

21 A:

Composti Bio-organici

I composti bio-organici sono composti organici presenti nei sistemi viventi.



La struttura dei composti bioorganici può essere alquanto complessa, ma la loro reattività segue gli stessi principi che regolano la reattività delle molecole organiche semplici trattate sino a questo punto.

Uno dei motivi per cui i composti bio-organici sono più complessi dipende dal fatto che essi devono essere in grado di riconoscersi l'un l'altro.

Gran parte della loro struttura ha proprio questa funzione, ovvero quella di permettere un processo chiamato **riconoscimento molecolare**.

I composti organici devono essere in grado di riconoscersi uno con gli altri.

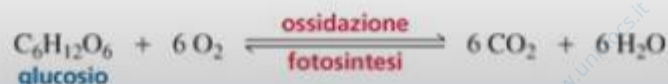
Le reazioni organiche in laboratorio sono paragonabili a quelle che avvengono nei composti cellulari.

Le reazioni biorganiche sono delle comuni reazioni che avvengono all'interno di ambienti molto piccoli chiamate cellule.

carboidrati

Poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni o composti che possono trasformarsi in essi per idrolisi

Il carboidrato più abbondante in natura è il glucosio. Gli animali si procurano il glucosio dai cibi che lo contengono, come ad esempio le piante. Queste producono il glucosio per fotosintesi. Durante la fotosintesi le piante assorbono acqua dalle radici e utilizzano il biossido di carbonio dell'aria per sintetizzare glucosio e ossigeno.



I carboidrati rappresentano + del 50% di peso secco della bio massa terrestre.

Sono componenti strutturali delle cellule o intervengono come superfici di riconoscimento sulle superfici delle cellule.

Polidrossialdeidi se si parla del glucosio, oppure polidrossichetoni se si parla di fruttosio o anche in composti nelle quali polidrossialdeidi o polidrossichetoni sono legati tra loro.

Il carboidrato + abbondante in natura è il glucosio.

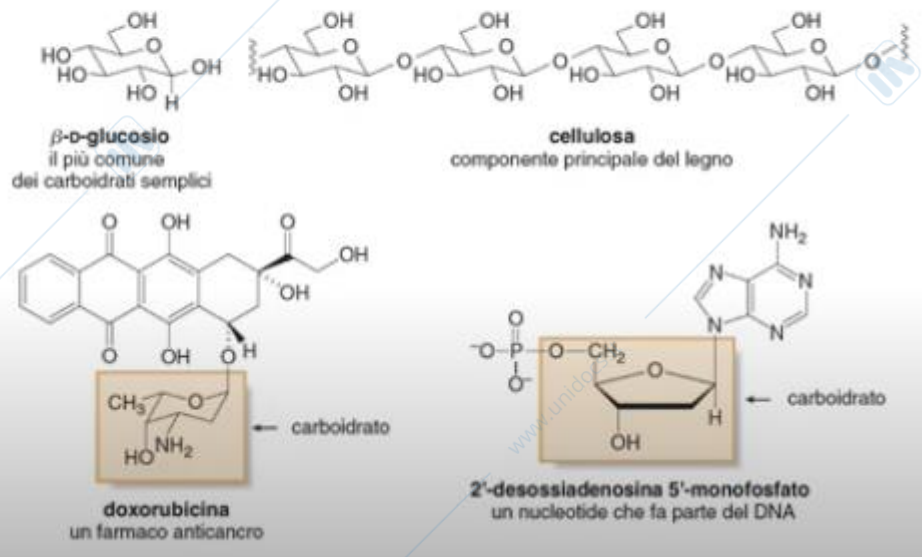
Le piante sintetizzano glucosio tramite la fotosintesi.

carboidrati

Il nome deriva dalla formula molecolare $C_n(H_2O)_n$ che fa pensare a idrati di carbonio

Figura 22.1

Alcuni esempi di carboidrati. Questi composti esemplificano quale sia la diversità strutturale dei carboidrati. Il glucosio è il più comune degli zuccheri, mentre la cellulosa, che costituisce il legno, i fusti delle piante e l'erba, è il carboidrato più comune presente nel mondo vegetale. La doxorubicina è un farmaco anticancro che contiene uno zucchero in forma ciclica nella sua struttura ed è stato usato nella cura della leucemia, del morbo di Hodgkin e del cancro al seno, alla vescica e alle ovaie. La 2'-desossadenosina 5'-monofosfato è uno dei quattro nucleotidi che formano il DNA.



Questi possono essere nominati come anche saccaridi, zuccheri o glucidi, per esempio il termine saccaride è derivato della parola zucchero in lingue antiche.

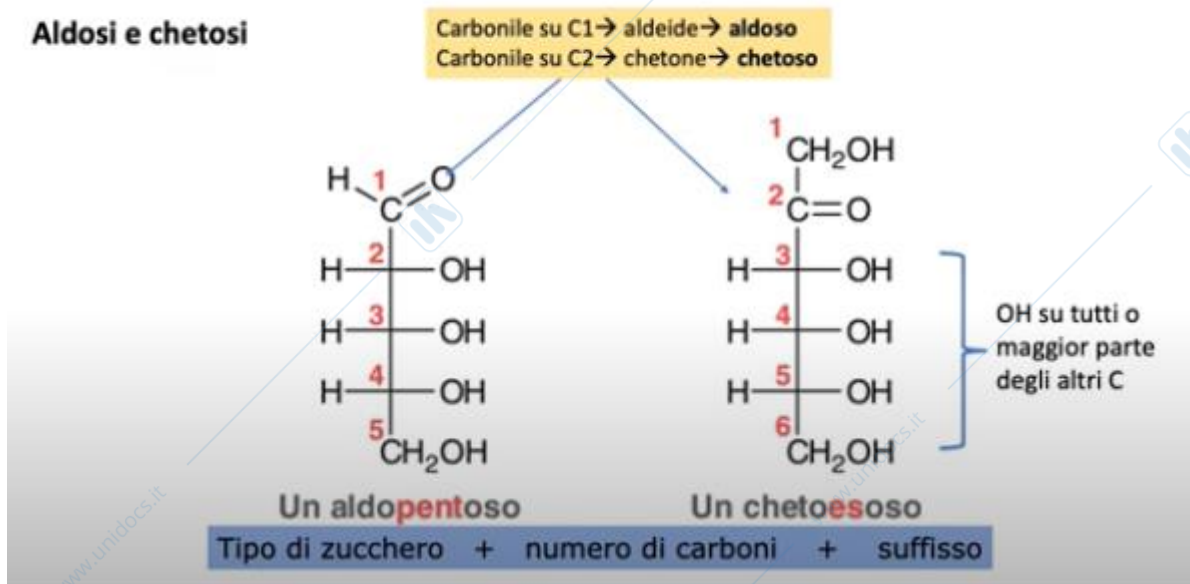
I carboidrati semplici sono monosaccaridi, cioè unità singole zuccherine; mentre i carboidrati complessi contengono 2/+ di monosaccaridi tenuti insieme.

Gli oligosaccaridi ne contengono da 3 a dieci e i polisaccaridi da + di dieci.

I disaccaridi, oligosaccaridi e polisaccaridi possono essere scissi in unità monosaccaridiche mediante idrolisi.

Qui si vedono esempi di carboidrati: il glucosio è il + comune dei carboidrati semplici; la cellulosa è un polimero del glucosio, cioè ha + unità di glucosio che si ripetono nella catena, quindi è un polisaccaride; un farmaco anti-cancro doxorubicina, che è stato utilizzato per cancro al seno, vescica e ovaie che contiene uno zucchero in forma ciclica, così come è presente uno zucchero nella 2-desossiadenosina-5-monofosfato che è un nucleotide del dna.

La classificazione dei monosaccaridi



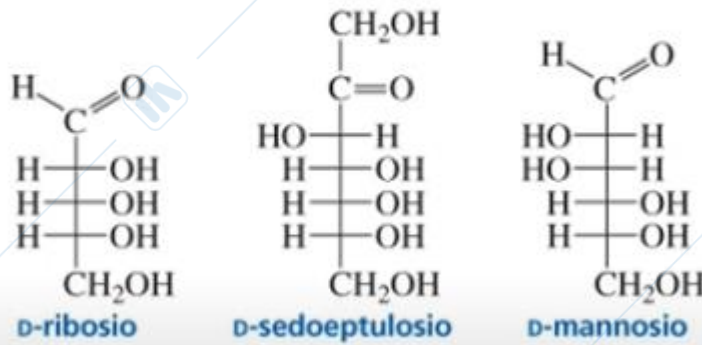
I monosaccaridi possono essere polidrossialdeidi come il glucosio e il fruttosio, oppure polidrossichetoni come il fruttosio. Le polidrossialdeidi sono chiamati aldosi.

I polidrossichetoni sono chiamati chetosi.

I monosaccaridi sono classificati in base al numero di carbonio che contengono → triosi, tetrosi, pentosi, esosi.

Quindi una polidrossialdeidi con 5 carboni è un aldopentoso, mentre un polidrossichetone con 6 carboni è un chetoesoso.

Classificare i seguenti monosaccaridi

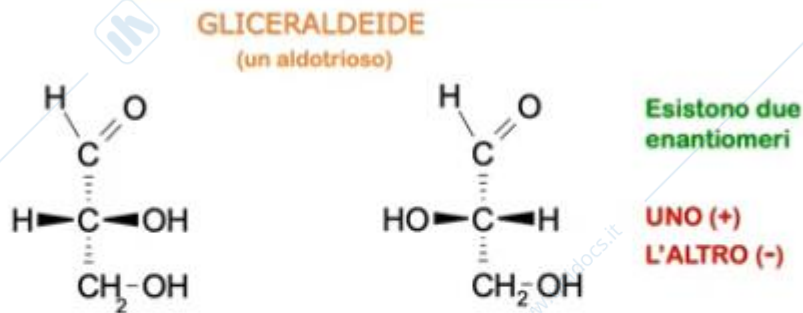


D-ribosio: aldopentoso; D-sedoheptulosio: chetoseptoso; D-Mannosio: aldosesoso

Vediamo quale gruppo funzionale è presente, aldeide o chetone; la numerazione parte dal carbonio del carbonile.

ZUCCHERI SEMPLICI
CONFIGURAZIONE RELATIVA - D / L

La gliceraldeide è uno dei più piccoli carboidrati. Ha un solo centro chirale



D
(+)-Gliceraldeide

Fischer decise di denominare l'isomero con l'ossidrilica a destra **D-gliceraldeide**, e l'isomero con l'ossidrilica a sinistra **L-gliceraldeide**, ma non sapeva quale fossero perché il sistema **R ed S** non esisteva. Scommise che **D-Gliceraldeide = (+)-Gliceraldeide** e indovinò, come più tardi dimostrato dai raggi X.

L
(-)-Gliceraldeide

La gliceraldeide è un aldotrioso ed è il più piccolo dei carboidrati con un solo centro chirale. Quindi abbiamo due enantiomeri, uno destrorotatorio, l'altro levorotatorio.

Gli zuccheri furono studiati a fondo da Fisher.

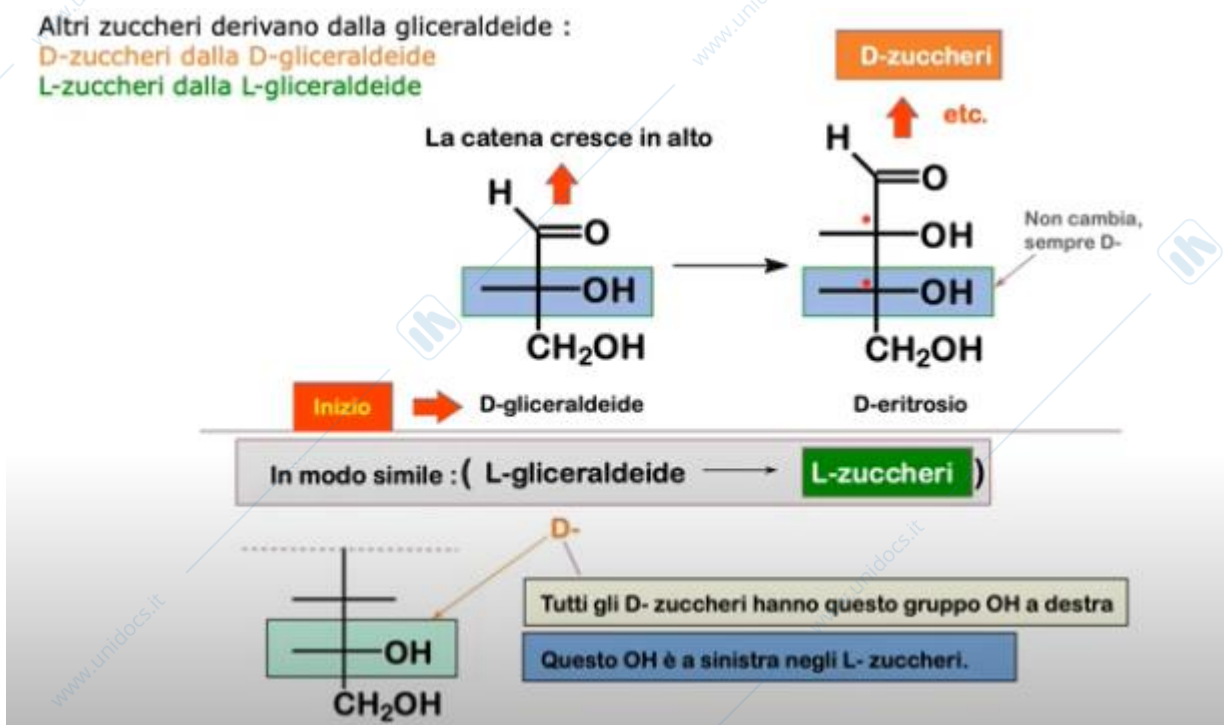
Noi oggi sappiamo che la D gliceraldeide è una R, cioè ha stereocentro R sul carbonio 2.

Invece la L-gliceraldeide sarà l'enantiomero S.

Le notazioni R,L,S,D, indicano la configurazione di un carbonio asimmetrico, ma non indicano se il composto ruota dal piano della luce polarizzata, verso destra o verso sinistra.

La D gliceraldeide è destra-rotatoria, ma l'acido lattico che è sempre un composto della serie D e levorotatoria.

Quindi rotazione ottica, punti di ebollizione, etc, sono proprietà fisiche di un composto; mentre d,l,r,s, sono convenzioni che usiamo per indicare la configurazione del centro asimmetrico.



Altri zuccheri derivano il loro nome dalla gliceraldeide, per cui individuiamo zuccheri di serie D ed L.

La molecola di questi zuccheri contiene diversi carboni asimmetrici e viene rappresentata sempre attraverso una proiezione di fisher.

Nelle proiezioni il centro di simmetria veniva interpretato come punti di intersezione di una croce, le linee fondamentali rappresentano i legami verso l'osservatore, le linee verticali rappresentano quelle che stanno dietro il piano del foglio e quindi si allontanano dall'osservatore.

Secondo le proiezioni la molecola di un monosaccaride deve sempre essere scritta con il carbonile al vertice, per gli aldosi sarà il c1 mentre per i chetosi sarà il c2.

Su questa base i carboni corrispondenti successivi fino al penultimo hanno un centro di simmetria.

Se i gruppi oh legati al penultimo atomo di c della carbonio, è a destra del piano della molecola come la D-gliceraldeide → d-monosaccaride.

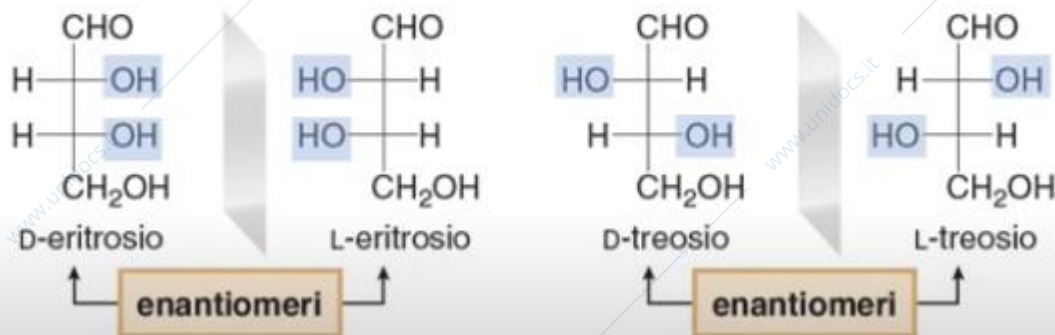
Se è a sinistra → l-monosaccaride.

Quasi tutti i monosaccaridi presenti in natura appartengono alla serie d.

Il nome comunque di un monosaccaride insieme alla D/L definiranno in modo inequivocabile la sua struttura, in quanto la configurazione è implicita nel nome comune del monosaccaride.

CONFIGURAZIONE DEGLI ALDOSI

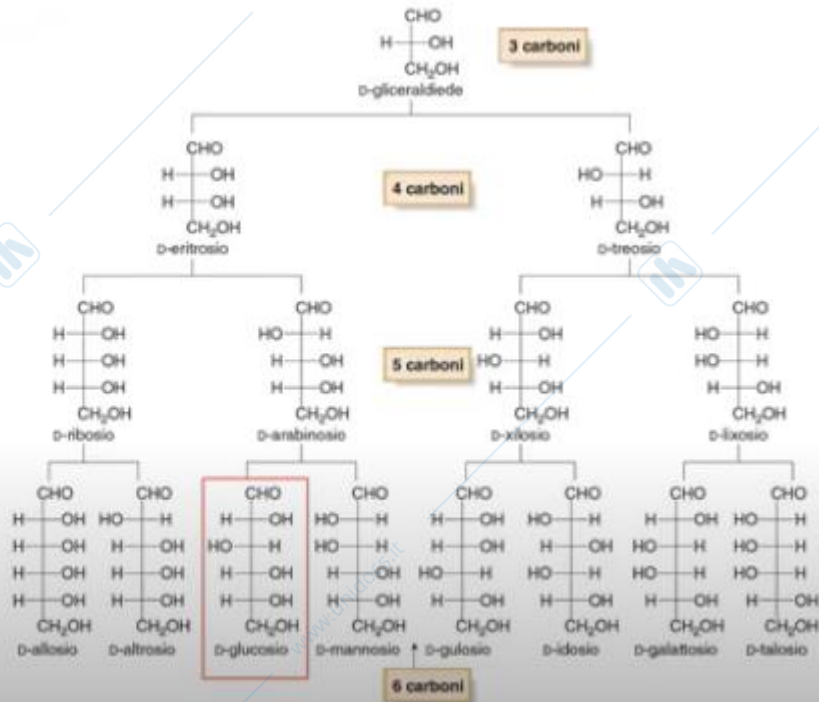
I quattro aldotretrosi stereoisomeri



Poiché ciascun aldotetrosio contiene due centri stereogenici ci sono 2^2 possibili stereoisomeri

Dopo la gliceraldeide abbiamo gli aldotetrosi, poiché ciascun aldotetrosio ha 2 atomi di carbonio asimmetrici, ci saranno 4 stereoisomeri, due della serie d e due della l.

Famiglia dei D-aldosi che hanno da 3 a 6 atomi di C



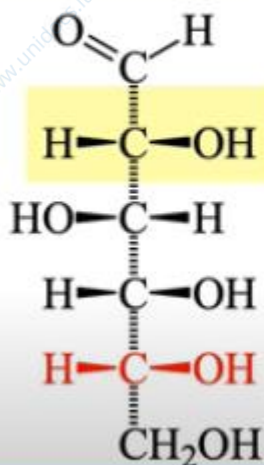
Gli aldopentosi hanno 3 carboni simmetrici e quindi 8 enantiomeri.

Ancora dopo abbiamo gli aldosesi, con 4 centri asimmetrici e quindi 16 enantiomeri.

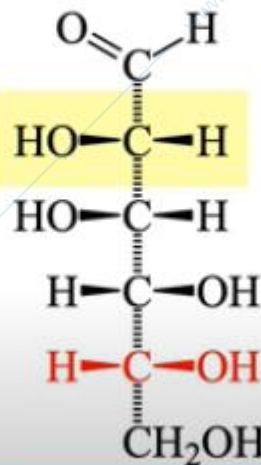
Nella serie D a sei atomi di carbonio viene indicato il glucosio.

Gli epimeri

Sono diastereoisomeri che differiscono per la configurazione spaziale di un solo centro di asimmetria: D-glucosio e D-mannosio sono epimeri al C2



D(+)-glucosio

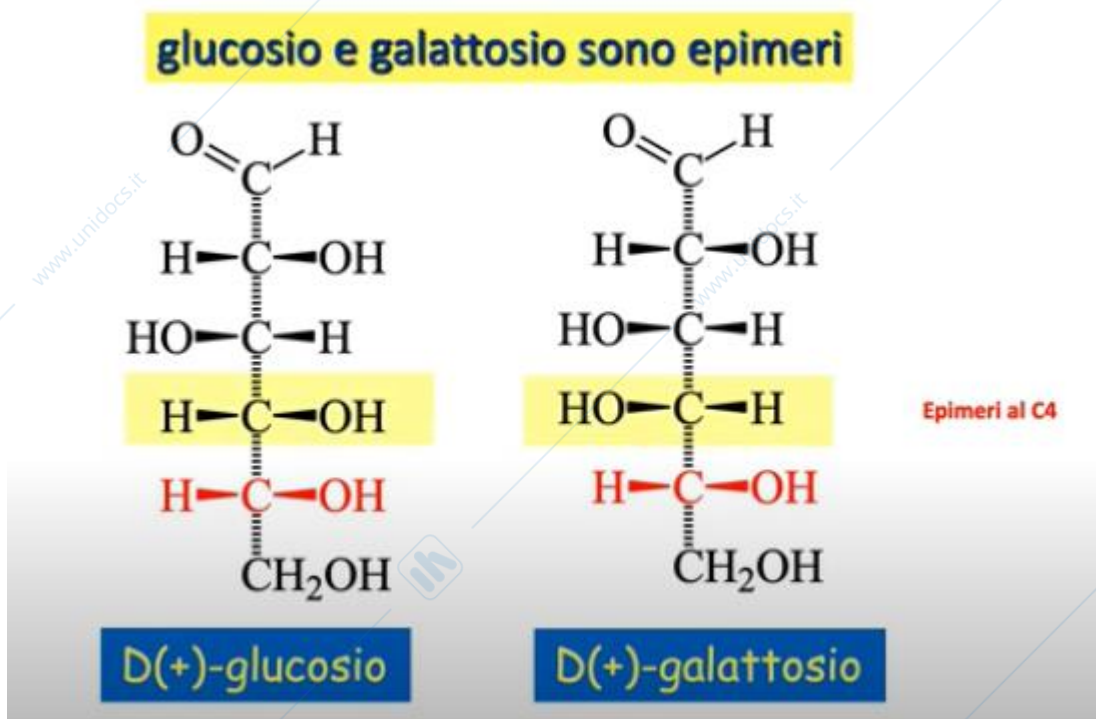


D(+)-mannosio

Il mannosio e il glucosio sono tra loro epimeri al C2, cioè sono diastereoisomeri che differiscono per configurazione spaziale di un solo centro chirale.

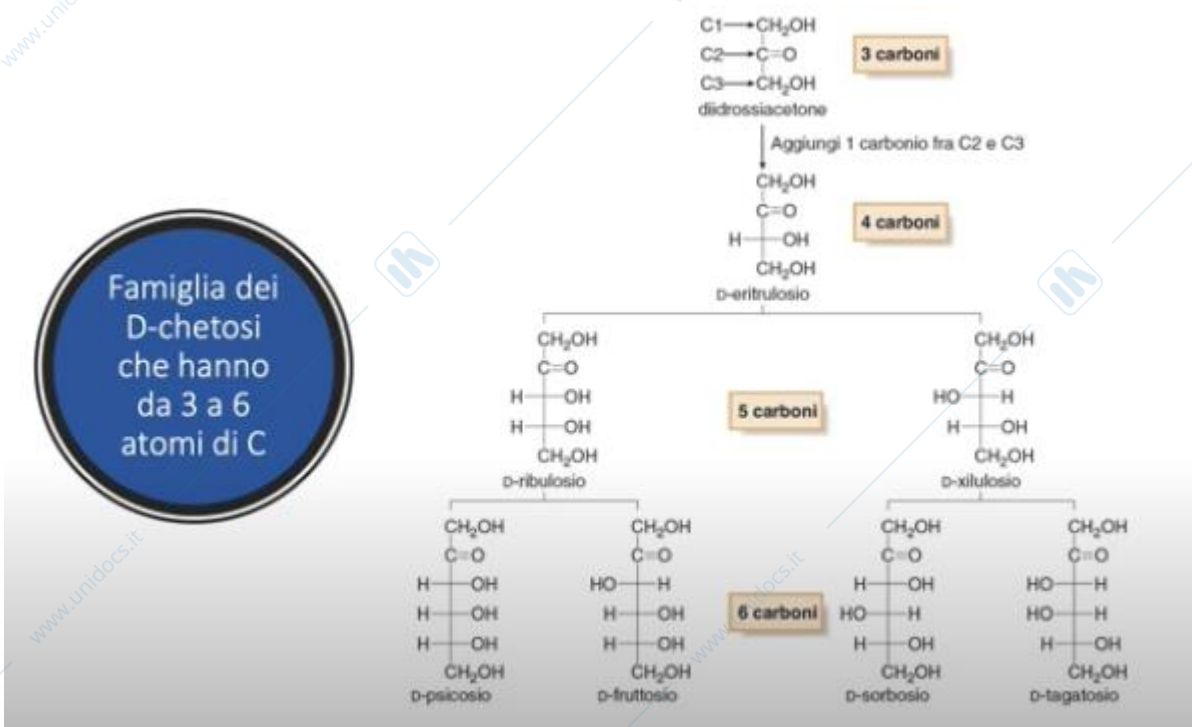
Il glucosio e il mannosio differiscono solo al C2.

L'epimero è un diastereoisomero.



Un altro epimero del glucosio è il galattosio, per il C4.

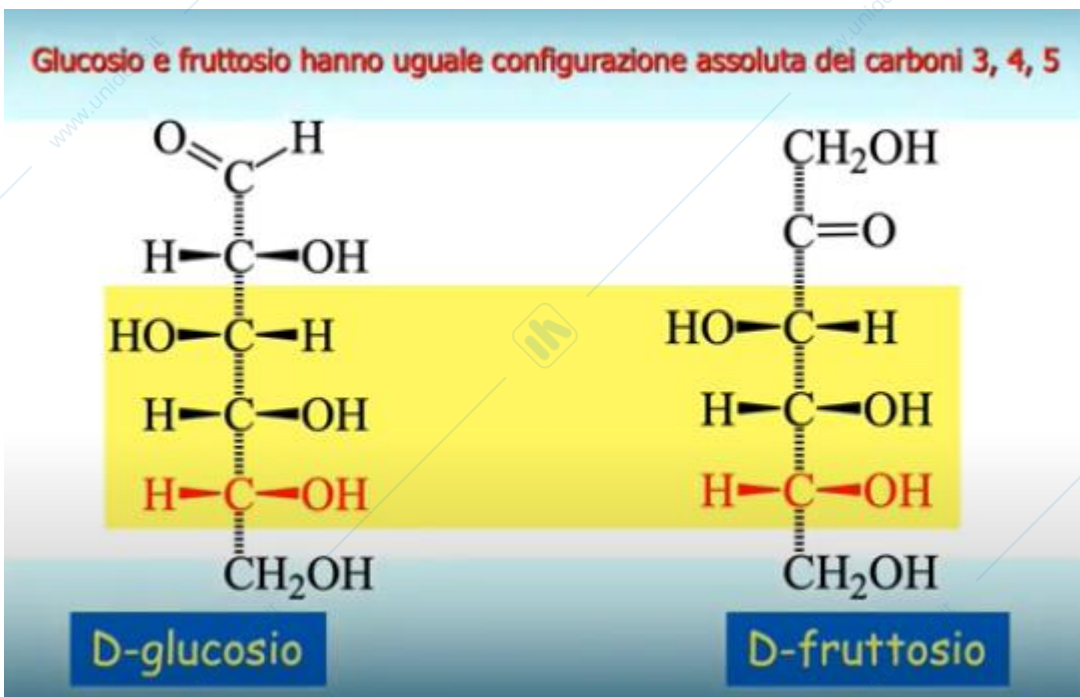
Famiglia dei D-chetosi che hanno da 3 a 6 atomi di C



vediamo i chetosi da 3/6 atomi di carbonio sempre della serie D, quindi quelli in natura.

I chetosi hanno un atomo di carbonio corrispondente in meno, rispetto all'aldoso con lo stesso numero di atomi di carbonio.

Quindi il chetoso ha la metà degli stereoisomeri di un aldoso con lo stesso numero di atomi di carbonio.



Qui vediamo due zuccheri con 6 atomi di C, appartengono alla stessa serie D ma appartengono uno ai chetosi e l'altro agli aldosi.

Hanno uguale configurazione assoluta nei carboni 3/4/5.

Esercizi:

- D-eritrosio e L-eritrosio sono enantiomeri o diastereoisomeri?
 - L-eritrosio e L-treosio sono enantiomeri o diastereoisomeri?
- Quale zucchero è l'epimero al C-3 del D-xilosio?
 - Quale zucchero è l'epimero al C-5 del D-allosio?
 - Quale zucchero è l'epimero al C-4 del L-gulosio?
 - Quale zucchero è l'epimero al C-4 del D-lixosio?
- Quali sono i nomi sistematici dei seguenti composti? Indica la configurazione (R o S) di ciascun carbonio asimmetrico:
 - D-glucosio.
 - D-mannosio.
 - D-galattosio.
 - L-glucosio.

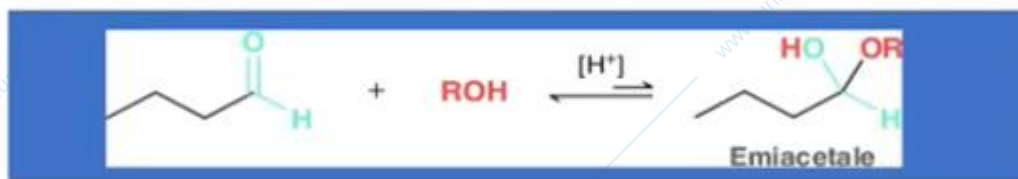
Risposte

- Enantiomeri
 - Diastereomeri
- D-ribosio
 - L-taliosio
 - L-allosio
 - L-ribosio
- (2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-Pentaidrossiesanale
 - (2S,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-Pentaidrossiesanale
 - (2R,3S,4S,5R)-2,3,4,5,6-Pentaidrossiesanale
 - (2S,3R,4S,5S)-2,3,4,5,6-Pentaidrossiesanale

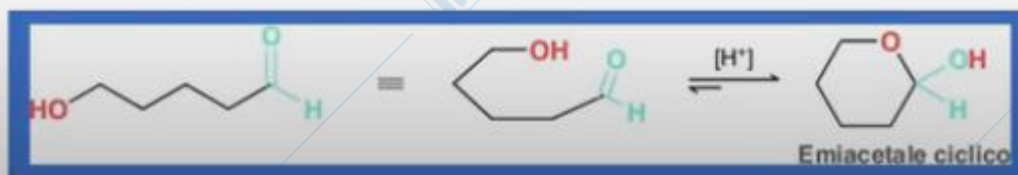
Struttura ciclica dei monosaccaridi

Ciclizzazione delle idrossialdeidi

In presenza di un catalizzatore acido un'aldeide può reagire con un alcol producendo un emiacetale



l'equilibrio non favorisce la formazione dell'emiacetale. quando il gruppo carbonilico e il gruppo idrossile sono contenuti nella stessa molecola, può verificarsi un processo intramolecolare per formare un emiacetale ciclico con una costante di equilibrio più favorevole.



Le reazioni dipendono dai gruppi funzionali che possiedono, quindi i monosaccaridi daranno le stesse reazioni descritte per gli alcoli, le aldeidi e i chetoni

Per esempio il gruppo carbonilico può reagire con un nucleofilo OH per formare gli emiacetali e gli acetali.

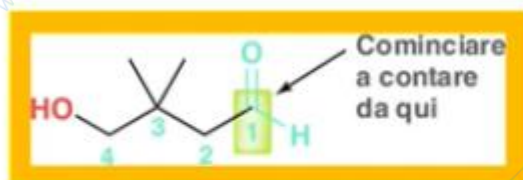
In presenza di un catalizzatore acido, un aldeide può reagire con un alcool che è nucleofilo e il prodotto si chiama emiacetale.

Se il gruppo carbonilico e ossidrile sono contenuti nella stessa molecola si può osservare un processo intramolecolare in modo da formare un emiacetale ciclico.

Come disegnare il ciclo dalle idrossialdeidi

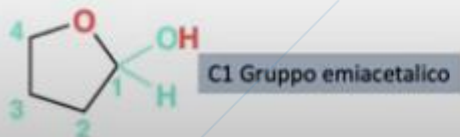


1. Numerata la molecola e determina la dimensione dell'anello



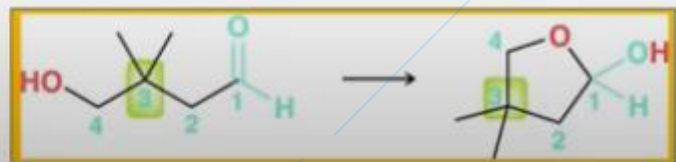
L'anello si forma quando l'atomo di ossigeno del gruppo OH attacca il gruppo carbonile quindi l'atomo di ossigeno del gruppo OH essere incorporato nell'anello generando un anello a cinque membri: 4 atomi di carbonio e 1 atomo di ossigeno

2. inserisci l'ossigeno nell'anello



Si noti che il primo atomo di carbonio (C1) è collegato all'atomo di ossigeno dell'anello e al nuovo gruppo OH.

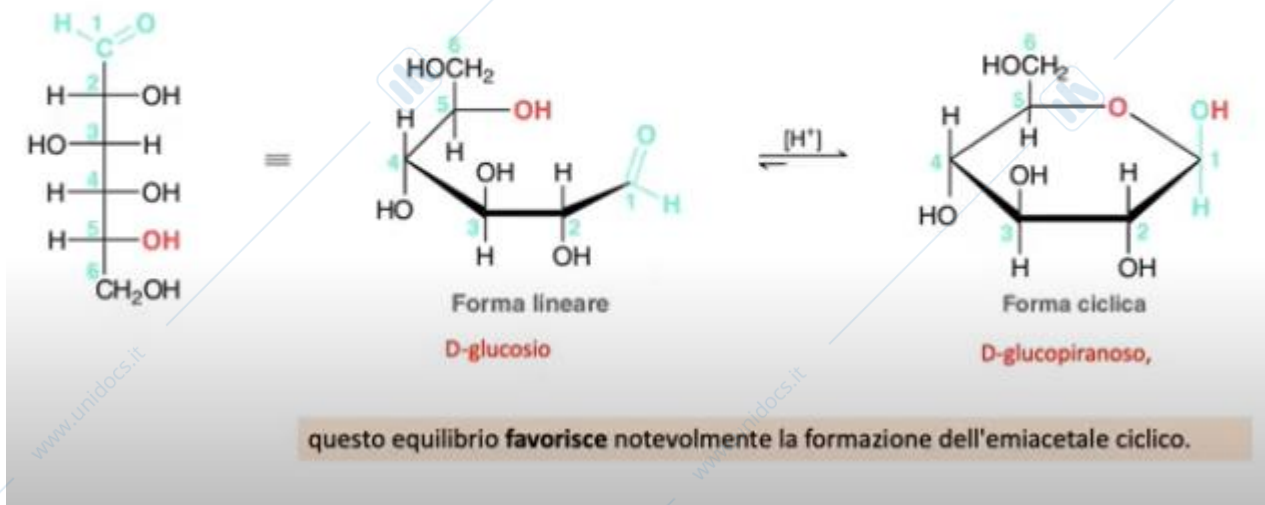
3. Posiziona i sostituenti → 2 CH₃ in pos. 3



Quando l'oh attacca il gruppo carbonile si forma una molecola ciclica che deve necessariamente contenere l'ossigeno.

Quindi da 4 atomi di c si ha un ciclopentano con l'ossigeno nell'anello. Il carbonio carbonilico sarà rappresentato come emiacetale, quindi collegato sia ad un gruppo oh che all'ossigeno dell'emiacetale dentro l'anello.

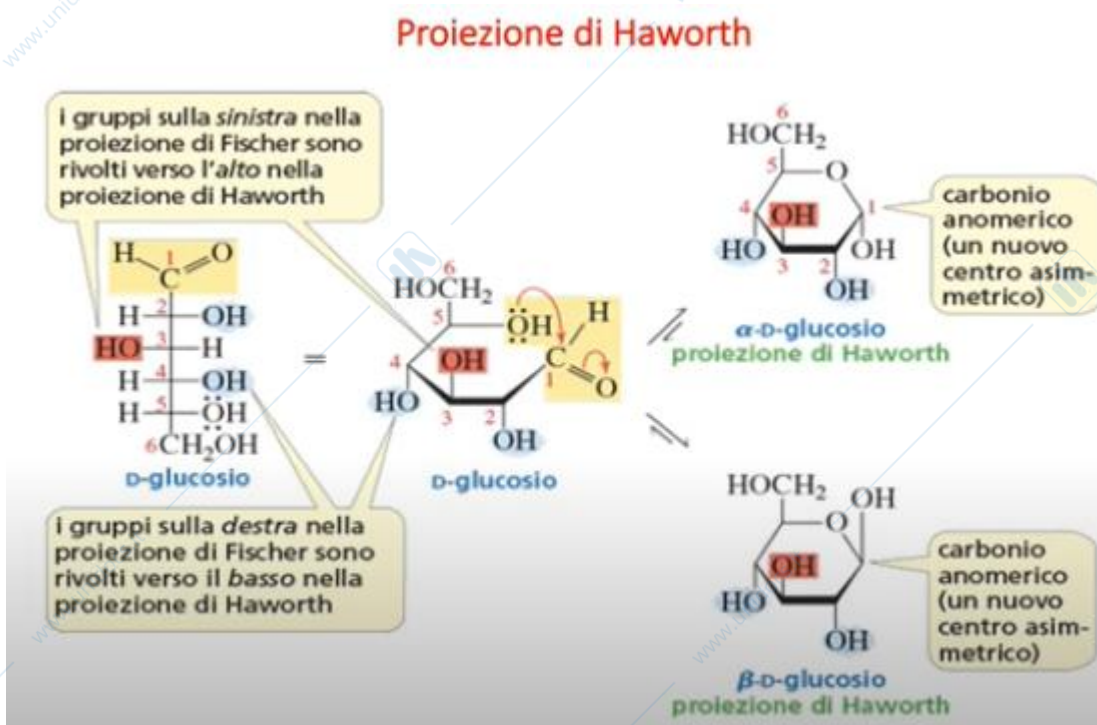
Gli aldosesi come il glucosio formano di solito un anello piranoso (a 6 termini)



Per formare l'anello possiamo scrivere il glucosio in forma lineare evidenziando l'oh che può dare l'attacco nucleofilo al carbonile che è l'oh indicato in rosso.

Si forma un legame emiacetalico con il carbonio 1, un ciclo a sei che contiene 5c+o e il carbonio emiacetale collegato con l'oh.

Questo equilibrio favorisce notevolmente la formazione dell'emiacetale ciclico e il d-glucosio esiste quasi esclusivamente nella forma di emiacetale ciclico chiamato d-gluco piranoso.



L'anello glucopiranosico che abbiamo appena scritto è una proiezione di Haworth, che si ottiene trasformando la proiezione di Fischer del D-glucosio in Haworth del D-glucosio.

Abbiamo disegnato il gruppo alcolico primario rivolto verso l'alto nell'angolo a sinistra sul retro della struttura ciclica con il CH_2OH .

I gruppi posti sulla destra nella proiezione di Fischer indicati in blu, sono rivolti verso il basso nella struttura ciclica mentre i gruppi a sinistra in rosso, sono rivolti verso l'alto.

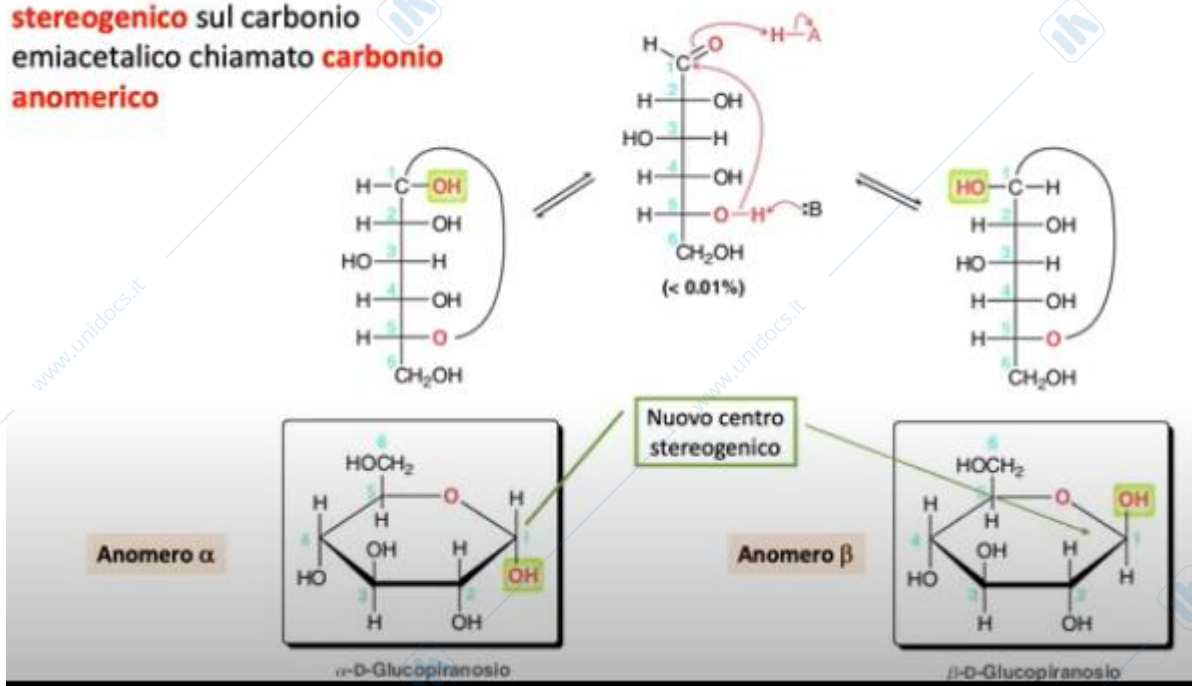
In una proiezione di Haworth il ciclo a sei termini è rappresentato nella forma planare e viene osservato di lato.

L'ossigeno endociclico è sempre posizionato nell'angolo in alto a destra con il carbonio anomero $\text{C}1$ sulla destra e il gruppo alcolico primario legato al $\text{C}5$ disegnato verso l'alto nell'angolo dietro a sinistra.

Otteniamo 2 emiacetali perché il carbonio carbonilico dello zucchero nella sua forma aldeidica aperta diventa nella forma emiacetale ciclica un nuovo centro asimmetrico.

Se il gruppo oh legato al nuovo carbonio asimmetrico è rivolto verso il basso otteniamo un emiacetale alpha, mentre se l'oh è verso l'alto sul carbonio numerico otteniamo l'emiacetale beta.

La ciclizzazione forma un **centro stereogenico** sul carbonio emiacetalico chiamato **carbonio anomero**



Il carbonio carbonilico dell'aldeide in forma aperta, nel passaggio alla forma ciclica emiacetalica, genererà un nuovo centro asimmetrico.

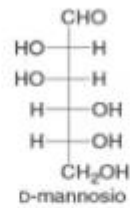
Se l'oh legato al carbonio del nuovo centro si trova sotto otteniamo l'isomero che chiamiamo anomero alpha; se l'oh è sopra abbiamo l'anomero beta.

Gli anomeri sono come gli epimeri, cioè sono due monosaccaridi che si differenziano solo per la configurazione di un carbonio che abbiamo chiamato anomero, perché il carbonio deriva dal carbonile.

Il carbonio anomero è emiacetalico, riconoscibile perché è l'unico legato a due atomi di ossigeno.

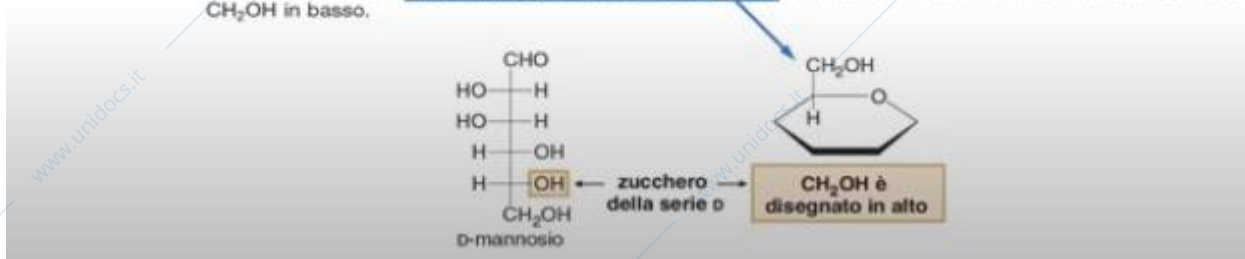
Come Disegnare una proiezione di Haworth a partire da un aldoseso aciclico

Esempio Converti il D-mannosio nella proiezione di Haworth.



Stadio [1] Poni l'atomo di ossigeno nell'angolo in alto a destra di un esagono e aggiungi il gruppo CH_2OH sul primo atomo di carbonio andando in senso antiorario a partire dall'ossigeno.

- Per gli zuccheri della serie D, disegna il gruppo CH_2OH in alto. Per gli zuccheri della serie L, disegna il gruppo CH_2OH in basso.



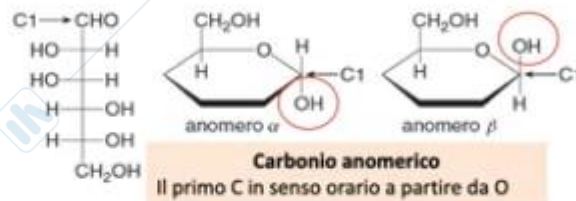
Proviamo a disegnare una proiezione di Haworth a partire da un aldoseso ciclico.

Dobbiamo scrivere un anello a sei termini con un atomo di O all'interno posto nell'angolo in alto a destra dell'esagono, aggiungiamo il CH_2OH sul primo atomo di carbonio andando in senso antiorario rispetto all'ossigeno.

Nella serie D il gruppo CH_2OH è sempre in alto, mentre per la serie L il gruppo CH_2OH andrà legato in basso.

Stadio [2] Poni il carbonio anomero a destra dell'ossigeno

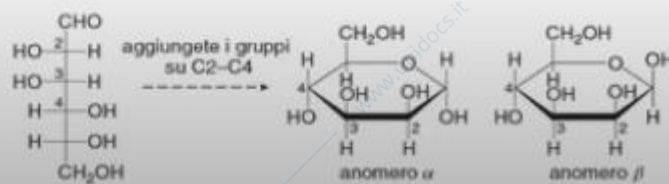
- Per ottenere un **anomero α** , in uno zucchero della serie D, disegna **OH in basso**.
- Per ottenere un **anomero β** , in uno zucchero della serie D, disegna **OH in alto**.



- Ricorda: Il carbonio carbonilico diventa il carbonio anomero (un nuovo centro stereogenico).

Stadio [3] Aggiungi i sostituenti ai tre centri stereogenici rimanenti andando in senso orario intorno all'anello.

- Disegna **in basso** i sostituenti che sono **a destra** nella proiezione di Fischer.
- Disegna **in alto** i sostituenti che sono **a sinistra**.



A questo punto disegniamo il carbonio anomero a destra rispetto all'ossigeno.

Quindi per ottenere l'anomero alpha disegneremo l'oh legato al carbonio numerico in basso, mentre per l'anomero beta l'ossidrile sar  in alto.

Definito il carbonio anomero e la struttura ciclica, la posizione del gruppo CH_2OH non ci rimane che aggiungere i sostituenti ai tre centri stereogenici rimanenti.

I gruppi a sinistra si disegnano in alto nella proiezione di howorth, quello che   a destra nella posizione di fisher si disegna in basso nella posizione di howorth.