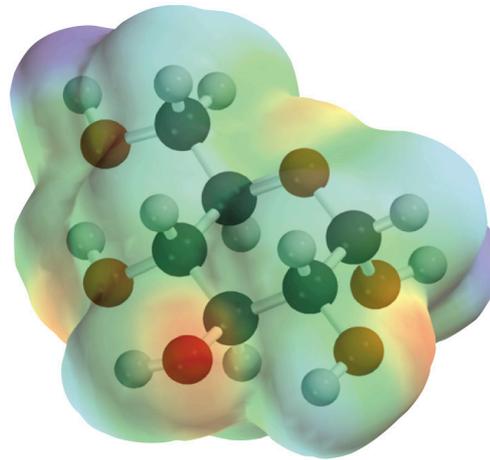
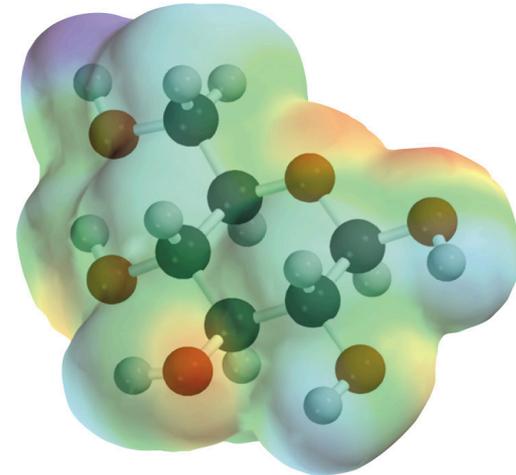


Carboidrati

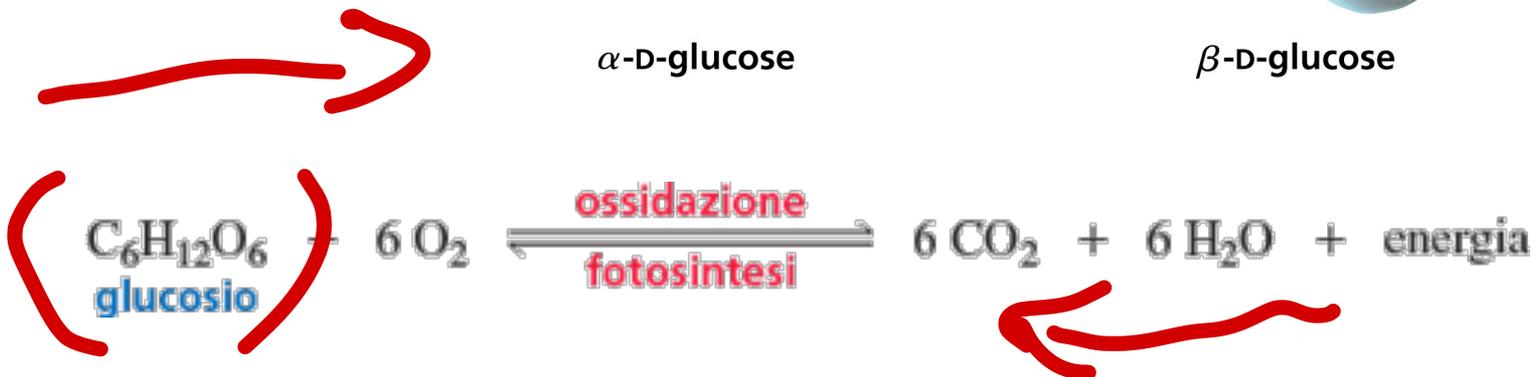
I carboidrati sono i composti organici più abbondanti nel regno vegetale. Fungono da riserva di energia chimica (glucosio, amido e glicogeno), entrano nella composizione delle strutture di supporto delle piante (cellulosa), del guscio dei crostacei (chitina), dei tessuti connettivi degli animali (glucosamminoglicani) e sono componenti essenziali degli acidi nucleici (D-ribosio e 2-deossi-D-ribosio).



α -D-glucose



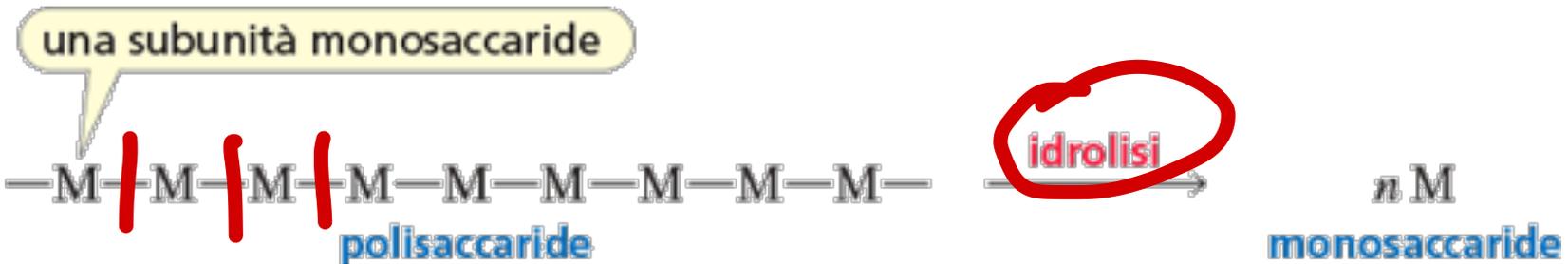
β -D-glucose



Carboidrati semplici: monosaccaridi

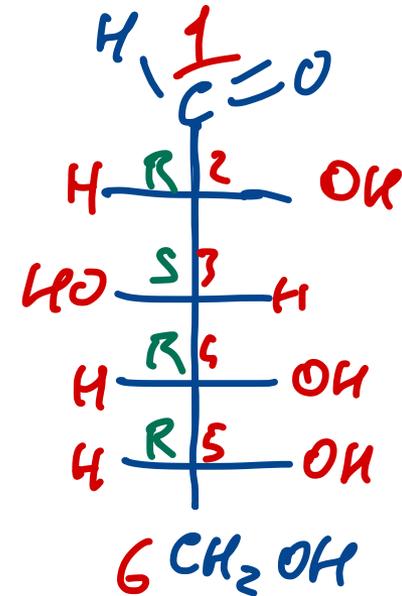
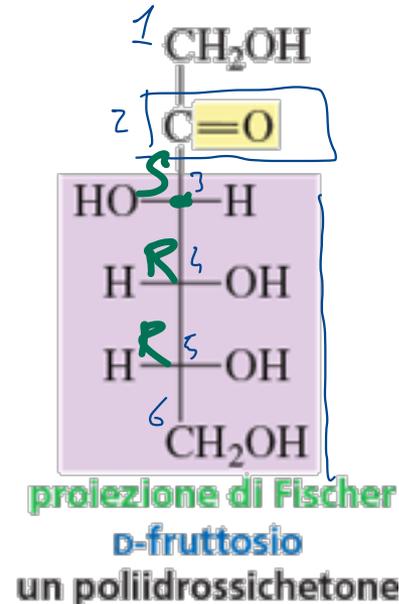
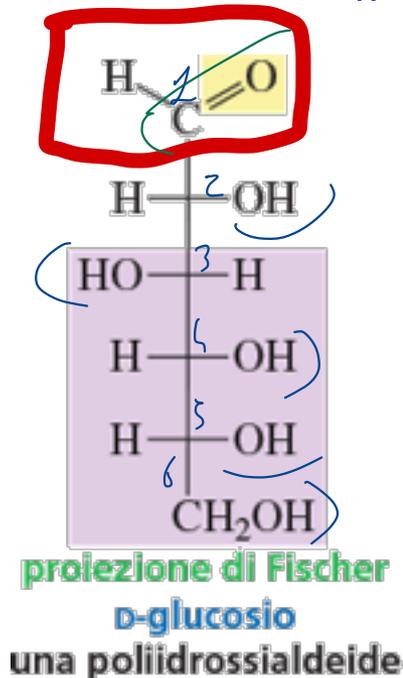
Carboidrati complessi: due o più unità saccaridiche legate

- disaccaridi (2 unità monosaccaridiche)
- oligosaccaridi (carboidrato contenente da 4 a 10 unità monosaccaridiche)
- polisaccaride.

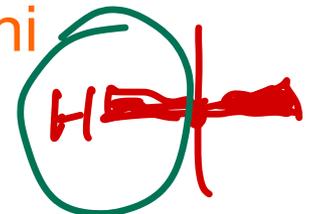


- Carboidrati (saccaridi, zuccheri)

- “Idrati di carbonio”: I composti più semplici hanno formula molecolare $C_n(H_2O)_n$



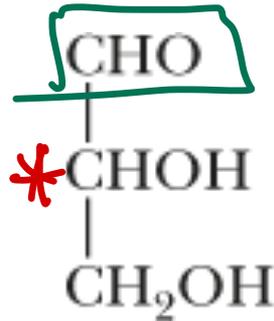
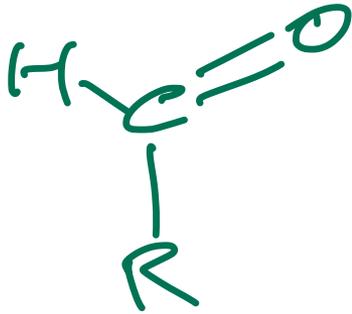
- Sono poliidrossialdeidi (aldosi) o poliidrossichetoni (chetosi) (carboidrati semplici), o composti che li generano per idrolisi (carboidrati complessi).



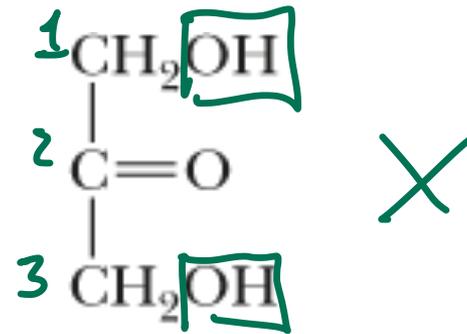
Esistono solo due triosi: l'aldotrioso gliceraldeide e il chetotrioso diidrossiacetone.

Poliidrossi aldeidi: **aldosi**

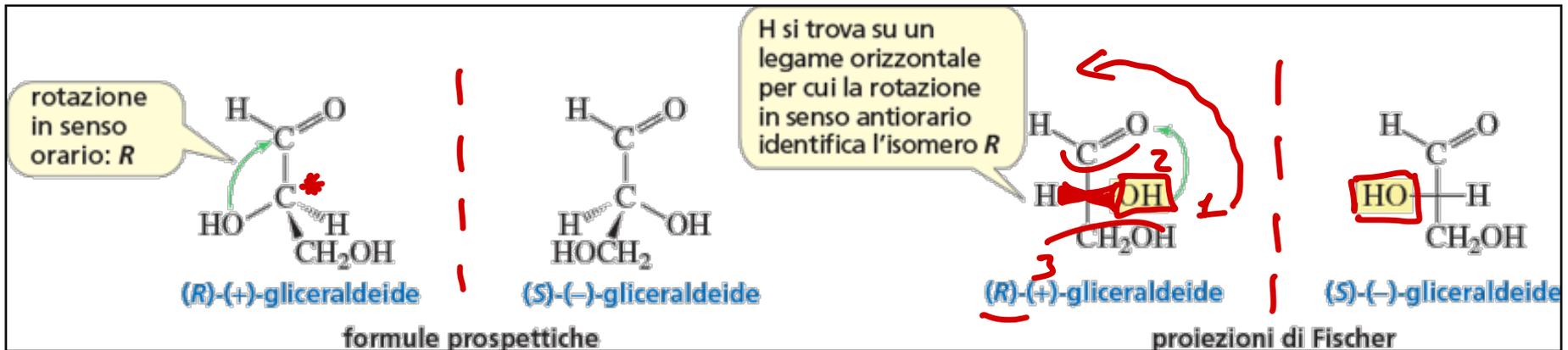
Poliidrossi chetoni: **chetosi**

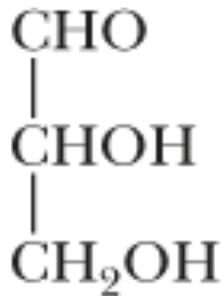


Gliceraldeide
(aldotrioso)

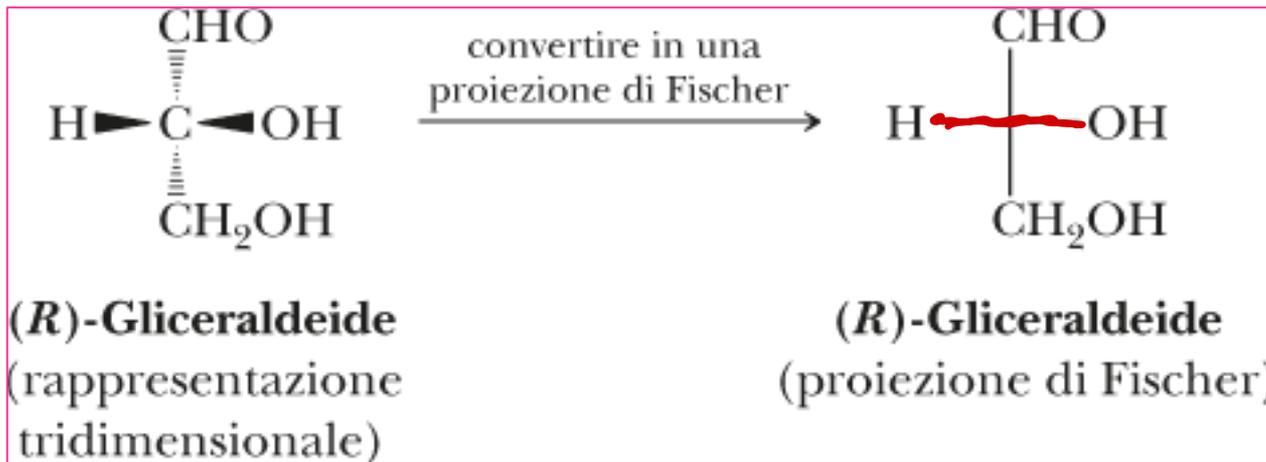


Diidrossiacetone
(chetotrioso)

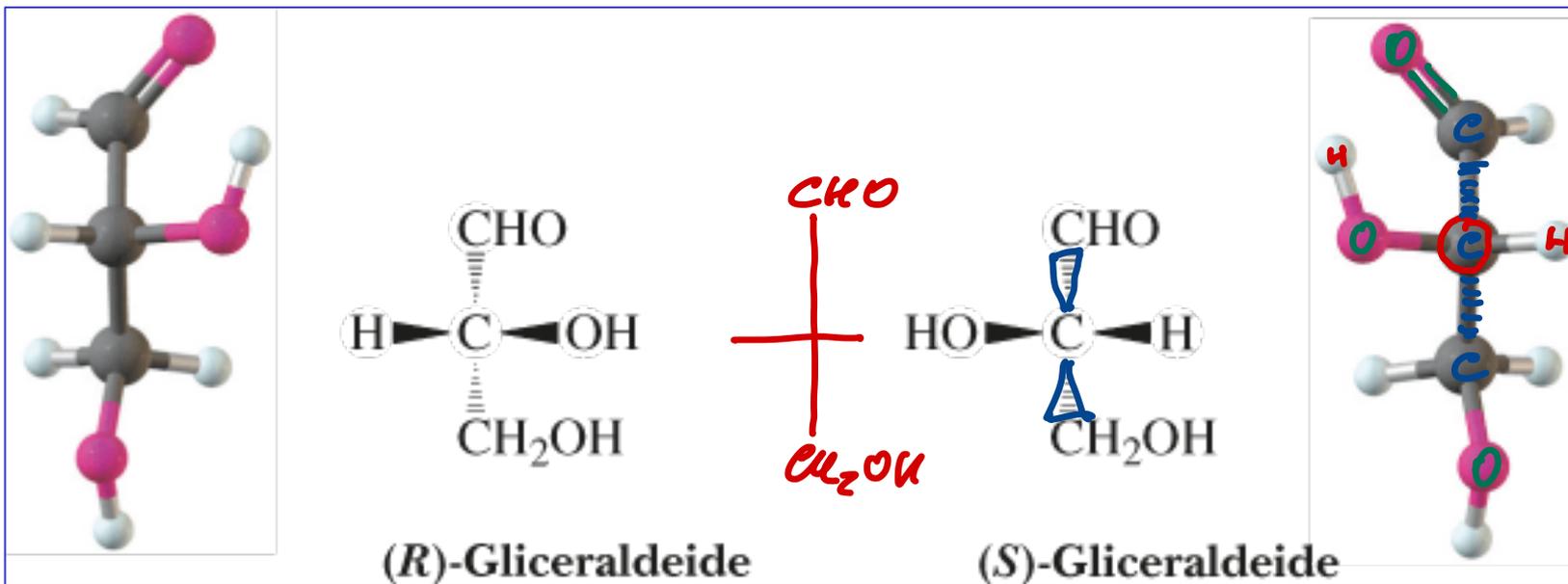




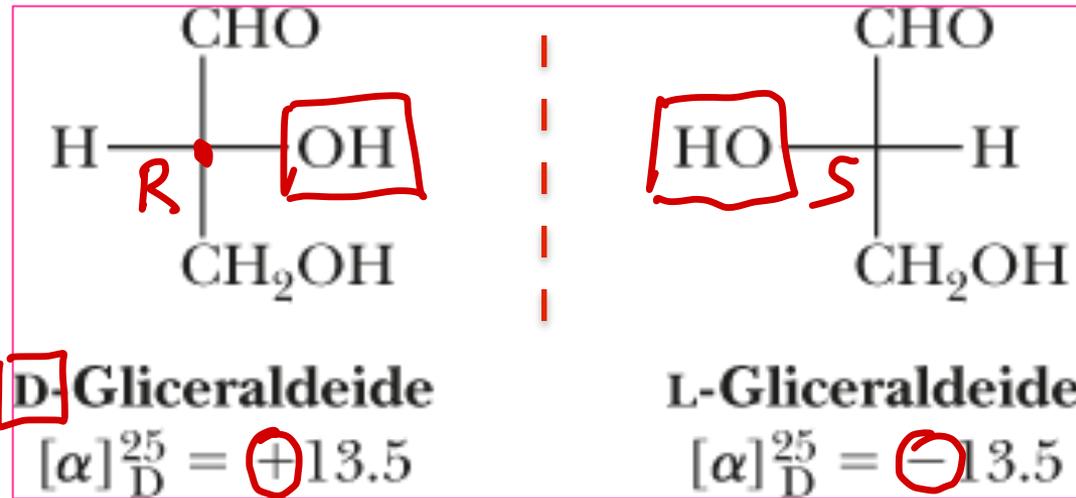
Gliceraldeide
(aldotrioso)



I segmenti orizzontali di una proiezione di Fischer rappresentano legami diretti verso chi legge, mentre i segmenti verticali rappresentano legami diretti lontano da chi legge, sotto il piano della pagina. Il solo atomo nel piano della pagina è il centro chirale.

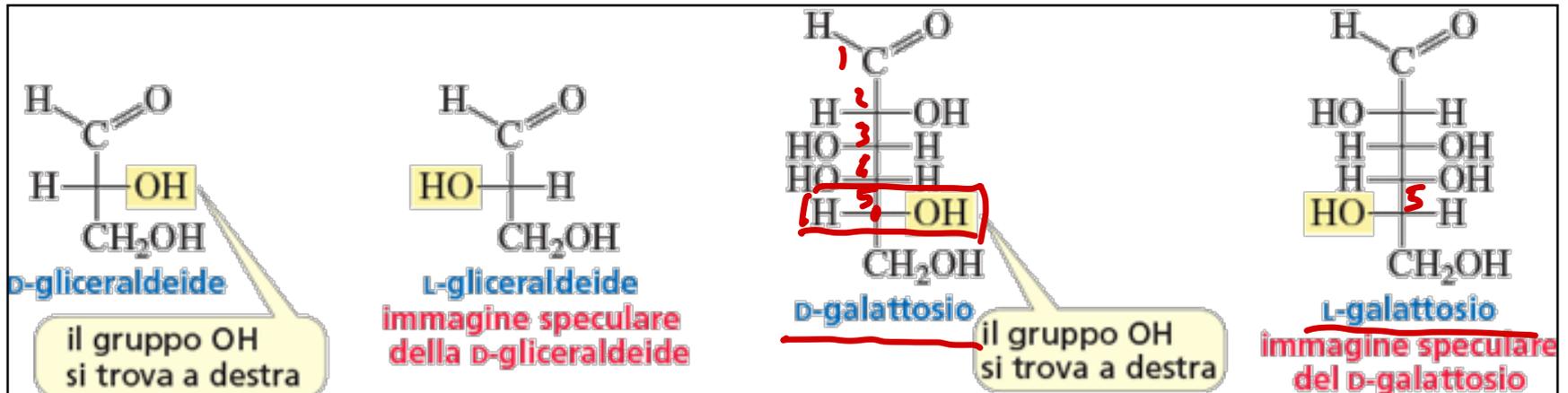


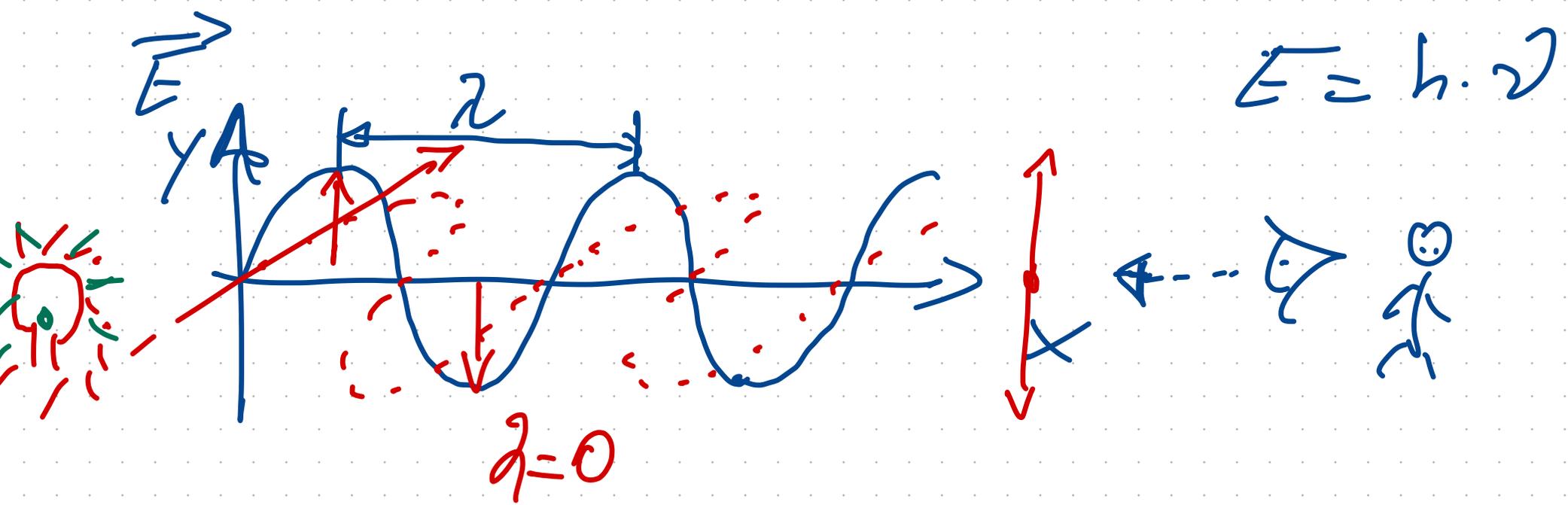
D-monosaccaridi e L-monosaccaridi ENANTIOMERI



(+)
(-)
D/L
R/S

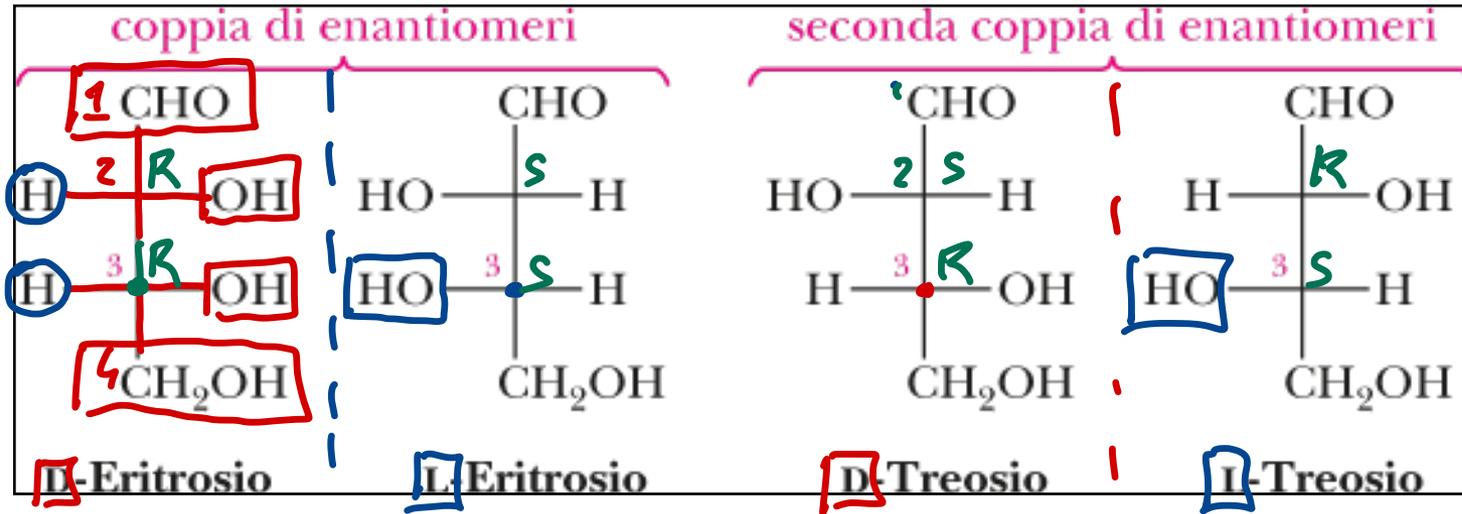
A quel tempo si sapeva che un enantiomero della gliceraldeide ha una rotazione specifica di +13.5 e l'altro di -13.5. Fischer propose di indicare i due enantiomeri con D e L (destrorotatorio e levorotatorio, rispettivamente). Fischer fece un'assegnazione arbitraria: assegnò all'enantiomero destrorotatorio una configurazione arbitraria e lo chiamò D-gliceraldeide. Chiamò L-gliceraldeide il suo enantiomero.



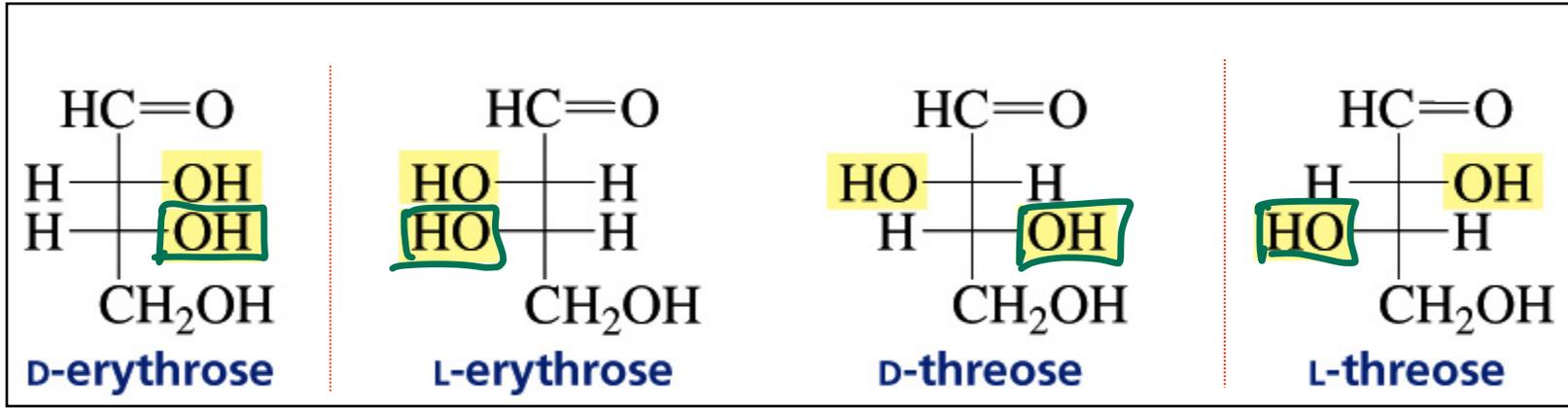


Configurazione degli aldosi

$2^n =$



Gli aldotetrosi hanno due carboni asimmetrici e quattro stereoisomeri



enantiomeri

enantiomeri

- I monosaccaridi diastereomeri che differiscono per la configurazione di un solo carbonio asimmetrico sono detti **epimeri**

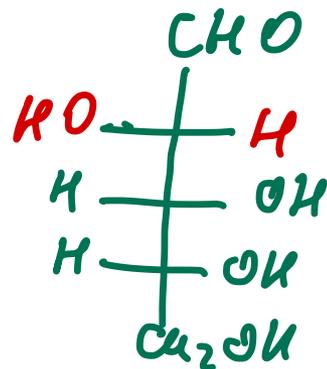
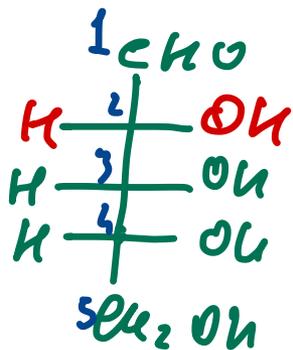
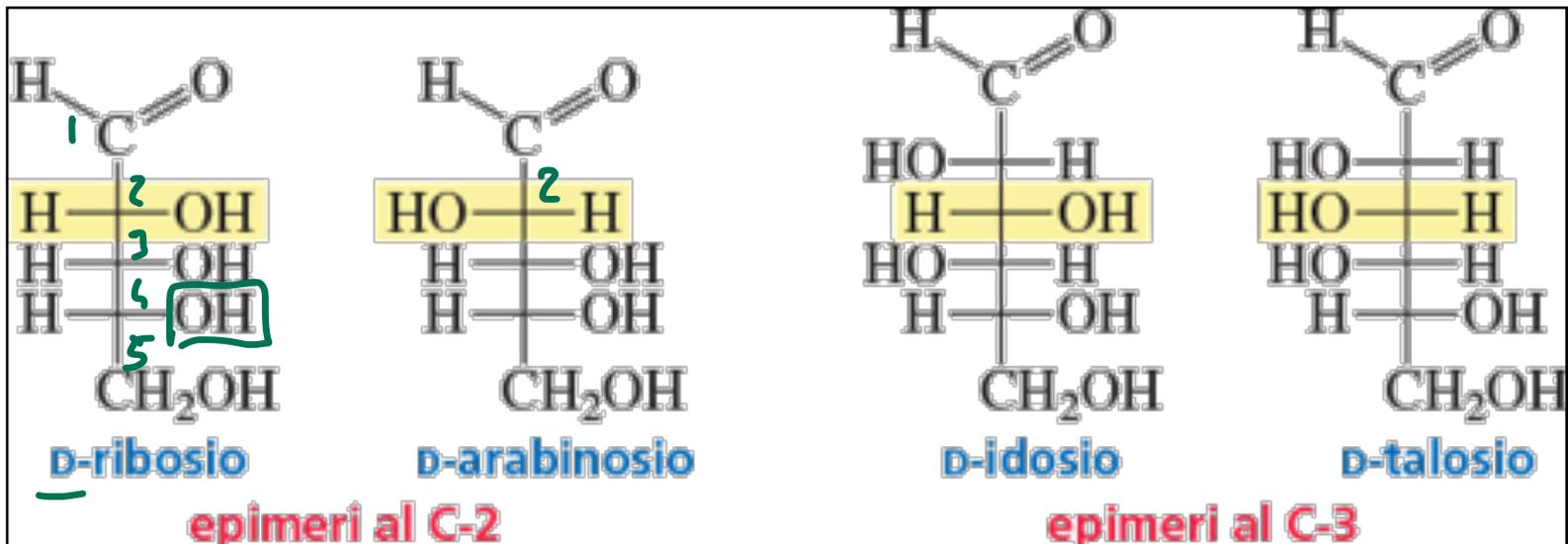
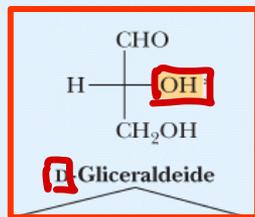
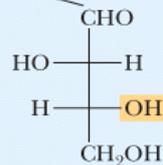
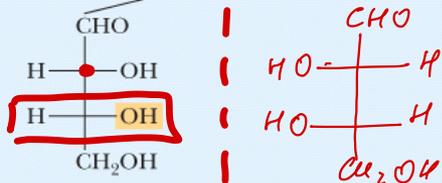


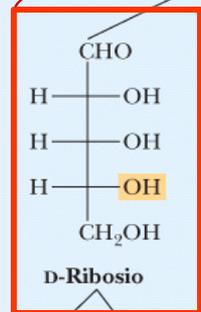
Tabella 23.1 Correlazioni di configurazione tra D-aldotetrosi, D-aldopentosi e D-aldoesosi isomeri



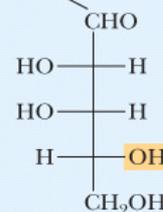
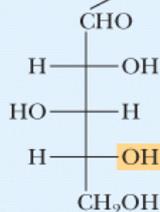
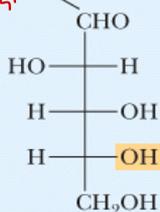
TREOSI



TETROSI

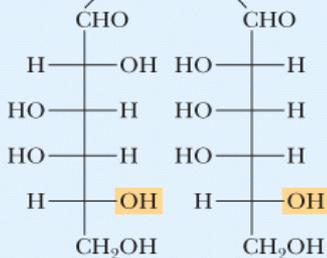
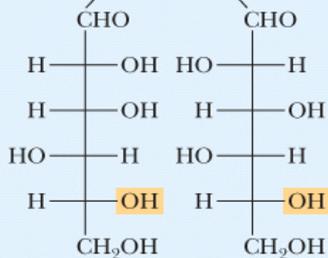
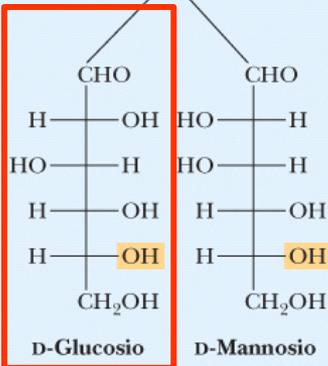
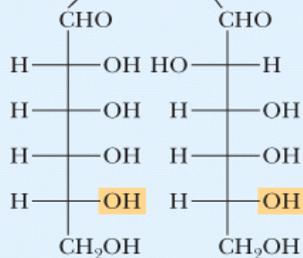


EPIMERI
C2
(?)



PENTOSI

Il D-mannosio è l'epimero al C-2 del D-glucosio



ESOSI

Il D-galattosio è l'epimero al C-4 del D-glucosio.

C2

*La configurazione dell'—OH di riferimento sul penultimo atomo di carbonio è evidenziata in colore.

ACIDI NUCLEICI

Acido desossiribonucleico
(DNA)

Acido ribonucleico
(RNA)

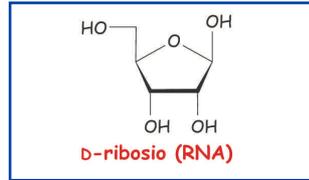
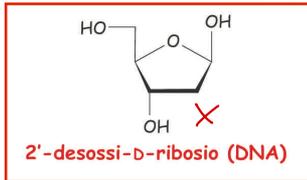
Il **DNA** codifica le informazioni ereditarie dell'organismo, controlla la crescita e la divisione delle cellule. Le informazioni genetiche contenute nel DNA vengono trascritte nell'**RNA** e tradotte per la sintesi delle proteine necessarie per le funzioni cellulari

Macromolecole polimeriche lineari ⇒ catene poliesteri di acido fosforico e un monosaccaride

Unità monomerica: **nucleotide**

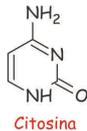
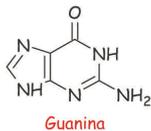
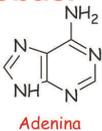
- Monosaccaride a 5 atomi di carbonio in forma furanosa
- Base eterociclica, purinica o pirimidinica
- Acido fosforico

Monosaccaridi

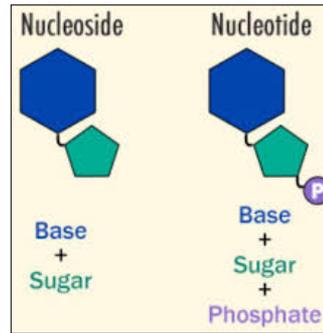
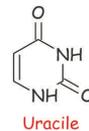


Basi azotate

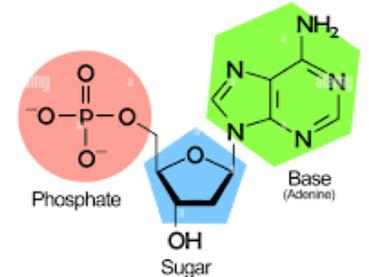
Nucleobasi Basi puriniche



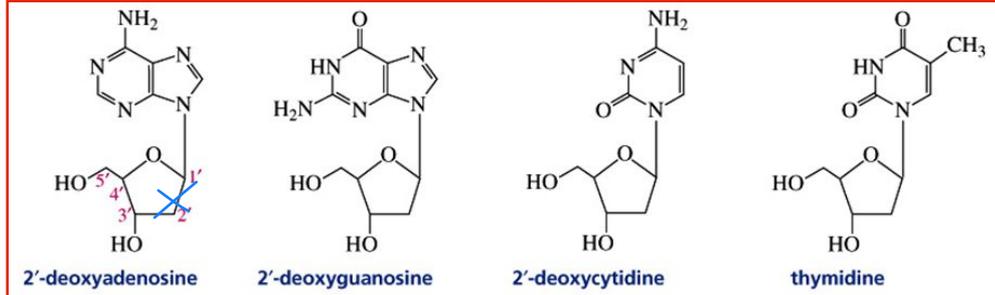
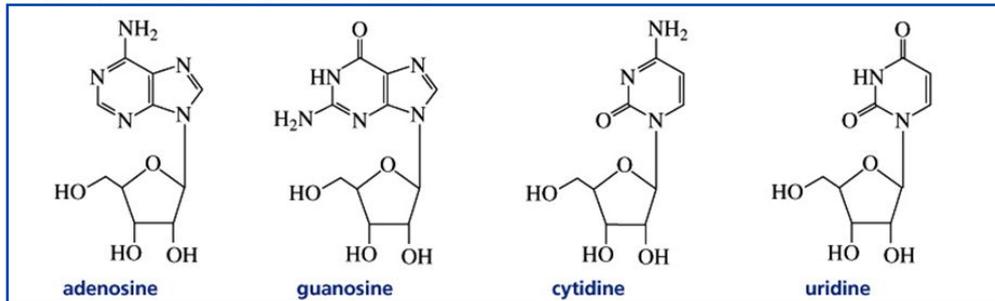
Basi pirimidiniche



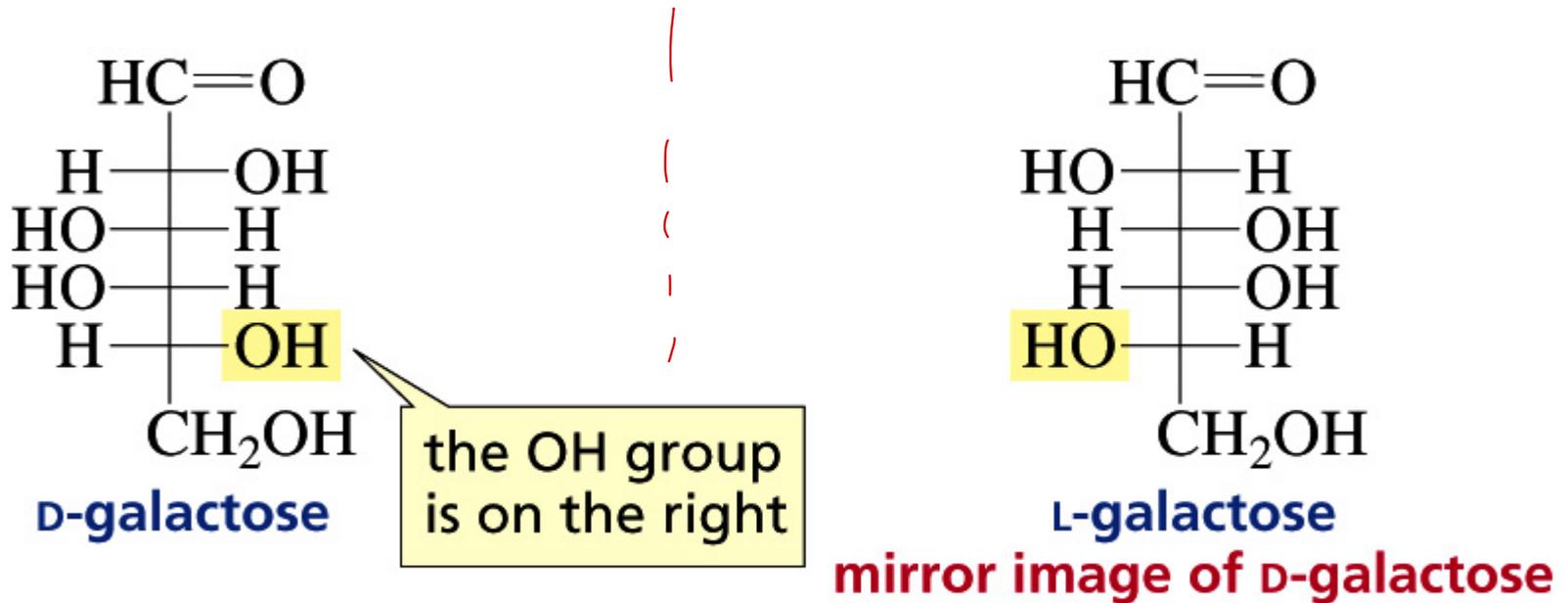
3 Parts of a Nucleotide



Acidi nucleici: nucleosidi



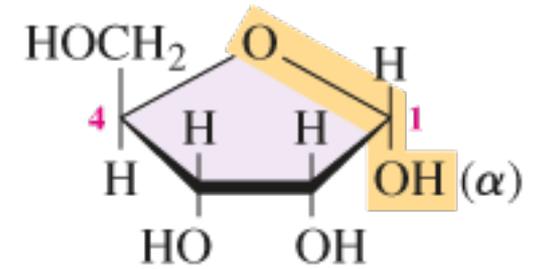
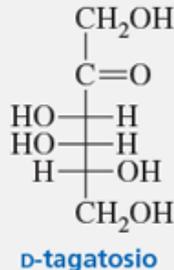
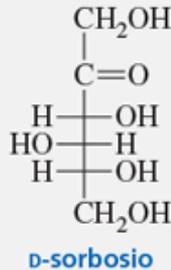
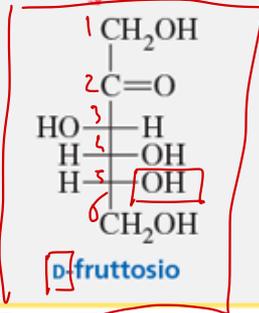
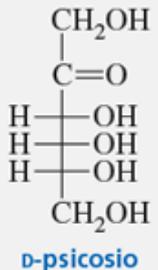
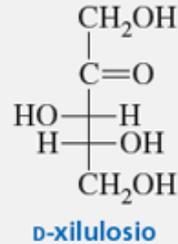
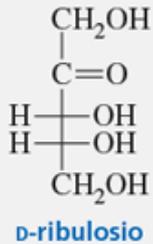
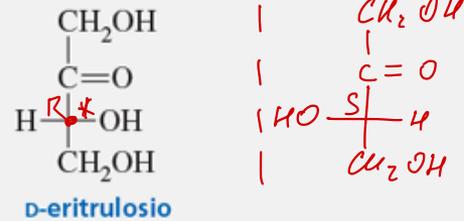
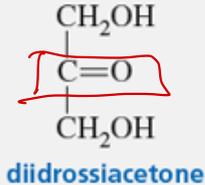
- La notazione **D** e **L** è usata per descrivere la configurazione dei carboidrati (e degli amminoacidi)



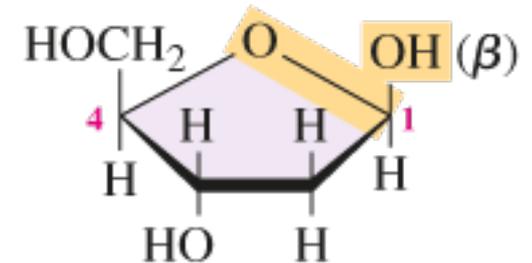
- La desinenza in italiano è **-osio** (e non -oso!)

- I chetosi hanno uno stereocentro in meno degli aldosi corrispondenti e pertanto presentano meno stereoisomeri

Tabella 20.2 Configurazioni dei D-chetosi



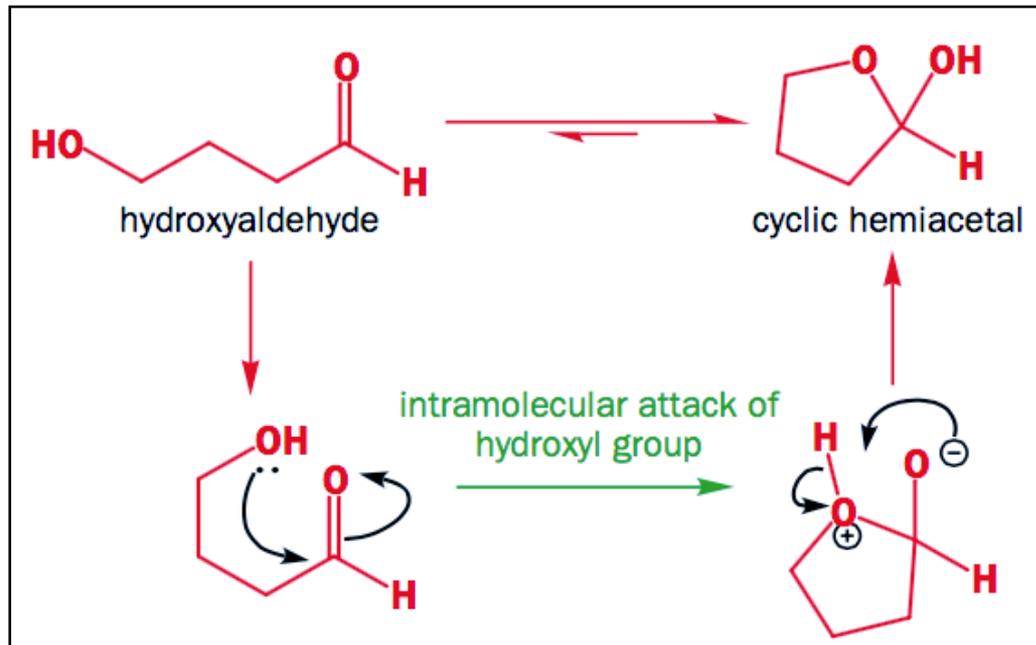
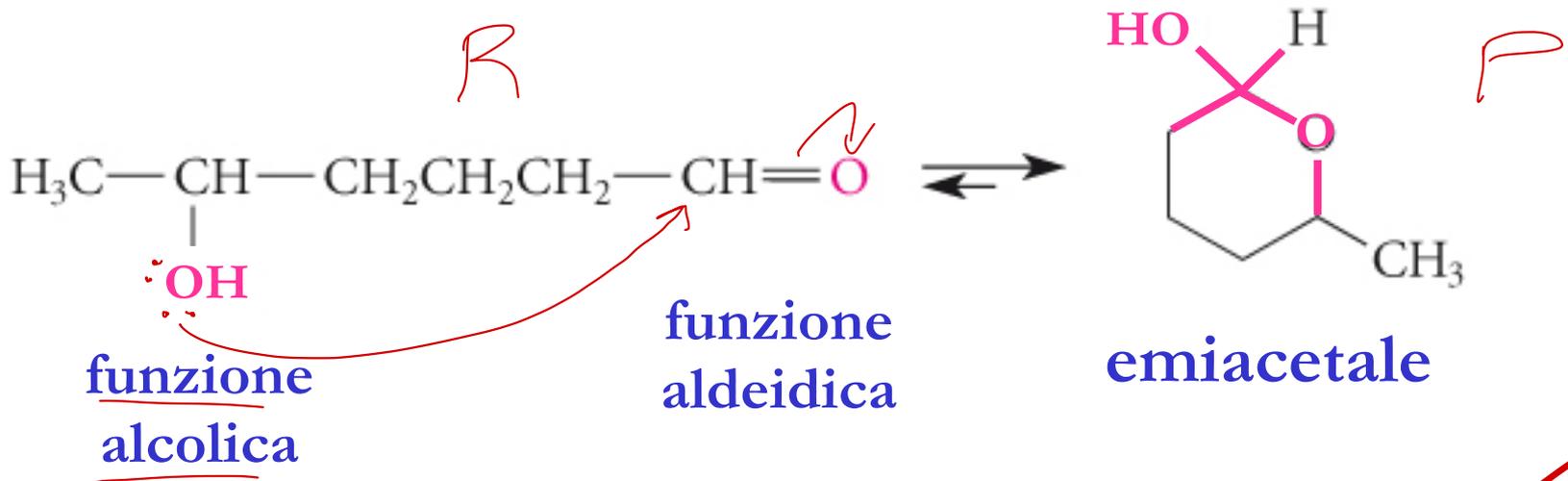
α-D-Ribofuranosio
(α-D-Ribosio)

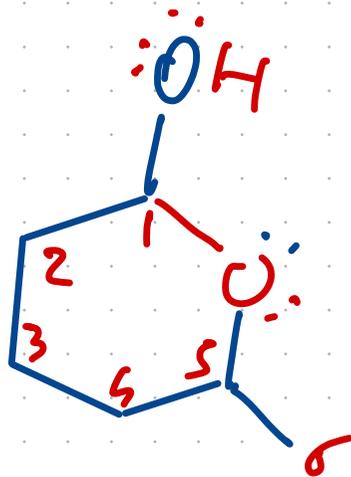
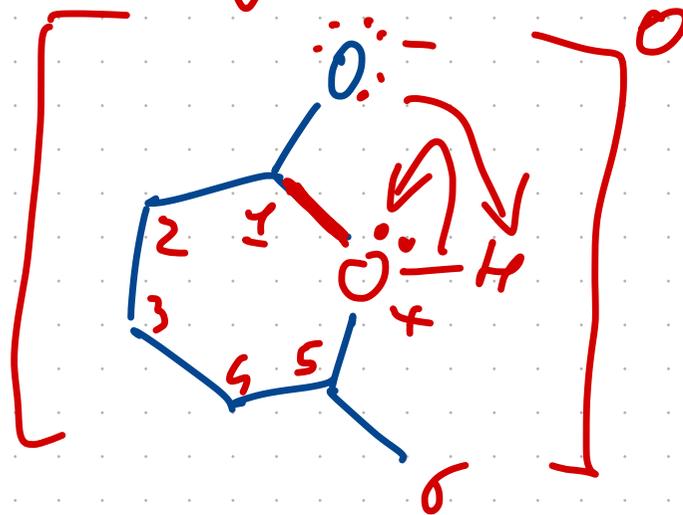
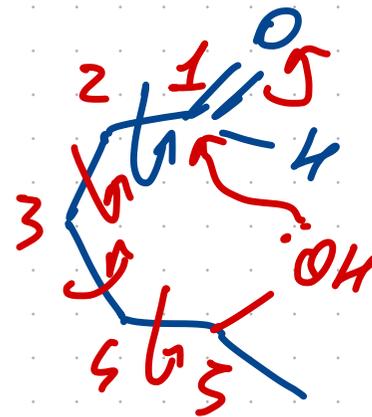
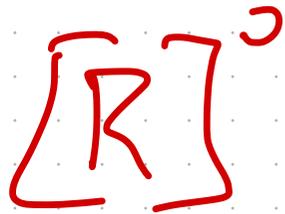
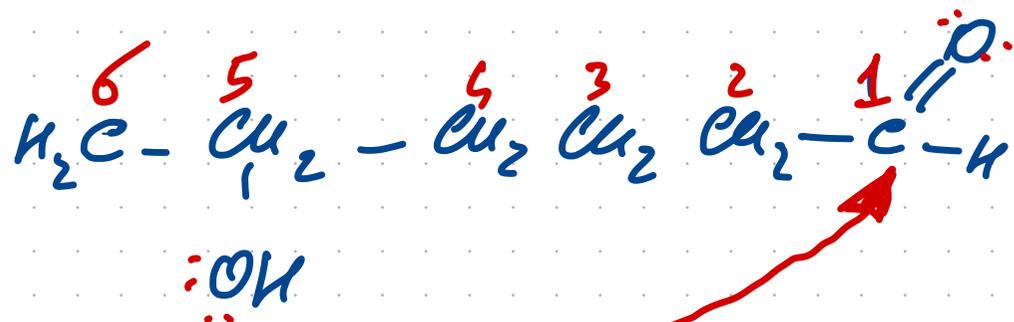


β-2-Deossi-D-ribofuranosio
(β-2-Deossi-D-ribosio)

La struttura ciclica dei monosaccaridi

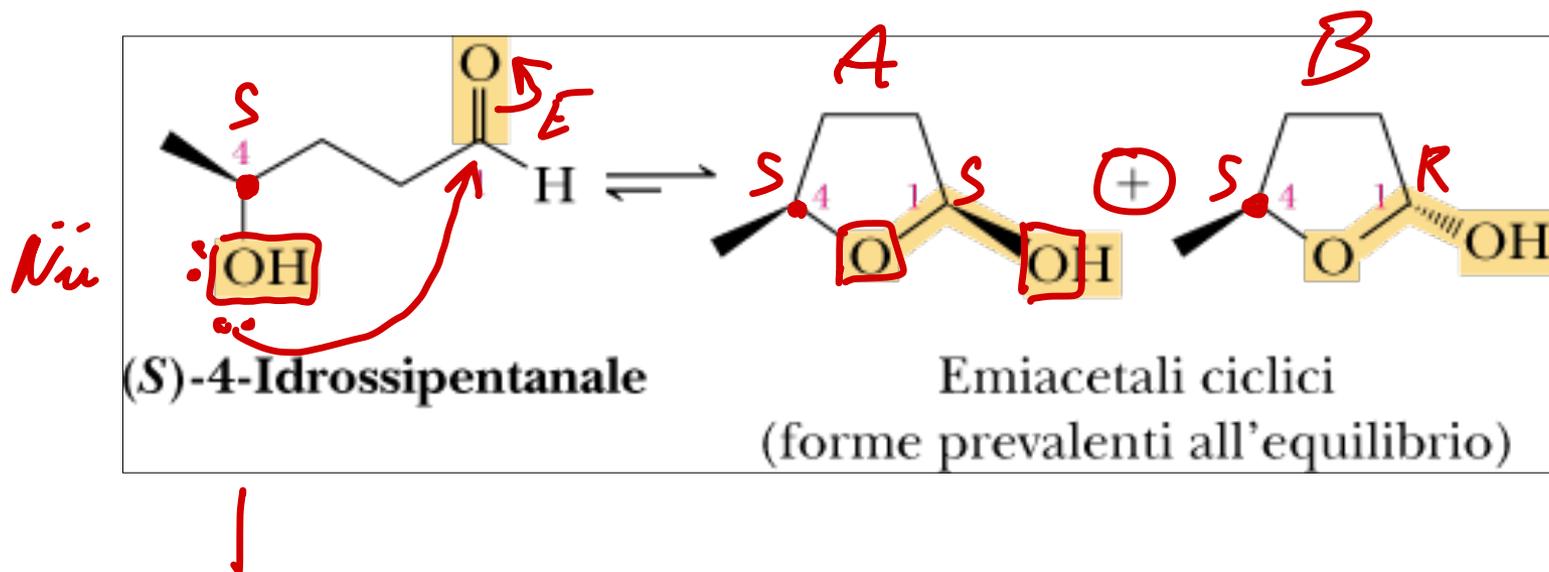
La formazione di emiacetali





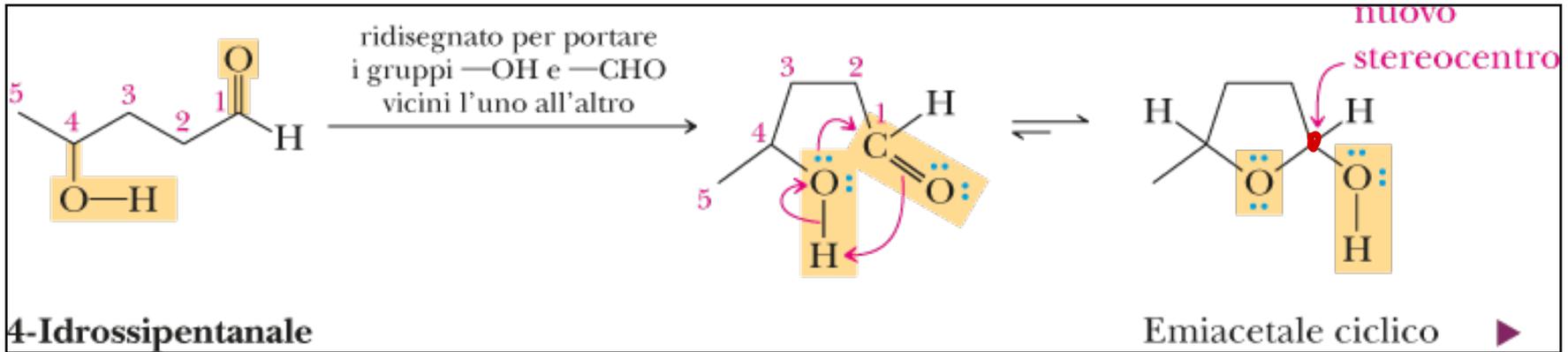
EMIACETALE
CICLICO

(2) Meccanismo per Formazione di emiacetali ciclici a 5 atomi

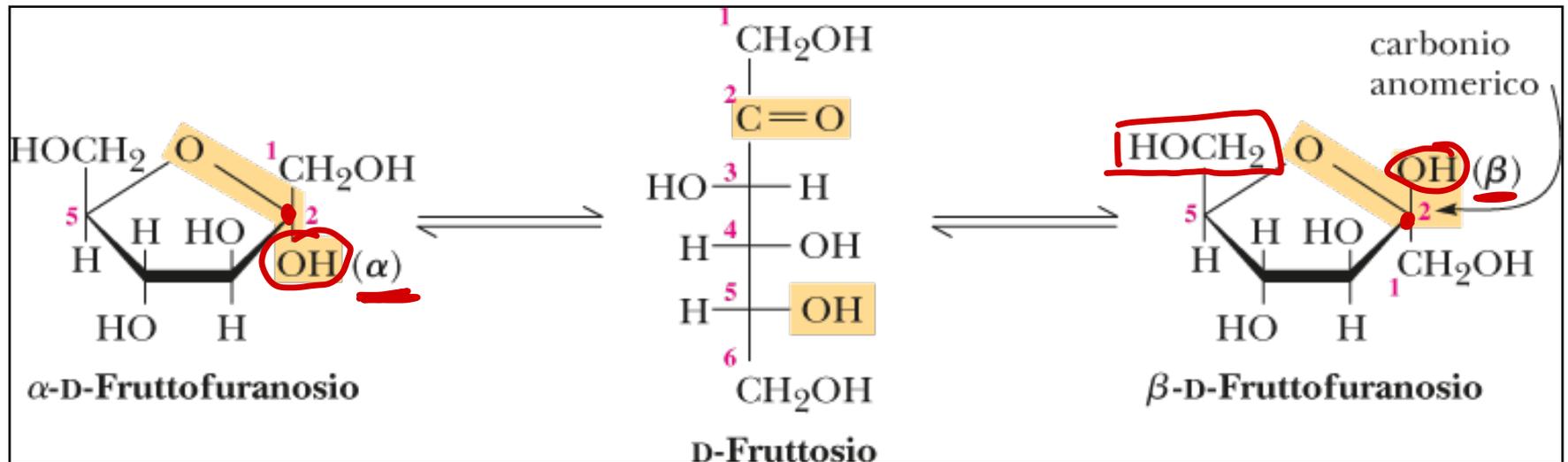


La struttura ciclica dei monosaccaridi

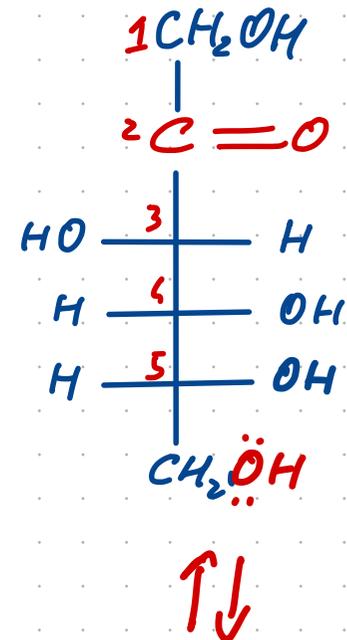
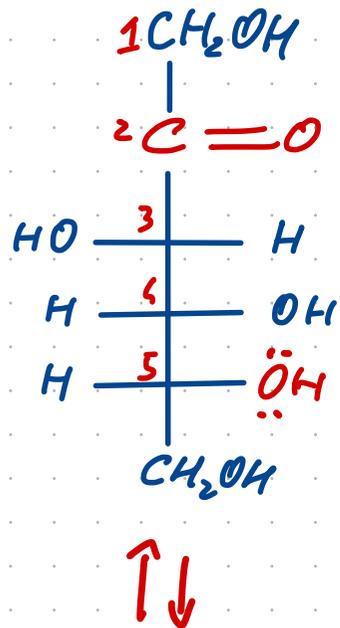
La formazione di emiacetali



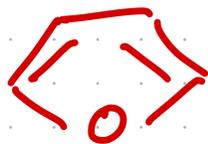
Carboidrati che differiscono soltanto per la configurazione dei loro carboni anomeric.



Formazione di emiacetali ciclici del fruttosio



ANELLO
FURANOSICO



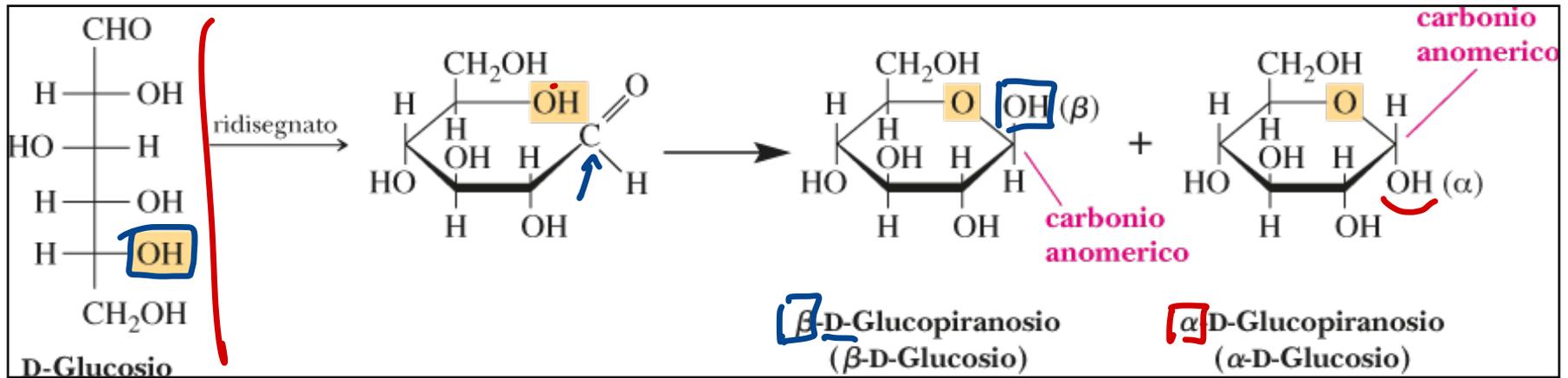
ANELLO
PIRANOSICO



La struttura ciclica dei monosaccaridi

La formazione di emiacetali

Carboidrati che differiscono soltanto per la configurazione dei loro carboni anomericici.
I prefissi α - e β - indicano la configurazione del carbonio anomericico

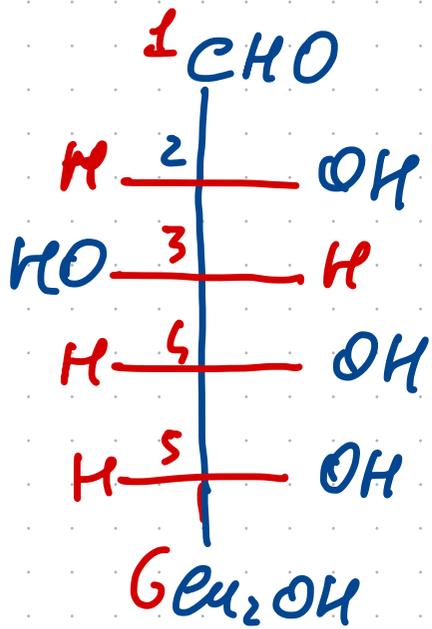


Proiezioni di Haworth di α -D-glucopiranosio e β -D-glucopiranosio.

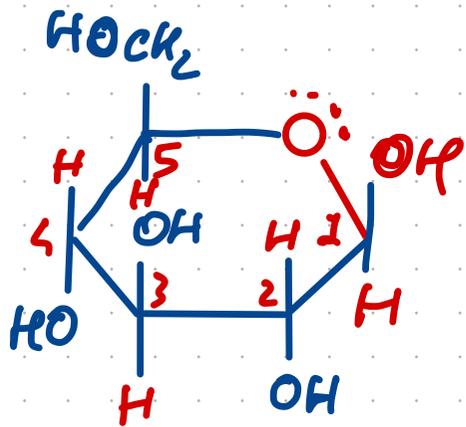
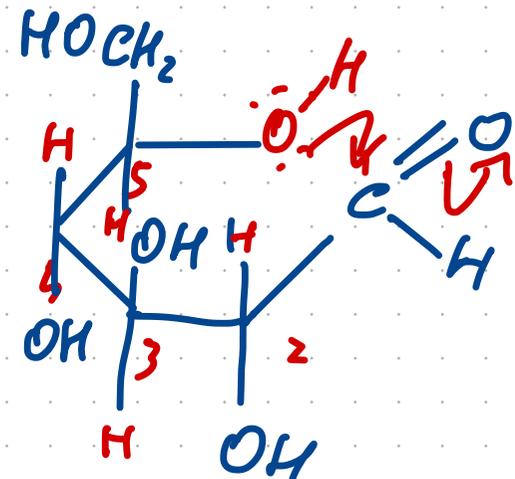
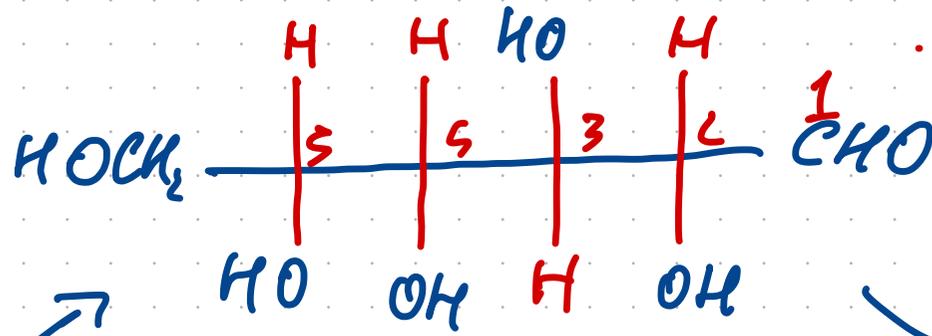
I gruppi collocati sulla destra nella proiezione di Fischer puntano verso il basso nella proiezione di Haworth.

I gruppi collocati sulla sinistra nella proiezione di Fischer puntano verso l'alto nella proiezione di Haworth.

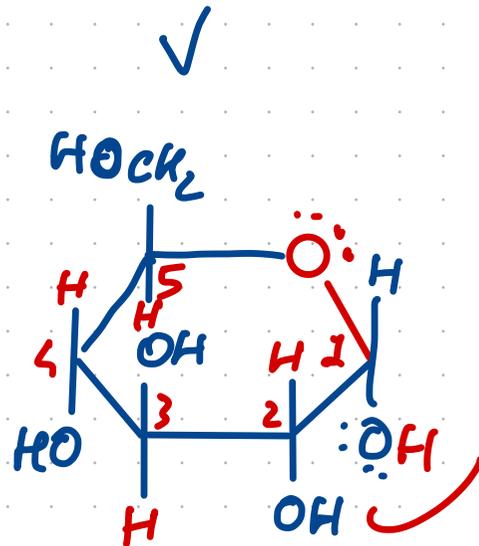
L'ossigeno endociclico è sempre posizionato nell'angolo posto dietro a destra nell'anello, con il carbonio anomericico (C-1) sulla destra e il gruppo alcolico primario legato al carbonio C-5 disegnato verso l'alto rispetto all'angolo posto dietro a sinistra.



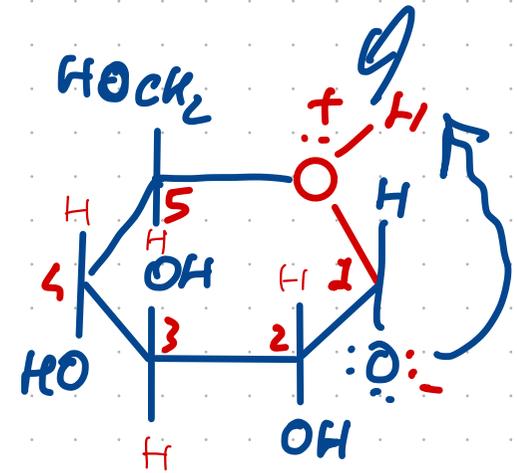
D-glucosio



β-D-glucosio



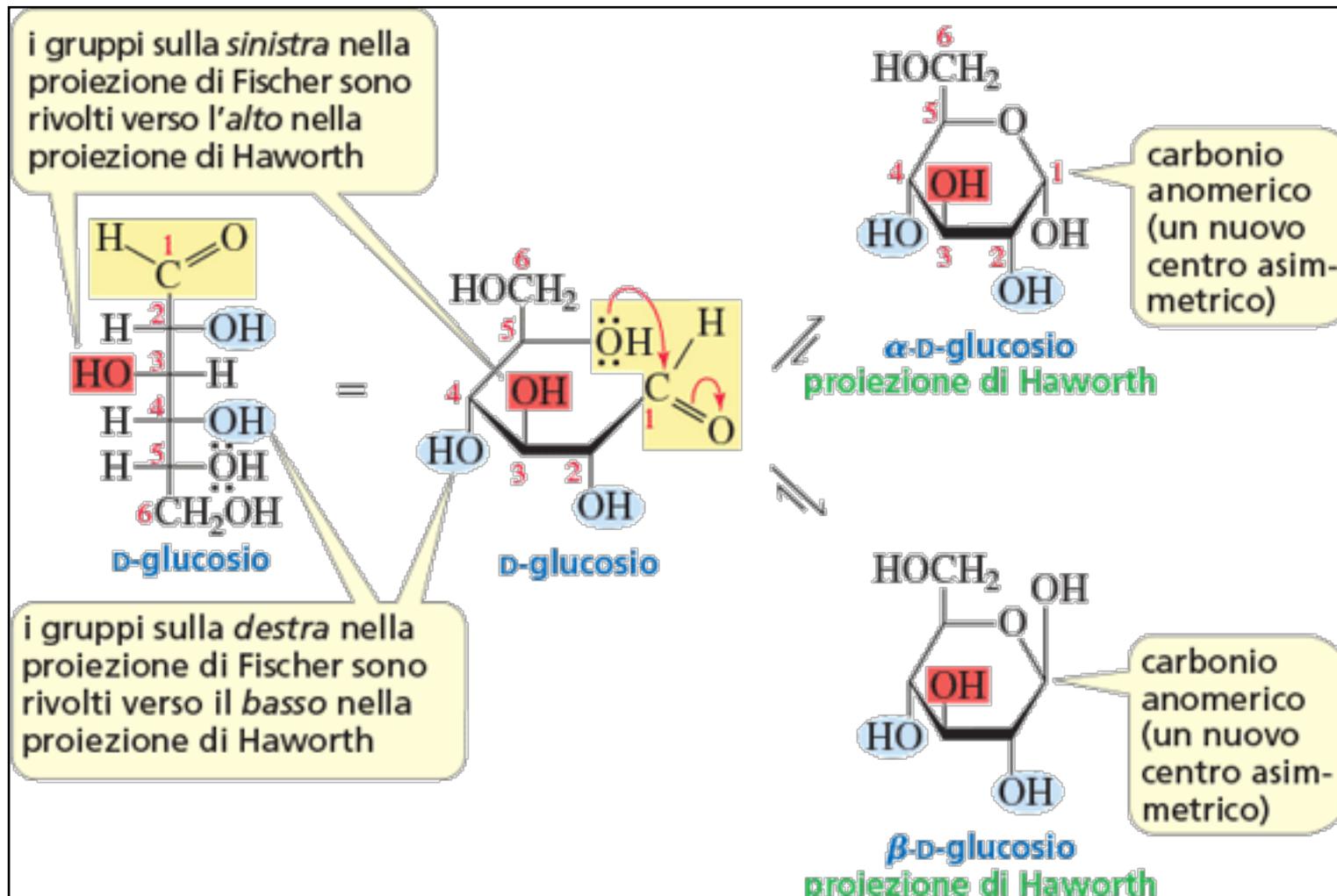
α-D-glucosio



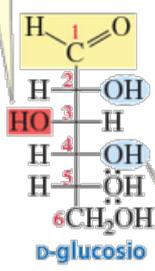
La struttura ciclica dei monosaccaridi

La formazione di emiacetali

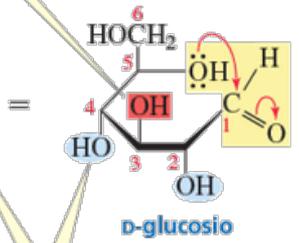
Carboidrati che differiscono soltanto per la configurazione dei loro carboni anomeric.



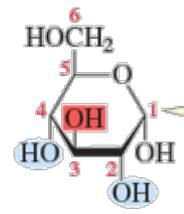
i gruppi sulla *sinistra* nella proiezione di Fischer sono rivolti verso l'*alto* nella proiezione di Haworth



i gruppi sulla *destra* nella proiezione di Fischer sono rivolti verso il *basso* nella proiezione di Haworth

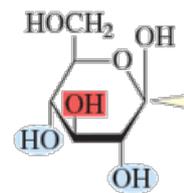


α-D-glucosio
proiezione di Haworth



carbonio anomero (un nuovo centro asimmetrico)

β-D-glucosio
proiezione di Haworth

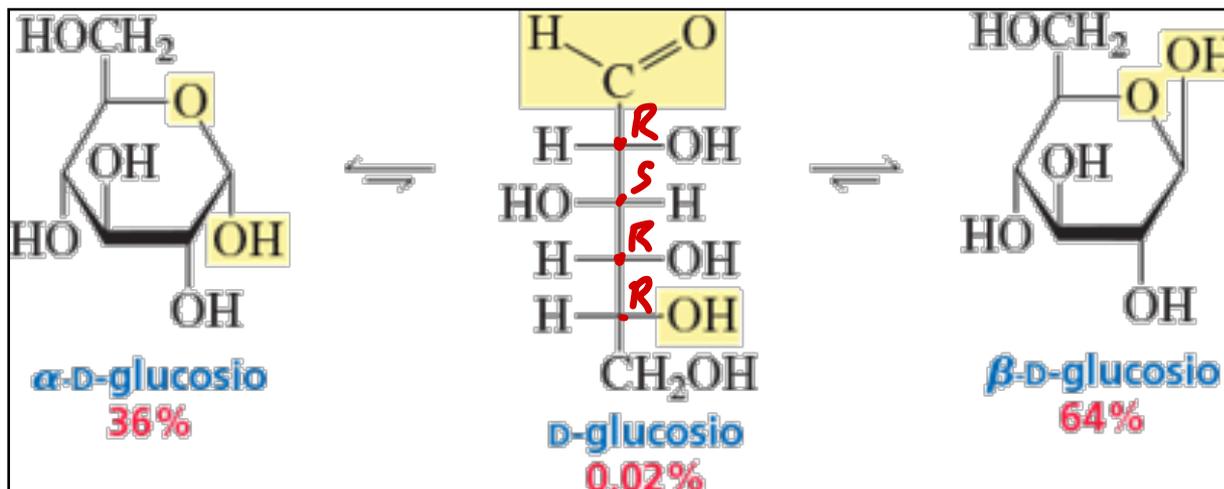
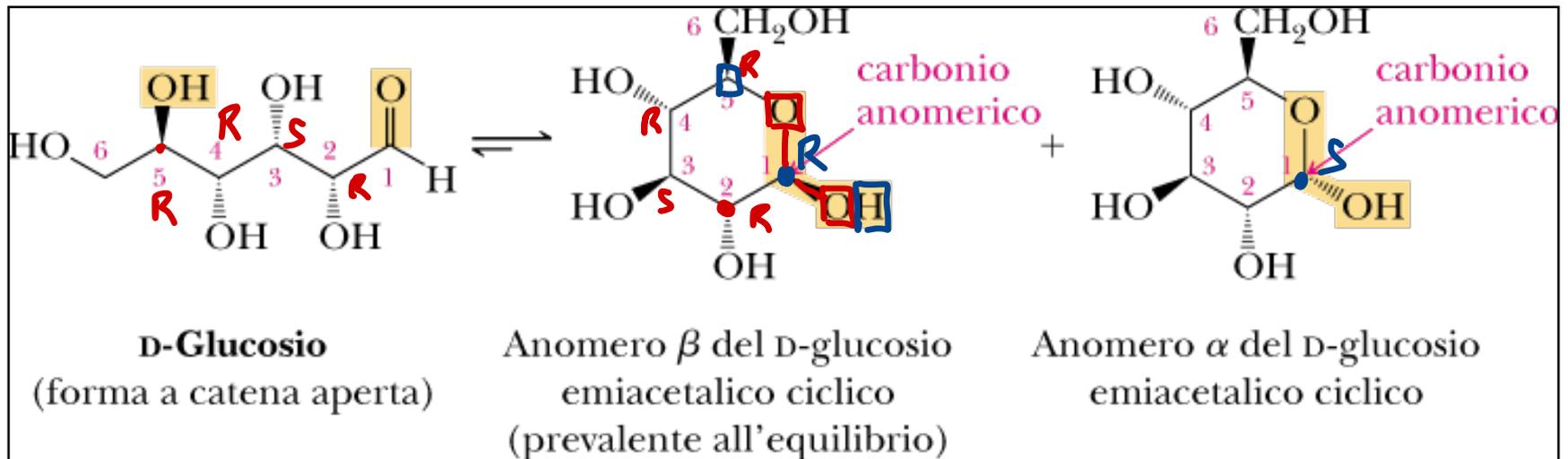


carbonio anomero (un nuovo centro asimmetrico)

La struttura ciclica dei monosaccaridi

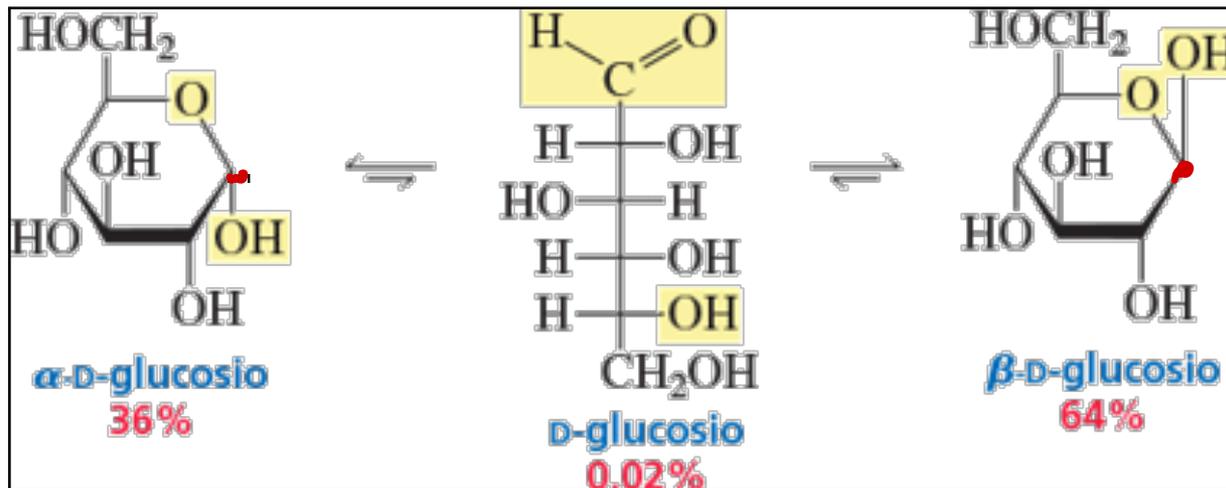
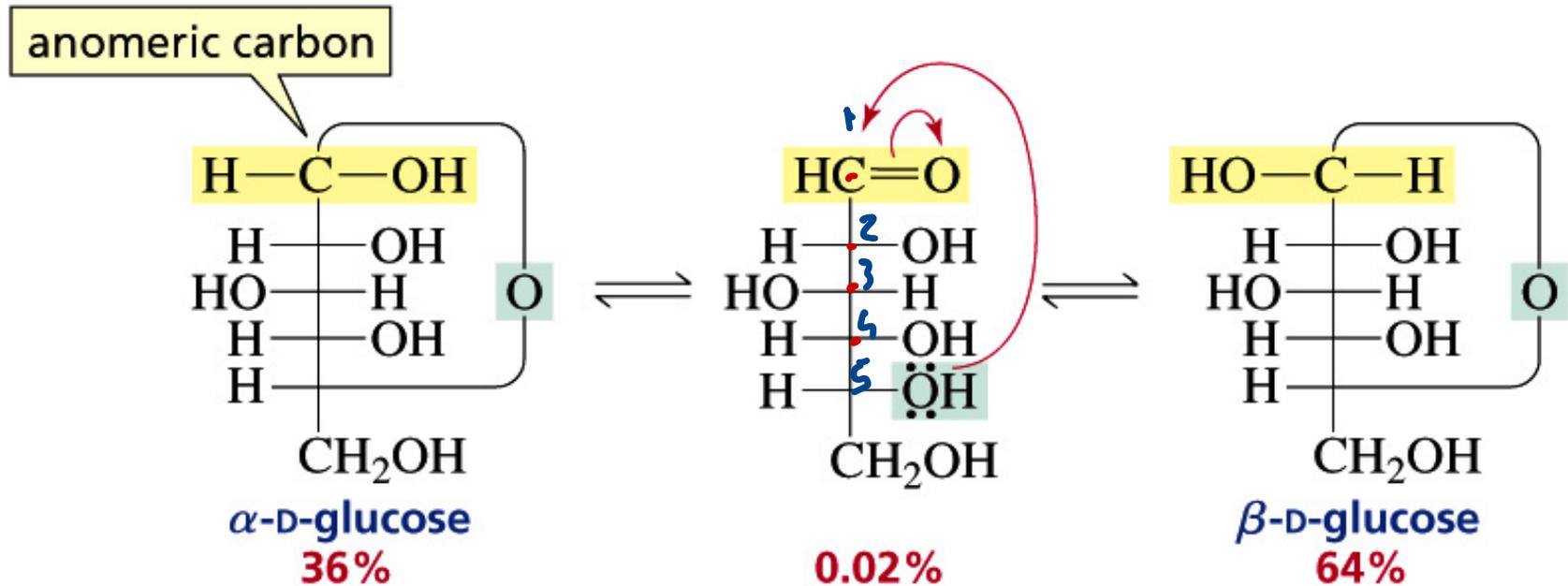
La formazione di emiacetali

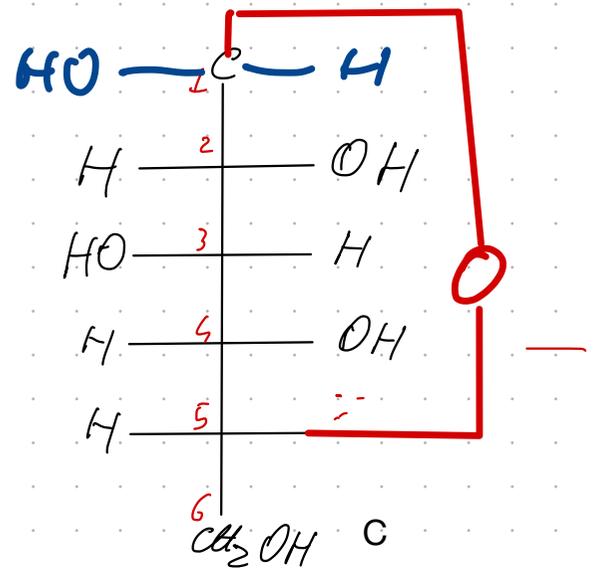
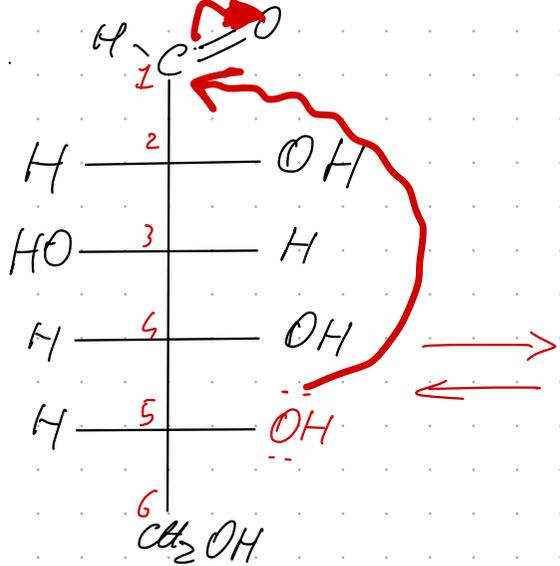
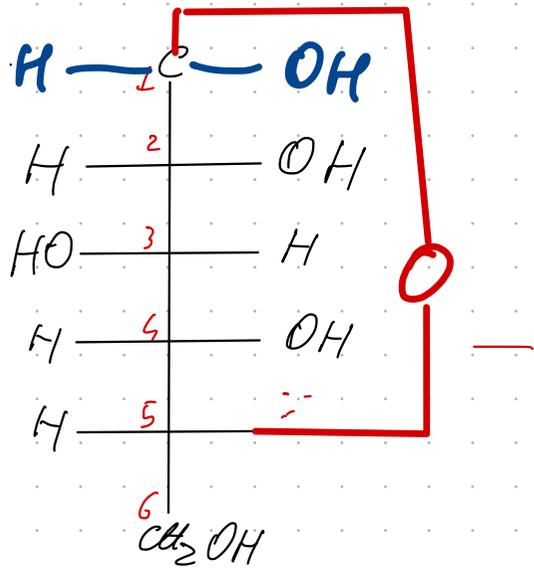
Carboidrati che differiscono soltanto per la configurazione dei loro carboni anomerici.



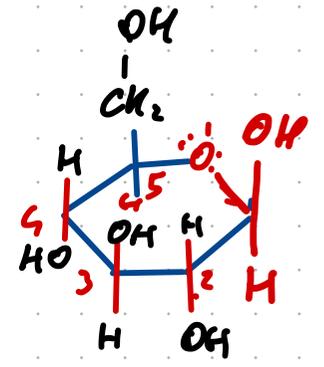
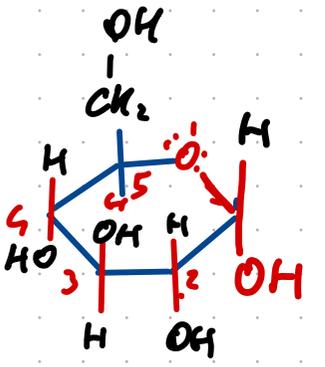
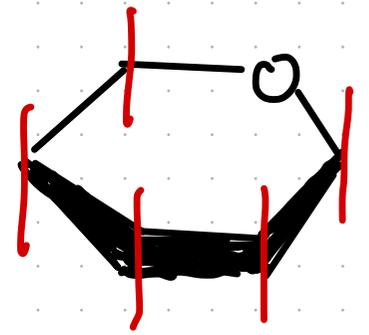
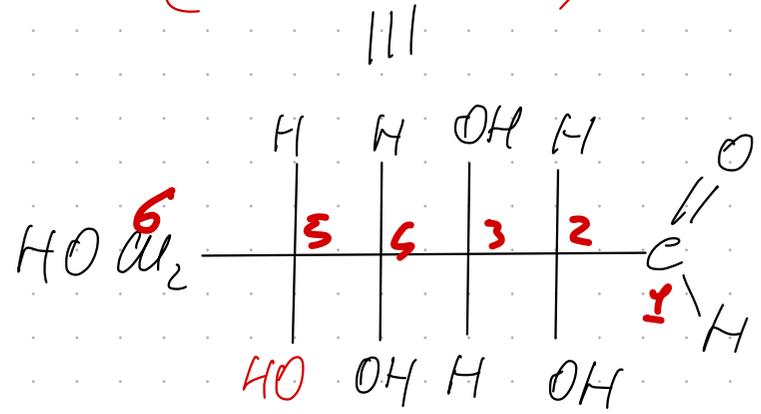
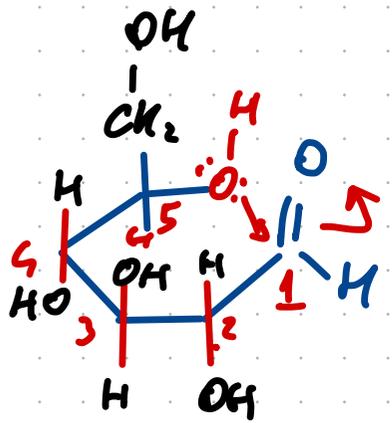
La struttura ciclica dei monosaccaridi

La formazione di emiacetali





D-Glucosio
(ALDOESOSO)

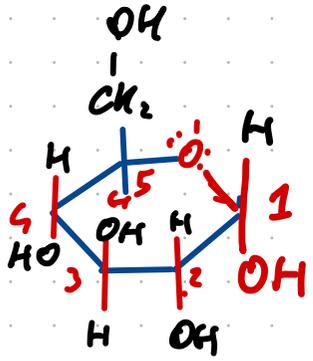


α -D-Glucopiranosio

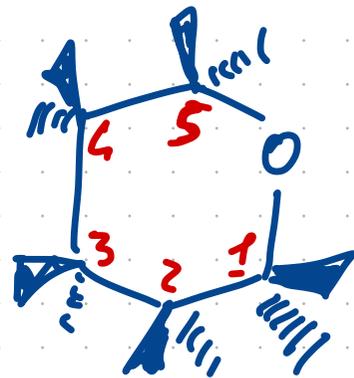
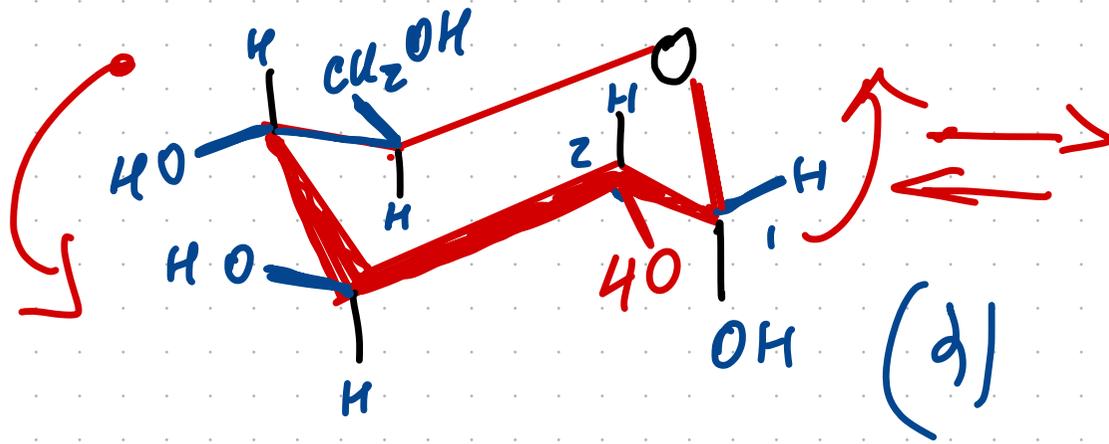
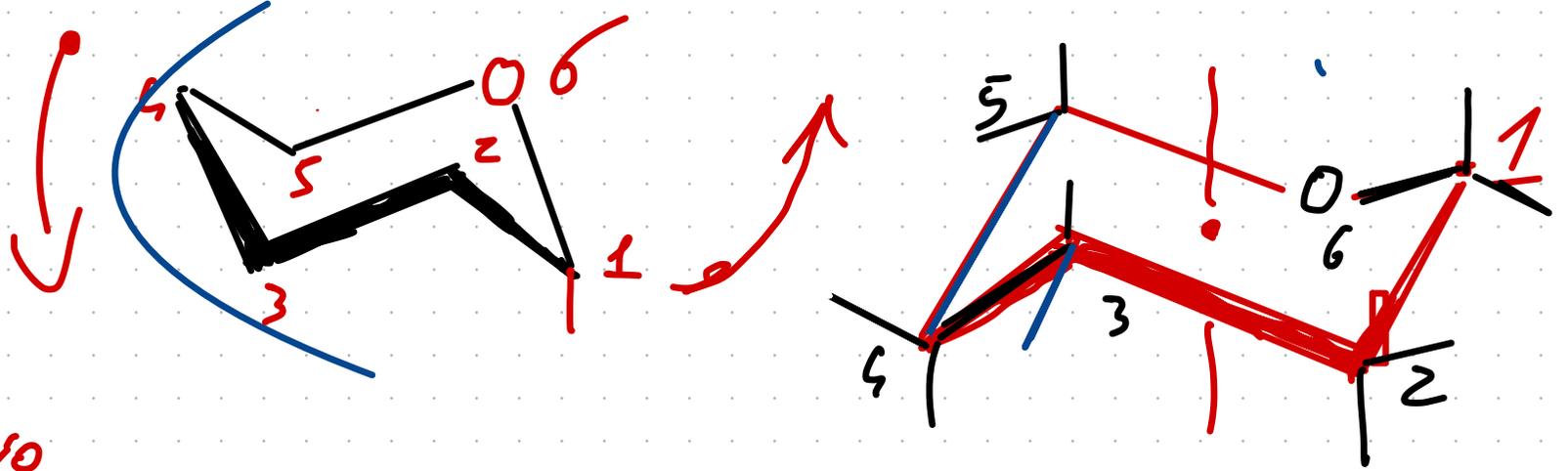
PIRANO

β -D-Glucopiranosio

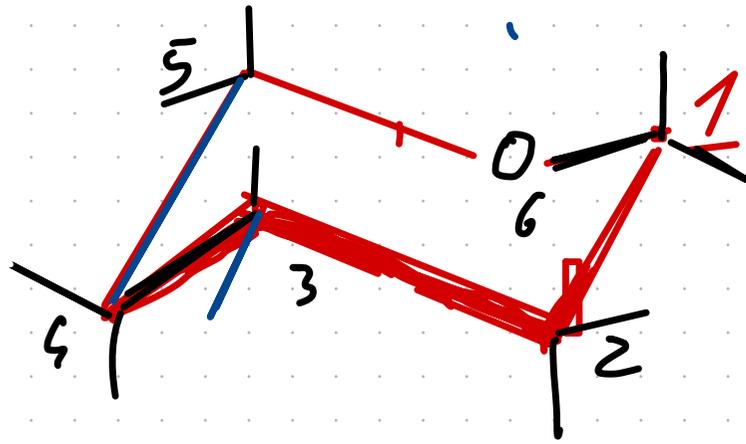
Rappresenta la struttura a sedia dell' alfa e beta-D-glucosio. Determina la struttura più stabile dei due possibili conformeri.



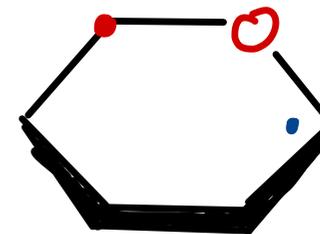
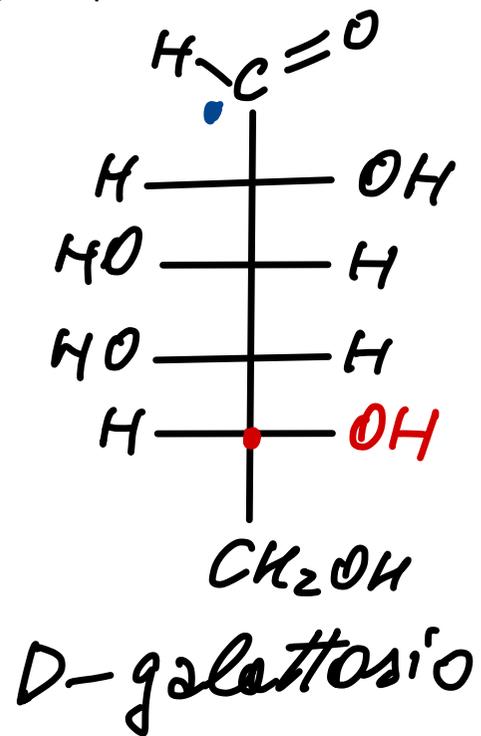
D-D-glucopiranosio



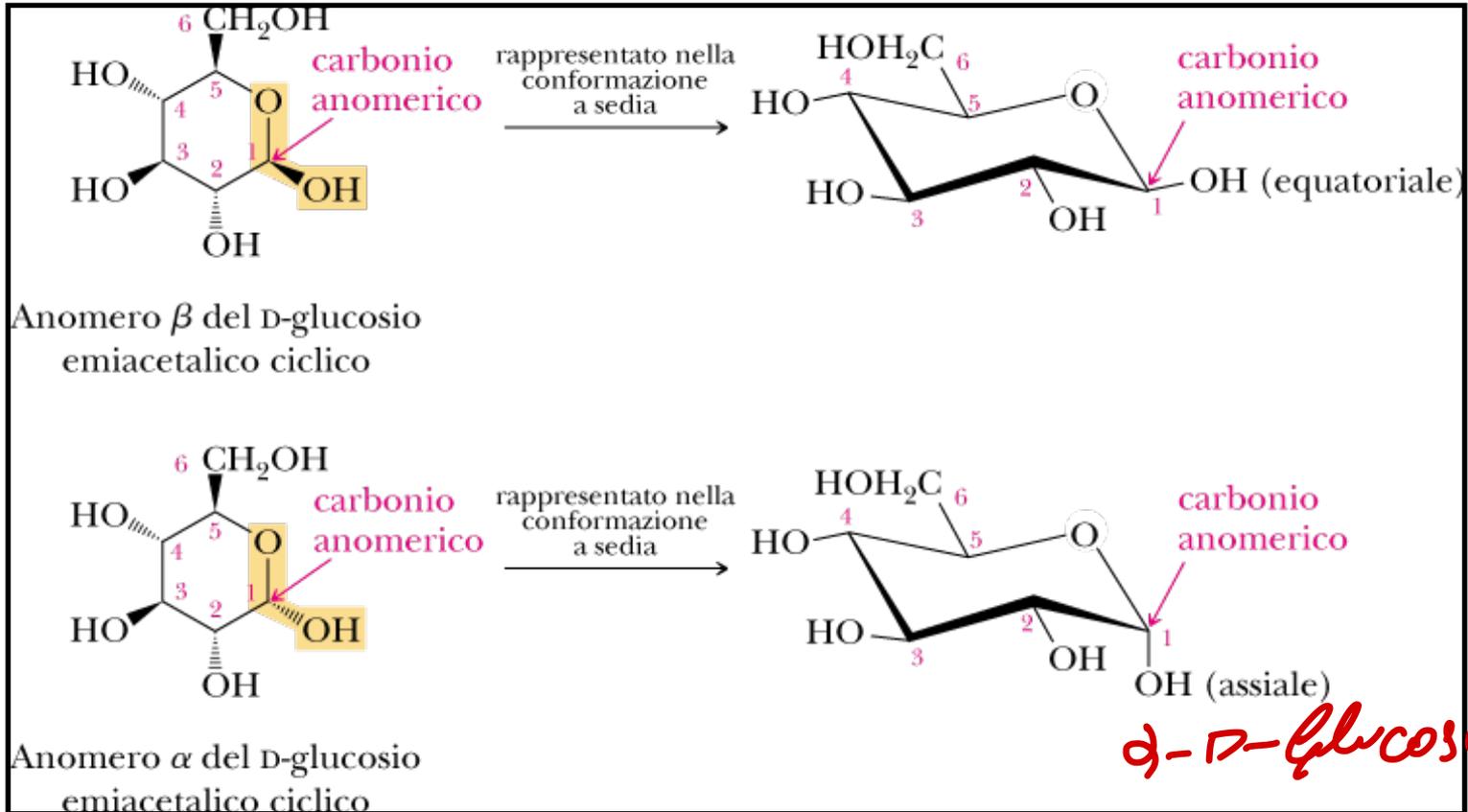
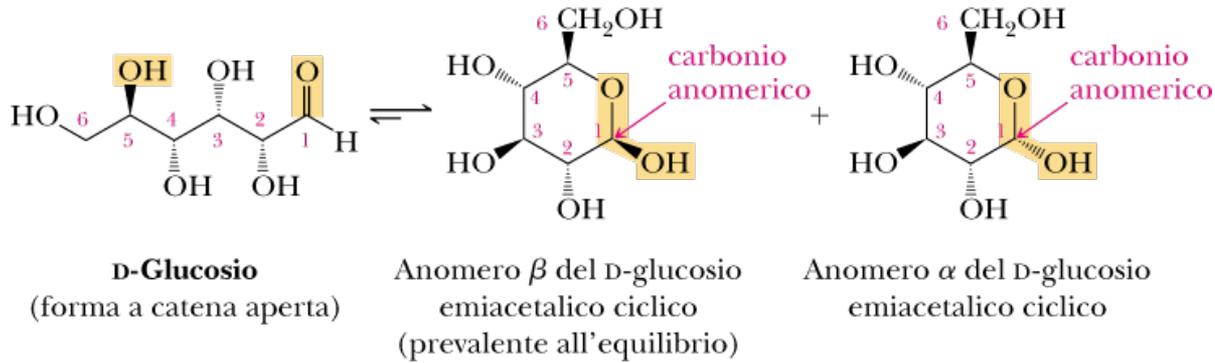
180°



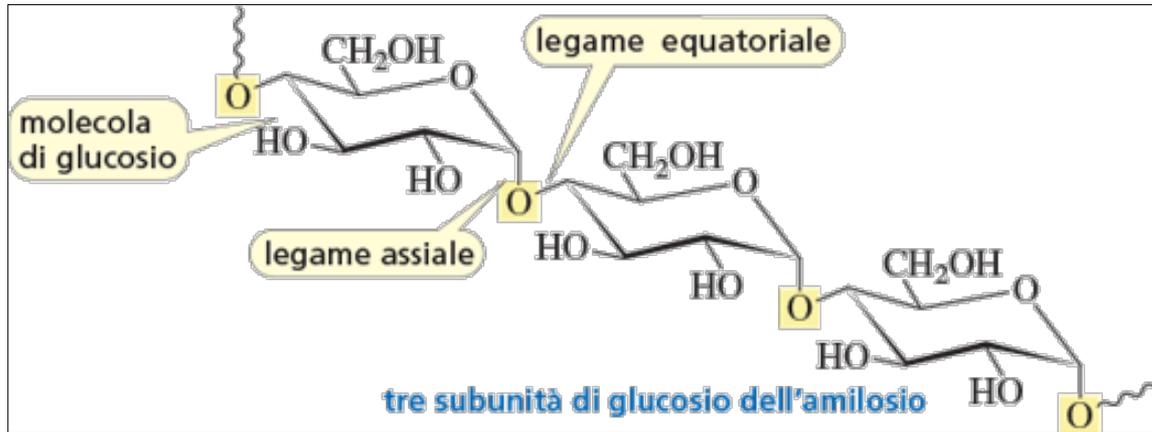
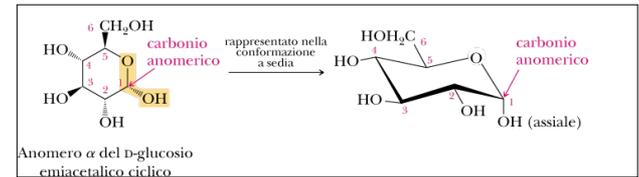
PROBLEMA: rappresenta la struttura dell' alfa-galattopiranosio /



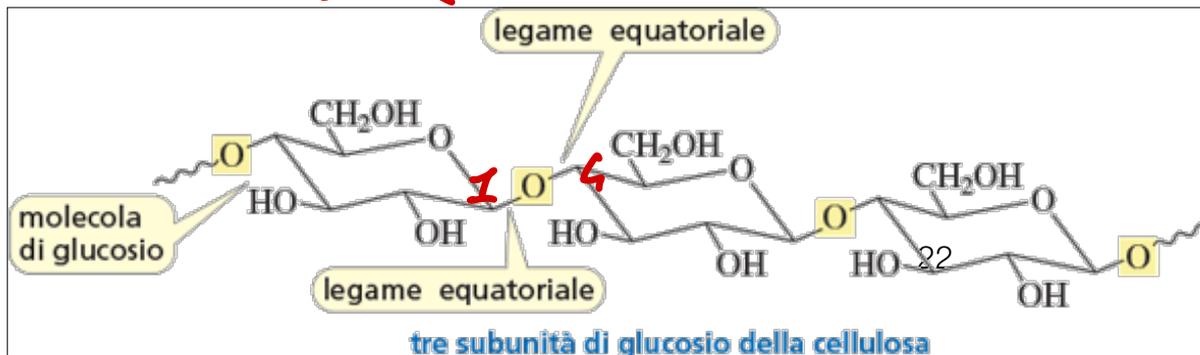
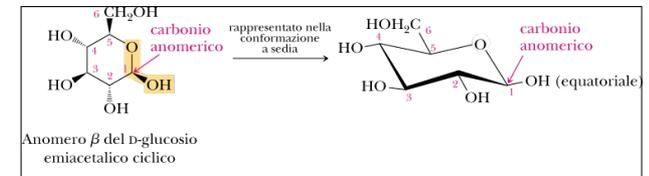
Carboidrati che differiscono soltanto per la configurazione dei loro carboni anomeric.



(2) alfa-glucosio nell'amilosio e beta-glucosio nella cellulosa



β (1 \rightarrow 4)



I polisaccaridi di interesse biologico

L'amido e il glicogeno immagazzinano zuccheri di riserva
La cellulosa si trova nelle pareti delle cellule vegetali

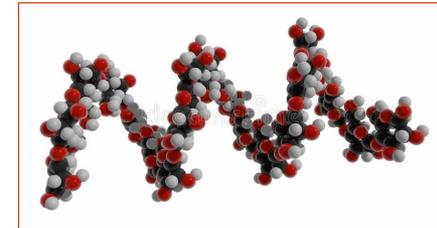
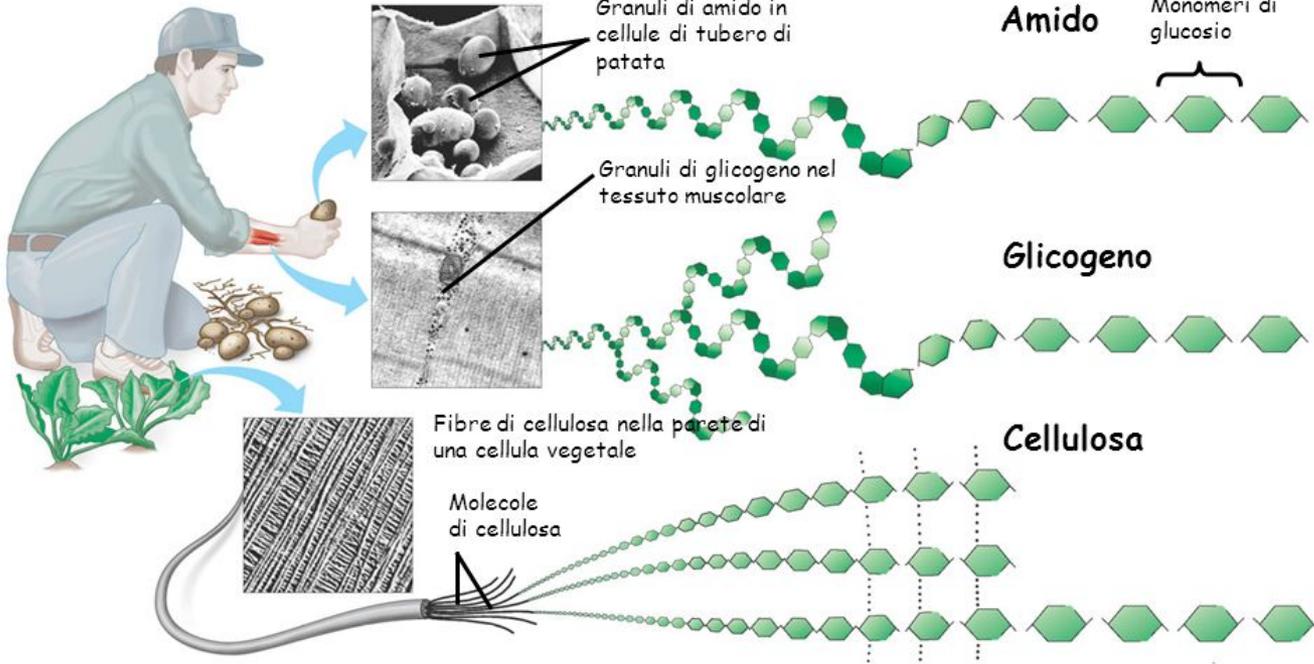
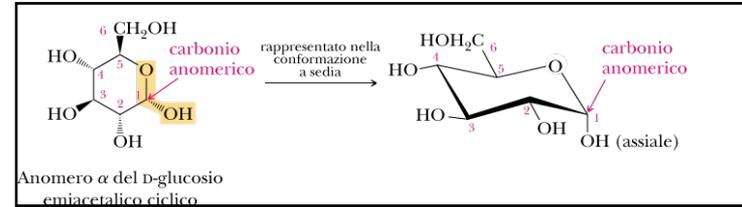
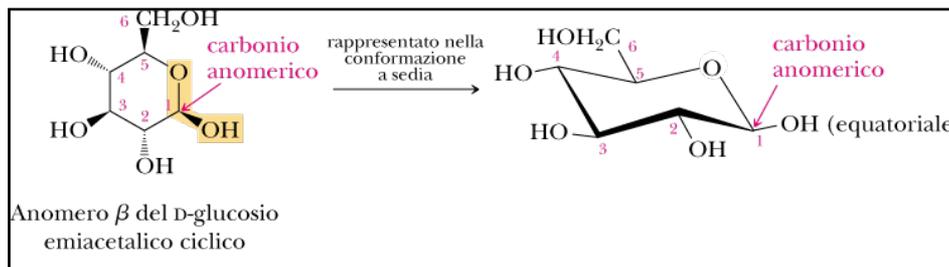


Illustrazione 3D dell'amido, biomolecola elicoidale dell'amilosio,



STRUTTURA CRISTALLINA DELLA CELLULOSA NELLE PIANTE

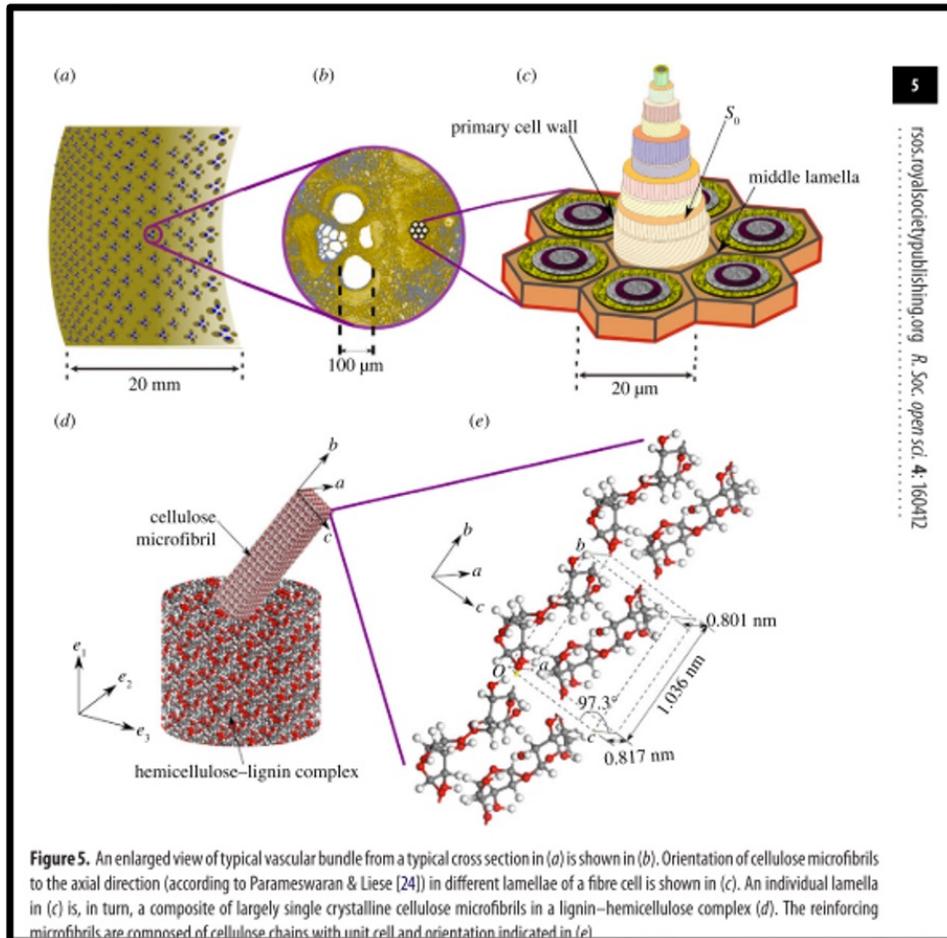
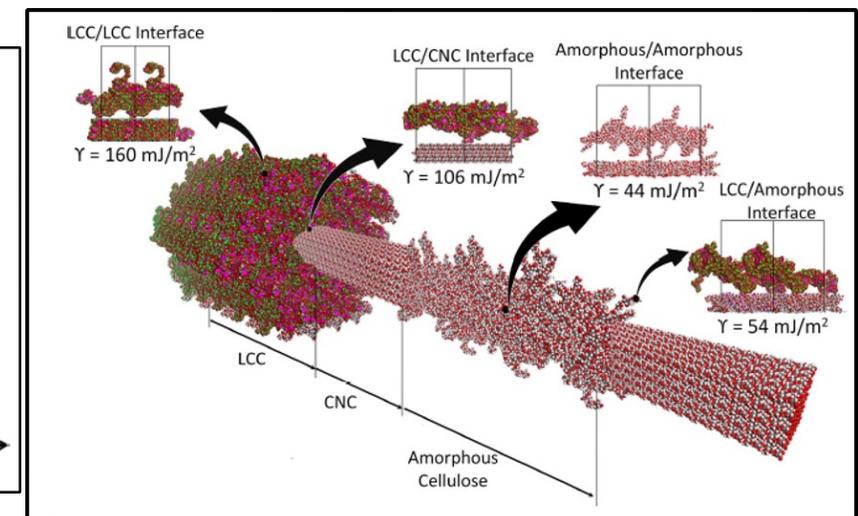
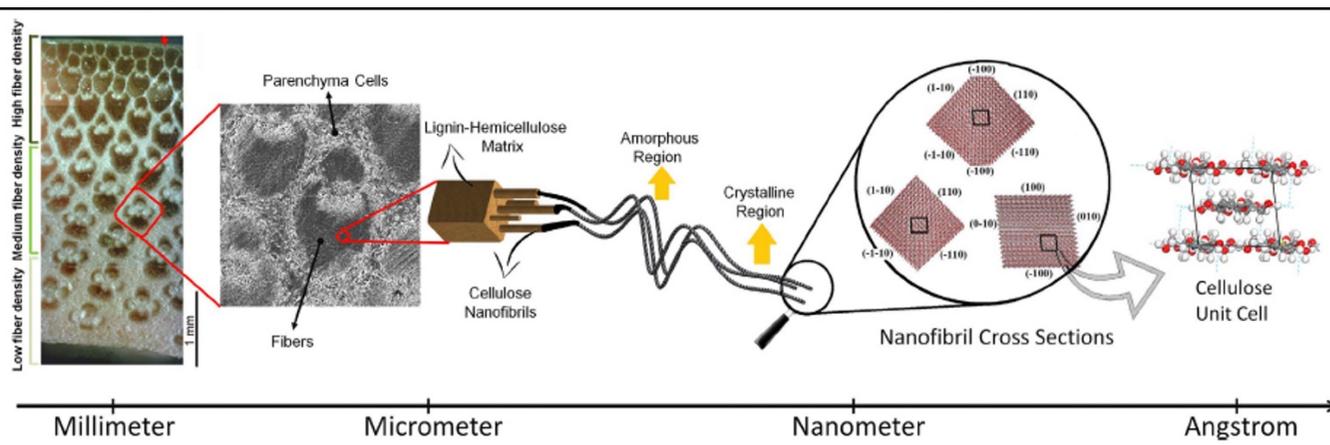
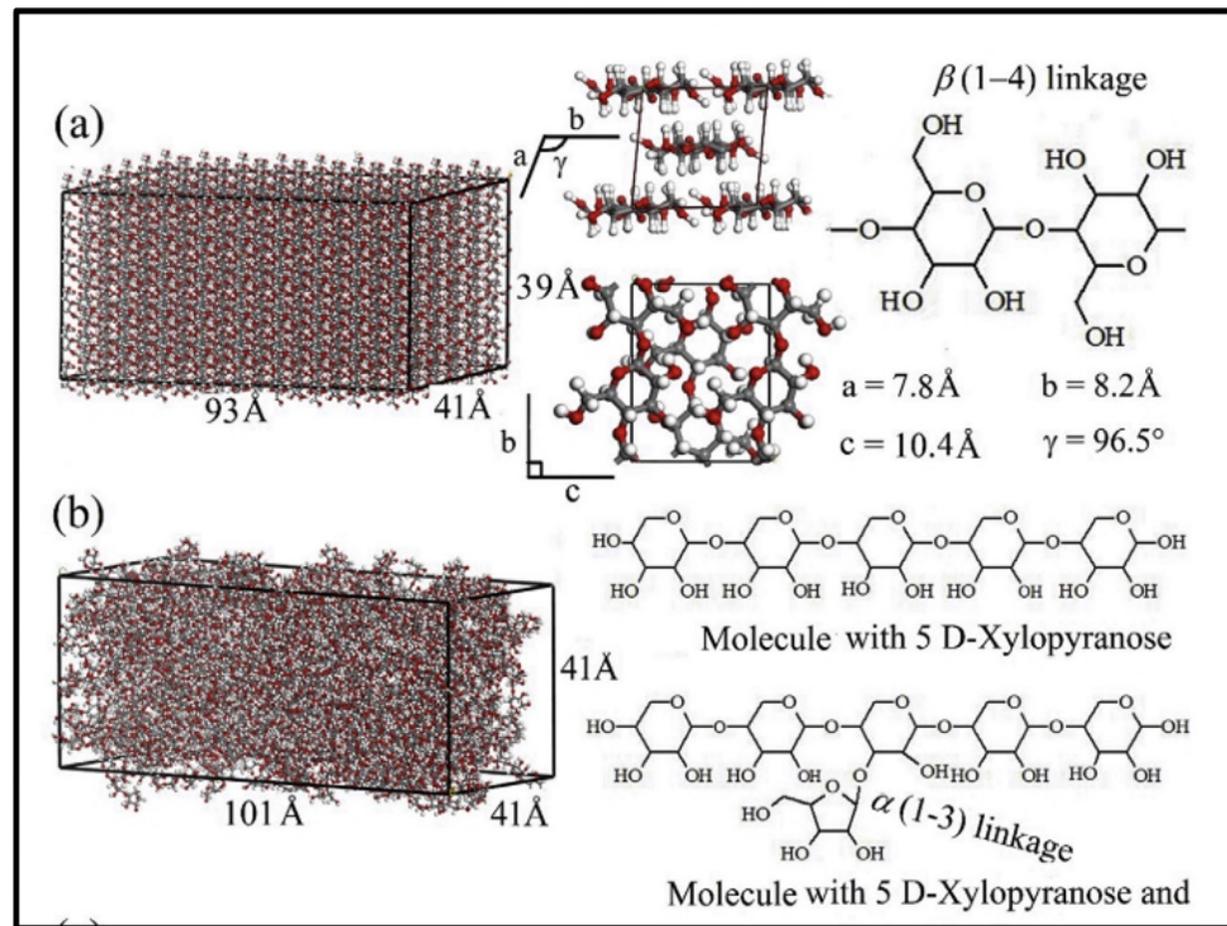


Figure 5. An enlarged view of typical vascular bundle from a typical cross section in (a) is shown in (b). Orientation of cellulose microfibrils to the axial direction (according to Parameswaran & Liese [24]) in different lamellae of a fibre cell is shown in (c). An individual lamella in (c) is, in turn, a composite of largely single crystalline cellulose microfibrils in a lignin-hemicellulose complex (d). The reinforcing microfibrils are composed of cellulose chains with unit cell and orientation indicated in (e).



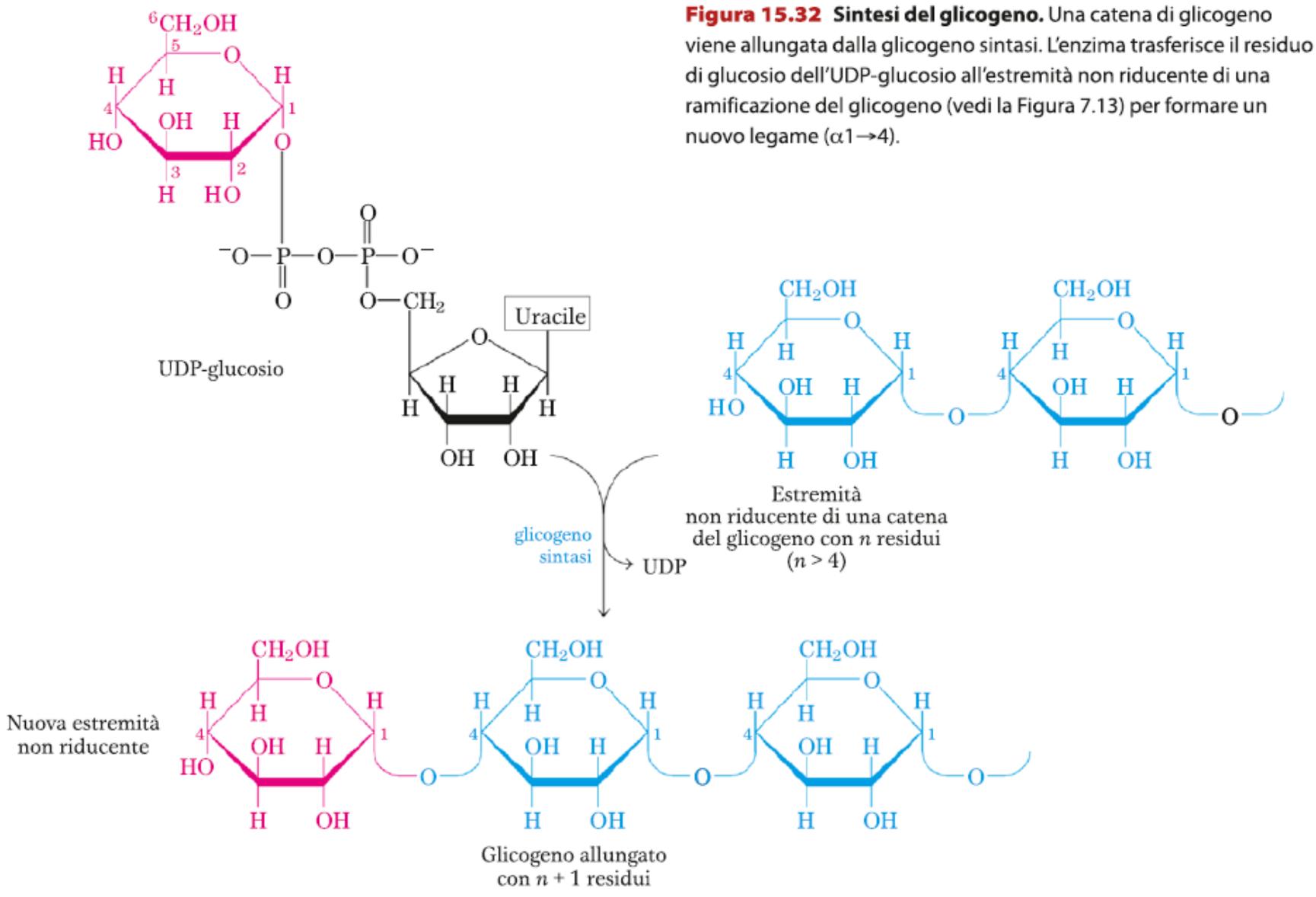


Figura 15.32 Sintesi del glicogeno. Una catena di glicogeno viene allungata dalla glicogeno sintasi. L'enzima trasferisce il residuo di glucosio dell'UDP-glucosio all'estremità non riducente di una ramificazione del glicogeno (vedi la Figura 7.13) per formare un nuovo legame (α 1 \rightarrow 4).

Metabolismo del Glucosio

Carboidrati della dieta
Amido
Saccarosio
Lattosio
Fruttosio
Glucosio

Digestione,
assorbimento,
trasporto

GLUCOSIO

Glucosio 6-P

Glicogenolisi

UDP-Glucosio *Glicogeno sintesi*

Glicogeno

ATP

Shunt dei pentoso fosfati

Glicolisi

Pentoso fosfati

Nucleotidi

Piruvato

NADPH

Lattato

anaero biosi

aero biosi

Alanina

NADH

Acetil-CoA

Ciclo TCA

NADH

FADH₂

ATP

E

T

C

CO₂

Glutammato e altri aminoacidi

Glicina

Serina

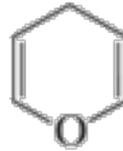
Cisteina

Sintesi di alcuni aminoacidi

Gli atomi di C del Glu possono avere però anche altri destini metabolici

1. Biosintesi di alcuni **aa**. Gli aa non essenziali sono ad esempio questi che possono derivare dal metabolismo del Glu
2. Sintesi di **fruttosio**
3. Sintesi di **ac.glucuronico**
4. Sintesi di tutti i **monosaccaridi derivati**, non semplici (che contengono gruppi amminici, gruppi solfato etc) che vanno a costituire le porzioni oligosaccaridiche nei glicolipidi, GAG e proteoglicani.

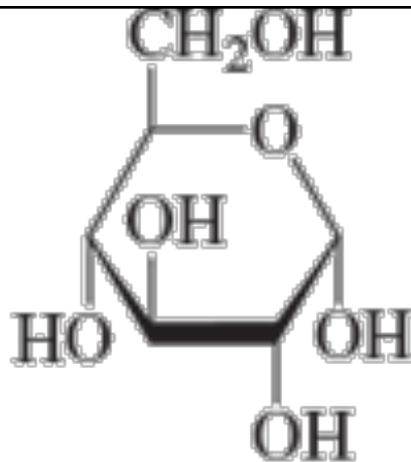
Piranosì e furanosì



pirano

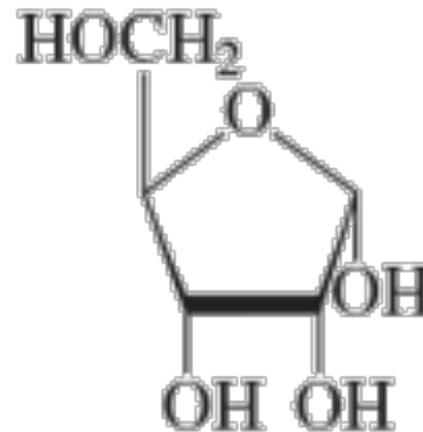


furano



α -D-glucosio

α -D-glucopiranosio

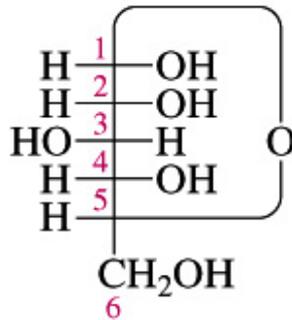


α -D-ribosio

α -D-ribofuranosio

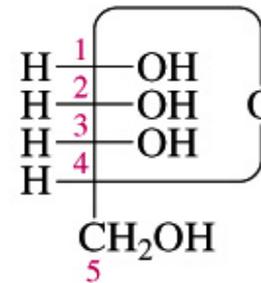
- Le strutture cicliche degli zuccheri sono meglio rappresentate dalle **proiezioni di Haworth**

α -D-glucopyranose

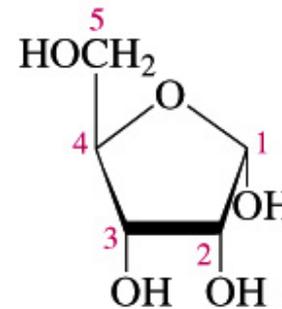
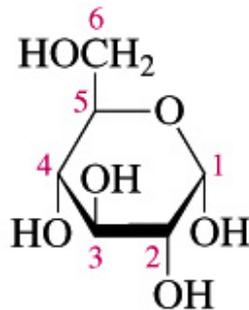


Fischer projections

α -D-ribofuranose



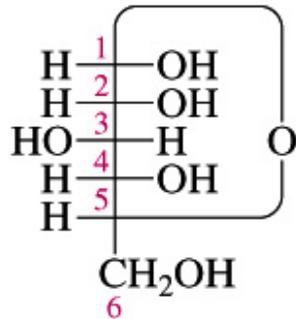
Haworth projections



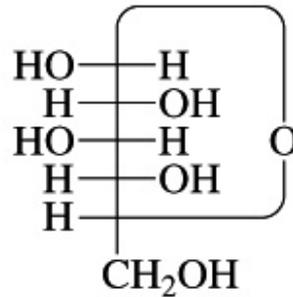
- Le proiezioni di Haworth consentono di apprezzare la orientazione relativa dei gruppi OH. Le proiezioni di Haworth vengono più comunemente scritte con il carbonio anomero a destra e con l'ossigeno emiacetalico dietro

Piranososi e furanosi

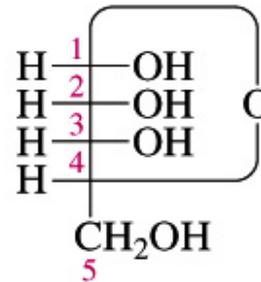
α -D-glucopyranose



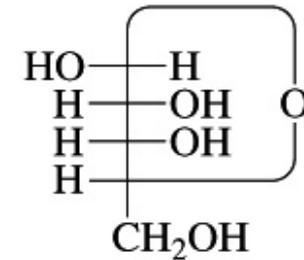
β -D-glucopyranose



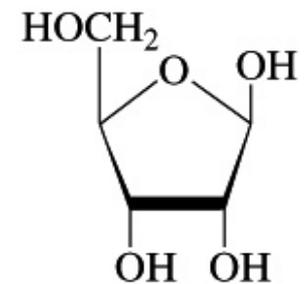
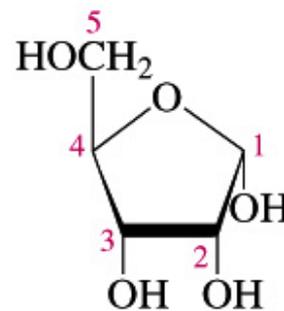
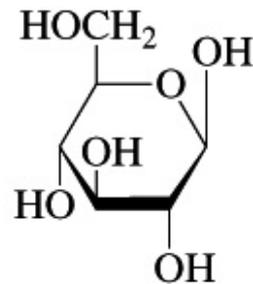
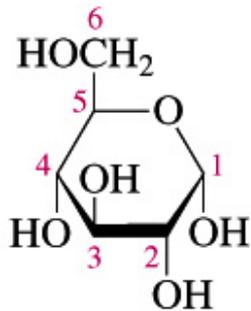
α -D-ribofuranose



β -D-ribofuranose

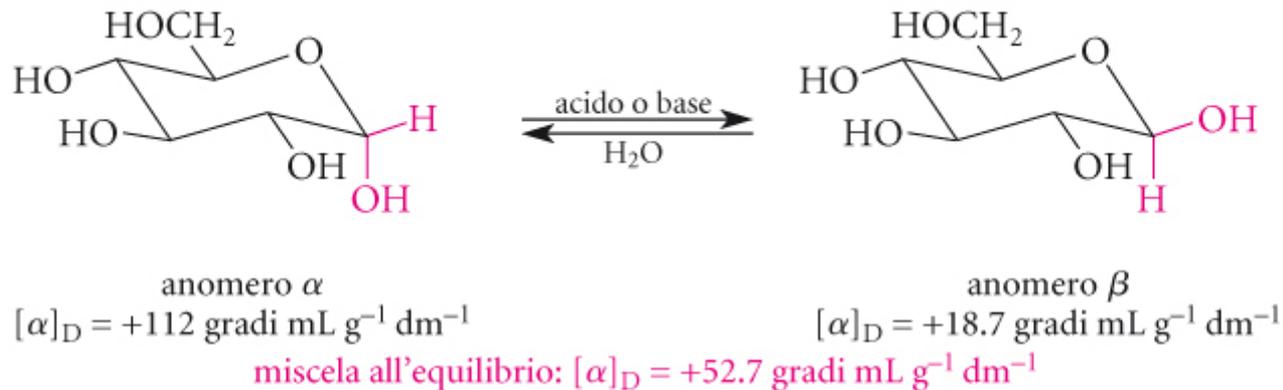
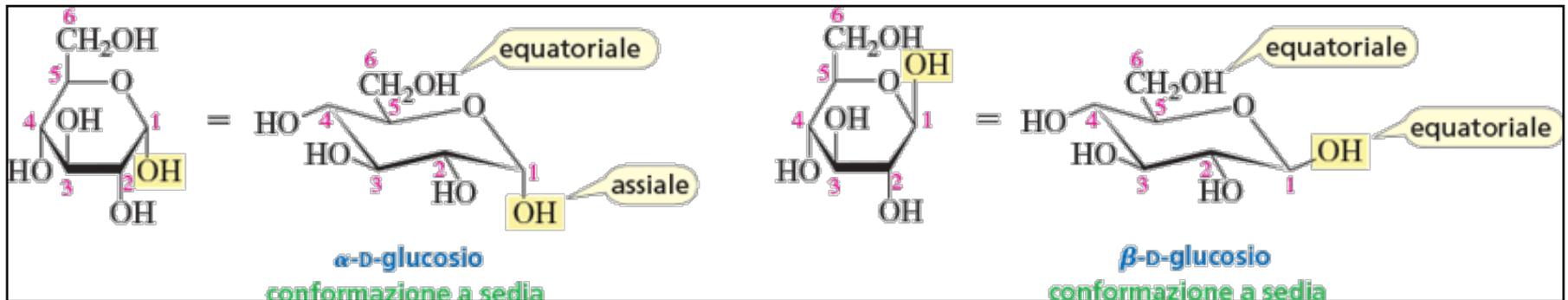


Fischer projections



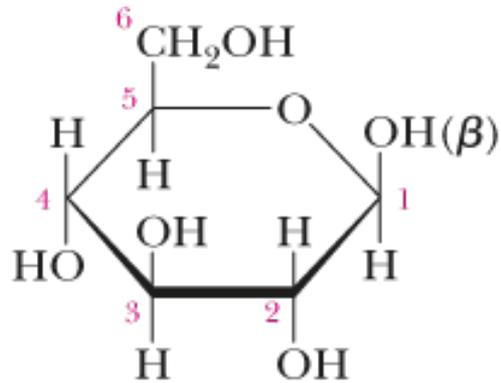
Haworth projections

Disegnare le conformazioni a sedia del D-Glucosio

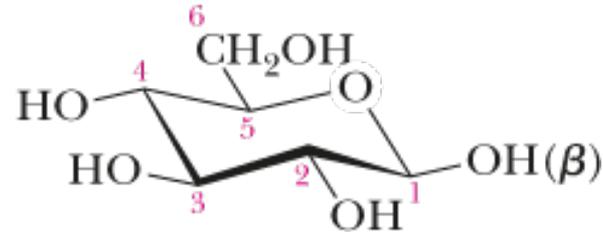


- Il β -D-glucosio è **più stabile** dell'anomero α e predomina all'equilibrio
- La rotazione specifica di α -D-glucosio o β -D-glucosio cambia nel tempo fino al raggiungimento dell'equilibrio (**mutarotazione**)

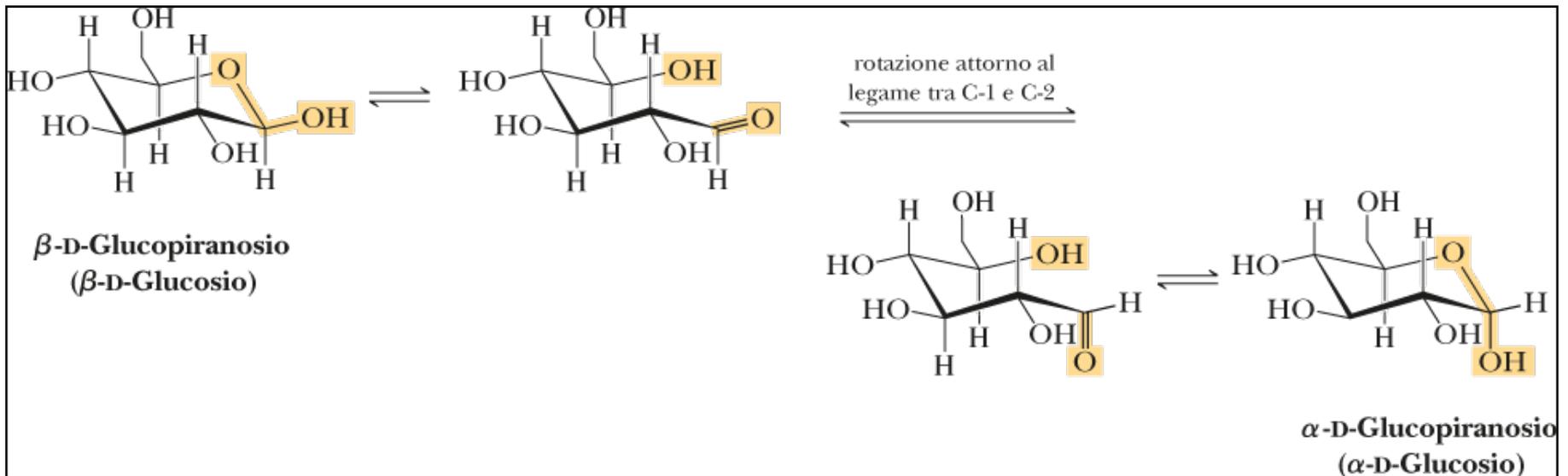
Rappresentazioni conformazionali



β -D-Glucopiranosio
(proiezione di Haworth)



β -D-Glucopiranosio
(conformazione a sedia)

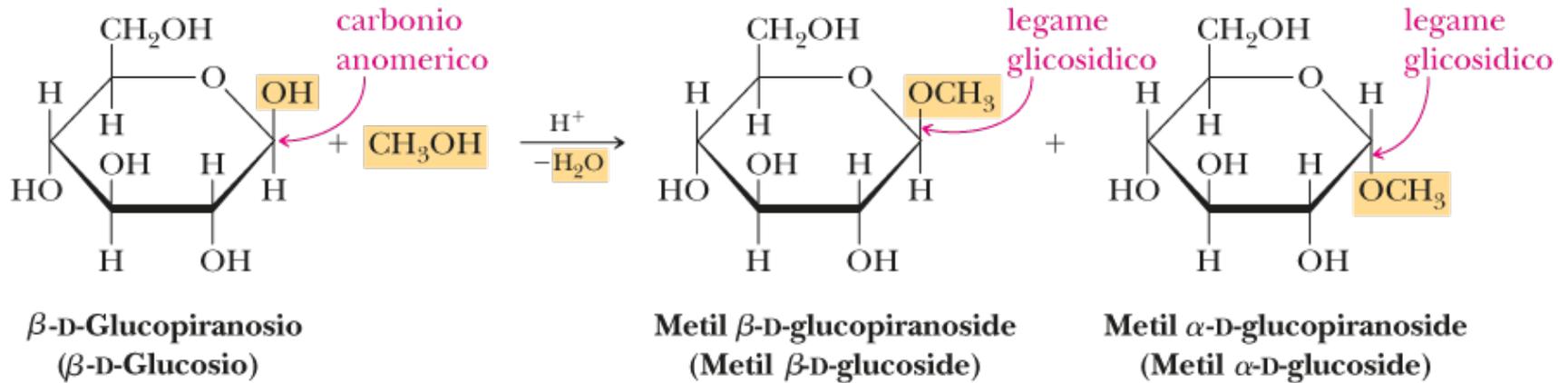


Reazioni dei monosaccaridi

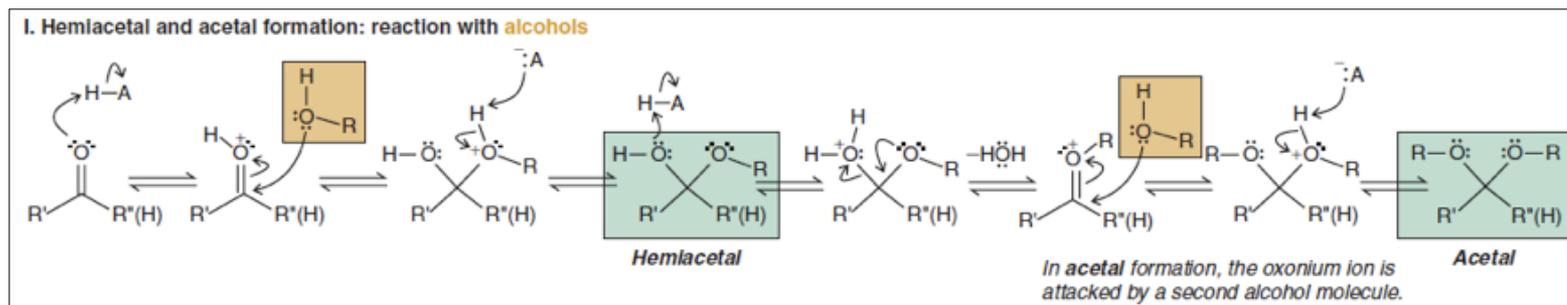
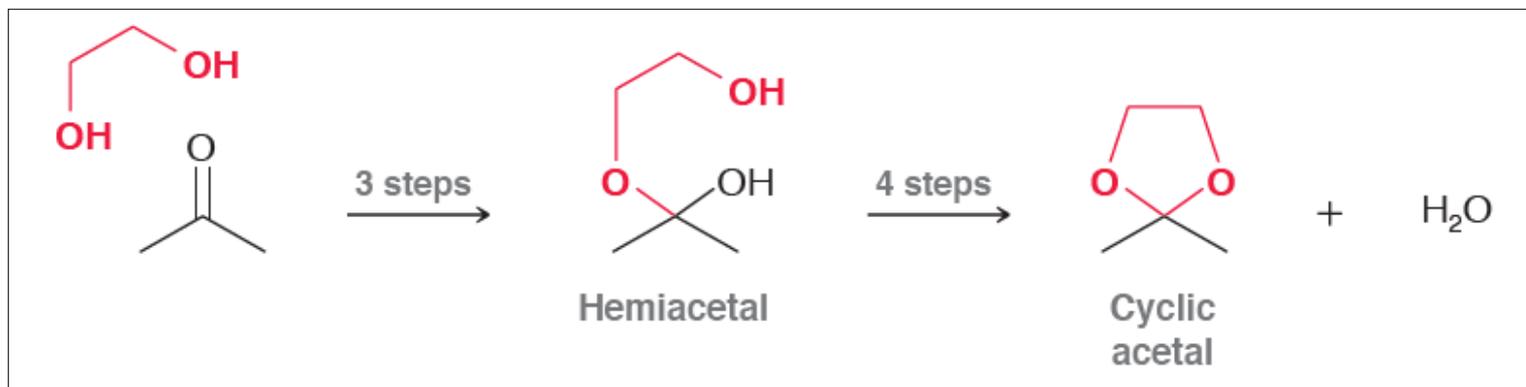
- A. Formazione di glicosidi (acetali)
- B. Riduzione ad alditoli
- C. Ossidazione ad acidi aldonici: zuccheri riducenti
- D. Ossidazione ad acidi uronici

Reazioni dei monosaccaridi

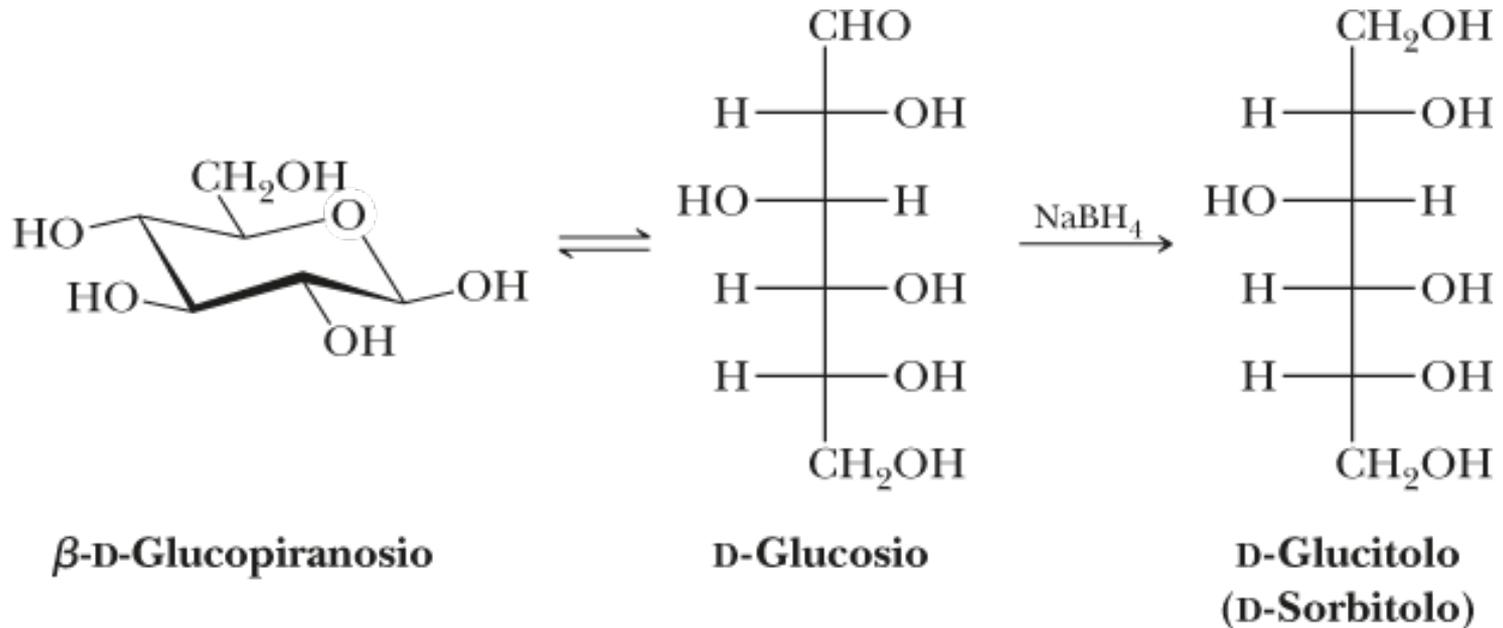
A. Formazione di glicosidi (acetali)



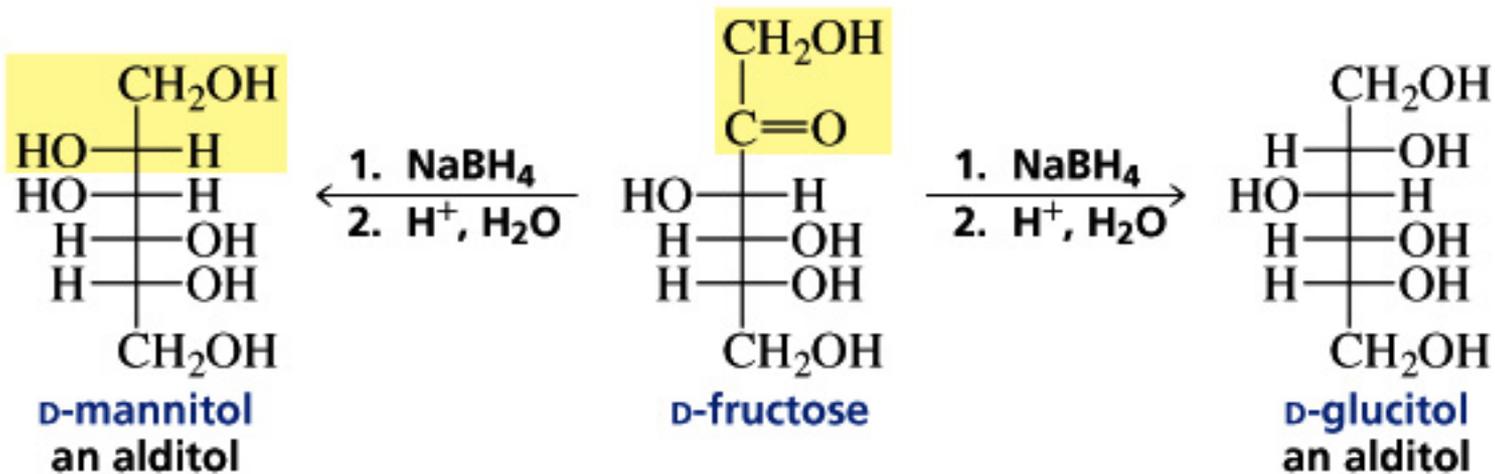
(2) Addizione nucleofila degli alcoli al gruppo carbonile: Formazione di acetal ciclico



- Il carbonile degli aldosi e dei chetosi può essere **ridotto** dai riducenti che generalmente riducono i carbonili (si ottengono gli **alditoli**)

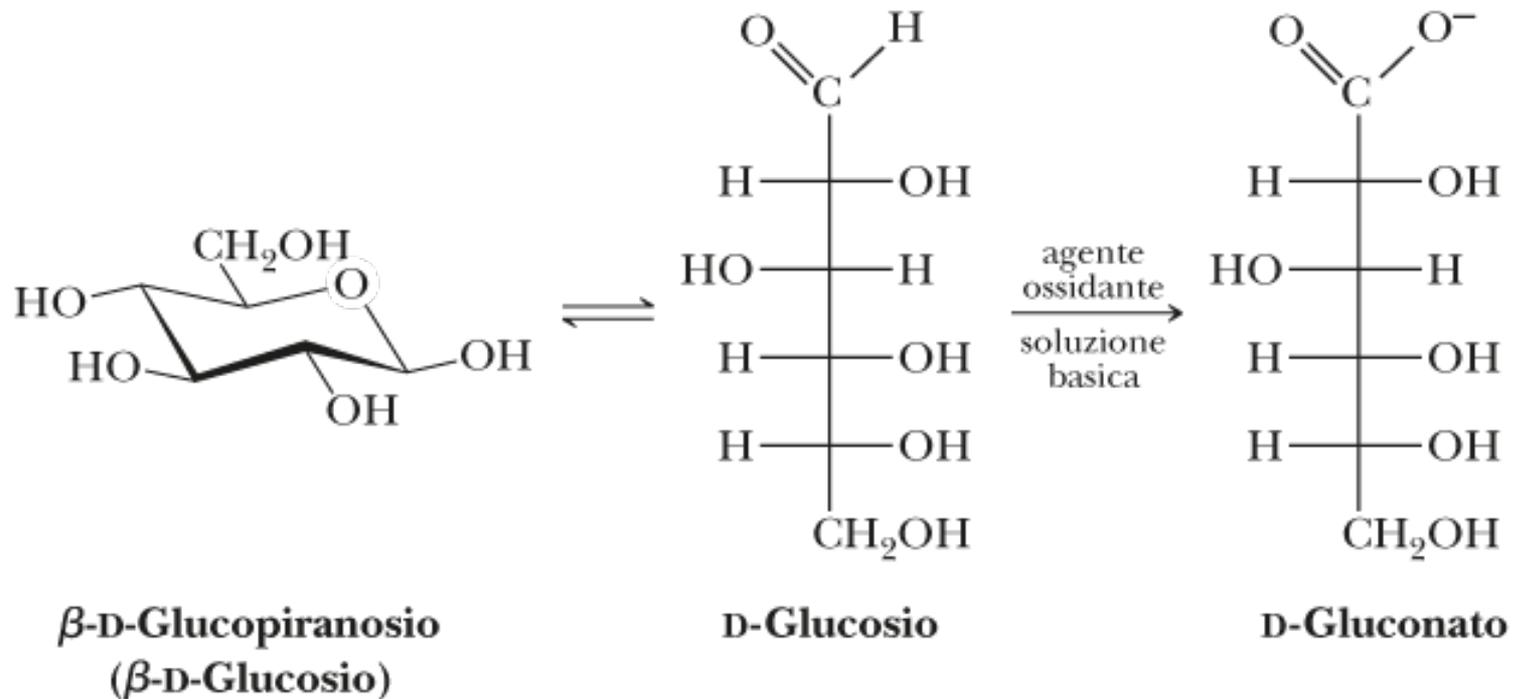


Il sorbitolo si trova in molte bacche e nelle ciliegie, nelle prugne, nelle pere, nelle mele e nelle alghe marine. Il suo potere dolcificante è circa il 60% rispetto a quello del saccarosio (zucchero da tavola) ed è usato nell'industria dolciaria come sostituto dello zucchero per i diabetici. Il D-sorbitolo è un importante additivo per alimenti; poiché lega fortemente l'acqua, viene solitamente aggiunto per prevenire la disidratazione degli alimenti e di altri materiali esposti all'aria.



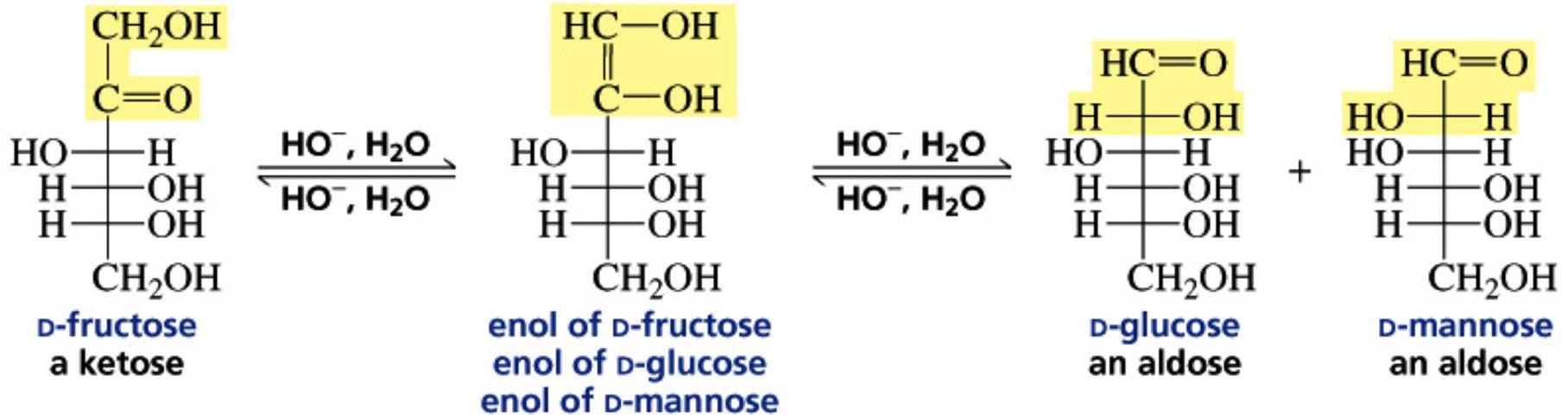
C. Ossidazione ad acidi aldonici: zuccheri riducenti

- Il gruppo aldeidico (ma non quello chetonico!) può essere ossidato dal Br_2 (si ottengono gli **acidi aldonici**)



Un carboidrato che reagisce con un agente ossidante per formare un acido aldonico. In questa reazione il carboidrato riduce l'agente ossidante. Da Br_2 a Ione bromuro.

- Sia aldosi che chetosi sono ossidati ad acidi aldonici dal reattivo di Tollens (Ag^+ , NH_3 , OH^-).
- Il reattivo di Tollens non ossida i chetoni, tuttavia in soluzione basica, i chetosi sono in equilibrio con i corrispondenti aldosi



Zuccheri riducenti e non riducenti

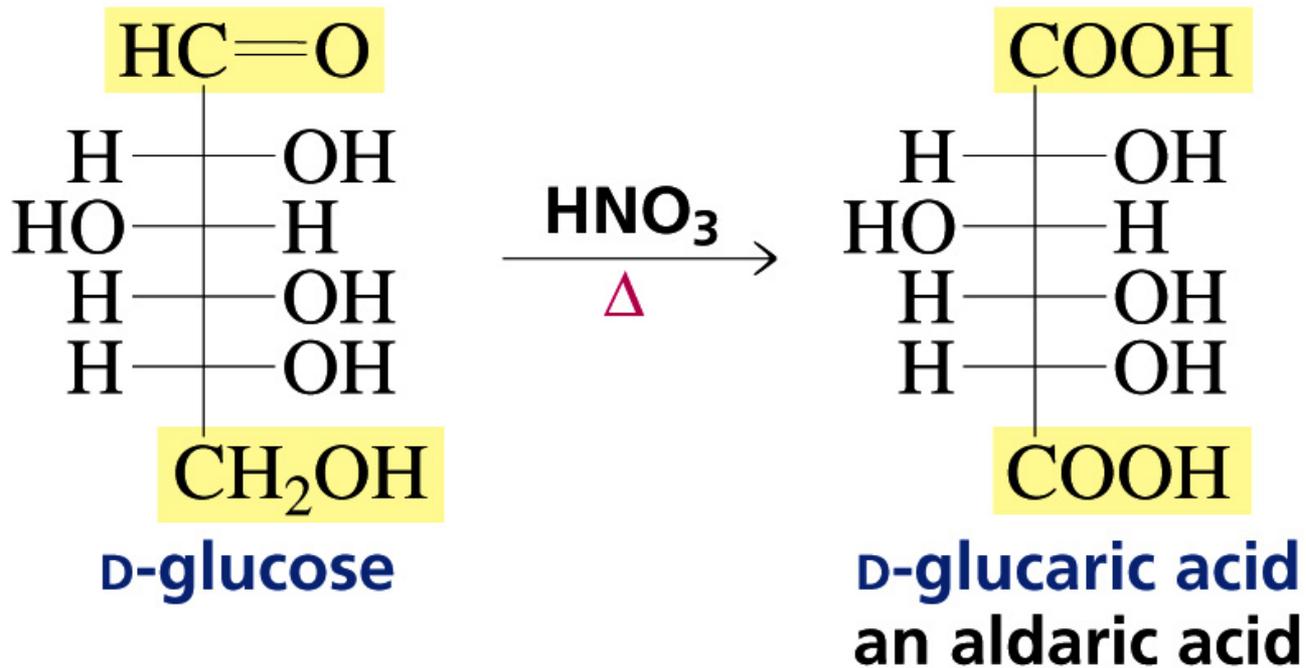
Un carboidrato avente un gruppo aldeidico, chetonico o emiacetalico (quindi in equilibrio con un gruppo aldeidico o chetonico) è uno **zucchero riducente** (riduce il reattivo di Tollens)

Es: tutti i monosaccaridi visti finora

Un carboidrato che non ha uno di questi gruppi è uno **zucchero non riducente** (non riduce il reattivo di Tollens)

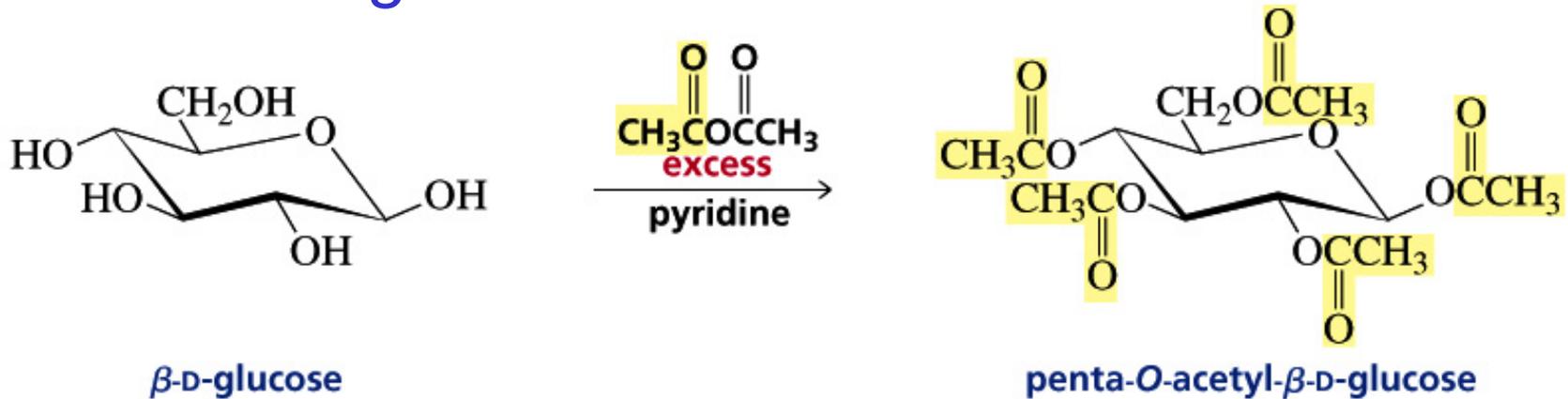
Es.: i glicosidi

- HNO_3 (un forte ossidante) può ossidare sia la funzione aldeidica che quella alcolica primaria (si formano gli **acidi aldarici**)

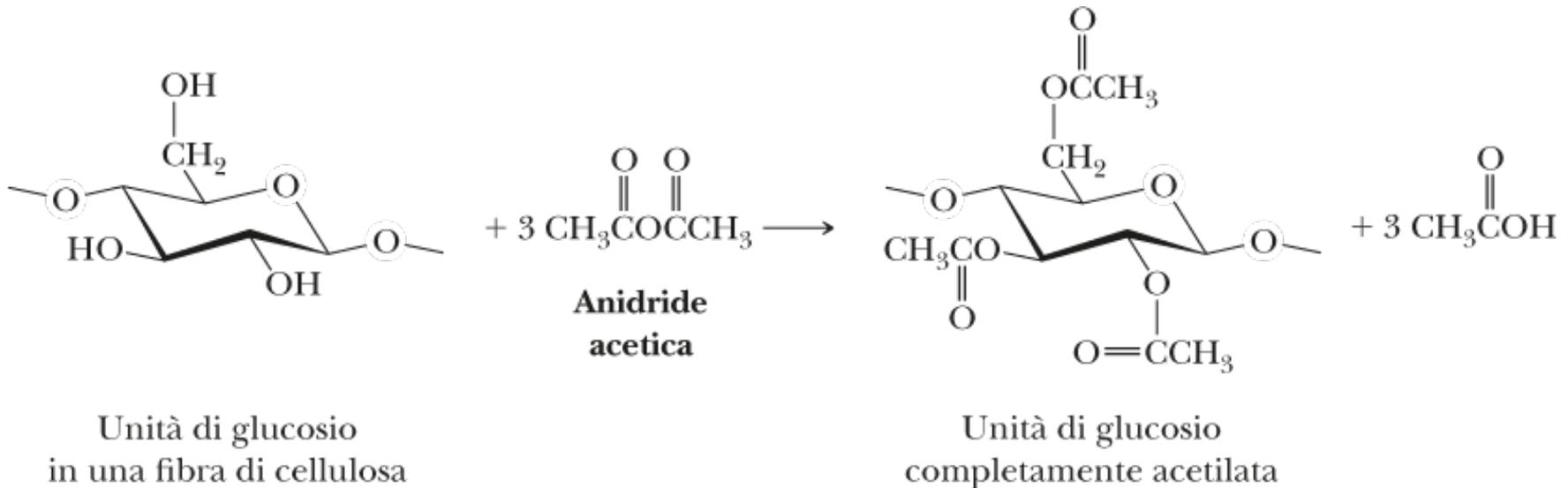


Acilazione dei monosaccaridi

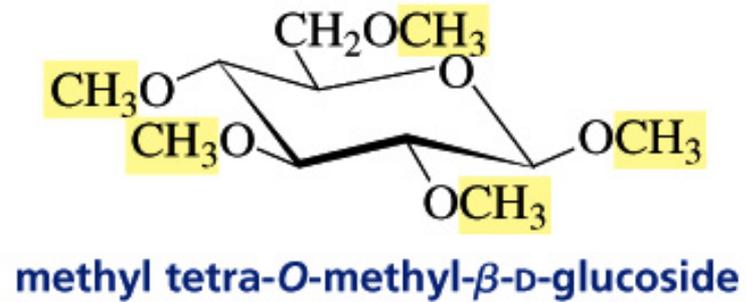
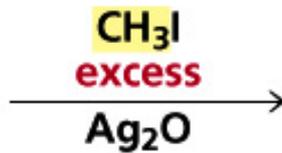
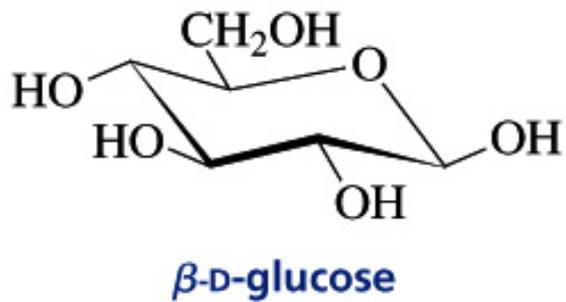
- I gruppi OH dei monosaccaridi mostrano la tipica reattività degli alcoli...



Nella sintesi industriale del rayon acetato, la cellulosa viene trattata con anidride acetica.

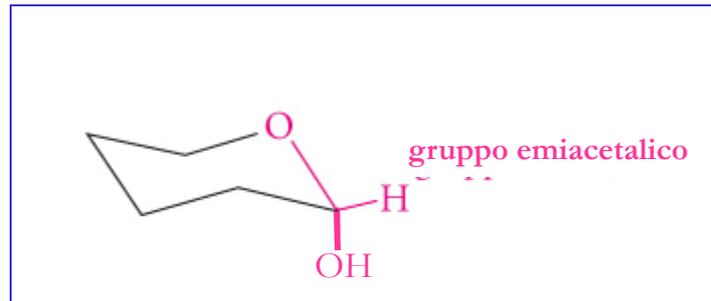
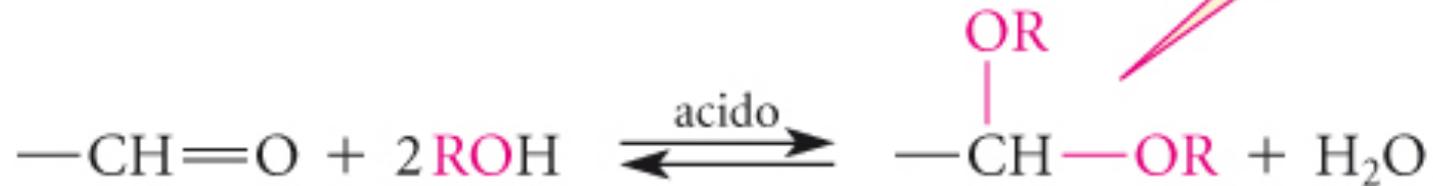


Alchilazione



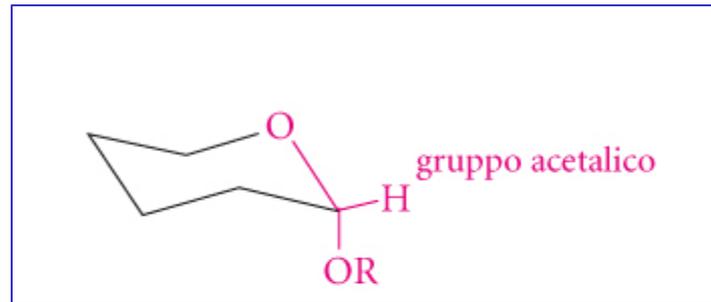
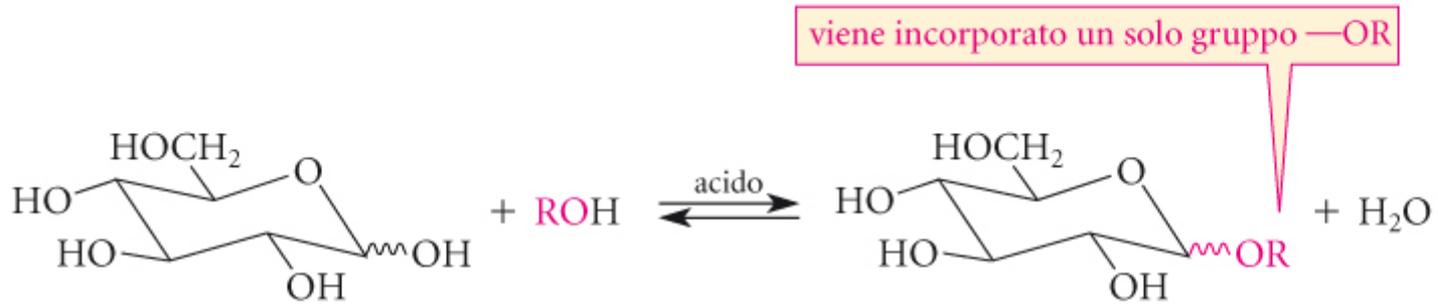
Formazione di acetali (glicosidi)

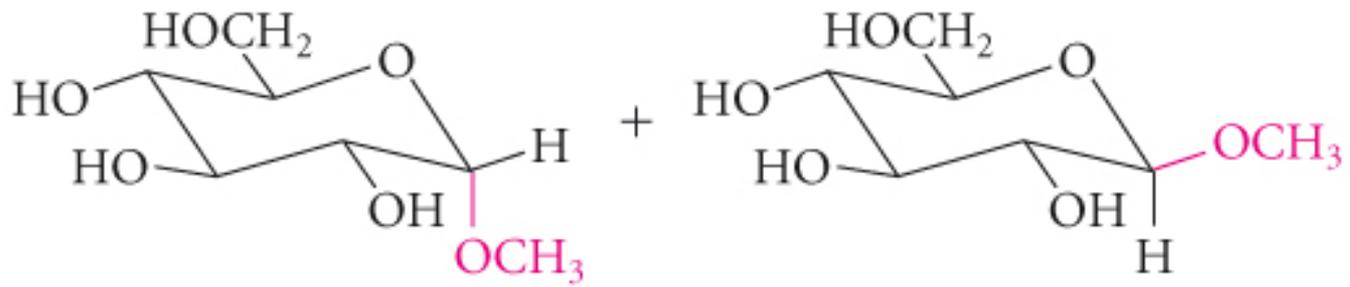
vengono incorporati due gruppi —OR



Formazione di acetali (glicosidi)

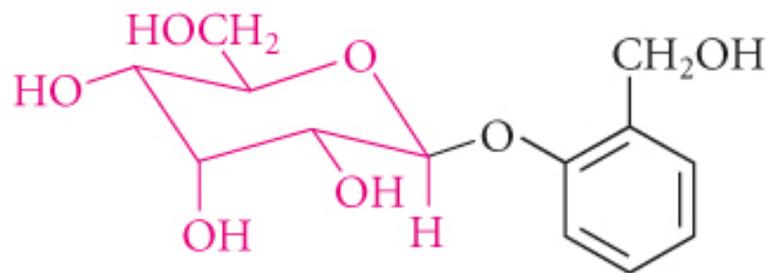
- Gli acetali degli zuccheri sono chiamati glicosidi





metil α -D-glucopiranoside

metil β -D-glucopiranoside



salicina

(dall'estratto di corteccia di salice)

Disaccaridi:

Saccarosio

Lattosio

Maltosio

Tabella 23.2 Dolcezza relativa di alcuni carboidrati e agenti dolcificanti artificiali*

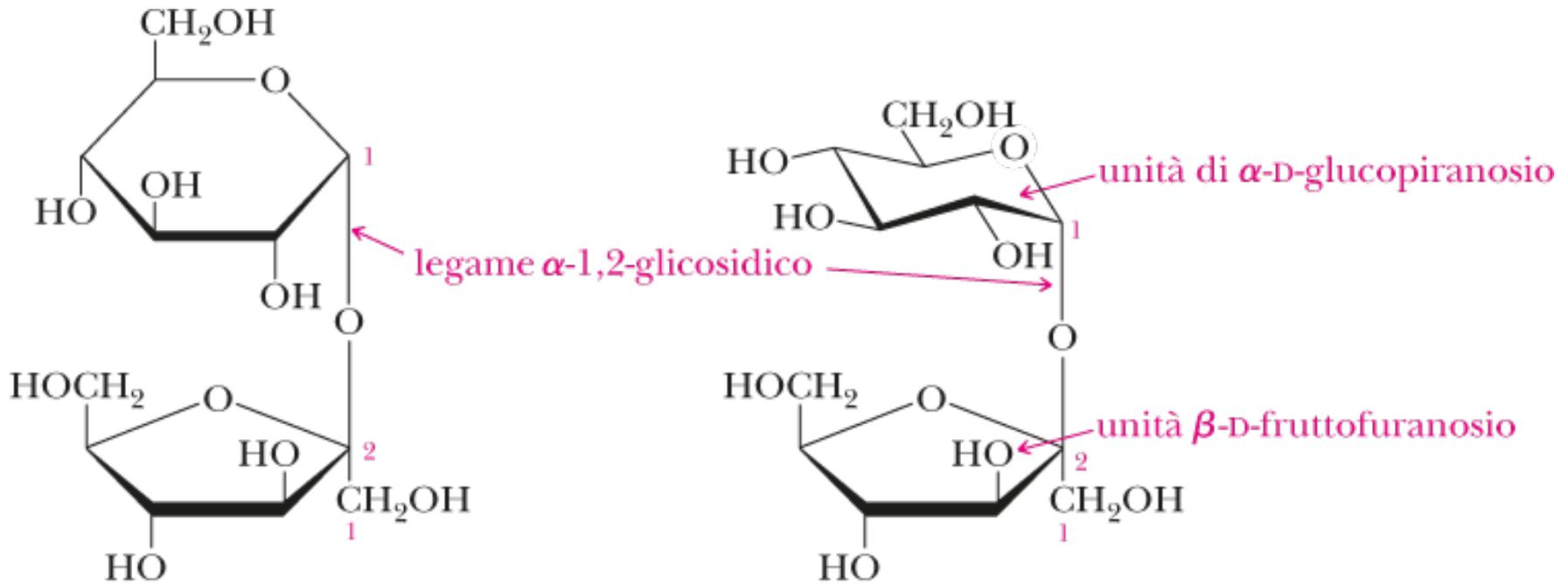
Carboidrato	Dolcezza rispetto al saccarosio	Dolcificante artificiale	Dolcezza rispetto al saccarosio
Fruttosio	1.74	Saccarina	450
Zucchero invertito	1.25	Acesulfame-K	200
Saccarosio (zucchero da tavola)	1.00	Aspartame	160
Miele	0.97		
Glucosio	0.74		
Maltosio	0.33		
Galattosio	0.32		
Lattosio (zucchero del latte)	0.16		

*Non abbiamo nessun metodo strumentale per misurare la dolcezza. Tale prova viene fatta da un gruppo di persone che assaggiano soluzioni di varia dolcezza e le classificano in base al gusto.

Disaccaridi:

Saccarosio

È costituito da un'unità di D-galattopiranosio legata al carbonio 4 del D-glucopiranosio con un legame β -1,4-glicosidico. Il lattosio è uno zucchero riducente.

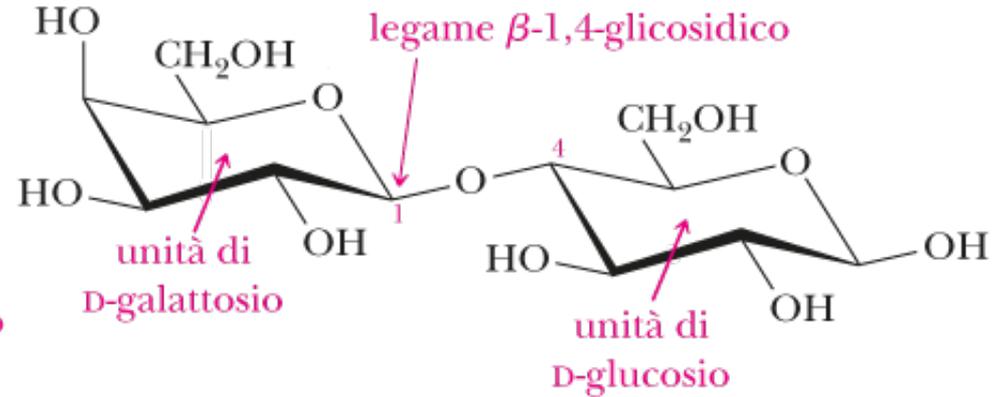
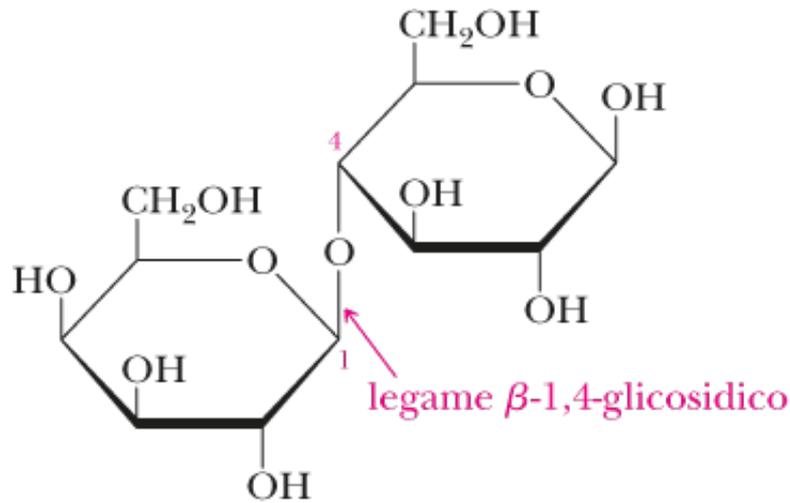


Saccarosio

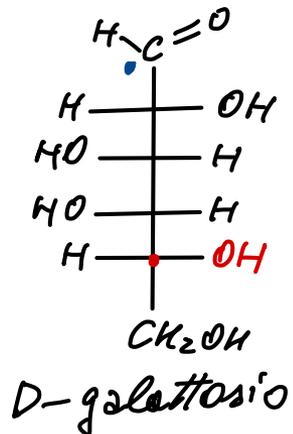
Disaccaridi:

Lattosio

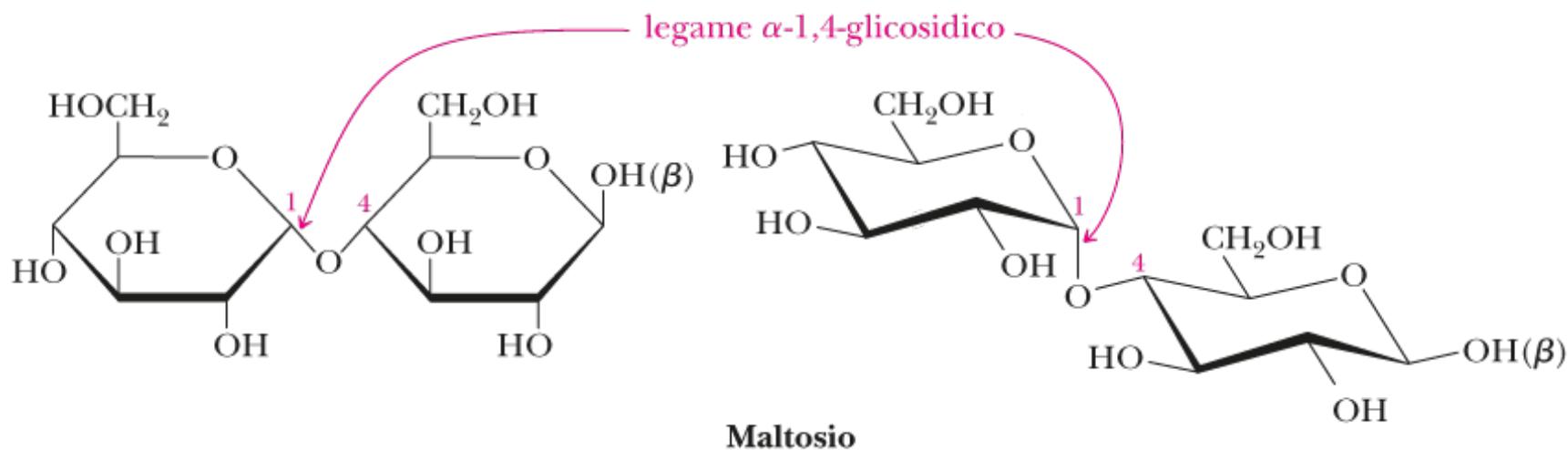
È costituito da un'unità di D-galattopiranosio legata al carbonio 4 del D-glucopiranosio con un legame β -1,4-glicosidico. Il lattosio è uno zucchero riducente.



Lattosio

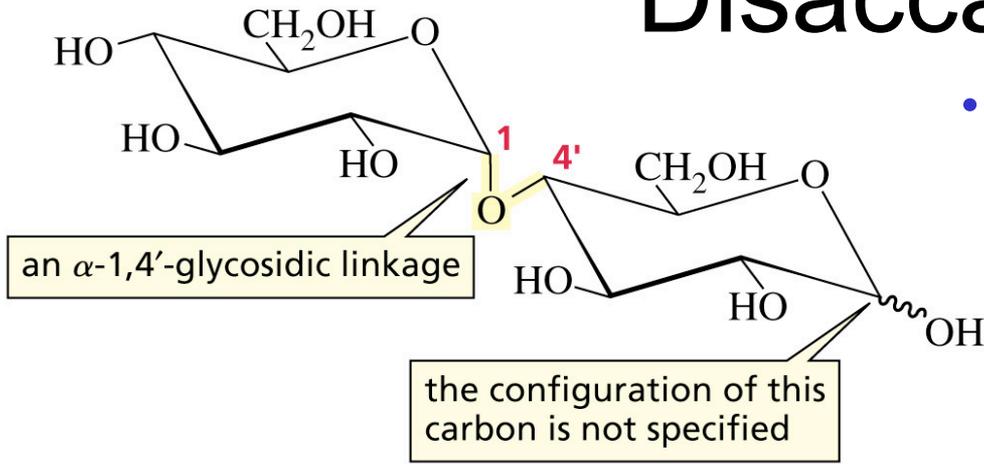


Disaccaridi:
Maltosio



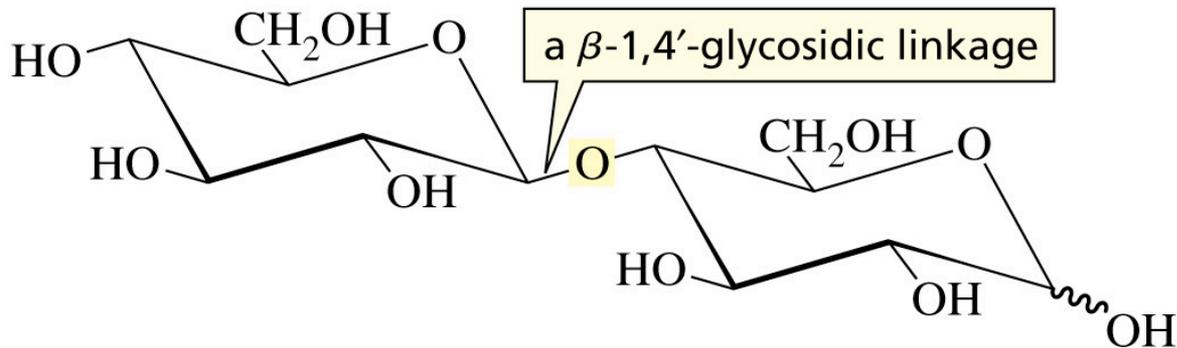
Il maltosio è costituito da due molecole di D-glucopiranosio unite da un legame α -1,4-glicosidico tra il carbonio 1 (il carbonio anomero) di un'unità e il carbonio 4 dell'altra unità.

Disaccaridi



- Nell' α -maltosio, il gruppo OH legato al carbonio anomero è assiale

- Nel **maltosio** due unità di D-glucosio sono legate da un ponte α -1,4'-glicosidico

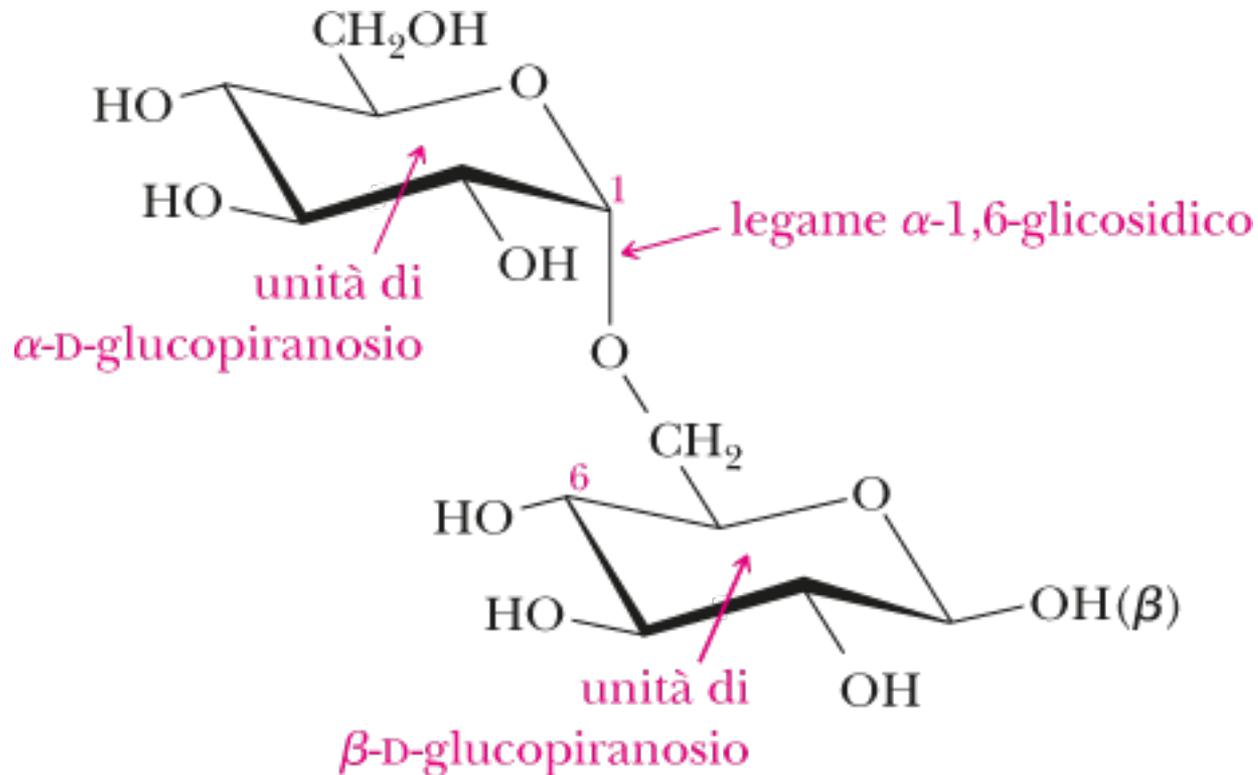


- Nel **cellobiosio** due unità di D-glucosio sono legate da un ponte β -1,4'-glicosidico

Esercizio: struttura dei disaccaridi

Disegnare una conformazione a sedia dell'anomero β di un disaccaride in cui due unità di D-glucopiranosio sono unite da un legame α -1,6-glicosidico

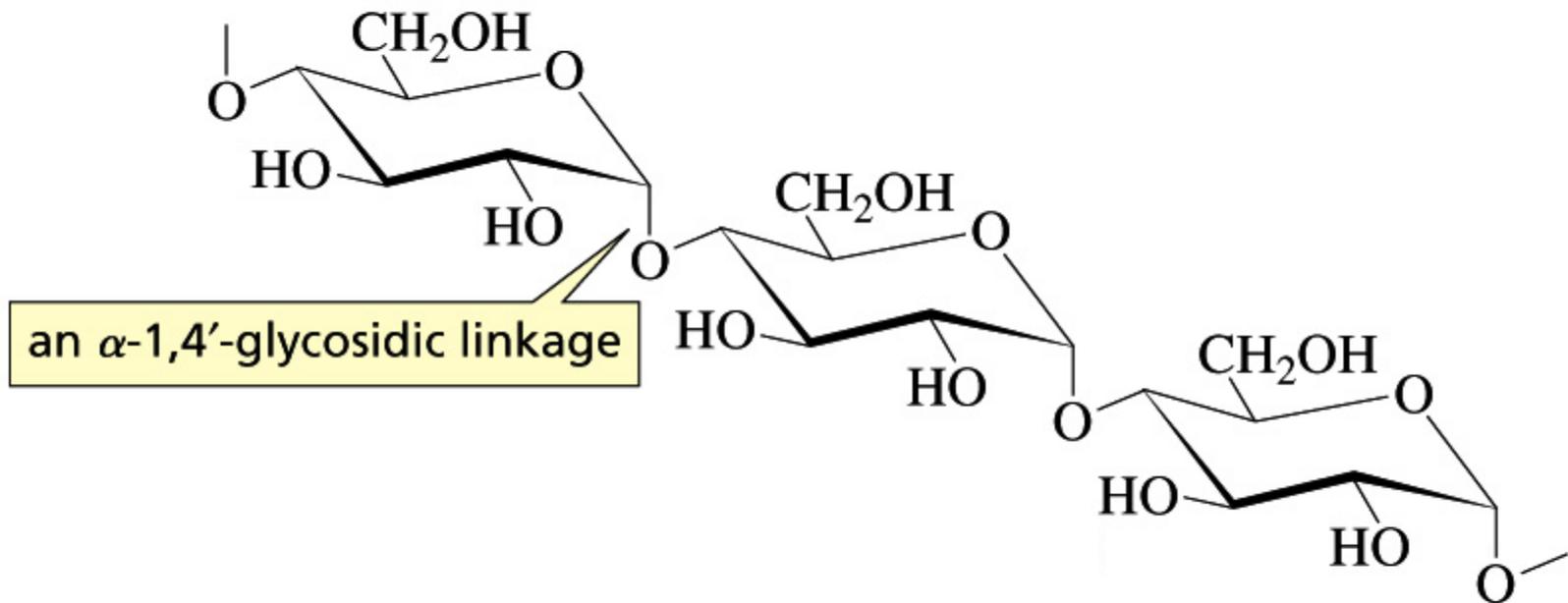
Disegnare una conformazione a sedia dell'anomero β di un disaccaride in cui due unità di D-glucopiranosio sono unite da un legame α -1,6-glicosidico



Disegnare una conformazione a sedia dell' α -D-glucopiranosio. Quindi unire il carbonio anomero di questo monosaccaride al carbonio 6 di una seconda unità di D-glucopiranosio con un legame α -glicosidico. La molecola risultante è α o β a seconda dell'orientazione del gruppo —OH all'estremità riducente del disaccaride. Il disaccaride qui mostrato è β .

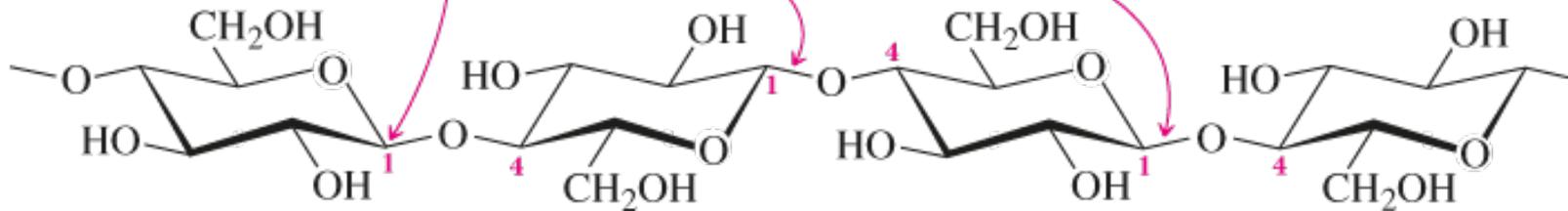
Polisaccaridi

Amilosio (un componente dell'amido)



Cellulosa

legami β -1,4-glicosidici



La cellulosa è un polisaccaride lineare contenente fino a 2200 unità di D-glucosio unite da legami β -1,4-glicosidici.

Il glicogeno è il carboidrato di riserva energetica degli animali. Come l'amilopectina, il glicogeno è un polisaccaride ramificato costituito da circa 106 unità di glucosio legate da legami α -1,4- e α -1,6-glicosidici.

