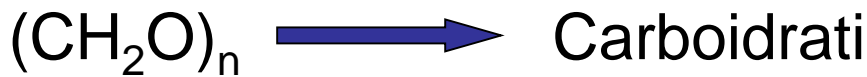


Carboidrati : classificazione

Formula empirica generale



Carboidrato, zucchero, saccaride sono usati come sinonimi

La presenza di zuccheri è associata al sapore dolce. Sono largamente presenti in alimenti.

Classificazione carboidrati:

Monosaccaridi	→	unità zuccherine singole
Di e Oligosaccaridi	→	da due fino a 10 unità zuccherine
Polisaccaridi	→	più di dieci anche molte migliaia

Monosaccaridi: classificazione

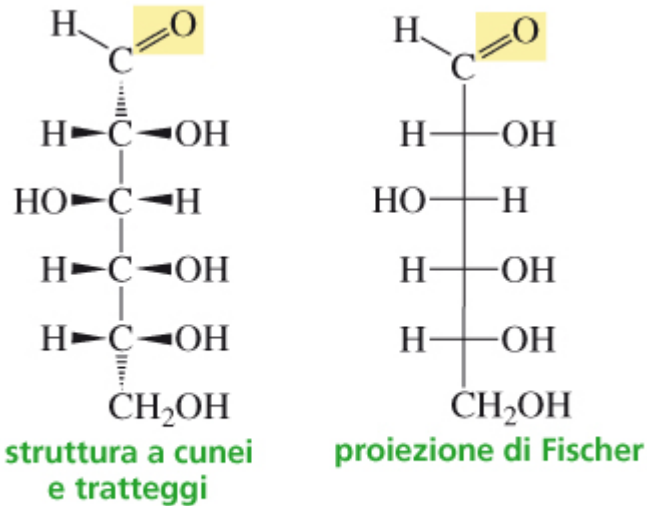
Un monosaccaride può essere una **poliidrossialdeide** (**aldoso**) o un **poliidrossichetone** (**chetoso**)

Possono essere classificati in base al numero di atomi di carbonio da cui sono costituiti

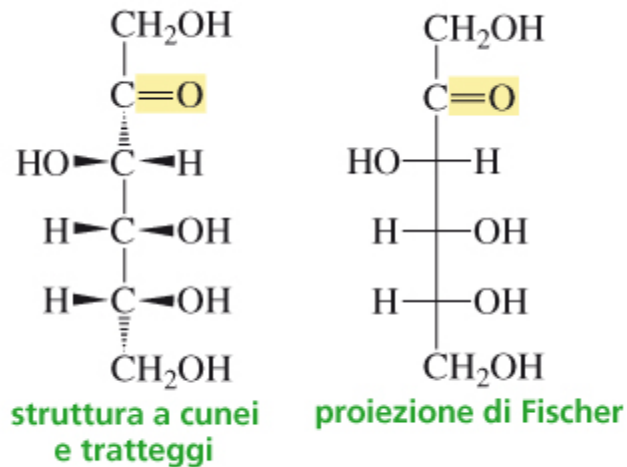
Numero di atomi di carbonio	Tipo di gruppo carbonilico	
	Aldeide	Chetone
3	Triosi	Triulosi
4	Tetrosi	Tetrulosi
5	Pentosi	Pentulosi
6	Esosi	Esulosi
7	Eptosi	Eptulosi
8	Ottosi	Ottulosi
9	Nonosi	Nonulosi

Monosaccaridi: rappresentazione

Possono essere usate strutture prospettiche (cunei e tratteggi) o le proiezioni di Fischer



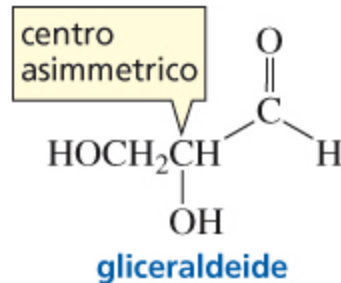
D-glucosio
poliidrossialdeide



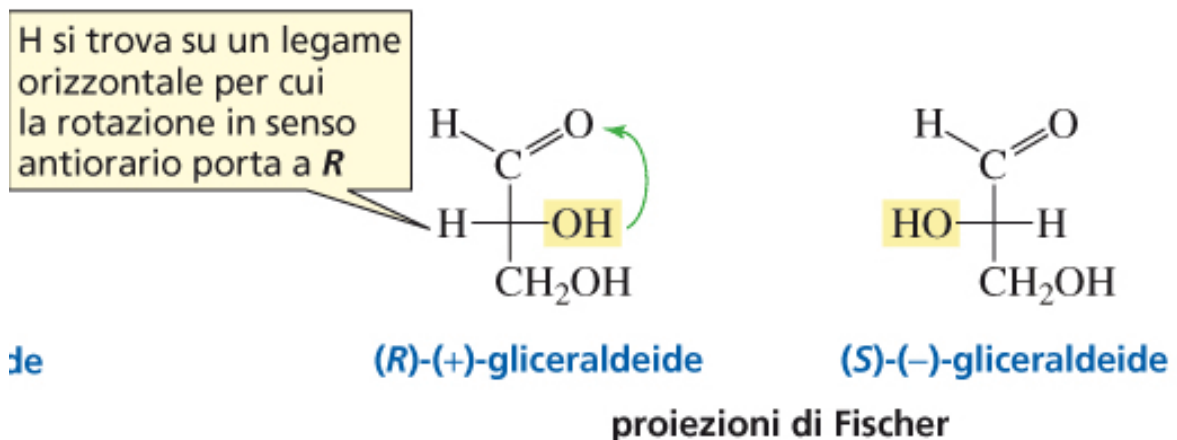
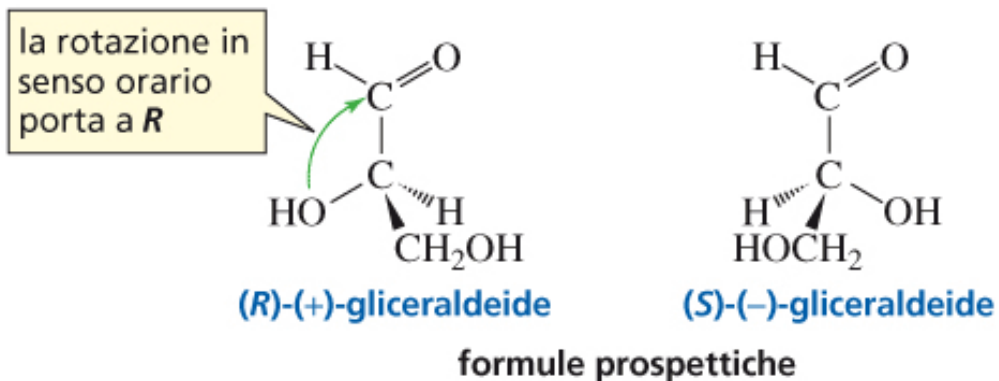
D-fruttosio
poliidrossichetone

Monosaccaridi: descrizione stereocentri e serie sterica D, L

Il più piccolo aldoso un aldotrioso è la gliceraldeide



Esiste come coppia di enantiomeri la cui configurazione può essere definita con i **descrittori R,S**

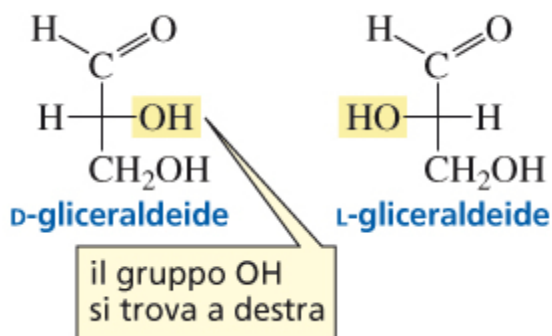


Monosaccaridi: descrizione stereocentri e serie sterica D, L

Le configurazioni dei carboidrati possono anche essere descritte con le notazioni **D, L** (introdotte da E. Fischer)

Nella proiezione di Fischer di un monosaccaride

- 1) Lo scheletro carbonioso si allinea sul braccio verticale (lontano dall'osservatore)
- 2) Il gruppo carbonile viene posto in alto (nel caso degli aldosi) o più in alto possibile (nel caso dei chetosi)
- 3) I gruppi OH vengono disposti sui bracci orizzontali (verso l'osservatore)



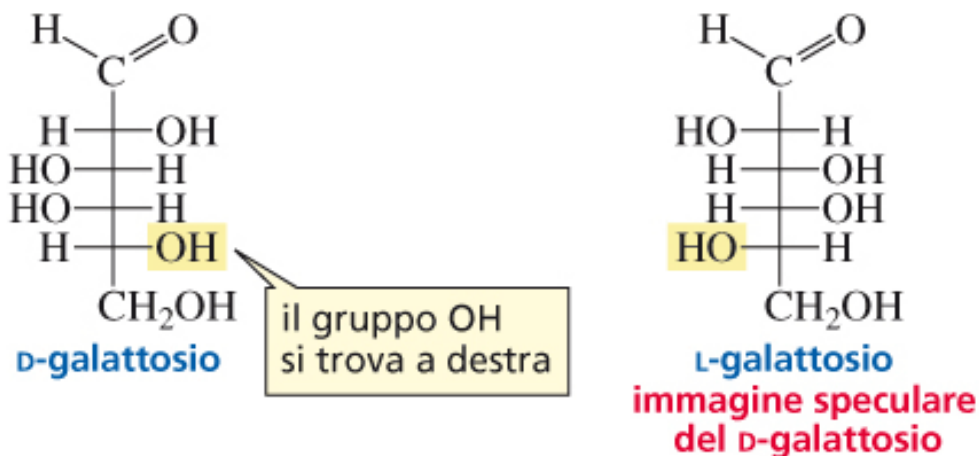
Applicando queste regole viene definita **D-gliceraldeide** quella che nella proiezione di Fischer ha l'OH a destra

Non vi è alcuna relazione tra gli indicatori R,S e D, L e il segno della rotazione ottica

Monosaccaridi: descrizione stereocentri e serie sterica D, L

Per gli **aldosi superiori** se il gruppo OH legato al carbonio asimmetrico più in basso è sulla destra si dice che lo zucchero appartiene alla serie sterica D

La maggior parte degli zuccheri in natura appartiene alla serie sterica D

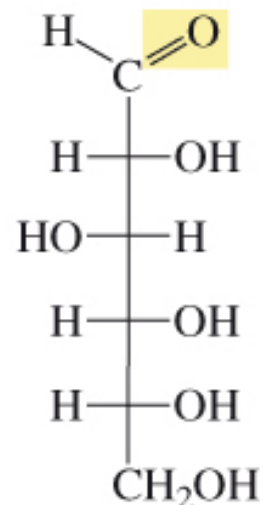


L'immagine speculare di uno zucchero della serie D è uno zucchero della serie L

Un monosaccaride è definito univocamente dal nome comune e dalla notazione D, L

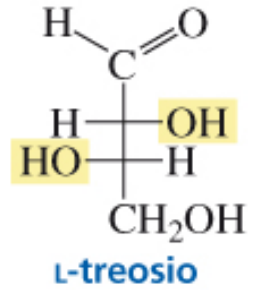
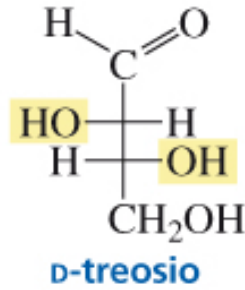
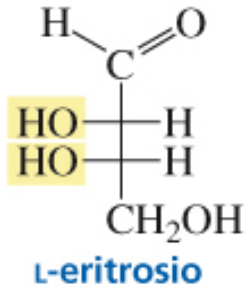
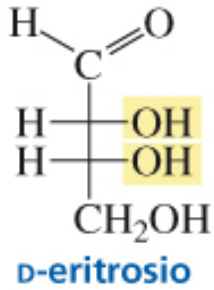
D-glucosio

Dove *glucosio* indica la configurazione relativa degli stereocentri, 2,4,5 uguale e 3 opposta e D definisce la configurazione assoluta dello stereocentro in 5 e quindi anche degli altri stereocentri



La serie degli aldosi

Gli **aldotetrosi** hanno due carboni asimmetrici e esistono quindi come **4 stereoisomeri** (2 coppie di enantiomeri)



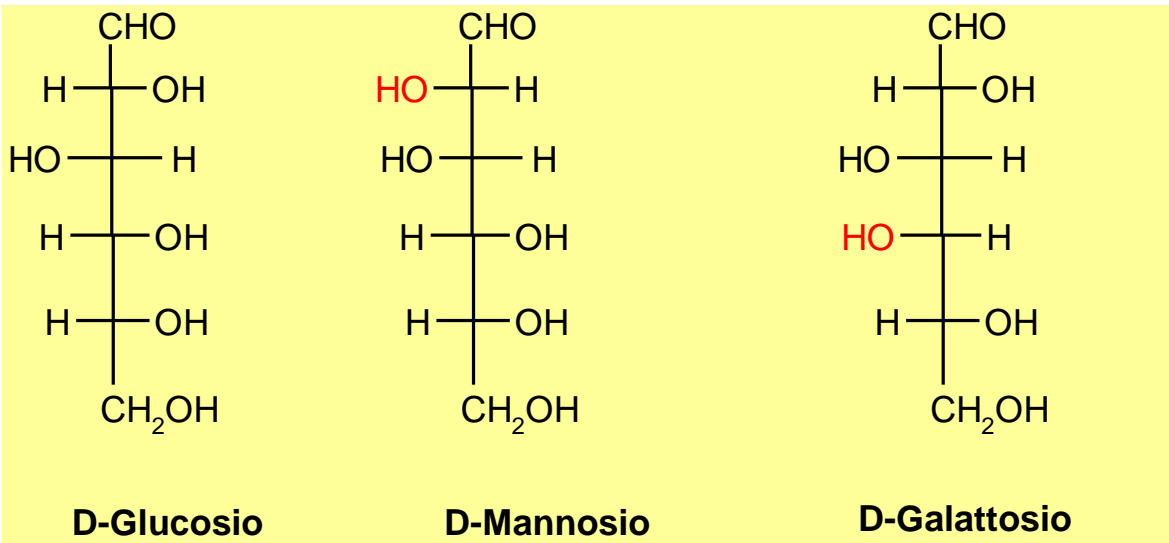
Gli **aldopentosi** hanno tre carboni asimmetrici e esistono quindi come **8 stereoisomeri** (4 coppie di enantiomeri)

Gli **aldoesosi** hanno quattro carboni asimmetrici e esistono quindi come **16 stereoisomeri** (8 coppie di enantiomeri)

Epimeri

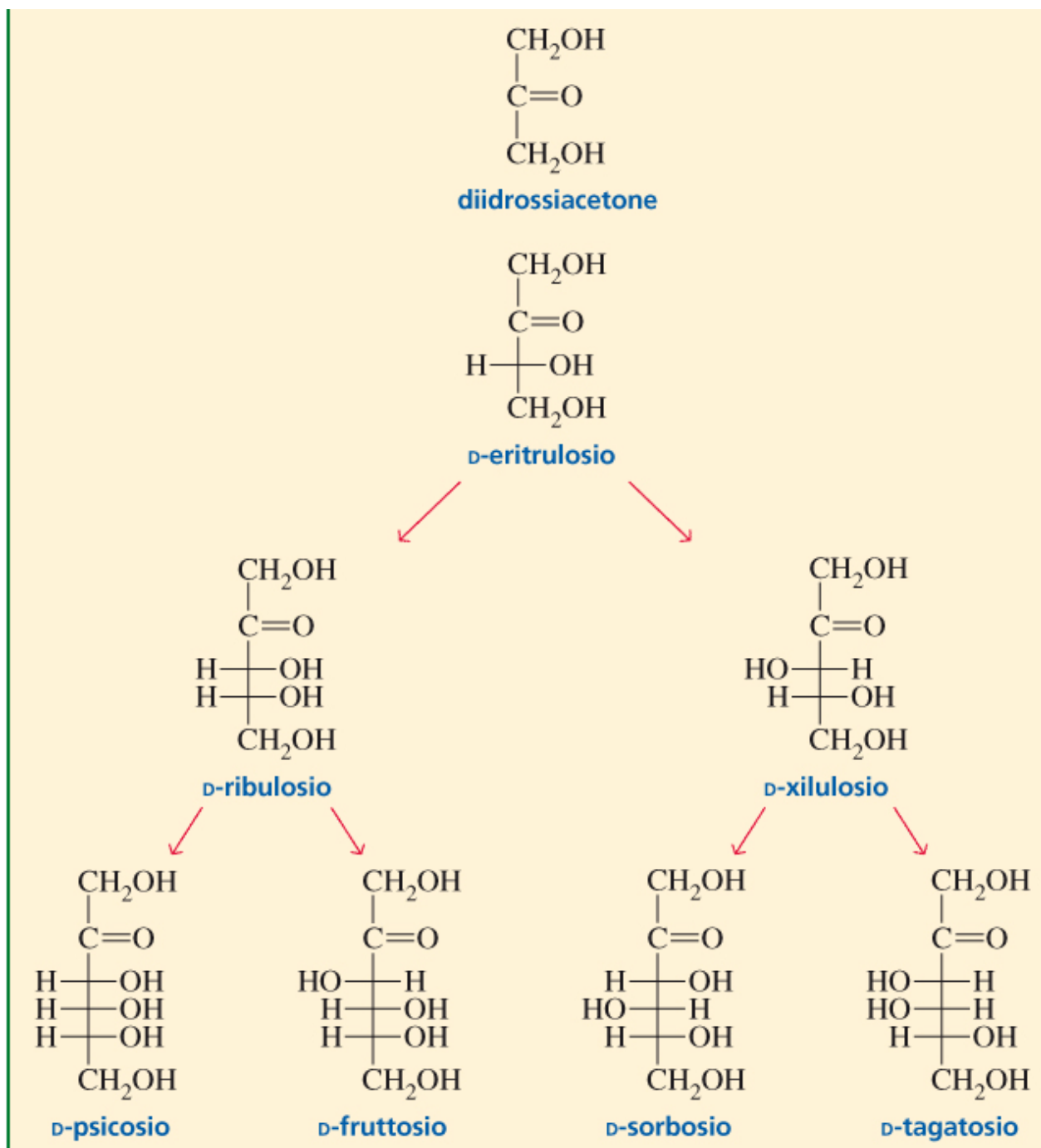
I diastereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro asimmetrico sono detti **epimeri**

I più comuni aldoses presenti nei sistemi biologici sono il mannosio ed il galattosio epimeri del glucosio al C-2 ed al C-4



La configurazione dei chetosi

I chetosi presenti in natura hanno il gruppo chetonico in posizione 2. Presentano un atomo di carbonio asimmetrico in meno rispetto agli aldosi con egual numero di carboni

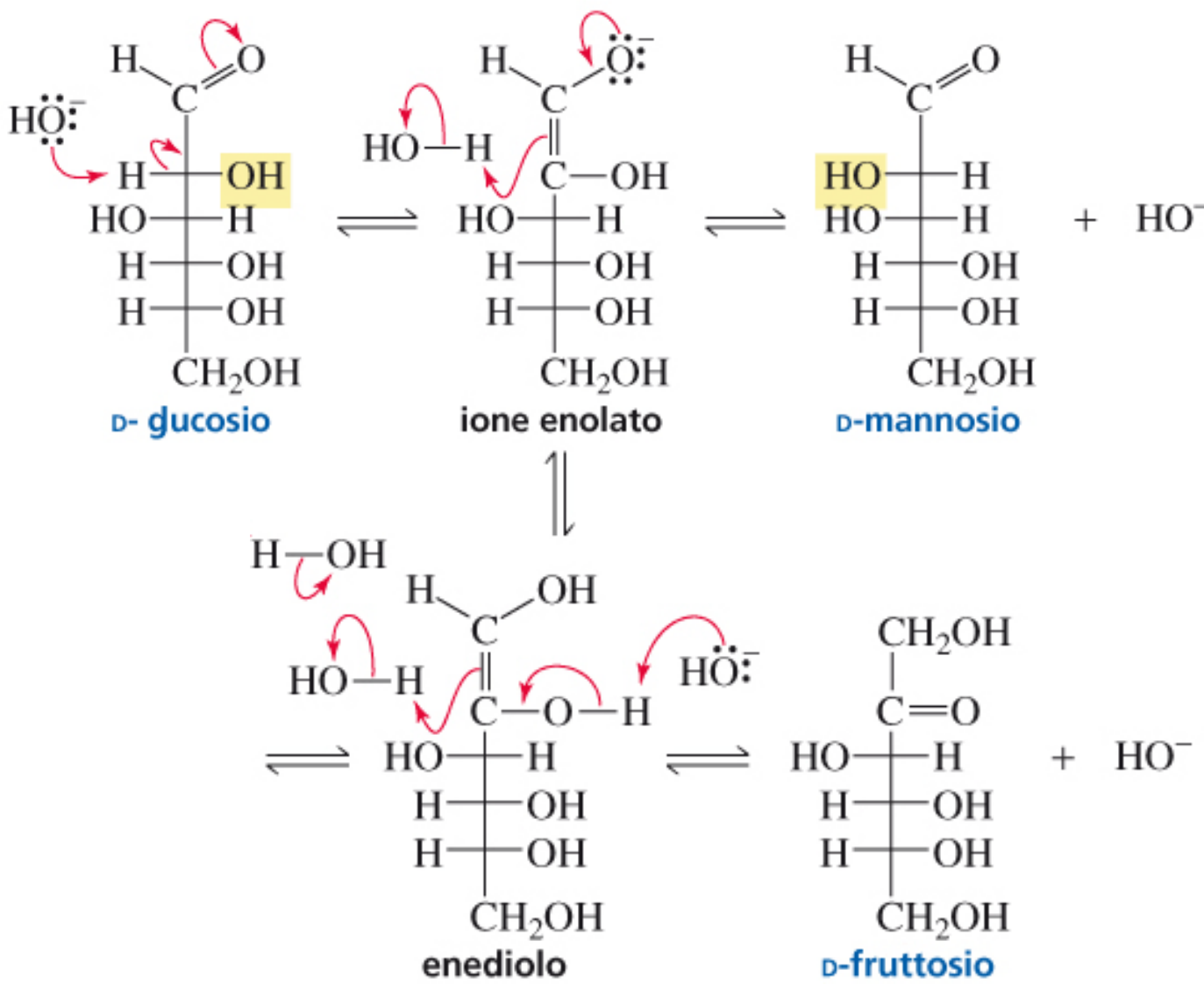


Epimerizzazione e riarrangiamento dei monosaccaridi in ambiente basico

In ambiente basico i monosaccaridi sono trasformati in una miscela complessa di aldosi e chetosi, pertanto queste condizioni non possono essere usate in trasformazioni sintetiche

Per es nel caso del D-glucosio...

Si osserva sia l'epimerizzazione a dare mannosio

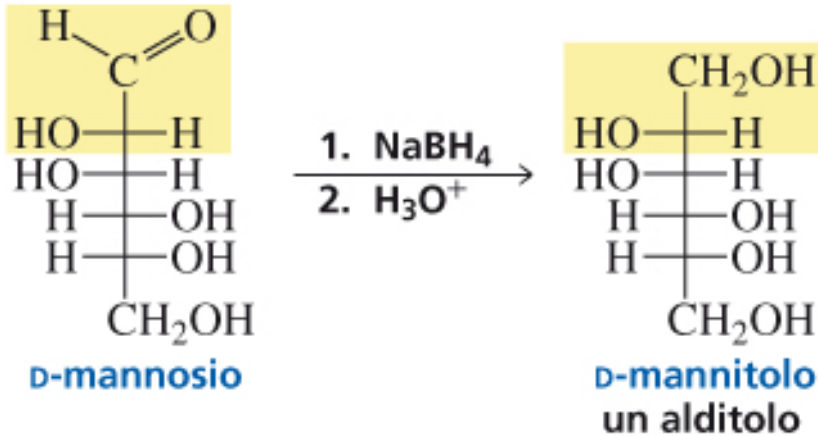


che la formazione dell'enediolo che può tautomerizzare a fruttosio

Reazioni dei monosaccaridi: riduzione

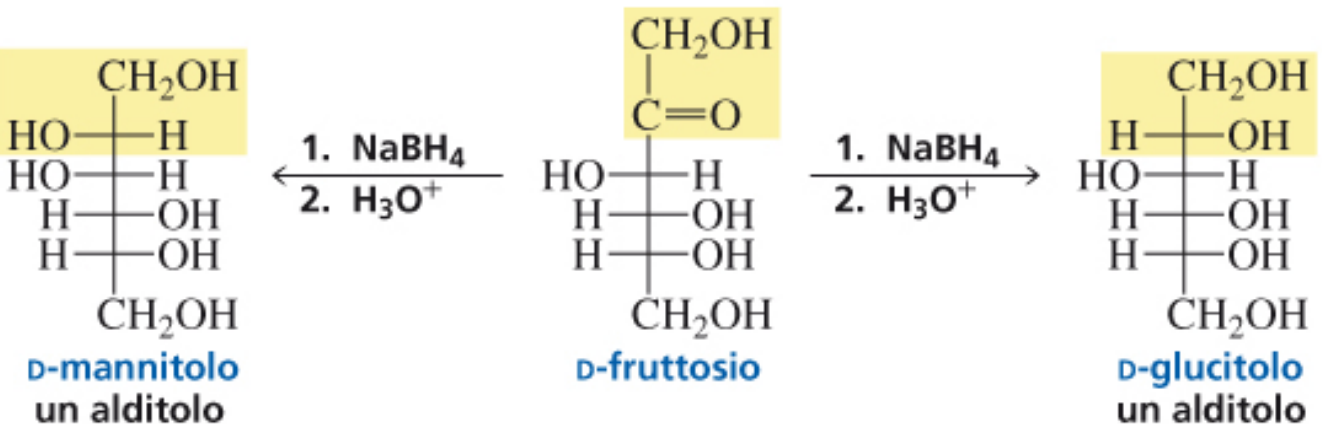
Il gruppo carbonilico di aldosi e chetosi può essere ridotto da NaBH_4

La riduzione di un aldoso forma un **alditolo**. Alcuni alditoli sono presenti in fonti naturali.



Il mannitolo si trova nei funghi, cipolle, olive

La riduzione di un chetoso forma **due alditoli** poichè la reazione crea nel prodotto un nuovo centro asimmetrico. Per es dal D-fruttosio si ottengono il D-mannitolo e il D-glucitolo detto comunemente sorbitolo che presenta un potere dolcificante di circa 60% di quello del saccarosio.



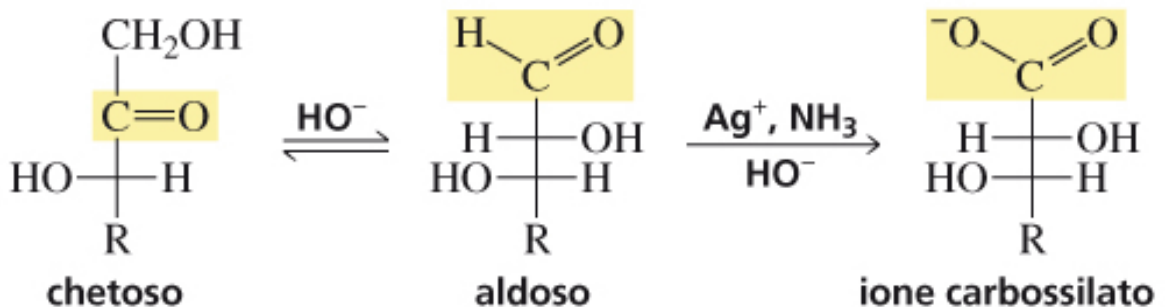
Il sorbitolo si rinviene nelle pere, ciliegie frutti di bosco

Reazioni dei monosaccaridi: ossidazione

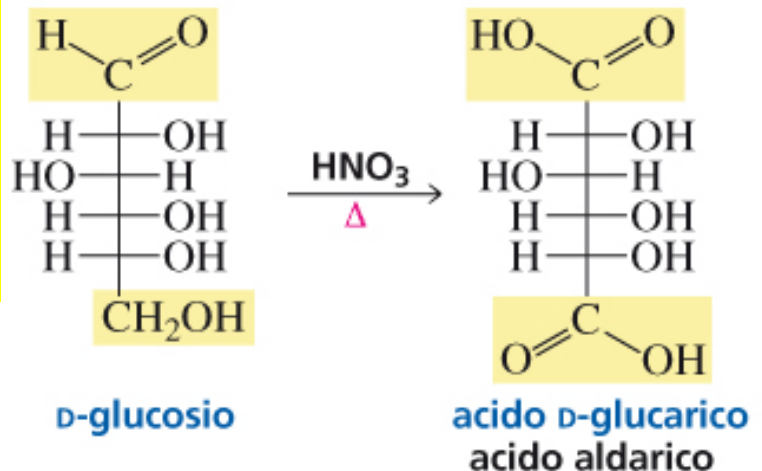
Per trattamento con Br_2 gli aldosi danno gli acidi aldonici. I chetosi non subiscono ossidazione



Per trattamento con il **reattivo di Tollens** (Ag^+ , NH_3 , OH^-) sono ossidati sia aldosi che chetosi che, nelle condizioni alcaline della reazione, si equilibrano attraverso un riarrangiamento enediolico



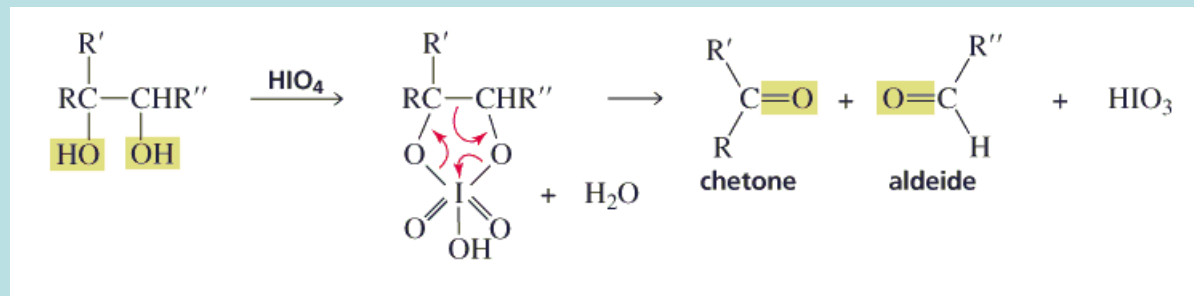
Con HNO_3 si ossida sia la funzione aldeidica che la funzione alcolica primaria, ma non quella secondaria



Reazioni dei monosaccaridi: ossidazione

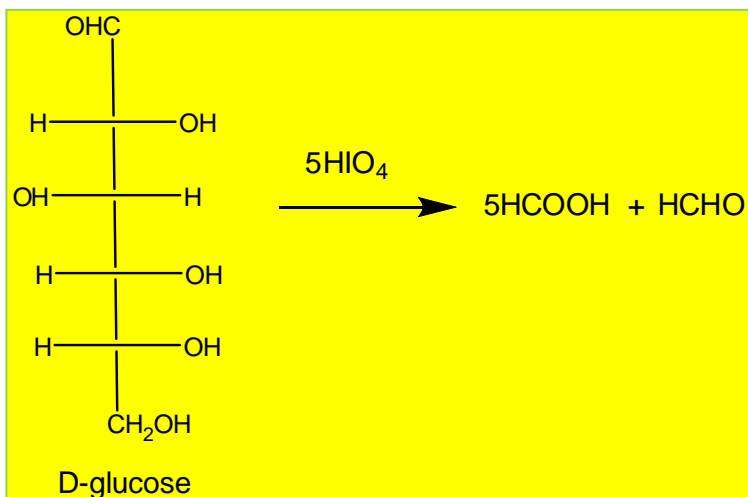
Per trattamento con acido periodico i monosaccaridi subiscono scissione ossidativa

E' un esempio di **scissione ossidativa di dioli vicinali**



La reazione procede attraverso un estere periodico ciclico

Nel caso dei monosaccaridi la presenza di diverse coppie di dioli vicinali porta alla formazione di miscele complesse di prodotti. L'ossidazione con sufficienti quantità di acido periodico porta a frammenti C-1. **Dal glucosio con 5 eqs di HIO4 si ottengono 5 eq di acido formico ed un eq di formaldeide.**



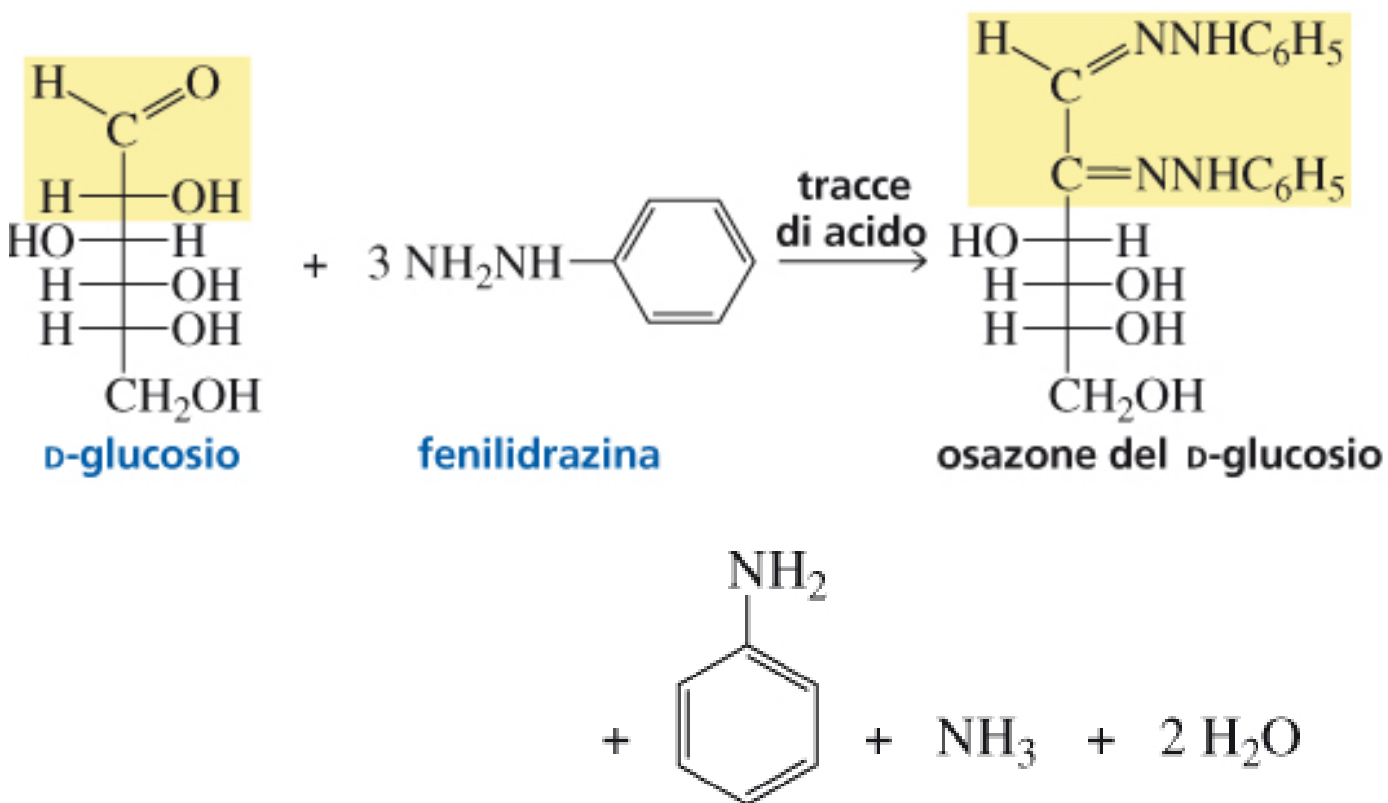
Dal fruttosio si ottengono 3 eq di acido formico, due equivalenti di formaldeide ed un equivalente di anidride carbonica

La reazione con acido periodico è stata utilizzata in passato per l'analisi costituzionale di zuccheri.

Reazioni dei monosaccaridi: formazione di osazoni

Per reazione con fenilidrazina aldosi e chetosi formano gli osazoni, solidi cristallini gialli insolubili in acqua.

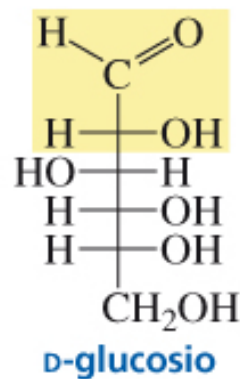
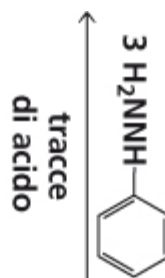
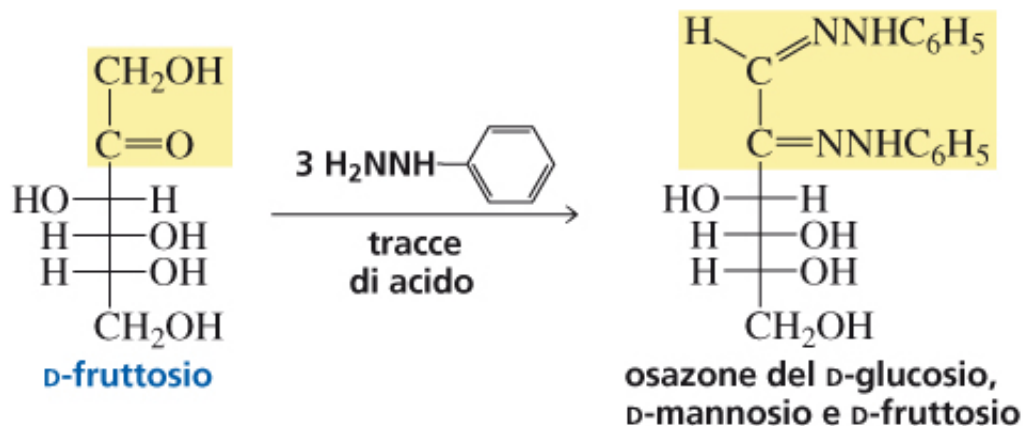
In passato la formazione di osazoni veniva usata per isolare e purificare i monosaccaridi



Da notare **la stechiometria della reazione** : un equivalente ossida la funzione OH al C-2 a gruppo carbonilico con riduzione ad anilina, mentre gli altri due equivalenti formano immine con i gruppi carbonilici.

Reazioni dei monosaccaridi: formazione di osazoni

I carboni C-1 e C-2 dei chetosi reagiscono con la fenilidrazina.

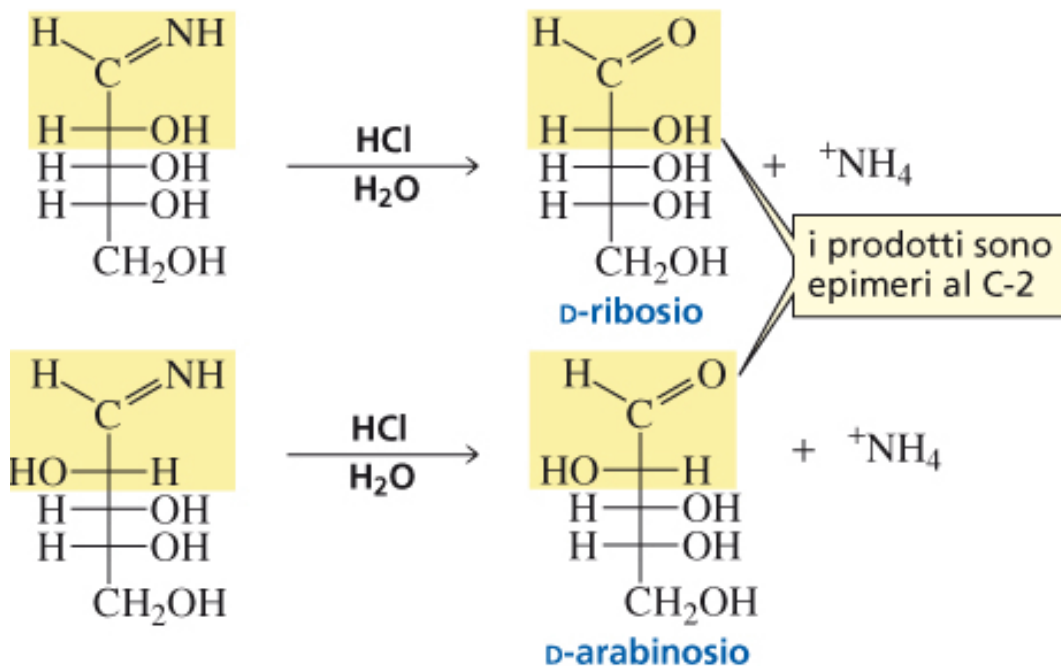
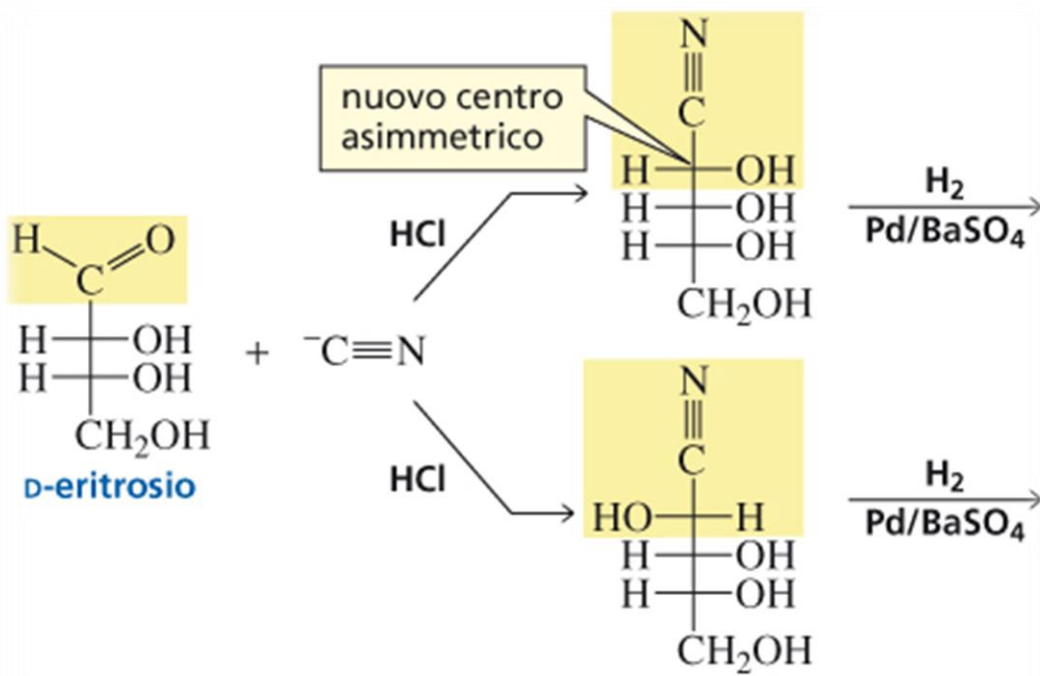


Il D-fruttosio, il D-glucosio ed il D-mannosio formano lo stesso osazone

Trasformazioni dei monosaccaridi: allungamento di catena

La catena di un aldoso può essere allungata di un atomo mediante la sequenza di **reazioni di Kiliani –Fischer**

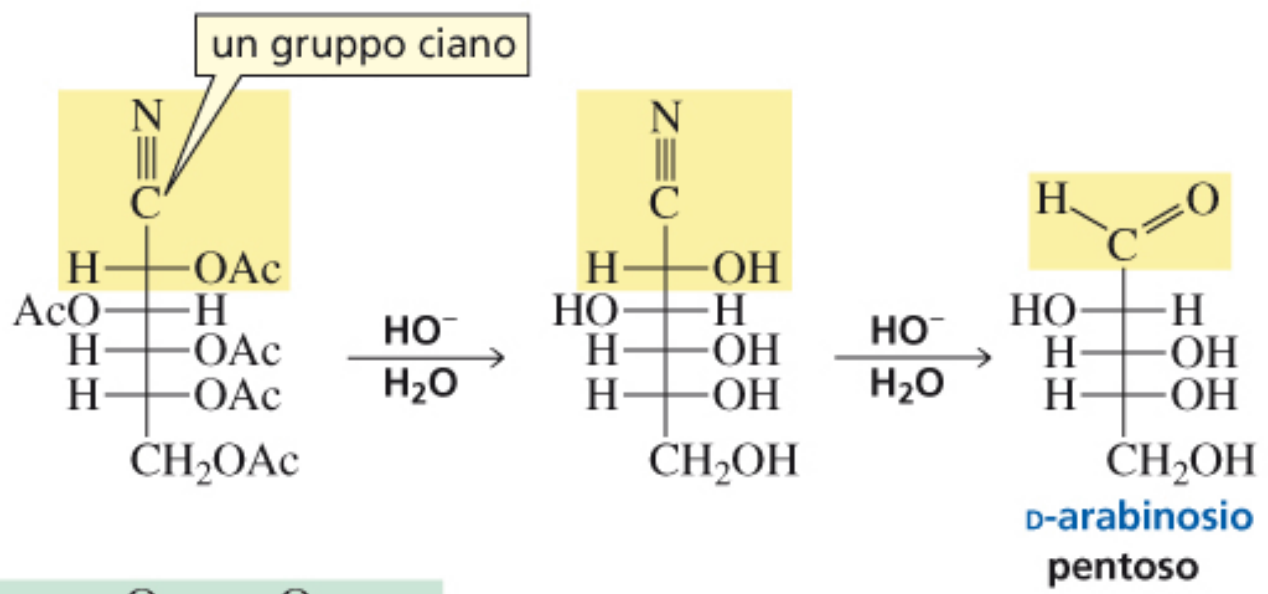
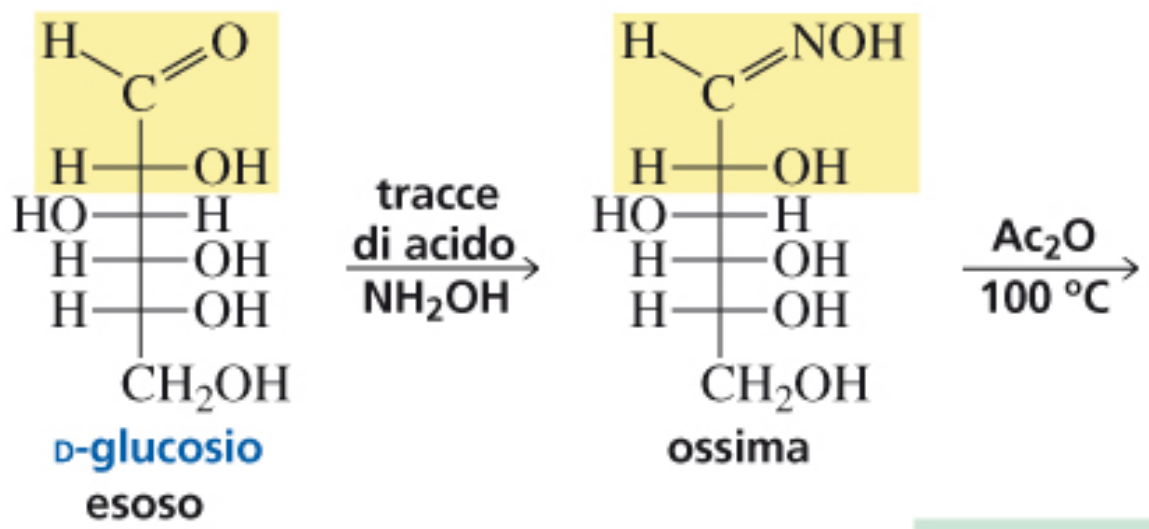
Es. da un tetroso si ottiene un pentoso



Trasformazioni dei monosaccaridi: accorciamento di catena

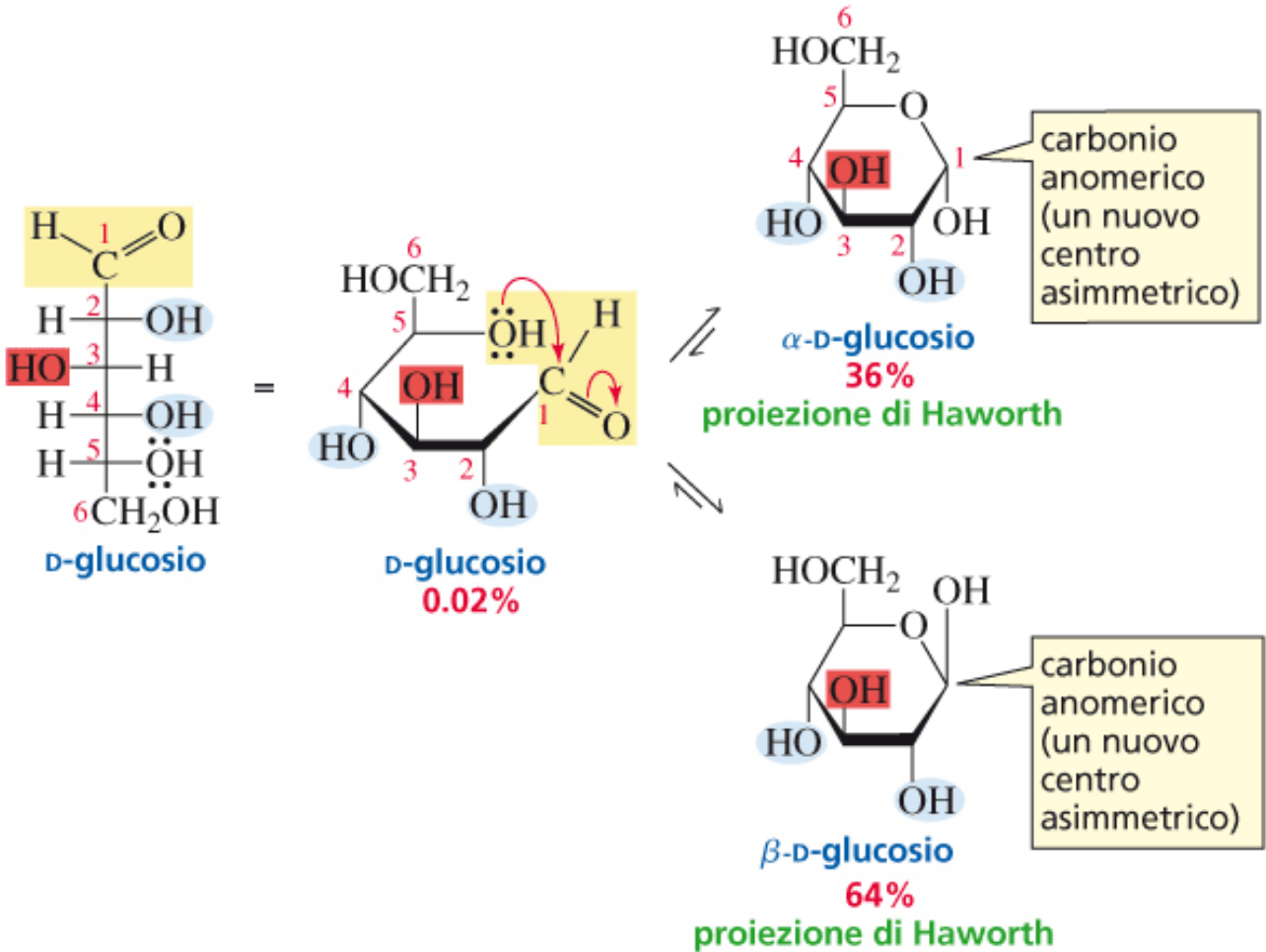
E' anche possibile accorciare la catena di un aldoso mediante **degradazione di Wohl**

la degradazione di Wohl



Monosaccaridi: formazione di emiacetali ciclici

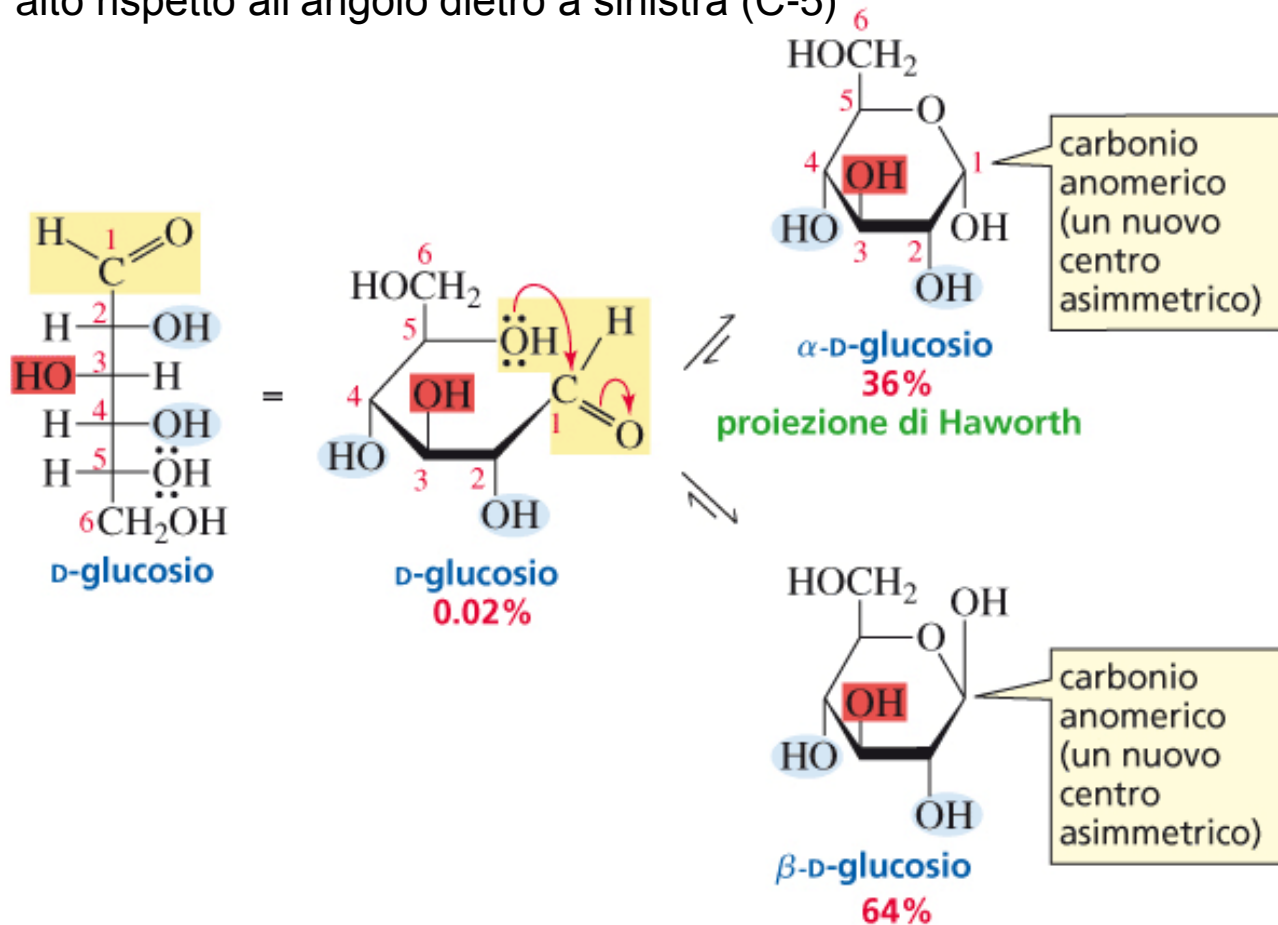
Il D-glucosio esiste oltre che in forma aperta in due forme cicliche che presentano differenti proprietà (es p.f., potere ottico rotatorio)



Monosaccaridi: rappresentazione di emiacetali ciclici

Convenzione della proiezione di Haworth

- Il ciclo a sei termini è rappresentato in forma planare ed è osservato di lato
- L'ossigeno endociclico è posto dietro a destra nell'anello, con il carbonio anomero C-1 sulla destra
- Per un D-monosaccaride, il gruppo terminale $-\text{CH}_2\text{OH}$ punta in alto rispetto all'angolo dietro a sinistra (C-5)



Nel passare dalla proiezione di Fischer a quella di Haworth

- I gruppi a destra nella proiezione di Fischer puntano in basso nella proiezione di Haworth. I gruppi a sinistra nella proiezione di Fischer puntano in alto nella proiezione di Haworth.
- La configurazione del gruppo-OH anomero viene specificata in relazione al gruppo $-\text{CH}_2\text{OH}$ terminale: **se il gruppo anomero $-\text{OH}$ è dallo stesso lato del gruppo terminale (cis) è β : se il gruppo anomero-OH è dal lato opposto (trans) essa è α .**

Emiacetali ciclici: il fenomeno della mutarotazione

Il fenomeno della **mutarotazione** dimostra l'esistenza dell'equilibrio tra i due anomeri e la forma aperta nel glucosio (e altri monosaccaridi)

Cos'è 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, ciascuno dei quali ha un diverso $[\alpha]_D$ (anomero α $+112^\circ$ e anomero β $+18.7^\circ$) attraverso la forma aperta, presente anch'essa all'equilibrio per circa lo 0.03%

*Valore finale dell' $[\alpha]_D$ della miscela anomericca all'equilibrio
+ 52.7*

Deriva da:

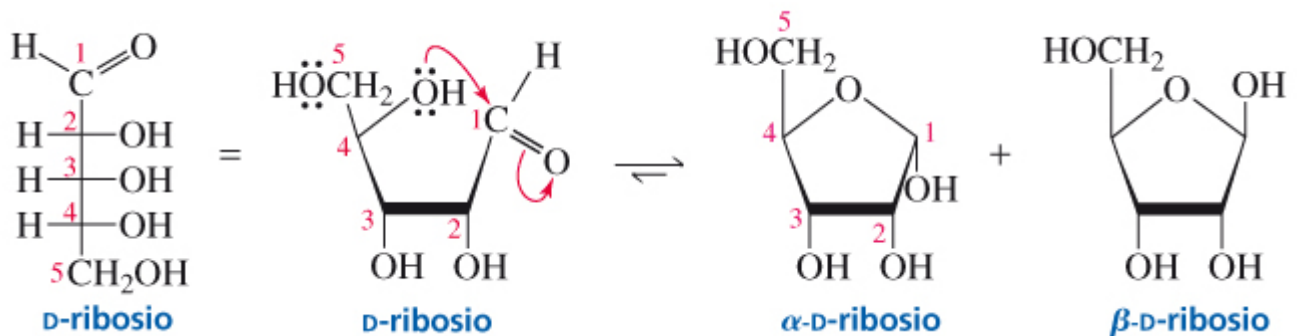
36% anomero α (40.32) + 64% anomero β (11.97)

Monosaccaridi: formazione di emiacetali ciclici

Se un aldoso può formare un anello a cinque o sei termini in soluzione esisterà principalmente in forma emiacetale ciclica.

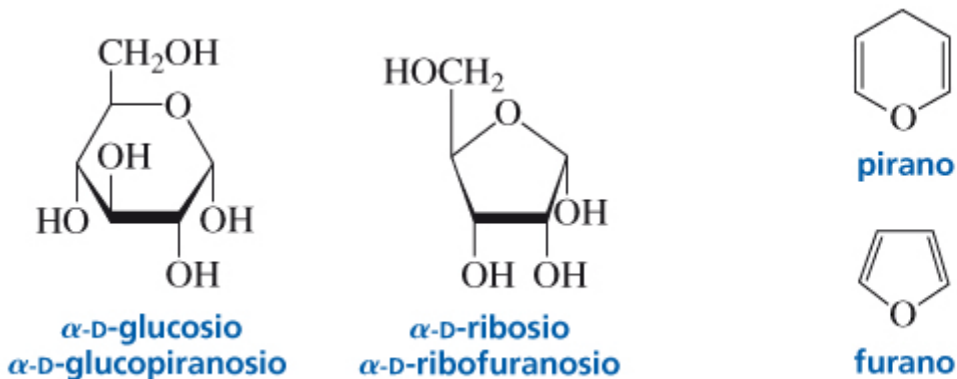
La dimensione dei cicli dipende dalla loro stabilità relativa

Il D-ribosio è un esempio di aldoso che forma emiacetali ciclici a 5 termini



La proiezione di Haworth di uno zucchero in forma ciclica a 5 termini è orientata in modo da poterla osservare di lato con l'ossigeno endociclico lontano dall'osservatore, il carbonio anomeroico posto sul lato destro della molecola ed il gruppo alcolico primario orientato verso l'alto sul retro a sinistra.

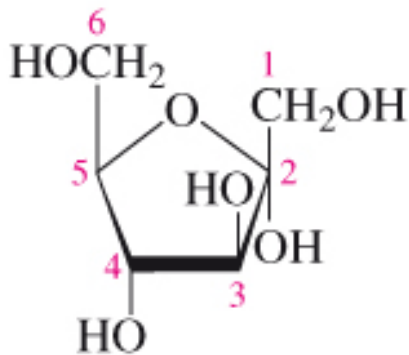
Zuccheri caratterizzati da cicli a sei termini sono chiamati **piranosi**, quelli con anelli a cinque termini sono chiamati **furanosi**



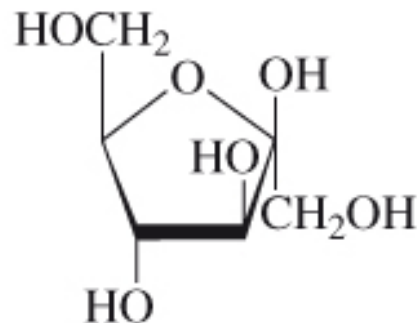
Monosaccaridi: formazione di emiacetali ciclici

Anche i chetosi in soluzione esistono prevalentemente in forma ciclica

Il D-fruttosio forma un emichetale ciclico a 5 termini. Se il gruppo OH del carbonio anomero si trova in *trans* rispetto al gruppo alcolico primario il composto è il α -D-fruttofuranosio, se tale gruppo è in *cis* il composto è l' β -D-fruttofuranosio

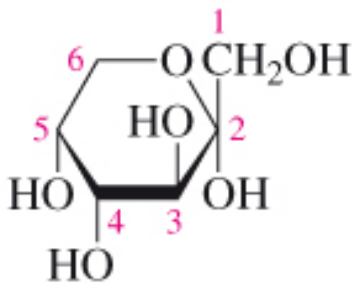


α -D-fruttofuranosio

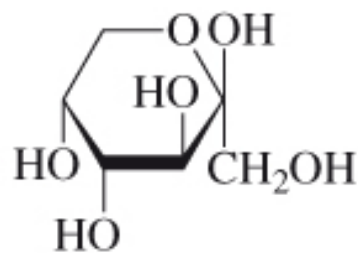


β -D-fruttofuranosio

IL D-fruttosio può formare anche cicli 6 termini se la ciclizzazione coinvolge il gruppo OH al C-6



α -D-fruttopiranosio



β -D-fruttopiranosio

La forma piranosica predomina nei monosaccaridi mentre la forma furanosica è quella prevalente quando lo zucchero è parte di un disaccaride

Perché il glucosio è il più abbondante degli aldosesi

Il D- glucosio come anche gli altri aldosesi possono essere rappresentati nelle forme cicliche oltre che con la rappresentazione di Haworth nella forma conformazionale a sedia

Per convertire la proiezione di Haworth nella forma conformazionale a sedia

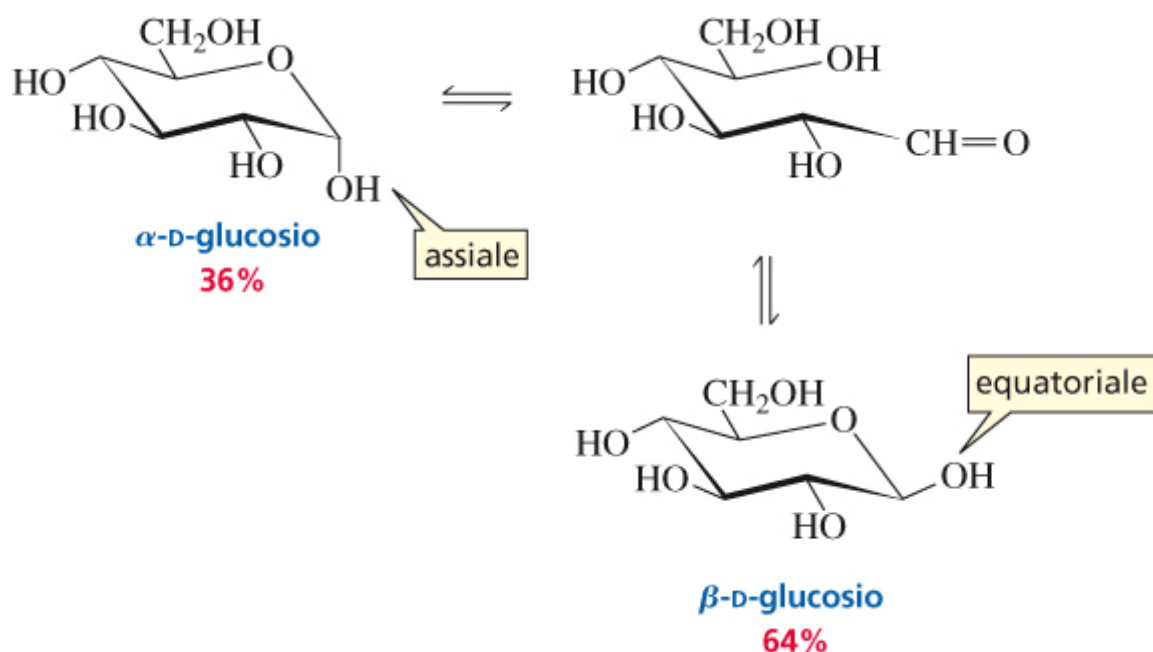
- Disegnare la sedia 4C_1
- L'ossigeno piranico viene sistemato nell'angolo dietro a destra
- Il gruppo alcolico primario più ingombrante viene posto in posizione equatoriale per rendere il sistema più stabile
- L'OH sul C-4 è in trans rispetto al CH_2OH nella Haworth e va posto anch'esso in equatoriale.
- Analogamente per l'OH sul C-3 trans rispetto all'OH sul C-4
- L'OH sul C-2 è in trans rispetto a quello sul C-3 e va posto in equatoriale
- Per l'anomero β l'OH è in trans al C-2 e va posto in equatoriale

In conclusione per il D- glucosio (anomero β) tutti i sostituenti ingombranti sono in posizione equatoriale e quindi è il sistema più stabile di tutti gli aldosesi. Per questo motivo il glucosio è l'aldososo più diffuso in natura.

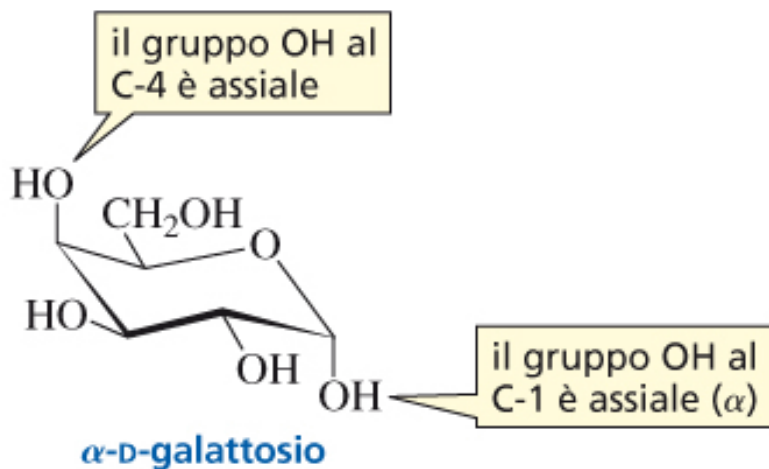


Perché il glucosio è il più abbondante degli aldosesi

L'anomero α del glucosio è meno stabile del β in quanto presenta l'OH anomero in posizione assiale. Tale differenza di stabilità rende conto della differente percentuale all'equilibrio dei due anomeri



Per rappresentare la conformazione a sedia di altri piranosio per es anomeri del glucosio come il galattosio è sufficiente indicare l'OH in assiale invece che eq al C-4

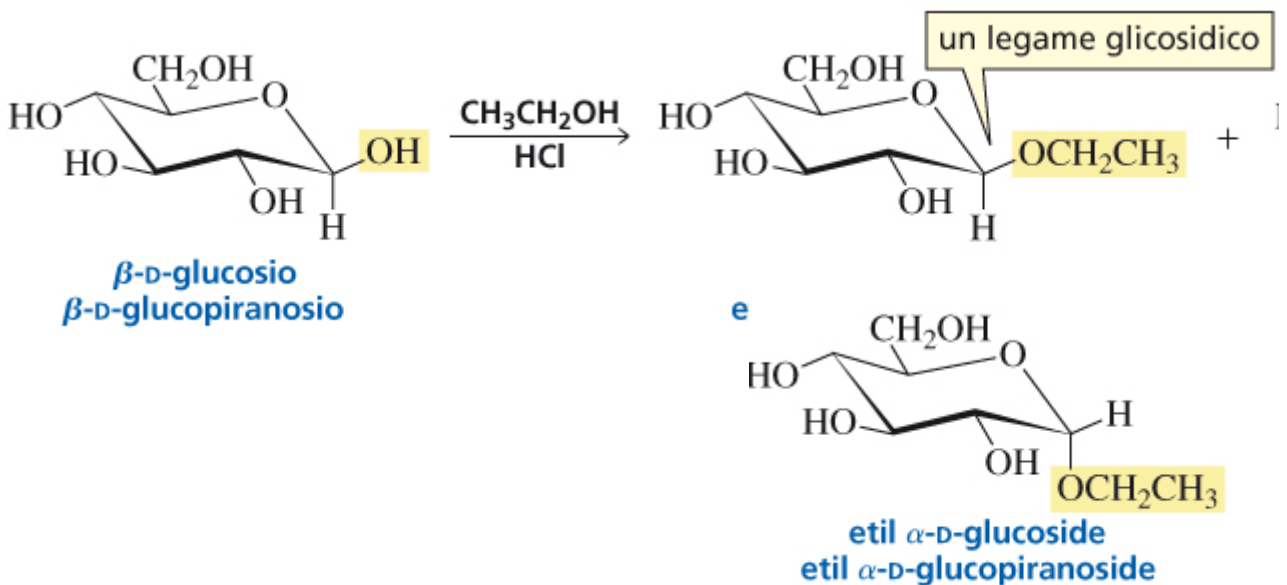


I glicosidi

L'emiacetale/emichetale ciclico di un aldoso/chetoso può reagire con un alcol per formare un acetale/chetale

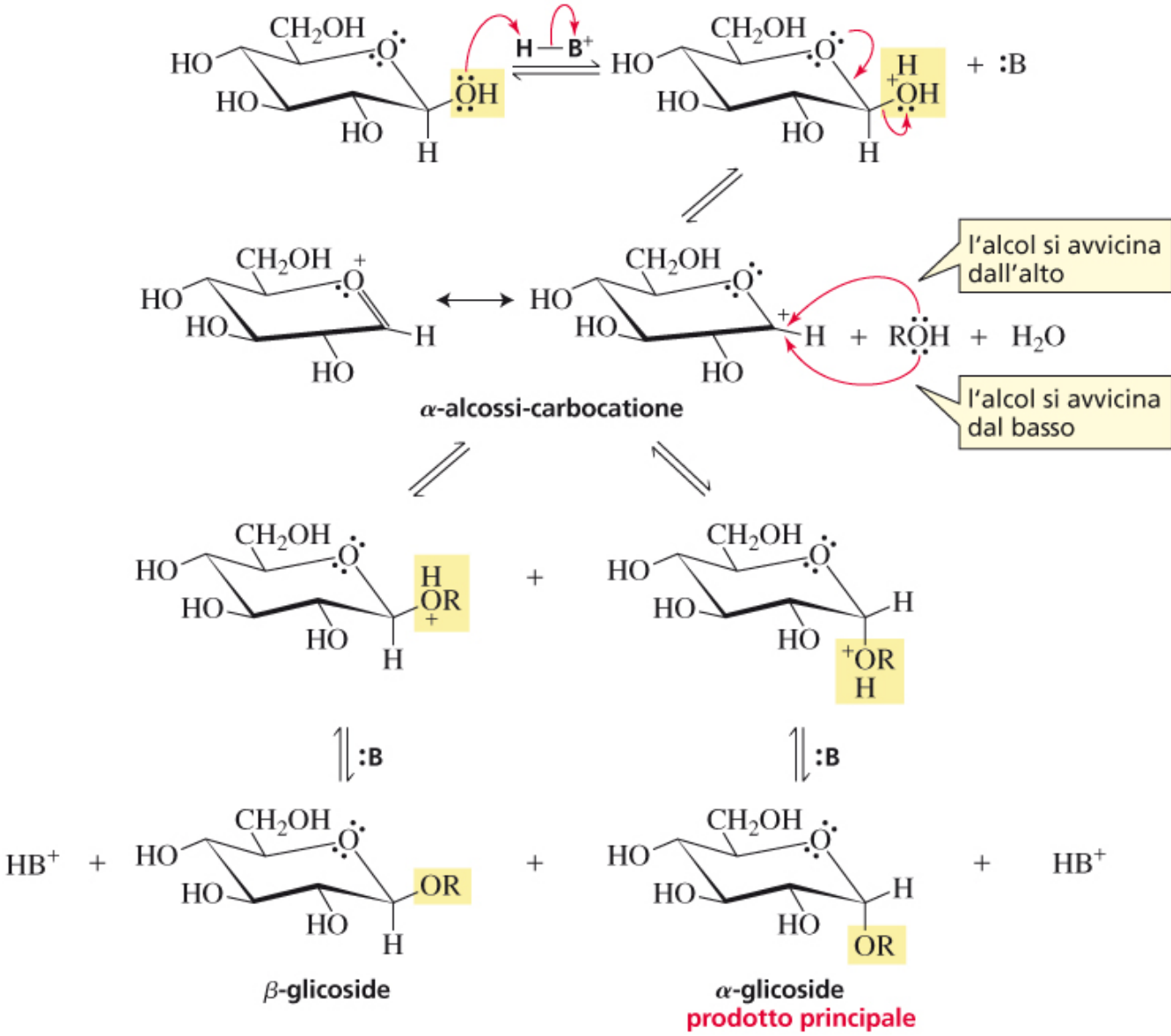
L'acetale/chetale di uno zucchero è noto come glicoside

Il nome del glicoside si ottiene sostituendo la «o» finale dello zucchero con «de»



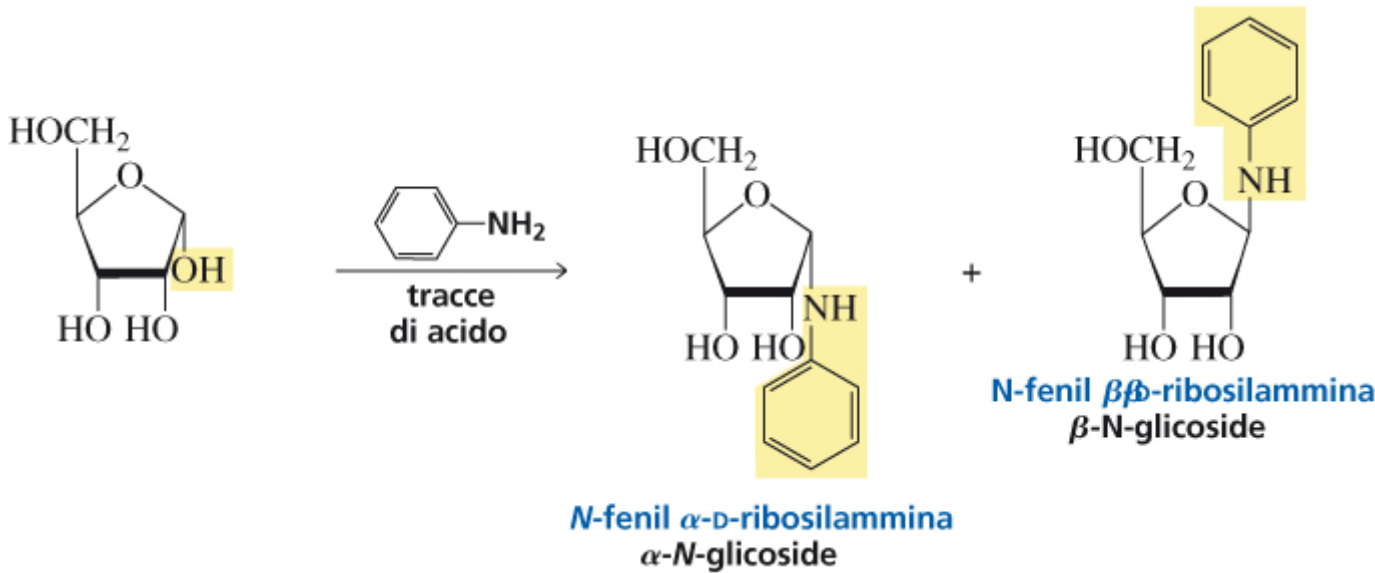
La reazione di uno solo dei due anomeri con un alcol porta alla formazione di entrambi i glicosidi

I glicosidi : meccanismo di formazione



Gli N-glicosidi

La reazione di un monosaccaride con un'ammina in presenza di tracce di acido porta alla formazione di un N-glicoside

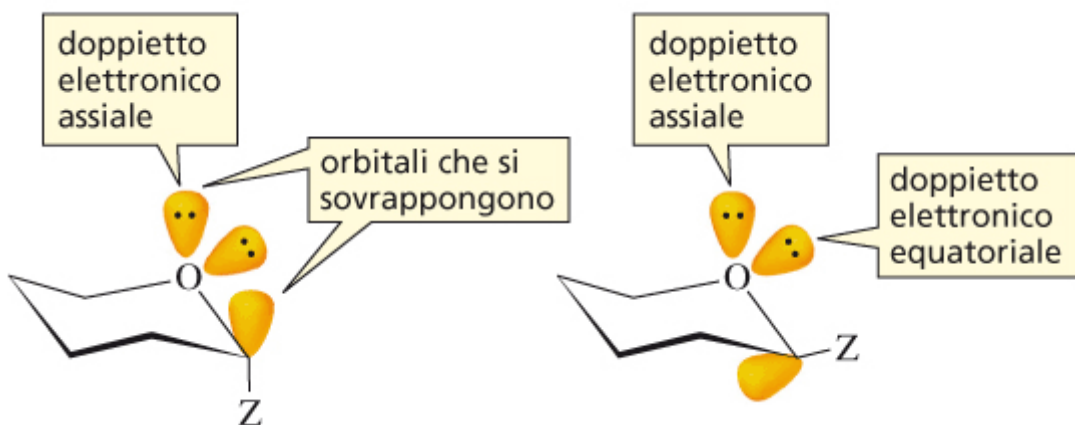


Glicosidi : effetto anomeroico

Quando si forma un glicoside per reazione con un alcol di un emiacetale il prodotto predominante è l' α -glicoside anche se colloca un sostituito ingombrante in posizione assiale.

La preferenza di alcuni sostituenti legati al carbonio anomeroico per la posizione α è detta **effetto anomeroico**

Il legame C-Z ha un orbitale di antilegame σ^* . Se una delle coppie solitarie di elettroni presenti sull'atomo di ossigeno endociclico si trova in un orbitale che giace parallelo all'orbitale di antilegame σ^* la molecola può essere stabilizzata dalla delocalizzazione elettronica, parte della densità elettronica si sposta dall'orbitale sp^3 dell'ossigeno all'orbitale di antilegame σ^*



Questo è possibile solo se il sostituente è in posizione assiale, ma non se il sostituente è in posizione equatoriale

Zuccheri riducenti e non riducenti

Uno zucchero è riducente nella misura in cui può essere in equilibrio con la forma aperta capace di effettuare la riduzione di agenti ossidanti come Ag^+ o Br_2

Questo si verifica per **emiacetali/chetali**, in equilibrio con le forme aperte aldeidi/chetoni

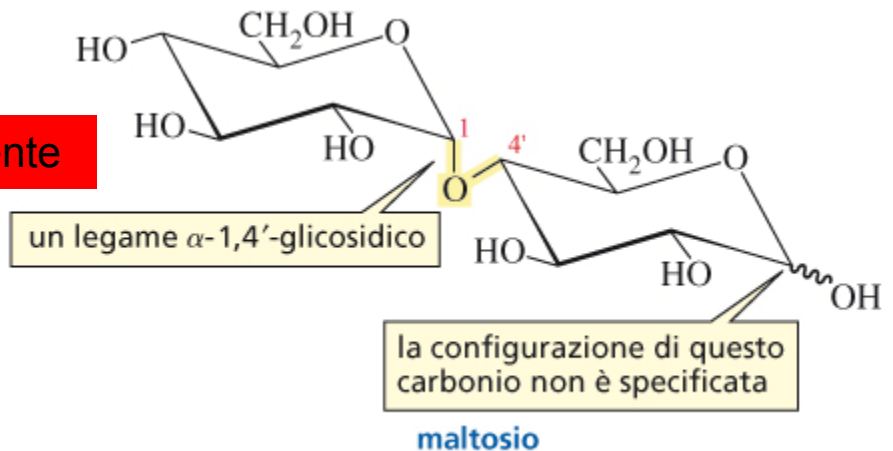
I **glicosidi** non sono in equilibrio con la forma aperta e quindi **non sono riducenti**

Disaccaridi

Se il gruppo emiacetalico di un monosaccaride forma un acetale reagendo con un gruppo alcolico di un altro monosaccaride il glicoside che si forma è un disaccaride

Maltosio presenta un legame α -1,4'-glicosidico

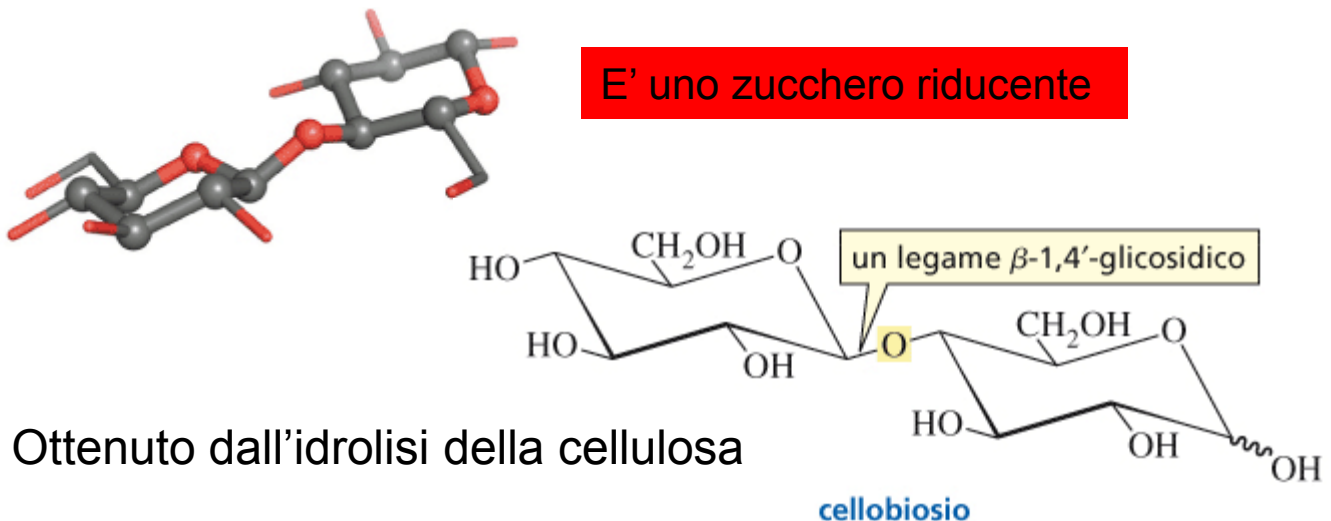
E' uno zucchero riducente



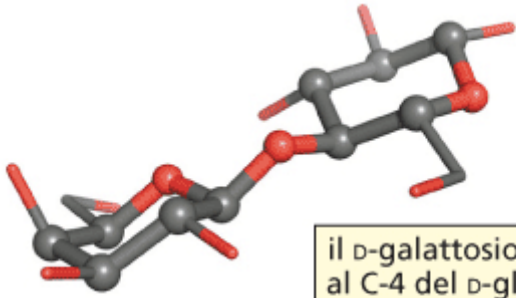
Non viene indicata la configurazione del carbonio anomero non impegnato nel legame glicosidico

Cellobiosio presenta un legame β -1,4'-glicosidico

E' uno zucchero riducente



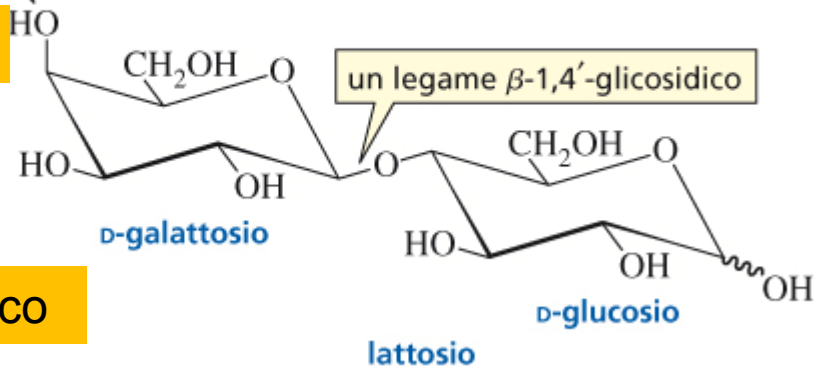
Disaccaridi



il D-galattosio è un epimero al C-4 del D-glucosio

4.5% nel latte vaccino;
6.5% nel latte umano

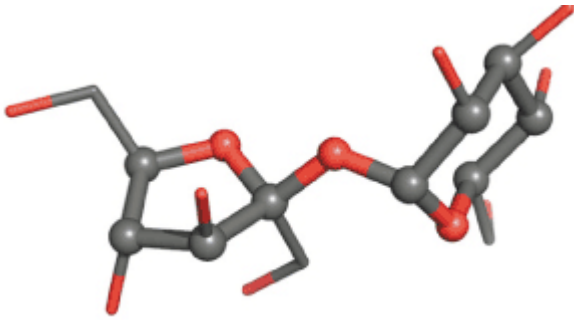
E' lo zucchero del latte



Legame β -1,4' glicosidico

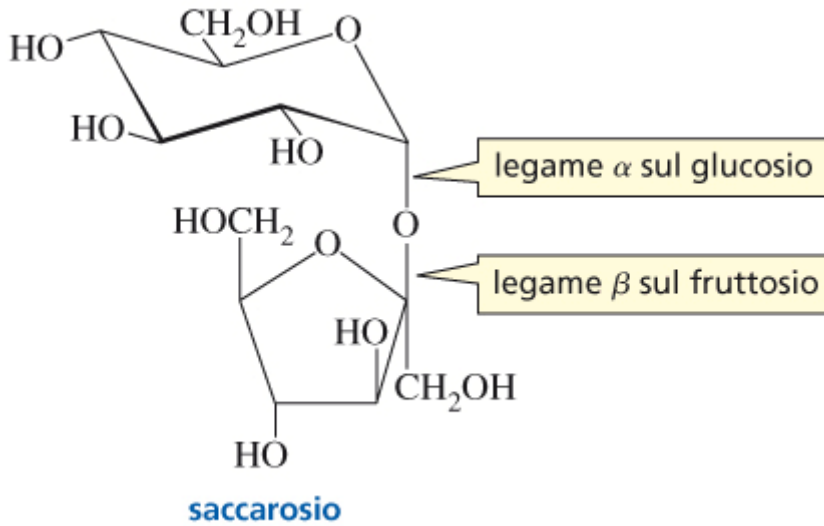
Intolleranza al lattosio: La perdita temporanea o permanente della lattasi intestinale, l'enzima capace di idrolizzare il legame glicosidico del lattosio, porta a gravi problemi digestivi poiché solo i monosaccaridi possono passare nel circolo sanguigno e il lattosio passa nell'intestino non digerito

Disaccaridi



Il comune zucchero da tavola estratto dalla barbabietola o dalla canna, presente anche in molti altri vegetali

Zucchero non riducente



α -D- glucopiranosil-(1 \rightarrow 2)- β -D fruttofuranoside

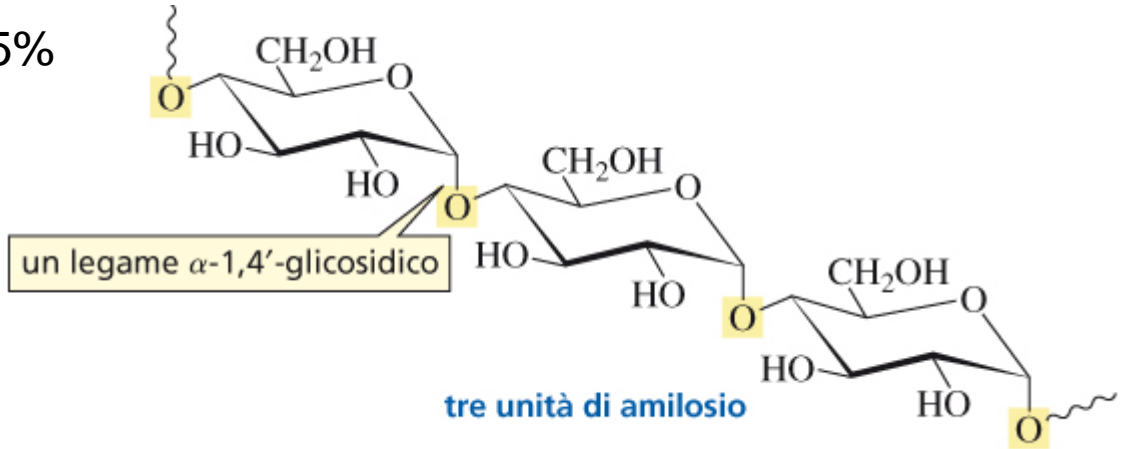
Polisaccaridi : amido

E' una miscela di due polimeri del glucosio

Amilosio

20-25%

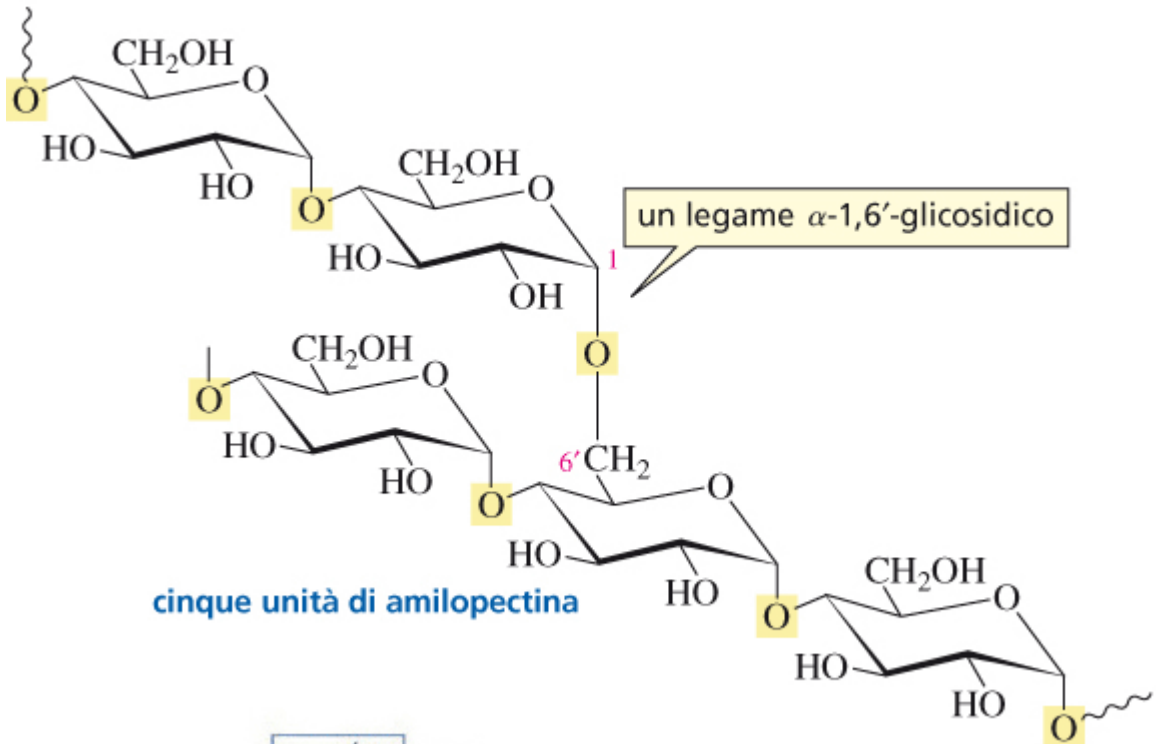
p.m. medio 10^5-10^6



Amilopectina

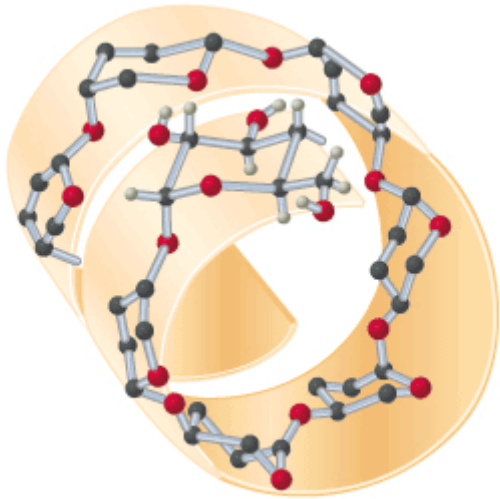
75-80%

p.m. medio 10^8

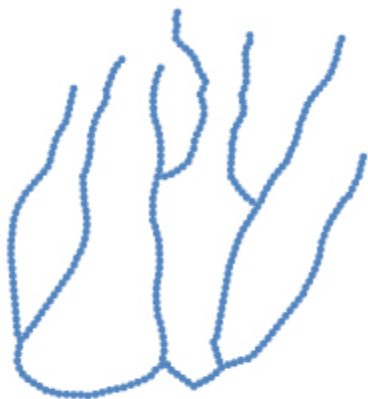
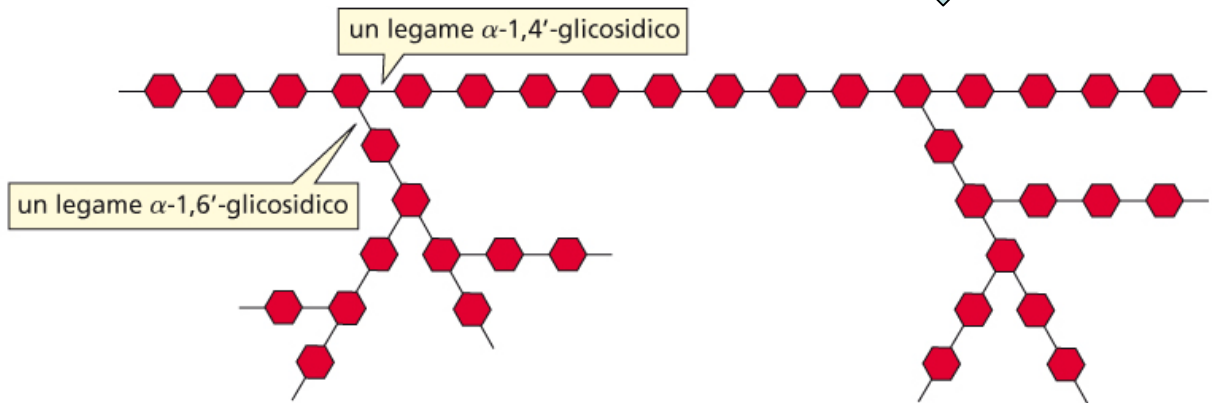
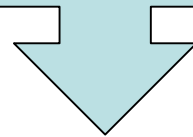


Polisaccaridi : amido

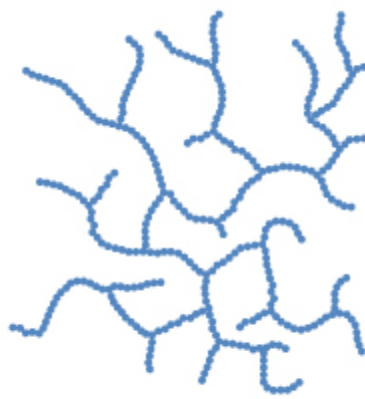
Struttura ad elica delle catene di amilosio



Struttura dendritica dell'amilopectina (1 ramificazione ogni 25 residui)



amilopectina



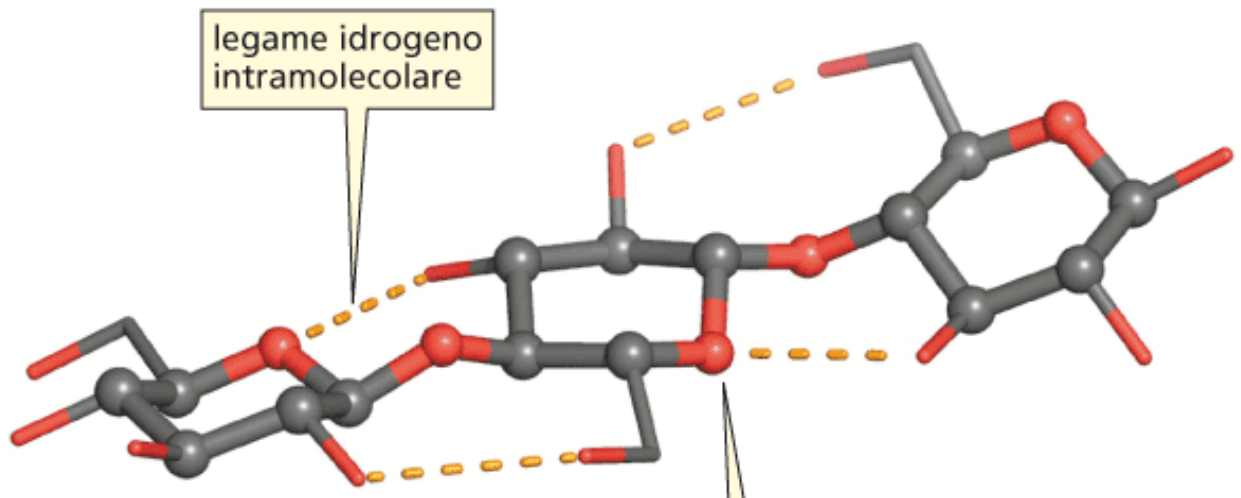
glicogeno

Il **glicogeno**, il polimero di riserva degli animali, presenta un maggior numero di ramificazioni rispetto all'amilopectina 1 ogni 10 residui

Polisaccaridi : cellulosa

E' il materiale principale delle piante

E' costituita da catene lineari formate da almeno 3000 unità di glucopiranosio unite tramite un legame β 1-4 che determina un **arrangiamento a nastro** stabilizzato da ponti idrogeno intramolecolari



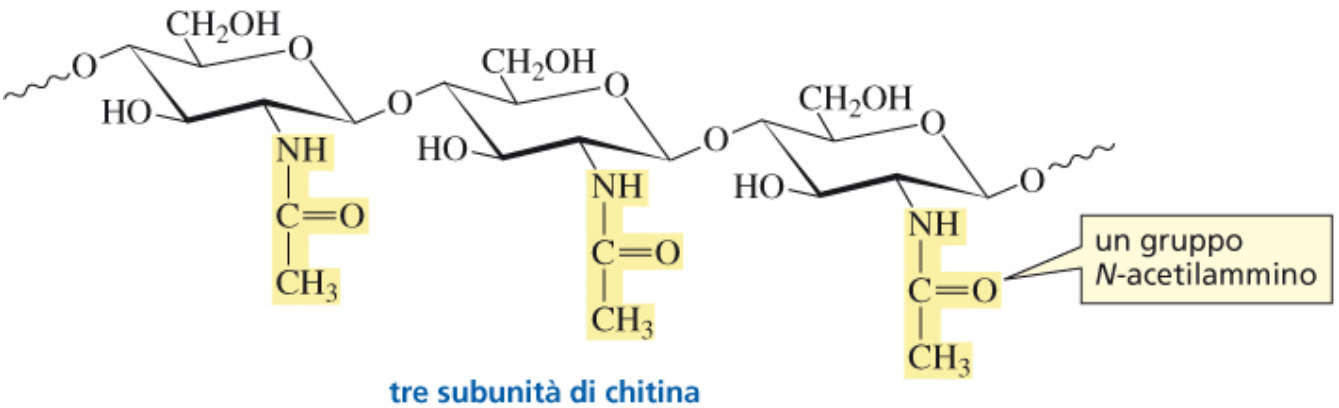
Nei tessuti vegetali le molecole di cellulosa sono allineate a formare delle microfibrille. Questa organizzazione rende la cellulosa insolubile in qualsiasi solvente e conferisce notevole resistenza meccanica alle microfibrille.

Filamenti di cellulosa sulla parete cellulare di una pianta

Polisaccaridi : chitina

E' il principale componente strutturale dell'esoscheletro dei crostacei, insetti ed artropodi

Come la cellulosa presenta legami β -1,4'-glicosidici, ma in posizione 2 possiede un gruppo *N*-acetilamminico. E' un polimero dell'*N*-acetilglucosammina



L'esoscheletro di questo granchio arancione dell'Australia è composto principalmente di chitina.



Muta di una cicala dall'esoscheletro larvale