

Carboidrati



Da un punto di vista della struttura chimica, i carboidrati sono **poliidrossi-aldeidi** o **poliidrossi-chetoni**

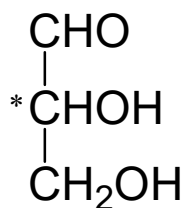
- monosaccaridi**: glucosio, fruttosio, galattosio, mannosio
- disaccaridi**: saccarosio, lattosio
- polisaccaridi**: amido, cellulosa

Monosaccaridi ($C_nH_{2n}O_n$)

aldosi (poliidrossi-aldeidi)

- aldotrioso (n=3)
- aldotetrosi (n=4)
- aldopentosi (n=5)
- aldoesosi (n=6)
-

Il più semplice è un aldotrioso

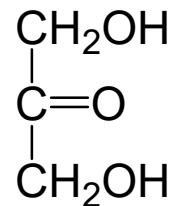


gliceraldeide

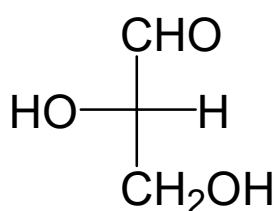
chetosi (poliidrossi-chetoni)

- chetotrioso (n=3)
- chetotetrosi (n=4)
- chetopentosi (n=5)
- chetesosi (n=6)
-

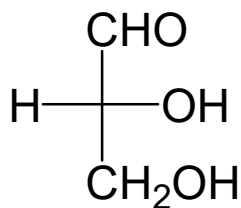
Il più semplice è un chetotrioso



diidrossi-acetone

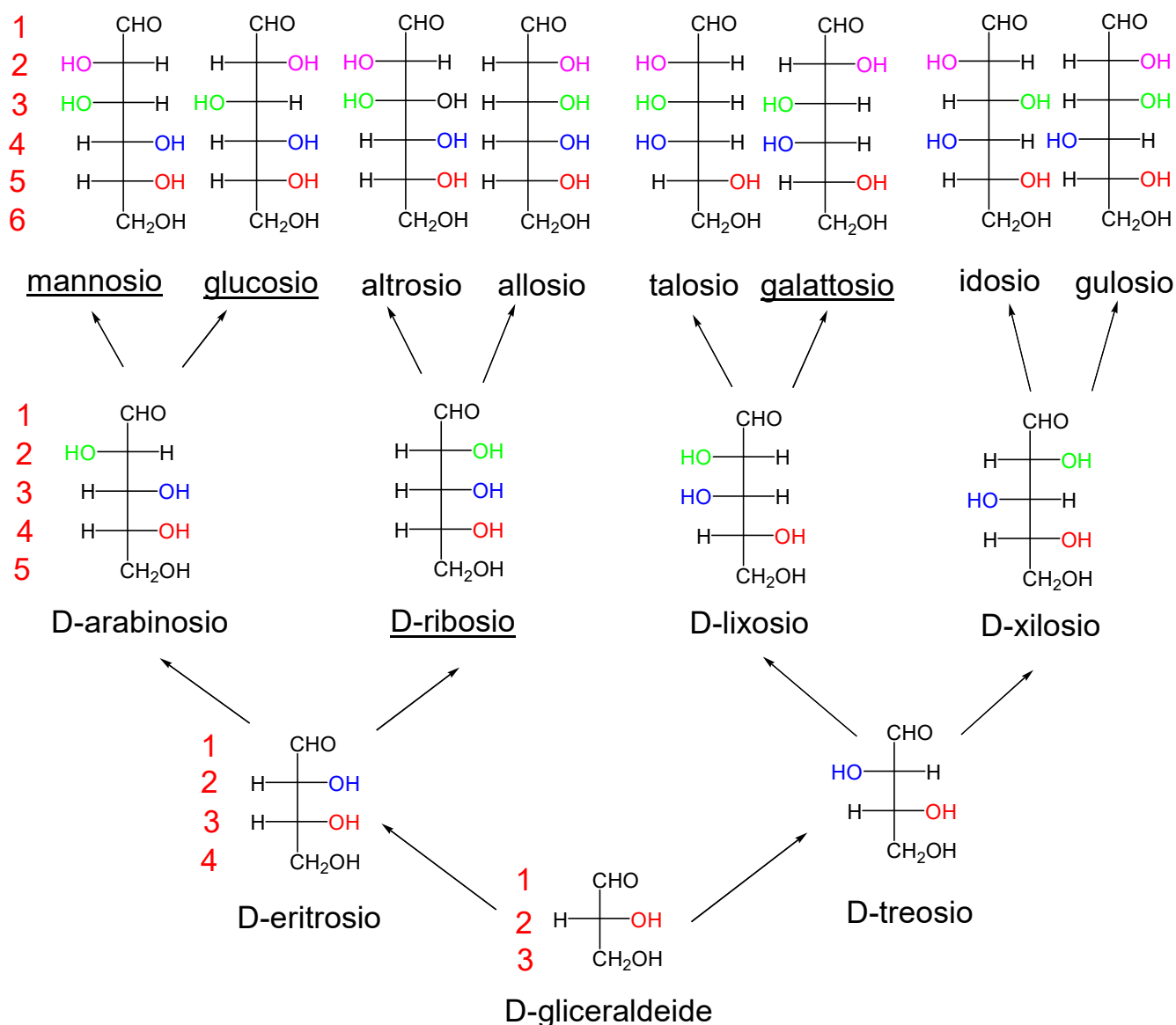


L-gliceraldeide



D-gliceraldeide

D-aldotreosio, D-aldotetrosi, D-aldopentosi, D-aldoesosi



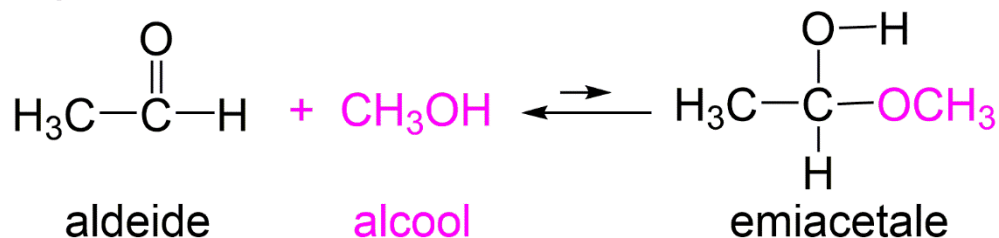
La serie D è determinata dalla configurazione del **penultimo carbonio** che deve avere l'**OH a destra**, nella proiezione di Fischer con la catena carboniosa più lunga sull'asse verticale ed il carbonio più ossidato in alto.
La serie L avrà questo ossidrile **a sinistra**.

Un monosaccaride L è l' **ENANTIOMERO** dello stesso stereoisomero della serie D.

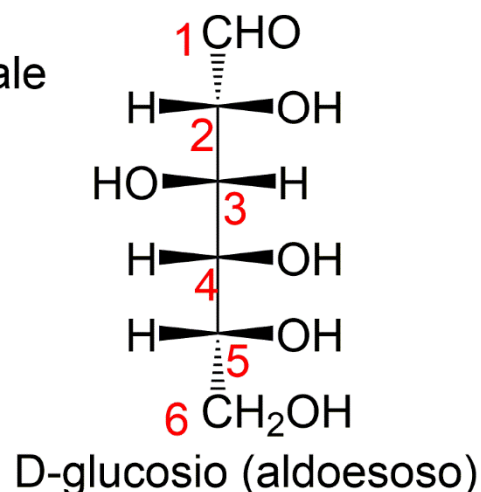
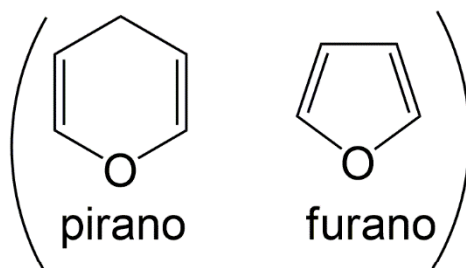
Diastereoisomeri che differiscono per la configurazione di un unico stereocentro sono detti **epimeri**: il glucosio ed il mannoso sono epimeri a C-2, il glucosio ed il galattosio sono epimeri a C-4 etc.

Forme cicliche degli zuccheri

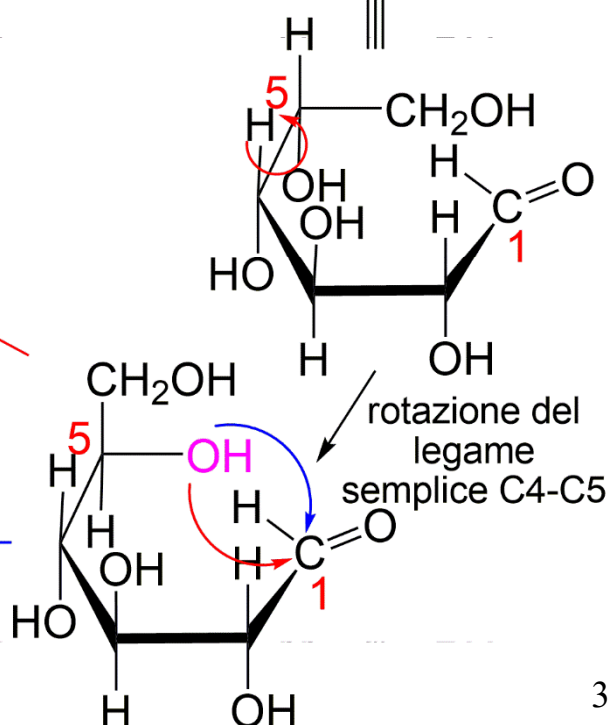
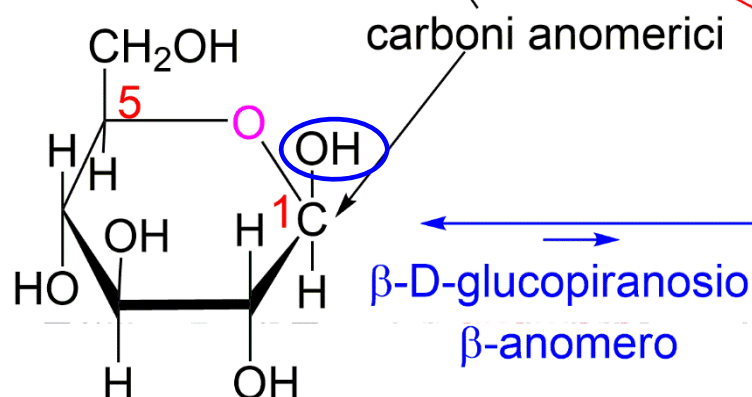
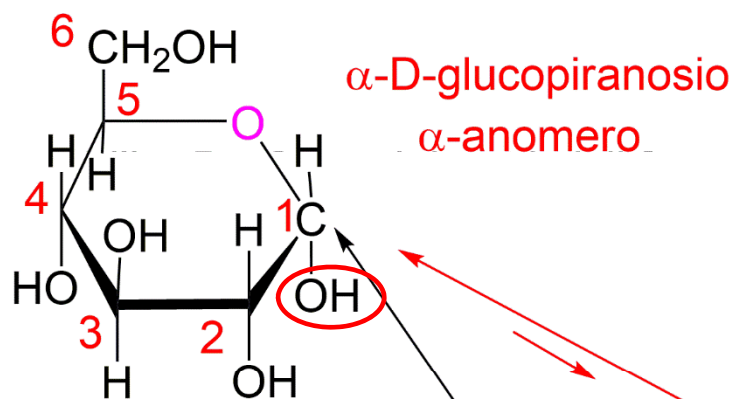
Le aldeidi o i chetoni reagiscono con gli alcoli a dare rispettivamente emiacetali o emichetali.



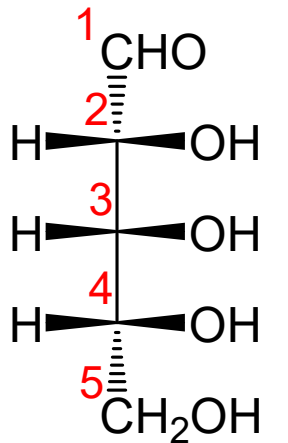
I carboidrati chiudono intramolecolarmente un emiacetale o emichetale formando cicli stabili a 5 o 6 termini detti cicli furanici o piranici, rispettivamente.



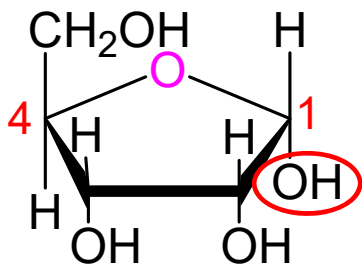
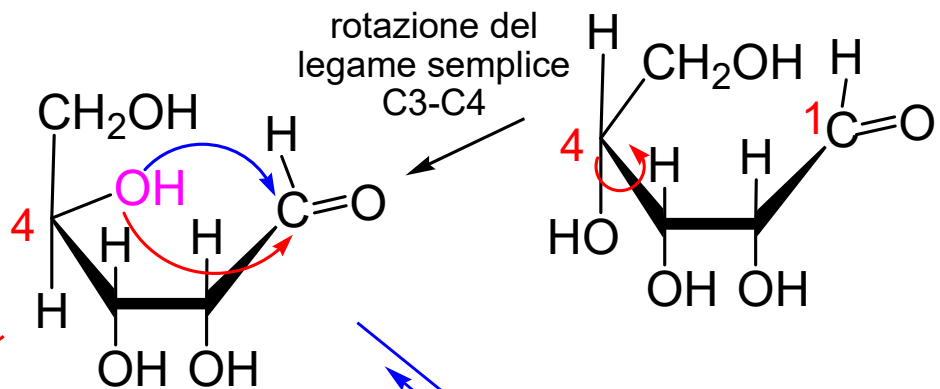
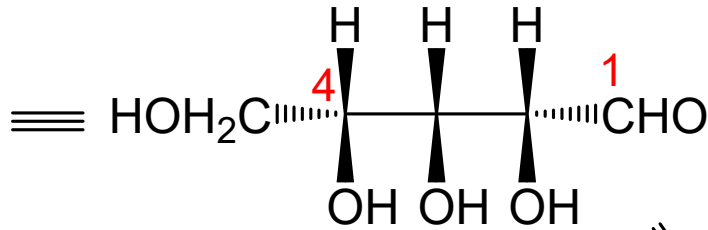
Formule di Haworth



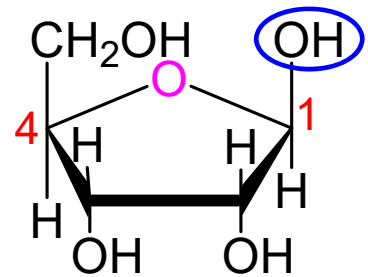
Forme Furaniche



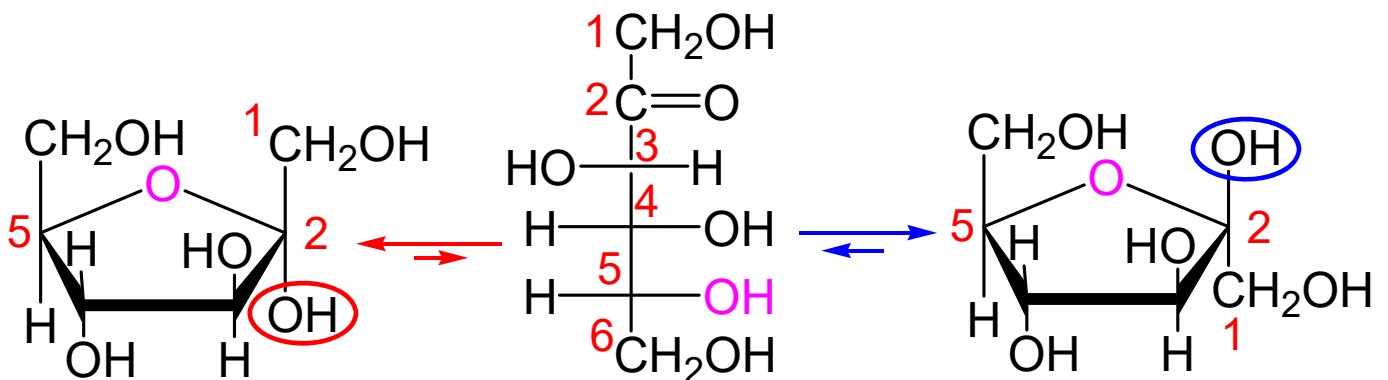
D-ribosio
(aldopentoso)



α -D-ribofuranosio



β -D-ribofuranosio

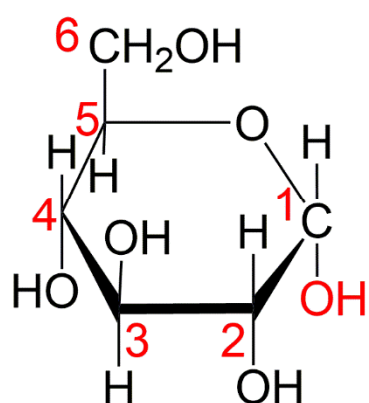


α -D-fruttofuranosio

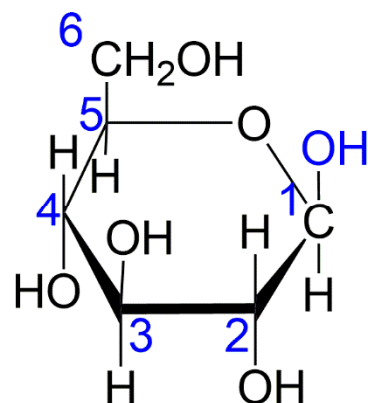
D-fruttosio
(chetoesoso)

β -D-fruttofuranosio

Gli **anomeri** sono tra loro **diastereoisomeri**, ed in particolare **epimeri** perchè differiscono solo per la configurazione al C-1. Infatti, gli altri stereocentri hanno uguali configurazioni. Quindi gli anomeri non sono immagini speculari l'uno dell'altro

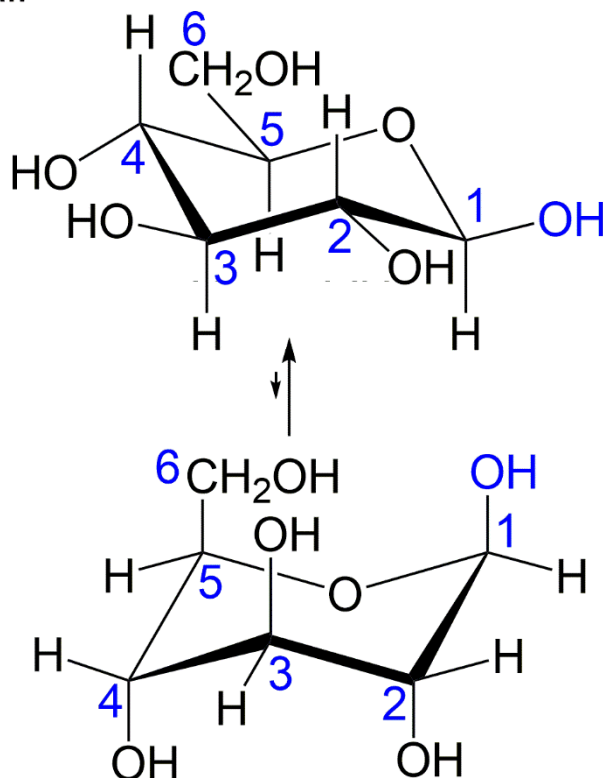
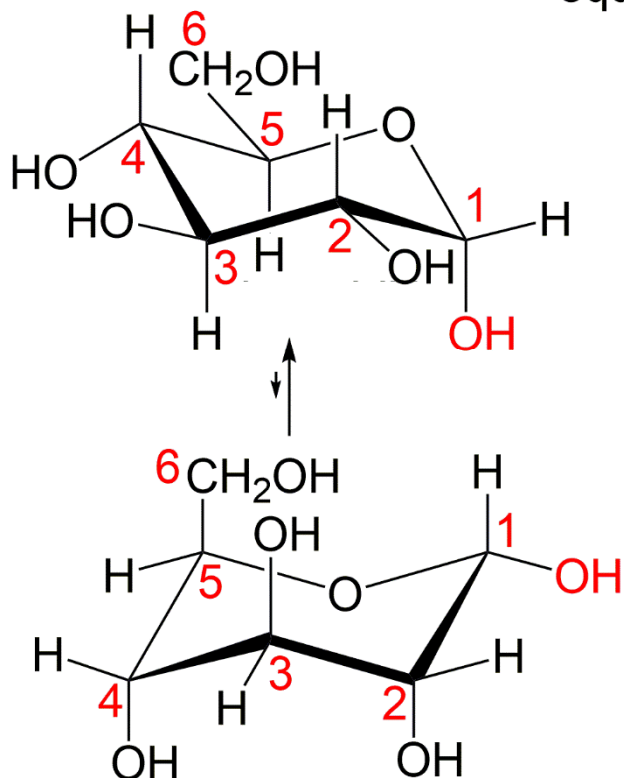


α -D-glucopiranosio
 $[\alpha]_D = +112$



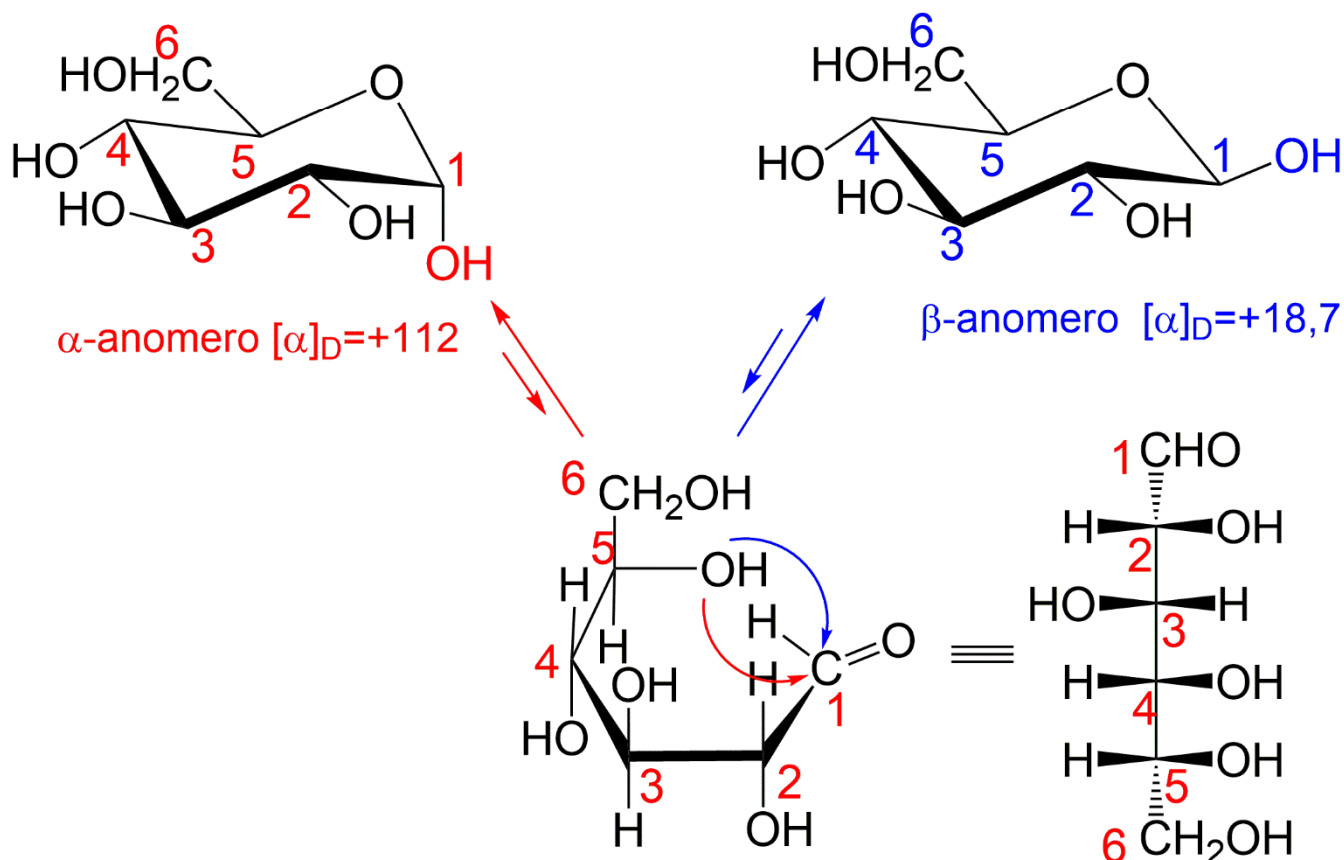
β -D-glucopiranosio
 $[\alpha]_D = +18,7$

Le forme piraniche non sono planari ma in **conformazione a sedia**: quella che predomina all'equilibrio ha i sostituenti più ingombranti equatoriali

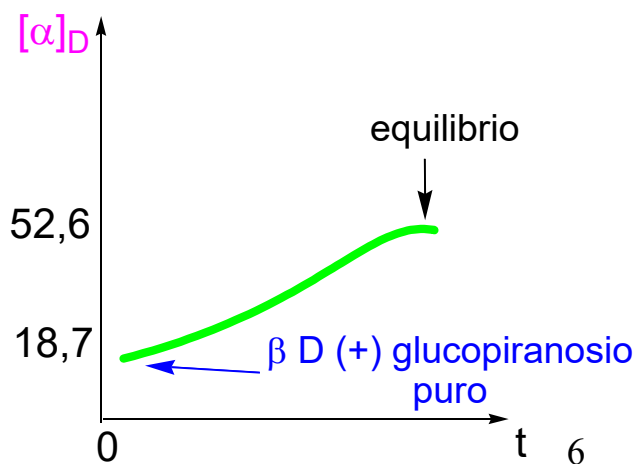
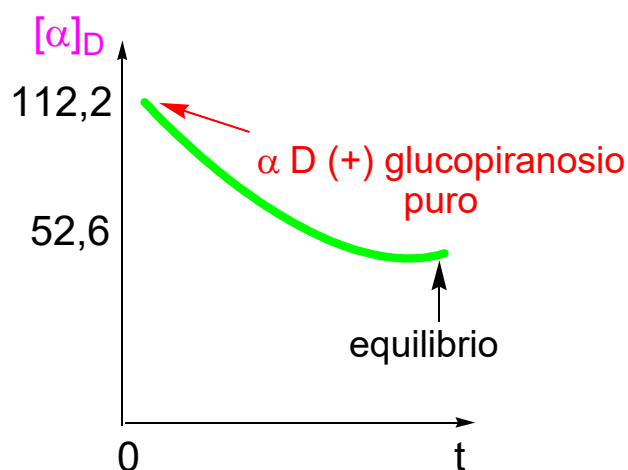


Mutarotazione

La **mutarotazione** è la spontanea variazione dell' $[\alpha]_D$ di un anomero puro quando è messo in soluzione. Essa è dovuta al raggiungimento dell'equilibrio tra i due anomeri, attraverso il passaggio per la forma aperta

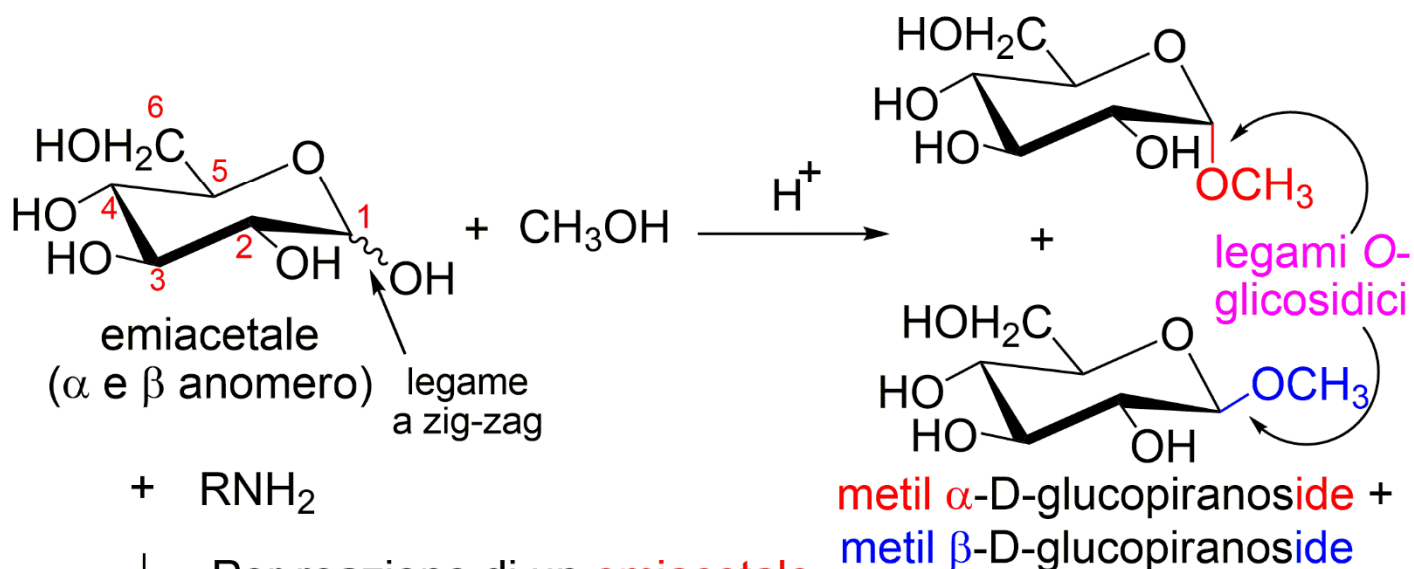


All'equilibrio: forma β = 64% e forma α = 36%



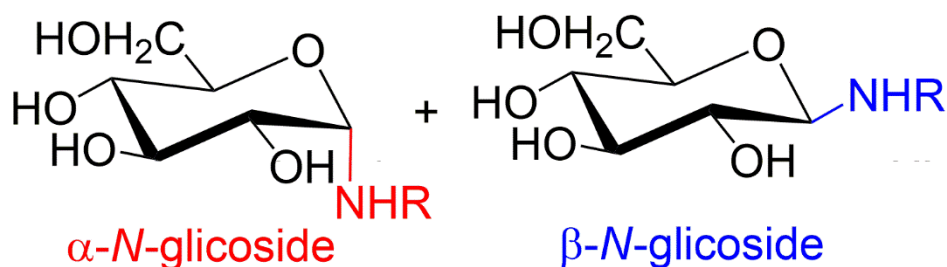
Formazione di glicosidi (O-glicosidi e N-glicosidi)

Da un punto di vista chimico, la forma ciclica dei carboidrati corrisponde ad un **emiacetale** (o **emichetale**), per cui reagendo con una molecola di alcol in ambiente acido dà un **acetale** (o un **chetale**), denominato nel caso dei carboidrati **O-glicoside**

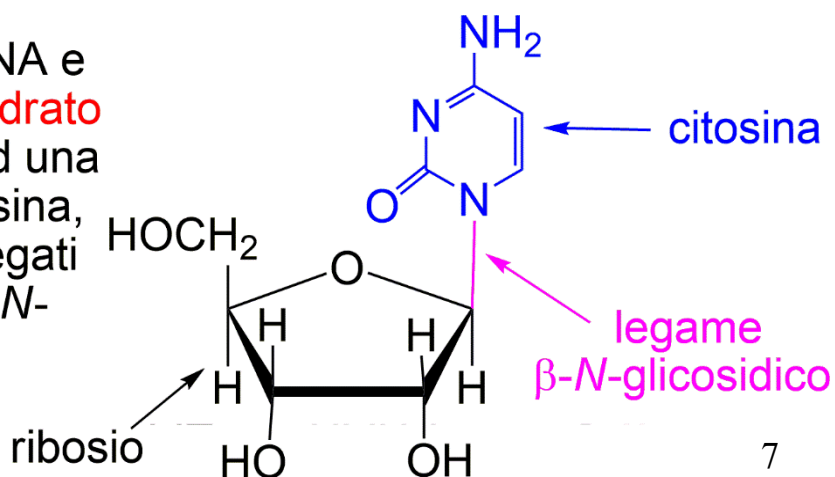


+ RNH_2

Per reazione di un **emiacetale** (o **emichetale**) con un'ammina si forma un **amminale**, denominato nel caso dei carboidrati **N-glicoside**



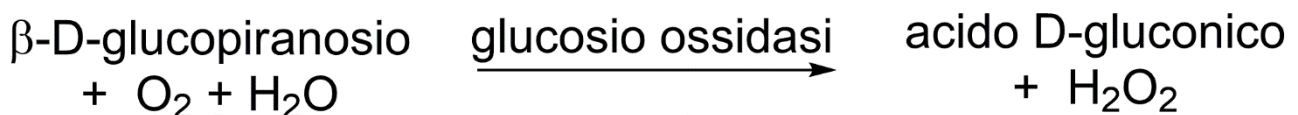
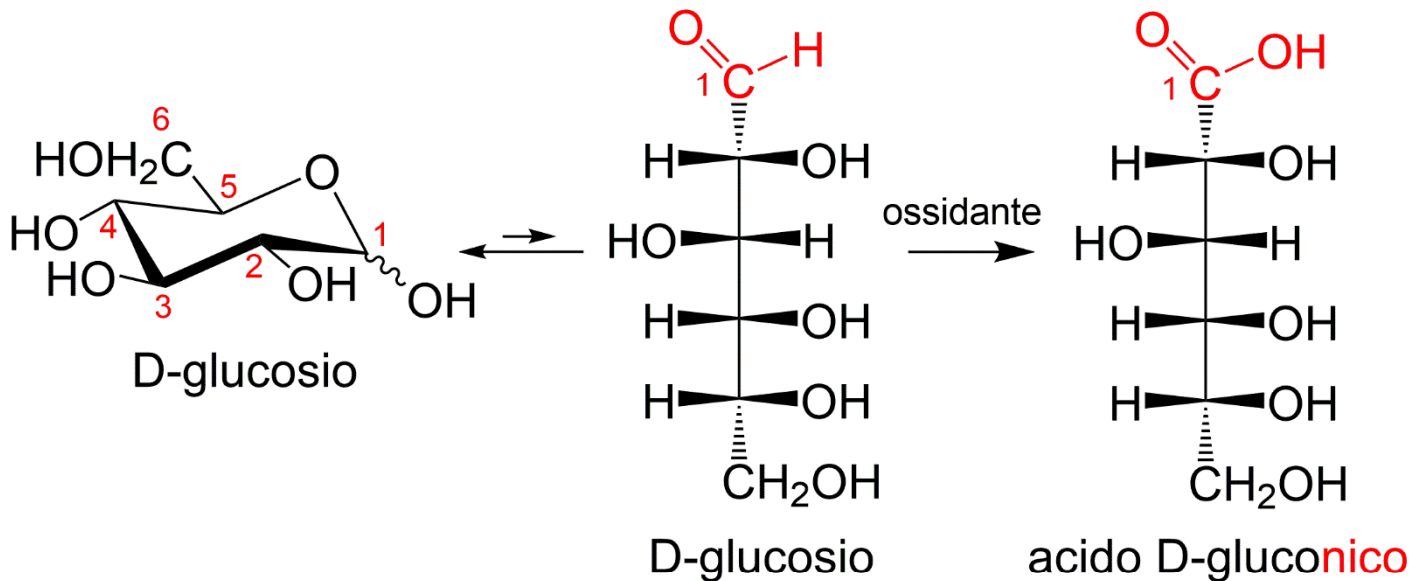
I nucleotidi (costituenti di RNA e DNA) posseggono un **carboidrato** (ribosio o 2-deossiribosio) ed una **base azotata** (adenina, citosina, guanina, timina o uracile) legati insieme con un legame β-N-glicosidico



Zuccheri riducenti

Gli **zuccheri riducenti** sono i carboidrati in equilibrio con la forma aperta aldeidica, che è responsabile dell'attività riducente perchè si ossida facilmente ad acido carbossilico.

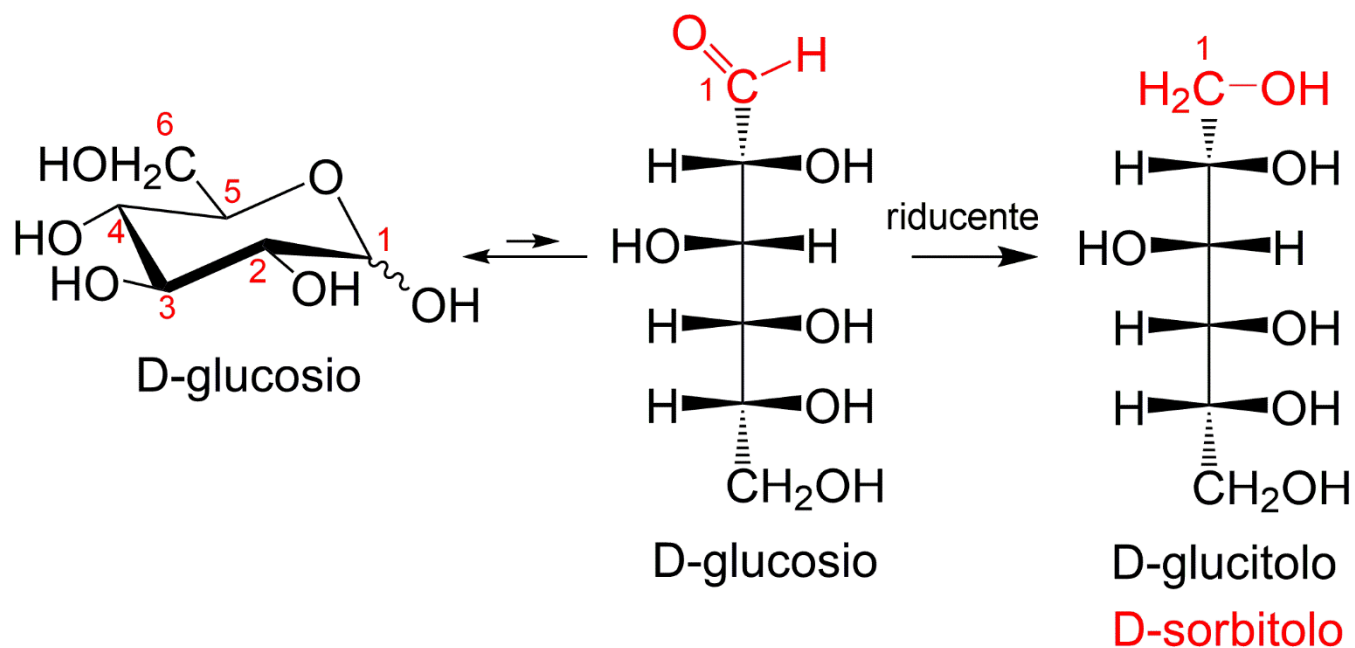
Gli zuccheri riducenti sono anche quelli che danno mutarotazione.



I **glicosidi non sono riducenti**, nè danno mutarotazione perchè, essendo acetali invece che emiacetali, non sono in equilibrio con la forma aperta aldeidica, a pH neutro

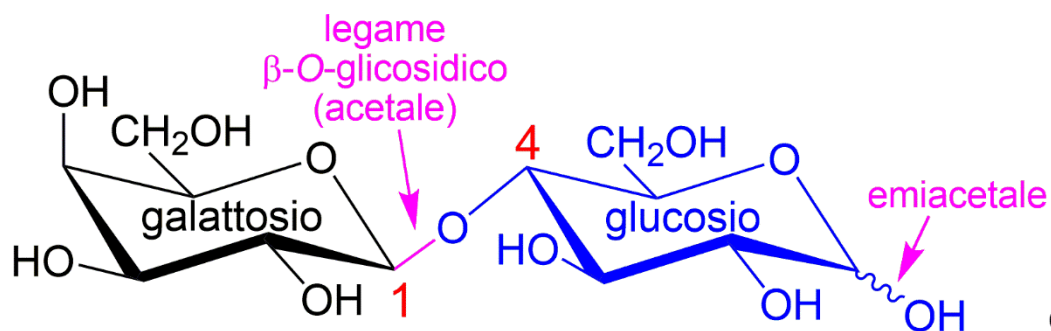
Alditoli

Poichè le aldeidi, oltre che ossidarsi, si possono anche ridurre ad alcool primari, gli zuccheri che sono in equilibrio con la forma aperta, possono essere ridotti ad alditoli



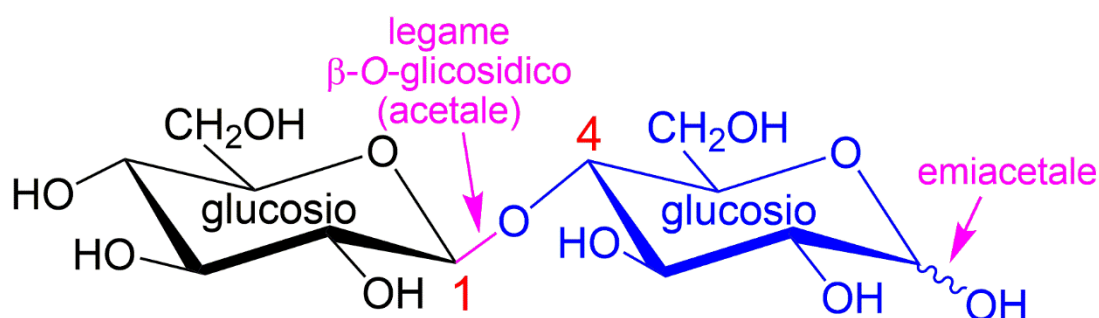
I **glicosidi non possono ridursi ad alditoli** perchè, essendo acetali invece che emiacetali, non sono in equilibrio con la forma aperta aldeidica, a pH neutro

Disaccaridi



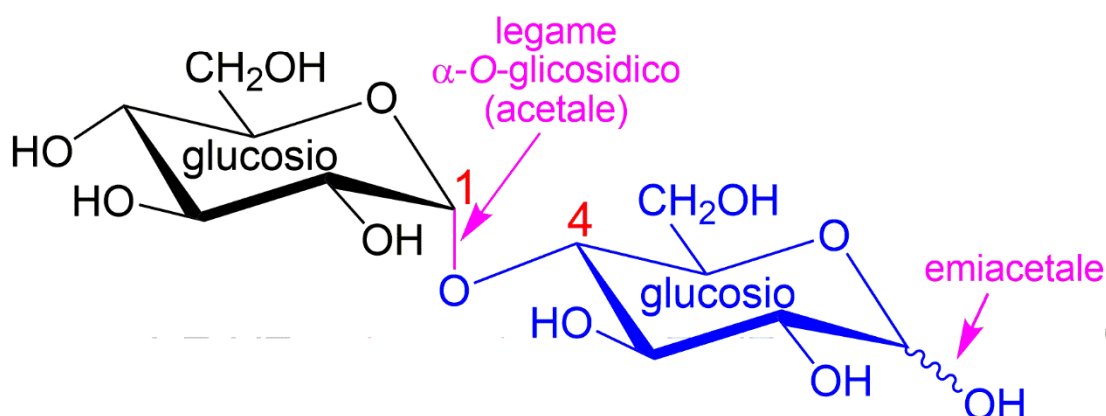
lattosio

riducente,
dà mutarotazione,
può dare alditoli



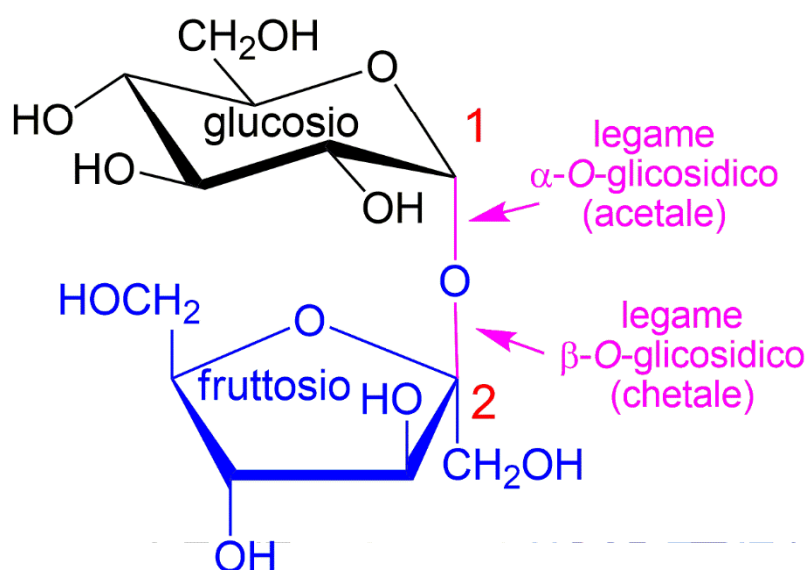
cellobiosio

riducente,
dà mutarotazione,
può dare alditoli



maltosio

riducente,
dà mutarotazione,
può dare alditoli



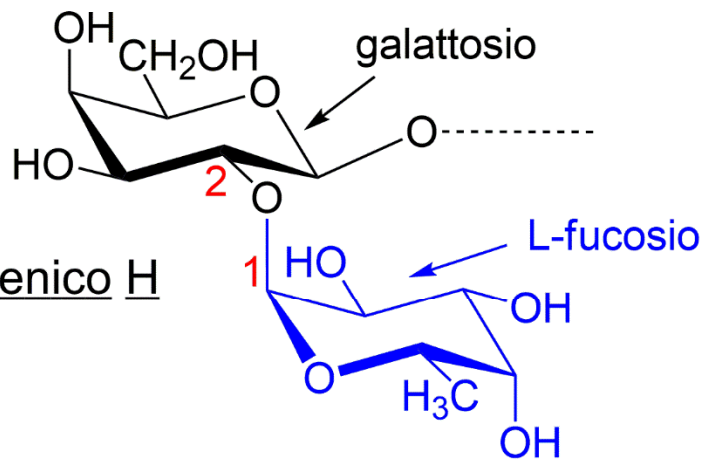
saccarosio

non riducente,
non dà mutarotazione,
non può dare alditoli

Gruppi Sanguigni

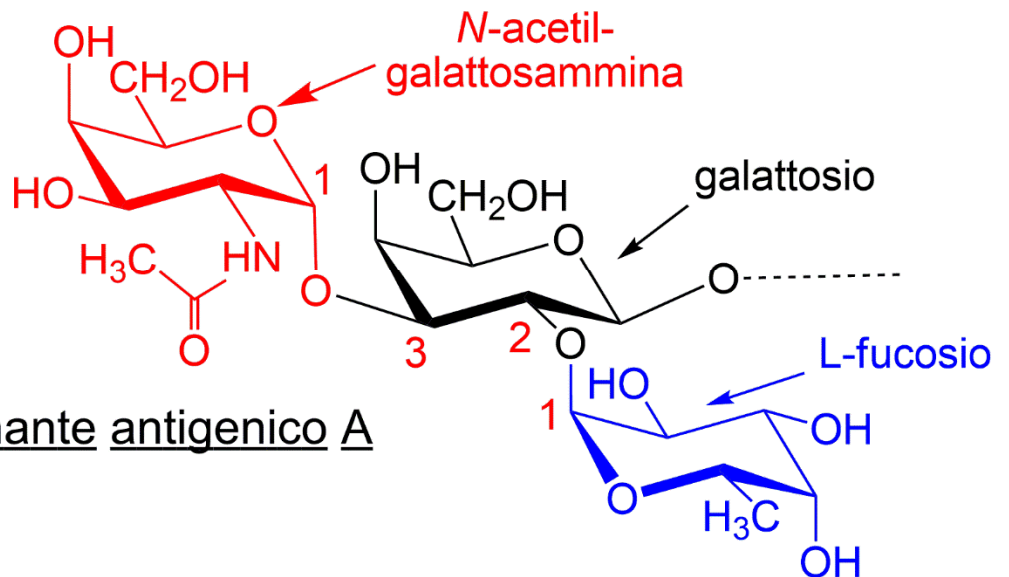
Gruppo sanguigno **O**

determinante antigenico H



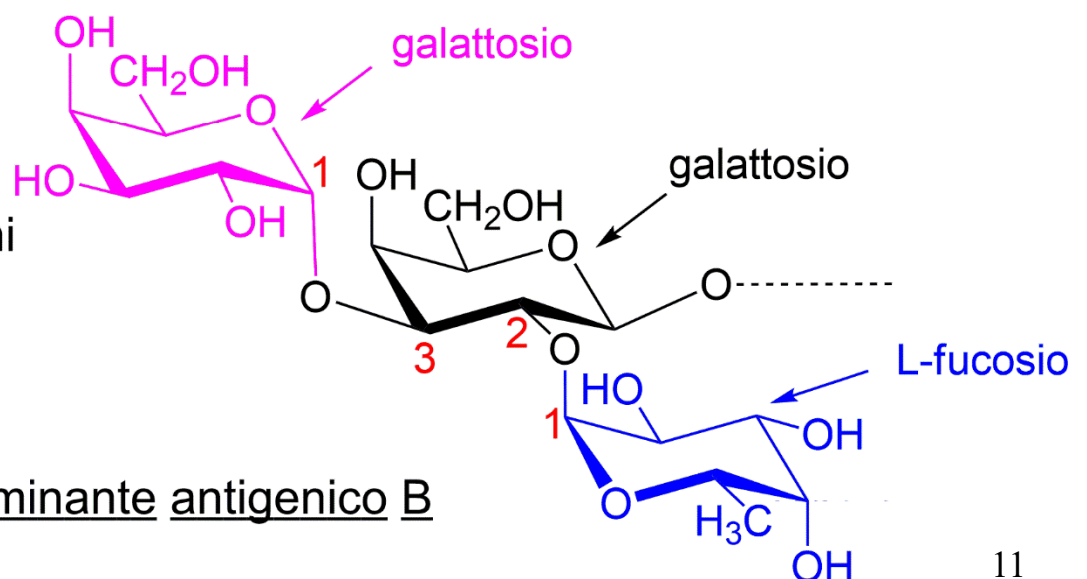
Gruppi sanguigni
A e AB

determinante antigenico A



Gruppi sanguigni
B e AB

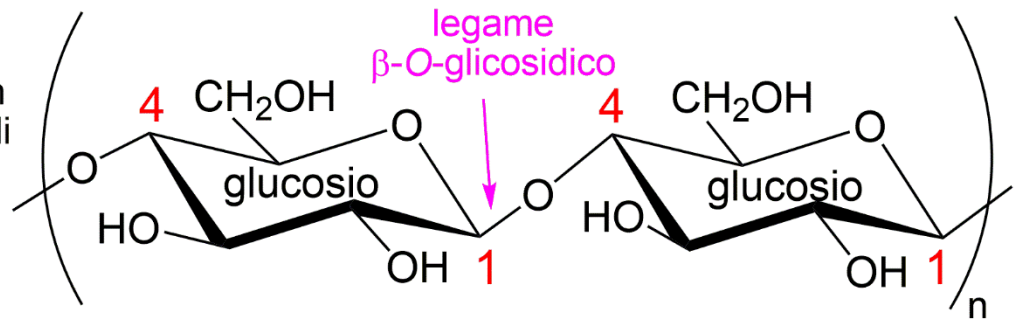
determinante antigenico B



Polisaccaridi

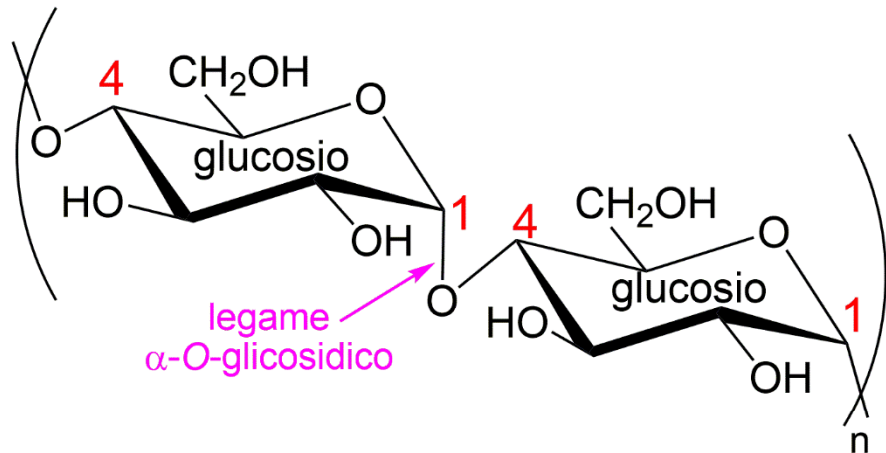
cellulosa

catena lineare con
fino a 3000 unità di
glucosio legate



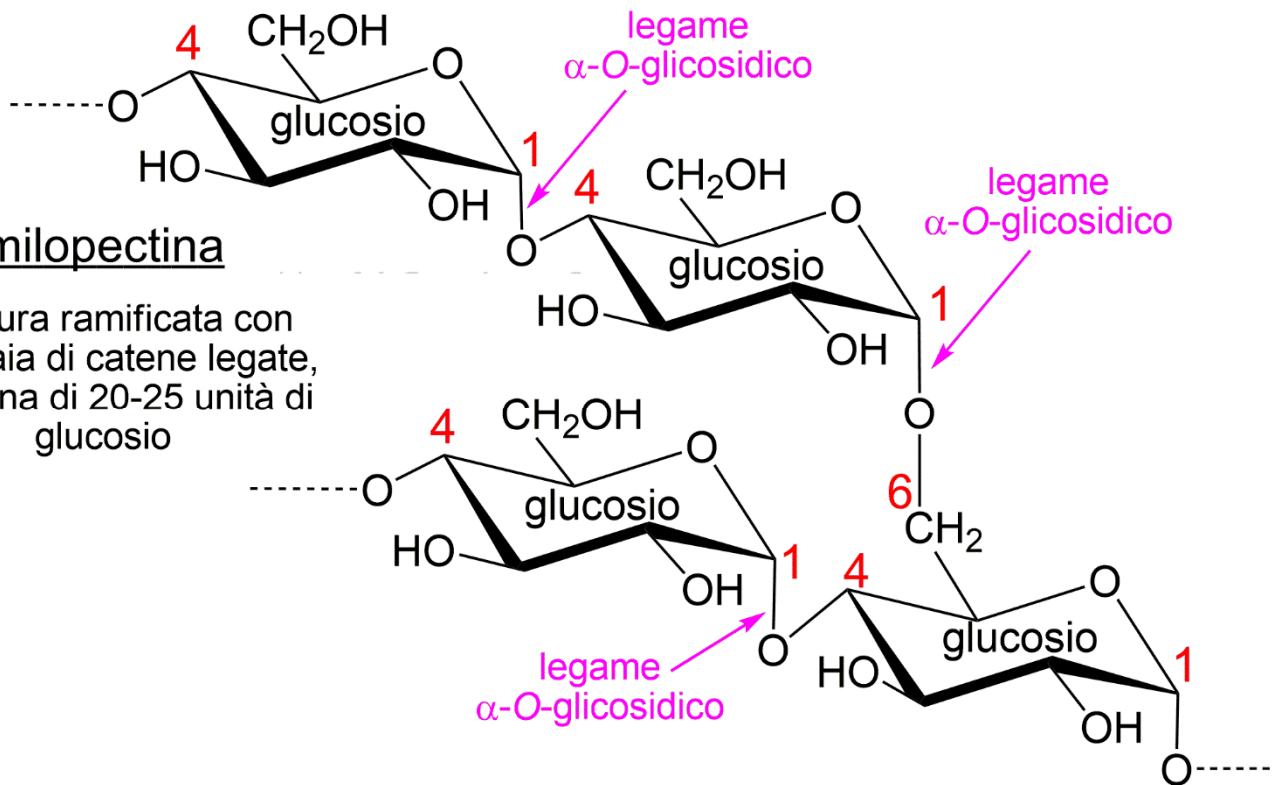
amilosio

catena lineare con
fino a 4000 unità di
glucosio legate



amilopectina

struttura ramificata con
centinaia di catene legate,
ciascuna di 20-25 unità di
glucosio



amido = amilosio (20-25%) + amilopectina (80-85%)