

Naturstoffe

B2

In diesem Kapitel ...

- ▶ Zucker und Kohlenhydrate
- ▶ Fette und Öle
- ▶ Aminosäuren und Eiweiße

Kohlenhydrate, Fette, Eiweiße und Ballaststoffe sind Hauptbestandteile unserer Nahrung. Wir nehmen mit der Nahrung energiereiche Makromoleküle auf und zerlegen diese während der Verdauung. Die »kalte Verbrennung« der Nahrungsbestandteile liefert die notwendige Energie, um unsere Lebensprozesse aufrecht zu erhalten. Der menschliche Körper besteht ebenfalls aus Kohlenhydraten, Eiweißen, Fetten, sehr viel Wasser und einigen anorganischen Bestandteilen, wie zum Beispiel Calciumphosphat in den Knochen. Damit sind Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße gleichsam »Bausteine des Lebens«. Ohne diese Moleküle würden wir nicht existieren. In diesem Kapitel möchte ich Ihnen einige ausgewählte Naturstoffe vorstellen, von denen man zumindest eine ungefähre Vorstellung ihres Aufbaus haben sollte.

Kohlenhydrate

Der Begriff Kohlenhydrate bezeichnet Verbindungen, die aus »hydratisiertem« Kohlenstoff bestehen, also $C + H_2O$. Die Bruttoformel sagt aber noch nichts über die komplizierte Struktur dieser Verbindungen aus.



Bei den Kohlenhydraten oder Sacchariden unterscheidet man **Monosaccharide** (ein Baustein), **Oligosaccharide** (z. B. Disaccharide mit zwei Monosaccharid-Bausteinen) und **Polysaccharide** (viele Monosaccharid-Bausteine). Mithilfe von Säuren und Wasser lassen sich die Polysaccharide in Oligosaccharide und Monosaccharide zerlegen.

Monosaccharide

Die bekanntesten Monosaccharide heißen Glucose und Fructose. Sie kennen Glucose als Traubenzucker; Fructose wird auch als Fruchtzucker bezeichnet. Bienenhonig ist ein Gemisch aus diesen beiden Monosacchariden. Weitere Monosaccharide sind zum Beispiel Ribose beziehungsweise Desoxyribose.

Aufbau von Monosacchariden

Monosaccharide besitzen eine unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen. Glucose und Fructose haben sechs Kohlenstoffatome und werden deshalb auch als Hexosen bezeichnet. Ribose hat fünf Kohlenstoffatome und gehört damit zu den Pentosen. Glucose und Fructose besitzen jeweils fünf Hydroxygruppen (OH) und haben die gleiche Summenformel $C_6H_{12}O_6$. Die Unterschiede zwischen den beiden Molekülen werden erst sichtbar, wenn man sich die Strukturformeln anschaut (siehe Abbildung 19.1). Sie unterscheiden sich nur dadurch voneinander, dass Fructose eine Ketogruppe (C=O) und Glucose eine Aldehydgruppe (CHO) enthält. Ribose hat nur fünf Kohlenstoffatome und ebenfalls eine Aldehydgruppe. In biologischer Umgebung liegen diese Monosaccharide nicht als kettenförmige, sondern als ringförmige Moleküle vor. Die Ringe entstehen durch Reaktion der Carbonylgruppe (C=O) mit einer OH-Gruppe des gleichen Moleküls. Dabei kann ein Sechsring (= Pyranose) oder ein Fünfring (= Furanose) entstehen. Die Bildung der ringförmigen Verbindungen ist in Abbildung 19.1 durch Pfeile angedeutet.

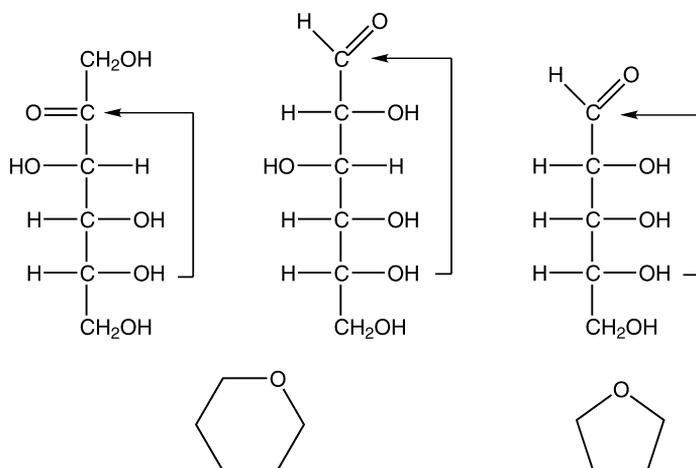


Abbildung 19.1: Strukturformeln von Monosacchariden (oben) und allgemeine Struktur einer Pyranose und einer Furanose (unten).

Für die Glucose ist die Bildung der beiden existierenden Pyranoseformen noch einmal etwas detaillierter in Abbildung 19.2 dargestellt. Die bei der Ringbildung entstehenden Sechsringe sind nicht planar, sondern bilden eine energetisch günstigere Konformation, sodass alle Bindungswinkel im Sechsring ungefähr gleich groß sind. Die Gestalt dieses Sechsrings wird auch als »Sesselkonformation« bezeichnet, da das Molekül eine sesselähnliche Form besitzt. Bei der Bildung des Sechsrings entsteht ein neues chirales Zentrum am Kohlenstoffatom 1. Dadurch können sich bei diesem Ringschluss zwei unterschiedliche chirale Verbindungen bilden, die als α - beziehungsweise β -D-Glucose bezeichnet werden. Diese unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften. Bei den Polysacchariden werden diese beiden Formen noch eine wichtige Rolle spielen.

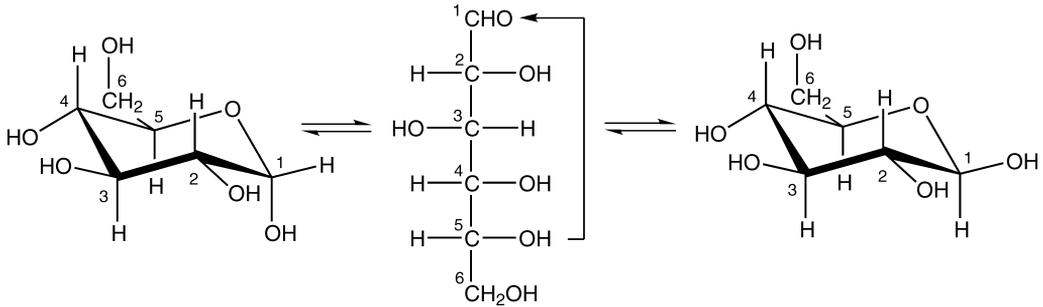


Abbildung 19.2: Bildung von α - beziehungsweise β -D-Glucopyranose

Chiralität

Ein Molekül ist chiral, wenn man es nicht durch Rotation oder Translation mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen kann. Oder einfach ausgedrückt, von diesem Molekül existieren Bild und Spiegelbild (siehe Abbildung 19.3).

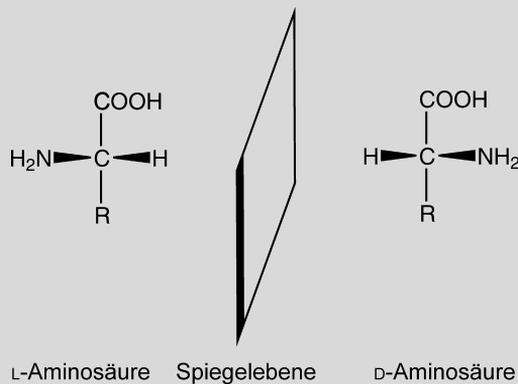


Abbildung 19.3: Chiralität bei Aminosäuren

Viele Naturstoffe sind chiral. So besitzen zum Beispiel alle Aminosäuren in Ihrem Körper L-Konfiguration. Die beiden Formen einer chiralen Verbindung (also Bild und Spiegelbild) werden **Enantiomere** genannt. Eine Synthese, bei der man ausschließlich eines der beiden Enantiomeren erhält, nennt man enantiomerenreine Synthese. Mehr über die D- und L-Konfiguration erfahren Sie im nächsten Abschnitt.

Die gezielte Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen kann extrem wichtig sein. Bestimmte Medikamente dürfen nur in enantiomerenreiner Form eingesetzt werden. Falls das »falsche« Enantiomer enthalten ist, ist dieses im einfachsten Fall unwirksam, kann jedoch auch giftige Wirkung haben.

Chiralität bei Monosacchariden

Bei der in Abbildung 19.2 dargestellten Glucose liegen in der Oxoforn (offenkettige Form) chirale Kohlenstoffatome in den Positionen 2, 3, 4 und 5 vor. Diese vier Kohlenstoffatome haben jeweils vier verschiedene Substituenten. Wenn man zwei Substituenten an einem Kohlenstoffatom vertauscht, ändert sich die Chiralität des Kohlenstoffatoms, und es liegt ein anderes Monosaccharid vor. Es gibt insgesamt $2^4 = 16$ verschiedene Hexosen, die sich in der Stereochemie der Atome C2 bis C5 unterscheiden.



Zur Darstellung der Stereochemie chiraler Moleküle wird häufig die **Fischer-Projektion** verwendet. Dabei klopft man sozusagen die Moleküle platt, damit man sie besser auf das Papier schreiben kann. In der Fischer-Projektion wird die Kette der Kohlenstoffatome senkrecht gestellt und das am höchsten oxidierte Kohlenstoffatom oben hingeschrieben. Die senkrecht verlaufenden C–C-Bindungen zeigen nach hinten, die waagerechten Bindungen zeigen nach vorn. Die Bezeichnungen »D« und »L« stammen aus dem Lateinischen und stehen für dextro = rechts beziehungsweise laevo = links. Zur Festlegung der Bezeichnung für das entsprechende Monosaccharid schaut man auf das chirale Kohlenstoffatom, welches am weitesten von der Carbonylgruppe (C=O beziehungsweise CHO) entfernt ist. Im Falle der Glucose ist das das Kohlenstoffatom Nummer 5. Wenn die OH-Gruppe rechts von diesem Kohlenstoffatom steht, handelt es sich um die D-Form, wenn sie links davon steht um die L-Form (siehe Abbildung 19.4).

Disaccharide

Die Verknüpfung von zwei Monosaccharidmolekülen unter Wasserabspaltung ergibt ein Disaccharid. So entsteht aus Glucose und Fructose das Disaccharid **Saccharose** (siehe Abbildung 19.5). Dabei handelt es sich um den ganz normalen Zucker, den Sie in jedem Supermarkt kaufen können! Saccharose wird auch als Rohrzucker oder Rübenzucker bezeichnet. Damit wird die Herkunft dieses Disaccharids angedeutet. Zucker wird sowohl aus Zuckerrohr, als auch aus Zuckerrüben gewonnen. Saccharose wird durch verdünnte Säuren oder durch be-

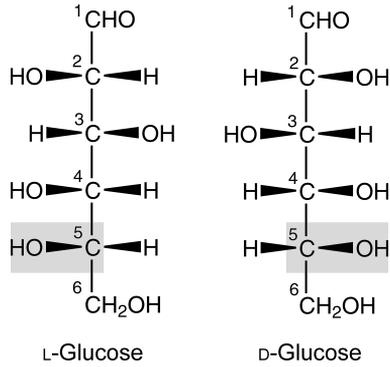


Abbildung 19.4: Stereochemie der Glucose

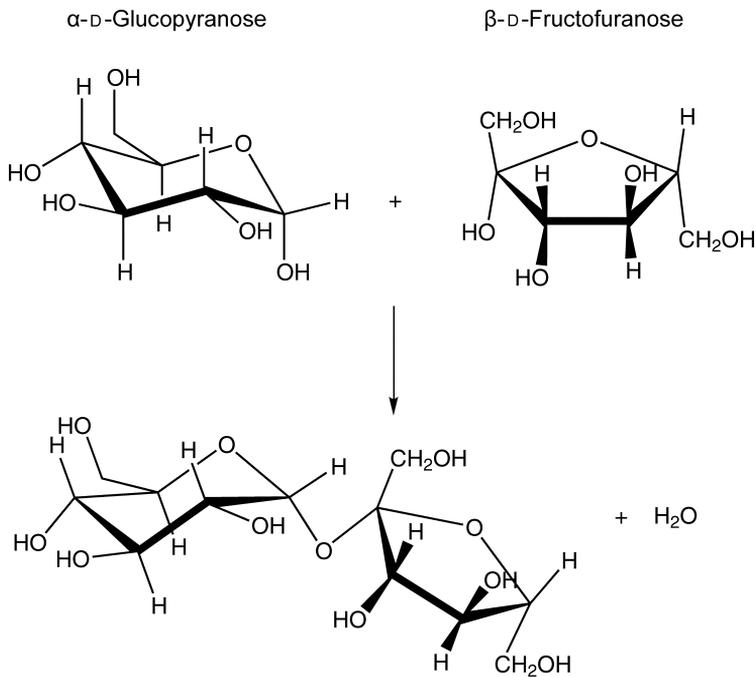


Abbildung 19.5: Bildung von Saccharose

stimmte Verdauungsenzyme wieder in die beiden Monosaccharide gespalten. **Maltose** (Malz-zucker) ist ein Abbauprodukt des Polysaccharids Stärke. Dieses Disaccharid besteht aus zwei Molekülen Glucose. Maltose ist Hauptbestandteil keimender Gerstenkörner und wird vielfach in der Nahrungsmittelindustrie verwendet. **Lactose** (Milchzucker) ist in der Milch enthalten und besteht aus Galactose und Glucose.

Es gibt noch zahlreiche weitere **Oligosaccharide**, die ich Ihnen allerdings nicht alle vorstellen möchte. Oligosaccharide bestehen aus zwei bis zehn Monosacchariden.

Polysaccharide

Stärke, Glykogen und Cellulose sind die wichtigsten Polysaccharide. Diese sind aus sehr vielen Molekülen D-Glucose aufgebaut und unterscheiden sich nur in der Art der Verknüpfung der Glucose-Bausteine. **Stärke** ist ein wichtiger Speicherstoff in Pflanzen und kommt zum Beispiel in Getreide, Mais und Kartoffeln vor. Stärke besteht hauptsächlich aus 1,4-verknüpften α -D-Glucopyranosemolekülen (siehe Abbildung 19.6). Das resultierende Makromolekül bildet eine Helix (siehe Abbildung 19.7, links). Menschen und Tiere nutzen **Glykogen** als Kohlenhydratspeicher. Dieses Polysaccharid besteht ebenfalls aus α -D-Glucosemolekülen, ist aber im Unterschied zu Stärke baumartig verzweigt (Abbildung 19.7, Mitte). Pflanzliche Zellwände bestehen hauptsächlich aus **Cellulose**. Holz, Stroh, Baumwolle, Hanffasern und viele andere pflanzliche Rohstoffe enthalten dieses Polysaccharid, welches aus 1,4-verknüpften β -D-Gluc-

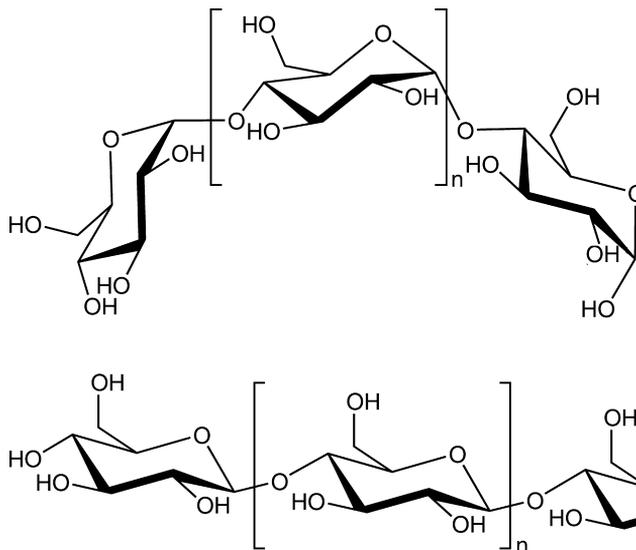


Abbildung 19.6: Molekülstruktur von Stärke (oben) und Cellulose (unten)

pyranosemolekülen aufgebaut ist. Die Cellulosemoleküle haben eine weitgehend lineare Struktur. Die einzelnen Ketten lagern sich über Wasserstoffbrücken zu Bündeln zusammen, woraus die makroskopische Faserstruktur der Cellulose resultiert (Abbildung 19.7, rechts). Wiederkäuer können auch Cellulose verdauen, der Mensch ist dazu nicht in der Lage. Wir sind zu unserer Ernährung auf Stärke angewiesen, Cellulose ist aber ein wichtiger Ballaststoff und gehört ebenfalls zu einer gesunden Ernährung.

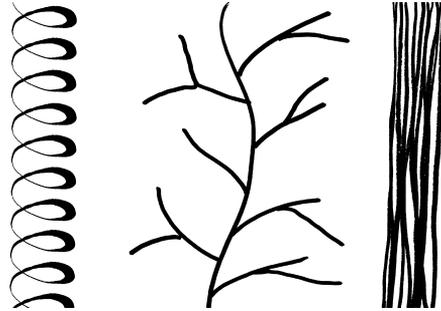


Abbildung 19.7: Räumliche Strukturen von Stärke (links), Glykogen (Mitte) und Cellulose (rechts)

Funktionen von Polysacchariden

Polysaccharide haben vielfältige Funktionen in biochemischen Prozessen. Die Funktion der Kohlenhydrate als Speicherstoff habe ich oben bereits erwähnt. Darüber hinaus gibt es Strukturpolysaccharide, die den Zellen mechanische Stabilität verleihen und wasserbindende Polysaccharide, die das Austrocknen von Zellen verhindern und als Wasserspeicher dienen.

Lipide

Lipide ist die Bezeichnung für in Wasser weitgehend unlösliche Naturstoffe. Es gibt drei große Gruppen von Lipiden, die ich Ihnen hier vorstellen möchte.

Fette und Öle

Fette bestehen aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin und drei Molekülen Fettsäure. Die natürlich vorkommenden Fettsäuren sind meist linear gebaut und haben eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen. Durch Kombination von Glycerin mit diesen verschiedenen Fettsäuren entsteht eine sehr große Anzahl verschiedener Fette.



Fette mit langkettigen gesättigten (nur Einfachbindungen enthaltenden) Carbonsäureresten sind bei Raumtemperatur fest. Je mehr Carbonsäurereste mit Doppelbindungen (= ungesättigte Carbonsäuren) enthalten sind, desto niedriger ist der Schmelzpunkt des Fettes. Bei Raumtemperatur flüssige Fette werden als Öle bezeichnet.

Fett gehört zu den Grundnahrungsmitteln des Menschen. Körpereigenes Fett dient bei Mensch und Tier als Energiespeicher. Wale, die sich ständig in kalten Ozeanen tummeln, nutzen ihre dicke Fettschicht vor allem zur thermischen Isolierung. Fette verändern sich mit der Zeit. Der widerliche Geruch von ranziger Butter entsteht durch langsame Hydrolyse der Esterbindungen (siehe Abbildung 19.8, oben). Dabei werden die Fettsäuren freigesetzt, und der scheußliche Geruch von Buttersäure wird für unsere Nasen wahrnehmbar. Die Doppelbindungen der Fettsäurereste stellen weitere reaktive Gruppen dar. Beim Stehen an der Luft reagieren diese Doppelbindungen unter Verknüpfung der einzelnen Moleküle zu Polymeren. Dieser Effekt wird bei der Ölmalerei genutzt. Hierbei werden Öle, wie zum Beispiel Leinöl oder Mohnöl als Bindemittel verwendet. Außerdem nutzt man Fette zur Herstellung von Seife. Dabei werden Fette mit Hilfe von Lauge in Glycerin und das Salz der Carbonsäure gespalten. Durch Zugabe von Natriumchlorid scheidet sich die feste Kernseife ab (Abbildung 19.8, unten).

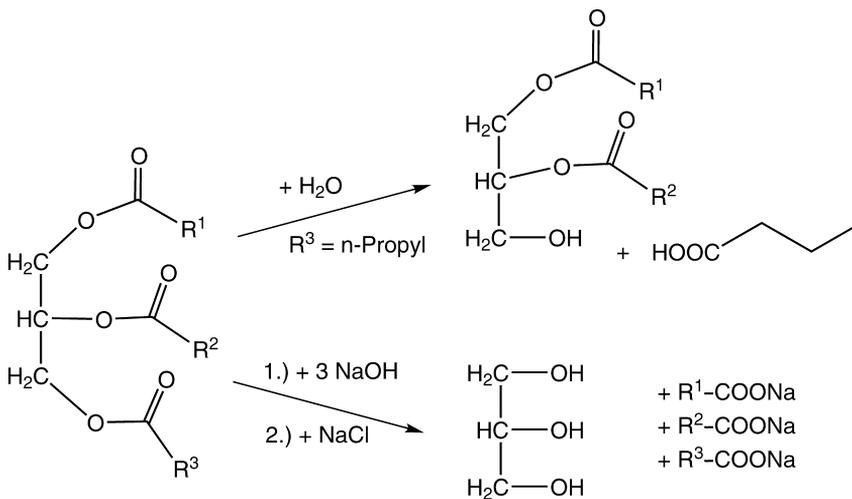


Abbildung 19.8: Bildung von Buttersäure aus Fetten (oben) und Herstellung von Kernseife (unten)



Natürliche Fette und Öle sind Ester aus Glycerin und Fettsäuren. Natürlich vorkommende Wachse sind Ester aus Fettsäuren und langkettigen Alkoholen.

Wachse

Wachse sind eine weitere Gruppe von Lipiden, die in der Natur vorkommen. Hierbei handelt es sich um Ester langkettiger Carbonsäuren mit langkettigen Alkoholen. Viele Blätter und Früchte besitzen eine hauchdünne Wachsschicht, die hauptsächlich als Verdunstungsschutz dient. Weitere Beispiele für natürlich vorkommende Wachse sind Carnaubawachs aus der Carnaubapalme, Jojobaöl, Wollwachs (Lanolin) aus der Schafwolle und Bienenwachs. Diese finden vielfältige Anwendungen als Hilfs- und Zusatzstoffe in der Pharmazie, Lebensmittel- und Kosmetikindustrie. Der Hauptbestandteil von Bienenwachs ist Palmitinsäuremyricylester ($C_{15}H_{31}-COO-C_{30}H_{61}$, siehe Abbildung 19.9).

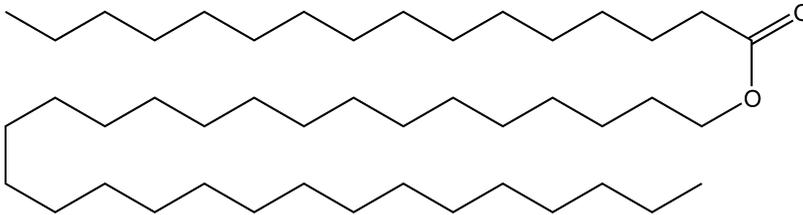


Abbildung 19.9: Palmitinsäuremyricylester als Bestandteil von Bienenwachs

Komplexe Lipide

Ein komplexes Lipid besteht aus Glycerin, zwei Molekülen Fettsäure und einer polaren Gruppe. Die polare Gruppe wird oft aus einem Phosphatrest in Verbindung mit einem Aminoalkohol oder einer Aminocarbonsäure gebildet (Abbildung 19.10). Aufgrund des enthaltenen Phosphatrests werden diese Lipide auch als *Phospholipide* bezeichnet. Daneben gibt es auch phosphatfreie komplexe Lipide (Glykolipide und Sphingolipide).

Komplexe Lipide verfügen mit dem geladenen Phosphatrest über eine polare Gruppe und über eine unpolare Gruppe in Form langer Kohlenwasserstoffketten. Damit sind diese Verbindungen – ganz ähnlich wie Tenside (siehe Kapitel 2, »Alles wird sauber mit Waschmitteln«) – in der Lage, in wässrigen Medien bestimmte Strukturen zu bilden. Das geschieht dadurch, dass sich die unpolaren Gruppen der Lipidmoleküle zusammenlagern, da sie die wässrige Umgebung in biologischer Umgebung nicht besonders mögen. Besser ausgedrückt würde man sagen, dass diese Gruppen in Wasser unlöslich oder auch »hydrophob« (= wasserabweisend) sind. Die polare Endgruppe hingegen liebt das wässrige Medium (sie ist »hydrophil«), und das Lipid steckt seinen »Kopf« direkt dort hinein. Im Ergebnis dieser Zusammenlagerung erhält man Lipiddoppelschichten. Die Zellmembranen tierischer und menschlicher Zellen sind aus solchen Lipiddoppelschichten aufgebaut (siehe Abbildung 19.11). Alle abgrenzenden Struktu-

ren, zum Beispiel die menschliche Haut, bestehen hauptsächlich aus Lipiddoppelschichten komplexer Lipide. Die Zellwände pflanzlicher Zellen werden dagegen hauptsächlich aus Cellulose und anderen Polysacchariden gebildet.

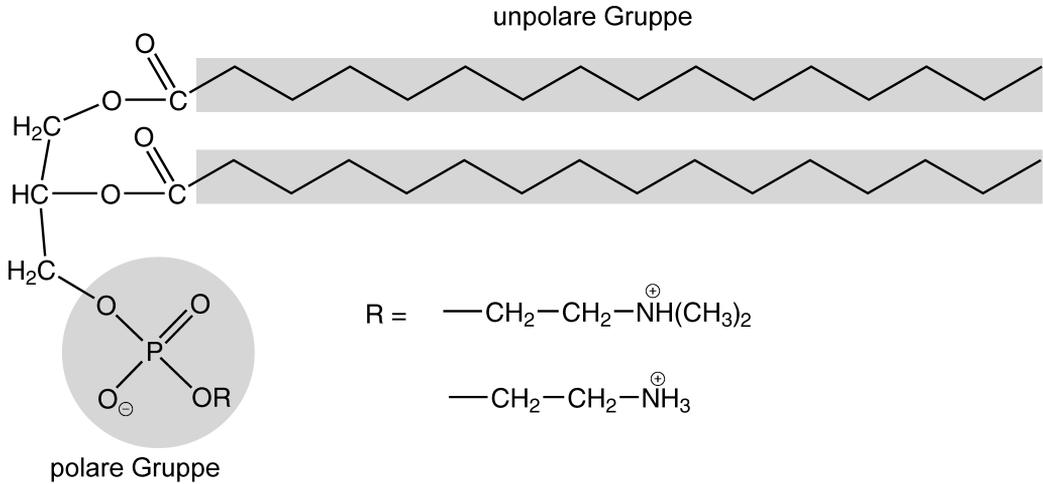


Abbildung 19.10: Beispiel für ein komplexes Lipidmolekül (oben) und allgemeine Darstellungsweise in der Biochemie (unten)

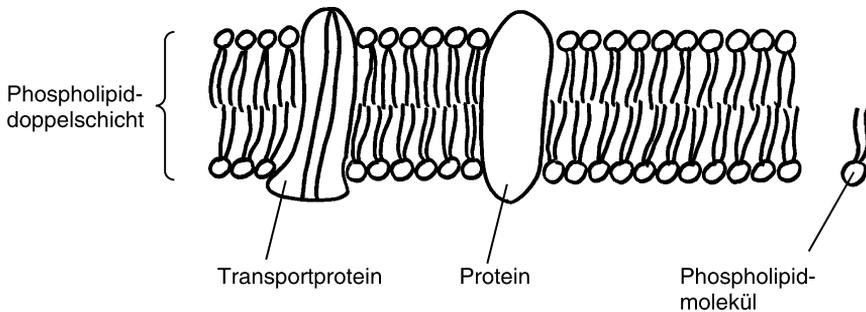


Abbildung 19.11: Schematische Darstellung einer Zellmembran. In der Phospholipiddoppelschicht sind integrale Proteinmoleküle mit verschiedenen Funktionen enthalten.

Proteine

Proteine (EiweiÙe) bestehen aus Aminosäuren. Genauer gesagt handelt es sich dabei um α -Aminocarbonsäuren. Die Bezeichnung » α « zeigt an, dass sich die Aminogruppe (NH_2) am ersten Kohlenstoffatom nach der Carboxylgruppe (COOH) befindet. An diesem Kohlenstoffatom befinden sich außerdem noch ein Wasserstoffatom und eine variable Gruppe R. Durch die Substitution mit diesen vier verschiedenen Resten ist das α -Kohlenstoffatom chiral. Alle Aminosäuren, außer Glycin, sind dadurch chiral. Glycin besitzt als variable Gruppe ein Wasserstoffatom ($\text{R}=\text{H}$). Natürlich vorkommende Aminosäuren haben immer L-Konfiguration. In der Fischer-Projektion zeigt die Aminogruppe dementsprechend nach links (Abbildung 19.12).

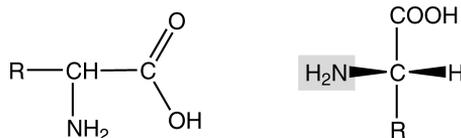


Abbildung 19.12: Allgemeine Struktur einer α -Aminosäure (links) und Fischer-Projektion einer L-Aminosäure

In natürlichen Proteinen kommen 20 verschiedene Aminosäuren vor. Man bezeichnet diese auch als »proteinogene« Aminosäuren, das heißt sie bilden die Grundlage aller Proteine. Die Biosynthese aller 20 Aminosäuren findet nur in Pflanzen und bestimmten Mikroorganismen statt.



Tiere und Menschen müssen bestimmte Aminosäuren mit der Nahrung aufnehmen, weil sie nicht in der Lage sind, sie im Körper selbst zu synthetisieren. Man bezeichnet diese Aminosäuren deshalb als »essenziell« (= lebenswichtig).

In Abbildung 19.13 finden Sie die Strukturformeln einiger ausgewählter Aminosäuren.

Peptide entstehen durch Kondensation von Aminosäuren. Dabei werden sogenannte Peptidbindungen zwischen Carboxyl- und Aminogruppen geknüpft (siehe Abbildung 19.14). Moleküle aus zwei bis zehn Aminosäuren bezeichnet man als Oligopeptide, Verbindungen mit zehn bis 100 Aminosäuren als Polypeptide, und von Proteinen spricht man ab mehr als 100 Aminosäuren.

Struktur von Proteinen

Die Struktur der Proteine bestimmt deren Wirkungsweise in biochemischen Prozessen. Zur Beschreibung der Struktur von Proteinen gibt es vier Kategorien: Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur.

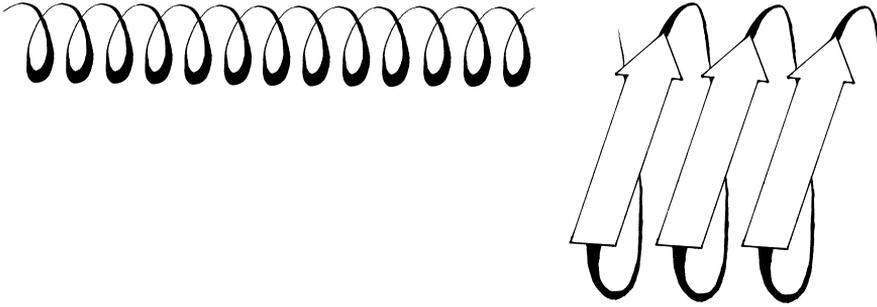


Abbildung 19.15: α -Helix (links) und β -Faltblatt (rechts) in Proteinen

Die **Tertiärstruktur** beschreibt die Faltung und Verknäuelung der Sekundärstrukturen (Abbildung 19.16, links). Diese übergeordnete Struktur wird vor allem durch van-der-Waals-Wechselwirkungen und durch einzelne Disulfidbrücken aus Cysteineinheiten stabilisiert.

Unter **Quartärstruktur** versteht man schließlich die Zusammenlagerung mehrerer Polypeptide zu größeren Komplexen (Abbildung 19.16, rechts). Zwischen den Untereinheiten der Quartärstruktur, den einzelnen »Domänen«, bestehen keine kovalenten Bindungen (siehe Kapitel 7, »Atombindungen«). Die Polypeptidknäuel werden hauptsächlich durch hydrophobe Wechselwirkungen und schwache elektrostatische Kräfte zusammengehalten.

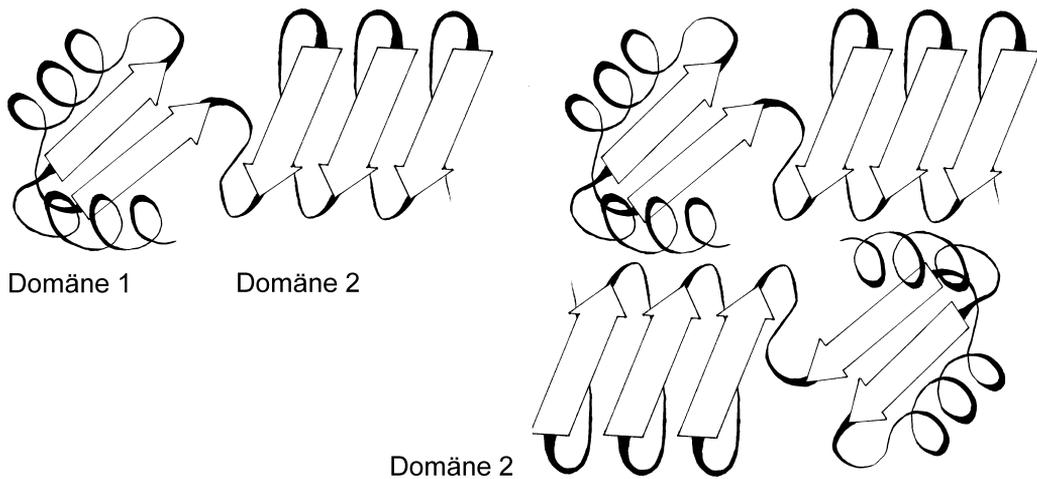
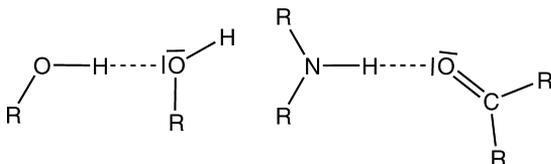


Abbildung 19.16: Tertiär- (links) und Quartärstruktur (rechts) von Proteinen



Die Strukturen von Biomolekülen, z. B. von Polysacchariden oder Proteinen, werden durch **intermolekulare Wechselwirkungen** (= Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen) stabilisiert. Die Wasserstoffbrückenbindung und die van-der-Waals-Wechselwirkung sind die wichtigsten intermolekularen Wechselwirkungen. Die **Wasserstoffbrückenbindung** entsteht durch Bindungskräfte zwischen einem Wasserstoffatom, welches an ein elektronegatives Atom gebunden ist, und einem anderen Atom, welches über freie Elektronenpaare verfügt, zum Beispiel:



Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind schwache, nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen nichtpolaren Gruppen. Sie beruhen auf elektrischen Wechselwirkungen der Ladungsverteilungen zwischen leicht polarisierbaren (= Verschieben der Ladungsverteilung) Atomen oder Molekülen. Intermolekulare Wechselwirkungen sind generell schwächer (= geringere Bindungsenergie) als kovalente Bindungen.

Überall sind Naturstoffe

In diesem Kapitel konnte ich Ihnen nur einen kleinen Ausschnitt aus der Welt der Naturstoffe vorstellen. Es gibt noch viel mehr davon. Wann immer Sie sich in der belebten Natur umschauen, sind Sie von Naturstoffen aller Art umgeben. Das reicht von Blütendüften und Pflanzenfarbstoffen bis zu Schlangengift und tödlichen Giften aus einfachen Pflanzen am Wegesrand. An dieser Stelle folgen nur noch ein paar kurze Hinweise auf andere Naturstoffklassen, wie zum Beispiel:

- ✓ Nucleinsäuren sind in den Zellkernen und den Ribosomen aller Organismen vorhanden. Prinzipiell unterscheidet man Desoxyribonucleinsäure (DNS) und Ribonucleinsäure (RNS).
- ✓ Terpene sind Naturstoffe pflanzlichen Ursprungs. Viele Geruchsstoffe, aber auch Naturkautschuk (siehe Kapitel 18 im Abschnitt »Synthetischer und natürlicher Kautschuk«), bestehen aus Terpenmolekülen.
- ✓ Vitamine sind für unsere Gesundheit und unser Überleben essenziell. Vitamine haben verschiedene Strukturen. Ein Beispiel für ein Vitamin finden Sie in Kapitel 20.
- ✓ Steroide haben vielfältige biochemische Funktionen, sie steuern zum Beispiel das Sexualverhalten des Menschen.

- ✓ Alkaloide sind stickstoffhaltige Naturstoffe mit vielfältigen Strukturen. Ausgewählte Beispiele finden Sie in Kapitel 17 im Abschnitt »Heterocyclen«.
- ✓ Glycoside bestehen aus Saccharidmolekülen in Verbindung mit anderen organischen Verbindungen. Einige Glycoside werden als Pharmazeutika bei Herzerkrankungen und als Antibiotika eingesetzt.
- ✓ Flavonoide sind eine Klasse von Pflanzenfarbstoffen und sind für Blütenfarben verantwortlich.
- ✓ Porphyrine und Corrinderivate haben wichtige Funktionen in der Biochemie. So dient zum Beispiel Hämin zum Sauerstofftransport im Blut bei allen höheren Tieren. Chlorophyll ist das Herzstück der Photosynthese und ist an der Produktion von Sauerstoff und Kohlenhydraten in Pflanzen beteiligt.

