

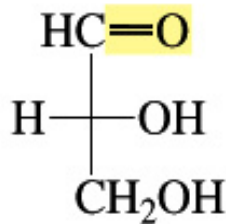
Carboidrati

n. Atomi di C:

Aldo- Cheto-	3	4	5	6	7
	treosi	tetrosi	pentosi	esosi	eptosi

Capostipiti della classe dei monosaccaridi

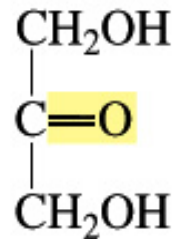
C'è un carbonio
chirale



D- gliceraldeide

aldotrioso

Non ci sono carboni
chirali

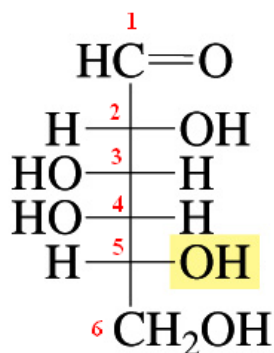


diidrossiacetone

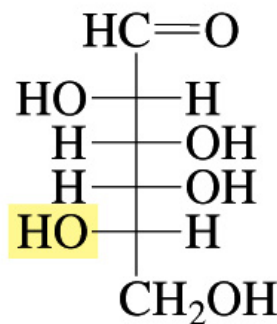
chetotreoso

I descrittori **D** e **L** sono utilizzati per distinguere le due configurazioni opposte dei monosaccaridi chirali :

D se l'ossidrilico sul carbonio chirale di indice più elevato è a **destra** della proiezione di Fischer, **L** se è a **sinistra**



D-galattosio

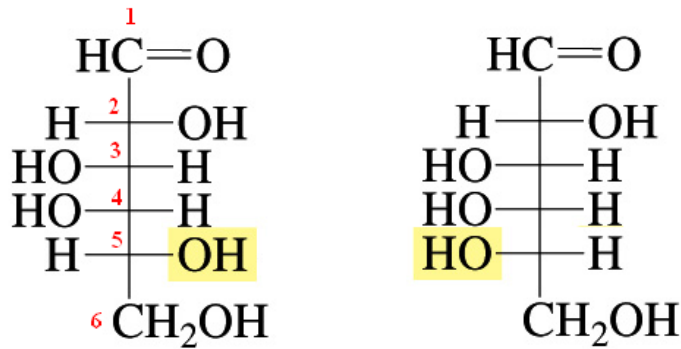


L-galattosio

2 aldoses enantiomeri
(sono immagini speculari)

Attenzione!

Per modificare la classe di appartenenza di un dato monosaccaride, da **D** a **L** o viceversa, nella nuova proiezione di Fischer occorre **invertire la configurazione di tutti gli atomi asimmetrici**, non solo quella del carbonio chirale ad indice più elevato!



D-galattosio

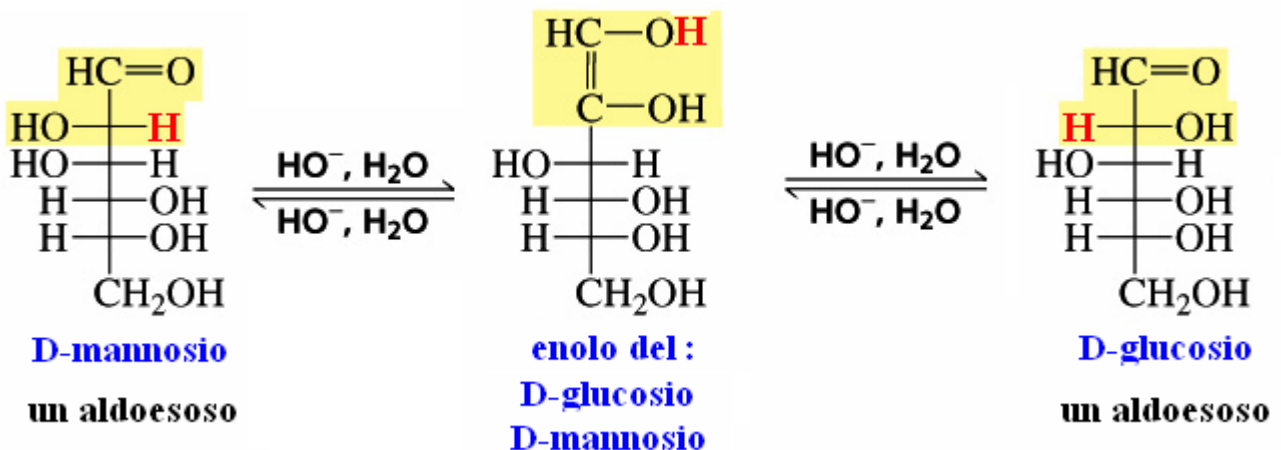
L-altrosio

2 aldoses diastereomeri
(non sono immagini speculari)

Così, questi due aldosi sono **epimeri al carbonio 5**, non enantiomeri, perché **differiscono per la configurazione di un solo atomo di carbonio asimmetrico**

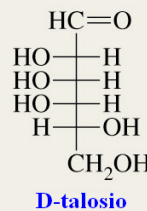
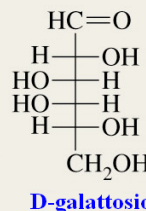
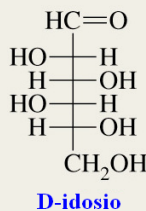
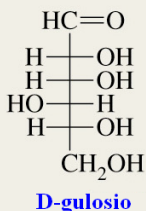
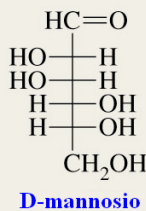
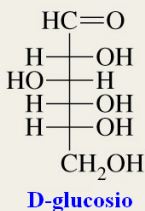
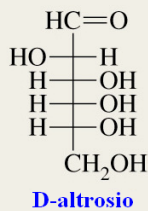
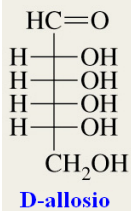
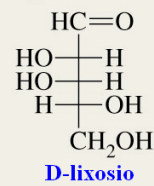
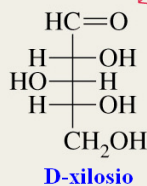
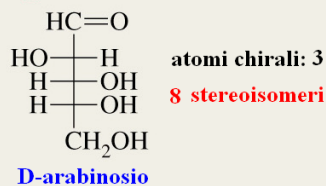
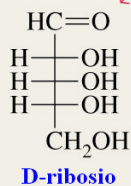
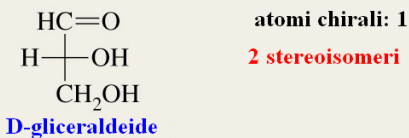
Importante!

In ambiente basico gli aldosi **possono epimerizzare al carbonio 2**. Questo per effetto dello stabilirsi di una **tautomeria aldo-enolica**



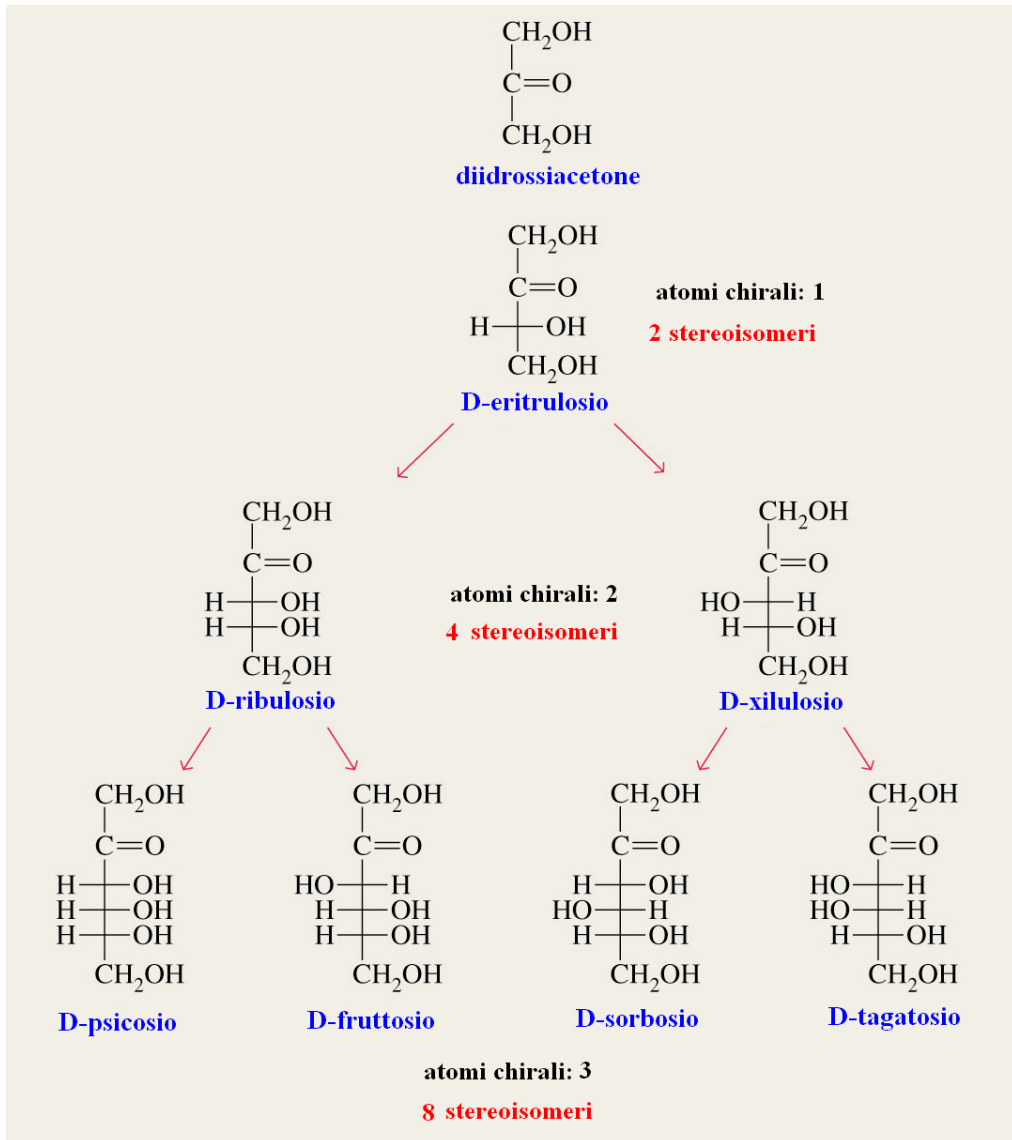
Gli aldosi con n atomi di carbonio asimmetrici possono presentare 2^n stereoisomeri

Solo enantiomeri della serie D

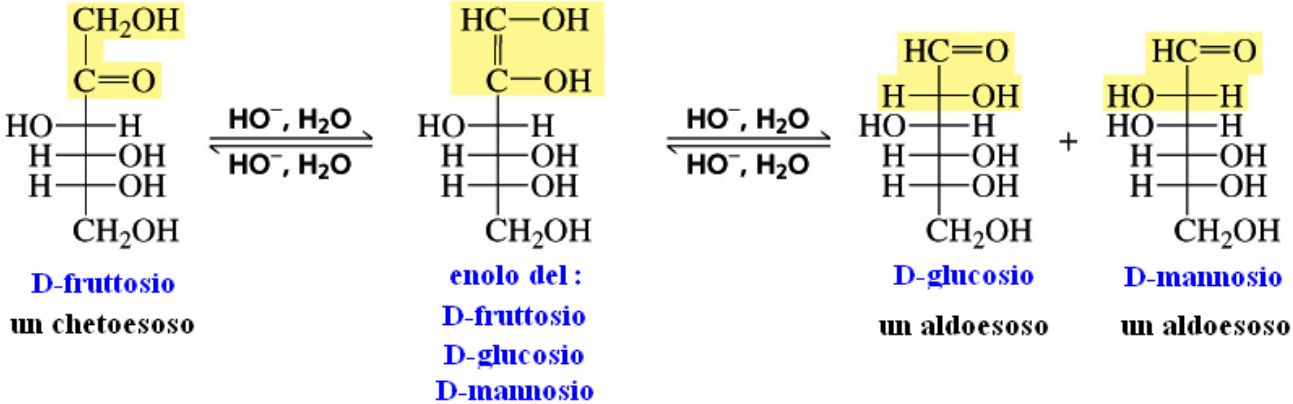


atomi chirali: 4
16 stereoisomeri

A parità di numero di atomi di carbonio un chetoso ha un atomo di carbonio asimmetrico in meno rispetto ad un aldoso. Pertanto anche il numero dei suoi possibili stereoisomeri è più basso



In soluzione basica i chetosi possono isomerizzare ad aldosi poichè possono generare lo stesso tautomero enolico :

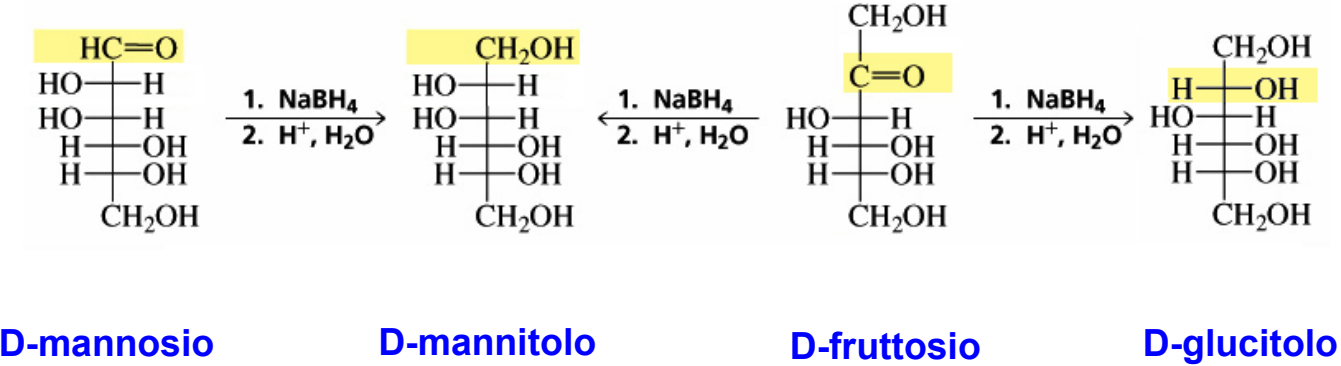


Reazioni redox dei monosaccaridi

Riduzioni

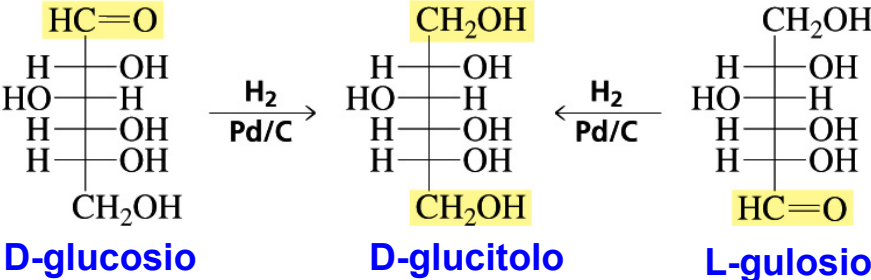
La funzione carbonilica sia degli aldosi che dei chetosi può essere ridotta a funzione alcolica con i tipici reagenti attivi su questo gruppo funzionale, generando composti chiamati

alditoli

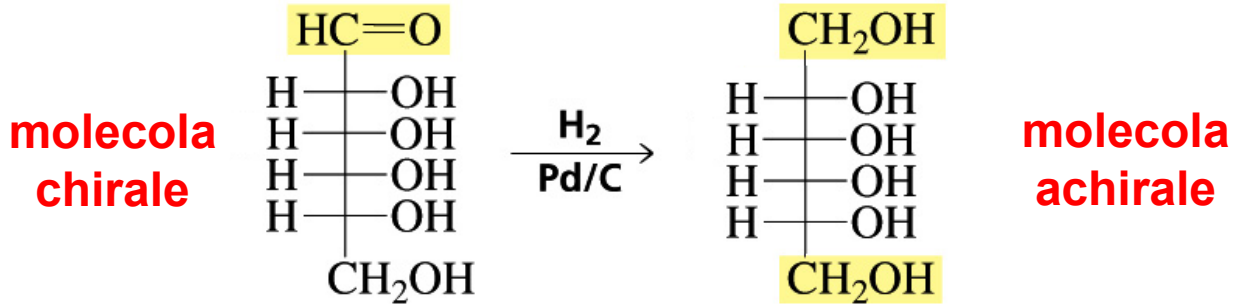


H₂, Pd/C oppure H₂, Ni

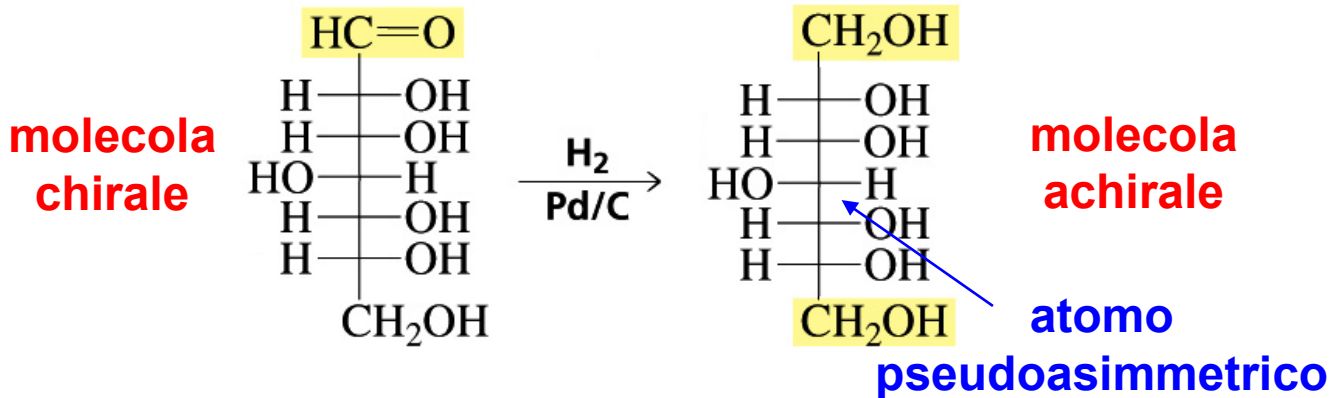
idrogeno in presenza di palladio supportato su carbone oppure nichel



Se le due metà del prodotto che si forma per riduzione sono speculari la molecola ottenuta nel suo complesso non sarà chirale (forma **meso**, otticamente **inattiva per compensazione interna**).



L'atomo centrale in una molecola ottenuta per riduzione, con le caratteristiche sopra descritte e avente un numero di atomi stereogenici dispari, sarà pseudoasimmetrico



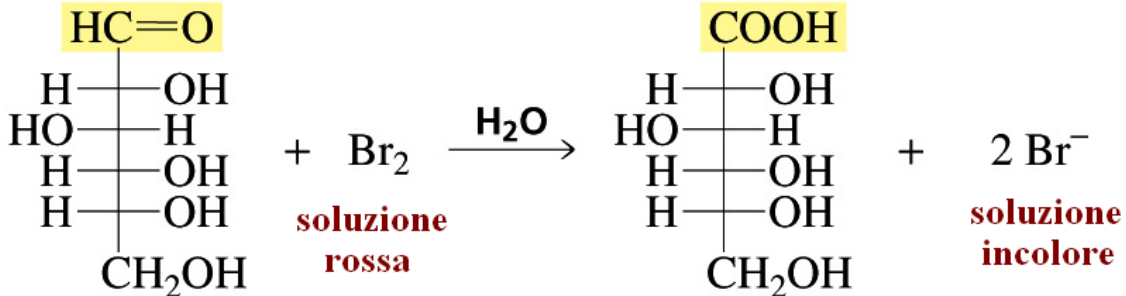
Ossidazioni

1. Acqua di bromo

Con: 2. Reattivo di Tollens (Ag^+ complessato con NH_3)

3. Reattivo di Fehlings (Cu^{2+} complessato con lo ione tartrato)

La **funzione aldeidica** può essere **ossidata** in modo **selettivo** utilizzando una **soluzione acquosa di bromo** resa **basica** dalla presenza di **carbonato di calcio**:



D-glucosio

acido D-gluconico

Zucchero riducente

un acido aldonico

Lo stesso reattivo **non ha alcun effetto** sulle funzioni chetonica ed ossidrifica.

Un'analoga ossidazione selettiva è determinata dall'uso dei seguenti reattivi caratterizzati da soluzioni leggermente basiche :

1. Tollens $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \longrightarrow \text{Ag}^0$

2. Fehlings $\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$

I poliidrossiacidi ottenibili con questa reazione sono chiamati **acidi aldonici**

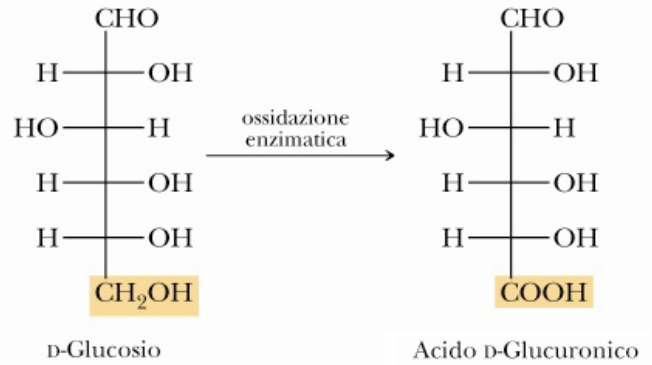
In generale, i carboidrati che sono in grado di subire questa reazione di ossidazione sono detti

Zuccheri riducenti

Anche i **2 chetosi** sono zuccheri riducenti (effetto della tautomeria catalizzata dall'ambiente basico)

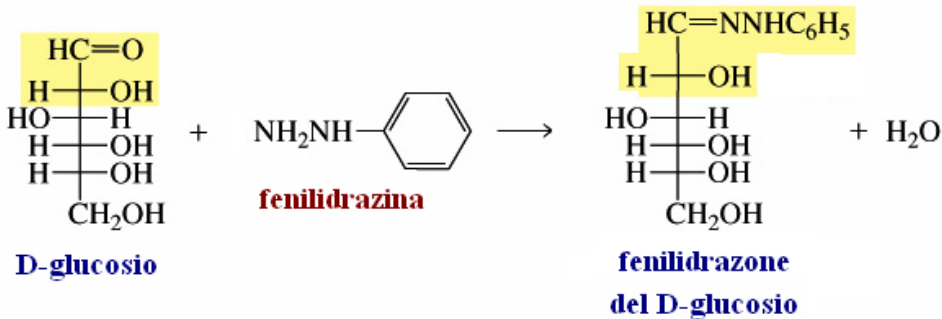
Ossidazione enzimatica: acidi uronici

Sono ottenuti per ossidazione enzimatica selettiva del gruppo alcolico primario. In natura si ritrovano nei tessuti connettivi



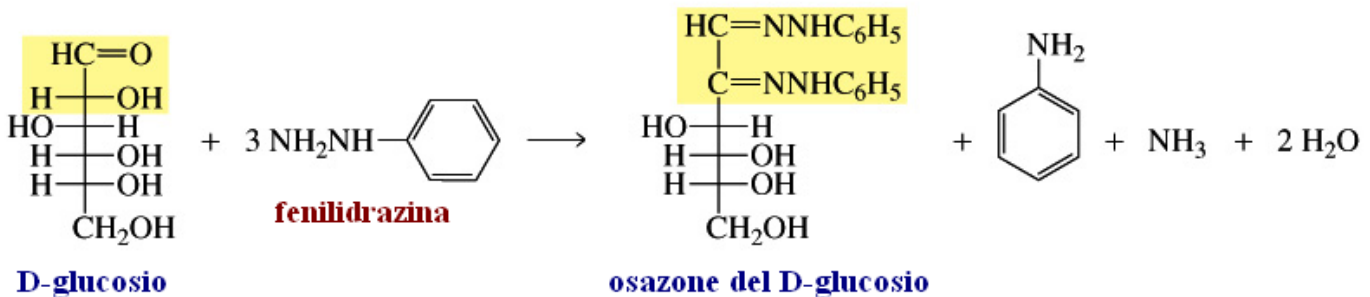
Reazioni con fenilidrazina

Sia gli aldosi che i chetosi reagiscono con la fenilidrazina per formare derivati chiamati fenilidrazoni



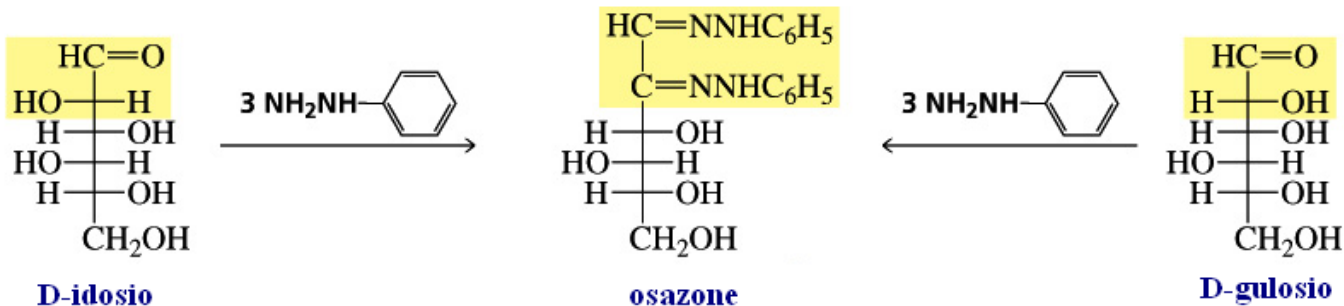
Se la fenilidrazina è aggiunta in eccesso (3 equivalenti) la reazione prosegue formando nuovi derivati chiamati

osazoni

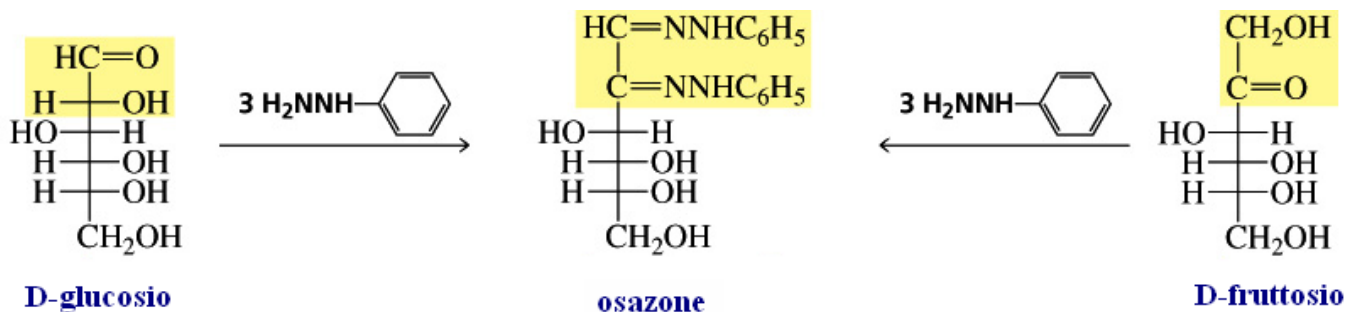


A differenza dei monosaccaridi di partenza (che sono dei solidi deliquescenti) i corrispondenti osazoni possono essere facilmente cristallizzati.

Gli aldosi epimeri al carbonio 2 per reazione con la fenilidrazina formano osazoni identici

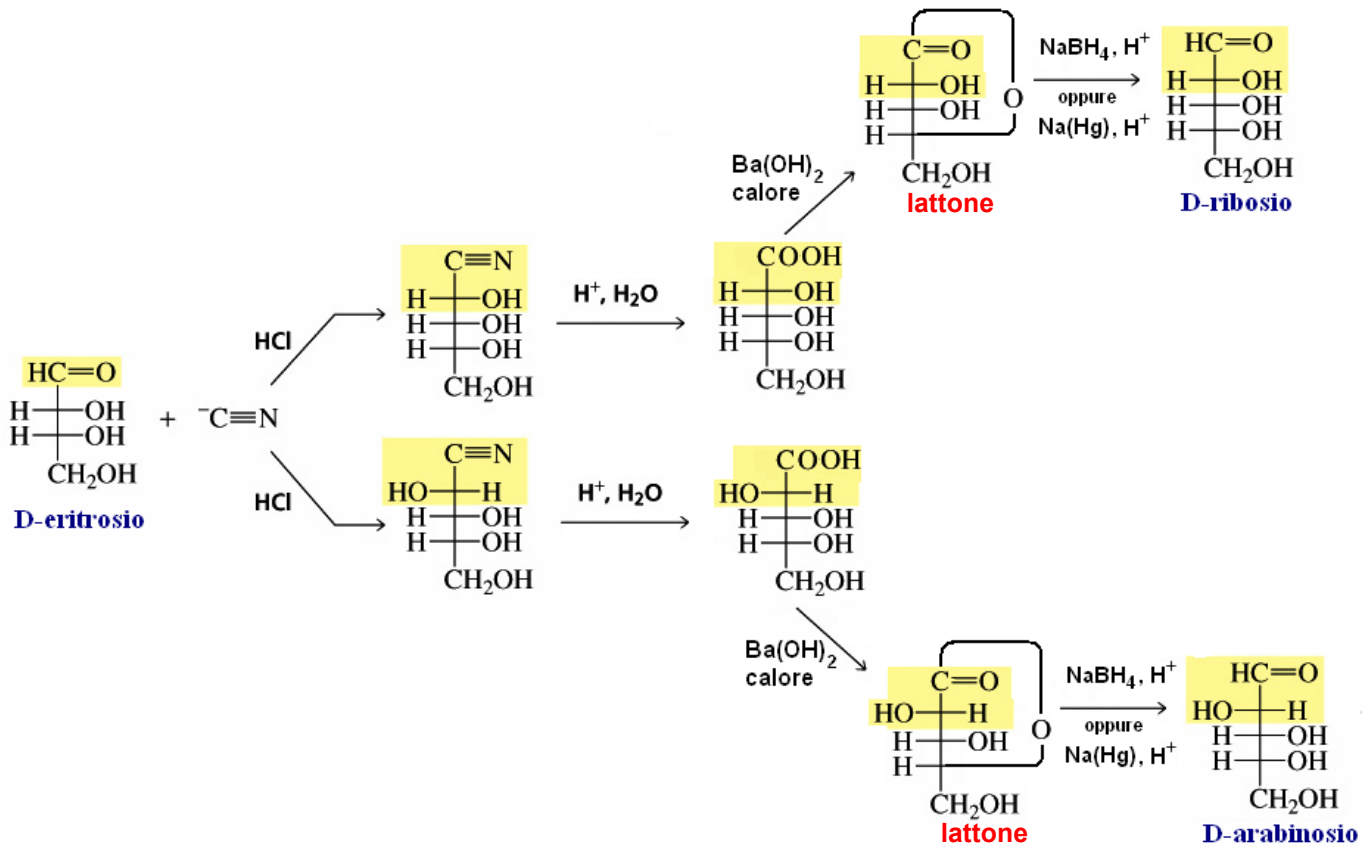


Lo stesso osazone è anche ottenuto a partire da aldosi e chetosi che abbiano gli atomi asimmetrici di indice superiore a 2 caratterizzati dalla stessa configurazione assoluta:

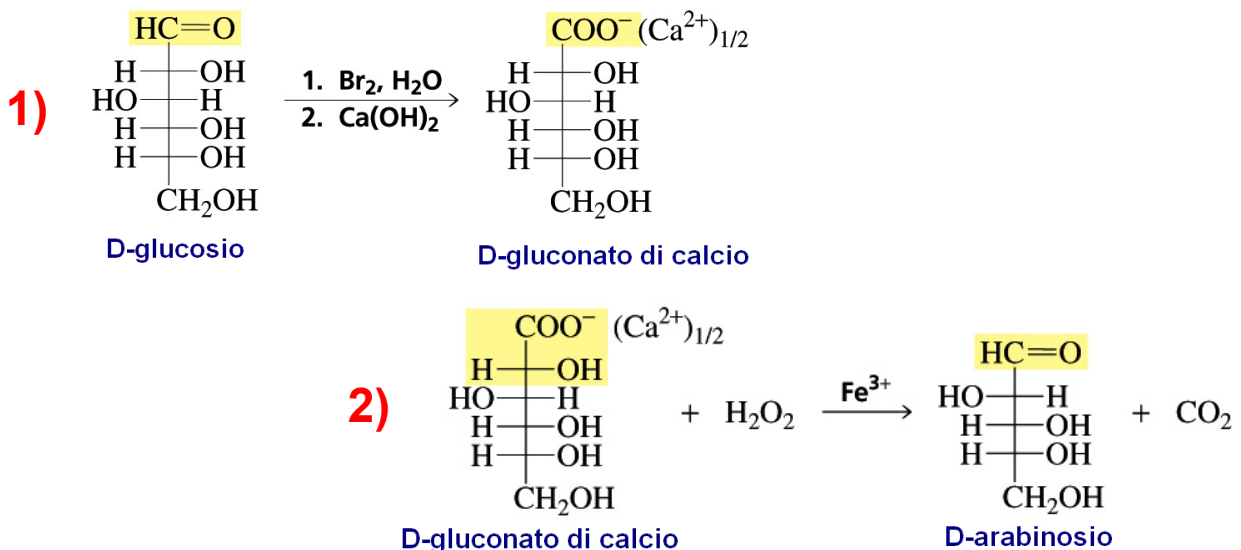


Aggiunta di un nuovo atomo di carbonio alla struttura di un aldoso:

Sintesi ascendente di Kiliani - Fischer

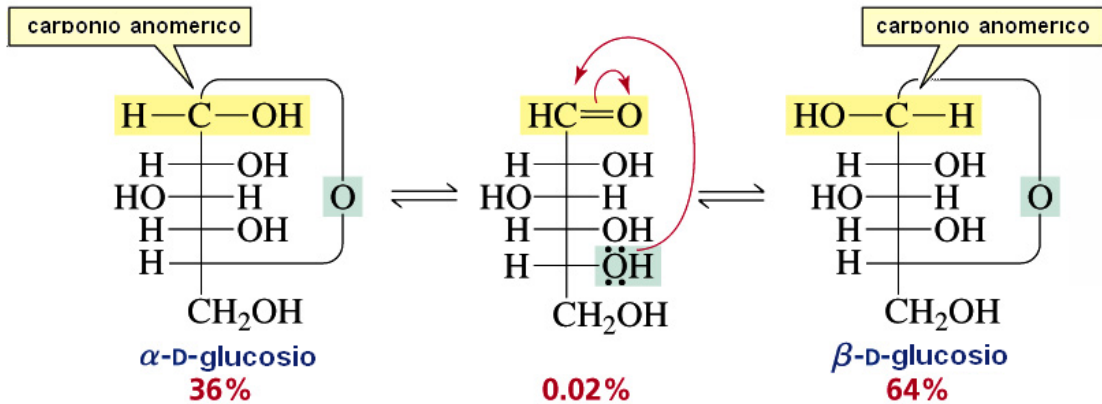


Accorciamento della catena di un aldoso: Degradazione di Ruff

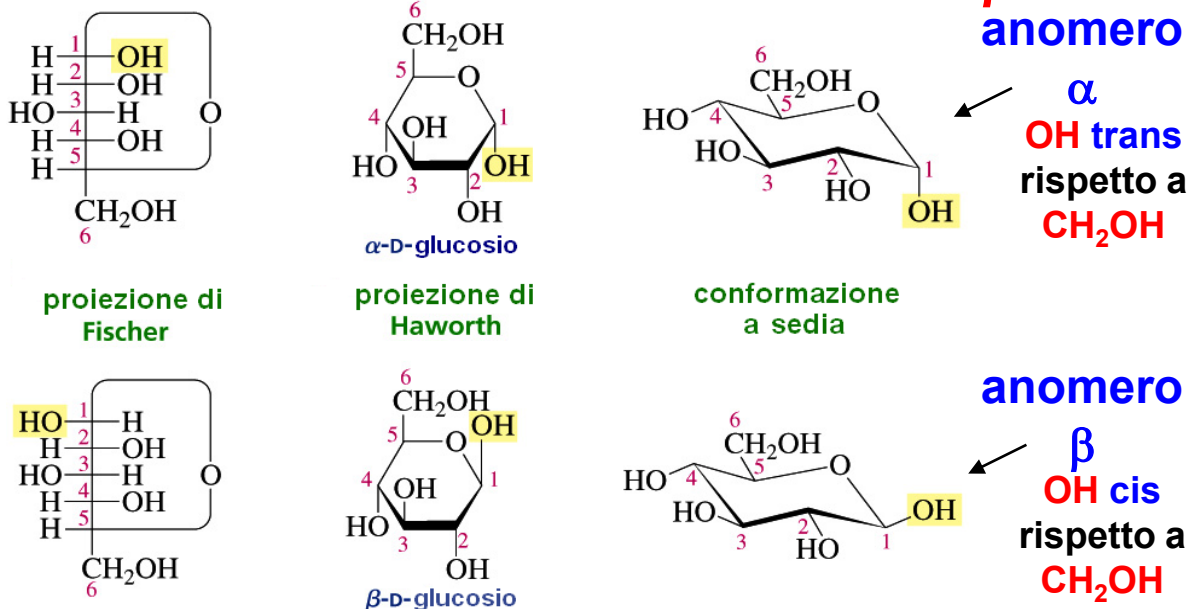


Formazione di emiacetali/chetali ciclici

Aldosi con 4 o più atomi di carbonio possono formare emiacetali ciclici per reazione di uno degli ossidrili con la funzione carbonilica. I chetosi possono formare emichetali



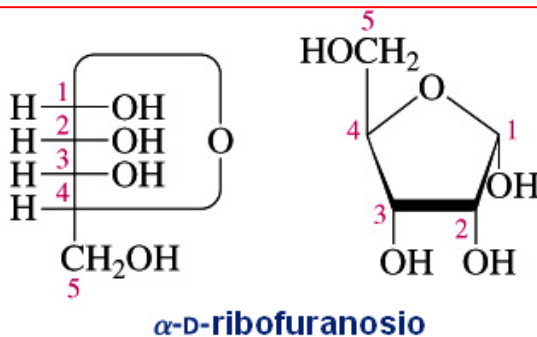
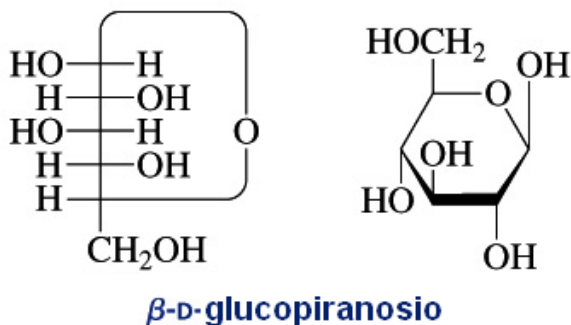
Nel ciclo così formato è presente un nuovo carbonio **asimmetrico**, corrispondente a quello che nella struttura aperta era il carbonio carbonilico. Tale atomo viene chiamato **carbonio anomerico** e i due stereoisomeri che da esso derivano sono detti **anomeri α e β**



Gli aldosi sono **zuccheri riducenti** anche se preferenzialmente tendono ad assumere la forma ciclica, perché questa è sempre in equilibrio con quella aperta che possiede la funzione carbonilica

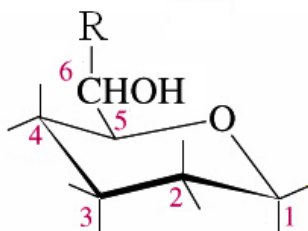
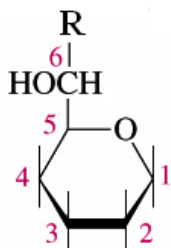
Quando la formazione del **ciclo a 6 termini** è strutturalmente possibile questa sarà la conformazione preferenzialmente adottata dalla molecola.

Lo zucchero che la assume è detto in **conformazione piranosa** (o semplicemente piranoso)



La **conformazione a 5 atomi**, meno stabile e quindi generalmente formata solo quando non è possibile quella a 6 termini, è invece **definita furanosa** e lo zucchero che la assume è detto furanoso

proiezione di Haworth

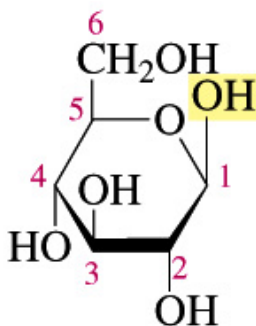
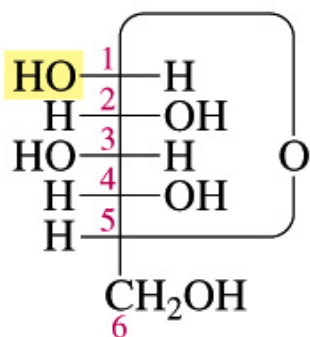


Strutture base su cui inserire gli OH per rappresentare uno specifico stereoisomero di D-aldopiranosio

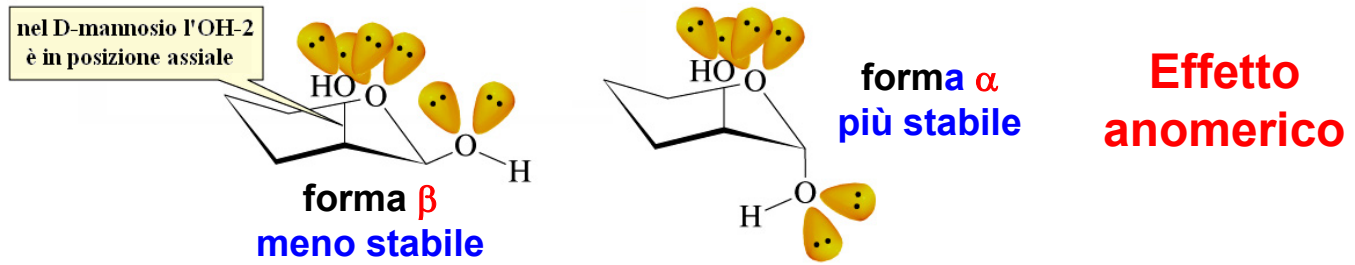
Regola:

Conformazione a sedia

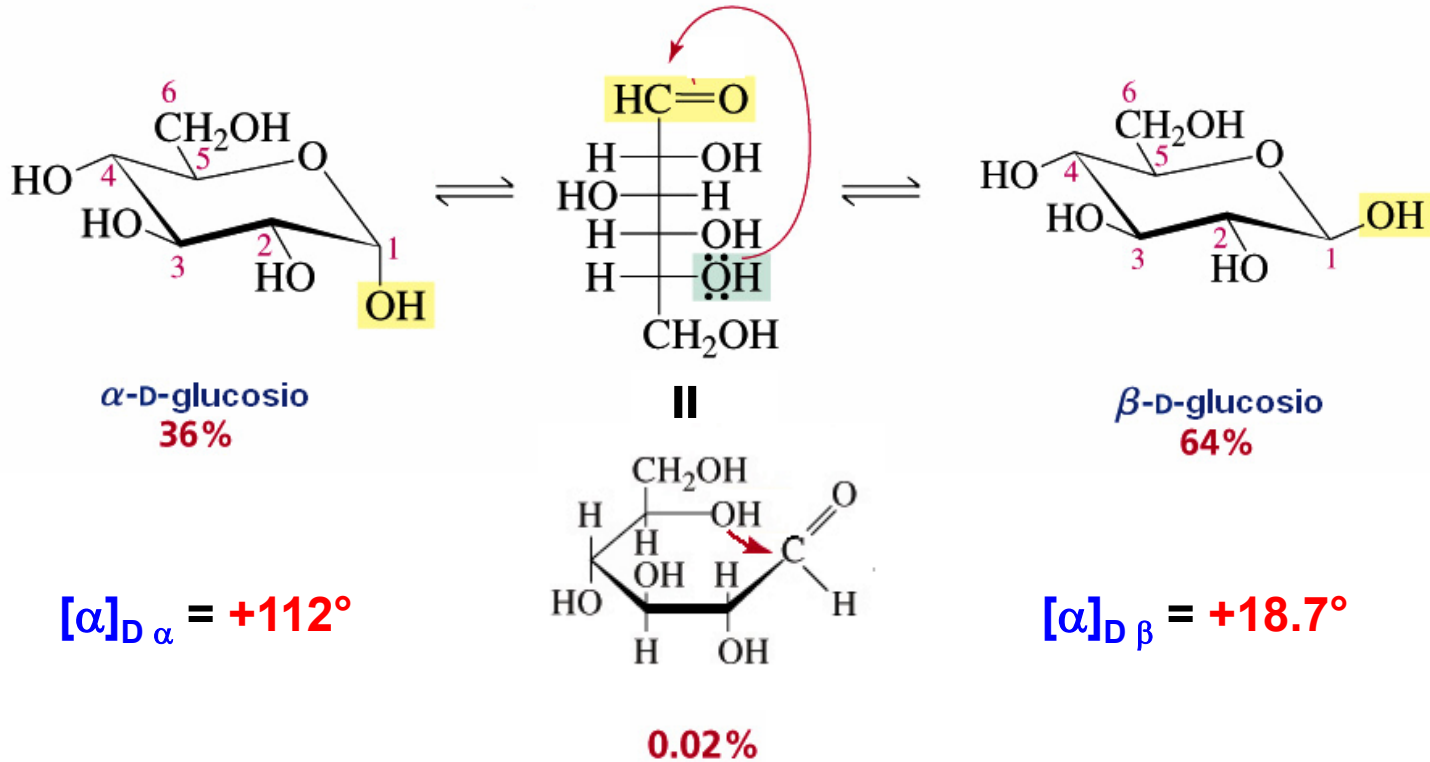
Nella proiezione di Haworth i **gruppi legati al di sopra del piano** sono quelli che nella proiezione di Fischer si trovano **sul lato sinistro**.



Generalmente, dei due l'anomero β è lo stereoisomero più abbondante perché, avendo l'OH in equatoriale, è più stabile. Comunque esistono eccezioni.



L'anomero β del glucosio è in assoluto l'aldososo più stabile perché ha tutti i gruppi diversi dall'idrogeno in posizione equatoriale



All'equilibrio il potere ottico rotatorio della soluzione sarà:

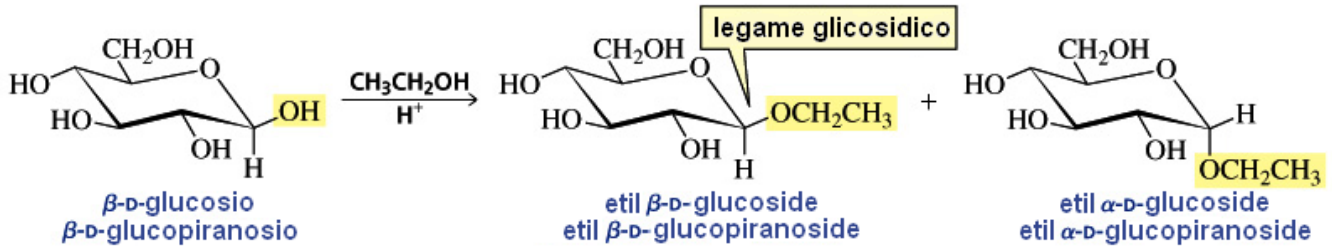
$$[\alpha]_D \text{ equilibrio} = +112^\circ \times 0.36 + 18.7 \times 0.64 = +52.3^\circ$$

Perciò mettendo in soluzione uno dei due anomeri puri il potere ottico rotatorio della soluzione subirà nel tempo un progressivo cambiamento, fino ad assumere il valore finale di $+52.3^\circ$. Questo fenomeno è chiamato

MUTAROTAZIONE

Formazione di glicosidi ed N-glicosidi

I **glicosidi** sono **acetali** (o **chetali**) formati per reazione di un **alcol** con un **emiacetale** (o un **emichetale**) in presenza di un **acido** che svolge la funzione di catalizzatore

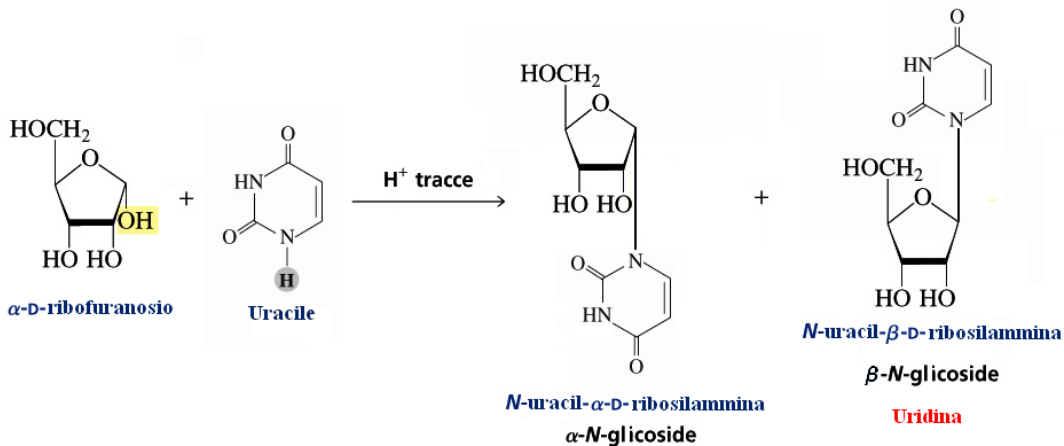


Il nome è ottenuto sostituendo il suffisso **-osio** con **-oside**:
glucosio \longrightarrow **glucoside**
mannosio \longrightarrow **mannoside**, ecc.

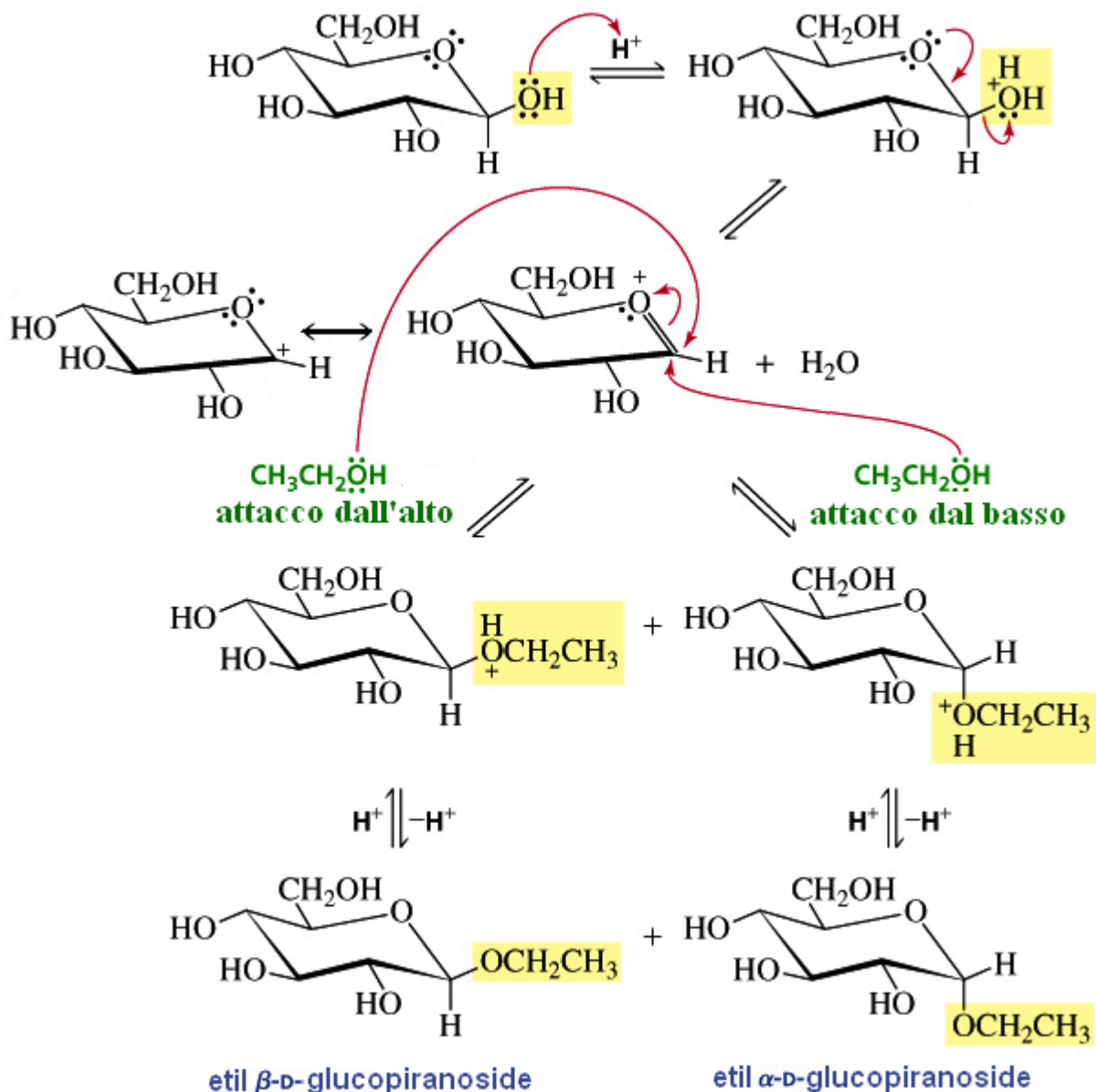
I **glicosidi** in soluzione acquosa **non sono in equilibrio** con la forma carbonilica aperta. Pertanto:

1. Non danno luogo al fenomeno della **mutarotazione**;
2. Non sono riducenti (saggio negativo con i reattivi di Fehlings e Tollens)

Gli **N-glicosidi** sono formati per reazione di una **ammina** con un **emiacetale** o un **emichetale** in presenza di una minima quantità di acido che svolge la funzione di catalizzatore. Valgono le considerazioni già svolte per i glicosidi.



Il meccanismo di formazione di un glicoside è il seguente:

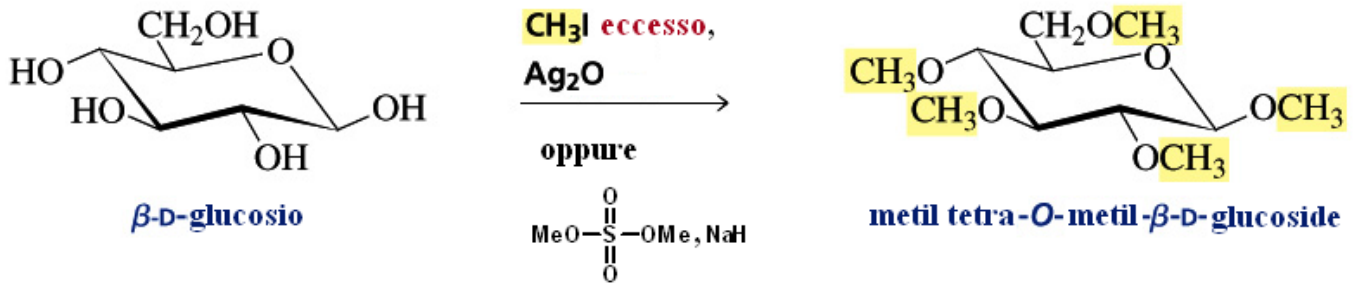


Il meccanismo chiarisce come mai, indipendentemente dal tipo di emiacetale da cui si parte (se α o β), si ottengano sempre entrambi i glicosidi diastereomeri α e β .

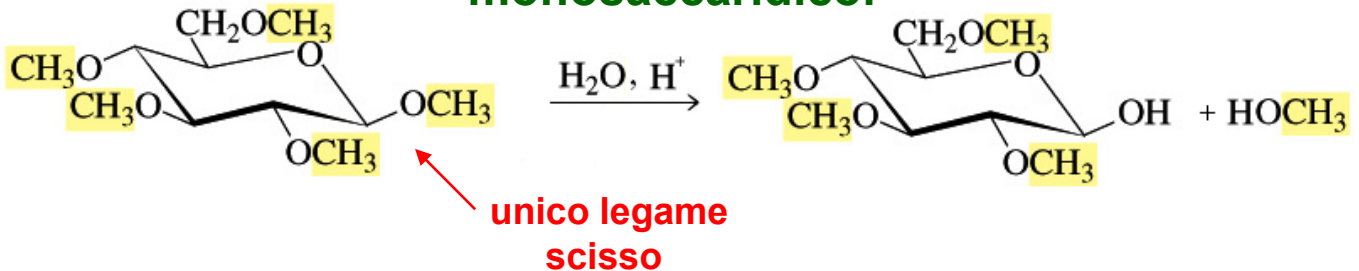
Glicosidi e N-glicosidi sono stabili in acqua e in basi acquose ma sono idrolizzati in acidi acquosi, formando l'alcol o l'ammina e il monosaccaride.

Alchilazione e acilazione di carboidrati

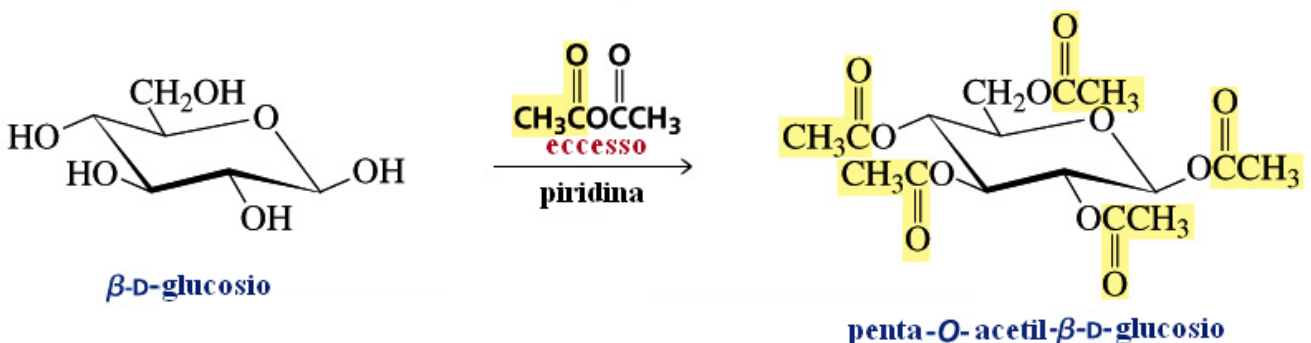
La **peralchilazione** degli ossidrili di uno zucchero è ottenuta utilizzando come agenti alchilanti o uno ioduro alchilico (frequentemente CH_3I) o un dialchilsolfato (frequentemente il dimetilsolfato), in presenza di un agente basico che favorisca la deprotonazione dei gruppi OH aumentandone la nucleofilia:



Per idrolisi con acido diluito solo il legame dell'alcossile glicosidico è scisso, ripristinando in questa posizione un gruppo ossidrile. Questa proprietà può essere sfruttata per determinare le dimensioni dell'anello di un glicoside monosaccaridico.



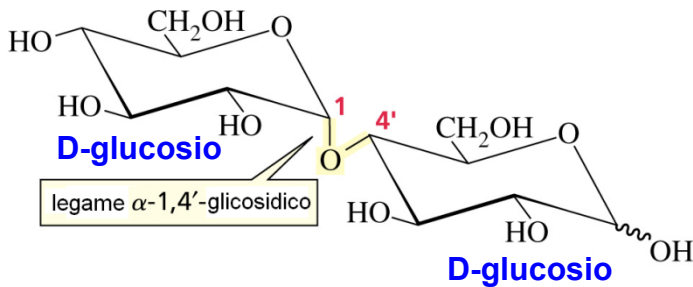
Il trattamento di uno zucchero con **anidride acetica** fornisce invece il prodotto **peracetilato**:



Oligosaccaridi

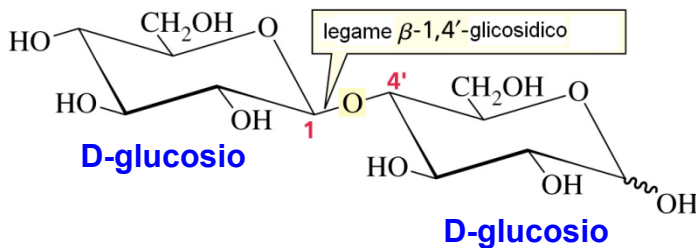
Risultano dall'unione di due o più monosaccaridi (fino ad un massimo di 10 unità) ottenuta per reazione tra l'ossidrile anomero di una unità monosaccaridica e una funzione alcolica dell'unità successiva.

Nei disaccaridi naturali più comuni il legame è di tipo **1,4'**, o **1,2'** (il numero senza apice è riferito alla prima unità, quello con l'apice alla seconda)



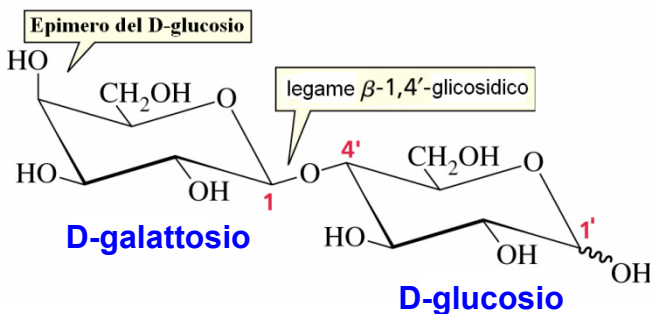
Maltosio

È uno zucchero riducente



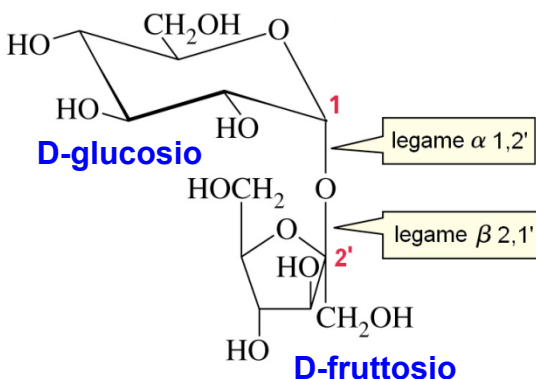
Cellobiosio

È uno zucchero riducente



Lattosio

È uno zucchero riducente



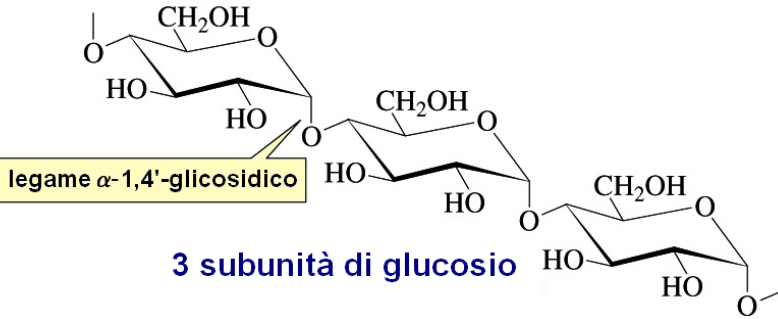
Saccarosio

Non è uno zucchero riducente

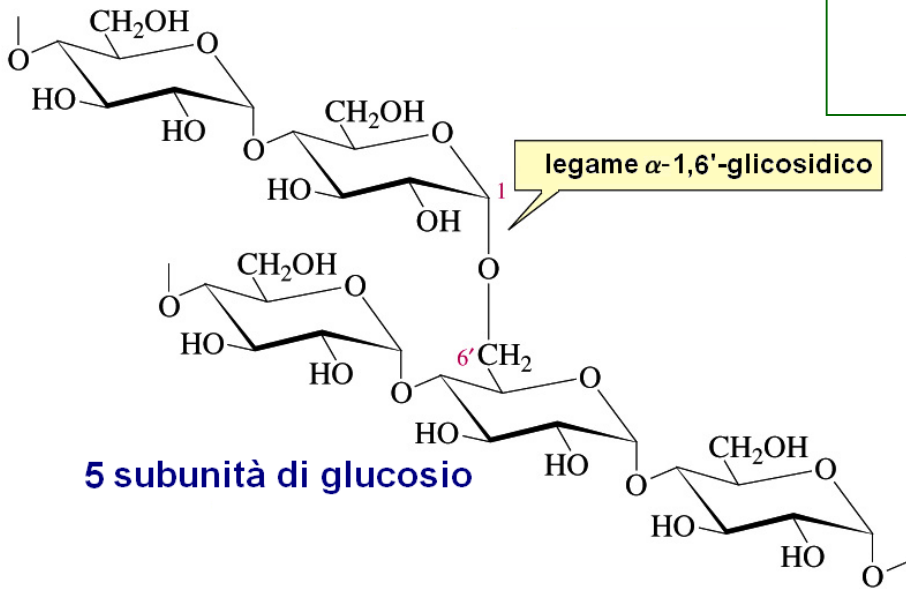
Polisaccaridi

Valgono le osservazioni già avanzate riguardo agli oligonucleotidi, ma il numero di monosaccaridi legati è superiore a 10

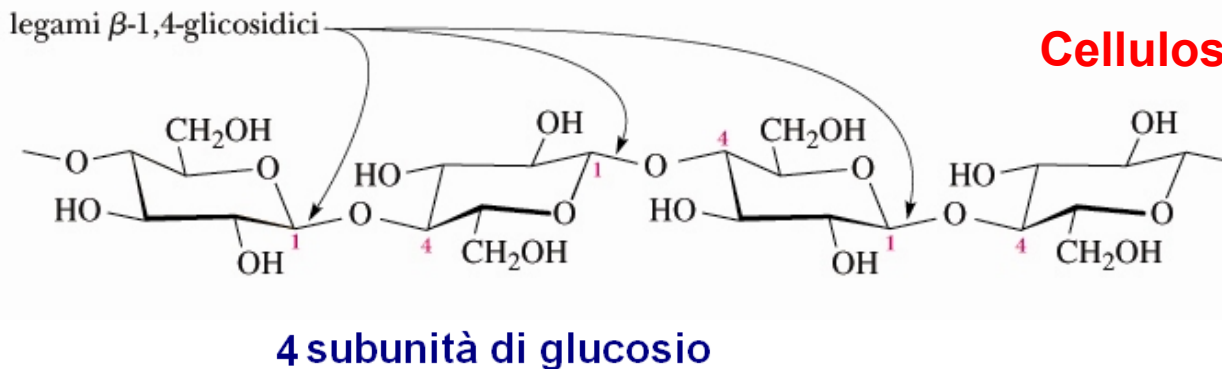
Amilosio



Amilosio e amilopectina sono componenti dell'amido



Struttura comune a Glicogeno ed Amilopectina



Cellulosa