

## 6 Kohlenhydrate (Zucker und Polysaccharide)

Eine universelle Gruppe von Verbindungen, die die Natur in allergrößter Menge bildet, sind die Kohlenhydrate. Sie werden deshalb so bezeichnet, weil sie sich formal einfach aus Kohlenstoff und Wasser zusammensetzen. Sie entsprechen der Summenformel  $C_n \cdot (H_2O)_m$  (meistens ist  $n=m$ ), es handelt sich aber chemisch gesehen nicht um Hydrate, sondern um sauerstoffhaltige Hydroxyl- und Carbonyl-Derivate von Kohlenwasserstoffen.

### 6.1 Allgemeine Besonderheiten von Kohlenhydraten

- Kohlenhydrate sind formal Additionsverbindungen aus Kohlenstoff und Wasser und heißen daher auch „Kohlenhydrate“ (Name eigentlich nicht korrekt)
- Niedermolekulare Kohlenhydrate enthalten 4 bis 7 C-Atome, schmecken süß und heißen daher Zucker (Saccharide)
- Zucker sind das wichtigste Primärprodukt der Fotosynthese in der Biosphäre.
- Kohlenhydrate sind überwiegend hydrophil
  - Zucker sind wasserlöslich
  - Polysaccharide in Wasser quellbar bis löslich (Ausnahme Cellulose)
- Kohlenhydrate sind biologisch abbaubar
  - Umweltfreundlich
  - $CO_2$ -neutral (beim Verbrennen wird nur das  $CO_2$  frei, das zuvor durch Fotosynthese gebunden wurde)
- Physiologisch unbedenklich (Z.T. sogar Nahrungsmittel)

### 6.2 Niedermolekulare Saccharide (Zucker)

Kohlenhydrate mit fünf oder sechs Kohlenstoffatomen schmecken süß, nennt man sie daher auch Zucker (Saccharide). Kohlenhydrate mit 6 C-Atomen („Hexosen“) kommen in der Natur auch selten in freier Form vor, meistens aber als Bestandteil von Disacchariden, Oligosacchariden oder Polysacchariden. Der häufigste Zucker ist Glucose, das häufigste Disaccharid aus Glucose und Fructose Saccharose. Kohlenhydrate mit fünf C-Atomen („Pentosen“) kommen praktisch nur gebunden vor (als sg. Glycoside oder als Bestandteil von Polysacchariden).

Sie bauen sich aus einer unterschiedlichen Zahl von Formyleinheiten ( $=CH-OH$ ) auf, die eine Kohlenstoffkette mit Hydroxyl-Seitengruppen bilden. Theoretisch könnten so Ketten beliebiger Länge gebildet werden. Da die Formylgruppe doppelt ungesättigt ist, entstehen dabei jeweils zwei halb gesättigte Kettenenden. Eine solche Kette kann sich durch Übertragung eines Wasserstoffatoms stabilisieren, wodurch eine Doppelbindung zu einem Sauerstoff (Carbonylfunktion) am anderen Kettenende entsteht.

Wird das Carbonyl am ersten Kohlenstoffatom der Kette gebildet, entsteht eine Aldehydfunktion (*Abbildung 1*, oben), entsteht sie am zweiten Kohlenstoffatom der Kette, liegt eine Ketogruppe vor (*Abbildung 1*, unten).

Der Gattungsname **Aldose** oder **Ketose** gibt an, welche Carbonylfunktion der Zucker enthält (Aldehydfunktion am C1- oder Ketonfunktion am C2-Atom).

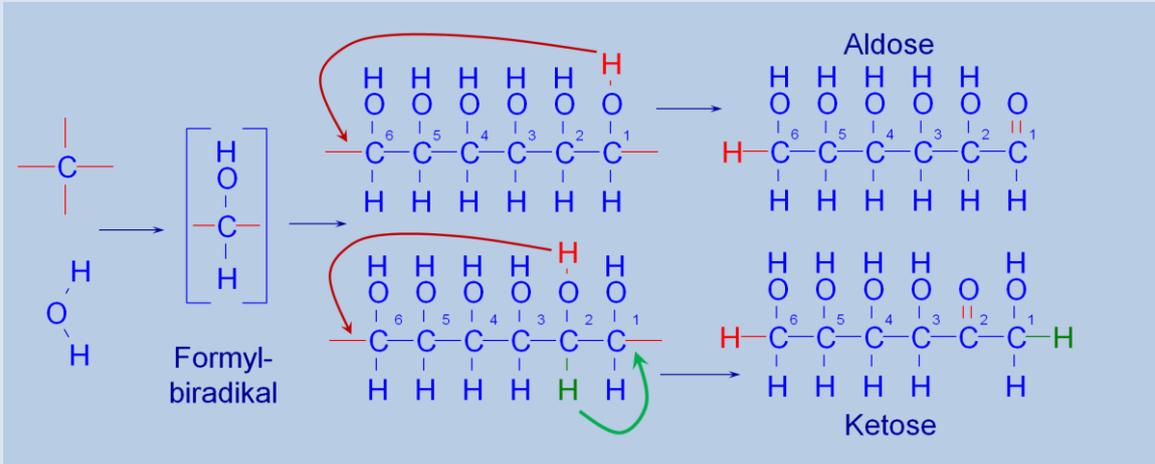


Abbildung 1: Formale Bildung von Kohlenhydraten (Aldosen und Ketosen)

☞ **Zucker sind formal Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasser.**

Je nach der Anzahl der im Zucker vorhandenen Kohlenstoffatome unterscheidet man zwischen Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen und Heptosen (Aldosen siehe *Abbildung 2*, Ketosen: *Abbildung 3*)

☞ **Kohlenhydrate können einfache kurze Molekülketten mit reiner Kohlenstoffverknüpfung bilden, aber keine polymeren C-C-Ketten.**

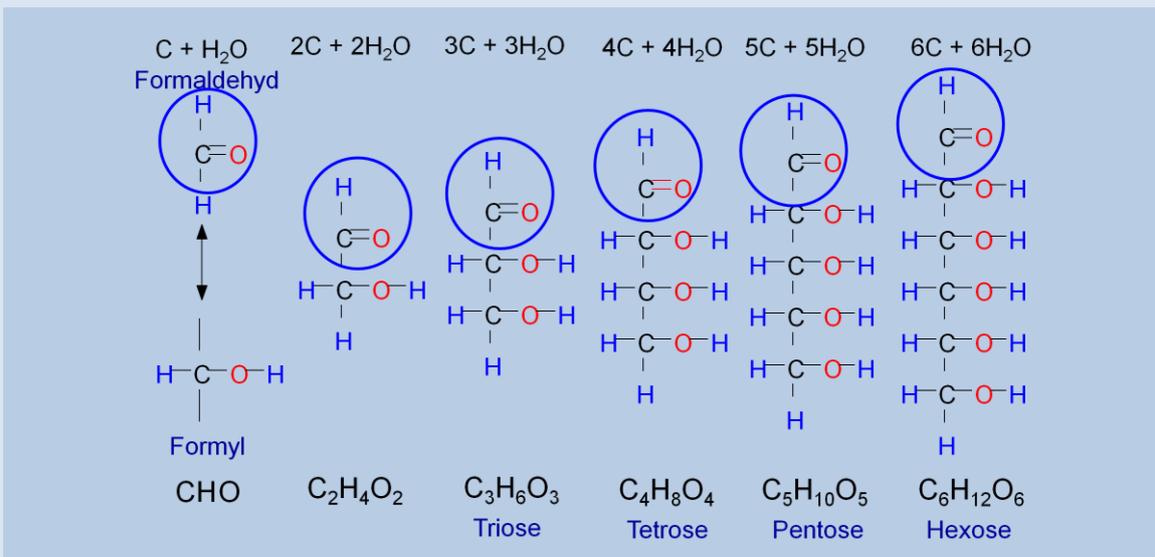


Abbildung 2: Kettenstruktur verschiedener Aldosen

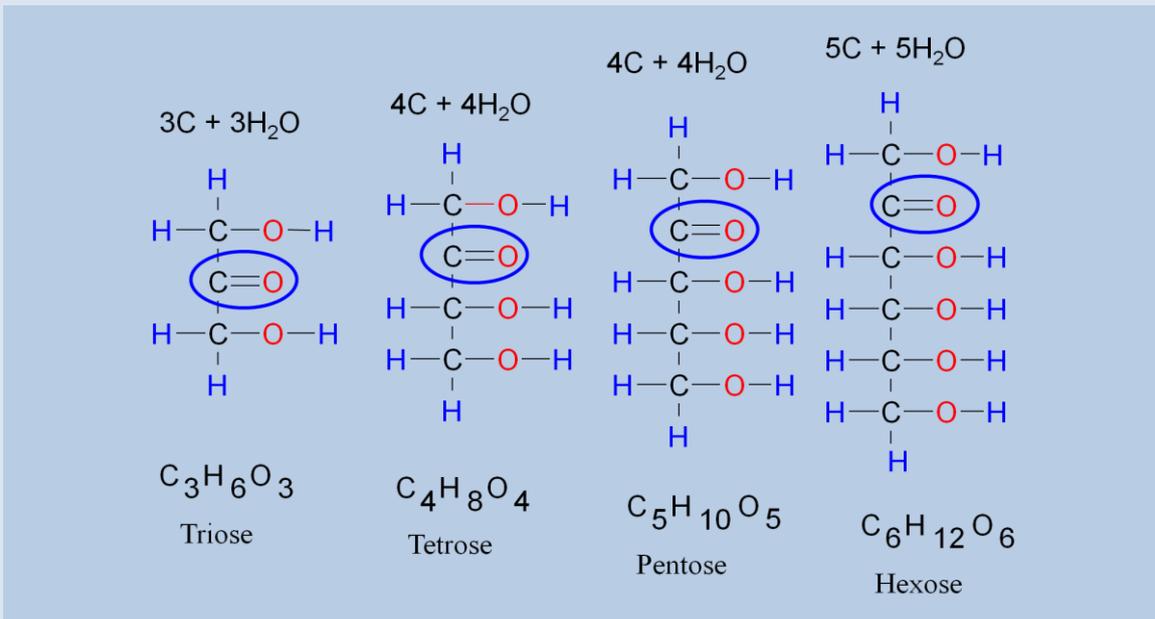


Abbildung 3: Kettenstruktur verschiedener Ketosen

Durch das Vorhandensein einer Carbonylgruppe ist die Zuckerkette nicht symmetrisch, sondern gerichtet. Damit ist es nicht egal, in welcher Weise die Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen gebunden sind. Man muss unterscheiden, ob sich die OH - Gruppen rechts oder links befinden, wenn man von Anfang der Kette (C<sup>1</sup>-Atom) in Richtung Kettenende blickt. Auf diese Weise kann eine große Zahl verschiedener Verbindungen gleicher Bruttozusammensetzung entstehen (Stereoisomere). Die strukturelle Verwandtschaft dieser Verbindungen wird in einem so genannten Stammbaum aufgezeigt (siehe *Abbildung 4*).

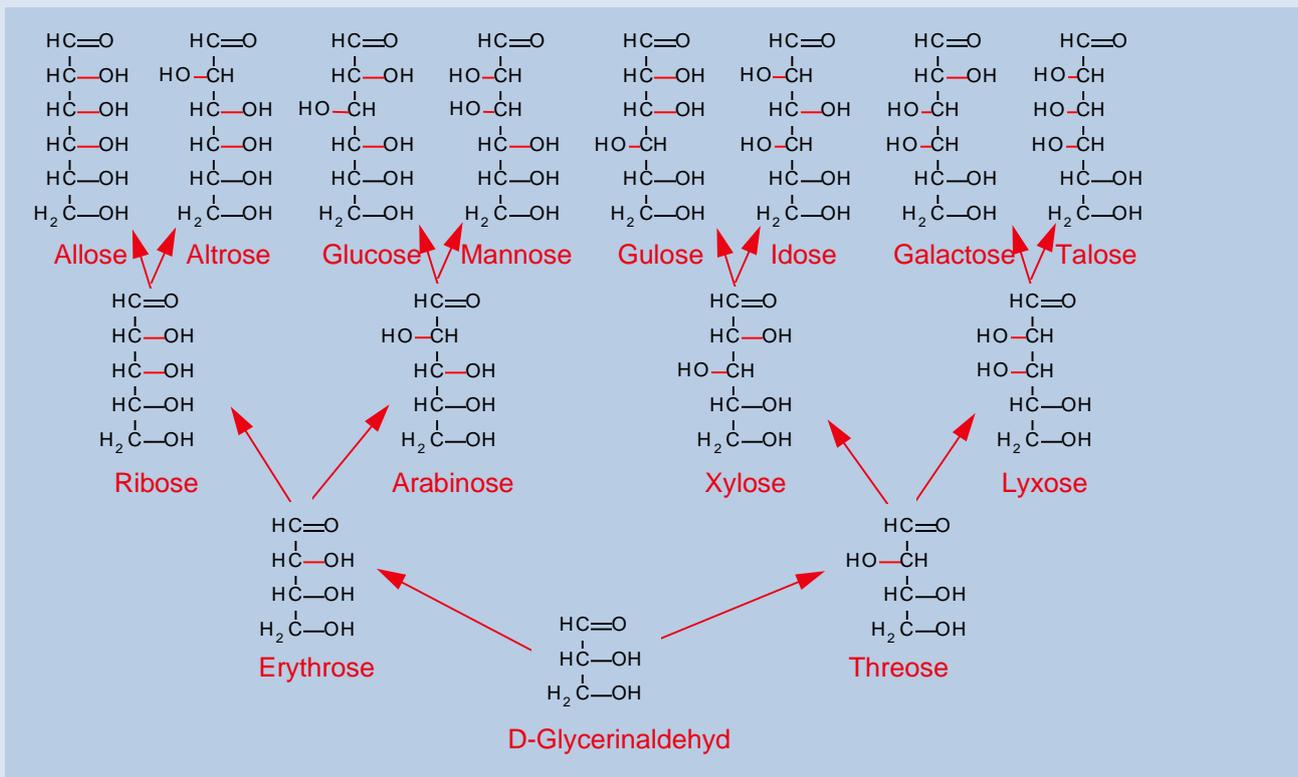


Abbildung 4: Stammbaum der D-Aldosen

Der in *Abbildung 4* gezeigte Stammbaum der Aldosen bis zu sechs Kohlenstoffatomen hat in jeder Verbindung dieselbe Konfiguration am vorletzten C - Atom. Es gibt spiegelbildlich dazu einen zweiten Stammbaum, bei dem sich die vorletzte Hydroxylgruppe in der gezeigten Darstellung (Fischer - Projektion genannt) auf der linken Seite befindet. Man spricht in diesem Fall von einer L - Konfiguration. Alle Verbindungen mit dieser Konfiguration am vorletzten Kohlenstoffatom gehören dem L - Stammbaum an. Es gibt daher auch eine L - Glucose, eine L - Mannose usw.

Die Zucker können an dem  $^1\text{C}$  - Atom noch eine Verbindung, die ein reaktives Wasserstoff-Atom enthält, addieren. Die dadurch neu entstehende Bindung wird „Acetalbindung“ genannt. Am häufigsten sind diese Verbindungen Alkohole oder Amine. Dies kann auch mit Hydroxylgruppen des eigenen Moleküls geschehen. Dadurch werden Ringe gebildet, die ein Sauerstoff - Atom enthalten. Zucker, die einen 6 - Ring enthalten, heißen Pyranosen, die 5 - Ring - Verbindungen Furanosen (siehe *Abbildung 5*).

**Zucker liegen in ihren Verbindungen meistens in Form stabiler pyranosidischer oder furanosidischer Ringe vor. Die Form der Ringe und die Stellung der Hydroxylgruppen sind entscheidend für die Eigenschaften.**

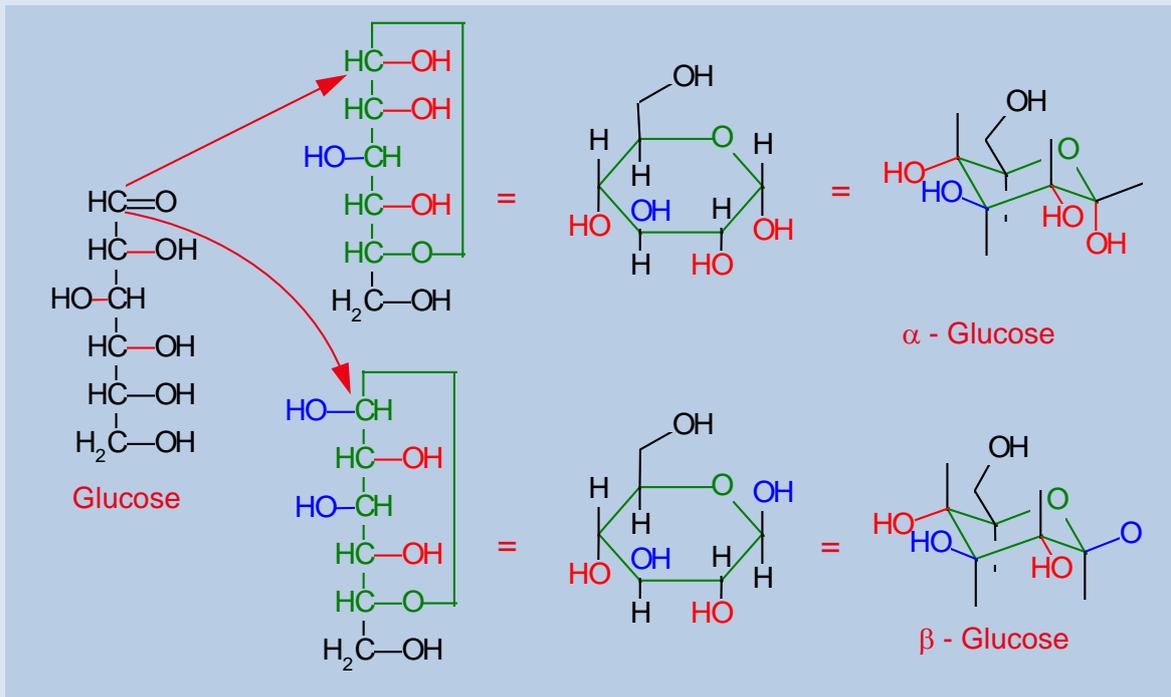


Abbildung 5: Ringbildung von Zuckern

Diese Bildung von Ringen entspricht der Bildung eines inneren Acetals durch Addition an der Carbonyl-Doppelbindung. Dabei entsteht eine neue Hydroxylgruppe, die in der Lage ist, anschließend mit der Hydroxylgruppe eines anderen Moleküls eine Ether-Bindung auszubilden. (siehe Abbildung 6).

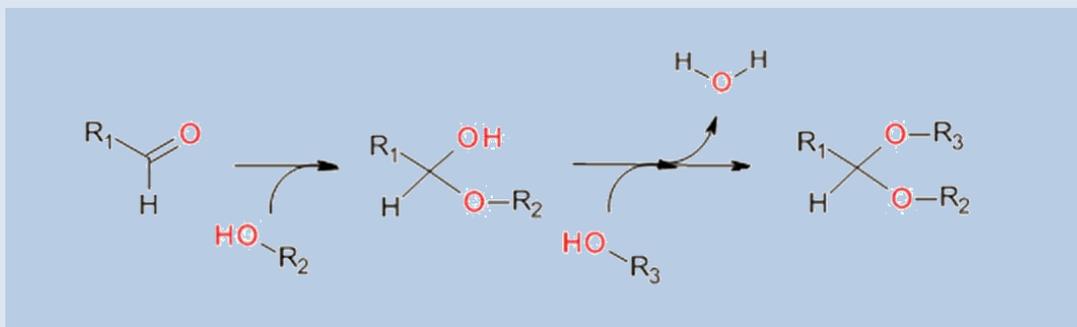


Abbildung 6: Reaktion von Hydroxyl- mit Carbonylverbindungen. 1.Schritt: Addition zum Acetal, zweiter Schritt: Kondensation zum Ether

### 6.3 Hochmolekulare (polymere) Kohlenhydrate (Polysaccharide)

#### 6.3.0.1 Allgemeine Besonderheiten der Polysaccharide

- Polysaccharide sind Polymere, die aus Zuckermolekülen („Saccharide“) aufgebaut sind. Sie enthalten sehr viele C-Atome (bis zu 500000)
- Sie sind die am weitesten verbreiteten Polymere überhaupt

- Die Natur verwendet sie als
  - Baumaterial
    - bei Pflanzen: Cellulose, Polyosen (Hemicellulosen)
    - bei Tieren: Chitin
  - Energiespeichermaterial
    - bei Pflanzen: Stärke und Inulin
    - bei Tieren: Glykogen
- Polysaccharide lassen sich hydrolytisch wieder in Zucker spalten (verzuckern).

### 6.3.0.2 Aufbau der Polysaccharide

Reagiert ein Zuckermolekül mit einer Hydroxylgruppe eines anderen Zuckermoleküls, entsteht ein Disaccharid. Es sind verschiedene Verknüpfungen möglich, je nachdem welche alkoholische Hydroxylgruppe des zweiten Zuckers angebunden wird. Reagieren mehrere Zucker miteinander, entstehen langkettige Oligo- oder Polysaccharide. Je nach der sterischen Anordnung der neu entstehenden Bindung spricht man von einer  $\alpha$ - oder einer  $\beta$ -Verknüpfung (siehe *Abbildung 7*).

Die einzelnen Monosaccharid - Einheiten können sich unterschiedlich miteinander verbinden, so dass je nach Art der Verknüpfung unterschiedliche Formen entstehen. Die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -glykosidischen Verknüpfungen (*Abbildung 11*) führen entweder zu gekrümmten oder gestreckten Molekülen.

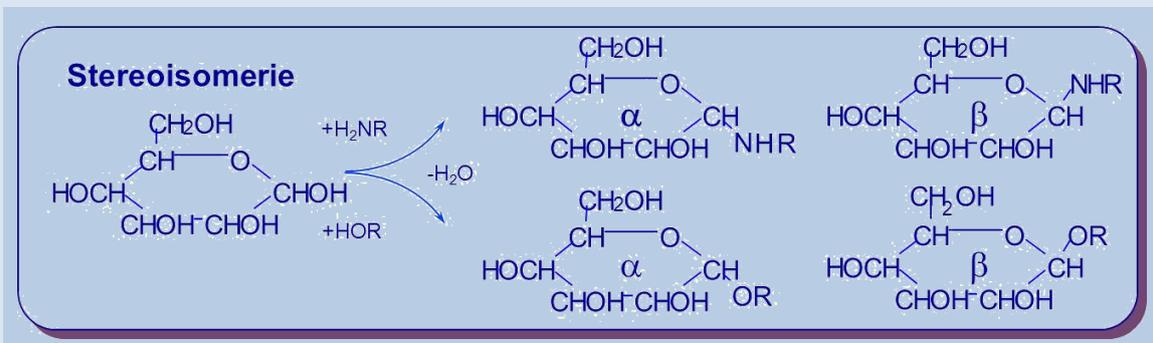


Abbildung 7: Stereoisomerie der glykosidischen Bindung

Als multifunktionelle Alkohole haben die Zucker zudem die Möglichkeit verschiedene Hydroxylgruppen in die Etherbindung einzubringen. Je nachdem ob das C1-Atom mit einem C2-, C3-, C4- oder C6 - Hydroxyl reagiert, entstehen ganz verschiedene Disaccharide (siehe *Abbildung 8*).

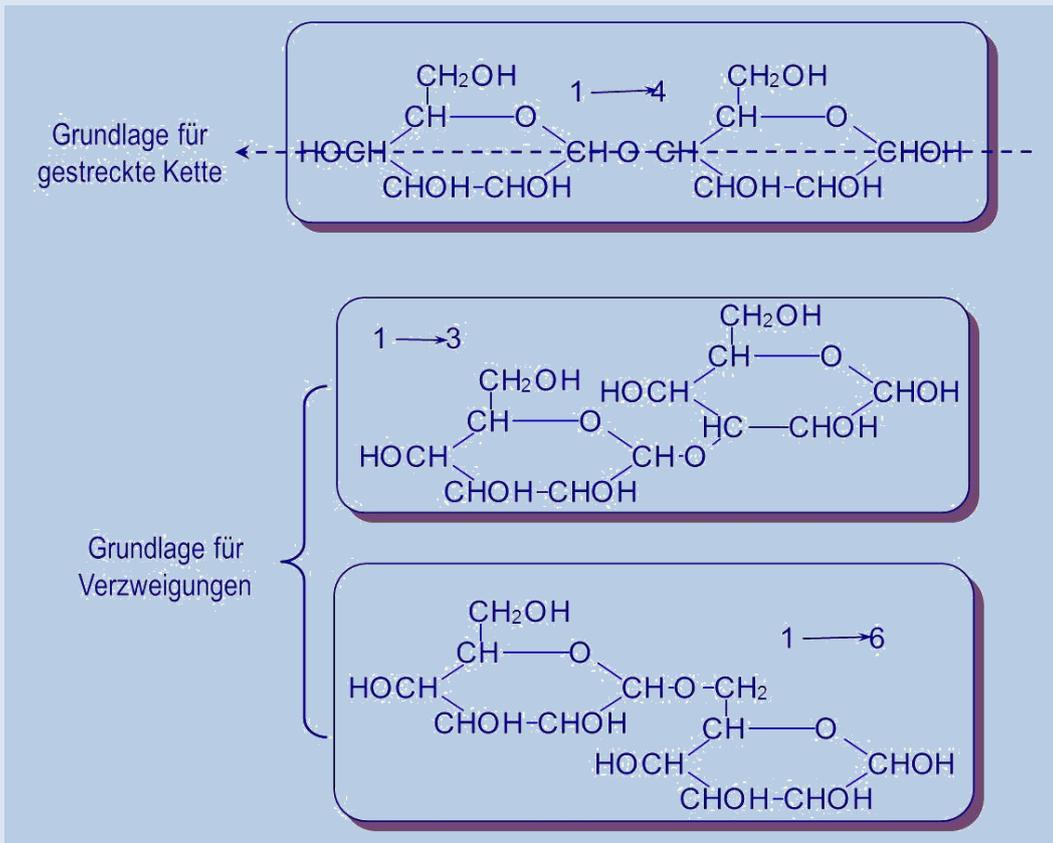


Abbildung 8: Verknüpfungsisomerien bei Sacchariden

Die Moleküle der Polysaccharide können linear aufgebaut (siehe *Abbildung 9*) oder strauchartig oder kammartig verzweigt, mitunter sogar vernetzt sein.

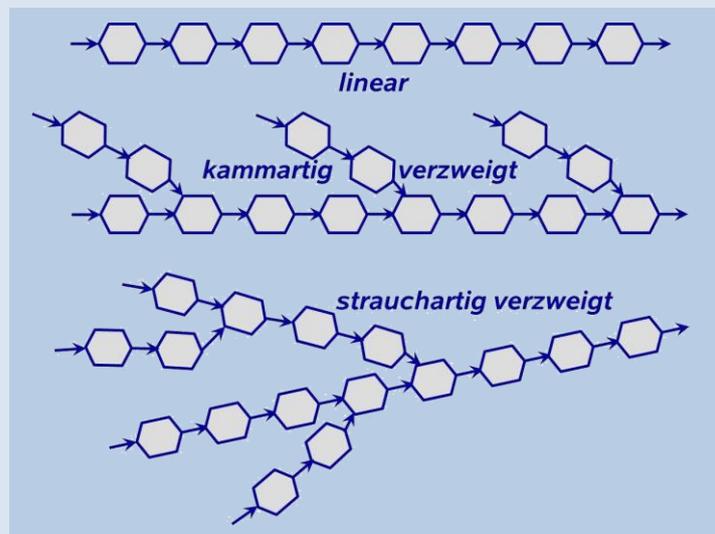


Abbildung 9: Kettenstrukturen der Polysaccharide

Die Polymere entstehen durch Polykondensation. Dabei werden Zucker an einen anderen über eine –O-Brücke verbunden, indem von zwei OH-Gruppen Wasser abgespalten wird

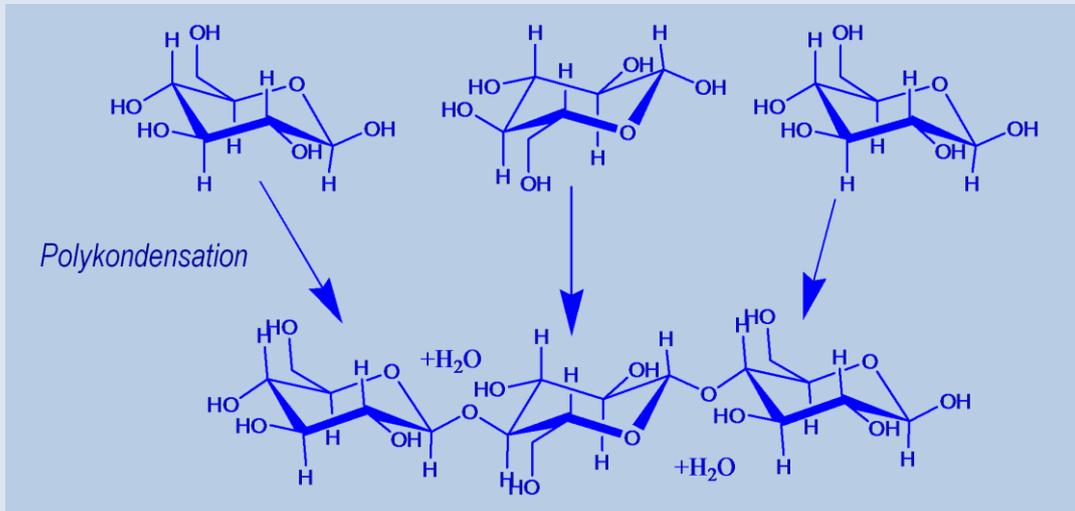


Abbildung 10: Bildung von Polysacchariden durch Kondensation von Zuckern (am Beispiel der Bildung der Cellulose aus Glucose)

In den Organismen erfolgt die Abspaltung der Wassermoleküle über mehrere Stufen durch chemische Aktivierung der OH-Bindungen.

Je nach der räumlichen Form der Zuckergrundeinheit entstehen ganz unterschiedliche Überstrukturen. So führt die gestreckte  $\beta$ - 1,4 - Verknüpfung der Glucose zu einer gestreckten Kette (Cellulose), die gekrümmte  $\alpha$  - 1,4 - Verknüpfung zu einer helixartigen Struktur, die gewinkelte  $\alpha$  - 1,4- Verknüpfung der Galactose zu einer Faltblattstruktur (siehe *Abbildung 11* ).

☞ **Die Art der Verknüpfung zwischen den Zuckereinheiten führt entweder zu gestreckten, gefalteten, helixartigen oder verzweigten Makromolekülen.**

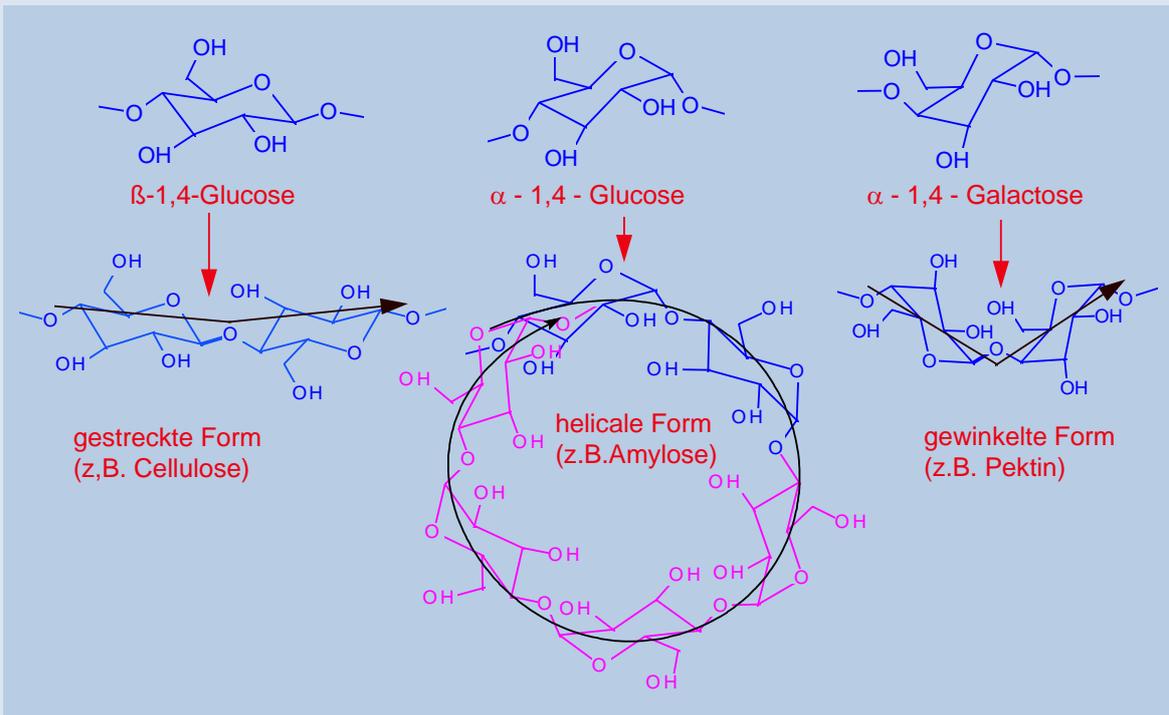


Abbildung 11: Räumliche Struktur verschieden verknüpfter Polysaccharide

#### 6.4 Bedeutung der Kohlenhydrate in der Biosphäre

Leben ist ein dynamisches Phänomen. Es kann sich nur in einem Fließgleichgewicht entwickeln, das in einem offenen System besteht d.h. in einem System, in dem ein dauernder Austausch mit der Umgebung herrscht.

Die Erde ist ein solches offenes System (siehe *Abbildung 12*)

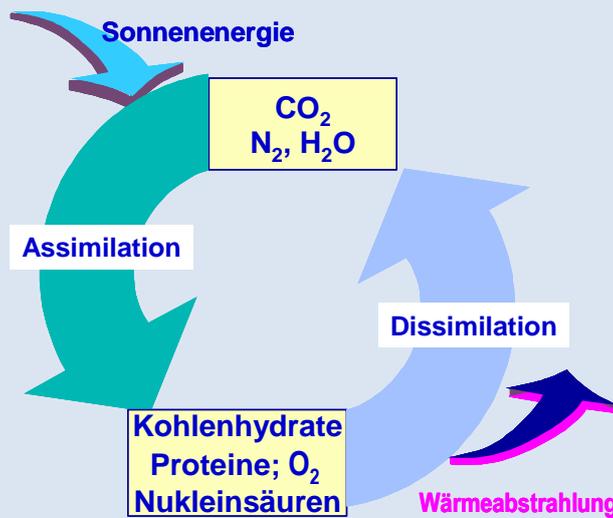


Abbildung 12: Die Erde als offenes System

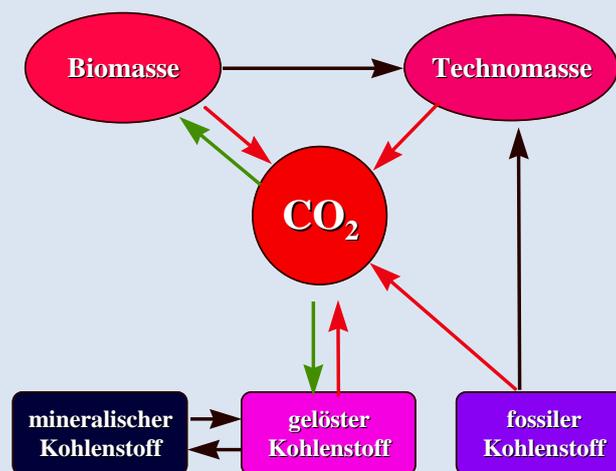
Die Erde ist wohl hinsichtlich Materie und Information abgeschlossen, tauscht aber Energie mit dem umgebenden Weltall aus. Sie nimmt laufend hochwertige Energie in Form kurzwelliger Quanten durch die Einstrahlung von der Sonne auf und gibt hochwertiger Wärmestrahlung. Die Erde empfängt jährlich rund  $1.5 \cdot 10^{18}$  kWh von der Sonne.

Ein Teil der eingestrahnten Energie wird durch die Photosynthese in den Aufbau von Biomasse eingebracht, wobei diese überwiegend aus Kohlenhydraten besteht. Die Biosphäre lebt also von der Differenz der Qualität der eingestrahnten und der abgestrahlten Energie.

#### 6.4.1 Der Kohlenstoff - Kreislauf

Kohlenstoff ist die Grundlage des Lebens, er kommt jedoch auf der Erdoberfläche nicht besonders häufig vor. Er liegt überwiegend in oxidiert Form vor (als  $\text{CO}_2$  oder in Form von Carbonaten). Als direkte Kohlenstoffquelle dient den autotrophen Organismen fast ausschließlich  $\text{CO}_2$ . Sie bilden durch Fotosynthese vor allem Kohlenhydrate, die man auch als hydratisierten Kohlenstoff bezeichnen könnte. Die heterotrophen Organismen verarbeiten den hydratisierten Kohlenstoff weiter, aerob zu  $\text{CO}_2$ , anaerob zu Kohlenwasserstoffen (in größeren Mengen als Erdöl abgelagert). In geologischen Zeiträumen bildet sich daraus unter Druck und Temperatur elementarer Kohlenstoff (vor allem in Form von Kohle).

Der aufgezeigte Kreislauf des Kohlenstoff ist allerdings, in kürzeren Zeiträumen betrachtet, nicht lückenlos. Während der in der Biomasse gebundene Kohlenstoff relativ schnell wieder dissimiliert wird, bleibt der in Bedarfsgegenständen aus beständigem Biomaterial (Holz, Horn, Leder, Pflanzenfasern etc.) gebundene Kohlenstoff dem Kreislauf während der Lebensdauer dieser Gegenstände völlig entzogen. Besonders langlebig sind Hölzer in Bauten (unter Umständen über einige Tausend Jahre). In erdgeschichtlichen Zeiträumen entstehen aber noch viel bedeutsamere Kohlenstoffdepots in Form von Kohlen und Erdöllagern, die allergrößten Massen aber sind als Kalk und Kreide in ganzen Gebirgszügen zu finden. Die zwischen diesen Kohlenstoffsenken ablaufenden Massenflüsse sind in *Abbildung 13* ersichtlich.



*Abbildung 13: Faktoren, die für die Konzentration des Kohlendioxids und damit für den Treibhauseffekt eine wesentliche Rolle spielen*

Der Mensch wirkt in mehrfacher Weise auf diese Zusammenhänge ein. Er fördert und verbrennt fossilen Kohlenstoff, er produziert Technomasse und er fördert oder beeinträchtigt die Produktivität der Biomasse.

Papier ist als Teil der Technomasse anzusehen, das als Kohlenstoff-Senke wirkt, solange es archiviert wird. So betrachtet trägt die Papierwirtschaft sogar zur Entlastung der CO<sub>2</sub>-Problematik bei.

Die Faserkomponenten Cellulose und Polyosen wie auch die als Papieradditiv eingesetzte Stärke sind Polysaccharide. Es sind einfache organische Verbindungen, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten.