

(-OH) e una funzione eterea (-O-). Nei monosaccaridi la reazione tra i due gruppi, ovvero il carbonile e l'ossidrile presenti all'interno della stessa molecola, conduce alla formazione di una struttura emiacetalica ciclica.

#### *Proiezioni di Haworth*

La forma ciclica degli aldoses e la forma ciclica dei chetoses si rappresentano con le proiezioni di Haworth in cui il lato dell'anello più vicino al lettore è evidenziato con un tratto più spesso, e dove gli atomi di carbonio sono numerati e disposti in senso orario a partire dal C-1 a destra. Gli ossidrili, che nelle proiezioni di Fischer si trovano a destra, stanno sotto il piano dell'anello, viceversa per gli ossidrili a sinistra. Il gruppo terminale  $\text{—CH}_2\text{OH}$  sta sopra il piano dell'anello in quelli della serie D e sotto in quelli della serie L. Il gruppo ossidrile -OH e l'atomo di idrogeno H legati al C-1 possono trovarsi sopra o sotto il piano dell'anello, quindi la loro posizione non viene precisata ed è rappresentata nella forma (H, OH). Esiste anche rappresentazione in cui gli atomi di idrogeno si omettono e si evidenzia solo la presenza degli ossidrili. Nella realtà, la struttura ciclica degli aldoses e dei chetoses non è planare, ma assumono una conformazione tridimensionale a sedia più stabile.

#### *Anomeria*

La ciclizzazione dei monosaccaridi porta alla formazione di un atomo di carbonio emiacetalico; esso è contemporaneamente il carbonio di un alcol e di un etere, perché è legato sia a un gruppo ossidrile sia a un atomo di ossigeno. Il carbonio emiacetalico, che nella forma aldeidica o chetonica aciclica non è uno stereocentro, nella struttura ciclica lo diventa, essendo legato a quattro gruppi diversi. Un atomo di carbonio emiacetalico e stereocentro è un carbonio anomero. In conseguenza del nuovo stereocentro sono possibili due stereoisomeri detti anomeri distinti in alfa e beta a seconda della posizione del gruppo ossidrile. Per i monosaccaridi della serie D il gruppo OH è diretto verso il basso nell'anomero alfa e verso l'alto in quello beta. I due stereoisomeri alfa e beta hanno proprietà fisiche diverse (temperatura di fusione, rotazione ottica specifica).

#### **Reazioni dei monosaccaridi**

I monosaccaridi contengono il gruppo aldeidico o chetonico, le reazioni sono quindi tipiche del gruppo carbonile (reazioni di riduzione e di ossidazione).

#### *Reazione di riduzione*

Interessa il gruppo carbonile degli aldosi e dei chetosi nella forma aciclica, in equilibrio con l'emiacetale ciclico. In presenza di un riducente [H], il gruppo carbonile si riduce e il prodotto che si ottiene è un poliolo detto alditolo. Man mano che la forma aciclica viene ridotta, l'equilibrio si sposta a destra così che, alla fine, tutto il monosaccaride è convertito in poliolo.

#### *Reazione di ossidazione*

Interessa il gruppo aldeidico degli aldosi nella forma aciclica, in equilibrio con la forma ciclica. In presenza di un ossidante, il gruppo aldeidico si ossida con formazione di acidi carbossilici detti acidi aldonici. Gli agenti ossidanti utilizzati sono il reattivo di Tollens (soluzione basica contenente ioni  $\text{Ag}^+$ ) e il reattivo di Fehling (soluzione basica contenente ioni  $\text{Cu}^{++}$ ), che vengono ridotti rispettivamente ad argento metallico, che si deposita sulla parete della provetta (specchio d'argento), e a ossido di rame(I) che precipita. Un aldoso che reagisce con il reattivo di Tollens o di Fehling si chiama zucchero riducente, in quanto l'ossidazione del gruppo aldeidico è accompagnata dalla riduzione degli ioni argento  $\text{Ag}^+$  o degli ioni rame  $\text{Cu}^{++}$ .

#### **Oligosaccaridi più diffusi sono i disaccaridi**

Gli oligosaccaridi più semplici sono i disaccaridi: sono carboidrati costituiti da due unità di monosaccaridi (uguali o diverse) uniti da un legame glicosidico.

La reazione che porta alla formazione del disaccaride avviene fra il gruppo ossidrile del carbonio anomero (emicetalico) di un'unità e un gruppo ossidrile dell'altra: si ha una reazione di condensazione con l'eliminazione di una molecola d'acqua. Il disaccaride che si forma è un acetale e il legame acetalico che unisce i due monomeri è il legame glicosidico. Il legame glicosidico è spesso tra il C-1 del primo monosaccaride e il C-4 del secondo; tale legame è quindi chiamato legame glicosidico (1→4). Il legame glicosidico può essere di tipo alfa o beta, a seconda del tipo il gruppo ossidrile del carbonio anomero impegnato nella formazione del legame. I disaccaridi, reagendo con l'acqua in presenza di un catalizzatore acido o di un enzima, si dividono nei due monosaccaridi costituenti: la reazione è di idrolisi. I disaccaridi più comuni sono il lattosio, il maltosio, il saccarosio e il cellobiosio. Lattosio, maltosio e cellobiosio, originati dalla condensazione di due molecole di esosi, sono isomeri di struttura perché hanno la stessa formula molecolare ma una diversa disposizione degli atomi.

#### *Lattosio*

È il principale zucchero del latte, si forma per condensazione di una molecola di beta-D-galattosio e di una molecola di beta-D-glucosio. Il legame è beta(1→4) glicosidico. La molecola di lattosio presenta un gruppo emiacetalico libero e quindi si comporta da zucchero riducente.

Si trova nei vegetali a foglie verdi, nei fagiolini e nei piselli, ma è sintetizzata dalla flora batterica dell'intestino crasso. Viene usata per la sintesi della protrombina, essenziale per la coagulazione del sangue; una sua carenza aumenta il rischio di emorragie.

## AMMINOACIDI E PROTEINE

### Amminoacidi

Rappresentano i monomeri dei peptidi e proteine, polimeri in cui è presente legame peptidico. Prendono parte anche a molte altre funzioni biologiche.

- acido  $\gamma$ -amminobutirrico (GABA) e dopamina (derivato amminoacido tirosina) sono neurotrasmettitori che regolano le funzioni del sistema nervoso
- istamina (derivato amminoacido istidina) è mediatore dell'infiammazione e delle reazioni allergiche
- tiroxina (derivato amminoacido tirosina) è ormone tiroideo contenente 4 atomi di iodio coinvolto nella regolazione del metabolismo
- niacina (derivato amminoacido triptofano) appartiene alla vitamine idrosolubili, coinvolta in vari processi, come la respirazione cellulare e circolazione del sangue

### Nome degli amminoacidi

Amminoacidi che costituiscono le proteine sono 20: otto sono detti essenziali, l'organismo non è in grado di sintetizzarli e sono indispensabili per la crescita, sviluppo e mantenimento dell'organismo, devono essere assunti con alimenti.

Gli amminoacidi naturali possono essere denominati con:

- nome comune (glicina, alanina o arginina)
- codice a tre lettere che deriva dalle prime tre lettere del nome inglese dell'amminoacido (Gly, Ala o Arg)
- simbolo a una lettera che deriva dalla prima lettera (o successiva) del nome inglese dell'amminoacido (G, A e R)

### Struttura degli amminoacidi

Sono composti bifunzionali, contenenti 2 gruppi funzionali: gruppo carbossilico (-COOH) e gruppo amminico (-NH<sub>2</sub>), che possono essere legati allo stesso atomo di carbonio (alfa-amminoacidi) o a due atomi di carbonio diversi (beta-amminoacidi, gamma-amminoacidi). Gli amminoacidi presenti negli organismi viventi, sono alfa-amminoacidi, e si rappresentano con una formula generale definita da 1 atomo di carbonio centrale a cui sono legati 1 atomo di idrogeno, 1 gruppo amminico -NH<sub>2</sub>, 1 gruppo carbossilico -COOH e 1 catena laterale R, diverso per ogni amminoacido e ne determina le proprietà specifiche.

### Classificazione degli amminoacidi

Le proprietà chimiche della catena laterale permettono di distinguere gli amminoacidi in 2 classi, apolari e polari:

- apolari, possono avere una catena laterale alifatica o aromatica, costituita da atomi di carbonio e idrogeno. Sono idrofobici (insolubili in acqua).

- polari, in base all'assenza o presenza di una carica elettrica, sono suddivisi in 3 sottogruppi: amminoacidi non carichi, con carica negativa o positiva. La loro catena laterale è costituita da gruppi funzionali con atomi molto elettronegativi (ossigeno, azoto), hanno una forte tendenza ad attirare gli elettroni di legame condivisi con gli atomi di idrogeno, con la conseguenza che su di essi si stabilisce una parziale carica negativa, mentre l'idrogeno assume una parziale carica positiva. I gruppi funzionali degli amminoacidi polari sono idrofili, solubili in acqua, formano legami a idrogeno.

### Amminoacidi sono molecole chirali

L'atomo di carbonio alfa, essendo legato a 4 gruppi atomici diversi, è uno stereocentro. Gli alfa-amminoacidi sono molecole chirali, si presentano sotto forma di due enantiomeri, molecole l'una l'immagine speculare dell'altra e non sovrapponibili. Possono essere rappresentati con le proiezioni di Fischer. Il tipo di configurazione è determinato dalla posizione del gruppo amminico: destra, indica la configurazione D, sinistra, indica la configurazione L.

### Struttura ionica dipolare degli amminoacidi

Data la presenza del gruppo carbossilico e del gruppo amminico, si verifica una reazione intramolecolare acido-base: il gruppo carbossilico comportandosi da acido cede uno ione idrogeno H<sup>+</sup> (trasformandosi nello ione carbossilato) al gruppo amminico che, comportandosi da base, lo accetta trasformandosi nello ione —NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Si forma uno ione dipolare o zwitterione, uno ione con cariche opposte che si trovano su due gruppi funzionali diversi.