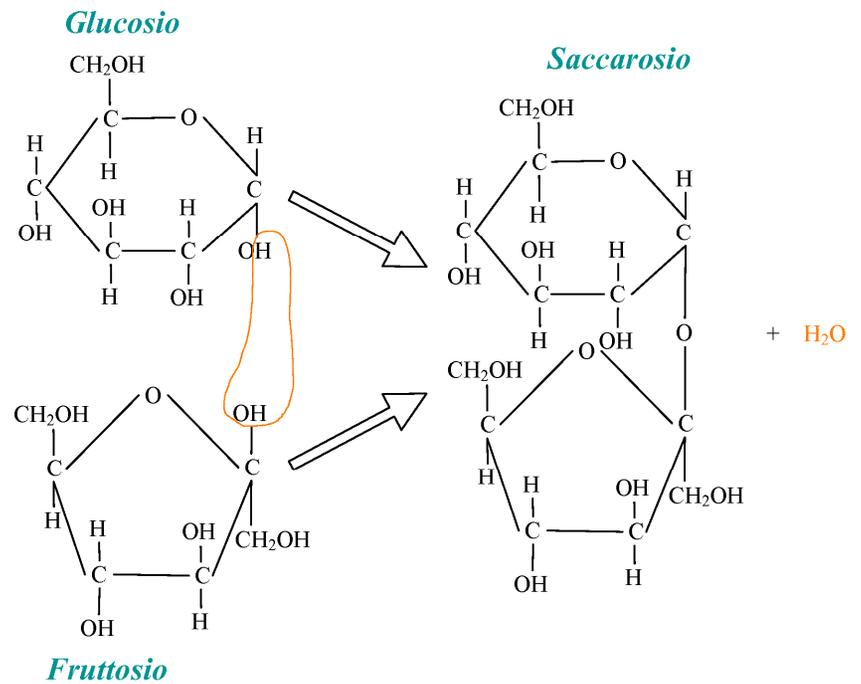
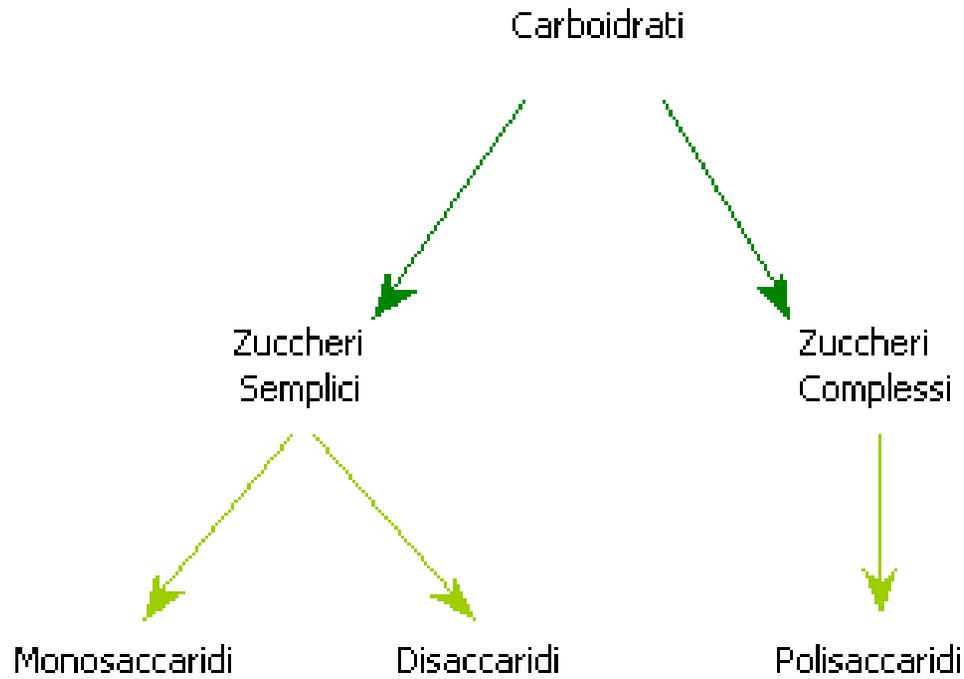




# I carboidrati



I glucidi (zuccheri) vengono anche definiti carboidrati o idrati di carbonio dato che la loro formula bruta presenta un rapporto costante tra i suoi principali costituenti atomici:



e quindi in accordo con la formula generale:  $C_n(H_2O)_n$

Questa definizione non trova un assoluto riscontro dato che vi sono molti composti che pur rispettandola non possono essere definiti degli zuccheri (es. acido lattico, le inositi, etc.), mentre altre sostanze che non hanno questa formula bruta (metil pentosi, desossi-zuccheri, etc.) possono a buon diritto essere annoverati tra i glucidi.

I glucidi rappresentano una classe vastissima di sostanze, che possono essere ulteriormente suddivise in due sottoclassi:

- 1) *osi* - zuccheri semplici o monosaccaridi. I glucidi semplici sono molecole poliossidrillate contenenti una funzione aldeidica (*ald-osi*;  $R-CHO$  con  $R=C_nO_nH_{2n+1}$ ) o chetonica (*chet-osi*;  $R_1-CO-R_2$  con  $R_{1,2}=C_{n_{1,2}}O_{n_{1,2}}H_{2n_{1,2}+1}$ ) e ciascuno di questi due gruppi si divide poi in base al numero degli atomi di carbonio: biosi (non glucidi in senso stretto), triosi, tetrosi, pentosi, esosi, eptosi. Sono sostanze cristallizzate, incolori, solubili in acqua, insolubili in solventi apolari e di sapore dolce;
- 2) *osidi* - zuccheri complessi che si suddividono in:
  - olosidi - se il composto si è formato per condensazione di più *osi* (zuccheri semplici) con eliminazione di una o più molecole di acqua.

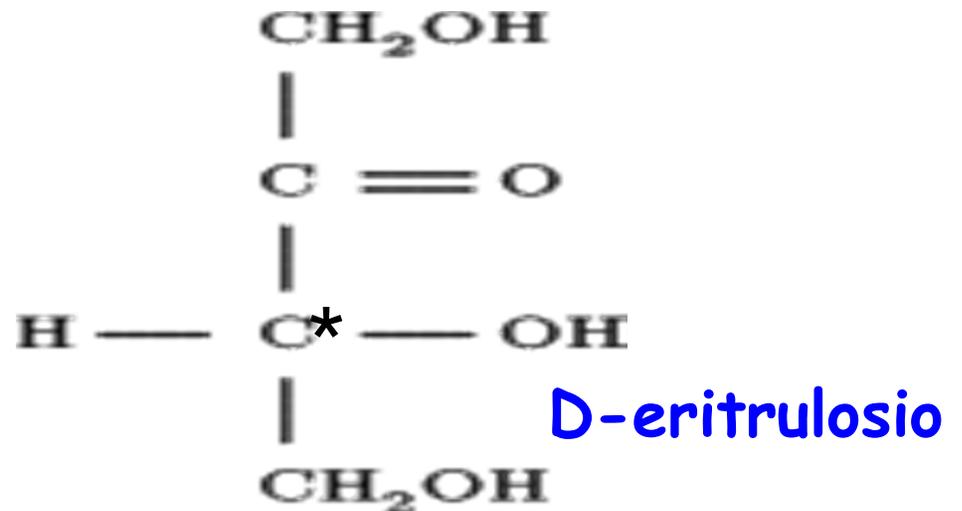
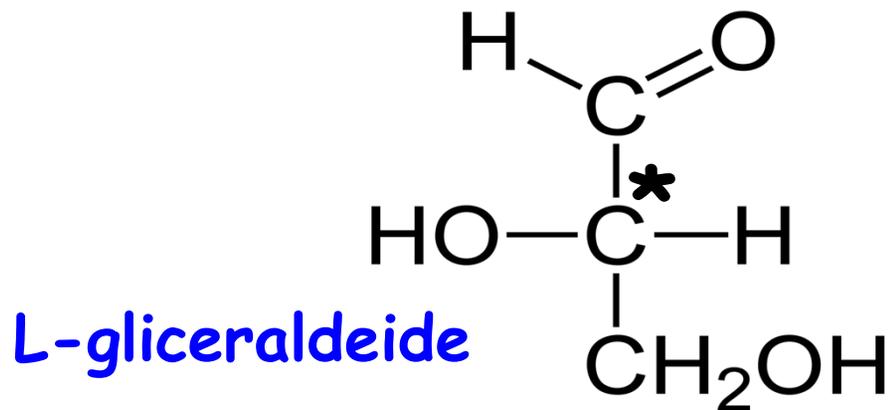
gli oliosidi si distinguono a loro volta in oligosaccaridi se sono formati da un numero ridotto di glucidi semplici e in polisaccaridi quando il numero di questi diventa considerevole;  
gli eterosidi - se è presente all'interno della catena glucidica una sostanza non glucidica (come nel caso di alcuni antociani presenti nel vino, glicosidi dove il non zucchero è definito aglicone);



# I monosaccaridi

*La stereoisomeria dei monosaccaridi -*

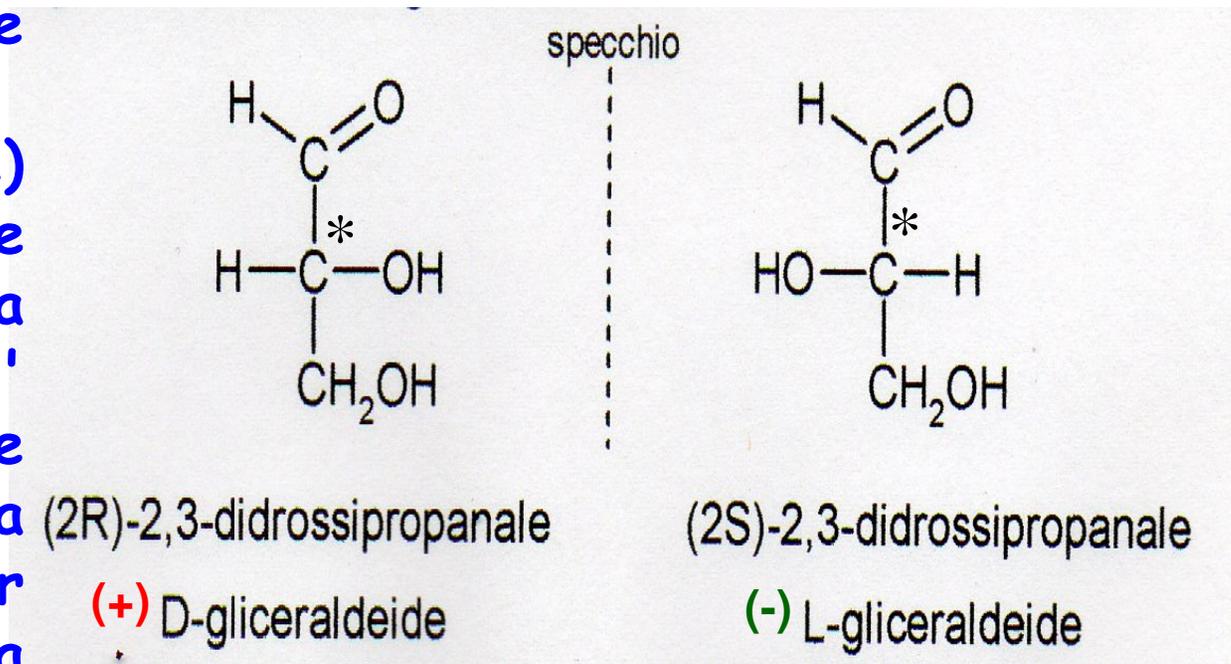
Se per gli aldosi è sufficiente raggiungere un numero di carboni pari a tre perché si abbia un centro chirale (atomo di carbonio asimmetrico) infatti sia l'aldeide formica ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) che quella glicolica ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ) non presentano atomi di carbonio asimmetrici, per i chetosi occorre raggiungere una lunghezza pari a quattro unità carboniose (*eritrosio*):



La presenza di gruppi chirali all'interno di una struttura molecolare implica l'esistenza di più isomeri (stereoisomeri) due per ogni atomo di carbonio asimmetrico.

Gli stereoisomeri sono composti aventi la stessa formula bruta e gli stessi parametri chimico-fisici (punto di cristallizzazione e di ebollizione, capacità termiche, etc.) che si differenziano unicamente per la loro capacità di deviare in modo diversificato un fascio di luce polarizzato verso destra (+, destrogiro) o verso sinistra (-, levogiro).

Due molecole stereoisomere (forme enantiomere) sono una l'immagine speculare dell'altra per cui non è possibile sovrapporle analogamente a quanto accade per le due mani di una persona.



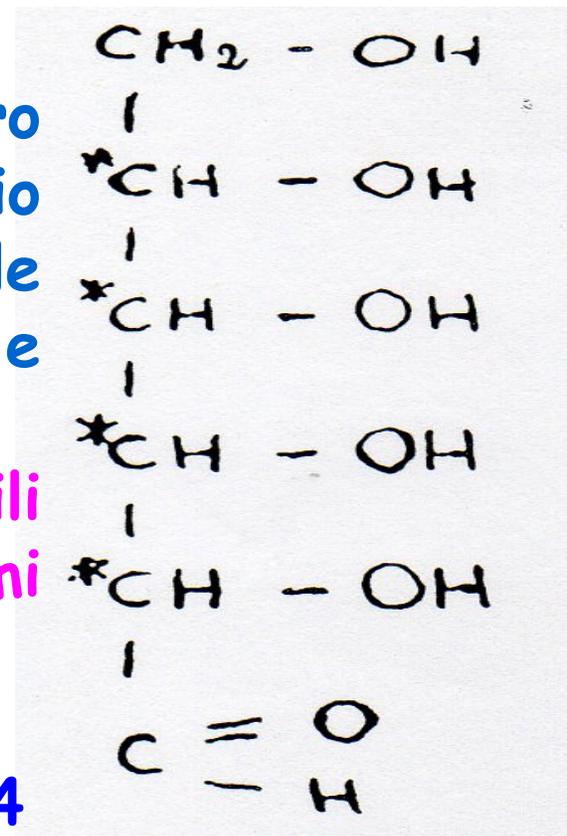
Se all'interno della stessa struttura sono presenti più carboni asimmetrici si hanno più possibili coppie di antipodi ottici (forme enantiomere) e queste coppie tendono a differenziarsi anche nelle altre caratteristiche chimico-fisiche (forme diastereoisomere) per cui possono essere separate ed isolate con i metodi tradizionali (metodologie cromatografiche, distillazione, etc.).

Ogni monosaccaride presenta un numero variabile di atomi di carbonio *asimmetrici* (n) ed il numero delle possibili forme isomeriche (enantiomeri e diastereoisomeri) è pari a  $2^n$ .

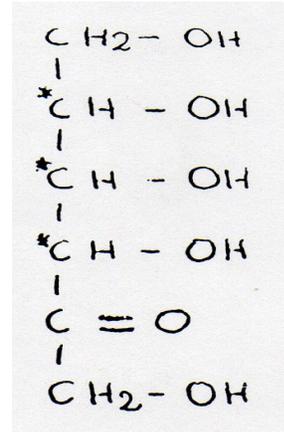
Ad esempio il numero dei possibili aldosesi (carbonile aldeidico - 6 atomi di carbonio) sarà dato da:

$$n = 2^4 = 16 \text{ isomeri}$$

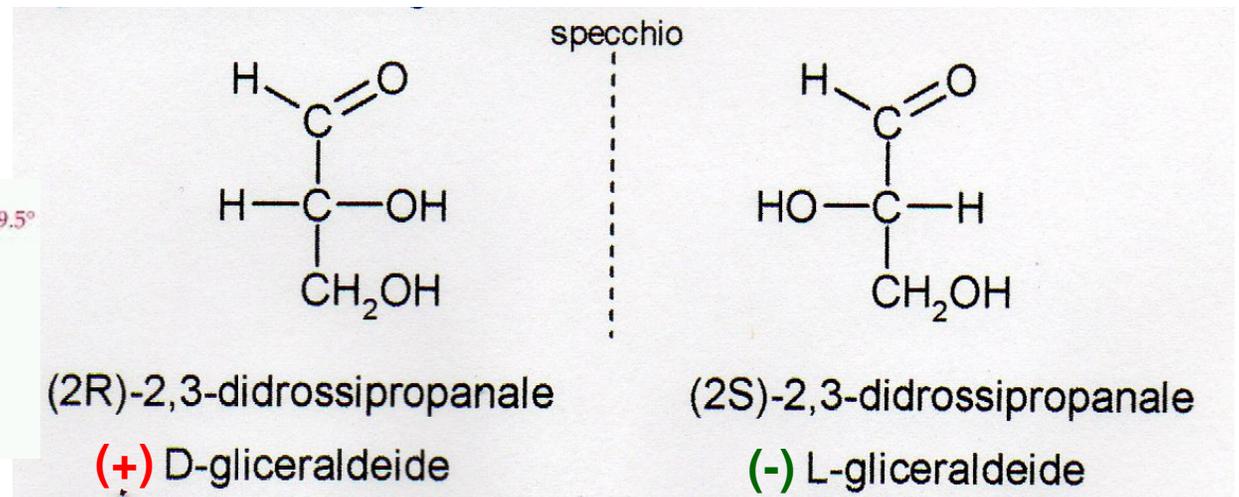
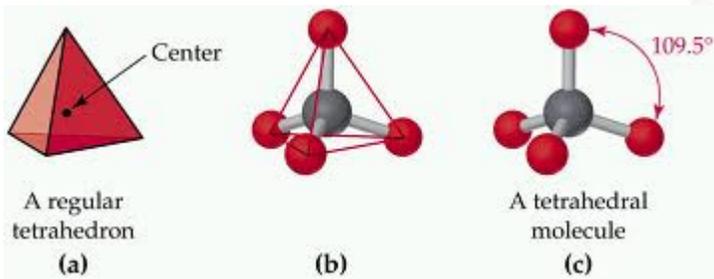
Poiché il numero carboni asimmetrici = 4



mentre per i chetoesosi (carbonile chetonico - 6 atomi di carbonio) si avrà:  
 $n = \text{numero dei carboni asimmetrici} = 3$   
 numero degli isomeri =  $2^3 = 8$

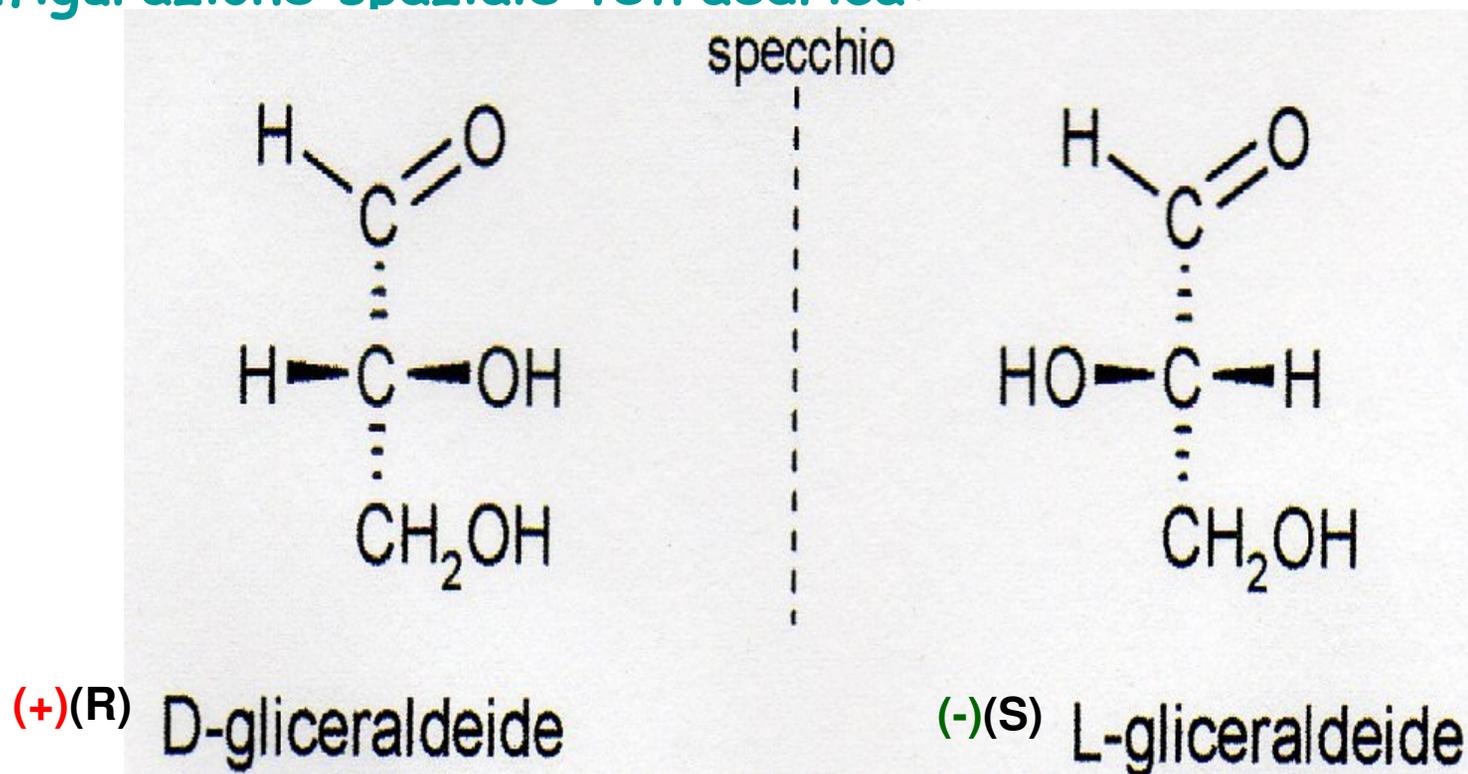


Le diverse forme isomeriche vengono catalogate all'interno delle due serie D ed L che per gli aldosi si fanno derivare dal termine più semplice esistente in due forme stereoisomere: *l'aldeide glicerica* D (+, R) e L (-, S) [R,S annotazione legata alla determinazione della configurazione assoluta del carbonio asimmetrico considerato]:



La gliceraldeide viene rappresentata attraverso le proiezioni di Fischer, per cui la molecola viene disegnata mantenendo al vertice della catena verticale il carbonio più ossidato e con i legami su ogni carbonio rappresentati a croce.

Per convenzione, i legami verticali si intendono diretti sotto il foglio e quelli orizzontali si intendono rivolti sopra, verso chi guarda come nella figura seguente. Infatti il carbonio asimmetrico ( $C^*$ ) essendo ibridizzato ( $sp_3$ ) assumerà configurazione spaziale tetraedrica:



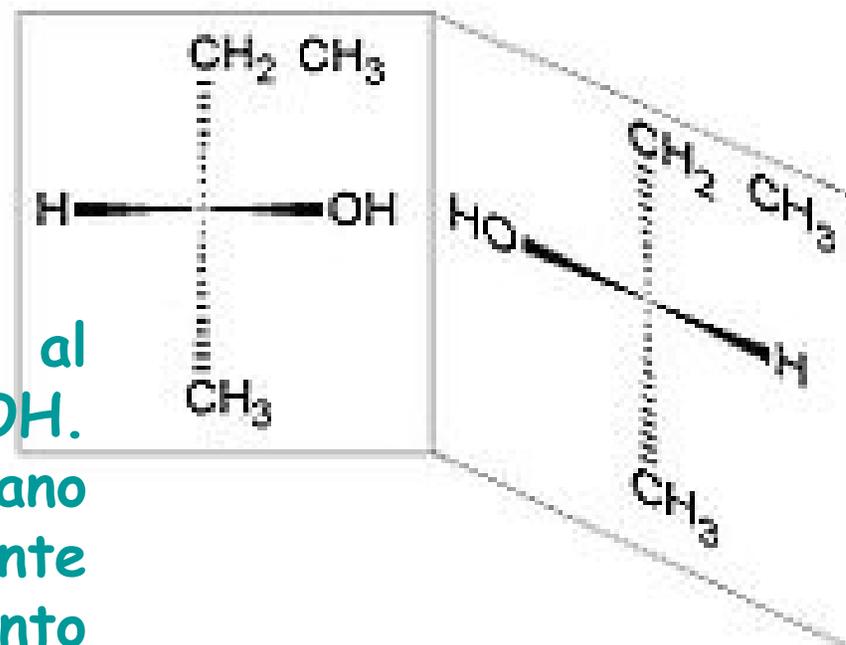
Se un qualsiasi isomero può essere chimicamente sintetizzato utilizzando come reagente di partenza la forma D della gliceraldeide, nel caso di un aldoso, o il D eritrosio, per un chetoso, viene definito D se al contrario deriva dalla forma L sarà L.

L'ulteriore annotazione (+);(-) e' dovuta al fatto che non si verifica alcuna corrispondenza diretta tra forma D od L e la loro proprietà di deviare a sinistra (-) o a destra (+) la luce polarizzata. Per cui esistono degli zuccheri (monosaccaridi) che pur essendo D sono levogiri ed altri che, essendo L, deviano a destra la luce polarizzata.

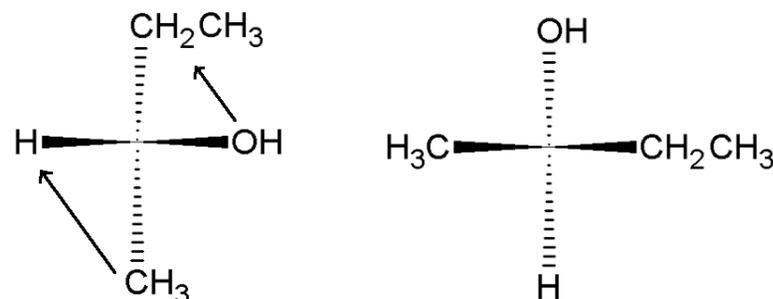
Per descrivere la geometria degli elementi di asimmetria vengono applicate le convenzioni messe a punto da Cahn, Ingold e Prelog prendendo in considerazione il centro di chiralità rappresentato dal carbonio 2 del butan-2-olo.

Per specificare in quale dei 2 modi possibili i gruppi legati ad un carbonio sono disposti, si utilizzano i prefissi (R) (dal latino *rectus*, destro) ed (S) (*sinister*, sinistro); per stabilire quale dei due sia (R) e quale (S) è sufficiente seguire alcuni passi:

Consideriamo l'enantiomero a sinistra del butan-2-olo, rappresentato secondo le convenzioni di Fisher.



•La priorità dei gruppi legati al centro chirale è  $H < CH_3 < CH_2CH_3 < OH$ . Per porre l'idrogeno lontano dall'osservatore è sufficiente spostarlo in basso. Tale spostamento si ottiene in modo corretto immaginando di staccare ed invertire la posizione di 2 coppie di gruppi per volta, come indicato dalle frecce.



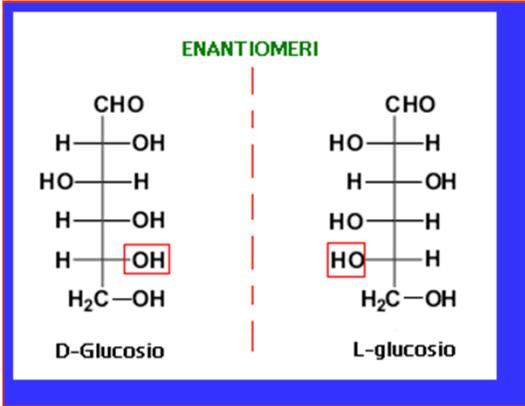
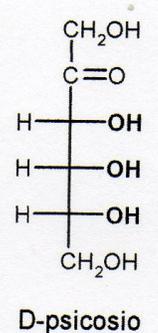
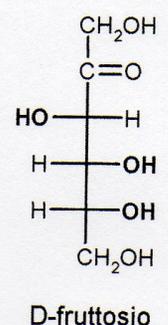
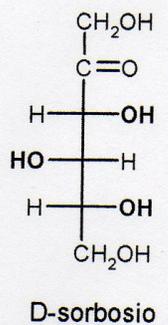
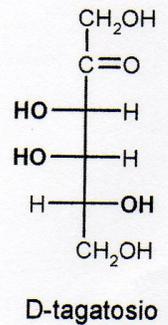
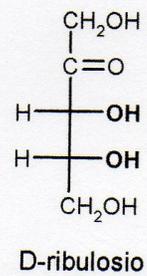
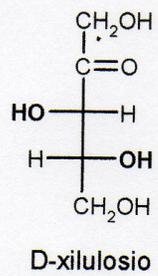
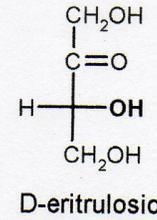
•Eeguire un numero dispari di spostamenti equivale a passare da un enantiomero all'altro! Ruotare la molecola di 90 gradi, equivale ad eseguire un numero dispari di spostamenti.

•E infine necessario scorrere con lo sguardo sui tre gruppi a rimanenti, da quello a priorità più alta a quello a priorità più bassa, per comprendere che quello osservato è l'enantiomero con centro chirale **<R>**.

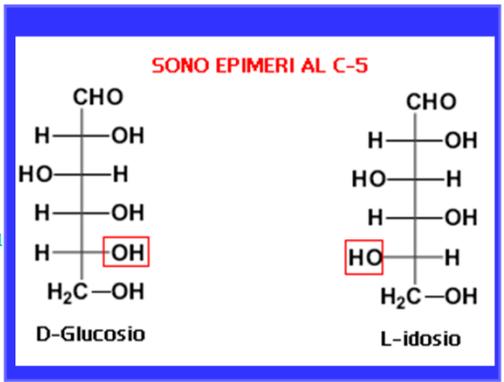


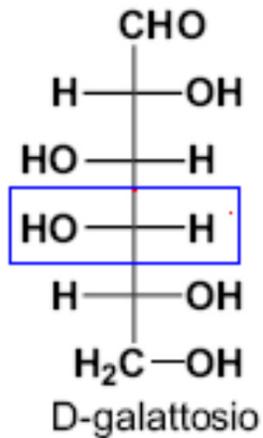
In ogni caso occorre non confondere gli enantiomeri, unità molecolari che sono una l'immagine speculare dell'altra (es. Il D- e l' L-glucosio) con gli epimeri (zuccheri diversi che hanno strutture molecolari del tutto analoghe e che si differenziano solo per la diversa configurazione chirale di un solo carbonio asimmetrico (es. D-glucosio e L-idosio - epimeri per il carbonio 5)).

**chetosi**

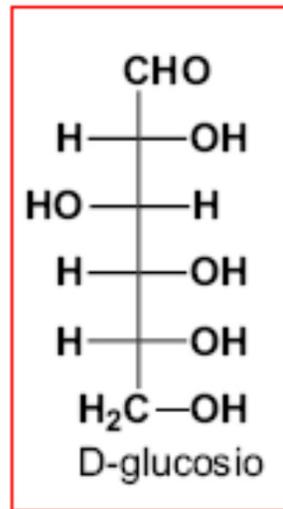


Da non confondere con

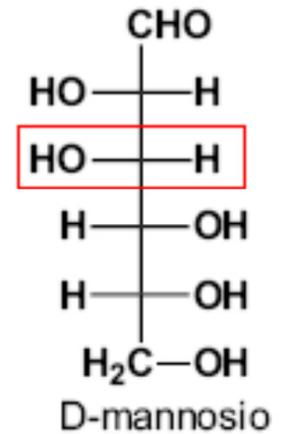




Epimero al C-4



epimero al C-2



Mentre gli **enantiometri** si differenziano solo sulla capacità di deviare a destra o a sinistra la luce polarizzata, gli **epimeri** sono unità molecolari diverse che presentano caratteristiche chimico fisiche diverse (punto di fusione, di ebollizione, calore specifico, etc.) e quindi possono essere separati utilizzando le normali tecniche di separazione.



## Alcune principali caratteristiche chimico-fisiche degli zuccheri:

I monosaccaridi esibendo nella loro struttura elementare molti gruppi idrossilici (OH), sono composti polari per cui sono caratterizzati da un'elevata solubilità in acqua mentre risultano, al contrario, insolubili in solventi organici apolari (etere etilico, acetato di etile, ecc.) e parzialmente solubili in metanolo ed etanolo.

Si presentano come solidi cristallini dotati di una scarsissima volatilità.

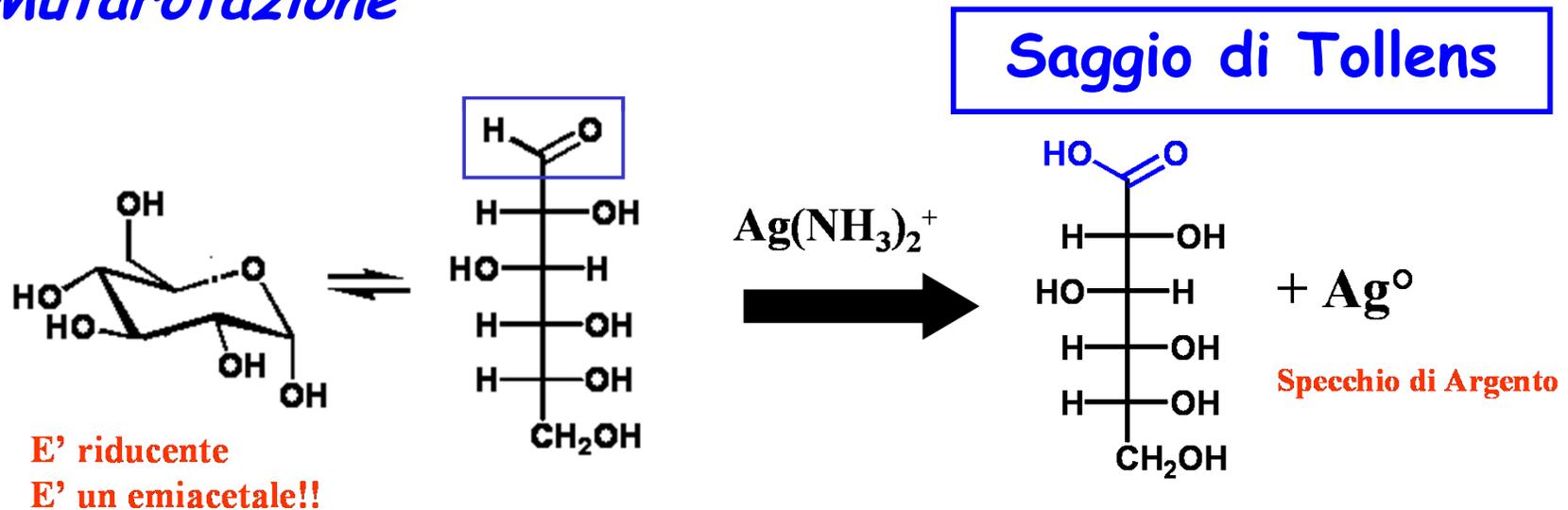
Alla degustazione, risultano dolci ma non tutti e soprattutto non allo stesso modo. **Quelli appartenenti alla serie L non sono dolci.**

Se si attribuisce valore 100 alla dolcezza propria del saccarosio (lo zucchero normalmente impiegato in cucina) si ottengono gli indici riportati in tabella.

Zucchero analizzato	Grado di dolcezza rispetto al saccarosio (%)
Saccarosio	100
D-glucosio	74
D-fruttosio	174
D-galattosio	0.22

I glucidi (mono-, di-, tri-saccaridi etc.) si dividono in:

- a) *riducenti*: sono positivi al saggio di *Tollens* perché hanno almeno un gruppo emiacetalico (equilibrio con la forma aperta) e danno il fenomeno della *Mutarotazione*
- b) *non riducenti*: sono negativi al saggio di *Tollens* NON hanno gruppi emiacetalici; *non* danno il fenomeno della *Mutarotazione*

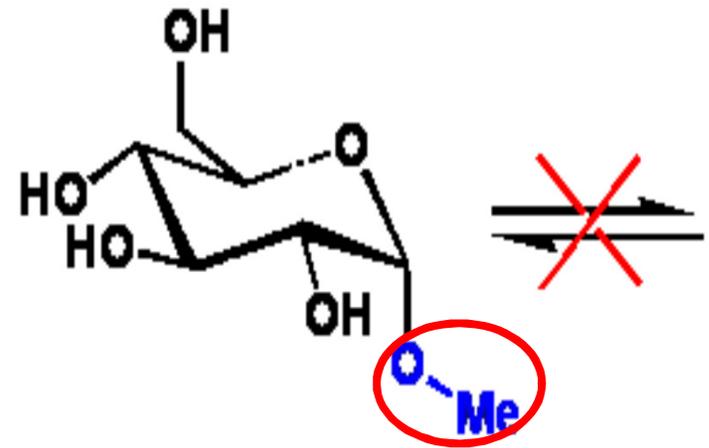


Il gruppo aldeidico dell'aldoso si ossida ad acido e riduce l'argento ( $\text{Ag}$ ) da  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}$  (zucchero riducente in quanto riduce il reattivo di *Tollens*:  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ ) o il liquido di *Feheling*.

*Non è in equilibrio (non origina una struttura lineare aperta e quindi ossidabile)*

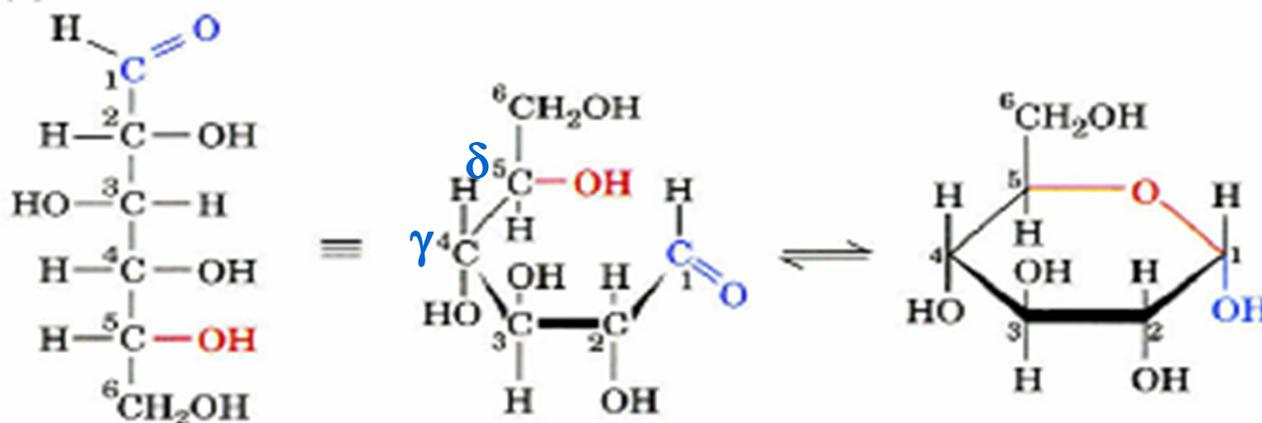
*Non è quindi riducente!!*

*Non dà il fenomeno della mutarotazione*



***La struttura ciclica dei monosaccaridi più diffusi.***

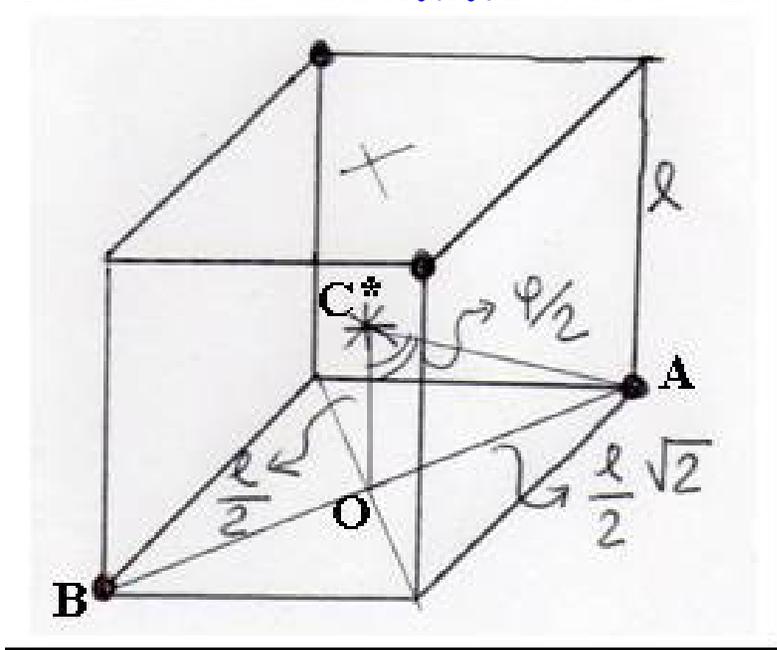
La maggior parte dei monosaccaridi naturali sono pentosi ed esosi in cui la funzione carbonilica non è presente come tale ma è emi-acetalizzata o emi-chetalizzata con l'ossidrile alcolico presente o sul carbonio  $C_\gamma$  o su quello  $C_\delta$  rispetto al gruppo carbonilico.



Questo porta alla formazione di un etere ciclico la cui struttura ad anello rispettivamente a cinque o a sei atomi di carbonio risulta energeticamente favorita in quanto gli angoli interni di queste strutture cicliche risultano compatibili con quelli della configurazione  $sp_3$  tetraedrica degli atomi di carbonio coinvolti.

Per determinare l'ampiezza dell'angolo di legame di un tetraedro è utile ricordare come questi possa essere ottenuto prendendo un vertice  $si$  ed uno  $no$  di un cubo avente lato pari ad  $L$  mentre in carbonio asimmetrico  $si$  situa al centro dello stesso cubo.

L'angolo  $BCA$  ( $\varphi$ ) è l'angolo del tetraedro e quindi l'angolo formato dal carbonio ibridizzato  $sp_3$  con due dei suoi quattro leganti. L'angolo  $OCA$  è pari alla metà dell'angolo  $\varphi$  ( $\varphi/2$ ) infatti il triangolo  $AOC$  è pari alla metà del triangolo isoscele  $BCA$ .

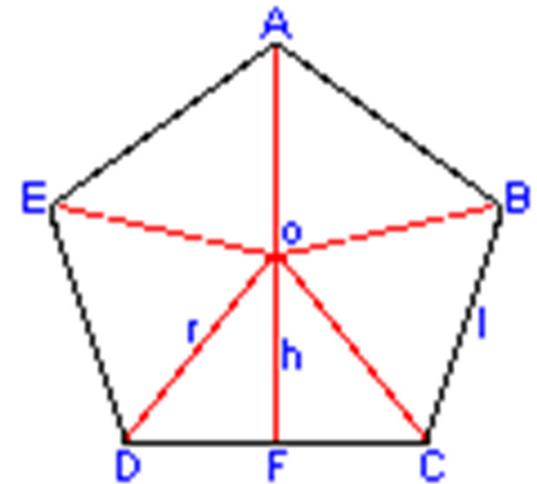


La tangente all'angolo  $OCA$  è data dal rapporto tra i segmenti  $AO/OC^*$ , ma  $AO$  è uguale a  $1/2 \cdot L \cdot \sqrt{2}$  mentre  $C^*O$  è pari a  $L/2$  per cui la tangente all'angolo  $OCA$  è data dal rapporto:

$$\text{tg}(OCA) = \text{tg}(\varphi/2) = AO/OC^* = L/2 \cdot \sqrt{2} \cdot 2/L = \sqrt{2}$$

Occorre trovare l'angolo la cui tangente è pari a  $\sqrt{2}$  e moltiplicare per 2 il risultato ottenuto. L'angolo  $\varphi$  tra due leganti di un carbonio ibridizzato  $sp_3$  risulta pari a  $109.47^\circ$ .

Data una figura piana regolare ad esempio un pentagono l'ampiezza dell'angolo interno ( $DEA = EAB = ABC = BCD = CDE$ ) può essere facilmente determinata tenendo conto che la figura è divisibile in un numero di triangoli pari al numero dei lati che costituiscono il polimero considerato, in questo caso cinque.



Poiché la somma degli angoli interni di un triangolo è pari ad un angolo piatto ( $180^\circ$ ), l'ampiezza dell'angolo interno sarà dato da un numero di angoli piatti pari al numero dei lati del poligono esaminato ( $n$ ), in questo caso  $n=5$ , diminuiti di due ( $2 \cdot 180 = 360^\circ$ ) visto che andrà sottratto l'angolo giro centrale ottenuto come somma degli angoli al vertice degli  $n$  triangoli

Per cui l'ampiezza dell'angolo interno di un poligono regolare sarà dato da:

$$(n \cdot 180 - 2 \cdot 180) / n = (n - 2) \cdot 180 / n$$

Per il pentagono:

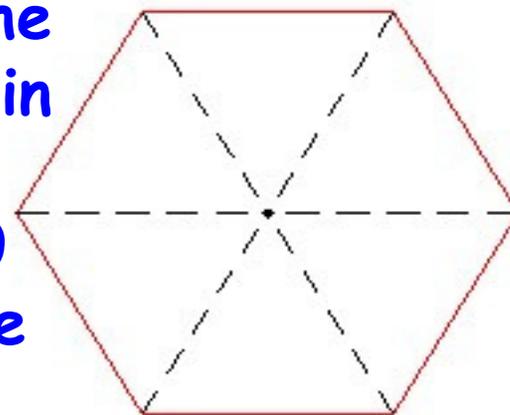
$$DEA = (5 - 2) \cdot 180 / 5 = 108^\circ$$

Un valore molto prossimo a quello che caratterizza gli angoli di legame associati ad una struttura tetraedrica e quindi ad una ibridazione  $sp_3$  ( $109,47^\circ$ ).

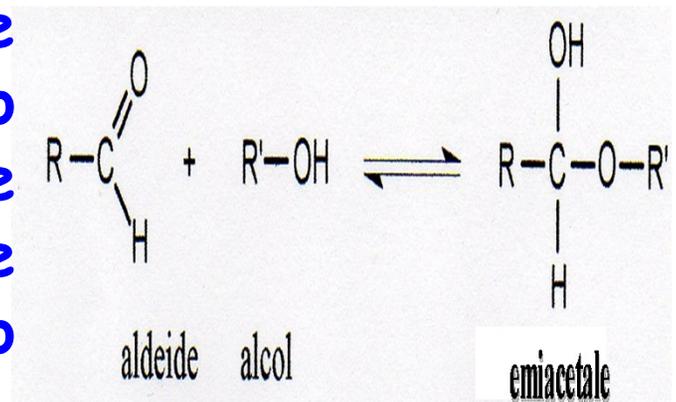
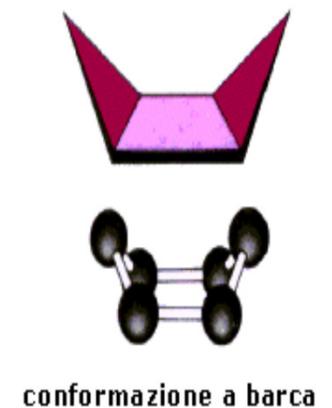
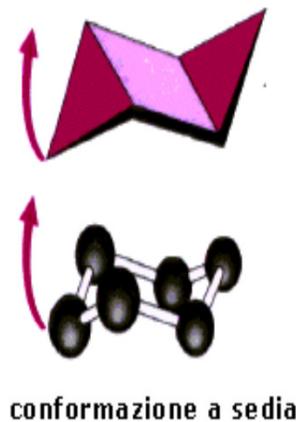
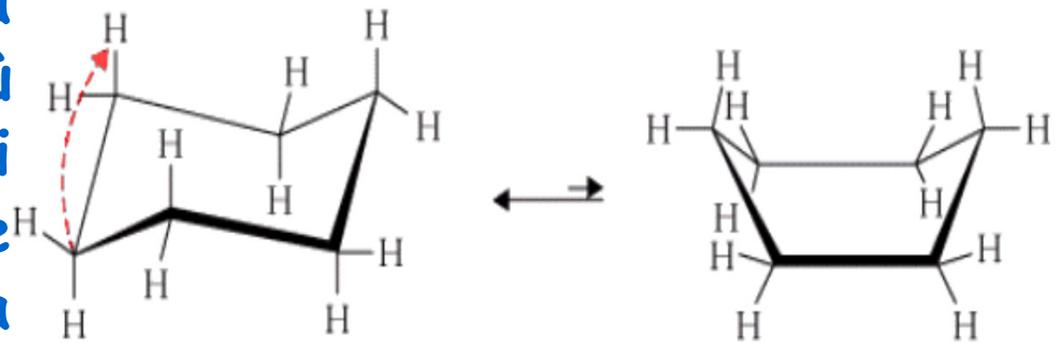
Procedendo in modo del tutto analogo si può determinare l'angolo di legame che caratterizza una struttura esagonale, in questo caso:

$$\text{ampiezza angolo interno} = (6 - 2) \cdot 180 / 6 = 120$$

un valore che si distanzia significativamente da  $109,47^\circ$  dell'ibridazione  $sp_3$  per cui i composti ciclici esagonali (cicloesano) tendono ad assumere strutture spaziali (sedia e barca) che permettono di raggiungere un'ampiezza dell'angolo di legame prossima a quella tetraedrica.



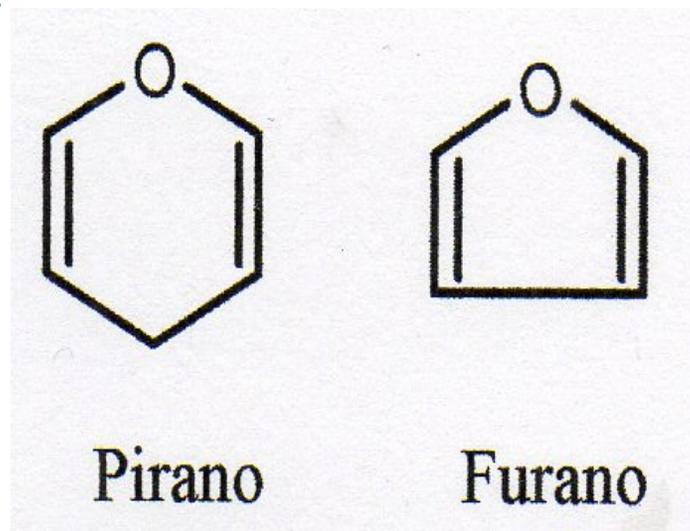
Ma la struttura a sedia risulta energeticamente più favorita in quanto si sviluppa in parti opposte dello spazio, mentre quella a barca prevede che le due parti terminali siano collocate in zone più prossime tali da rendere più probabile la loro interazione e quindi da rendere la struttura a barca energeticamente meno stabile e quindi meno favorita. La formazione di una specie emiacetale non è un processo confinato agli zuccheri ma una reazione di carattere più generale che coinvolge un gruppo carbonilico (aldeide o chetone) e uno idrossilico alcolico:



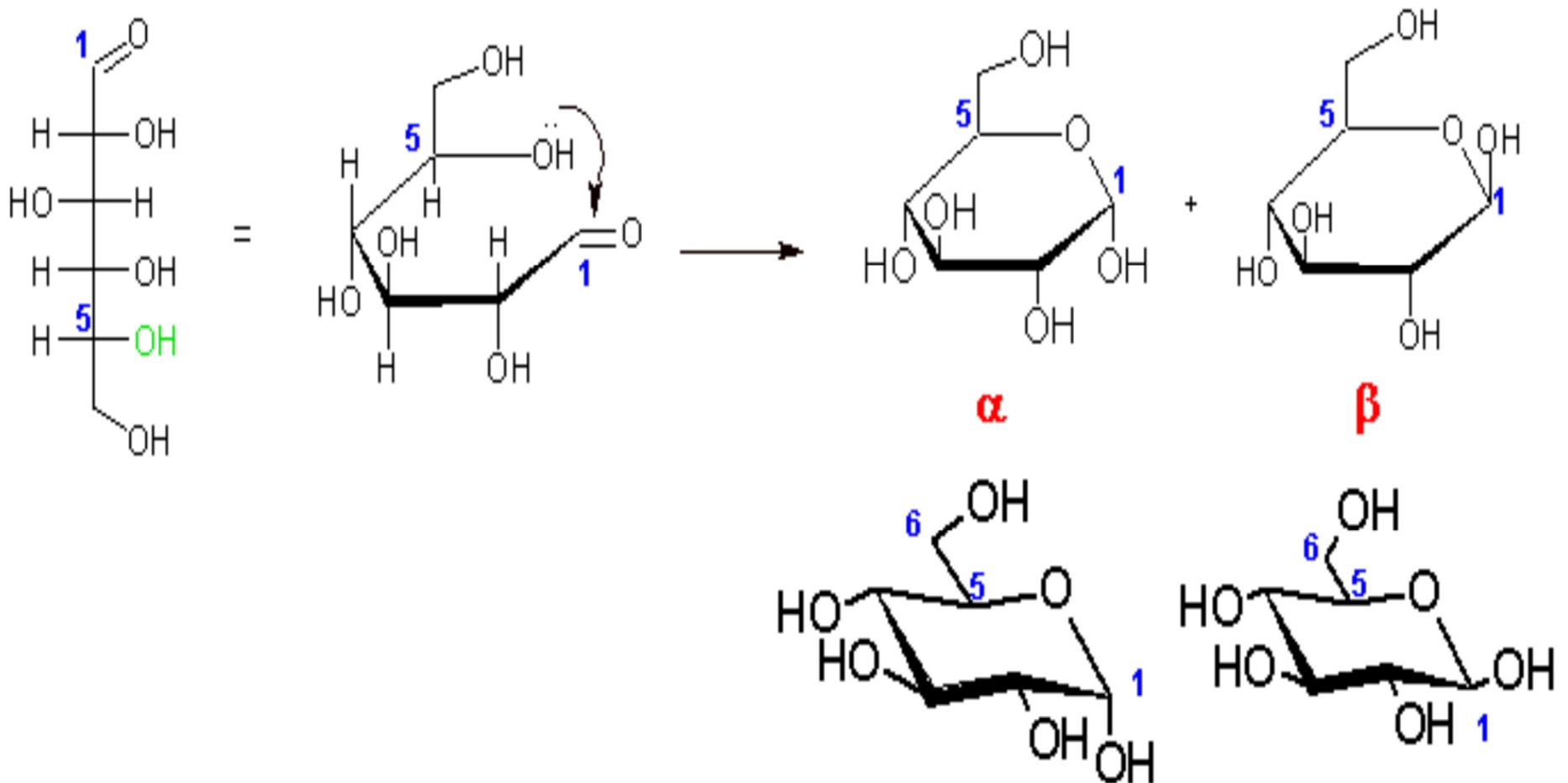
In questo caso il processo prevede che i due gruppi funzionali coinvolti (carbonilico e alcolico) siano ubicati su due unità molecolari diverse (processo intermolecolare) nel caso degli zuccheri questa reazione può decorrere all'interno della stessa unità molecolare (processo **intramolecolare**) per cui si assiste alla formazione di un composto ciclico che viene ad essere energeticamente (termodinamicamente) favorito se il ciclo che si genera è costituito da cinque o sei centri.

Questi composti ciclici che prevedono un atomo di ossigeno all'interno del ciclo vengono catalogate come strutture di natura *furanosidica* o *piranosidica*, facendo riferimento ai corrispondenti composti eterociclici ossigenati, furano (ciclo a cinque centri) e pirano (sei centri):

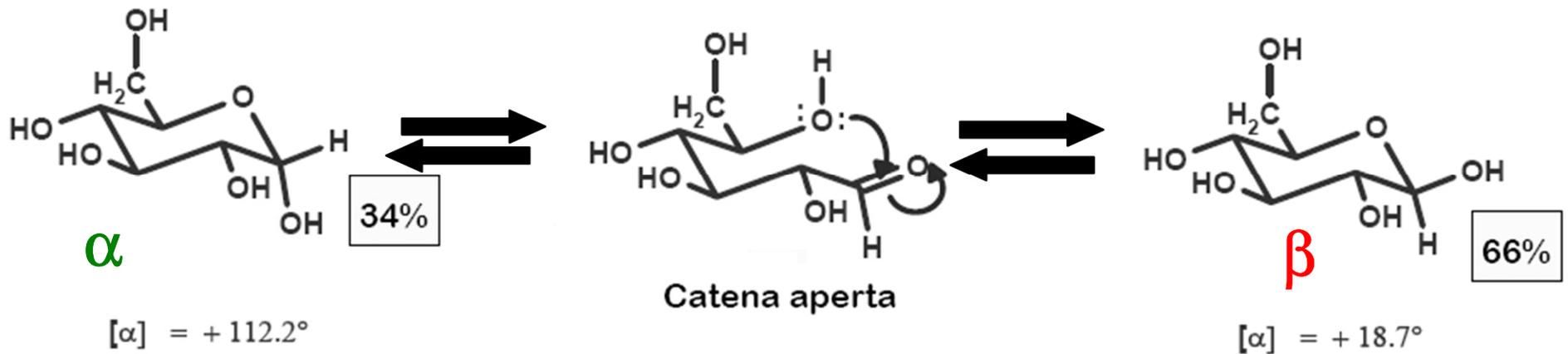
La formazione del legame emiacetalico che porta alla struttura ciclica prevede che il gruppo idrossilico formatosi a carico del carbonile si possa situare sia dalla parte superiore che da quella inferiore del piano individuato dagli atomi coinvolti nell'anello.



Ciò determina l'esistenza di due forme isomere diverse gli anomeri ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), per cui, nel caso del glucosio, si ha l'anomero  $\alpha$  se il gruppo idrossilico formatosi si dispone in posizione assiale nella formula di struttura a sedia, quella  $\beta$  se si dispone in modo equatoriale. come nel caso del D-glucosio:



L'anomero  $\beta$  prevedendo che tutti i sostituenti si dispongano in posizione equatoriale tende a minimizzare le interazioni di tipo sterico tra i sostituenti e quindi anche l'energia associata a questo isomero che risulta pertanto energeticamente più favorito. Per cui la forma  $\beta$  (66%) tenderà a prevalere rispetto alla  $\alpha$  (34%). Inoltre le due forme  $\alpha$  e  $\beta$  risultano essere tra loro in equilibrio attraverso la forma aperta aciclica:



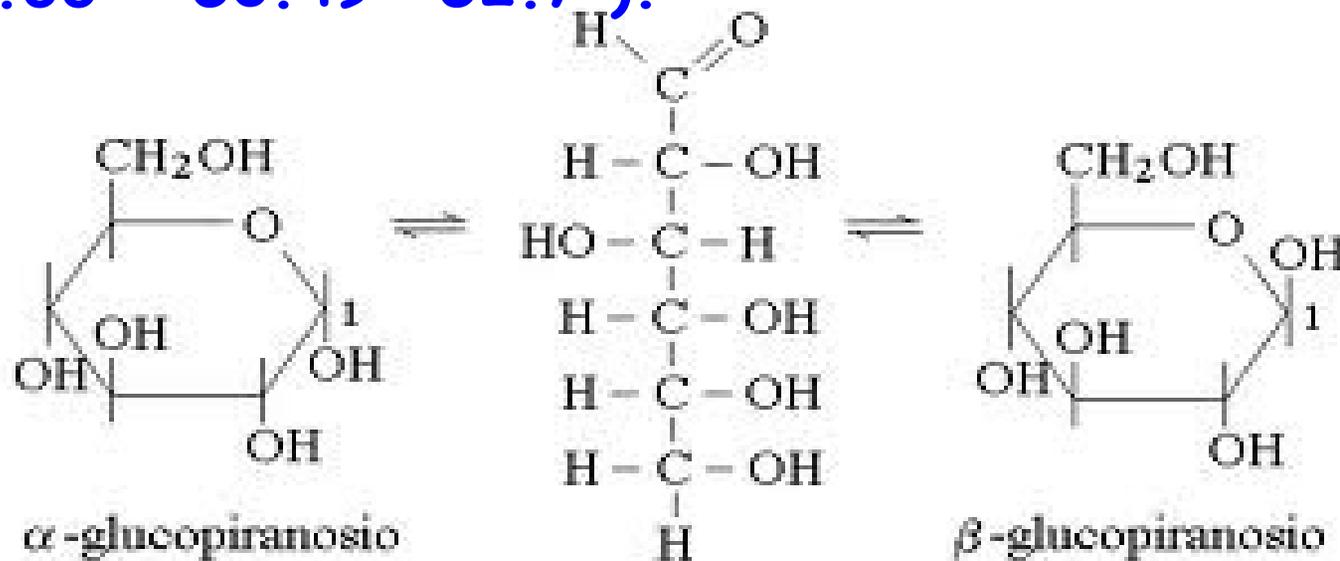
e sono contraddistinte da una diversa capacità di ruotare la luce polarizzata. Esibiscono, infatti, valori diversi del potere rotatorio specifico  $[\alpha]^{D_{20}}$  (misurato a 20 C valutando lo spostamento della riga D del sodio;  $[\alpha]^{D_{20}} = 100 \cdot \alpha / (l \cdot c)$  dove:  $\alpha$  = angolo sperimentalmente misurato;  $l$  = lunghezza della cella attraversata dal raggio;  $c$  = concentrazione della soluzione zuccherina impiegata).

*Mutarotazione* - Se si dovesse sciogliere in acqua l'anomero  $\alpha$  puro questi inizialmente esibirebbe un valore del potere rotatorio specifico  $[\alpha]_{20}^D$  pari a  $+112.2^\circ$ , un valore che nel tempo tenderebbe a diminuire man mano che la forma anomerica  $\alpha$  si converte nella  $\beta$  per raggiungere le condizioni di equilibrio quelle caratterizzate dal minimo energetico. Per cui il potere rotatorio specifico tenderà nel tempo a raggiungere il valore ( $[\alpha]_{20}^D = +52.7^\circ$ ) che contraddistingue l'equilibrio tra le due forme.

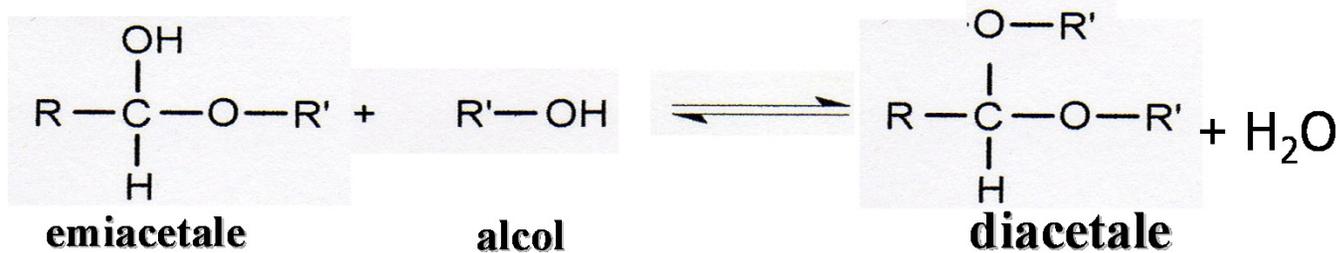
Una situazione opposta si avrebbe nel caso in cui inizialmente si avesse la sola forma  $\beta$  pura, per cui partendo da un valore pari a  $+18.7^\circ$ , che contraddistingue questa forma, il potere rotatorio specifico tenderebbe ad incrementarsi nel tempo fino a raggiungere il valore associato all'equilibrio tra le due forme ( $+52.7$ ).

Questo fenomeno è noto come **MUTAROTAZIONE** ed è caratteristico di tutti i carboidrati che presentano almeno un *gruppo emiacetalico*:

l'anomero puro iniziale ( $\alpha$  o  $\beta$ ) si converte nell'altro, attraverso la forma aperta, fino a raggiungere l'equilibrio tra le due forme. Il potere ottico finale riflette la % dei due anomeri all'equilibrio (per il D-glucosio  $112.2 \cdot 0.34 + 18.7 \cdot 0.66 = 50.49^\circ \approx 52.7^\circ$ ).

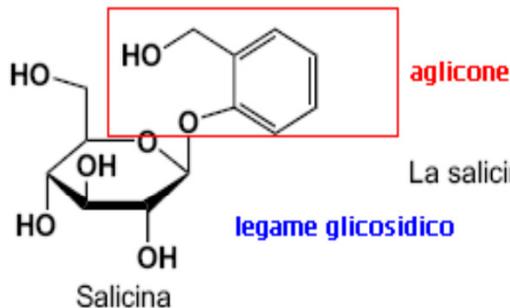


In ambiente acido e in presenza di alcol l'emiacetale (*intermolecolare*) può ulteriormente evolvere dando origine ad un diacetile (diacetilacetale sostanza che caratterizza da un punto di vista organolettico i vini ossidati) che prevede la formazione di un legame eterico con la fuoriuscita di una molecola d'acqua:



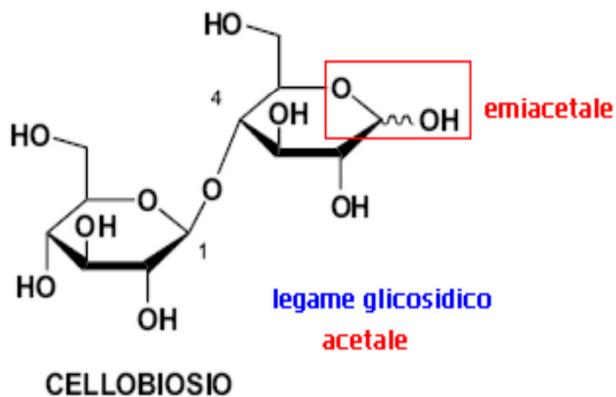
## La formazione del legame acetalico (eterico) con un emiacetale (*intramolecolare*) è alla base della formazione:

- Molte sostanze naturali sono dei glicosidi, formati dall'unione di una sostanza non carboidratica (**aglicone**) con uno zucchero attraverso un legame glicosidico. La **glicosidazione** dell'aglicone serve a modificare le caratteristiche di solubilità, rendendo la sostanza più solubile in acqua.



La salicina è una sostanza naturale, contenuta nella corteccia del salice, nota già da 3 secoli come antidolorifico.

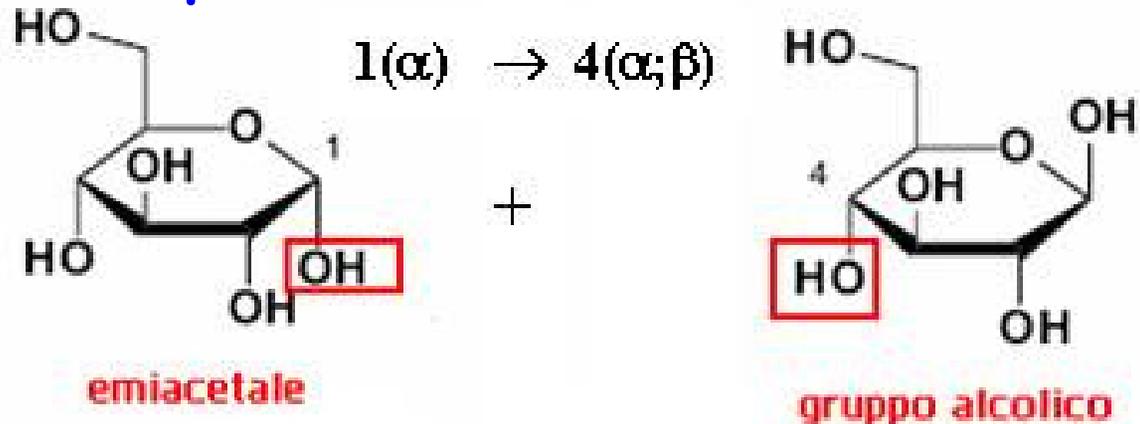
- Nei disaccaridi e nei polisaccaridi le unità di monosaccaridi sono unite tra di loro con legami glicosidici



# I disaccaridi

Sono costituiti da 2 monosaccaridi, legati tra loro attraverso un legame etereo (glucidico→acetale) che può coinvolgere due idrossili appartenenti ai due monosaccaridi di partenza situati o in posizione 1→4, 1→6, 1→1 ma

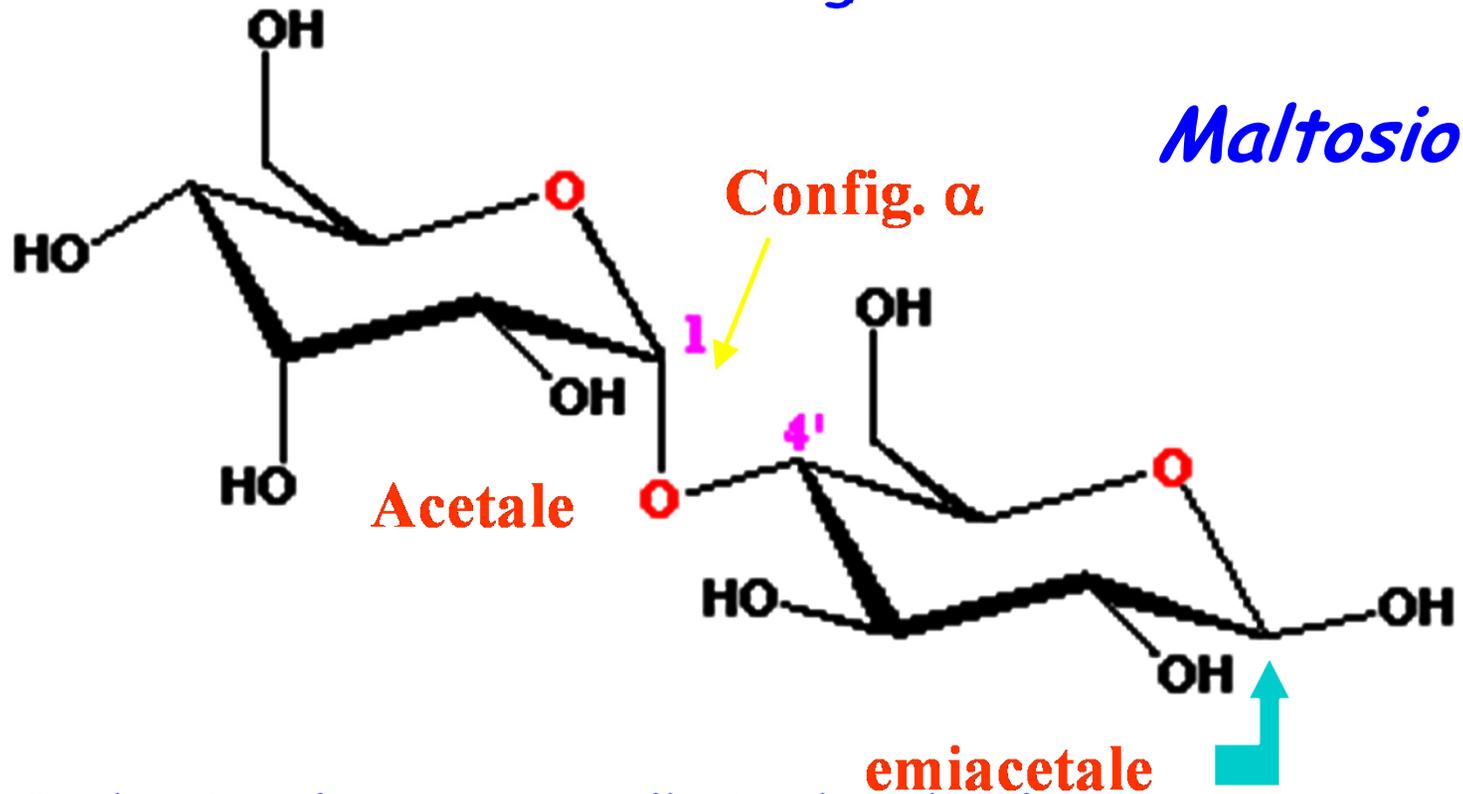
anche 1→2 o 1→3: Poiché la posizione 1 del primo zucchero viene coinvolta nel legame etereo che porta alla formazione del disaccaride,



l'equilibrio legato alla struttura ciclica emiacetale viene bloccato e con questo anche la possibile conversione tra le due forme anomere ( $\alpha$ ,  $\beta$ ).

Ciò comporta che questo zucchero assuma così una forma anomera ben definita che è poi quella determinata dalla stereospecificità dell'enzima che promuove la formazione del legame etereo.

Questo fatto inoltre incrementa ulteriormente il numero dei possibili isomeri strutturali, per cui ad esempio sono possibili due disaccaridi del glucosio:

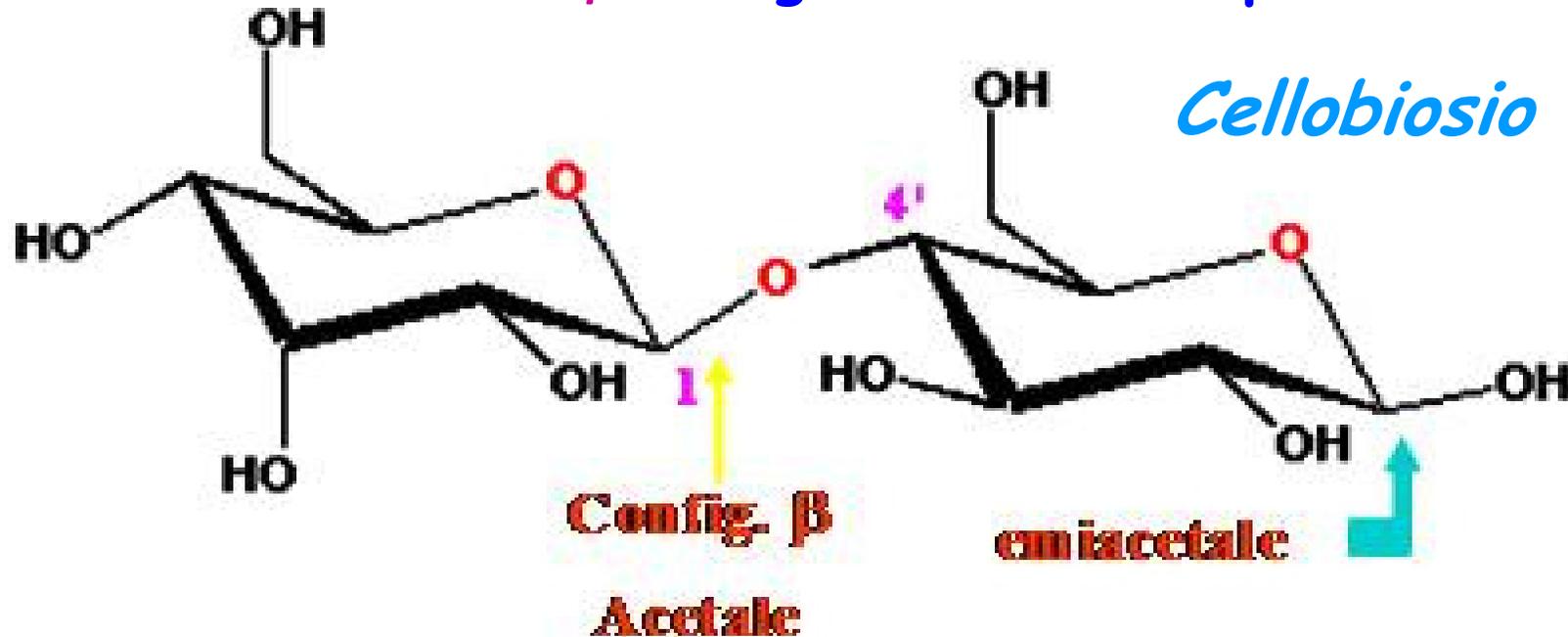


*4-O-( $\alpha$ -D-glucopiranosil)-D-( $\alpha$ ; $\beta$ )-glucopiranosio*      *Maltosio*

Avendo un atomo di carbonio di natura emiacetale è in equilibrio con la forma aperta per cui:

- è un disaccaride *riducente*
- dà il fenomeno della *mutarotazione*

Il maltosio è il prodotto ultimo dell'idrolisi enzimatica dell'amido ad opera delle amilasi. È dolce, fermentescibile (viene scisso dalla *maltasi*) di solito in natura è presente nella forma anomera  $\beta$  energeticamente la più stabile.



*4-O-( $\beta$ -D-glucopiranosil)-D-( $\alpha$ ; $\beta$ )-glucopiranosio* cellobiosio

Avendo un atomo di carbonio di natura emiacetale è in equilibrio con la forma aperta per cui:

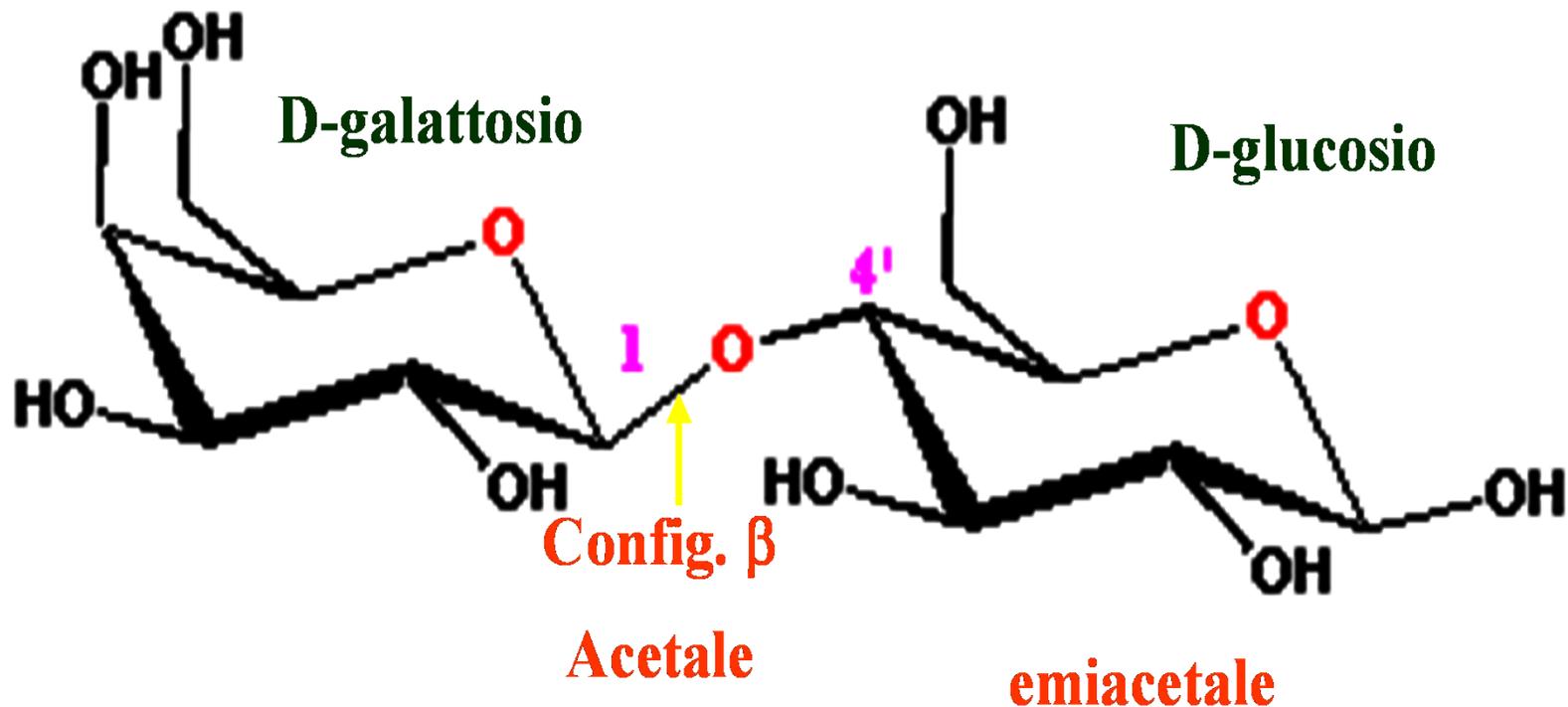
- è un disaccaride *riducente*
- dà il fenomeno della *mutarotazione*

Il cellobiosio (zucchero del legno) rappresenta il termine ultimo della scissione della cellulosa ad opera delle *cellulasi*.

In natura vi sono numerosi disaccaridi ottenibili dalla eterificazione di due diversi monosaccaridi, tra cui i più noti sono:

- il lattosio zucchero del latte che con la nomenclatura IUPAC verrebbe definito come il:

*4-O-(β-D-galattopiranosil)-(α,36.8%; β,63.2%)-D-glucopiranosio*

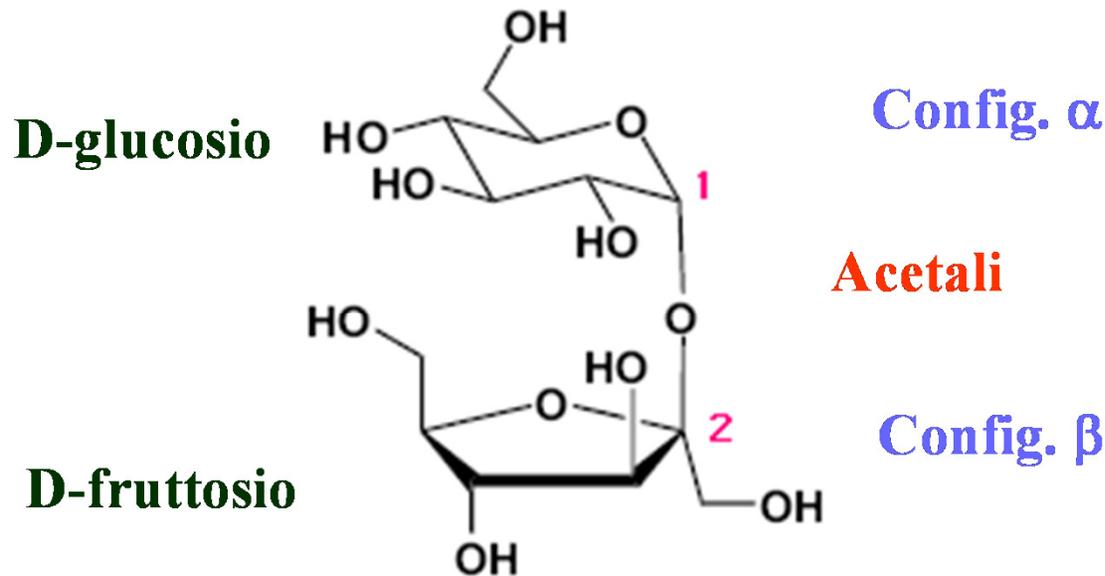


Avendo un atomo di carbonio di natura emiacetale è in equilibrio con la forma aperta per cui:

- è un disaccaride *riducente*
- dà il fenomeno della *mutarotazione*

- saccarosio lo zucchero della canna da zucchero e della barbabietola

### 2-O-( $\alpha$ -D-glucopiranosil)- $\beta$ -D-fructofuranoside



Diversamente dai disaccaridi riportati in precedenza dove il legame etereo coinvolgeva gli ossidrili in posizione 1 e 4 (1 $\rightarrow$ 4), nel saccarosio il legame etereo si forma tra gli ossidrili 1 del D-glucosio e con

il 2 del D-fruttosio (1→2) per cui i due carboni *emiacetalici* inizialmente presenti nei due monosaccaridi liberi, venendo coinvolti nel legame etero sono trasformati in acetalici e quindi le strutture emiacetaliche vengono così stabilmente bloccate e questo disaccaride non risulta quindi in grado di ossidarsi e di ridurre il liquido di *Feheling*.

Non avendo un atomo di carbonio di natura emiacetalica non è in equilibrio con la forma aperta per cui:

- non è un disaccaride *riducente*
- non dà il fenomeno della *mutarotazione*

A seguito di una sua eventuale idrolisi, il saccarosio genera i due monosaccaridi che lo costituiscono (D-glucosio e D-fruttosio) che esibendo nuovamente una struttura emiacetalica libera sono in grado di ossidarsi riducendo così il reattivo di *Tollens* e di *Feheling*.

L'idrolisi del saccarosio è più nota come *inversione* per cui lo zucchero che si ottiene (miscela equimolecolare ed equiponderale di D-glucosio e D-fruttosio) viene definito **zucchero invertito**.

Ciò è dovuto al fatto che mentre il saccarosio tal quale ruota la luce polarizzata verso destra ( $+ 66.5^\circ$ ) il D-glucosio ha un potere rotatorio specifico pari a  $([\alpha]_{20}^D)$  di  $+ 52.7^\circ$  mentre quello del D-fruttosio è uguale a  $- 92.4^\circ$  per cui con il procedere dell'idrolisi si assiste all'inversione dell'angolo di rotazione che dagli iniziali  $+ 66.5^\circ$  ruota verso sinistra fino a raggiungere i  $-39.7^\circ$ , l'angolo di rotazione dovuto alla miscela equimolecolare dei due monosaccaridi.

L'idrolasi (l'enzima idrolitico) che promuove questa trasformazione viene definito *invertasi*.

Questo disaccaride risulta fermentescibile solo ad opera di quei microrganismi che siano in grado di sintetizzare questo enzima *l'invertasi*.



# I polisaccaridi

I polisaccaridi (detti anche glucani) sono **osidi** e precisamente **olosidi** e chimicamente sono dei polimeri naturali costituiti da numerose unità zuccherine (centinaia o anche migliaia) collegate tra loro attraverso legami glucosidici.



Caratteristiche generali:

- *assenza di gusto dolce*
- *manca di effetti riducenti*

A differenza delle classi di composti precedentemente esaminate, i **polisaccaridi non presentano strutture e quindi pesi molecolari ben definiti** ma appaiono estremamente complesse per cui è necessario parlare di pesi molecolari medi e non assoluti. Così, ad esempio, si possono avere cellulose diverse a seconda delle fonti da cui sono state isolate, e uno stesso materiale può fornire una gamma di cellulose diverse.

Essi costituiscono la base delle sostanze glucidiche di riserva (amido), delle strutture di sostegno (cellulosa, pectine, emicellulosa), delle membrane cellulari (pectine, xilani, etc.).

I più importanti gruppi sono quelli derivati dai pentosi (*pentosani*) e degli esosi (*esosani*), ma in natura si ritrovano anche sotto forma mista (*pentoesosani*).

polisaccaridi

Omoglicani (un solo monosaccaride)  
es.: amido, glicogeno, cellulosa

Eteroglicani (2-3 monosaccaridi)  
es.: pectine, emicellulose

pentosani - diffusissimi in natura si ritrovano in percentuali variabili (8-20 %) particolarmente nelle foglie, nei foraggi, nella pula di riso, nella crusca di mais, etc. Sono composti insolubili, amorfi o microcristallini e si possono suddividere in *arabani* derivati dell'arabinosio e in *xilani* derivati dello xilosio.

esosani - I composti più importanti nel mondo dei vegetali:

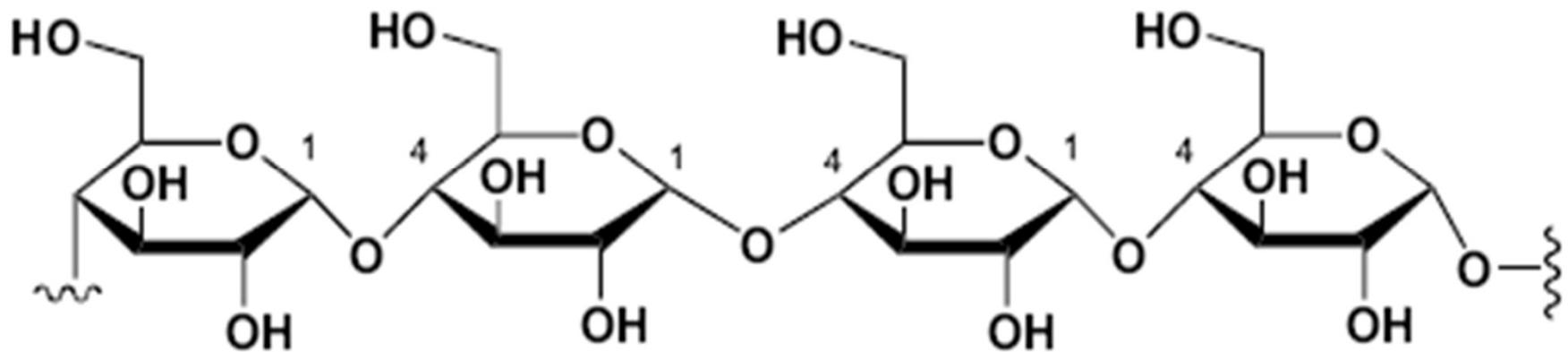
*amido* - è il polisaccaride di importanza fondamentale per la fisiologia delle piante e per le applicazioni alimentari ed industriali alle quali ha dato luogo. Risulta il primo prodotto visibile della fotosintesi delle foglie. Costituisce inoltre la base alimentare glucidica per gli animali. La sua utilizzazione è integrale, tanto che è stato assunto come base per valutare il valore alimentare di un foraggio (*unità amido*).

L'amido chimicamente è un poliglucoside, in cui le varie unità di glucosio sono tutte legate tra loro attraverso un legame (1→4 e 1→6) α-glicosidico.



**amilosio** - L'amilosio è un poliglucoside essenzialmente lineare, in cui le unità zuccherine sono collegate tra loro attraverso legami 1→4 α-glicosidico (circa 200-4000 unità' con un PM  $\approx 10^4$  g/mole). In accordo con questa struttura l'amilosio genera per idrolisi un solo dimero il maltosio ed un solo monomero D(+)glucosio.

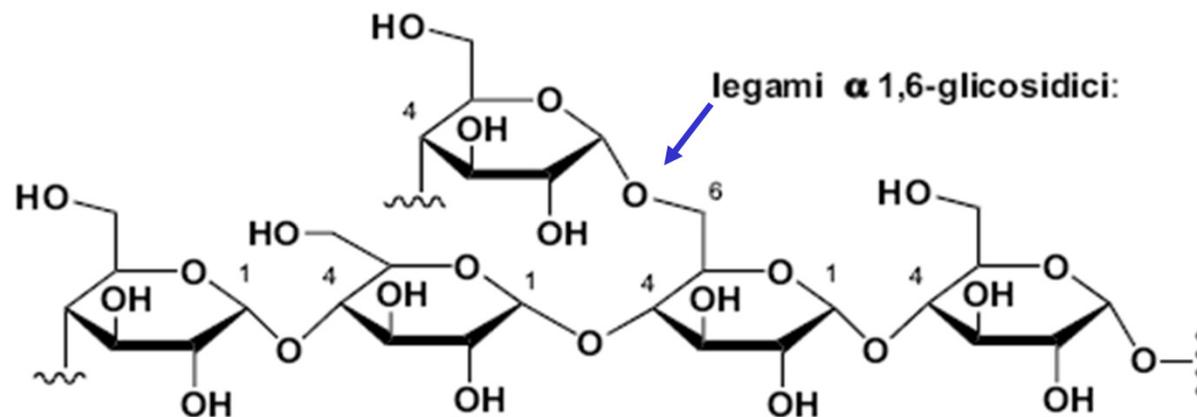
L'amilosio è un polimero lineare, privo di ramificazioni:



Vi sono fino a 4000 unità di glucosio per ogni molecola di polimero

**amilopectina** - L'amilopectina differisce dall'amilosio per il fatto che contiene oltre a legami glicosidici 1→4 anche legami glicosidici 1→6. Come l'amilosio, anche l'amilopectina fornisce per idrolisi totale un solo monosaccaride il D(+)-glucosio. E' un polisaccaride a struttura altamente ramificata costituita da centinaia di catene corte, ciascuna formata da una ventina di unità di D(+)-glucosio con un grado di polimerizzazione complessivo che arriva fino a  $10^5$  unità corrispondente ad un PM dell'ordine  $10^8$  g/mole. Queste caratteristiche rendono conto dell'insolubilità in acqua dimostrata da questo polisaccaride.

Nell'amilopectina sono invece presenti ramificazioni,



l'amilopectina è un polimero più piccolo (meno unità monomeriche)

Come già ricordato, sia l'**amilosio** che l'**amilopectina** danno esclusivamente D(+)**glucosio** per idrolisi acida: essi differiscono quindi soltanto per la dimensione molecolare e per il modo in cui le singole unità di glucosio sono tra loro legate all'interno del polimero.

Come conseguenza della loro struttura fine, amilosio e amilopectine hanno proprietà fisiche diverse ed in particolare esibiscono una differente solubilità in acqua: l'amilosio infatti è solubile, mentre l'amilopectina risulta praticamente insolubile.

L'amilosio dà una colorazione blu con lo iodio (addizione di una soluzione acquosa di KI) mentre l'amilopectina rosso-violetta.

All'analisi con i raggi X l'amido mostra l'esistenza di due possibili strutture cristalline: cristalli "A" nei cereali e di tipo "B" nei tuberi. Le celle cristalline dei tipi A e B risultano molto simili e le differenze possono essere imputate al diverso grado di idratazione o ad associazioni molecolari.

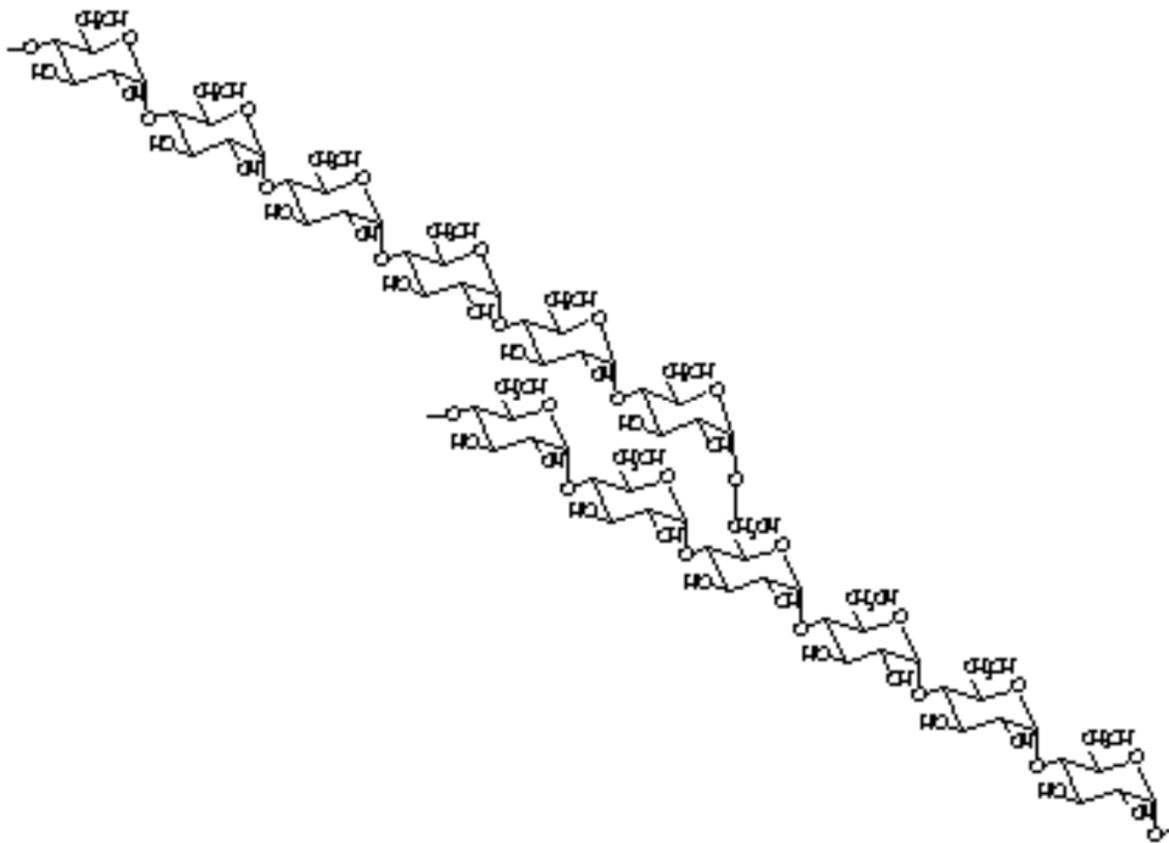
Mentre nell'acqua calda (60-80 °C) l'amilosio diffonde, l'amilopectina, per indebolimento dei legami ad idrogeno che si sono stabiliti tra le catene, rigonfia dando luogo ad una soluzione colloidale gelatinizzante, detta *salda*.

Nel rigonfiamento l'amido può assorbire quantità molto elevate di acqua che aumentano con l'aumentare della temperatura. Al massimo del rigonfiamento assorbe fino al 2500% di acqua ed in ogni caso si forma l'amido di tipo "A".

Lasciando riposare la salda d'amido, si verifica un processo di flocculazione, lento, dovuto ad una polimerizzazione di vario tipo, di natura incerta che va sotto il nome di *retrogradazione*.

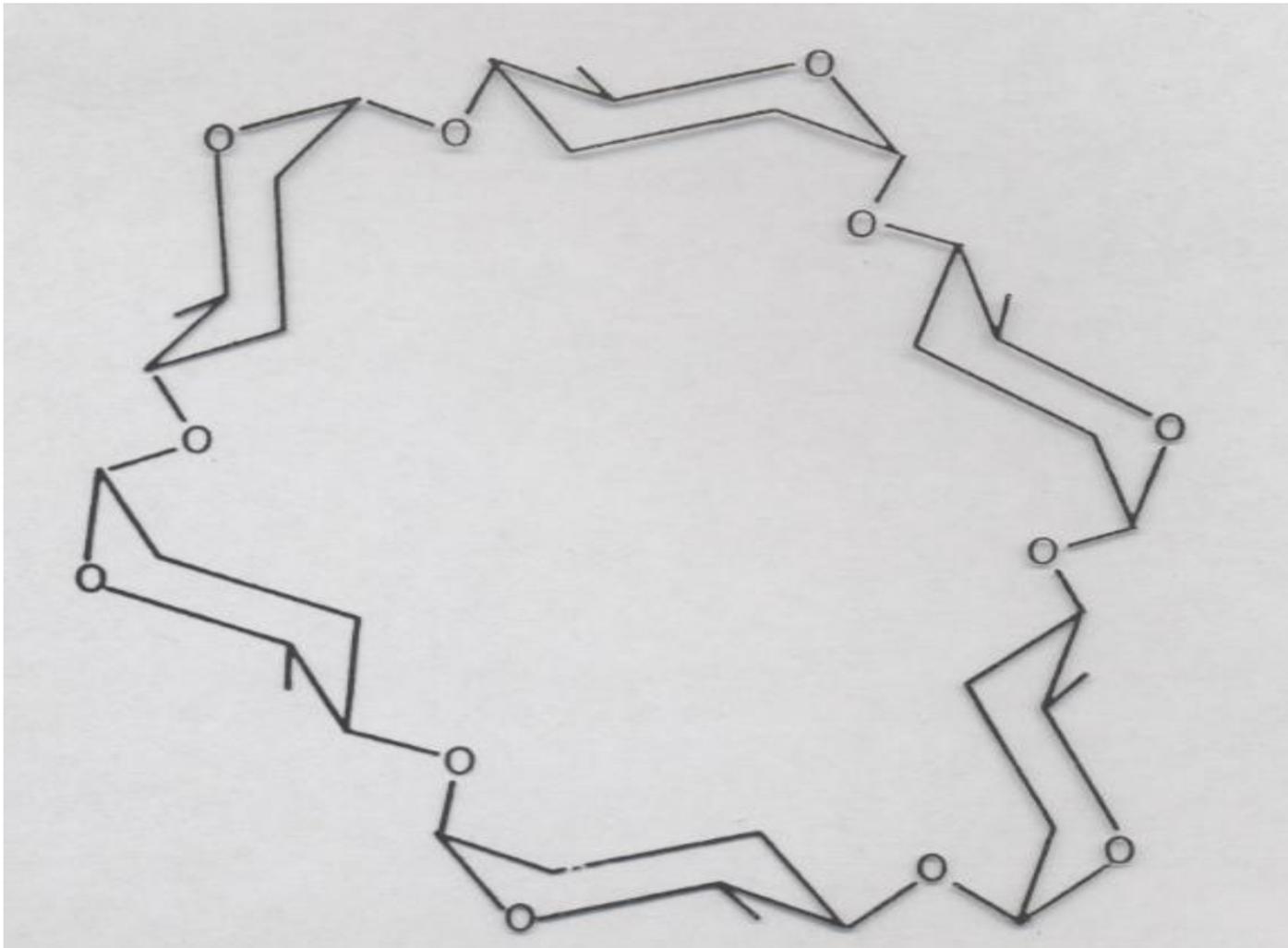
Questo è comunque un processo di invecchiamento che porta sempre alla formazione di amido di tipo "B" anche a partire da amido "A" anche operando a basse temperature. La retrogradazione decorre anche allo stato solido e a basse temperature e nel caso del pane genera il pane "*raffermo*".

*glicogeno* - rappresenta il composto di riserva degli organismi animali, è un polisaccaride altamente ramificato, bianco, inodore e insapore. Ha una struttura simile a quella dell'amilopectina, ma più ramificata e con catene più corte con un numero di unità di glucosio decisamente elevato  $10^5$ .



Il glicogeno è la nostra riserva naturale di glucosio (ne abbiamo circa 350 g). È contenuto per metà nel fegato che lo idrolizza quando serve inviare glucosio nel sangue e lo sintetizza quando si ha eccesso di glucosio, e per metà nei muscoli.

*destrine* - sono dei frammenti di polisaccaridi solubili colloidamente in acqua e risultanti dall'idrolisi enzimatica operata dalle *amilasi* a carico delle catene laterali dell'amido (corpo della birra).



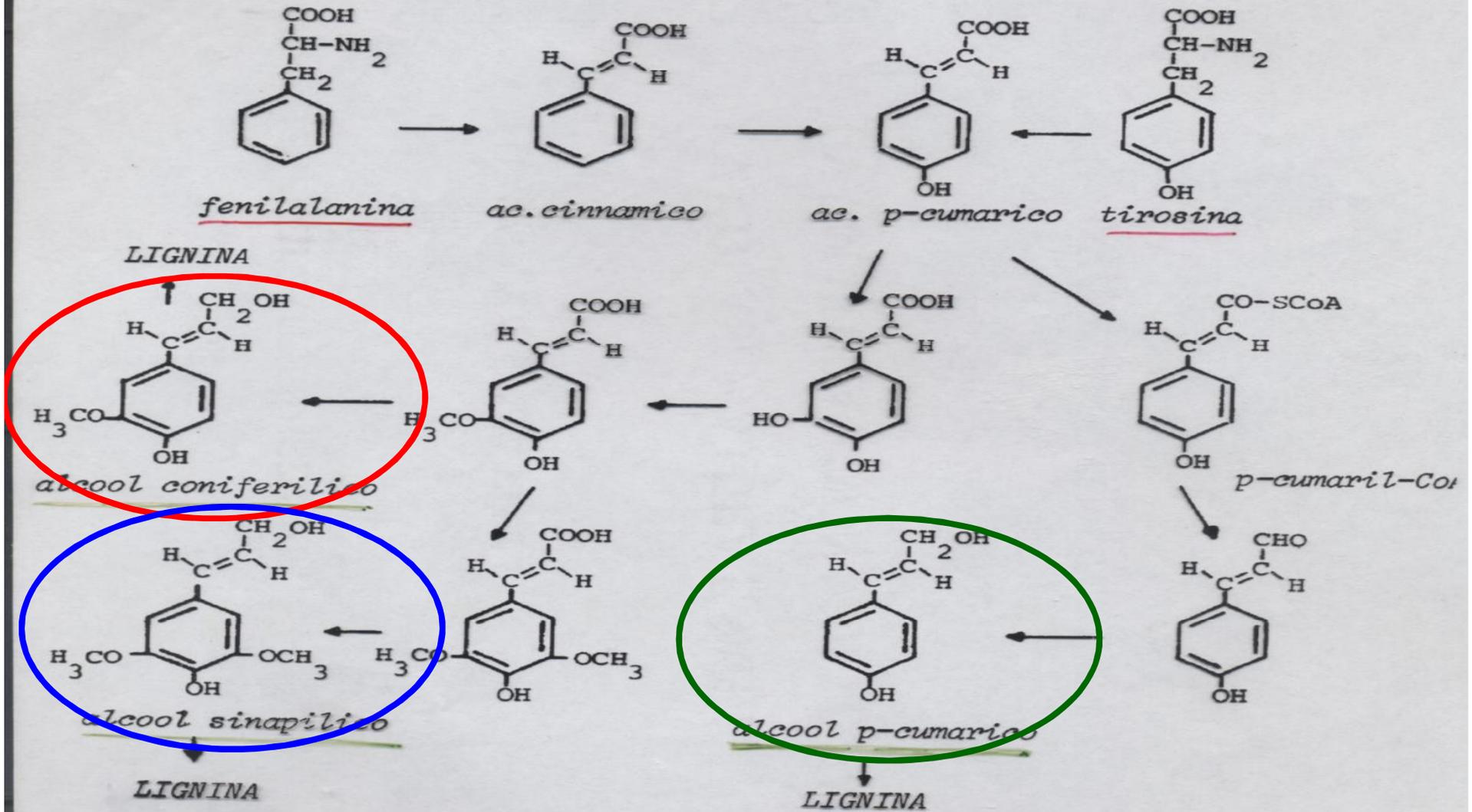
*cellulosa* - la cellulosa è il polisaccaride più diffuso in natura. Essa costituisce con la *lignina* il materiale strutturale delle piante legnose.

La sostanza secca del legno è costituito da tre componenti fondamentali:

- cellulosa (~ 40%)
- emicellulosa (~ 25%)
- lignina (25 ÷ 30 %)

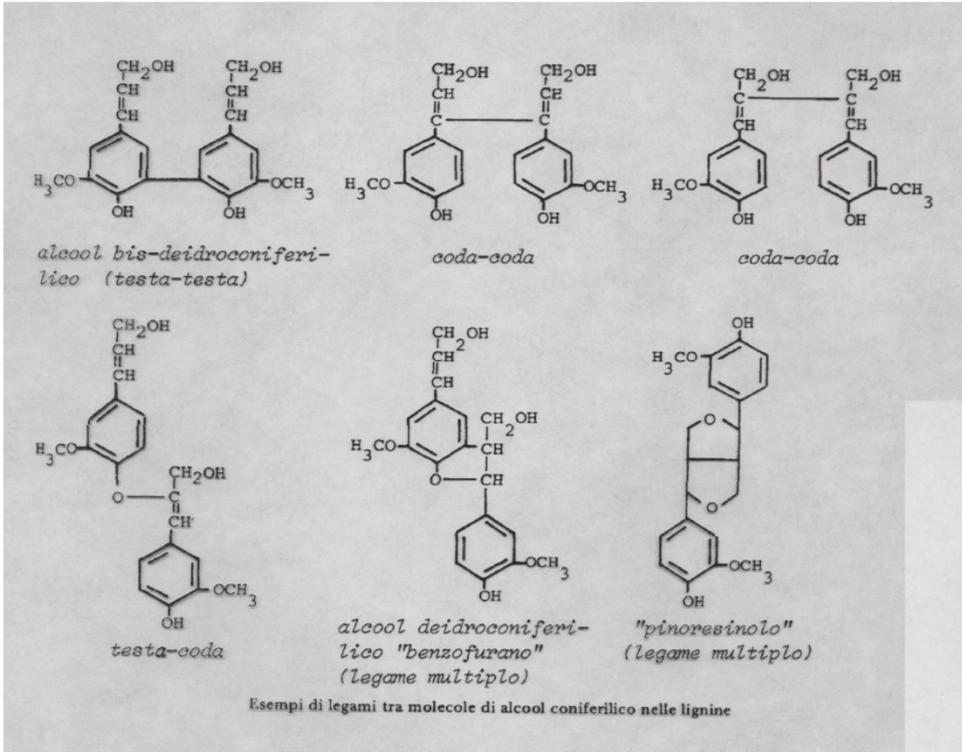
La *lignina* costituisce un polimero complesso di natura polifenolica non completamente noto. Deriva dalla copolimerizzazione di tre alcoli fenil-propenoici elementari (conilferilico, sinapilico e p-idrossi cumarico).

COMPONENTI DI  
PARTENZA PER  
LA SINTESI DELLA  
LIGNINA

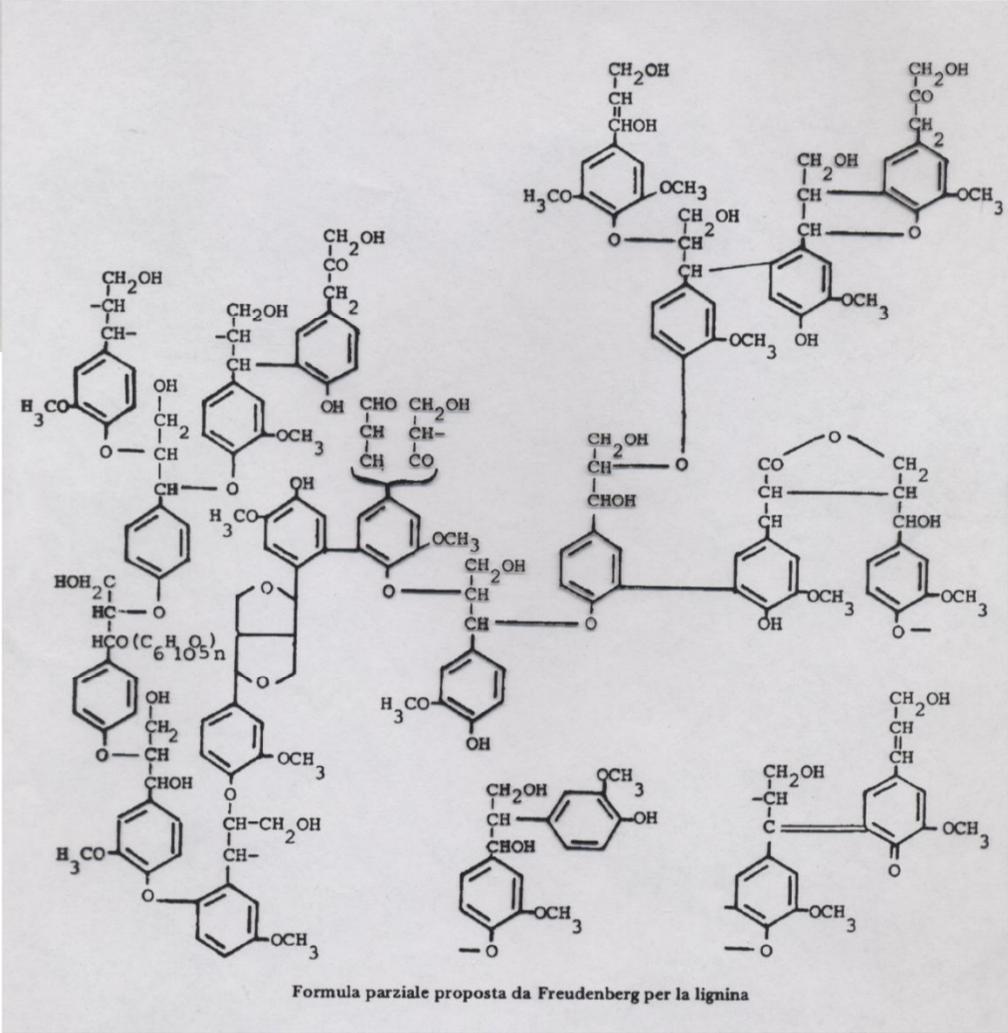


Schema della biosintesi della lignina dagli amminoacidi della via dello scchimato

# La struttura fine della lignina



# La struttura complessa della lignina

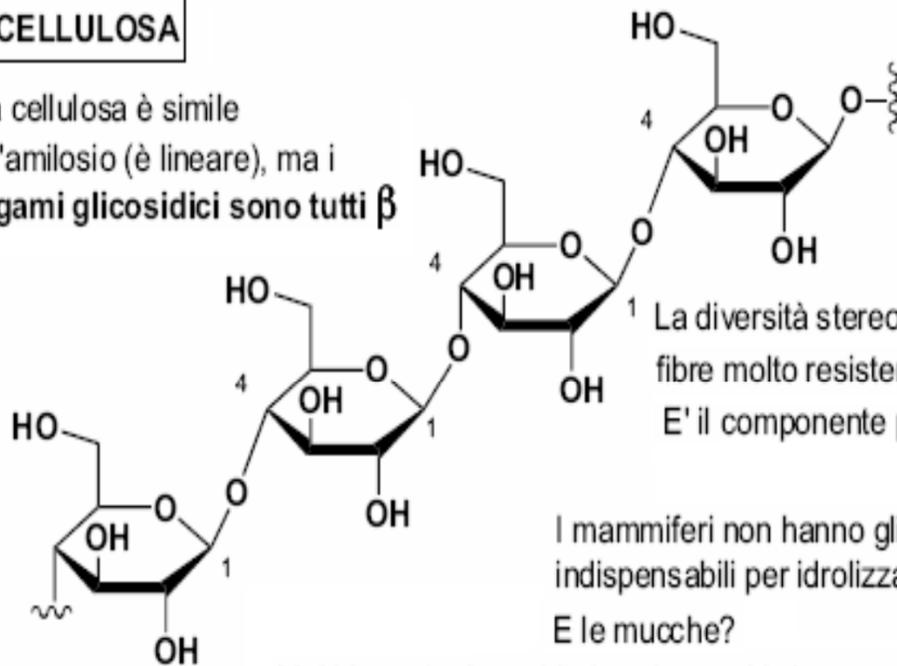


La *cellulosa* è un prodotto della polimerizzazione naturale del glucosio: infatti la sua idrolisi completa porta esclusivamente a D-glucosio.

Come l'amido la cellulosa è costituita di catene di unità di glucosio, unite tra loro da legami glicosidici 1→4 ma anche 1→3. Nel caso della cellulosa, però, tali legami sono tutti  $\beta$ , più stabili dei legami  $\alpha$ -glicosidici.

**CELLULOSA**

La cellulosa è simile all'amilosio (è lineare), ma i legami glicosidici sono tutti  $\beta$

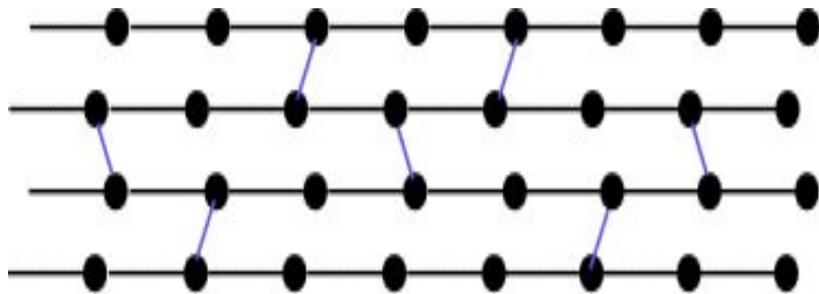


La diversità stereochimica è fondamentale: la cellulosa forma fibre molto resistenti (cotone) a differenza dell'amilosio. E' il componente principale del legno, della carta, delle foglie etc.

I mammiferi non hanno gli enzimi ( $\beta$ -glucosidasi) indispensabili per idrolizzare la cellulosa. Pertanto noi non digeriamo l'erba !  
E le mucche?

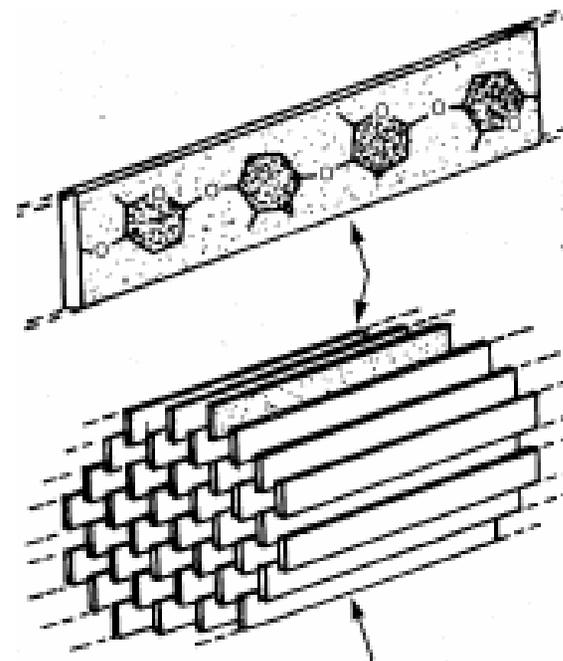
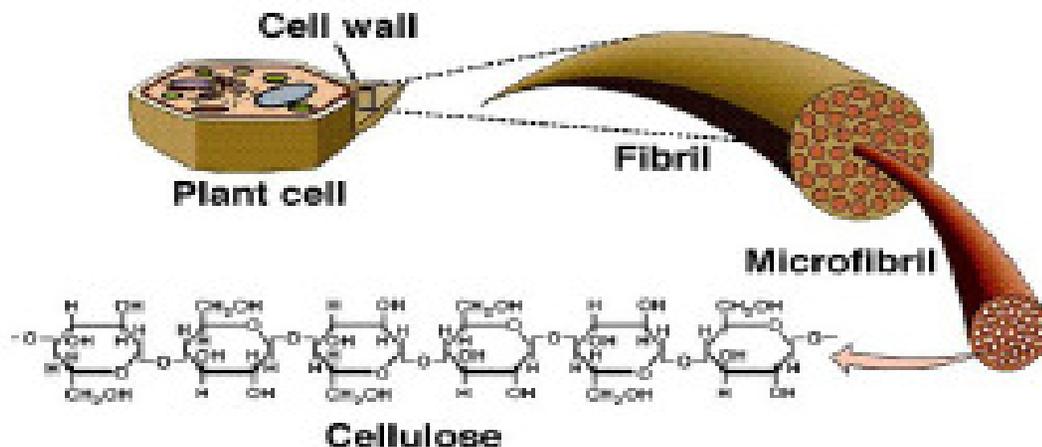
Molti batteri o insetti (ad es. le termiti che mangiano il legno) dispongono di  $\beta$ -glucosidasi. Le mucche sfruttano l'idrolisi della cellulosa ad opera dei microorganismi. Per questo, prima di ingerire l'erba o il fieno, lo fanno fermentare nel rumine.

Le fibre di cellulosa sono costituite da aggregati di queste catene. Le catene sono disposte parallelamente le une alle altre e si legano fra loro per mezzo di legami a ponte di idrogeno molto forti tra i diversi gruppi idrossilici ed eterei delle diverse unità, formando le **fibrille**, catene molto lunghe, difficili da dissolvere.



Queste a loro volta si inseriscono all'interno della struttura delle pareti delle cellule vegetali

### Arrangement of Fibrils, Microfibrils, and Cellulose in Cell Walls



Ogni catena di  $\beta$  1-4 glucosio può contenere alcune migliaia di unità di glucosio (per circa 2-3 mm di lunghezza) che nella microfibrilla sono arrangiate parallelamente ma in modo sfalsato raggiungendo lunghezze di centinaia di micron. Infatti il peso molecolare della cellulosa indica come questa sia costituita da almeno 1500 unità di D-glucosio (usualmente 3000÷4000 nella cellulosa pura e non trattata).

La cellulosa dimostra forti proprietà assorbenti è solubile in una soluzione cuproammoniacale (liquido di Schweitzer) dalla quale riprecipita per aggiunta di acidi.

La presenza del legame  $\beta$  consente alla cellulosa di non essere attaccata dalle *amilasi* che sono in grado di idrolizzare solo i legami  $\alpha$ . Per cui i mammiferi, e quindi anche l'uomo, essendo privi delle *cellulasi* non sono in grado di metabolizzarla.

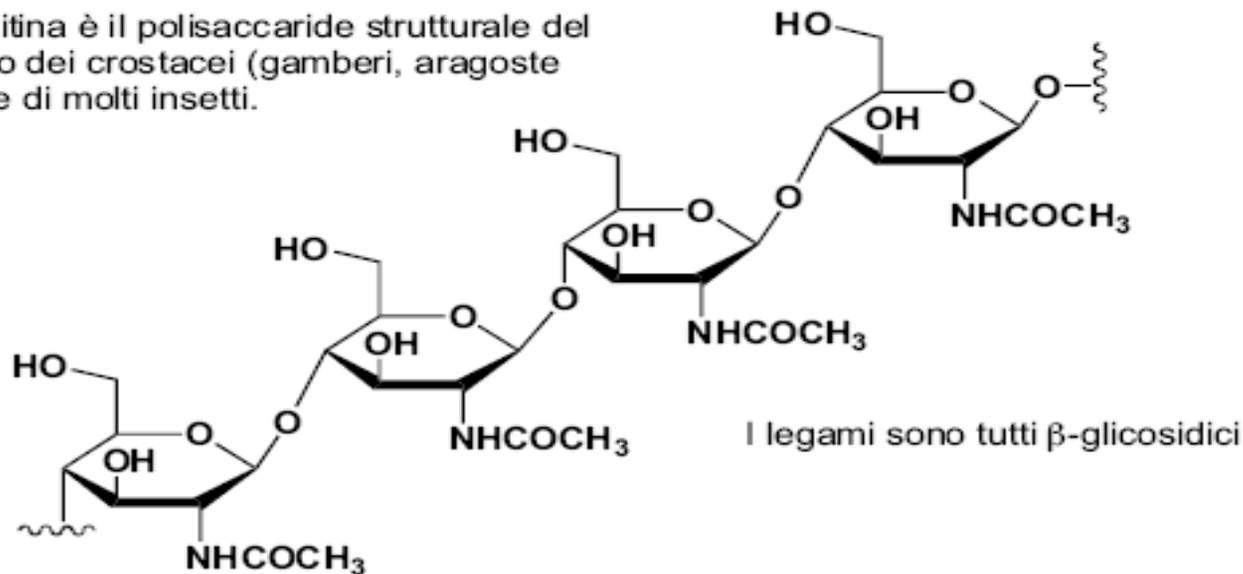
Tuttavia la cellulosa costituisce un *valore alimentare indiretto*, in quanto molti animali ed in particolare gli erbivori possiedono nel tubo digerente una flora batterica provvista di *cellulasi* che può digerire anche totalmente la cellulosa ingerita.

**Chitina** - Dal punto di vista chimico si tratta di un polisaccaride, costituito da più unità di N-acetilglucosamina (N-acetil-D-glucos-2-ammina) legate tra di loro con un legame di tipo  $\beta$ -1,4, lo stesso delle unità di glucosio che formano la cellulosa. Pertanto la chitina può essere considerata come una cellulosa nella quale il gruppo idrossilico sul carbonio 2 della struttura ciclica, sia stato sostituito con un gruppo acetilamminico. La chitina è inoltre il componente principale della parete cellulare dei funghi dove è associata ai  $\beta$ -glucani, polisaccaridi del D-glucosio, e a proteine.

#### CHITINA

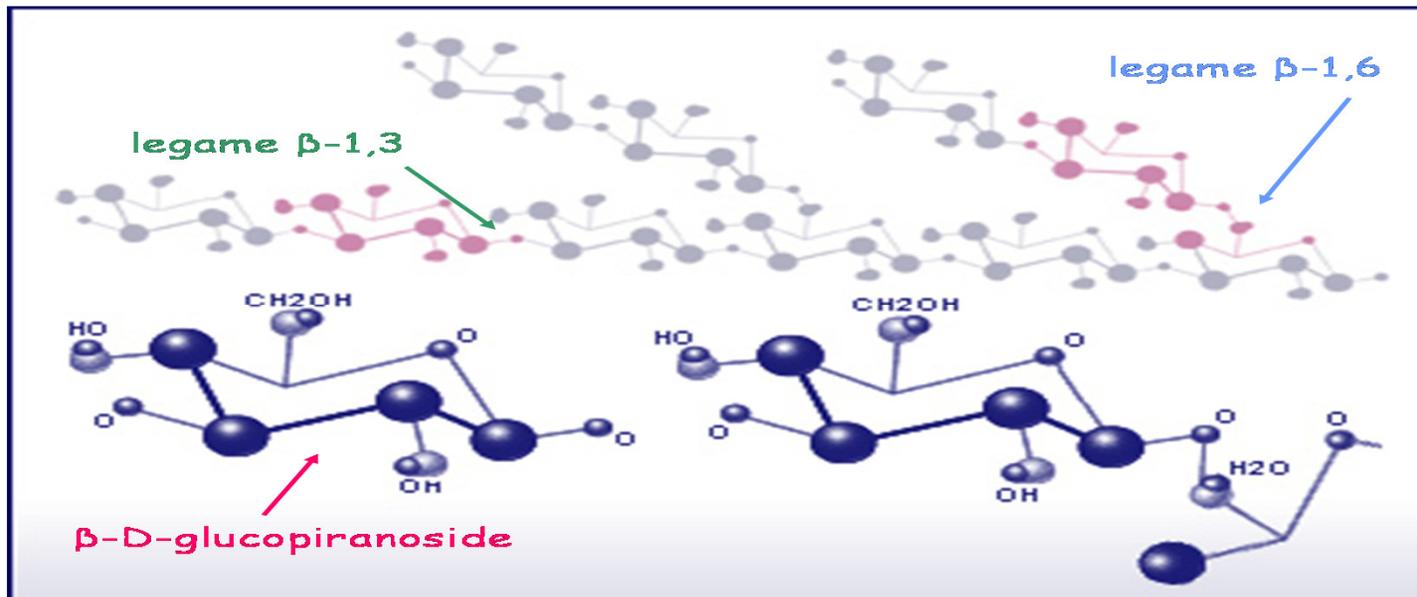
Assomiglia alla cellulosa, ma al posto del glucosio, c'è la **N-acetilglucosamina**.  
La chitina è ancora più rigida della cellulosa

La chitina è il polisaccaride strutturale del guscio dei crostacei (gamberi, aragoste etc.) e di molti insetti.



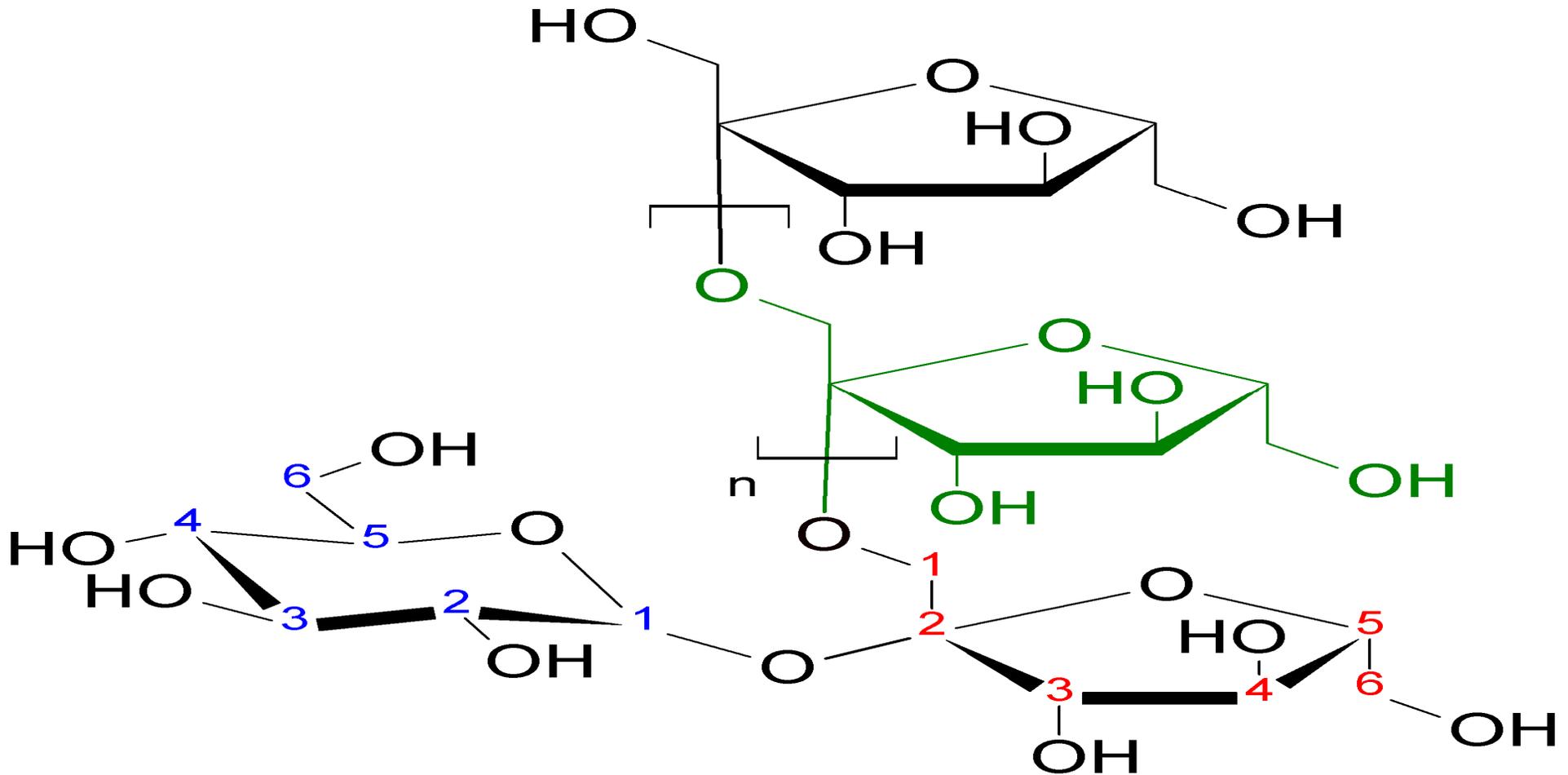
*$\beta$ -glucani* - sono polisaccaridi del  $\beta$ -D-glucopiranoside, le cui unità sono collegate tra loro attraverso legami  $\beta$ -1,3 e  $\beta$ -1,6. Analogamente all'amido, questo polimero tende a diversificarsi in funzione della matrice da cui è stato estratto.

Per cui appare più corretto parlare di  $\beta$ -glucani e non di  $\beta$ -glucano. E' presente nella parete cellulare dei lieviti alcolici e tende a passare in soluzione nel mosto/vino a seguito dell'autolisi dei lieviti e quindi, particolarmente, durante la permanenza del vino sulle "fecce di fermentazione".



*Mannani, Galattani e Fruttani* - rappresentano i polimeri rispettivamente del mannosio, del galattosio e del fruttosio (*inulina*).

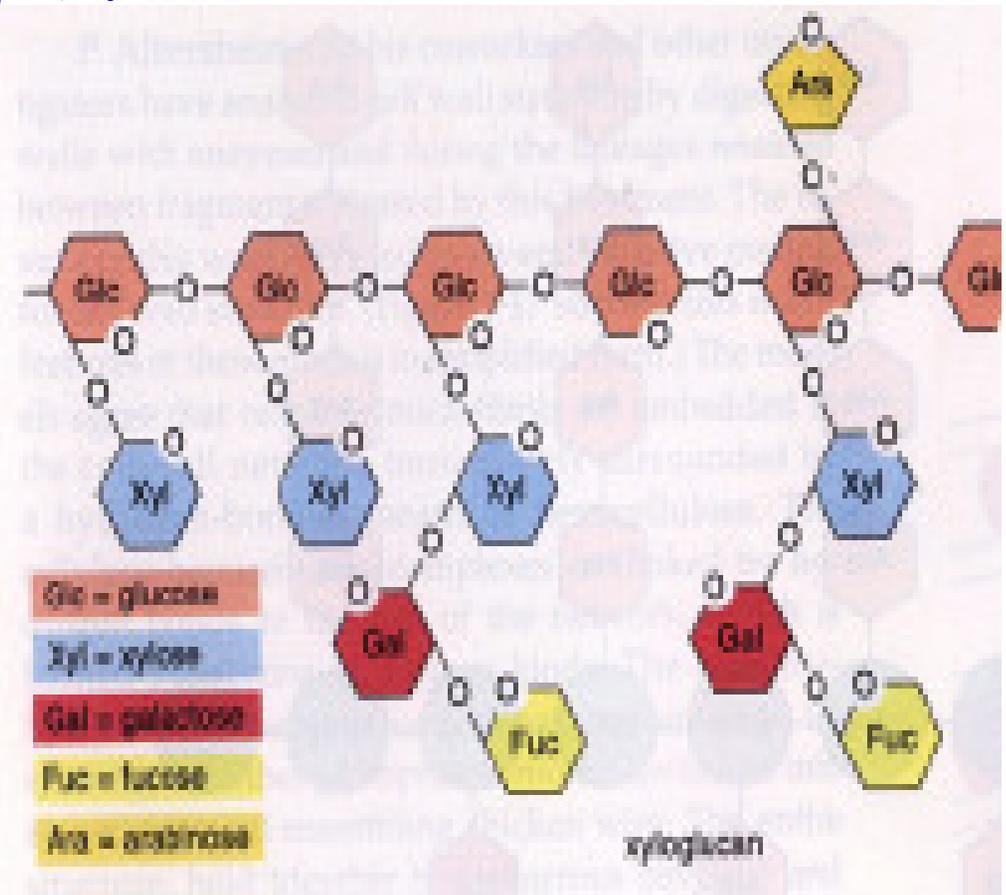
Struttura di una inulina, fruttano lineare con una estremità terminale di saccarosio



***Emicellulosa*** - vengono indicate con questo nome piuttosto vago, miscele molto vaste di polisaccaridi, appartenenti a rigore ai galattani, ma simili anche alle pectine, che si trovano come sostanze accessorie nei tessuti lignificati insieme alla cellulosa (eteroglucani). Rivestono singole microfibrille cellulosiche come un manicotto ma possono anche legare 2 microfibrille con legami a idrogeno.

L'emicellulosa è un polisaccaride scarsamente solubile, strettamente associata alla cellulosa, dalla quale può essere estratta.

Insieme costituiscono le fibre alimentari, sostanze commestibili di origine vegetale che di norma non vengono idrolizzate dagli enzimi secreti dall'apparato digerente umano.



È un polisaccaride a basso peso molecolare di composizione irregolare (presenza sia di legami  $\alpha$  che  $\beta$ ). In contrapposizione alla cellulosa, la cui molecola lineare è formata da unità di solo D-glucosio, le emicellulose sono invece costituite da *zuccheri differenti*, inoltre hanno una struttura ramificata e non fibrosa.

La caratteristica principale delle emicellulose è la loro facile idratabilità, quando vengono in contatto con l'acqua; inoltre esse sono responsabili di numerose proprietà delle fibre, proprietà derivanti dalla struttura chimica. In natura le emicellulose sono amorfe e possiedono proprietà adesive; tendono pertanto a cementare o ad assumere un aspetto corneo tipico quando si disidratano.

Attualmente si conoscono tre tipi di emicellulosa:

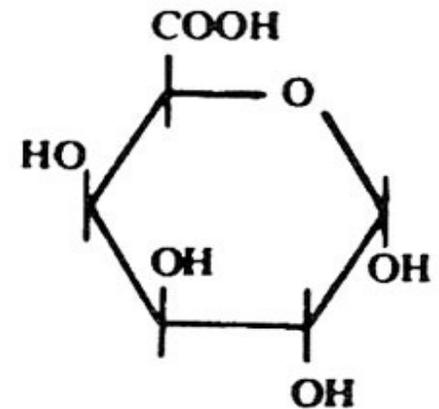
- xilani (tegumento dei chicchi dei cereali, crusca)
- galattani/arabinolattani
- mannani/glucomannani

Anche se non costituiscono un substrato metabolico per l'ottenimento di energia, l'assunzione quotidiana di fibre tramite dieta è utile perché esse richiamano acqua nel lume intestinale

determinando feci più fluide e voluminose, favoriscono una maggiore motilità intestinale, abbassano l'assorbimento di lipidi e colesterolo, inoltre sembrano possedere azione letale nei confronti delle cellule tumorali (sempre dell'intestino).

*Pectine* - le sostanze pectiche sono sostanze ternarie di tipo glucidico, e più specificatamente sono derivati dell'acido galatturonico, si ritrovano in quasi tutti i tessuti vegetali e in forma colloidale nei succhi di vari frutti (pere, mele, agrumi, rape, etc.).

Sono polisaccaridi acidi eterogenei (costituiti da zuccheri diversi, ma in particolare da acido galatturonico il prodotto dell'ossidazione dell'idrossile C<sub>6</sub> del D-galattosio). Infatti la pectina è costituita da lunghe catene di unità di acido D-galatturonico (grado di polimerizzazione da 200-3000 con PM compresi tra 35000 - 530000) legate tra loro da legami ( $\alpha$ ) 1→4.



acido D-galatturonico

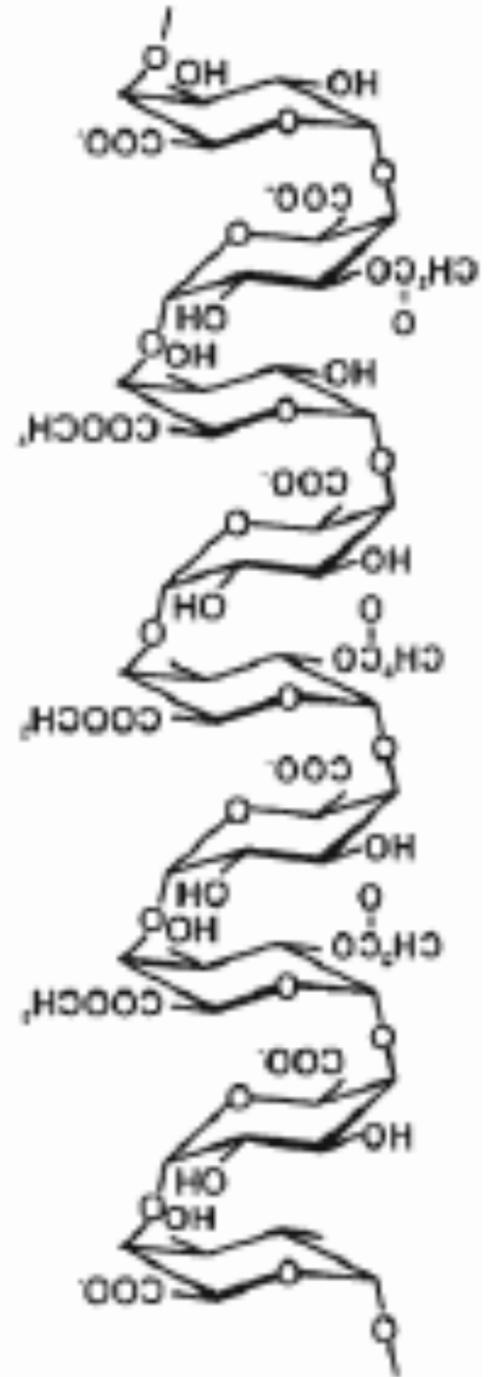
Una nomenclatura esauriente delle *sostanze pectiche* risulta assai difficoltosa a causa della notevole variabilità compositiva che si riscontra in funzione della provenienza. Infatti in funzione del grado crescente di depolimerizzazione si ha:

*Propectina* che rappresenta il composto insolubile originario che costituisce le lamelle. Essa si presenta legata alla cellulosa e contiene parecchi gruppi acetilici e metossilici.

*Idropectina* che è costituita dal materiale solubilizzato proveniente dalla propectina. Non contiene più cellulosa ma risulta ancora metossilata.

*Acidi pectinici* provenienti dalla parziale idrolisi della idropectina, solubili in acqua ed ancora parzialmente o totalmente metossilati.

*Acidi pectici* costituiti da acido poligalatturonico corrispondente a pectina completamente demetilata.

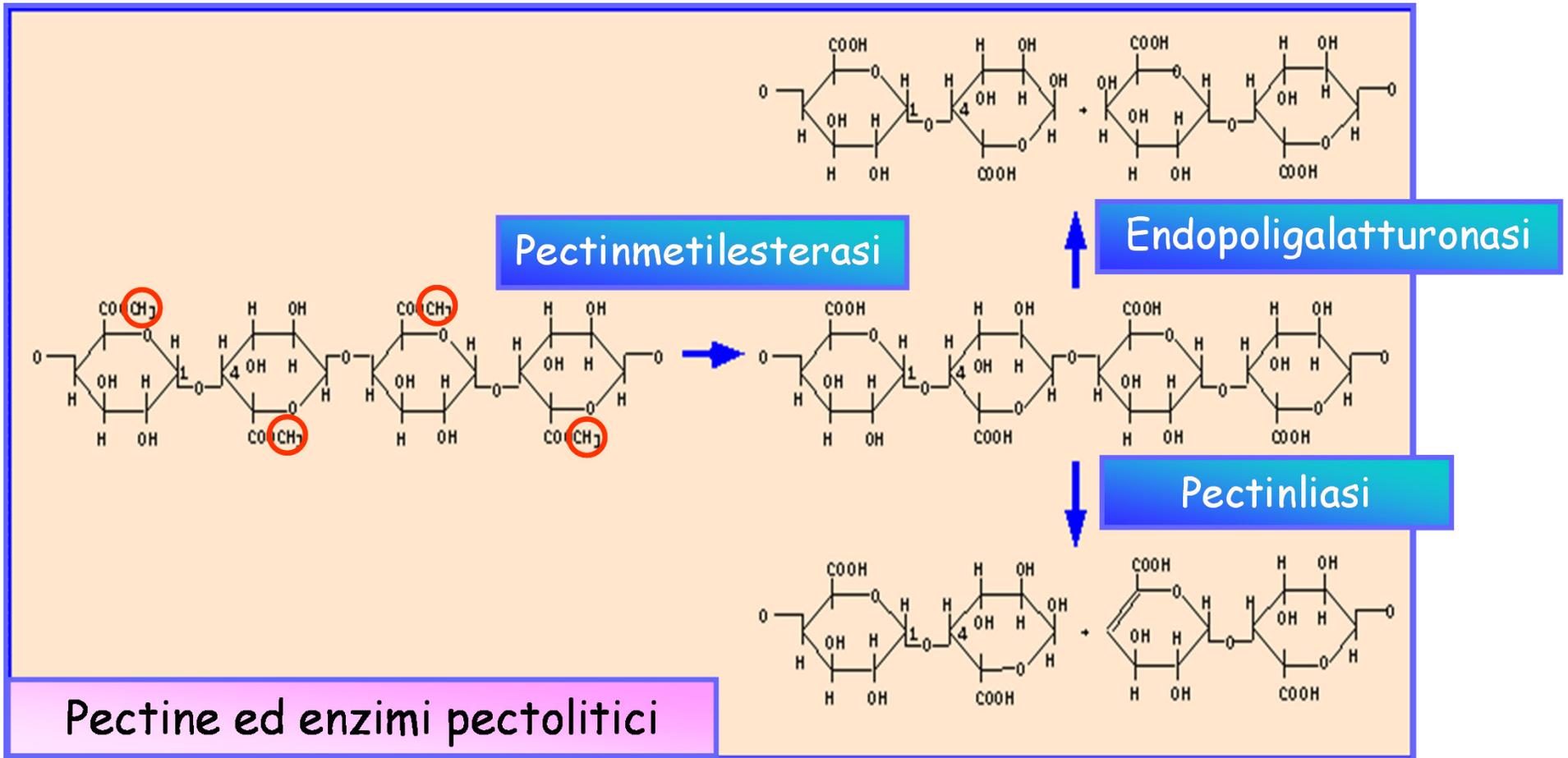


Le soluzioni acide ed alcaline idrolizzano le pectine in acido galatturonico, previa demetilazione. Non è ancora del tutto noto a quale struttura sia legato il potere gelificante delle pectine che tende però a diminuire a seguito di trattamenti termici o con il tempo di conservazione.

L'effetto potrebbe essere legato ad una graduale scissione dei complessi probabilmente ottenuti a seguito dell'unione di più catene di acido poligalatturonico tenute insieme ad esempio da legami a ponte di idrogeno.

In genere le pectine devono essere idrolizzate al fine di ridurre la consistenza di certi alimenti ma in taluni casi vengono additivate, come nel caso delle conserve di frutta, per incrementare la consistenza del prodotto finito.

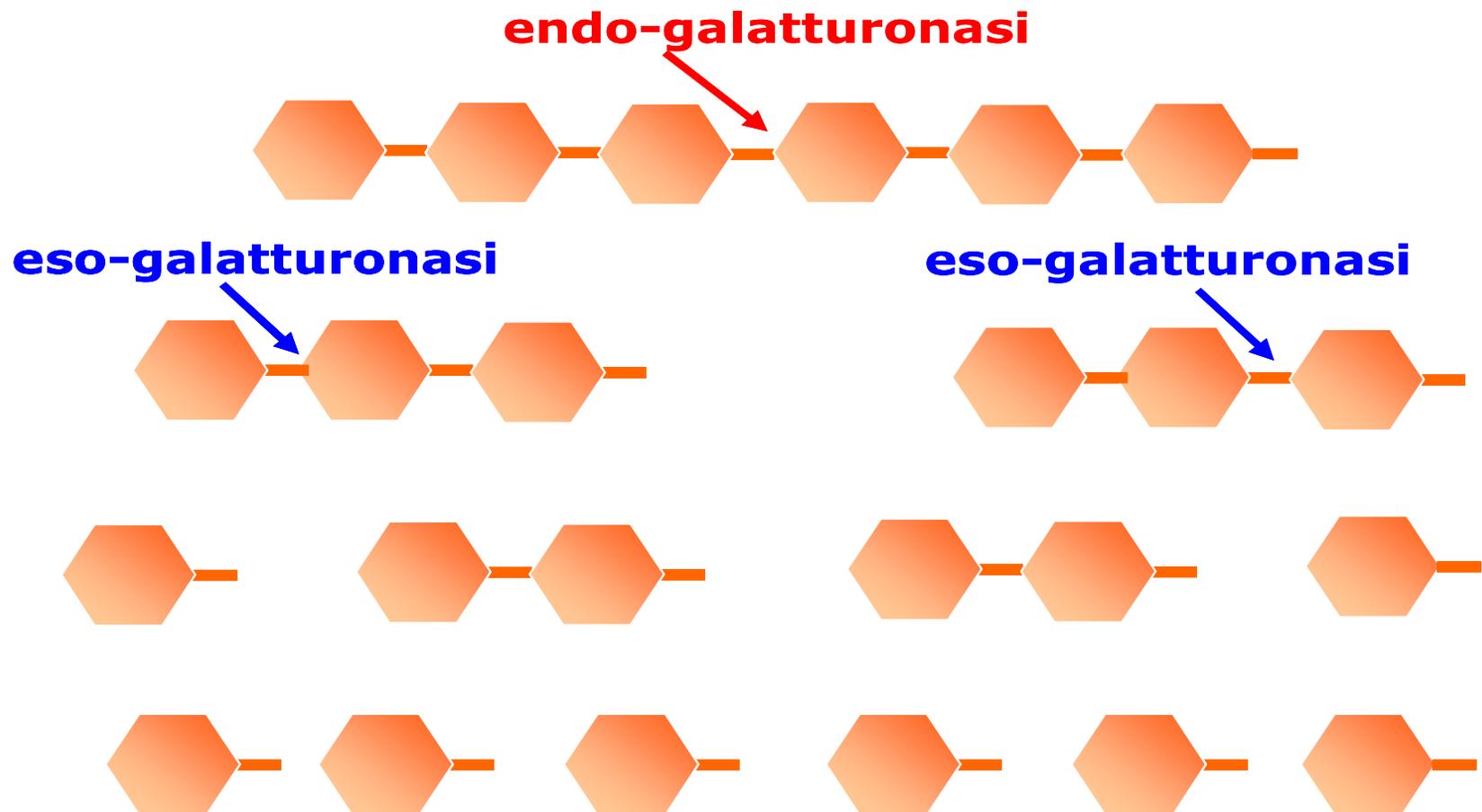
Spesso nell'industria alimentare si ricorre all'impiego degli enzimi pectolitici allo scopo di ridurre una troppo elevata consistenza di tessuti vegetali o per favorire la loro disgregazione così da facilitare l'estrazione di componenti pregiati (es. polifenoli colorati e aromi dall'epidermide dell'uva nel corso della vinificazione; olio dalle cellule oleose; etc.).



- in un primo tempo agiscono le *pectinmetilesterasi* (produzione fisiologica di MeOH nel vino) visto che gli enzimi depolimerizzanti (le poligalatturonasi) non sono attive sui derivati metilici;
- solo successivamente potranno intervenire le *endo/eso-poligalatturonasi* e le *pectinlasi* responsabili della riduzione del PM della sostanza pectica).

Ma la riduzione nel tempo del PM medio di questo colloide dipende dal tipo di enzima depolimerizzante (*endo/eso-poligalatturonasi*) che esplica la sua attività.

Infatti *endo-poligalatturonasi* tenderanno a ridurre la complessità molecolare di questo polimero molto più velocemente di quanto potrebbero fare, a parità di tempo e di concentrazione enzimatica, le *eso-poligalatturonasi*.



*Fine*

*presentazione*

