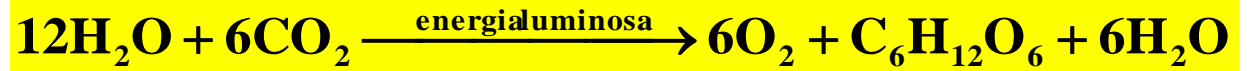


I carboidrati



- Prodotti essenzialmente dalla fotosintesi
- Costituiscono la classe più abbondante tra le molecole di origine biologica
- Sono una componente essenziale per tutti gli organismi viventi
- Rappresentano più del 90 % della sostanza secca delle piante
- Costituiscono il 55 – 70 % dell'apporto calorico nell'uomo

Trasformazioni dell'energia luminosa



acqua

anidride
carbonica

ossigeno glucosio

acqua

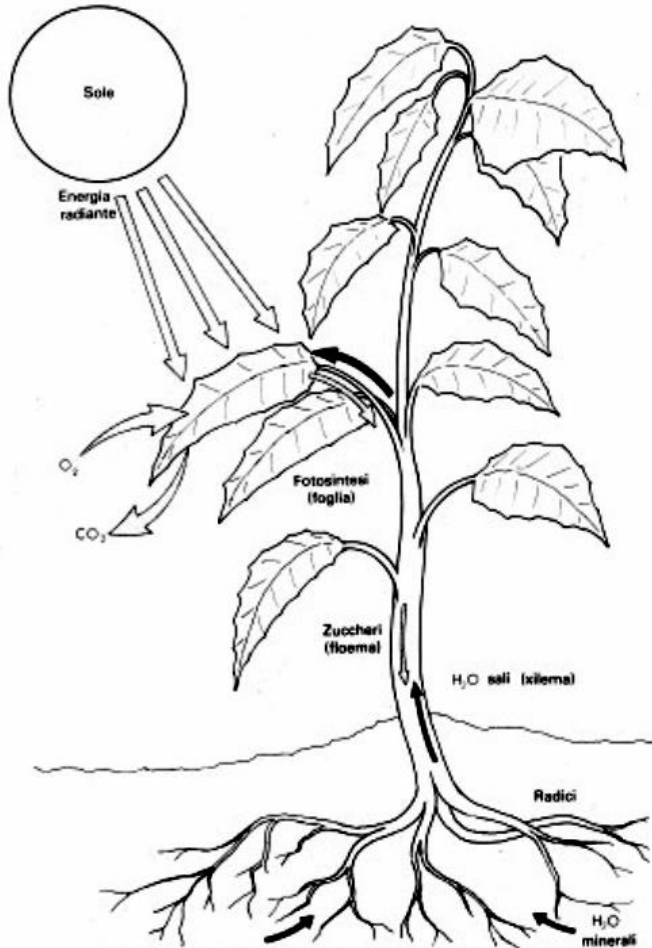
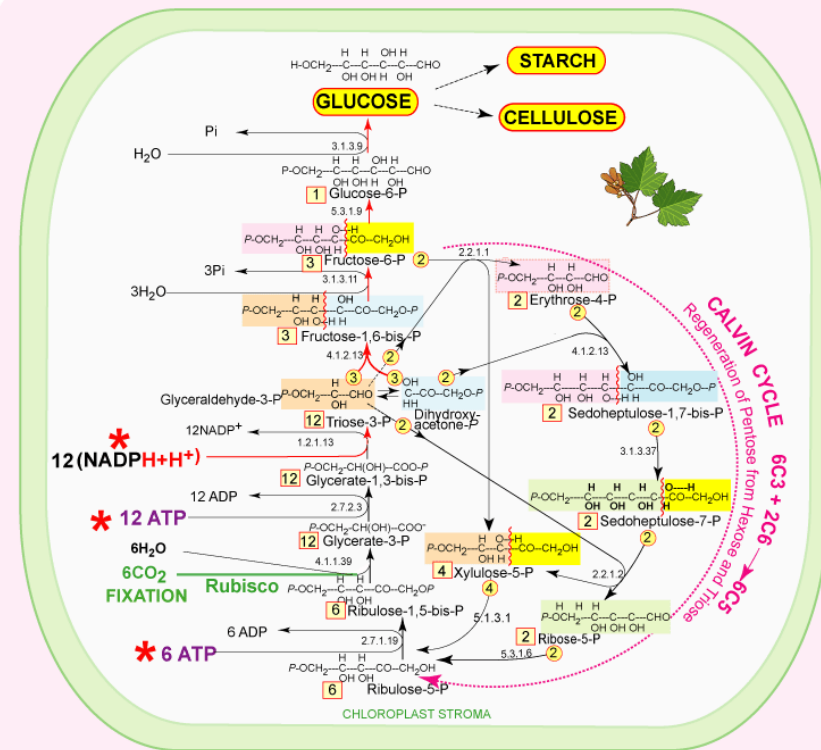


Fig. 1-4. Organizzazione di una pianta in fiore. L'organo principale è la foglia che cattura l'energia radiante ed eventualmente la trasforma in energia chimica mediante il processo di fotosintesi. Gli zuccheri sintetizzati nella fotosintesi fungono da molecole contenenti energia per impiego a lungo termine.

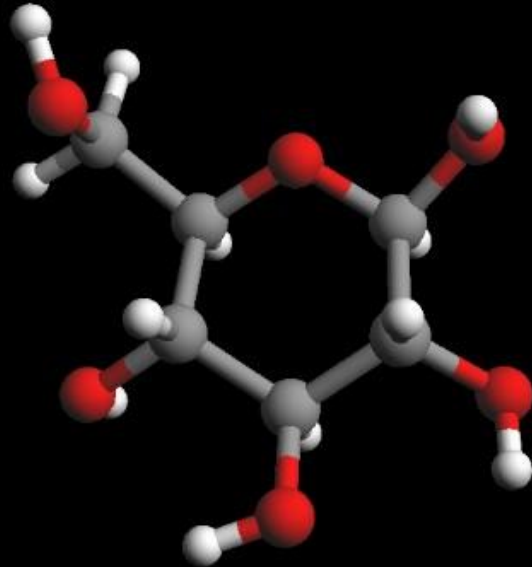
PHOTOSYNTHESIS "DARK" REACTIONS IN CHLOROPLAST - CALVIN CYCLE

* Driven by Light ! *

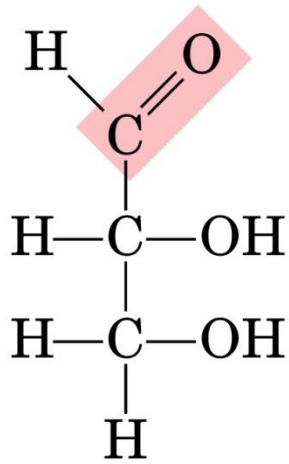


I carboidrati: gli zuccheri semplici (i monosaccaridi)

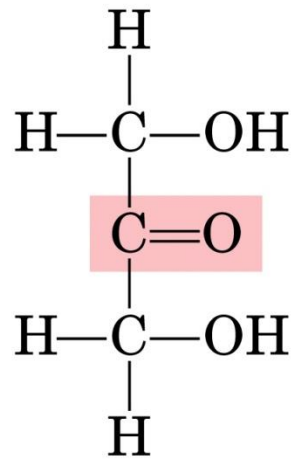
◆ I **monosaccaridi** sono noti come *zuccheri semplici* e non possono essere demoliti per idrolisi.



Classificazione dei monosaccaridi



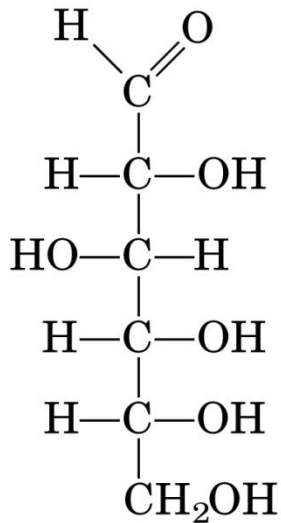
Glyceraldehyde,
an aldotriose



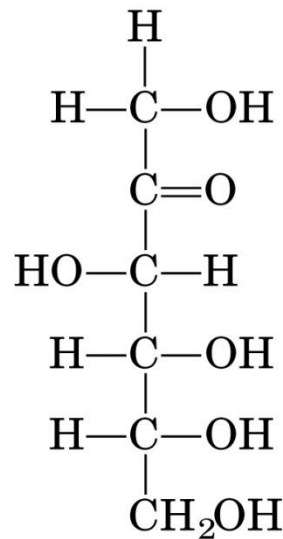
Dihydroxyacetone,
a ketotriose

(a)

- I monosaccaridi sono classificati in base alla natura del gruppo carbonilico e del numero di atomi di carbonio
 - a) i triosi
 - b) due esosi



D-Glucose,
an aldohexose

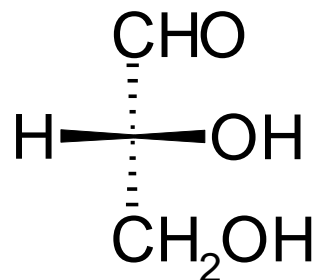


D-Fructose,
a ketohexose

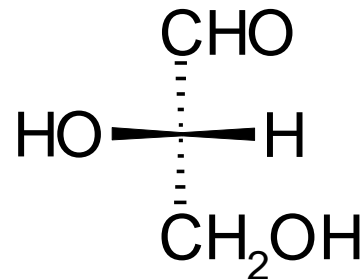
(b)

La gliceraldeide

- L'aldeide glicerica è il più semplice aldoso dotato di attività ottica (C2 asimmetrico)
- I due enantiomeri vengono indicati con D(+) ed L(-)
- Convenzionalmente i due stereoisomeri della gliceraldeide vengono utilizzati come riferimento per classificare tutti i monosaccaridi
- Appartengono alla serie D tutti i monosaccaridi che presentano, come la gliceraldeide, l'ossidrile del carbonio asimmetrico più distante dal gruppo carbonilico posizionato a destra.



D-glyceraldehyde

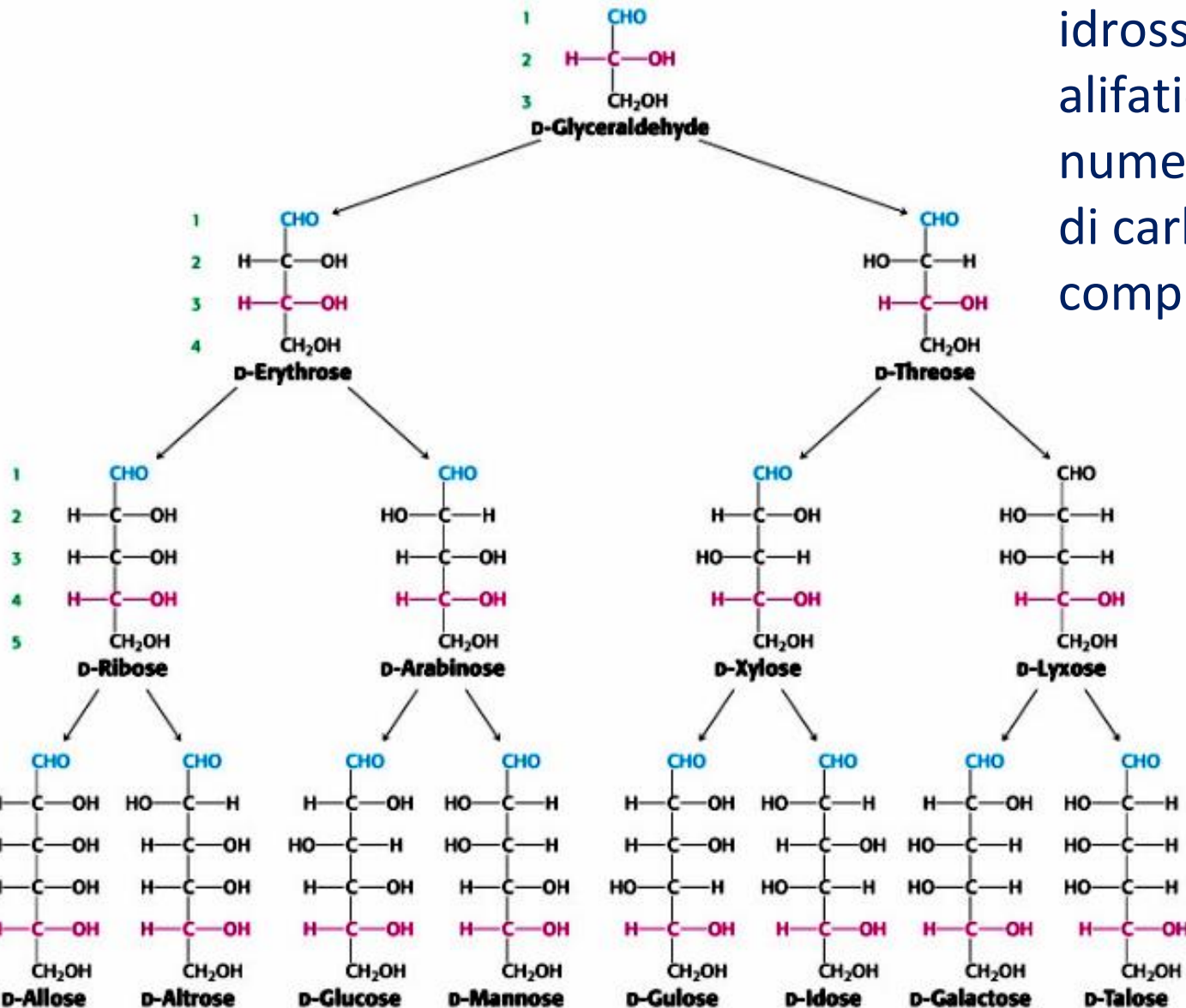


L-glyceraldehyde

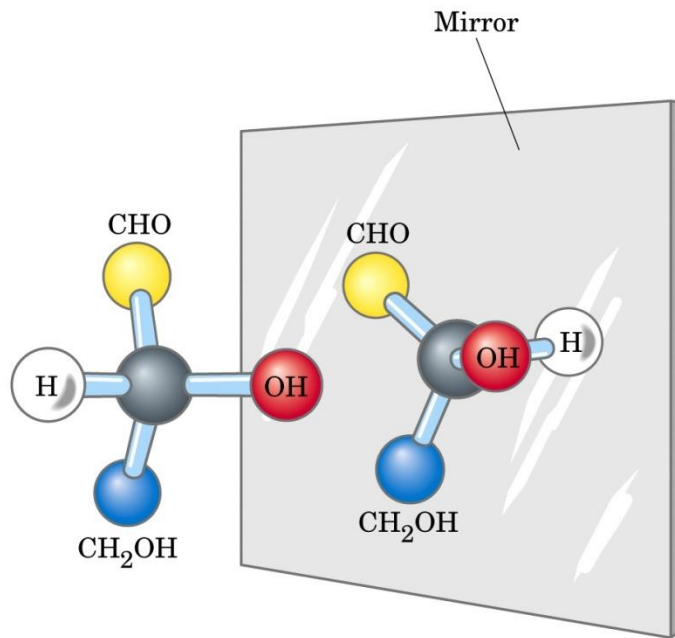
ENANTIOMERI

I monosaccaridi

- Sono aldeidi o chetoni di poli-idrossi alcoli alifatici con un numero di atomi di carbonio compreso tra 3 e 7



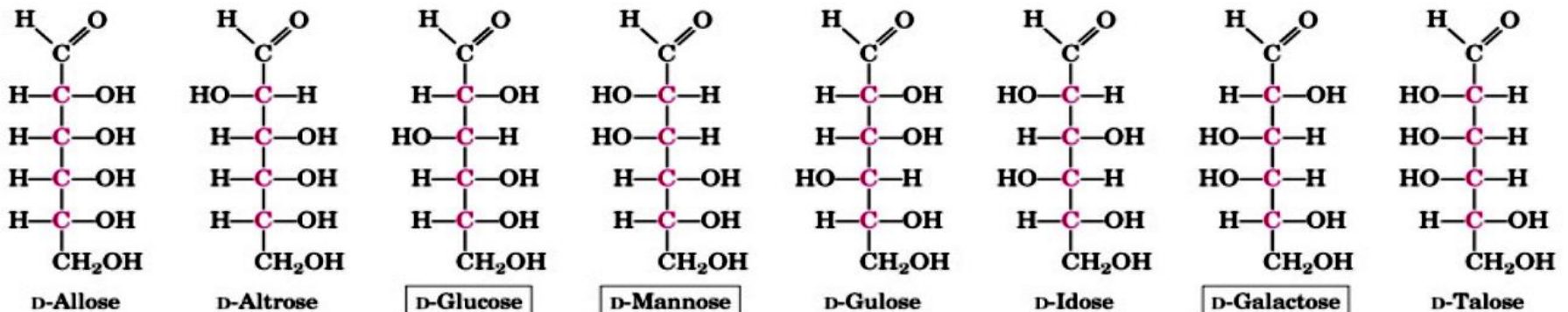
Stereoisomeria



Ball-and-stick models

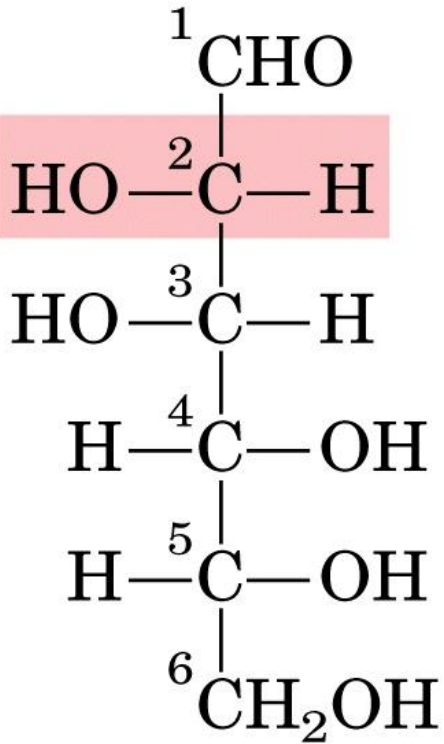
- I monosaccaridi possiedono numerosi centri chirali
- Il numero di stereoisomeri possibili è pari a 2^{n-2} per gli aldosi e 2^{n-3} per i chetosi
- I monosaccaridi che differiscono solamente per la configurazione di un atomo di carbonio sono detti **epimeri**

Six carbons

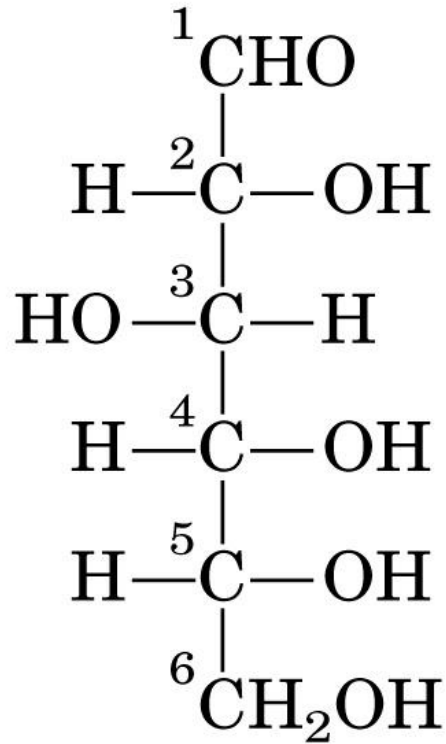


D-Aldoses
(a)

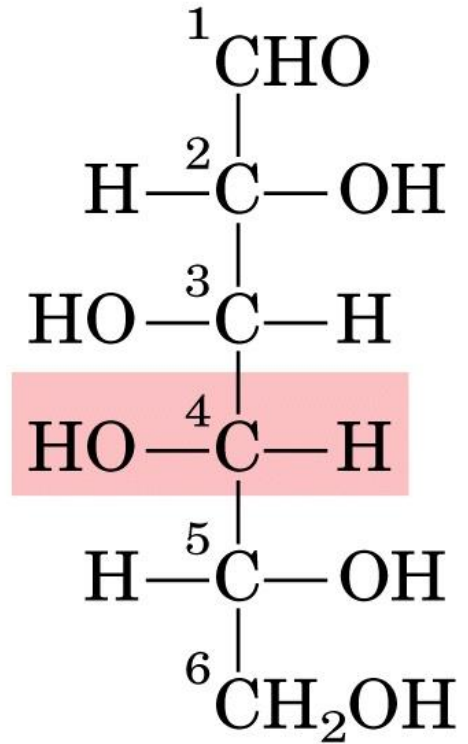
Gli epimeri



D-Mannose
(epimer at C-2)

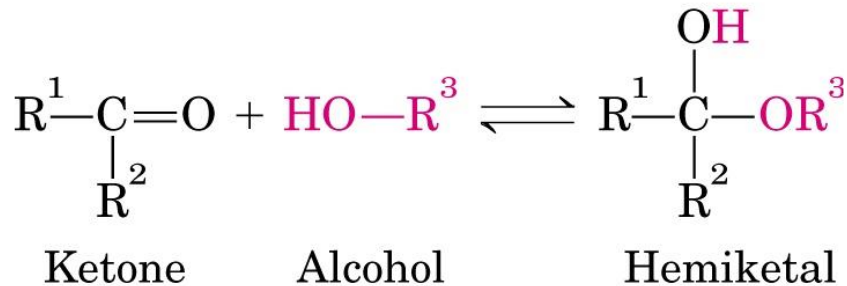
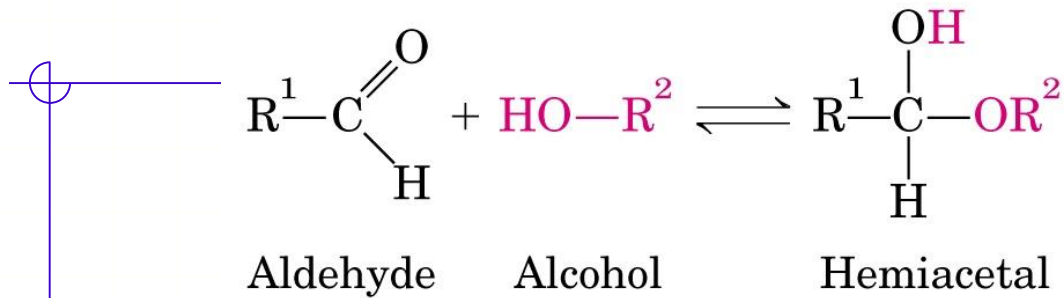


D-Glucose



D-Galactose
(epimer at C-4)

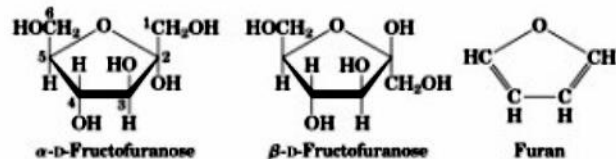
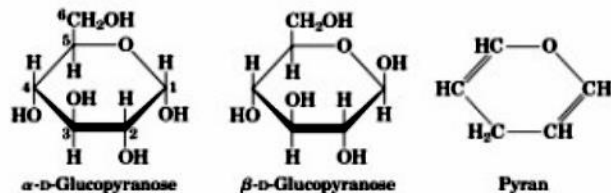
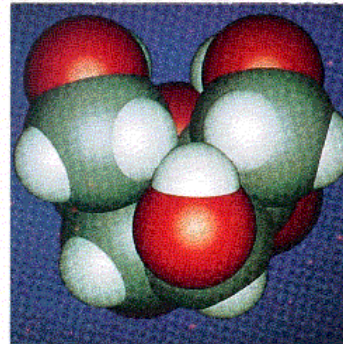
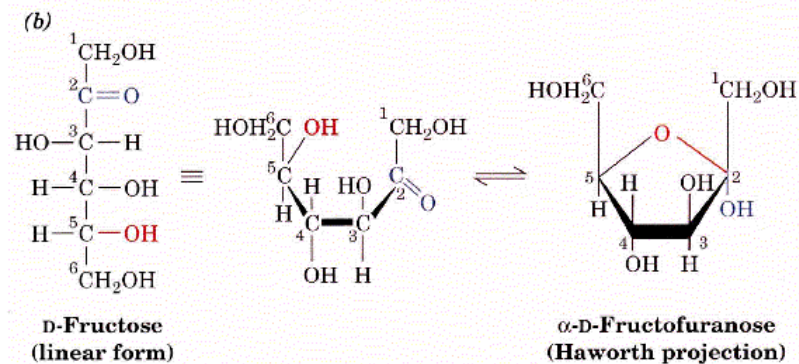
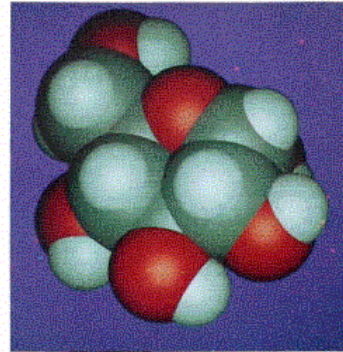
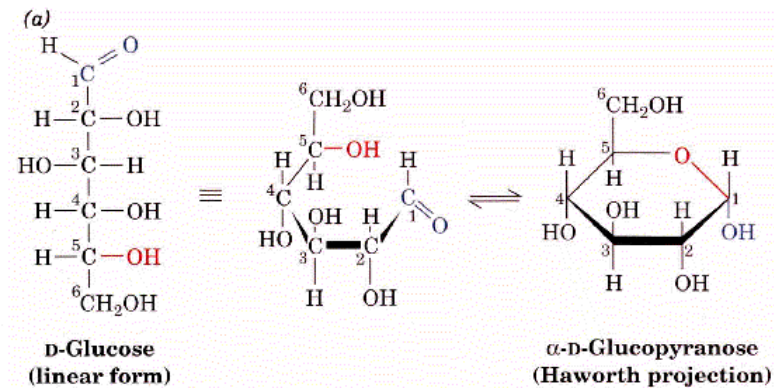
Le conformazioni cicliche



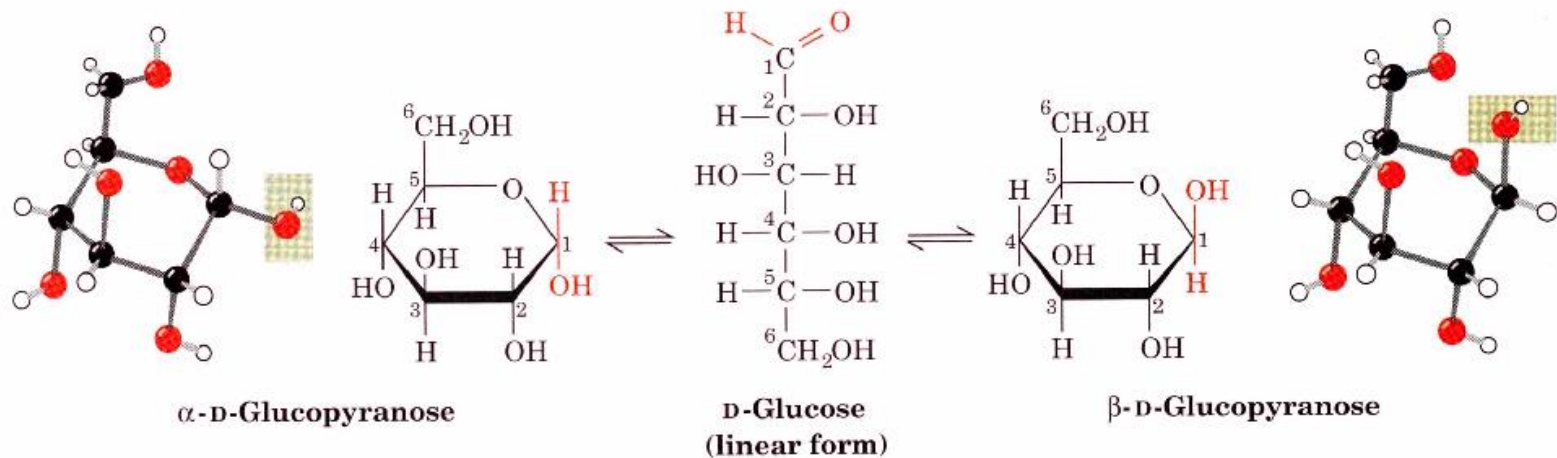
- Gli alcoli reagiscono con i gruppi carbonilici delle aldeidi e dei chetoni per formare gli emiacetali e gli emichetali
- I gruppo idrossilici e carbonilici dei monosaccaridi a 5 e 6 atomi di carbonio reagiscono spontaneamente in modo intramolecolare per formare degli emiacetali e degli emichetali ciclici

Le proiezioni di Haworth

- I monosaccaridi che presentano un anello a 6 atomi di carbonio sono detti **piranosi**, mentre i monosaccaridi con anello a 5 atomi di carbonio sono detti **furanosi**.

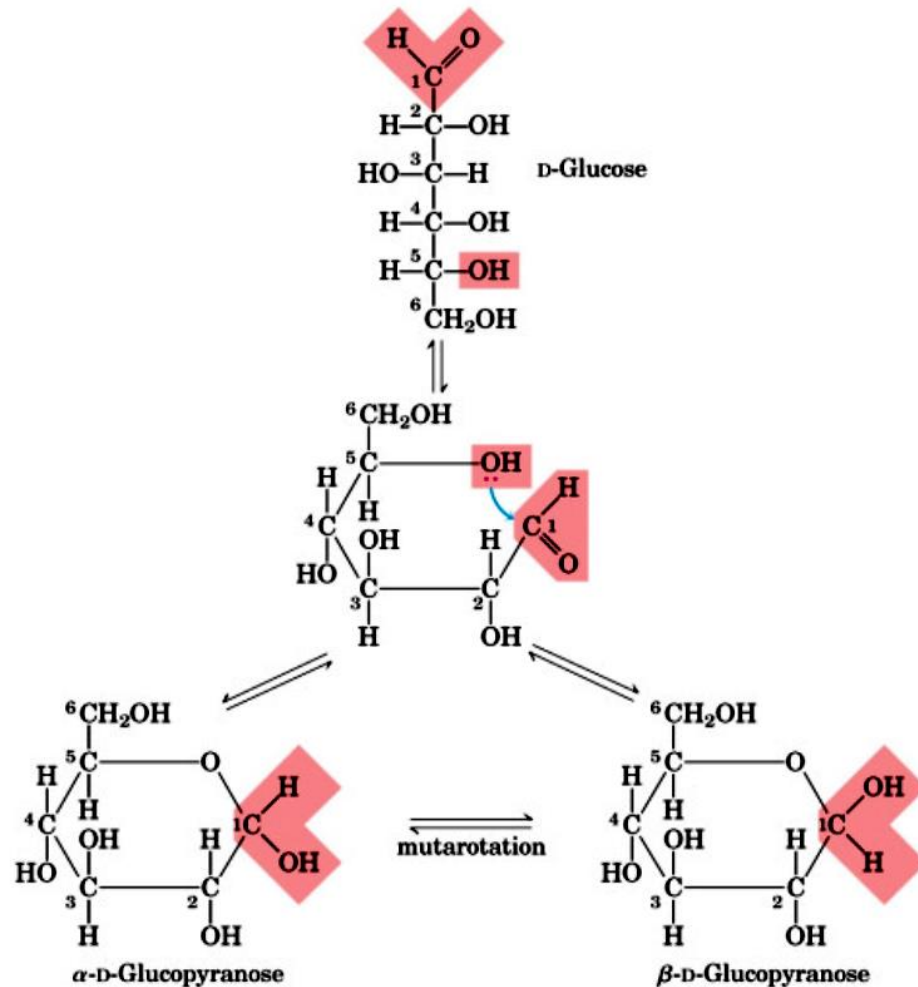


Ciclicizzazione del glucosio



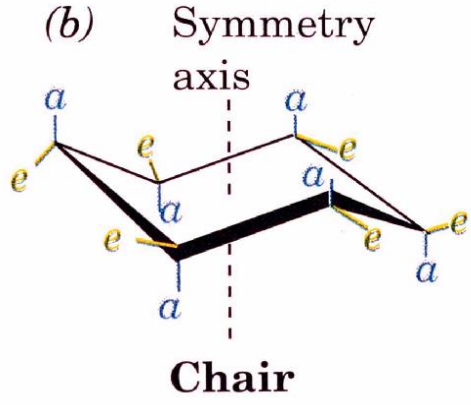
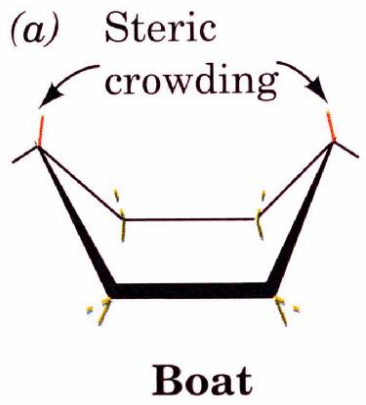
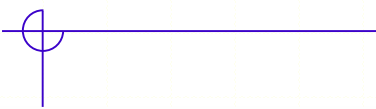
- La ciclicizzazione di un monosaccaride rende il carbonio carbonilico asimmetrico con formazione di due diastereoisomeri detti **anomeri**
- L'anomero α possiede l'idrossile anomero in direzione opposta, rispetto all'anello, al CH_2OH del centro chirale che determina la configurazione D o L. L'altro anomero è detto β .
- I due anomeri, come ogni altra coppia di diastereoisomeri, possiedono differenti caratteristiche chimico fisiche

La mutarotazione

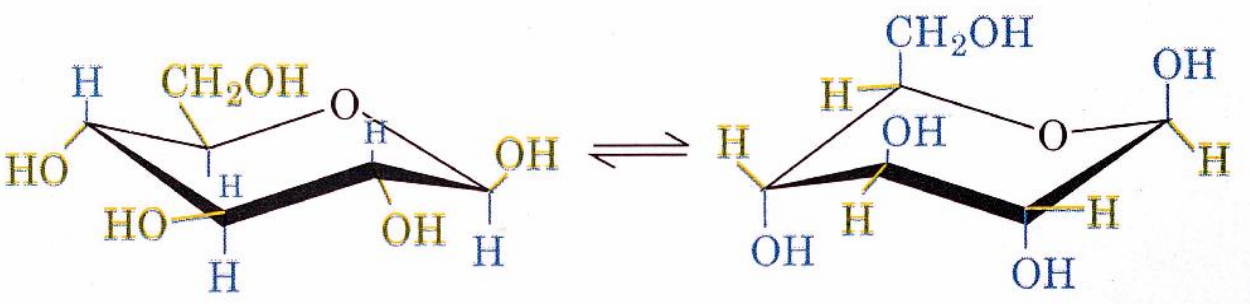


- Gli anomeri del D-glucosio possiedono differente rotazione ottica specifica
 - Anomero α : $[\alpha]_D^{20} = + 112.2^\circ$
 - Anomero β : $[\alpha]_D^{20} = + 18.7^\circ$
- A temperatura ambiente (25°C) una soluzione di D-glucosio presenta una rotazione ottica specifica di $[\alpha]_D^{20} = + 52.7^\circ$
- I due anomeri rapidamente interconvertono e all'equilibrio in acqua l'anomero β rappresenta il 63.6% del D-glucosio mentre l'anomero α il 36.4%.
- La forma aperta del glucosio in soluzione è circa 0.02 %.

La conformazione dei monosaccaridi

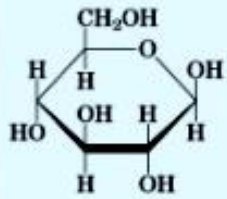


- Gli anelli piranosici e furanosici dei monosaccaridi non sono planari dato che tutti gli atomi di carbonio possiedono una ibridizzazione sp^3
- La stabilità relativa delle due conformazioni dipende dalle interazioni stereochimiche che si instaurano tra i sostituenti dell'anello

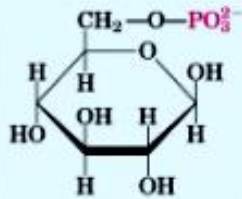


La famiglia del glucosio

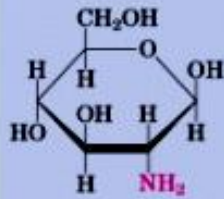
Glucose family



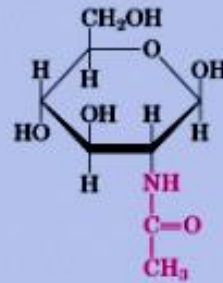
β -D-Glucose



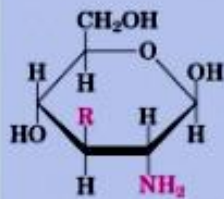
β -D-Glucose 6-phosphate



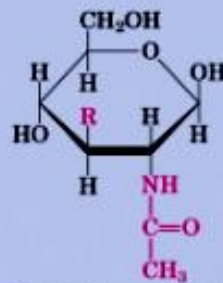
β -D-Glucosamine



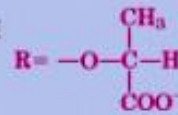
N-Acetyl- β -D-glucosamine



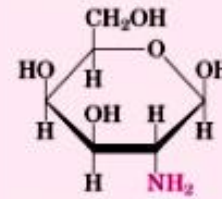
Muramic acid



N-Acetylmuramic acid



Amino sugars



β -D-Galactosamine

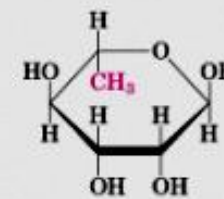


β -D-Mannosamine

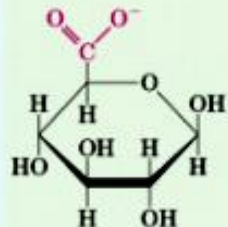
Deoxy sugars



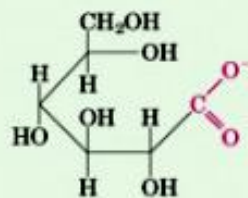
β -L-Fucose



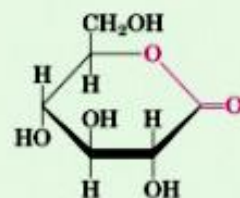
α -L-Rhamnose



β -D-Glucuronate

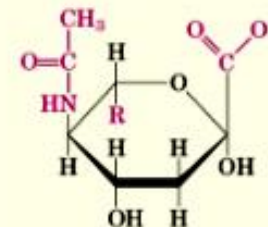


D-Gluconate

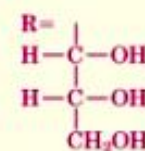


D-Glucono- δ -lactone

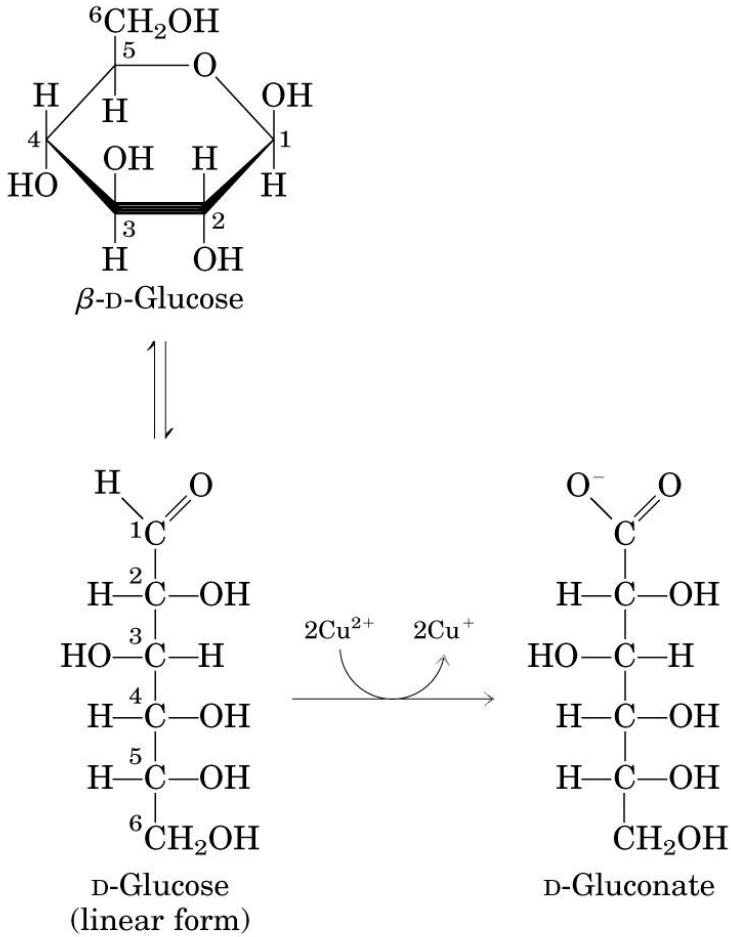
Acidic sugars



N-Acetylneuraminic acid
(sialic acid)



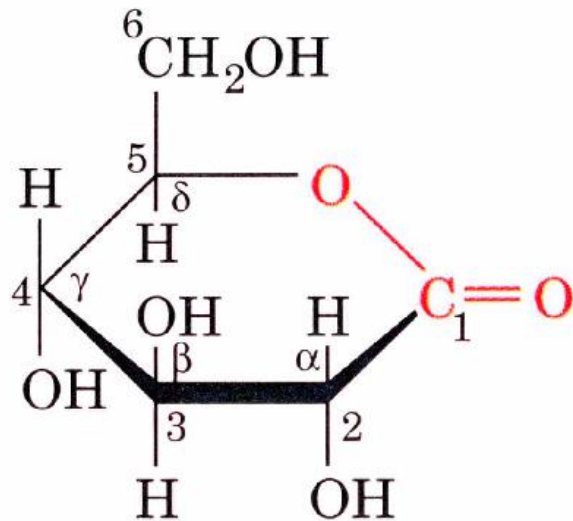
Reazioni di ossidazione



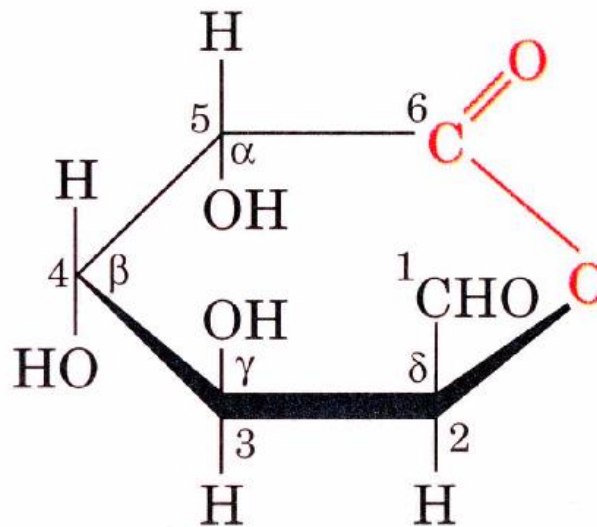
- I glucidi danno le tipiche reazioni delle aldeidi e dei chetoni
- La blanda ossidazione del gruppo carbonilico di un aldoso genera un **acido aldonic**
- L'ossidazione del gruppo alcolico primario dà luogo agli **acidi uronici**
- L'ossidazione sia del gruppo alcolico primario che del gruppo aldeidico dà luogo agli **acidi aldarici**

La lattonizzazione

- Sia gli acidi aldonici che gli acidi uronici hanno la tendenza ad esterificare internamente formando dei lattoni a 5 o 6 membri

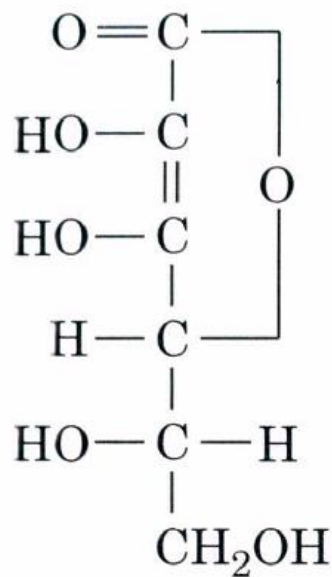


D-Glucono-δ-lactone

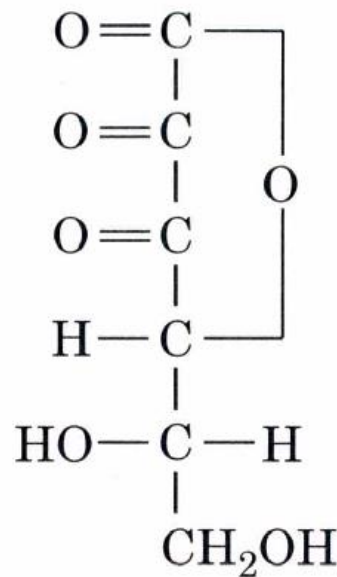
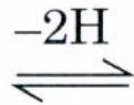


D-Glucurono-δ-lactone

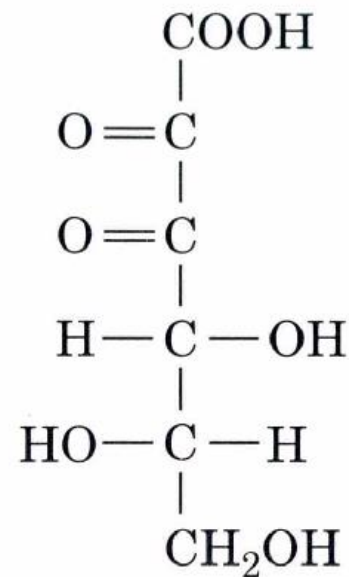
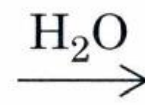
L'acido ascorbico



L-Ascorbic acid



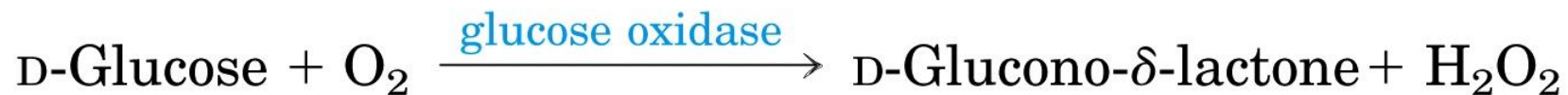
L-Dehydroascorbic acid



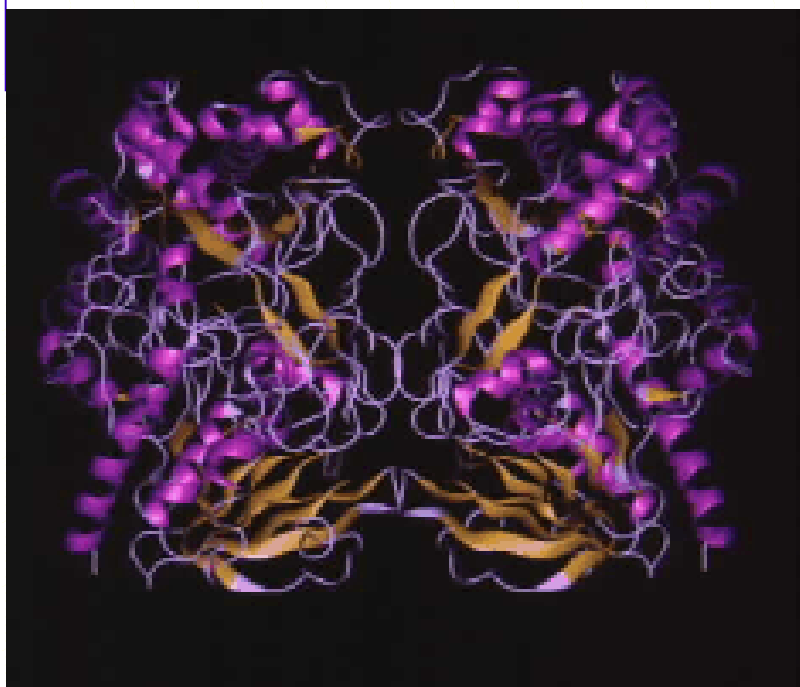
L-Diketogulonic acid

- La vitamina C è un γ -lattone di un acido esonico che presenta una struttura enediolica agli atomi di carbonio 2 e 3

L'ossidazione enzimatica



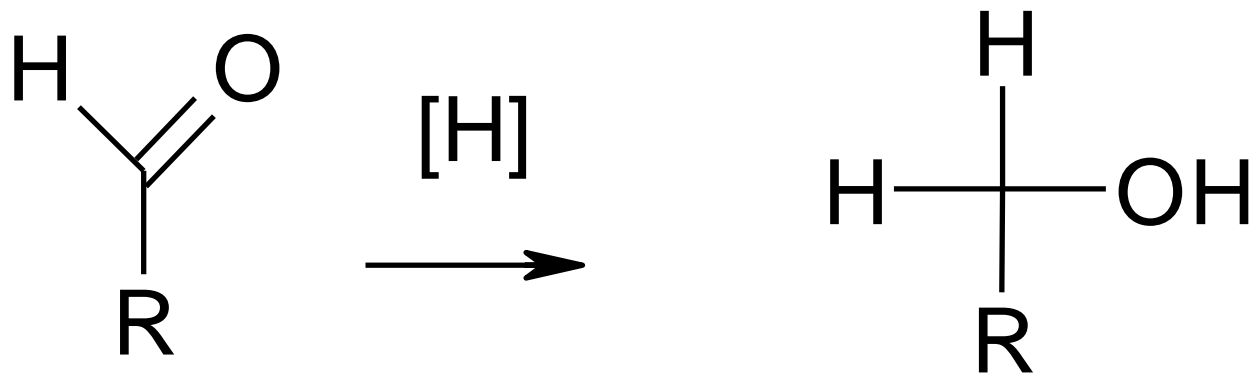
(b)



- La glucosio ossidasi (enzima ampiamente diffuso anche se non presente negli animali) ossida il glucosio ad acido gluconico a spese dell'ossigeno molecolare

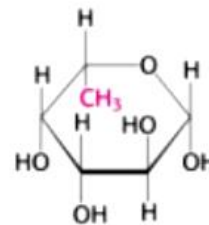
Le reazioni di riduzione

- Gli aldosi ed i chetosi possono essere ridotti in condizioni blande per dare i corrispondenti alditoli
- Importanti come edulcoranti ipocalorici (GRAS)
- Possiedono lo stesso apporto calorico dei monosaccaridi ma vengono assorbiti molto lentamente

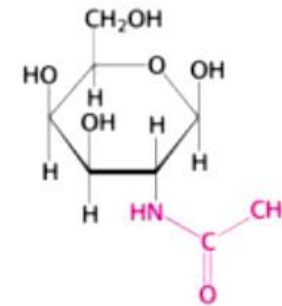


Derivati dei monosaccaridi

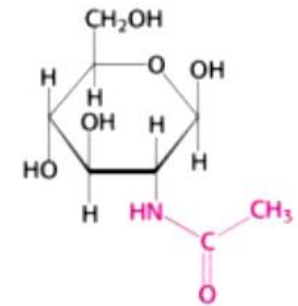
- I deossi-zuccheri:
Sono monosaccaridi in cui un gruppo idrossilico è sostituito da un H
- Gli ammino-zuccheri:
uno o più gruppi -OH sono sostituiti da gruppi amminici (spesso acetilati)



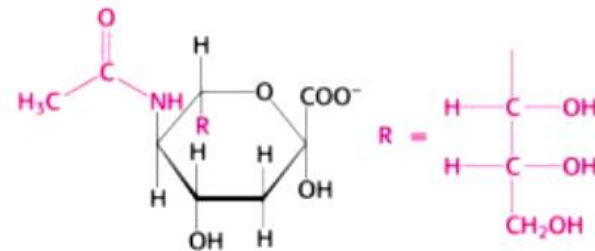
β -L-Fucose
(Fuc)



β -D-Acetylgalactosamine
(GalNAc)



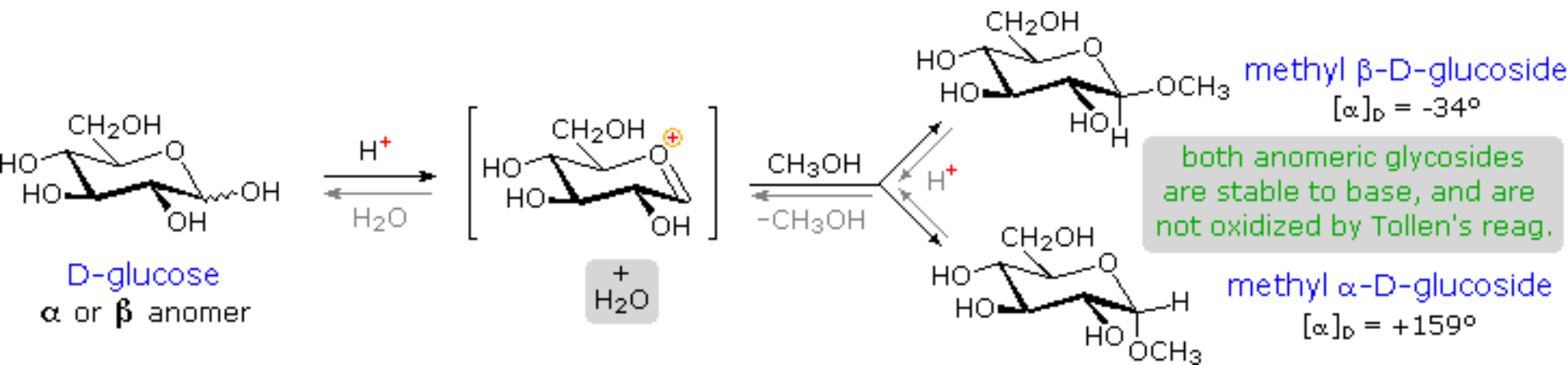
β -D-Acetylglucosamine
(GlcNAc)



Sialic acid (Sia)
(N-Acetylneuraminate)

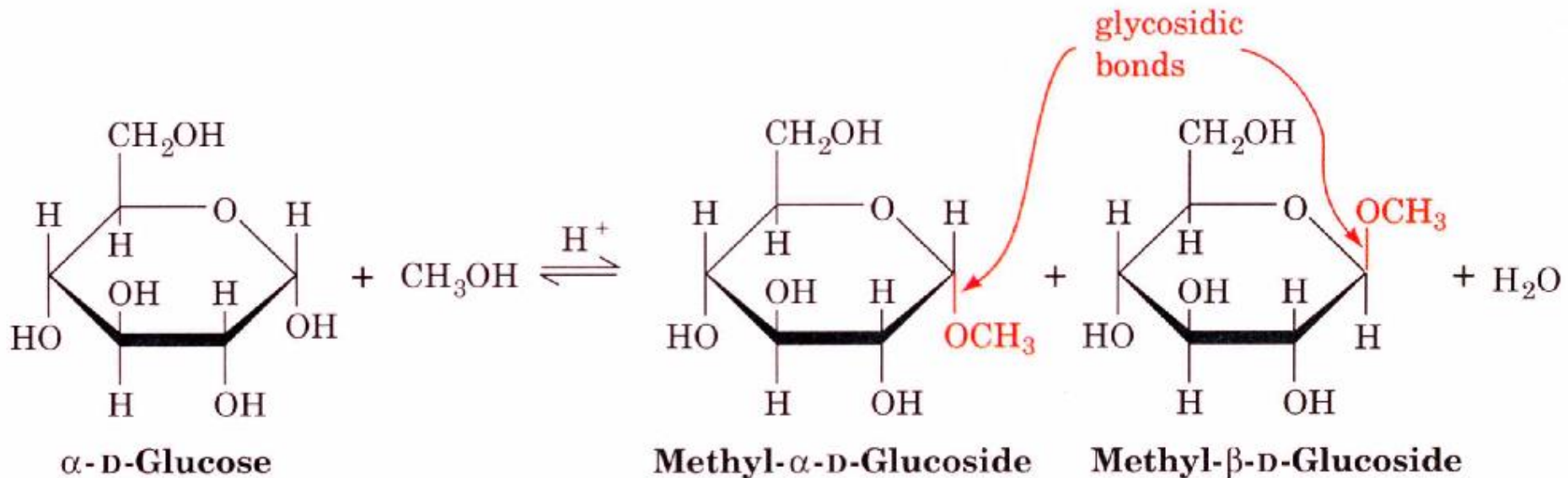
I glicosidi

- I derivati formati in seguito alla reazione tra un monosaccaride ed un alcool è detto glicoside
- Il prodotto è stabile nei confronti delle basi e degli ossidanti, ma dato che la reazione è reversibile, i glicosidi possono essere idrolizzati in ambiente acido
- In natura i glicosidi sono molto comuni (si distingue una componente gliconica ed una agliconica)

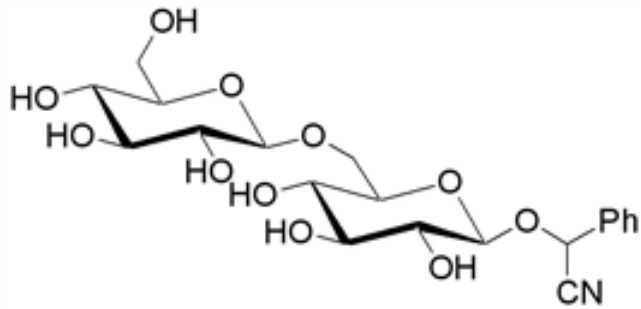


Il legame glicosidico

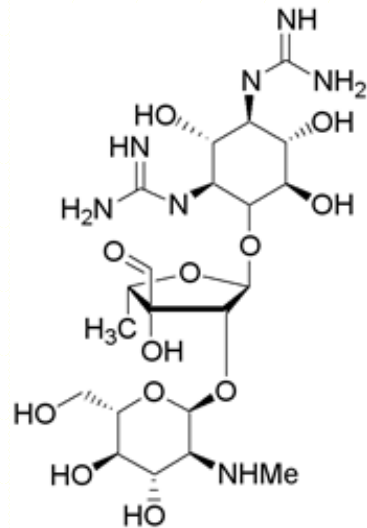
- Il legame che connette il carbonio anomero con un ossigeno alcolico è detto legame glicosidico
- Tale legame è utilizzato per ottenere polimeri (polisaccaridi) e rappresenta l'analogo del legame peptidico nelle catene polipeptidiche
- Il legame glicosidico è stabile in condizioni di neutralità o in ambiente basico, ma non in ambiente acido



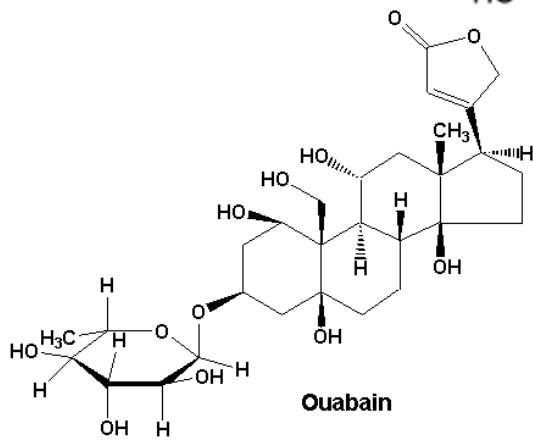
Esempi di glicosidi



- Amigdalina

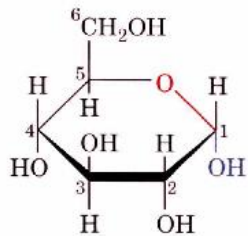


- Streptomycin

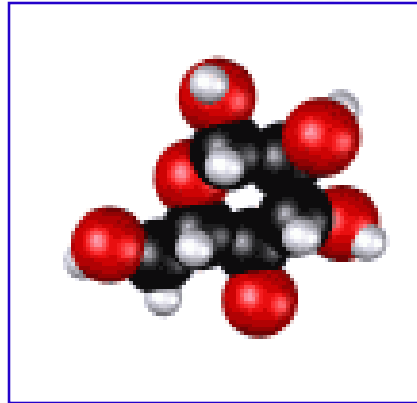


- Ouabain

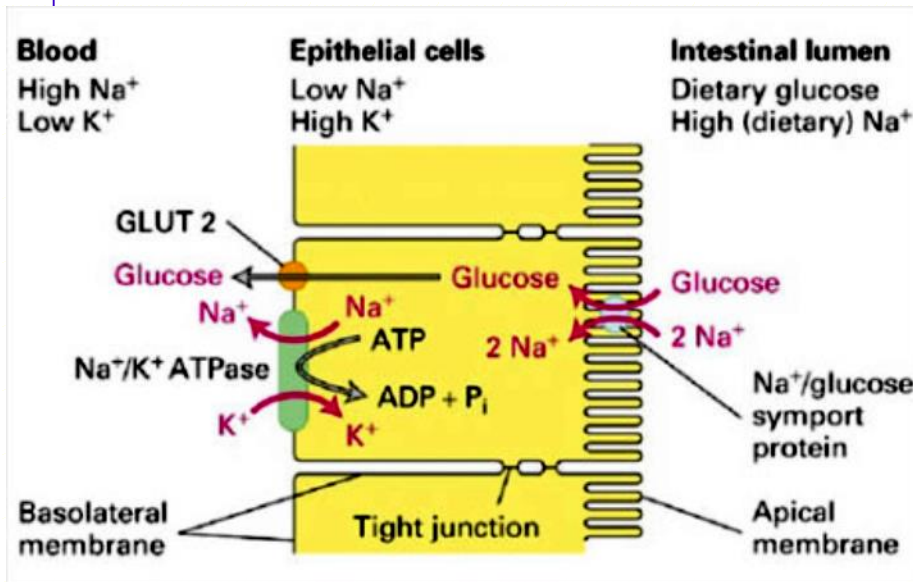
D(+)-glucosio



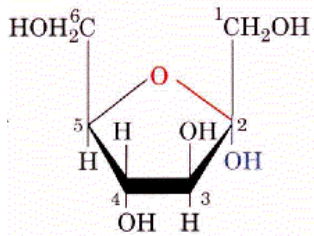
α -D-Glucopyranose
(Haworth projection)



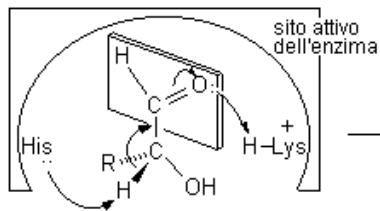
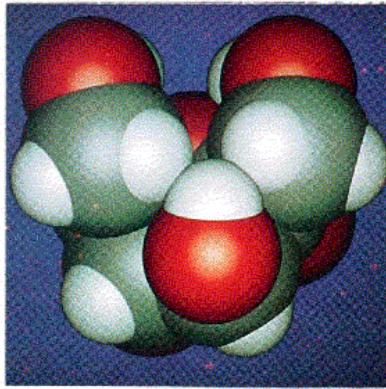
- È uno zucchero riducente con potere edulcorante 70 % del saccarosio
- A temperatura ambiente una soluzione di D-glucosio presenta una rotazione ottica specifica di + 52.7°
- Può frequentemente reagire con amminoacidi ed essere coinvolto nelle reazioni di imbrunimento (reazione di Maillard)
- Possiede una elevata solubilità in acqua ed è presente nella frutta e nel miele (come prodotto di idrolisi del saccarosio)



D(-)-fruttosio



α -D-Fructofuranose
(Haworth projection)

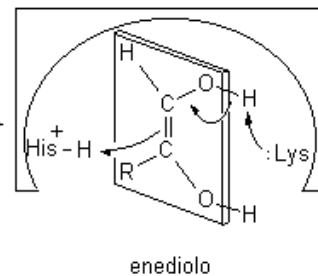


D-glucosio

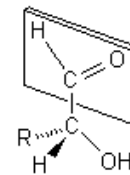
R = parte restante
della molecola

His = istidina

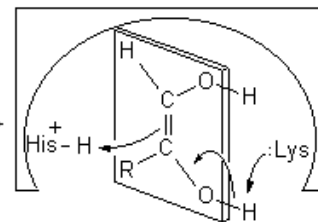
Lys = lisina



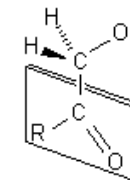
enediolo



D-glucosio



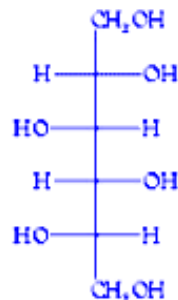
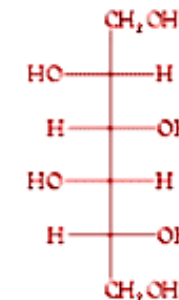
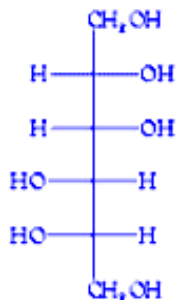
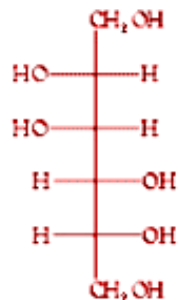
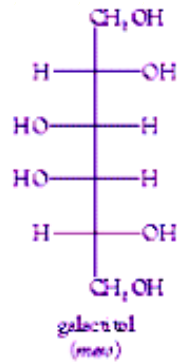
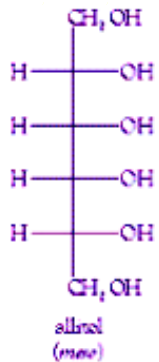
enediolo



D-fruttosio

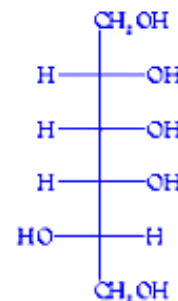
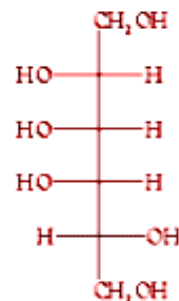
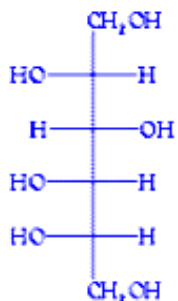
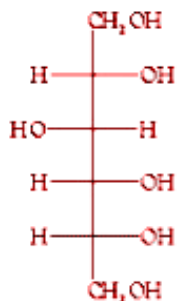
- Chiamato inizialmente levulosio, possiede un potere edulcorante del 140% rispetto al saccarosio
- A temperatura ambiente una soluzione di D-fruttosio presenta una rotazione ottica specifica di $[\alpha]_D^{20} = -92.4^\circ$
- È presente nei vegetali (cipolla e cicoria), nella frutta e nel miele

Gli alditoli



D-mannitol (2R,3R,4R,5R)-(-)-mannitol L-mannitol (2S,3S,4S,5S)-(+)-mannitol

D-iditol (2R,3S,4S,5R)-(+)-iditol L-iditol (2S,3R,4R,5S)-(-)-iditol

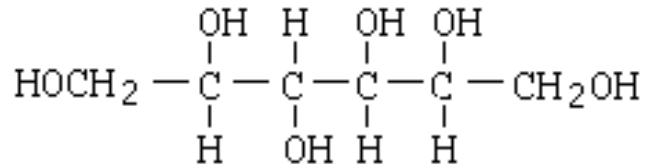


D-glucitol (2S,3R,4R,5R)-(-)-glucitol L-glucitol (2R,3S,4S,5S)-(+)-glucitol

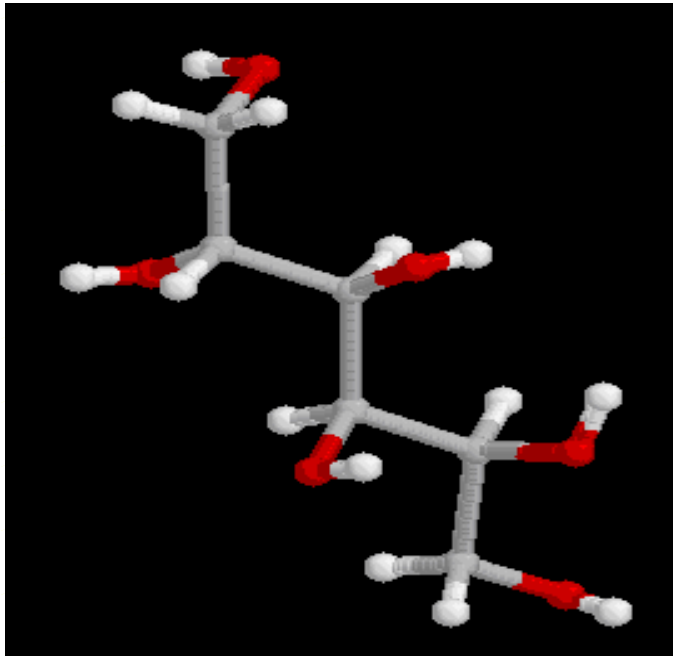
D-talitol (2R,3R,4S,5R)-(+)-talitol L-talitol (2S,3S,4R,5S)-(-)-talitol

- Non sono monosaccaridi perché non presentano un gruppo carbonilico ma si ritrovano spesso in natura
- Vengono prodotti chimicamente per riduzione di monosaccaridi con o enzimaticamente mediante enzimi
- Il recente interesse generato da tali sostanze è dovuto al loro elevato potere edulcorante ed alla loro igroscopicità

D(-)-sorbitolo



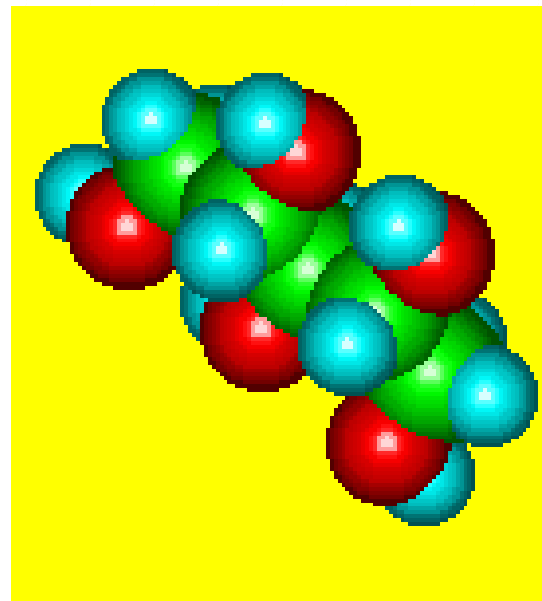
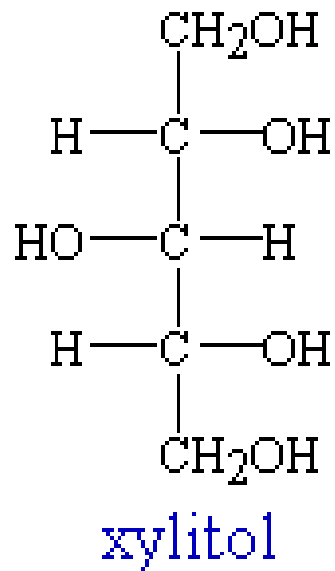
Sorbitol



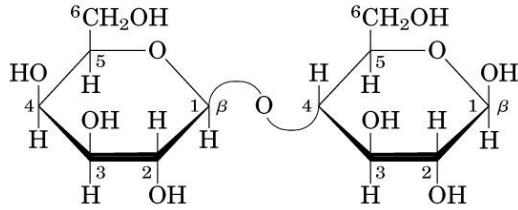
- Deriva dalla riduzione del glucosio
- È frequente nei vegetali
- Nell'uomo può essere lentamente metabolizzato fornendo lo stesso apporto calorico del glucosio (~ 4 kcal/g) senza aumentare la glicemia
- Non è fermentabile dai lieviti
- Utilizzi industriali (marmellate)
 - Elevata igroscopicità
 - Aspetto mieloso
 - Termostabilità elevata
 - Ritardante della cristallizzazione del glucosio e del saccarosio
 - Potere edulcorante 70% del saccarosio
 - Effetti lassativi

Xilitolo

- Si ritrova in piccole quantità in alcuni frutti e nei vegetali
- Possiede lo stesso potere edulcorante del saccarosio, ha lo stesso aspetto e fornisce lo stesso apporto calorico
- Non è cariogenico
- Nell'uomo può essere convertito non completamente in glucosio (20 – 80 %) e viene utilizzato negli alimenti per diabetici

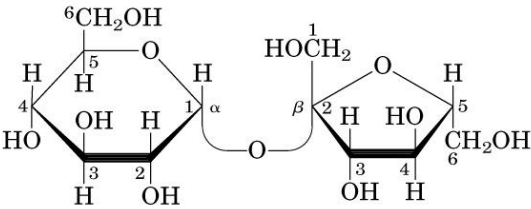


I disaccaridi



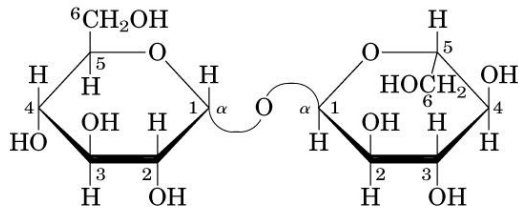
Lactose (β form)

β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose
Gal(β 1 \rightarrow 4)Glc



Sucrose

β -D-fructofuranosyl α -D-glucopyranoside
Fru(β 2 \leftrightarrow 1 α)Glc

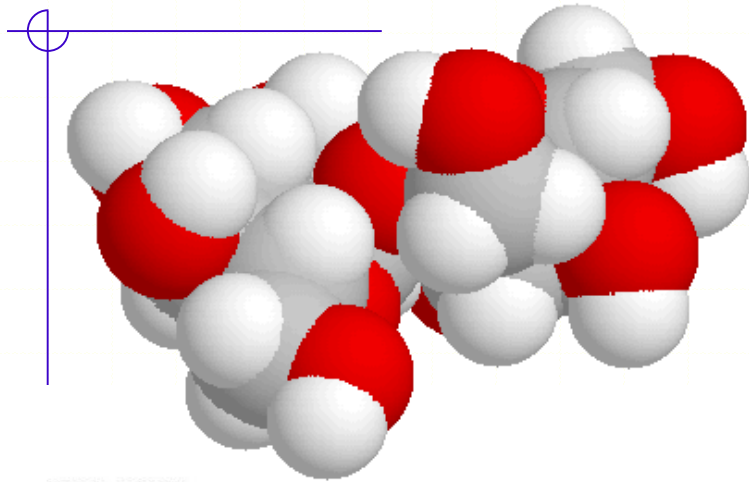


Trehalose

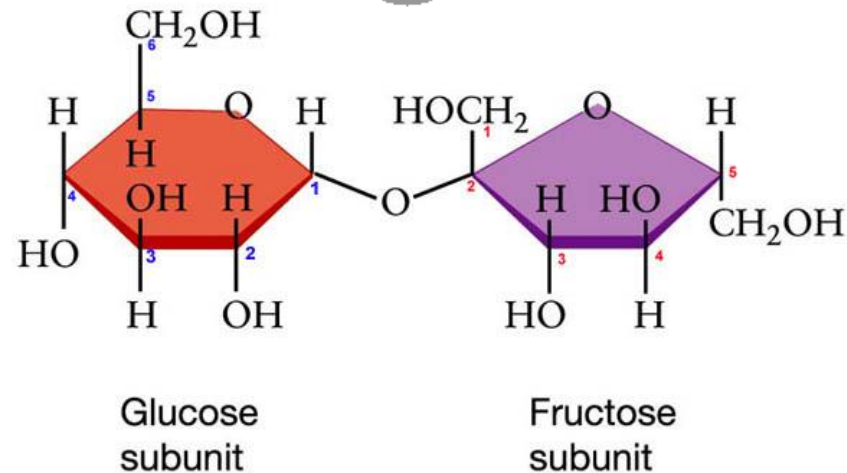
α -D-glucopyranosyl α -D-glucopyranoside
Glc(α 1 \leftrightarrow 1 α)Glc

- Sono omo o eterodimeri di monosaccaridi
- **Lattosio:** β -D-galattopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopiranosio
- **Saccarosio:** α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 2)- β -D-fruttofuranosio
- **Trealosio:** α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 1)- α -D-glucopiranosio

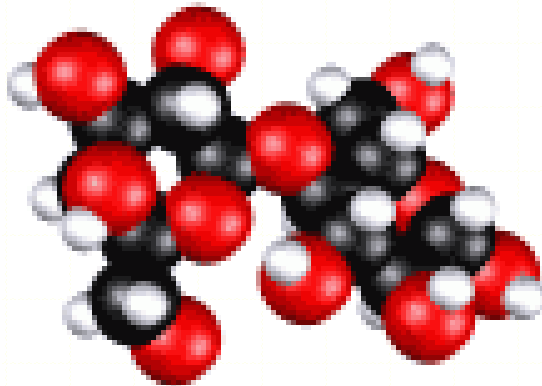
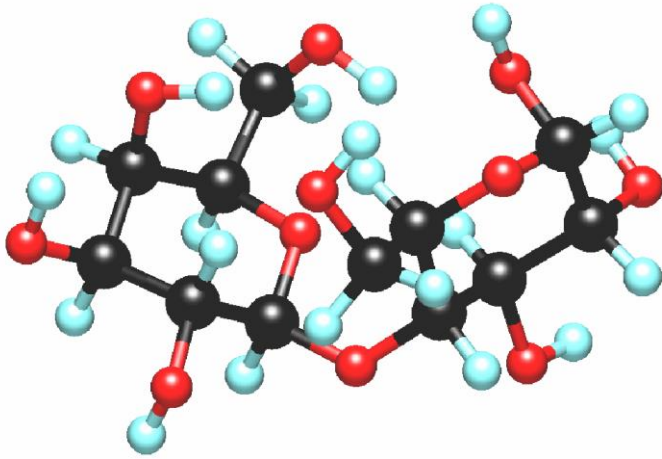
Saccarosio



- È molto abbondante in natura e rappresenta il comune zucchero da tavola
- È un disaccaride non riducente destrogiro ($[\alpha]_D^{20} = + 66.5^\circ$)
- L'enzima invertasi genera 1 molecola di glucosio ed 1 di fruttosio (zucchero invertito perché $[\alpha]_D^{20} = - 20.2^\circ$)

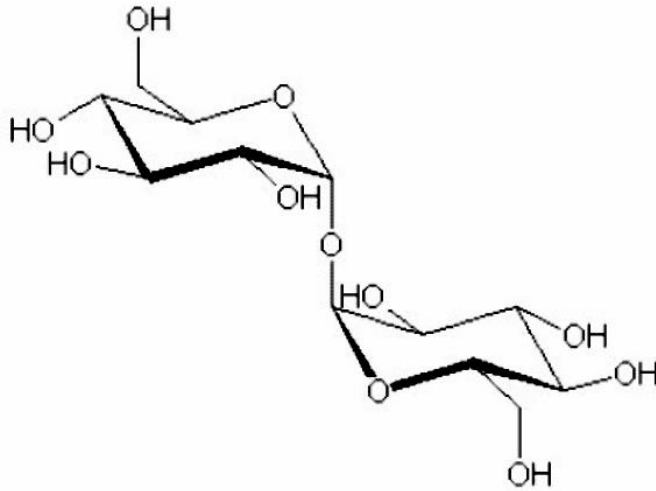


Lattosio



- È un disaccaride riducente con potere edulcorante 1/6 del saccarosio
- Facilmente fermentescibile (formaggio, yogurt)
- È poco solubile in acqua e nel latte materno rappresenta circa il 6.5 % (metà della sostanza secca)
- L'idrolisi avviene nell'intestino (digiuno) ad opera della β -galattosidasi (enzima che tende a scomparire dopo il 3° anno di età)

Trealosio



α -D-glucopiranosil-(1→1)- α -D-glucopiranosio

- Disaccaride non riducente e molto igroscopico
- Destrutturante dell'acqua
- Alcune piante, insetti ed anfibi possono sopravvivere al congelamento accumulando trealosio
- L'acqua congela come amorfo con dimensioni dei cristalli di ghiaccio estremamente ridotte
- Viene utilizzato come stabilizzante e conservante delle proteine nei liofilizzati