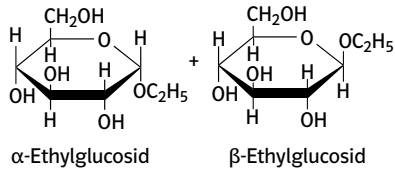


4 Naturstoffe

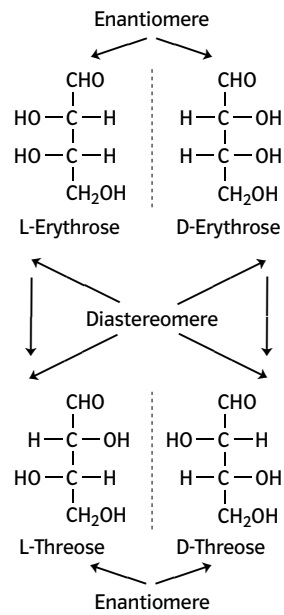
4.32 Durchblick Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

A1

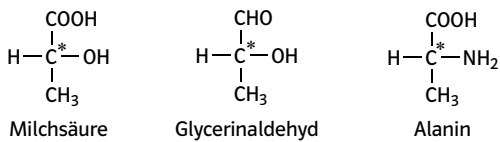


A2

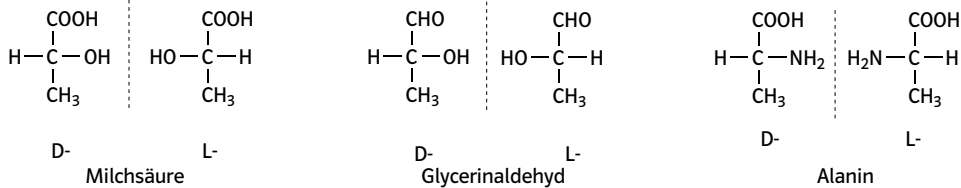


A3

a) Chiral sind:



b)

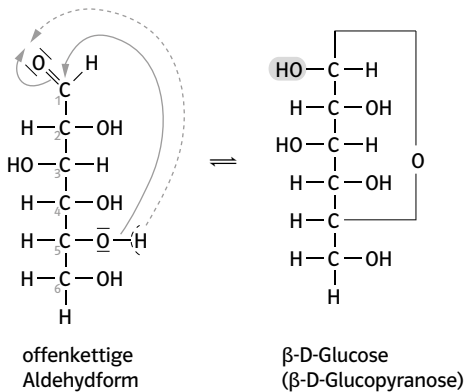


Regeln der Fischerprojektion:

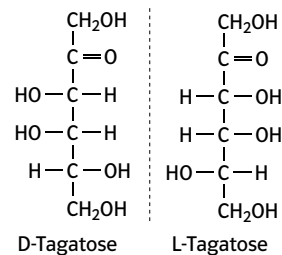
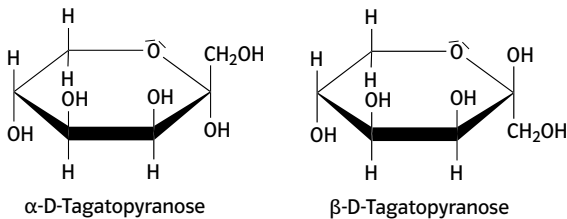
- Die längste C—C-Kette wird beim Zeichnen *vertikal* angeordnet.
- Das *höchst oxidierte* C-Atom steht an der Spitze der längsten C—C-Kette.
- Alle asymmetrischen C-Atome werden (ggf. nach und nach) in die Papierebene gebracht.
- Die Atome, die beim Zeichnen *ober- und unterhalb* eines Chiralitätszentrums angeordnet sind, liegen *hinter* der Papierebene.
- Die Atome, die beim Zeichnen *links und rechts* eines Chiralitätszentrums angeordnet sind, liegen *vor* der Papierebene, dem Betrachter zugewandt.
- Moleküle, bei denen in der Fischer-Projektion die OH-Gruppe des untersten asymmetrischen Kohlenstoffatoms rechts steht, liegen in D-Form vor. In der L-Form steht diese OH-Gruppe links.

A4 Halbacetale zeichnen sich durch ein C-Atom mit einer Alkoxy- und einer Hydroxylgruppe aus. Sie entstehen durch Addition von Alkoholmolekülen an die Carbonylgruppe der Aldehyd- oder Ketonmoleküle.

Bei der Ringbildung der β -D-Glucose handelt es sich um eine intramolekulare Halbacetalbildung:



A5



Die Moleküle der D-Tagatose und L-Tagatose sind Enantiomere. Ein Gemisch von D-Tagatose und L-Tagatose im Stoffmengenverhältnis 1:1 bezeichnet man als Racemat. Die Lösung des Gemischs ist nicht optisch aktiv, d. h., sie dreht die Schwingungsebene linear polarisierten Lichts nicht.

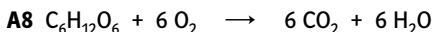
A6 Die negativ verlaufende Seliwanow-Reaktion deutet darauf hin, dass kein Fructosebaustein enthalten ist. Der positive GOD-Test zeigt Glucosebausteine an.

Bei dem Disaccharid könnte es sich um Trehalose handeln (s. Lösung zu Kap. 4.9, A1). In der Trehalose sind zwei Glucosemoleküle 1,1-glycosidisch miteinander verbunden. In der Trehalose ist bei keinem der Bausteine eine Ringöffnung möglich, sodass in wässriger Lösung auch keine oxidierbare Aldehydform vorliegt. Damit zeigt die Trehalose keine reduzierende Wirkung (negative Silberspiegelprobe). Nach der sauren Hydrolyse liegen die einzelnen Glucosemoleküle vor, welche Ringöffnung zeigen können. Dadurch fällt die Silberspiegelprobe positiv aus.

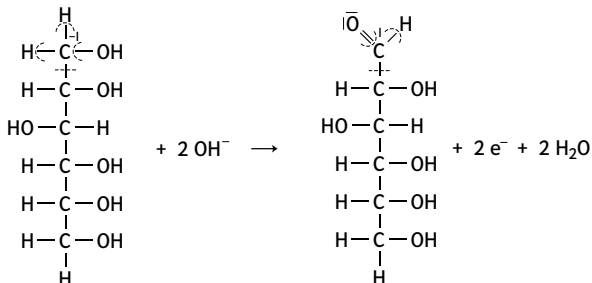
A7

| | Amylose | Amylopektin |
|----------------------------------|---------------------------------------|--|
| Anteil in Stärke | ca. 20% – 30% | ca. 70% – 80% |
| Bausteine | Glucose | Glucose |
| Anzahl der Bausteine pro Molekül | ca. 300 – 1000 | ca. 1000 – 10 000 |
| Molekülstruktur | lineare Ketten mit helikaler Struktur | Wie Amylose mit zusätzlichen Verzweigungen nach ca. 25 Einheiten |
| glycosidische Bindung | α -1,4 | Hauptkette: α -1,4 Verzweigungen: α -1,6 |
| Reaktion mit Lugol'scher Lösung | blau | rotviolett |

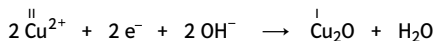
Hinweis: In einem Teil der Auflage des Schülerbuchs sind in Kap. 4.12 höhere Anzahlen der Bausteine pro Molekül angegeben, allerdings nur als Maximalwerte.

**A9**

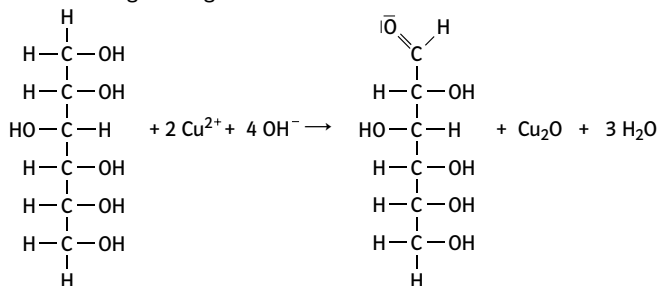
Oxidation:



Reduktion:



Gesamtredoxgleichung:



A10 Bei Verbindungen mit Hydroxylgruppen gilt allgemein, dass mit der Anzahl dieser Gruppen die Löslichkeit steigt, da sich über die Hydroxylgruppen Wasserstoffbrücken mit den Wassermolekülen ausbilden können. Bei Polysacchariden sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen aufgrund der Molekülgröße jedoch so hoch, dass diese i. Allg. nicht durch die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Polysaccharidmolekülen ersetzt werden können.

A11 Zunächst berechnet man die molare Masse M einer Repetiereinheit des Amylosemoleküls. Mit jeder Repetiereinheit fällt ein Wassermolekül verglichen mit reiner Glucose weg, sodass die Repetiereinheit die Summenformel $C_6H_{10}O_5$ und damit die folgende molare Masse hat:
 $M(C_6H_{10}O_5) = (12 \cdot 6 + 1 \cdot 10 + 16 \cdot 5) \text{ g/mol} = 162 \text{ g/mol}$

Die durchschnittliche Anzahl der Glucoseeinheiten pro Molekül erhält man durch eine Division der mittleren molaren Masse der Amyloseart durch die molare Masse der Repetiereinheit:

$$\frac{M(\text{Amylose})}{M(\text{Glucose})} = \frac{48\,600 \text{ g/mol}}{162 \text{ g/mol}} = 300$$

In der Amyloseart sind durchschnittlich 300 Glucoseeinheiten pro Molekül enthalten.

Hinweis: In einem Teil der Auflage ist $M(\text{Amylose}) = 48\,000 \text{ g/mol}$ angegeben statt $48\,600 \text{ g/mol}$.

A12

a) Saccharose ist ein nicht reduzierendes Disaccharid. Begründung:

Der Glucose- und Fructosering des Saccharosemoleküls sind α , β -1,2-glycosidisch aneinander gebunden. Damit sind beide halbacetalischen OH-Gruppen durch eine Bindung blockiert. Die Ringe können nicht in die offenkettige Form mit einer Aldehyd- bzw. Ketogruppe übergehen, die eine Voraussetzung für die positive Fehling'sche Probe darstellen (Fructose erst nach einer Keto-Endiol-Tautomerie in alkalischer Lösung).

b) Inversion: Saccharose ist rechtsdrehend ($\alpha_{sp} = +66^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$). Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure beginnt die hydrolytische Spaltung der Moleküle in Glucose- und Fructosemoleküle. Die D-Glucose hat einen spezifischen Drehwert von $\alpha_{sp} = +54,7^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$, die D-Fructose von $\alpha_{sp} = -92,4^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$. Da sich D-Glucose und D-Fructose im Verhältnis 1:1 bilden, überwiegt nach vollständiger Spaltung die Linksdrehung durch die D-Fructose. Beim Fortschreiten der Reaktion nimmt folglich der positive Drehwinkel (Saccharose) ab und geht schließlich in einen negativen Drehwinkel (Glucose-Fructose-Gemisch) über.

Reduzierende Wirkung: Die bei der Hydrolyse gebildete D-Glucose liegt in wässriger Lösung in einem Gleichgewicht zwischen α -Form, offenkettiger Form und β -Form vor. Die offenkettige Form mit ihrer Aldehydgruppe wirkt reduzierend, z. B. gegenüber dem Fehling-Reagenz.

Die außerdem gebildete Fructose ist zwar eine Ketose, reagiert aber in alkalischer Lösung teilweise zu Glucose (Keto-Endiol-Tautomerie). Daher wirkt auch Fructose gegenüber dem (alkalischen) Fehling-Reagenz reduzierend.

A13

a) Berechnung der Massenkonzentration: $\beta(\text{Saccharose}) = 12 \text{ g} : 100 \text{ ml} = 0,12 \text{ g/ml}$

$$\begin{aligned} \text{Berechnung des Drehwinkels: } \alpha(\text{Saccharose}) &= \alpha_{sp}(\text{Saccharose}) \cdot \beta(\text{Saccharose}) \cdot l \\ &= +66^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot 0,12 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 2 \text{ dm} = +15,8^\circ \end{aligned}$$

b) Berechnung der Massen der Reaktionsprodukte mit einem Dreisatz (Saccharose hat die Summenformel $C_{12}H_{22}O_{11}$; sowohl Glucose als auch Fructose haben die Summenformel $C_6H_{12}O_6$):



Als Reaktionsprodukt entstehen 12,6 g Invertzucker, d. h. ein Gemisch aus 6,3 g D-Glucose und 6,3 g D-Fructose.

Alternative Rechnung im Größenkalkül:

Aus einem Saccharosemolekül ($C_{12}H_{22}O_{11}$) bildet sich durch Hydrolyse ein D-Glucosemolekül ($C_6H_{12}O_6$) und ein D-Fructosemolekül ($C_6H_{12}O_6$).

Berechnung der Masse der D-Glucose:

$$\frac{n(C_6H_{12}O_6)}{n(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{m(\text{D-Glucose}) \cdot M(C_{12}H_{22}O_{11})}{m(\text{Saccharose}) \cdot M(C_6H_{12}O_6)} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad m(\text{D-Glucose}) = \frac{M(C_6H_{12}O_6)}{M(C_{12}H_{22}O_{11})} \cdot m(\text{Saccharose})$$

$$\Rightarrow m(\text{D-Glucose}) = \frac{180 \text{ g/mol}}{342 \text{ g/mol}} \cdot 12 \text{ g} \approx 6,3 \text{ g}$$

Für Fructose mit der gleichen Summenformel und molaren Masse ergibt die analoge Rechnung das gleiche Ergebnis: $m(\text{D-Fructose}) \approx 6,3 \text{ g}$

Berechnung der Massenkonzentrationen: $\beta(\text{D-Glucose}) = \beta(\text{D-Fructose}) \approx \frac{6,3 \text{ g}}{100 \text{ ml}} = 0,063 \text{ g/ml}$

Berechnung des Drehwinkels:

$$\alpha(\text{D-Glucose}) = \alpha_{\text{sp}}(\text{D-Glucose}) \cdot \beta(\text{D-Glucose}) \cdot l$$

$$= +54,7^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot 0,063 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 2 \text{ dm} \approx +6,9^\circ$$

$$\alpha(\text{D-Fructose}) = \alpha_{\text{sp}}(\text{D-Fructose}) \cdot \beta(\text{D-Fructose}) \cdot l$$

$$= -92,4^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot 0,063 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 2 \text{ dm} \approx -11,6^\circ$$

$$\alpha(\text{Invertzucker}) = \alpha(\text{D-Glucose}) + \alpha(\text{D-Fructose})$$

$$\approx +6,9^\circ + (-11,6^\circ) = -4,7^\circ$$

Hinweis: Alternativ kann man auch die Gesamtkonzentration des Invertzuckers berechnen (0,126 g/ml) und dann mit dem spezifischen Drehwinkel von Invertzucker ($-18,9^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$) rechnen. Das Ergebnis ist (abgesehen von einem kleinen Rundungsfehler) gleich.

A14

- A: α -Helix
- B: β -Faltblatt
- C: C-terminales Ende
- D: N-terminales Ende
- E: Wasserstoffbrücke
- F: Disulfidbrücke
- G: Ionenbindung

A15 Einige Möglichkeiten:

- Herstellen von wässrigen Lösungen gleicher Massenkonzentration und Messen der elektrischen Leitfähigkeit: In der Kochsalzlösung liegen Na^+ - und Cl^- -Ionen vor. In der Serinlösung ist zwar ein Teil der Moleküle protolysiert, sodass Ionen vorhanden sind, aber im schwach sauren Bereich (vor allem bei Verwendung von dest. Wasser, in dem Kohlenstoffdioxid aus der Luft gelöst ist) liegen auch viele Zwitterionen vor, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Die Leitfähigkeit der Kochsalzlösung ist daher deutlich größer.
- Zugabe von Silbernitratlösung zu den wässrigen Lösungen: Nur in der Kochsalzlösung bildet sich ein weißer Niederschlag von Silberchlorid.
- Elektrolyse der wässrigen Lösungen mit Graphitelektroden: Kochsalzlösung riecht nach Chlor, Serinlösung nicht.

- Zugabe von Ninhydrinlösung und Erhitzen im Wasserbad: Nur Serin zeigt die blauviolette Farbreaktion.
- Erhitzen der Feststoffe mit Natriumhydroxid (Gasbrenner) und Nachweis von Ammoniak mit feuchtem pH-Papier: Der Nachweis ist nur bei Serin positiv.
- Erhitzen der Feststoffe im Reagenzglas (Gasbrenner): Kochsalz verändert sich nicht, Serin zersetzt sich. Bei Serin lässt sich auch hier Ammoniak nachweisen.

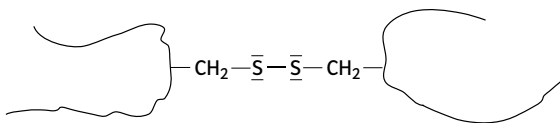
A16 Im Unterschied zu Glycinmolekülen besitzen alle anderen Aminosäuren asymmetrische C-Atome. Glycinmoleküle sind daher nicht chiral und nicht optisch aktiv.

A17 Der IEP ist der pH-Wert, bei dem die Aminosäuren in wässriger Lösung in Form von Zwitterionen vorliegen. Der IEP ist abhängig von den Resten und damit eine charakteristische Kenngröße für jede Aminosäure.

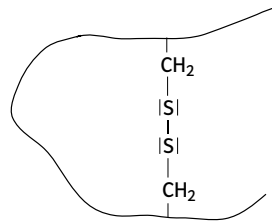
A18 Einige Möglichkeiten:

- Schafwolle kann durch eine positive Nachweisreaktion für Proteine, z.B. mithilfe der Xanthoproteinreaktion (Schülerbuch Kap. 4.22, V3) von Baumwolle unterschieden werden. (Baumwolle ist kein Protein, sondern hauptsächlich Cellulose, also ein Kohlenhydrat.)
- Brennprobe (Schülerbuch Kap. 4.30, V4)

A19

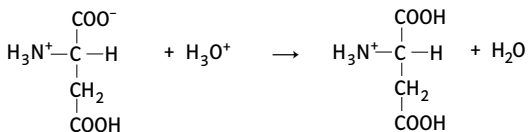
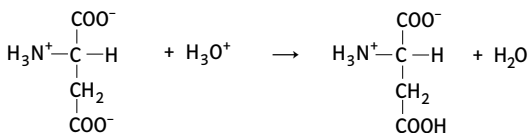
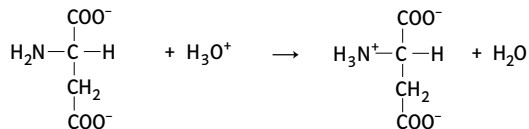


Intermolekulare Disulfidbrücke
(zwischen zwei Molekülen)



Intramolekulare Disulfidbrücke
(innerhalb eines Moleküls)

A20



Bei pH = 2,8 ist der IEP erreicht. Es liegen fast ausschließlich Zwitterionen vor.

Hinweis: Die pK_S -Werte sind: $pK_S(-\text{NH}_2) = 9,60$
 $pK_S(\gamma-\text{COOH}) = 3,65$
 $pK_S(\alpha-\text{COOH}) = 1,88$

A21

- Positive Biuretreaktion (typische Reaktion von Proteinen)
- Positive Xanthoproteinreaktion (typische Reaktion von Proteinen)
- Durch Kochen wird die Enzymwirkung irreversibel blockiert (Denaturierung des Proteinanteils).

A22 Enzymatisch gesteuerte Reaktionen sind temperaturabhängig.

Bei sehr niedrigen Temperaturen besitzt nur ein verschwindend geringer Anteil der Teilchen den Mindestbetrag an kinetischer Energie, der zur Überwindung der Aktivierungsenergie erforderlich ist. Die Reaktion kommt praktisch zum Stillstand.

Bei der Hitzebehandlung von Lebensmitteln denaturieren die Proteinanteile der Enzyme, die zum Verderb der Lebensmittel führen. Außerdem denaturieren die Enzyme (und auch andere Proteine) etwa vorhandener Bakterien und Pilze, sodass diese absterben und keinen Schaden mehr anrichten können.

A23 In der Doppelhelix des DNA-Moleküls sind nur bestimmte Basenpaarungen möglich: Adenin/Thymin sowie Guanin/Cytosin. Folglich ist der Thymin-Anteil gleich dem Adeninanteil; der Rest muss zu gleichen Teilen Guanin und Cytosin sein. Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Thymin}) = \varphi(\text{Adenin}) = 21\% &\quad \Rightarrow \quad \varphi(\text{Thymin}) + \varphi(\text{Adenin}) = 42\% \\ &\quad \Rightarrow \quad \varphi(\text{Guanin}) + \varphi(\text{Cytosin}) = 100\% - 42\% = 58\% \\ &\quad \Rightarrow \quad \varphi(\text{Guanin}) = \varphi(\text{Cytosin}) = 58\% : 2 = 29\% \end{aligned}$$

A24

- Biokatalysatoren setzen die Aktivierungsenergie biochemischer Reaktionen herab und erhöhen so die Geschwindigkeit der Umsetzung.
- Sie sind wirkungs- und substratspezifisch, d. h., sie katalysieren nur bestimmte Reaktionen mit festgelegten Ausgangssubstanzen.
- Sie sind entweder Proteine oder Proteide. Proteide enthalten neben dem Eiweißanteil noch einen Nichteiweißanteil, den Cofaktor.
- Sie besitzen einen Temperatur- und pH-Bereich, in dem sie höchste Aktivität erreichen.
- Die Aktivität von Biokatalysatoren kann durch Inhibitoren gehemmt oder durch Aktivatoren fördernd beeinflusst werden.
- Die Funktionsfähigkeit von Biokatalysatoren kann durch Schwermetallionen für immer oder zeitweise aufgehoben werden.

A25 Enzyme sind substratspezifisch. Nur ein ganz bestimmtes Substrat passt in das aktive Zentrum des Enzyms (Schlüssel-Schloss-Prinzip). In vielen Fällen kann sich jedoch auch ein Molekül mit sehr ähnlicher Struktur an das aktive Zentrum anlagern. Das Zentrum ist damit für die Anlagerung und Umsetzung des Substrats blockiert, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Man spricht von kompetitiver Hemmung.

Betrachtet man die Molekülstrukturen von Malonat und Succinat, so erkennt man, dass beide Moleküle zwei Carboxylatgruppen tragen und sich nur durch einen CH_2 -Gruppe in der Kohlenstoffkette unterscheiden. Sie sind somit aufeinander folgende Glieder einer homologen Reihe. Aufgrund dieser strukturellen Ähnlichkeit können sich Malonationen an das aktive Zentrum der Succinat-Dehydrogenase anlagern und somit die Umsetzung von Succinationen hemmen.