

CARBOIDRATI

I carboidrati, o glucidi, o saccaridi, costituiscono una classe di composti organici di notevole interesse biologico. Infatti essi sono presenti sia nel regno vegetale che in quello animale.

I carboidrati sono formati fundamentalmente da **H, C, O**.

Sono *composti polifunzionali*; infatti sono presenti nella loro molecola *gruppi ossidrilici* e *gruppi aldeidici* oppure *gruppi ossidrilici* e *gruppi chetonici*.

POLIDROSSIALDEIDE: gruppo/i ossidrilico/i + gruppo aldeidico

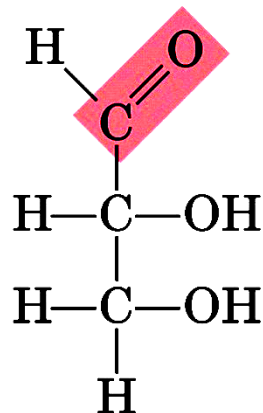
POLIDROSSICHETONE: gruppo/i ossidrilico/i + gruppo chetonico

Le funzioni dei carboidrati sono molteplici:

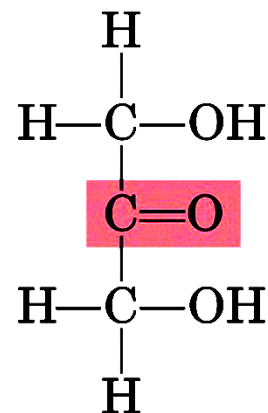
- **IMMAGAZZINAMENTO DI ENERGIA**
- **PRODUZIONE DI ENERGIA**
- **STRUTTURA E SOSTEGNO**
- **RICONOSCIMENTO CELLULARE**

Lo zucchero più semplice è quello a tre atomi di carbonio, e può essere un aldoso (**gliceraldeide**) o un chetoso (**diidrossiacetone**).

Gliceraldeide
(aldotrioso)

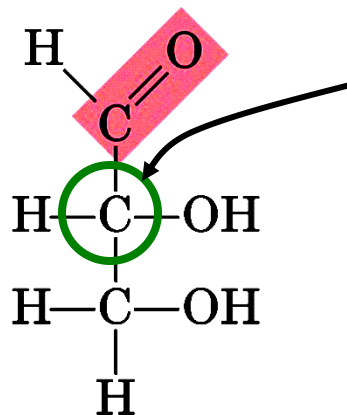


Diidrossiacetone
(chetotrioso)



MODI DI RAPPRESENTAZIONE DEI DUE ENANTIOMERI DELLA GLICERALDEIDE

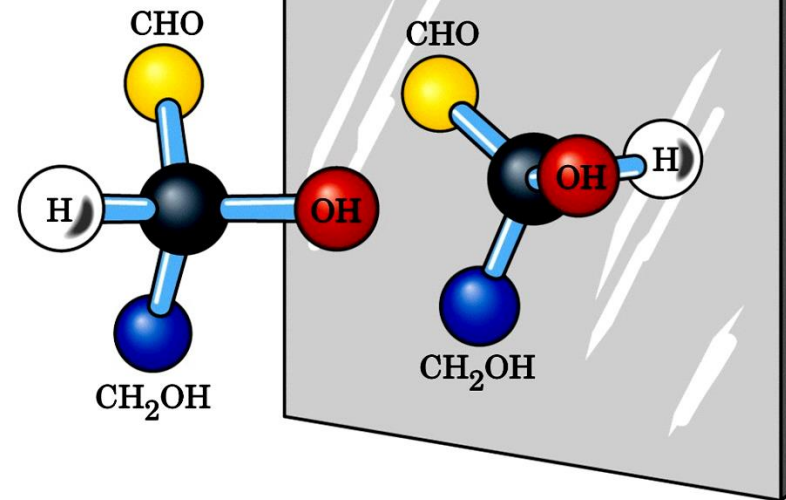
Specchio



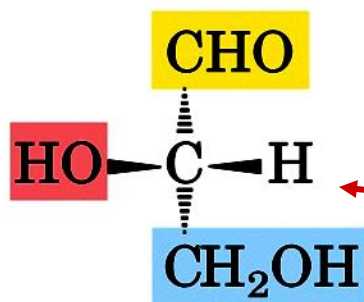
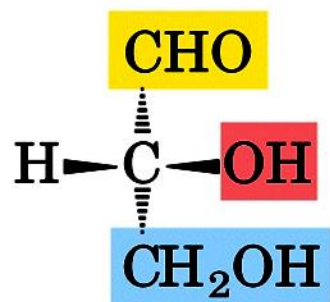
carbonio chirale

$2^n = 2$ enantiomeri

Formule in prospettiva

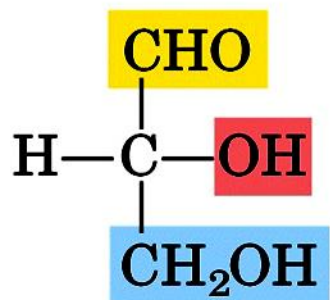


Modello a sfera e bastoncini

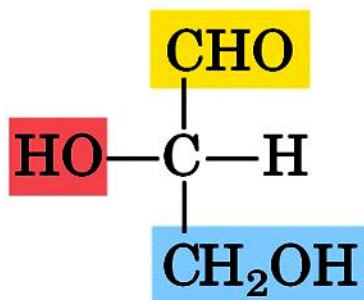


I **sostituenti orizzontali** puntano verso l'osservatore, quelli **verticali** in direzione opposta.

Formule di proiezione di Fischer

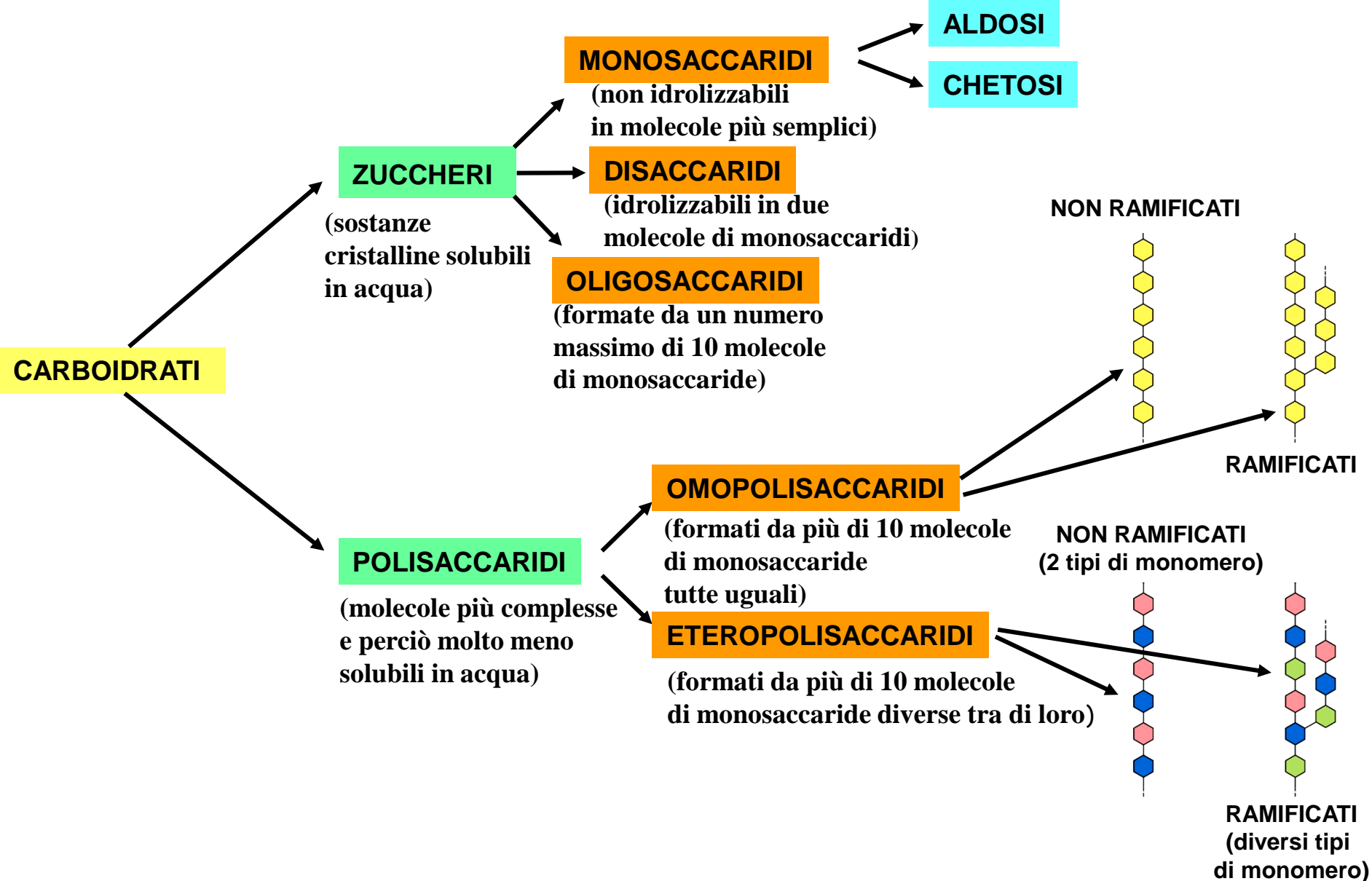


D L



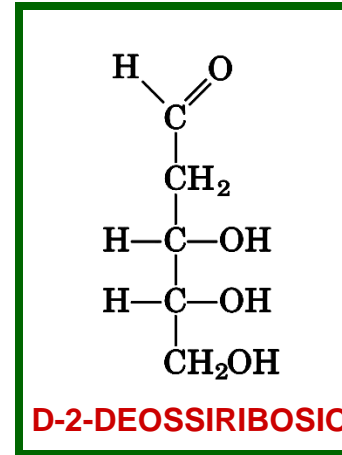
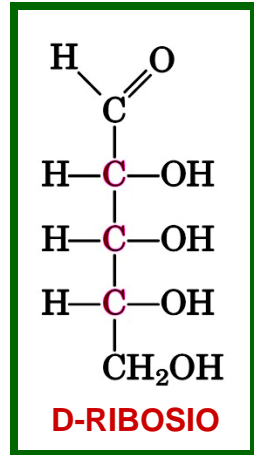
L'appartenenza alla serie sterica D o L dipende dalla posizione del gruppo ossidrilico (-OH) dell'ultimo carbonio chirale rispetto al gruppo aldeidico o chetonico.

CLASSIFICAZIONE DEI CARBOIDRATI

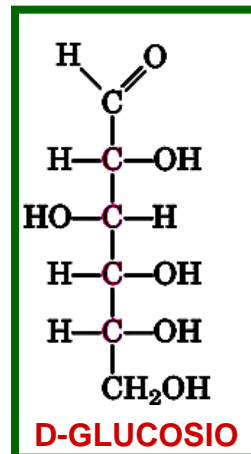


ALDOSI IMPORTANTI IN CAMPO BIOLOGICO

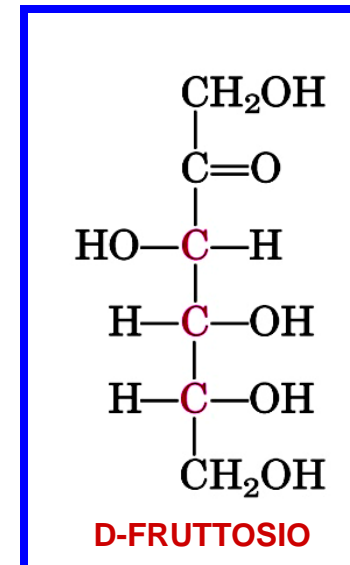
5 C



6 C

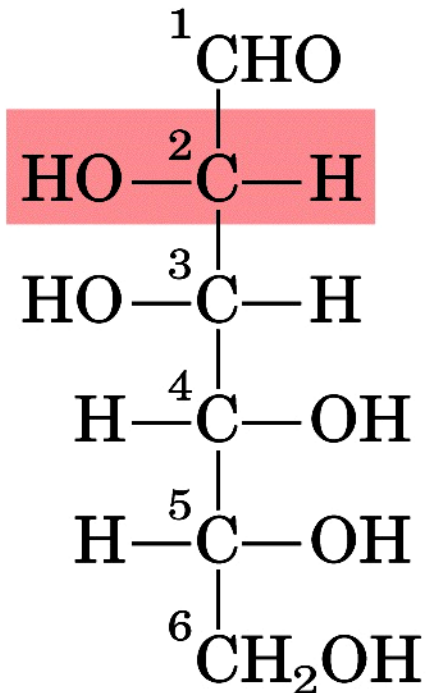


CHETOSO a 6 C

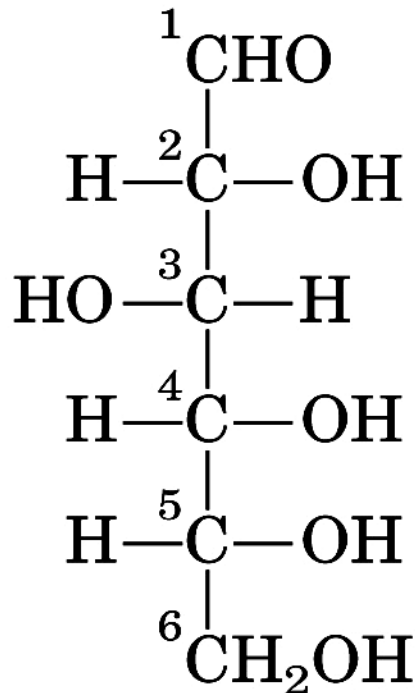


EPIMERI

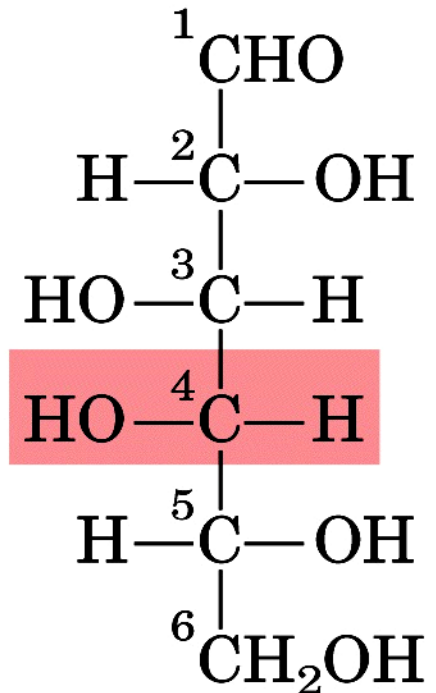
Quando due zuccheri differiscono soltanto nella configurazione di un solo atomo di carbonio stereogenico essi vengono detti **epimeri** l'uno dell'altro.



D-MANNOSIO
(epimero al C-2)



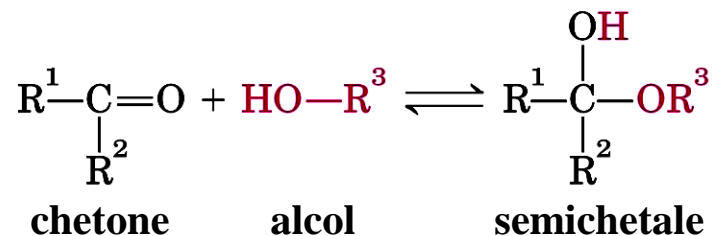
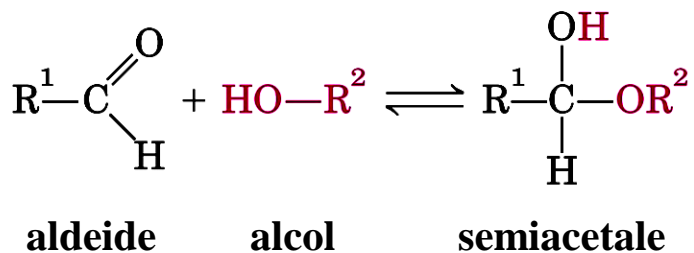
D-GLUCOSIO



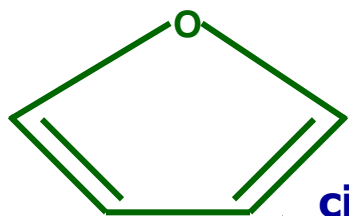
D-GALATTOSIO
(epimero al C-4)

CICLIZZAZIONE DEI CARBOIDRATI

A partire dai monosaccaridi a 5 e a 6 atomi di carbonio, la struttura dei carboidrati non è più lineare, aperta, ma chiusa a *ciclo*. Ciò è possibile in quanto avviene una reazione di **semiacetilizzazione intramolecolare** (avente **cinetica di ordine zero**) che porta alla formazione di un semiacetale stabile.

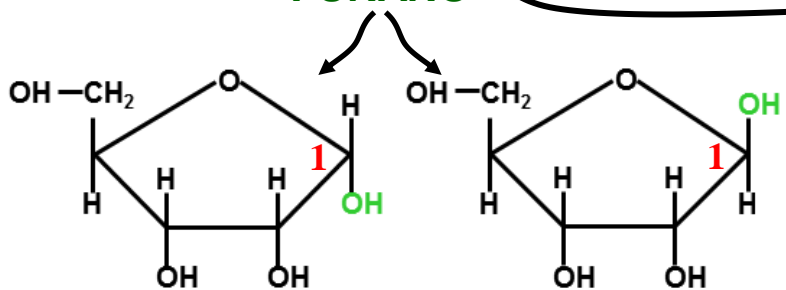


I cicli possono assumere sia forma a pentagono (**forma furanosa**)



ciclizzazione 1-4

FURANO

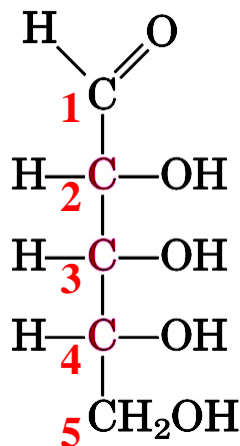


***α*-D-Ribofuranosio**

***β*-D-Ribofuranosio**

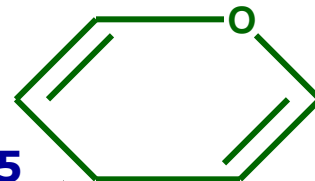
sia forma ad esagono (**forma piranica**)

D-RIBOSIO



ciclizzazione 1-5

X



PIRANO

E' meno favorita in quanto porta ad una struttura meno stabile !

Alla fine della reazione di ciclizzazione il carbonio prochirale (C n.1) è diventato chirale; pertanto si formano altri due stereoisomeri detti anomeri (α e β) .

Proiezione di Haworth

La proiezione di Haworth (rappresentazione ciclica dei carboidrati) può essere ottenuta ponendo a destra il carbonio anomero, dietro, l'ossigeno appartenente al ciclo, e tutti i sostituenti che si trovano a destra nella proiezione di Fischer al di sotto del piano del ciclo.

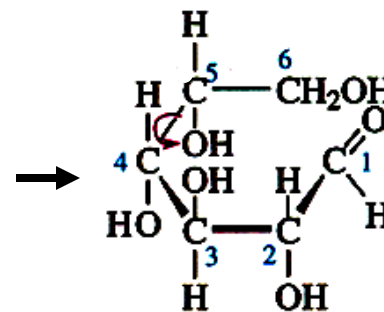
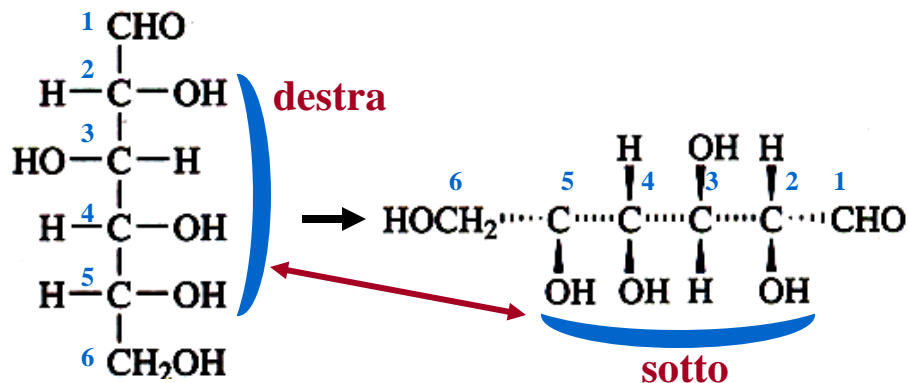
Il D-GLUCOSIO (aldoesoso) ciclizza formando un esagono (forma piranosica).

Anche in questo caso abbiamo 2 anomeri, in generale abbiamo:

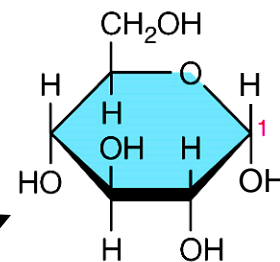
anomero α \rightarrow quando il gruppo ossidrilico -OH del carbonio anomero (C n.1) si trova sotto al piano della molecola (contrapposto al gruppo $-\text{CH}_2\text{OH}$)

anomero β \rightarrow quando il gruppo ossidrilico -OH del carbonio anomero (C n.1) si trova sopra al piano della molecola (dalla stessa parte del gruppo $-\text{CH}_2\text{OH}$)

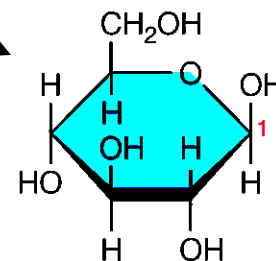
Proiezione di Fischer



Proiezione di Haworth



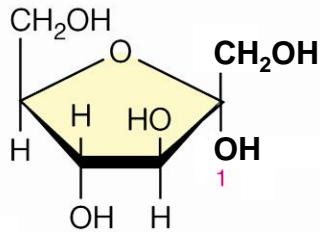
α - D-glucopiranosio



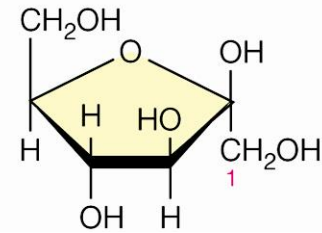
β - D-glucopiranosio

L'appartenenza alla serie sterica D o L nelle strutture di Haworth è determinata dalla posizione del gruppo CH₂OH ; se questo si trova al di sopra dell'anello avremo lo stereoisomero D , se invece si trova al di sotto avremo lo stereoisomero L.

Il D-Fruuttosio (chetoososo) ciclizza formando un pentagono (forma furanosa).

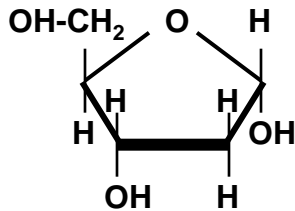


α -D-fruttofuranosio

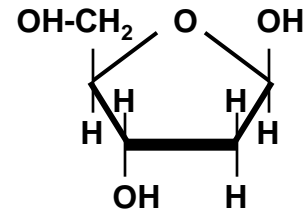


β -D-fruttofuranosio

Il 2-D-Deossiribosio (aldopentoso) ciclizza formando un pentagono (forma furanosa).



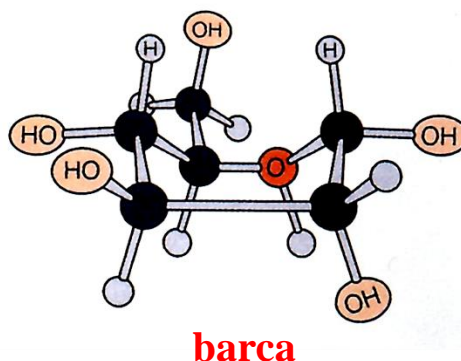
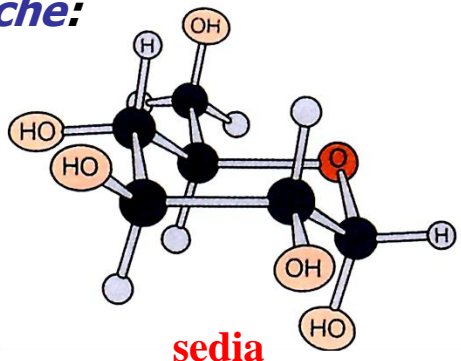
α -D-Deossiribofuranosio



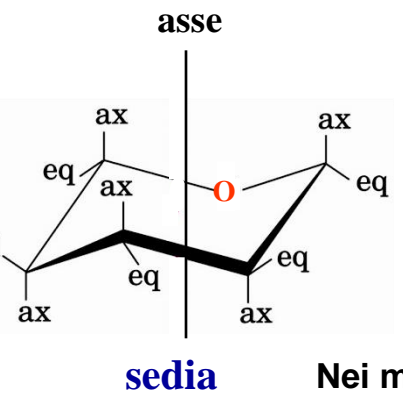
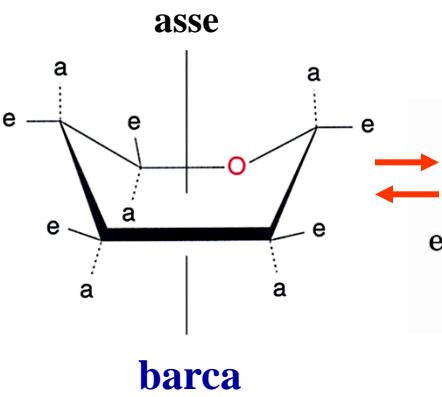
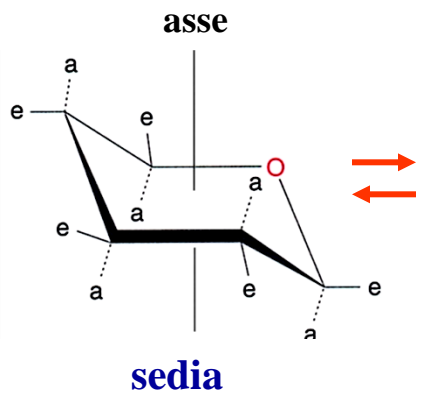
β -D-Deossiribofuranosio

Per i monosaccaridi che formano un ciclo a 6 atomi (forma piranosica), le proiezioni di Haworth non rappresentano in maniera corretta la reale struttura tridimensionale; infatti abbiamo **2 conformazioni piranosiche**:

- 1. **sedia** (più stabile)
- 2. **barca** (meno stabile)



MODELLI A SFERA E BASTONCINO

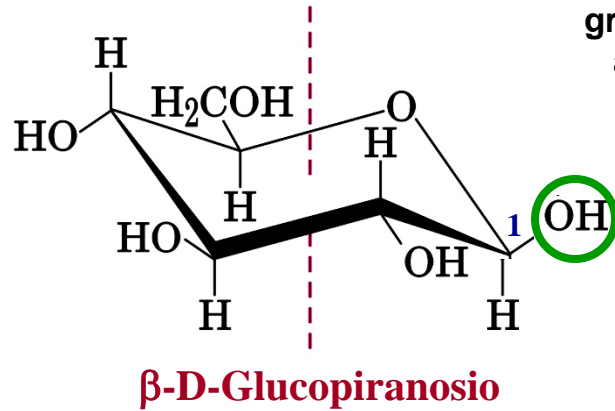
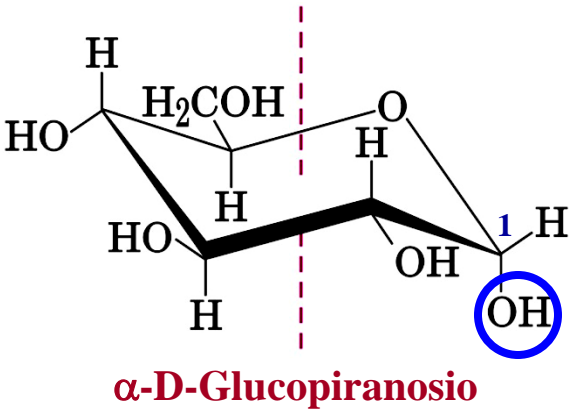


MODELLI A SCHELETRO DEI LEGAMI

Nei modelli a scheletro, per il conformero a sedia, l'anomero α è quello in cui il gruppo ossidrilico -OH legato al carbonio anomero si trova in **posizione assiale**.

L'anomero β è quello in cui il gruppo ossidrilico -OH legato al carbonio anomero si trova in **posizione equatoriale**.

Per il conformero a barca avviene esattamente il contrario.

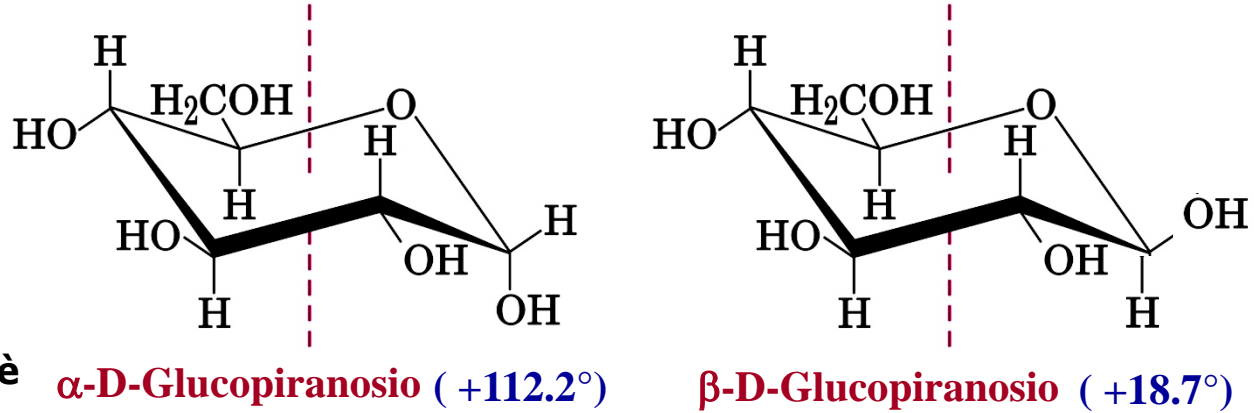


MUTAROTAZIONE

E' un fenomeno in cui si stabilisce un equilibrio tra le forme anomeriche di un monosaccaride.

Esempio: D-Glucosio

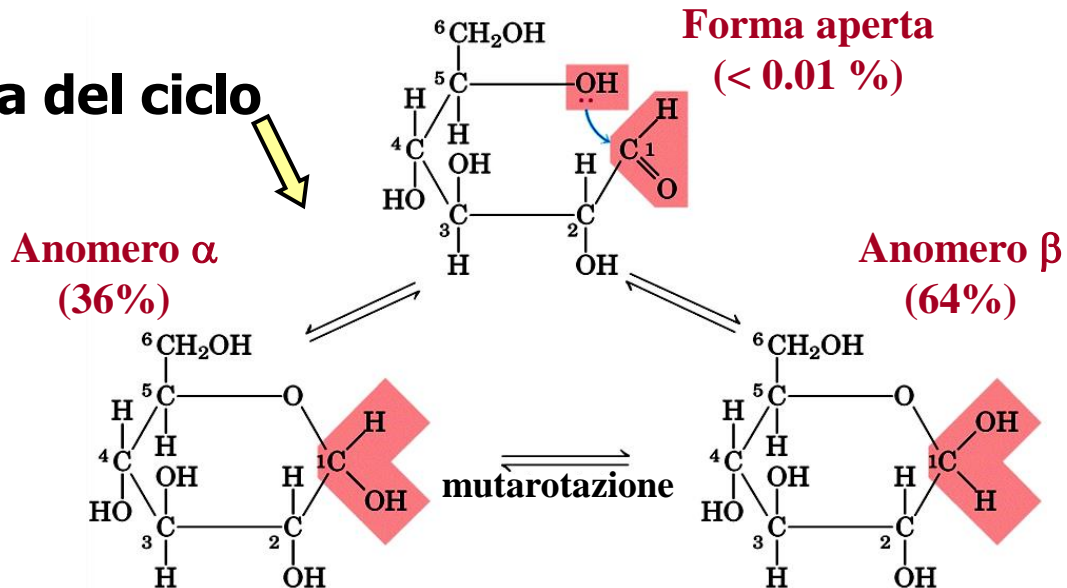
Prendendo una delle due forme, ad esempio l'anomero α , e ponendola in una soluzione acquosa debolmente acida o debolmente basica, quello che si osserva sperimentalmente è una variazione nel tempo del potere ottico rotatorio fino ad arrivare un valore costante di $+52.7^\circ$



Cosa è accaduto ?

Apertura del ciclo

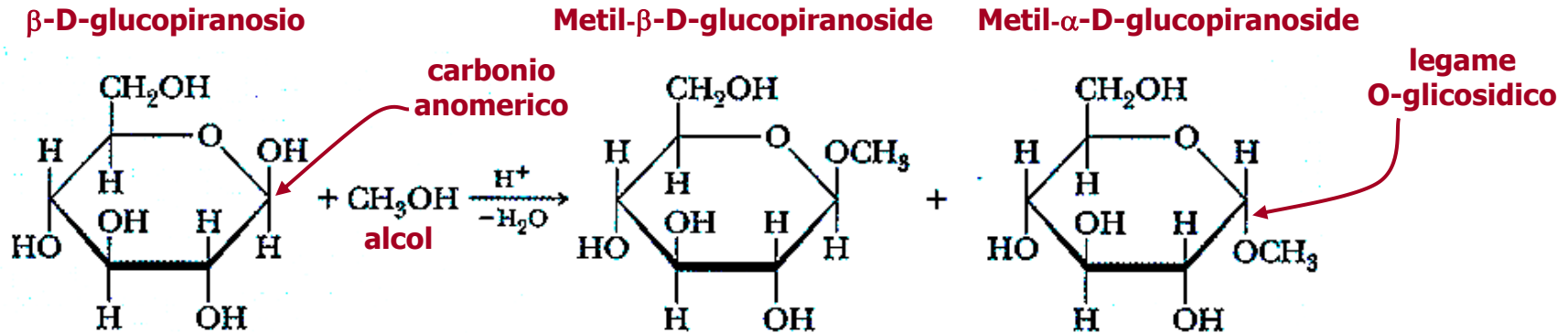
All'equilibrio, i due anomeri saranno presenti in percentuali diverse in dipendenza della loro differente stabilità



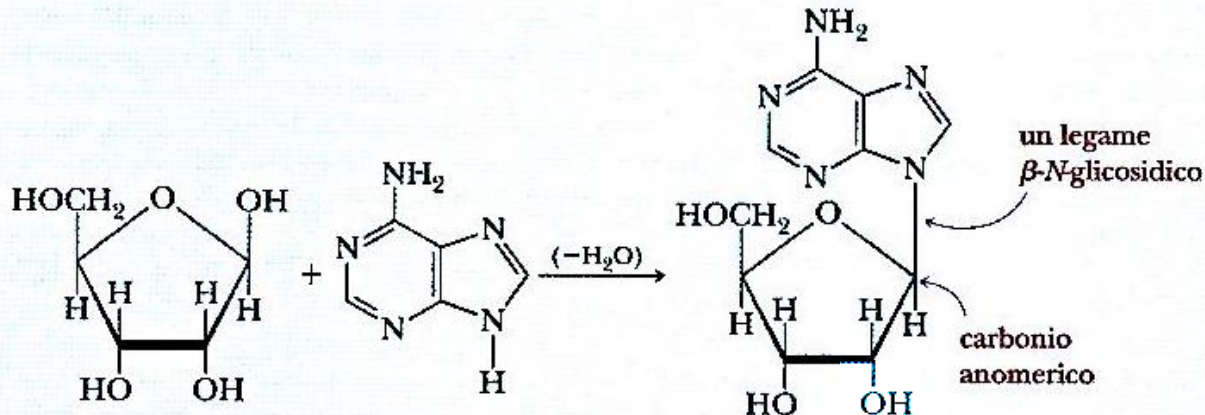
Potere ottico rotatorio all'equilibrio = $(112.2^\circ \times 0.36) + (18.7^\circ \times 0.64) = 52.7^\circ$

GLICOSIDI

In modo analogo alla formazione di un acetale, se si fa reagire un semiacetale ciclico (monosaccaride) con una molecola d'alcol si forma un acetale ciclico stabile detto **glicoside** e il legame che lega il carbonio anomero del monosaccaride all'alcol è chiamato **legame O-glicosidico**.



Si può formare un **legame N-glicosidico** se un azoto di una molecola è legato direttamente al carbonio anomero di un monosaccaride.



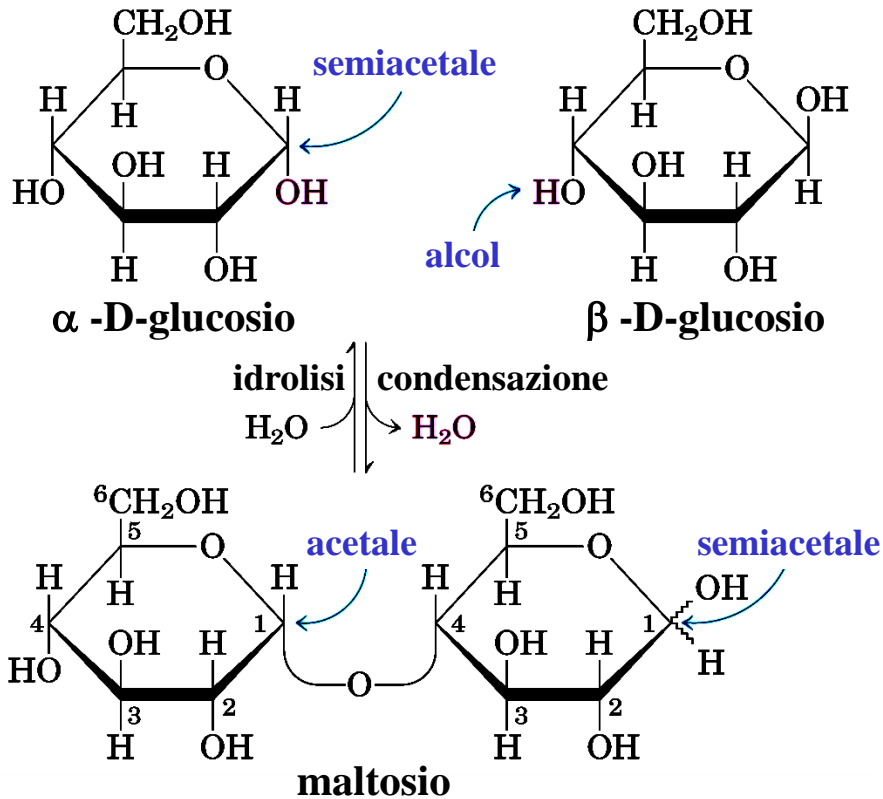
I legami O-glicosidici sono i legami che uniscono i monosaccaridi nella formazione dei composti a più unità saccaridiche (disaccaridi, oligosaccaridi e polisaccaridi).

DISACCARIDI

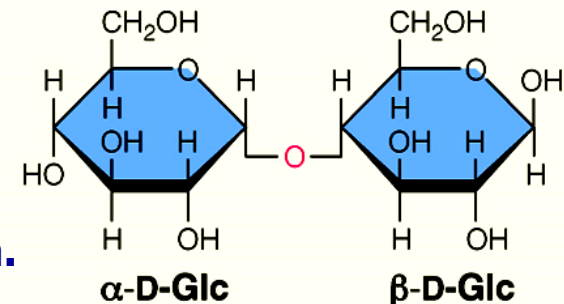
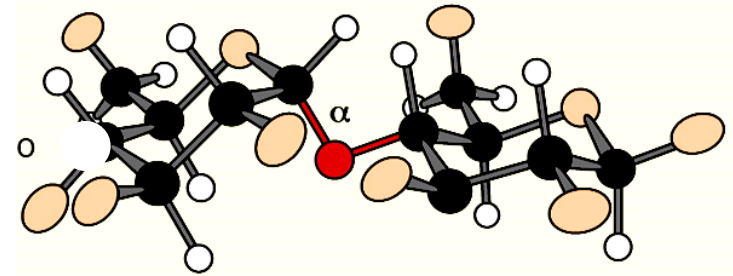
(costituiti da 2 monosaccaridi)

MALTOSIO

E' un disaccaride usato negli alimenti per l'infanzia; si ottiene dal malto; esso è costituito da una molecola di α -D-Glucosio e da una molecola di β -D-Glucosio unite con legame O-glicosidico α , 1 \rightarrow 4.



Maltosio:
 α -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 4) β -D-glucopiranosio

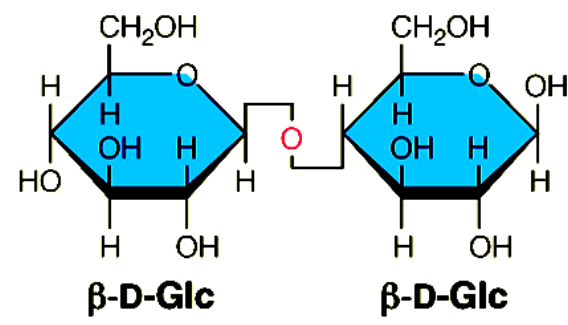
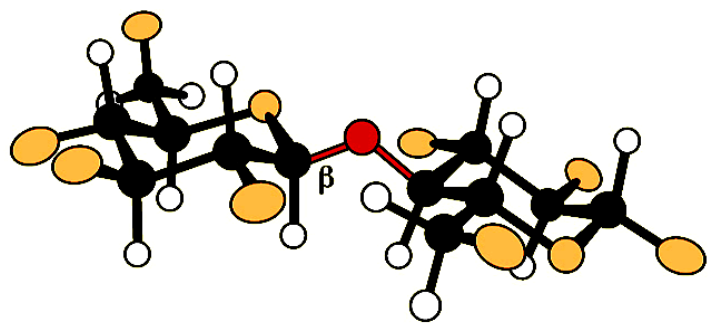


Il maltosio è uno zucchero riducente in quanto vi è un semiacetale libero sull'unità glucidica di destra.

CELLOBIOSIO

E' un disaccaride che si ottiene dall'idrolisi parziale (chimica o enzimatica) della cellulosa; esso è costituito da **due molecole di β -D-Glucosio** unite con **legame O-glicosidico β , 1 \rightarrow 4**.

Cellobiosio:
 β -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 4) β -D-glucopiranosio

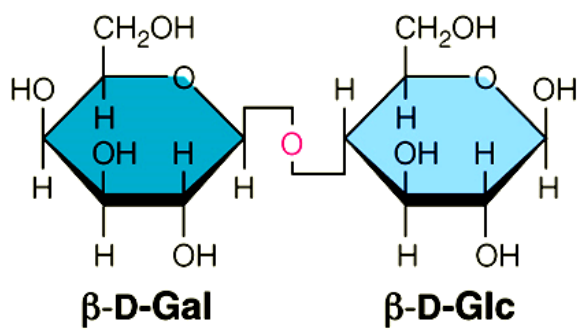
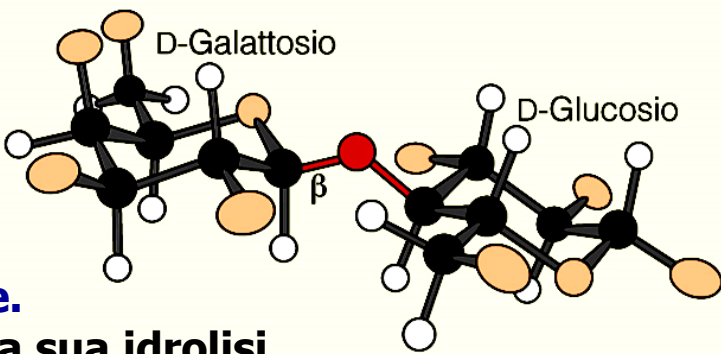


Anche il cellobiosio è uno zucchero riducente in quanto vi è un semiacetale libero sull'unità glucidica di destra.

LATTOSIO

E' un disaccaride presente nel latte (5-8% nel latte umano e 4-6% nel latte di mucca); esso è costituito da una molecola di **β -D-Galattosio** e da una molecola di **β -D-Glucosio** unite con **legame O-glicosidico β , 1 \rightarrow 4**.

Lattosio:
 β -D-galattopiranosil
(1 \rightarrow 4) β -D-glucopiranosio



E' uno zucchero riducente.

L'enzima necessario per la sua idrolisi

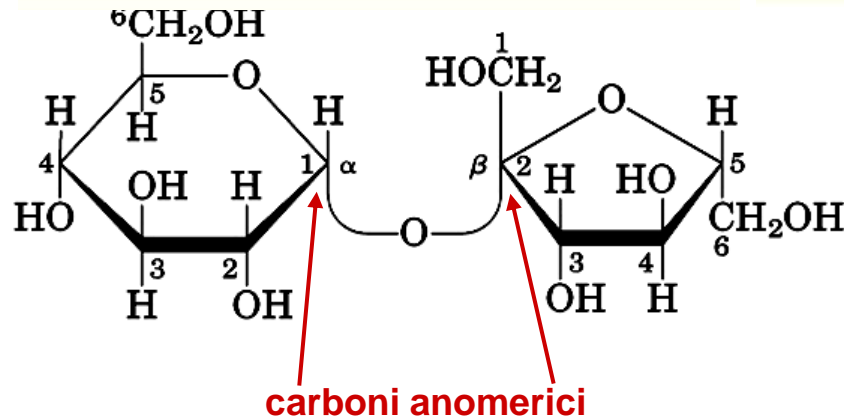
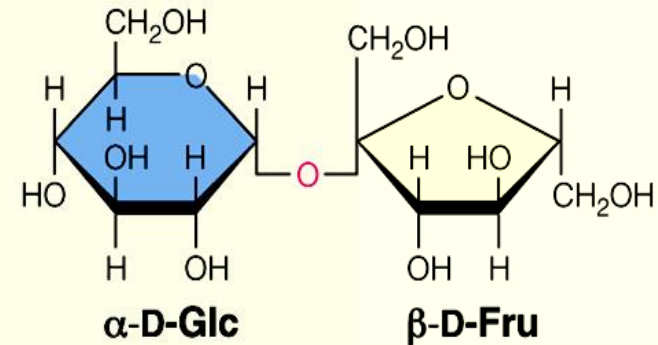
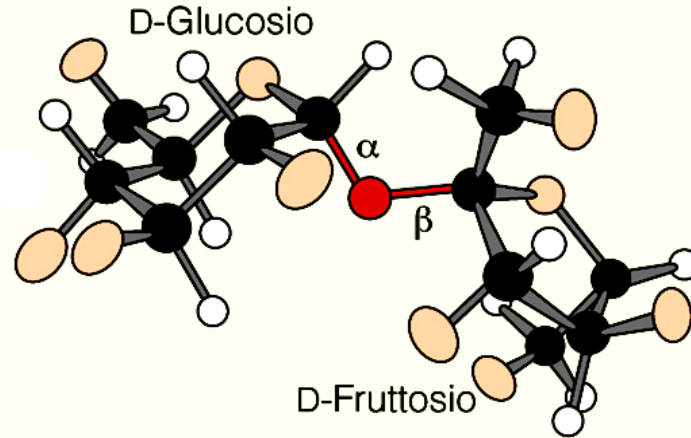
è la **lattasi**; la sua mancanza o una quantità insufficiente causa l'**intolleranza al lattosio** che può comportare una serie di disturbi (più o meno gravi) a livello gastrointestinale.

SACCAROSIO

E' il comune zucchero alimentare ed è prodotto industrialmente dalla barbabietola e dalla canna da zucchero.

Esso è costituito da una molecola di α -D-Glucosio e da una molecola di β -D-Fruuttosio unite con legame O-glicosidico $\alpha, 1 \rightarrow \beta, 2$.

Saccarosio:
 α -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 2) β -D-fruttofuranoside



Il saccarosio non è uno zucchero riducente in quanto entrambi i carboni anomerici (n.1 per il D-glucosio e n.2 per il D-fruttosio) sono impegnati nella formazione del legame O-glicosidico, per cui essi sono in forma acetalica.

POLISACCARIDI

(costituiti da più di 10 unità saccaridiche)

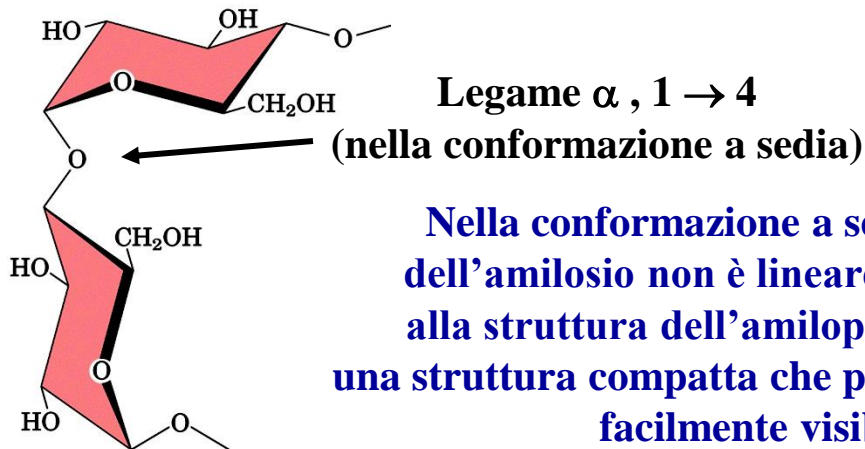
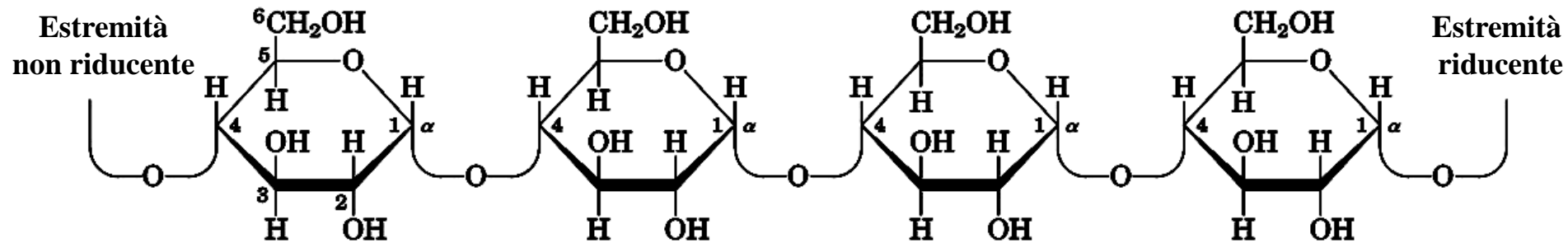
AMIDO

È l'omopolisaccaride di riserva dei vegetali; è concentrato nelle radici, nei tuberi, nei semi, nei bulbi, sempre sotto forma di granuli di aspetto caratteristico per ogni vegetale.

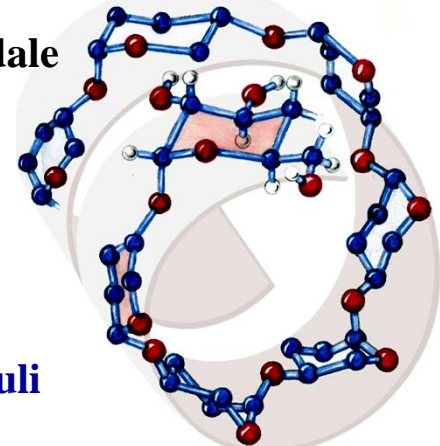
Può essere molto idratato in quanto forma legami ad idrogeno con l'acqua.

L'amido presenta due tipi di polimeri: uno non ramificato, l'**amilosio**, e uno ramificato l'**amilopectina**. Entrambi i tipi di polimeri utilizzano come unità monosaccaridica l' α -D-Glucosio.

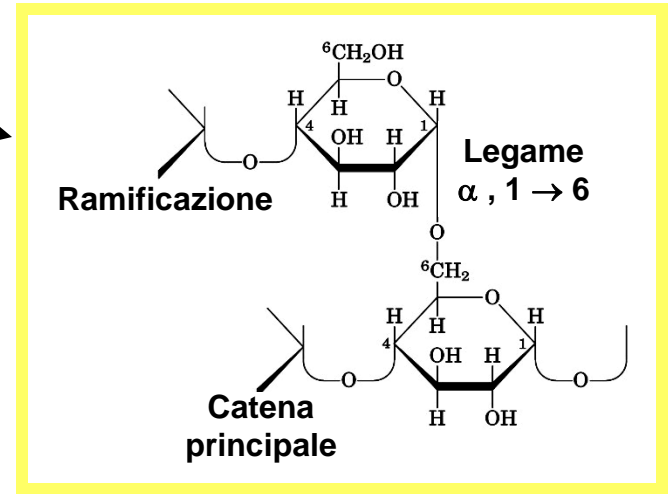
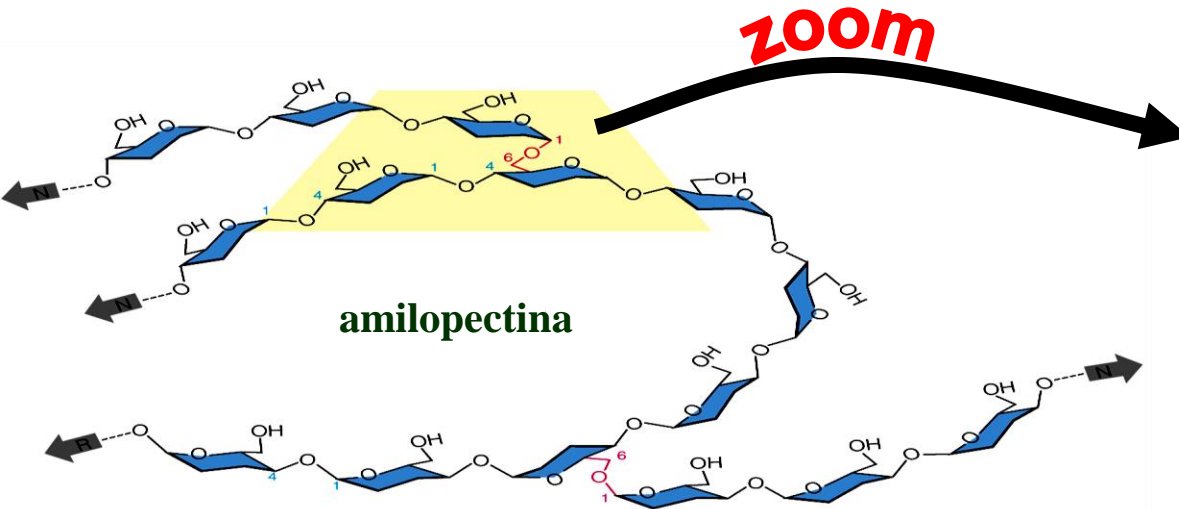
L'**amilosio** è formato da una catena di α -D-Glucosio (100 - 1000 molecole) unite una all'altra con legame O-glicosidico α , 1 \rightarrow 4.



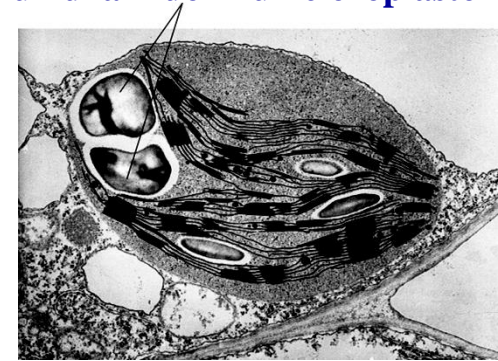
Segmento elicoidale dell'amilosio



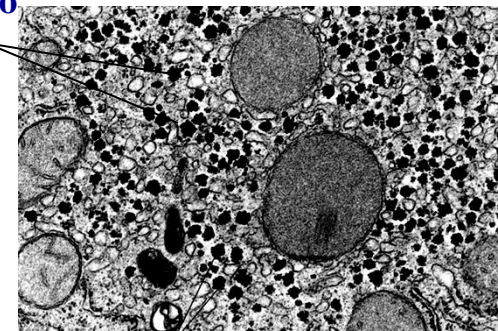
L'amilopectina ha invece una struttura ramificata; infatti essa è formata sempre da una catena di α -D-Glucosio (α , $1 \rightarrow 4$, come nell'amilosio), ma ogni 25-30 unità di α -D-Glucosio è presente un legame α , $1 \rightarrow 6$ (punto di ramificazione).



Granuli di amido in un cloroplasto



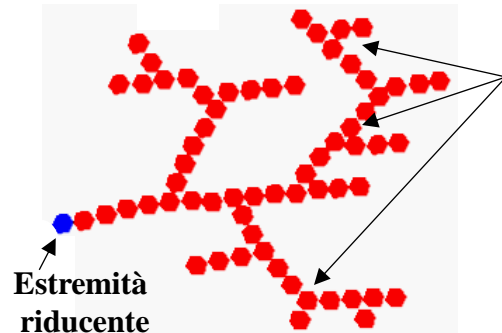
Granuli di glicogeno in un epatocita



GLICOGENO

E' il polisaccaride di riserva degli animali; si trova soprattutto distribuito nelle cellule del fegato e in quelle muscolari dove si accumula sotto forma di granuli.

La sua struttura è molto simile a quella dell'amilopectina dalla quale differisce per una maggiore ramificazione della catena (una ramificazione ogni 8-12 unità di α -D-Glucosio).



Ramificazioni

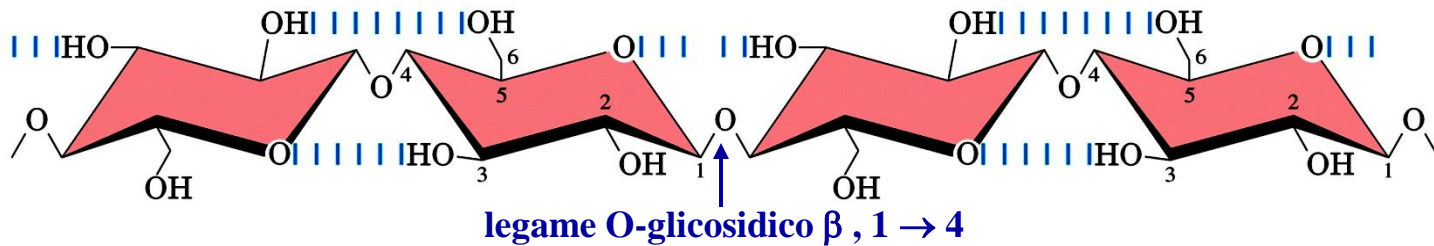
Gli animali sono in grado di digerire e quindi utilizzare queste sostanze di riserva (amido, glicogeno) in quanto presentano enzimi: amilasi, α -glucosidasi, glicogeno fosforilasi, in grado di rompere i legami di tipo α , $1 \rightarrow 4$ e α , $1 \rightarrow 6$.

CELLULOSA

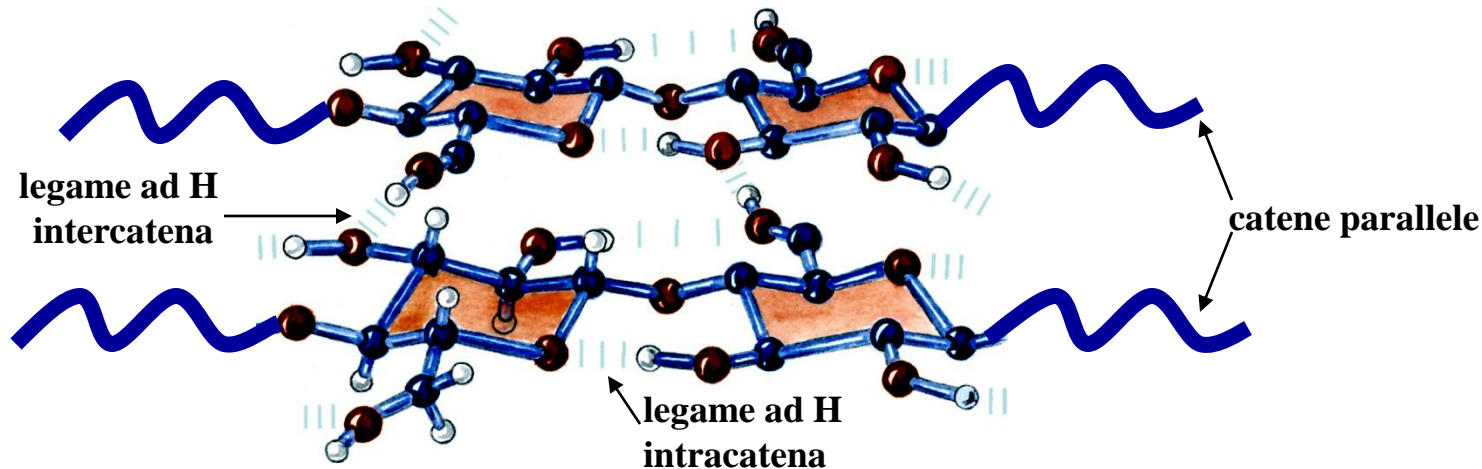
E' un omopolisaccaride strutturale; infatti costituisce, per le sue proprietà, il principale componente delle pareti cellulari dei vegetali, svolgendo quindi funzioni sia di struttura che di sostegno; nel legno abbiamo il 50% di cellulosa, mentre nel cotone ne abbiamo quasi il 100%.

E' costituita da molecole di β -D-Glucosio (con numero variabile da 300 a 15000 molecole) unite una all'altra da legame O-glicosidico β , 1 \rightarrow 4. La conformazione più stabile è quella in cui una molecola è ruotata di 180° rispetto a quella che la precede; tale situazione porta a formare una lunga molecola lineare.

legame ad H intracatena

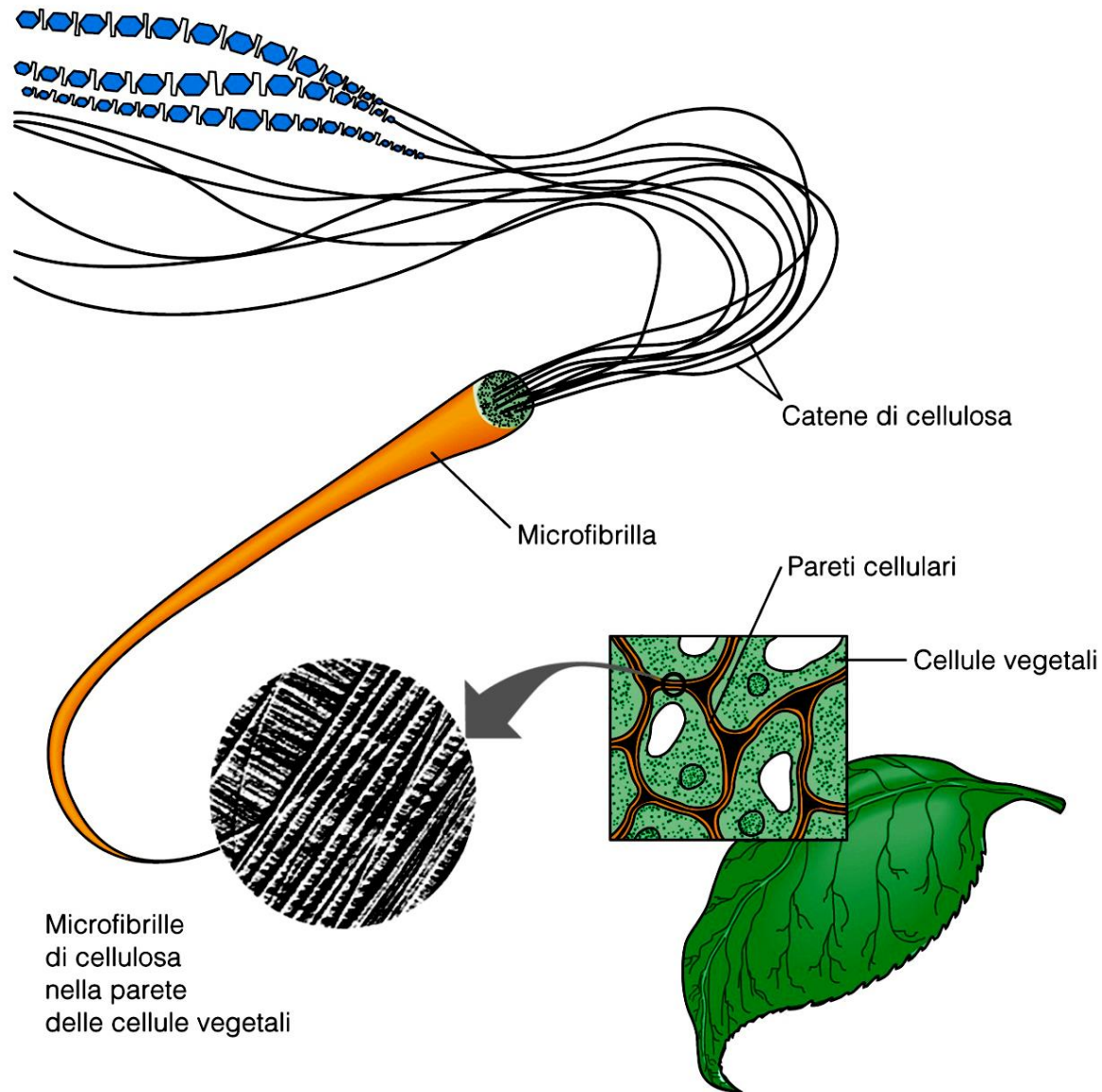


Cotone:
cellulosa
allo stato puro



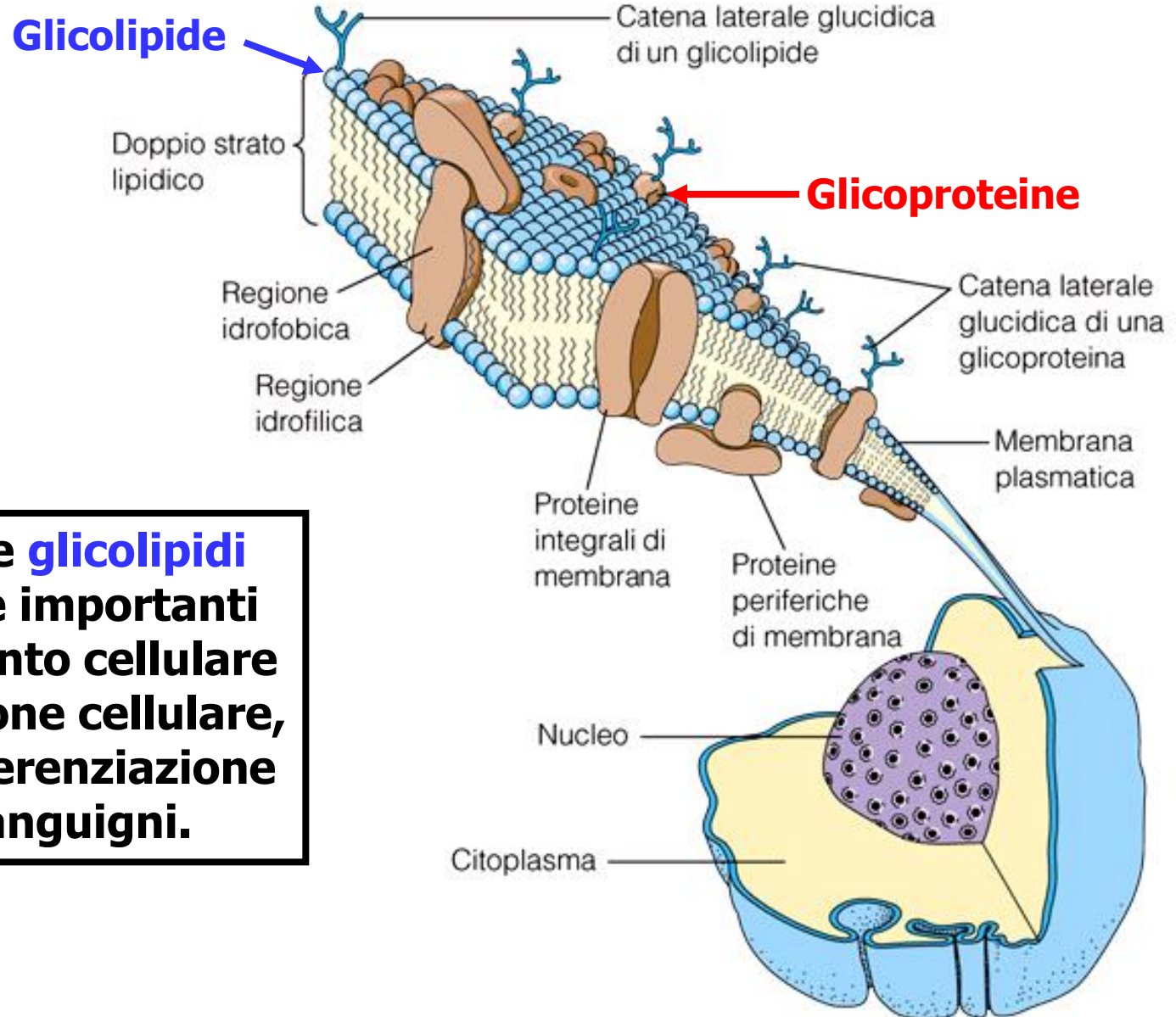
Le catene si dispongono parallele una all'altra formando in tal modo numerosi legami ad H intra ed intercatena dando luogo così a delle strutture a nastro che rendono la cellulosa insolubile in acqua.

Organizzazione della parete delle cellule vegetali



Gli animali non sono in grado di digerire la cellulosa in quanto sono sprovvisti di enzimi detti **CELLULASI** che rompono il **legame di tipo β** . Le cellulasi sono presenti invece in alcuni microorganismi simbiotici ospitati nel rumine dei ruminanti e in alcuni protozoi presenti nell'intestino delle termiti.

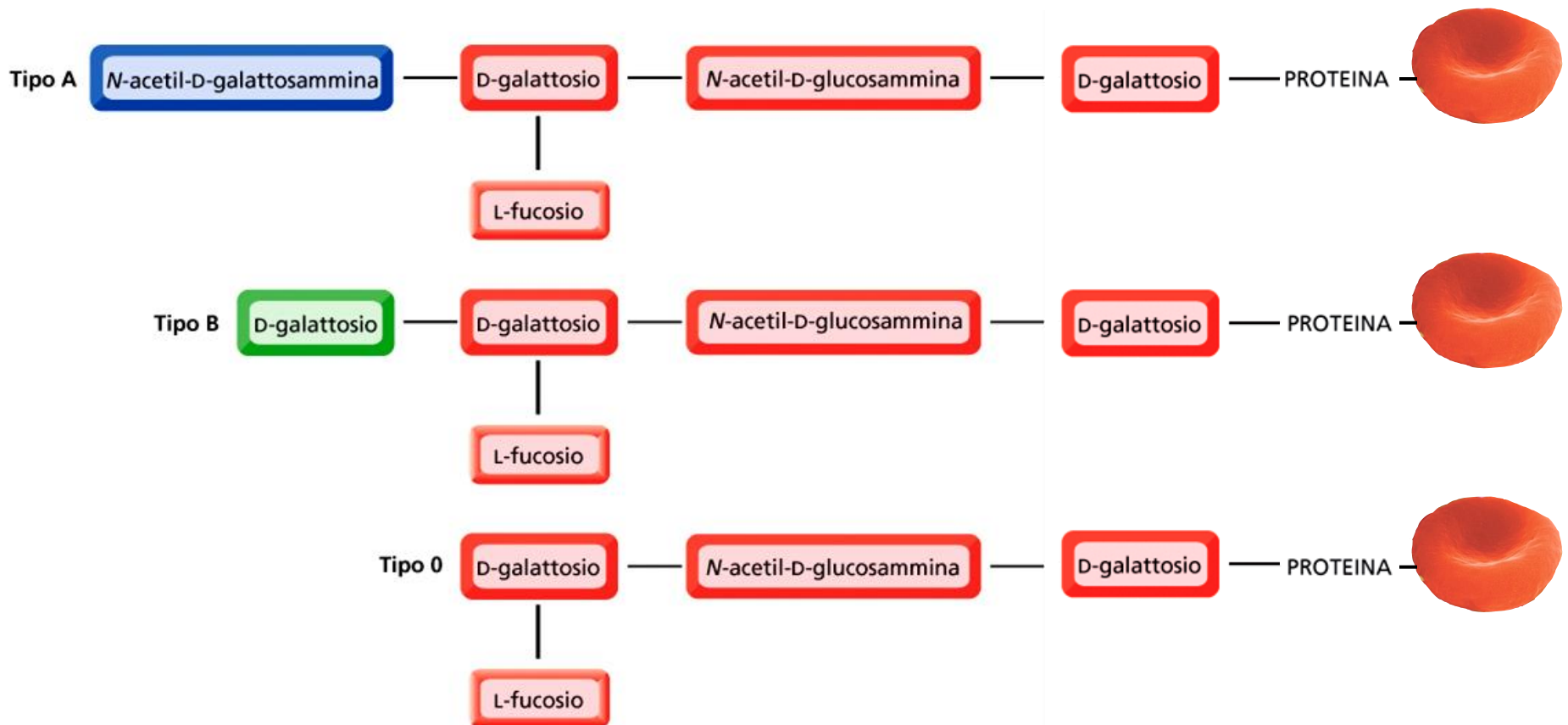
Modello a mosaico fluido della struttura della membrana



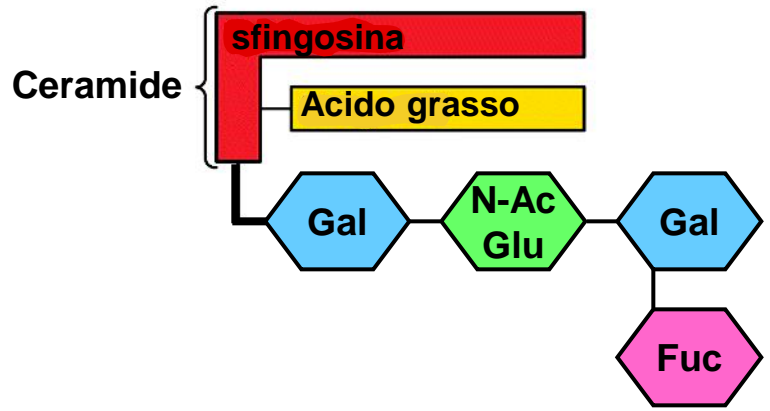
Glicoproteine e **glicolipidi** possono essere importanti nel riconoscimento cellulare e nella tipizzazione cellulare, ad es. nella differenziazione dei gruppi sanguigni.

GRUPPO SANGUIGNO (A, B, AB, 0)

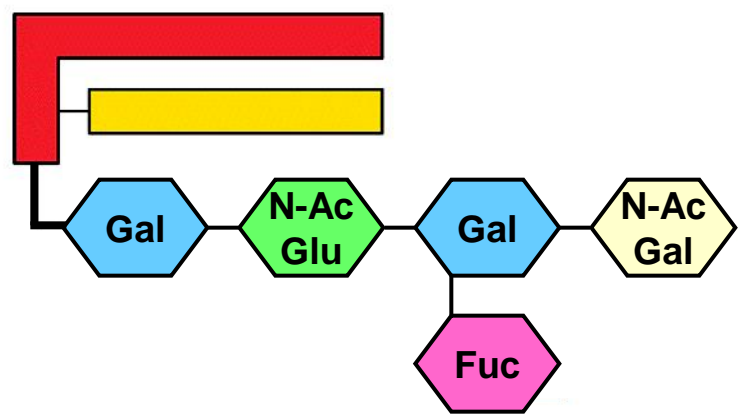
E' determinato dalla natura degli zuccheri legati alla proteina (glicoproteina) sulla superficie cellulare esterna dei globuli rossi



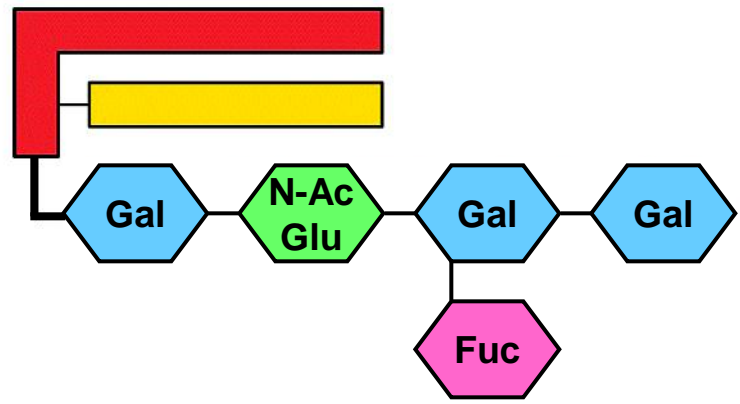
Anche alcuni gangliosidi situati sulla superficie delle membrane eritrocitarie possono fungere da **determinanti dei gruppi sanguigni** in quanto presentano gli stessi tre oligosaccaridi che ritroviamo nelle glicoproteine presenti allo stesso modo sulla superficie delle membrane dei globuli rossi.



Antigene 0



Antigene A



Antigene B