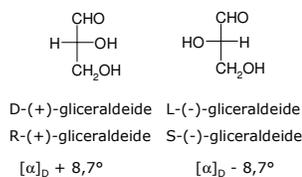


CARBOIDRATI e POLISACCARIDI

I carboidrati sono composti a base di C, H e O; il nome deriva dal fatto che formalmente la formula è $(C \cdot H_2O)_n$, da cui carboidrati = idrati di carbonio. Si tratta in tutti i casi di poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni, o composti che li formano per idrolisi. Per i loro nomi il suffisso è **-oso**.

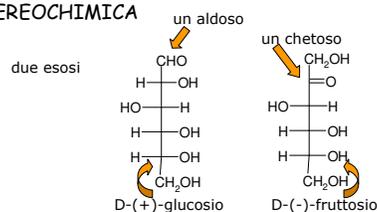
carboidrati	monosaccaridi	pentosi ed esosi aldosi e chetosi
	oligosaccaridi	di, tri, tetra... saccaridi
	polisaccaridi	amido glicogeno cellulosa

STEREOCHIMICA



Gli zuccheri che hanno la stessa stereochimica della D-gliceraldeide all'atomo di C asimmetrico più lontano dal gruppo carbonilico sono detti appartenenti alla serie D.

STEREOCHIMICA

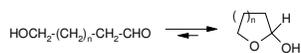
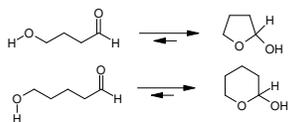


Poiché un composto con n centri di asimmetria può avere 2^n isomeri ottici, ci possono essere **16** aldosesi diversi, di cui metà appartiene alla serie D.

Gli zuccheri naturali generalmente appartengono alla serie D.

ANOMERIA

I composti 4- e 5-idrossicarbonilici esistono principalmente in forma ciclica emiacetale ed emichetale.



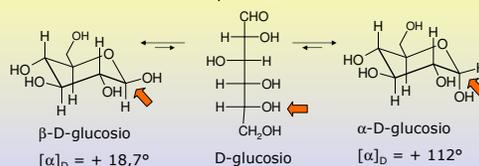
n	dimensioni dell'anello	aldeide libera (%)
1	5	11
2	6	6
3	7	85

Quasi tutti gli zuccheri semplici esistono nella forma di ciclo a sei termini.

ANOMERIA

E' da notare che, nel momento in cui si forma l'acetale, **il carbonio che prima era carbonilico diventa asimmetrico**.

Perciò il glucosio esiste in due forme cicliche (**anomeri**) che differiscono fra loro solo per la stereochimica del carbonio 1.



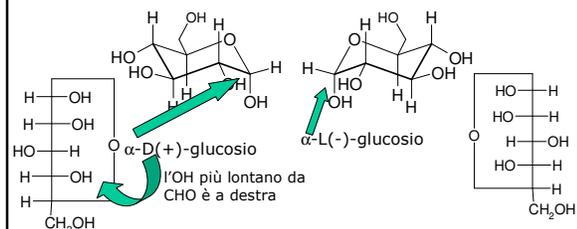
All'equilibrio, una soluzione acquosa di glucosio contiene il 63,6 % dell'anomero più stabile, il β , e il 36,4 % dell' α e ha un potere rotatorio di $+ 52,7^\circ$. In qualunque soluzione acquosa di glucosio si verifica il fenomeno detto **mutarotazione**, che è l'interconversione dei due anomeri fino al raggiungimento della miscela d'equilibrio.

Per convenzione

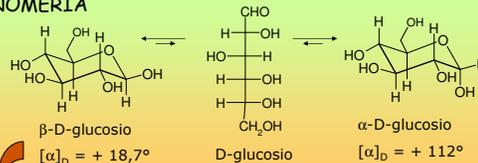
nella serie D il termine più destro di una coppia di anomeri deve essere chiamato α e l'altro β

nella serie L il termine più levigiro di una coppia di anomeri deve essere chiamato α e l'altro β

L'enantiomero dell' α -D-(+)-glucosio è l' α -L-(-)-glucosio

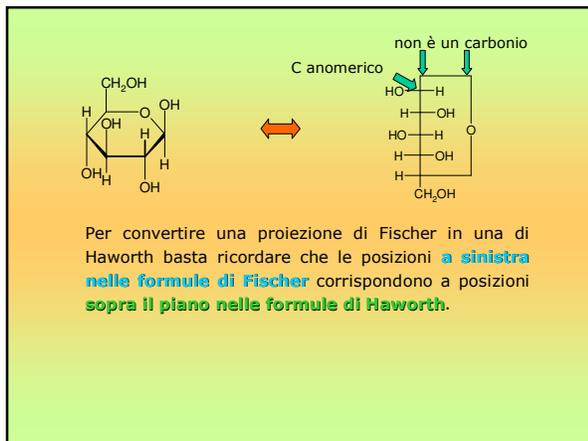


ANOMERIA



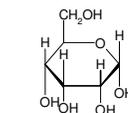
proiezioni di Haworth

proiezioni di Fischer

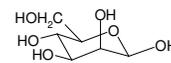
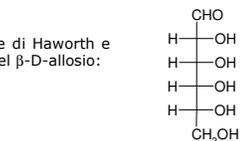


PROBLEMA

Scrivere la proiezione di Haworth e la struttura a sedia del β -D-allosio:



proiezione di Haworth

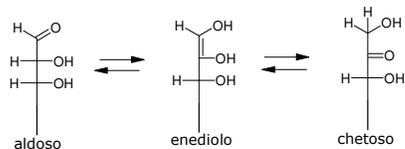


l'allosio è l'epimero del glucosio al C-2

EPIMERI

Si dicono epimeri due composti diastereoisomeri in cui tutti i centri chirali hanno configurazione uguale tranne uno, che è opposto. Gli **anomeri** sono epimeri in cui il centro chirale diverso era in precedenza un gruppo carbonilico.

In soluzione basica un aldoso è in equilibrio con il corrispondente 2-chetoso e con l'aldoso epimero in C-2. Infatti i composti α -idrossicarbonilici sono caratterizzati dalla facile tautomeria a enediolo:



Per questo motivo anche i chetosi danno le reazioni caratteristiche delle aldeidi.

I PIRANOSI

Gli **aldoesosi** tendono a formare acetalii con ciclo a sei atomi (struttura piranosica)

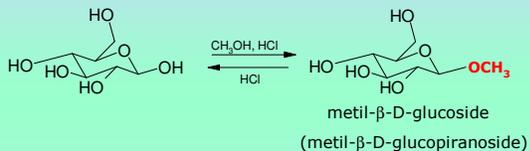
Gli zuccheri in forma piranosica sono cicli a 6 termini e assumono **conformazioni a sedia** simili a quelle del cicloesano; fra le due possibili conformazioni a sedia predomina quella in cui vi sono minori repulsioni. Nel caso del glucosio, la differenza fra le due conformazioni è grande ($\approx 25 \text{ kJ mol}^{-1}$) perché i sostituenti sono in un caso tutti assiali e nell'altro tutti equatoriali.

Il glucosio è il monosaccaride più diffuso in natura perché è l'unico aldoso che può disporre i sostituenti tutti in posizione equatoriale. Il β -glucosio ha i gruppi $-OH$ tutti equatoriali, compreso quello anomero.

Per gli altri aldosesi, in genere la **conformazione più stabile è quella in cui il gruppo $-CH_2OH$ è equatoriale**.

METILAZIONE DEI MONOSACCARIDI

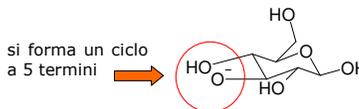
Quando un aldoso viene sciolto in alcool e trattato con acidi si forma un acetale ciclico detto **glicoside**.



Questa è la **trasformazione di un emiacetale in acetale**. Il metile introdotto si può rimuovere facilmente per trattamento acido. HCl diluito catalizza anche l'apertura dell'anello.

METILAZIONE DEI MONOSACCARIDI

Gli zuccheri sono anche molto più acidi dei normali alcoli, perché la base coniugata è stabilizzata da legame idrogeno.

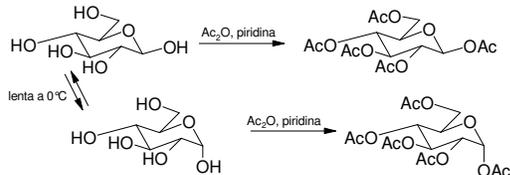


Con $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{OH}^-$ è possibile metilare gli altri gruppi -OH (sintesi degli eteri secondo Williamson). Per trattamento con HCl diluito questi legami eteri non si idrolizzano.

In condizioni basiche il gruppo aldeidico non è molto stabile; volendo metilare gli altri gruppi -OH conviene proteggere come glicoside l'-OH anomero prima della metilazione.

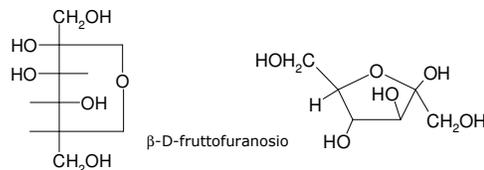
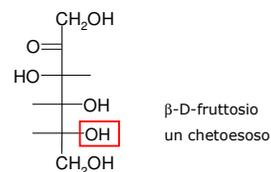
ACETILAZIONE

Il metodo più usato per ottenere gli acetati impiega l'anidride acetica con catalisi basica debole.



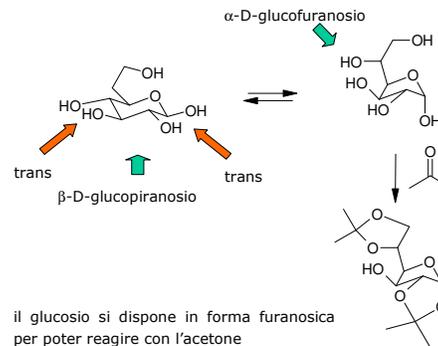
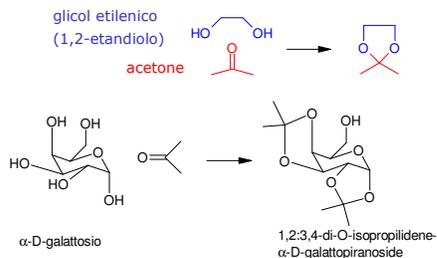
A bassa T l'interconversione degli anomeri è molto più lenta dell'acetilazione e quindi ciascun anomero dà il corrispondente pentaacetato. A T maggiore l'interconversione è più veloce e si forma prevalentemente il β -pentaacetato, perché l'-OH equatoriale reagisce più velocemente. Il pentaacetato α è più stabile, ma l'equilibrio richiede condizioni più drastiche.

I FURANOSI



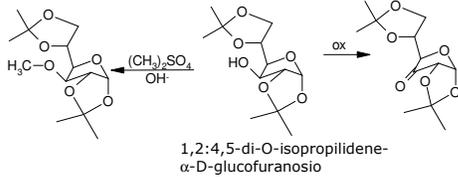
ACETALI E CHETALI CICLICI

Si possono ottenere per condensazione di due gruppi -OH, adiacenti (1,2) o in posizione 1,3 fra loro e **necessariamente in posizione cis**, con un composto carbonilico.

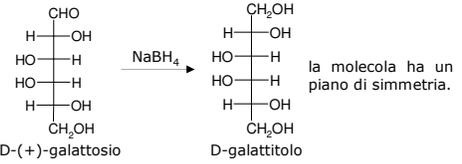


La formazione di acetali e chetali ciclici viene usata per proteggere due o quattro gruppi -OH e poter poi compiere trasformazioni sui gruppi -OH rimasti liberi; l'etale ciclico, stabile a pH neutro o basico, si rimuove facilmente con acidi.

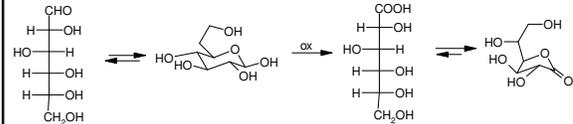
ESEMPIO:



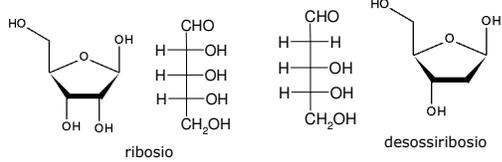
PROBLEMI Si può prevedere in che direzione ruota il piano della luce polarizzata il D-(+)-galattosio dopo riduzione con NaBH_4 ?



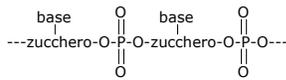
Per blanda ossidazione il glucosio dà luogo ad un acido carbossilico; questo forma il lattone con ciclo a 5 termini. Disegnarne la struttura.



NUCLEOTIDI

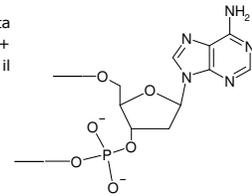


Mentre lo scheletro delle proteine è una catena poliammidica, lo scheletro degli acidi nucleici è un poliesteri, in cui l'acido è l'acido fosforico e l'alcol è uno zucchero, e precisamente ribosio nell'RNA e desossiribosio nel DNA.



Gli zuccheri sono legati al fosfato mediante gli -OH nelle posizioni 3 e 5, mentre in C-1 è legata una base eterociclica.

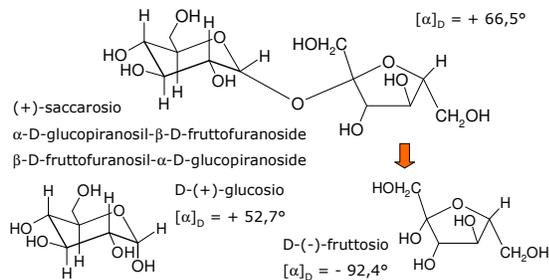
L'unità base + zucchero è chiamata **nucleoside**, mentre l'unità base + zucchero + acido fosforico è il **nucleotide**.



Le sequenze di basi nella catena dell'RNA costituiscono il codice per la biosintesi delle proteine: una sequenza di tre basi rappresenta un codice che identifica un amminoacido (es. UUU = fenilalanina, GAG = acido glutammico, ecc.). Le alterazioni dei codici provocano anomalie nella biosintesi delle proteine: quando questo influisce sulla struttura di un enzima importante si determinano gravi malattie.

IL SACCAROSIO

Il (+)-saccarosio è il comune zucchero; ha formula $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ e non contiene gruppi carbonilici liberi. Idrolizzandolo si ottengono quantità uguali di D-(+)-glucosio e di D-(-)-fruttosio. Idrolizzandosi, il saccarosio cambia il segno di rotazione della luce polarizzata da (+) a (-).



PROBLEMI

Spiegare il valore, sperimentalmente osservato, di $[\alpha]$ per lo zucchero invertito, cioè il saccarosio idrolizzato, che risulta di $- 19,9^\circ$.

R.: $[\alpha]_D = a / l c$

con l = lunghezza della cella in dm e c = concentrazione

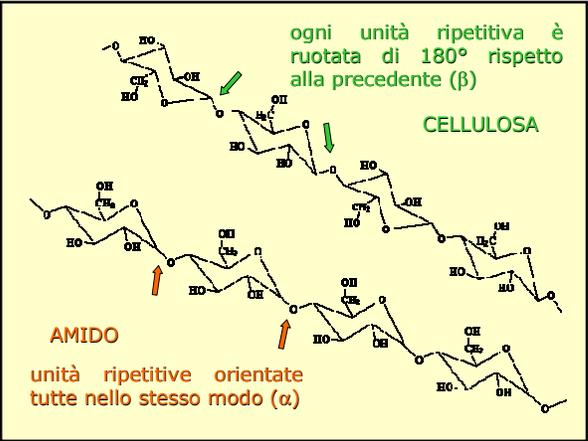
con l'idrolisi una molecola di saccarosio ne forma due di glucosio + fruttosio e quindi $[\alpha] = - 92,4^\circ + 52,7^\circ = - 39,7^\circ$

ma questo valore va poi diviso per 2 perché c è raddoppiata.

Quando il (+)-saccarosio viene idrolizzato enzimaticamente, il D-glucosio che si ottiene all'inizio dà mutarotazione *diminuendo* il valore di $[\alpha]$ fino a $+ 52,7^\circ$. Che indicazioni fornisce questo fatto sulla struttura del (+)-saccarosio?

R.: Il saccarosio è un α -glucoside.

POLISACCARIDI

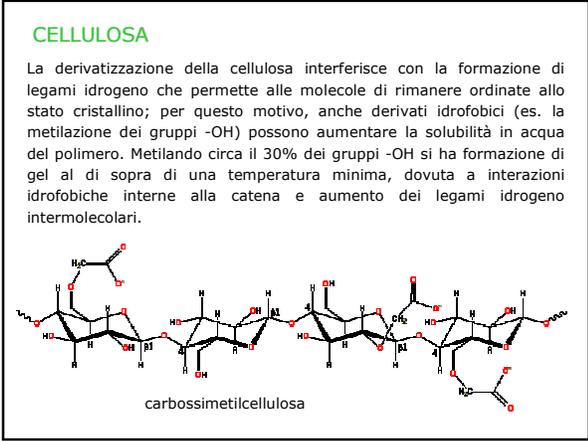
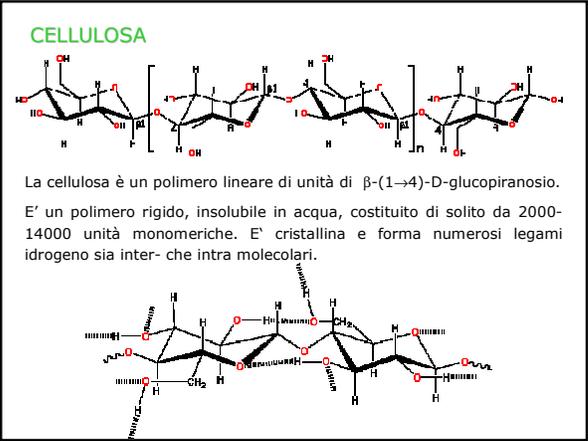


AMIDO (C₆H₁₀O₅)_n

E' una miscela di due polisaccaridi: 10-30% amilosio, un glucano lineare idrosolubile costituito da circa 3000 residui, e per il resto amilopectina, ramificata (legami α-(1→6) circa ogni 20 residui) con ramificazioni lunghe 20-25 unità, insolubile.

L'amido viene usato nella stiratura degli indumenti. E' anche impiegato per fare imballaggi schiumosi. L'amido è biodegradabile, quindi una schiuma d'amido è un'alternativa ecologica all'imballaggio in polistirene.

Mater-Bi® è un polimero biodegradabile costituito da amido di mais, olio vegetale e poliesteri biodegradabili; si usa per lo smaltimento dei rifiuti organici.



La cellulosa è un polimero ad alta cristallinità che presenta però anche regioni amorphe; ciò è probabilmente legato al tipo di legami idrogeno.

regione cristallina regione amorfa

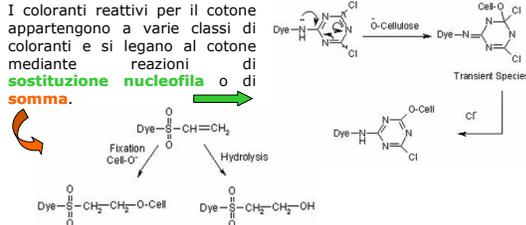
Le regioni amorphe potrebbero contribuire alla coesione tra le microfibrille; nel cotone, che è cellulosa quasi pura, le fibrille sono molto vicine fra loro e sono tenute insieme da una matrice di cellulosa amorfa. Nella cellulosa impura le fibrille sono molto più separate e meno coese fra loro.

IL COTONE E' cellulosa pura al 98%, mentre il lino lo è all'80%.

Le macromolecole di cellulosa hanno lunghezza variabile a seconda del tipo di fibra. Le fibre di cotone possono contenere fino a 5000 unità di glucosio, per una massa molare che va da 3 a 5 x 10⁵ g mol⁻¹.

Le lunghe catene di cellulosa si associano in microfibrille, che a loro volta si associano in fibre più grandi che si incrociano.

I coloranti reattivi per il cotone appartengono a varie classi di coloranti e si legano al cotone mediante reazioni di **sostituzione nucleofila** o di **somma**.

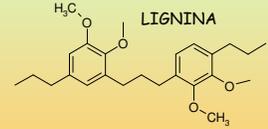


EMICELLULOSA

Le emicellulose sono polisaccaridi strutturali dei vegetali e sono costituite da zuccheri diversi dal glucosio, in particolare galattosio, xilosio e mannosio.

Le unità ripetitive sono molte meno che nella cellulosa, e in genere ammontano a 100-200. L'emicellulosa ha però in genere struttura più complessa della cellulosa.

Per estrarre la cellulosa dal legno lo si tratta con Ca(HSO₃)₂, che solubilizza la lignina sotto forma di lignosolfonato di calcio, mentre la cellulosa non passa in soluzione.



I lignosolfonati trovano poi impiego come tensioattivi, agenti sequestranti, stabilizzanti per emulsioni, oltre che come materiale di partenza per la produzione di sostanze chimiche come la vanillina.



Le pellicole a base di cellulosa rigenerata costituiscono la prima generazione di polimeri artificiali usati per imballaggio.

La cellulosa, sciolta in NaOH acquosa e trattata con CS₂, forma una massa viscosa; questa può essere estrusa sotto forma di filo o di pellicola in un bagno acido, che rigenera la cellulosa originaria: si hanno così rispettivamente il **rayon** e il **cellophane**.



Il cellophane ha come uso principale (80%) quello per pellicole da imballaggio biodegradabili, resistenti ai grassi, aderenti, trasparenti. E' un polimero molto versatile perché suscettibile di svariate trasformazioni che permettono di adattarlo ai vari usi.

La produzione di cellophane è di 50 000 t/anno (dati del 1999).

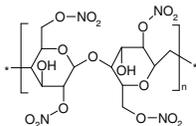
NITROCELLULOSA

La cellulosa può essere trattata con miscela solfonitrica (HNO₃ + H₂SO₄) in modo che tutti o parte degli -OH liberi vengano sostituiti con -NO₂. Più gruppi nitro contiene la molecola e meno è stabile. Se tutti e tre gli -OH liberi del glucosio vengono sostituiti si ha il nitrato di cellulosa, anche detto **fulmicotone**, che fu il primo polimero sintetico. Fu scoperto trattando semplicemente il cotone con l'acido nitrico, e si rivelò un potente esplosivo. Sostitui ben presto la comune polvere da sparo come carica esplosiva nelle munizioni per fucili ed artiglieria.

Il nitrato di cellulosa era anche utilizzato per realizzare uno dei primi materiali compositi contenenti polimeri, il vetro di sicurezza. Si trattava di un "sandwich" composto da un film di nitrato di cellulosa tra due strati di vetro. Il film di nitrato di cellulosa teneva insieme il vetro quando si rompeva. Si trattava di una grande scoperta per i vetri delle automobili.

Miscela diluite di HNO₃ e H₂SO₄ possono dare mono- e dinitrati di cellulosa.

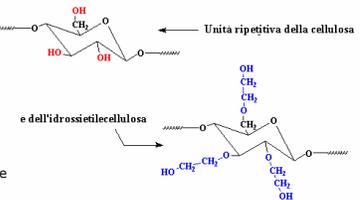
La **celluloide** si ottiene da una miscela di nitrati di cellulosa e canfora. E' un polimero molto versatile, colorabile e lavorabile in molti modi ad eccezione di quelli che richiedono eccessivo riscaldamento (estrusione). Venne usata per un certo periodo come sostituto dell'avorio per palle da biliardo e piccoli oggetti.



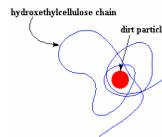
oggi non è più usata per le pellicole fotografiche a causa della sua alta infiammabilità (al suo posto si usa l'acetato o, più di recente, il poliestere); viene però usata come rivestimento.

IDROSSIETILCELLULOSA

Nell'idrossietilcellulosa i gruppi -OH sono condensati con glicol etilenico. Questi gruppi idrossietilici impediscono al polimero di cristallizzare: perciò l'idrossietilcellulosa è solubile in acqua



La catena di idrossietilcellulosa avvolge una particella di sporco che rimane sospesa nell'acqua.



Oltre ad essere un forte lassativo viene anche usata per rendere più denso lo shampoo. Inoltre fa in modo che il sapone contenuto nello shampoo non formi troppa schiuma, e fa sì che lo shampoo pulisca meglio formando colloidi intorno alle particelle di sporco.