

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

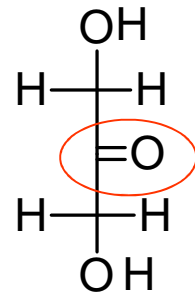
Carboidrati $(CH_2O)_n$

o

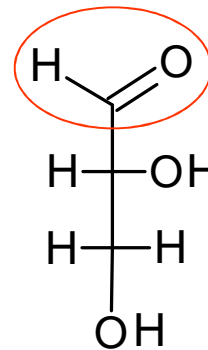
Zuccheri o Saccaridi o Glucidi

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

Diidrossiacetone



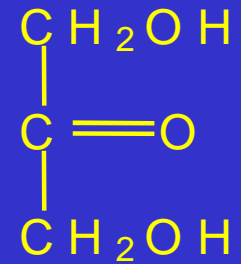
CHETOSI



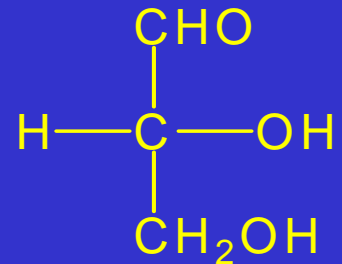
D-Gliceraldeide

ALDOSI

Il chetoso più semplice è il **diidrossiacetone**

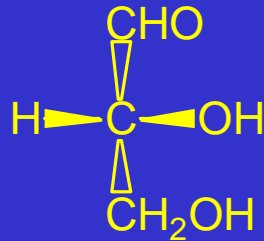


L'aldoso più semplice è la **gliceraldeide**



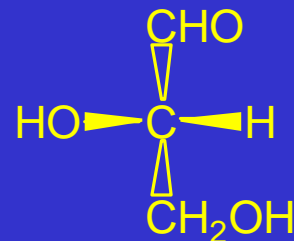
Diidrossiacetone e gliceraldeide hanno tre atomi di carbonio e sono detti **triosi**

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

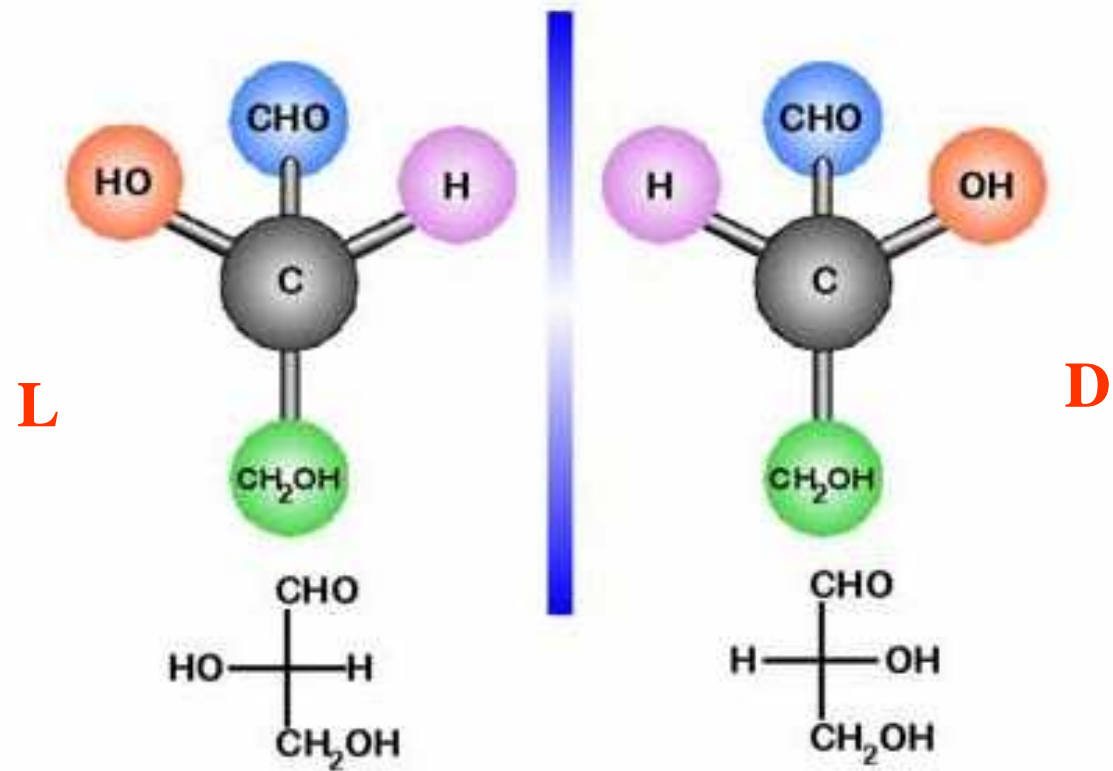
Gli aldosi che derivano dalla L gliceraldeide sono aldosi della serie L

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



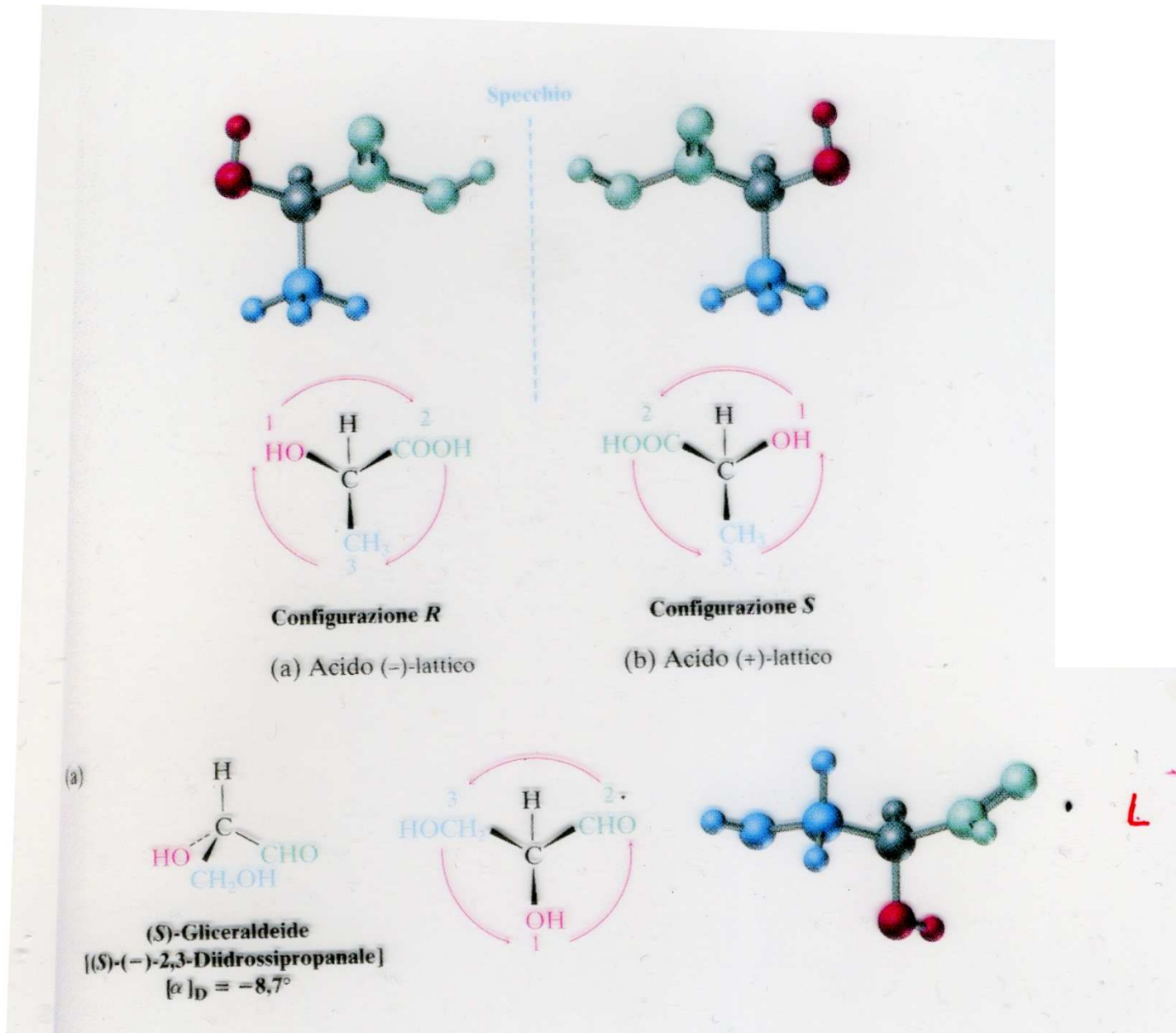
- 1) L'esistenza di uno o più centri di asimmetria**
- 2) La possibilità di assumere sia strutture lineari che ad anello**
- 3) La capacità di formare polimeri mediante legami glicosidici**
- 4) La possibilità di formare legami idrogeno con l'acqua e altre molecole**
- 5) La capacità di subire numerose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

L- and D-glyceraldehyde

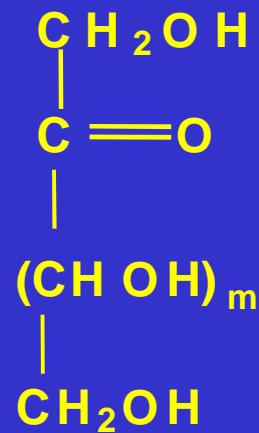
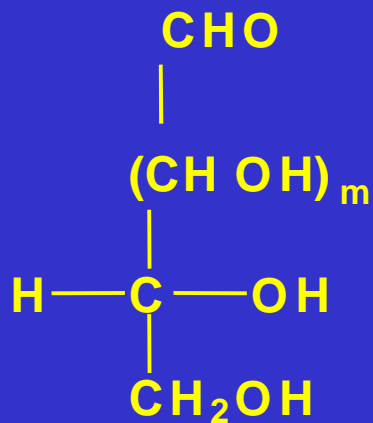


Enantiomeri o isomeri ottici

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.

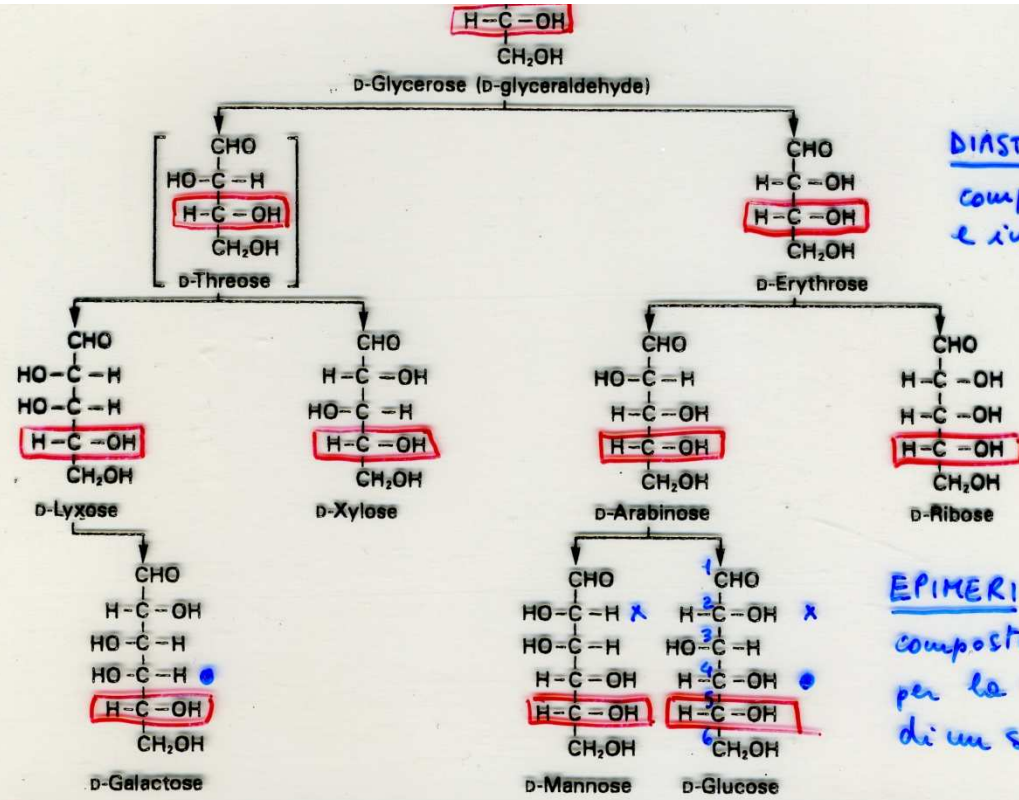


2

4

8

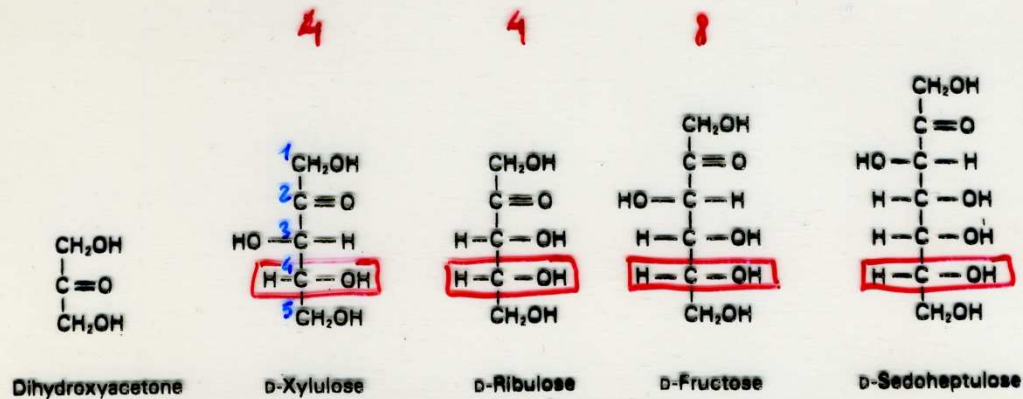
16

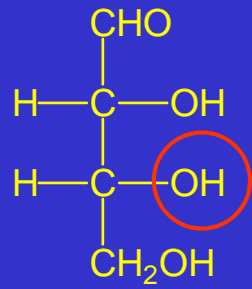


DIASTEREISOMERI
 composti in parte =
 e in parte speculari

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 CH₂O unit to the -CHO group of the sugar. (Reproduced with permission, from Murray, RK: *Harpers Biochemistry*, 23rd ed. Appleton & Lange, 1993.)

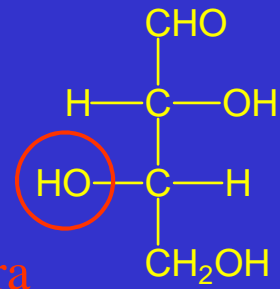




destra

D

eritrosio

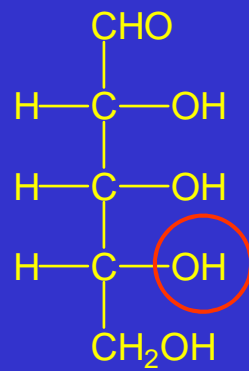


sinistra

L

eritrosio

ribosio

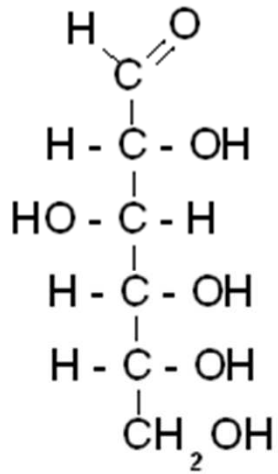


destra

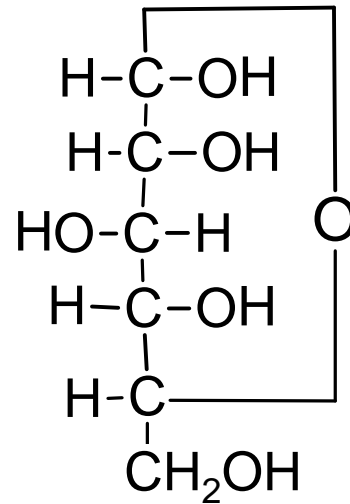
D-ribosio

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

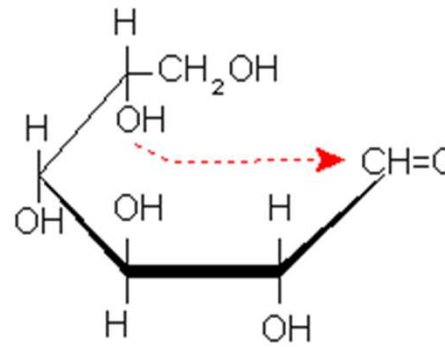


α - D - Glucopiranosio

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

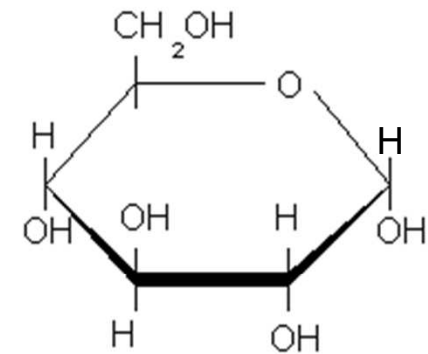
Proiezione di Tollens

*Addizione nucleofila
al C carbonilico*



D - Glucosio

aldeide

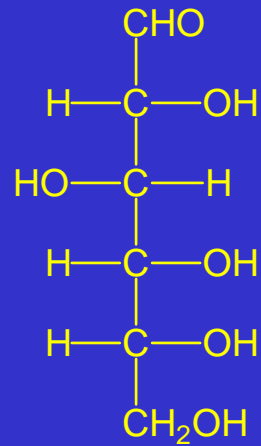


α - D - Glucopiranosio

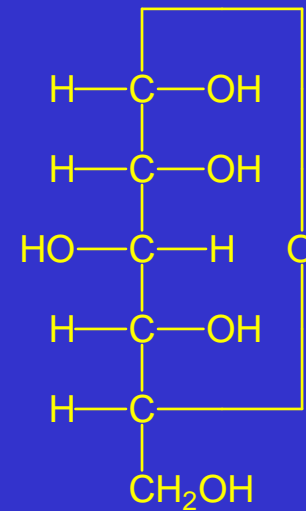
emiacetale

Proiezione di Haworth

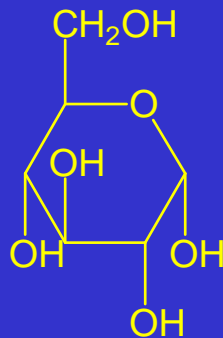
Ci sono diversi modi per rappresentare il glucosio (e gli altri zuccheri)



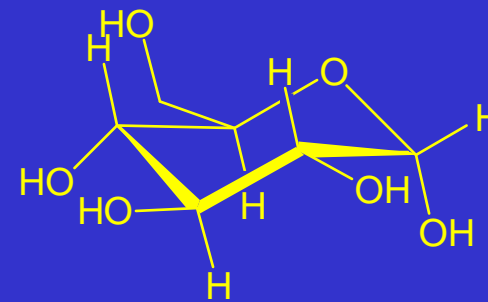
forma aperta
rappresentazione
convenzionale di
Fisher



forma semiacetalica
rappresentazione
convenzionale
(di Tollens, poco
usata)



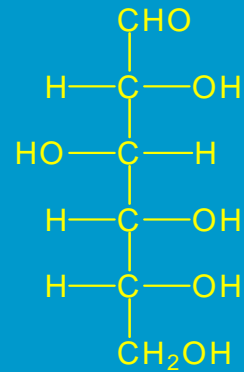
forma semiacetalica
rappresentazione
convenzionale di
Haworth



forma semiacetalica
Rappresentazione
quasi reale

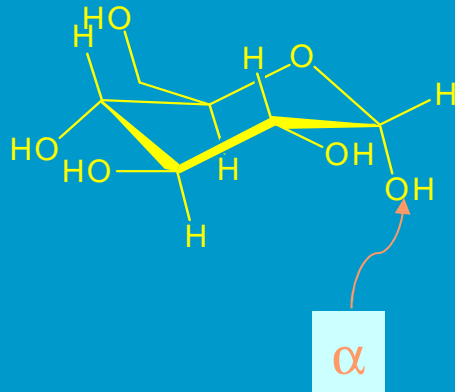
Mutarotazione degli anomeri del glucosio

- dell'1%



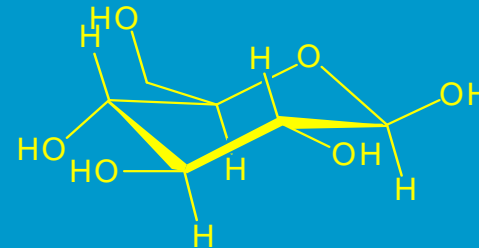
D-glucosio

36%



β

64%



GLUCOSIO a digiuno la concentraz. ematica del glucosio

(GLICEMIA) è 3,3-5 mM

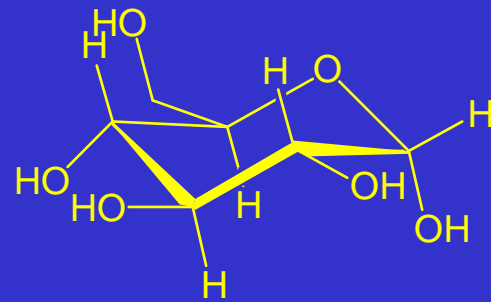
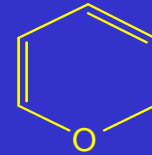
(sotto i 2,8 mM (50 mg/dl) c'è sofferenza)

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

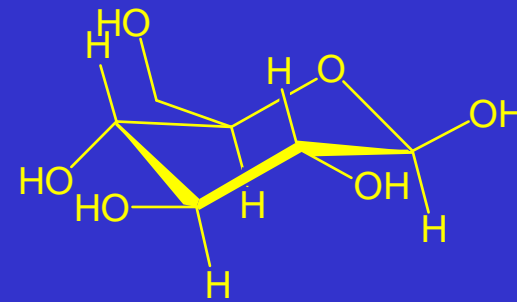
6,6-7,2 dopo un pasto ricco in carboidrati

Si possono formare due tipi di semiacetale

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

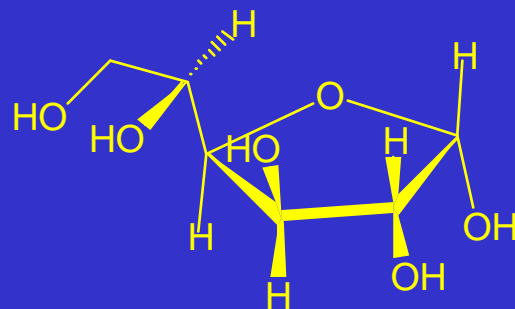
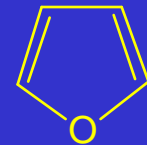


α D glucopiranosio

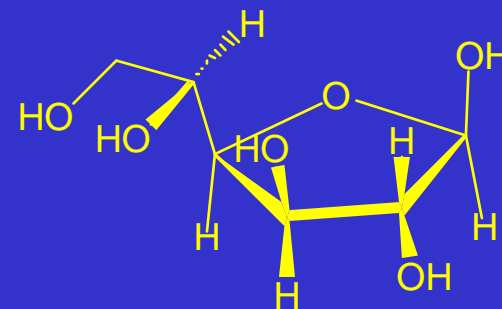


β D glucopiranosio

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

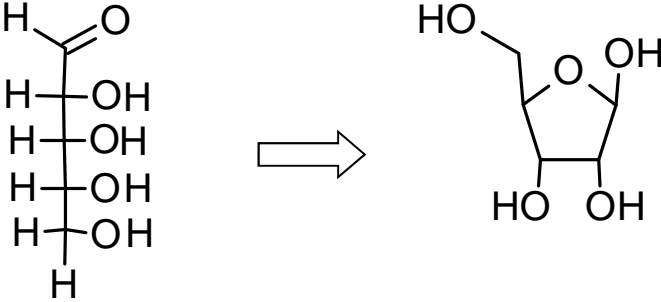


α D glucofuranosio

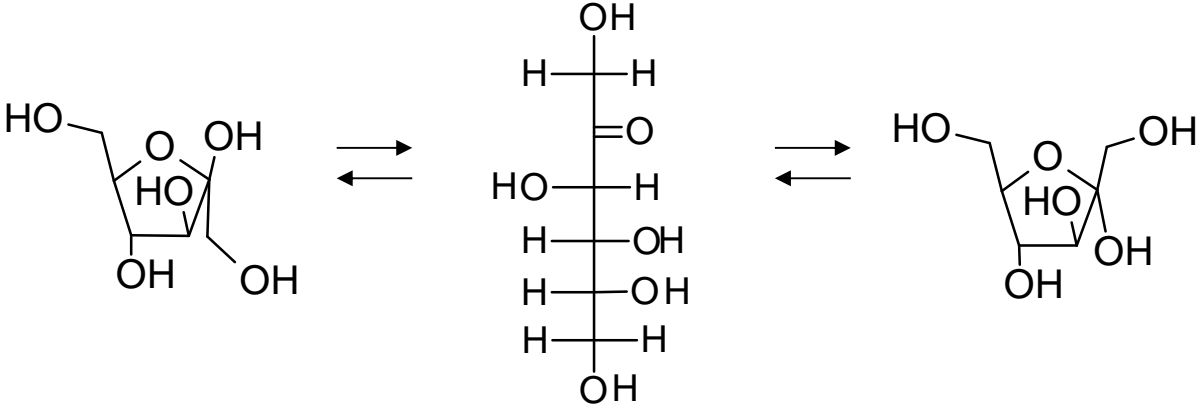


β D glucofuranosio

FURANOSI



D-Ribosio



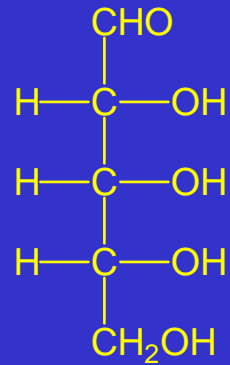
β -D-Fruttosio

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

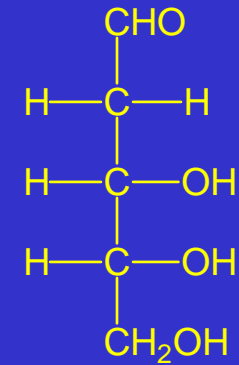
α -D-Fruttosio

Principali zuccheri

Pentosi (5 atomi di C)



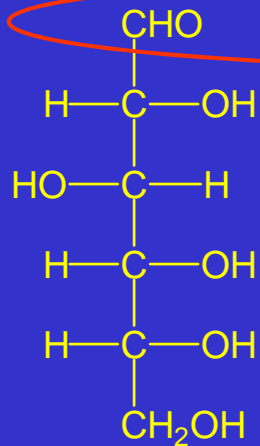
D-ribosio



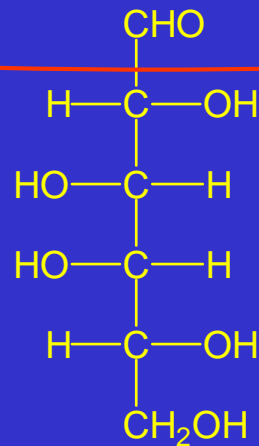
2-desossi D-ribosio

Esosi (6 atomi di C)

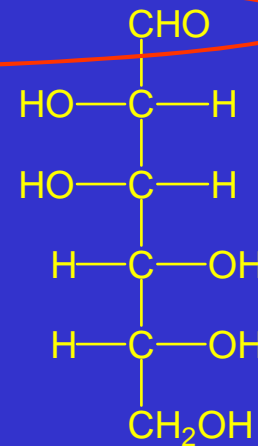
aldosi



D-glucoso

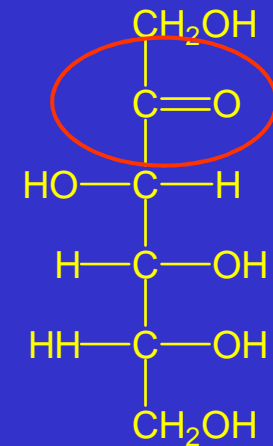


D-galattoso



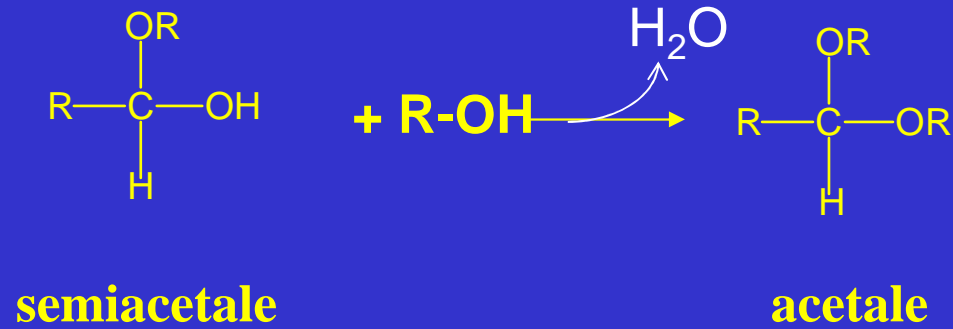
D-mannoso

chetosi



D-fruttosio

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



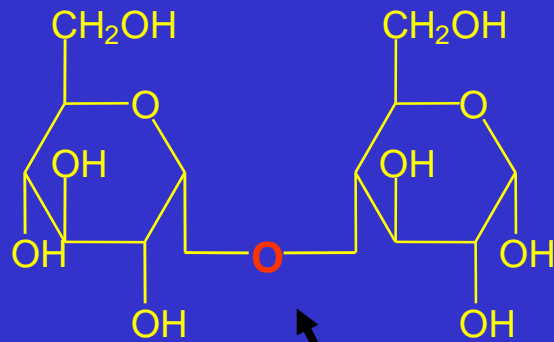
Gli zuccheri, in quanto semiacetali, possono formare degli acetali
Il legame che si forma si chiama **legame glicosidico**

IL LEGAME GLICOSIDICO

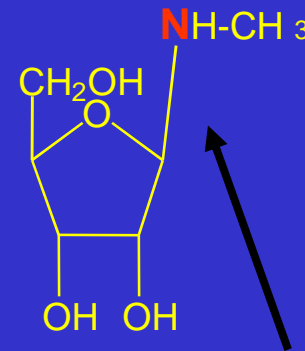
Il legame glicosidico si ha per sostituzione dell'OH anomero con un altro gruppo:

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)



(legame N glicosidico)

Estremità riducente

I GLICOSIDI

sono stabili

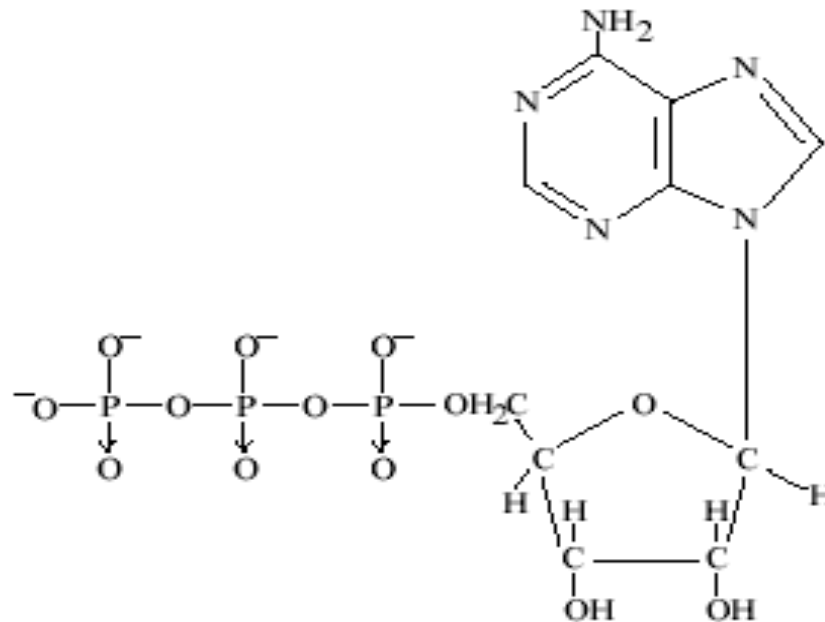
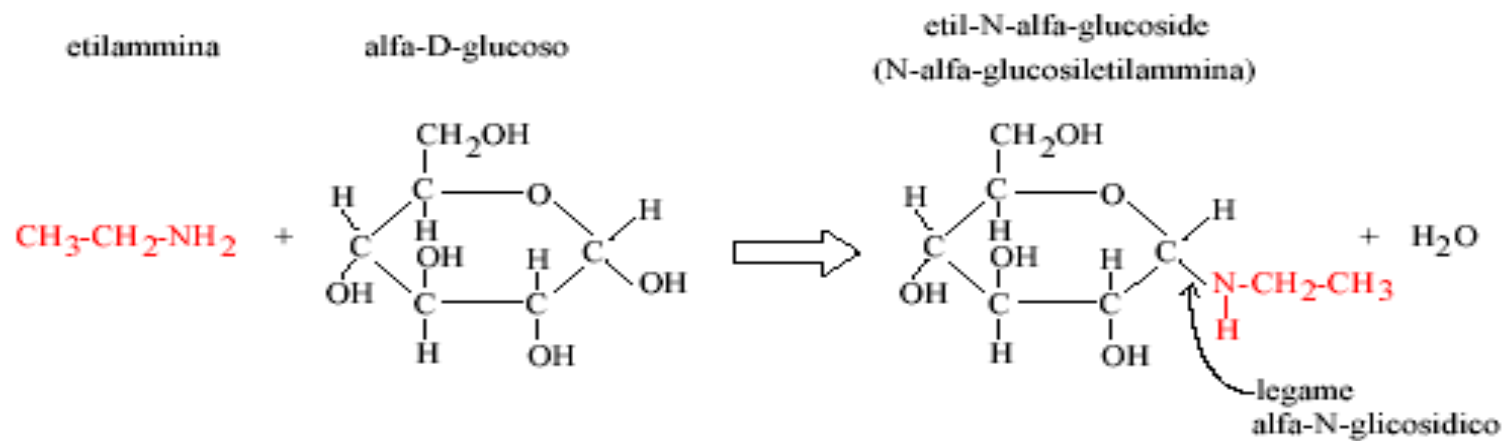


Non è

riducente

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

I N-glicosidi (N-glicosilammine).

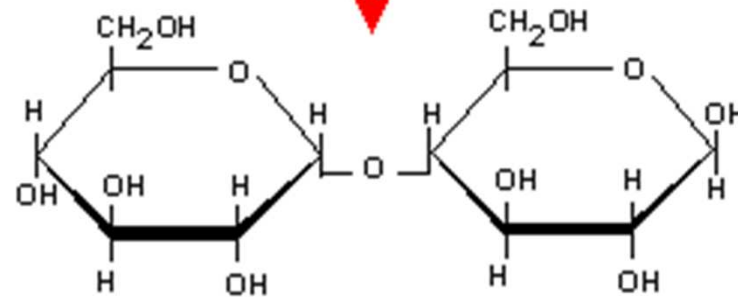
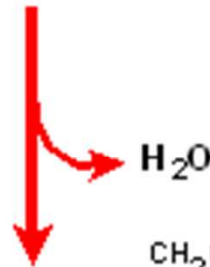
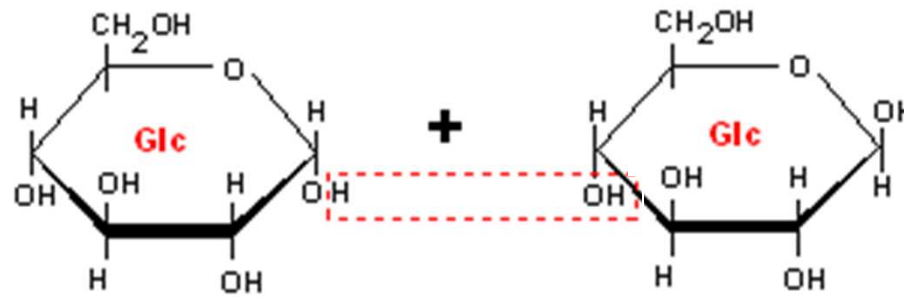


adenosintrifosfato (ATP)

Legami N-glicosidici

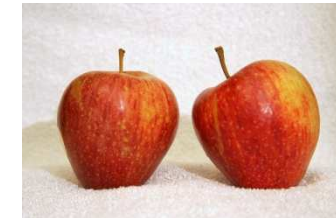
*anche nelle
Glicoproteine
con le asn*

Formazione dell'acetale : reazione di sostituzione nucleofila



Estremità riducente

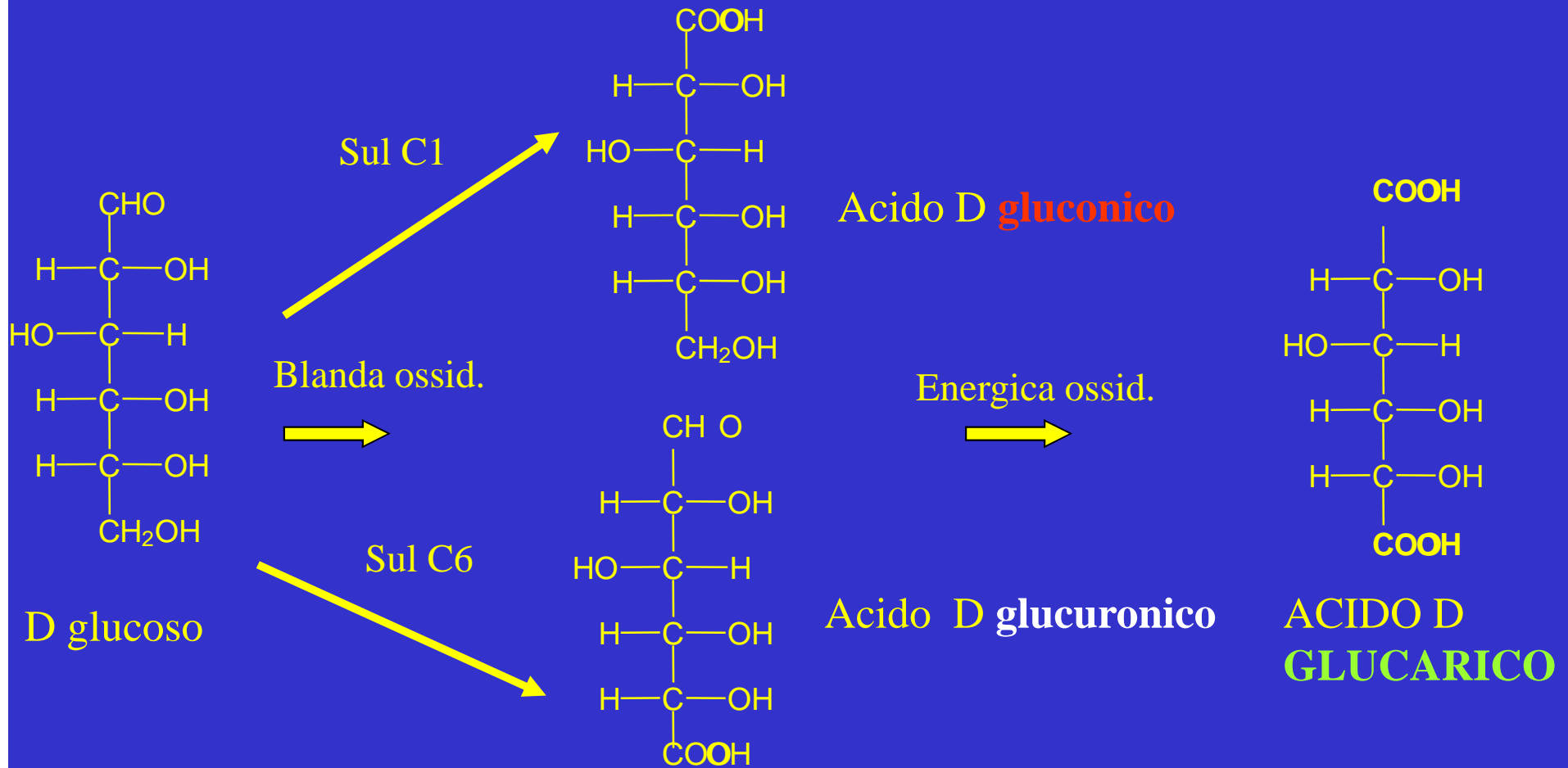
Maltose [α -D-Glc (1,4) β -D-Glc]

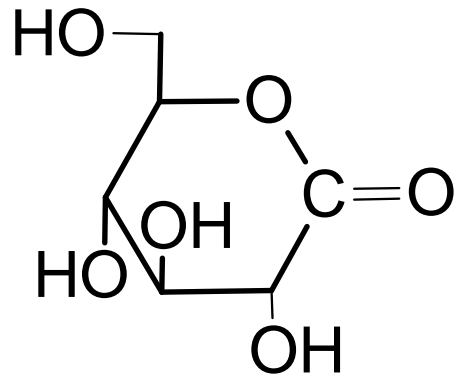


ZUCCHERI ACIDI

OSSIDAZIONE:

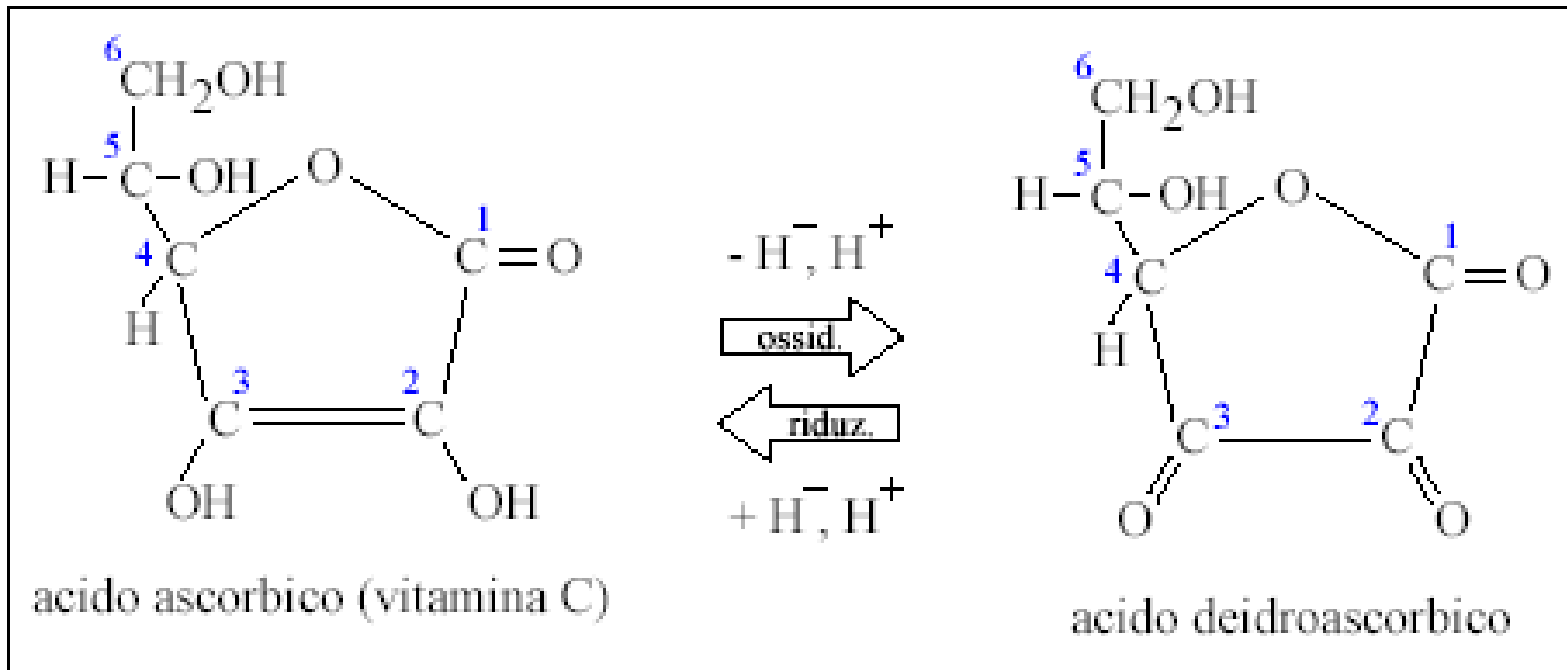
Monosaccaridi \longrightarrow acidi **aldonici**, uronici, **aldarici** (zuccheri acidi)

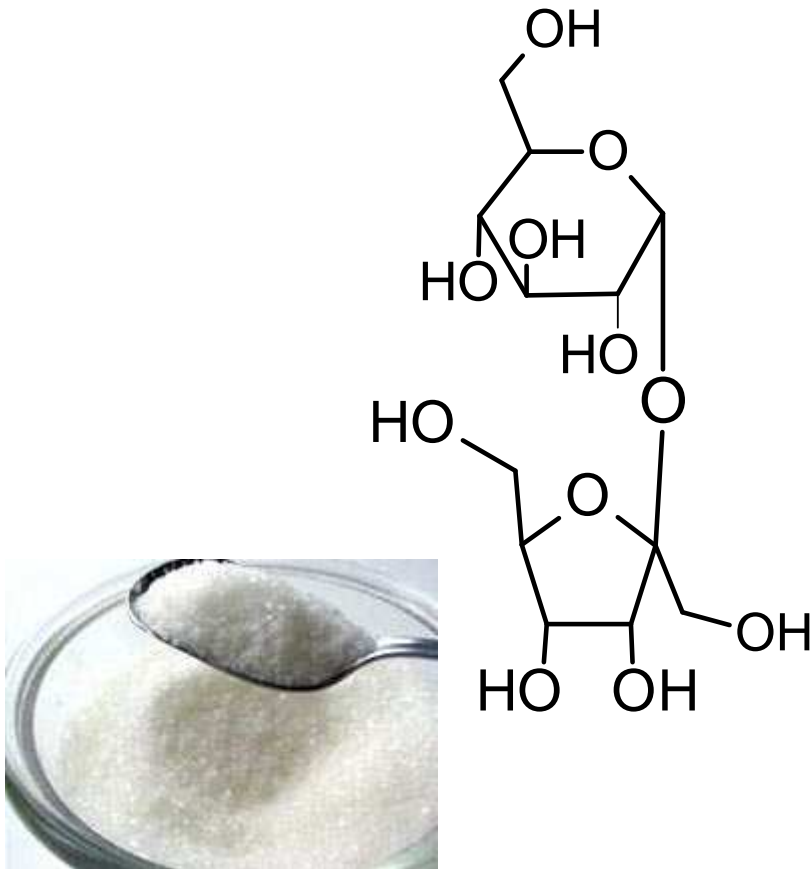




Legami estere degli zuccheri

D-Glucono- δ -lattone



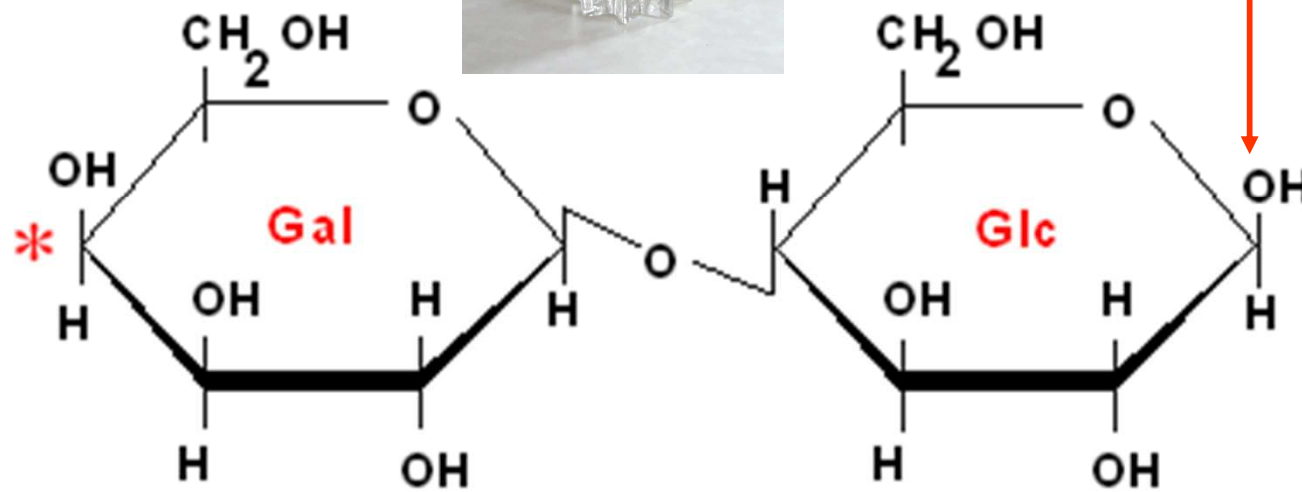


Sucrose [α -D-Glc (1,2) β -D-Fru]

Non ci sono gruppi riducenti nel saccarosio

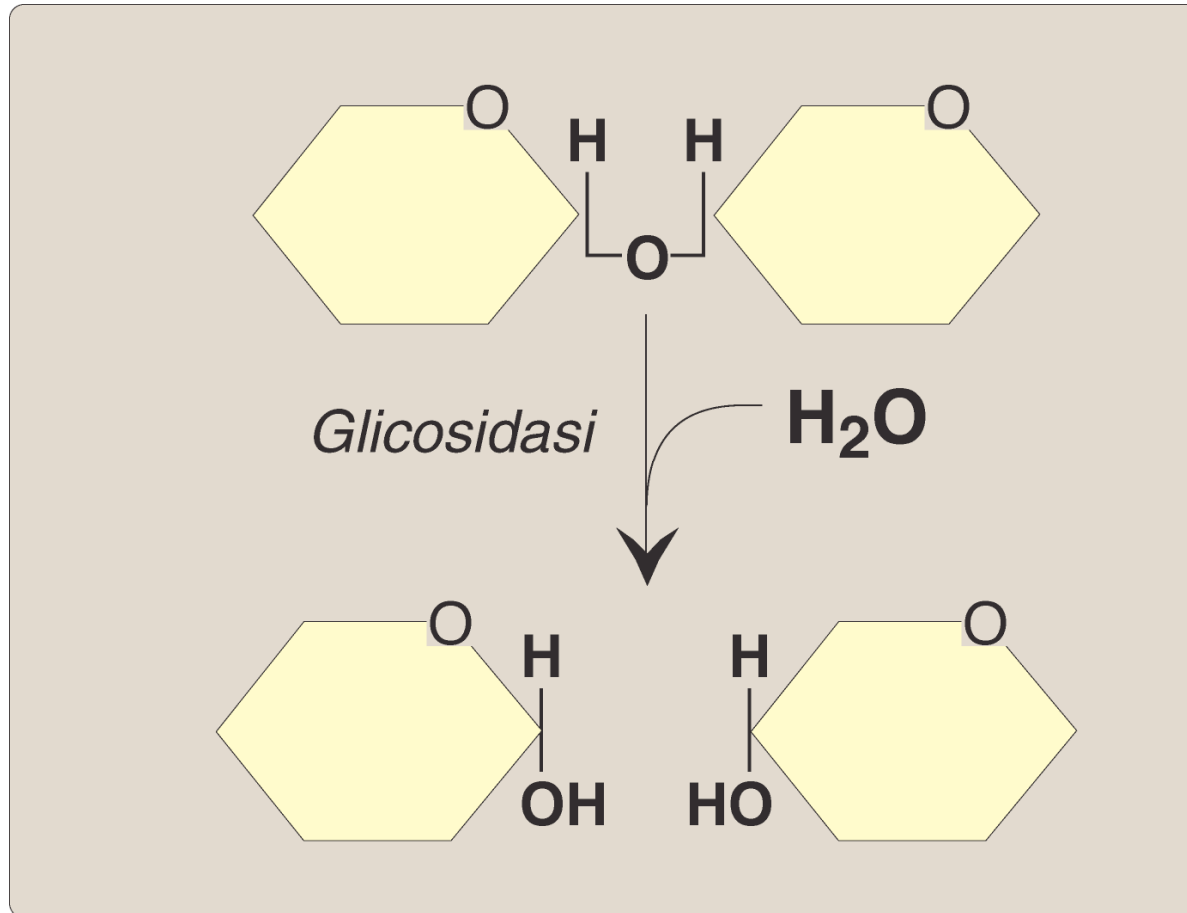


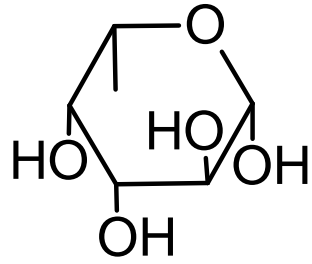
Estremità riducente



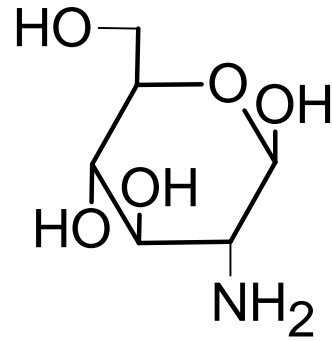
Lactose [β -D-Gal (1,4) β -D-Glc]

Scissione di un legame glicosidico

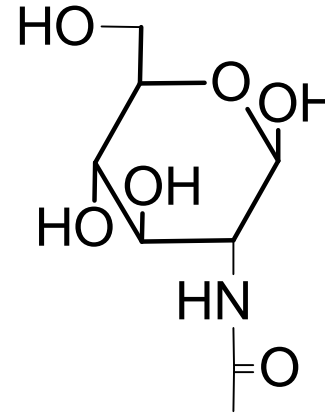




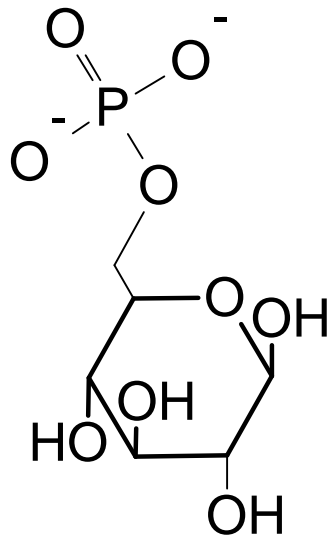
α -L-Fucosio



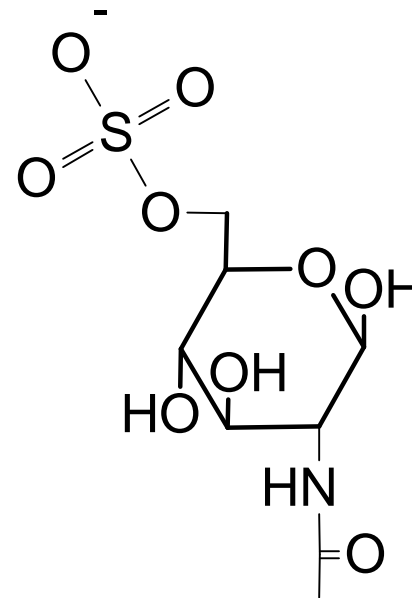
β -D-Glucosamina



N-acetil- β -D-Glucosamina



β -D-Glucosio 6-fosfato

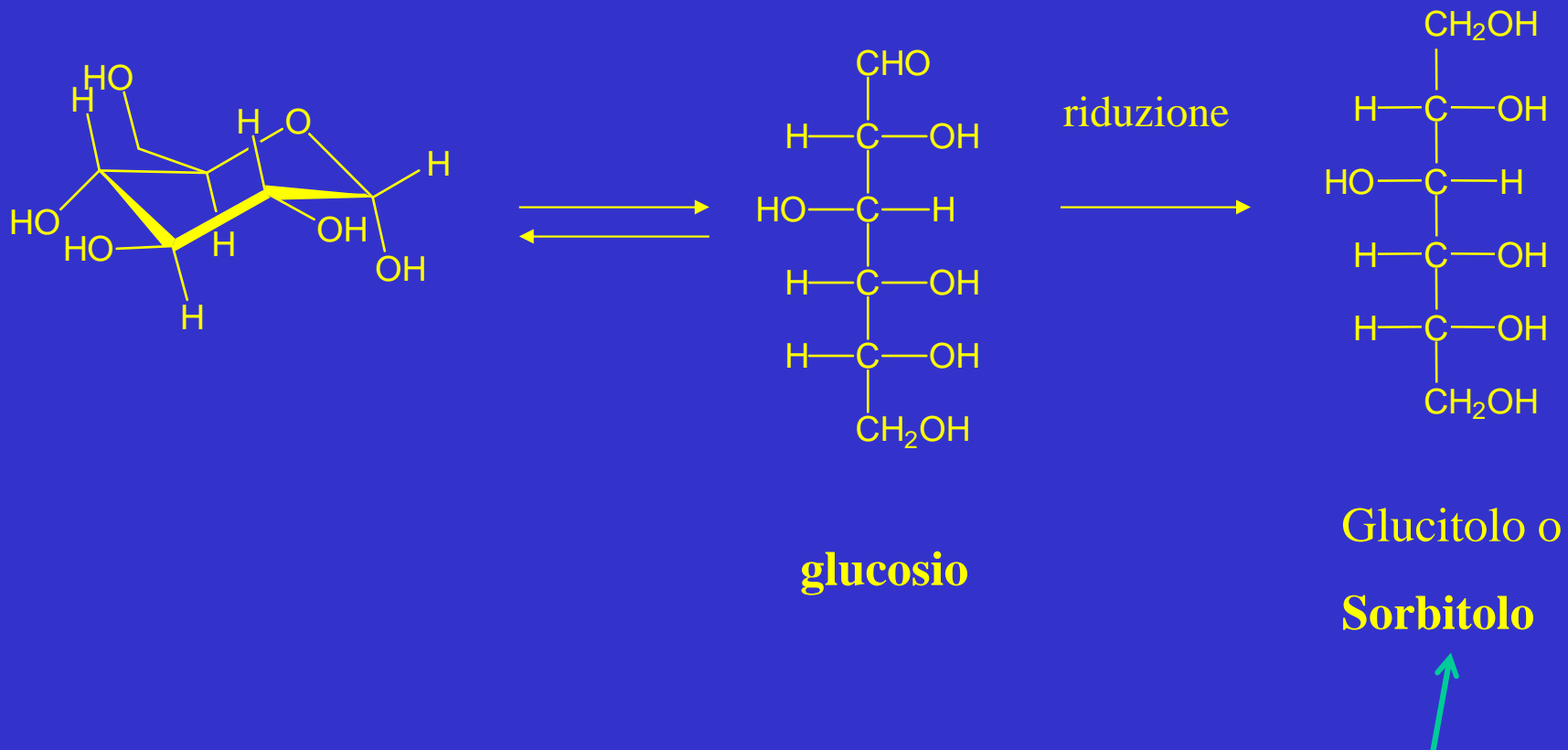


GlcNAc6S

ALDITOLI

Riduzione :

Monosaccaridi \longrightarrow Alditoli o Polioli



Cataratta diabetica è causata da accumulo nel cristallino di

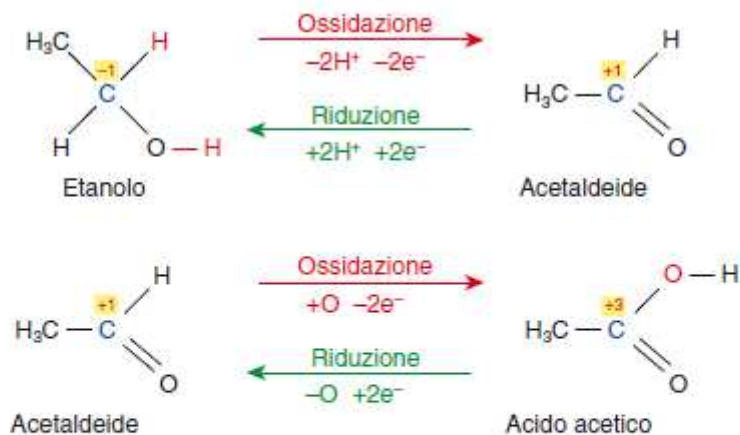


Figura 6. Ossidazione dell'etanolo ad acetaldeide per perdita dei due atomi di H segnati in rosso. Il numero di ossidazione del C implicato nella ossidazione varia da -1 a +1, indicando minore disponibilità elettronica su questo atomo nell'acetaldeide. Nel pannello inferiore, è indicata l'ossidazione 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**

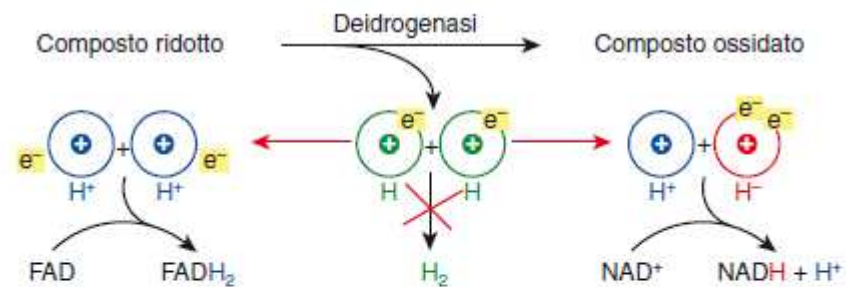
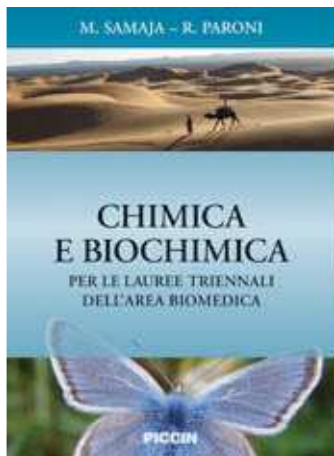
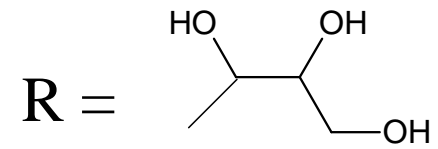
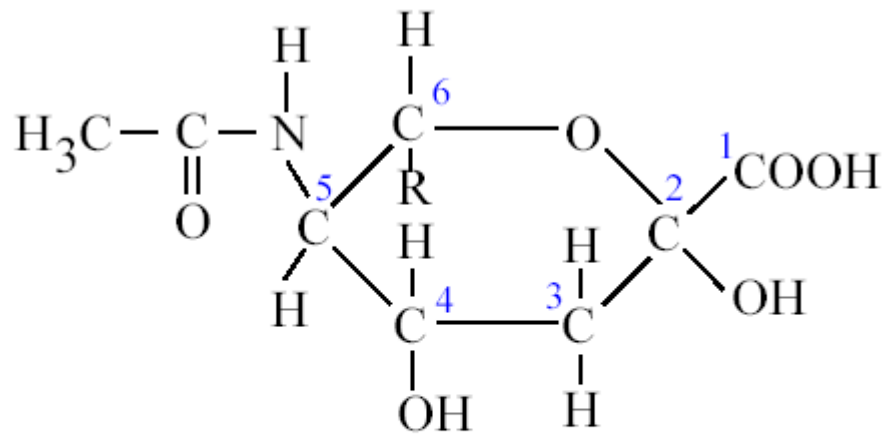


Figura 7. Le deidrogenasi rimuovono contemporaneamente 2 atomi di H (e quindi 2 e^-) dai substrati ossidabili. Questi atomi di H possono essere trasferiti in due modi diversi a FAD e NAD⁺. Nel primo caso, a FAD, sono trasferiti sia i 2 protoni H^+ che i 2 e^- , originando la forma ridotta FADH₂. Nel secondo caso, a NAD⁺, è invece trasferito 1 ione idruro, cioè 1 protone H^+ con 2 e^- ($1 H^+ + 2 e^- = :H^-$), originando la forma ridotta NADH. Il secondo H^+ viene rilasciato nel mezzo acquoso. In biologia, 2 H non danno mai origine a H₂, composto tossico.



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

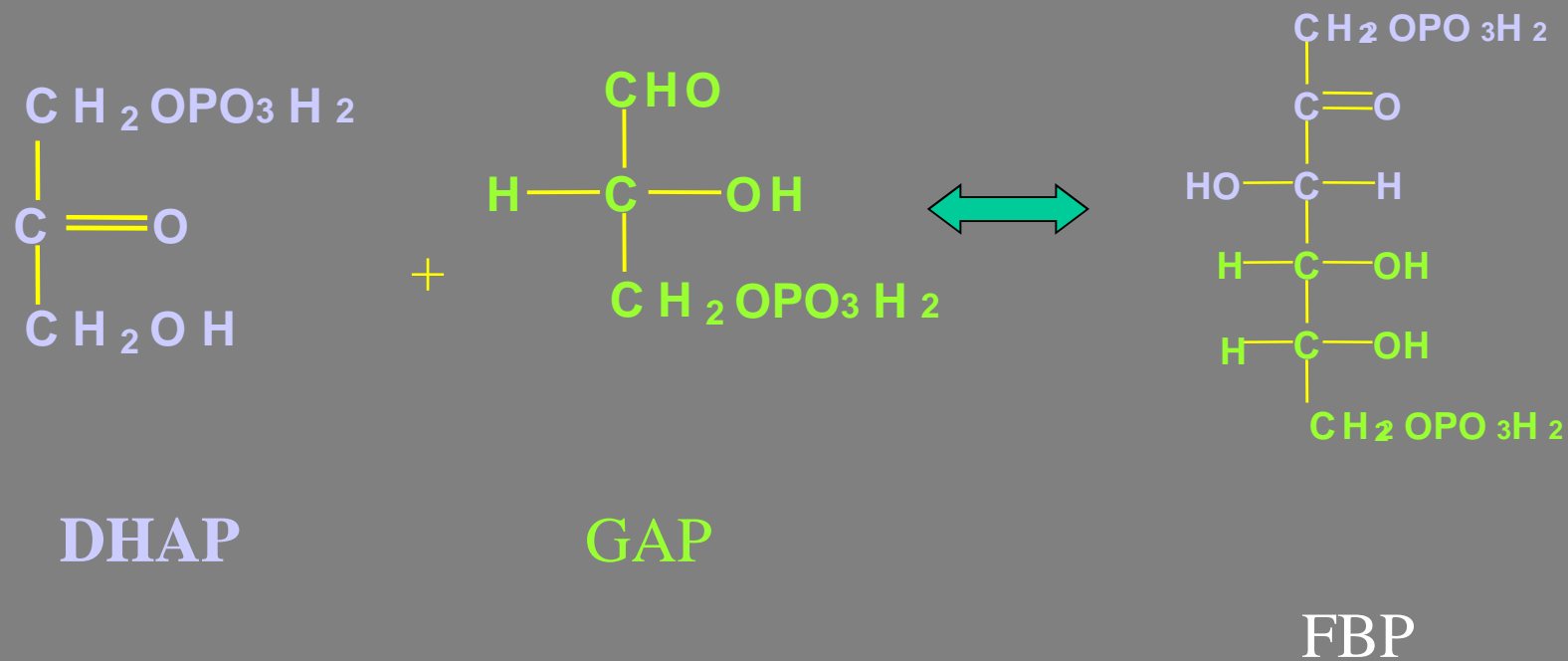


acido N-acetilneuraminico (NANA)

(acido sialico)

Condensazione aldolica

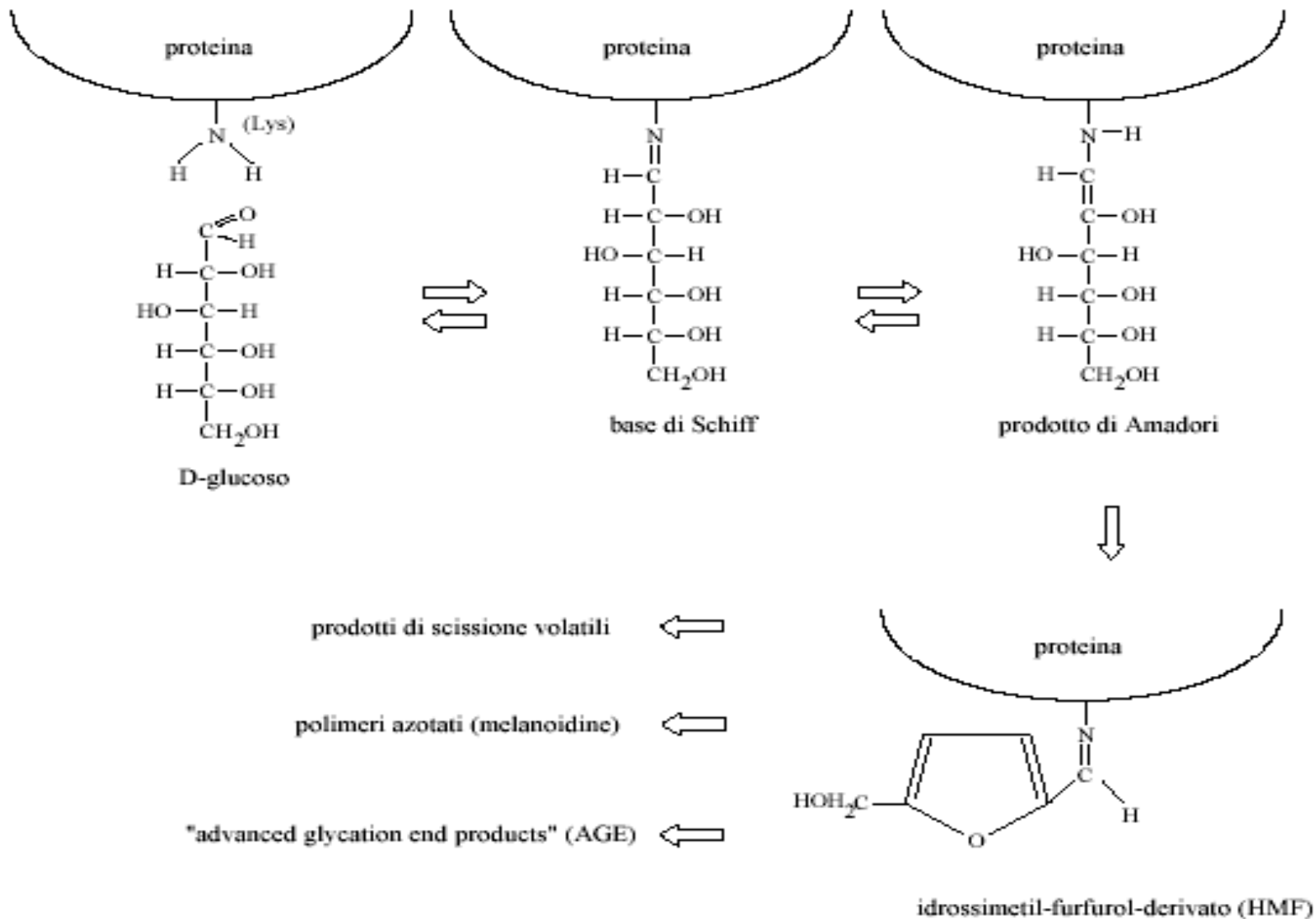
Reazione di addizione nucleofila che porta ad un **allungamento della catena carboniosa**



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

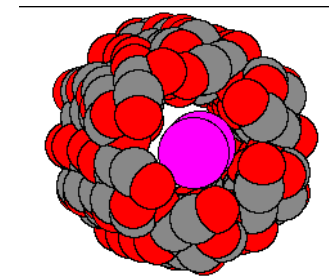
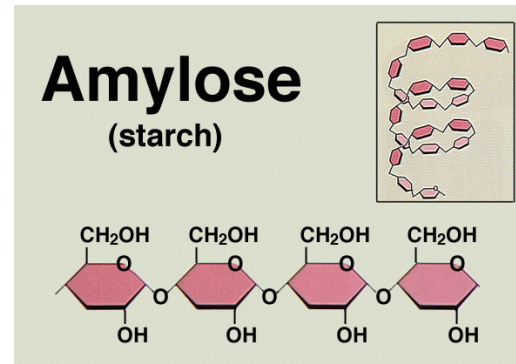
con funzione strutturale

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

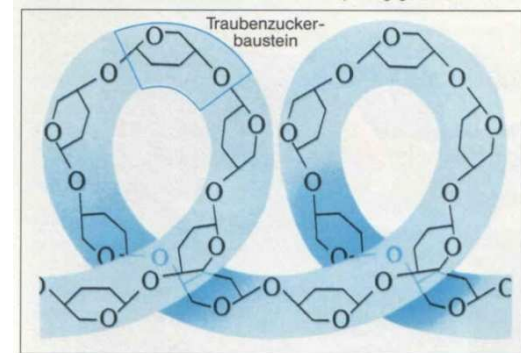
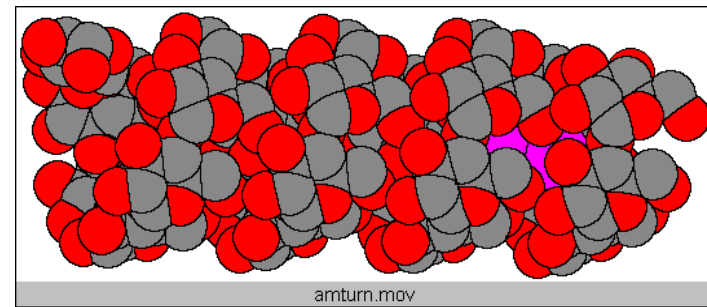
Chitina, lineare ($\beta 1 \rightarrow 4$)GlcNAc (esoscheletro insetti e crostacei)

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

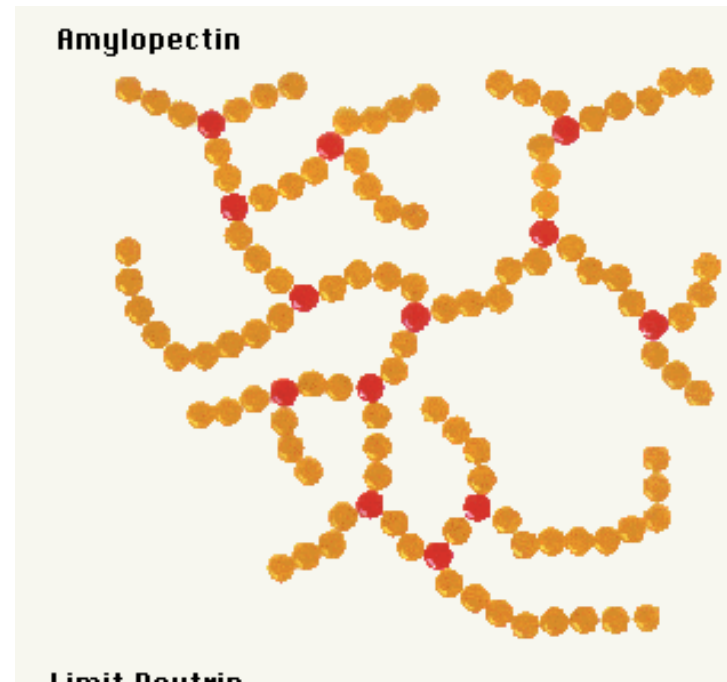
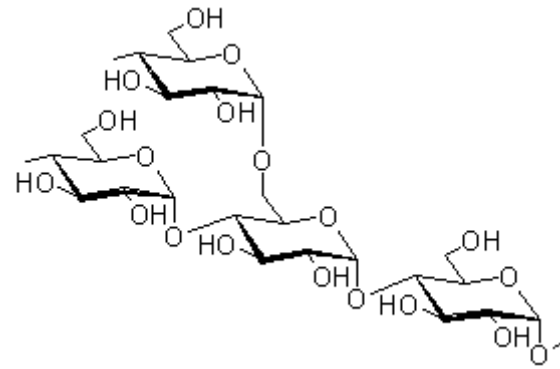


- Amilosio: catena lineare di migliaia di unità (300-3000).
- Il legame 1-4 alfa fa assumere alla molecola una struttura ad elica.
- Molecola più compatta ma meno digeribile della amilopectina. Nelle piante è **circa il 20% dell'amido**

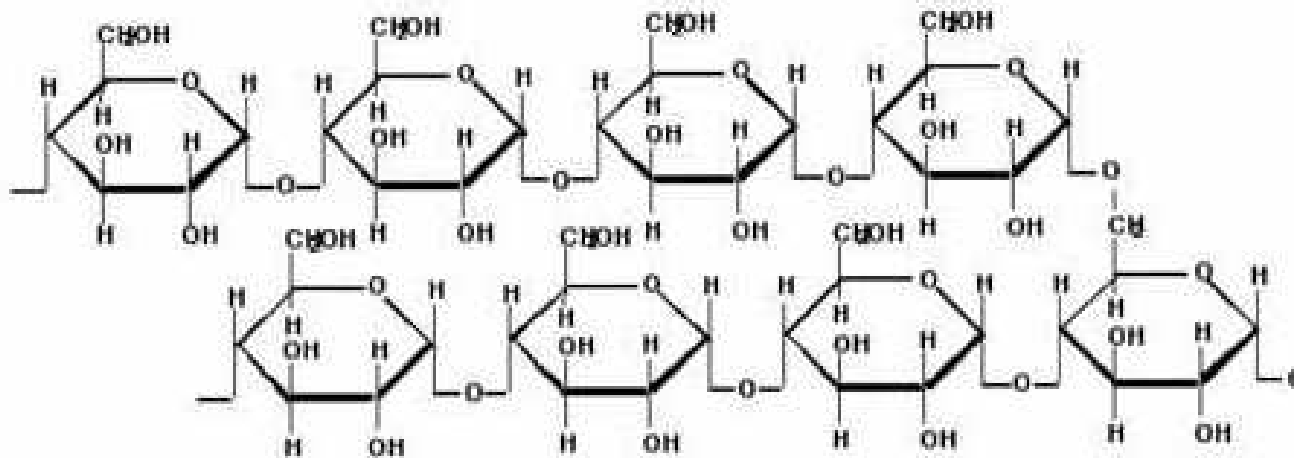


amilopectina

- 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



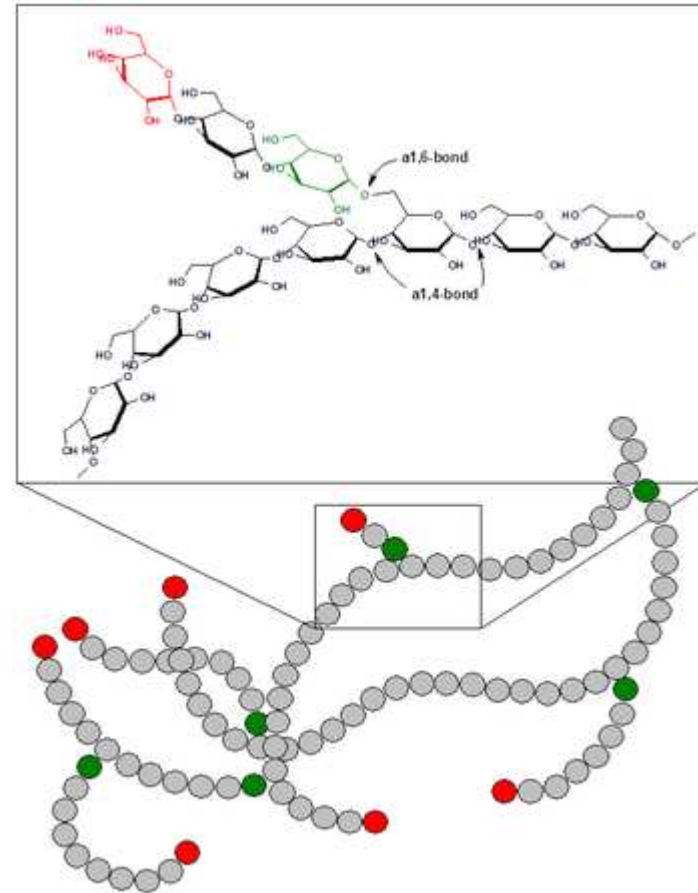
Amylopectin starch



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

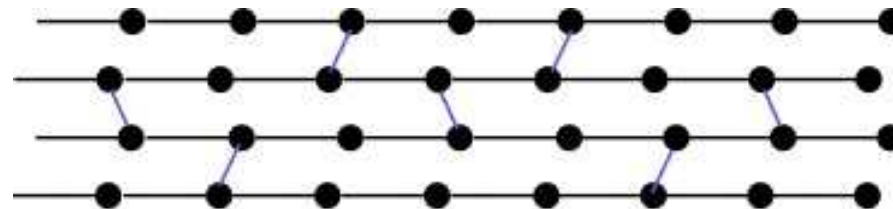
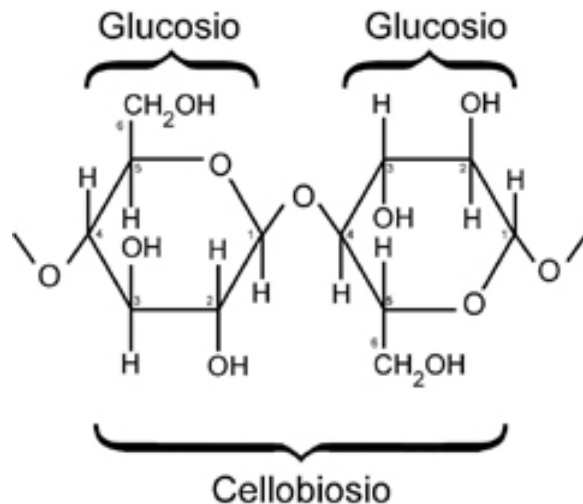
Glicogeno (+ ramificato e compatto dell'amido)

- “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)



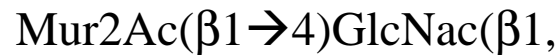
cellulosa

- 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,

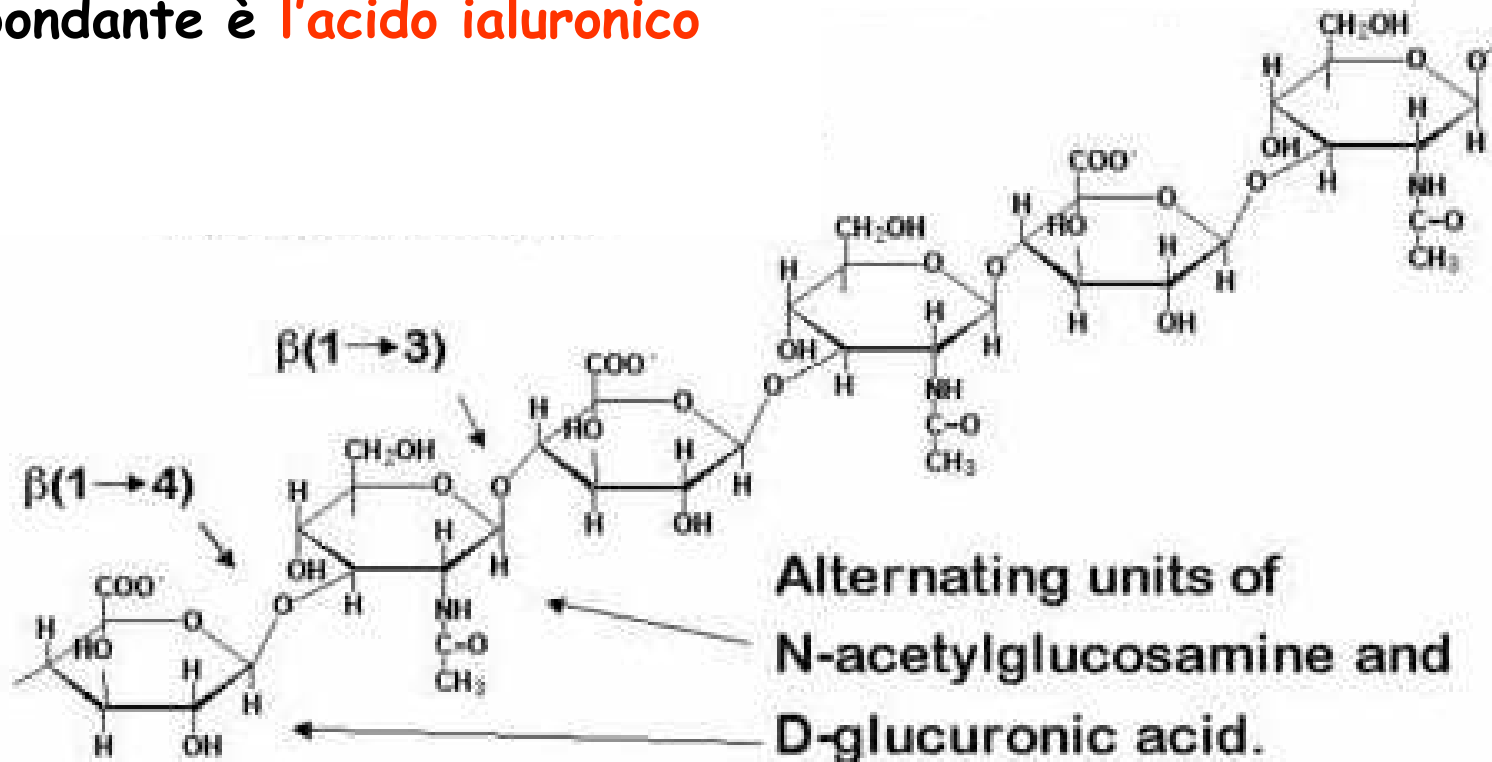
che possono essere anche solforati

che per l'alta densità di carica negativa, hanno conformazioni estese e possono trattenere molta acqua, conferiscono quindi alla matrice proprietà viscosi, 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

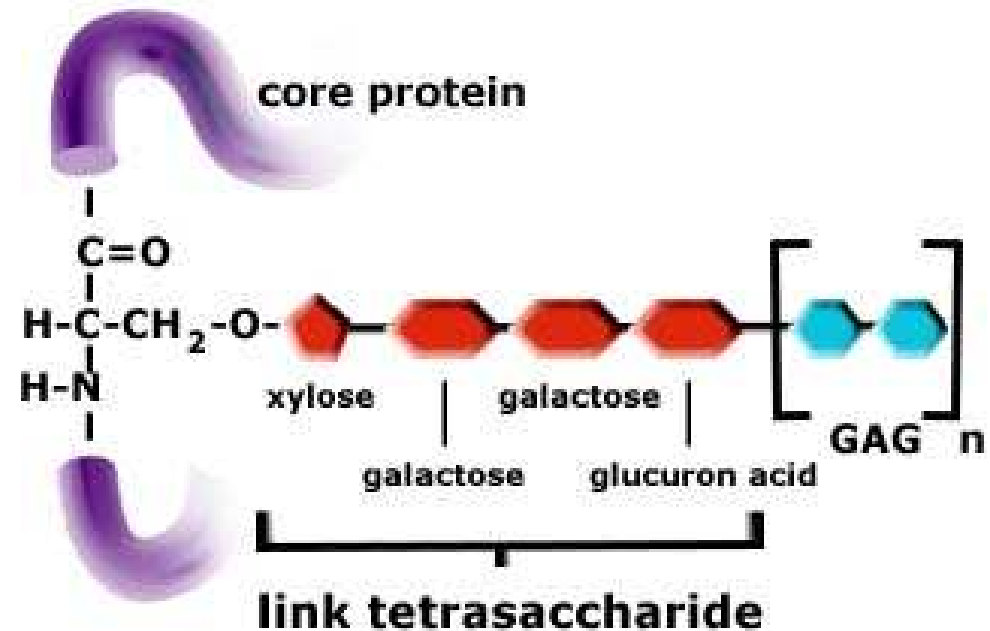
Gli zuccheri nei

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

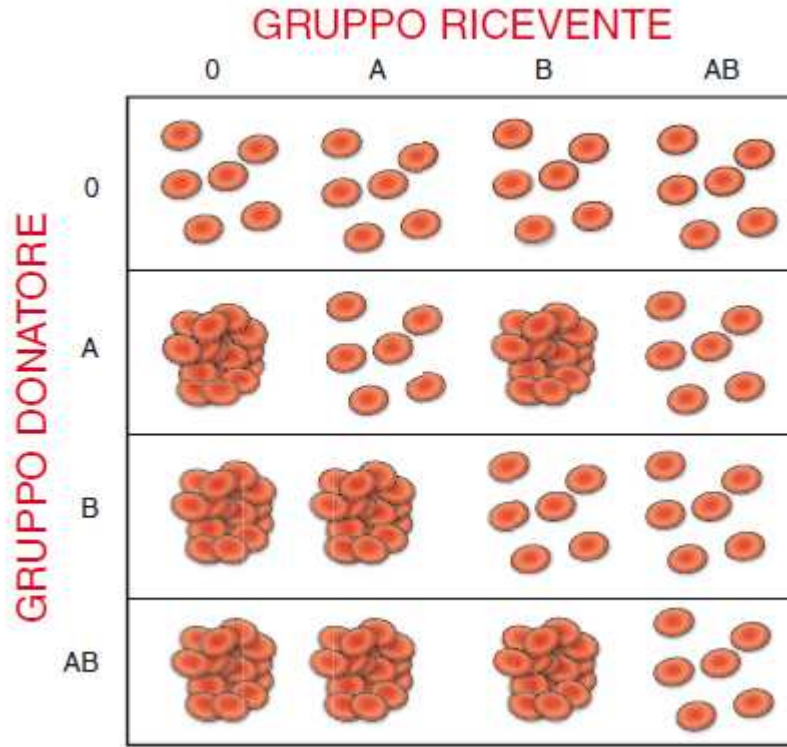


Figura 8. Il sistema dei gruppi ABO negli eritrociti umani. Ancorati agli sfingoglicolipidi delle membrane degli eritrociti vi possono essere diversi residui di carboidrati con funzioni antigeniche. Gli anticorpi e gli antigeni del sangue pongono delle barriere alle trasfusioni di sangue tra persone 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**