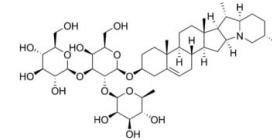
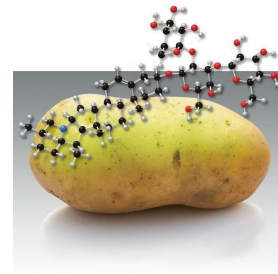


Carboidrati

- **Monosaccaridi**
- **La famiglia dei D-aldosi e D-chetosi**
- **Le forme cicliche dei monosaccaridi**
- **Glicosidi**
- **Reazioni dei monosaccaridi ai gruppi OH**
- **Reazioni al gruppo carbonile: ossidazione e riduzione**
- **Reazioni al gruppo carbonile: aggiunta o rimozione di un atomo di carbonio**
- **Disaccaridi, Polisaccaridi, altri derivati degli zuccheri**



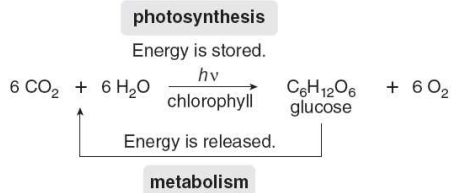
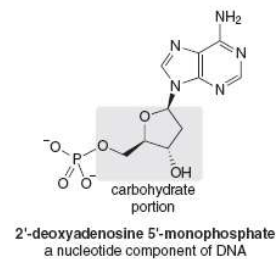
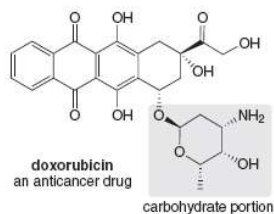
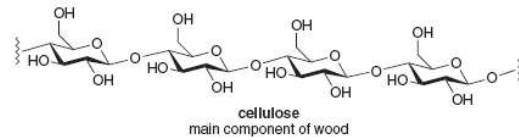
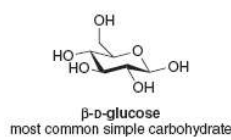
Le foglie, i gambi e le macchie verdi sulle patate contengono la **tossina solanina**, che viene prodotta dalla pianta come difesa contro insetti e predatori. La solanina è un derivato dei carboidrati, formato da un'ammina complessa e tre anelli monosaccaridici, che sono uniti tra loro da acetali chiamati glicosidi. I numerosi gruppi idrossili della porzione di carboidrati della solanina aumentano la sua solubilità in acqua, una caratteristica utile nei sistemi biologici.

Immagini slides da J.G. Smith,
Organic Chemistry, V Ed,
McGramHill Education

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

1

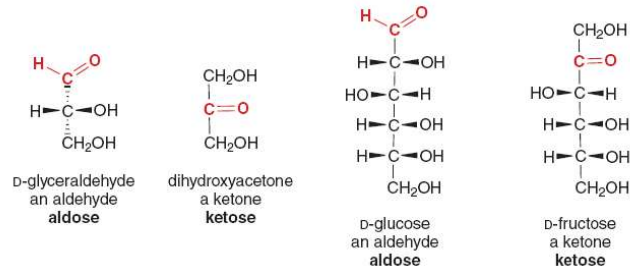
Carboidrati



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

2

Monosaccaridi



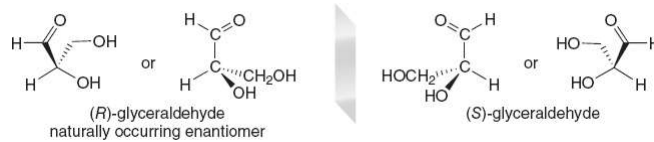
I monosaccaridi con un gruppo carbonilico aldeidico in C1 sono chiamati **aldosi**, con un gruppo chetone carbonile a C2 sono chiamati **chetosi**

un **trioso** se ha 3 C; un **tetrose** se ha 4 C; un **pentoso** se ha 5 C; un **esoso** se ha 6 C

3

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

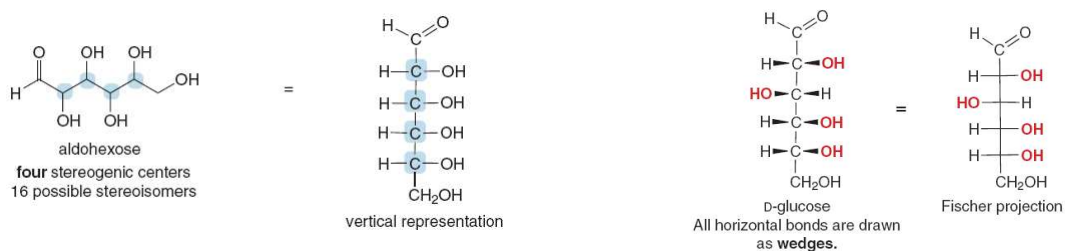
Monosaccaridi – composti chirali



4

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

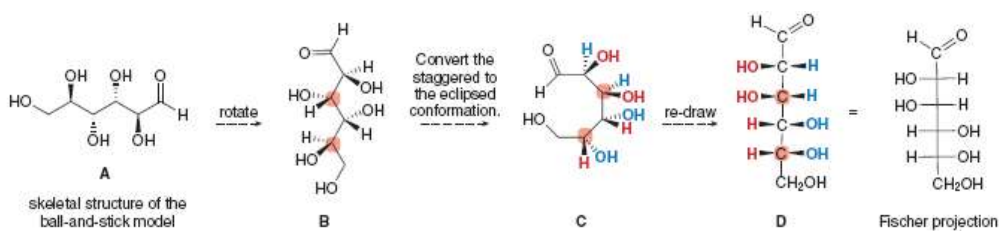
Monosaccaridi – composti chirali – proiezione di Fisher



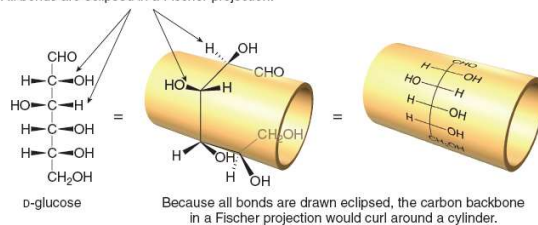
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

5

Monosaccaridi – composti chirali – proiezione di Fisher



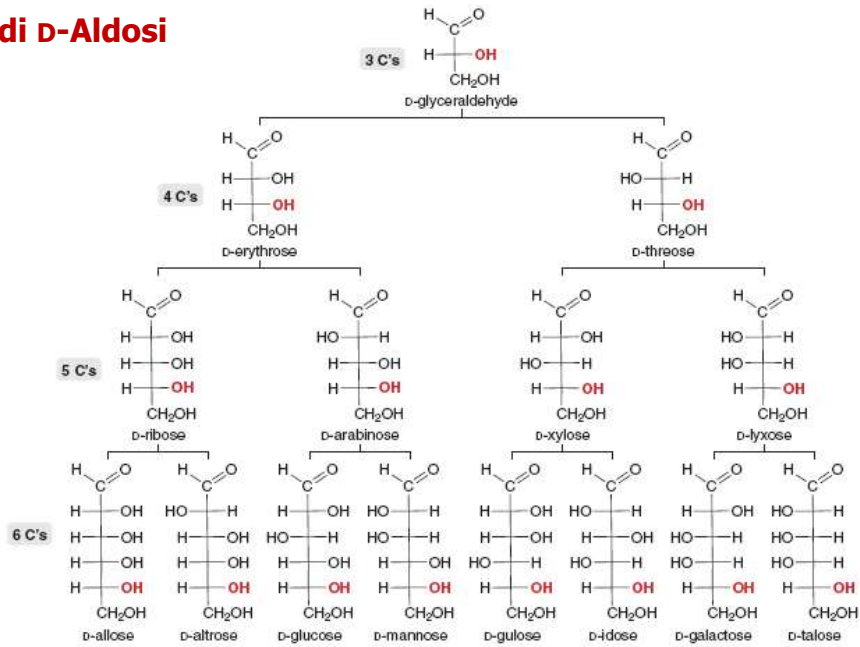
All bonds are eclipsed in a Fischer projection.



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

6

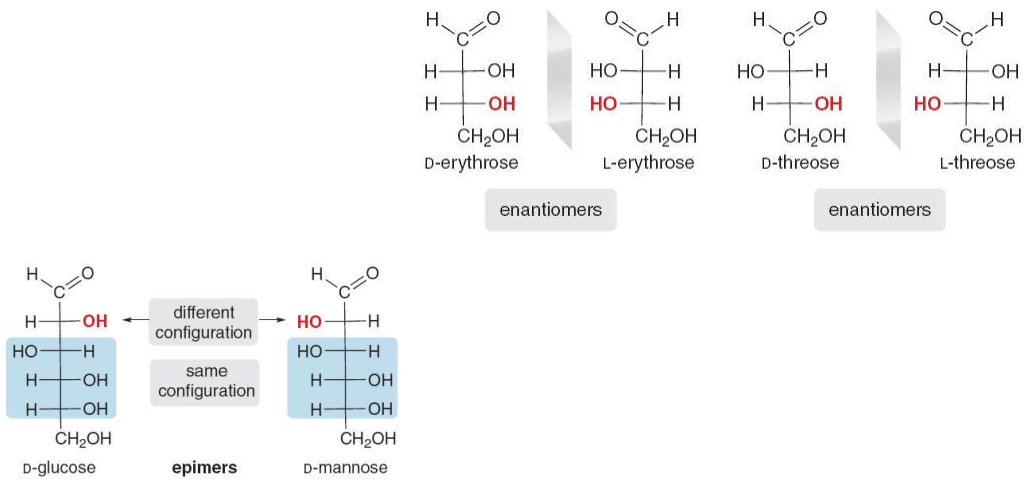
Monosaccaridi D-Aldosi



7

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Monosaccaridi D-Aldosi



8

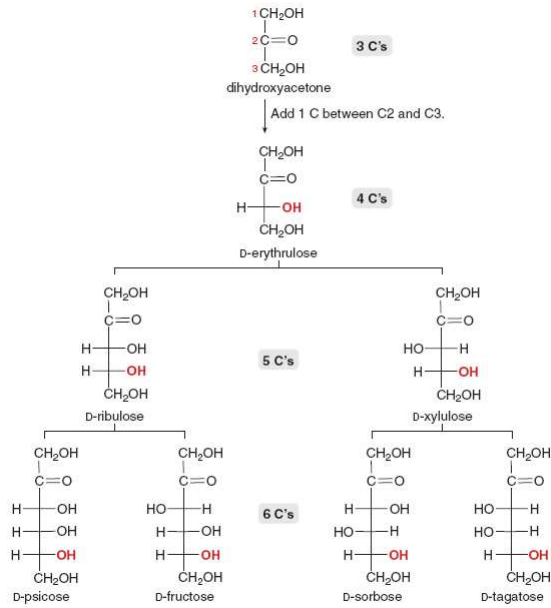
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Monosaccaridi D-chetosi

Hanno tutti un sapore dolce, ma la loro dolcezza relativa varia molto.

Sono composti polari con punto di fusione elevato.

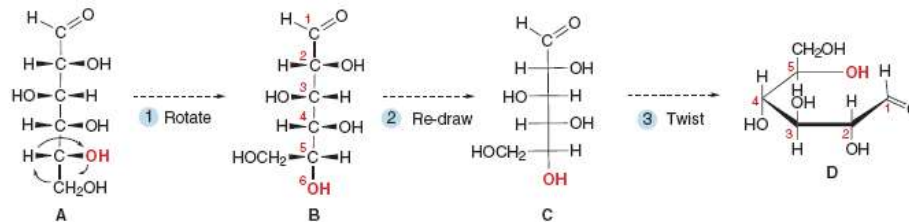
Sono solubili in acqua e insolubili in solventi organici come l'etere dietilico.



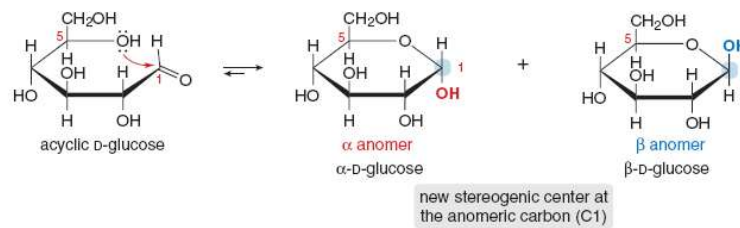
9

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Disegnare la forma ciclica dei carboidrati



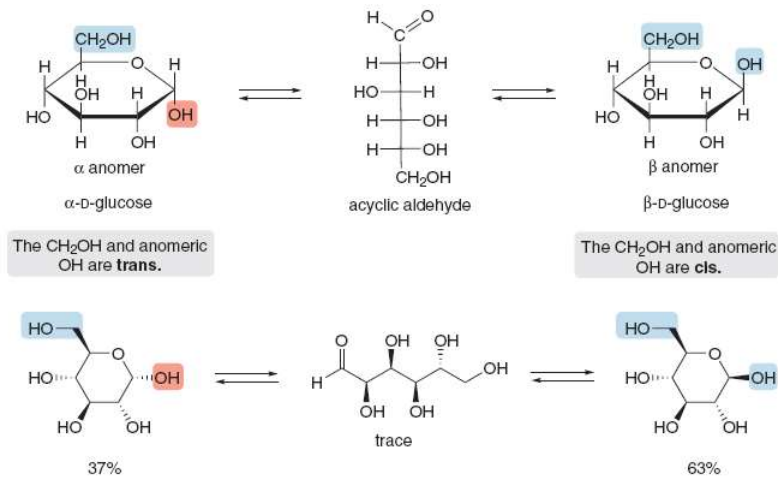
Proiezione di Haworth



10

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Le tre forme del D-glucosio

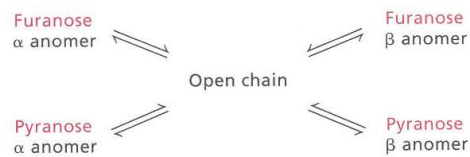


- Bonds above the ring in a Haworth projection are drawn as wedged bonds.
- Bonds below the ring in a Haworth projection are drawn as dashed wedges.

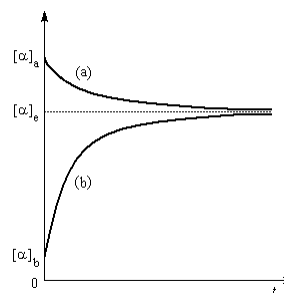
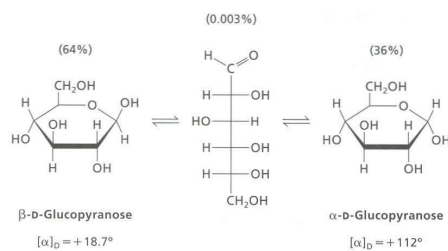
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

11

Gli anomeri epimerizzano in soluzione (mutarotazione)



D-Glucosio

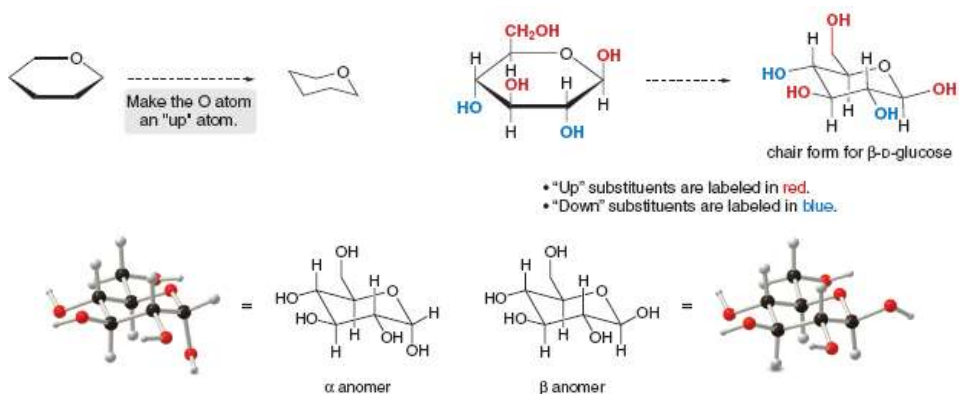


$[\alpha]_D = 56.8$

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

12

Rappresentazione tridimensionale del D-glucosio



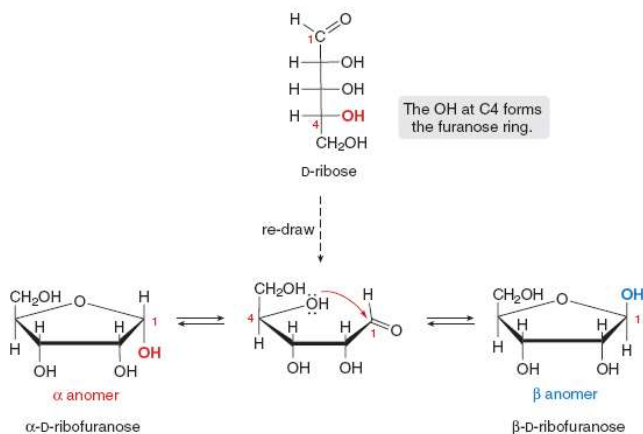
L'anomero α di un D-monosaccaride ha il gruppo OH disegnato verso il basso, trans al gruppo CH_2OH in C5. L'anomero α del D-glucosio è chiamato α -D-glucosio o α -D-glucopiranosio

L'anomero β di un D-monosaccaride ha il gruppo OH disegnato, cis al gruppo CH_2OH in C5. L'anomero β è chiamato β -D-glucosio o β -D-glucopiranosio

13

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Furanosi – D-Ribosio

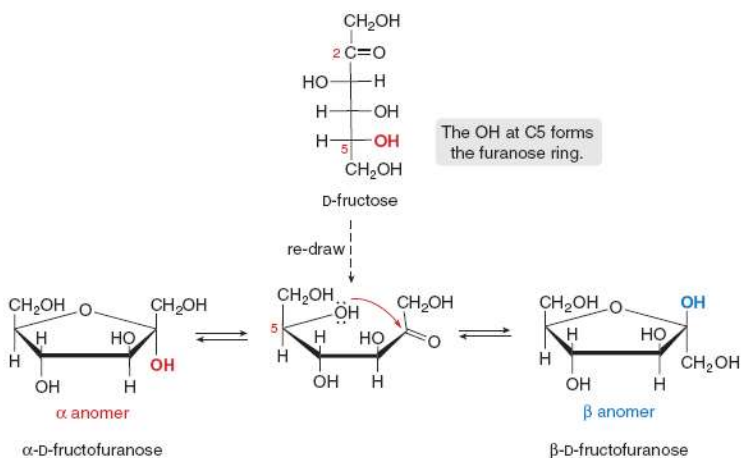


Alcuni monosaccaridi, in particolare aldopentosi e chetoesosi, in soluzione formano prevalentemente anelli di furanosio, piuttosto che anelli di piranosio

14

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Furanosi –D-fruttosio

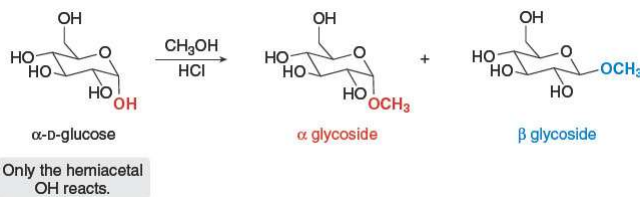


Il miele è stato il primo e più popolare agente dolcificante fino a quando non è stato sostituito dallo zucchero (dalla canna da zucchero). Il miele è una miscela composta principalmente da D-fruttosio e D-glucosio

Glicosidi

Monosaccaride \rightarrow Glicoside

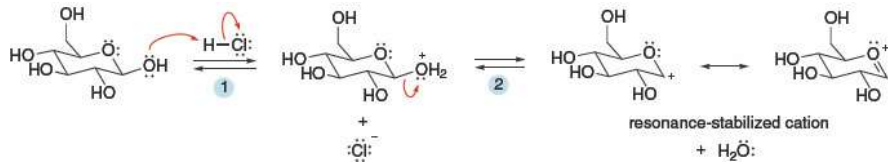
Emiacetale \rightarrow Acetale



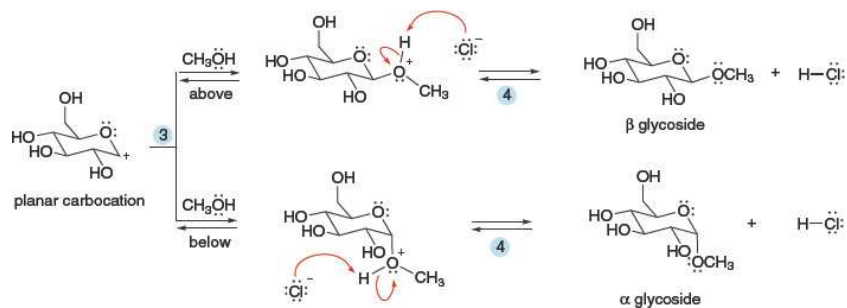
I glicosidi sono acetali con un gruppo RO- legato al carbonio anomero

Formazione dei glicosidi - Meccanismo

1-2 La protonazione dell'OH emiacetale seguita dalla perdita di H₂O forma un carbocatione stabilizzato per risonanza.



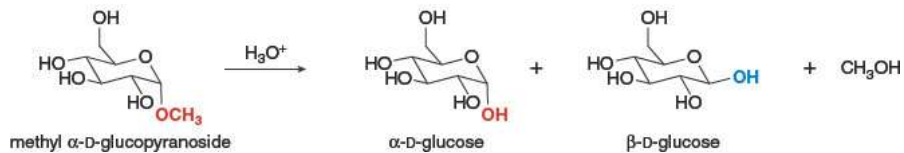
3-4 L'attacco nucleofilo di CH₃OH si verifica da entrambi le facce del carbocatione planare per produrre i glicosidi α e β



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

17

Glicosidi - idrolisi



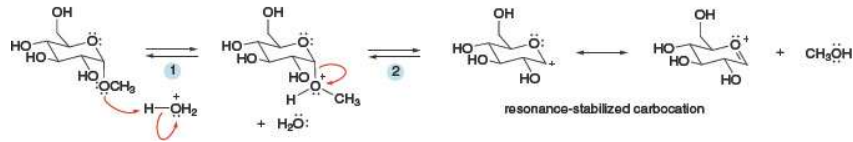
Meccanismo inverso alla reazione di formazione dell'acetale

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

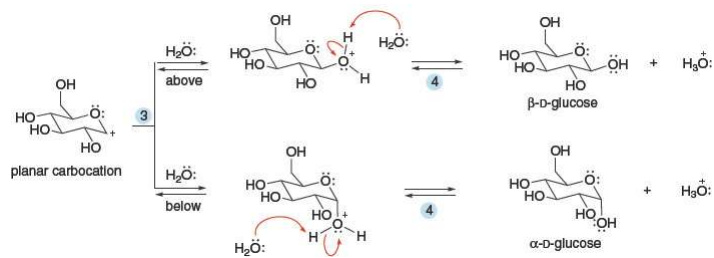
18

Idrolisi di glicosidi - Meccanismo

1-2 La perdita di MeOH porta alla formazione del carbocatione stabilizzato per risonanza.



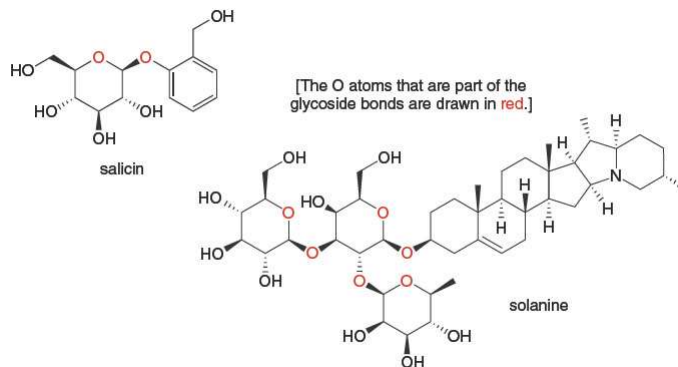
3-4 L'attacco nucleofilo di H₂O ad entrambi le facce del carbocatione planare produce gli emiacetali α e β



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

19

Glicosidi in Natura

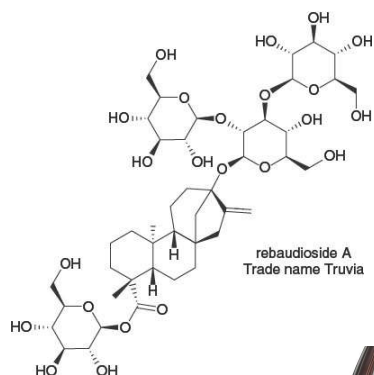


Le bacche della pianta della belladonna nera (*Solanum nigrum*) sono una fonte del velenoso alcaloide solanina

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

20

Glicosidi in Natura



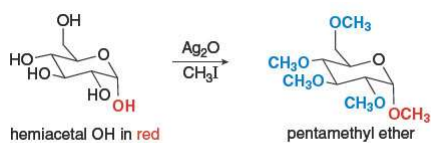
Il **Rebaudioside A**, un glicoside naturale circa 400 volte più dolce dello zucchero da tavola, si ottiene dalle foglie della pianta di **stevia**, un arbusto originario dell'America centrale e meridionale

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

21

Reattività dei monosaccaridi

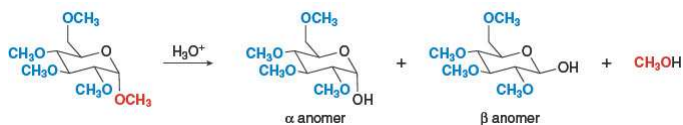
Permetilazione: base + agente alchilante



Eteri + acetale

- The acetal OCH₃ group is in red.
- Ether OCH₃ groups are in blue.

Dealchilazione selettiva: OH anomero

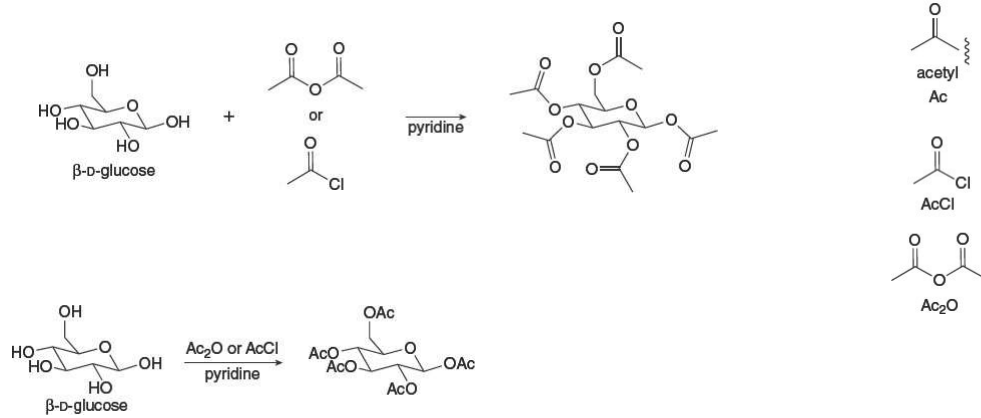


2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

22

Reattività dei monosaccaridi

Per-acetalizzazione: agenti acilanti: cloruri acidi/anidridi

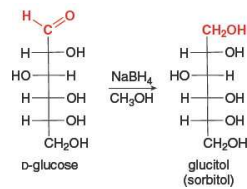


23

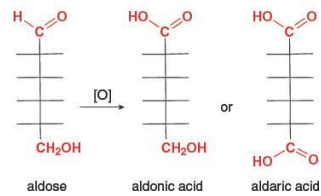
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Reattività dei monosaccaridi ossidazione/riduzione

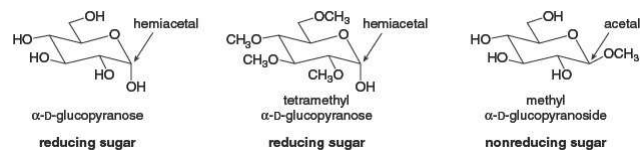
Riduzione aldeide – alcol primario (alditolo)



Ossidazione aldeide e/o alcol primario



Gli zuccheri che possono essere ossidati con i reagenti di Tollens, Benedict o Fehling sono chiamati zuccheri riducenti

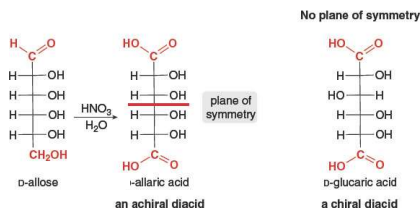
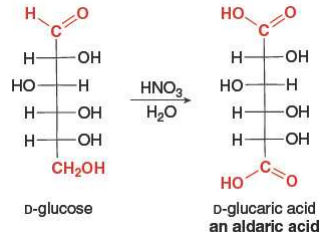
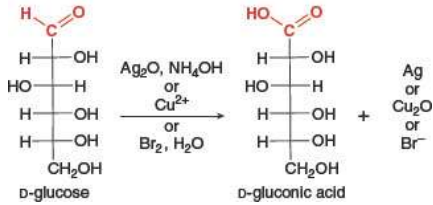


24

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Reattività dei monosaccaridi ossidazione

Gli zuccheri che possono essere ossidati con i reagenti di Tollens, Benedict o Fehling sono chiamati zuccheri riducenti



Con la riduzione o ossidazione a diacido si ottengono dei diastereoisomeri achirali (meso)

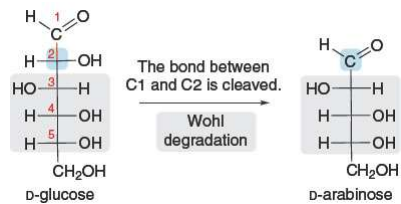
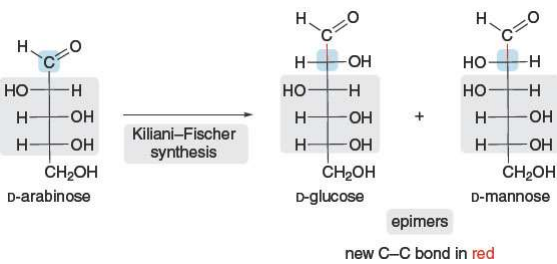
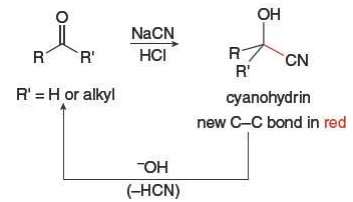
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

25

Zuccheri: reattività al carbonile

Degradazione di Wohl (accorciamento della catena di un atomo di carbonio)
Sintesi di Kiliani-Fischer (allungamento di un atomo di carbonio)

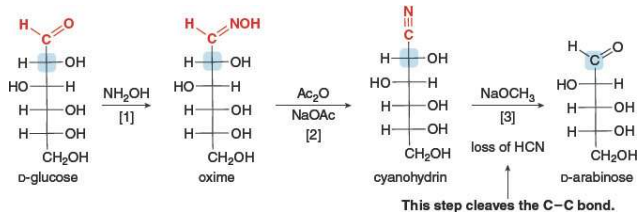
Entrambe le reazioni coinvolgono cianidrine come intermedi



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

26

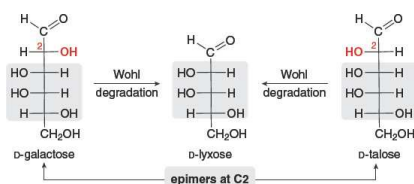
Degradazione di Wohl



[1] D-glucosio con idrossilammina (NH_2OH) forma un'ossima per attacco nucleofilo. Reazione analoga alla formazione di immine

[2] La disidratazione dell'ossima in un nitrile avviene con anidride acetica (Ac_2O) e acetato di sodio (NaOAc). Si ottiene una cianidrina

[3] Il trattamento della cianidrina con base provoca la perdita di HCN per formare l'aldeide con un carbonio in meno

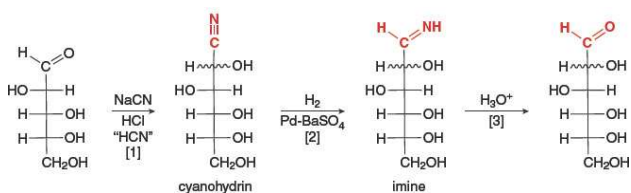
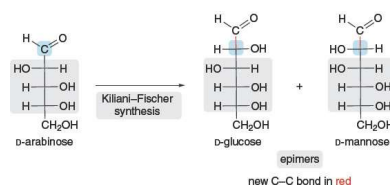


Epimeri al C2 portano allo stesso prodotto

27

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Reazione di Kiliani - Fischer



[1] Formazione della cianidrina e generazione di un nuovo stereocentro. Si generano 2 diastereoisomeri (epimeri)

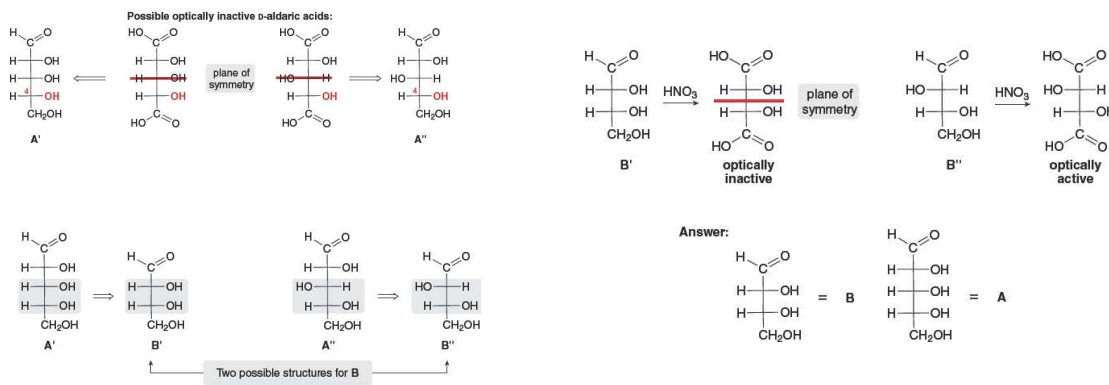
[2] Riduzione del nitrile con H_2 e Pd-BaSO_4 , un catalizzatore di Pd avvelenato, forma un'immina

[3] Idrolisi dell'immina porta all'aldeide con un atomo in più rispetto al composto di partenza

28

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Esercizio: Un D-aldopentoso **A** viene ossidato in un acido aldarico achirale con HNO_3 . **A** è formato dalla sintesi di Kiliani-Fischer di un D-aldotetrosio **B**, che è anche ossidato ad un acido aldarico otticamente inattivo con HNO_3 . Quali sono le strutture di **A** e **B**?

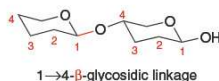


Esercizio. Un D-aldoesosio **A** è formato da un aldopentoso **B** dalla sintesi Kiliani-Fischer. La riduzione di **A** con NaBH_4 forma un alditolo otticamente inattivo. L'ossidazione di **B** forma un acido aldarico otticamente attivo. Quali sono le strutture di **A** e **B**?

29

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

I disaccaridi contengono due monosaccaridi uniti tra loro da un legame glicosidico



[1] Due anelli monosaccaridici possono essere a cinque o sei membri, ma gli anelli a sei sono molto più comuni. I due anelli sono collegati da un atomo di O che fa parte di un acetale, chiamato legame glicosidico, che può essere orientato α o β .

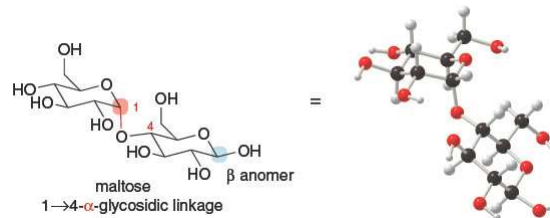
[2] Il glicoside è formato dal carbonio anomero di un monosaccaride e da qualsiasi gruppo OH sull'altro monosaccaride. Tutti i disaccaridi hanno un acetale, insieme a un emiacetale o un altro acetale.

[3] Con gli anelli piranosici, gli atomi di carbonio in ogni anello sono numerati a partire dal carbonio anomero. I disaccaridi più comuni contengono due monosaccaridi in cui il carbonio emiacetale di un anello (C1) è unito a C4 dell'altro anello.

30

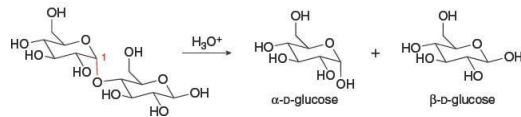
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Maltosio



Il maltosio, un disaccaride formato dall'idrolisi dell'amido, si trova nei chicchi germinati, per esempio nell'orzo. Il maltosio contiene due unità di glucosio unite insieme da un legame 1 → 4- α -glicoside. Il maltosio contiene un carbonio acetale (in rosso) e un carbonio emiacetale (in blu).

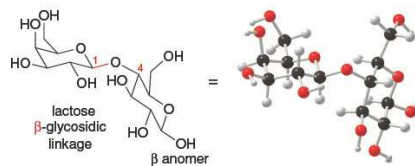
Il maltosio prende il nome dal malto, il liquido ottenuto dall'orzo e da altri cereali.



31

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Lattosio



Il lattosio è il principale disaccaride presente nel latte umano e bovino. A differenza di molti mono e disaccaridi, il lattosio non è particolarmente dolce. Il lattosio è costituito da un'unità di galattosio e una di glucosio, unite da un legame 1 → 4- β -glicoside dal carbonio anomero del galattosio al C4 del glucosio.

Come il maltosio, anche il lattosio contiene un emiacetale, quindi esiste come una miscela di α e β anomeri. Viene disegnato l'anomero β . Il lattosio subisce mutarotazione e reagisce con agenti ossidanti, rendendolo uno zucchero riducente.

Il lattosio viene digerito nel corpo scindendo prima il legame 1 → 4- β -glicoside usando l'enzima lattasi. Molti individui, principalmente di origine asiatica e africana, mancano di quantità adeguate di lattasi, quindi non sono in grado di digerire e assorbire il lattosio. Questa condizione, intolleranza al lattosio, è associata a crampi addominali e diarrea ricorrente quando vengono ingeriti latte e latticini

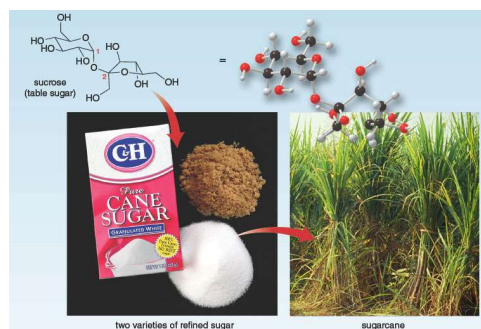


32

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Saccarosio

Il saccarosio, il disaccaride presente nella canna e barbabietola da zucchero e utilizzato come zucchero da tavola è il disaccaride più comune in natura. Contiene un'unità di glucosio e un'unità di fruttosio

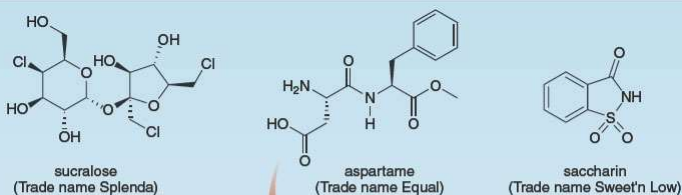


La struttura del saccarosio è diversa dal maltosio e dal lattosio.

[1] contiene un anello a sei membri (glucosio) e un anello a cinque membri (fruttosio),
[2] L'anello di glucosio a sei membri è unito da un legame α -glicosidico a C2 di un anello fruttofuranosio. La numerazione in un fruttofuranosio è diversa dalla numerazione in un anello piranosio. Il carbonio anomero è ora designato come C2, quindi i carboni anomeric degli anelli di glucosio e fruttosio sono entrambi usati per formare il legame glicosidico.

Di conseguenza, il saccarosio contiene due acetal ma nessun emiacetale. Il saccarosio, quindi, è uno zucchero non riducente e non subisce mutarotazioni

Dolcificanti artificiali

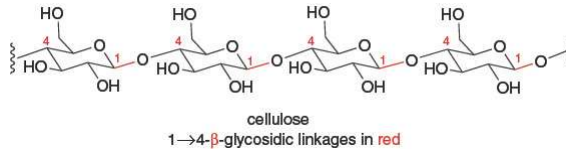


The sweetness of these three artificial sweeteners was discovered accidentally. The sweetness of sucralose was discovered in 1976 when a chemist misunderstood his superior, and so he *tasted* rather than *tested* his compound. Aspartame was discovered in 1965 when a chemist licked his dirty fingers in the lab and tasted its sweetness. Saccharin, the oldest known artificial sweetener, was discovered in 1879 by a chemist who failed to wash his hands after working in the lab. Saccharin was not used extensively until sugar shortages occurred during World War I. Although there were concerns in the 1970s that saccharin causes cancer, there is no proven link between cancer occurrence and saccharin intake at normal levels.

Polisaccaridi

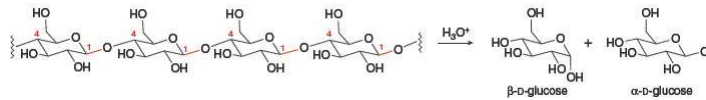
I polisaccaridi contengono tre o più unità di monosaccaridi unite insieme. I tre polisaccaridi prevalenti in natura sono la cellulosa, l'amido e il glicogeno, ciascuno dei quali consiste in unità di glucosio ripetute unite da diversi legami glicosidici.

Cellulosa



La cellulosa si trova nelle pareti cellulari di quasi tutte le piante, dove dona sostegno e rigidità al legno e ai fusti delle piante. Il cotone è essenzialmente pura cellulosa

La cellulosa è un polimero non ramificato composto da unità di glucosio ripetute unite in un legame 1 → 4-β-glicosidico. Il legame β-glicosidico forma lunghe catene lineari di molecole di cellulosa che si impilano in fogli, creando una vasta matrice tridimensionale. Forma una rete di legami idrogeno intermolecolari tra le catene e i fogli, per cui ha pochi gruppi OH sulla superficie disponibili per formare legami idrogeno con l'acqua. Per cui questo composto molto polare è insolubile in acqua. L'idrolisi consente di ottenere D-Glucosio

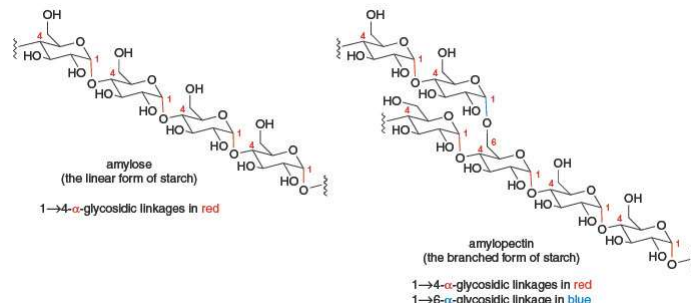


2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

35

Amido

L'amido è il principale carboidrato che si trova nei semi e nelle radici delle piante. Mais, riso, grano e patate sono cibi comuni che contengono una grande quantità di amido.



L'amido è un polimero composto da unità di glucosio ripetute unite in legami α-glicosidici.

Sia l'amido che la cellulosa sono polimeri del glucosio, ma l'amido contiene legami α glicosidici, mentre la cellulosa contiene legami β glicosidici. Le due forme comuni di amido sono l'**amilosio** e l'**amilopectina**

L'**amilosio**, che comprende circa il 20% delle molecole di amido, ha uno scheletro non ramificato di molecole di glucosio con legami 1 → 4-α-glicoside. A causa di questo collegamento, una catena di amilosio adotta una disposizione elicoidale, una forma tridimensionale molto diversa dalle catene lineari della cellulosa

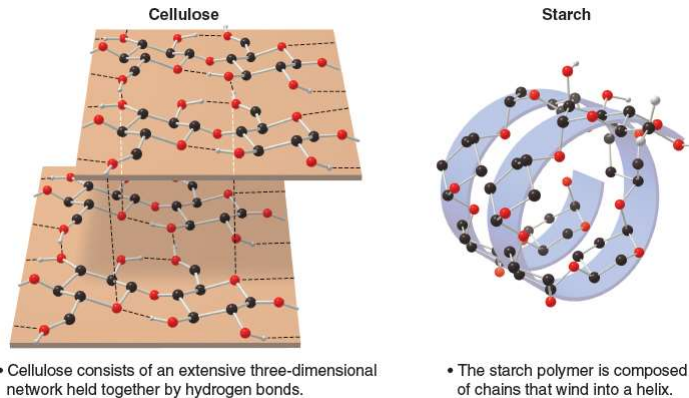
L'**amilopectina**, che comprende circa l'80% delle molecole di amido, è anch'essa costituita da uno scheletro di unità di glucosio unite in legami α-glicosidici, ma contiene anche notevoli ramificazioni lungo la catena. I legami lineari dell'amilopectina sono formati da legami 1 → 4-α-glicosidici, simili all'amilosio. I rami sono legati alla catena con legami 1 → 6-α-glicosidici

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

36

Sia l'amilosio che l'amilopectina sono solubili in acqua e vengono idrolizzati in glucosio con la scissione dei legami glicosidici. L'apparato digerente umano ha gli enzimi α -glucosidasi necessari per catalizzare questo processo.

Il pane e la pasta a base di farina di grano, riso e tortillas di mais sono tutte fonti di amido facilmente digeribili

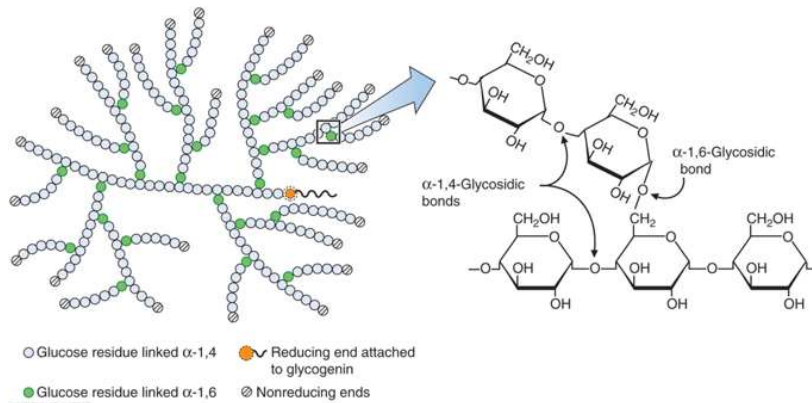


2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

37

Glicogeno

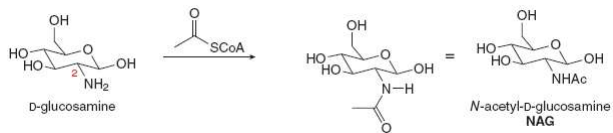
Il glicogeno è la forma principale in cui i polisaccaridi sono immagazzinati negli animali. Il glicogeno, un polimero del glucosio contenente legami α -glicosidici, ha una struttura ramificata simile all'amilopectina, ma la ramificazione è molto più estesa. Viene immagazzinato principalmente nei muscoli e nel fegato



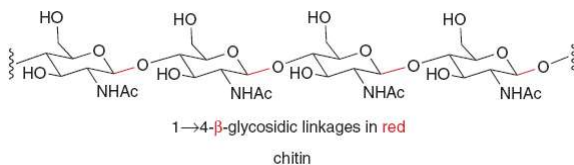
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

38

Ammino zuccheri



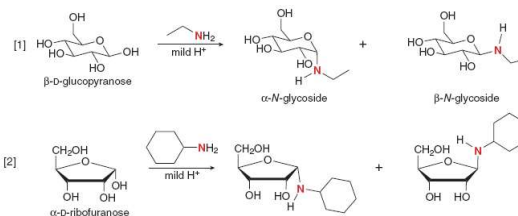
L'acetilazione della glucosamina con acetyl CoA forma **N-acetil-D-glucosamina**, abbreviata in **NAG**. La chitina, il secondo polimero carboidrato più abbondante, è un polisaccaride formato da unità **NAG** unite insieme in legami 1 → 4-β-glicosidici. La **chitina** ha una struttura identica alla cellulosa, tranne per il fatto che ogni gruppo OH in C2 è ora sostituito da NHCOCH_3 . Gli esoscheletri di aragoste, granchi e gamberi sono composti da chitina. Come quelle della cellulosa, le catene di chitina sono tenute insieme da una vasta rete di legami idrogeno, formando fogli insolubili in acqua



La rigidità del guscio di un granchio e dei crustacei in generale è dovuta alla chitina.

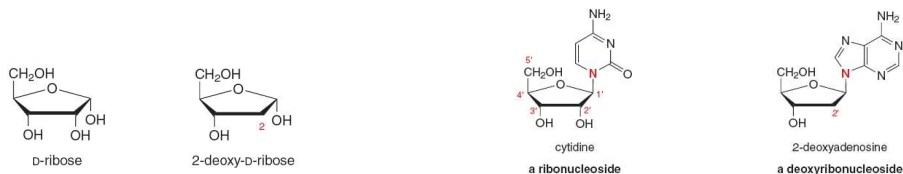
N-Glicosidi

Gli *N*-glicosidi si formano per reazioni tra un monosaccaride e un'ammina in acido
Gli *N*-glicosidi di due zuccheri, D-ribosio e 2-deossi-D-ribosio, formano i mattoni rispettivamente di RNA e DNA

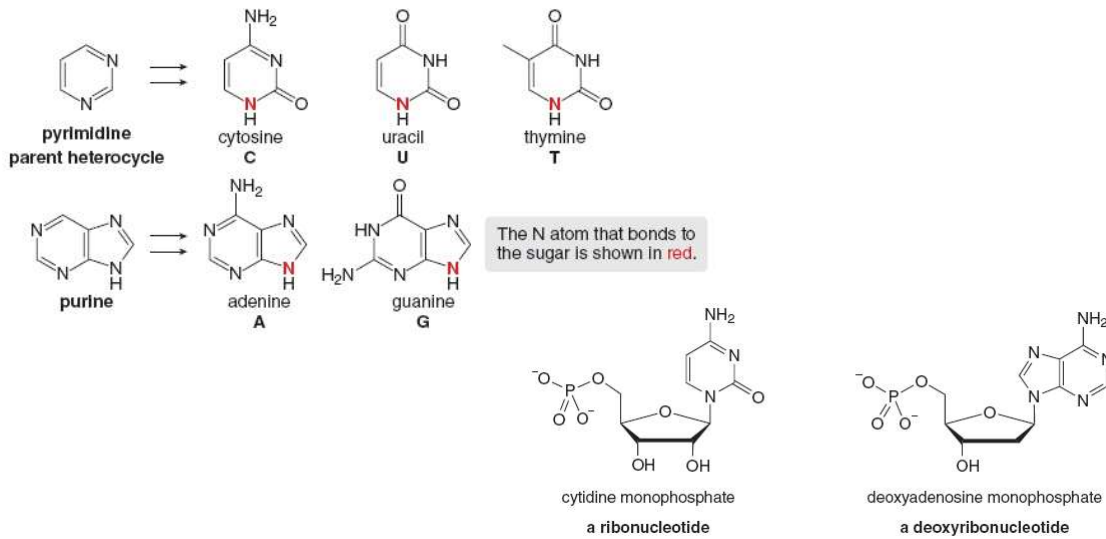


La reazione del D-ribosio con alcuni eterocicli amminici forma *N*-glicosidi chiamati **ribonucleosidi**.

La stessa reazione del 2-deossi-D-ribosio forma **desossiribonucleosidi**



Ogni nucleoside ha due parti, uno zucchero e una base, unite insieme da un legame β N-glicosidico.

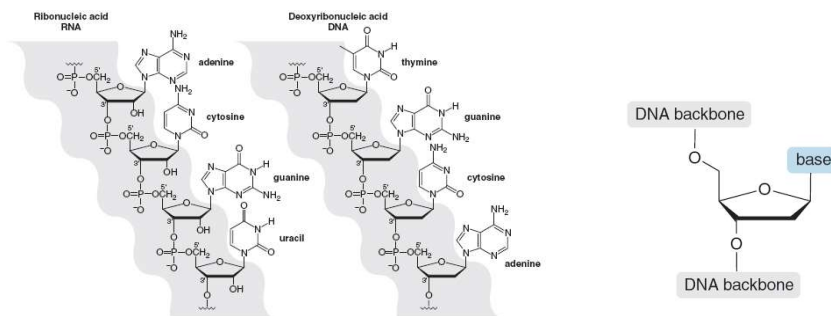


2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

41

I ribonucleotidi sono i mattoni del polimero acido ribonucleico, o **RNA**, le molecole messaggere che convertono le informazioni genetiche in proteine.

I desossiribonucleotidi sono i mattoni del polimero acido desossiribonucleico, o **DNA**, le molecole responsabili della conservazione di tutte le informazioni genetiche.



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

42

