

Carboidrati

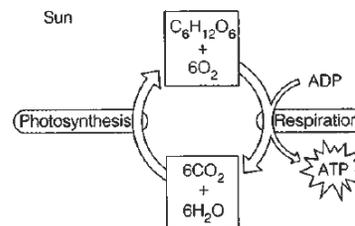
Vengono anche chiamati saccaridi, glicidi/glucidi, zuccheri. Il termine carboidrati significa che si possono considerare, come originariamente è stato fatto, composti idrati del carbonio. Per descriverli, posso infatti utilizzare la formula generica:



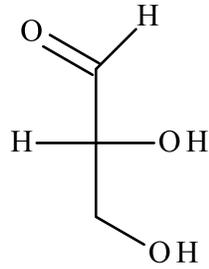
Tuttavia, le caratteristiche dei carboidrati si possono rilevare solo con $n \geq 3$.

Dal punto di vista dei gruppi funzionali, possono essere definiti poli-idrossi aldeidi e poli-idrossichetoni dal momento che contengono gruppi ossidrilici e un gruppo aldeidico o chetonico.

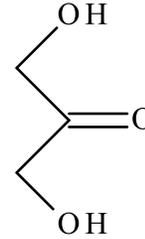
I carboidrati composti da una sola unità saccaridica si dicono **monosaccaridi** (es. glucosio, galattosio, mannosio, fruttosio...), quelli composti da due unità sono i **disaccaridi** (lattosio, cellobiosio, maltosio, saccarosio...), quelli composti da tre unità sono i **trisaccaridi** (maltotriosio, cellotriosio...) e così via. Quando ho una sequenza saccaridica con 5-20 saccaridi circa la indico come **oligosaccaride**. Quando ho una sequenza saccaridica con molte unità la indico come **polisaccaride** (cellulosa, amilosio, acido ialuronico, chitina, chitosano...). La formazione dei carboidrati nella fotosintesi e la loro ossidazione nel metabolismo rappresentano il principale ciclo energetico della vita.



I capostipiti dei carboidrati sono quelli con $n = 3$ e sono la gliceraldeide e il diidrossiacetone.



gliceraldeide



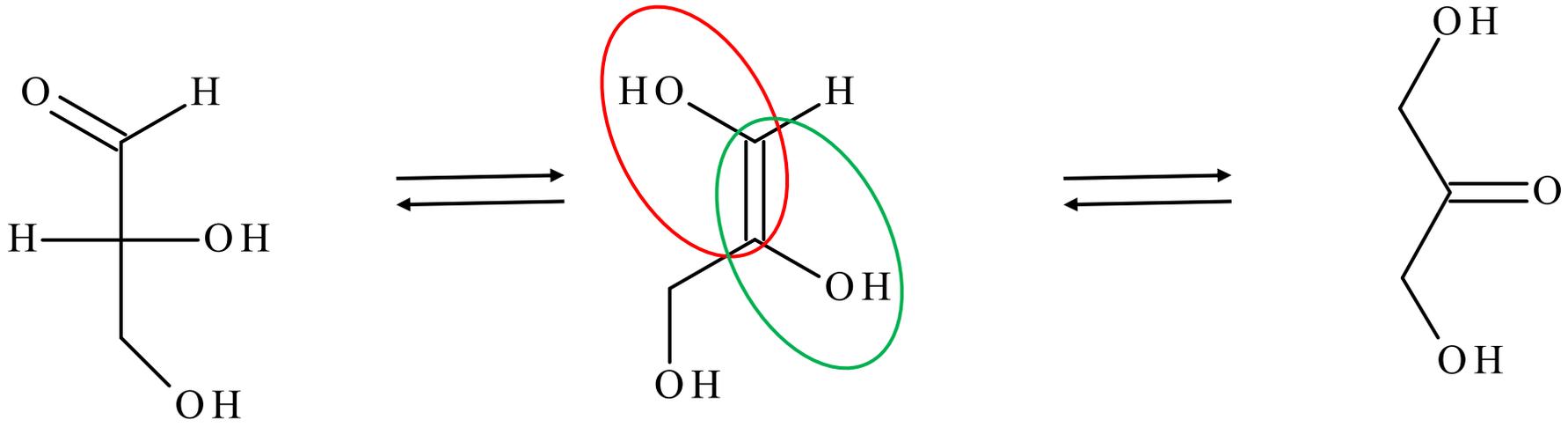
diidrossiacetone

La gliceraldeide è una poliidrossialdeide ed è il capostipite dei saccaridi che presentano un gruppo aldeidico. Questi vengono chiamati **aldosi**. La gliceraldeide è un aldoso con tre atomi di carbonio, è quindi un **aldotrioso**.

Il diidrossiacetone è un poliidrossichetone ed è il capostipite dei saccaridi che presentano un gruppo chetonico. Questi vengono chiamati **chetosi**. Il diidrossiacetone è un chetoso con tre atomi di carbonio, è quindi un **chetotrioso**.

Ci concentreremo sugli aldosi perché sono quelli che vengono incontrati più spesso nel metabolismo (glucosio, galattosio). Faremo solo un accenno ai chetosi (fruttosio).

Gliceraldeide e diidrossiacetone si interconvertono attraverso una comune forma enolica.

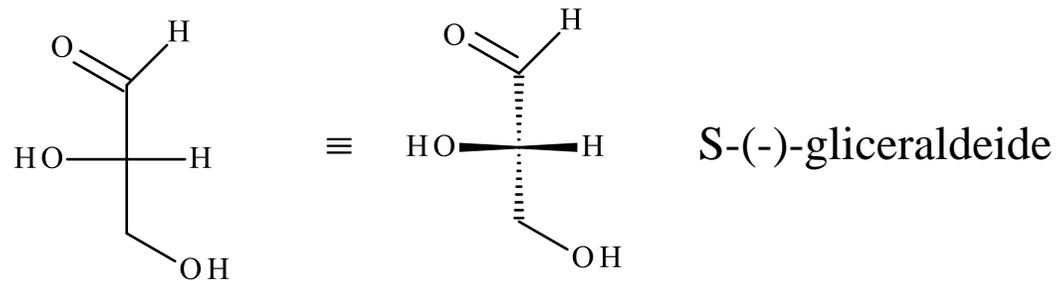
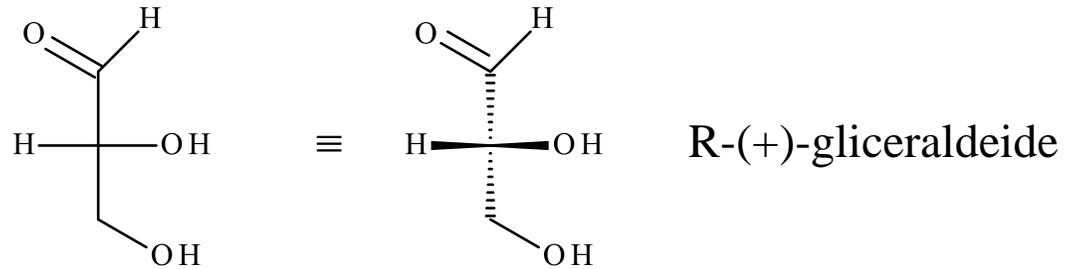


Forma enolica

Rosso: forma enolica della gliceraldeide
Verde: forma enolica del diidrossiacetone

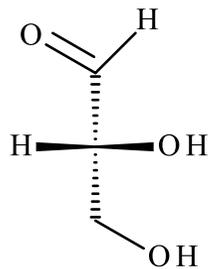
La gliceraldeide

Gliceraldeide è il nome comune di questo composto ed è quello che viene sempre utilizzato per indicarla. Dal punto di vista della nomenclatura chimica è un 2,3-diidrossi-propanale. La gliceraldeide presenta un centro chirale al carbonio 2. Esiste quindi come due forme enantiomeriche. Per rappresentare nello spazio la molecola (e in generale i saccaridi) utilizzeremo la rappresentazione di Fisher in cui i legami orizzontali escono dal piano e quelli verticali entrano nel piano.



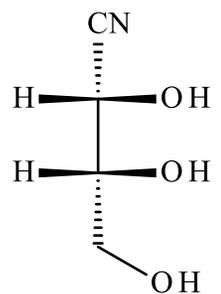
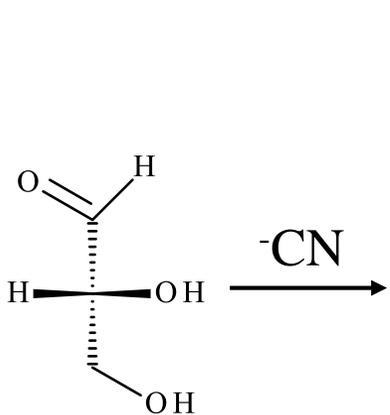
R-(+)-gliceraldeide e S-(-)-gliceraldeide sono due enantiomeri (immagini speculari). Gli indicatori R e S sono correttamente utilizzati nella nomenclatura secondo la IUPAC. Tuttavia, nel caso della gliceraldeide (e degli zuccheri in generale) non vengono utilizzati e la posizione nello spazio dell'ossidrile viene indicata con l'indicatore **D** quando, avendo scritto la gliceraldeide con l'aldeide in alto e l'alcol primario in basso, l'ossidrile si trova a destra. Si utilizza invece l'indicatore **L** quando l'ossidrile, avendo scritto la gliceraldeide con l'aldeide in alto e l'alcol primario in basso, l'ossidrile si trova a sinistra.

La D-(+)-gliceraldeide.

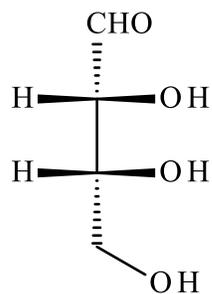


L'indicatore D indica la posizione dell'ossidrile al carbonio chirale, il (+) indica la direzione di rotazione del piano della luce pianopolarizzata (senso orario). Non c'è alcuna relazione tra D e (+). Infatti, il primo deriva da una convenzione, il secondo deriva da una misura fisica di interazione degli elettroni con la luce polarizzata.

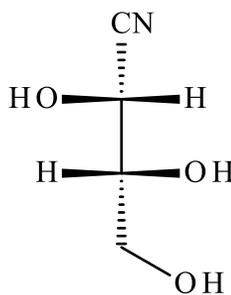
Consideriamo ora la gliceraldeide (sia D che L) e allunghiamo la catena carboniosa. Supponiamo di aggiungere un carbonio ottenendo sempre un aldoso con quattro atomi di carbonio, cioè un aldotetroso. Questo è stato originariamente fatto, dal punto di vista sintetico, attraverso la cosiddetta sintesi ascendente di Kiliani-Fisher. Partiamo dalla D-Gliceraldeide. Il primo passaggio della sintesi è una addizione nucleofila al gruppo carbonilico con lo ione cianuro. Dal momento che l'addizione può avvenire su entrambe le facce dell'aldeide (sono diastereotopiche), si ottengono due nitrili, tra loro diastereoisomeri.



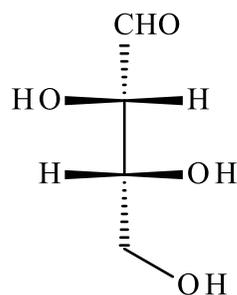
Na (Hg)



D-Eritrosio



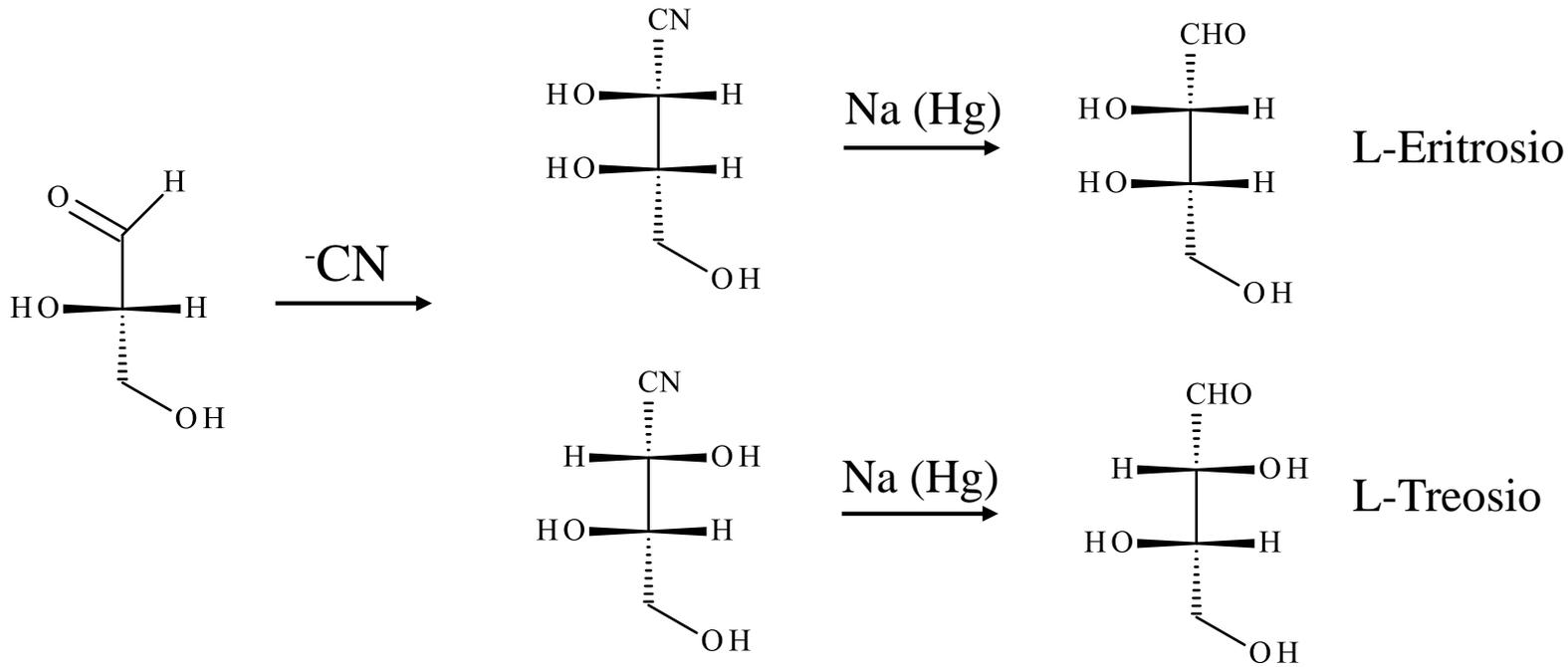
Na (Hg)



D-Treosio

Nella sintesi ascendente non viene toccato il carbonio chirale della gliceraldeide che quindi rimane con OH a destra. Il risultato della sintesi è quindi un aldotetroso della **serie D**, perché deriva idealmente dalla D-gliceraldeide. Tutti gli zuccheri della serie D avranno, quando scritti con l'aldeide in alto e l'alcol primario in basso, il penultimo ossidrile a destra.

Se parto dalla L-gliceraldeide per la sintesi ascendente, otterrò due aldotetrosi della serie L, quindi con il penultimo ossidrile a sinistra (quando l'aldeide è scritta in alto e l'alcol primario in basso). Questi due aldotetrosi sono diastereoisomeri tra loro.

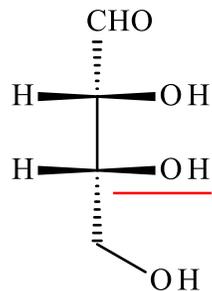


Anche in questo caso il centro chirale della gliceraldeide non viene interessato dall'addizione nucleofila. Partendo cioè dalla L-gliceraldeide otteniamo due zuccheri diastereoisomeri della serie L.

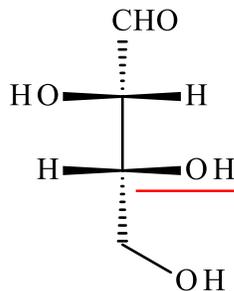
Per gli aldotetrosi, che hanno due centri chirali, posso quindi avere 4 stereoisomeri (2^2)

Per gli aldotetrosi, che hanno due centri chirali, posso quindi avere 4 stereoisomeri (2^2)

Zuccheri della serie D

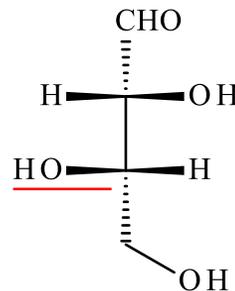


D-Eritrosio

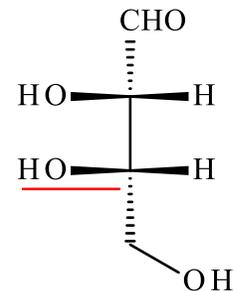


D-Treosio

Zuccheri della serie L



L-Treosio



L-Eritrosio

D-Eritrosio e L-Eritrosio sono enantiomeri; D-Treosio e L-Treosio sono enantiomeri
D-Eritrosio e D-Treosio; L-Eritrosio e L-Treosio sono tra loro diastereoisomeri.

Nel caso degli zuccheri, si utilizza anche il termine **epimeri** per indicare che due zuccheri differiscono per la configurazione ad un solo centro chirale. Il termine epimeri è accompagnato dal numero del carbonio a cui si incontra la configurazione invertita.

Ad esempio, il D-Treosio è l'epimero al C2 del D-Eritrosio in quanto invertendo la configurazione al C2 nel D-Eritrosio ottengo il D-Treosio.

A partire dagli aldotetrosi (4 stereoisomeri) possiamo pensare ad una sintesi ascendente che ci porti agli aldopentosi. In questo caso ho 3 centri chirali e quindi un totale di $2^3 = 8$ stereoisomeri, 4 zuccheri della serie D e 4 della serie L. Degli 8 stereoisomeri degli aldopentosi, ci sono 4 coppie di enantiomeri, tra loro diastereoisomeri.

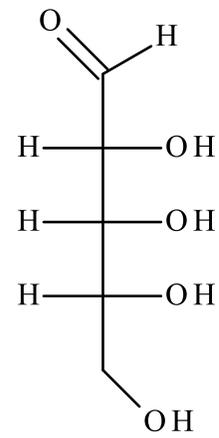
Partendo dagli aldopentosi, possiamo pensare ad una sintesi ascendente che ci porti agli aldosesi. In questo caso ho 4 centri chirali e quindi un totale di $2^4 = 16$ stereoisomeri, 8 zuccheri della serie D e 8 della serie L. Dei 16 stereoisomeri degli aldosesi, ci sono 8 coppie di enantiomeri, tra loro diastereoisomeri.

I carboidrati aldosi più importanti, sicuramente per il metabolismo, sono gli aldopentosi e aldosesi. Nelle piante si trovano anche carboidrati con 7 atomi di carbonio.

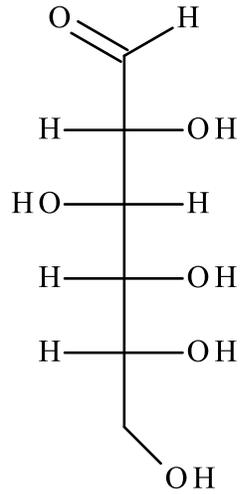
E' importante sottolineare che i carboidrati più presenti in natura sono quelli della **serie D**. Sicuramente tutti i carboidrati che si incontrano nel metabolismo sono della serie D. Gli zuccheri L si trovano nel mondo delle piante (in particolare nelle alghe, come nell'alginato e nell'agarosio) e dei batteri (parete cellulare).

Elenchiamo ora gli aldopentosi e aldosesi più importanti. Saranno tutti della serie D, quindi con il penultimo ossidrile (il primo vicino all'alcol primario) verso destra (quando l'aldeide sia scritta in alto e l'alcol primario in basso).

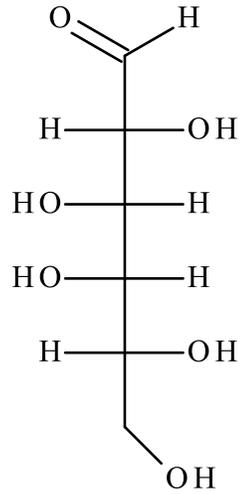
Per la disposizione nello spazio dei residui utilizzeremo sempre la notazione di Fisher (i legami orizzontali escono dal piano e quelli verticali entrano nel piano) o a sella di cavallo (con più di un centro chirale). Per semplicità, tuttavia, da ora riporteremo gli zuccheri senza rappresentazione tridimensionale dei gruppi.



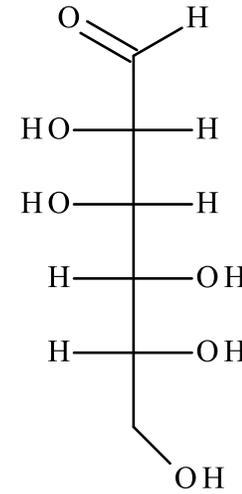
D-Ribosio



D-Glucosio



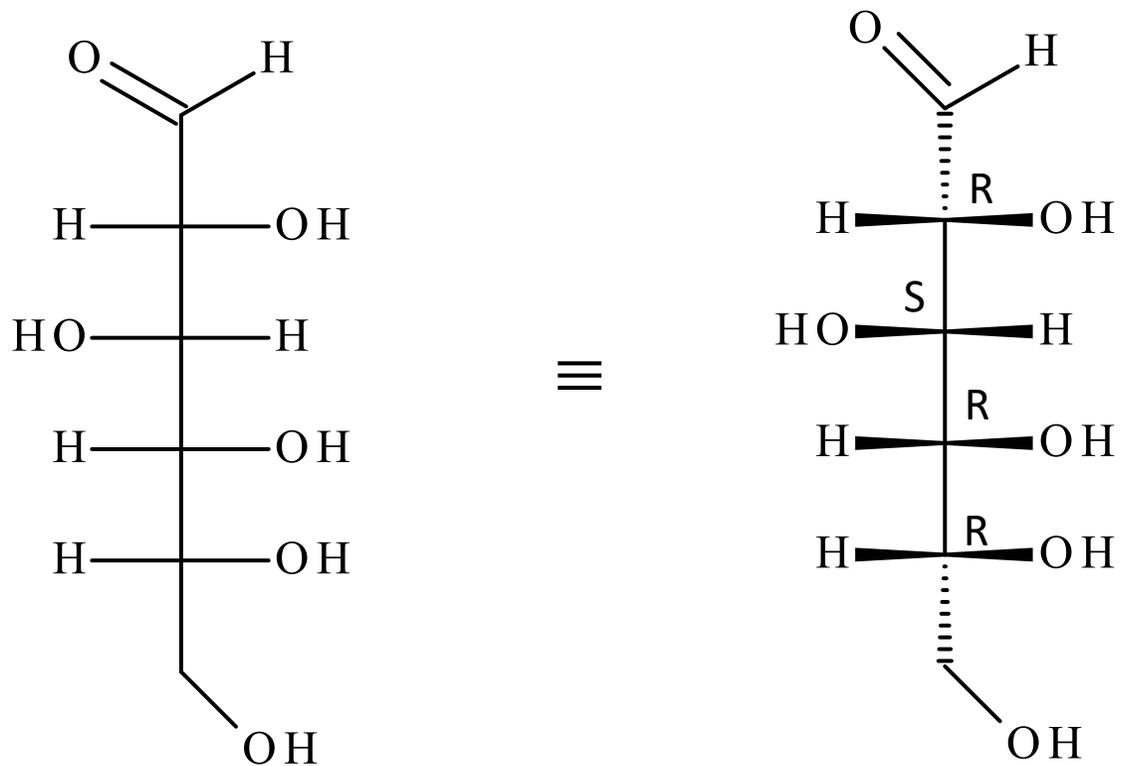
D-Galattosio



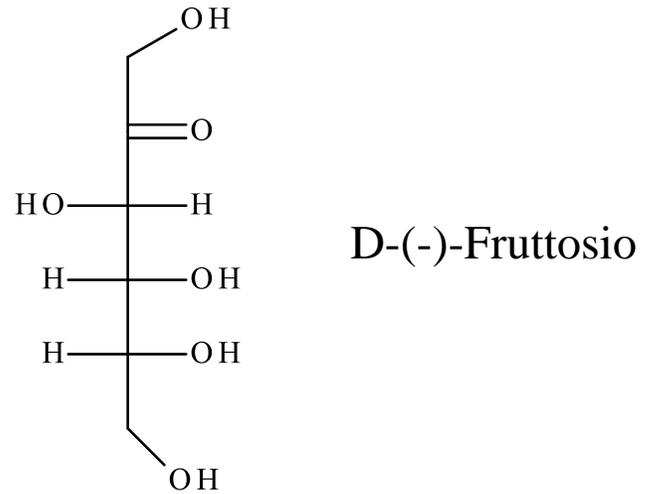
D-Mannosio

Il D-Galattosio è l'epimero al C4 del D-Glucosio. Il D-Mannosio è l'epimero al C2 del D-Glucosio. Tutti questi zuccheri sono destrogiri (ruotano il piano della luce polarizzata in senso orario)

Configurazione assoluta

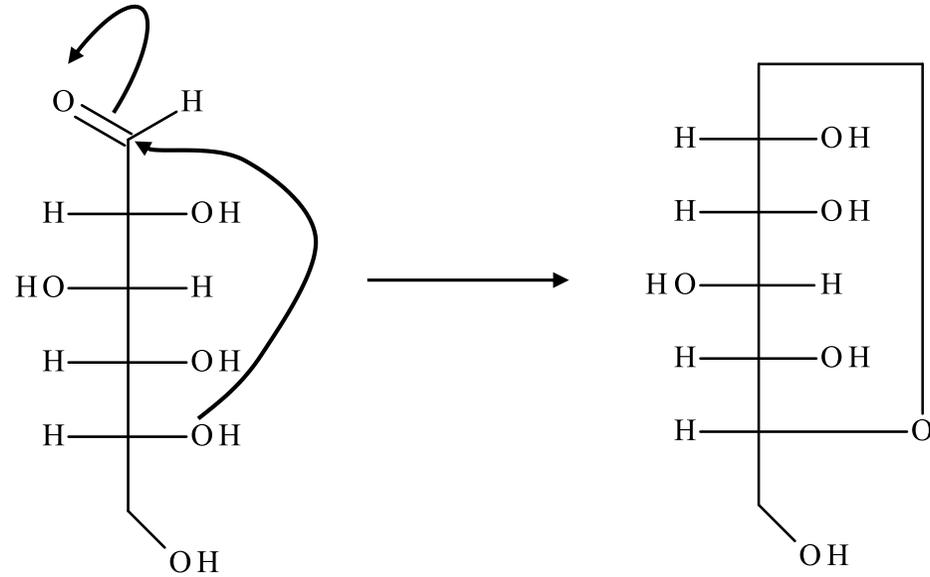


Per quanto riguarda i chetosi, potremmo considerare sempre delle sintesi ascendenti. I chetosi sono più rari degli aldosi. Un chetoso di elevata importanza è il seguente:

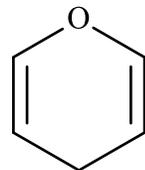


Questo è uno zucchero chetoso della serie D che ruota il piano della luce polarizzata in senso antiorario, da cui il segno (-). Viene anche chiamato levulosio.

Fino ad ora abbiamo considerato le strutture lineari-aperte degli zuccheri. Tuttavia, quando abbiamo a che fare con pentosi e aldosi (i più comuni) dobbiamo considerare che abbiamo a che fare con una molecola che presenta un gruppo carbonilico (aldeide o chetone) e dei gruppi alcolici. Posso quindi avere la formazione di un emiacetale intramolecolare. Consideriamo il D-glucosio e consideriamo la formazione di un emiacetale intramolecolare tra l'aldeide e l'ossidrile che si trova al C5. Si Ottiene una struttura ciclica a 6 termini.

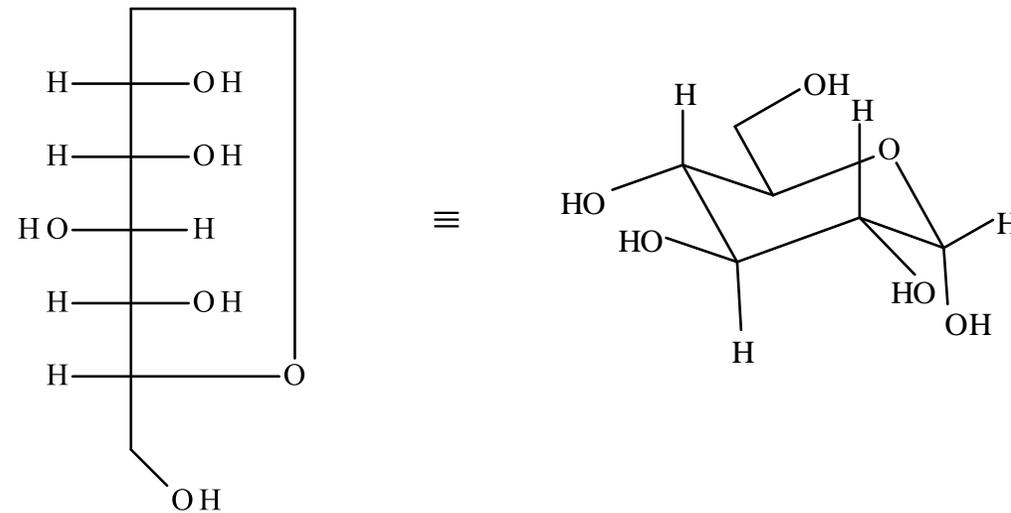


La struttura ciclica a sei termini che si forma ricorda quella del pirano. Queste strutture cicliche sono chiamate **strutture piranosidiche**.

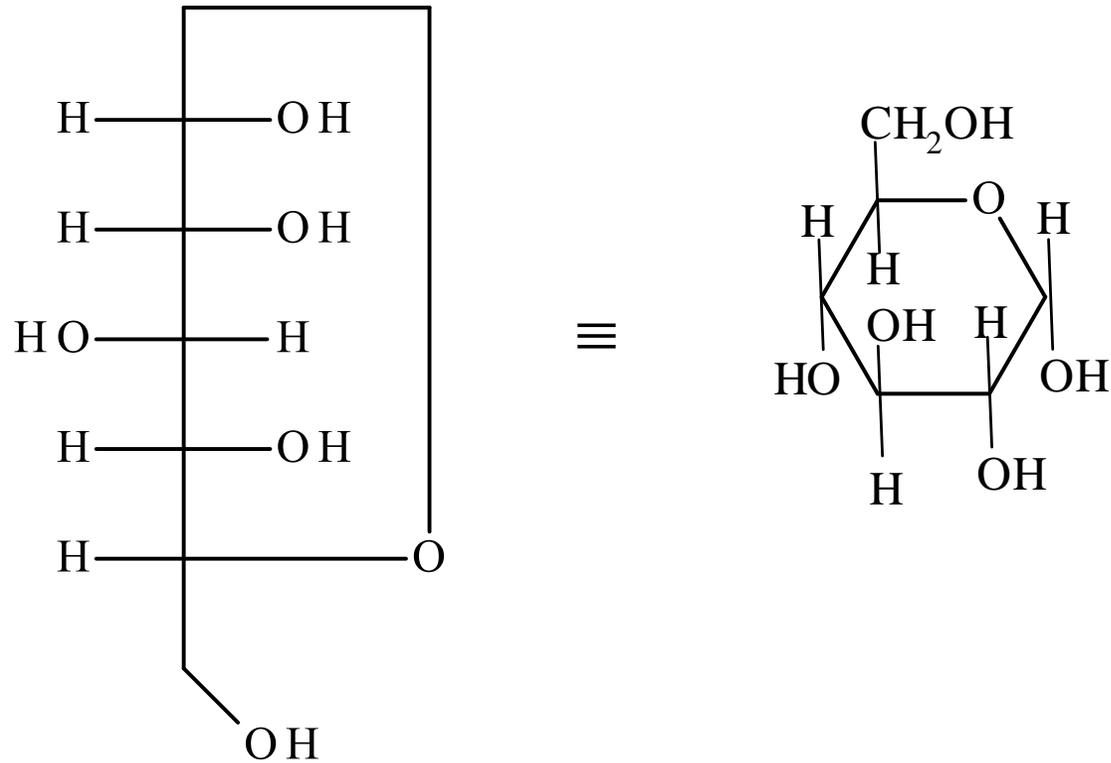


Pirano

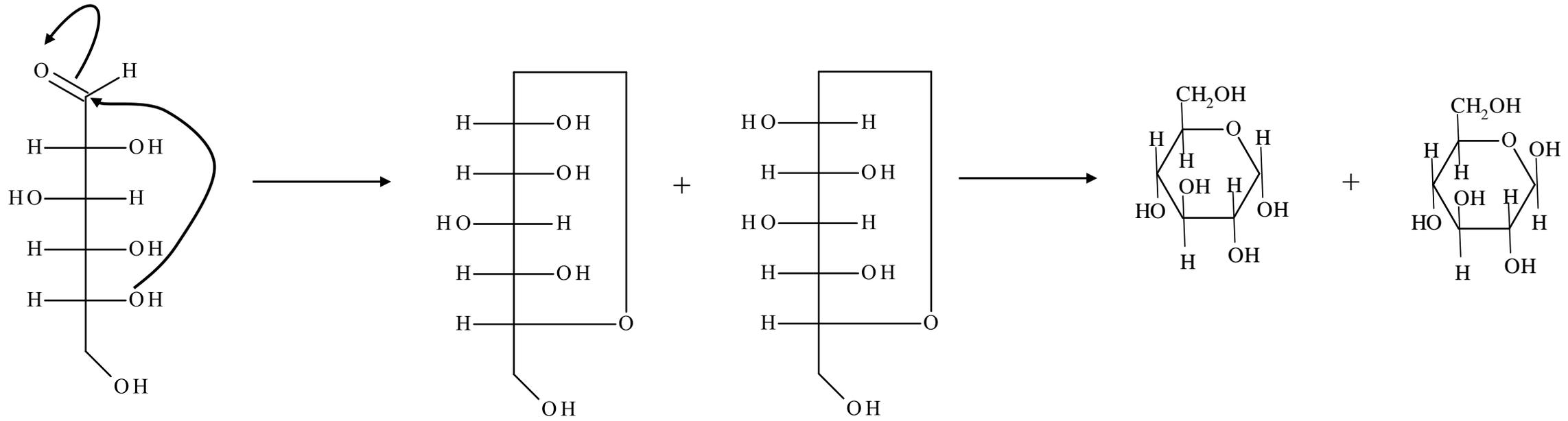
La struttura piranosidica è quindi una struttura ciclica a sei termini in cui uno degli atomi è l'ossigeno. Dal punto di vista conformazionale, la disposizione degli atomi della struttura ciclica nello spazio è quella del cicloesano, quindi a sedia. Dovremmo cioè rappresentare le strutture cicliche a sei termini in conformazione a sedia. Per disporre nello spazio i gruppi ossidrilici (e di conseguenza gli idrogeni) mantenendo la configurazione, possiamo utilizzare una regola pratica: se l'ossidrile è a destra nella struttura lineare vuol dire che è sotto il piano medio della molecola, se è a sinistra nella struttura lineare vuol dire che è sopra il piano medio della molecola. Devo però ricordarmi la posizione (sopra il piano o sotto il piano) dei legami assiali ed equatoriali. Per quel che riguarda la struttura piranosidica riportata precedentemente, la sua conformazione a sedia diventa la seguente:



Molto spesso, per semplicità ed in particolare in biochimica, si utilizza la cosiddetta rappresentazione di Haworth. Si immagina la struttura ciclica come planare e i legami a ciascun carbonio si trovano uno sopra e uno sotto il piano della molecola. Vale sempre lo stesso approccio per il posizionamento dei gruppi ossidrilici

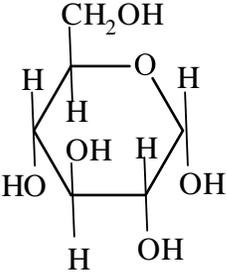


Dobbiamo fare ancora una considerazione riguardo la formazione dell'emiacetale ciclico. Il gruppo carbonilico aldeidico è planare e può subire l'addizione nucleofila su entrambe le facce del carbonile (che sono distereotopiche). Quindi, nella formazione dell'emiacetale ciclico tra aldeide e ossidrile al C5 nel glucosio si formano in realtà due strutture cicliche, che sono tra loro diastereoisomeri.

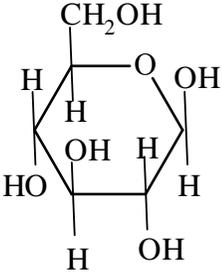


Le due strutture piranosidiche che si formano sono chiamate **anomeri**. Il carbonio 1, cioè quello che era il carbonio carbonilico, viene chiamato **carbonio anomero**. La struttura piranosidica in cui il gruppo ossidrilico si trova sotto il piano medio è indicato come **anomero α** , la struttura piranosidica in cui il gruppo ossidrilico si trova sopra il piano medio è indicato come **anomero β** .

Quando mi riferisco al glucosio in una struttura piranosidica con una specifica configurazione anomeric, α oppure β , devo specificarlo nel nome attribuito alla struttura.

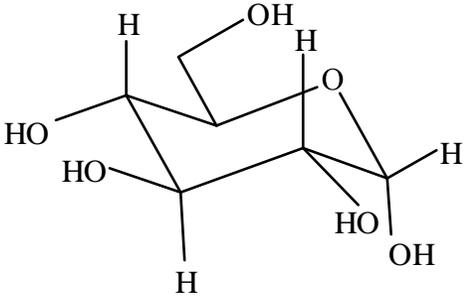
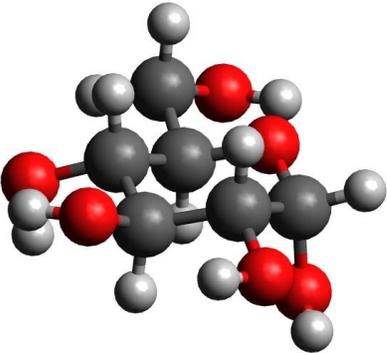


α -D-Glucopiranosio

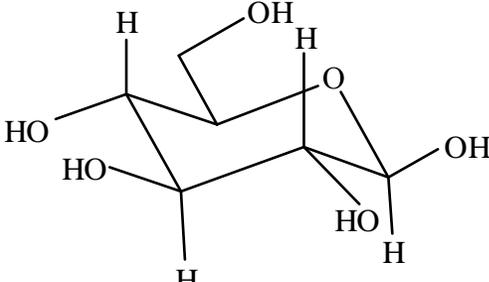


β -D-Glucopiranosio

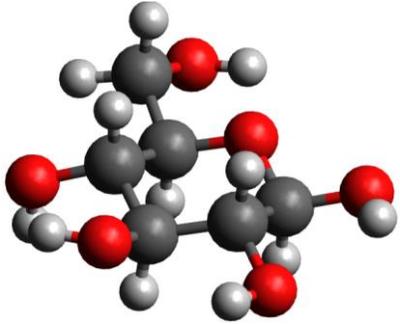
Dal momento che sono due diastereoisomeri (diversa energia), non si formano in quantità uguale dalla reazione di formazione di un emiacetale. In particolare, l'anomero β è presente in quantità maggiore rispetto all'anomero α . Questa differenza si può comprendere osservando le strutture cicliche nella loro conformazione a sedia.



α -D-Glucopiranosio

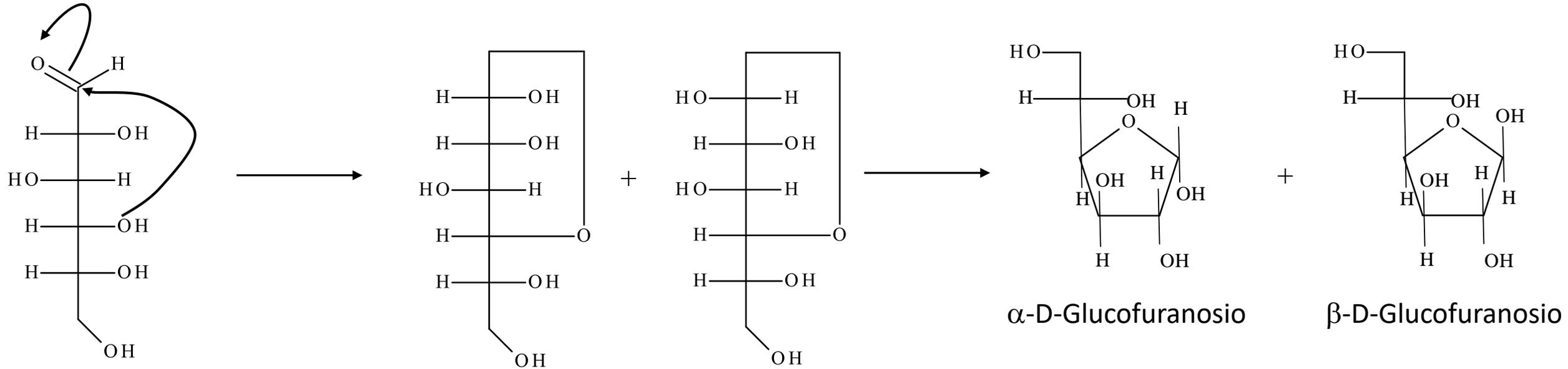
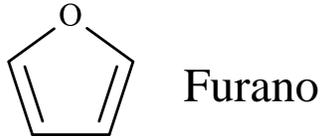


β -D-Glucopiranosio



Nell'anomero α , l'ossidrile è in posizione assiale e ha un contributo energetico repulsivo dovuto all'interazione 1,3 diassiale.

Riguardando la struttura del glucosio, posso ottenere strutture cicliche emiacetaliche anche quando l'aggiunta nucleofila a carico dell'aldeide viene operata dall'ossidrile al C4. In questo caso si forma una struttura a 5 termini che ricorda la struttura del furano e per questo viene chiamata **struttura furanosidica**. Nuovamente, considerato che il gruppo aldeidico è planare, dalla formazione dell'emiacetale, si ottengono due strutture furanosidiche che sono tra loro diastereoisomeri, cioè l'anomero α e l'anomero β .

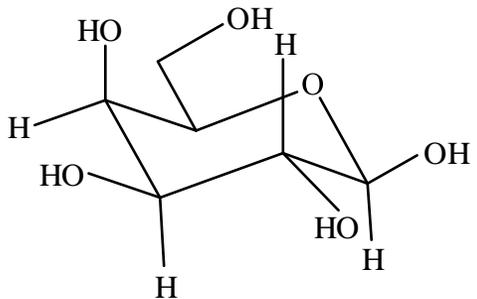


Anche in questo caso utilizziamo la rappresentazione di Haworth considerando quindi la struttura piranosidica come planare. In realtà, dovremmo utilizzare la conformazione a busta (ma non viene praticamente mai utilizzata).

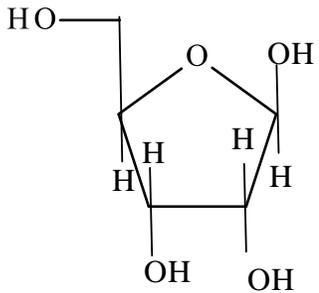
Nota aggiuntiva:

Per completezza, la definizione di anomero α e β è in relazione al legame tra C5 e C6. Se l'ossidrile al carbonio anomero è iso-orientato con il legame C5-C6 (cioè entrambi sopra o sotto il piano medio della struttura ciclica), allora si tratta dell'anomero β . Se invece hanno orientazione diversa (uno sopra e uno sotto il piano medio), allora si tratta dell'anomero α .

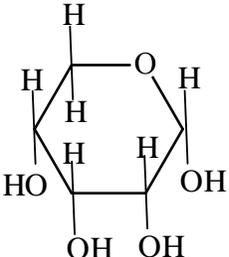
Posso rappresentare le strutture piranosidiche e furanosidiche per ogni carboidrato sia aldoso che chetoso.



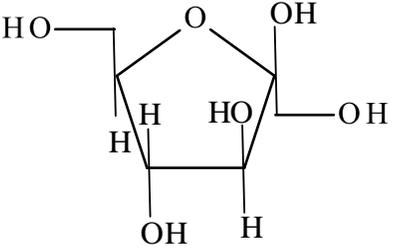
β-D-Galattopiranosio



β-D-Ribofuranosio

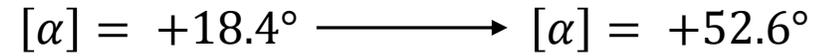
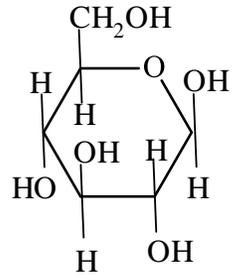


α-D-Ribopiranosio

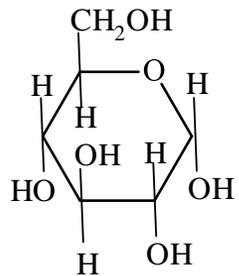


β-D-Fruzzofuranosio

Supponiamo di prendere il β -D-Glucopiranosio e misuriamone il potere rotatorio specifico. Troveremo un valore di $+18.4^\circ$ che però nel tempo aumenta fino a raggiunger un valore di $+52.6^\circ$.

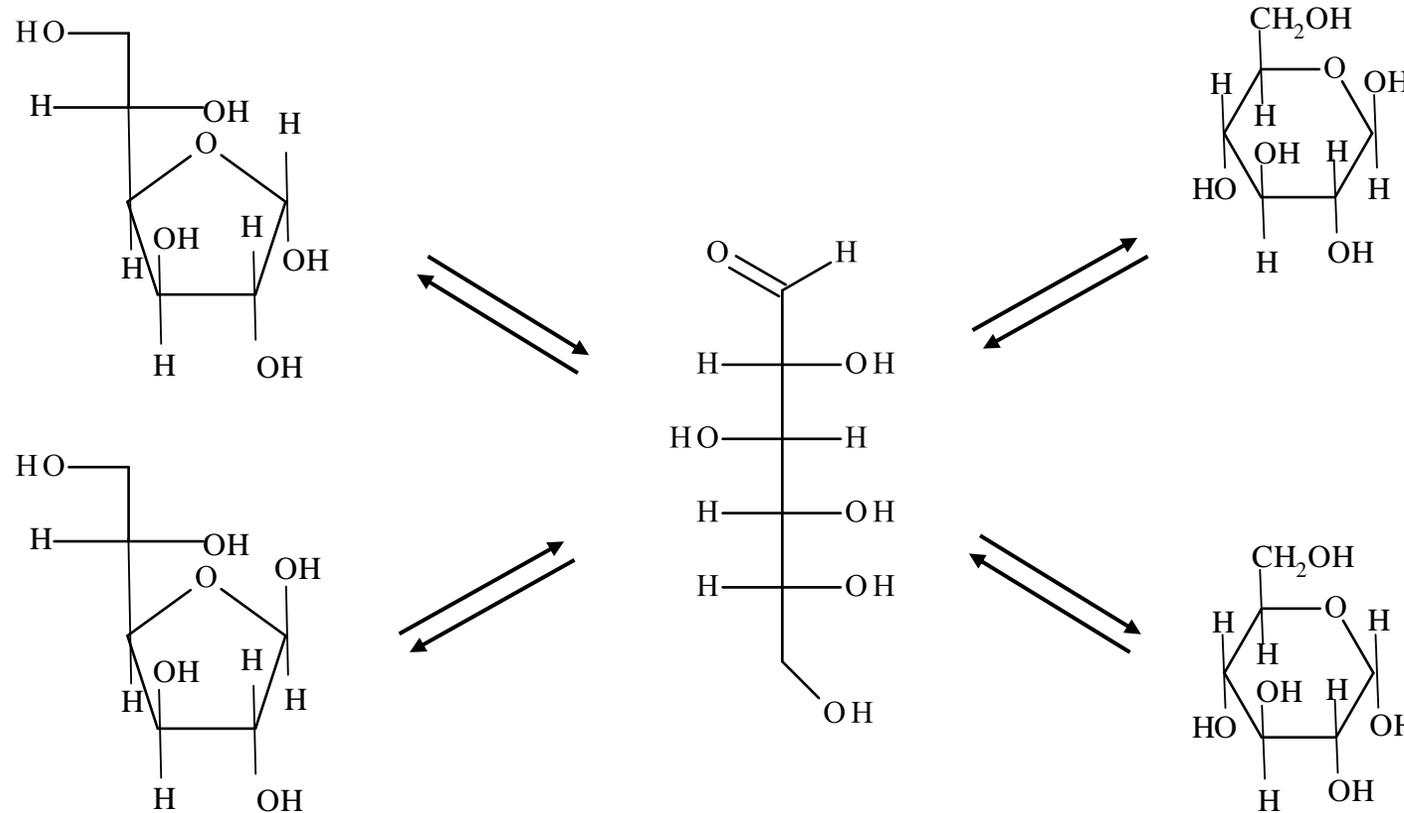


Supponiamo di prendere l' α -D-Glucopiranosio e misuriamone il potere rotatorio specifico. Troveremo un valore di $+112^\circ$ che però nel tempo diminuisce fino a raggiunger un valore di $+52.6^\circ$.



Questo effetto è una conseguenza della **mutarotazione**.

La mutarotazione è data dall'equilibrio che si instaura in soluzione acquosa tra tutte le forme anomeriche (piranosidiche e furanosidiche) degli zuccheri. Questo equilibrio avviene attraverso la forma aperta. La mutarotazione è quindi l'interconversione tra le forme anomeriche attraverso la forma aperta dello zucchero. Se consideriamo il glucosio

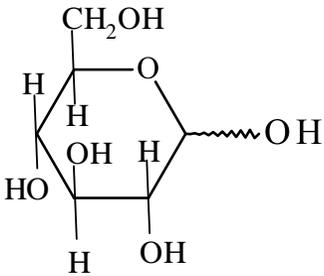


Questo equilibrio complesso si instaura perché in acqua l'emiacetale si può riaprire (non è stabile). La presenza, all'equilibrio, di una parte dello zucchero in forma aldeidica fa sì che lo zucchero si possa ossidare facilmente (saggio di Tollens con Ag^+). Questo tipo di zucchero si chiama **zucchero riducente**. Anche se la quantità di aldeide in soluzione è piccolissima, il fatto che ci sia una sua ossidazione sposta l'equilibrio e quindi alla fine tutto lo zucchero verrà ossidato.

Aldosi e chetosi presentano il fenomeno della mutuarotazione. La composizione all'equilibrio di ciascun carboidrato dipende dalla stabilità relativa della specifica conformazione.

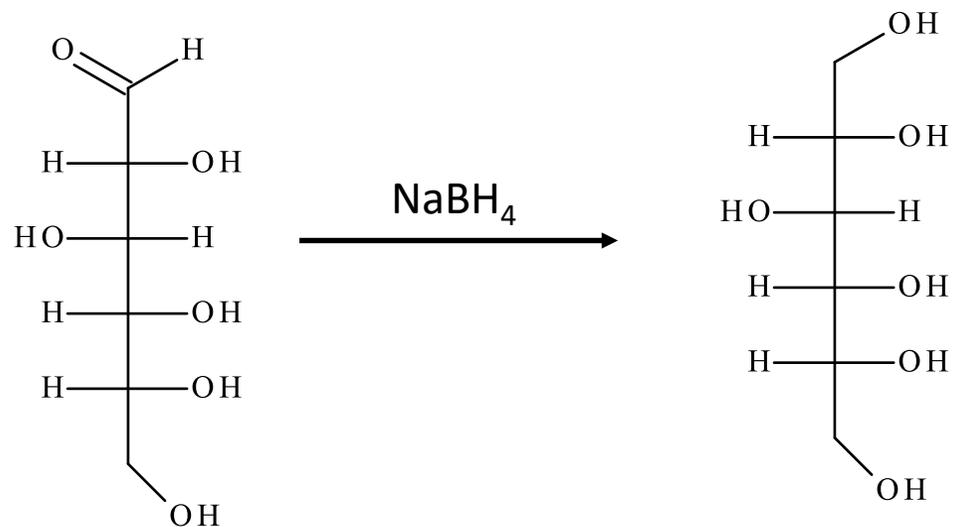
monosaccaride	α -piranosio	β -piranosio	α -furanosio	β -furanosio	lineare
Glucosio	36	64	<1	<1	<<1
Mannosio	67	33	<1	<1	<1
Fruttosio	3	57	9	31	<<1
Ribosio	20	56	6	18	<<1

Per effetto della mutuarotazione, anche solo considerando le forme piranosidica, partendo dall'anomero β arrivo comunque ad una sua miscela con l'anomero α . Dal momento che ho un equilibrio con la forma aperta (aldeidica), ho la compresenza di entrambi gli anomeri. Questo lo indico con questa modalità di scrittura.



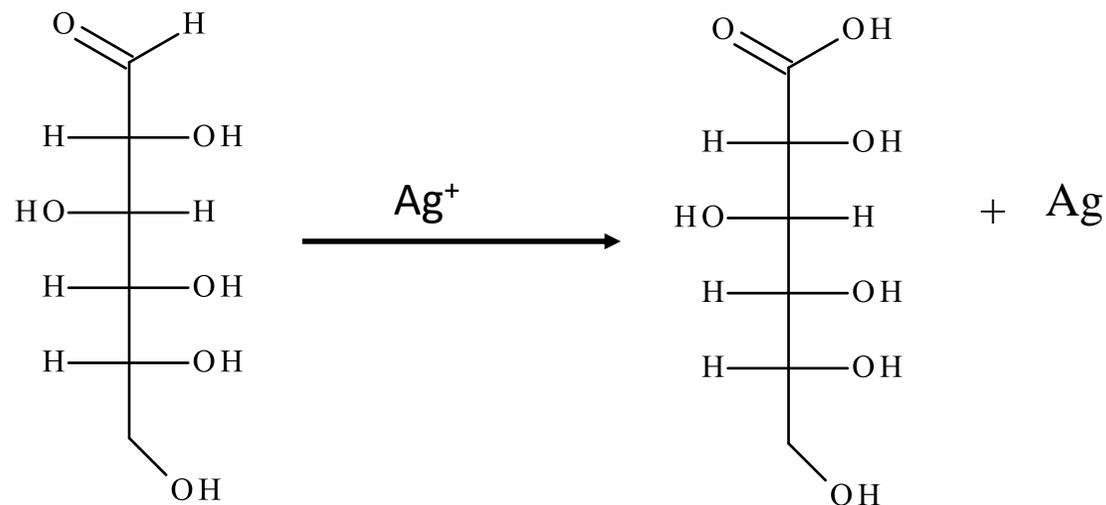
Derivati degli oligosaccaridi

Reazioni di riduzione dei carboidrati



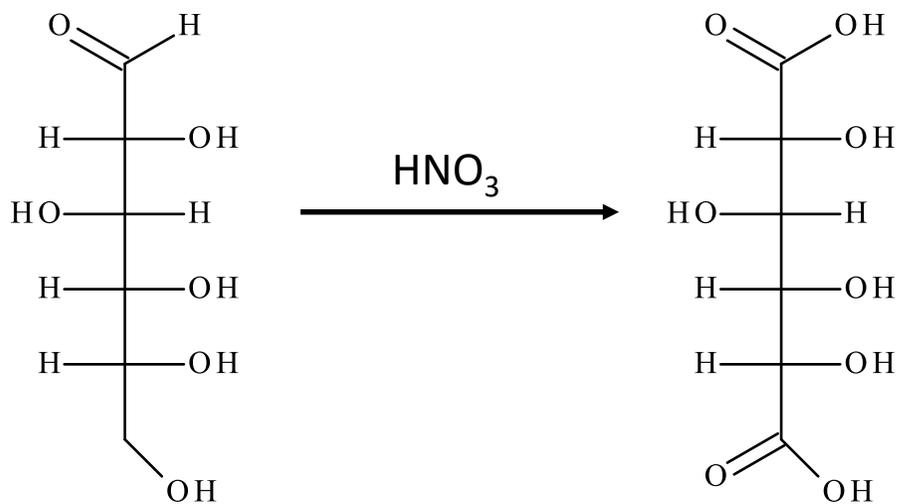
L'utilizzo di un idruro riduce l'aldeide a funzione alcolica. Dal punto di vista generale ottengo un **alditolo**. Nel caso del glucosio, si ottiene un glucitolo, chiamato anche sorbitolo. Nel caso del galattosio, si ottiene il galattitolo, nel caso del mannosio si ottiene il mannitolo.

Reazioni di ossidazione dei carboidrati

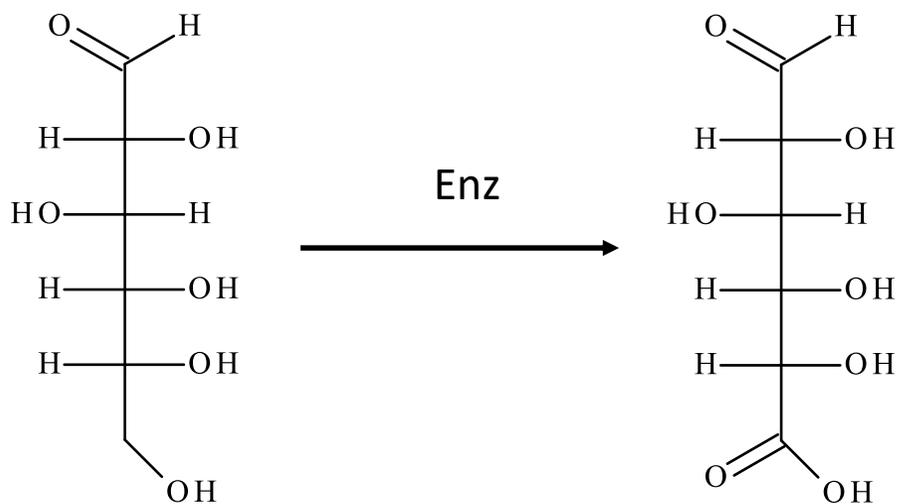


Questa ossidazione è la reazione di Tollens. La funzione aldeidica ossida lo ione argento (ossidante blando) ad argento metallico. Uno zucchero che da un saggio di Tollens positivo (cioè ha una aldeide) è detto **zucchero riducente**. Dal punto di vista generale ottengo un **acido aldonic**. Nel caso del glucosio, si ottiene l'acido gluconico, nel caso del galattosio, l'acido galattonico ecc...

Reazioni di ossidazione dei carboidrati

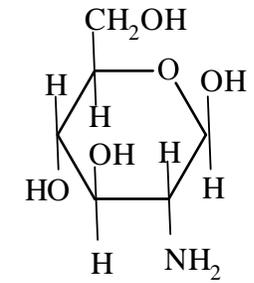


Con un ossidante più forte si ossidano sia il gruppo aldeidico che l'alcol primario. Dal punto di vista generale, si ottiene un **acido aldarico**. Nel caso del glucosio, si ottiene l'acido glucarico, per il galattosio l'acido galattarico, per il mannosio l'acido mannarico ecc...

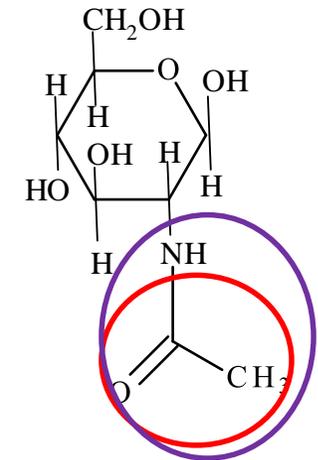


Con una ossidazione enzimatica posso ossidare l'alcol primario ma mantenendo la funzione aldeidica al C1. In termini generali, ottengo un **acido alduronico**. Nel caso del glucosio, ottengo l'acido glucuronico. Nel caso del galattosio, ottengo l'acido galatturonico. Nel caso del mannosio, ottengo l'acido mannuronico ecc...

Altri derivati dei carboidrati di importanza

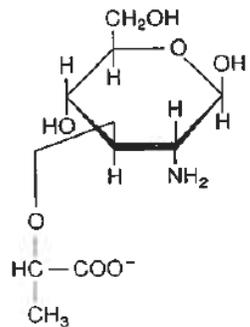


E' un amminozucchero (contiene il gruppo amminico). E' la Glucosammina (β -D-2-ammino-2-deossi-glucopiranosio)

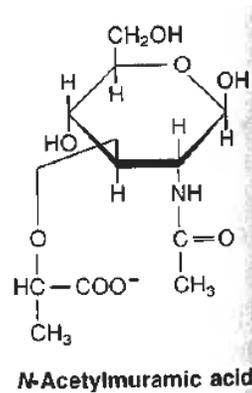


E' un amminozucchero (contiene il gruppo amminico). E' la N-Acetil-Glucosammina (β -D-2-acetammido-2-deossi-glucopiranosio). In forma polimerica, costituisce la chitina.

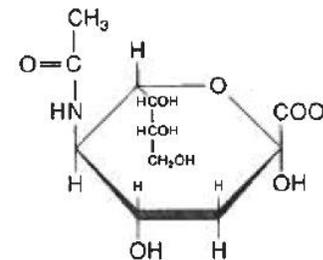
— Gruppo acetile — Gruppo acetamidico



Acido muramico



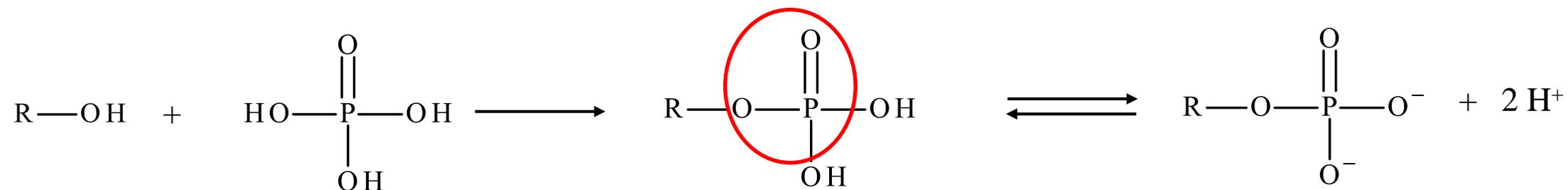
Acido N-acetil-muramico



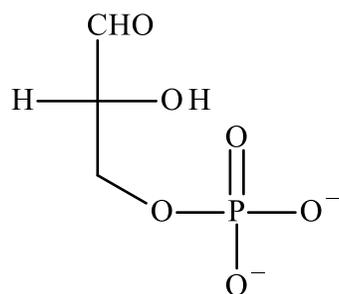
Acido sialico

Derivati di carboidrati con acido fosforico – Esteri fosfati

Gli esteri fosfati dei monosaccaridi sono i protagonisti di molte vie metaboliche. La loro idrolisi è fortemente esoergonica ($\Delta G^\circ < 0$). Gli zuccheri fosfati sono abbastanza acidi, con i due valori di pKa di dissociazione di circa 1-2 e ~ 6 . Quindi, questi composti a pH fisiologico esistono essenzialmente come dianioni.

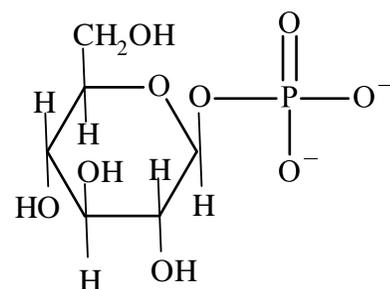


— Legame fosfoestereo
(fosfoestere)



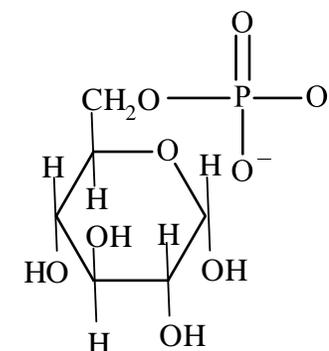
Gliceraldeide-3-fosfato

$$\Delta G^\circ = -12 \text{ kJ/mol}$$



β -D-Glucosio-1-fosfato
(β)-D-Glucopiranosio-1-fosfato

$$\Delta G^\circ = -20.9 \text{ kJ/mol}$$

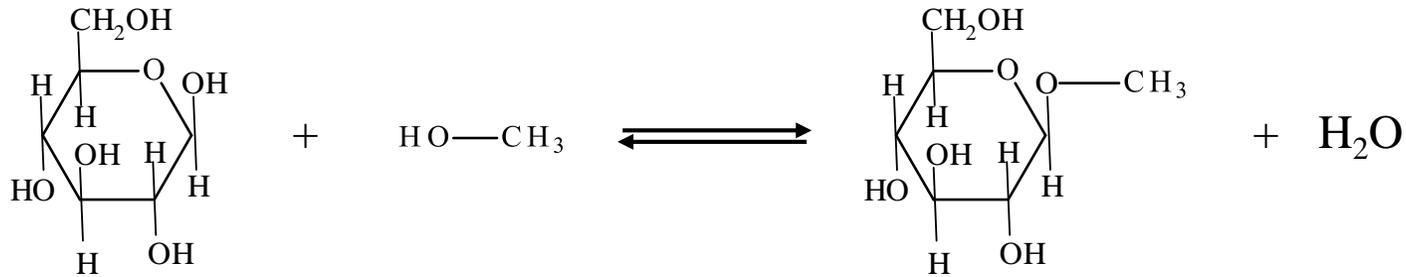


β -D-Glucosio-6-fosfato
(β)-D-Glucopiranosio-6-fosfato

$$\Delta G^\circ = -13.8 \text{ kJ/mol}$$

Legame glicosidico

Le strutture cicliche dei carboidrati si basano sulla formazione di un emiacetale. L'emiacetale a sua volta può reagire con un'altra molecola di alcol per formare un acetale. Supponiamo di far reagire un β -D-glucosio con una molecola di metanolo.



β -D-glucopiranosio

Metil β -D-glucopiranoside

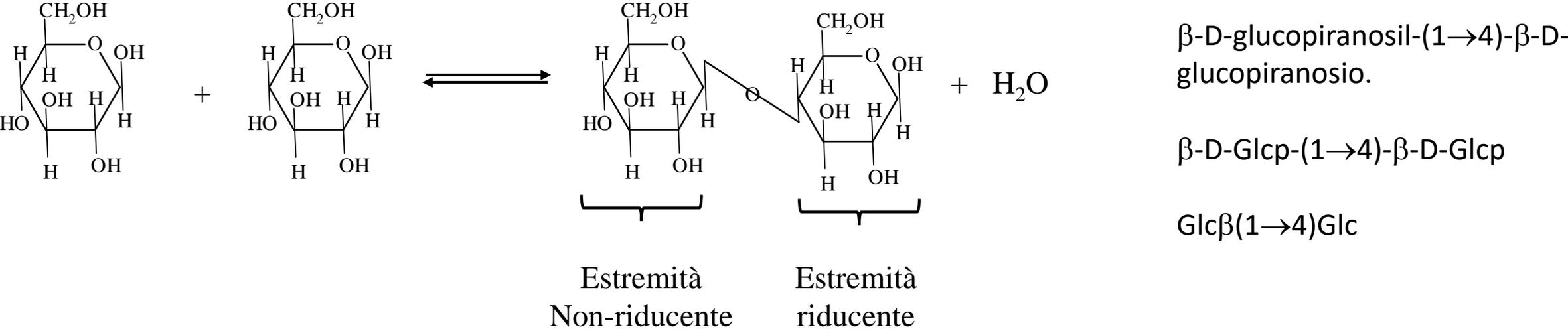
Il risultato della reazione, con perdita di una molecola d'acqua, è un **glicoside**. Il legame che si forma tra lo zucchero e il metanolo è un **legame glicosidico**, più specificatamente, visto che c'è un ossigeno tra lo zucchero e il metile, è un legame **O-glicosidico**. Il legame glicosidico interessa sempre il carbonio anomero.

Il glicoside è stabile in acqua, non può dare il fenomeno della mutarotazione perché non è in equilibrio con la forma aldeidica. Di conseguenza, i glicosidi non sono zuccheri riducenti.

La parte non saccaridica di un glicoside (nel caso dell'esempio il gruppo metilico) è chiamato aglicone.,

I glicosidi sono piuttosto comuni in natura, in particolare nelle piante. Sono presenti come coniugati di molecole organiche a anelli fusi con zuccheri.

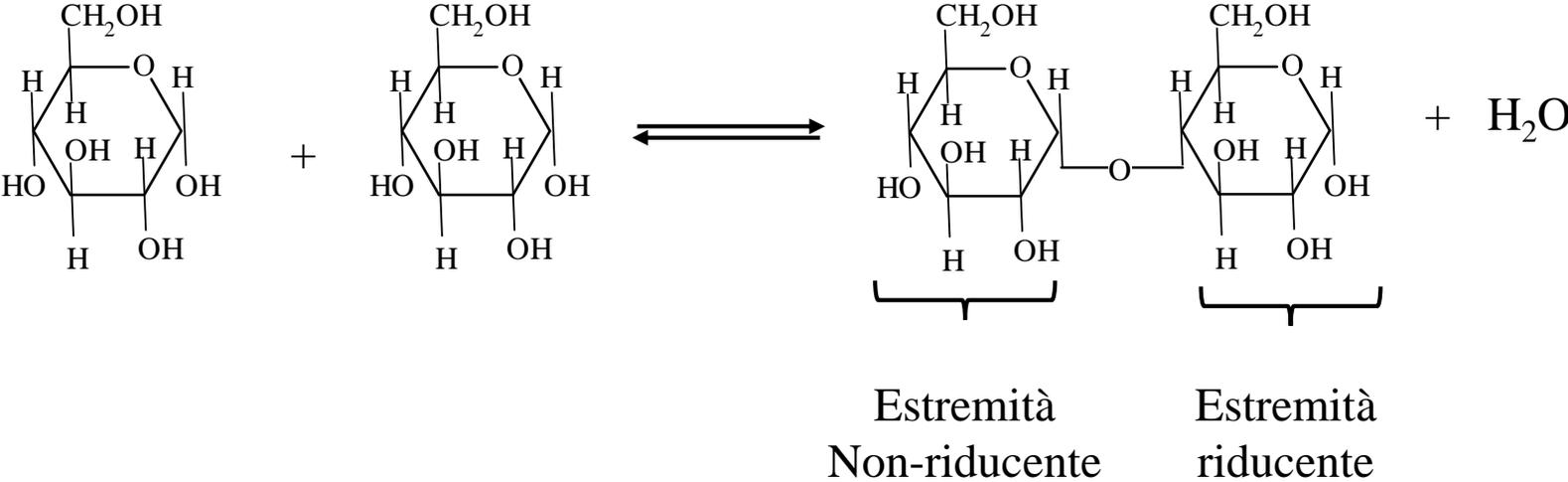
Consideriamo ora il legame glicosidico tra due zuccheri. Nella formazione di un legame glicosidico, il carbonio anomero di uno zucchero reagirà con un ossidrile di un'altra unità saccaridica. Si forma così un disaccaride. Nel nome del disaccaride dovremo specificare: gli zuccheri coinvolti, la configurazione anomera, l'ossidrile dello zucchero coinvolto nel legame glicosidico (il primo sarà sempre sul carbonio anomero).



Nel disaccaride schematizzato c'è una estremità non riducente (si scrive sempre a sinistra) e una estremità riducente (a destra). L'estremità di sinistra è non-riducente perché il legame glicosidico che si forma non permette la formazione della forma aldeidica. Complessivamente, è uno zucchero riducente.

Il disaccaride schematizzato ha un legame glicosidico di tipo β -1 \rightarrow 4. E' il **cellobiosio**. Se uniamo ancora uno zucchero con lo stesso tipo di legame o-glicosidico otteniamo il cellotriosio. Proseguendo con unità di glucosio con legame β -1 \rightarrow 4 otteniamo un polimero, la **cellulosa**.

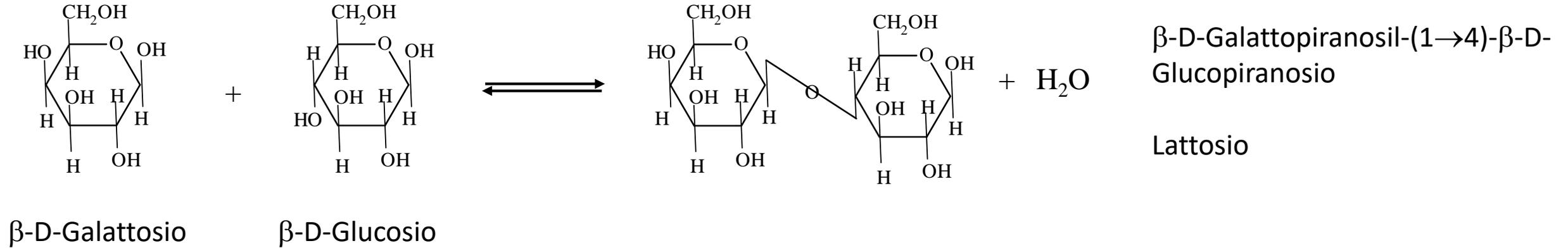
Consideriamo ora un legame glicosidico tra unità di glucosio che interessi sempre i carboni 1 e 4 dell'unità successiva ma con una configurazione α .



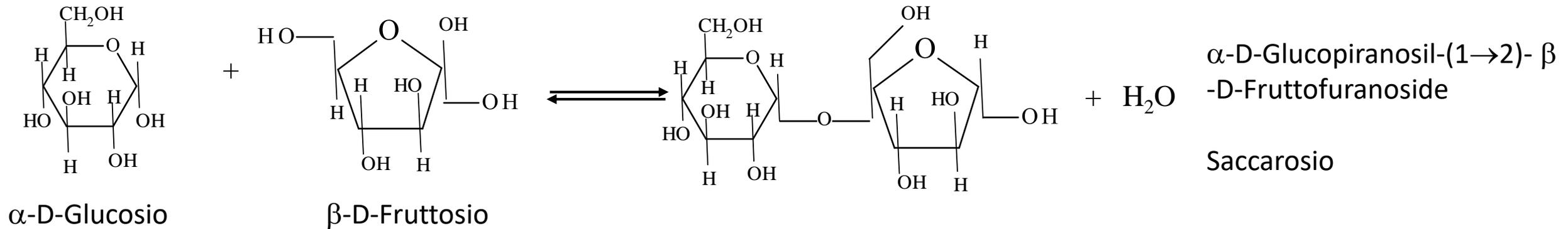
α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopiranosio.
 α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)- α -D-Glcp
 Glc α (1 \rightarrow 4)Glc

Anche in questo caso il disaccaride che otteniamo è uno zucchero riducente. Questo disaccaride è il **matosio**. Se aggiungo un'altra unità di glucosio con lo stesso legame O-glicosodico ottengo il maltotriosio. Se aggiungo molte unità sempre legate con una legame α (1 \rightarrow 4) ottengo il polimero **amilosio**.

Rappresentiamo altri disaccaridi



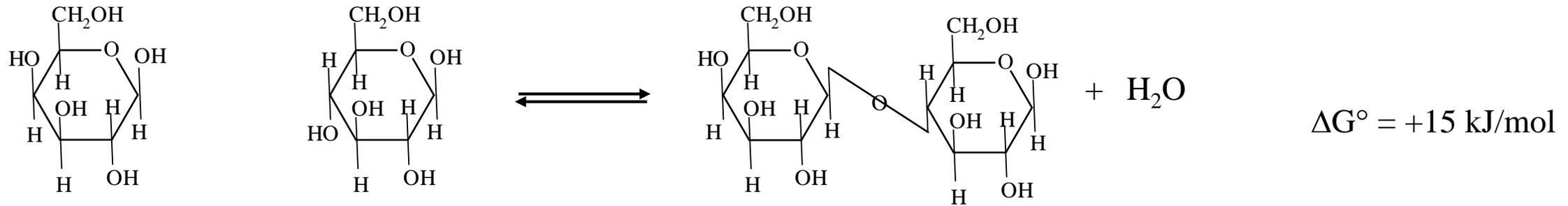
Il Lattosio è uno zucchero riducente: il galattosio è l'estremità non riducente, il glucosio è l'estremità riducente.



Il saccarosio è uno zucchero non riducente. Il legame glicosidico interessa i carboni anomeric dei due zuccheri.

Concetto di metastabilità

Consideriamo la formazione del lattosio come reazione di condensazione

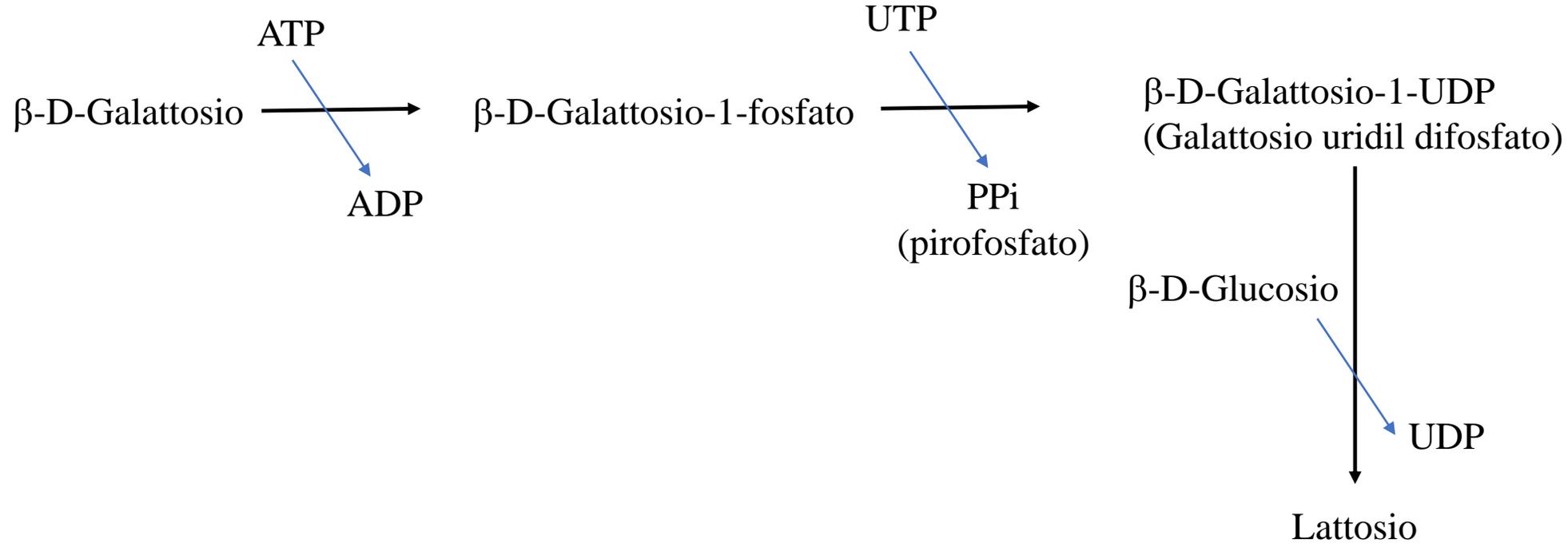


La reazione di formazione del disaccaride per eliminazione di acqua è termodinamicamente sfavorita, quindi non avviene. Al contrario, la reazione di idrolisi è termodinamicamente favorita. Quindi il disaccaride, e così anche i polisaccaridi, sono favoriti nella reazione di idrolisi, quindi sono termodinamicamente instabili in acqua. Questa situazione può sembrare una contraddizione, i polimeri che formiamo con dispendio di ATP (ad esempio il glicogeno) o quelli che hanno importanza biologica (acido ialuronico) sono instabili in acqua. Al contrario è un grosso vantaggio. Infatti, la reazione di idrolisi in acqua è termodinamicamente favorita ma, a meno che non ci siano enzimi specifici, è molto lenta. Questo fa sì che quando, ad esempio, si deve mobilitare il glucosio a partire dal glicogeno, la reazione è termodinamicamente favorita e basta che intervenga l'enzima per catalizzare la reazione.

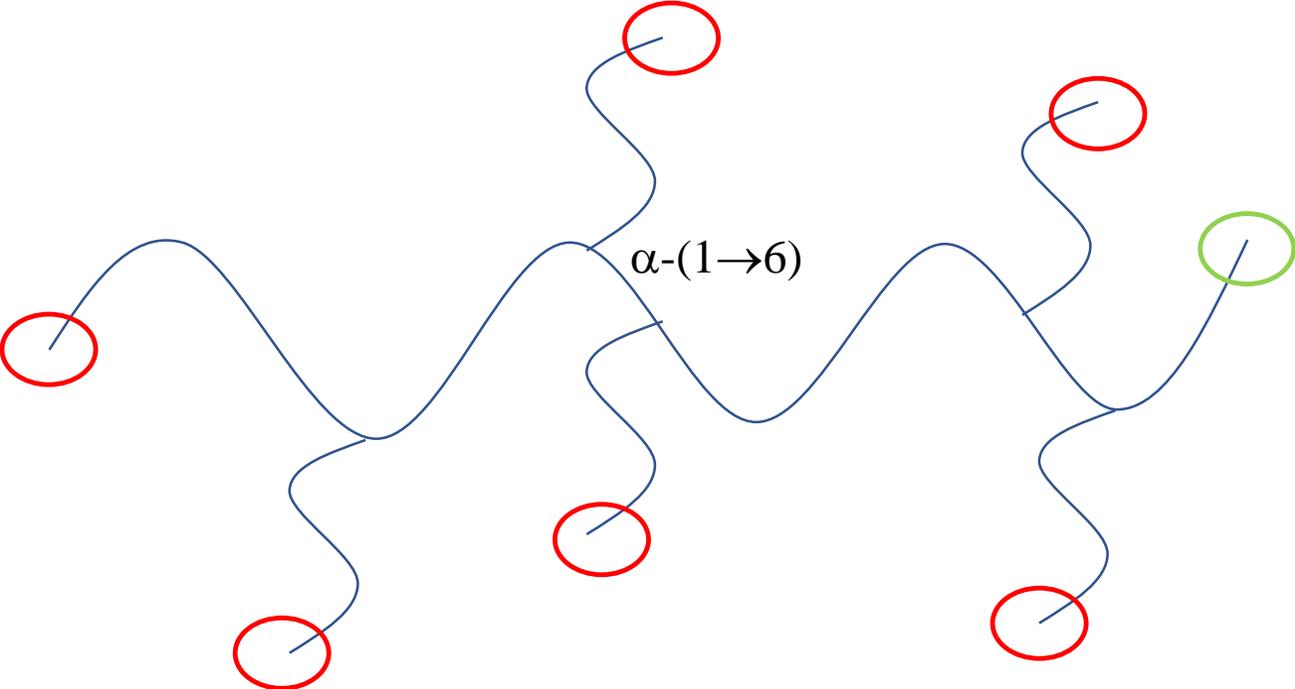
La termodinamica (sfavorevole) della formazione del Lattosio fa sì che a livello biologico la sintesi non può avvenire come è scritto sopra ma deve seguire un'altra via sintetica permessa dalla termodinamica.

Biosintesi del Lattosio

A livello biologico, la sintesi del lattosio avviene secondo questo schema che è permesso dal punto di vista termodinamico.

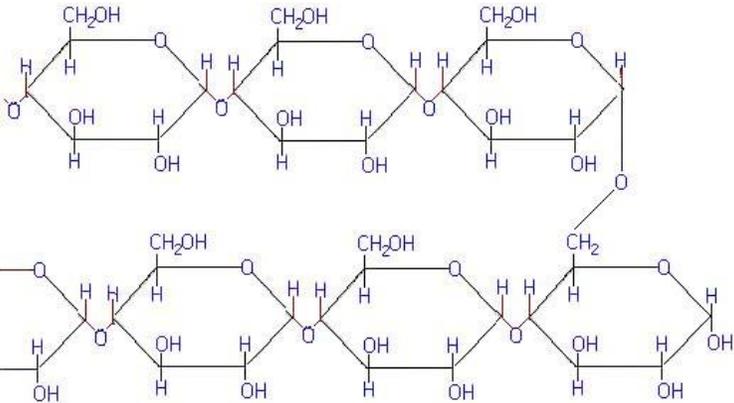


Un percorso simile viene utilizzato per la sintesi del **glicogeno**, che è un polimero ramificato con una catena di glucosio con legami α -(1 \rightarrow 4) glicosidici su cui si innestano dei legami glicosidici α -(1 \rightarrow 6) che rappresentano i punti di ramificazione. Il glicogeno è un polisaccaride di riserva molto ramificato perché il glucosio viene mobilitato dalle estremità non riducenti e maggiore è il grado di ramificazione maggiori sono i terminali non riducenti.



 Terminale riducente

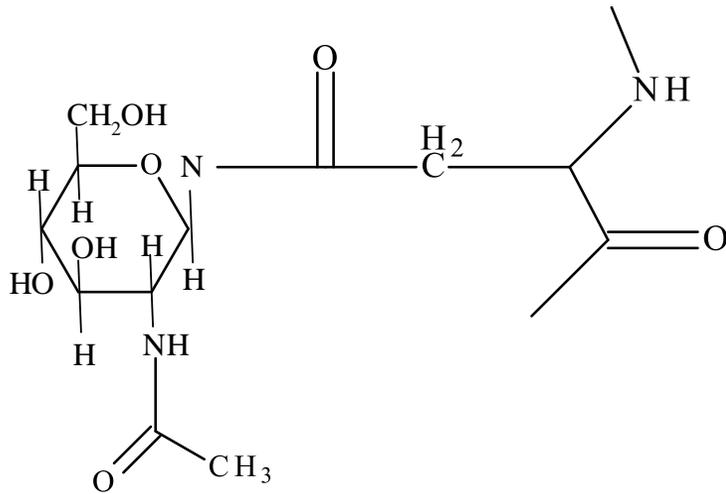
 Terminale non riducente



Legami O- e N-glicosidici

Fino a questo momento abbiamo visto essenzialmente legami O-glicosidici, cioè quelli dove un ossigeno forma la struttura acetalica. Ci sono però, e sono molto importanti, anche i legami N-glicosidici, quello cioè dove un azoto chiude la struttura acetalica. I legami N-glicosidici si trovano spesso nelle glicoproteine e si trovano anche negli acidi nucleici. Nelle glicoproteine, si trovano sia legami O-glicosidici (determinanti del gruppo sanguigno), tra carboidrati e amminoacidi, tipicamente treonina o serina si legami N-glicosidici, tra carboidrati e amminoacidi, tipicamente asparagina.

Legame N-glicosidico



Legame O-glicosidico

