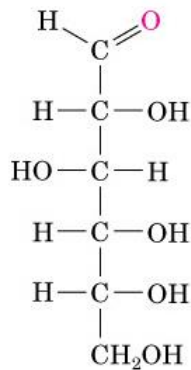
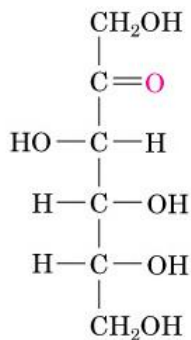


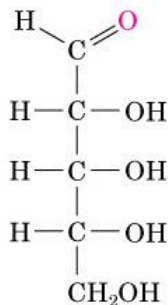
Zuccheri, carboidrati: poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni



Glucosio
(Aldoesoso)



Fruttosio
(Chetoesoso)



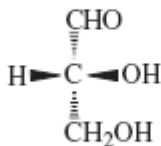
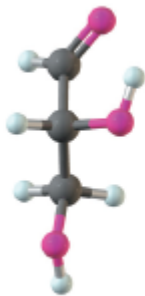
Ribosio
(Aldopentoso)

Monosaccaridi classificati in base al numero di atomi di carbonio

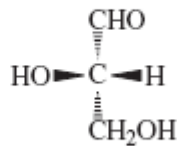
Nome	Formula
Trioso	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$
Tetroso	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$
Pentoso	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$
Esoso	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Eptoso	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$
Ottoso	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$

Monosaccaridi

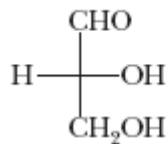
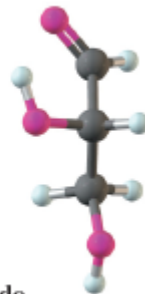
Chiralità degli zuccheri e proiezioni di Fischer



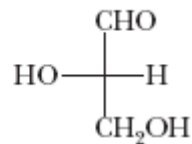
(R)-Gliceraldeide



(S)-Gliceraldeide



D-Gliceraldeide
 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +13.5$

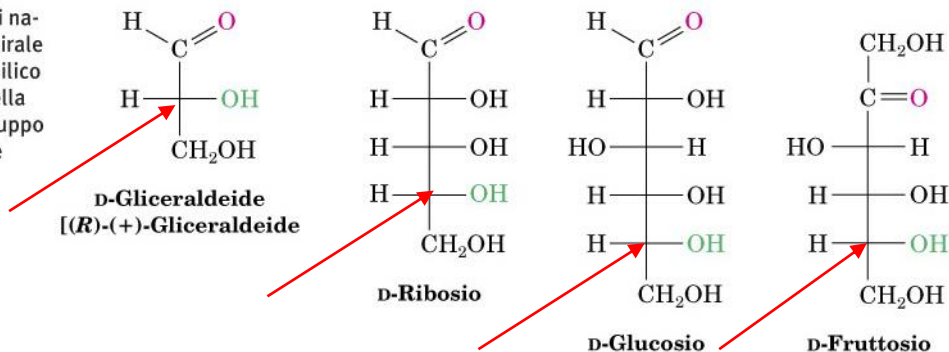


L-Gliceraldeide
 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -13.5$

Gliceraldeide: 1 C chirale

Chiralità degli zuccheri: gli zuccheri naturali sono della serie «D»

FIGURA 25.2 Alcuni zuccheri naturali della serie D. Il centro chirale più lontano dal gruppo carbonilico ha la stessa configurazione della (R)-(+)-gliceraldeide con il gruppo -OH rivolto verso destra nelle proiezioni di Fischer.

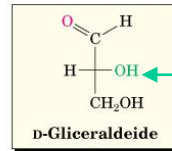


Significa che:

- il centro chirale più lontano dal gruppo carbonilico ha la stessa configurazione del C chirale della (R)-(+)-gliceraldeide, con il gruppo -OH rivolto verso destra nella proiezione di Fischer

D-aldosi

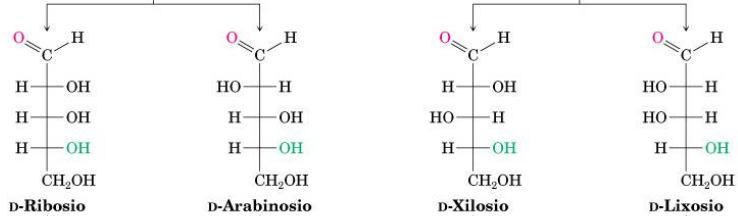
1 C chirale



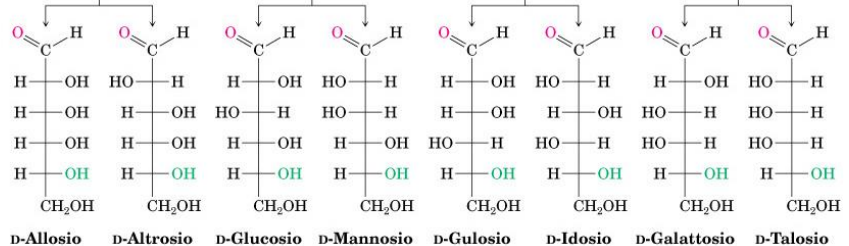
2 C chirali



3 C chirali

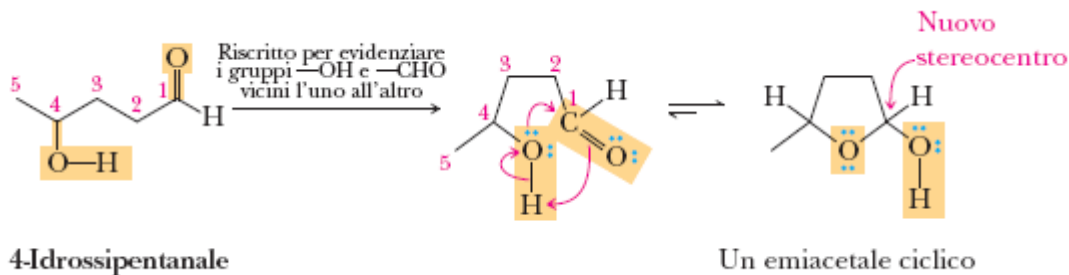
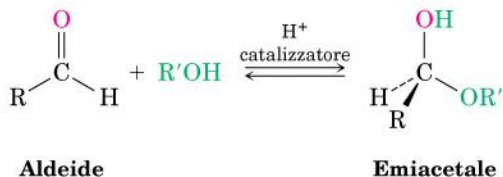


4 C chirali



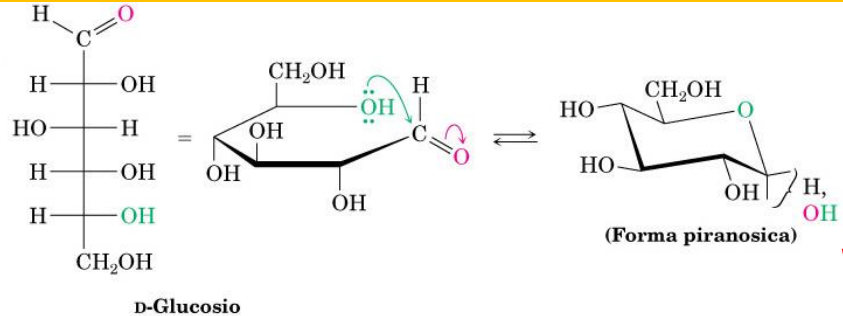
Zuccheri, carboidrati:
poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni

Possono formare
emiacetali ciclici



Formazione di emiacetali ciclici:

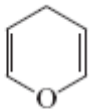
si forma un nuovo centro chirale, il C anomero



Il nuovo gruppo -OH può stare in posizione assiale o equatoriale



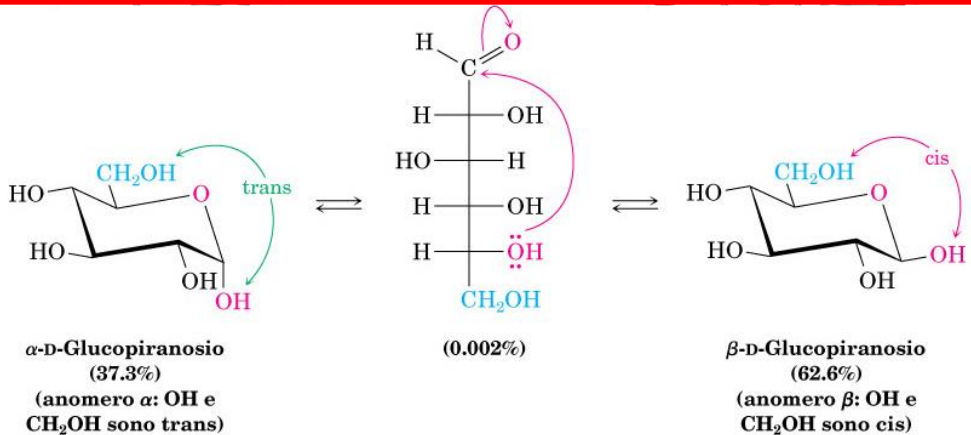
Furano



Pirano

Formazione di emiacetali ciclici: si forma un nuovo centro chirale, il C anomero

Il nuovo gruppo -OH può stare in posizione
assiale o equatoriale



I due differenti stereo-isomeri vengono in questo caso definiti **anomeri**

Mutarotazione

Sciogliendo in acqua α -D-glucopiranosio puro, si osserva che il potere rotatorio specifico della soluzione, che all'inizio è di $+112^\circ$, non rimane costante, ma scende lentamente nel tempo fino ad un valore di $+52,5^\circ$, caratteristico delle soluzioni di D-glucosio nelle quali sono presenti all'equilibrio i due anomeri α e β . La stessa cosa accade sciogliendo in acqua β -D-glucopiranosio, cioè si osserva che il potere rotatorio specifico non rimane costante, ma aumenta lentamente da $+18,7^\circ$ a $+52,5^\circ$. Questa **variazione del potere rotatorio** è conosciuta come **mutarotazione**: l'anomero puro si trasforma in una miscela di anomeri α e β nella quale i due anomeri sono presenti all'equilibrio. Questa reazione avviene lentamente in acqua pura, ma può essere accelerata con catalisi acida o basica

La miscela di equilibrio contiene circa il **36% dell'anomero α** , il **64% dell'anomero β** e soltanto lo 0,02% della forma aldeidica libera.

Proiezioni di Haworth della forma ciclica

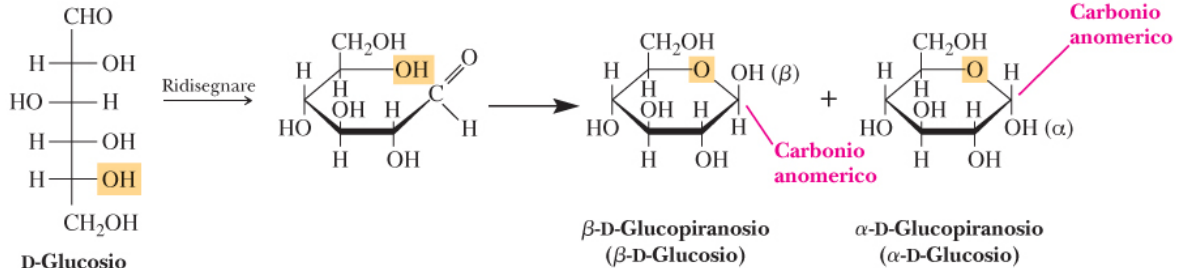
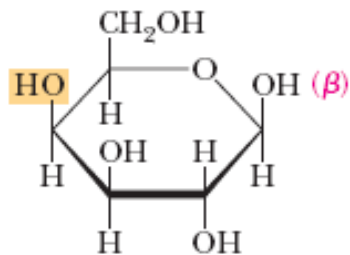
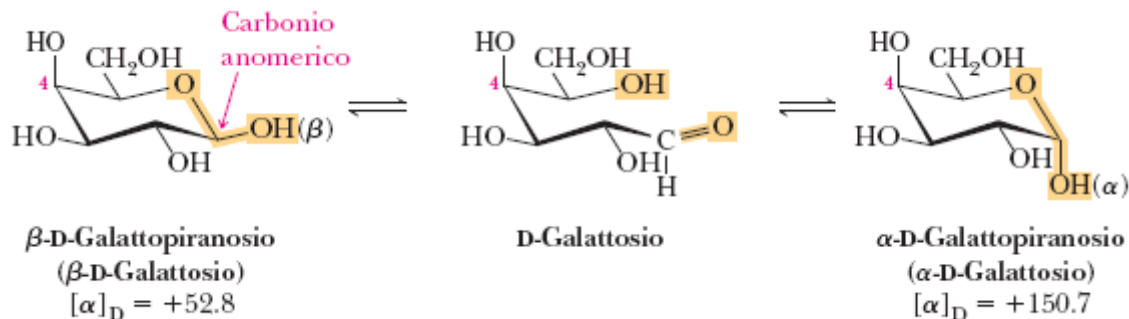


Figura 25.1

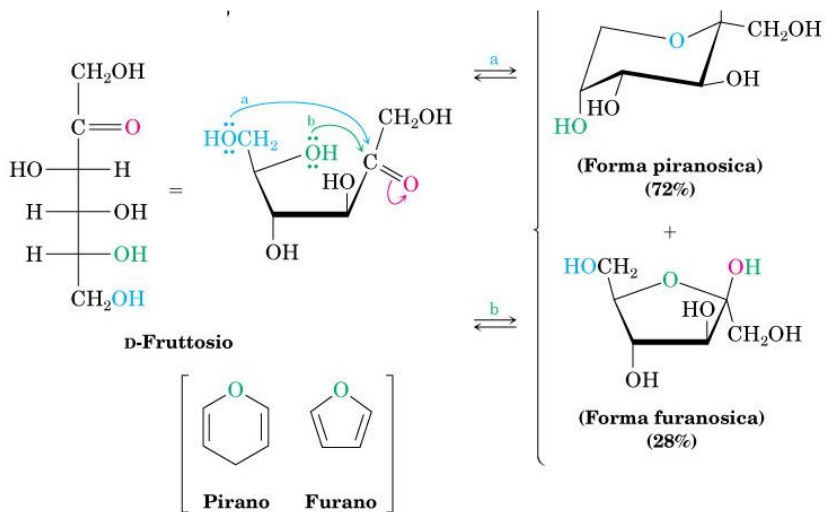
Proiezioni di Haworth dell'α-D-glucopiranosio e del β-D-glucopiranosio.

Il nuovo gruppo –OH può stare sopra o sotto il piano

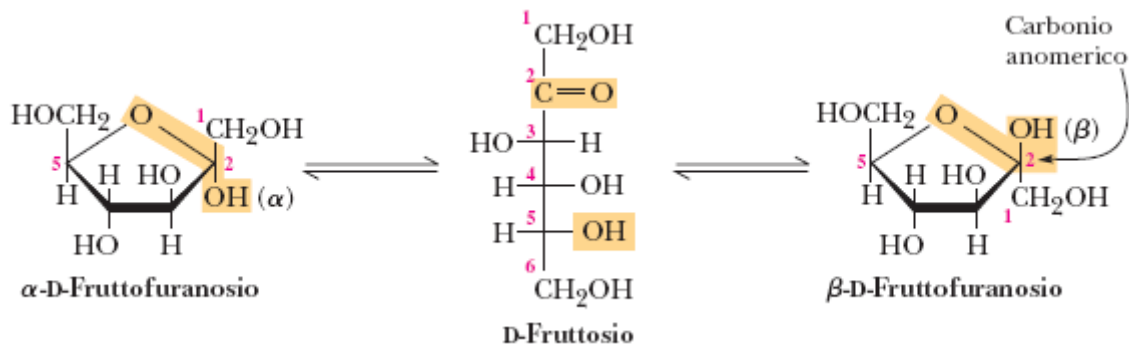
Il galattosio



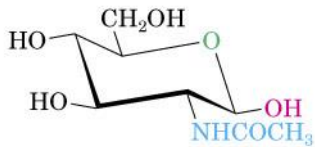
Formazione di emiacetali ciclici: nel fruttosio possono reagire due diversi gruppi alcolici



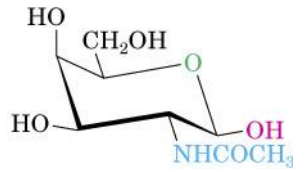
Fruttosio: forma furanosa



Amminozuccheri

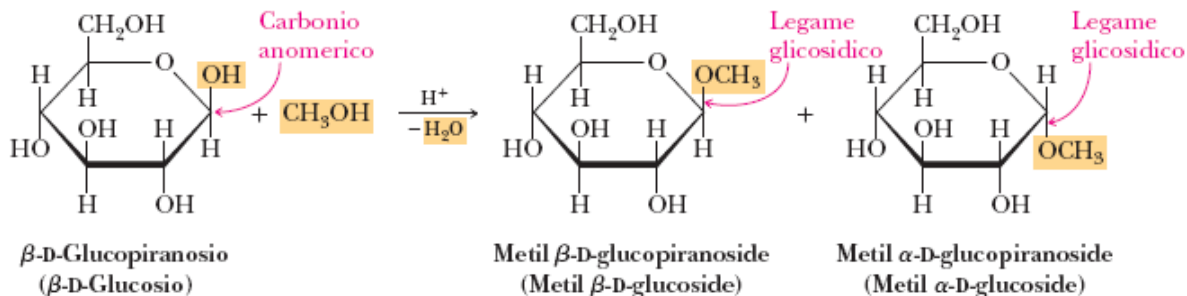


β-D-N-Acetilglucosamina
(D-2-acetammino-2-deossiglucosio)

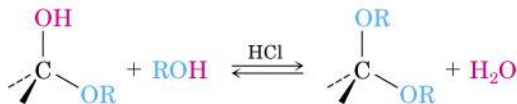


β-D-N-Acetilgalattosamina
(D-2-acetammino-2-deossalattosio)

Glicosidi (acetali) e legami glicosidici

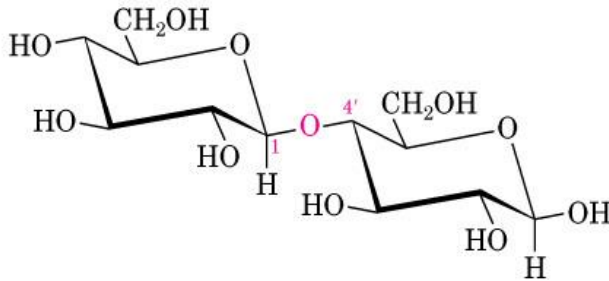


Formazione di acetali



Glicosidi e legami glicosidici

Disaccaridi: cellobiosio



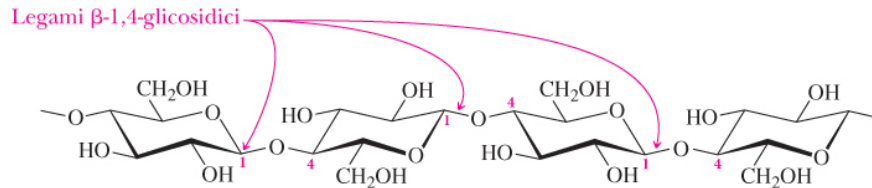
Cellobiosio, un 1,4'- β -glicoside
[4-O-(β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosio]

Legame glicosidico
idrolizzato dagli
enzimi
beta-amilasi
(assenti nell'uomo)

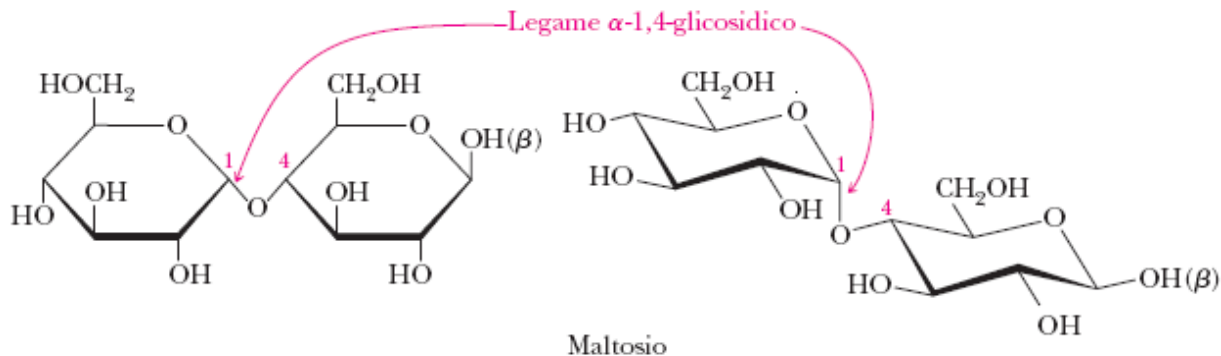
Polisaccaride: cellulosa

Figura 25.5

La cellulosa è un polimero lineare contenente fino a 2200 unità di D-glucosio legate da legami β -1,4-glicosidici.

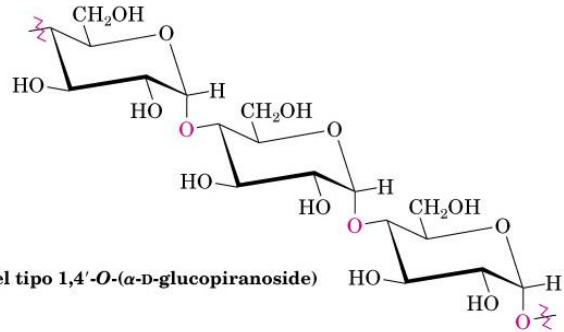


Disaccaridi: maltosio

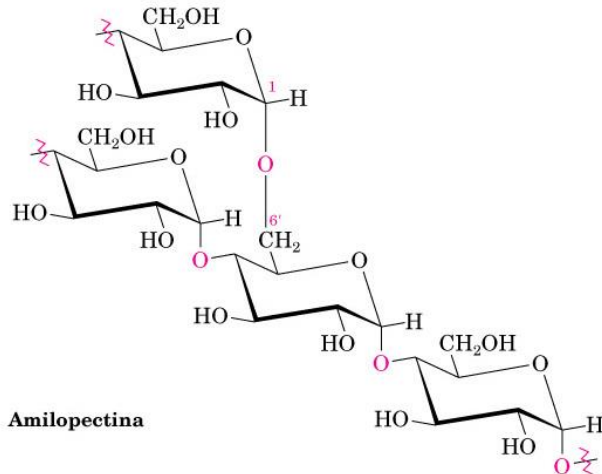


Legame glicosidico idrolizzato dagli enzimi alfa-amilasi
(presenti nell'uomo)

Amido: amiloso e amilopectina

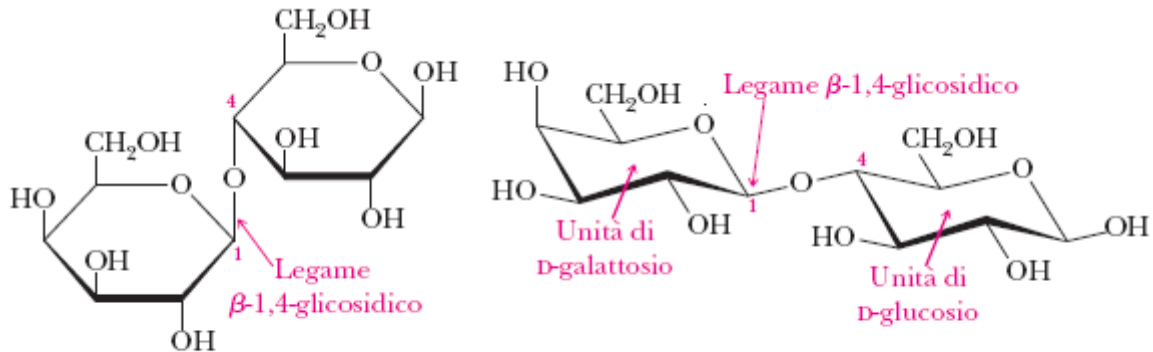


Amiloso, polimero del tipo 1,4'-O-(α -D-glucopiranoside)



Amilopectina

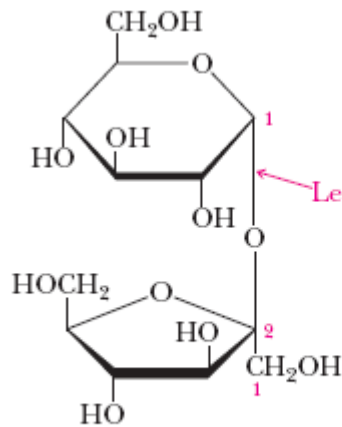
Disaccaridi: lattosio



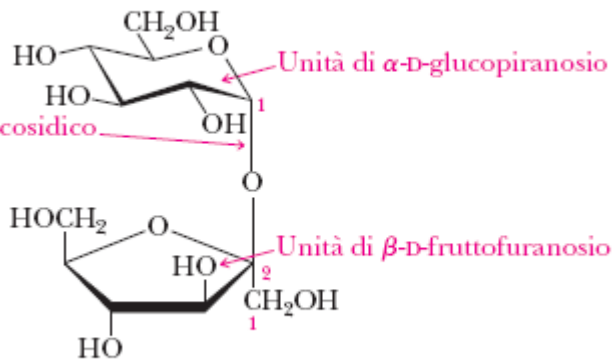
Lattosio

Legame glicosidico idrolizzato dagli enzimi beta-galattosidasi (detti anche lattasi). Le carenze determinano l'intolleranza al lattosio

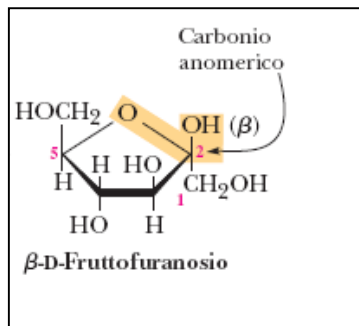
Disaccaridi: saccarosio



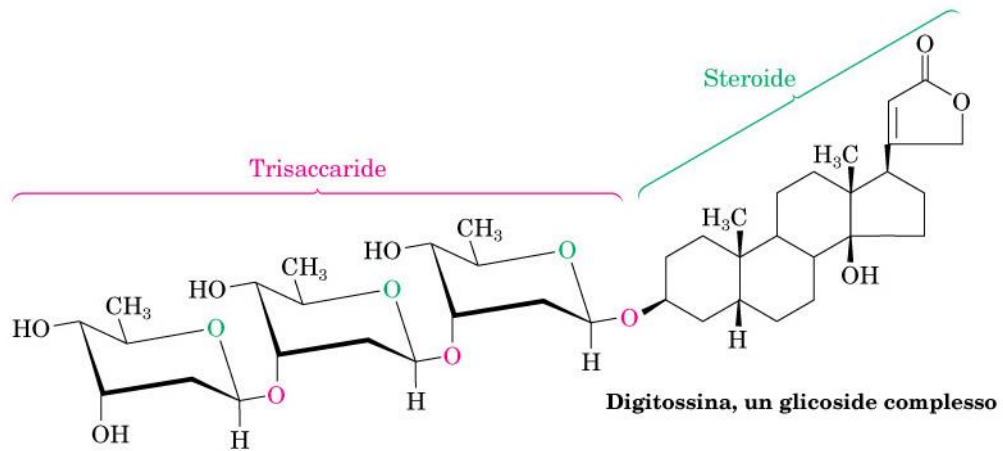
Legame α -1,2-glicosidico



Saccarosio



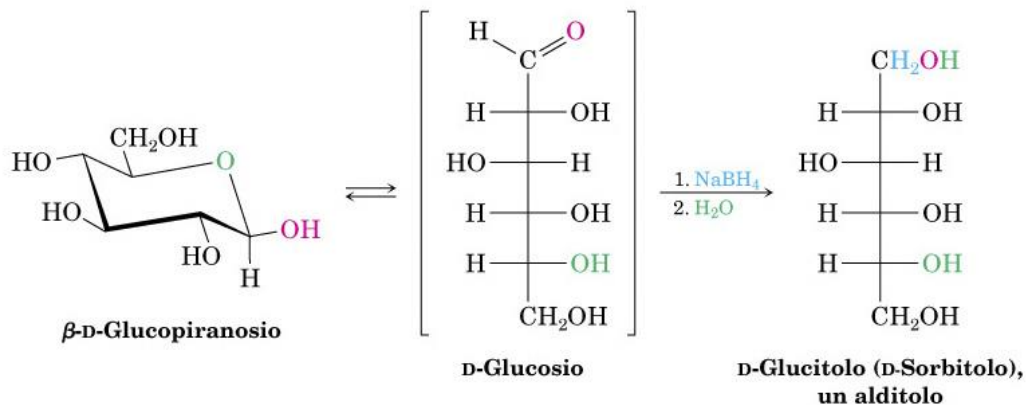
Un glicoside complesso con attività biologica



Conferisce maggiore solubilità

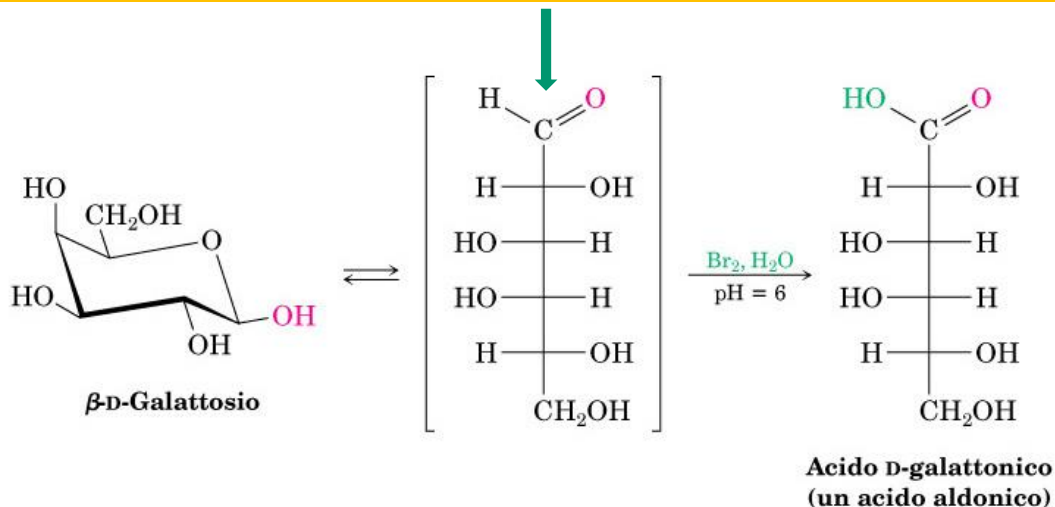
Reazioni tipiche degli zuccheri

Riduzione di aldosi ad alditoli (polialcoli)



Ossidazione del carbonile (carbonio anomero): acidi aldonici

Si ossida la forma carbonilica in equilibrio con la forma emiacetale

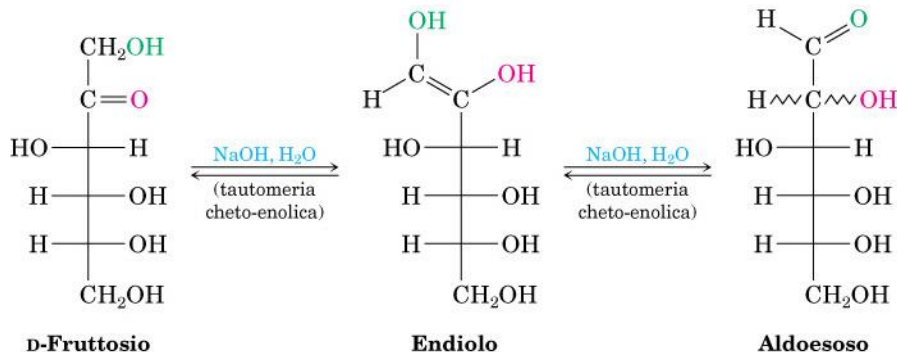


l'ossidazione in ambiente alcalino è utilizzata solo per scopi analitici, quella in ambiente acido è utilizzata sia a scopo analitico che preparativo.

Le reazioni di ossidazione usate per i saggi di riconoscimento degli zuccheri **RIDUCENTI**

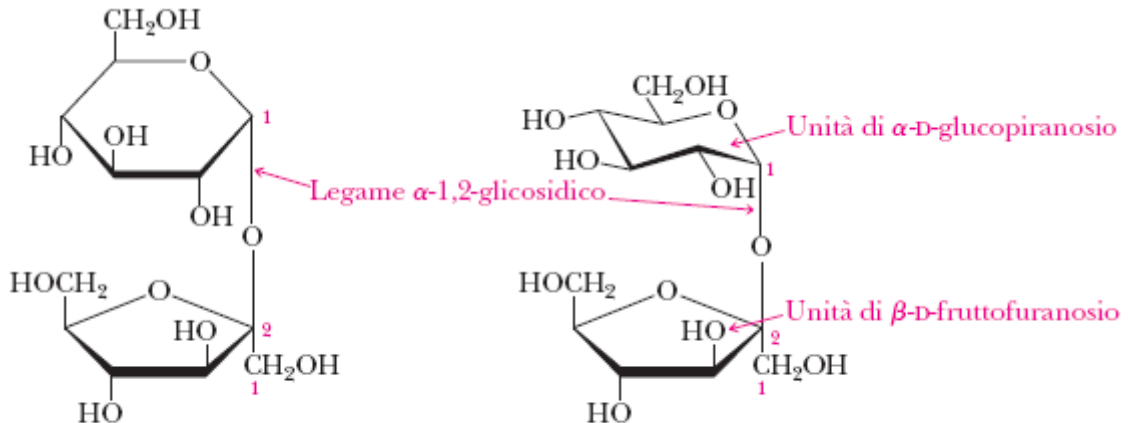
- Sono zuccheri riducenti sia gli aldosi sia i chetosi che presentano C anomerici non impegnati in legami acetalici (glicosidici) e quindi possono stabilire l'equilibrio con la loro forma carbonilica aperta

FIGURA 25.7 Il fruttosio è uno zucchero riducente poiché esso effettua due tautomerizzazioni cheto-enoliche catalizzate dalle basi che danno luogo alla trasformazione in un aldoseso. I legami ondulati indicano una stereochimica non definita.



Il saccarosio

non è uno zucchero riducente: entrambi i carboni anomericici sono impegnati in un legame glicosidico (acetalico) e quindi non possono stabilire l'equilibrio con la forma carbonilica (aperta)

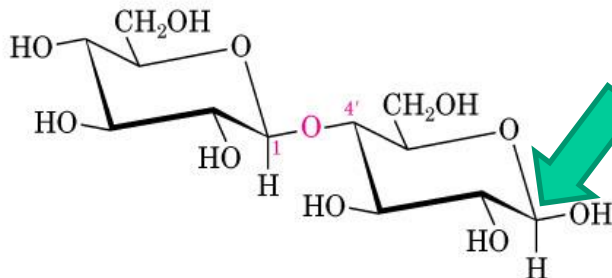


Saccarosio

Reazioni di ossidazione usate per i saggi di riconoscimento degli zuccheri **RIDUCENTI**

Reattivo di Fehling. La specie ossidante è il Cu^{2+} che si riduce a Cu^+ precipitando come ossidulo di rame rosso.

Reattivo di Tollens. La specie ossidante è lo ione Ag^+ che si riduce ad Ag metallico e precipita sotto forma di specchio sulla superficie interna della provetta.



Cellobiosio, un 1,4'- β -glicoside

Terminale riducente
perchè il C anomero
(emiacetalico) è in
equilibrio con la forma
carbonilica (aperta)