

Carboidrati

Definizione di Carboidrati

Carboidrati

Originalmente, composti come *aldosi* e *chetosi*, di formula stechiometrica $C_n(H_2O)_n$, da cui 'idrati di carbonio'.

I membri più semplici della famiglia vengono chiamati anche **saccaridi**, a causa del sapore dolce degli zuccheri (dal latino saccharum, zucchero).

$C_n(H_2O)_n$ un idrato di carbonio?

in termini chimici corretti

poliidrossi aldeidi e chetoni

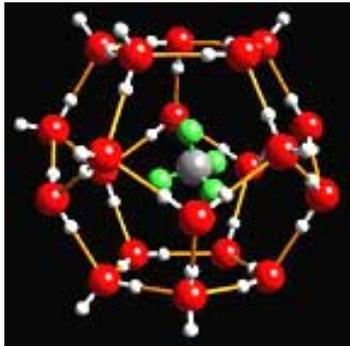
(o composti che per idrolisi danno poliidrossialdeidi e chetoni)

Il termine generale carboidrato include i *monosaccaridi*, gli *oligosaccaridi* e i *polisaccaridi* come pure sostanze derivate dai monosaccaridi attraverso trasformazioni varie.

Inoltre a questa classe appartengono anche numerosi composti che non rispettano la formula stechiometrica $C_n(H_2O)_n$ ed hanno, per esempio, un contenuto di ossigeno inferiore o maggiore o contengono azoto.

Idrato di metano

Gli idrari di metano appartengono alla categoria dei **clatrati**, complessi di inclusione costituiti da molecole imprigionate nei vuoti del reticolo cristallino di un'altra specie chimica. Anche se le forze in gioco sono deboli e le costanti di associazione basse, la chimica d'inclusione di specie neutre ha applicazioni molto importanti, come la separazione di miscele di composti e di enantiomeri, immagazzinamento di gas e sostanze tossiche, lento rilascio di farmaci in condizioni fisiologiche etc.



Idrato di metano

I clatrati idrati solidi si formano in condizioni molto specifiche di temperatura e pressione e sono stabili anche al di sopra del normale punto di fusione del ghiaccio. Questa elevata stabilità termica rappresenta un problema per l'industria del gas naturale. Il trasporto del gas naturale (prima di tutto il metano) nei gasdotti dalle regioni di produzione a ghiacci perenni o a temperature molto basse (e.g. Alaska, Siberia e Mare del Nord) fino ai punti finali di consumo è infatti oggetto a blocchi causati dalla formazione di clatrati idrati. Per ovviare a questo si agisce con vari metodi (deumidificazione e riscaldamento del gas, aggiunta di inibitori cinetici o termodinamici). Gli idrati di metano sono anche presenti in natura e recenti stime collocano le riserve mondiali degli idrati di gas naturale nell'ordine di $5 \times 10^{13} \text{ m}^3$ sulla terra, specialmente nei ghiacci dell'Alaska e della Siberia, e altri $5\text{-}25 \times 10^{15} \text{ m}^3$ di gas negli oceani, specialmente attorno all'America Centrale. Nella Federazione Russa l'enorme deposito di gas idrato di Messoyakha è stato utilizzato come fonte di gas dal 1971.

Presenza e Ruolo dei Carboidrati in Natura

I carboidrati formano un importante gruppo di composti presenti in natura; essi sono presenti in animali e piante. Nelle piante costituiscono il gruppo di composti organici più abbondante. La principale fonte di carboidrati sono le piante, che producono queste molecole attraverso la *fotosintesi*:



Tra le altre funzioni i carboidrati fungono da riserva di energia chimica (glucosio, amido, glicogeno) e gli animali consumano i carboidrati trasformandoli in CO₂, acqua e energia richiesta per compiere lavoro:



Inoltre sono componenti delle strutture di supporto delle piante (cellulosa), delle pareti cellulari batteriche (mucopolisaccaridi) e degli acidi nucleici (D-ribosio e 2-desossi-D-ribosio). Sono spesso coinvolti in fenomeni di riconoscimento cellulare (gruppi sanguigni).

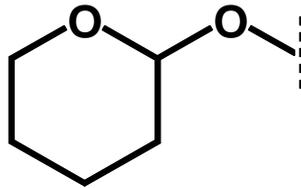
Usi Industriali dei Carboidrati

I carboidrati hanno numerose applicazioni industriali:

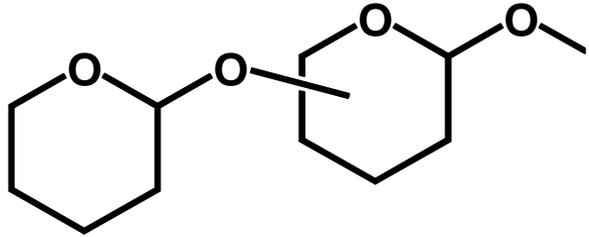
- ✓ **Industria Alimentare** – il saccarosio (zucchero da tavola, un disaccaride del D-glucosio e D-fruttosio è usato come dolcificante e conservante). L'amido, un polisaccaride, è l'ingrediente base della pasta, del pane etc.
- ✓ **Industria Tessile** – il cotone (cellulosa) è ampiamente usato come tessuto.
- ✓ **Carta e Plastiche** – oltre alla manifattura della carta, la cellulosa è usata anche per fare polimeri semi-sintetici (viscosa).
- ✓ **Imballaggio** – la cellulosa derivata dalle piante è usata per fare la carta.
- ✓ **Industria Farmaceutica** - numerosi antibiotici come pure la vitaminica C sono carboidrati. Essi sono usati anche come prodotti di partenza per la sintesi di medicinali non-carboidrati.

Nomenclatura Base dei Carboidrati

Monosaccaride

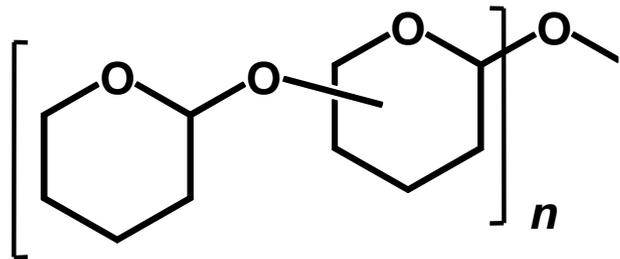


Disaccaride



Oligosaccaride

Polisaccaride



Monosaccaride



Disaccaride

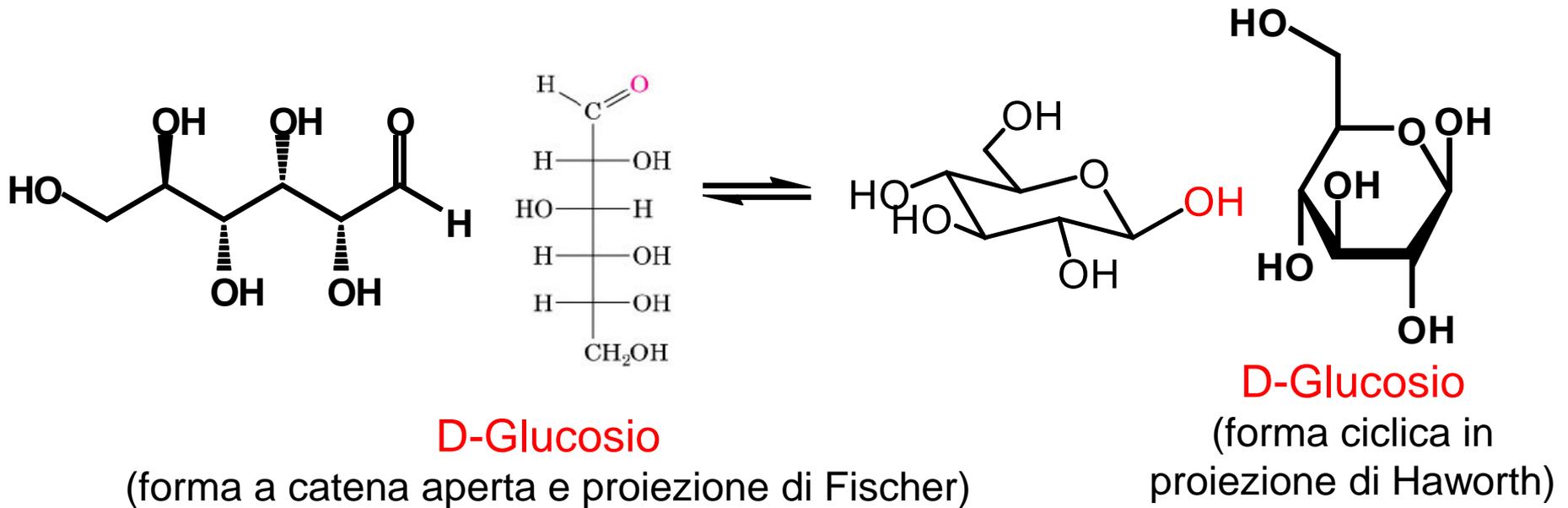


Oligosaccaridi (1-5)

Polisaccaridi (>5)

Monosaccaridi

I **monosaccaridi** sono i carboidrati più semplici. Per idrolisi non vengono frammentati in carboidrati più semplici. Es. il **glucosio** è un monosaccaride.



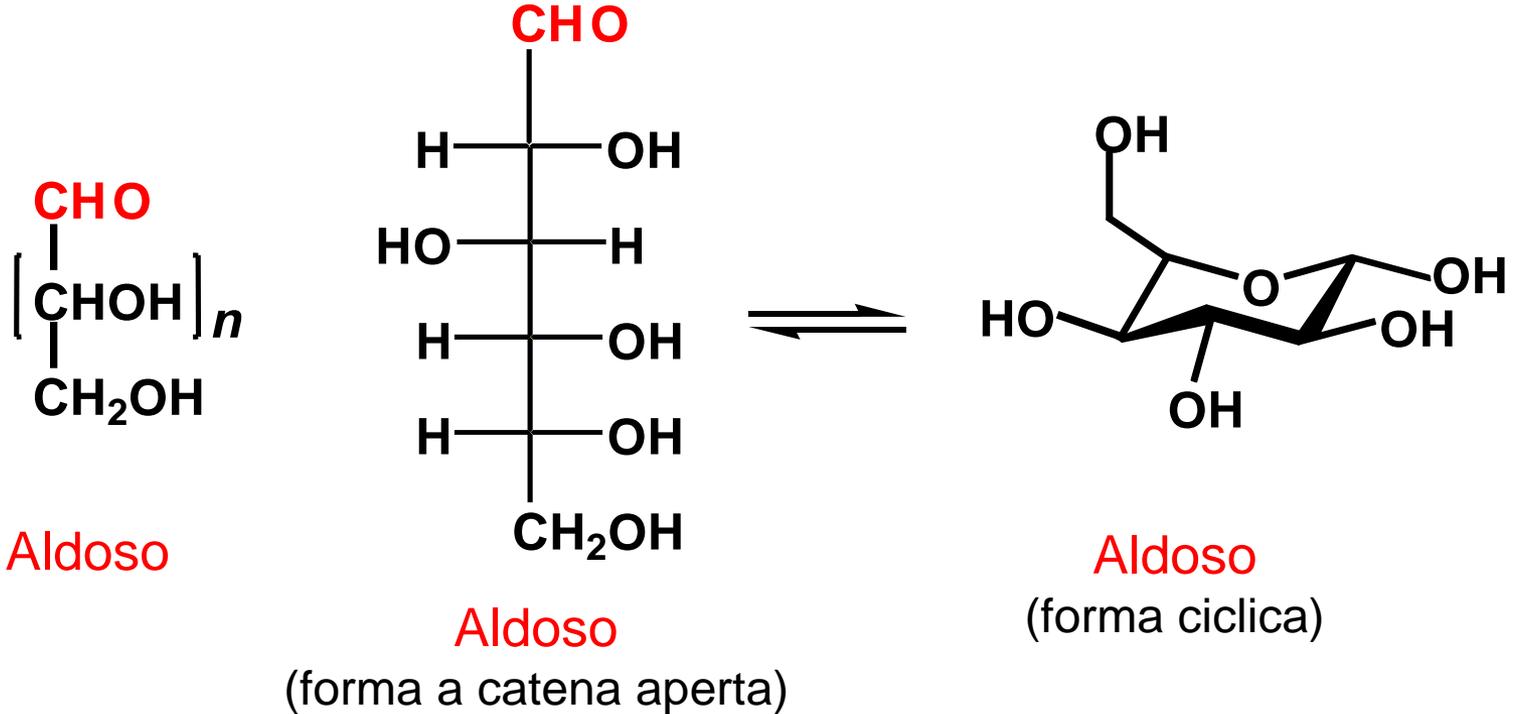
A questa classe appartiene anche un'ampia varietà di derivati che si formano dai monosaccaridi per ossidazione, deossigenazione, introduzione di altri sostituenti, alchilazione e acilazione dei gruppi ossidrilici e ramificazioni di catene.

I monosaccaridi vengono ulteriormente classificati in base alla loro natura chimica (**aldosi e chetosi**) e al numero di atomi di carbonio.

Aldosi: Aldeidi Polioidrossilate

Aldosi

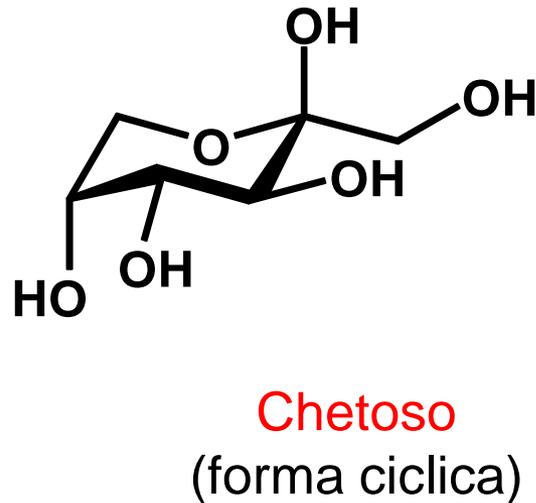
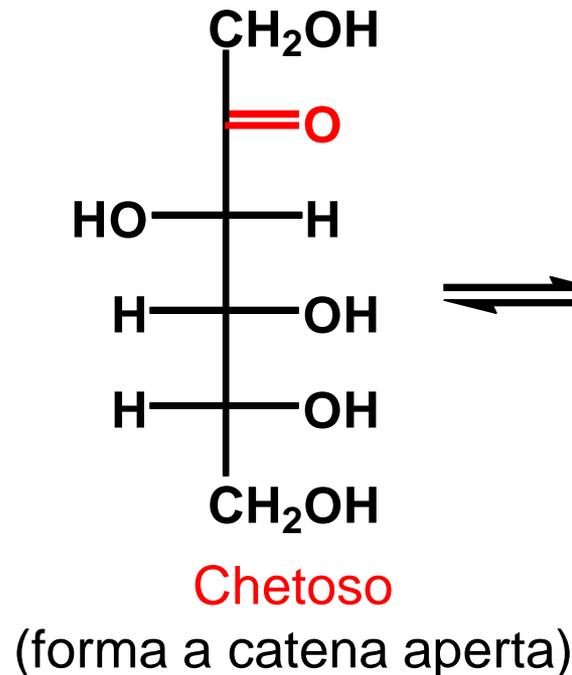
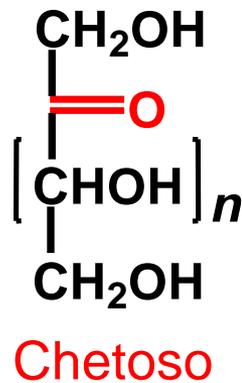
Zuccheri a base aldeidica (polioidrossialdeidi $\text{CHO}-[\text{CHOH}]_n\text{CH}_2\text{OH}$) e loro emiacetali intramolecolari;
es. D-glucosio:



Chetosi: Chetoni Polioidrossilati

Chetosi

Zuccheri a base chetonica (polioidrossichetoni $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}(=\text{O})[\text{CHOH}]_n\text{CH}_2\text{OH}$) e loro emiacetali intramolecolari. Il gruppo oxo è di solito al C-2;
es. D-fruttosio:

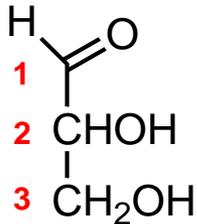


Monosaccaridi

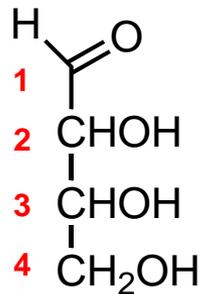
I Monosaccaridi sono inoltre definiti secondo la *lunghezza* della catena

<u>No. di carboni</u>	<u>Aldoso</u>	<u>Chetoso</u>
3	Aldotrioso	Chetotrioso
4	Aldotetroso	Chetotetroso
5	Aldopentoso	Chetopentoso
6	Aldoesoso	Chetoesoso
7	Aldoeptoso	Chetoeptoso

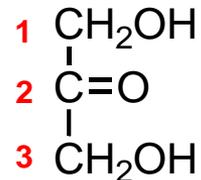
I carboni sono numerati in modo che il gruppo C=O abbia il numero più basso:



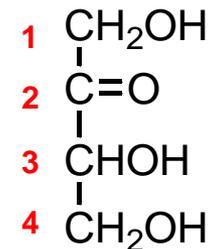
Aldotrioso



Aldotetroso



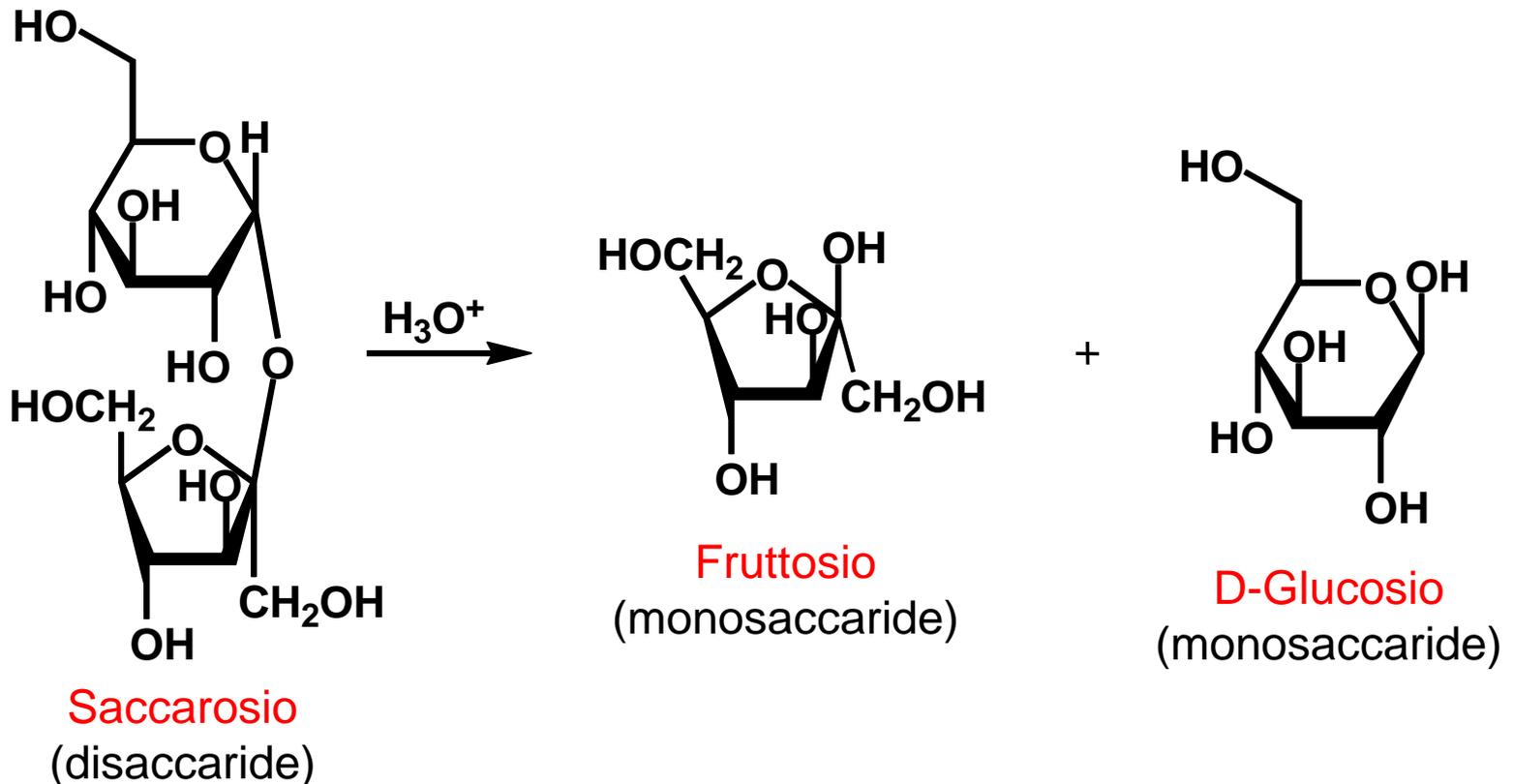
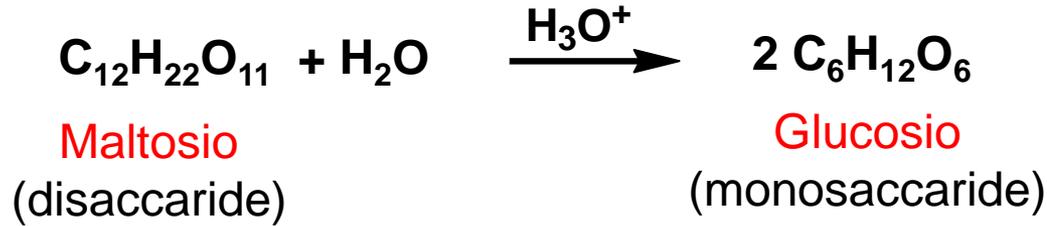
Chetotrioso



Chetotetroso

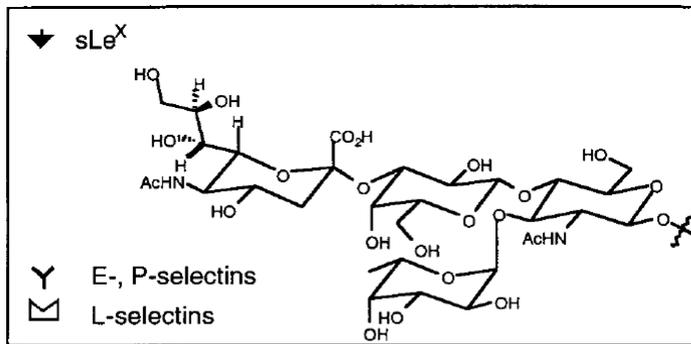
Disaccaridi

Per idrolisi acida i *disaccaridi* vengono frammentati in due monosaccaridi. I monosaccaridi costituenti non devono necessariamente essere uguali.



Oligosaccaridi

Analogamente ai disaccaridi per idrolisi acida i *trisaccaridi e I tetrasaccaridi* danno rispettivamente tre o quattro unità di monosaccaride. I composti contenenti un numero ridotto di monosaccaridi (fino a 5) sono chiamati *oligosaccaridi*. Sono composti ben identificabili, con formula di struttura e peso molecolare definiti. Spesso hanno sapore dolce.



Gli oligosaccaridi hanno ruoli biologici importanti spesso collegati a fenomeni di riconoscimento intracellulare. Si ritrovano legati covalentemente a proteine (glicoproteine) o lipidi (glicolipidi).

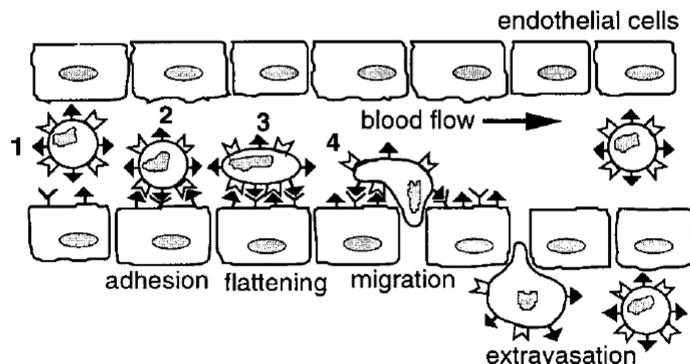
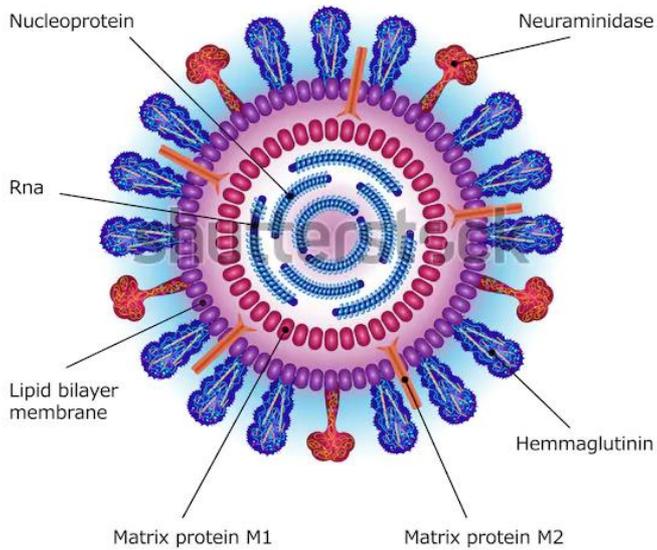


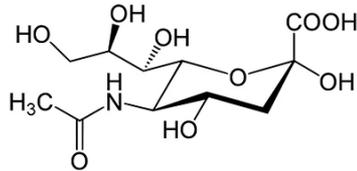
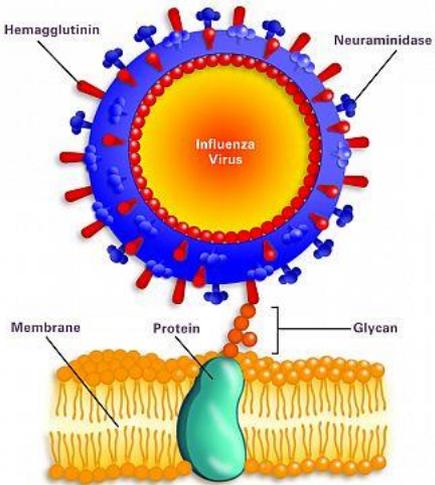
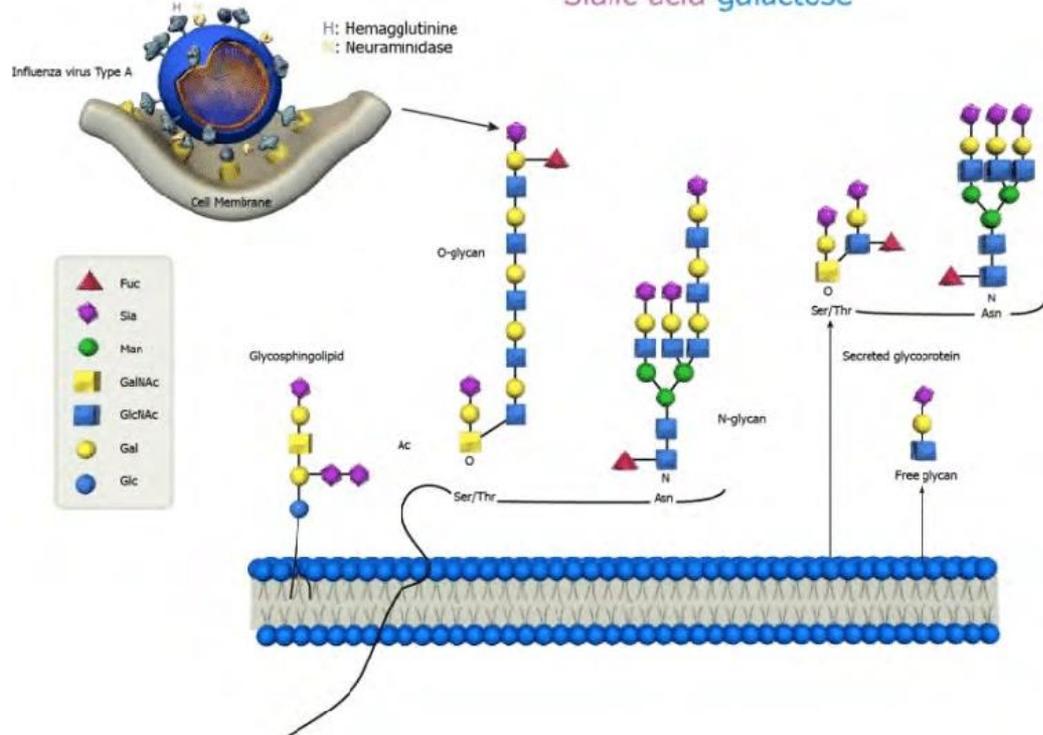
Figure 3. Injury results in expression and display of E- and P-selectins on the surface of nearby endothelial cells. Neutrophils (1) are attracted to this site (2). The neutrophil interacts polyvalently (through sLe^X moieties) with E- and P-selectins. In addition, L-selectins, expressed on the surface of the neutrophil, interact with sLe^X moieties present on the endothelial cell. Neutrophils change their shape upon attachment (3). Further adhesion mediated by integrins leads to extravasation (4).

Oligosaccaridi

Influenza Virus
Baltimore Group V ((-)ssRNA)



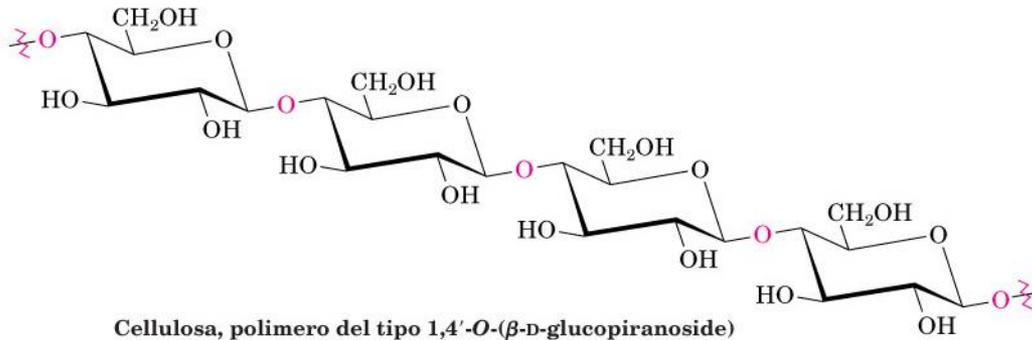
Influenza virus receptor:
Sialic acid-galactose



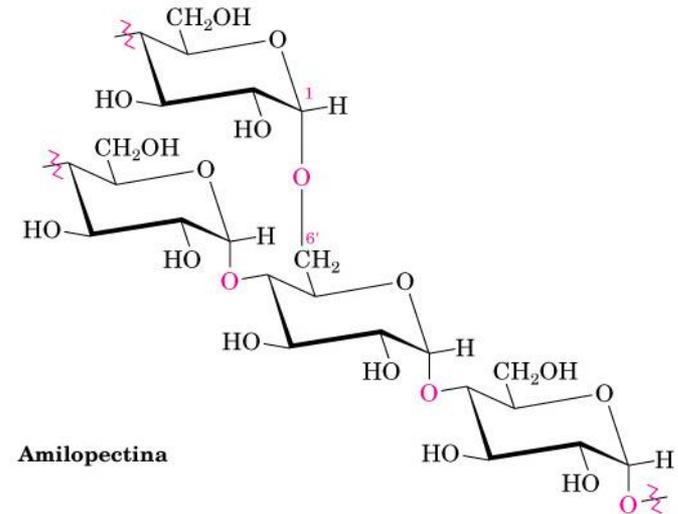
Sialic acid

Polisaccaridi (Glicani)

Quando il numero di monosaccaridi presenti nella molecola è elevato, i composti sono definiti *polisaccaridi*. Esempi sono la cellulosa, l'amido, il glicogeno e la chitina. Il PM può essere molto elevato e la struttura normalmente non è omogenea e può essere lineare o ramificata.



(n varia da catena a catena
tipicamente 1000)



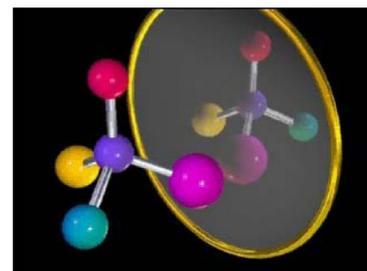
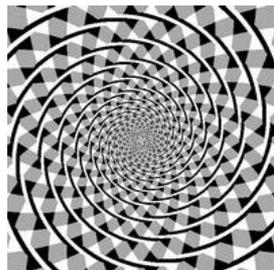
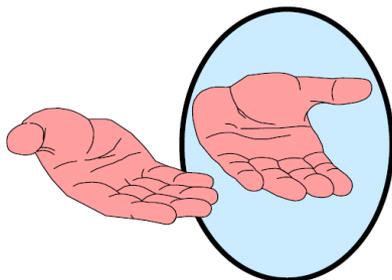
componente dell'amido

Proiezioni di Fischer e Notazione D/L

Chiralità, Centri Chirali & Stereogenici

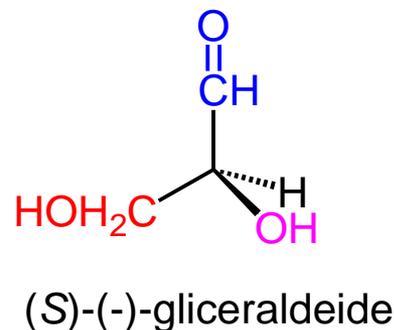
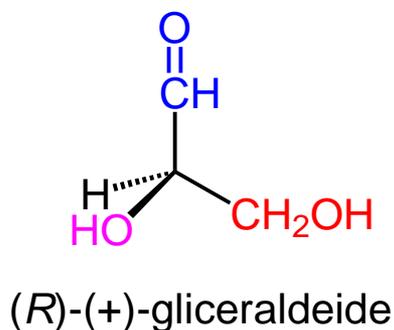
Chiralità (dal greco *χείρ cheir*, "mano")

Il termine descrive un oggetto che *non* è sovrapponibile con la sua immagine speculare. E' una proprietà legata alla simmetria dell'oggetto e in particolare all'assenza di un piano di simmetria.



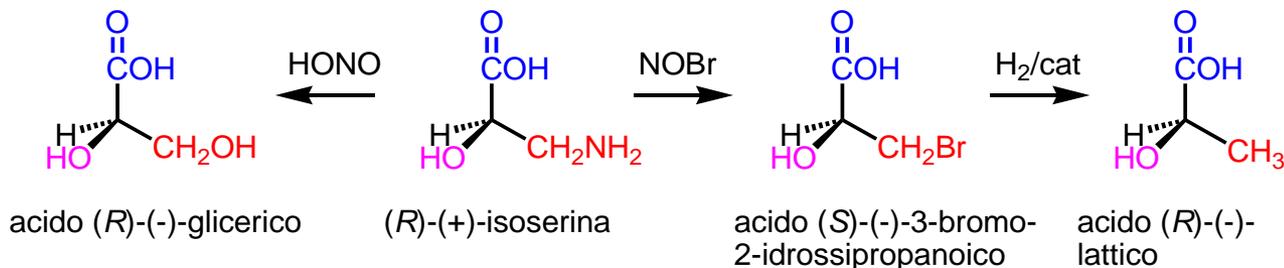
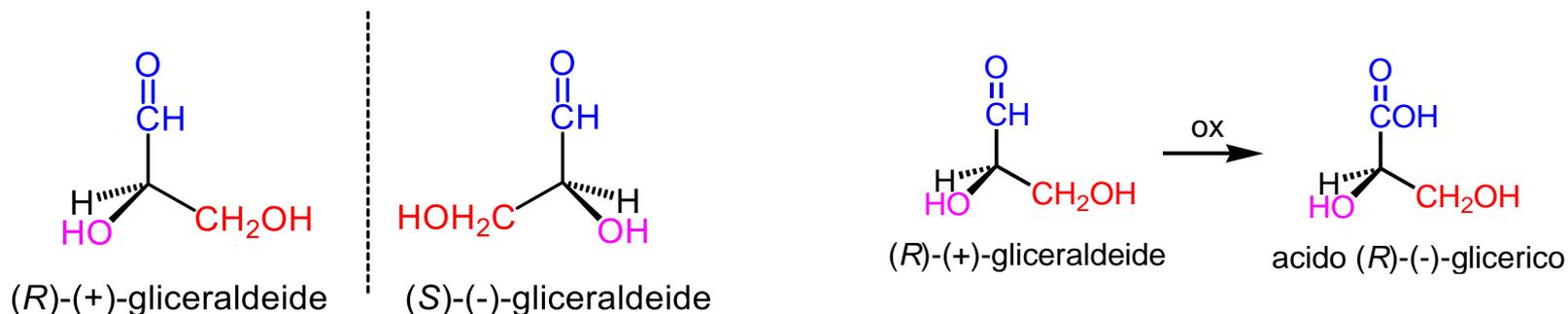
Centro stereogenico (stereocentro, carbonio chirale, carbonio asimmetrico)

Un atomo con quattro atomi o gruppi non equivalenti. La presenza di un solo stereocentro in una molecola è condizione sufficiente (ma non necessaria) per rendere la molecola chirale. In presenza di più stereocentri si possono avere anche composti achirali (*meso*).

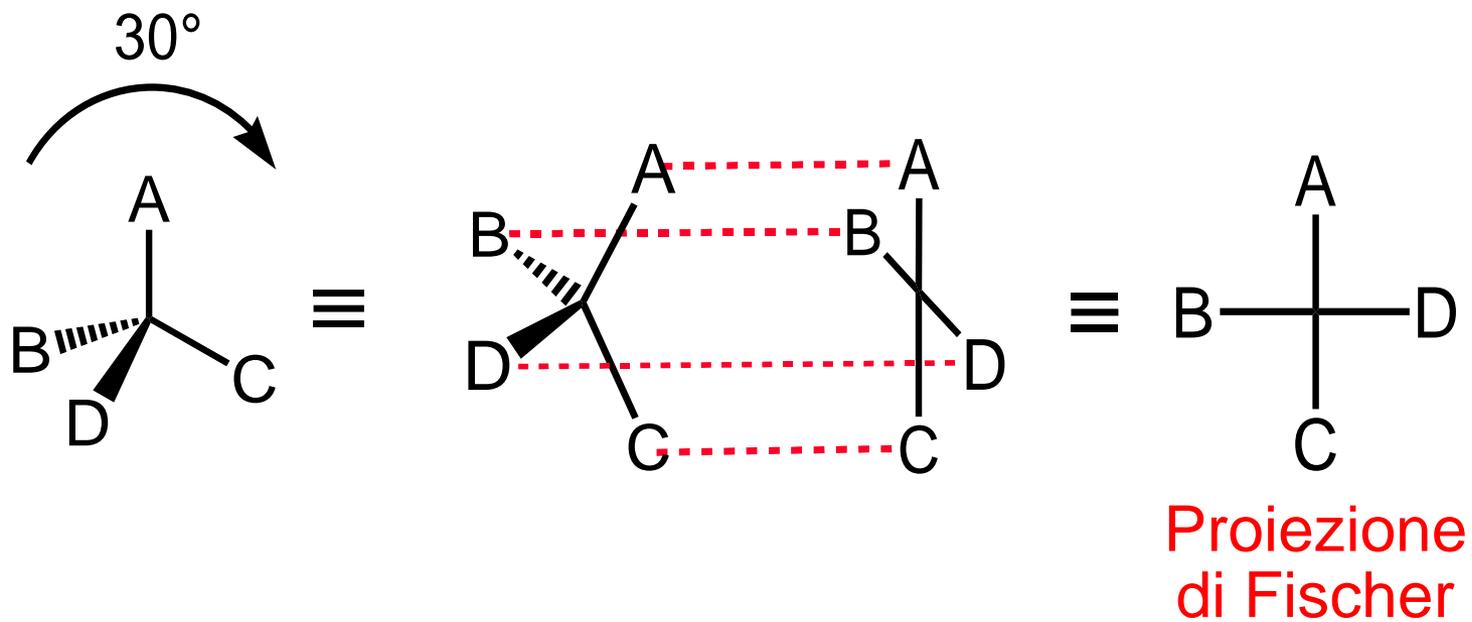


Gliceraleide come composto di riferimento

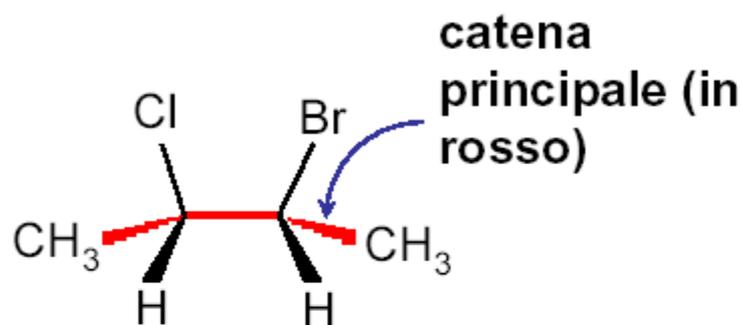
La chimica dei carboidrati è stata al centro dei progressi nella comprensione della stereochimica e nella assegnazione delle configurazioni assolute. Nel 1906, M. Rosanoff (USA), riprendendo il lavoro di E. Fischer (D), attribuì arbitrariamente ai due enantiomeri della gliceraleide le configurazioni assolute illustrate in figura. (I termini (R) e (S) sono stati introdotti negli anni '50 da Cahn-Ingold-Prelog). In questo modo è possibile mediante reazioni chimiche correlare la configurazione assoluta di altri composti chirali a quella di riferimento.



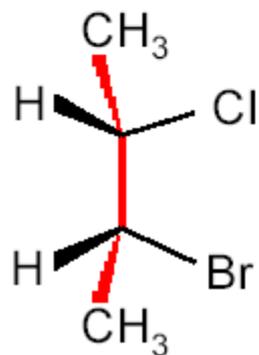
Proiezioni di Fischer



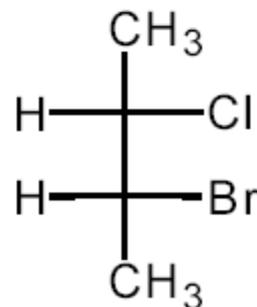
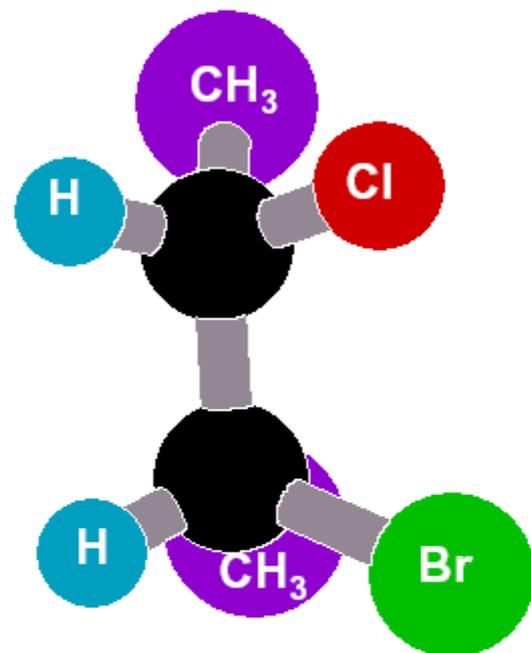
Proiezioni di Fischer



ruotare di 90° | orientare la catena principale verticalmente

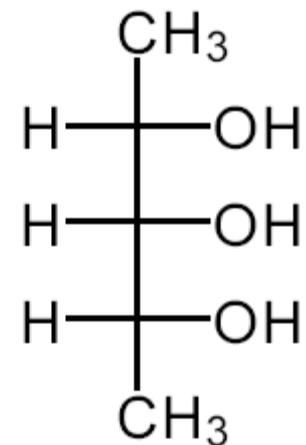
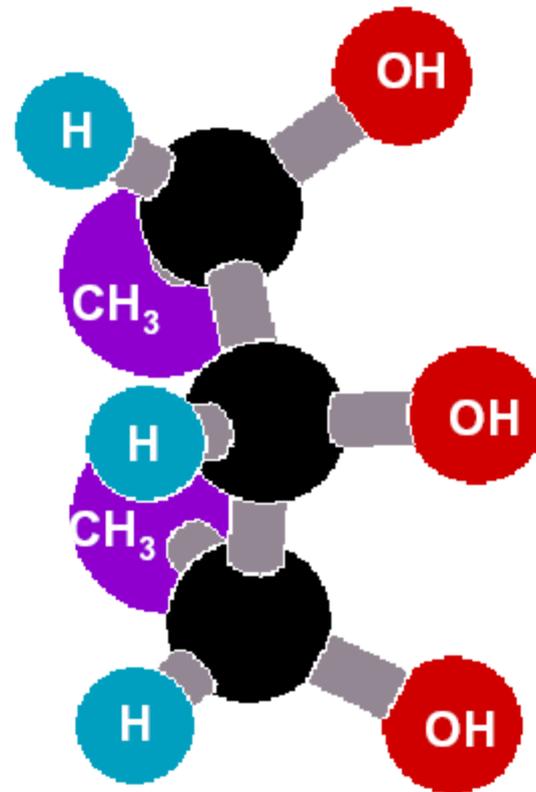


convertire
nella proiezione
di Fischer



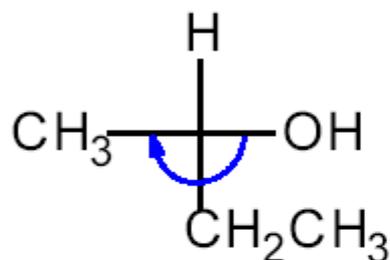
Proiezione di Fischer

orientazione
della
catena principale
e dei sostituenti
nella proiezione
di Fischer



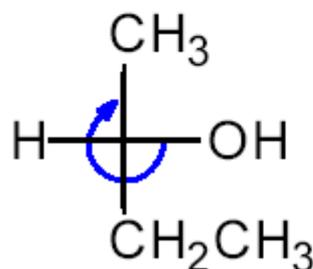
Proiezioni di Fischer

- Determinare *R* e *S* nelle proiezioni di Fischer



(*R*)-2-butanol

- quando il gruppo a priorità minore è sulla *verticale* (legame dietro): leggere normalmente



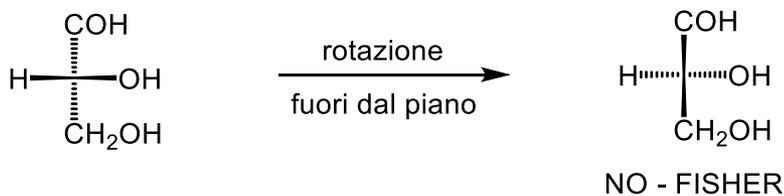
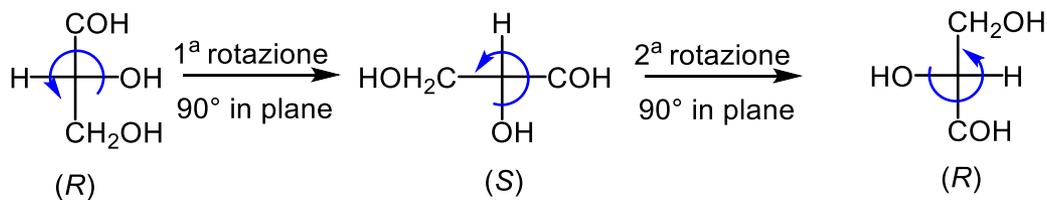
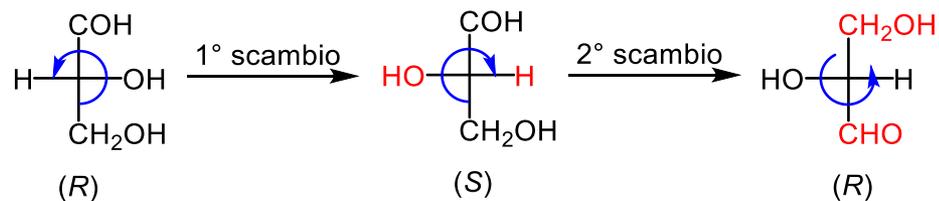
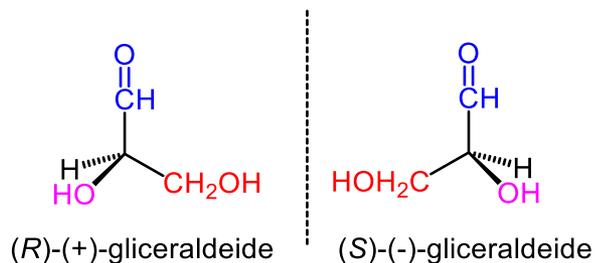
(*S*)-2-butanol

- quando il gruppo a priorità minore è *orizzontale* (legame davanti): leggere all'indietro (o leggere normalmente e invertire *R* con *S*)
-

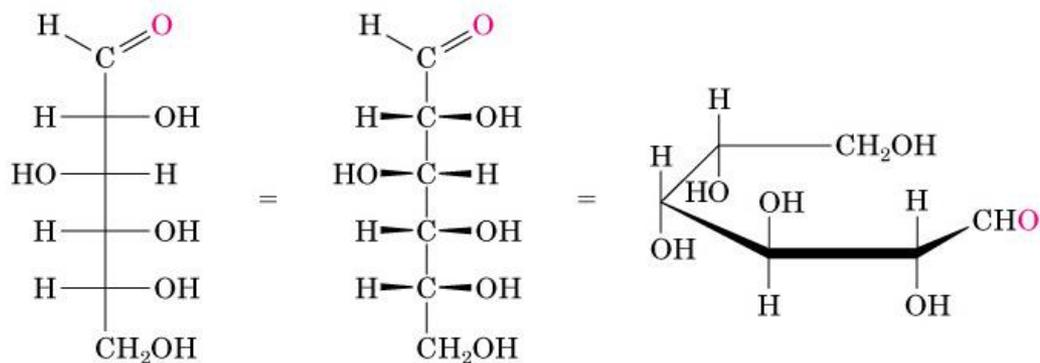
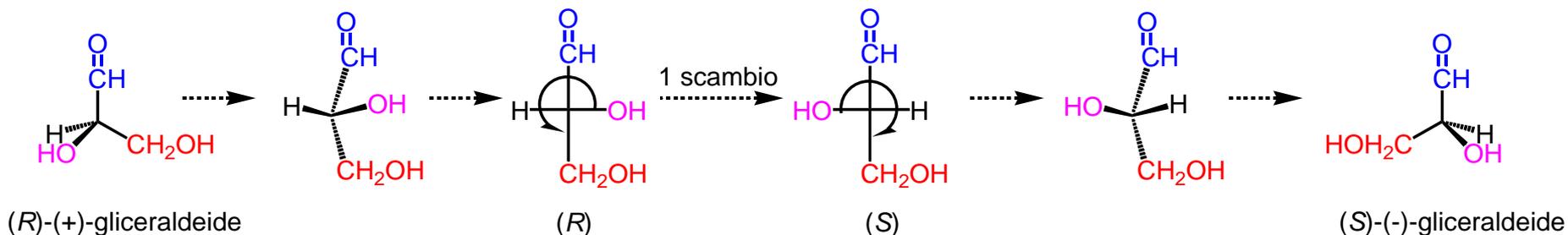
Un numero di scambi **pari** di sostituenti non cambia la stereochimica mentre un numero **dispari** la inverte

Una rotazione di 90° nel piano inverte la stereochimica, una rotazione di 180° nel piano la mantiene.

Una rotazione fuori da piano viola le regole delle proiezione di Fisher



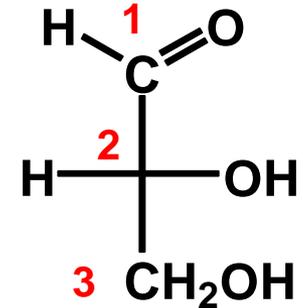
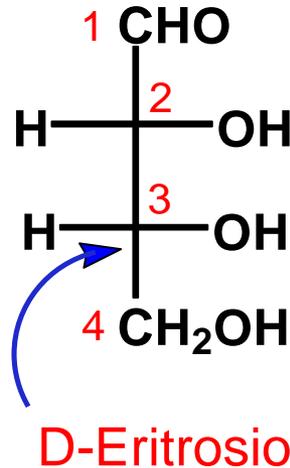
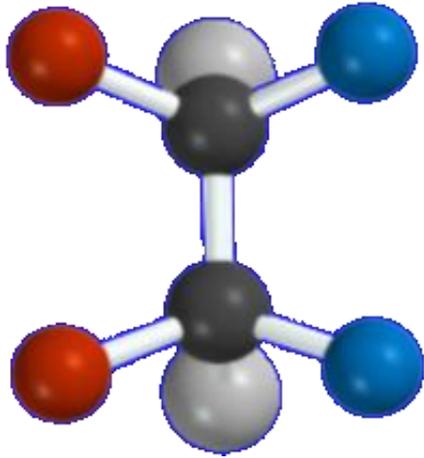
Proiezioni di Fischer



Glucosio
(il gruppo carbonilico è posto in alto)

(2R, 3S, 4R, 5R)-2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanal

La notazione D/L (Hudson-Rosanoff)



D-Gliceraldeide

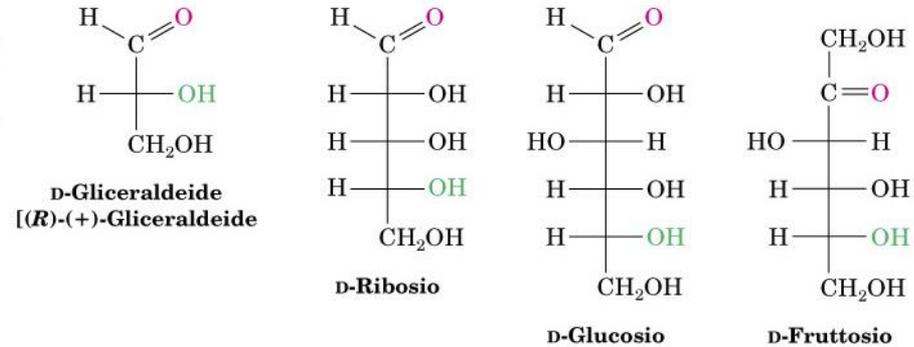
Le lettere D e L indicano la *configurazione assoluta* dell'atomo chirale **più lontano** dal gruppo carbonilico.

Molecole con il gruppo OH a destra appartengono alla serie D, quelle con il gruppo OH a sinistra appartengono alla serie L.

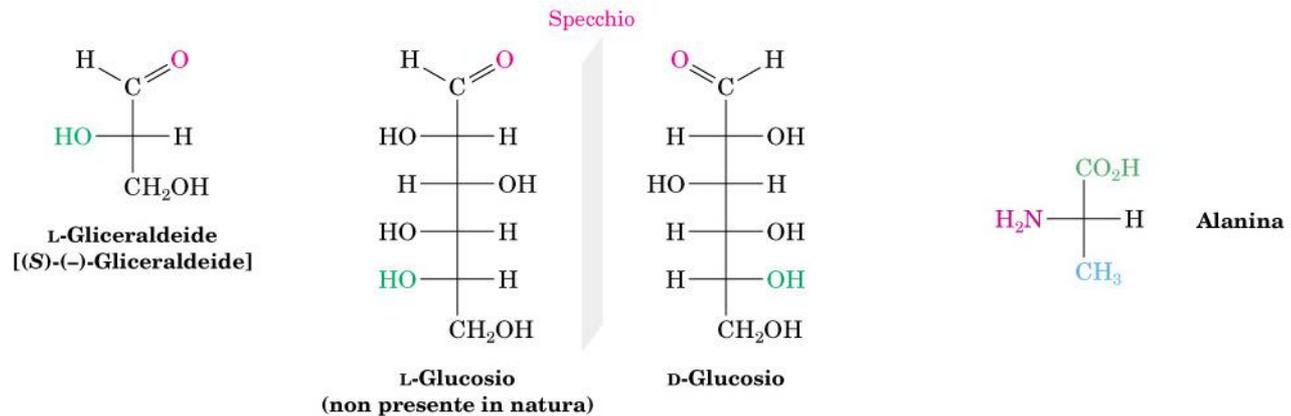
Notazione D/L

serie D

FIGURA 25.2 Alcuni zuccheri naturali della serie D. Il centro chirale più lontano dal gruppo carbonilico ha la stessa configurazione della (R)-(+)-gliceraldeide con il gruppo -OH rivolto verso destra nelle proiezioni di Fischer.

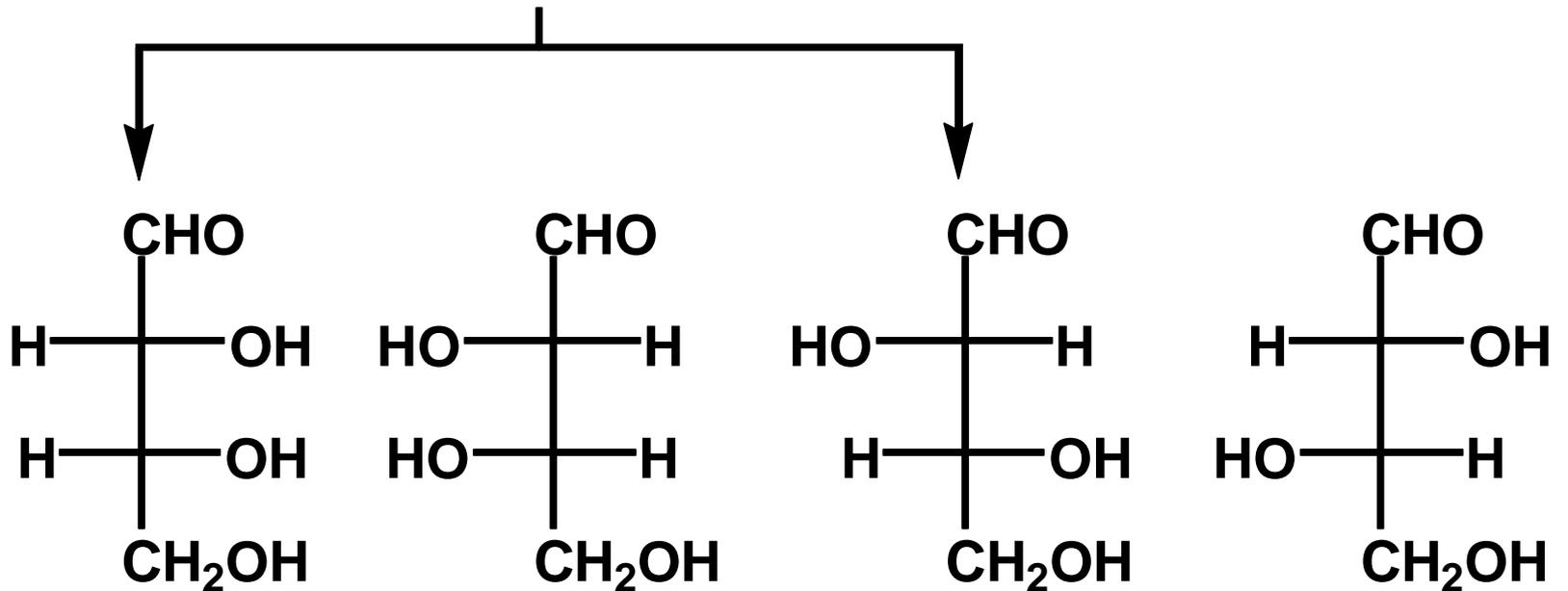


serie L



Notazione D/L

Diastereomeri



D-Eritrosio

L-Eritrosio

D-Treosio

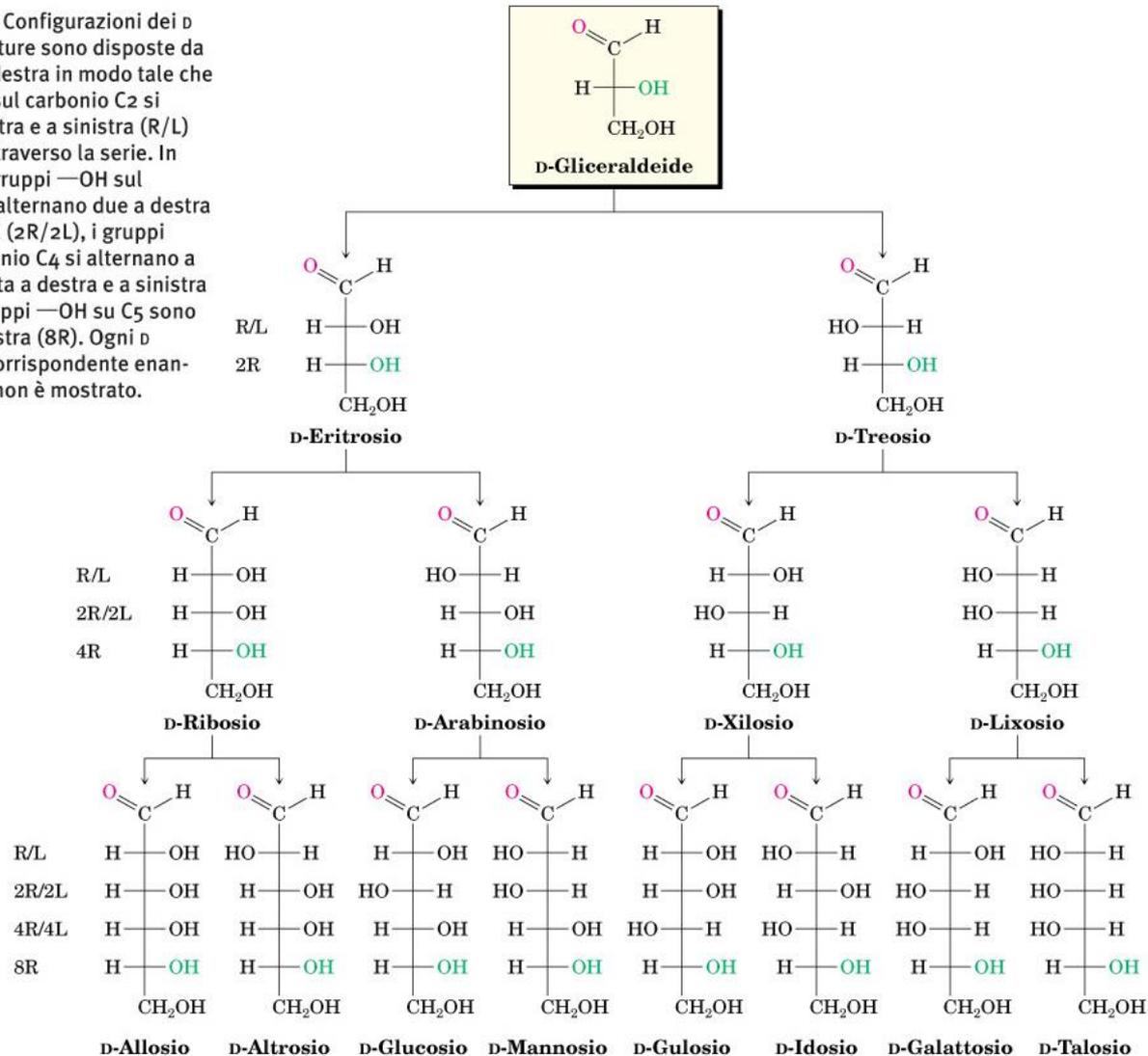
L-Treosio

Enantiomeri

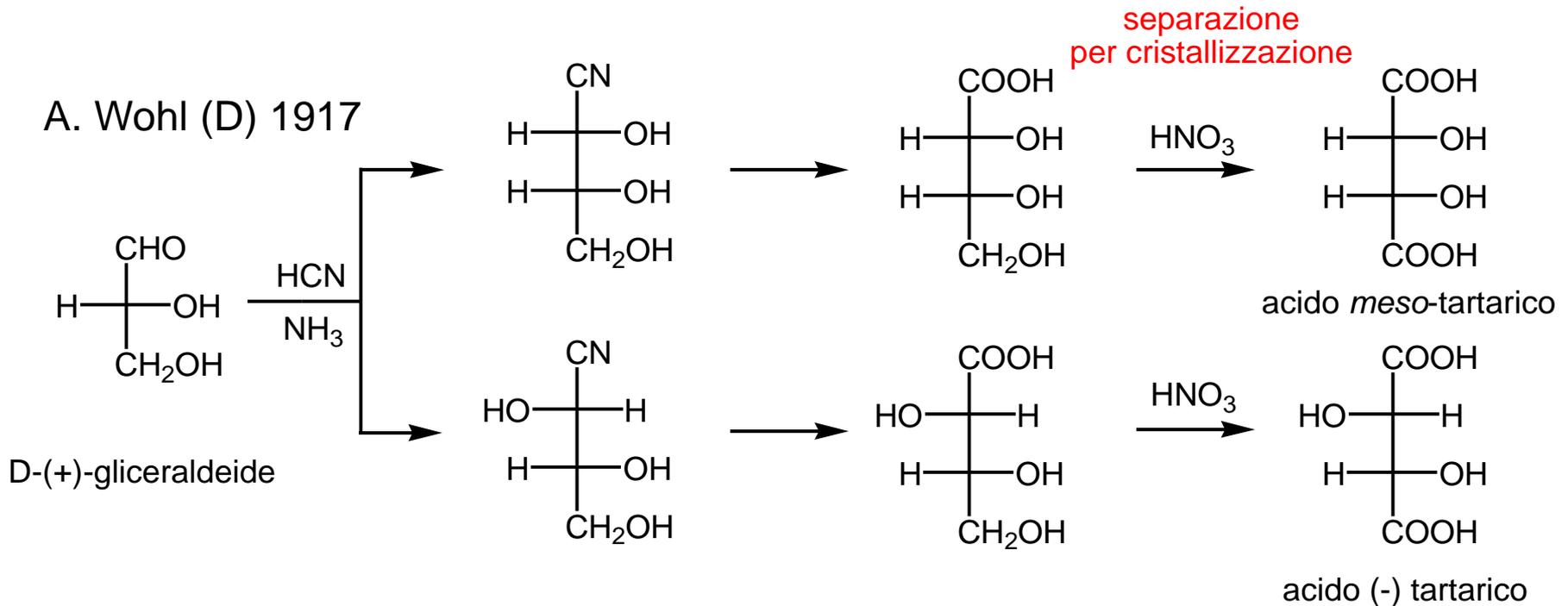
Enantiomeri

Notazione D/L

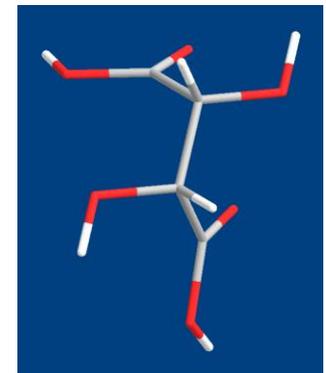
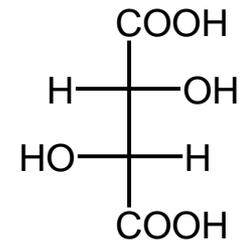
FIGURA 25.3 Configurazioni dei D aldosi. Le strutture sono disposte da sinistra verso destra in modo tale che i gruppi —OH sul carbonio C2 si alternino a destra e a sinistra (R/L) procedendo attraverso la serie. In modo simile i gruppi —OH sul carbonio C3 si alternano due a destra e due a sinistra (2R/2L), i gruppi —OH sul carbonio C4 si alternano a quattro per volta a destra e a sinistra (4R/4L), e i gruppi —OH su C5 sono tutti posti a destra (8R). Ogni D aldoso ha un corrispondente enantiomero L, che non è mostrato.



Configurazione assoluta della D-(+)-gliceraldeide



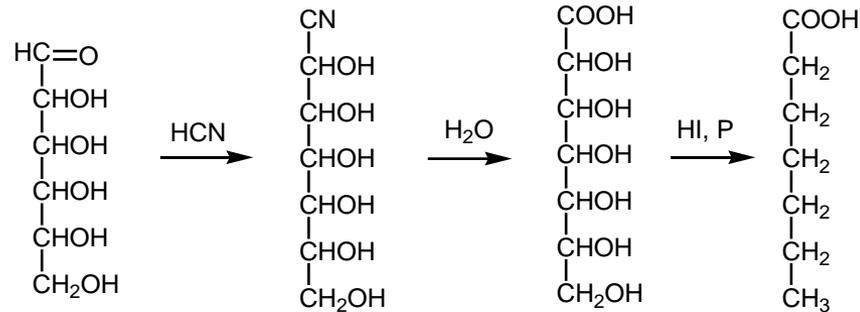
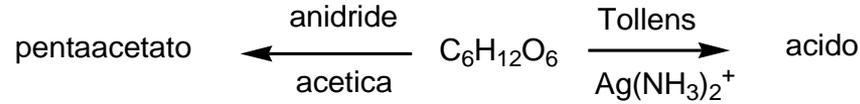
Nel 1951 **J.M. Bijvoet** (NL) determinò con metodi di diffrazione ai raggi x la configurazione assoluta dell'acido (+)-tartarico. Di conseguenza fu possibile assegnare la configurazione assoluta all'acido (-) tartarico e alla D-(+)-gliceraldeide che si rivelò corretta rispetto a quella assegnata arbitrariamente da Rosanoff e Fischer. In questo modo furono assegnate le configurazioni assolute di tutti quei composti la cui configurazione era stata correlata con la gliceraldeide



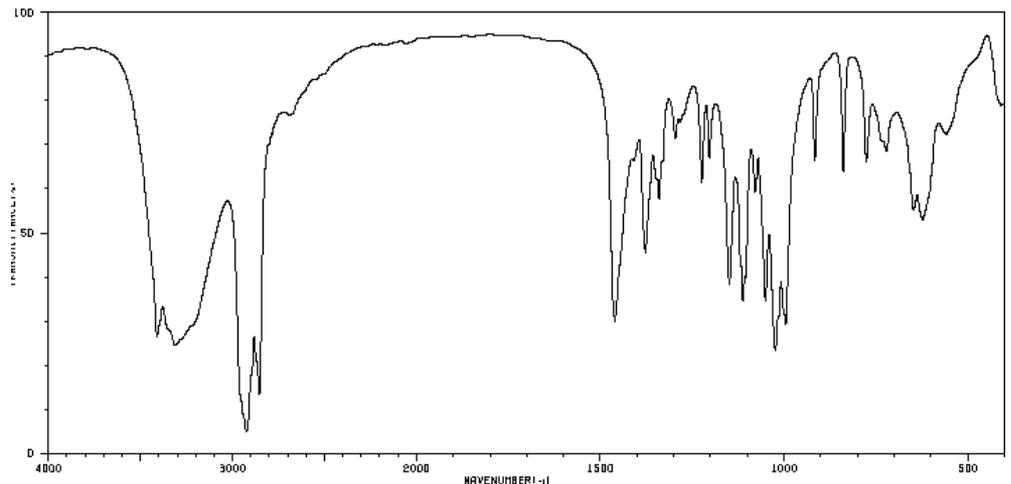
acido (+)-2*R*,3*R*- tartarico

Forme Cicliche dei Carboidrati:

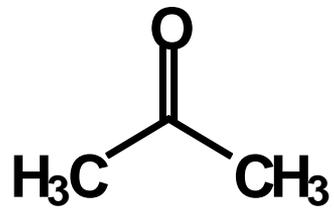
Struttura del glucosio



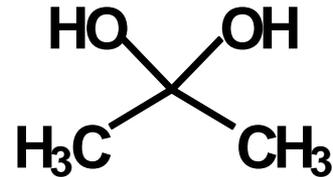
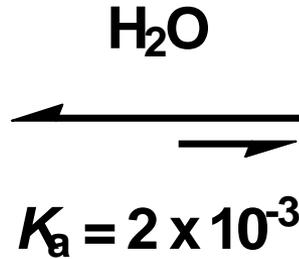
- a) Contiene un'aldeide
- b) Contiene 5 ossidrili
- c) Ha una struttura di 6 atomi di carbonio lineare



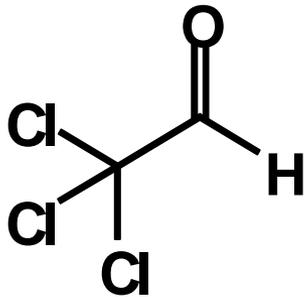
Idratazione del gruppo carbonilico



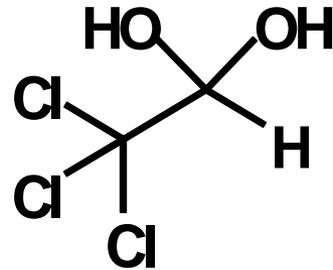
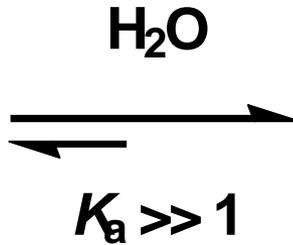
Acetone



Acetone Idrato



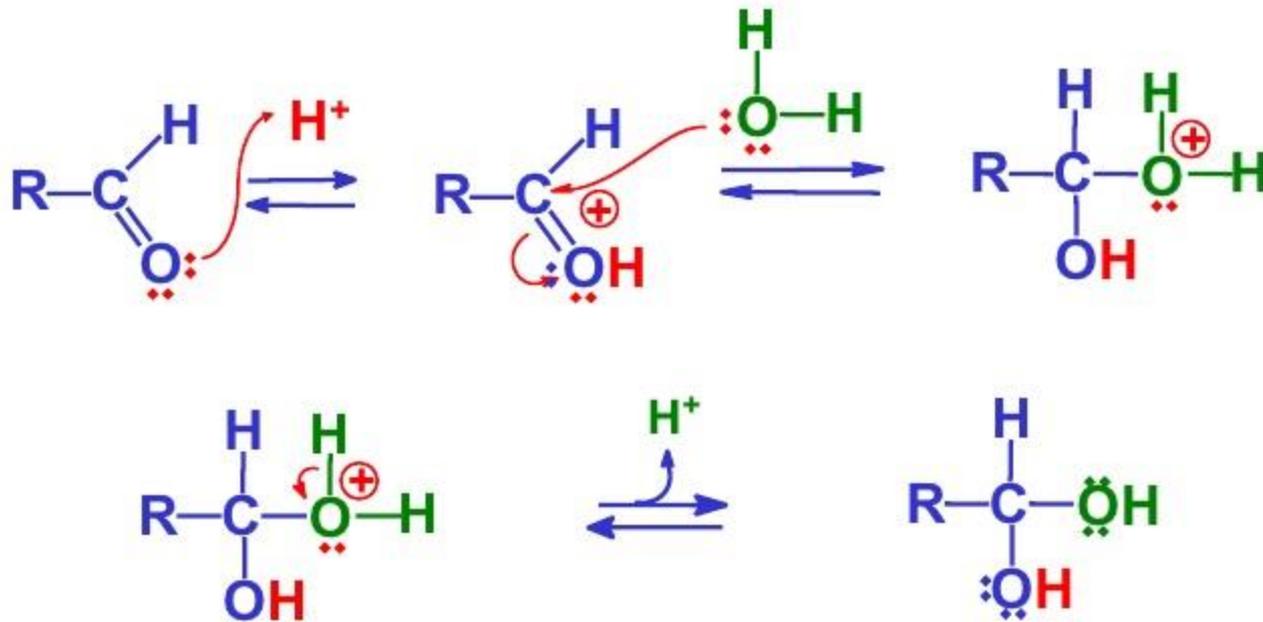
Cloralio



Cloralio Idrato

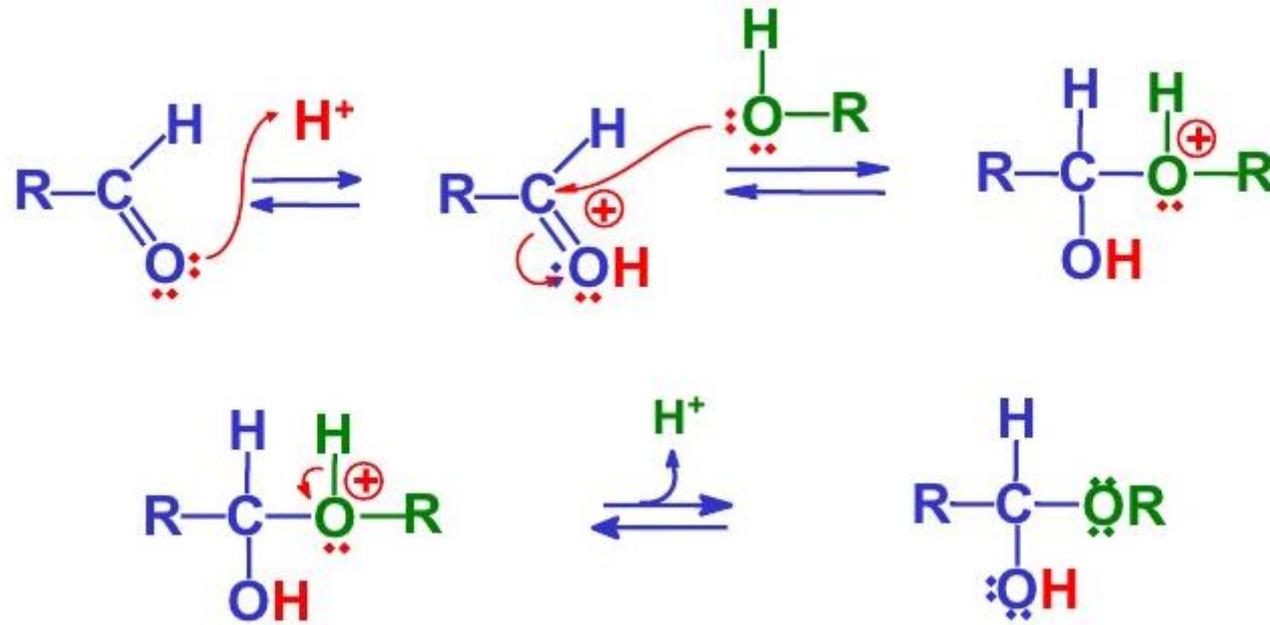
Idratazione del gruppo carbonilico

Addizione di acqua catalizzata da acidi



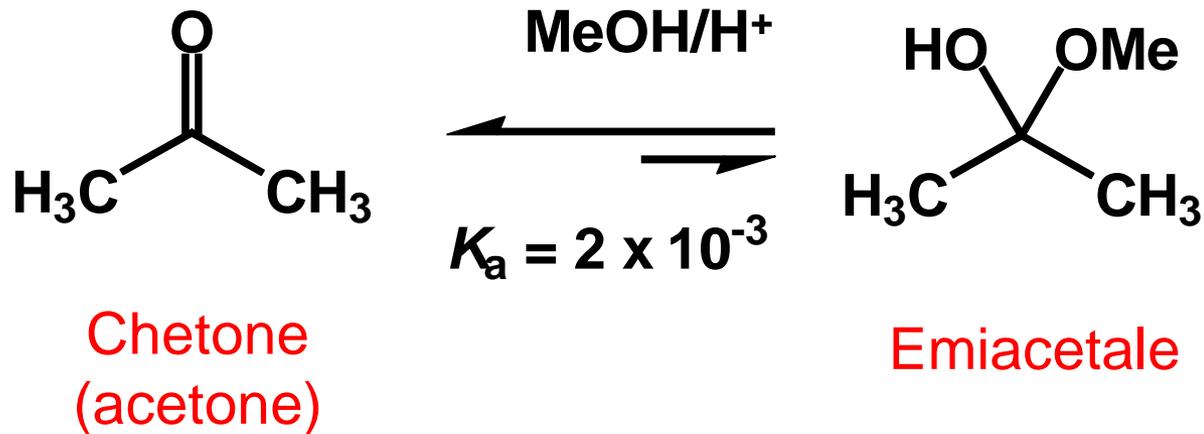
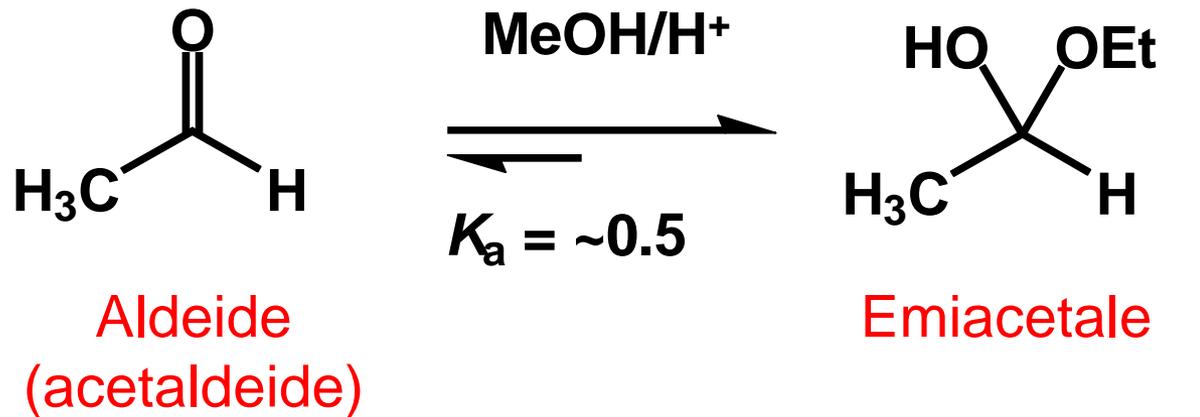
aldeide idrata
(*gem-diolo*)

Formazione di acetali

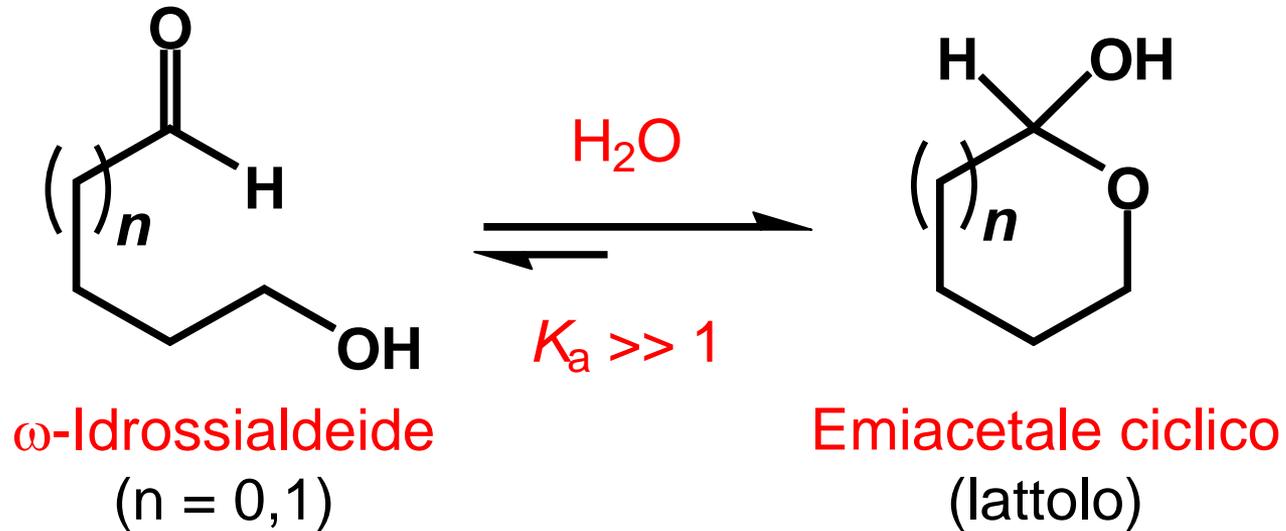


emiacetale

Formazione di acetali



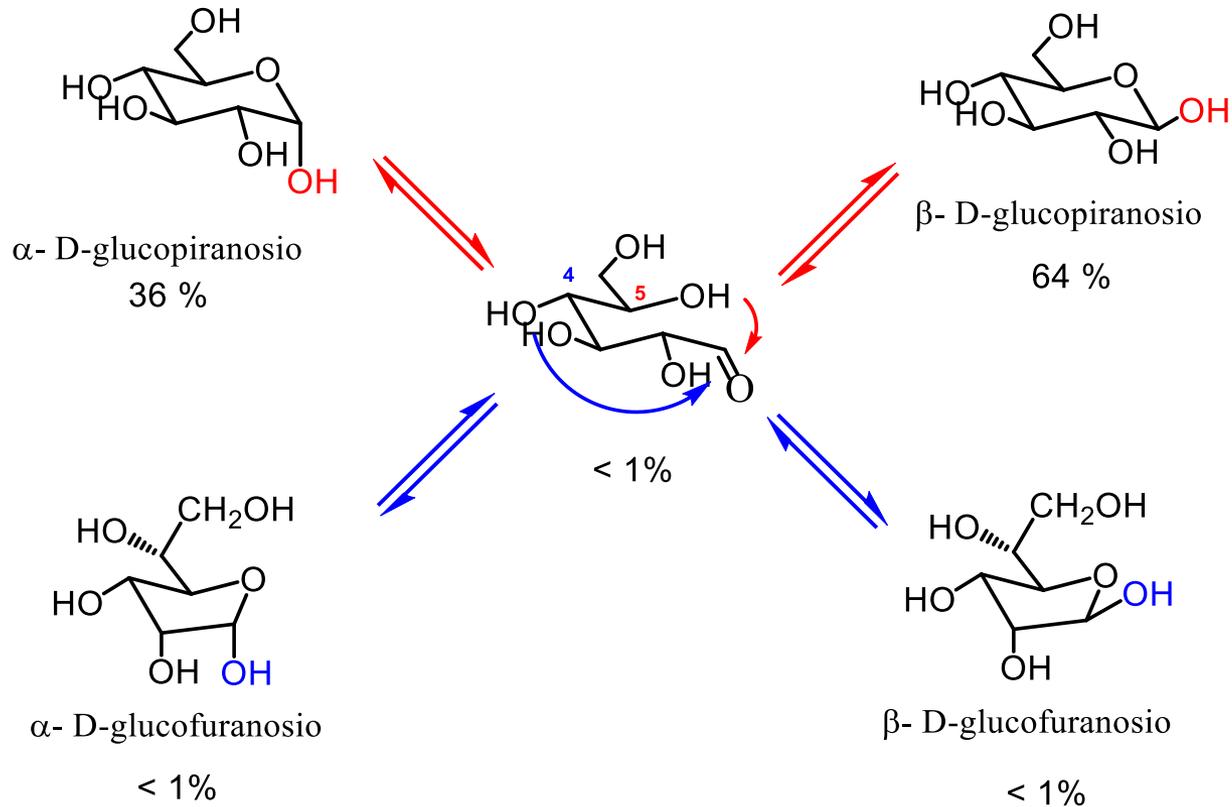
Emiacetali Ciclici



Aldeidi e chetoni che contengono un gruppo OH in qualche posizione della molecola possono subire la formazione intramolecolare di un emiacetale. L'equilibrio è a favore dell'emiacetale ciclico se l'anello è a 5 o 6 termini perchè si formano cicli stabili.

Inoltre rispetto alla reazione intermolecolare la reazione intramolecolare che porta agli emiacetali ciclici è favorita dal punto di vista entropico.

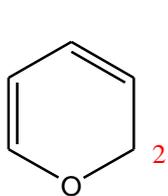
Forme cicliche dei monosaccaridi



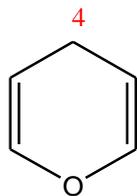
α e β sono emiacetali diastereomeri; sono epimeri chiamati anomeri perché si differenziano per la stereochimica che deriva da un carbonile

α anomero: ossidril anomerico sotto il piano medio della molecola

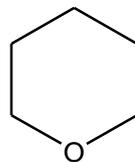
β anomero: ossidril anomerico sopra il piano medio della molecola



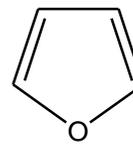
2H-pirano



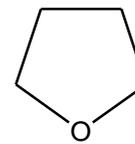
4-H-pirano



tetraidropirano

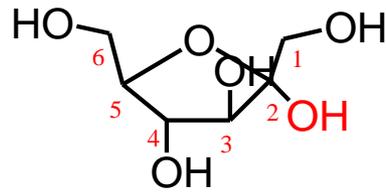


furano

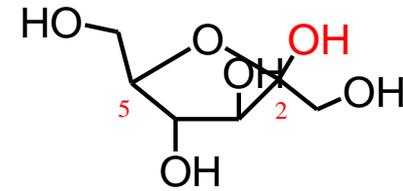


tetraidrofuran

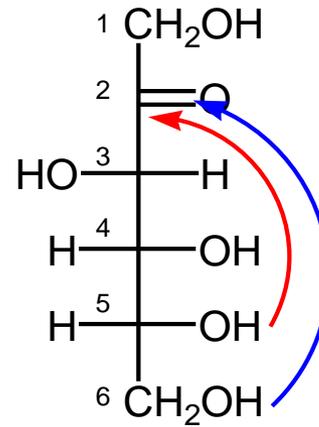
Forme cicliche dei monosaccaridi



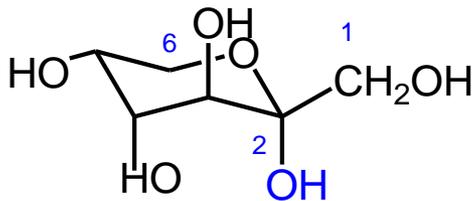
α -D-fruttofuranosio
5 %



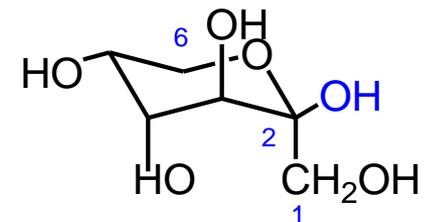
β -D-fruttofuranosio
23 %



D-fruttosio



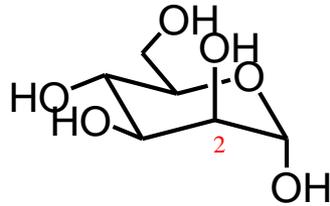
α -D-fruttopiranosio
2 %



β -D-fruttopiranosio
70 %

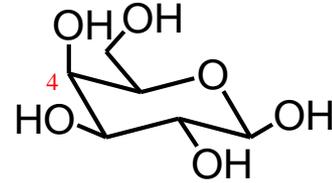
Forme cicliche dei monosaccaridi

Altri esempi di aldopiranosidi



α -(D)-(+)-mannopiranosio

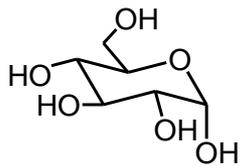
o α -mannosio



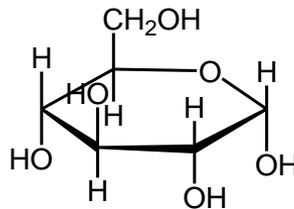
β -(D)-(+)-galattopiranosio

o β -galattosio

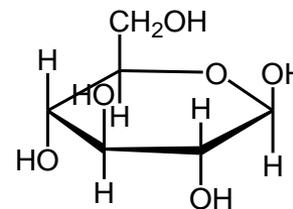
proiezioni di Haworth



α - D-glucopiranosio

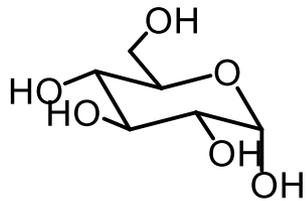
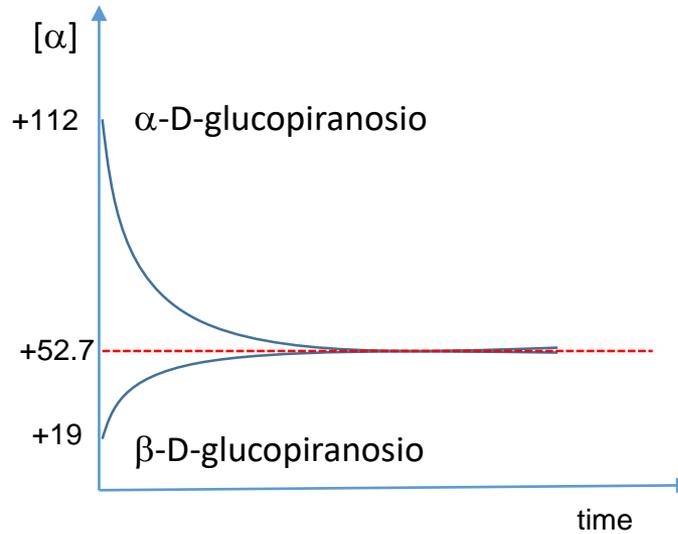


α - D-glucopiranosio



β - D-glucopiranosio

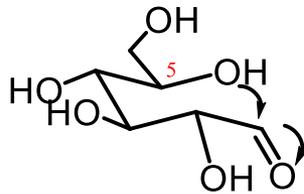
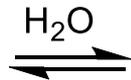
Mutarotazione del glucosio



α - D-(+)-glucopiranosio
ottenuto per cristallizzazione
da metanolo

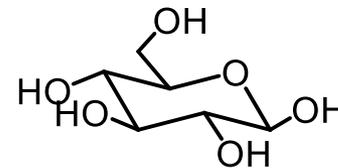
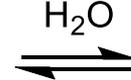
p.f. 146°

$[\alpha] = +112^\circ$



all'equilibrio: 36% di α e 64% di β

$[\alpha] = +52.7^\circ$



β - D-(+)-glucopiranosio
ottenuto per
cristallizzazione
da acqua

p.f. 150°

$[\alpha] = +19^\circ$

All'equilibrio la forma aperta è presente in quantità molto piccola (0.002%). Comunque essa è responsabile di molta reattività dei monosaccaridi.