

# Carboidrati

**Classe di molecole organiche più abbondante in natura**

**Vengono sintetizzati nelle piante per mezzo della fotosintesi**

**Dal loro catabolismo si ottiene l'energia che sostiene la vita animale**

**Sono i precursori metabolici di quasi tutte le biomolecole**

**Si legano covalentemente con una grande varietà di molecole**

**( glicoproteine e glicolipidi)**

**Sono coinvolti nel processo di riconoscimento cellulare**

**In forma di polimeri servono come elementi strutturali**

# Nomenclatura dei Carboidrati

Gli zuccheri o carboidrati sono composti che contengono C, H, O.

La formula generale è  $(\text{CH}_2\text{O})_n$

**Possono essere classificati in 4 gruppi:**

**Monosaccaridi**

**Disaccaridi**

**Oligosaccaridi**

**Polisaccaridi**

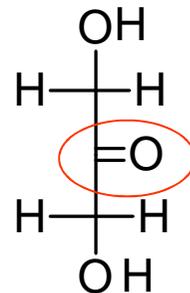
# Carboidrati $(CH_2O)_n$

o

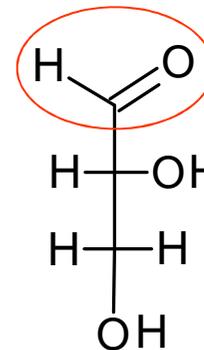
## Zuccheri o Saccaridi o Glucidi

= composti che contengono un gruppo chetonico  
o aldeidico e 2 o + gruppi ossidrilici

Diidrossiacetone



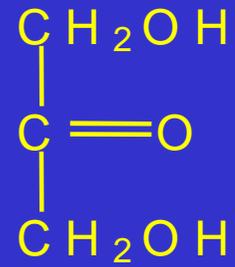
CHETOSI



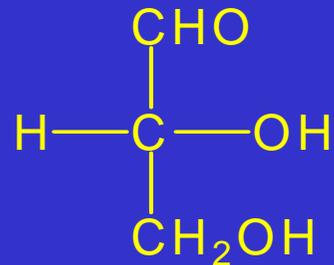
D-Gliceraldeide

ALDOSI

Il chetoso più semplice è il **diidrossiacetone**

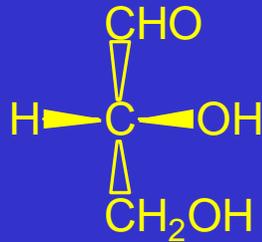


L'aldoso più semplice è la **gliceraldeide**



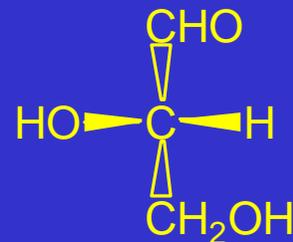
Diidrossiacetone e gliceraldeide hanno tre atomi di carbonio e sono detti **triosi**

La gliceraldeide ha un atomo di carbonio asimmetrico, ed esistono due enantiomeri



**D**

Gliceraldeide



**L**

gliceraldeide

Gli zuccheri con il gruppo **OH** del carbonio asimmetrico più in basso a **destra** sono **D**

Gli zuccheri con il gruppo **OH** del carbonio asimmetrico più in basso a **sinistra** sono **L**

Per allungamento della catena carboniosa potremo avere:

Gli aldosi che derivano dalla D gliceraldeide sono aldosi della serie D

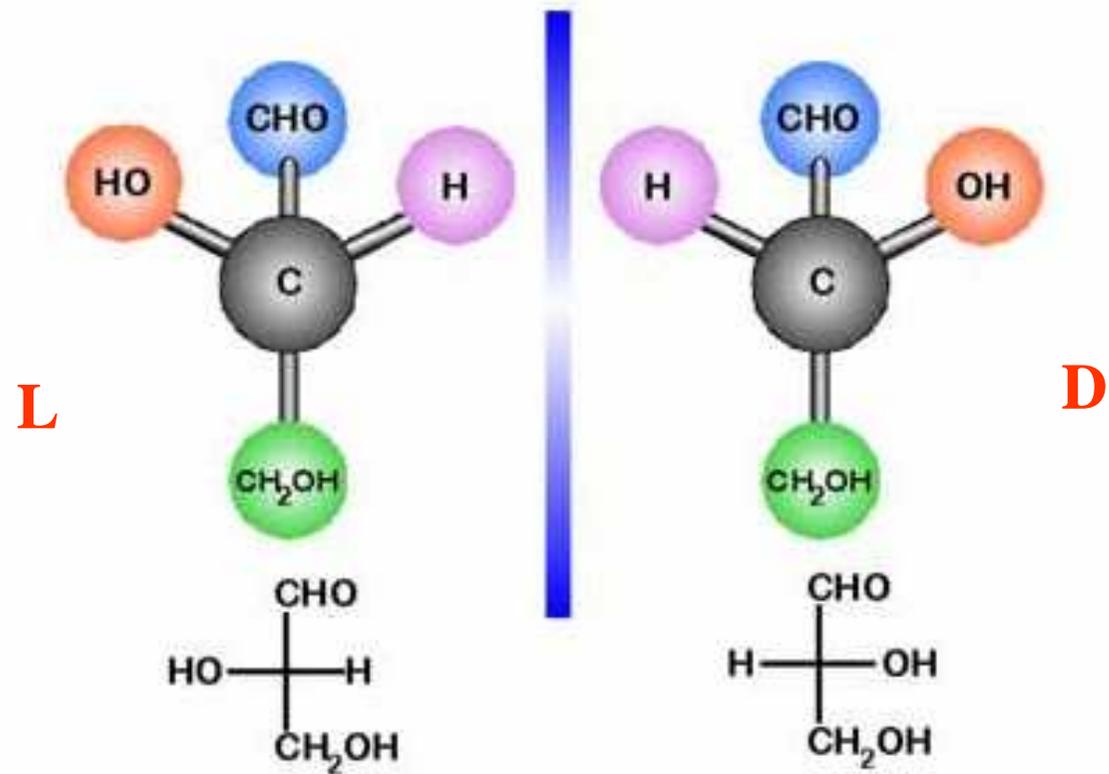
Gli aldosi che derivano dalla L gliceraldeide sono aldosi della serie L

**Quali sono le proprietà chimiche che rendono uniche le caratteristiche dei carboidrati ?**



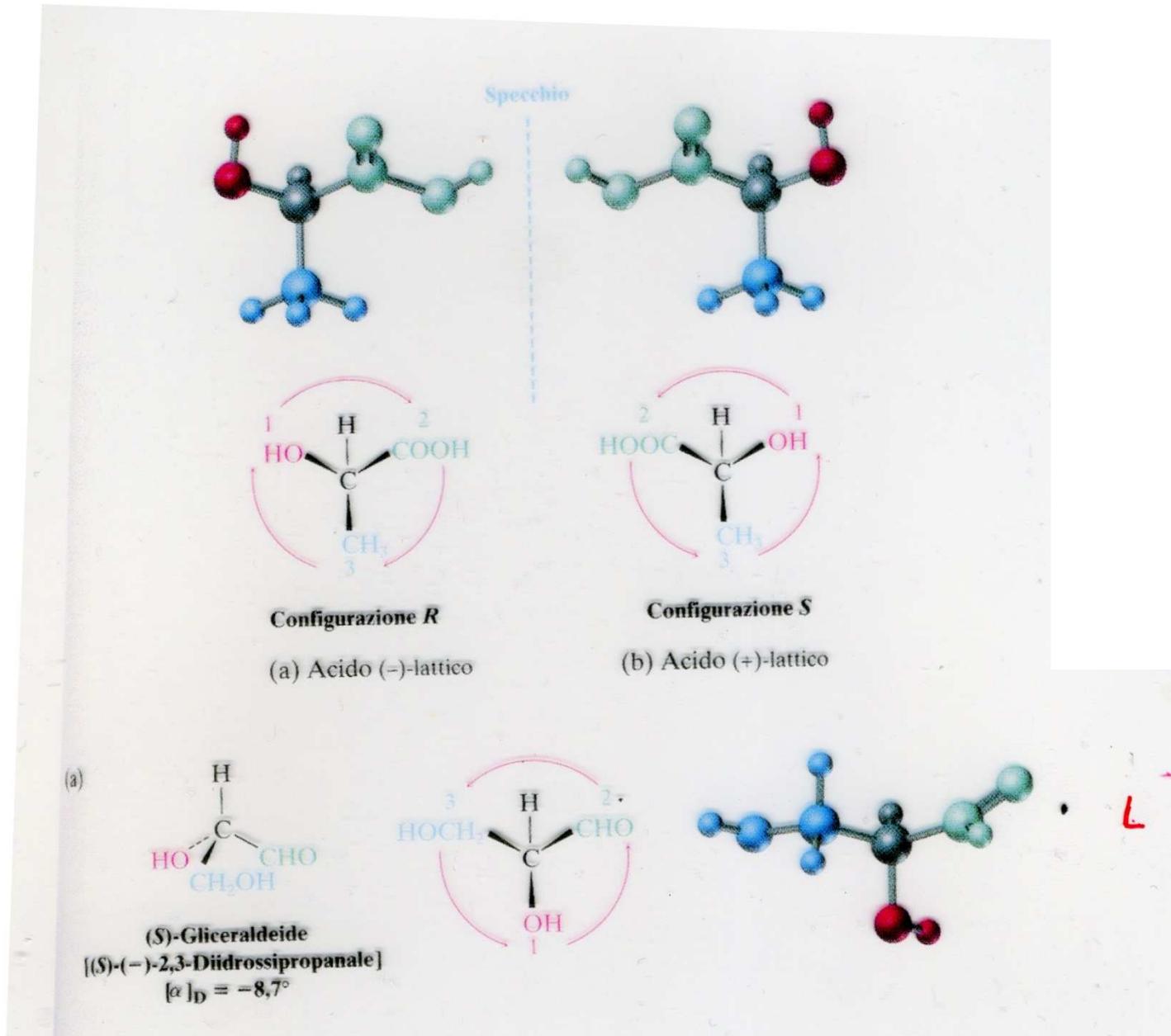
- 1) L'esistenza di uno o più centri di asimmetria**
- 2) La possibilità di assumere sia strutture lineari che ad anello**
- 3) La capacità di formare polimeri mediante legami glicosidici**
- 4) La possibilità di formare legami idrogeno con l'acqua e altre molecole**
- 5) La capacità di subire numerose reazioni in differenti posizioni della molecola**

## L- and D-glyceraldehyde

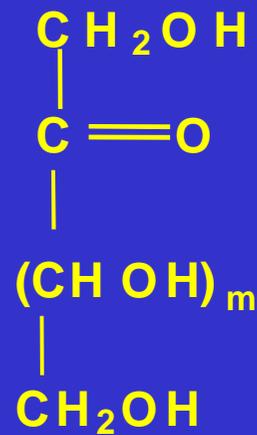
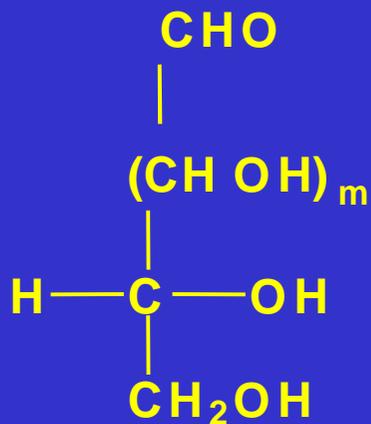


Enantiomeri o isomeri ottici

# SISTEMA R-S (di Cahn-Ingold-Prelog)



Tutti gli altri zuccheri si possono considerare derivati dalla gliceraldeide o dal diidrossiacetone per graduale aggiunta di C HOH tra il C1 e 2 della gliceraldeide il C2 e C3 del diidrossiacetone.

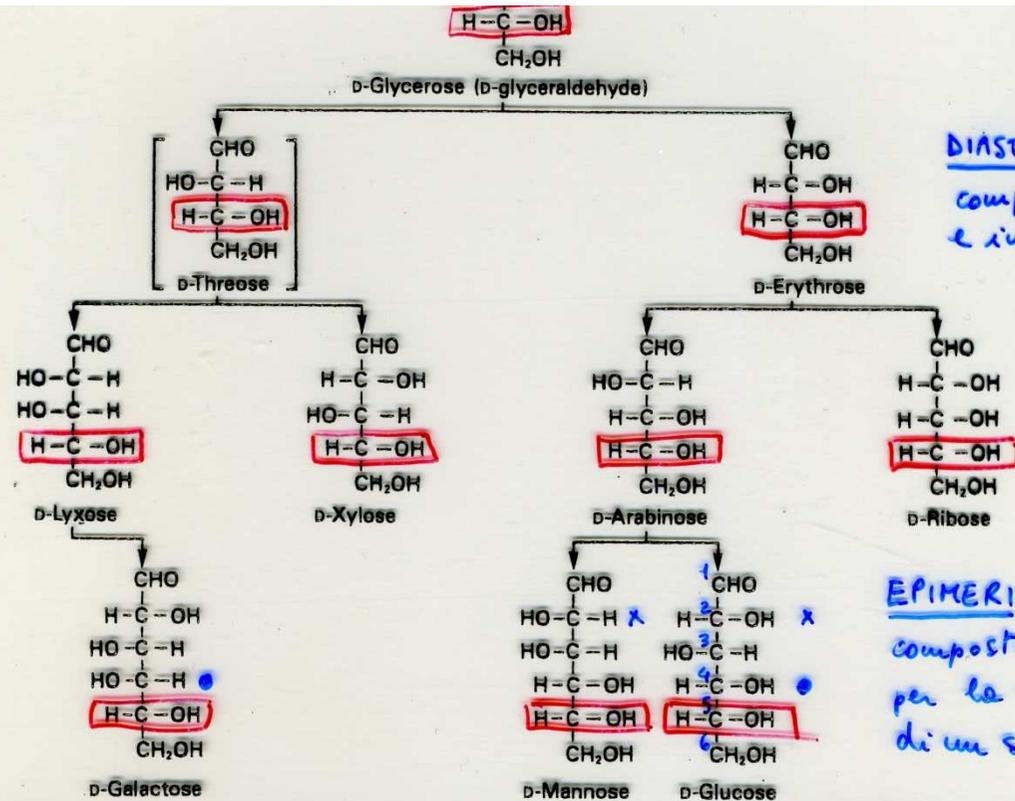


2

4

8

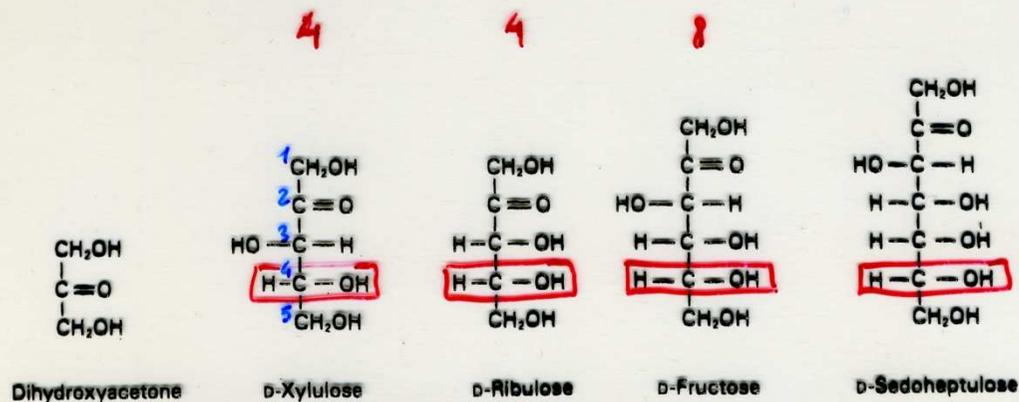
16

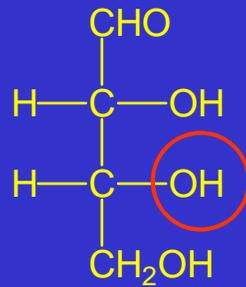


DIASTEREISOMERI  
 composti in parte =  
 e in parte speculari

EPIMERI  
 composti che differiscono  
 per la configurazione  
 di un solo C.

**Figure 9-1.** The structural relations of the aldoses, D series. D-Threose is not of physiologic significance. The series is built up by the theoretical addition of a CH<sub>2</sub>O unit to the -CHO group of the sugar. (Reproduced with permission, from Murray, RK: *Harpers Biochemistry*, 23rd ed. Appleton & Lange, 1993.)

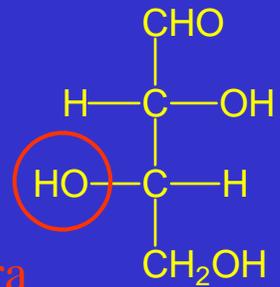




destra

**D**

eritrosio

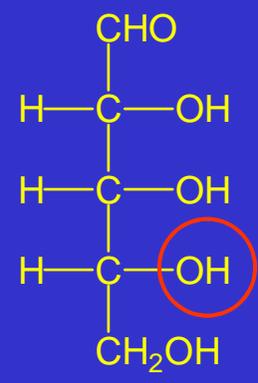


sinistra

**L**

eritrosio

ribosio

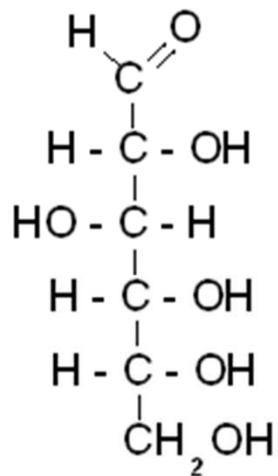


destra

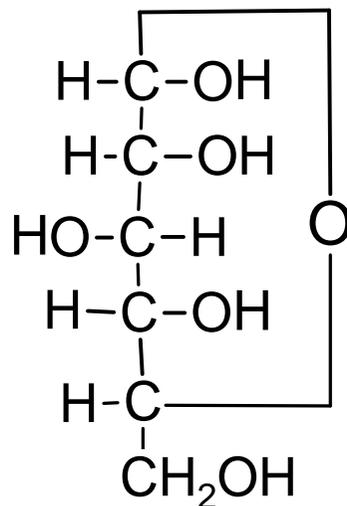
**D-ribosio**

# REAZIONI DEI MONOSACCARIDI

- **Riduzione** ←
- **Ossidazione (in C1 e C6)** ←
- **Esterificazione** ←
- **Tautomeria cheto-enolica**
- **Allungamento della catena C (Condensazione aldolica)**
- **Formazione emiacetale o emichetale ciclico** = *Addizione nucleofila al doppio legame*
- **Sostituzione nucleofila (legame glicosidico)** ←
- **Glicazione (Reazione di Maillard)**



*D - Glucosio*

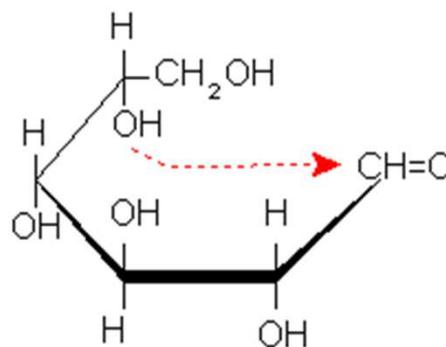


*α - D - Glucopiranosio*

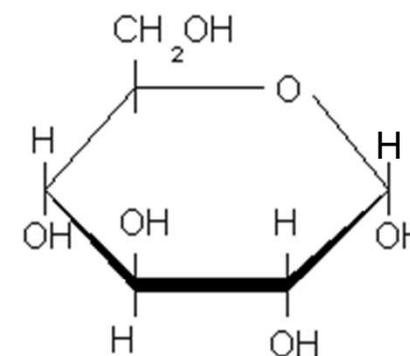
**Chiamato anche  
DESTROSI  
xchè (+) destrogiro**

*Proiezione di Tollens*

*Addizione nucleofila  
al C carbonilico*



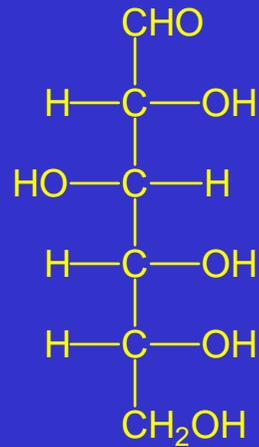
*D - Glucosio*  
aldeide



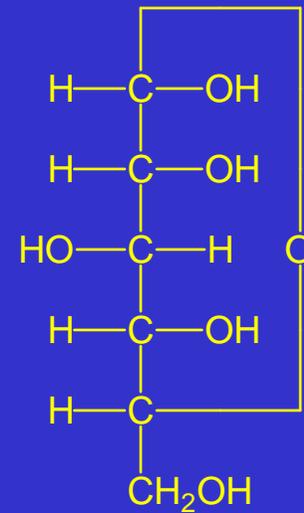
*α - D - Glucopiranosio*  
emiacetale

*Proiezione di Haworth*

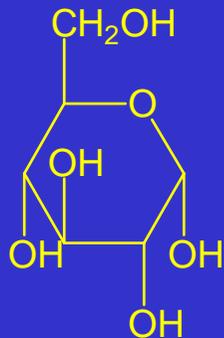
# Ci sono diversi modi per rappresentare il glucosio ( e gli altri zuccheri)



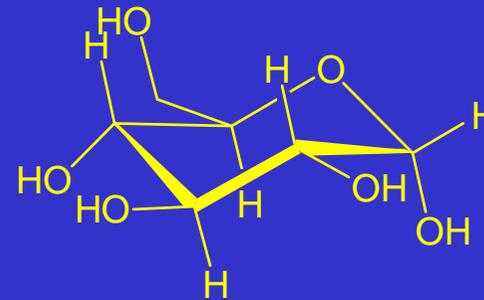
forma aperta  
rappresentazione  
convenzionale di  
Fisher



forma semiacetalica  
rappresentazione  
convenzionale  
(di Tollens, poco  
usata)



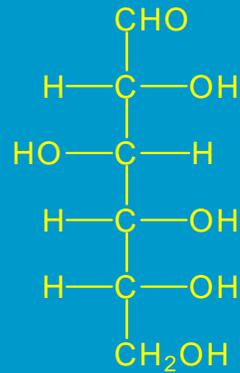
forma semiacetalica  
rappresentazione  
convenzionale di  
Haworth



forma semiacetalica  
Rappresentazione  
quasi reale

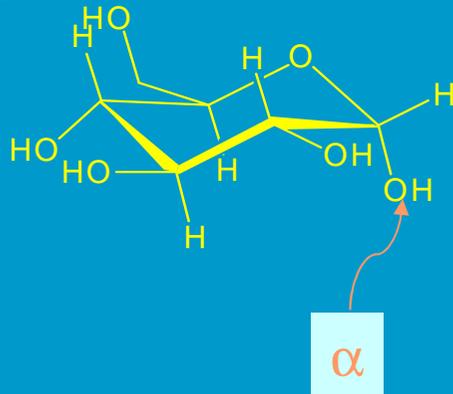
# Mutarotazione degli anomeri del glucosio

- dell'1%



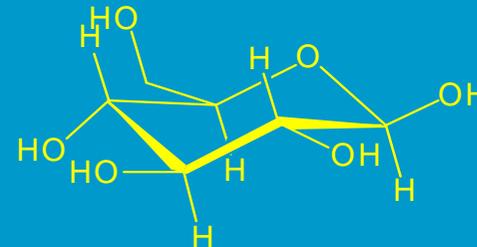
D-glucosio

36%



$\beta$

64%



**GLUCOSIO** a digiuno la concentraz. ematica del glucosio

**(GLICEMIA)** è 3,3-5 mM

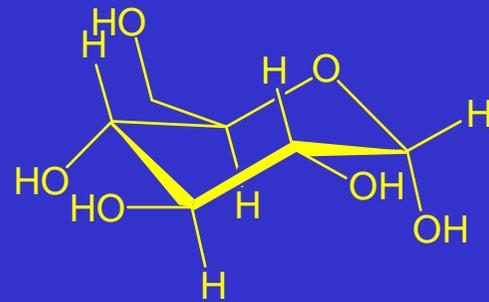
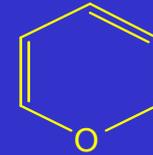
(sotto i 2,8 mM (50 mg/dl) c'è sofferenza)

concentrazione dopo la digestione (= 4,4-5,5 mM)

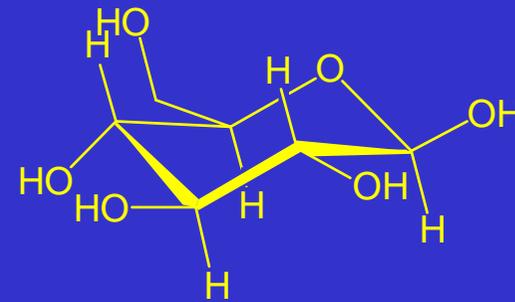
6,6-7,2 dopo un pasto ricco in carboidrati

## Si possono formare due tipi di semiacetale

Con sei atomi nell'anello, detta forma **piranosica** dal nome del pirano

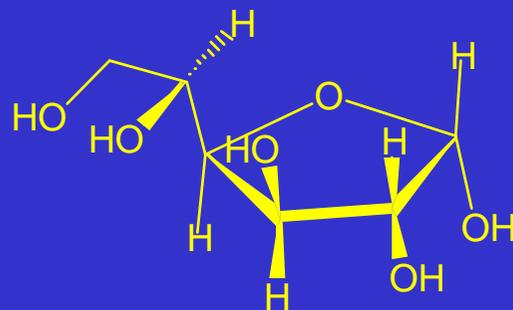
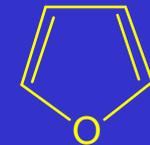


$\alpha$  D glucopiranosio

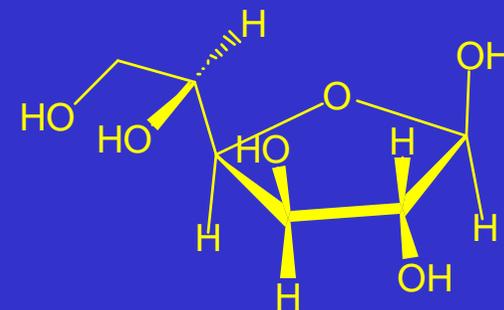


$\beta$  D glucopiranosio

Con cinque atomi nell'anello, detta forma **furanosica** dal nome del furano

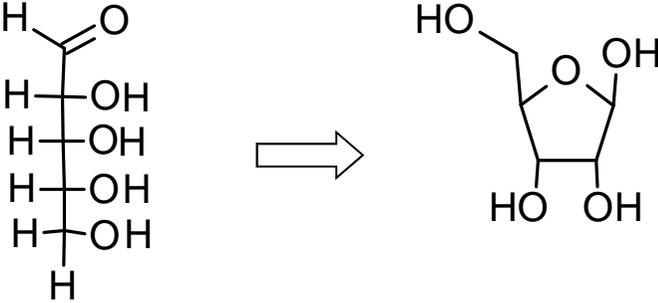


$\alpha$  D glucofuranosio

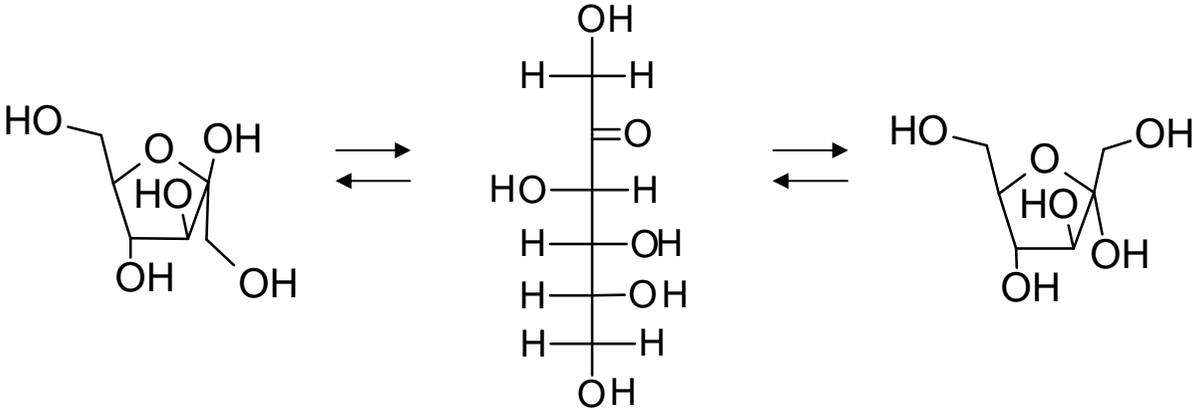


$\beta$  D glucofuranosio

# FURANOSI



D-Ribosio



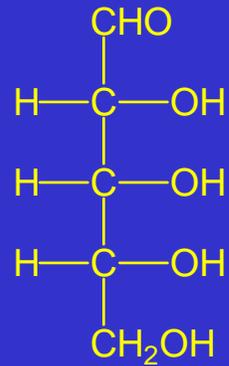
$\beta$ -D-Fruttosio

**Chiamato anche  
LEVULOSIO  
xchè (-) levogiro**

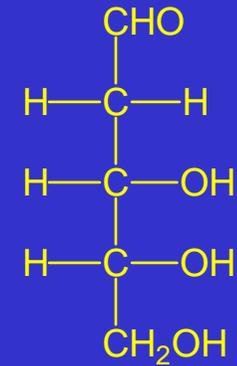
$\alpha$ -D-Fruttosio

# Principali zuccheri

Pentosi (5 atomi di C)



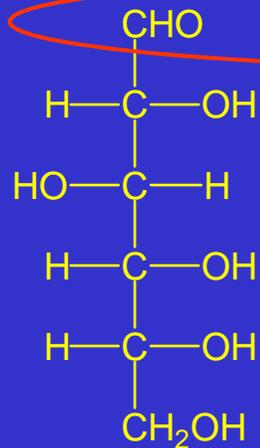
D-ribosio



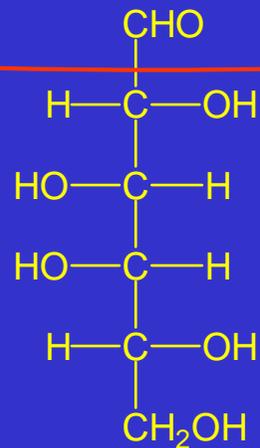
2-desossi D-ribosio

Esosi (6 atomi di C)

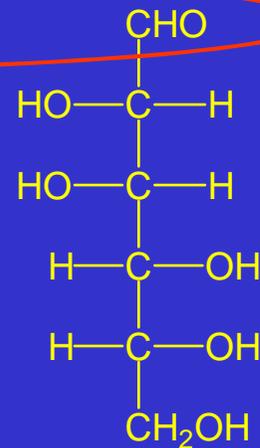
aldosi



D-glucoso

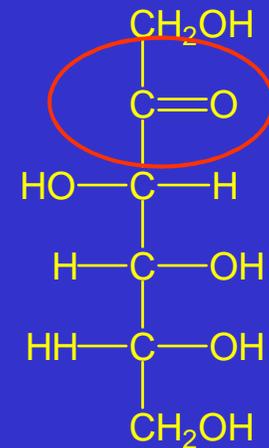


D-galattoso



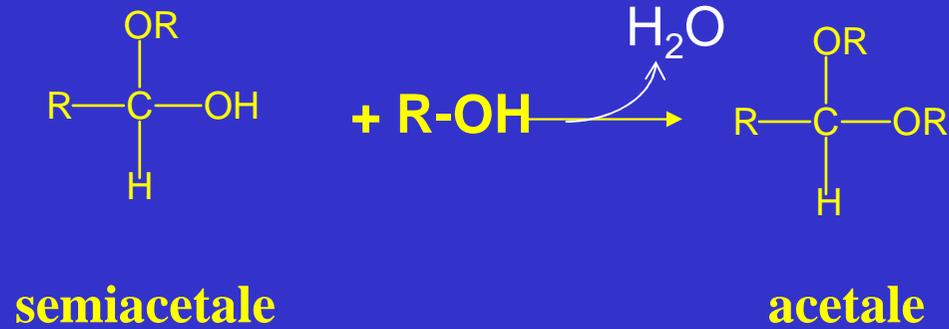
D-mannoso

chetosi



D-fruttosio

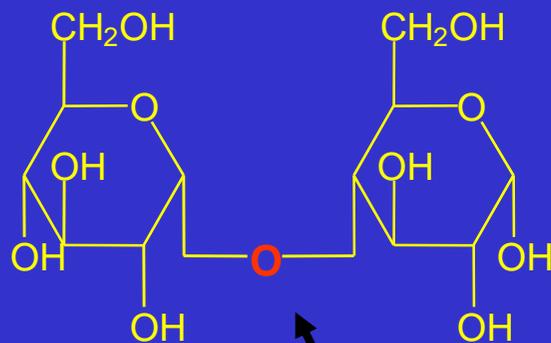
I semiacetali hanno una reattività simile agli alcoli ma reagiscono più facilmente



Gli zuccheri, in quanto semiacetali, possono formare degli acetali  
Il legame che si forma si chiama **legame glicosidico**

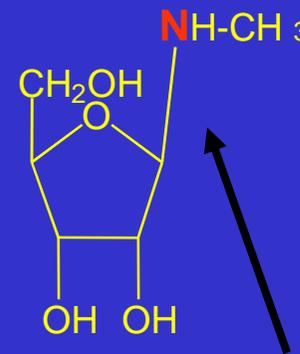
# IL LEGAME GLICOSIDICO

Il legame glicosidico si ha per sostituzione dell'OH anomero con un altro gruppo:  
Se al C anomero si lega un ossigeno diremo che è un legame **O-glicosidico**  
Se al C anomero si lega un azoto diremo che è un legame **N-glicosidico**



(legame O glicosidico)

**Estremità riducente**



( legame N glicosidico)

I GLICOSIDI

sono stabili

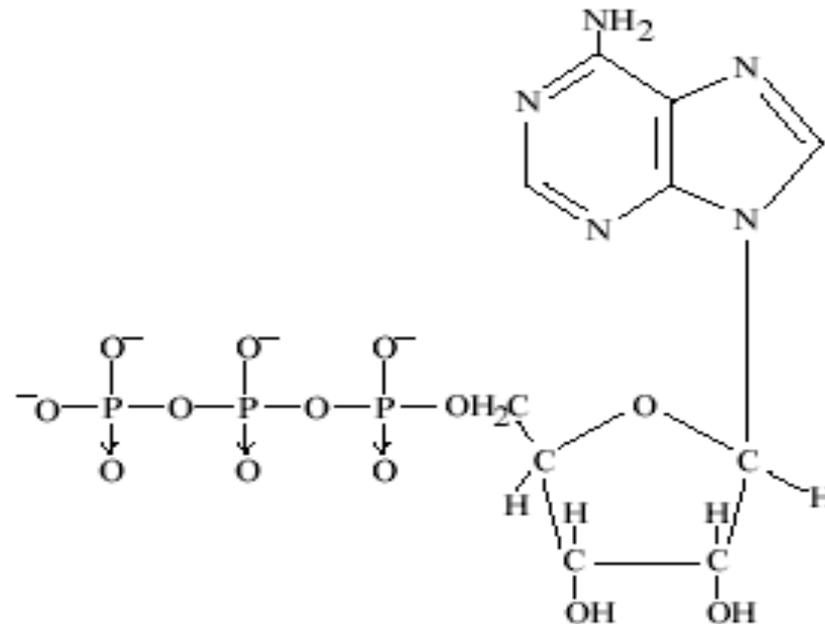
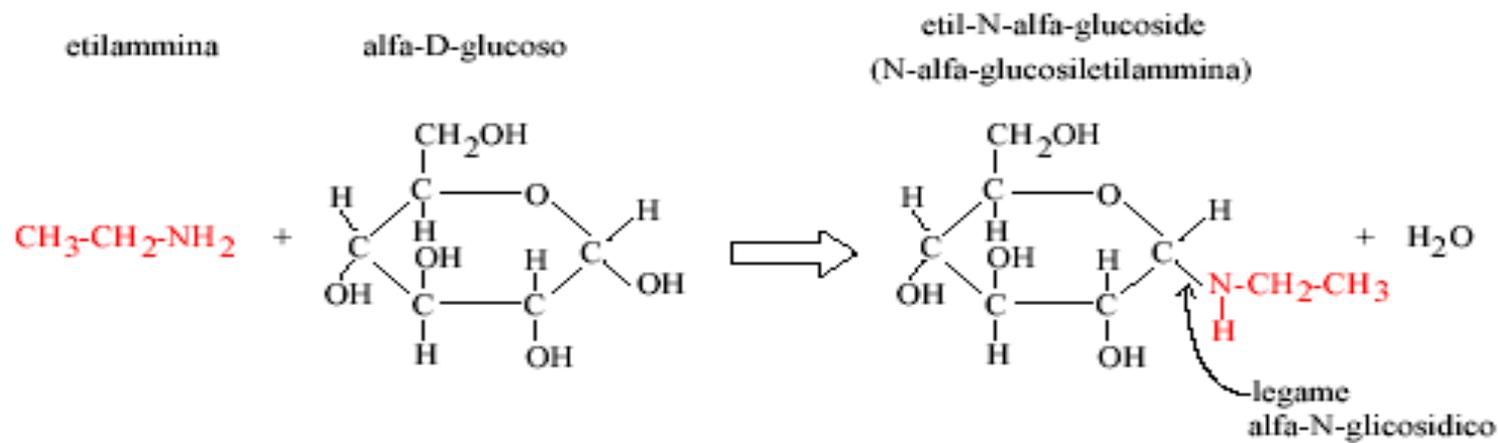


Non è

riducente

Legami **O-glicosidici** *anche con*  
*le ser o thr delle proteine nelle glicoproteine*

# I N-glicosidi (N-glicosilammine).

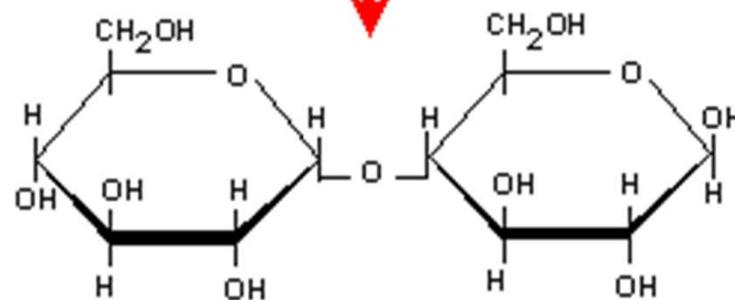
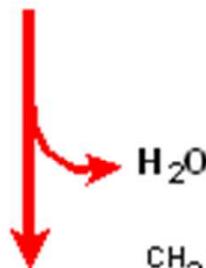
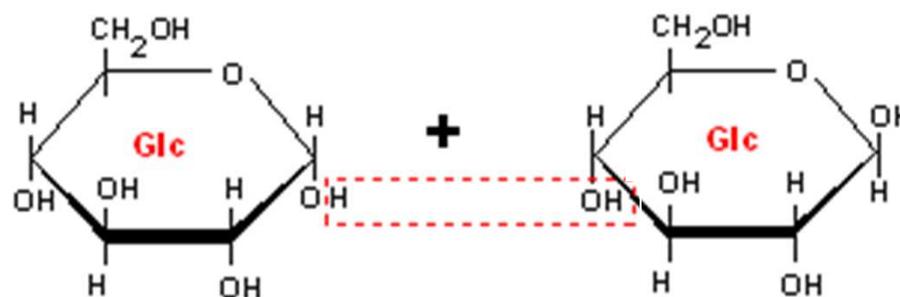


adenosintrifosfato (ATP)

## Legami N-glicosidici

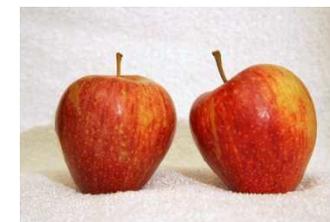
*anche nelle  
Glicoproteine  
con le asn*

## Formazione dell'acetale : reazione di sostituzione nucleofila



*Estremità riducente*

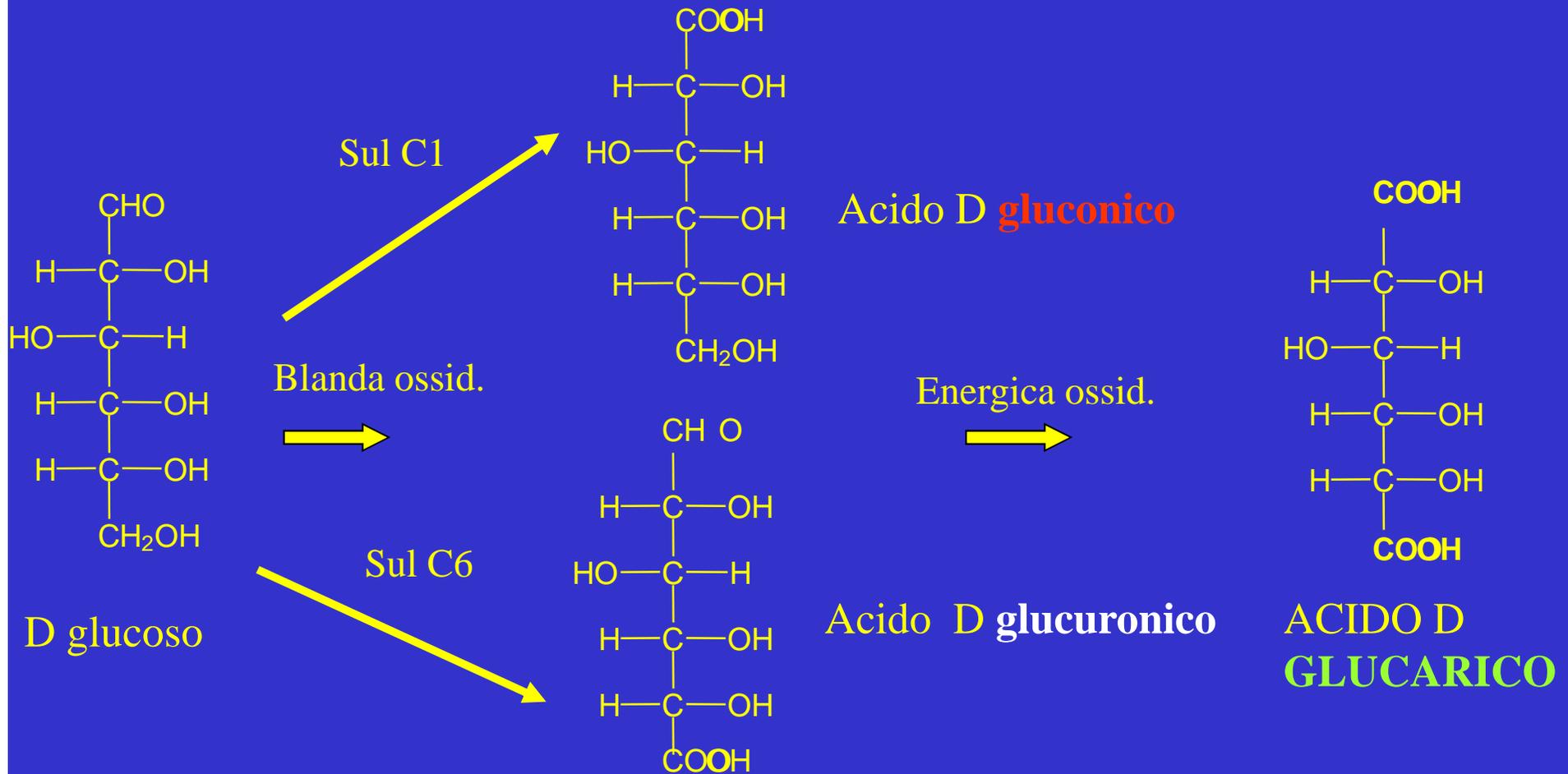
*Maltose [ $\alpha$ -D-Glc (1,4)  $\beta$ -D-Glc]*

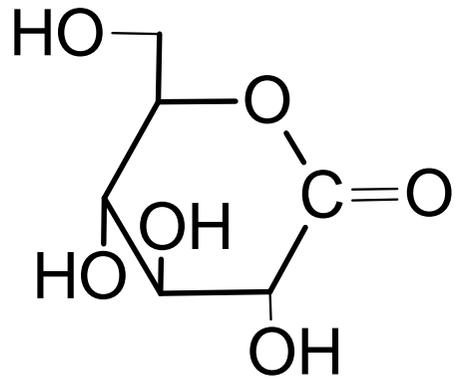


# ZUCCHERI ACIDI

## OSSIDAZIONE:

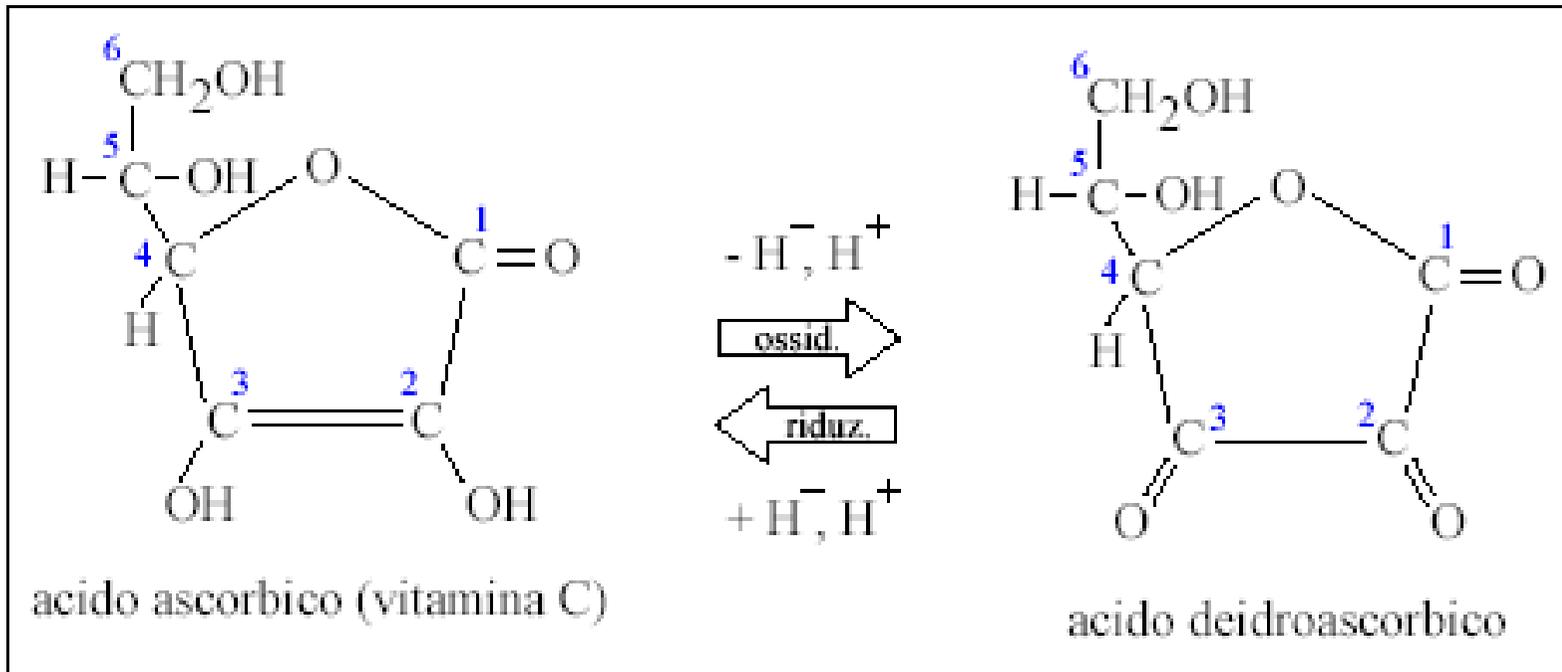
Monosaccaridi  $\longrightarrow$  acidi **aldonici**, uronici, **aldarici** (zuccheri acidi)

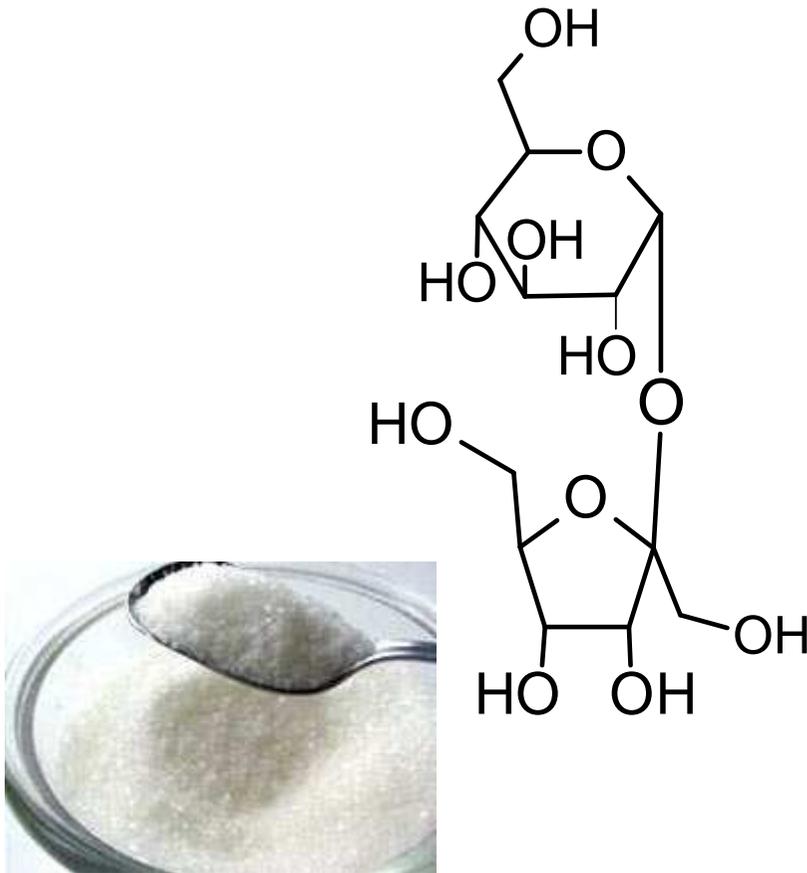




*Legami estere degli zuccheri*

D-Glucono- $\delta$ -lattone



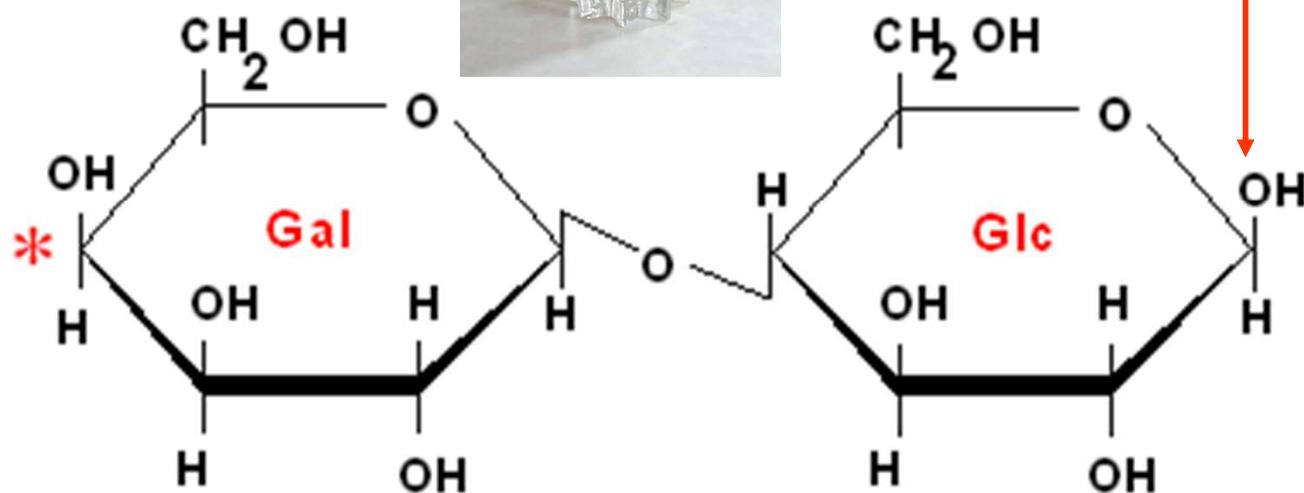


Sucrose [ $\alpha$ -D-Glc (1,2)  $\beta$ -D-Fru]

Non ci sono gruppi riducenti nel saccarosio

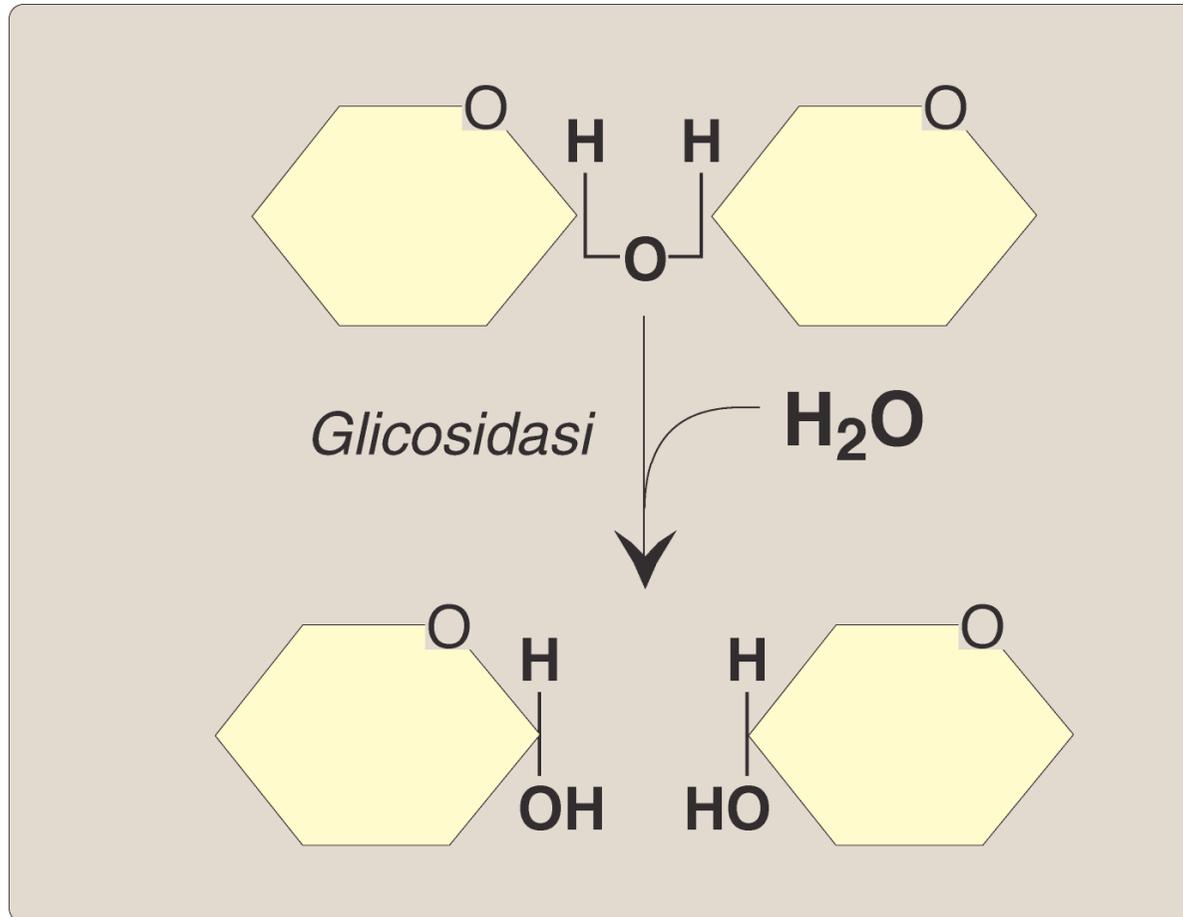


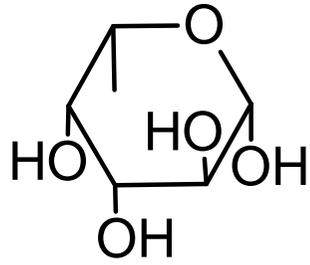
**Estremità riducente**



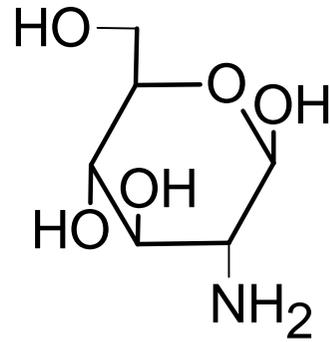
**Lactose** [ $\beta$ -D-Gal (1,4)  $\beta$ -D-Glc]

# Scissione di un legame glicosidico

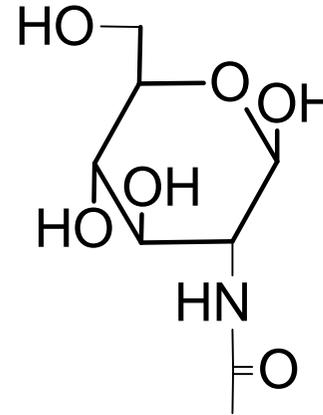




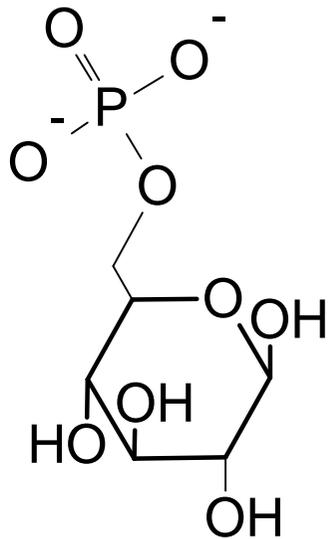
$\alpha$ -L-Fucosio



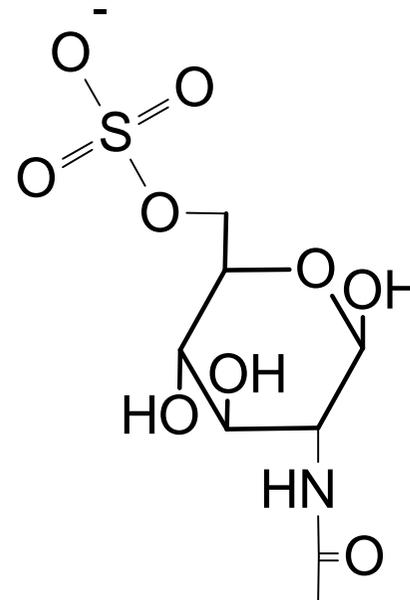
$\beta$ -D-Glucosamina



*N*-acetil- $\beta$ -D-Glucosamina



$\beta$ -D-Glucosio 6-fosfato

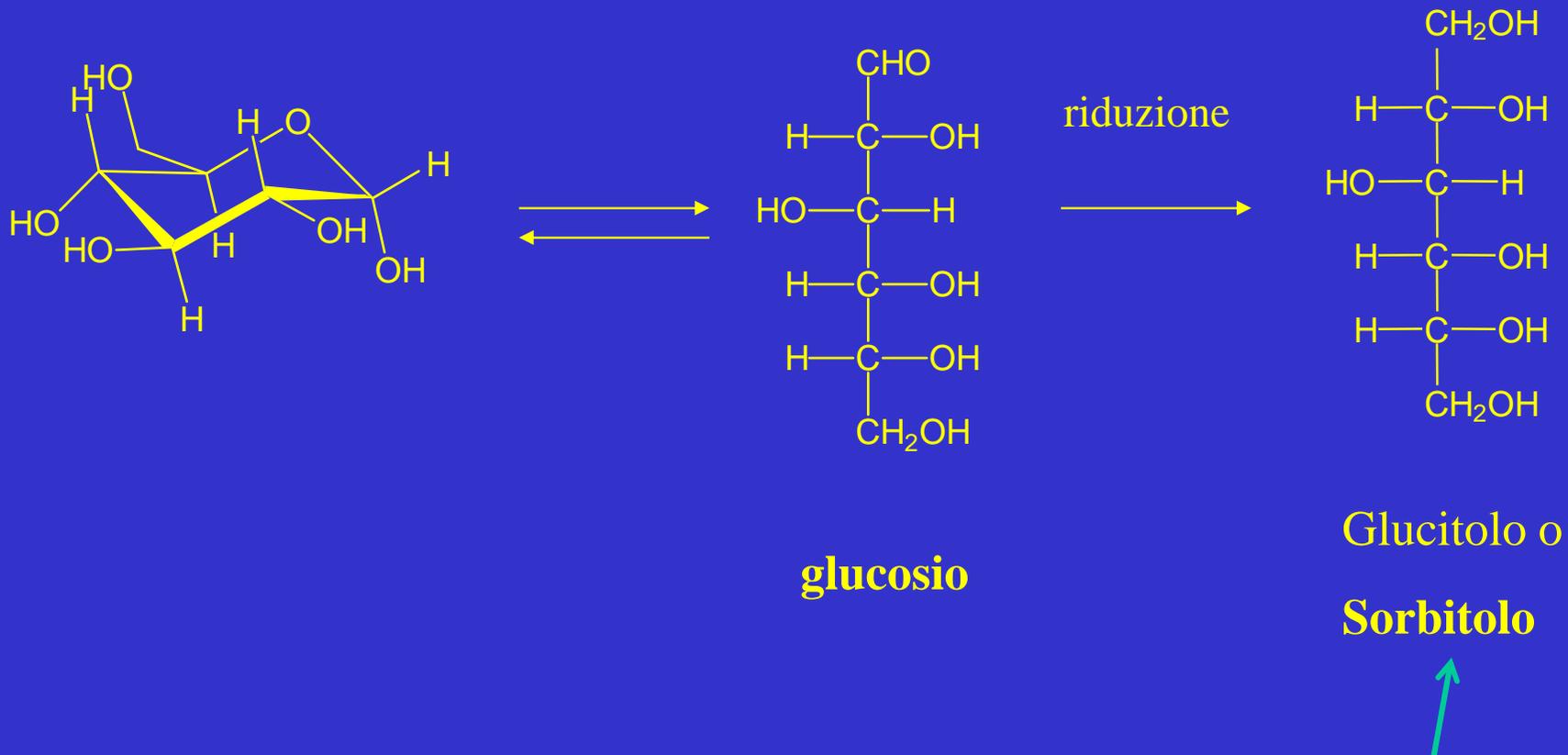


GlcNAc6S

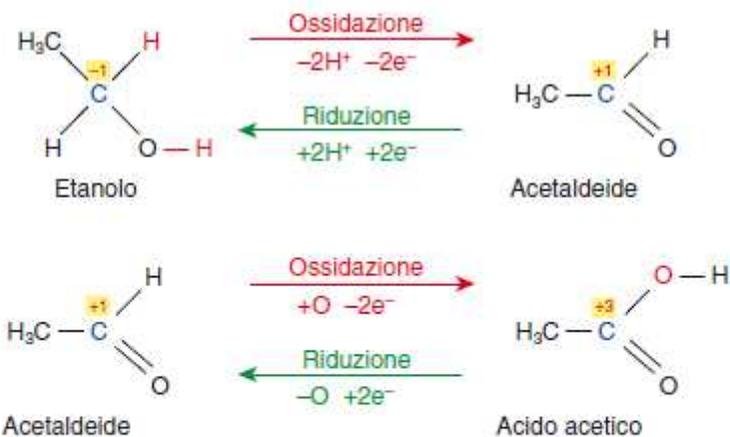
# ALDITOLI

## Riduzione :

Monosaccaridi  $\longrightarrow$  Alditoli o Polioli



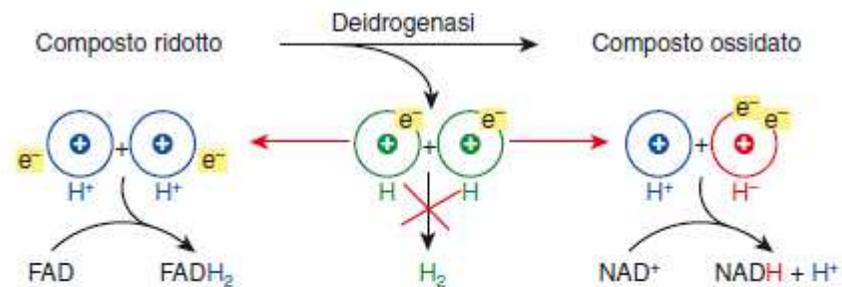
**Cataratta diabetica** è causata da accumulo nel cristallino di



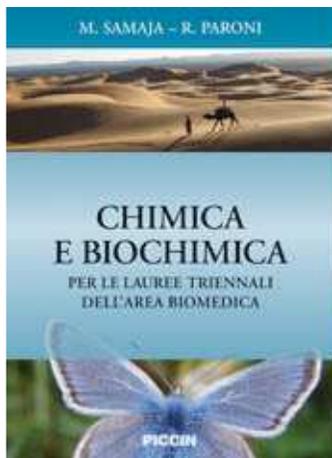
**Figura 6.** Ossidazione dell'etanolo ad acetaldeide per perdita dei due atomi di H segnati in rosso. Il numero di ossidazione del C implicato nella ossidazione varia da -1 a +1, indicando minore disponibilità elettronica su questo atomo nell'acetaldeide. Nel pannello inferiore, è indicata l'ossidazione dell'acetaldeide ad acido acetico per introduzione di un atomo di O nella molecola. In questo caso il numero di ossidazione del C che subisce l'ossidazione aumenta da +1 a +3.



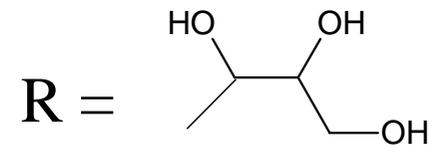
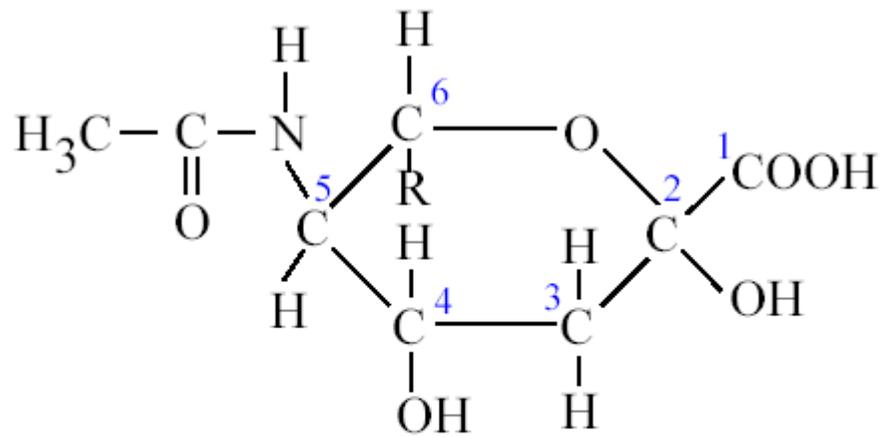
M.SAMAJA - R.PARONI  
**CHIMICA  
 E BIOCHIMICA**



**Figura 7.** Le deidrogenasi rimuovono contemporaneamente 2 atomi di H (e quindi 2  $e^-$ ) dai substrati ossidabili. Questi atomi di H possono essere trasferiti in due modi diversi a FAD e NAD<sup>+</sup>. Nel primo caso, a FAD, sono trasferiti sia i 2 protoni H<sup>+</sup> che i 2  $e^-$ , originando la forma ridotta FADH<sub>2</sub>. Nel secondo caso, a NAD<sup>+</sup>, è invece trasferito 1 ione idruro, cioè 1 protone H<sup>+</sup> con 2  $e^-$  ( $1 H^+ + 2 e^- = :H^-$ ), originando la forma ridotta NADH. Il secondo H<sup>+</sup> viene rilasciato nel mezzo acquoso. In biologia, 2 H non danno mai origine a H<sub>2</sub>, composto tossico.



M.SAMAJA - R.PARONI  
**CHIMICA  
 E BIOCHIMICA**

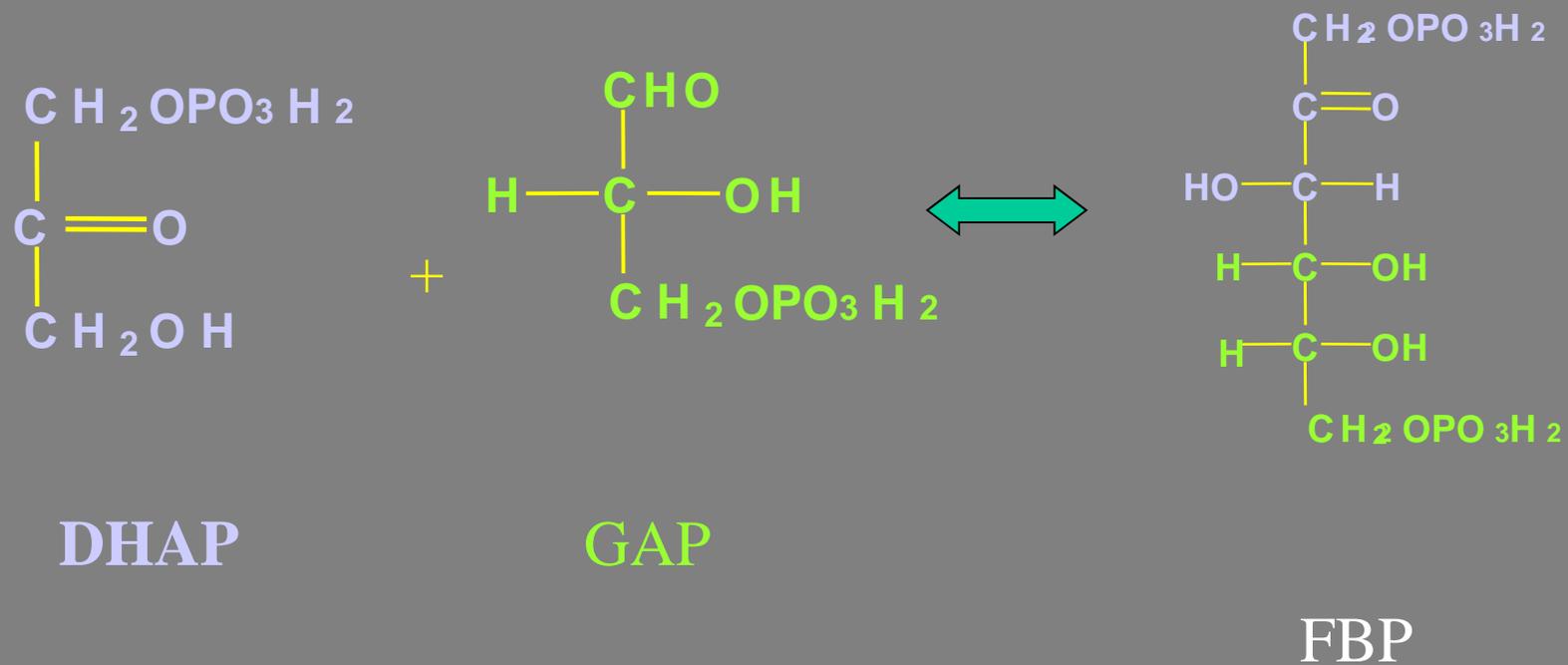


acido N-acetilneuraminico (NANA)

(acido sialico)

## Condensazione aldolica

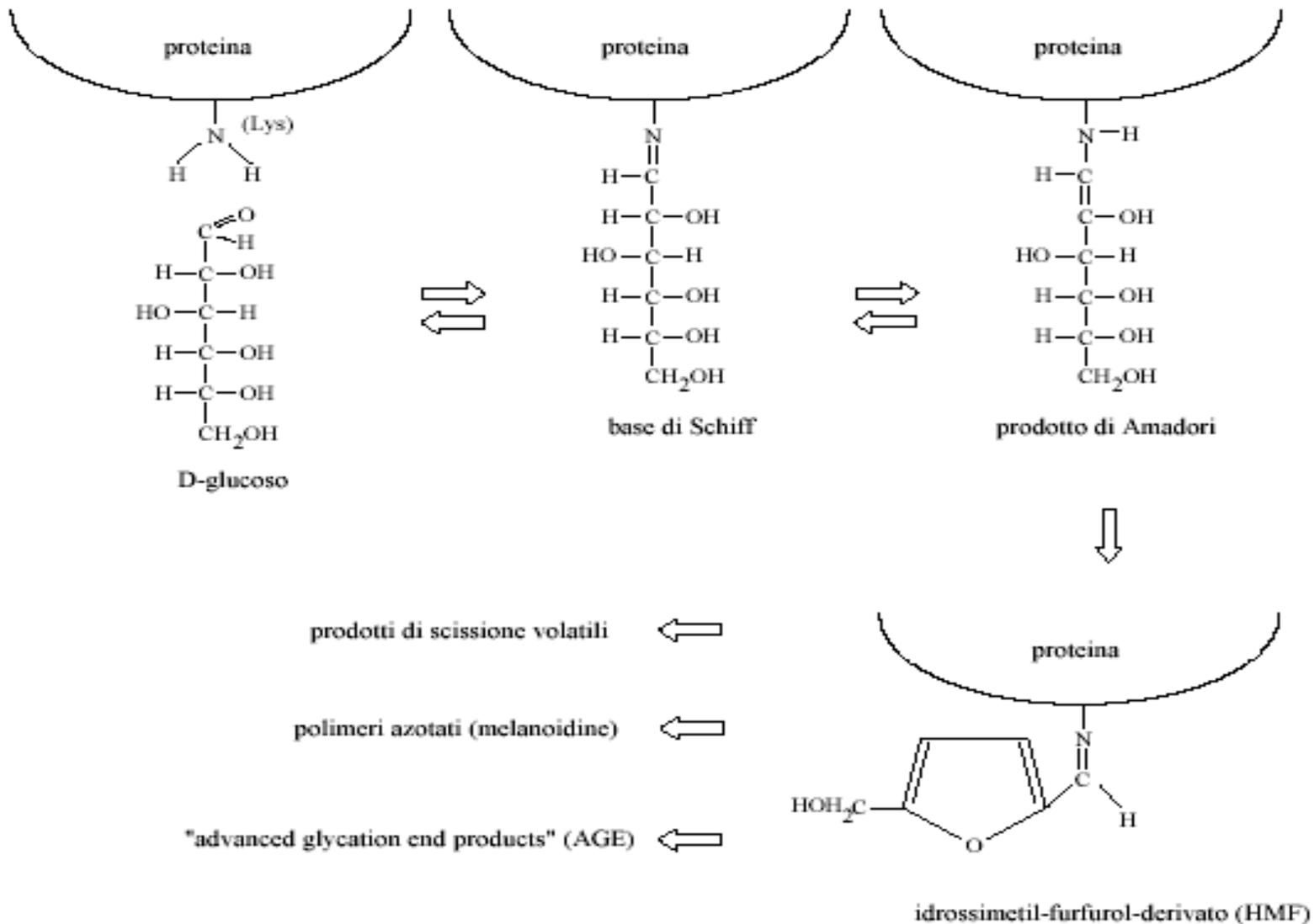
Reazione di addizione nucleofila che porta ad un **allungamento della catena carboniosa**



# ADDOTTI con le proteine

## GLICAZIONE non ENZIMATICA

6. Reazione di Maillard:



# Polisaccaridi o Glicani

Omopolisaccaridi

Eteropolisaccaridi

## Omopolisaccaridi

con funzione di riserva energetica

→ **Amido** (piante) costituito da **amilosio**, lineare ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ )Glc  
e **amilopectina**, ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ )Glc, con ramificazioni ( $\alpha 1 \rightarrow 6$ )Glc

ogni 24-30 residui

**Glicogeno** (animali) ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ )Glc, con ramificazioni ( $\alpha 1 \rightarrow 6$ )Glc

ogni 8-12 residui

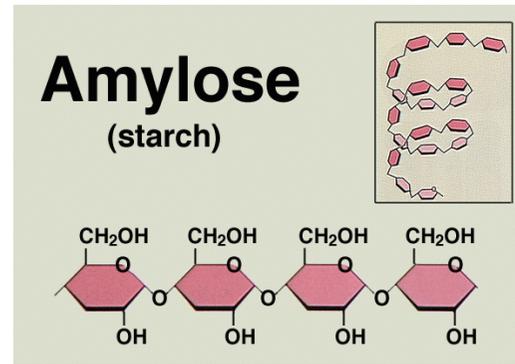
con funzione strutturale

**Cellulosa**, lineare ( $\beta 1 \rightarrow 4$ )Glc (parete cellulare delle piante)

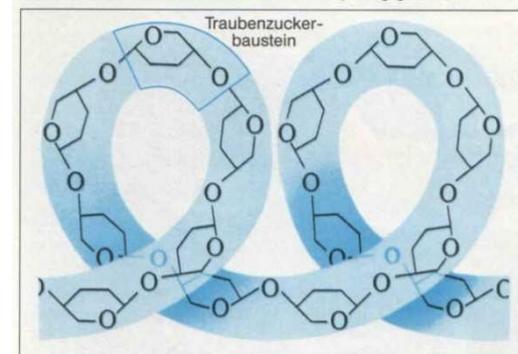
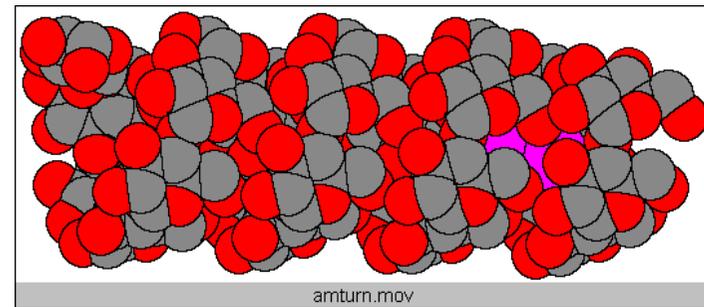
**Chitina**, lineare ( $\beta 1 \rightarrow 4$ )GlcNAc (esoscheletro insetti e crostacei)

**Destrano**, ( $\alpha 1 \rightarrow 6$ )Glc con ramificazioni ( $\alpha 1 \rightarrow 3$ ) (batteri e lieviti, resina sephadex,  
anche espansori del plasma sanguigno, per trattenere acqua nel flusso e prevenire la caduta del volume sanguigno e della pressione)

# amilosio

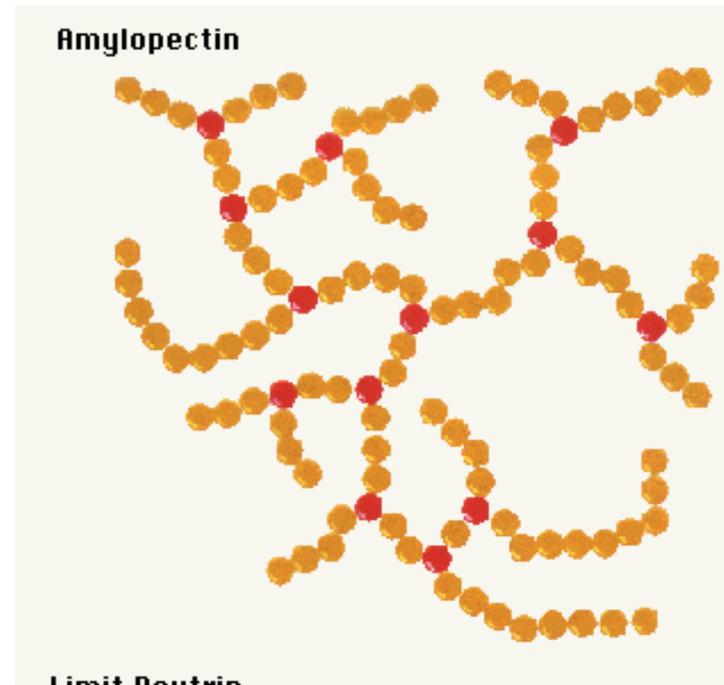
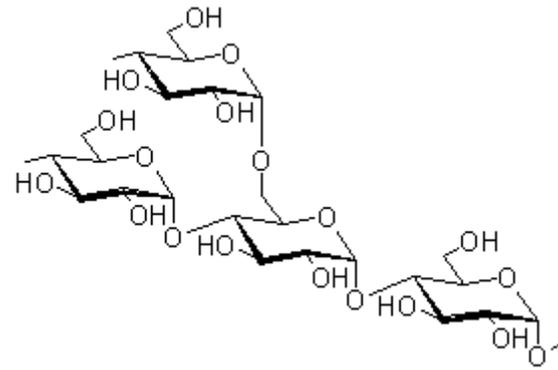


- Amilosio: catena lineare di migliaia di unità (300-3000).
- Il legame 1-4 alfa fa assumere alla molecola una struttura ad elica.
- Molecola più compatta ma meno digeribile della amilopectina. Nelle piante è **circa il 20% dell'amido**

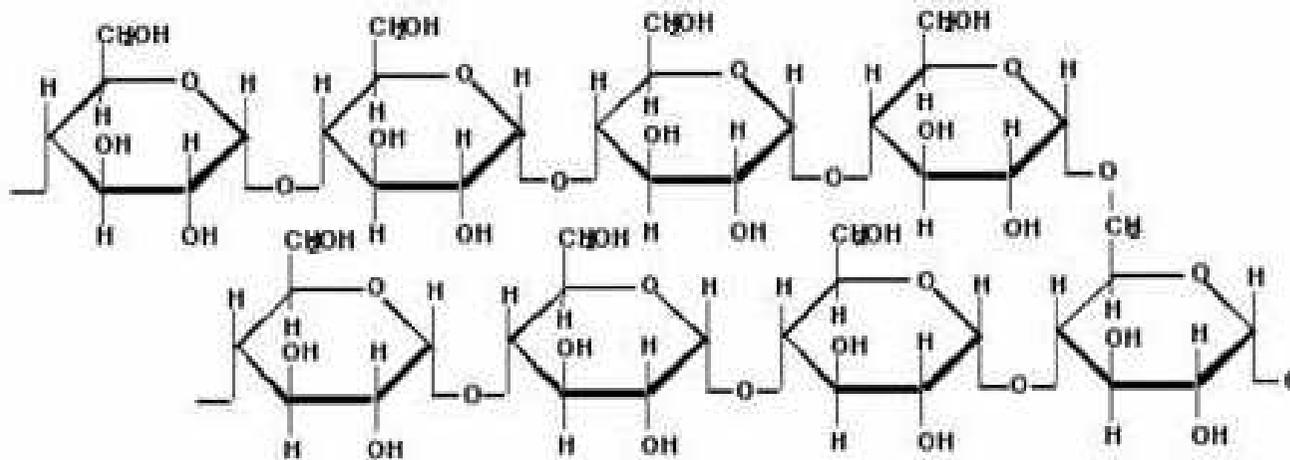


# amilopectina

- Composta da 2000-20.000 unità di Glu, con ramificazioni (legami  $\alpha(1\rightarrow6)$ ) ogni 24-30 Glu.
- Circa **80% dell'amido**
- Digerita dall'amilasi, che lavora alle estremità



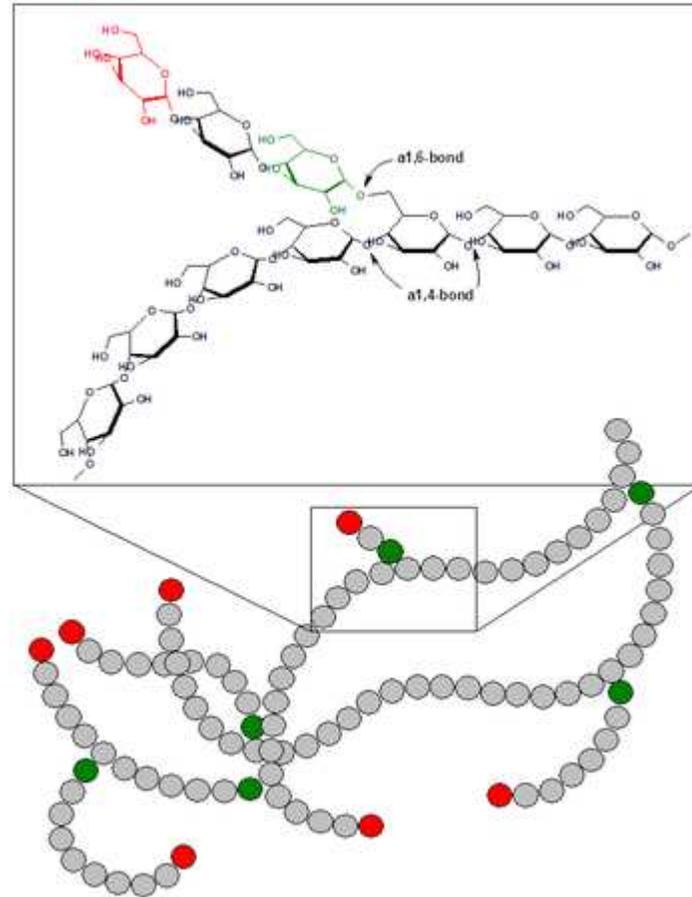
## Amylopectin starch



$\alpha(1 \rightarrow 6)$  linkage  
at crosslink

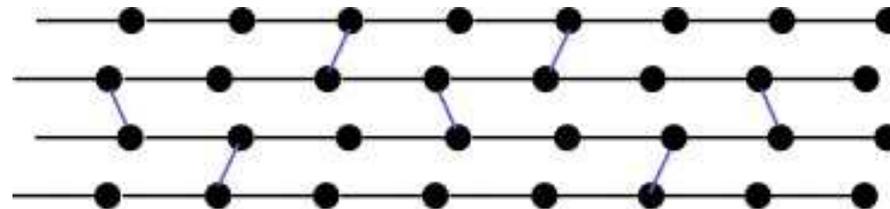
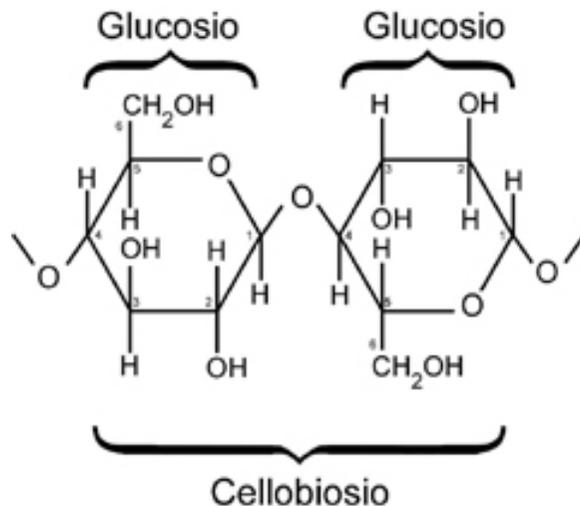
# Glicogeno (+ ramificato e compatto dell'amido)

- “amido animale”, si trova nel **fegato, muscoli e reni**.
- Molecola molto ramificata (dendrimero). Circa 60.000 unità di glucosio con ramificazioni ogni 12 glu.
- È normalmente legato alla proteina (glicogenina)



# cellulosa

- Molecole lineari con legame  $\beta(1-4)$ .
- Questo determina una struttura lineare, e non ad elica come l'amido. Assume una conformazione estesa di **microfibrille che si associano con legami idrogeno**.
- È più cristallina dell'amido.



## Gli eteropolisaccaridi hanno funzione strutturale:

nella parete batterica componente rigida costituita dalla ripetizione lineare



+ filamenti sono legati tra loro da piccoli peptidi a formare il **PEPTIDOGLICANO**

nella parete delle alghe rosse c'è l'**AGAR** che è una miscela di eteropolisaccaridi

di D-gal e derivati dell'L-Gal con legame etere tra il C3 e il C6,

variamente sostituiti con solfato e piruvato, tra cui l'AGAROSIO

nella matrice extracellulare (degli animali)

vi sono i GLICOSAMINOGLICANI, lineari

con un acido uronico e un aminosaccharo N-acet. che si ripetono,

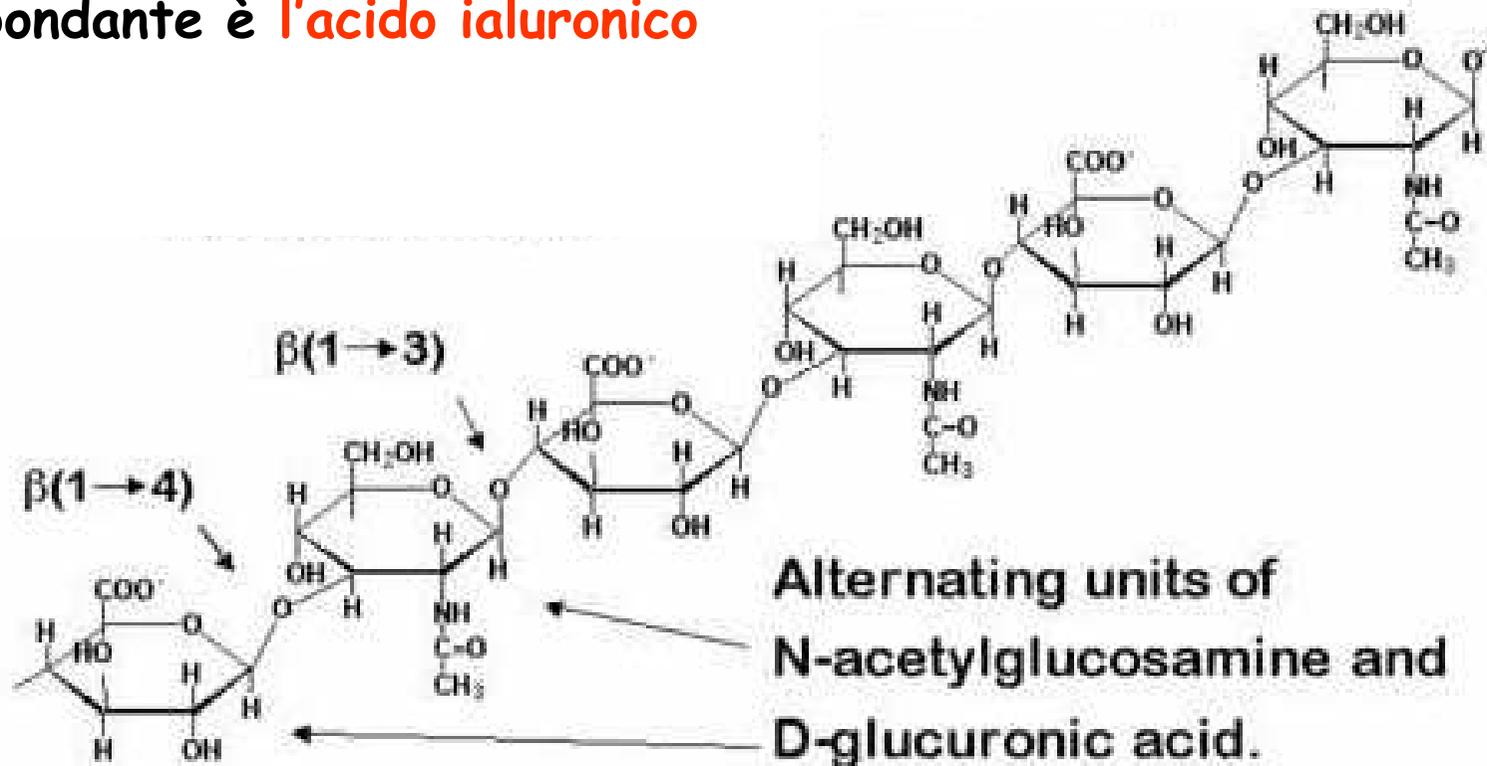
che possono essere anche solforati

*che per l'alta densità di carica negativa, hanno conformazioni estese e possono trattenere molta acqua, conferiscono quindi alla matrice proprietà viscosive, adesive, di resistenza alla tensione, di compressibilità, lubrificanti*

## Glicosoamminoglicani (GAG o mucopolisaccaridi)

Formano una sostanza spessa, viscosa e gelatinosa che ricopre le cellule

Il + abbondante è l'acido ialuronico



Lunghe catene di unità di-saccaridiche

## 5 classi di GAG

- Acido ialuronico o hyaluronan
- Condroitin solfato
- Dermatan solfato
- Eparina & Eparan solfato
- Keratan solfato (*non ha acido uronico ma gal*)

**Proteoglicani = Proteina + glicosaminoglicani**

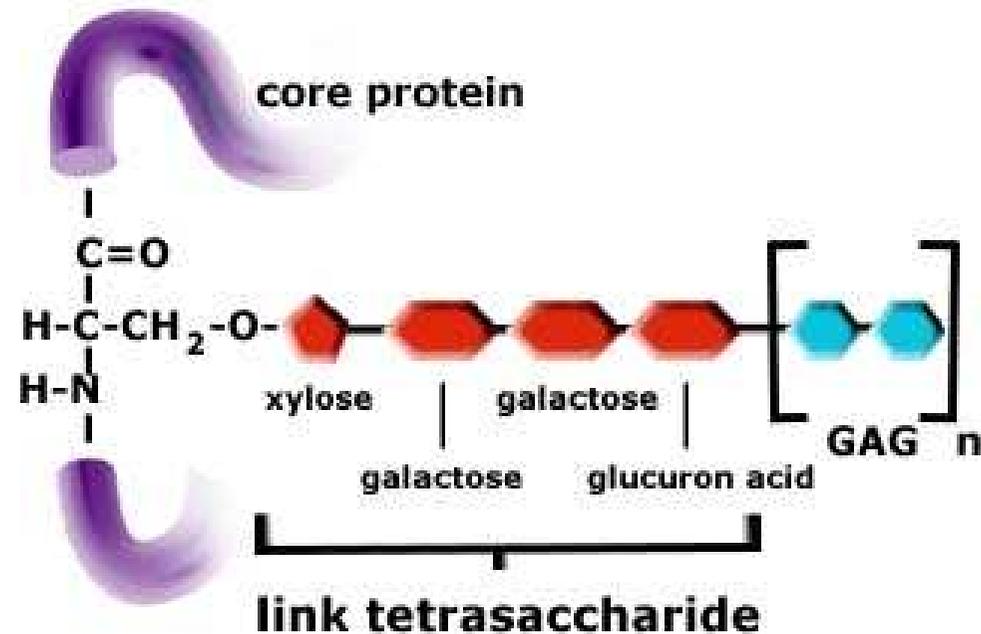
Gli zuccheri nei

GLICOCONIUCATI (proteoglicani, glicoproteine e glicolipidi)

hanno anche *un ruolo informazionale*

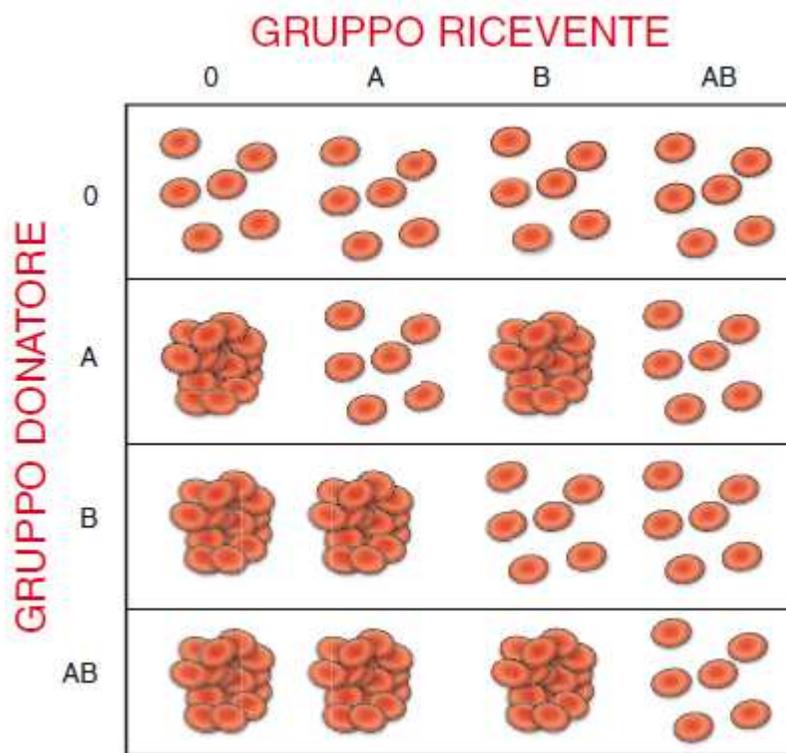
# Proteoglicano = GAG + proteina

- **GAG** → Ser/Thr
- **Segmento costante con 4 zuccheri**
- **Biosintesi**
  - **Sintesi della proteina nel reticolo endoplasmico ruvido**
  - **Trasporto in Golgi**
  - **+ tetrasaccaride**
  - **Allungamento della catena con glicosil trasferasi**



# Glicoproteine

- *Proteine + carboidrati (1-60% in peso)*
  - *Legame covalente*
  - *Catene polisaccaridiche ramificate con 15-20 residui*
  - *Zuccheri in forma D*
- **Funzioni:**
  - **Proteine del plasma**
    - Buona solubilità per la presenza di zuccheri
    - Stabili e persistenti nel plasma
  - **Integrali di membrana**
    - Recettori
    - Mediatori dell'interazione fra cellule
    - Processi di riconoscimento
  - **Residenti nel reticolo endoplasmico**
    - Chaperoni (aiutano le proteine a conformarsi nel modo corretto)  
calnexina, lectine
  - **Enzimi lisosomiali:** degradano le proteine



**Figura 8.** Il sistema dei gruppi ABO negli eritrociti umani. Ancorati agli sfingoglicolipidi delle membrane degli eritrociti vi possono essere diversi residui di carboidrati con funzioni antigeniche. Gli anticorpi e gli antigeni del sangue pongono delle barriere alle trasfusioni di sangue tra persone di gruppi diversi, in quanto l'incompatibilità tra i gruppi può portare a fenomeni di agglutinazione (formazione di grumi come evidenziato nella figura). Le *cellule tipo A* hanno ancorati alla membrana antigeni A, e nel plasma portano anticorpi anti-B: è possibile la donazione di questo sangue a persone di gruppo A o AB. Data la presenza dell'anticorpo beta nel plasma, questi soggetti potranno ricevere sangue solo da persone di gruppo A o 0. Le *cellule tipo B* hanno antigeni B, nel plasma portano anticorpi anti-A. Possono essere trasfuse solo in gruppo B o AB, mentre possono ricevere donazioni da gruppo B o 0. Le *cellule tipo AB* hanno antigeni A e B sulla superficie, nel plasma non portano anticorpi, pertanto possono essere trasfusi solo a persone di gruppo AB ma possono ricevere da tutti i gruppi. Le *cellule tipo 0* non possiedono alcun antigene sulla membrana dei globuli rossi mentre il plasma sanguigno possiede ambedue gli anticorpi anti-A e anti-B. Questo tipo di sangue può essere donato a persone di qualunque gruppo sanguigno, mentre gli individui con questo gruppo sanguigno possono ricevere trasfusioni solo da gruppo 0.



M.SAMAJA - R.PARONI  
**CHIMICA  
 E BIOCHIMICA**