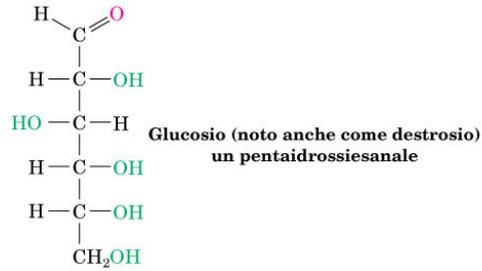


Carboidrati

Carboidrati puri : zucchero e amido nei cibi, cellulosa nel legno, carta e cotone

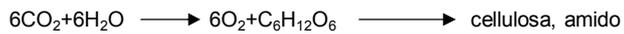
Carboidrati modificati: membrane cellulari, acidi nucleici, ...

Da carbonio idrato: glucosio= $C_6H_{12}O_6 = C_6(H_2O)_6$



carboidrati o zuccheri: **aldeidi e chetoni poliossidrilati**

Vengono sintetizzati dalle piante durante la fotosintesi e quindi accumulati in forma di cellulosa o amido



Agiscono da intermediari chimici attraverso i quali l'energia solare viene immagazzinata e utilizzata per sostenere la vita

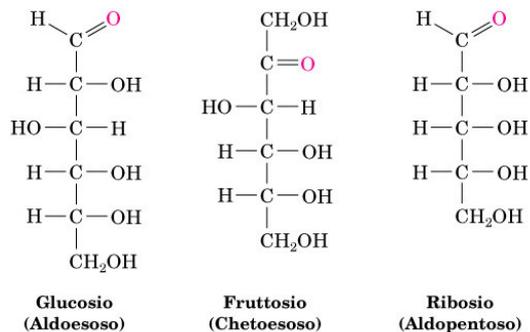
Carboidrati: classificazione

Carboidrati semplici o **monosaccaridi** (non trasformabili in carboidrati più piccoli per idrolisi) e complessi o **polisaccaridi**

Saccarosio: disaccaride (glucosio + fruttosio)

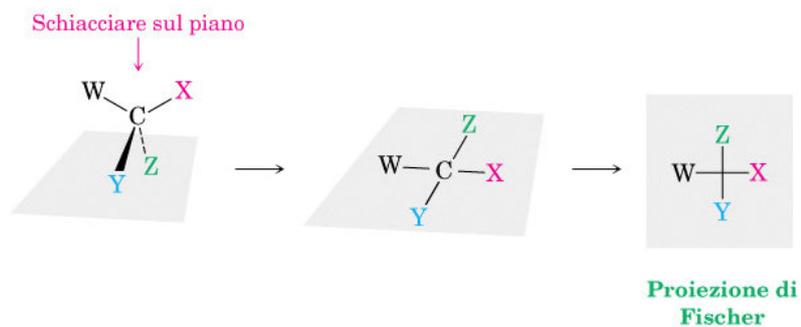
Cellulosa: polisaccaride (circa 3000 molecole di glucosio)

Aldosi o chetosi



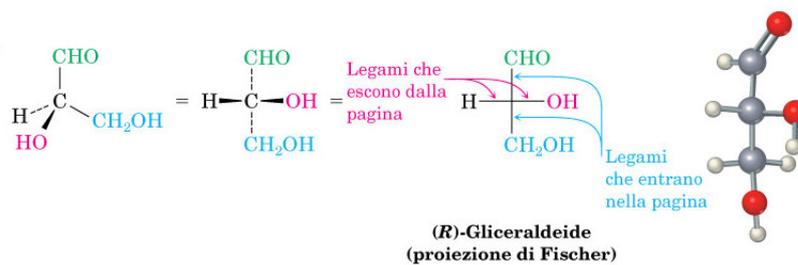
Carboidrati: stereochimica

Tutti i carboidrati sono molecole chirali

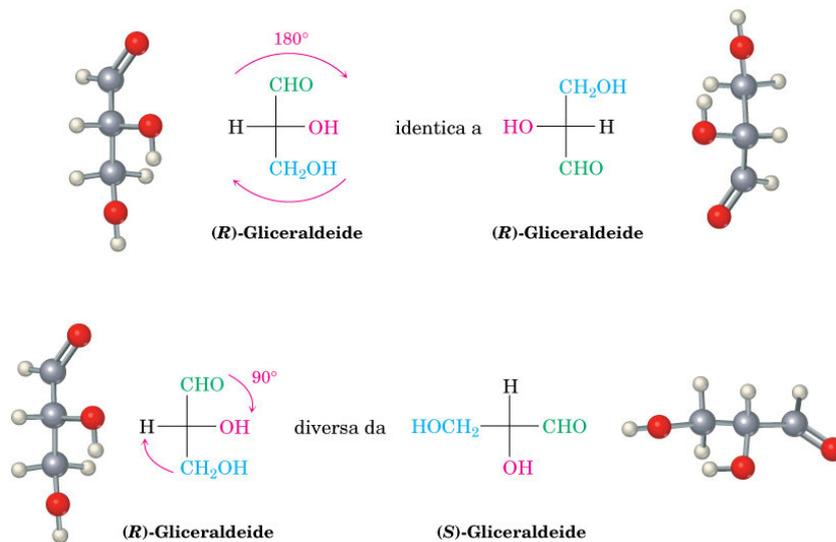


Carboidrati: stereochimica

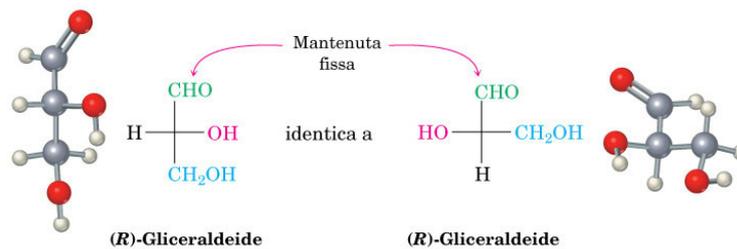
Proiezione di Fischer della (R)-gliceraldeide.



Carboidrati: stereochimica

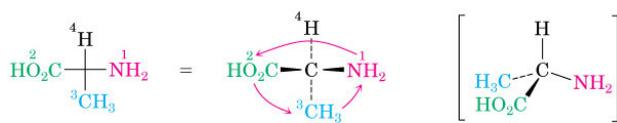
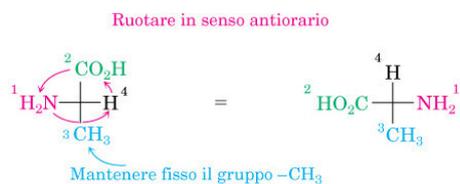


Carboidrati: stereochimica



Carboidrati: stereochimica

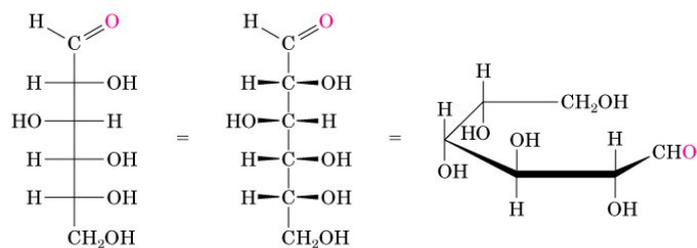
Assegnamento della stereochimica



Configurazione S

Carboidrati: stereochimica

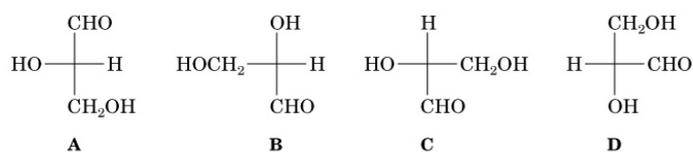
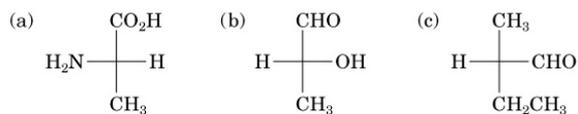
Carboidrati con più centri chirali



Glucosio
(il gruppo carbonilico è posto in alto)

Carboidrati: stereochimica

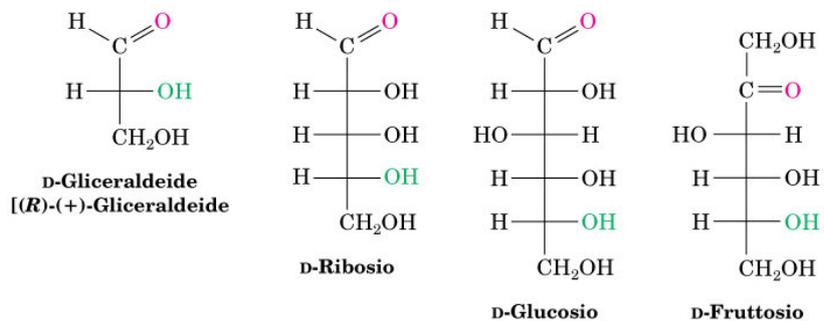
Qual è la stereochimica R o S ?



Questi composti sono uguali o diversi?

Carboidrati: stereochimica

Alcuni zuccheri naturali della serie D. Il centro chirale più lontano dal gruppo carbonilico ha la stessa configurazione della (R)-(+)-gliceraldeide con il gruppo -OH rivolto verso destra nelle proiezioni di Fischer.

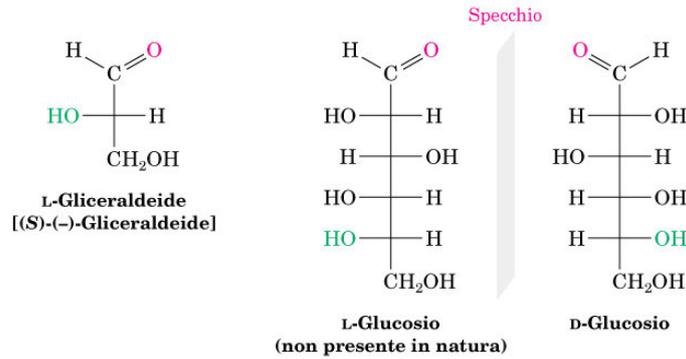


Per il modo con cui sono sintetizzati in natura, la maggior parte degli zuccheri naturali appartiene alla serie D

Carboidrati: stereochimica

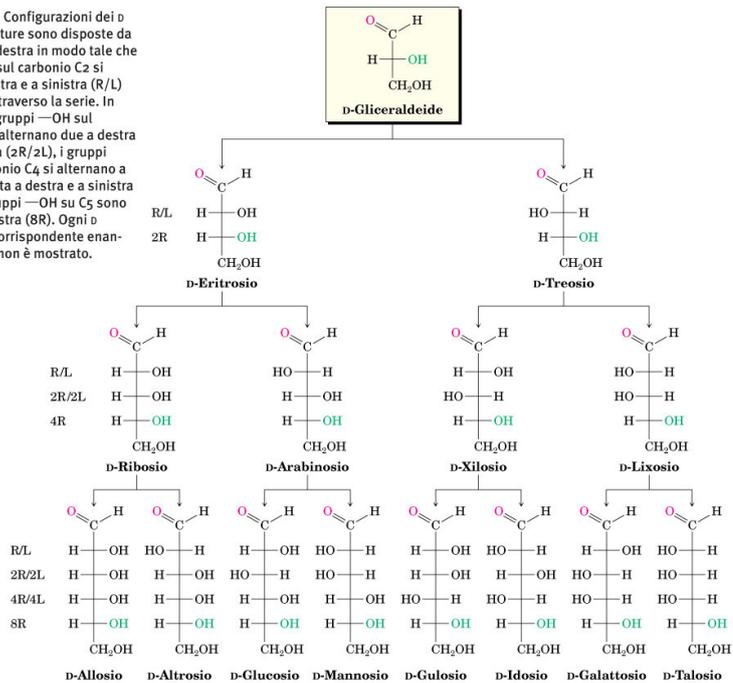
Gli zuccheri di serie L hanno configurazione S al centro chirale più basso nella rappresentazione di Fischer

Uno zucchero di serie L è l'immagine speculare (enantiomero) del corrispondente zucchero D e possiede la configurazione opposta su tutti i centri chirali



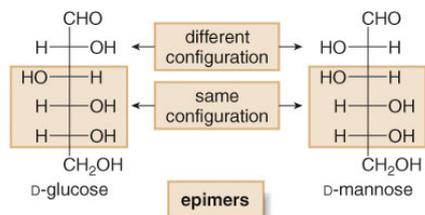
Carboidrati: stereochimica

Configurazioni dei D aldosi. Le strutture sono disposte da sinistra verso destra in modo tale che i gruppi —OH sul carbonio C2 si alternano a destra e a sinistra (R/L) procedendo attraverso la serie. In modo simile i gruppi —OH sul carbonio C3 si alternano due a destra e due a sinistra (2R/2L), i gruppi —OH sul carbonio C4 si alternano a quattro per volta a destra e a sinistra (4R/4L), e i gruppi —OH su C5 sono tutti posti a destra (8R). Ogni D aldoso ha un corrispondente enantiomero L, che non è mostrato.

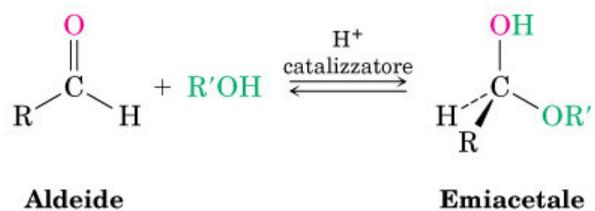


Carboidrati: stereochimica

Notare che i diastereomeri che differiscono nella configurazione attorno ad un centro stereogenico solo sono detti **epimeri**.

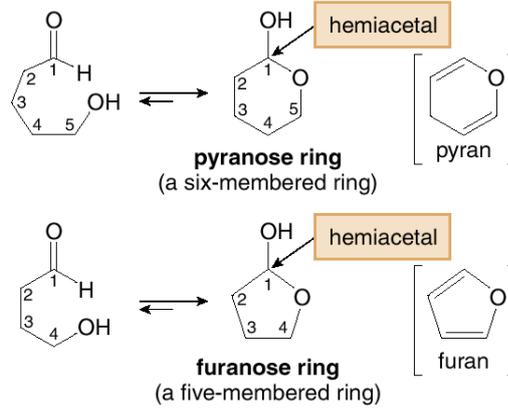


Carboidrati: strutture cicliche



Carboidrati: strutture cicliche

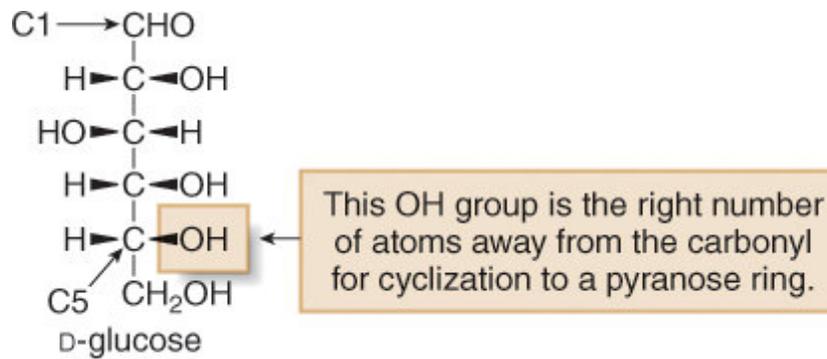
I gruppi ossidrilici e carbonilici dei monosaccaridi possono subire una reazione di ciclizzazione intramolecolare per formare emiacetali ciclici a cinque o sei termini.



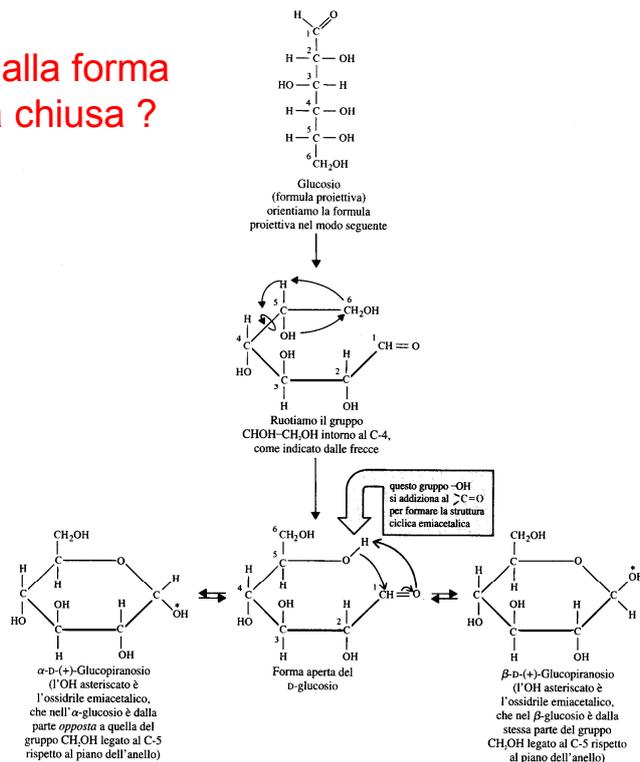
- A six-membered ring containing an O atom is called a *pyranose* ring.
- A five-membered ring containing an O atom is called a *furanose* ring.

Carboidrati: strutture cicliche

- Considerare la forma a catena aperta del glucosio. E' l'atomo di ossigeno sul centro stereogenico più lontano dal carbonile (C5) che è distante dal carbonio carbonilico, ed è così nella posizione corretta per la ciclizzazione per formare un anello piranosidico.



Come si passa dalla forma aperta alla forma chiusa ?

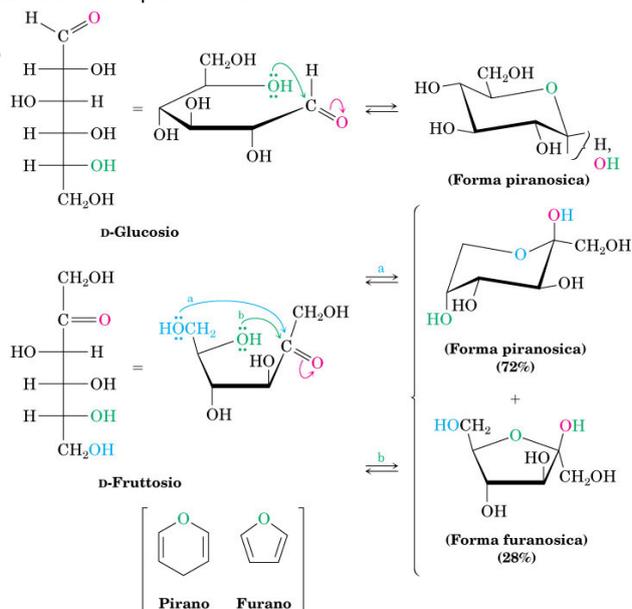


Carboidrati: strutture cicliche

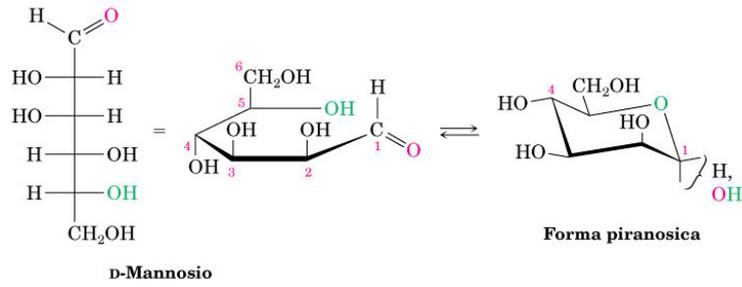
Emiacetali ciclici a 5 o 6 termini sono particolarmente stabili

Molti carboidrati danno equilibri fra forme aperte e cicliche

Glucosio e fruttosio
 nelle forme cicliche piranosiche e
 furanosiche.



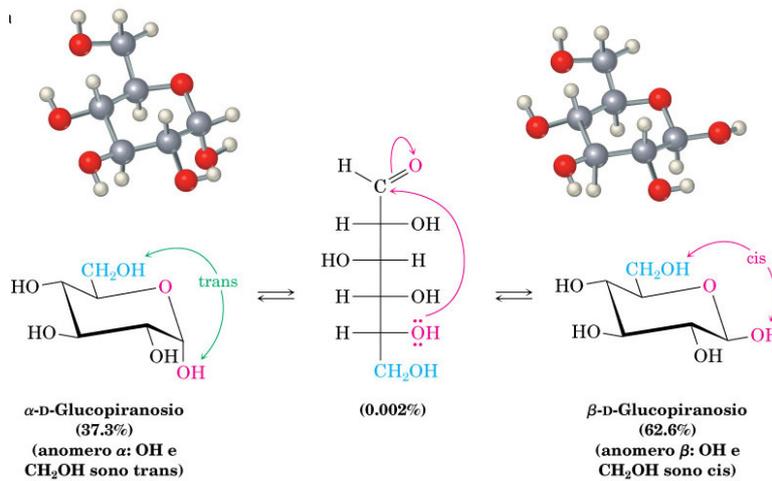
Carboidrati: strutture cicliche



Carboidrati: anomeri

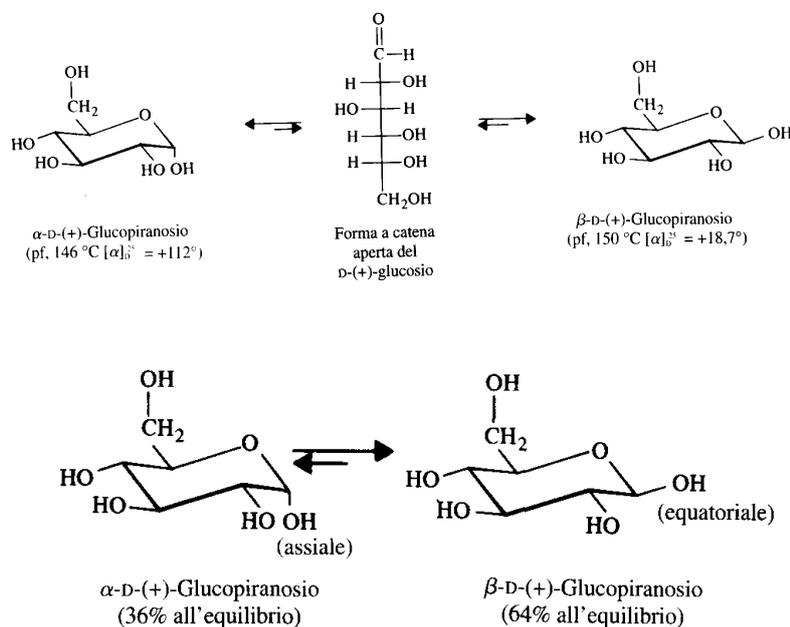
Nel formarsi il ciclo si genera un ulteriore centro chirale producendo due diastereoisomeri

Anomeri alfa e beta del glucosio.



Tutti sostituenti equatoriali
dunque il piú stabile tra gli 8 D aldosesi

Carboidrati: anomeri



Carboidrati: anomeri

Mutarotazione

α -D-(+)-glucosio puro cristallino, in H_2O , mostra un $[\alpha]_D$ che **decresce** nel tempo fino a raggiungere un valore costante:

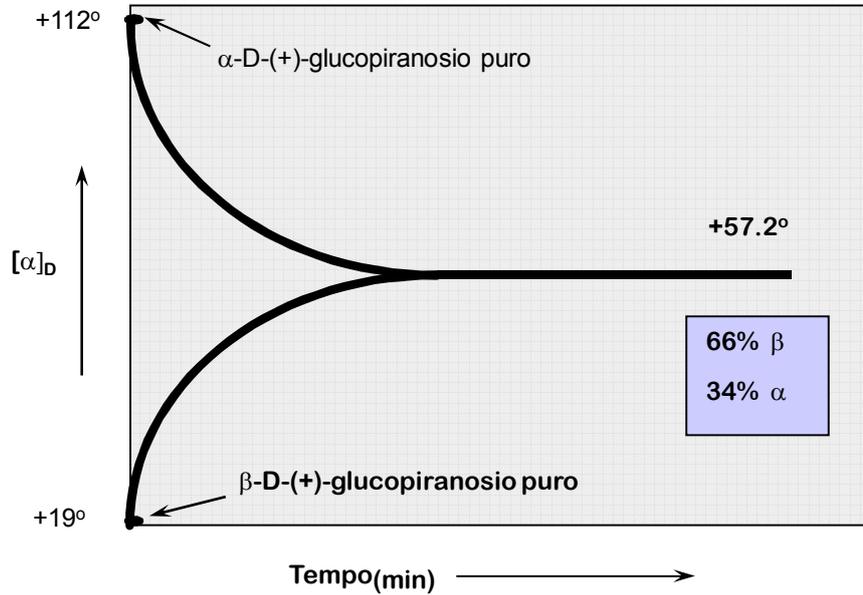
$$+112.2^\circ \Rightarrow +52.7^\circ$$

β -D-(+)-glucosio puro cristallino, in H_2O , mostra un $[\alpha]_D$ che **cresce** nel tempo, fino a raggiungere un valore costante:

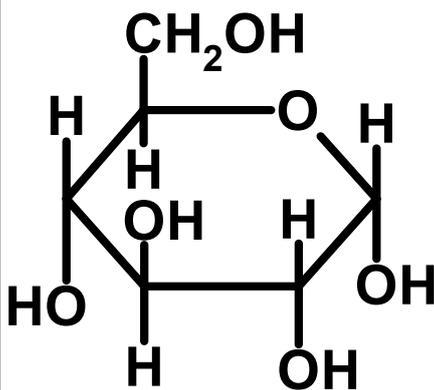
$$+18.7^\circ \Rightarrow +52.7^\circ$$

Questo processo è noto come **mutarotazione**.

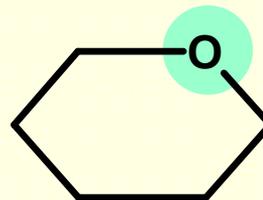
MUTAROTAZIONE



PROIEZIONI DI HAWORTH



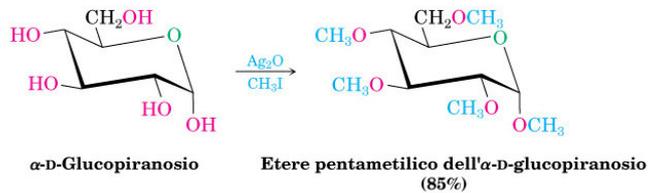
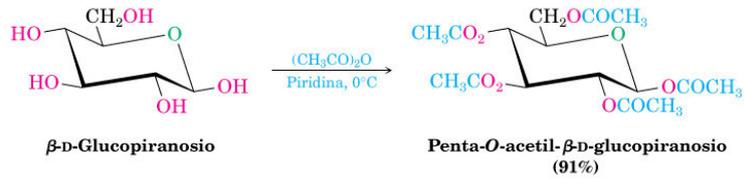
α -D-(+)-glucopiranosio



Questa orientazione è sempre utilizzata nelle proiezioni di Haworth

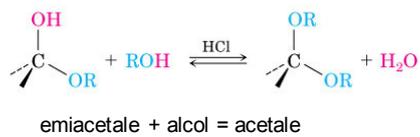
Carboidrati: formazione di esteri ed eteri

Monosaccaridi semplici sono poli-alcoli e possono dunque dare luogo a formazione di esteri o eteri



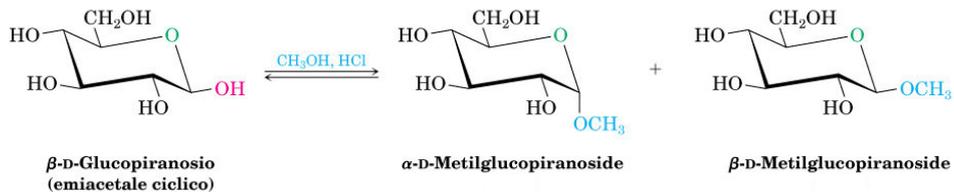
Si tratta spesso di specie con cui è più facile lavorare (gli zuccheri non sono solubili in solventi organici e spesso per purificazione si ottengono sciroppi anziché cristalli)

Carboidrati: formazione di glicosidi



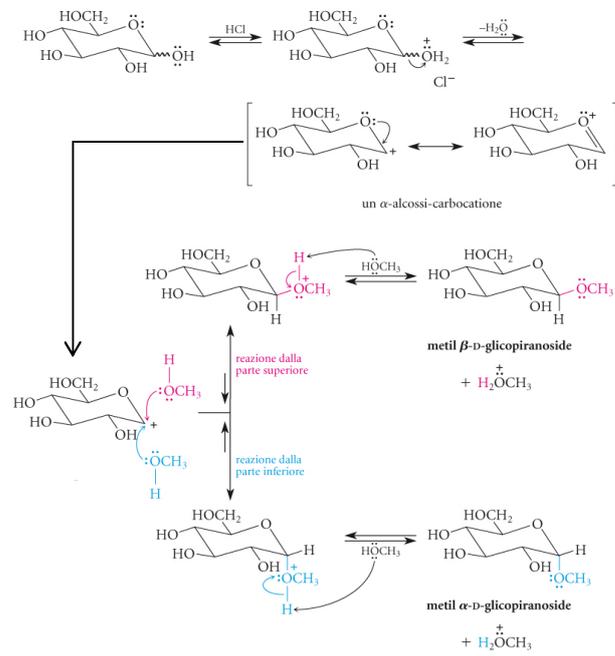
La formazione di acetali sul carbonio anomero produce glicosidi

catalisi acida

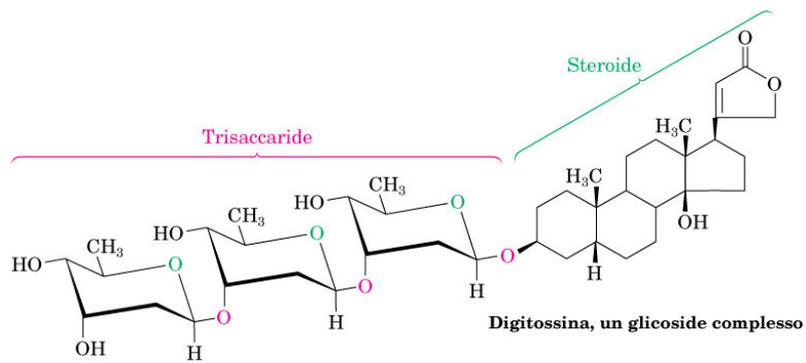


I glicosidi sono stabili, NON in equilibrio con forma aperta, no mutarotazione
mediante idrolisi acida è possibile ritrasformarli nel monosaccaride

Carboidrati: formazione di glicosidi

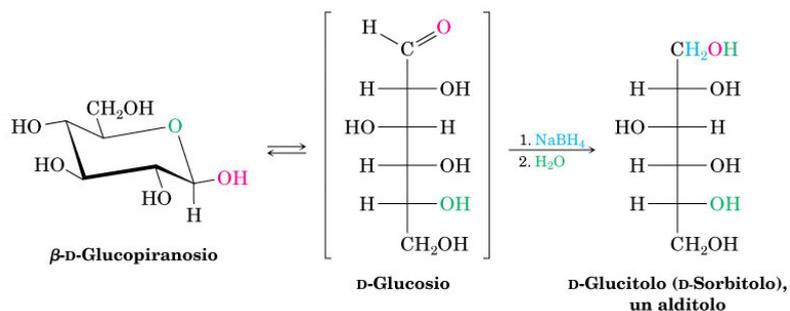


Carboidrati: esempio di glicosidi



Componente attivo nella preparazione della digitale, usata nella cura dei disturbi cardiaci

Carboidrati: riduzione (alditoli)

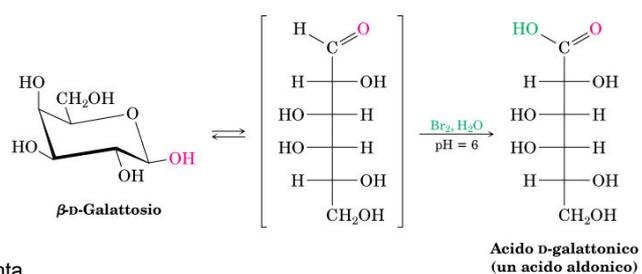


La reazione avviene attraverso la forma aperta del glucosio

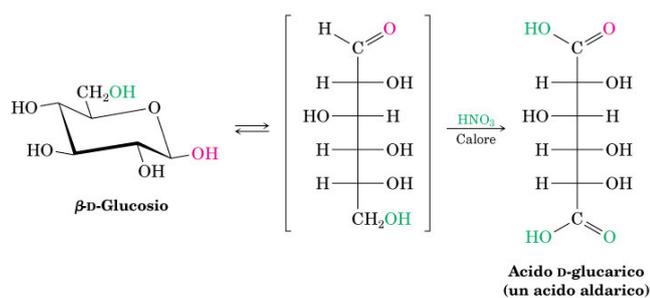
Carboidrati: ossidazione

Come tutte le aldeidi, anche gli aldosi possono ossidarsi per dare acidi carbossilici.

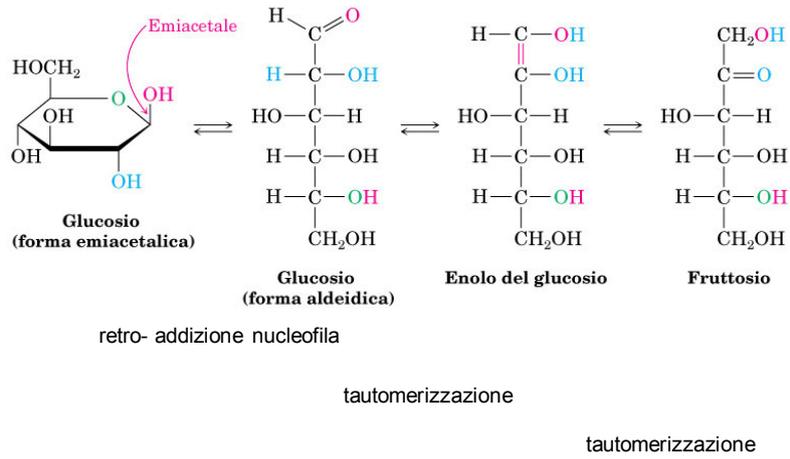
ossidazione blanda: si utilizzano sali di Ag⁺ o Cu²⁺ per saggi chimici



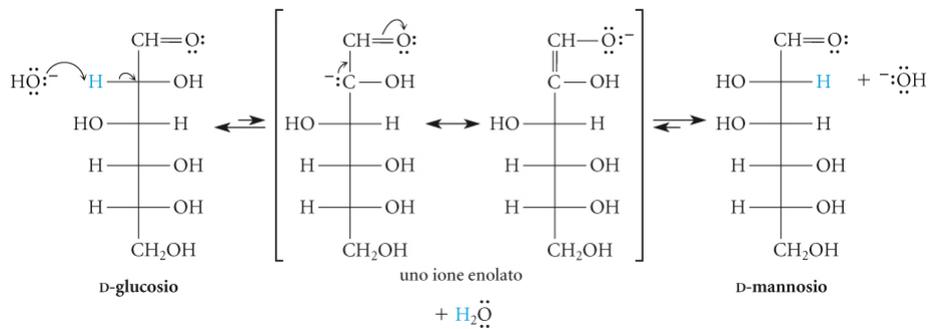
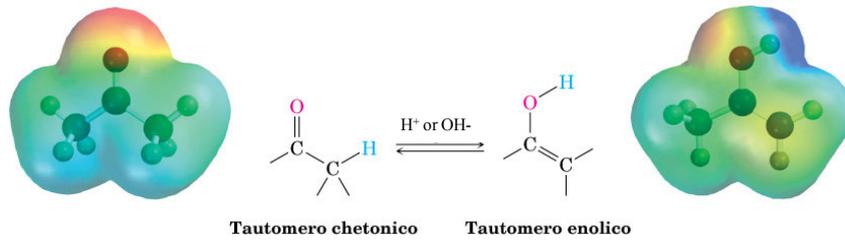
ossidazione spinta



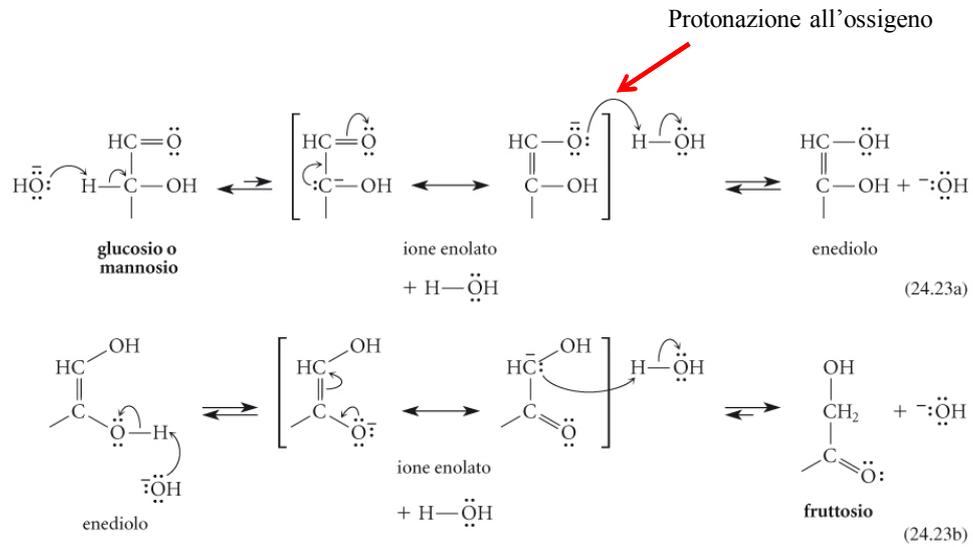
Composti carbonilici e metabolismo



Composti carbonilici e metabolismo



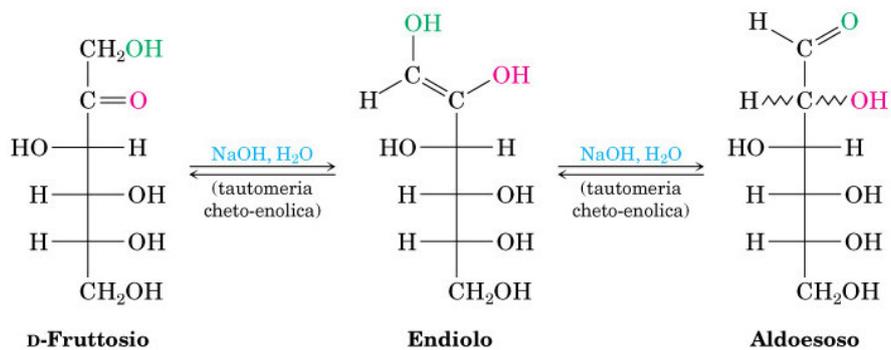
Carboidrati e metabolismo



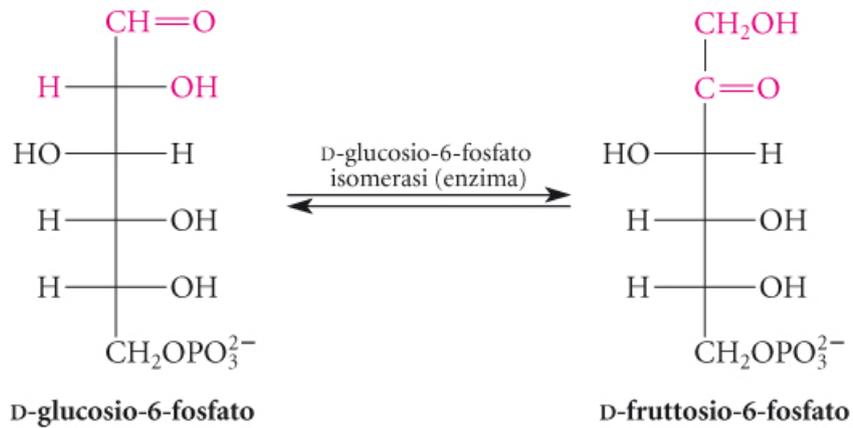
Trasformazioni importanti nel metabolismo

Carboidrati e metabolismo

Il fruttosio (chetoso) è uno zucchero riducente poiché esso effettua due tautomerizzazioni cheto-enoliche catalizzate dalle basi che danno luogo alla trasformazione in un aldoso. I legami ondulati indicano una stereochimica non definita.

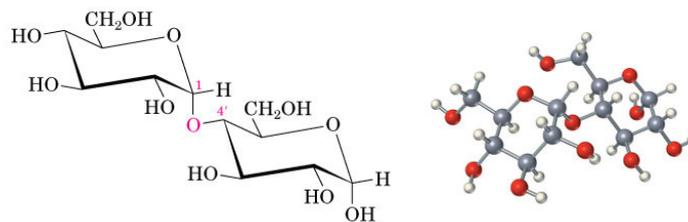


Glicolisi (catabolismo del glucosio)



disaccaridi

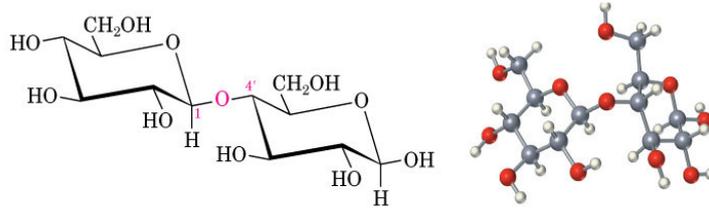
monosaccaride + alcol = glicoside (acetale)
monosaccaride + monosaccaride = disaccaride (acetale)



Sono comuni legami tra il carbonio anomerico (C1) di uno zucchero ed il gruppo -OH sul carbonio C4 dell'altro zucchero

disaccaridi

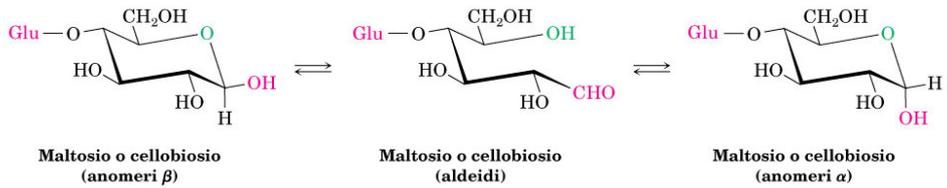
Un legame glicosidico sul carbonio anomero può essere sia α che β



Cellobiosio, un 1,4'- β -glicoside
[4-O-(β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosio]

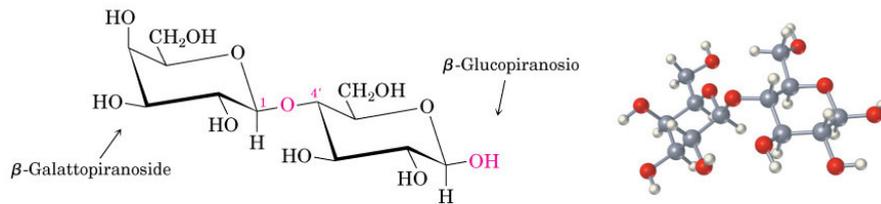
disaccaridi

Mutarotazione del
maltosio e del cellobiosio.



disaccaridi

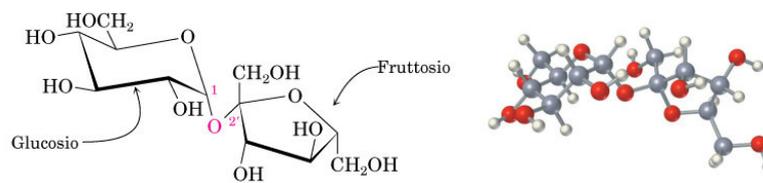
A differenza di maltosio e cellobiosio, il lattosio contiene due diverse unità monosaccaridiche



Lattosio, un 1,4'- β -glicoside
[4-O-(β -D-galattopiranosil)- β -D-glucopiranosio]

disaccaridi

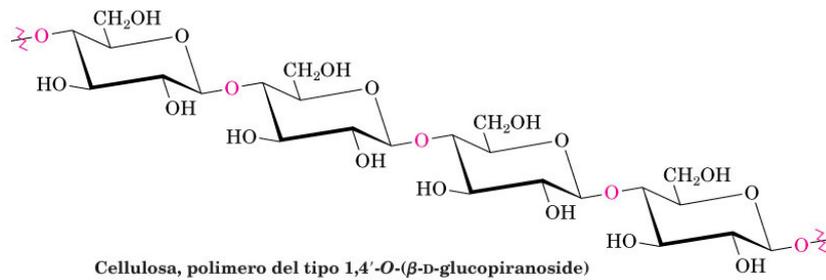
Non è uno zucchero riducente: le due unità uniscono entrambi i C anomerici



Saccarosio, un 1,2'-glicoside
[2-O-(α -D-glucopiranosil)- β -D-fruttofuranoside]

polisaccaridi

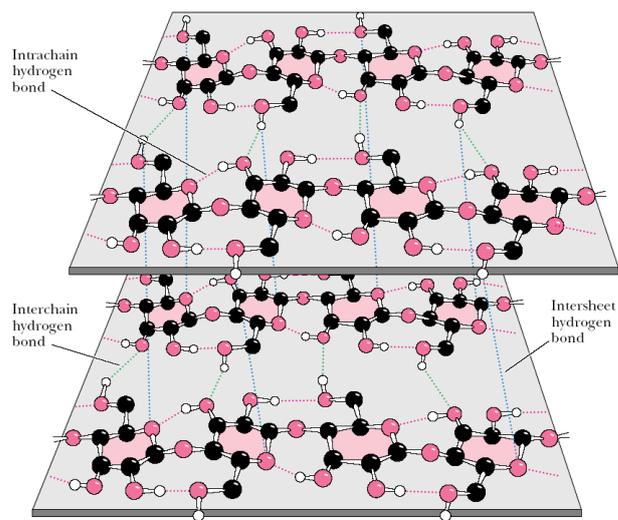
Sono presenti anche migliaia di unità



Polisaccaridi strutturali

polisaccaridi

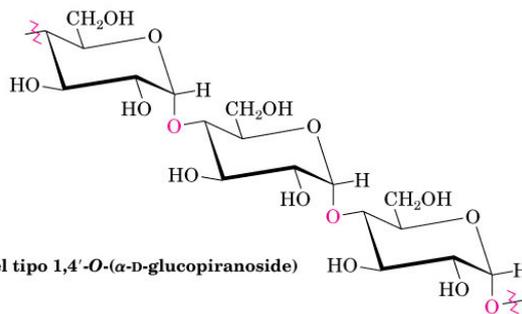
Struttura della cellulosa



Polisaccaridi strutturali

polisaccaridi

Costituisce il 20% dell'amido ed è poco solubile in acqua



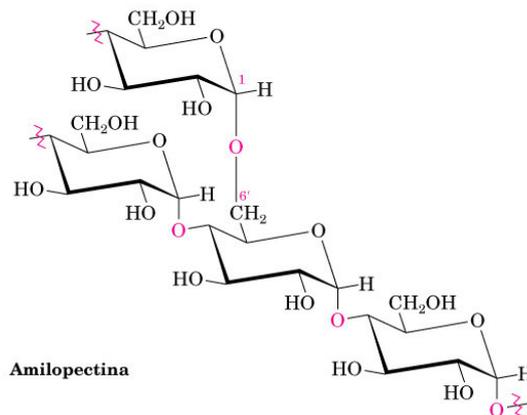
Amilosio, polimero del tipo 1,4'-O-(α -D-glucopiranoside)

Polisaccaridi di immagazzinamento

polisaccaridi

Costituisce l'80% dell'amido ed è solubile in acqua

È un polimero non lineare ma ramificato (circa ogni 25 unità di glucosio)



Amilopectina

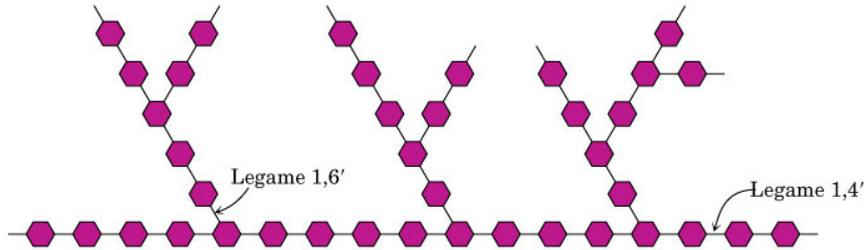
Le glicosidasi nella bocca e nello stomaco dell'uomo possono idrolizzare i legami α -glicosidici dell'amido, mentre non riescono a idrolizzare i β -glicosidici della cellulosa

Polisaccaridi di immagazzinamento

polisaccaridi

Il glicogeno funge da magazzino di energia negli animali, così come l'amido nelle piante

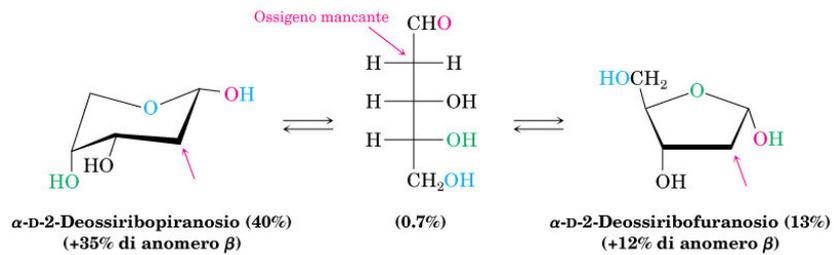
Rappresentazione della struttura del glicogeno. Gli esagoni rappresentano le unità di glucosio unite da legami acetalici 1,4' e 1,6'.



Polisaccaridi di immagazzinamento

Carboidrati derivati

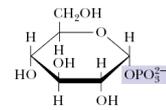
deossizuccheri



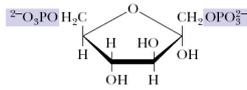
Deossiribosio è presente nel DNA (acido deossiribonucleico)

Carboidrati derivati

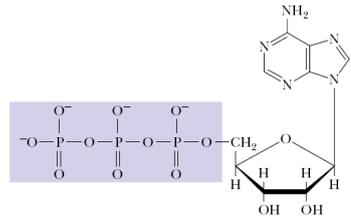
Esteri di zuccheri



α -D-Glucose-1-phosphate



α -D-Fructose-1,6-bisphosphate



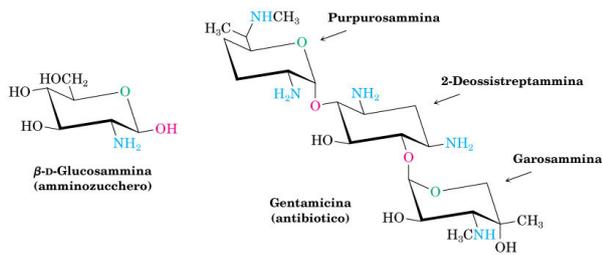
Adenosine-5'-triphosphate

ATP

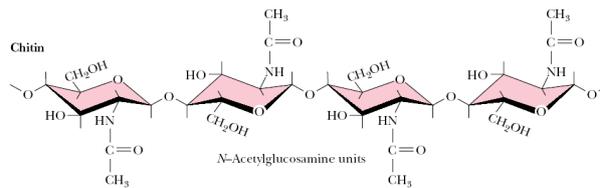
esteri fosforici sono intermedi del metabolismo

Carboidrati derivati

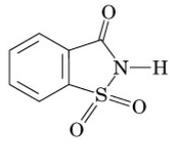
amminozuccheri



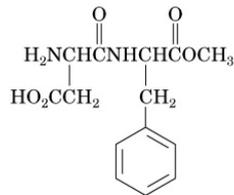
l'N-acetilammide è alla base della chitina



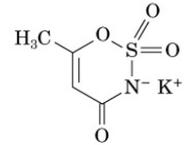
Dolcificanti



Saccarina



Aspartame



Potassio acesulfame