

CARBOIDRATI

- ***Monosaccaridi:***

(o *zuccheri semplici*), carboidrati che non possono essere ulteriormente idrolizzati a composti più semplici.

- ***Oligosaccaridi:***

contengono almeno due unità (in genere non più di alcune) di monosaccaride. Es. disaccaridi, trisaccaridi e così via.

- ***Polisaccaridi:***

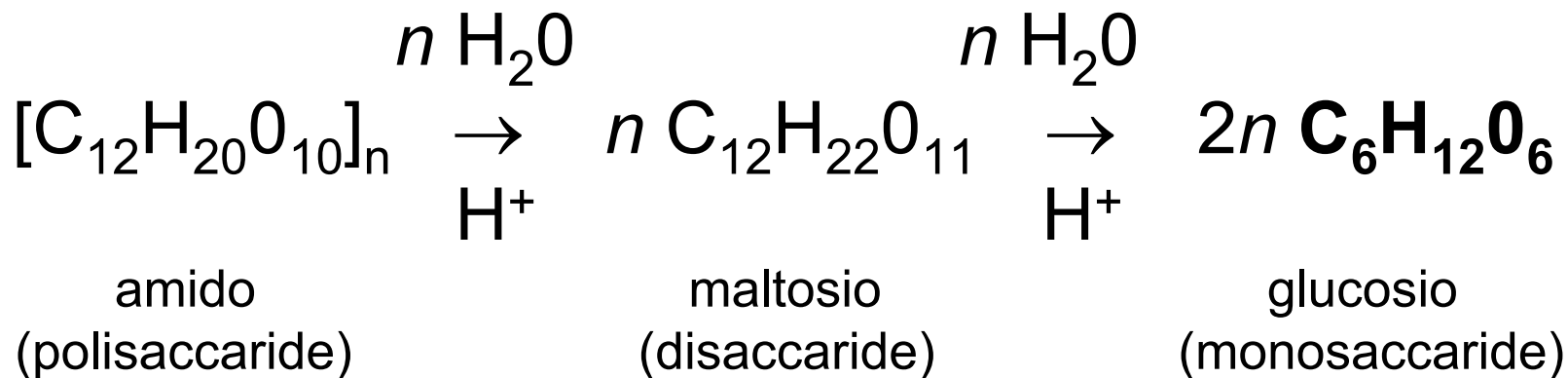
contengono numerose unità di monosaccaride (fino a migliaia) di solito identiche.

Carboidrati

Le tre classi di carboidrati sono in relazione tra loro tramite la reazione di idrolisi:



*Un esempio:
l'idrolisi dell'amido*



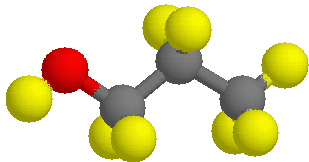
Carboidrati

Chimicamente sono:

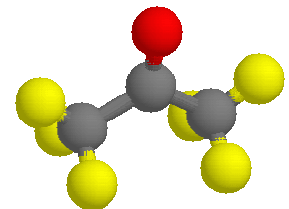
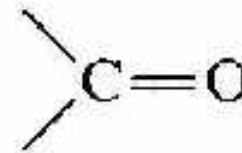
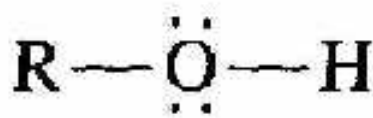
- poliidrossialdeidi
- poliidrossichetoni
- o sostanze che per idrolisi danno composti di questo tipo.

La chimica dei carboidrati è la chimica combinata di due gruppi funzionali:

OSSIDRILE e CARBONILE.



butanolo



acetone

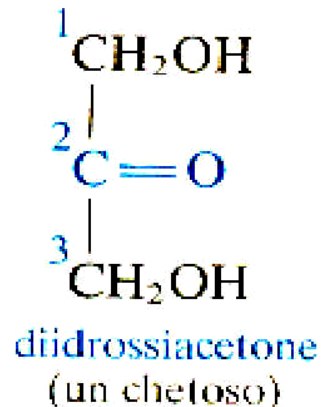
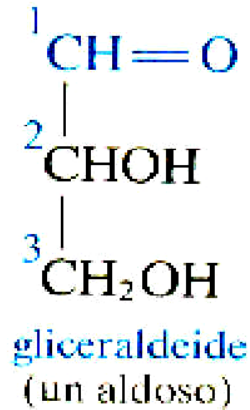
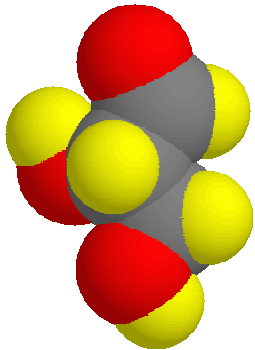
MONOSACCARIDI

Vengono classificati:

- in base al numero di atomi di carbonio presenti (es. **triosi**, **pentosi**, **esosi**).
- in base al carbonile aldeidico (**aldosi**) o chetonico (**chetosi**).

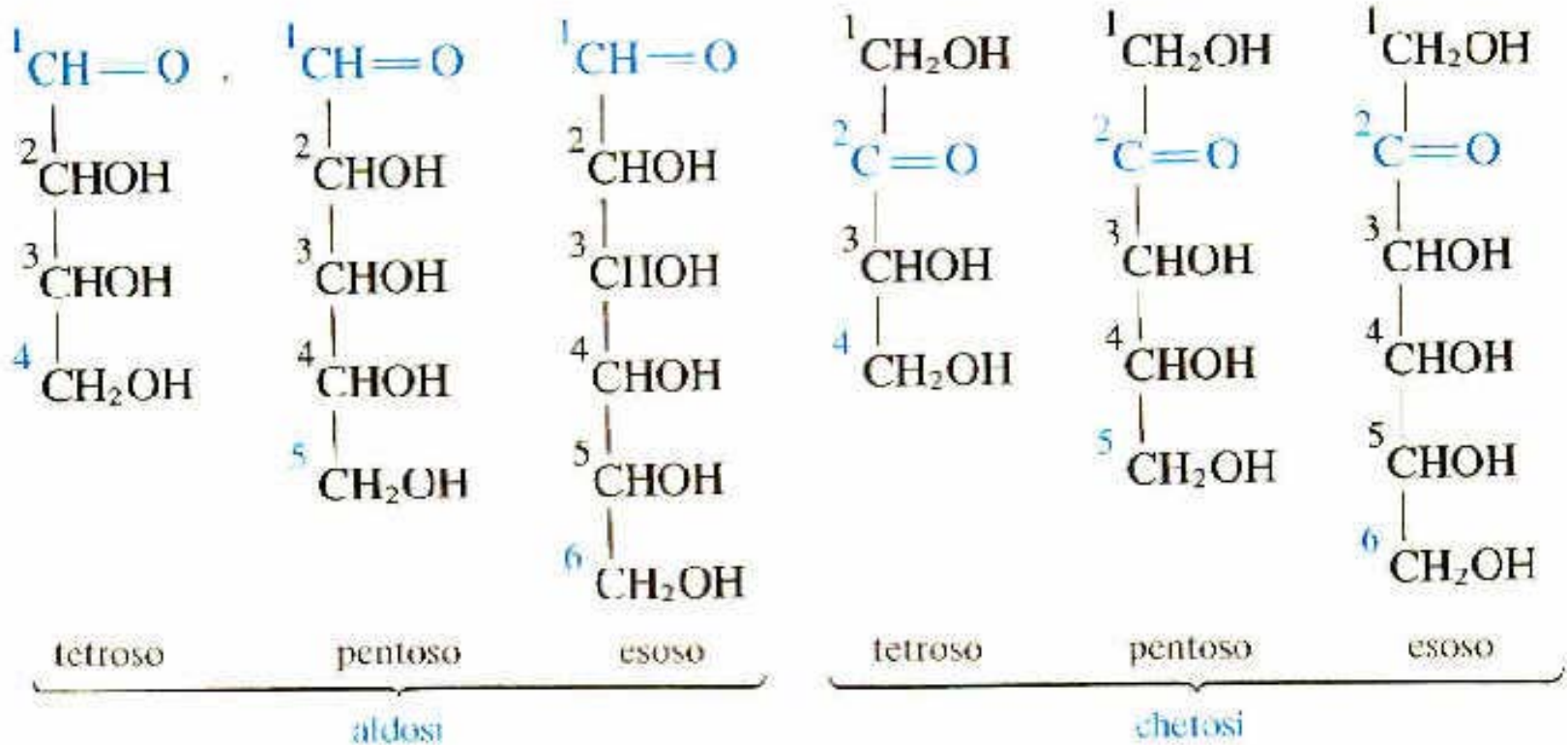
Esistono due triosi soltanto:

La **gliceraldeide** è l'aldoso più semplice, il **diidrossiacetone** è il chetoso più semplice.



*Negli **aldosi** la catena viene numerata a partire dal carbonio aldeidico. In quasi tutti i **chetosi** il carbonile si trova nel C 2.*

Aldosi e Chetosi a più di 3 atomi di C

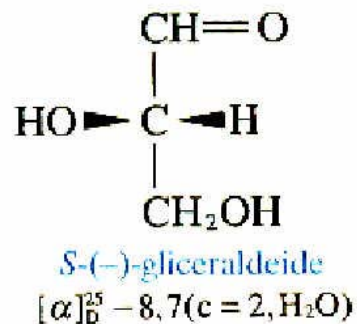
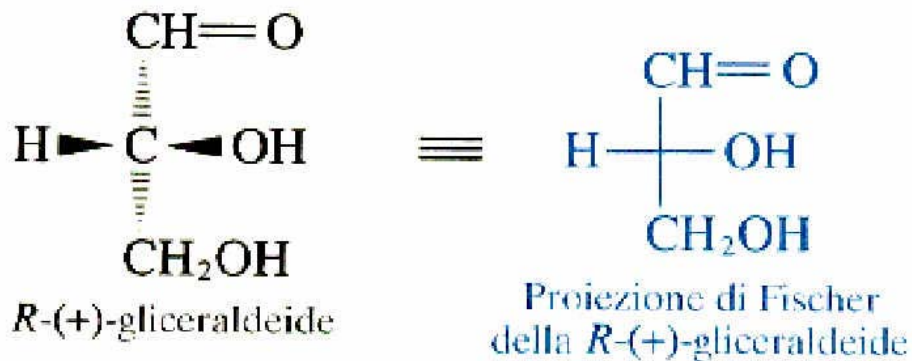
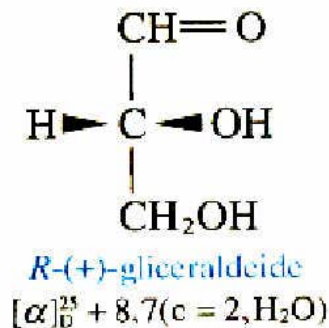


derivano dalla gliceraldeide o dal diidrossiacetone per graduale aggiunta di atomi di carbonio, ognuno dei quali è legato ad un gruppo ossidrilico.

Chiralità dei Monosaccaridi

La gliceraldeide, il più semplice degli aldosi, ha un solo atomo di C (il C-2) **stereogeno** e perciò esiste sotto forma di *due enantiomeri*.

La forma **destrorotatoria** ha configurazione **R**.

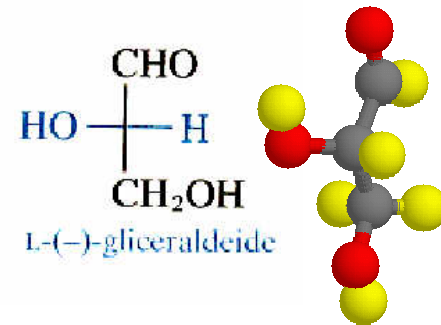
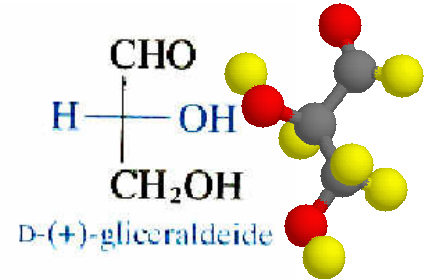


*In tal modo la **R**-(+)-gliceraldeide si può rappresentare con lo stereocentro identificato dall'intersezione dei due segmenti perpendicolari.*

Le Proiezioni di FISCHER e gli zuccheri D ed L.

Fischer assegnò:

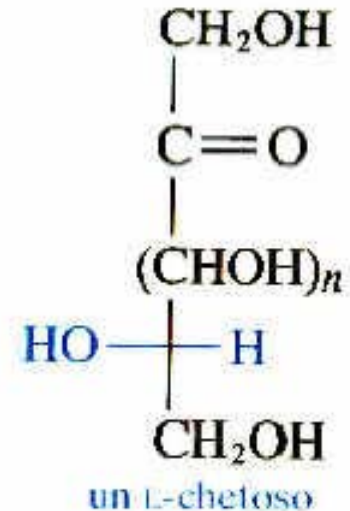
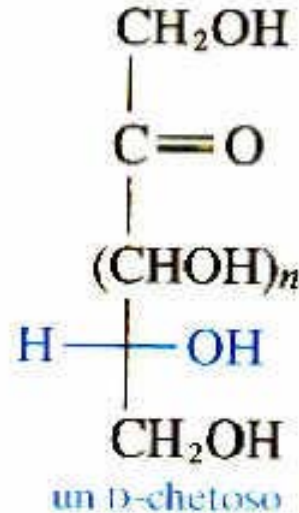
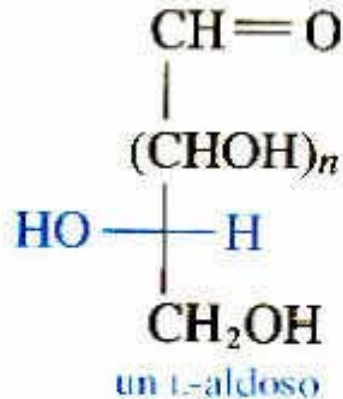
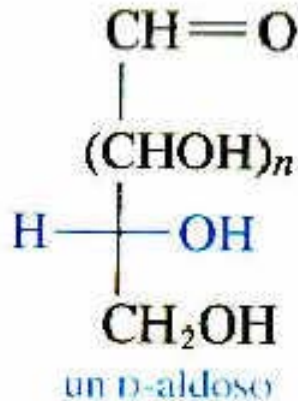
- la lettera maiuscola **D** alla configurazione della Gliceraldeide con l'ossidrile a *destra*, e
- la lettera **L** al suo enantiomero, gliceraldeide con l'ossidrile a *sinistra* e pose in alto il carbonio più ossidato (CHO).



Negli altri monosaccaridi:

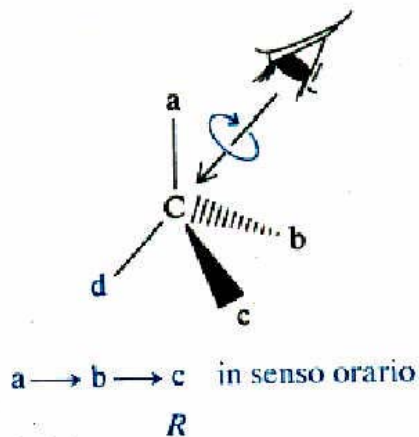
- se il carbonio stereogeno *più lontano* dal gruppo carbonilico ha la stessa configurazione di quello della D-gliceraldeide (cioè se l'ossidrile sta a destra) è **un monosaccaride della serie D.**
- se è la stessa di quello della L-gliceraldeide (cioè se l'ossidrile sta a sinistra) il composto è **uno zucchero della serie L.**

Negli altri monosaccaridi

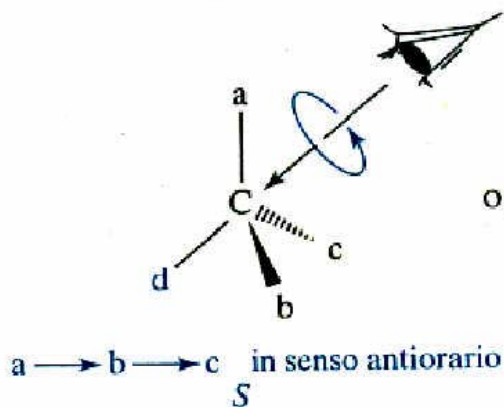
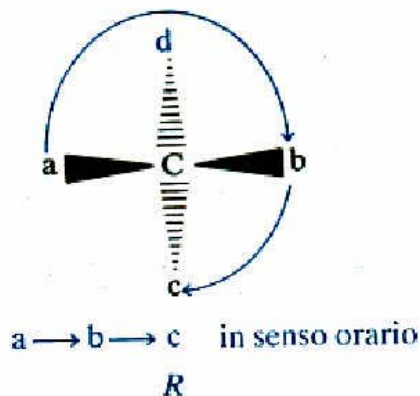


All'aumentare unitario di n la molecola acquisisce un **nuovo centro stereogeno** che, nella proiezione di Fischer, può avere il gruppo ossidrilico a destra o a sinistra e, quindi, due possibili nuove configurazioni.

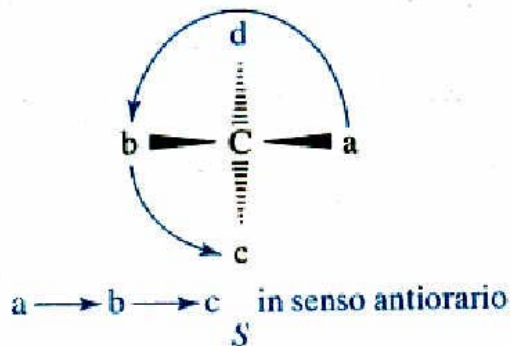
Sistema R-S o di Cahn-Ingold-Prelog (CIP)



oppure



oppure

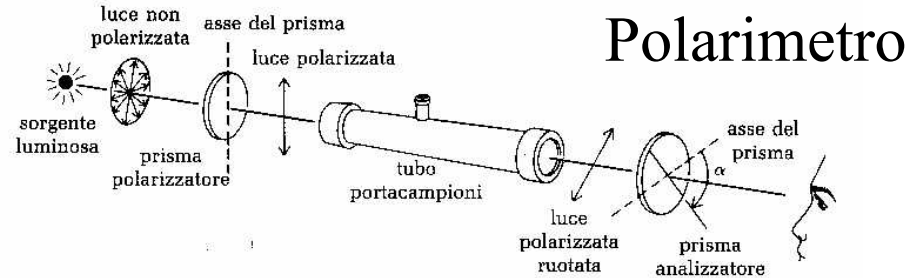
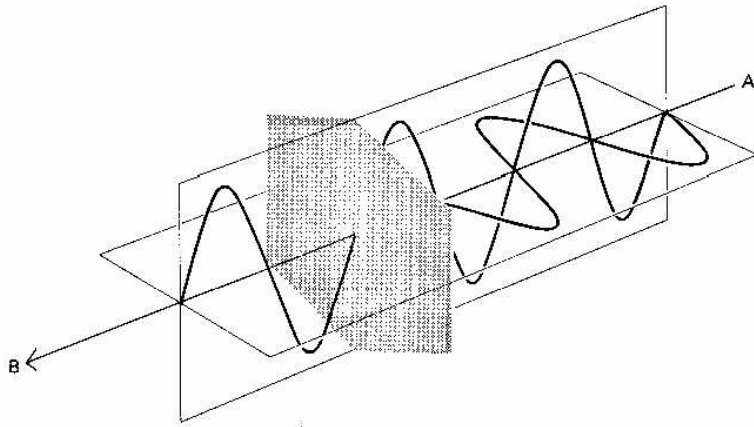


Si assegna ai quattro gruppi legati al centro chirale un ordine di priorità, ($a > b > c > d$). Il centro chirale viene osservato dalla parte opposta a quella in cui è situato il gruppo con priorità più bassa, *d*.

Osservando i restanti gruppi *a, b, c*, se per andare da quello a priorità maggiore (*a*) a quello a priorità minore (*c*), passando attraverso (*b*), si procede in senso orario, **la configurazione è R** (*rectus*, destro). Se invece si procede in senso antiorario, **la configurazione è S** (*sinister*, sinistro).

Attività ottica degli enantiomeri

Luce polarizzata



Quando un raggio di luce polarizzata attraversa un enantiomero, il piano della luce ruota. L'enantiomero opposto ruota il piano della luce polarizzata di un identico valore, ma in senso opposto.

Soluzioni equimolari di enantiomeri hanno **POTERE ROTATORIO SPECIFICO** uguale, ma di senso opposto: uno sarà levogiro (**L**), l'altro destrogiro (**D**)

$$\text{rotazione specifica} = [\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \times c} \text{ (solvente)}$$

c = concentrazione soluzione g/ml

l = lunghezza del tubo (dm)

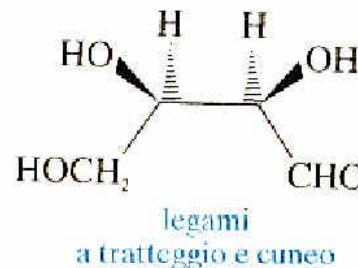
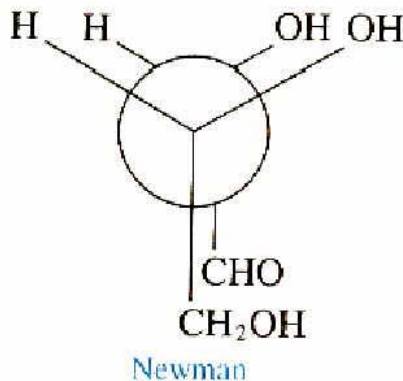
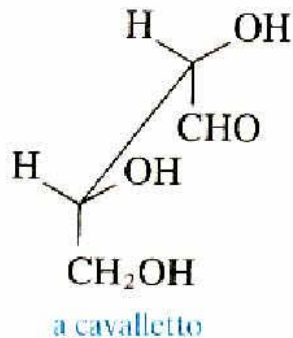
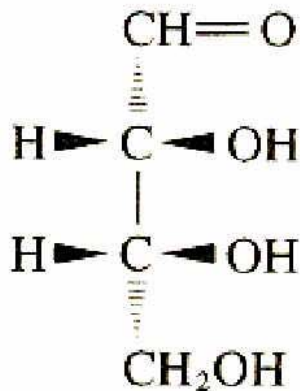
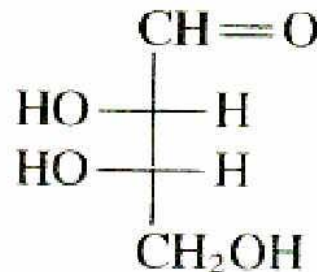
t = temperatura

l = lunghezza d'onda

Proiezione di Fisher dell'L-eritrosio

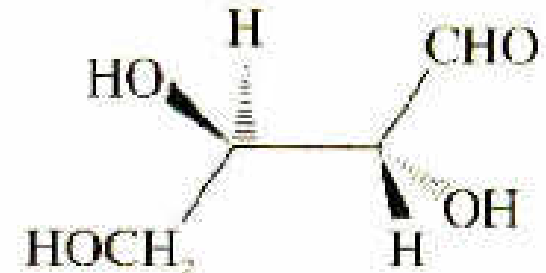
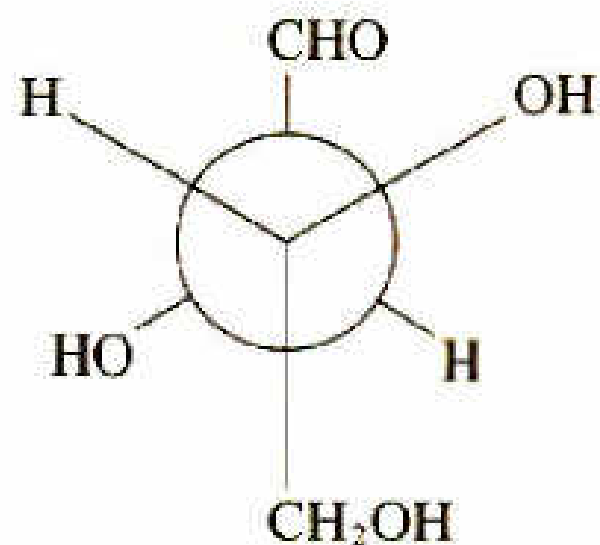
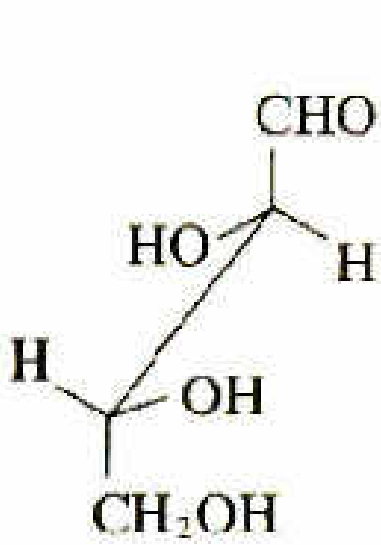
L' L-eritrosio è l'enantiomero del D-eritrosio.

Poiché entrambi i gruppi -OH si trovano a destra nel D-eritrosio, si troveranno entrambi a sinistra nella sua immagine speculare.



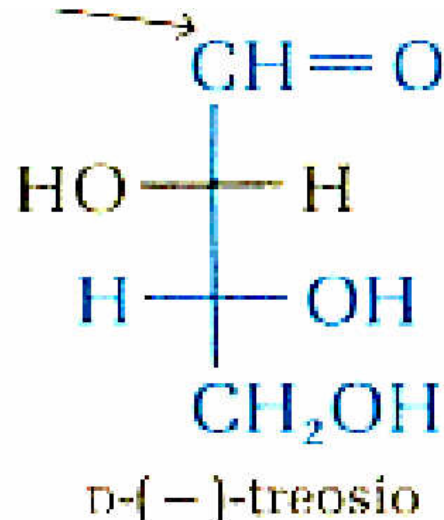
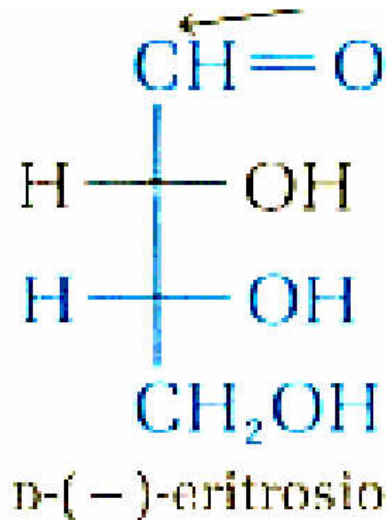
Ruotando il legame C-C centrale si ottiene la conformazione più favorevole **sfalsata**:

Conformazioni sfalsate dell'L-eritrosio



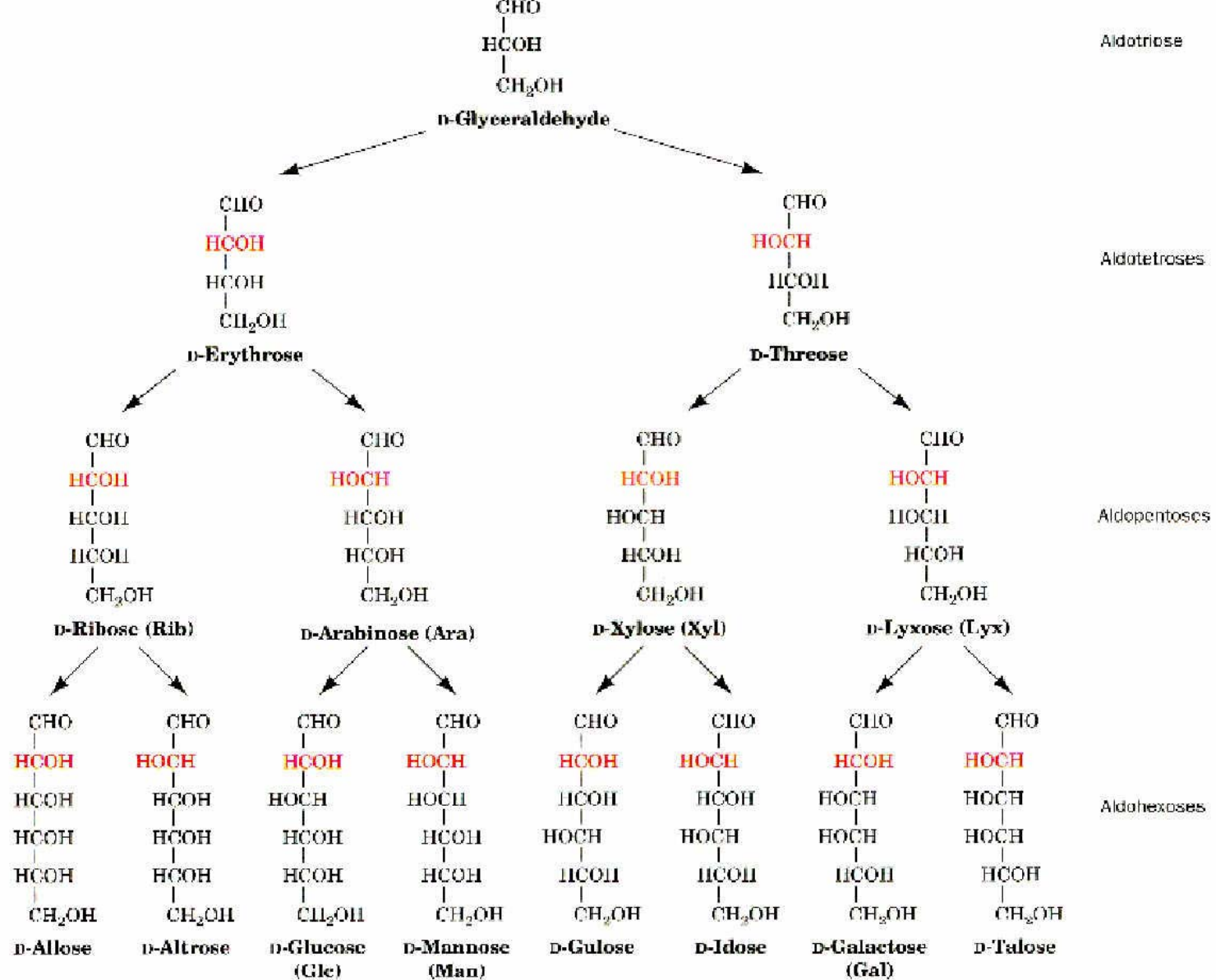
Il D-(-)-eritrosio e il D-(-)treosio

I due zuccheri hanno la stessa configurazione al C-3 (con l'OH a destra), ma hanno configurazioni opposte al C-2. **Si tratta di stereoisomeri, ma *non* di enantiomeri** (perché *non* sono immagini speculari).



Sono una coppia di **diastereoisomeri**,

*Quindi ci saranno anche quattro D-pentosi e otto D-esosi diastereomeri. Ai diastereomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro stereogeno si dà il nome di **epimeri**.*

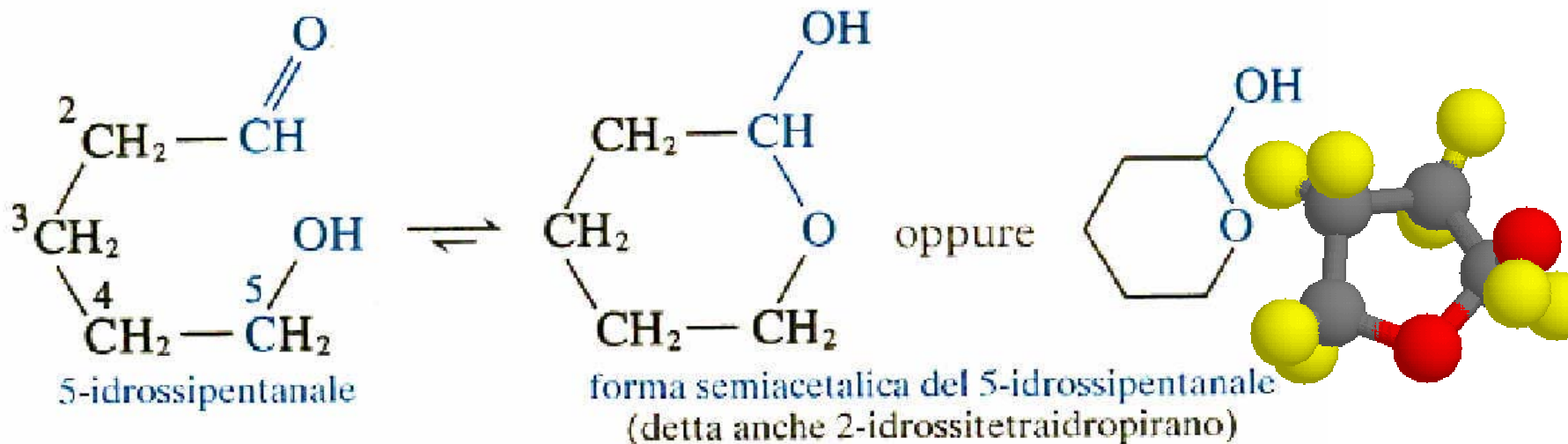


Non esiste una relazione diretta fra configurazione e segno della rotazione ottica

*Tutti gli zuccheri della figura sono zuccheri della serie D,
ma mentre alcuni sono destrorotatori (+) altri sono levorotatori (-)*

Le strutture semiacetaliche cicliche

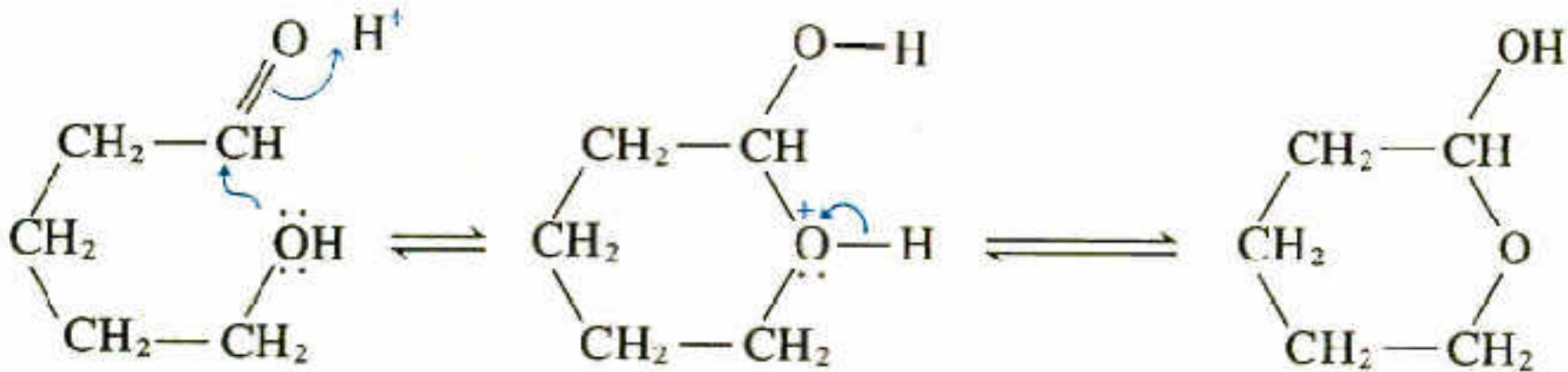
Composti con un gruppo aldeidico e un ossidrile a distanza appropriata *all'interno della stessa molecola* sono in equilibrio col **semiacetale ciclico** che si forma per addizione nucleofila *intramolecolare*.



L'ossidrile si trova in posizione favorevole per poter agire da nucleofilo sul carbonio con un meccanismo specifico.

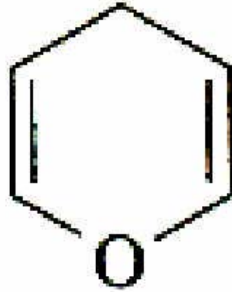
Attacco nucleofilo nella formazione del semiacetale ciclico

I composti nei quali l'ossidrile dista quattro o cinque atomi di carbonio dal gruppo aldeidico hanno una forte tendenza a **formare semiacetali ed acetali ciclici**, perché gli anelli a cinque e a sei termini sono privi di tensioni



I monosaccaridi esistono prevalentemente in forma semiacetale ciclica e non già, come finora descritti, in forma aldeidica o chetonica aciclica.

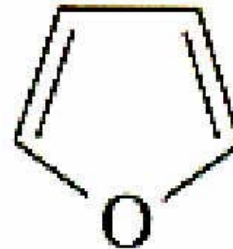
Le strutture piranosiche e furanosiche



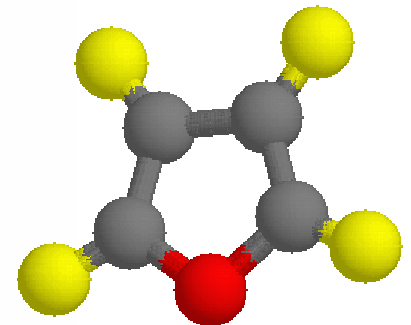
pirano

Le forme cicliche a sei termini originate dalla formazione dei semiacetali sono dette **piranosiche**, dal composto eterociclico esatomico ossigenato **pirano**.

Se a reagire è il gruppo ossidrilico sul C-4, il semiacetale ciclico che si viene a formare è costituito da un anello a *cinque* termini. Questa forma ciclica di monosaccaride si chiama **furanosica**, dal nome dell'eterociclo ossigenato pentatomico **furano**.



furano



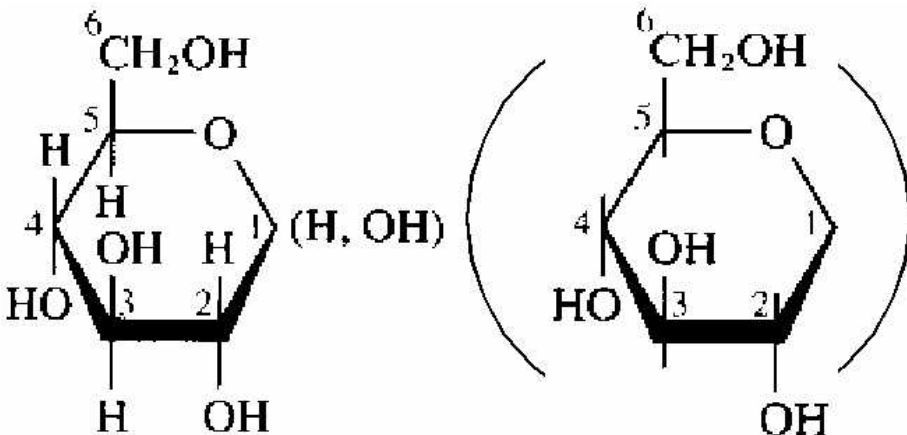
Formule di Haworth

W. N. Haworth (Premio Nobel nel 1937), introdusse **un sistema per rappresentare le forme cicliche degli zuccheri**.

Si disegna l'anello come se fosse piano e, visto di lato, con l'ossigeno in alto a destra. **Gli atomi di carbonio sono numerati e disposti in senso orario, a partire dal C-1 a destra.**

I sostituenti stanno sopra o sotto il piano dell'anello.

Formula di Haworth del D-glucosio:

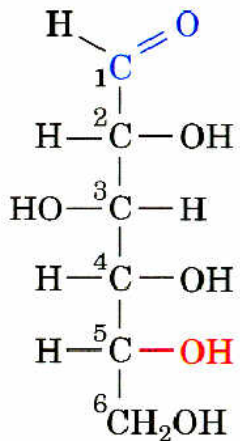


Passando dalle proiezioni di Fischer a quelle di Haworth, gli ossidrili che si trovano a destra vanno a finire sotto.

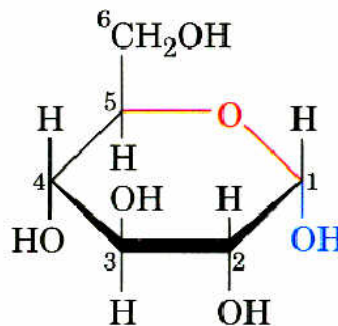
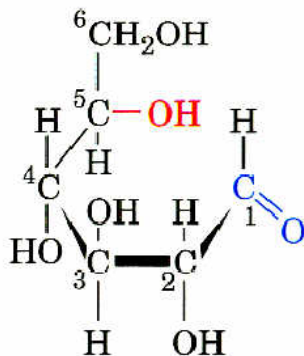
Il gruppo terminale $-\text{CH}_2\text{OH}$ sta sopra nelle proiezioni di Haworth degli zuccheri della serie D, sta sotto in quelle della serie L.

Semiacetal del glucosio e del fruttosio

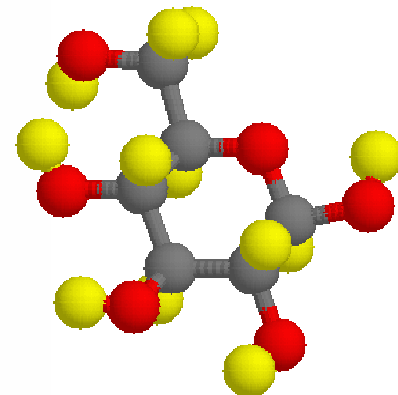
(a)



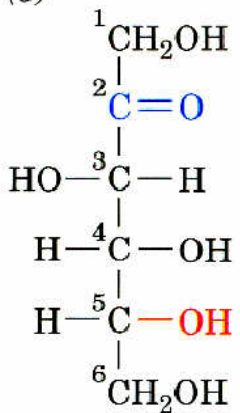
D-Glucose
(linear form)



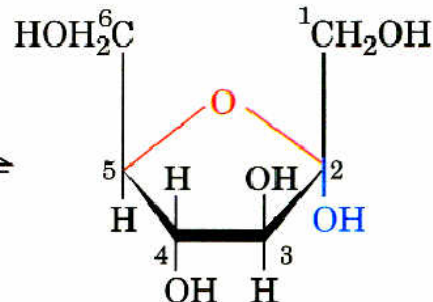
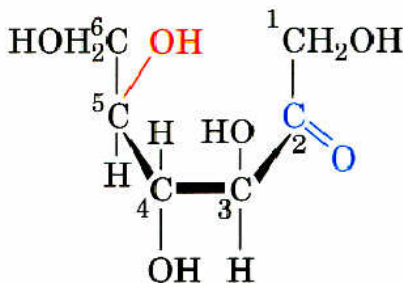
α -D-Glucopyranose
(Haworth projection)



(b)

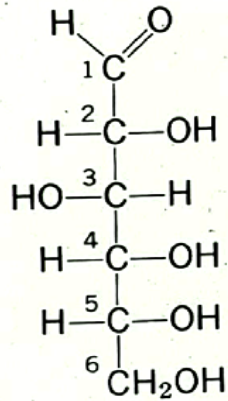


D-Fructose
(linear form)

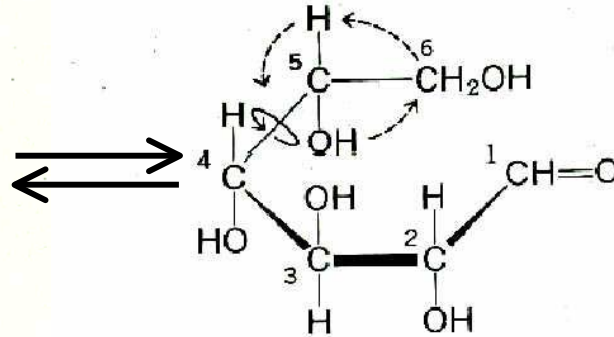


α -D-Fructofuranose
(Haworth projection)

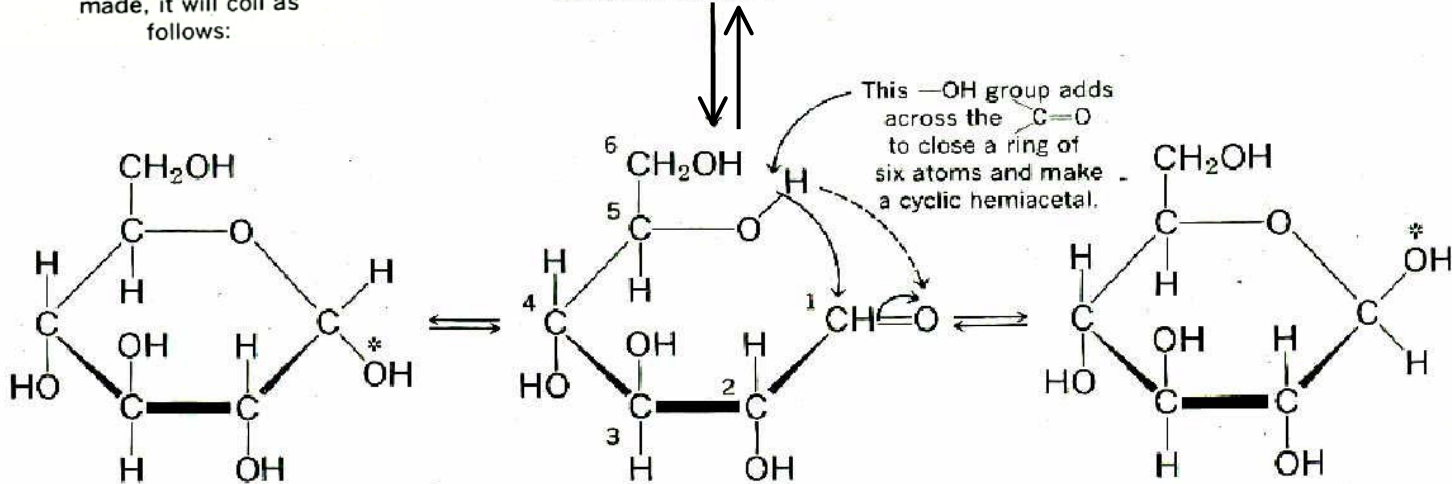
Equilibri strutturali



Glucose
(plane projection formula)
When a model of this is
made, it will coil as
follows:



If the group attached to
C-4 is pivoted as
the arrows indicate, we have

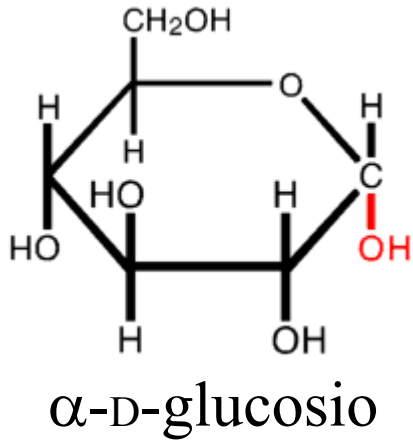


α -D-(+)-Glucose
(Starred —OH is the
hemiacetal —OH, which
in α -glucose is
on the *opposite* side
of the ring from the
—CH₂OH group at C-5.)

Open form of
D-glucose

β -D-(+)-Glucose
(Starred —OH is the
hemiacetal —OH, which
in β -glucose is on
the same side of the
ring as the —CH₂OH
group at C-5.)

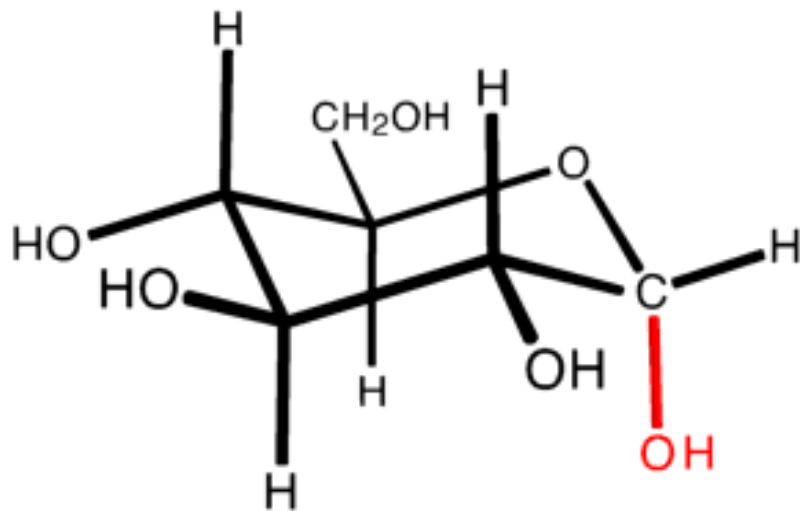
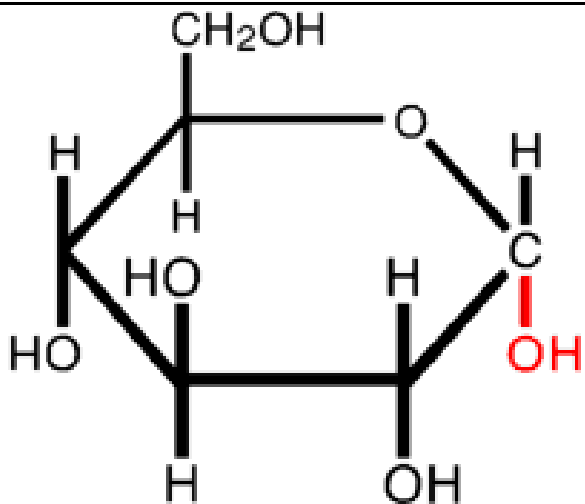
Proprietà del D-glucosio semiacetalico



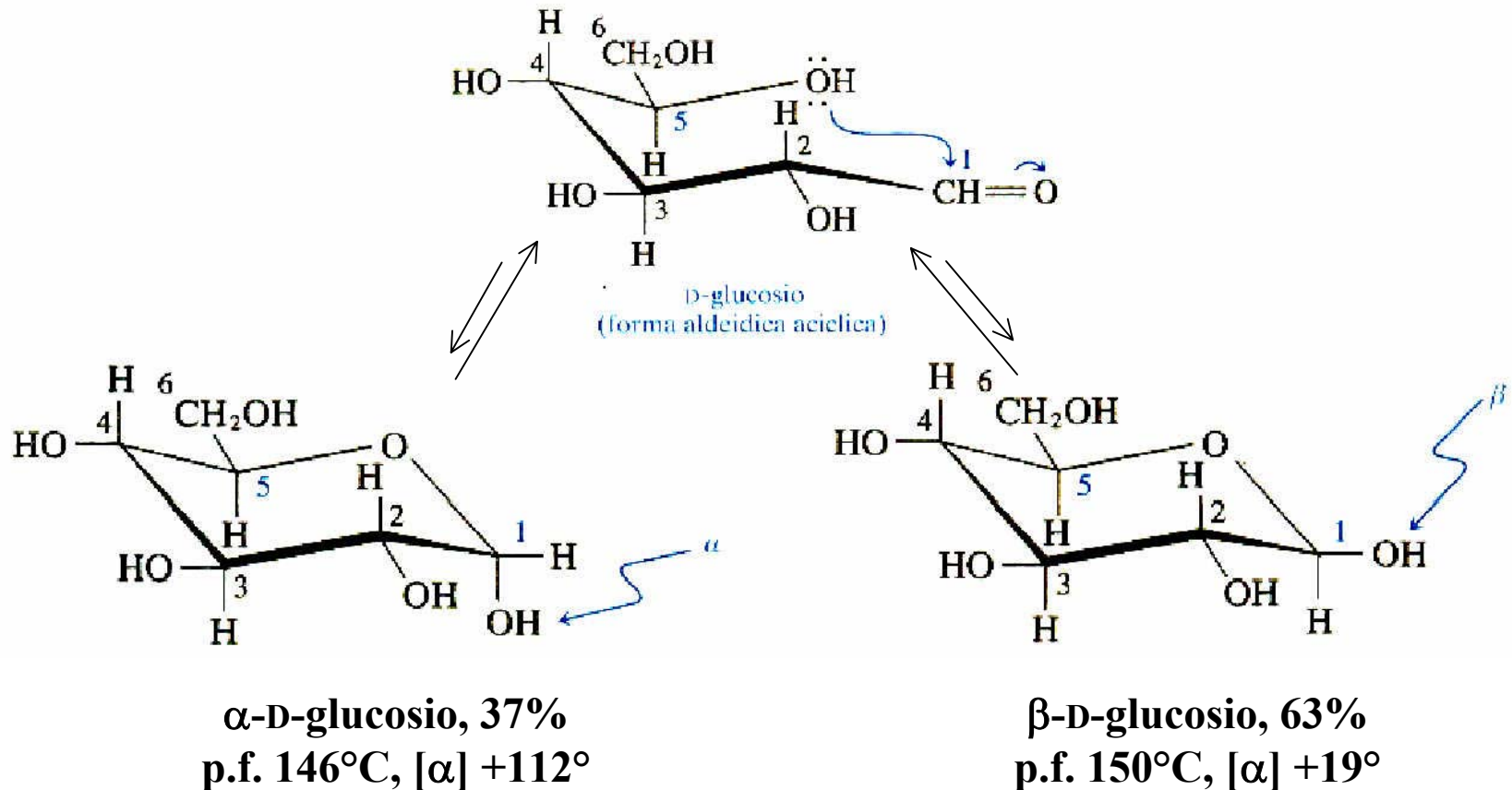
- ***l'anello è eterociclico***, con cinque atomi di C ed uno di ossigeno. Gli atomi di C da 1 a 5 fanno parte dell'anello, mentre il C-6 (-CH₂OH) è esociclico e funge da sostituyente.
- ***il C-1 è un carbonio semiacetalico***, appartenente contemporaneamente ad un alcol e a un etere, gli altri atomi di carbonio che sono monofunzionali: C-2, C-3 e C-4 sono alcolici secondari; C-6 è alcolico primario; C-5 è eterico.
- ***il C- della forma semiacetalica ciclica è un centro stereogeno***. È legato a quattro gruppi diversi (H, OH, C-5 e C-2), quindi può esistere nelle forme *R* o *S*.

Le conformazioni piranosiche del D-glucosio

Le proiezioni di Haworth rappresentano in forma piana gli anelli piranosici.
Nella realtà, come nel cicloesano, gli anelli preferiscono assumere la conformazione a sedia.



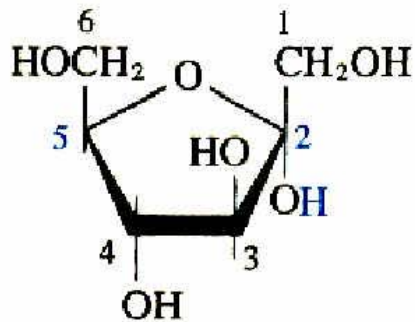
Anomeri del glucosio semiacetalico



Una soluzione di D-glucosio è una miscela delle forme α e β in equilibrio fra loro con MUTAROTAZIONE $[\alpha]$ di 52.7°

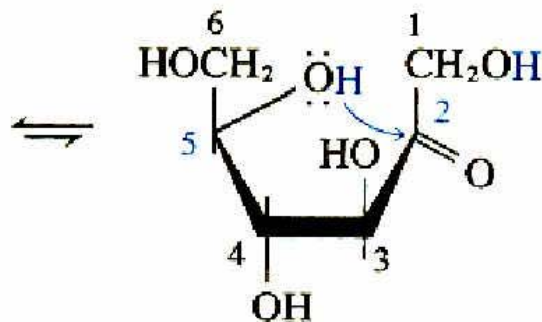
Forma furanosa del D-fruttosio

Il **D-fruttosio** esiste in soluzione *prevalentemente in due forme furanosiche*. Il carbonio carbonilico C-2 e l'ossidrile del C-5 ciclizzano formando un anello furanoso.



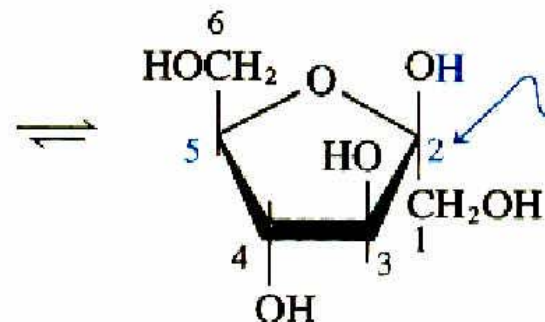
α-D-fruttofuranosio

(l'OH sul C-2 è diretto verso il basso)



D-fruttosio

(forma chetonica aciclica)

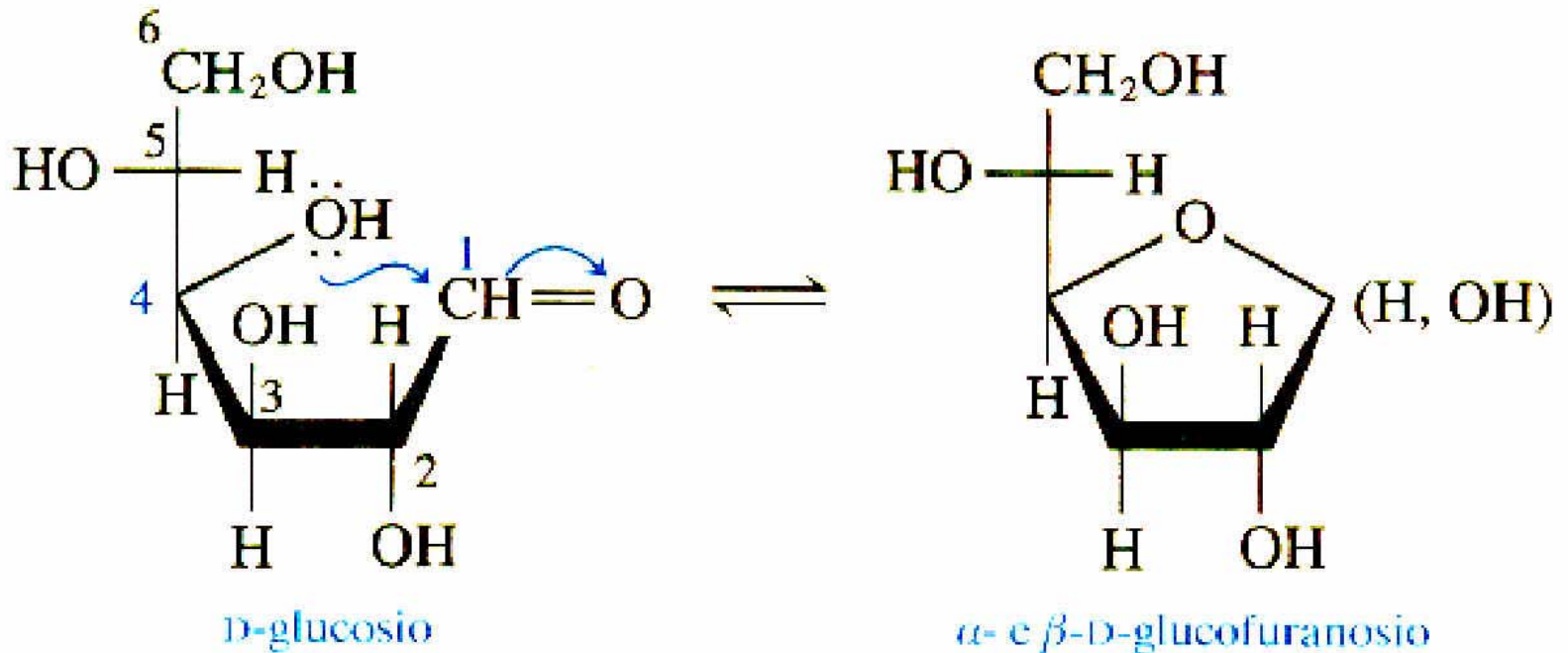


β-D-fruttofuranosio

(l'OH sul C-2 è diretto verso l'alto)

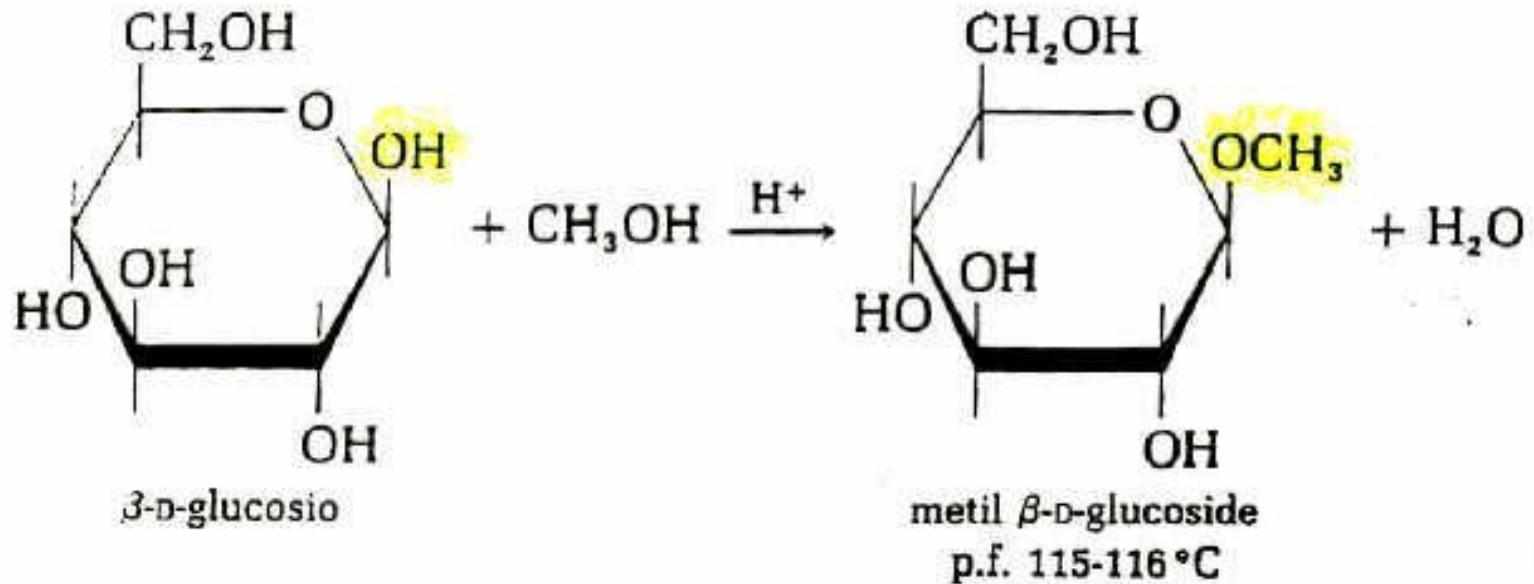
Il D-glucosio potrebbe esistere in due forme furanosiche (α e β sul C-1) ottenibili dall'attacco dell'ossidrile del C-4 sul carbonio aldeidico. **In realtà queste due forme sono presenti per meno dell'1% nelle soluzioni di glucosio.**

Forma furanosica del D-glucosio



In realtà queste due forme sono presenti per meno dell'1% nelle soluzioni di glucosio

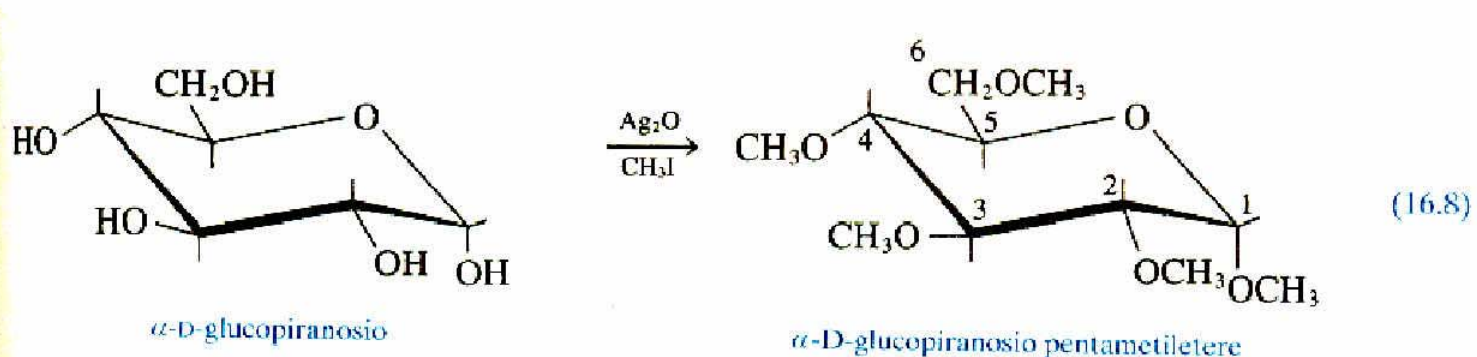
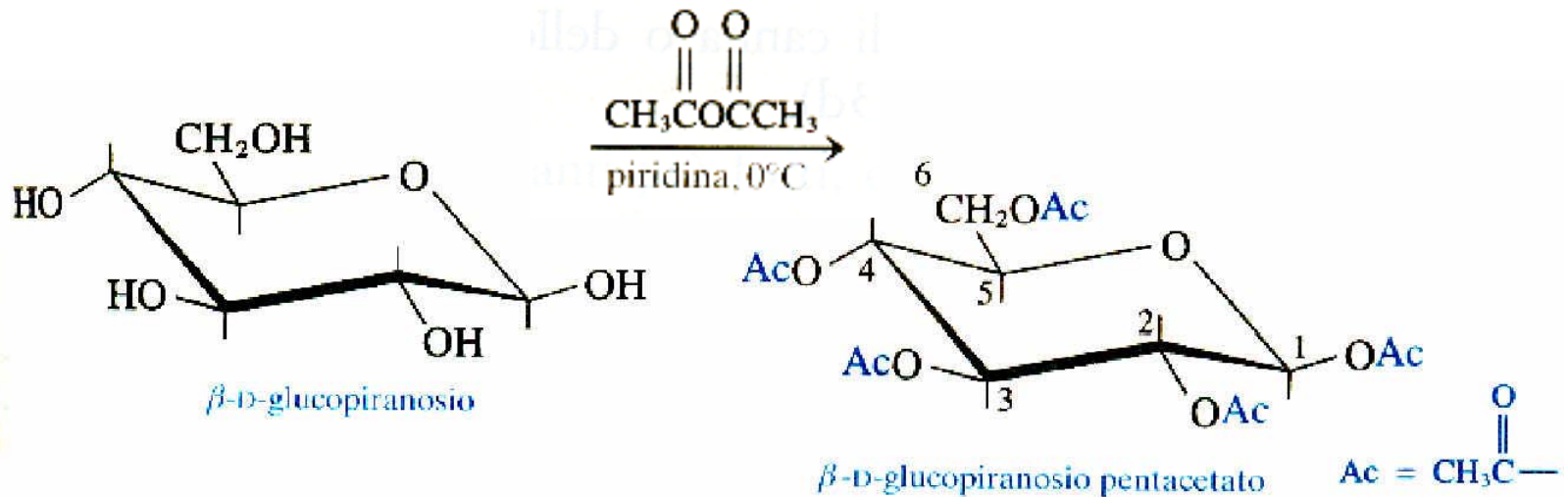
Formazione dei glucosidi a partire dai monosaccaridi



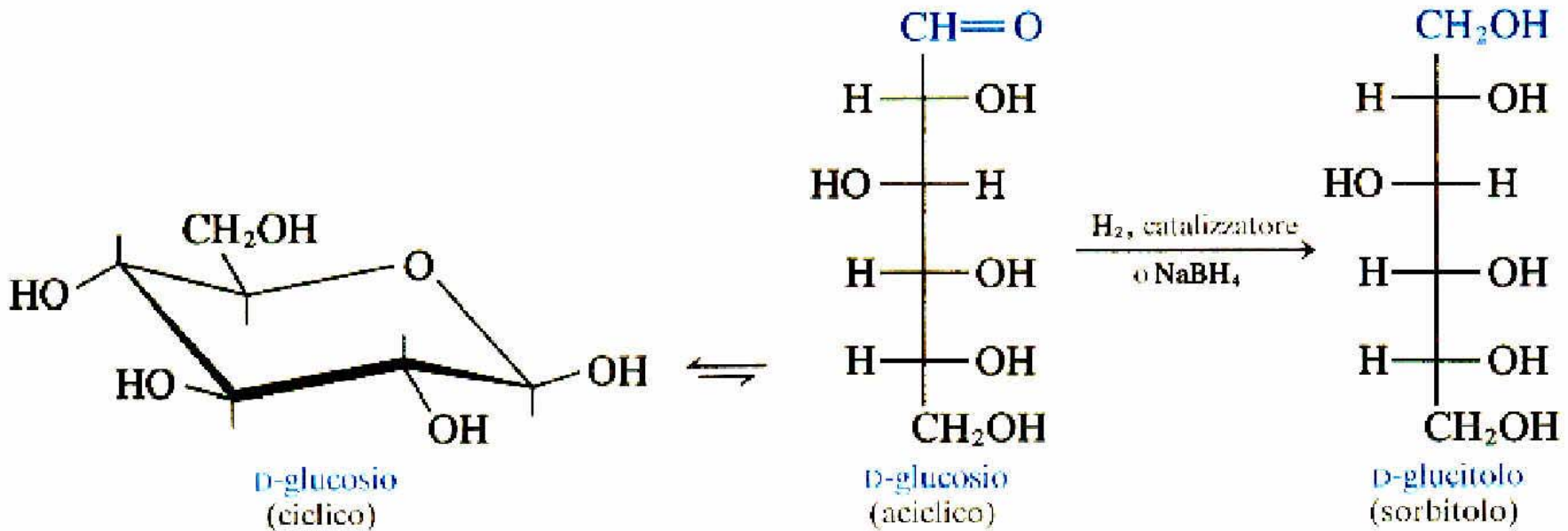
I GLUCOSIDI sono ACETALI:
Composti *stabili* in soluzione acquosa
Non riducenti
Non danno MUTAROTAZIONE

Esteri ed Eteri dai monosaccaridi

I monosaccaridi contengono dei gruppi ossidrilici, perciò essi **danno alcune reazioni tipiche degli alcoli.**



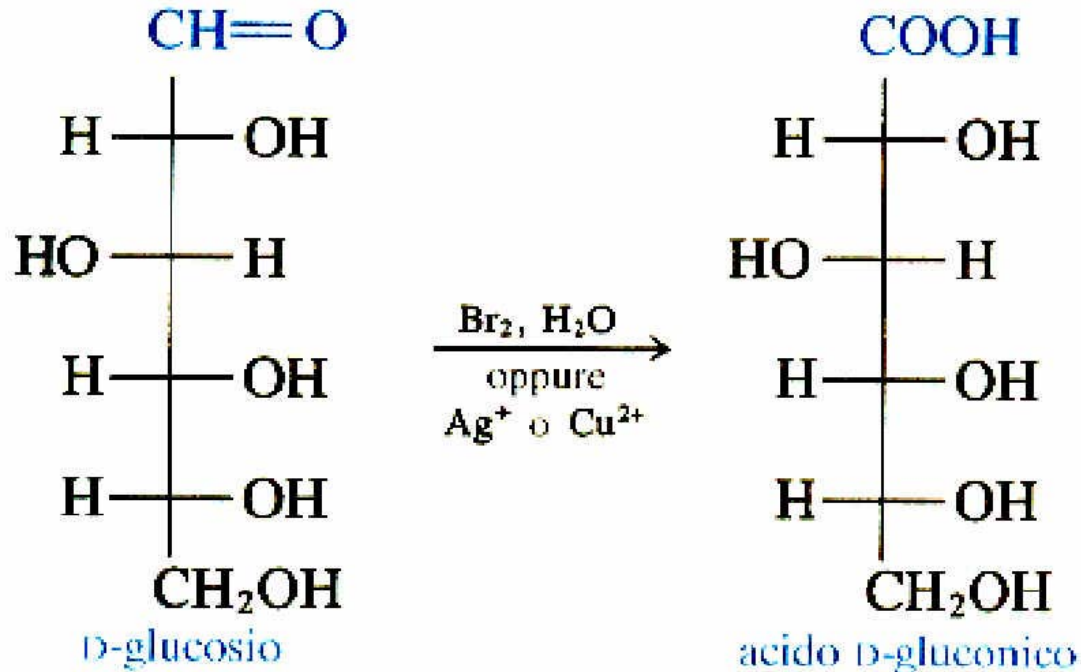
Riduzione dei monosaccaridi



La reazione decorre per riduzione della piccola quantità di aldeide in equilibrio con il semiacetale ciclico. **Man mano la forma aldeidica viene ridotta, l'equilibrio si sposta a destra** così che, alla fine, tutto lo zucchero può essere convertito.

Commercialmente il sorbitolo trova impiego come dolcificante succedaneo dello zucchero di canna o dello zucchero di barbabietola.

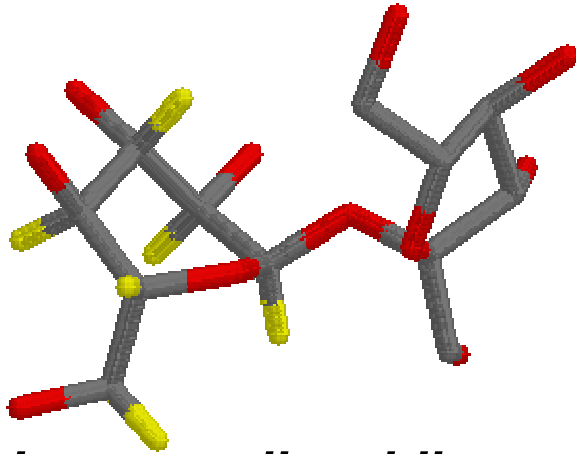
Ossidazione dei monosaccaridi



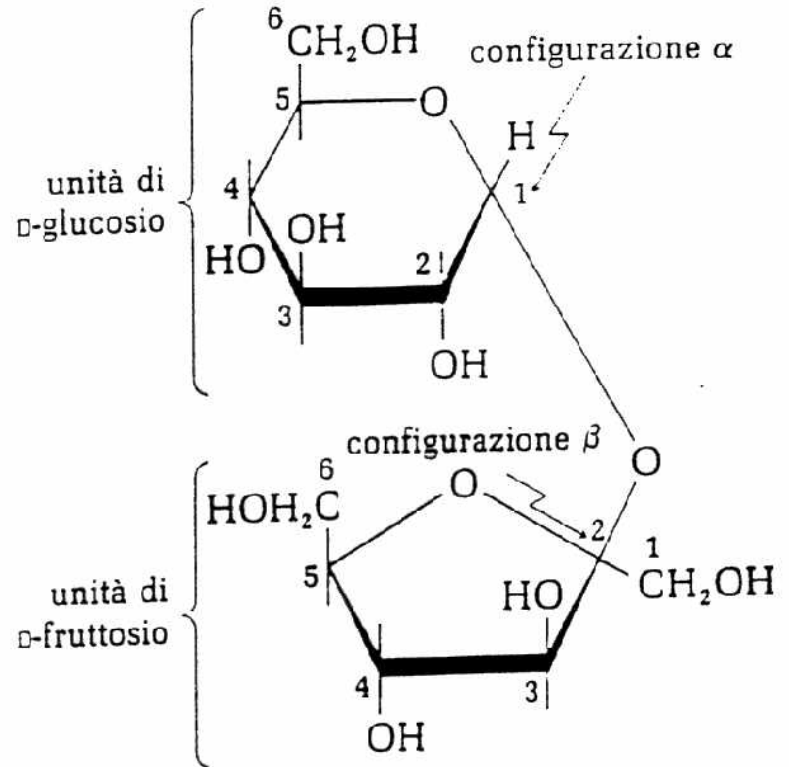
Sebbene gli aldosi esistano in prevalenza nelle forme semiacetaliche cicliche, queste sono in equilibrio con una quantità piccola, ma definita, della forma aldeidica a catena aperta.

*I gruppi aldeidici possano perciò essere facilmente ossidati ad acidi. I prodotti prendono il nome di **acidi aldonic**.
Il D-glucosio, ad esempio, viene ossidato ad **acido D-gluconico**.*

OLIGOSACCARIDI: saccarosio



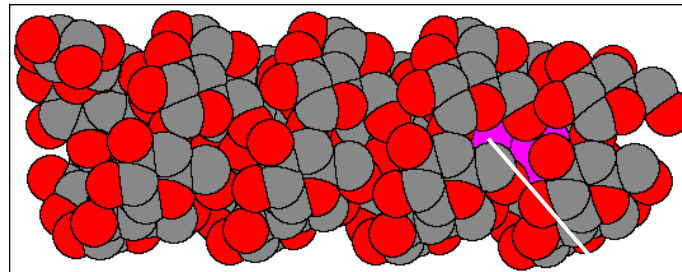
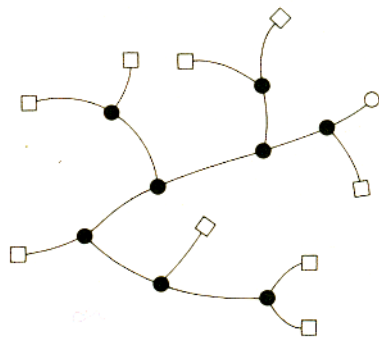
Legame glicosidico tra una molecola di α -D-glucosio ed una di β -D-fruttosio (α -D-glucopiranosil- β -D-fruttofuranoside)



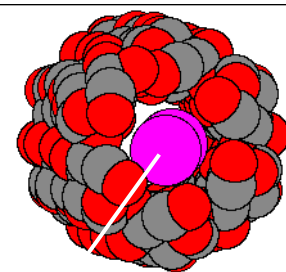
Per idrolisi (es. INVERTASI) il **saccarosio**, $[\alpha] = +66^\circ$, diventa una miscela EQUIMOLECOLARE di glucosio e fruttosio con $[\alpha] = -20^\circ$. La miscela di anomeri del D-glucosio è $[\alpha] = 52^\circ$, mentre quella del D-fruttosio è $[\alpha] = -92^\circ$

POLISACCARIDI

- **contengono più unità di monosaccaridi legate tra loro;**
- **presentano catene di varia lunghezza, con pesi molecolari molto diversi;**
- **per lo più dai polisaccaridi, per idrolisi completa, si ottiene un solo monosaccaride;**
- **le unità di monosaccaride possono essere legate a formare catene continue, oppure catene ramificate.**



Amilosio



colorante

Amilopectina

Glicogeno

Glicogeno:

È il polisaccaride di riserva degli animali

Molecole di glucosio unite da legami:

1,4 α -glicosidici

1,6 α -glicosidici

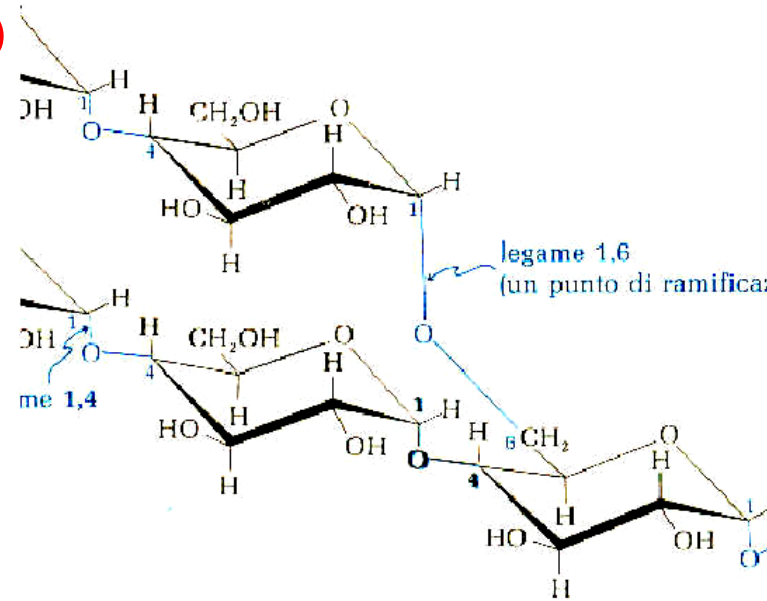
Struttura:

molto ramificata (una ramificazione ogni 8-12 unità di glucosio)

Massa molecolare:

molto elevata (fino a 100.000 unità di glucosio)

*Il glicogeno contribuisce alla **omeostasi del glucosio** nell'organismo, riducendone l'eccesso fornito dal cibo ingerito; accumulandolo e restituendolo al sangue quando le cellule dell'organismo ne necessitano:*



Metabolismo del glucosio

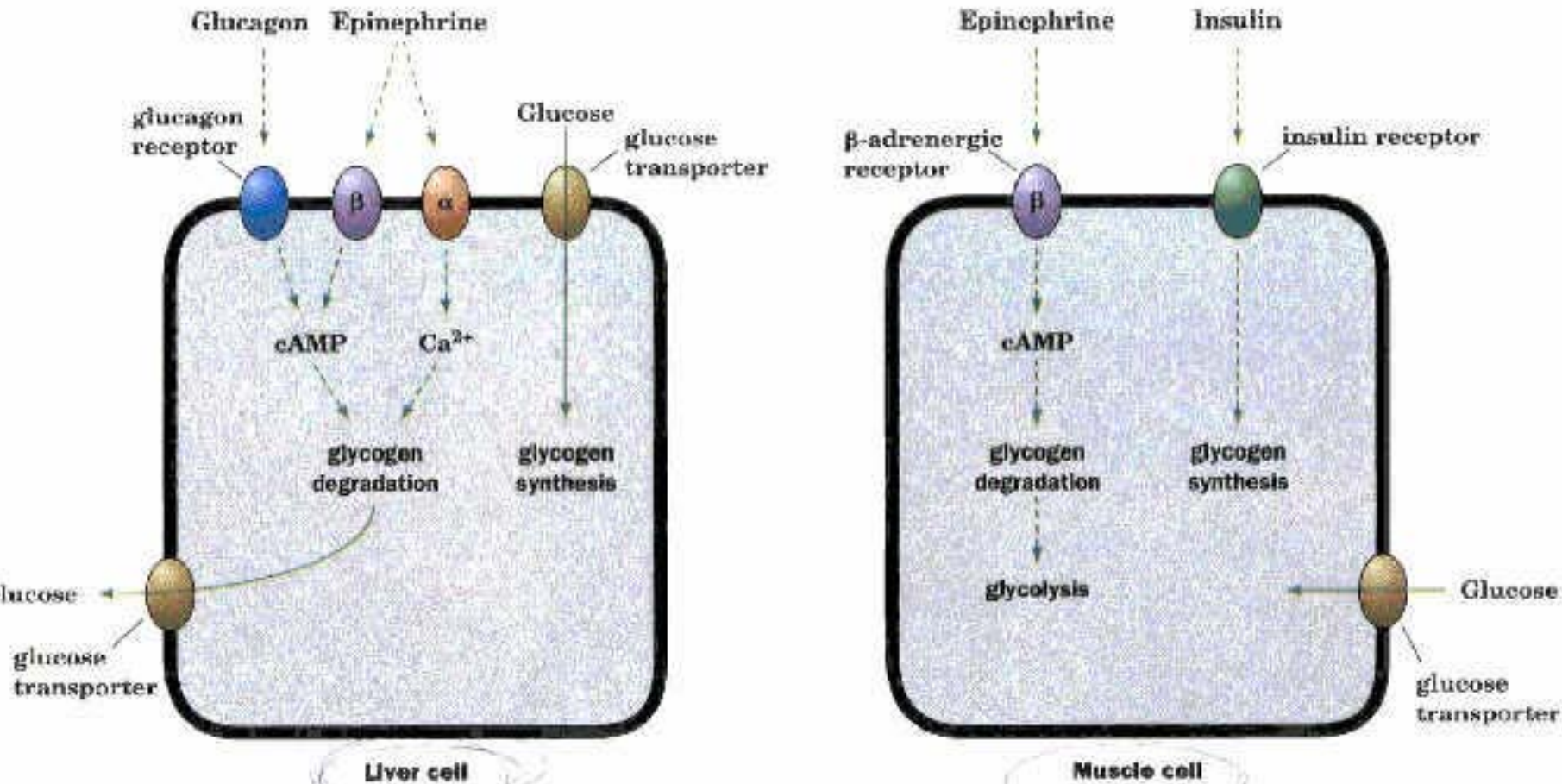


Figure 15-21. Hormonal control of glycogen metabolism.

Amido

Amido:

È il polisaccaride di riserva delle piante

Molecole di glucosio unite da legami:

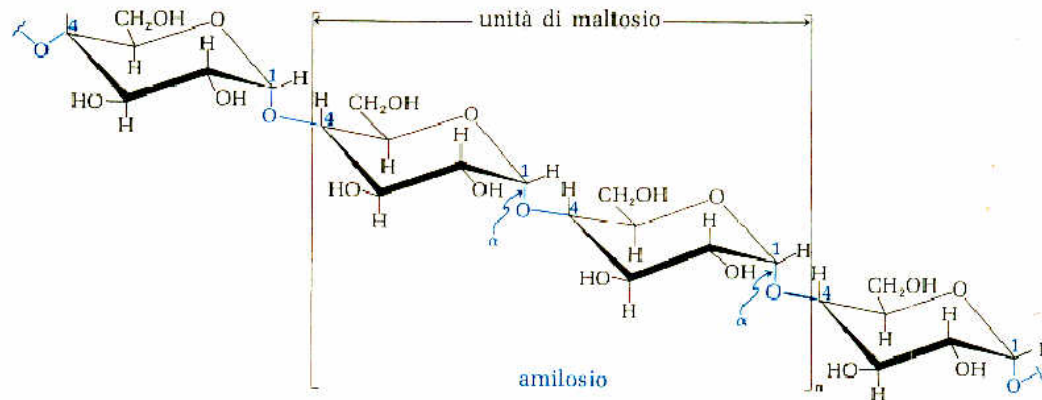
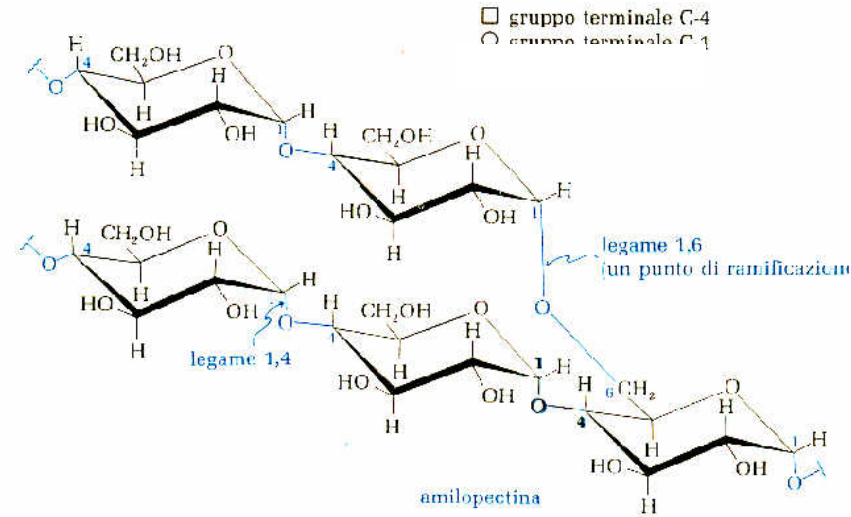
1,4 α -glicosidici

1,6 α -glicosidici

Struttura:

80% amilopectina (catene ramificate con c.a 5000 unità di glucosio)

20% di AMILOSIO (catene lineari da c.a 300 unità di glucosio)



Cellulosa

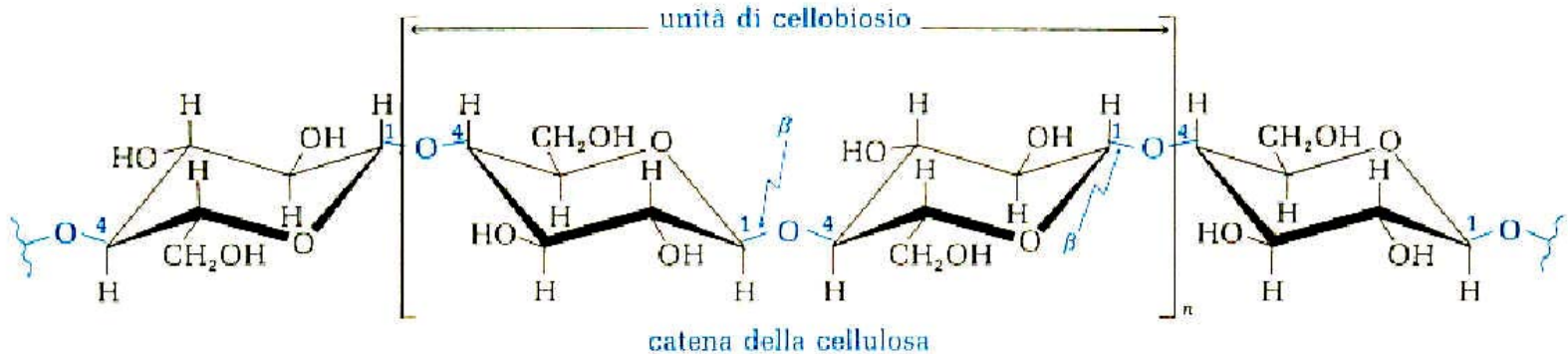
È il polisaccaride strutturale delle piante
(legno cotone, canapa, lino, paglia)

Legami:

1, 4- β -glucosidici

Struttura:

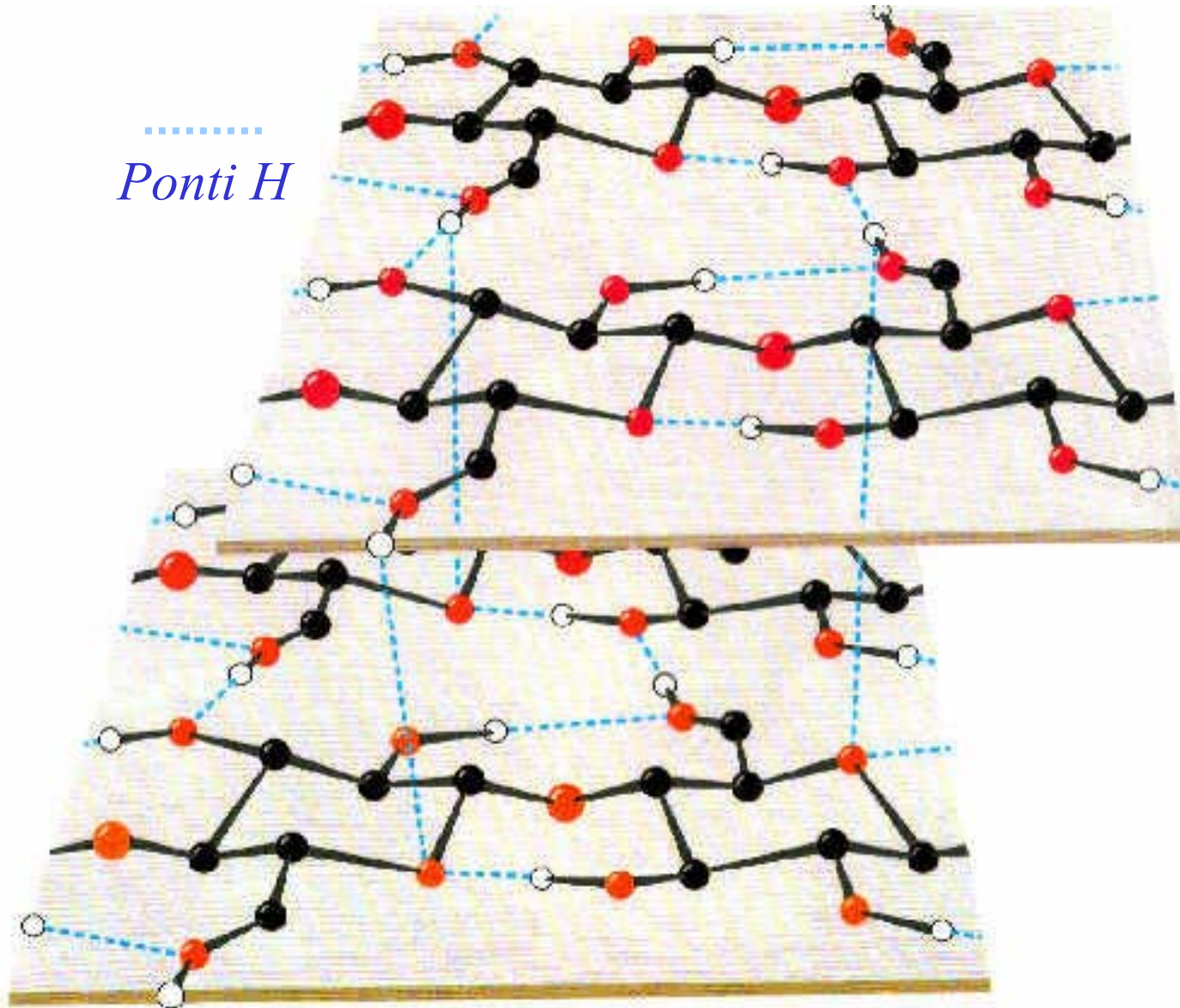
Catene lineari (non ramificate) di c.a 5000 unità di glucosio



È in grado di formare FIBRILLE:

**Macromolecole lineari strutturate da legami H
ed avvolte a spirale**

Fibrille di cellulosa



Differenze tra amido e cellulosa

UNICA DIFFERENZA CHIMICA

fra **AMIDO** (legami α -glucosidici)
e **CELLULOSA** (legami β -glucosidici):

La **STEREOCHIMICA** del legame glucosidico sul **C1**
delle unità di glucosio

L'uomo possiede gli enzimi capaci di idrolizzare unicamente i legami α -glucosidici.