



Gli autori ringraziano la Prof.ssa Emenegilda Parrilli (Università “Federico II”) per la rilettura del libro e per gli utili suggerimenti.

GIOVANNI PALUMBO  
MICHELANGELO PARRILLI

# I CARBOIDRATI MOLECOLE ESSENZIALI PER LA VITA

ETEROGENEITÀ E BIODIVERSITÀ



aracne



ISBN  
979-12-5994-348-4

PRIMA EDIZIONE  
ROMA 17 AGOSTO 2021

# Indice

- 7 Premessa
- 11 Capitolo I  
*Struttura dei carboidrati*  
1.1. Il glucosio e altri monosaccaridi, 11 – 1.2. Disaccaridi, 28 – 1.3. Polisaccaridi, 31 – Riferimenti bibliografici, 49
- 51 Capitolo II  
*Glicobiologia*  
2.1. Introduzione, 51 – 2.2. *Ubiquità dei carboidrati negli organismi viventi*, 52 – 2.3. *Eterogeneità e biodiversità*, 57 – 2.4. Nascita della glicobiologia e sua complessità, 59 – 2.5. Lectine e gruppi sanguigni, 65 – 2.6. Glicconiugati della cellula di un vertebrato, 76 – Appendice I: Nomenclatura di simboli di alcuni carboidrati secondo la IUPAC, 94 – Riferimenti bibliografici, 95
- 97 Capitolo III  
*I carboidrati in alcuni processi fisiologici e patologici*  
3.1. Introduzione, 97 – 3.2. Cenni di alcuni elementi di immunologia, 98 – 3.2.1. *Aspetto storico*, 98 – 3.2.2. *Il Sistema immunitario e i suoi componenti*, 99 – 3.2.3. *Anticorpi anticarboidratici*, 106 – 3.3. *Folding* e stabilità delle proteine, 107 – 3.4. Tempo di vita delle glicoproteine nel sangue, 110 – 3.5. Circolazione, adesione, reclutamento dei leucociti nei siti di infiammazione, 111, 3.6. Interazione di microrganismi con cellule umane, 114 – 3.6.1. *Infezioni batteriche*, 118 – 3.6.2. Infezioni virali, 126 – 3.7. Fertilizzazione e embriogenesi, 136 – 3.8. Importanza degli oligosaccaridi e dei glicconiugati nel latte materno, 144 – 3.9. Funzioni e regolazione del sistema nervoso, 146 – 3.10. Tumori, 156 – 3.10.1. *Immunoterapia*, 169 – 3.11. Malattie autoimmuni, 172 – 3.12. Disordini congeniti di glicosilazione, 175 – Riferimenti bibliografici, 177
- 183 Indice analitico



## Premessa

I carboidrati sono la più abbondante classe di composti naturali in quanto sono presenti in tutti gli organismi viventi vegetali e animali, sia pluricellulari, come l'uomo le piante e i funghi, che in quelli unicellulari, come batteri e virus. I carboidrati più comuni sono costituiti per la maggior parte da solo tre elementi: il Carbonio (C), l'Ossigeno (O) e l'Idrogeno (H). I monosaccaridi, che sono i carboidrati più semplici, presentano una formula bruta  $C_nH_{2n}O_n$  che può anche essere indicata come  $C_n(H_2O)_n$  da cui deriva il nome di idrati di carbonio o più comunemente carboidrati come vengono denominati dai chimici. Altri termini con cui sono indicati i carboidrati sono: glicani, glucidi, saccaridi, ma il termine di gran lunga più noto ai non addetti ai lavori è quello di zuccheri. Quest'ultimo nome deriva dalla loro caratteristica di essere dolci che è comune ai più diffusi carboidrati in natura, come il Glucosio, il Saccarosio, che rappresenta lo zucchero da tavola, e il miele che è una miscela di Glucosio e Fruttosio, quest'ultimo conosciuto come zucchero della frutta. Comunque bisogna sottolineare che non tutti i carboidrati sono dolci ed alcuni sono addirittura amari.

Alcune delle principali funzioni dei carboidrati includono:

- 1) la capacità di fornire agli organismi viventi la energia necessaria per alimentare le reazioni cellulari. Essi sono la fonte di energia alimentare più abbondante per tutti gli esseri viventi;
- 2) sono utili come riserve di energia essendo immagazzinati nel fegato degli animali e nei semi delle piante;
- 3) sono componenti strutturali e protettivi, come nella parete cellulare delle piante e dei microrganismi e nelle membrane plasmatiche animali;

- 4) rappresentano la base strutturale degli acidi nucleici<sup>1</sup> (acido Desossiribonucleico DNA e acido Ribonucleico RNA), molecole che rispettivamente trasmettono i caratteri ereditari (geni) e determinano la formazione delle proteine<sup>2</sup>.

Moltissimi libri trattano essenzialmente dell'aspetto nutrizionale degli zuccheri evidenziando in particolare i così detti "zuccheri cattivi" che sono i principali responsabili dell'obesità, come l'Amido, o il famigerato Glucosio, lo zucchero semplice in assoluto più diffuso in natura, che se non metabolizzato correttamente dà origine ad una delle più comuni e subdole patologie umane: il diabete. In questi libri spesso vengono anche descritti quelli che sono indicati come zuccheri benefici e che combattono l'obesità e le patologie ad essa connessa che abbondano nelle farmacie con nomi ormai diventati noti al grande pubblico come: chitosani, beta-glucani e fruttani. Questi ultimi vengono spesso aggiunti ai fermenti lattici come prebiotici, cioè sostanze che favoriscono la crescita di batteri intestinali che collettivamente sono indicati come probiotici. Altri carboidrati sono ampiamente noti al pubblico come ad esempio l'acido Ialuronico nella cosmesi, l'Alginato presente in alcuni farmaci antiacidi e l'Eparina che è un ben noto antitrombotico.

Ovviamente tutti conoscono il carboidrato complesso Cellulosa, essenziale per la struttura rigida dei vegetali, costituente del cotone, del lino, della canapa, iuta e di altre fibre vegetali con cui si fabbricano tessuti e cordami e che rappresenta il componente base dell'industria della carta. Forse meno noti al pubblico sono i carboidrati presenti nelle alghe, anche queste vendute in farmacia come integratori alimentari o per cosmesi, e quelli che costituiscono i gusci dei crostacei e dell'esoscheletro degli insetti come la Chitina, che è il secondo carboidrato

1. Gli acidi nucleici sono molecole polimeriche lineari (non ramificate), deputate alla conservazione e al trasporto dell'informazione genetica, le cui unità ripetitive sono i nucleotidi formati da uno zucchero, da una base azotata e da un gruppo fosfato.

2. Le proteine sono macromolecole biologiche costituite da catene lineari (non ramificate) di  $\alpha$ -amminoacidi, molecole contenenti un gruppo amminico ( $\text{NH}_2$ ) ed un gruppo carbossilico ( $\text{COOH}$ ) sullo stesso atomo di carbonio (es. Glicina  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  e Alanina  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ). Gli amminoacidi si legano tra loro per formare le proteine (o peptidi se formati da poche unità di amminoacidi) mediante un legame peptidico (es.  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{HNCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ) tra il gruppo carbossilico ( $\text{COOH}$ ) del primo amminoacido (Glicina) con il gruppo amminico ( $\text{NH}_2$ ) del secondo (Alanina) con perdita di una molecola di acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

complesso più diffuso in natura dopo la cellulosa. Inoltre, alla famiglia dei carboidrati appartengono le pectine anche queste ben note in campo alimentare in quanto sono utilizzate per la produzione delle marmellate.

Le proprietà dei carboidrati li rendono utili anche in tante altre industrie come in quella delle vernici, degli inchiostri, nell'industria petrolifera e in quella farmaceutica. Al giorno d'oggi i carboidrati costituiscono anche una risorsa per l'ambiente in quanto sono biodegradabili, essenzialmente non tossici e quindi ecocompatibili e possono essere ottenuti da fonti rinnovabili. In alcuni casi possono sostituire la chimica del petrolio sia perché per degradazione danno gran parte degli stessi prodotti che si possono ottenere dal petrolio sia perché possono essere utilizzati per la produzione di plastiche biodegradabili come ad esempio le ben note buste utilizzate per gli alimenti in grado di sostituire quelle di plastica.

Lo scopo di questo libro non è solo quello di descrivere le proprietà dei carboidrati che trovano impiego in tanti campi differenti, ma soprattutto di descrivere le loro fondamentali funzioni negli organismi viventi che, sebbene già individuate circa un secolo fa, hanno avuto la loro completa consacrazione, come molecole essenziali per la vita, alla fine degli anni novanta del secolo scorso e hanno costituito da quel momento un intenso campo di ricerca in campo biologico e medico. In particolare è stato individuato il loro ruolo nella vita sociale di una cellula animale dal momento che essa comunica, attraverso l'interazione carboidrato-proteina, sia con cellule diverse dello stesso organismo che con cellule di altri organismi sia monocellulari che pluricellulari. Quando questi ultimi sono riconosciuti come agenti patogeni dalla cellula animale, alcuni carboidrati contribuiscono ad innescare una serie di meccanismi di difesa.

Nel dare una visione scientificamente corretta e comprensibile delle proprietà e funzioni di tali composti si farà largo uso di note a piè di pagina per spiegare i termini specialistici che sarà gioco forza utilizzare per spiegare concetti non comuni. In particolare, nel primo capitolo sarà necessario introdurre alcune terminologie e concetti chimici per comprendere le formule chimiche, che costituiscono l'unico linguaggio con cui si possono evidenziare e spiegare le proprietà e le funzioni di una qualunque sostanza sia essa l'acciaio, il cemento, la plastica, un farmaco o il componente di una cellula di qualunque organismo. Tutte le

proprietà e le funzioni di un composto dipendono dalla sua struttura a livello molecolare e dalla forma tridimensionale che da essa ne deriva. L'uso del termine "composto" è riferito al termine chimico di molecola, cioè l'unità minima la cui composizione atomica<sup>3</sup> e la cui struttura determina le sue proprietà e le sue funzioni.

Gli autori nella elaborazione di questo libro si sono avvalsi di alcuni testi di carattere generale elencati di seguito.

W. SIGMAN, D. HORTON, *The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry*, vol. 1A; II Ed., Elsevier Inc.; 1972.

G.O. ASPINALL Ed., *The polysaccharides*, Academic Press Inc.; vol. I (1982), vol. II (1983) e vol. III (1985).

A. VARKI, R.D. CUMMINGS, J.D. ESKO, P. STANLEY, G.W. HART, M. AEBI, A.G. DARVILL, T. KINOSHITA, N.H. PACKER, J.H. PRESTEGARD, R.L. SCHNAAR, P.H. SEEBERGER, Eds., *Essentials of Glycobiology* [Internet], 3rd ed. Cold Spring Harbor (NY): Cold Spring Harbor Laboratory Press; 2015–2017. PMID: 27010055.

C.A. JANEWAY JR., P. TRAVERS, M. WALPORT, M.J. SHLOMCHIK, *Immunobiologia, sistema immunitario in stato di salute e malattia*, III Ed. Italiana aggiornata sulla VI di lingua inglese, Piccin Editore, 2005.

3. Con "composizione atomica" di un composto si intende indicare la combinazione degli atomi che rappresentano le unità più piccole della materia che sono identificati dai vari elementi che esistono in Natura. Una molecola è formata da più atomi uguali o differenti.

## Struttura dei carboidrati

### 1.1. Il Glucosio e altri monosaccaridi

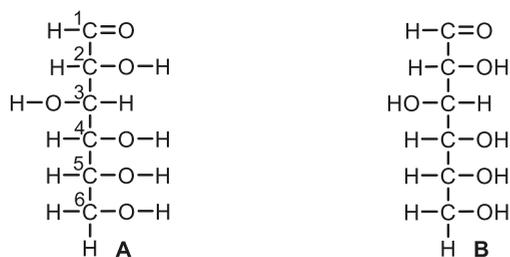
In questo capitolo verrà descritta nei dettagli la struttura del Glucosio che può essere considerato il capostipite dei carboidrati semplici, detti monosaccaridi, dei quali, come si è già detto nella premessa, rappresenta il più abbondante in natura essendo il prodotto che la natura ci fornisce a partire dalla semplice acqua ( $H_2O$ ) e dalla anidride carbonica ( $CO_2$ ) attraverso la sintesi clorofilliana catalizzata dalla Clorofilla, presente nelle foglie delle piante, e dai raggi ultravioletti (UV) provenienti dal sole. Esso è la principale fonte di energia in quanto decomponendosi produce la molecola di Adenosintrifosfato (ATP) che fornisce alla cellula l'energia necessaria per svolgere qualsiasi tipo di lavoro biologico. Quanto verrà detto per la struttura della molecola di Glucosio vale anche per gli altri tipi di monosaccaridi, anche se, rispetto al Glucosio, questi possono contenere altri atomi come ad esempio l'Azoto (N) o un numero superiori di atomi.

Nel linguaggio chimico le molecole che sono formate da un insieme di atomi legati tra loro sono rappresentate con vari tipi di formule che hanno lo scopo di indicare le loro strutture.

Anche se non siamo in grado di vedere con i nostri occhi gli atomi che costituiscono le molecole, esse hanno in generale una struttura tridimensionale che è importante conoscere, in quanto, nella maggior parte dei casi, esse comunicano con le altre molecole essenzialmente attraverso la complementarità delle loro forme, che dipendono ovviamente dalla loro struttura tridimensionale, come accade quando si incastrano tra loro i mattoncini di una costruzione Lego.

Tra i vari tipi di formule la più semplice è quella denominata “formula bruta”, cioè quella che indica solo il rapporto degli atomi in essa presenti, che nel caso della molecola di Glucosio è  $C_6H_{12}O_6$ . La formula bruta dice solo che il Glucosio è costituito da 6 atomi di Carbonio, 12 atomi di Idrogeno e 6 di Ossigeno, e può anche essere riscritta come  $C_6(H_2O)_6$  in cui sono messi in evidenza, oltre ai 6 atomi di Carbonio, anche 6 molecole di Acqua ( $H_2O$ ) da cui deriva la definizione generale di idrato di carbonio o carboidrato. Questo tipo di formulazione non indica però come sono legati gli atomi tra loro per cui a questa viene associata quella che viene definita formula di struttura. La rappresentazione della formula di struttura in cui sono esplicitati i legami covalenti<sup>1</sup> tra i vari atomi non è sempre immediata in quanto di solito essa viene disegnata su una superficie bidimensionale (un foglio di carta o una lavagna) e, tranne per quei composti che sono strutturalmente planari, risulta necessario averne una tridimensionale. Purtroppo i carboidrati, come molti altri composti naturali, ad esempio le proteine, i lipidi<sup>2</sup> e gli acidi nucleici (DNA, RNA), composti di cui certamente si è sentito già parlare, richiedono tutti una struttura tridimensionale a cui è associata una loro forma particolare.

Nella figura 1.1 **A** il Glucosio è rappresentato con la sua forma planare lineare in cui sono esplicitati tutti i legami tra gli atomi (rappresentati da trattini), mentre nella figura 1.1 **B** è riportato lo stesso tipo di formulazione ancora planare ma nella quale i legami tra gli atomi di ossigeno e di idrogeno non sono esplicitati in modo da identificare il gruppo OH definito come gruppo ossidrilico.



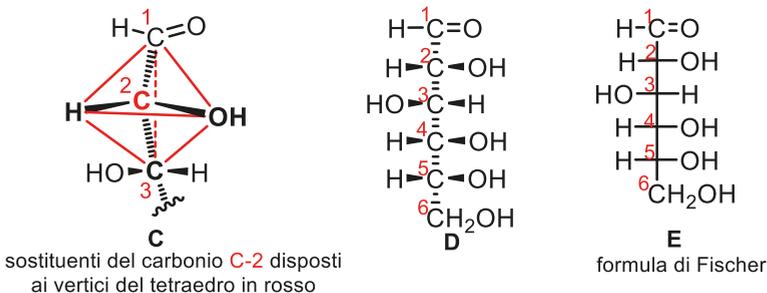
**Figura 1.1.** Rappresentazioni planari della molecola di Glucosio.

1. Il legame covalente è determinato dalla condivisione di un doppietto elettronico costituito da un elettrone di ciascun atomo che partecipa al legame.

2. Lipidi o grassi costituiscono un gruppo eterogeneo di sostanze accomunate dalla proprietà fisica della insolubilità in solventi polari (nel caso dell’acqua è definita idrofobicità) e dalla solubilità in solventi organici non polari definita liposolubilità.

Comunque queste formule, come già detto, non indicano la rappresentazione della molecola nella sua reale forma nello spazio.

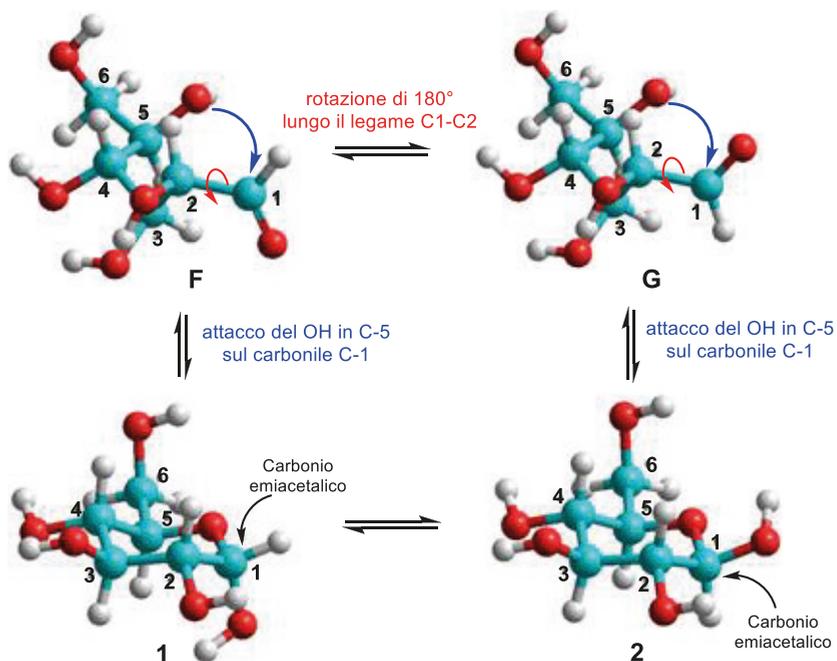
La tridimensionalità nasce dalla considerazione che il carbonio, al quale sono legati 4 atomi o 4 gruppi con legami singoli (singoli trattini), ha una struttura tetraedrica in cui il carbonio è al centro del tetraedro con i quattro legami con i sostituenti diretti verso i vertici, come rappresentato per il carbonio C-2 del Glucosio nella figura 1.2 C. Nella formulazione riportata nella figura 1.2 D è messa in evidenza la struttura tridimensionale del glucosio dove gli idrogeni (H) e gli ossidrili (OH) sono orientati verso l'osservatore fuori dal piano del foglio (legami con cunei in grassetto) e i carboni (C) della catena carboniosa sono orientati lontano dall'osservatore dietro il piano del foglio (legami con cunei tratteggiati). La formulazione rappresentata nella figura 1.2 E, che è una proiezione sul piano (in questo caso il piano del foglio) di quella in figura 1.2 D, è detta formula (o proiezione) di Fischer e viene comunemente utilizzata per rappresentare nel piano la struttura tridimensionale di un carboidrato. In tale formulazione (fig. 1.2 E) la catena carboniosa è disposta sui legami verticali con il carbonio C-1 in alto, i legami orizzontali rappresentano i legami orientati verso l'osservatore e quelli verticali lontano dall'osservatore. La formula di Fischer ha la limitazione di non poter essere ruotata di 90° nel piano, in quanto essendo una proiezione essa è soggetta a regole precise e la formula ruotata corrisponderebbe ad una molecola differente.



**Figura 1.2.** Rappresentazione di un carbonio tetraedrico in cui in rosso è evidenziato il tetraedro (C); Rappresentazione spaziale della molecola di Glucosio con cunei in grassetto (legami rivolti verso l'osservatore) e tratteggiati (legami rivolti lontano dall'osservatore) (D); Proiezione di Fisher della molecola di Glucosio (E). I carboni 2-5 che si trovano alla intersezione dei legami verticali e orizzontali nella proiezione non vengono rappresentati.

Il gruppo  $\text{HC}=\text{O}$ , definito come gruppo funzionale aldeidico (o formilico), è strutturalmente trigonale planare (tre sostituenti ai vertici di un triangolo equilatero) a causa del doppio legame (doppio trattino) dell'atomo di carbonio con l'atomo di ossigeno.

In pratica la tetraedricità dei carboni C2-C5 determina l'avvicinamento nello spazio del gruppo aldeidico  $\text{HC}=\text{O}$  al gruppo ossidrilico  $\text{OH}$  presente sul carbonio C-5 (fig. 1.3) che induce, in condizioni ambientali, una reazione spontanea del gruppo ossidrilico ( $\text{OH}$ ) sul carbonio carbonilico ( $\text{C}=\text{O}$ ) con formazione di un legame  $\text{C}-\text{O}$  (fig. 1.3; freccia blu) e di un gruppo funzionale  $\text{C}^5-\text{O}-\text{C}^1-\text{OH}$ , detto emiacetalico, con conseguente formazione di un ciclo a sei termini. Il carbonio C-1 della funzione emiacetalica viene indicato come carbonio emiacetalico (fig. 1.3).

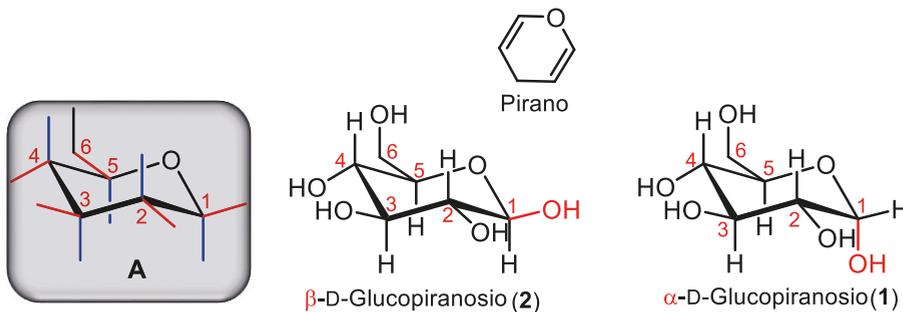


**Figura 1.3.** Formazione del ciclo a sei termini e strutture tridimensionali di  $\alpha$ -Glucopiranosio (1) e  $\beta$ -Glucopiranosio (2). MP3 Hyperchem<sup>TM</sup> ver. 8.0.3; i pallini azzurri, rossi e bianchi rappresentano rispettivamente i carboni, gli ossigeni e gli idrogeni.

Poiché il gruppo aldeidico C-1, come si evince dalle forme tridimensionali (fig. 1.3), può ruotare lungo il legame C1-C2 dando due strutture differenti F e G, l'attacco dell'ossidrilico ( $\text{OH}$ ) al C5, genera

due differenti composti ciclici, detti anomeri, che sono l' $\alpha$ -Glucosio (1) e il suo isomero  $\beta$ -Glucosio (2) che differiscono solo per la orientazione relativa dei sostituenti sul carbonio C-1. Nel  $\beta$ -Glucosio l'idrogeno è disposto sotto il piano definito dal ciclo, e il gruppo ossidrile (OH) al di sopra. Nel composto  $\alpha$ -Glucosio (2) le posizioni relative dei due sostituenti sono invertite<sup>3</sup>. Chimicamente i due tipi di glucosio che sono in equilibrio spontaneo tra loro attraverso le forme aperte **F** e **G** (responsabili delle proprietà riducenti dei carboidrati dovute alla presenza del gruppo carbonilico), sono due composti distinti che hanno proprietà chimiche e fisiche differenti e sono indicati come  $\alpha$ -Glucopiranosio (1) e  $\beta$ -Glucopiranosio (2). Il suffisso piranosio, che deriva dal composto eterociclico insaturo pirano (composto ciclico a 5 atomi di carbonio ed un ossigeno) indica che il ciclo è formato da 6 termini di cui uno è un atomo di ossigeno (fig. 1.4).

La struttura tridimensionale del Glucosio è comunemente rappresentata mediante una struttura detta a sedia (*chair*) (fig. 1.4; **A**) che è, fra tutte quelle tridimensionali possibili, la più stabile in quanto, essendo rispettati gli angoli tetraedrici di ciascun atomo di carbonio ( $109,5^\circ$ ), è eliminata ogni possibile tensione angolare tra i legami ed ogni ingombro sterico tra i sostituenti presenti.



**Figura 1.4.** Strutture del pirano e quelle a sedia degli anomeri  $\beta$ -D-Glucopiranosio (2) e  $\alpha$ -D-Glucopiranosio (1); nella generica struttura **A** riportata nel riquadro i legami, in rosso sono quelli equatoriali e quelli in blu gli assiali; i legami in grassetto sono quelli che escono dal piano del foglio e rivolti verso l'osservatore.

3. In realtà il modo corretto per distinguere la forma  $\alpha$ -anomérica da quella  $\beta$  fa riferimento alla relativa posizione dell'ossidrile in posizione C-1 con il  $\text{CH}_2\text{OH}$  in posizione C-5: se questi, sono dalla stessa parte del ciclo si ha l'anomero  $\beta$  se sono l'uno da parte opposta all'altro si ha l'anomero  $\alpha$ .

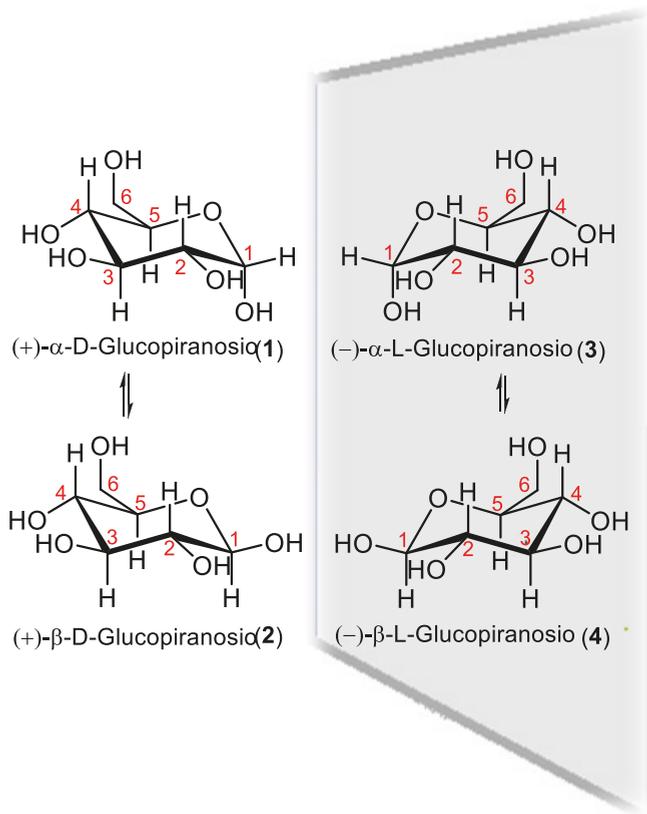
Nelle strutture a sedia i legami vengono distinti in assiali, quelli perpendicolari al piano della molecola, ed equatoriali quelli che sono nel piano medio della molecola. In tal modo il  $\beta$ -Glucopiranosio (**2**) si differenzia dal composto  $\alpha$ -Glucopiranosio (**1**) per la differente disposizione dei sostituenti al C-1. Mentre il primo ha l'ossidrile in posizione C-1 in posizione equatoriale e l'idrogeno in posizione assiale il secondo ha l'ossidrile in posizione assiale e l'idrogeno in quella equatoriale.

In pratica è possibile ottenere campioni di glucosio allo stato cristallino in cui le molecole hanno tutte una struttura di tipo  $\alpha$  oppure  $\beta$ . Le due forme hanno temperature di fusione diverse: la forma  $\alpha$  fonde a 146 °C, mentre la forma  $\beta$  a 150 °C. In realtà le due forme cicliche e quella aperta, in soluzione acquosa, sono in equilibrio dinamico tra loro a causa della spontanea apertura e chiusura del legame emiacetalico (fig. 1.3). Le forme cicliche essendo le più stabili sono quelle maggiormente presenti all'equilibrio (la forma aperta è  $\approx 0,02\%$ ).

Purtroppo la struttura dei carboidrati è ancora più complessa a causa di un altro fenomeno che si ha quando i 4 sostituenti del carbonio tetraedrico sono differenti tra loro dando origine ad un fenomeno che è detto enantiomeria<sup>4</sup>. Come si vede dalla figura 1.5, l' $\alpha$ -Glucopiranosio (**1**) non è sovrapponibile alla sua immagine speculare **3** così come il  $\beta$ -Glucopiranosio (**2**) non è sovrapponibile alla sua immagine speculare **4** e pertanto i composti **1** e **3** sono detti enantiomeri così come i composti **2** e **4**. Gli enantiomeri **1** e **3** sono indicati rispettivamente con la lettera **D** e **L** così come gli enantiomeri **2** e **4**, e si dice che i composti **1** e **2** appartengono alla serie sterica<sup>5</sup> **D** e quelli **3** e **4** alla serie sterica **L**.

4. Tale fenomeno si ha quando l'immagine speculare di un oggetto (molecola) non è sovrapponibile all'oggetto stesso così come accade per la mano sinistra e quella destra che sono una l'immagine speculare dell'altra non sovrapponibili. La non sovrapponibilità delle mani è facilmente verificabile in quanto il guanto della mano destra non può essere calzato dalla mano sinistra. In questi casi gli oggetti vengono definiti chirali (dal greco *cheir* = mano) e l'oggetto e la sua immagine speculare sono detti enantiomeri. Pertanto la mano destra è l'enantiomero della mano sinistra e viceversa.

5. In generale uno zucchero (carboidrato) appartiene alla serie sterica **D** quando nella sua proiezione di Fisher l'ultimo carbonio chirale (es. C-5 nel Glucosio) porta l'ossidrile (OH) legato a destra, appartiene invece alla serie sterica **L** quando l'ossidrile è a sinistra.



**Figura 1.5.**  $\alpha$ -Glucopiranosio e  $\beta$ -Glucopiranosio della serie sterica D e della serie sterica L mostrata nello specchio.

I composti **1** e **2**, oltre al differente punto di fusione, hanno anche un differente valore del potere ottico rotatorio  $[\alpha]_D$ , grandezza che misura il loro comportamento rispetto alla luce piano polarizzata<sup>6</sup>; infatti l'anomero  $\alpha$ -D-Glucopiranosio (1) ha un valore di  $[\alpha]_D = +112^\circ$  men-

6. La luce monocromatica consiste di onde elettromagnetiche che si propagano con oscillazioni in infiniti piani perpendicolari alla direzione di propagazione del raggio di luce; se un fascio di luce viene fatto passare attraverso un particolare prisma esso diventa piano polarizzato oscillando in un solo piano. Quando un fascio di luce piano polarizzata attraversa una soluzione contenente molecole di un singolo enantiomero il suo piano ruota di un determinato angolo rispetto al piano del fascio di luce incidente. La misura dell'angolo di cui ruota la luce piano polarizzata, detta  $[\alpha]_D$  (D indica la lunghezza d'onda di una luce monocromatica di una lampada al sodio) è effettuata con un apposito apparecchio detto polarimetro.

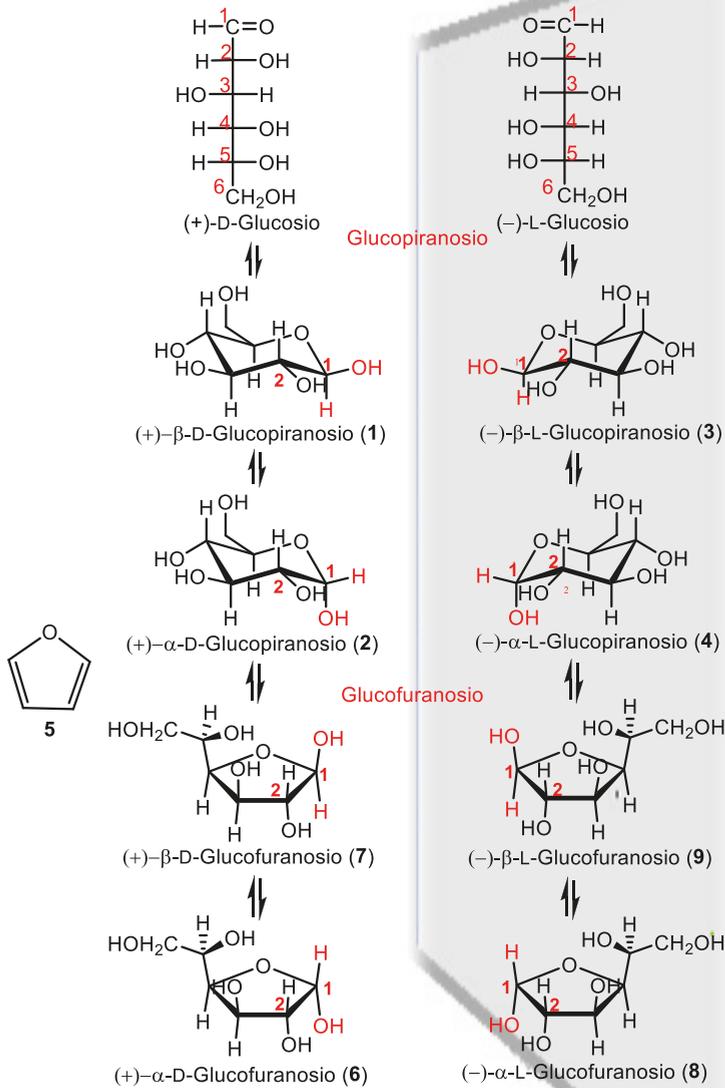
tre l'anomero  $\beta$ -D-Glucopiranosio (**2**) ha un valore di  $[\alpha]_D = +18,7^\circ$ . Le corrispondenti immagini speculari **3** e **4**, che hanno rispettivamente gli stessi punti di fusione di **1** e **2**, si differenziano da questi ultimi per il loro comportamento<sup>7</sup> rispetto al piano della luce polarizzata. Infatti presentano una rotazione del piano della luce polarizzata di uno stesso angolo ma con verso opposto ( $\alpha$ -L-Glucopiranosio (**3**)  $[\alpha]_D = -112^\circ$  e il  $\beta$ -L-Glucopiranosio (**4**)  $[\alpha]_D = -18,7^\circ$ ); il senso di rotazione è indicato dai segni (+) e (-) e indicano rispettivamente la rotazione verso destra e la rotazione verso sinistra del piano della luce polarizzata misurato ad un polarimetro. Nel caso in cui il composto presenti una rotazione positiva (+) esso viene definito destrogiro mentre nel caso di una rotazione negativa (-) levogiro. Una importante caratteristica dei carboidrati è che in natura esistono quasi esclusivamente gli enantiomeri della serie sterica D.

Comunque anche se la possibilità di trovare in natura entrambi gli enantiomeri è abbastanza marginale non lo è la possibilità di una eventuale chiusura di cicli a 5 termini, detti furanosici, (dal Furano (**5**) composto aromatico a 5 termini di cui uno è un atomo di ossigeno) ottenuti per attacco dell'ossidrilico (OH) in posizione C-4 sul carbonio carbonilico (HC=O). Anche per questi è possibile avere la formazione degli anomeri  $\alpha$  e  $\beta$  così come delle forme enantiomeriche L e D.

Pertanto virtualmente per il solo Glucosio si possono avere ben dieci tipi di glucosio, tutti in equilibrio tra loro in soluzione acquosa: i quattro glucopiranosio **1-4** e altrettante forme furanosiche **6-9** più le due forme aperte (fig. 1.6). La predominanza di una o più strutture rispetto alle altre dipende dal tipo di monosaccaride e dalle condizioni chimico-fisiche in cui si vengono a trovare. Nel caso del glucosio predominano in natura nettamente le forme  $\alpha$ - e  $\beta$ -D-piranosiche.

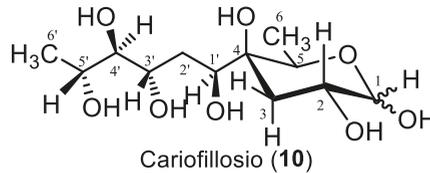
Prima di soffermarci sulle proprietà dei composti contenenti Glucosio è opportuno aggiungere che gli zuccheri semplici (monosaccaridi) si suddividono anche in base al numero degli atomi di carbonio che, per il glucosio, sono sei e pertanto è definito "esoso". Tra i più comuni vi sono, oltre quelli a 6 atomi (esosi) anche i pentosi che presentano 5 atomi e gli eptosi 7 atomi.

7. In generale gli enantiomeri hanno comportamento differente rispetto a qualunque proprietà fisica chirale, come è appunto la luce piano polarizzata, e reattività chimica differente rispetto ai composti chirali, caratteristica importante in biologia, mentre hanno le stesse proprietà chimiche e fisiche rispetto a contesti non chirali.

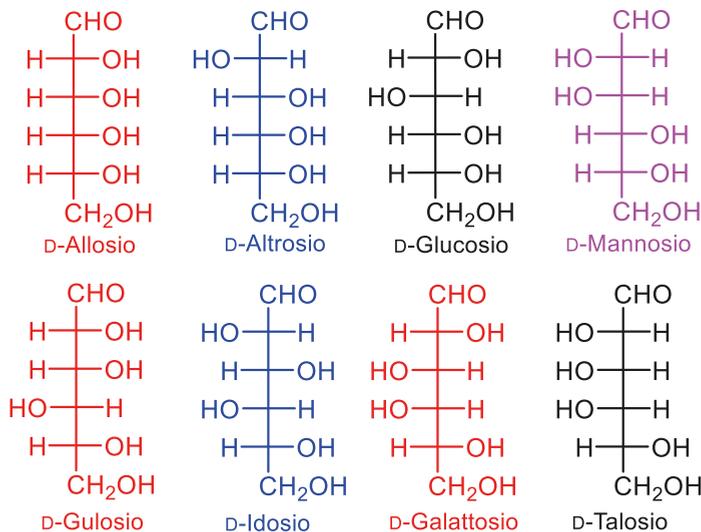


**Figura 1.6.** Tutte le possibili strutture cicliche del glucosio più quella aperta della serie sterica D (1,2,6,7) e L (3, 4, 8, 9) e struttura del Furano (5).

Altri monosaccaridi meno frequenti sono quelli con un numero maggiore di atomi a catena lineare e anche non lineare, definiti ramificati, in quanto presentano catene laterali su quella più lunga. A questo tipo di monosaccaridi a più alto numero di carboni appartiene il Cariofillosio (10) che presenta 14 atomi di carbonio ed è di origine batterica.



I carboidrati che hanno 6 atomi di carbonio e una funzione aldeidica (CHO) in posizione C-1 vengono definiti genericamente aldosesi.



**Figura 1.7.** Proiezioni di Fisher di tutti i possibili D-aldosesi.

Nella figura 1.7 sono riportate le proiezioni di Fischer di tutti gli otto possibili D-aldosesi che differiscono tra loro per la relativa posizione degli ossidrilici (OH). Le corrispondenti strutture cicliche piranosiche a sedia degli  $\alpha$ -D-anomeri di tutti i possibili aldosesi sono riportate nella figura 1.8 (11-18). In parentesi sono riportate le sigle con le quali si identificano di norma gli aldopiranosici che potranno essere utili nei successivi capitoli per una loro più semplice identificazione.