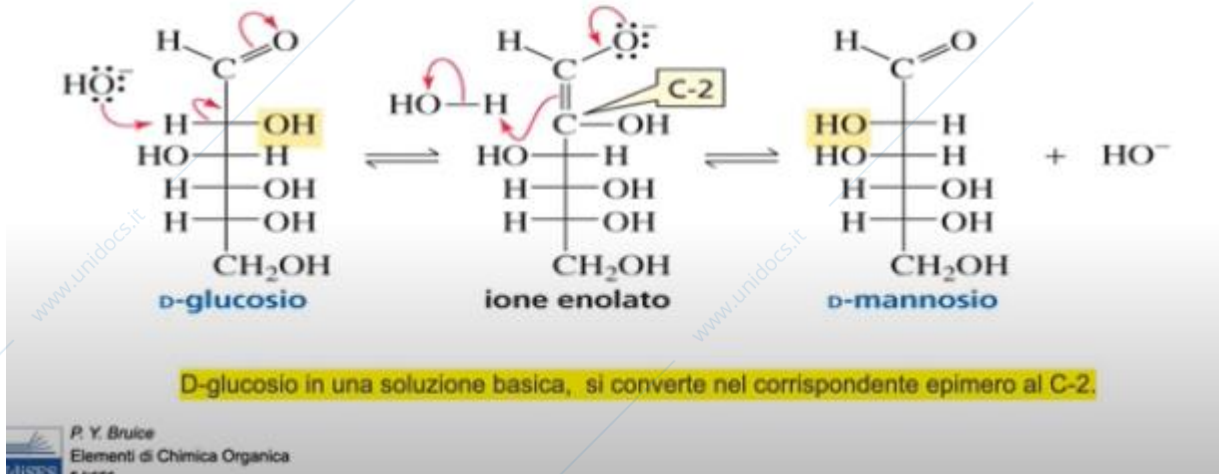


22 A:

## Tautomeria cheto-enolica : Epimerizzazione

Catalisi basica: OH<sup>-</sup>

I monosaccaridi possono essere classificati in aldosi e chetosi.

Quindi, come le aldeidi e i chetoni possono presentare tautomeria cheto-enolica.

La tautomeria cheto-enolica avviene sia in presenza di un catalizzatore acido, sia in presenza di un catalizzatore basico.

Consideriamo la reazione in ambiente basico, quindi catalisi acida con OH<sup>-</sup> come base.

La base rimuove un protone dal carbonio alpha formando lo ione enolato.

Notiamo che il carbonio 2 nella forma dello ione enolato non è un centro asimmetrico; quando il carbonio 2 è nuovamente protonato, il protone si potrà avvicinare sia dall'alto che dal basso rispetto al doppio legame planare (sp<sup>2</sup>).

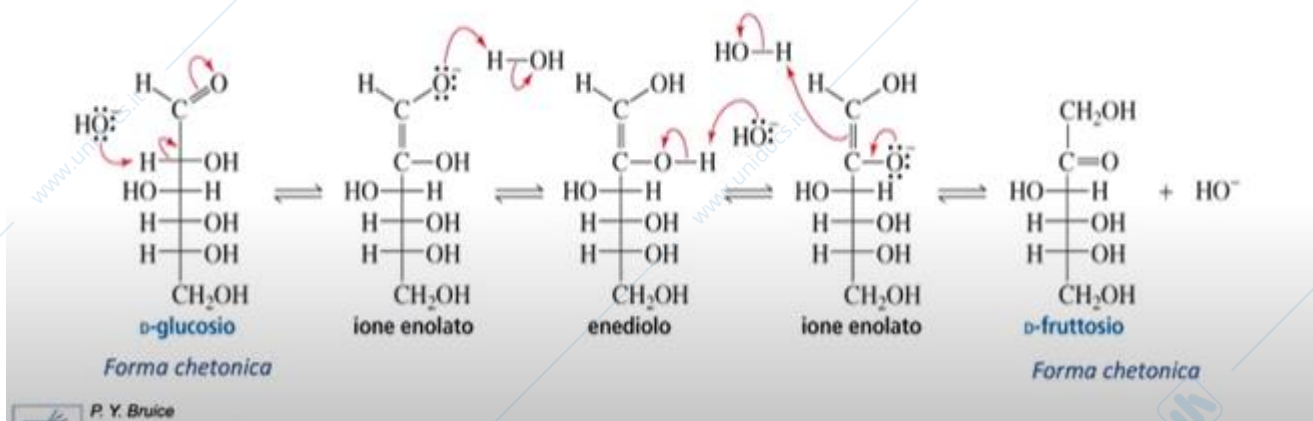
In questo modo si può formare sia il D-glucosio che il D-mannosio, che sono epimeri al C2.

Così la reazione che porta alla formazione di una coppia di epimeri al C2 viene anche chiamata epimerizzazione. Quindi questa ha come risultato

L'inversione di configurazione di un atomo di carbonio, attraverso il processo di deprotonizzazione e successiva protonazione sullo stesso atomo.

## Tautomeria cheto-enolica : riarrangiamento enediolico

in una soluzione basica il D-glucosio, oltre a formare il proprio epimero al C-2, può anche subire una reazione nota come riarrangiamento enediolico, che ha come risultato la formazione di D-fruttosio e di altri chetoesosi.



La base rimuove il protone dal carbonio alpha, formando lo ione enolato. Lo ione enolato può essere protonato al C2 come nel meccanismo visto per l'epimerizzazione, oppure l'ossigeno dello ione enolato formando lo enediolo.

Lo enediolo ha due gruppi OH che possono rigenerare un gruppo carbonilico.

Se viene rimosso un protone dall'OH al carbonio C1, seguita poi da tautomerizzazione come nell'epimerizzazione precedente, allora si formerà nuovamente il D-glucosio o il D-mannosio.

Se la rimozione del protone dal gruppo OH avviene al C2, seguita poi da tautomerizzazione, quello che si forma è il D-fruttosio.

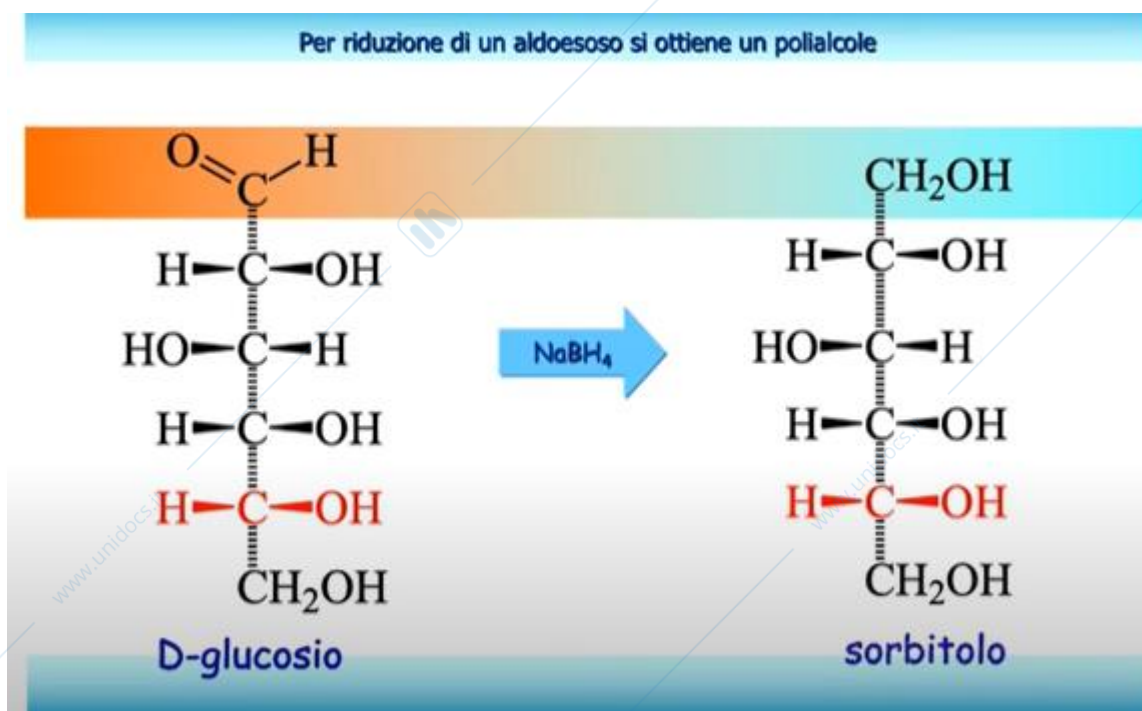
La reazione può anche procedere ulteriormente per dare altri chetoesosi, ad esempio (in ambiente basico) può essere rimosso il protone da C3 del D-fruttosio e si formerà un enediolo, il quale può tautomerizzare per dare un chetoso con il gruppo carbonilico C2, quindi di nuovo il fruttosio o

sul c3. In sostanza, il gruppo carbonilico può essere spostato su e giù lungo la catena.

## Reazione del gruppo carbonilico- riduzione e ossidazione

Poiché i monosaccaridi contengono gruppi funzionali alcolici e un gruppo funzionale aldeidico o chetonico, le loro reazioni sono una estensione di tutto quello che si è già avuto occasione di imparare sulla reattività di alcoli, aldeidi e chetoni. Per esempio, un gruppo aldeidico di un monosaccaride può essere ossidato o ridotto e può reagire con nucleofili per formare immine, emiacetali e acetali.

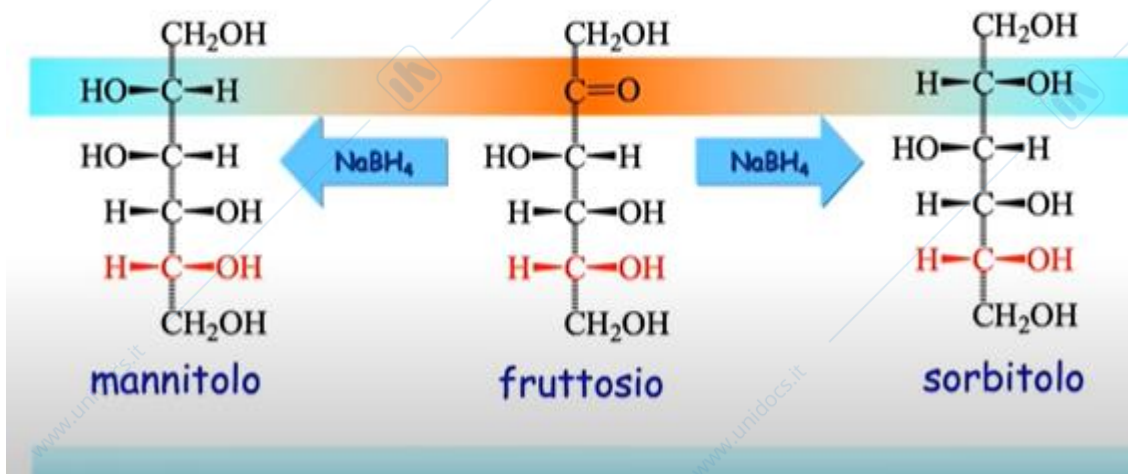
Tra le altre reazioni del gruppo carbonilico possiamo considerare anche le reazioni di riduzione e ossidazione, i monosaccaridi presenteranno le stesse reazioni che abbiamo visto in aldeidi e chetoni.



Per riduzione di un aldoseso con sodio-boridruro  $\text{NaBH}_4$ , si ottiene un polialcol chiamato alditolo; nel caso della riduzione di un aldoso si può formare un solo alditolo.

Per esempio dal D-glucosio, per riduzione con  $\text{NaBH}_4$  si forma il sorbitolo, che è un alditolo che si trova comunemente nei funghi, prugne, pere e ciliegie.

Per riduzione di un chetoesoso si ottengono due polialcoli epimeri

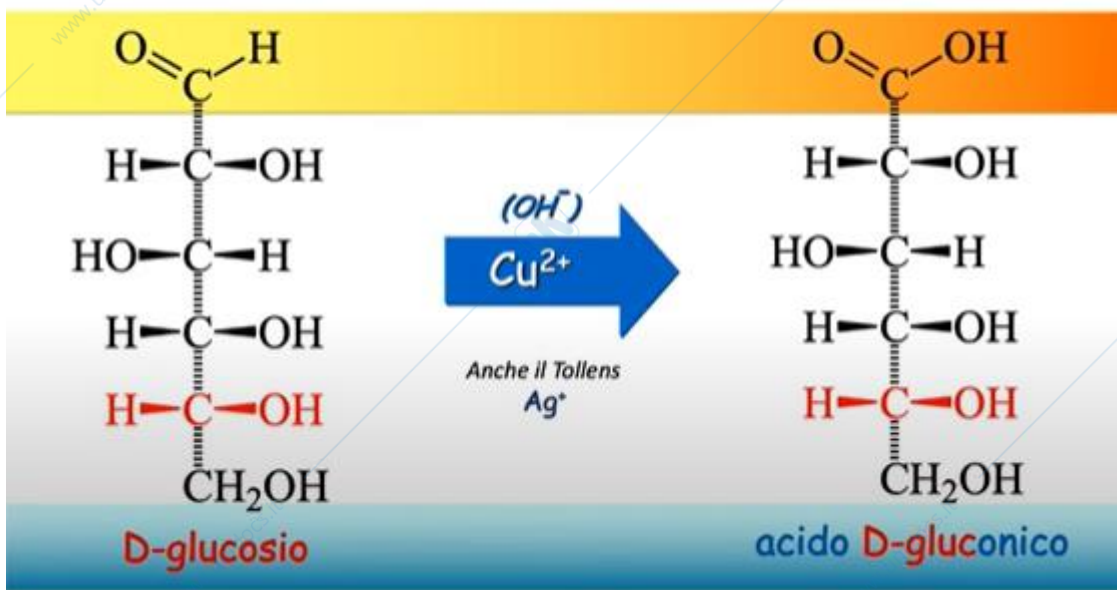


La riduzione di un chetoso porta alla formazione di 2 alditoli, perché la reazione forma nel prodotto un nuovo centro asimmetrico.

Si vede la riduzione del D-fruttosio che porta alla formazione del D-mannitolo e del D-sorbitolo che sono epimeri al C2 del D-mannitolo.

Il D-sorbitolo ha un potere dolcificante che è circa il 60% di quello del saccarosio, ed è utilizzato come sostituto dello zucchero, per esempio nella produzione delle caramelle.

Per ossidazione "blanda" degli aldosi si ottengono acidi ...onici



Per quanto riguarda l'ossidazione, con l'ossidazione blanda degli aldosi si ottengono gli acidi onici.

Gli aldosi possono essere ossidati con ossidanti blandi come lo ione rame  $\text{Cu}^{2+}$ ; in questa reazione osserviamo il cambiamento di colore di una soluzione acquosa di ioni  $\text{Cu}^{2+}$  in condizioni basiche.

Il  $\text{Cu}^{2+}$  è un agente ossidante di forza moderata, che andrà ad ossidare il carbonile delle aldeidi, ma non ossida gli alcoli.

Quindi quando si mette in soluzione un monosaccaride aldoso in questa soluzione basica con  $\text{Cu}^{2+}$ , la colorazione blu della soluzione del rame, passa a rosso mattone perché il rame andando ad ossidare il gruppo aldeidico, verrà automaticamente ridotto a ossido di rame, che è un solido rosso scuro.

Il prodotto di una reazione di ossidazione è un acido carbossilico chiamato acido aldonico.

Uno zucchero che reagisce positivamente a questi saggi di ossidazione viene definito zucchero riducente.

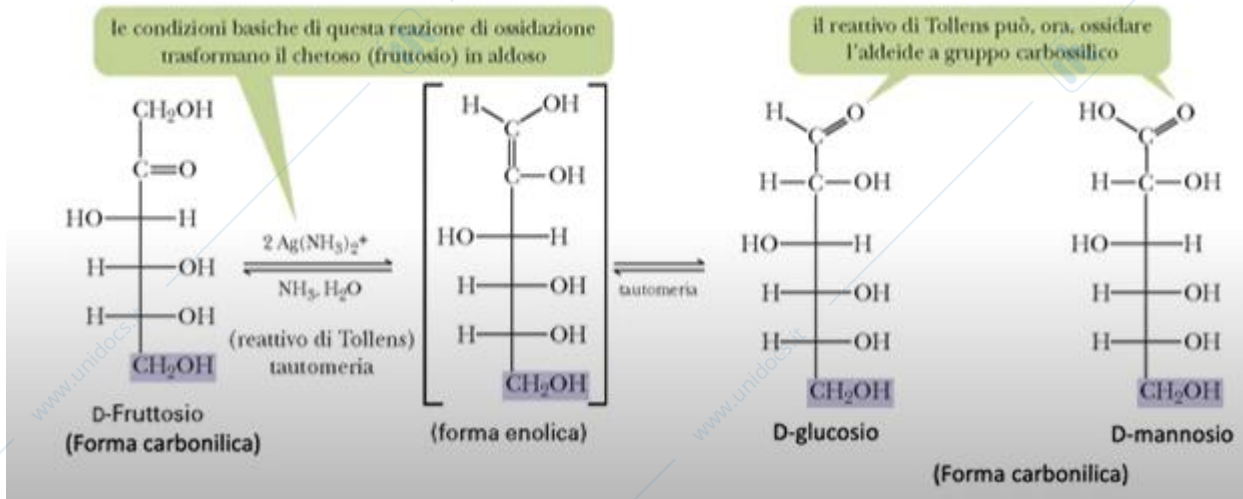
Consideriamo che l'ossidazione avviene in ambiente basico, quindi possono reagire anche molecole che non contengono inizialmente il gruppo aldeidico, ma che lo possono generare per isomerizzazione in ambiente alcalino.

Ad esempio possono reagire oltre alle aldeidi come abbiamo visto nel caso del D-glucosio, possono reagire anche gli alpha idrossichetoni come il fruttosio, il quale viene in ambiente basico isomerizzato a glucosio o a mannosio e poi viene ossidato ad acido gluconico.

Quindi aldosi e chetoni possono essere ossidati anche se impegnato nel legame emiacetalico, questo perché il legame emiacetalico viene idrolizzato velocemente in ambiente basico.

Diversi ossidanti ossidano una aldeide. Similmente in condizioni basiche il gruppo aldeidico di un aldoso può essere ossidato da un blando ossidante .

**tutti i carboidrati ciclici che esistono come emiacetali , sia aldosi che chetosi in condizioni basiche possono essere ossidati**

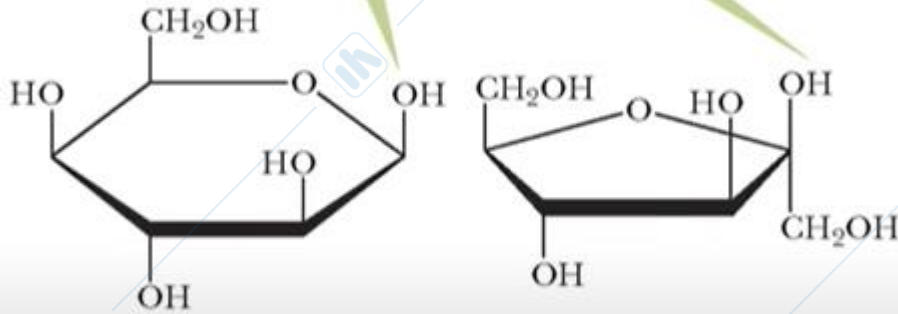


vediamo un altro reagente ossidante blando che è il reagente argento ammoniacale del reattivo di tollens.

Anche questa reazione di ossidazione con il reagente di tollens avviene in ambiente basico, quindi vediamo la reazione in cui il fruttosio viene prima isomerizzato a glucosio e mannosio e poi può essere ossidato ad acido gluconico e acido mannonico.

Tutti i carboidrati ciclici che esistono come emiacetali, sia aldosi sia chetosi, in condizioni basiche possono essere ossidati.

le forme emiacetaliche dei monosaccaridi ciclici sono zuccheri riducenti



W. H. Brown, T. Poon  
Introduzione alla Chimica Organica, VI ed,  
EdiSES Università

Qui si vedono due carboidrati ciclici in cui viene evidenziato la forma emiacetalica, questi emiacetali sono classificati come zuccheri riducenti.

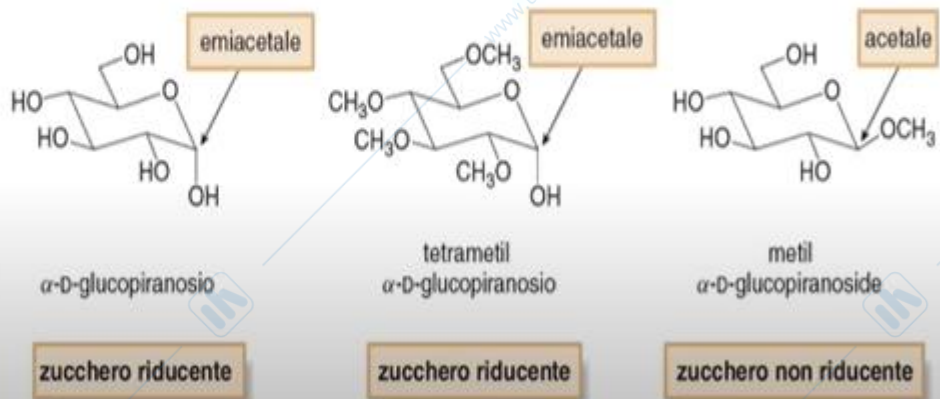
Poiché i glicosidi sono acetali, in soluzioni acquose, non sono in equilibrio con la forma aldeidica (o chetonica) a catena aperta. Non essendo in equilibrio con un composto che possiede un gruppo carbonilico, essi non possono essere ossidati. Per questo motivo i **glicosidi sono zuccheri non riducenti** e quindi essi non possono ridurre reagenti ossidanti. Al contrario, gli emiacetali in soluzione acquosa sono in equilibrio con la forma aperta dello zucchero, per cui possono ridurre reagenti ossidanti.

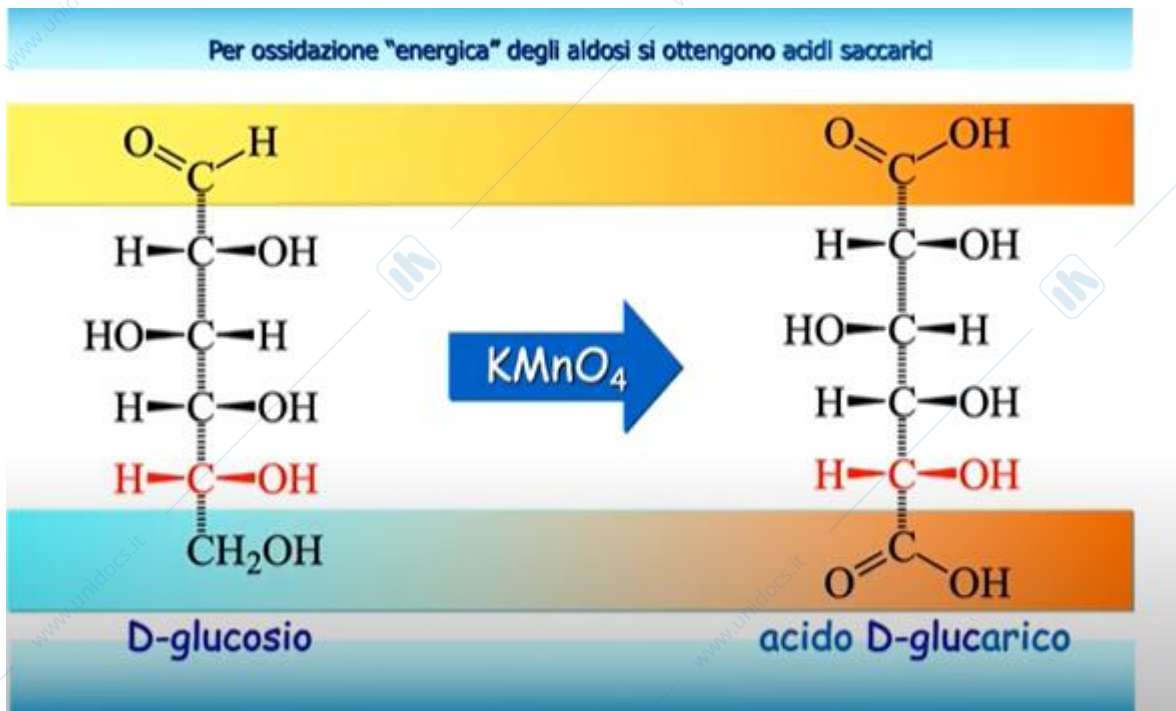
### Figura 22.7

Esempi di zuccheri riducenti e non riducenti.

I carboidrati che contengono un emiacetale sono in equilibrio con un'aldeide aciclica e questo li rende zuccheri riducenti.

I glicosidi sono acetali e quindi non sono in equilibrio con un'aldeide aciclica e questo li rende zuccheri non riducenti.





Per ossidazioni + forte degli aldosi, si ottengono gli acidi saccaridi.

Il permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ) ma anche l'acido nitrico diluito, sono dei reagenti ossidanti + forti rispetto quelli visti in precedenza.

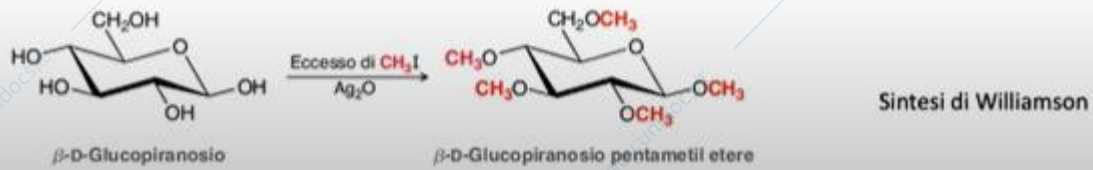
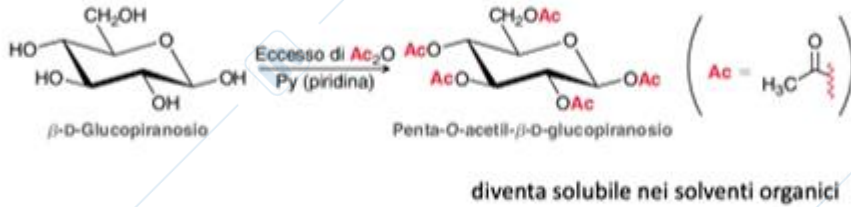
Quindi possono ossidare sia il gruppo carbonilico delle aldeidi, sia gli alcoli primari ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) non riescono però ad ossidare gli alcoli secondari.

Il prodotto quindi che si ottiene quando sia il gruppo aldeidico e il gruppo alcolico primario vengono ossidati, è un D-acido carbossilico, chiamando acido aldarico.

Nel caso del D-glucosio sarà acido D-glucarico.

## Reazione dei gruppi OH dei monosaccaridi

### La formazione di esteri ed eteri



Anche gli OH dei monosaccaridi possono dare le reazioni tipiche degli alcoli, perché sono OH nucleofili.

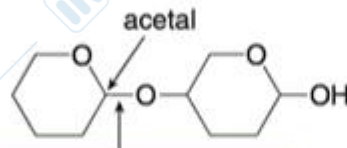
Per esempio, qui si vedono due reazioni in cui gli OH del glucosio, nella sua forma emiacetalica (quindi del beta-D-glucopiranosio), reagiscono come nucleofili per dare esteri in reazione con anidride acetica; oppure in basso si vede lo stesso beta D-glucopiranosio che reagisce a livello dei gruppi OH per dare una reazione di sostituzione nucleofila di tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , per formare degli eteri.

Questa reazione è analoga alla reazione di sintesi di Williamson degli eteri.

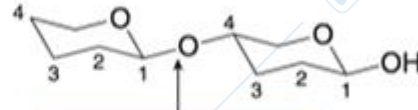
## disaccaridi

Due monosaccaridi uniti da un legame glicosidico

Alcune caratteristiche di un disaccaride



**Legame glicosidico**  
Questo legame può essere  $\alpha$  o  $\beta$



Un  $\beta$ -1,4-glicoside

I tre disaccaridi più abbondanti sono **maltosio, lattosio e saccarosio**

Inoltre se il gruppo emiacetalico di un monosaccaride forma un acetale reagendo con un gruppo alcolico di un altro monosaccaride, si forma un glicoside che è classificato come disaccaride.

I disaccaridi sono composti costituiti da due unità monosaccaridiche unite insieme da un legame glicosidico, il quale viene classificato come alpha o beta.

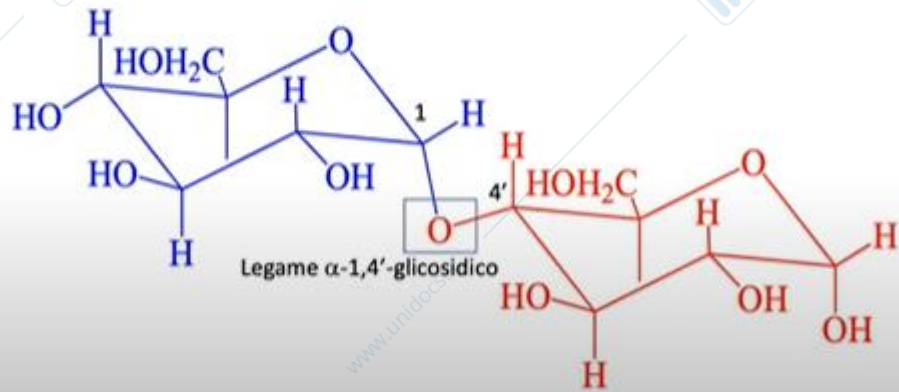
I tre disaccaridi + abbondanti in natura sono lattosio, maltosio e saccarosio.



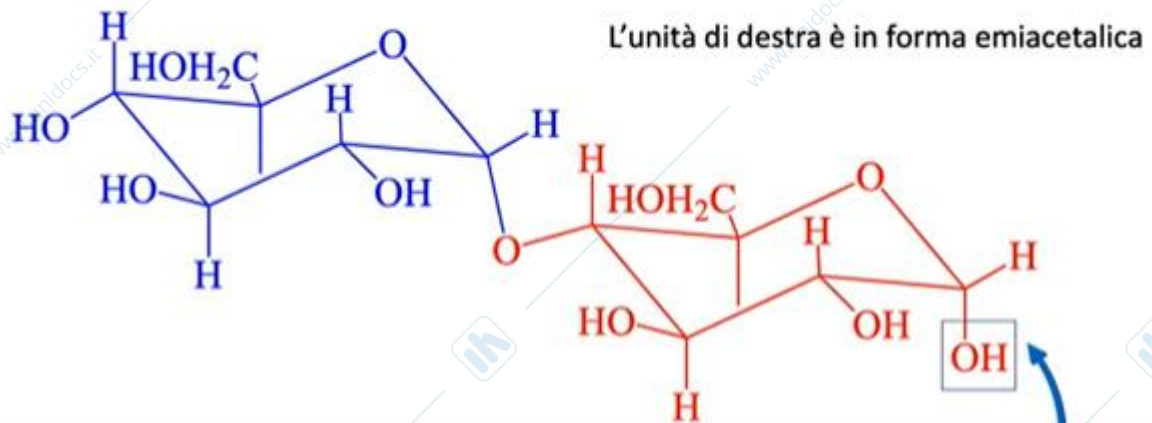
Si trova nei  
cereali  
germogliati

## maltosio

Due unità di glucosio unite da un legame  $\alpha$ -1,4'-glicosidico: l'atomo di ossigeno del legame è in posizione  $\alpha$



È un disaccaride che si ottiene dall'idrolisi dell'amido e contiene due unità di D-glucosio unite tramite legame glicosidico che si chiama legame  $\alpha$ -1,4'-glicosidico, perché unisce il carbonio 1 di un unità saccaridica e l'ossigeno dell'altra unità saccaridica, che legato al carbonio anomero del legame è in posizione  $\alpha$ . L'ossigeno è legato al carbonio 4.

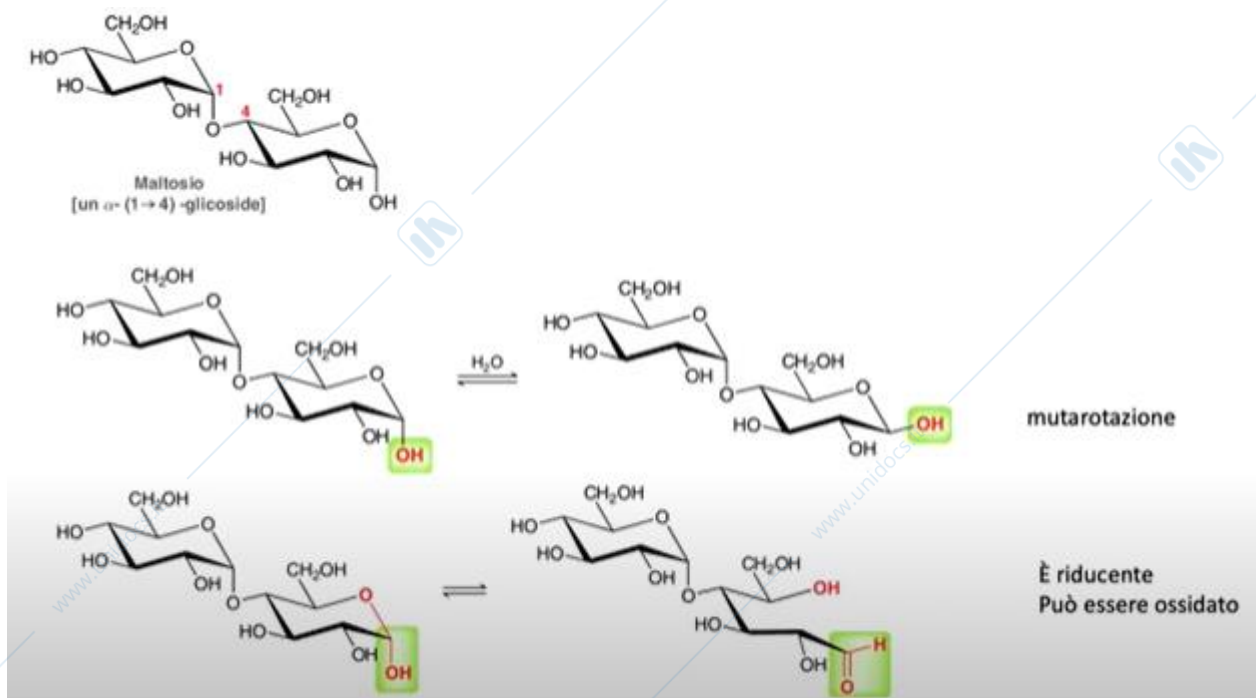


il maltosio ha proprietà riducenti  
presenta mutarotazione

Notiamo che la struttura del maltosio è disegnata con l'oh verso il basso, quindi in posizione alpha. Ma il maltosio può esistere sia nella forma alpha che in quella beta, quindi nell'alpha maltosio il gruppo oh è legato al carbonio anomero in posizione assiale; mentre nel beta maltosio, l'oh sarà in posizione equatoriale.

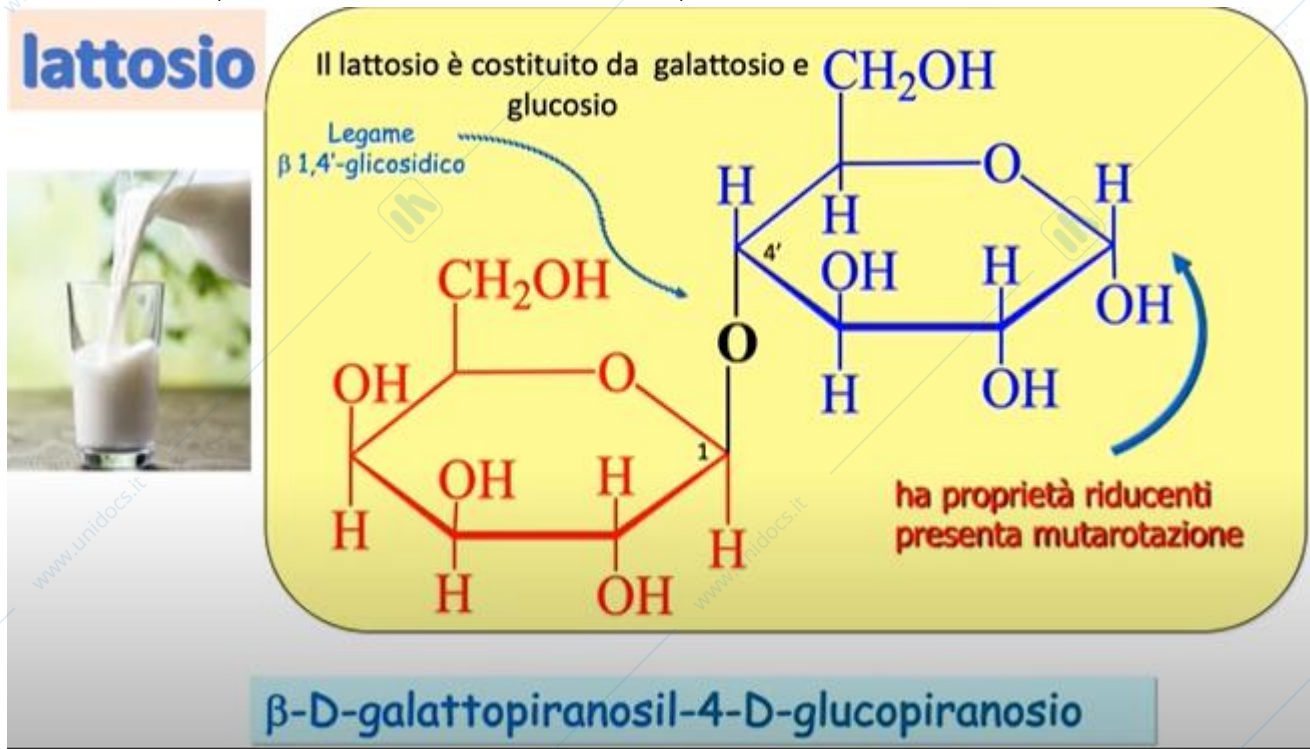
Poiché il maltosio può esistere sia in una forma che nell'altra, è possibile la mutarotazione che si verifica preparando una soluzione ed utilizzando i cristalli di una delle due forme.

Il maltosio può anche essere classificato come zucchero riducente, perché l'unità di destra è un emiacetale, quindi è in equilibrio con l'aldeide a catena aperta che può essere ossidata facilmente.



In questa slide si ha il fenomeno della mutarotazione CON L'OH IN POSIZIONE ASSIALE per il maltosio alpha e per l'oh in posizione

equatoriale per il maltosio beta, sia l'apertura dell'emiacetale.

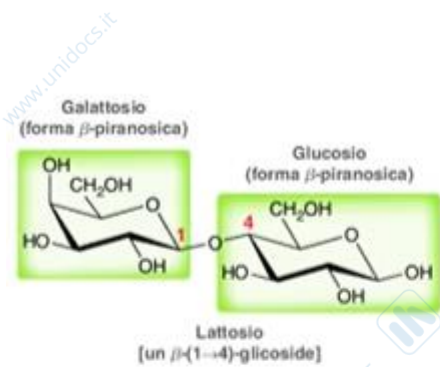


il lattosio è un disaccaride presente nel latte della mucca ma anche nel latte umano.

una delle unità zuccherine del lattosio è il D-galattosio e l'altro è il D-glucosio.

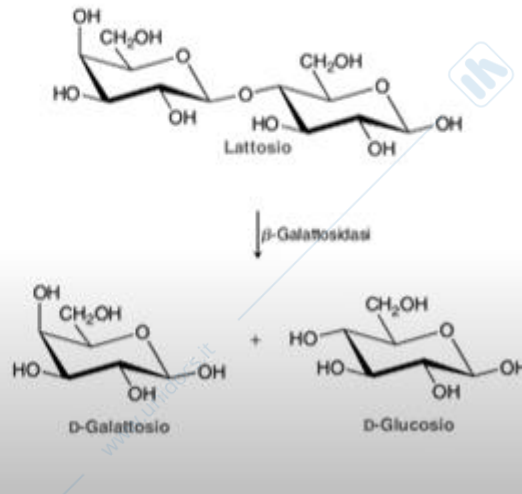
L'unità del D-galattosio è un acetale mentre quella del d-glucosio è un emiacetale.

Le unità sono legate attraverso un legame beta 1,4'-glicosidico. Poiché una delle sue due unità è un emiacetale, il lattosio sarà un riducente e presenta mutarotazione.

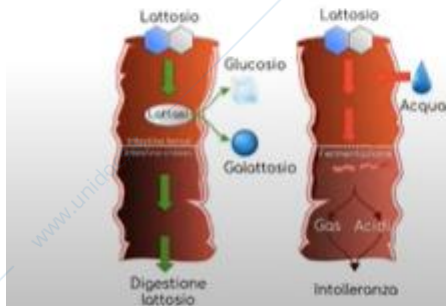


## lattosio

### Intolleranza al lattosio



### Intolleranza al lattosio

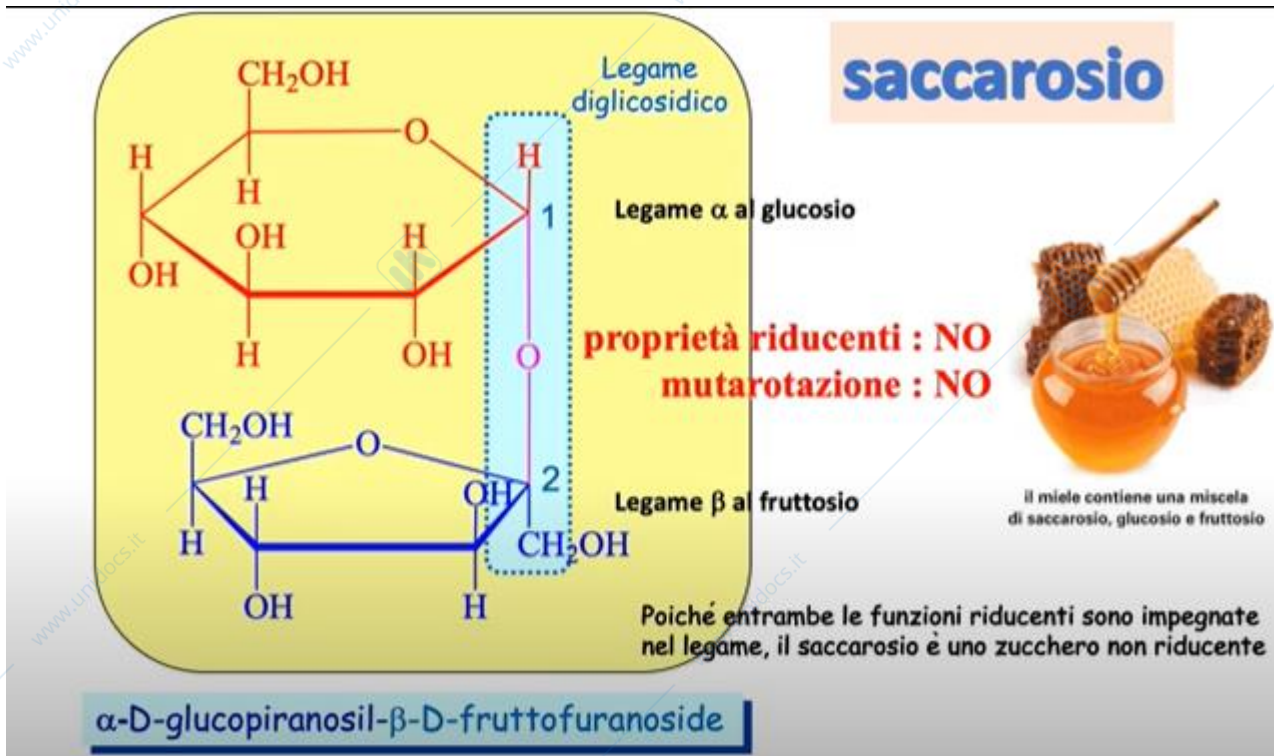


L'intolleranza: nei mammiferi è presente un enzima che è la lattasi che va a scindere selettivamente il legame beta 1,4 glicosidico del lattosio.

I gatti e i cani in età adulta, perdono la lattasi intestinale e diventano incapaci di digerire il lattosio.

Di conseguenza alimentati con latticini il lattosio non scisso nei suoi componenti + semplici di glucosio e galattosio, causa problemi digestivi di gonfiore addominale e diarrea.

Questi problemi derivano dal fatto che solo i monosaccaridi possono essere assorbiti a livello intestinale e quindi passare nel circolo sanguigno, mentre il lattosio che è un disaccaride sarà costretto a passare indigerito nell'intestino crasso.



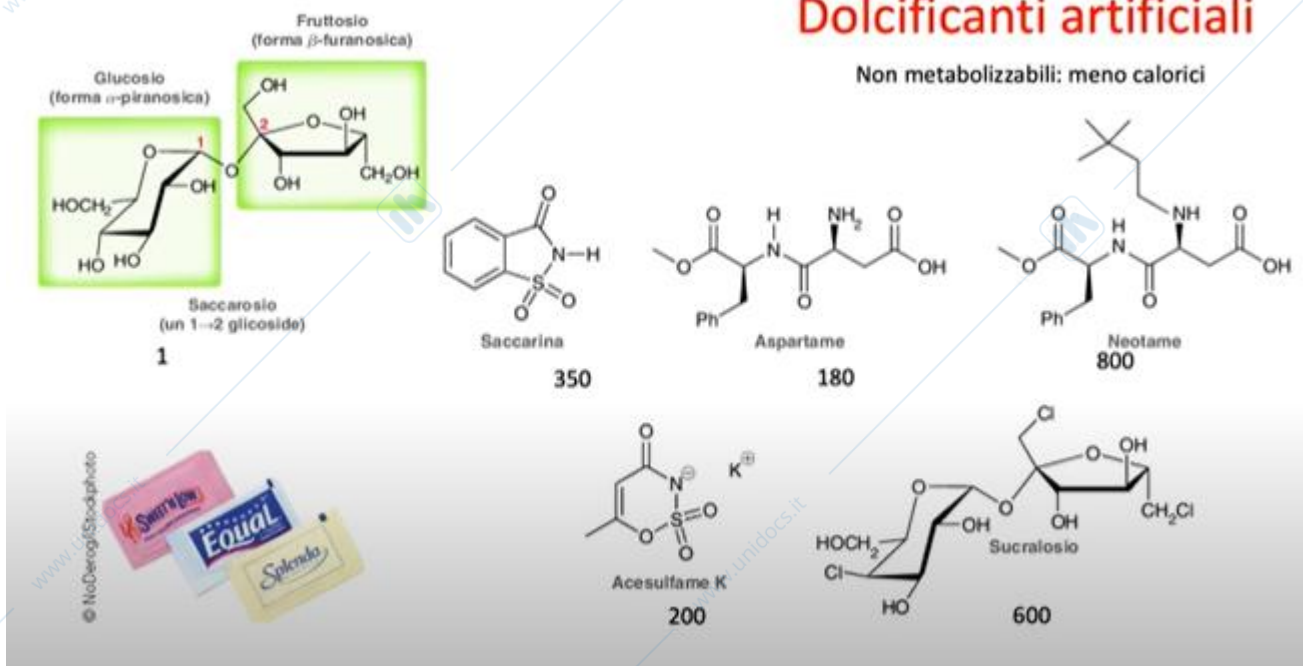
È il più comune degli zuccheri che troviamo anche come zucchero da tavola.

Il saccarosio che si ottiene dalla barbabietola e dalla canna da zucchero, è costituito da un unità di D-fruttosio e D glucosio.

Sono uniti insieme tramite u legame glicosidico tra il c1 del glucosio in configurazione alpha, e il c2 del fruttosio in configurazione beta.

A differenza degli altri disaccaridi è uno zucchero non riducente e non si avrà nemmeno il fenomeno della mutarotazione, perché il legame glicosidico coinvolge il carbonio anomero del glucosio e il carbonio anomero del fruttosio.

Il saccarosio non avendo funzioni acetaliche, non è in equilibrio in soluzione acquosa con l'aldeide e il chetone a catena aperta che sono facilmente ossidabili.



Parlando di saccarosio possiamo parlare di dolcificanti artificiali.

I dolcificanti artificiali sono composti non metabolizzati e meno calorici rispetto al saccarosio.

Affinchè una molecola abbia un sapore dolce deve sapersi legare al recettore presente sulle cellule sensoriali della lingua. Il legame della molecola al recettore fa sì che un impulso nervoso parta dalle papille sensoriali raggiungendo il cervello dove il segnale originato dalla molecola viene interpretato come sapore dolce.

I prodotti sintetici non necessariamente hanno la struttura del saccarosio, non sono zuccherini, almeno non tutti e vengono classificati sulla base del loro grado di dolcezza.

Per esempio la saccarina è 350 volte + dolce del saccarosio.

L'aspartame 180, l'acesolfame 200.

Il + antico tra questi è la saccarina, resa disponibile in commercio dal 1885. La saccarina è caratterizzata da basso apporto metabolico perché appunto non viene catalizzata.

Di conseguenza diventò un importante sostituto del saccarosio.

La saccarina è vantaggiosa soprattutto per i diabetici.

Gli studi successivi hanno dimostrato che la saccarina è innocua.

Il sucralosio è l'unico che conserva la struttura di uno zucchero.

Può essere ottenuto dal saccarosio sostituendo in modo selettivo tre gruppi OH con il cloro.

Durante la clorurazione la posizione 4 dell'anello di glucosio subisce un cambiamento di configurazione, per cui il saccarosio può essere classificato come galattopiranoside e non come glucosipiranoside.

Però a causa della presenza degli atomi di cloro l'organismo non riconosce il sucralosio come carboidrato e non viene metabolizzato ma eliminato dall'organismo.