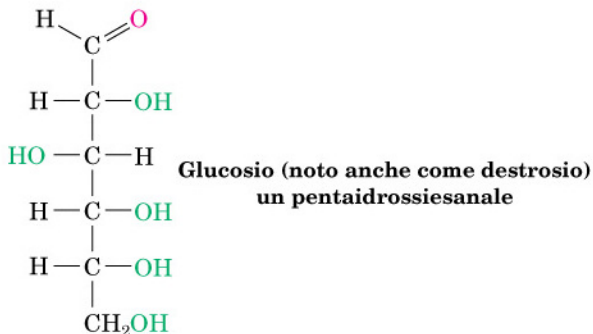


Carboidrati puri : zucchero e amido nei cibi, cellulosa nel legno, carta e cotone

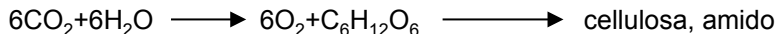
Carboidrati modificati: membrane cellulari, acidi nucleici, ...

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



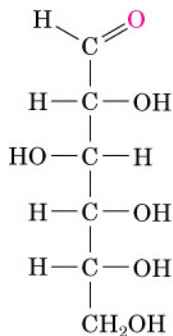
Agiscono da intermediari chimici attraverso i quali l'energia solare viene immagazzinata e utilizzata per sostenere la vita

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

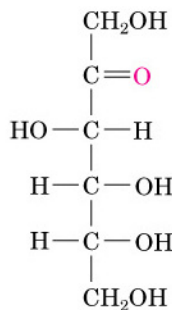
Saccarosio: disaccaride (glucosio + fruttosio)

Cellulosa: polisaccaride (circa 3000 molecole di glucosio)

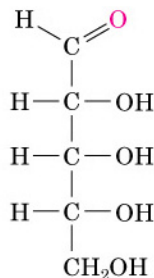
Aldosi o **chetosi**



Glucosio
(Aldoesoso)

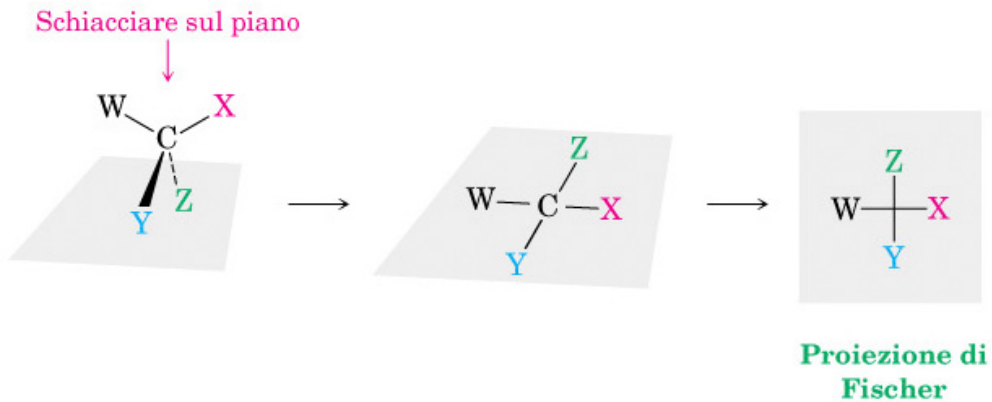


Fruttosio
(Chetoesoso)

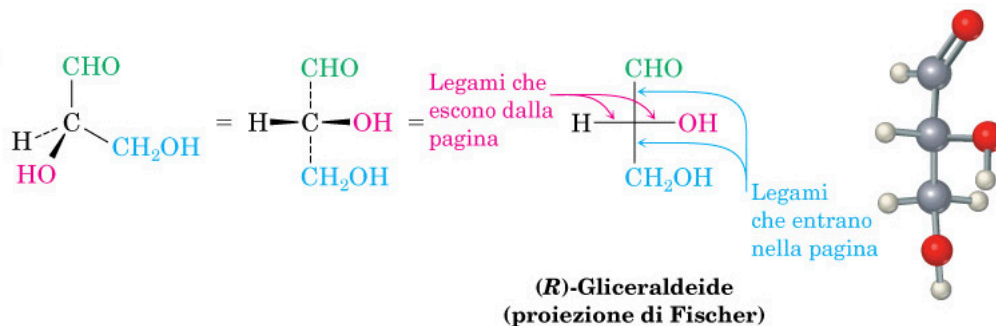


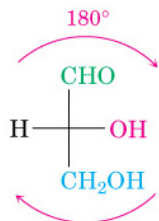
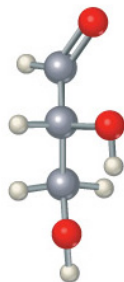
Ribosio
(Aldopentoso)

Tutti i carboidrati sono molecole chirali



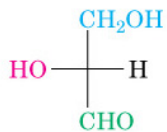
Proiezione di Fischer della (R)-gliceraldeide.



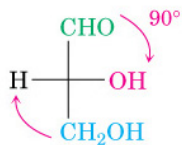
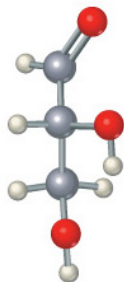


(R)-Gliceraldeide

identica a

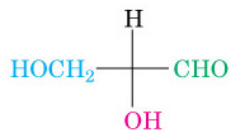


(R)-Gliceraldeide

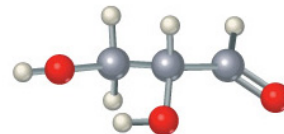


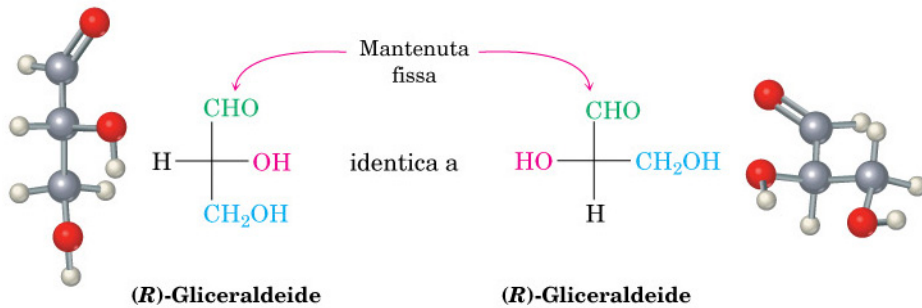
(R)-Gliceraldeide

diversa da



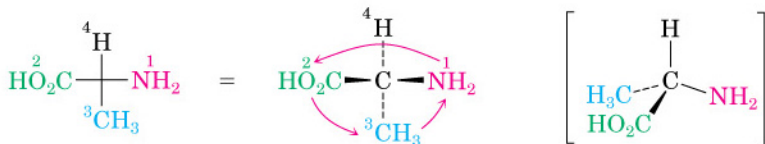
(S)-Gliceraldeide





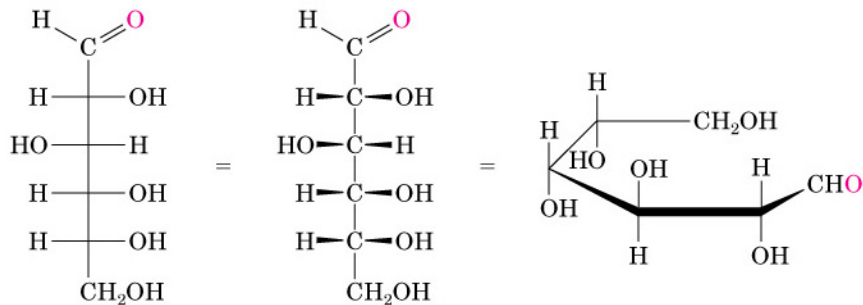
Assegnamento della stereochimica

Ruotare in senso antiorario



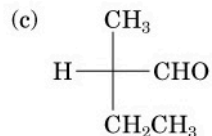
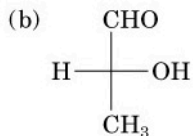
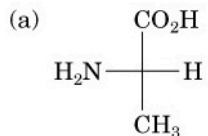
Configurazione S

Carboidrati con più centri chirali

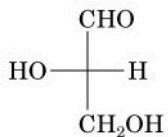


Glucosio
(il gruppo carbonilico è posto in alto)

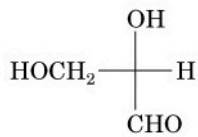
Qual è la stereochimica R o S ?



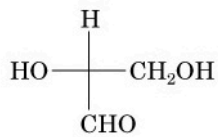
Questi composti sono uguali o diversi?



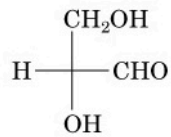
A



B

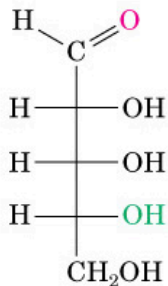
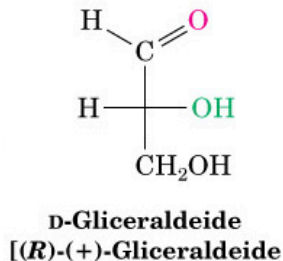


C

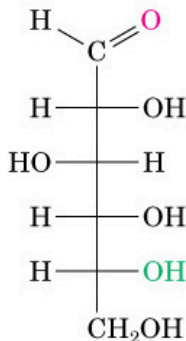


D

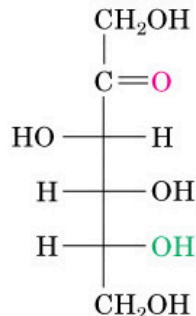
Alcuni zuccheri naturali della **serie D**. Il centro chirale più lontano dal gruppo carbonilico ha la stessa configurazione della (R)-(+)-gliceraldeide con il gruppo -OH rivolto verso destra nelle proiezioni di Fischer.



D-Ribosio



D-Glucosio

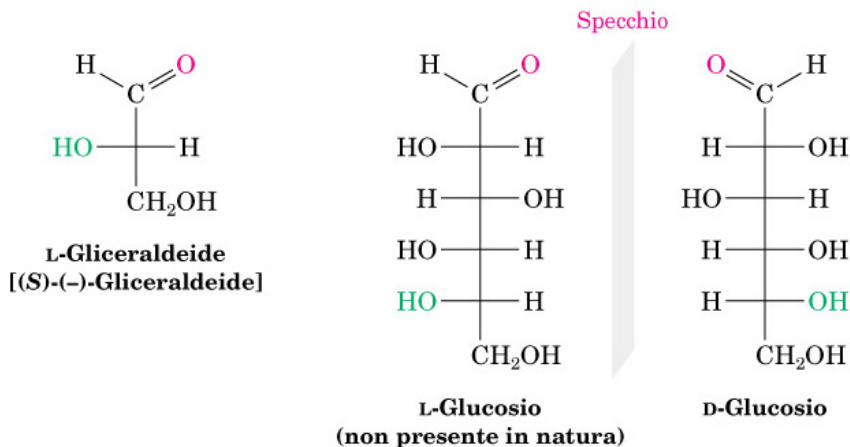


D-Fruttosio

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

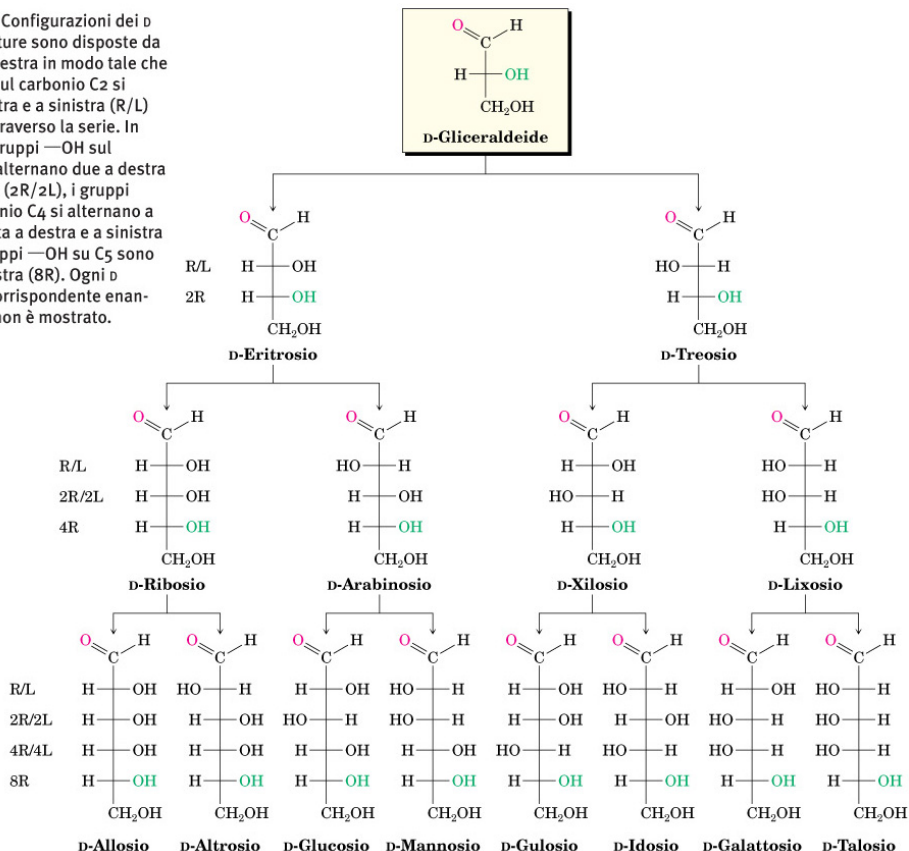
Gli zuccheri di serie L hanno configurazione S al centro chirale più basso nella rappresentazione di Fischer

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

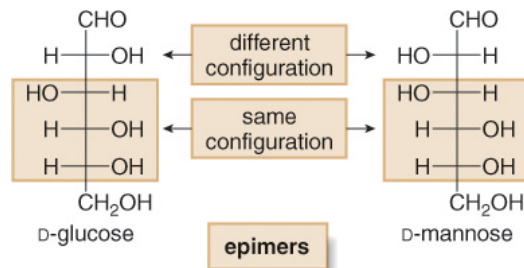


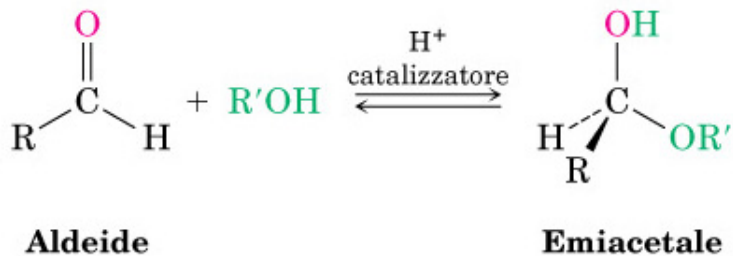
Carboidrati: stereochimica

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.

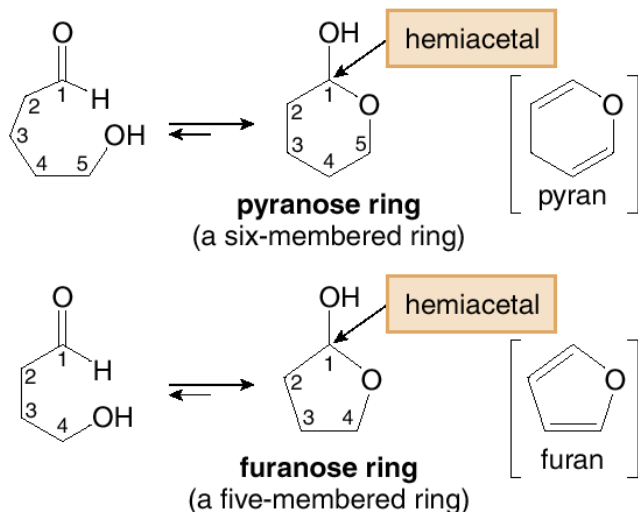


Notare che i diastereomeri che differiscono nella configurazione attorno ad un centro stereogenico solo sono detti **epimeri**.



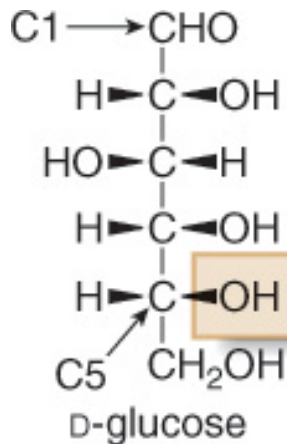


I gruppi ossidrilici e carbonilici dei monosaccaridi possono subire una reazione di ciclizzazione intramolecolare per formare emiacetali ciclici a cinque o sei termini.



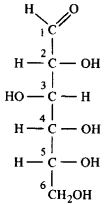
- A six-membered ring containing an O atom is called a *pyranose ring*.
- A five-membered ring containing an O atom is called a *furanose ring*.

- 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.

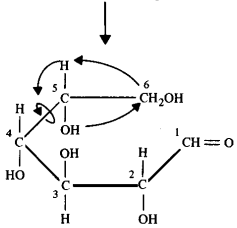


This OH group is the right number of atoms away from the carbonyl for cyclization to a pyranose ring.

Come si passa dalla forma aperta alla forma chiusa ?

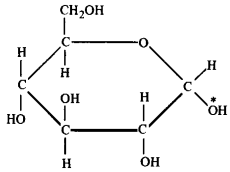


Glucosio
(formula proiettiva)
orientiamo la formula proiettiva nel modo seguente

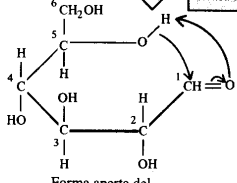


Ruotiamo il gruppo $\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ intorno al C-4, come indicato dalle frecce

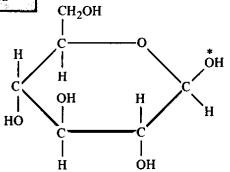
questo gruppo $-\text{OH}$ si addiziona al $\text{>C}=\text{O}$ per formare la struttura ciclica emiacetale



$\alpha\text{-D-(+)-Glucopiranosio}$
(l'OH asteriscato è l'ossidrilile emiacetalico, che nell' α -glucosio è dalla parte opposta a quella del gruppo CH_2OH legato al C-5 rispetto al piano dell'anello)



Forma aperta del D-glucosio



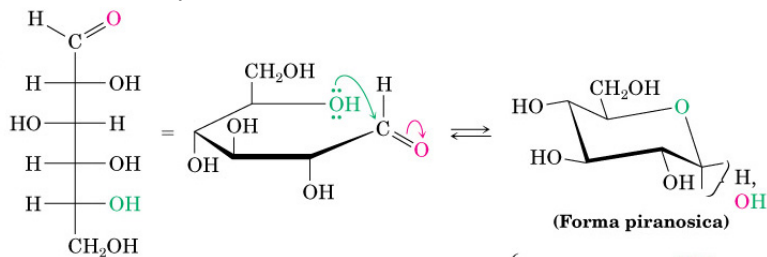
$\beta\text{-D-(+)-Glucopiranosio}$
(l'OH asteriscato è l'ossidrilile emiacetalico, che nel β -glucosio è dalla stessa parte del gruppo CH_2OH legato al C-5 rispetto al piano dell'anello)

Carboidrati: strutture cicliche

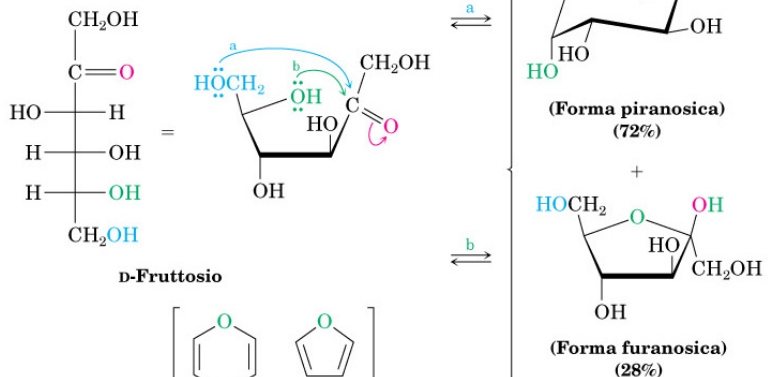
Emiacetali ciclici a 5 o 6 termini sono particolarmente stabili

Molti carboidrati danno equilibri fra forme aperte e cicliche

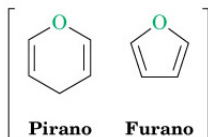
Glucosio e fruttosio
nelle forme cicliche piranosiche e
furanosiche.

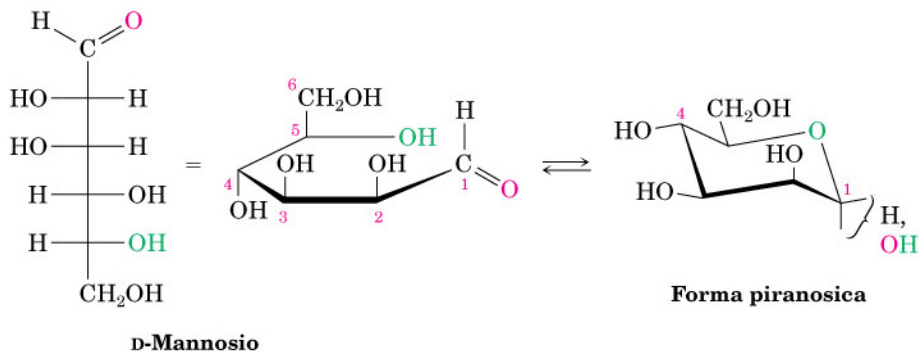


D-Glucosio



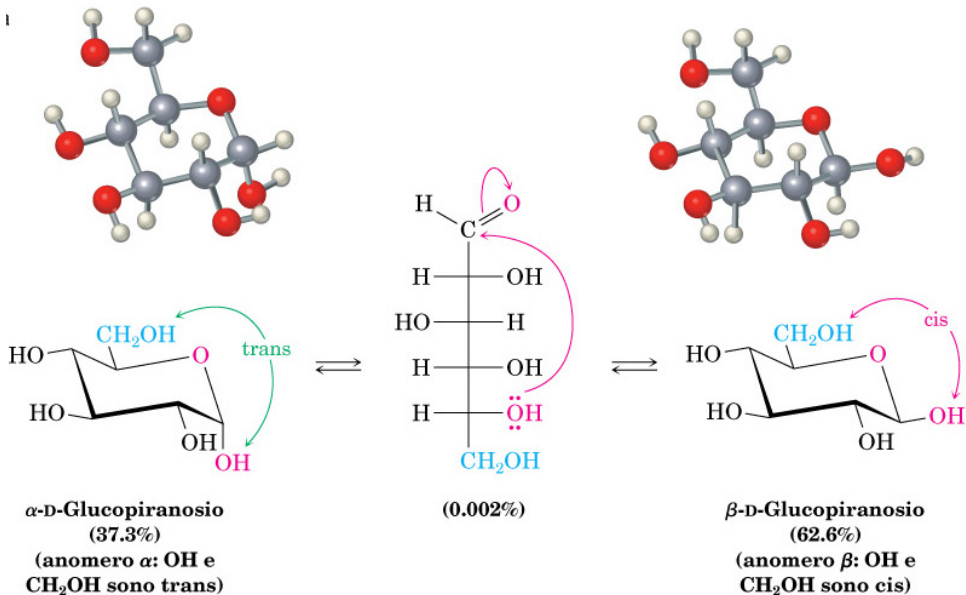
D-Fruttosio



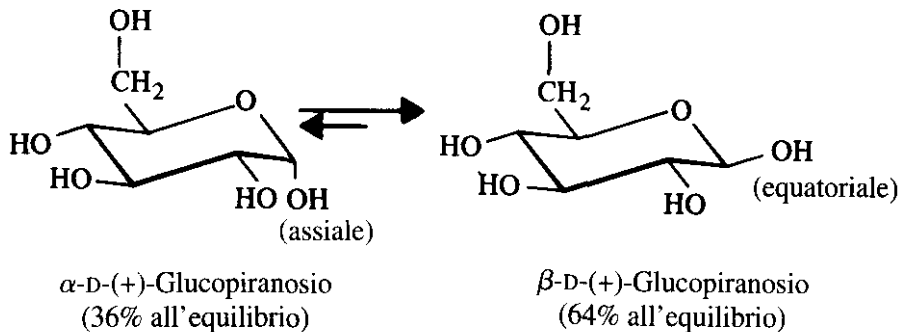
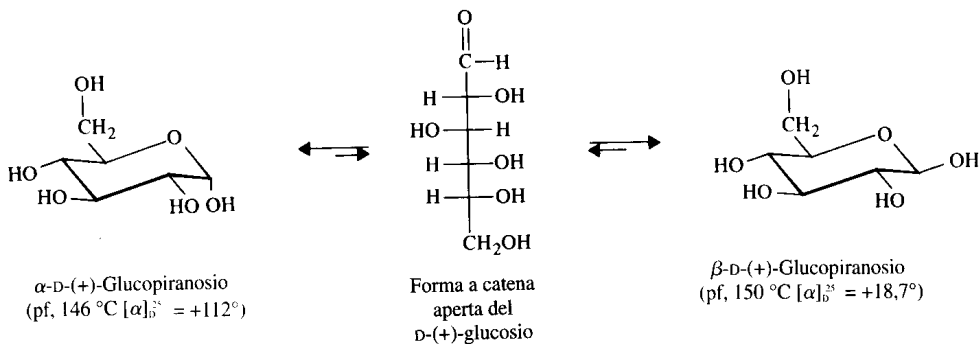


Nel formarsi il ciclo si genera un ulteriore centro chirale producendo due diastereoisomeri

Anomeri alfa e beta del glucosio.



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



Mutarotazione

α -D-(+)-glucosio puro cristallino, in H₂O, mostra un $[\alpha]_D$ che *decreisce* nel tempo fino a raggiungere un valore costante:

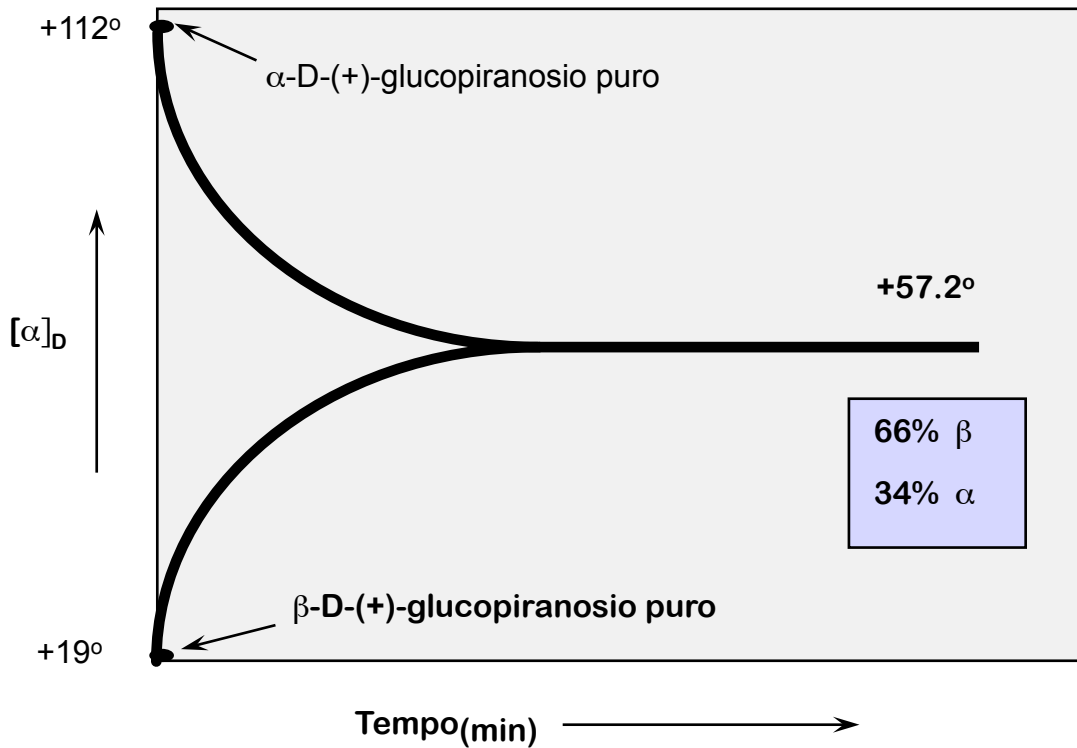
$$+112.2^\circ \Rightarrow +52.7^\circ$$

β -D-(+)-glucosio puro cristallino, in H₂O, mostra un $[\alpha]_D$ che *cresce* nel tempo, fino a raggiungere un valore costante:

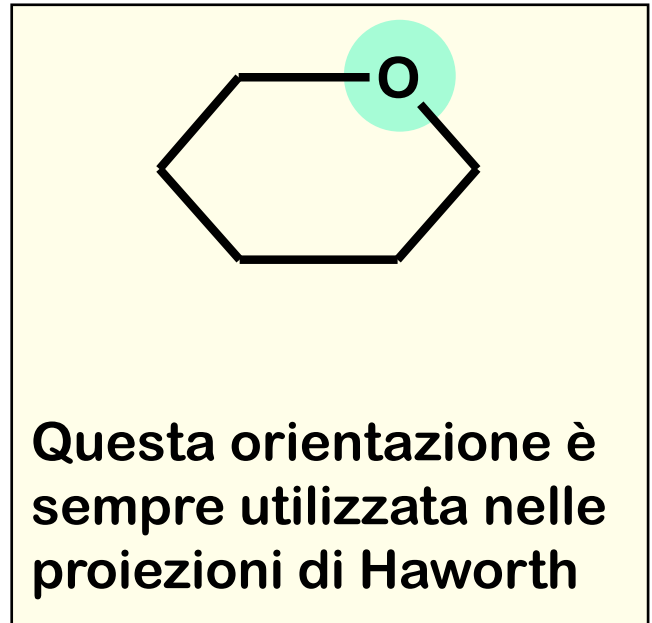
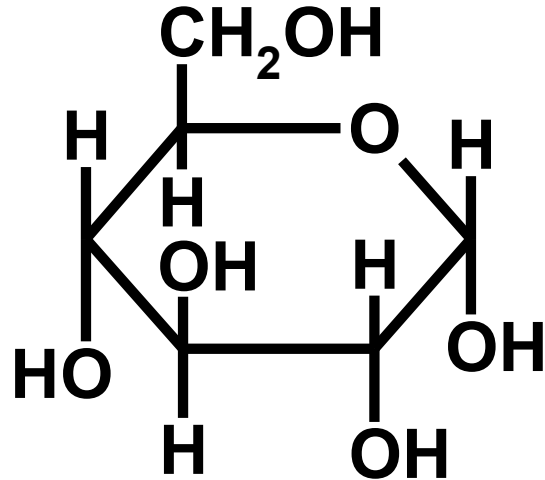
$$+18.7^\circ \Rightarrow +52.7^\circ$$

Questo processo è noto come *mutarotazione*.

MUTAROTAZIONE



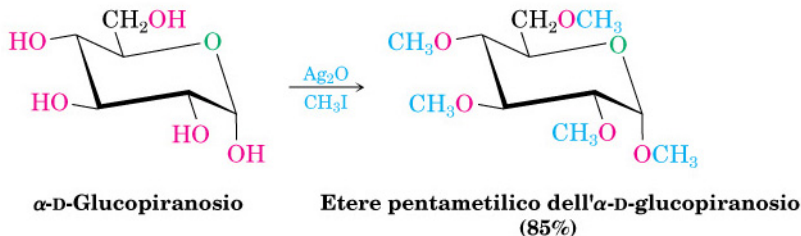
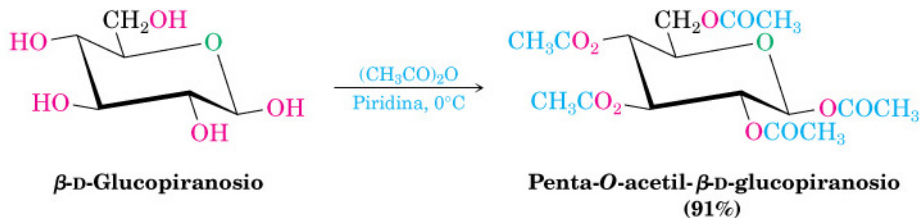
PROIEZIONI DI HAWORTH



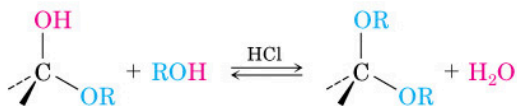
α -D-(+)-glucopiranosio

Carboidrati: formazione di esteri ed eteri

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



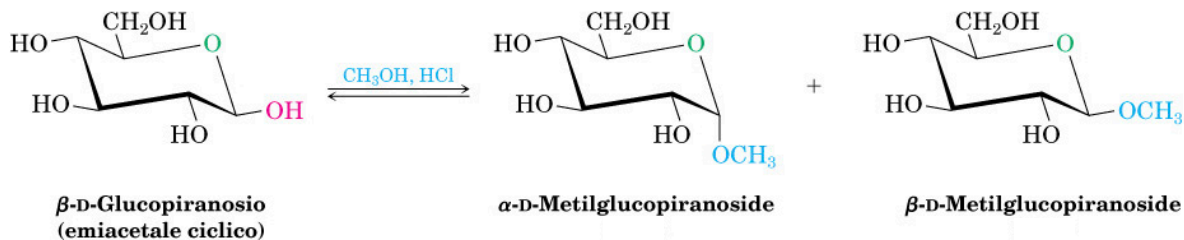
Si tratta spesso di specie con cui è più facile lavorare (gli zuccheri non sono solubili in solventi organici e spesso per purificazione si ottengono sciroppi anziché cristalli)



emiacetale + alcol = acetale

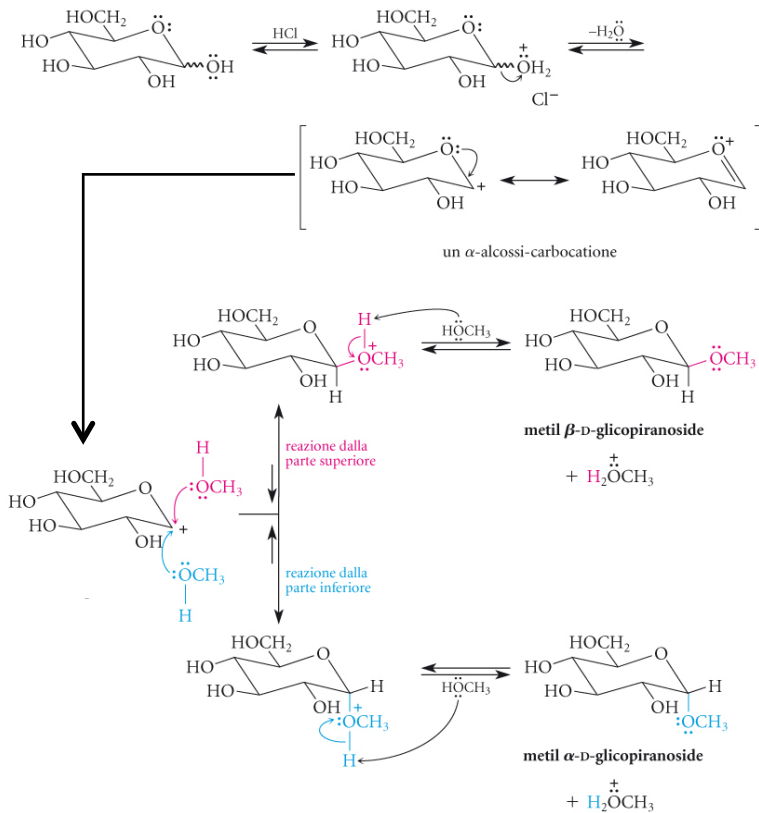
La formazione di acetali sul carbonio anomero produce glicosidi

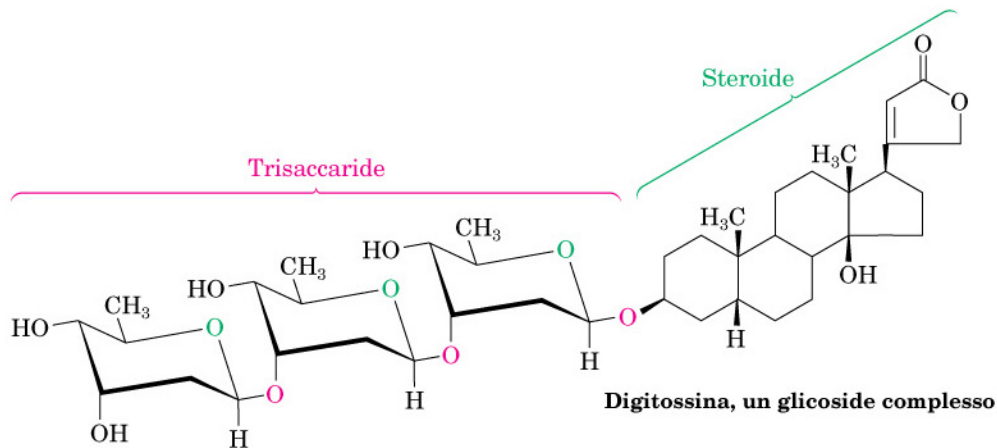
catalisi acida



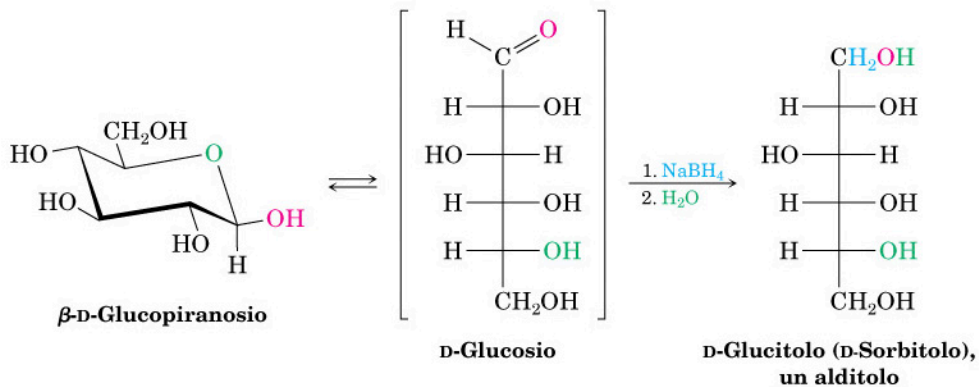
I glicosidi sono stabili, NON in equilibrio con forma aperta, no mutarotazione
mediante idrolisi acida è possibile ritrasformarli nel monosaccaride

Carboidrati: formazione di glicosidi





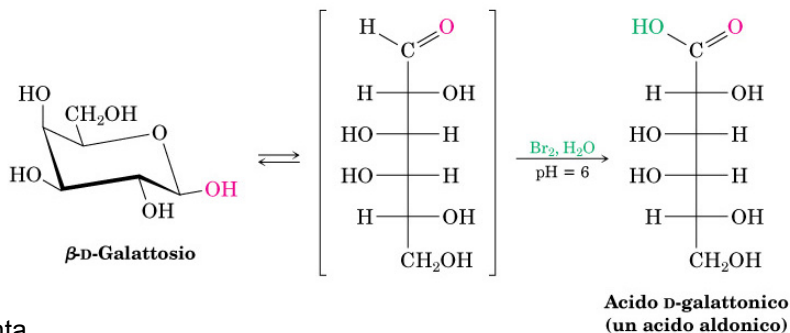
Componente attivo nella preparazione della digitale, usata nella cura dei disturbi cardiaci



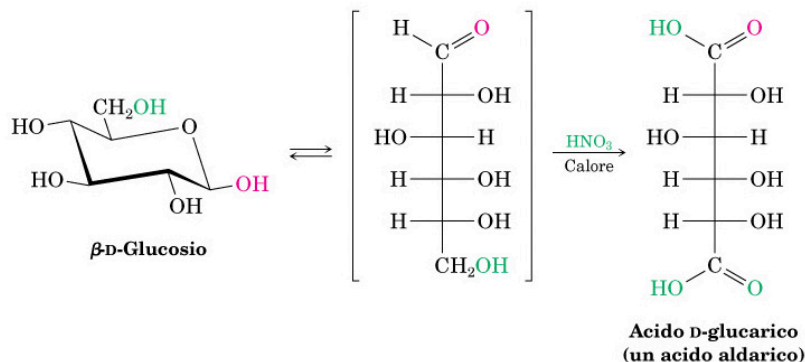
La reazione avviene attraverso la forma aperta del glucosio

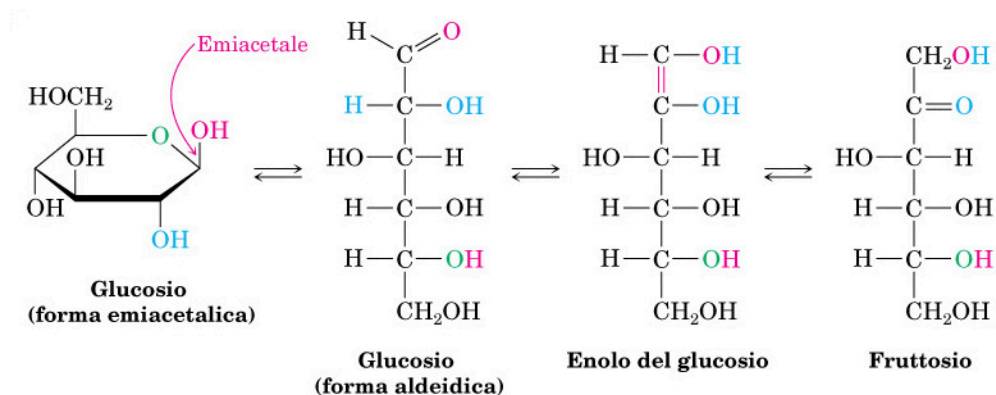
Come tutte le aldeidi, anche gli aldosi possono ossidarsi per dare acidi carbossilici.

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



ossidazione spinta



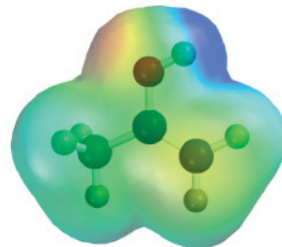
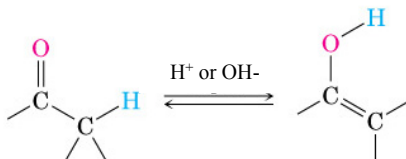
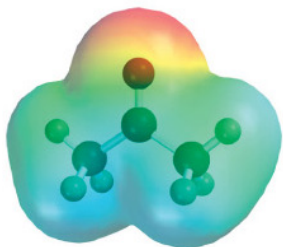


retro- addizione nucleofila

tautomerizzazione

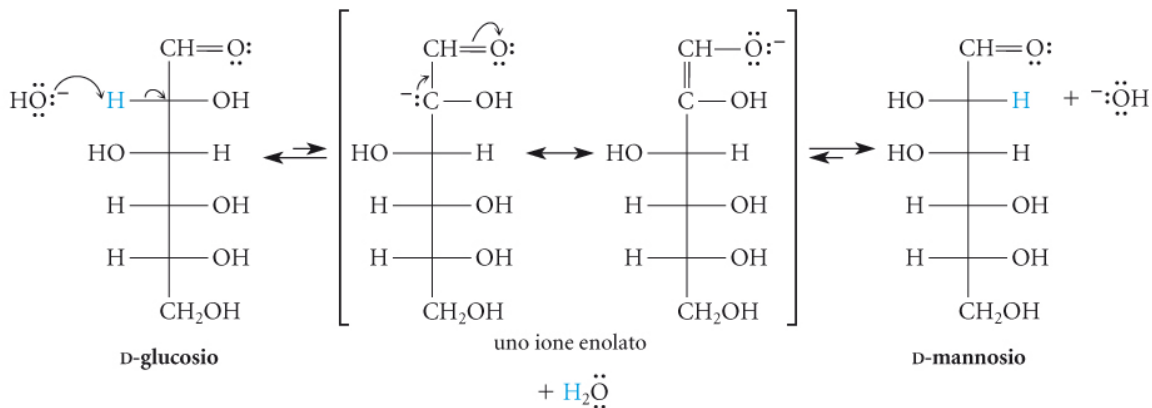
tautomerizzazione

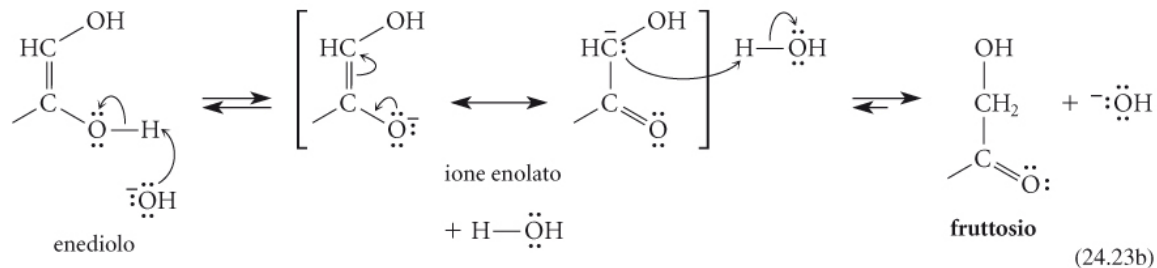
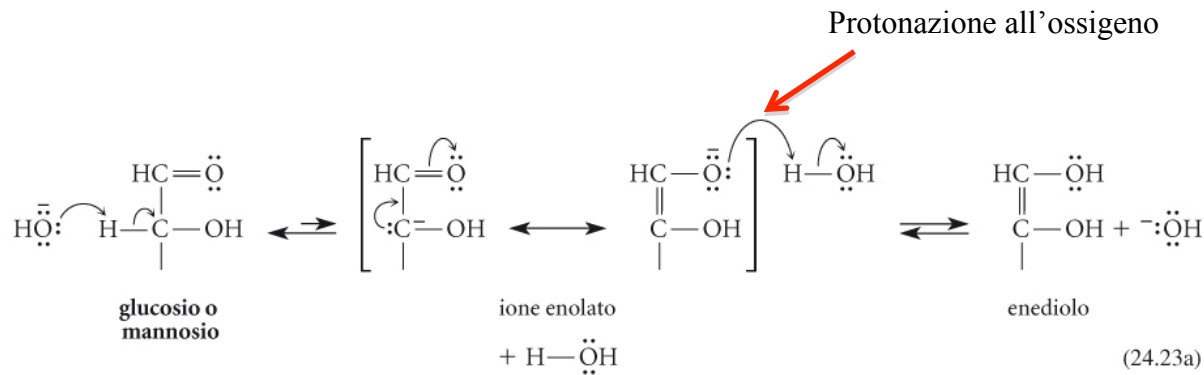
Composti carbonilici e metabolismo



Tautomero chetonico

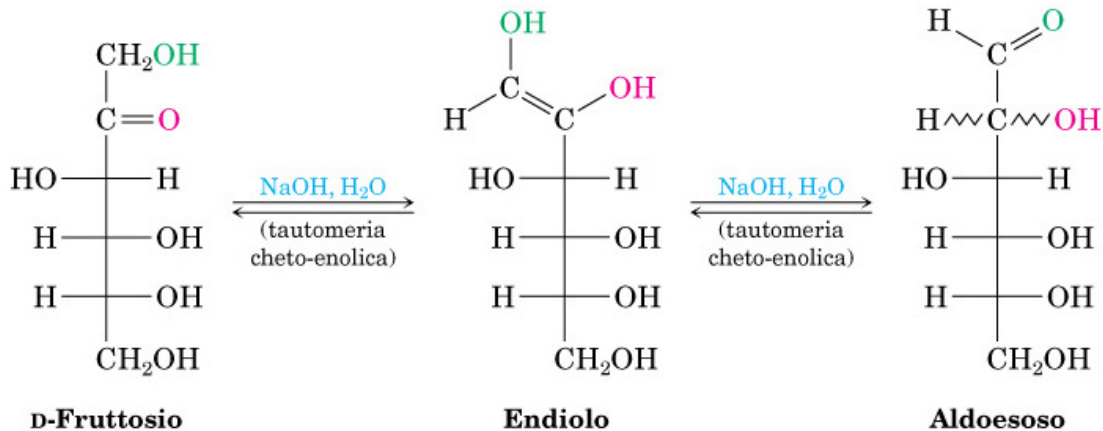
Tautomero enolico



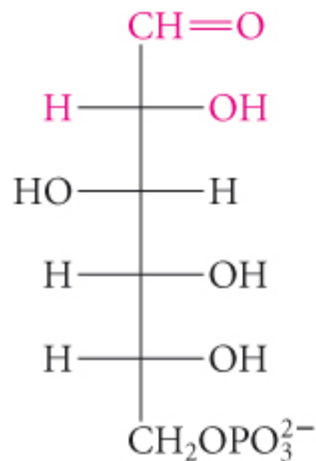


Trasformazioni importanti nel metabolismo

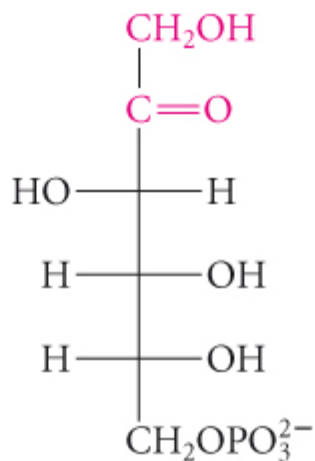
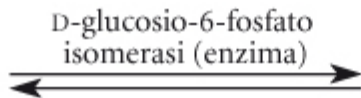
Il fruttosio (chetoso) è uno zucchero riducente poiché esso effettua due tautomerizzazioni cheto-enoliche catalizzate dalle basi che danno luogo alla trasformazione in un aldoseso. I legami ondulati indicano una stereochimica non definita.



Glicolisi (catabolismo del glucosio)



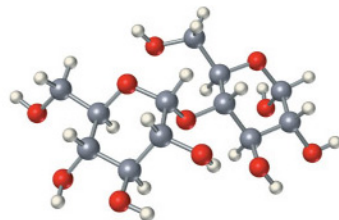
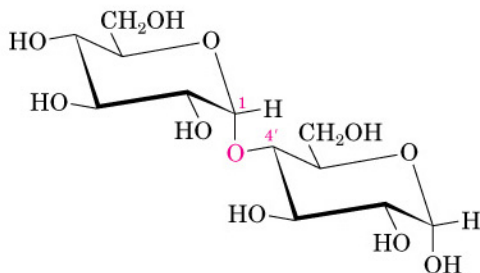
D-glucosio-6-fosfato



D-fruttosio-6-fosfato

monosaccaride + alcol = glicoside (acetale)

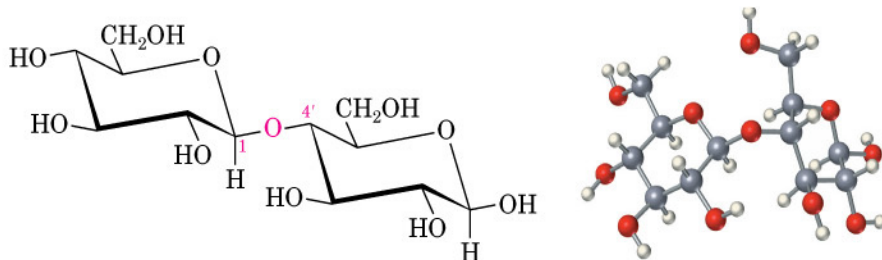
monosaccaride + monosaccaride = disaccaride (acetale)



Maltosio, un 1,4'- α -glicoside
[4-O-(α -D-glucopiranosil)- α -D-glucopiranosio]

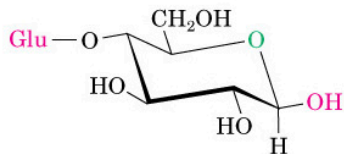
Sono comuni legami tra il carbonio anomero (C1) di uno zucchero ed il gruppo -OH sul carbonio C4 dell'altro zucchero

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

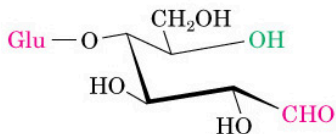


Cellobiosio, un 1,4'- β -glicoside
[4-O-(β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosio]

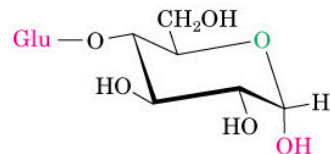
Mutarotazione del
maltosio e del cellobiosio.



Maltosio o cellobiosio
(anomeri β)

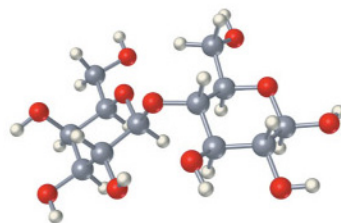
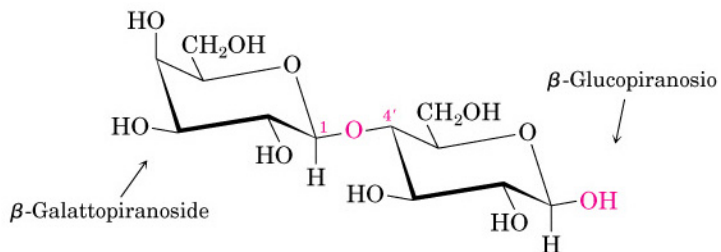


Maltosio o cellobiosio
(aldeidi)



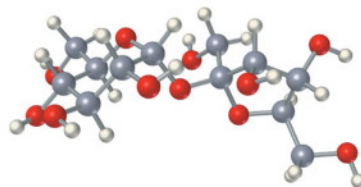
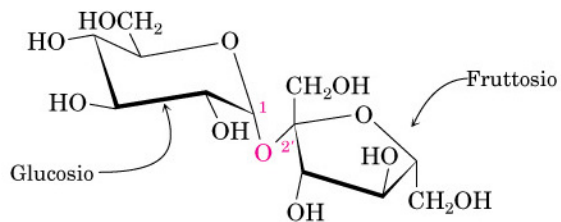
Maltosio o cellobiosio
(anomeri α)

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



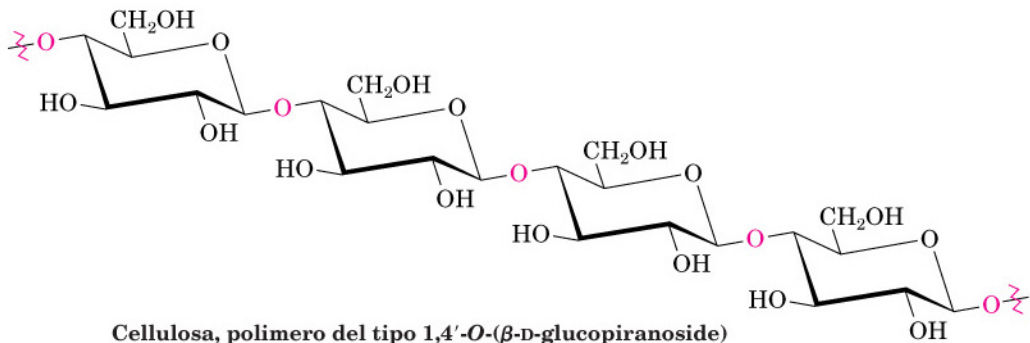
Lattosio, un 1,4'- β -glicoside
[4-O-(β -D-galattopiranosil)- β -D-glucopiranosio]

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



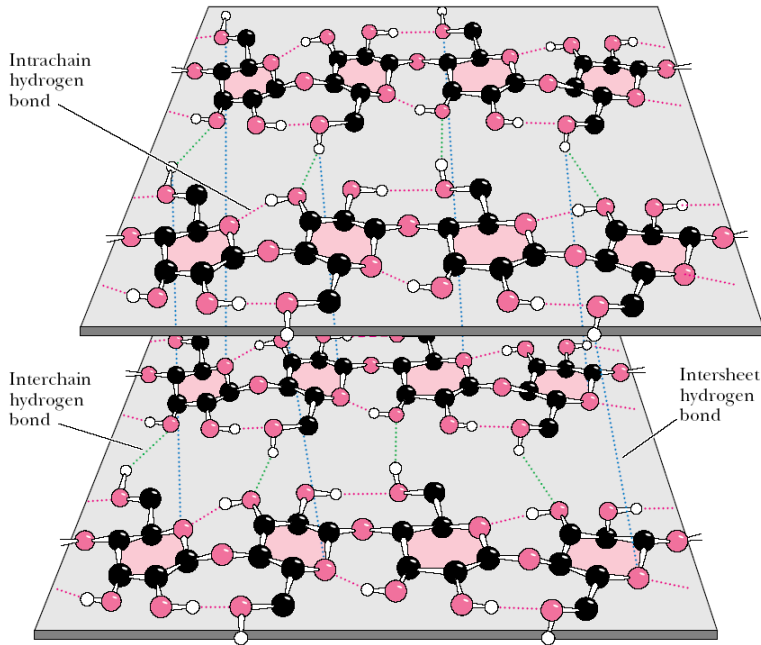
Saccarosio, un 1,2'-glicoside
[2-O-(α -D-glucopiranosil)- β -D-fruttofuranoside]

Sono presenti anche migliaia di unità



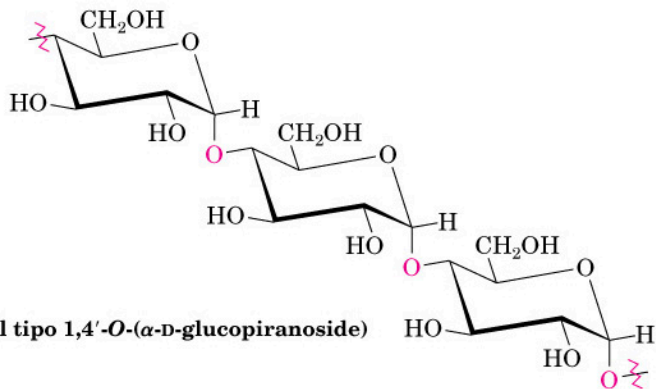
Polisaccaridi strutturali

Struttura della cellulosa



Polisaccaridi strutturali

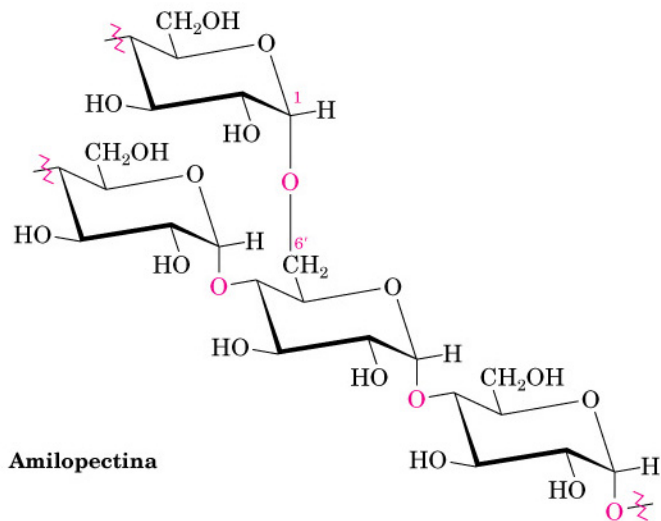
Costituisce il 20% dell' amido ed è poco solubile in acqua



Polisaccaridi di immagazzinamento

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

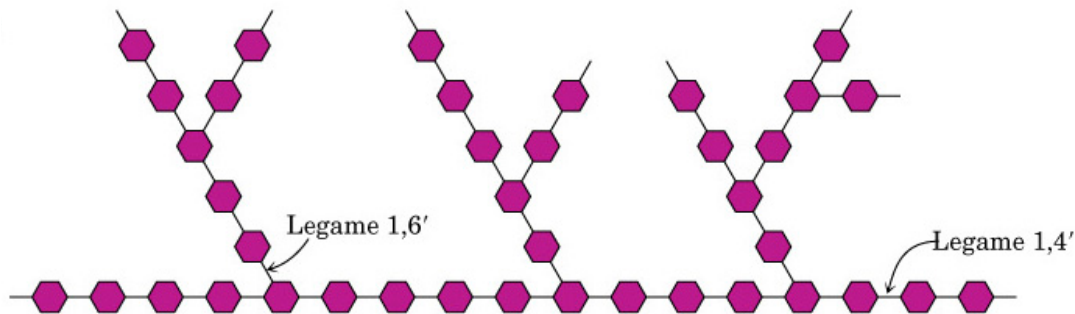
È un polimero non lineare ma ramificato (circa ogni 25 unità di glucosio)



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

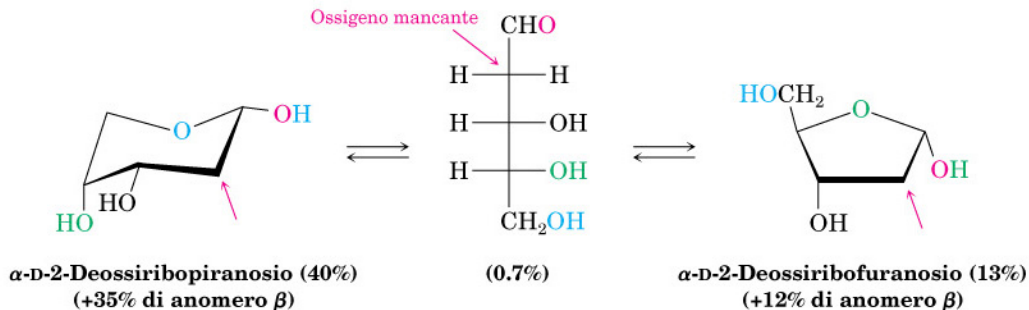
Il glicogeno funge da magazzino di energia negli animali, così come l'amido nelle piante

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



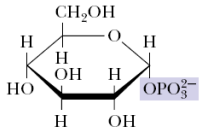
Polisaccaridi di immagazzinamento

deossizuccheri

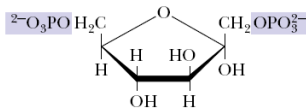


Deossiribosio è presente nel DNA (acido deossiribonucleico)

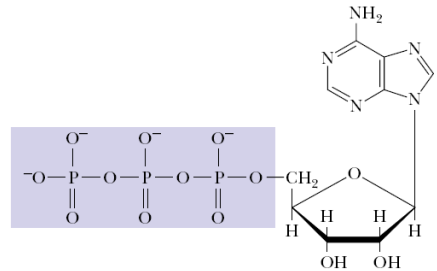
Esteri di zuccheri



α -D-Glucose-1-phosphate



α -D-Fructose-1,6-bisphosphate

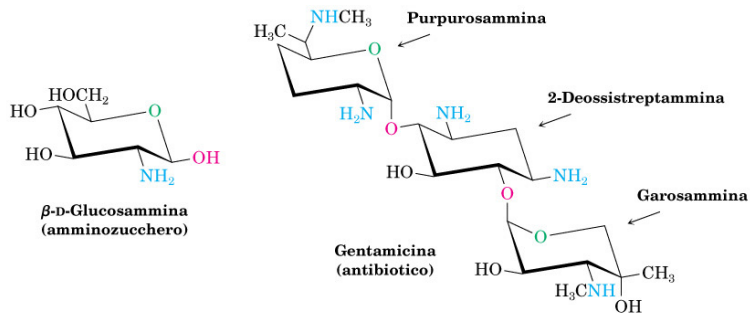


Adenosine-5'-triphosphate

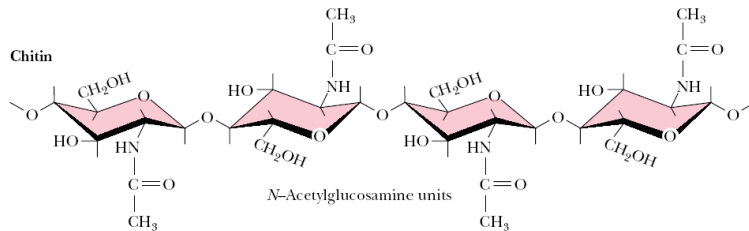
ATP

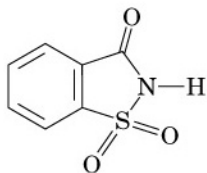
esteri fosforici sono intermedi del metabolismo

amminozuccheri

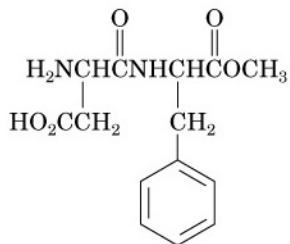


l' N-acetilammide è alla base della chitina

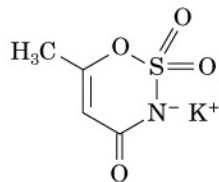




Saccarina



Aspartame



Potassio acesulfame