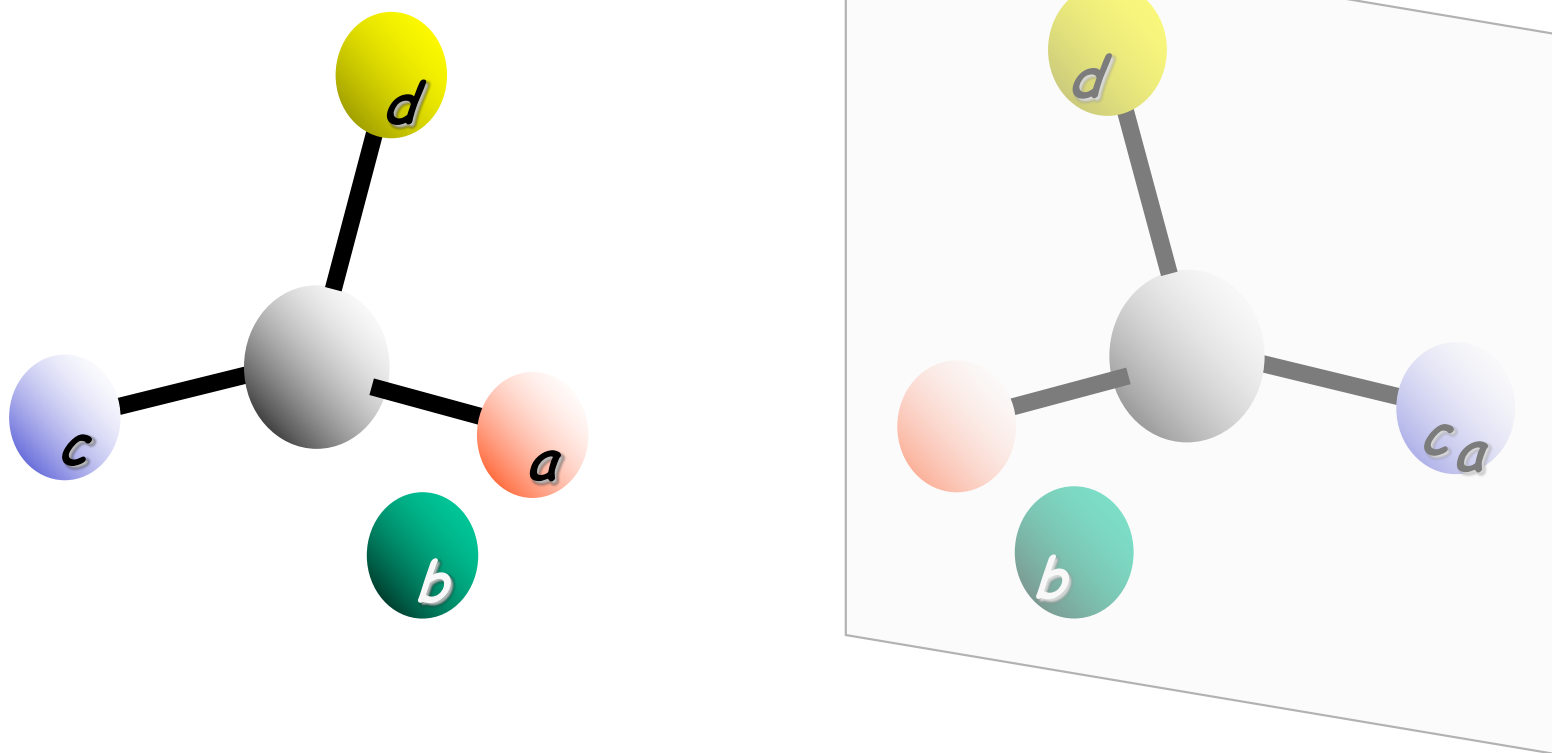


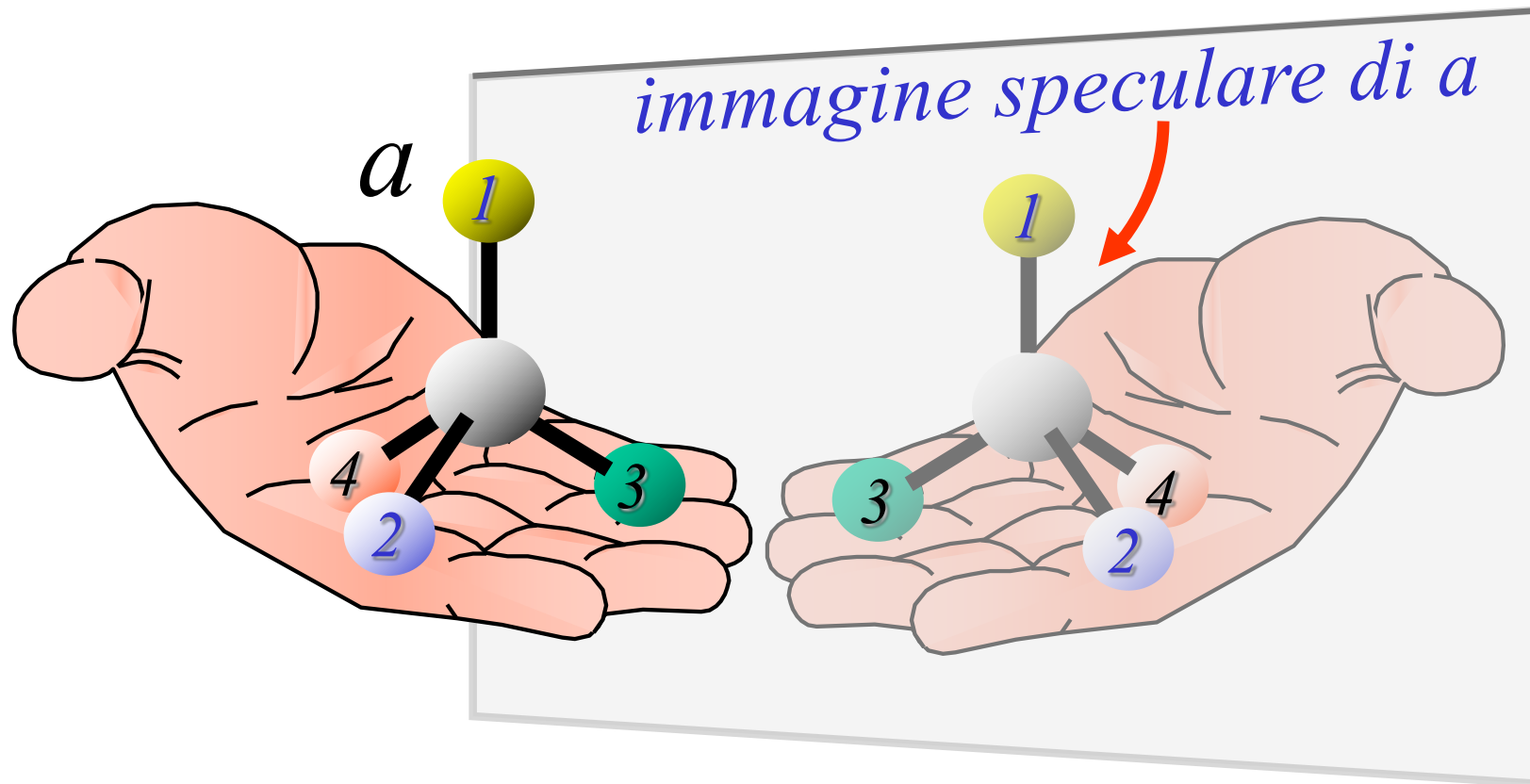
Centri chirali

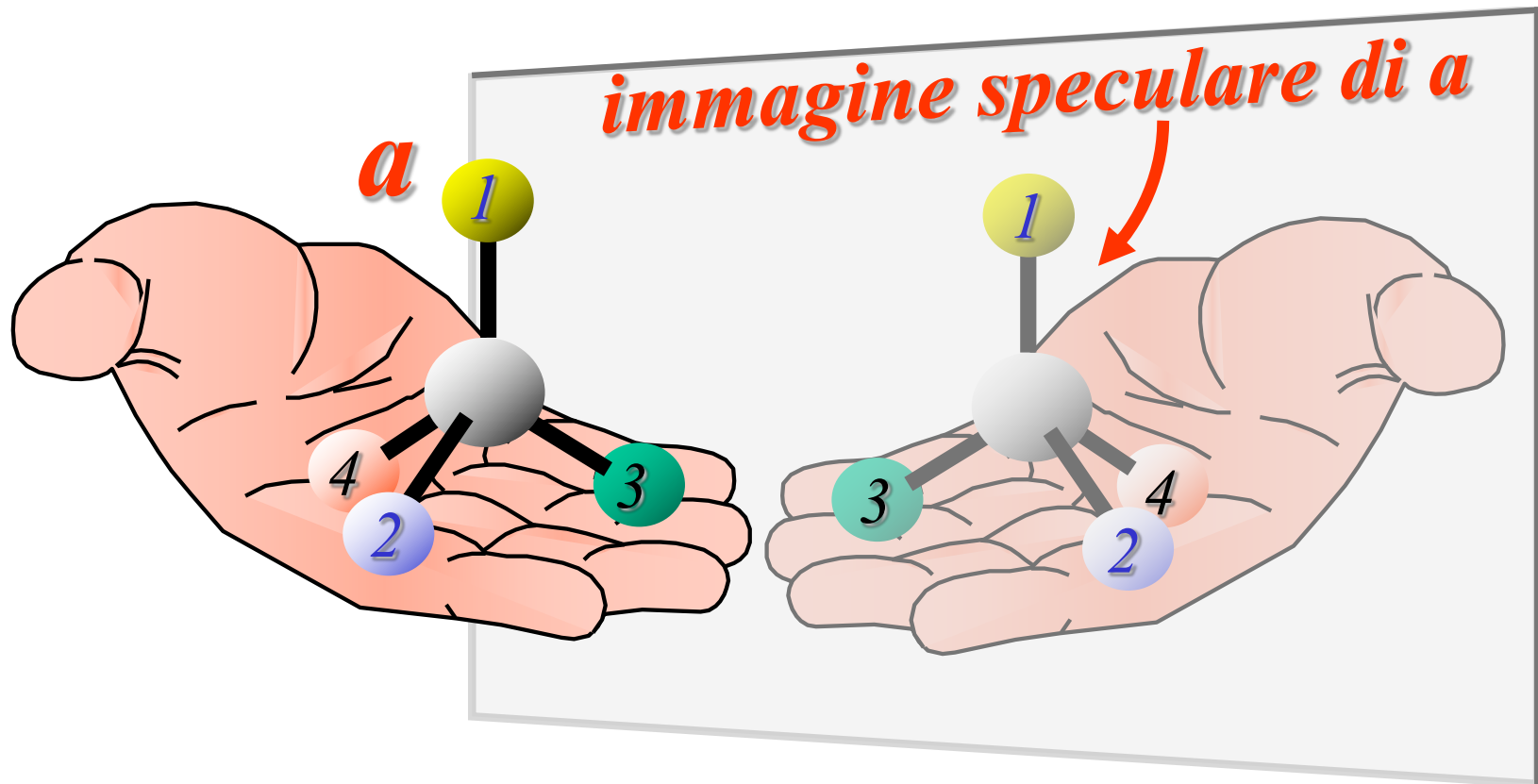
L'atomo centrale ha ibridazione sp^3 ed è legato a quattro sostituenti diversi, esso è detto **carbonio chirale**.

Esiste, un'altra molecola nella quale gli stessi atomi sono legati all'atomo centrale in maniera speculare.

Le due molecole, l'una immagine speculare dell'altra, sono definite enantiomeri.

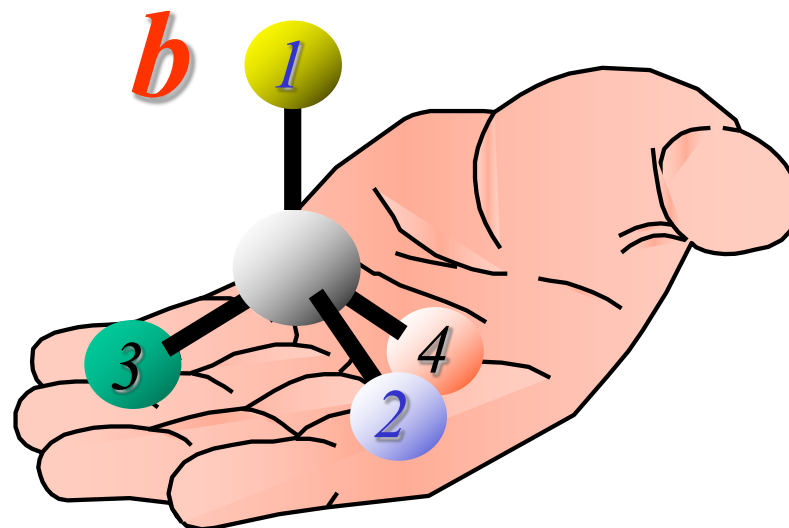






La molecola *b* è sovrapponibile alla immagine speculare della molecola *a*.

Quando si verifica questa condizione, le molecole *a* e *b* sono definite enantiomere.



Il potere rotatorio α di una soluzione è proporzionale alla **concentrazione della soluzione** ed alla **lunghezza del tubo usato per la misura polarimetrica**

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

Si definisce potere rotatorio specifico $[\alpha]$ di un composto il potere rotatorio della sua soluzione di concentrazione **1 g/cm³**, contenuta in un tubo polarimetrico di lunghezza **1 dm**.

Nella definizione del valore di $[\alpha]$ vengono date la **temperatura** e la **λ** usate per la misura.

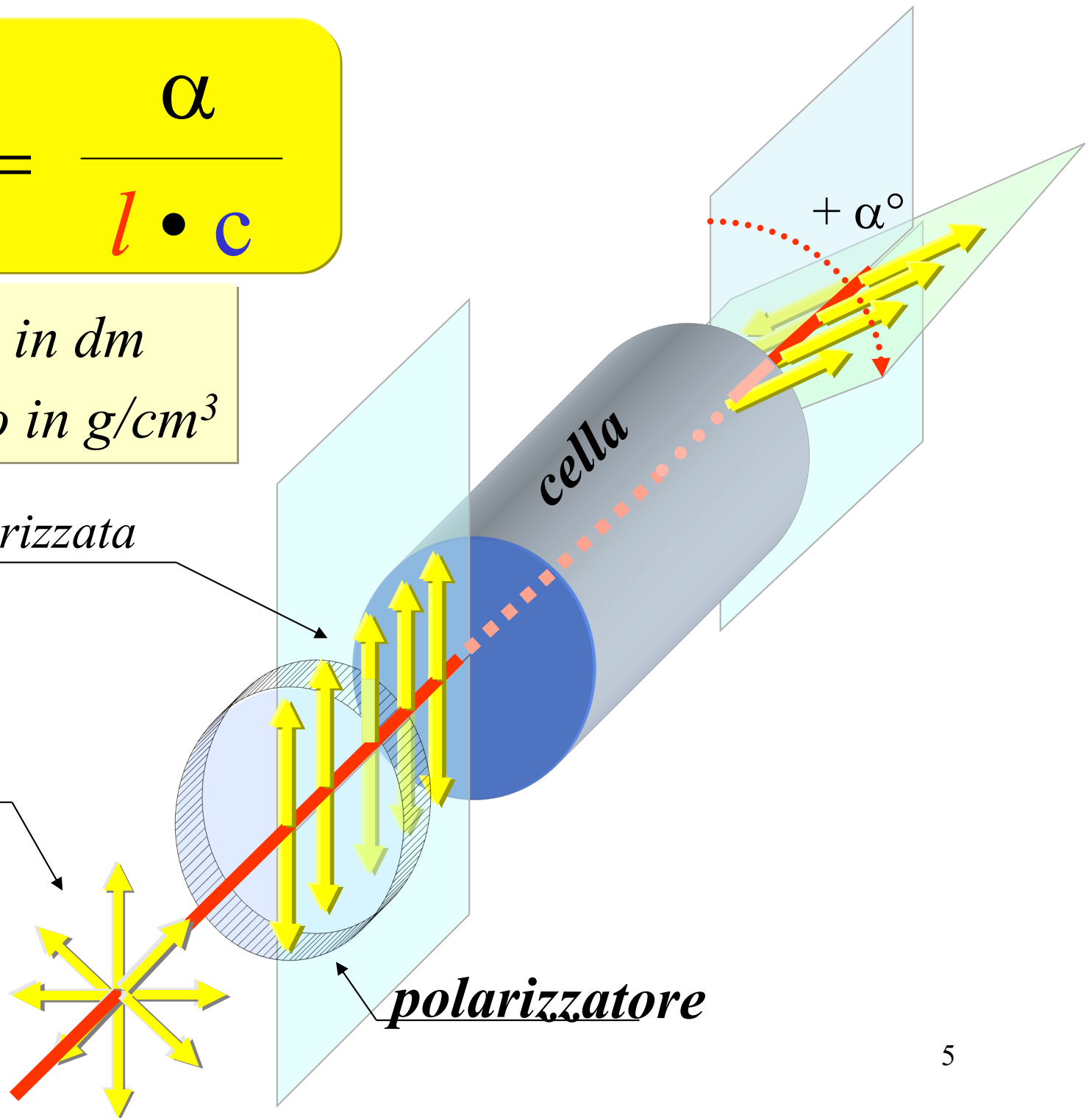
$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

l è espresso in dm

c è espresso in g/cm³

luce polarizzata

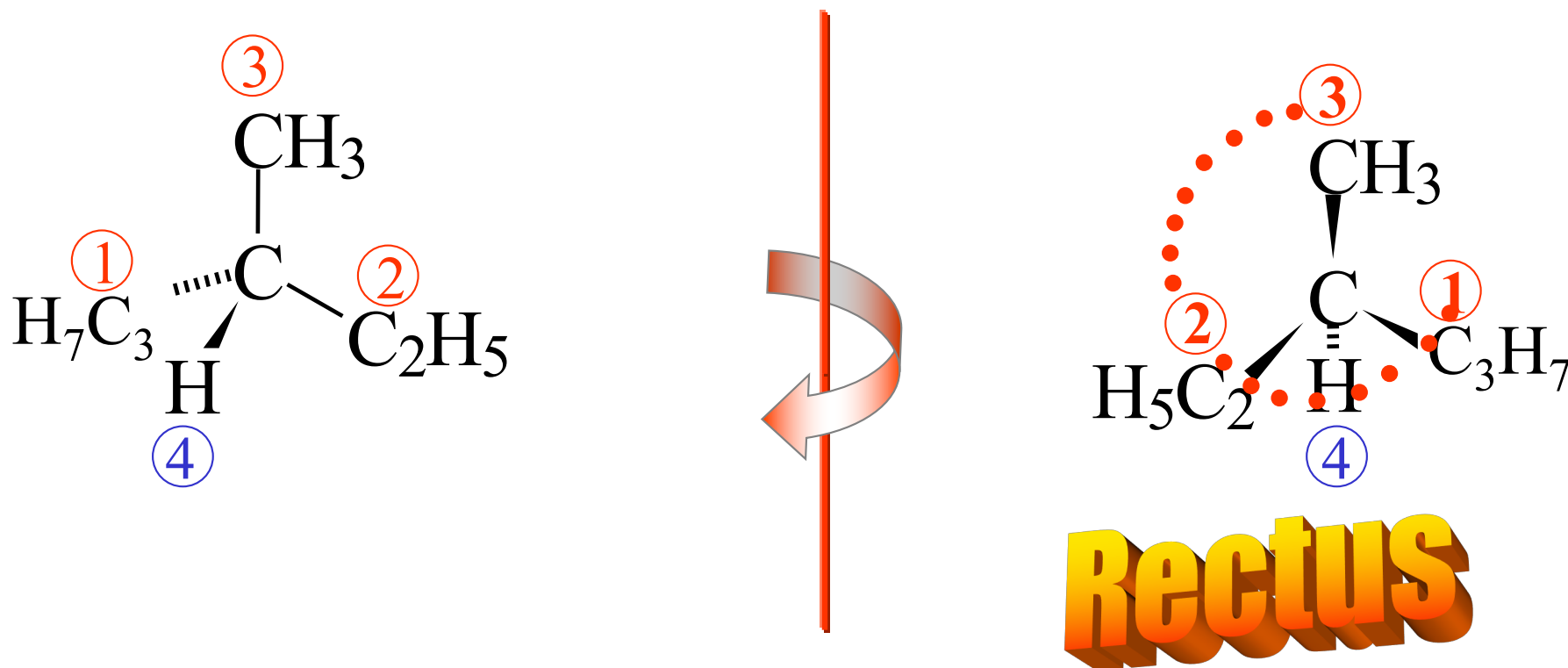
luce ordinaria

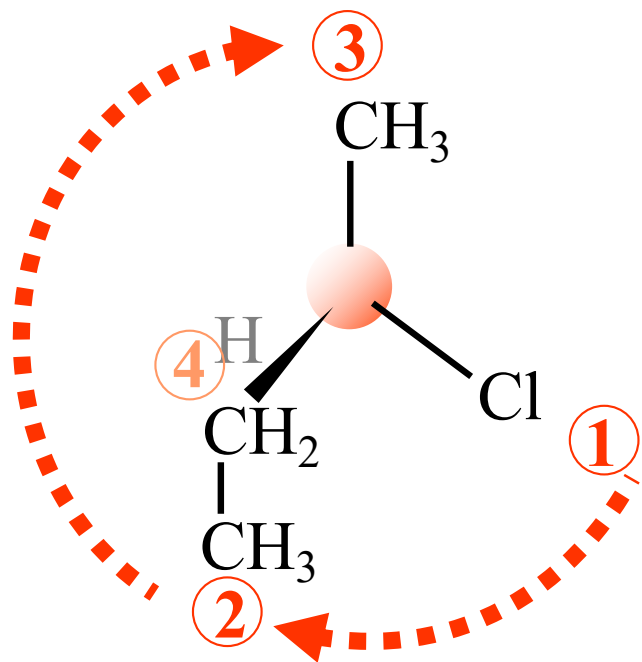


Per la convenzione di Cahn-Ingold-Prelog, si stabilisce l'ordine di priorità dei sostituenti legati all'atomo asimmetrico (ordinati per valori decrescenti del numero atomico).

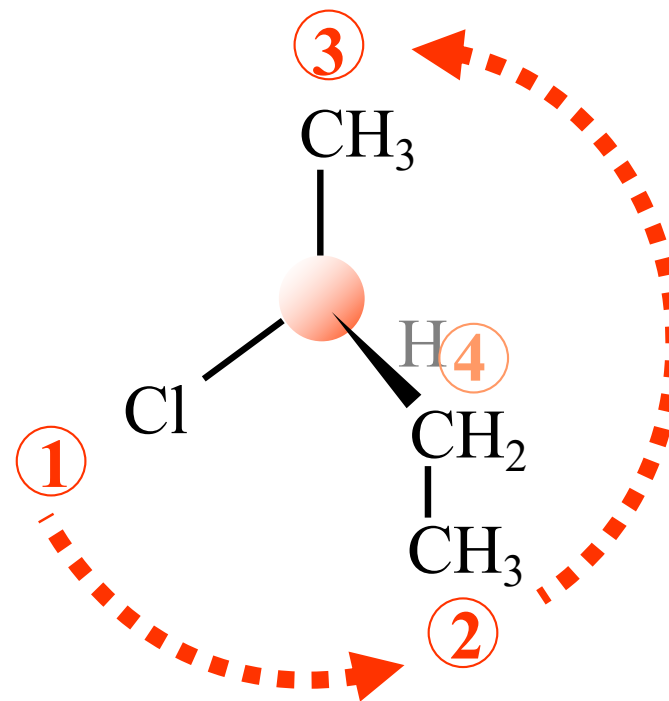
La molecola viene quindi osservata dal lato opposto a quello dove si trova il sostituto a minore priorità.

Se la rotazione che bisogna effettuare con l'occhio per passare dal sostituto a maggiore priorità a quello a minore priorità è oraria, l'atomo asimmetrico è Rectus; nel caso contrario è Sinister.

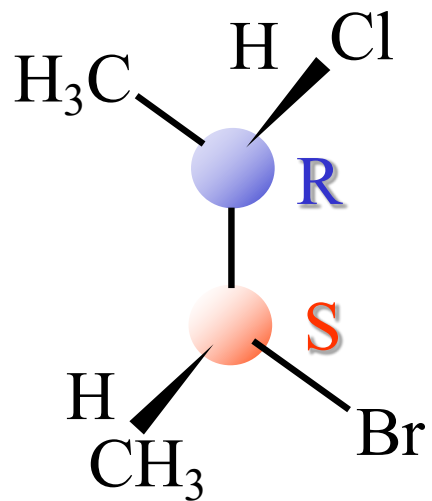




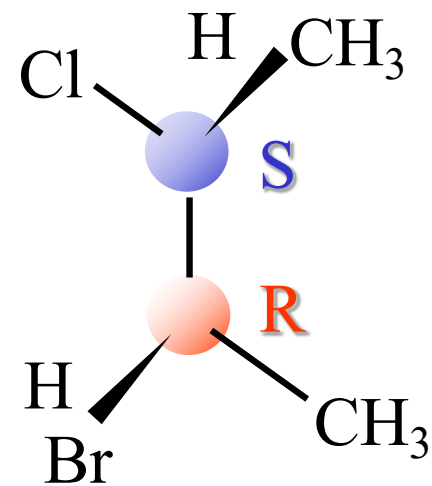
(R)-2-clorobutano



(S)-2-clorobutano



enantiomeri

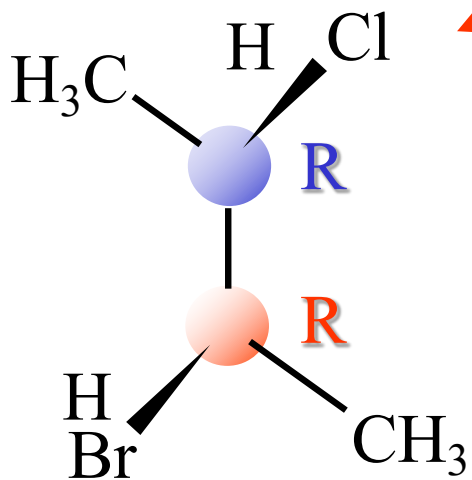


diastereoisomeri

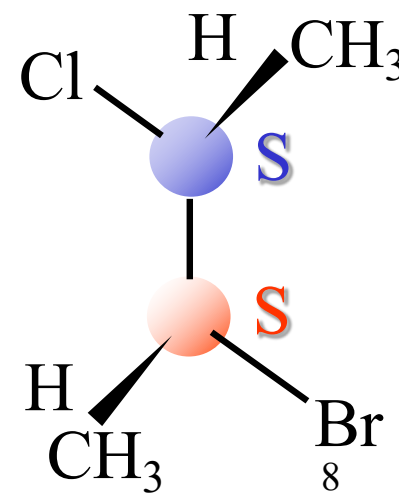
diastereoisomeri

diastereoisomeri

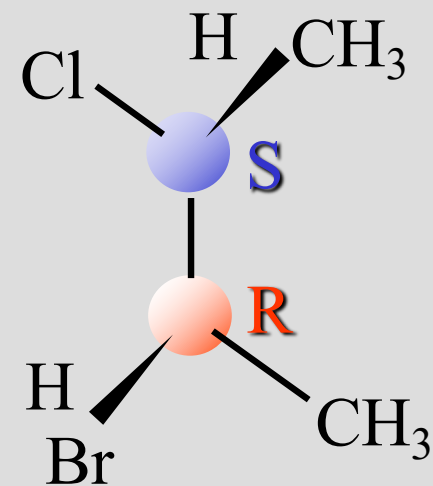
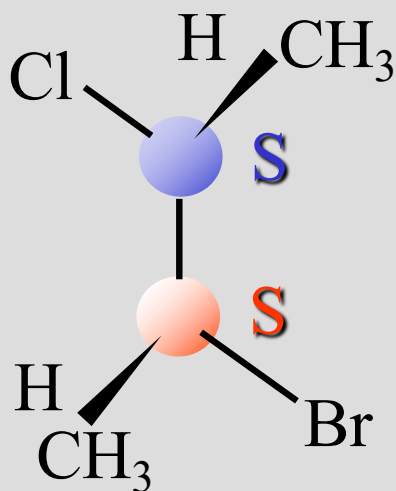
diastereoisomeri



enantiomeri



I due composti differiscono per la configurazione assoluta di un solo carbonio asimmetrico e sono perciò definiti diastereoisomeri.



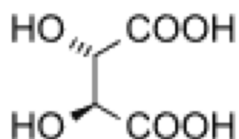
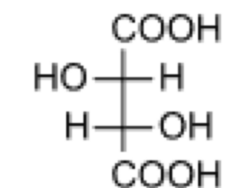
Mesoforme

Si definisce composto meso un composto chimico la cui molecola contiene più stereocentri ma nel suo complesso, a causa dell'esistenza di un piano di simmetria interno, risulta otticamente inattivo.

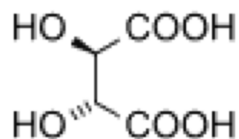
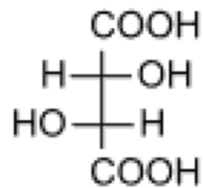
Tale genere di composto presenta tipicamente anche forme enantiomeriche.

A differenza di un racemo, miscela equimolecolare di una coppia di enantiomeri, un composto meso è un composto puro che non presenta attività ottica in seguito a un fenomeno di "compensazione interna".

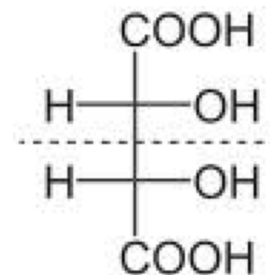
Acido D(-)tartarico
(S,S)

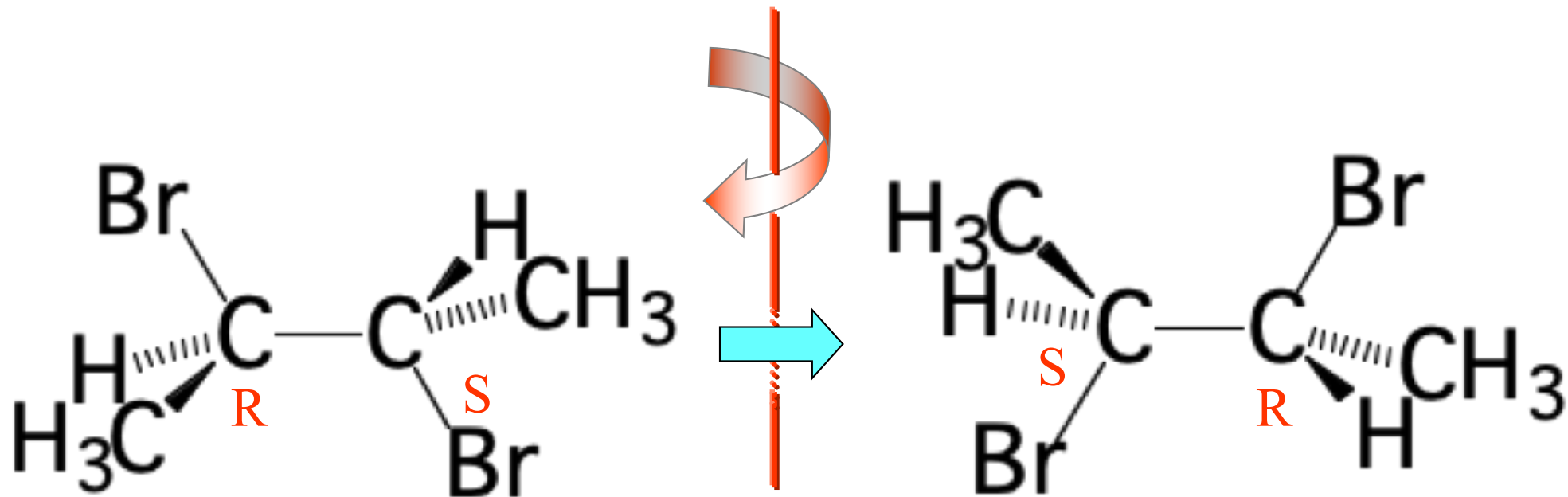


Acido L(+)tartarico
(L,L)



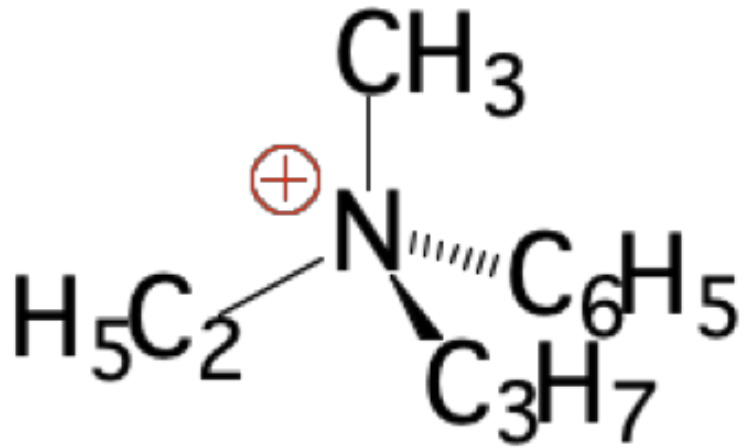
Acido mesotartarico
(L,S)





E' una forma meso !!!

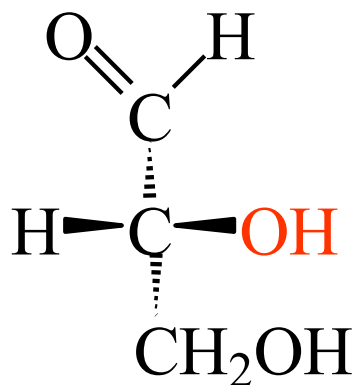
Ruotando intorno all'asse indicato si ottiene una distribuzione degli atomi uguale a quella che ha l'immagine speculare della formula rappresentata a sinistra.



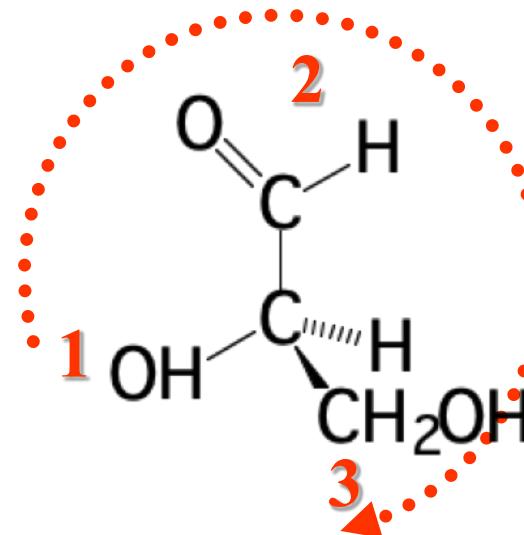
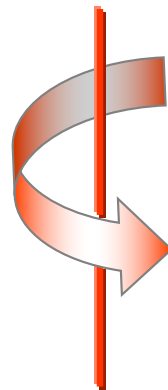
Questo ione di tetraalchilammonio è chirale, essendo tutti diversi i quattro radicali alchilici

La D-gliceraldeide è lo stereoisomero che, proiettando la molecola sul piano secondo la convenzione di Fischer, presenta il gruppo **OH** legato al carbonio chirale a **destra** della catena carboniosa.

Se ora la molecola viene ruotata in modo tale che l'occhio dell'osservatore sia posto dalla parte opposta a quella dove è situato il sostituito a minore priorità e si passa dal sostituito a priorità 1 a quello a priorità 3, si vede che il carbonio chirale ha configurazione assoluta R.



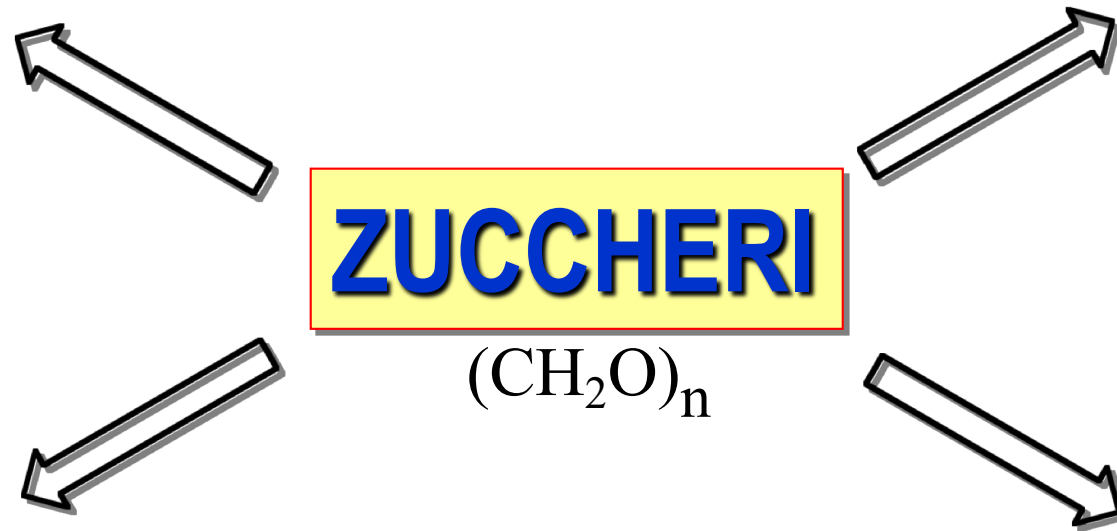
D-gliceraldeide



(2R)-2,3-diossipropanale

Fonte di energia

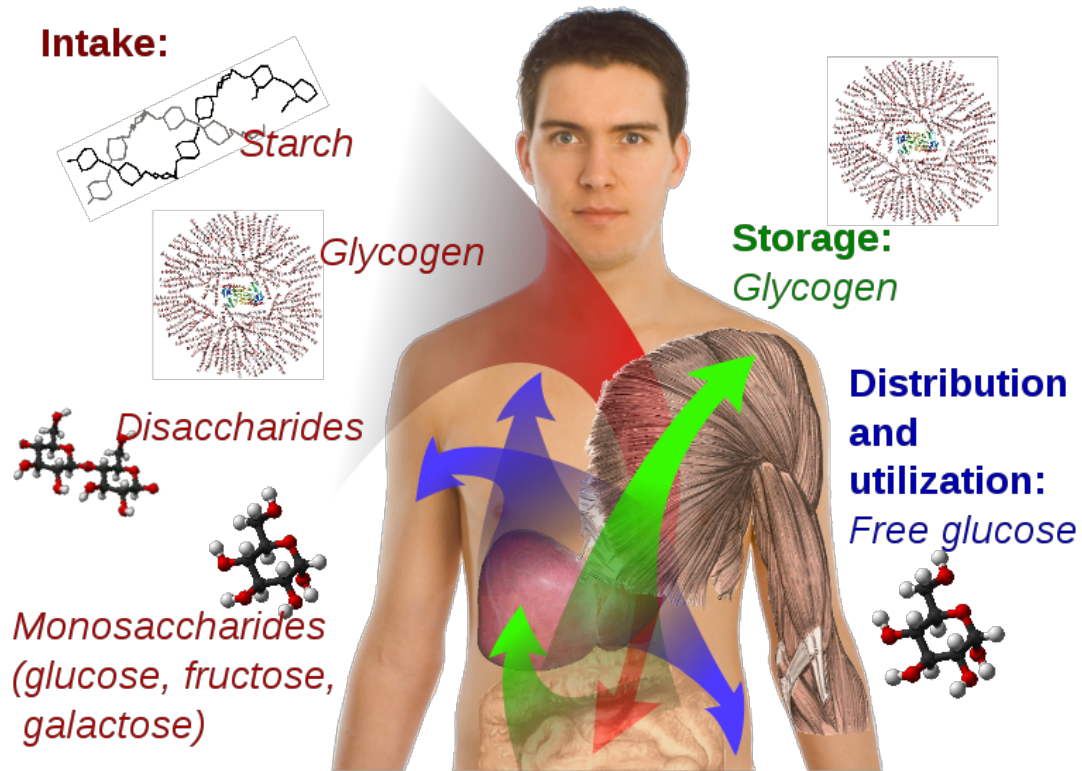
Parete cellulare



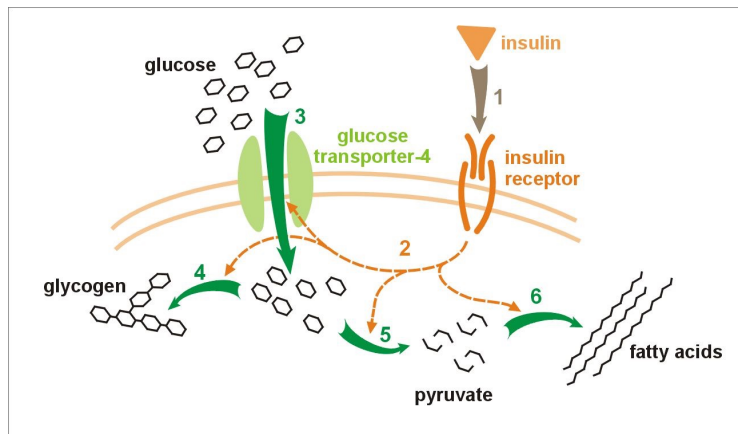
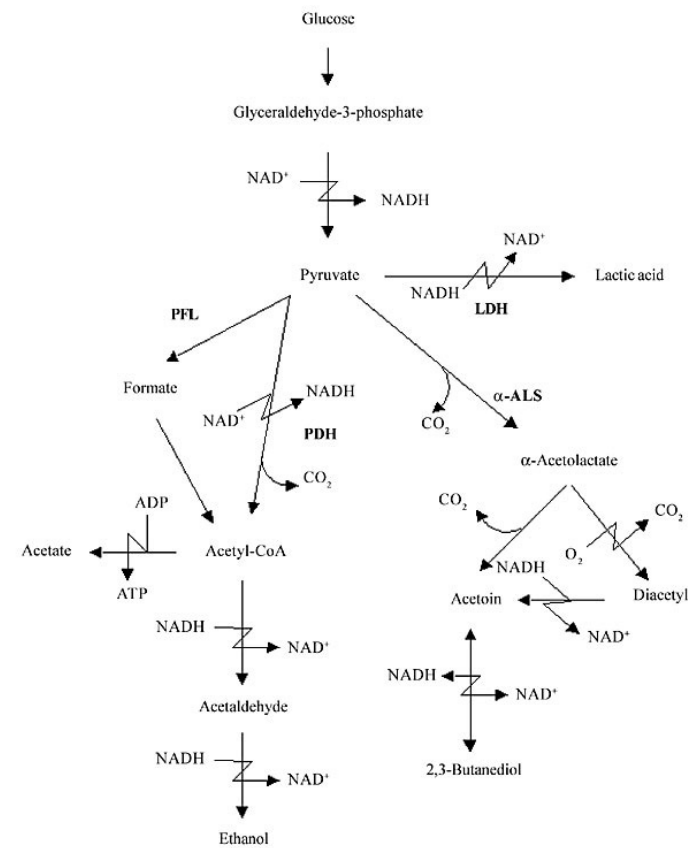
DNA e RNA

Riconoscimento molecolare

Glucose metabolism



Fonte di energia



Riconoscimento molecolare

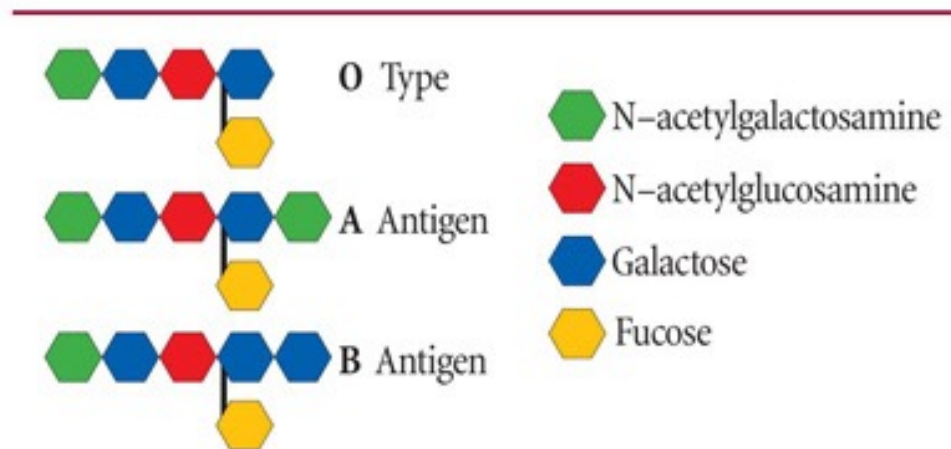
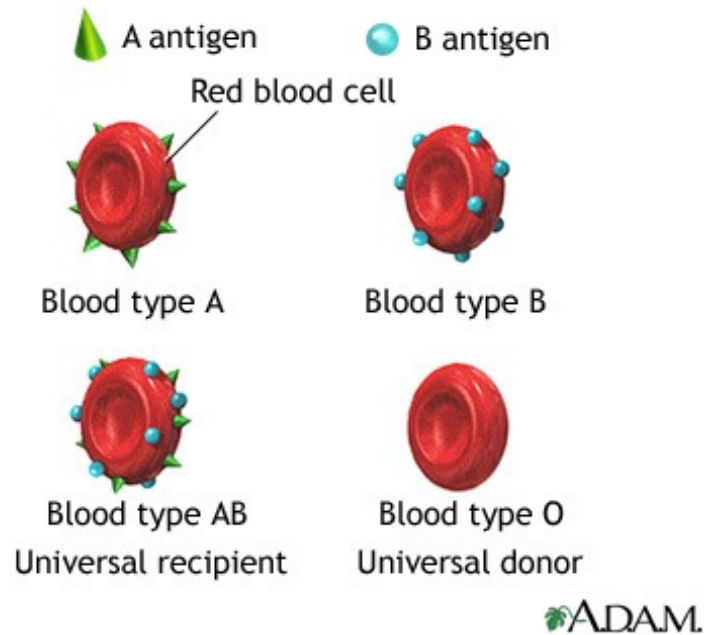
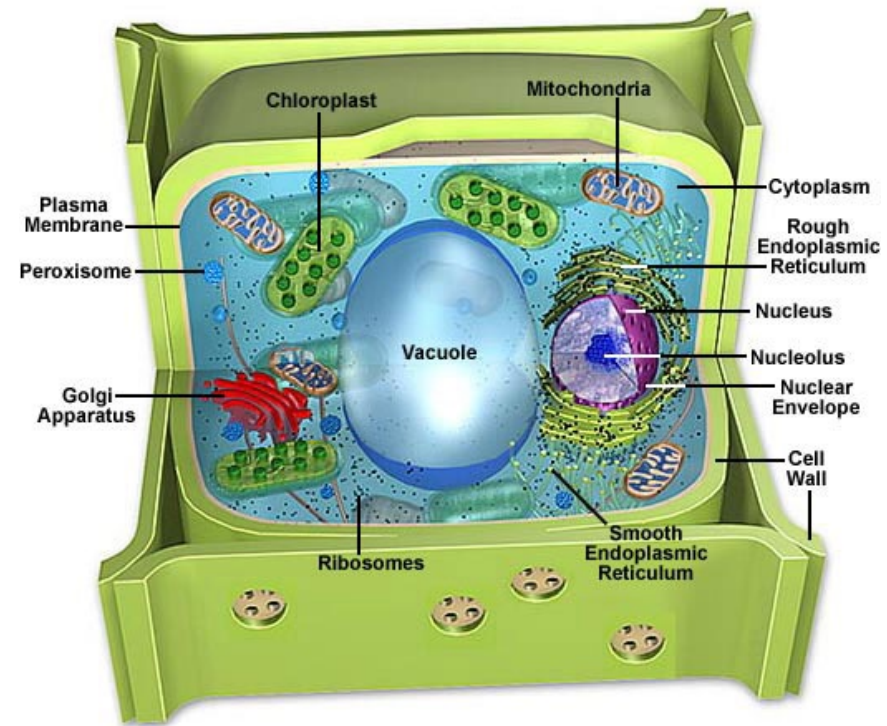


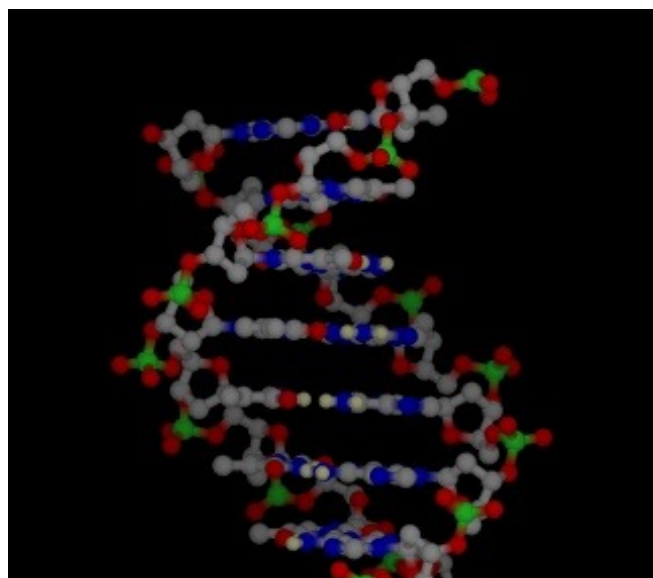
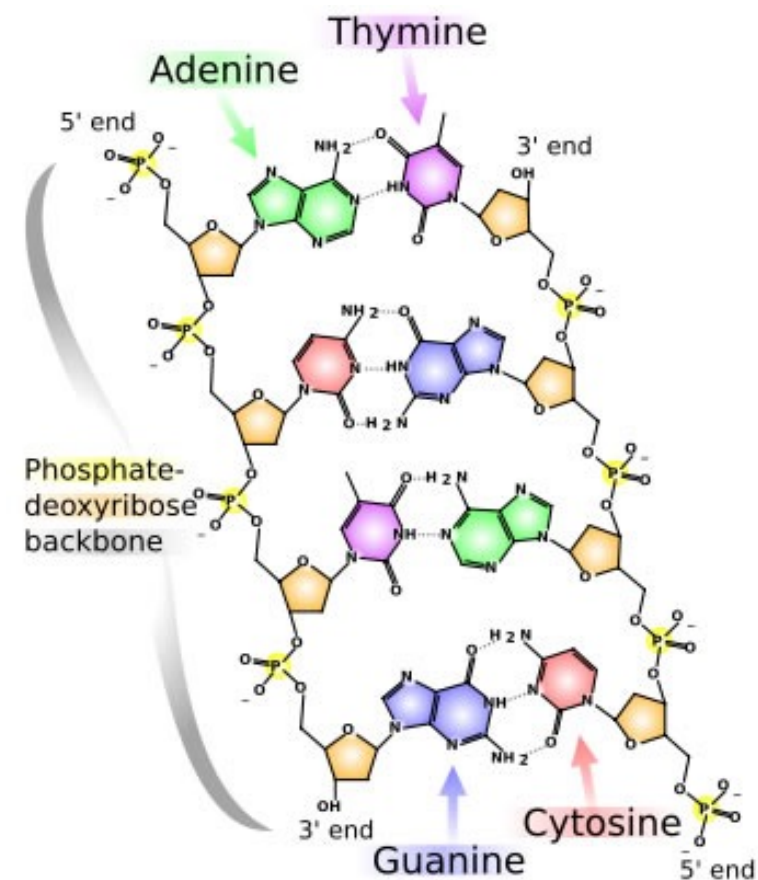
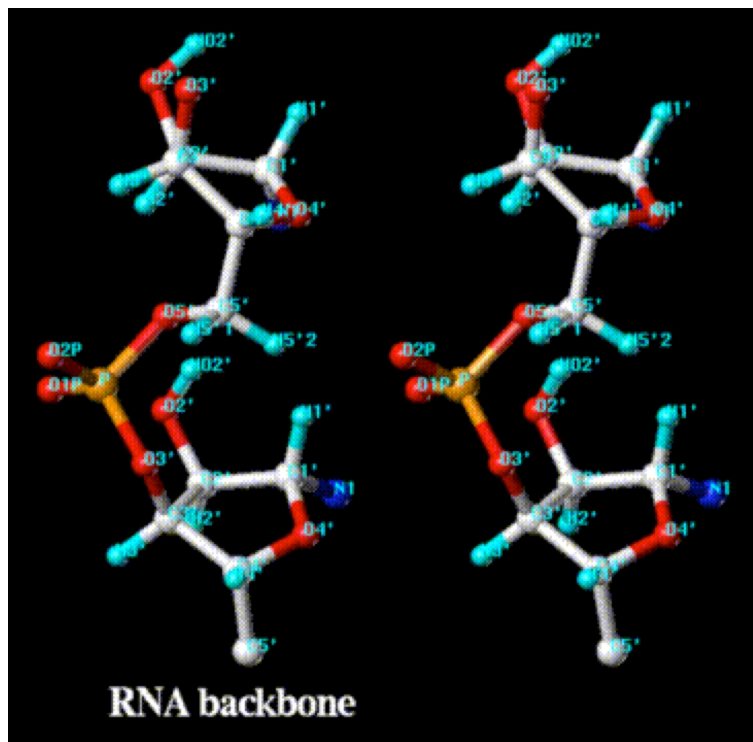
Figure 1. ABO antigen specificity. The ABO antigens differ by just one sugar at the antigen terminus. Only the carbohydrate portion of the antigen is illustrated.

Parete cellulare (cellulosa)



Esoscheletro (chitina)

DNA e RNA



NOMENCLATURA

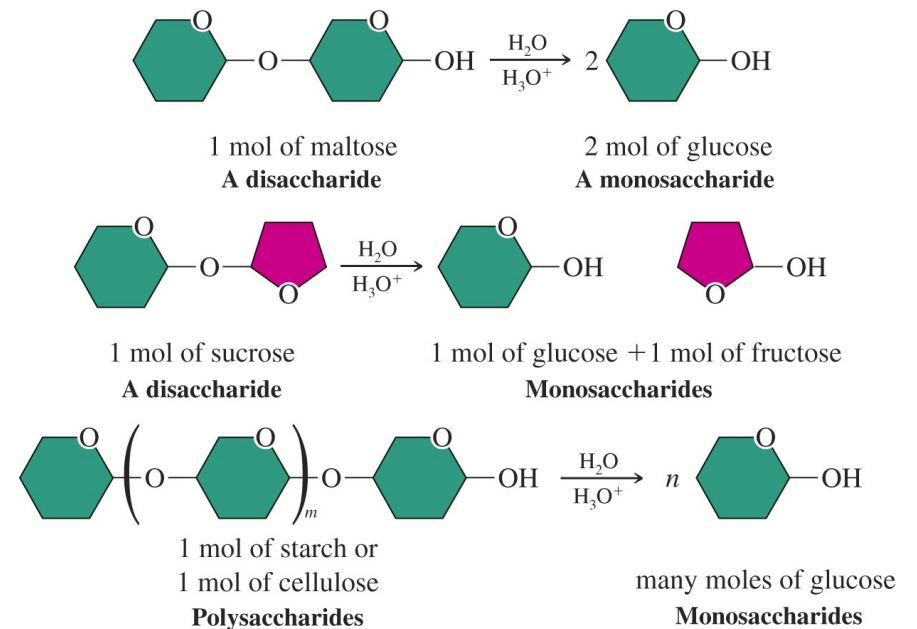
- MONOSACCARIDI: molecole composte da 3 a 9 atomi di C

I monosaccaridi sono i MONOMERI costituenti di:

- DISACCARIDI (2 unità)

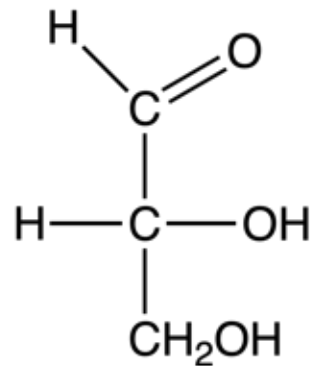
- OLIGOSACCARIDI (3 - 20 unità)

- POLISACCARIDI (più di 20 unità)



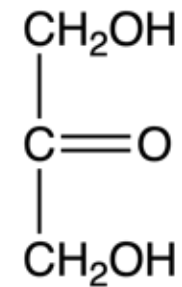
Classi di monosaccaridi

Aldosi
(aldeidi)



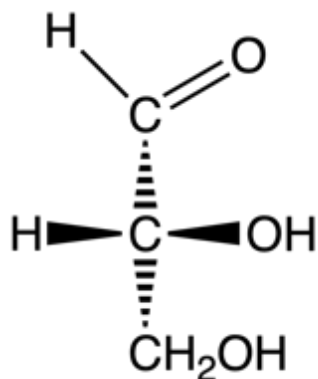
D-gliceraldeide

Chetosi
(chetoni)

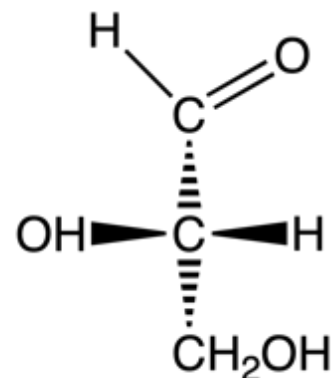


Di-idrossoacetone

Chiralità



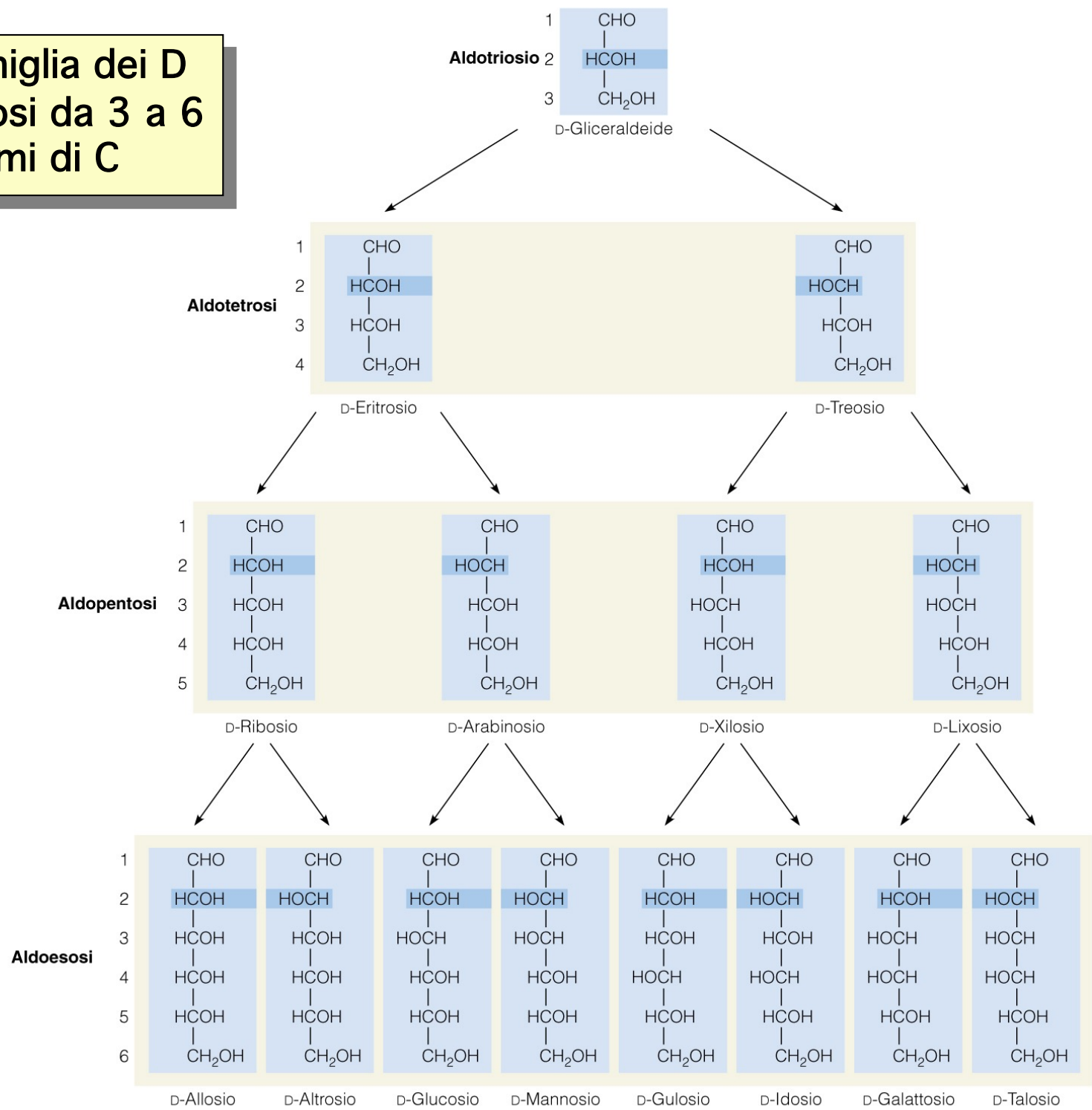
D-Glyceraldehyde



L-Glyceraldehyde

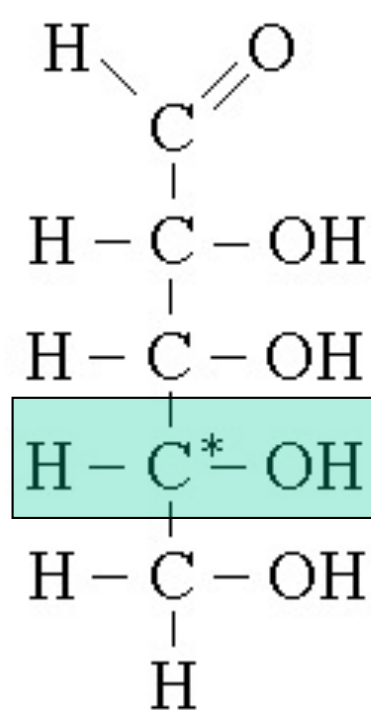
Si disegna la molecola in maniera da avere in alto il carbonio aldeidico o chetonico, se l'OH del carbonio chirale più lontano è a destra: D, se è a sinistra: L (convenzione di Fischer),

**Famiglia dei D
aldosi da 3 a 6
atomi di C**

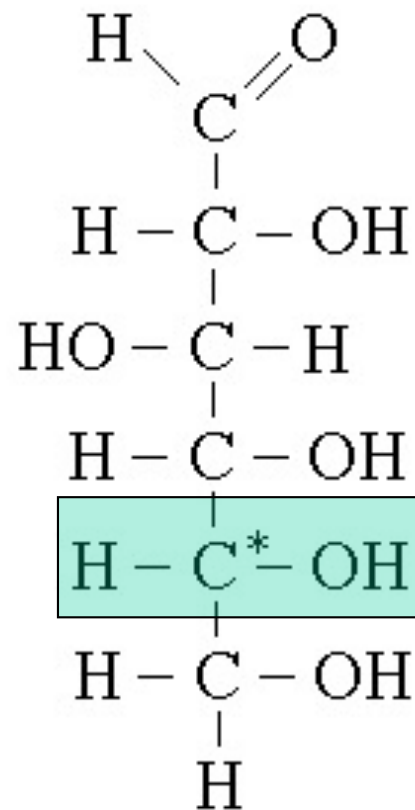


ALDOSI

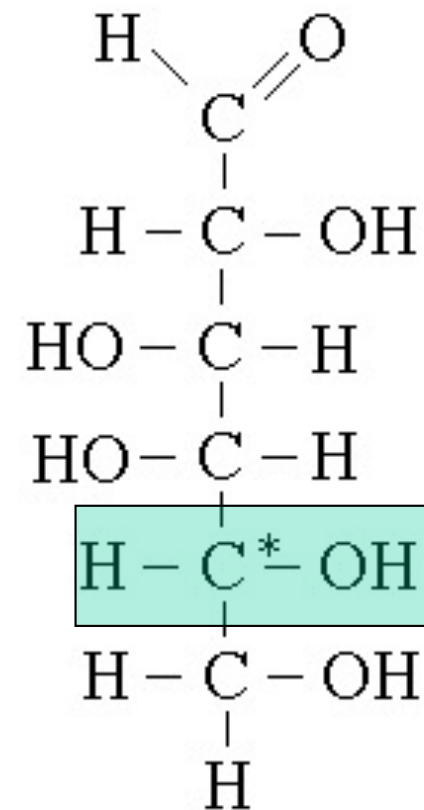
Tutti gli zuccheri usati dall'organismo (aldosi e chetosi) presentano la configurazione D sull'ultimo carbonio chirale.



ribosio
(un aldo-pentoso)

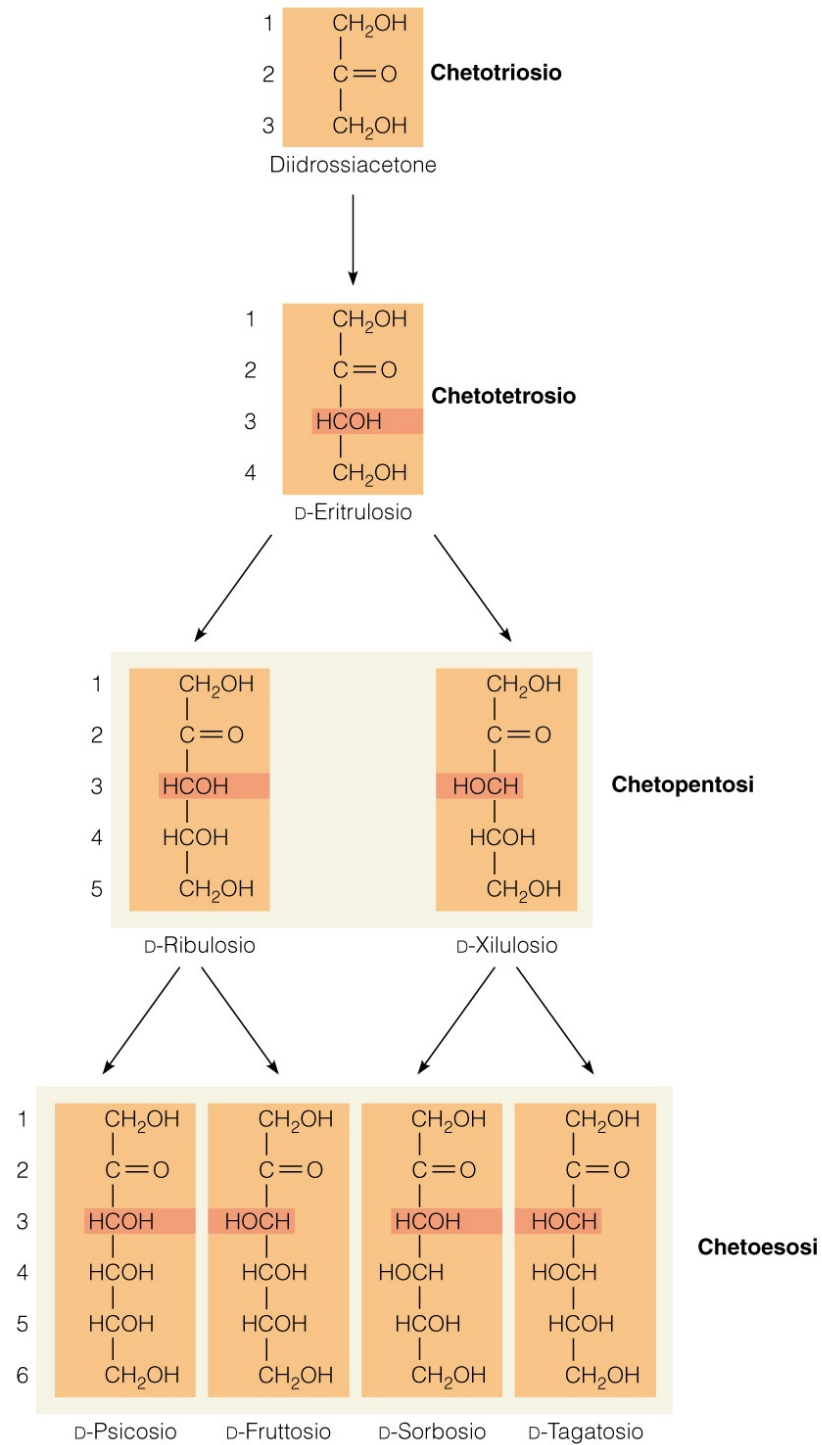


glucosio
(due aldo-esosi)

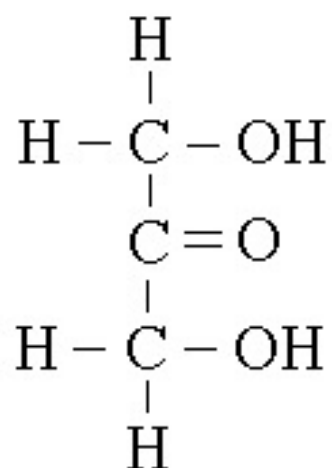


galattosio

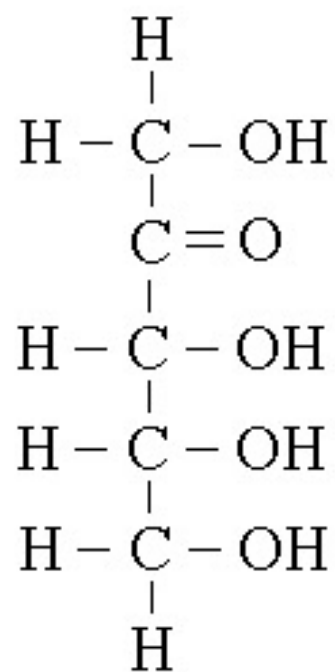
**Famiglia dei D
chetosi da 3 a
6 atomi di C**



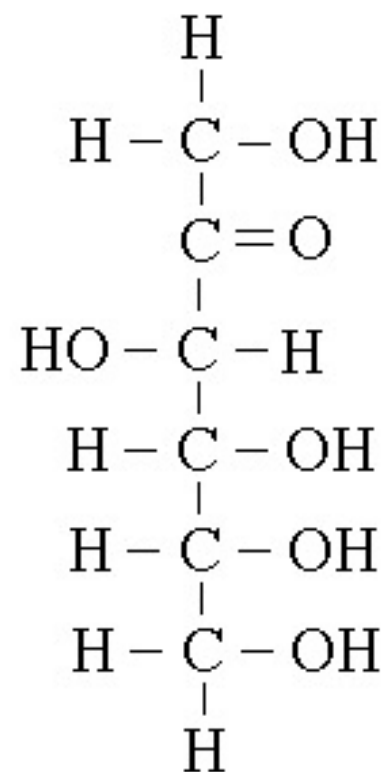
CETOSI



di-idrossi acetone

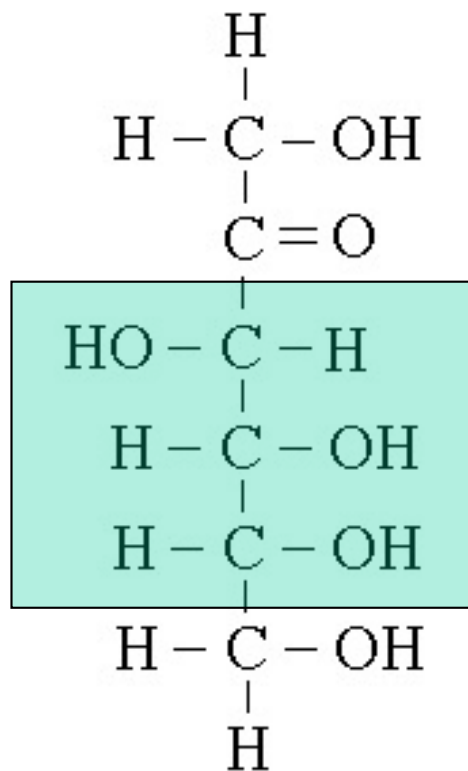


ribulosio

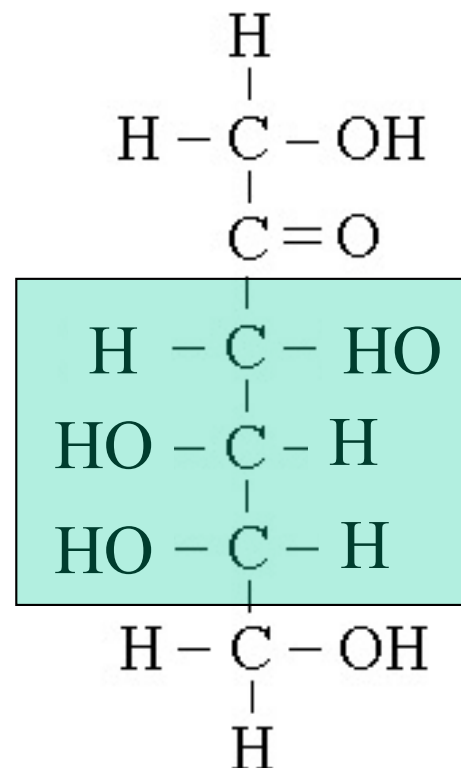


fruttosio

D-fruttosio

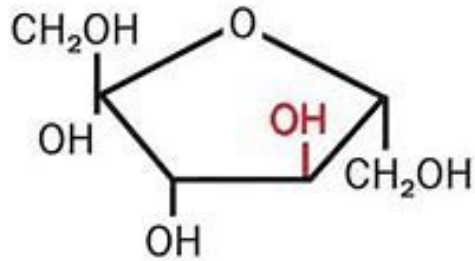


L-fruttosio

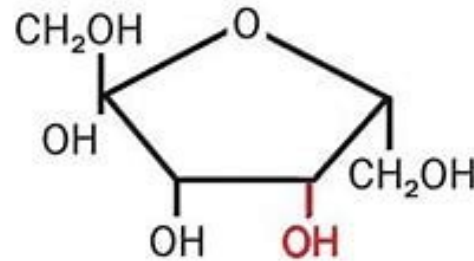


ENANTIOMERI: immagini speculari

Fructose

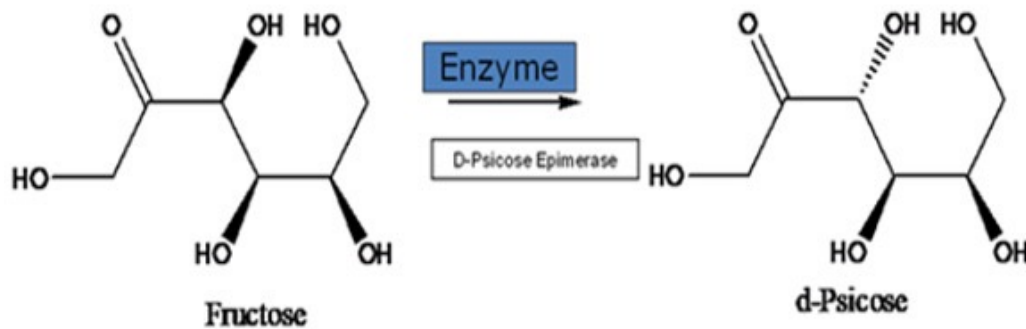


Allulose

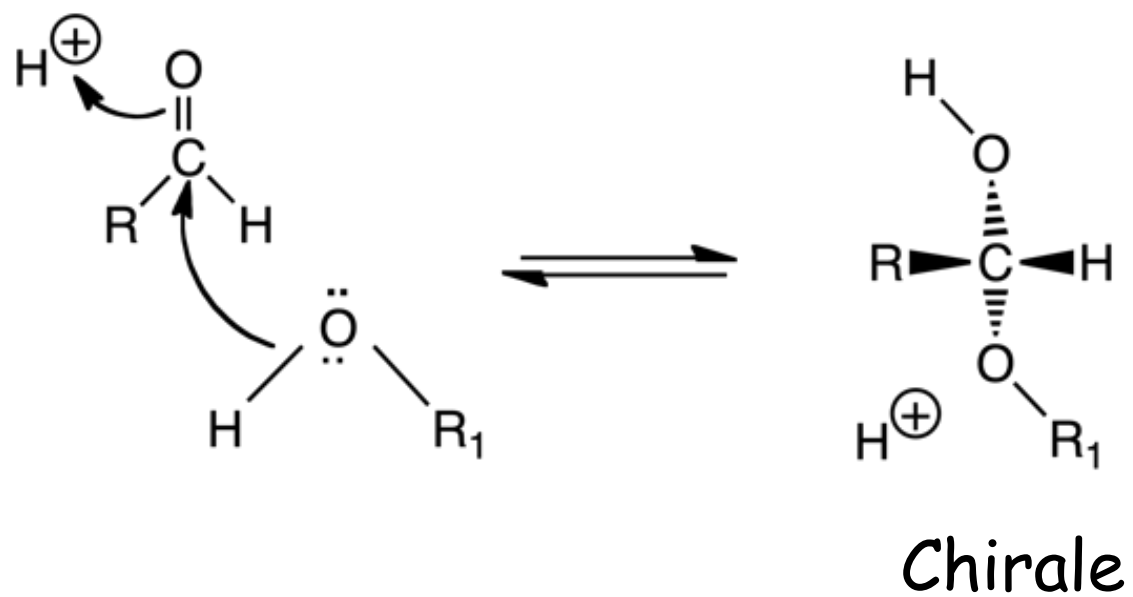


L'allulosio, un epimero del fruttosio non metabolizzato dal nostro organismo, ma riconosciuto dai recettori gustativi.

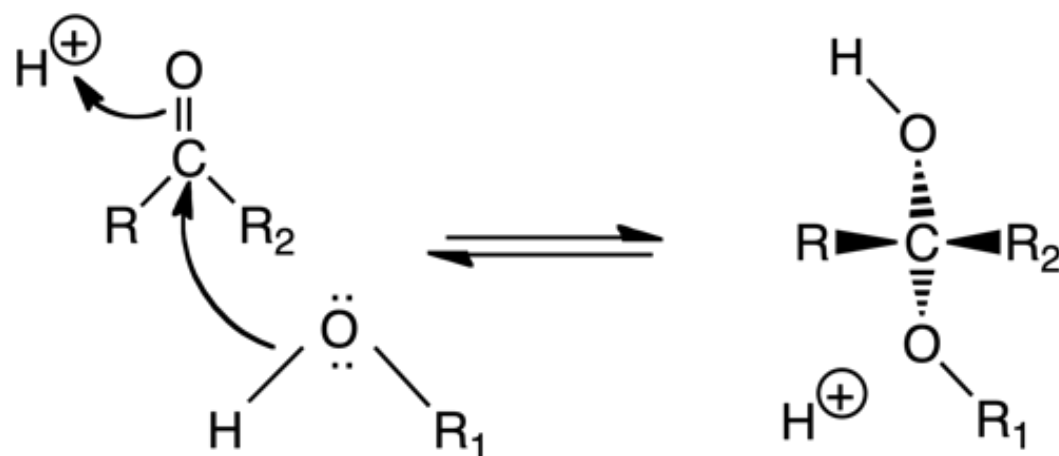
L'allulosio viene prodotto mediante un enzima ricombinante



Formazione di un Emiacetale



Formazione di un Emichetale



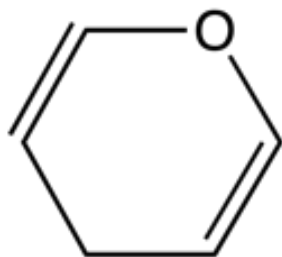
Chirale

Il nuovo centro chirale è detto
carbonio anomero

È un fenomeno **reversibile**
che dà luogo alla mutarotazione.

Nomenclatura

Furano

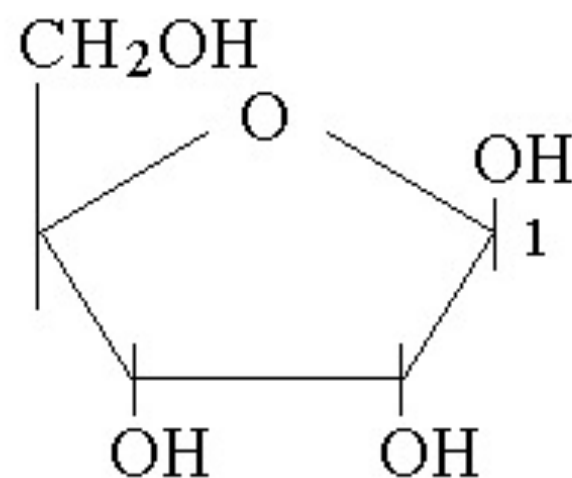
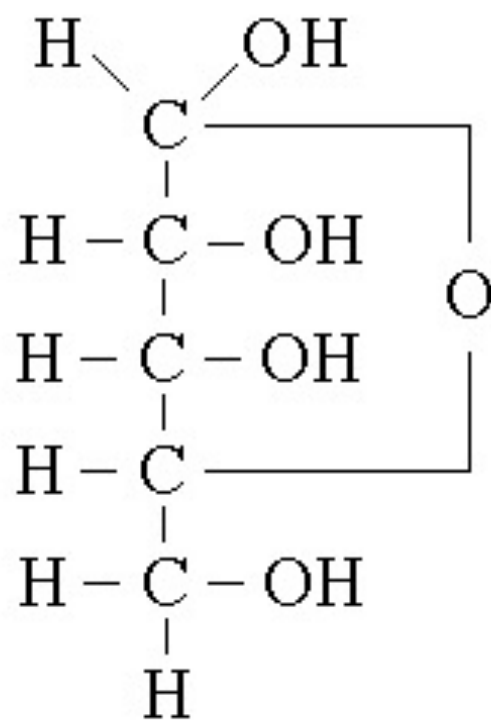
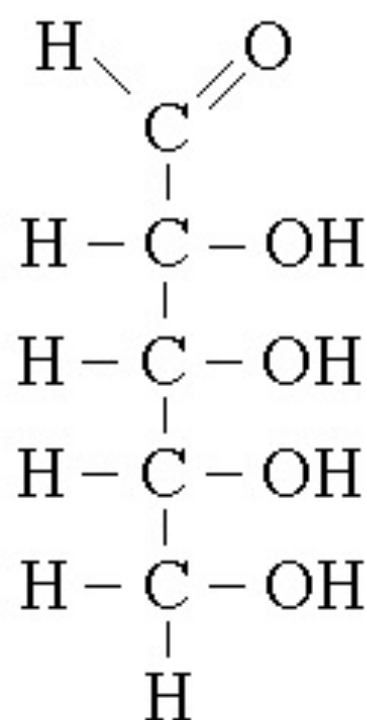


Pirano

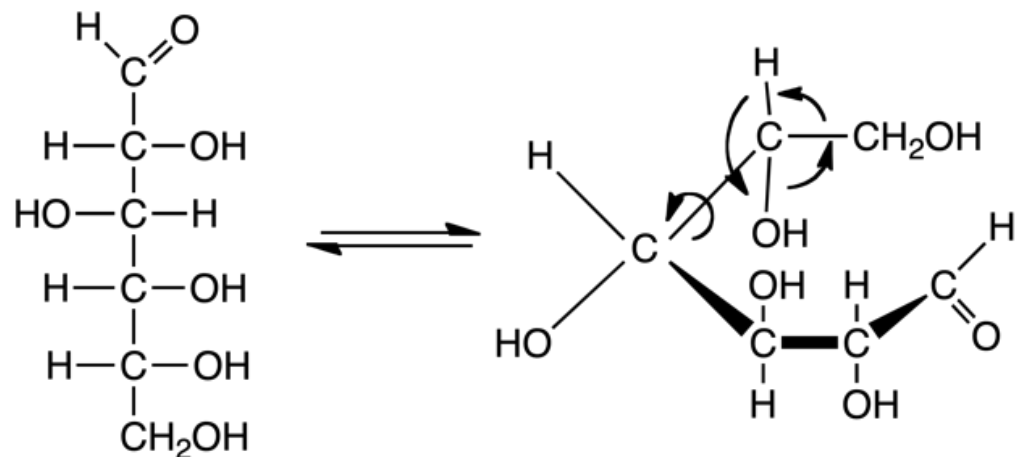


FORME EMIACETALICHE DEGLI ALDOSI

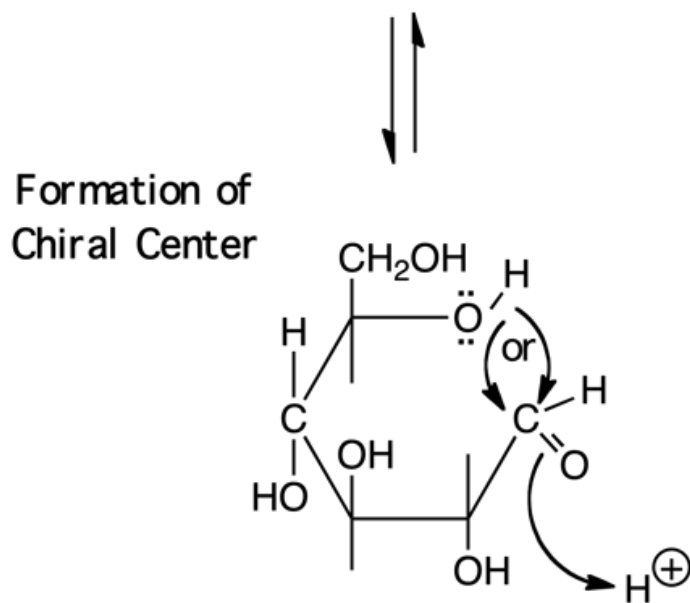
Gli aldosi con più di tre atomi di carbonio possono formare un semiacetale interno alla molecola e assumere una struttura ciclica; questa è preferita in soluzione acquosa (quindi nelle condizioni dell'organismo).



il ribosio nelle forme lineare e ciclica (o furanosica)

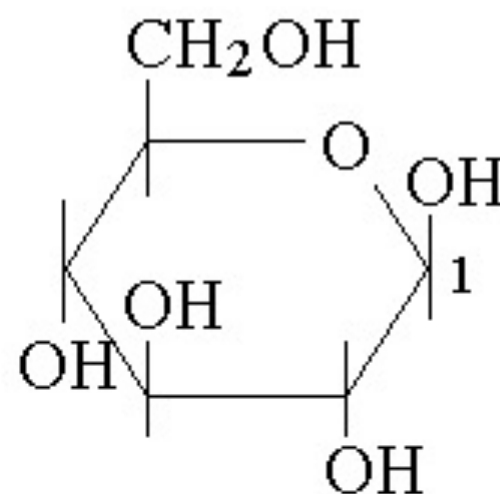
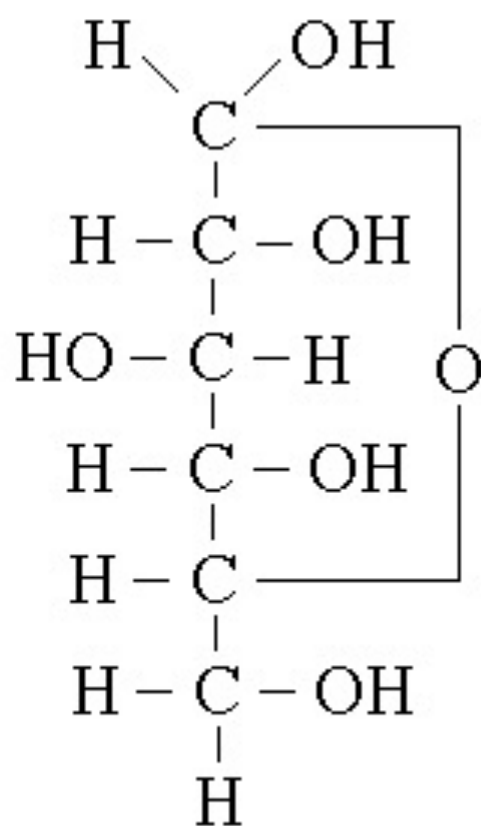
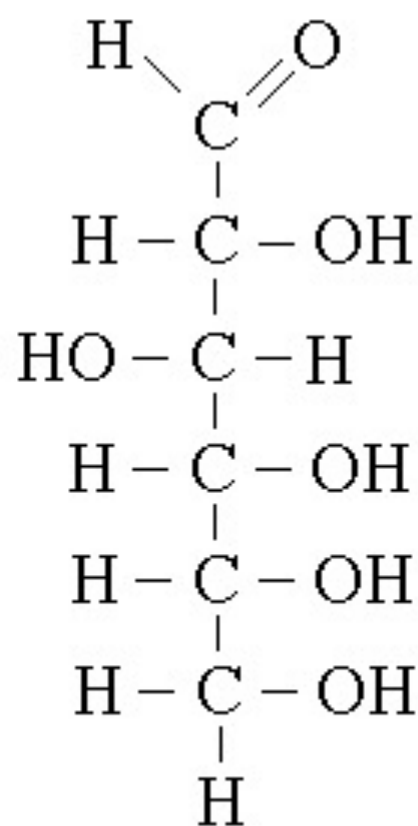


Reazione di addizione
Nucleofila tra il gruppo
-OH ed il C carbonilico



L'addizione del gruppo -OH in C5 sul gruppo aldeidico può avvenire in 2 maniere diverse (libera rotazione intorno al legame C1-C2).

Le forme lineare e ciclica (o piranosica) del glucosio

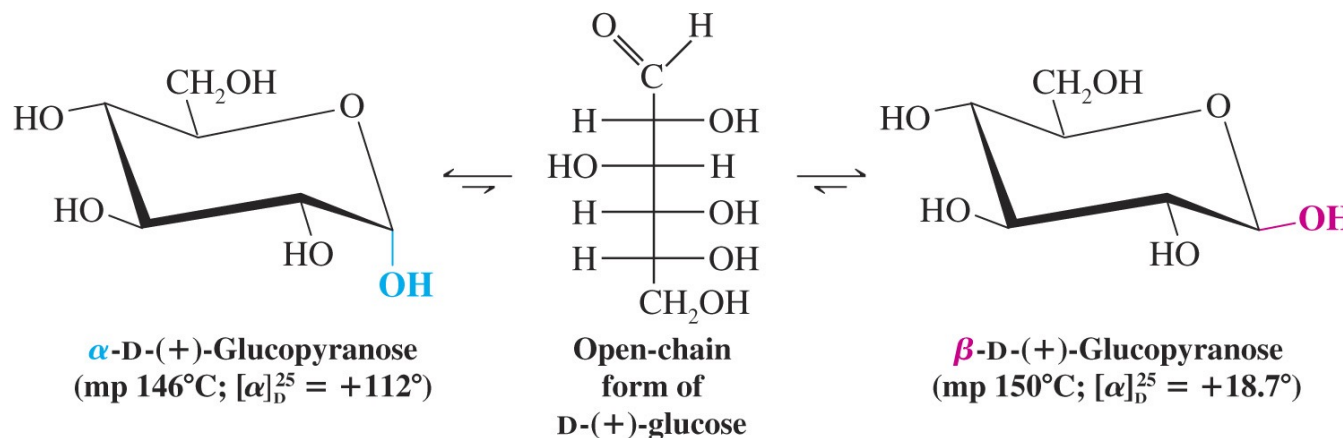


Si deve ricordare che il glucosio ha legami semplici e carboni tetraedrici; quindi la formula ciclica presenta le strutture a barca o a sedia del cicloesano.

Mutarotazione

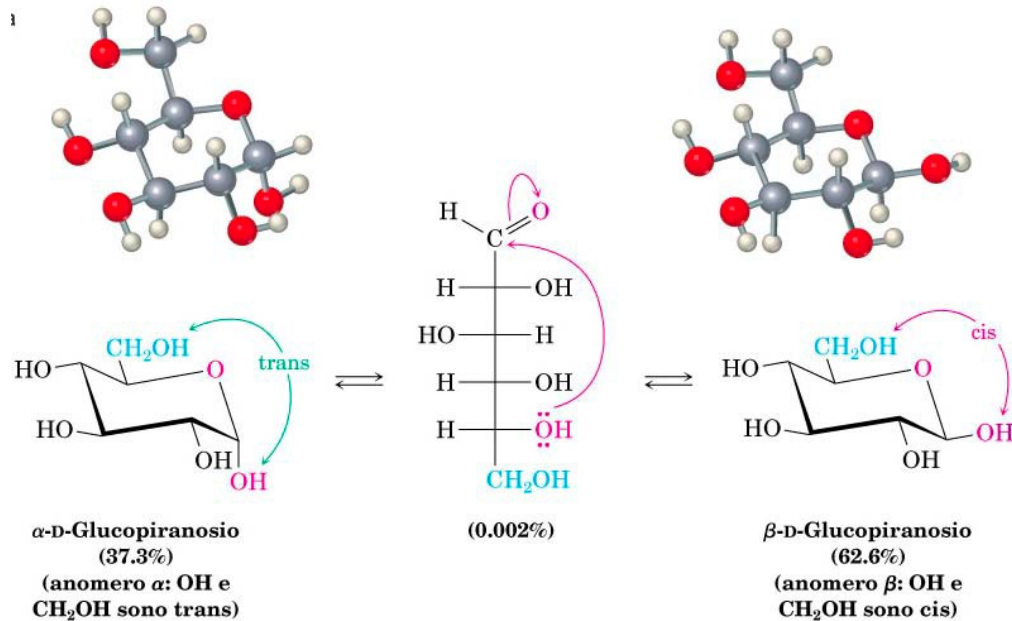
L' α - ed il β -glucosio possono essere separati ed hanno diversi poteri di rotazione specifici ($\alpha = +112^\circ$, $\beta = +18,7^\circ$). Se una delle due forme viene messa in soluzione, il potere di rotazione evolve fino ad un valore di $+52,7^\circ$.

- La mutarotazione è il cambiamento della rotazione ottica quando si forma una miscela di anomeri

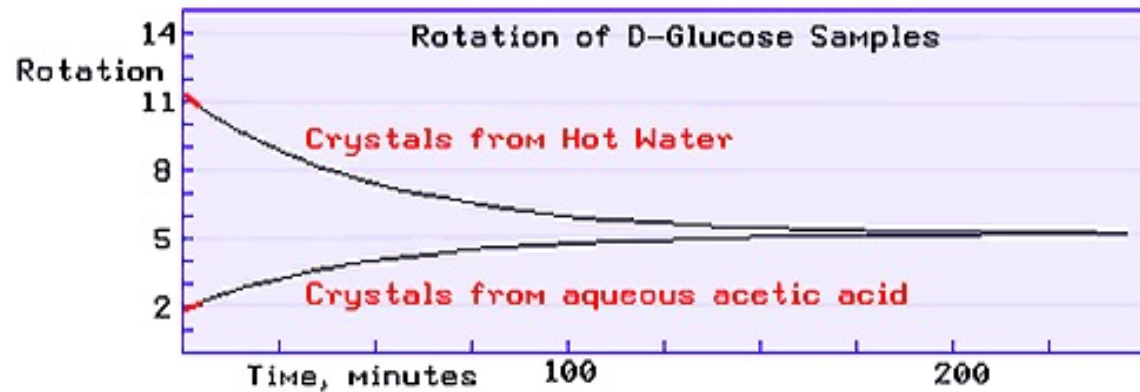


Predomina l'anomero più stabile, esiste una piccola quantità della forma aperta, che permette l'interconversione.

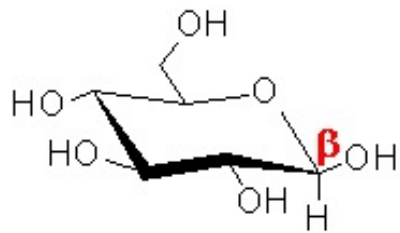
Mutarotation



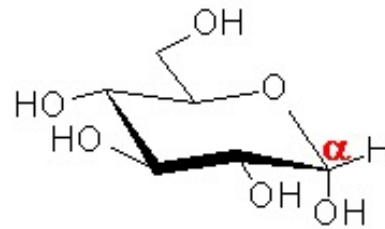
Variazione nel tempo
del potere rotatorio
di soluzioni di
zuccheri



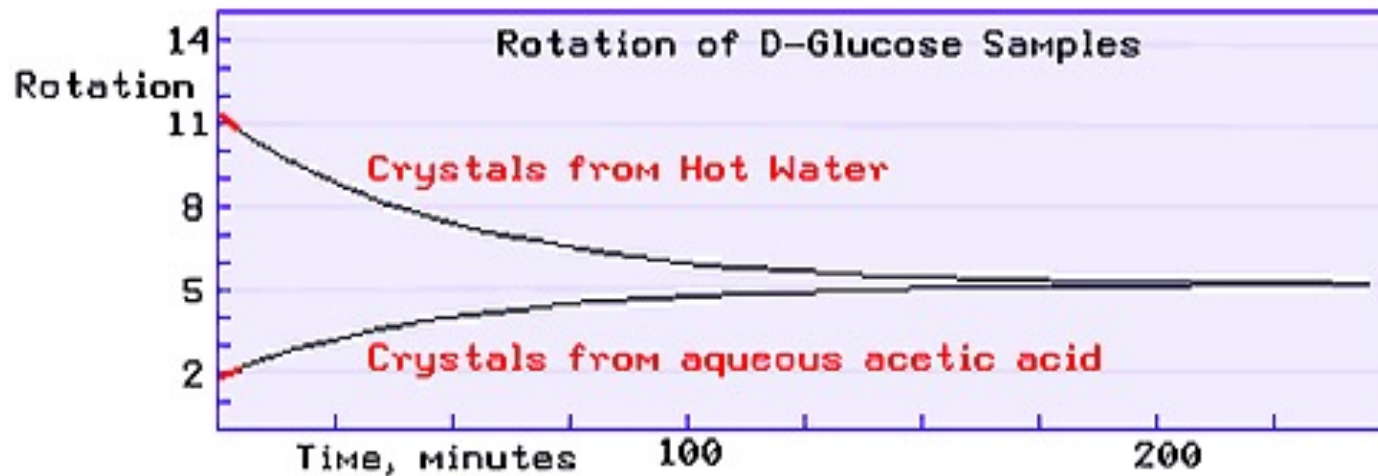
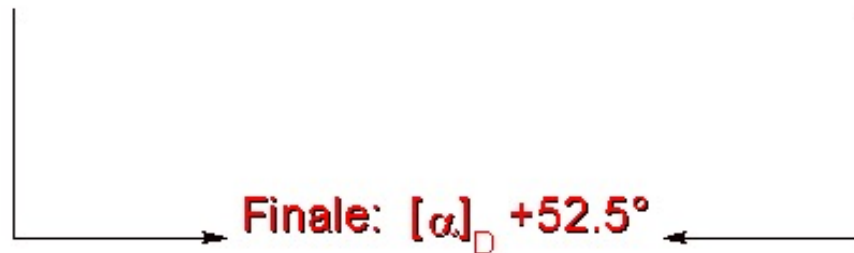
Avviene in tutti gli zuccheri riducenti, ovvero quelli che hanno il carbonio anomero libero di reagire in soluzione.

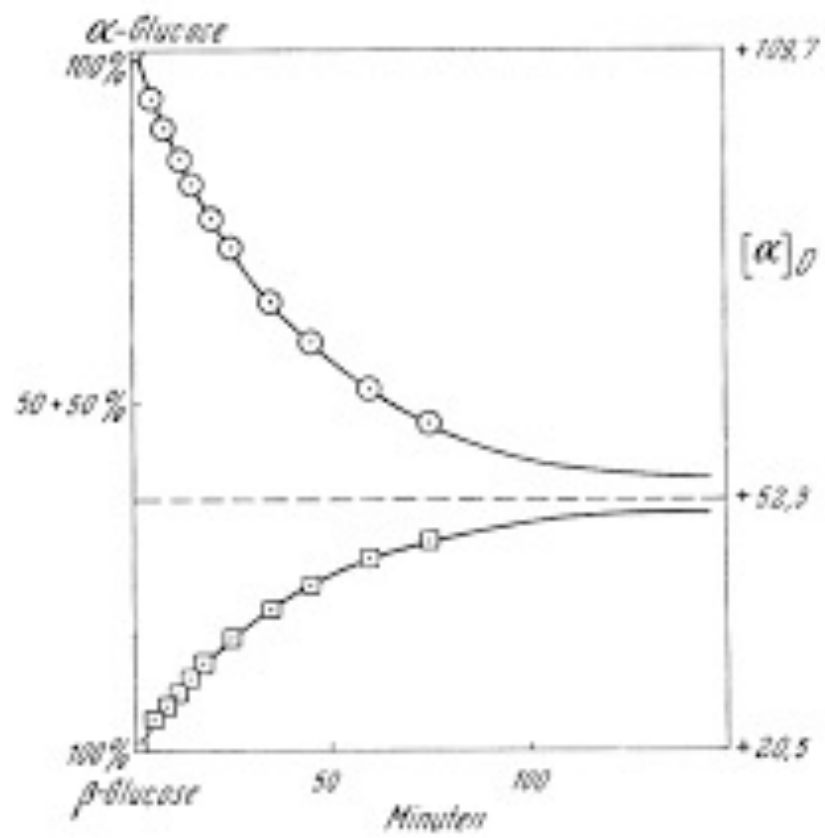


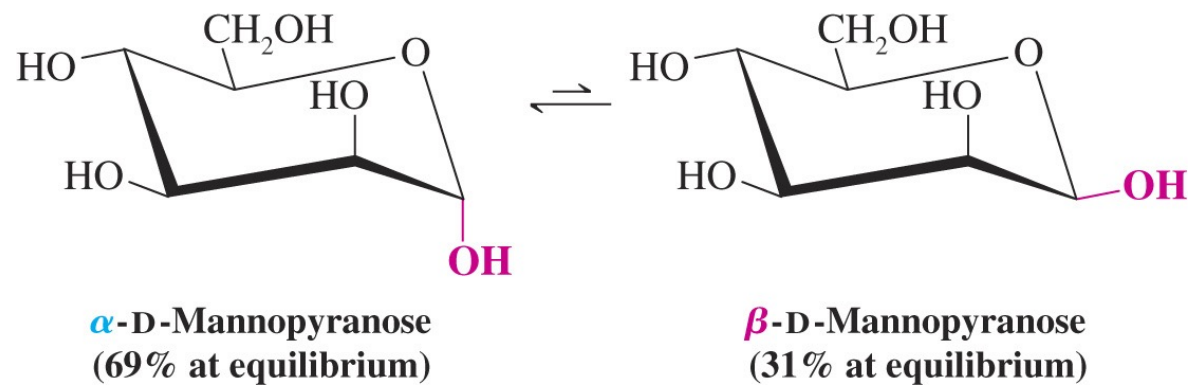
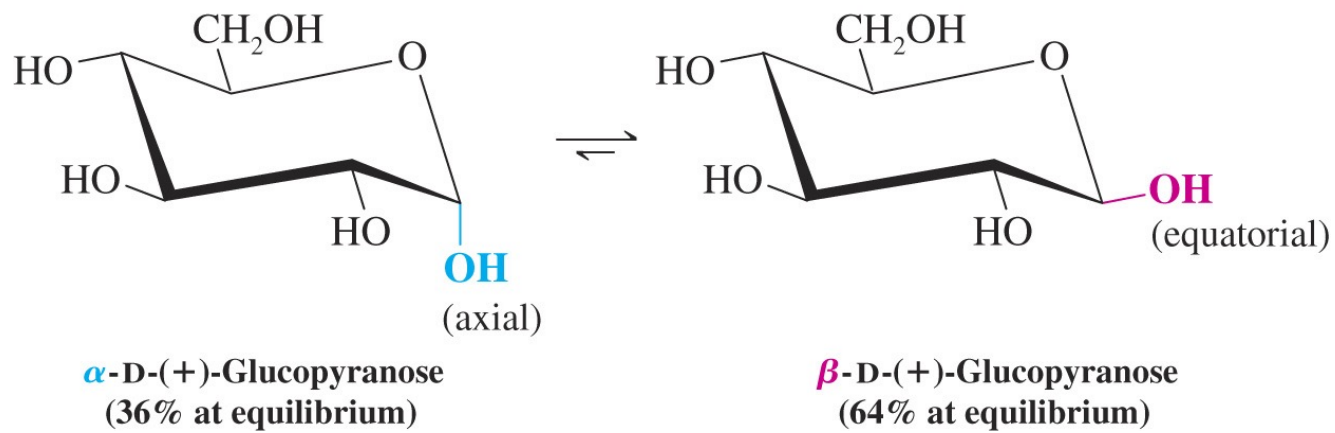
β -D-Glucopiranosio
Iniziale: $[\alpha]_D +18.7^\circ$

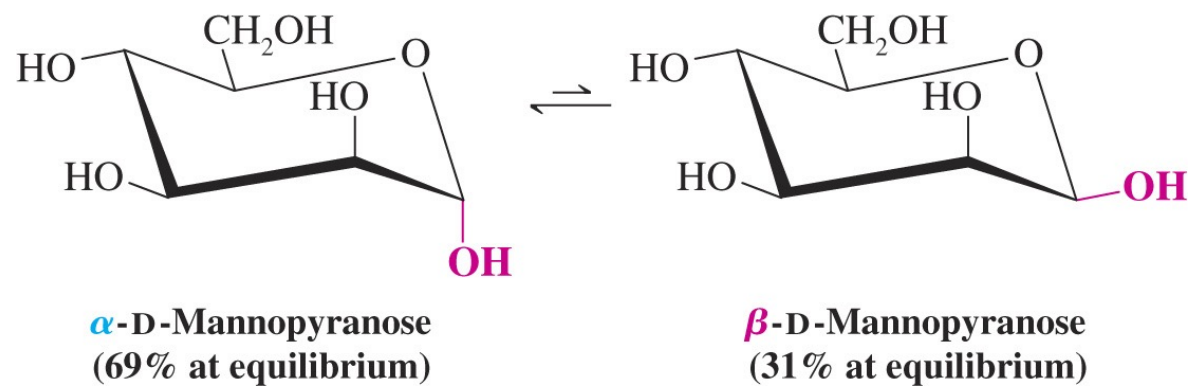
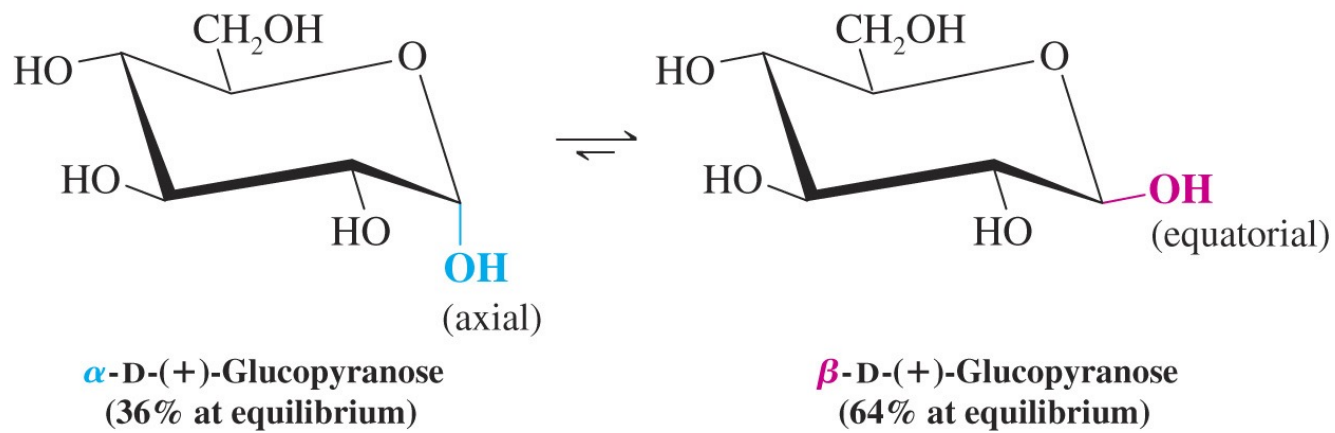


α -D-Glucopiranosio
Iniziale: $[\alpha]_D +112.2^\circ$

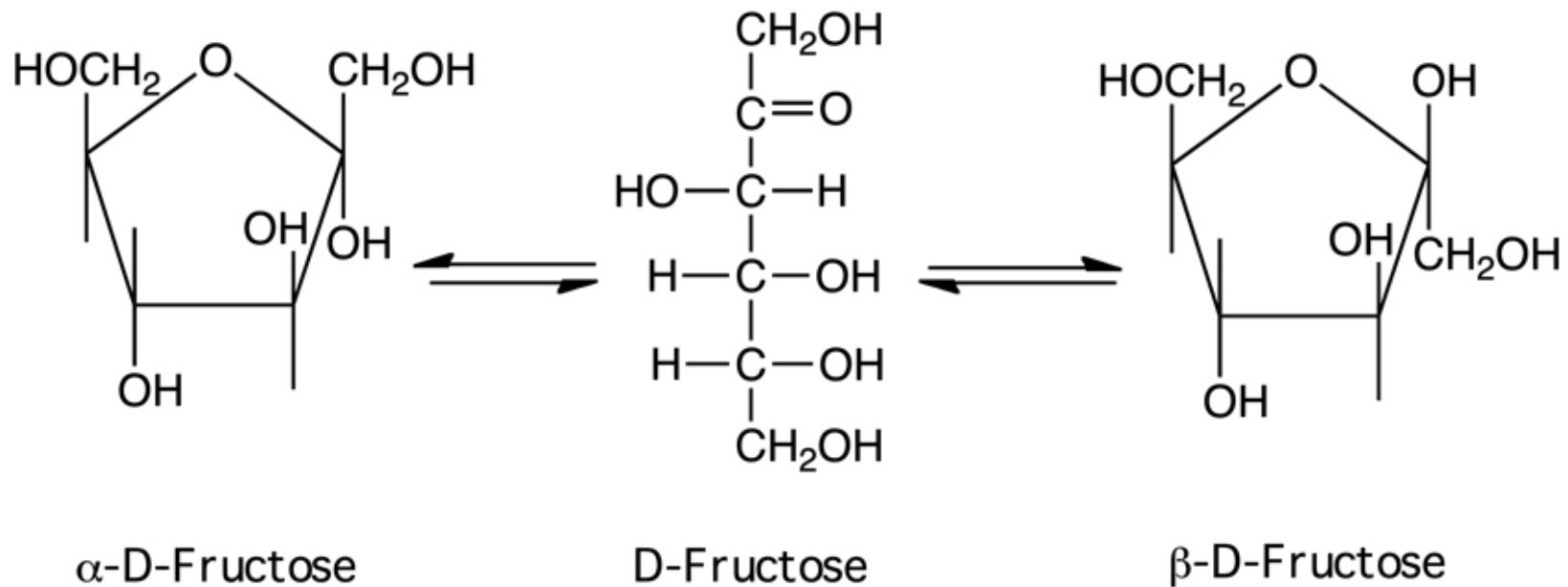








Ciclizzazione del D-Fruuttosio (forme rilevanti biologicamente)



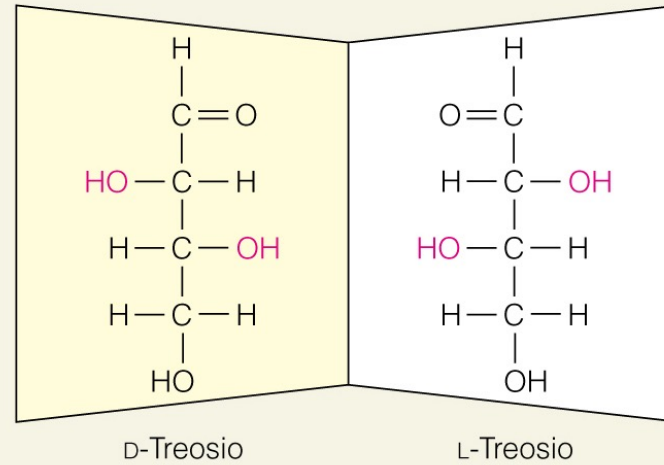
Distribuzione delle forme cicliche

- Catena aperta: 0.4%
- α -D-fruttopiranosio: 2%
- β -D-fruttopiranosio : 71%
- α -D-fruttofuranosio: 5.6%
- β -D-fruttofuranosio: 21%

Isomeri configurazionali

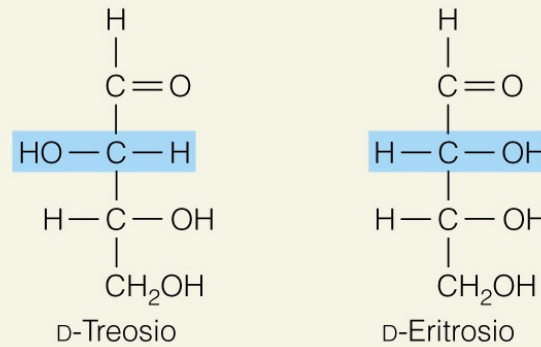
Enantiomeri

Stereoisomeri che sono immagini speculari uno dell'altro



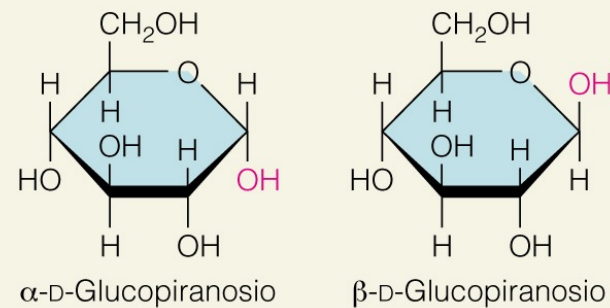
Diastereoisomeri

Stereoisomeri che non sono immagini speculari uno dell'altro



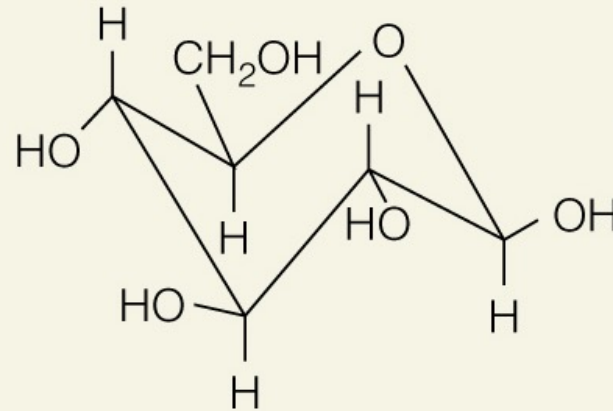
Anomeri

Stereoisomeri che differiscono nella configurazione del carbonio anomero

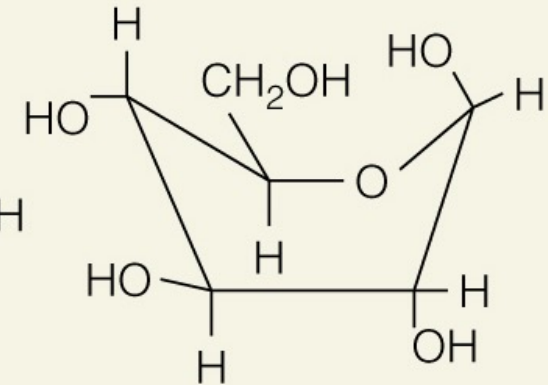


Isomeri conformazionali

Molecole con la stessa configurazione stereochimica, ma con diversa conformazione tridimensionale



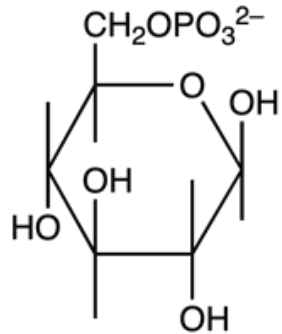
β -D-Glucopiranosio
forma a sedia



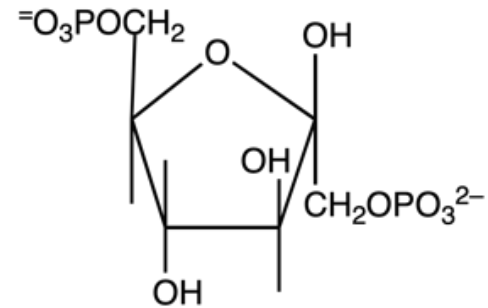
β -D-Glucopiranosio
forma a barca

Derivati dei Monosaccaridi

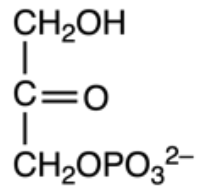
Esteri del Fosfato



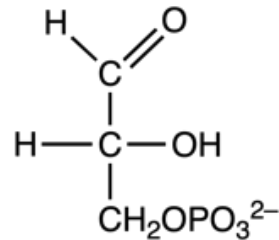
β -D-Glucose-6-P
(Glc-6-P)



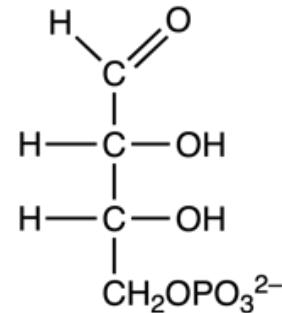
β -D-Fructose-1,6-bisphosphate
(Fru-1,6-bisP)



Dihydroxyacetone
phosphate
(DHAP)

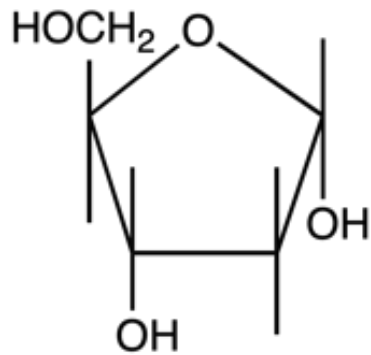


D-Glyceraldehyde
3-phosphate
(G3P)

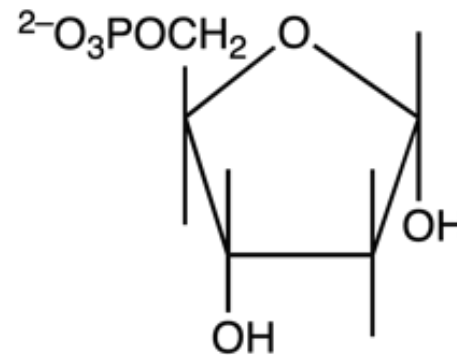


D-Erythrose
4-phosphate
(E4P)

Desossi zuccheri



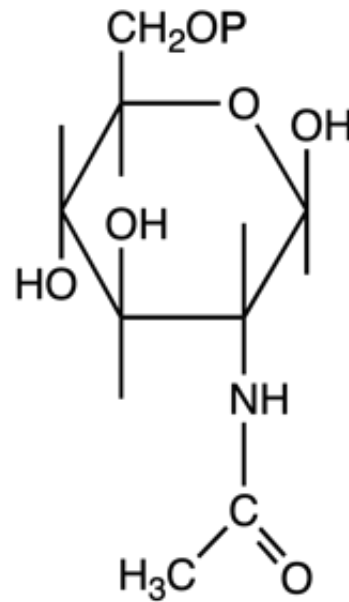
2-Deoxyribose
(dRib)



Deoxyribose 5-phosphate (dRib-5-P)
[Deoxy- α -D-ribofuranose 5-phosphate]

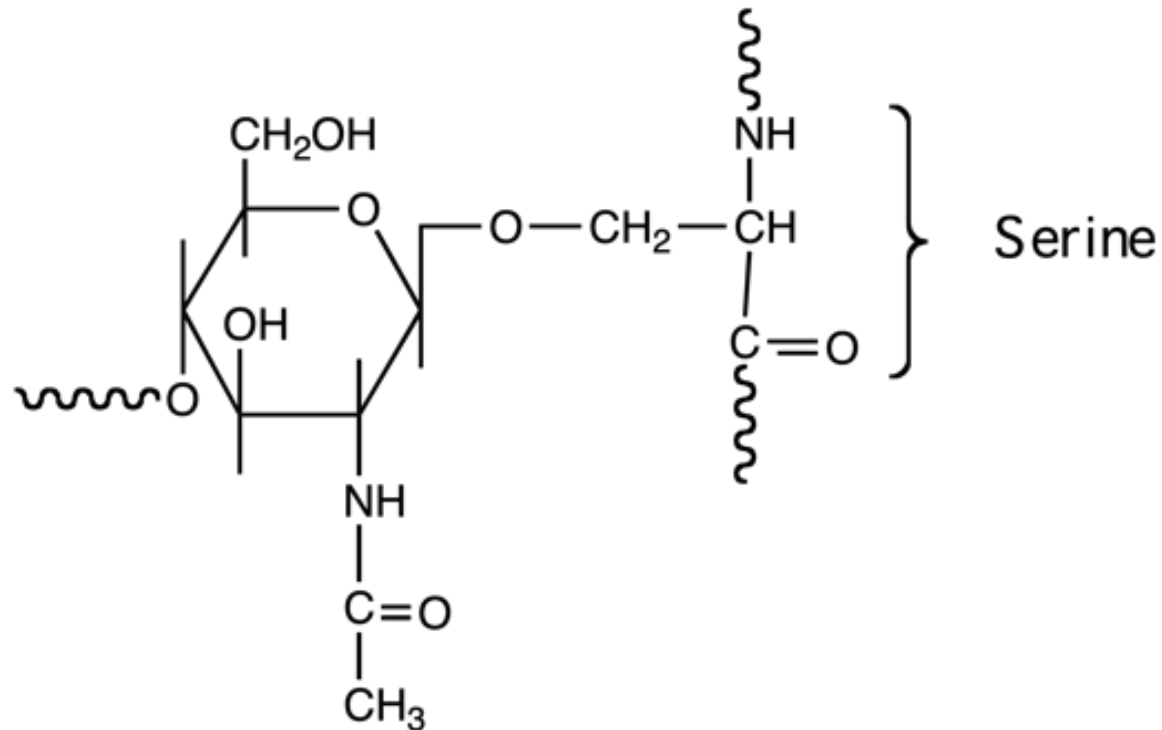
**Nota: nei sistemi biologici è usata la forma
ciclica a 5 termini**

Amino Zuccheri (e.g. GlcNAc-6-P)

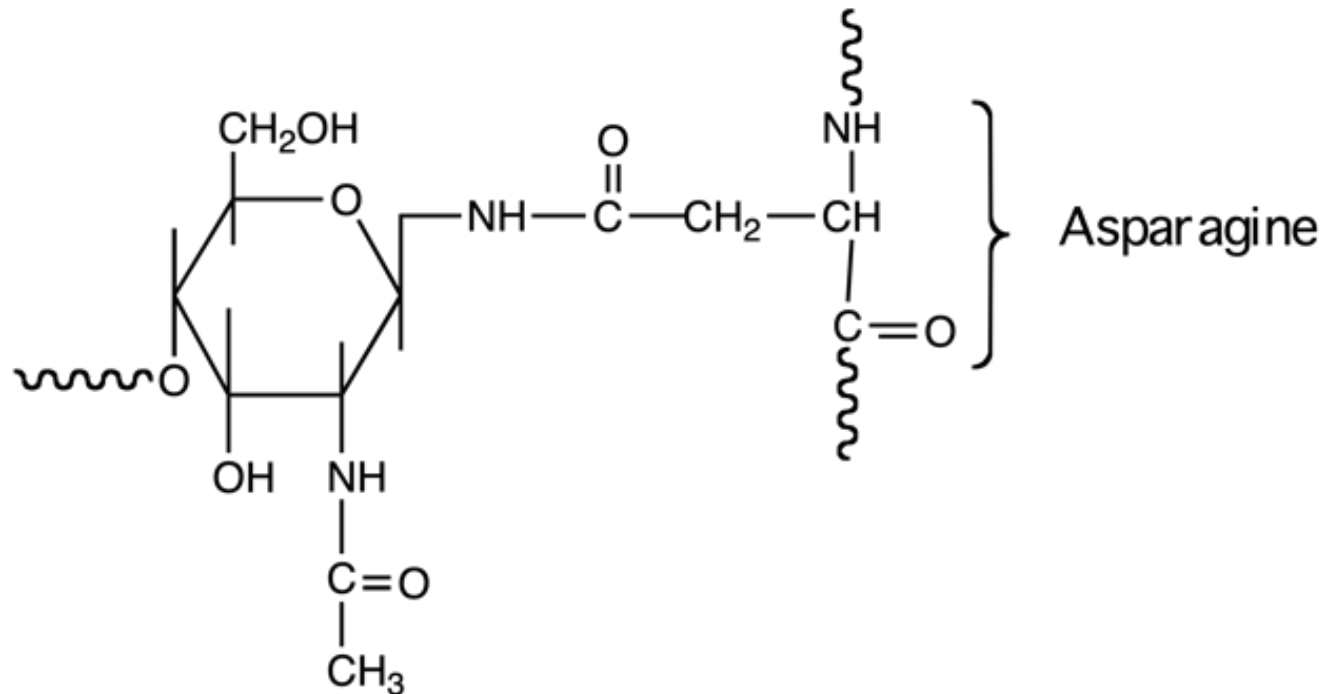


N-Acetyl-D-glucosamine 6-phosphate

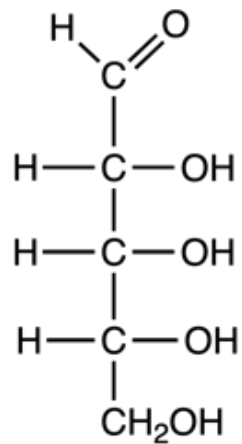
O-glicosilazione delle proteine con oligosaccaridi



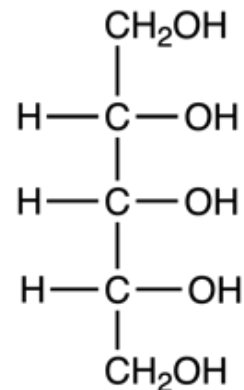
N-glicosilazione delle proteine con oligosaccaridi.



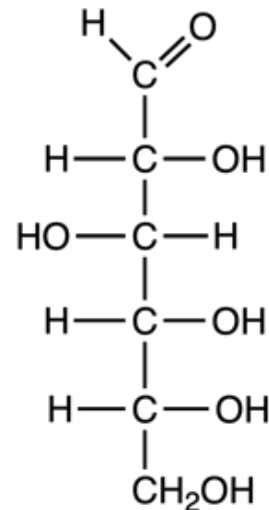
Alcoli derivati da zuccheri (per riduzione)



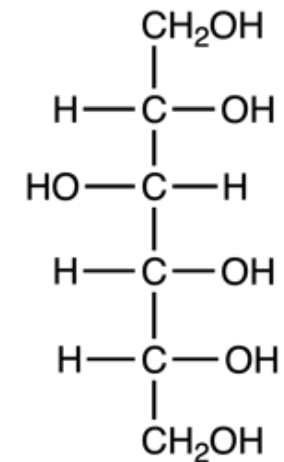
D-Ribose



Ribitol



D-Glucose



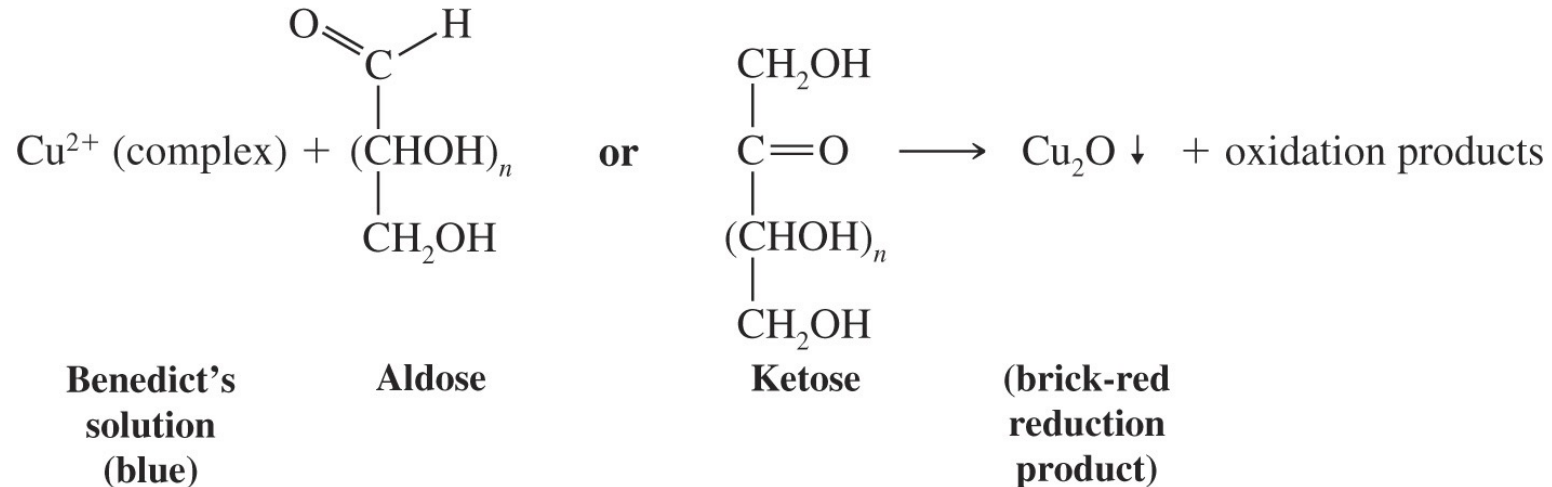
Sorbitol

- Reazioni di ossidazione dei monosaccaridi**

Reagenti di Tollens o di Benedict: **zuccheri riducenti**

Reagente di Tollens $[Ag(NH_3)_2OH]$ dà uno specchio d'argento quando $Ag^+ \rightarrow Ag^0$

Il reagente di Benedict (una soluzione alcalina di citrato rameico) dà un precipitato rosso di Cu_2O

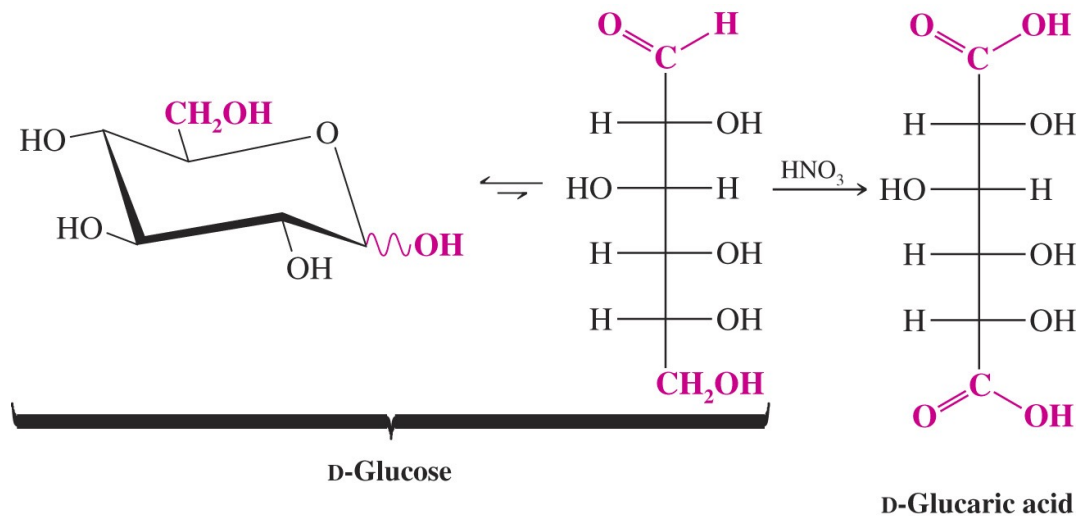
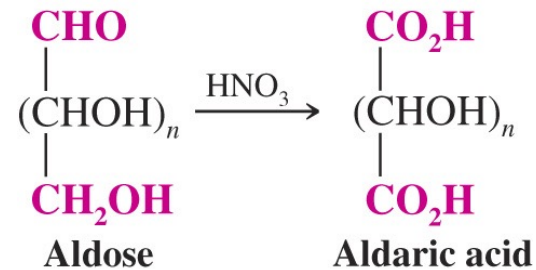
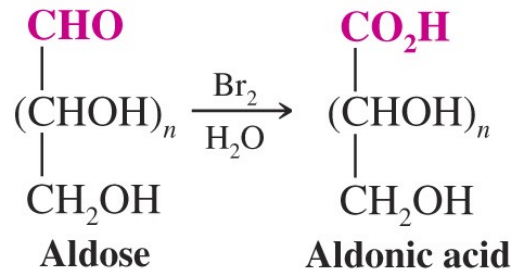


In soluzione basica un chetoso può essere convertito in un aldoso.₅₂

Prodotti di ossidazioni degli zuccheri:

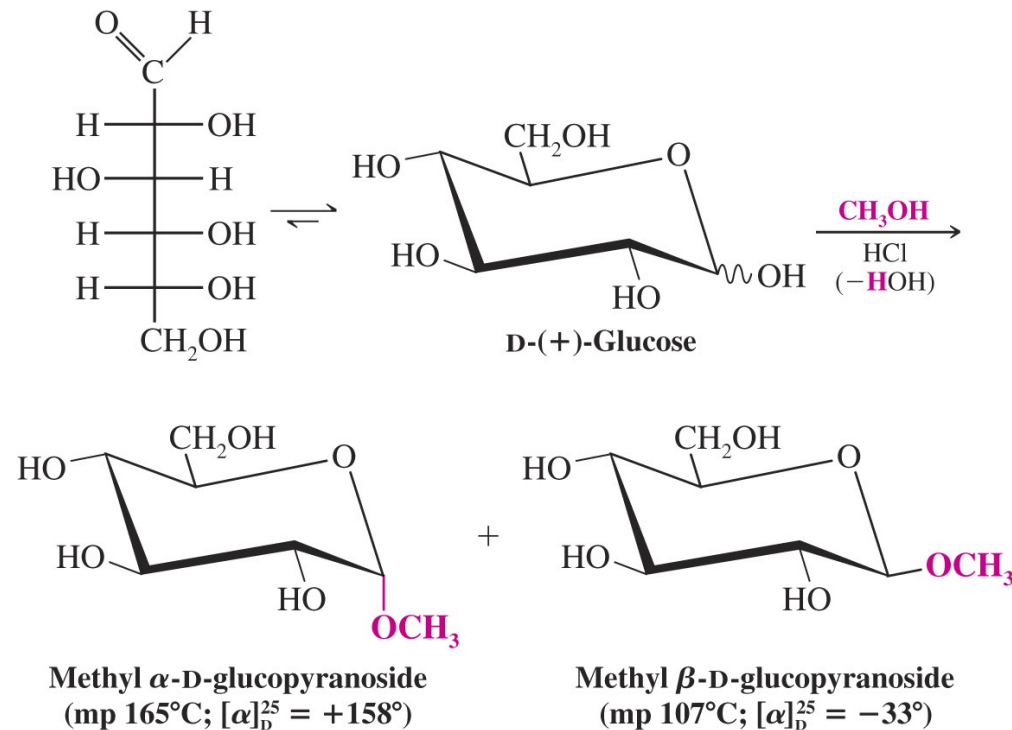
Acidi aldonici

Acidi aldarici

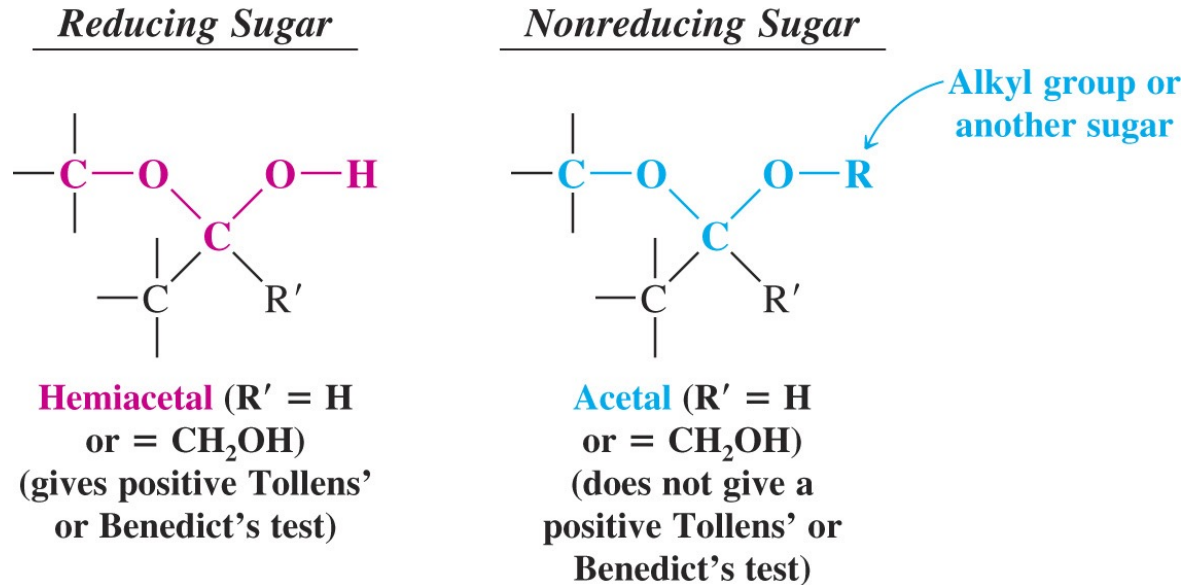


• Formazione di glicosidi

- I glicosidi sono acetali del carbonio anomero
 - Quando il glucosio reagisce con il metanolo in ambiente acido si forma il metil glucoside
 - Un glicoside proveniente dal glucosio si chiama glucoside.

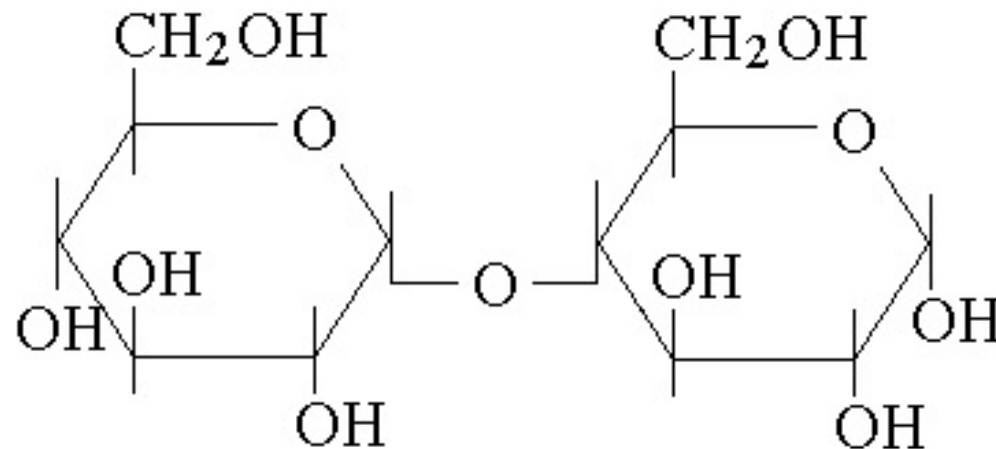


- Gli zuccheri con legami emiacetalici sono **riducenti** perchè sono in equilibrio con la forma aperta che può reagire con i reagenti di Benedict e di Tollens.
- Gli zuccheri con legami glicosidici (acetalici) sono **non riducenti** perchè non hanno gruppi aldeidici liberi.



LEGAME GLICOSIDICO

Il legame glicosidico è una forma particolare di acetale che si forma tra il carbonio semiacetalico di una molecola di un monosaccaride in forma ciclica e un carbonio qualunque di un'altro monosaccaride:



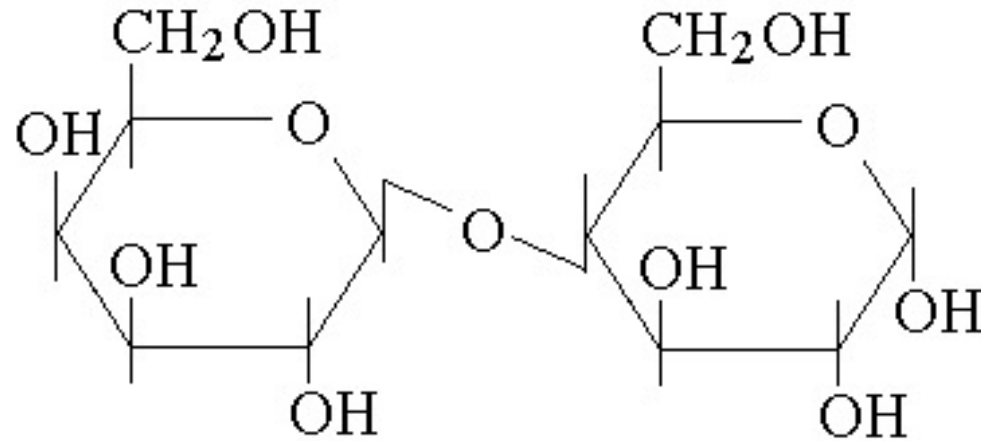
Riducente

maltosio (dimero di α -glucopiranosio)

α -D-glucopiranosil - (1-4) - D- glucosio

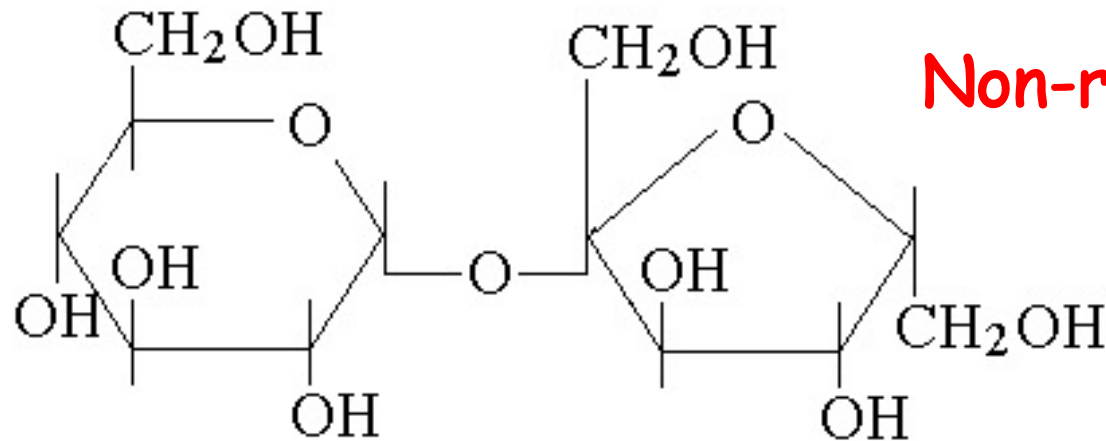
Riducente

β -D-galattopiranosio (1- 4) α -D-glucopiranosio



lattosio (galattosio-glucosio)

β -galattosidasi e
l'intolleranza al lattosio

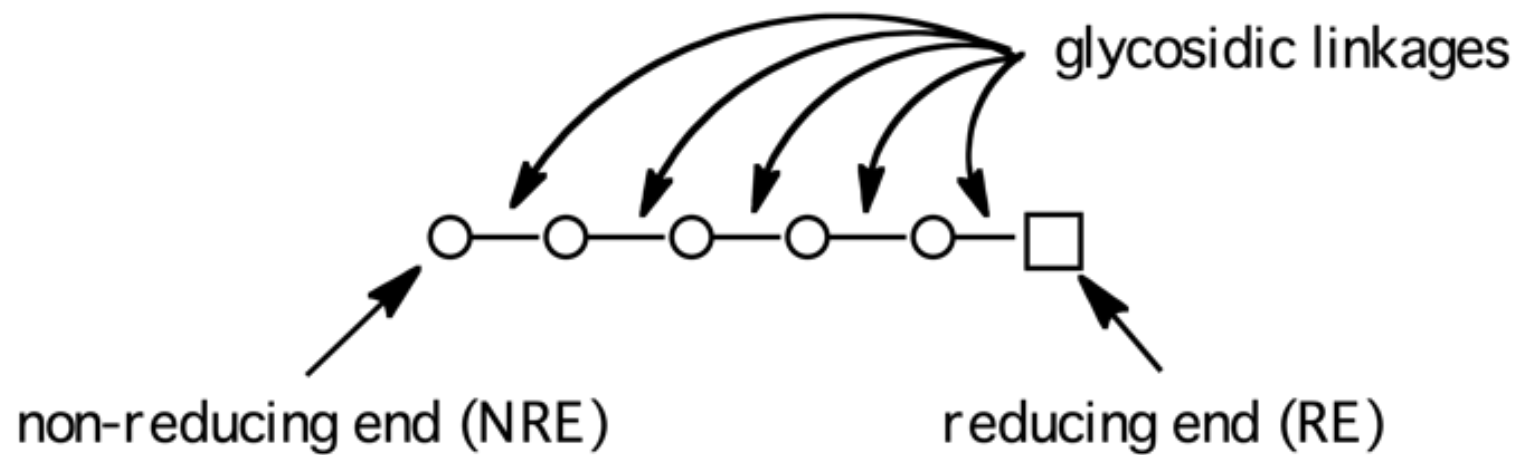


saccarosio (glucosio-fruttosio)

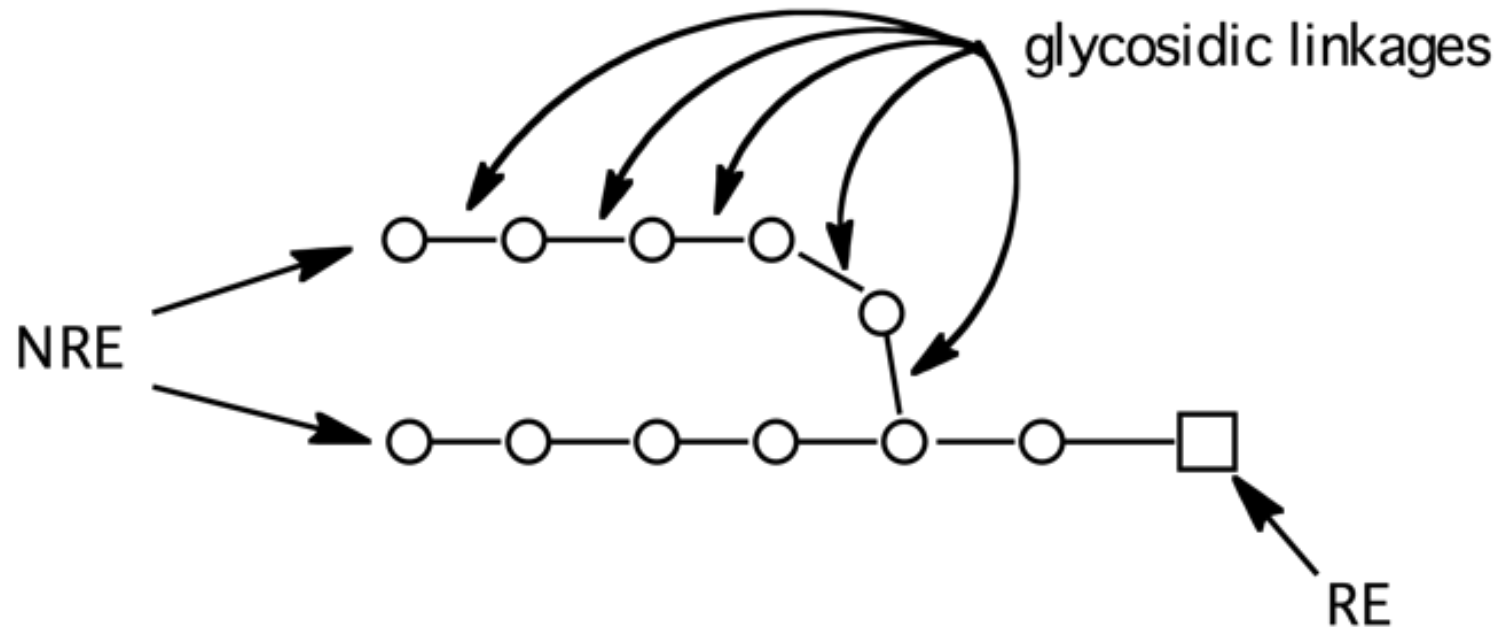
Non-riducente

α -D-glucopiranosio (1- 2) β -D-fruttofuranosio

Polisaccaridi lineari



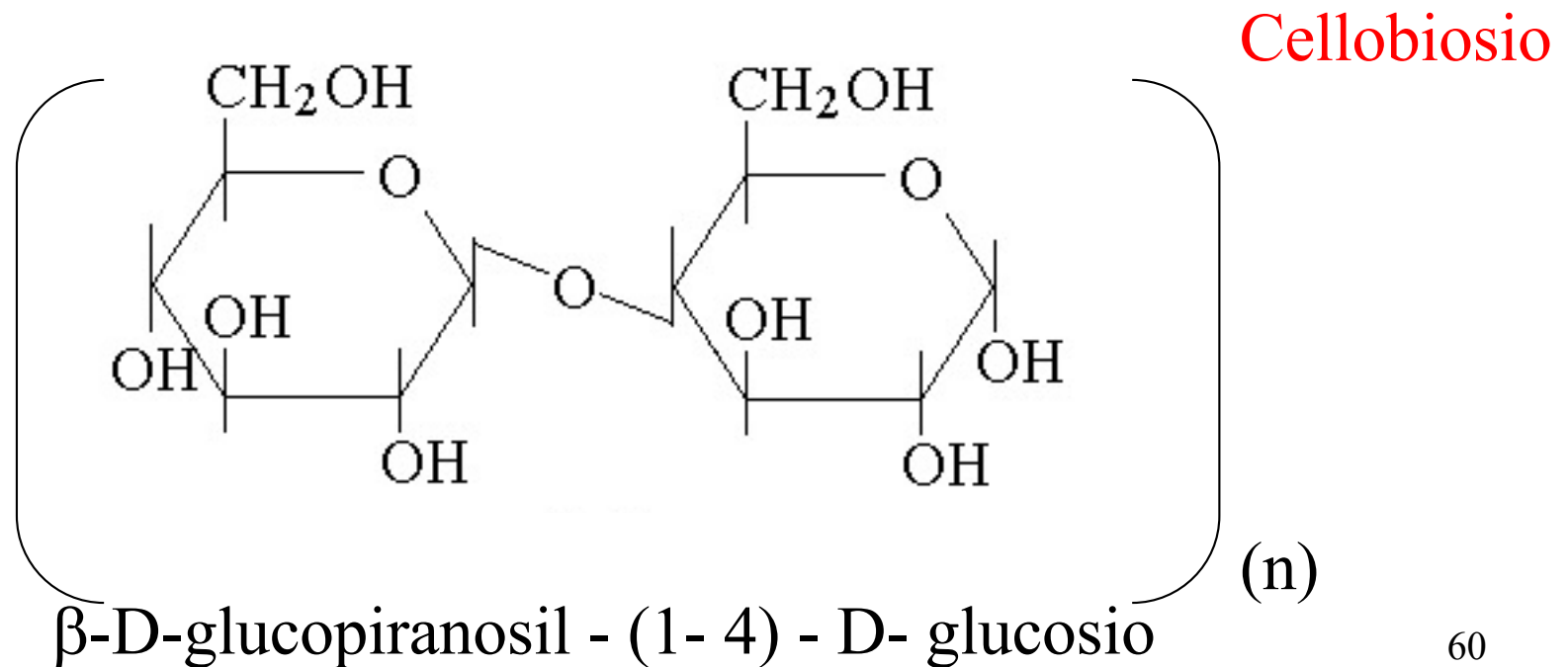
Polisaccaridi ramificati

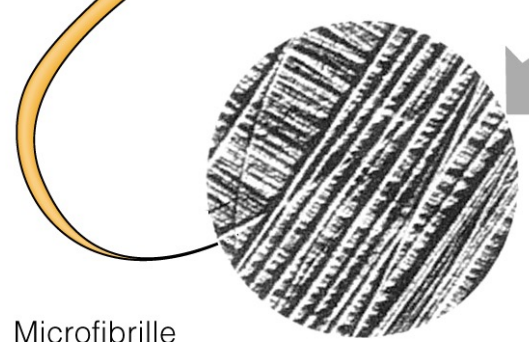
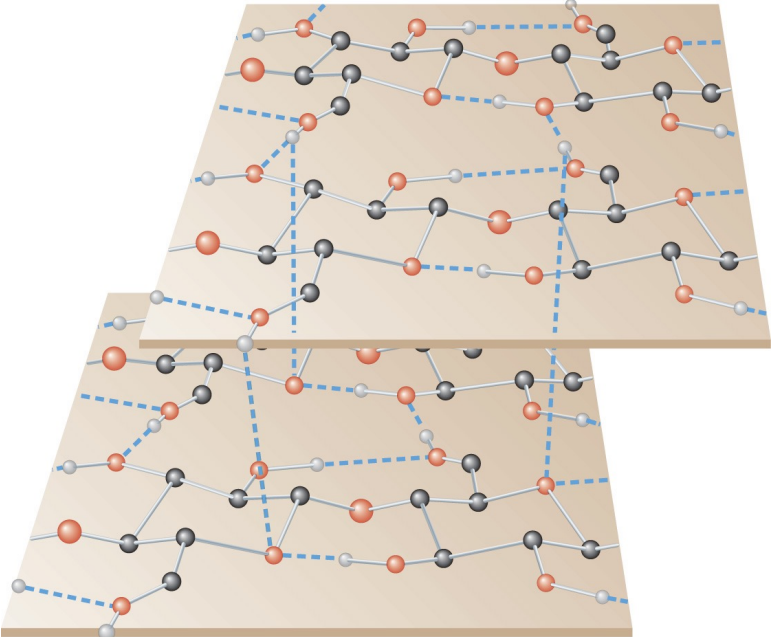
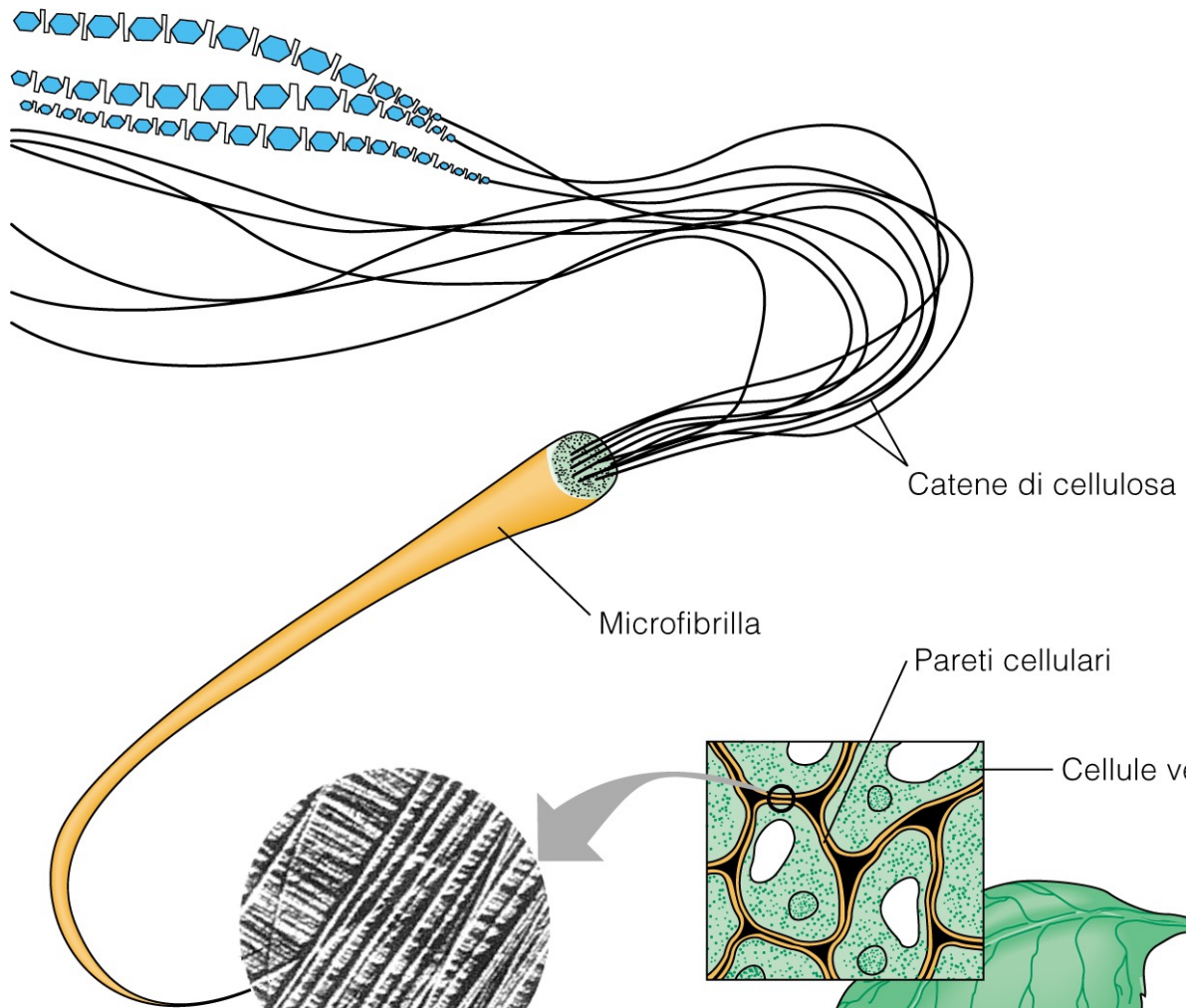


POLISACCARIDI STRUTTURALI

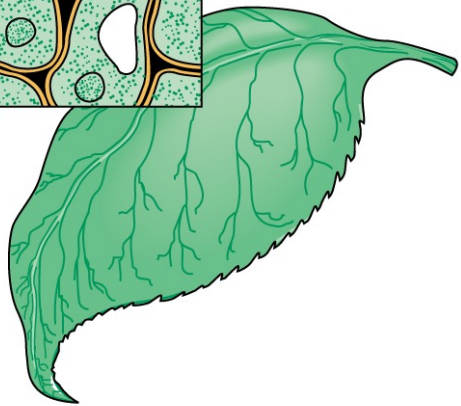
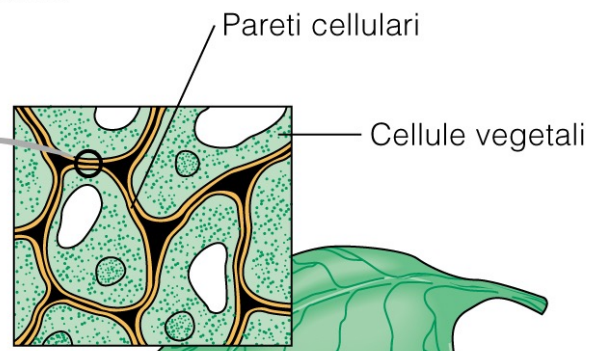
LA CELLULOSA

Un esempio dell'importanza dell'isomeria ottica negli zuccheri ci viene dalla cellulosa che presenta il legame β -glicosidico. Il disaccaride della cellulosa è molto simile al maltosio, ma non viene digerito dal nostro organismo e la cellulosa non ha di conseguenza alcun valore nutritivo.



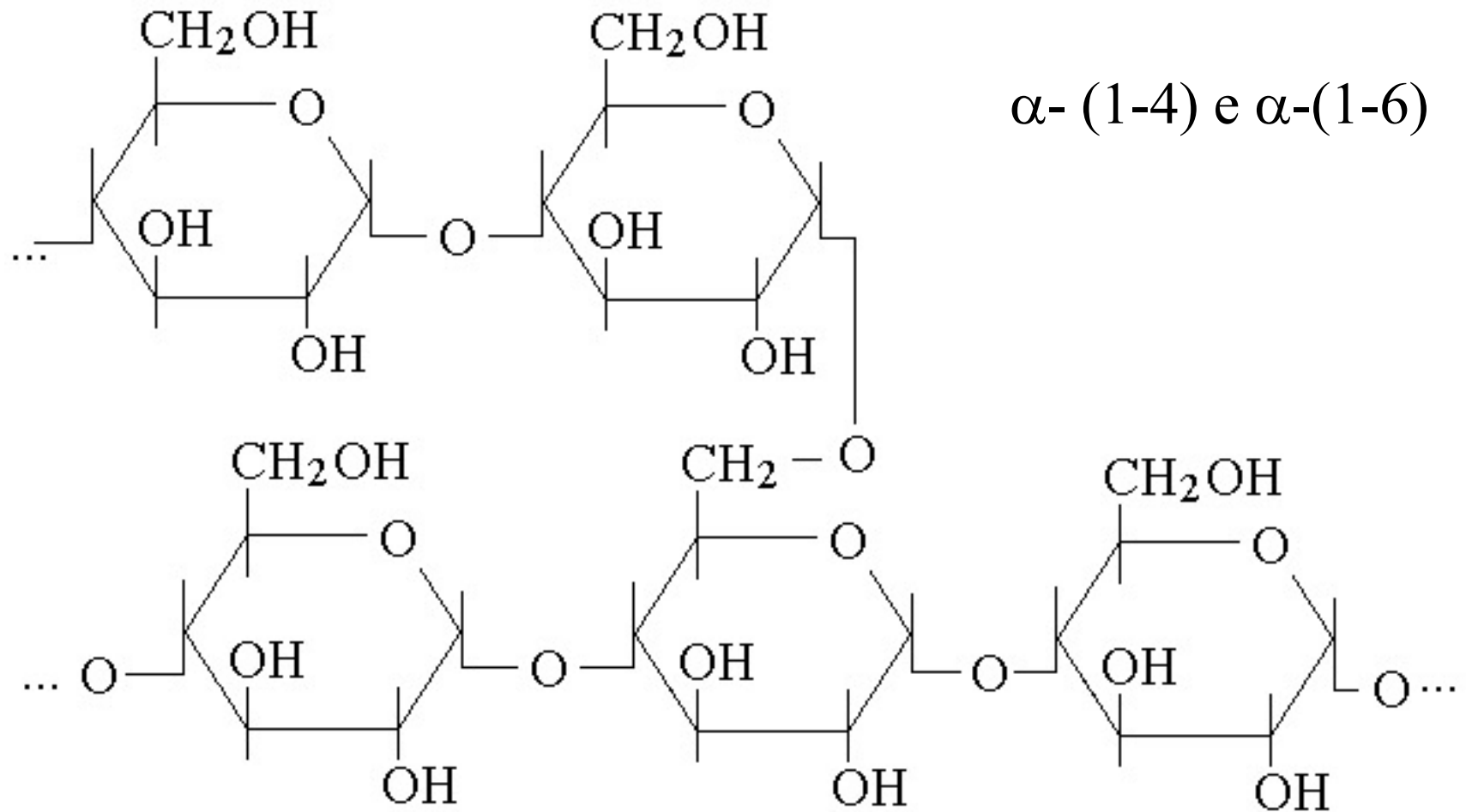


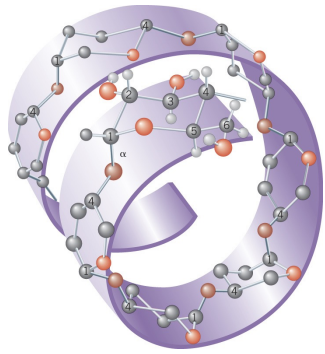
Microfibrille di cellulosa nella parete delle cellule vegetali



POLISACCARIDI DI RISERVA

AMIDO (amilosio -lineare, e amilopectina- ramificata)
nelle piante.





Amilosio

