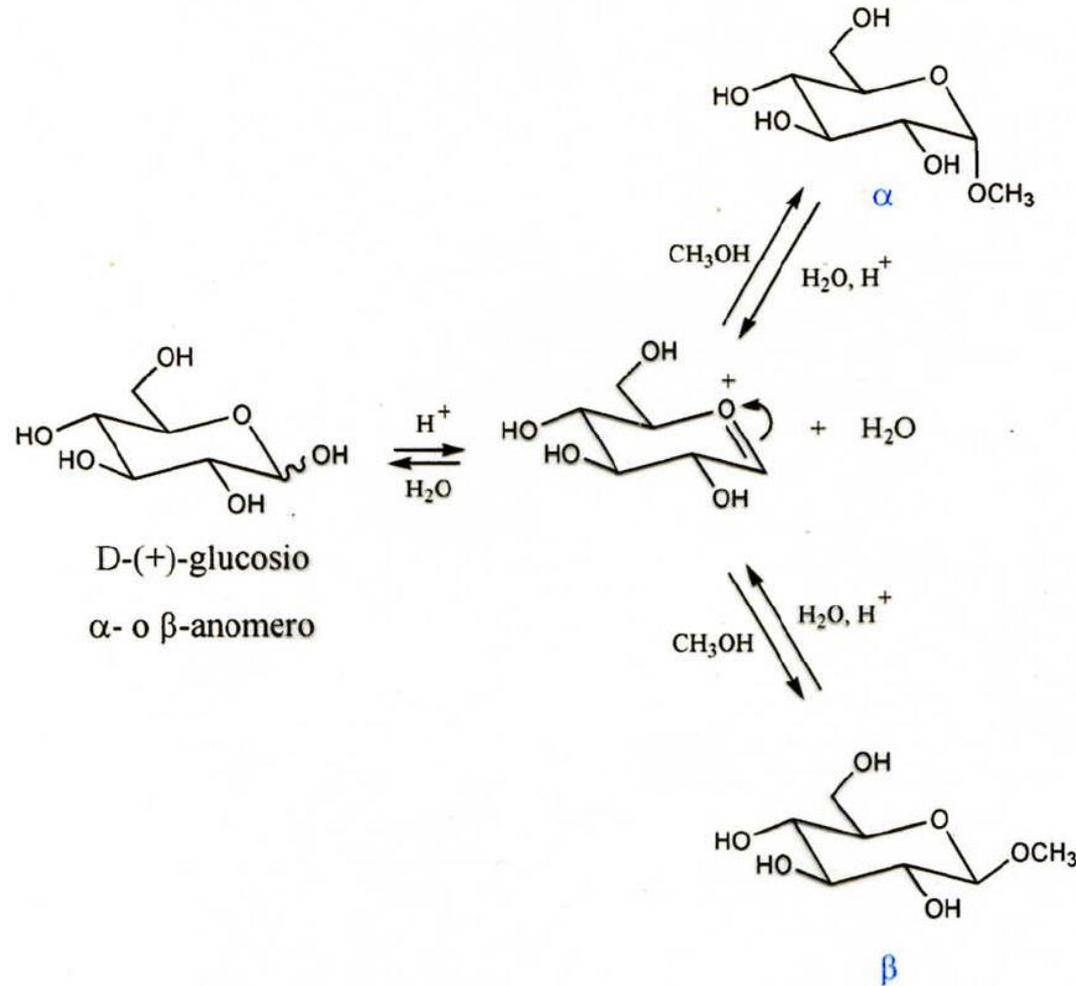


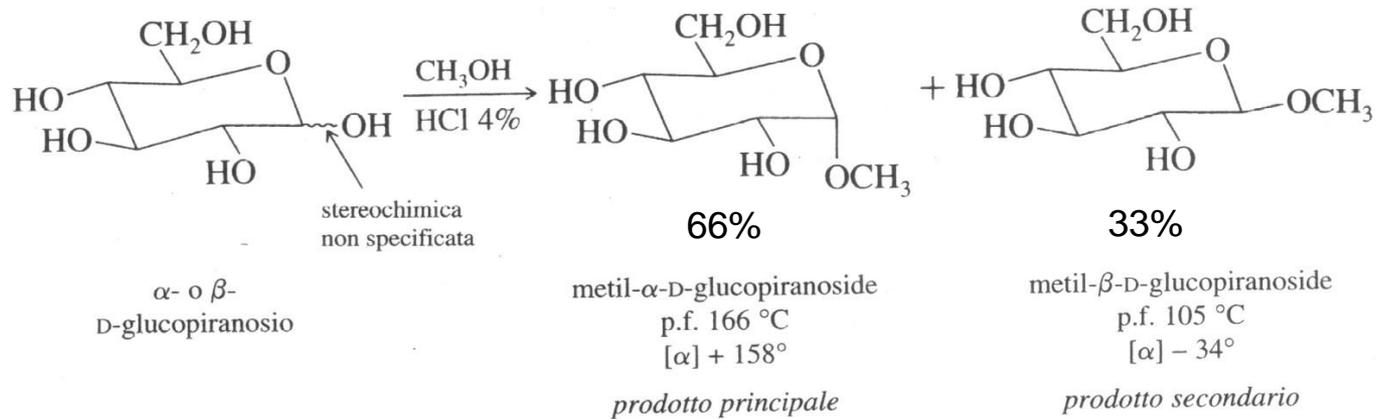
# Reazioni dei monosaccaridi

# Formazione di glicosidi



il metil- $\alpha$ -D-glucopiranoside è l'anomero prevalente

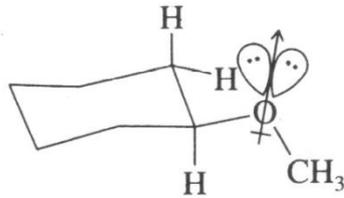
# Formazione di glicosidi



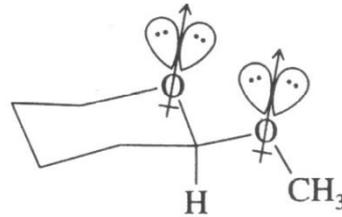
I metil-glucopiranosidi sono stabili in ambiente neutro/basico e non danno nessuna delle classiche reazioni del gruppo aldeidici (mutarotazione, ossidazione, etc).

La formazione prevalente dell' anomero  $\alpha$  è giustificata col cosiddetto effetto anomero.

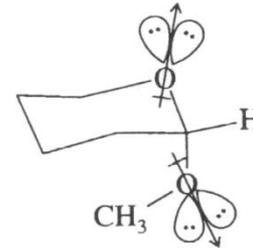
# Formazione di glicosidi – effetto anomero



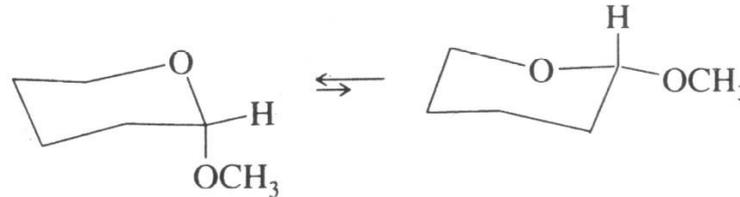
gruppo metossile in posizione equatoriale nel cicloesano



gruppo metossile in posizione equatoriale sull'atomo di carbonio adiacente all'atomo di ossigeno nel tetraidropirano



gruppo metossile in posizione assiale sull'atomo di carbonio adiacente all'atomo di ossigeno nel tetraidropirano



$\mu \sim 0$  D

$\mu 1,84$  D

in  $\text{CCl}_4$  83%

17%

in  $\text{D}_2\text{O}$  52%

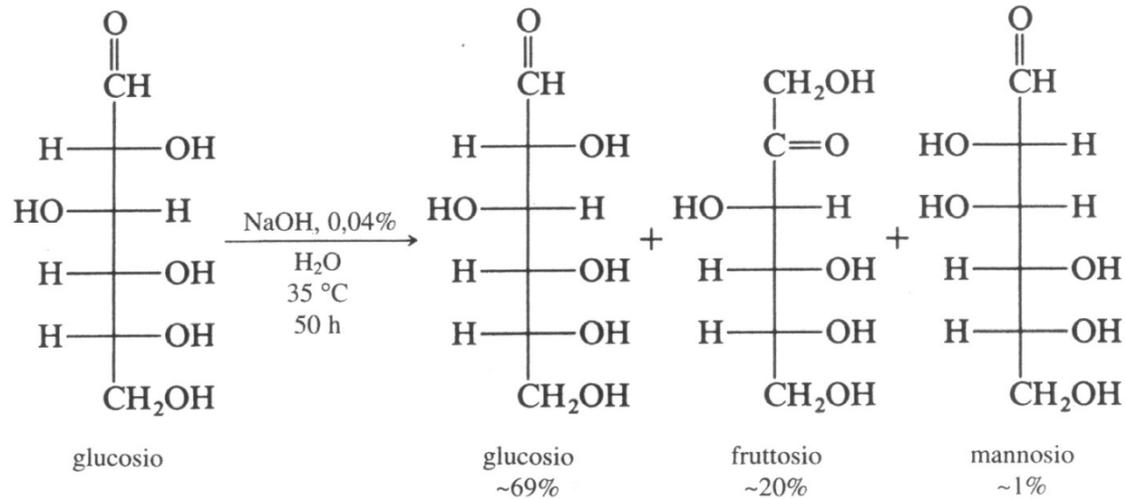
48%

La posizione dell'equilibrio dipende dalla polarità del solvente e anche dalla formazione di legami ad idrogeno



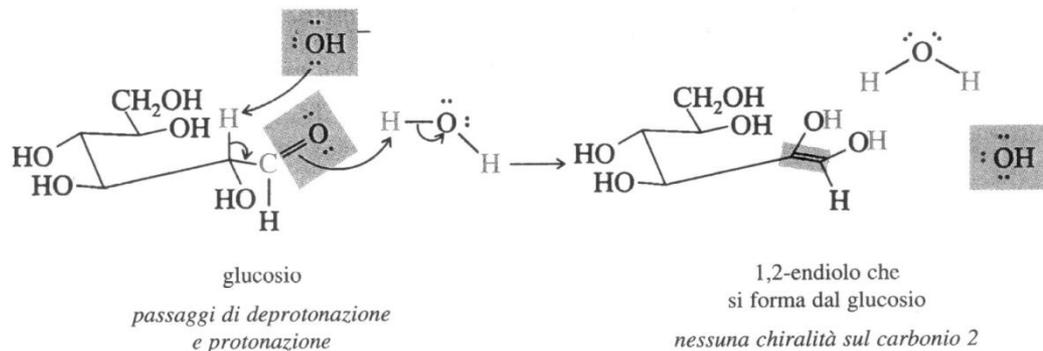
# Interconversione di glucosio, mannosio e fruttosio

In soluzione basica il glucosio, il mannosio e il fruttosio interconvertono mediate reazioni di tautomerizzazione.



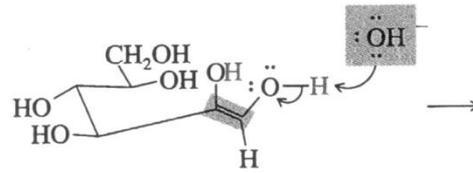
La trasformazione del glucosio in fruttosio è un passaggio importante della glicolisi, il processo attraverso il quale viene metabolizzato il glucosio nell'organismo.

## Formazione di un endiolo dal glucosio

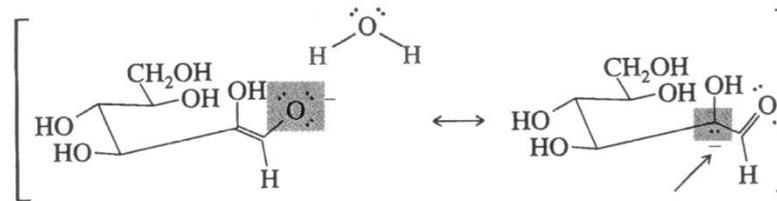


# Interconversion of glucose, mannose and fructose

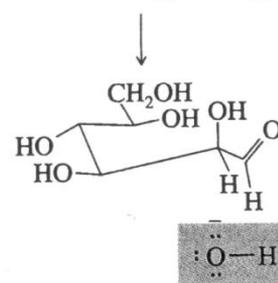
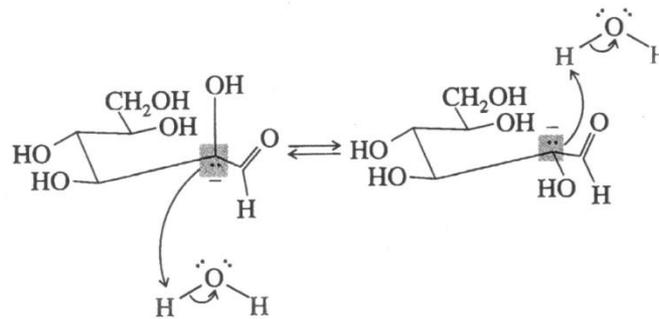
Transformation of the endiol into mannose



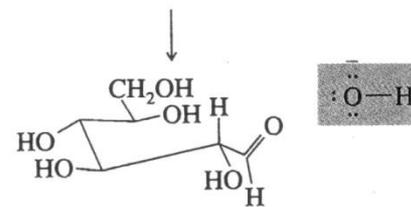
deprotonation  
of the endiol at carbon 1



carbanionic character  
at carbon 2



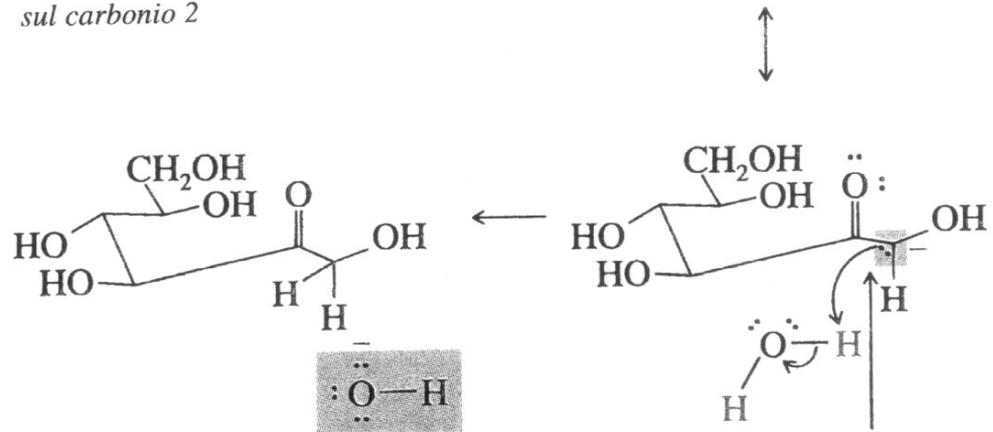
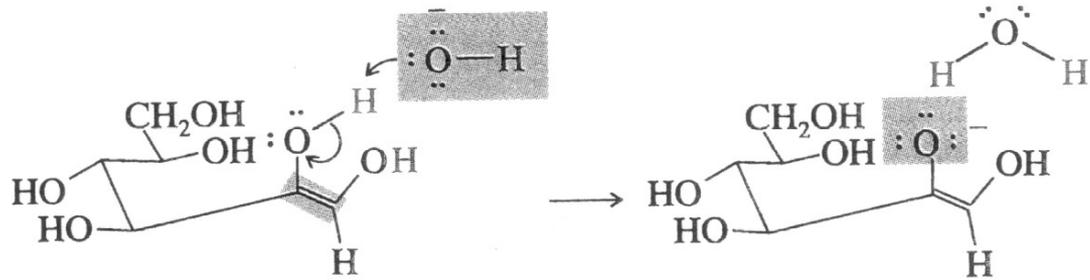
mannose



glucose

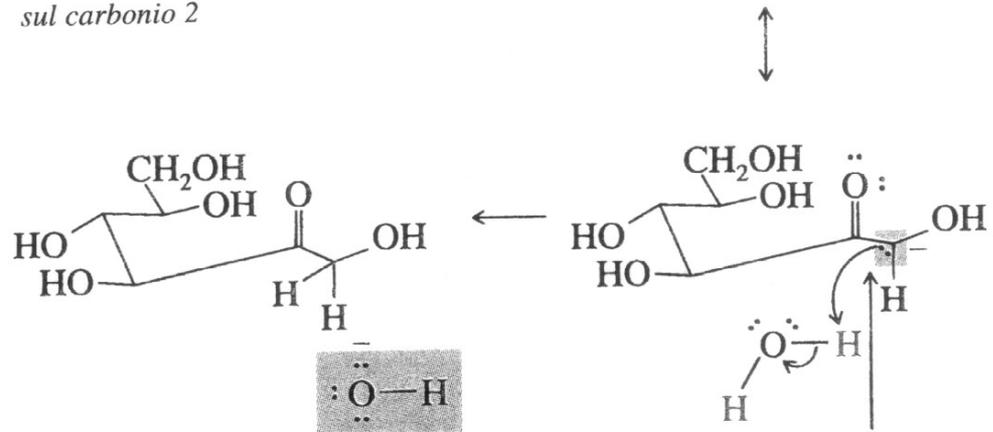
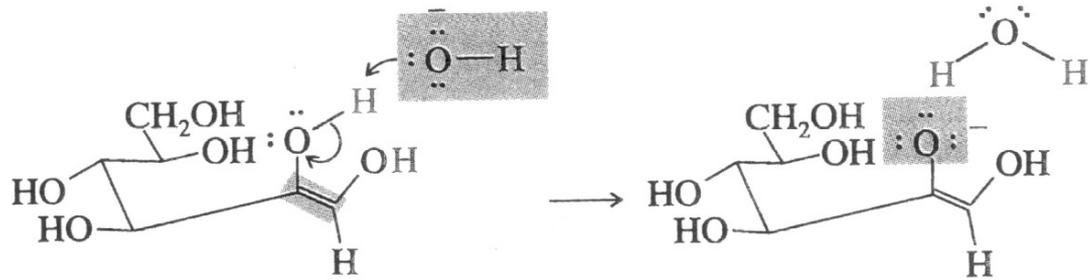
# Interconversion of glucose, mannose and fructose

## Transformation of the endiol into fructose



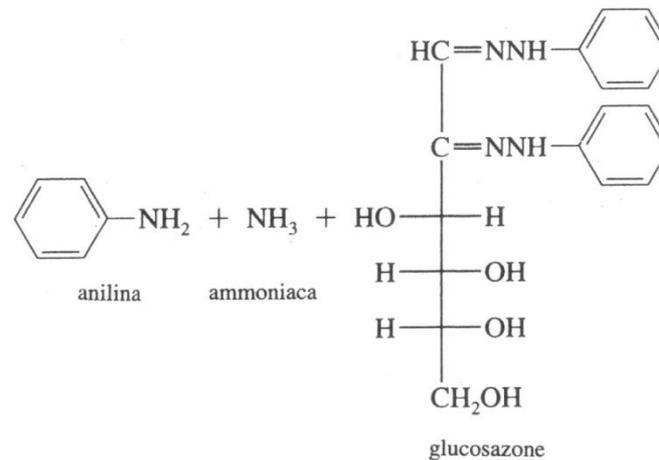
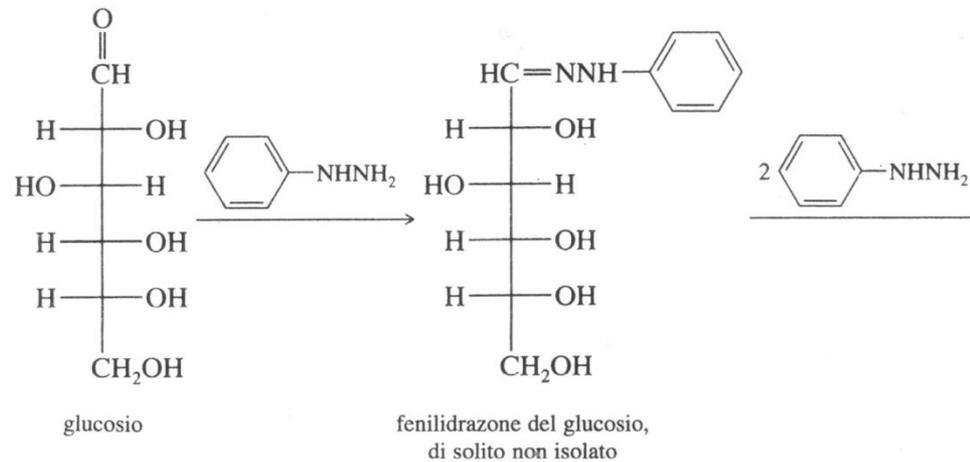
# Interconversion of glucose, mannose and fructose

## Transformation of the endiol into fructose



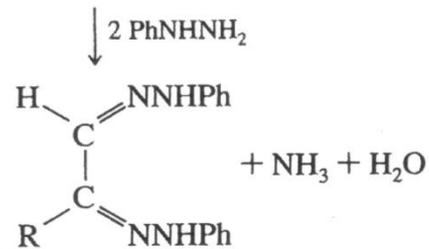
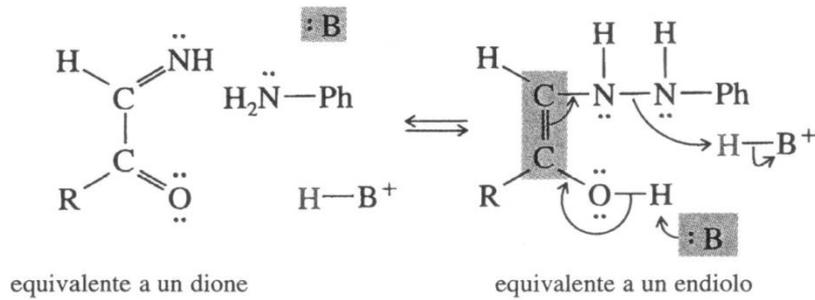
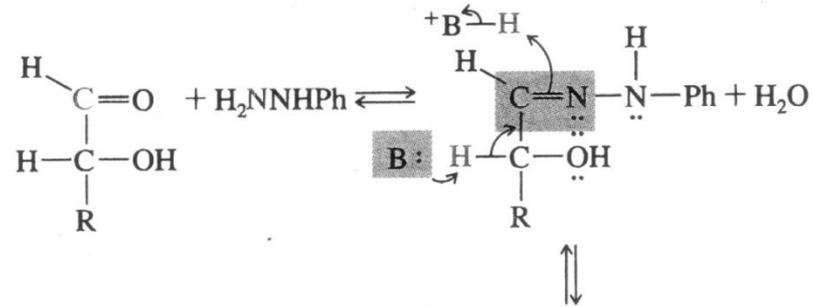
# Formazione di osazoni

La reazione tra zuccheri e fenilidrazina da dei prodotti facilmente cristallizzabili. Questa reazione fu utilizzata da E. Fisher nel suo studio di correlazione della struttura dei vari monosaccaridi.

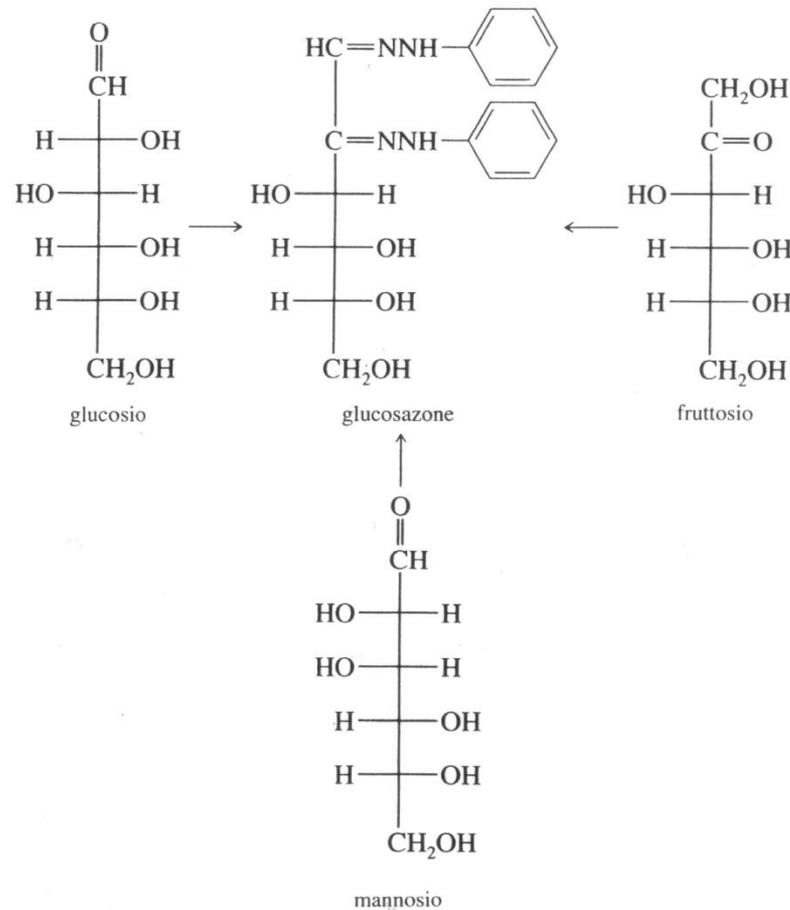


# Formazione di osazoni

## Formazione di un osazone



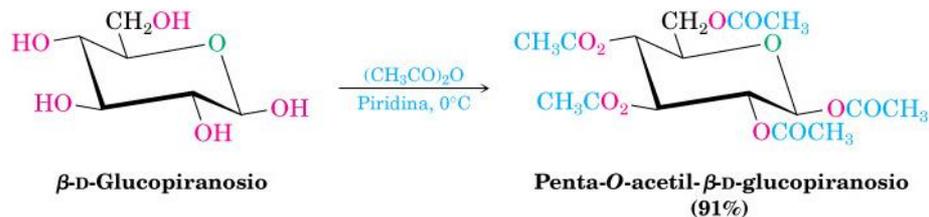
# Formazione di osazoni



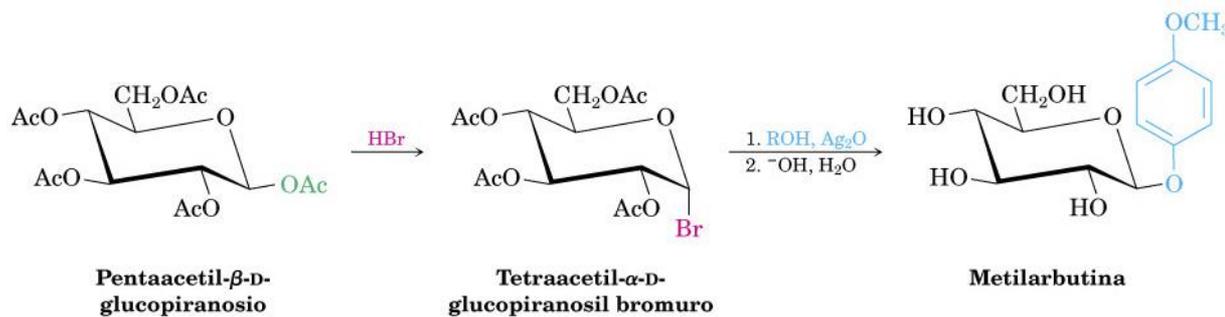
*relazioni tra le configurazioni di glucosio,  
fruttosio e mannosio*

Glucosio, mannosio e fruttosio danno tutti tre lo stesso osazone. Questo significa che hanno la stessa configurazione sui carboni 3,4 e 5. Poiché il fruttosio non ha stereocentro sul C2 il glucosio e il mannosio devono essere epimeri al C2.

# Formazione di esteri



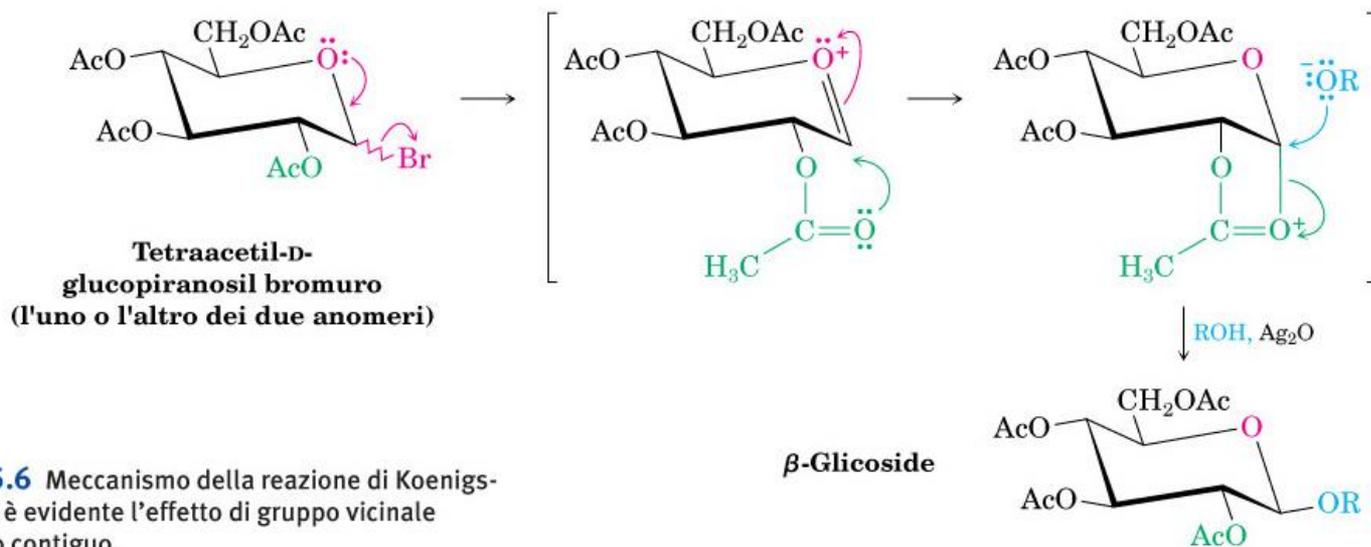
Il gruppo acetosi sul carbonio anomero è più reattivo e può essere sostituito selettivamente con un bromo. Questi bromuri protetti sugli altri ossidili sono intermedi importanti per la sintesi dei  $\beta$ -glicosidi (sintesi di Koenigs-Knorr). Un esempio è la sintesi della metilarbutina un glicoside che si trova nelle pere.



La deprotezione degli ossidrilviene effettuata in ambiente basico.

# Formazione di esteri

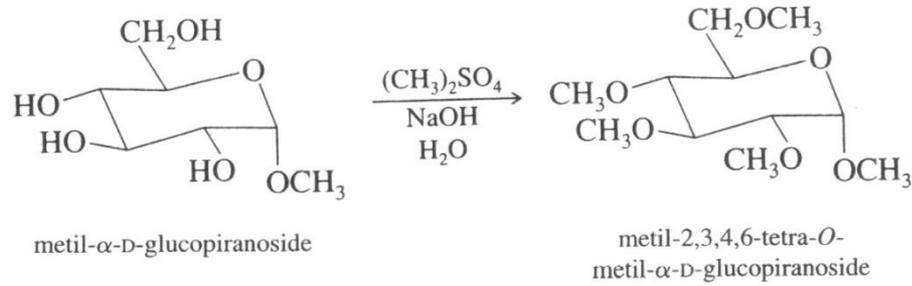
La sintesi di Koenigs-Knorr non è una semplice  $S_N2$ . Infatti entrambi gli anomeri  $\alpha$  e  $\beta$  del tetraacetil-D-glucopiranosil bromuro danno lo stesso  $\beta$ -glicoside.



**FIGURA 25.6** Meccanismo della reazione di Koenigs-Knorr, dove è evidente l'effetto di gruppo vicinale dell'acetato contiguo.

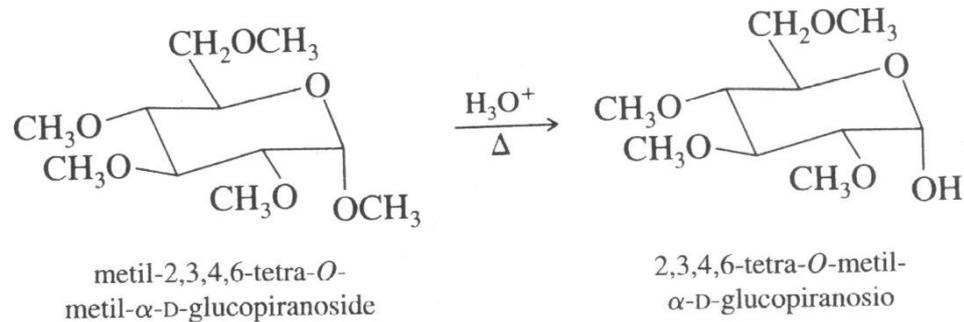
Il comportamento dell'acetato va sotto il nome di **effetto del gruppo vicinale**.

# Formazione di Eteri



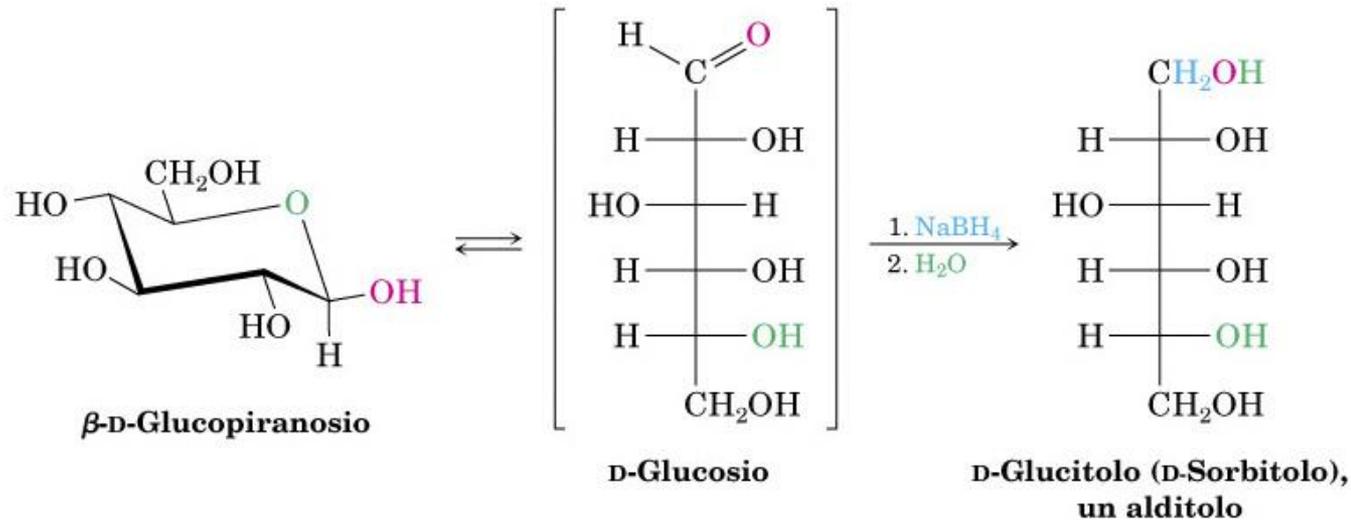
AgO/CH<sub>3</sub>I

Gli eteri sono considerati gruppi proteggenti gli ossidrili alcolici dello zucchero. Sono stabili in ambiente basico e neutro e in ambiente debolmente acido si deprotegge solo il carbonio anomero.



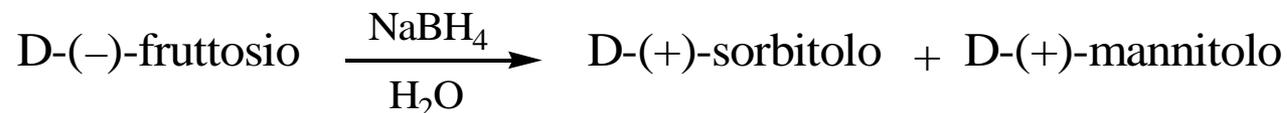
# Riduzione dei monosaccaridi

La riduzione di un chetoso o di un aldoso porta all'alcool detto **alditolo**. La riduzione avviene sulla forma a catena aperta.



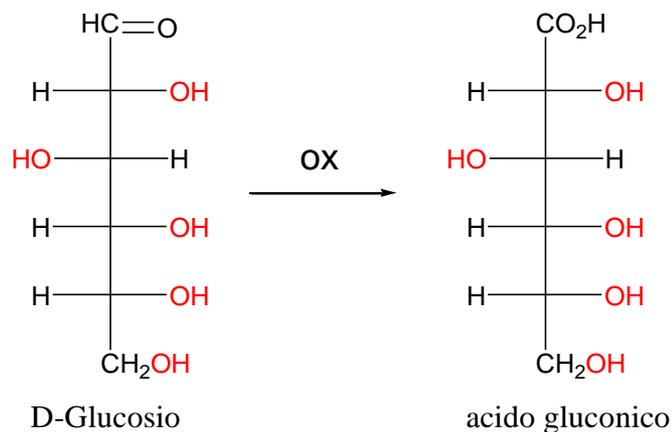
Il D-glucitolo è un prodotto naturale presente in molti frutti. Con il nome di D-sorbitolo trova impiego come dolcificante nell'industria alimentare.

NB: la riduzione del gruppo carbonilico dei chetosi dà luogo a un nuovo stereocentro a doppia configurazione, con l'esclusione del diidrossiacetone.

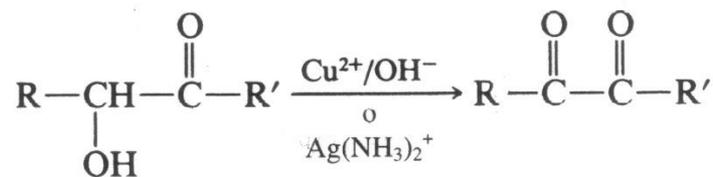


# Ossidazione dei monosaccaridi – zuccheri riducenti

Gli aldosi sono facilmente ossidati da agenti ossidanti blandi come il reattivo di Tollens ( $\text{Ag}^+/\text{NH}_3$ ), di Fehling ( $\text{Cu}^{2+}$  in soluzione acquosa di sodio tartrato) o di Benedict ( $\text{Cu}^{2+}$  in soluzione acquosa di sodio citrato). In tutti i casi si forma l'acido corrispondente dello zucchero, detto **acido aldonico**. A seguito della reazione si forma anche uno specchio di argento con il Tollens o un precipitato rosso di  $\text{Cu}_2\text{O}$  con gli altri due reattivi. **Questi zuccheri sono detti riducenti.**

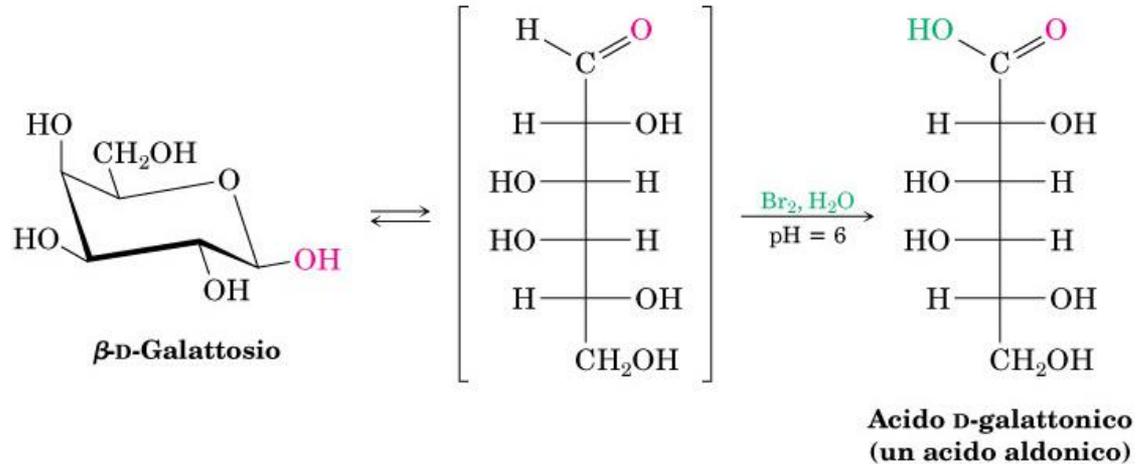


Anche i chetosi come il fruttosio sono zuccheri riducenti in quanto gli  $\alpha$ -idrossichetoni sono facilmente ossidabili a dichetoni.

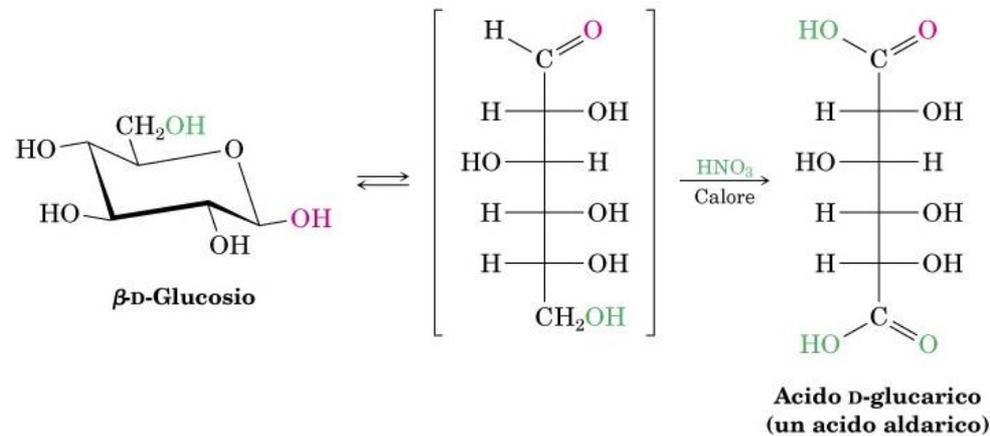


# Ossidazione dei monosaccaridi

Il  $\text{Br}_2$  in acqua è in grado di ossidare solo gli aldosi e viene utilizzato per distinguerli dai chetosi.

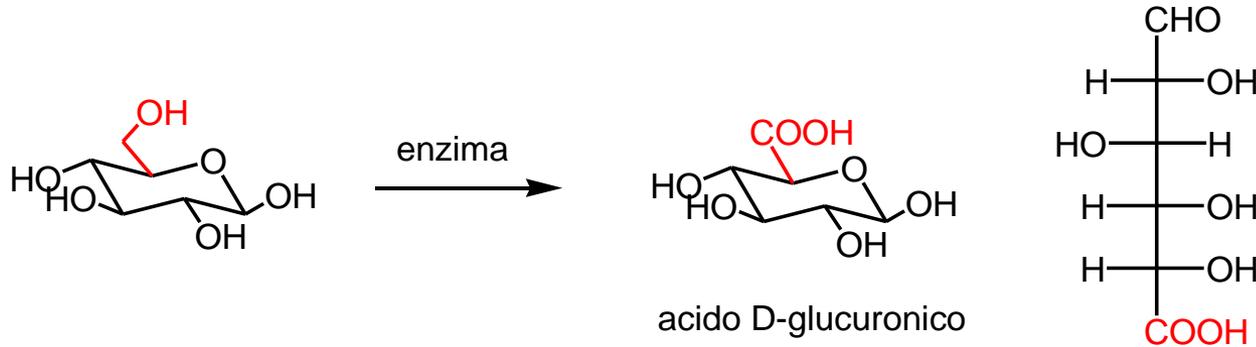


Ossidanti più forti ossidano anche l'ossidile primario portando ad **acidi aldarici**.

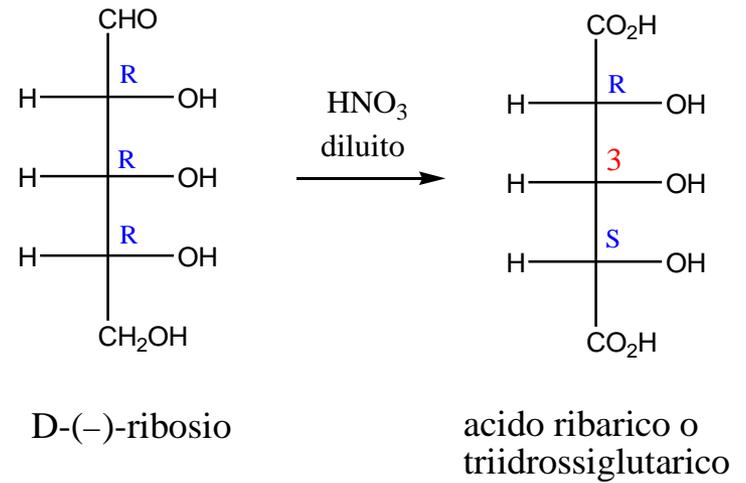
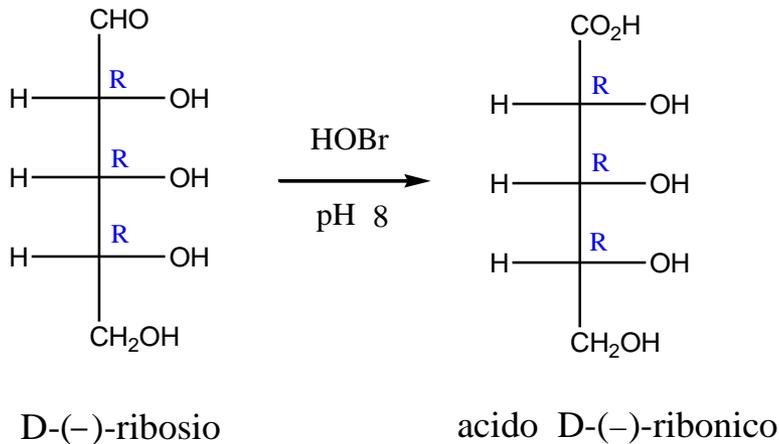


# Ossidazione dei monosaccaridi

L'ossidazione (enzimatica) del solo ossidrile primario porta ad **acidi uronici**.



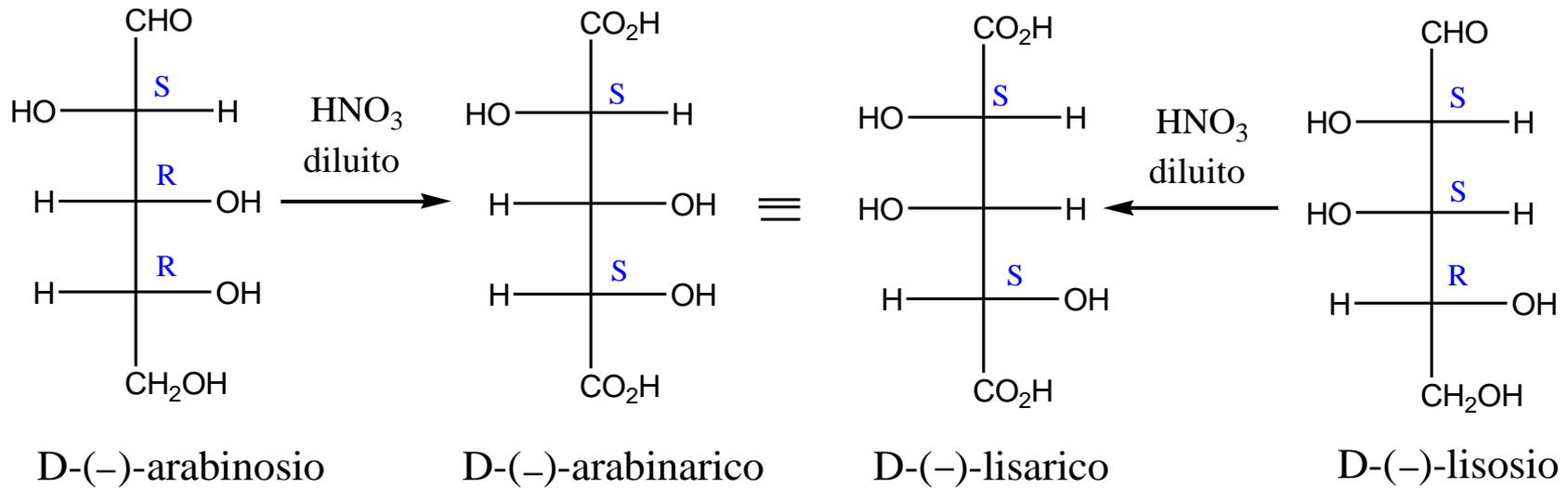
## Esempi di ossidazione



il C<sub>3</sub> è definito carbonio pseudoasimmetrico

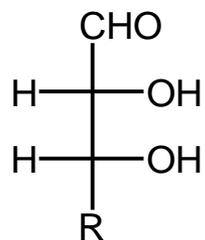
# Ossidazione dei monosaccaridi

## Esempi di ossidazione

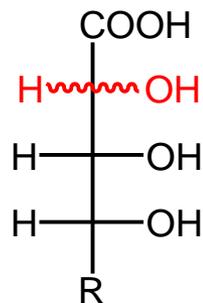
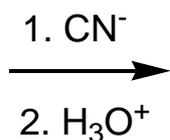


Le due forme bicarbossiliche rappresentano la stessa molecola

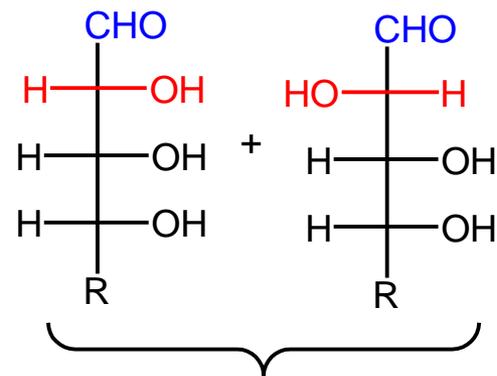
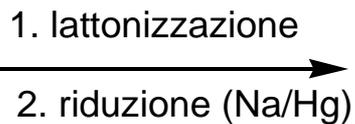
# Allungamento della catena: Sintesi di Kiliani Fischer



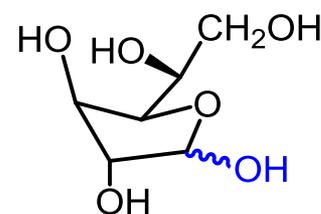
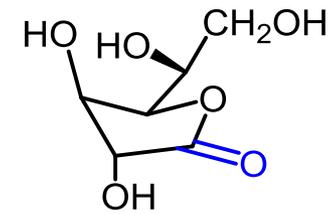
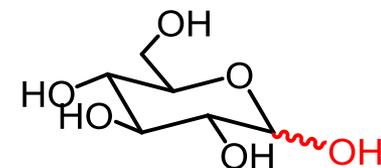
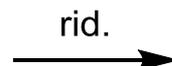
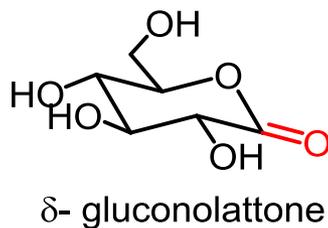
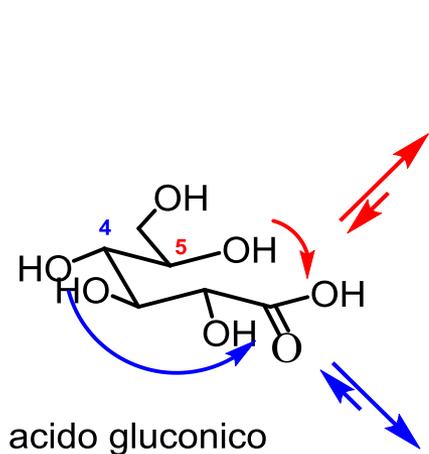
aldoso  $C_n$



due acidi aldonici  $C_{n+1}$

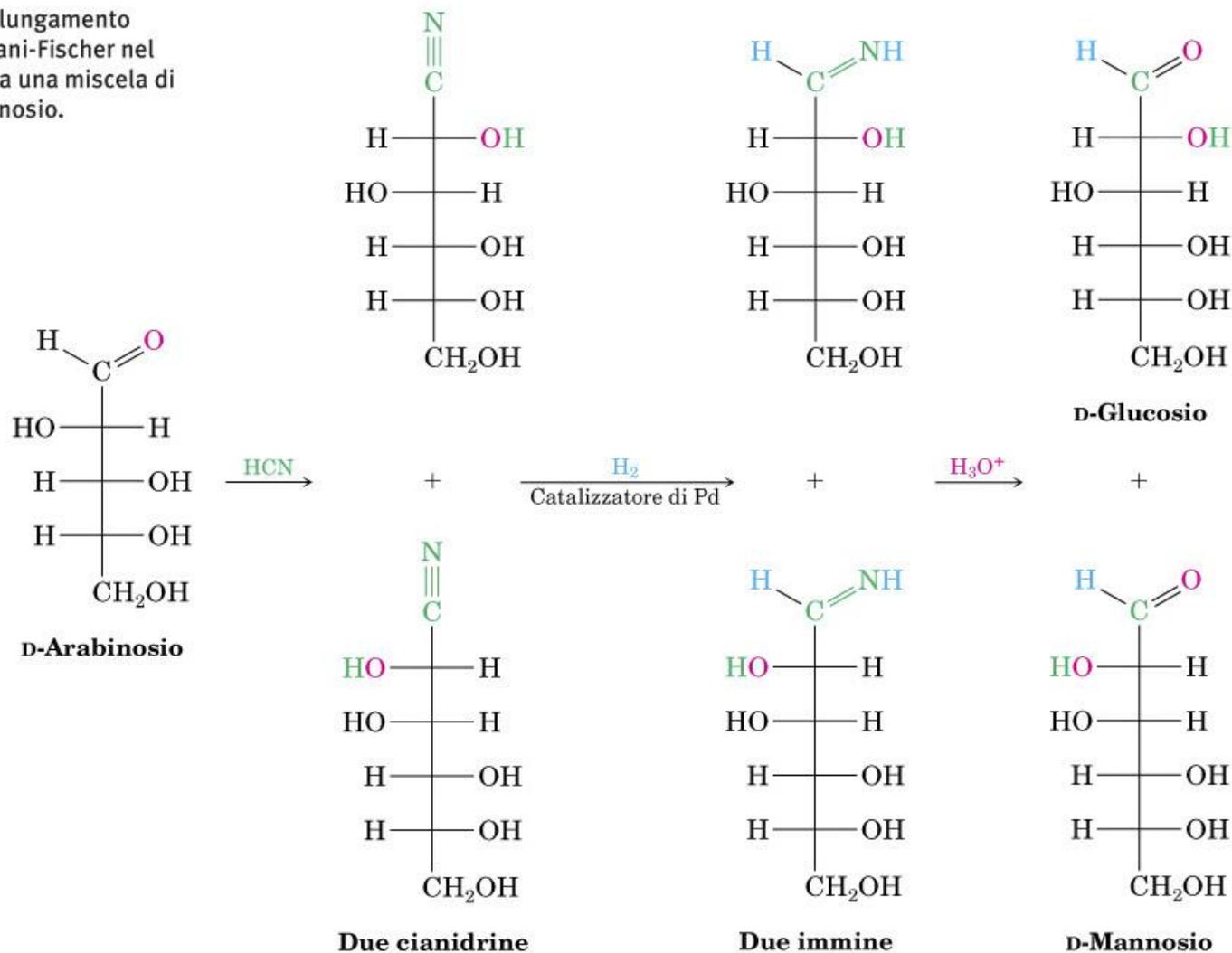


miscela di epimeri in % diversa



# Allungamento della catena: Sintesi di Kiliani Fischer

**FIGURA 25.8** L'allungamento della catena di Kiliani-Fischer nel D-arabinosio porta a una miscela di D-glucosio e D-mannosio.



# Accorciamento della catena: Degradazione di Wohl

