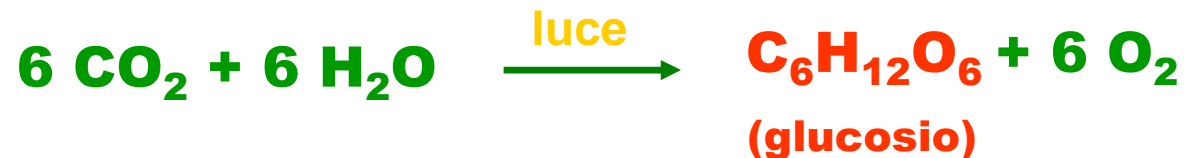


CARBOIDRATI

I carboidrati (anche detti genericamente zuccheri) sono sintetizzati dalle piante verdi attraverso la fotosintesi clorofilliana, un processo nel quale la luce fornisce l'energia per convertire anidride carbonica (CO₂) e acqua (H₂O) in glucosio (C₆H₁₂O₆) e ossigeno (O₂).

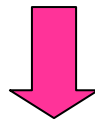


Sono tutti solidi cristallini incolori, molto solubili in acqua e insolubili in solventi apolari.

Classificazione dei carboidrati

I carboidrati vengono distinti in semplici e complessi. Gli zuccheri semplici (anche detti *monosaccaridi*) sono costituiti da una sola unità zuccherina, mentre quelli complessi possono essere costituiti da due (*disaccaridi*) o più (*polisaccaridi*) unità zuccherine. Il comune zucchero da tavola, per esempio, è un disaccaride (saccarosio). Il glucosio (monosaccaride) si ritrova nel succo di molti frutti (uva, ciliegie, ecc.).

SEMPLICI



monosaccaridi
(glucosio, fruttosio, ecc.)

COMPLESSI

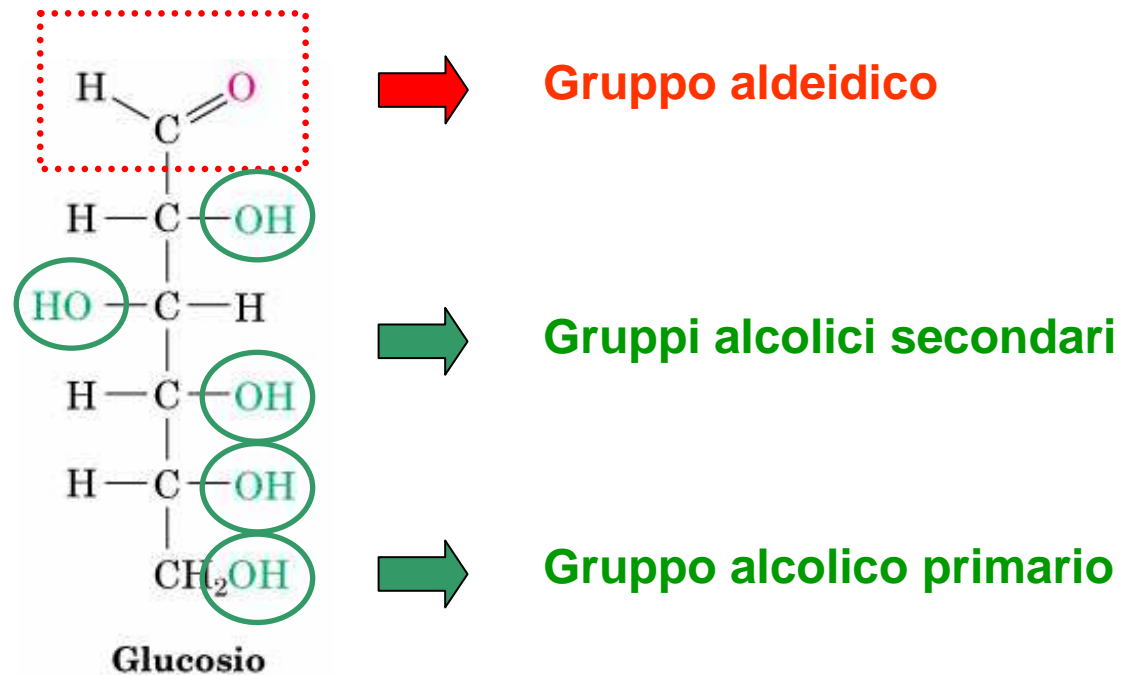


oligosaccaridi
(3-10 unità monosaccaridiche)

polisaccaridi
(> 10 unità monosaccaridiche)

Carboidrati: poliidrossi-aldeidi e chetoni

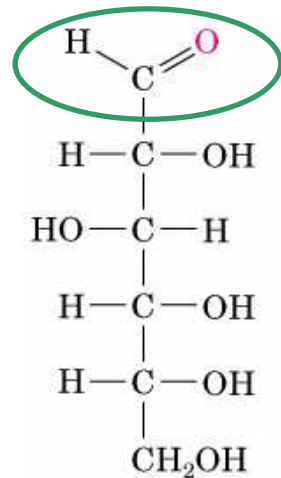
I carboidrati sono una classe di composti organici costituiti da aldeidi e chetoni poliossidrilati, cioè contenenti più gruppi ossidrilici (-OH). Sono, in altre parole, delle poliidrossialdeidi e dei poliidrossichetoni.



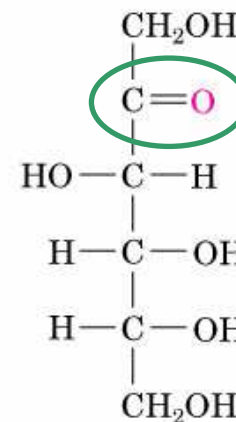
Monosaccaridi

I monosaccaridi vengono distinti in aldosi e chetosi, dove i prefissi aldo- e cheto- identificano il particolare gruppo carbonilico (aldeidico o chetonico), mentre la desinenza **-oso** (oppure -osio) sta a indicare l'appartenenza alla famiglia degli zuccheri. A seconda del numero di atomi di carbonio, si distinguono in treosi (3 atomi), tetrosi (4 atomi), pentosi (5 atomi), esosi (6 atomi), e eptosi (7 atomi).

aldoesoso



Glucosio

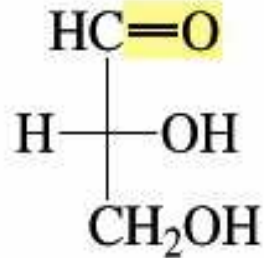


chetoesoso

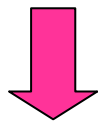
Fruttosio

Capostipiti dei monosaccaridi

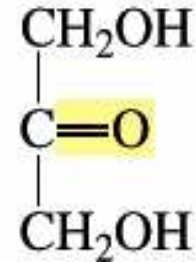
La gliceraldeide può essere considerata come il capostipite della famiglia degli aldosi; contiene uno stereocentro ed è pertanto chirale. Il diidrossiacetone è il capostipite della famiglia dei chetosi.



D- gliceraldeide
(chirale)



ALDOSI



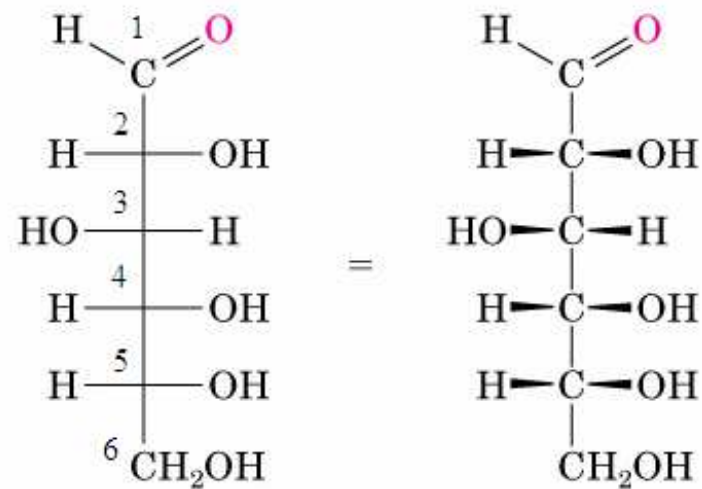
diidrossiacetone
(non chirale)



CHETOSI

Configurazione dei monosaccaridi

Le formule degli zuccheri finora mostrate sono tutte delle proiezioni planari di molecole tridimensionali, cioè non sono altro che delle proiezioni di Fischer. Questo perché tutti gli zuccheri possiedono degli stereocentri, cioè sono chirali.



Glucosio

Configurazione relativa

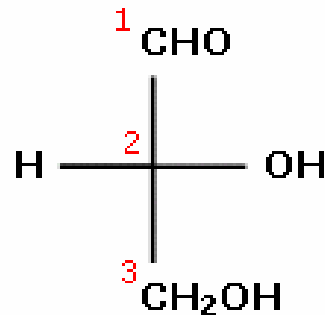
Abbiamo definito configurazione assoluta la particolare disposizione spaziale assunta da gruppi sostituenti legati a un centro chirale. Per caratterizzare la configurazione assoluta, la IUPAC utilizza la notazione **R/S**.

Abbiamo definito il termine di configurazione relativa intendendo per *relativa* una configurazione che si ricava per confronto con strutture affini usate come riferimento. Per caratterizzare la configurazione relativa si utilizza la notazione **D/L**, che non è IUPAC.

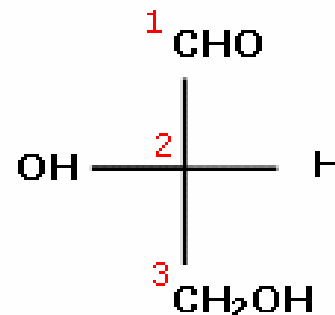
Per gli zuccheri, come riferimento si usa la gliceraldeide, il più semplice degli aldosi.

Gliceraldeide

La gliceraldeide contiene un solo stereocentro ed esiste, pertanto, sotto forma di due enantiomeri. Si definisce D-gliceraldeide l'enantiomero con l'ossidrile legato allo stereocentro a destra nella proiezione di Fischer, e L-gliceraldeide quello in cui l'ossidrile sta a sinistra.



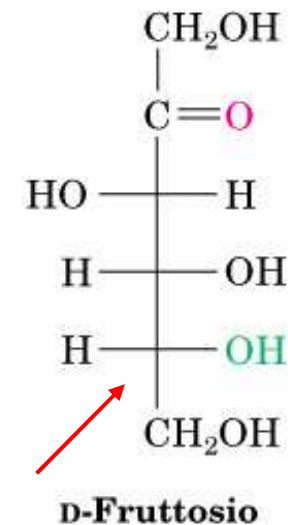
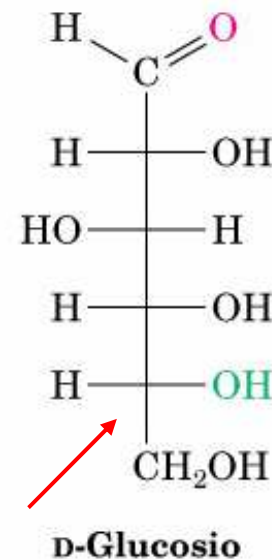
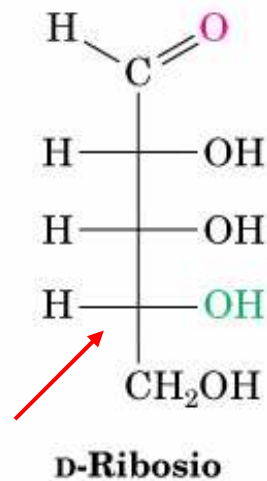
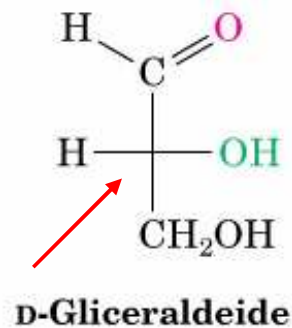
D-gliceraldeide
(ossidrile a destra)



L-gliceraldeide
(ossidrile a sinistra)

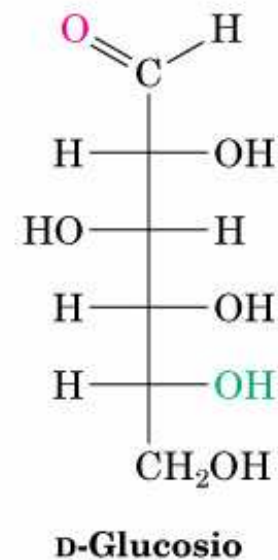
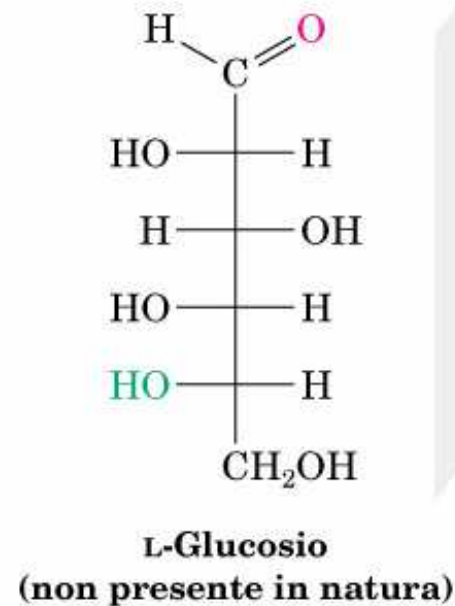
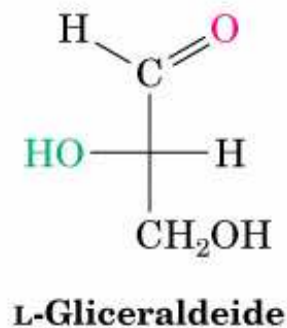
Zuccheri della serie sterica D

Si definiscono zuccheri della serie sterica D tutti quelli che hanno la stessa configurazione della D-gliceraldeide nel carbonio chirale a numerazione più alta, cioè in quello più lontano dal gruppo carbonilico. Tutti i monosaccaridi di origine naturale sono della serie sterica D.

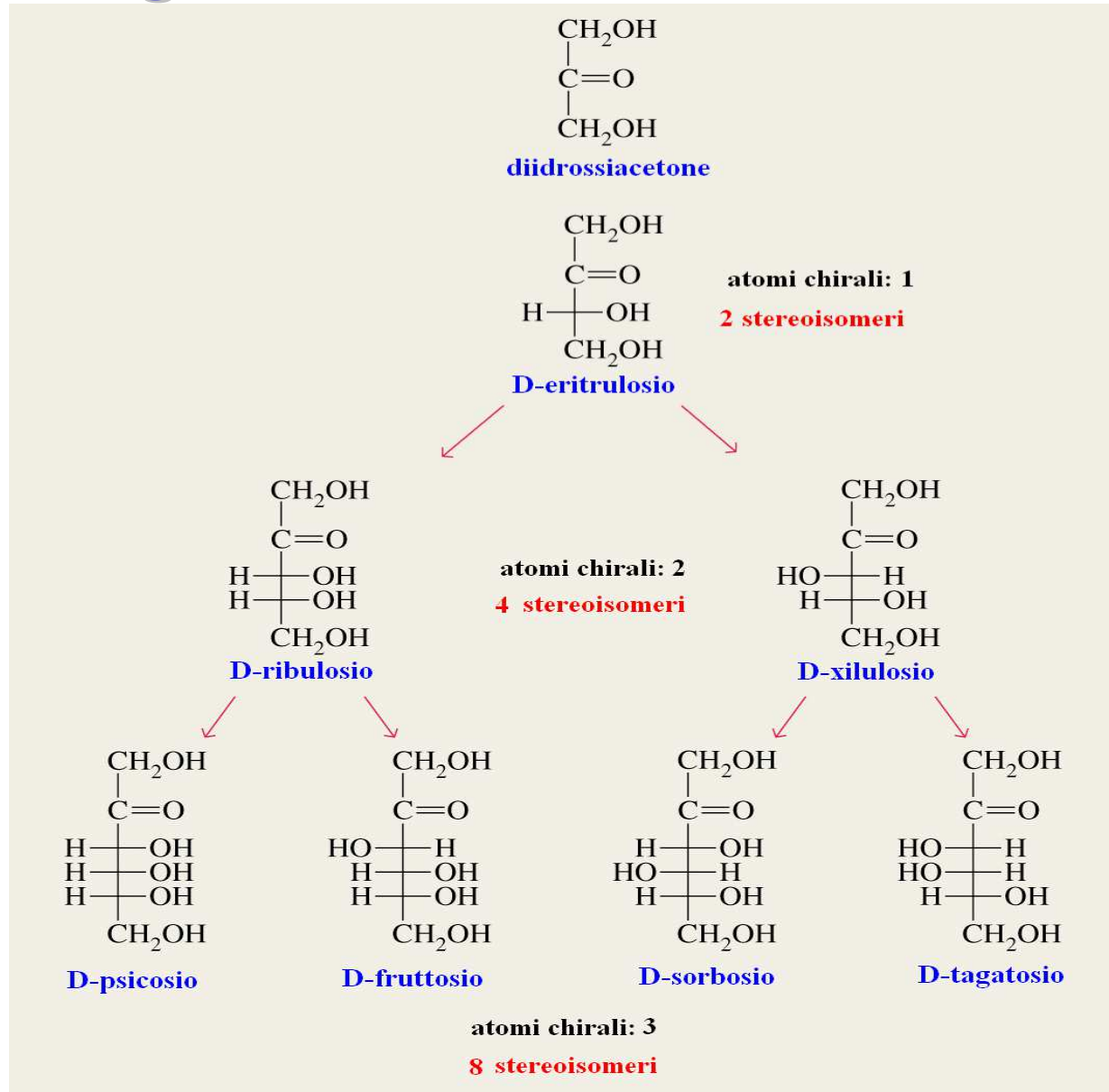


Zuccheri della serie sterica L

In natura non esistono zuccheri della serie L. Tuttavia, se volessimo scrivere uno zucchero della serie L, dovremmo invertire la configurazione di tutti gli atomi di carbonio chirali, non solo di quello a numerazione più alta.

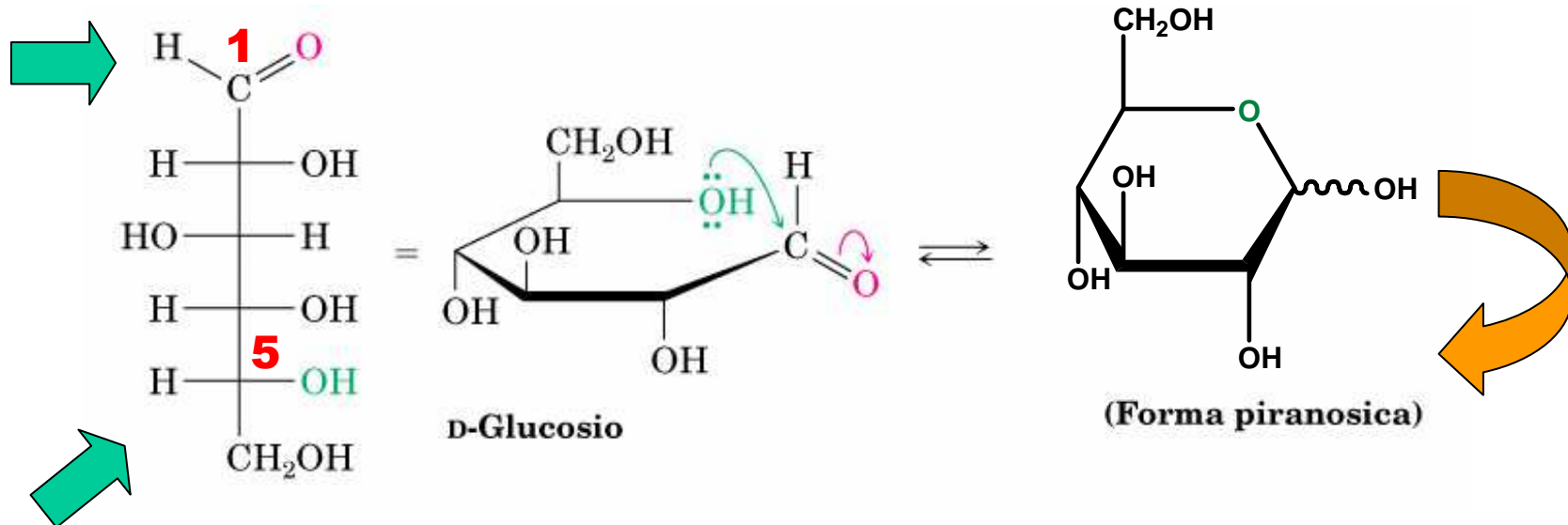


La famiglia dei chetosi



Formazione di emiacetali ciclici

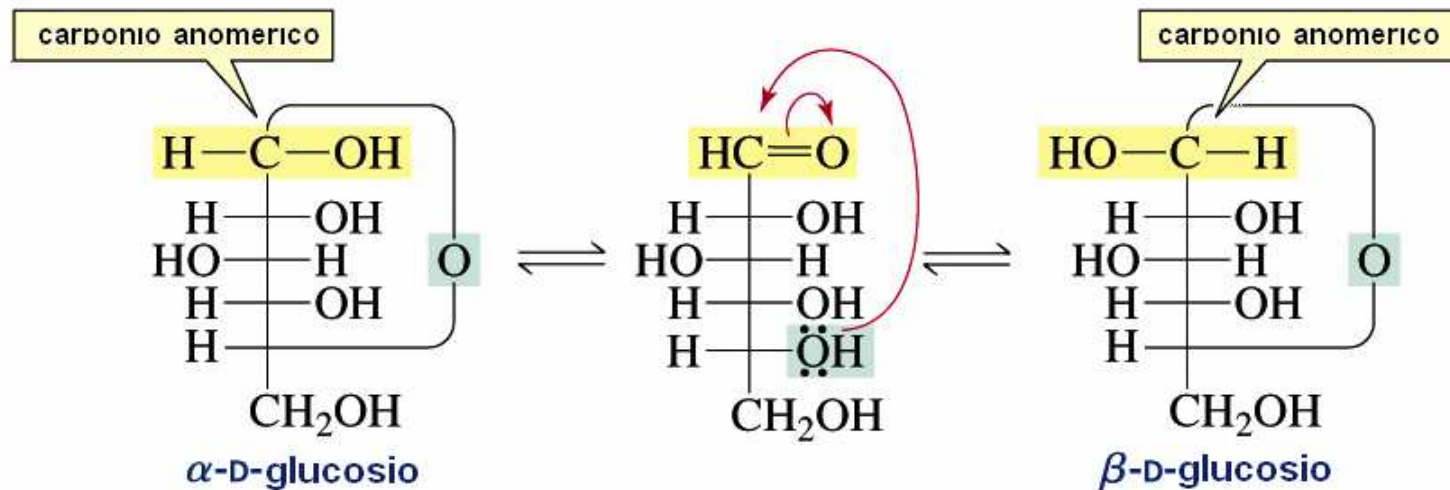
Finora abbiamo visto rappresentati gli zuccheri in forma lineare aperta. In realtà, essi si trovano in equilibrio tra una forma aperta e una forma ciclica. La forma ciclica deriva da una reazione di addizione nucleofila intramolecolare tra l'ossigeno del carbonio 5 (C5) e il carbonio del gruppo carbonilico (C1). Il prodotto che si forma è un *emiacetale ciclico*.



[Non è specificata la posizione di questo gruppo]

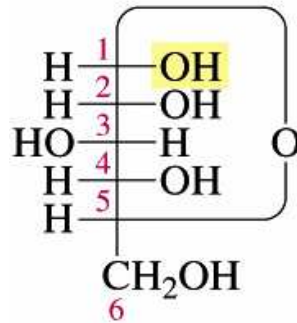
Carbonio anomero

Poiché il carbonio carbonilico che subisce l'attacco nucleofilo dell'ossigeno possiede una struttura planare (sp^2), esso può subire l'attacco del nucleofilo da due direzioni distinte, entrambe perpendicolari al piano sp^2 . Si viene, così, a creare un nuovo carbonio chirale, corrispondente a quello che nella struttura aperta era il carbonio carbonilico, chiamato carbonio anomero.

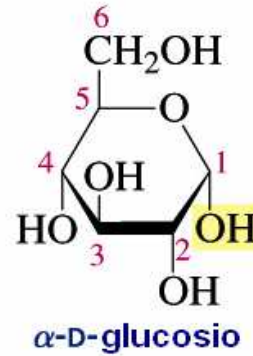


Anomero alfa e anomero beta

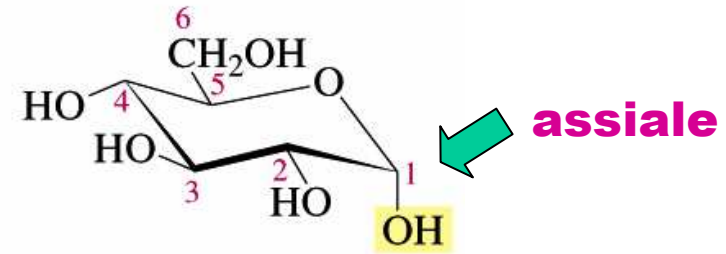
Anomero alfa



proiezione di Fischer

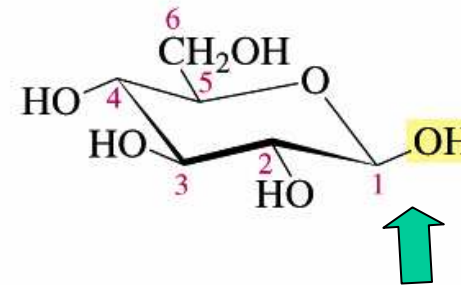
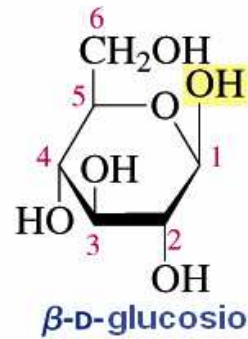
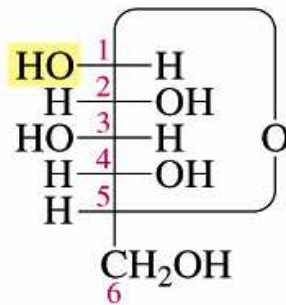


proiezione di Haworth



conformazione a sedia

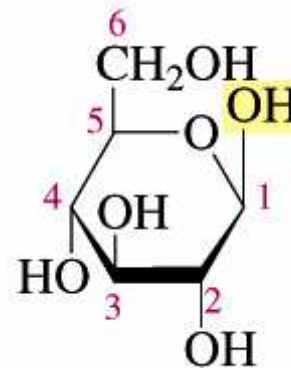
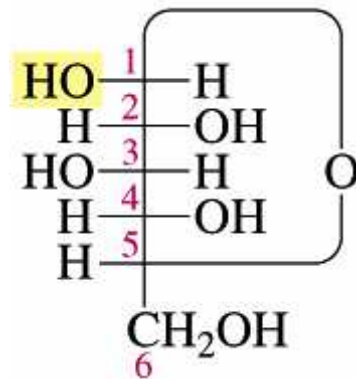
Anomero beta



**equatoriale
(più stabile)**

Proiezioni di Haworth

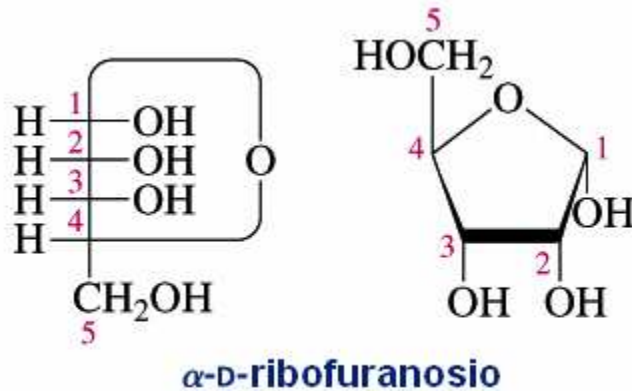
Per passare dalle proiezioni di Fischer a quelle di Haworth bisogna seguire la seguente regola: i gruppi che nella proiezione di Fischer si trovano a sinistra sono quelli legati al di sopra del piano; quelli a destra, vanno sotto il piano.



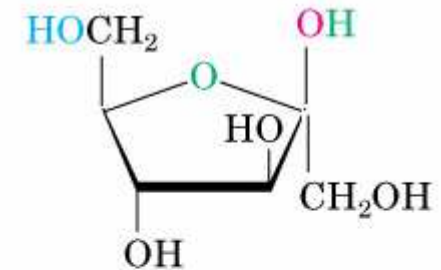
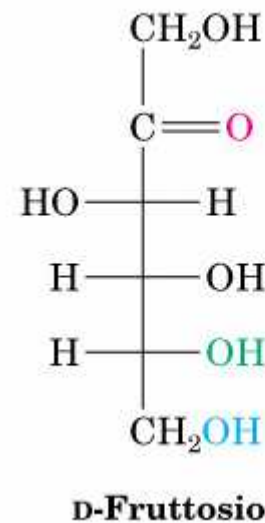
β -D-glucopiranosio

Cicli a cinque termini: furanosi

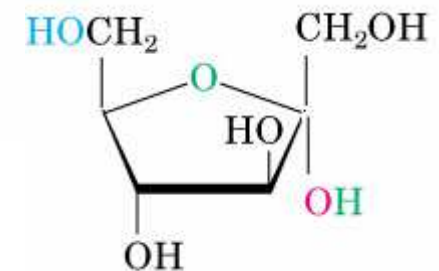
Alcuni monosaccaridi ciclizzano formando una struttura a cinque termini, che viene definita furanosica, anziché piranosica. La conformazione a cinque è comunque meno stabile di quella a sei.



zucchero presente nell'acido
ribonucleico (RNA)



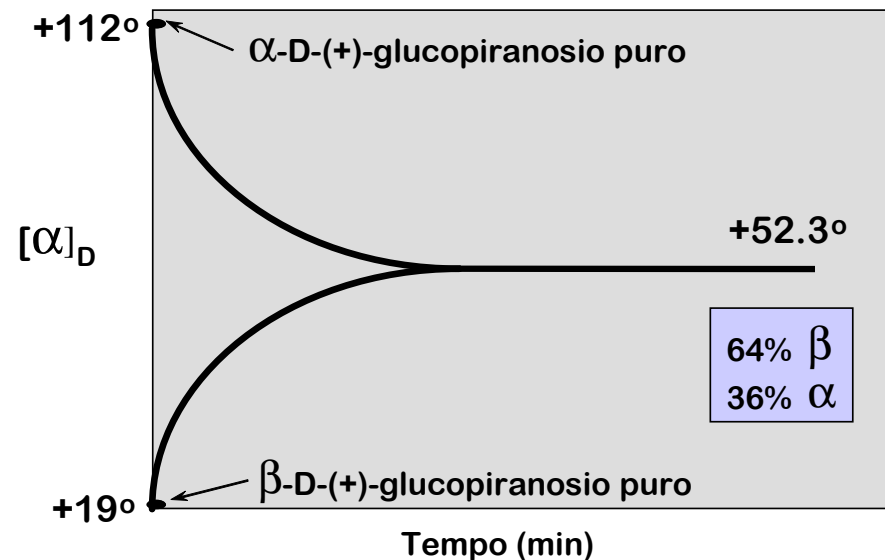
β -D-fruttofuranosio



α -D-fruttofuranosio

Mutarotazione

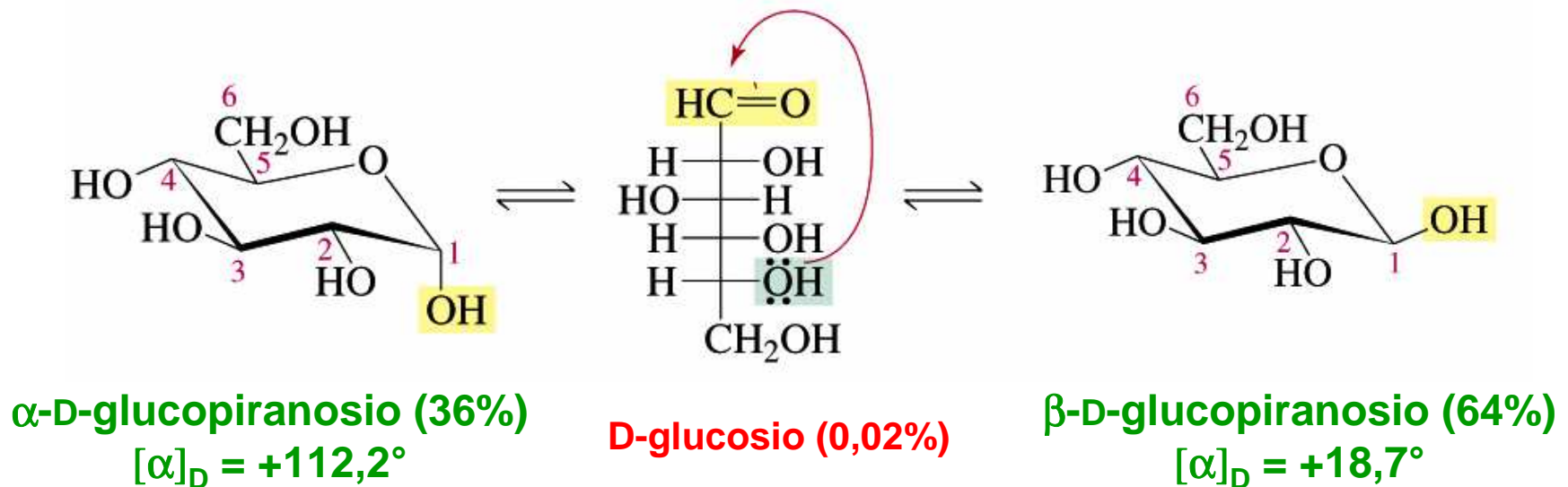
I due anomeri del glucosio, essendo dei diastereoisomeri, hanno potere ottico rotatorio ($[\alpha]_D$) diverso. Quando si discioglie in acqua un campione puro dell'uno o dell'altro anomero, e si misura l' $[\alpha]_D$, si osserva un cambiamento nel tempo di detto valore, fino al raggiungimento di un valore finale costante.



$$[\alpha]_{D \text{ equilibrio}} = +112^\circ \times 0,36 + 18,7 \times 0,64 = +52,3^\circ$$

Mutarotazione

Questo fenomeno, noto come mutarotazione, è da attribuire al fatto che ciascun anomero è in equilibrio con la forma aperta (carbonilica), la quale può richiudersi dando o l'uno o l'altro anomero.



Reazioni dei monosaccaridi

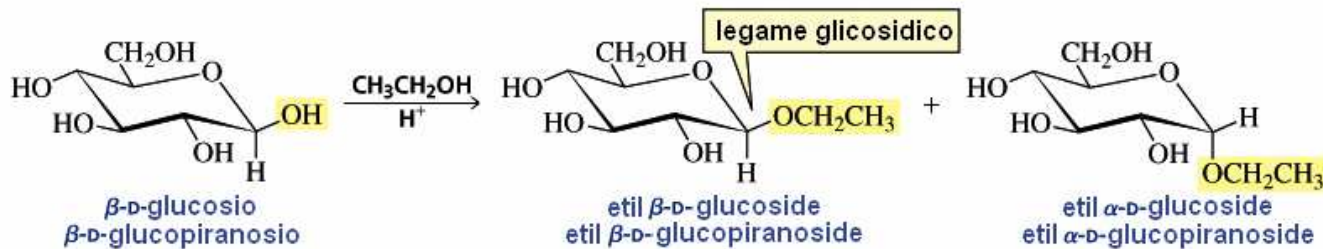
La reattività dei monosaccaridi è in gran parte prevedibile dalla presenza dei gruppi funzionali carbonilico e alcolico. Ricordiamo, inoltre, che i monosaccaridi sono degli emiacetali ciclici e quindi danno le reazioni tipiche di questi.

Prenderemo in esame le seguenti reazioni:

- ❖ **Formazione di glicosidi**
- ❖ **Riduzione**
- ❖ **Ossidazione**
- ❖ **Reazione con la fenilidrazina**
- ❖ **Alchilazione e acilazione**

❖ **Formazione di glicosidi**

Trattando un monosaccaride con un alcol in ambiente acido, si ottiene il corrispondente acetale, chiamato glicoside.



Il nome dei glicosidi si ottiene sostituendo il suffisso **-osio con **-oside**:**

glucosio

glucoside

mannosio

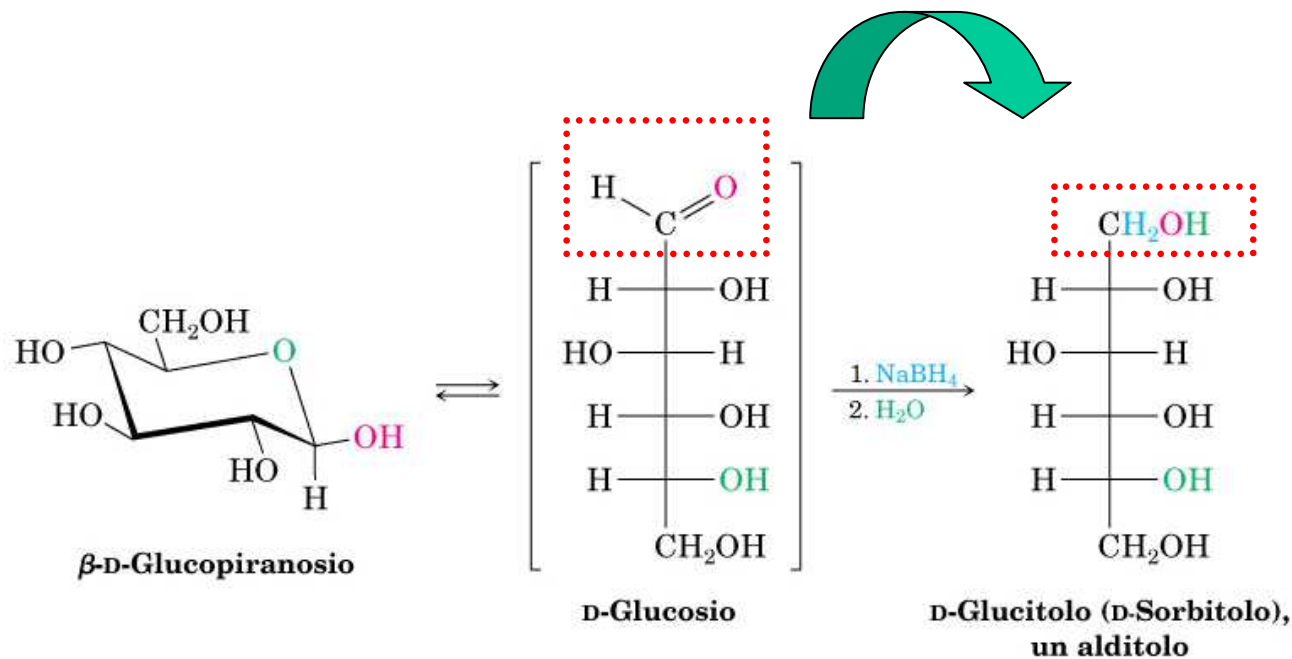
mannoside

Una volta formato, un glicoside non può più equilibrarsi con la forma carbonilica aperta. Pertanto, non dà la mutarotazione.

❖ Riduzione dei monosaccaridi

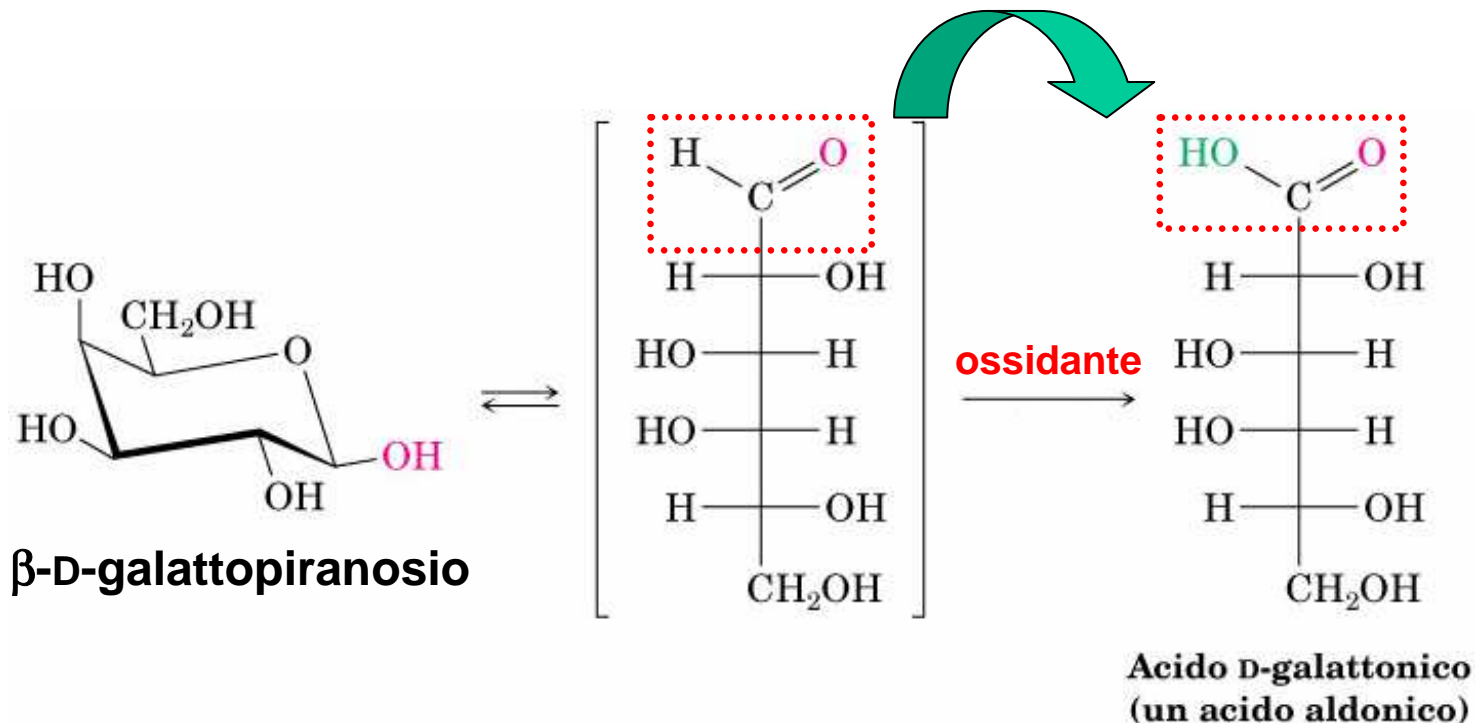
Per trattamento di un monosaccaride con un potente agente riducente (NaBH_4), il gruppo carbonilico viene ridotto a gruppo alcolico, ottenendo un composto chiamato genericamente **alditolo**.

Per esempio, dal glucosio si ottiene il glucitolo (o sorbitolo).



❖ Ossidazione dei monosaccaridi

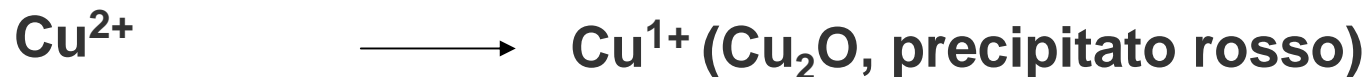
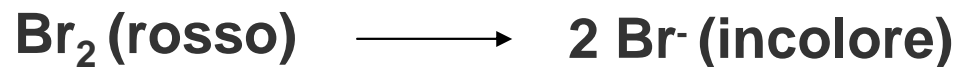
Per trattamento di un monosaccaride con un ossidante blando si ossida selettivamente il gruppo carbonilico ad acido carbossilico, ottenendo un composto chiamato genericamente **acido aldonico**. Per esempio, dal glucosio si ottiene l'acido gluconico, dal galattosio l'acido galattonico.



Ossidanti blandi degli zuccheri

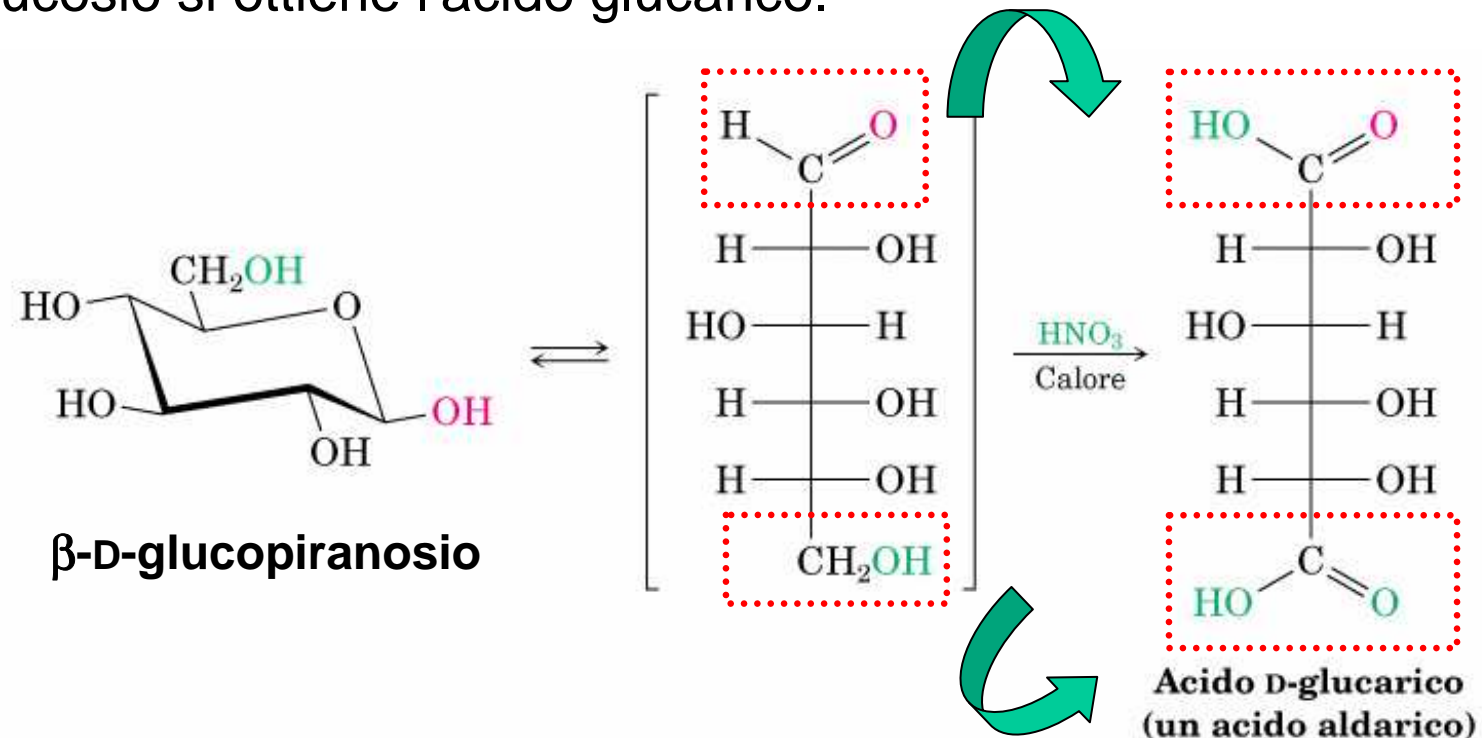
Gli ossidanti che vengono utilizzati per gli zuccheri sono diversi tra loro, ma tutti accomunati dal fatto che, per ossidare, si devono ridurre. Le reazioni cui danno origine sono solitamente colorate, e servono come saggi di riconoscimento dei cosiddetti zuccheri riducenti.

- ❖ **Acqua di bromo: Br_2 , OH^-**
- ❖ **Reattivo di Tollens: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$**
- ❖ **Reattivo di Fehling: $\text{Cu}(\text{OH})_2$**



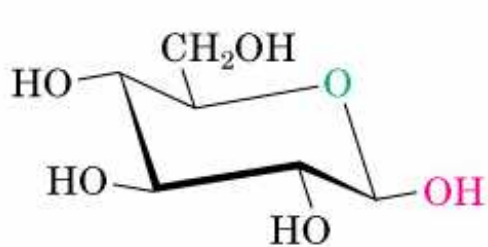
Ossidazione energica degli zuccheri

Per trattamento di un monosaccaride con un ossidante energetico (HNO_3) si ossidano sia il gruppo carbonilico sia quello alcolico primario ad acido carbossilico, ottenendo un composto chiamato genericamente **acido aldarico**. Per esempio, dal glucosio si ottiene l'acido glucarico.



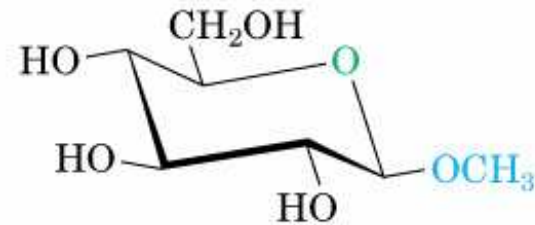
Zuccheri riducenti

Per zuccheri riducenti si intendono i monosaccaridi che riducono i reattivi di Tollens e Fehling e che danno il fenomeno della mutarotazione. Per avere queste proprietà, essi devono avere la funzione emiacetale libera, in modo tale che essa possa equilibrarsi con la forma aperta.



β -D-Glucopiranosio

RIDUCENTE

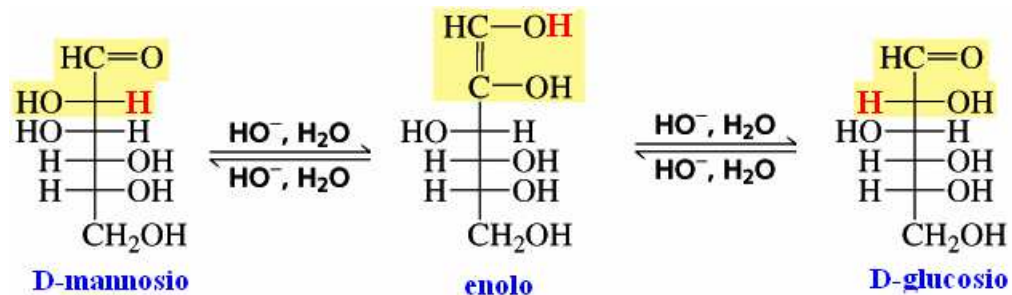


β -D-Metilglucopiranoside

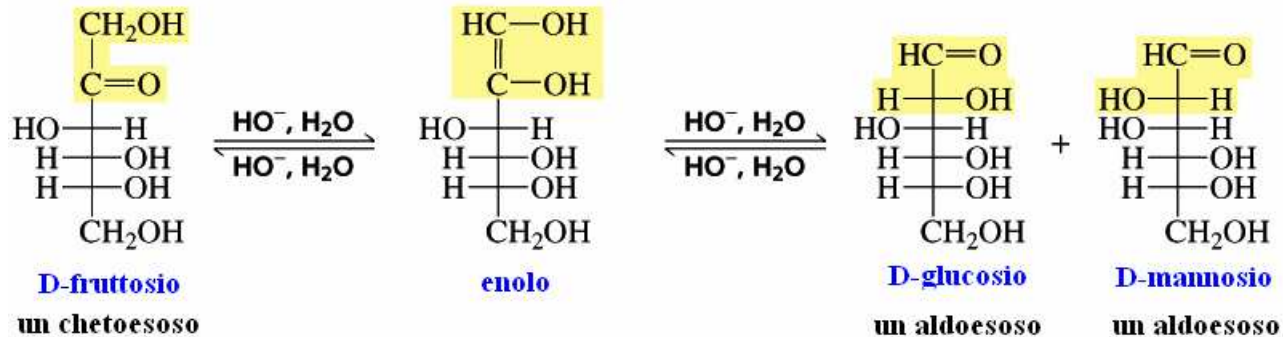
NON RIDUCENTE

Tautomeria cheto-enolica negli zuccheri

In ambiente basico, gli aldosi possono epimerizzare al carbonio 2 per effetto dell'instaurarsi di una tautomeria cheto-enolica.

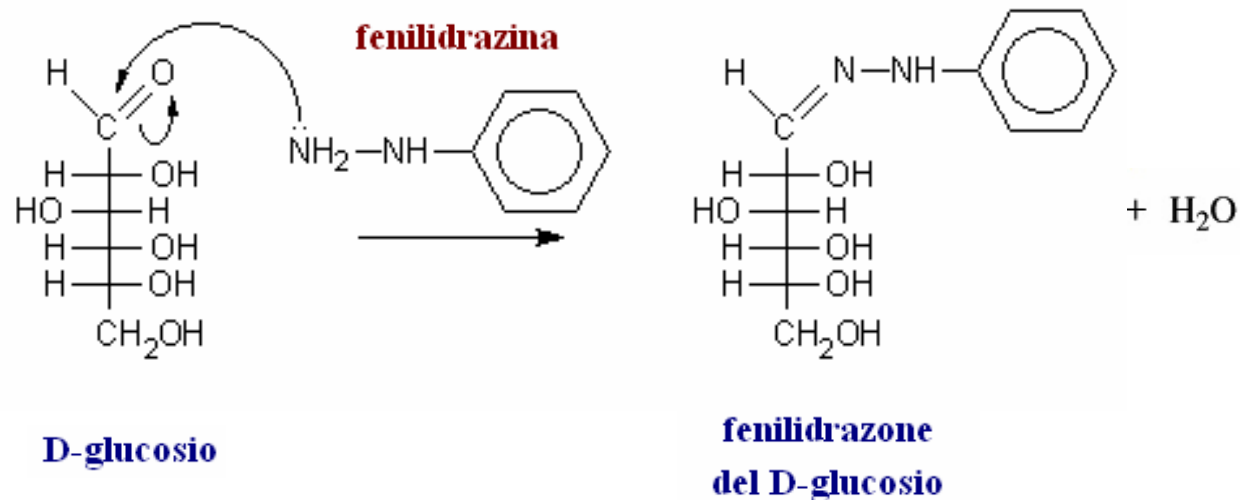


Inoltre, sempre in ambiente basico, i chetosi possono isomerizzare ad aldosi per la stessa ragione.



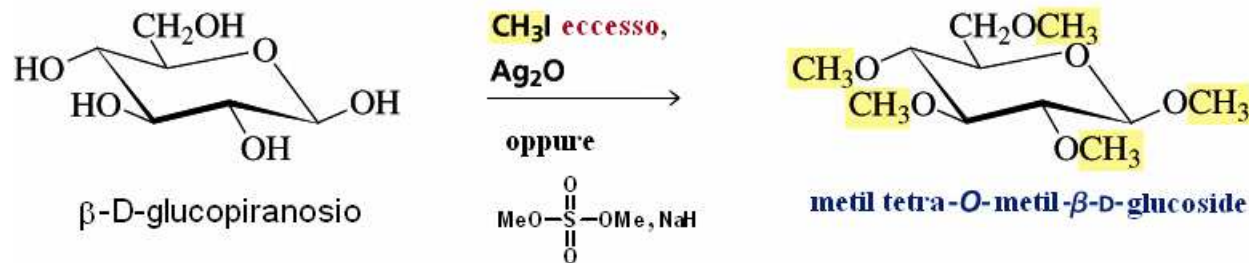
❖ **Reazione con la fenilidrazina**

Come tutti i composti carbonilici, sia gli aldosi sia i chetosi reagiscono con la fenilidrazina per dare i corrispondenti fenilidrazoni, secondo una classica reazione di addizione nucleofila al doppio legame carbonilico.



❖ Alchilazione: formazione di eteri

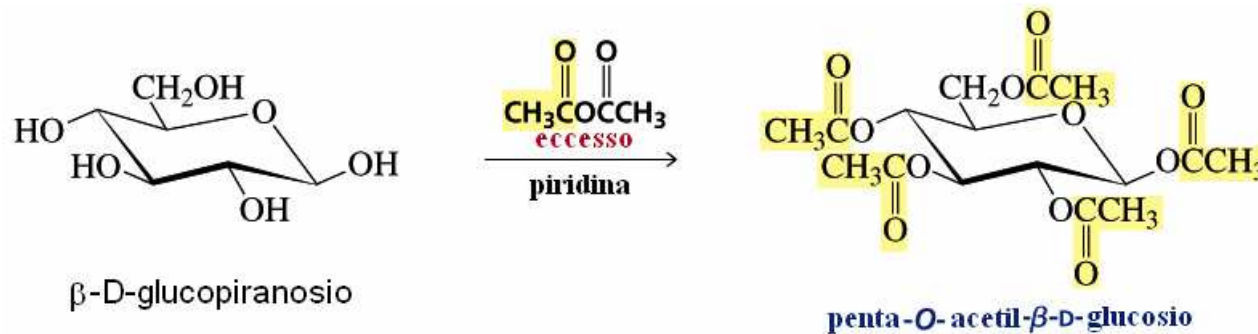
Gli zuccheri possono essere alchilati per trattamento con ioduro di metile (CH_3I) o dimetilsolfato (Me_2SO_4), in presenza di una base.



Si tratta, in pratica, della sintesi di un etere. Il ruolo della base è quello di favorire la deprotonazione dei gruppi OH aumentandone la nucleofilia.

❖ Acilazione: formazione di esteri

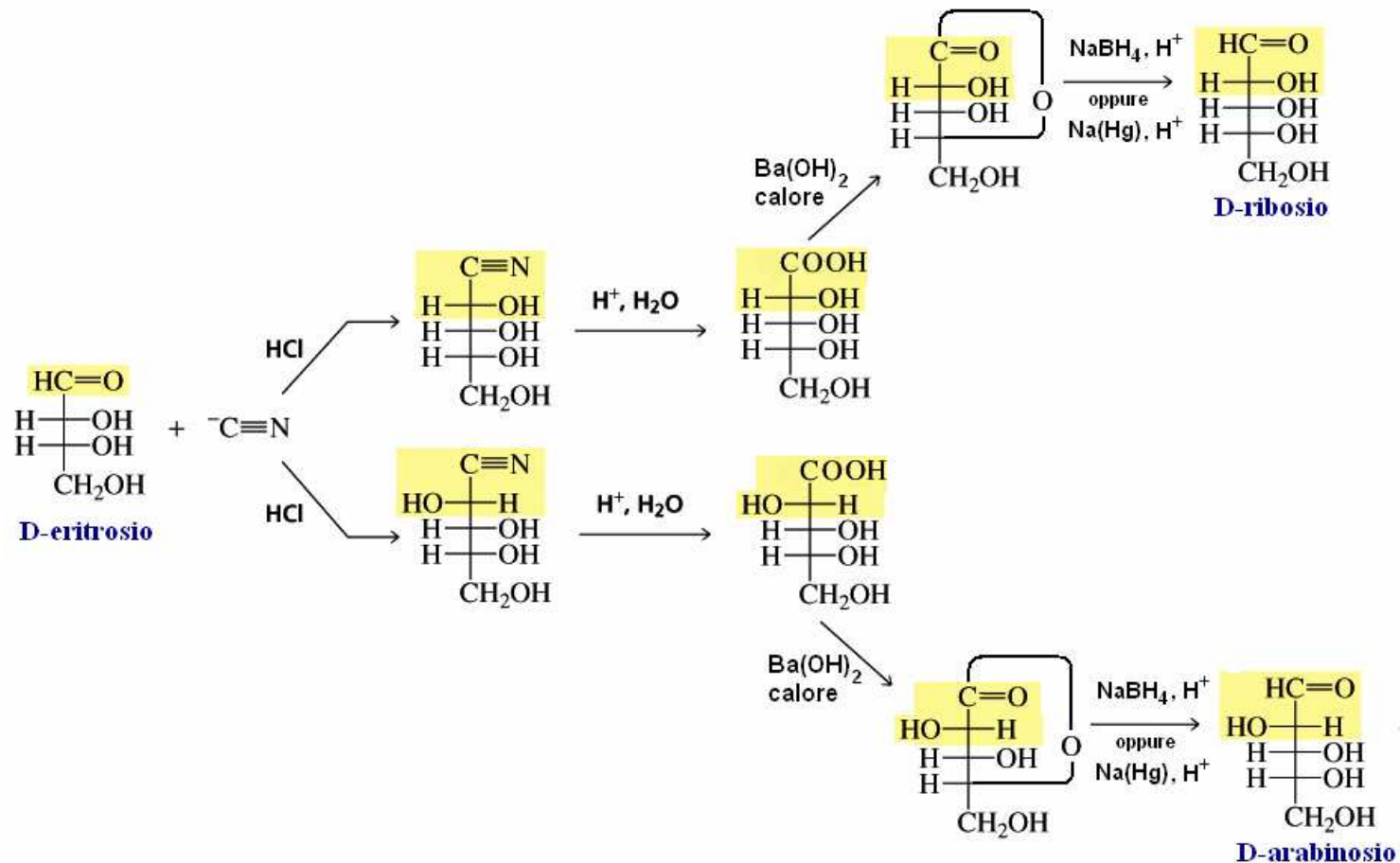
Il trattamento di uno zucchero con anidride acetica fornisce il corrispondente estere acetico:



La piridina ha la funzione di “catturare” l’acido acetico che si libera dalla reazione di esterificazione.

Sintesi ascendente di Kiliani-Fischer

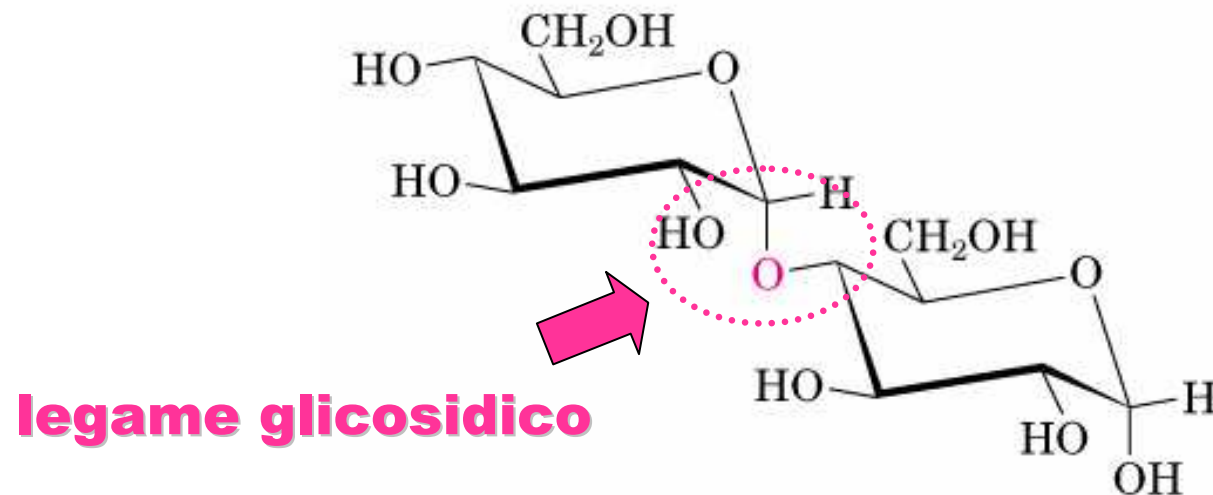
L'allungamento dello scheletro carbonioso di uno zucchero si ottiene mediante un processo sintetico che prende il nome di sintesi di Kiliani-Fischer:



Disaccaridi

I disaccaridi sono carboidrati complessi che contengono due unità zuccherine unite tra loro attraverso un legame glicosidico. Tale legame si forma tra l'ossidrile del carbonio anomero della prima unità zuccherina e un *qualsiasi* ossidrile della seconda unità. Può essere di tipo α oppure di tipo β .

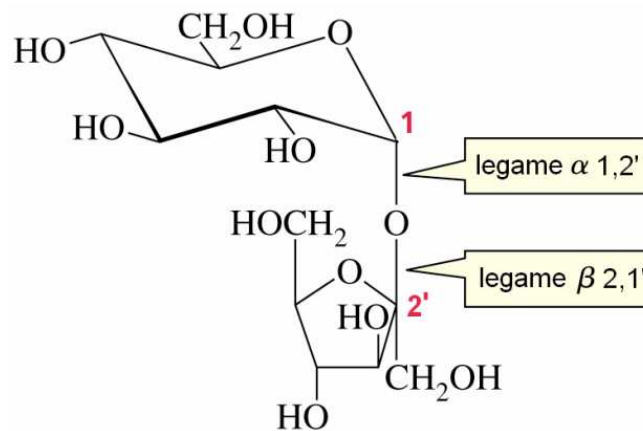
I tre disaccaridi più abbondanti sono il saccarosio, il maltosio e il lattosio.



Disaccaridi: saccarosio

Il saccarosio è un disaccaride costituito da un'unità di glucosio e una di fruttosio tenute insieme da un legame α -1,2-glicosidico. La lettera greca sta a indicare che l'unità di glucosio è in forma di α -D-glucopiranosio; i numeri 1,2 indicano che il legame glicosidico avviene tra il C-1 del glucosio e il C-2 del fruttosio.

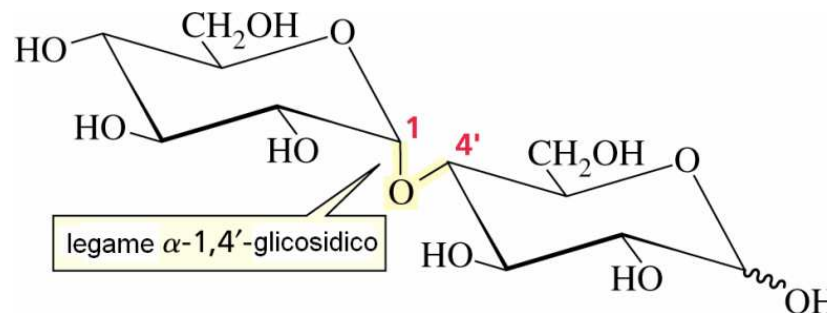
Il saccarosio non è uno zucchero riducente, in quanto le due funzioni emiacetaliche del glucosio e del fruttosio sono coinvolte nella formazione del legame glicosidico.



Disaccaridi: maltosio

Il maltosio è un disaccaride costituito da due unità di glucosio tenute insieme da un legame α -1,4-glicosidico. La lettera greca sta a indicare che la prima unità di glucosio è in forma di α -D-glucopiranosio, mentre i numeri 1,4 stanno a indicare che il legame glicosidico avviene tra il C-1 della prima unità e il C-4 della seconda unità di glucosio.

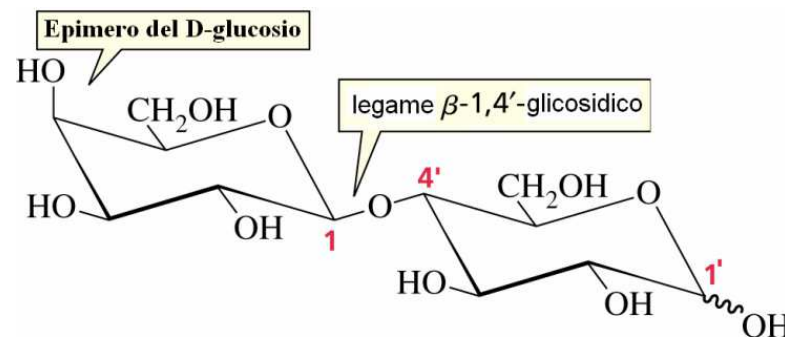
Il maltosio è uno zucchero riducente.



Disaccaridi: lattosio

Il lattosio è un disaccaride costituito da un'unità di galattosio e una di glucosio tenute insieme da un legame β -1,4-glicosidico. La lettera greca sta ad indicare che l'unità di galattosio è in forma di β -D-galattopiranosio, mentre i numeri 1,4 indicano che il legame glicosidico avviene tra il C-1 del galattosio e il C-4 del glucosio.

Il lattosio è uno zucchero riducente.



Polisaccaridi

I polisaccaridi sono carboidrati complessi formati da un numero elevatissimo di unità di D-glucosio legate insieme da legami glicosidici. La cellulosa, l'amido e il glicogeno sono polimeri naturali del D-glucosio. La cellulosa costituisce il principale materiale di sostegno delle piante; l'amido è la principale riserva alimentare delle piante; il glicogeno è la riserva di carboidrati degli animali.

A seconda della funzione svolta, si osservano strutture diverse.

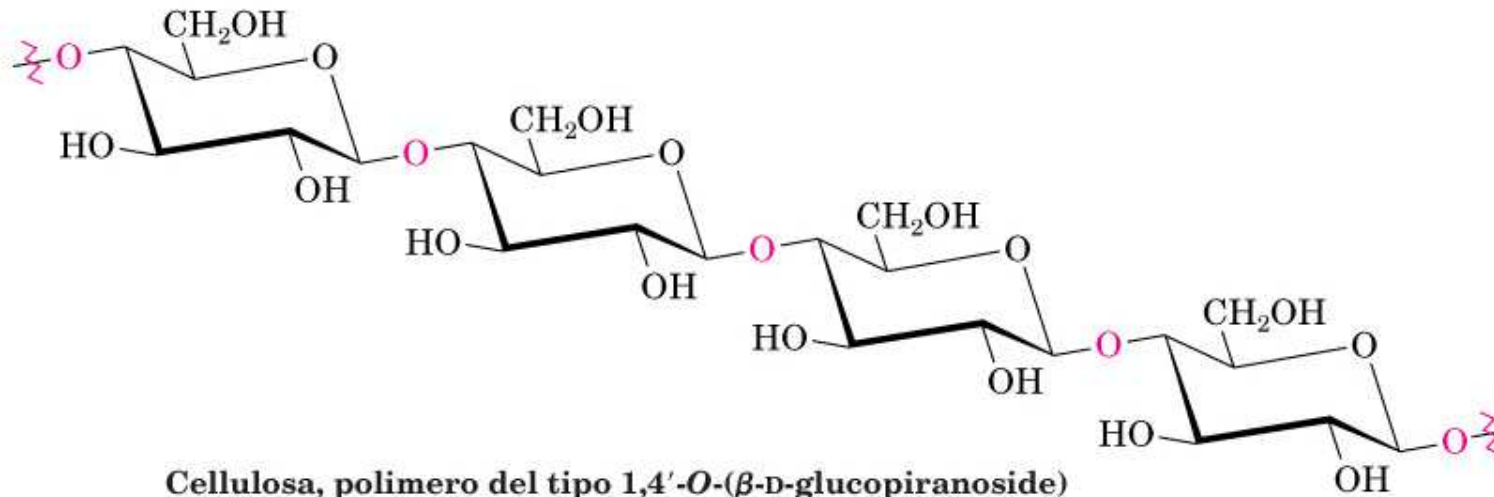
Cellulosa: legami β -1,4-glicosidici

Amido: legami α -1,4-glicosidici

Glicogeno: legami α -1,4-glicosidici

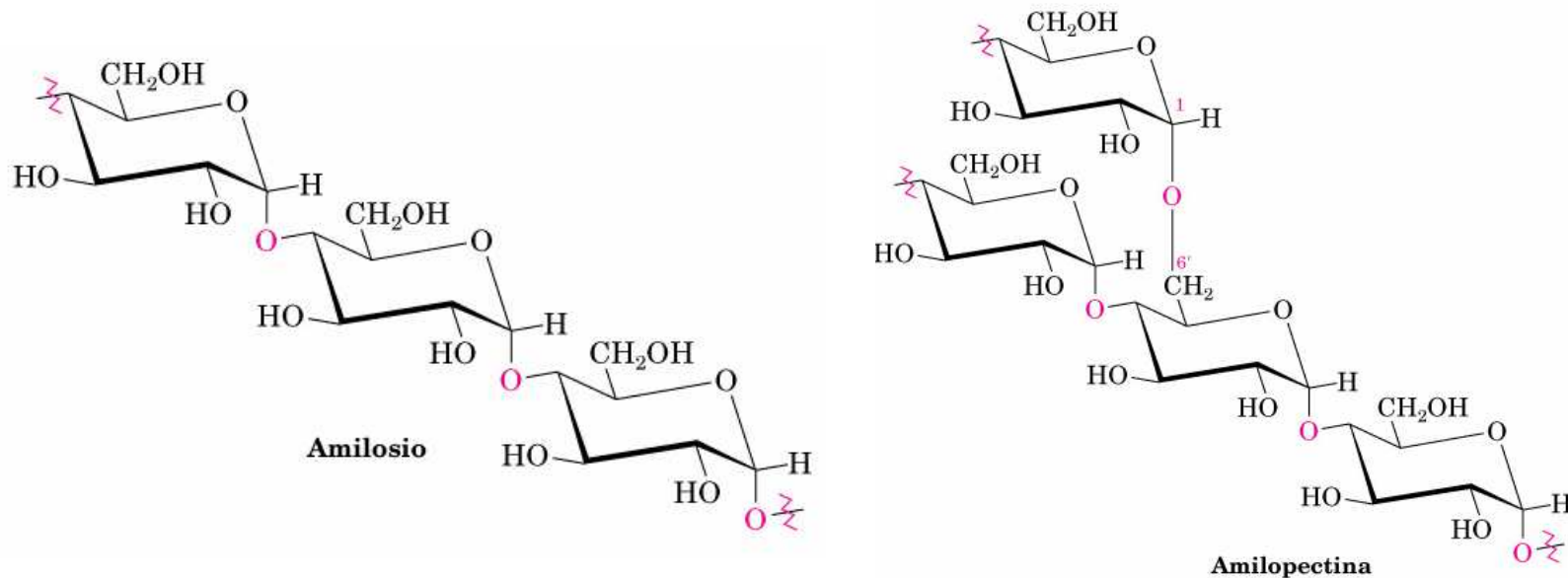
Polisaccaridi: cellulosa

La cellulosa contiene unità di D-glucopiranosio saldate mediante legami β -1,4-glicosidici. La disposizione dei carboni anomeric in beta obbliga le catene di cellulosa a essere essenzialmente lineari, e a esporre i gruppi $-OH$ verso l'esterno. Ciò conferisce rigidità alla struttura, rendendola il materiale ideale per la costruzione delle pareti cellulari vegetali.



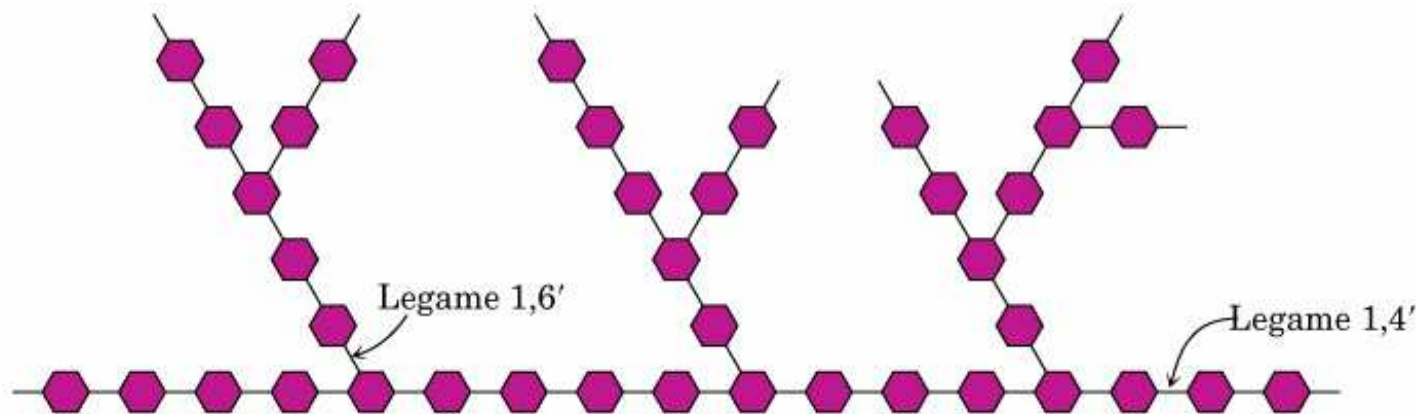
Polisaccaridi: amido

L'amido contiene unità di D-glucopiranosio saldate mediante legami α -1,4-glicosidici, come il maltosio. E' costituito da due componenti principali: l'amilosio (20%) e l'amilopectina (80%). Nell'amilosio le catene sono lineari, mentre nell'amilopectina le catene sono ramificate.



Polisaccaridi: glicogeno

Il glicogeno ha una struttura simile all'amilopectina, con la differenza che è molto più ramificato: le ramificazioni si presentano ad ogni unità di glucosio.



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