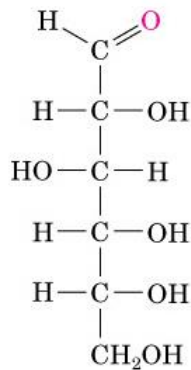
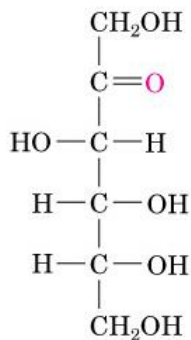


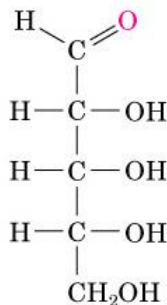
## Zuccheri, carboidrati: poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni



**Glucosio**  
(Aldoesoso)



**Fruttosio**  
(Chetoesoso)



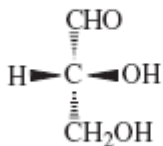
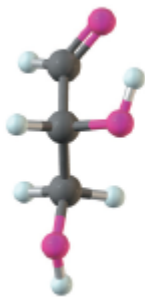
**Ribosio**  
(Aldopentoso)

Monosaccaridi classificati in base  
al numero di atomi di carbonio

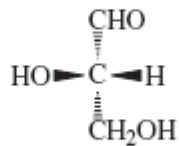
Nome	Formula
Trioso	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$
Tetroso	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$
Pentoso	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$
Esoso	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Eptoso	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$
Ottoso	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$

## Monosaccaridi

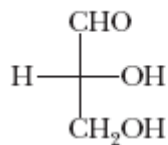
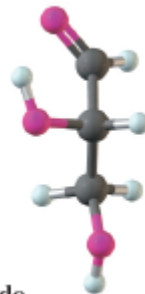
# Chiralità degli zuccheri e proiezioni di Fischer



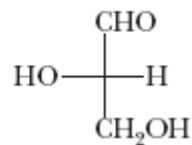
*(R)*-Gliceraldeide



*(S)*-Gliceraldeide



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

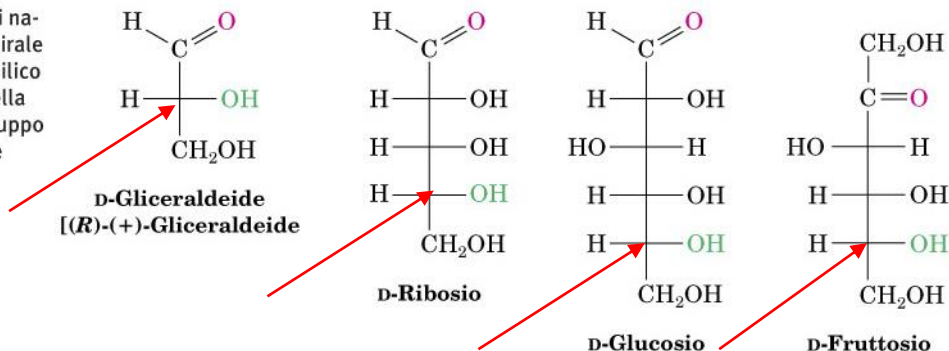


L-Gliceraldeide  
 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -13.5$

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.

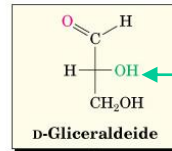


**Significa che:**

- 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

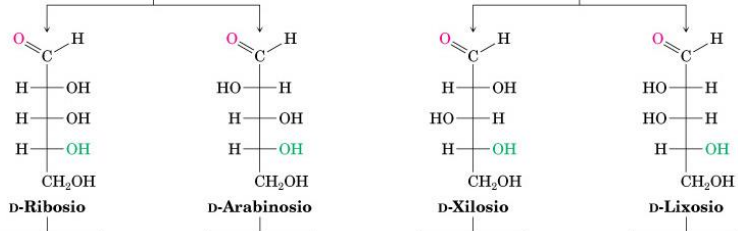
1 C chirale



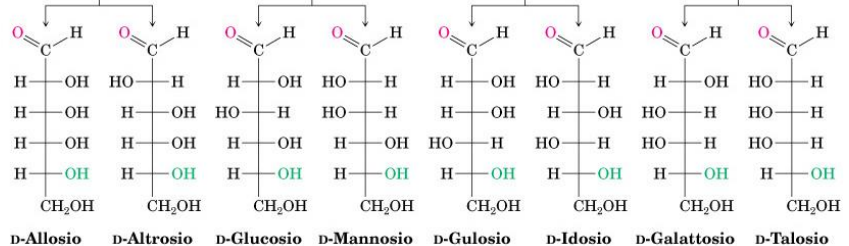
2 C chirali



3 C chirali

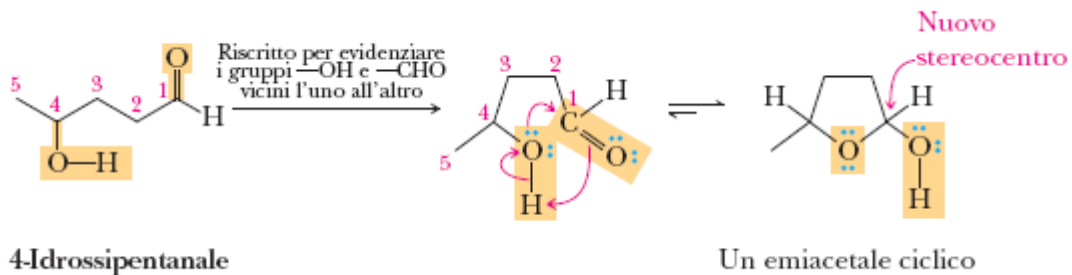
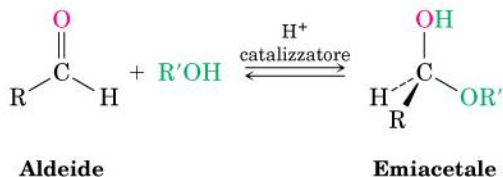


4 C chirali

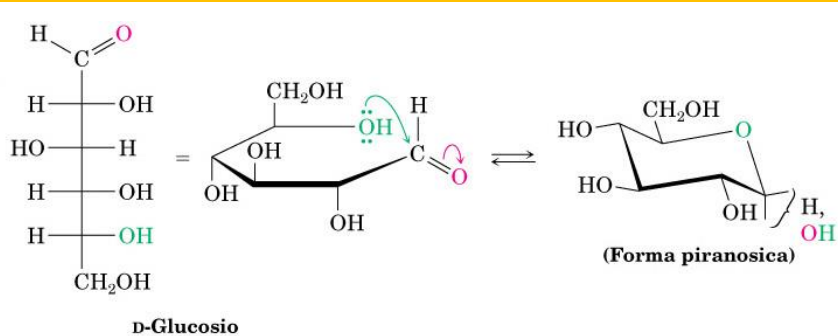


Zuccheri, carboidrati:  
poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni

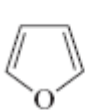
Possono formare  
emiacetali ciclici



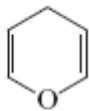
# Formazione di emiacetali ciclici: si forma un nuovo centro chirale, il C anomerico



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



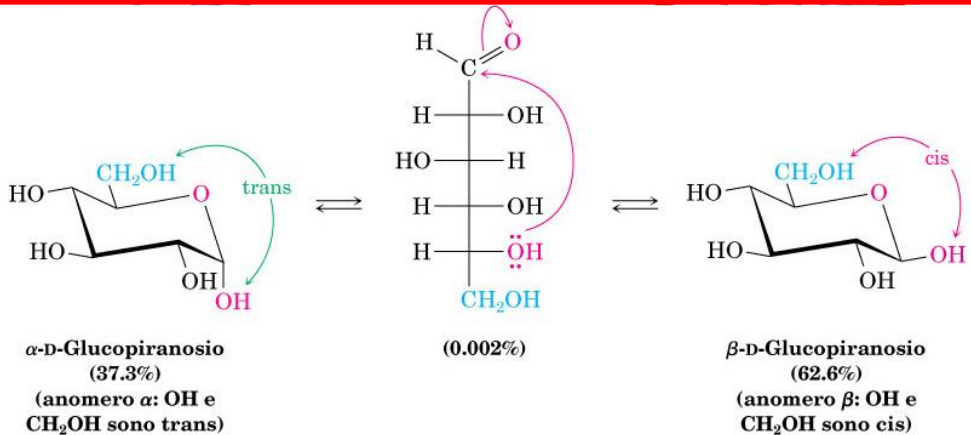
Furano



Pirano

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

Il nuovo gruppo  $\text{-OH}$  può stare in posizione  
assiale o equatoriale



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

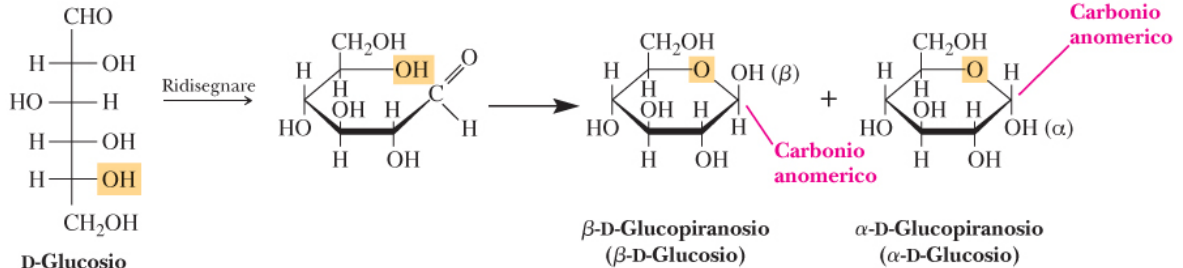
# Mutarotazione

Sciogliendo in acqua  $\alpha$ -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  $\alpha$  e  $\beta$ . La stessa cosa accade sciogliendo in acqua  $\beta$ -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  $\alpha$  e  $\beta$  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  $\alpha$** , il **64% dell'anomero  $\beta$**  e soltanto lo 0,02% della forma aldeidica libera.



# Proiezioni di Haworth della forma ciclica

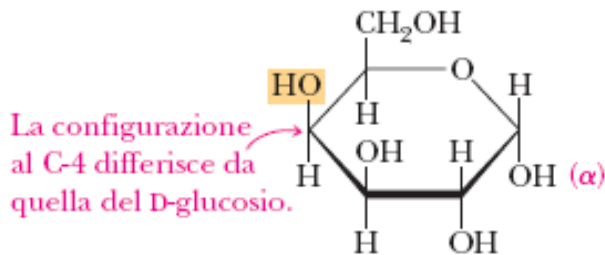
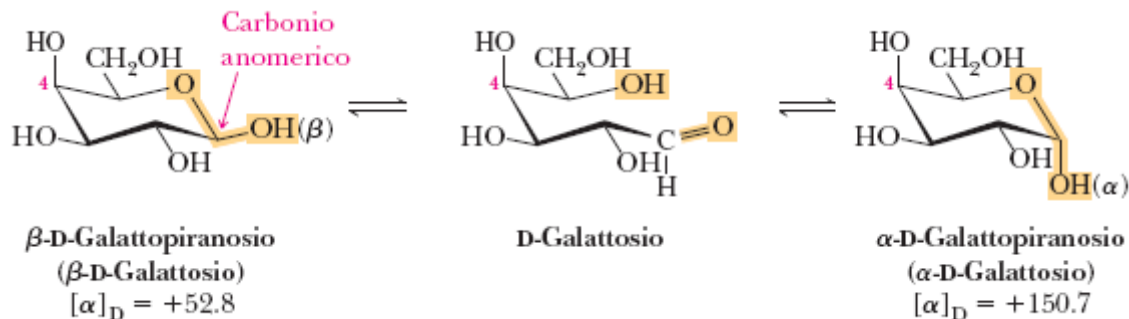


**Figura 25.1**

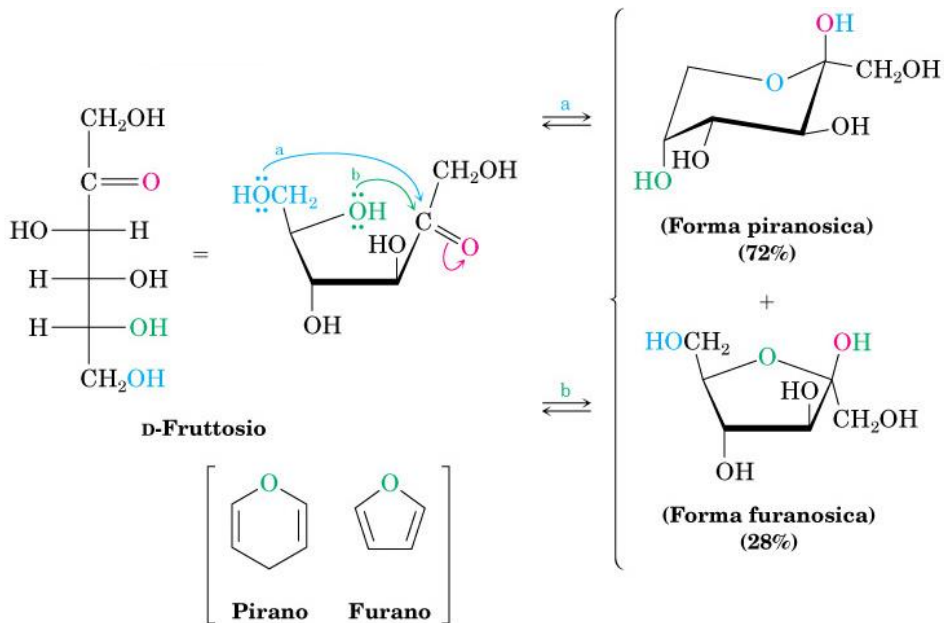
Proiezioni di Haworth dell'α-D-glucopiranosio e del β-D-glucopiranosio.

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

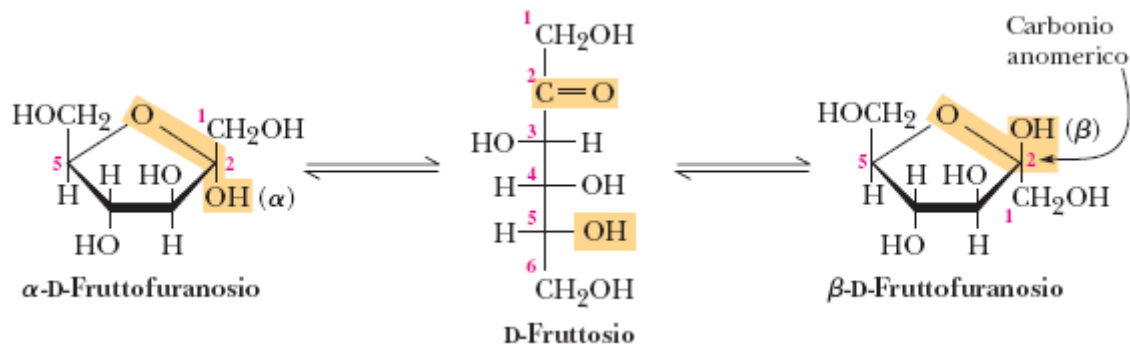
# Il galattosio



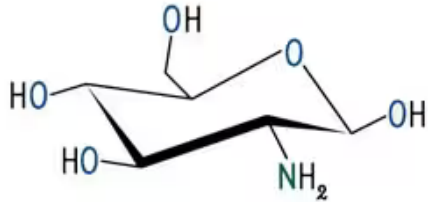
# Formazione di emiacetali ciclici: nel fruttosio possono reagire due diversi gruppi alcolici



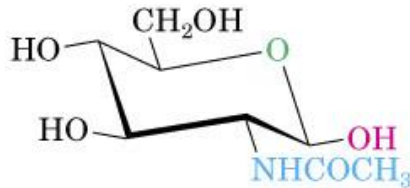
# Fruttosio: forma furanosa



# Amminozuccheri

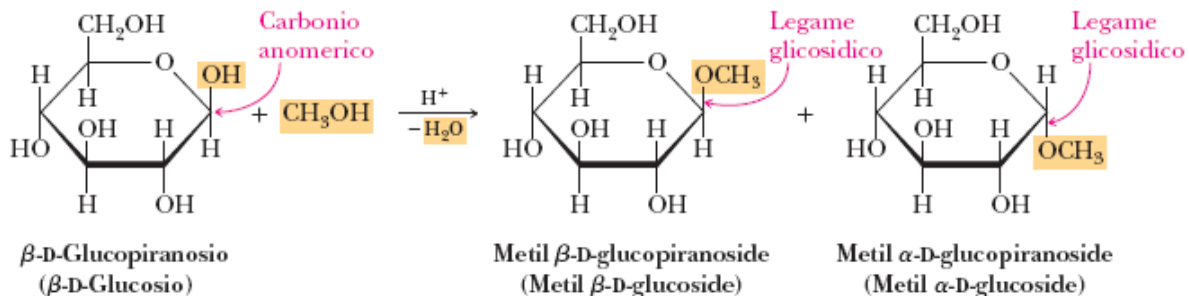


$\beta$ -D-glucosammina

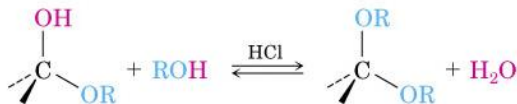


**$\beta$ -D-N-Acetylglucosammina**  
**(D-2-acetammino-2-deossiglucosio)**

# Glicosidi (acetali) e legami glicosidici

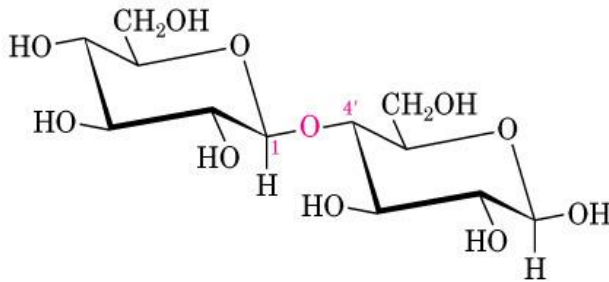


## Formazione di acetali



# Glicosidi e legami glicosidici

## Disaccaridi: cellobiosio



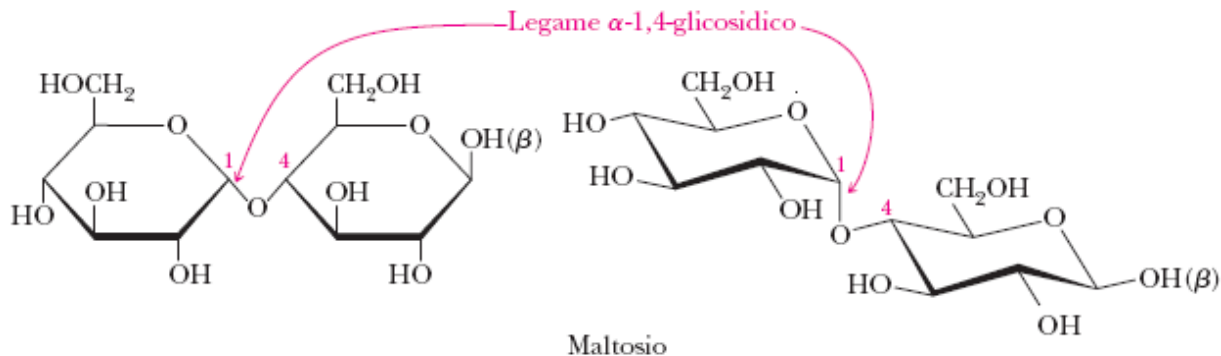
Cellobiosio, un 1,4'- $\beta$ -glicoside  
[4-O-( $\beta$ -D-glucopiranosil)- $\beta$ -D-glucopiranosio]

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



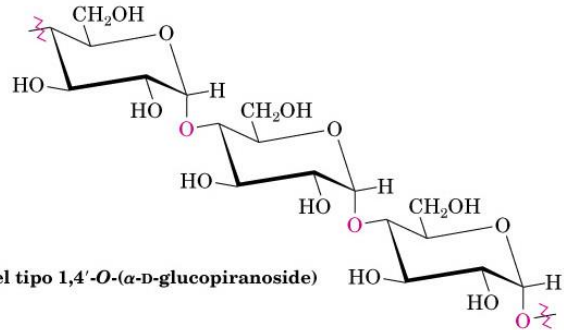


# Disaccaridi: maltosio

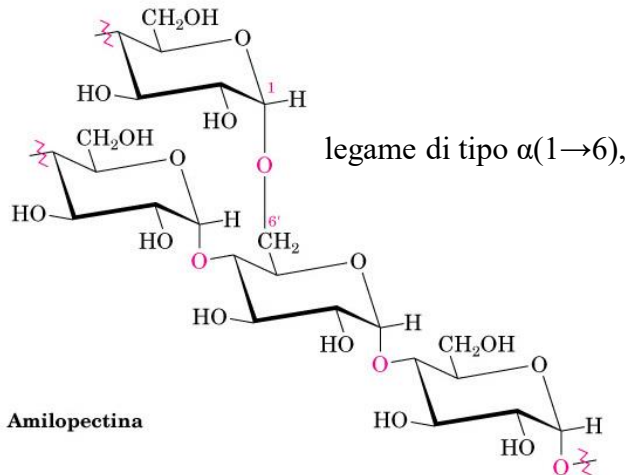


Legame glicosidico idrolizzato dagli enzimi alfa-amilasi  
(presenti nell'uomo)

# Amido: amilosio e amilopectina

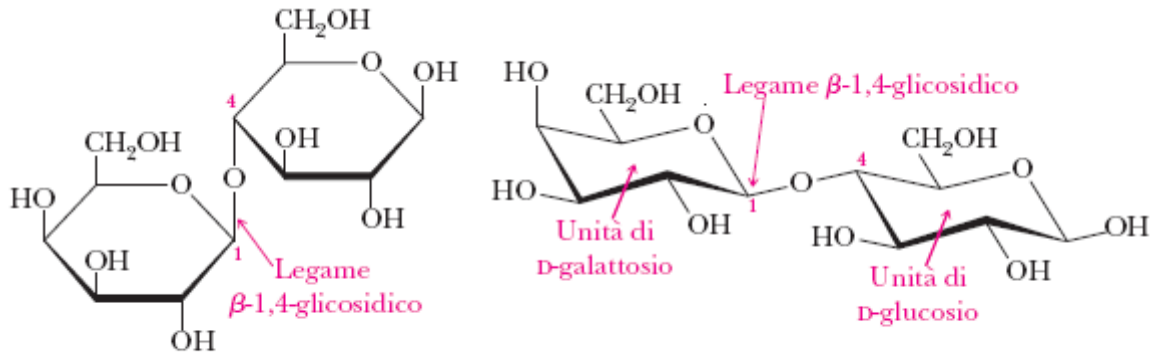


**Aminosio, polimero del tipo 1,4'-O-( $\alpha$ -D-glucopiranoside)**



**Amilopectina**

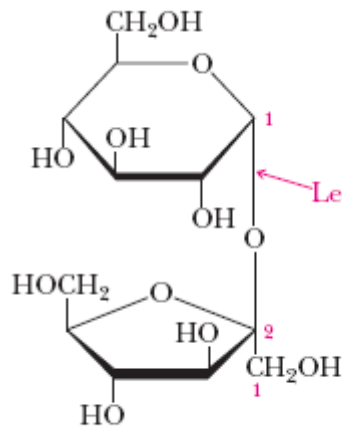
# Disaccaridi: lattosio



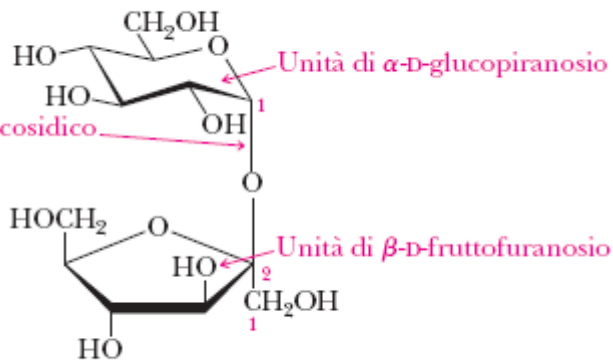
Lattosio

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

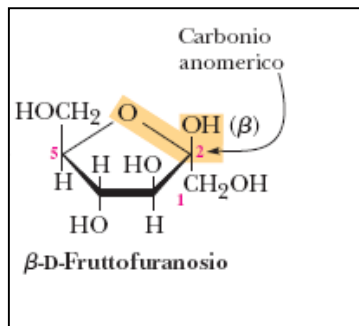
# Disaccaridi: saccarosio



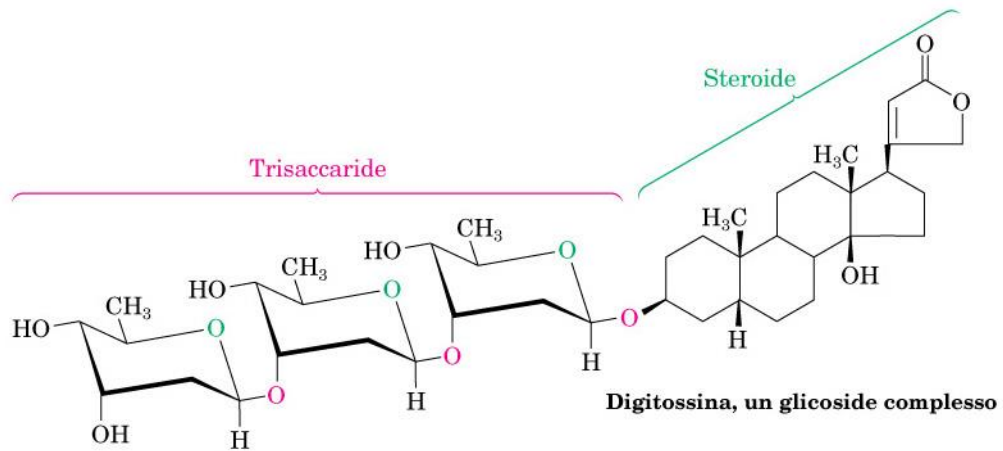
Legame  $\alpha$ -1,2-glicosidico



Saccarosio



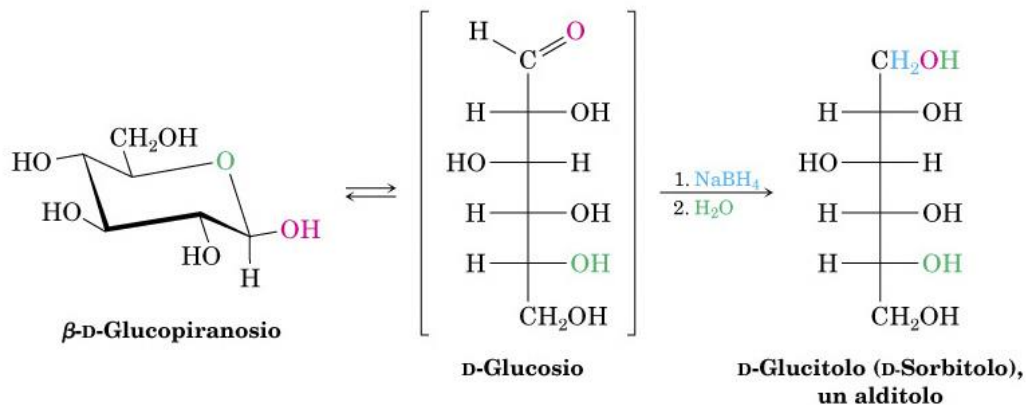
# Un glicoside complesso con attività biologica



Conferisce maggiore solubilità

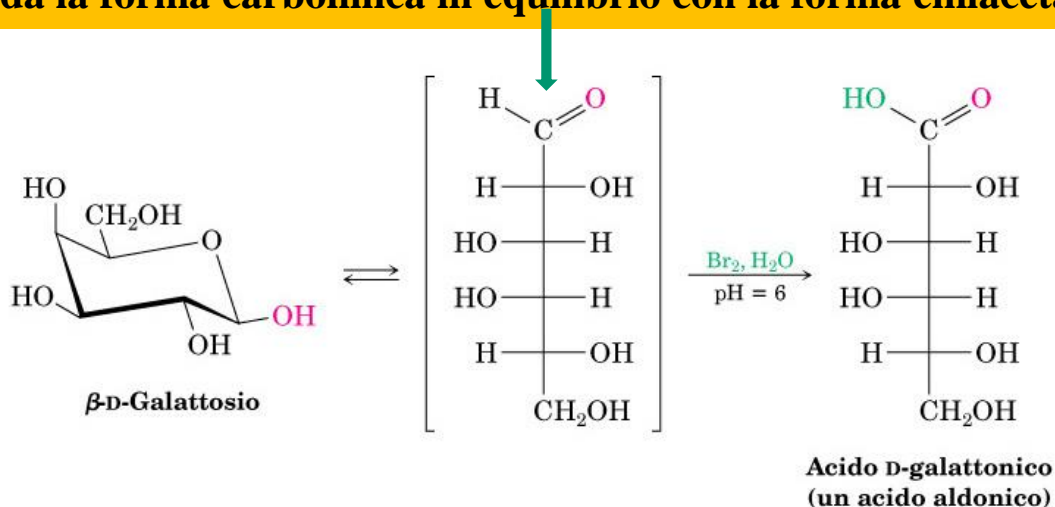
# Reazioni tipiche degli zuccheri

## Riduzione di aldosi ad alditoli (polialcoli)



# Ossidazione del carbonile (carbonio anomero): acidi **aldonici**

Si ossida la forma carbonilica in equilibrio con la forma emiacetale

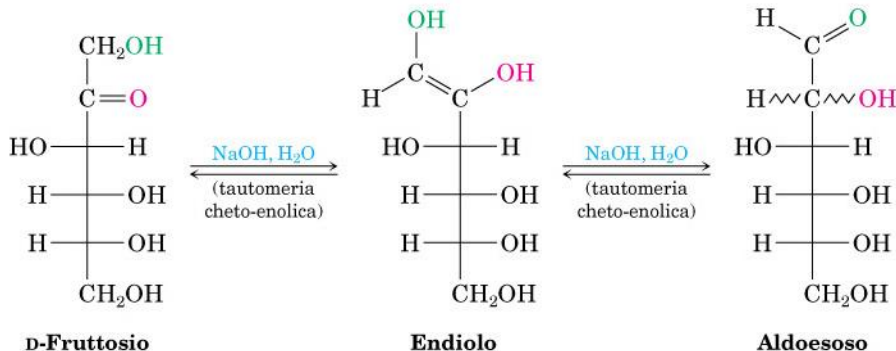


l'ossidazione in ambiente alcalino è utilizzata solo per scopi analitici, quella in ambiente acido è utilizzata sia a scopo analitico che preparativo.

# 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 anomericici non impegnati in legami acetalici (glicosidici) e quindi possono stabilire l'equilibrio con la loro forma carbonilica aperta

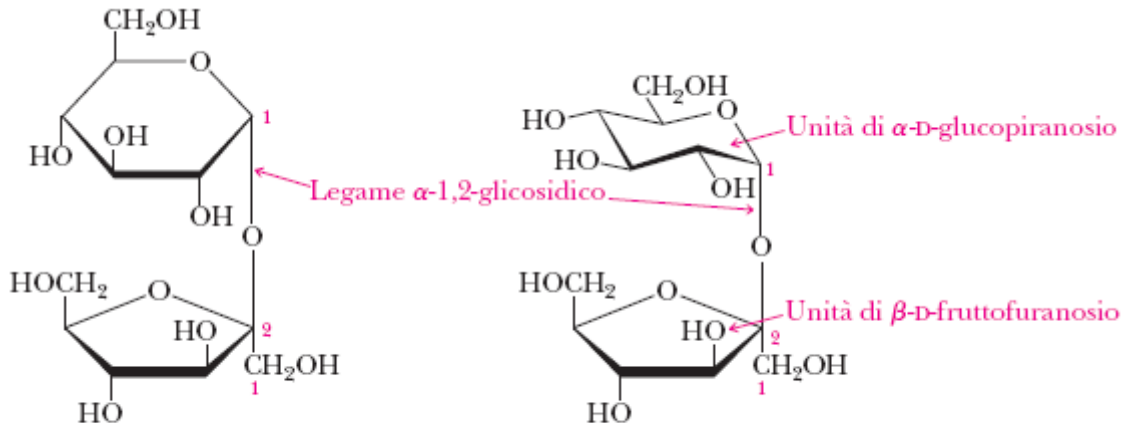
**FIGURA 25.7** Il fruttosio è uno zucchero riducente poiché esso effettua due tautomerizzazioni cheto-enoliche catalizzate dalle basi che danno luogo alla trasformazione in un aldoseso. I legami ondulati indicano una stereochimica non definita.





# Il saccarosio

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

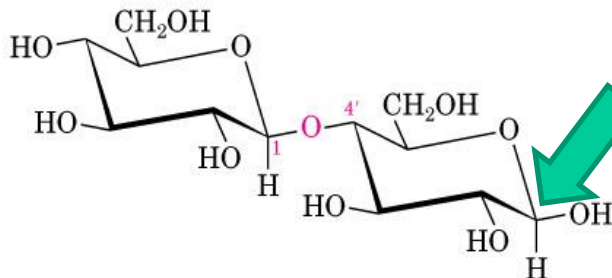


Saccarosio

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

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

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



Cellobiosio, un 1,4'- $\beta$ -glicoside

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