

2. Molekulare Komponente lebender Organismen





- 2.1. Zucker - Kohlenhydrate
- 2.2. Lipide - Fettsäuren
- 2.3. Aminosäuren
- 2.4. Proteine
- 2.5. Nukleinsäuren

PLAY

<http://bio-alive.com/animations/biochemistry.htm>

3

2.1. Zucker - Kohlenhydrate - Saccharide

	Monosaccharide (Einfachzucker)  ein Zuckerbaustein	Glucose (Traubenzucker) Fructose (Fruchtzucker) Galaktose	Honig Obst Milch
	Disaccharide (Zweifachzucker)  	Saccharose (Rohrzucker) Maltose (Malzzucker) Lactose (Milchzucker)	Haushaltszucker Malzbier Milch
	Oligosaccharide (Mehrfachzucker)  bis 10	Maltotriose etc. Dextrine (bestehen aus Glucoseketten)	Toast, Zwieback, Knäckebröt Sportnahrungskonzentrate
	Polysaccharide (Vielfachzucker, komplexe KH) mehr als 10 bis mehrere 100 000	pflanzlich: Stärke tierisch: Glykogen (bestehen aus Glucoseketten)	Getreide, Brot, Nudeln, Reis, Kartoffeln
allgemeinen Formel: $(\text{CH}_2\text{O})_n$			4

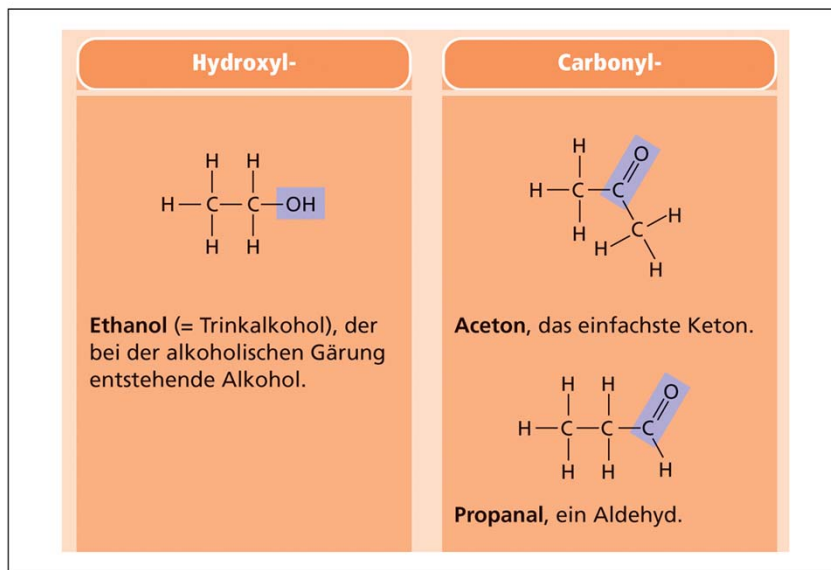
Die einfachsten Zucker sind Verbindungen mit der allgemeinen Formel $(\text{CH}_2\text{O})_n$, wobei n gewöhnlich 3, 4, meist 5 oder 6 ist. Zucker und die Moleküle, die aus ihnen gebildet werden, nennt man wegen der einfachen Formel auch *Kohlenhydrate*.

Kohlenhydrate bestehen aus Zucker-Monomere und den aus ihnen gebildeten Polymeren. Die einfachsten Kohlenhydrate sind Monosaccharide (Einfachzucker). Monosaccharide können durch kovalente Bindungen zu größeren Kohlenhydraten verbunden werden.

Zwei verknüpfte Monosaccharide bilden ein Disaccharid, z. B. Saccharose, die aus einer Glucose- und einer Fructoseeinheit besteht.

Polysaccharide (Vielfachzucker) entstehen durch Polykondensation vieler Monosaccharideinheiten. Größere Zuckerpolymeren reichen von den *Oligosacchariden* (Tri-, Tetrasaccharide usw.) bis hin zu den riesigen *Polysacchariden*, die tausende von Monosaccharideinheiten enthalten können. Meistens wird die Vorsilbe „Oligo-“ für Makromoleküle mit einer kleinen Anzahl an Monomeren, etwa zwischen 3 und 50, verwendet. Polymere können im Gegensatz dazu hunderte bis tausende Untereinheiten enthalten.

Funktionelle Gruppen in KH



5

Kohlenhydrate sind **Polyalkohole** mit **einer** zusätzlichen Carbonylgruppe (Aldehyd=Aldosen, Ketogruppe=Ketosen) oder auch anders definierbar als **Aldehyde** oder **Ketone** mit vielen Hydroxylgruppen. Sie sind polar, darum sind sie gut Wasser löslich, aber unter physiologischen Bedingungen nicht geladen.

Sie haben eine vielfältigen Funktionen in allen Lebensformen auf der Erde:

1. Sie dienen als Energiespeicher, Brennstoffe und Metaboliten.
2. Die Kohlenhydrate Ribose und Desoxyribose sind Teile des Grundgerüsts von RNA und DNA.
3. Polymere der Kohlenhydrate (Polysaccharide) sind Strukturelemente in den Zellwänden von Bakterien und Pflanzen (tatsächlich ist Zellulose, der Hauptbestandteil von Pflanzenzellwände, die häufigste organische Verbindung der Erde).
4. Kohlenhydrate sind mit vielen Proteinen und Lipiden verbunden, damit spielen sie eine Schlüsselrolle bei der Zell-Zell-Kommunikation und bei der Vermittlung von Wechselwirkungen zwischen Zellen und anderen Elementen der zellulären Umgebung.

Zucker - Kohlenhydrate (CH₂O)_n (n= 3,5 od.6)

	Triosen (C ₃ H ₆ O ₃)	Pentosen (C ₅ H ₁₀ O ₅)	Hexosen (C ₆ H ₁₂ O ₆)	
Aldosen	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Glycerinaldehyd ein direktes Abbauprodukt des Traubenzuckers</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Ribose ein Bestandteil der RNA</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Glucose (Traubenzucker) eine Energiequelle für Lebewesen</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Galactose eine Energiequelle für Lebewesen</p>
Ketosen	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Dihydroxyaceton ein direktes Abbauprodukt des Traubenzuckers</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Ribulose ein Stoffwechsel- zwischenprodukt bei der Photosynthese</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Fructose (Fruchtzucker) eine Energiequelle für Lebewesen</p>	

Die Carbonylgruppe in Monosaccharide kann als **Aldehyd** oder **Keton** ausgebildet sein:

Eine **Aldose** ist ein Kohlenhydrat mit einer Aldehydgruppe (wie im Glycerinaldehyd und in der Glucose),

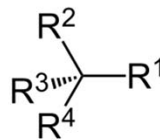
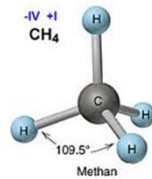
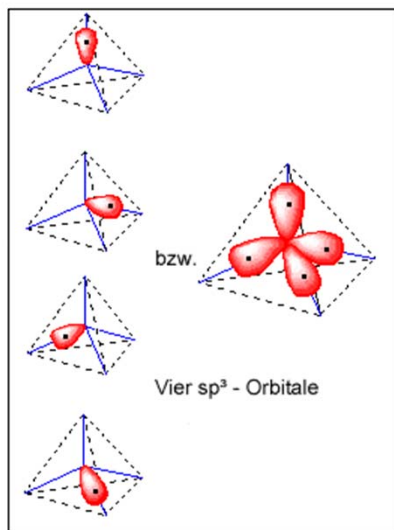
Ketosen enthalten dagegen eine Ketogruppe (wie im Dihydroxyaceton und in der Fructose).

Glucose hat beispielsweise die Formel C₆H₁₂O₆. Allerdings definiert diese Formel das Molekül nicht vollständig: Derselbe Satz an Kohlenstoffen, Wasserstoffen und Sauerstoffen kann durch kovalente Bindungen auf verschiedene Weise miteinander verknüpft sein, wodurch Strukturen mit unterschiedlichen Formen entstehen. Glucose nur durch eine andere Ausrichtung bestimmter OH-Gruppen, relativ zum Rest des Moleküls, in einen anderen Zucker— z.B. Galactose — umgewandelt werden. Darüber hinaus kann jeder dieser Zucker in einer von zwei Formen vorkommen, die D-Form und L-Form genannt werden und sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten.

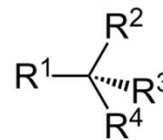
Ein Kohlenhydrat gehört zur D-Reihe, wenn die absolute Konfiguration des asymmetrisch, Kohlenstoffatoms, das am weitesten von der Aldehyd- oder Ketogruppe entfernt ist, der des D-Glycerinaldehyds entspricht.

Zur D-Reihe gehören praktisch alle natürlich vorkommenden Kohlenhydrate.

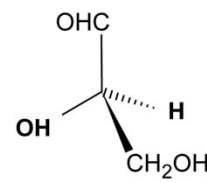
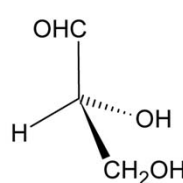
Entstehung von Asymmetrien am C-Tetraeder



Enantiomer 1



Enantiomer 2



Glycerinaldehyd

Aus Berg, Tymoczko, Stryer:
Biochemie

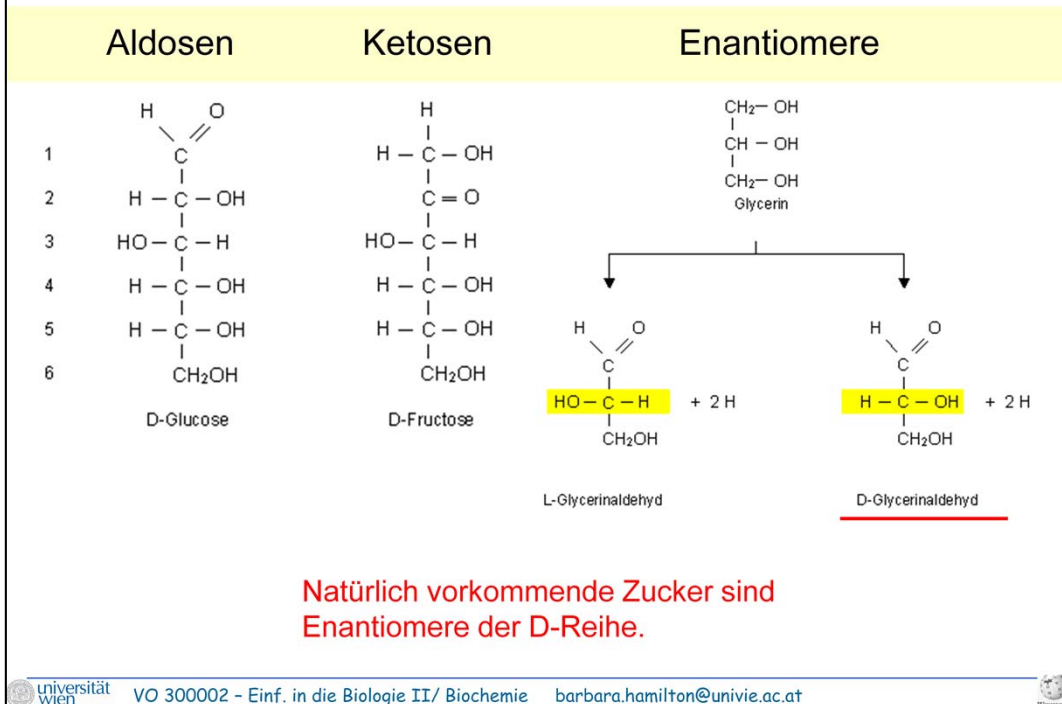
asymmetrisches Kohlenstoffatom, Kohlenstoffatom (Kohlenstoff), dessen 4 Wertigkeiten durch 4 verschiedene Substituenten abgesättigt sind und die daher in 2 zueinander spiegelbildlich verschiedenen Konfigurationen vorkommen

Kohlenstoff ist ein Element der 4. Hauptgruppe und hat daher 4 Außenelektronen. Kohlenstoff kann entweder 4 Elektronen aufnehmen oder 4 Elektronen abgeben. Die häufigsten Oxidationszahlen sind daher +4 und - 4. Die bei weiten häufigste Koordinationszahl ist demnach 4. (Koordinationszahl: Anzahl der vom C - Atom ausgehenden Bindungen.) Zwei der Elektronen befinden sich in einem s - Orbital, welches somit voll ist. Die restlichen zwei Valenzelektronen sind auf zwei p - Orbitale aufgeteilt, das dritte p - Orbital ist unbesetzt. Demnach würde man erwarten, dass es zwei unterschiedliche Bindungstypen gibt, die vom C - Atom ausgehen.

Die sp - Hybridisierung: Tatsächlich kommt es bei den Reaktionen des C - Atoms zur sogenannten sp - Hybridisierung. Dabei entstehen aus dem s - Orbital und den 3 p - Orbitalen 4 sp - Hybridorbitale mit jeweils einem Elektron.

Diese 4 sp - Hybridorbitale sind vollkommen ident, und somit sind auch die Bindungen, die unter Beteiligung der sp - Orbitale entstehen gleichartig. Die Tetraederkonfiguration resultiert aus dem Bestreben der Elektronen, voneinander der größtmöglichen Abstand zu halten. Wenn sich der Atomkern im Zentrum und die Elektronen in den Ecken eines Tetraeders befinden ist der größtmögliche Abstand der Elektronen hergestellt.

Zucker - Kohlenhydrate



Entsprechend der Stellung der OH-Gruppe am, von der Carbonylgruppe am weitest entfernten, asymmetrischen C-Atom, unterscheidet man zwischen D- und L-Glycerinaldehyd.

D,L-Nomenklatur. Ausgangspunkt ist Glycerinaldehyd, und alle jene Stereoisomere, deren Konfiguration dem D-GAD entspricht, werden mit D- bezeichnet, all jene, deren Konfiguration dem L-GAD entspricht, werden mit L-bezeichnet. Diese Nomenklatur geht auf Emil Fischer zurück, der sie 1891 einführte. Wie ist nun D-GAD definiert?

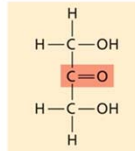
Den vier verschiedenen Substituenten an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom gebunden sind werden einer bestimmten Priorität zugewiesen, die von der Ordnungszahl des, an das chirale Zentrum direkt gebundenen Atoms abhängt. Die Prioritäten einiger häufiger Substituenten sind: $^{-8}\text{O}^6\text{CH}_2 > ^{-8}\text{O}^1\text{H} > ^{-7}\text{NH}_2 > ^{-6}\text{C}^8\text{O}^8\text{OH} > ^6\text{C}^1\text{HO} > ^6\text{C}^{2 \times 1}\text{H}_2\text{OH} > ^6\text{C}^{3 \times 1}\text{H}_3 > ^{-1}\text{H}$ (Ordnungszahlen links oben als Hochzahl).

Die **Fischer-Projektion** : Die vertikalen Bindungen schauen hinter die **Papierebene, die horizontalen nach vorne**. Das ist Konvention, daher ist es nicht egal, wie man so eine Zuckerformel schreibt! Man braucht nun ein gewisses räumliches Vorstellungsvermögen: Im Geiste dreht man dieses Molekül so, dass der Substituent mit der geringsten Wertigkeit nach hinten schaut vom Beobachter wegweisend (meist das Wasserstoff Atom), und die drei anderen Ecken des Tetraeder in der Papierebene ein Dreieck bilden.

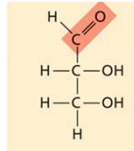
Nimmt die Priorität der drei Gruppen im Uhrzeigersinn ab liegt das Molekül in der **D/R-** (rectus) Konfiguration vor; wenn sei gegen den Uhrzeigersinn abnimmt in der **S-** (sinister) links =**L**-Konfiguration.

Der einfachste Zucker: Isomere Formen

Konstitutionsisomere Strukturisomere

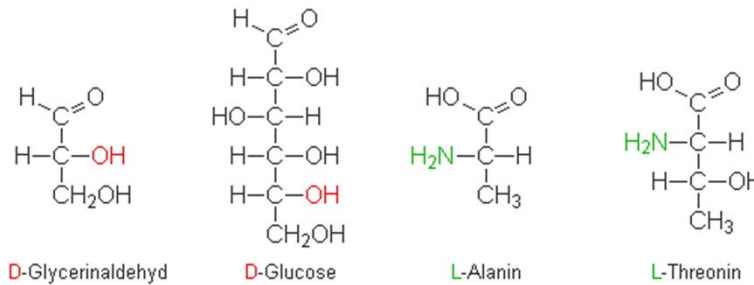
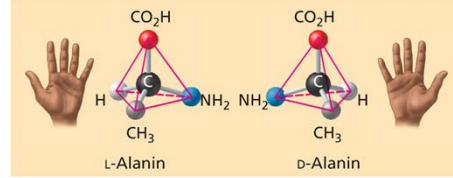


Dihydroxyacetone



Glycerinaldehyd

Konfigurationsisomere Enantiomere, Spiegelbildisomere

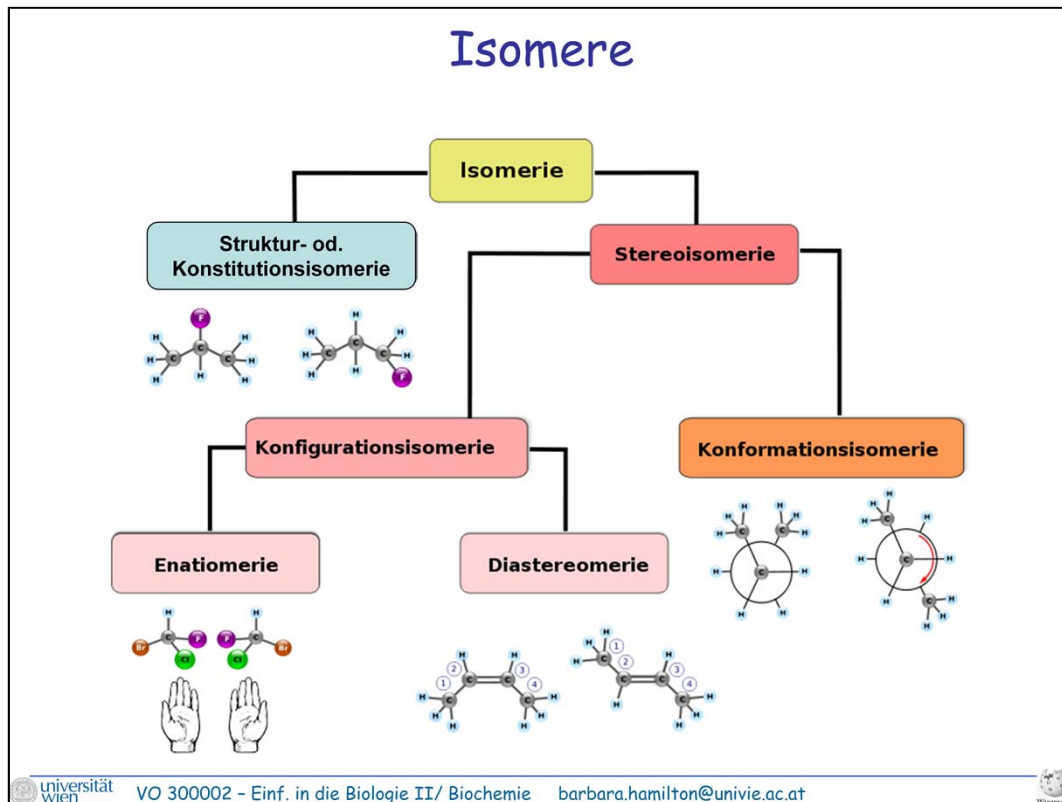


Strukturisomere: weisen unterschiedliche Strukturen auf (kovalente Bindungen), unterscheiden sich in praktisch allen Eigenschaften.

Enantiomer: Spiegelbildpaare der Moleküle nennt man Spiegelbildisomere oder *optische Isomere*, idente Struktur, aber nur das Spiegelbild davon, haben komplett gleiche physikalische Eigenschaften, Schmelz- und Siedepunkte, Dichte, Löslichkeit, IR-Spektren, Röntgenbeugungsspektren ..., sie drehen nur das polarisierte Licht in die entgegengesetzte Richtung. Enantiomere sind Stereoisomere chemischer Verbindungen, die sich in ihrer Konstitution decken und sich in den räumlichen Strukturen zu einem Gegenstück verhalten wie dessen Spiegelbild. Man nennt sie aufgrund dieser Tatsache auch **Spiegelbildisomere**. Die Summenformel und die Verknüpfung der Atome stimmen überein. Es handelt sich um eine Form der Konfigurationsisomerie; Enantiomere können, im Gegensatz zu Konformationsisomeren, nicht durch Drehung von Atombindungen zur Deckung gebracht werden.

Da Enantiomere in allen Stereozentren jeweils die entgegengesetzte Konfiguration besitzen, gibt es theoretisch immer ein (-)- und ein (+)-Enantiomer, von denen in der Natur praktisch aber oftmals nur das eine vorhanden ist. Diese Art der Isomerie wird auch als **Chiralität (Händigkeit)** bezeichnet. Ein alltägliches Beispiel für ein Paar von Enantiomeren sind unsere linken und rechten Schuhe, Füße und Hände sowie links- und rechtsdrehende Schrauben oder Muttern.

Für Aminosäuren und Zucker ist bis heute die D-/L-Nomenklatur nach E. FISCHER üblich. Bei Aminosäuren richtet sich die Einteilung nach der Stellung der Aminogruppe, bei den Zuckern nach der Stellung der OH-Gruppe an dem am weitesten vom höchstoxidierten C-Atom entfernten chiralen C-Atom, d.h. an dem in der Projektion unten stehenden.



(1) Konstitutionsisomere od. Strukturisomere

Konstitutionsisomere besitzen die gleiche allgemeine Summenformel, unterscheiden sich aber in der Reihenfolge der Atome und Bindungen. Die Isomere sind daher im Allgemeinen verschiedene Substanzen mit unterschiedlichen chemischen (u. a. Reaktivität) und physikalischen Eigenschaften (u. a. Schmelz- und Siedepunkt, Löslichkeit). Man kann mehrere Fälle unterscheiden:

(2) **Stereoisomere** haben grundsätzlich die gleiche Struktur (Konstitution) – und damit auch die gleiche Struktur- und Summenformel – unterscheiden sich aber durch die *räumliche Anordnung* der Atome.

(2.1.) Konformationsisomerie

Definitionsgemäß muss für die Überführung von einer Konformation in eine andere keine kovalente Bindung gebrochen werden. Konformationsisomere (Konformere) sind Stereoisomere, die sich schon durch die **Drehung von Einfachbindungen** ineinander überführen lassen. Daher wird häufig auch von Rotameren gesprochen. Die thermische Energie bei Raumtemperatur reicht für die Überführung meist aus. Ein Beispiel ist das ekliptische und das gestaffelte Ethan (gut sichtbar in der Newman-Projektion). Die beiden Gruppen des Ethans können im Prinzip in jedem beliebigen Winkel zueinander stehen, wobei die Energiedifferenz geringer als die thermische Energie ist, so dass in einer Lösung die isomeren Formen kontinuierlich ineinander übergehen und sich normalerweise nicht isolieren lassen.

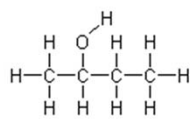
(2.2.) **Konfigurationsisomere** sind Stereoisomere.

Enantiomerie: Ein wichtiger Fall sind *Enantiomere*, Konfigurationsisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, aber keine Symmetrieebene innerhalb des Moleküls aufweisen. Enantiomere unterscheiden sich deshalb in **allen** Stereozentren (Atome, die aufgrund von vier unterschiedlichen Substituenten unter diesen zwei verschiedene Reihenfolgen erlauben). Wichtige Beispiele sind Zucker, Aminosäuren und viele chirale Arzneistoffe.

Diastereomerie: Alle Konfigurationsisomere, die keine Enantiomere sind, bezeichnet man als *Diastereomere* (*cis-trans-Isomere*).

Schreibweise von organischen Verbindungen

Summenformel	Strukturformel	Mischformel	Kurzschreibweise
C ₃ H ₈ O		H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -OH	
		H ₃ C-CHOH-CH ₃ oder H ₃ C-CH(OH)-CH ₃	
		H ₃ C-CH ₂ -O-CH ₃	



* = stereogenes Zentrum



OH nach vorne



OH nach hinten



Die Widerspiegelung der Struktur organischer Verbindungen erfolgt durch **Strukturformeln**. Die Angabe der **Summenformel** ist nur in den einfachsten und seltensten Fällen eindeutig! Zur Vereinfachung der formelmäßigen Darstellung sind hauptsächlich zwei Methoden im Gebrauch, zum einen die Mischung aus Struktur und Summenformel (**Mischformel**) und zum anderen die sog. **Kurzschreibweise**.

Die Anzahl der möglichen Isomere steigt mit der Anwesenheit von Heteroatomen (also Nicht-Kohlenstoff- und Nicht-Wasserstoffatomen) noch weiter an.

Für die Verbindung mit der Summenformel C₃H₈O existieren drei Möglichkeiten der Anordnung, da hier schon Konstitutionssisomerie auftreten kann.

Am einfachsten und schnellsten ist die Darstellung durch die **Kurzschreibweise**. Das Vorgehen ist recht simpel:

- Jeder Strich steht für eine Bindung zwischen zwei Atomen. Ein einzelner Strich steht somit für die Verbindung Ethan (C₂H₆).

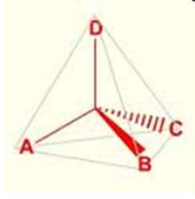
- Sind keine Atome angegeben, handelt es sich um eine Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen!

- Wasserstoffe werden nur geschrieben, wenn sie an Nicht-Kohlenstoffatome gebunden sind.

(Das heißt nicht, dass diese Wasserstoffe nicht in der Verbindung enthalten sind; beim Aufstellen einer Summenformel werden an jedes Kohlenstoffatom so viele Wasserstoffe hinzugefügt, bis jeder Kohlenstoff insgesamt vier Bindungen hat).

Eine Erweiterung der Kurzschreibweise wird für die stereochemischen Eigenheiten einer Verbindung notwendig. Neben den Strichen als Bindung werden Keilstriche und gestrichelte Keile benutzt: diese sollen zeigen, ob ein anhängender Rest nach vorne oder nach hinten (relativ zur Papierebene) steht (An den relevanten Kohlenstoffen werden dann auch in den meisten Fällen die Wasserstoffatome mitgeschrieben).

Asymmetrie

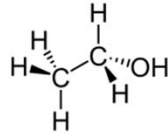


Frage:

1. Hat Ethanol ein asymmetrisches C-Atom ?

NEIN

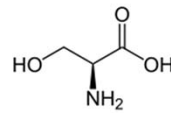
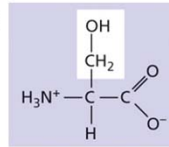
Formel: $C_2H_6O = CH_3CH_2OH$



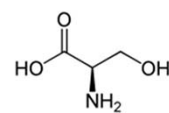
2. Hat die Aminosäure Serin ein asymmetrisches C-Atom ?

JA

Summenformel: $C_3H_7NO_3$



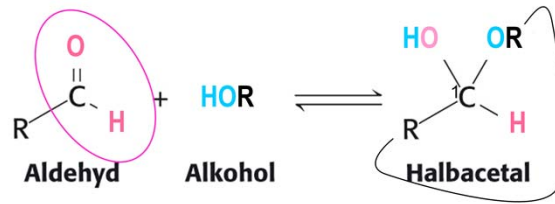
L-Serin



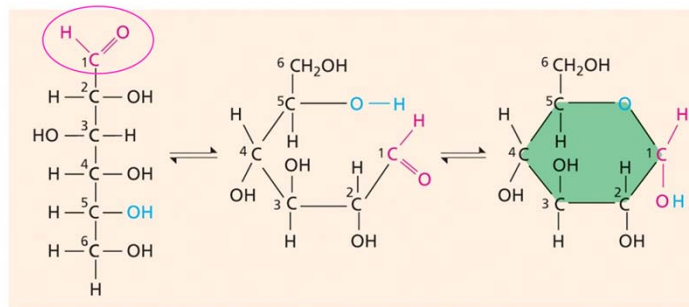
D-Serin

Zucker - Zyklisierung

Allgemeine Reaktion



Aus Berg, Tymoczko, Stryer: Biochemie



(a) Offenkettige lineare Form und Ringform.

13

Als Kohlenhydrat mit sechs C-Atomen gehört z.B. Glucose zu den Hexosen. Als Aldose hat die Glucose eine Aldehydfunktion am ersten Kohlenstoffatom (im Gegensatz dazu werden Kohlenhydrate mit einer Ketogruppe als Ketosen bezeichnet). Durch eine **intramolekulare Halbacetal-Bildung** entsteht ein Ring: In der Pyranose-Form wird das erste mit dem fünften, in der selteneren Furanose-Form das erste mit dem vierten Kohlenstoffatom über eine Sauerstoffbrücke verbunden. Der **Carbonylsauerstoff der Aldehydgruppe wird dabei zur Hydroxygruppe**.

Zuckermoleküle mit einer Anzahl ab 5 C-Atomen (z.B. Glucose als C₆-Verbindung) liegen überwiegend in einer cyclischen Struktur vor, in der der Kohlenstoff (C-1) der Aldehydgruppe **kovalent** mit dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe am Kohlenstoff C-5 (asymmetrischer Kohlenstoff) verbunden ist.

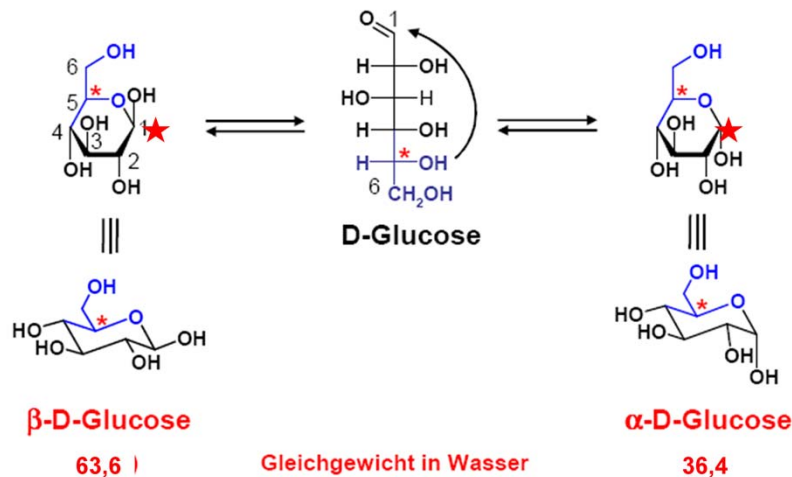
Allgemeine Reaktion der Zyklisierung stellt eine **Halbacetalbildung** dar
 Reaktion Aldehyd mit einem Alkohol:

Die Aldehyd (Keto)-Gruppe des Zuckers reagiert mit dem Sauerstoff des C-5 unter Ausbildung eines Halbacetals (Halbketals).

Der Sauerstoff in der Ringstruktur wird vom C₅-OH gebildet, es entsteht eine kovalente Bindung mit dem Sauerstoff der Hydroxyl (OH) -Gruppe.

Zucker - Bildung von Anomeren

In Pentosen und Hexosen führt Ringbildung zur Entstehung von α - und β -Anomeren – Beispiel Glucose



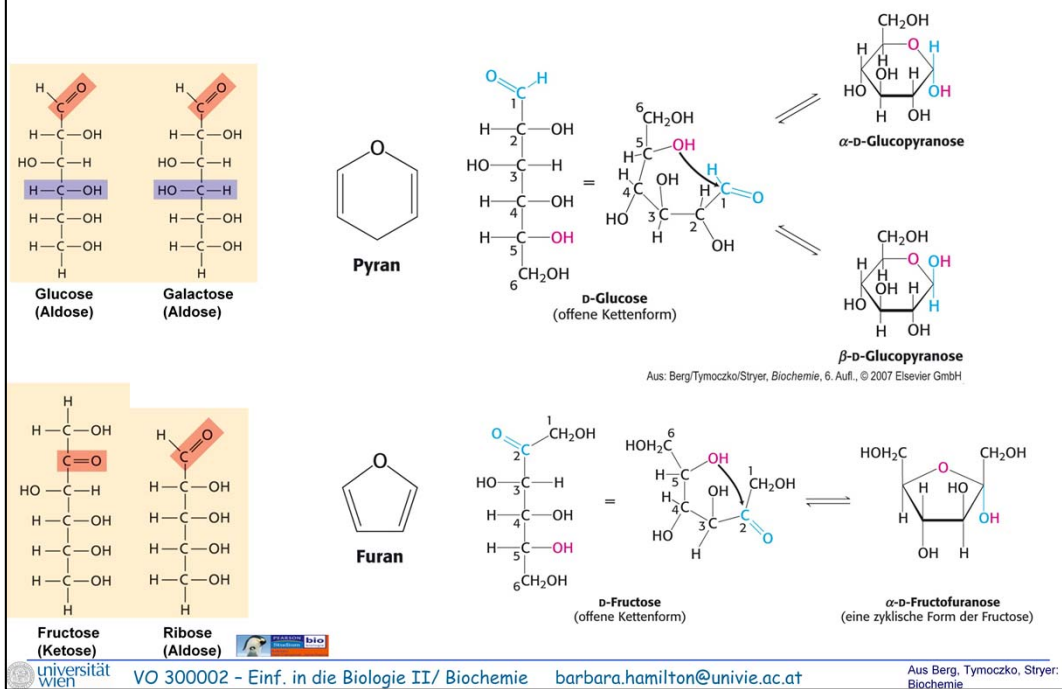
14

Zucker mit 5 oder mehr C-Atomen liegen im **Festkörper** vollständig und in Lösung fast vollständig in der **zyklischen Halbacetalform** vor.

Die Zyklisierung führt zur Entstehung eines weiteren neuen **Asymmetriezentrums an C-1**, das in der offenkettigen Form nicht vorhanden ist. Die entsprechenden Isomeren (Anomere) werden als α - und β -**Anomere** bezeichnet. Nicht alle Ringatome liegen in der gleichen Ebene. Vielmehr nehmen Pyranoseringe gewöhnlich eine Sesselkonformation und Furanoseringe eine „envelop“-Konformation ein.

In wässriger Lösung kann der Ring geöffnet und geschlossen werden, so dass ein Gleichgewicht zwischen Pyranose- (Sechsring mit endozyklischem Sauerstoffatom, 99,75 %), Furanoseform (Fünfring, in Spuren) und offenkettiger Aldehydform (0,25 %) vorliegt. Die Zugabe von Säure oder Lauge beschleunigt diesen Vorgang. Da beim Ringschluss entweder die Alpha- oder die Beta-Form entstehen kann, liegt auch ein Gleichgewicht zwischen Alpha-Form (36,4 %) und Beta-Form (63,6 %) vor. Das Gleichgewicht liegt, wie an den prozentualen Anteilen zu erkennen ist, auf der Seite der β -D-Glucose. Sie ist das stabilere Anomer, da alle Hydroxygruppen in der Sesselkonformation äquatorial angeordnet sind und somit den größtmöglichen Abstand voneinander haben. Dass das α -Anomer mit immerhin 36,4 % trotz der axialen OH-Gruppe vorliegt, deutet darauf hin, dass es noch weitere Einflüsse geben muss. Die relative Stabilität der α -Konfiguration wird als anomerer Effekt bezeichnet.

Zucker - Pyranosen od. Furanosen



Die C-1-Aldehydgruppe in der offenen Kettenform der Glucose (Aldose) reagiert mit der C-5-Hydroxylgruppe unter Ausbildung eines sechsgliedrigen **Pyranoseringes**.

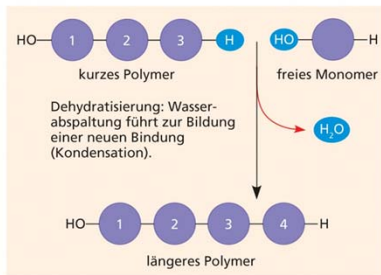
Die C-2-Ketogruppe in der offenen Kettenform der Fructose (Ketose) reagiert mit der C-5-Hydroxylgruppe zu einem fünfgliedrigen Furanosering. Pentosen wie Ribose und Desoxyribose bilden ebenfalls **Furanoseringe**.

Bei dieser Zyklisierung entsteht ein zusätzliches asymmetrisches Zentrum am anomeren Kohlenstoffatom (C-1 in Aldosen, C-2 in Ketosen). Bei einem α-Anomer liegt die Hydroxylgruppe am anomeren Kohlenstoffatom auf jener Seite des Ringes, die der Bindung der CH₂OH-Gruppe am Chiralitätszentrum gegenüberliegt, bei einem β-Anomer dagegen liegt sie auf der gleichen Seite wie die CH₂OH-Gruppe.

Kohlenhydrate sind über **glykosidische Bindungen**, die vom anomeren Kohlenstoffatom ausgehen, an Alkohole oder Amine gebunden. Z.B. verknüpfen N-glykosidische Bindungen Kohlenhydrate mit Purinen u. Pyrimidinen in den Nucleotiden, der RNA und der DNA.

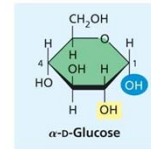
Baukastenprinzip (Polymere)

Kondensation

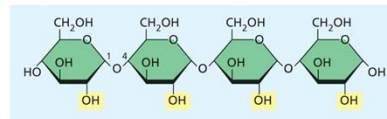


(a) Dehydratisierungsreaktion bei der Synthese eines Polymers.

Monomer α -D-Glc



Polymer, α -1,4-Glc



16

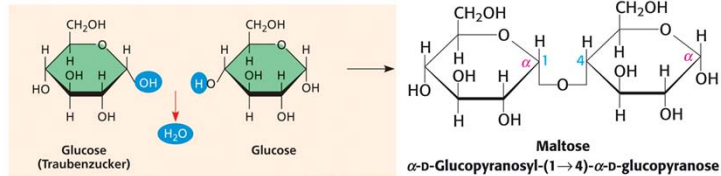
Polysaccharide, haben viele glykosidische Bindungen, sind eben Polymere, und können entweder unverzweigte oder verzweigte Ketten sein. Es kann sich ja an einem Monosaccharid sowohl am C4 als auch am C6 eine glykosidische Bindung befinden.

Die Art, wie die Zucker miteinander verknüpft sind, veranschaulicht einige allgemeine Merkmale der Bildung biochemischer Bindungen. Die Bindung entsteht zwischen einer OH-Gruppe eines Zuckers und einer OH-Gruppe eines anderen Zuckers durch eine **Kondensationsreaktion**, bei der ein Molekül Wasser abgespalten wird. Alle durch Kondensationsreaktionen entstandenen Bindungen können in einem umgekehrten Prozess, der **Hydrolyse**, unter Aufnahme eines Wassermoleküls wieder aufgebrochen werden.

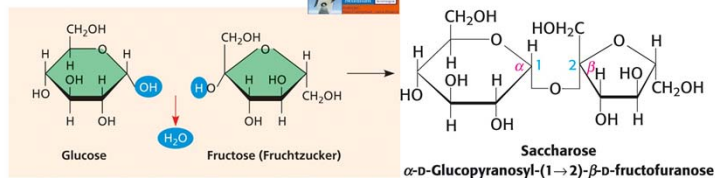
Da jedes Monosaccharid über mehrere freie Hydroxylgruppen verfügt, die mit anderen Monosacchariden oder einigen anderen Verbindungen verknüpft werden können, können verzweigte Zuckerpolymer entstehen, wobei die Zahl der möglichen Polysaccharidstrukturen außerordentlich groß ist. Aus diesem Grund ist es weit schwieriger, die Anordnung der Zucker in einem Polysaccharid zu bestimmen als die Nukleotidsequenz eines DNA-Moleküls in dem jede Untereinheit mit der nächsten auf genau dieselbe Weise verbunden ist.

Zucker - Disaccharide - glycosidische Bindung

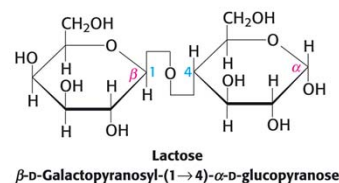
Maltose
Malzzucker
 α -1,4



Saccharose
Rohrzucker
 α -1,2



Lactose
Milchzucker
 β -1,4



PLAY <http://www.nl.edu/iste/carbohyd.htm>

Die kovalente Bindung die von Anomeren C-Atom im Zuckermolekül ausgeht wird **glycosidische Bindung** genannt. In Di- und Polysacchariden sind Kohlenhydrate durch O-glycosidische Bindungen miteinander verknüpft.

Ein **Disaccharid** (Zweifachzucker) besteht aus zwei miteinander verknüpften Monosacchariden. **Saccharose**, **Lactose** und **Maltose** sind die bekanntesten Disaccharide.

Die aus Stärke gewinnbare **Maltose** besteht aus zwei Molekülen Glucose, die über eine α -1,4-Bindung verknüpft sind.

Die aus Zuckerrohr oder Zuckerrüben hergestellte **Saccharose** (der gewöhnliche Zucker) besteht aus Glucose und Fructose, die über eine α -glycosidische Bindung zwischen ihren anomeren Kohlenstoffatomen (-1,2) miteinander verbunden sind. Sie stellen eine Transportform der KH in Pflanzen dar.

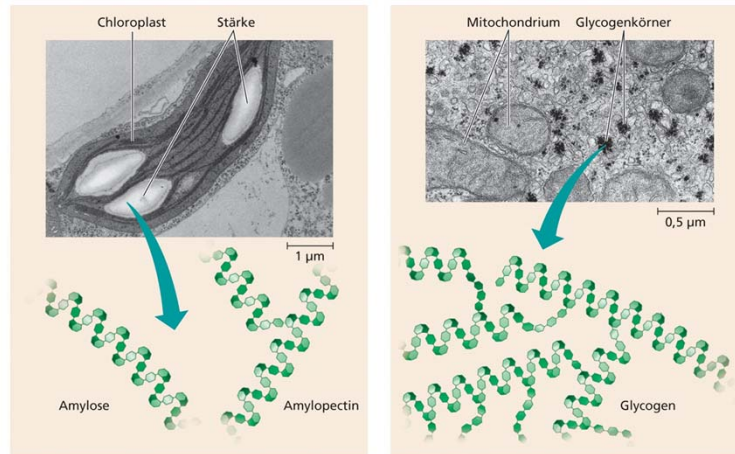
Die in der Milch vorkommende **Lactose** besteht aus Galactose und Glucose in β -1,4-Bindung.

Spaltende Enzyme: Saccharase, Lactase, Maltase, befinden sich auf der äußeren Oberfläche auf den Epithelzellen des Dünndarms

Die eine Verbindung nennt sich Maltose, und ist systematisch alpha-D-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose. Wichtig ist hier die Benennung 1 \rightarrow 4, damit man weiß, um welche C-atome es sich bei der glycosidischen Bindung handelt. Ist einer der beiden Zucker (der linke) ein Galactopyranosyl, so handelt es sich um Lactose, ist der rechte Zucker eine Fructose, so handelt es sich um Saccharose, wobei hier die Bindung alpha 1 \rightarrow β 2 ist (nicht 1 \rightarrow 4 wie bei den anderen!). Das auf der powerpoint folie gezeigte Disaccharid Cellobiose unterscheidet sich von Maltose bloß durch die Konformation am anomeren C-atom, welches die Bindung eingeht: es liegt in der β -Form vor, es handelt sich also um eine β 1 \rightarrow 4 Bindung. Dass dieser kleine Unterschied, nämlich ob das anomere C-Atom in der α oder der β -Konfiguration vorliegt, es sich daher also um eine α oder β -Verknüpfung, was eine gewaltige Auswirkung hat, wie die nächsten Folien zeigen (Stärke im Gegensatz zu Cellulose).

Zucker - Polysaccharide (Speichersubstanzen)

Aus D-Glucose Einheiten α -1,4 und α -1,6 -verknüpft
Stärke (Pflanzen) Glycogen (Tieren)



Stärke ist ein Speicherpolysaccharid in Pflanzen

Wirbeltiere lagern Glycogen vor allem in der Leber und in Muskelzellen ein

Das Monosaccharid *Glucose* spielt eine zentrale Rolle als Energiequelle für Zellen. Es wird in einer Serie von Reaktionsschritten zu kleineren Molekülen abgebaut, wobei Energie freigesetzt wird, die die Zelle für wichtige Arbeiten nutzen kann. Zellen verwenden einfache, nur aus Glucoseeinheiten bestehende Polysaccharide — in Tieren hauptsächlich das *Glykogen* und die *Stärke* in Pflanzen — als Langzeitspeicher für Glucose, der als Vorrat für die Energieproduktion angelegt wird.

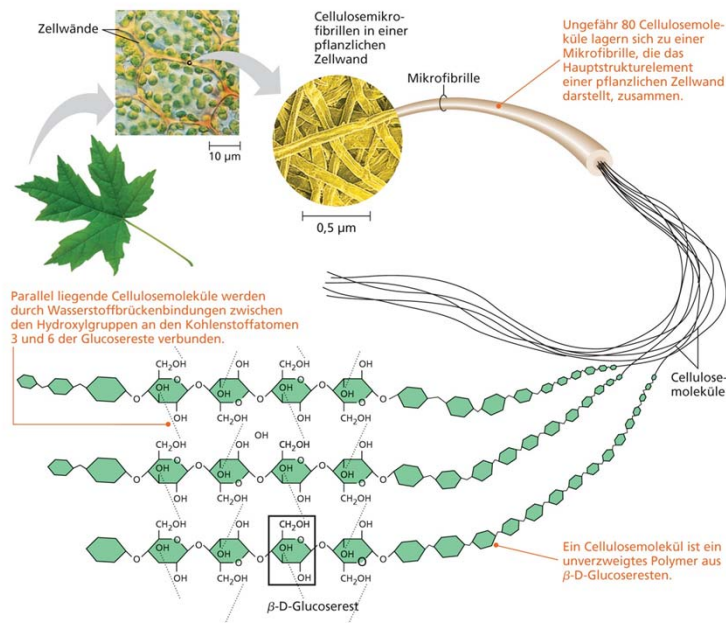
Stärke, ein Speicherpolysaccharid in Pflanzen, besteht vollständig aus Glucose-Monomeren. Pflanzen lagern Stärke in Form von Granula in die Plastiden ihrer Zellen ein. Die Stärke in den Pflanzen ist eine polymere Form der Glucose; in den Tieren dient das **Glycogen** ähnlichen Zwecken. In beiden Polymeren sind die meisten Glucoseeinheiten über α -1,4-Bindungen verbunden. Das Glykogen besitzt mehr Verzweigungspunkte (alle 8-12 Reste) durch α -1,6-Bindungen als die Stärke (alle 24-30 Reste; MW bis zu 100 Mio) und ist daher viel löslicher. Amylase spaltet die glycosidische Bindung hydrolytisch (im Pankreas und Mundspeichel).

Warum speichern die Zellen nicht einfach Glucose??

Bei den Mengen, die man in Zellen findet, entspräche das einer Glucosekonzentration von 0,4M – einem mehr oder weniger unlöslichen Glykogen von **0,01µM** – bei einer **Glucose-Konzentration im Blut von 5mM**, wodurch die Aufnahme energetisch sehr ungünstig wäre, und die Osmolarität das Einströmen von Wasser erzwingen würde.

Zucker - Strukturpolysaccharide (Cellulose)

Aus D-Glucose Einheiten β -1,4 -verknüpft



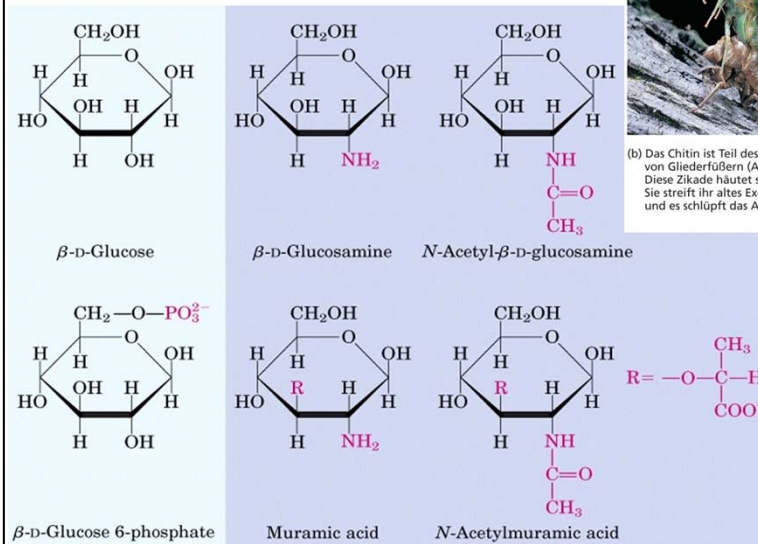
Zucker dienen nicht nur zur Erzeugung und Speicherung von Energie, sondern sie werden auch als mechanisches Hilfsmaterial verwendet. Eines der am häufigsten vorkommenden organischen Moleküle auf der Erde, die *Cellulose*, aus der die Pflanzenzellwände gebildet werden, ist ein Polysaccharid aus Glucose. Die **Cellulose**, das wichtigste strukturbildende Polymer der Pflanzenzellwände, besteht aus Glucoseeinheiten, die über β -1,4-Bindungen verknüpft sind. Aufgrund dieser β -Bindungen entstehen lange gerade Ketten, die Fibrillen mit hoher Zugfestigkeit bilden. Im Gegensatz dazu führen die α -Bindungen in der Stärke und im Glykogen zu offenen Helices - in Übereinstimmung mit deren Aufgabe als mobilisierbare Energiespeicher. Cellulose ist kein Speicherstoff, sondern kommt in Zellwänden von Pflanzen vor (10.000-15.000 Glucoseeinheiten), unverzweigt, ABER: β -D-Glucose ist die Untereinheit, die glykosidische Bindung ist β 1 \rightarrow 4. In gestreckten Strukturen können einige der Hydroxylgruppen an den Strängen Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen, parallel angeordneten Cellulosemolekülen ausbilden

Parallel angeordnete Cellulose-Moleküle lagern sich zu supramolekularen Einheiten, den **Mikrofibrillen**, zusammen; sie bilden ein festes Baumaterial für die Pflanze

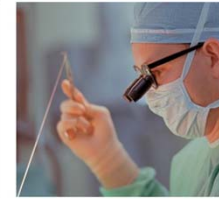
Enzyme, die Stärke durch hydrolytische Spaltung der α -glycosidischen Bindungen verdauen (z.B. Speichelamylase), können die β -Bindungen in den Cellulosemolekülen nicht auflösen.

Der Mensch kann Cellulose nicht verdauen; sie wird als Ballaststoff ausgeschieden. Cellulose bewirkt einen schnelleren Darmdurchlauf, damit werden Giftstoffe nicht so lange im Darm behalten und können resorbiert werden. Einige Mikroben zerlegen Cellulose mithilfe spezieller Enzyme. Viele Herbivoren, von Kühen bis zu Termiten, beherbergen Prokaryonten in ihrem Darm, die Cellulose aufspalten können.

Zuckerderivate



(b) Das Chitin ist Teil des Exoskeletts von Gliederfüßern (Arthropoden). Diese Zikade häutet sich gerade. Sie streift ihr altes Exoskelett ab, und es schlüpft das Adulttier.



(c) Chitin wird in der Wundbehandlung eingesetzt. Es bildet stark belastungsfähige und biegsame Fäden, die nach dem Verheilen der Wunde oder nach einem chirurgischen Eingriff resorbiert werden.

20

In den Zellen kommen aber nicht nur die einfachen Zucker vor, sondern viele Zuckerderivate, bei denen im wesentlichen eine OH-gruppe durch einen anderen Substituenten ersetzt ist. *N*-Acetylmuraminsäure und *N*-Acetylglucosamin sind wichtige Bestandteile der Bakterienzellwand.

Phosphorilierte Glucose verändert den Zucker von einem polaren zu einem geladenen Molekül, die zum Beispiel die Membranen nicht passieren können.

Eine andere außerordentlich häufige Substanz, das *Chitin* des Insekten-Exoskeletts und der Zellwand von Pilzen, ist ebenfalls ein Polysaccharid, in diesem Fall ein lineares Polymer des Zuckerderivats *N*-Acetyl- β -D-glucosamin. Andere Polysaccharide haben die Tendenz, bei Feuchtigkeit glitschig zu werden, und sind deshalb die Hauptkomponenten von Schleim und Knorpel.

(b) Sich häutende Zikade (c) Chitin als selbstauflösender Wundnahtfaden.

Zucker können auch Bestandteile von Lipiden bzw. Proteinen sein.

Molekulare Komponente lebender Organismen

- Zucker - Kohlenhydrate
- Lipide
- Aminosäuren
- Proteine
- Nukleinsäuren

21

Eine Gruppe von molekularen Komponenten sind die Lipide. Sie sind im allgemeinen wasserunlöslich und Komponenten von Biologischen Membranen.

Lipide sind die einzige Klasse großer biologischer Moleküle, **die nicht als Polymere ausgebildet** sind.

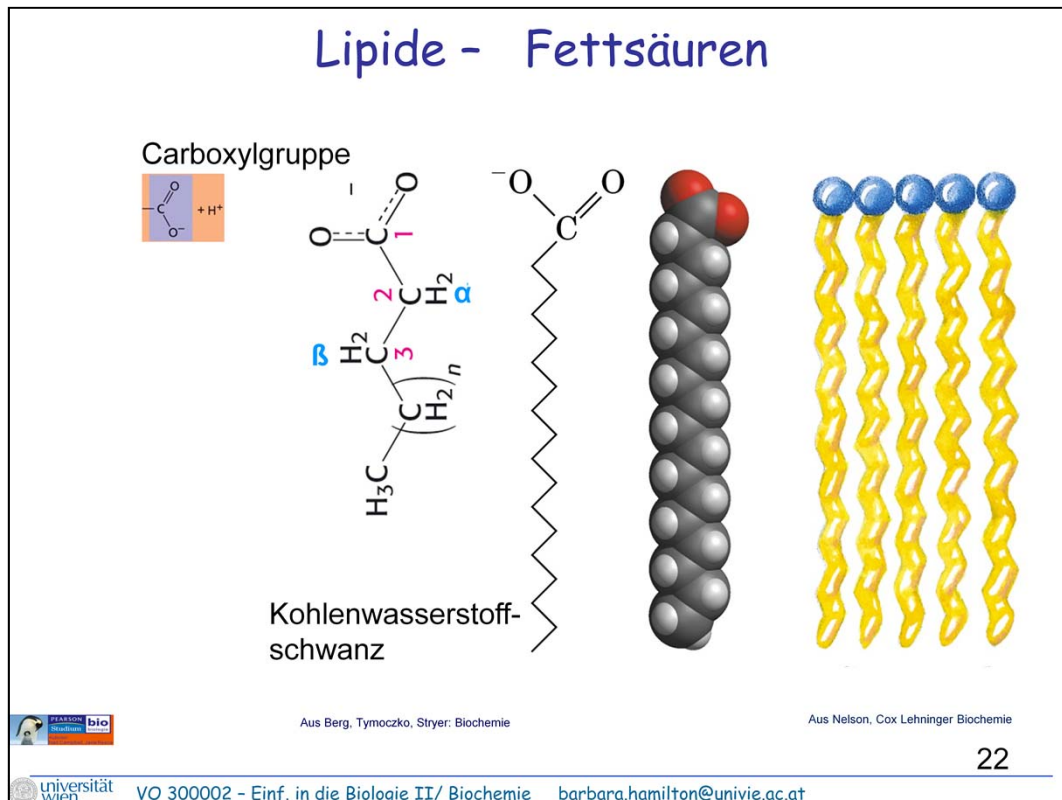
Die biologisch wichtigsten Lipidgruppen sind **Fette**, **Phospholipide** und die **Steroide**

Die allen Lipiden gemeinsame Eigenschaft ist, dass sie sich schlecht oder gar nicht mit Wasser vermischen, weil sie keine Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen ausbilden können.

Lipide verhalten sich hydrophob, weil sie zu großen Teilen aus *aliphatischen* Kohlenwasserstoffketten bestehen, die an hydrophile Kopfgruppen gebunden sind.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff - mit oder ohne Doppelbindungen. Die einzigen KW die nicht zu den aliphatischen Verbindungen gezählt werden sind Aromaten (=Verbindungen mit mindestens einem Ringsysteme das konjugierten Doppelbindungen aufweist).

Lipide - Fettsäuren



Fettsäuren: Im wesentlichen sind es Mono-Carbonsäuren mit unterschiedlich langen Kohlenwasserstoffketten, in der Natur bis zu 36 C-Atomen lang. Bei einigen Fettsäuren ist diese Abfolge von C-H-Verbindungen vollkommen **gesättigt**, es liegen also eine CH₃ und sonst lauter CH₂-Verbindungen vor, bis auf die Carbonsäure am Ende. Wie immer liegt der Kohlenstoff wenn er nur Einfachbindungen ausbildet in einer Tetraederkonfiguration vor (daraus resultieren die Knicks).

Fettsäuren tragen eine Carboxylgruppe (Carbonsäuregruppe), die unter physiologischen Bedingungen deprotoniert also neg. geladen vorliegt und haben eine unterschiedlich lange Kohlenwasserstoff-Kette, die hydrophob ist (= kann keinerlei Wasserstoffbrücken ausbilden). Strukturen mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Ende werden auch als **amphipatisch** (od. **amphiphil**) bezeichnet .

Freie Fettsäuren (allgemein hydrophobe Moleküle) werden im Blut mit Hilfe des Proteins Serumalbumin transportiert (in Form von nicht kovalent gebundener Komplexe).

Darstellungen oft nur als ZickZack oder als raumfüllendes Kalottenmodell

Gesättigte Fettsäuren enthalten die maximale Zahl von Wasserstoffatomen und keine Doppelbindungen

Ungesättigte Fettsäuren haben eine oder mehrere Doppelbindungen

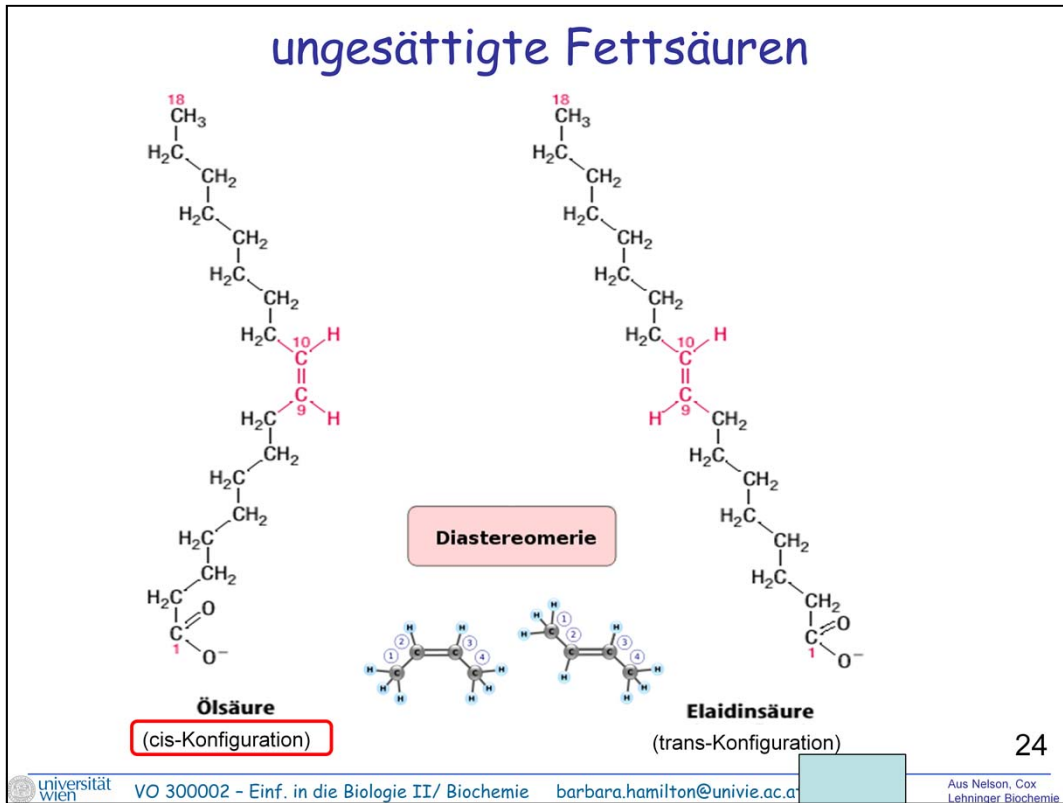
Natürlich vorkommende Fettsäuren

Anzahl der C-Atome	Trivialname	Formel	Schmelztemp.
gesättigte Fettsäuren			
12	Laurinsäure		44
14	Myristinsäure		58
16	Palmitinsäure		63
18	Stearinsäure		70
20	Arachidinsäure		77
ungesättigte Fettsäuren			
18	Ölsäure		13
18	Linolsäure		-5
18	Linolensäure		-11

Fettsäuren sind Kohlenwasserstoffketten unterschiedlicher Länge und Sättigung mit einer Carboxylgruppe am Ende (Carbonsäure). Die Fettsäuren der Membranen besitzen gewöhnlich 12 bis 24 Kohlenstoffatome und können gesättigt oder ungesättigt sein.

Fettsäuren können sich in der Länge der Kohlenwasserstoffkette (Zahl der Kohlenstoffatome) sowie in der Zahl und der Stellung von Doppelbindungen unterscheiden. Eine **kurze Kettenlänge** und eine **größere Anzahl von Doppelbindungen** erhöhen die Fluidität der Fettsäuren durch Herabsetzung des Schmelzpunktes. Gesättigte FS haben keine Doppelbindung, sie sind maximal mit Wasserstoffatomen verbunden.

In manchen Fällen gibt es eine oder mehrere Doppelbindungen, sie sind „**ungesättigt**“, wie hier auf der Folie gezeigt wird. Alle Fettsäuren haben Trivialnamen: Palmitinsäure ist eine gesättigte C16-Säure (Hexadecan-), Ölsäure ist eine ungesättigte C18-Säure, mit einer Doppelbindung zwischen C9 und 10 in der cis-Konfiguration. Die Fettsäuren haben natürlich auch eine systematische Bezeichnung, in der etwas „schlampigen“ Schreibweise der Biochemiker gibt es da eine einfache Regel: **Zahl der C-Atome**, dann **Zahl der Doppelbindungen**, gefolgt in Klammer von einem Δ und als Hochzahl die Nummer des niedrigeren C-Atoms, das an der Doppelbindung beteiligt ist. Die Zählung beginnt mit dem Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe -COOH. Also z.B.: 18:3 ($\Delta^9,^{12},^{15}$) wäre die Linolensäure.

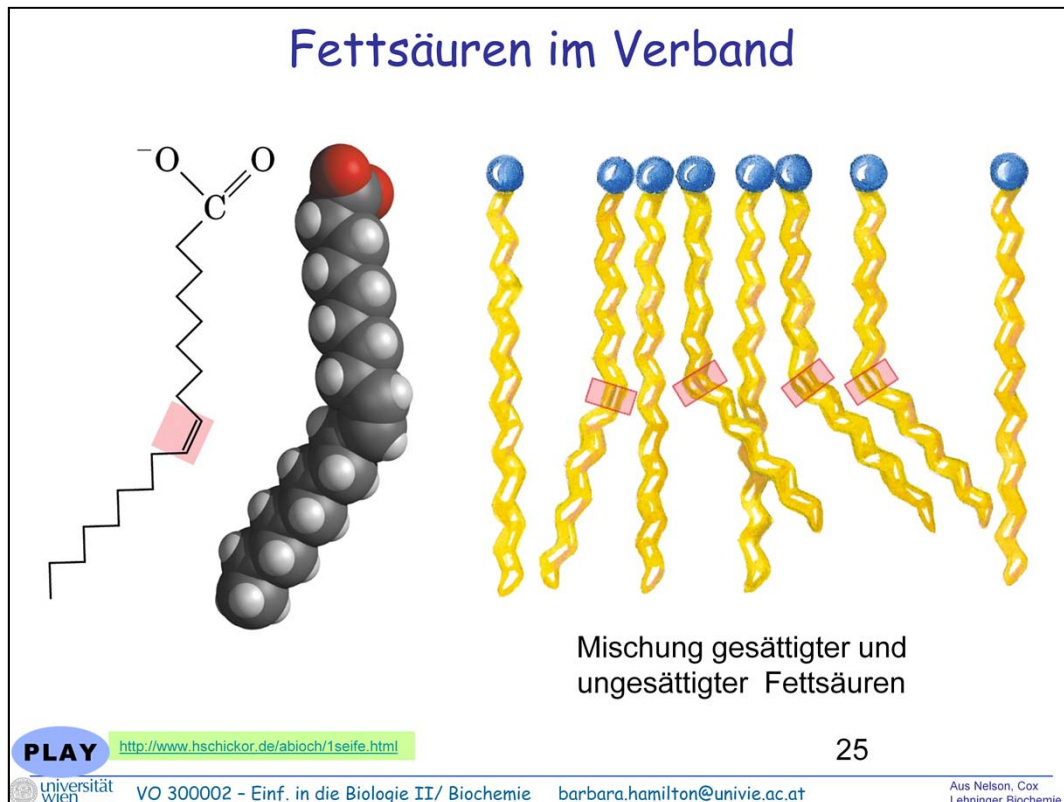


Cis-Trans -Isomerie

Eine weitere chemische „Trivialität“ trägt zum Verständnis des Verhaltens von Fettsäuren bei: Doppelbindungen haben eine bestimmte Struktur, **eine gewisse Starrheit**, können nicht frei um die Achse gedreht werden wie eine Einfachbindung. Daher können sie in zwei Formen vorkommen: cis, wo die beiden weiteren C-Atome auf derselben Seite der Ebene der Doppelbindung stehen (und die beiden H-Atome auf der anderen), oder in trans, wo sie auf unterschiedlicher Seite der Ebene zu liegen kommen.

Fettsäuren **kommen in cis-Konfiguration** vor, das erklärt die Knickbildung in der Struktur.

Zur Erinnerung cis-trans-Isomerie ist eine Diastereomerie (wie auch Anomere siehe anomerer Kohlenstoff α od. β in Zuckern) und gehört zu den Konfigurationsisomeren (wie auch die Enantiomere)



Fettsäuren sind in Wasser schlecht löslich, je länger umso schlechter, je gesättigter umso schlechter. Sie aggregieren sogar, ihre unpolaren Teile treten in Wechselwirkung mit den benachbarten Molekülen (Hydrophober Effekt, van-der-Waals-Wechselwirkung), und sie bilden eine dichte Packung. Diese Packung ist aber nicht mehr so dicht, wenn ungesättigte Fettsäuren dabei sind, weil diese durch den oder die Knick(s) die dichte Packung etwas stören.

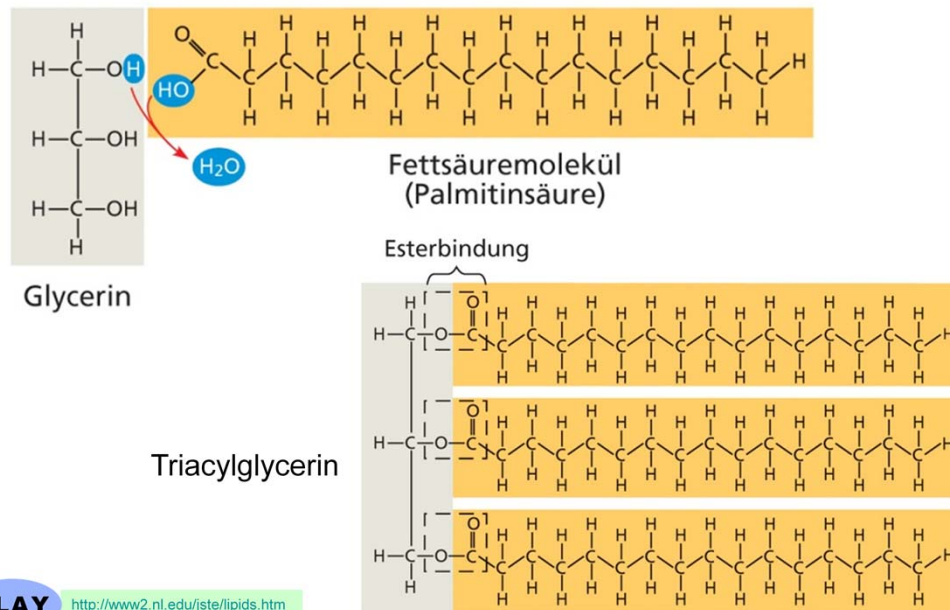
Die Dichte der Packung der Fettsäuren in den Zellmembranen beeinflusst den physikalischen Zustand der Membran. Auch für den Unterschied zwischen harter (gesättigter) und weicher (mehrfach ungesättigter) Margarine ist die An- oder Abwesenheit dieser Doppelbindungen verantwortlich. Die vielen unterschiedlichen Fettsäuren der Zelle unterscheiden sich nur in der Länge ihrer Kohlenwasserstoffketten und in der Zahl und Position der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

(Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind schwache interatomare Anziehungskräfte:

Wenn sich 2 ungeladene Atome sehr nahe kommen, beeinflussen sich ihre umgebenden Elektronenhüllen gegenseitig. Zufällige Veränderungen der Positionen von Elektronen um einen Atomkern können ein vorübergehenden elektrischen Dipol im benachbarten Atom induzieren. Bei einer weiteren Annäherung zweier Atomkerne beginnen ihre Elektronenhüllen, sich gegenseitig abzustößten. Jedes Atom hat einen charakteristischen van-der-Waals-Radius, der ein Maß dafür ist, wie nahe ein Atom ein anderes an sich herankommen läßt.)

Veresterung - Bildung von Neutralfetten

Dehydratisierungsreaktion bei der Synthese eines Fettmoleküls



PLAY

<http://www2.nl.edu/ste/lipids.htm>

universität
wien

VO 300002 - Einf. in die Biologie II/ Biochemie barbara.hamilton@univie.ac.at

PEARSON
education
bio

Fette werden aus zwei Typen kleinerer Moleküle gebildet: **Glycerin und Fettsäuren**

Glycerin ist ein dreiwertiger Alkohol (Propantriol, es handelt sich nicht um einen Zucker!), dessen drei C-Atome jeweils eine OH-Gruppe tragen.

Alle drei OH-Gruppen des Glycerins sind mit je einer Fettsäure-Molekül durch eine Kondensationsreaktion verestert. In den meisten natürlich vorkommenden Fetten sind unterschiedliche Fettsäuren an ein Glycerinmolekül gebunden. Diese Fette sind unpolar und praktisch in Wasser unlöslich. Warum? Die polaren Gruppen der einzelnen Bestandteile, die zu besserer Löslichkeit in Wasser führen, sind **miteinander verestert (Alkohol mit Säure)**, und werden so **unpolar**. In den Zellen – und in Organismen – werden Fette sowohl als **Energiespeicher** als auch als **Wärmeisolator** verwendet.

Fett als Energiespeicher (in Wirbeltieren in Fettzellen – Adipocyten gespeichert). Außerdem **schützt Fettgewebe die inneren Organe und isoliert den Körper gegen Kälte** von außen.

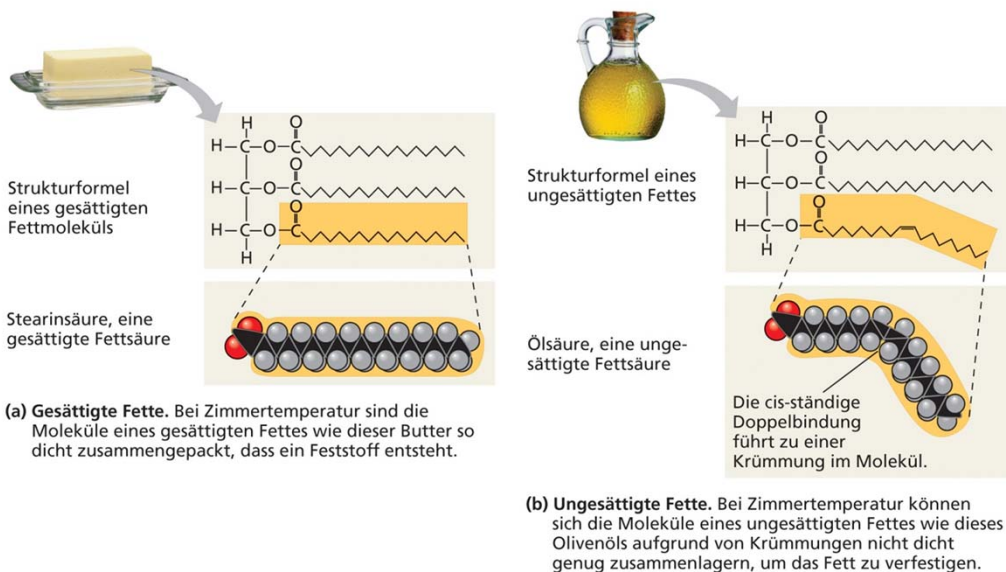
Vorteil des Fettspeichers:

1. Liefert mehr Energie/g Trockengewicht (stärker reduziert) im Vergleich zu KH-Speicher.
2. KH sind mit einer Hydrathülle umgeben 2g H₂O für 1g Kohlenhydrate.

Warum **Tri-''acyl''glycein**: Als **Acylgruppe**, **Acyl**, oder **Azyl** bezeichnet man in der Chemie eine funktionelle Gruppe mit der allgemeinen Struktur R-(C=O)-. Drei dieser Acyl-Gruppen sind mit dem Glycerin als Ester verbunden (= Fettsäure + Alkoholgruppen d. Glycerins).

Verseifung (alkalische Hydrolyse): Die umgekehrte Reaktion unter Mithilfe von NaOH (Natronlauge) ist die sog. Verseifung. Es entstehen Na-Salze der Fettsäuren (Seifen) und Glycerin.

Lipide - Fette - Triacylglycerin



Fette haben aber auch noch eine andere biologisch wichtige Eigenschaft: ihr Aggregatzustand (fest oder flüssig) hängt von der Temperatur ab, die durchaus im Bereich der auf der Erde üblichen liegen (zwischen -20 und $+40$), und natürlich von der Kettenlänge und der Zahl der Doppelbindungen abhängt. Fette sind meist ein Gemisch verschiedener Triacylglyceride. Viele Nahrungsmittel enthalten Fette, wenn diese als Öle vorliegen, so ist der Anteil an Doppelbindungen hoch, wenn sie als Festsubstanz vorliegen, so ist der Anteil an gesättigten Fettsäuren hoch.

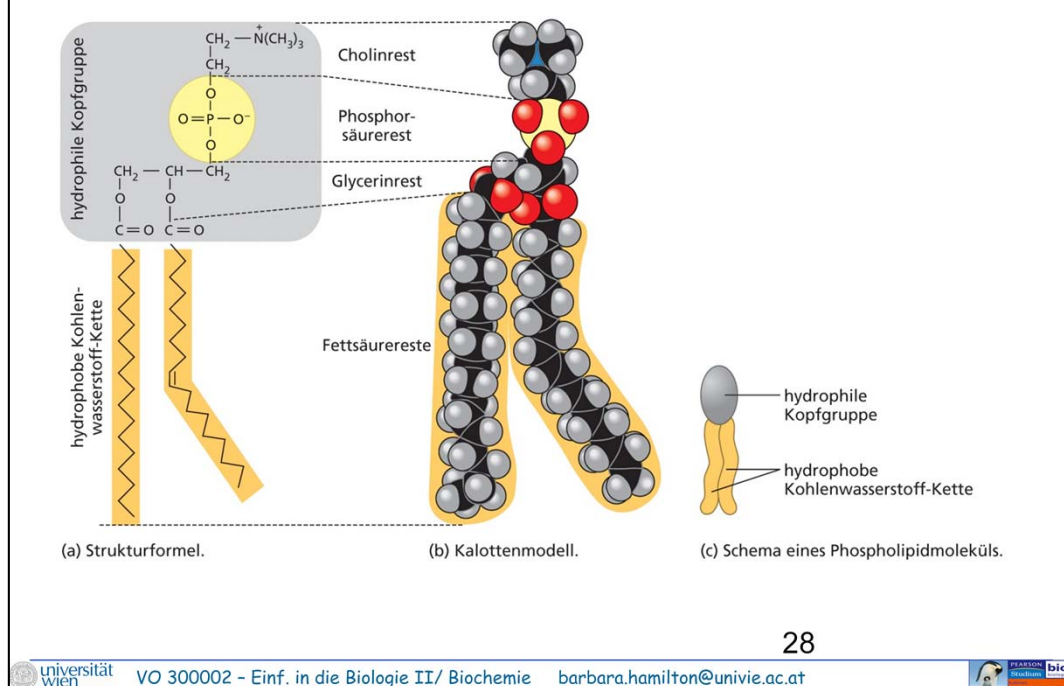
Fette aus **gesättigten Fettsäuren**, also gesättigte Fette wie Tran und Butter, sind bei Zimmertemperaturen fest (die meisten tierischen Fette sind gesättigt).

Ungesättigte Fette bzw. Öle (aus ungesättigten Fettsäuren) werden bei Zimmertemperaturen flüssig bzw. zähflüssig. Dazu gehören Pflanzen- und Fischfette wie Olivenöl und Dorschleberöl.

Eine an gesättigten Fetten reiche Ernährung kann zur Entstehung chronischer kardiovaskulärer Krankheiten wie der **Arteriosklerose** beitragen, indem sich in den Blutgefäßen Plaques ablagern, die den Blutdurchfluss behindern.

Hydrierung bedeutet: Ungesättigte Fette werden durch Umsetzung mit Wasserstoff in gesättigte umgewandelt ("gehärtetes Pflanzenfett").

Lipide - Phospholipide, Grundstruktur



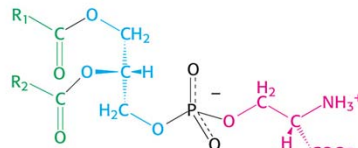
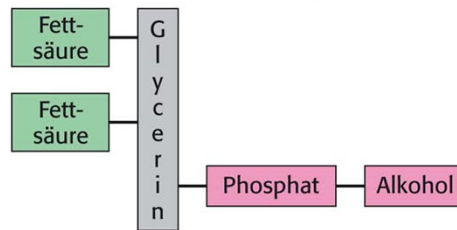
Ein Phospholipid besitzt eine hydrophile (polare oder geladene) Kopfgruppe und zwei hydrophobe (unpolare) Fortsätze.

Ein **Phospholipidmolekül** trägt nur zwei mit dem Glycerinrest veresterte Acylreste statt drei (wie in den Neutralfetten); die dritte Hydroxylgruppe des Glycerins ist mit einem Orthophosphatmolekül verestert. Das speziell hier dargestellte Phospholipid ist ein Phosphatidylcholin, es besitzt eine Cholin Kopfgruppe. Der Knick in einem der Acylreste ist die Folge einer cis-konfigurierten Doppelbindung (Darstellung als Strukturformel, Kalottenmodell u. Umrissmodell)

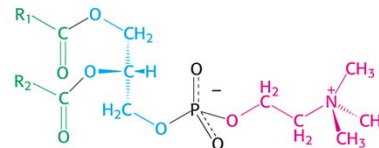
Der Kohlenwasserstoffanteil der Acylreste ist **hydrophob**, weicht also dem Wasser aus; die Phosphorsäuregruppe und daran befindliche Kopfgruppen verhalten sich **hydrophil**.

Die Vielfalt der Phospholipide stützt sich auf Unterschiede in der Natur der beiden vorhandenen Acylresten (Fettsäurereste) und in zusätzliche, an den Phosphorsäurerest geknüpften unterschiedlichen Gruppen.

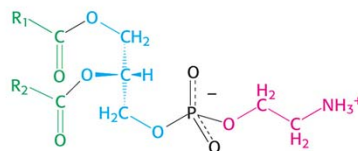
Phospholipide („Head-goups“)



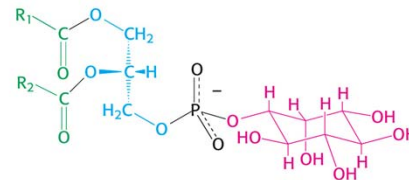
Phosphatidylserin



Phosphatidylcholin



Phosphatidylethanolamin

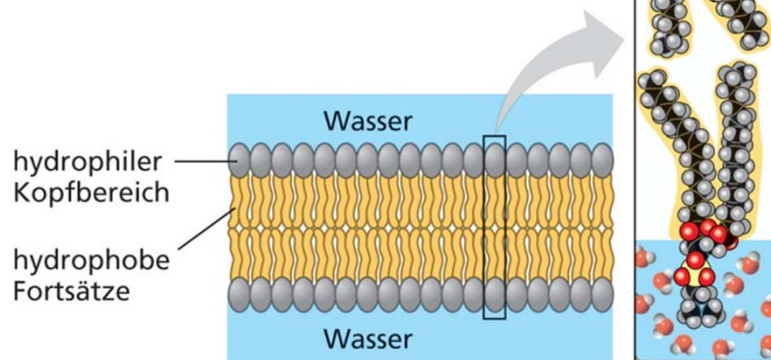


Phosphatidylinositol

Diese Bestandteile können nun Ethanolamin wie auf diesem Bild sein, Cholin, Serin, Inosit und andere Moleküle sein (Phosphatidylcholin, Phosphatidylserin, Phosphatidylethanolamin und Phosphatidylinositol). Die Fettsäuren können ganz unterschiedlich sein, manchmal sind es keine Säureester (Alkohol + Säure) sondern Äther-Verbindungen (2 Alkohole).

Biologische Membrane

Membranlipide bilden in wässrigen Medien spontan bimolekulare Schichten

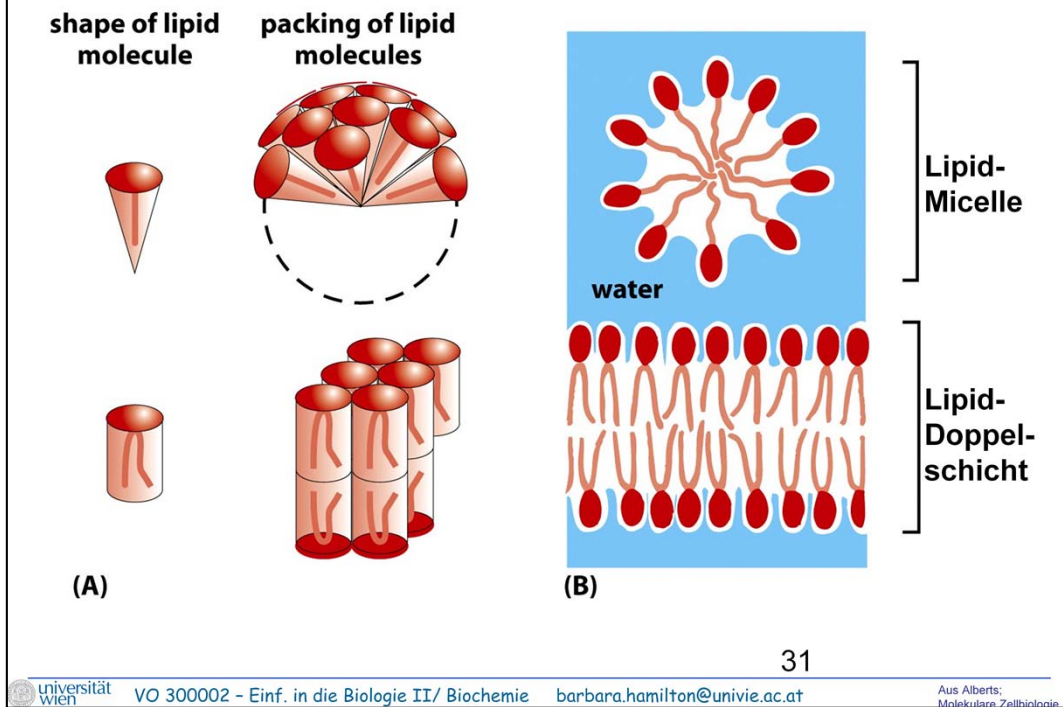


Phospholipide (und Sterole) sind nahezu unlöslich in Wasser. Kommen Sie mit Wasser in Berührung so bilden sie spontan mikroskopisch kleine Lipidaggregate aus; dabei lagern sie sich zu Clustern zusammen, in denen ihre hydrophoben Anteile miteinander in Kontakt treten, und ihre hydrophilen Anteile mit dem umgebenden Wasser in Wechselwirkung tritt. Je nachdem, um welche Lipide es sich handelt und welche Bedingungen gerade herrschen, können **drei Typen von Lipidaggregaten** entstehen: Lipid-doppelschichten, Micellen und Liposomen.

Biologische Membranen sind blattartige Strukturen, typischerweise 6 bis 10 nm dick und aus Protein- und Lipid-Molekülen aufgebaut, die durch **nichtkovalente** Kräfte zusammengehalten werden. Membranlipide bilden in wässrigen Medien spontan ausgedehnte bimolekulare Schichten. Die **hydrophoben Wechselwirkungen** (siehe Hydrophober Effekt) zwischen den Fettsäureschwänzen der Membranlipide sind die treibende Kraft der Membranbildung. Die hydrophilen Kopfgruppen treten mit dem wässrigen Medium in Wechselwirkung. Lipiddoppelschichten sind **kooperative Strukturen**, die nicht durch kovalente Bindungen sondern durch viele **schwache Bindungen** zusammengehalten werden.

Lipiddoppelschichten sind für **Ionen** und die meisten **polaren Moleküle** kaum durchlässig, können jedoch als **flüssige Strukturen** angesehen werden und so als **Lösungsmittel für Membranproteine** dienen.

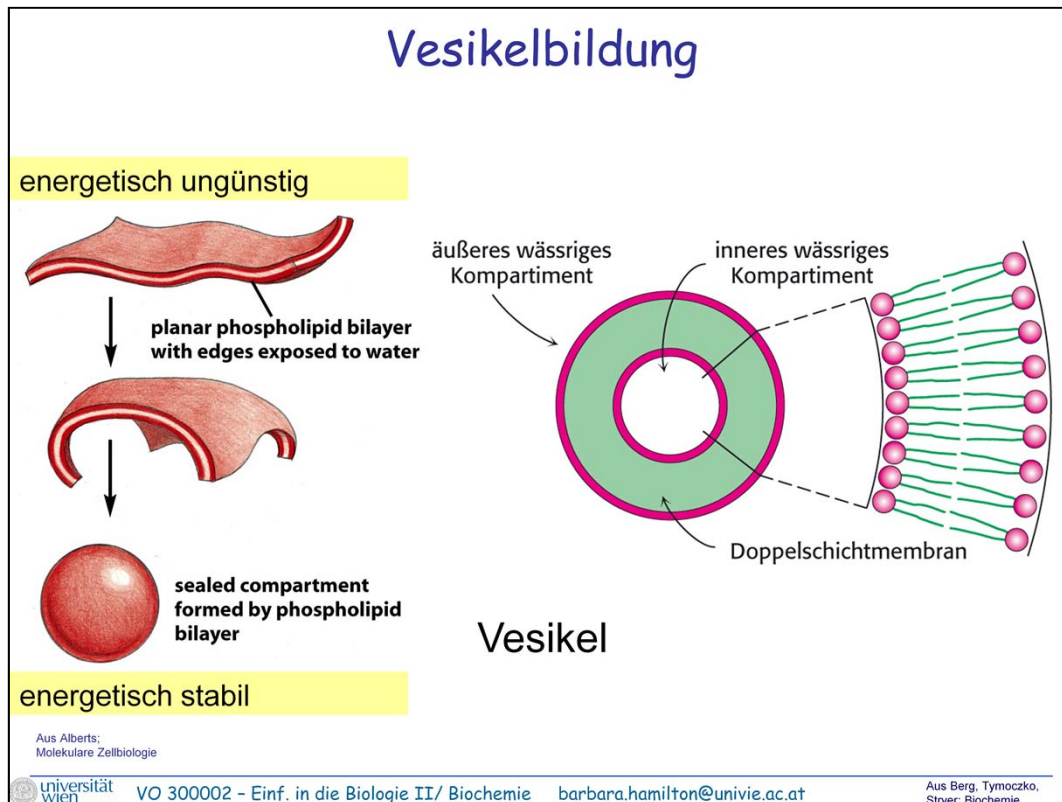
Wechselwirkung Wasser - amphipatische Lipide



Packung von Lipidmolekülen in wässriger Umgebung. (A) Kegelförmige Lipidmoleküle (*oben*) bilden Micellen, zylinderförmige Phospholipidmoleküle (*unten*) Doppelschichten. (B) Schnitt durch eine Micelle und eine Lipid-Doppelschicht. Abhängig von ihrer Form bilden Lipidmoleküle in Wasser die eine oder die andere Struktur. Die Geometrie der Lipide führt zu charakteristischen Strukturen:

Micellen sind kugelförmig, und treten v.a. dann auf, wenn der Querschnitt der Kopfgruppe größer ist als der der hydrophoben Seitenkette (freie Fettsäuren, Phospholipide mit nur einer Fs).

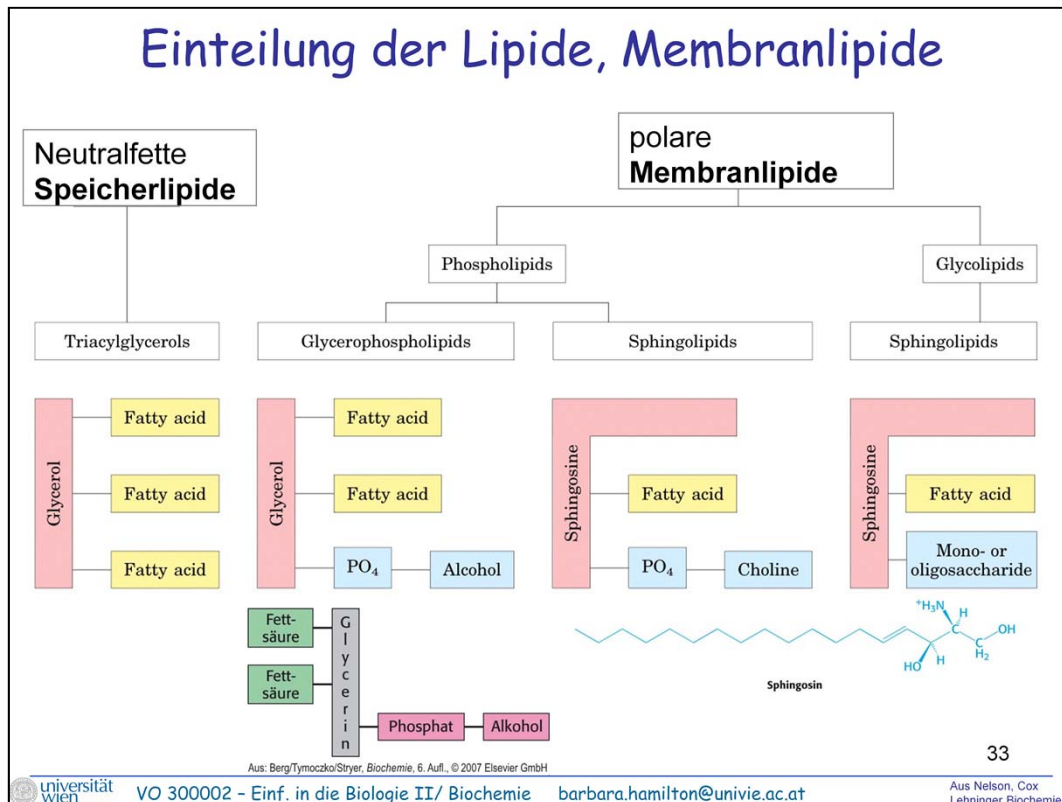
Lipid-Doppelschichten: wo zwei einfache Lipidlagen zu einer 2-D Schicht zusammengefügt sind, bilden sich am ehesten, wenn der Querschnitt der Kopfgruppe und der hydrophoben Schwänze einander sehr ähnlich sind, z.B.: bei Glycerophospholipiden, etc. Die hydrophoben Gruppen lagern sich zusammen und schließen Wasser aus. An den Rändern jedoch kommen auch die hydrophoben Gruppen mit Wasser in Berührung, und daher ist diese Lipiddoppelschicht eher instabil.



Spontaner Übergang einer Lipid-Doppelschicht in die geschlossene Vesikelform. Die geschlossene Form ist stabil, da sie das energetisch ungünstige Hinkehren der hydrophoben Kohlenwasserstoffschwänze zum Wasser vermeidet.

Vesikel mit innerem und äußerem wässrigem Kompartiment

An den Rändern jedoch kommen auch die hydrophoben Gruppen mit Wasser in Berührung, und daher ist diese Lipiddoppelschicht eher instabil; es bildet sich spontan eine dritte Art von Aggregat, weil sich die Doppelschichtenden auffalten und zu einer Hohlkugel zusammenschließen: **ein Vesikel oder auch Liposom** bildet sich aus. Die Ränder existieren nicht mehr, die Lipid-doppelschicht erreicht ein **Maximum an Stabilität**, und umschließt ein wässriges Kompartiment. So ähnlich müssen sich auch die ersten Zellen gebildet haben. Es gilt als sicher, dass alle biologischen Membranen aus solchen Lipid-Doppelschichten aufgebaut sind. Sie sind flexibel, können sich selbständig schließen, können ihre Form ändern, und können miteinander auch verschmelzen und sich wieder trennen.



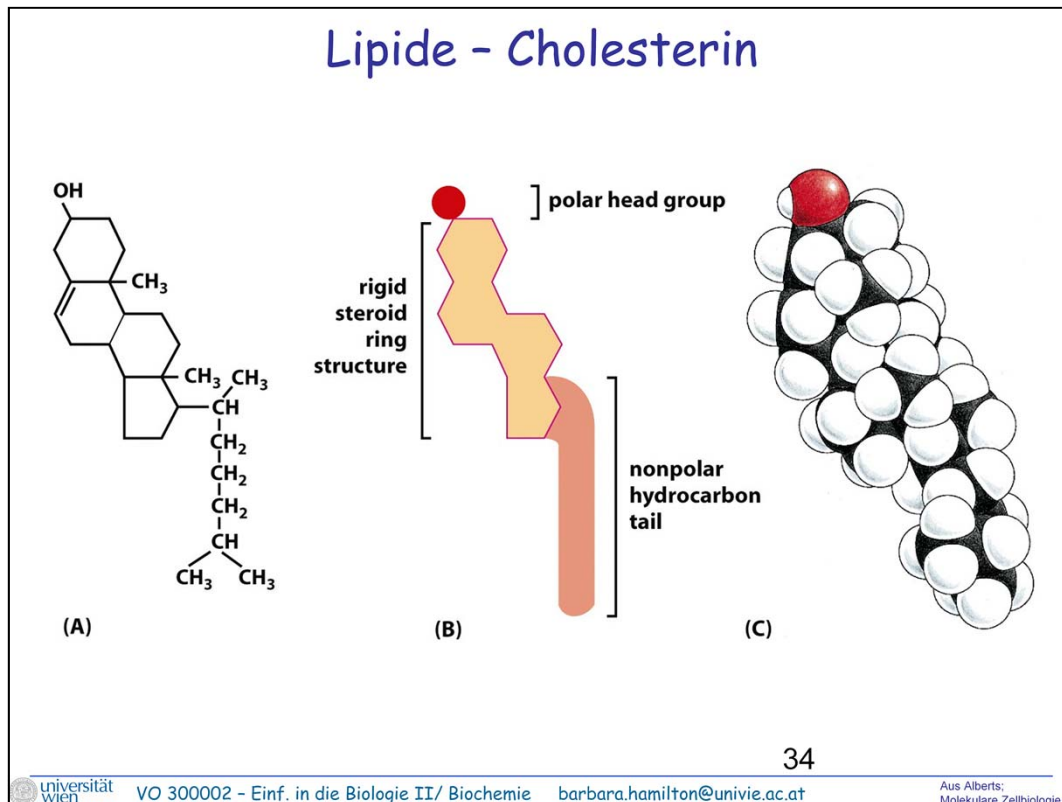
Die Hauptgruppen der Membranlipide sind **Phospholipide, Glykolipide und Cholesterin**. Phosphoglyceride (einer der Phospholipidtypen) bestehen aus einem Glycerinskelett, zwei Fettsäuren und einem phosphorylierten Alkohol. Die wichtigsten Phosphoglyceride sind Phosphatidylcholin, Phosphatidylserin und Phosphatidylethanolamin. Sphingomyelin, eine andere Sorte von Phospholipiden, enthält statt Glycerin als Skelett Sphingosin, von dem sich auch die kohlenhydrathaltigen Glykolipide ableiten.

Variationsmöglichkeiten in Phospholipiden:

1. Die **Fettsäuren** können ganz unterschiedlich sein (Länge, Doppelbindungen),
2. manchmal sind es keine **Säure-ester sondern Äther-verbindungen**,
3. unterschiedliche **Substituenten am Phosphat** kommen auch vor,
4. manchmal ist Glycerin durch ein anderes Molekül (**Sphingosin**) ersetzt

Sphingosin (rätselhaft wie die Sphinx !) ist ein langkettiger Aminoalkohol der seinerseits mit einer polaren Kopfgruppe reagieren kann (entweder mit Phosphaten + Alkoholen verestert, oder direkt mit Sacchariden veräthert).

Allen Membranlipiden ist gemeinsam, dass es amphipathische Moleküle mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Ende sind.



Zu den Lipiden zählen auch die Sterole, die in Membranen vorkommen. **Cholesterin ist ein Lipid mit einem Steroidgerüst. Cholesterin (Cholesterol)** hat eine vollständig andere Struktur als die Phospholipide. Es ist ein Steroid, das aus vier miteinander verbundenen Kohlenwasserstoffringen besteht. Dieser Kern ist nahezu **eben und starr**.

Die Struktur des Cholesterins. (A) Chemische Formel, (B) schematische Zeichnung, (C) Kalottenmodell.

An einem Ende des Steroids ist ein Schwanz aus Kohlenwasserstoffatomen, am anderen Ende eine Hydroxylgruppe gebunden. In Membranen ist das Cholesterin parallel zu den Fettsäureketten der Phospholipide ausgerichtet, die Hydroxylgruppe mit den benachbarten hydrophilen Bereichen der Phospholipide in Wechselwirkung. Demnach ist Cholesterin nicht ganz unähnlich den Phospholipiden: ein polares Ende (die OH-gruppe) und ein unpolarer Kohlenwasserstoff-Schwanz.

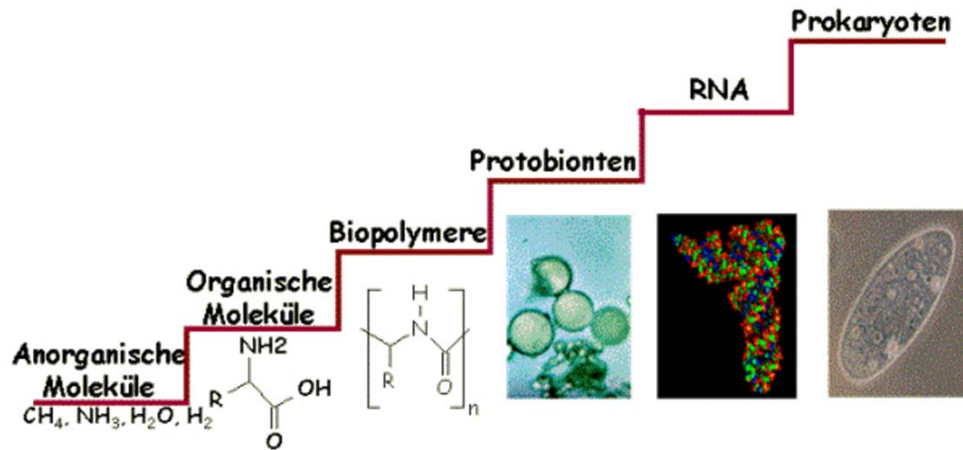
Im tierischen Gewebe ist Cholesterin das wichtigste Sterol. Die Zellen bauen dieses Molekül, aus einfachsten Grundbausteinen auf, **ca. 30 Syntheseschritte** sind dafür nötig.

Cholesterin kommt **nicht** in Prokaryonten und Pilzen vor, man findet es aber in unterschiedlichen Mengen fast immer in den Membranen von **Säugetierzellen**. Es macht ungefähr 25% der Membranlipide in bestimmten Nervenzellen aus, fehlt aber in einigen intrazellulären Membranen. Besonders viel Cholesterin findet man in der Haut (bis 24 % des Hautfettes), im Gehirn, in den Nebennieren, in den Eierstöcken, in der Milz und im Blut.

Cholesterin ist nur in tierischen Produkten enthalten, also hauptsächlich in Fleisch, Wurst, fetten Milchprodukten. Pflanzliche Produkte wie Kokosfett oder alle Pflanzenöle enthalten kein Cholesterin. In Pflanzen findet man Phytosterine, die dem Cholesterin sehr ähnlich sind, aber nicht dessen Wirkung entfalten.

Bei Ernährung mit **viel tierischen Fetten** kann es zu Plaques-Bildungen im inneren der Blutgefäße kommen (Herzinfarktrisiko !)

Die chemische Evolution des Lebens



http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/leben_entstehung/leben.htm

35

Die spontane Bildung von Membrane sind ein wichtiger Schritt (unten 3. Entstehung von Protobionten) zur Erklärung der Entstehung des Lebens.

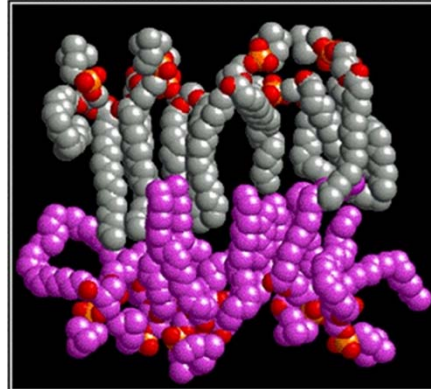
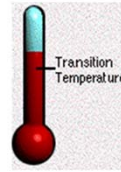
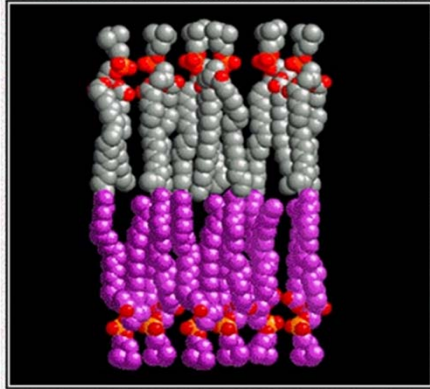
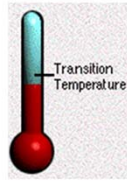
Chemische Evolution

Alexander I. Oparin, ein russischer Forscher, beschrieb 1936 in seinem Werk „Origin of Life on Earth“, wie er sich die Entstehung des Lebens auf der Erde vorstellte. Seine Theorie wurde von weiteren Wissenschaftlern aufgegriffen und erweitert, so dass man sich die Entstehung des Lebens in fünf Schritten vorstellte:

Ausgangsstoffe waren anorganische Moleküle wie Wasserstoff (H_2), Wasser (H_2O), Methan (CH_4) und Ammoniak (NH_3).

1. Diese mussten miteinander zu organischen Molekülen wie etwa Aminosäuren, Pyrimidinen, Purinen, Zuckern und Fettsäuren reagiert haben. Hier handelt es sich um die abiotische Synthese und Akkumulation kleiner organischer Moleküle wie Aminosäuren, Nukleoside und Fette.
2. Durch Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen entstanden aus diesen Biopolymere wie Nukleinsäuren, Polysaccharide und Proteine.
3. Die Moleküle lagerten sich zu abgeschlossenen Reaktionsräumen zusammen. Diese Reaktionsräume können nur durch den Zusammenschluss von **Lipidmolekülen, die sich spontan Lipidbilayer bilden**, entstehen. Man spricht von Protobionten, den Vorläufern der Zellen, die bereits Stoffwechsel und Erregbarkeit aufwiesen, aber noch keine Vererbung zeigten..
4. Diese Aufgabe wurde von der entstehenden RNA - vermutlich katalytische RNA (Ribozym) - übernommen. Die Elemente der Stufen 1-3 kommen zusammen und erlangen die Eigenschaft der Vererbung.
5. Schließlich entstanden die ersten Lebewesen, die Prokaryoten.

Fluidität von Membranen (Einfluss der Temp.)



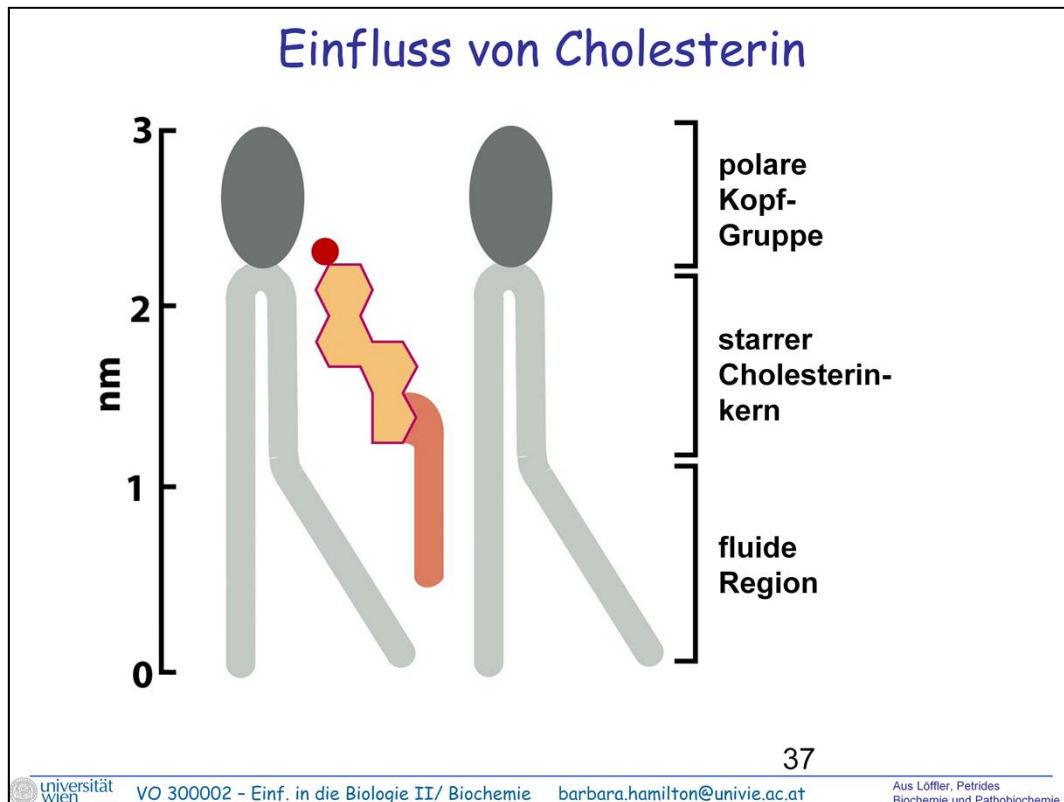
36

Die Lipide in der Doppelschicht sind **ständig in Bewegung**, u.a. auch deswegen, weil sich die C-C-Bindungen ständig drehen können. Das Ausmaß dieser Beweglichkeit hängt auch von der Zusammensetzung der Lipide ab, und ist charakteristisch für die Membran. Bei niedrigen Temperaturen sind die Lipide relativ unbeweglich, und die Doppelschicht besitzt eine nahezu kristalline Anordnung. Bei höheren Temperaturen jedoch wird diese Anordnung gestört, und die kristalline Struktur wird quasi flüssig. Die Grenze wird durch die Übergangstemperatur dargestellt, ein für jede Membran charakteristischer Wert.

Die „Schmelztemperatur“ (**Übergangstemperatur**) hängt von der Länge der Fettsäureketten und ihrem Sättigungsgrad ab.

lang, gesättigt = starr/rigid,

kurz, ungesättigt = fluid.



Der **Einfluß des Cholesterins** einer starren ebenen Struktur, auf die Phasenübergänge von Membranen:

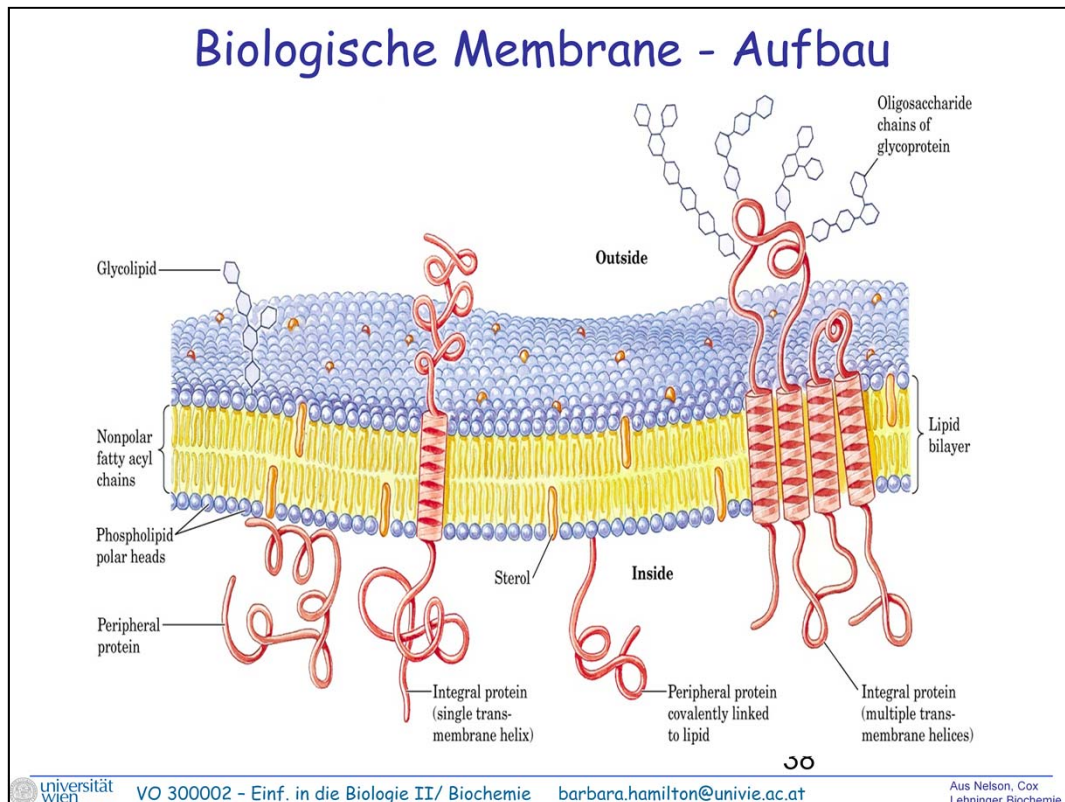
Cholesterin hat eine andere Gestalt als die Phospholipide und unterbricht daher die normalen Wechselwirkungen zwischen den Fettsäureketten. Andererseits scheint Cholesterin Komplexe mit einigen spezifischen Phospholipiden zu bilden (**lipid rafts**). Ein Resultat der Wechselwirkungen ist die Regulation der Membranfluidität, wobei die Membranen weniger flüssig werden, sich aber gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit von Phasenübergängen vermindert.

Unterhalb der Übergangstemp. verhindert das eingebaute Sterol die hochgradig geordnete Schichtung der aliphatischen Seitenketten und **erhöht** somit die Flexibilität, bzw. die Fluidität der Membran.

Oberhalb der Übergangstemp. jedoch verhindert das starre Ringsystem die Freiheit der benachbarten Acylketten, und verringert somit die Fluidität.

In Summe: Sterole verringern tendenziell sowohl eine **extreme Rigidität als auch eine extreme Fluidität** einer Membran.

Allgemein kann man sagen, dass die Membranfluidität von der **Fettsäure-zusammensetzung und vom Cholesteringehalt** bestimmt wird. In Membrandoppelschichten können Fettsäureketten in einem geordneten, starren Zustand oder in einem relativ ungeordneten, flüssigen Zustand vorliegen.



Das **Flüssig-Mosaik-Modell** (engl.: *fluid mosaic model*) ist ein von **Seymour Jonathan Singer und Garth Nicolson** im Jahre 1972 entworfenes Modell, das die Anordnung und Organisation biologischer Membranen beschreibt.

Nach dem Modell ist die Doppellipidschicht eine **zweidimensionale Lösung** gerichteter Lipide und globulärer Proteine. Lipide und integrale Membranproteine können lateral ungehindert in der Lipidmatrix diffundieren (**laterale Diffusion**, in Bakterien benötigt ein spezifisches Lipid ca. 1 sec von einem Ende zum anderen), sofern dies nicht durch spezifische Wechselwirkungen unterbunden wird. Lipide, also Phospho- und Glykolipide, können neben der lateralen Diffusion noch eine **transversale Diffusion**, den so genannten **Flipflop** ausführen, welcher aber viel langsamer abläuft (spontan in einigen Stunden, schneller mithilfe spezifischer Enzyme „Flipasen“).

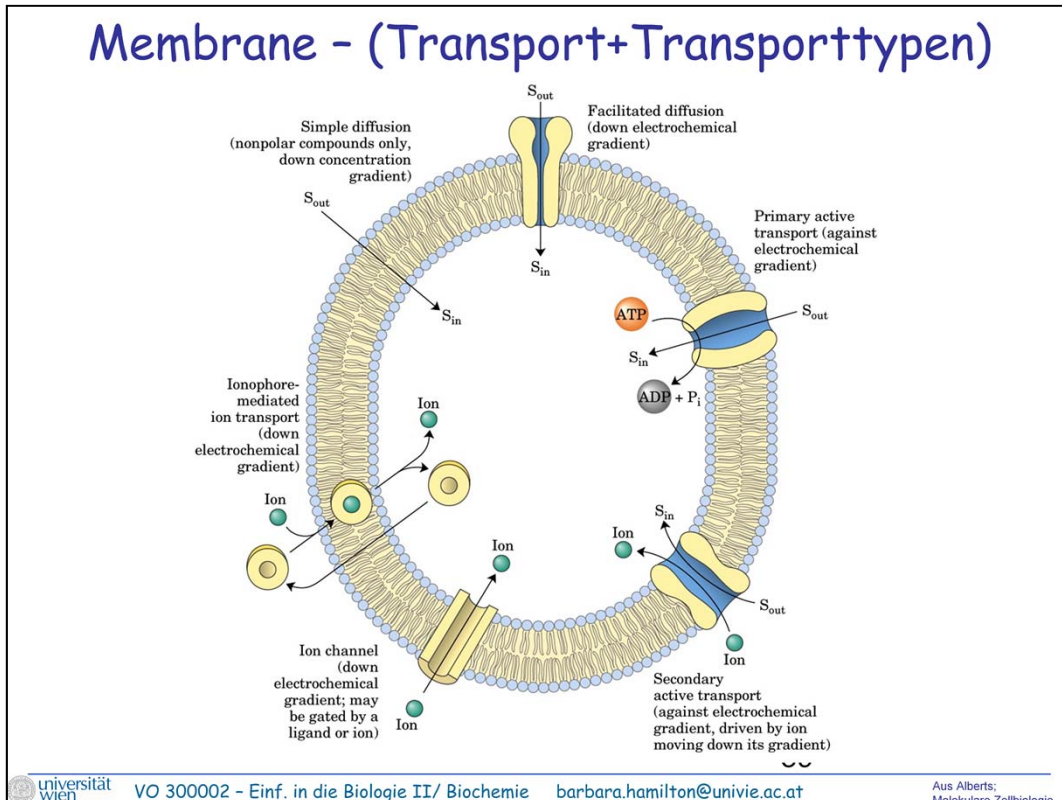
Das Modell gilt inzwischen weitgehend als überholt, da praktisch alle grundsätzlichen Annahmen in der Realität nicht gegeben sind: Membranproteine liegen in so hoher Konzentration vor, dass sie nicht 'weit voneinander entfernt' in der Lipidschicht schwimmen, sondern sich gegenseitig beeinflussen. Außerdem sind die meisten Transmembranproteine sehr viel größer als die typische Dicke einer ungestörten Lipiddoppelschicht. Biomembranen besitzen also durchaus eine **lokale Ordnung**, die jedoch sehr schwer direkt beobachtbar ist.

Vor einigen Jahren wurden lokale funktionale Ordnungsstrukturen unter dem Begriff **lipids rafts** diskutiert. Bereiche in Membranen, die „**wie Flöße im Meer der Lipide schwimmen**“, die einen deutlich höheren Anteil an Cholesterin und ungesättigten Fettsäuren besitzen.

Viele integrale Membranproteine erstrecken sich durch die Lipiddoppelschicht, andere sind jedoch nur teilweise in die Membran eingefügt. Periphere Membranproteine sind durch elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken an die **Membranoberfläche gebunden**.

Transmembranproteine besitzen geordnete Strukturen wie β -Stränge, wobei jedoch die **α -Helix** die am häufigsten vorkommende Transmembranstruktur ist. Tatsächlich sind Sequenzen von **20 aufeinander folgenden unpolaren Aminosäuren** ein Hinweis auf eine die Membran durchziehende α -helikale Region eines Proteins.

Membrane - (Transport+Transporttypen)



Membranen sind hoch **selektive Permeabilitätsschranken**. Sie bauen geschlossene Kompartimente auf, die entweder ganze Zellen oder Organellen innerhalb der Zelle darstellen. In Eukaryoten erzeugt eine ausgedehnte Anordnung von inneren Membranen innerhalb einer Zelle Kompartimente für verschiedene Funktionen. Eine **Doppelmembran** umgibt zum Beispiel den Zellkern, den Ort, in dem sich das meiste genetische Material der Zelle befindet. Aber auch bei Mitochondrien, wo das meiste ATP synthetisiert wird, findet man eine Doppelmembran. Eine einfache Membran begrenzt die übrigen inneren Kompartimente, etwa das endoplasmatische Reticulum. Einige Kompartimente können durch den Prozess der Membranknospung und -fusion Material austauschen.

Kompartimente der Zelle mit **doppelter** Doppelmembran: Mitochondrien, Chloroplasten u. Zellkern.
 Kompartimente mit **einfacher** Doppelmembran: ER, Liposomen, Lysosomen, Glyoxysomen, Peroxisomen.

Spezifische Proteine vermitteln besondere Membranfunktionen wie **Transport, Kommunikation und Energieübertragung**. Membranproteine regulieren die Ionen- und Molekül-zusammensetzung in Kompartimenten. Membrane und ihre Proteine kontrollieren außerdem den Informationsfluss zwischen den Zellen. Manche Substanzen können durch Membranen durchgehen, andere werden aufgehalten oder benötigen für ihren Transport spezielle Einrichtungen (Kanalproteine, Transportproteine).