CAPITOLO

7

I carboidrati e i lipidi

Un ossidrile sopra o sotto un anello separa il pane dalla carta: nelle molecole della vita la geometria è funzione.

OBIETTIVI

1. Classificare i monosaccaridi e assegnare la serie D o L dalla proiezione di Fischer.
2. Spiegare la forma ciclica degli zuccheri come emiacetale, disegnarla con le proiezioni di Haworth e riconoscere gli anomeri α e β.
3. Riconoscere i legami glicosidici di disaccaridi e polisaccaridi e prevedere se uno zucchero è riducente.
4. Collegare la struttura degli acidi grassi (saturi, cis, trans) alle proprietà dei trigliceridi e spiegare la saponificazione e l'azione dei saponi.
5. Descrivere struttura e funzioni di fosfolipidi, sfingolipidi, steroidi, cere e vitamine liposolubili.

INDICE DEL CAPITOLO

7.1 I monosaccaridi 2
7.2 La forma ciclica degli zuccheri 4
7.3 Disaccaridi e polisaccaridi 8
7.4 Gli acidi grassi e i trigliceridi 12
7.5 Fosfolipidi, steroidi e altri lipidi 17

Scienze naturali 5 · Parte II · Biochimica: le molecole della vita e il metabolismo · versione 1.0
Capitolo 7: I carboidrati e i lipidi · pagine 185–208 del volume completo · estratto per lo studio

Una fetta di pane, un cucchiaio d'olio, un foglio di carta, la membrana di un globulo rosso. L'amido del pane e la cellulosa della carta sono fatti della stessa unità, il glucosio, eppure il primo si digerisce e la seconda resiste per secoli; l'olio e la membrana sono fatti di molecole quasi uguali, eppure il primo è una riserva di energia e la seconda il confine della cellula. Le differenze stanno nel modo in cui gli atomi sono legati: un ossidrile sopra o sotto un anello, un doppio legame cis o trans. In questo capitolo userai i gruppi funzionali, la stereochimica, gli emiacetali e gli esteri dei capitoli precedenti per leggere queste molecole: è la chimica organica al lavoro dentro le cellule.

DA RICORDARE

Richiamo: le biomolecole

In *Scienze naturali 2*, cap. 2, hai incontrato le quattro classi di biomolecole: i monosaccaridi che si uniscono per condensazione in disaccaridi e polisaccaridi, i trigliceridi formati da glicerolo e tre acidi grassi, saturi o insaturi, i fosfolipidi delle membrane, gli steroidi a quattro anelli. Qui le riprendiamo da chimici: quali gruppi funzionali contengono, quali stereocentri, quali legami.

7.1 I monosaccaridi

7.1.1 Aldosi e chetosi

I **monosaccaridi** sono poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni: catene di tre-sette atomi di carbonio che portano un gruppo carbonilico e un ossidrile su quasi ogni altro carbonio. La formula generale dei più comuni è $(CH_2O)_n$. Se il carbonile è un'aldeide, all'estremità della catena (C1), lo zucchero è un **aldoso**; se è un chetone, di solito sul C2, è un **chetoso**. Al tipo di carbonile si aggiunge il numero di atomi di carbonio: triosi (3 C), tetrosi, pentosi (5 C), esosi (6 C). Il glucosio è un aldoesoso, il fruttosio un chetoesoso, il ribosio un aldopentoso (Figura 7.1).

I due monosaccaridi più semplici sono triosi con la stessa formula, $C_3H_6O_3$: la **gliceraldeide** (2,3-diidrossipropanale) e il **diidrossiacetone** (1,3-diidrossipropan-2-one). Sono isomeri di gruppo funzionale e compariranno di nuovo, come esteri fosforici, nella glicolisi (capitolo 9). La gliceraldeide ha uno stereocentro, il C2; il diidrossiacetone nessuno.

7.1.2 La serie D e la serie L

Nel capitolo 2 hai imparato a disegnare le proiezioni di Fischer e ad assegnare la configurazione D o L alla gliceraldeide: nella proiezione, con il carbonio più ossidato in alto, la D-gliceral-

deide ha l'ossidrile del C2 a destra. Per gli zuccheri con più stereocentri si guarda **lo stereocentro più lontano dal gruppo carbonilico**, cioè quello con il numero più alto: se il suo ossidrile è a destra lo zucchero appartiene alla serie D, se è a sinistra alla serie L. Nel glucosio è il C5. Quasi tutti i monosaccaridi dei viventi sono della serie D.

Un aldoesoso ha quattro stereocentri (C2, C3, C4, C5) e quindi $2^4 = 16$ stereoisomeri: otto della serie D e i loro otto enantiomeri della serie L. Fra gli otto D-aldoesosi, i più importanti sono il **D-glucosio**, il **D-galattosio** e il D-mannosio. Il galattosio differisce dal glucosio soltanto per la configurazione del C4, il mannosio soltanto per quella del C2. Due diastereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo stereocentro si chiamano **epimeri**: il galattosio è l'epimero in C4 del glucosio.

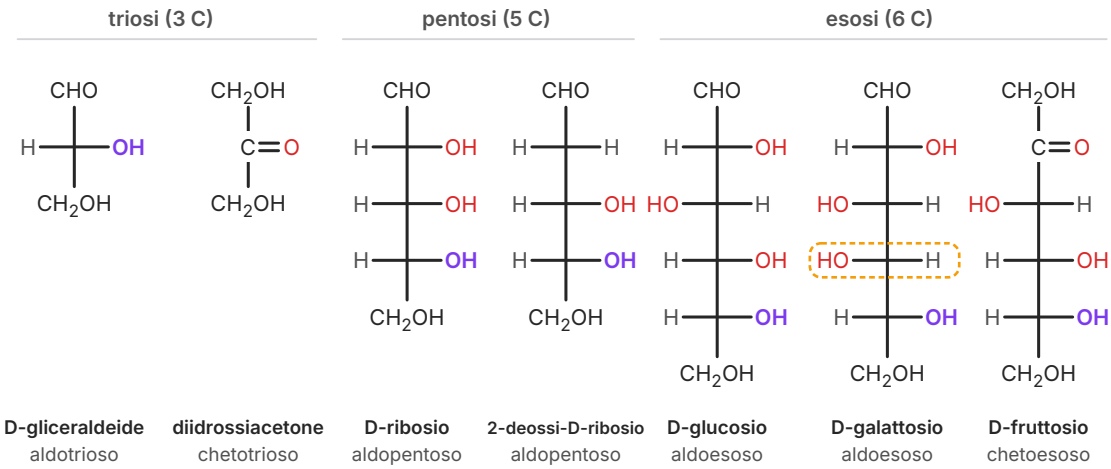


Figura 7.1 Proiezioni di Fischer di alcuni monosaccaridi della serie D, con il carbonio più ossidato in alto. Ogni incrocio è un atomo di carbonio; le linee orizzontali indicano legami rivolti verso chi guarda. Il 2-deossi-D-ribosio ha due H sul C2 e quindi un ossigeno in meno del ribosio.

Fra i pentosi, il **D-ribosio** e il **2-deossi-D-ribosio** sono gli zuccheri dell'RNA e del DNA; il loro nome dice esattamente dove manca l'ossigeno. Fra i chetosi, il **D-fruttosio** ha il carbonile sul C2 e tre stereocentri (C3, C4, C5) con le stesse configurazioni dei C3, C4 e C5 del glucosio: è un suo isomero di gruppo funzionale.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Emil Fischer e i sedici aldoesosi

Alla fine dell'Ottocento si sapeva che il glucosio era un aldoesoso, ma non quale dei sedici. Emil Fischer lo stabilì senza vedere le molecole: trasformò gli zuccheri l'uno nell'altro, ne ossidò le due estremità e osservò quali prodotti erano otticamente attivi e quali *meso* (capitolo 2). Nel 1891 arrivò così alla configurazione relativa del glucosio, che disegnò con le proiezioni che portano il suo nome. Quale dei due enantiomeri chiamare D fu invece una scelta arbitraria, che solo nel 1951 si rivelò corrispondere alla disposizione reale degli atomi (capitolo 2). Fischer ricevette il premio Nobel per la chimica nel 1902.

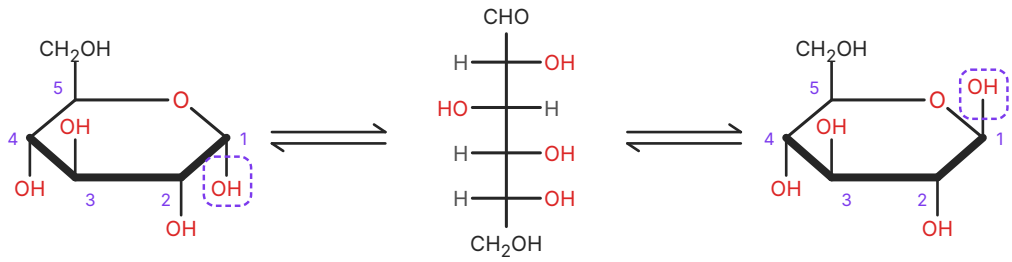
7.2 La forma ciclica degli zuccheri

7.2.1 Un emiacetale dentro la stessa molecola

Nel capitolo 5 hai visto che un alcol si addiziona al carbonile di un'aldeide e forma un emiacetale. Il glucosio porta nella stessa molecola un'aldeide e cinque ossidrili, e la reazione avviene al suo interno: l'ossigeno dell'ossidrile del C5 attacca il carbonio carbonilico C1 e la catena si chiude in un anello a sei atomi, cinque carboni e un ossigeno. In acqua il glucosio è quasi tutto in questa forma ciclica: la forma aperta, con il gruppo aldeidico libero, è molto meno dell'1 %.

Un anello a sei atomi con un ossigeno ricorda il pirano e si chiama **piranosio**; un anello a cinque atomi ricorda il furano e si chiama **furanosio**. Il glucosio forma soprattutto piranosi. Il fruttosio può chiudersi per attacco dell'ossidrile del C5 sul carbonile del C2 e formare un emichetale a cinque atomi: è la forma che ha nel saccarosio. Libero in acqua è invece per circa il 70 % piranosio (chiusura con l'ossidrile del C6) e per circa il 22 % furanosio.

a) D-glucosio: la chiusura dell'anello e i due anomeri



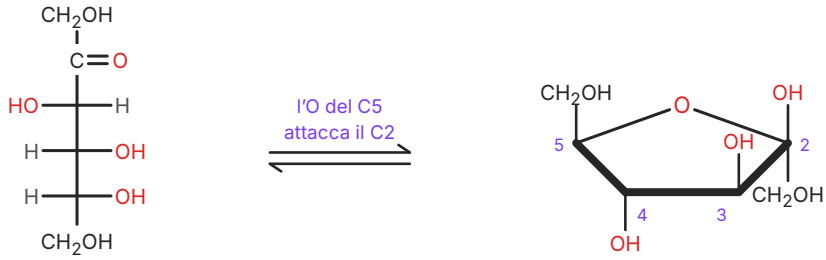
α-D-glucopiranosio
≈ 36 %

forma aperta (≪ 1 %)
l'O del C5 attacca il C1

β-D-glucopiranosio
≈ 64 %

Il carbonio anomerico (C1, riquadro) porta l'OH sotto l'anello nell'anomero α, sopra (dalla parte del CH_2OH) nel β.

b) D-fruttosio: l'emichetale a cinque atomi (furanosio)



D-fruttosio, forma aperta

β-D-fruttofuranosio
C2 anomerico: OH dalla parte del CH_2OH del C5

Figura 7.2 a) In acqua le due forme cicliche del D-glucosio si trasformano l'una nell'altra passando per la forma aperta; le percentuali sono quelle all'equilibrio, a temperatura ambiente. Gli atomi di carbonio dell'anello sono numerati in viola; il bordo spesso è quello rivolto verso chi guarda, e gli atomi H legati ai carboni dell'anello sono sottintesi. b) La chiusura del D-fruttosio in furanosio: l'ossidrile del C5 si addiziona al carbonile del C2.

7.2.2 Le proiezioni di Haworth

Per disegnare l'anello si usa la **proiezione di Haworth**, proposta dal chimico inglese Norman Haworth: l'anello è visto di taglio, quasi perpendicolare al foglio, con il bordo verso chi guarda tracciato più spesso. Per convenzione l'ossigeno dell'anello sta dietro, a destra, e il C1 all'estremità destra; i carboni proseguono in senso orario: C2 e C3 davanti, C4 a sinistra, C5 dietro. Ogni carbonio porta un gruppo sopra e uno sotto il piano dell'anello (Figura 7.2).

Passare da Fischer a Haworth è meccanico. Per uno zucchero della serie D:

- un gruppo che nella proiezione di Fischer sta **a destra** va **sotto** l'anello; uno che sta a sinistra va sopra;
- il gruppo CH_2OH del C6, all'esterno dell'anello, va **sopra** l'anello (è la conseguenza della configurazione D del C5).

Nel D-glucosio, dunque, gli ossidrili del C2 e del C4 sono sotto l'anello e quello del C3 sopra.

7.2.3 Gli anomeri α e β

Chiudendo l'anello, il C1 diventa un nuovo stereocentro: l'ossidrile che vi si forma può trovarsi da una parte o dall'altra dell'anello. Si ottengono così due diastereoisomeri, che si chiamano **anomeri**; il C1 è il **carbonio anomerico**. Negli zuccheri della serie D disegnati secondo Haworth:

- nell'anomero **α** l'ossidrile anomerico è **sotto** l'anello, dalla parte opposta al CH_2OH del C6;
- nell'anomero **β** è **sopra**, dalla stessa parte del CH_2OH.

I nomi completi dicono tutto: α-D-glucopiranosio, β-D-glucopiranosio, β-D-fruttofuranosio. Nel fruttosio il carbonio anomerico è il C2, e l'anomero β ha l'ossidrile anomerico dalla stessa parte del CH_2OH legato al C5.

ESEMPIO SVOLTO

Dalla proiezione di Fischer all'anello di Haworth

Problema. Disegna il β-D-galattopiranosio secondo Haworth, partendo dalla proiezione di Fischer del D-galattosio (Figura 7.1).

Soluzione. Nella proiezione del D-galattosio gli ossidrili sono: C2 a destra, C3 a sinistra, C4 a sinistra, C5 a destra. 1) Si disegna l'anello con l'ossigeno dietro a destra e il C1 all'estremità destra. 2) Il C5 è nella serie D, quindi il CH_2OH va sopra l'anello e l'H del C5 sotto. 3) Destra → sotto, sinistra → sopra: OH del C2 sotto, OH del C3 sopra, OH del C4 sopra. 4) Anomero β: l'OH del C1 sopra, dalla parte del CH_2OH. Rispetto al β-D-glucopiranosio cambia solo il C4, dove l'ossidrile passa da sotto a sopra: gli epimeri restano epimeri anche nella forma ciclica.

Verifica. Si contano gli stereocentri: nella forma ciclica sono cinque (C1–C5), uno in più della forma aperta, perché il C1 è diventato anomerico.

7.2.4 La mutarotazione

L'α-D-glucopiranosio cristallino, sciolto in acqua, ha una rotazione specifica [α] di +112,2°; il β-D-glucopiranosio puro di +18,7°. Nel polarimetro, però, la rotazione di ciascuna soluzione cambia nel tempo fino allo stesso valore, +52,7°. È la **mutarotazione**: l'anello si apre e si richiude di continuo, e ogni volta il C1 può assumere l'una o l'altra configurazione. All'equilibrio la soluzione contiene circa il 36 % di α e il 64 % di β: prevale l'anomero in cui, nella conformazione a sedia del capitolo 2, tutti i gruppi ingombranti sono equatoriali.

ESEMPIO SVOLTO

Quanto α e quanto β?

Problema. Dalle rotazioni specifiche degli anomeri puri (+112,2° e +18,7°) e da quella della miscela all'equilibrio (+52,7°) calcola la composizione della miscela.

Soluzione. In una miscela le rotazioni dei componenti si sommano in proporzione alle loro frazioni. Chiamata x la frazione di β, la frazione di α è $1 - x$:

$$52{,}7° = 112{,}2° \cdot (1 - x) + 18{,}7° \cdot x$$

$$x = \frac{112{,}2 - 52{,}7}{112{,}2 - 18{,}7} = \frac{59{,}5}{93{,}5} = 0{,}636$$

La miscela contiene il 64 % di β-D-glucopiranosio e il 36 % di α. La forma aperta, meno dell'1 %, è trascurabile nel calcolo.

7.2.5 Gli zuccheri riducenti

Poiché l'anello si riapre, una piccola parte del glucosio è sempre in forma aldeidica, e viene rinnovata man mano che si consuma. Per questo il glucosio dà le reazioni delle aldeidi: riduce lo ione Cu^{2+} dei reattivi di Fehling e di Benedict a ossido di rame(I), Cu_2O, un precipitato rosso mattone, e il proprio gruppo aldeidico si ossida a carbossilico (capitolo 5). Uno zucchero che dà questi saggi si chiama **zucchero riducente**: lo sono tutti i monosaccaridi e tutti i disaccaridi che hanno un carbonio anomerico libero, cioè un emiacetale che può riaprirsi.

Anche il fruttosio, che è un chetone, è riducente. Il motivo è la tautomeria cheto-enolica del capitolo 5: in ambiente basico, come nei reattivi di Fehling e di Benedict, il fruttosio si trasforma in parte, attraverso un enediolo (un enolo con due ossidrili), in glucosio e mannosio, che sono aldeidi. I saggi di Fehling e di Benedict riconoscono quindi gli zuccheri riducenti, non le sole aldeidi.

ERRORE FREQUENTE

α e β, D e L, (+) e (−): tre cose diverse

D e L descrivono lo stereocentro più lontano dal carbonile e non cambiano: il D-glucosio resta D in tutte le sue forme. α e β descrivono solo il carbonio anomerico e in soluzione si scambiano di continuo. (+) e (−) indicano il verso in cui la soluzione ruota la luce polarizzata e si misurano: il D-fruttosio è levogiro. E nella proiezione di Haworth l'ossigeno dell'anello va dietro a destra: spostandolo senza ruotare con coerenza i sostituenti, α e β si scambiano senza accorgersene.

IN SINTESI

Leggere la struttura di uno zucchero

- aldoso: carbonile aldeidico sul C1; chetoso: carbonile chetonico, di solito sul C2;
- D/L: ossidrile dello stereocentro più lontano dal carbonile a destra (D) o a sinistra (L) nella proiezione di Fischer;
- Fischer → Haworth (serie D): destra → sotto, sinistra → sopra; CH_2OH terminale sopra;
- α: OH anomerico sotto l'anello, opposto al CH_2OH; β: sopra, dalla stessa parte;
- numero massimo di stereoisomeri: 2^n, con n stereocentri;
- riducente: ha almeno un carbonio anomerico libero (emiacetale o emichetale).

7.3 Disaccaridi e polisaccaridi

7.3.1 Il legame glicosidico

Un emiacetale reagisce con un secondo alcol e diventa un acetale, perdendo una molecola d'acqua (capitolo 5). Negli zuccheri, l'ossidrile anomerico di un monosaccaride reagisce con un ossidrile di un altro monosaccaride: si forma un **legame glicosidico**, un ponte C–O–C che unisce le due unità. Il legame si indica con la configurazione del carbonio anomerico che vi partecipa e con i numeri dei due carboni legati: α(1→4) significa che il C1 di un'unità, in configurazione α, è unito attraverso un ossigeno al C4 dell'unità successiva.

Una volta impegnato nel legame glicosidico, il carbonio anomerico è bloccato come acetale: non può più riaprirsi, né cambiare fra α e β. L'altra unità, se conserva libero il proprio carbonio anomerico, resta un emiacetale: si chiama **estremità riducente** e continua a dare mutarotazione e saggio di Benedict.

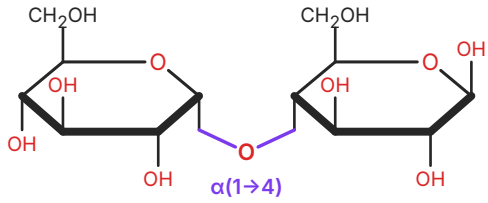
7.3.2 Maltosio, lattosio e saccarosio

I tre disaccaridi più comuni, tutti di formula $C_{12}H_{22}O_{11}$, mostrano tre modi diversi di legare due unità (Figura 7.3).

- Il **maltosio** è formato da due unità di D-glucosio unite da un legame **α(1→4)**; si ottiene dall'idrolisi parziale dell'amido. La seconda unità ha il C1 libero: il maltosio è riducente.
- Il **lattosio**, lo zucchero del latte, è formato da β-D-galattosio e D-glucosio uniti da un legame **β(1→4)**. È riducente. Per digerirlo serve la lattasi, un enzima che idrolizza proprio il legame β-galattosidico: chi non la produce più da adulto ha l'intolleranza al lattosio (*Scienze naturali 2*, cap. 5).
- Il **saccarosio**, lo zucchero da tavola, è formato da α-D-glucosio e β-D-fruttosio uniti fra i due carboni anomerici, il C1 del glucosio e il C2 del fruttosio: legame **α1→β2**. Nessuna delle due

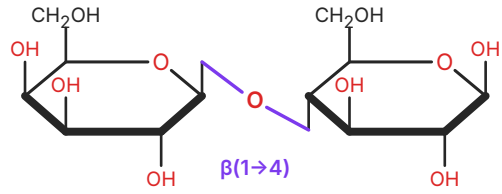
unità ha più un carbonio anomerico libero, quindi il saccarosio **non è riducente** e non dà mutarotazione.

a) Maltosio



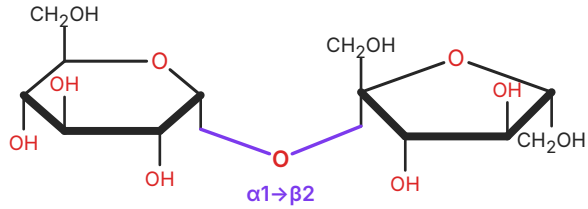
α-D-glucosio + D-glucosio · riducente

b) Lattosio



β-D-galattosio + D-glucosio · riducente

c) Saccarosio



α-D-glucosio β-D-fruttosio (disegnato capovolto)

entrambi i carboni anomerici sono impegnati nel legame · non riducente

Figura 7.3 I tre disaccaridi più comuni in proiezione di Haworth, con il legame glicosidico in viola. L'estremità riducente del maltosio e del lattosio è disegnata come anomero β, ma in soluzione si trova anche nella forma α. Nel saccarosio l'unità di fruttosio è capovolta (ruotata di 180° nel piano del foglio), per avvicinare il suo C2 al C1 del glucosio: per questo i suoi sostituenti appaiono invertiti rispetto alla Figura 7.2b.

ESEMPIO SVOLTO

Riconoscere un legame glicosidico

Problema. Il trealosio, uno zucchero dei funghi e degli insetti, è formato da due unità di α-D-glucopiranosio unite da un ossigeno fra i due C1; il cellobiosio, che si ottiene dall'idrolisi parziale della cellulosa, da due unità di D-glucosio con il C1 (β) della prima legato al C4 della seconda. Indica i legami e prevedi il saggio di Benedict.

Soluzione. Trealosio: legame α,α(1→1); entrambi i carboni anomerici sono impegnati, nessuna unità può riaprirsi: non riducente, Benedict negativo. Cellobiosio: legame β(1→4); la seconda unità conserva il C1 libero: riducente, precipitato rosso mattone.

Regola pratica. Conta solo se almeno un carbonio anomerico è rimasto fuori dal legame; che il legame sia α o β non c'entra.

COLLEGAMENTI

Fisica: lo zucchero «invertito»

Il saccarosio è destrogiro ([α] = +66,4°). Idrolizzato con un acido diluito, o con l'invertasi del lievito, dà una miscela equimolare di glucosio (+52,7° all'equilibrio) e fruttosio (circa −92°), che è levogira, circa −20°: il verso della rotazione si inverte, e la miscela si chiama **zucchero invertito**. Il miele ne è in gran parte formato. La polarimetria, che sfrutta la luce polarizzata (vedi *Fisica 5*), si usa ancora per misurare il saccarosio nel commercio dello zucchero.

7.3.3 L'amido e il glicogeno

Le piante accumulano il glucosio come **amido**, che è una miscela di due polisaccaridi. L'**amilosio**, circa il 20–30 % dell'amido, è una catena lineare di centinaia o migliaia di unità di glucosio unite da legami α(1→4). L'angolo che il legame α impone fra un'unità e la successiva fa avvolgere la catena in un'elica, con circa sei unità per giro (Figura 7.4a). L'**amilopectina**, il restante 70–80 %, ha catene α(1→4) dalle quali parte, ogni 24–30 unità circa, una ramificazione con un legame **α(1→6)**.

Il **glicogeno**, la riserva degli animali, ha la struttura dell'amilopectina ma è più ramificato: un legame α(1→6) ogni 8–12 unità circa. Ogni ramificazione aggiunge un'estremità, e gli enzimi che liberano il glucosio lavorano proprio dalle estremità: una molecola molto ramificata ne cede molte unità insieme, quando serve in fretta. Il glicogeno si accumula nel fegato e nei muscoli; il suo metabolismo è l'argomento del capitolo 10.

Lo iodio della soluzione di Lugol riconosce l'amido: ioni poliioduro si infilano nel canale dell'elica di amilosio e la soluzione diventa blu-nera; scaldando, l'elica si srotola e il colore sparisce. Amilopectina e glicogeno, con catene corte, danno colori rosso-bruni più deboli.

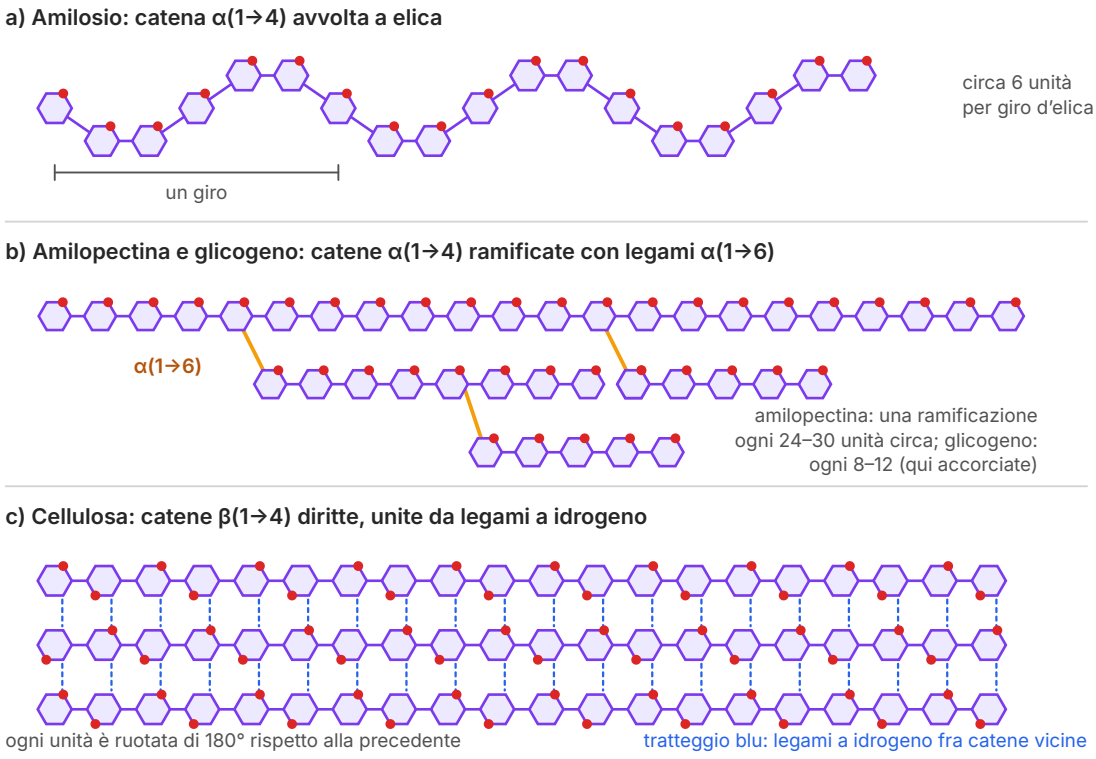


Figura 7.4 Schema dei tre principali polisaccaridi del glucosio (non in scala); ogni esagono è un'unità di glucosio, il punto rosso l'ossigeno dell'anello. a) Il legame α(1→4) avvolge l'amilosio a elica. b) Le ramificazioni α(1→6) (in arancio) dell'amilopectina e del glicogeno. c) Nella cellulosa il legame β(1→4) porta ogni unità ruotata di 180° rispetto alla precedente: la catena è diritta, e catene parallele si uniscono con legami a idrogeno.

7.3.4 La cellulosa e la chitina

Anche la **cellulosa** è un polimero lineare di D-glucosio unito da legami 1→4, ma i legami sono **β**. Con il legame β ogni unità si trova ruotata di 180° rispetto alla precedente, e la catena, invece di avvolgersi, si distende diritta (Figura 7.4c). Gli ossidrili di catene vicine si trovano affacciati e formano moltissimi legami a idrogeno: decine di catene parallele si uniscono in microfibrille cristalline, insolubili in acqua e resistenti come fibre tessili. Amido e cellulosa hanno lo stesso monomero e la stessa formula, $(C_6H_{10}O_5)_n$, ma sono molecole diverse: la sola differenza nella configurazione del carbonio anomerico decide se un polisaccaride è un cibo o un materiale da costruzione.

Le amilasi della saliva e del pancreas idrolizzano i legami α(1→4) dell'amido, non i legami β della cellulosa, per i quali serve la cellulasi, che noi non produciamo. I ruminanti e le termiti digeriscono la cellulosa grazie ai microrganismi che ospitano.

La **chitina** dell'esoscheletro degli artropodi e della parete dei funghi ha la stessa architettura, catene β(1→4) diritte, ma le sue unità sono di N-acetilglucosammina, un glucosio con un gruppo ammidico –NH–CO–CH_3 al posto dell'ossidrile del C2. Ne deriva il chitosano, un biomateriale del capitolo 6.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Riconoscere zuccheri e preparare un emulsionante

Scopo. Distinguere l'amido, gli zuccheri riducenti e il saccarosio con i saggi di Lugol e di Benedict; osservare che l'idrolisi rende riducente il saccarosio; verificare come un sapone emulsiona l'olio.

Materiali. Soluzioni all'1 % di amido, glucosio, fruttosio e saccarosio; Lugol; reattivo di Benedict; provette, pinze, bagnomaria elettrico a 80–90 °C; olio di semi; sapone preparato dall'insegnante; acqua distillata e acqua dura (con un po' di cloruro di calcio). L'insegnante prepara una soluzione di saccarosio idrolizzata con poche gocce di acido cloridrico diluito, poi neutralizzata con bicarbonato.

Procedimento. 1) Aggiungi due gocce di Lugol a 2 mL di amido e a 2 mL di glucosio. 2) A 2 mL di glucosio, fruttosio, saccarosio, saccarosio idrolizzato e acqua distillata (controllo) aggiungi 2 mL di Benedict e scalda 5 minuti a bagnomaria. 3) Agita due provette con 5 mL di acqua e 1 mL di olio, una sola con una scaglia di sapone, e lasciale riposare. 4) Ripeti con acqua dura.

Sicurezza. Occhiali e camice; guanti per il Benedict, che è irritante. Provette calde con le pinze, apertura lontana da sé e dai compagni; nessuna fiamma. Acido e idrossido di sodio solo nelle mani dell'insegnante. I residui di Benedict (contengono rame) vanno nel contenitore indicato.

Risultati attesi e domande. Il Lugol colora di blu-nero solo l'amido. Glucosio, fruttosio e saccarosio idrolizzato danno un precipitato da verde a rosso mattone; saccarosio e controllo restano blu. Con il sapone l'olio resta disperso più a lungo; in acqua dura compaiono torbidità e poca schiuma. Perché il fruttosio è positivo? Perché il saccarosio lo diventa solo dopo l'idrolisi? Che cosa forma il calcio con il sapone?

7.4 Gli acidi grassi e i trigliceridi

7.4.1 Una classe definita dalla solubilità

I lipidi non hanno un gruppo funzionale comune: sono tutte le biomolecole poco solubili in acqua e solubili nei solventi apolari. Per un chimico conviene dividerli in due gruppi. I **lipidi saponificabili** contengono legami estere (o ammidici) e si idrolizzano in ambiente basico liberando acidi grassi: trigliceridi, fosfolipidi, sfingolipidi e cere. I lipidi **insaponificabili** non contengono acidi grassi esterificati e non si idrolizzano: steroidi, vitamine liposolubili, carotenoidi.

7.4.2 Gli acidi grassi

Gli acidi grassi sono acidi carbossilici a catena lunga e non ramificata; quelli dei viventi hanno quasi sempre un numero pari di atomi di carbonio, fra 12 e 24, perché la cellula li costruisce aggiungendo due atomi di carbonio alla volta (capitolo 10). Si indicano con una sigla: **C18:1** significa 18 atomi di carbonio e un doppio legame. La posizione del doppio legame si può contare in due modi (Figura 7.5):

- dal carbossile, che è il C1: Δ9 indica un doppio legame fra il C9 e il C10; è la numerazione IUPAC, e l'acido oleico è l'acido (*Z*)-ottadec-9-enoico;
- dall'estremità opposta, il metile, che si chiama carbonio **ω** (omega, l'ultima lettera dell'alfabeto greco): un acido **ω-3** ha il primo doppio legame sul terzo carbonio contando dal metile, un acido ω-6 sul sesto. Questa **nomenclatura ω** raggruppa acidi grassi di lunghezza diversa che il metabolismo tratta allo stesso modo.

In un acido a n atomi di carbonio, un doppio legame che inizia sul carbonio k contato dal carbossile inizia sul carbonio $n - k$ contato dal metile. L'acido α-linolenico, C18:3 in Δ9, Δ12 e Δ15, è un ω-3 (18 − 15 = 3); il linoleico, C18:2 in Δ9 e Δ12, un ω-6. Sono i due acidi grassi **essenziali**: non sappiamo introdurre doppi legami oltre il C9 (*Scienze naturali 4*, cap. 7); da essi ricaviamo acidi più lunghi, come l'EPA e il DHA, abbondanti anche nel pesce.

7.4.3 Saturi, insaturi e temperatura di fusione

Negli acidi grassi saturi la catena, tutta di legami semplici, si dispone a zig-zag disteso, e catene vicine si allineano strettamente come matite in una scatola: le forze di London sono grandi e la temperatura di fusione alta. Negli acidi grassi insaturi naturali i doppi legami sono quasi sempre **cis** e ognuno introduce nella catena una piega rigida: le catene si impaccano male e la temperatura di fusione crolla. Il confronto della Tabella 7.1 è netto: l'acido stearico e l'acido oleico differiscono per due soli atomi di idrogeno e per un doppio legame, ma il primo è solido fino a 69 °C e il secondo è liquido già a 13 °C.

Tabella 7.1 Alcuni acidi grassi comuni. Temperature di fusione arrotondate (CRC Handbook of Chemistry and Physics); per gli insaturi, la configurazione dei doppi legami naturali è cis.

Nome comune	Sigla	Doppi legami	Serie	Fusione (°C)	Dove si trova
acido palmitico	C16:0	—	—	63	olio di palma, burro, carne
acido stearico	C18:0	—	—	69	burro di cacao, grassi animali
acido oleico	C18:1	cis-Δ9	ω-9	13	olio d'oliva
acido elaidico	C18:1	trans-Δ9	ω-9	45	grassi parzialmente idrogenati
acido linoleico	C18:2	cis-Δ9,12	ω-6	−7	oli di semi (girasole, mais)
acido α-linolenico	C18:3	cis-Δ9,12,15	ω-3	−11	semi di lino, noci

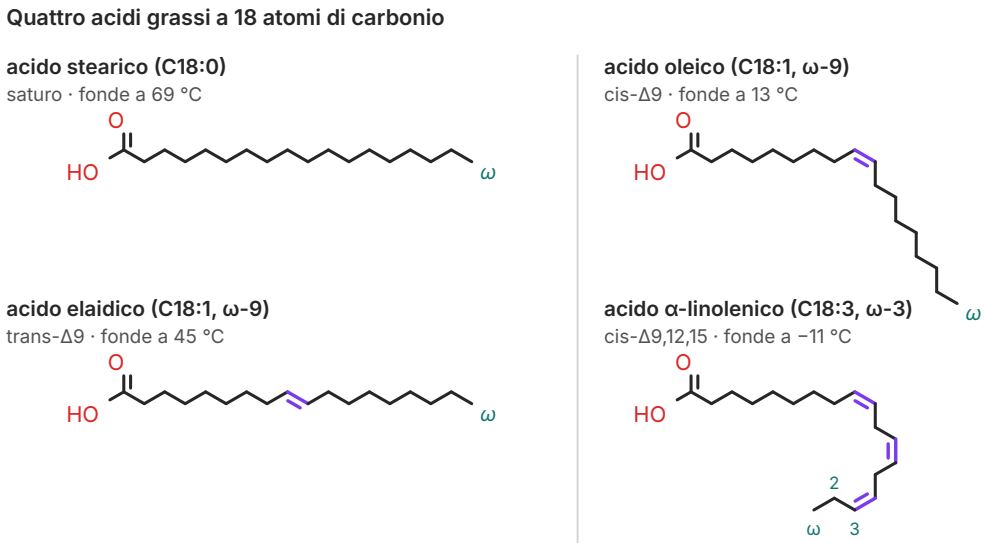


Figura 7.5 Formule topologiche di quattro acidi grassi a 18 atomi di carbonio. Ogni doppio legame cis (in viola) piega la catena; il doppio legame trans dell'acido elaidico la lascia quasi diritta, e infatti la sua temperatura di fusione è più vicina a quella dell'acido stearico che a quella dell'oleico. Nell'acido α-linolenico sono numerati i primi tre atomi contati dall'estremità ω: il primo doppio legame parte dal terzo.

7.4.4 I trigliceridi

Nei viventi gli acidi grassi si trovano quasi sempre esterificati. I **trigliceridi**, o triacilgliceroli, sono triesteri del glicerolo (propan-1,2,3-triolo): ciascuno dei tre ossidrili forma un legame estere con un acido grasso (capitolo 5). I tre acidi possono essere uguali, come nella tristearina, o,

più spesso, diversi. Un trigliceride non ha più gruppi carbossilici né ossidrili liberi: è una molecola apolare, insolubile in acqua, che si raccoglie in goccioline nelle cellule adipose e nei semi oleosi.

Le proprietà degli acidi grassi passano ai trigliceridi: i grassi solidi, come burro e strutto, sono ricchi di acidi saturi; gli oli, come quello d'oliva, di insaturi cis. Grassi e oli sono miscele di molti trigliceridi diversi, e per questo fondono in un intervallo di temperature.

7.4.5 La saponificazione

Come tutti gli esteri, i trigliceridi si idrolizzano in ambiente basico (capitolo 5). Scaldati con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio, liberano glicerolo e i sali degli acidi grassi, cioè i **saponi** (Figura 7.6a). La reazione si chiama **saponificazione** ed è irreversibile, perché lo ione carbossilato, stabilizzato per risonanza, non reagisce più con l'alcol. Per la tristearina:

$$C_3H_5(OCOC_{17}H_{35})_3 + 3\ NaOH \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3\ C_{17}H_{35}COO^-Na^+$$

Lo ione carbossilato di un sapone ha una testa carica, idrofila, e una coda idrocarburica, idrofoba: è una molecola **anfipatica**. In acqua gli ioni si raccolgono in **micelle**, sferette con le teste verso l'acqua e le code all'interno (Figura 7.6b). Una goccia di grasso si scioglie nel cuore idrocarburico della micella, che resta dispersa nell'acqua e viene portata via dal risciacquo: così il sapone lava. In acqua dura gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} formano sali insolubili con i carbossilati (*Scienze naturali 3*, cap. 10) e il sapone fa poca schiuma.

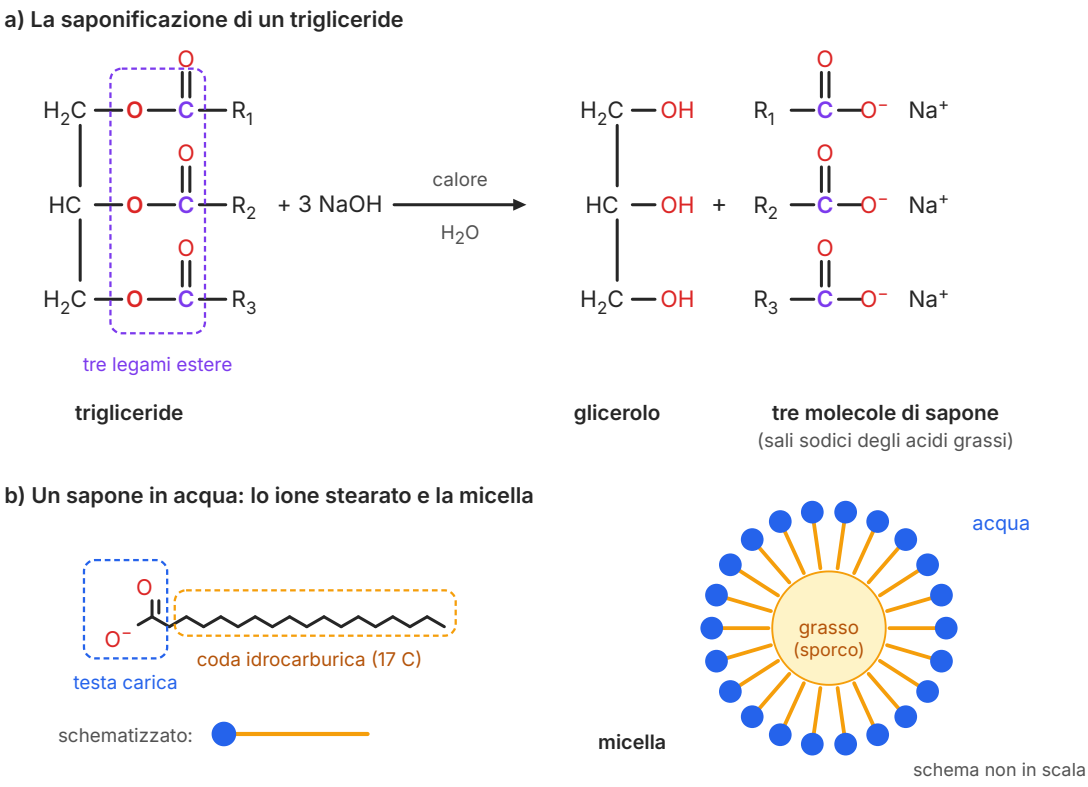


Figura 7.6 a) La saponificazione idrolizza i tre legami estere di un trigliceride (R_1, R_2, R_3 sono le catene idrocarburiche degli acidi grassi). b) Lo ione stearato e una micella in sezione (schema non in scala): le code idrofobe circondano una goccia di grasso, le teste cariche stanno a contatto con l'acqua.

ESEMPIO SVOLTO

Quanta soda per un chilo di grasso

Problema. Un saponificio tratta 1,00 kg di tristearina, $C_{57}H_{110}O_6$, con idrossido di sodio. Calcola la massa di NaOH necessaria e le masse di sapone (stearato di sodio, $C_{18}H_{35}O_2Na$) e di glicerolo che si ottengono, se la reazione è completa.

Soluzione. Masse molari: tristearina 891,5 g/mol; NaOH 40,00 g/mol; stearato di sodio 306,5 g/mol; glicerolo 92,09 g/mol. Moli di tristearina: 1000 g / 891,5 g/mol = 1,122 mol. Dall'equazione servono 3 mol di NaOH per mole di trigliceride: 3,365 mol, cioè 3,365 mol · 40,00 g/mol = 135 g di NaOH. Si formano 3,365 mol di stearato di sodio, 3,365 · 306,5 g = 1031 g ≈ 1,03 kg, e 1,122 mol di glicerolo, 1,122 · 92,09 g = 103 g.

Verifica. Masse in ingresso: 1000 g + 135 g = 1135 g; in uscita: 1031 g + 103 g = 1134 g. La differenza di 1 g viene dagli arrotondamenti: la massa si conserva.

7.4.6 L'idrogenazione e i grassi trans

Come hai visto nel capitolo 3, gli oli si possono trasformare in grassi solidi con l'idrogenazione catalitica: l'idrogeno si addiziona ai doppi legami, su nichel, e le catene diventano sature. Così, dall'inizio del Novecento, si producevano margarine e grassi per l'industria dolciaria. Se l'idrogenazione è **parziale**, però, parte dei doppi legami rimasti cambia configurazione sul catalizzatore e diventa trans. Gli **acidi grassi trans** hanno catene diritte come i saturi e hanno effetti sfavorevoli sui lipidi del sangue documentati da molti studi: dall'aprile 2021 un regolamento dell'Unione europea (UE 2019/649) li limita a 2 g per 100 g di grasso negli alimenti, esclusi quelli presenti naturalmente nei grassi di origine animale.

ERRORE FREQUENTE

Grassi, acidi grassi e giudizi morali

Un grasso **non è** un acido grasso: grassi e oli sono esteri, trigliceridi, e non hanno proprietà acide. E nessuna classe di molecole è «buona» o «cattiva» in sé: gli acidi grassi saturi sono componenti normali delle membrane e del latte materno, quelli insaturi irrancidiscono più facilmente perché i doppi legami si ossidano all'aria, il colesterolo è indispensabile. Per la salute contano le quantità e l'alimentazione nel suo insieme, valutate dagli studi e dalle linee guida.

7.5 Fosfolipidi, steroidi e altri lipidi

7.5.1 I fosfolipidi e gli sfingolipidi

Nei **glicerofosfolipidi** il glicerolo porta due acidi grassi esterificati sul C1 e sul C2, e sul C3 un gruppo fosfato, legato a sua volta con un secondo legame estere a una piccola molecola polare: colina, etanolammina, serina o inositolo. Nella fosfatidilcolina (Figura 7.7a), detta anche lecitina, il fosfato porta una carica negativa e la colina una carica positiva: la testa è un dipolo molto idrofilo, mentre le due code idrocarburiche sono idrofobe. Di solito l'acido grasso sul C2 è insaturo, con una piega cis che rende la membrana più fluida. È questa struttura anfipatica, con due code invece di una come nei saponi, che fa assemblare i fosfolipidi in doppi strati anziché in micelle (*Scienze naturali 2*, cap. 4).

Gli **sfingolipidi** hanno al posto del glicerolo la sfingosina, un amminoalcol a lunga catena, legata a un acido grasso con un legame ammidico. La sfingomielina abbonda nella guaina mielinica dei nervi; i glicolipidi, con teste di zuccheri sul lato esterno della membrana, partecipano al riconoscimento fra cellule, come gli antigeni dei gruppi sanguigni AB0.

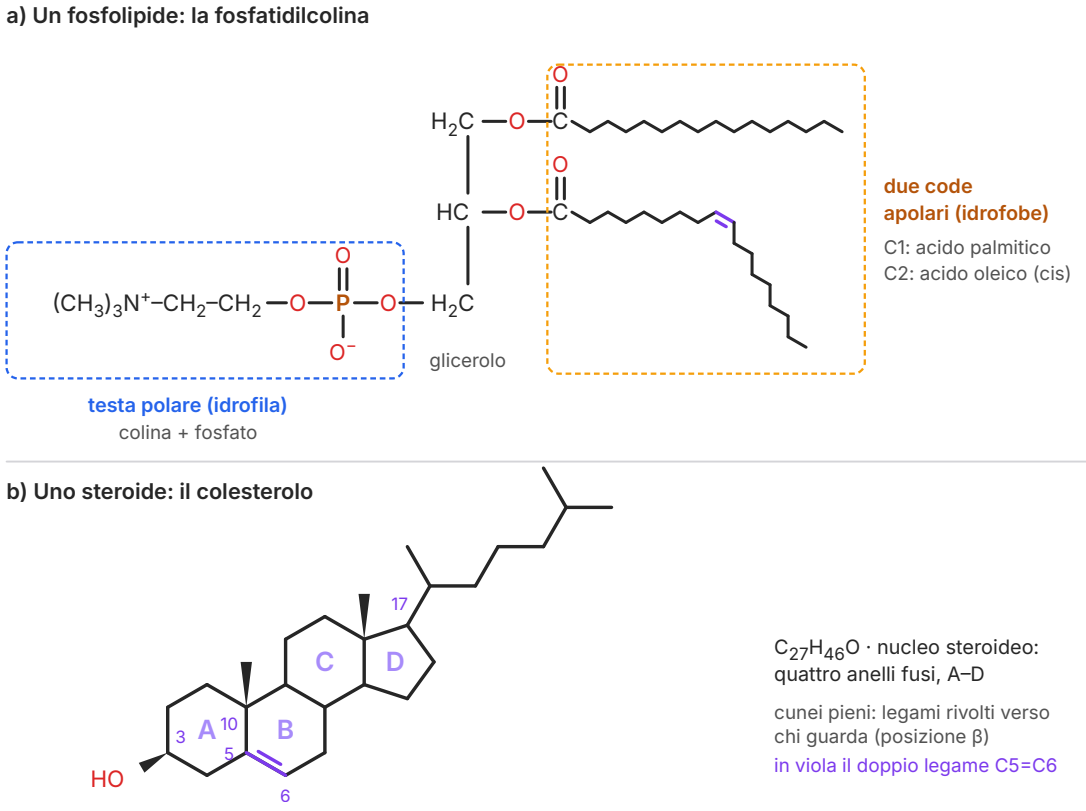


Figura 7.7 a) La fosfatidilcolina, un glicerofosfolipide: la testa polare (fosfato e colina, con una carica negativa e una positiva) e due code idrofobe, una satura e una con un doppio legame cis. b) Lo scheletro del colesterolo, con gli anelli A–D e la numerazione di alcuni atomi (per semplicità non sono disegnati gli atomi H alle giunzioni fra gli anelli, e dei suoi otto stereocentri sono indicate solo le configurazioni dei C3, C10 e C13); il gruppo –OH del C3 e i due metili stanno dalla stessa parte del piano degli anelli (posizione β).

7.5.2 Gli steroidi

Gli **steroidi** sono lipidi insaponificabili con uno scheletro di quattro anelli fusi, tre a sei atomi di carbonio e uno a cinque, indicati con A, B, C e D. Il più abbondante negli animali è il **colesterolo**, $C_{27}H_{46}O$ (Figura 7.7b): un ossidrile sul C3, un doppio legame C5=C6, due metili sulle giunzioni degli anelli e una catena laterale di otto carboni sul C17. Degli otto stereocentri, la cellula produce un solo stereoisomero fra i $2^8 = 256$ possibili. La molecola è rigida e quasi tutta idrofoba: nelle membrane si inserisce fra i fosfolipidi, con l'ossidrile verso l'acqua, e ne regola la fluidità.

Dal colesterolo l'organismo ricava gli altri steroidi: i **sali biliari**, molecole anfipatiche che emulsionano i grassi nell'intestino come fanno i saponi; gli **ormoni steroidei** (cortisolo, aldosterone, testosterone, estradiolo), che attraversano la membrana e agiscono su recettori interni

(*Scienze naturali 4*, cap. 12); e la vitamina D. Il colesterolo è trasportato nel sangue dalle lipoproteine, LDL e HDL, che studierai nel capitolo 10.

7.5.3 Cere e vitamine liposolubili

Le **cere** sono esteri di un acido grasso a lunga catena con un alcol a lunga catena: molecole quasi del tutto apolari, solide e impermeabili, come il palmitato di triacontile della cera d'api (un alcol a 30 atomi di carbonio). Rivestono foglie, frutti, piume e pelliccia e riducono la perdita d'acqua.

Le quattro **vitamine liposolubili** sono lipidi insaponificabili, assorbiti insieme ai grassi della dieta (*Scienze naturali 4*, cap. 7):

- la vitamina **A** (retinolo), che si ricava anche dal β-carotene vegetale, serve a formare il pigmento visivo della retina;
- la vitamina **D**, uno steroide modificato che la pelle produce alla luce ultravioletta, regola l'assorbimento del calcio;
- la vitamina **E** (tocoferolo) è un fenolo antiossidante (capitolo 4) che protegge gli acidi grassi insaturi delle membrane dall'ossidazione;
- la vitamina **K** è necessaria alla sintesi dei fattori della coagulazione.

COLLEGAMENTI

Educazione alla salute ed educazione civica: carboidrati e grassi a tavola

Le basi dell'alimentazione le hai studiate in *Scienze naturali 4*, cap. 7. L'**indice glicemico** di un alimento confronta l'aumento della glicemia nelle due ore dopo il pasto con quello prodotto dalla stessa quantità di carboidrati disponibili, di solito 50 g, assunta come glucosio (valore 100). Dipende dalla struttura: un amido ricco di amilopectina, cotto, si idrolizza più in fretta di uno ricco di amilosio o protetto dalle fibre. È una definizione, non una regola di dieta.

La **dieta mediterranea**, iscritta dall'UNESCO nel 2010 fra i patrimoni culturali immateriali dell'umanità come insieme di pratiche sociali, ha l'olio d'oliva, ricco di acido oleico, come grasso principale. Il limite europeo sui grassi trans industriali è invece una norma nata da evidenze scientifiche: un tema di educazione civica (Agenda 2030, obiettivo 3).

SINTESI

- I monosaccaridi sono poliidrossialdeidi (aldosi) o poliidrossichetoni (chetosi); si classificano anche per numero di atomi di carbonio (triosi, pentosi, esosi).
- La serie D o L si legge sull'ossidrile dello stereocentro più lontano dal carbonile, nella proiezione di Fischer; quasi tutti gli zuccheri naturali sono D. Glucosio e galattosio sono epimeri in C4.
- In acqua aldosi e chetosi formano emiacetali ciclici: piranosi (6 atomi) e furanosi (5 atomi), disegnati con le proiezioni di Haworth.
- La ciclizzazione crea il carbonio anomerico e due anomeri, α (OH sotto l'anello, nella serie D) e β (sopra); la mutarotazione porta il glucosio a un equilibrio con circa il 64 % di β.
- Gli zuccheri con un carbonio anomerico libero sono riducenti e danno i saggi di Fehling e di Benedict; il fruttosio lo è per tautomeria.
- Il legame glicosidico è un acetale fra il carbonio anomerico di un'unità e un ossidrile di un'altra: maltosio α(1→4), lattosio β(1→4), saccarosio α1→β2 (non riducente).
- Amilosio (α1→4, elica), amilopectina e glicogeno (con ramificazioni α1→6) sono riserve di glucosio; la cellulosa (β1→4) forma catene diritte unite da legami a idrogeno, che non sappiamo digerire.
- Gli acidi grassi sono acidi carbossilici a catena lunga e pari; si numerano dal carbossile (Δ) o dal metile (ω). I doppi legami cis abbassano la temperatura di fusione.
- I trigliceridi sono triesteri del glicerolo; la saponificazione li idrolizza in glicerolo e saponi, molecole anfipatiche che formano micelle.
- L'idrogenazione parziale degli oli produce acidi grassi trans, oggi limitati per legge negli alimenti europei.
- Fosfolipidi e sfingolipidi hanno una testa polare e due code apolari e formano le membrane; gli steroidi, come il colesterolo, hanno quattro anelli fusi e sono i precursori di sali biliari, ormoni steroidei e vitamina D.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Il D-fruttosio è:
   - **A.** un aldopentoso
   - **B.** un aldoesoso
   - **C.** un chetoesoso
   - **D.** un chetopentoso

2. ● La configurazione D o L di un monosaccaride si stabilisce dallo stereocentro:
   A. più vicino al gruppo carbonilico
   B. più lontano dal gruppo carbonilico
   C. con il numero più basso
   D. che porta il gruppo CH_2OH terminale

3. ● Il D-galattosio e il D-glucosio sono:
   A. enantiomeri
   B. anomeri
   C. epimeri in C4
   D. isomeri di gruppo funzionale

4. ●● Nella proiezione di Haworth di un D-piranosio, l'anomero β ha l'ossidrile del carbonio anomerico:
   A. sopra l'anello, dalla stessa parte del CH_2OH del C5
   B. sotto l'anello, dalla parte opposta al CH_2OH
   C. nel piano dell'anello
   D. legato all'ossigeno dell'anello

5. ● Quale di questi zuccheri NON è riducente?
   A. il maltosio
   B. il fruttosio
   C. il lattosio
   D. il saccarosio

6. ●● La cellulosa differisce dall'amilosio perché:
   A. ha legami glicosidici β(1→4) anziché α(1→4)
   B. è formata da galattosio anziché da glucosio
   C. ha ramificazioni α(1→6) ogni 8–12 unità
   D. contiene azoto nelle sue unità

7. ●●● Un acido grasso C20:4 ha doppi legami in Δ5, Δ8, Δ11 e Δ14. Appartiene alla serie:
   A. ω-3
   B. ω-5
   C. ω-9
   D. ω-6

8. ●●● I fosfolipidi formano doppi strati, mentre i saponi formano micelle, soprattutto perché i fosfolipidi:
   A. non hanno cariche elettriche
   B. hanno due code idrocarburiche per ogni testa polare
   C. sono più solubili in acqua dei saponi
   D. non contengono legami estere

Vero o falso

9. ● Il diidrossiacetone ha uno stereocentro.

10. ●● Nella mutarotazione il D-glucosio si trasforma in parte in L-glucosio.

11. ● Amido e cellulosa hanno la stessa formula $(C_6H_{10}O_5)_n$ ma sono molecole diverse.

12. ●● La saponificazione di un trigliceride con NaOH è una reazione di equilibrio, come l'esterificazione di Fischer.

13. ●●● Il colesterolo è un lipide saponificabile, perché contiene un gruppo –OH.

Applicare

14. ● Classifica (aldoso o chetoso, e numero di atomi di carbonio) i monosaccaridi: a) D-gliceraldeide; b) D-ribulosio, $CH_2OH–CO–CHOH–CHOH–CH_2OH$; c) D-mannosio; d) 2-deossi-D-ribosio.

15. ●● Calcola il numero massimo di stereoisomeri: a) degli aldopentosi; b) dei chetoesosi; c) del glucosio nella forma di piranosio. Spiega perché il risultato di c) è diverso da quello della forma aperta.

16. ●● Nella proiezione di Fischer del D-glucosio gli ossidrili di C2, C3, C4 e C5 sono, nell'ordine, a destra, sinistra, destra, destra. a) Scrivi le posizioni per l'L-glucosio. b) Il D-mannosio è l'epimero in C2 del D-glucosio: scrivi le posizioni dei suoi ossidrili. c) Che relazione c'è fra D-glucosio e L-glucosio, e fra D-glucosio e D-mannosio?

17. ●● Indica, per ogni carbonio da C1 a C5, se i gruppi OH (o CH_2OH) dell'α-D-galattopiranosio si trovano sopra o sotto l'anello nella proiezione di Haworth.

18. ●●● Una soluzione di β-D-glucopiranosio appena preparato (c = 0,100 g/mL) è posta in un tubo polarimetrico lungo 1,00 dm. a) Calcola la rotazione osservata iniziale e quella finale, all'equilibrio. b) A un certo istante si misurano +4,00°: calcola in quel momento le percentuali di anomero α e β. (Rotazioni specifiche nel testo; ricorda $[\alpha] = \alpha / (l \cdot c)$.)

19. ●●● Una soluzione contiene 10,0 g di saccarosio in 100 mL e si osserva in un tubo di 2,00 dm. a) Calcola la rotazione osservata (saccarosio: [α] = +66,4°). b) Si idrolizza completamente il saccarosio; calcola la massa di glucosio e di fruttosio ottenuta e la nuova rotazione osservata (glucosio all'equilibrio +52,7°, fruttosio −92,4°; il volume non cambia).

20. ●● Per ciascun disaccaride indica il tipo di legame glicosidico e se è riducente: a) isomaltosio, due unità di D-glucosio con il C1 (α) della prima legato al C6 della seconda; b) un disaccaride di due β-D-glucosio legati fra i due C1; c) il gentiobiosio, due unità di D-glucosio con il C1 (β) della prima legato al C6 della seconda.

21. ●● Una catena di amilosio è formata da 500 unità di glucosio. a) Quante molecole d'acqua si sono liberate per formarla? b) Scrivi la sua formula molecolare e calcola la massa molare.

22. ●● Scrivi la sigla (C*n*:*m*) e la serie ω di: a) l'acido palmitoleico, C16 con un doppio legame cis-Δ9; b) l'EPA, C20 con doppi legami in Δ5, 8, 11, 14, 17; c) il DHA, C22 con doppi legami in Δ4, 7, 10, 13, 16, 19.

23. ●●● La trioleina, $C_{57}H_{104}O_6$, è il trigliceride dell'acido oleico. a) Calcola la massa di NaOH necessaria a saponificare 50,0 g di trioleina e la massa di oleato di sodio, $C_{18}H_{33}O_2Na$, che si ottiene. b) Calcola la massa di H_2 necessaria per idrogenare completamente 100 g di trioleina e indica il nome del prodotto.

Leggere dati e figure

24. ● Osserva la Tabella 7.1. a) Ordina i sei acidi grassi per temperatura di fusione crescente. b) Confronta l'acido stearico, l'oleico e l'elaidico: che cosa dimostra il confronto sul ruolo della configurazione dei doppi legami? c) Prevedi se un olio ricco di acido α-linolenico sarà liquido o solido in frigorifero (4 °C).

25. ●●● Una soluzione di α-D-glucopiranosio appena sciolto viene seguita al polarimetro (dati di esempio, calcolati con un modello di cinetica del primo ordine): [α] = +112,2° a 0 min; +96,4° a 20 min; +84,8° a 40 min; +76,3° a 60 min; +62,1° a 120 min; +54,2° a 240 min. a) Verso quale valore tende la rotazione, e perché? b) Calcola la percentuale di anomero β a 60 min. c) Stima dopo quanto tempo la differenza fra [α] e il valore finale si è dimezzata.

26. ●● Una studentessa esegue i saggi di Lugol e di Benedict su quattro campioni bianchi senza etichetta, sciolti in acqua, e ottiene: campione 1, Lugol blu-nero, Benedict negativo; campione 2, Lugol negativo, Benedict rosso mattone; campione 3, entrambi negativi, ma Benedict positivo dopo idrolisi acida; campione 4, entrambi negativi anche dopo idrolisi. I campioni sono, in ordine sparso, saccarosio, amido, fruttosio e un dolcificante non glucidico. Identificali e spiega il ragionamento.

Indagare e argomentare

27. ●●● Progetta un esperimento controllato per verificare se il tempo di cottura cambia la velocità con cui un'amilasi commerciale idrolizza l'amido della pasta. Indica la variabile indipendente, quella dipendente e come la misuri (con il Lugol), le variabili da tenere costanti, il controllo e le norme di sicurezza.

28. ●●● Spiega, usando la struttura molecolare, perché le patate e il cotone sono entrambi fatti di glucosio ma uno è un alimento e l'altro una fibra tessile, e perché una mucca può nutrirsi d'erba e noi no.

29. ●●● Un'etichetta dice: «Senza grassi idrogenati». Spiega che cosa sono i grassi idrogenati e perché la loro idrogenazione parziale ha sollevato problemi; poi discuti se basta questa scritta per giudicare un alimento «sano», distinguendo ciò che dice la chimica da ciò che richiede una valutazione nutrizionale.

Verso l'esame

30. ●●● **Dal documento al colloquio.** Documento: nell'ultimo racconto del *Sistema periodico* (1975), *Carbonio*, Primo Levi segue un atomo di carbonio che, liberato da una roccia calcarea come anidride carbonica, viaggia nell'aria, entra in una foglia di vite, diventa parte di uno zucchero in un acino d'uva e passa nel vino; il libro si chiude con un altro atomo di carbonio che arriva nel cervello di chi scrive. a) In quali molecole studiate in questo capitolo può trovarsi quell'atomo dopo la fotosintesi (capitolo 11), e con quali legami può passare dal glucosio all'amido o alla cellulosa? b) Quale trasformazione subisce lo zucchero dell'uva quando diventa vino (anticipa il capitolo 9)? c) Perché Levi, chimico e scrittore, sceglie un atomo come protagonista? Collega il racconto alla sua biografia e al libro (vedi *Italiano 5*). d) Quale grande ciclo naturale descrive il racconto, e quali scienze della Terra ne studiano le altre tappe (capitolo 16)?

31. ●●● **Collegare.** Mostra come tre reazioni studiate nel capitolo 5, la formazione di emiacetali, la formazione di acetali e l'idrolisi basica degli esteri, spiegano rispettivamente la forma ciclica del glucosio, la stabilità del saccarosio e la preparazione dei saponi. Aggiungi un esempio in cui la stereochimica del capitolo 2 decide la funzione biologica di un carboidrato o di un lipide.

PER APPROFONDIRE

- [LEH] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*: il capitolo sui carboidrati e la glicobiologia e quello sui lipidi, con le strutture disegnate secondo le convenzioni di questo capitolo.
- [STR] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*: i capitoli sui carboidrati e sui lipidi delle membrane.
- [CLA] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*: il capitolo sulla chimica dei composti naturali, per riconoscere emiacetali, acetali ed esteri nelle molecole della vita.

Glossario del capitolo

Acido grasso trans
Acido grasso insaturo con almeno un doppio legame in configurazione trans, formato soprattutto nell'idrogenazione parziale degli oli (ingl. *trans fatty acid*).

Aldoso
Monosaccaride il cui gruppo carbonilico è un'aldeide, sul C1 (ingl. *aldose*).

Amilopectina
Componente ramificato dell'amido: catene di glucosio α(1→4) con ramificazioni α(1→6) (ingl. *amylopectin*).

Anomero
Ciascuno dei due diastereoisomeri ciclici, α e β, che differiscono solo per la configurazione del carbonio anomerico (ingl. *anomer*).

Carbonio anomerico
Il carbonio che nella forma aperta era carbonilico e che, nella ciclizzazione, diventa un nuovo stereocentro (ingl. *anomeric carbon*).

Cellulosa
Polisaccaride lineare di D-glucosio con legami β(1→4), le cui catene diritte si uniscono in fibre con legami a idrogeno (ingl. *cellulose*).

Chetoso
Monosaccaride il cui gruppo carbonilico è un chetone, di solito sul C2 (ingl. *ketose*).

Epimeri
Diastereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo stereocentro, come glucosio e galattosio in C4 (ingl. *epimers*).

Furanosio
Forma ciclica di uno zucchero con un anello di cinque atomi, quattro carboni e un ossigeno (ingl. *furanose*).

Legame glicosidico
Legame C–O–C, di tipo acetale, fra il carbonio anomerico di un monosaccaride e un ossidrile di un'altra molecola (ingl. *glycosidic bond*).

Micella
Aggregato sferico di molecole anfipatiche in acqua, con le teste polari all'esterno e le code idrofobe all'interno (ingl. *micelle*).

Monosaccaride
Poliidrossialdeide o poliidrossichetone di tre-sette atomi di carbonio, unità di base dei carboidrati (ingl. *monosaccharide*).

Mutarotazione
Variazione della rotazione ottica di una soluzione di zucchero dovuta all'interconversione degli anomeri, fino all'equilibrio (ingl. *mutarotation*).

Nomenclatura ω
Numerazione dei doppi legami di un acido grasso a partire dal carbonio metilico terminale, detto ω (ingl. *omega nomenclature*).

Piranosio
Forma ciclica di uno zucchero con un anello di sei atomi, cinque carboni e un ossigeno (ingl. *pyranose*).

Proiezione di Haworth
Rappresentazione di uno zucchero ciclico con l'anello visto di taglio, l'ossigeno dietro a destra e i sostituenti sopra o sotto il piano (ingl. *Haworth projection*).

Saponificazione
Idrolisi basica di un estere; nei trigliceridi produce glicerolo e i sali degli acidi grassi, i saponi (ingl. *saponification*).

Steroide
Lipide insaponificabile con uno scheletro di quattro anelli fusi, A–D, come il colesterolo (ingl. *steroid*).

Trigliceride
Triestere del glicerolo con tre acidi grassi; detto anche triacilglicerolo (ingl. *triglyceride*, *triacylglycerol*).

Zucchero riducente
Zucchero con un carbonio anomerico libero, che in soluzione si apre e riduce Cu^{2+} nei saggi di Fehling e di Benedict (ingl. *reducing sugar*).

Soluzioni

1. C. Il carbonile è sul C2 (chetone) e la catena ha 6 atomi di carbonio.

2. B. È lo stereocentro con il numero più alto (C5 negli esosi).

3. C. Differiscono solo per la configurazione del C4.

4. A. Nella serie D l'OH anomerico β sta dalla stessa parte del CH_2OH.

5. D. Nel saccarosio entrambi i carboni anomerici sono impegnati nel legame α1→β2.

6. A. Stesso monomero (D-glucosio), ma legami β(1→4) anziché α(1→4).

7. D. 20 − 14 = 6: è un ω-6 (è l'acido arachidonico).

8. B. Due code per testa danno molecole all'incirca cilindriche, che si dispongono in strati; una sola coda dà molecole coniche, che formano sfere.

9. F. Il C2 del diidrossiacetone porta il carbonile e i due CH_2OH sono uguali: non c'è nessuno stereocentro.

10. F. Cambia solo la configurazione del carbonio anomerico (α ⇄ β); il C5 non cambia, e lo zucchero resta D.

11. V. Differiscono per la configurazione del legame glicosidico, α nell'amido e β nella cellulosa, e quindi per la forma delle catene.

12. F. È irreversibile: il carbossilato, stabilizzato per risonanza, non reagisce con l'alcol; l'esterificazione di Fischer, in ambiente acido, è invece un equilibrio.

13. F. È insaponificabile: non contiene legami estere da idrolizzare (il colesterolo libero ha un –OH alcolico, non un estere; gli esteri del colesterolo con gli acidi grassi sono un caso a parte).

14. a) aldotrioso; b) chetopentoso; c) aldoesoso (epimero in C2 del glucosio); d) aldopentoso (con un ossigeno in meno sul C2).

15. a) 3 stereocentri (C2, C3, C4): $2^3 = 8$; b) 3 stereocentri (C3, C4, C5): 8; c) 5 stereocentri (C1–C5): $2^5 = 32$. Nella forma ciclica il C1 diventa un nuovo stereocentro, il carbonio anomerico.

16. a) L-glucosio: tutte invertite, sinistra, destra, sinistra, sinistra. b) D-mannosio: sinistra, sinistra, destra, destra. c) D- e L-glucosio sono enantiomeri (immagini speculari, tutti gli stereocentri invertiti); D-glucosio e D-mannosio sono diastereoisomeri, epimeri in C2.

17. C1: OH sotto (α); C2: OH sotto (a destra in Fischer); C3: OH sopra (a sinistra); C4: OH sopra (a sinistra, a differenza del glucosio); C5: CH_2OH sopra (serie D).

18. a) $\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot c$: iniziale 18,7 · 1,00 · 0,100 = +1,87°; finale 52,7 · 1,00 · 0,100 = +5,27°. b) [α] = 4,00 / (1,00 · 0,100) = +40,0°; frazione di β: $x = (112{,}2 - 40{,}0)/(112{,}2 - 18{,}7) = 72{,}2/93{,}5 = 0{,}772$: 77 % di β e 23 % di α.

19. a) α = 66,4 · 2,00 · 0,100 = +13,3°. b) Moli di saccarosio: 10,0/342,3 = 0,02921 mol, che danno 0,02921 mol di glucosio e altrettante di fruttosio, 0,02921 · 180,16 = 5,26 g ciascuno (la massa totale, 10,5 g, include l'acqua consumata nell'idrolisi). Rotazione: 2,00 · (52,7 · 0,0526 − 92,4 · 0,0526) = 2,00 · 0,0526 · (−39,7) = −4,18°, circa −4,2°: il verso della rotazione si è invertito.

20. a) α(1→6), riducente (la seconda unità ha il C1 libero); b) β,β(1→1), non riducente (entrambi i C1 impegnati); c) β(1→6), riducente.

21. a) 499 (si forma un legame, e si libera un'acqua, per ogni coppia di unità consecutive: $n - 1$). b) 500 $C_6H_{12}O_6$ − 499 H_2O = $C_{3000}H_{5002}O_{2501}$; M = 500 · 180,16 − 499 · 18,02 = $8{,}11 \times 10^4$ g/mol.

22. a) C16:1, 16 − 9 = 7: ω-7; b) C20:5, 20 − 17 = 3: ω-3; c) C22:6, 22 − 19 = 3: ω-3.

23. a) M(trioleina) = 885,4 g/mol; 50,0 g / 885,4 g/mol = 0,05647 mol; NaOH: 3 · 0,05647 = 0,1694 mol

· 40,00 g/mol = 6,78 g; oleato di sodio (304,4 g/mol): 0,1694 · 304,4 = 51,6 g. b) Tre doppi legami per molecola: 100 g / 885,4 g/mol = 0,1129 mol di trioleina → 0,3388 mol di H_2 · 2,016 g/mol = 0,683 g di H_2; si ottiene tristearina, $C_{57}H_{110}O_6$.

24. a) α-linolenico (−11 °C) < linoleico (−7 °C) < oleico (13 °C) < elaidico (45 °C) < palmitico (63 °C) < stearico (69 °C). b) Oleico ed elaidico hanno la stessa formula e lo stesso doppio legame in Δ9: cambia solo la configurazione. Il trans lascia la catena quasi diritta e la temperatura di fusione (45 °C) si avvicina a quella dello stearico; il cis la piega e la abbassa di oltre 30 °C. Conta la forma della catena, non solo il numero di doppi legami. c) Liquido: l'acido α-linolenico fonde a −11 °C, ben sotto i 4 °C (un olio è una miscela, ma ricca di catene molto piegate).

25. a) Tende a +52,7°, il valore della miscela all'equilibrio, circa 36 % α e 64 % β: l'anello si apre e si richiude e il C1 assume entrambe le configurazioni. b) x = (112,2 − 76,3)/(112,2 − 18,7) = 35,9/93,5 = 0,384: 38 % di β. c) La differenza iniziale è 112,2 − 52,7 = 59,5°; la metà, 29,8°, corrisponde a [α] = 82,5°, raggiunto fra 40 min (84,8°) e 60 min (76,3°): circa 45 min.

26. Campione 1 = amido (solo l'amido dà il blu-nero con lo iodio e non è riducente perché le estremità riducenti sono pochissime); campione 2 = fruttosio (riducente per tautomeria, non è amido); campione 3 = saccarosio (non riducente, ma l'idrolisi libera glucosio e fruttosio, entrambi riducenti); campione 4 = dolcificante non glucidico (non contiene zuccheri riducenti né legami glicosidici idrolizzabili in zuccheri riducenti).

27. Traccia di risposta. Variabile indipendente: tempo di cottura (per esempio 0, 4, 8, 12 minuti) della stessa pasta, sminuzzata in quantità uguali. Variabile dipendente: tempo necessario perché una goccia della miscela non dia più il blu-nero con il Lugol (prelievi ogni minuto su piastrina a pozzetti). Costanti: massa di pasta, volume e concentrazione dell'amilasi, temperatura (bagnomaria a 37 °C), pH (tampone), agitazione. Controllo: pasta senza enzima (il colore non deve scomparire) e soluzione di amido senza pasta. Ripetere ogni prova almeno tre volte. Sicurezza: occhiali, bagnomaria elettrico, attenzione all'acqua calda; nessun campione umano (niente saliva): si usa amilasi commerciale.

28. Traccia di risposta. Entrambi sono polimeri di D-glucosio, ma l'amido della patata ha legami α(1→4) (e α(1→6)), con catene a elica e ramificate, facilmente raggiungibili dall'acqua e dalle amilasi; la cellulosa del cotone ha legami β(1→4), catene diritte unite da legami a idrogeno in fibre cristalline e insolubili. Le nostre amilasi idrolizzano solo i legami α; non produciamo cellulasi. I ruminanti ospitano nel rumine microrganismi che producono cellulasi e fermentano il glucosio liberato, e l'animale utilizza i prodotti della fermentazione.

29. Traccia di risposta. Idrogenare un olio significa addizionare H_2 ai doppi legami degli acidi grassi (catalizzatore di Ni) per renderlo solido o più stabile. Se l'idrogenazione è parziale una parte dei doppi legami restanti diventa trans; gli acidi grassi trans industriali sono associati a effetti sfavorevoli sui lipidi del sangue e oggi nell'UE sono limitati a 2 g per 100 g di grasso (Reg. UE 2019/649). La scritta però dice solo che manca un certo ingrediente: non informa sulla quantità totale di grassi, di zuccheri o di sale, né sul ruolo dell'alimento nella dieta. Il giudizio nutrizionale richiede dati quantitativi e linee guida; la chimica spiega il perché del limite, ma non trasforma un'etichetta in una patente di salute.

30. Traccia di risposta. a) Dopo la fotosintesi l'atomo è in un glucosio (o fruttosio, saccarosio); con legami glicosidici α(1→4) e α(1→6) può finire nell'amido di riserva, con legami β(1→4) nella cellulosa della parete; nella forma ciclica può essere carbonio anomerico o no. b) La fermentazione alcolica dei lieviti: glucosio → etanolo + CO_2 (capitolo 9). c) Levi, chimico di professione, vede nella materia un banco di prova della verità; l'atomo «eterno» permette di raccontare la continuità fra mondo inorganico e vivente e chiude il libro (1975) che unisce chimica e autobiografia; collegamenti con *Se questo è un uomo* e la testimonianza (Italiano 5). Il racconto si può discutere ma non citare a lungo, perché è protetto dal diritto d'autore. d) Il ciclo del carbonio,

che attraversa atmosfera, biosfera, idrosfera e litosfera (capitolo 16).

31. Traccia di risposta. Emiacetale: l'ossidrile del C5 si addiziona al carbonile del C1 del glucosio (addizione nucleofila) → anello piranosico, nuovo stereocentro anomerico. Acetale: il legame glicosidico è un acetale; nel saccarosio entrambi i carboni anomerici sono acetali, non possono riaprirsi, perciò lo zucchero non è riducente ed è stabile in ambiente basico. Idrolisi basica degli esteri: la saponificazione dei trigliceridi dà glicerolo e carbossilati, irreversibile. Esempi di stereochimica: α contro β decide amido o cellulosa e quale enzima li idrolizza; cis contro trans negli acidi grassi decide la temperatura di fusione; la serie D degli zuccheri naturali e la specificità degli enzimi (capitolo 8).