem pH-Wert unterhalb ihres IEP sind sie positiv geladen und wandern zum Minuspol, oberhalb zum Pluspol, am IEP gar nicht. Auf diesem Prinzip beruht die **Elektrophorese**, mit der man Aminosäuren und Proteine trennt, etwa in der medizinischen Diagnostik.

8.4 Die Peptidbindung

Die Carboxygruppe einer Aminosäure kann mit der Aminogruppe einer zweiten unter Abspaltung von Wasser reagieren (Kondensation). Es entsteht ein **Dipeptid** mit einer Amidgruppe –CO–NH–, die man in Peptiden **Peptidbindung** nennt (Abbildung 102). Das Dipeptid hat wieder eine freie Aminogruppe (**N-Terminus**) und eine freie Carboxygruppe (**C-Terminus**); an beiden Enden kann die Kette weiter wachsen. Ketten bis etwa 10 Bausteine heißen **Oligopeptide**, längere **Polypeptide**, ab etwa 100 Bausteinen spricht man meist von **Proteinen**. In der Zelle läuft die Verknüpfung an den Ribosomen mit Enzymen und unter Energieaufwand ab.

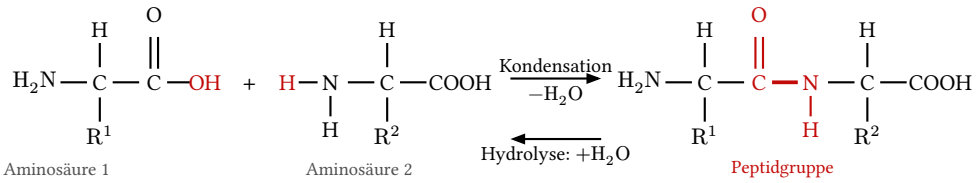


Abbildung 102: Bildung und Hydrolyse einer Peptidbindung. Die OH-Gruppe der Carboxygruppe und ein H-Atom der Aminogruppe (farbig) werden als Wasser abgespalten; die Peptidgruppe ist farbig hervorgehoben.

Man schreibt Peptide vom N-Terminus zum C-Terminus mit den Kürzeln der Aminosäuren: Gly-Ala ist ein anderes Dipeptid als Ala-Gly. Schon aus zwei verschiedenen Aminosäuren entstehen so zwei Dipeptide, aus den 20 proteinogenen Aminosäuren $20^2 = 400$ Dipeptide und 20^{100} mögliche Ketten aus 100 Bausteinen, unvorstellbar viele.

Die Peptidgruppe ist eben. Das freie Elektronenpaar des N-Atoms steht mit der C=O-Doppelbindung in Mesomerie (Abbildung 103). Die C–N-Bindung hat dadurch teilweise Doppelbindungscharakter: Sie ist kürzer als eine normale C–N-Einfachbindung und nicht frei drehbar. Die sechs Atome C_α, C, O, N, H und das nächste C_α liegen in einer Ebene. Drehbar sind nur die Bindungen zu den α-C-Atomen. Das schränkt die möglichen Faltungen der Kette stark ein (Kapitel 9). Außerdem ist das N-Atom der Peptidgruppe kaum basisch, das H-Atom am N und das O-Atom bilden aber gut Wasserstoffbrücken.

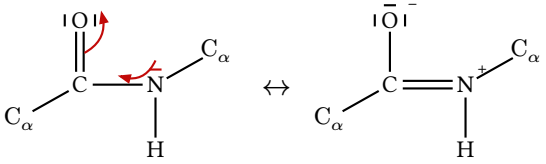
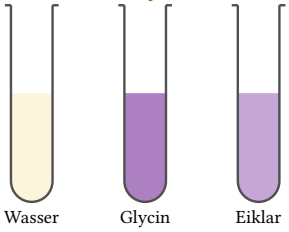


Abbildung 103: Mesomere Grenzformeln der Peptidgruppe. Die tatsächliche Elektronenverteilung liegt dazwischen: Die C–N-Bindung ist teilweise doppelt, die Gruppe eben und nicht drehbar.

Hydrolyse. Die Peptidbindung lässt sich durch Wasser wieder spalten. Ohne Katalysator verläuft diese Hydrolyse bei Raumtemperatur extrem langsam; Proteine sind deshalb in Wasser beständig. Im Labor erhitzt man Proteine etwa einen Tag lang mit Salzsäure ($c = 6\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) auf 110 °C, um sie vollständig in Aminosäuren zu zerlegen. Im Magen und Dünndarm übernehmen Enzyme, die **Proteasen** (z. B. Pepsin, Trypsin), die Hydrolyse bei Körpertemperatur in kurzer Zeit.

8.5 Nachweise für Aminosäuren und Proteine

Versuch: Ninhydrin-Reaktion

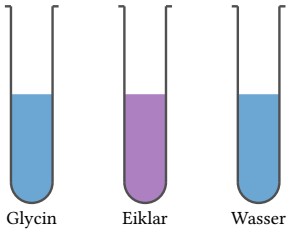


Durchführung: Je 2 mL Glycin-Lösung, verdünnte Eiklar-Lösung und Wasser werden mit einigen Tropfen Ninhydrin-Lösung versetzt und im siedenden Wasserbad einige Minuten erwärmt. Zusätzlich tropft man Aminosäure-Lösungen auf ein Filterpapier, besprüht es mit Ninhydrin-Lösung und erwärmt es mit dem Föhn.
Beobachtung: Glycin und Eiklar färben sich blauviolett, Wasser nicht. Auf dem Papier erscheinen violette Flecken.

Deutung: Ninhydrin reagiert mit freien Aminogruppen (–NH_2, vor allem der α-Aminosäuren) zu einem blauvioletten Farbstoff („Ruhemanns Purpur“). Proteine reagieren schwächer, weil sie nur wenige freie Aminogruppen haben (N-

Terminus, Lysin-Reste). Die Reaktion ist sehr empfindlich; Kriminalisten machen damit Fingerabdrücke auf Papier sichtbar (Aminosäuren aus dem Schweiß).
Sicherheit: Ninhydrin (GHS07) ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken und reizt Haut und Augen; Handschuhe tragen, sonst färbt sich die Haut tagelang violett.

Versuch: Biuret-Reaktion



Durchführung: Je 2 mL Eiklar-Lösung, Glycin-Lösung und Wasser werden mit 2 mL Natronlauge ($w = 10\%$) und dann tropfenweise mit stark verdünnter Kupfer(II)-sulfat-Lösung versetzt.
Beobachtung: Die Eiklar-Lösung färbt sich violett, Glycin-Lösung und Wasser bleiben hellblau.

Deutung: In alkalischer Lösung bilden Cu^{2+}-Ionen mit den N-Atomen benachbarter Peptidbindungen einen violetten Komplex (Kapitel 10). Dafür braucht man mindestens zwei Peptidbindungen, also mindestens ein Tripeptid. Freie Aminosäuren und Dipeptide geben die Reaktion nicht. Der Name kommt vom Biuret ($H_2N–CO–NH–CO–NH_2$), das aus Harnstoff entsteht und ebenfalls reagiert.
Sicherheit: Natronlauge (GHS05) ist ätzend: Schutzbrille; Kupfer(II)-sulfat (GHS07, GHS09).

Merksatz

Proteinogene Aminosäuren sind L-α-Aminosäuren. In Wasser und im Kristall liegen sie als **Zwitterionen** vor; je nach pH-Wert als Kation, Zwitterion oder Anion. Am IEP gilt $pH_I = \frac{1}{2}(pK_{S1} + pK_{S2})$. Aminosäuren verknüpfen sich durch Kondensation zu Peptiden; die **Peptidbindung** –CO–NH– ist eben und wird durch Hydrolyse (Säure, Proteasen) gespalten. Die **Ninhydrin-Reaktion** weist freie Aminogruppen nach, die **Biuret-Reaktion** Peptide ab drei Bausteinen.

Fachbegriffe

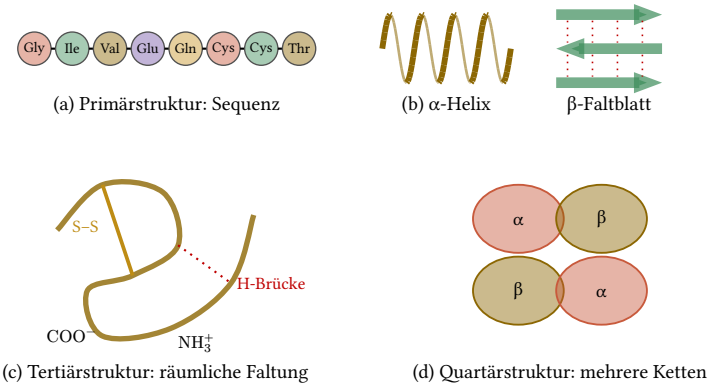
Aminogruppe: $–NH_2$, basische funktionelle Gruppe.
L-α-Aminosäure: Aminosäure mit Amino- und Carboxygruppe am α-C-Atom, Aminogruppe in der Fischer-Projektion links.
Zwitterion: Teilchen mit positiver und negativer Ladung, insgesamt neutral.
isoelektrischer Punkt (IEP): pH-Wert, bei dem eine Aminosäure im Mittel ungeladen ist.
Peptidbindung: Amidbindung –CO–NH– zwischen zwei Aminosäuren, entsteht durch Kondensation.
Hydrolyse: Spaltung einer Bindung durch Reaktion mit Wasser.
Ninhydrin-Reaktion: blauviolette Färbung mit freien Aminogruppen.
Biuret-Reaktion: violette Färbung von Peptiden ab drei Bausteinen mit Kupfer(II)-Ionen in alkalischer Lösung.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Aminosäure am pH-Regler** ↗

9 Struktur und Denaturierung der Proteine

BP 3.4.4 (18), 3.4.4 (19) Abi 2027

Ein Enzym arbeitet nur, wenn seine Kette genau richtig gefaltet ist. Eine einzige ausgetauschte Aminosäure kann ein Protein unbrauchbar machen, und ein paar Minuten in kochendem Wasser zerstören die Faltung für immer. Man beschreibt den Bau eines Proteins deshalb auf vier Ebenen (Abbildung 104).



(a) Primärstruktur: Sequenz (b) α-Helix β-Faltblatt

(c) Tertiärstruktur: räumliche Faltung (d) Quartärstruktur: mehrere Ketten

Abbildung 104: Die vier Strukturebenen der Proteine (schematisch). Gepunktet: Wasserstoffbrücken; S–S: Disulfidbrücke.

9.1 Primärstruktur

Die **Primärstruktur** ist die **Reihenfolge** (Sequenz) der Aminosäuren in der Kette, vom N-Terminus zum C-Terminus gelesen. Sie wird durch die Peptidbindungen festgelegt und ist in der Erbinformation gespeichert. Das Hormon **Insulin** zum Beispiel besteht aus zwei Ketten mit 21 und 30, zusammen 51 Aminosäuren; 1955 wurde es als erstes Protein vollständig sequenziert.

Wie wichtig die Primärstruktur ist, zeigt die **Sichelzellanämie**: Im Hämoglobin der Betroffenen ist in der β-Kette an Position 6 die saure, polare Glutaminsäure durch das unpolare Valin ersetzt. Die unpolaren Reste benachbarter Hämoglobin-Moleküle lagern sich bei Sauerstoffmangel zusammen, die Moleküle bilden lange Fasern, die roten Blutkörperchen verformen sich sichelförmig und verstopfen kleine Gefäße.

9.2 Sekundärstruktur

Die **Sekundärstruktur** beschreibt regelmäßige Faltungen **des Rückgrats** der Kette, die durch Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidgruppen (C=O · · · H–N) stabilisiert werden; die Reste spielen dabei keine Rolle.

- In der **α-Helix** windet sich die Kette zu einer rechtsgängigen Schraube mit etwa 3,6 Aminosäuren je Windung. Jede C=O-Gruppe bildet eine Wasserstoffbrücke zur N–H-Gruppe der viertnächsten Aminosäure, also **innerhalb** der Schraube, parallel zur Achse. Die Reste zeigen nach außen. Haare und Wolle bestehen aus α-Helices (α-Keratin).
- Im **β-Faltblatt** liegen gestreckte Kettenabschnitte nebeneinander, parallel oder antiparallel, und sind durch Wasserstoffbrücken **zwischen** den Abschnitten verbunden. Wegen der Winkel an den α-C-Atomen ist das Blatt leicht gefaltet wie eine Ziehharmonika; die Reste stehen abwechselnd nach oben und unten. Seide besteht vor allem aus β-Faltblättern.

9.3 Tertiärstruktur

Die **Tertiärstruktur** ist die räumliche Gestalt der ganzen Kette, wie sich Helices, Faltblätter und Schleifen zusammenlagern. Sie wird durch Wechselwirkungen zwischen den **Resten** der Aminosäuren stabilisiert:

- **Disulfidbrücken:** Zwei Cystein-Reste ($–CH_2–SH$) werden zu einer kovalenten Bindung $–CH_2–S–S–CH_2–$ oxidiert. Sie sind die stärkste Verknüpfung; Haare enthalten besonders viele.
- **Ionenbindungen:** zwischen negativ geladenen Resten saurer Aminosäuren ($–COO^-$) und positiv geladenen Resten basischer Aminosäuren ($–NH_3^+$).
- **Wasserstoffbrücken:** zwischen polaren Resten, etwa OH-Gruppen von Serin.
- **Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen:** In wässriger Umgebung lagern sich die unpolaren Reste (Valin, Leucin, Phenylalanin) im Inneren des Moleküls zusammen, die polaren und geladenen Reste zeigen nach außen zum Wasser. Dieser Effekt treibt die Faltung wasserlöslicher Proteine wesentlich an.

9.4 Quartärstruktur

Viele Proteine bestehen aus mehreren Polypeptidketten (Untereinheiten), die durch dieselben Wechselwirkungen wie in der Tertiärstruktur zusammengehalten werden. Ihre Anordnung heißt **Quartärstruktur**. Das **Hämoglobin** besteht aus vier Ketten, zwei α- und zwei β-Ketten, die jeweils eine Häm-Gruppe mit einem Eisen-Ion tragen (Kapitel 10).

Merksatz

Primärstruktur: Sequenz der Aminosäuren (Peptidbindungen). Sekundärstruktur: α-Helix und β-Faltblatt (Wasserstoffbrücken zwischen Peptidgruppen). Tertiärstruktur: räumliche Faltung der ganzen Kette (Disulfidbrücken, Ionenbindungen, Wasserstoffbrücken, Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Resten). Quartärstruktur: Zusammenlagerung mehrerer Ketten. Aus der Primärstruktur ergeben sich alle höheren Ebenen und damit die Funktion.

9.5 Denaturierung

Wird die räumliche Struktur eines Proteins zerstört, ohne dass die Peptidbindungen gespalten werden, spricht man von **Denaturierung**. Die Primärstruktur bleibt erhalten, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur gehen verloren; das Protein verliert seine Funktion, entfaltete Ketten verklumpen oft und fallen aus (Abbildung 105).

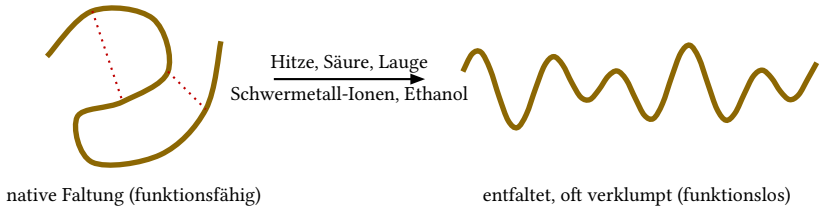


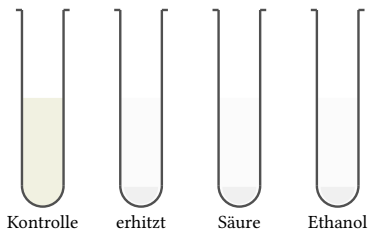
Abbildung 105: Denaturierung: Die Faltung geht verloren, die Peptidbindungen bleiben erhalten.

Was eine Denaturierung auslöst, folgt aus den Wechselwirkungen, die die Struktur halten:

- **Hitze:** Die stärkere Teilchenbewegung bricht Wasserstoffbrücken und andere schwache Wechselwirkungen auf. Hühnereiweiß gerinnt ab etwa 60 bis 70 °C.
- **Säuren und Laugen:** Sie verändern die Ladungen der Reste ($–COO^-$ wird zu –COOH, $–NH_3^+$ zu $–NH_2$); Ionenbindungen brechen. Milch wird sauer und dick, weil das Milchprotein Casein bei seinem IEP (etwa pH 4,6) ausflockt.
- **Schwermetall-Ionen** wie Cu^{2+}, Hg^{2+} oder Pb^{2+} binden an Schwefel- und Stickstoff-Atome der Reste und an Carboxylat-Gruppen; deshalb sind sie giftig.
- **Organische Lösungsmittel** wie Ethanol stören die hydrophoben Wechselwirkungen und die Hydrathülle. Ethanol mit einem Volumenanteil von etwa 70 % desinfiziert, weil es die Proteine von Bakterien denaturiert.
- **Reduktions- und Oxidationsmittel** öffnen und schließen Disulfidbrücken. Bei der Dauerwelle werden die Disulfidbrücken des Haar-Keratins reduktiv gespalten, das Haar wird auf Wickler geformt und die Brücken an neuen Stellen oxidativ wieder geknüpft.

Meist ist die Denaturierung **irreversibel**: Ein gekochtes Ei wird nicht wieder flüssig. Manche kleine Proteine finden aber nach vorsichtigem Entfernen des Denaturierungsmittels in ihre ursprüngliche Form zurück; das zeigt, dass die Primärstruktur die Faltung festlegt. Nicht zu verwechseln ist die Denaturierung mit dem **Aussalzen**: Konzentrierte Salzlösungen (z. B. Ammoniumsulfat) entziehen den Proteinen die Hydrathülle, sie fallen aus, lösen sich aber in Wasser wieder mit intakter Struktur.

Versuch: Denaturierung von Eiklar



Durchführung: Eiklar wird mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und filtriert. Je 3 mL werden (a) unverändert gelassen, (b) im Wasserbad auf 80 °C erhitzt, (c) mit 1 mL Salzsäure ($c = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$), (d) mit 3 mL Ethanol, (e) mit einigen Tropfen Kupfer(II)-sulfat-Lösung und (f) mit gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung versetzt. Zu (f) gibt man danach viel Wasser.

Beobachtung: (a) bleibt klar; in (b) bis (f) entsteht eine weiße Trübung bzw. Flocken (bei (e) hellblau). Nur in (f) löst sich der Niederschlag nach Zugabe von Wasser wieder.

Deutung: Hitze, Säure, Ethanol und Schwermetall-Ionen zerstören die Wechselwirkungen, die die Raumstruktur halten; die entfalteten Ketten verklumpen: irreversible Denaturierung. In (f) wurde nur die Hydrathülle entzogen (Aussalzen), die Struktur blieb erhalten.

Sicherheit: Schutzbrille; verdünnte Salzsäure (bei $c = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ nicht kennzeichnungspflichtig), Ethanol (GHS02, GHS07), Kupfer(II)-sulfat (GHS07, GHS09) und Ammoniumsulfat in die vorgesehenen Abfälle.

Fachbegriffe

Primärstruktur: Sequenz der Aminosäuren einer Kette.
Sekundärstruktur: α-Helix und β-Faltblatt, gehalten durch Wasserstoffbrücken zwischen Peptidgruppen.
Tertiärstruktur: räumliche Faltung der ganzen Kette, gehalten durch Wechselwirkungen der Reste.
Quartärstruktur: Anordnung mehrerer Polypeptidketten in einem Protein.
Disulfidbrücke: kovalente S–S-Bindung zwischen zwei Cystein-Resten.
Denaturierung: Verlust der räumlichen Struktur bei erhaltener Primärstruktur, meist irreversibel.

Üben: **noctua** ↗

10 Die koordinative Bindung in Nachweisreaktionen

BP 3.4.4 (17) Abi 2027

Gibt man zu einer hellblauen Kupfer(II)-sulfat-Lösung Ammoniak-Lösung, fällt zuerst ein hellblauer Niederschlag aus, der sich bei weiterer Zugabe zu einer tiefblauen, klaren Lösung auflöst. Bei der Biuret-Reaktion wird dieselbe Kupfer-Lösung violett, bei der Benedict-Probe bleibt sie trotz der alkalischen Lösung klar. In allen drei Fällen bilden die Kupfer-Ionen **Komplexe**.

10.1 Was ist eine koordinative Bindung?

In einer gewöhnlichen Elektronenpaarbindung steuert jeder Bindungspartner ein Elektron bei. In einer **koordinativen Bindung** stammen **beide** Elektronen des bindenden Elektronenpaares von einem Partner: Ein Teilchen mit einem **freien Elektronenpaar** (z. B. NH_3, H_2O, OH^-, Carboxylat-Ionen oder das N-Atom einer deprotonierten Peptidgruppe) teilt dieses Elektronenpaar mit einem **Metall-Kation**, das unbesetzte Orbitale hat (Abbildung 106). Das Teilchen mit dem Elektronenpaar heißt **Ligand**, das Metall-Kation **Zentralteilchen**. In Formeln zeichnet man die koordinative Bindung oft als Pfeil vom Liganden zum Zentralteilchen. Der Ligand wirkt dabei als Lewis-Base (Elektronenpaar-Donator), das Zentralteilchen als Lewis-Säure (Elektronenpaar-Akzeptor).

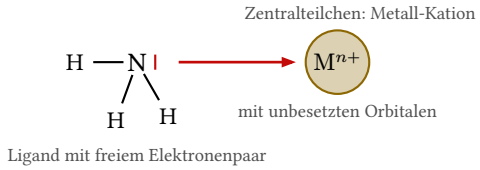


Abbildung 106: Koordinative Bindung: Der Ligand stellt ein freies Elektronenpaar zur Verfügung, das Metall-Kation nimmt es in ein unbesetztes Orbital auf.

Ein Zentralteilchen mit den daran gebundenen Liganden bildet einen **Komplex** man schreibt ihn in eckigen Klammern, die Ladung außen. Die Zahl der koordinativen Bindungen zum Zentralteilchen heißt **Koordinationszahl**. Typische Anordnungen sind linear (Koordinationszahl 2), quadratisch-planar oder tetraedrisch (4) und oktaedrisch (6). Die Ladung des Komplexes ist die Summe der Ladungen von Zentralteilchen und Liganden: $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$ trägt die Ladung des Cu^{2+}, weil Ammoniak-Moleküle ungeladen sind.

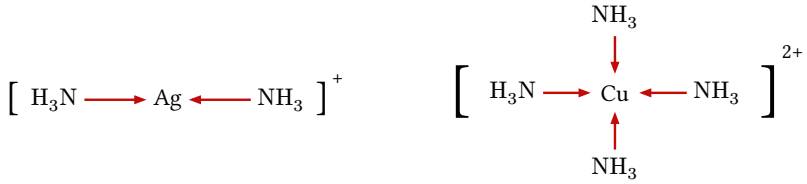


Abbildung 107: Diamminsilber(I)-Ion (linear, Koordinationszahl 2) und Tetraamminkupfer(II)-Ion (quadratisch-planar, Koordinationszahl 4). Die Pfeile stehen für koordinative Bindungen von den N-Atomen der Ammoniak-Moleküle zum Metall-Kation.

Komplexbildung ist ein Gleichgewicht. Auch in Wasser liegt Cu^{2+} nicht „nackt“ vor, sondern als Aquakomplex (die hellblaue Farbe der Kupfersulfat-Lösung). Ammoniak-Moleküle verdrängen die Wasser-Liganden, weil sie stärker binden; es stellt sich ein **Ligandenaustausch-Gleichgewicht** ein, das nach Le Chatelier bei Ammoniak-Überschuss weit rechts liegt. Vereinfacht:

$$\left[Cu(H_2O)_4\right]^{2+} + 4NH_3 \quad \rightleftharpoons \quad \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 4H_2O$$

Mit der Art der Liganden ändert sich die Farbe des Komplexes: hellblau (Wasser), tiefblau (Ammoniak), violett (Peptid-N-Atome). Liganden, die mit mehreren Atomen gleichzeitig an dasselbe Zentralteilchen binden, heißen **mehrzähnig** oder **Chelatliganden** (griechisch *chele*, Krebsschere). Sie bilden besonders stabile Komplexe, weil sich ein Ligand nur schwer löst, wenn er an mehreren Stellen festsitzt.

10.2 Tollens-Probe: Diamminsilber(I)-Ionen

In alkalischer Lösung fällt Ag^+ als braunes Silberoxid aus; dann stünde kaum gelöstes Silber für die Reaktion zur Verfügung, und das Silber würde sich als Pulver statt als Spiegel abscheiden. Ammoniak bildet mit Ag^+ das lineare Diamminsilber(I)-Ion, das in alkalischer Lösung beständig ist:

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2OH^-$$

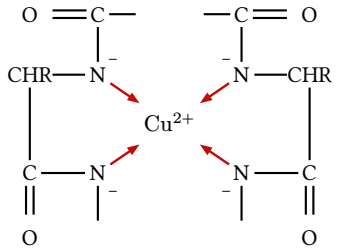
Im Komplex ist die Konzentration freier Silber-Ionen sehr klein, und die Reduktion verläuft langsam. Deshalb wachsen die Silberatome geordnet auf der Glasoberfläche zu einem Spiegel auf. Ein Aldehyd reduziert das komplex gebundene Ag^+ zum Metall, die Ammoniak-Liganden werden frei (Gleichung in Kapitel 4).

10.3 Benedict-Probe: Kupfer(II)-Citrat-Komplex

In alkalischer Lösung fiele Cu^{2+} als blaues Kupfer(II)-hydroxid aus. Das Citrat-Ion, das Anion der Citronensäure, ist ein Chelatligand: Es bindet mit Sauerstoff-Atomen seiner Carboxylat- und Hydroxygruppe gleichzeitig an das Kupfer-Ion. Der Komplex ist so stabil, dass kein Hydroxid ausfällt, die Lösung bleibt klar und tiefblau. Beim Erhitzen mit einem reduzierenden Zucker wird Cu^{2+} aus dem Komplex zu Cu^+ reduziert, das als schwer lösliches rotbraunes Kupfer(I)-oxid Cu_2O ausfällt. Bei der Fehling-Probe übernimmt das Tartrat-Ion dieselbe Rolle.

10.4 Biuret-Reaktion: Kupfer(II) und Peptidbindungen

In stark alkalischer Lösung können die N-Atome von Peptidgruppen ihr H-Atom abgeben. Das deprotonierte N-Atom hat dann ein freies Elektronenpaar, das sich als Ligand eignet. Ein Cu^{2+}-Ion wird von vier solchen N-Atomen quadratisch-planar umgeben, die zu benachbarten Peptidbindungen gehören (Abbildung 108). Dafür müssen in einer Kette mindestens zwei Peptidbindungen hintereinander liegen; deshalb reagieren erst Tripeptide und größere Peptide. Der Komplex ist violett.



vereinfacht: Ausschnitte aus Peptidketten mit je zwei benachbarten Peptidgruppen, N-Atome deprotoniert

Abbildung 108: Biuret-Komplex (vereinfacht): Ein Cu^{2+}-Ion ist an vier deprotonierte N-Atome von Peptidgruppen koordinativ gebunden.

Komplexe in Lebewesen

Im **Hämoglobin** sitzt in jeder Häm-Gruppe ein Fe^{2+}-Ion, das von vier N-Atomen eines Ringsystems und einem N-Atom des Proteins koordiniert wird. Die sechste Stelle besetzt reversibel ein O_2-Molekül: So transportiert das Blut Sauerstoff. Kohlenstoffmonooxid bindet an derselben Stelle viel stärker und verdrängt den Sauerstoff; darauf beruht seine Giftigkeit. Im **Chlorophyll** ist ein Mg^{2+}-Ion auf ähnliche Weise gebunden.

Merksatz

In einer **koordinativen Bindung** stellt ein Ligand mit freiem Elektronenpaar beide Bindungselektronen, ein Metall-Kation nimmt sie auf. Bei der Tollens-Probe hält Ammoniak die Silber-Ionen als $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$, bei der Benedict-Probe Citrat die Cu^{2+}-Ionen in alkalischer Lösung in Lösung. Bei der Biuret-Reaktion binden deprotonierte Peptid-N-Atome an Cu^{2+} zu einem violetten Komplex.

Fachbegriffe

koordinative Bindung: Elektronenpaarbindung, deren beide Elektronen von einem Partner (Ligand) stammen.
Komplex: Zentralteilchen mit koordinativ gebundenen Liganden, in eckigen Klammern geschrieben.
Ligand: Teilchen mit freiem Elektronenpaar, das an ein Zentralteilchen bindet (Lewis-Base).
Zentralteilchen: Metall-Kation mit unbesetzten Orbitalen (Lewis-Säure).
Koordinationszahl: Zahl der koordinativen Bindungen zum Zentralteilchen.
Chelatligand: mehrzähniger Ligand, der mit mehreren Atomen an dasselbe Zentralteilchen bindet (z. B. Citrat, Tartrat).

Üben: **noctua** ↗

