

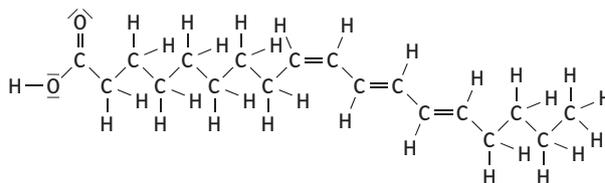
11.28 Durchblick: Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

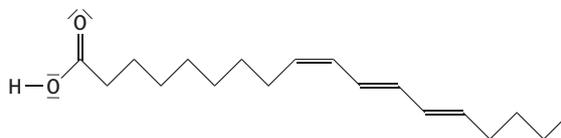
A1

- a) Fette dienen im Körper als Speicherstoff („Brennstoff“), Wärmeisolator, „Stoßdämpfer“, Baustoff und Stoffwechselbaustein.
- b) Teigwaren bestehen hauptsächlich aus Kohlenhydraten. Übermäßiger Verzehr von Teigwaren führt ebenfalls zu Übergewicht, da der Körper überschüssige Kohlenhydrate zu Fett umbaut.

A2



Strukturformel von Octadeca-(Z,E,E)-9,11,13-triensäure



Zur besseren Übersichtlichkeit:
Skelettformel von Octadeca-(Z,E,E)-9,11,13-triensäure

A3 Einige Möglichkeiten:

- Herstellen von wässrigen Lösungen gleicher Massenkonzentration und Messen der elektrischen Leitfähigkeit: In der Kochsalz-Lösung liegen Na^+ - und Cl^- -Ionen vor. In der Serin-Lösung 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 Zwitter-Ionen vor, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Die Leitfähigkeit der Kochsalz-Lösung ist daher deutlich größer.
- Zugabe von Silbernitrat-Lösung zu den wässrigen Lösungen: Nur in der Kochsalz-Lösung bildet sich ein weißer Niederschlag von Silberchlorid.
- Elektrolyse der wässrigen Lösungen mit Graphitelektroden: Kochsalz-Lösung riecht nach Chlor, Serin-Lösung nicht.
- Zugabe von Ninhydrin-Lösung und Erhitzen im Wasserbad: Nur Serin zeigt die blauviolette Farb-reaktion.
- 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.

A4 Glycin-Moleküle besitzen keine asymmetrischen C-Atome. Glycin-Moleküle sind daher nicht chiral und nicht optisch aktiv. Alle anderen Aminosäuren weisen asymmetrische C-Atome in ihren Molekülen auf und sind daher chiral und optisch aktiv.

A5 Der IEP ist der pH-Wert, bei dem eine Aminosäure in wässriger Lösung in Form von Zwitter-Ionen vorliegt. Der IEP ist abhängig von den Resten und damit eine charakteristische Kenngröße für jede Aminosäure.

A6 Bei der Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel-Platten tragen Adsorptions- und Verteilungs-Vorgänge zur Auftrennung der Stoffe bei. Im sauren Milieu liegen die Aminosäuren in der kationischen Form vor und können auf der anionischen Silicat-Matrix festgehalten werden. In Abhängigkeit von ihrer Löslichkeit werden sie dann unterschiedlich schnell vom Laufmittel mitgenommen. Dadurch wird und das Gemisch aufgetrennt.

Liegen nicht alle im Gemisch enthaltenen Aminosäuren in der kationischen Form vor (also zum Teil auch anionisch oder ungeladen), so kommt es aufgrund unterschiedlicher Ladung (und Löslichkeit) zwangsläufig zu unterschiedlichen Ergebnissen der chromatografischen Trennung, d.h. die Trennung erfolgt unvollständig oder gar nicht.

Das anomere C-Atom ist mit einem Sternchen gekennzeichnet.
 Hinweis: Zur Lösung der Aufgabe genügt eine der vier Ringformen

A10

In einer wässrigen Lösung wandelt sich die α -D-Glucose über die Kettenform in die β -D-Glucose um. Es stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht aus der α -D-Glucose und β -D-Glucose ein. Da sich α -D-Glucose und β -D-Glucose in ihrer spezifischen Drehung unterscheiden, ändert sich der Drehwinkel, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Der Vorgang der Umwandlung von α -D-Glucose über die Kettenform in die β -D-Glucose ist ein Beispiel für eine Mutarotation. Unter Mutarotation versteht man die spontane Änderung des Drehwinkels einer Lösung eines optisch aktiven Stoffes vom Zeitpunkt des Ansetzens der Lösung bis zum Erreichen eines konstanten Drehwertes. Es liegt dann das Gleichgewicht zwischen den optisch aktiven Stoffen in der Lösung vor.

Hinweis: Das Gleichgewichtsgemisch besteht aus etwa einem Drittel aus α -D-Glucose und zwei Dritteln β -D-Glucose und sehr geringen Anteilen der offenkettigen Form (ca. 0,1%).

A11

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).

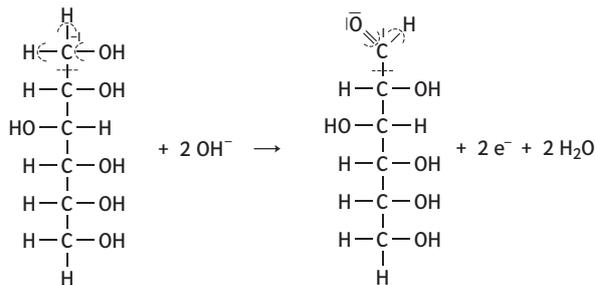
b) Inversion: Saccharose ist rechtsdrehend ($\alpha_{sp} = +66^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$). Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure beginnt die hydrolytische Spaltung der Moleküle in Glucose- und Fructose-Moleküle. Die D-Glucose hat einen spezifischen Drehwert von $\alpha_{sp} = +54,7^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$, 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.

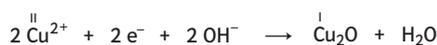
Die außerdem gebildete Fructose ist zwar eine Ketose, reagiert aber in alkalischer Lösung teilweise zu Glucose (Keto-Endiol-Tautomerie). Daher wirkt auch Fructose gegenüber dem (alkalischen) Fehling-Reagenz reduzierend.

A12

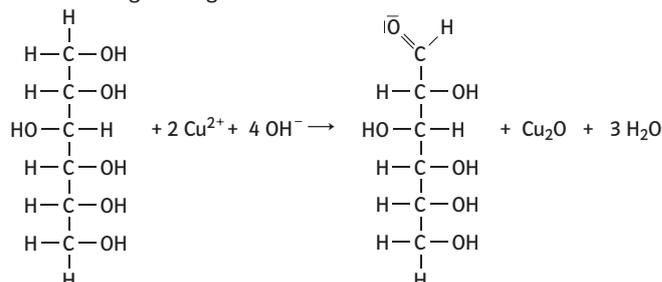
Oxidation:



Reduktion:



Gesamtredoxgleichung:



A13 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:

$$X(\text{Thymin}) = X(\text{Adenin}) = 21\% \Rightarrow X(\text{Thymin}) + X(\text{Adenin}) = 42\%$$

$$\Rightarrow X(\text{Guanin}) + X(\text{Cytosin}) = 100\% - 42\% = 58\%$$

$$\Rightarrow X(\text{Guanin}) = X(\text{Cytosin}) = 58\% : 2 = 29\%$$

A14 Bei den Reaktionen der Glucose mit der Benedikt-Lösung, der Fehling-Lösung oder der Silbernitrat-Lösung wird die Glucose oxidiert. Glucose gehört zu den reduzierend wirkenden Zuckern. *Hinweis:* In einem Chemkon-Artikel (27. Oktober 2016) hat Dr. Holger Fleischer dargelegt, dass bei der Oxidation der Glucose mit Fehling-Lösung nicht die Aldehydgruppe zur Carboxygruppe, sondern die zur Aldehydgruppe benachbarte Hydroxygruppe am C2-Atom zur Ketogruppe oxidiert werde. Dieses würde auch gut zu der Beobachtung passen, dass Fructose bei der Fehling-Probe schneller oxidiert werde als Glucose. Ob mit der Benedict-Lösung oder der Silbernitrat-Lösung die gleichen Versuchsergebnisse eintreten, wird in dem Chemkon-Artikel nicht angesprochen. Es bleibt abzuwarten, welche Erklärungen für die Deutung der reduzierend wirkenden Zucker im Detail fachlich unterlegt werden können.