

# CARBOIDRATI

Argomenti trattati:

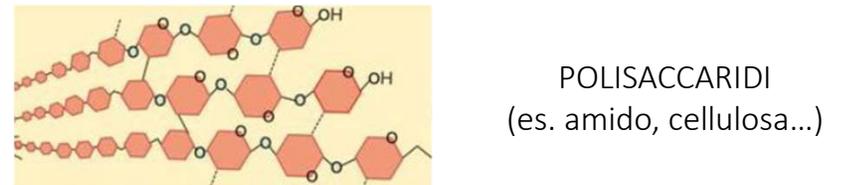
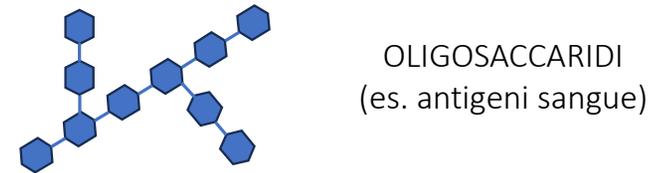
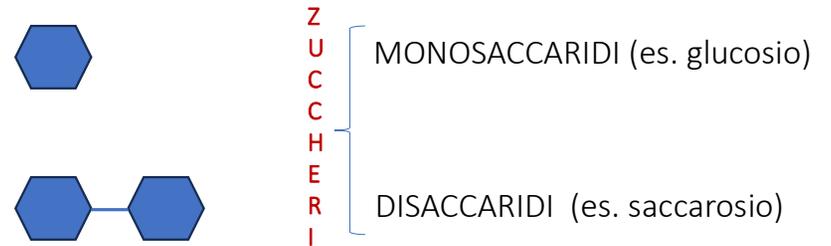
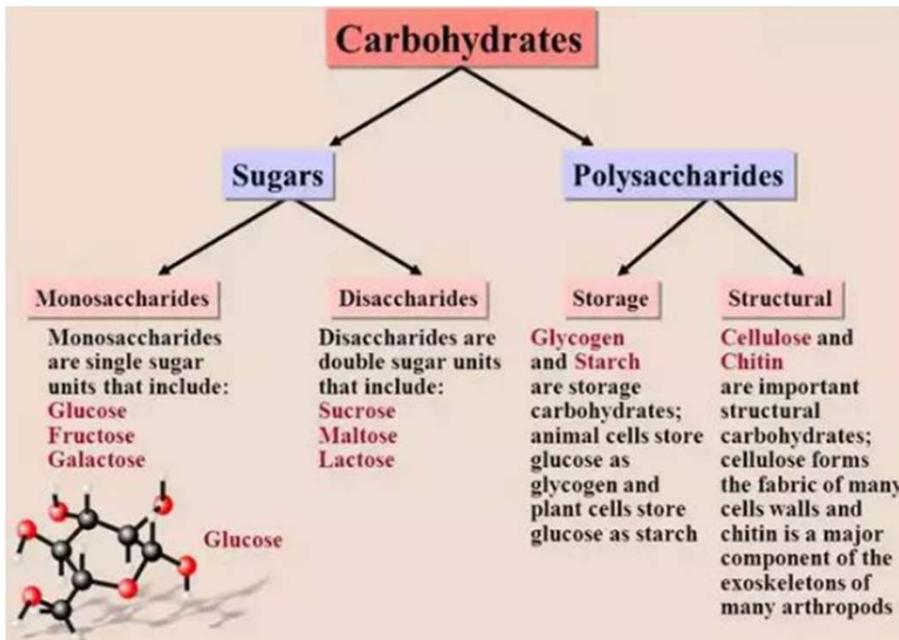
Classificazione dei carboidrati. Descrittori D e L. La configurazione degli aldosi e dei chetosi. Le reazioni dei monosaccaridi in soluzioni basiche.

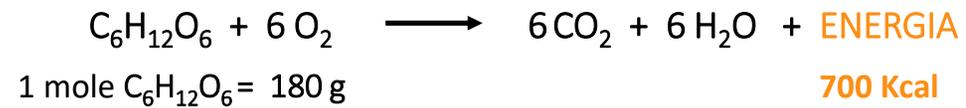
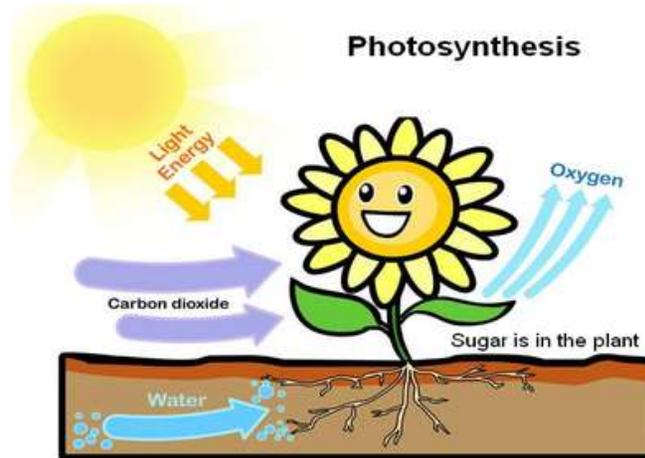
I monosaccaridi formano emiacetali ciclici (proiezioni di Haworth).

Il glucosio. Formazione di glicosidi. I disaccaridi. Cenni sui polisaccaridi.

Bruice: capitolo 16 (paragrafi 1-10)

CARBOIDRATI: idrati di carbonio  $[C(H_2O)]_n$



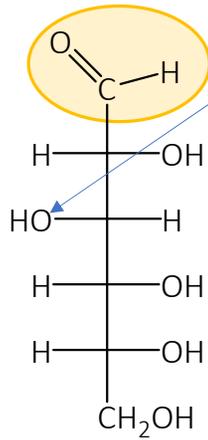


# MONOSACCARIDI

Molecole polifunzionali  
(polidrossialdeidi o polidrossichetoni)

ALD-OSI

aldeide



GLUCOSIO  
 $C_6H_{12}O_6$

ALDO-ES-OSO

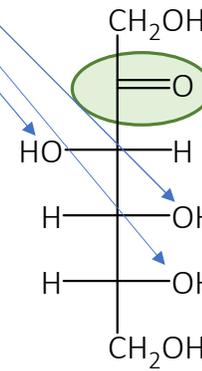
Ogni C  $sp^3$  porta un gruppo OH

## CLASSIFICAZIONE

- Suffisso **OSO/OSIO** caratteristico dei monosaccaridi
- Prefisso **ALD/CHET** indica il tipo di carbonile presente
- **Numero greco** indica il numero di atomi di C del monosaccaride

CHET-OSI

chetone



FRUTTOSIO  
 $C_6H_{12}O_6$

CHETO-ES-OSO

## Una molecola di aldoso presenta centri chirali?

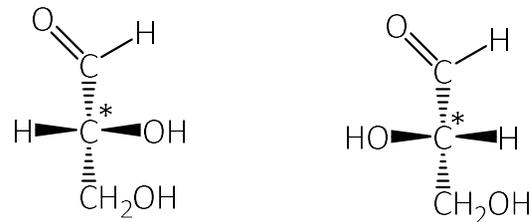
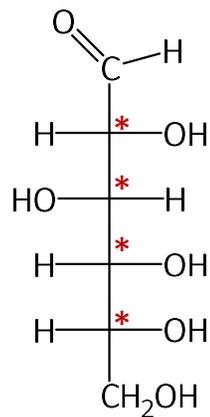
4 centri chirali

$$2^4 = 16 \text{ stereoisomeri}$$

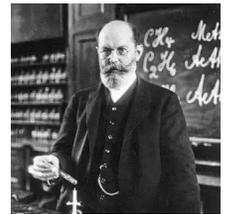
Ogni stereoisomero identifica uno zucchero diverso

Per indicare la configurazione di un centro chirale negli zuccheri si utilizza la convenzione L/D

Prende come riferimento la **gliceraldeide**

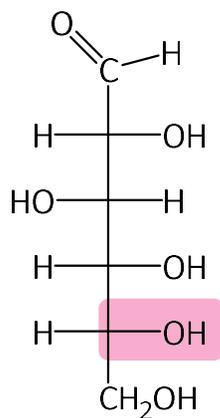


2 ENANTIOMERI



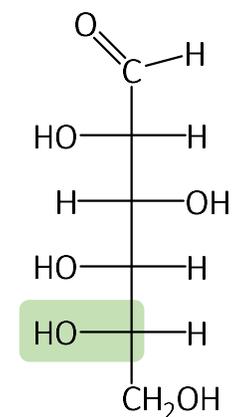
*Emil Fisher*

## SERIE STERICA DEI MONOSACCARIDI



Zuccheri che presentano gruppo  $\text{-OH}$  sul C più lontano dal  $\text{C=O}$  a **destra** appartengono alla serie sterica **D**

Se il gruppo  $\text{-OH}$  del C più lontano dal  $\text{C=O}$  è a **sinistra**, lo zucchero appartiene alla serie sterica **L**



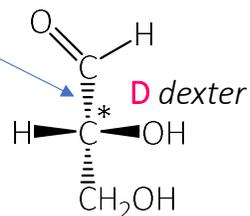
Nella famiglia degli aldosesi 8 zuccheri appartengono alla serie sterica D e 8 alla L.  
La **maggior parte di zuccheri naturali** appartiene alla **serie sterica D**.

## CONVENZIONE L/D

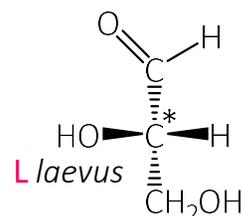
Gliceraldeide: 1 centro chirale  
2 enantiomeri  $[\alpha]_D = \pm 13,5^\circ$

Legami che si proiettano dietro al piano  
(lontano dall'osservatore)

Legami che si proiettano fuori dal piano  
(verso l'osservatore)

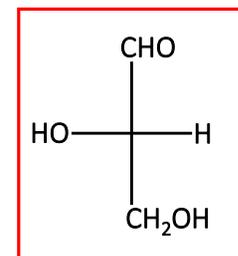
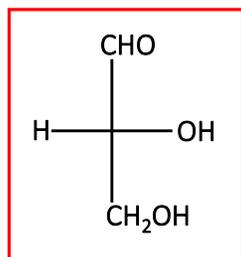


-OH a **destra**  
D-gliceraldeide



-OH a **sinistra**  
L-gliceraldeide

Proiezioni di Fisher  
(1891)

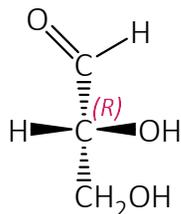


Fisher assegnò **ARBITRARIAMENTE**:

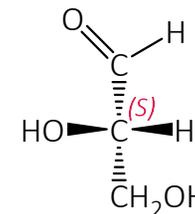
Enantiomero con **potere ottico rotatorio (+)** alla **D-GLICERALDEIDE**

Enantiomero con **potere ottico rotatorio (-)** alla **L-GLICERALDEIDE**

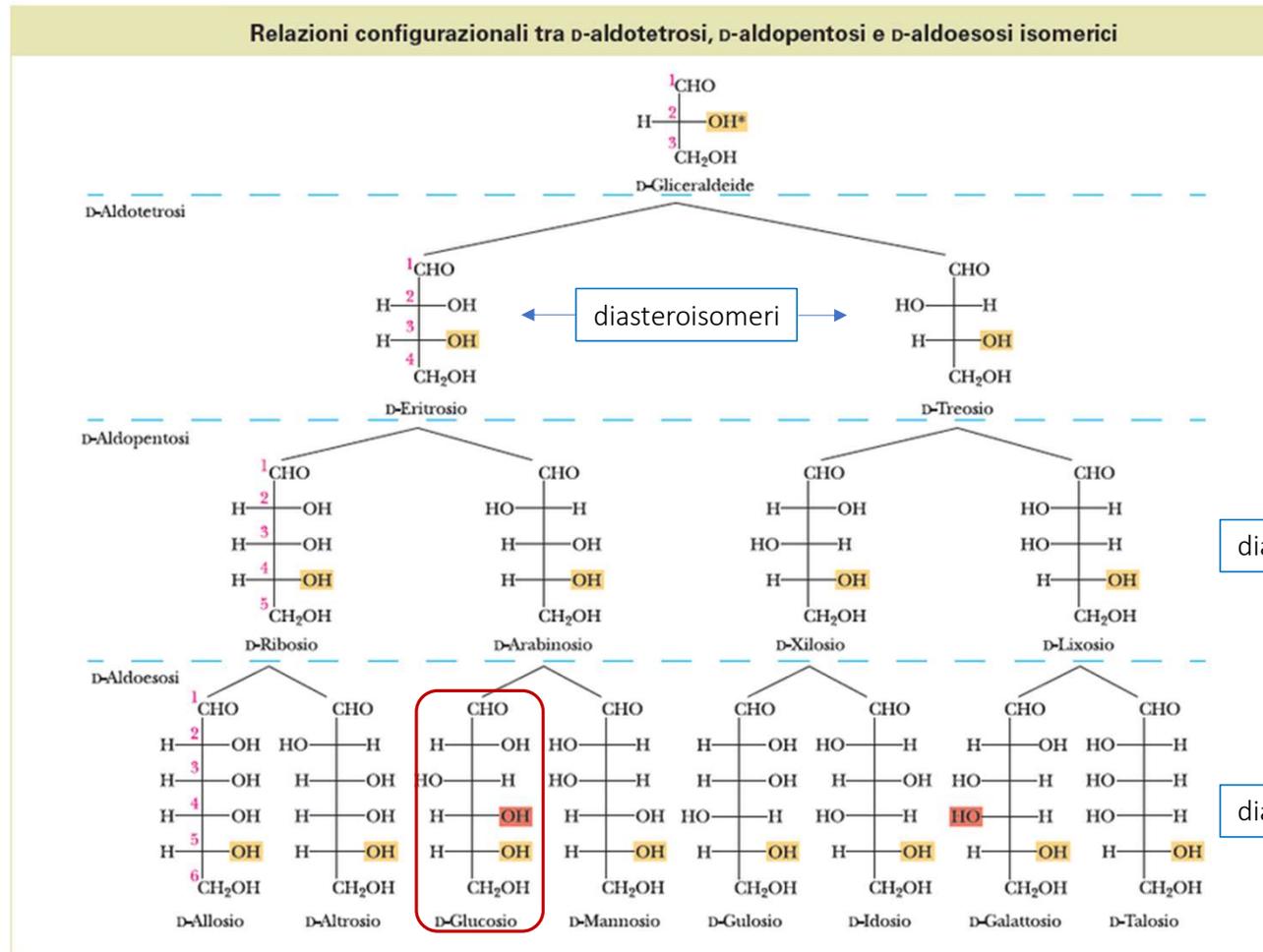
Nel 1950 con la risoluzione delle strutture ai raggi X si è confermato che la configurazione della D-gliceraldeide corrispondeva effettivamente all'assegnazione di Fisher



Secondo la convenzione R/S la **D-gliceraldeide**  
è l'enantiomero con configurazione **R**



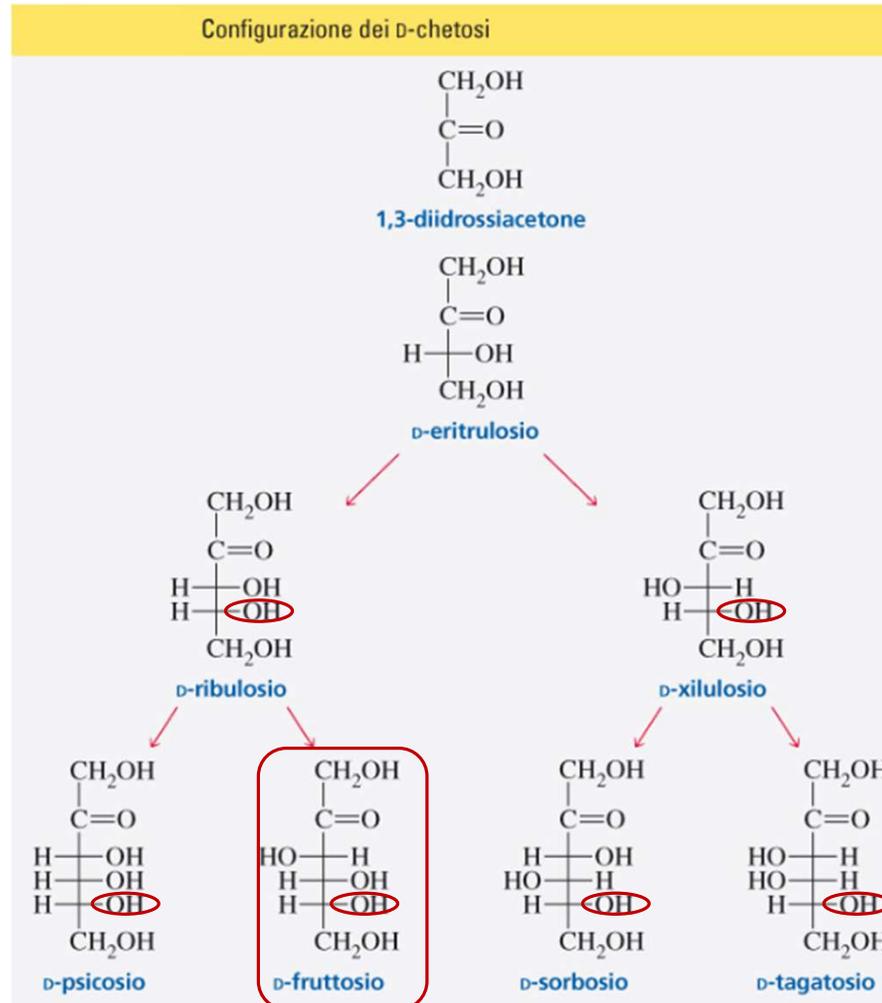
## ALDOSI serie sterica D



**EPIMERI**  
 due diastereoisomeri che si differenziano per la configurazione di uno solo dei carboni chirali

glucosio e mannosio o galattosio sono **EPIMERI**

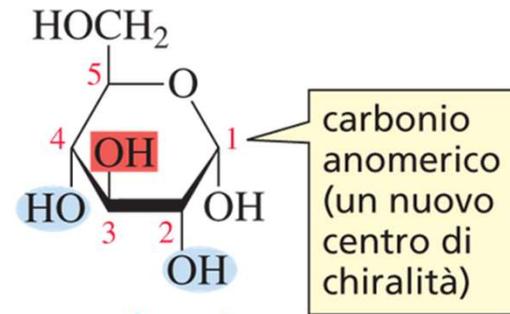
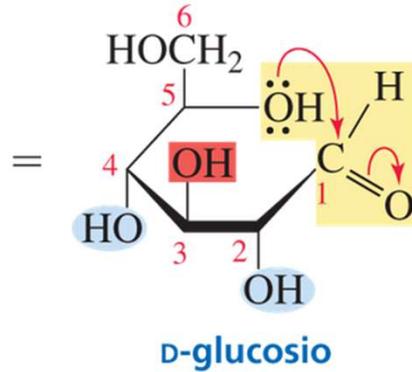
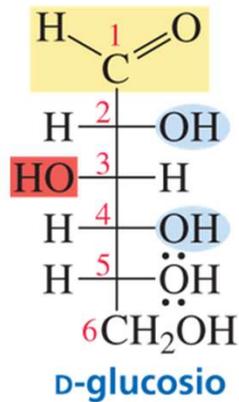
## CHETOSI serie sterica D



Il centro chirale che individua la serie sterica è **sempre il più lontano dal C=O**

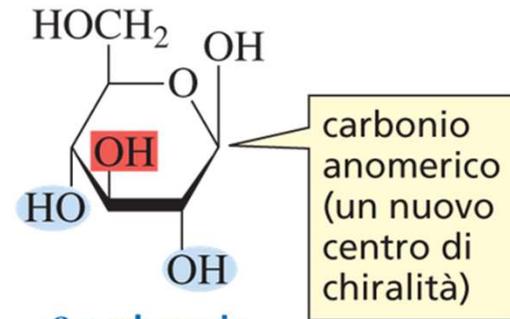
## FORMAZIONE DI EMIACETALI CICLICI negli ALDOESOSI

Il gruppo alcolico secondario legato al C-5 del D-glucosio reagisce con il gruppo aldeidico formando **due emiacetali ciclici** (stabili)



carbonio anomero (un nuovo centro di chiralità)

α-D-Glucosio e β-D-glucosio sono **ANOMERI**

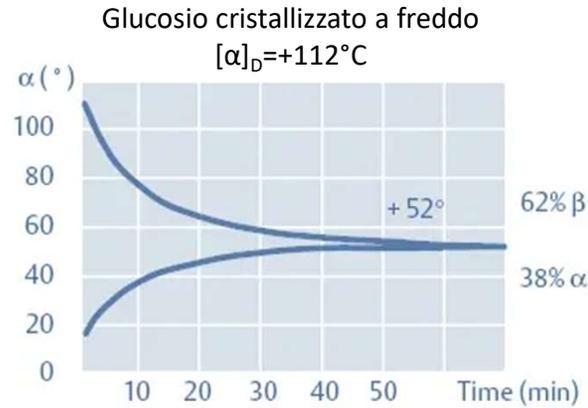


carbonio anomero (un nuovo centro di chiralità)

I gruppi **a destra** nella proiezione di Fischer vengono rappresentati **sotto** il piano del ciclo nella proiezione di Haworth

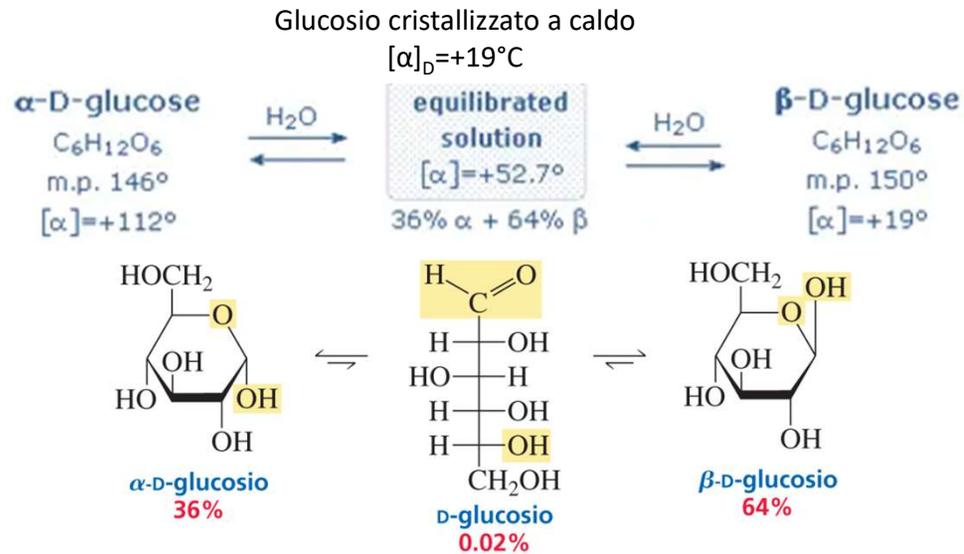
I gruppi **a sinistra** nella proiezione di Fischer vengono rappresentati **sopra** il piano del ciclo nella proiezione di Haworth

Una soluzione di zucchero in acqua varia il suo potere rotatorio:  
il fenomeno della MUTAROTAZIONE



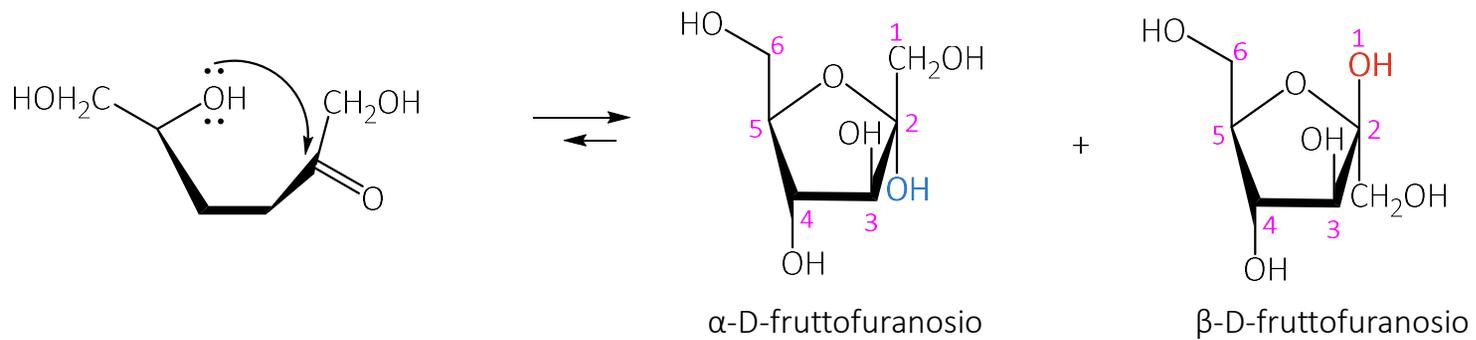
La variazione della rotazione ottica fino al raggiungimento dell'equilibrio è chiamata MUTAROTAZIONE

Il cambiamento di rotazione è dovuto all'equilibrio che si instaura in soluzione acquosa tra le forme emiacetaliche  $\alpha$  e  $\beta$  e quella lineare



## FORMAZIONE DI EMIACETALI CICLICI nei CHETOESOSI

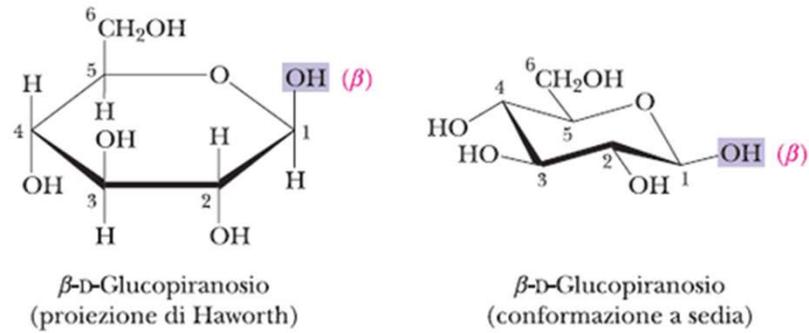
se OH è sopra al piano del ciclo l'emiacetale formato corrisponde al  $\beta$ -D-fruttofuranosio



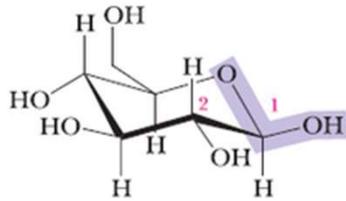
OH si trova sotto al piano del ciclo, il composto è l' $\alpha$ -D-fruttofuranosio

Le strutture cicliche a cinque termini hanno una conformazione pressoché planare e pertanto i furanosi sono ben rappresentati dalle proiezioni di Haworth

L'anello a sei termini (PIRANOSIO) è meglio rappresentato con una **conformazione a sedia** priva di tensioni

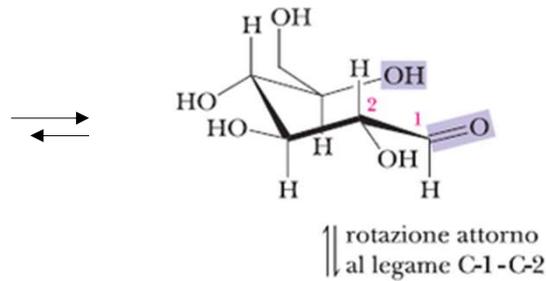


4 OH equatoriali

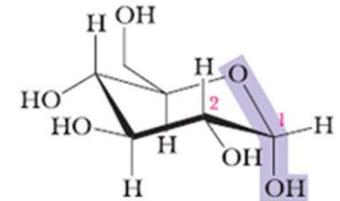
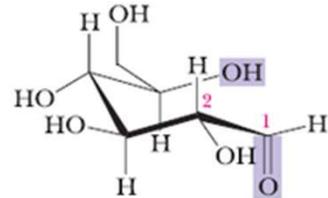


$\beta$ -D-Glucopiranosio  
( $\beta$ -D-glucosio)  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +18.7°

La posizione equatoriale dell'OH sul C1 rende **anomero  $\beta$**  più stabile e quindi prevalente in soluzione



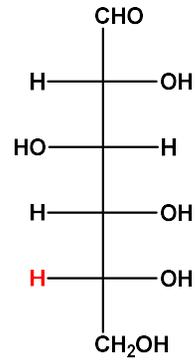
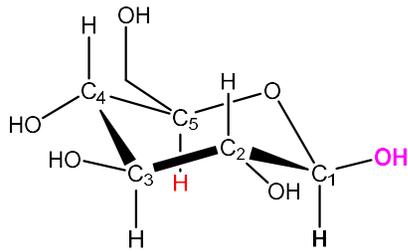
3 OH equatoriali, 1 OH assiale



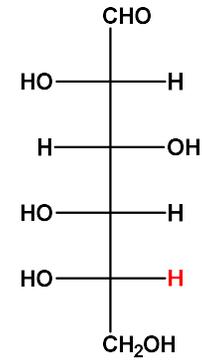
$\alpha$ -D-Glucopiranosio  
( $\alpha$ -D-glucosio)  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +112°

## D-glucosio vs. L-glucosio

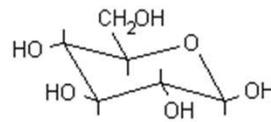
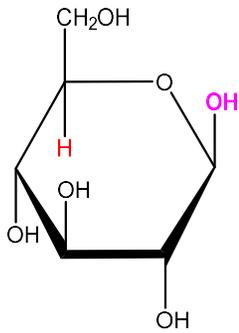
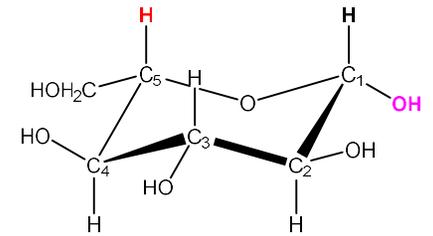
Per convenzione l'ossigeno emiacetalico va disegnato in alto e il carbonio anomero a destra



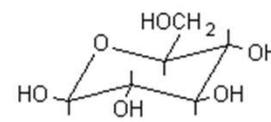
D-glucosio



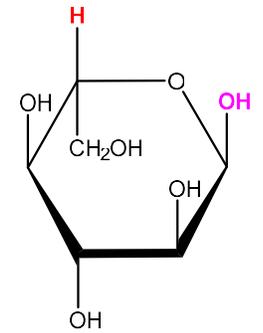
L-glucosio



$\beta$ -D-glucopiranosio



$\beta$ -L-glucopiranosio



$\beta$ -D-glucopiranosio e  $\beta$ -L-glucopiranosio  
sono enantiomeri  
gli anomeri  $\alpha$  e  $\beta$  non sono enantiomeri, ma diastereoisomeri