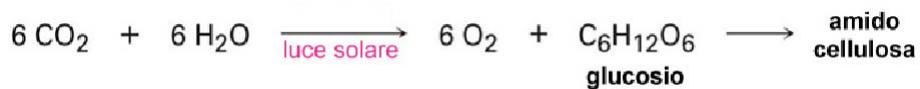
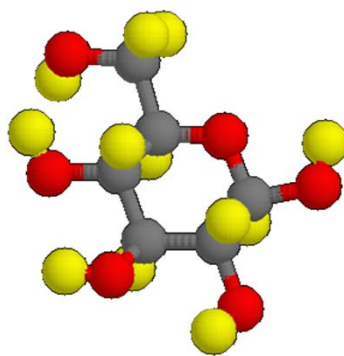


Carboidrati

- Aldeidi o chetoni con almeno due ossidrili
- Formula generale $C_n(H_2O)_n$
- Presenti in **tutti gli organismi viventi**: amido, cellulosa, carboidrati di membrana, acidi nucleici
- Sintetizzati dalle piante durante la fotosintesi, fungono da fonte energetica per gli organismi superiori



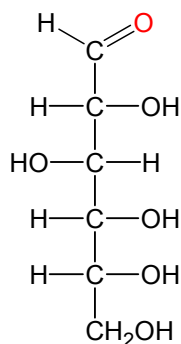
- Glucosio: la molecola biologica più diffusa in natura.



- **Monosaccharides** - simple sugars with multiple OH groups. Based on number of carbons (3, 4, 5, 6), a monosaccharide can be a **triose**, **tetrose**, **pentose** or **hexose**.
- **Disaccharides** - 2 monosaccharides covalently linked.
- **Oligosaccharides** - a few monosaccharides covalently linked.
- **Polysaccharides** - polymers consisting of chains of monosaccharide or disaccharide units.

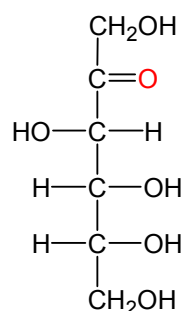
Monosaccharides

Aldoses (e.g., glucose) have an **aldehyde** group at one end.



D-glucose

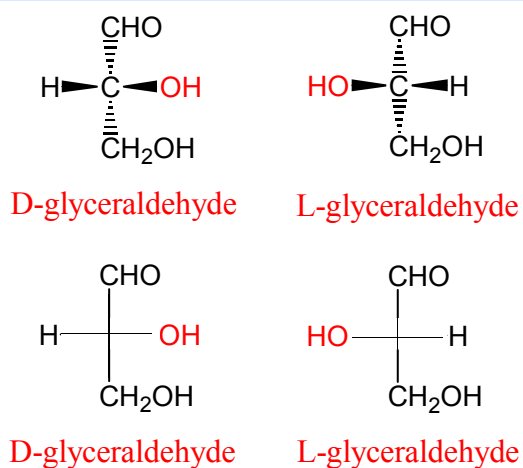
Ketoses (e.g., fructose) have a **keto** group, usually at C2.



D-fructose

D vs L Designation

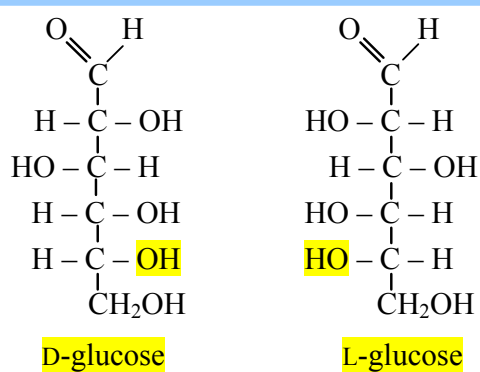
D & L designations are based on the configuration about the single asymmetric C in **glyceraldehyde**



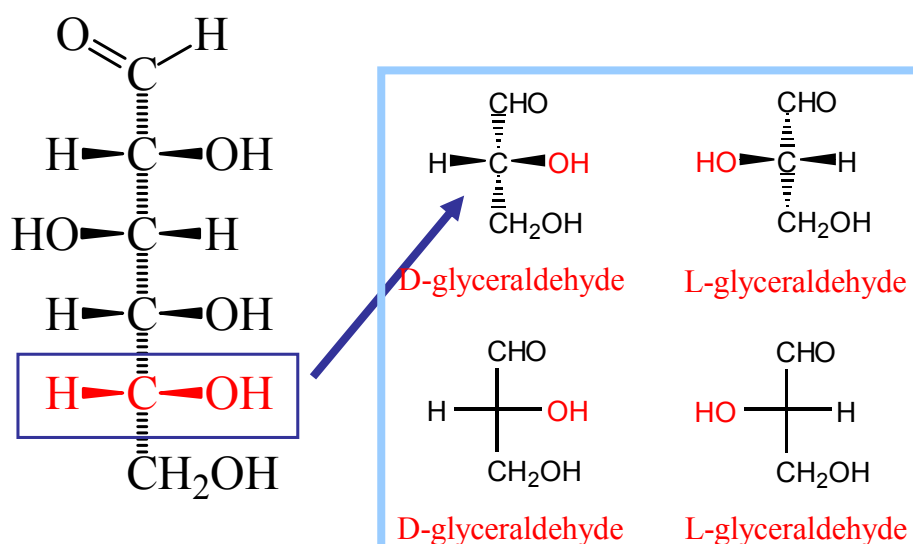
Sugar Nomenclature

For sugars with more than one chiral center, **D** or **L** refers to the asymmetric **C** farthest from the aldehyde or keto group.

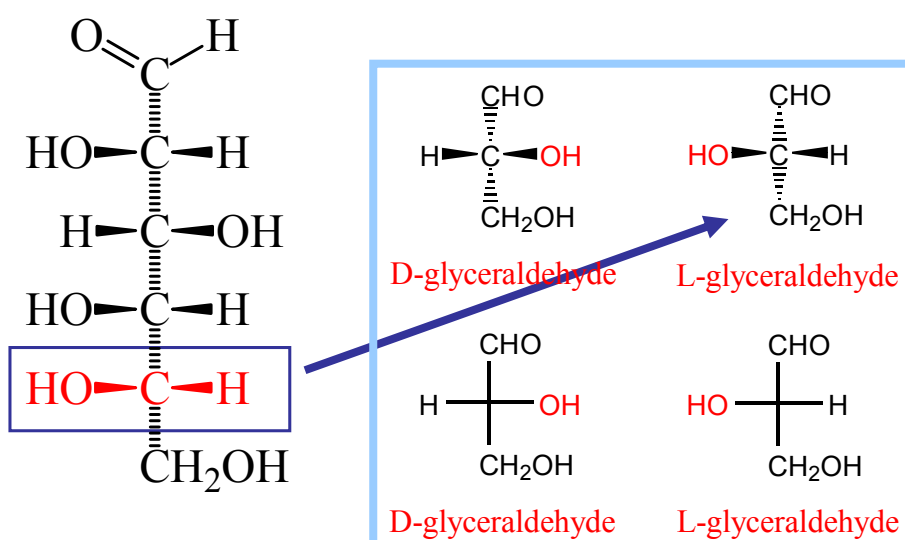
Most naturally occurring sugars are D isomers.



D vs L Designation

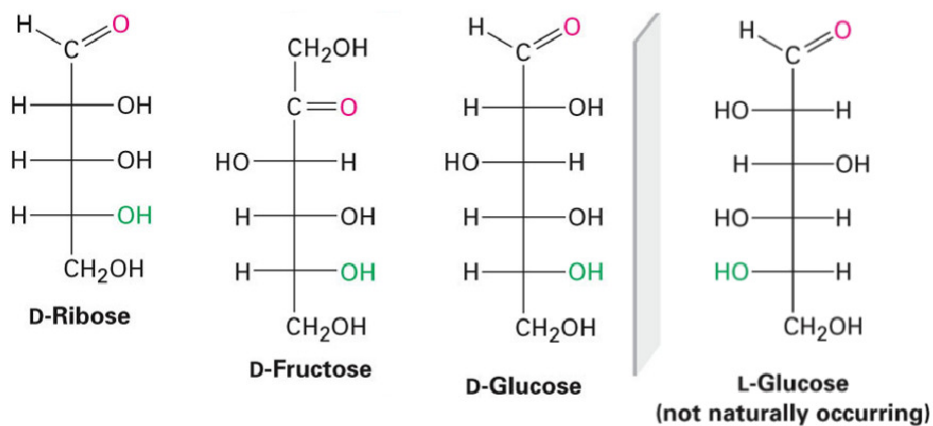


D vs L Designation

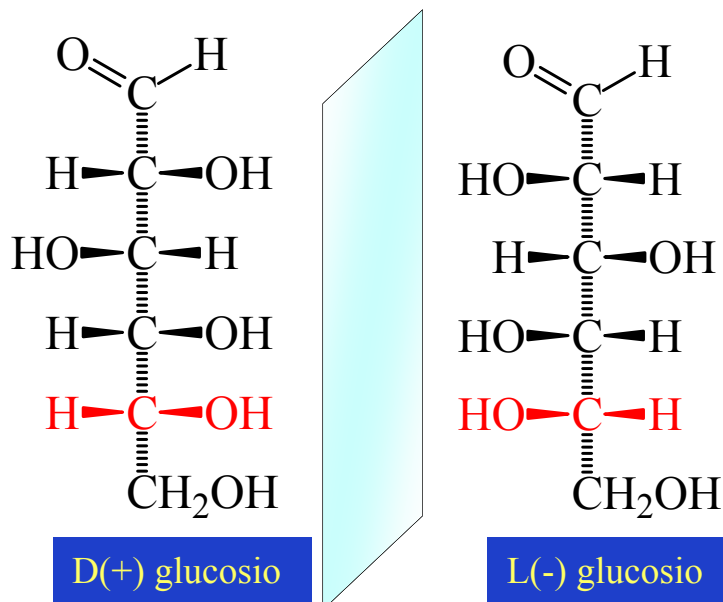


Stereochimica dei Carboidrati

- Nomenclatura D/L valida per tutti i carboidrati
- Tutti gli zuccheri naturali hanno configurazione D



D(+) glucosio ed L(-) glucosio sono enantiomeri

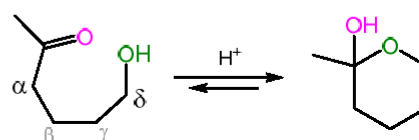
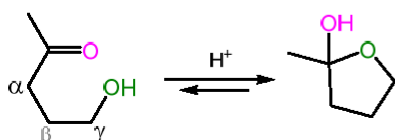
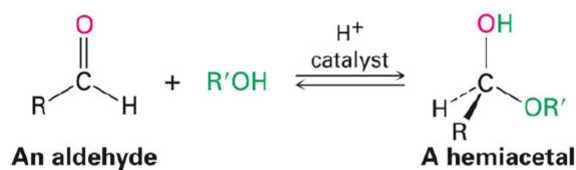


Non esiste una relazione diretta fra configurazione e segno della rotazione ottica.

Ad esempio, alcuni zuccheri della serie D sono destrogiri (+) mentre altri sono levogiri (-).

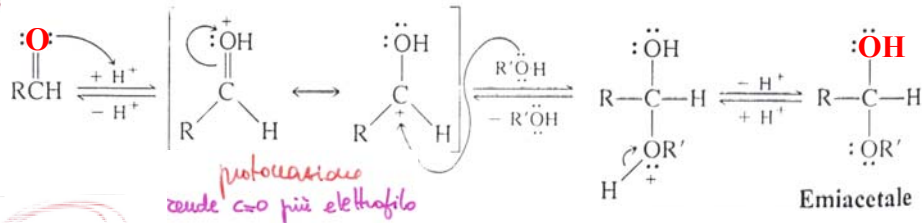
Strutture cicliche dei Monosaccaridi

- Aldeide o chetone + ROH → Emiacetale
- Equilibrio veloce, spostato a sinistra
- Più spostato a destra se intramolecolare



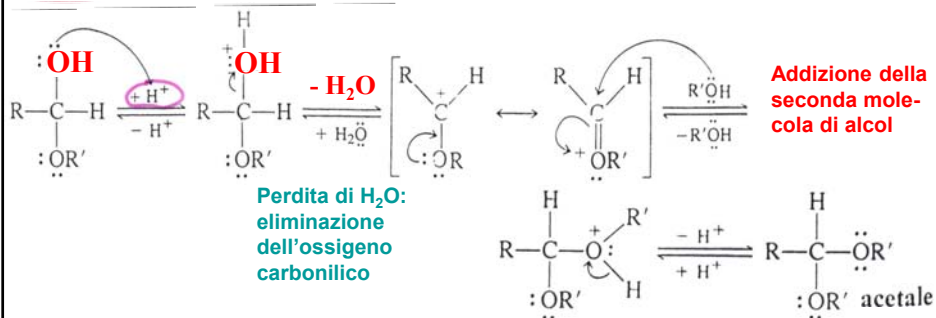
a) CATALISI ACIDA

STADIO 1. La formazione dell'emiacetale



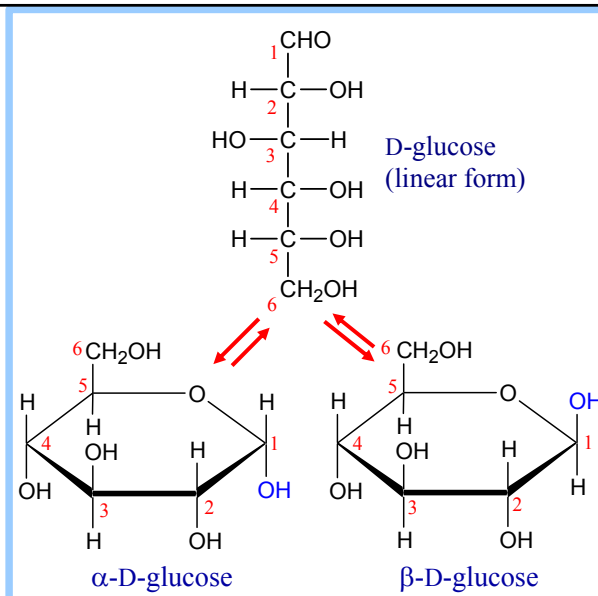
STADIO 2. La formazione dell'acetale

SOLO IN AMBIENTE ACIDO perché OH deve essere trasformato in un buon gruppo uscente (H_2O)



Pentoses and hexoses can **cyclize** as the ketone or aldehyde reacts with a distal OH.

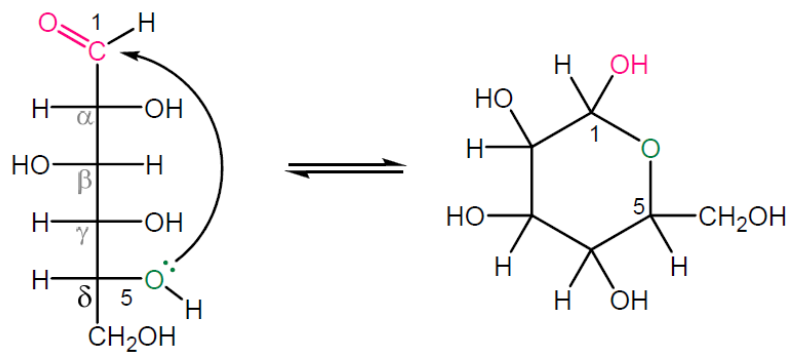
Glucose forms an intramolecular **hemiacetal**, as the C1 aldehyde & C5 OH react, to form a **6-member pyranose ring**, named after pyran.



These representations of the cyclic sugars are called **Haworth** projections.

Strutture cicliche dei Monosaccaridi

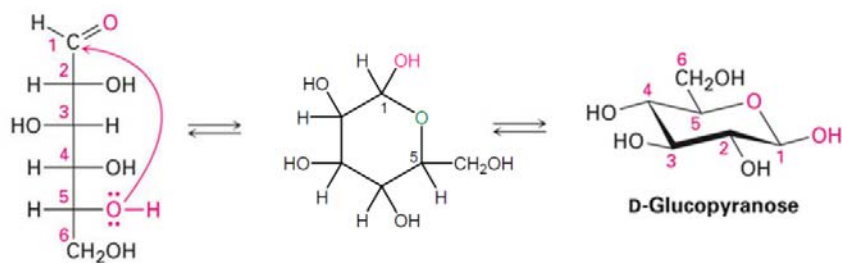
- Il glucosio esiste come emiacetale ciclico
- Forma ciclica a 6 termini detta **piranosidica**
- Gli anelli hanno conformazione a sedia



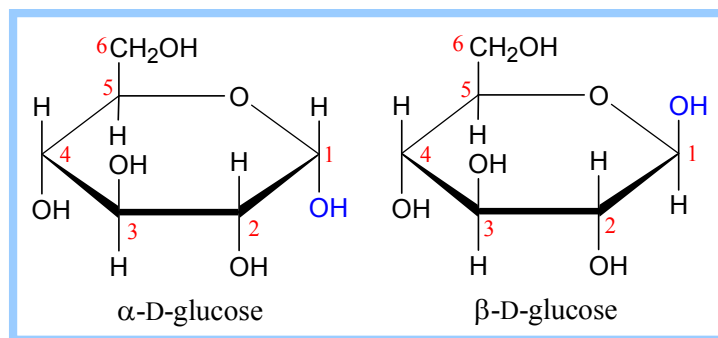
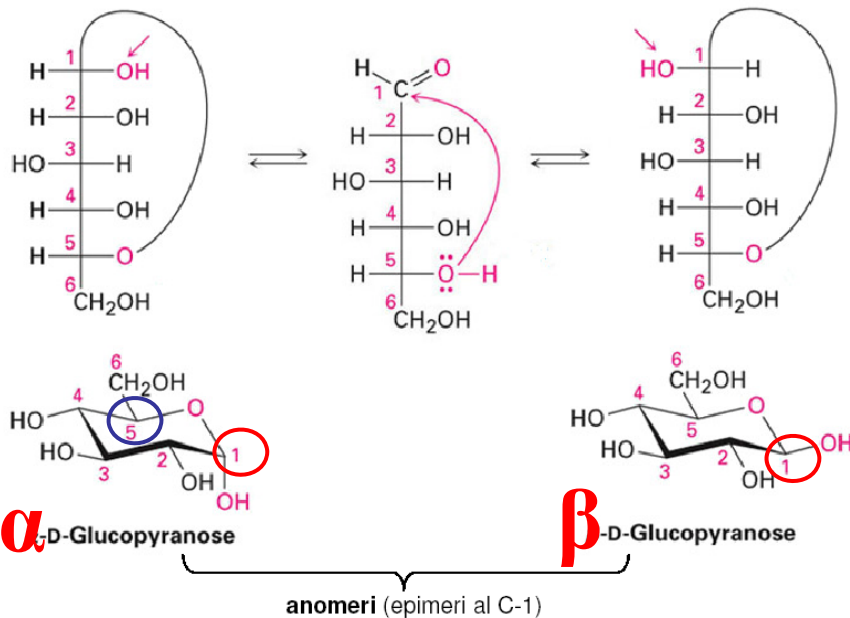
Nella ciclizzazione, C1 diventa uno stereocentro

Strutture cicliche dei Monosaccaridi

- Conformazione a sedia: O-5 in alto a destra
- Zucchero D → CH₂OH in posizione equatoriale
- Si crea un nuovo centro chirale al C-1 (carbonio **anomerico**)



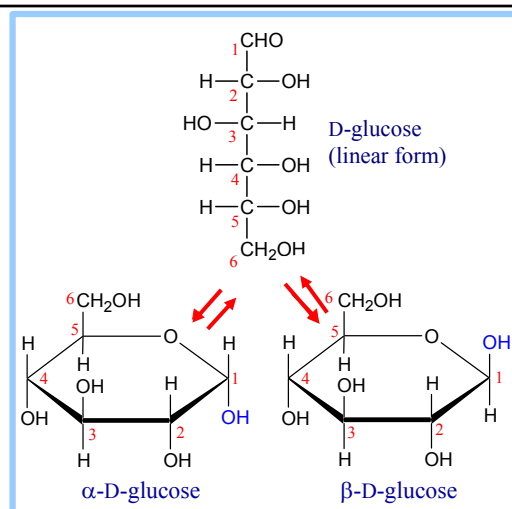
Strutture cicliche dei Monosaccaridi



Cyclization of glucose produces a new **asymmetric center** at **C1**. The 2 stereoisomers are called **anomers**, α and β .

Haworth projections represent the cyclic sugars as having essentially planar rings, with the OH at the anomeric C1:

- ✓ α (OH **below** the ring)
- ✓ β (OH **above** the ring).

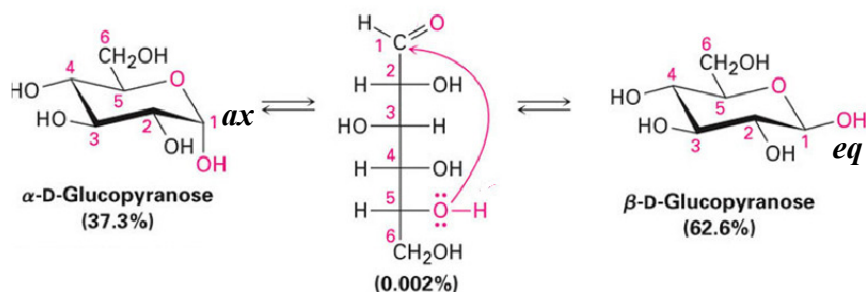


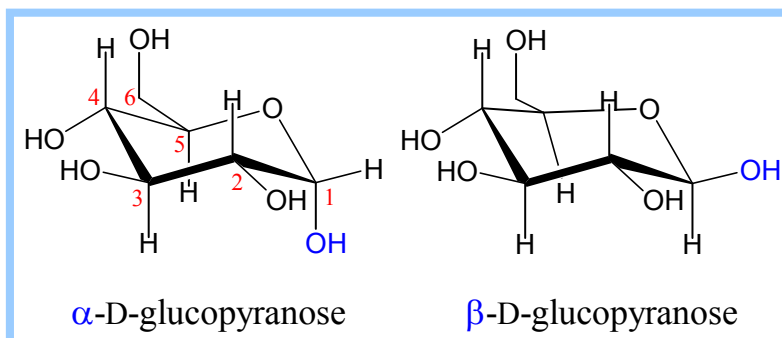
α -D-glucosio, 37% β -D-glucosio, 63%
p.f. 146°C, $[\alpha]_D +112^\circ$ p.f. 150°C, $[\alpha]_D +19^\circ$

*Una soluzione di D-glucosio è una miscela delle forme α e β in equilibrio fra loro con **MUTAROTAZIONE** $[\alpha]_D$ di $+52.6^\circ$*

Anomeri del Glucosio e Mutarotazione

- α -D-glucopiranosio: p.fus. 146 °C, $[\alpha]_D +112.2$
- β -D-glucopiranosio: p. fus. 148-155 °C, $[\alpha]_D +18.7$
- Si interconvertono in H₂O passando attraverso la forma aperta
- All'equilibrio la miscela ha $[\alpha]_D +52.6$



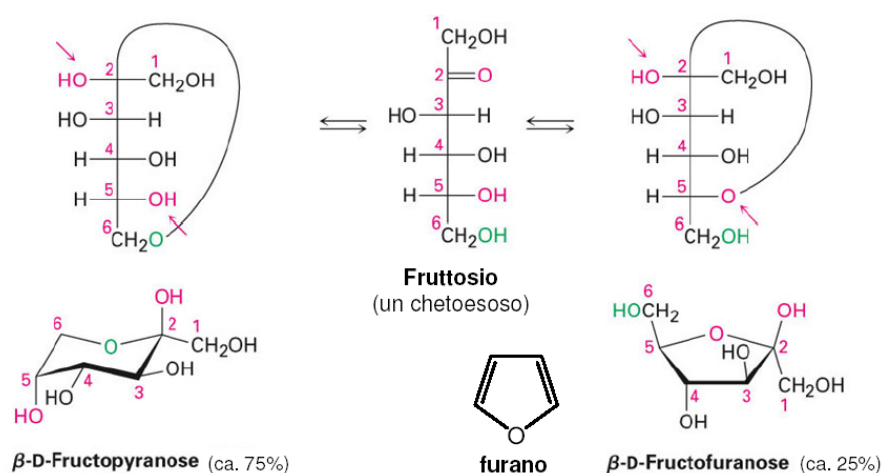


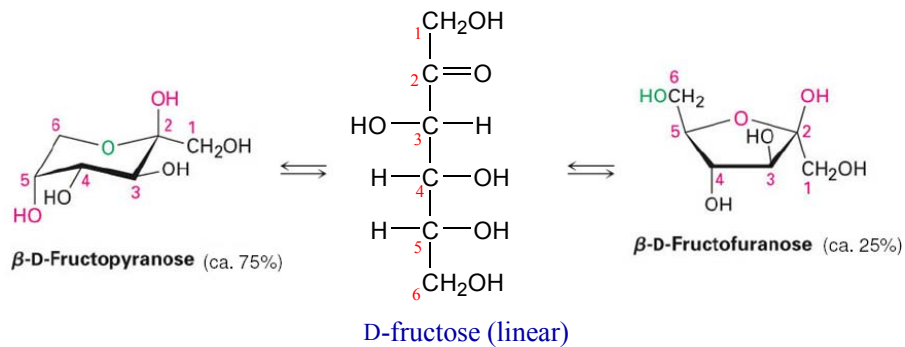
Because of the tetrahedral nature of carbon bonds, pyranose sugars actually assume a "chair" or "boat" configuration, depending on the sugar.

The representation above reflects the chair configuration of the glucopyranose ring more accurately than the Haworth projection.

Strutture cicliche dei Monosaccaridi

- Alcuni zuccheri esistono anche come emiacetale ciclici a 5 termini (forma **furanosidica**)

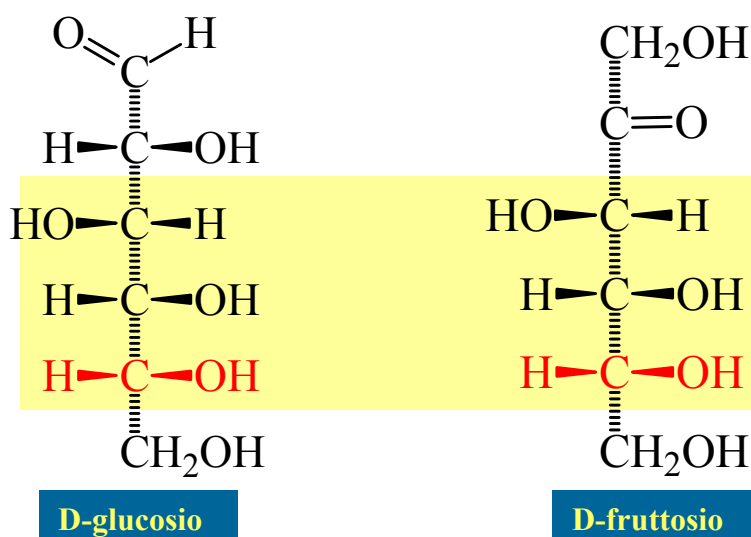




Fructose forms either

- a **6-member pyranose** ring, by reaction of the C2 keto group with the OH on C6, or
- a **5-member furanose** ring, by reaction of the C2 keto group with the OH on C5.

Glucosio e fruttosio hanno la STESSA configurazione dei carboni 3, 4, 5

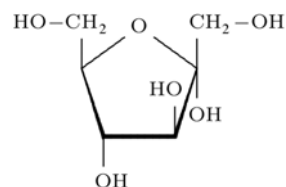


fruttosio

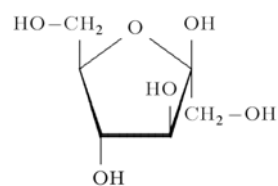
Il fruttosio è un cheto-esoso. È uno dei tre zuccheri più importanti del sangue, insieme a Glu e Gal.

Si lega a Glu per formare il saccarosio.

È consigliato ai diabetici, perché la sua degradazione è più lunga di quella di Glu.



α -D-Fructose



β -D-Fructose

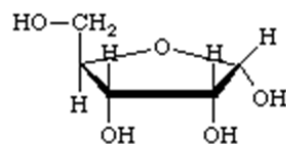
Ribosio

D-ribosio, è un aldo-pentoso.

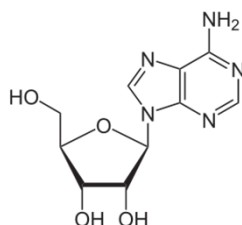
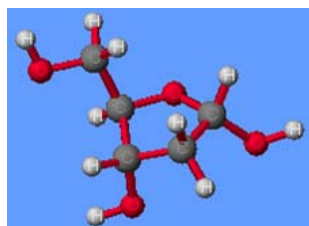
Ha struttura furanosidica.

È componente del RNA.

Il 2-deossiribosio è componente del DNA



α -D-Ribofuranose



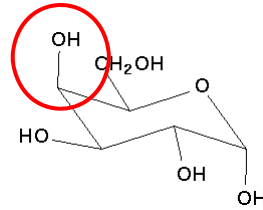
GALATTOSIO

Il **galattosio** è un EPIMERO del glucosio, differisce per la configurazione del C4.

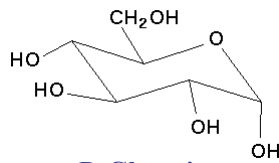
Gal e Glu formano il disaccaride **lattosio**

È sintetizzato dall'organismo e fa parte dei glicolipidi e glicoproteine

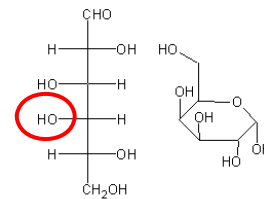
È meno dolce e meno solubile del Glu



α -D-Galattosio

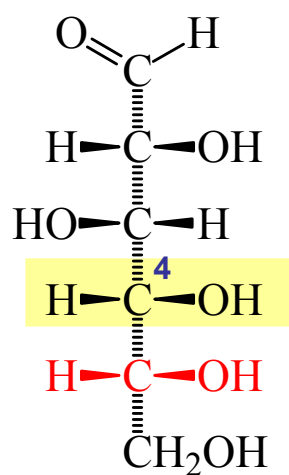


α -D-Glucosio

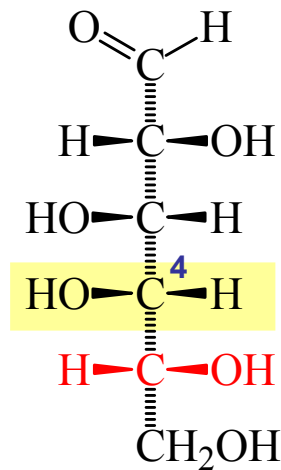


D-Galactose

glucosio e galattosio sono epimeri al C4



D(+)-glucosio



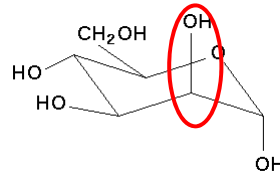
D(+)-galattosio

MANNOSIO

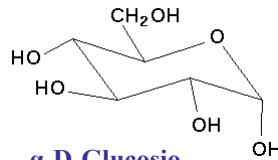
Il mannosio è un epimero del Glu al C2.

È coinvolto nella glicolisi, ed è trasformato in fruttosio 6-fosfato

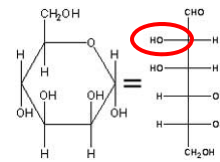
Il nome deriva dalla manna, una secrezione di alcuni alberi



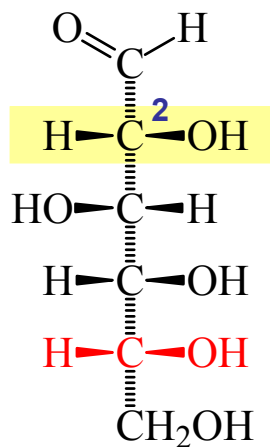
α -D-Mannosio



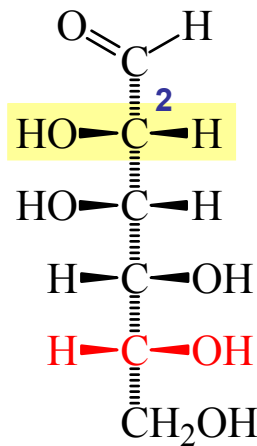
α -D-Glucosio



glucosio e mannosio sono epimeri al C2



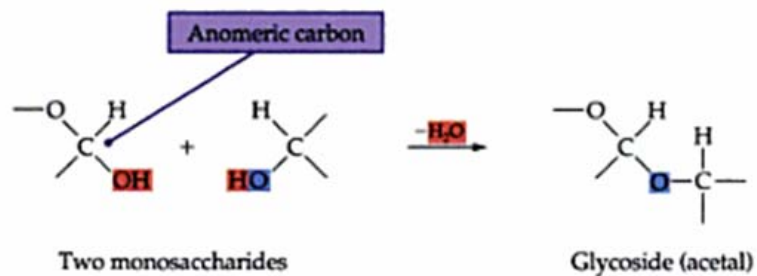
D(+)-glucosio



D(+)-mannosio

Disaccaridi

I disaccaridi sono carboidrati che contengono due molecole (uguali (omo-disaccaridi) o diverse) di monosaccaridi che si legano insieme attraverso due gruppi ossidrilici per eliminazione di una molecola di acqua.



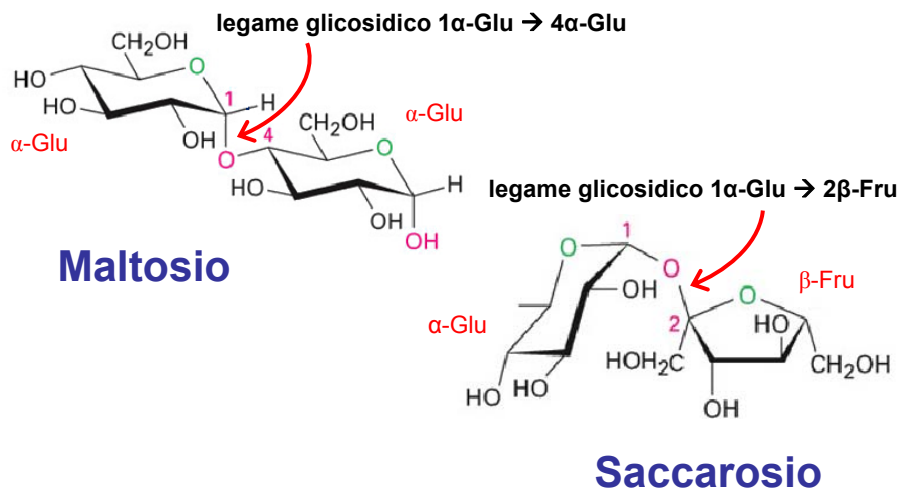
Il gruppo -OH emiacetalico di una molecola di monosacc. può reagire con un -OH di un'altra molecola e formare un legame O-glicosidico .

Disaccaridi

- Omo-disaccaridi:
 - Maltosio ($\alpha\text{-Glu-(1}\rightarrow\text{4)-Glu}$)
 - Cellobiosio ($\beta\text{-Glu-(1}\rightarrow\text{4)-Glu}$)
- Etero-disaccaridi
 - Lattosio ($\beta\text{-Gal-(1}\rightarrow\text{4)-Glu}$)
 - Saccarosio ($\alpha\text{-Glu-(1}\rightarrow\text{2)-}\beta\text{-Frut}$)

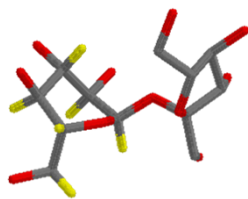
Disaccaridi

- Contengono almeno un legame glicosidico tra il C anomerico di un monosaccaride e un OH (qualsiasi posizione) dell'altro

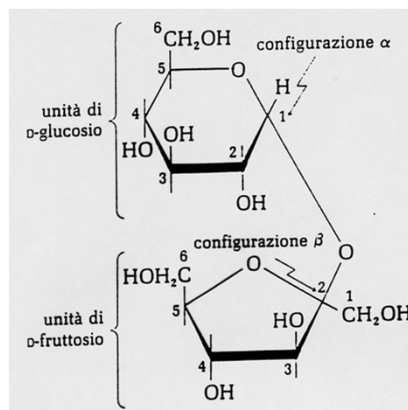


DISACCARIDI: saccarosio

viene estratto dalle barbabietole e dalla canna da zucchero

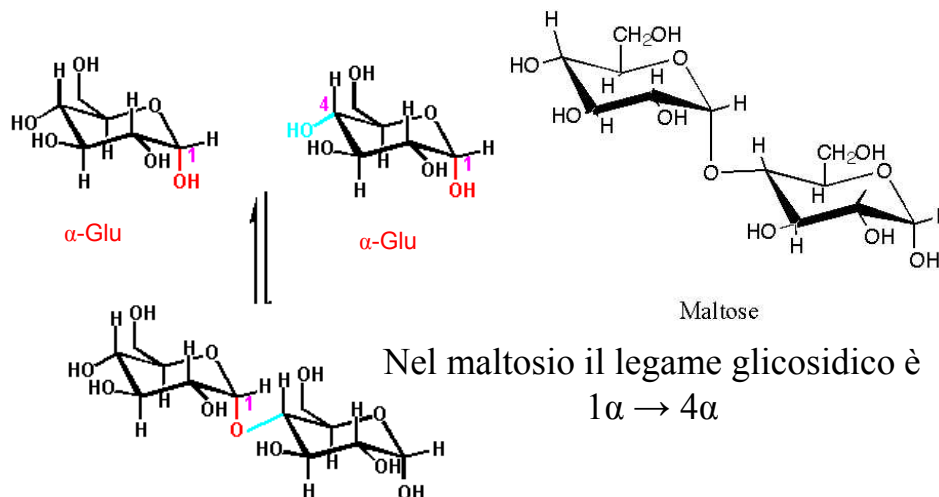


Legame glicosidico tra una molecola di α -D-glucosio ed una di β -D-fruttosio
(α -D-glucopiranosil-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-fruttofuranoside)



Per idrolisi (es. INVERTASI) il **saccarosio**, $[\alpha] = +66^\circ$, diventa una miscela EQUIMOLECOLARE di glucosio e fruttosio con $[\alpha] = -20^\circ$. La miscela di anomeri del D-glucosio ha $[\alpha] = 52^\circ$, mentre quella del D-fruttosio ha $[\alpha] = -92^\circ$

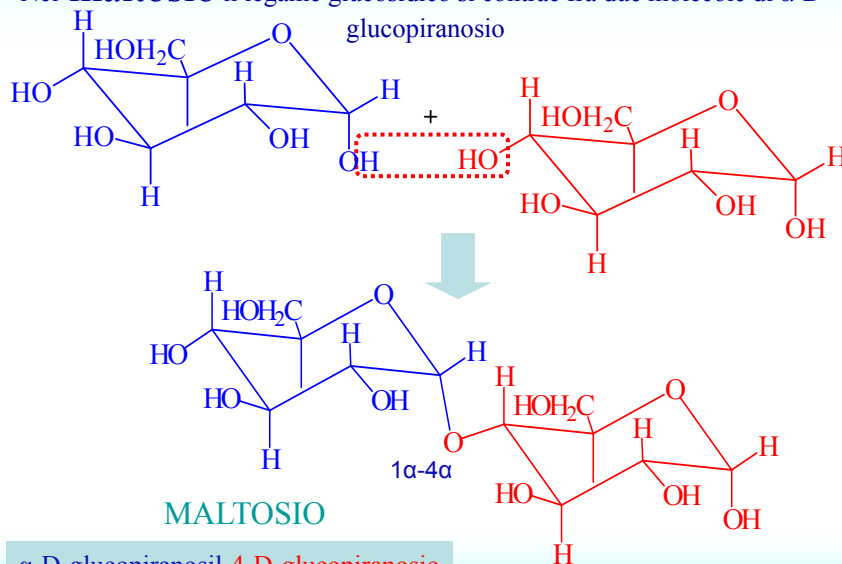
Disaccaridi: maltosio

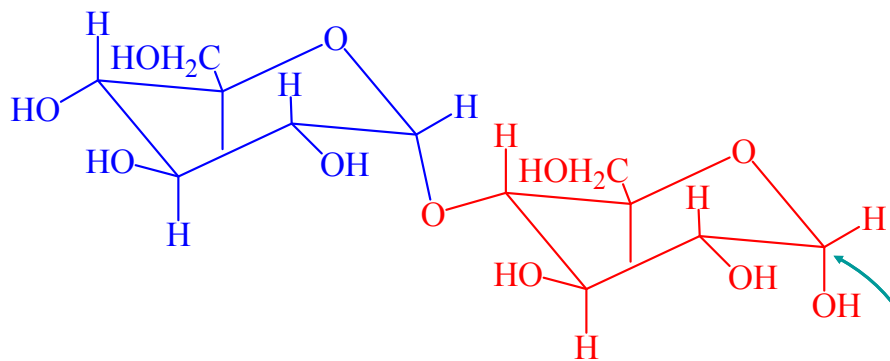


Maltosio: α -D-glucopiranosil-(1 $\rightarrow$ 4)- β -glucopiranosio

Disaccaridi

Nel **maltosio** il legame glicosidico si contrae fra due molecole di α -D-glucopiranosio

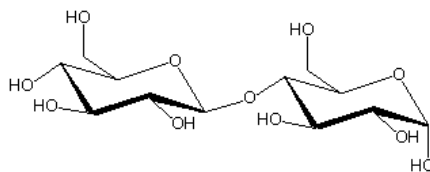




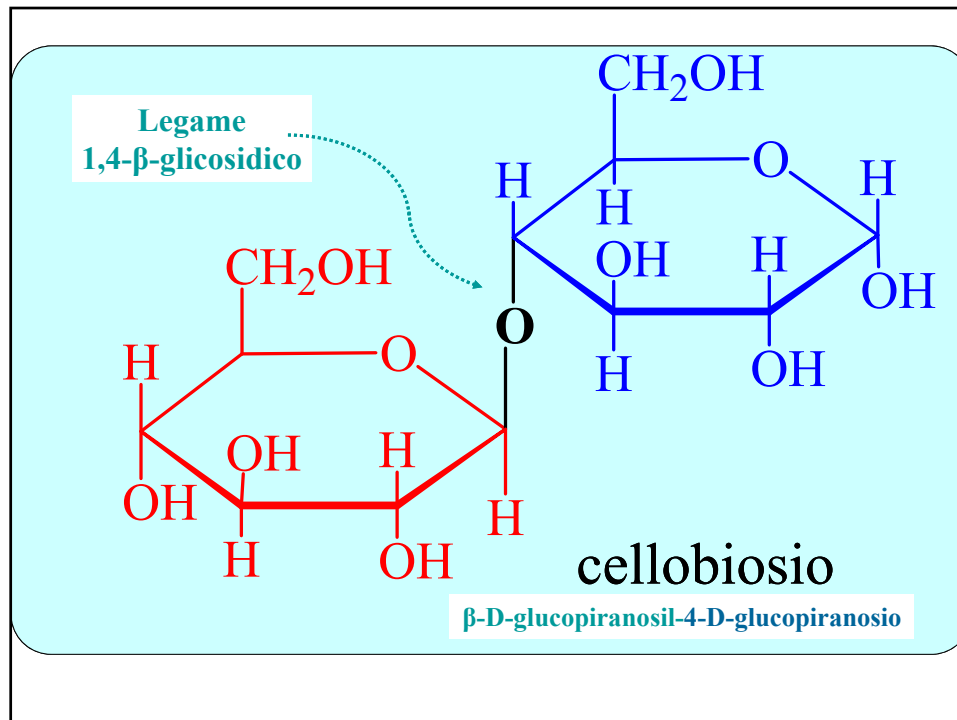
il maltosio ha proprietà riducenti
presenta mutarotazione

Cellobiosio

- Prodotto dalla digestione della cellulosa.



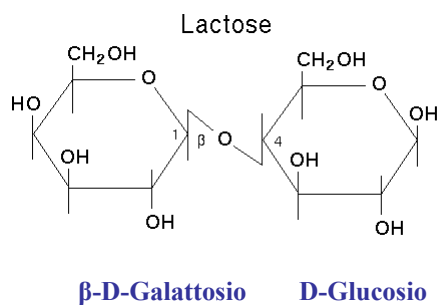
- Dimero di glu con legame $\beta(1 \rightarrow 4)$ che è idrolizzato dai batteri.



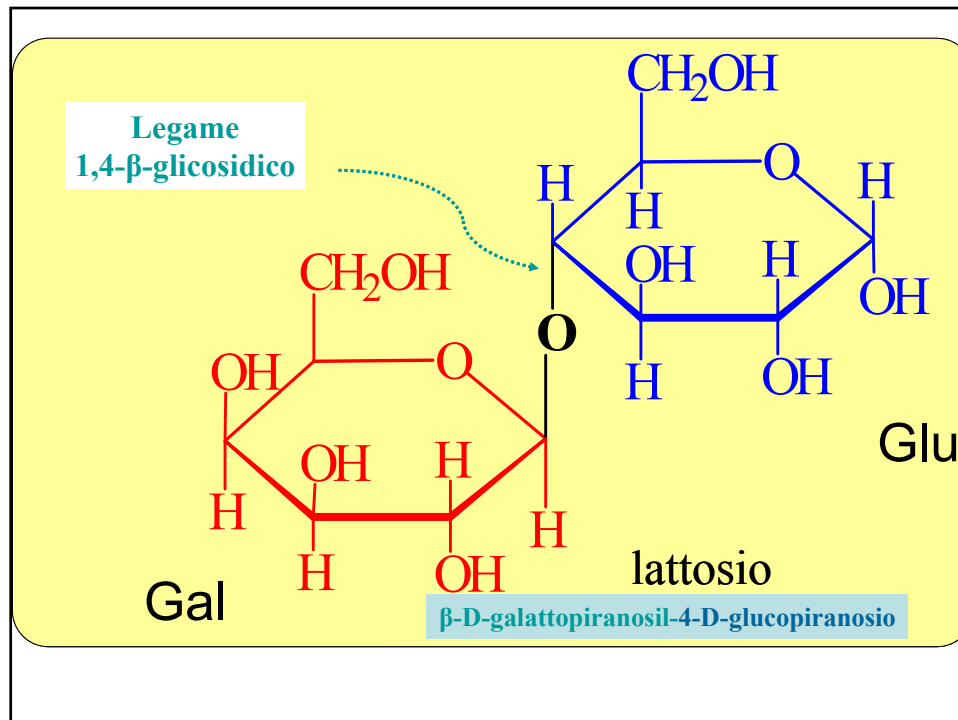
Disaccaridi: lattosio

Si trova nel latte umano e in quello di molti animali.

Intolleranza al lattosio è causata dalla perdita dell'enzima lattasi nella maturità.



•Lattosio: β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranoside, o β -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glu

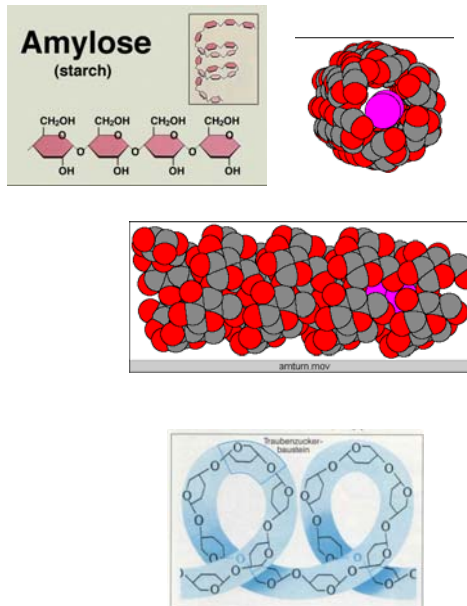


Polisaccaridi del Glu

- Amido: legame α (1→4)
 - Amilosio (lineare)
 - Amilopectina (ramificata)
 - Glicogeno (più ramificata)
- Cellulosa: legame β (1→4)

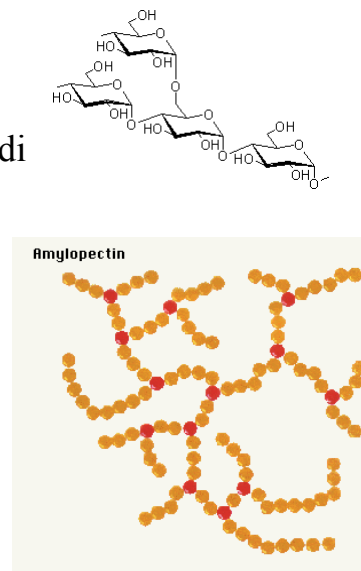
Amilosio

- Amilosio: catena lineare di migliaia di unità (300-3000).
- Il legame $\alpha(1 \rightarrow 4)$ fa assumere alla molecola una struttura ad elica.
- È più compatto, ma meno digeribile della amilopectina. Nelle piante è circa il 20% dell'amido



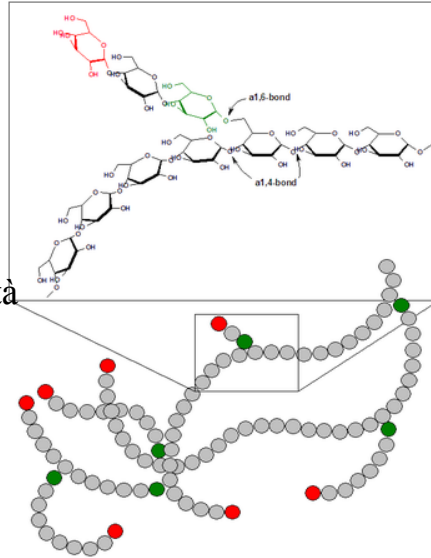
Amilopectina

- Composta da 2000-20.000 unità di Glu, con ramificazioni (legami $\alpha(1 \rightarrow 6)$) ogni 24-30 Glu.
- Circa 80% dell'amido
- Digerita dall'amilasi



Glicogeno

- “amido animale”, si trova nel fegato, muscoli e reni.
- Molecola molto ramificata (dendrimero). Circa 60.000 unità di glucosio con ramificazioni ogni 12 glu.
- È normalmente legato alle proteine (glicigenina)



Cellulosa

- Molecole lineari di con legami β (1 $\rightarrow$ 4) tra molecole di glucosio.
- Questo determina una struttura lineare, e non ad elica come l'amido. Assume una conformazione estesa di microfibrille che si associano intra- e inter-catena con **legami a idrogeno**.
- È più cristallina dell'amido.

Cellulosa

