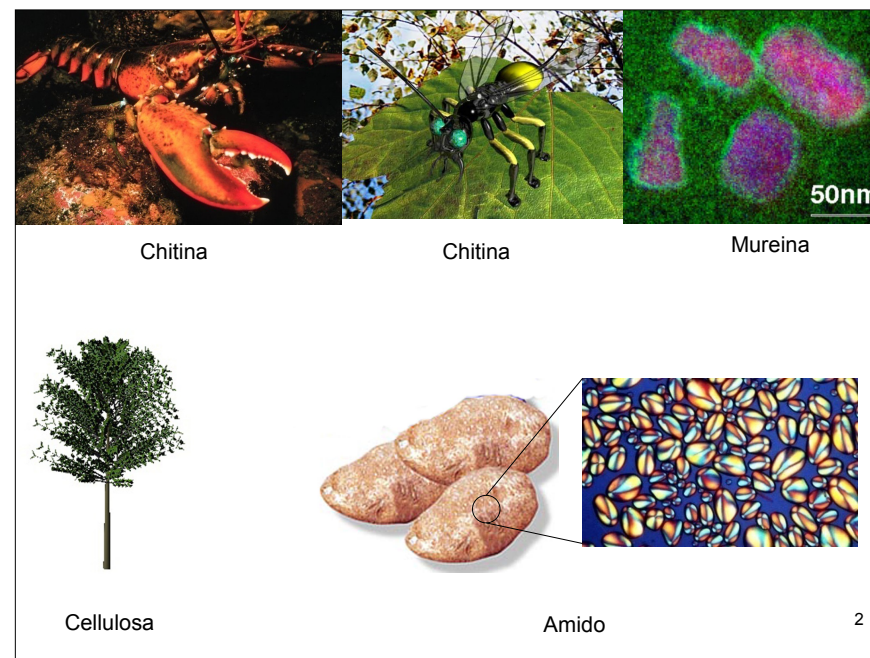


CARBOIDRATI

I carboidrati sono i composti organici più diffusi sulla terra; costituiscono più del 50% della massa secca di tutta la biomassa terrestre. Hanno un ruolo centrale nel metabolismo sia delle piante sia degli animali. Essi sono presenti nei cibi sia naturalmente che come ingredienti aggiunti e costituiscono la principale fonte energetica fornendo il 70-80% delle calorie in una dieta umana equilibrata.

1



2

CARBOIDRATI

Il termine "carboidrati" va indietro nel tempo, quando si riteneva che tutti i composti di questa classe fossero idrati del carbonio sulla base della loro formula empirica del tipo $C_x(H_2O)_y$, tuttavia la composizione della maggior parte dei carboidrati naturali prodotti dagli organismi viventi non risponde a questa semplice formula empirica. Oggi sono classificati come carboidrati tutti i composti che hanno questa stessa reattività.

3

CARBOIDRATI

I carboidrati sono comunemente suddivisi in:

➤ **Monosaccaridi**

carboidrati che non possono essere suddivisi in carboidrati di peso molecolare inferiore per idrolisi.

➤ **Oligosaccaridi**

carboidrati costituiti generalmente da meno di 10 unità monosaccaridiche

➤ **Polisaccaridi**

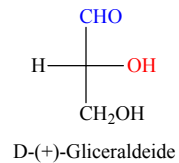
carboidrati costituiti da più di 10 unità monosaccaridiche

4

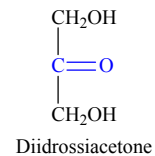
MONOSACCARIDI

I monosaccaridi sono:

- poliidrossi-aldeidi (**aldosi**) considerati formalmente derivanti dalla gliceraldeide.



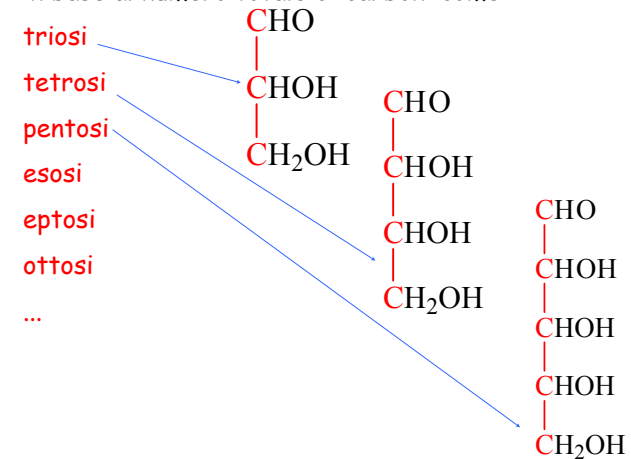
- poliidrissi-chetoni (**chetosi**) considerati formalmente derivanti dal diidrossiacetone



5

ALDOSI

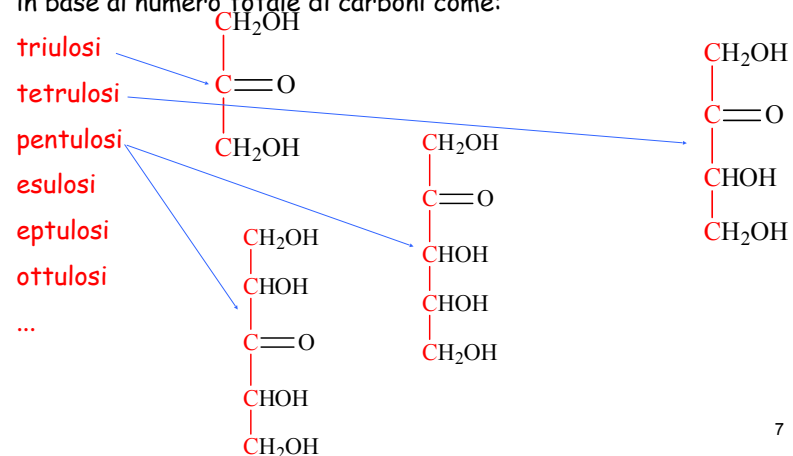
I composti della serie degli aldosi possono essere classificati in base al numero totale di carboni come:



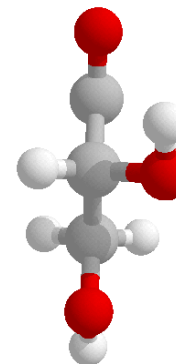
6

CHETOSI

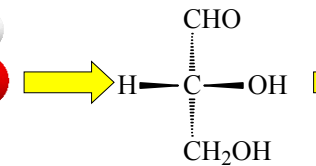
I composti della serie dei chetosi possono essere classificati in base al numero totale di carboni come:



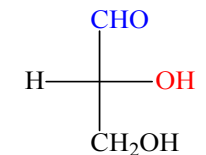
7



R-(+)-Gliceraldeide



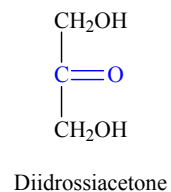
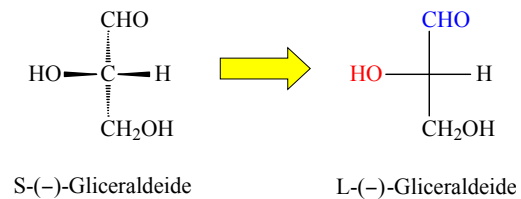
R-(+)-Gliceraldeide



D-(+)-Gliceraldeide

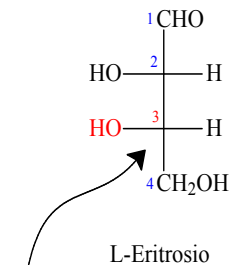
8

CHIRALITA'

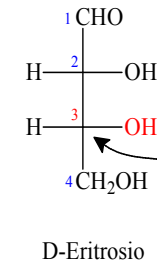


9

Nomenclatura D-L negli zuccheri



Il centro stereogenico a numero più alto ha la configurazione analoga a quella del **L-gliceraldeide**

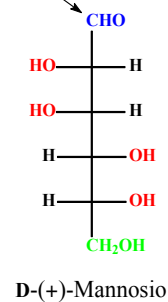
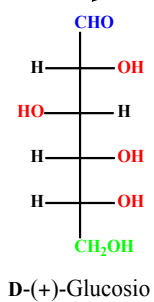


Il centro stereogenico a numero più alto ha la configurazione analoga a quella del **D-gliceraldeide**

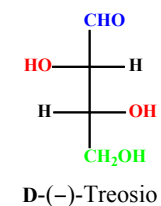
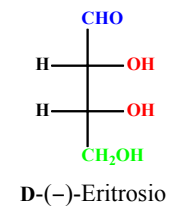
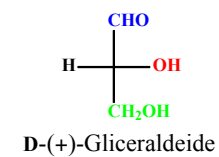
10

Nomenclatura negli zuccheri

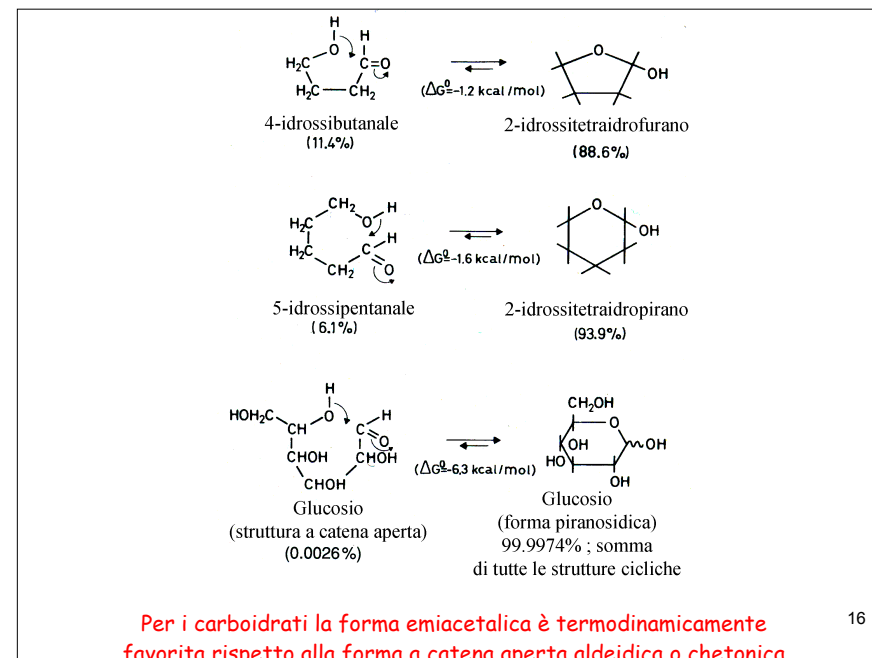
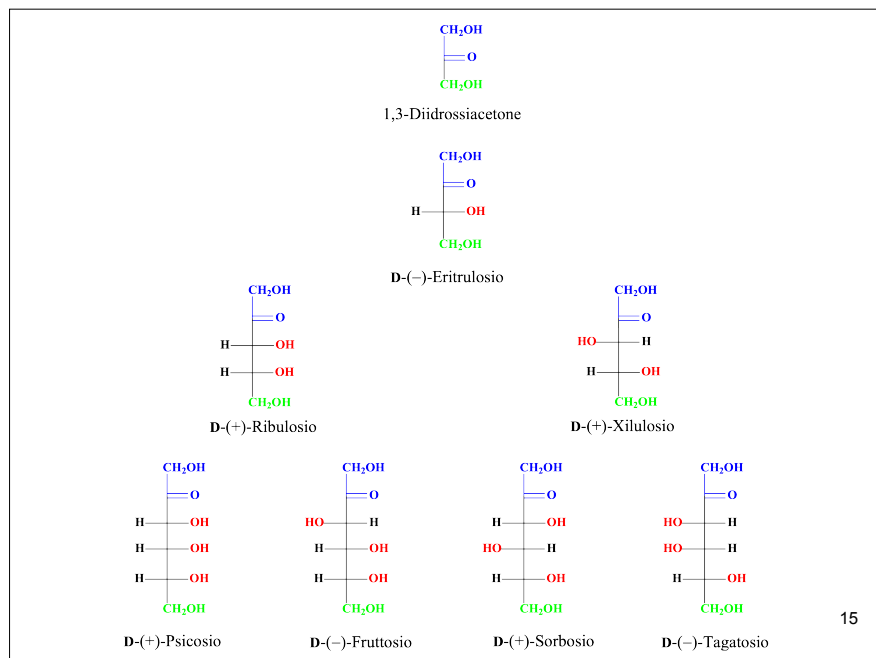
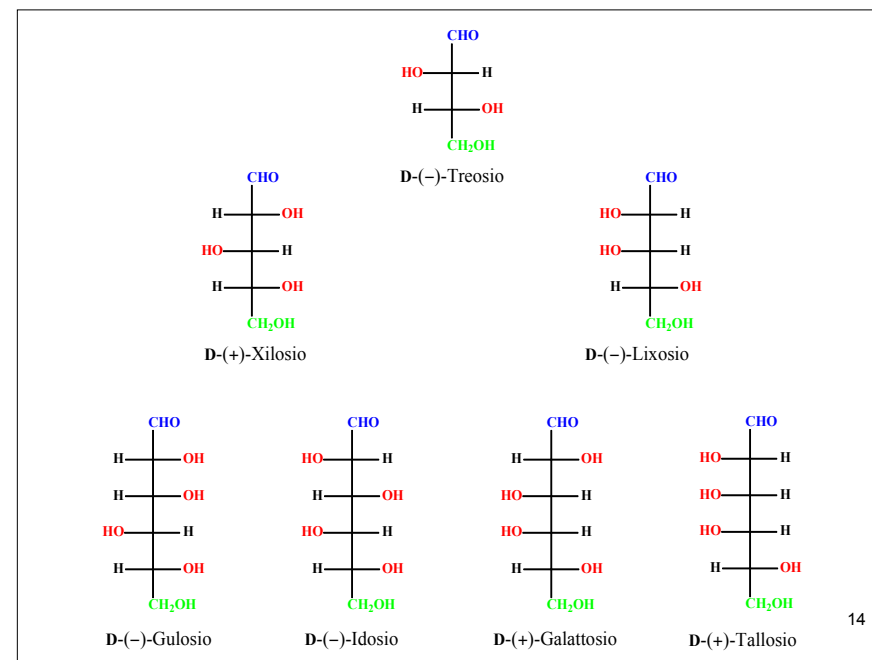
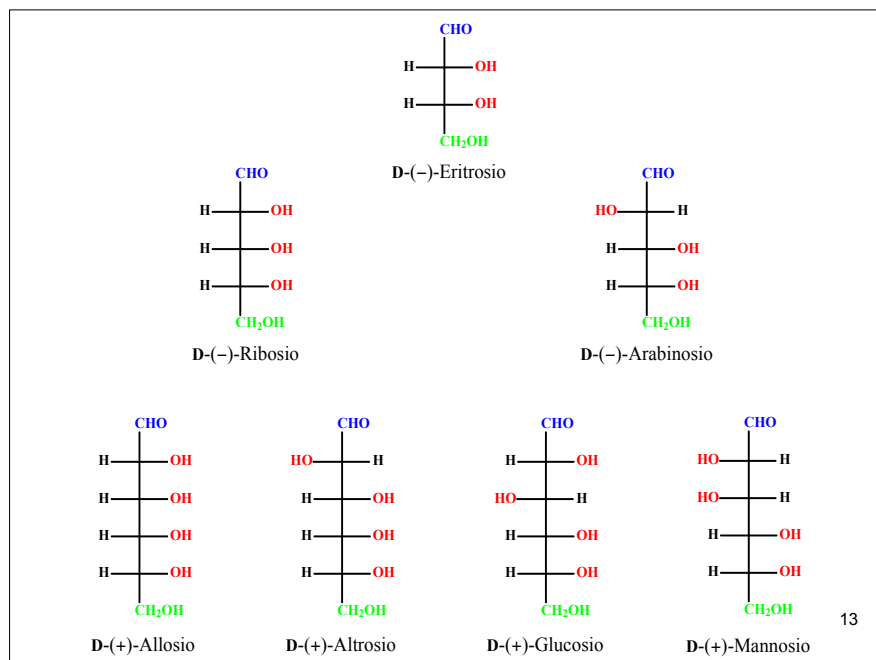
carbonio **anomerico**



2 epimero del D-(+)-glucosio 11



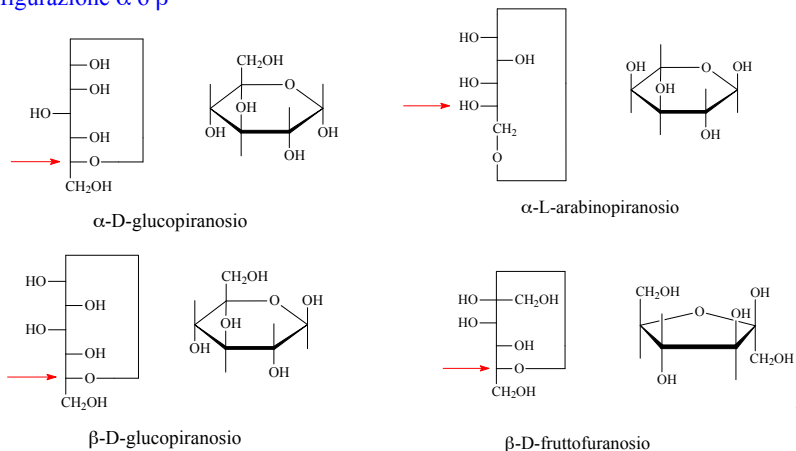
12



Anomero α o anomero β ?

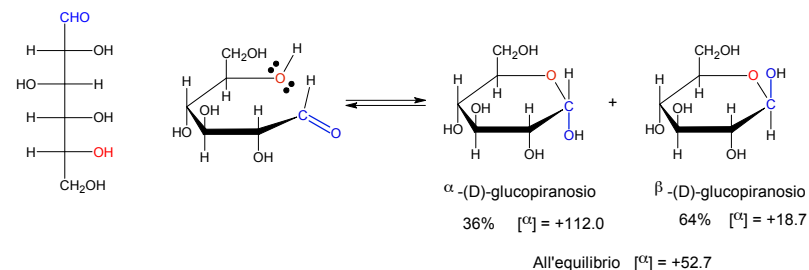
Nell'anomero α , l'atomo di ossigeno esociclico sul carbonio anomero è formalmente *cis*, nella proiezione di Fischer, rispetto all'ossigeno legato all'atomo di riferimento per il centro anomero (il carbonio chirale a più alto numero); Nell'anomero β tale ossigeno è formalmente *trans*.

→ indica l'atomo di riferimento per l'assegnazione della configurazione α o β



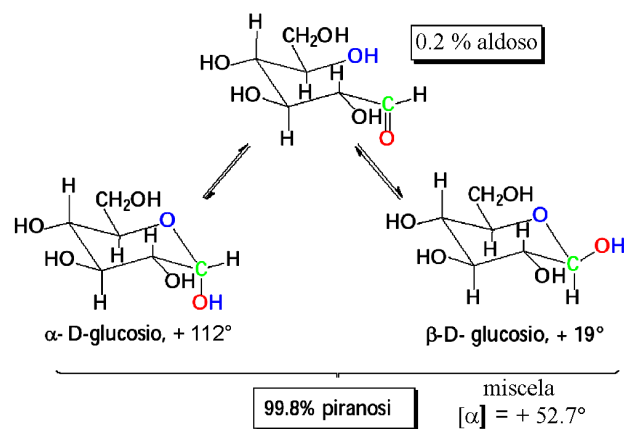
17

Equilibrio di chiusura del glucosio (proiezioni di Haworth)



18

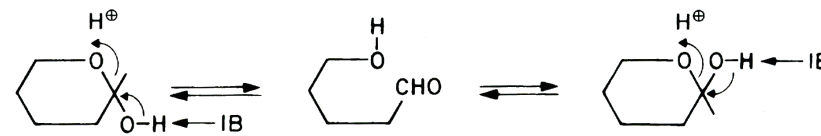
IL FENOMENO DELLA MUTAROTAZIONE



Basandosi sulla rotazione specifica della miscela, ed assumendo che la forma aperta non contribuisce alla rotazione, si ricavano le concentrazioni dei due anomeri 64% β e 36% α .

19

Catalisi acido-base della mutarotazione

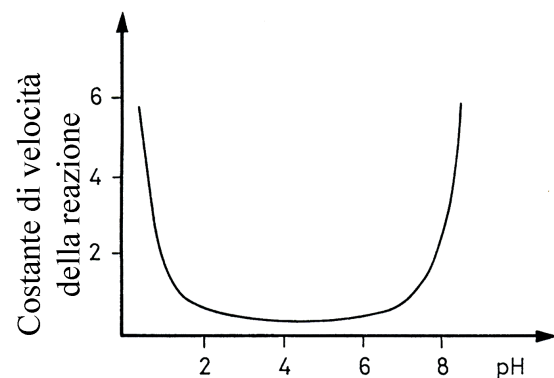


La trasformazione tra le due forme animeriche avviene attraverso la forma aperta.

L'apertura acido-catalizzata o base-catalizzata del ciclo è lo stadio determinante per la velocità di mutarotazione

20

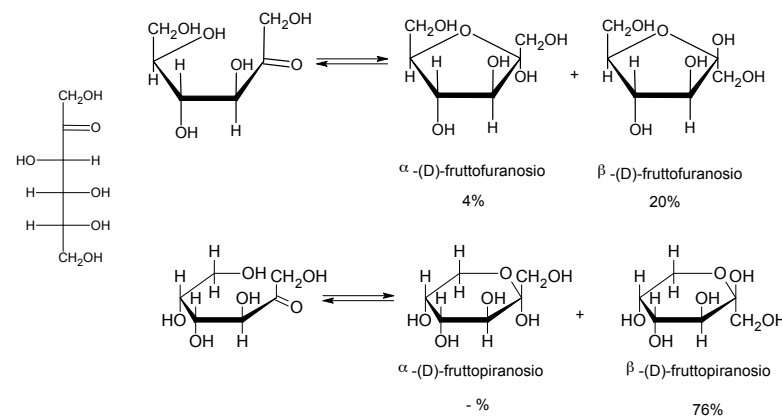
Influenza del pH sulla velocità di mutarotazione



velocità della mutarotazione
del lattosio in funzione del pH

21

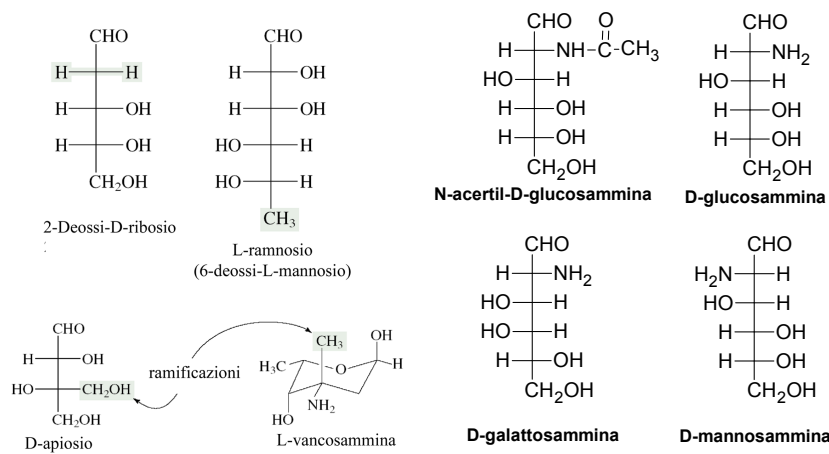
Forme in equilibrio in soluzione acquosa per il fruttosio



22



Altri zuccheri



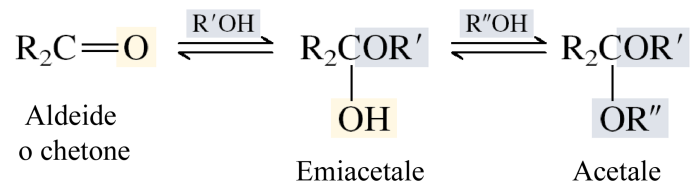
23

REAZIONI DEI MONOSACCARIDI

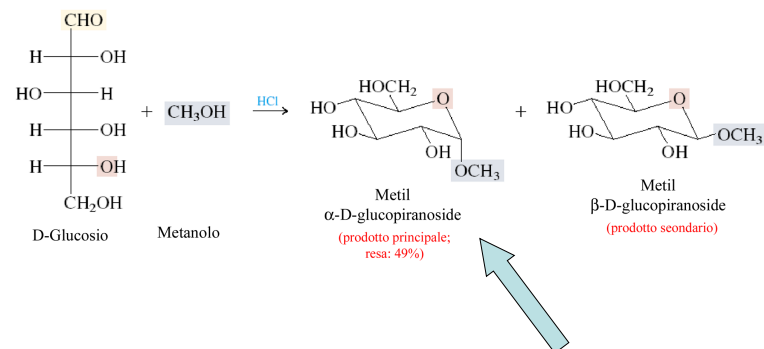
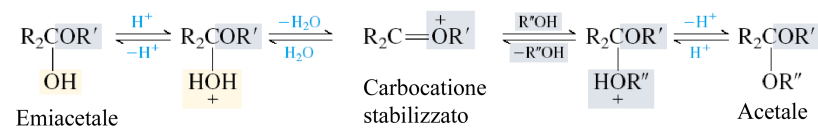
- Formazione degli acetali
- Formazione dei metil esteri

24

Formazione degli acetali

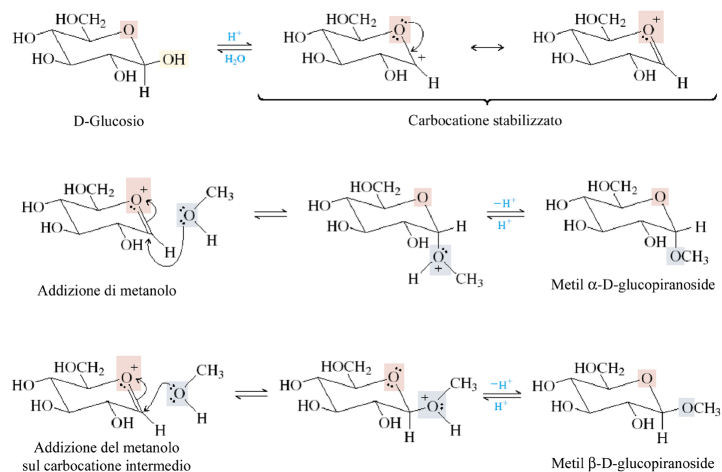


25



26

Formazione di acetali Meccanismo di reazione



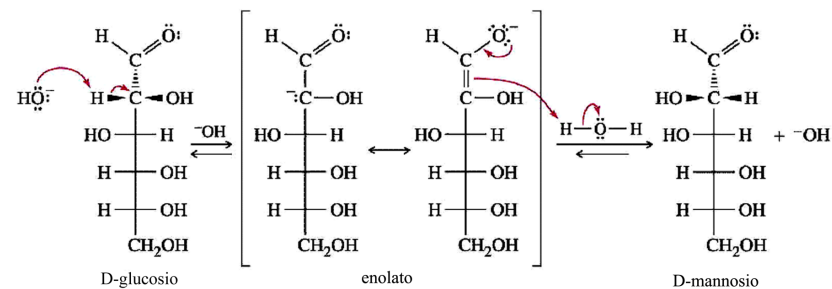
27

Epimerizzazione

In soluzione basica, l'H sul C2 può essere rimosso per formare uno ione enolato. La riprotonazione può cambiare la stereochimica del carbonio C2.

Astrazione di un protone il α

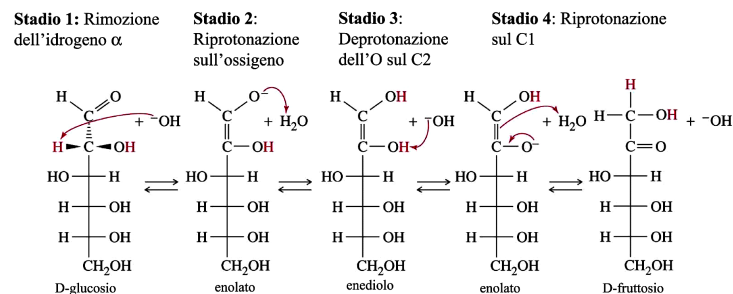
Riprotonazione



28

Riarrangiamento attraverso la formazione di Enediolo

In soluzione basica, la posizione del C=O può shiftare. Per preservare la struttura dello zucchero occorre operare in soluzione acida o neutra.



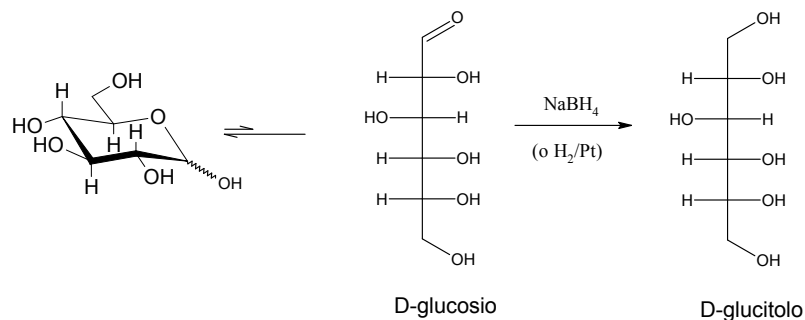
29

Riduzione di zuccheri semplici

- Il gruppo carbonilico (C=O) di aldosi o chetosi può essere ridotto a gruppo alcolico (CHOH) con NaBH_4 o H_2/Ni .
- Il nome si costruisce aggiungendo la desinenza -itolo alla radice del nome dello zucchero.
- La riduzione del D-glucosio produce il D-glucitolo, comunemente chiamato D-sorbitolo.
- La riduzione del D-fruttosio produce una miscela di D-glucitolo e D-mannitolo.

30

Formazione di alditoli

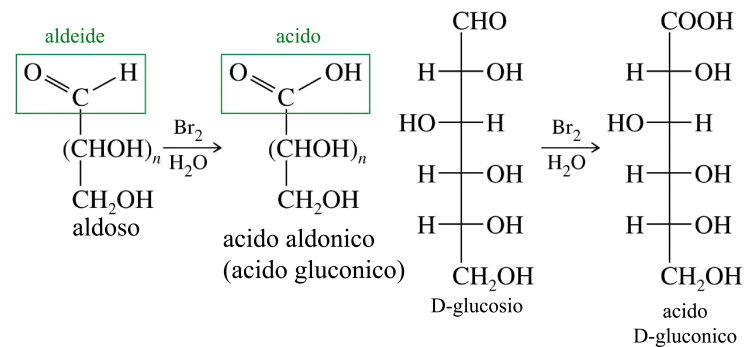


31

Ossidazione con Bromo

L'acqua di bromo ossida le aldeidi, ma non i chetoni o gli alcoli, ad acidi carbossilici.

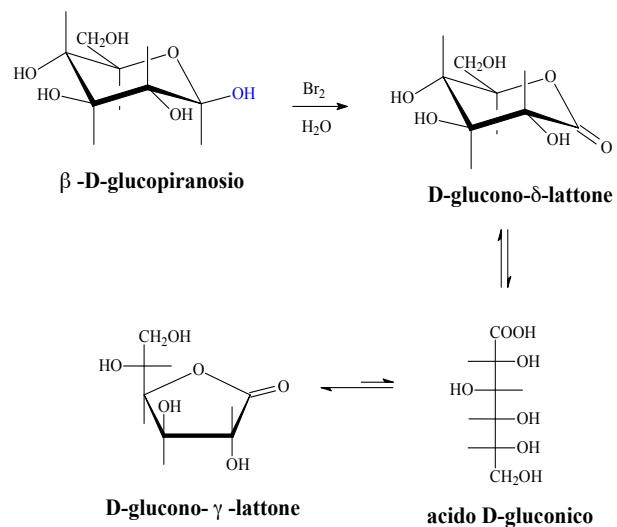
Esempio



In realtà la reazione ha un decorso più complesso di quello che mostra la semplice equazione:

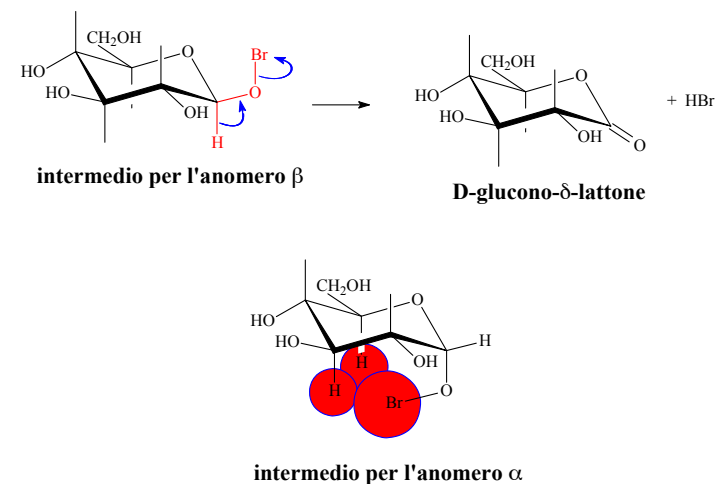
32

Ossidazione con acqua di bromo



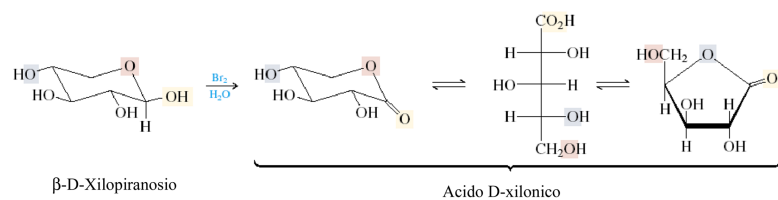
33

Ossidazione con bromo



34

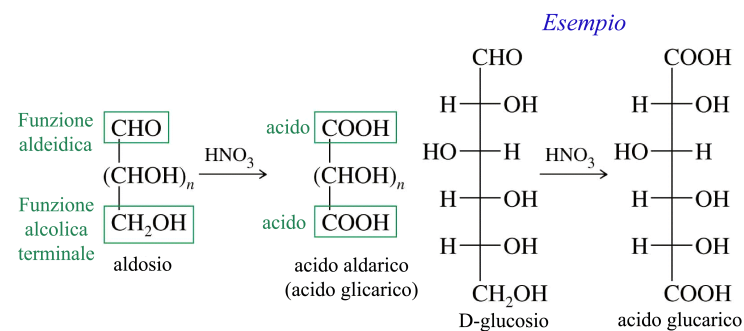
Ossidazione con acqua di bromo



35

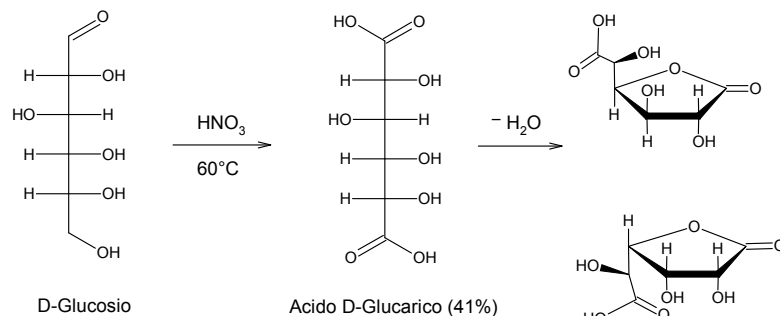
Ossidazione con acido nitrico

L'acido nitrico ossida sia la funzione aldeidica che quella alcolica terminale; il prodotto formato è un acido aldarico.



36

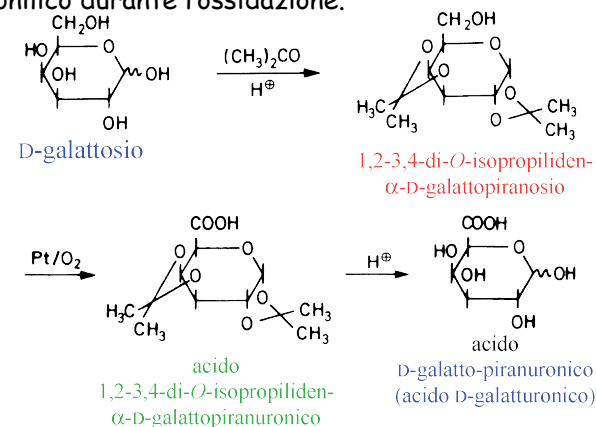
Ossidazione con acido nitrico



37

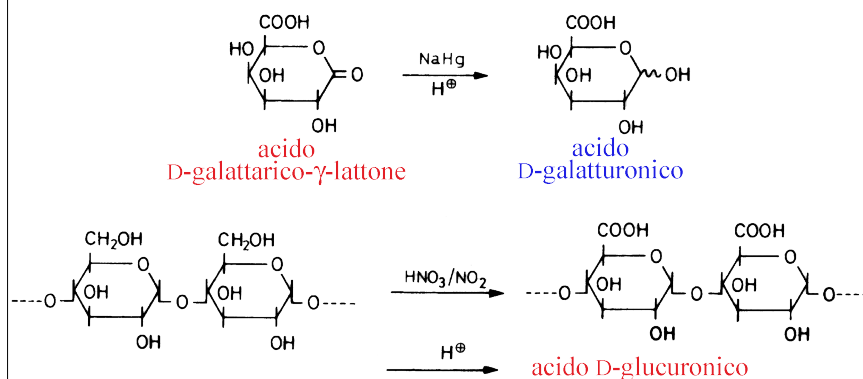
Acidi uronici

L'ossidazione del gruppo terminale CH_2OH conservando la funzione carbonilica al C-1 (acido uronico acido aldeidocarbossilico) è possibile solo proteggendo il gruppo carbonilico durante l'ossidazione.



38

Acidi uronici

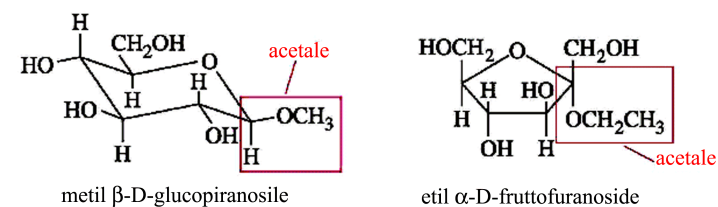


39

Zuccheri non riducenti

> I glicosidi sono acetali, i quali sono stabili in soluzione basica, quindi non reagiscono con il reagente di Tollens (Felling o Benedict).

Esempio di zucchero non riducente



40

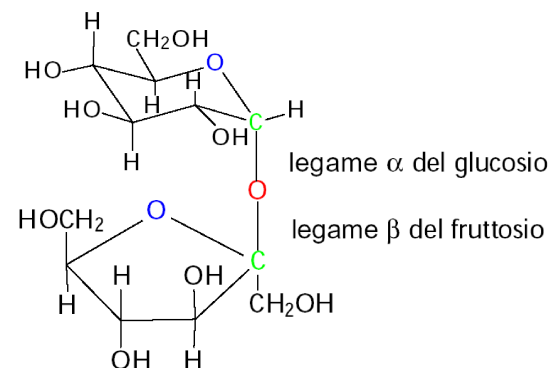
Disaccaridi

> I tipi di legame glicosidici di connessione che si riscontrano in natura sono:

- > Legame 1-4' : il carbonio anomerico del primo zucchero è legato all'ossigeno del C4 del secondo zucchero.
- > Legame 1-6' : il carbonio anomerico del primo zucchero è legato all'ossigeno del C6 del secondo zucchero.
- > Legame 1-1' : I carboni anomerici dei due zuccheri sono legati attraverso un ossigeno.

41

Saccarosio

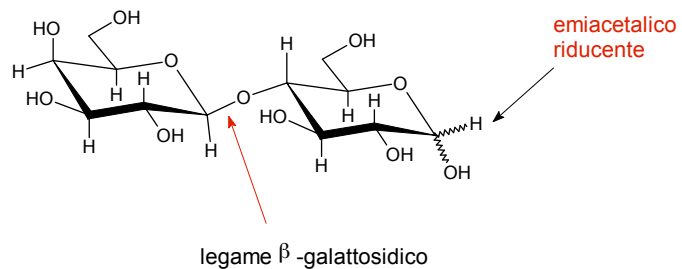


α -D-glucopiranosil- β -D-fruttofuranoside

42

Lattosio

galattosio + glucosio legati 1-4'.

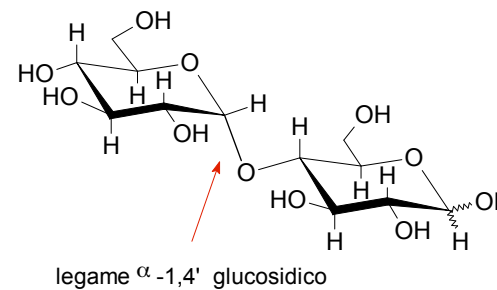


4-O- β -D-galattopiranosil-D-glucopiranosio

43

Maltosio

Due unità di glucosio unite con un legame 1,4'

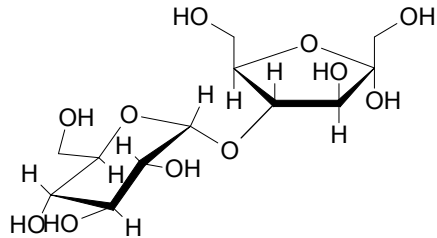


4-O- α -D-glucopiranosil-D-glucopiranosio

44

Maltulosio

Un'unità di glucosio unita con una di fruttosio legame 1,4'



4-O- α -D-glucopiranosil-D-fruttofuranosio

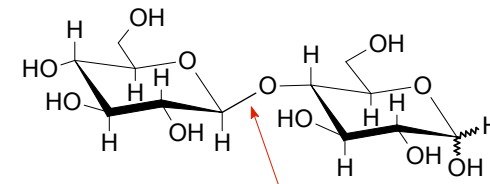
45

Cellobiosio

Due unità di glucosio legate 1-4'.

Disaccaride della cellulosa.

Zucchero riducente.



legame β -1,4' glucosidico

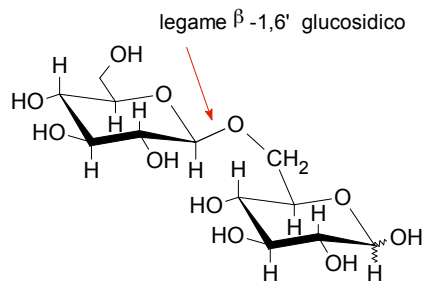
4-O- β -D-glucopiranosil-D-glucopiranosio

46

Gentiobiosio

Due unità di glucosio legate 1-6'.

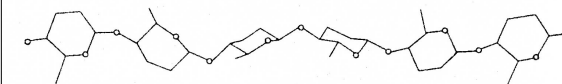
Raro come disaccaride, ma comunemente trovato come ramificazione nei polisaccaridi



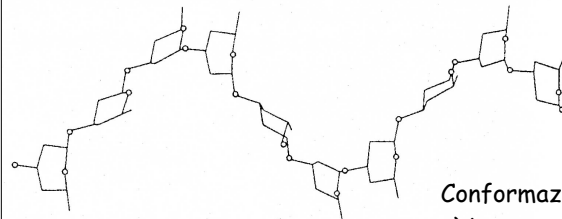
6-O- β -D-glucopiranosil-D-glucopiranosio

47

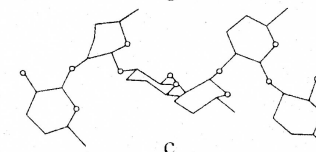
Polisaccaridi



a



b



c

Conformazione di alcuni β -D-glucani

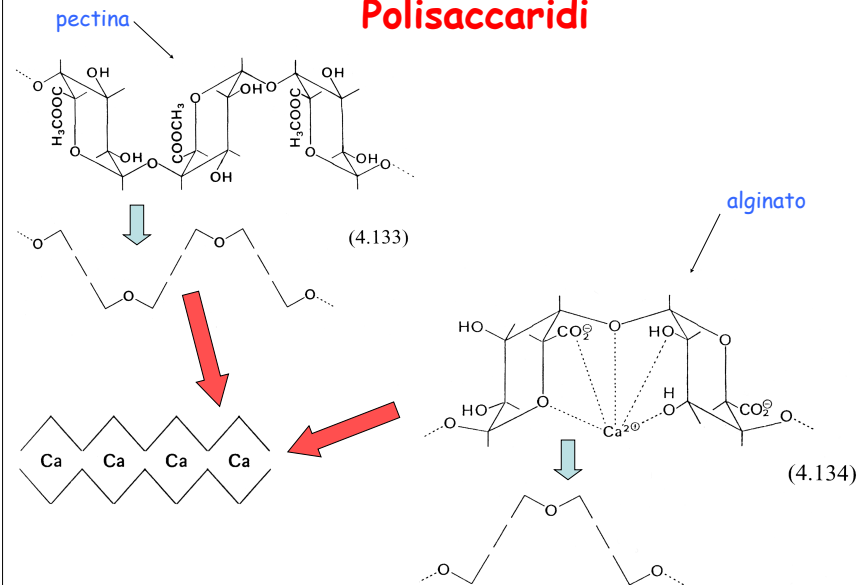
a) Legame 1 $\rightarrow$ 4

b) Legame 1 $\rightarrow$ 3

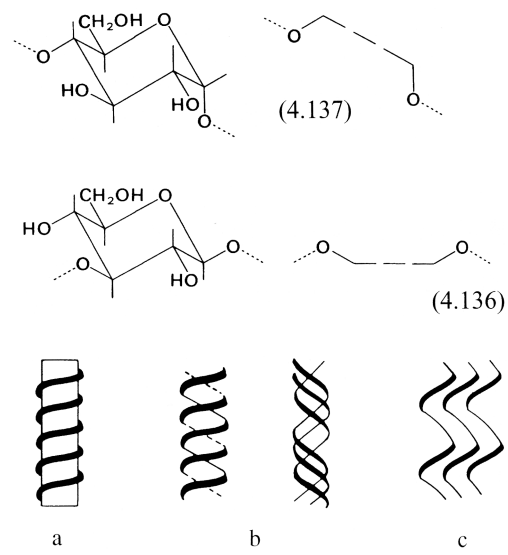
c) Legame 1 $\rightarrow$ 2

48

Polisaccaridi



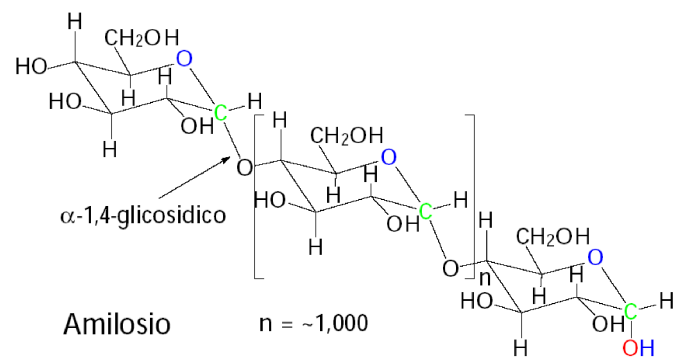
Polisaccaridi



Amilosio

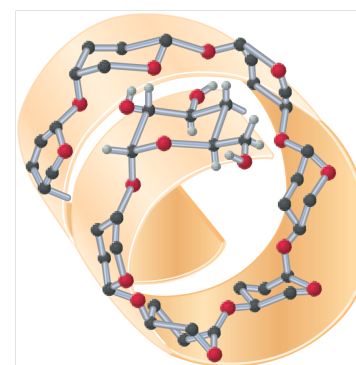
- Frazione solubile dell'amido, polimero del D-glucosio.
- Forma un complesso con lo iodio di colorazione blu intensa.

Amido: Polisaccaride con legami α -glicosidici.



51

Amilosio

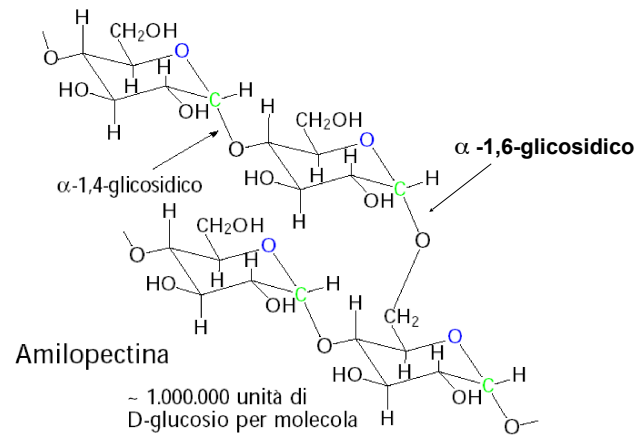


Il legame α -1,4'-glicosidico nell'amilosio è responsabile della sua forma ad elica levogira.

Molti dei suoi gruppi OH formano legami idrogeno con l'acqua.

Amilopectina

- Frazione insolubile dell'amido

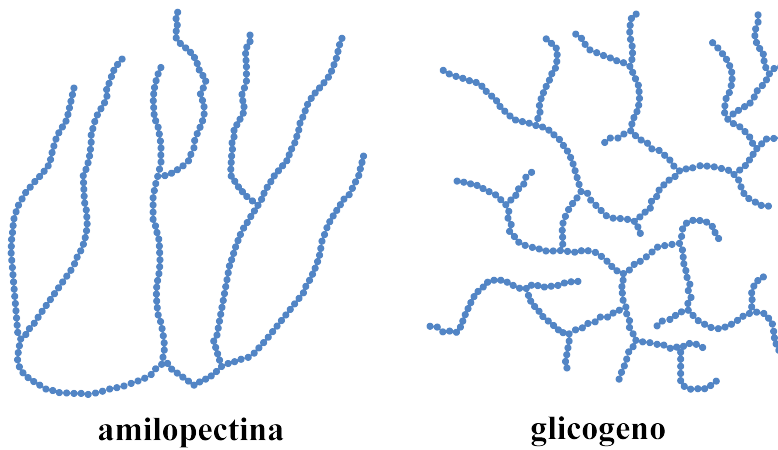


53

Glicogeno

- > Polimero del glucosio simile all'amilopectina, ma con un più alto livello di ramificazioni.
- > Riserva energetica nei muscoli e nel fegato.
- > L'alta ramificazione consente di immettere velocemente nel sangue il glucosio.

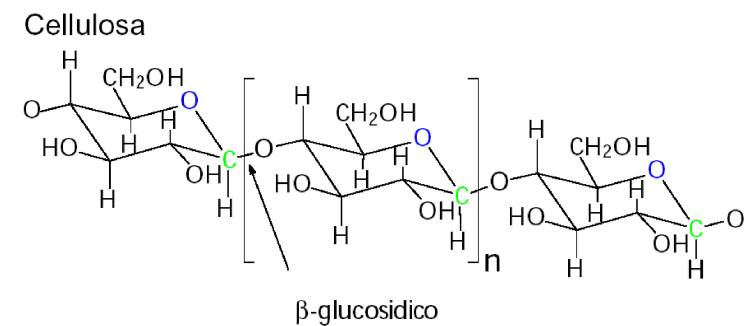
54



55

Cellulosa

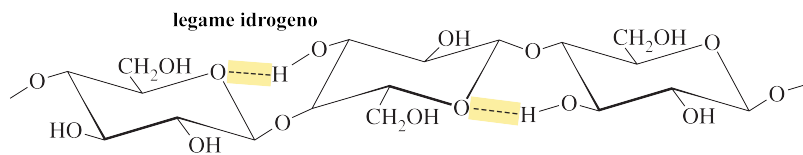
Polimero del D-glucosio, trovato nelle piante.
I mammiferi non possiedono l'enzima β -glicosidasi.



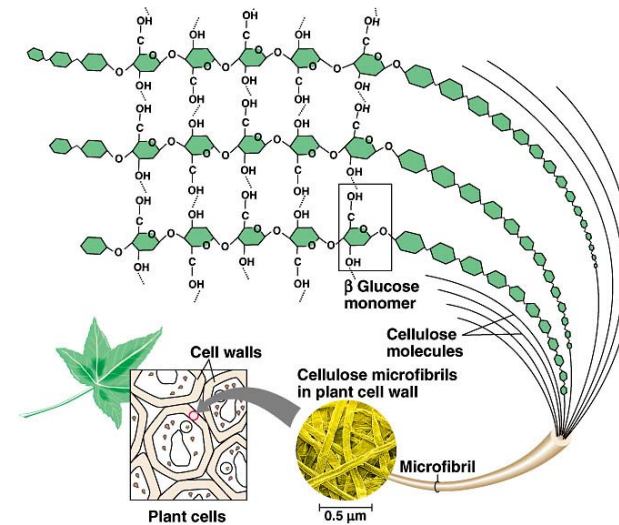
56

Cellulosa

I legami β -1,4'-glicosidici nella cellulosa formano legami idrogeno intramolecolari che conferiscono al polimero un andamento lineare.



57



Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

58