

CARBOIDRATI E AMMINOACIDI

LEZIONE 3

CARBOIDRATI



INTRODUZIONE

Carboidrati = (poli)idrossialdeidi o (poli)idrossichetoni

Carboidrati semplici: monosaccaridi

Carboidrati complessi: disaccaridi (2), oligosaccaridi (3-10), polisaccaridi (>10)

Nomenclatura:

▶ **n° C: 5 ⇒ pentoso; 6 ⇒ esoso**

(meno comuni: triosi (3C), tetrosi (4C), eptosi (7C))

▶ **poliidrossialdeide: aldoso; poliidrossichetone: chetoso**

STEREOCHIMICA: NOTAZIONE D - L

Proiezione di Fisher:

- ▶ C carbonilico = C 1

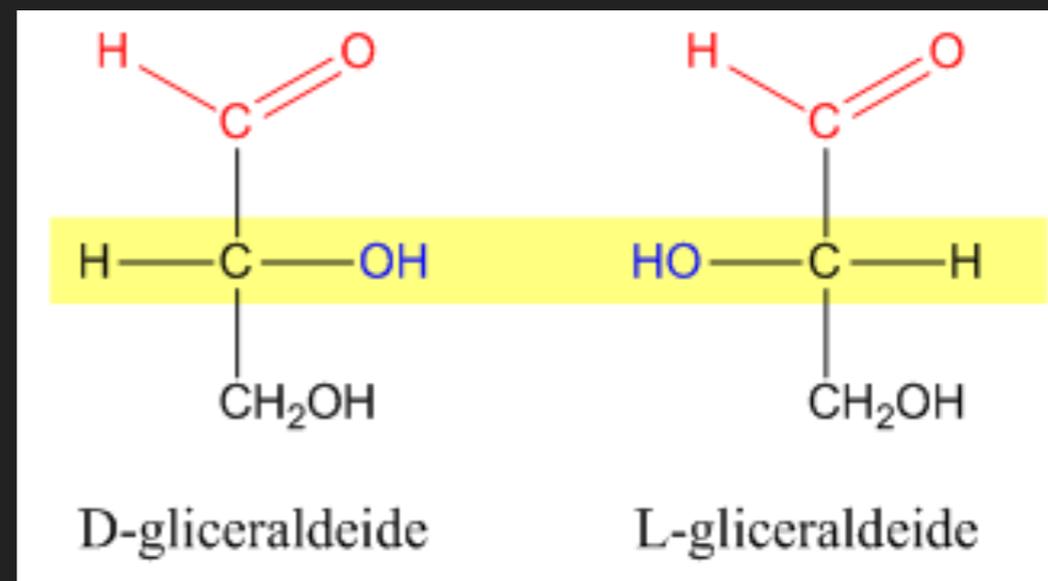
Si sistema il **carbonile** più in **alto** possibile nella proiezione di Fisher.

- ▶ C chirale **più in basso** = C configurazionale

Se **OH** legato al C configurazionale è a **destra** \Rightarrow zucchero **D**

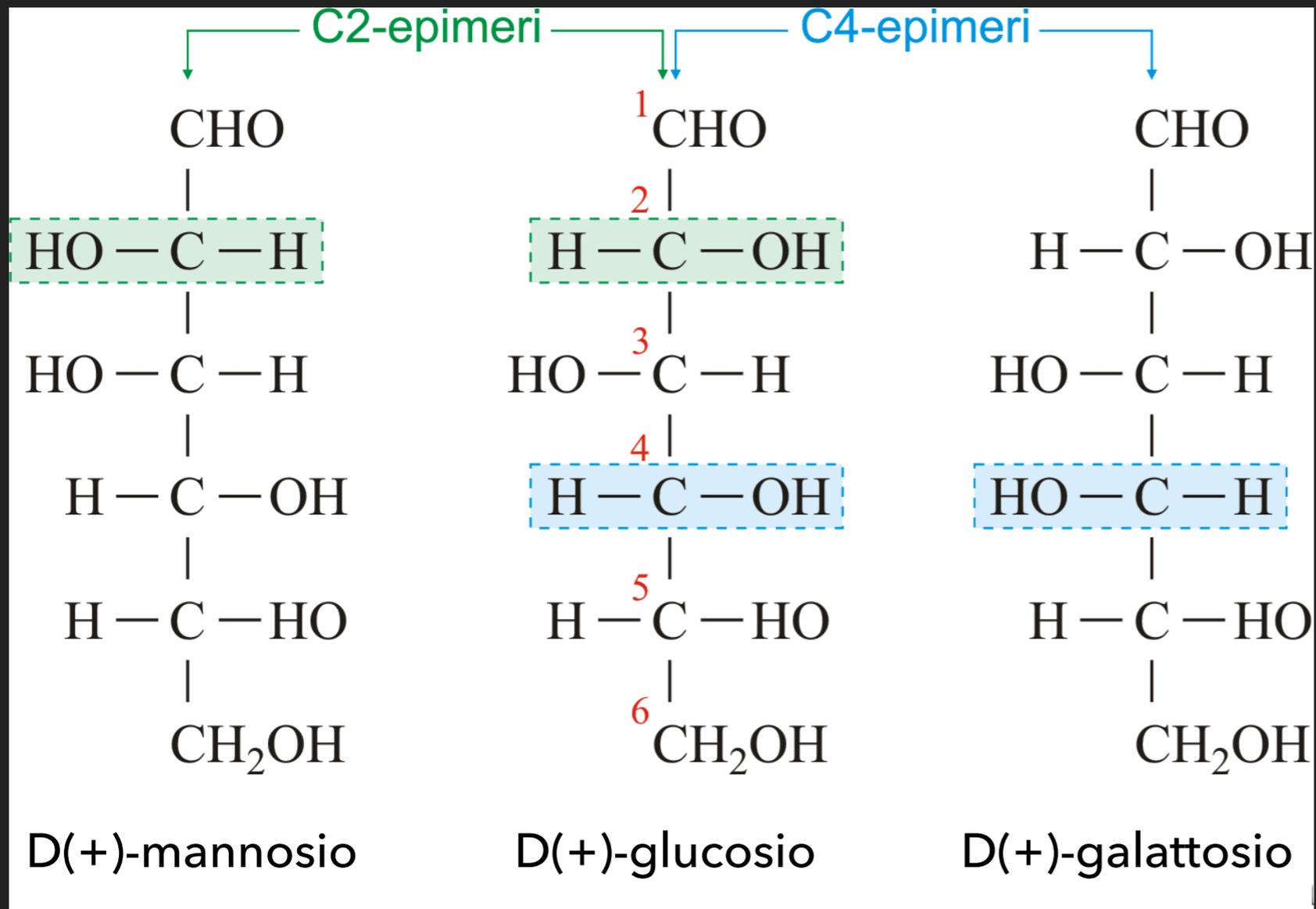
Se **OH** legato al C configurazionale è a **sinistra** \Rightarrow zucchero **L**

Le serie D e L usano come riferimento la gliceraldeide:



STEREOCHIMICA: EPIMERI

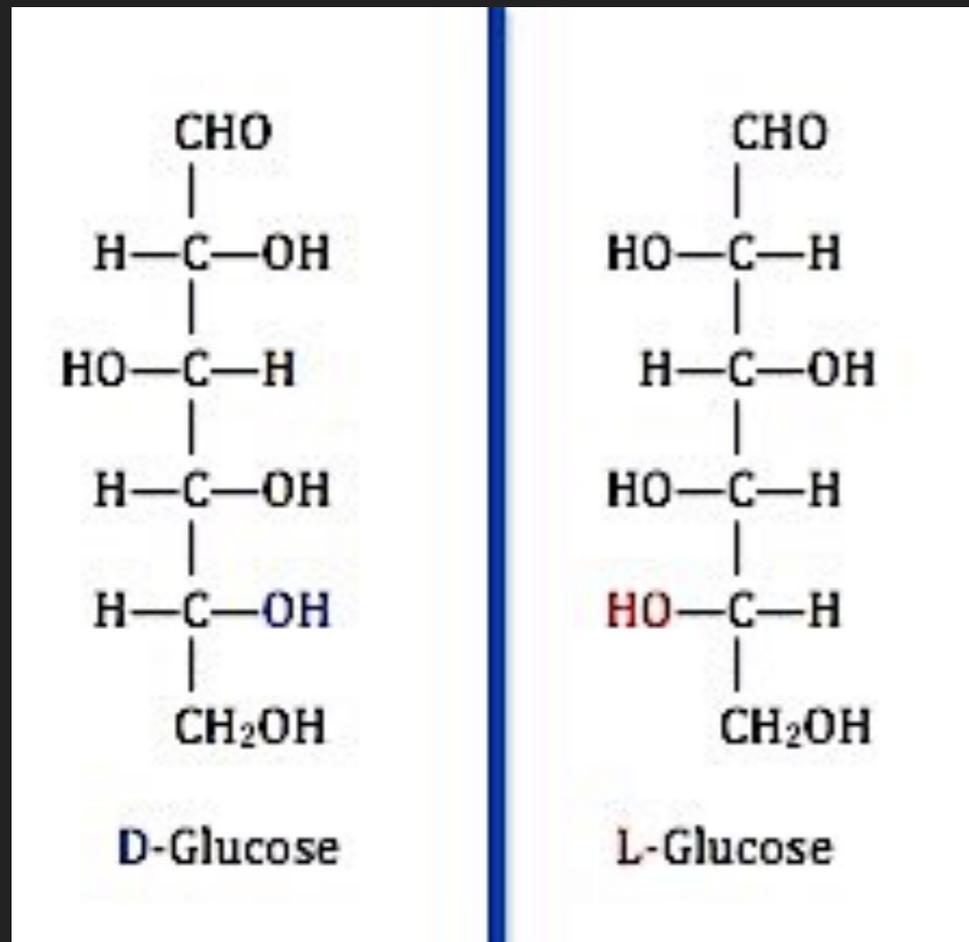
Epimeri = diastereoisomeri che differiscono nella configurazione di 1 solo stereocentro



STEREOCHIMICA: ENANTIOMERI

Enantiomeri = tutti i centri chirali hanno configurazione diversa

Ovviamente due enantiomeri sono di serie D e L diversa.



REAZIONI DEI COMPOSTI CARBONILICI DA TENERE SEMPRE A MENTE!!

- ▶ Riduzione con NaBH_4 (o LiAlH_4):

carbonile + red \rightarrow alcol

- ▶ Riduzione catalitica (con H_2 e Ni)

carbonile + red \rightarrow alcol (ma si riducono anche i $\text{C}=\text{C}$)

- ▶ Amminazione riduttiva

carbonile + ammina 1^{aria} \rightarrow immina $\xrightarrow{\text{H}_2 / \text{Ni}}$ ammina 2^{aria}

- ▶ Riduzione di Clemmensen

carbonile + $\text{ZnHg} + \text{HCl} \rightarrow$ alcano

- ▶ Riduzione di Wolff-Kishner

carbonile + $\text{NH}_2\text{NH}_2 \rightarrow$ idrazone $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ alcano

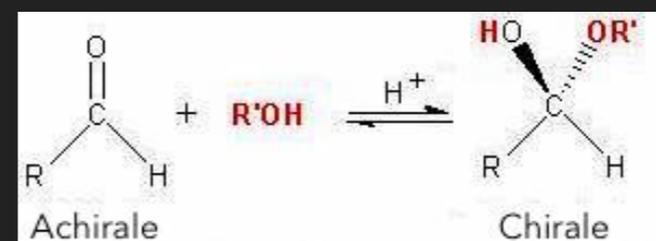
- ▶ Formazione di emiacetali

aldeide + alcol $\xrightarrow{\text{H}^+}$ emiacetale $\xrightarrow[\text{ROH}]{\text{H}^+}$ acetale

STRUTTURA CICLICA DEI MONOSACCARIDI

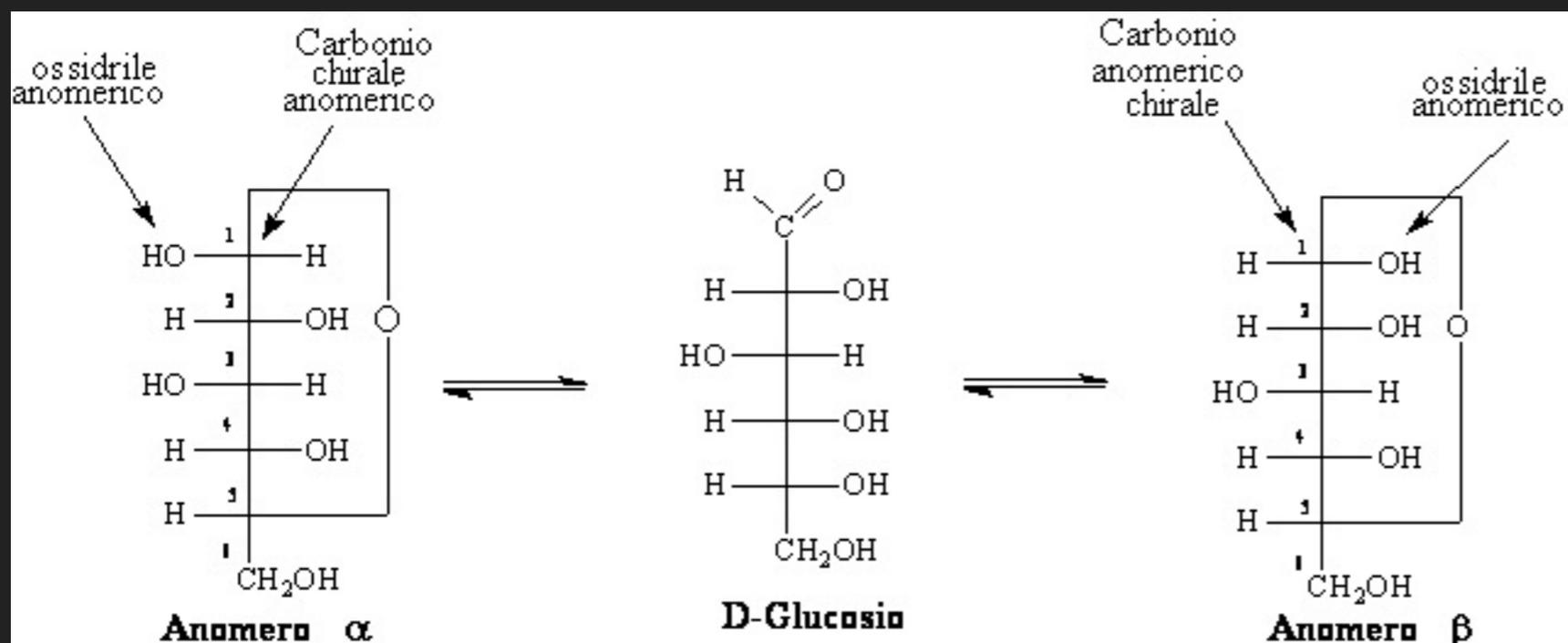
I monosaccaridi possono dare reazione intramolecolare tra gruppo ossidrilico del C5 e il carbonio aldeidico C1 \Rightarrow si ottiene un **emiacetale** ciclico.

La reazione forma un **nuovo centro chirale**:



A seconda della stereochimica del C anomero (ex C aldeidico) si distinguono gli anomeri α e β :

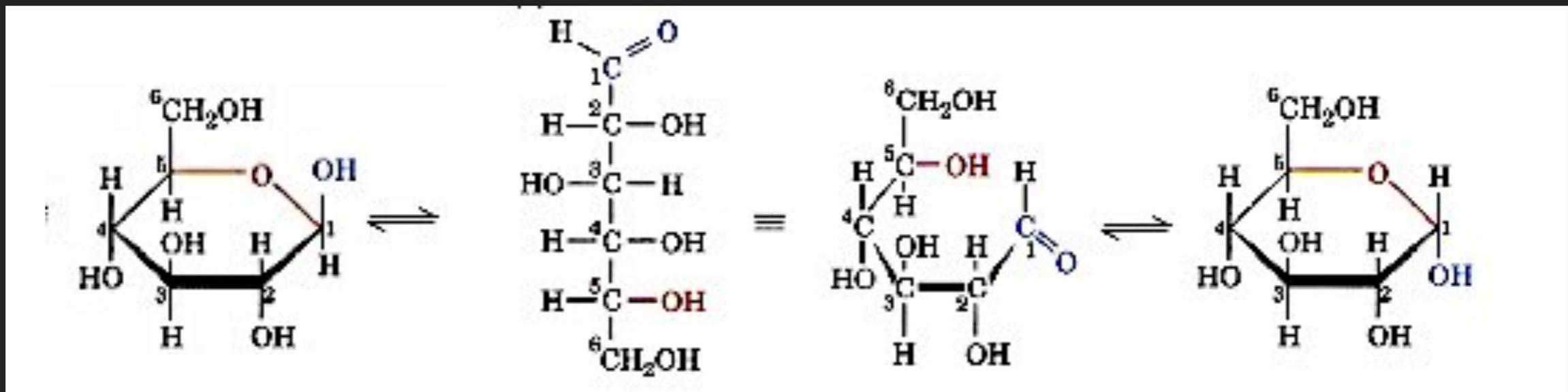
- ▶ OH acetalico e O del carbonio configurazionale dalla stessa parte: anomero α .
- ▶ OH acetalico e O del carbonio configurazionale dalla parte opposta: anomero β .



PROIEZIONI DI HAWORTH

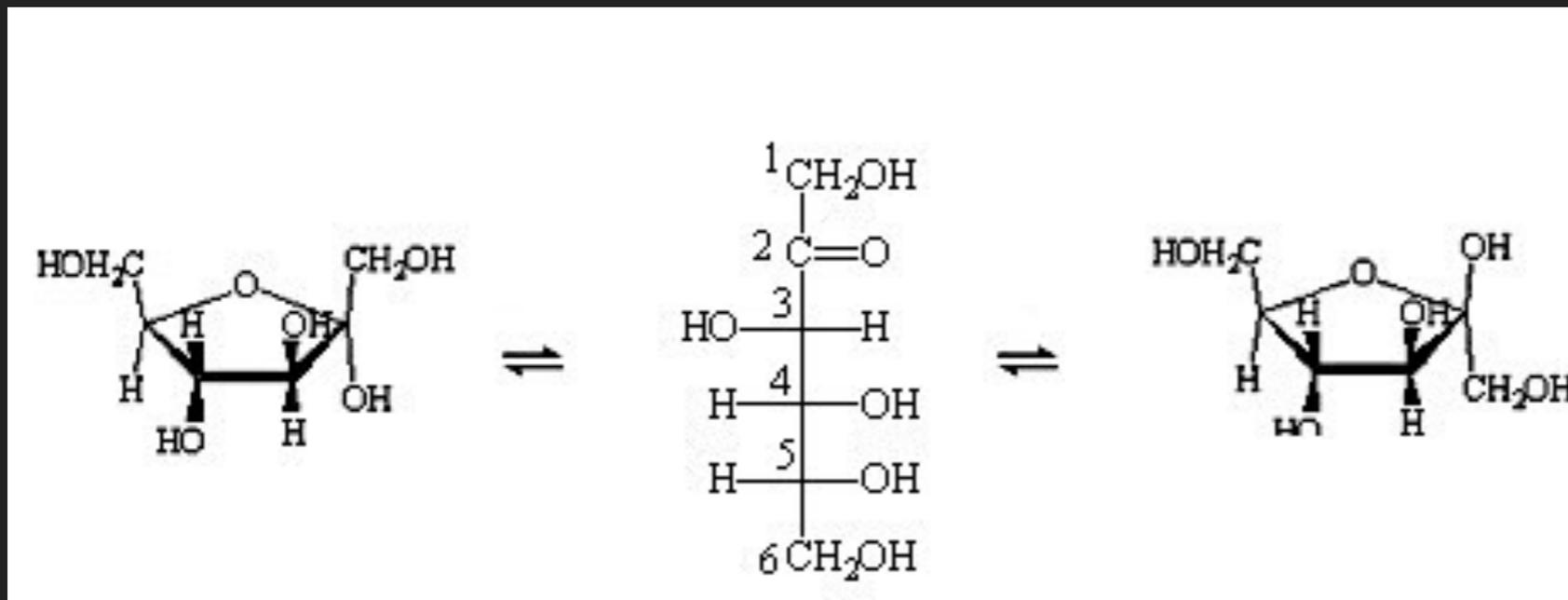
- ▶ Cicli a 6 termini: piranososi
 - * ossigeno endociclico in alto a dx
 - * C anomero (C1) a dx
 - * OH primario in alto a sx
 - * gruppi Fisher a dx → in basso
 - * gruppi Fisher a sx → in alto

NB: Per i **cheto-esosi** la struttura **piranosica** è predominante nei **monosaccaridi**, mentre la struttura **furanosica** è predominante nei **disaccaridi (es: fruttosio)**.



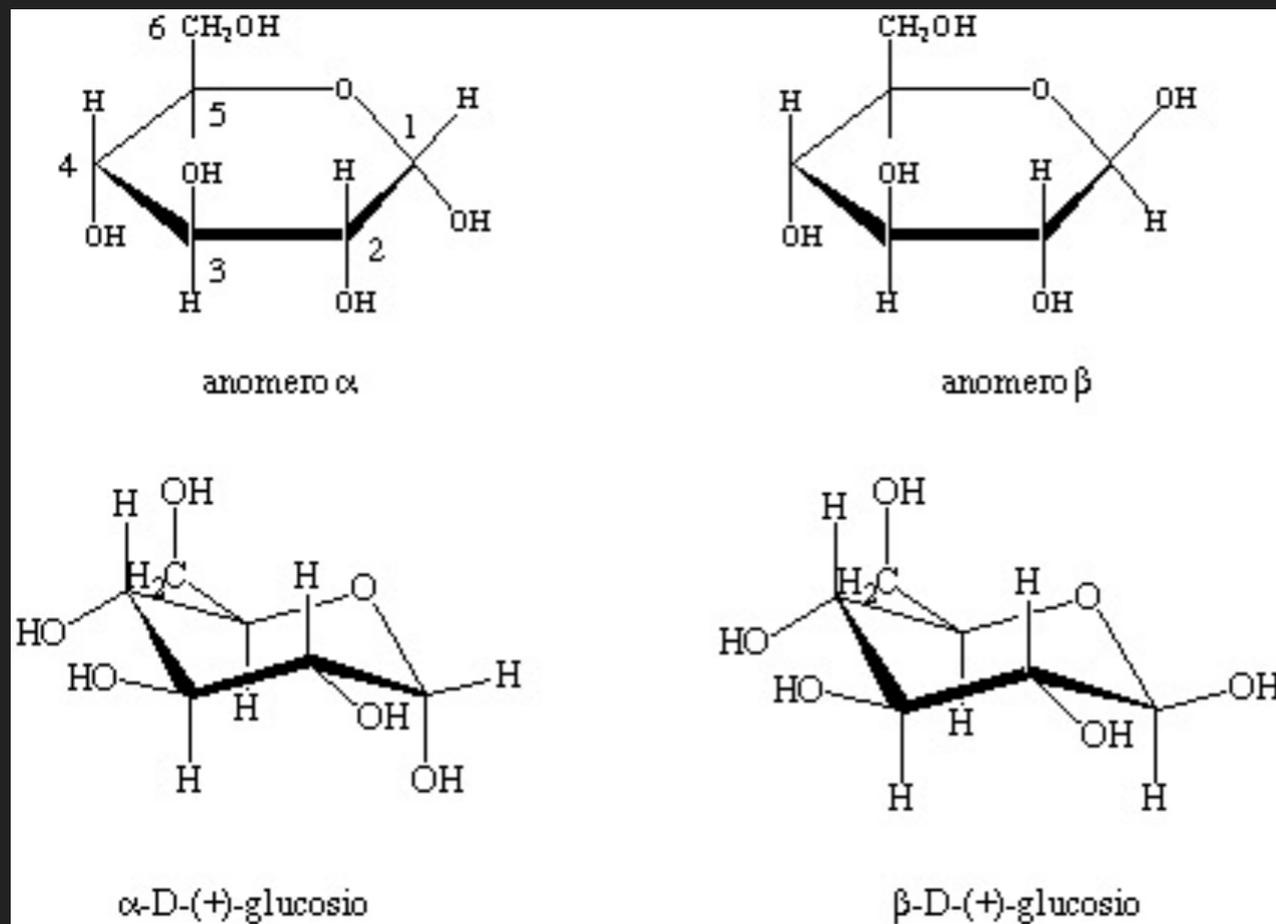
PROIEZIONI DI HAWORTH

- ▶ Cicli a 5 termini: furanosi
 - * ossigeno endociclico in alto
 - * C anomero in alto a dx
 - * OH primario in alto a sx
 - * gruppi Fisher a dx → in basso
 - * gruppi Fisher a sx → in alto



CONFORMAZIONE A SEDIA (SOLO PIRANOSI)

- ▶ La punta verso l'alto a sx
- ▶ L'ossigeno nell'angolo in alto a dx
- ▶ OH primario equatoriale



NB: Il β -D-glucosio è l'unico zucchero con tutti i gruppi in posizione equatoriale, per questo è il più stabile.

MUTAROTAZIONE

Monosaccaride in soluzione:
(equilibrio fortemente a dx)

forma aperta \rightleftharpoons forma ciclica

Evidenza: se si fa una reazione tipica dei composti carbonilici lo zucchero in soluzione reagisce a completamente ma lentamente.

Spiegazione: reagisce la forma aperta \Rightarrow per il principio di Le Chatelier l'eq si sposta a sx fino a completamente della reazione.

Considerazione: se come monosaccaride di partenza si ha un anomero puro, per esempio α , passando alla forma aperta si perde l'informazione stereochimica sul C anomero e quindi si formeranno nella forma ciclica entrambi gli anomeri α e β .

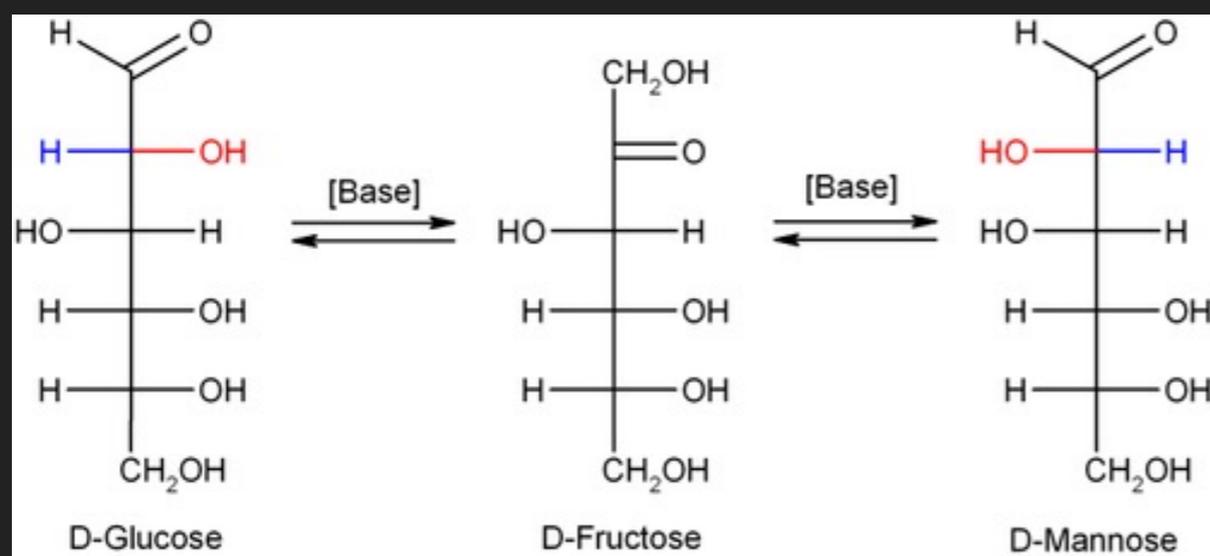
MUTAROTAZIONE

Mutarotazione: i due anomeri hanno angoli di rotazione specifica diversi (sono diastereoisomeri) per cui

- ▶ partendo da una soluzione dell'anomero α puro si registra un angolo di rotazione specifica X , che nel tempo muta fino all'equilibrio in cui si registra un angolo Z
- ▶ partendo da una soluzione dell'anomero β puro si registra un angolo di rotazione specifica Y , che nel tempo muta fino all'equilibrio in cui si registra un angolo Z

ISOMERIZZAZIONE BASE CATALIZZATA

Un aldoso in base può trasformarsi nel proprio epimero e nel chetoso corrispondente grazie a un processo tautomerico con intermedio endiolo.



Meccanismo di trasformazione aldoso-chetoso:

FORMAZIONE DI GLICOSIDI

Gli zuccheri nella forma ciclica (emiacetalica) possono reagire con molecole contenenti un gruppo ossidrilico a dare acetali (**glicosidi**).

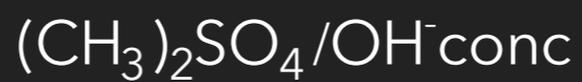
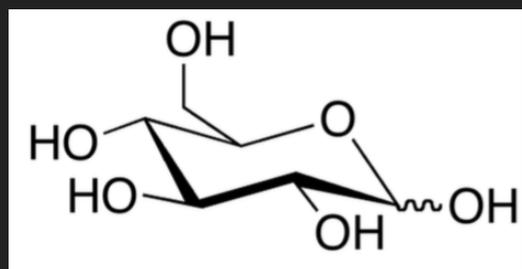
NB:

- ▶ L'informazione **stereochimica dell'anomero di partenza viene persa nella reazione.**
- ▶ -OH può provenire da un **alcol** (es CH_3OH) ma anche da un **monosaccaride** (in questo caso si forma un disaccaride)

Glicosidi:

- ▶ stabili alle basi
- ▶ idrolizzano in acido

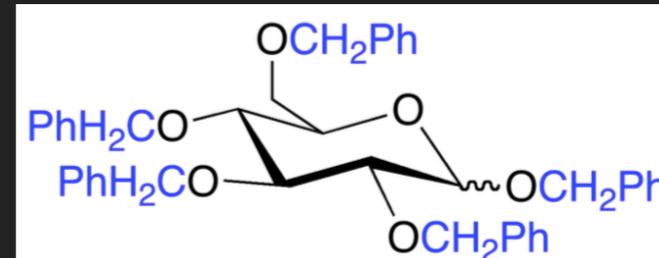
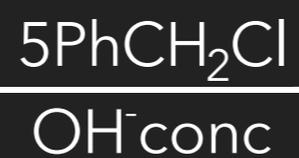
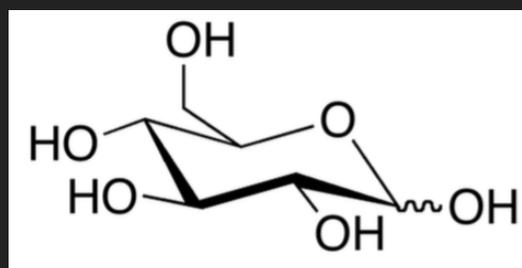
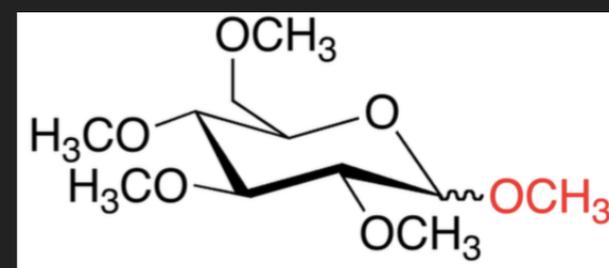
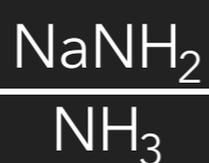
FORMAZIONE DI ETERI



oppure

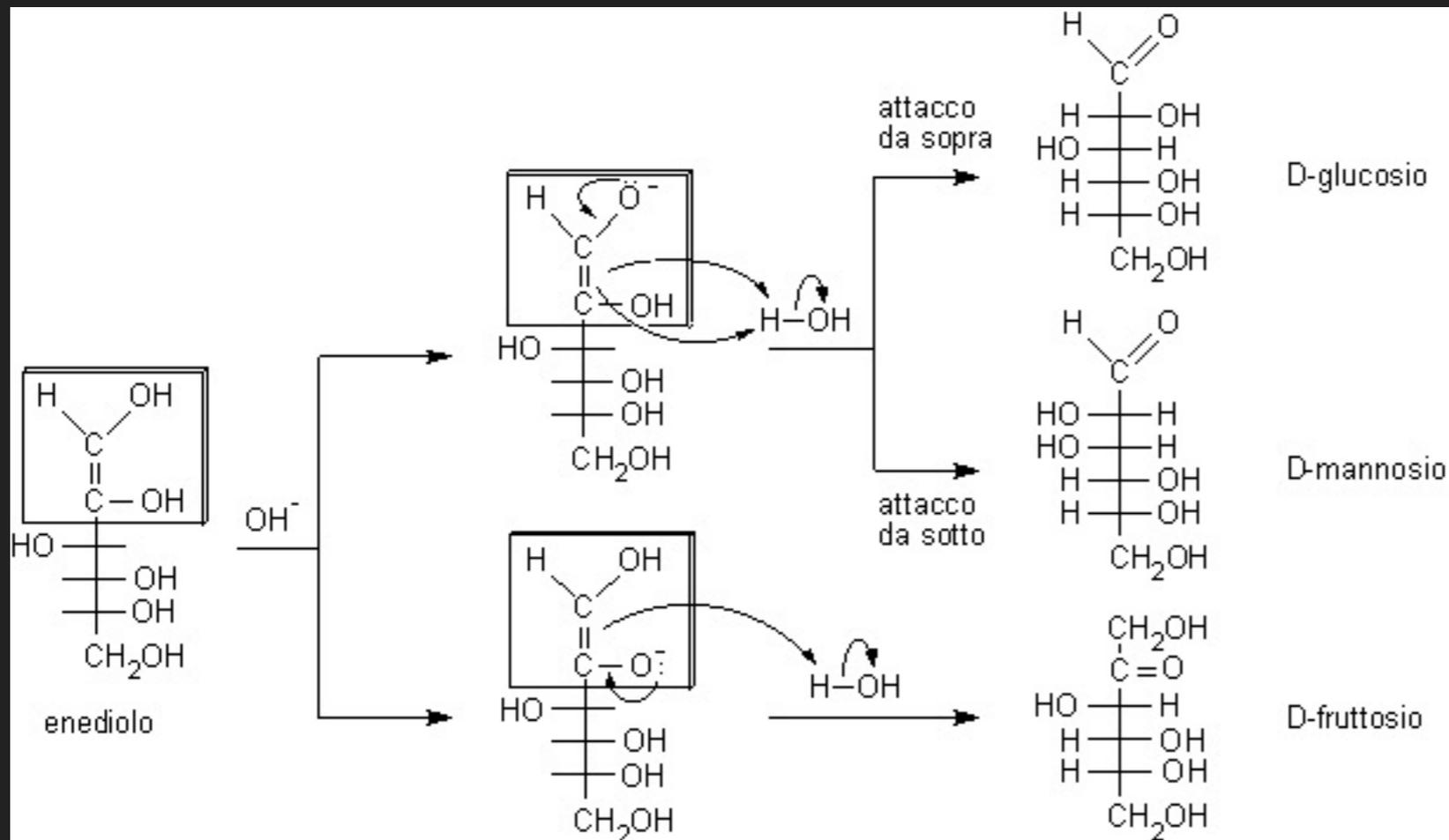
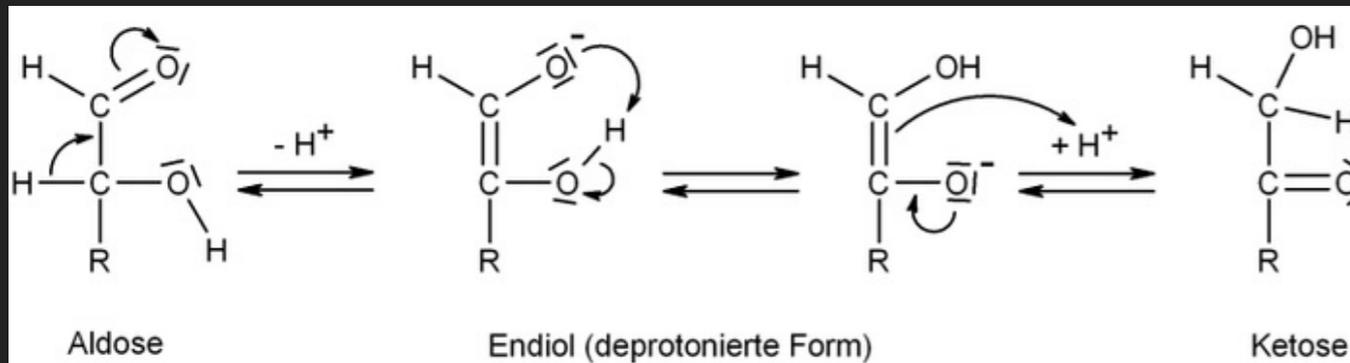


oppure



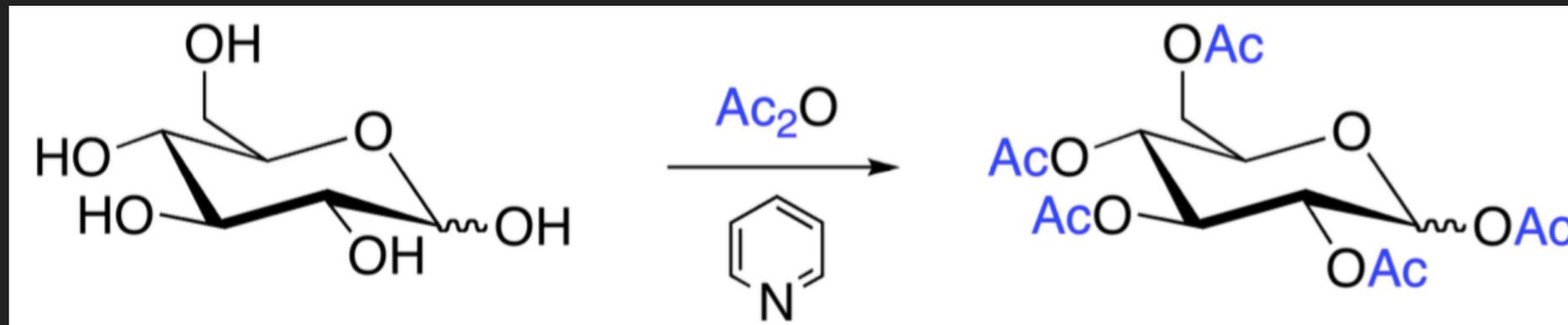
ISOMERIZZAZIONE BASE CATALIZZATA

Meccanismo di trasformazione aldoso-chetoso:



FORMAZIONE DI ESTERI

Formazione di esteri utile per proteggere lo zucchero



Deprotezione:

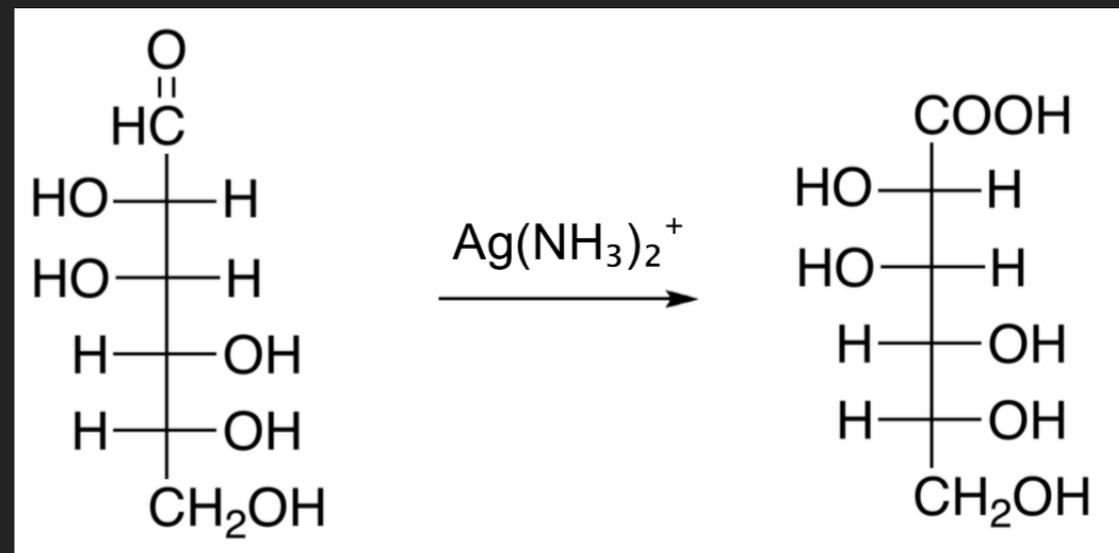
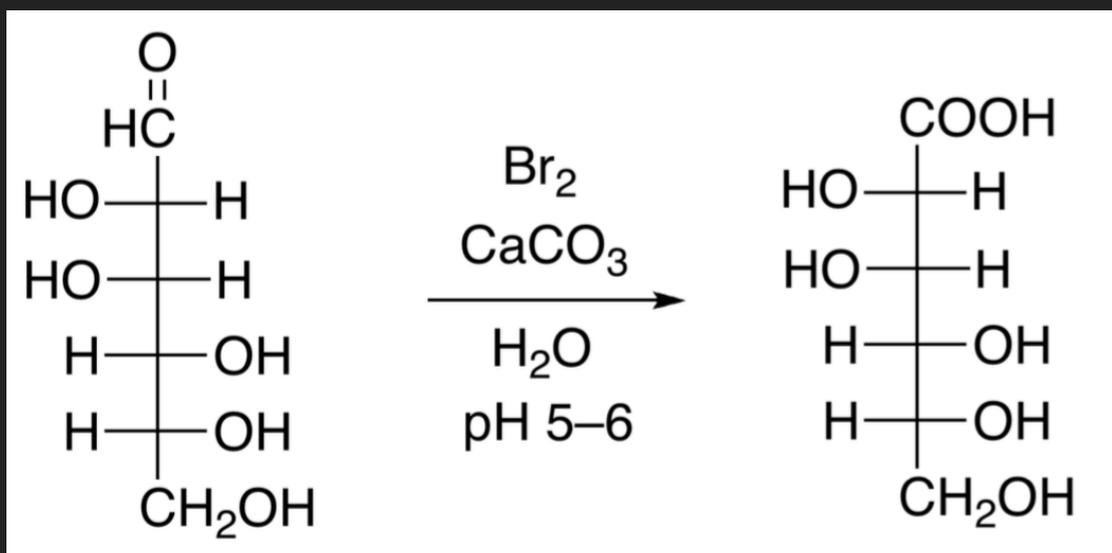
- ▶ transesterificazione (utilizzando MeOH)
- ▶ saponificazione

OSSIDAZIONE AD ACIDI ALDONICI

Il **bromo** ossida gli aldosi ad acidi aldonici \Rightarrow il gruppo aldeidico si ossida a carbossile.

NB: i glicosidi non reagiscono, i chetosi non reagiscono.

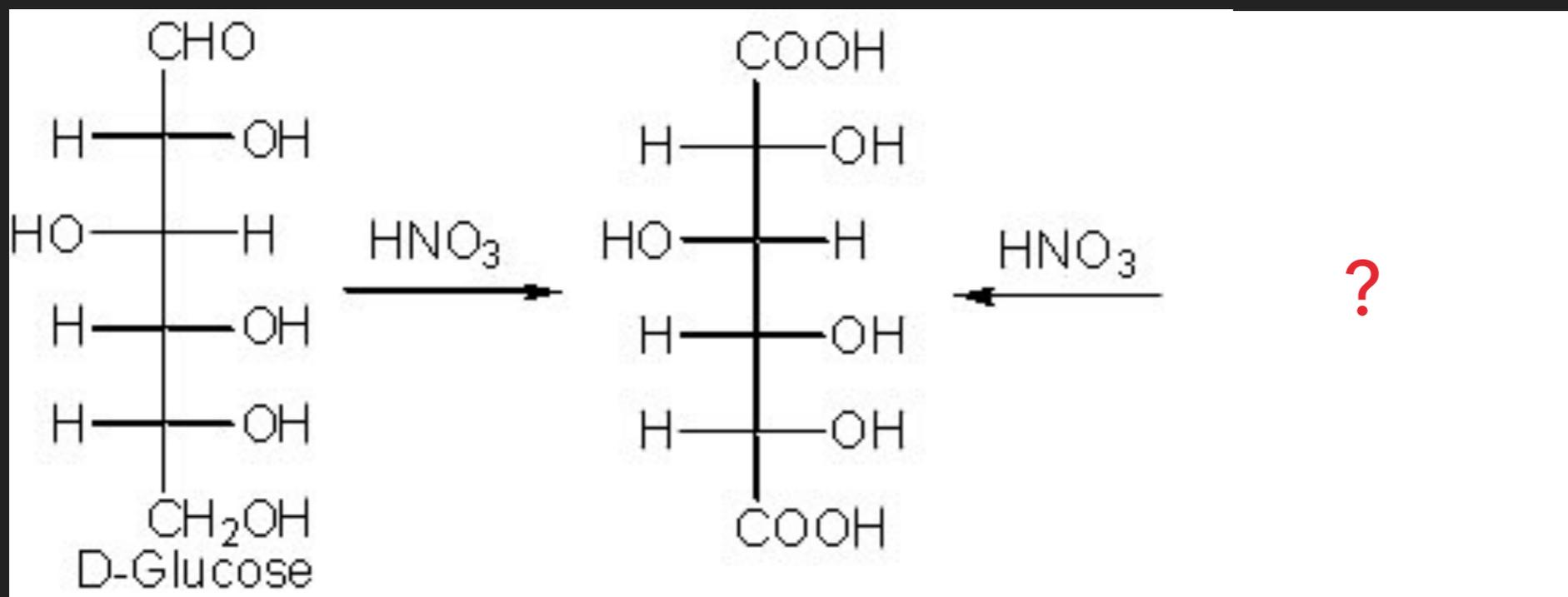
Il **reattivo di Tollens** ($\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{NO}_3^-$) ossida solo le aldeidi e non i chetoni ma ossida sia zuccheri aldosi che chetosi poichè in condizioni basiche si ha tautomeria con formazione di endiolo (vedi [isomerizzazione base catalizzata](#))



OSSIDAZIONE AD ACIDI ALDARICI

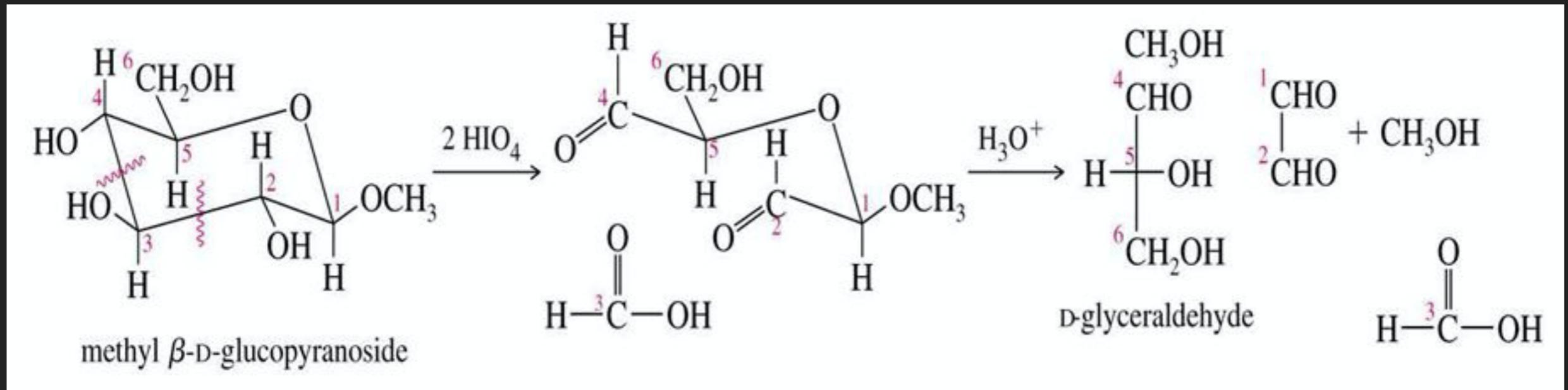
L'**acido nitrico** ossida gli aldosi ad acidi aldarici, quindi vengono ossidati sia il gruppo aldeidico sia gli alcoli primari.

Esercizio: trovare il composto "?"



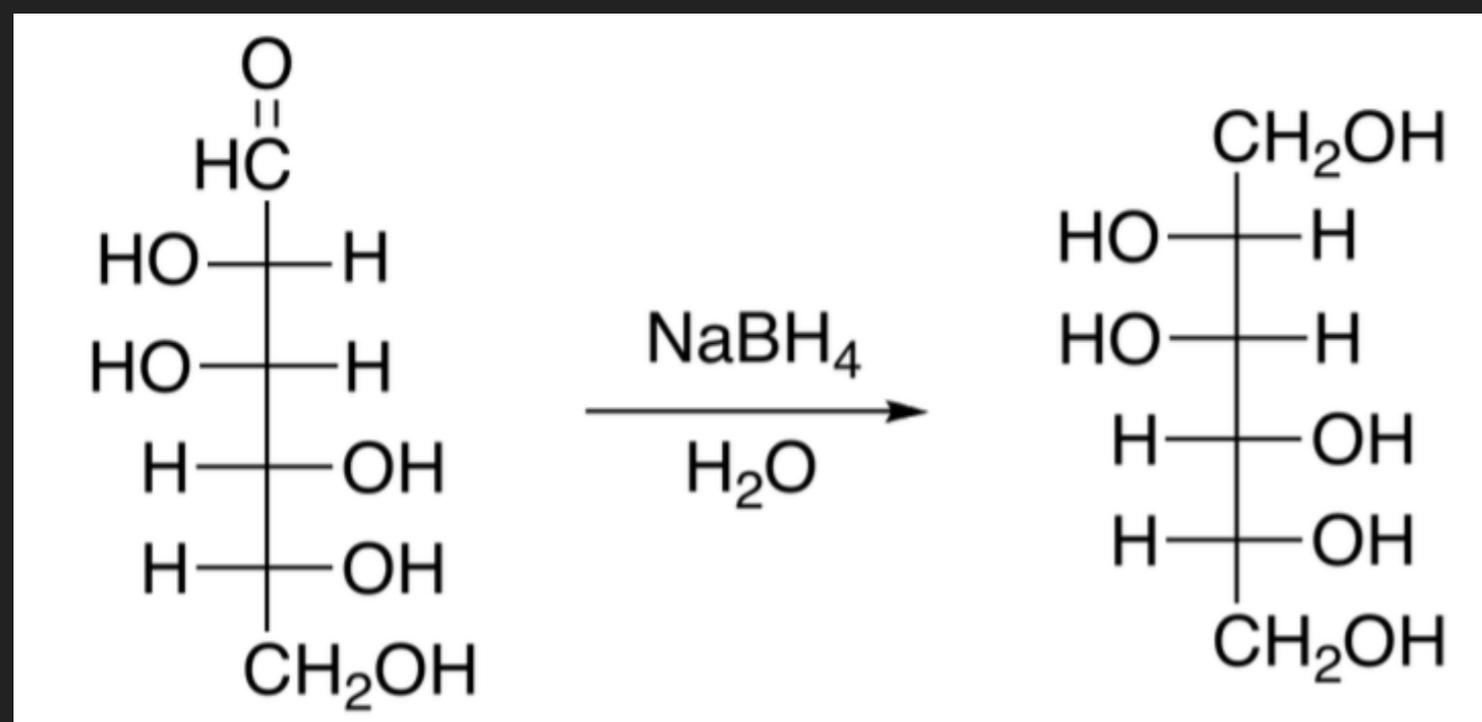
OSSIDAZIONE CON PERIODATO

Il periodato scinde lo zucchero ossidandolo:
un diolo si scinde ossidandosi a due aldeidi e un α -idrossialdeide si scinde ossidandosi a un aldeide e un acido carbossilico.



RIDUZIONE AD ALDITOLI

Il gruppo carbonilico si riduce ad idrossile:



DISACCARIDI

I disaccaridi si formano per condensazione acido catalizzatica o enzimatica di due monosaccaridi. Il gruppo emiacetalico di un monosaccaride forma un acetale o glicoside con un gruppo idrossilico di un altro monosaccaride.

Se nel disaccaride c'è un emiacetale questo è riducente (=può essere ossidato), se nel disaccaride sono presenti solo acetali questi non sono riducenti (=resistono all'attacco di ossidanti)

POLISACCARIDI

I polisaccaridi contengono da 10 a centinaia di unità monosaccaridiche unite da un legame glicosidico.

- ▶ Amido:
 - ▶ amilosio (20%) catene non ramificate con legami α -1,4-glicosidici
 - ▶ amilopectina (80%) catene ramificate con legami α -1,4-glicosidici e α -1,6-glicosidico

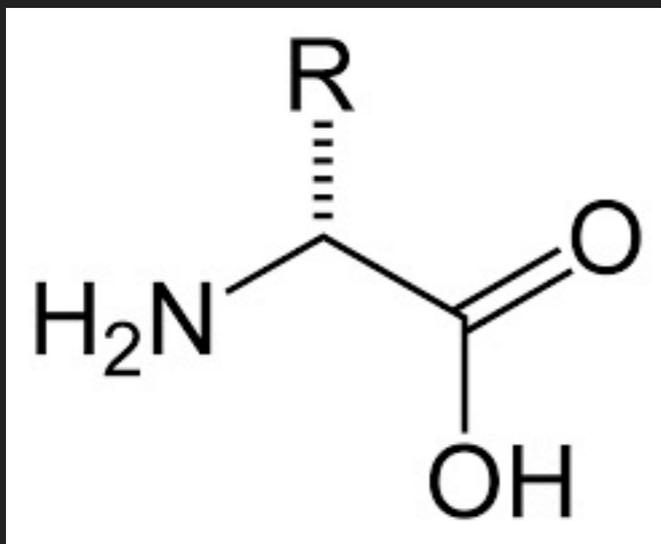
AMMINOACIDI



STEREOCHIMICA

Gli α -amminoacidi:

- ▶ sono composti chirali (eccetto la glicina)
- ▶ quelli naturali sono della serie L (-NH₂ a sx nella Fisher)
- ▶ hanno configurazione S al carbonio in α (tranne la cisteina)



PROPRIETÀ ACIDO-BASE

Forma neutra zwitterionica:

- ▶ sono **insolubili in solventi organici**
- ▶ sono **solubili in acqua**
- ▶ hanno punti di fusione elevati
- ▶ hanno momenti dipolari elevati

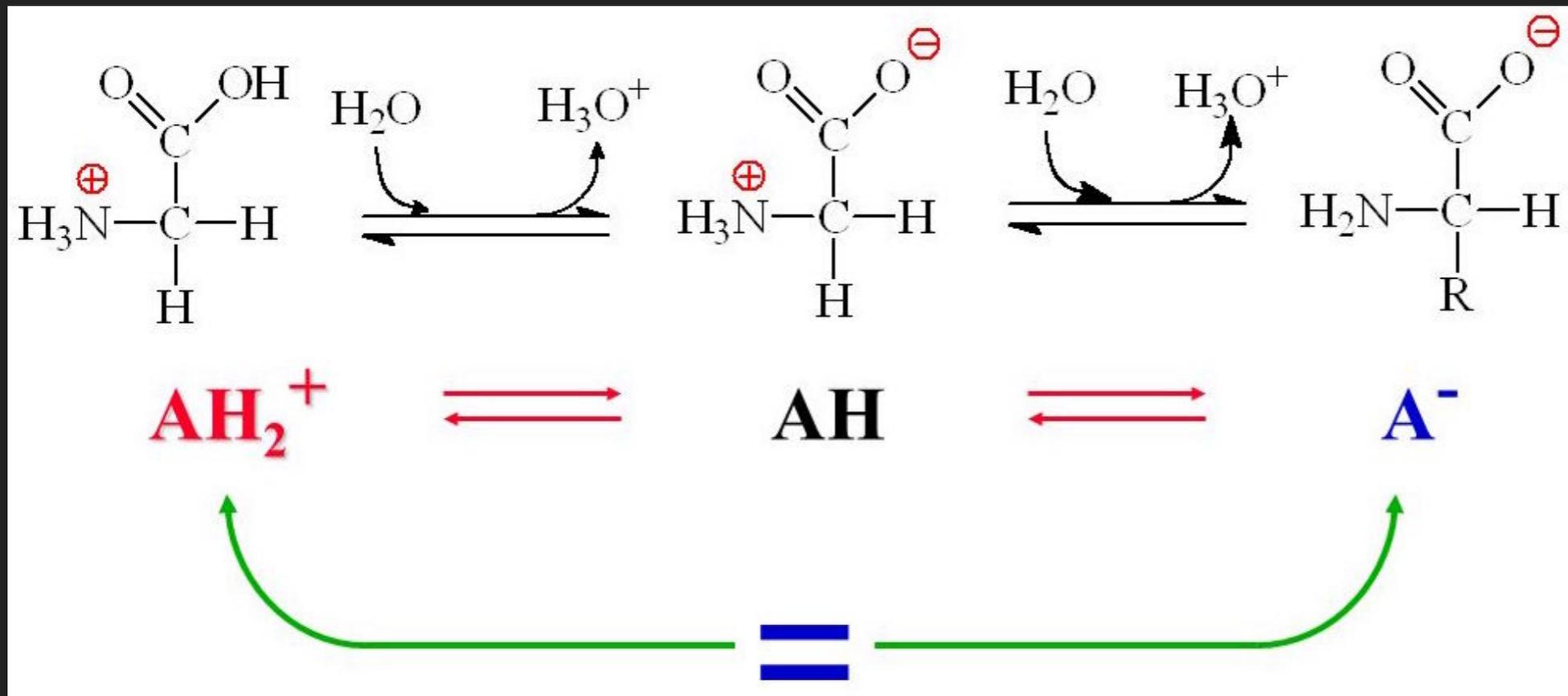
COOH: $pK_a \approx 2$

NH₂: $pK_a \approx 9$

a pH = 7 COO⁻ (deprotonato) e NH₃⁺ (protonato)

PUNTO ISOELETTRICO

Il punto isoelettrico (pI) è il valore di pH al quale una molecola non reca alcuna carica elettrica netta.



PUNTO ISOELETTRICO

poiché $K_{a1} = \frac{[N][H_3O^+]}{[A]}$; $K_{a2} = \frac{[B][H_3O^+]}{[N]}$

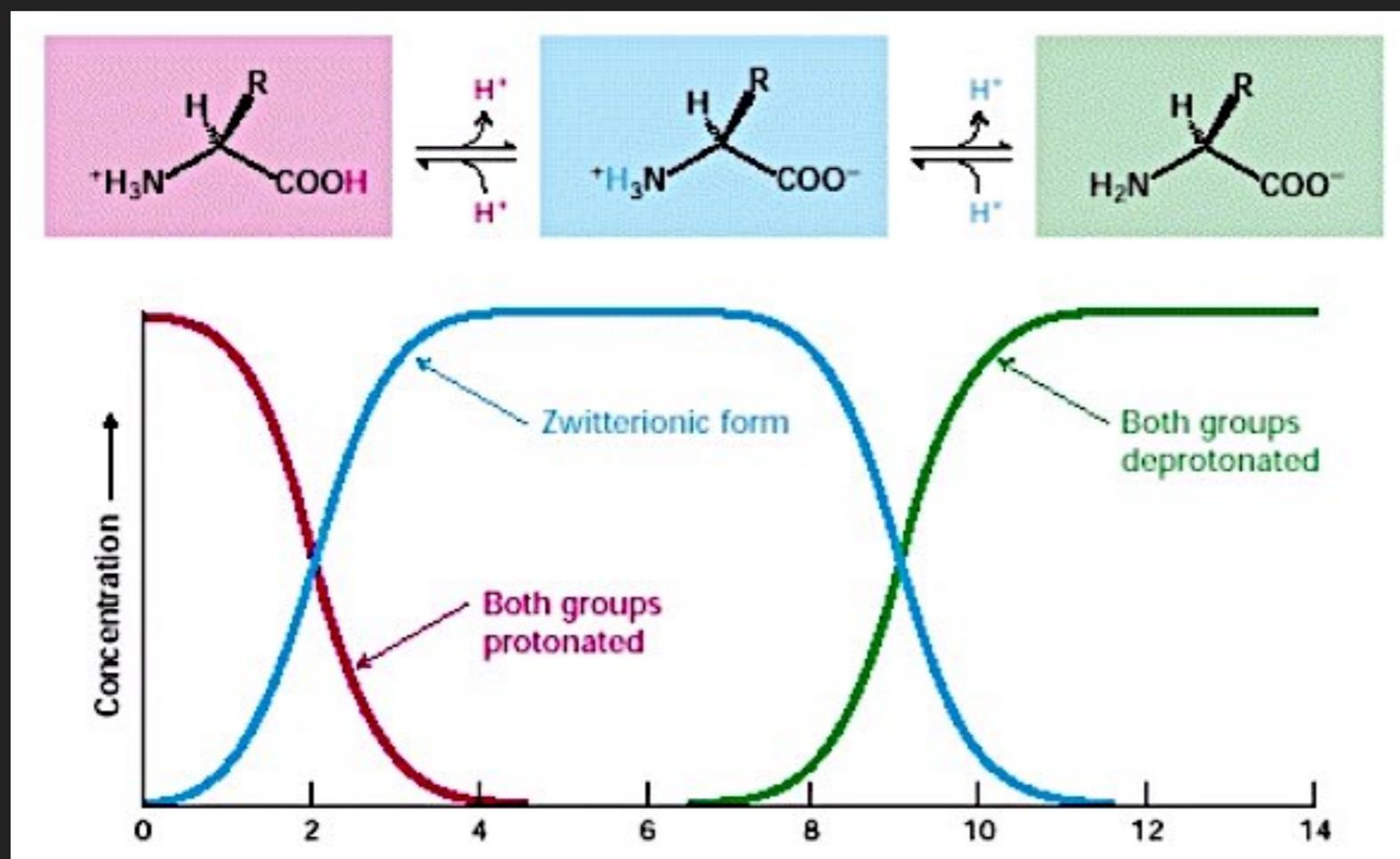
e al punto isoelettrico $[A]=[B]$

si ricava (alla lavagna) che:

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

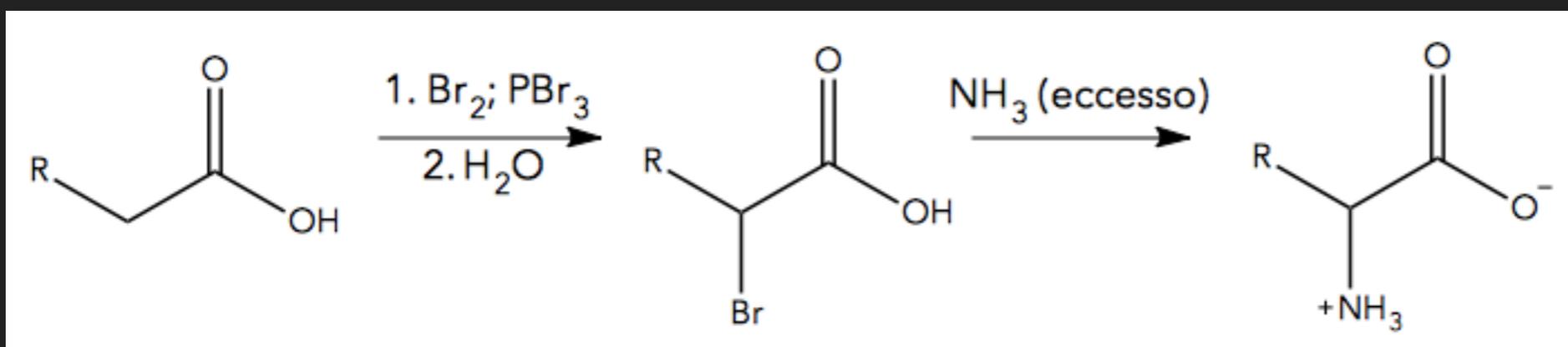
PUNTO ISOELETTRICO

- ▶ per $\text{pH} < \text{pI}$ prevale la forma carica +
- ▶ per $\text{pH} > \text{pI}$ prevale la forma carica -

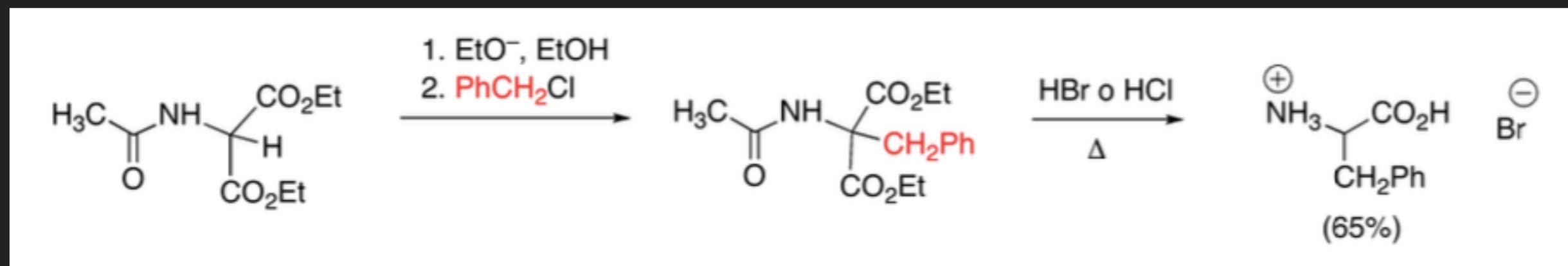


SINTESI DI AMMINOACIDI

- ▶ Sintesi con ammoniaca (reazione che viene male)

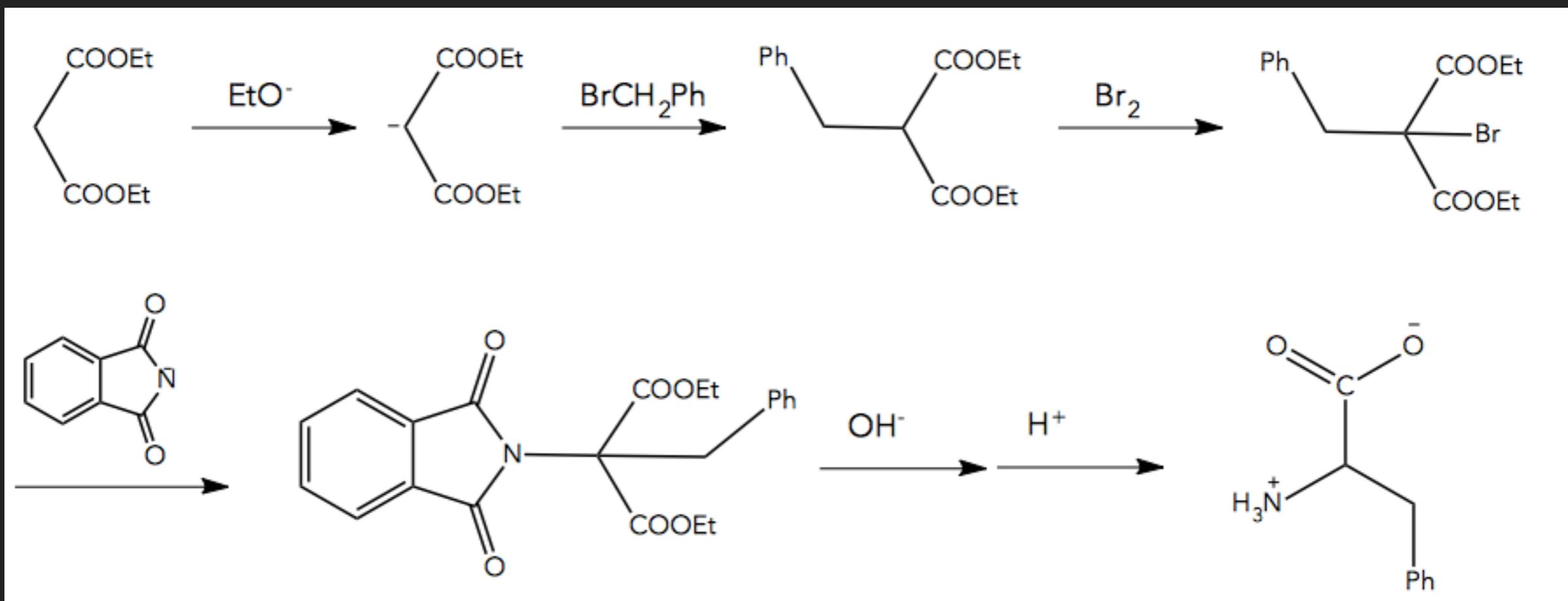


- ▶ Sintesi per variazione della sintesi malonica (1)



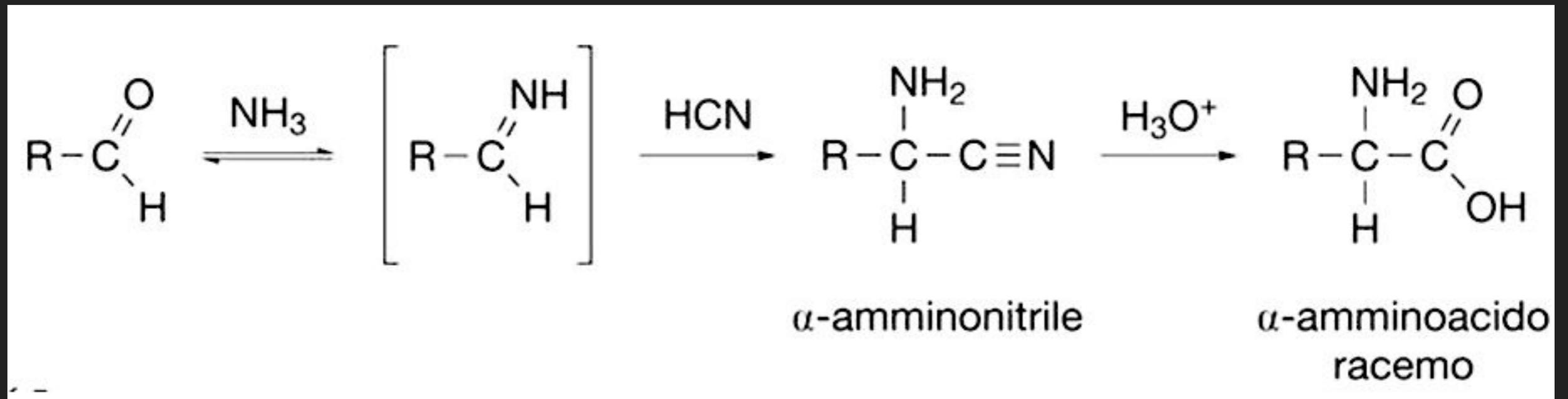
SINTESI DI AMMINOACIDI

► Sintesi per variazione della sintesi malonica (2)



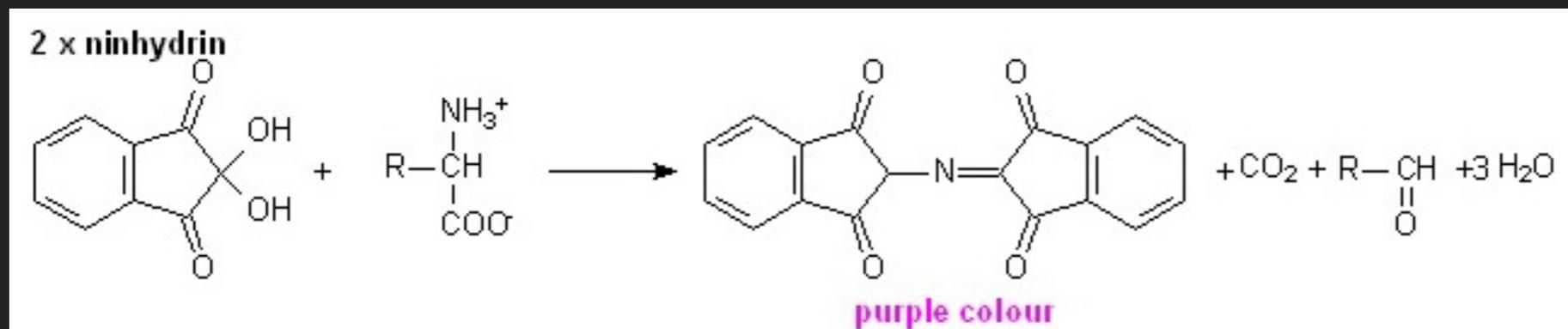
SINTESI DI AMMINOACIDI

► Sintesi di Strecker



DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DEGLI AMMINOACIDI

Reazione con ninidrina



- ▶ Questa reazione è utile come test per la determinazione quantitativa degli amminoacidi. In più la ninidrina è autoindicatrice perchè quando reagisce si trasforma in un prodotto viola.
- ▶ Utile per tutti gli amminoacidi con NH_2 primario