

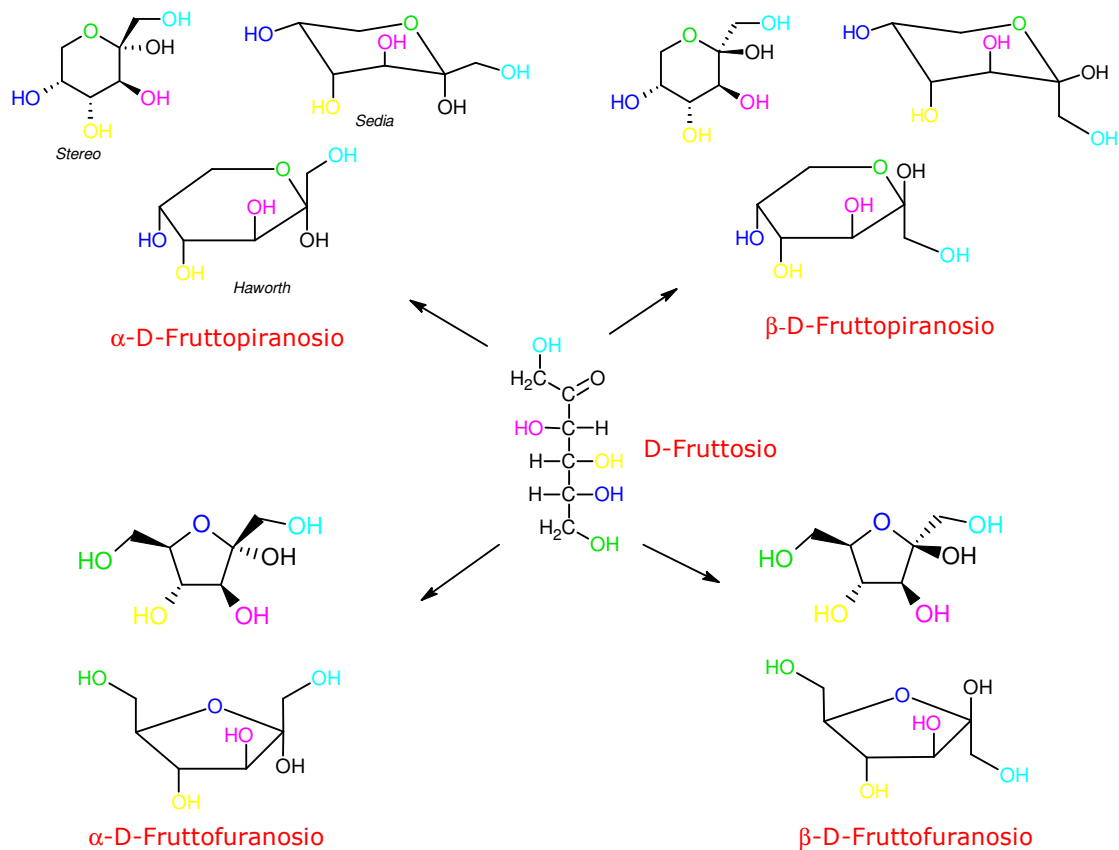
Lezione del 28 Aprile 2009

Carboidrati

Chetosi: Tra i monosaccaridi che contengono una funzione chetonica il più importante è il D-Fruuttosio, contenente una funzione chetonica al C-2.

La ciclizzazione promossa dall'ossidrile in C-6 conduce alla formazione delle due *anomeri piranosidici* α e β . Una analoga emiacetalizzazione promossa dall'ossidrile in C-5 conduce ai due anomeri furanosidici α e β .

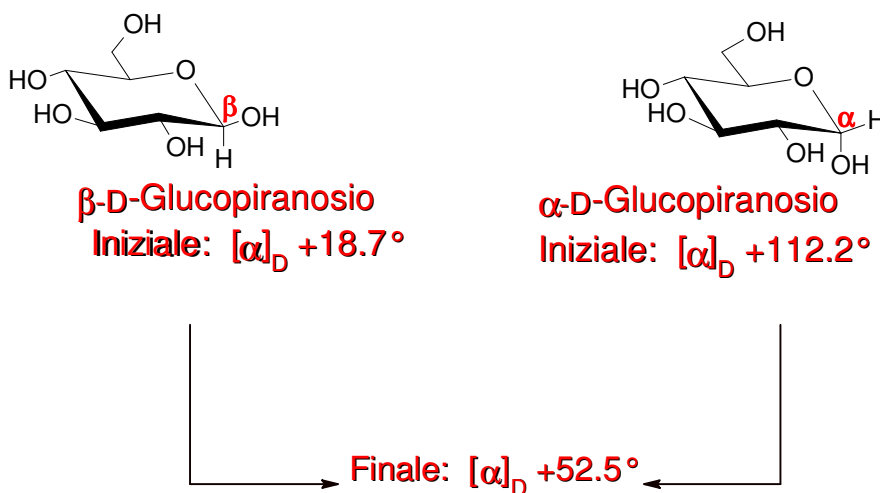
In figura vari modi di rappresentare le strutture cicliche:



La *Mutarotazione* è un termine che indica il cambiamento, osservato nel tempo, del potere ottico rotatorio di una sostanza. Il Glucosio, per esempio, può essere ottenuto puro nella sue forme α o β -piranosidiche. Queste forme sono *emiacetali* e tra loro *diastereoisomeri*: hanno quindi proprietà fisiche differenti, come punto di fusione e rotazione ottica.

Se si preparano separatamente delle soluzioni acquose di α -D-Glucopiranosio e β -D-Glucopiranosio, la loro differenti rotazione ottiche iniziali cambiano con il tempo, fino a raggiungere un valore costante ed identico per le due soluzioni.

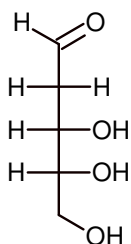
Mutarotazione del D-Glucosio



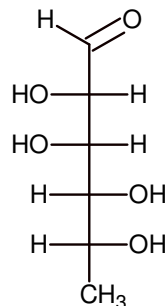
Dopo essere state sciolte in acqua, le forme α e β lentamente si interconvertono attraverso la forma aperta. Gli *emiacetali* sono in equilibrio con la forma aldeidica aperta e si raggiungere uno stato finale che contiene il 64% della forma β e il 36% di quella α . A prevalere è lo stereoisomero termodinamicamente più stabile.

Deossi-zuccheri. Spesso uno o più atomi di carbonio di un carboidrato è privo di un sostituito ossidrilico. Questi composti sono chiamati deossi-zuccheri.

Ad esempio:

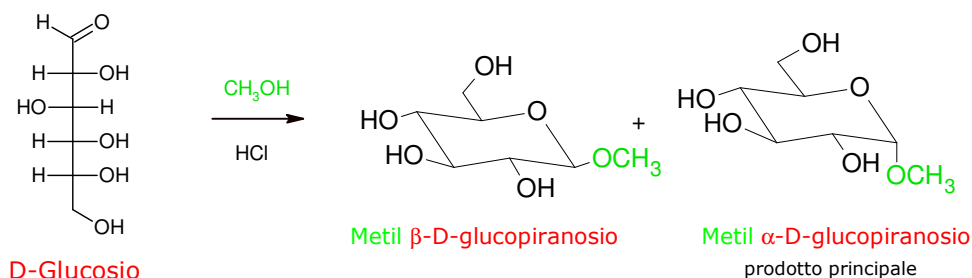


2-Deossi-D-Ribosio



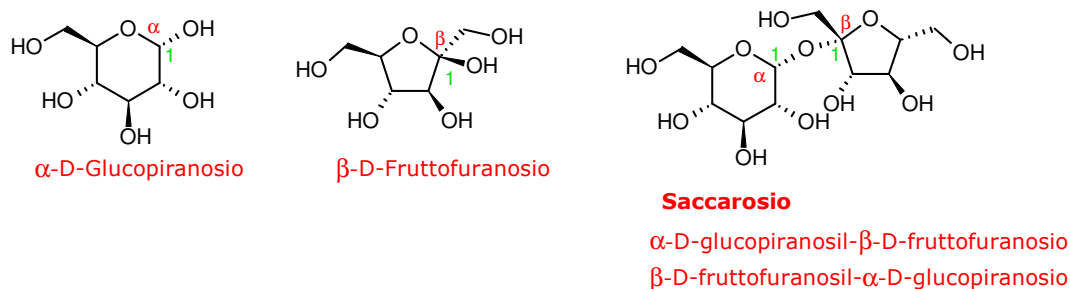
6-Deossi-D-Mannosio

Glicosidi: Gli *O*-Glicosidi sono *acetali misti*. Essi si possono formare trattando un monosaccaride con un alcool, in processi acido-catalizzati. Solo l'ossidrile anomero viene sostituito da un gruppo -OR dell'alcool.



Disaccaridi: Un disaccaride è un composto che dà per idrolisi due diversi monosaccaridi o due molecole dello stesso monosaccaride. I disaccaridi sono particolari *O*-glicosidi formati per *acetalizzazione* di un monosaccaride con un gruppo ossidrilico di un secondo monosaccaride.

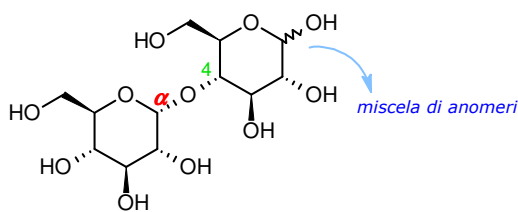
Vediamo le strutture del saccarosio, maltosio, cellobiosio e lattosio:



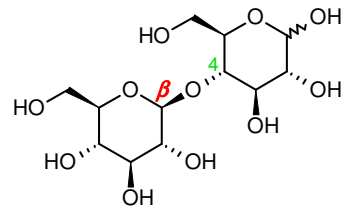
Il *saccarosio* è un disaccaride e probabilmente è il composto organico prodotto in maggiore quantità in forma pura. Si ottiene dalla canna o dalla barbabietola da zucchero e dalla sua idrolisi acida si ottengono quantità equimolari di D-glucosio e di D-fruttosio. Inoltre il saccarosio è un disaccaride che *non dà mutarotazione*. Ciò indica che il legame glicosidico che unisce le due unità monosaccaridiche coinvolge entrambi gli atomi di carbonio *anomerici*.

In soluzione acquosa non si instaurano equilibri con la forma aperta. In questo caso il nome può essere attribuito in maniera equivalente come: *1-O- α -D-glucopiranosil- β -D-fruttofuranosio* oppure *1-O- β -D-fruttofuranosil- α -D-glucopiranosio*.

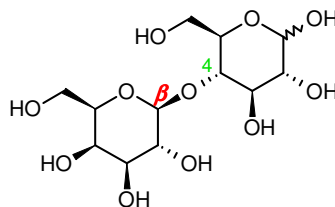
L'idrolisi parziale dell'**amido** fornisce il disaccaride *Maltosio*. La sua idrolisi completa fornisce solo D-glucosio. Inoltre il maltosio dà mutarotazione ed ha l'ossidrile in posizione 4 di uno delle due unità che partecipa al legame 1-4 glicosidico. L'idrolisi parziale della **cellulosa** porta al disaccaride *Cellobiosio*, che come il maltosio, fornisce solo D-glucosio, da mutarotazione ed ha l'ossidrile in posizione 4 di uno delle due unità che partecipa al legame 1-4 glicosidico. Il cellobiosio tuttavia, ha un legame β -1-4 glicosidico mentre quello del maltosio è α . Questa differenza è molto importante perché gli enzimi che possono idrolizzare i legami α non riescono a idrolizzare quelli β e viceversa. Questa caratteristica ci differenzia, ad esempio, dagli animali erbivori. Noi recuperiamo il D-glucosio idrolizzando l'amido, mentre gli erbivori lo ottengono idrolizzando la cellulosa.



Maltosio
4-O- α -D-glucopiranosil-D-glucosio



Cellobiosio
4-O- β -D-glucopiranosil-D-glucosio



Lattosio
4-O- β -D-galattopiranosil-D-glucosio