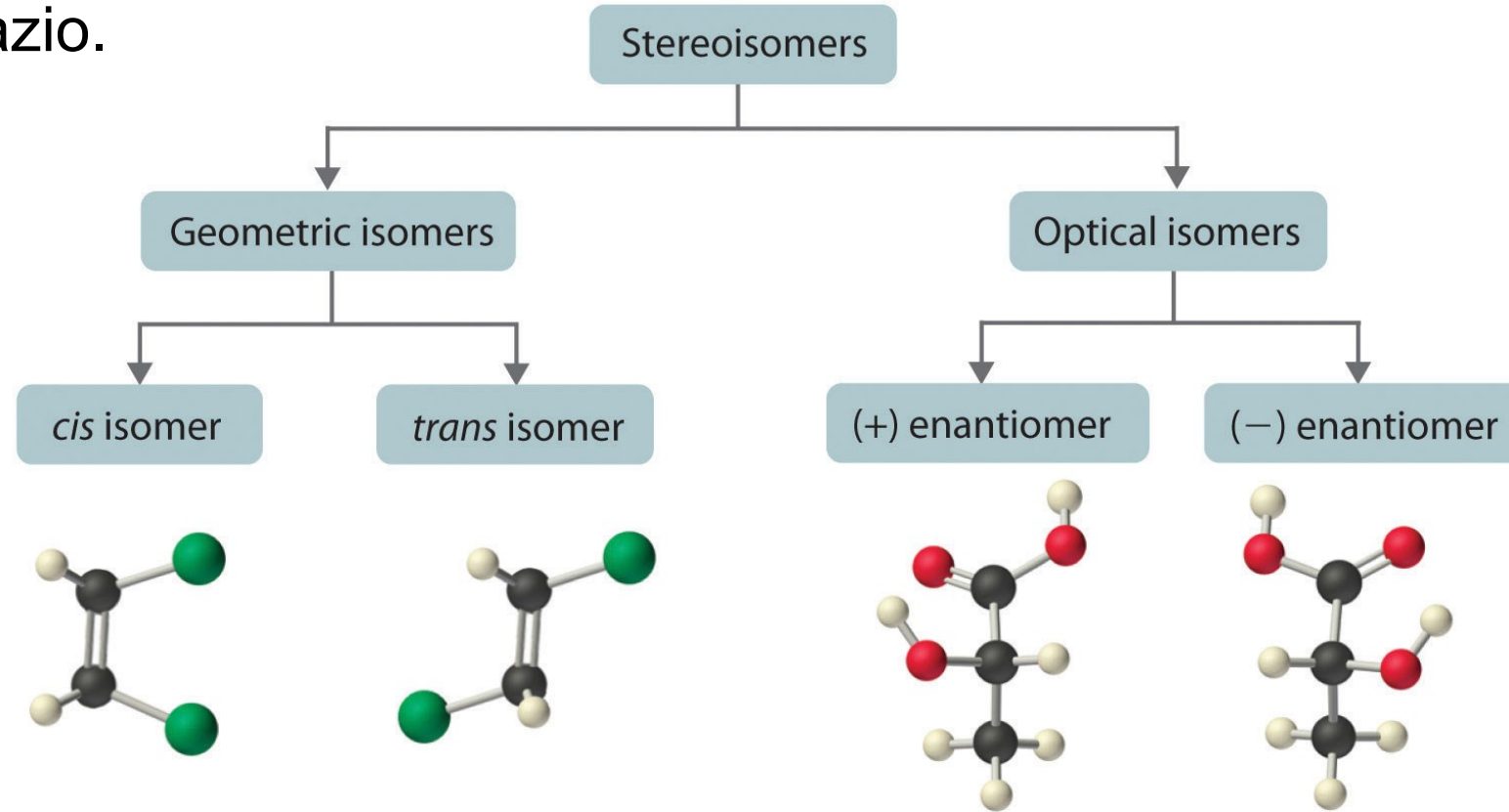


# Stereoisomeria

La **stereoisomeria** indica una diversa orientazione degli atomi nello spazio.



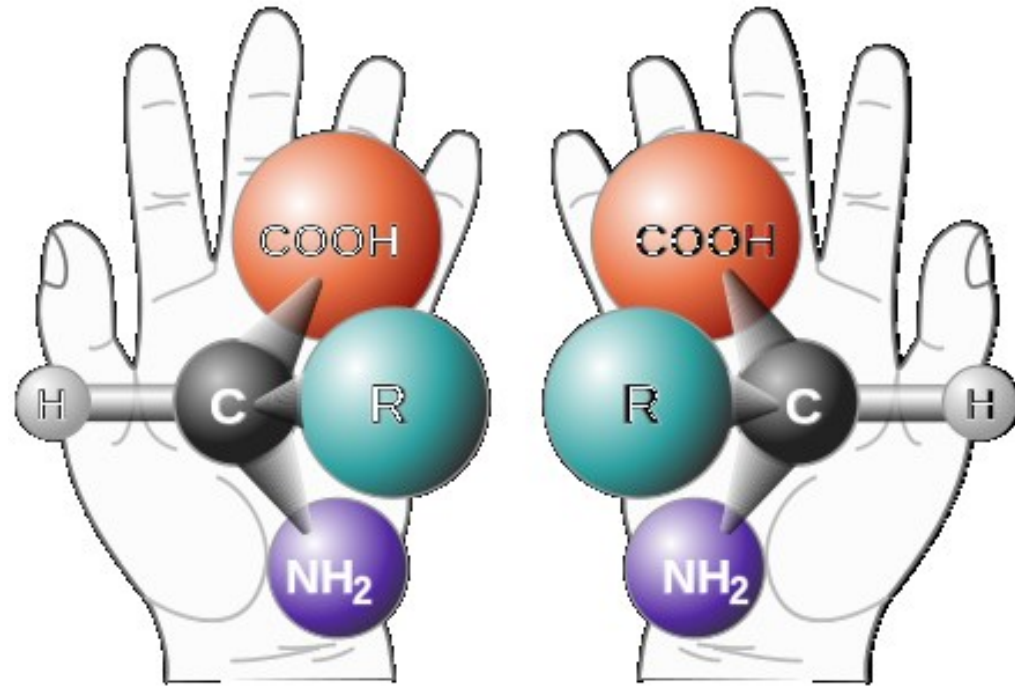
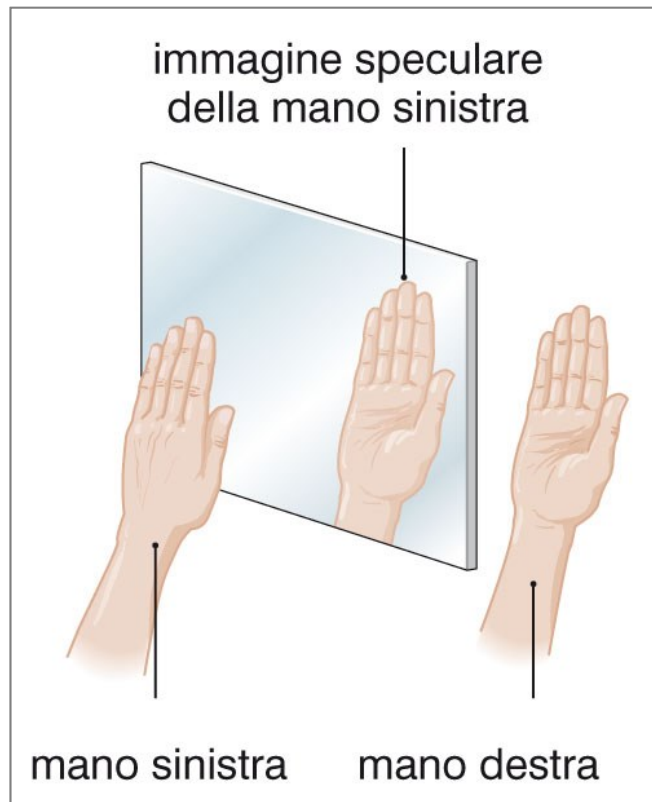
Examples: *cis*-Dichloroethene *trans*-Dichloroethene

L-(+)-Lactic acid

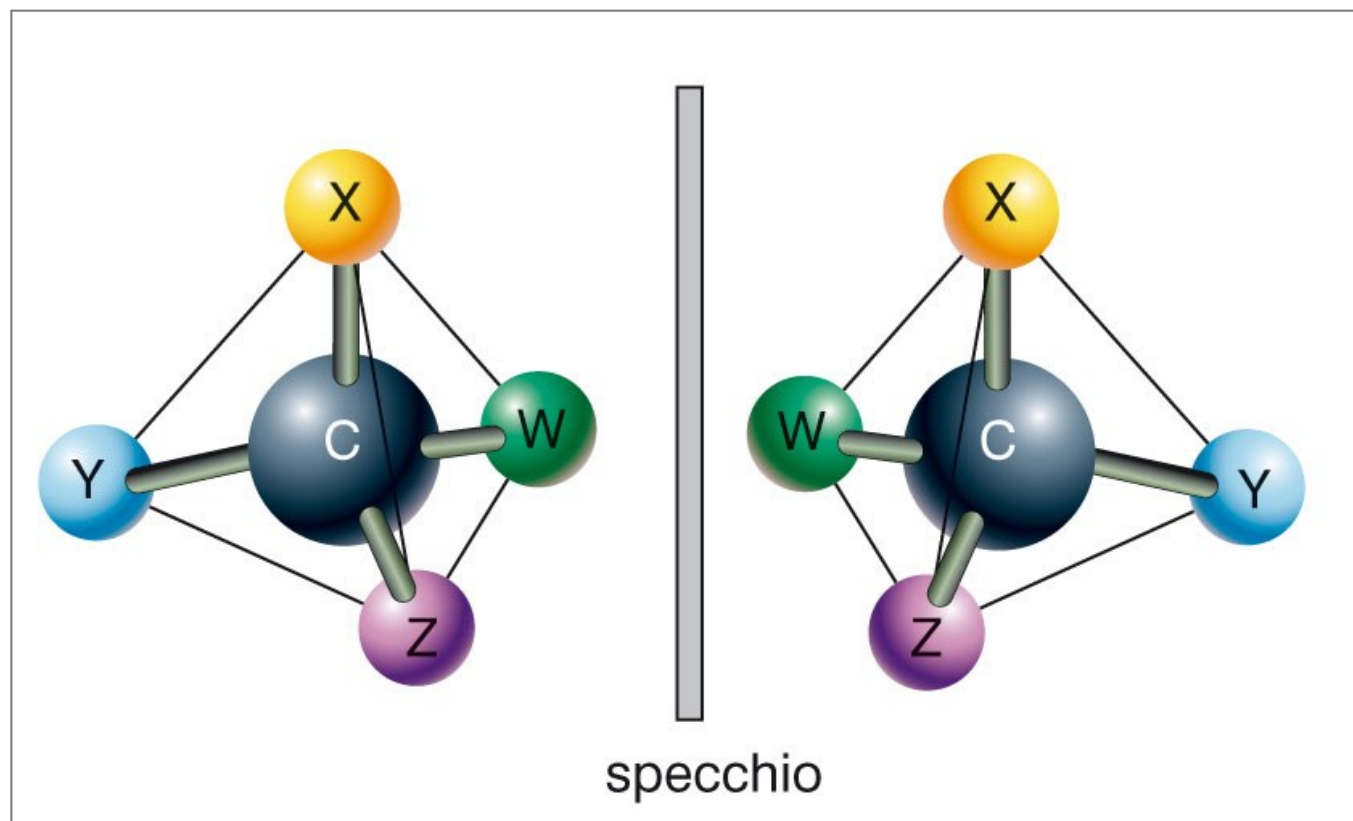
D-(−)-Lactic acid

**L'isomeria ottica** riguarda molecole **chirali**. **L'isomeria geometrica** è connessa alla presenza di doppi legami nella molecola.

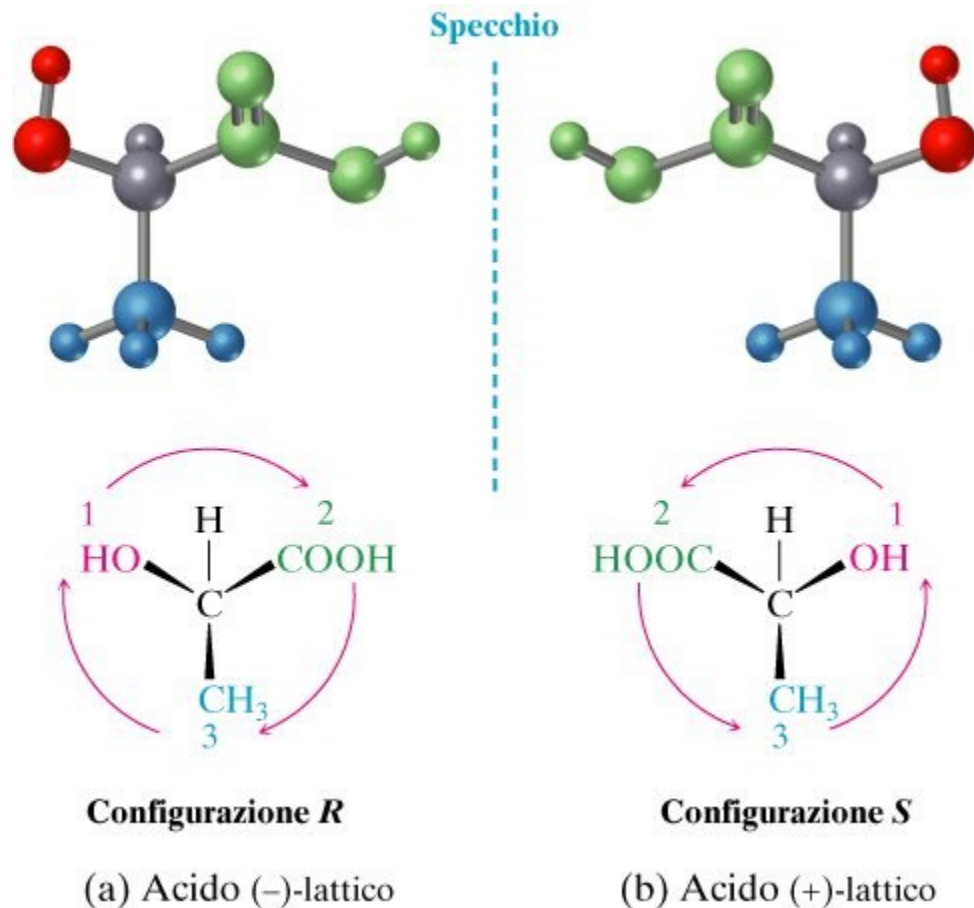
Si dice **chirale** un oggetto la cui immagine speculare non sia sovrapponibile ad esso. Le mani sono un esempio di oggetti chirali.



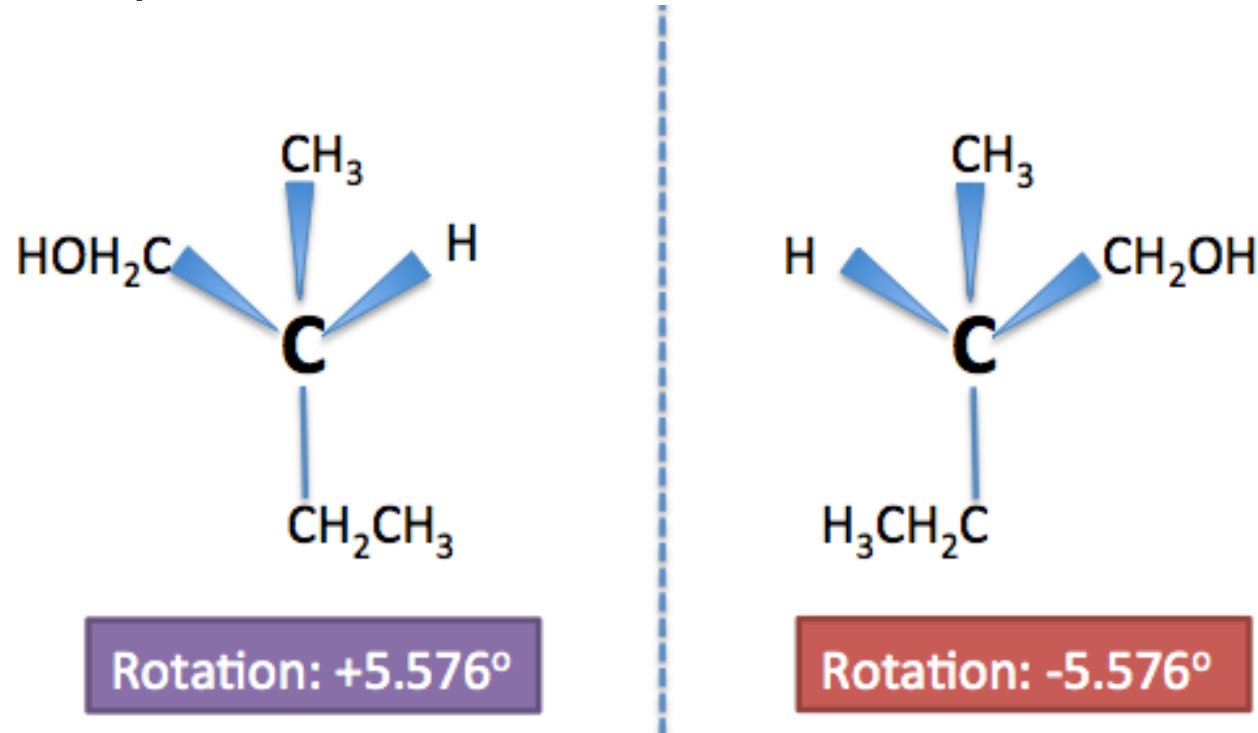
L'atomo di carbonio tetraedrico, legato a 4 gruppi sostituenti diversi rappresenta un **centro stereogenico** e forma due isomeri ottici detti **enantiomeri**. Salvo eccezioni (composti *meso*)



Le molecole che risultano immagine speculare una dell'altra e non sono sovrapponibili sono chiamate **enantiomeri** e la loro configurazione viene indicata mediante i prefissi **R** ed **S**. Queste molecole sono definite **chirali** e sono **otticamente attive**.



Due enantiomeri puri ruotano la luce polarizzata dello stesso angolo, ma in direzione opposta. Per questo motivo si definiscono composti **otticamente attivi**.



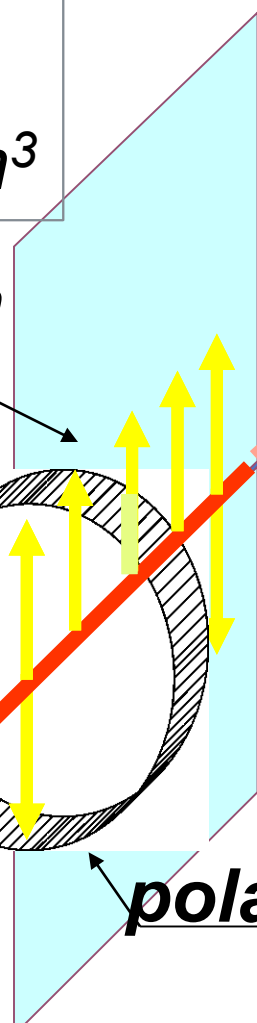
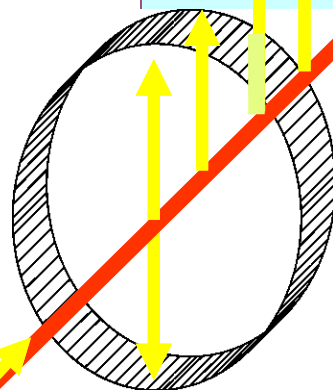
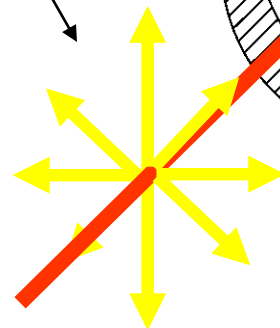
Gli enantiomeri hanno **proprietà chimico-fisiche identiche**. Differiscono esclusivamente nel comportamento nei confronti della luce polarizzata e di reattivi chirali.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

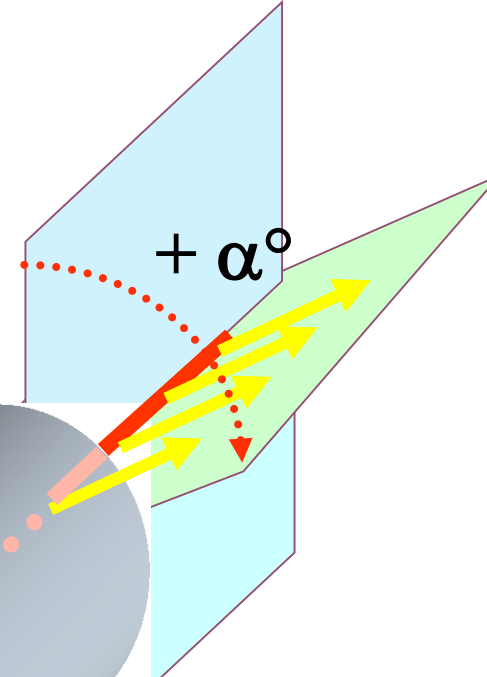
$l$  è espresso in dm  
 $c$  è espresso in g/cm<sup>3</sup>

luce polarizzata

luce ordinaria



**Polarimetro**



polarizzatore

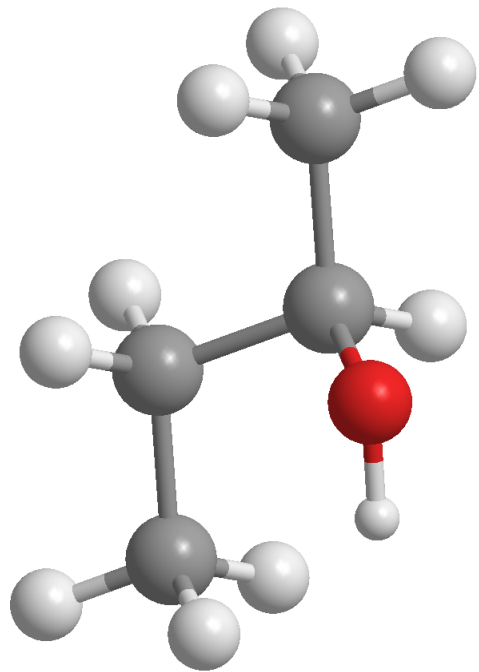
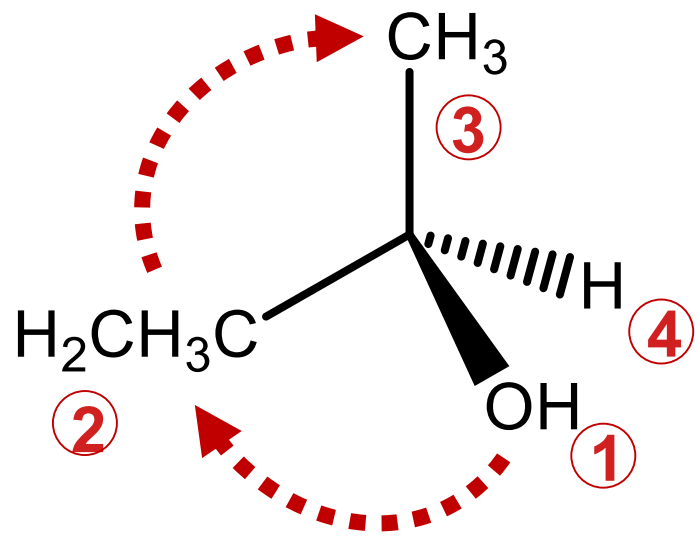
Gli enantiomeri hanno la **stessa reattività chimica** verso i reattivi achirali e **proprietà fisiche identiche**, ad eccezione del **senso di rotazione del piano della luce polarizzata**. Il senso destrorotatorio viene indicato con il simbolo (+) mentre quello levorotatorio con il simbolo (-).

**Il potere rotatorio specifico dei due enantiomeri è uguale in valore assoluto, ma di segno opposto, da qui il nome di *antipodi ottici*.**

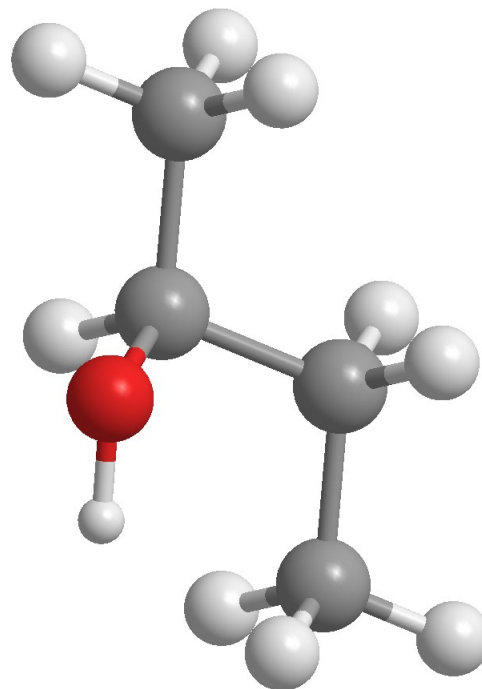
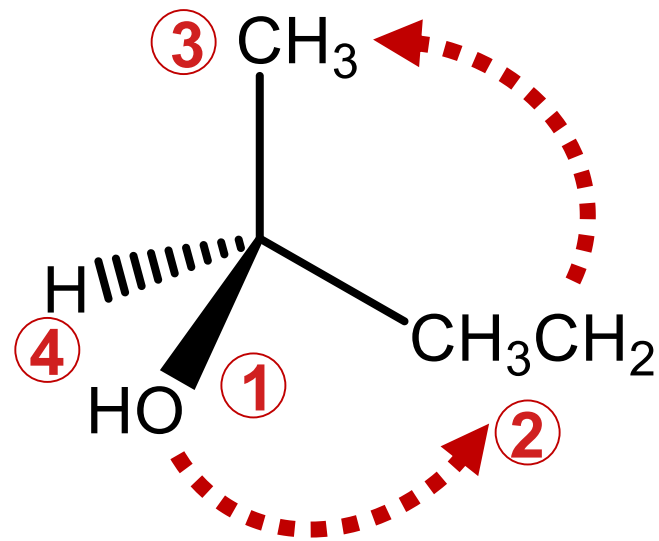
Gli enantiomeri vengono denominati correttamente dopo aver stabilito la **configurazione assoluta** del centro chirale.

La configurazione assoluta viene stabilita adottando la **convenzione di Cahn-Ingold-Prelog**



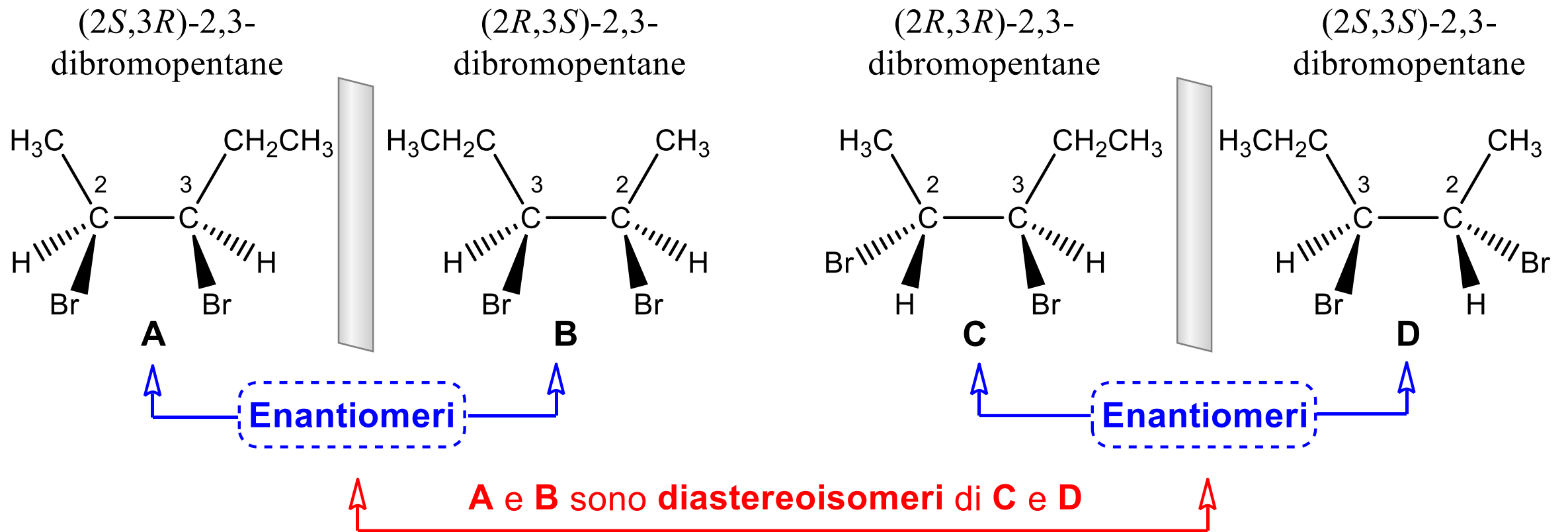


**R**ectus



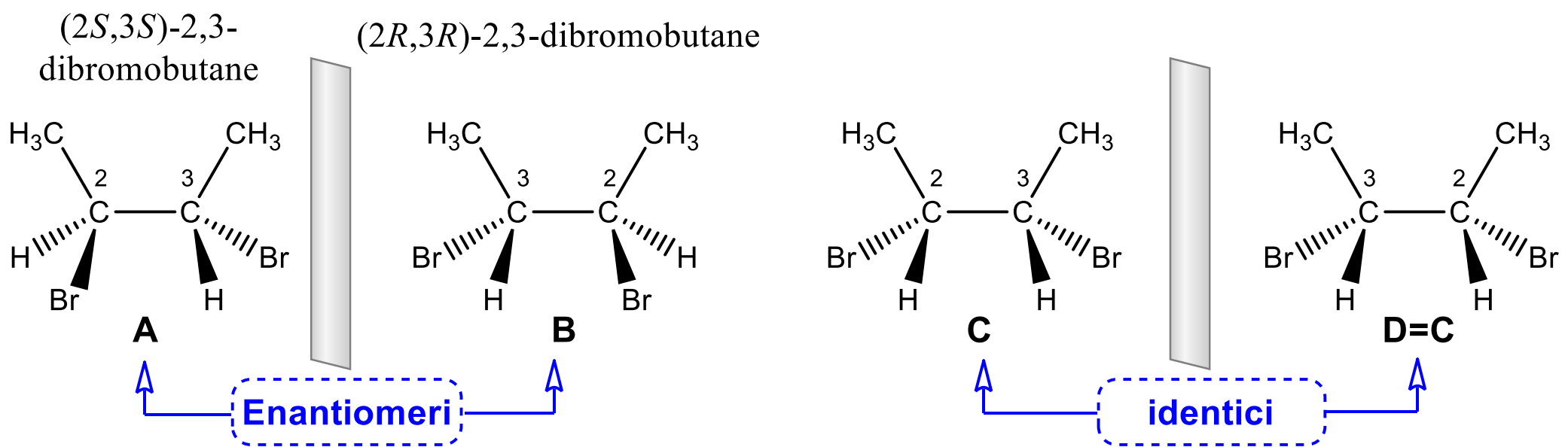
ENANTIOMERI

**S**inister

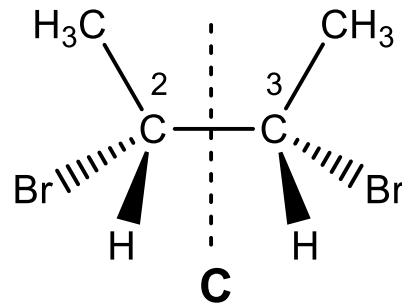


Una molecola può contenere più di un centro stereogenico. **In questo caso il numero di stereoisomeri aumenta.**

Per  $n$  centri stereogenici il numero **massimo** di stereoisomeri è  $2^n$ . Ad esempio in presenza di **2 centri stereogenici** il massimo valore di stereoisomeri è **4**, anche se a volte **possono essere meno**. Questo è il caso della presenza di composti **meso**.

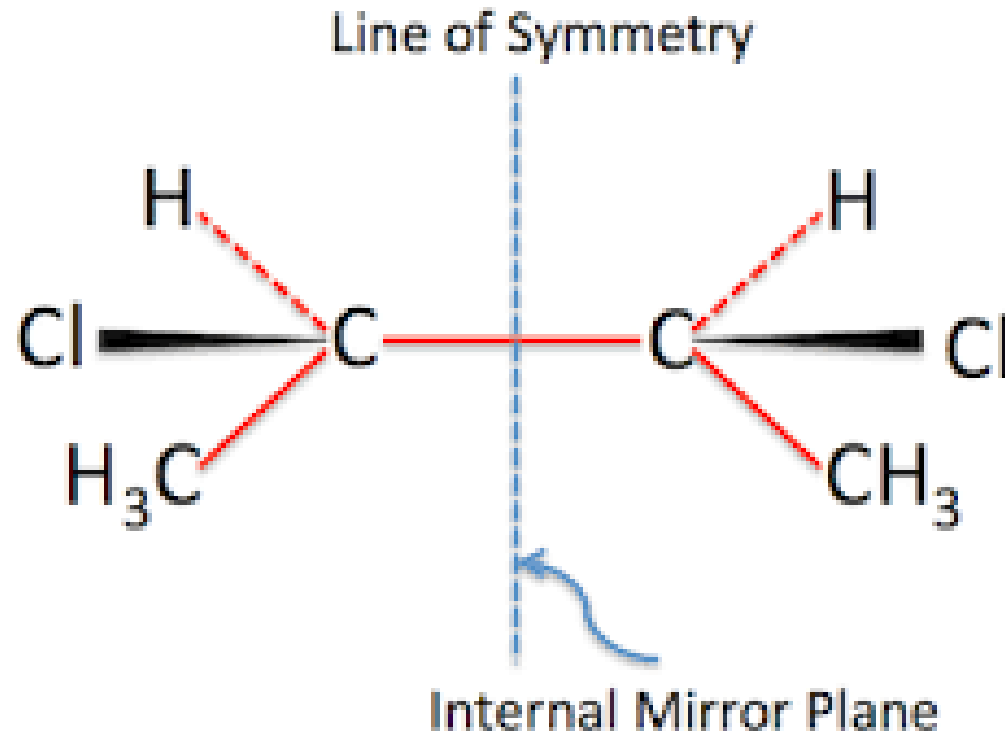


**A e B sono enantiomeri** mentre **C** è identico a **D** ed è un composto **meso**, che non presenta attività ottica e presenta un asse di simmetria interno. In questo caso abbiamo 3 stereoisomeri, di cui 2 (**A e B**) rappresentano una coppia di enantiomeri e sono otticamente attivi e **C** è un composto meso, achirale.



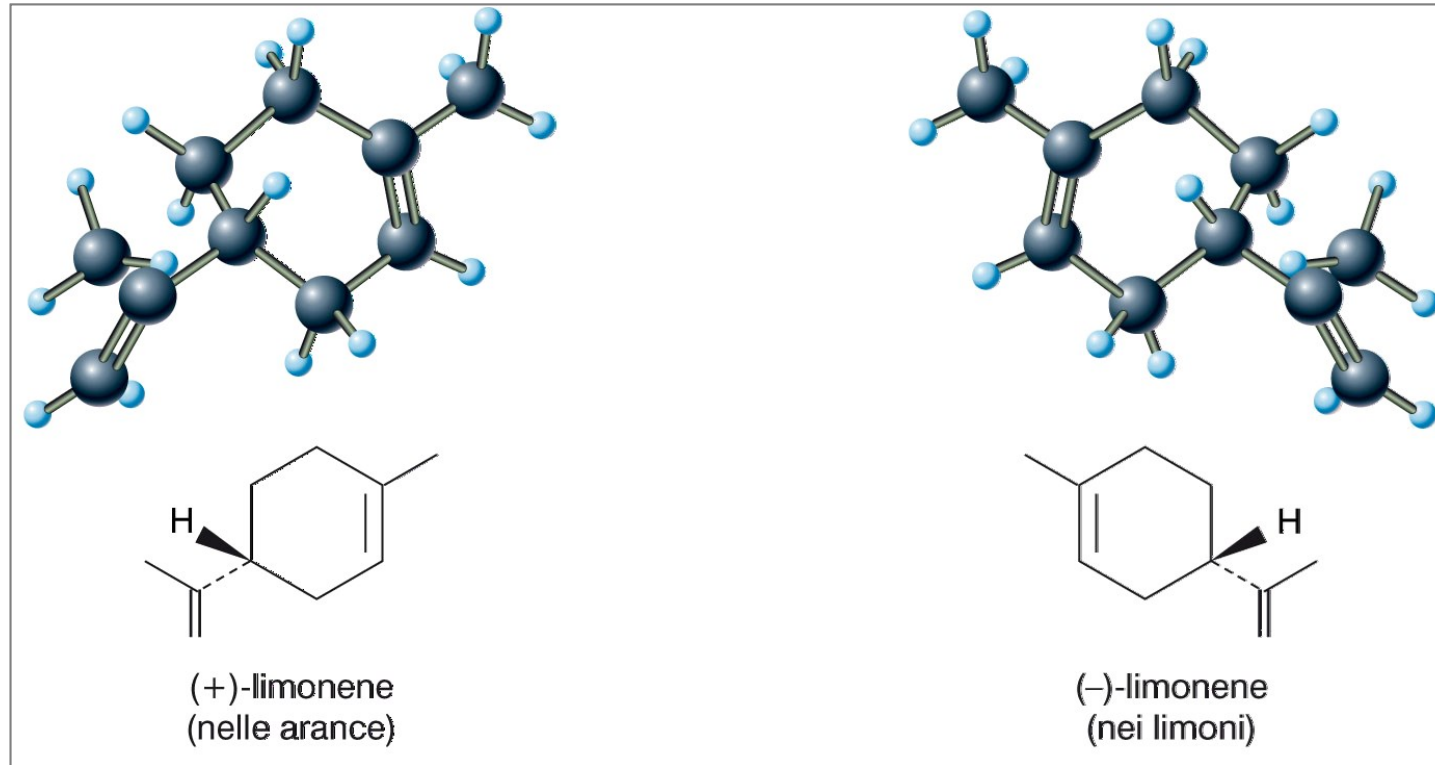
Un composto **meso** è un composto achirale che contiene centri stereogenici tetraedrici. Contiene un **piano di simmetria**.

I composti meso sono composti **achirali**. Nonostante siano costituiti da atomi di C legati a 4 sostituenti diversi, **presentano un asse interno di simmetria**.



**Molecole che presentano assi di simmetria interni sono sempre achirali.**

Un composto **racemo** è formato da entrambi gli enantiomeri al 50%. Questa miscela **non è otticamente attiva e non ruota la luce polarizzata.**

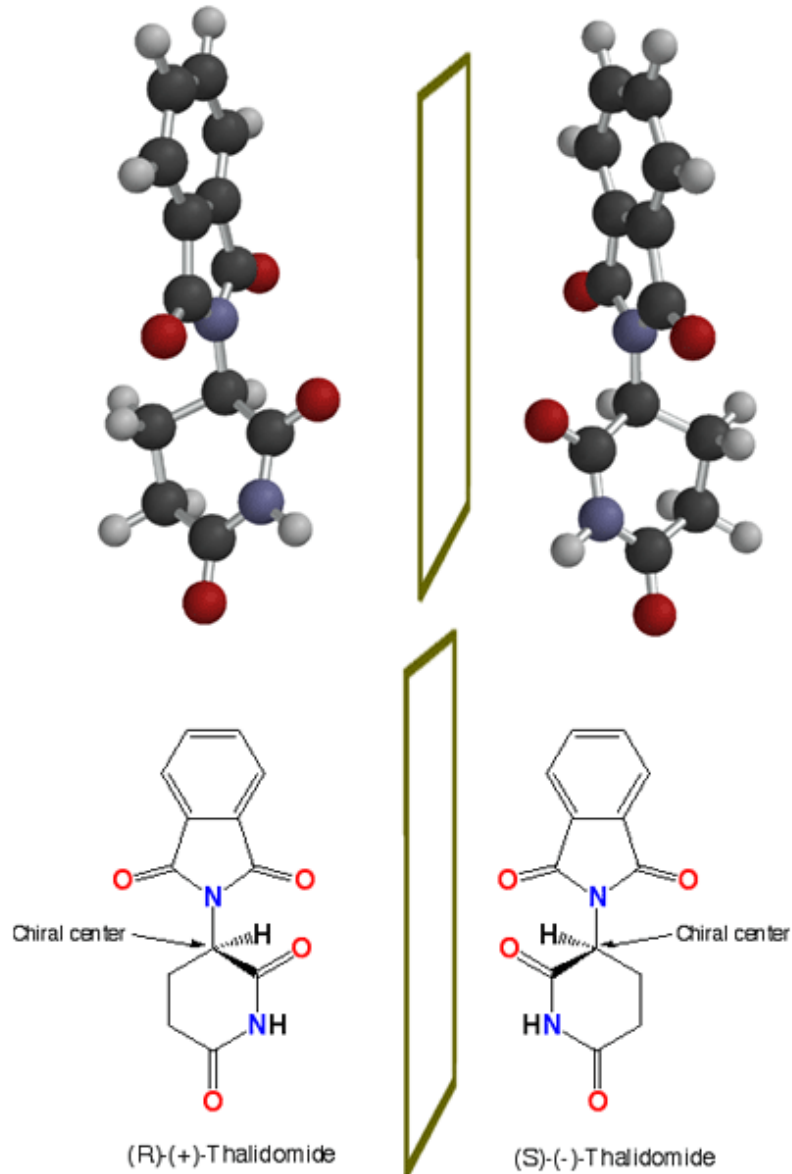


L'eccesso enantiomerico di una miscela di enantiomeri è dato dalla seguente formula:

$$ee = \% \text{ ent-A} - \% \text{ ent-B}$$

### Proprietà fisiche di enantiomeri e diastereoisomeri:

- Due **enantiomeri** hanno identiche proprietà fisiche e non possono essere separati attraverso comuni tecniche di separazione come distillazione (occorre separarli attraverso l'interazione con un intorno chirale o un reattivo chirale con i quali interagiscono in maniera differente)
- Due **diastereoisomeri**, al contrario hanno proprietà chimico-fisiche diverse e possono essere separati attraverso comuni tecniche di separazione.



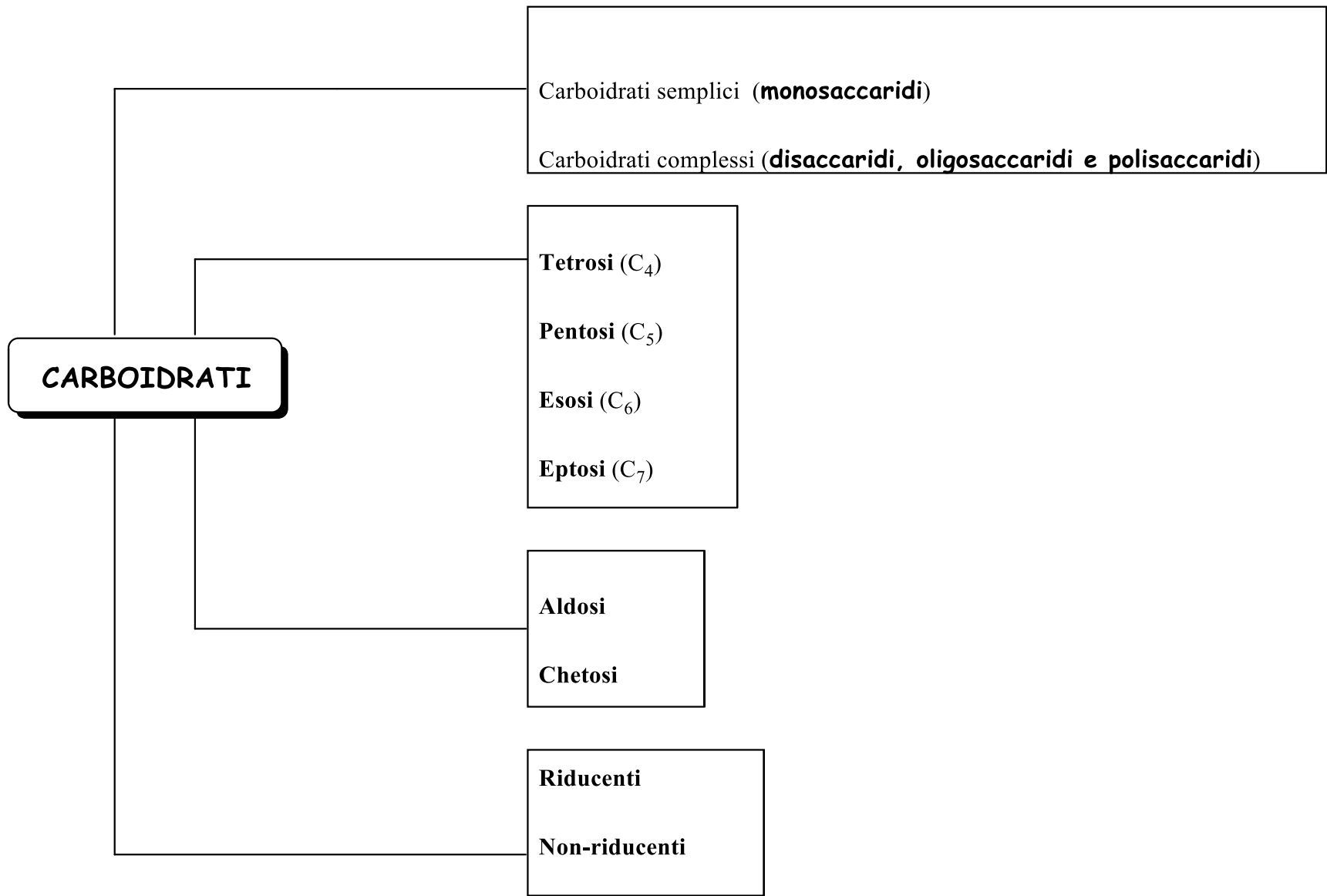
In chimica farmaceutica la **purezza enantiomerica** di un prodotto è importantissima. Esistono molecole che presentano **differente azione biologica** a seconda dell'enantiomero impiegato.

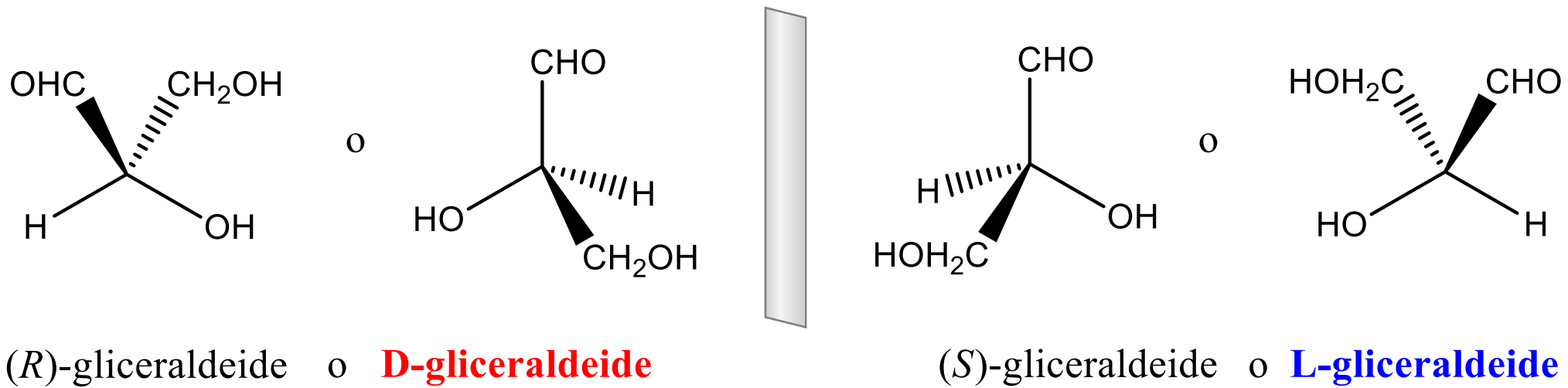
Nel nostro paese è tristemente ricordato il caso del **talidomide**, **sedativo** impiegato in fase di gravidanza. Uno dei due enantiomeri presenta le desiderate **proprietà sedative**, senza controindicazioni, mentre l'altro si è rivelato **tetratogenico**. L'impiego del farmaco in composizione racema ha causato notevoli problemi di salute.

---

# **CARBOIDRATI**

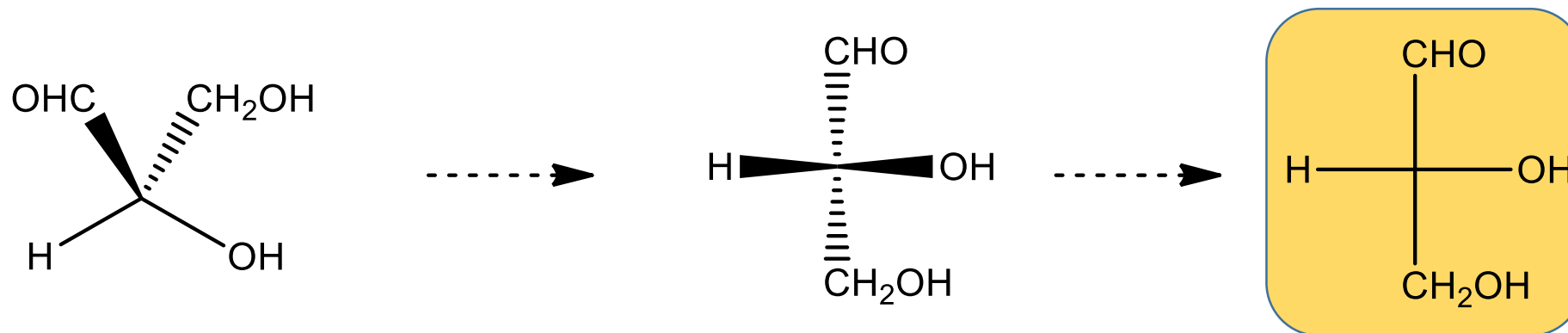


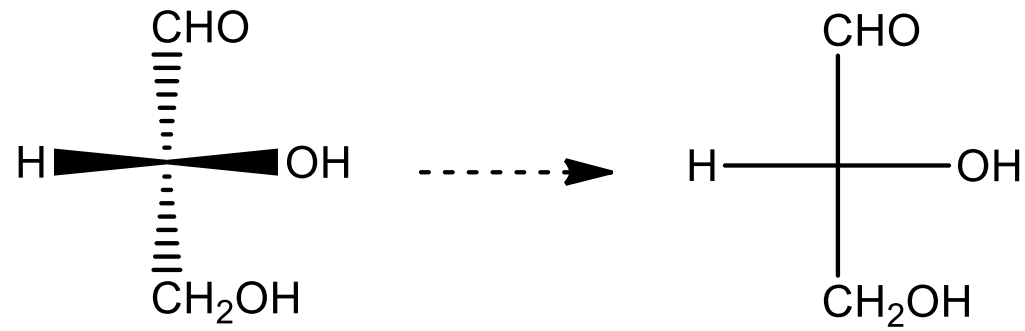




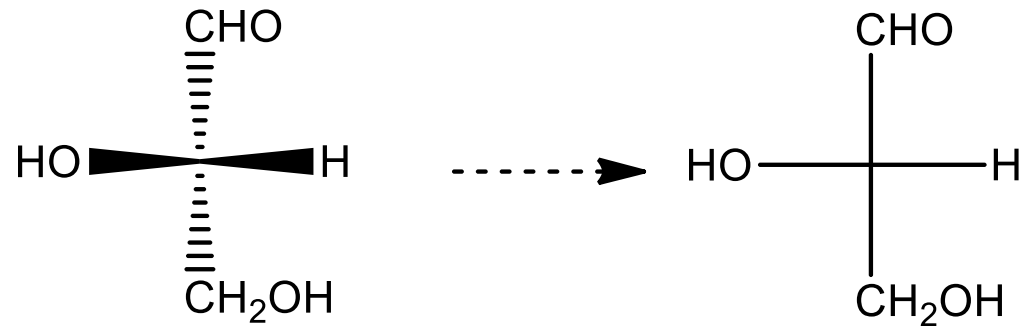
## Proiezione di Fischer

- Il tetraedro viene inclinato in modo tale che i legami orizzontali siano orientati in avanti (**cunei pieni**) e i verticali siano orientati all'indietro (**linee tratteggiate**)
- Il C stereogenico è posto all'intersezione della croce
- Il Carbonile aldeidico o chetonico è posto in cima alla formula





D-gliceraldeide



L-gliceraldeide

La gliceraldeide naturale ha configurazione *R* e viene chiamata **isomero D**.

Il suo enantiomero ha configurazione *S* e viene chiamata **isomero L**.

Le lettere D e L vengono utilizzate per classificare i monosaccaridi, anche con più centri stereogenici.

**La configurazione del centro stereogenico più lontano dal gruppo carbonilico determina l'appartenenza del monosaccaride alla serie D- o L-.**

- Uno zucchero della serie D- ha il gruppo OH presente sul centro stereogenico più lontano dal gruppo carbonilico **a destra** nella proiezione di Fischer.
- Uno zucchero della serie L- ha il gruppo OH presente sul centro stereogenico più lontano dal gruppo carbonilico **a sinistra** nella proiezione di Fischer.

**Questa annotazione tiene conto delle regole di conferimento della configurazione assoluta della gliceraldeide.**

**IMPORTANTE** → Non confondere le diciture D- ed L- con d ed l che indicano invece il senso di rotazione della luce polarizzata per un dato composto otticamente attivo.

Le lettere D e L vengono utilizzate per classificare i monosaccaridi, anche con più centri stereogenici.

**La configurazione del centro stereogenico più lontano dal gruppo carbonilico determina l'appartenenza del monosaccaride alla serie D- o L-.**

- Uno zucchero della serie D- ha il gruppo OH presente sul centro stereogenico più lontano dal gruppo carbonilico **a destra** nella proiezione di Fischer.
- Uno zucchero della serie L- ha il gruppo OH presente sul centro stereogenico più lontano dal gruppo carbonilico **a sinistra** nella proiezione di Fischer.

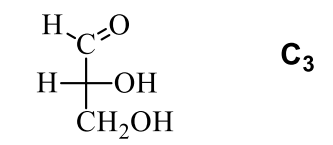
**Questa annotazione tiene conto delle regole di conferimento della configurazione assoluta della gliceraldeide.**

Lo zucchero con configurazione L-(non presenti in natura) corrisponde all'enantiomero dello zucchero, che quindi presenta configurazione opposta di tutti gli stereocentri.

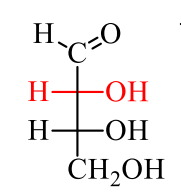
**IMPORTANTE**→ Non confondere le diciture D- ed L- con d ed l che indicano invece il senso di rotazione della luce polarizzata per un dato composto otticamente attivo.

Due stereoisomeri che differiscono per la configurazione assoluta di un solo centro stereogenico sono detti epimeri.

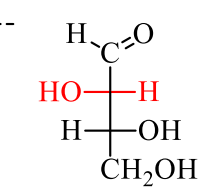
# ALDOSI



**D-gliceraldeide**

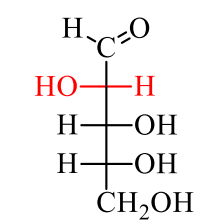
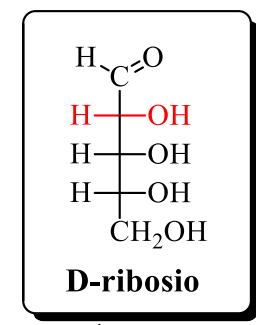


**D-eritrosio**

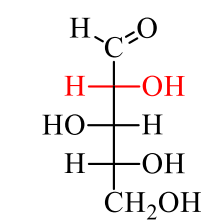


**D-treosio**

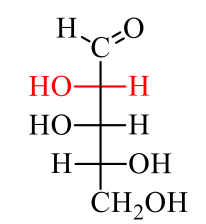
**C<sub>4</sub>**



**D-arabinosio**

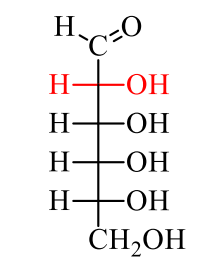


**D-xilosio**

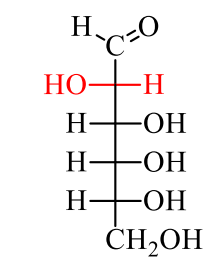


**D-lixosio**

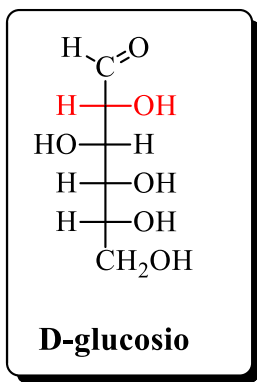
**C<sub>5</sub>**



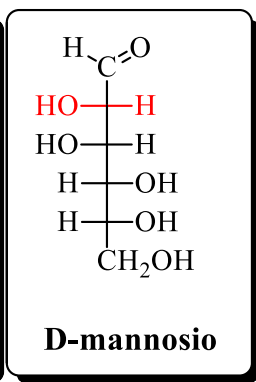
**D-allosio**



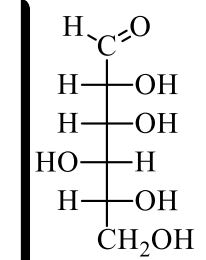
**D-altrosio**



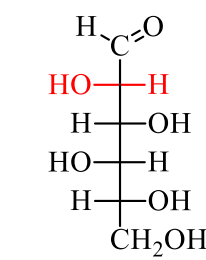
**D-glucosio**



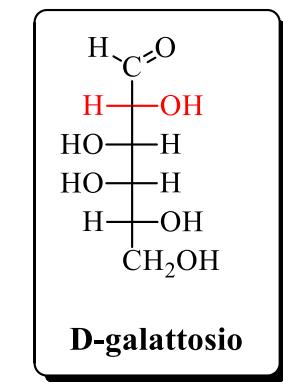
**D-mannosio**



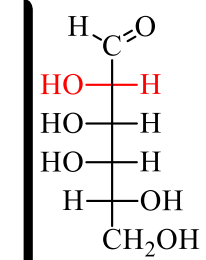
**D-gulosio**



**D-idosio**



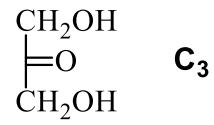
**D-galattosio**



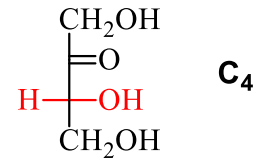
**D-taliosio**

**C<sub>6</sub>**

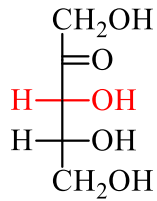
# CHETOSI



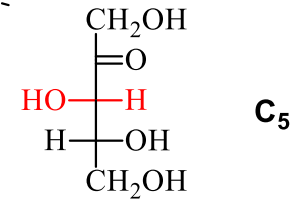
**Diidrossiacetone**



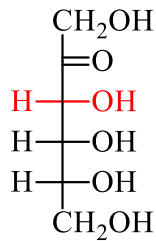
**D-eritrosio**



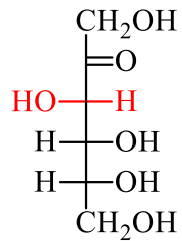
**D-ribulosio**



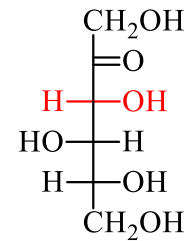
**D-xilulosio**



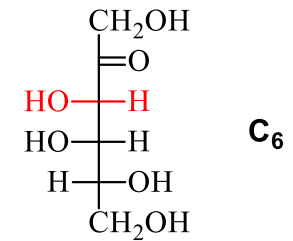
**D-psicosio**



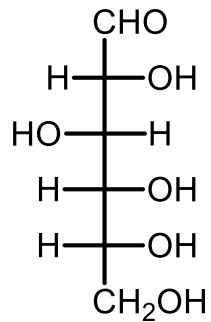
**D-fruttosio**



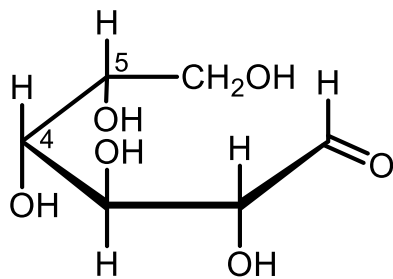
**D-sorbosio**



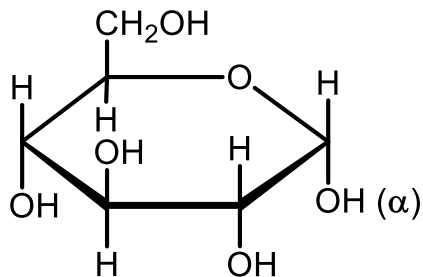
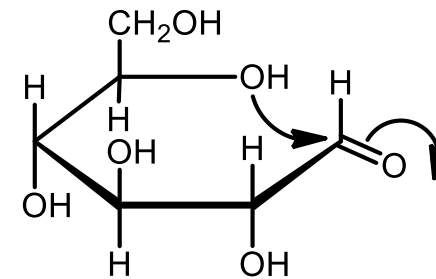
**D-tagatosio**



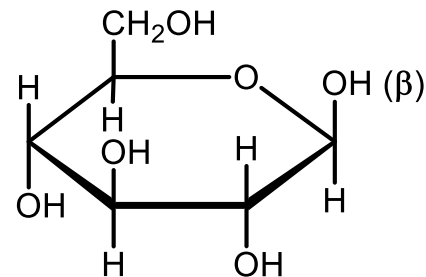
**D-Glucosio**  
(proiezione di Fischer)



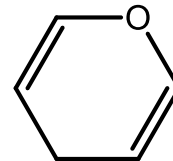
Rotazione  
C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>



+

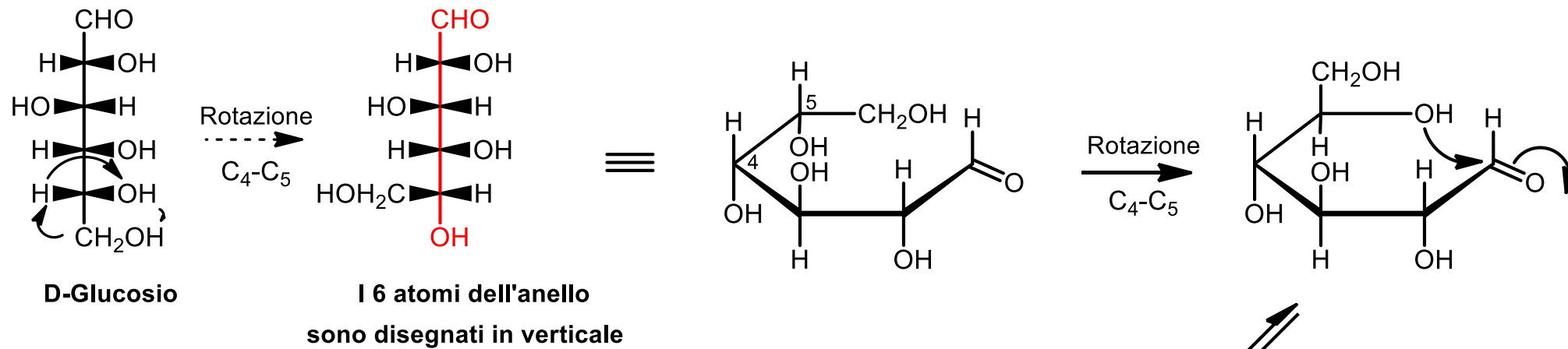


**D-glucosio, forma piranosica**  
(proiezione di Haworth)

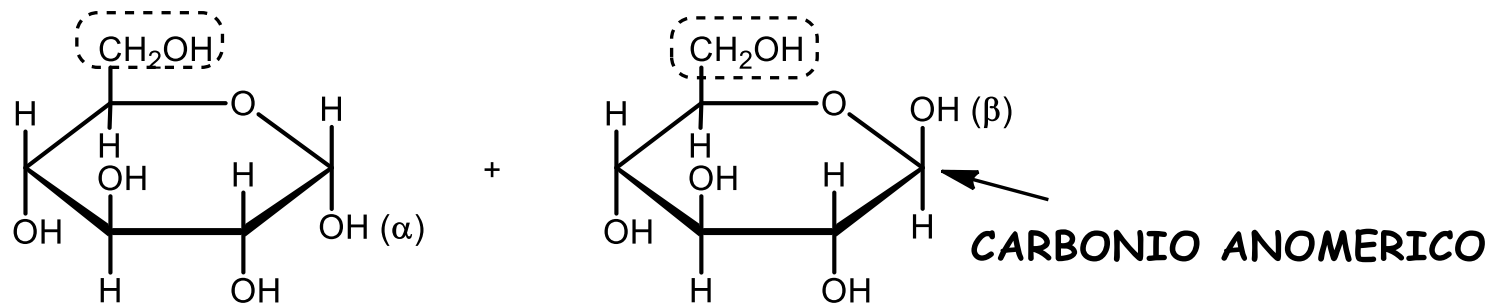


**pirano (anello esaatomico)**





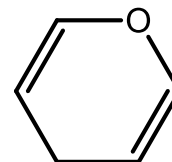
-Negli zuccheri D- il gruppo CH<sub>2</sub>OH sta sempre in alto, viceversa negli L-.  
 -Per ottenere l'anomero α in uno zucchero della serie D-, **disegna OH in basso**, fai il contrario per ottenere l'anomero β.



D-glucosio, forma piranosica

**(proiezione di Haworth)**

-Nel disegno della **proiezione di Haworth** i sostituenti che sono **a destra** nella proiezione di Fischer **vanno in basso**, quelli **a sinistra in alto**.

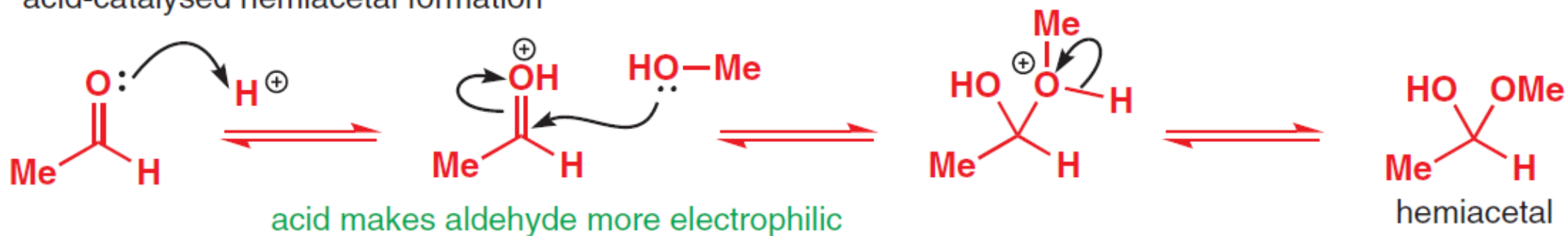


pirano (anello esaatomico)

## Per passare da una proiezione di Fischer ad una proiezione di Haworth bisogna rispettare alcune convenzioni

- l'ossigeno ciclico si pone **lontano** dall'osservatore
- il **carbonio anomero** si pone a **destra**
- ogni gruppo che si trova a destra nella proiezione di Fischer viene **posto sotto il piano**
- il gruppo **CH<sub>2</sub>OH terminale viene posto sopra** il piano per gli zuccheri della serie D
- gli atomi H possono essere omessi
- per gli zuccheri della serie D, l'anomero  $\alpha$  ha il gruppo OH sotto il piano, mentre l'anomero  $\beta$  ha il gruppo OH sopra il piano

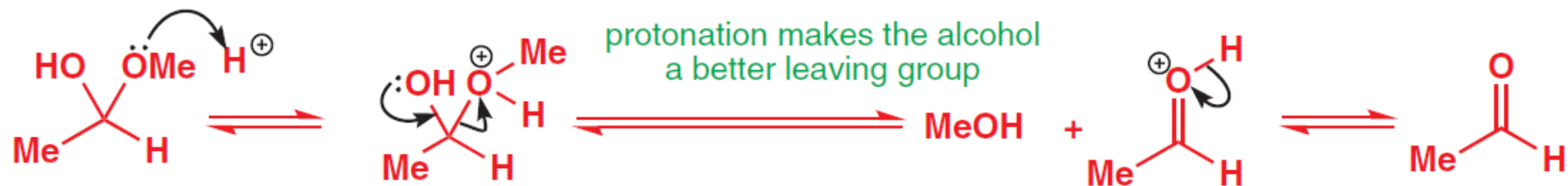
acid-catalysed hemiacetal formation



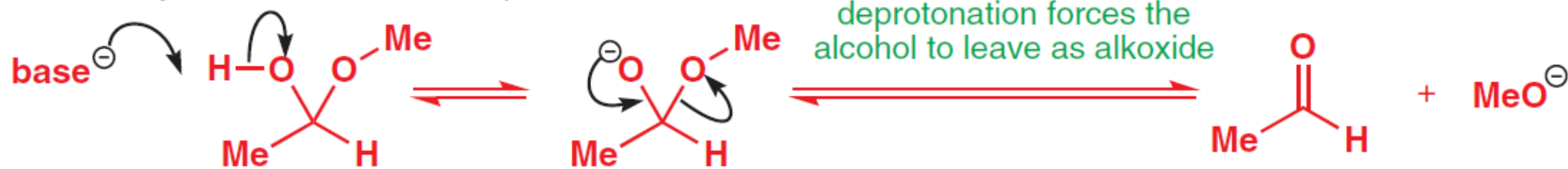
base-catalysed hemiacetal formation



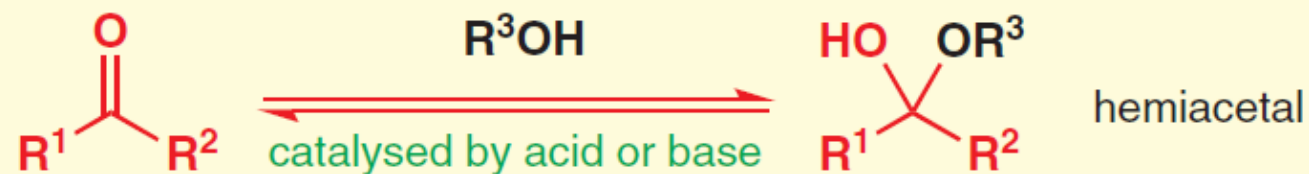
acid-catalysed hemiacetal decomposition

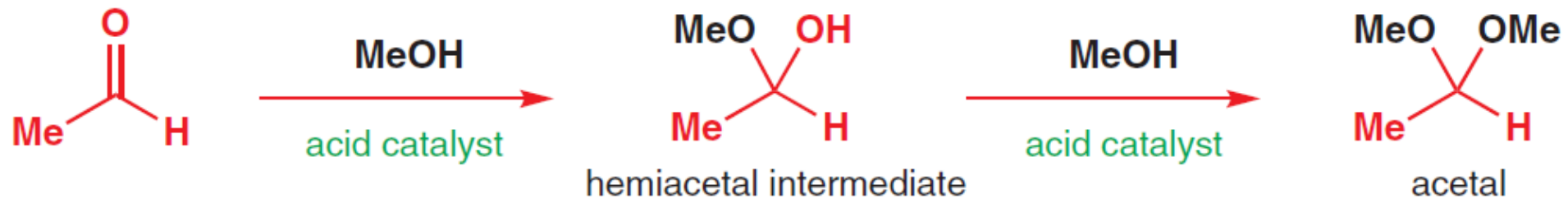


base-catalysed hemiacetal decomposition

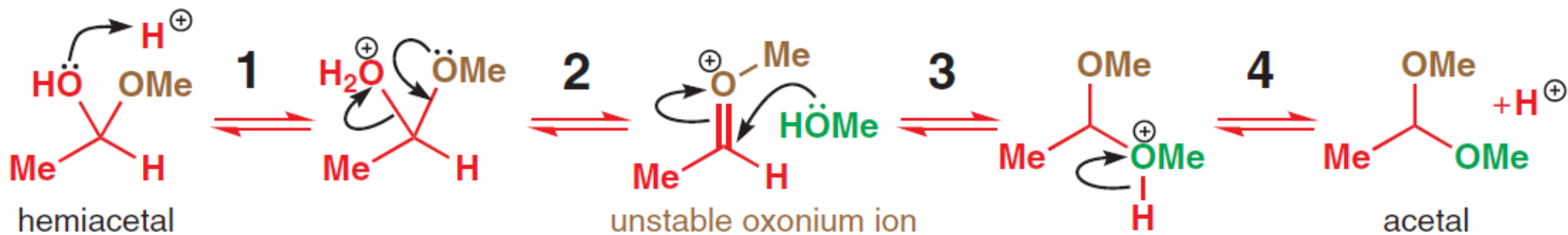


Hemiacetal formation and decomposition are catalysed by acid or base.

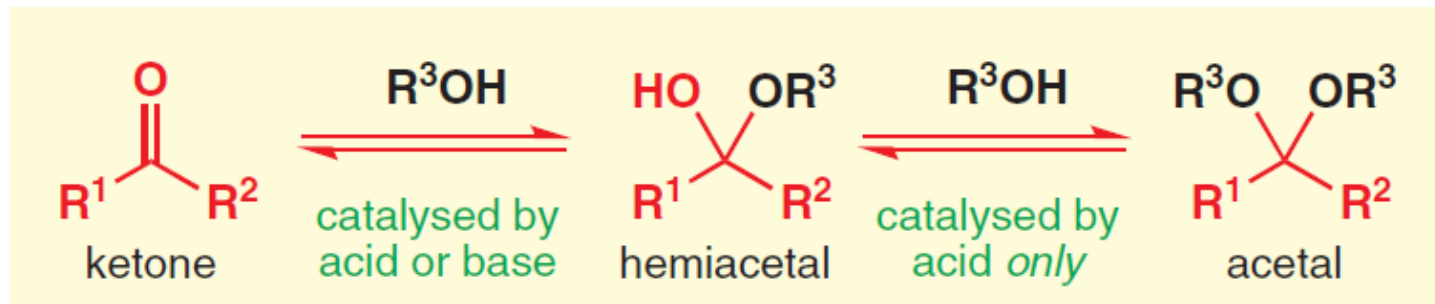




acid-catalysed acetal formation from hemiacetal

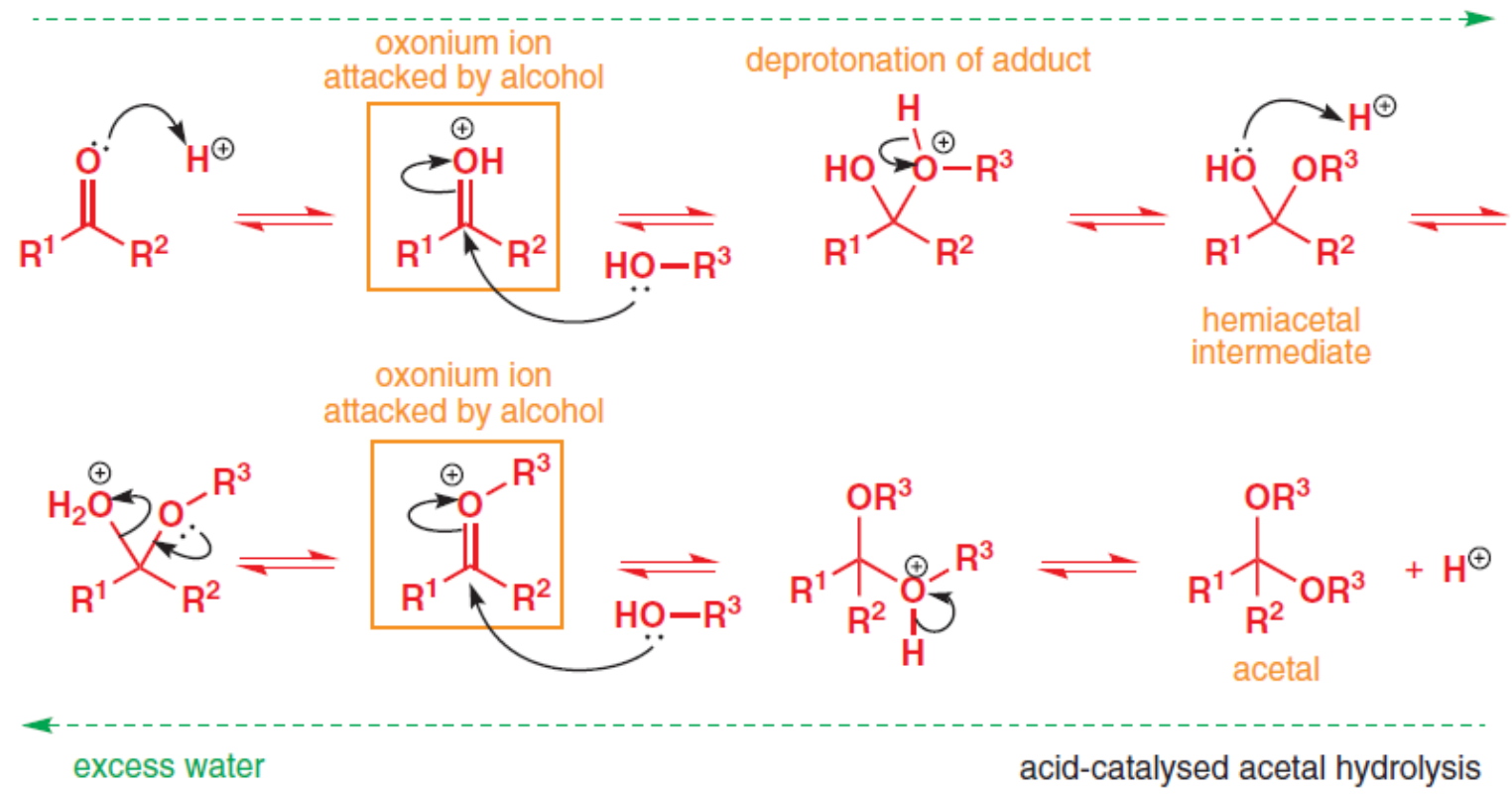


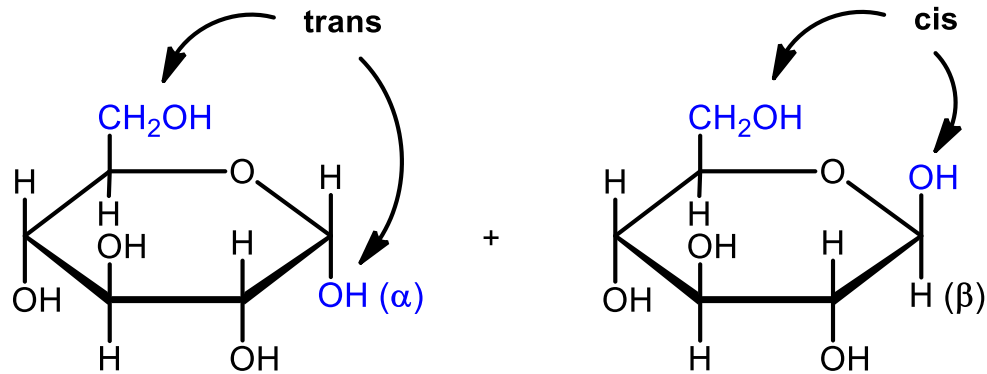
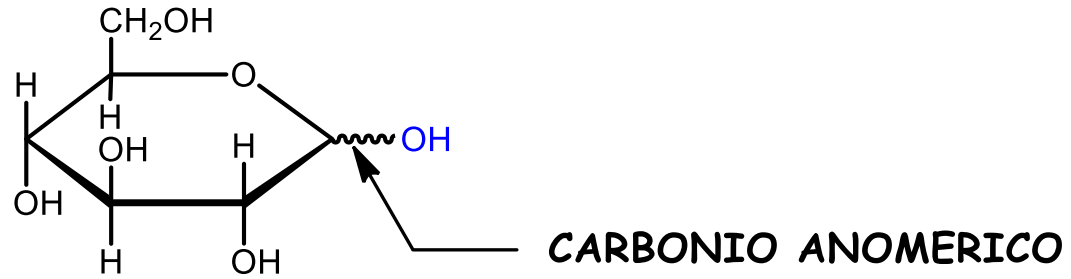
La formazione dell'acetale avviene esclusivamente in condizioni acide (a differenza della formazione dell'emiacetale). Nel meccanismo risulta fondamentale la formazione di uno ione ossonio intermedio, che favorisce l'attacco nucleofilo dell'alcool.



acid-catalysed acetal formation

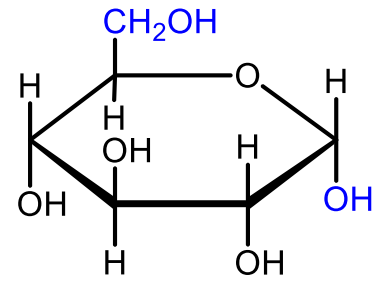
excess alcohol, removal of water





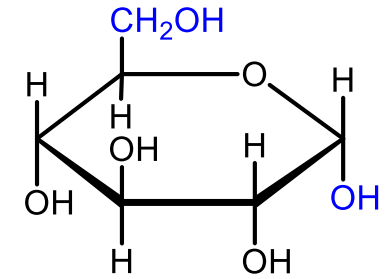
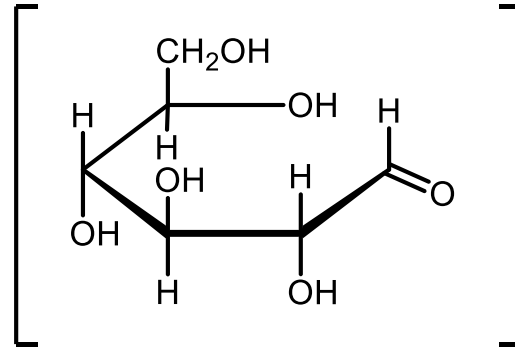
$\alpha$ -D-glucopiranosio (36%)  
 anomero  $\alpha$ : OH e CH<sub>2</sub>OH  
 sono trans

$\beta$ -D-glucopiranosio (64%)  
 anomero  $\beta$ : OH e CH<sub>2</sub>OH  
 sono cis

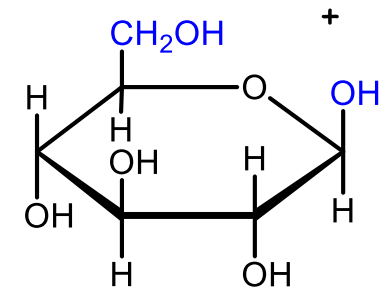


$\alpha$ -D-glucopiranosio

$$[\alpha]_D^{20} = +112,2^\circ$$



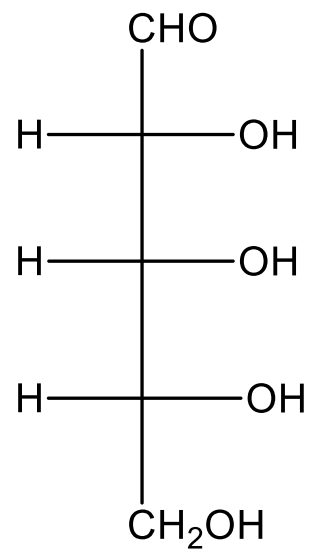
$\alpha$ -D-glucopiranosio  
(36%)



$\beta$ -D-glucopiranosio  
(64%)

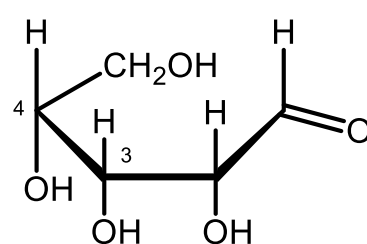
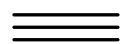
$$[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$$



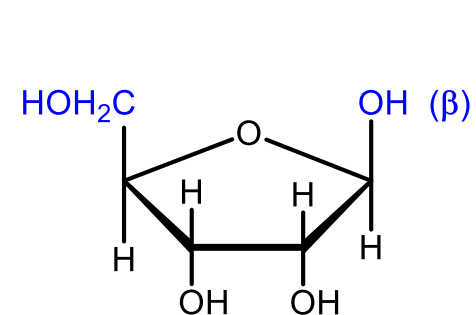
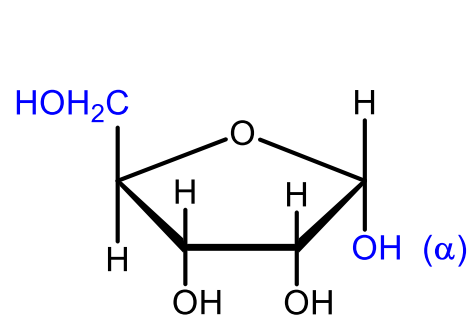
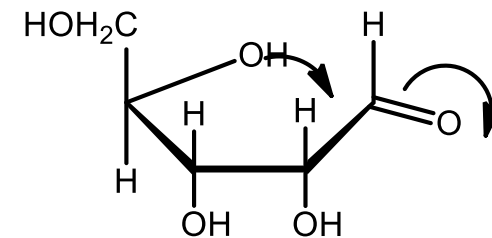


**D-ribosio**

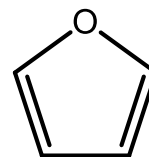
**(proiezione di Fischer)**

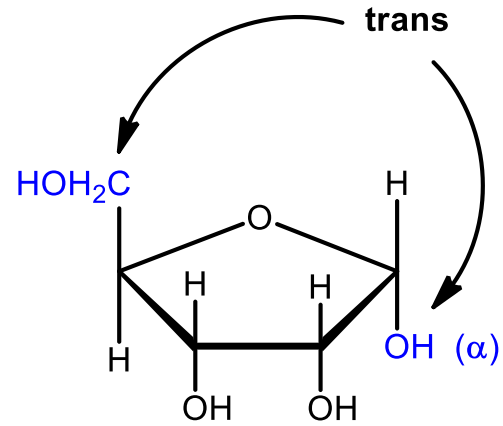
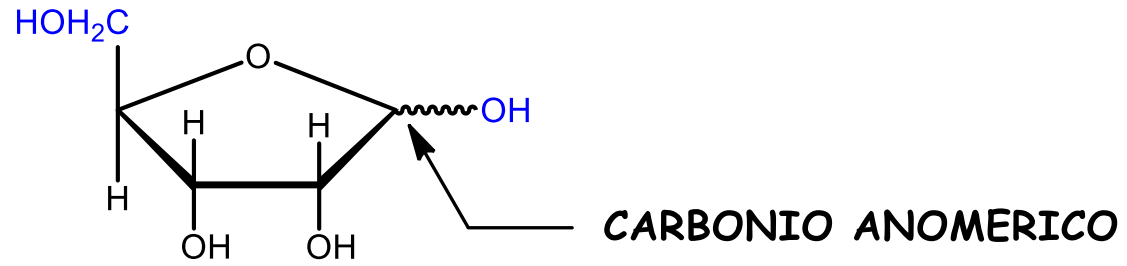


Rotazione  
 $C_3-C_4$



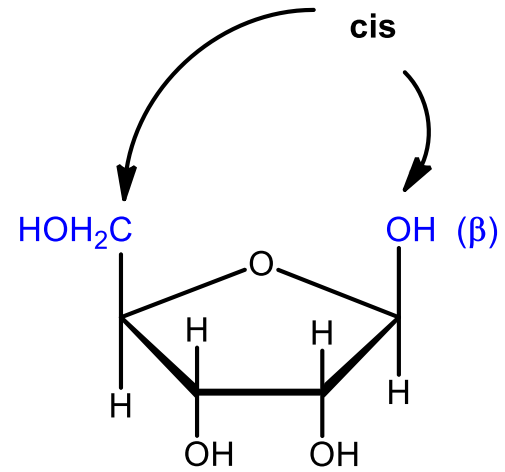
**D-ribosio, forma furanosica  
 (proiezione di Haworth)**





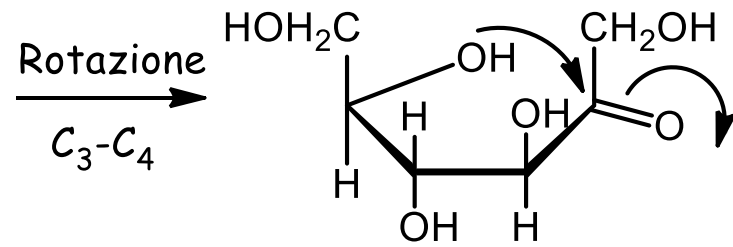
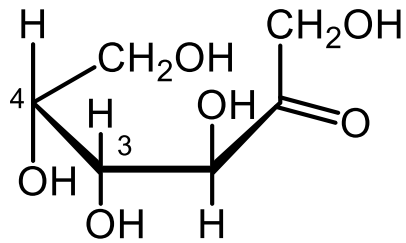
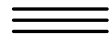
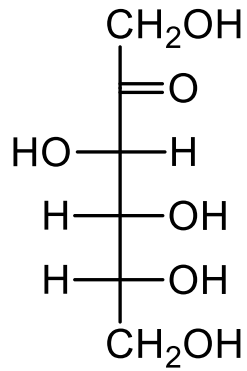
$\alpha$ -D-ribofuranosio

$\alpha$ -D-ribofuranosio  
 anomero  $\alpha$ : OH e  $\text{CH}_2\text{OH}$   
 sono **trans**

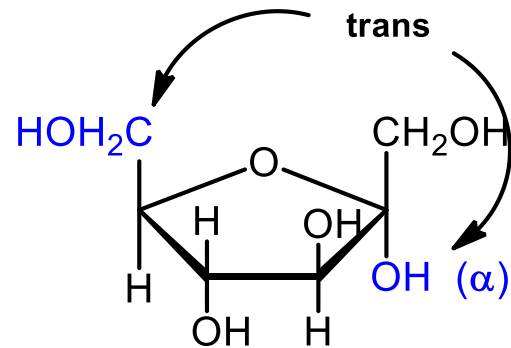
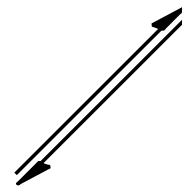


$\beta$ -D-ribofuranosio

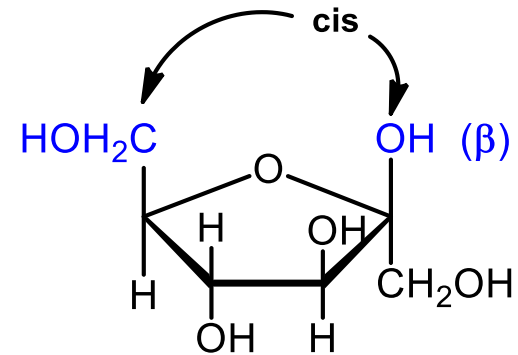
$\beta$ -D-ribofuranosio  
 anomero  $\beta$ : OH e  $\text{CH}_2\text{OH}$   
 sono **cis**



**D-fruttosio**  
(proiezione di Fischer)

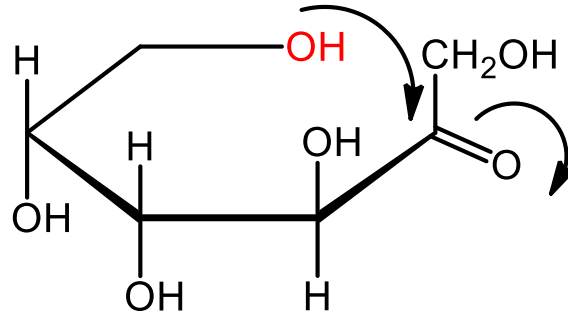
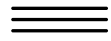
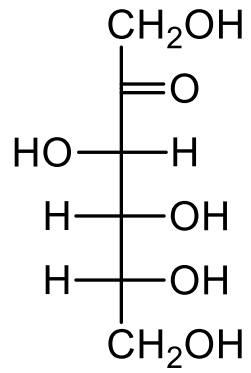


**$\alpha$ -D-fruttofuranosio**  
(9%)



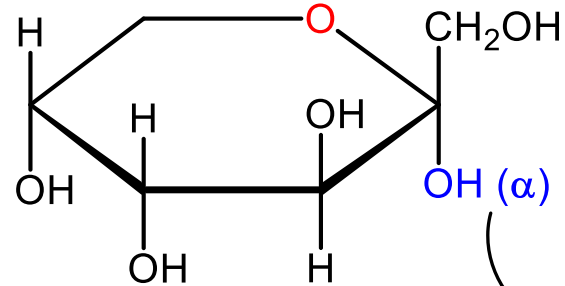
**$\beta$ -D-fruttofuranosio**  
(31%)

**D-fruttosio, forma furanosa**  
(proiezione di Haworth)



**D-fruttosio**

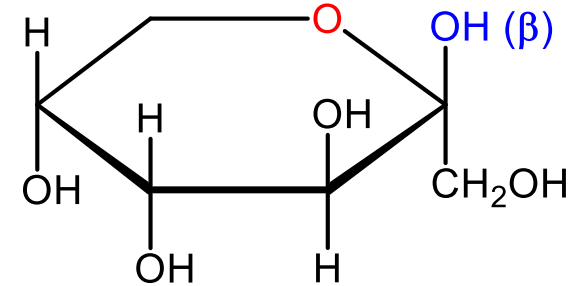
(proiezione di Fischer)



$\alpha$ -D-fruttopiranosio  
(3%)

sotto il piano

+



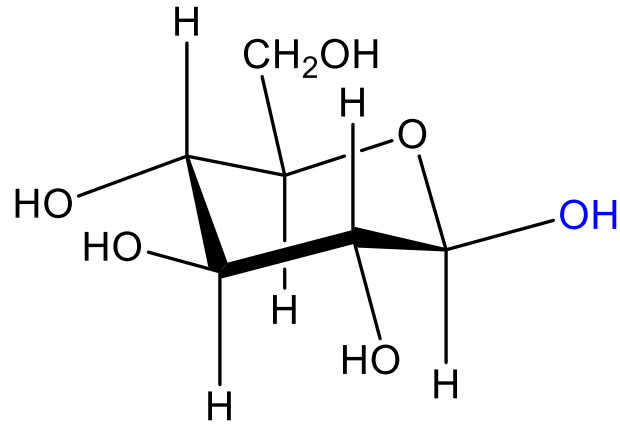
$\beta$ -D-fruttopiranosio  
(57%)

sopra il piano

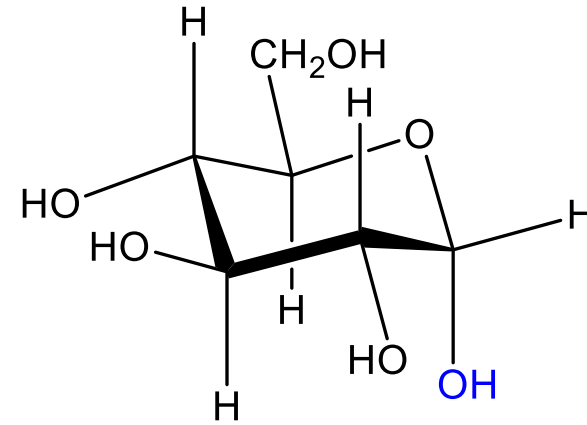
**D-fruttosio, forma piranosica**  
(proiezione di Haworth)

# Conformazione dei piranososi

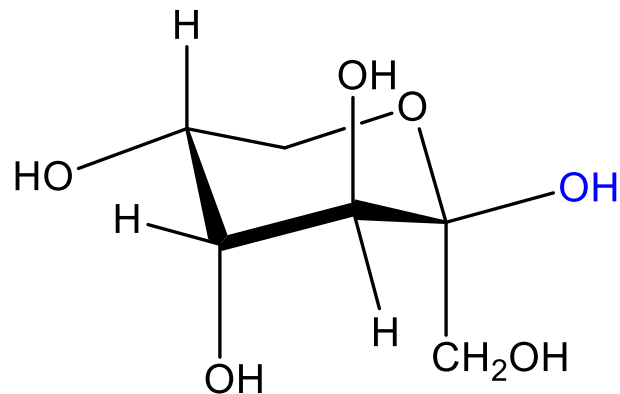
- Un anello pentaatomico è tanto vicino alla planarità che le rappresentazioni di Haworth rappresentano adeguatamente i furanososi
- Per i piranososi invece, l'anello esaatomico viene rappresentato più adeguatamente con una conformazione a sedia priva di tensione



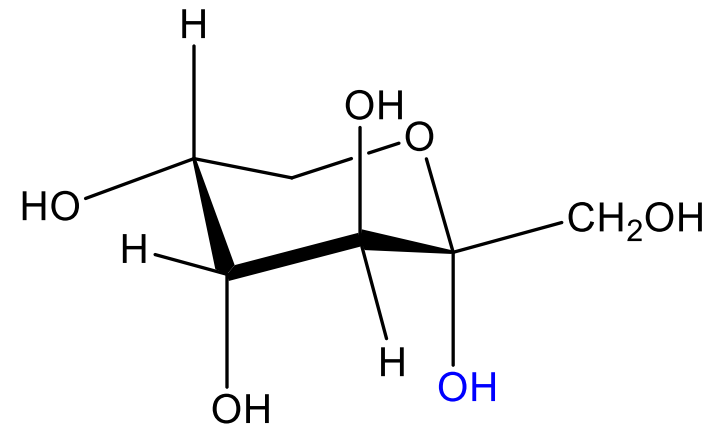
$\beta$ -D-glucopiranosio



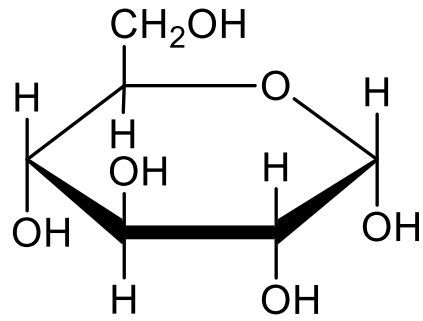
$\alpha$ -D-glucopiranosio



$\beta$ -D-fruttopiranosio

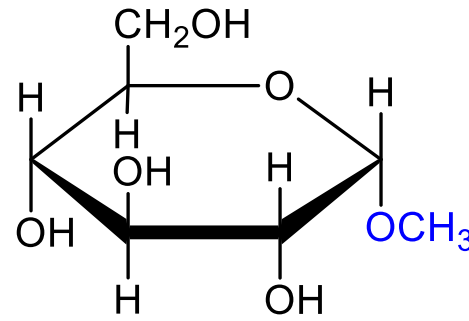
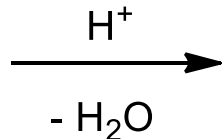
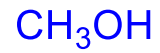


$\alpha$ -D-fruttopiranosio



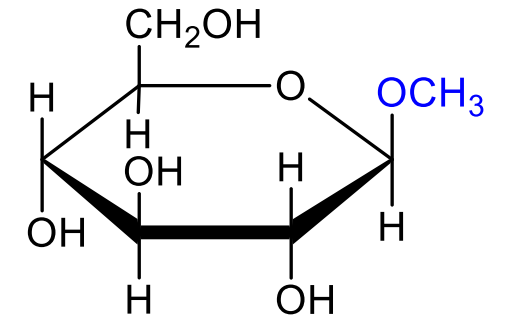
$\alpha$ -D-glucopiranosio

+



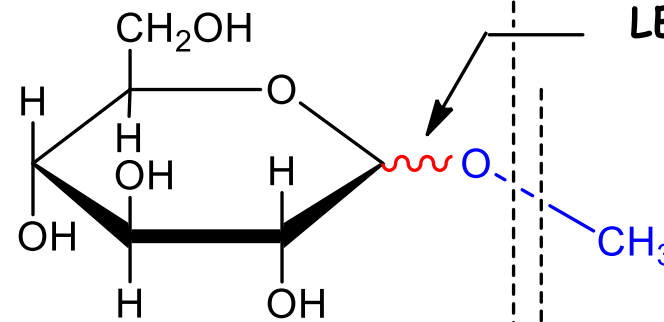
Metil- $\alpha$ -D-glucopiranoside

+



Metil- $\beta$ -D-glucopiranoside

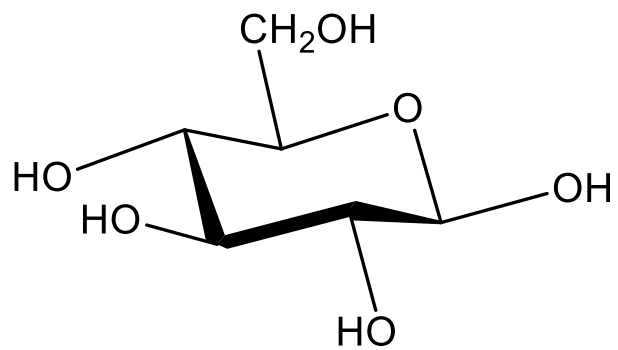
**Reagisce esclusivamente  
L'ossidrile legato al  
carbonio anomero  
perché è parte di un  
emiacetale.**



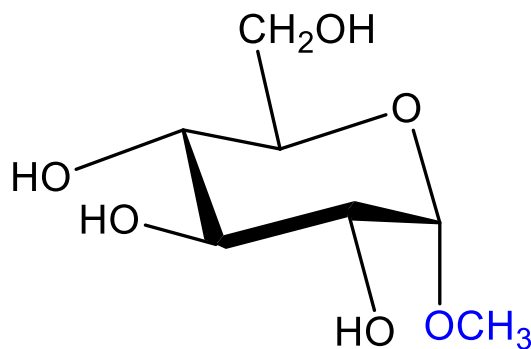
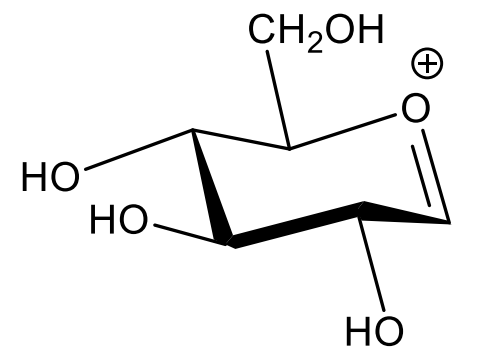
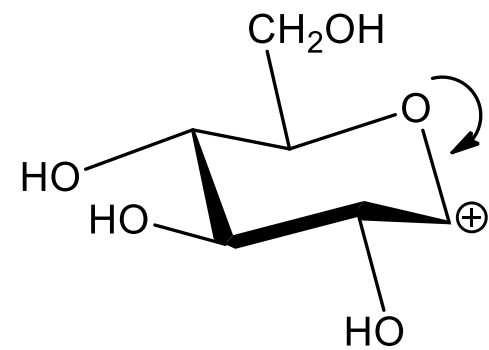
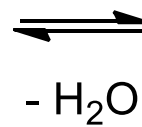
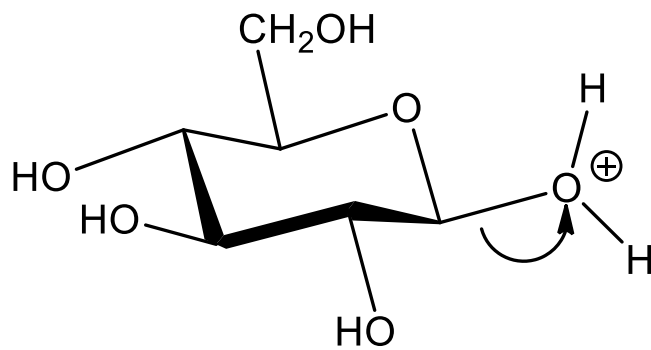
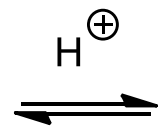
**LEGAME GLICOSIDICO**

**AGLICONE**

**GLICONE**

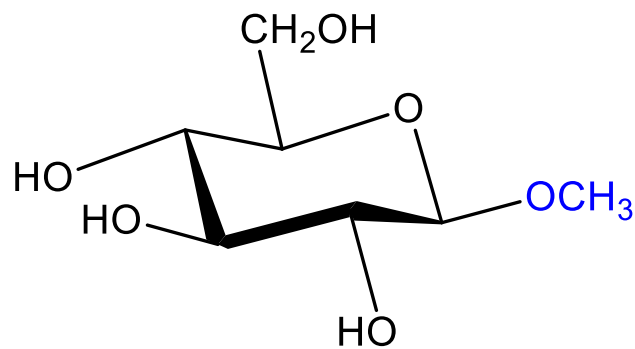


$\beta$ -D-glucopiranosio



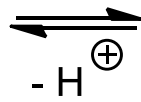
Metil- $\alpha$ -D-glucopiranoside

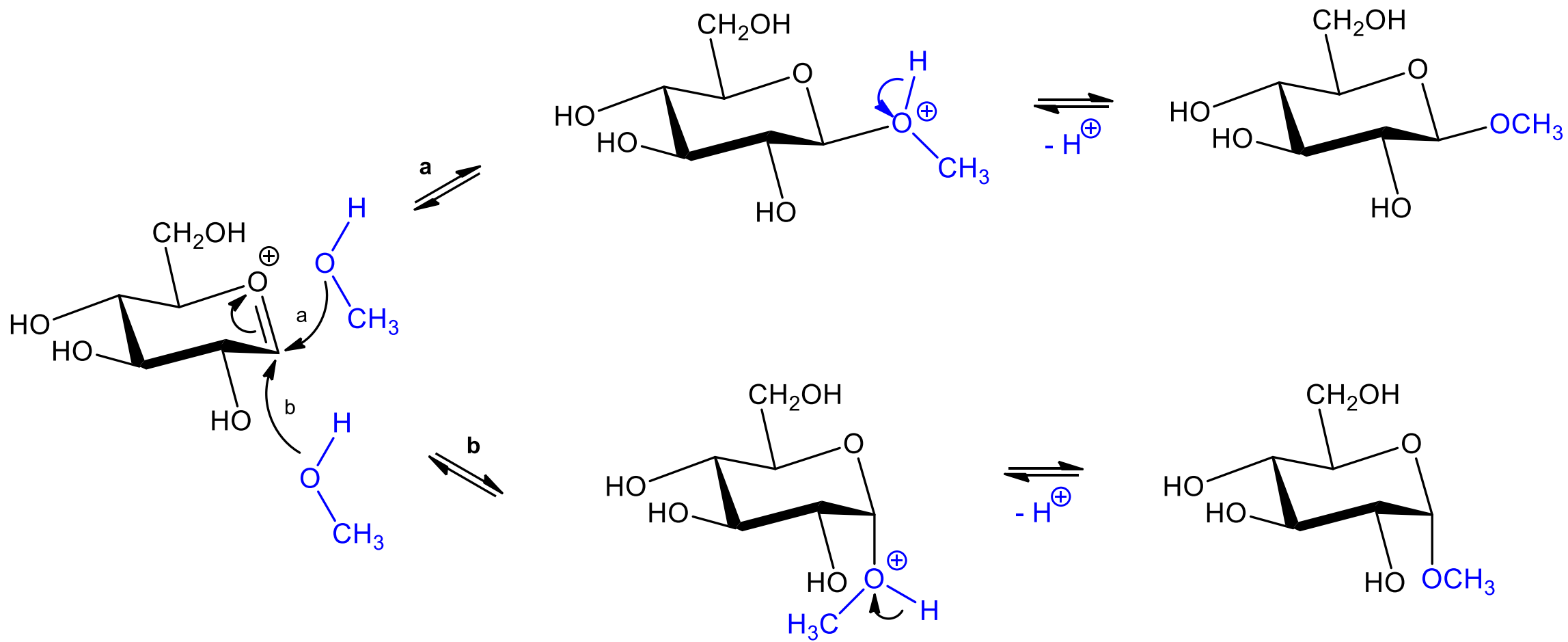
+



Metil- $\beta$ -D-glucopiranoside

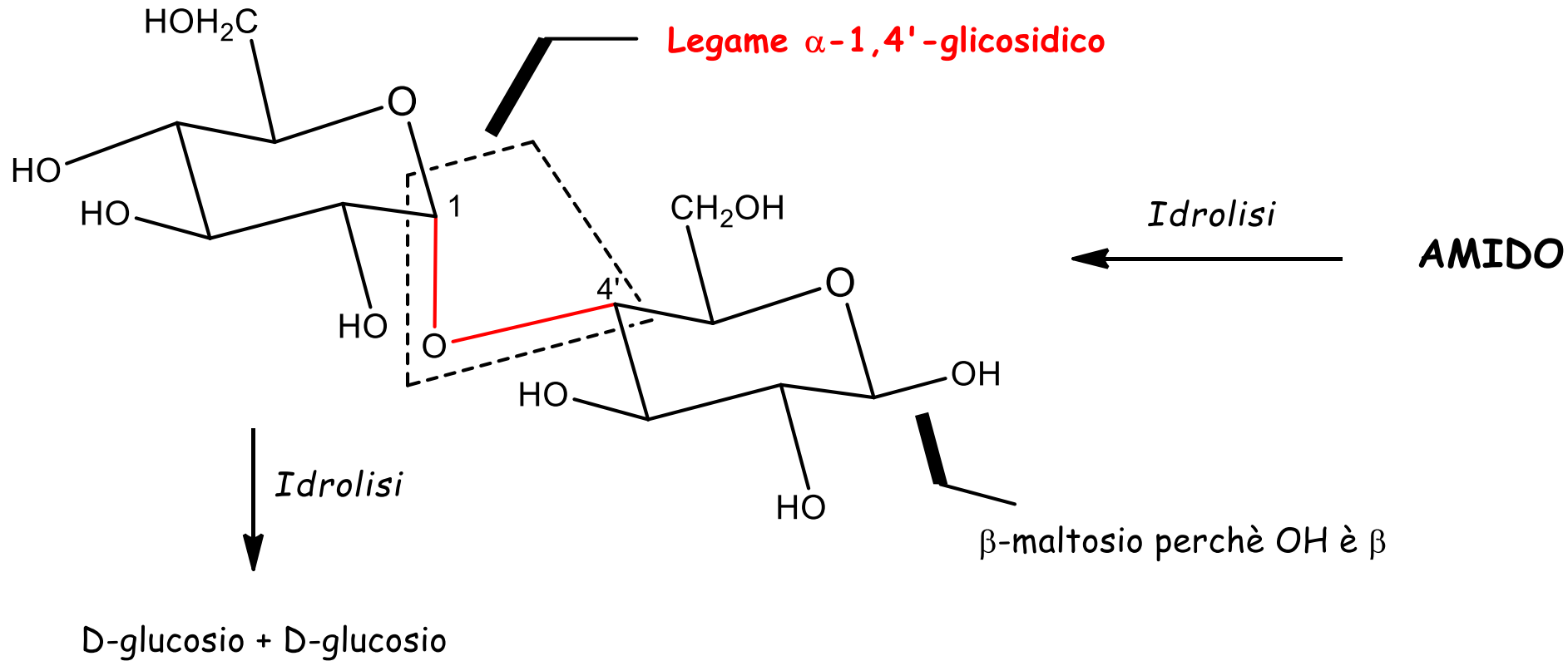
CH<sub>3</sub>OH





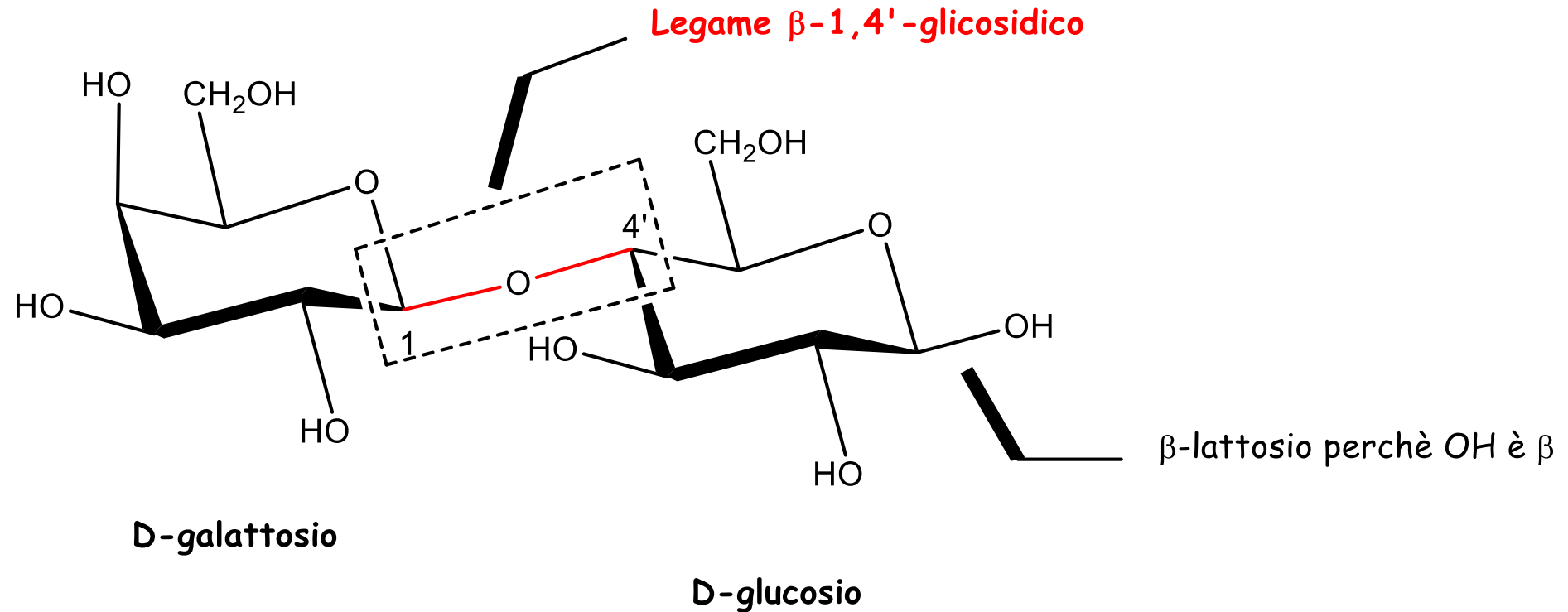


# $\beta$ -maltosio

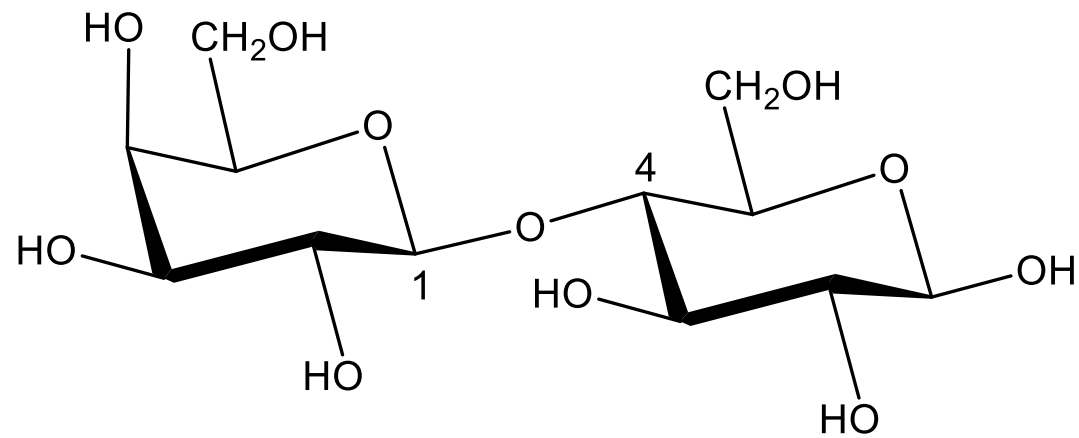


- E' presente nel malto, il liquido che si ottiene dalla fermentazione dell'orzo e di altri cereali
- L'idrolisi dell'amido può essere catalizzata dall'enzima  $\alpha$ -glucosidasi
- Il maltosio è uno zucchero riducente perchè il gruppo emiacetalico dell'unità di D-glucosio di destra è in equilibrio con l'aldeide che può venir ossidata ad acido carbossilico

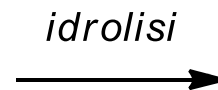
# $\beta$ -lattosio



- E' presente nel latte. Costituisce il 5-8% del latte umano ed il 4-6% del latte vaccino
- L'idrolisi del lattosio fornisce D-glucosio e D-galattosio
- Il lattosio è uno zucchero riducente perchè il gruppo emiacetalico dell'unità di D-glucosio di destra è in equilibrio con l'aldeide che può venir ossidata ad acido carbossilico

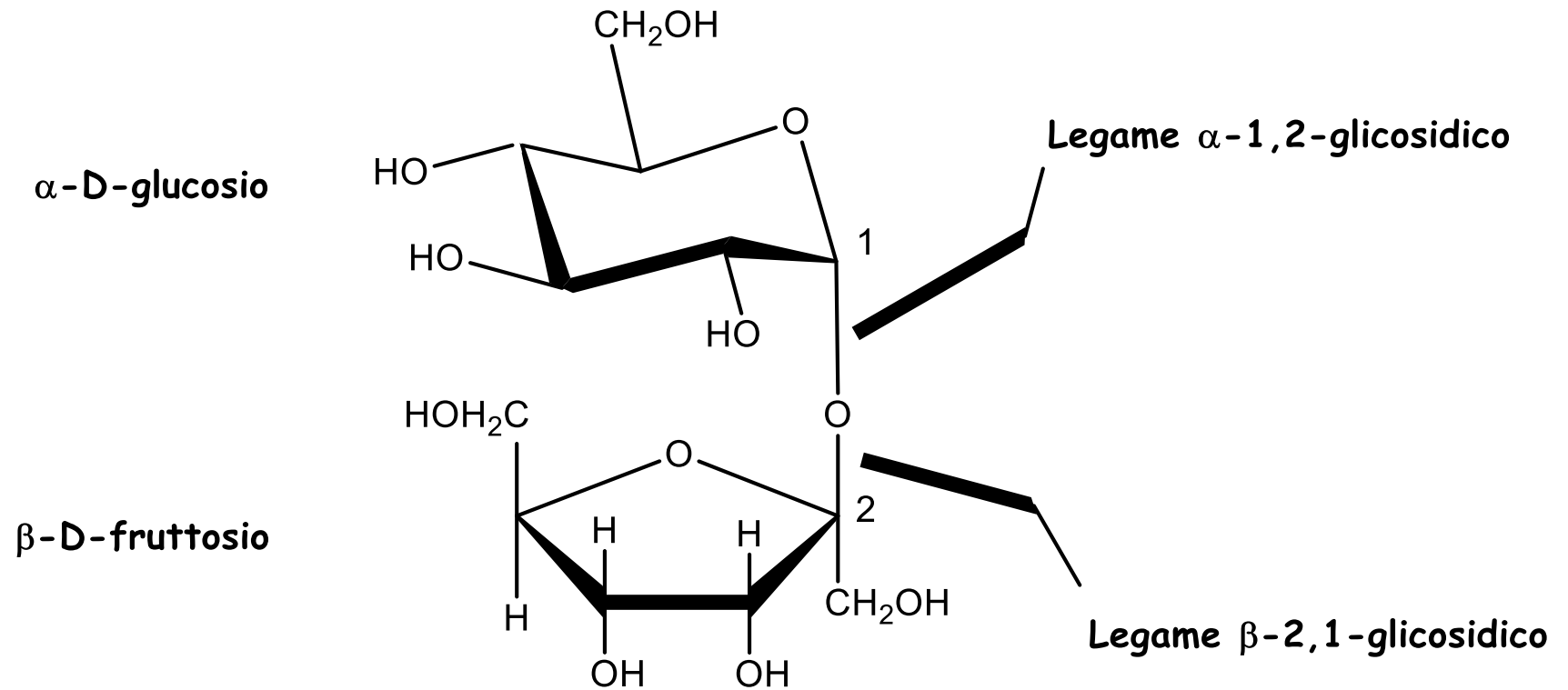


$\beta$ -lattosio



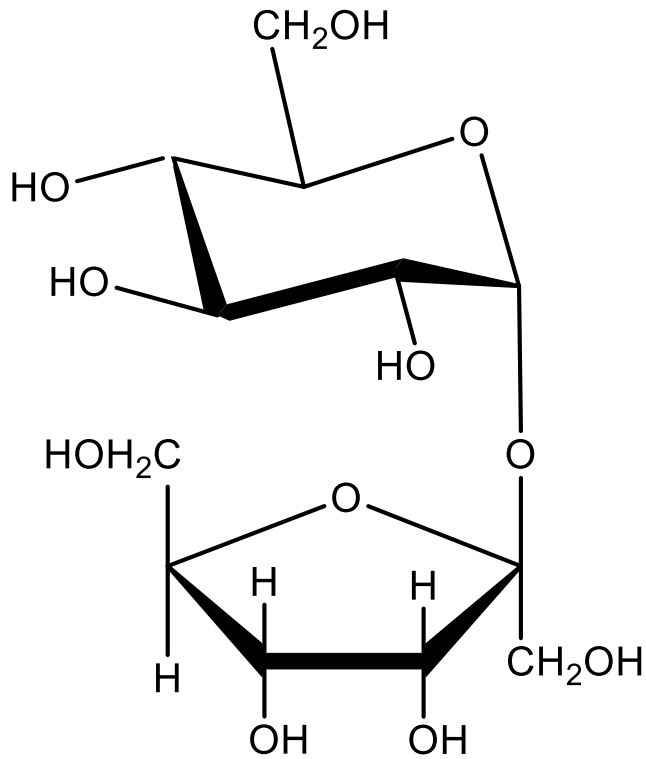
D-galattosio + D-glucosio

# Saccarosio



- E' ottenuto dal succo della canna da zucchero e dalla barbabietola da zucchero
- Il saccarosio è uno zucchero non riducente perchè i carboni anomerici del glucosio e del fruttosio partecipano alla formazione del legame glicosidico

# Saccarosio



$$[\alpha]_D^{20} = + 66^\circ$$



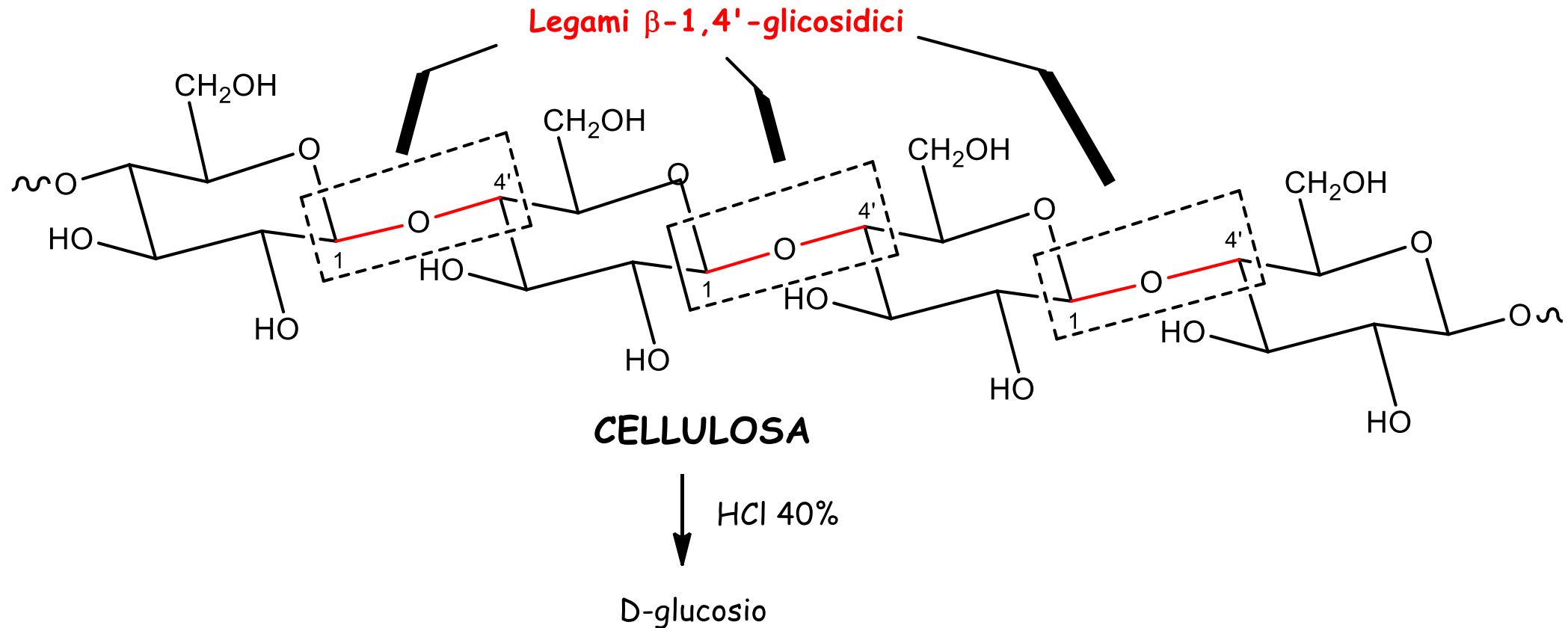
D-glucosio + D-fruttosio

$$[\alpha]_D^{20} = - 20^\circ$$

La miscela dei due zuccheri è detta  
**zucchero invertito**

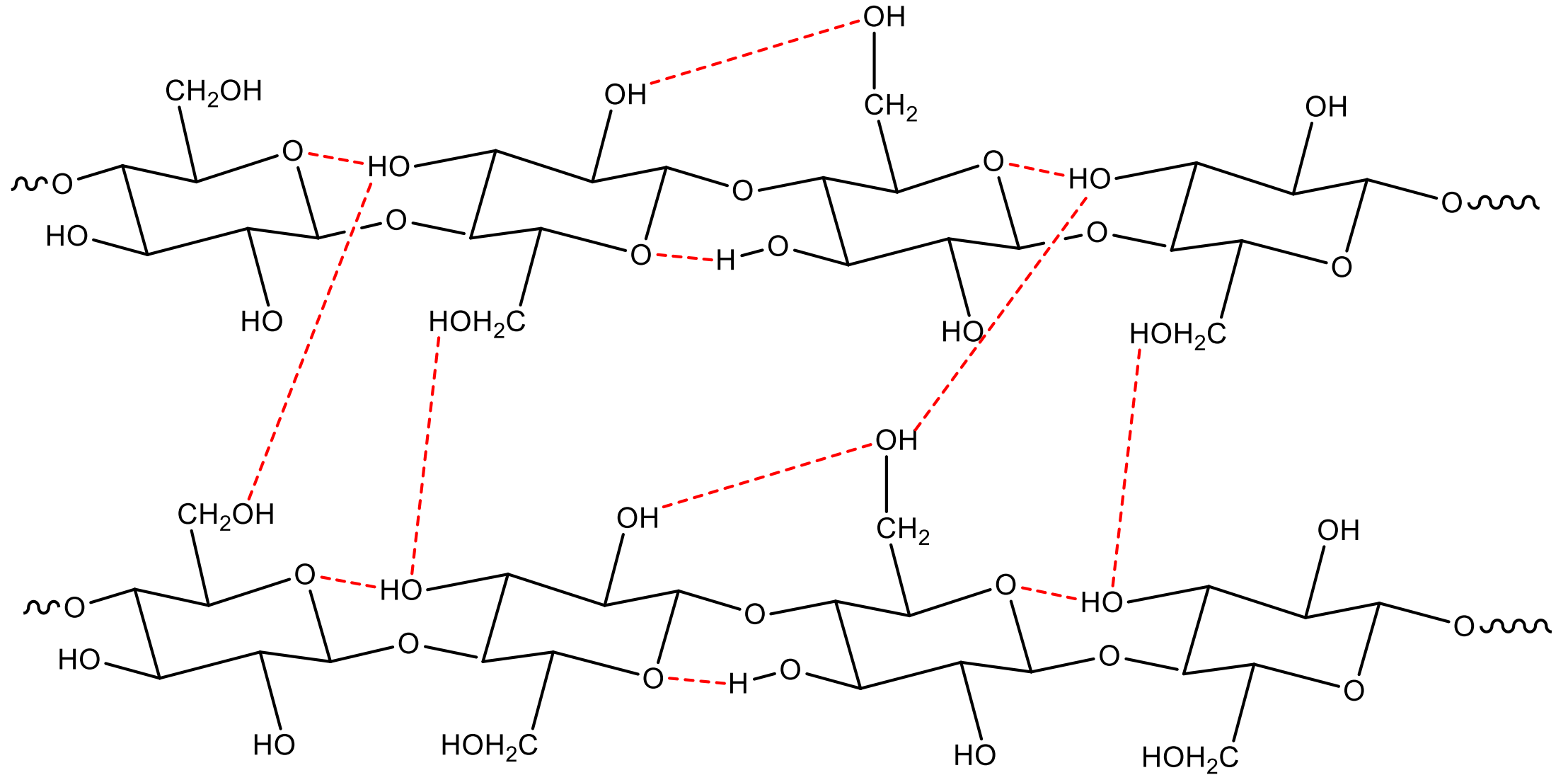
- Gli enzimi in grado di idrolizzare il saccarosio sono abitualmente definiti **invertasi** e sono specifici per il legame β-D-fruttofuranosidico

# Cellulosa



- La cellulosa è un polisaccaride lineare che può contenere da 500 a 5000 unità di monosaccaride.
- Il numero di unità dipende dalla sorgente del polimero.
- Gli animali superiori non hanno enzimi capaci di degradare la cellulosa, mentre questo tipo di enzimi, chiamati **cellulasi**, sono presenti nei microorganismi che si trovano nel tratto digerente degli animali erbivori, che possono utilizzare la cellulosa come cibo.

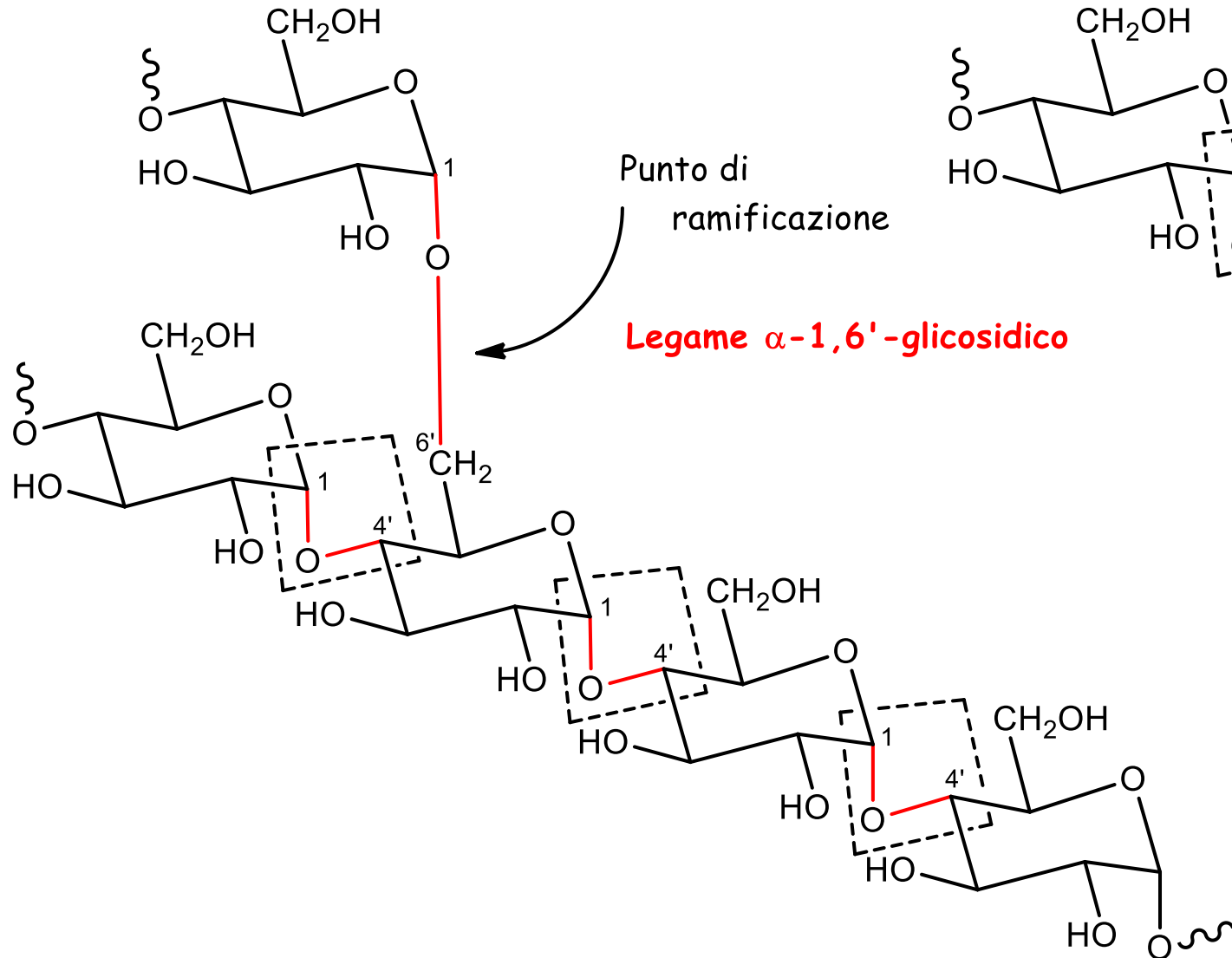
# Cellulosa



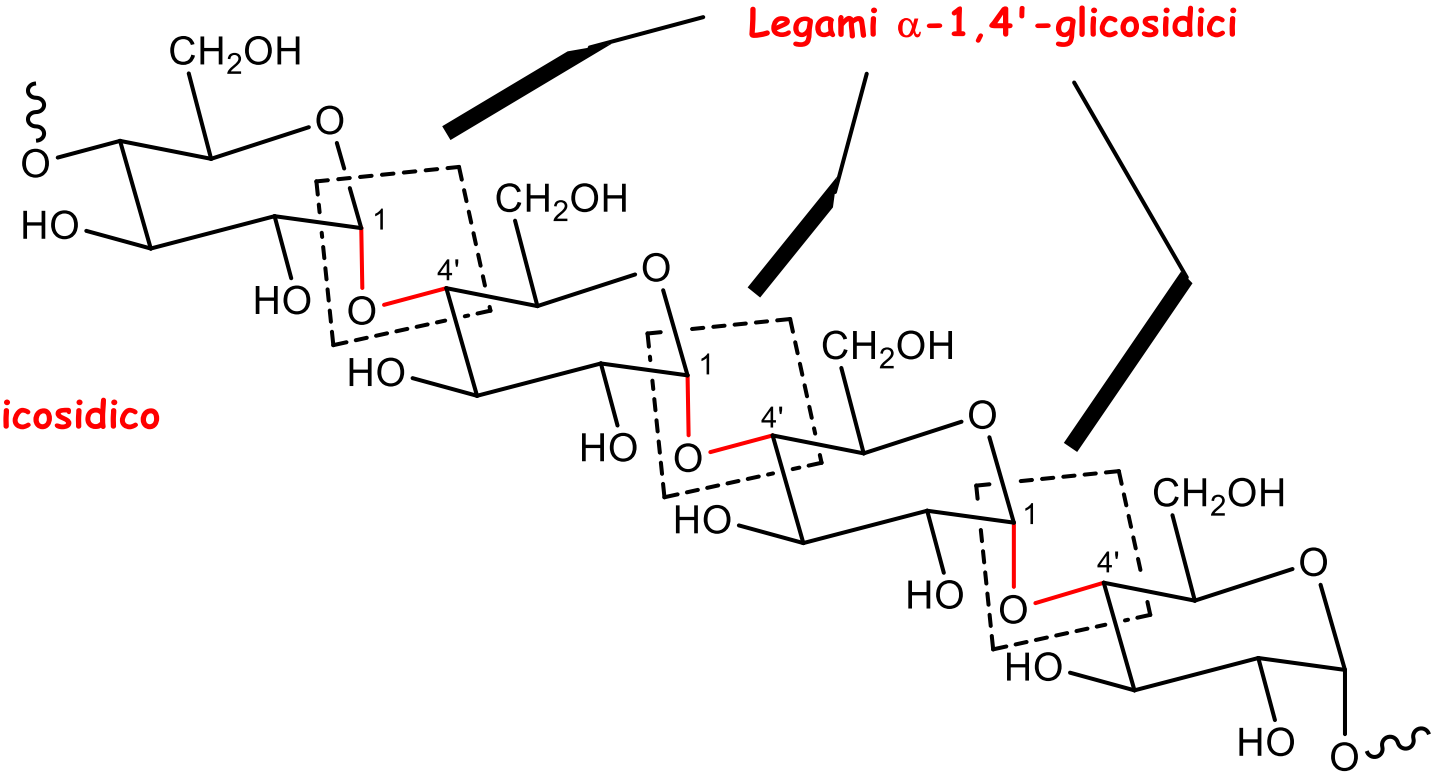
Nel legno le molecole di cellulosa sono tenute insieme da legami idrogeno intramolecolari tra gruppi  $\text{OH}$  di catene adiacenti

# Amido

## AMILOPECTINA



## AMILOSIO



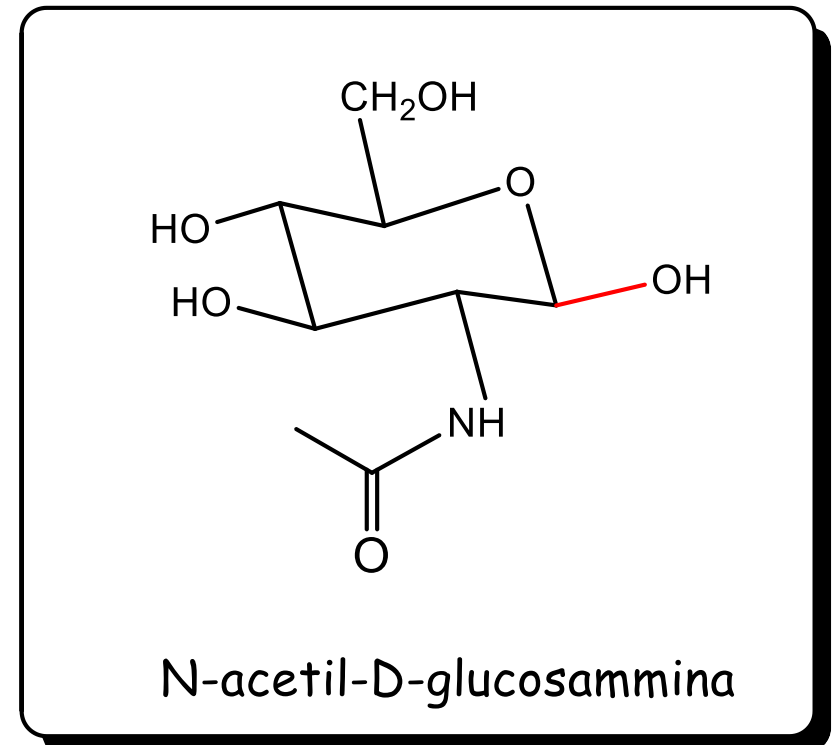
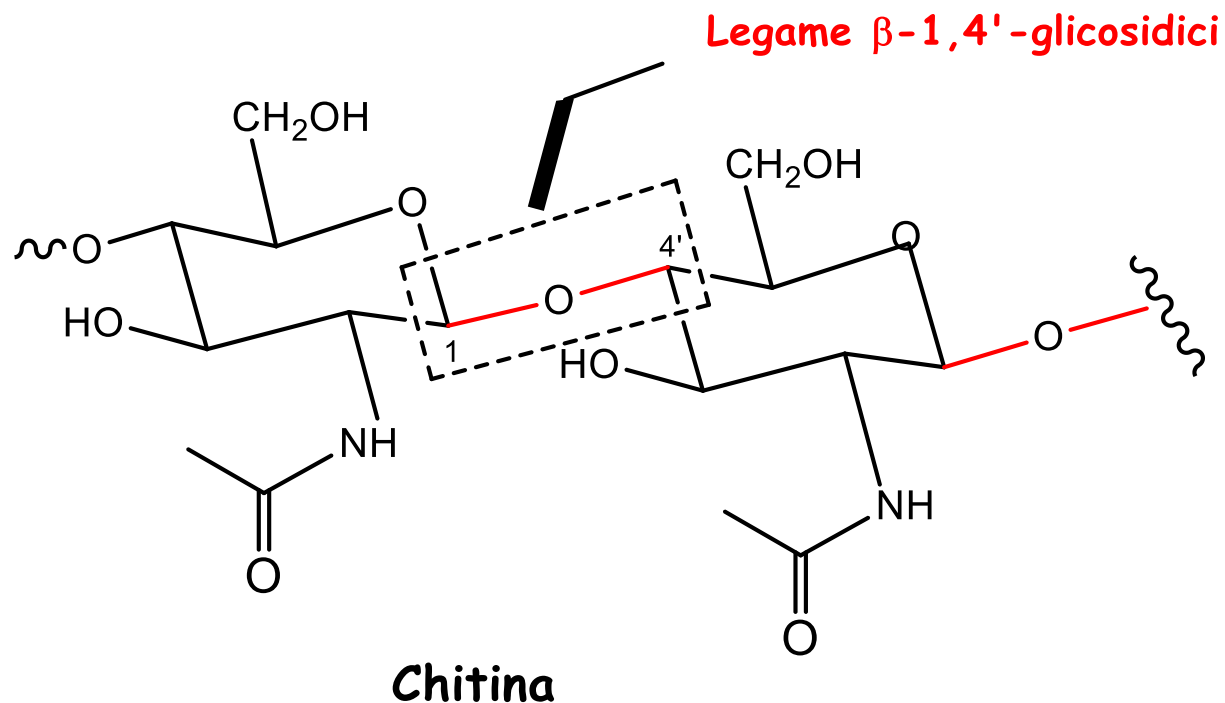
Amylose and amylopectin are the two main forms in which starch can be separated, a polysaccharide widespread both in the plant world and in the animal world.

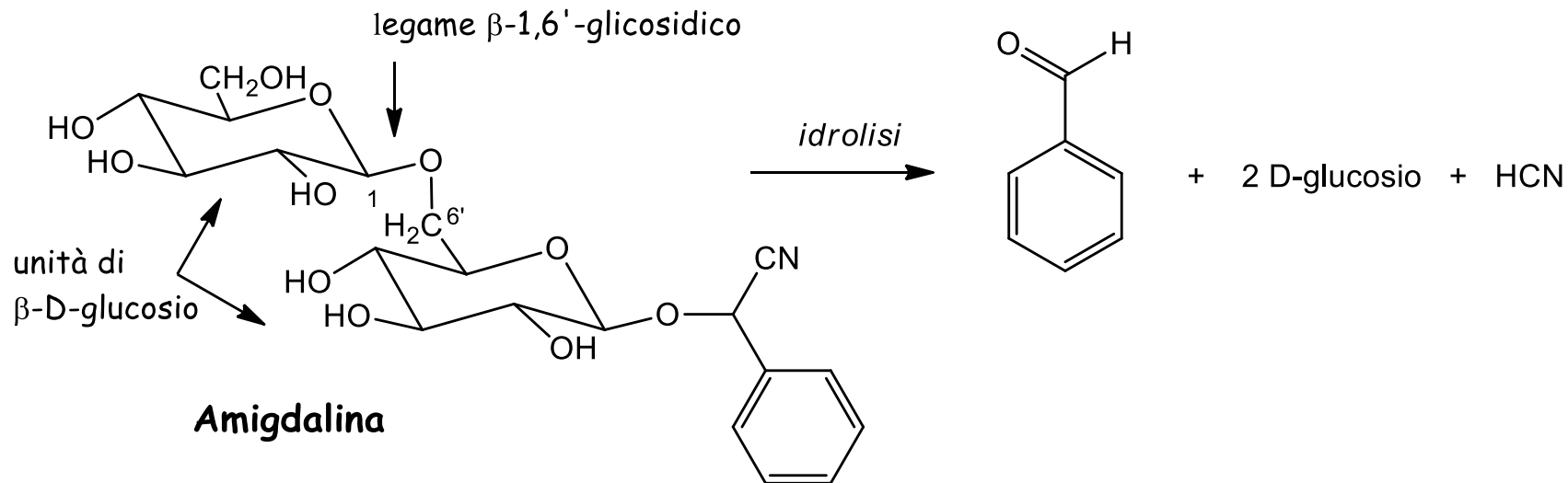


# Glicogeno-chitina

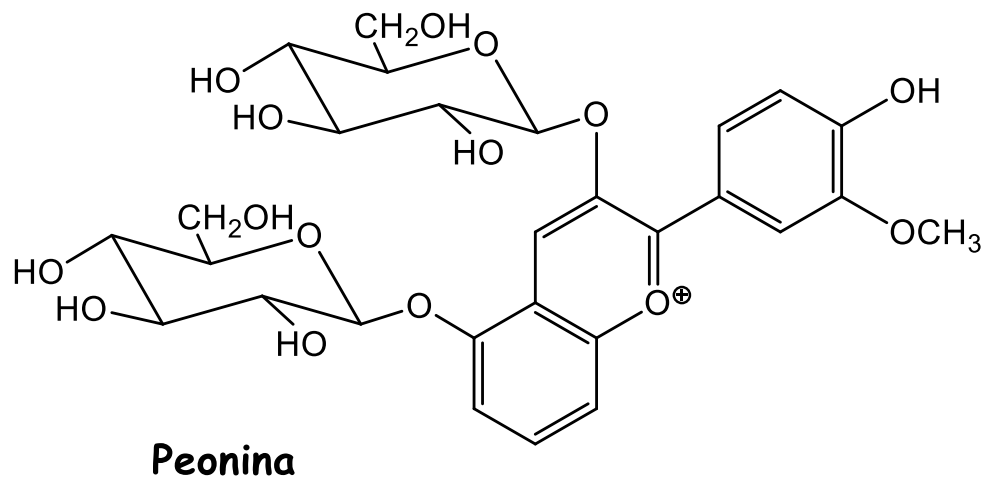
Il **glicogeno** è il polisaccaride che costituisce un materiale di riserva del glucosio principalmente nel fegato e nei muscoli. La sua struttura è simile a quella dell'amilopectina: vi sono catene di glucosio con legami 1,4'- $\alpha$  e ramificazioni 1,6'- $\alpha$ ; il glicogeno è più ramificato dell'amilopectina

La **chitina** è il principale polisaccaride di sostegno degli artropodi. E' un polisaccaride lineare, costituito da unità di N-acetil-D-glucosammina

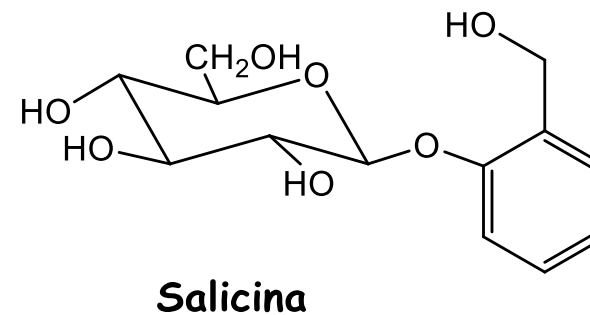




Disaccaride fortemente tossico isolato dai semi di piante del genere *Prunus*, che comprende susine, albicocche, ciliegie e pesche. E' presente anche nelle mandorle amare.



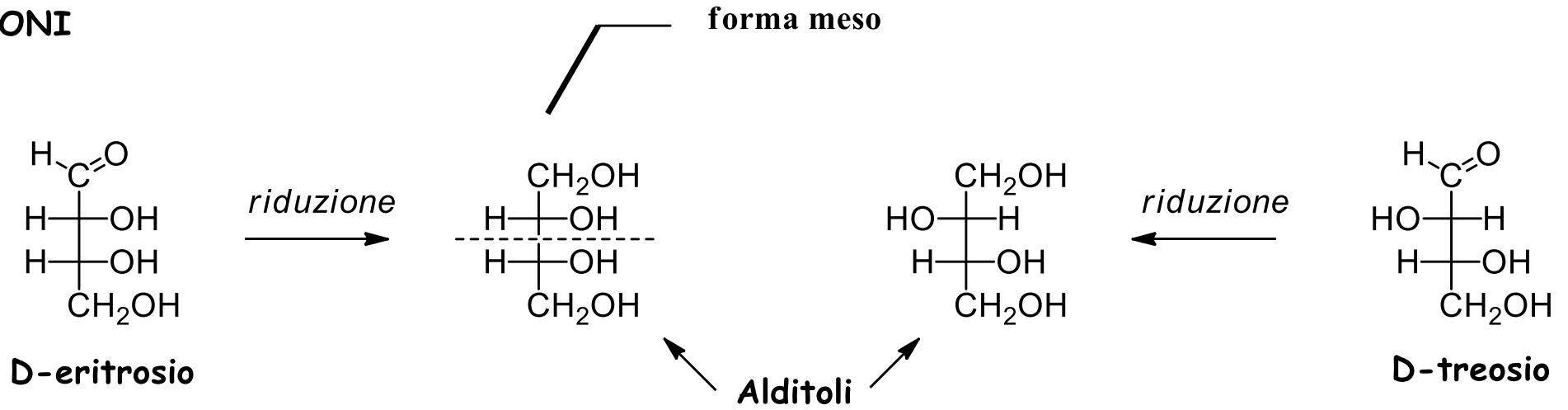
E' responsabile del colore rosso scuro delle peonie



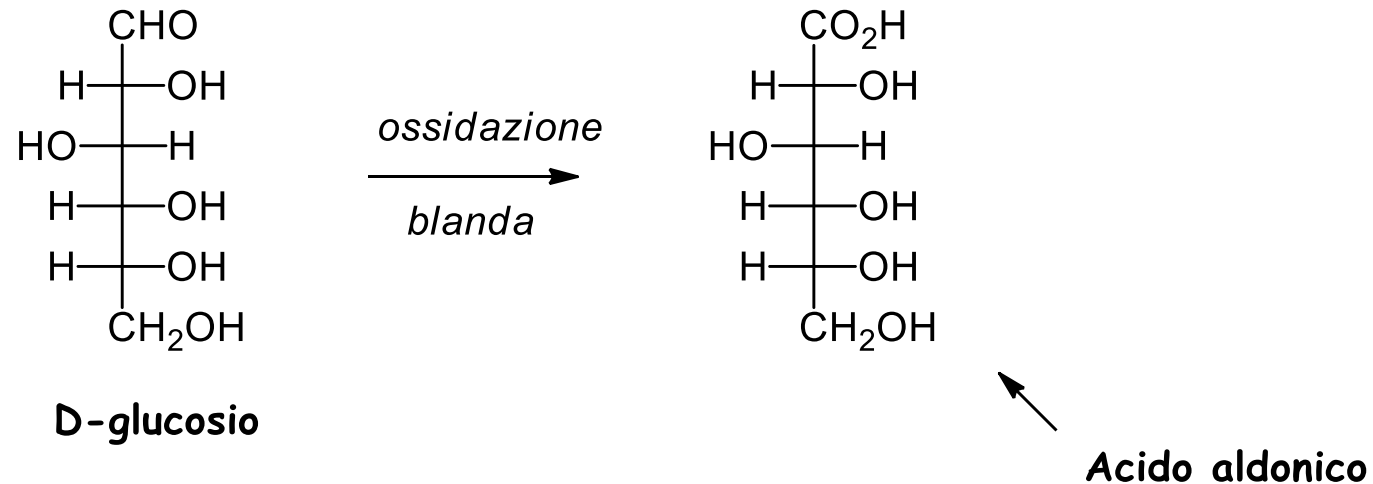
E' presente nella corteccia del salice ed ha effetto analgesico ed antipiretico

# Riduzioni-ossidazioni

## RIDUZIONI

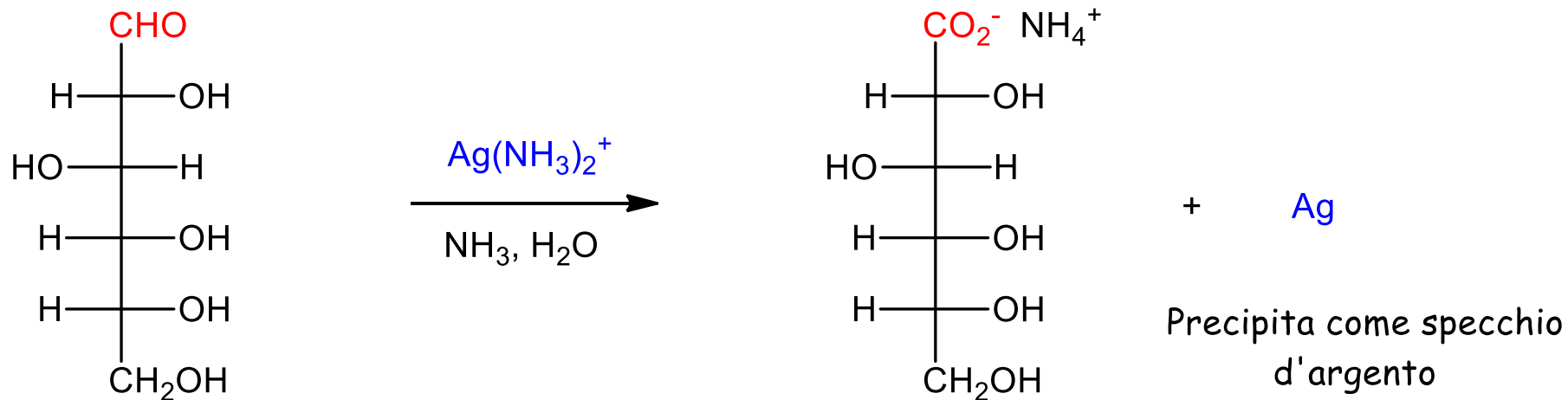


## OSSIDAZIONI

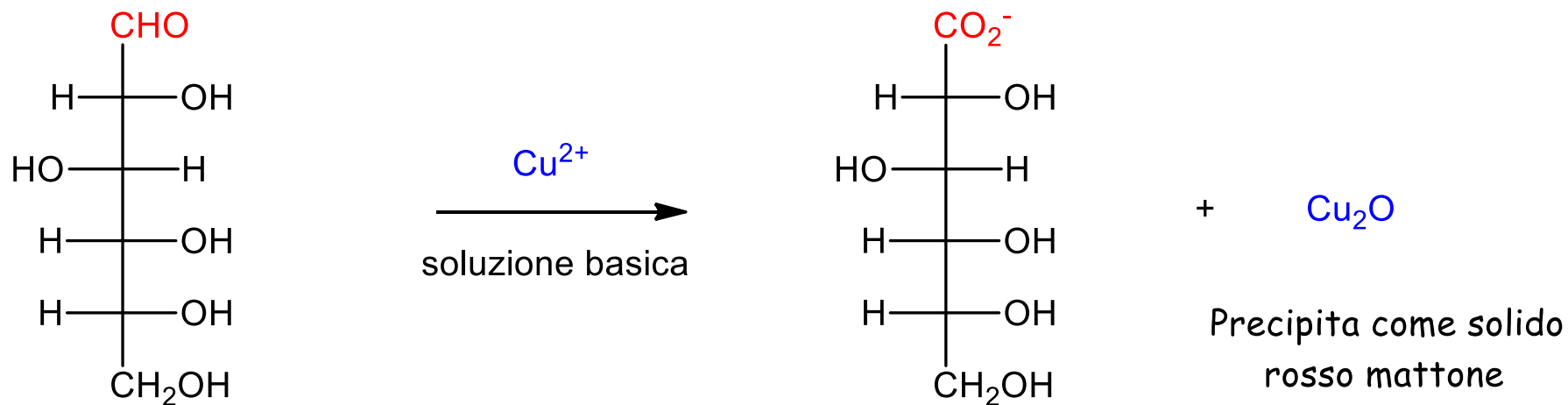


# Zuccheri riducenti

## Saggio di Tollens

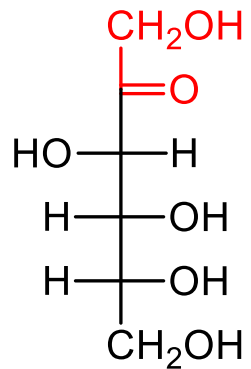


## Saggio di Fehling

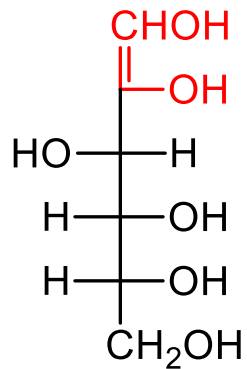


# Zuccheri riducenti

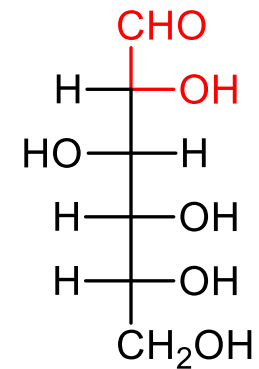
..... Anche i chetosi sono zuccheri riducenti .....



D-fruttosio



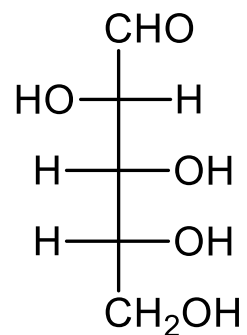
Un enediolo



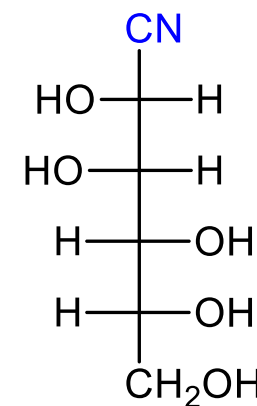
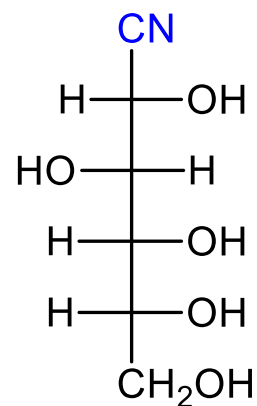
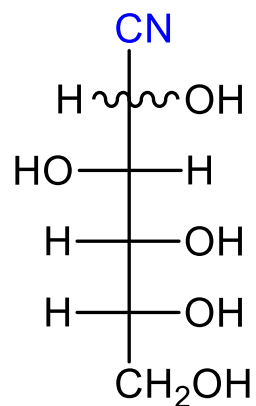
D-glucosio

Il carbonio 1 di un chetoso non viene ossidato direttamente. Le condizioni basiche dei saggi catalizzano l'[isomerizzazione di un 2-chetoso ad aldoso attraverso un intermedio enediolico](#). L'aldoso dà poi il saggio positivo con le soluzioni di Tollens e Fehling

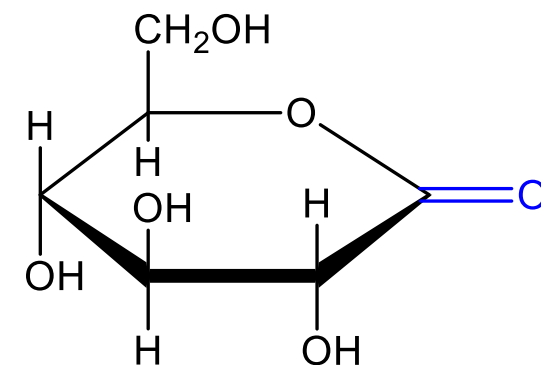
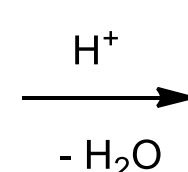
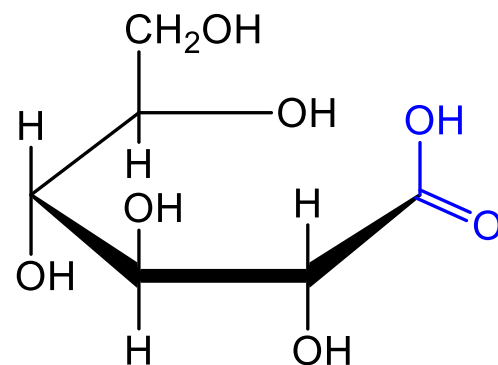
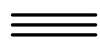
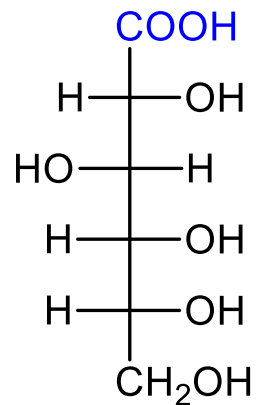
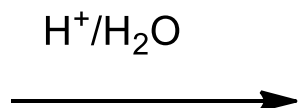
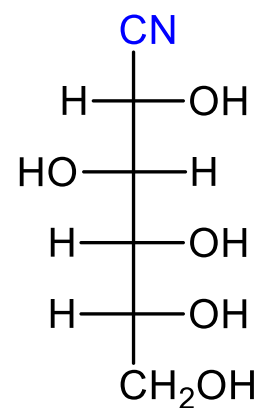
La catena di uno zucchero può essere allungata .....



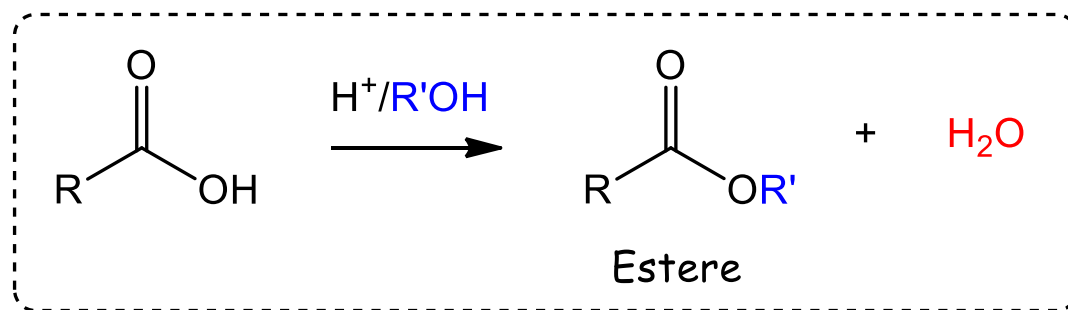
**D-arabinosio**

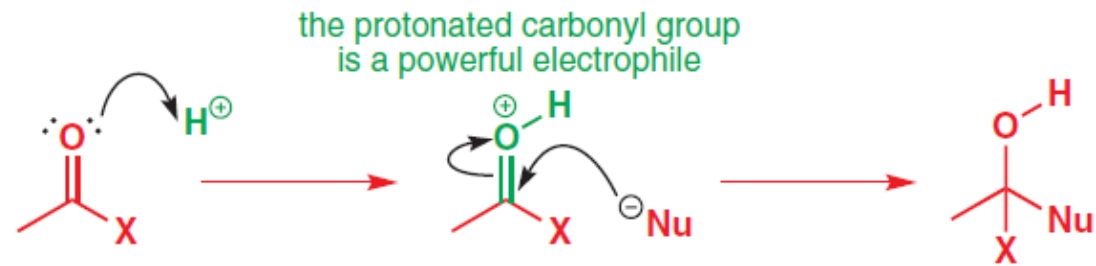


Miscela di due diastereoisomeri

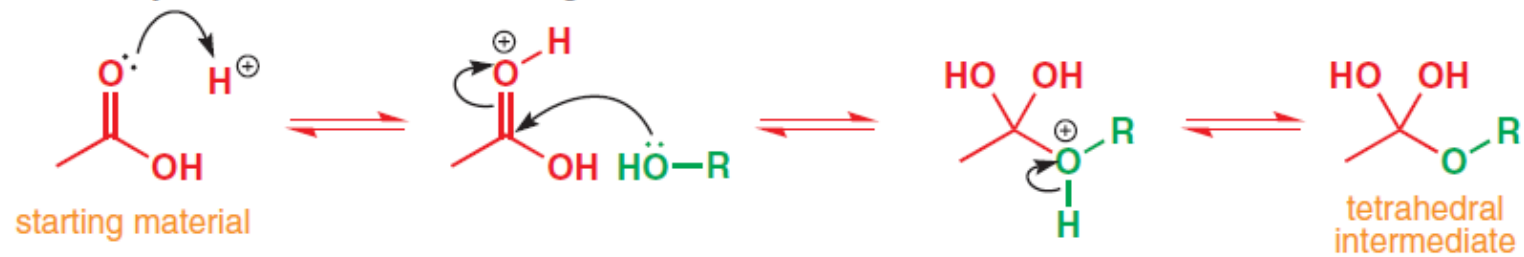


Estere ciclico  
(lattone)

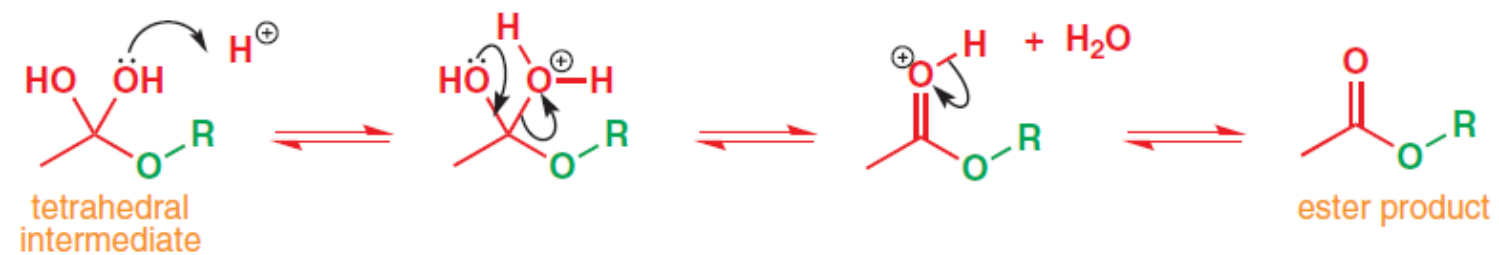




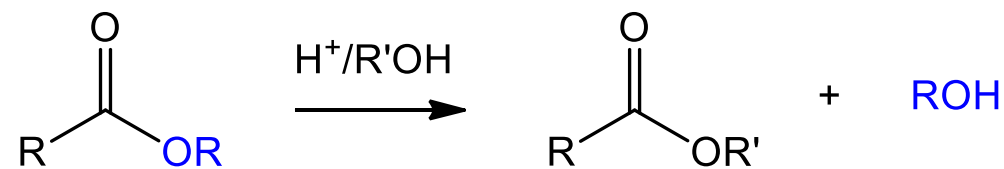
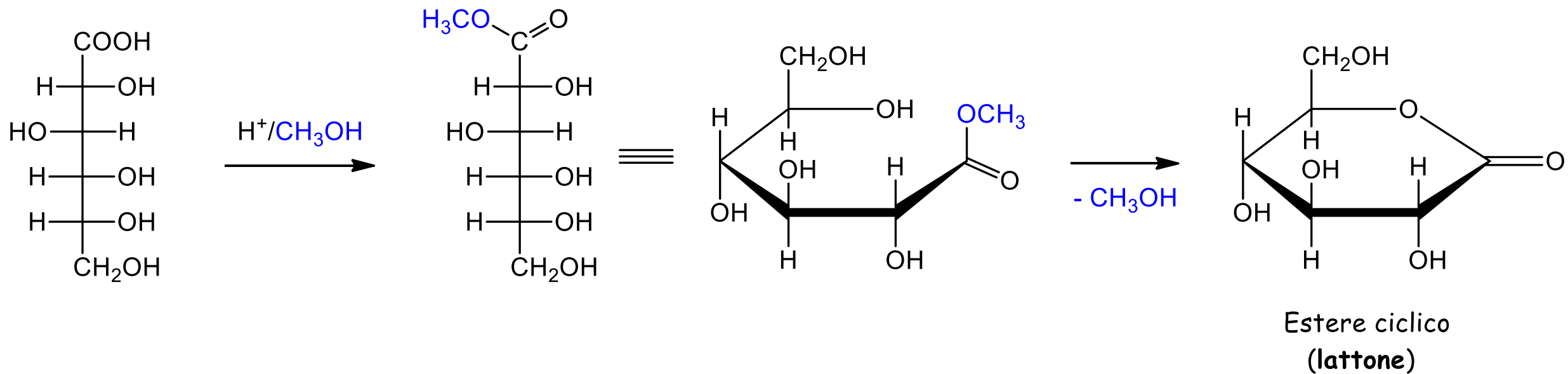
acid-catalysed ester formation: forming the tetrahedral intermediate



acid-catalysed ester formation: decomposition of the tetrahedral intermediate



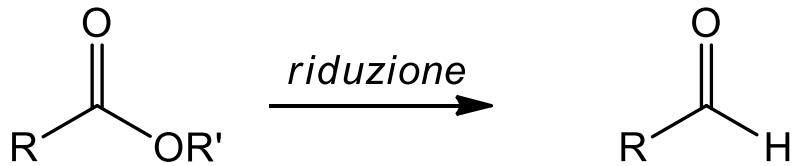
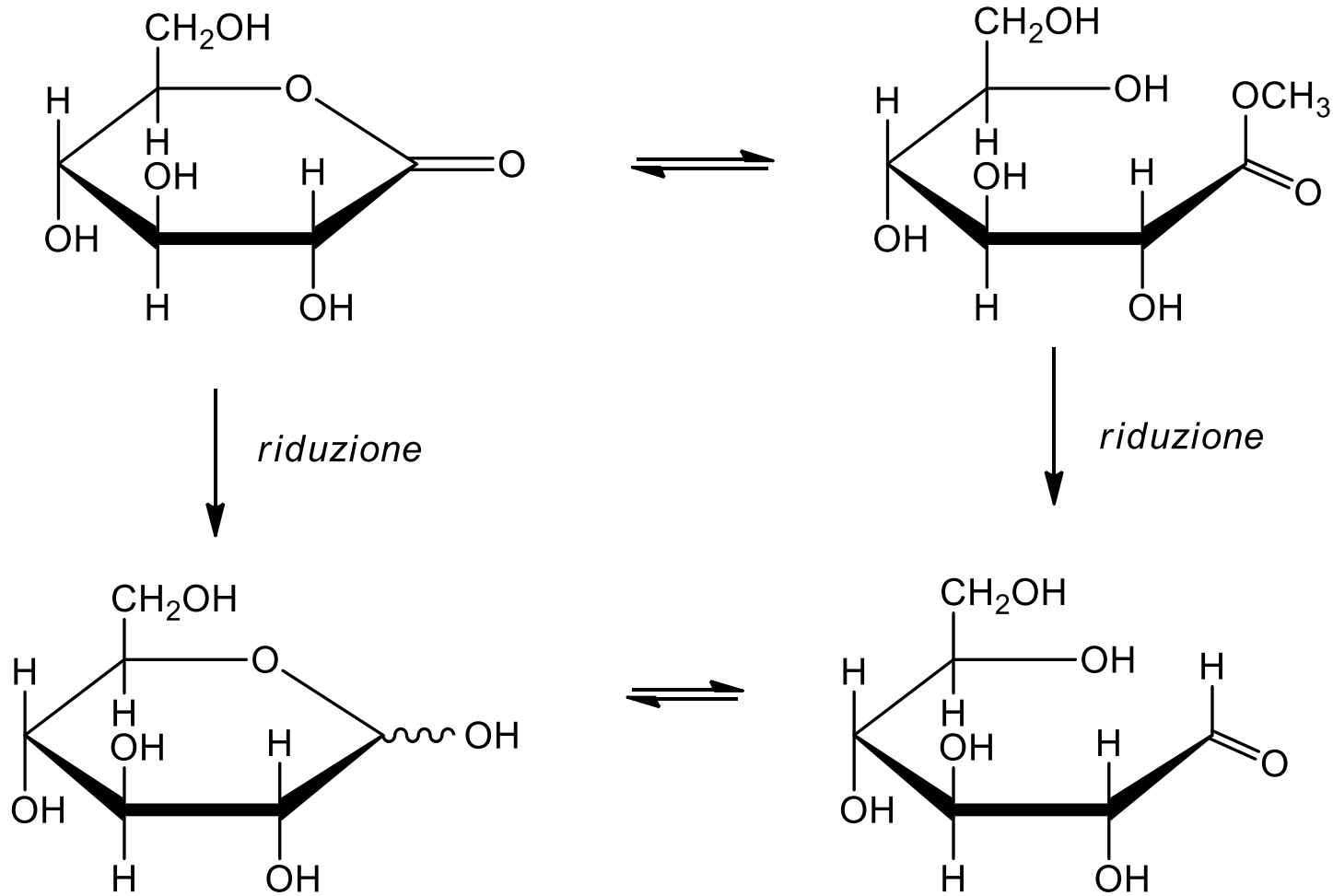
Se si usa un derivato dell'acido carbossilico .....



**Transesterificazione**



## Il lattone può essere trasformato in emiacetale



La riduzione selettiva ad aldeide è possibile con particolari agenti riducenti