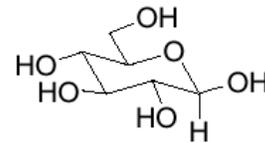
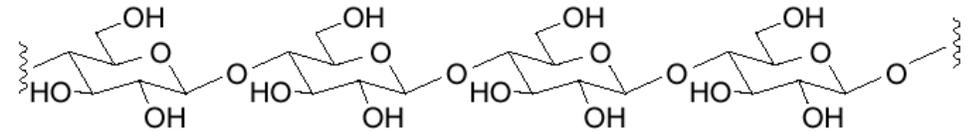


- I carboidrati, comunemente definiti zuccheri ed amidi, sono poliidrossi aldeidi e chetoni, o composti che possono trasformarsi in essi per idrolisi.

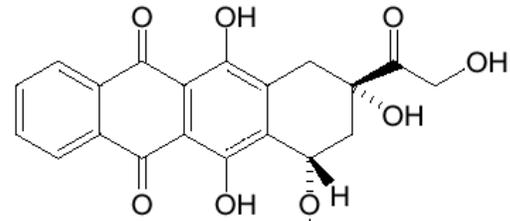
# Carboidrati



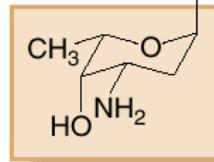
**$\beta$ -D-glucose**  
most common simple carbohydrate



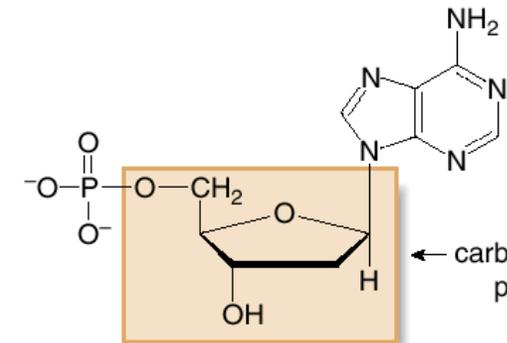
**cellulose**  
main component of wood



**doxorubicin**  
an anticancer drug



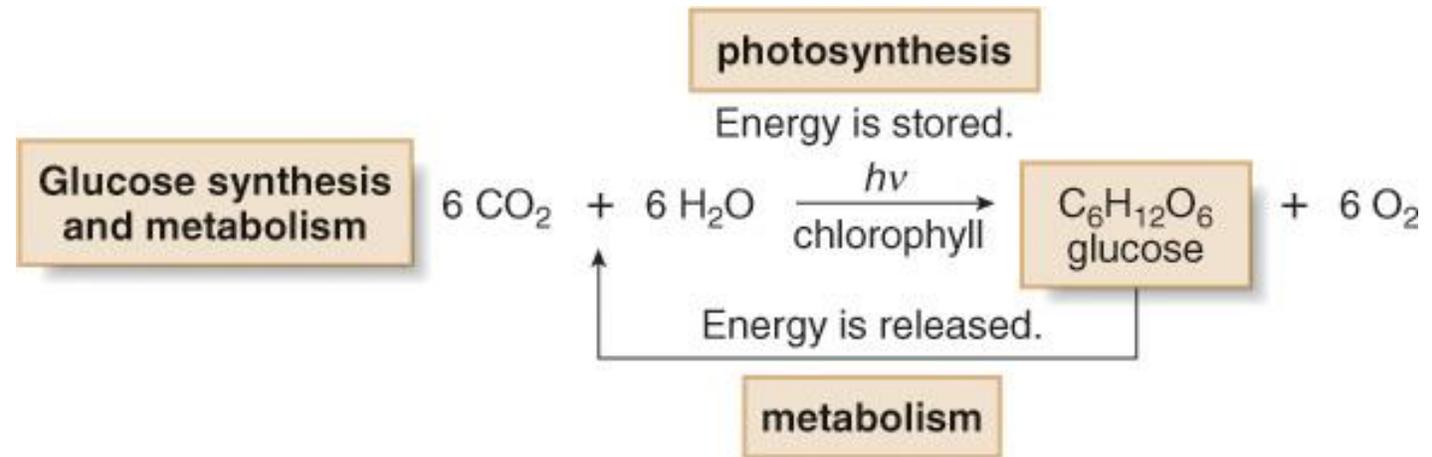
← carbohydrate portion



← carbohydrate portion

**2'-deoxyadenosine 5'-monophosphate**  
a nucleotide component of DNA

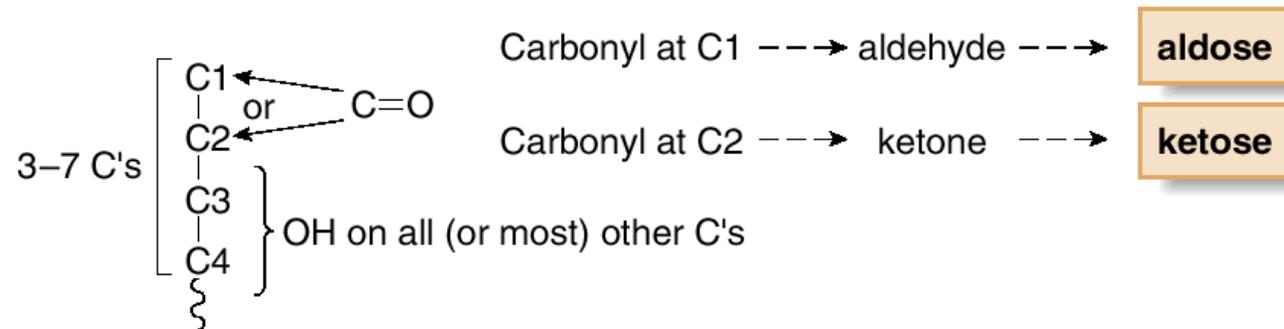
- **I carboidrati sono depositi di energia chimica.**
- Vengono sintetizzati nelle piante verdi e nelle alghe per mezzo della fotosintesi, un processo che usa l'energia solare per convertire il biossido di carbonio e l'acqua in glucosio ed ossigeno.
- **Questa energia viene rilasciata quando il glucosio viene metabolizzato.**
- **L'ossidazione del glucosio è un processo a più stadi che porta alla formazione di biossido di carbonio, acqua, ed una grande quantità di energia.**



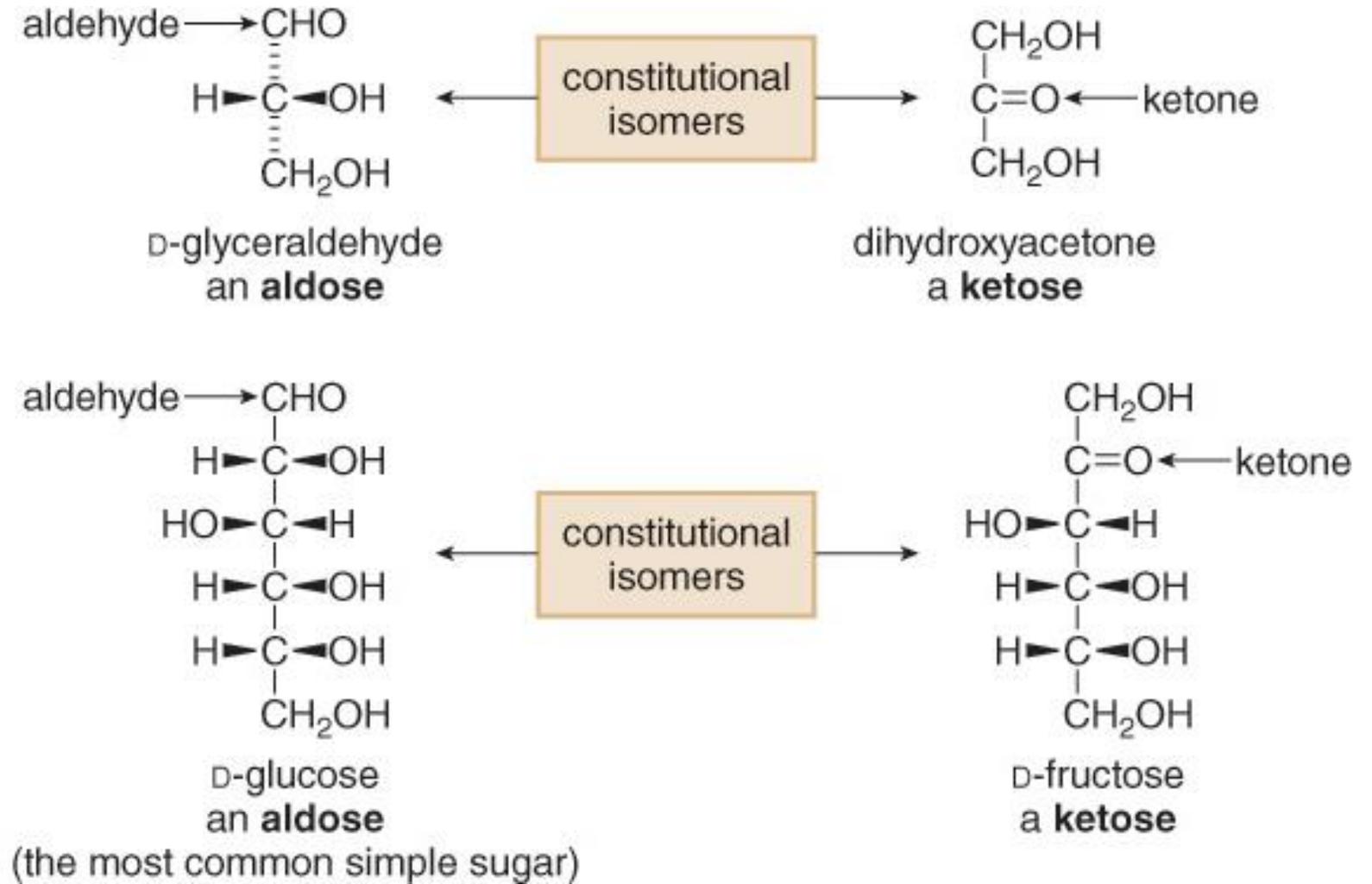
# I monosaccaridi

- **I carboidrati più semplici sono definiti monosaccaridi, o zuccheri semplici.**
- Hanno da tre a sette atomi di carbonio nella catena, e un gruppo carbonilico localizzato sul carbonio terminale (C1) o sul carbonio adiacente (C2).
- **Nella maggior parte dei carboidrati, ciascuno degli atomi di carbonio adiacenti contiene un gruppo ossidrilico.**
- I monosaccaridi vengono di solito disegnati verticalmente, con il gruppo carbonilico in alto.

General structure of a monosaccharide



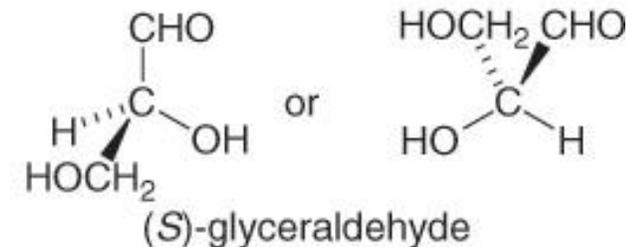
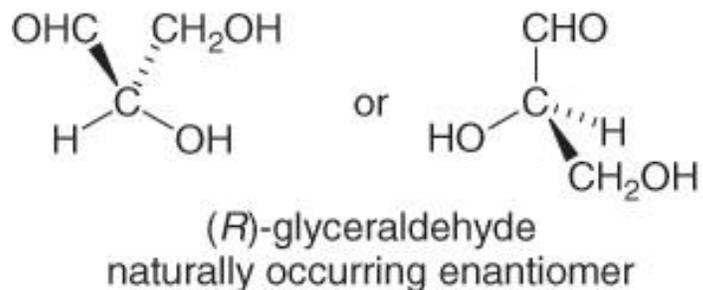
- Tutti i carboidrati hanno nomi comuni. L'aldeide più semplice, la **gliceraldeide**, ed il chetone più semplice, il **diidrossiacetone**, sono i soli monosaccaridi i cui nomi non terminano con il suffisso "-osio"



# Proiezioni di Fischer

- Tutti i carboidrati ad eccezione del diidrossiacetone contengono uno o più centri stereogenici.
- L'aldeide più semplice, la gliceraldeide, ha un centro stereogenico, quindi esistono due possibili enantiomeri. Solo l'enantiomero con la configurazione *R* si trova in natura.

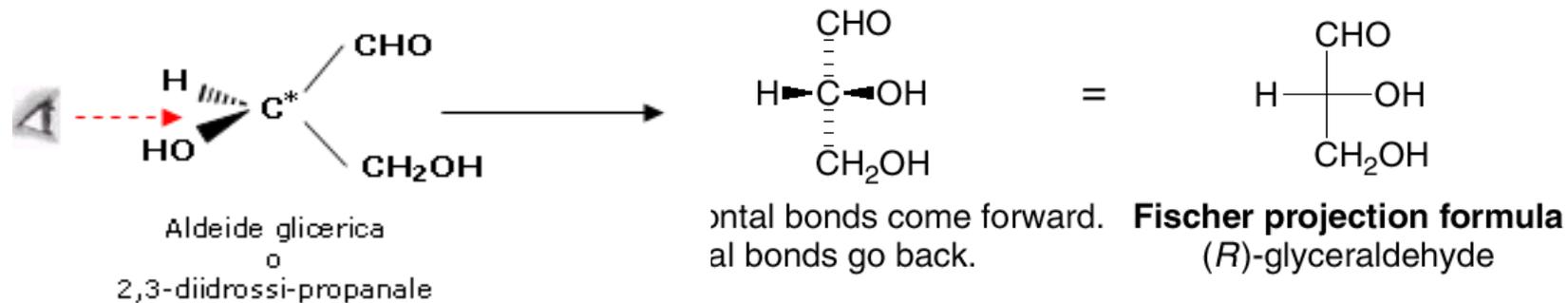
Two different representations for each enantiomer of glyceraldehyde



- In una formula di proiezione di Fischer :

- Nel proiettare una molecola contenente un solo stereocentro la catena più lunga di atomi di carbonio deve essere riportata verticalmente, collocando in alto il carbonio al quale spetta il più basso numero di posizione derivante dalla nomenclatura IUPAC.

Using a Fischer projection formula, (*R*)-glyceraldehyde becomes:

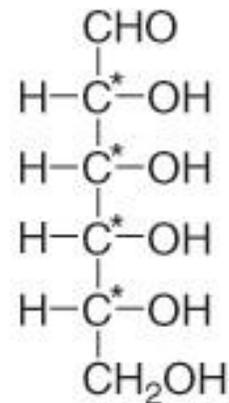


- I 4 sostituenti devono infine essere disposti in modo tale che i legami verticali si allontanino dall'osservatore uscendo dietro il piano del foglio, mentre i legami orizzontali si avvicinano all'osservatore uscendo davanti al piano del foglio.

## Monosaccaridi con più di un centro stereogenico

- Il numero dei possibili stereoisomeri di un monosaccaride aumenta esponenzialmente con il numero dei centri stereogenici presenti.
- **Un aldoseso ha quattro centri stereogenici, e quindi ha  $2^4 = 16$  possibili stereoisomeri, o otto coppie di enantiomeri.**

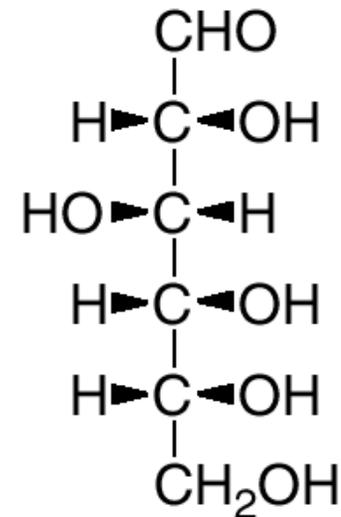
General structure  
of an aldohexose



4 stereogenic centers  
 $2^4 = 16$  possible stereoisomers

[\* denotes a stereogenic center.]

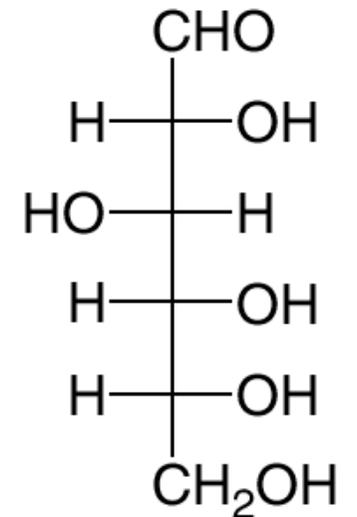
- Le formule di proiezione di Fischer vengono anche usate per composti come gli aldoesosi che contengono molti centri stereogenici. In questo caso, la molecola viene disegnata ponendo lo scheletro di atomi di carbonio in verticale ed i centri stereogenici messi in fila in successione.
- Usando questa convenzione, tutti i legami orizzontali si rivolgono in avanti (con cunei).



D-glucose

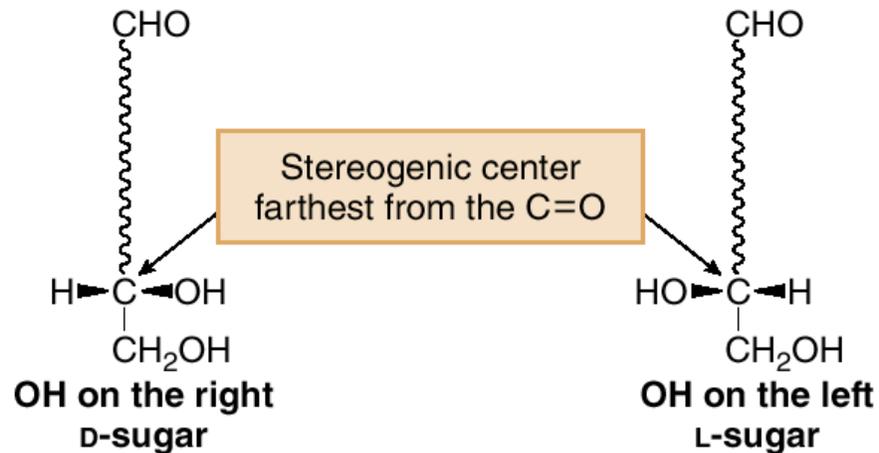
All horizontal bonds are drawn as **wedges**.

=

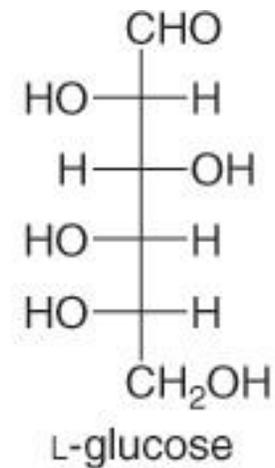
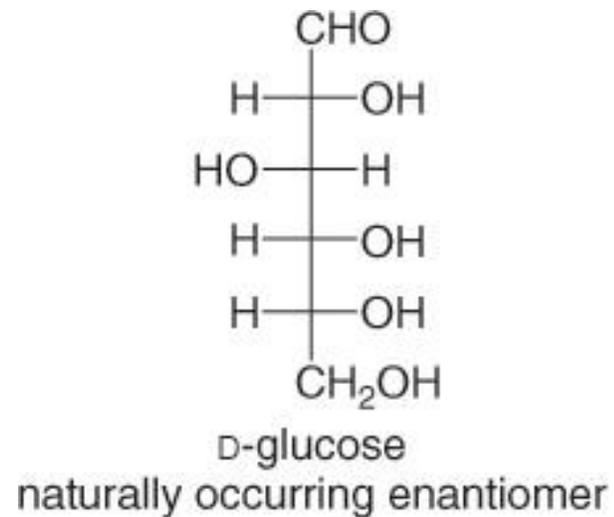


Fischer projection

- Le lettere D ed L sono usate per classificare i monosaccaridi, anche quelli con molti centri stereogenici.
- La configurazione con il centro stereogenico più lontano dal gruppo carbonilico determina l'appartenenza del monosaccaride alla serie D- o L-.



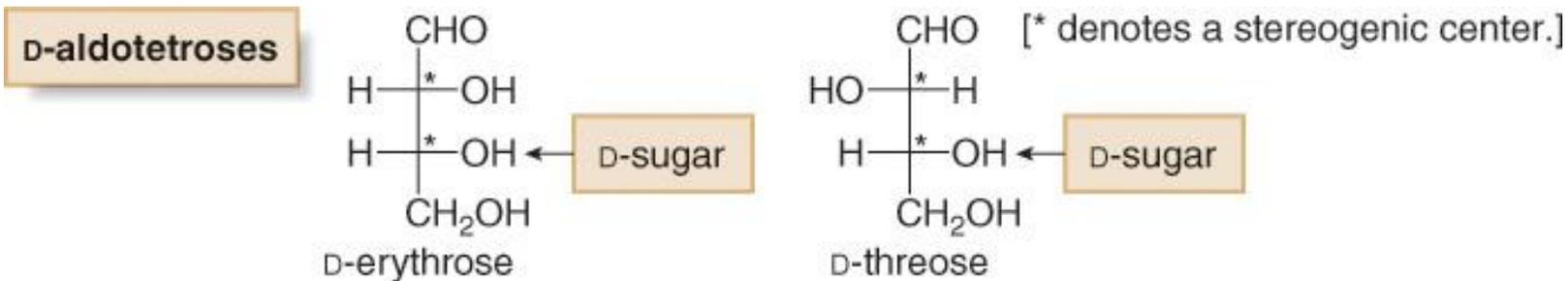
- **Il glucosio e tutti gli altri zuccheri naturali sono zuccheri della serie D.** L' L-glucosio, un composto che non esiste in natura, è l'enantiomero del D-glucosio. (L-glucosio ha configurazione opposta su ciascun centro stereogenico)



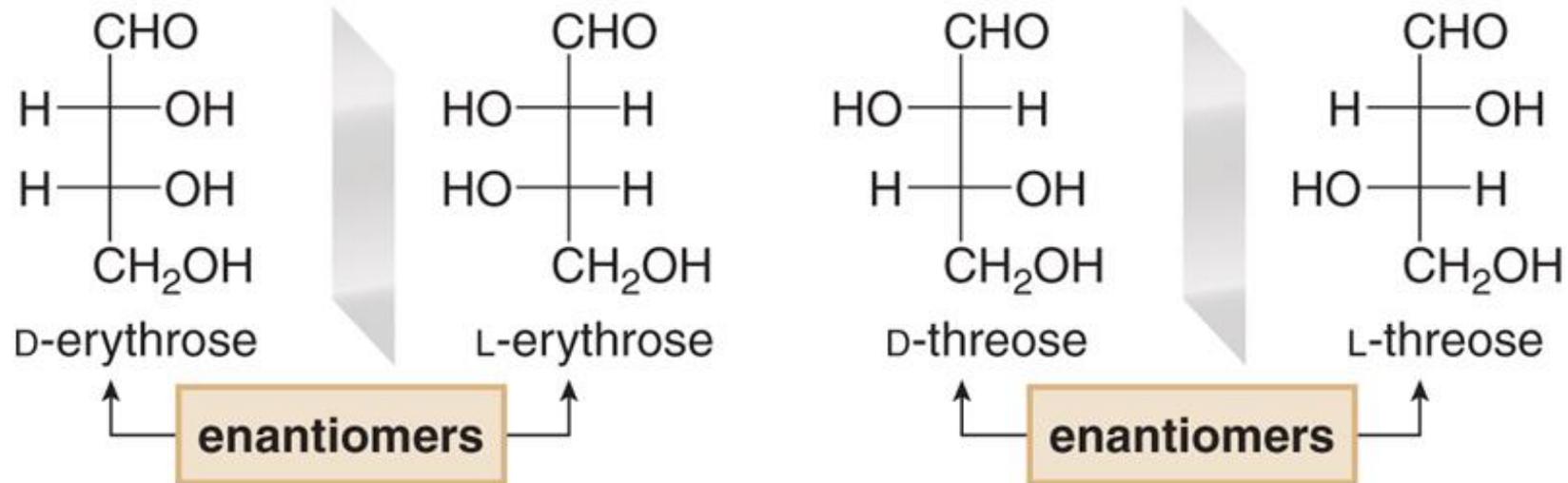
Every stereogenic center has the opposite configuration.

## La famiglia dei D-aldosi

- A partire dalla D-gliceraldeide, è possibile scrivere altri D-aldoseso contenenti quattro, cinque o sei atomi di carbonio aggiungendo un atomo di carbonio alla volta (ciascuno legato ad un H ed un OH), fra il C1 ed il C2.
- A partire dalla D-gliceraldeide si possono formare due D-aldotetrosi, uno con il nuovo gruppo OH a destra ed uno con il nuovo gruppo OH a sinistra. I loro nomi sono D-eritrosio e D-treosio:

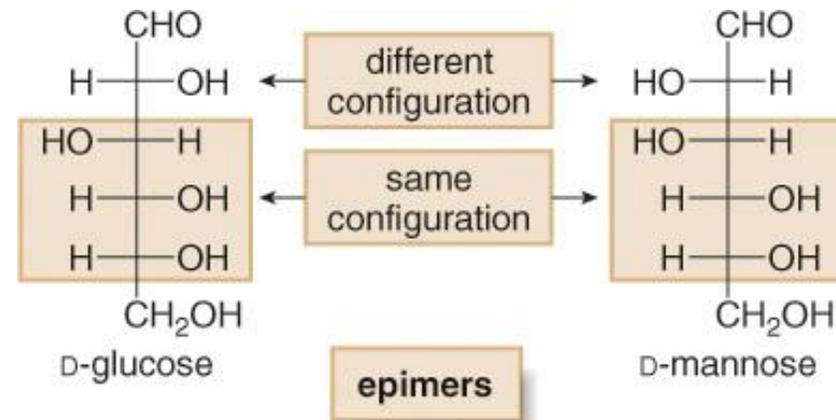


- Poiché ogni aldotetrosio ha due centri stereogenici, ci sono  $2^2$  cioè quattro possibili stereoisomeri. Il D-eritrosio ed il D-treosio sono due di essi. Gli altri due sono i loro rispettivi enantiomeri—l' L-eritrosio e l' L-treosio, rispettivamente.

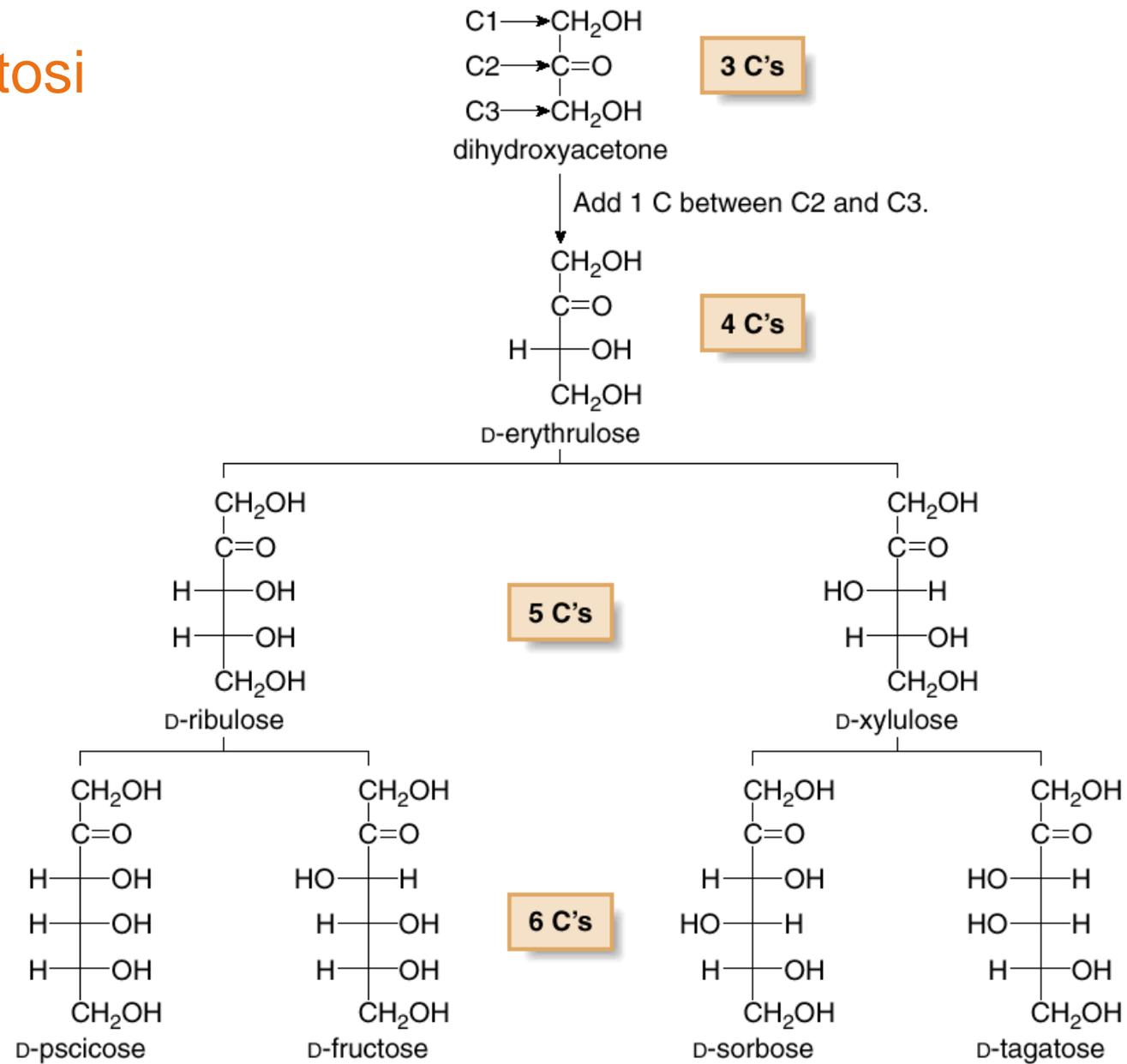




- Il D-ribosio, il D-arabinosio ed il D-xilosio sono aldopentosi comuni in natura.
- Fra i D-aldoesosi, solo il D-glucosio ed il D-galattosio sono diffusi in natura. Il D-glucosio è di gran lunga il più abbondante di tutti i D-aldosi.
- Il D-glucosio proviene dall'idrolisi dell'amido e della cellulosa, ed il D-galattosio deriva dall'idrolisi delle pectine della frutta.
- Notare che i diastereomeri che differiscono nella configurazione attorno ad un centro stereogenico solo sono detti epimeri.

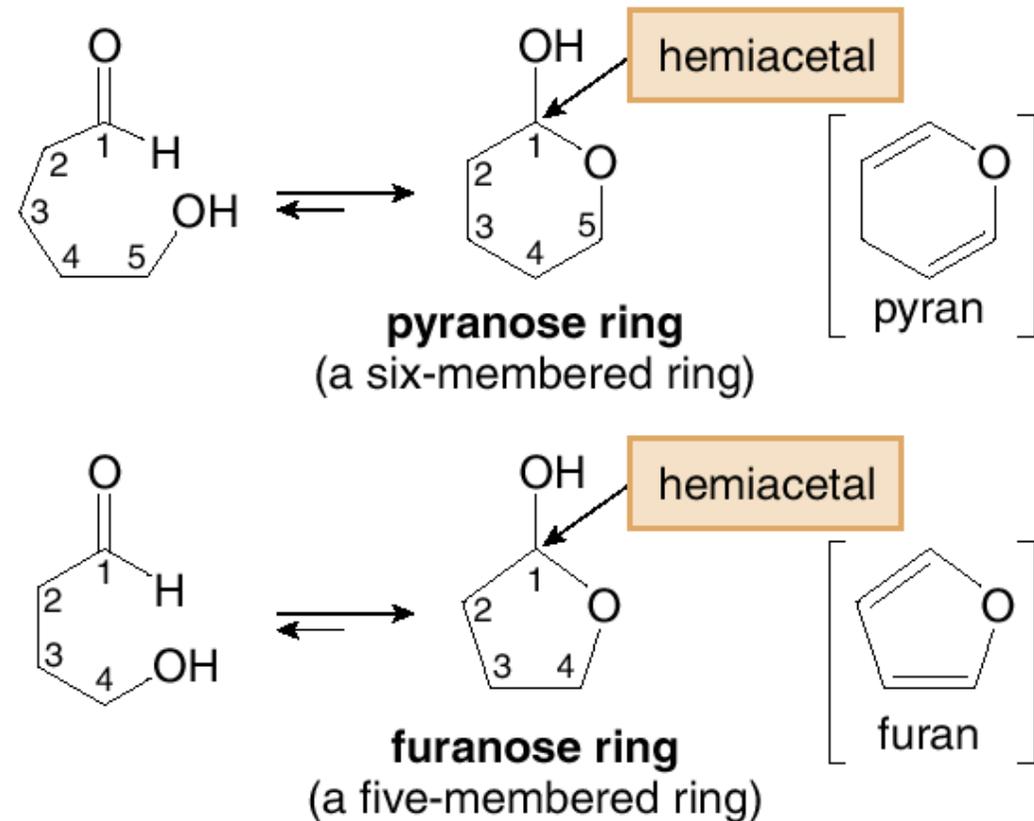


# La famiglia dei D-chetosi

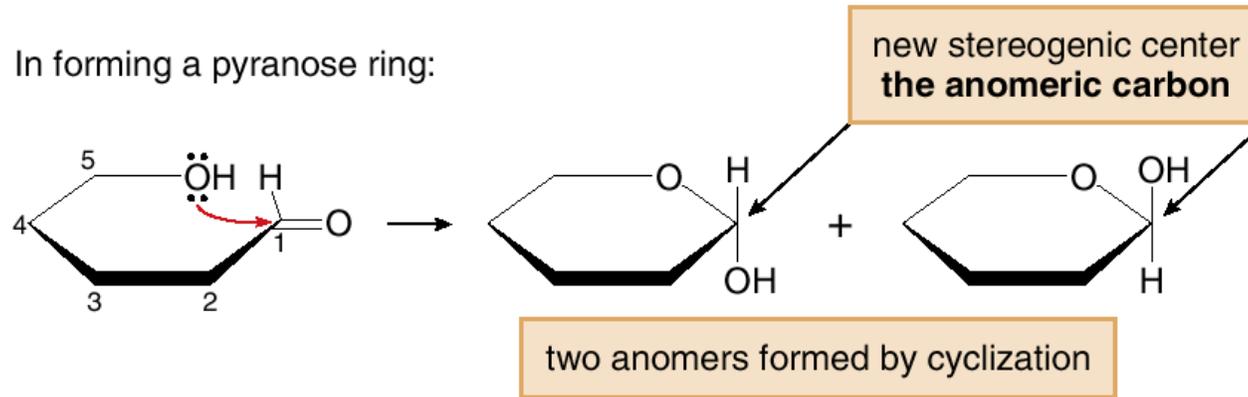


## Le forme cicliche dei monosaccaridi

- I gruppi ossidrilici e carbonilici dei monosaccaridi possono subire una reazione di ciclizzazione intramolecolare per formare emiacetali ciclici a cinque o sei termini.



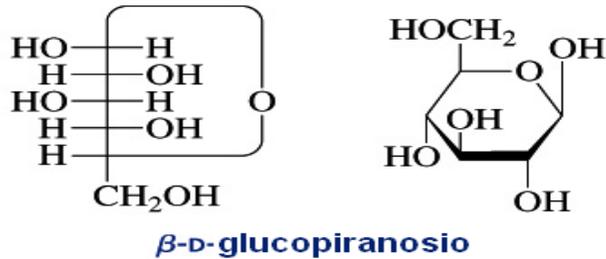
- La ciclizzazione di un composto idrossicarbonilico forma sempre un centro stereogenico al carbonio emiacetalico, chiamato carbonio anomero.



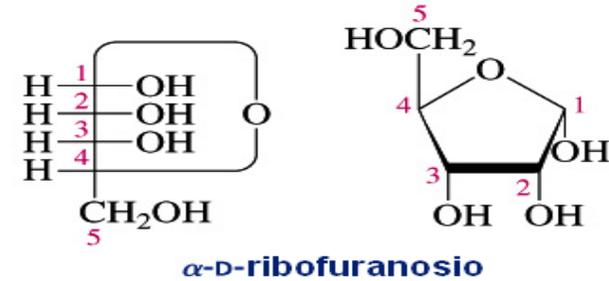
- La ciclizzazione porta alla formazione dell'anello più stabile di una certa molecola. I monosaccaridi più comuni, gli aldoses come il glucosio, formano di solito un anello piranosico.

# Come disegnare i monosaccaridi in forma di emiacetale ciclico

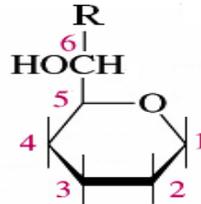
Quando la formazione del ciclo a **6 termini** è strutturalmente possibile questa sarà la conformazione preferenzialmente adottata dalla molecola. Lo zucchero che la assume è detto in conformazione **piranosica** (o solo piranoso).



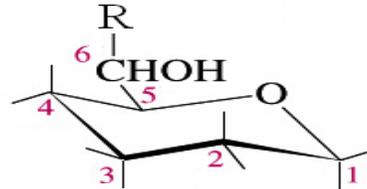
La conformazione a **5 atomi** definita **furanosica** (o solo furanoso), meno stabile e formata solo quando non è possibile quella a 6 termini.



## Proiezione di Haworth

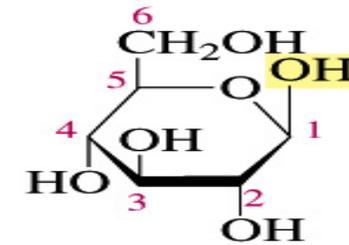
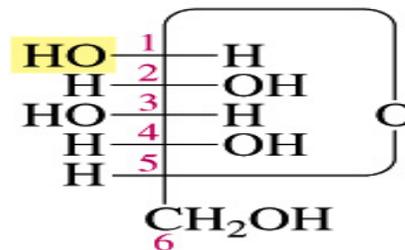


## Conformazione a sedia



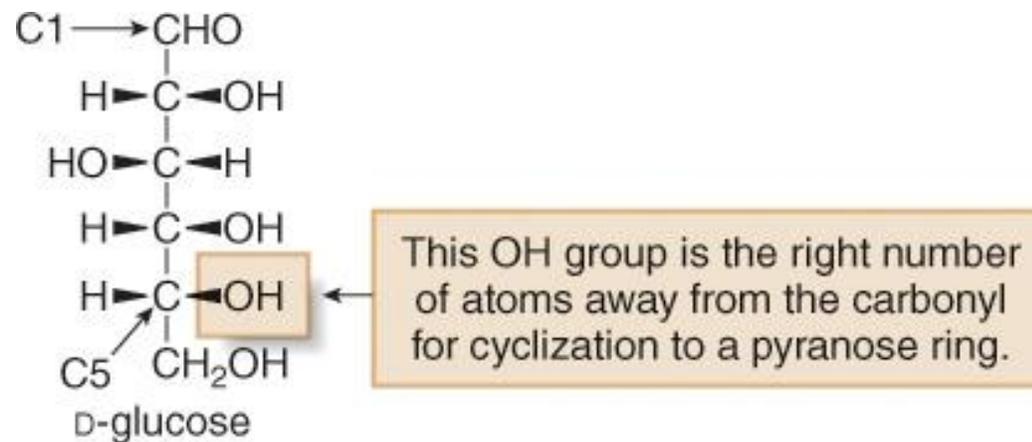
Strutture base su cui inserire gli OH per rappresentare uno specifico stereoisomero di D-aldopiranosio.

**Nella proiezione di Haworth i gruppi legati al di sopra del piano sono quelli che nella proiezione di Fischer si trovano sul lato sinistro.**

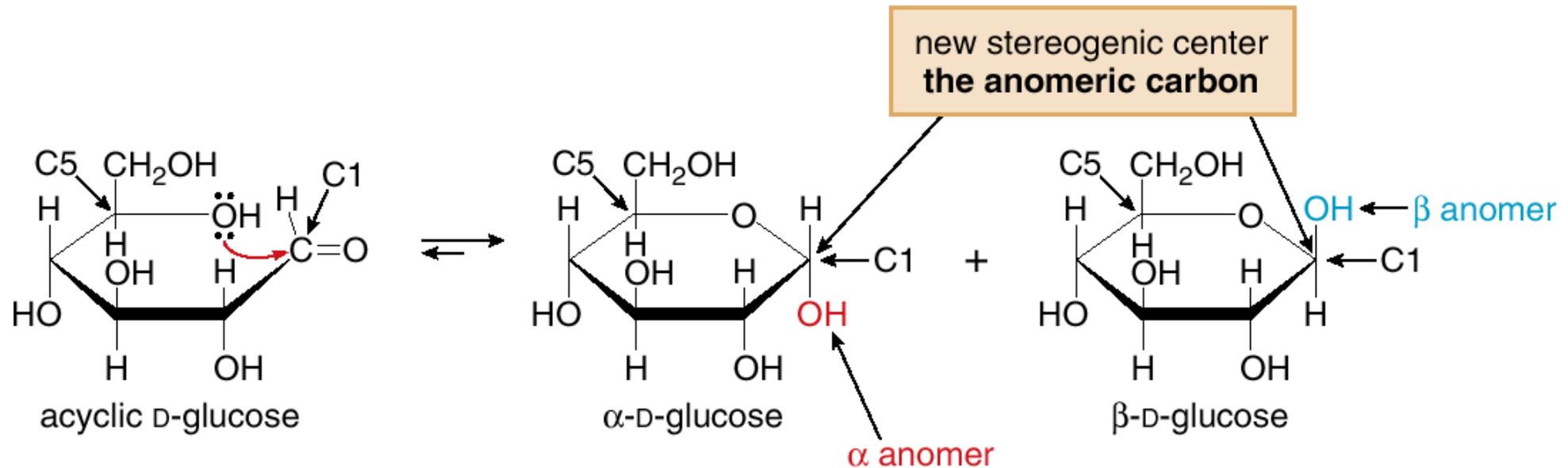


## Come disegnare il glucosio in forma di emiacetale ciclico

- **Considerare la forma a catena aperta del glucosio. E' l'atomo di ossigeno sul centro stereogenico più lontano dal carbonile (C5) che è distante dal carbonio carbonilico, ed è così nella posizione corretta per la ciclizzazione per formare un anello piranosidico.**

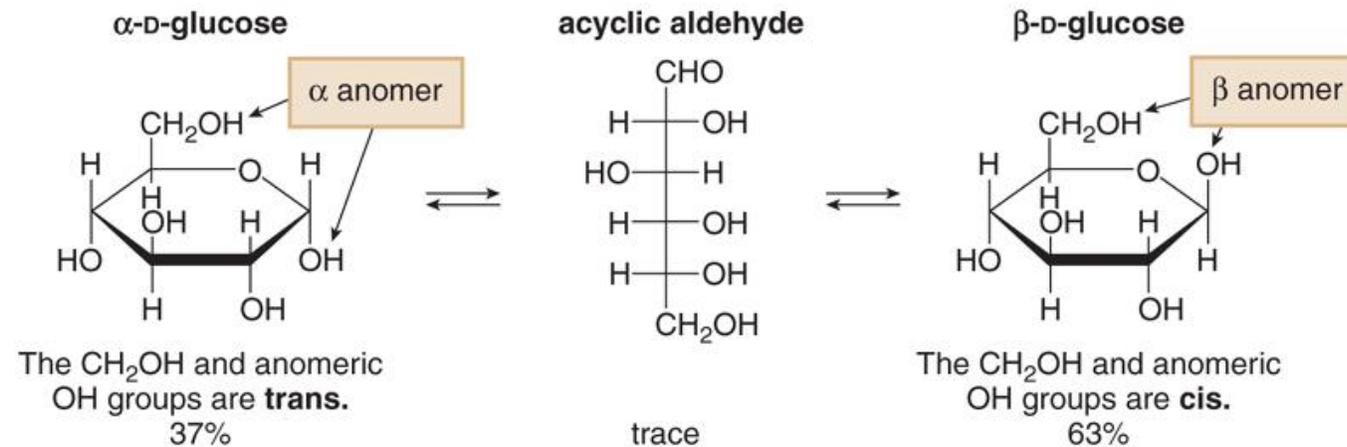


- Poiché la ciclizzazione crea un nuovo centro stereogenico, ci sono due forme cicliche del D-glucosio, un anomero  $\alpha$  ed un anomero  $\beta$ .
- Tutti i centri stereogenici originali mantengono la loro configurazione in entrambi i prodotti formati.



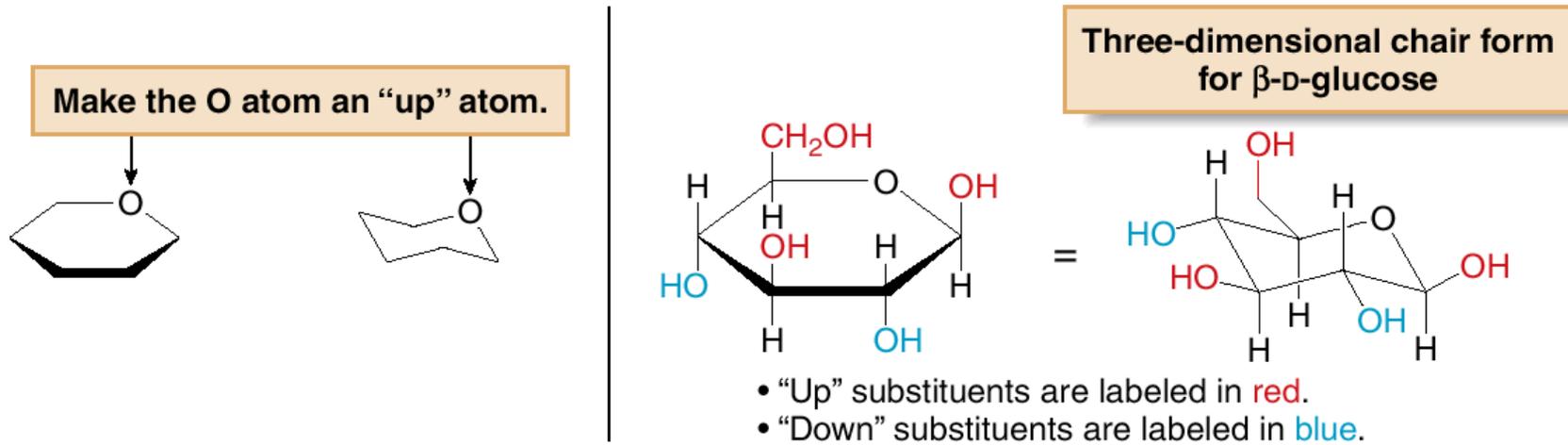
- L'  $\alpha$ -D-glucosio ed il  $\beta$ -D-glucosio sono diastereomeri perché solo il carbonio anomero ha configurazione diversa.

- L'aldeide aciclica e i due emiacetali ciclici sono in equilibrio.
- Entrambi gli emiacetali ciclici possono essere isolati e cristallizzati separatamente, ma quando uno qualsiasi di essi viene posto in soluzione, si ha un equilibrio delle tre forme. Questo processo è chiamato **mutarotazione**.

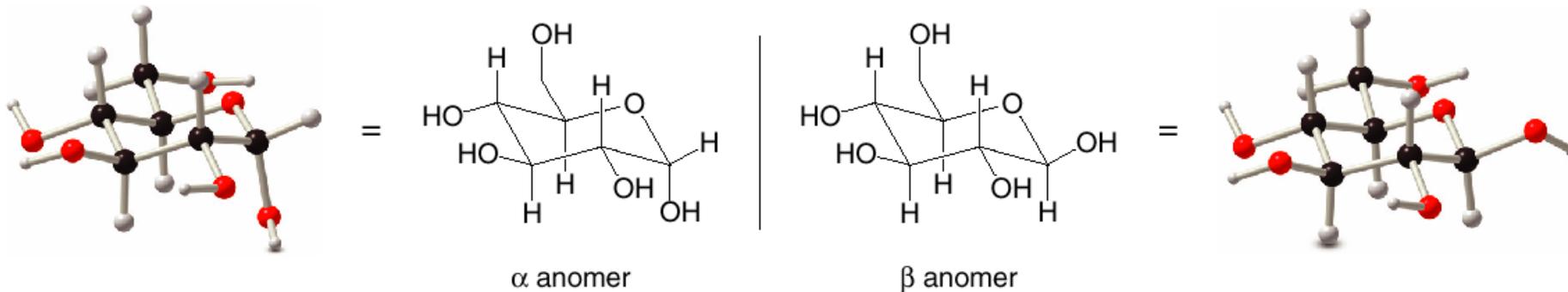


# Rappresentazioni tridimensionali del D-glucosio

As a result, the three-dimensional chair form of  $\beta$ -D-glucose is drawn in the following manner:



- Il glucosio ha tutti i sostituenti che sono più ingombranti dell'idrogeno nella posizione equatoriale, il che lo rende il monosaccaride più stabile e quindi prevalente.
- L'anomero  $\beta$  è l'isomero maggioritario all'equilibrio perché anche il gruppo OH dell'emiacetale è in posizione equatoriale.



# I glicosidi

- **Poiché i monosaccaridi esistono in soluzione in un equilibrio tra forme cicliche e acicliche, possono dare tre tipi differenti di reazioni:**

**[1] Reazioni del gruppo carbonilico**

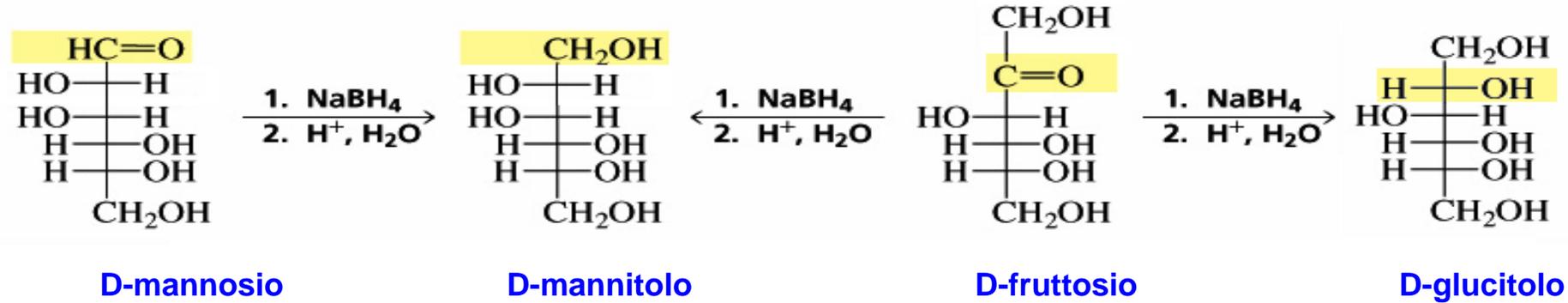
**[2] Reazione dei gruppi ossidrilici**

**[3] Reazione dell'emiacetale**

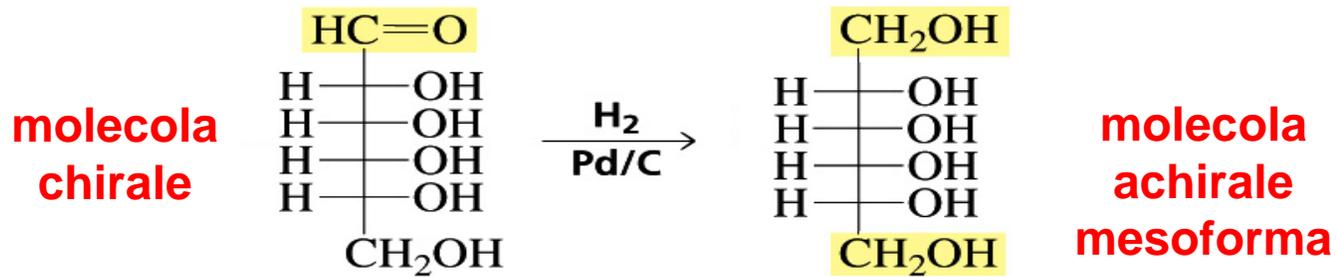
- **Notare che i monosaccaridi hanno due diversi tipi di gruppi OH— OH alcolici ed OH emiacetalici.**

# Reazioni di riduzione dei monosaccaridi

La funzione carbonilica sia degli aldosi che dei chetosi può essere ridotta a funzione alcolica, generando composti chiamati **alditoli**.



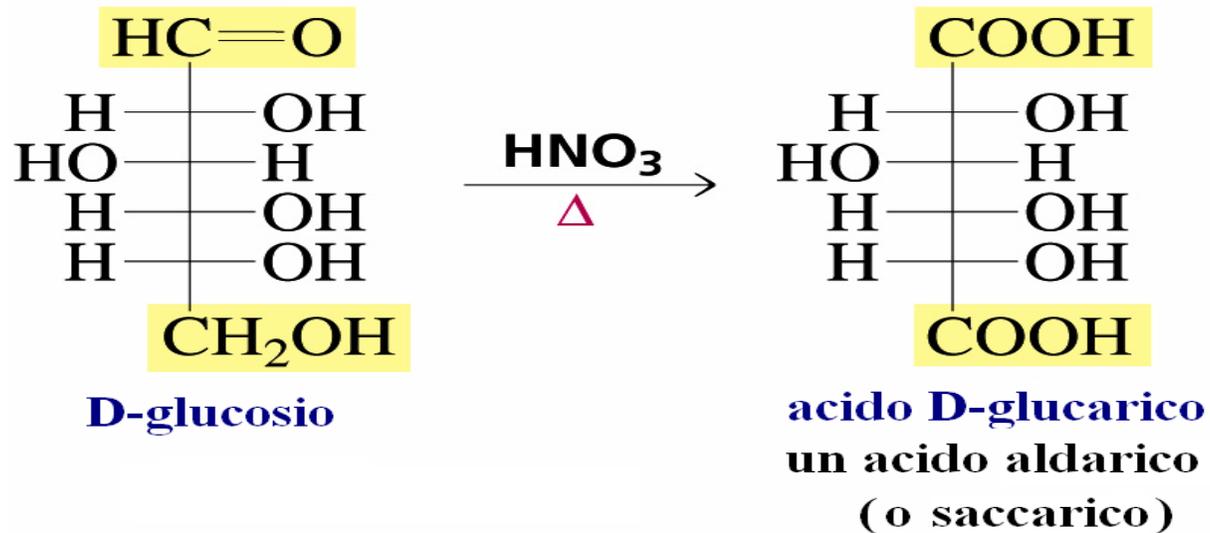
Se le due metà del prodotto che si forma per riduzione sono speculari la molecola ottenuta nel suo complesso non sarà chirale (forma meso).





# Reazioni di ossidazione con acido nitrico $\text{HNO}_3$

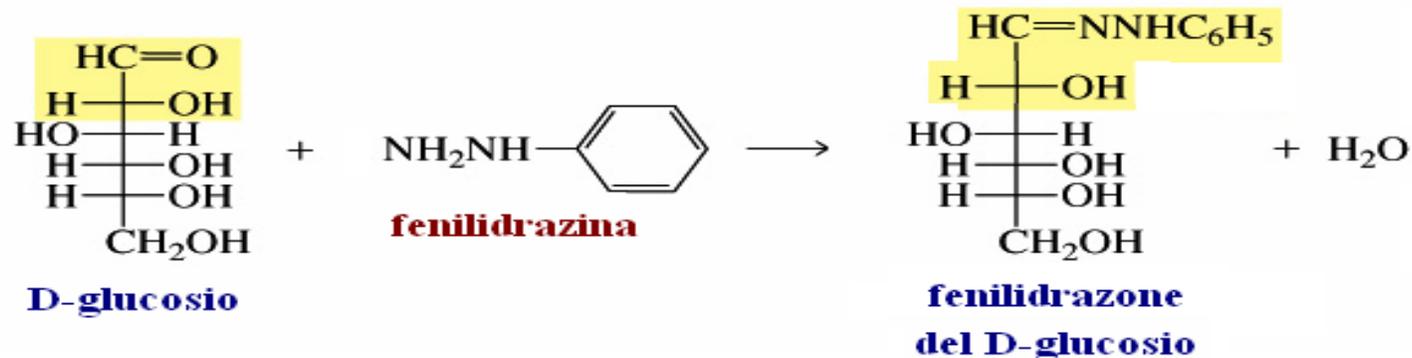
Utilizzando come reattivo l'acido nitrico possono essere ossidate sia la funzione aldeidica che quella alcolica primaria



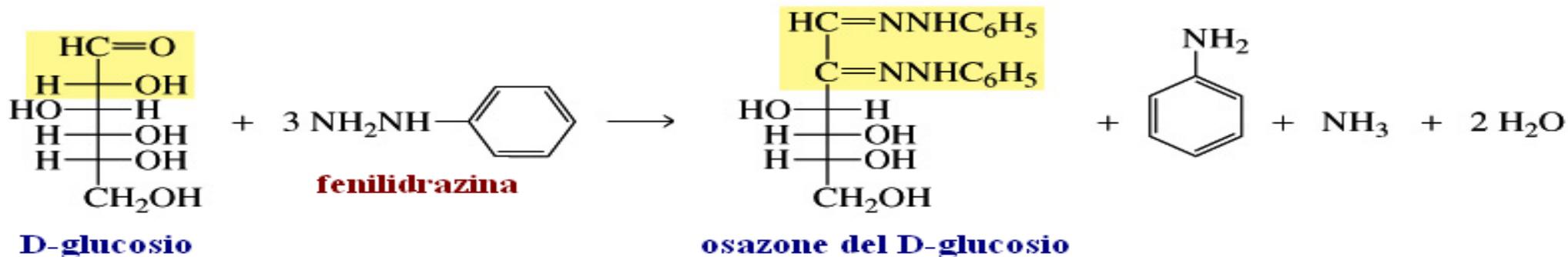
I poliidrossi acidi dioici ottenibili con questa reazione sono chiamati **acidi aldarici o saccarici**

# Reazioni con fenilidrazina

Sia gli aldosi che i chetosi reagiscono con la fenilidrazina per formare derivati chiamati **fenilidrazoni**



Se la fenilidrazina è aggiunta in eccesso (3 equivalenti) la reazione prosegue formando nuovi derivati chiamati **osazoni**

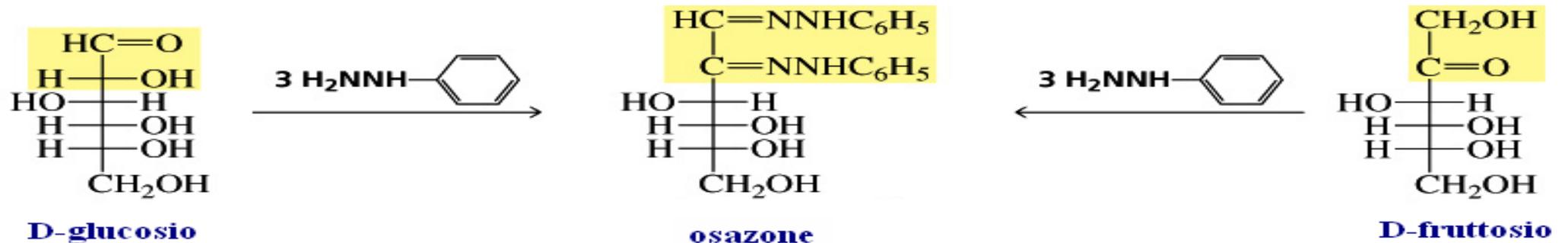


A differenza dei monosaccaridi di partenza (che sono dei solidi deliquescenti) i corrispondenti osazoni possono essere facilmente cristallizzati.

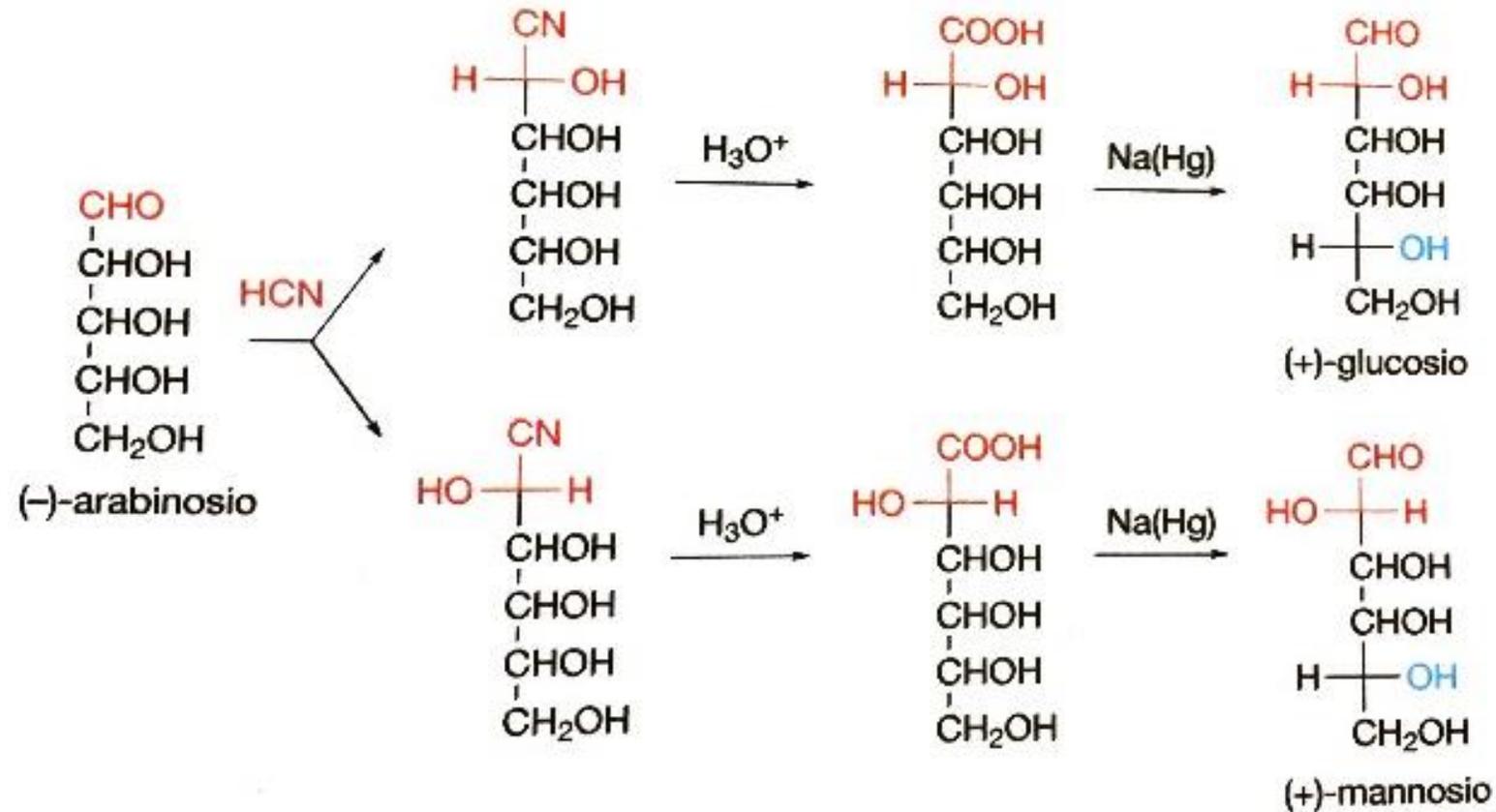
Gli aldosi epimeri al carbonio 2 per reazione con la fenilidrazina formano osazoni identici



Lo stesso osazone è ottenuto a partire da aldosi e chetosi che abbiano gli atomi asimmetrici di indice superiore a 2 caratterizzati dalla stessa configurazione assoluta:

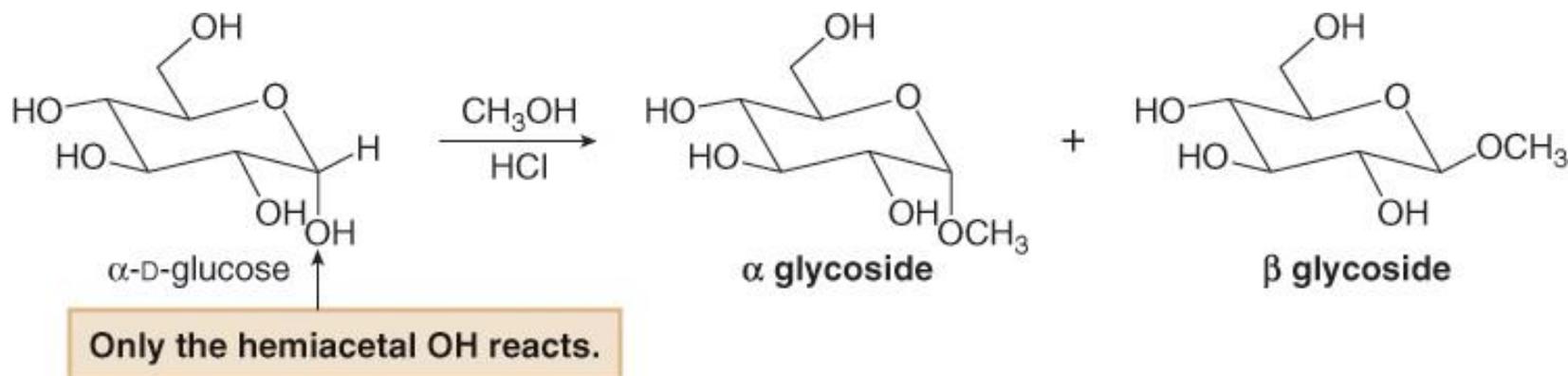


# Aggiunta di un nuovo atomo di carbonio alla struttura di un aldoso: Sintesi ascendente di Kiliani - Fischer

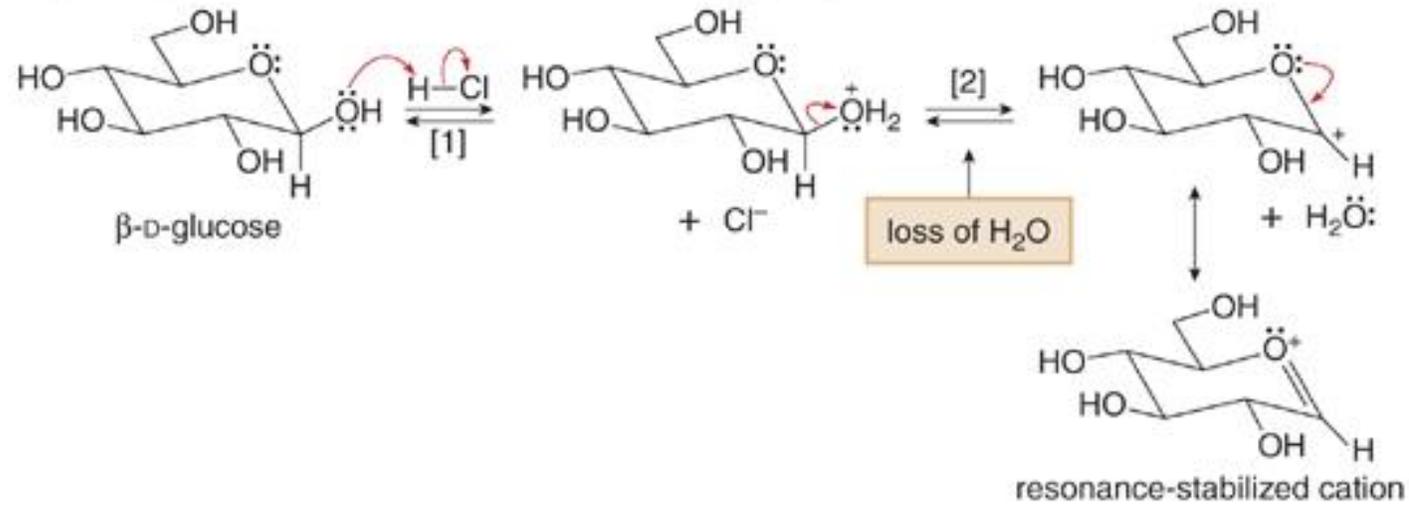


## Formazione del glicoside

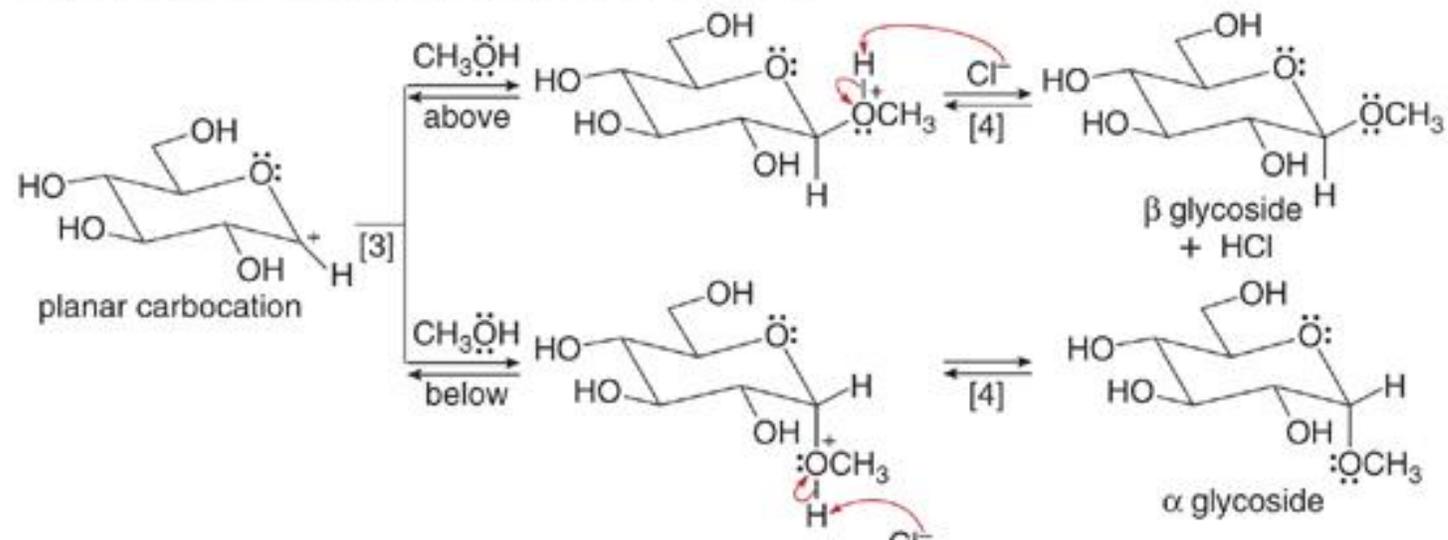
- Trattamento di un monosaccaride con un alcol ed HCl converte l'emiacetale in un acetale chiamato glicoside.
- Trattamento di un  $\alpha$ -D-glucosio con  $\text{CH}_3\text{OH}$  e HCl forma due glicosidi che sono diastereomeri al carbonio acetalico.



Steps [1]-[2] Protonation and loss of the leaving group

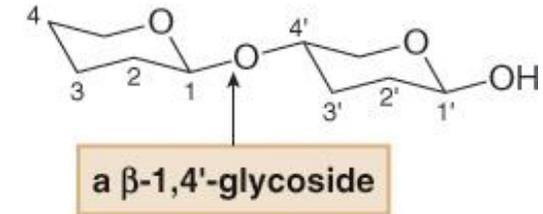
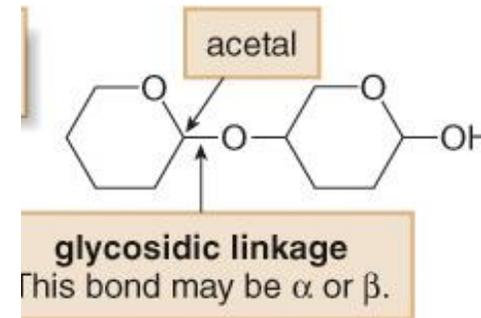


Steps [3]-[4] Nucleophilic attack and deprotonation



# I disaccaridi

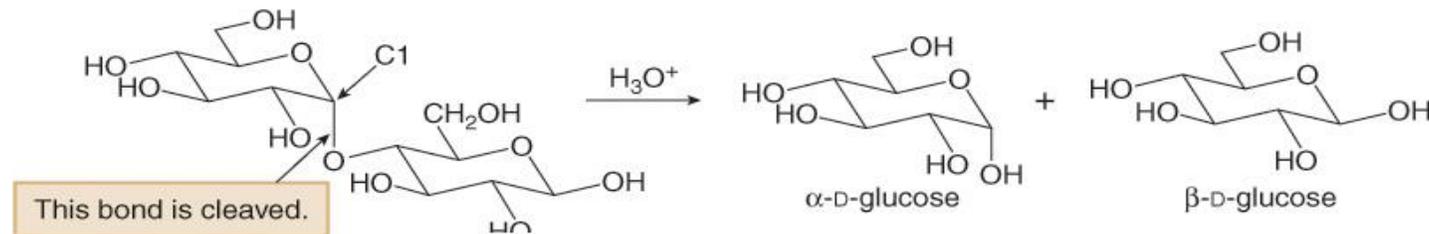
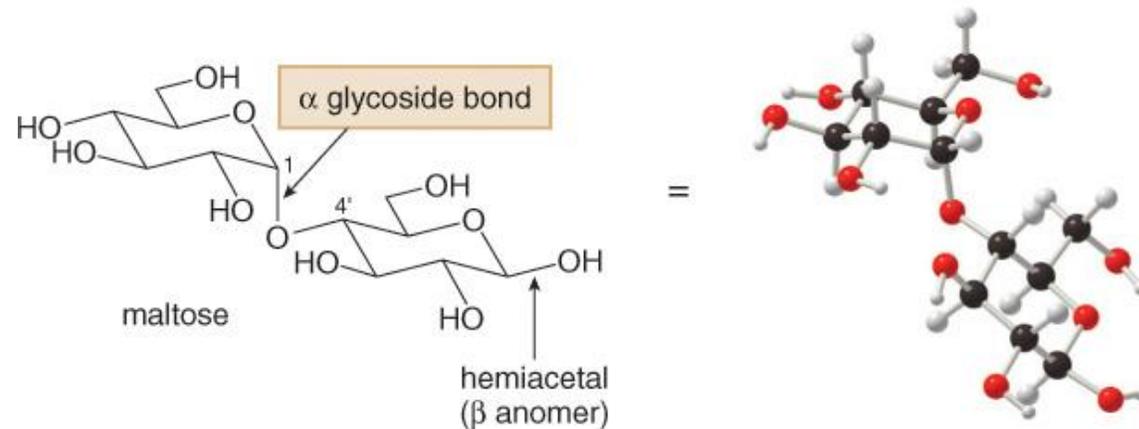
I disaccaridi contengono due monosaccaridi uniti fra loro da un legame glicosidico.



1. I due anelli dei monosaccaridi possono essere a cinque o sei termini. I due anelli sono uniti con un atomo di O che è parte di un acetale, chiamato legame glicosidico, che può avere orientazione  $\alpha$  o  $\beta$ .
2. Il glicoside è formato da un carbonio anomero di un monosaccaride e da un qualsiasi OH dell'altro monosaccaride. Tutti i monosaccaridi contengono un acetale, insieme a un emiacetale o un altro acetale.

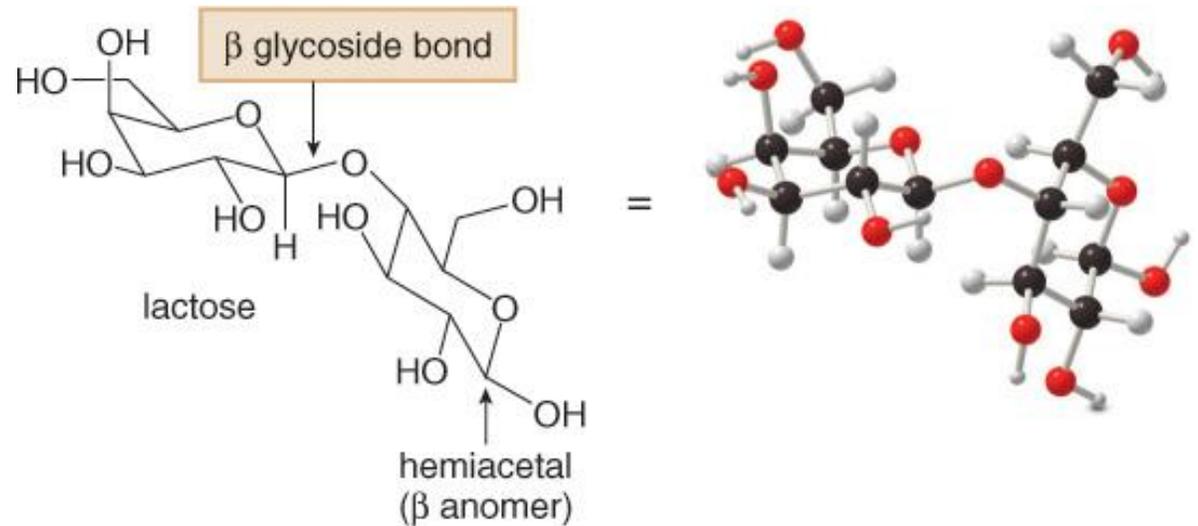
# Maltosio

- Il maltosio è un discaccaride ottenuto dall'idrolisi dell'amido.
- Contiene due unità di glucosio attraverso un legame  $\alpha$ -1,4'-glicosidico.
- Dà mutarotazione, ed è uno zucchero riducente.



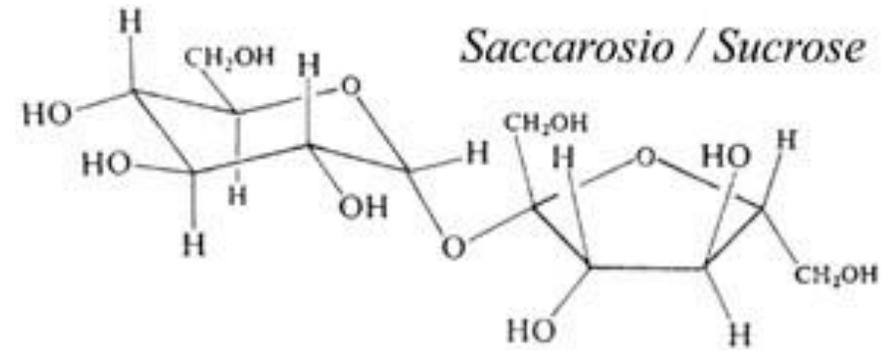
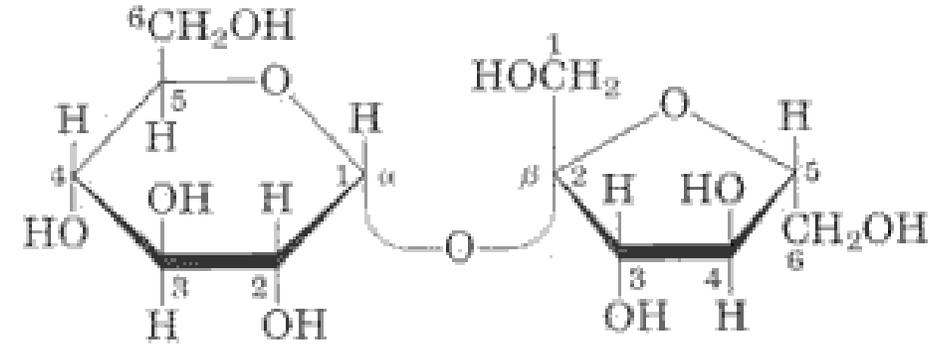
# Lattosio

- **Il lattosio è il principale disaccaride presente nel latte.**
- Il lattosio non è molto dolce.
- E' costituito di una unità di galattosio ed una di glucosio, legate insieme da un legame  $\beta$ -1,4'-glicosidico fra il carbonio anomero del galattosio e il carbonio 4' del glucosio.
- Il lattosio dà mutarotazione, e reagisce con agenti ossidanti ed è perciò uno zucchero riducente.
- **Il lattosio è digerito per scissione del legame  $\beta$ -1,4'-glicosidico con l'enzima lattasi. Le persone intolleranti al lattosio non producono più lattasi.**



# Saccarosio

- Il saccarosio è il disaccaride che si trova nella canna da zucchero. E' il disaccaride più comune in natura.
- Il saccarosio contiene una unità di glucosio ed una di fruttosio. Quindi, contiene un anello a sei termini ed uno a cinque.
- L'anello a sei termini è legato attraverso un legame  $\alpha$ -glicosidico al carbonio 2' di un anello fruttofuranosico.
- Il saccarosio contiene due acetali e nessun emiacetale. Quindi, è uno zucchero non riducente, e non dà mutarotazione.

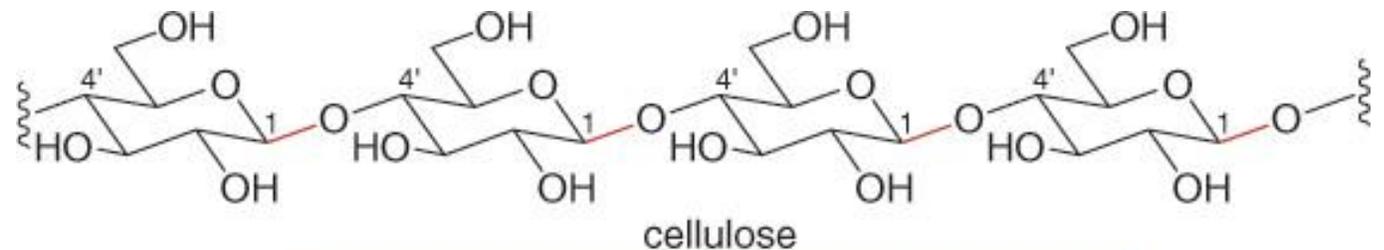


# I polisaccaridi

- I polisaccaridi contengono tre o più monosaccaridi legati insieme.
- I tre polisaccaridi più diffusi in natura sono la cellulosa, l'amido e il glicogeno, ciascuno dei quali è costituito di unità di glucosio che si ripetono e che sono unite con legami glicosidici diversi.

## Cellulosa

- La cellulosa si trova nella parete cellulare di quasi tutte le piante e conferisce supporto e rigidità al legno ed al tronco delle piante. Il cotone è cellulosa praticamente pura.



The  $\beta$ -1,4'-glycosidic bonds are shown in red.

- La cellulosa è un polimero non ramificato composto da unità di glucosio che si ripetono e che sono unite con un legame  $\beta$ -1,4'-glicosidico.
- Le lunghe catene lineari si ammassano in strati, creando un'estesa struttura tridimensionale.
- Una rete di legami a idrogeno intermolecolari fra le catene e gli strati lascia sulla superficie solo pochi gruppi OH disponibili per formare ponti a idrogeno con l'acqua, rendendo questo composto molto polare ed insolubile in acqua.
- La cellulosa può essere idrolizzata a glucosio per scissione dei legami  $\beta$ -glicosidici, e fornisce entrambi gli anomeri del glucosio.

