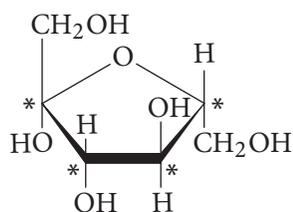
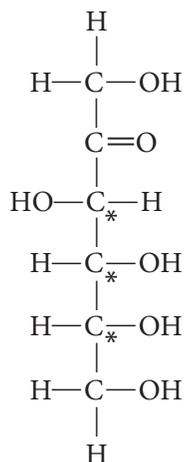


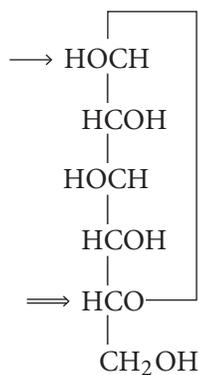
Capitolo 10 COMPOSTI POLIFUNZIONALI

- 1 C
- 2 D
- 3 D
- 4 C
- 5 B
- 6 I *chetosi* sono poliidrossichetoni, ossia presentano, oltre ai gruppi alcolici, un gruppo carbonilico chetonico.
- 7 L' α -D-glucosio e il β -D-glucosio sono anomeri e derivano dalla reazione di ciclizzazione del glucosio, in cui il C₁ del gruppo aldeidico diventa un nuovo centro stereogenico. Dato che nella forma a catena aperta il gruppo aldeidico è planare, può subire l'attacco dell'ossigeno legato al C₅ da una parte o dall'altra del piano, portando quindi alla formazione di due diastereoisomeri, detti anomeri: l'anomero α e l'anomero β differiscono per la diversa configurazione del C₁.
- 8 Durante la chiusura ad anello della molecola di glucosio si forma un legame emiacetalico. Si tratta di una reazione che avviene all'interno della stessa molecola tra il gruppo aldeidico e il gruppo alcolico in posizione 5 e porta alla formazione di un composto ciclico.
- 9 Gli zuccheri presenti in natura sono prevalentemente della serie sterica D, cioè quella in cui il gruppo —OH legato al carbonio configurazionale, C₅, si trova a destra della catena.
- 10 Se un amminoacido viene messo in una soluzione con un valore di pH inferiore al valore del punto isoelettrico, pI, e quindi acido, lo troveremo prevalentemente in forma cationica.
- 11 Negli amminoacidi, per assegnare lo stereodescrittore D, L si usa come riferimento la molecola della serina, in quanto molto simile alla molecola della gliceraldeide. Se il gruppo —NH₂ si trova a destra della catena carboniosa, l'amminoacido sarà della serie D; se invece si trova a sinistra, l'amminoacido sarà della serie L. Quindi la D-alanina avrà il gruppo —NH₂ a destra, mentre la L-alanina lo avrà a sinistra.
- 12 Gli amminoacidi si possono classificare in α , β o γ -amminoacidi in base alla posizione del gruppo —NH₂ rispetto al gruppo acido, quindi al numero di atomi di carbonio che separano i due gruppi. Considerando, per esempio, l'atomo di carbonio del carbossile in posizione 1 nella catena carboniosa, un α -amminoacido presenta il gruppo amminico legato al carbonio in posizione 2, mentre un β -amminoacido presenta il gruppo amminico legato all'atomo di carbonio in posizione 3 e un γ -amminoacido in posizione 4 (*suggerimento*: si veda anche pag. 164).
- 13 Gli amminoacidi presenti nelle proteine sono venti e sono tutti α -amminoacidi della serie sterica L.
- 14 I centri stereogenici nella molecola di fruttosio a catena aperta sono 3, mentre nella forma chiusa ad anello sono 4.

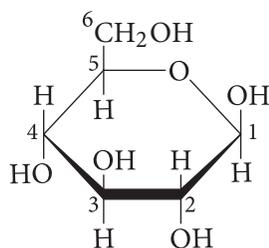


D-fruttosio

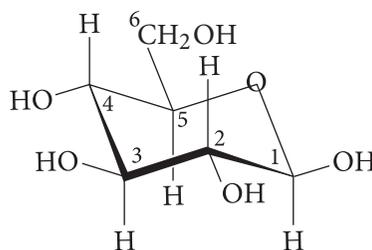
15



β -D-glucosio
proiezione di Fischer

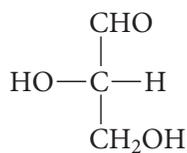


β -D-glucosio
proiezione di Haworth

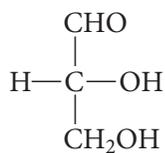


β -D-glucosio
conformazione a sedia

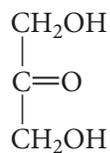
16



L-gliceraldeide

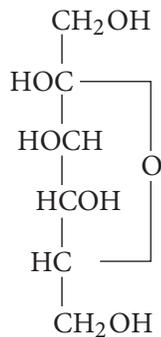


D-gliceraldeide

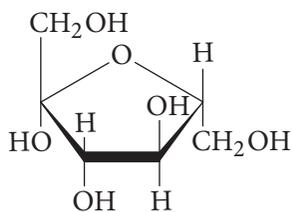


Diidrossiacetone
(1,3-diidrossipropanone)

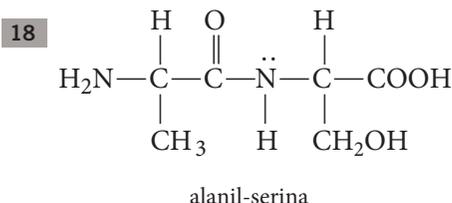
17



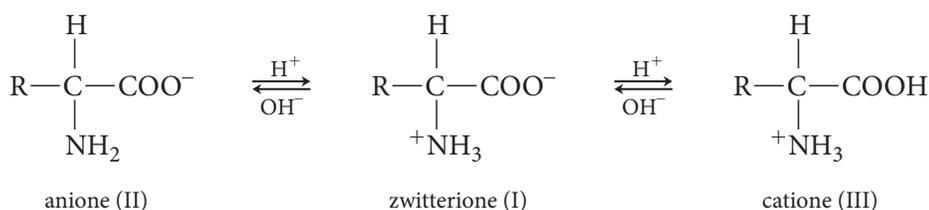
proiezione di Fischer



proiezione di Haworth



19 pH > pI punto isoelettrico (pI) pH < pI



20 Si definisce *zucchero riducente* uno zucchero in cui il gruppo —OH emiacetalico è libero e quindi può agire da agente riducente. Gli *acidi aldonici* si ottengono mediante ossidazione del gruppo aldeidico degli aldosi, utilizzando ossidanti di media forza come l'acqua di bromo, ossia una soluzione di Br₂ in acqua. Un esempio è l'acido gluconico, che si ottiene dal glucosio. Gli *acidi aldarici* sono acidi bicarbossilici che si ottengono dall'ossidazione del gruppo aldeidico e del gruppo terminale —CH₂OH con ossidanti più forti come l'acido nitrico. Un esempio è l'acido glucarico, che si ottiene dal glucosio. Gli *acidi alduronici* si ottengono dall'ossidazione del solo gruppo —CH₂OH. Un esempio è l'acido glucuronico, che si ottiene dal glucosio (*suggerimento*: si veda anche pag. 163).

21 Gli *amminoacidi* sono composti caratterizzati da due diversi gruppi funzionali, in quanto presentano un gruppo acido, generalmente il gruppo carbossilico, e un gruppo amminico (*suggerimento*: si veda anche pag. 164). La *forma zwitterionica* di un amminoacido consiste nella forma a doppio ione e rappresenta la struttura reale di un amminoacido allo stato solido (*suggerimento*: si veda anche pag. 165). Il pI è il punto isoelettrico cioè il valore di pH al quale un amminoacido in soluzione si trova prevalentemente in forma zwitterionica (*suggerimento*: si veda anche pag. 166).

22 Il primo criterio di classificazione si basa sul tipo di prodotti che si ottengono per idrolisi degli zuccheri, che possono essere classificati in monosaccaridi (zuccheri semplici), disaccaridi (due unità saccaridiche legate insieme), oligosaccaridi (fino a dieci unità saccaridiche legate insieme) e polisaccaridi (numerosi unità saccaridiche legate insieme). Le unità saccaridiche sono legate tra loro mediante legami glicosidici. Un altro criterio di classificazione si basa sul numero di atomi di carbonio presenti nella molecola, per cui si hanno triosi, tetrosi, pentosi, esosi, eptosi. Dato che gli zuccheri sono dei composti polifunzionali caratterizzati dalla presenza del gruppo carbonilico, se nella molecola è presente un gruppo aldeidico, possono essere classificati in aldosi, se invece è presente un gruppo chetonico sono detti chetosi. Tutti i monosaccaridi, tranne il diidrossiacetone, presentano attività ottica, per cui possono essere suddivisi in due grandi gruppi: monosaccaridi della serie sterica D e monosaccaridi della serie sterica L (*suggerimento*: si vedano anche pagg. 157-158).

- 23 La formazione di un legame peptidico è una reazione fondamentale per gli amminoacidi. Il gruppo carbossilico di un amminoacido reagisce con il gruppo amminico di un altro amminoacido, con l'eliminazione di una molecola d'acqua, e porta alla formazione del legame peptidico: è un legame ammidico in cui i gruppi interessati sono disposti su uno stesso piano, condizione fondamentale per il mantenimento delle caratteristiche strutturali delle proteine (*suggerimento*: si veda anche pag. 167).
- 24 Fischer denominò *epimeri* fruttosio e glucosio, intendendo con questo termine quegli zuccheri che sono identici dal C₃ in poi, quindi, per Fischer glucosio, mannosio e fruttosio sono tre epimeri. Oggi il significato di epimeri è cambiato e si riferisce a zuccheri che differiscono solo per la configurazione di un centro stereogenico, per cui glucosio e galattosio sono epimeri in C₄ nel senso moderno del termine.
- 25 Gli enantiomeri sono stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare dell'altro, ma non sono sovrapponibili; presentano un centro stereogenico in cui i quattro sostituenti sono tutti diversi tra loro. Per gli zuccheri la molecola di riferimento è la gliceraldeide a cui viene assegnato lo stereodescrittore D alla configurazione in cui il gruppo —OH è a destra, mentre si utilizza L se il gruppo —OH è a sinistra. Negli amminoacidi, per assegnare lo stereodescrittore D, L si usa come riferimento la molecola della serina, in quanto molto simile alla molecola di gliceraldeide. Negli amminoacidi scritti in base alle proiezioni di Fischer, per assegnare la serie sterica D o L, si guarda alla posizione del gruppo —NH₂: se si trova a destra della catena carboniosa, l'amminoacido sarà della serie D; se si trova a sinistra, sarà della serie L (*suggerimento*: si veda anche pag. 166).
- 26 Gli anomeri, anomero α e anomero β, sono diastereoisomeri che differiscono per la configurazione del C₁. Nel glucosio, per esempio, si generano nella reazione di ciclizzazione, in cui il C₁ del gruppo aldeidico passa da un'ibridazione sp² a un'ibridazione sp³, diventando un nuovo centro stereogenico. Dato che il gruppo carbonilico è planare, può subire l'attacco dell'ossigeno legato al C₅ da una parte o dall'altra del piano, portando alla formazione di due diastereoisomeri detti anomeri. Nel fruttosio, invece, il carbonio anomero è il C₂ (*suggerimento*: si veda anche pag. 159). La mutarotazione è quel fenomeno per il quale due anomeri in soluzione possono interconvertirsi l'uno nell'altro, fino a raggiungere un equilibrio: se mettiamo α-D-glucosio in soluzione, dopo un certo periodo di tempo troveremo anche β-D-glucosio e i due anomeri saranno in equilibrio tra loro, mantenendo costanti le loro concentrazioni. L'equilibrio è più spostato verso l'anomero β, che è più stabile dell'anomero α e quindi si formerà più facilmente (*suggerimento*: si veda anche pag. 160).
- 27 Gli amminoacidi si trovano spesso in forma zwitterionica, ovvero con il gruppo carbossilico e amminico in forma ionica (—COO⁻ e —NH₃⁺). In soluzione, gli amminoacidi assumono diversi stati di protonazione in base al valore di pH presente. Al valore definito come punto isoelettrico prevale la forma zwitterionica; a valori di pH inferiori al pI, cioè più acidi, la forma zwitterionica è in

