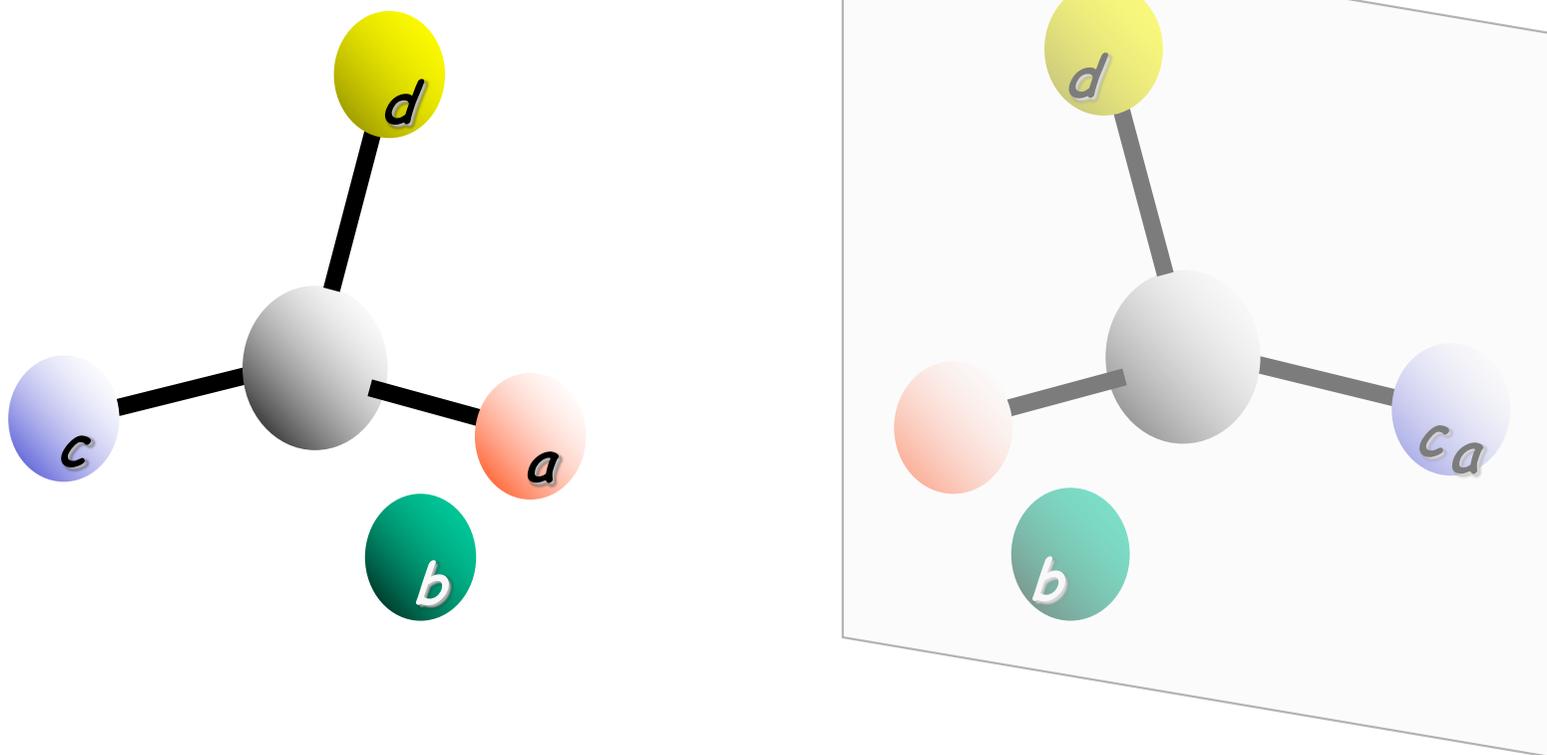


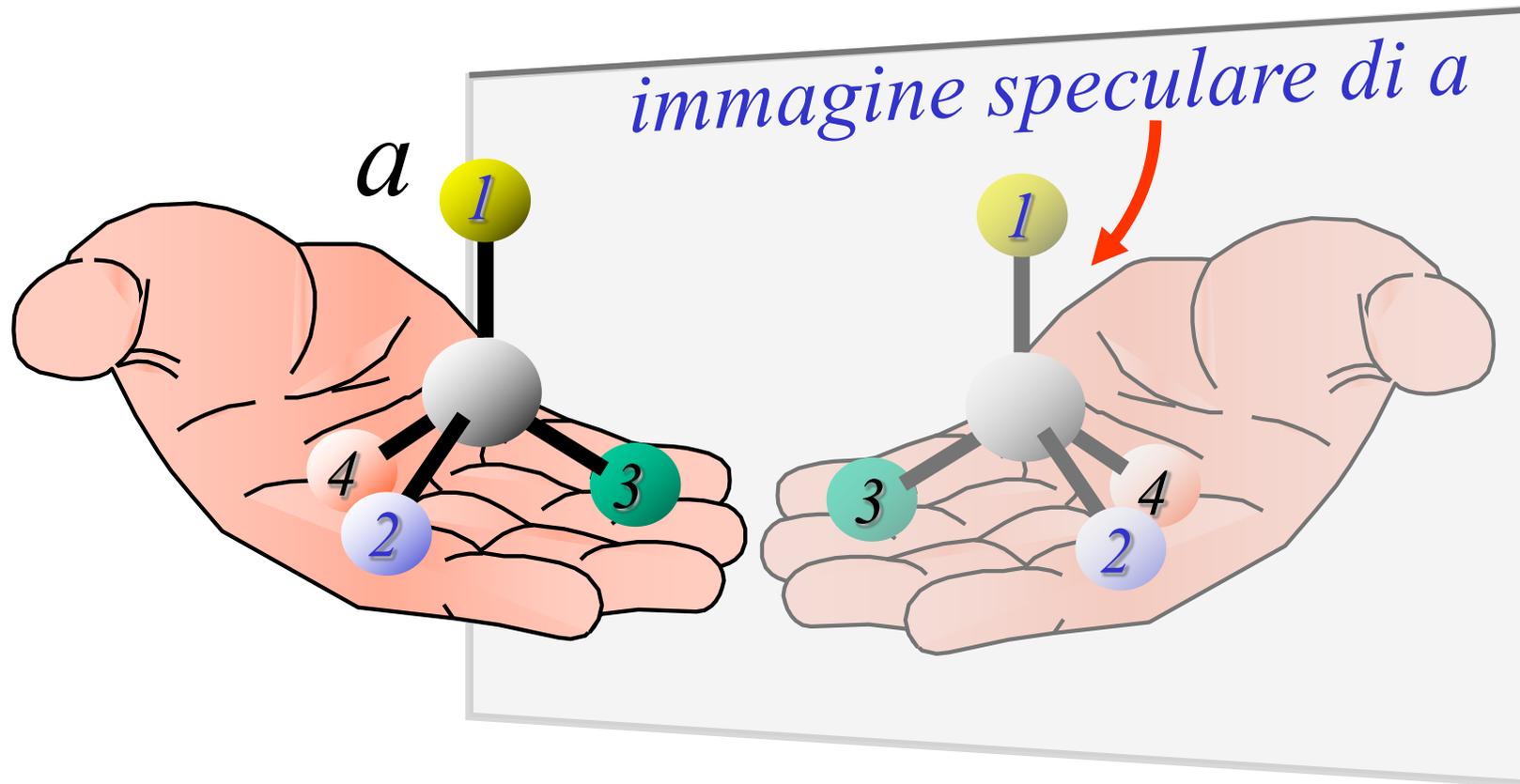
## Centri chirali

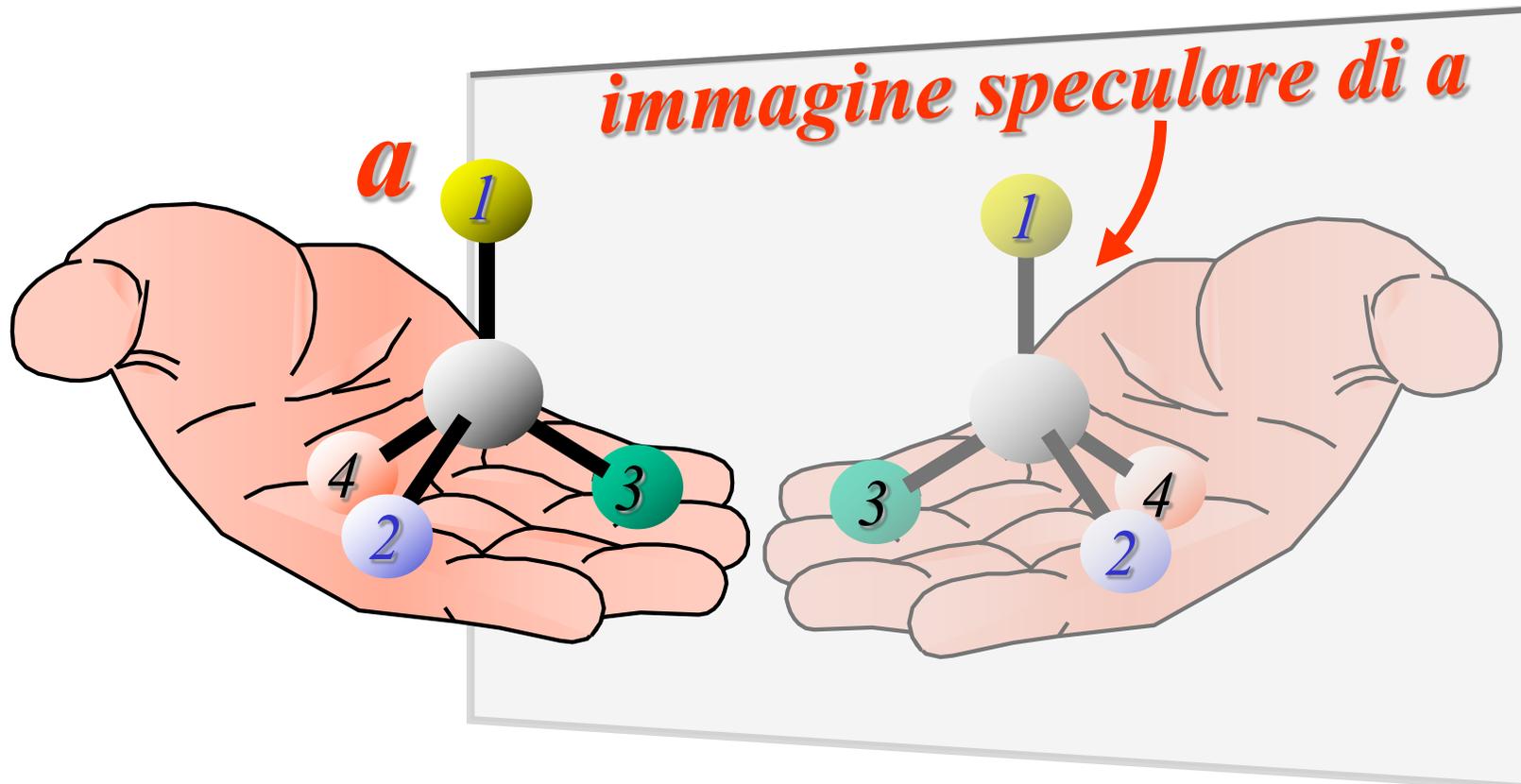
L'atomo centrale ha ibridazione  $sp^3$  ed è legato a quattro sostituenti diversi, esso è detto **carbonio chirale**.

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.

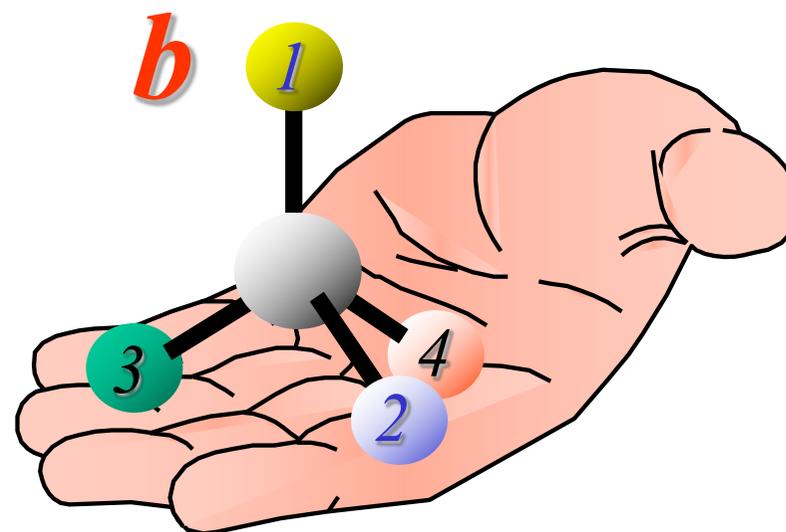






La molecola **b** è sovrapponibile alla immagine speculare della molecola **a**.

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



Il potere rotatorio  $\alpha$  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/cm<sup>3</sup>**, contenuta in un tubo polarimetrico di lunghezza **1 dm**.

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

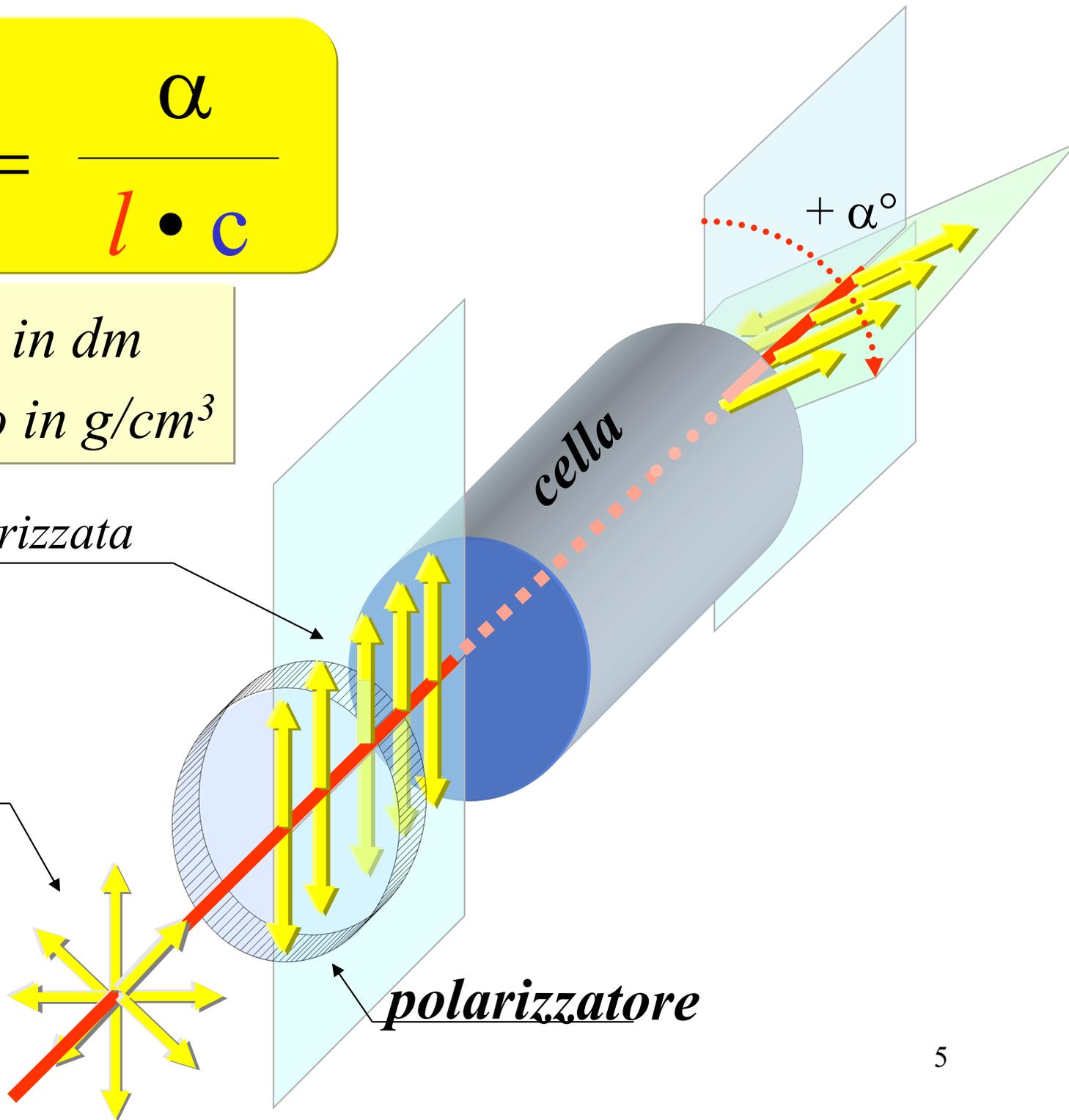
$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

*l* è espresso in dm

*c* è espresso in g/cm<sup>3</sup>

*luce polarizzata*

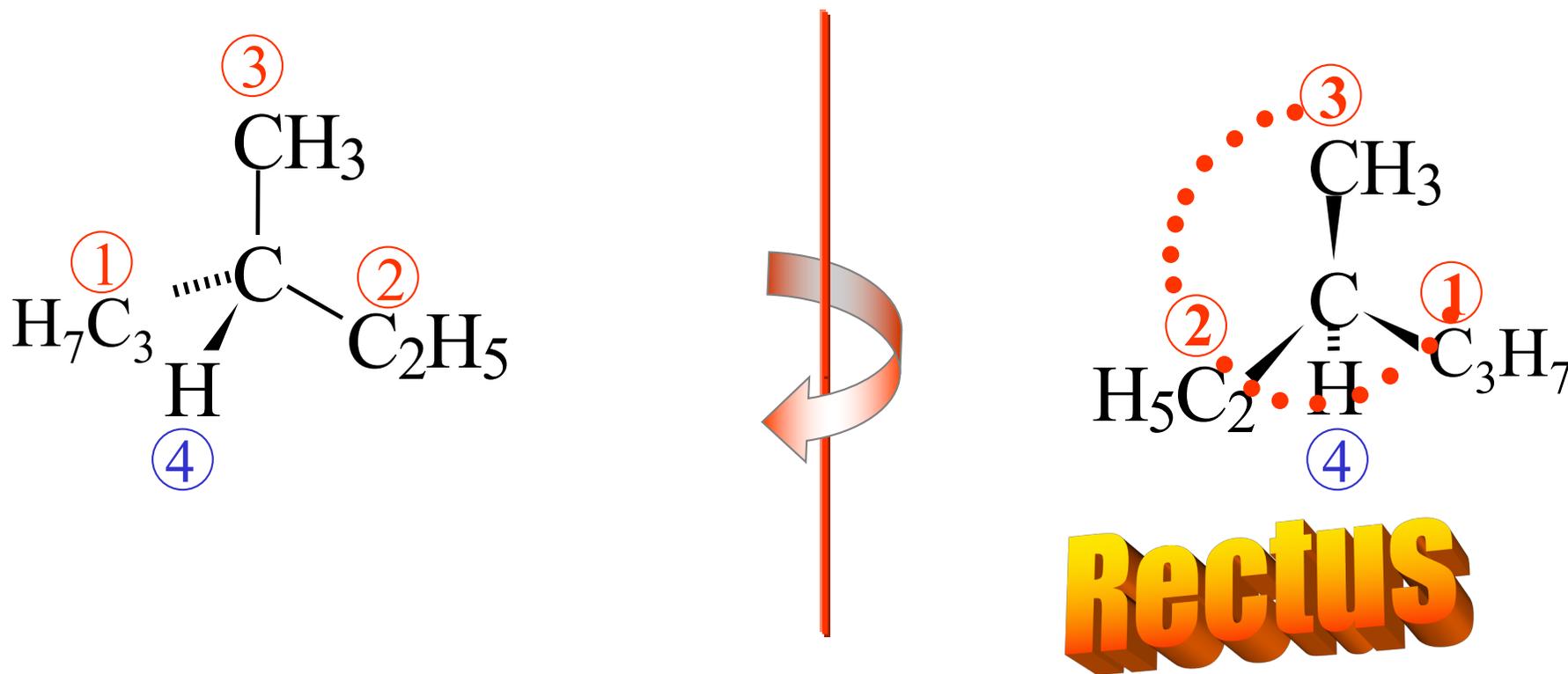
*luce ordinaria*

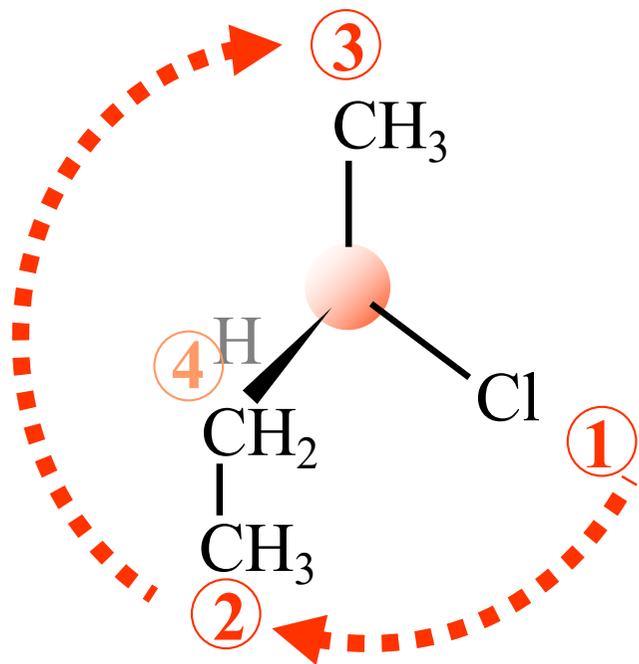


Per la convenzione di Cahn-Ingold-Prelog, si stabilisce l'ordine di priorità dei sostituenti legati all'atomo asimmetrico (ordinati per valori decrescenti del numero atomico).

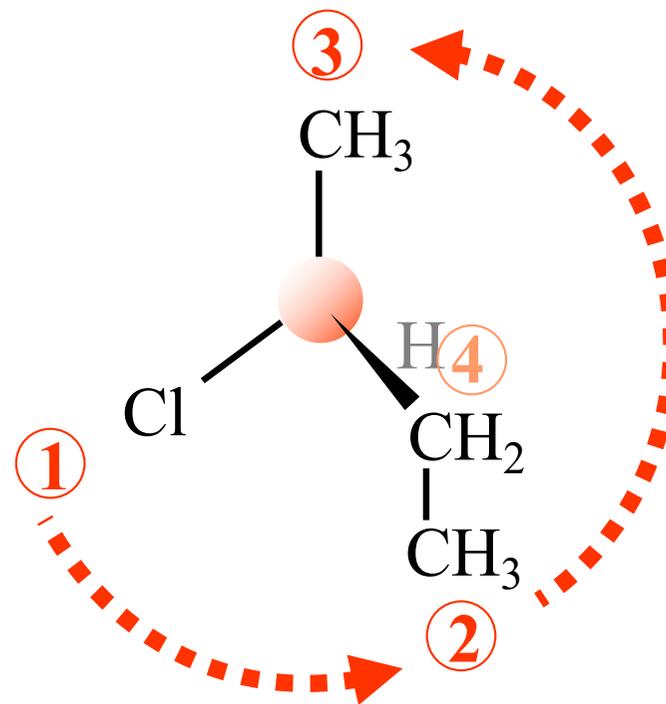
La molecola viene quindi osservata dal lato opposto a quello dove si trova il sostituto a minore priorità.

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.

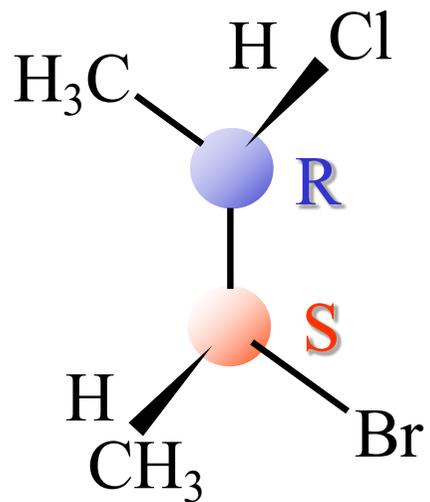




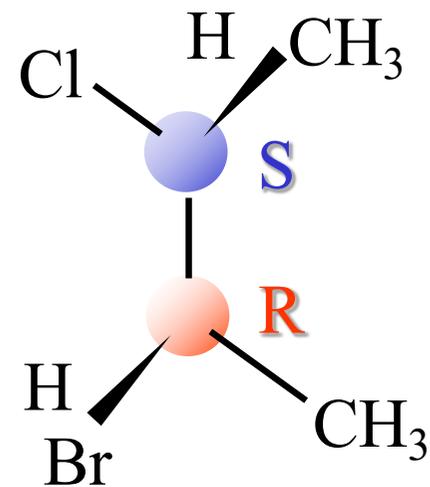
(R)-2-clorobutano



(S)-2-clorobutano



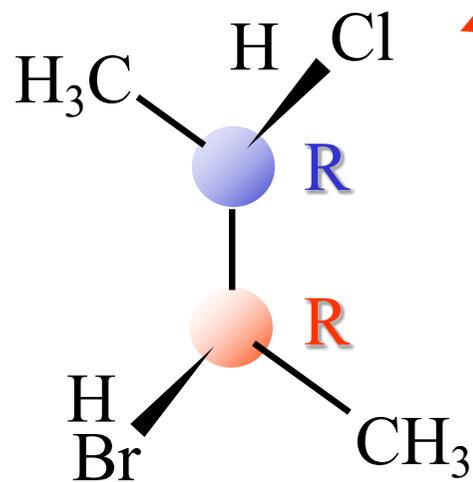
enantiomeri



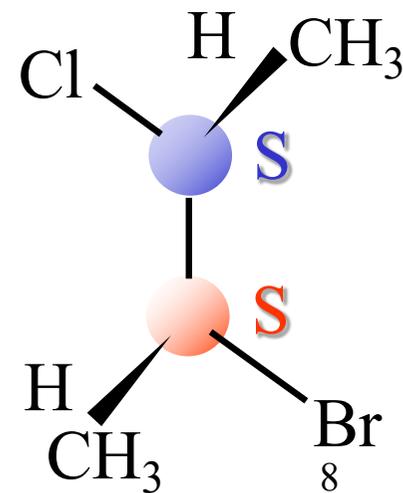
diastereoisomeri

diastereoisomeri

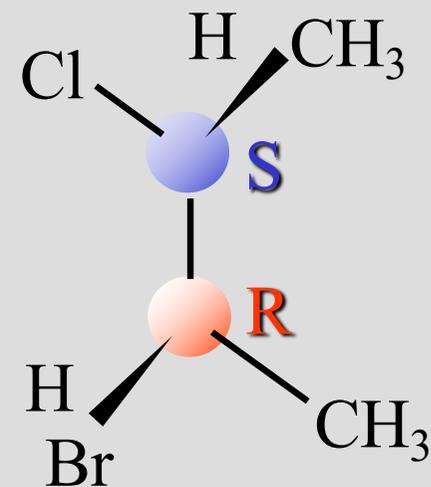
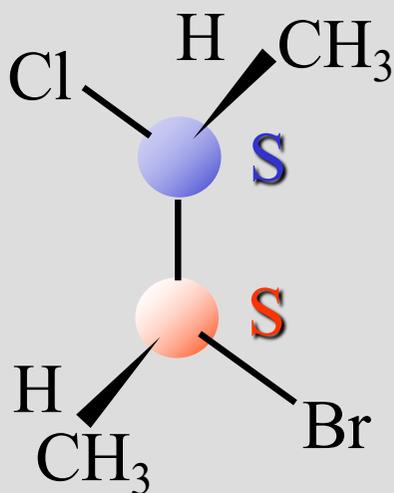
diastereoisomeri



enantiomeri



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



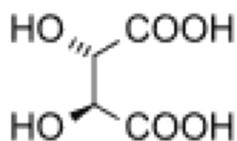
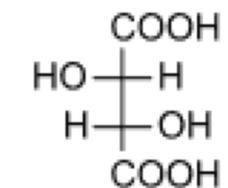
# Mesoforme

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.

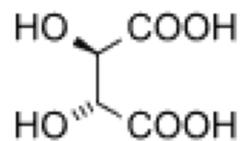
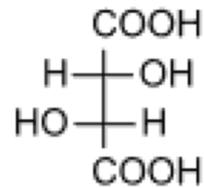
Tale genere di composto presenta tipicamente anche forme enantiomeriche.

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".

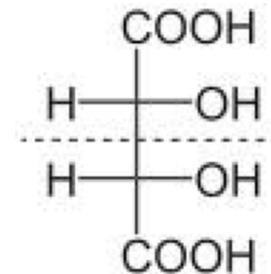
Acido D(-)tartarico  
(S,S)

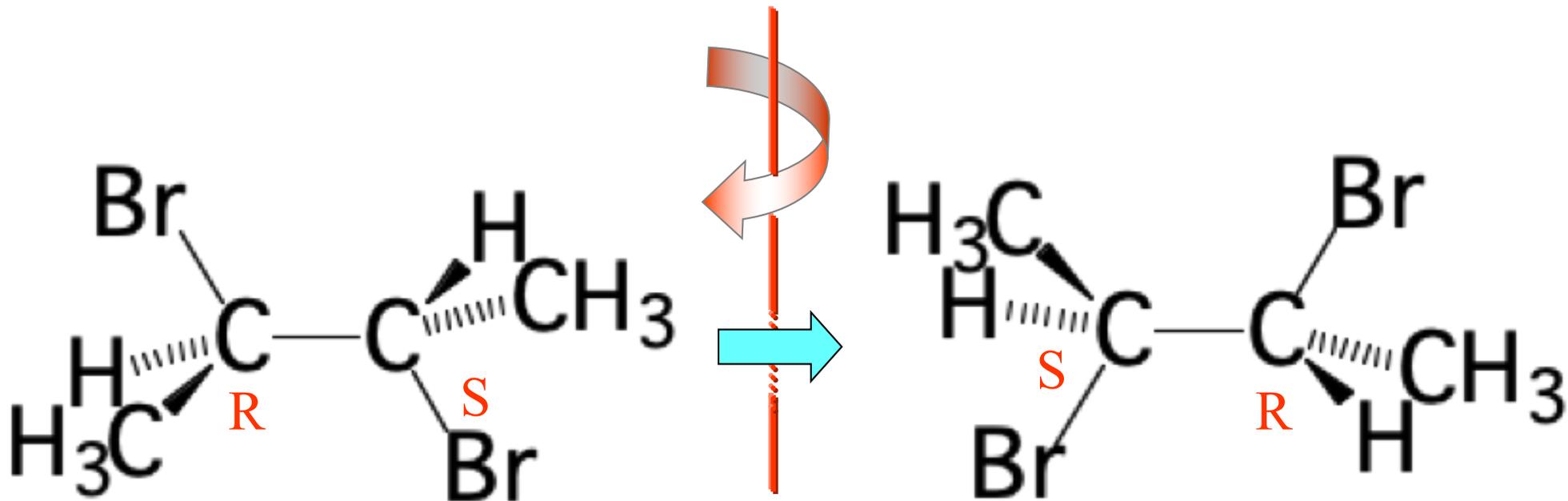


Acido L(+)tartarico  
(L,L)



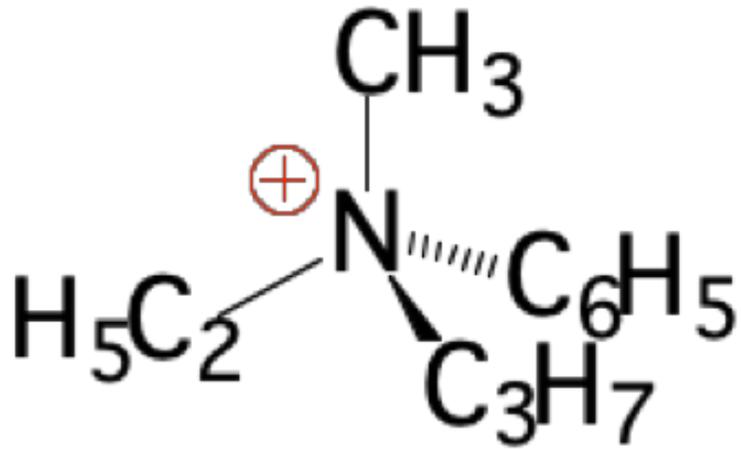
Acido mesotartarico  
(L,S)





**E' una forma meso !!!**

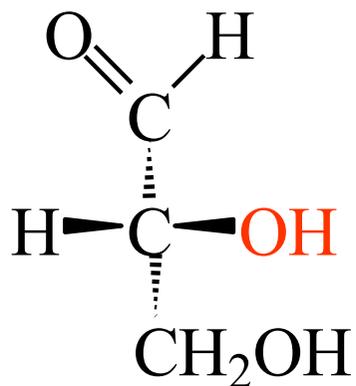
*Ruotando intorno all'asse indicato si ottiene una distribuzione degli atomi uguale a quella che ha l'immagine speculare della formula rappresentata a sinistra.*



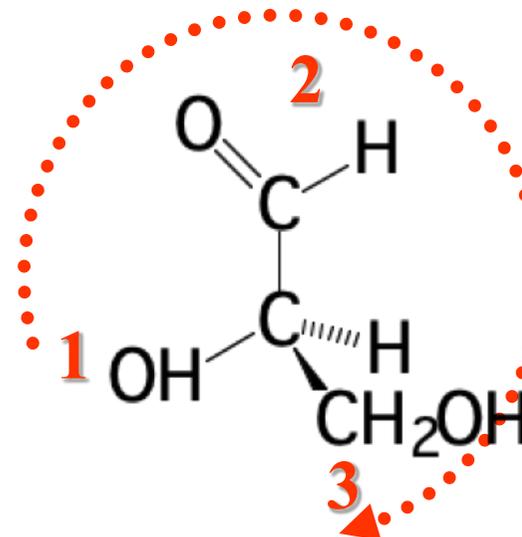
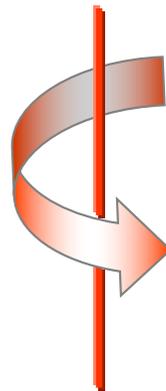
Questo ione di tetraalchilammonio è chirale, essendo tutti diversi i quattro radicali alchilici

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*

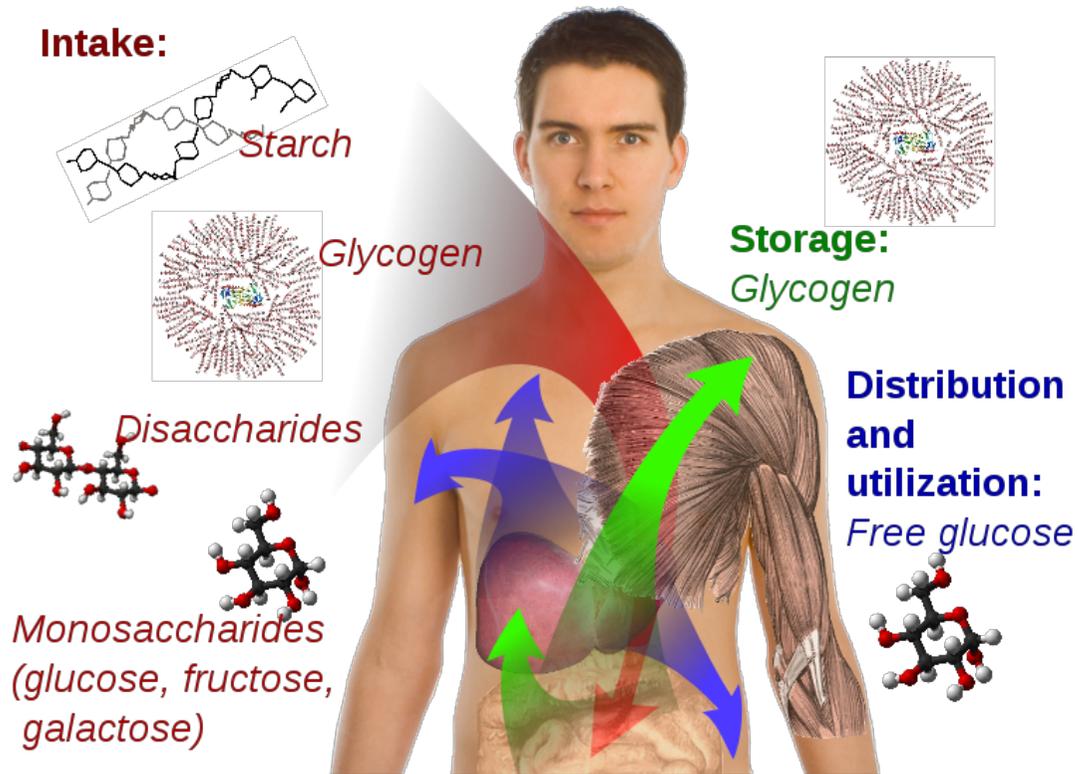
*Parete cellulare*



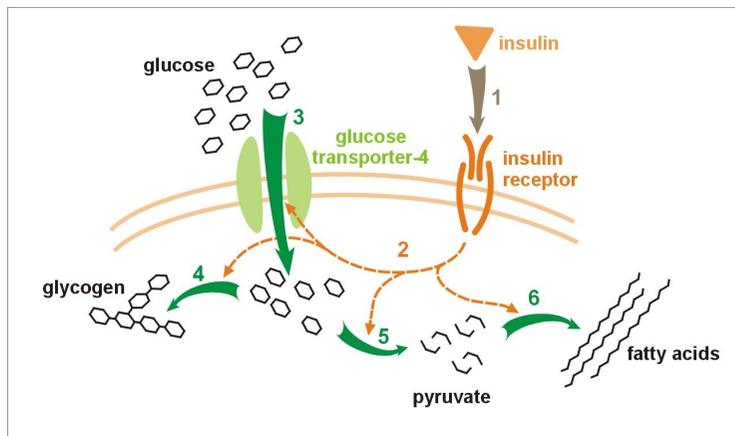
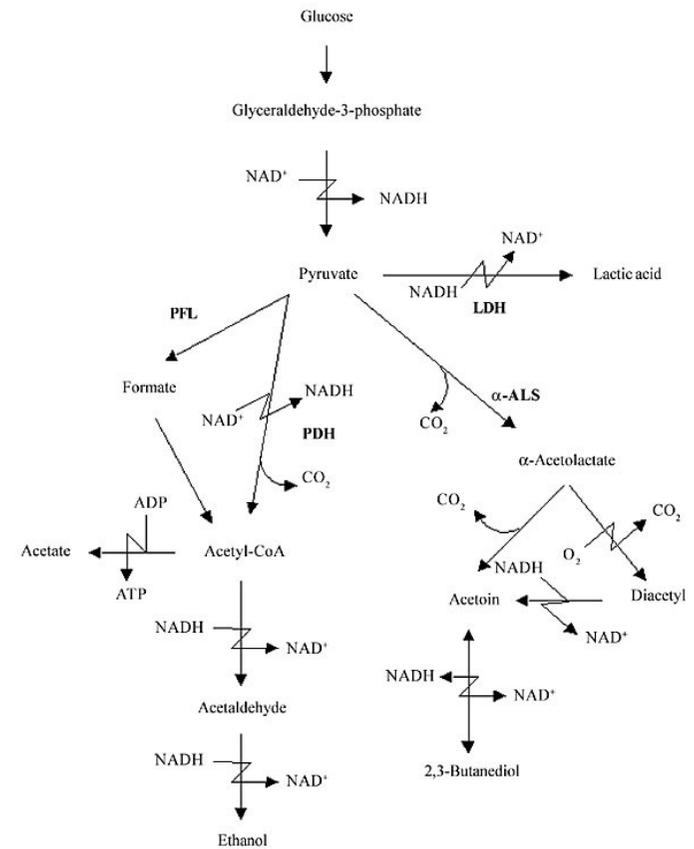
*DNA e RNA*

*Riconoscimento molecolare*

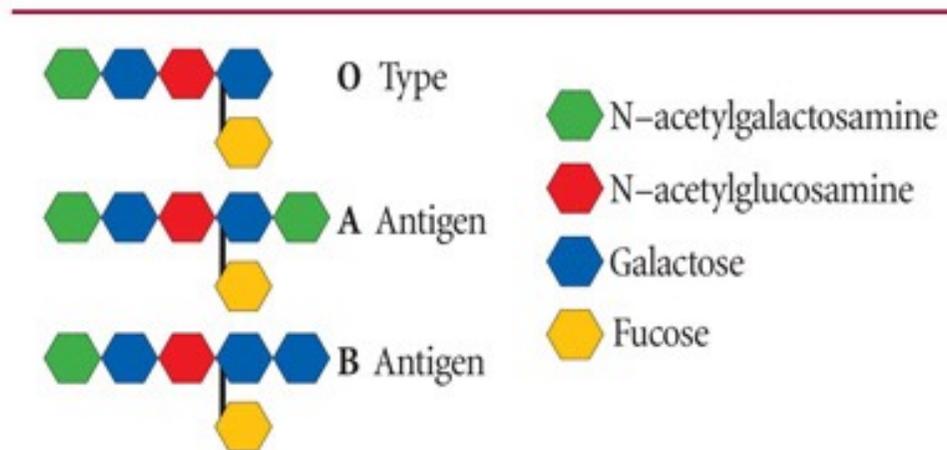
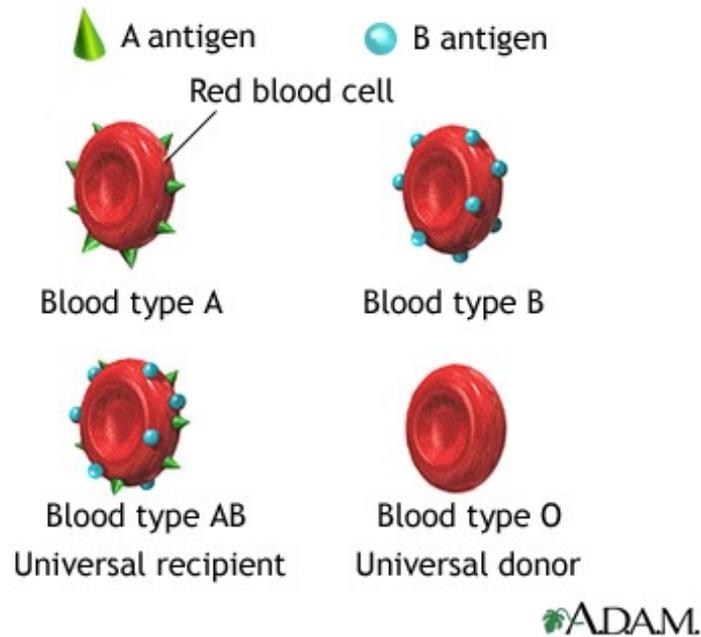
# Glucose metabolism



## Fonte di energia



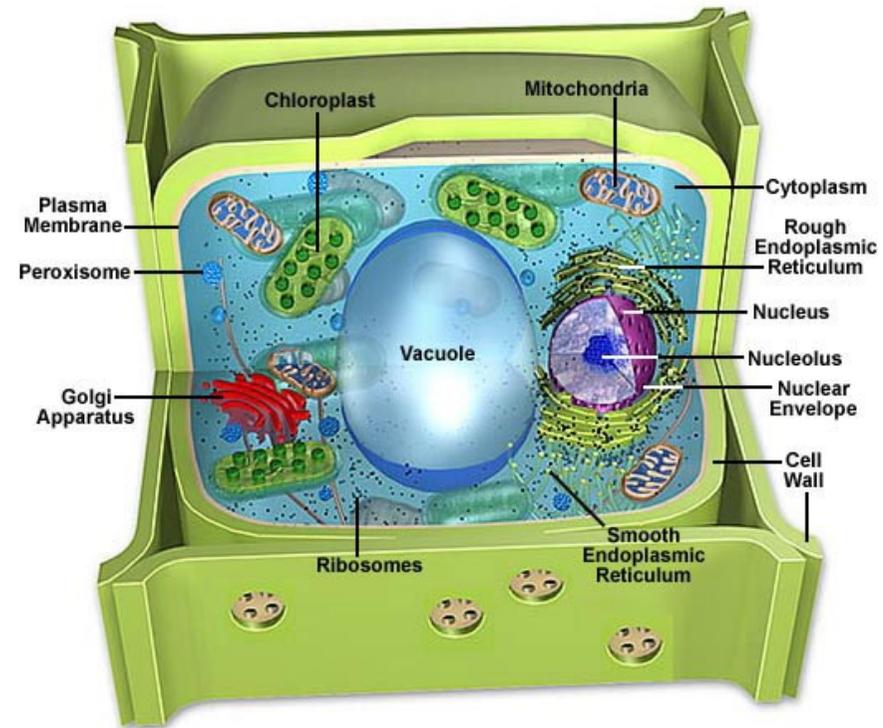
# Riconoscimento molecolare



**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.

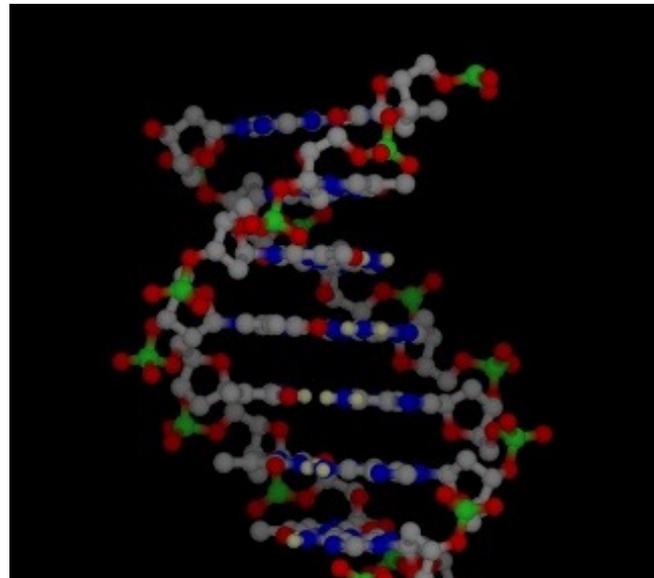
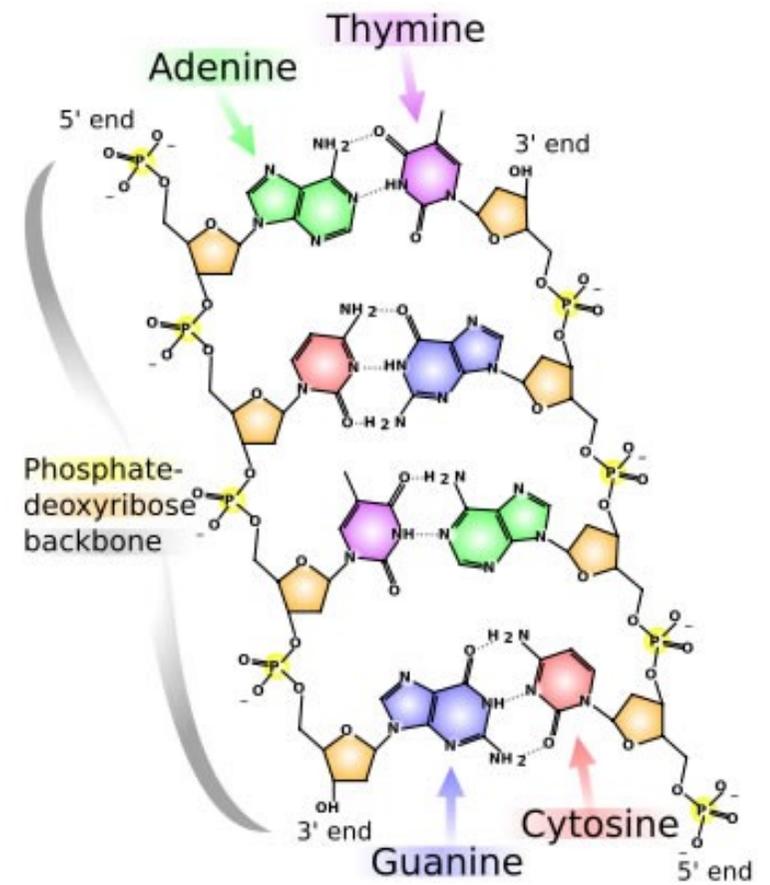
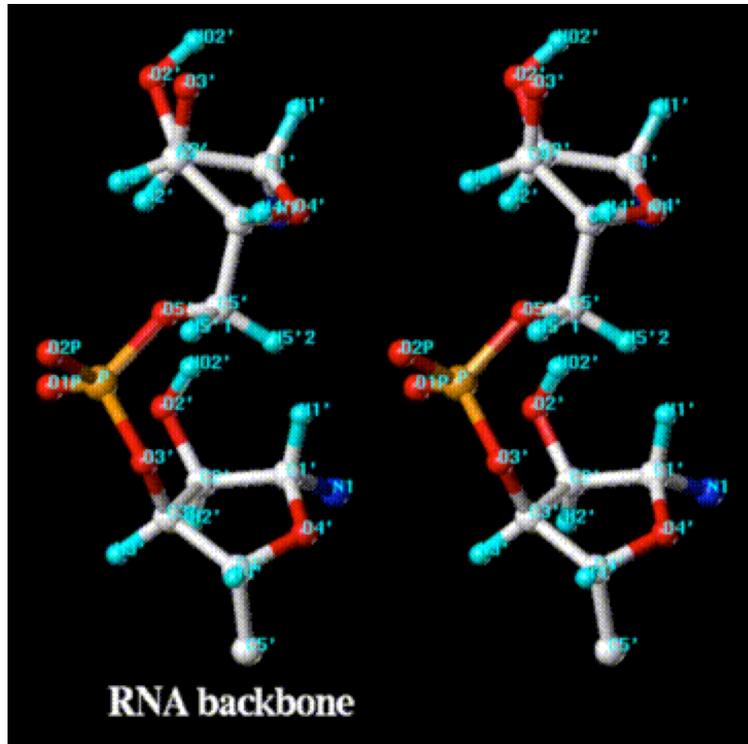
---

# *Parete cellulare (cellulosa)*



# *Esoscheletro (chitina)*

# DNA e RNA



# NOMENCLATURA

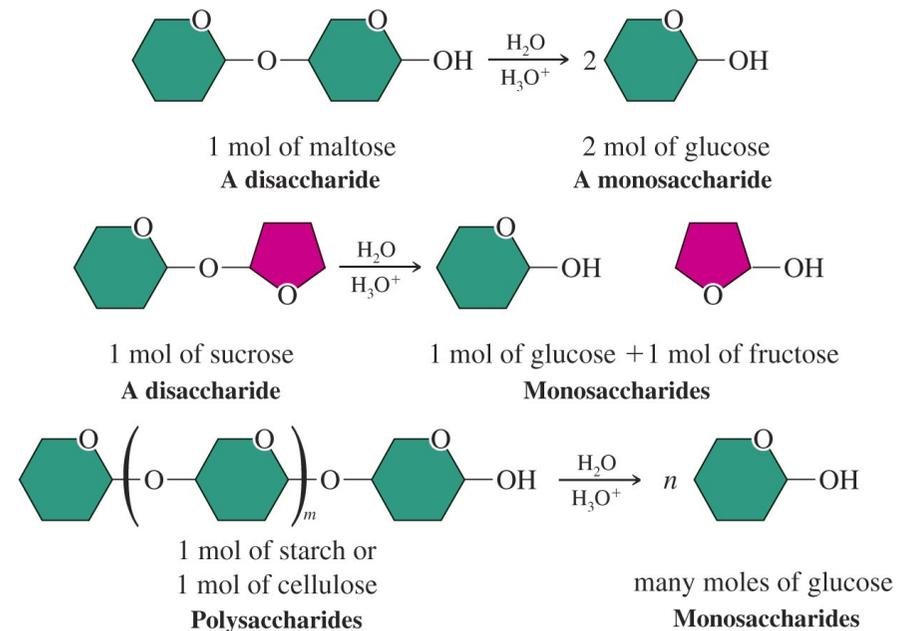
- MONOSACCARIDI: molecole composte da 3 a 9 atomi di C

I monosaccaridi sono i MONOMERI costituenti di:

- DISACCARIDI (2 unità)

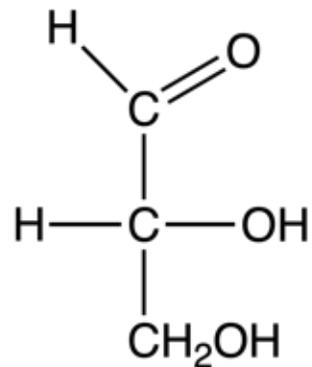
- OLIGOSACCARIDI (3 - 20 unità)

- POLISACCARIDI (più di 20 unità)



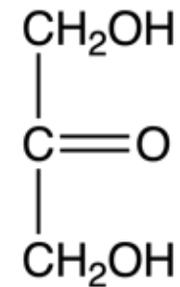
# Classi di monosaccaridi

**Aldosi**  
(aldeidi)



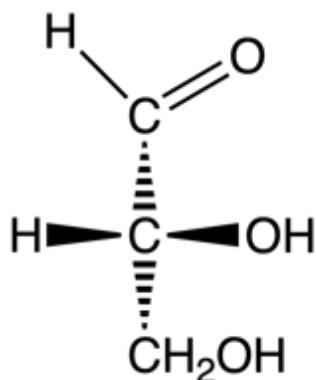
D-gliceraldeide

**Chetosi**  
(chetoni)

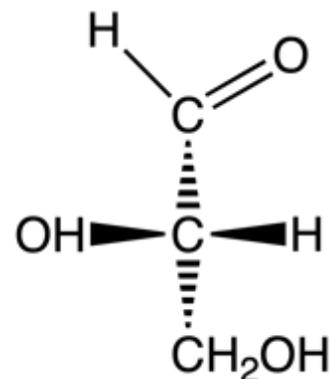


Di-idrossoacetone

# Chiralità



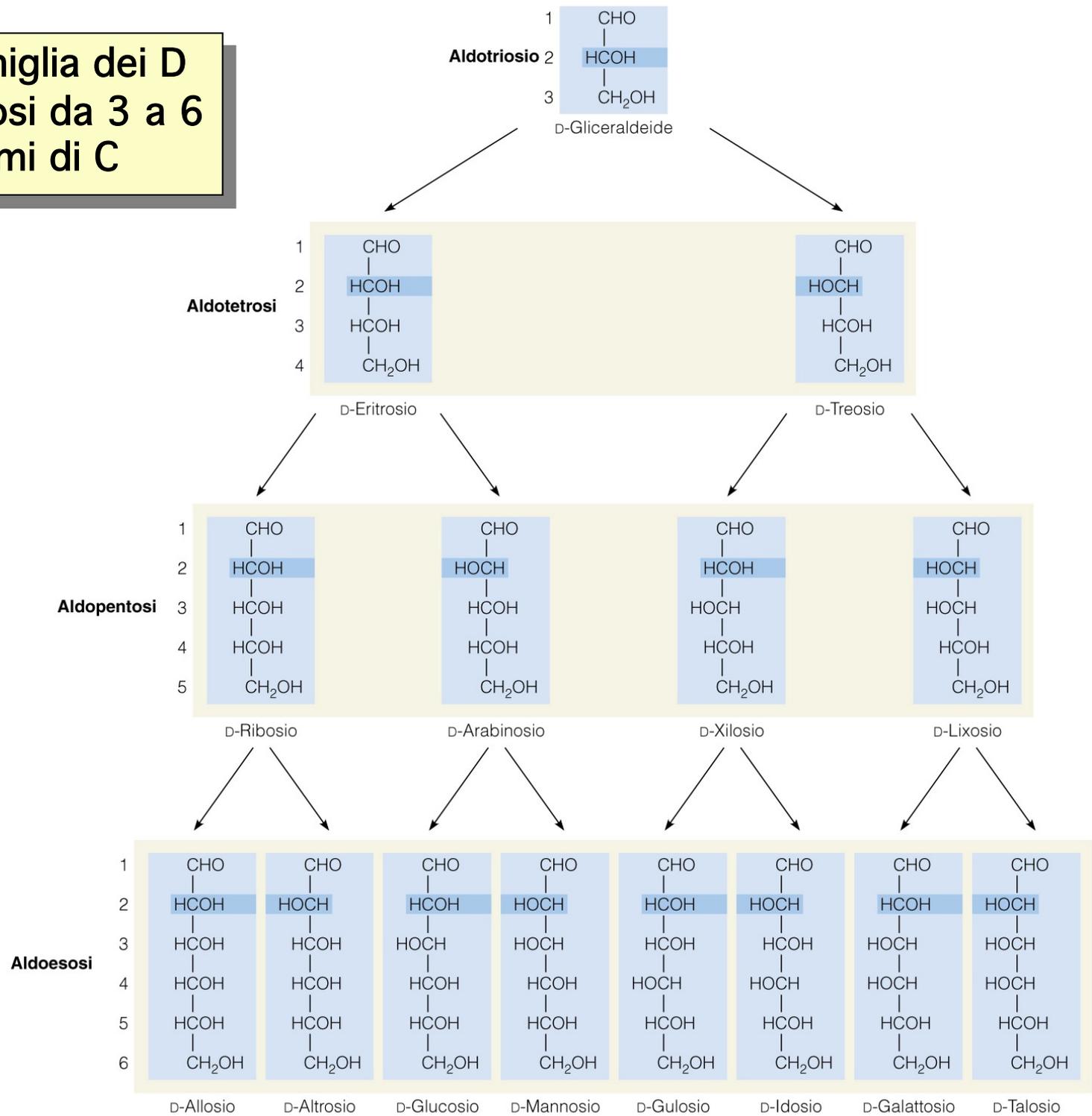
D-Glyceraldehyde



L-Glyceraldehyde

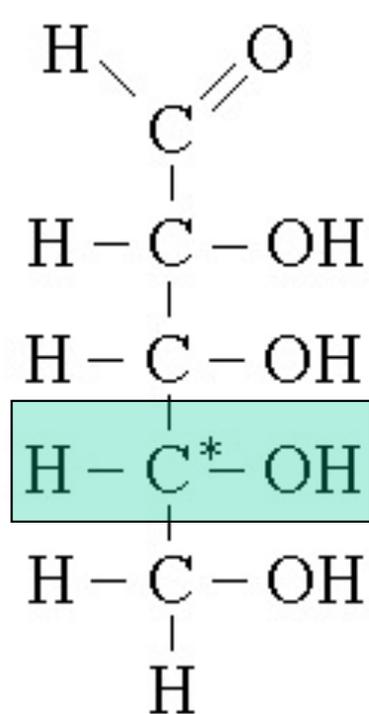
Si disegna la molecola in maniera da avere in alto il carbonio aldeidico o chetonico, se l'OH del carbonio chirale più lontano è a destra: D, se è a sinistra: L (convenzione di Fischer),

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

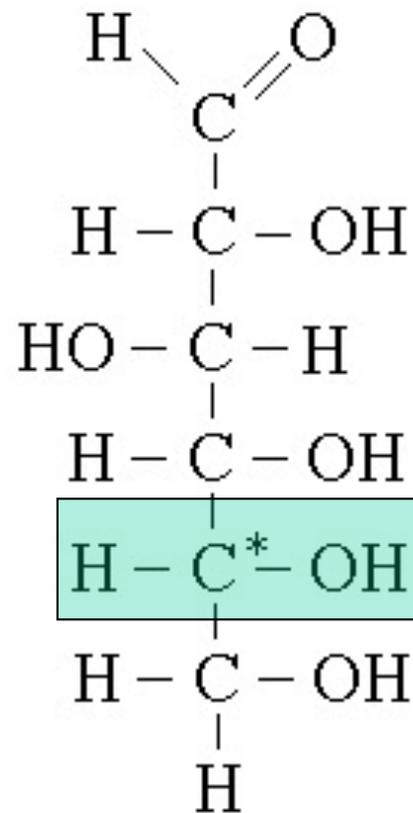


# ALDOSI

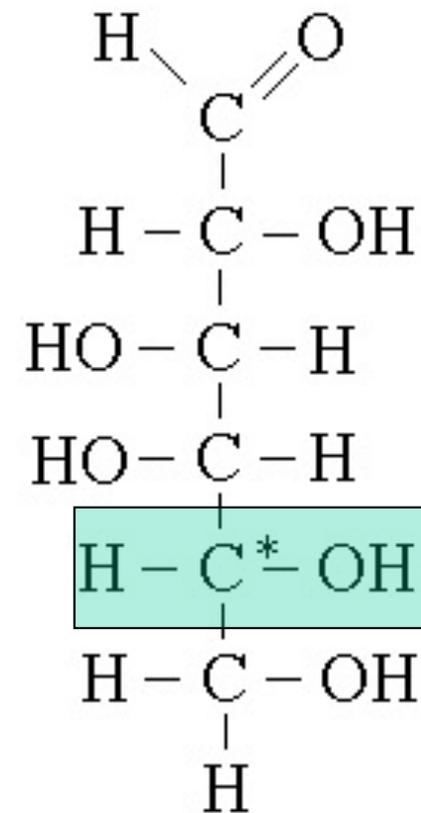
Tutti gli zuccheri usati dall'organismo (aldosi e chetosi) presentano la configurazione D sull'ultimo carbonio chirale.



ribosio  
(un aldo-pentoso)

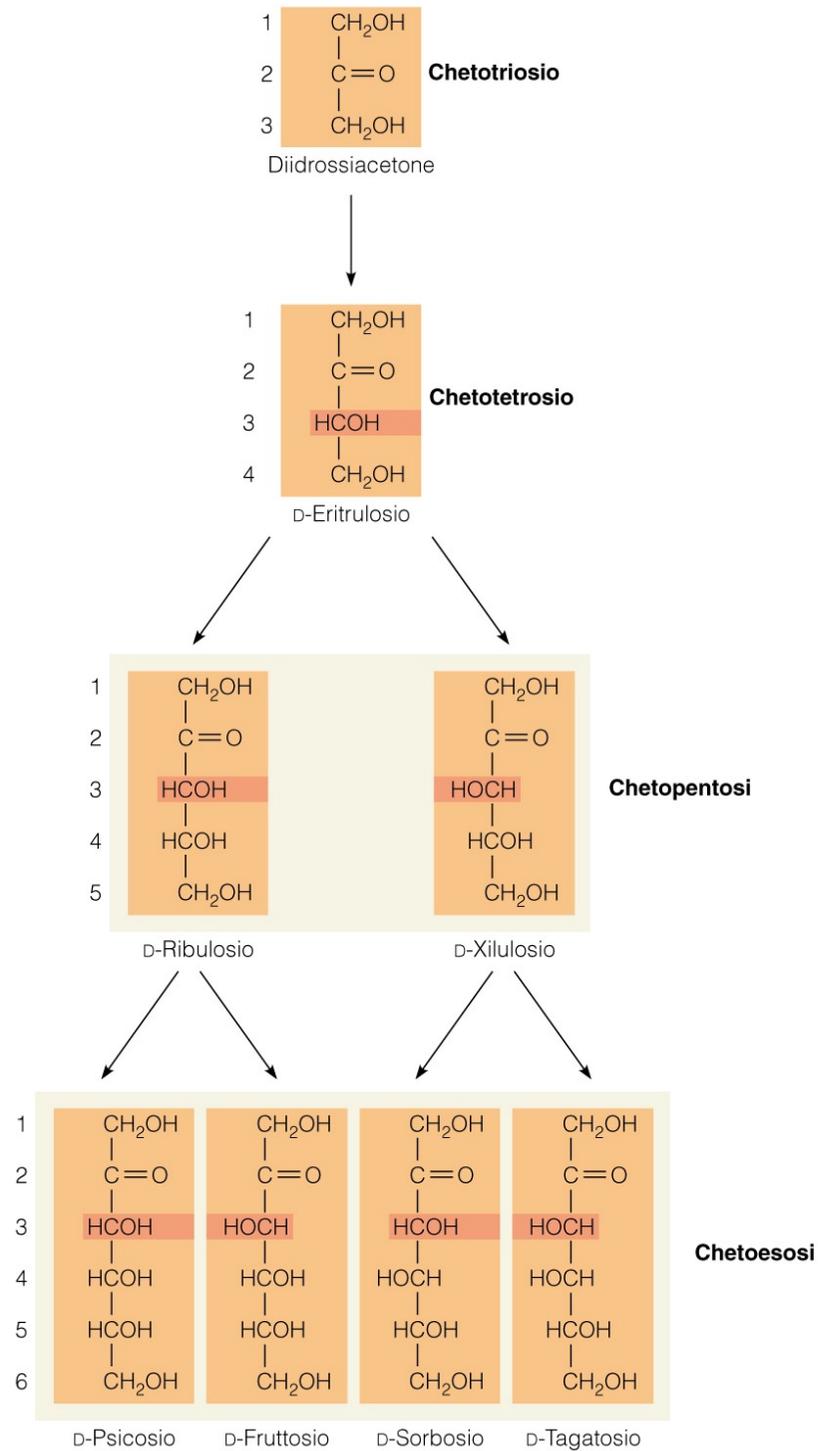


glucosio  
(due aldo-esosi)

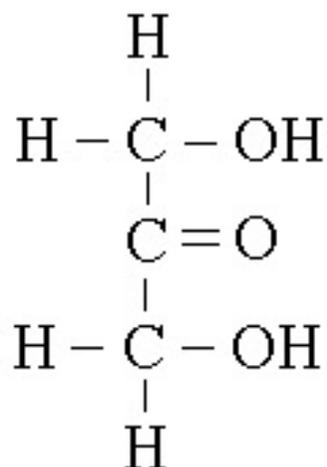


galattosio

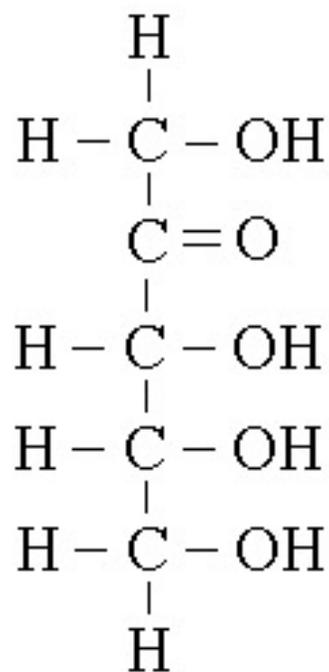
**Famiglia dei D  
chetosi da 3 a  
6 atomi di C**



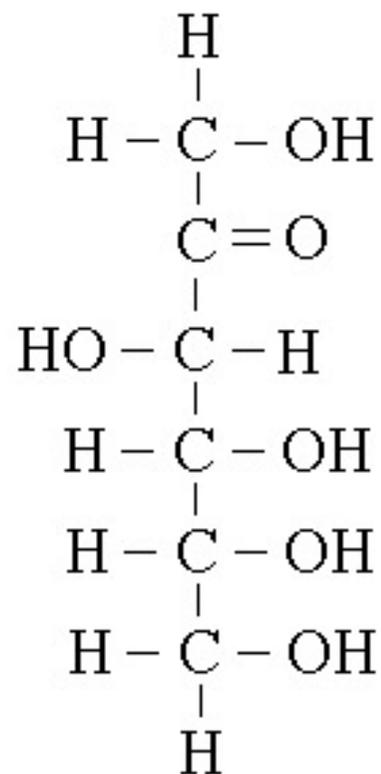
## CHEIOSI



di-idrossi acetone

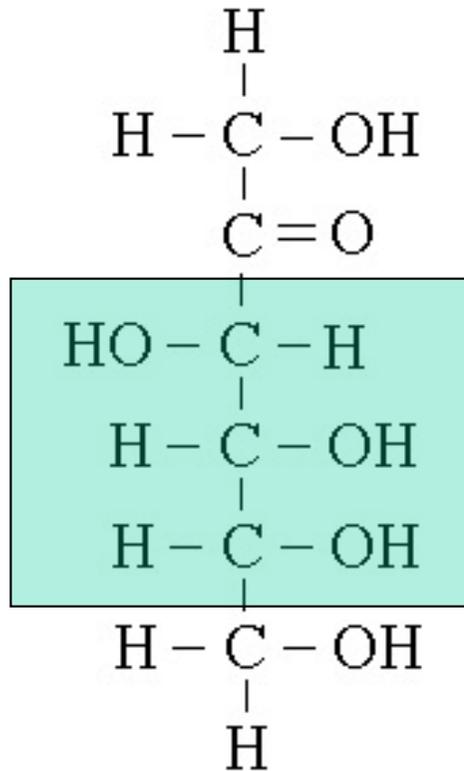


ribulosio

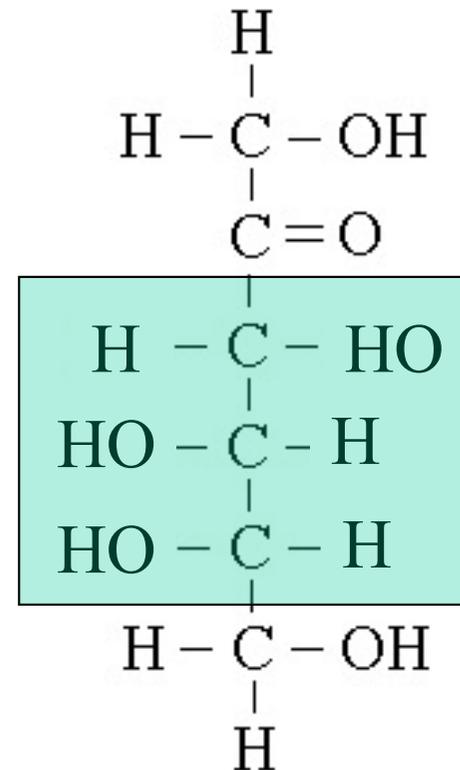


fruttosio

## D-fruttosio

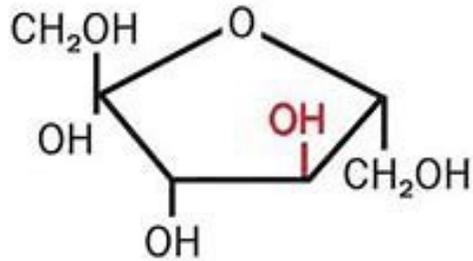


## L-fruttosio

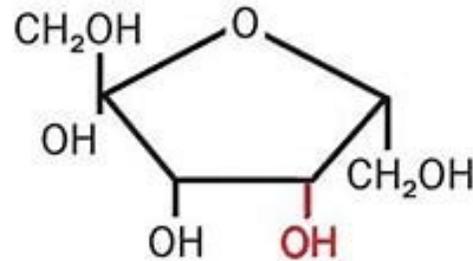


**ENANTIOMERI: immagini speculari**

Fructose

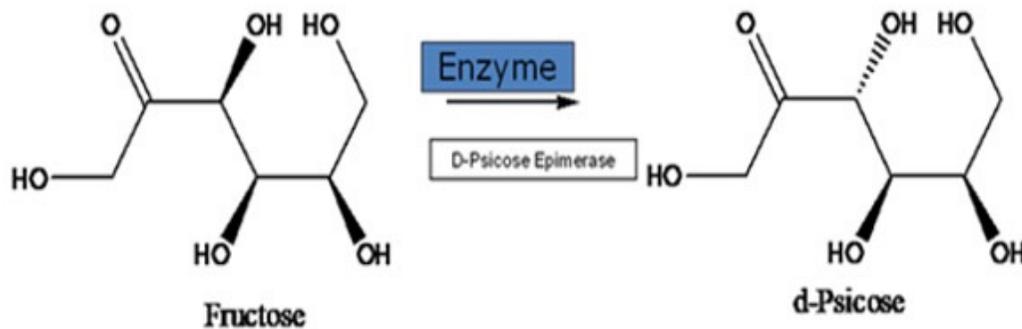


Allulose

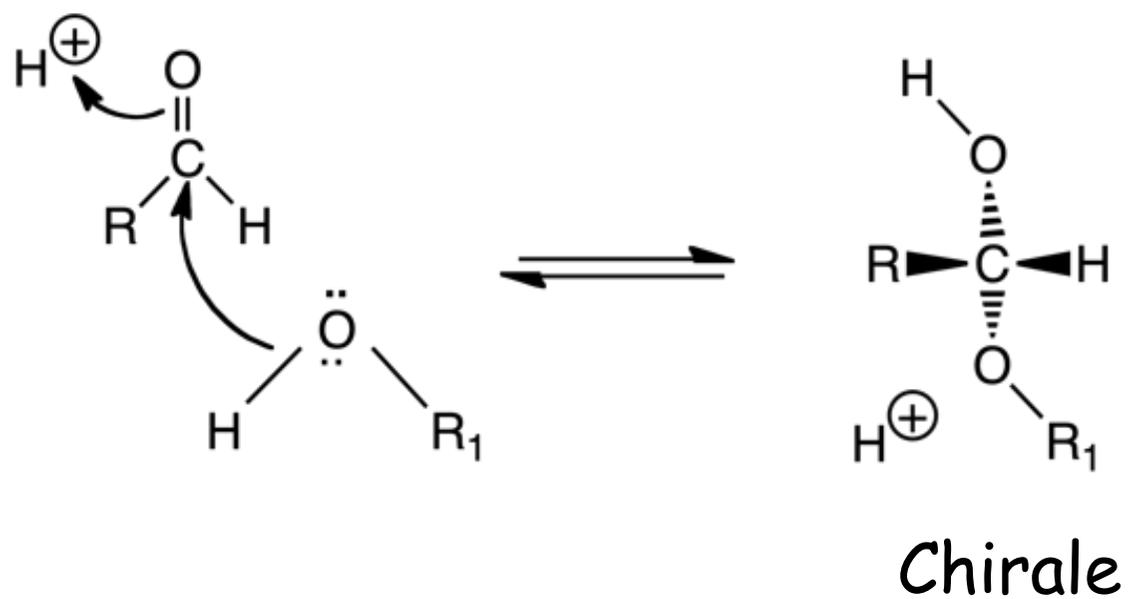


L'allulosio, un epimero del fruttosio non metabolizzato dal nostro organismo, ma riconosciuto dai recettori gustativi.

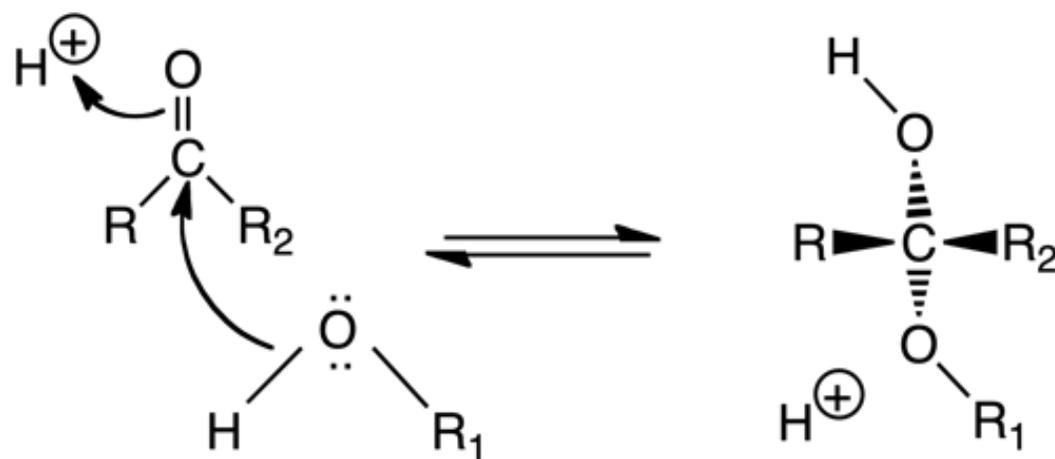
L'allulosio viene prodotto mediante un enzima ricombinante



# Formazione di un Emiacetale



# Formazione di un Emichetale



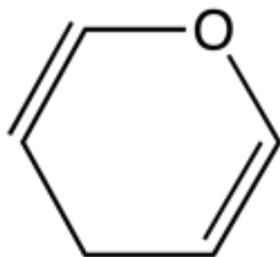
Chirale

Il nuovo centro chirale è detto  
carbonio anomero

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

# Nomenclatura

Furano

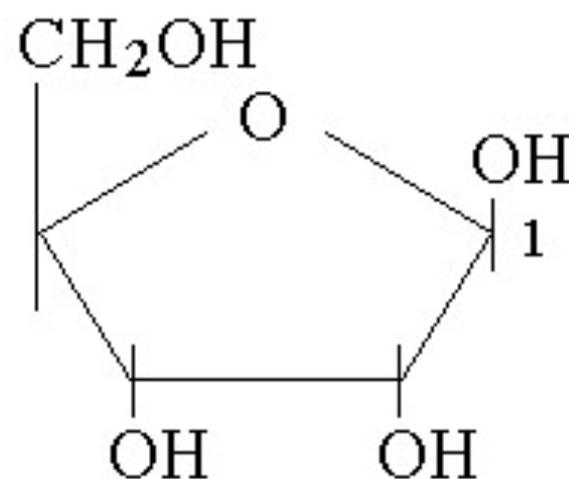
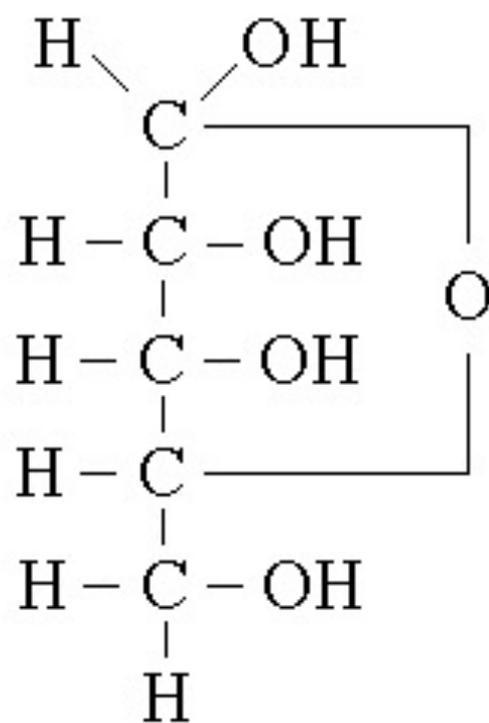
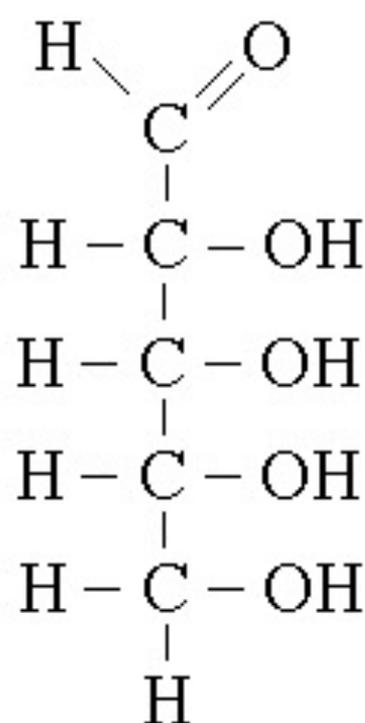


Pirano

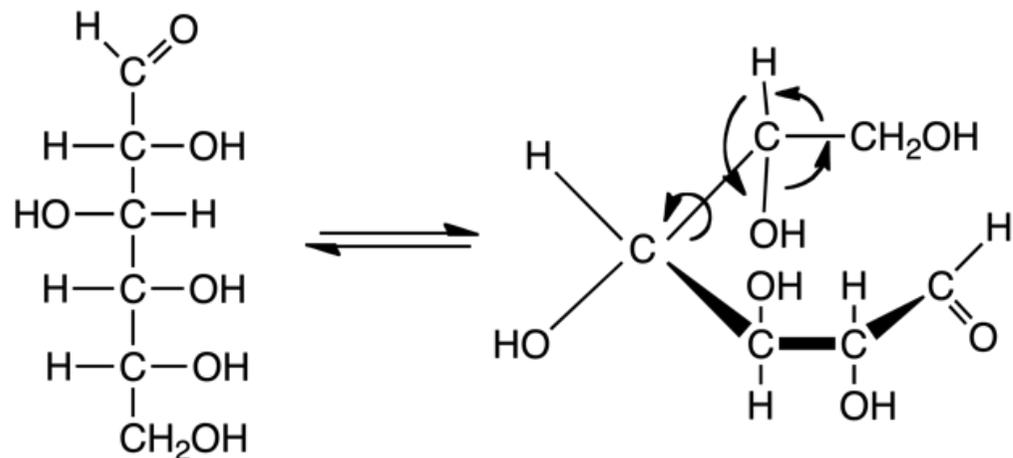


## FORME EMIACETALICHE DEGLI ALDOSI

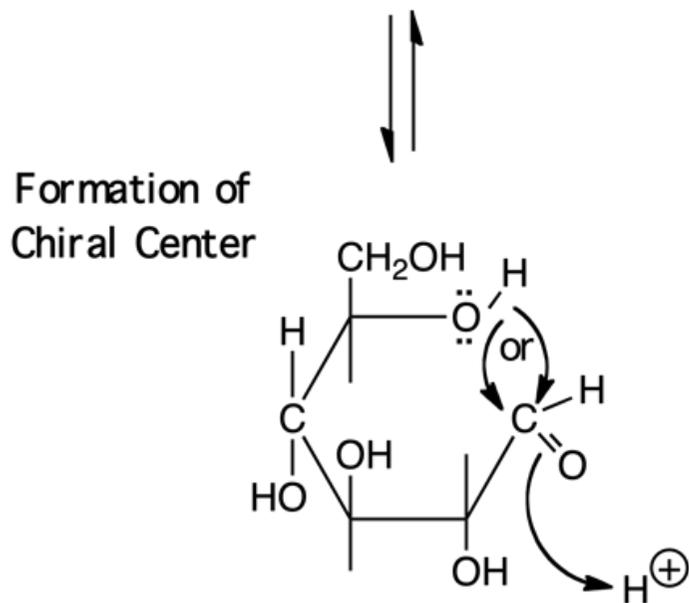
Gli aldosi con più di tre atomi di carbonio possono formare un semiacetale interno alla molecola e assumere una struttura ciclica; questa è preferita in soluzione acquosa (quindi nelle condizioni dell'organismo).



il ribosio nelle forme lineare e ciclica (o furanosica)

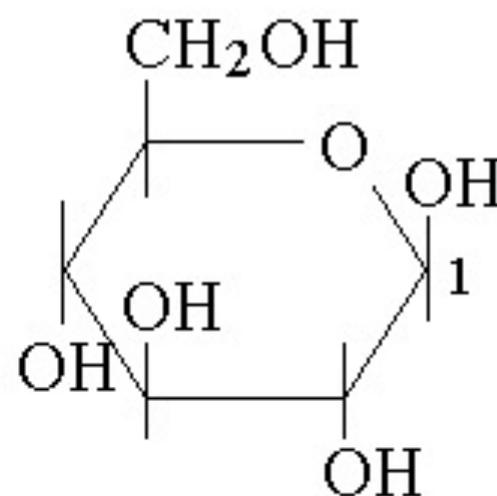
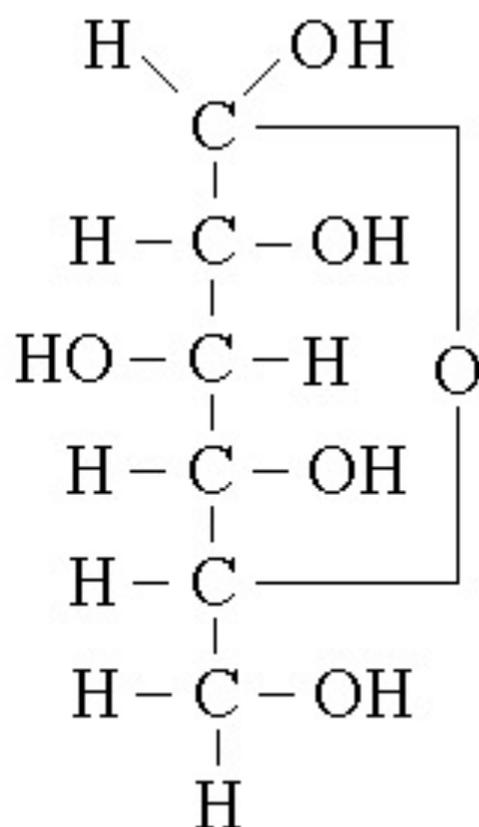
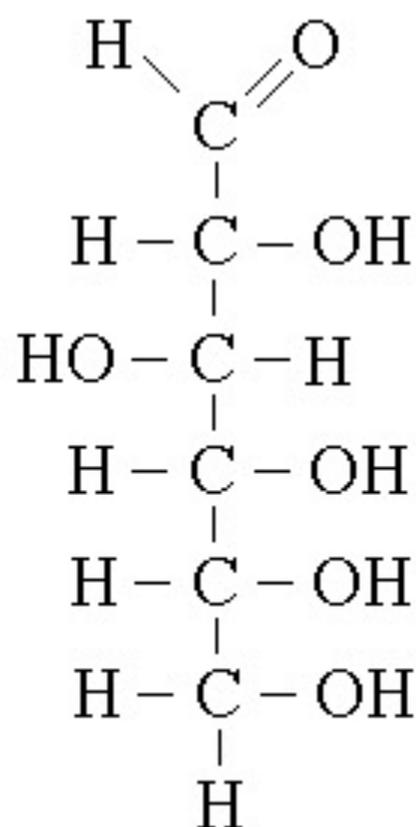


Reazione di addizione  
Nucleofila tra il gruppo  
-OH ed il C carbonilico



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

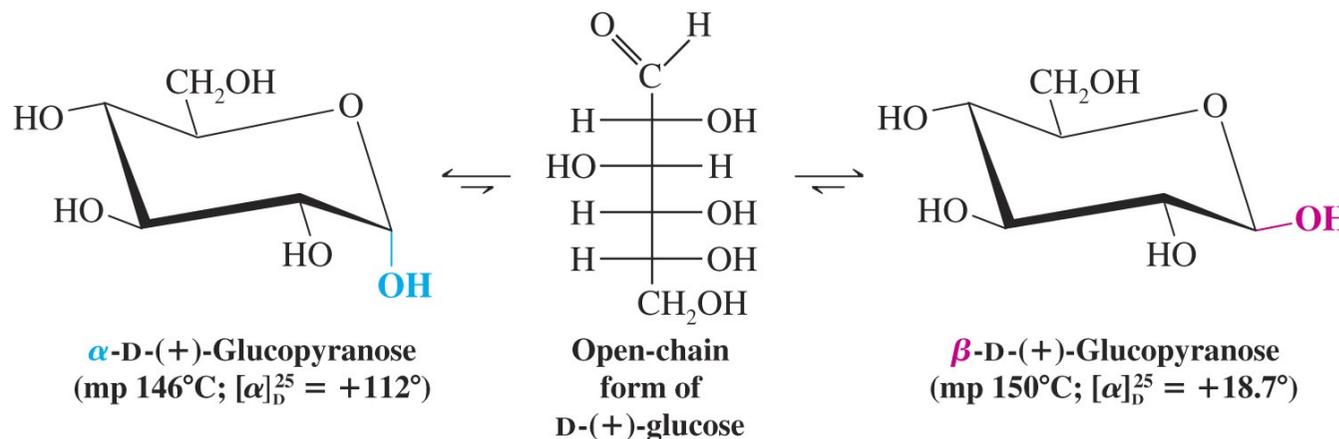


Si deve ricordare che il glucosio ha legami semplici e carboni tetraedrici; quindi la formula ciclica presenta le strutture a barca o a sedia del cicloesano.

## Mutarotazione

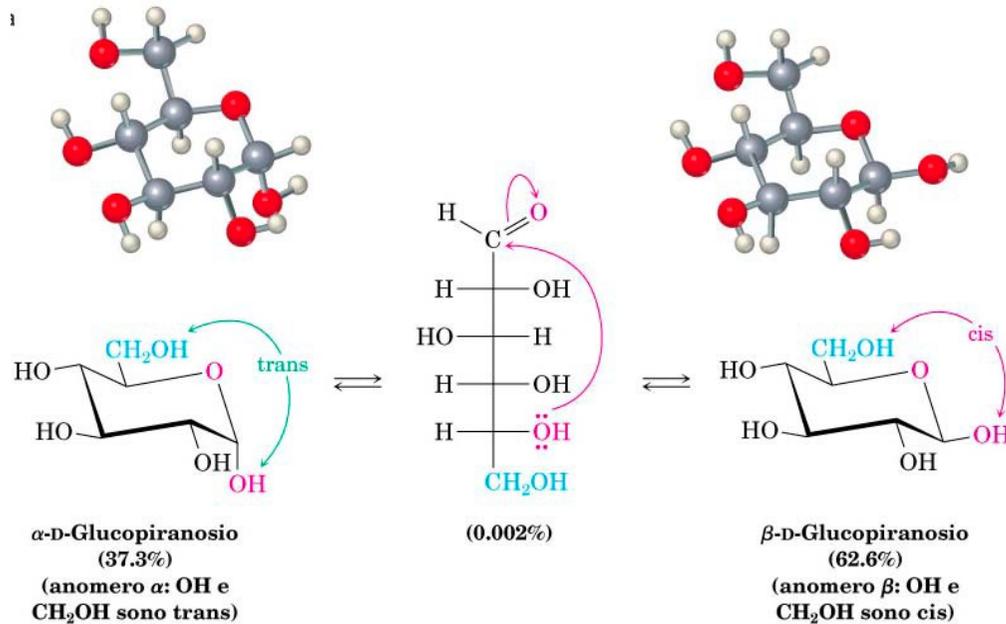
L'  $\alpha$ - ed il  $\beta$ -glucosio possono essere separati ed hanno diversi poteri di rotazione specifici ( $\alpha = +112^\circ$ ,  $\beta = +18,7^\circ$ ). Se una delle due forme viene messa in soluzione, il potere di rotazione evolve fino ad un valore di  $+52,7^\circ$ .

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

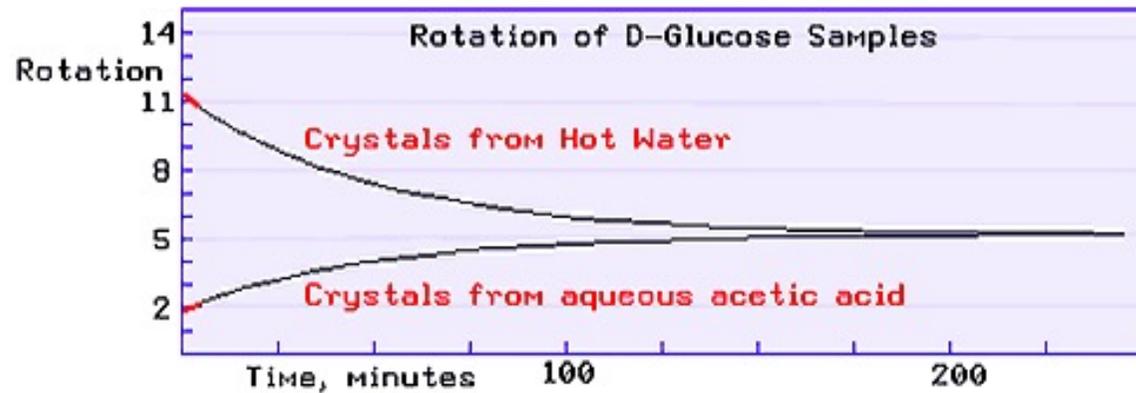


Predomina l'anomero più stabile, esiste una piccola quantità della forma aperta, che permette l'interconversione.

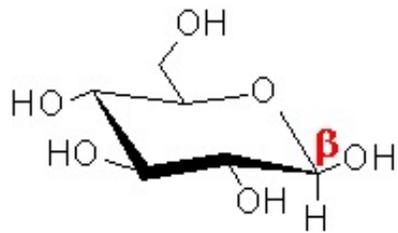
# Mutarotation



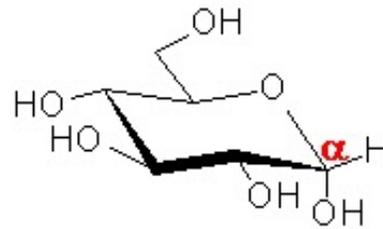
Variazione nel tempo  
del potere rotatorio  
di soluzioni di  
zuccheri



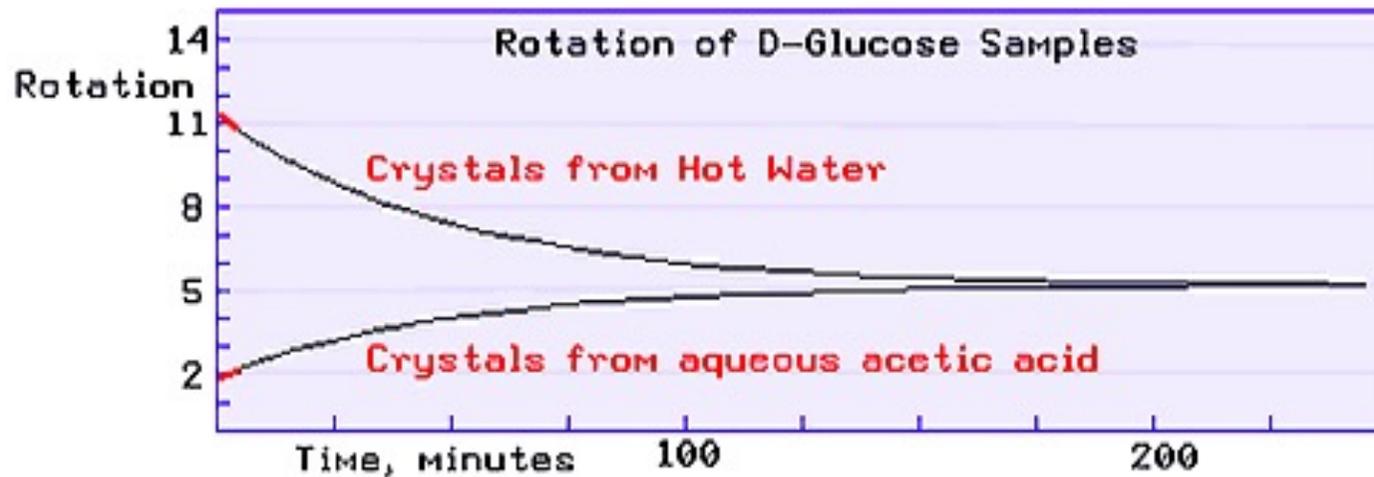
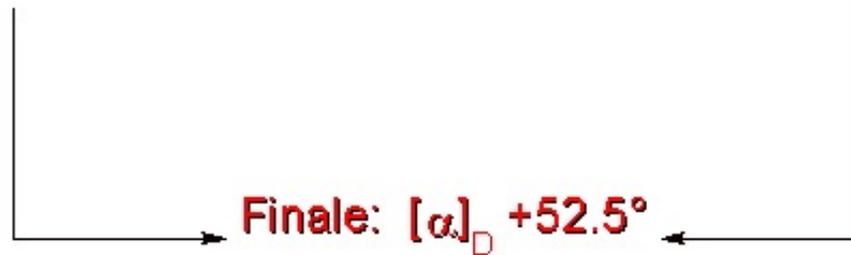
Avviene in tutti gli zuccheri riducenti, ovvero quelli che hanno il carbonio anomero libero di reagire in soluzione.

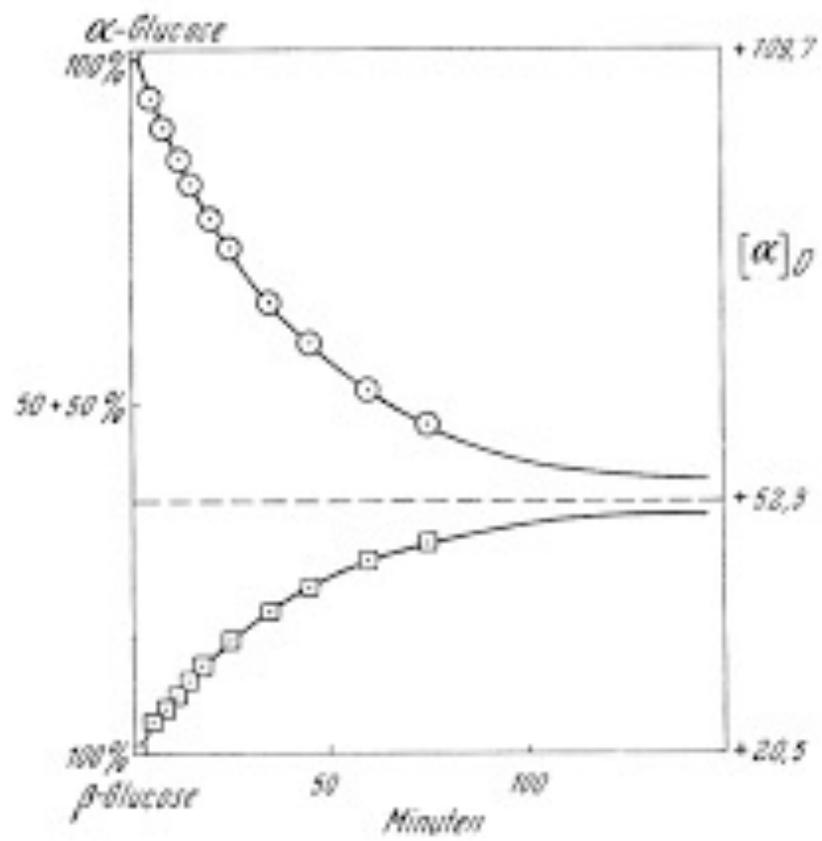


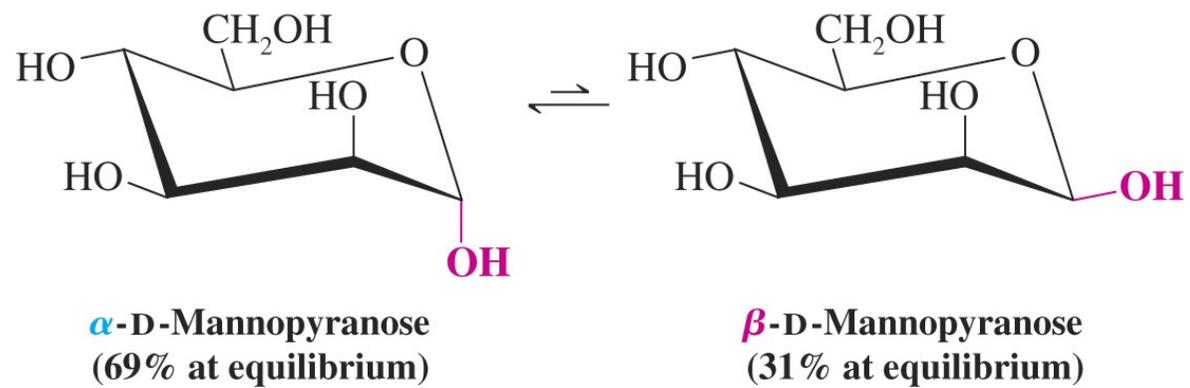
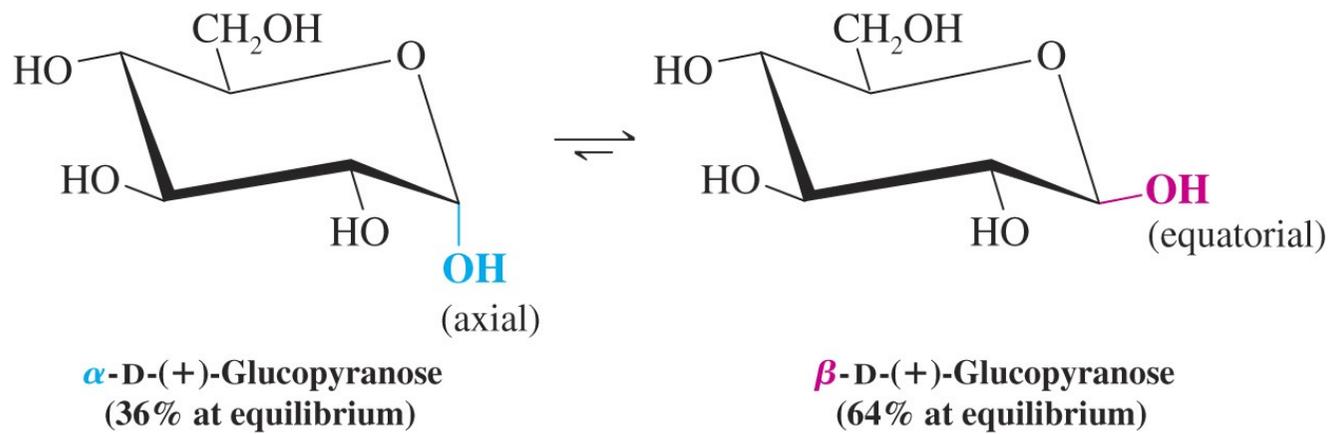
**$\beta$ -D-Glucopiranosio**  
Iniziale:  $[\alpha]_D +18.7^\circ$

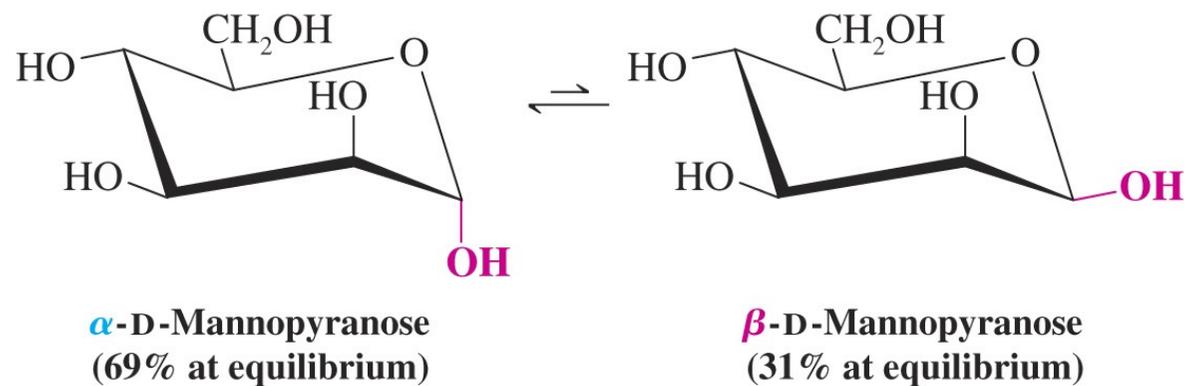
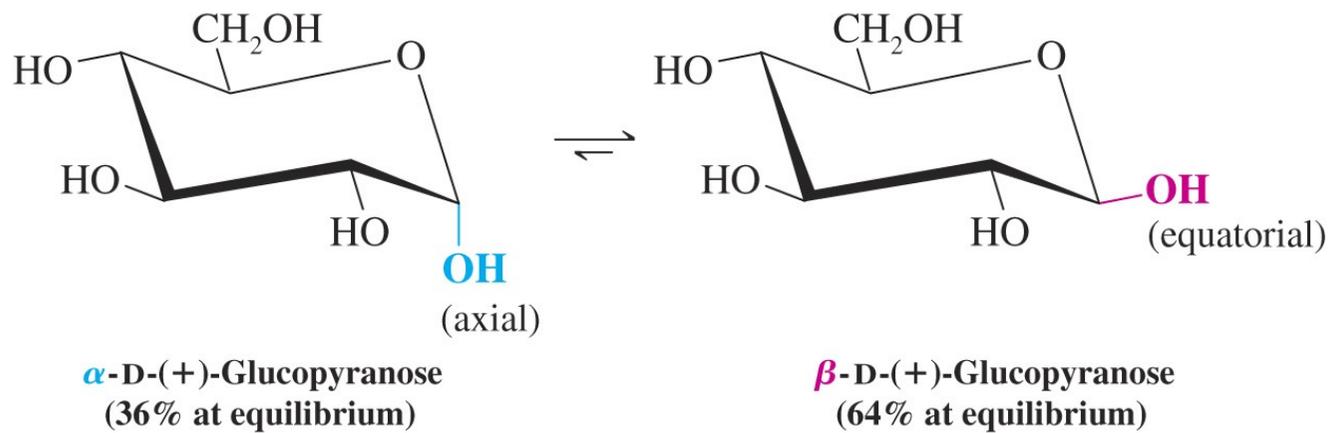


**$\alpha$ -D-Glucopiranosio**  
Iniziale:  $[\alpha]_D +112.2^\circ$

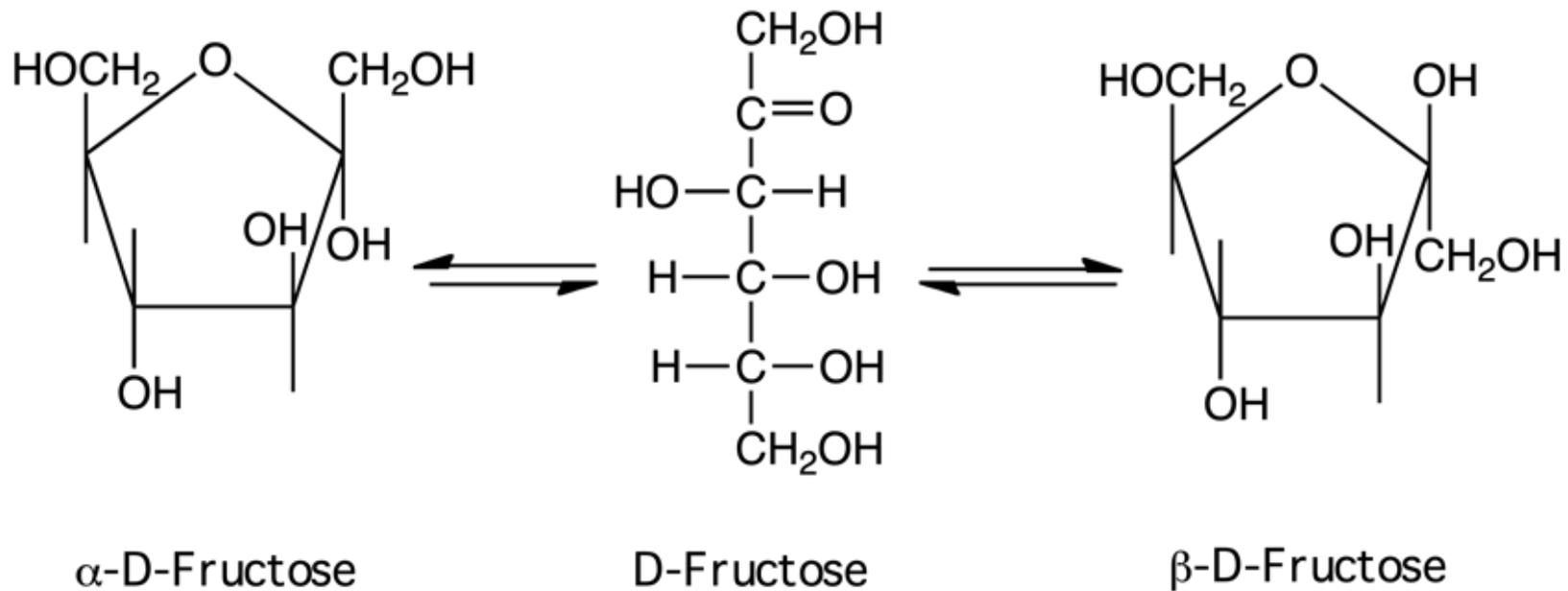








# Ciclizzazione del D-Fruuttosio (forme rilevanti biologicamente)



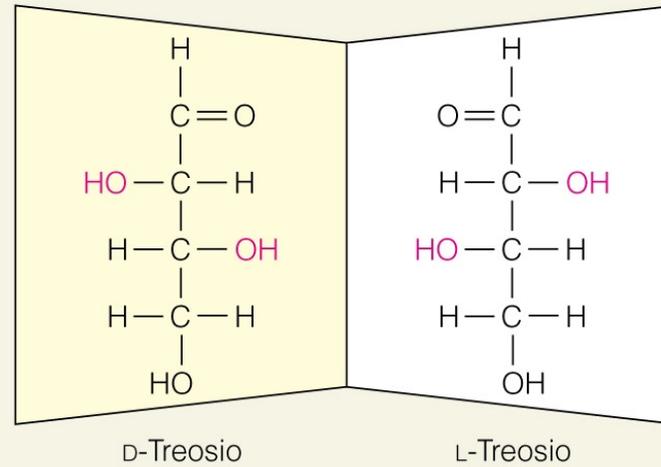
# Distribuzione delle forme cicliche

- Catena aperta: 0.4%
- $\alpha$ -D-fruttopiranosio: 2%
- $\beta$ -D-fruttopiranosio : 71%
- $\alpha$ -D-fruttofuranosio: 5.6%
- $\beta$ -D-fruttofuranosio: 21%

## Isomeri configurazionali

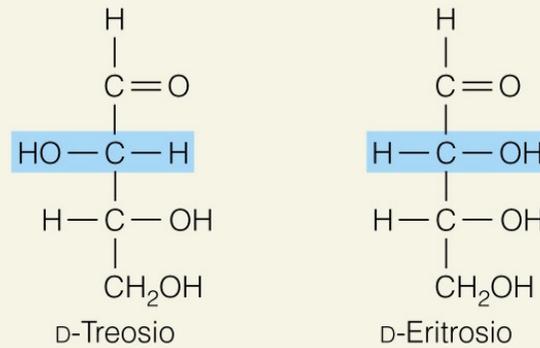
### Enantiomeri

Stereoisomeri che sono immagini speculari uno dell'altro



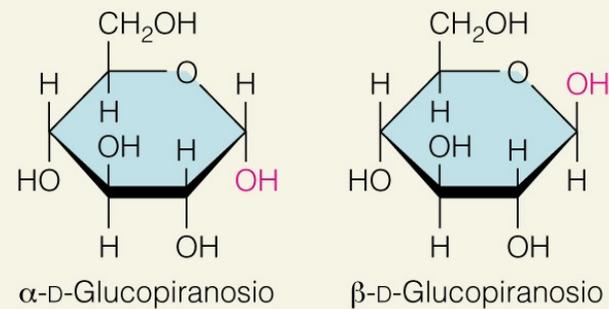
### Diastereoisomeri

Stereoisomeri che non sono immagini speculari uno dell'altro



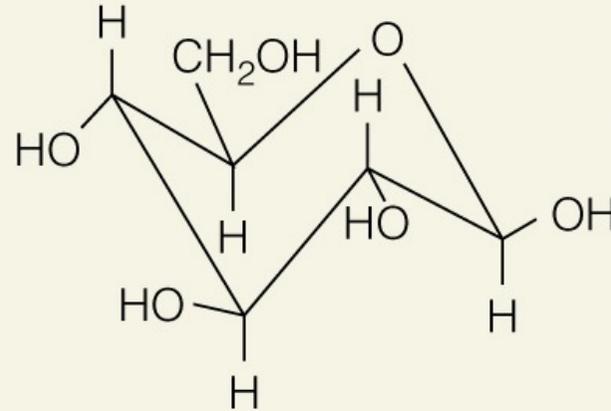
### Anomeri

Stereoisomeri che differiscono nella configurazione del carbonio anomero

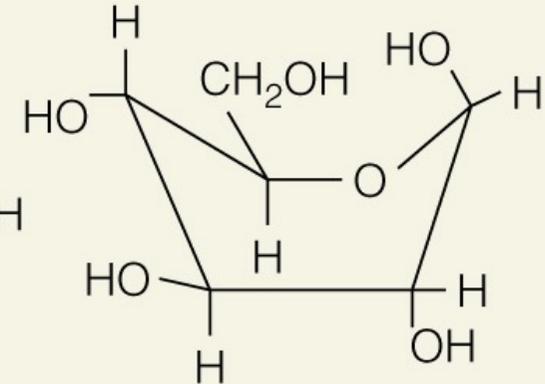


## Isomeri conformazionali

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



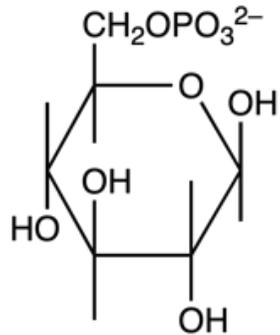
$\beta$ -D-Glucopiranosio  
forma a sedia



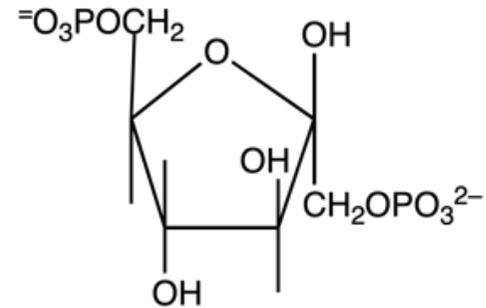
$\beta$ -D-Glucopiranosio  
forma a barca

# Derivati dei Monosaccaridi

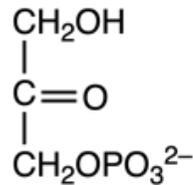
# Esteri del Fosfato



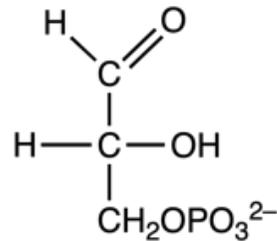
$\beta$ -D-Glucose-6-P  
(Glc-6-P)



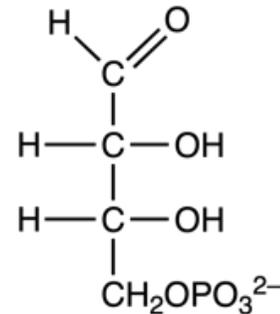
$\beta$ -D-Fructose-1,6-bisphosphate  
(Fru-1,6-bisP)



Dihydroxyacetone  
phosphate  
(DHAP)

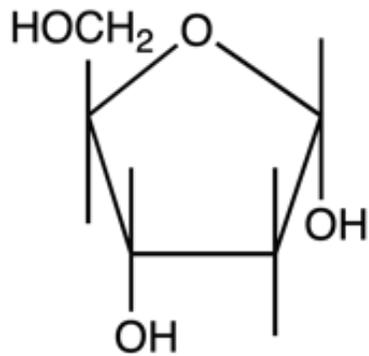


D-Glyceraldehyde  
3-phosphate  
(G3P)

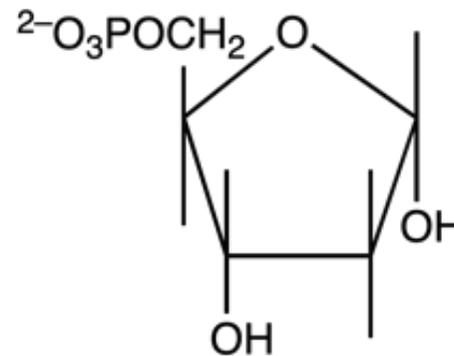


D-Erythrose  
4-phosphate  
(E4P)

# Desossi zuccheri



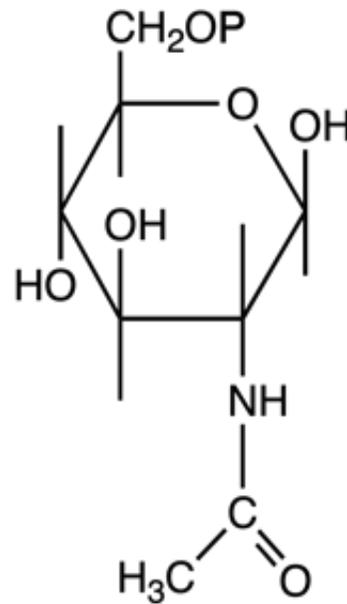
2-Deoxyribose  
(dRib)



Deoxyribose 5-phosphate (dRib-5-P)  
[Deoxy- $\alpha$ -D-ribofuranose 5-phosphate]

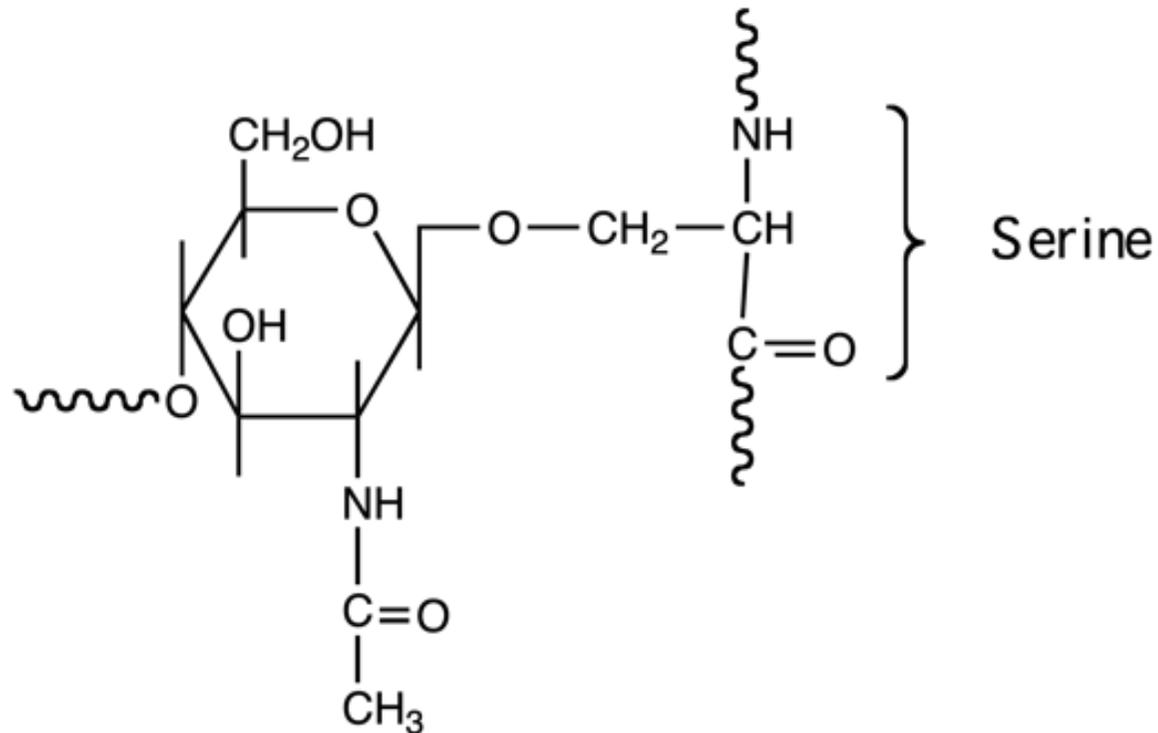
**Nota: nei sistemi biologici è usata la forma  
ciclica a 5 termini**

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

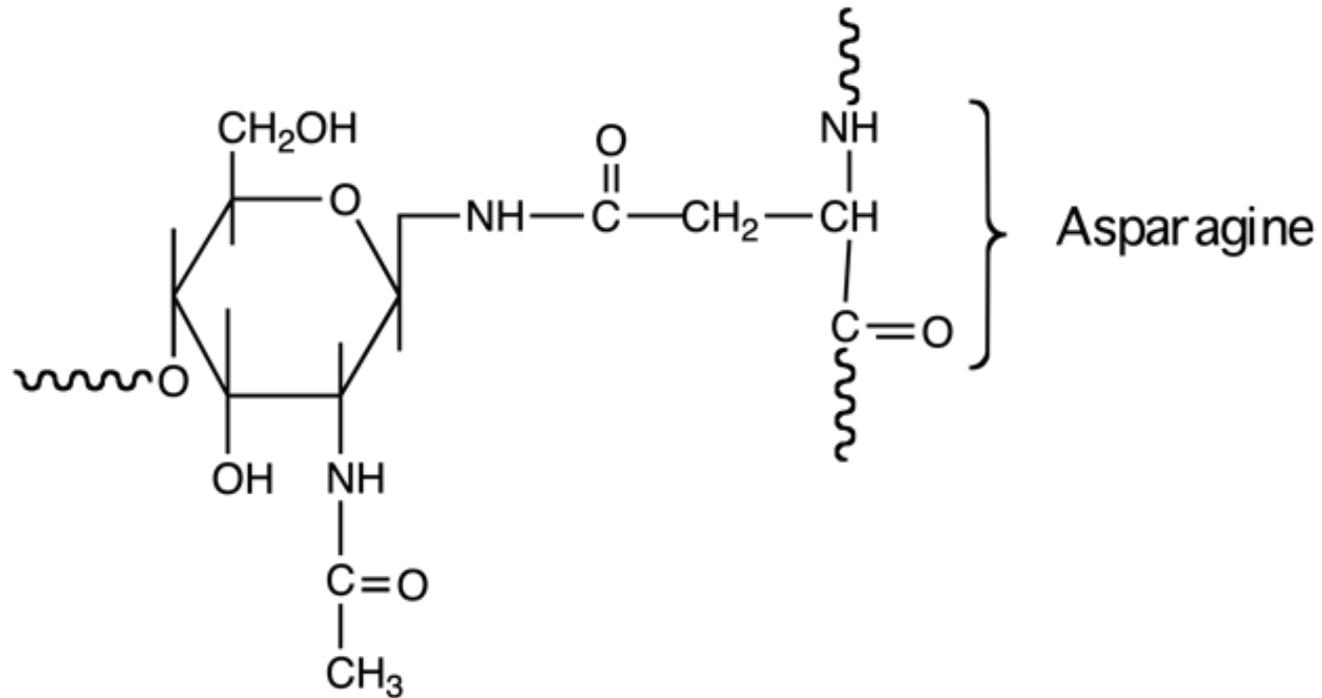


N-Acetyl-D-glucosamine 6-phosphate

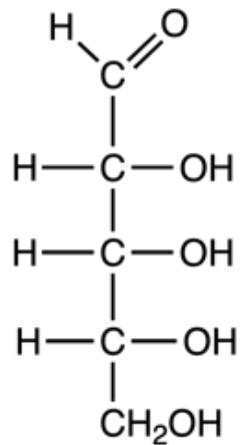
# O-glicosilazione delle proteine con oligosaccaridi



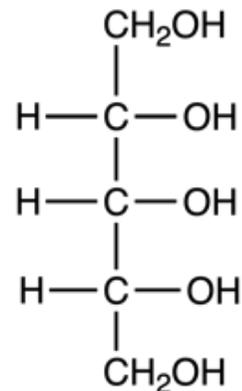
# N-glicosilazione delle proteine con oligosaccaridi.



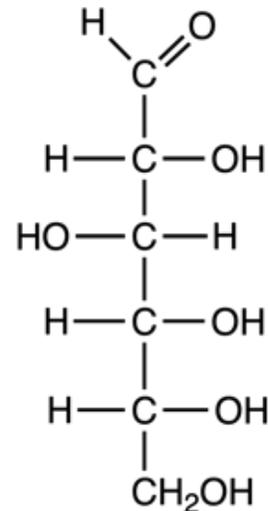
# Alcoli derivati da zuccheri (per riduzione)



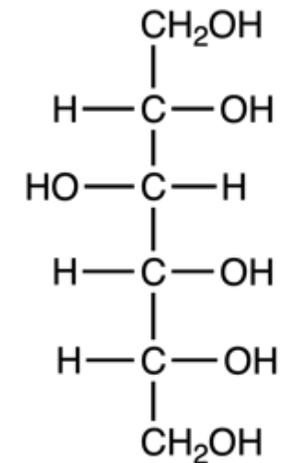
D-Ribose



Ribitol



D-Glucose



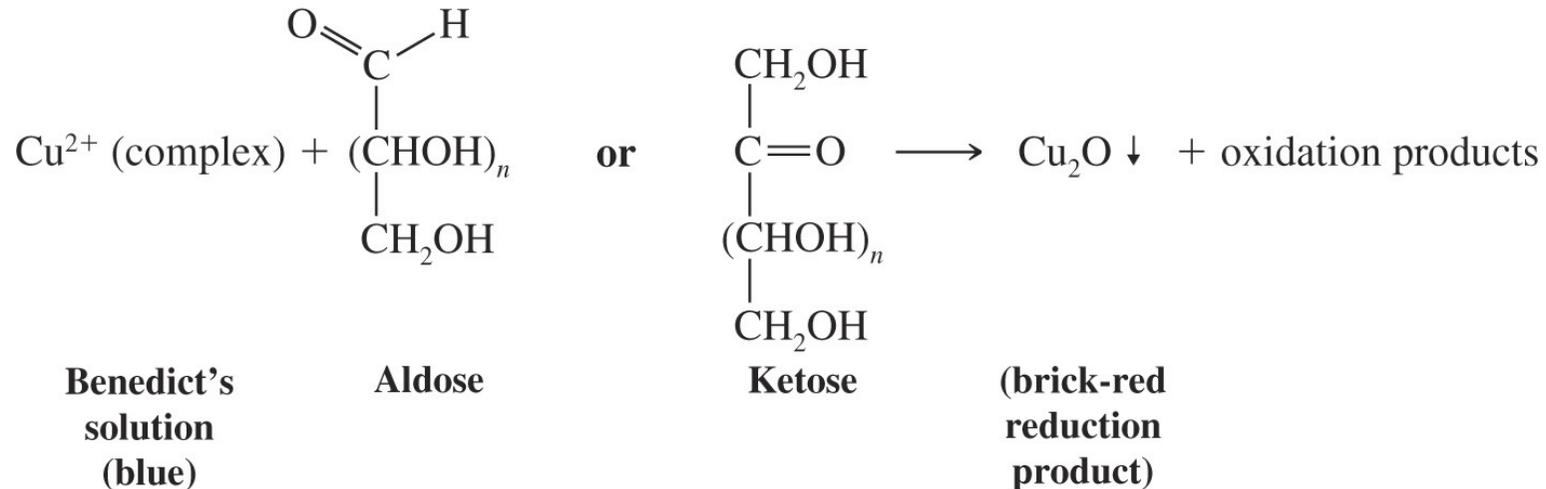
Sorbitol

- 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  $Cu_2O$

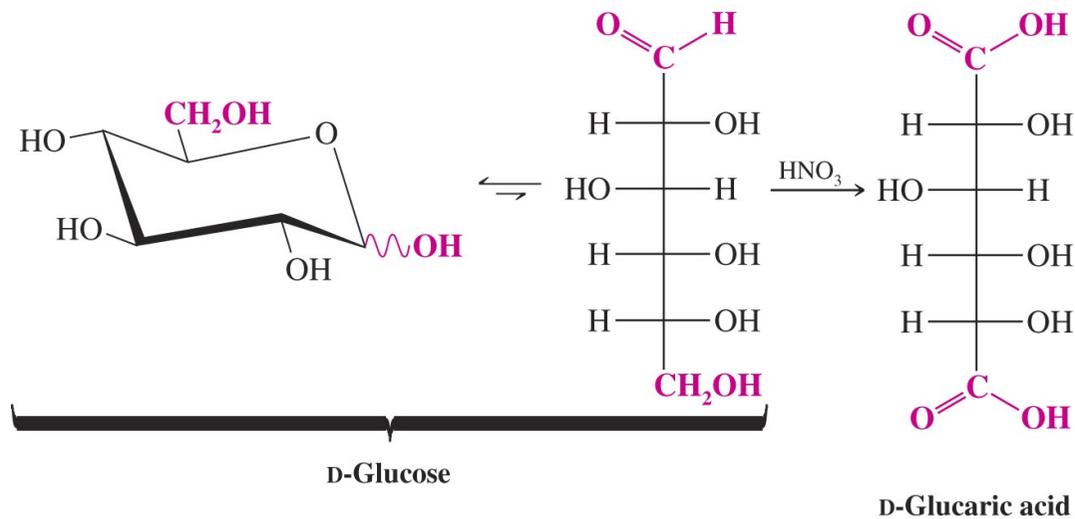
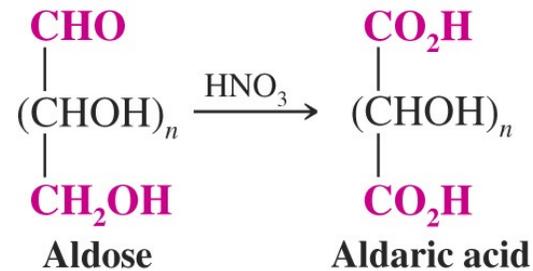
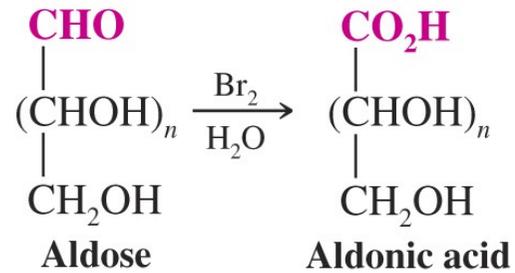


In soluzione basica un chetoso può essere convertito in un aldoso.<sub>52</sub>

# Prodotti di ossidazioni degli zuccheri:

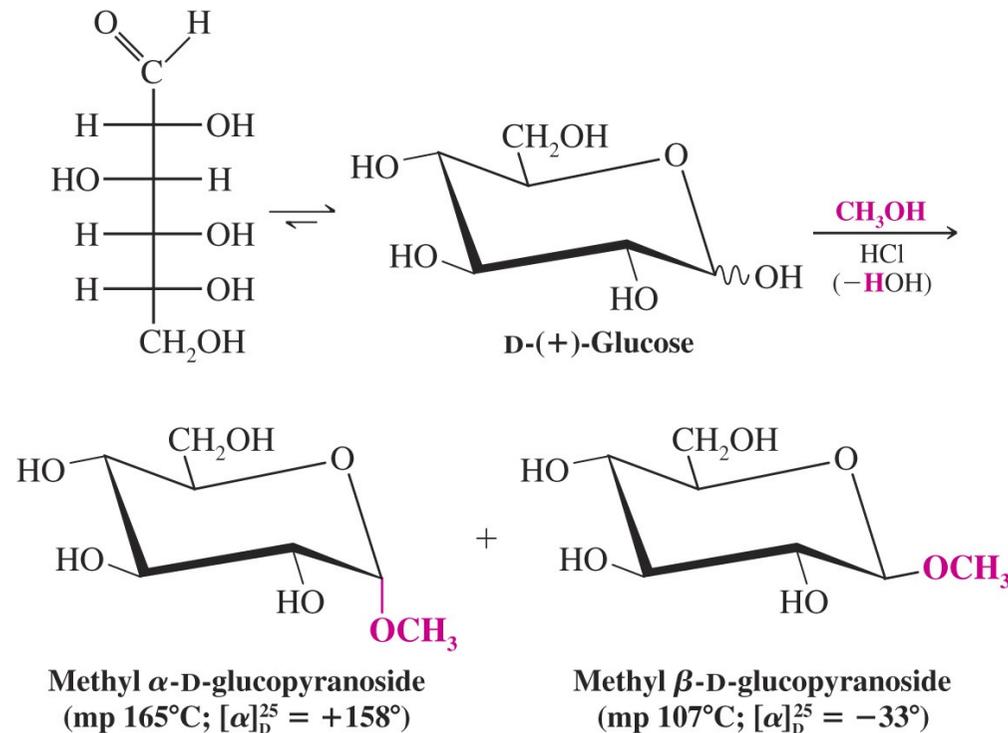
Acidi aldonici

Acidi aldarici

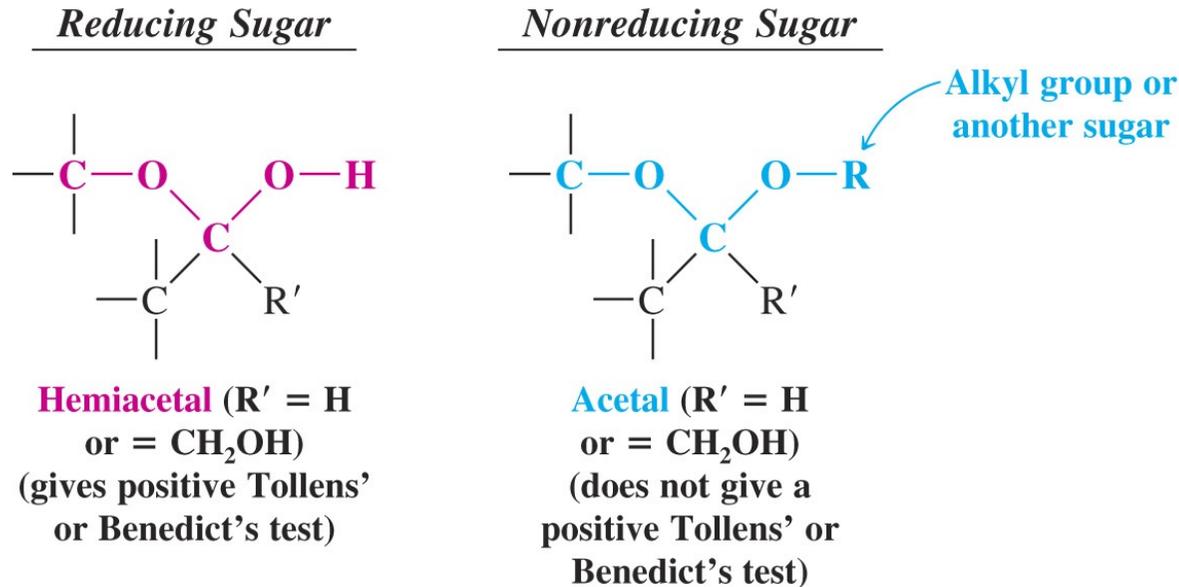


# • Formazione di glicosidi

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

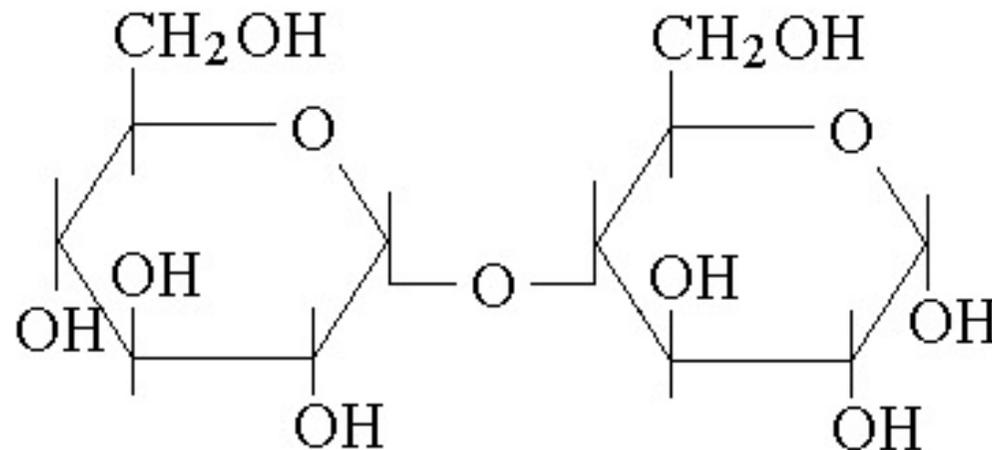


- Gli zuccheri con legami emiacetali sono **riducenti** perchè sono in equilibrio con la forma aperta che può reagire con i reagenti di Benedict e di Tollens.
- Gli zuccheri con legami glicosidici (acetali) sono **non riducenti** perchè non hanno gruppi aldeidici liberi.



## 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:



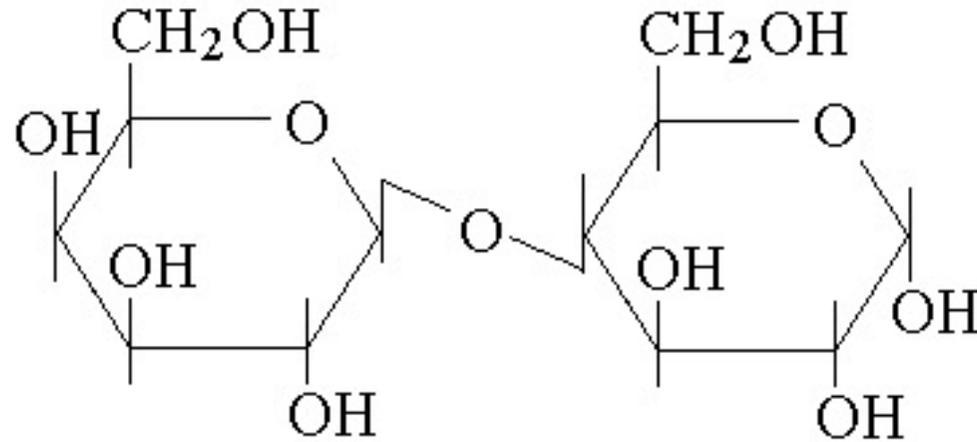
**Riducente**

maltosio (dimero di  $\alpha$ -glucopiranosio)

$\alpha$ -D-glucopiranosil - (1-4) - D- glucosio

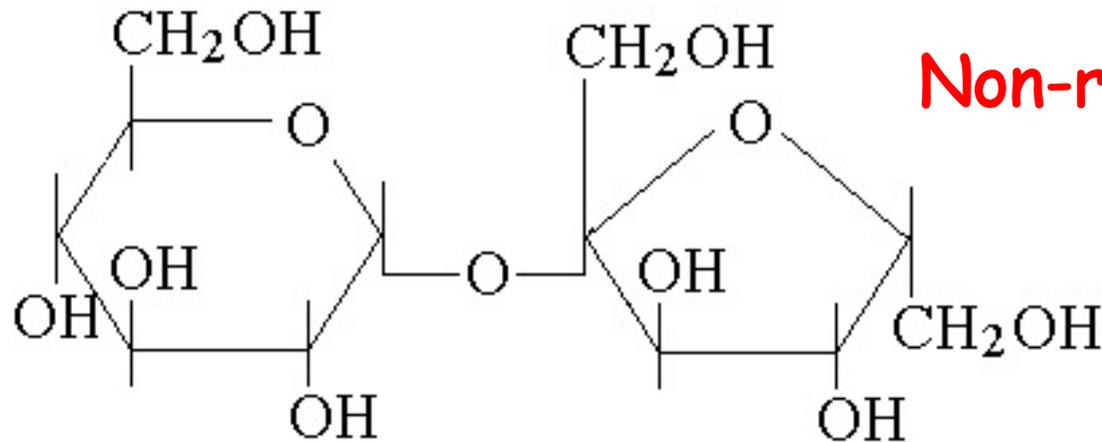
# Riducente

$\beta$ -D-galattopiranosio (1- 4)  $\alpha$ -D-glucopiranosio



lattosio (galattosio-glucosio)

$\beta$ -galattosidasi e  
l'intolleranza al lattosio

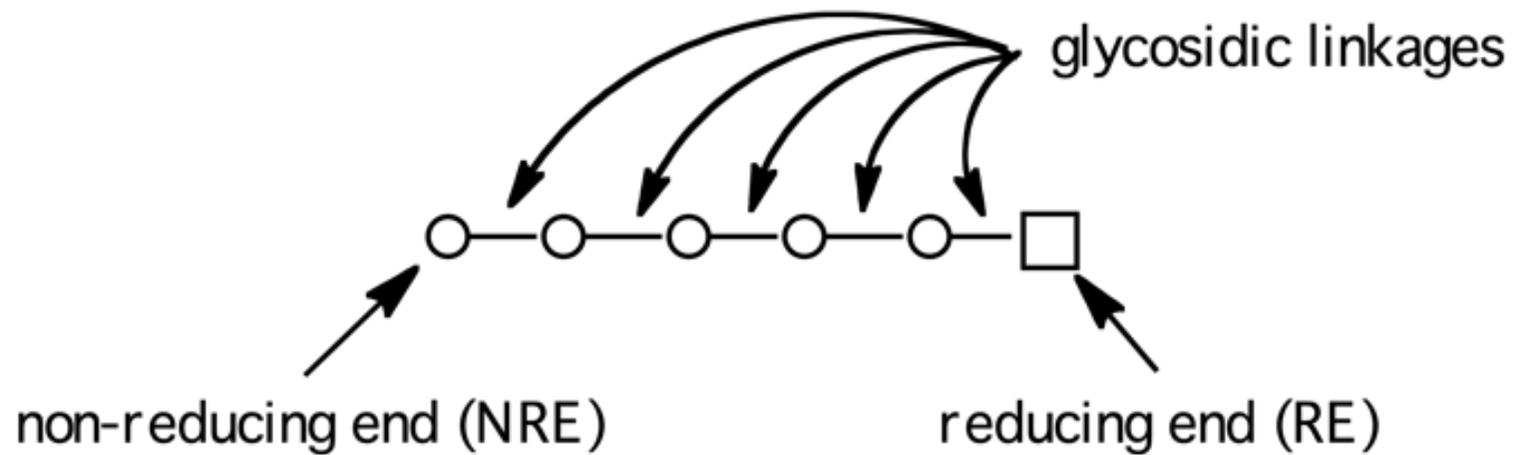


saccarosio (glucosio-fruttosio)

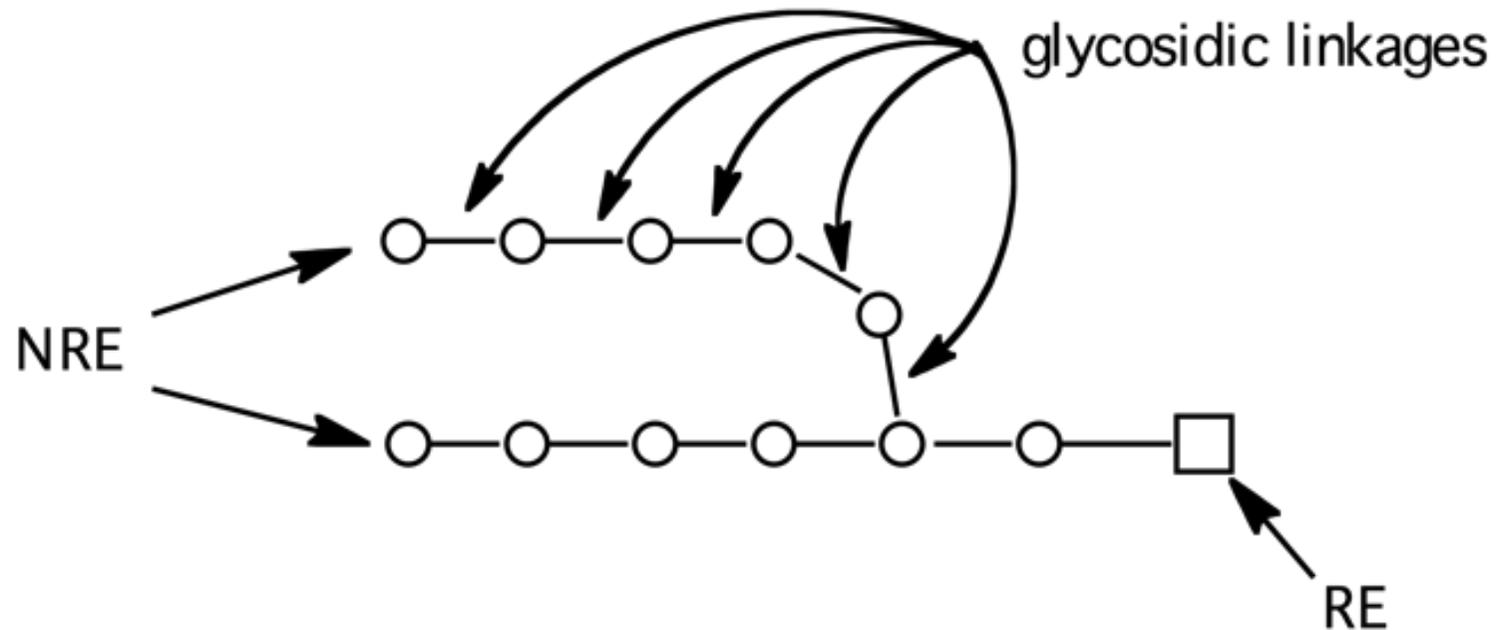
Non-riducente

$\alpha$ -D-glucopiranosio (1- 2)  $\beta$ -D-fruttofuranosio

# Polisaccaridi lineari



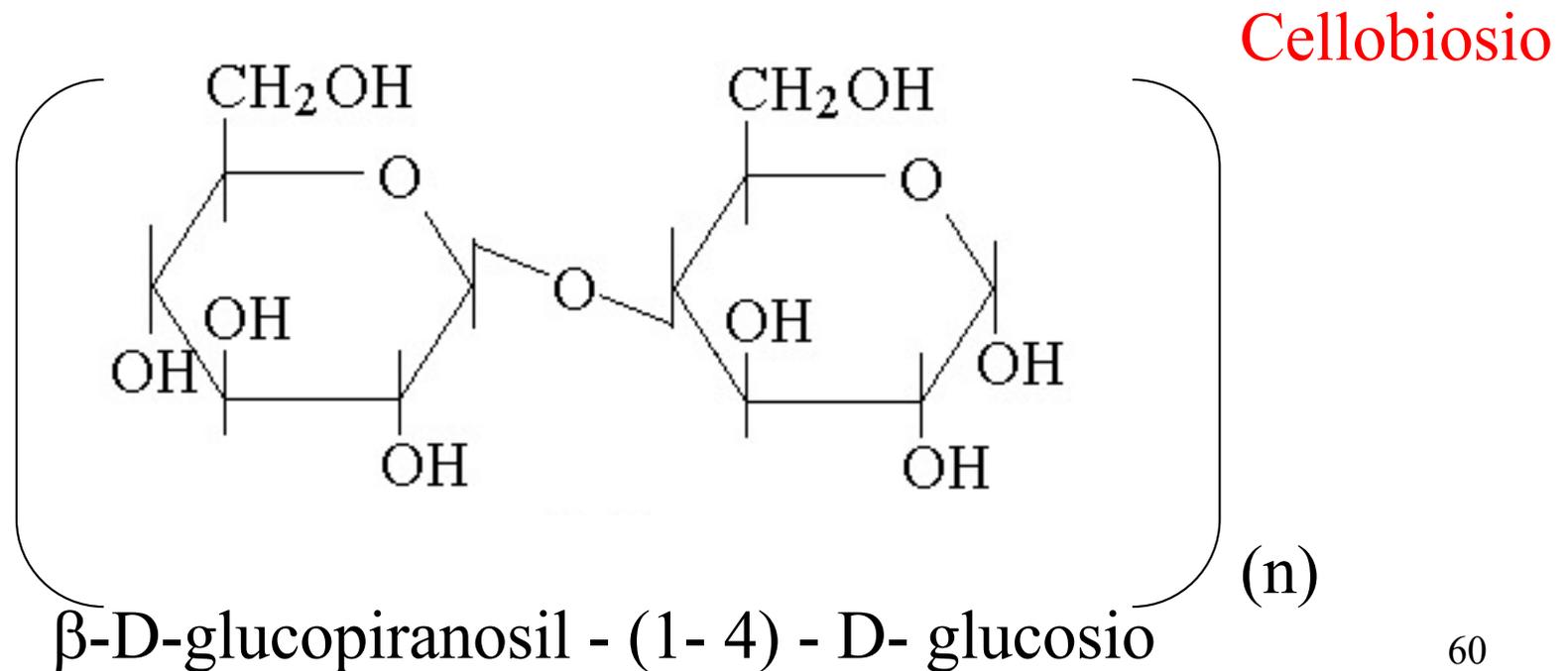
# Polisaccaridi ramificati

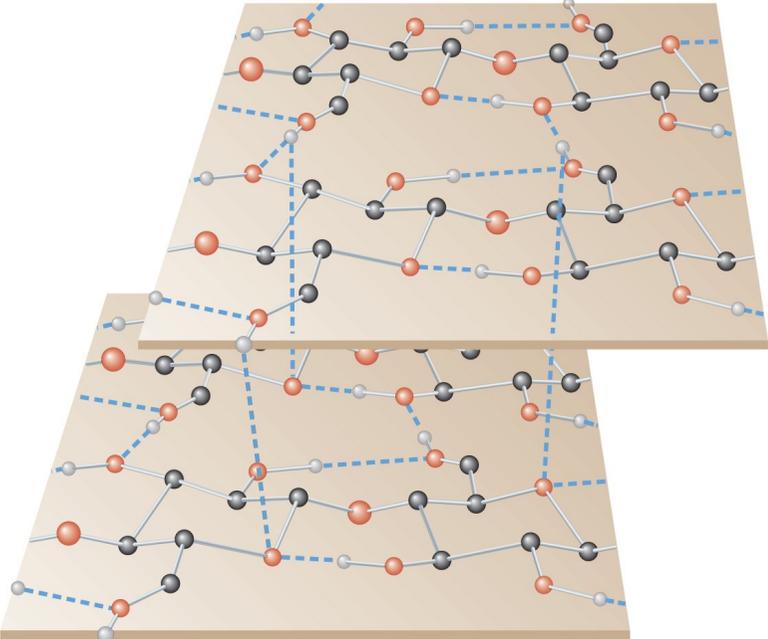
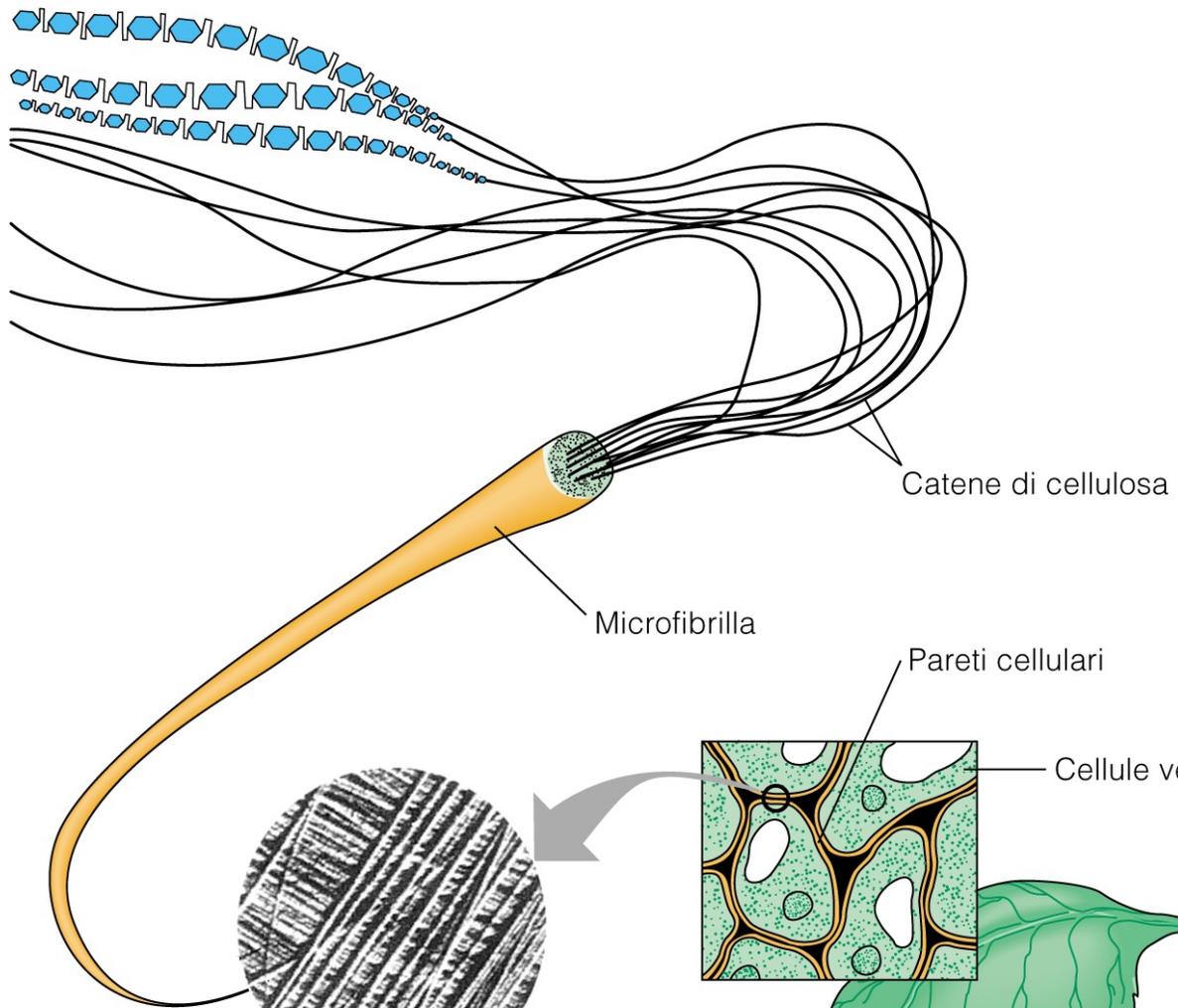


# POLISACCARIDI STRUTTURALI

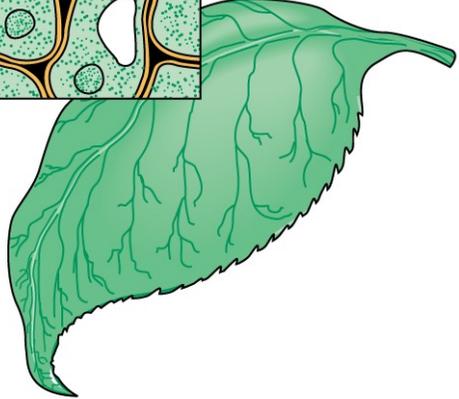
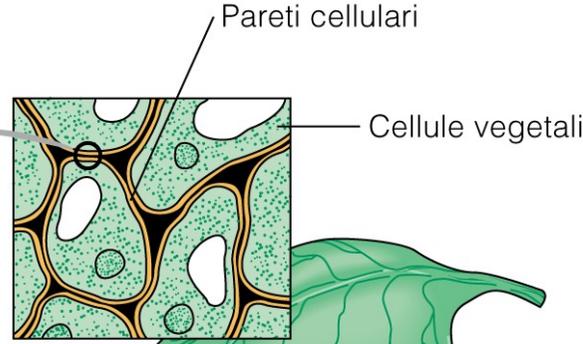
## LA CELLULOSA

Un esempio dell'importanza dell'isomeria ottica negli zuccheri ci viene dalla cellulosa che presenta il legame  $\beta$ -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.



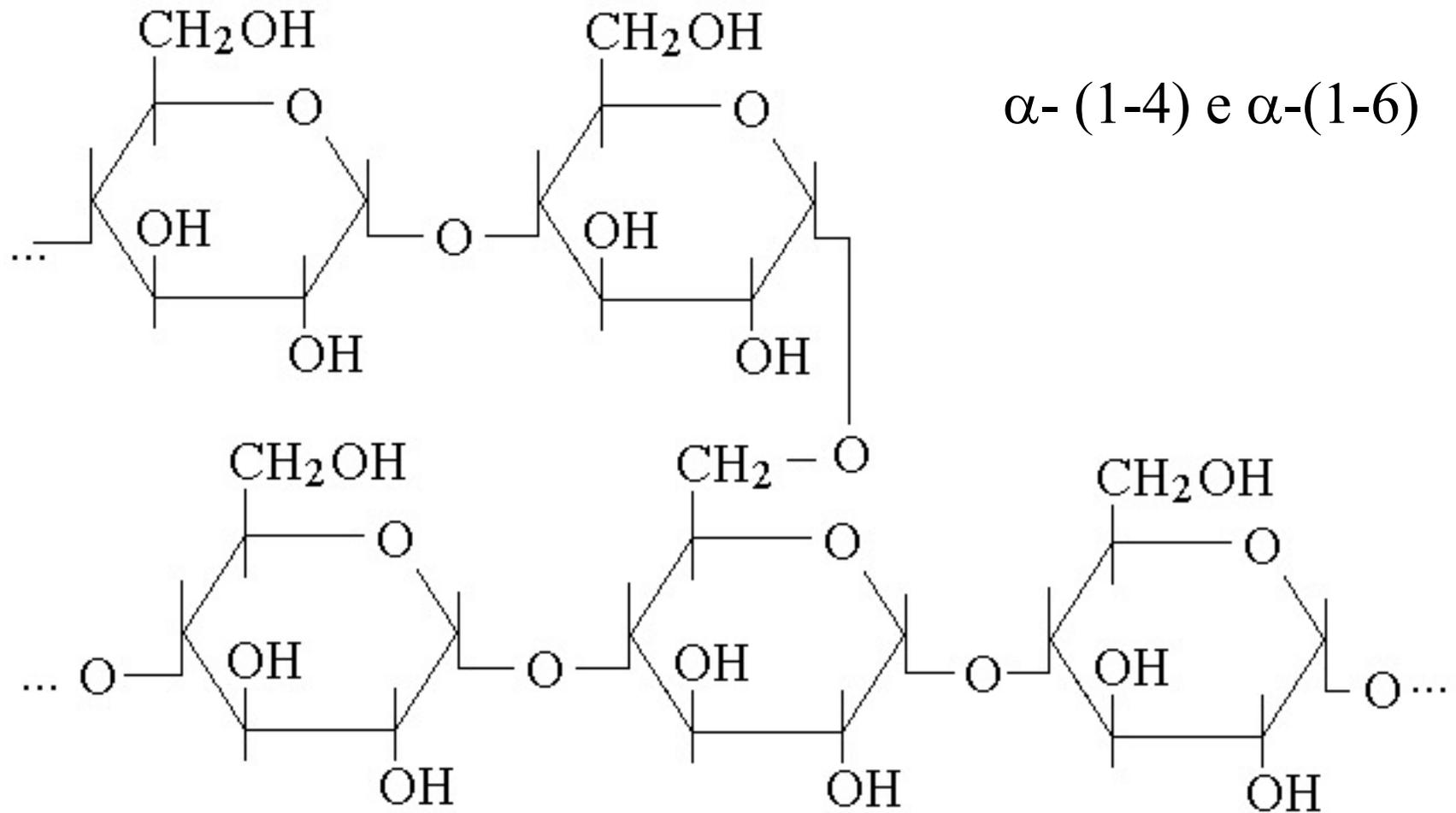


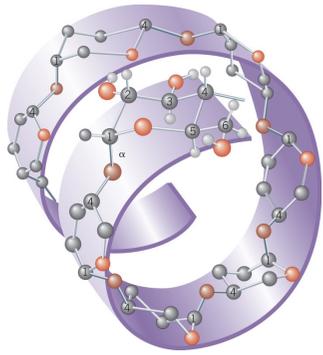
Microfibrille di cellulosa nella parete delle cellule vegetali



# POLISACCARIDI DI RISERVA

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





# Amilosio

