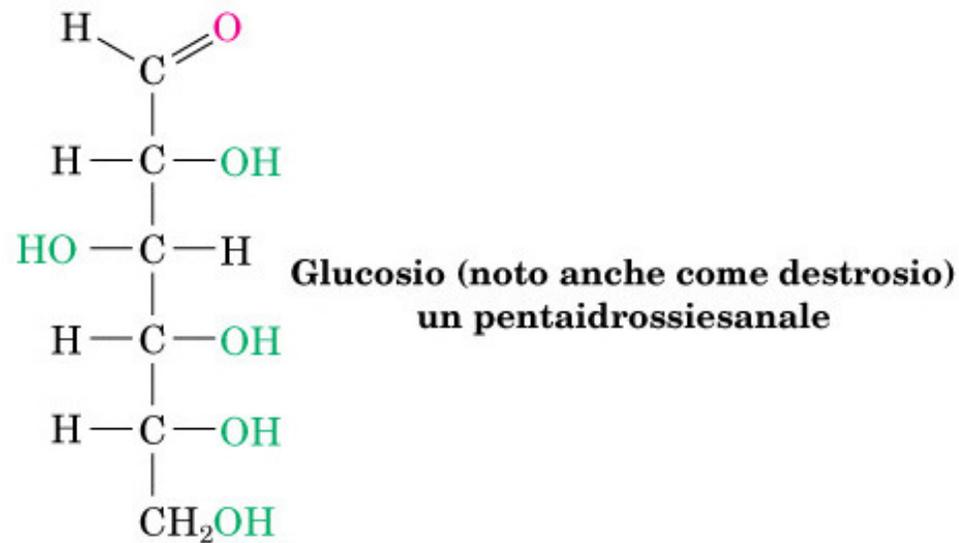


Carboidrati

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

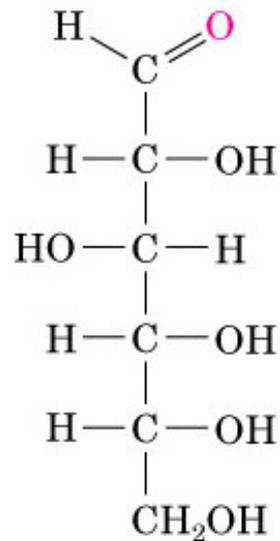
Carboidrati: classificazione

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

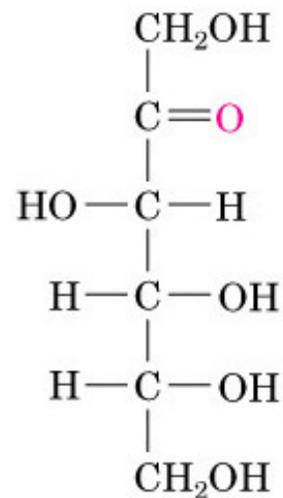
Saccarosio: disaccaride (glucosio + fruttosio)

Cellulosa: polisaccaride (circa 3000 molecole di glucosio)

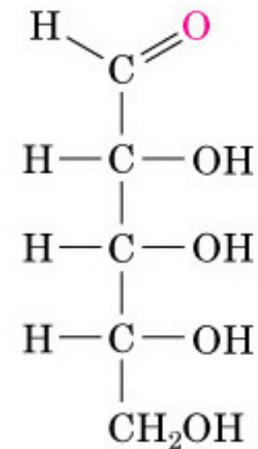
Aldosi o chetosi



Glucosio
(Aldoesoso)

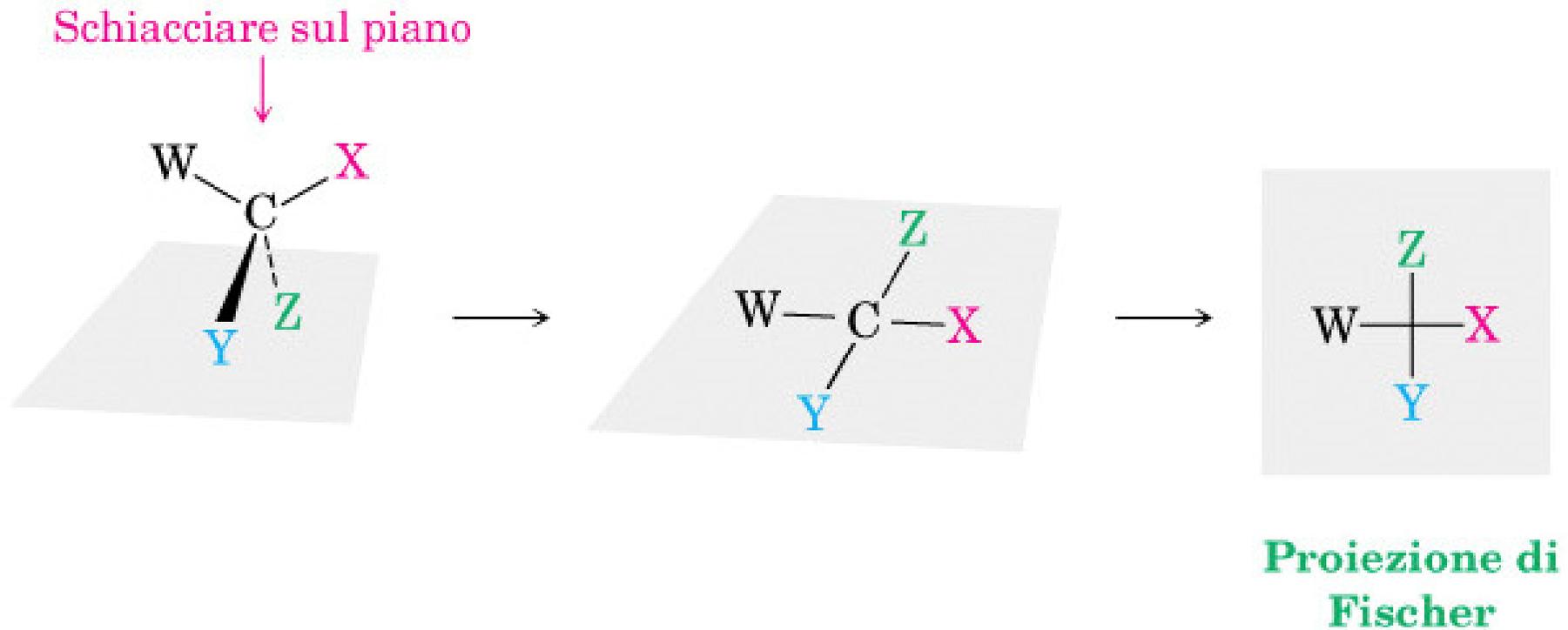


Fruttosio
(Chetoesoso)

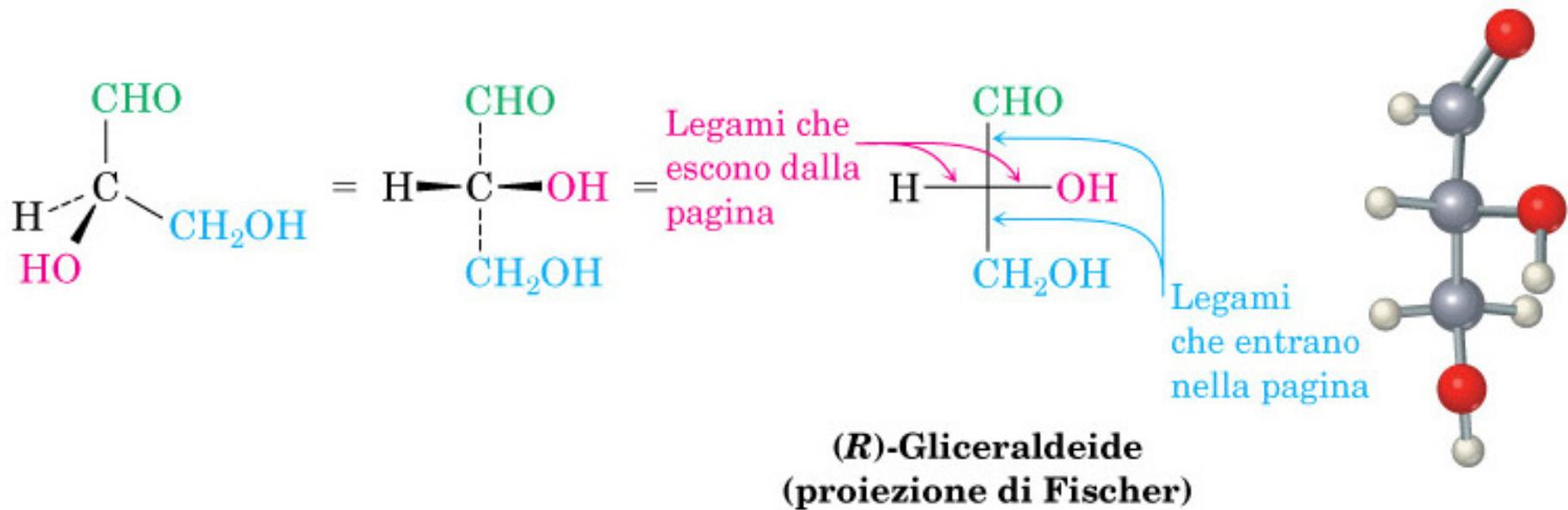


Ribosio
(Aldopentoso)

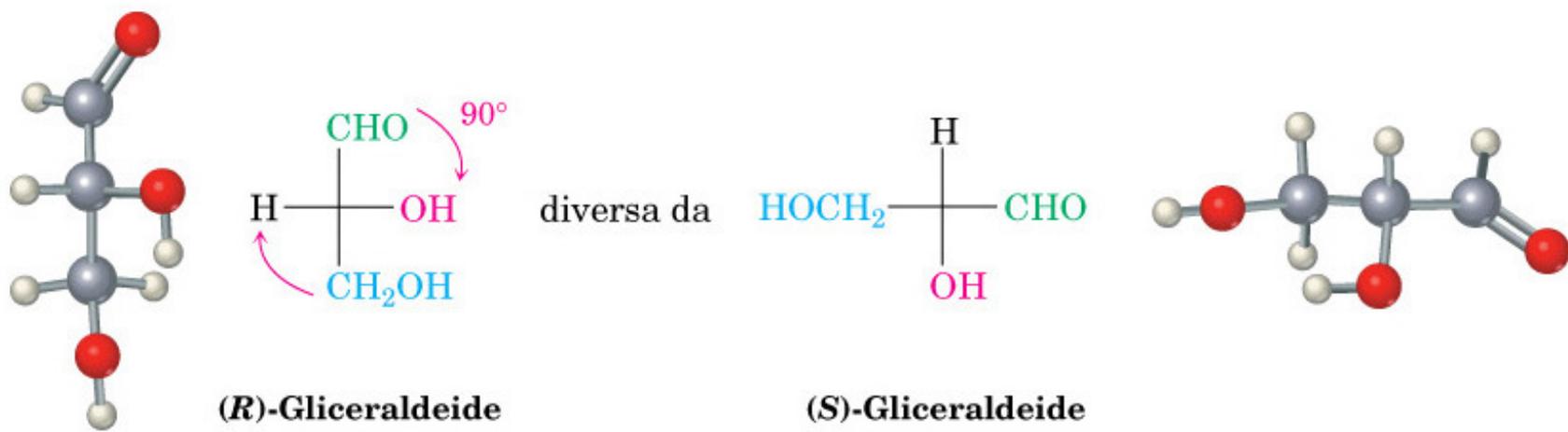
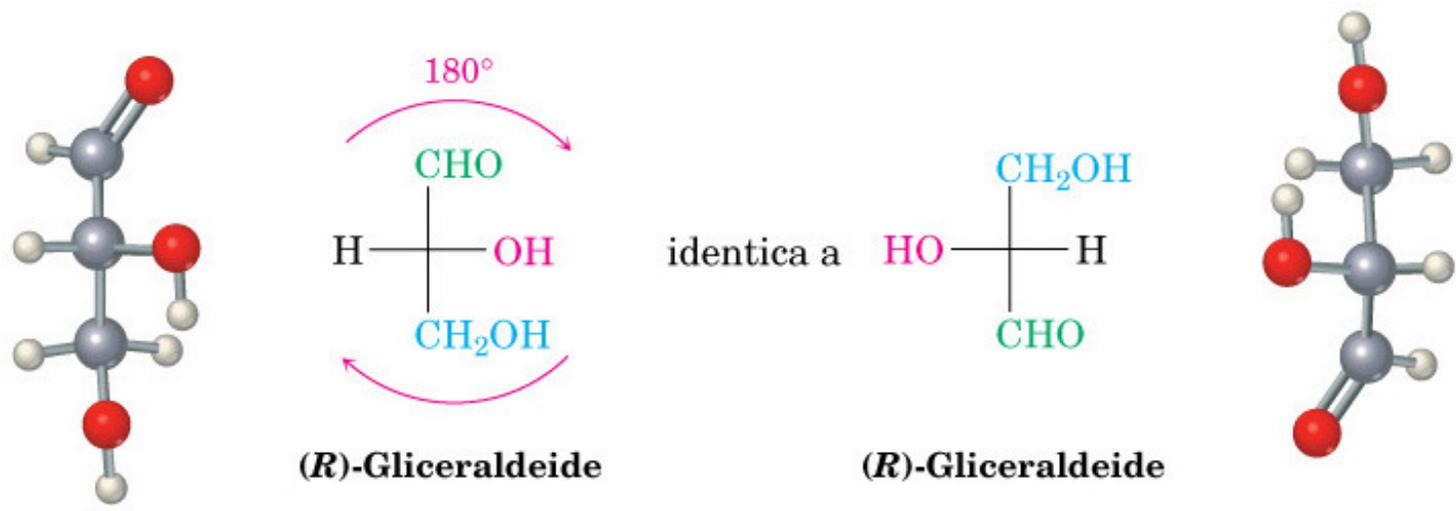
Tutti i carboidrati sono molecole chirali

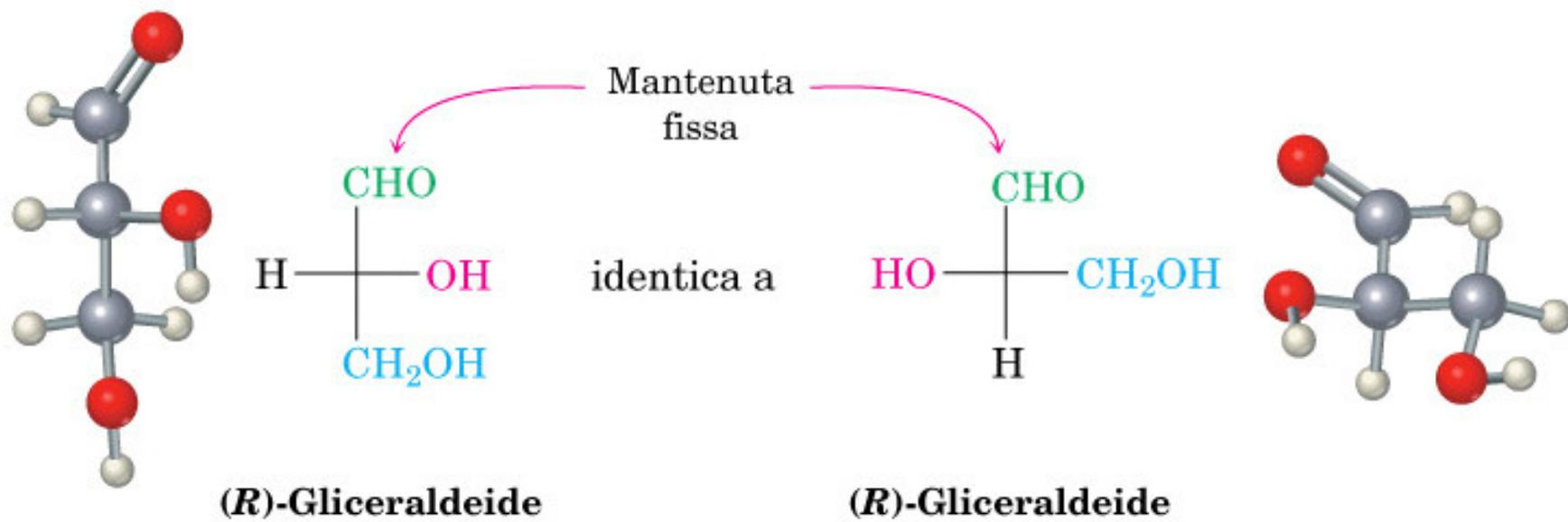


Proiezione di Fischer della (R)-gliceraldeide.



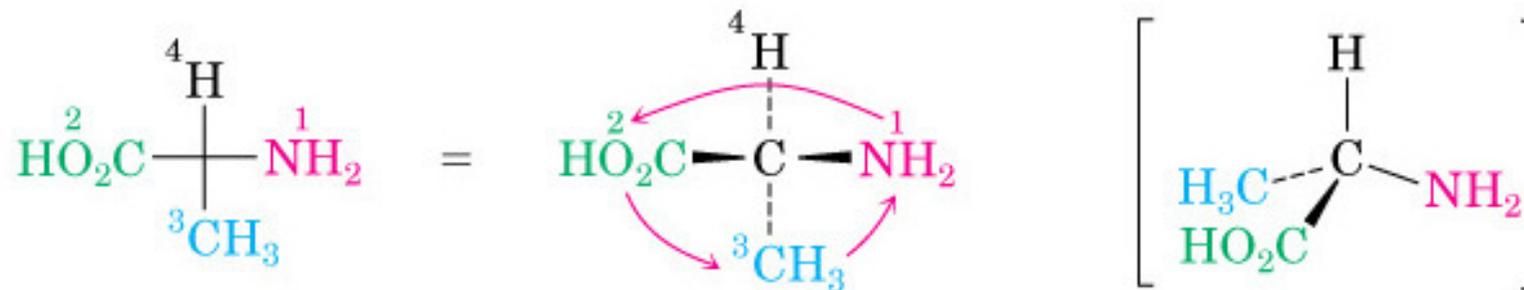
Carboidrati: stereochimica





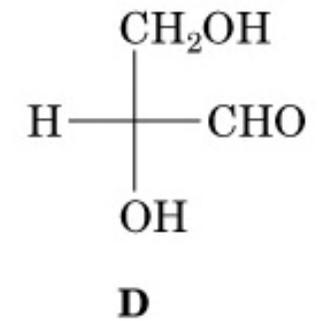
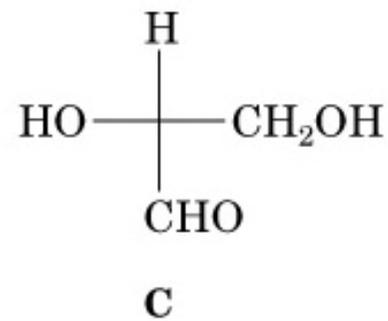
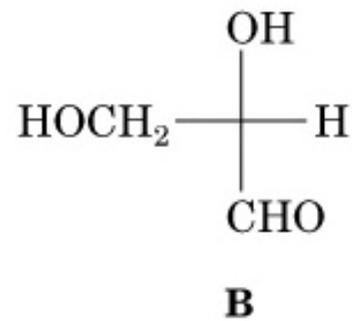
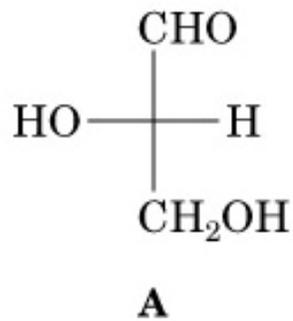
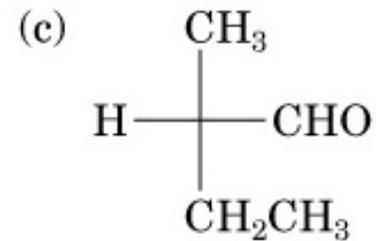
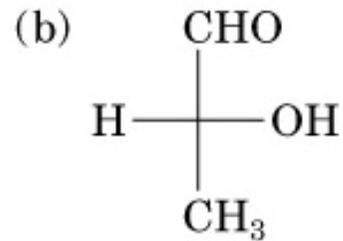
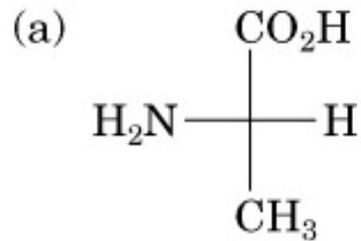
Assegnamento della stereochimica

Ruotare in senso antiorario



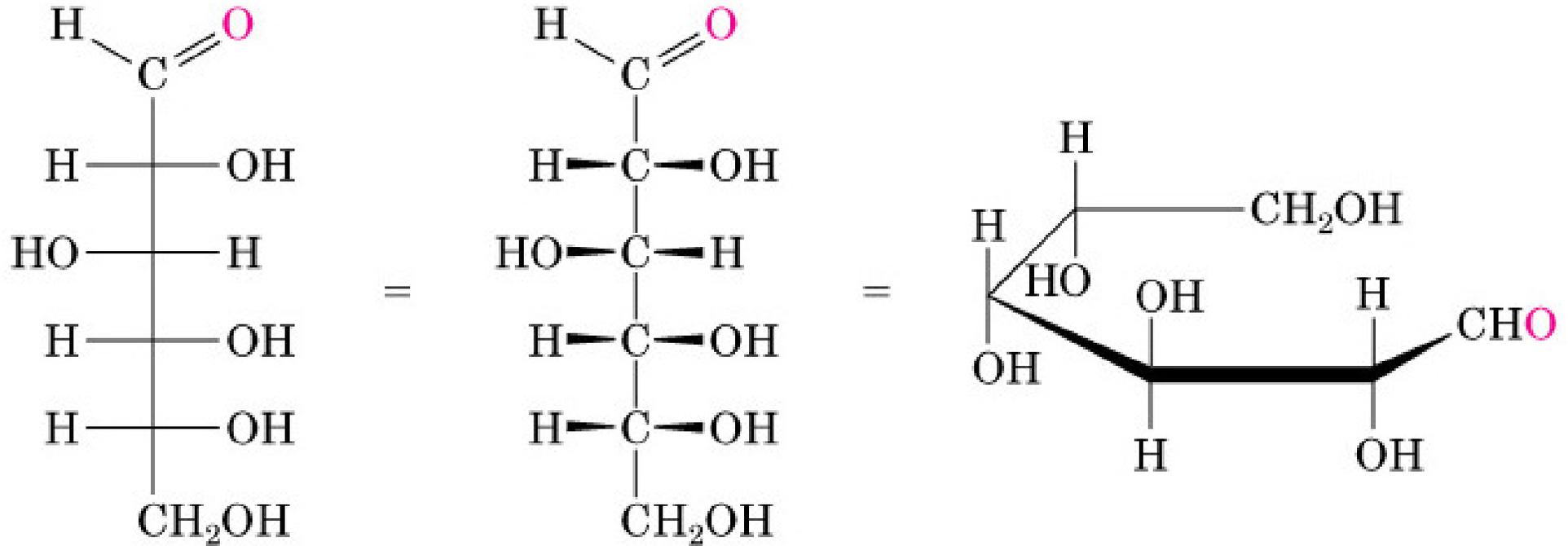
Configurazione S

Qual è la stereochimica R o S ?



Questi composti sono uguali o diversi?

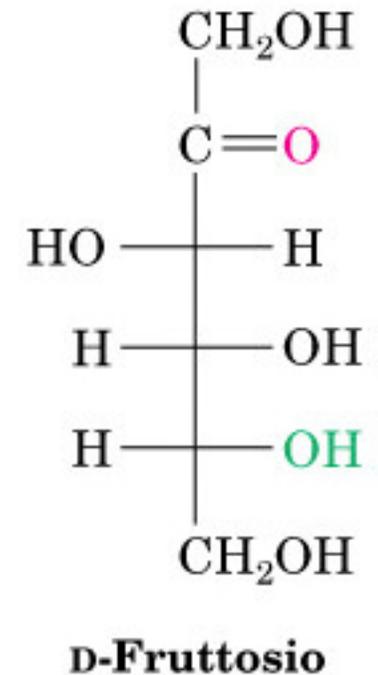
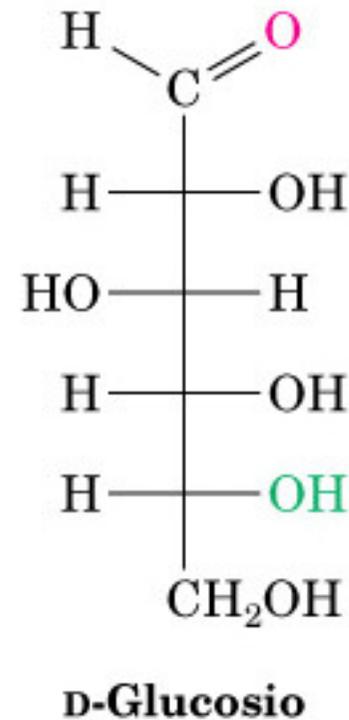
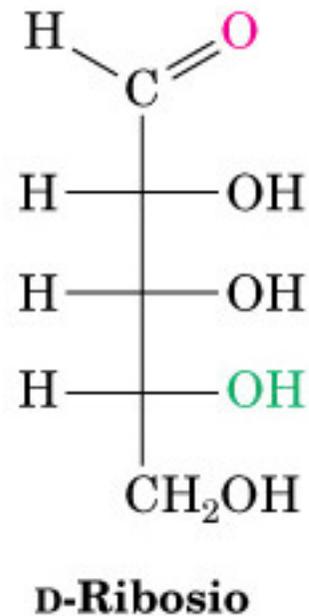
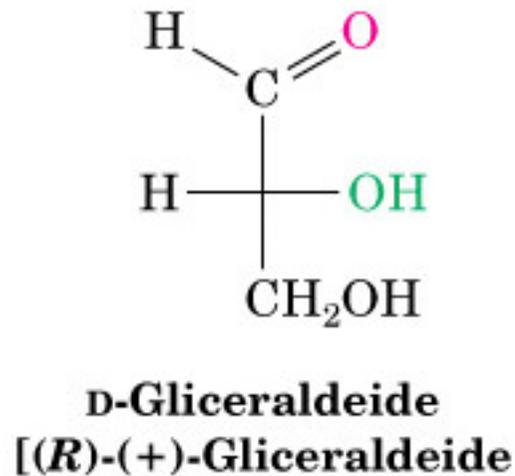
Carboidrati con più centri chirali



Glucosio

(il gruppo carbonilico è posto in alto)

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.

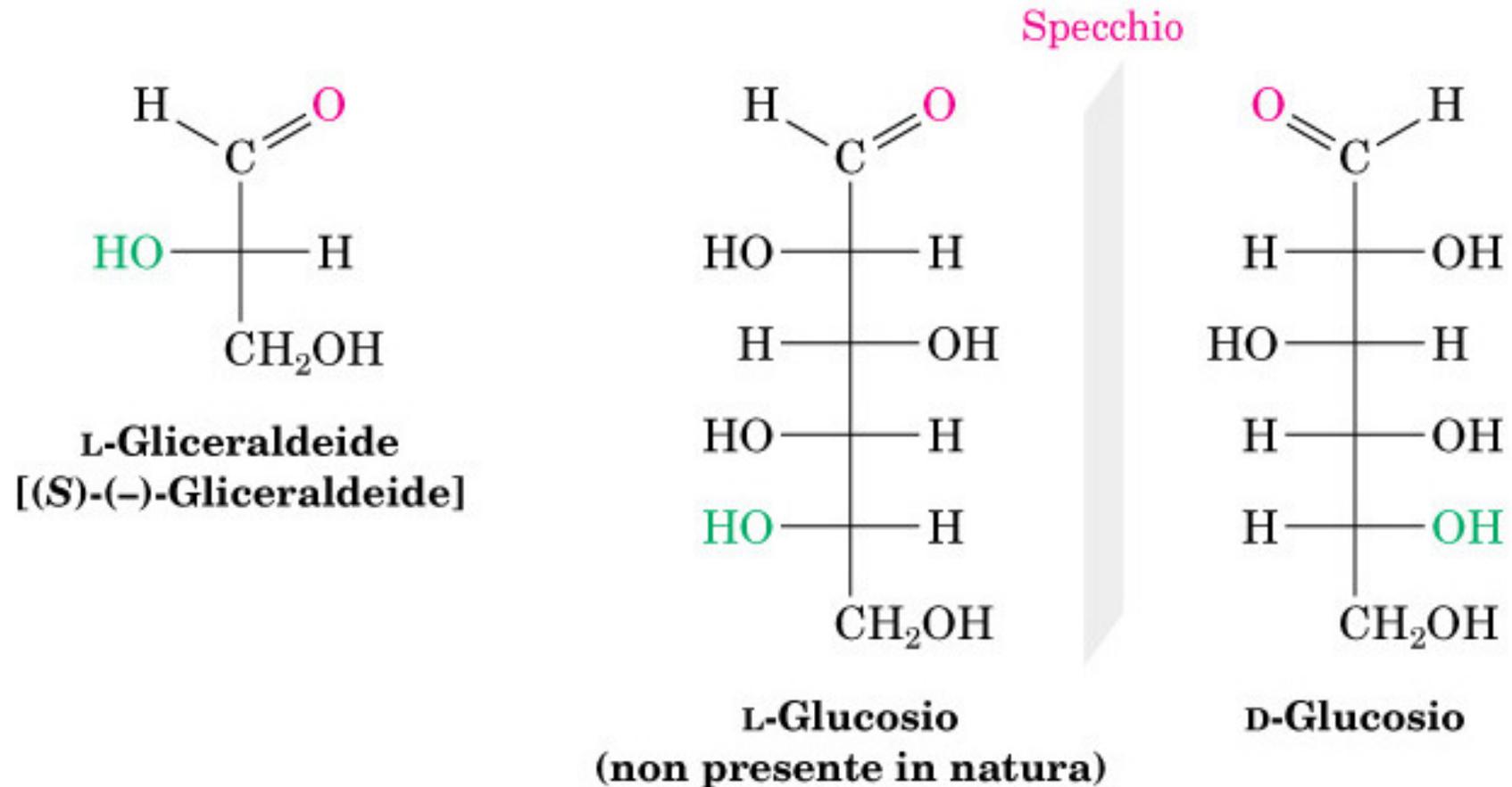


Per il modo con cui sono sintetizzati in natura, la maggior parte degli zuccheri naturali appartiene alla serie D

Carboidrati: stereochimica

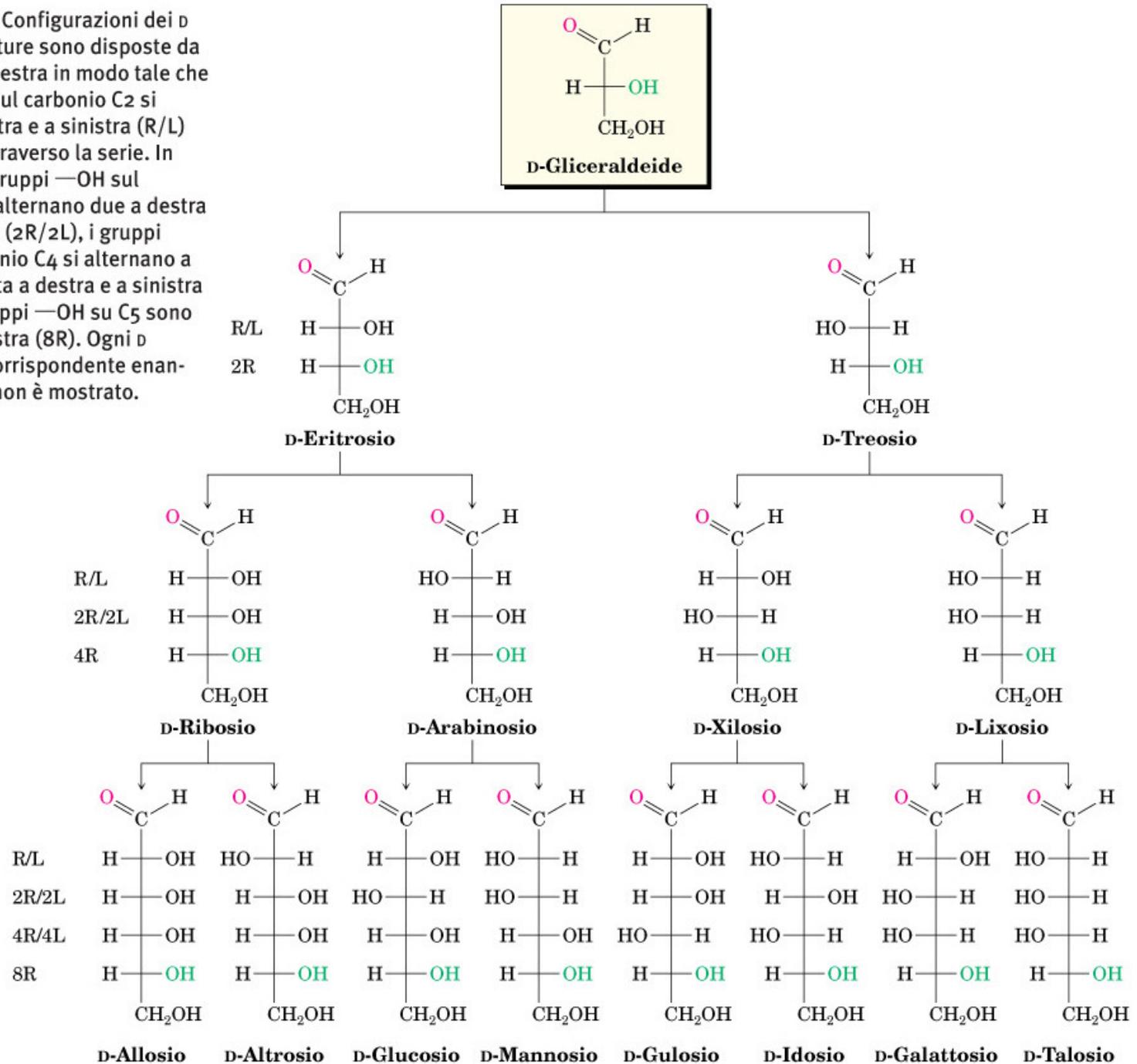
Gli zuccheri di serie L hanno configurazione S al centro chirale più basso nella rappresentazione di Fischer

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

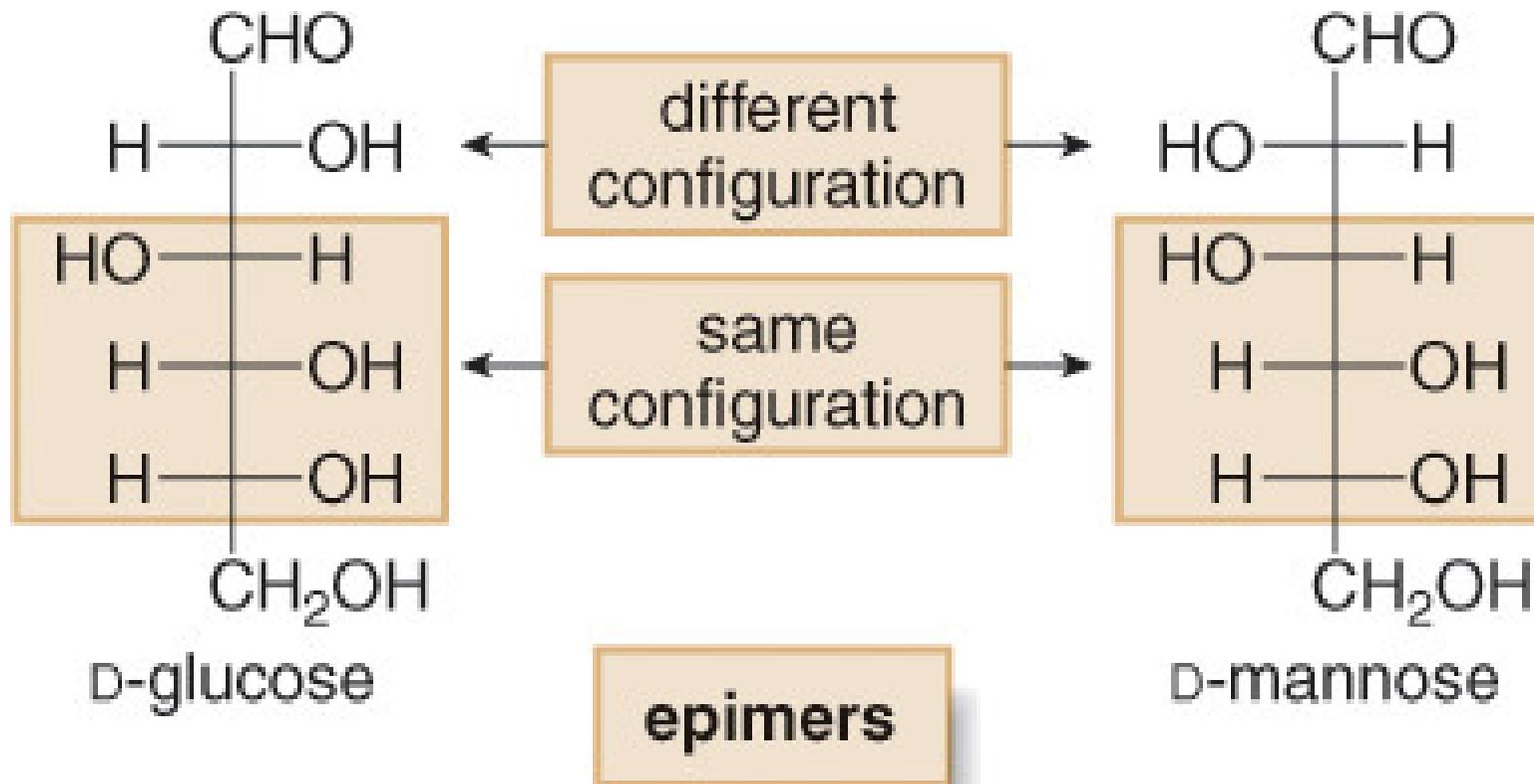


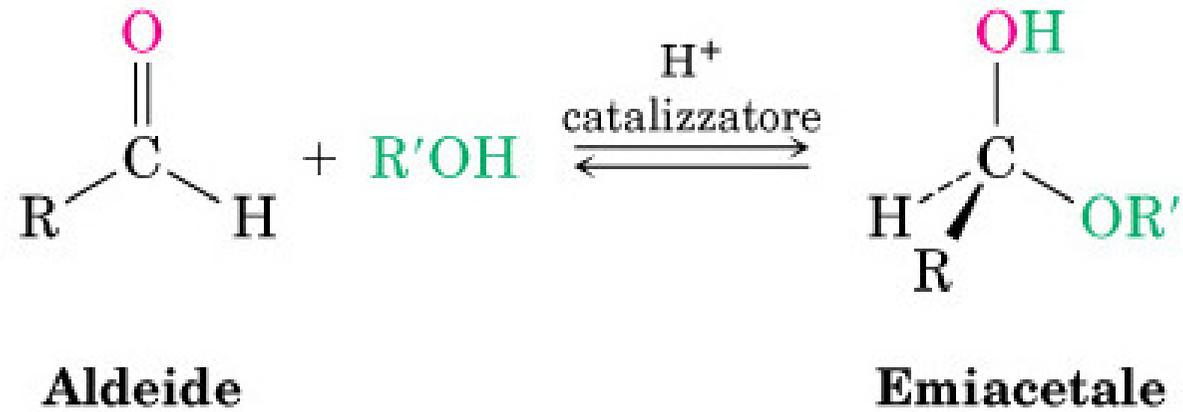
Carboidrati: stereochimica

Configurazioni dei D aldosi. Le strutture sono disposte da sinistra verso destra in modo tale che i gruppi —OH sul carbonio C2 si alternino 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.

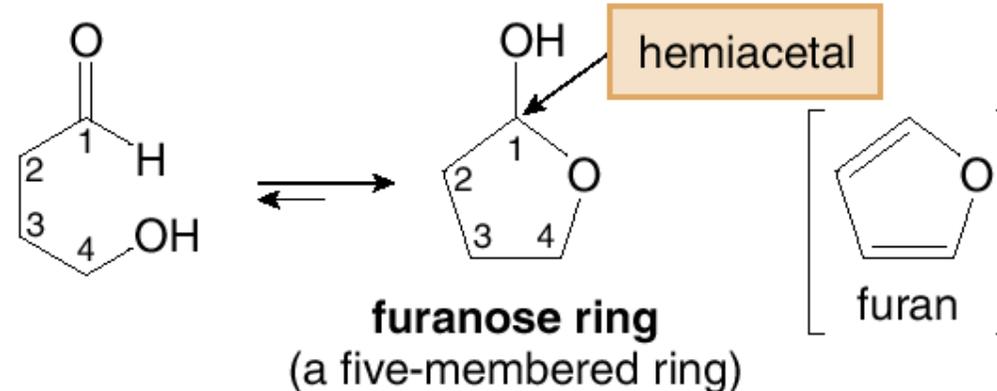
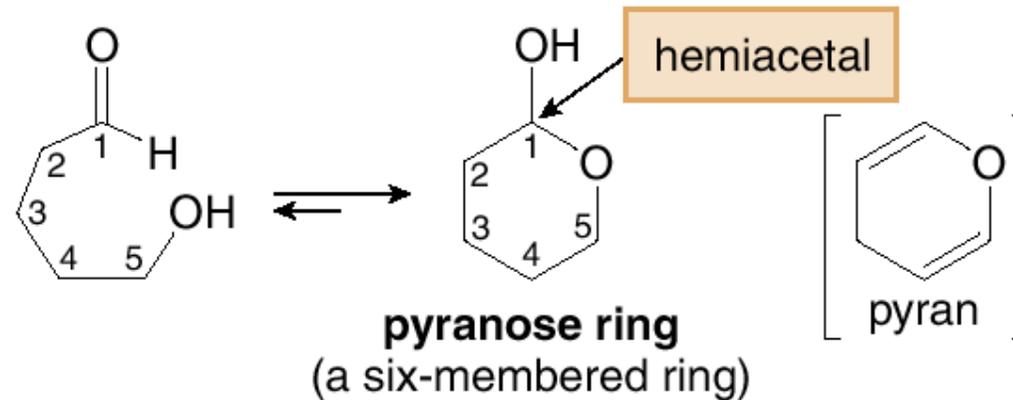


Notare che i diastereomeri che differiscono nella configurazione attorno ad un centro stereogenico solo sono detti **epimeri**.



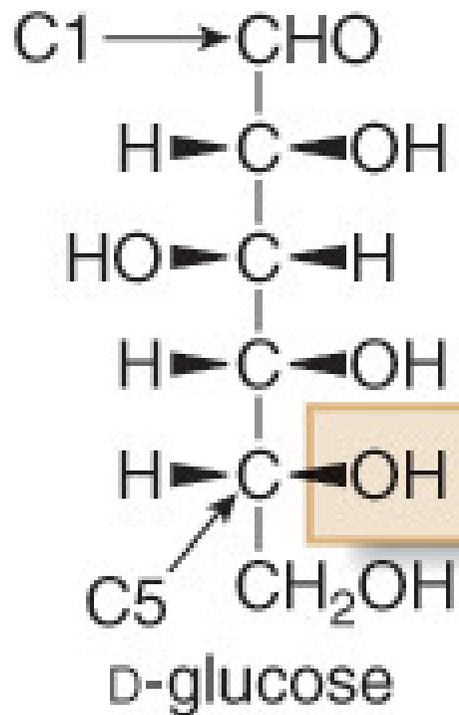


I gruppi ossidrilici e carbonilici dei monosaccaridi possono subire una reazione di ciclizzazione intramolecolare per formare emiacetali ciclici a cinque o sei termini.



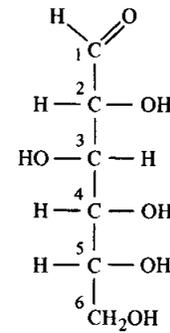
- A six-membered ring containing an O atom is called a *pyranose* ring.
- A five-membered ring containing an O atom is called a *furanose* ring.

- 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.

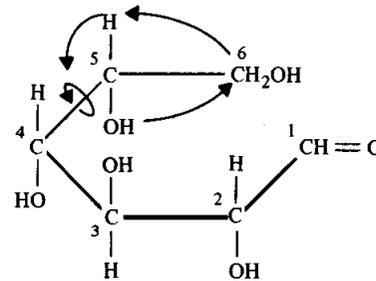


This OH group is the right number of atoms away from the carbonyl for cyclization to a pyranose ring.

Come si passa dalla forma aperta alla forma chiusa ?

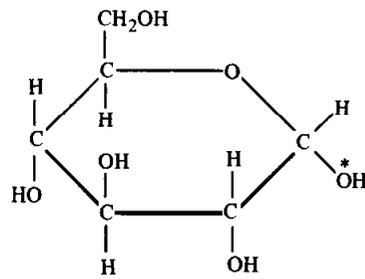


Glucosio
(formula proiettiva)
orientiamo la formula
proiettiva nel modo seguente

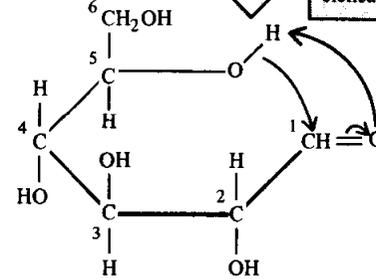


Ruotiamo il gruppo
CHOH-CH₂OH intorno al C-4,
come indicato dalle frecce

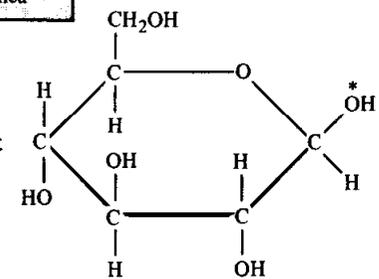
questo gruppo -OH
si aggiunge al >C=O
per formare la struttura
ciclica emiacetalica



α -D-(+)-Glucopiranosio
(l'OH asteriscato è
l'ossidrilico emiacetalico,
che nell' α -glucosio è dalla
parte *opposta* a quella del
gruppo CH₂OH legato al C-5
rispetto al piano dell'anello)



Forma aperta del
D-glucosio



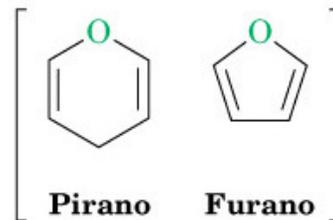
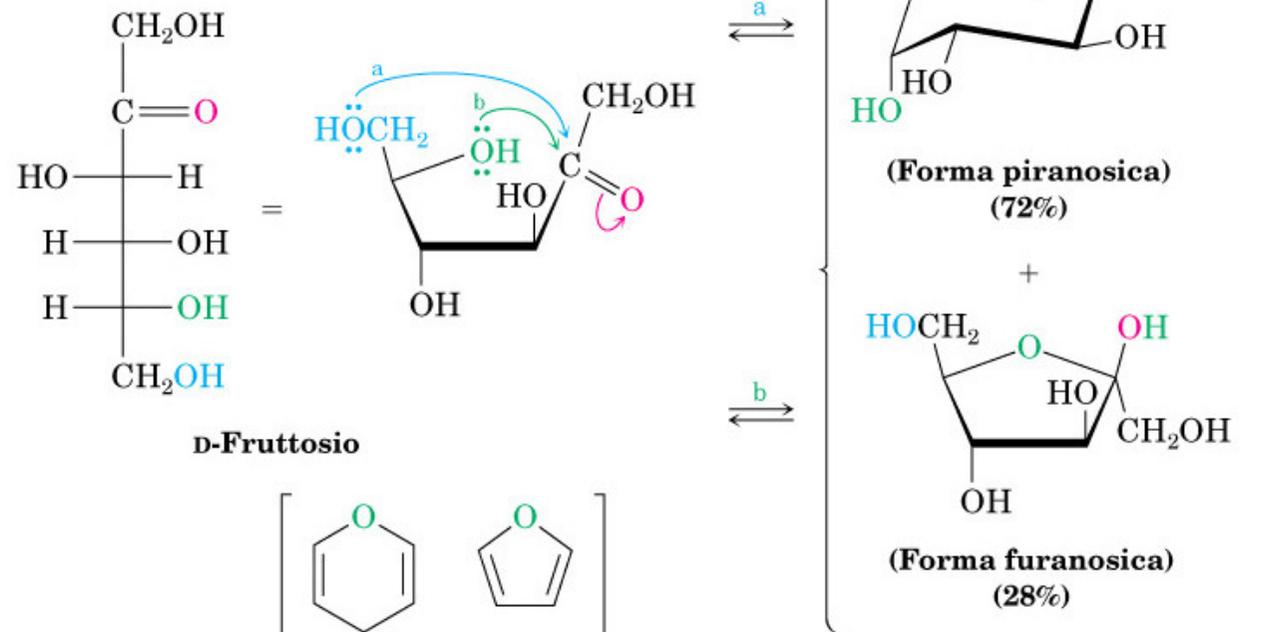
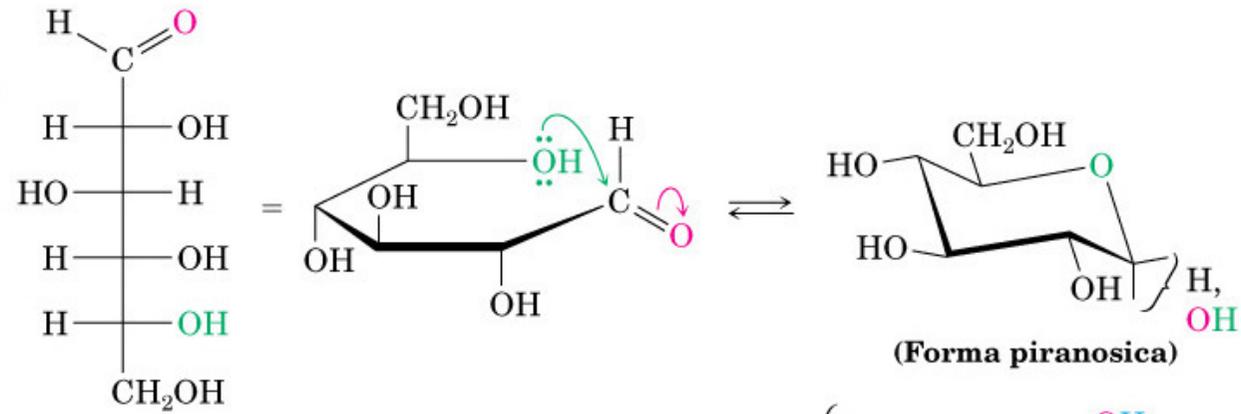
β -D-(+)-Glucopiranosio
(l'OH asteriscato è
l'ossidrilico emiacetalico,
che nel β -glucosio è dalla
stessa parte del gruppo
CH₂OH legato al C-5 rispetto
al piano dell'anello)

Carboidrati: strutture cicliche

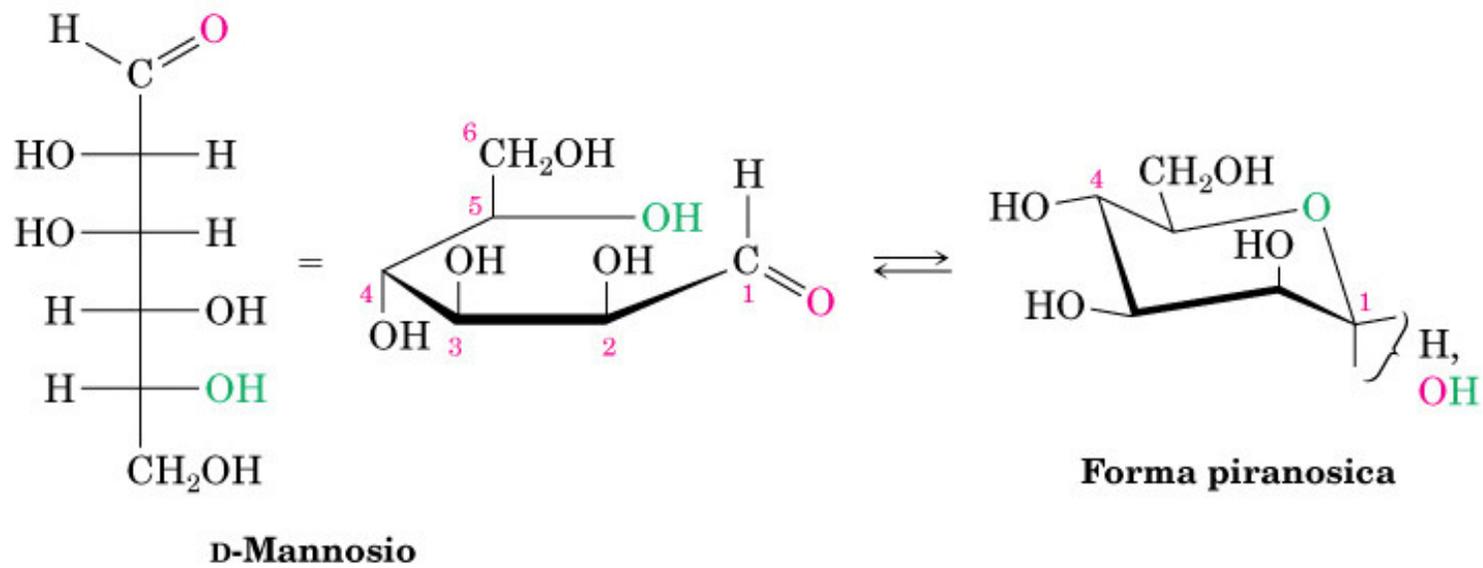
Emiacetali ciclici a 5 o 6 termini sono particolarmente stabili

Molti carboidrati danno equilibri fra forme aperte e cicliche

Glucosio e fruttosio nelle forme cicliche piranosiche e furanosiche.



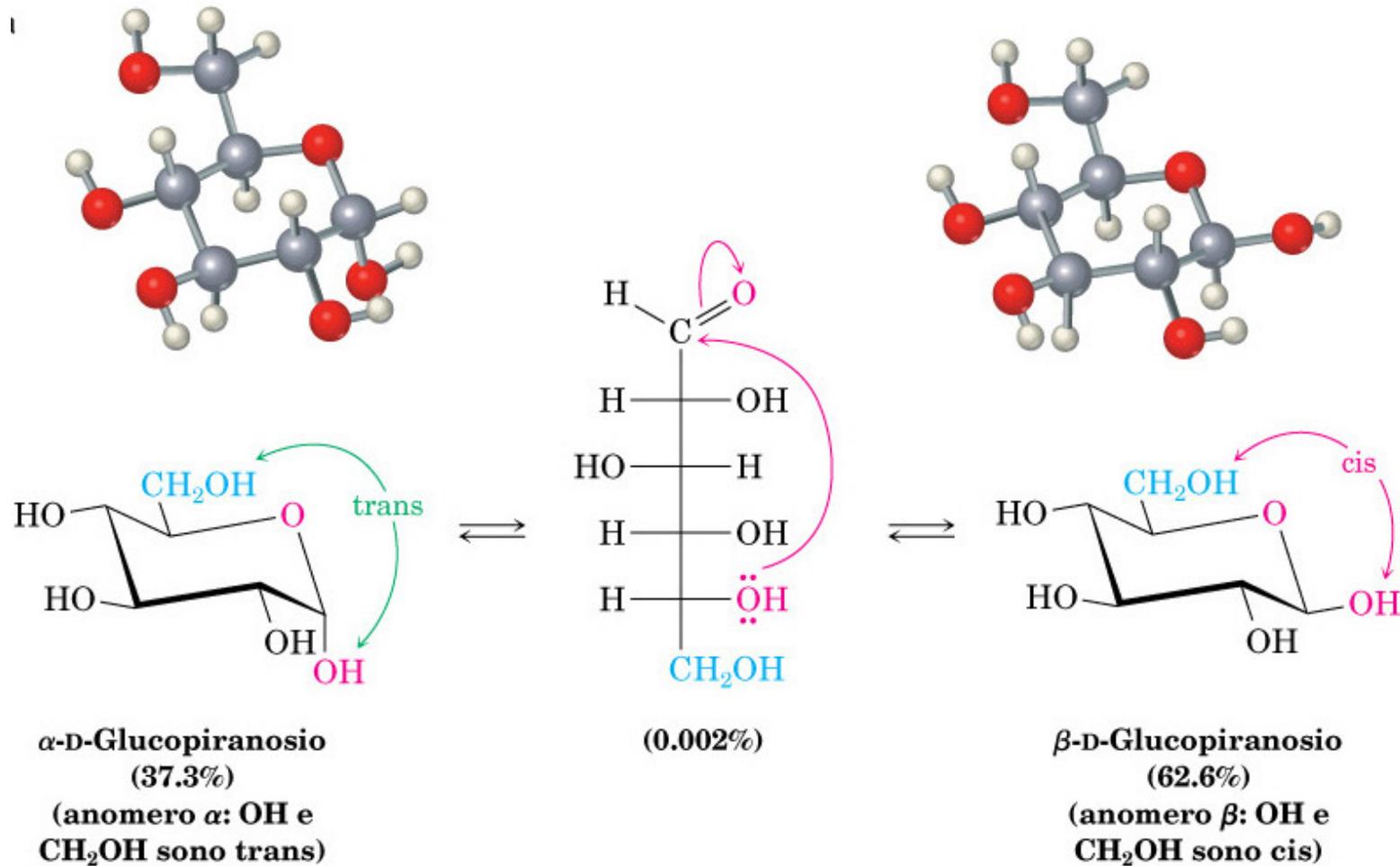
Carboidrati: strutture cicliche



Carboidrati: anomeri

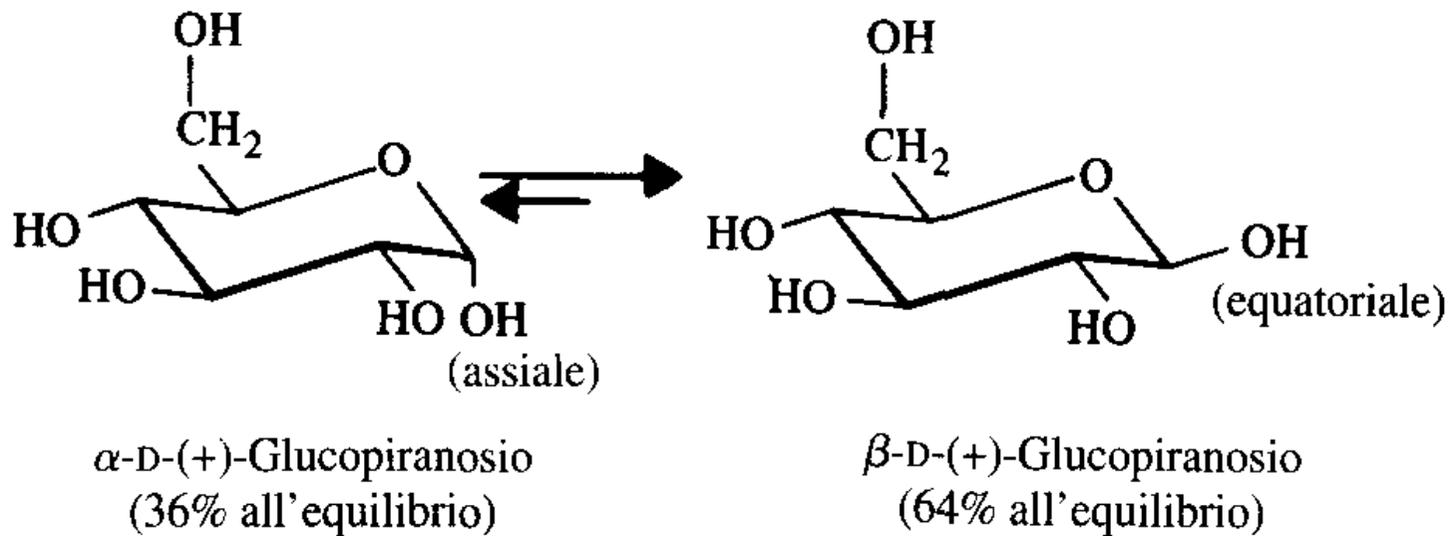
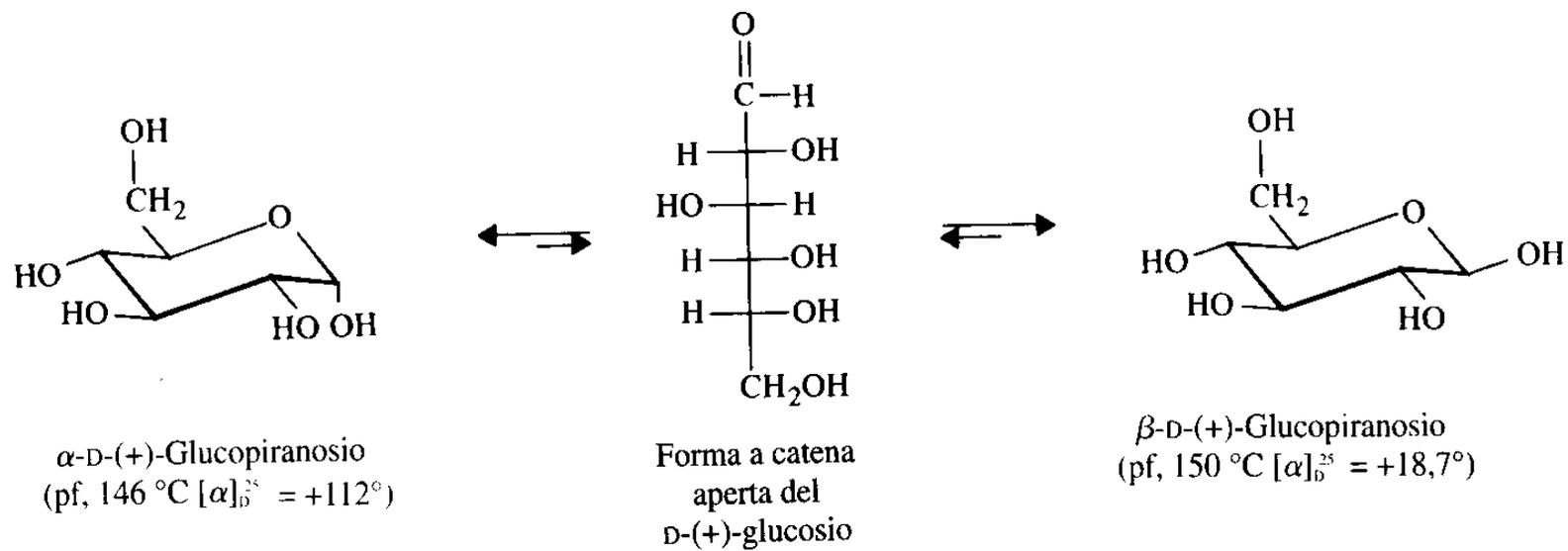
Nel formarsi il ciclo si genera un ulteriore centro chirale producendo due diastereoisomeri

Anomeri alfa e beta del glucosio.



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

Carboidrati: anomeri



Mutarotazione

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

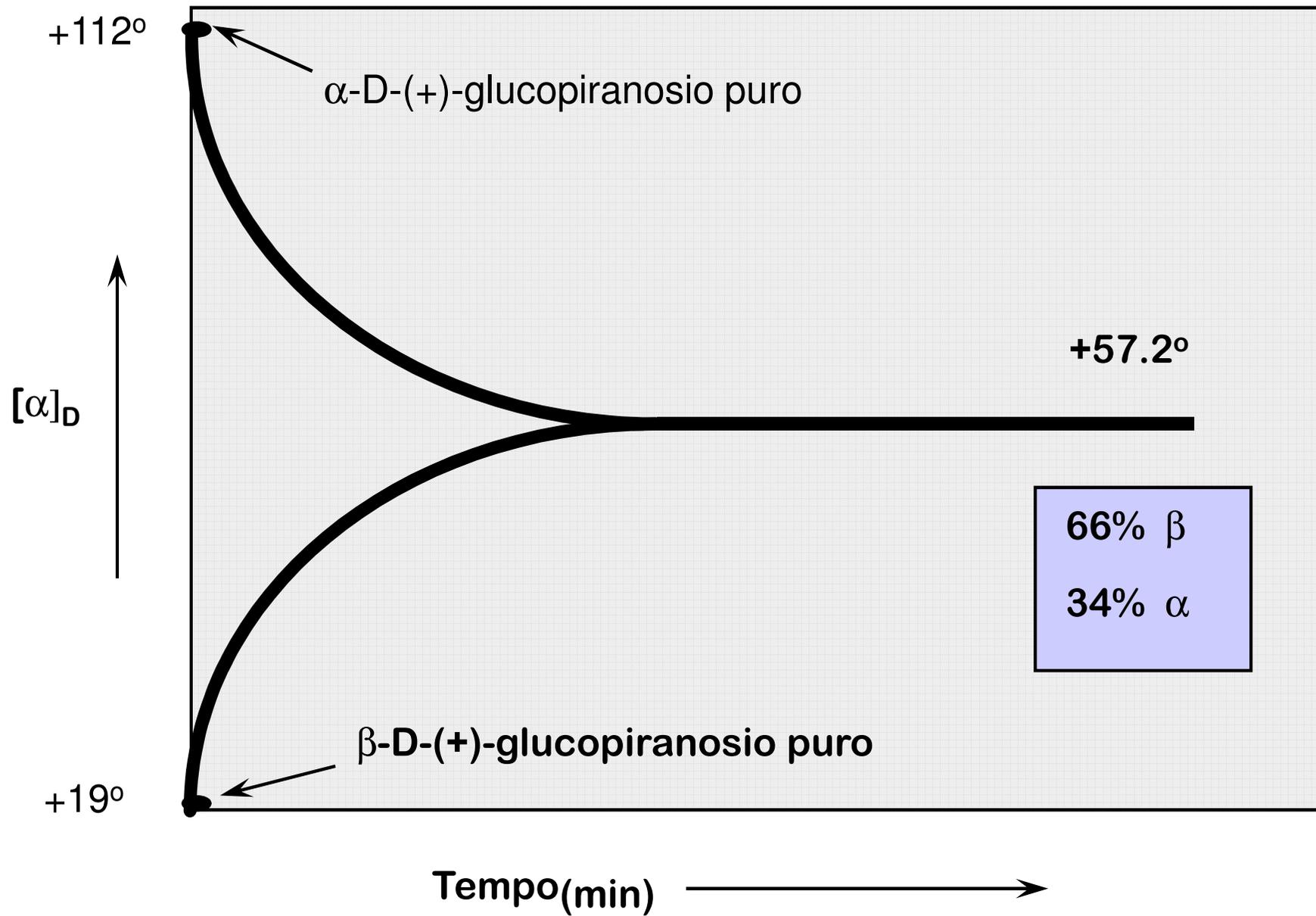
$$+112.2^\circ \Rightarrow +52.7^\circ$$

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

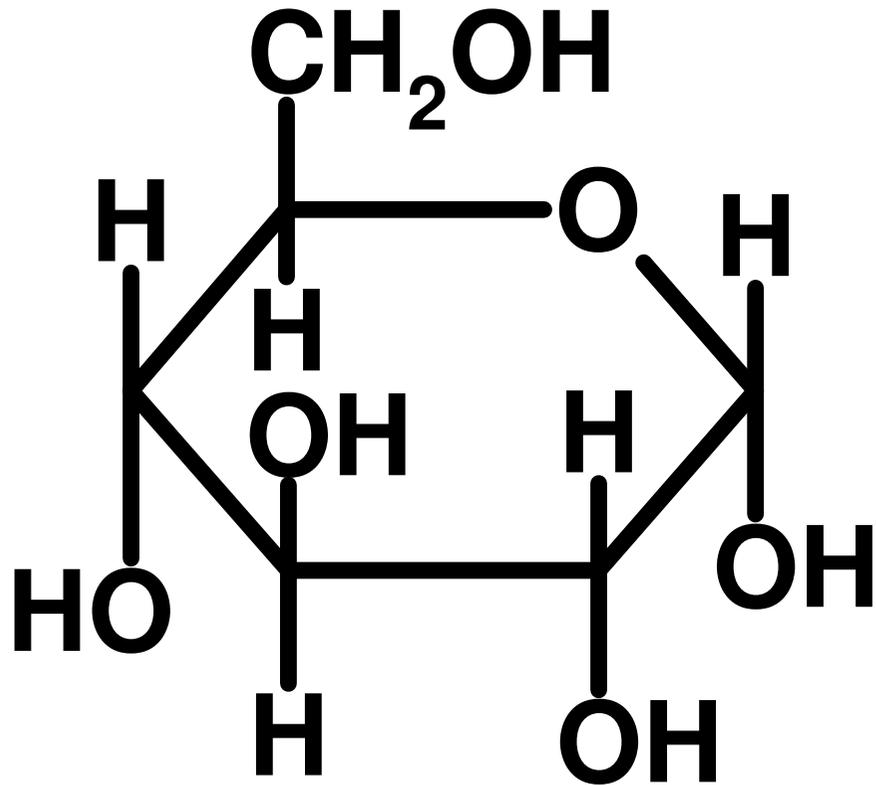


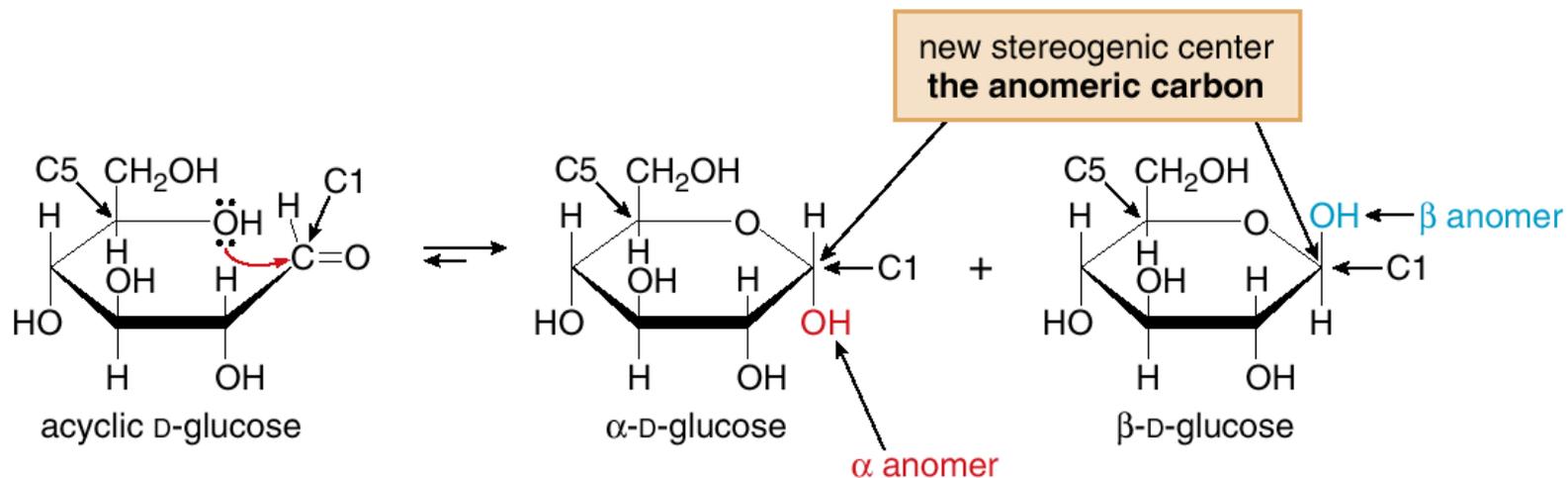
Diagram illustrating the orientation of the oxygen atom in a Haworth projection of a pyranose ring. The oxygen atom is highlighted in a light blue circle.

Questa orientazione è sempre utilizzata nelle proiezioni di Haworth

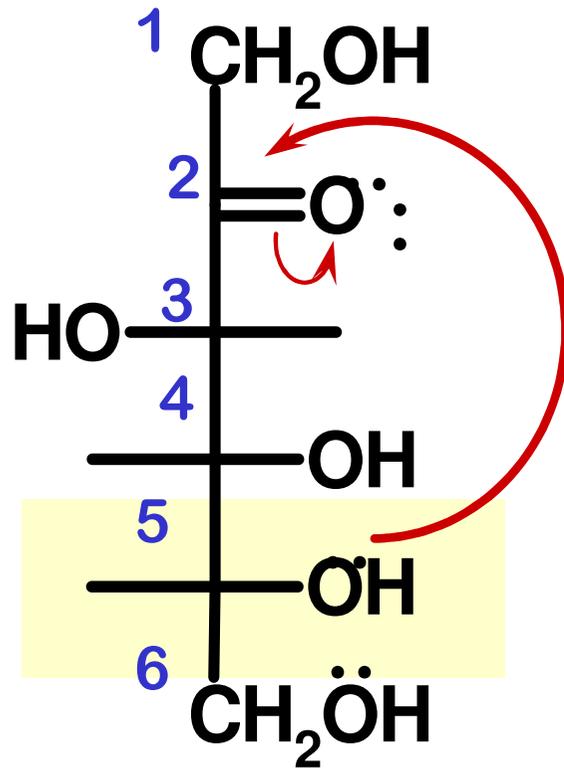
α -D-(+)-glucopiranosio

- Poiché la ciclizzazione crea un nuovo centro stereogenico, ci sono due forme cicliche del D-glucosio, un anomero α ed un anomero β .
- Tutti i centri stereogenici originali mantengono la loro configurazione in entrambi i prodotti formati.

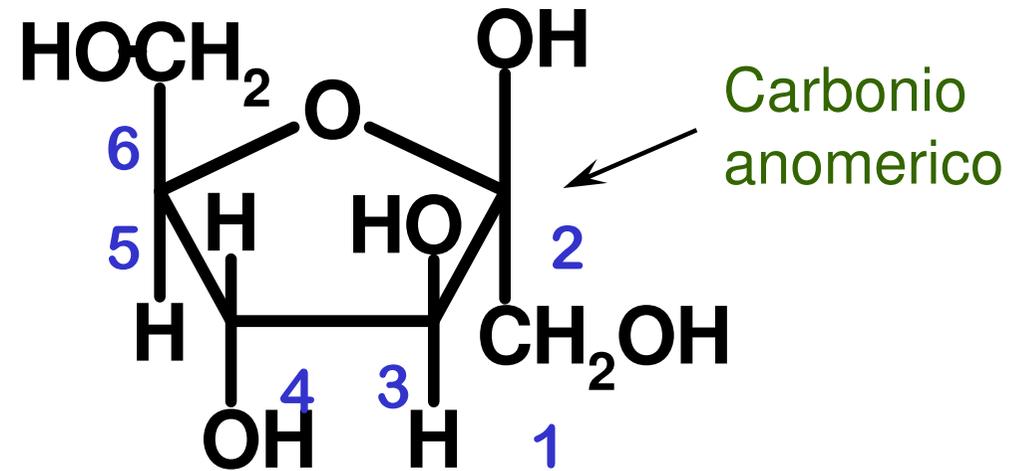
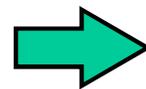
- The α anomer of a D monosaccharide has the OH group drawn *down*, trans to the CH₂OH group at C5. The α anomer of D-glucose is called α -D-glucose, or α -D-glucopyranose (to emphasize the six-membered ring).
- The β anomer of a D monosaccharide has the OH group drawn *up*, cis to the CH₂OH group at C5. The β anomer is called β -D-glucose, or β -D-glucopyranose (to emphasize the six-membered ring).



FRUTTOSIO



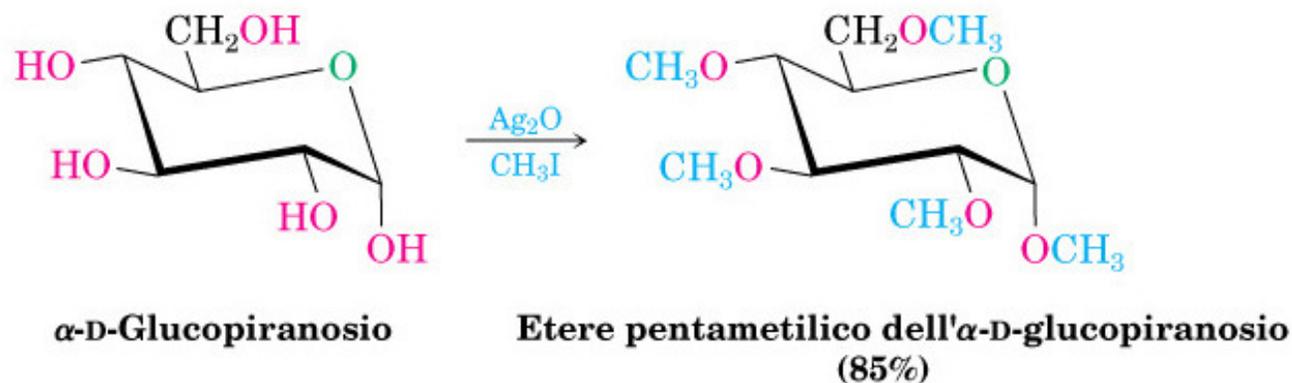
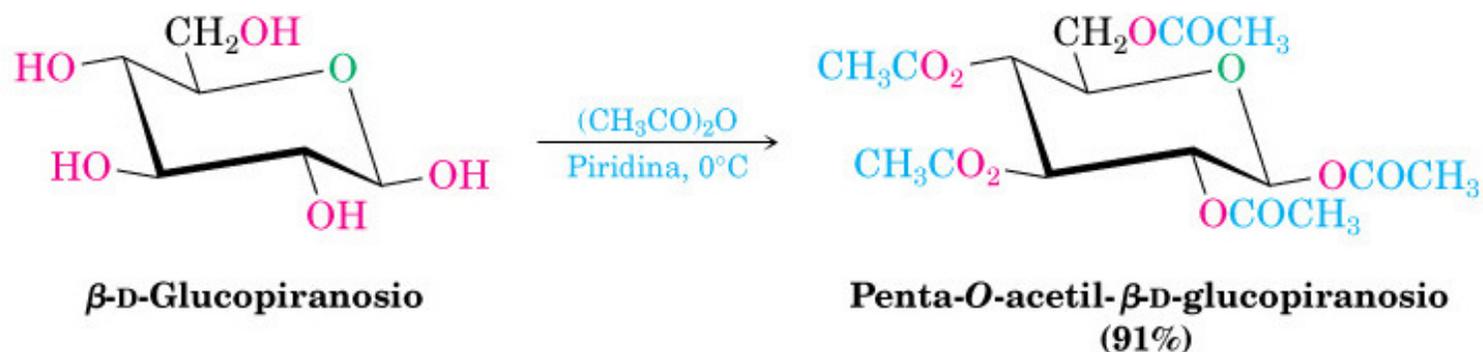
D-(-)-Fruttosio



β -D-(-)-Fruttofuranosio

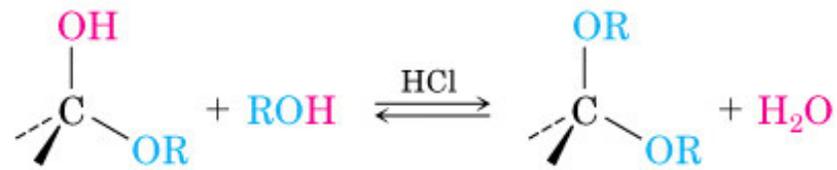
Carboidrati: formazione di esteri ed eteri

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)

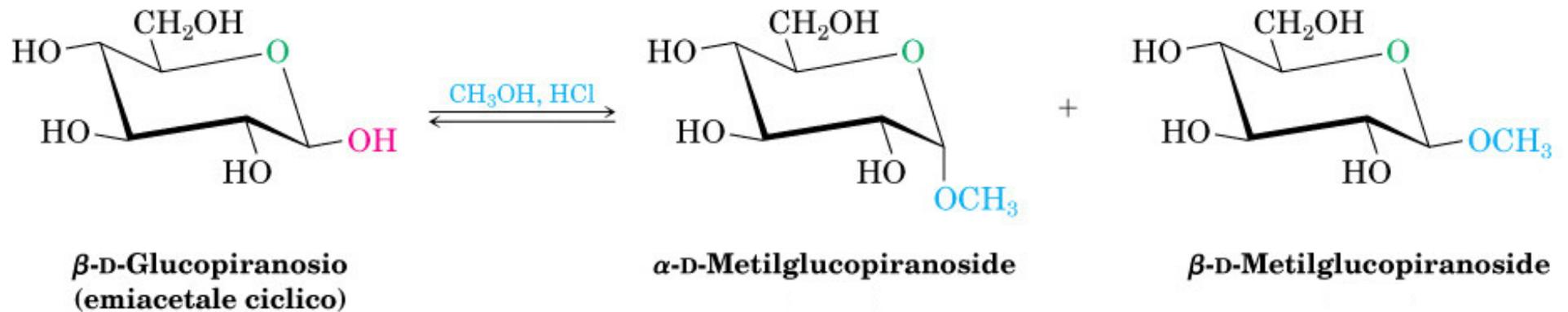
Carboidrati: formazione di glicosidi



emiacetale + alcol = acetale

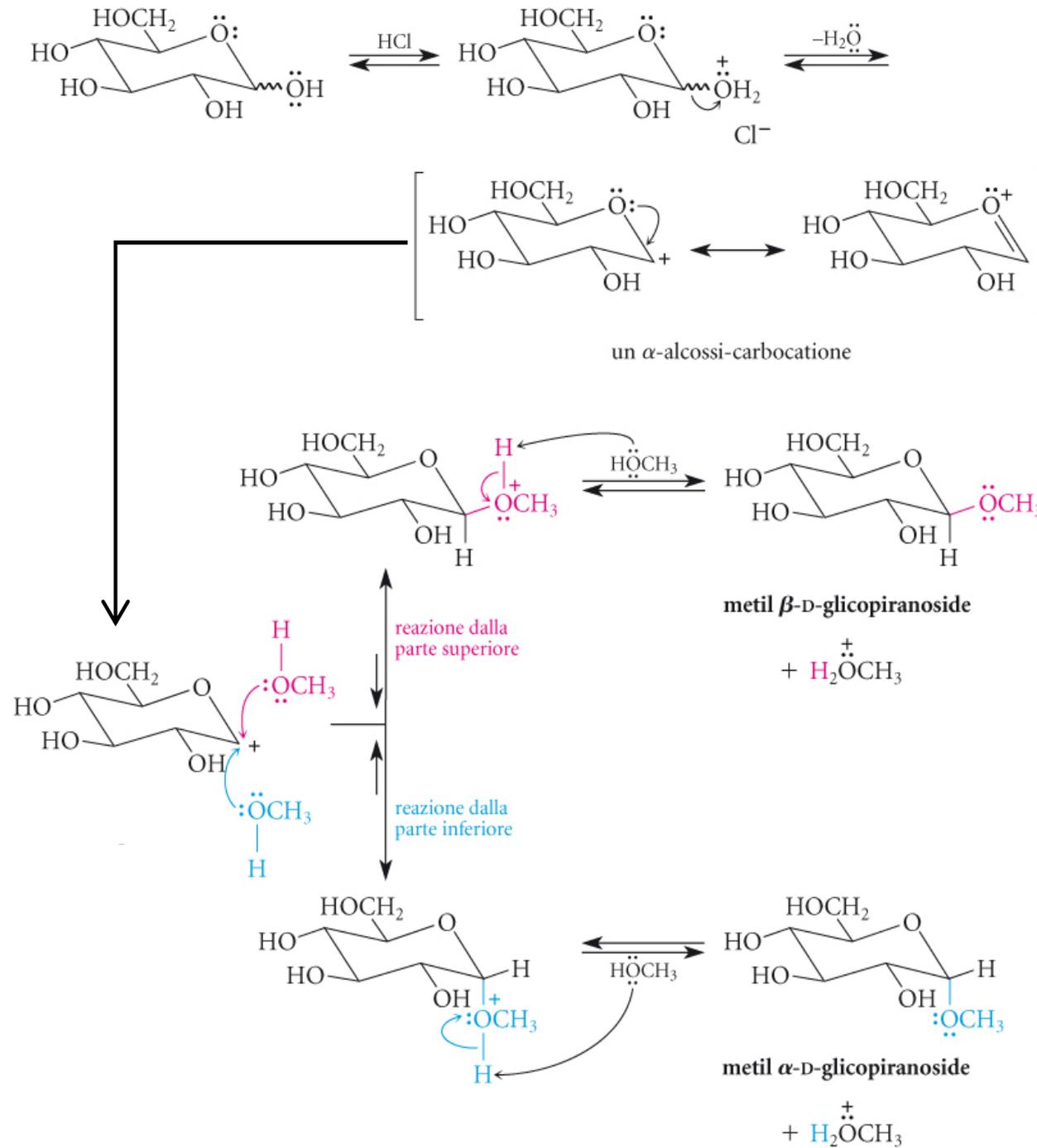
La formazione di acetali sul carbonio anomero produce glicosidi

catalisi acida

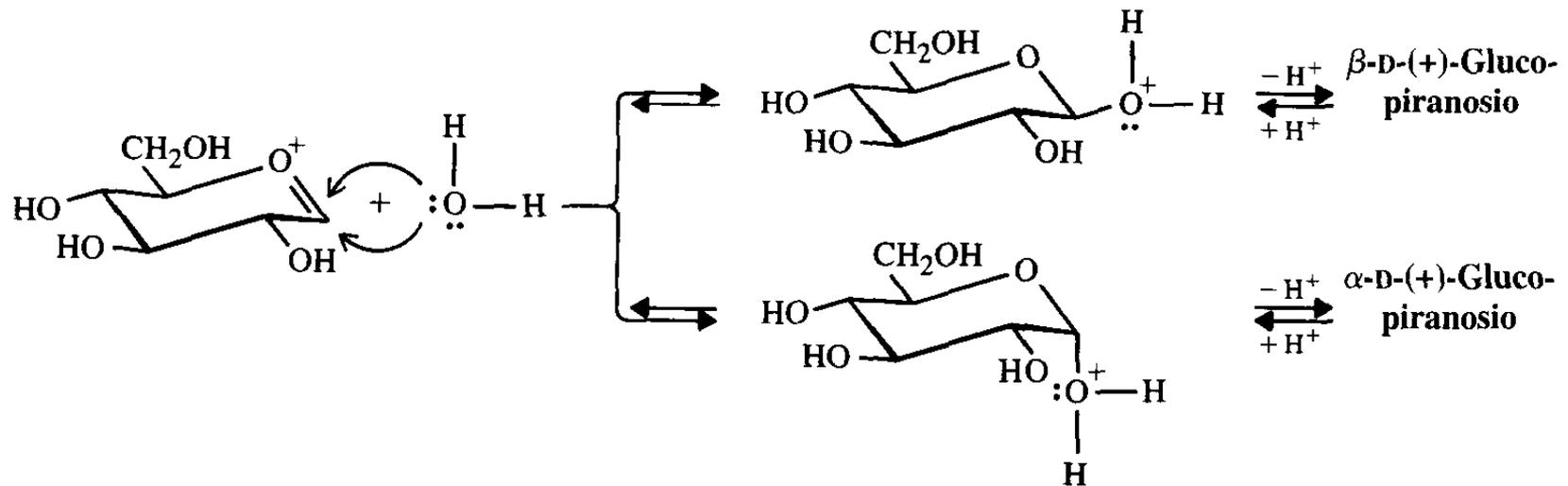
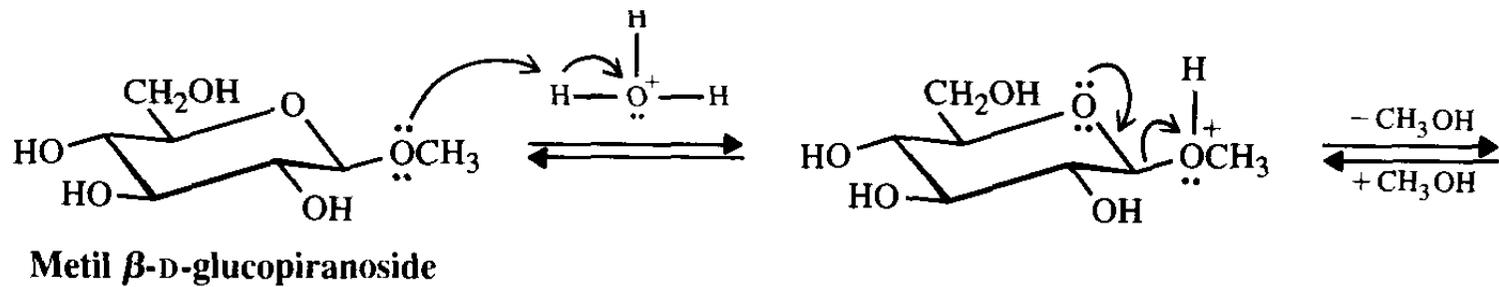
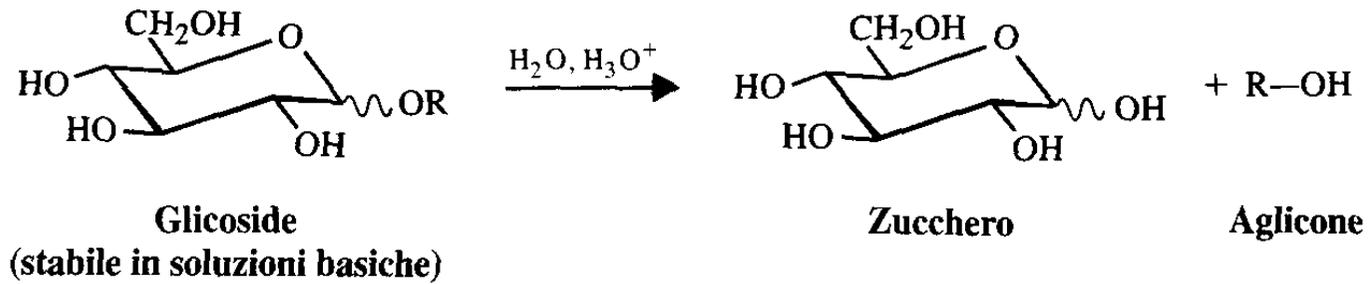


I glicosidi sono stabili, NON in equilibrio con forma aperta, no mutarotazione
mediante idrolisi acida è possibile ritrasformarli nel monosaccaride

Carboidrati: formazione di glicosidi

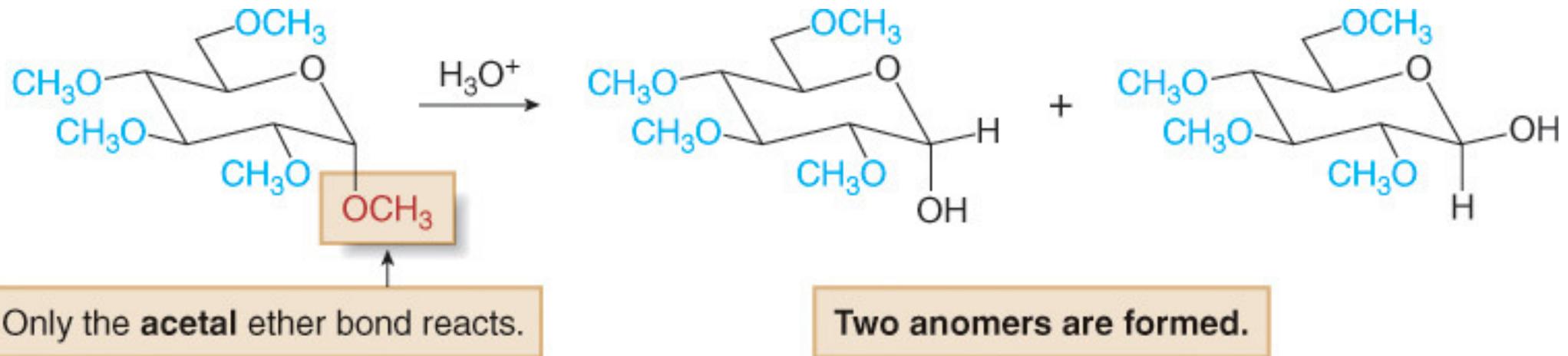


Carboidrati: idrolisi di glicosidi

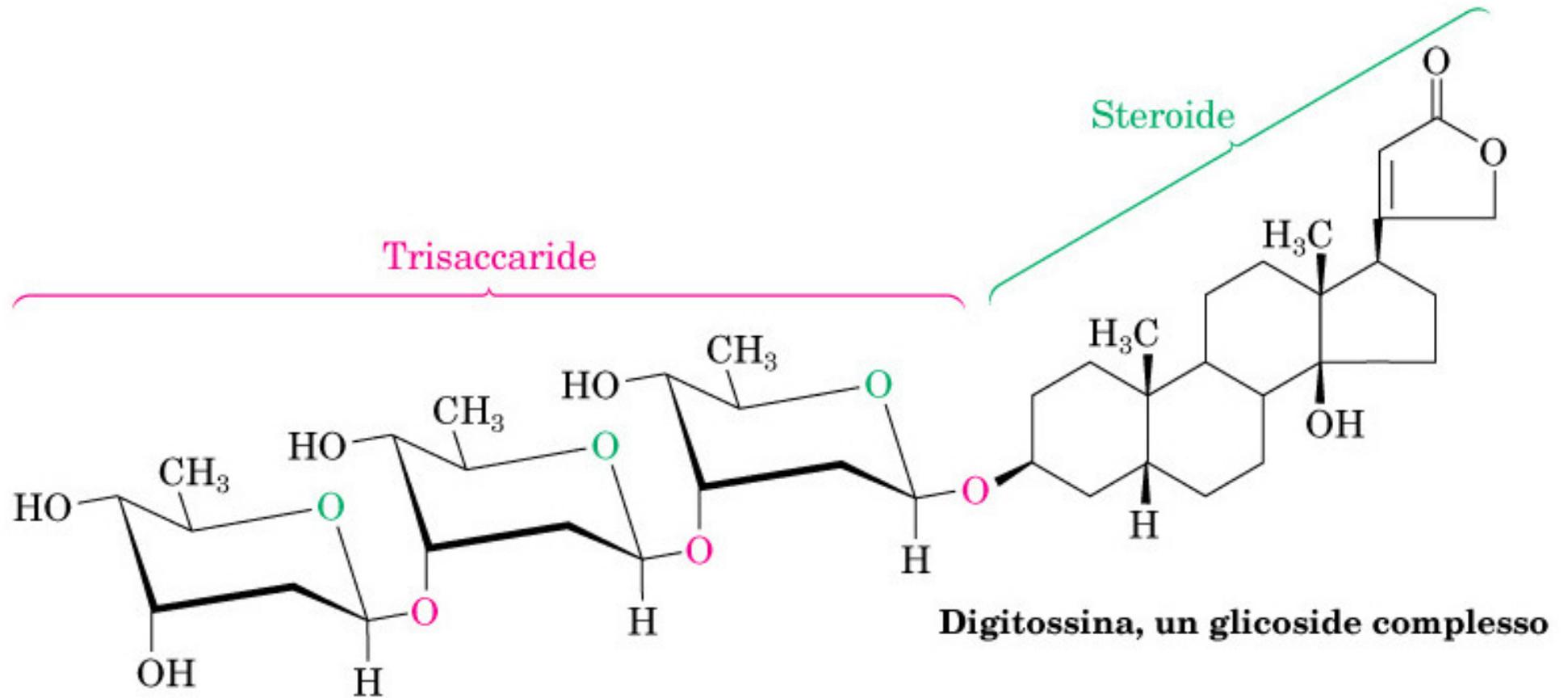


Carboidrati: idrolisi di glicosidi

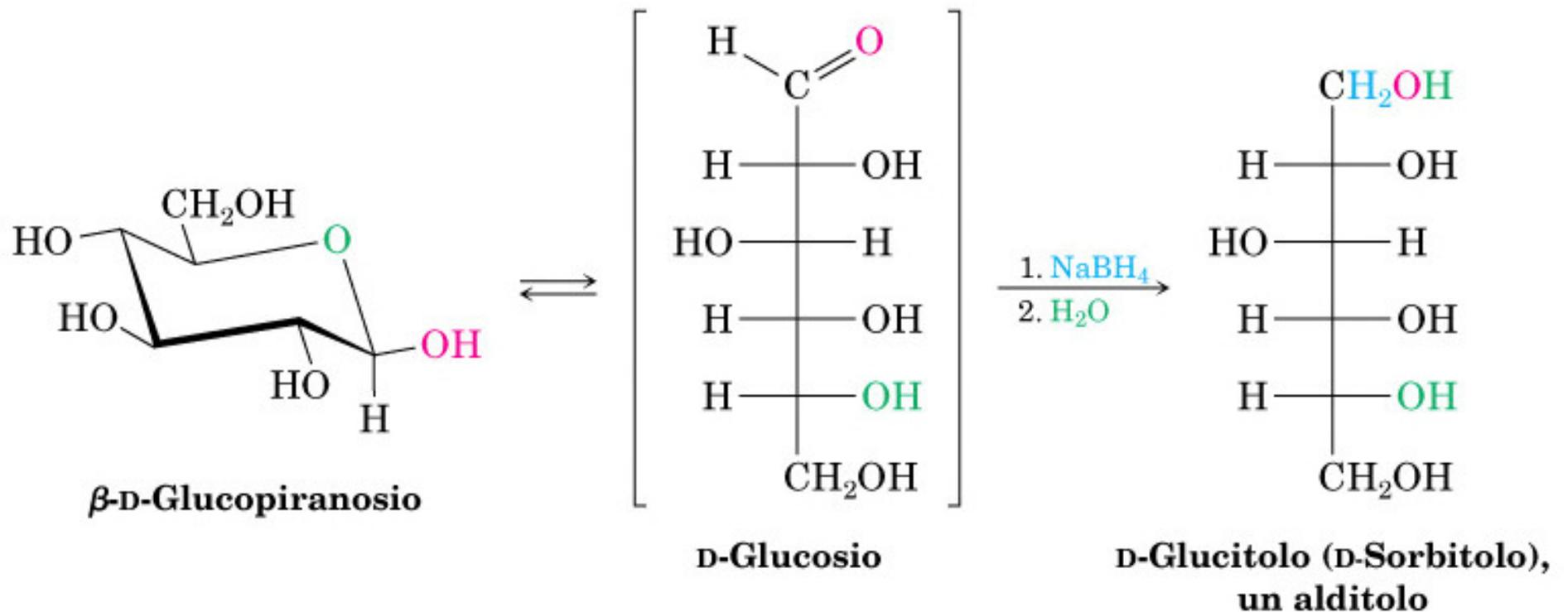
- I quattro legami eterici che non sono parte dell'acetale reagiscono solo con acidi forti come HBr e HI. Invece, l'etere acetalico si idrolizza con una soluzione acquosa acida. L'idrolisi acquosa forma entrambi gli anomeri del monosaccaride ottenuto.



- “Regular” ethers are shown in **blue**.
- The acetal ether is shown in **red**.



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

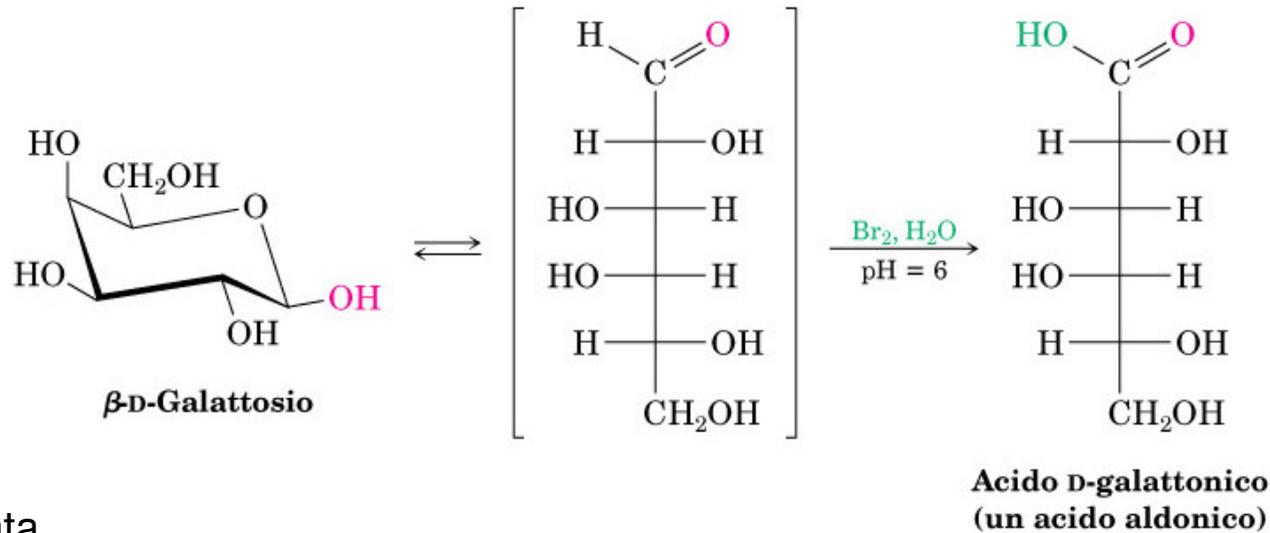


La reazione avviene attraverso la forma aperta del glucosio

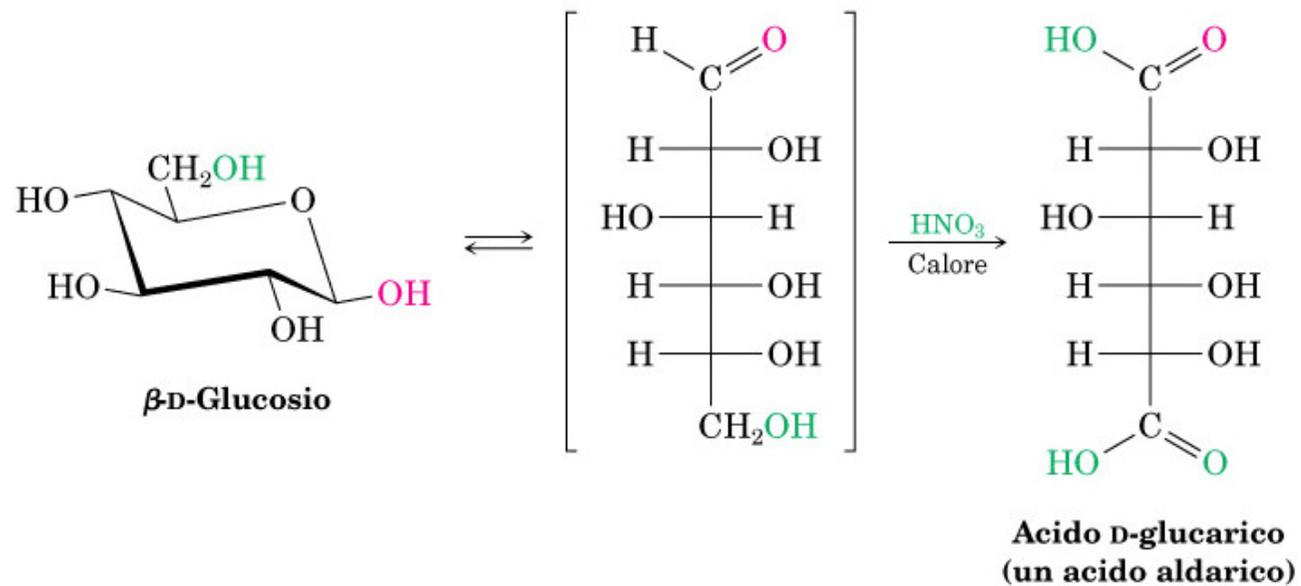
Carboidrati: ossidazione

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

ossidazione blanda: si utilizzano sali di Ag^+ o Cu^{2+} per saggi chimici

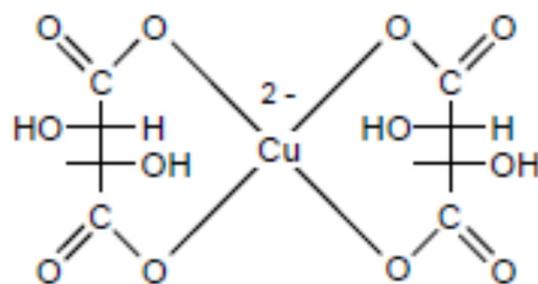


ossidazione spinta

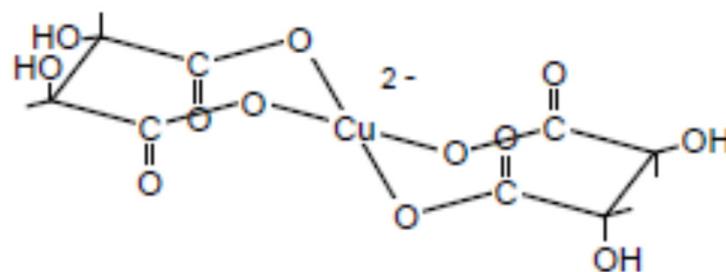


Esistono tre diversi reattivi per operare l'ossidazione in ambiente basico degli aldosi e dei chetosi che vengono trasformati in acidi aldonici. Questi sono i reattivi di Fehling, Benedict e Tollens che vengono anche chiamati saggi degli zuccheri riducenti.

1) **Reattivo di Fehling.** E' composto da due soluzioni A e B da mescolare al momento dell'uso. La soluzione A contiene CuSO_4 . La soluzione B contiene tartrato di sodio ed NaOH . Il tartrato ha la funzione di complessare il Cu^{2+} che altrimenti precipiterebbe come idrossido. La specie ossidante è il Cu^{2+} che si riduce a Cu^+ precipitando come ossidulo di rame Cu_2O rosso.



Complesso $[\text{Cu}(\text{II})(\text{tartrato})_2]^{2-}$
coordinazione planare quadrata



proiezione conformazionale

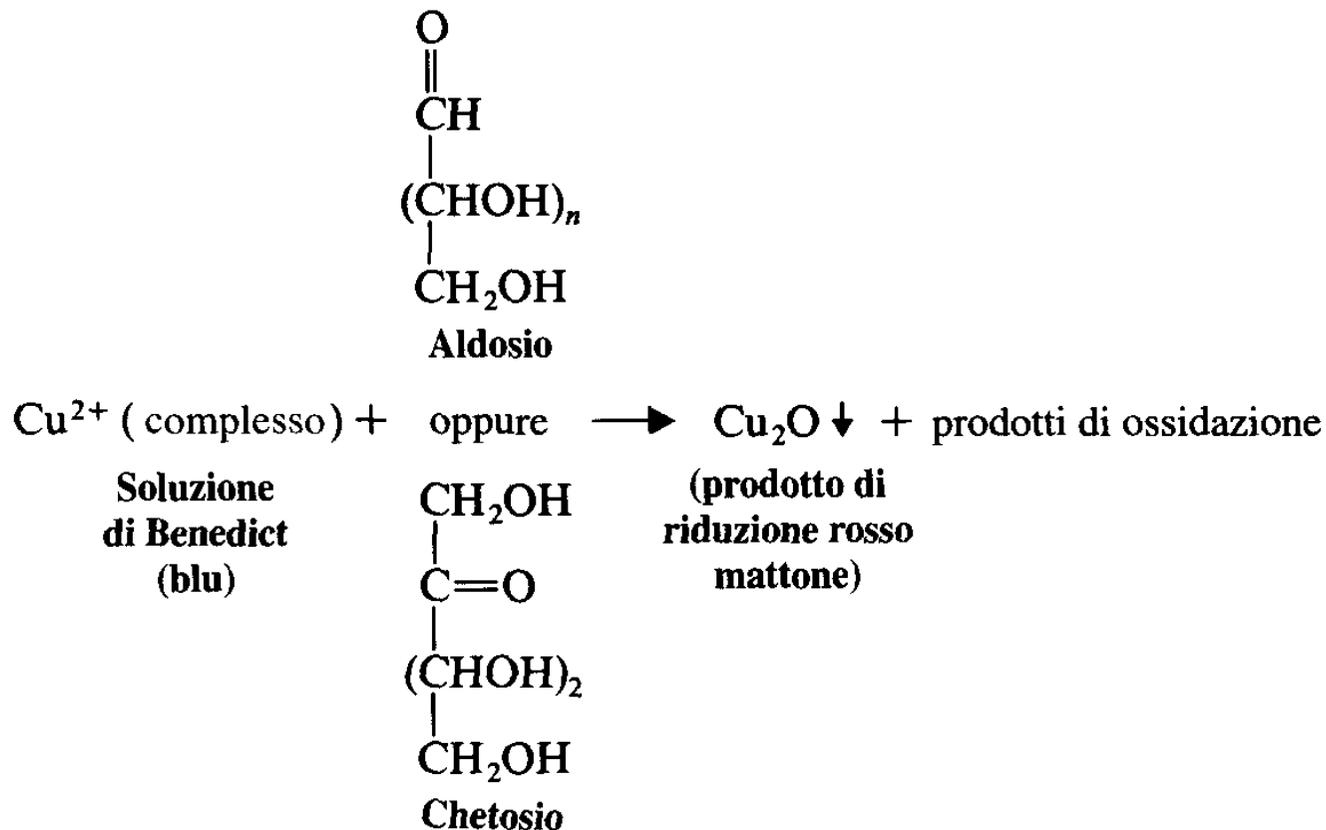
2) **Reattivo di Benedict.** E' identico al Fehling con la differenza che usa lo ione citrato al posto del tartrato ed è composto da una sola soluzione stabile nel tempo.

3) **Reattivo di Tollens.** E' composto da una soluzione ammoniacale di AgNO_3 che contiene il complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. La specie ossidante è lo ione Ag^+ che si riduce ad Ag metallico e precipita sotto forma di specchio sulla superficie interna della provetta.

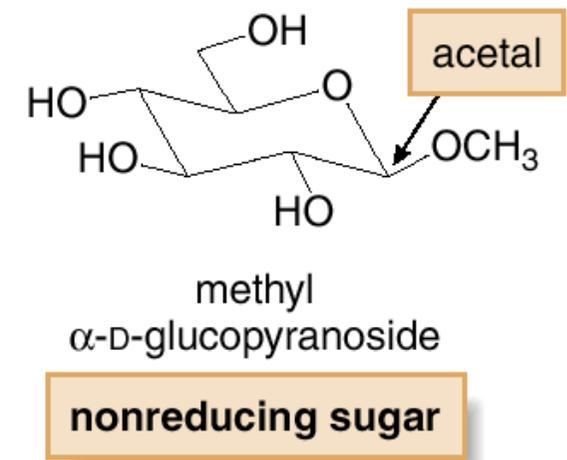
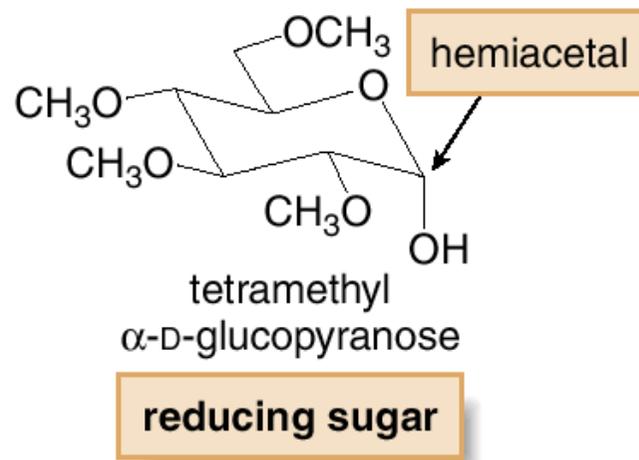
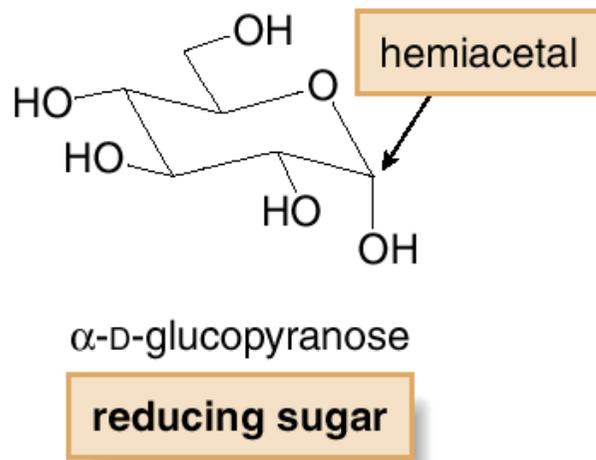
Questi tre reattivi permettono di eseguire dei saggi qualitativi (talora anche quantitativi) per determinare se un certo zucchero è ossidabile in condizioni basiche. Uno zucchero che reagisce positivamente a questi saggi viene definito **zucchero riducente**. Il gruppo aldeidico dello zucchero viene ossidato e si forma un acido carbossilico chiamato acido aldonic. Dato però che l'ossidazione avviene in ambiente basico, possono reagire anche molecole che non contengono inizialmente il gruppo aldeidico, ma che lo possono generare per isomerizzazione alcalina. Ecco perché possono reagire oltre alle **aldeidi** come il D-glucosio anche gli **alfa-idrossichetoni** come il fruttosio che viene prima isomerizzato a glucosio e mannosio e poi, sotto questa forma, può essere ossidato ad acido gluconico e mannonico.

Reattivi di Tollens: zuccheri riducenti

Il reattivo di Benedict (soluzione alcalina di ioni rameici complessati con ioni citrato) e il reattivo di Tollens (soluzione ammoniacale di AgNO_3) sono in grado di ossidare aldosi e chetosi, dando saggio positivo anche se questi composti esistono prevalentemente nelle forme emiacetaliche

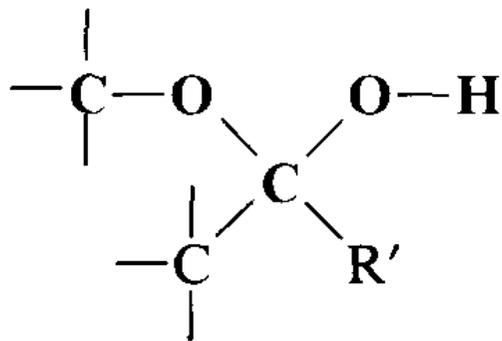


- I carboidrati che possono essere ossidati con i reagenti di Tollens, Benedict o Fehling sono detti zuccheri riducenti.
- Quelli che non reagiscono sono detti zuccheri non riducenti.



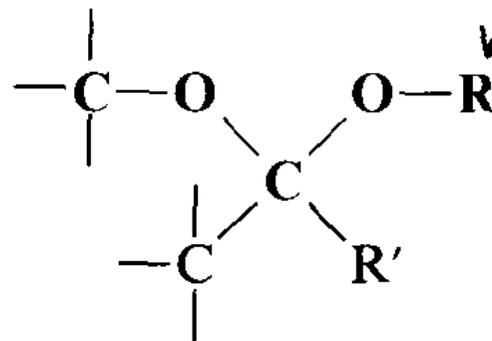
- Carbohydrates containing a hemiacetal are in equilibrium with an acyclic aldehyde, making them reducing sugars.
- Glycosides are acetals, so they are *not* in equilibrium with any acyclic aldehyde, making them nonreducing sugars.

Zucchero riducente



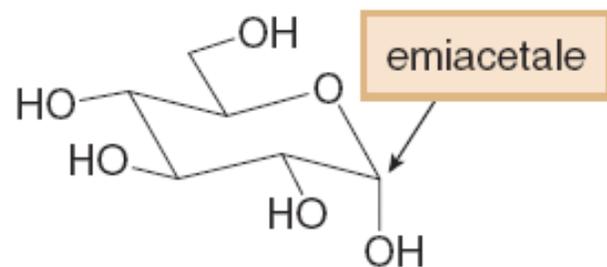
**Emiacetale (R' = H)
o emichetale (R' = CH₂OH)
(saggi di Tollens e di
Benedict positivi)**

Zucchero non riducente



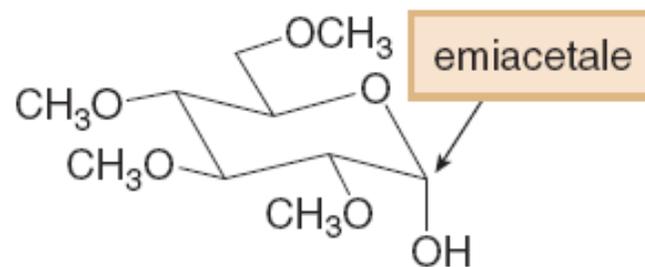
**Gruppo alchilico o
un altro zucchero**

**Acetale (R' = H)
o chetale (R' = CH₂OH)
(saggi di Tollens
e di Benedict negativi)**



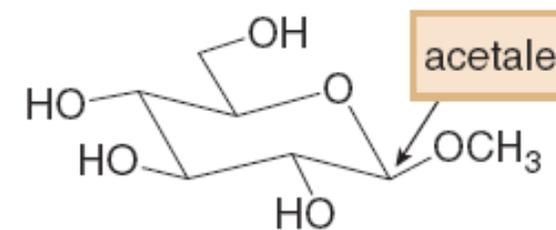
α -D-glucopiranosio

zucchero riducente



tetrametil
 α -D-glucopiranosio

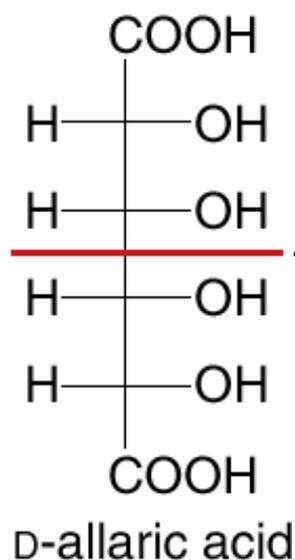
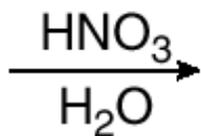
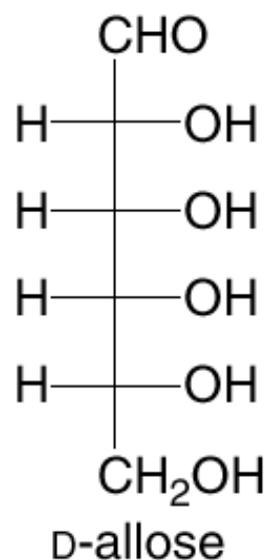
zucchero riducente



metil
 α -D-glucopiranoside

zucchero non riducente

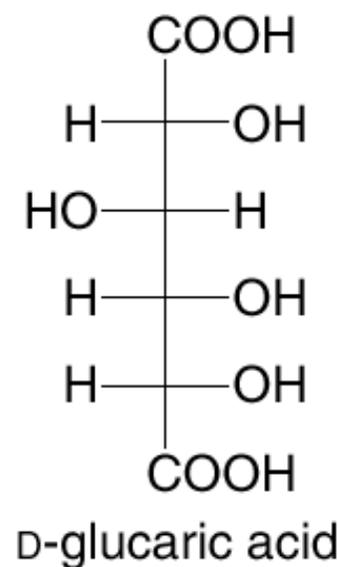
Poiché gli acidi aldarici hanno lo stesso gruppo funzionale sui due carboni terminali, alcuni di essi contengono un piano di simmetria, e sono quindi achirali.



plane of symmetry

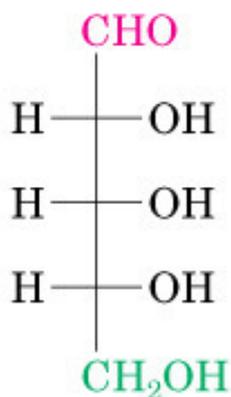
an achiral diacid

No plane of symmetry

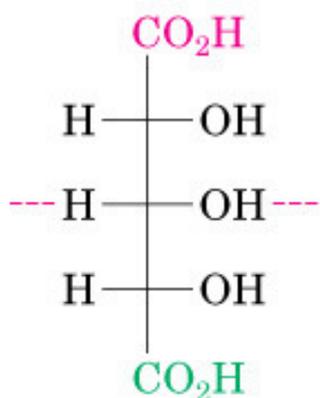


a chiral diacid

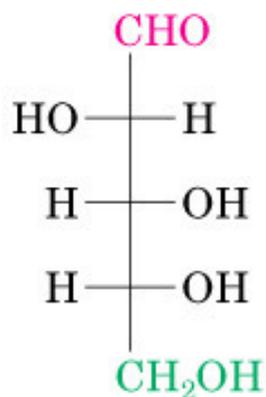
Ossidazione degli aldopentosi ad acidi aldarici. Solo le strutture B e D conducono a prodotti otticamente attivi.



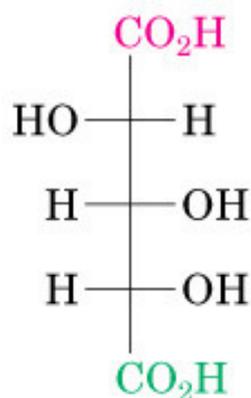
A



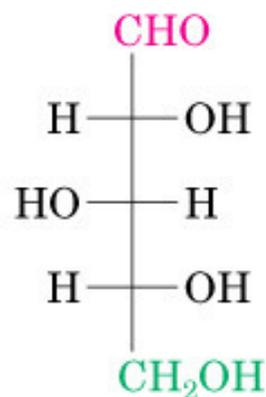
Meso
(piano di simmetria)



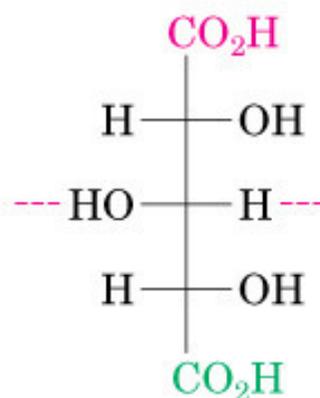
B



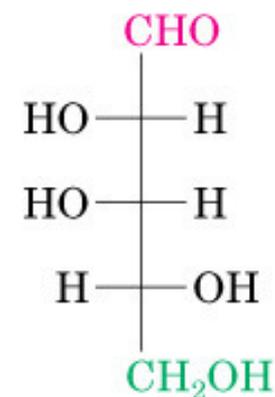
Otticamente attivo



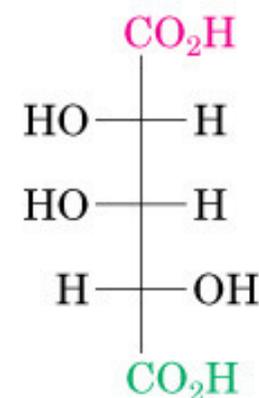
C



Meso
(piano di simmetria)

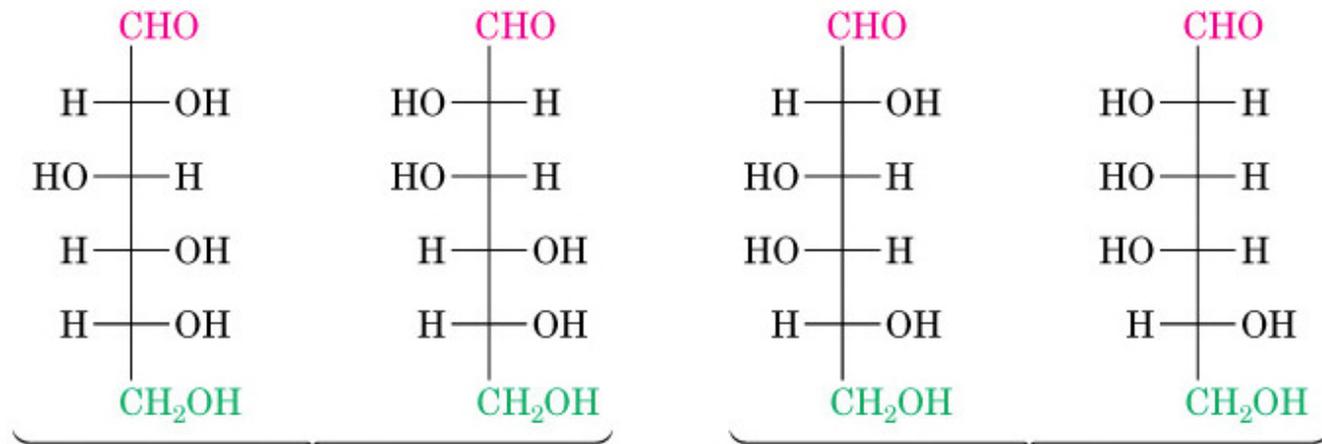


D



Otticamente attivo

Ossidazione degli aldosesi ad acidi aldarici.

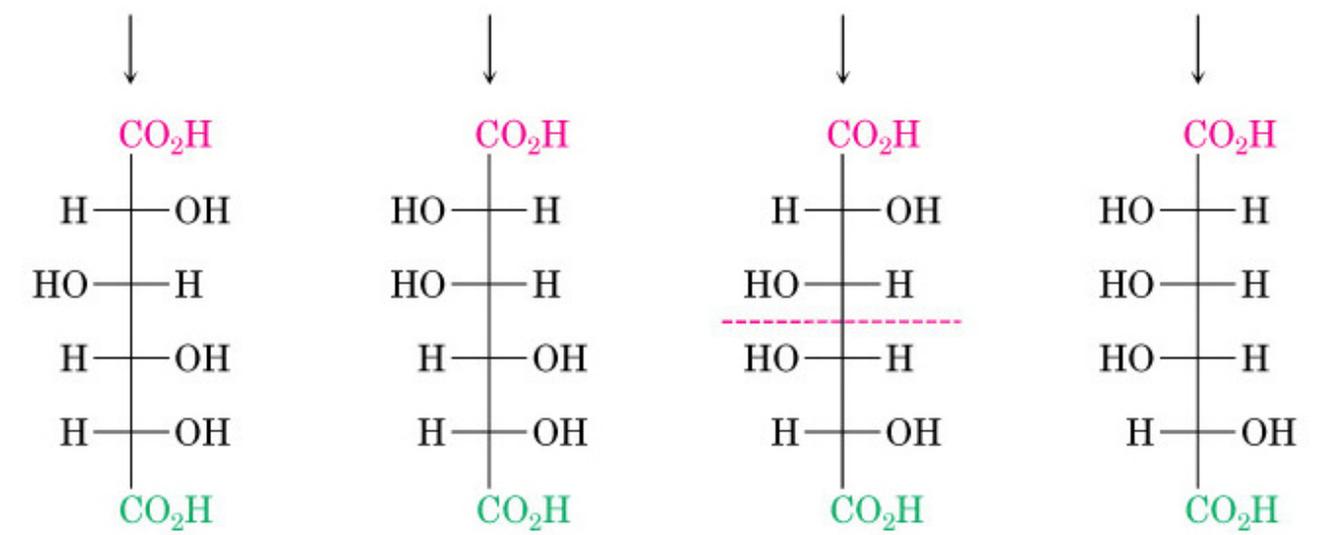


3

4

7

8



Otticamente attivo

Otticamente attivo

Meso
(piano di simmetria)

Otticamente attivo

Il fruttosio è uno zucchero riducente: effettua due tautomerizzazioni cheto-enoliche catalizzate dalle basi che danno luogo alla trasformazione in un aldoseso. I legami ondulati indicano una stereochimica non definita.

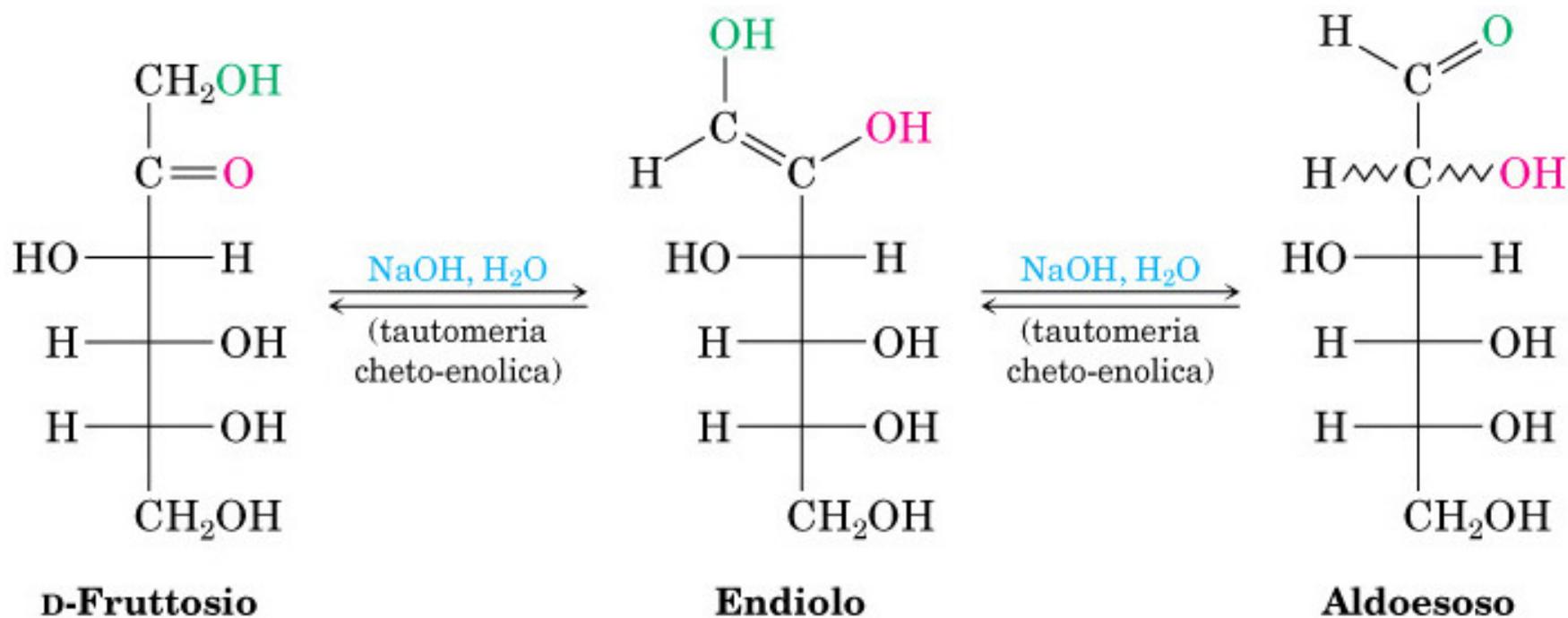
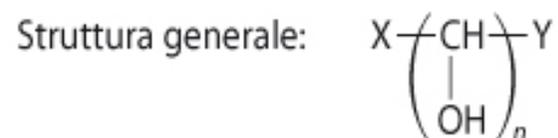
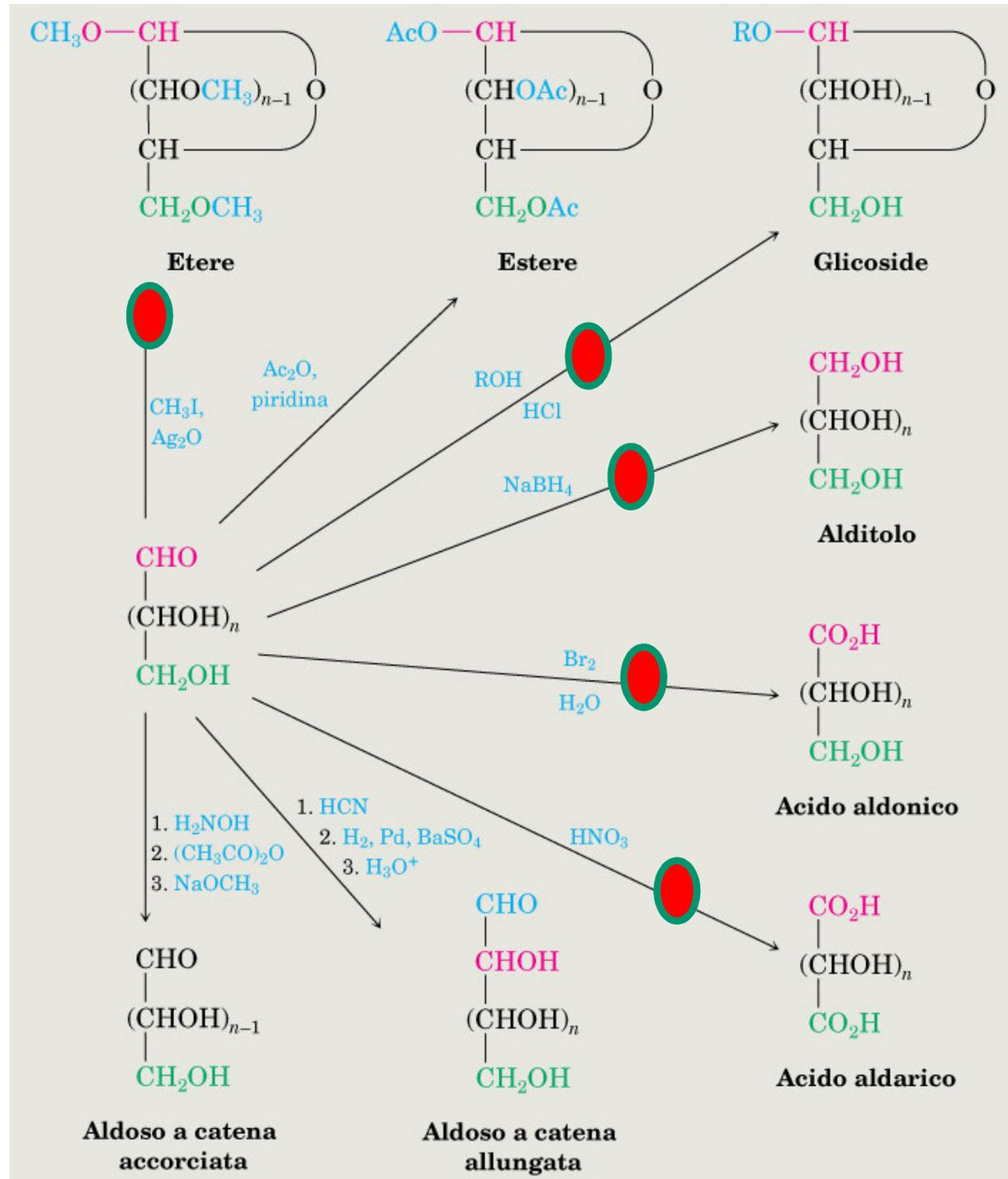


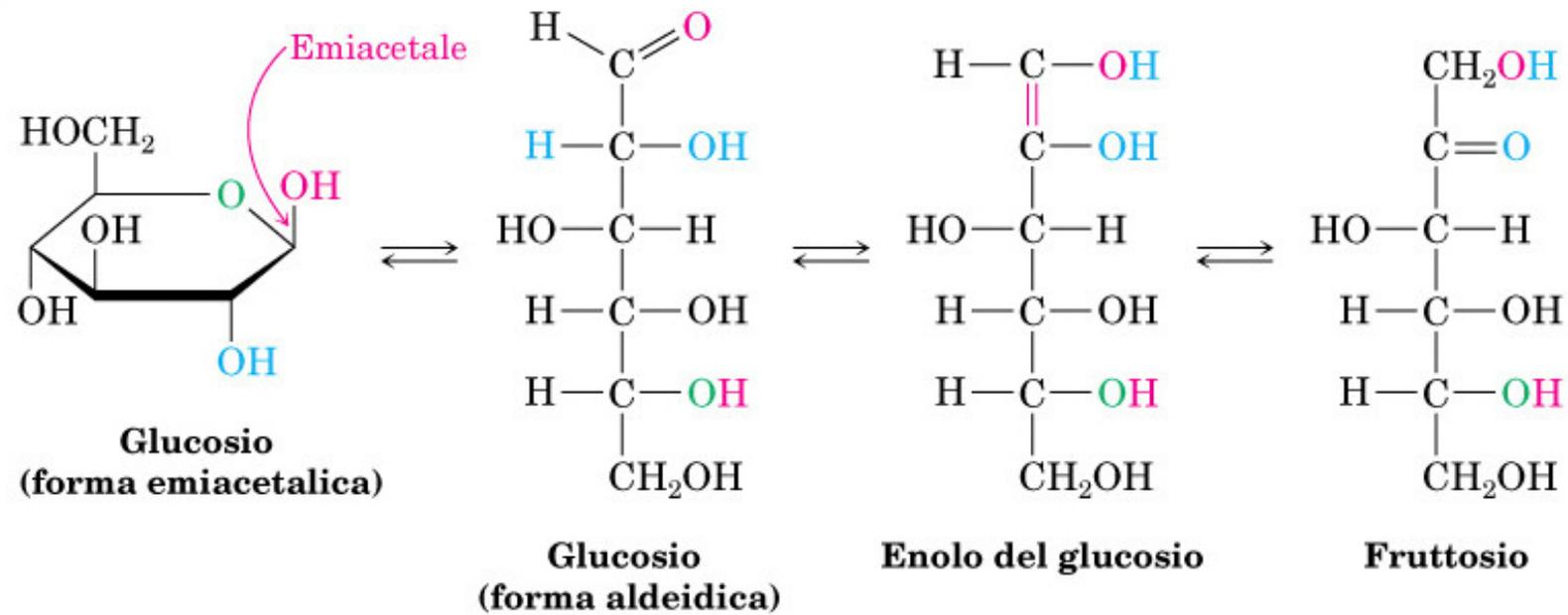
TABELLA 24.2 Strutture dei prodotti di ossidazione e riduzione degli aldosi



Struttura generale		Nome generale	Esempio per il glucosio
$X=$	$Y=$		
HOCH_2-	$-\text{CH}=\text{O}$	aldoso	glucosio
HOCH_2-	$-\text{CO}_2\text{H}$	acido aldonico	acido gluconico
$\text{HO}_2\text{C}-$	$-\text{CO}_2\text{H}$	acido aldarico	acido glucarico
HOCH_2-	$-\text{CH}_2\text{OH}$	alditolo	glucitolo
$\text{HO}_2\text{C}-$	$-\text{CH}=\text{O}$	acido uronico	acido glucuronico

Carboidrati: reattività



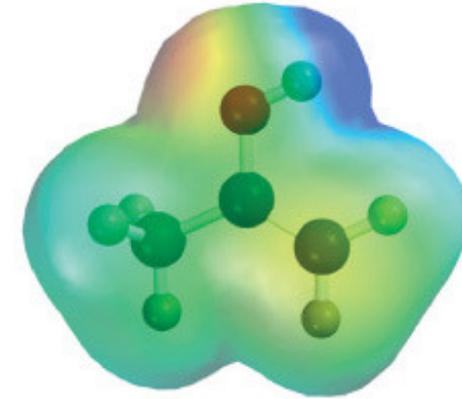
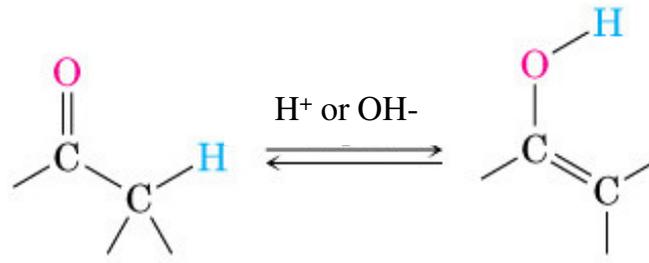
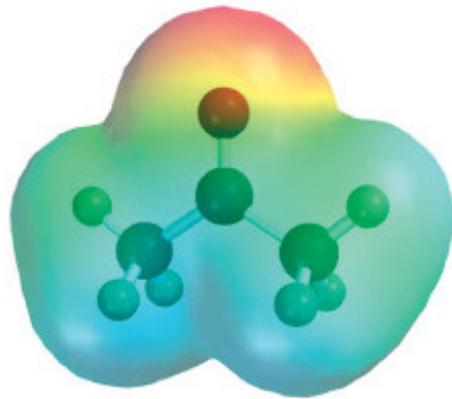


retro- addizione nucleofila

tautomerizzazione

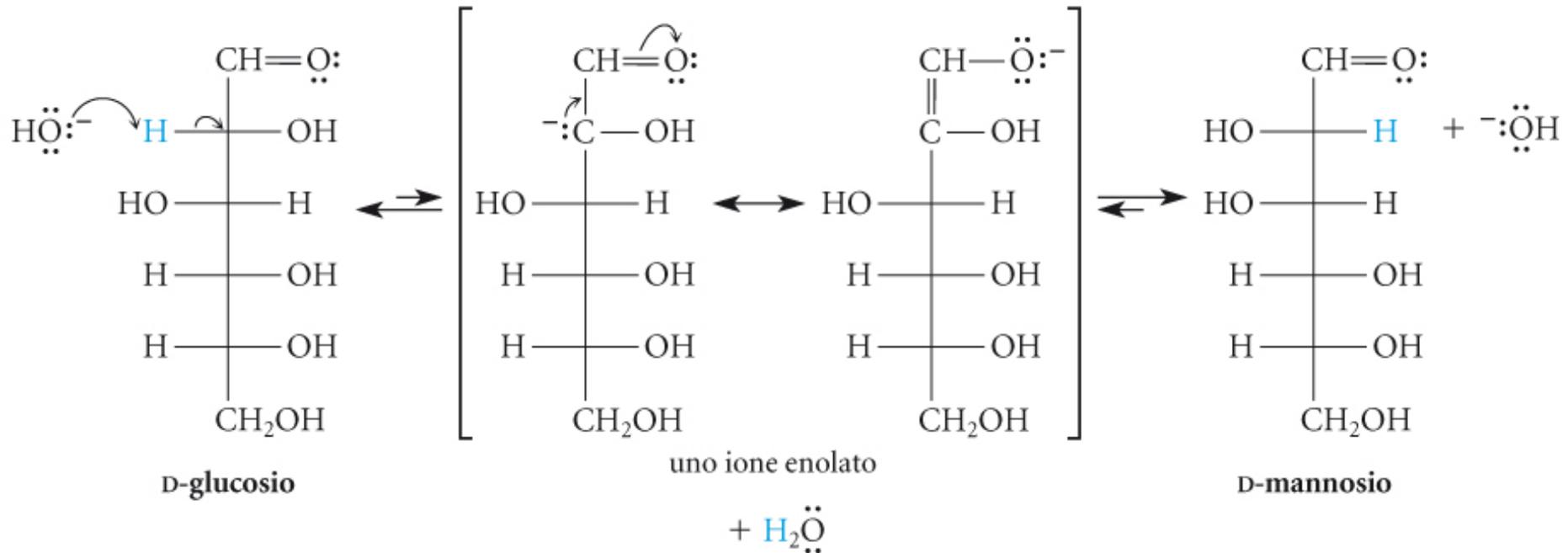
tautomerizzazione

Composti carbonilici e metabolismo

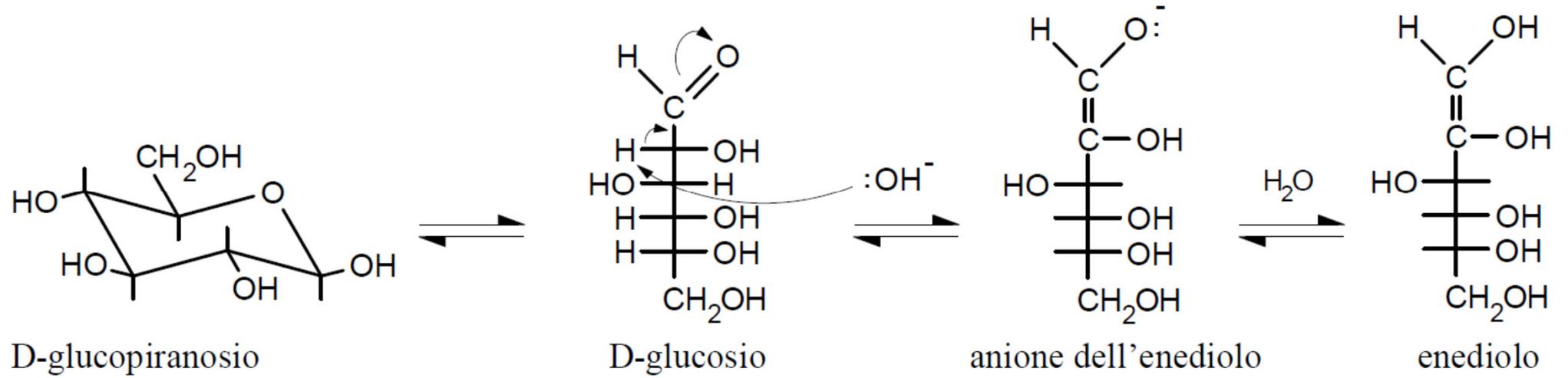


Tautomero chetonico

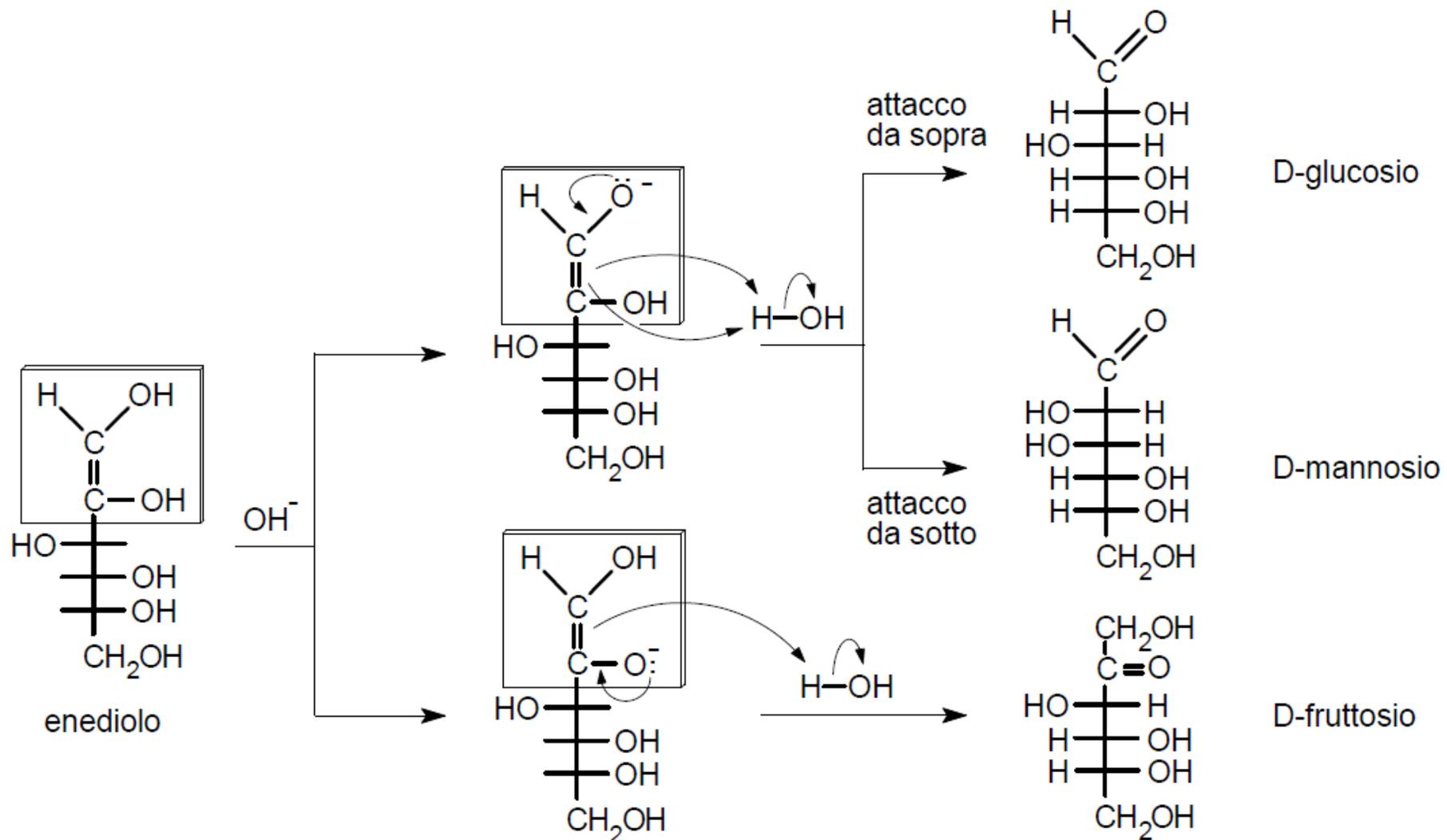
Tautomero enolico



Isomerizzazione



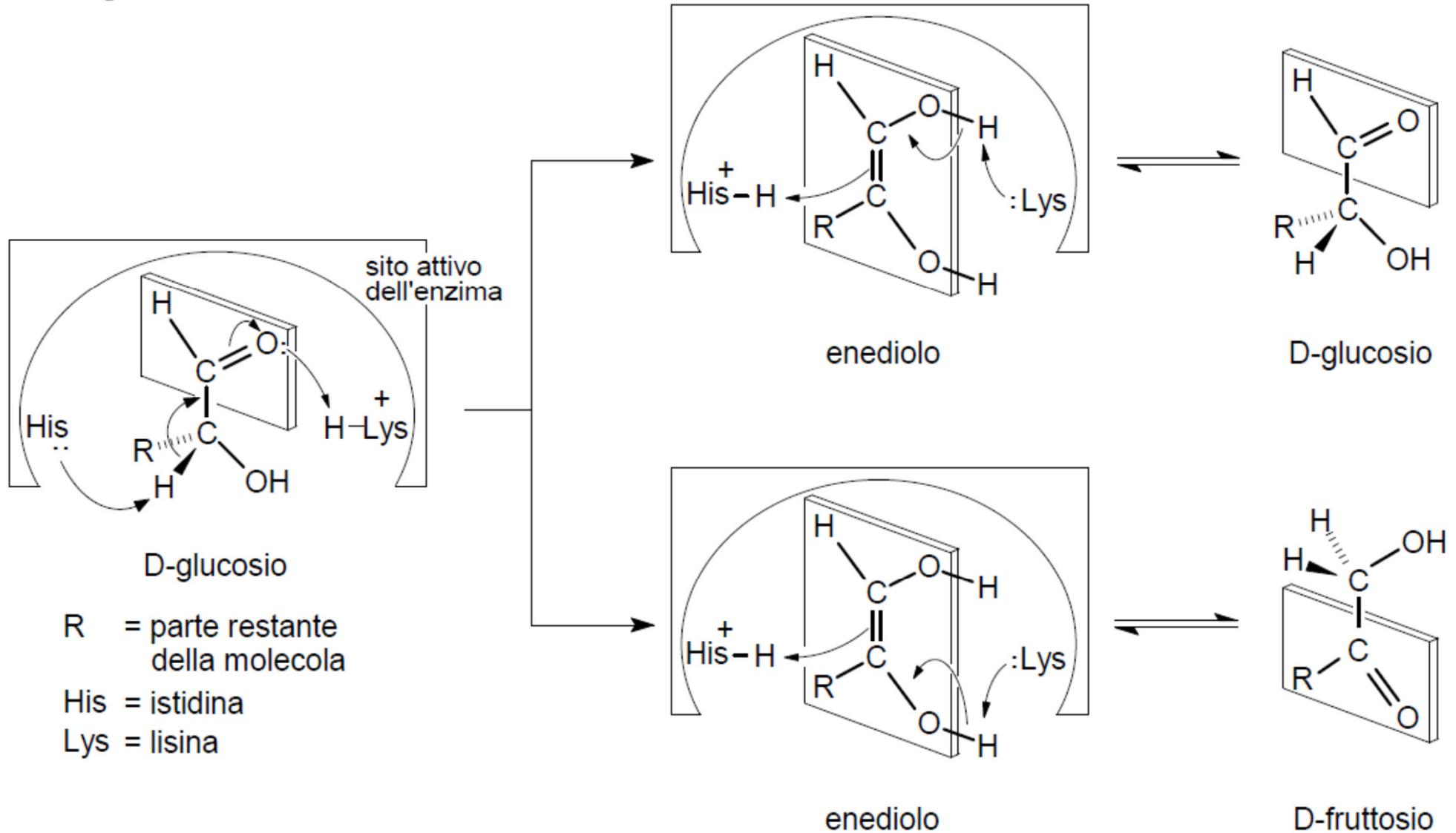
Isomerizzazione



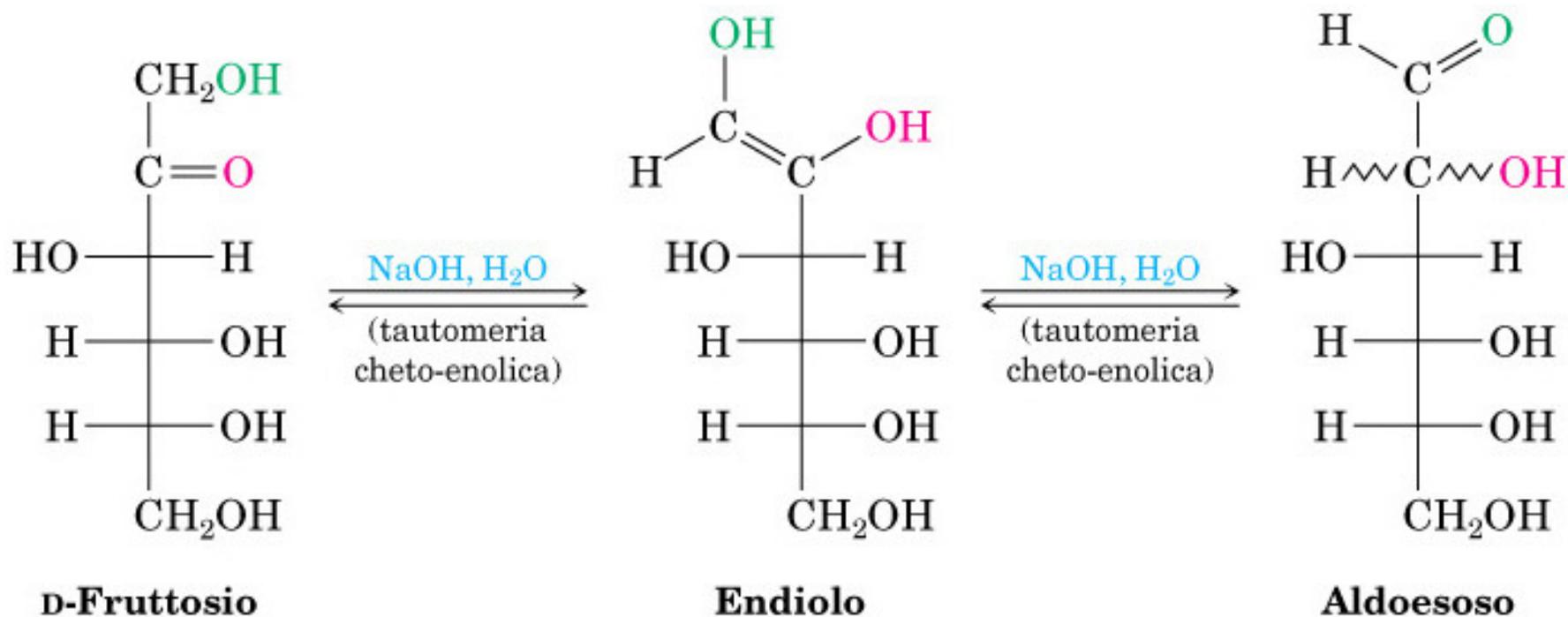
L'isomerizzazione alcalina del glucosio produce una miscela nella quale sono presenti glucosio, mannosio e fruttosio in equilibrio tra loro attraverso l'intermedio instabile enediolo. Proprio perché si tratta di un equilibrio, si ottiene sempre la stessa miscela finale partendo da uno qualunque di questi tre monosaccaridi.

Isomerizzazione

E' interessante confrontare questa reazione, che avviene in soluzione alcalina, con la stessa reazione che avviene nella glicolisi catalizzata da un enzima. Nella cellula l'isomerizzazione del glucosio è condotta dall'**enzima glucosio-fruttosio isomerasi** che catalizza l'isomerizzazione di glucosio e fruttosio **senza** la contemporanea formazione di **mannosio**.

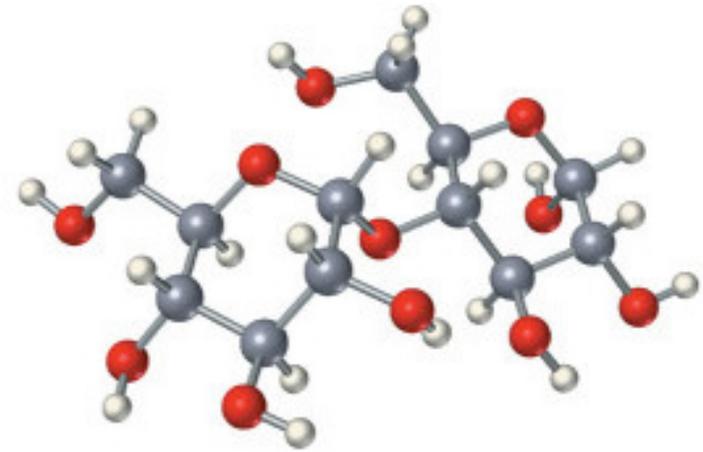
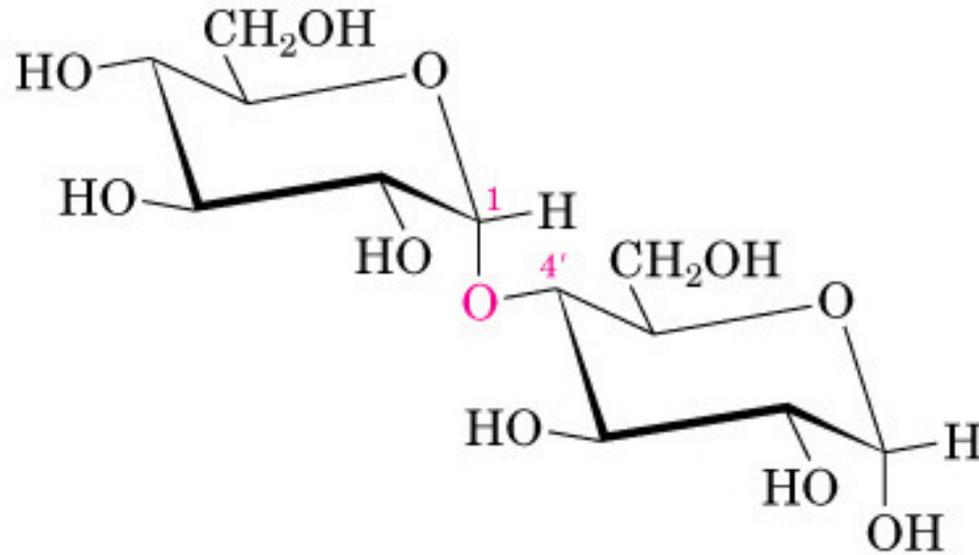


Il fruttosio (chetoso) è uno zucchero riducente poiché esso effettua due tautomerizzazioni cheto-enoliche catalizzate dalle basi che danno luogo alla trasformazione in un aldoseso. I legami ondulati indicano una stereochimica non definita.



monosaccaride + alcol = glicoside (acetale)

monosaccaride + monosaccaride = disaccaride (acetale)

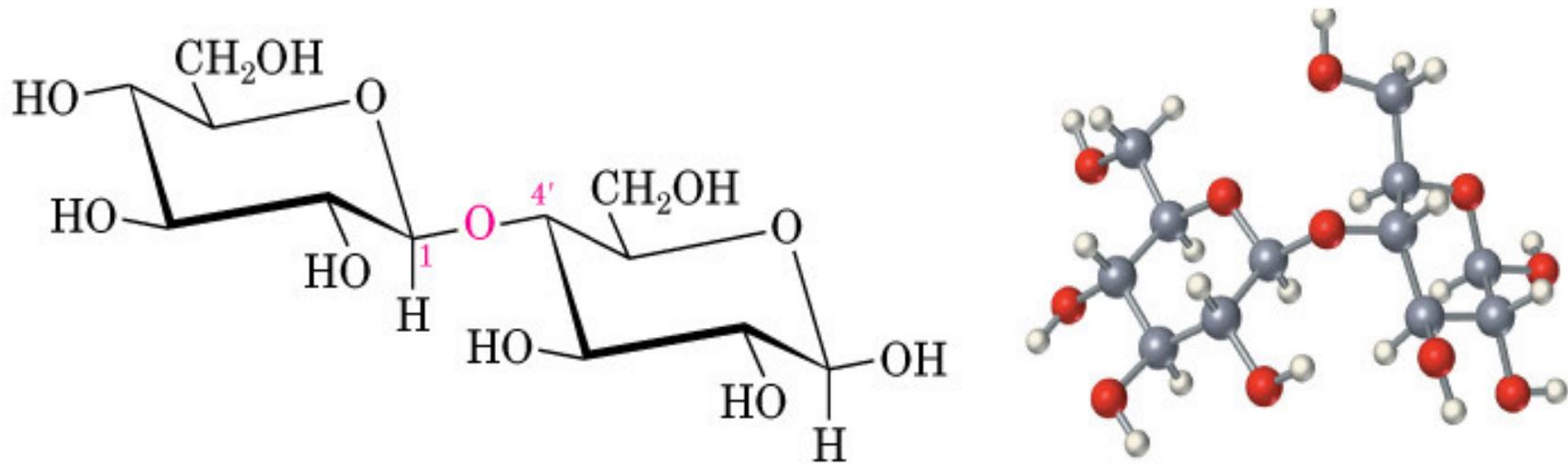


Maltosio, un 1,4'- α -glicoside

[4-O-(α -D-glucopiranosil)- α -D-glucopiranosio]

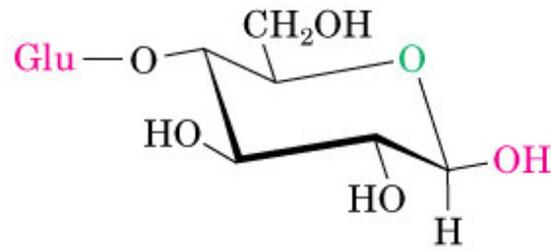
Sono comuni legami tra il carbonio anomero (C1) di uno zucchero ed il gruppo -OH sul carbonio C4 dell'altro zucchero

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

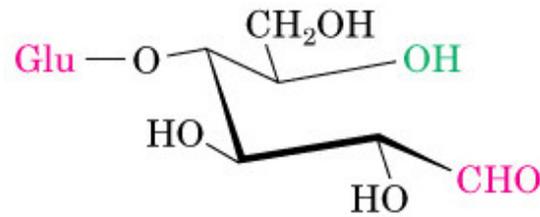


Cellobiosio, un 1,4'- β -glicoside
[4-O-(β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosio]

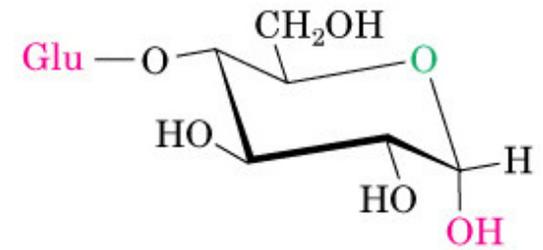
Mutarotazione del
maltosio e del cellobiosio.



**Maltosio o cellobiosio
(anomeri β)**

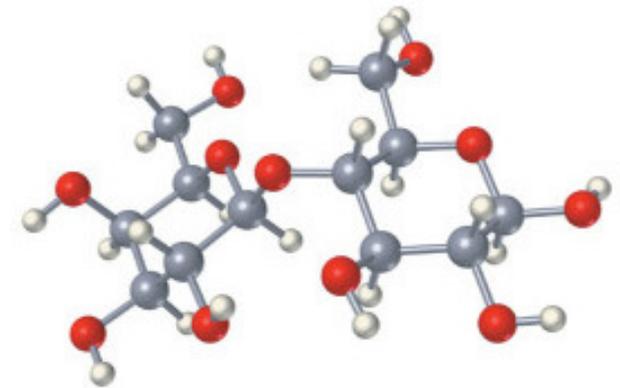
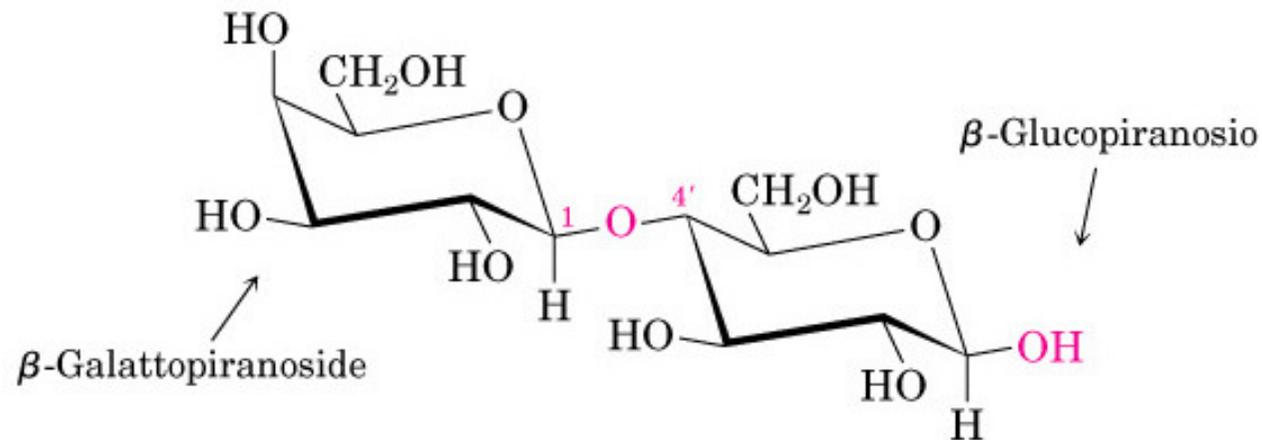


**Maltosio o cellobiosio
(aldeidi)**



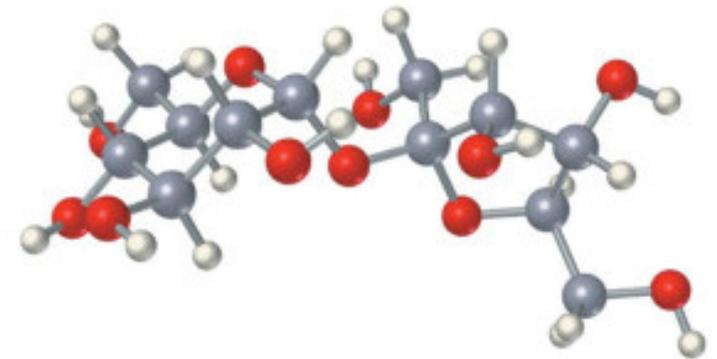
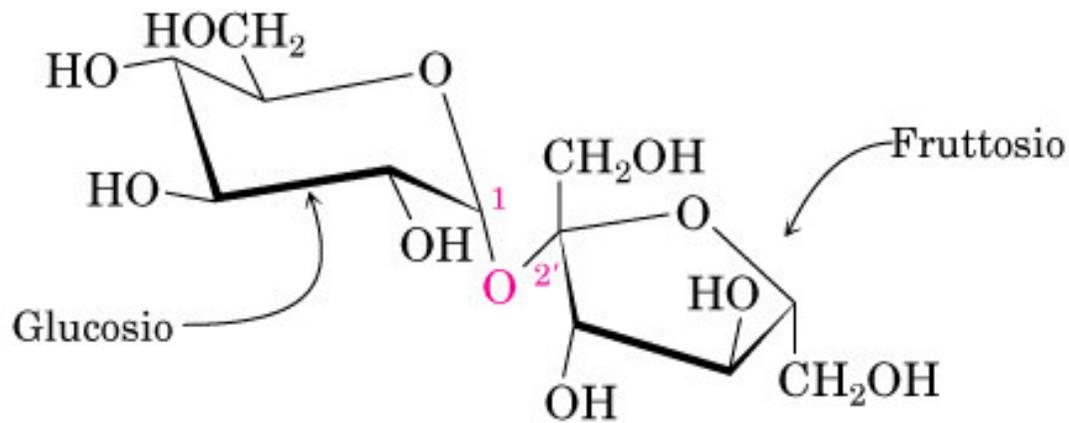
**Maltosio o cellobiosio
(anomeri α)**

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



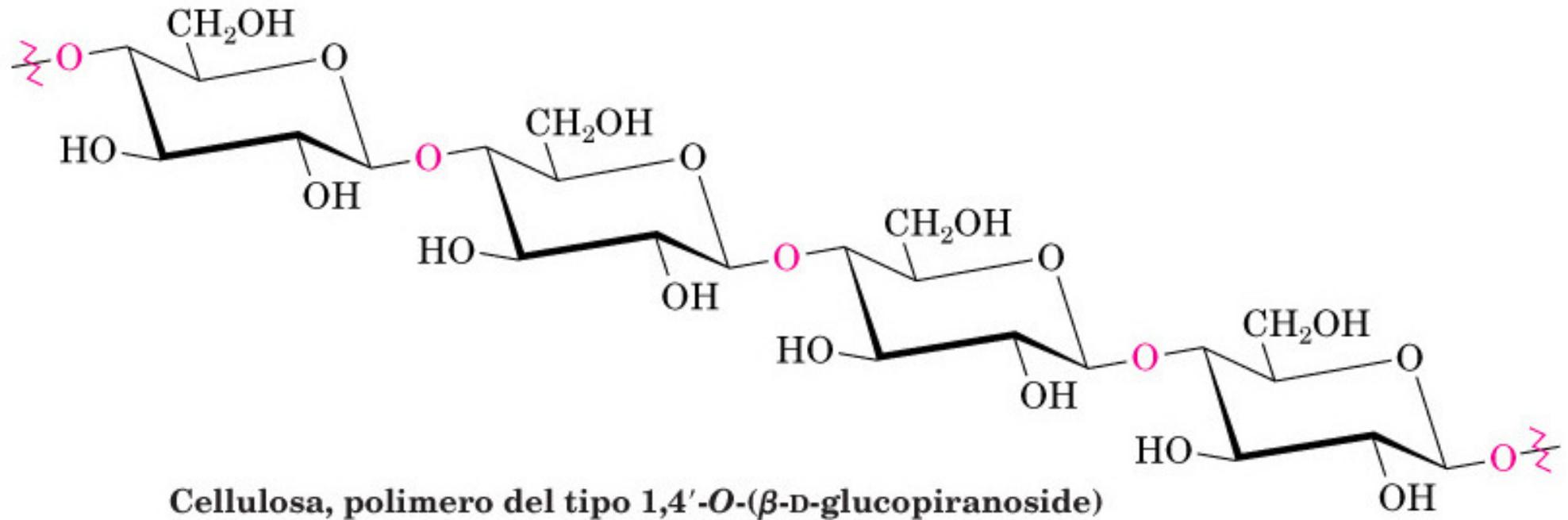
Lattosio, un 1,4'- β -glicoside
[4-O-(β -D-galattopiranosil)- β -D-glucopiranosio]

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



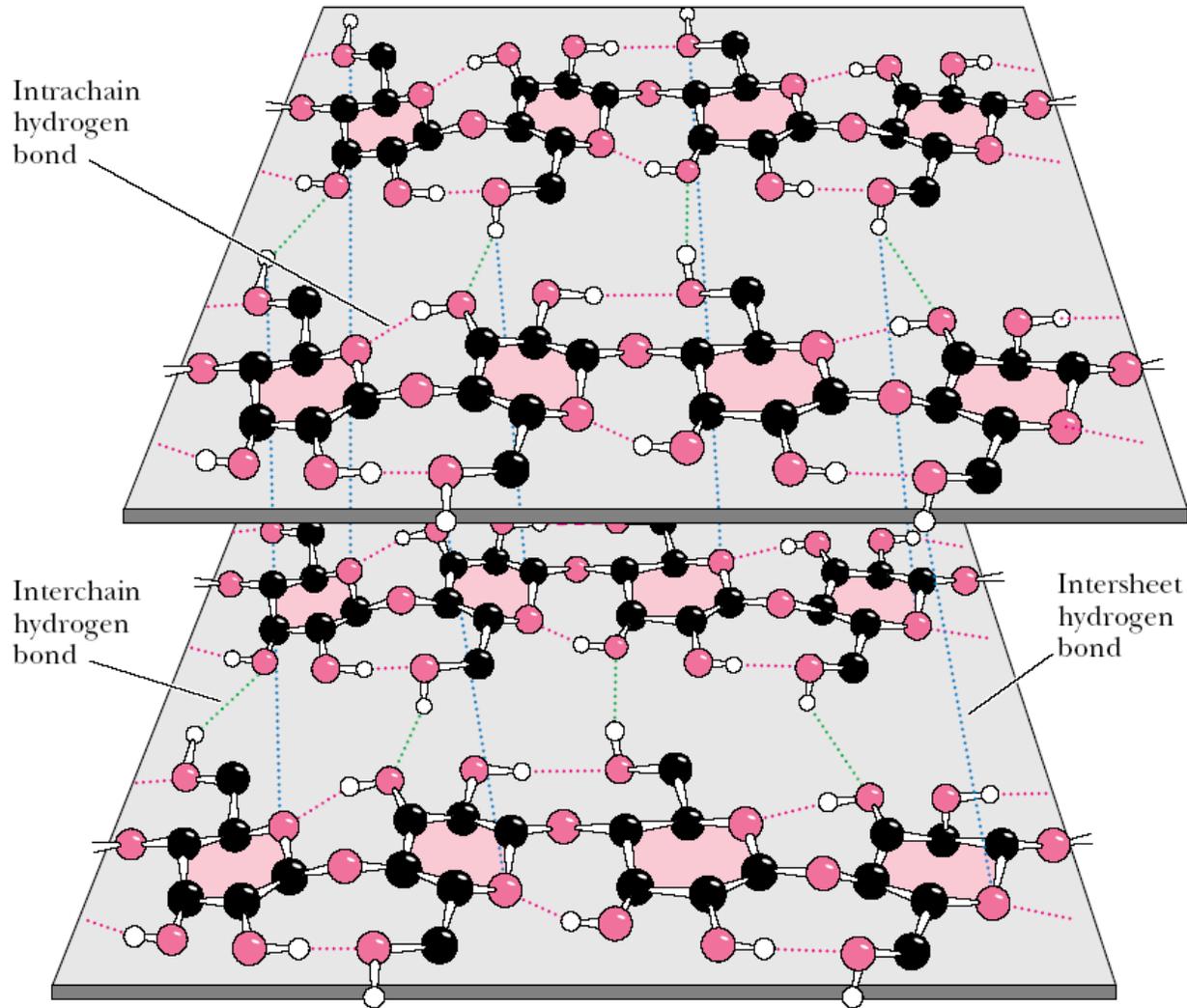
Saccarosio, un 1,2'-glicoside
[2-O-(α -D-glucopiranosil)- β -D-fruttofuranoside]

Sono presenti anche migliaia di unità



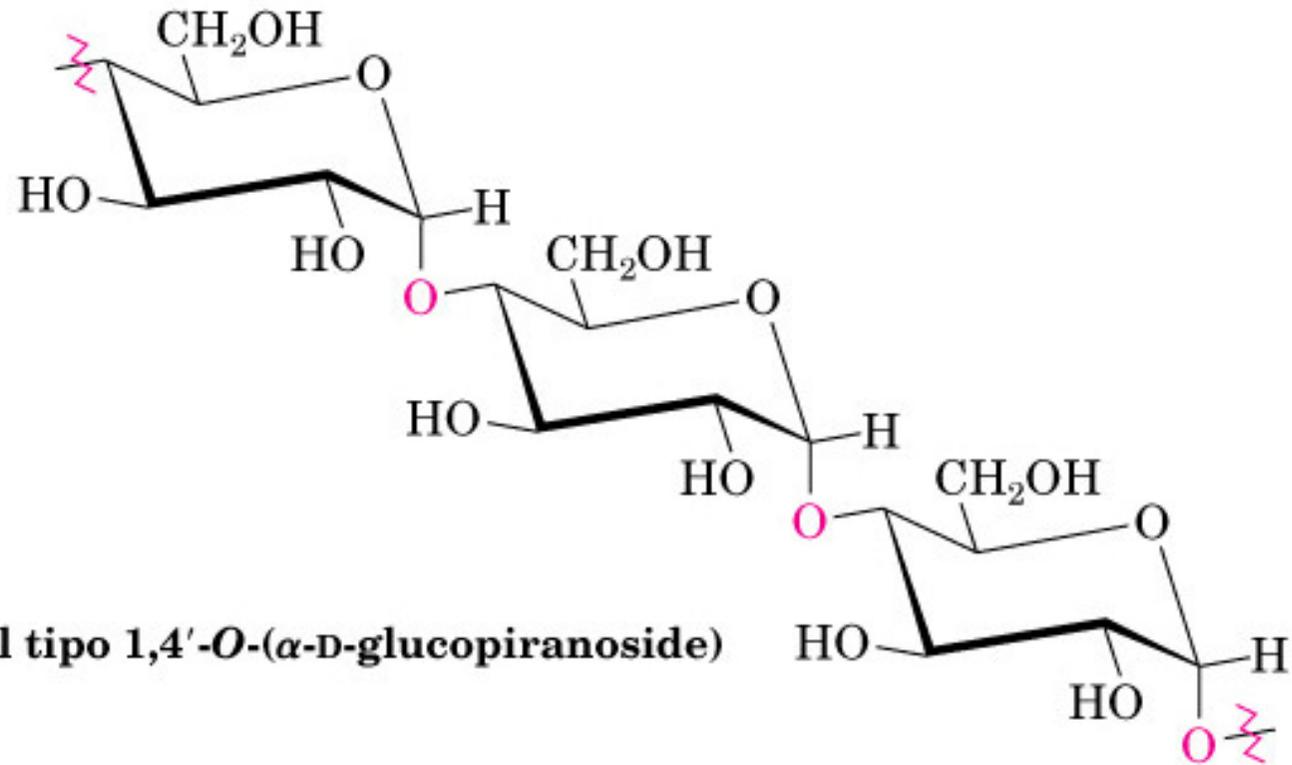
Polisaccaridi strutturali

Struttura della cellulosa



Polisaccaridi strutturali

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

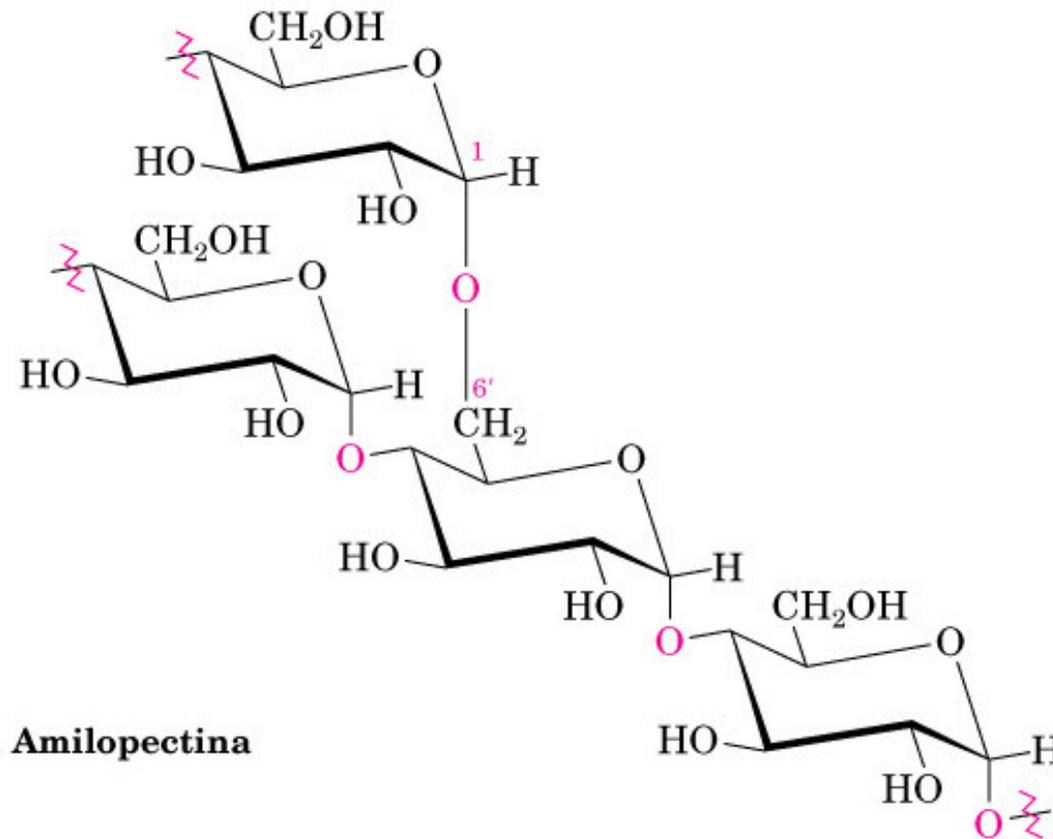


Amilosio, polimero del tipo 1,4'-O-(α -D-glucopiranoside)

Polisaccaridi di immagazzinamento

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

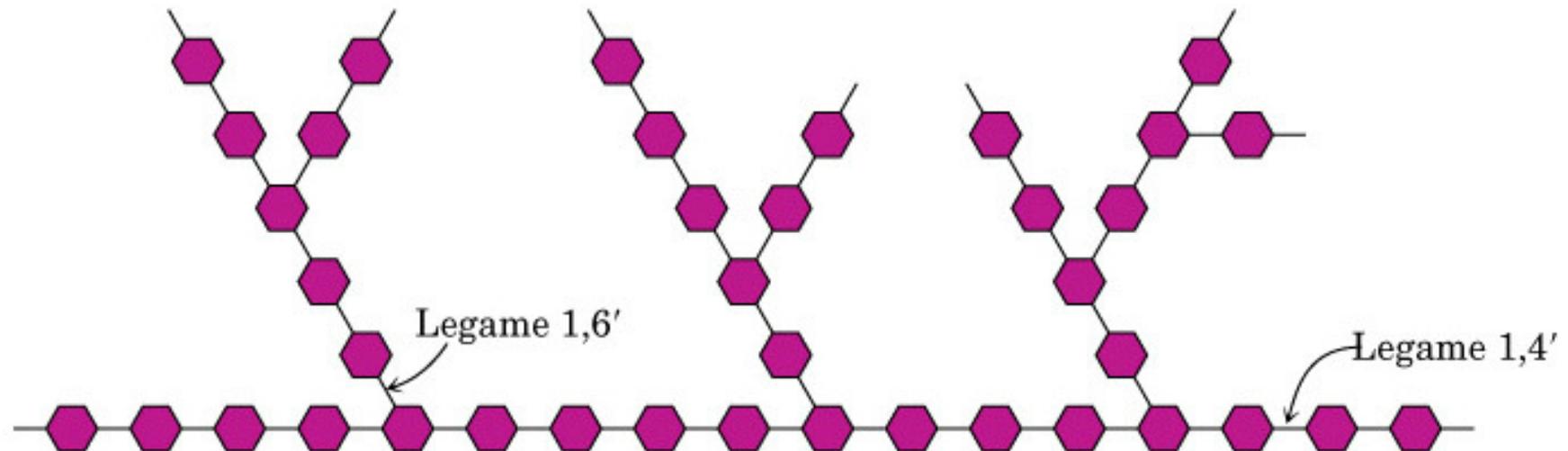
È un polimero non lineare ma ramificato (circa ogni 25 unità di glucosio)



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

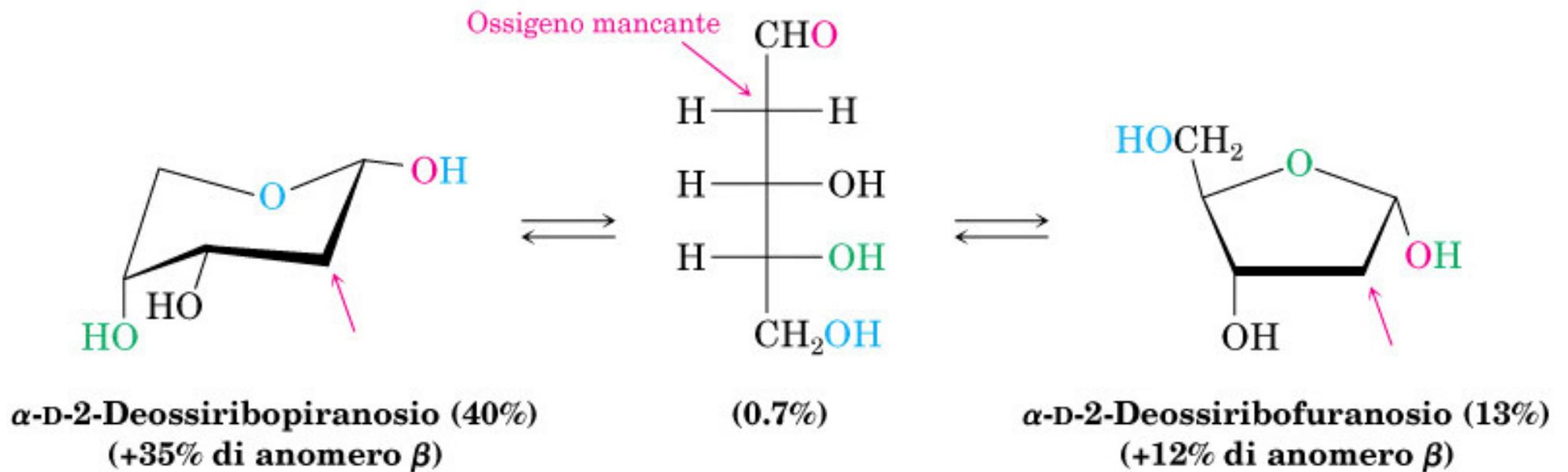
Il glicogeno funge da magazzino di energia negli animali, così come l'amido nelle piante

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



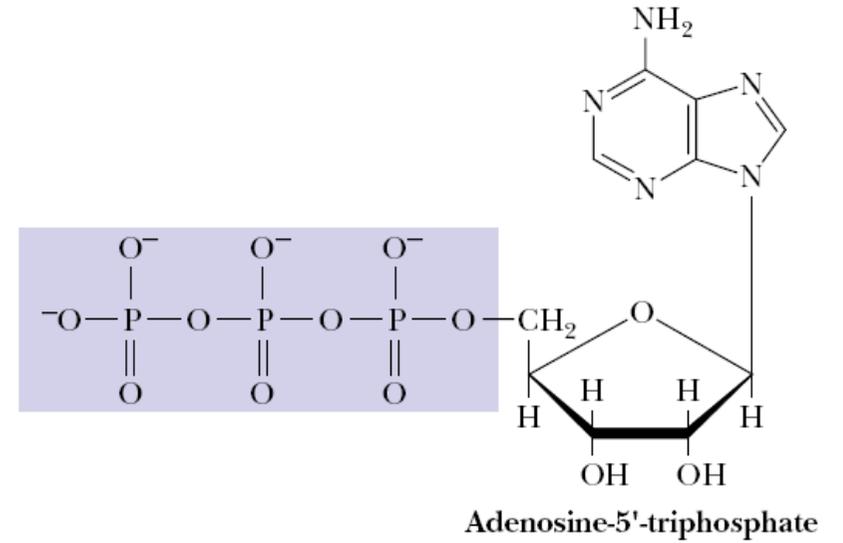
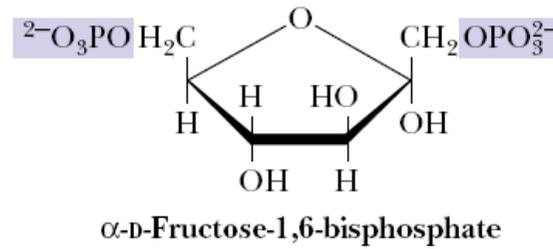
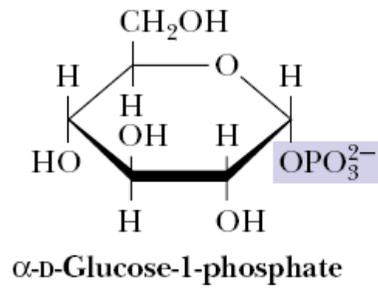
Polisaccaridi di immagazzinamento

deossizuccheri



Deossiribosio è presente nel DNA (acido deossiribonucleico)

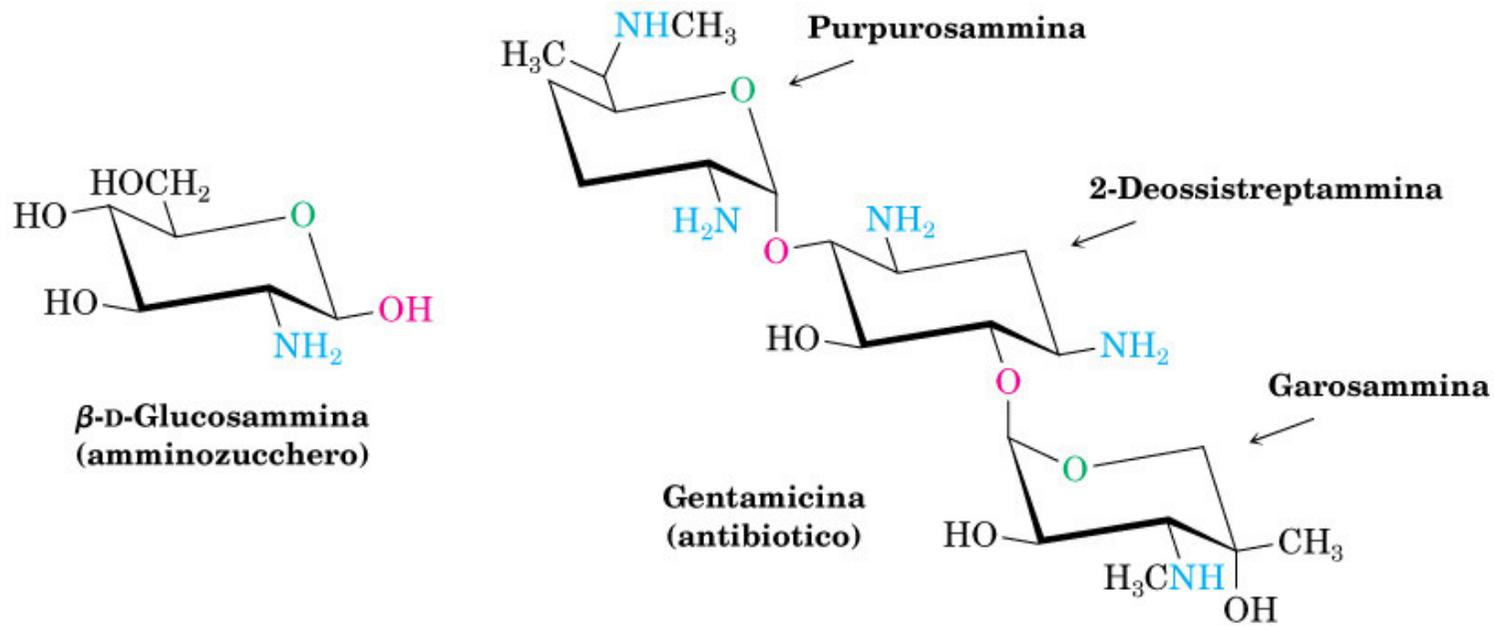
Esteri di zuccheri



ATP

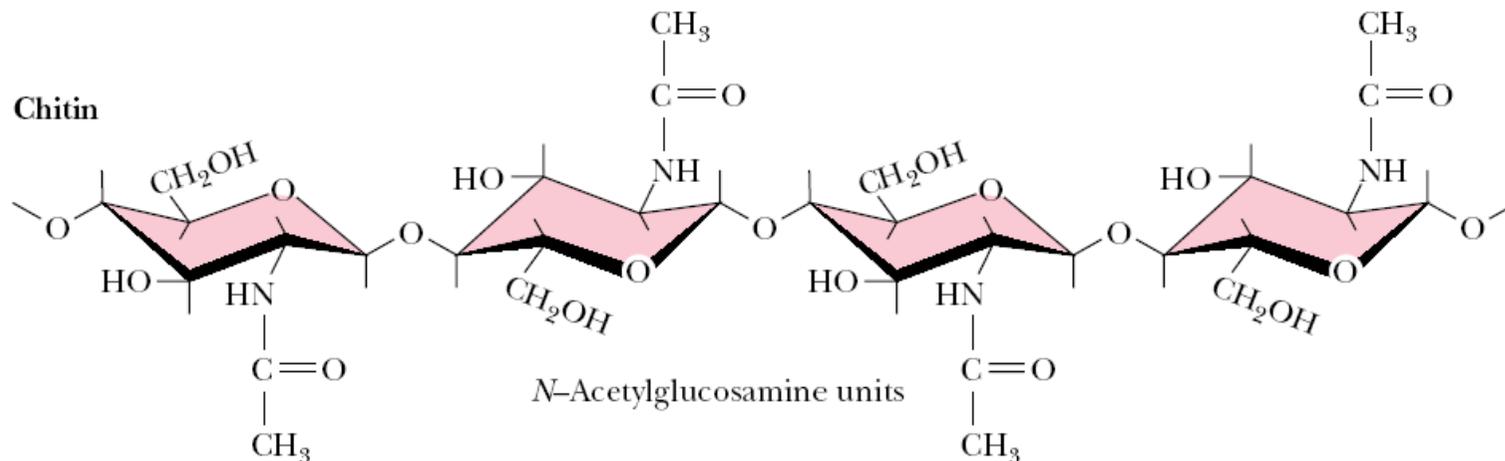
esteri fosforici sono intermedi del metabolismo

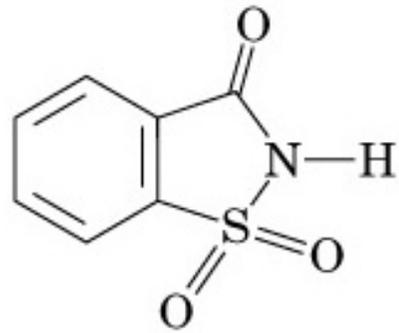
amminozuccheri



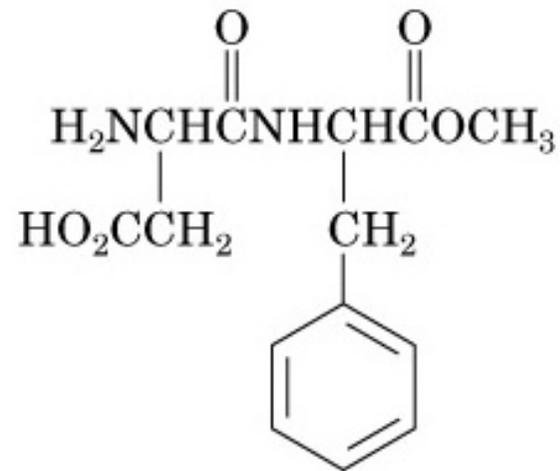
Gentamicina
(antibiotico)

l' N-acetilammina è alla base della chitina

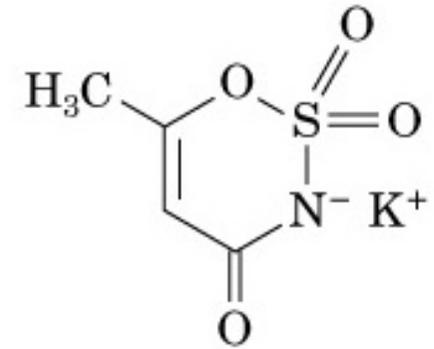




Saccarina



Aspartame



Potassio acesulfame