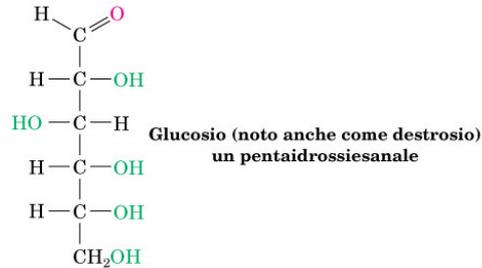


Carboidrati

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

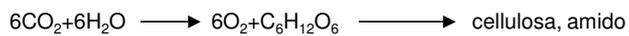
Carboidrati modificati: membrane cellulari, acidi nucleici, ...

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

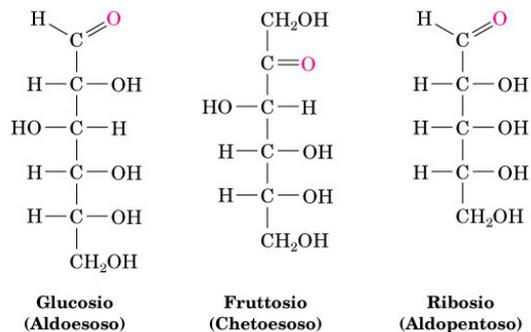
Carboidrati: classificazione

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

Saccarosio: disaccaride (glucosio + fruttosio)

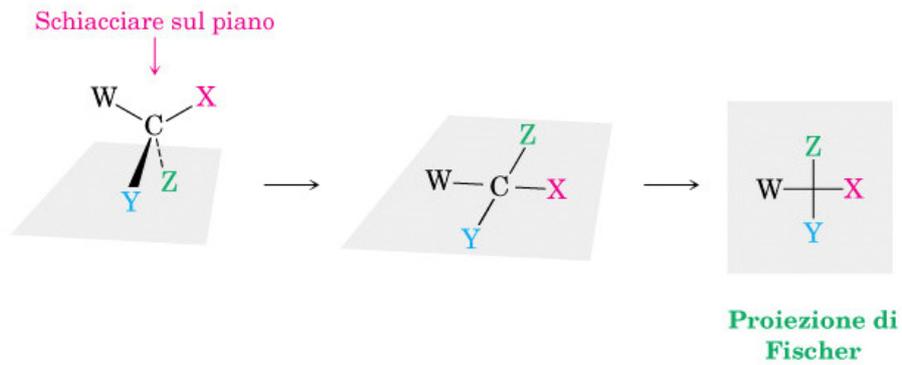
Cellulosa: polisaccaride (circa 3000 molecole di glucosio)

Aldosi o chetosi



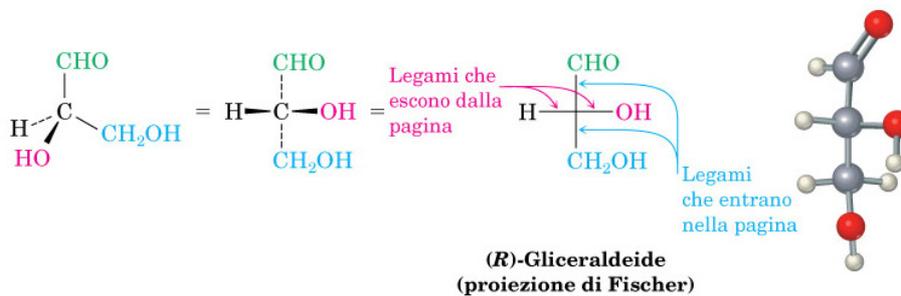
Carboidrati: stereochimica

Tutti i carboidrati sono molecole chirali

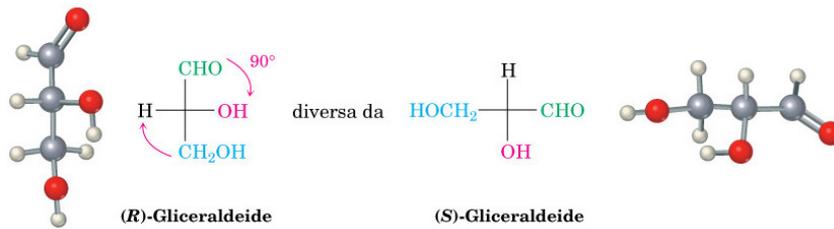
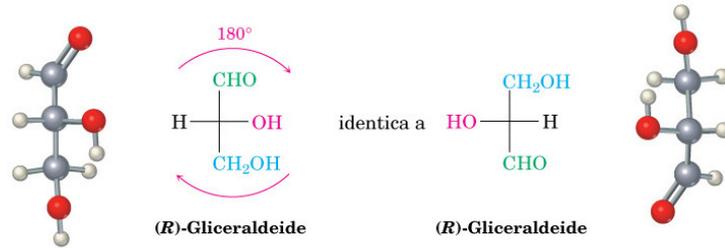


Carboidrati: stereochimica

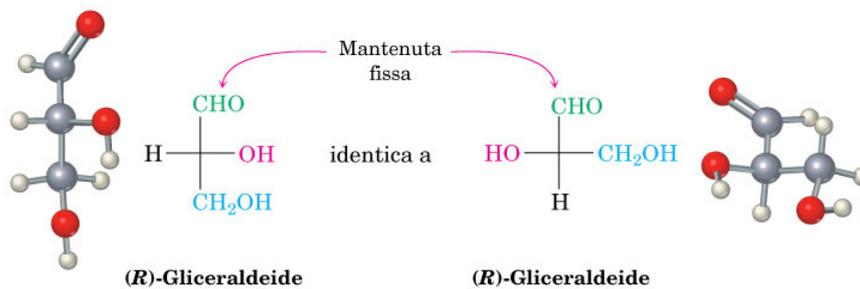
Proiezione di Fischer della (R)-gliceraldeide.



Carboidrati: stereochimica



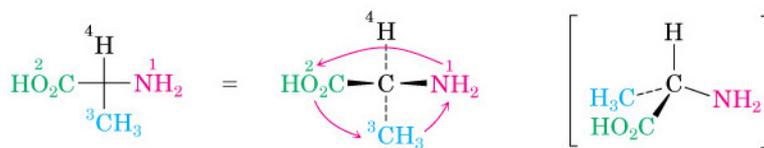
Carboidrati: stereochimica



Carboidrati: stereochimica

Assegnamento della stereochimica

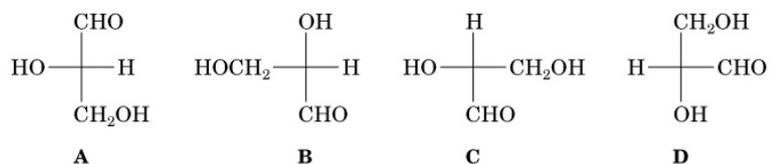
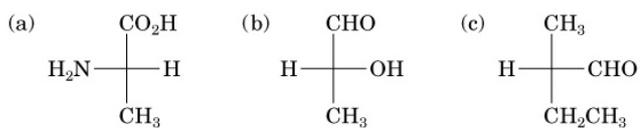
Ruotare in senso antiorario



Configurazione S

Carboidrati: stereochimica

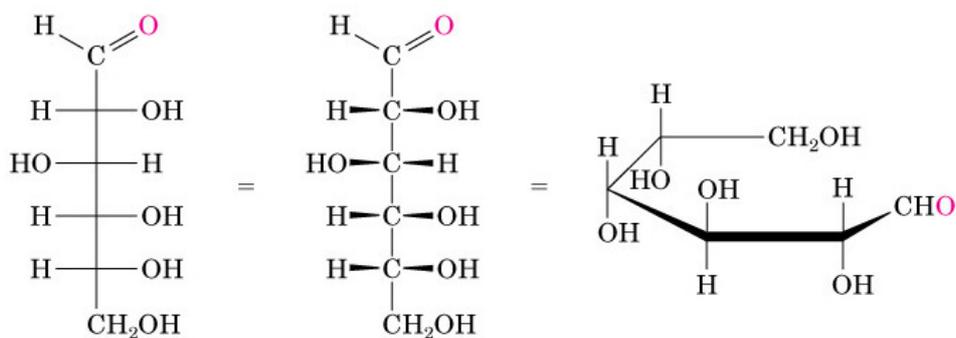
Qual è la stereochimica R o S ?



Questi composti sono uguali o diversi?

Carboidrati: stereochimica

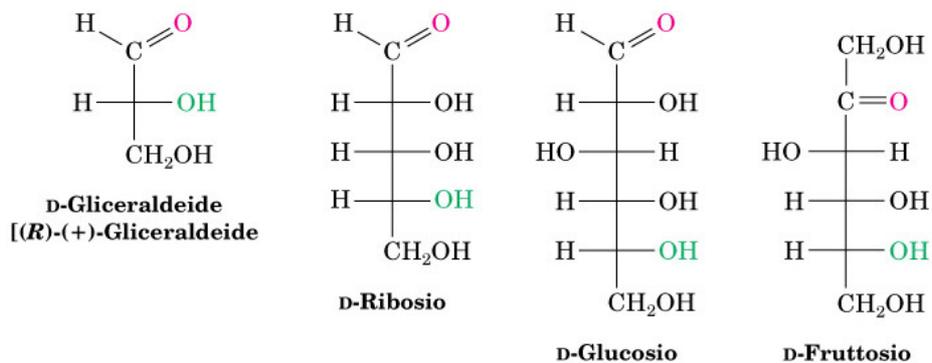
Carboidrati con più centri chirali



Glucosio
(il gruppo carbonilico è posto in alto)

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.

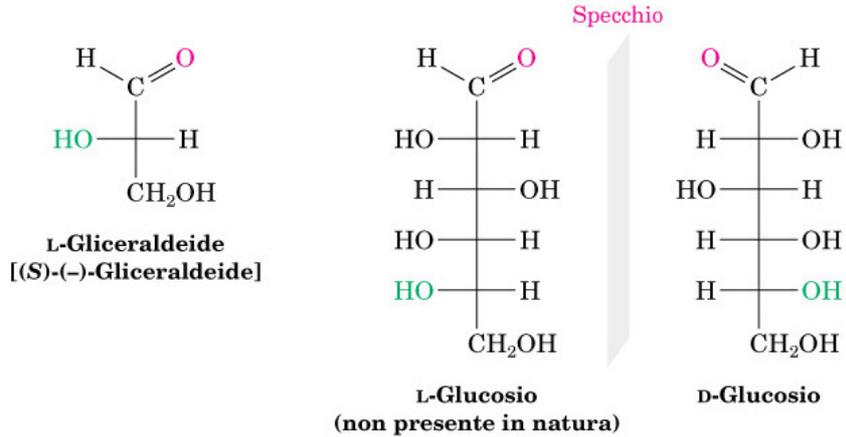


Per il modo con cui sono sintetizzati in natura, la maggior parte degli zuccheri naturali appartiene alla serie D

Carboidrati: stereochimica

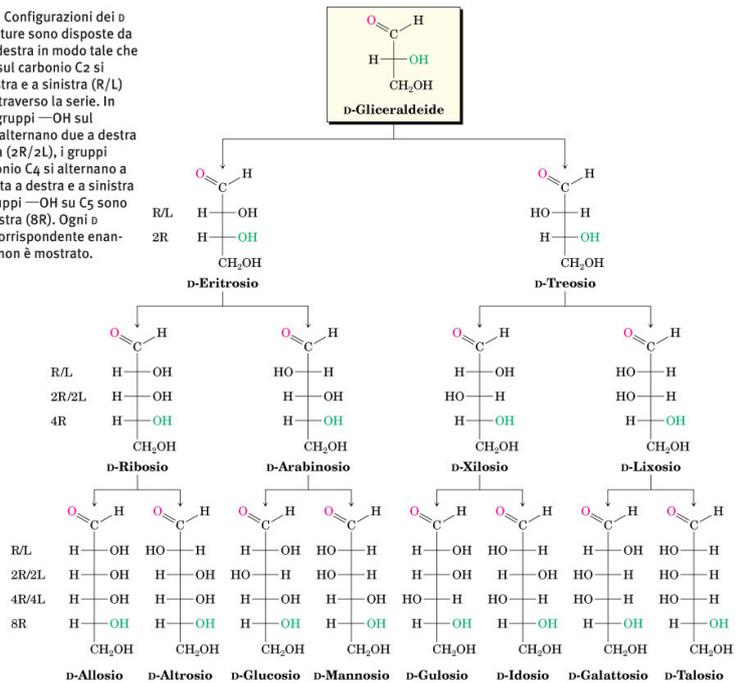
Gli zuccheri di serie L hanno configurazione S al centro chirale più basso nella rappresentazione di Fischer

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



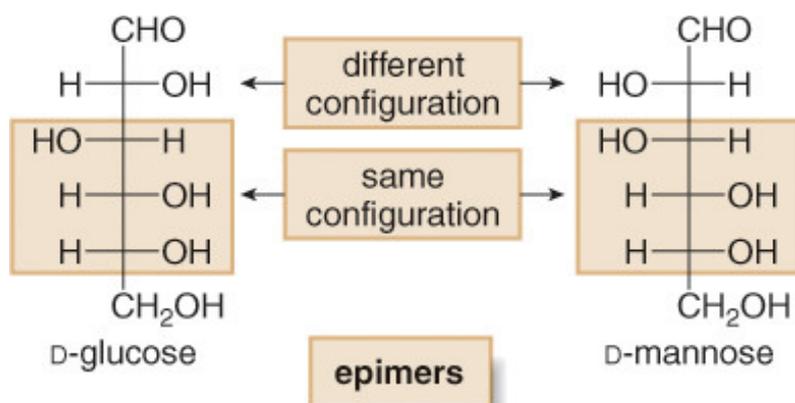
Carboidrati: stereochimica

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.

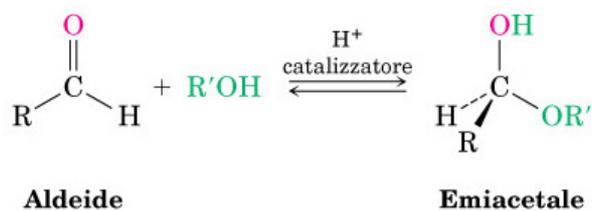


Carboidrati: stereochimica

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

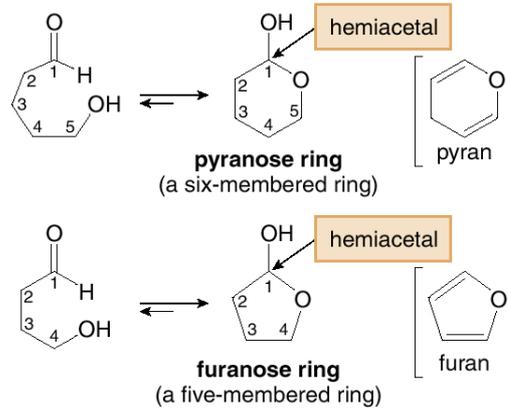


Carboidrati: strutture cicliche



Carboidrati: strutture cicliche

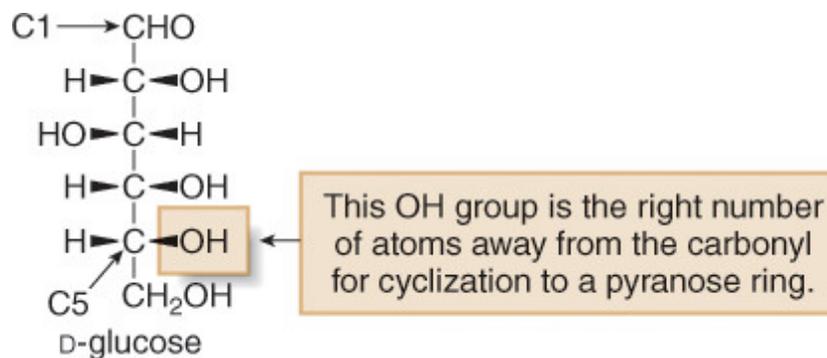
I gruppi ossidrilici e carbonilici dei monosaccaridi possono subire una reazione di ciclizzazione intramolecolare per formare emiacetali ciclici a cinque o sei termini.



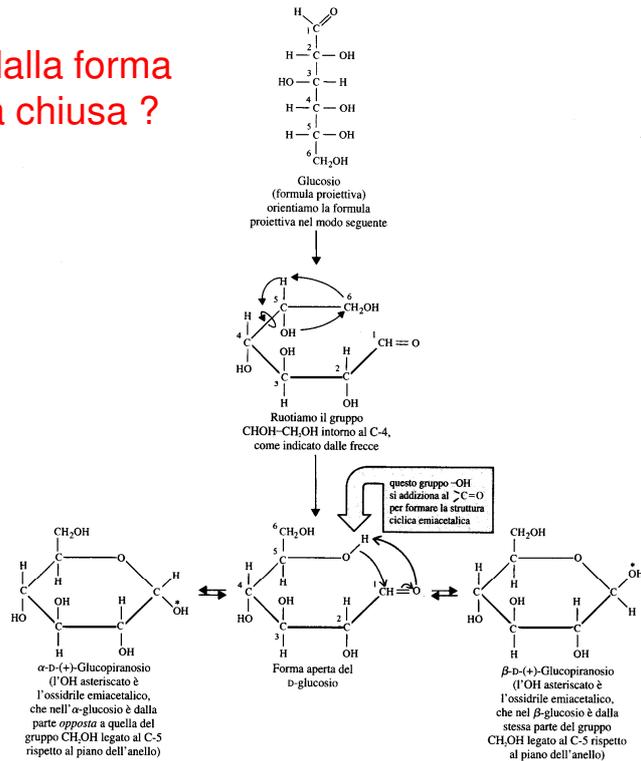
- A six-membered ring containing an O atom is called a *pyranose* ring.
- A five-membered ring containing an O atom is called a *furanose* ring.

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 ?

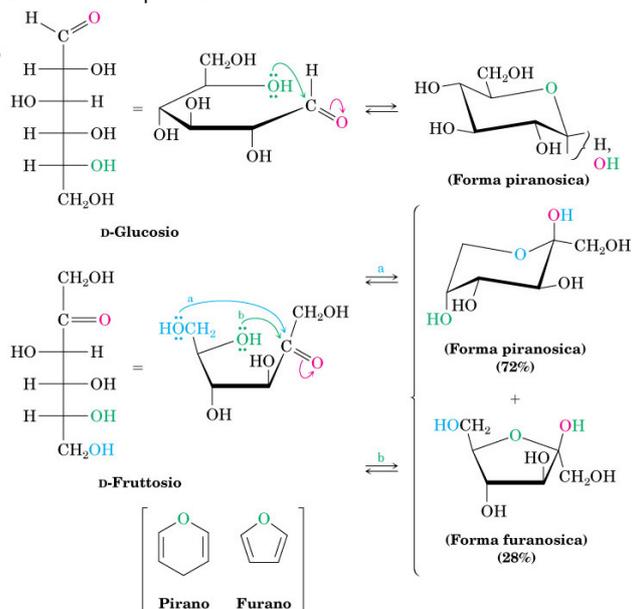


Carboidrati: strutture cicliche

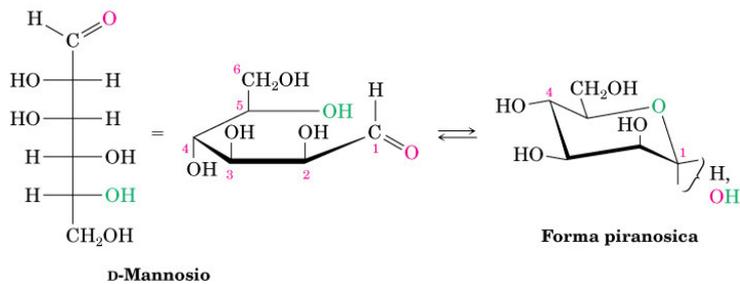
Emiacetali ciclici a 5 o 6 termini sono particolarmente stabili

Molti carboidrati danno equilibri fra forme aperte e cicliche

Glucosio e fruttosio
 nelle forme cicliche piranosiche e
 furanosiche.



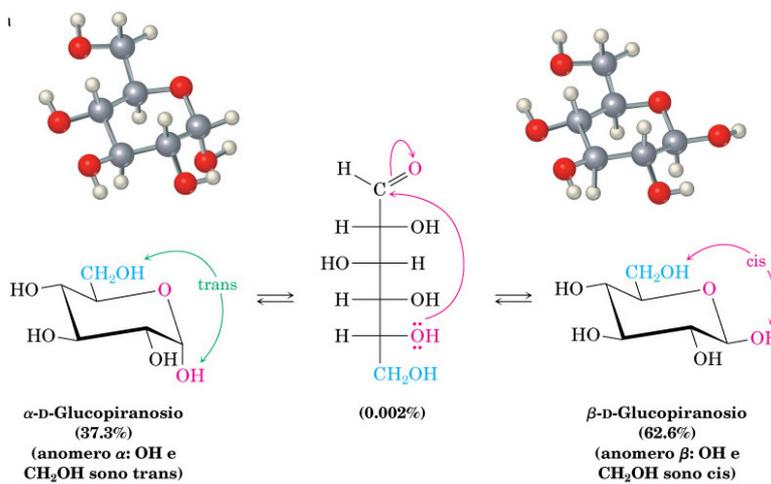
Carboidrati: strutture cicliche



Carboidrati: anomeri

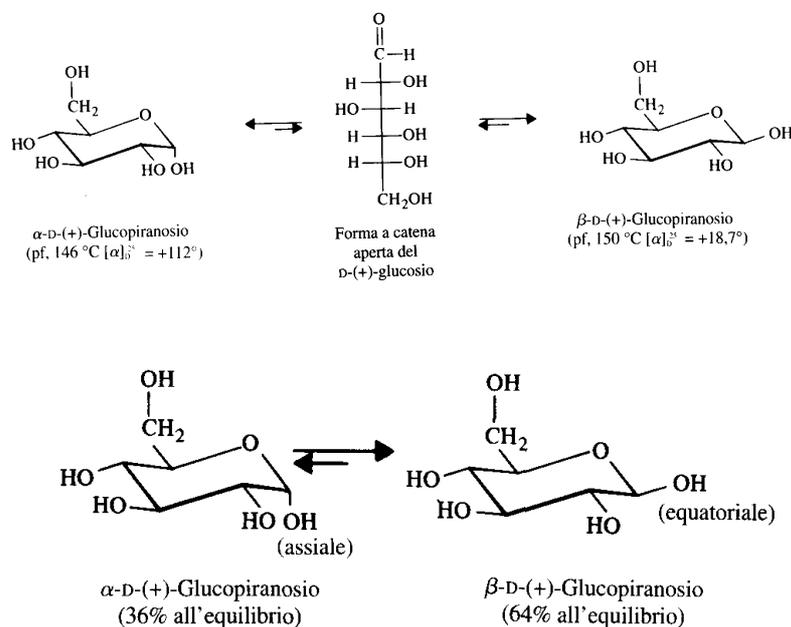
Nel formarsi il ciclo si genera un ulteriore centro chirale producendo due diastereoisomeri

Anomeri alfa e beta del glucosio.



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

Carboidrati: anomeri



Carboidrati: anomeri

Mutarotazione

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

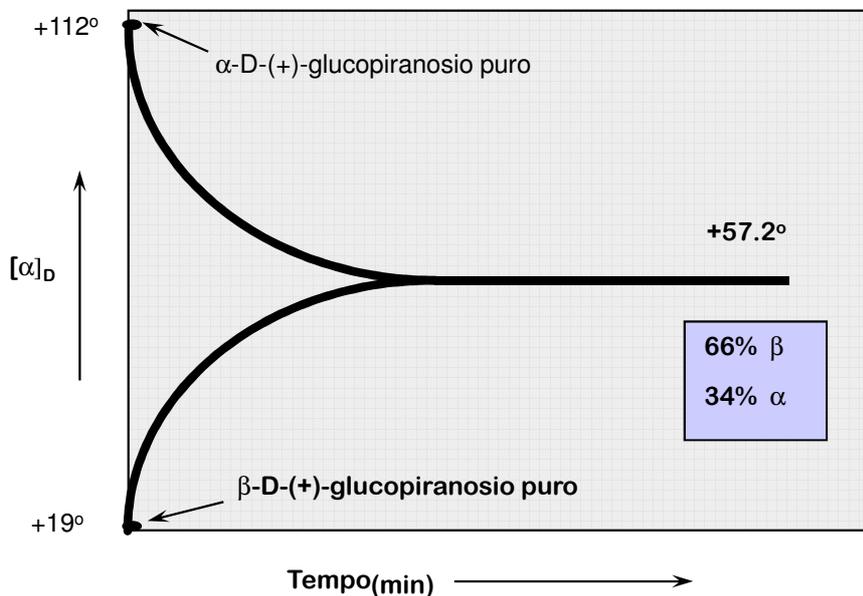
$$+112,2^\circ \Rightarrow +52,7^\circ$$

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

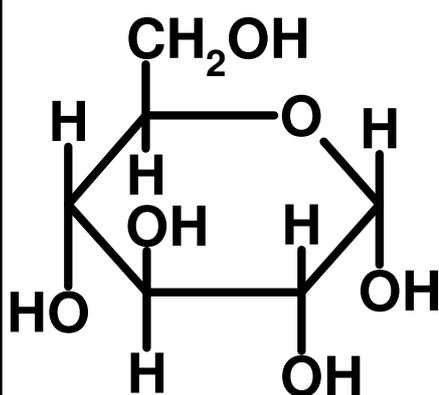
$$+18,7^\circ \Rightarrow +52,7^\circ$$

Questo processo è noto come *mutarotazione*.

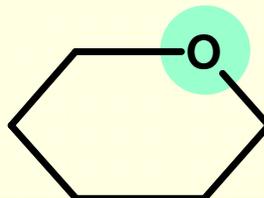
MUTAROTAZIONE



PROIEZIONI DI HAWORTH



α -D-(+)-glucopiranosio

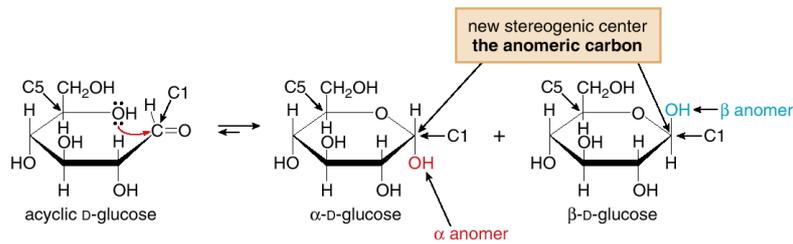


Questa orientazione è sempre utilizzata nelle proiezioni di Haworth

Carboidrati: anomeri

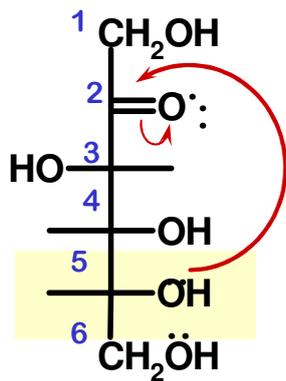
- Poiché la ciclizzazione crea un nuovo centro stereogenico, ci sono due forme cicliche del D-glucosio, un anomero α ed un anomero β .
- Tutti i centri stereogenici originali mantengono la loro configurazione in entrambi i prodotti formati.

- 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).

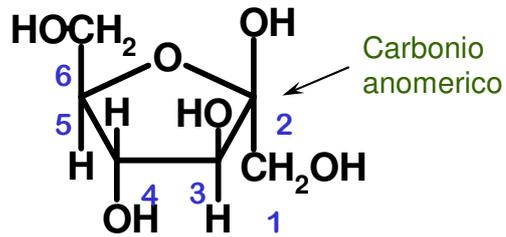


Carboidrati: anomeri

FRUTTOSIO



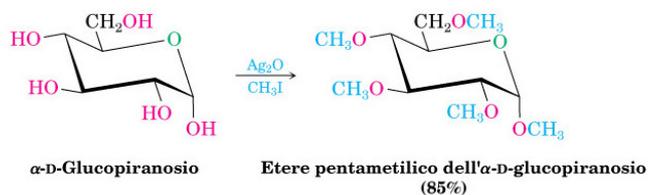
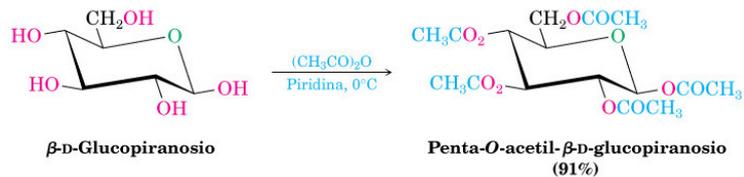
D-(-)-Fruttosio



β -D-(-)-Fruttofuranosio

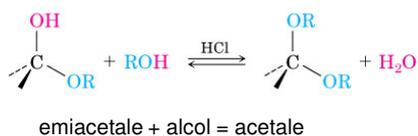
Carboidrati: formazione di esteri ed eteri

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

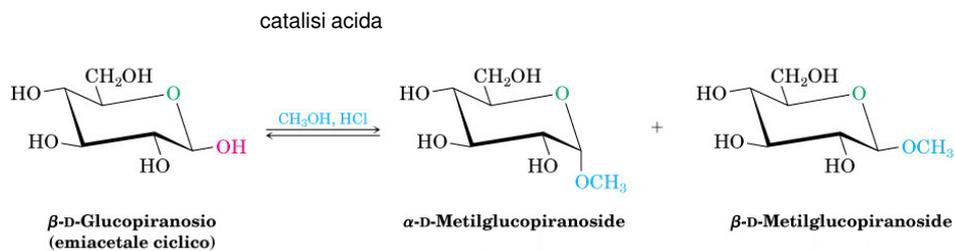


Si tratta spesso di specie con cui è più facile lavorare (gli zuccheri non sono solubili in solventi organici e spesso per purificazione si ottengono sciroppi anziché cristalli)

Carboidrati: formazione di glicosidi

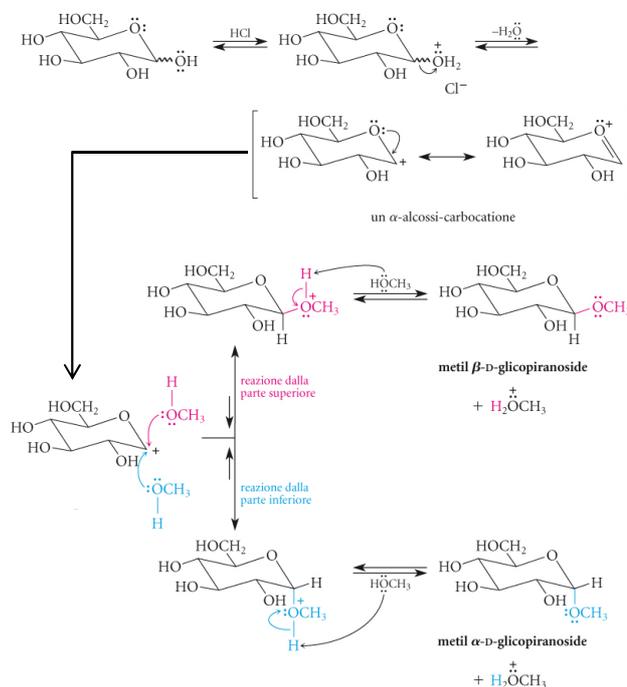


La formazione di acetali sul carbonio anomero produce glicosidi

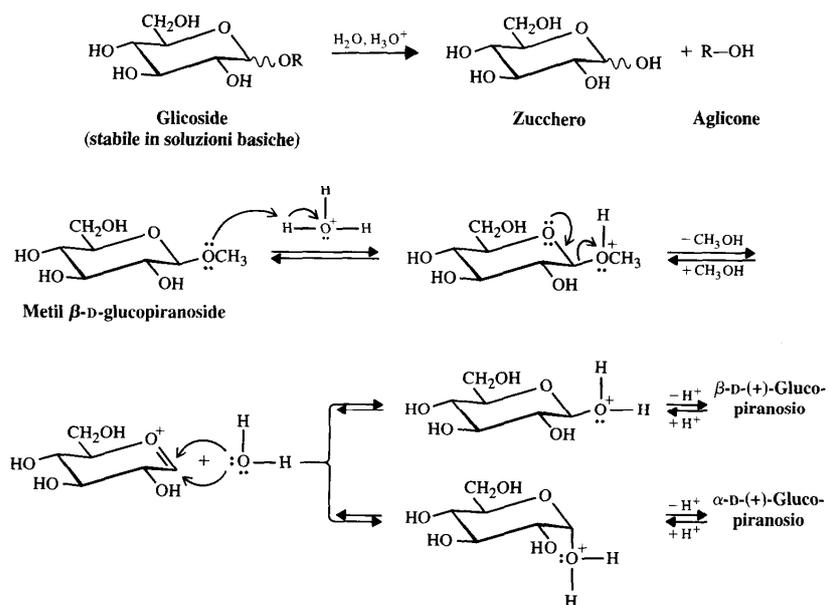


I glicosidi sono stabili, NON in equilibrio con forma aperta, no mutarotazione
mediante idrolisi acida è possibile ritrasformarli nel monosaccaride

Carboidrati: formazione di glicosidi

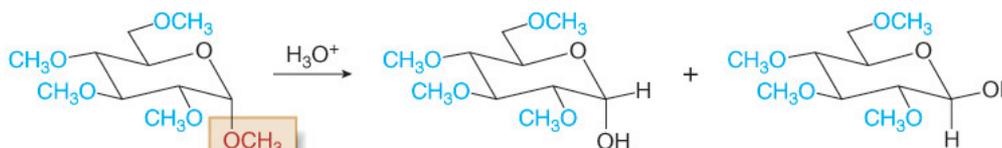


Carboidrati: idrolisi di glicosidi



Carboidrati: idrolisi di glicosidi

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

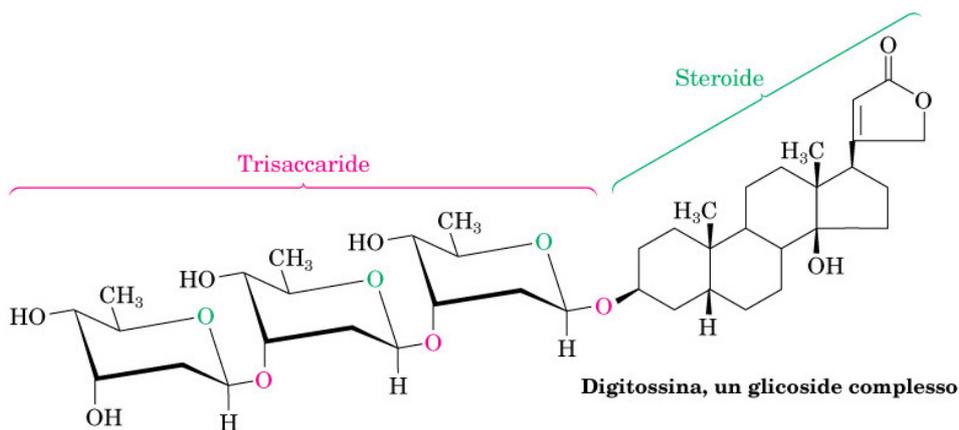


Only the **acetal** ether bond reacts.

Two anomers are formed.

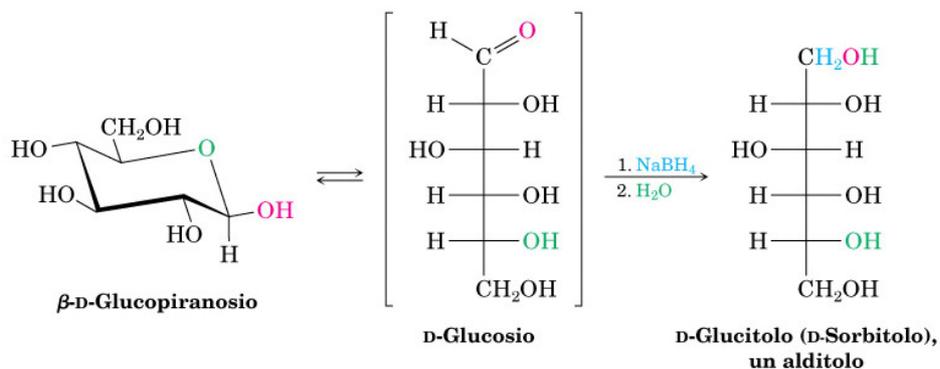
- "Regular" ethers are shown in **blue**.
- The acetal ether is shown in **red**.

Carboidrati: esempio di glicosidi



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

Carboidrati: riduzione (alditoli)

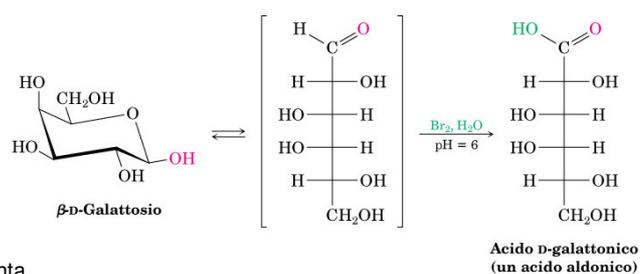


La reazione avviene attraverso la forma aperta del glucosio

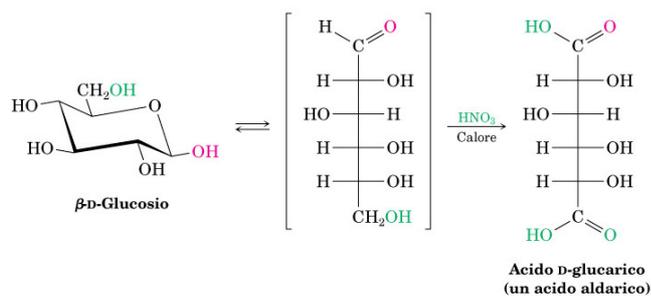
Carboidrati: ossidazione

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

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

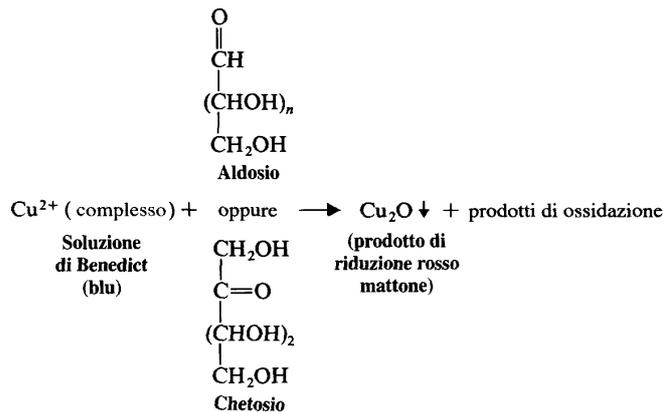


ossidazione spinta

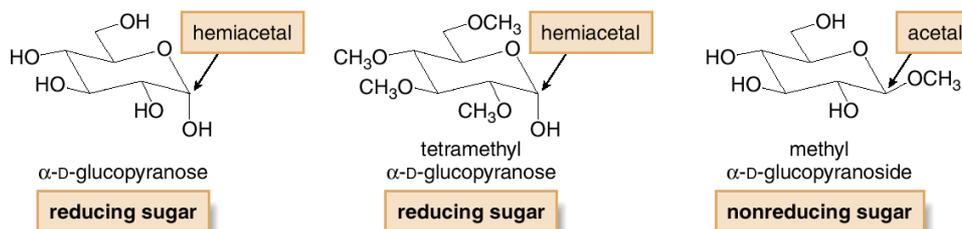


Reattivi di Tollens: zuccheri riducenti

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

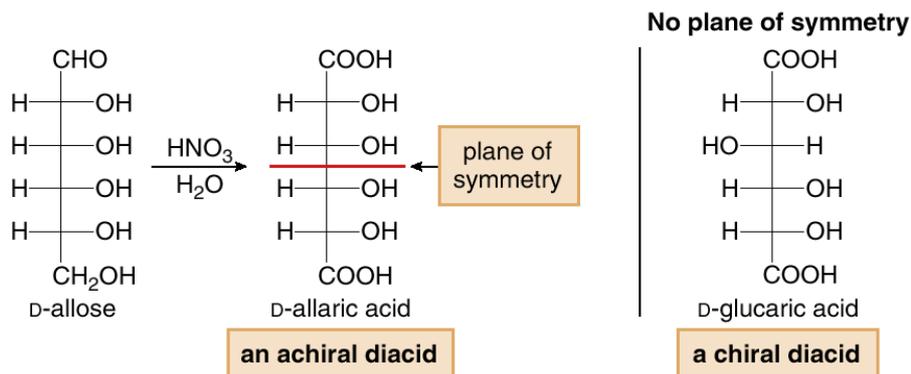


- I carboidrati che possono essere ossidati con i reagenti di Tollens, Benedict o Fehling sono detti zuccheri riducenti.
- Quelli che non reagiscono sono detti zuccheri non riducenti.

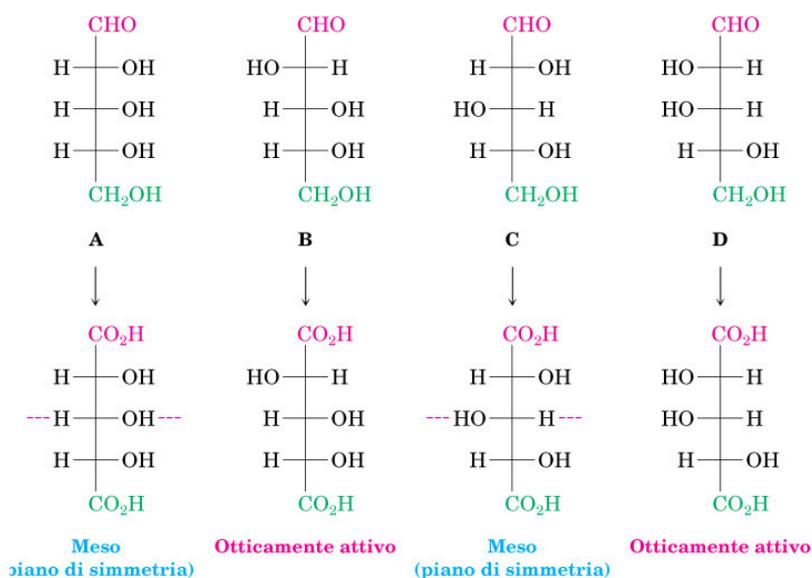


- Carbohydrates containing a hemiacetal are in equilibrium with an acyclic aldehyde, making them reducing sugars.
- Glycosides are acetals, so they are *not* in equilibrium with any acyclic aldehyde, making them nonreducing sugars.

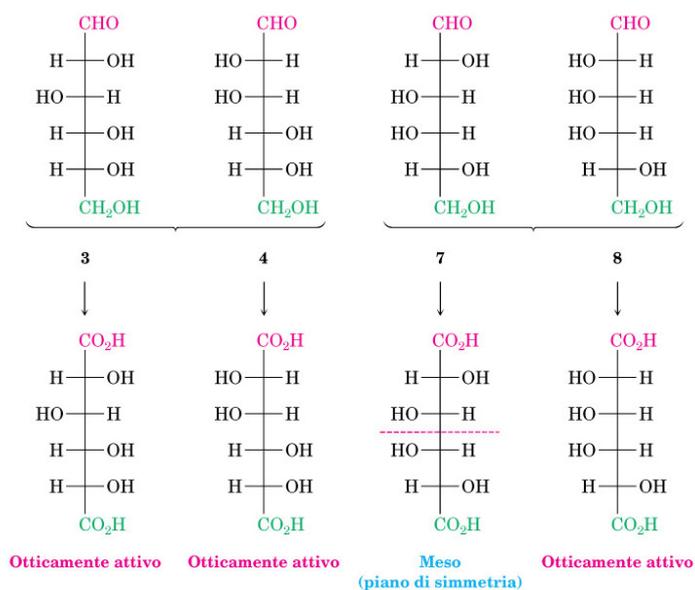
Poiché gli acidi aldarici hanno lo stesso gruppo funzionale sui due carboni terminali, alcuni di essi contengono un piano di simmetria, e sono quindi achirali.



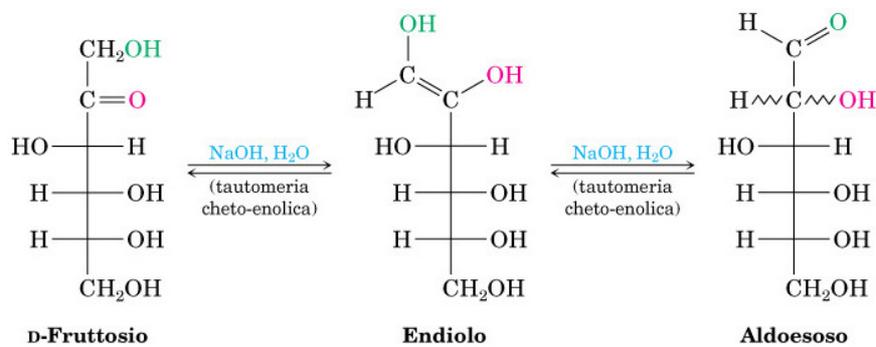
Ossidazione degli aldopentosi ad acidi aldarici. Solo le strutture B e D conducono a prodotti otticamente attivi.



Ossidazione degli aldosesi ad acidi aldarici.

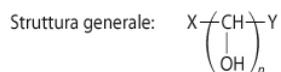


Il fruttosio è uno zucchero riducente: effettua due tautomerizzazioni cheto-enoliche catalizzate dalle basi che danno luogo alla trasformazione in un aldoseso. I legami ondulati indicano una stereochimica non definita.



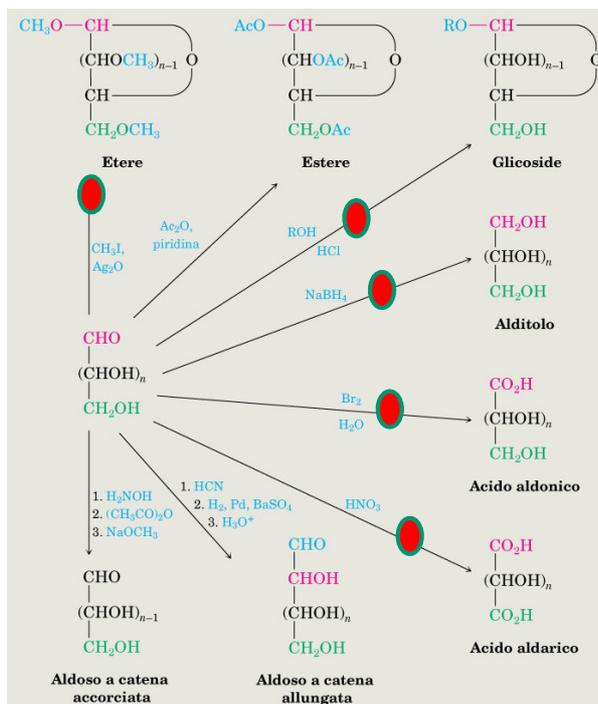
Carboidrati: riduzione e ossidazione

TABELLA 24.2 Strutture dei prodotti di ossidazione e riduzione degli aldosi

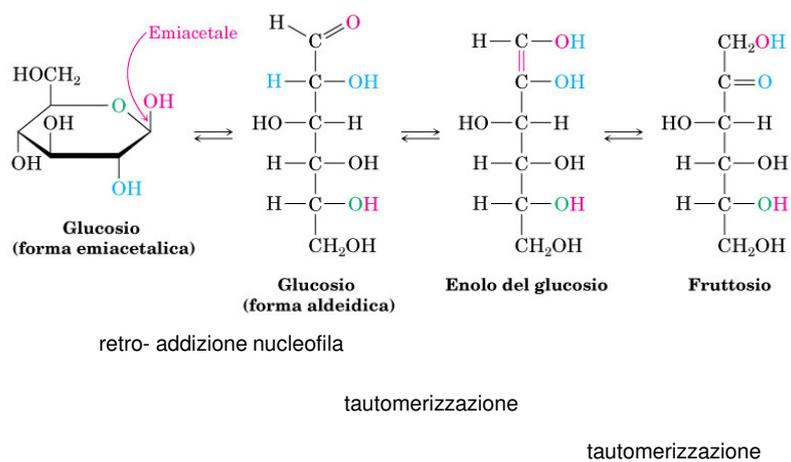


Struttura generale		Nome generale	Esempio per il glucosio
X— =	—Y =		
HOCH ₂ —	—CH=O	aldoso	glucosio
HOCH ₂ —	—CO ₂ H	acido aldonico	acido gluconico
HO ₂ C—	—CO ₂ H	acido aldarico	acido glucarico
HOCH ₂ —	—CH ₂ OH	alditolo	glucitolo
HO ₂ C—	—CH=O	acido uronico	acido glucuronico

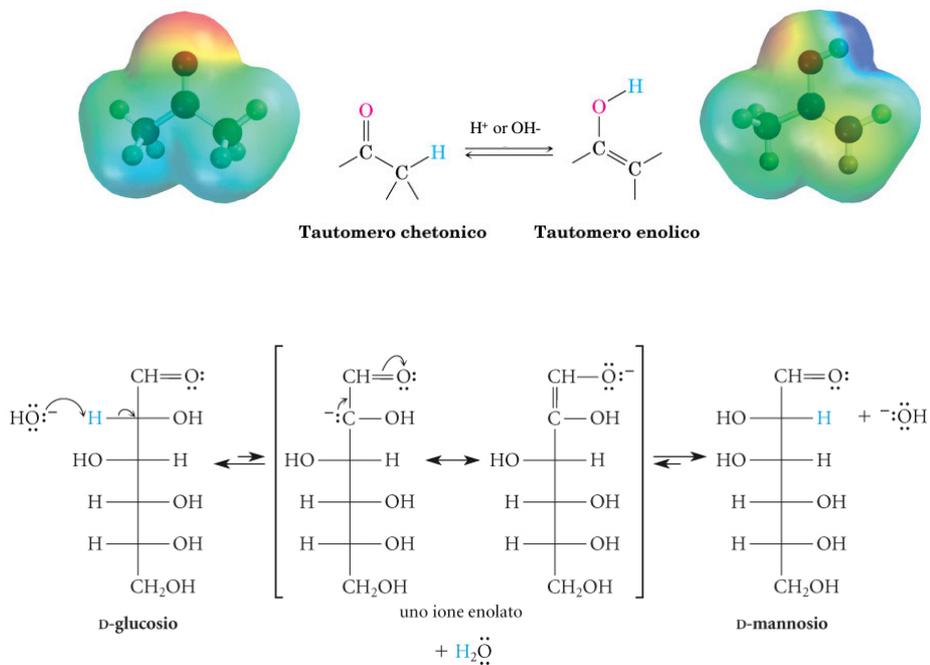
Carboidrati: reattività



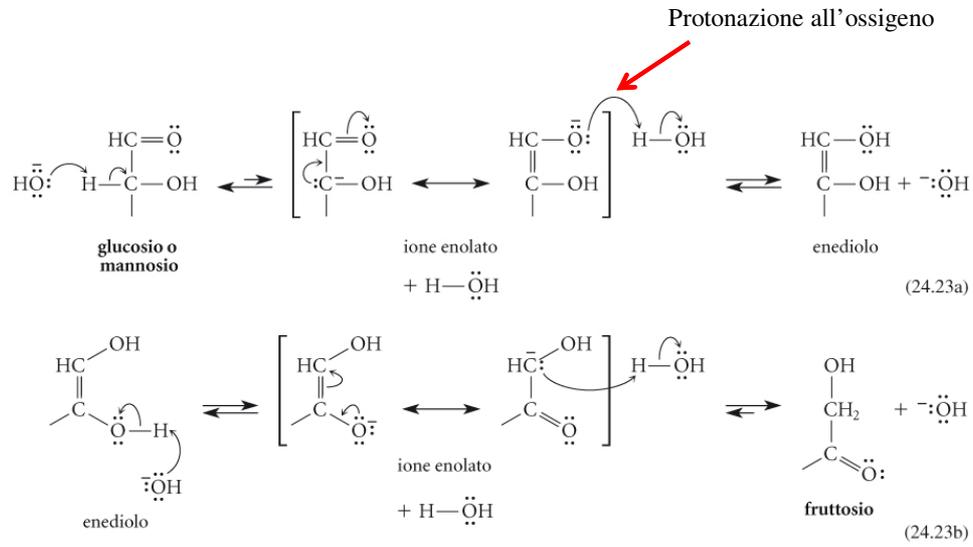
Composti carbonilici e metabolismo



Composti carbonilici e metabolismo



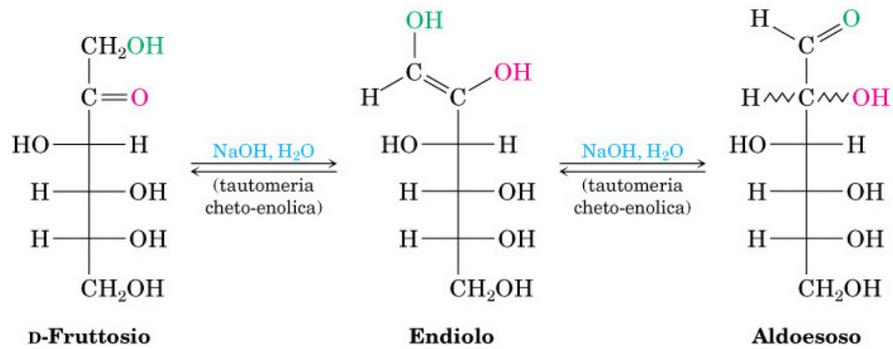
Carboidrati e metabolismo



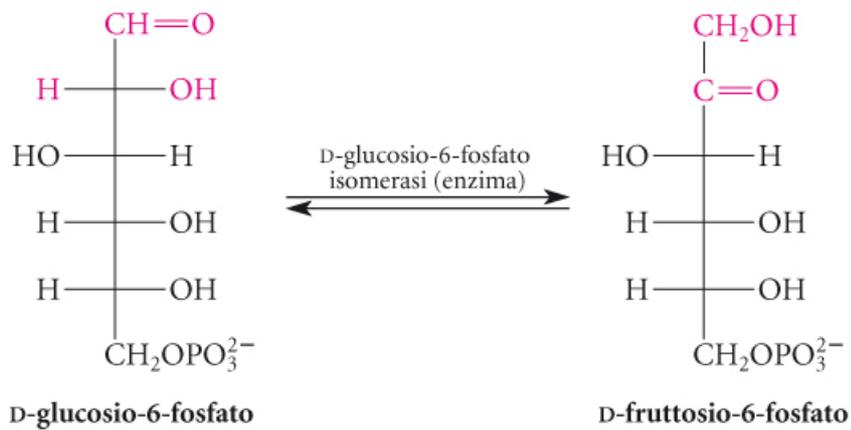
Trasformazioni importanti nel metabolismo

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 aldoseso. I legami ondulati indicano una stereochimica non definita.



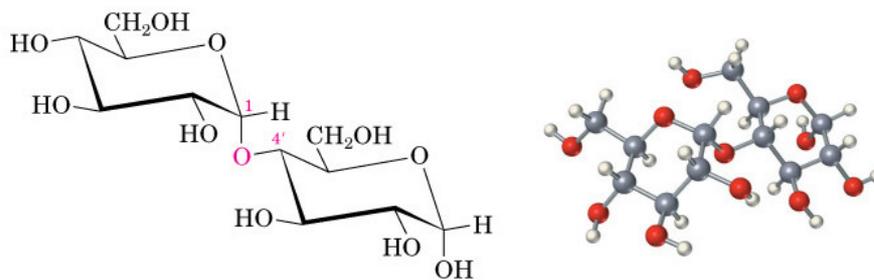
Glicolisi (catabolismo del glucosio)



disaccaridi

monosaccaride + alcol = glicoside (acetale)

monosaccaride + monosaccaride = disaccaride (acetale)

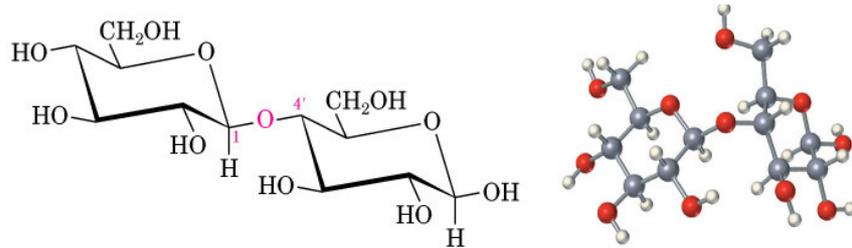


Maltosio, un 1,4'- α -glicoside
[4-O-(α -D-glucopiranosil)- α -D-glucopiranosio]

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

disaccaridi

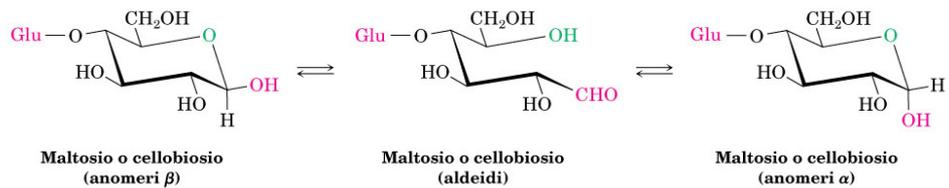
Un legame glicosidico sul carbonio anomero può essere sia α che β



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

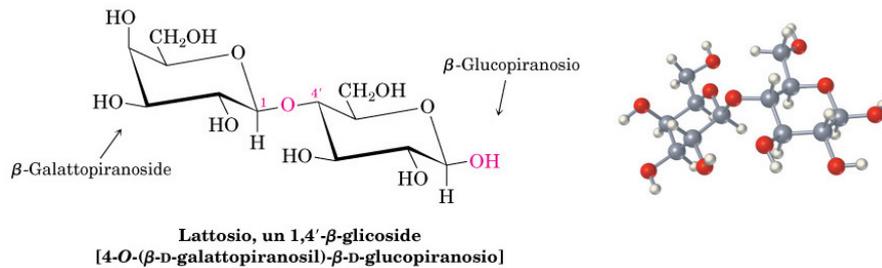
disaccaridi

Mutarotazione del
maltosio e del cellobiosio.



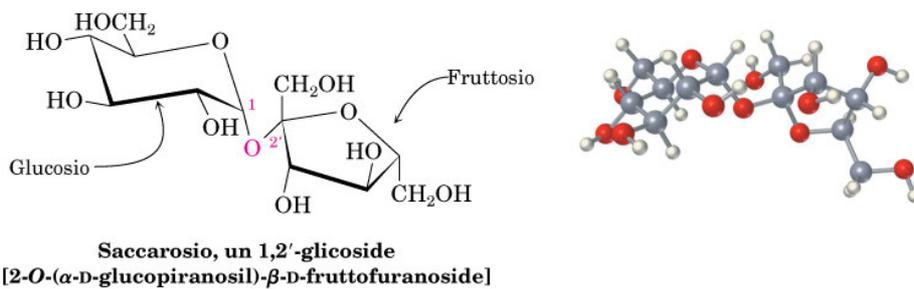
disaccaridi

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



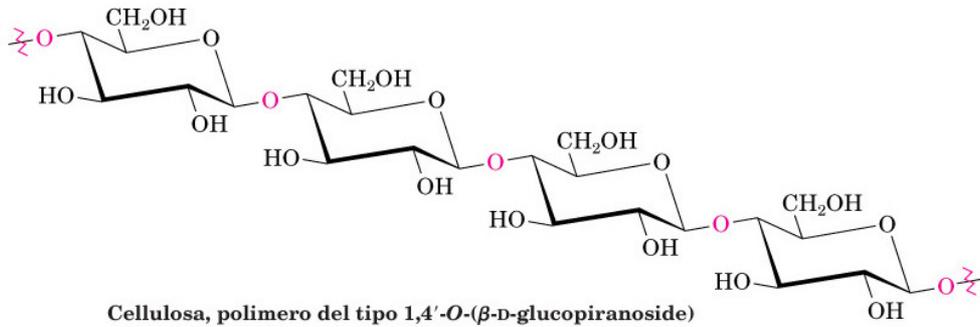
disaccaridi

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



polisaccaridi

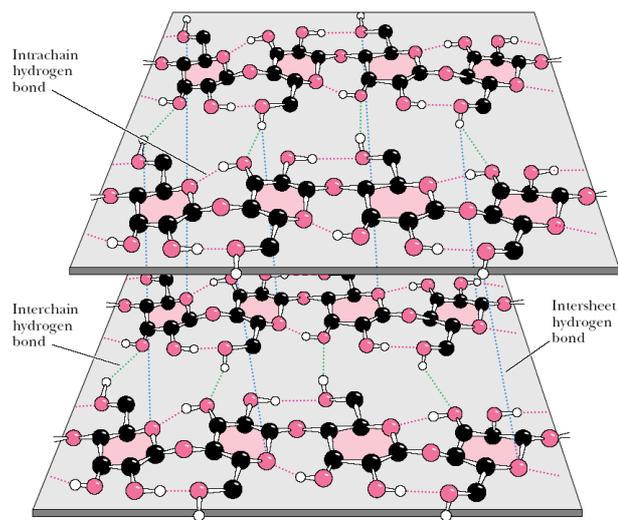
Sono presenti anche migliaia di unità



Polisaccaridi strutturali

polisaccaridi

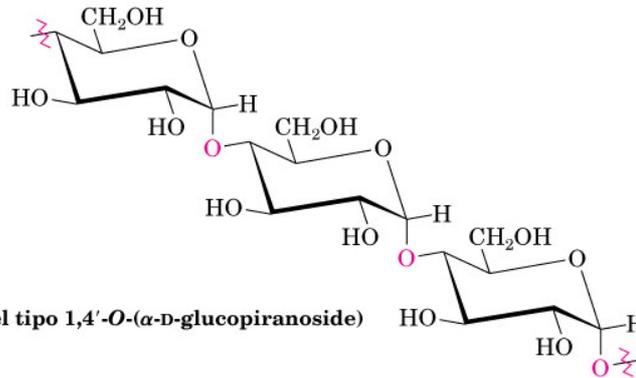
Struttura della cellulosa



Polisaccaridi strutturali

polisaccaridi

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



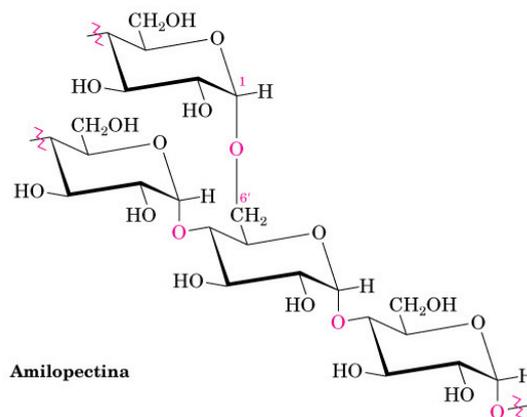
Amilosio, polimero del tipo 1,4'-O-(α -D-glucopiranoside)

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

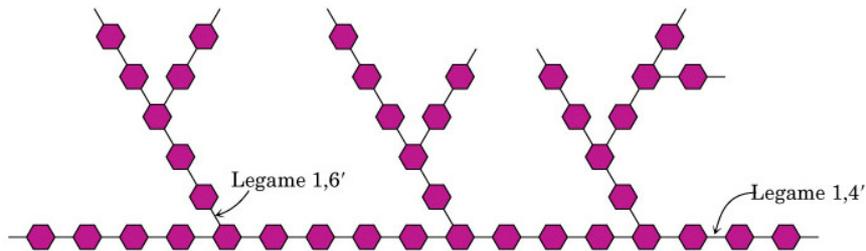
Le glicosidasi nella bocca e nello stomaco dell' uomo possono idrolizzare i legami α -glicosidici dell' amido, mentre non riescono a idrolizzare i β -glicosidici della cellulosa

Polisaccaridi di immagazzinamento

polisaccaridi

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

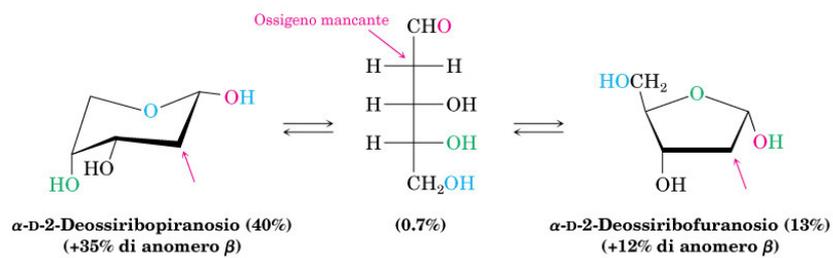
Rappresentazione della struttura del glicogeno. Gli esagoni rappresentano le unità di glucosio unite da legami acetalici 1,4' e 1,6'.



Polisaccaridi di immagazzinamento

Carboidrati derivati

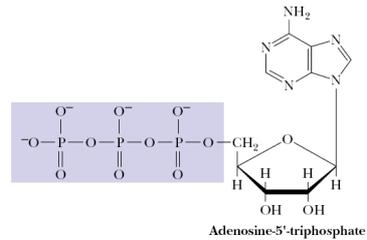
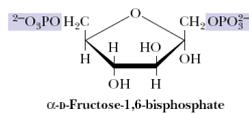
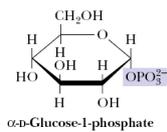
deossizuccheri



Deossiribosio è presente nel DNA (acido deossiribonucleico)

Carboidrati derivati

Esteri di zuccheri

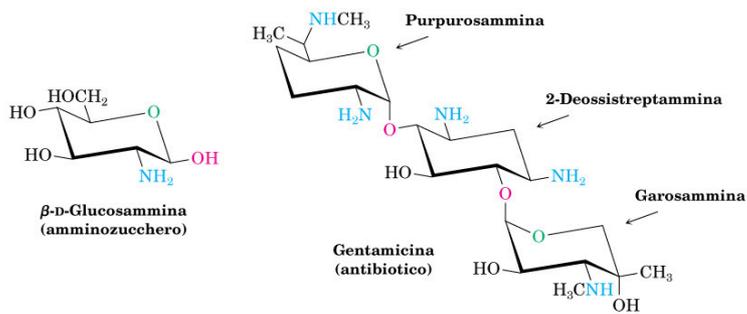


ATP

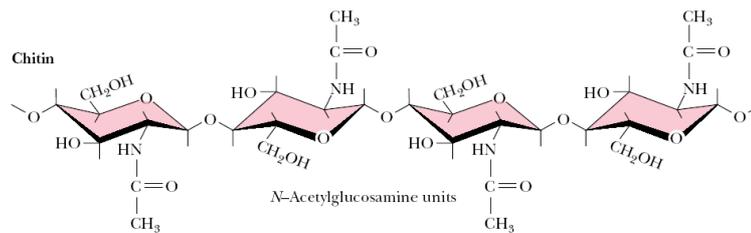
esteri fosforici sono intermedi del metabolismo

Carboidrati derivati

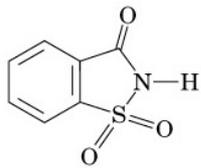
amminozuccheri



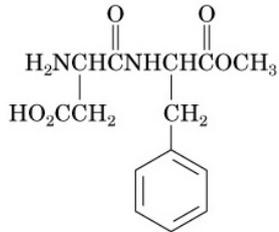
l' N-acetilammide è alla base della chitina



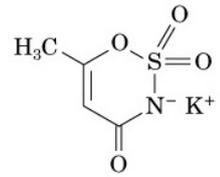
Dolcificanti



Saccarina



Aspartame



Potassio acesulfame