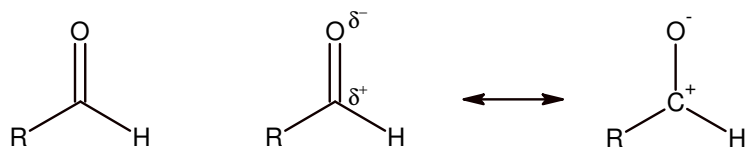


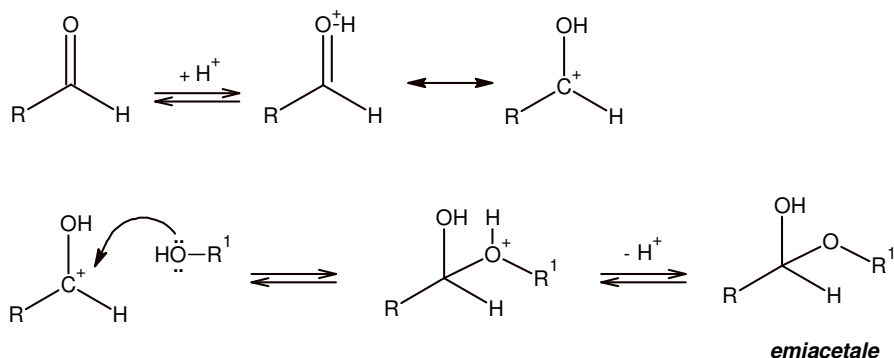
## Lezione del 22 Aprile 2009

### Acetali e carboidrati -1

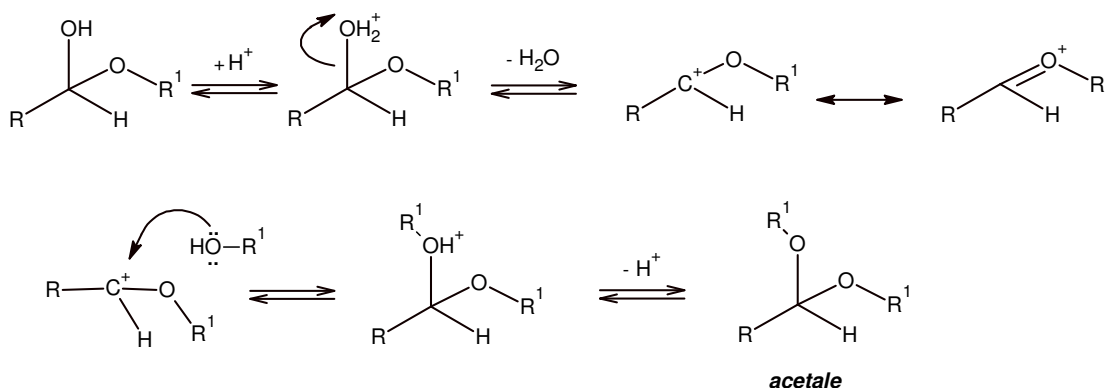
E' opportuno analizzare con maggiori dettagli la struttura del gruppo funzionale che caratterizza le aldeidi e i chetoni: il gruppo carbonilico. Come sappiamo questa funzionalità presenta il carbonio carbonilico ibridato  $sp^2$ , impegnato in un doppio legame con l'ossigeno. Il gruppo carbonilico è fortemente polarizzato, data la differenza di elettronegatività tra l'ossigeno ed il carbonio. La reattività di questo gruppo funzionale è governata da questa polarizzazione. Formalmente, è possibile scrivere una struttura limite di risonanza con completa separazione di carica, ma il suo contributo alla struttura reale non è rilevante, avendo una energia più alta della struttura senza separazione di carica.



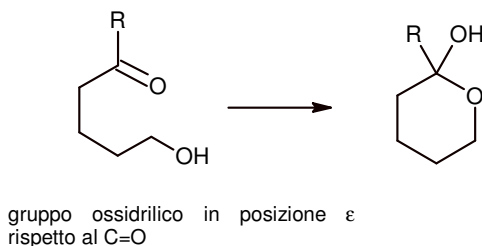
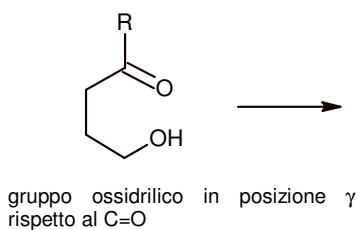
Se ad una soluzione di un composto carbonilico in un alcool, viene aggiunta una piccola quantità di un acido forte, si può osservare la rapida formazione di nuove specie molecolari stabili, chiamate *acetali*, derivanti dall'addizione dell'ossigeno dell'alcool al carbonio carbonilico. L'acido agisce da catalizzatore, abbassando l'energia della struttura con la carica positiva sul carbonio. L'addizione di una sola molecola di alcool porta alla formazione di un *emiacetale*.



Il prodotto che si forma, l'emicetale, può aggiungere una seconda molecola di alcool, convertendosi definitivamente in un *acetale*. Dopo la *protonazione reversibile* dell'ossidrile, la fuoriuscita di una molecola di H<sub>2</sub>O porta alla formazione di un *carbocatione* stabilizzato per risonanza. Quest'ultimo subisce il facile attacco dalla seconda molecola di alcool.



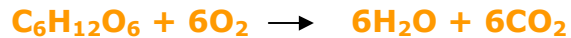
Come si vede la formazione di acetali avviene attraverso la successione di una serie di processi reversibili. Il controllo di questi processi rende quindi possibile favorire la loro formazione, ma anche la loro idrolisi. Acetali da aldeidi e chetoni e viceversa. Se in una molecola sono presenti una funzione carbonilica ed un gruppo ossidrilico, si possono formare *emiacetali ciclici*. Quelli più stabili sono cicli a 5 e a 6 termini, quindi con l'ossigeno che occupa una posizione nel ciclo.



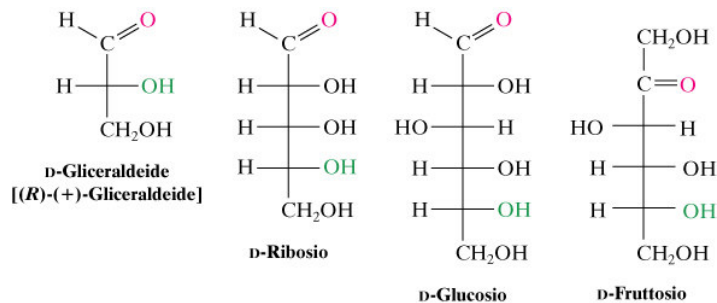
Attraverso la fotosintesi clorofilliana vengono assorbiti  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  dall'ambiente e vengono prodotte molecole poliidrossi-carboniliche, i carboidrati, rilasciando ossigeno molecolare. Ad esempio il glucosio si forma da 6 molecole di  $\text{CO}_2$ :



Queste reazioni sono rese possibili dall'azione diretta della luce solare che attiva la clorofilla. Le molecole ottenute sono molto ricche di energia, perché presentano atomi di carbonio ridotti rispetto alla  $\text{CO}_2$ . Gli organismi viventi sostengono il loro metabolismo consumando glucosio e ossigeno, producendo anidride carbonica e sfruttando proprio l'energia incorporata nei legami C-H presenti in queste molecole.

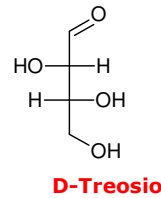
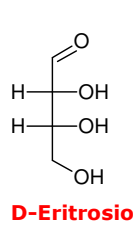
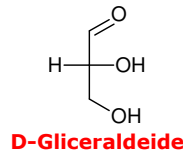


Abbiamo già incontrato una poliidrossialdeide, la D-gliceraldeide (2,3-didrossi propanale). Altre molecole di questo tipo, fondamentali per la nostra esistenza, sono il D-ribosio, il D-glucosio e il D-fruttosio.

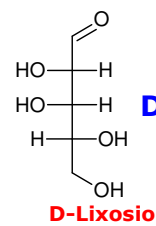
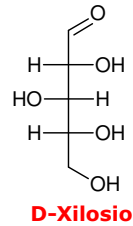
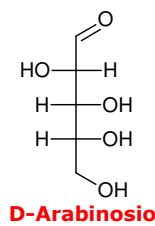
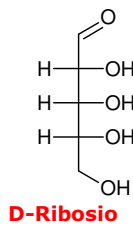


Se al carbonio carbonilico della D-gliceraldeide (che è una di-idrossialdeide) aggiungiamo formalmente un'altro atomo di carbonio si crea un nuovo centro chirale, con formazione di 2 nuove tri-idrossialdeidi chiamate **D-aldotetrosi**, il D-eritrosio ed il D-treosio. Ripetendo l'addizione su questi 2 **D-aldotetrosi**, otteniamo 4 **D-aldopentosi** (tetra-idrossialdeidi). Da questi ultimi si formano infine 8 **D-aldoesosi** (penta-idrossialdeidi).

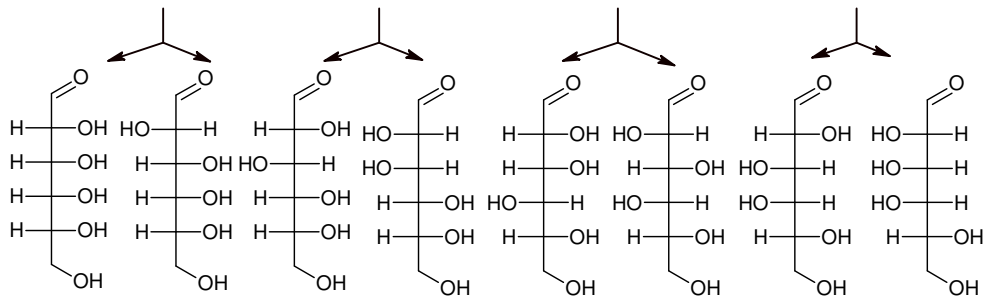
## Aldosi



## D-Aldotetrosi



## D-Aldopentosi



**D-Allosio    D-Altrosio    D-Glucosio    D-Mannosio    D-Gulosio    D-Iodosio    D-Galattosio    D-Talasio**

## D-Aldoesosi

Queste molecole si trovano in natura in forma di *emiacetali ciclici*.

La ciclizzazione può avvenire per addizione dell'ossidrile in posizione 5 portando a composti in forma piranosica. La formazione del nuovo stereo centro porta alla formazione di due molecole diastereoisomeriche definite *anomeri*  $\alpha$  e  $\beta$ .

