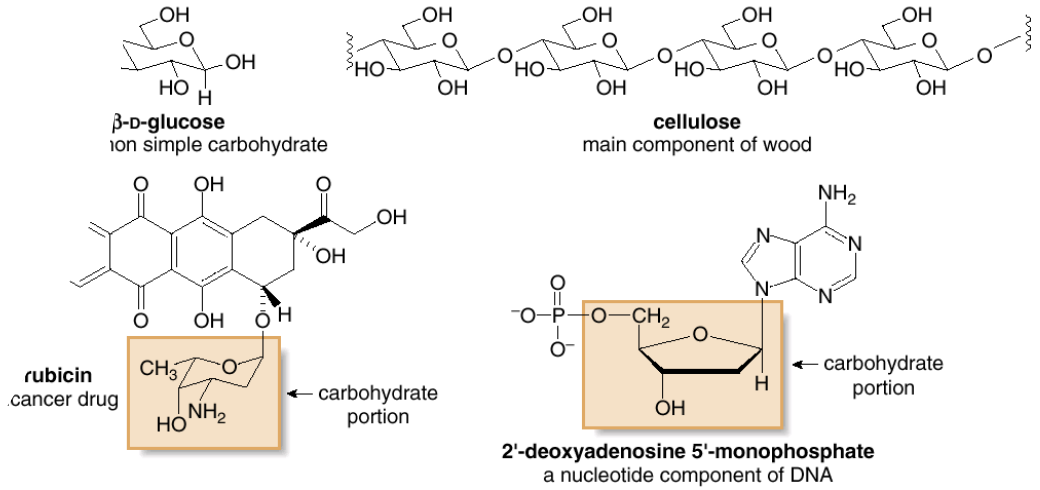
Carboidrati

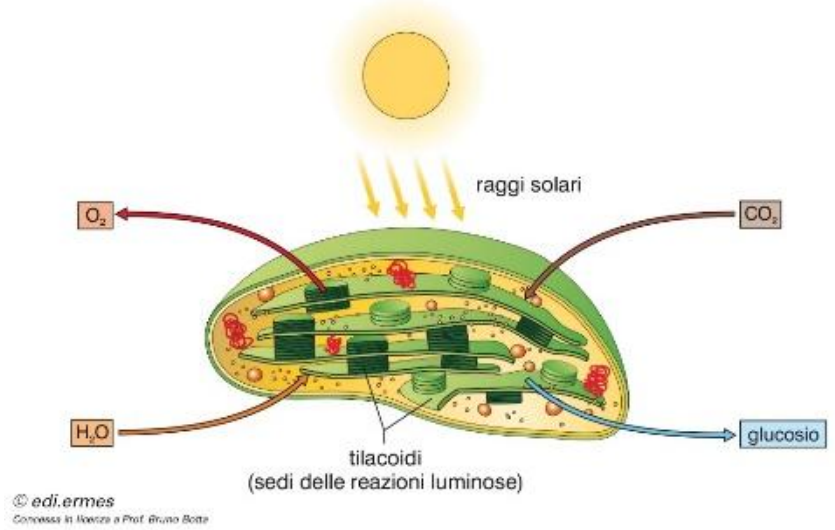
Caratteristiche e classificazione

- $C_n(H_2O)_n$ FORMULA GENERALE
- Poliidrossialdeidi e poliidrossichetoni
- Detti GLUCIDI (dal Greco γλυχυς, sostanza dolce)
- Conferiscono sapore, consistenza e varietà agli alimenti
- Rappresentano la fonte principale di energia del nostro organismo



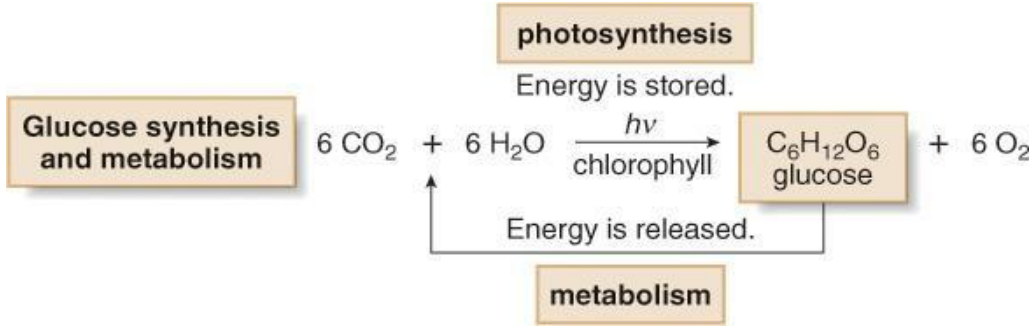
I **carboidrati** sono *depositi di energia chimica*.

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.



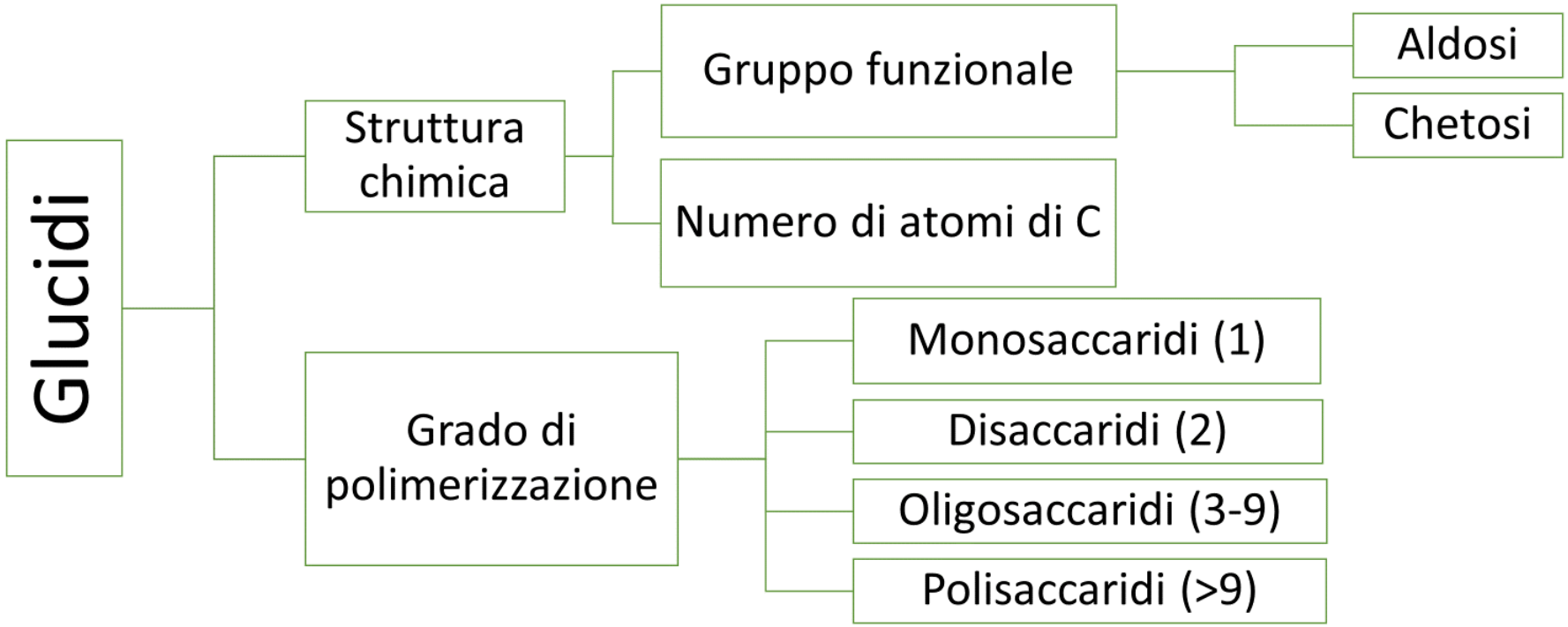
Questa energia viene rilasciata quando il glucosio viene *metabolizzato*.

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.



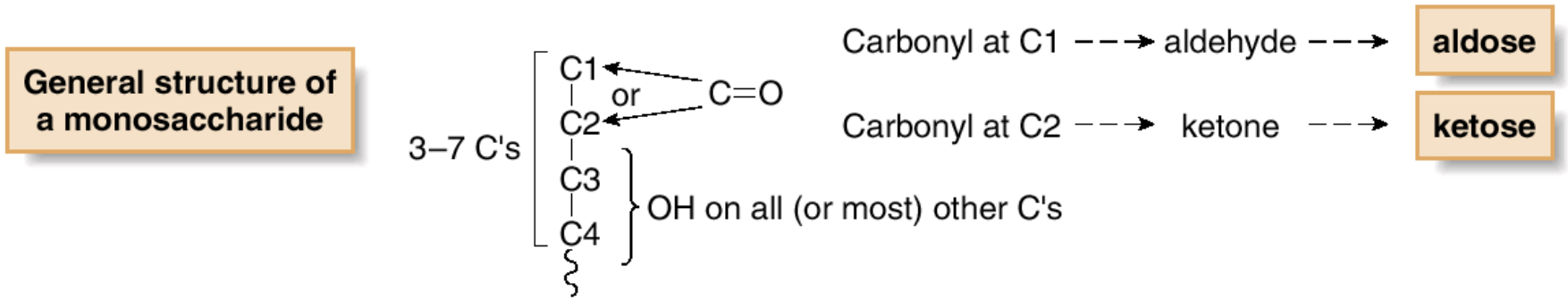
Caratteristiche e classificazione

Si suddividono in base a:

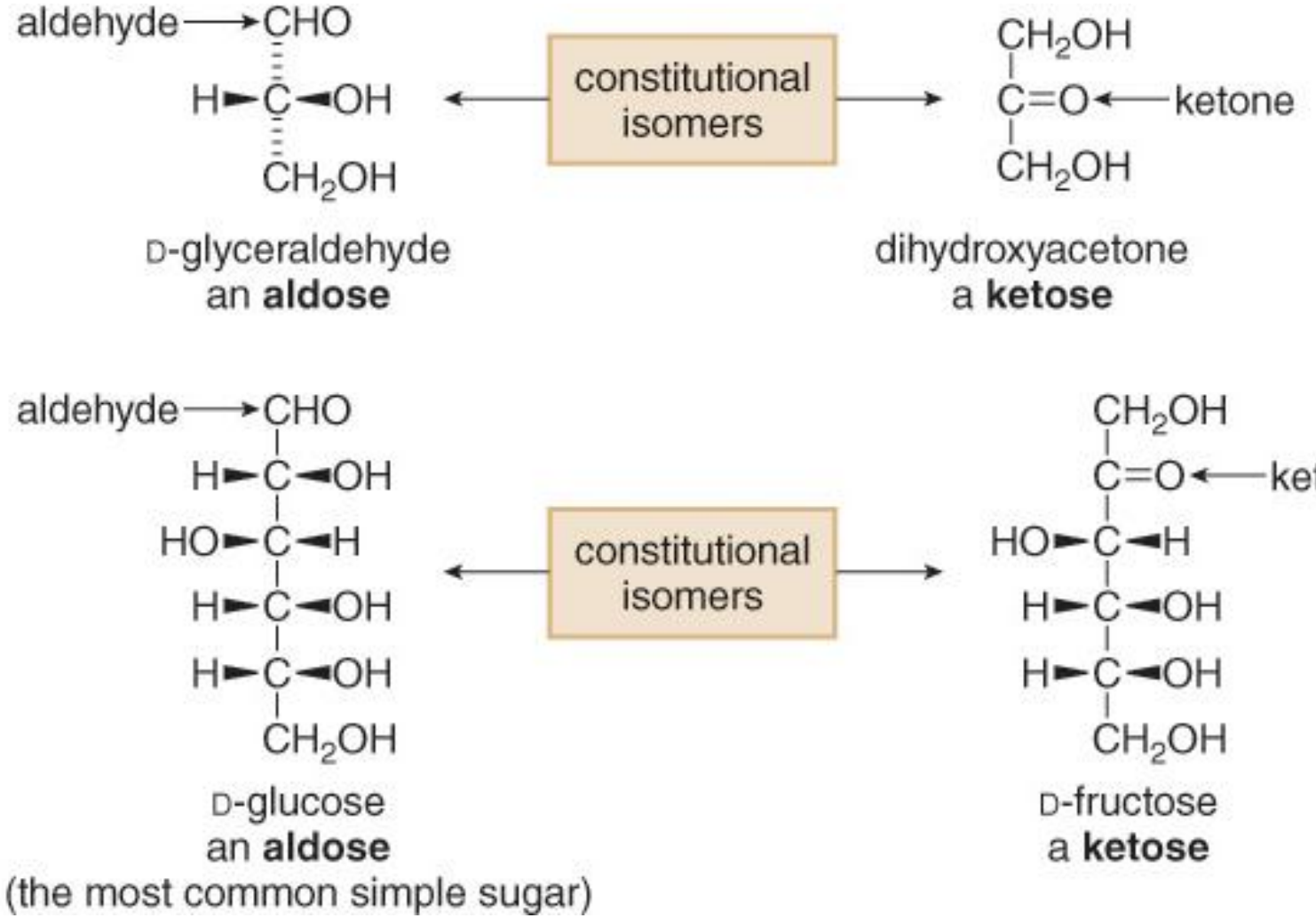


I monosaccaridi

- **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.



- 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"



- **Un monosaccaride è definito:**

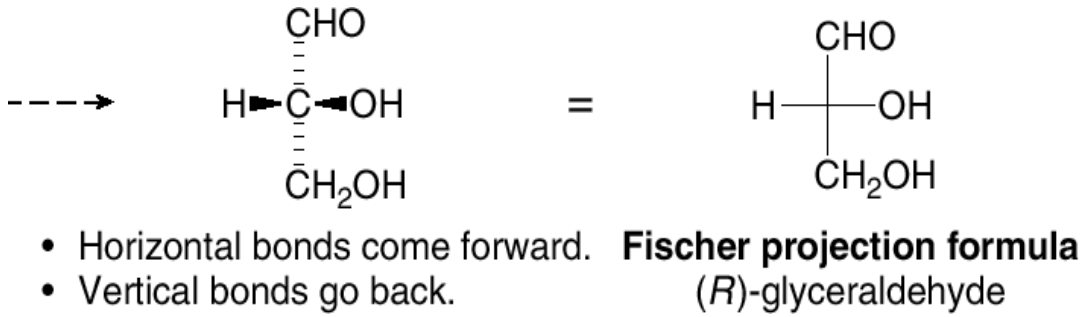
  - a triose if it has 3 C's;
  - a tetrose if it has 4 C's;
  - a pentose if it has 5 C's;
  - a hexose if it has 6 C's, and so forth.

- **Questi termini sono combinati con la parola aldoso e chetoso per indicare il numero di atomi di carbonio nel monosaccaride, e se contiene un'aldeide o un chetone.**
- **Quindi la gliceraldeide è un aldotrioso, il glucosio è un aldoesoso, ed il fruttosio è un chetoesoso.**

- **I centri stereogenici presenti negli zuccheri sono spesso raffigurati utilizzando una convenzione diversa rispetto a quella che si usa di solito per gli altri centri stereogenici.**

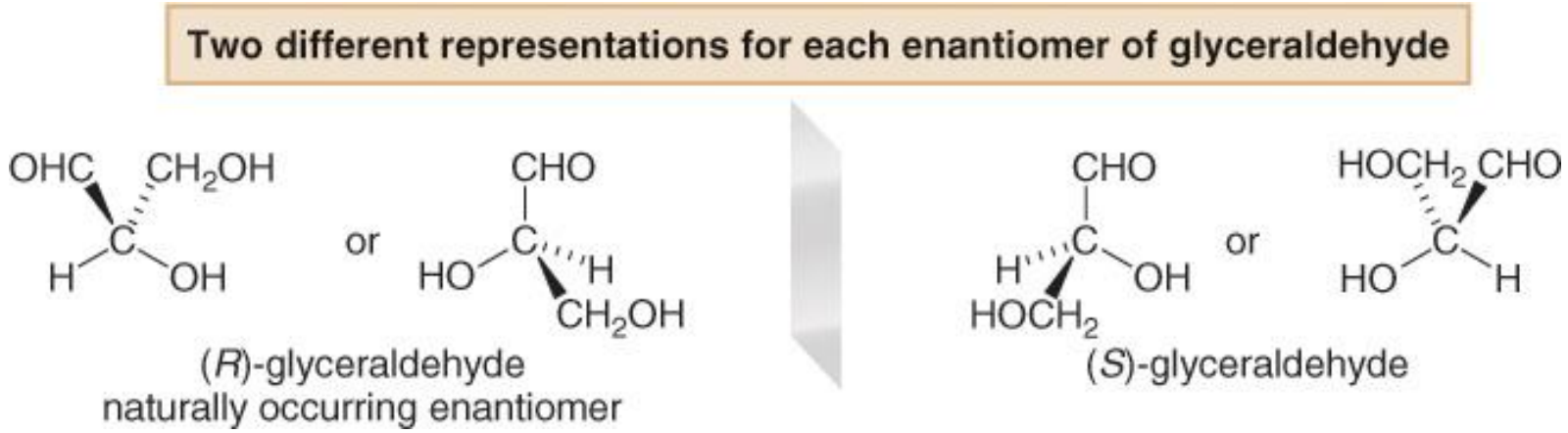
- **Invece di disegnare un tetraedro con due legami nel piano uno davanti al piano e uno dietro, il tetraedro viene inclinato in modo tale che i legami orizzontali siano orientati in avanti (disegnati con cunei) e i legami verticali siano orientati dietro (con linee tratteggiate).**

- **Questa struttura viene poi abbreviata con una formula a croce, chiamata formula di proiezione di Fischer.**



Proiezioni di Fischer

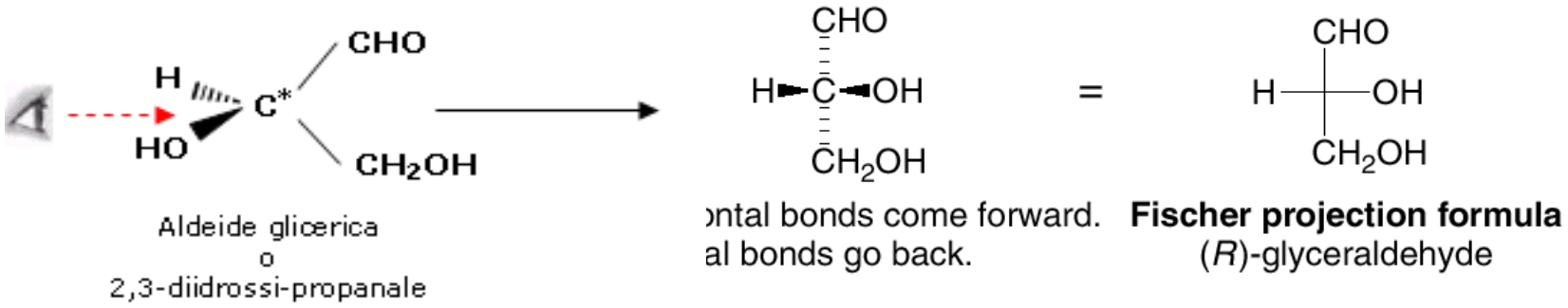
- **Tutti i carboidrati ad eccezione del diidrossiacetone contengono uno o più centri stereogenici.**
- **L'aldeide più semplice, la gliceraldeide, ha un centro stereogenico, quindi esistono due possibili enantiomeri. Solo l'enantiomero con la configurazione *R* si trova in natura.**



- **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:

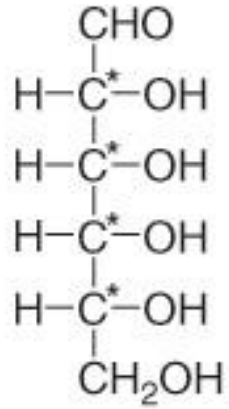


➢ **I 4 sostituenti devono infine essere disposti in modo tale che i legami verticali si allontanino dall'osservatore uscendo dietro il piano del foglio, mentre i legami orizzontali si avvicinino all'osservatore uscendo davanti al piano del foglio.**

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 aldoesoso ha quattro centri stereogenici, e quindi ha 2^4 = 16 possibili stereoisomeri, o otto coppie di enantiomeri.**

General structure of an aldohexose



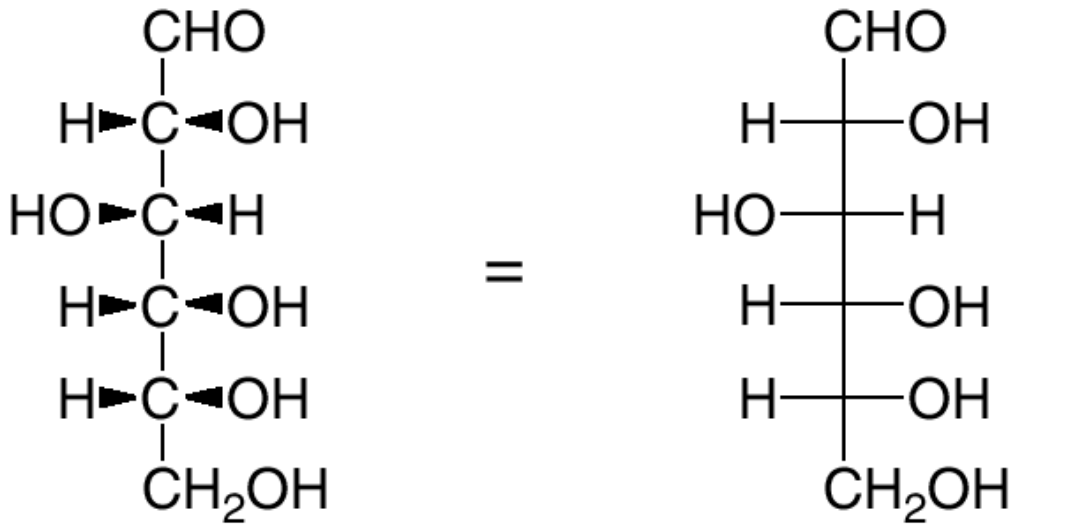
4 stereogenic centers

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).



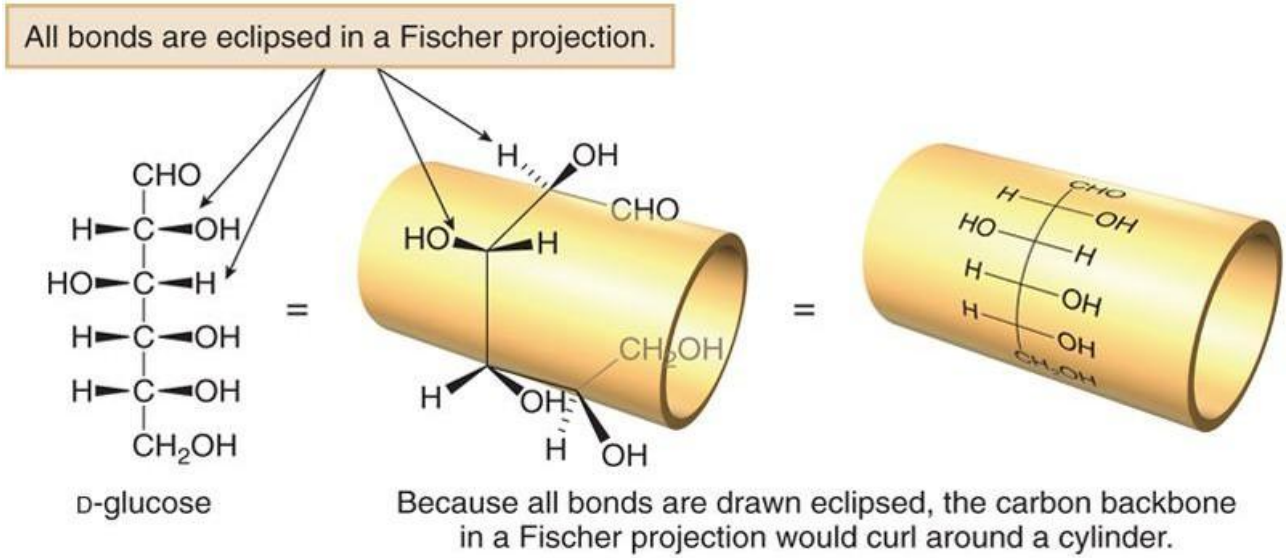
D-glucose

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

Fischer projection

- **Benchè le proiezioni di Fischer siano comunemente usate per rappresentare i monosaccaridi con molti centri stereogenici, bisogna fare attenzione nel loro uso poiché non danno una rappresentazione corretta della struttura 3-D che rappresentano.**
- **Poiché ogni centro stereogenico è rappresentato nella conformazione eclissata meno stabile, la proiezione di Fischer del glucosio rappresenta la molecola in una conformazione "cilindrica".**

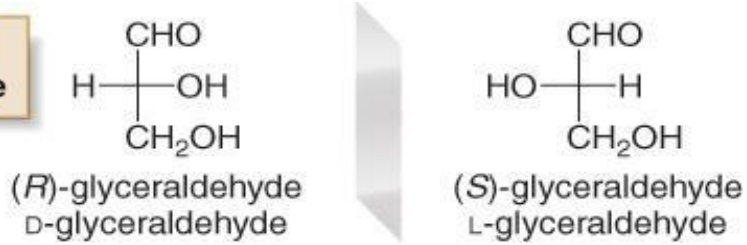
A Fischer projection and the 3-D structure of glucose



- **Anche se i prefissi *R* ed *S* possono essere usati per attribuire la configurazione assoluta dei centri stereogenici dei monosaccaridi, un sistema di nomenclatura più antico invece usa i prefissi D- ed L-.**

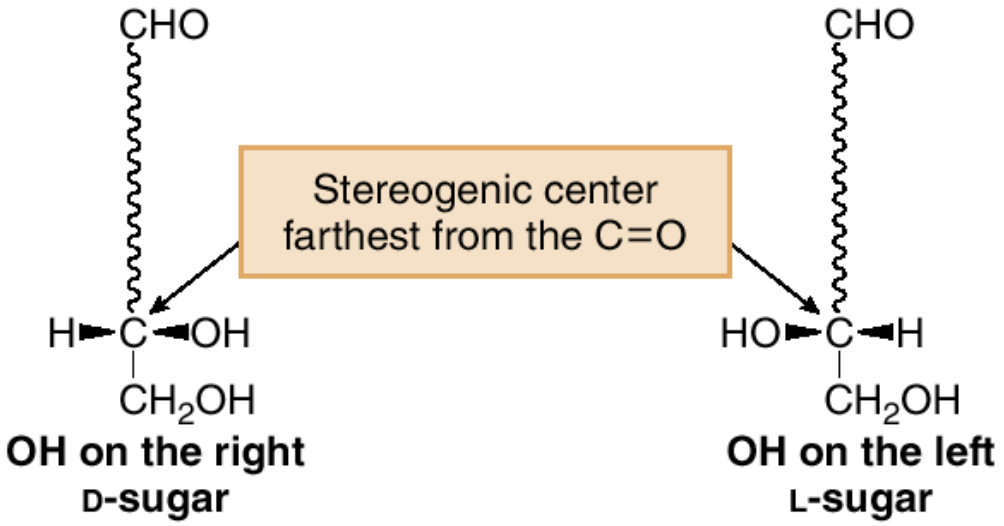
- **La gliceraldeide naturale ha la configurazione *R* e viene chiamata isomero D. Il suo enantiomero, la (*S*)-gliceraldeide, viene chiamata isomero L.**

Fischer projections for the enantiomers of glyceraldehyde

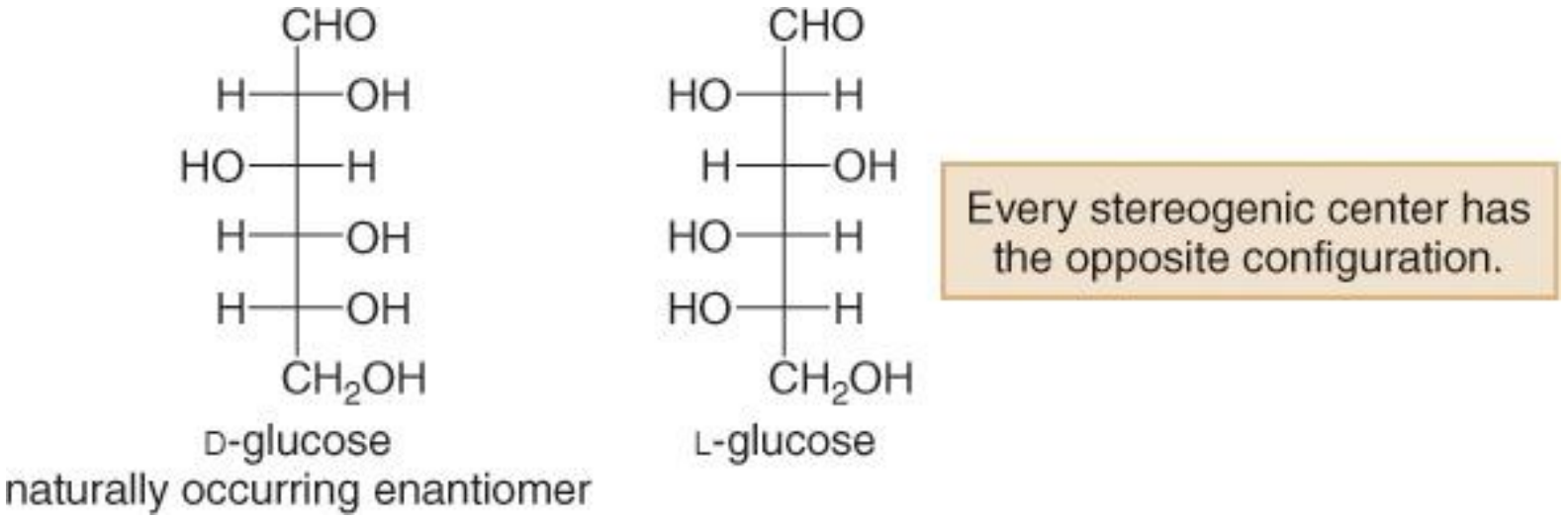


R , S : configurazione assoluta
D , L : configurazione relativa

- **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-.**



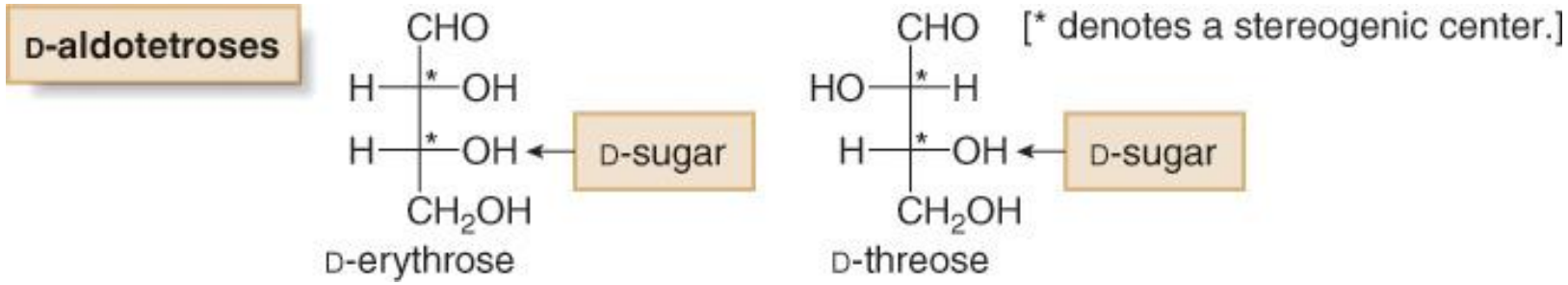
- **Il glucosio e tutti gli altri zuccheri naturali sono zuccheri della serie D.** L' L-glucosio, un composto che non esiste in natura, è l'enantiomero del D-glucosio. (L-glucosio ha configurazione opposta su ciascun centro stereogenico)



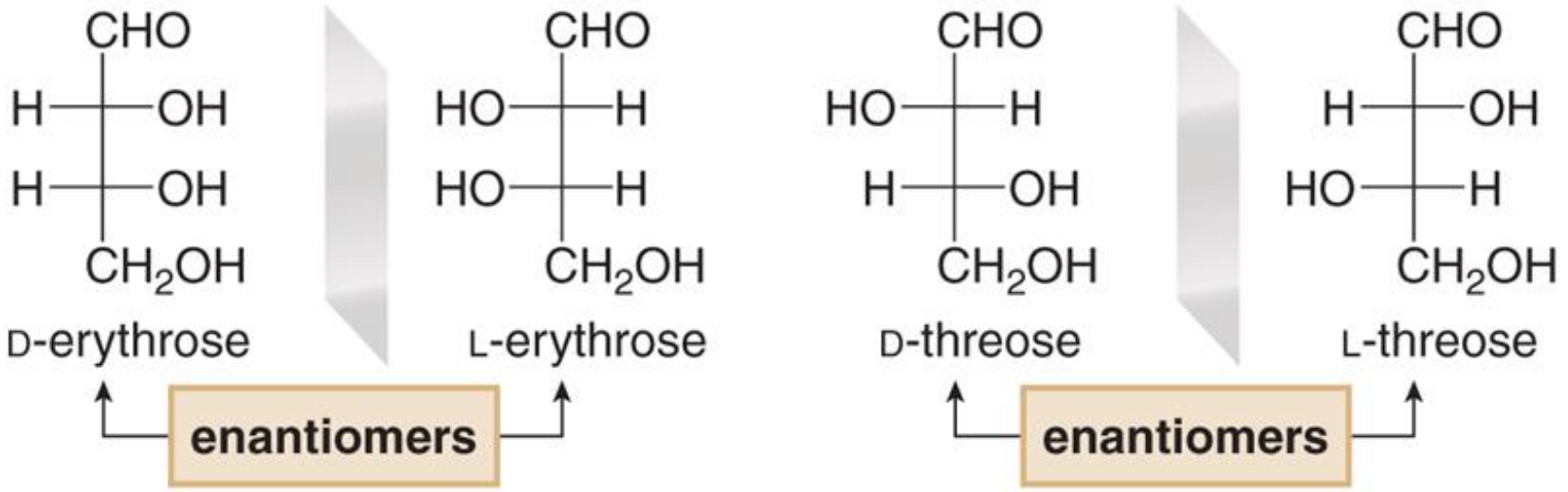
- Notare che le due definizioni (D ed L e d ed l) si riferiscono a fenomeni molto diversi—il primo designa la configurazione attorno ad un centro stereogenico, mentre il secondo si riferisce alla direzione in cui viene ruotato il piano della luce polarizzata.

La famiglia dei D-aldosi

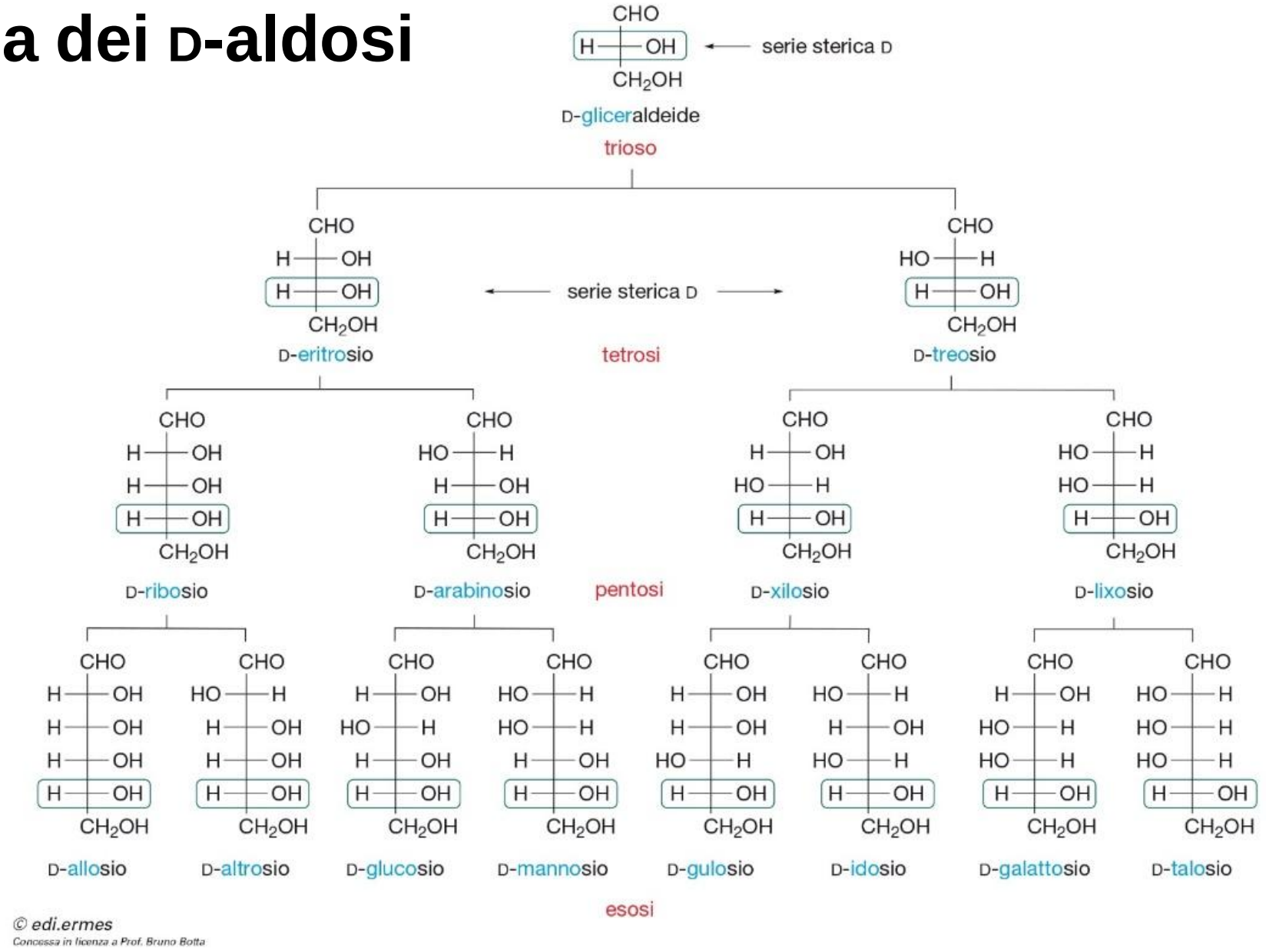
- **A partire dalla D-gliceraldeide, è possibile scrivere altri D-aldoesosi contenenti quattro, cinque o sei atomi di carbonio aggiungendo un atomo di carbonio alla volta (ciascuno legato ad un H ed un OH), fra il C1 ed il C2.**
- **A partire dalla D-gliceraldeide si possono formare due D-aldotetrosi, 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 aldotetroso 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.**

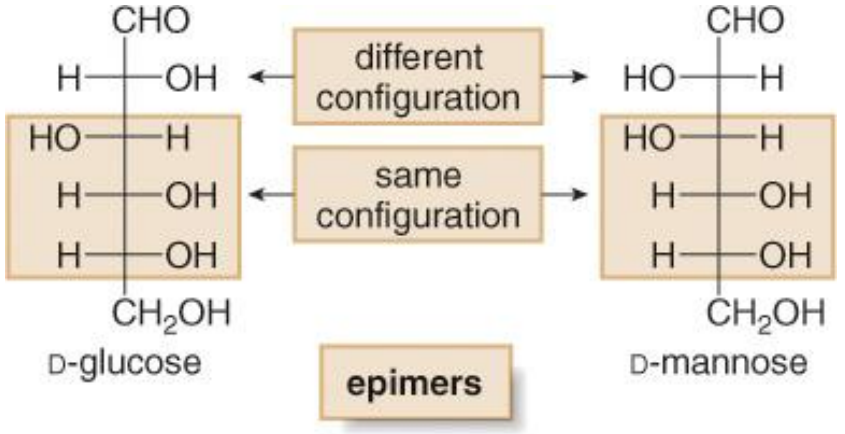


La famiglia dei D-aldosi

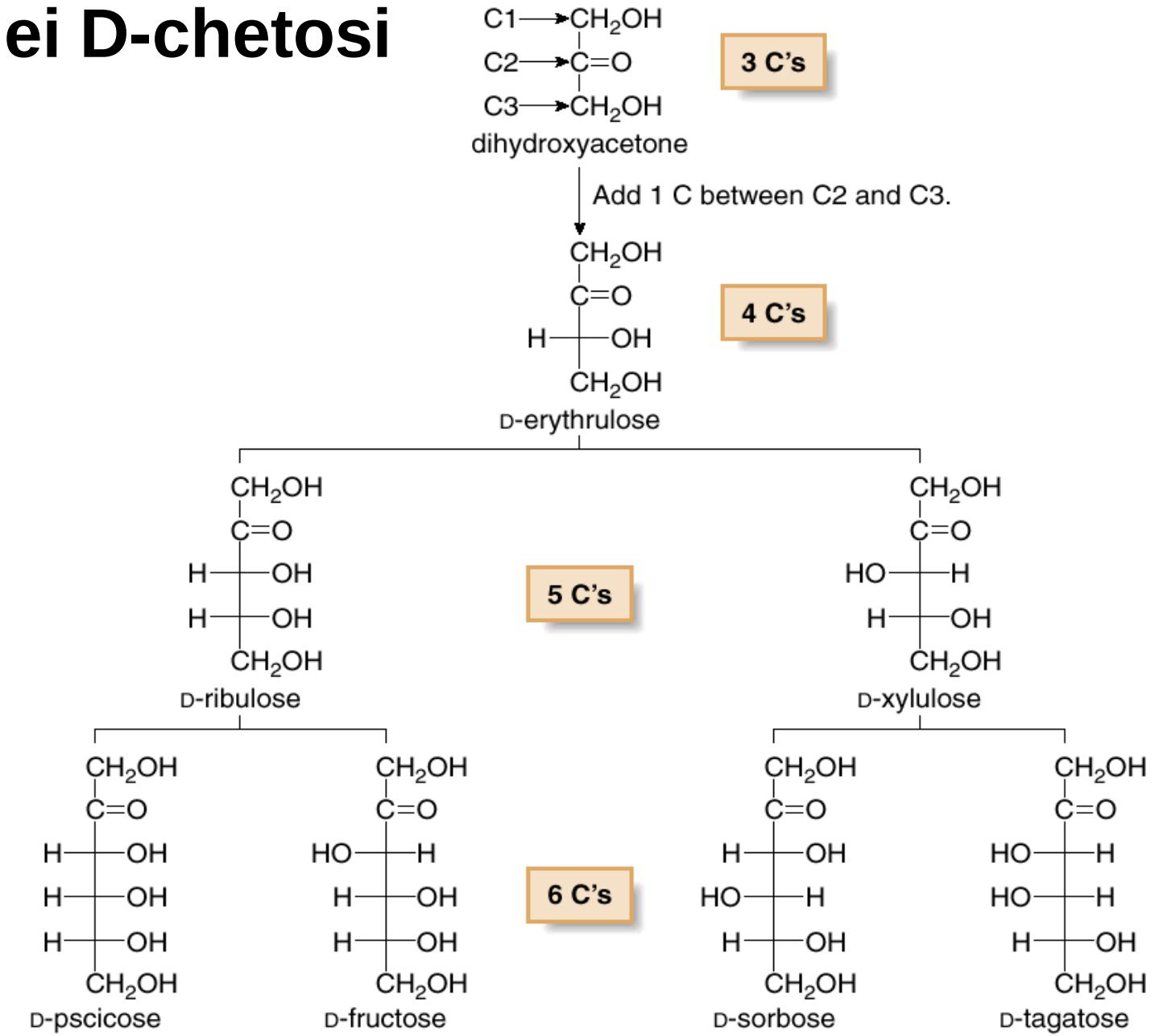


© edi.ermes
Concessa in licenza a Prof. Bruno Botta

- **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'idrolosi delle pectine della frutta.**
- **Notare che i diastereomeri che differiscono nella configurazione attorno ad un centro stereogenico solo sono detti epimeri.**

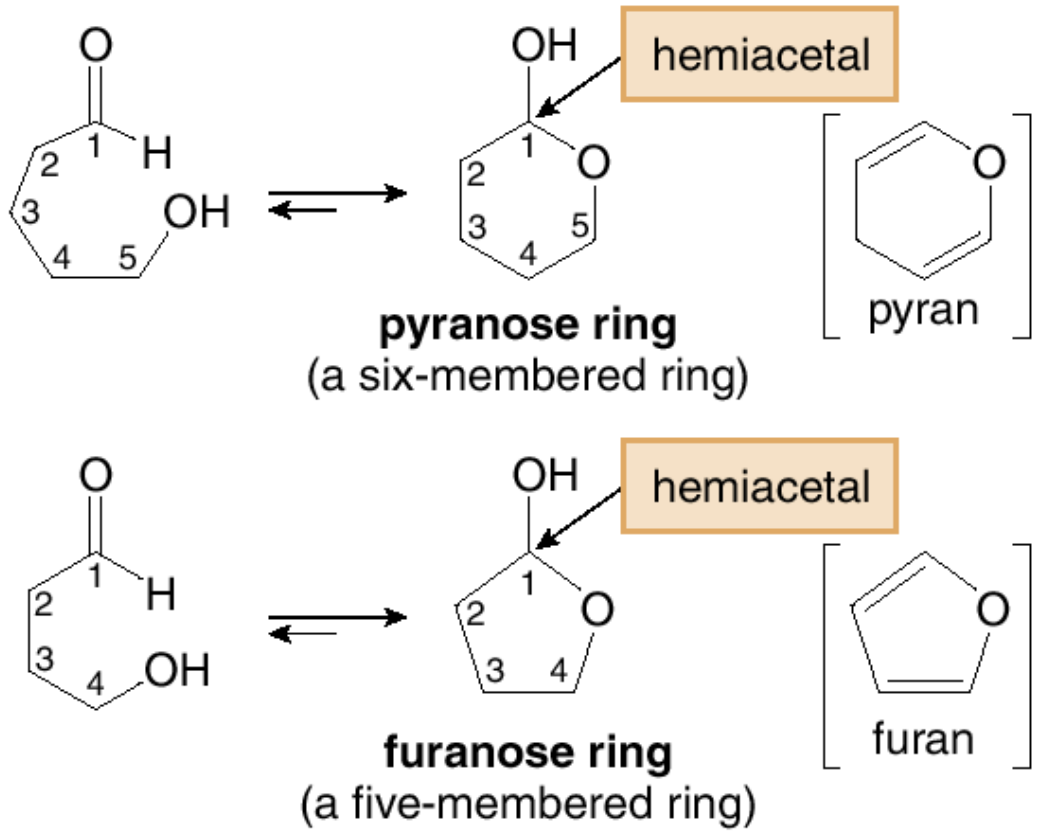


La famiglia dei D-chetosi

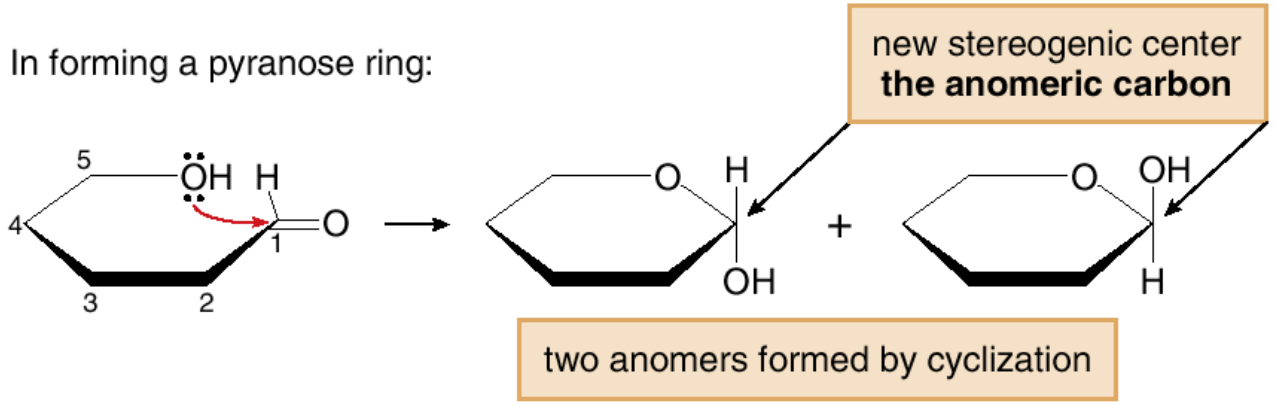


Le forme cicliche dei monosaccaridi

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



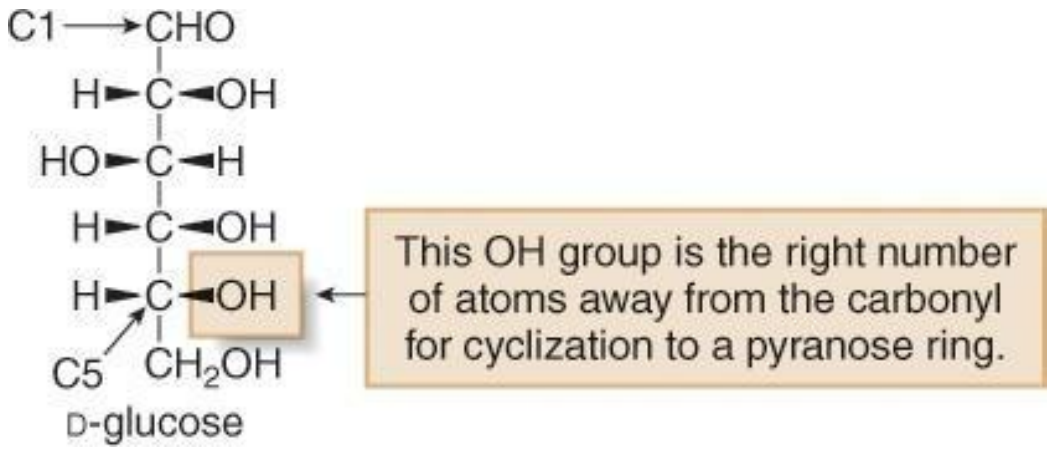
- **La ciclizzazione di un composto idrossicarbonilico forma sempre un centro stereogenico al carbonio emiacetalico, chiamato carbonio anomerico.**



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

Le forme cicliche dei monosaccaridi

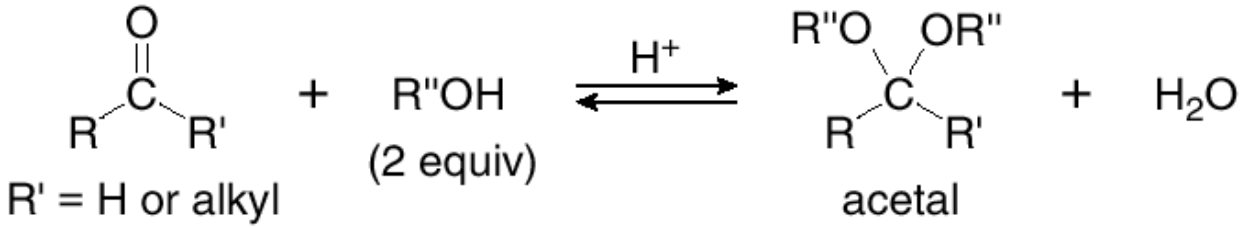
- **Considerare la forma a catena aperta del glucosio. L'atomo di ossigeno sul centro stereogenico più lontano dal carbonile (C5) è nella posizione corretta per la ciclizzazione per formare un anello piranosidico.**



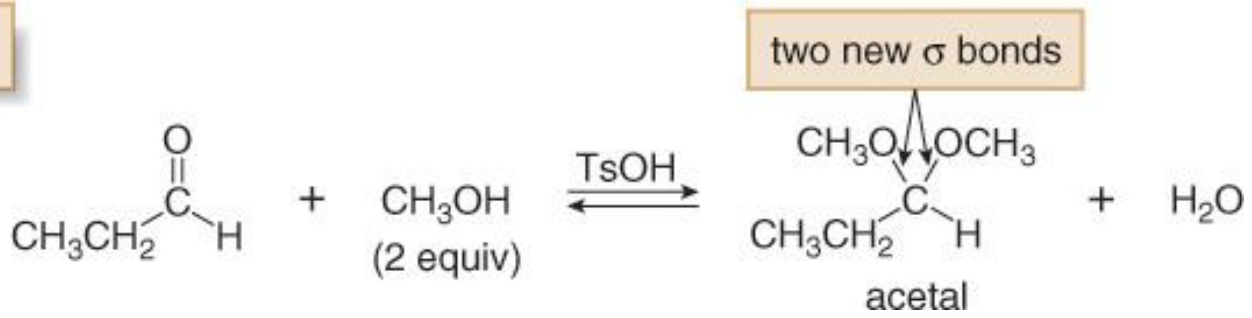
Addizione di alcooli – Formazione di acetali RIPASSO

- Aldeidi e chetoni reagiscono con ***due equivalenti*** di alcoli per formare gli acetali.
- La formazione di acetali è catalizzata da acidi, come TsOH.

Acetal formation



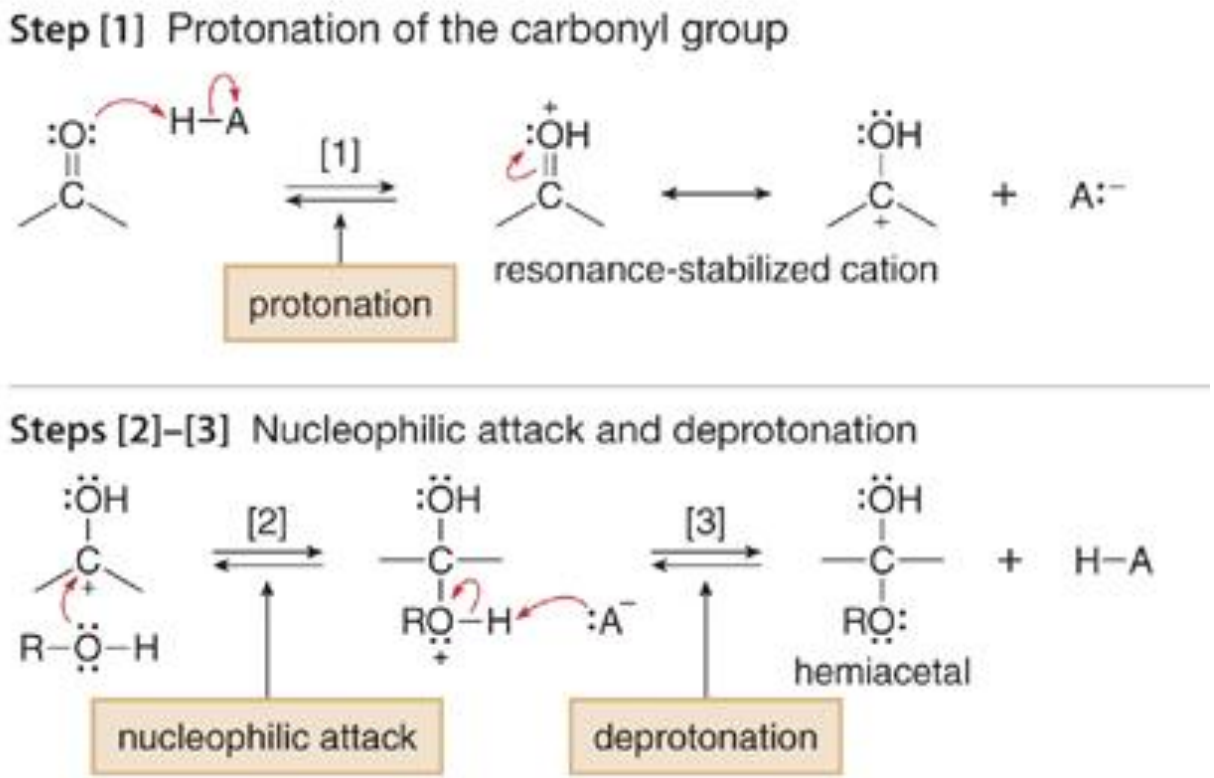
Example



Il meccanismo

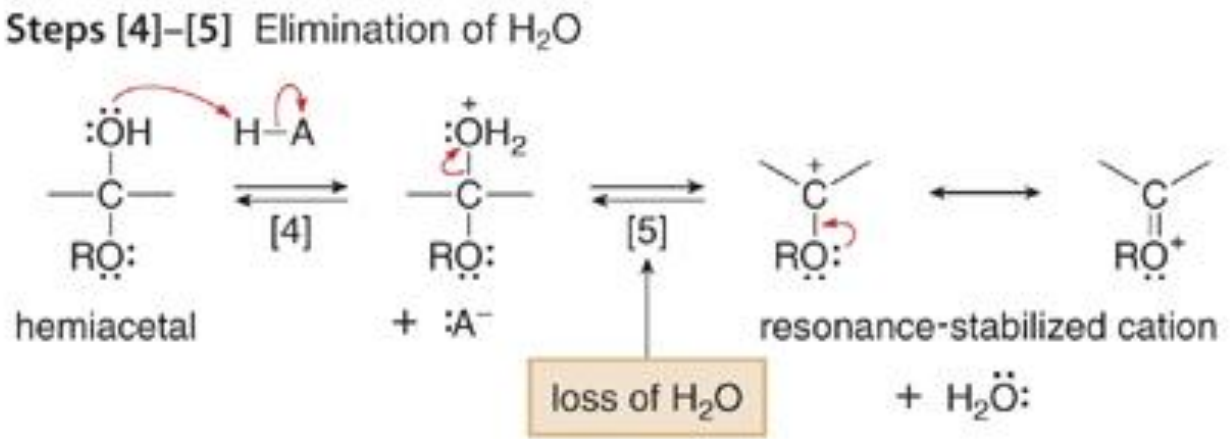
RIPASSO

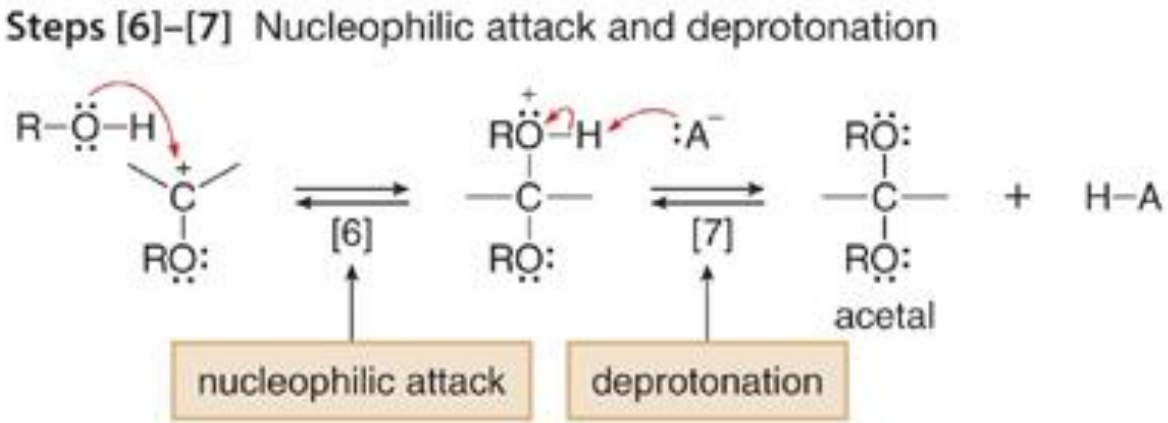
- Il meccanismo di formazione degli acetali può essere diviso in due parti, il primo dei quali è l'addizione di un equivalente di alcol per formare un emiacetale.



RIPASSO

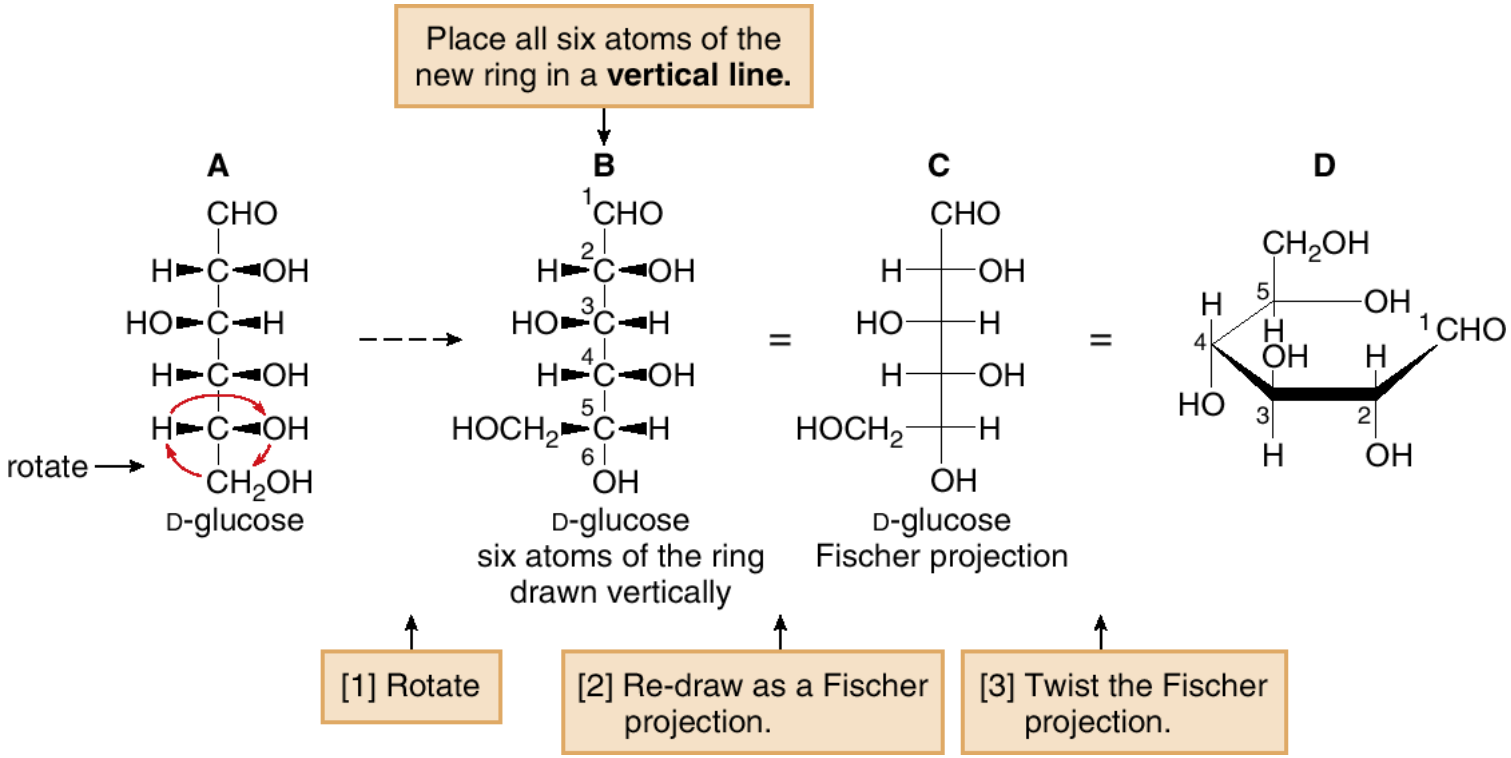
- La seconda parte del meccanismo coinvolge la conversione dell'emiacetale in acetale.





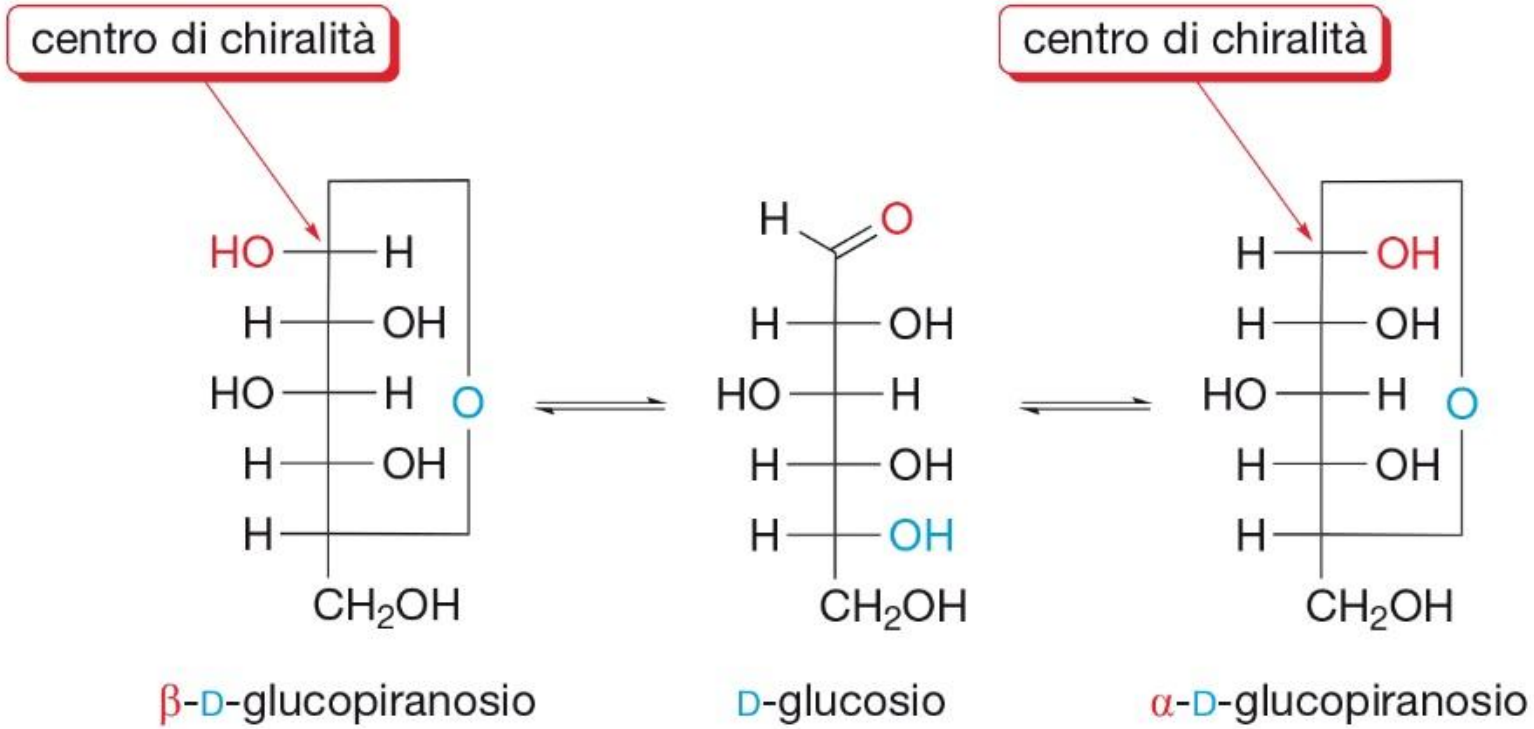
Le forme cicliche dei monosaccaridi

- **Per trasformare la forma aciclica del glucosio in un emiacetale ciclico, dobbiamo disegnare l'idrossialdeide in modo da porre gli atomi nello stesso modo in cui saranno organizzati nel nuovo anello, e poi disegnare l'anello.**
- **Per convenzione l'atomo di ossigeno del nuovo anello piranosidico viene disegnato nell'angolo in alto a destra dell'anello a sei termini.**

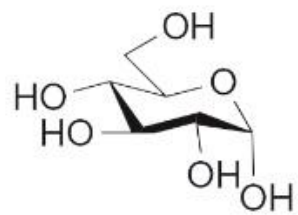


Poiché la ciclizzazione crea un nuovo centro stereogenico, ci sono due forme cicliche del D-glucosio, che vengono definite anomero α ed anomero β.

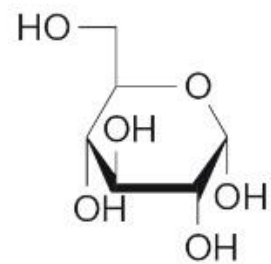
Tutti i centri stereogenici originali mantengono la loro configurazione in entrambi i prodotti formati.



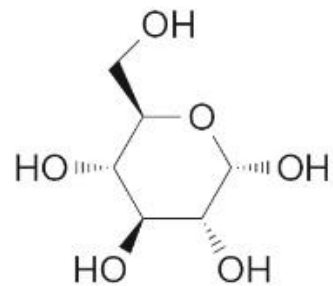
© edi.ermes
Concessa in licenza a Prof. Bruno Botta



a sedia



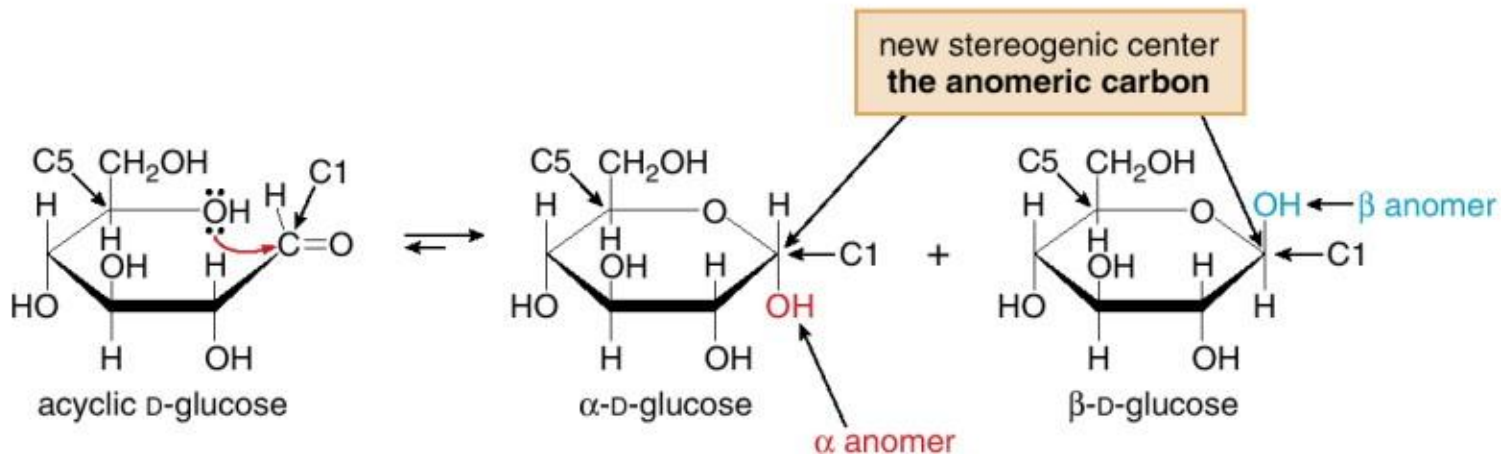
proiezione di Haworth



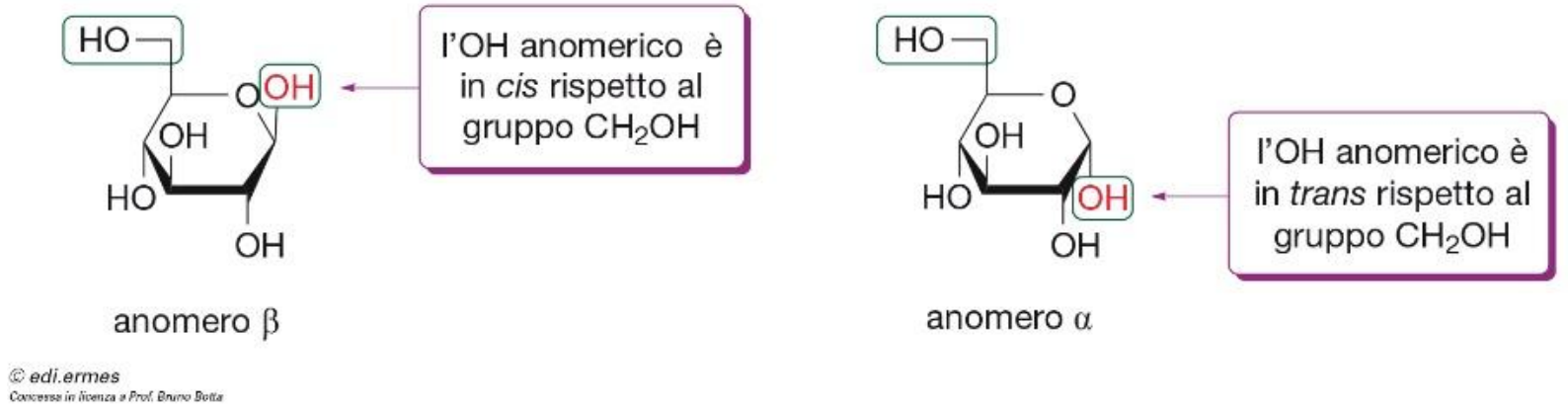
a cuneo e tratteggio

© edi.ermes
Concessa in licenza a Prof. Bruno Botta

- The α anomer of a D monosaccharide has the OH group drawn *down*, trans to the CH_2OH group at C5. The α anomer of D-glucose is called α-D-glucose, or α-D-glucopyranose (to emphasize the six-membered ring).
- The β anomer of a D monosaccharide has the OH group drawn *up*, cis to the CH_2OH group at C5. The β anomer is called β-D-glucose, or β-D-glucopyranose (to emphasize the six-membered ring).

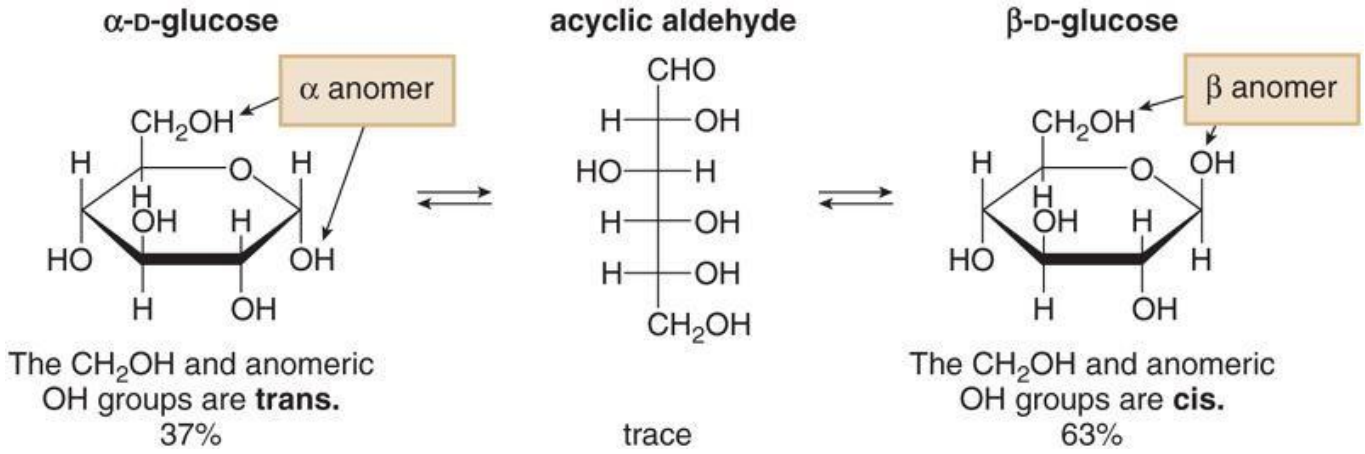


- **Questi anelli planari a sei termini usati per rappresentare gli emiacetali ciclici del glucosio e di altri zuccheri vengono chiamati proiezioni di Haworth.**
- **L' α-D-glucosio ed il β-D-glucosio sono diastereomeri perché solo il carbonio anomerico ha configurazione diversa.**
- **Le forme cicliche del glucosio hanno ora cinque centri stereogenici—quattro provengono dall'idrossialdeide di partenza ed uno dal carbonio anomerico.**
- **L'anomero α ha il gruppo OH anomerico ed il gruppo CH_2OH trans. L' anomero β ha il gruppo OH ed il gruppo CH_2OH cis.**

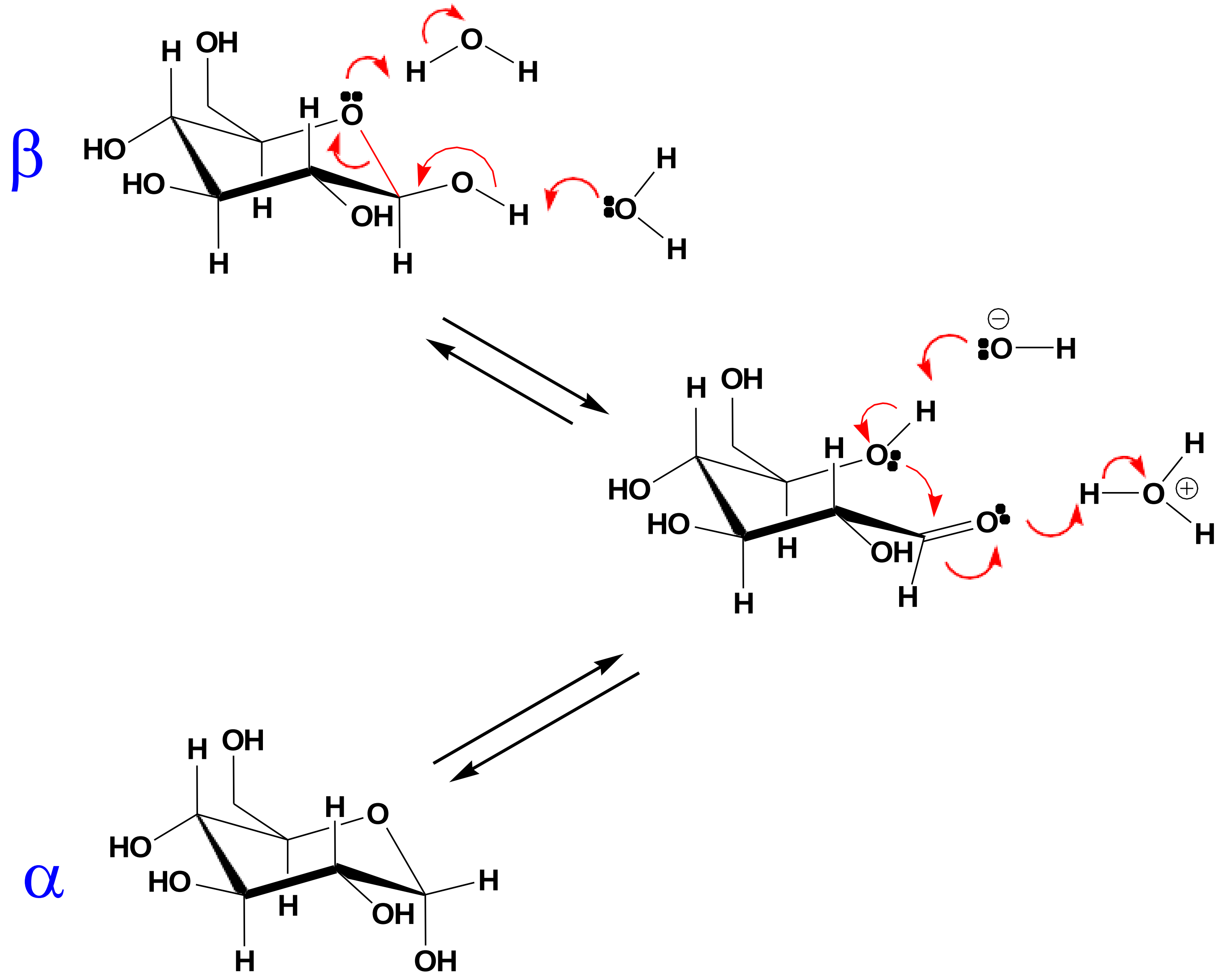


© edi.ermes
Concessa in licenza a Prof. Bruno Botta

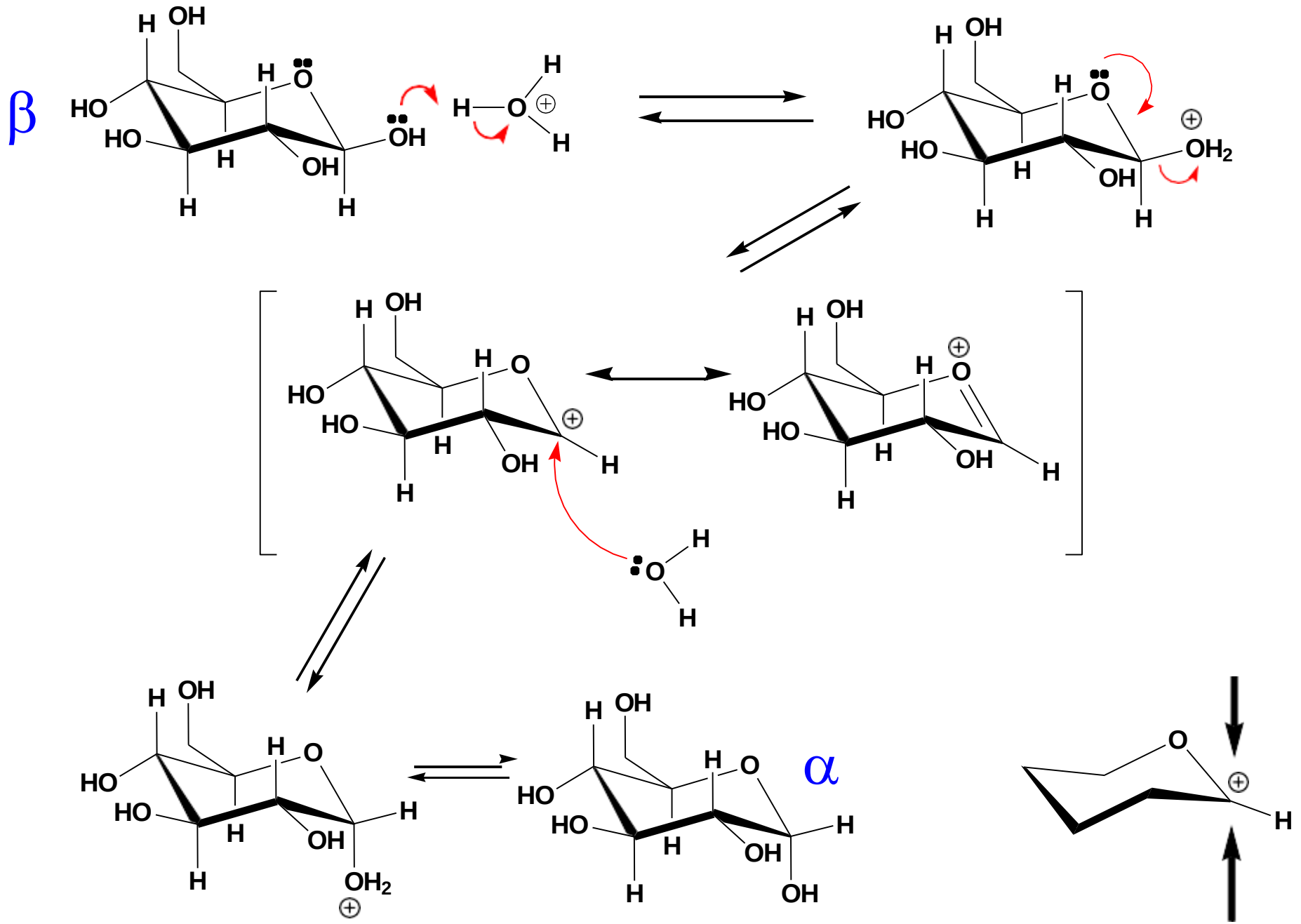
- **L’aldeide aciclica e i due emiacetali ciclici sono in equilibrio.**
- **Entrambi gli emiacetali ciclici possono essere isolati e cristallizzati separatamente, ma quando uno qualsiasi di essi viene posto in soluzione, si ha un equilibrio delle tre forme. Questo processo è chiamato mutarotazione.**
- **Le quantità relative di ogni specie all’equilibrio sono mostrate qui sotto.**



Meccanismo della mutarotazione



Meccanismo della mutarotazione in H_2O/H^+

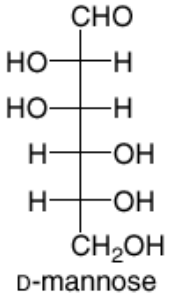


Le forme cicliche dei monosaccaridi

Per convertire un monosaccaride aciclico nella proiezione di Haworth, seguire una procedura graduale:

How To Draw a Haworth Projection from an Acyclic Aldohexose

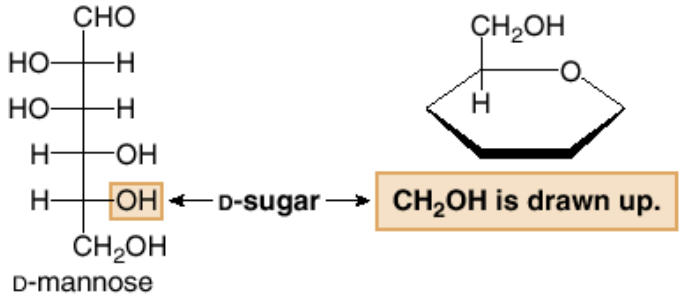
Example Convert D-mannose to a Haworth projection.



D-mannose

Step [1] Place the O atom in the upper right corner of a hexagon, and add the CH_2OH group on the first carbon counterclockwise from the O atom.

- For **D-sugars,** the CH_2OH group is drawn **up.** For **L-sugars,** the CH_2OH group is drawn **down.**

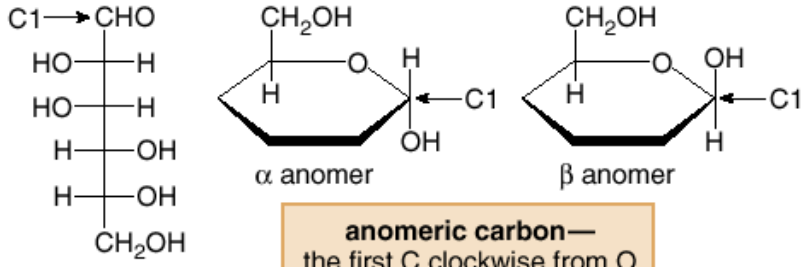


Le forme cicliche dei monosaccaridi

How To, continued . . .

Step [2] **Place the anomeric carbon on the first carbon clockwise from the O atom.**

- For an α **anomer,** the **OH** is drawn **down** in a D-sugar.
- For a β **anomer,** the **OH** is drawn **up** in a D-sugar.

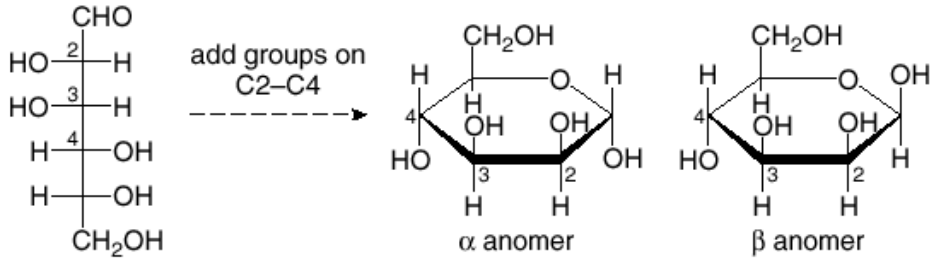


anomeric carbon—
the first C clockwise from O

- Remember: The carbonyl carbon becomes the anomeric carbon (a new stereogenic center).

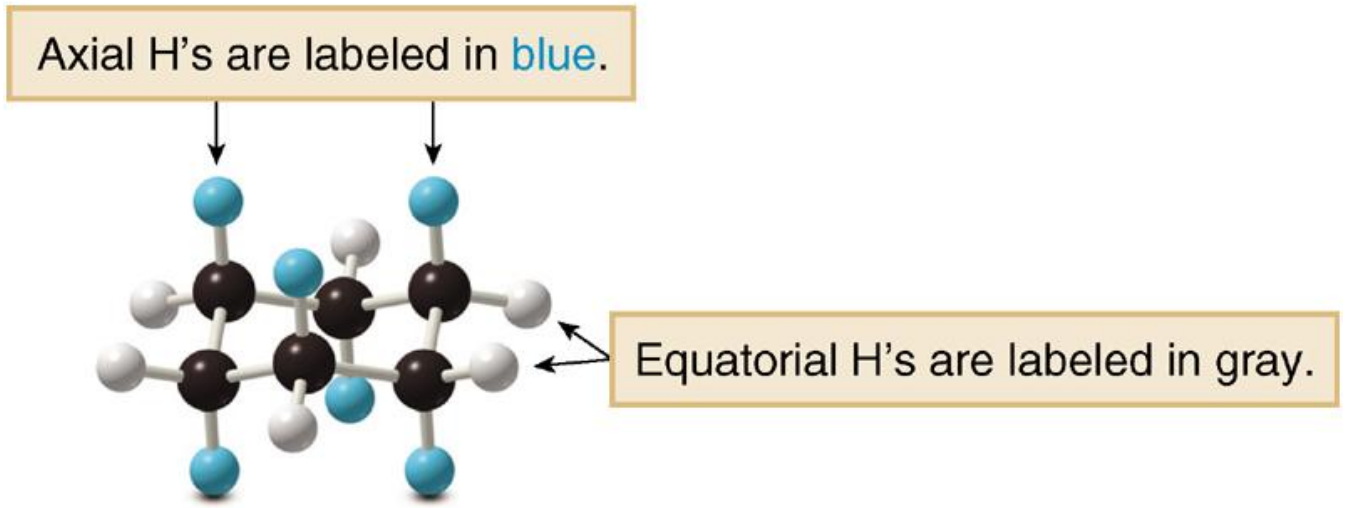
Step [3] **Add the substituents at the three remaining stereogenic centers clockwise around the ring.**

- The substituents on the **right side** of the Fischer projection are drawn **down.**
- The substituents on the **left** are drawn **up.**



RIPASSO

Un modello tridimensionale della forma a sedia del cicloesano in cui tutti gli atomi di idrogeno sono rappresentati



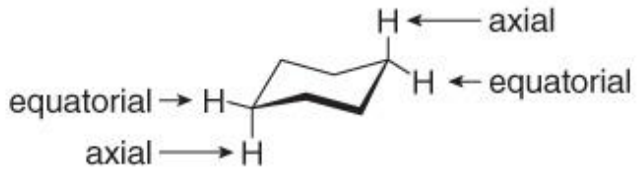
RIPASSO

- Nel cicloesano, tre C si muovono verso l'alto, e tre C scendono in basso, alternandosi intorno all'anello.
- Ogni C nel cicloesano ha due diversi tipi di idrogeno: (1) gli idrogeni assiali, che sono localizzati sopra e sotto l'anello (lungo un asse perpendicolare); (2) gli idrogeni equatoriali, che sono localizzati nel piano dell'anello (intorno all'equatore).

3 *up* C's and 3 *down* C's

● = *up* C
○ = *down* C

Two kinds of H's

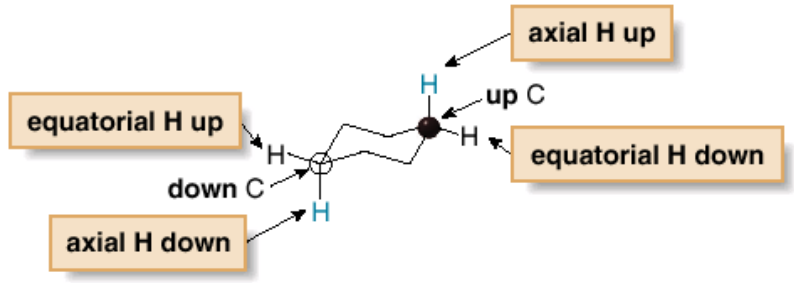


- **Axial** bonds are oriented **above** and **below**.
- **Equatorial** bonds are oriented around the **equator**.

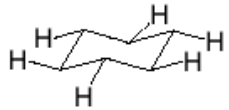
RIPASSO

Come disegnare gli idrogeni nel cicloesano

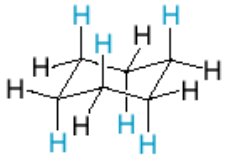
- The axial H is **down** on a down C, so the equatorial H must be up.
- The axial H is **up** on an up C, so the equatorial H must be down.



All equatorial H's drawn in.



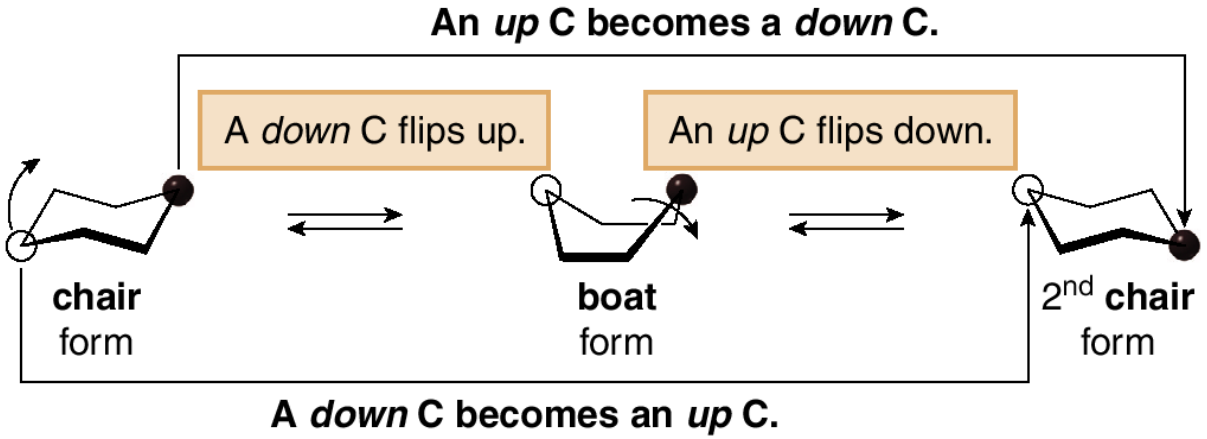
All H's drawn in.



Axial H's are drawn in blue.

RIPASSO

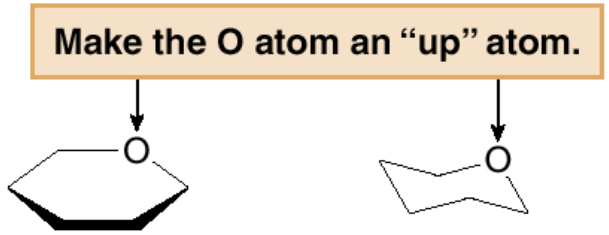
- Un importante cambiamento di conformazione nel cicloesano comprende l'inversione dell'anello. L'inversione dell'anello è un processo in due stadi.
- In seguito all'inversione dell'anello, gli atomi di carbonio in alto diventano atomi di carbonio in basso, e gli atomi di carbonio in basso diventano atomi di carbonio in alto.
- Anche gli H assiali ed equatoriali interconvertono durante l'inversione dell'anello. Gli H assiali diventano H equatoriali e gli H equatoriali diventano H assiali.

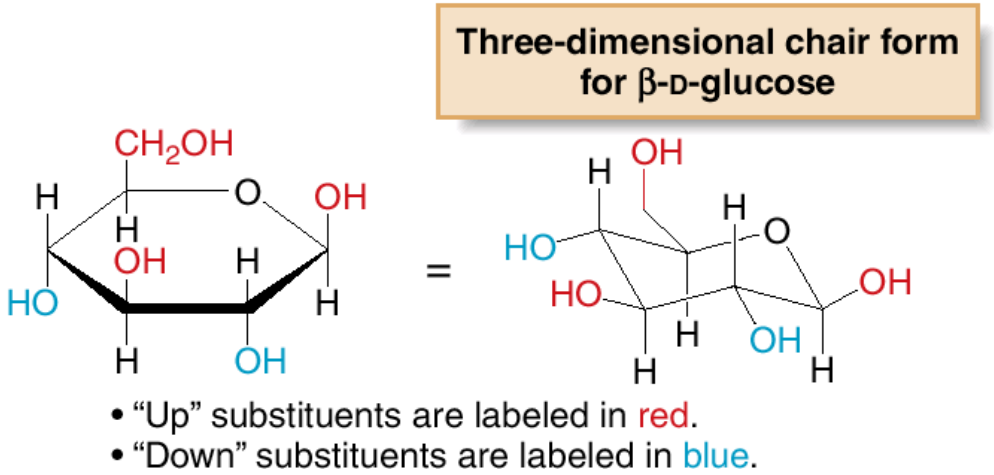


- **Per convertire una proiezione di Haworth in una forma a sedia:**

- Draw the pyranose ring with the O atom as an “up” atom.
- The “up” substituents in a Haworth projection become the “up” bonds (either axial or equatorial) on a given carbon atom on a puckered six-membered ring.
- The “down” substituents in a Haworth projection become the “down” bonds (either axial or equatorial) on a given carbon atom on a puckered six-membered ring.

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

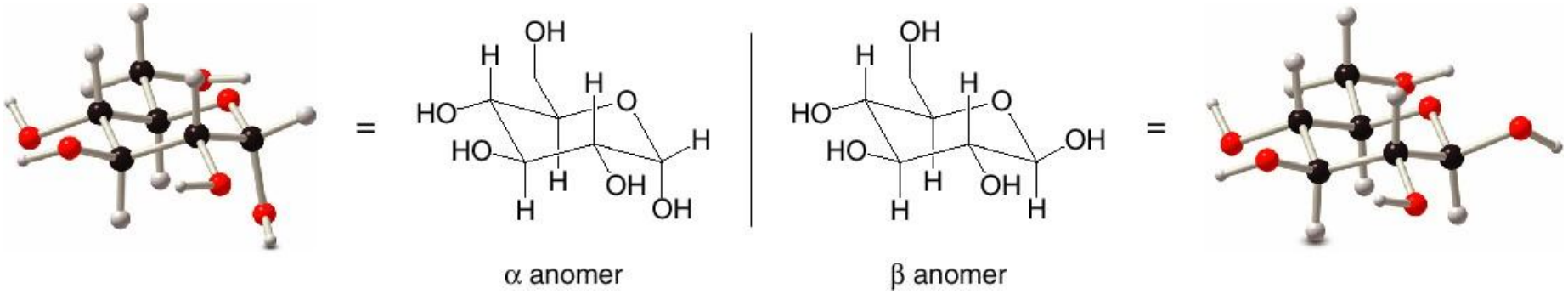




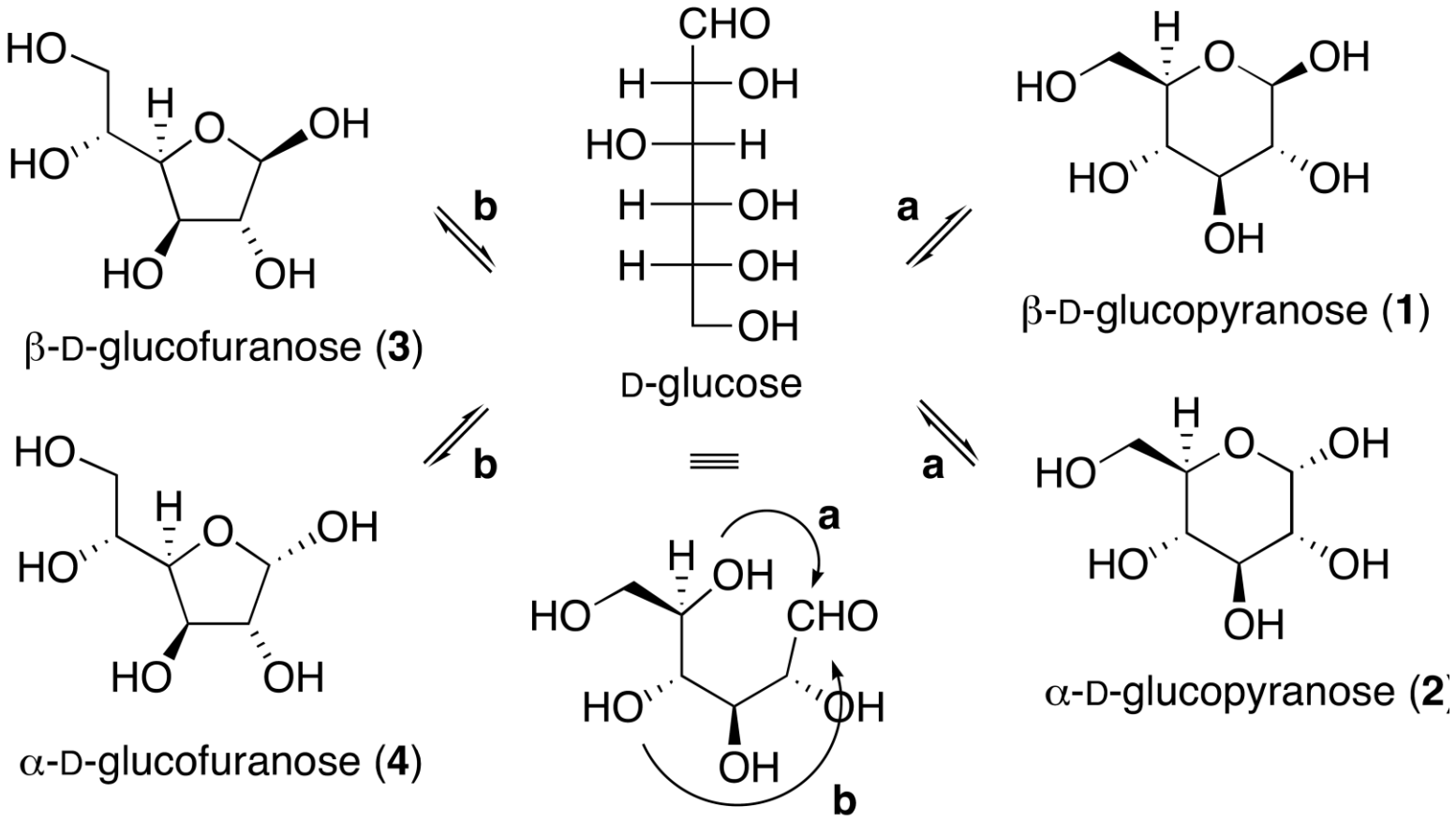
Le forme cicliche dei monosaccaridi

- **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 β è l'isomero maggioritario all'equilibrio perché anche il gruppo OH dell'emiacetale è in posizione equatoriale.**

Three-dimensional representations for both anomers of D-glucose



Le forme cicliche dei monosaccaridi

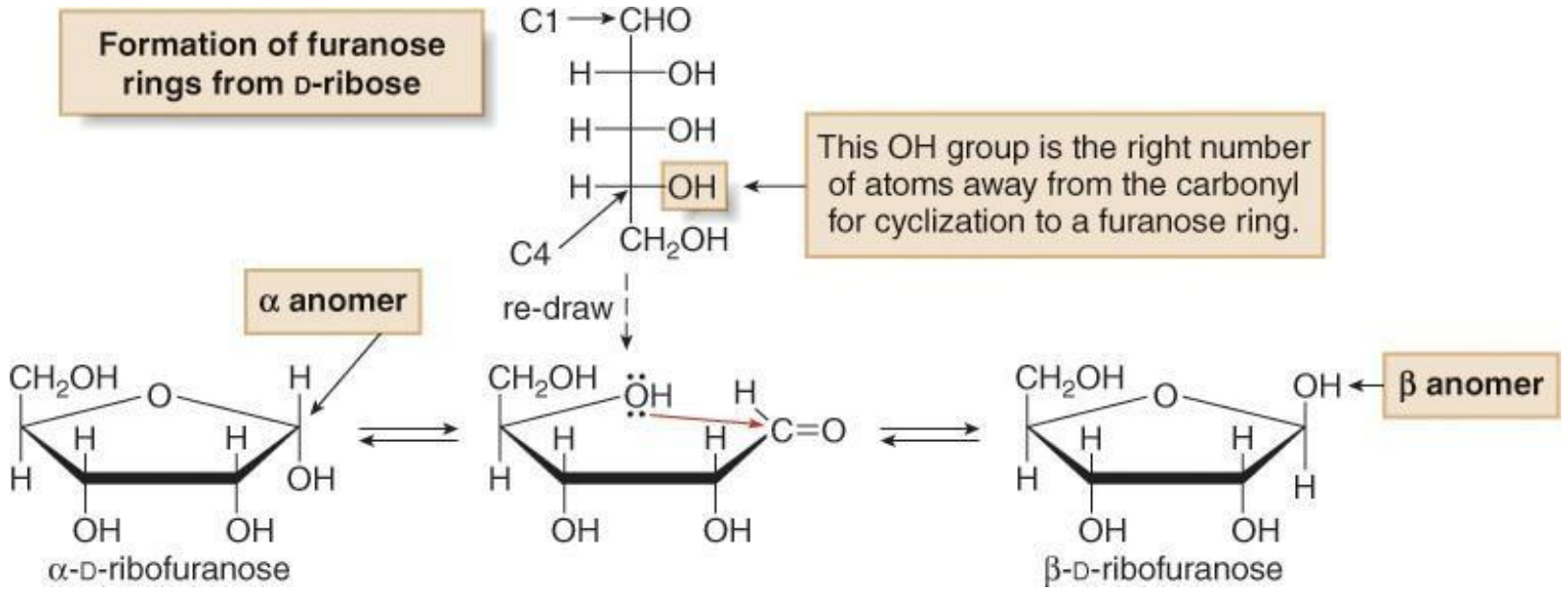


at equilibrium in H_2O: **1** ≈ 64%; **2** ≈ 36%; **3** + **4** < 1%

Le forme cicliche dei monosaccaridi

- **Alcuni monosaccaridi - in particolare gli aldopentosi e i chetoesosi - formano in soluzione anelli furanosidici, e non piranosidici.**

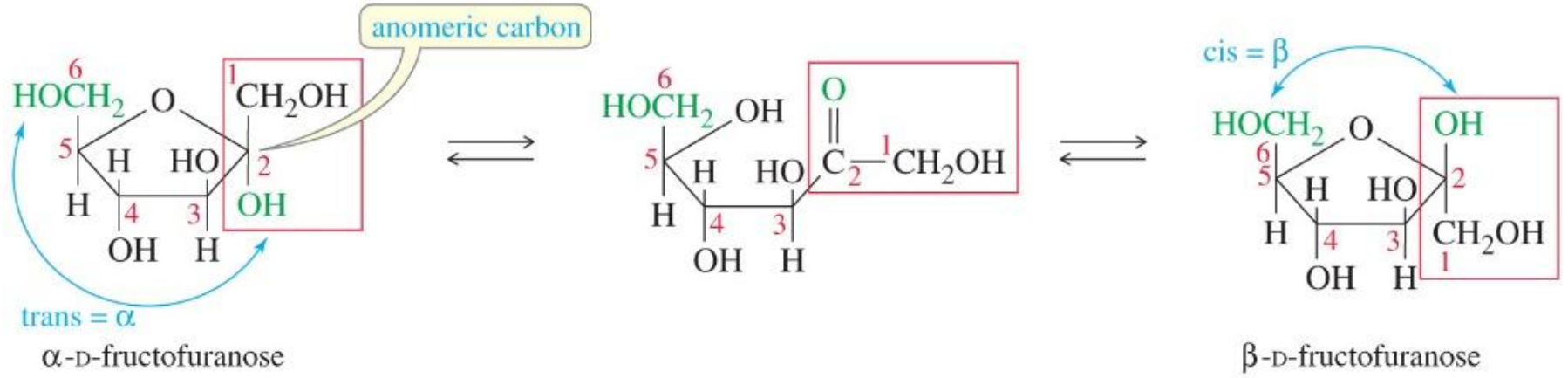
- Cyclization always forms a new stereogenic center at the anomeric carbon, so two different anomers are possible. For a D-sugar, the OH group is drawn down in the α anomer and up in the β anomer.
- Use the same drawing conventions for adding substituents to the five-membered ring. With D-sugars, the CH_2OH group is drawn up.



Le forme cicliche dei monosaccaridi

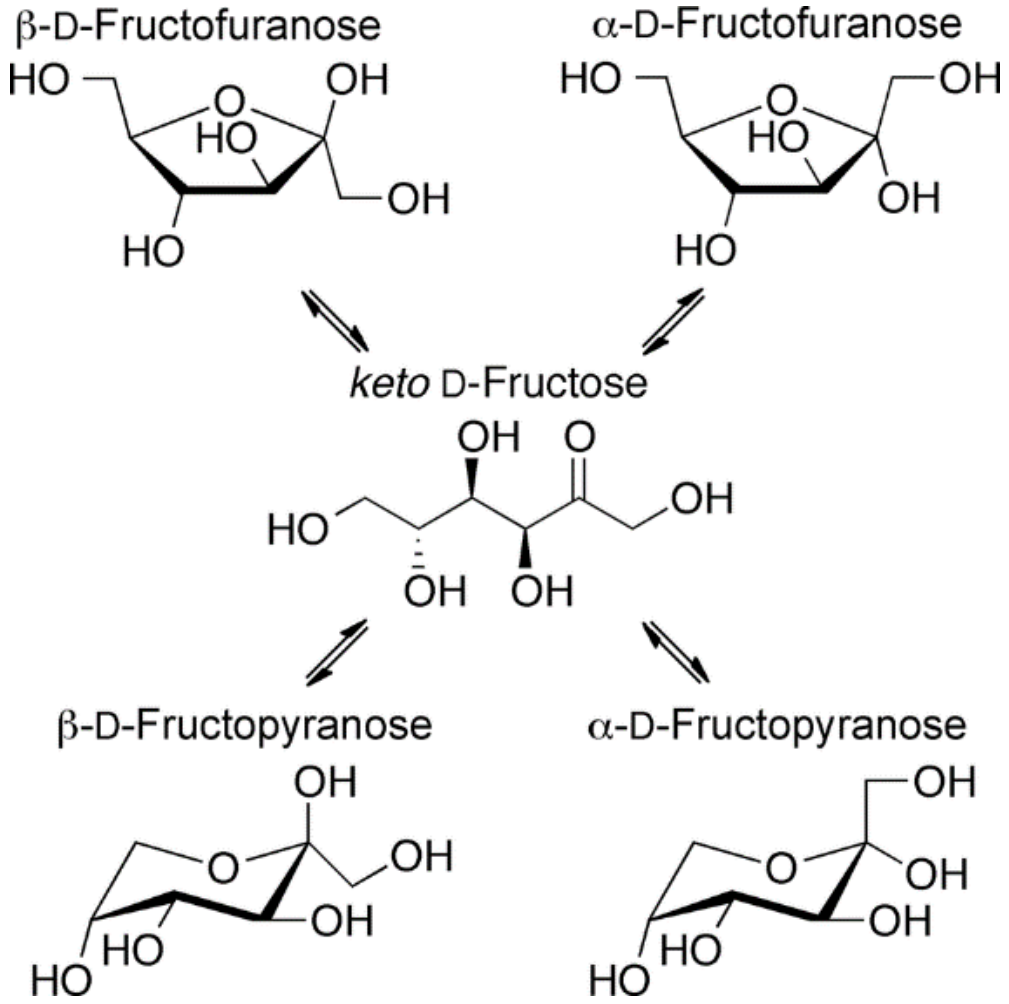
- Per disegnare le strutture furanosiche del D-fruttosio, il chetoesoso più comune, si applicano gli stessi principi usati per i furanosi.
- Poichè il gruppo carbonilico è sul C2 (invece che sul C1, come negli aldosi), il gruppo OH al C5 reagisce per formare l'emiacetale ciclico a cinque termini.
- Si formano due anomeri.

Anomeri del Fruttosio



L'anomero α del fruttosio ha il gruppo anomero —OH in basso, trasversalmente al gruppo terminale —CH_2OH.
L'anomero β ha il gruppo anomero —OH in alto, in cis rispetto al gruppo terminale —CH_2OH

FORME TAUTOMERICHE DEL FRUTTOSIO



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

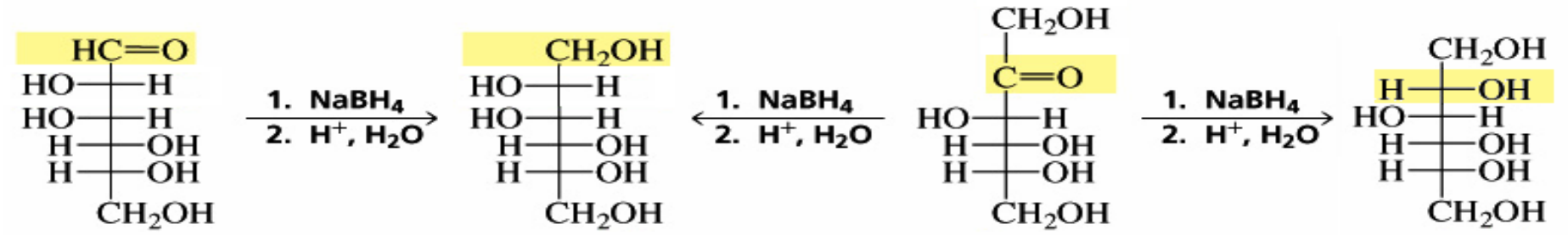
[2] Reazione dei gruppi ossidrilici

[3] Reazione dell’emiacetale

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

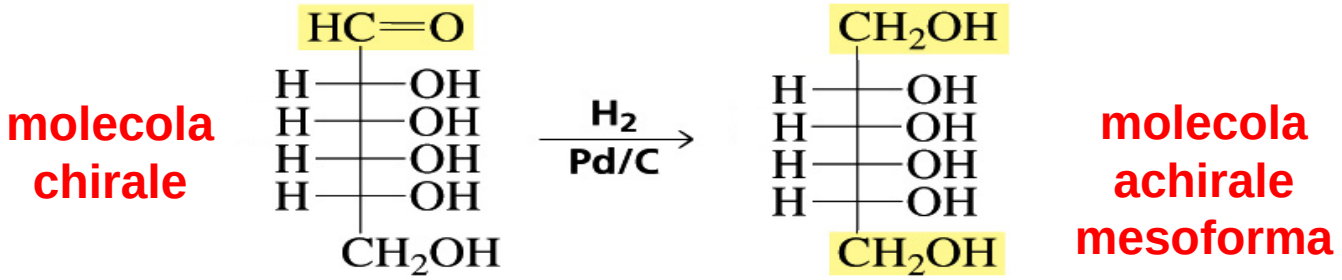
Reazioni di riduzione dei monosaccaridi

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



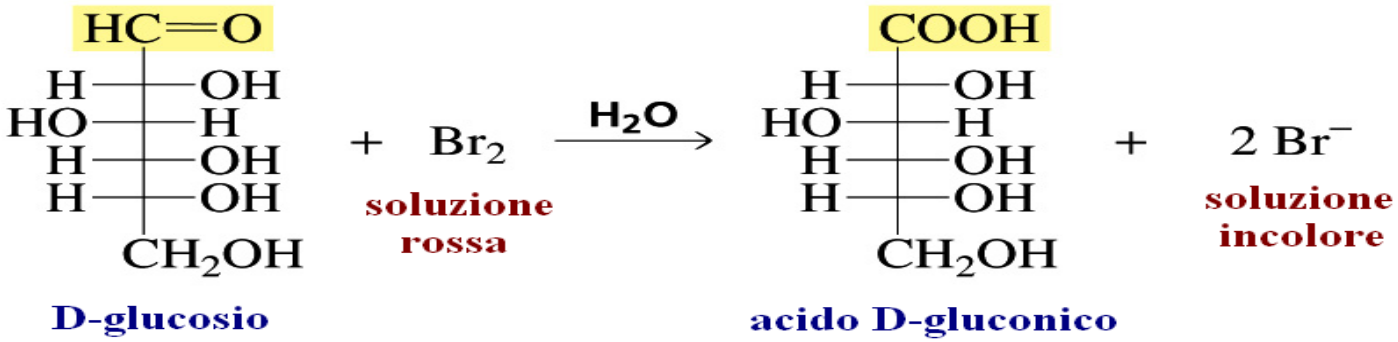
D-mannosio D-mannitolo D-fruttosio D-glucitolo

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 dei monosaccaridi

La funzione aldeidica può essere ossidata in modo selettivo utilizzando una soluzione Br_2/H_2O in presenza di carbonato di calcio:



Zucchero riducente

Lo stesso reattivo non ha alcun effetto sulle funzioni chetonica ed ossidrilica.

Analoga ossidazione selettiva è ottenuta con:

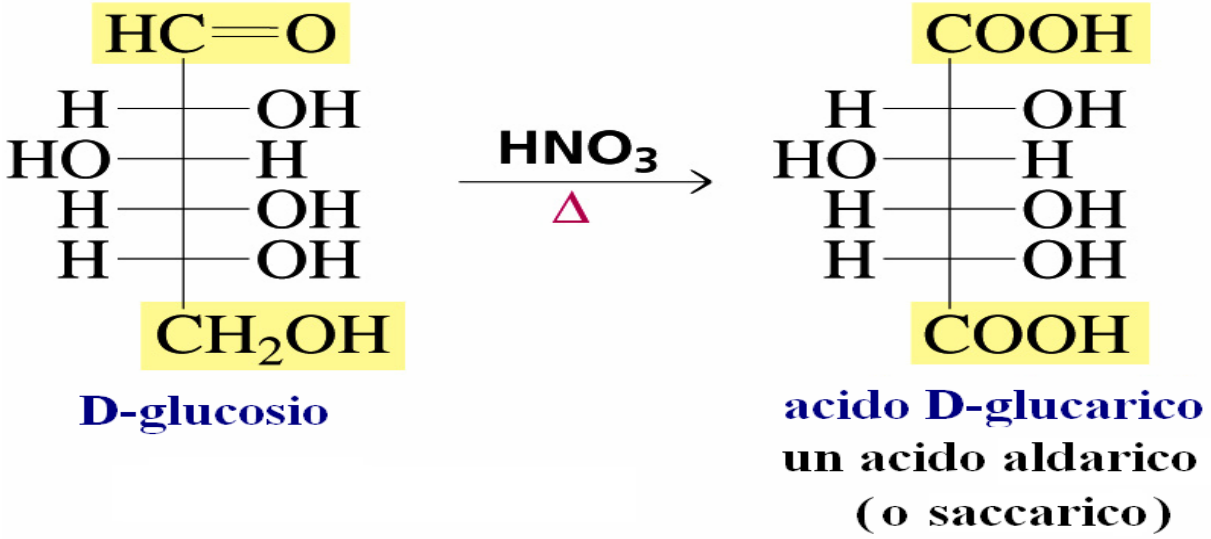
- Reattivo di Tollens (Ag^+complessato con NH_3) $[Ag(NH_3)_2]^+$
- Reattivo di Fehlings ($Cu(OH)_2$ complessato con l'acido tartarico)

I poliidrossiacidi ottenibili con questa reazione sono chiamati acidi aldonici.

In generale, i carboidrati che sono in grado di subire questa reazione di ossidazione sono detti:
Zuccheri riducenti

Reazioni di ossidazione con acido nitrico HNO_3

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



D-glucosio

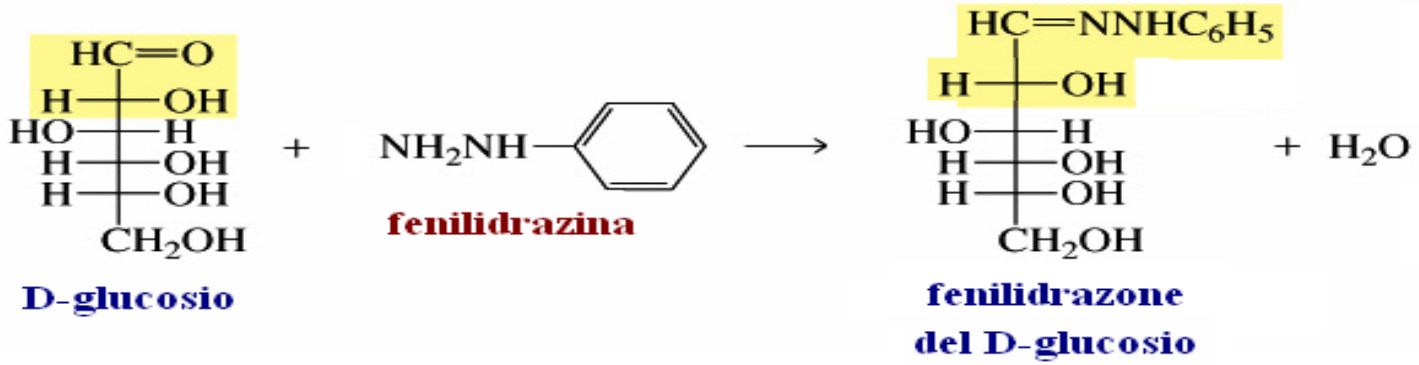
acido D-glucarico
un acido aldarico
(o saccarico)

I poliidrossi acidi dioici ottenibili con questa reazione sono chiamati

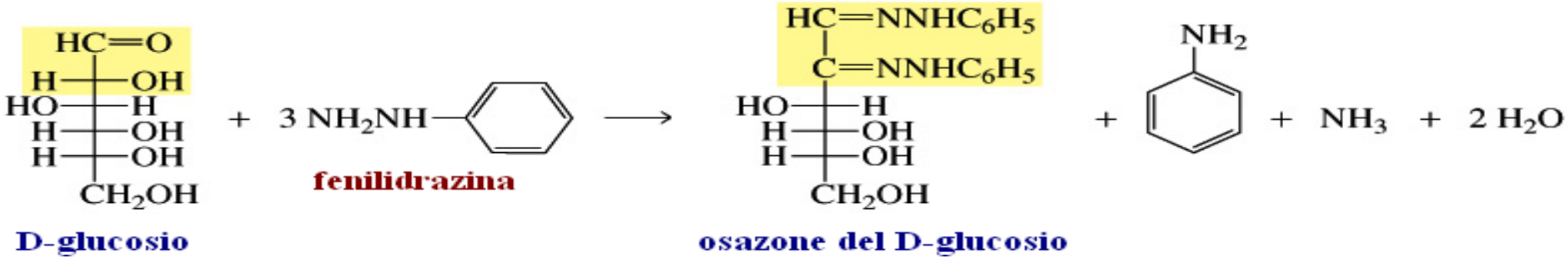
acidi aldarici o saccarici

Reazioni con fenilidrazina

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

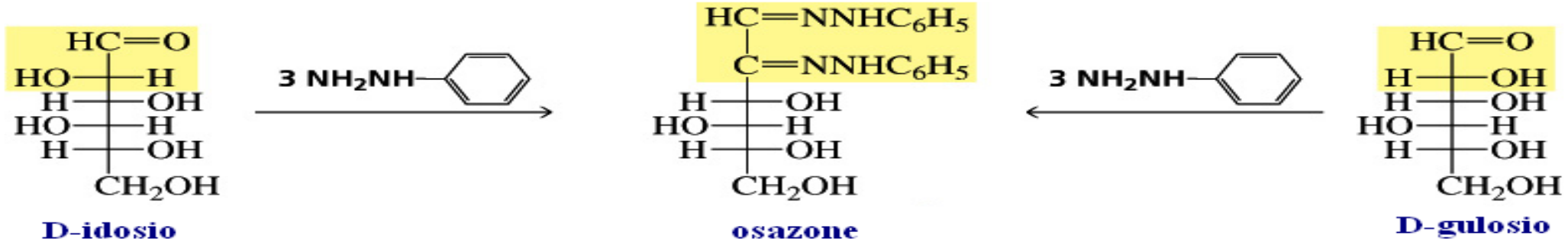


Se la fenilidrazina è aggiunta in eccesso (3 equivalenti) la reazione prosegue formando nuovi derivati chiamati osazoni

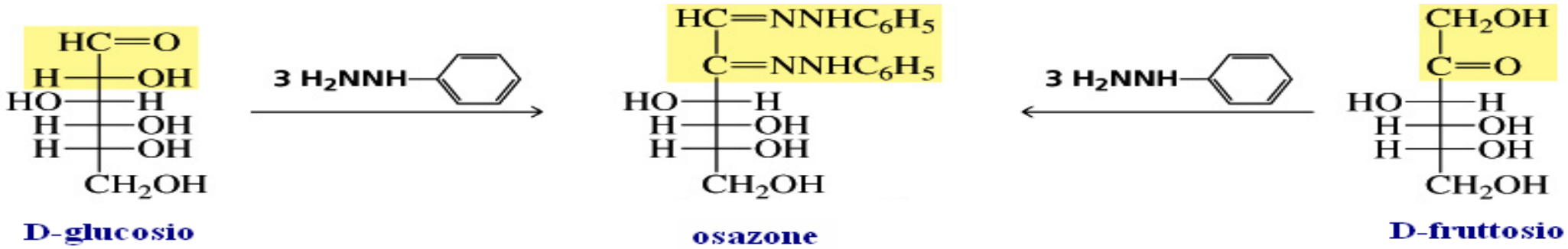


A differenza dei monosaccaridi di partenza (che sono dei solidi deliquescenti) i corrispondenti osazoni possono essere facilmente cristallizzati.

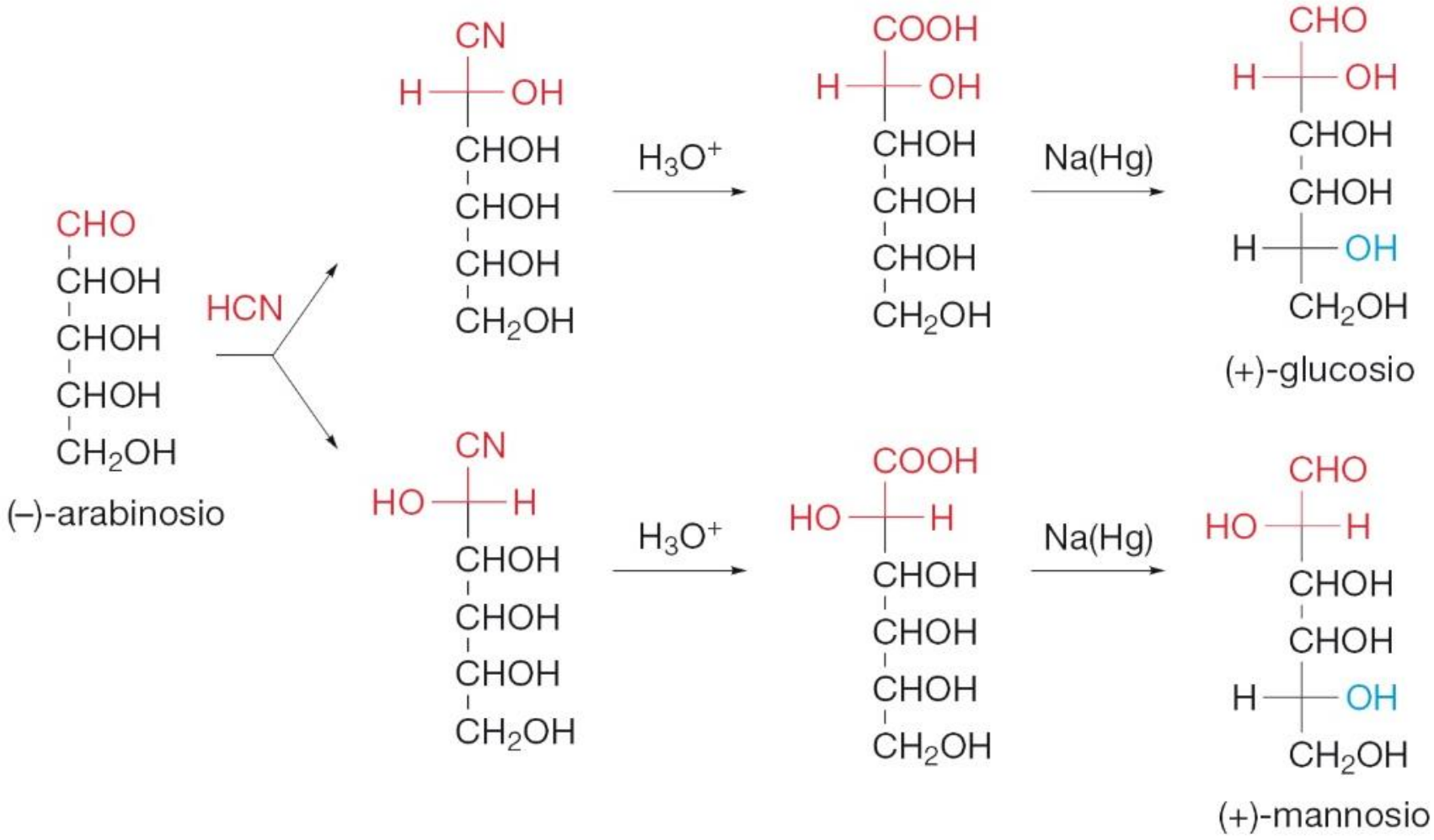
Gli aldosi epimeri al carbonio 2 per reazione con la fenilidrazina formano osazoni identici



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:

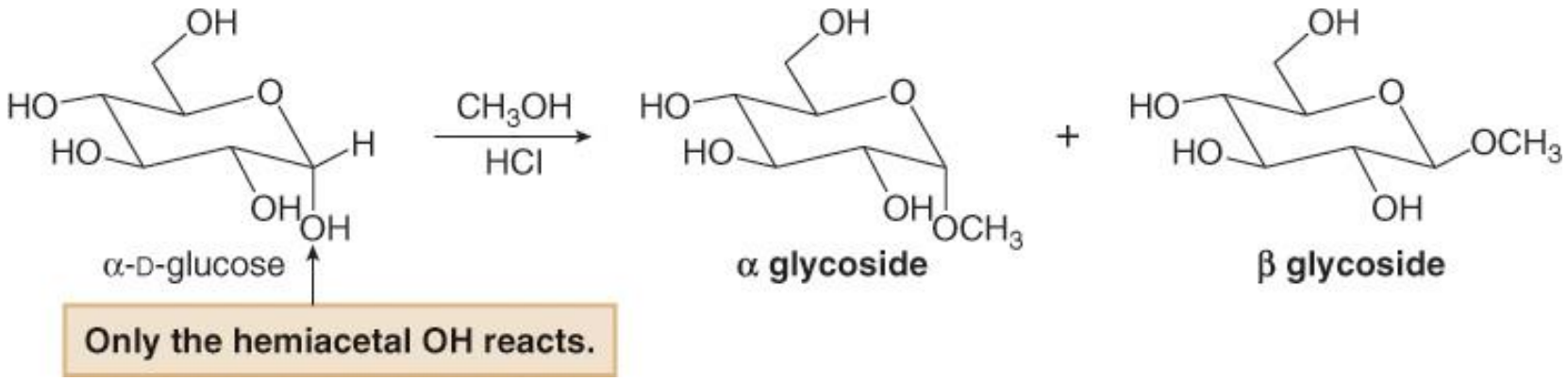


Aggiunta di un nuovo atomo di carbonio alla struttura di un aldoso: Sintesi ascendente di Kiliani - Fischer

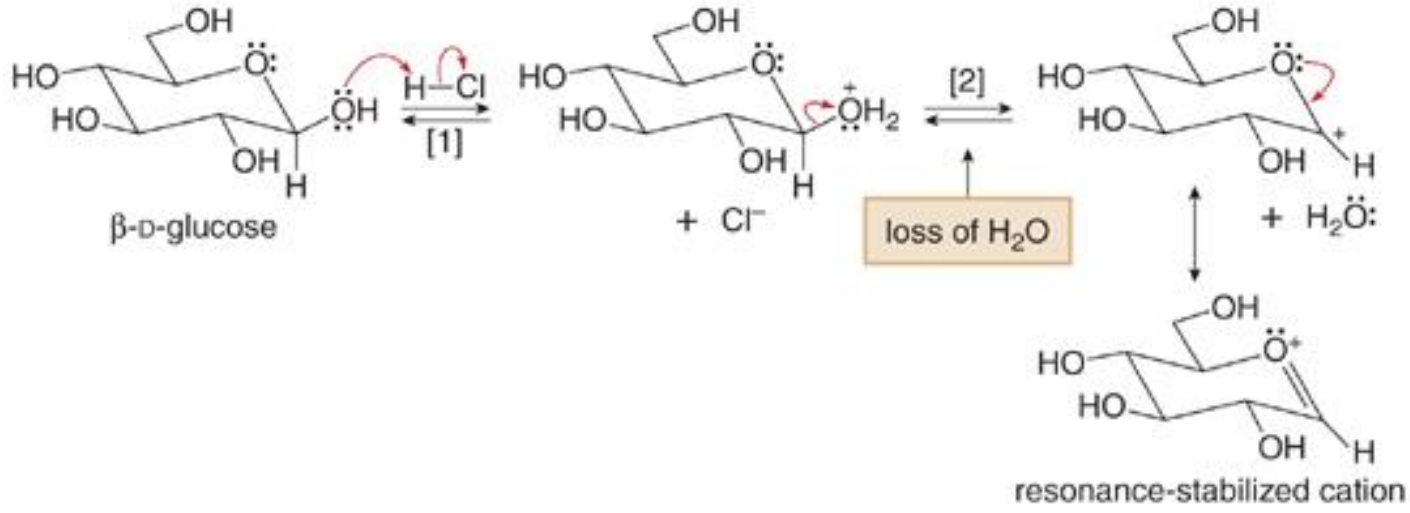


Formazione del glicoside

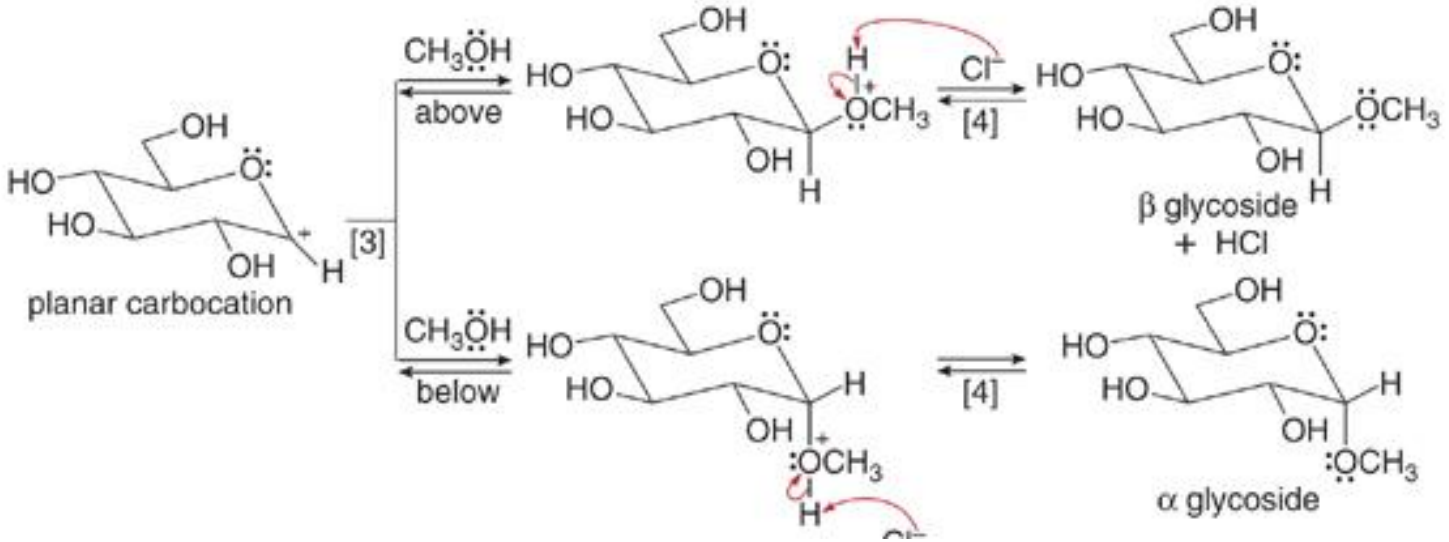
- **Trattamento di un monosaccaride con un alcol ed HCl converte l'emiacetale in un acetale chiamato glicoside.**
- **Trattamento di un α-D-glucosio con CH_3OH e HCl forma due glicosidi che sono diastereomeri al carbonio acetalico.**



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

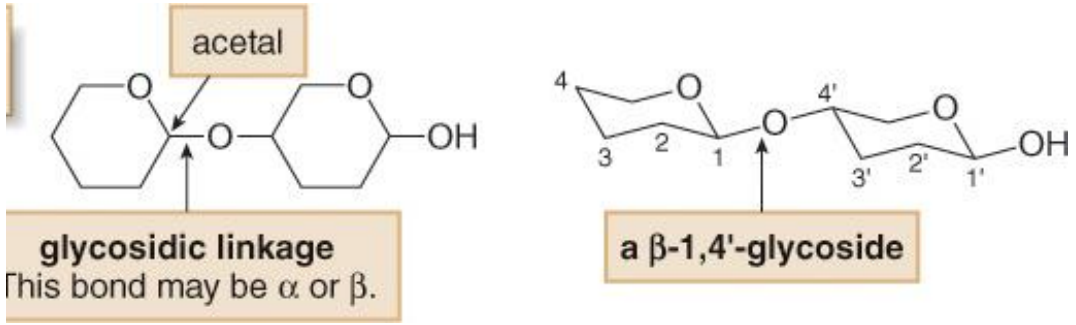


Steps [3]–[4] Nucleophilic attack and deprotonation



I disaccaridi

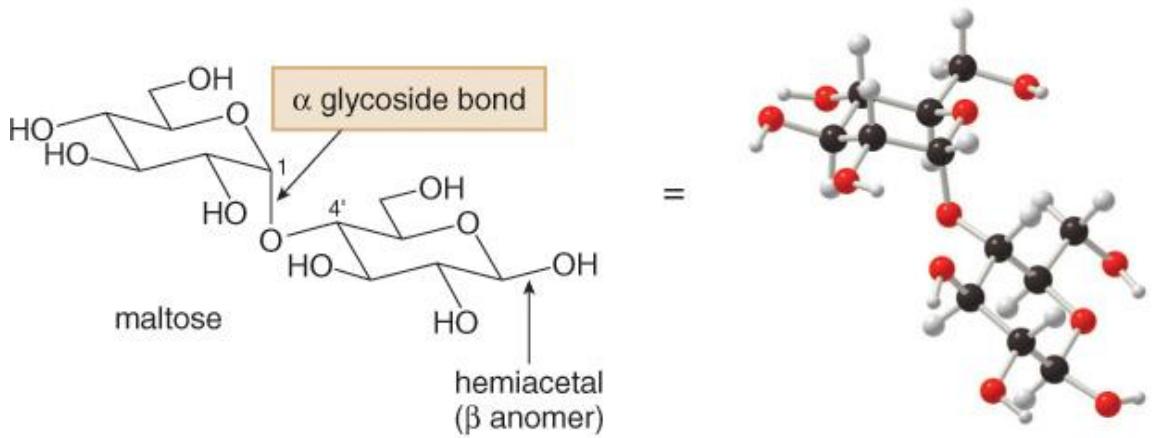
I disaccaridi contengono due monosaccaridi uniti fra loro da un legame glicosidico.

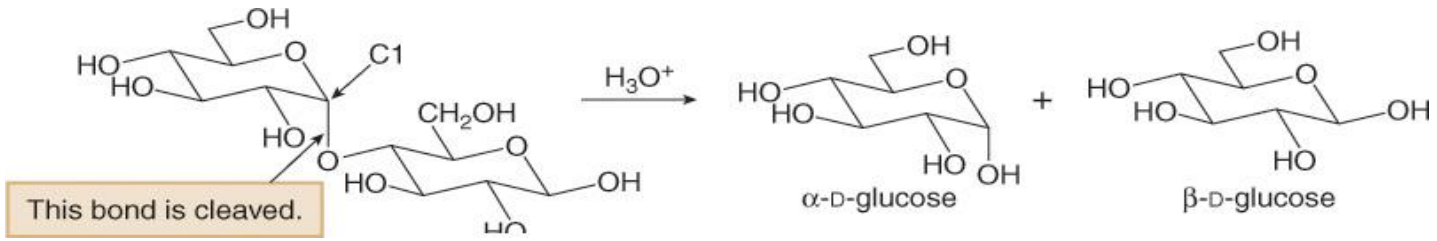


1. **I due anelli dei monosaccaridi possono essere a cinque o sei termini. I due anelli sono uniti con un atomo di O che è parte di un acetale, chiamato legame glicosidico, che può avere orientazione α o β.**
2. **Il glicoside è formato da un carbonio anomerico di un monosaccaride e da un qualsiasi OH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

Maltosio

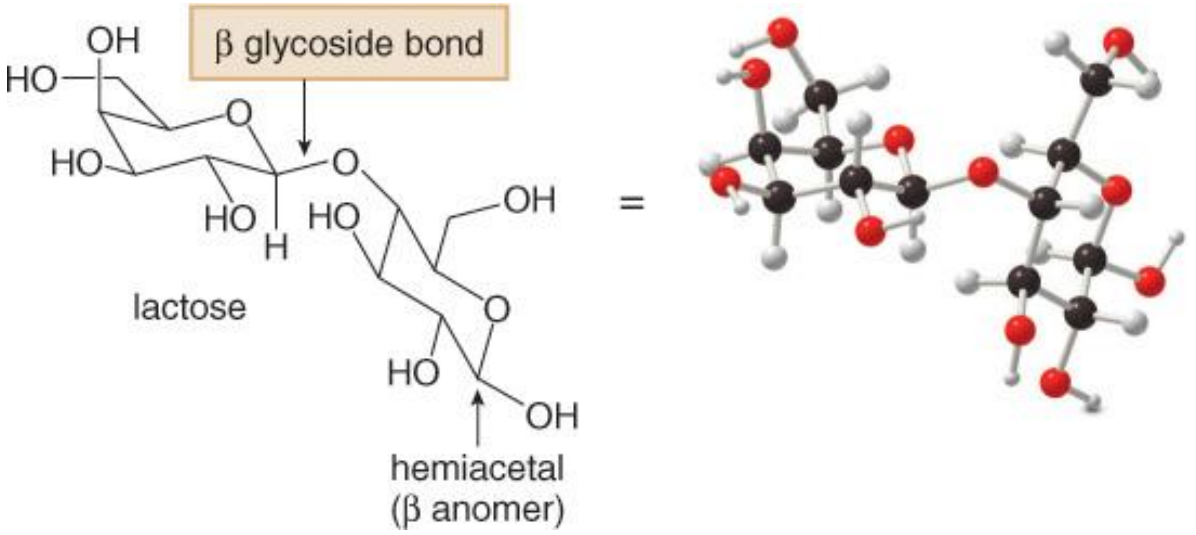
- **Il maltosio è un discaccaride ottenuto dall'idrolisi dell'amido.**
- **Contiene due unità di glucosio attraverso un legame α-1,4'-glicosidico.**
- **Dà mutarotazione, ed è uno zucchero riducente.**





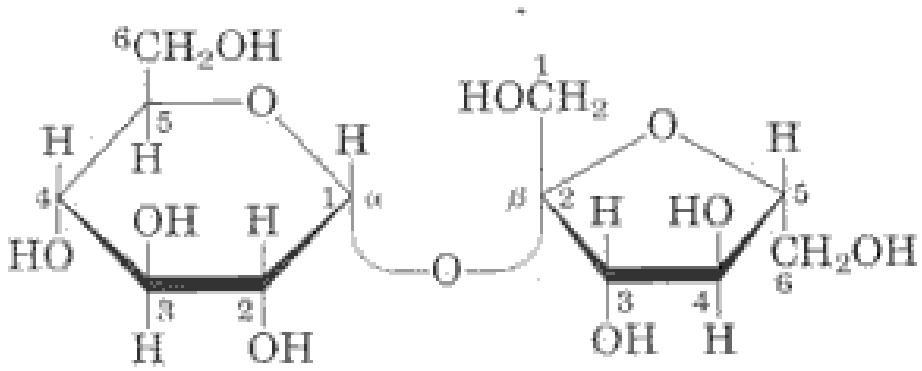
Lattosio

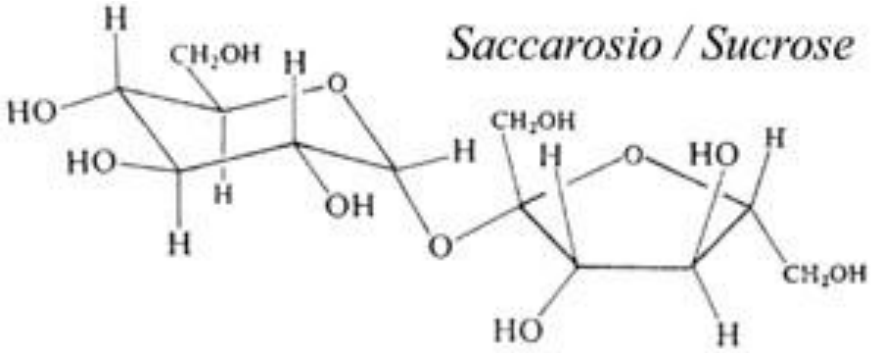
- **Il lattosio è il principale disaccaride presente nel latte.**
- Il lattosio non è molto dolce.
- E’ costituito di una unità di galattosio ed una di glucosio, legate insieme da un legame β-1,4’-glicosidico fra il carbonio anomerico del galattosio e il carbonio 4’del glucosio.
- Il lattosio dà mutarotazione, e reagisce con agenti ossidanti ed è perciò uno zuchero riducente.
- **Il lattosio è digerito per scissione del legame β-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 α-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.**



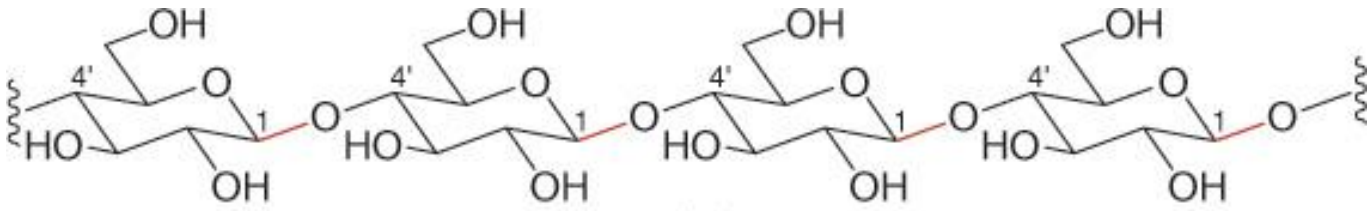


I polisaccaridi

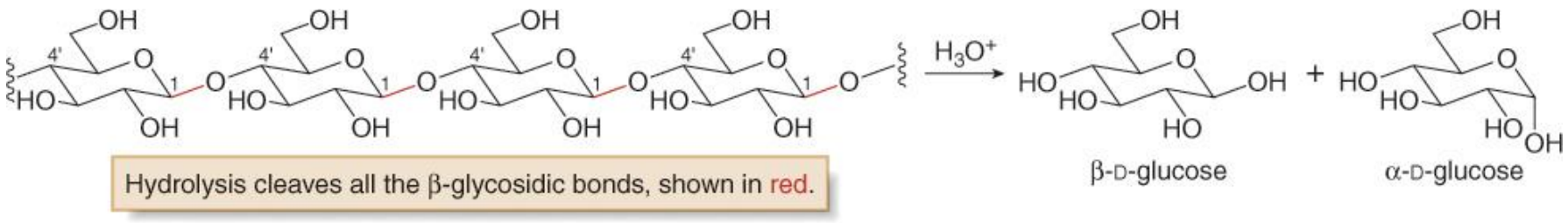
- **I polisaccaridi contengono tre o più monosaccaridi legati insieme.**
- I tre polisaccaridi più diffusi in natura sono la cellulosa, l'amido e il glicogeno, ciascuno dei quali è costituito di unità di glucosio che si ripetono e che sono unite con legami glicosidici diversi.

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.**



- **La cellulosa è un polimero non ramificato composto da unità di glucosio che si ripetono e che sono unite con un legame β-1,4'-glicosidico.**
- **Le lunghe catene lineari si ammassno 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 β-glicosidici, e fornisce entrambi gli anomeri del glucosio.**



Hydrolysis cleaves all the β-glycosidic bonds, shown in red.