

CARBOIDRATI
IDRATI DI CARBONIO
GLUCIDI
ZUCCHERI
SACCARIDI

Contengono solo C, O, H

sono le macromolecole organiche
più abbondanti in natura

La formula grezza della maggior parte dei carboidrati è
 $(\text{CH}_2\text{O})_n$, con $n \geq 3$

Monosaccaridi: 3-7 C

Disaccaridi: per idrolisi danno 2 monosaccaridi

Oligosaccaridi: per idrolisi danno 3-10 monosaccaridi

Polisaccaridi: per idrolisi danno 11 - 100 monosaccaridi

Funzione

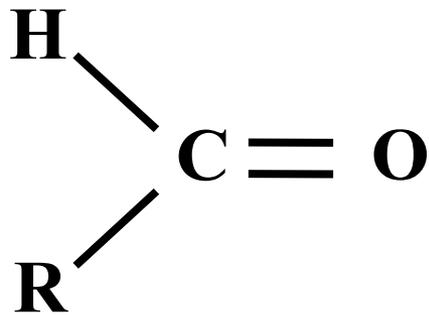
Energetica: è il substrato ossidabile per eccellenza
(anche se non con la migliore resa)

Strutturale: nelle membrane di tutte le cellule e nella
parete delle cellule vegetali e nei batteri

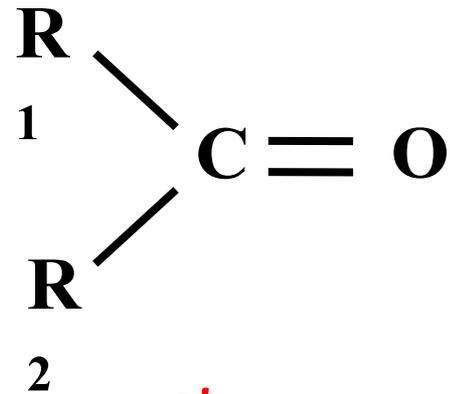
Deposito: nelle cellule animali e vegetali

Costituzione di molecole (ATP, Ac. Nucleici etc)

Chimicamente, i carboidrati sono *poliidrossialdeidi* o *poliidrossichetoni*: catene *non ramificate* di atomi di carbonio (*legami singoli C-C*), tutti legati a gruppi **OH**, tranne uno che può essere in forma **aldeidica** o **chetonica**



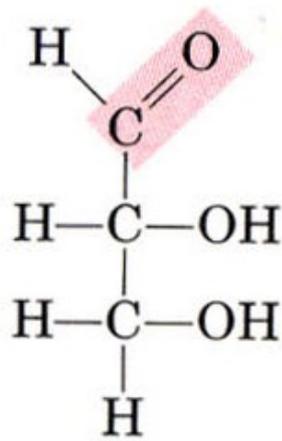
Aldeide



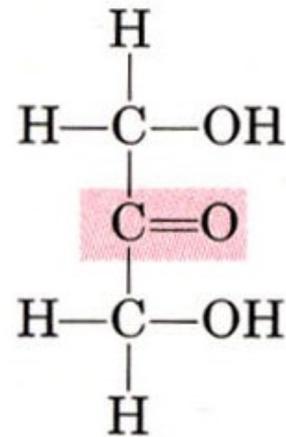
Chetone

Esistono 2 famiglie di Monosaccaridi

ALDOSI e CHETOSI



Gliceraldeide,
un aldoso

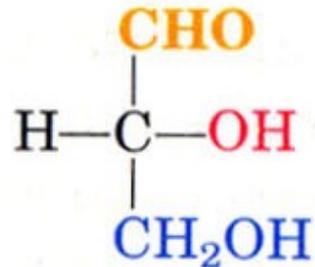


Diidrossiacetone,
un chetoso

ALDOSI: gruppo carbonilico (C=O) terminale

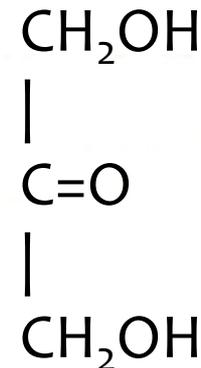
CHETOSI: gruppo carbonilico NON terminale

Tutti i monosaccaridi (ad eccezione del diidrossiacetone) hanno atomi di carbonio CHIRALI (asimmetrici)



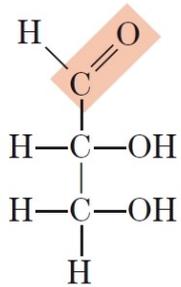
D-Gliceraldeide

Hanno tutti attività ottica,
ad **eccezione del diidrossiacetone**

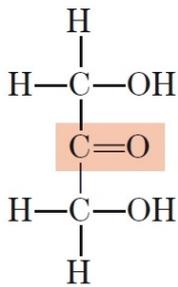


Attività ottica deriva dalla presenza di uno o più atomi di C asimmetrici

Monosaccaridi più semplici



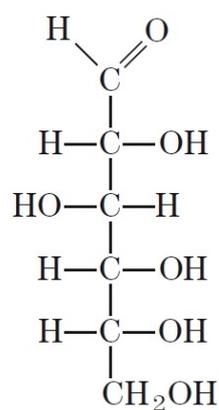
D-Gliceraldeide,
un aldotriosio



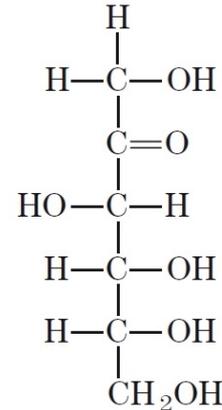
Diidrossiacetone,
un chetotriosio

(a)

Monosaccaridi più comuni



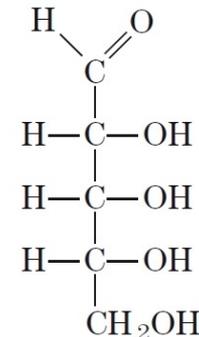
D-Glucosio,
un aldosesio



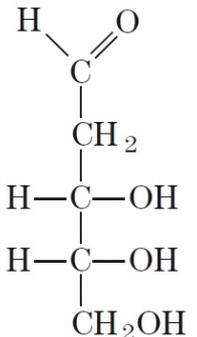
D-Fruuttosio,
un chetosesio

(b)

Monosaccaridi per acidi nucleici



D-Ribosio,
un aldopentoso



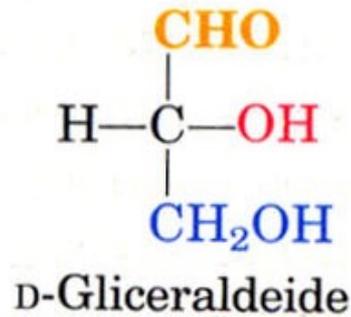
2-Deossi-D-ribosio,
un aldopentoso

(c)

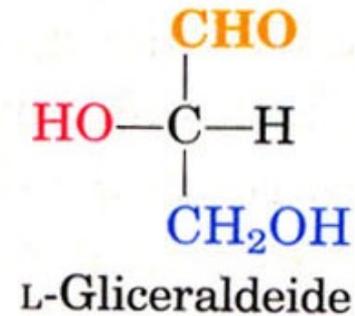
Figura 7.1 Monosaccaridi importanti. (a) Due triosi: un aldoso e un chetoso. Nelle due formule il gruppo carbonilico è ombreggiato. (b) Due esosi comuni. (c) Pentosi che fanno

parte degli acidi nucleici. Il D-ribosio è un componente degli acidi ribonucleici (RNA), mentre il 2-deossi-D-ribosio è un componente dell'acido deossiribonucleico (DNA).

Gli **STEREoisomeri** dei monosaccaridi vengono suddivisi in due gruppi che differiscono per la configurazione del C chirale più lontano dal gruppo carbonilico C=O



Serie D



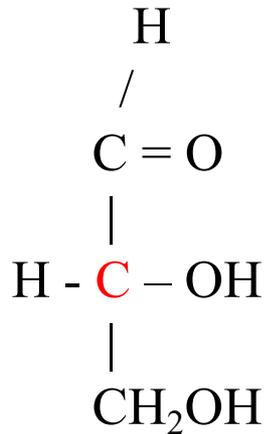
Serie L

La maggior parte in natura sono D

Regola di van't Hoff:

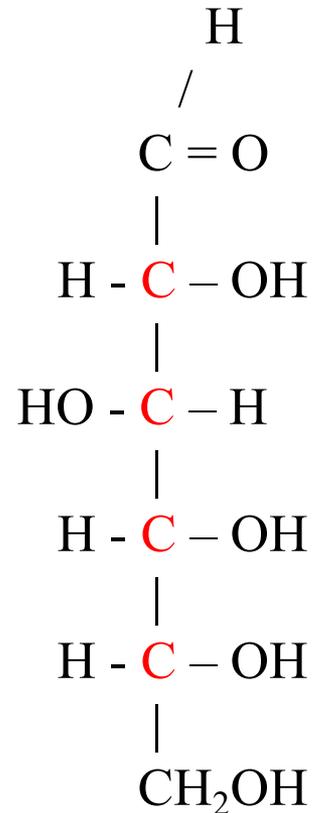
Numero di stereoisomeri = 2^n (n= numero di C asimmetrici)

Gliceraldeide



$$\begin{array}{l} n=1 \\ 2^1=2 \end{array}$$

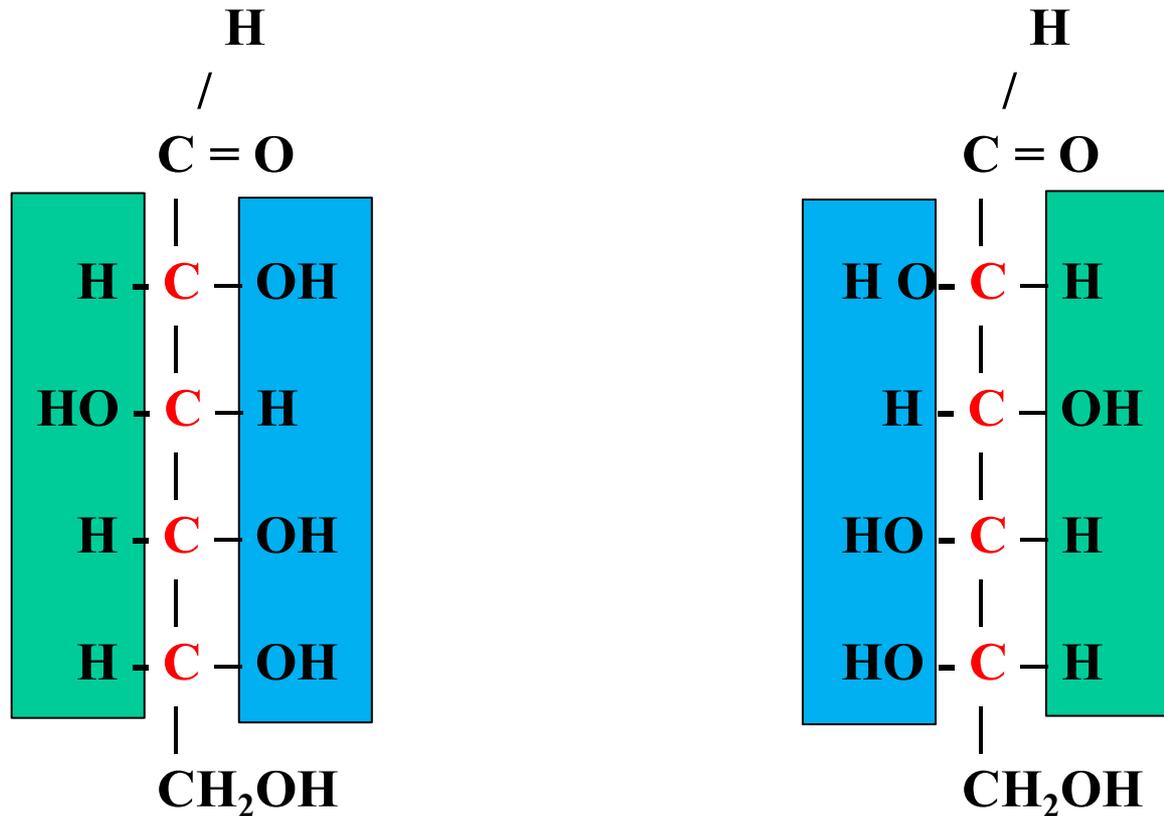
Glucosio



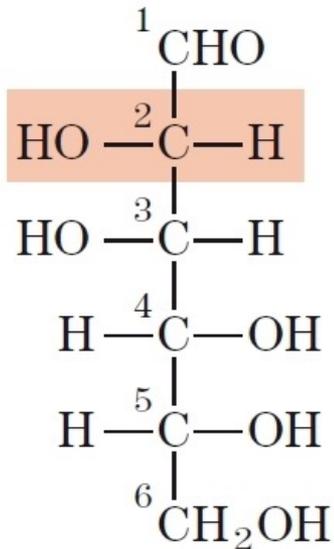
$$\begin{array}{l} n=4 \\ 2^4=16 \end{array}$$

ENANTIOMERI: due molecole speculari

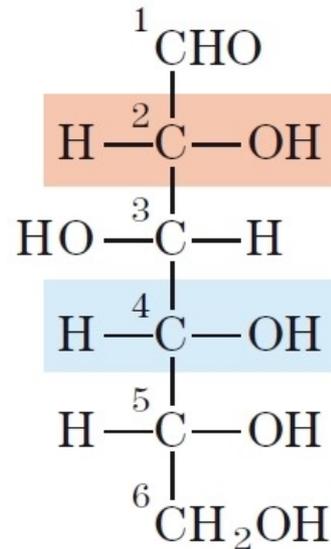
Due monosaccaridi sono enantiomeri se la specularità si verifica (memo: riguarda l'intera molecola)



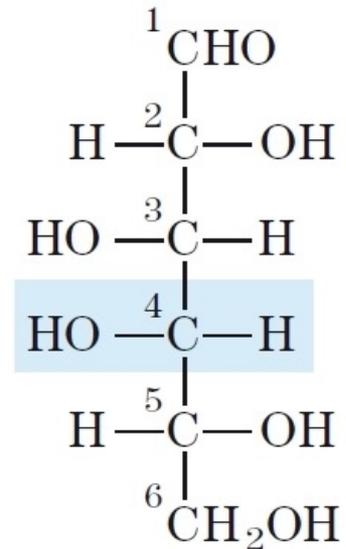
EPIMERI : differiscono per la configurazione attorno ad un solo atomo di carbonio



D-Mannosio
(epimero in C-2)



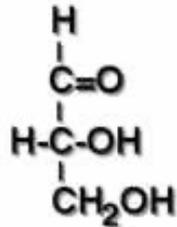
D-Glucosio



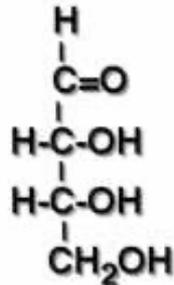
D-Galattosio
(epimero in C-4)

Monosaccharide classifications

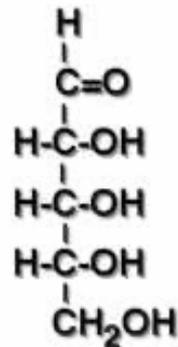
- Number of carbon atoms in the chain



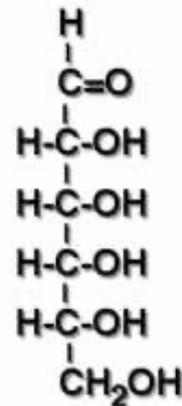
triose



tetrose



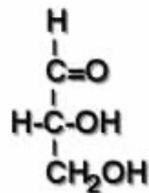
pentose



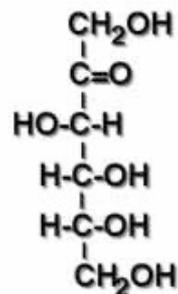
hexose

Can be either aldose or ketose sugar.

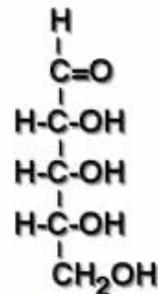
Examples



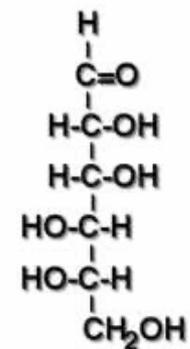
D-glyceraldehyde
triose
aldose
aldotriose sugar



D-fructose
hexose
ketose
ketohexose sugar



D-ribose
pentose, aldose
aldopentose sugar

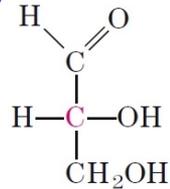


L-mannose
hexose, aldose
aldohexose sugar

La serie dei D-ALDOSI

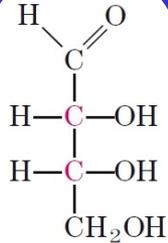
(a) D-Aldosi

Tre atomi di carbonio

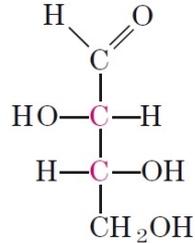


D-Gliceraldeide

Quattro atomi di carbonio

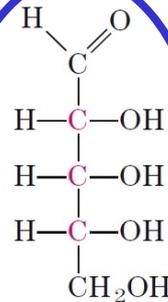


D-Eritrosio

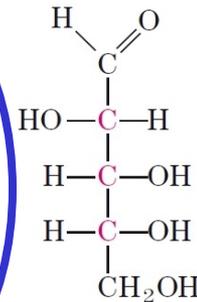


D-Treosio

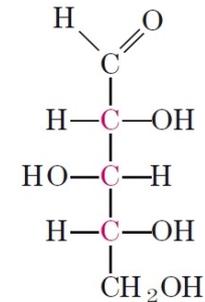
Cinque atomi di carbonio



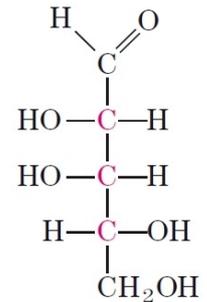
D-Ribosio



D-Arabinosio

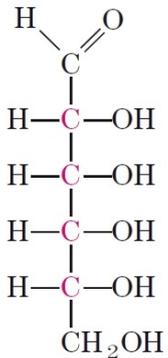


D-Xilosio

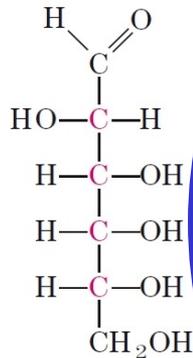


D-Lixosio

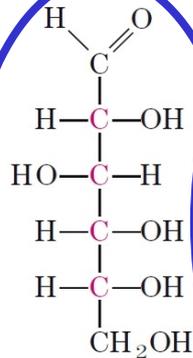
Sei atomi di carbonio



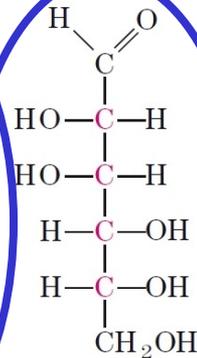
D-Allosio



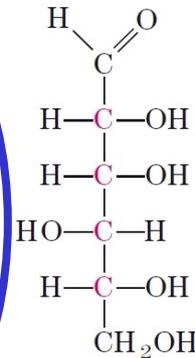
D-Altrosio



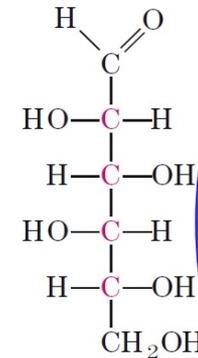
D-Glucosio



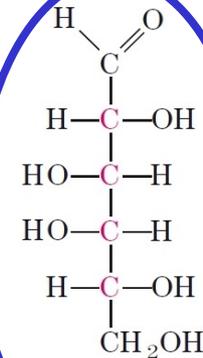
D-Mannosio



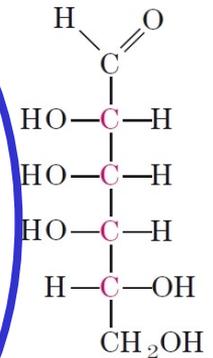
D-Gulosio



D-Idosio



D-Galattosio



D-Talosio

La serie dei D-CHETOSI

(b) D-Chetosi

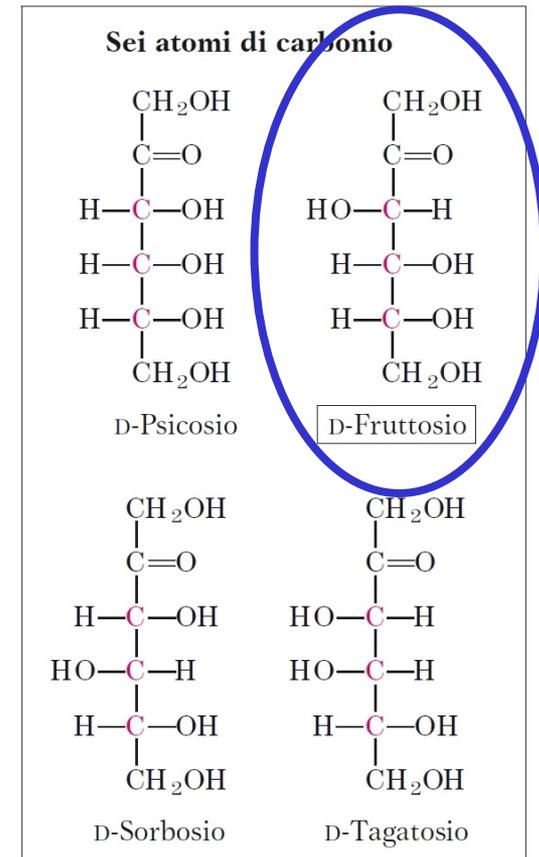
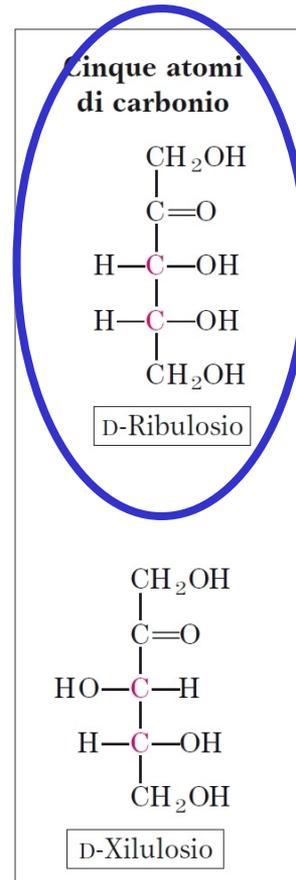
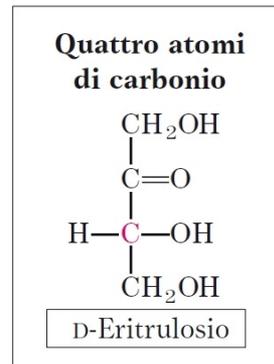
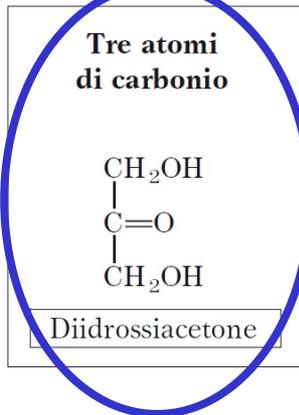
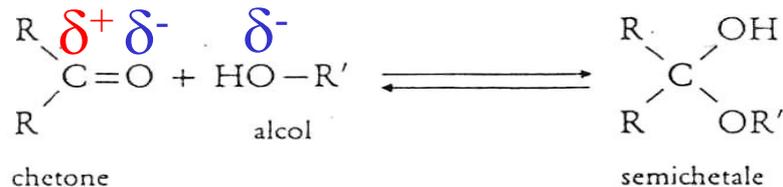
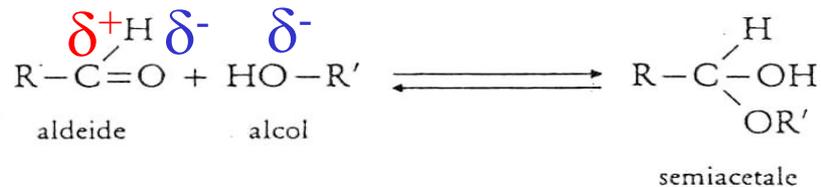


Figura 7.3 Aldosi e chetosi. La serie dei D-aldosi (a) e dei D-chetosi (b), che hanno da tre a sei atomi di carbonio, mostrata mediante le formule proiettive. Gli atomi di carbonio in rosso sono i centri chirali. In tutti questi D-isomeri l'atomo di carbonio chirale più distante dall'atomo di carbonio carbonilico ha la stessa configurazione dell'atomo di carbonio chirale della D-gliceraldeide. Gli zuccheri con i nomi riquadrati sono i più abbondanti in natura; li incontreremo ancora sia in questo capitolo che nei seguenti.

In realtà, la struttura lineare degli zuccheri fino ad ora rappresentata è presente solo in una % limitatissima; infatti, la reazione intramolecolare tra un'aldeide (o chetone) ed un alcol origina un

SEMI-ACETALE (SEMI-CHETALE)



n.b. (non c'è eliminazione d'acqua)

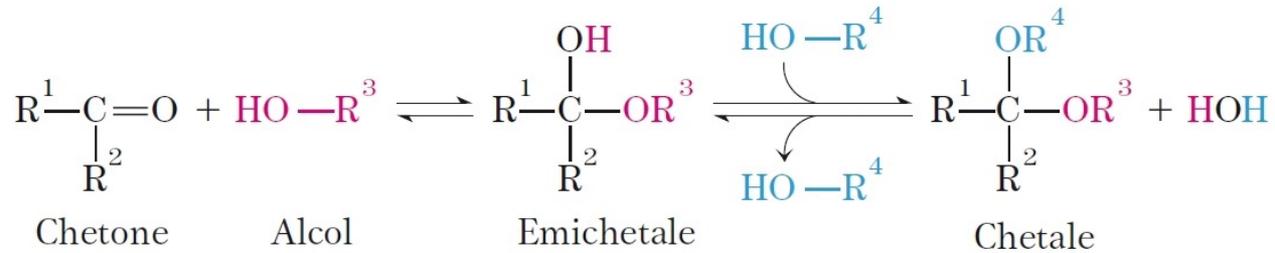
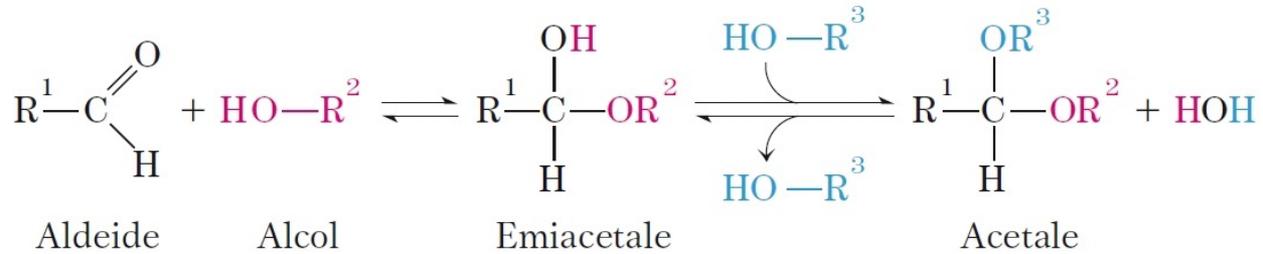


Figura 7.5 Formazione di emiacetali e di emichetali.

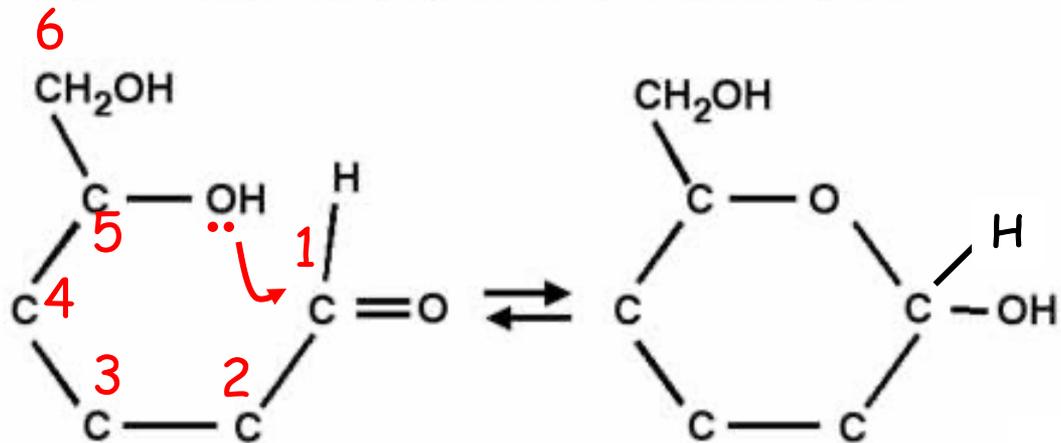
Un'aldeide oppure un chetone possono reagire con un alcol in un rapporto 1:1, formando rispettivamente un emiacetale o un emichetale e generando un nuovo centro chirale a livello dell'atomo di carbonio carbonilico. L'aggiunta di una seconda molecola di alcol produce un acetale o un chetale. Quando il secondo gruppo alcolico fa parte di un'altra molecola di zucchero, si forma un legame glicosidico.

In soluzione acquosa, i monosaccaridi con 5 o più atomi di carbonio assumono una **forma ciclica**, che si trova *in equilibrio* con la forma a catena lineare

Intramolecular cyclization

Cyclization.

Remember - chains can bend and rotate.



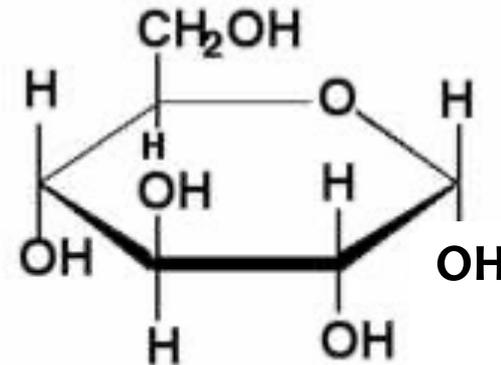
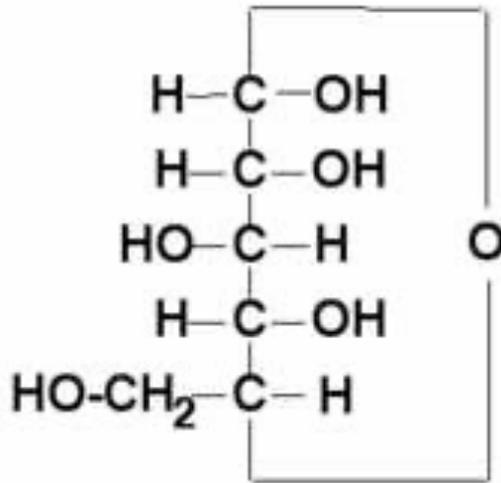
Quando il C₁ si lega all'O del C₅,
ha legati quattro gruppi diversi e pertanto diventa **asimmetrico**:
Il nuovo legame che si forma è definito **GLICOSIDICO**!

X memorizzare:

- Se OH a dx compare sotto l'anello (sotto C)
- Se OH a sn compare sopra l'anello (sotto C)

Fischer vs. Haworth projections

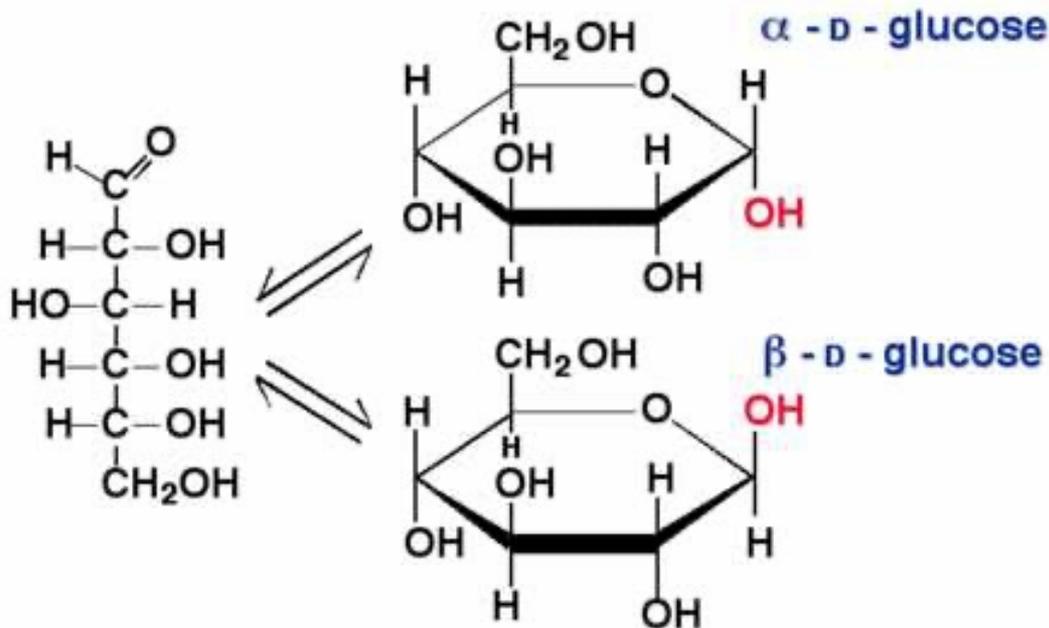
α -D-glucose



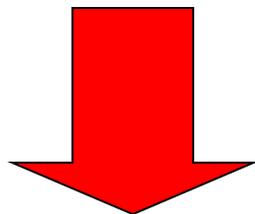
Le strutture cicliche vengono meglio rappresentate dalle formule di Hawort, mentre quelle lineari dalle formule di Fisher

Si origina un nuovo atomo di C asimmetrico (anomerico), che può formare due stereoisomeri (α e β), detti **ANOMERI**

D-GLUCOSIO



In base alla disposizione dell' -OH (C_1) del D-glucosio si distinguono due forme



α e β : forme anomeriche

α e β : forme anomeriche

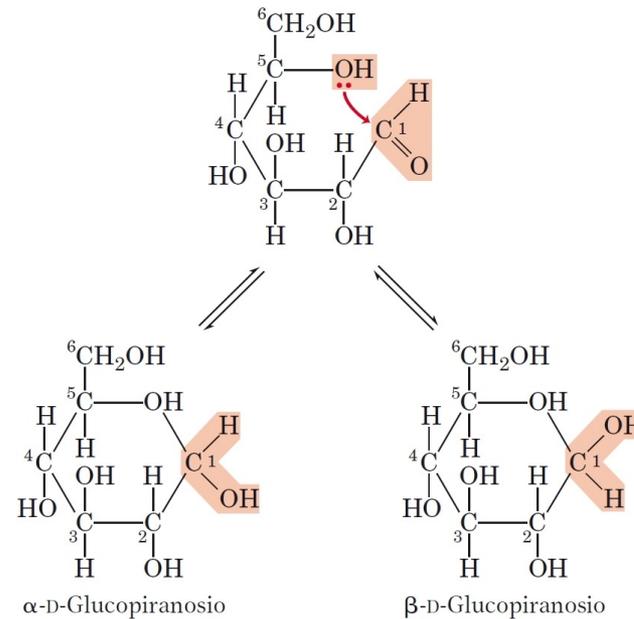
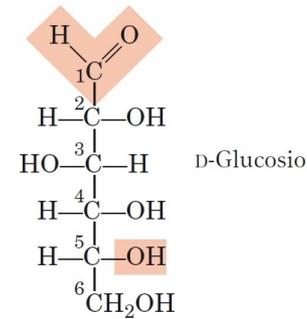


Figura 7.6 Formazione delle due forme cicliche del **D-glucosio**. Quando il gruppo aldeidico sul C-1 e il gruppo ossidrilico sul C-5 reagiscono tra loro per formare un legame emiacetalico, possono originarsi due forme stereoisomeriche α e β (anomeri), che differiscono soltanto a livello della stereochimica dell'atomo di carbonio emiacetalico. Questa reazione è reversibile. L'interconversione tra gli anomeri α e β viene detta mutarotazione.

MUTAROTAZIONE DELLE DUE
FORME ANOMERICHE α e β
DEL D-GLUCOSIO:
Interconversione/equilibrio
reversibile

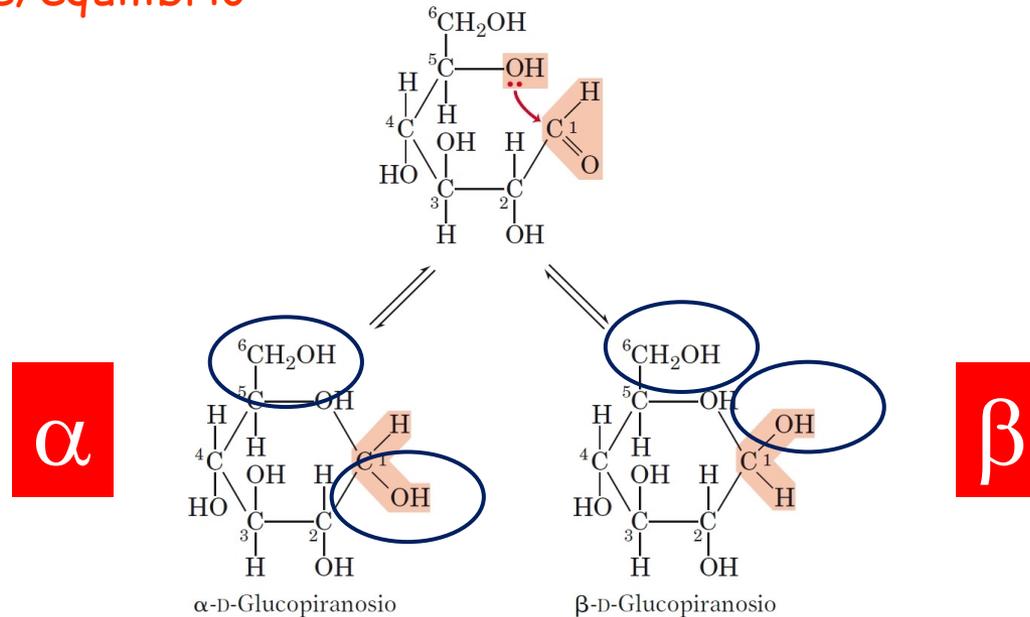
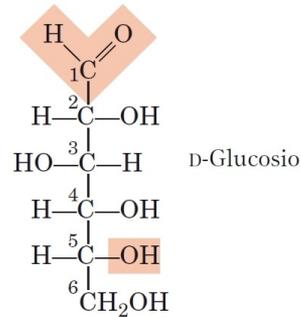


Figura 7.6 Formazione delle due forme cicliche del **D-glucosio**. Quando il gruppo aldeidico sul C-1 e il gruppo ossidrilico sul C-5 reagiscono tra loro per formare un legame emiacetalico, possono originarsi due forme stereoisomeriche α e β (anomeri), che differiscono soltanto a livello della stereochimica dell'atomo di carbonio emiacetalico. Questa reazione è reversibile. L'interconversione tra gli anomeri α e β viene detta mutarotazione.

L'attività ottica (capacità di ruotare il piano della luce polarizzata) risponde alla natura chirale dei composti

Se si misura l'attività ottica di una soluzione fresca di α D-glucosio questa è di circa $+ 112^\circ$

Se si misura l'attività ottica di una soluzione fresca di β D-glucosio questa è di circa $+ 18^\circ$

Ma se si aspetta per un certo tempo, ambedue le soluzioni ruotano la luce polarizzata di circa $+ 52^\circ$

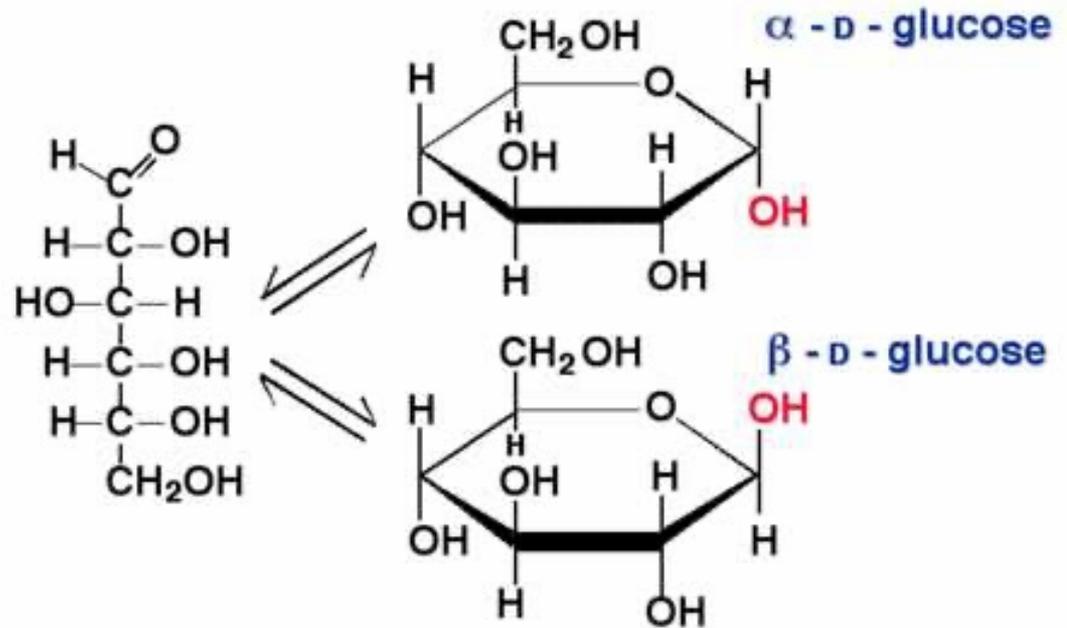
PERCHE'?

perché le forme α e β sono in equilibrio (attraverso la forma aperta)
E pertanto il valore di 52° rispecchia la diversa % all'equilibrio delle due forme (forma α : 36%; forma β : 64%)

QUESTO E' IL FENOMENO DELLA MUTAROTAZIONE

Le forme α e β sono interconvertibili tra di loro

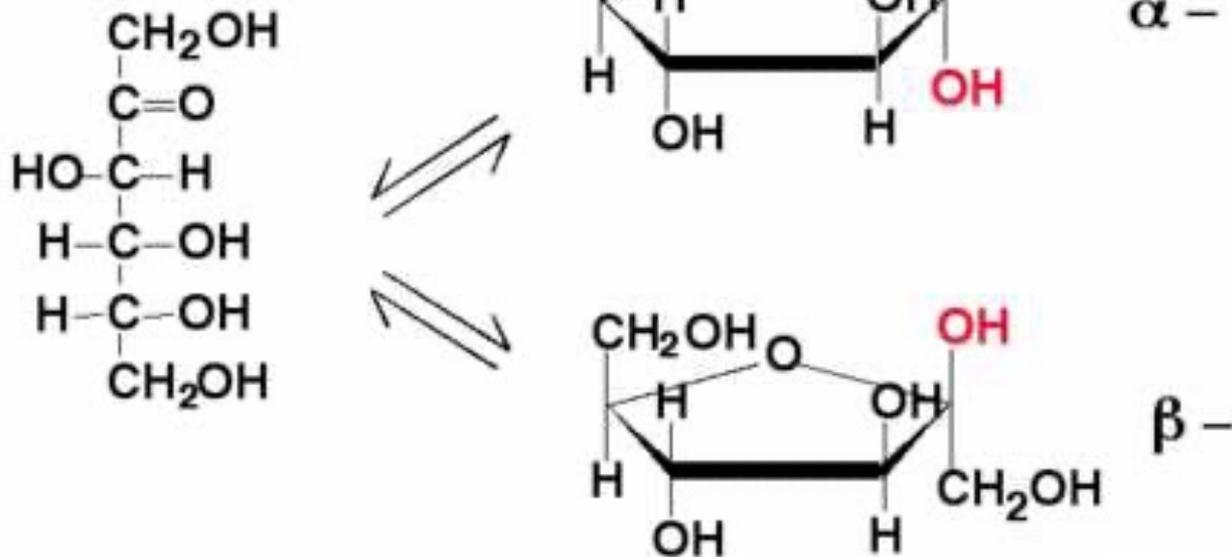
Forma aperta
o lineare, in cui
le forme cicliche
si devono
trasformare
per passare
dall'una all'altra



Pertanto, queste tre forme sono **IN EQUILIBRIO** :
le **forme cicliche** sono **assai più stabili** della forma aperta
(quindi presenti in quantità maggiore) **e la β più dell' α !!**

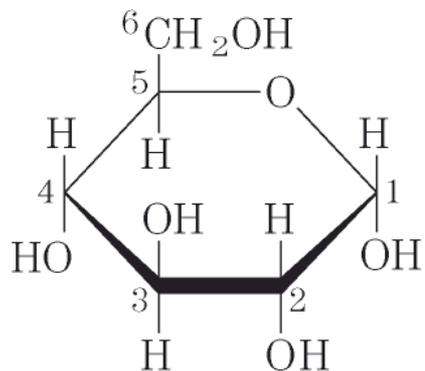
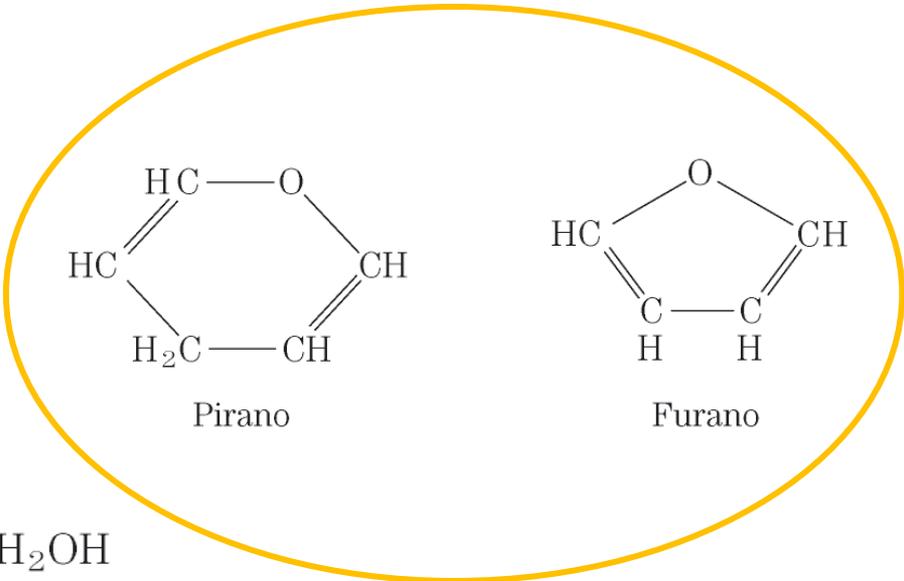
Cyclization of D-fructose

This can also happen to ketose sugars.

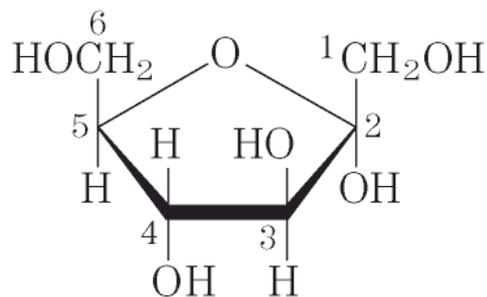


Quando il C_2 si lega all'O del C_5 ,
ha legati quattro gruppi diversi e pertanto diventa **asimmetrico**

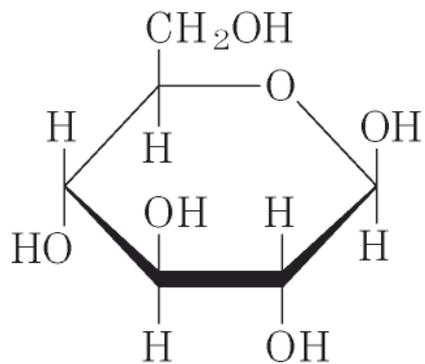
Per gli **aldoesosi**, l'anello **piranosico esagonale** è più stabile, mentre i **chetoesosi** formano di preferenza un anello **furanosico pentagonale**



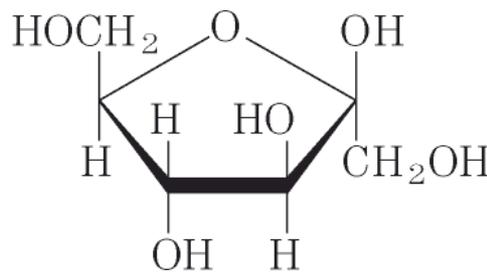
α -D-Glucopiranosio



α -D-Fruktofuranosio



β -D-Glucopiranosio



β -D-Fruktofuranosio

Il nuovo carbonio
asimmetrico
(C anomero) è
C1 per i piranosio e
C2 per i furanosio

Data la geometria *tetraedrica* degli atomi di C, la conformazione tridimensionale dell'anello piranosico non è strettamente planare

Conformazione a “sedia”

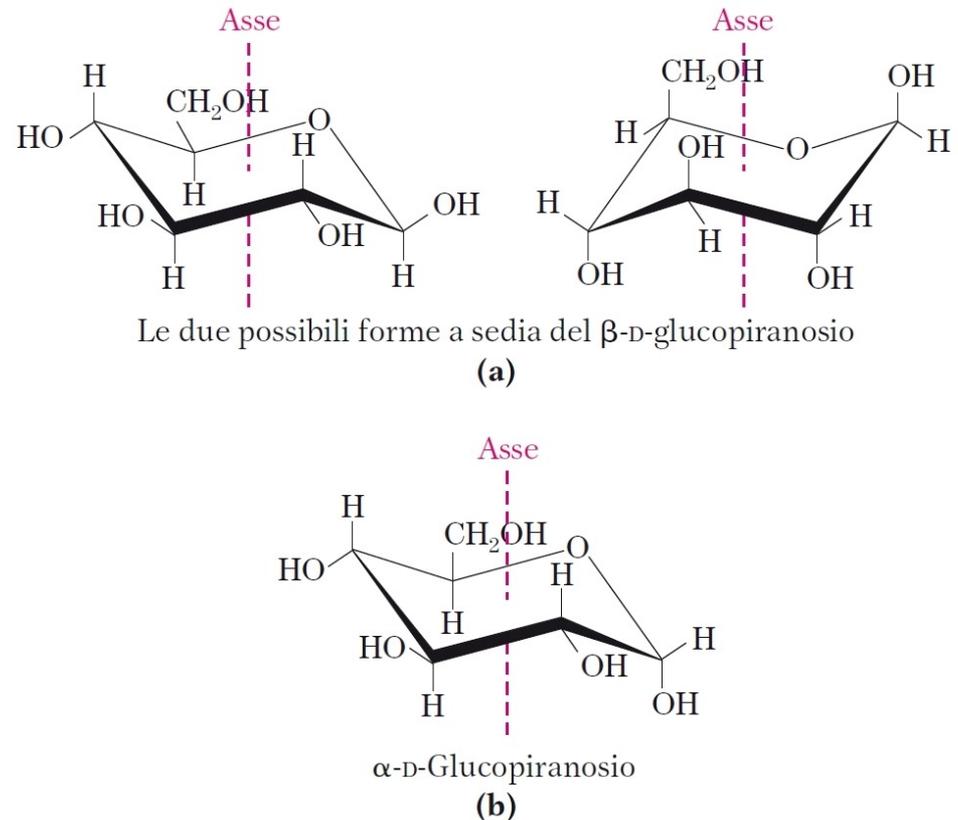


Figura 7.8 Strutture conformazionali dei piranosio.

(a) Due forme “a sedia” dell’anello piranosico del β -D-glucopiranosio. Le due *conformazioni* non sono facilmente interconvertibili senza rottura dell’anello; per indurre l’interconversione delle forme a sedia è necessario fornire 46 kJ di energia per mole. Un’altra conformazione, quella “a barca” (non mostrata), si osserva solo in derivati con sostituenti molto voluminosi. (b) Una conformazione a sedia dell’ α -D-glucopiranosio.

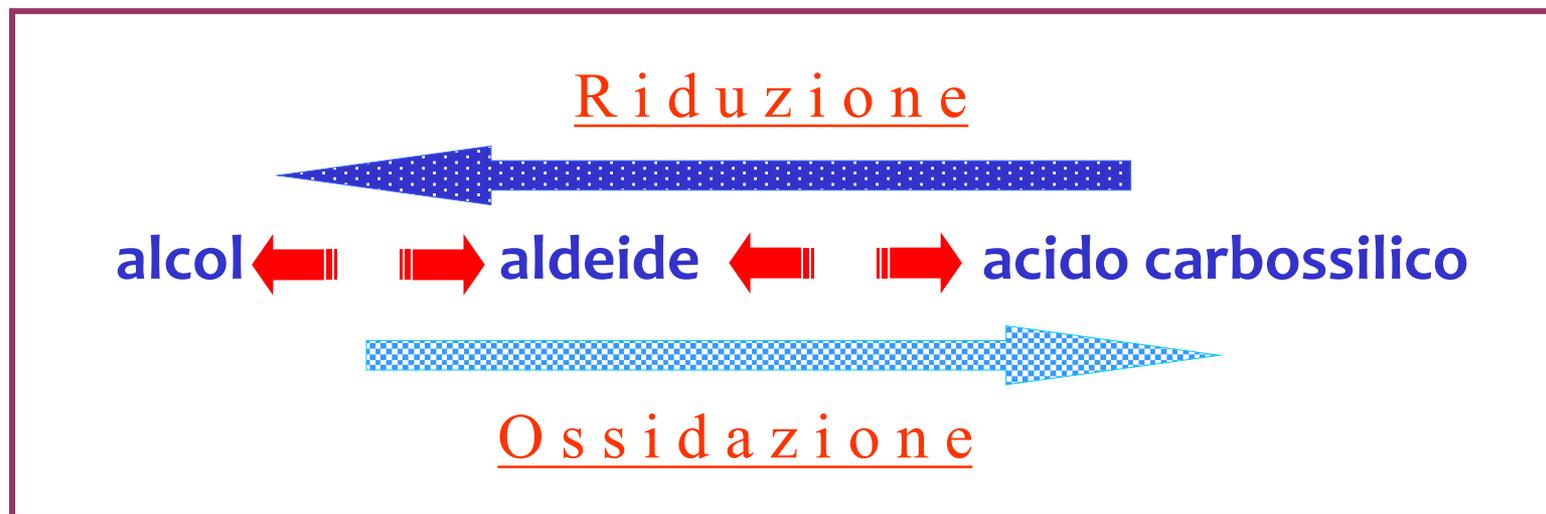
Proprietà chimiche degli zuccheri: proprie del

- ✓ gruppo aldeidico/chetonico

 - ✓ dei gruppi alcolici I

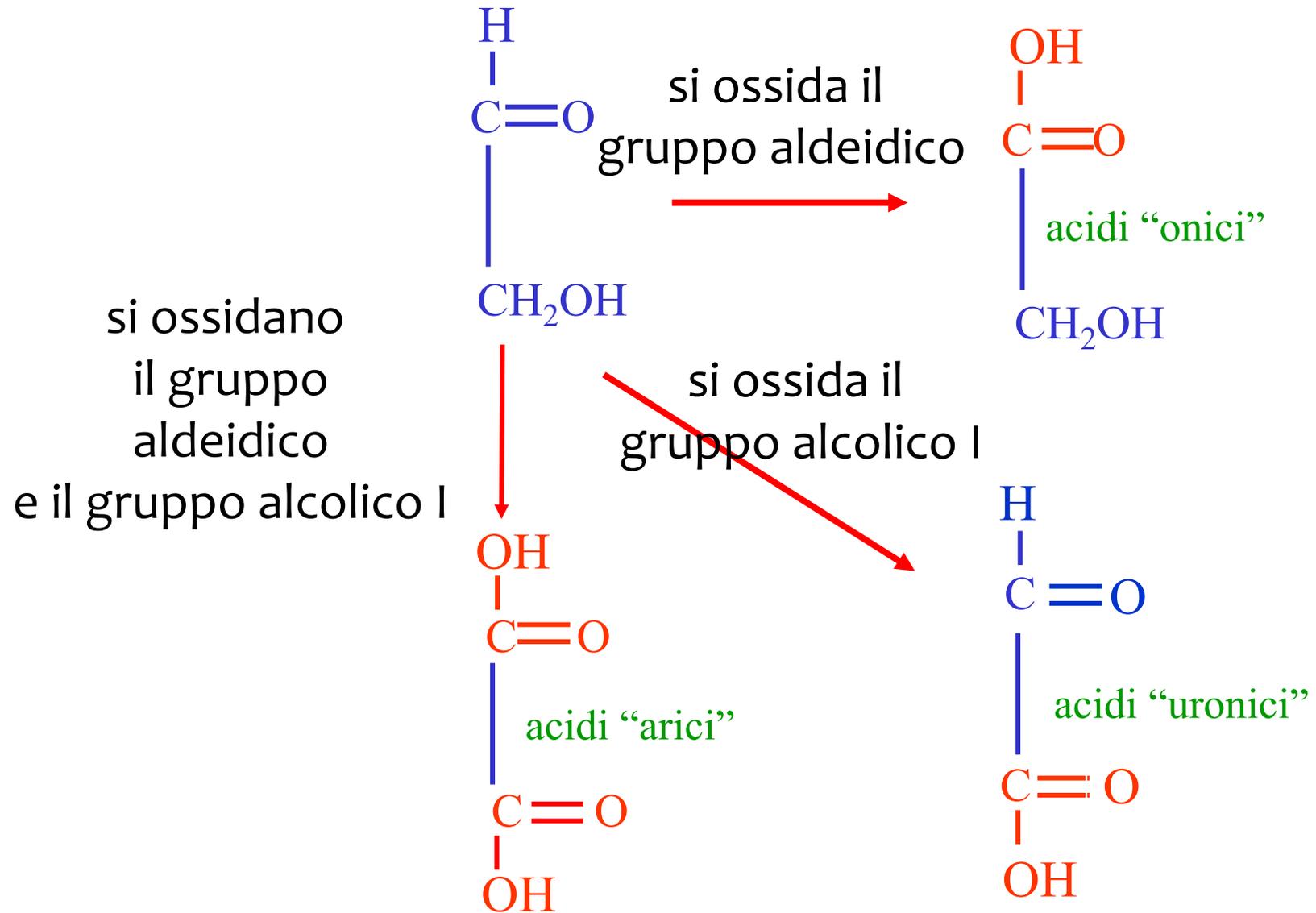
 - ✓ dei gruppi alcolici II

Reazioni di ossidazione e riduzione

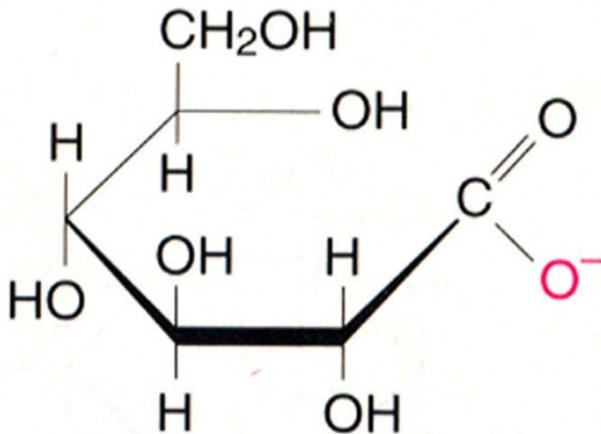


(regola che è meglio non dimenticare)

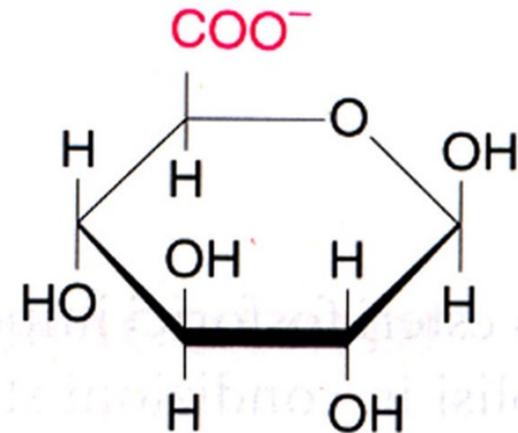
....ossidazione



Esempi:



Acido D-gluconico



Acido β -D-glucuronic

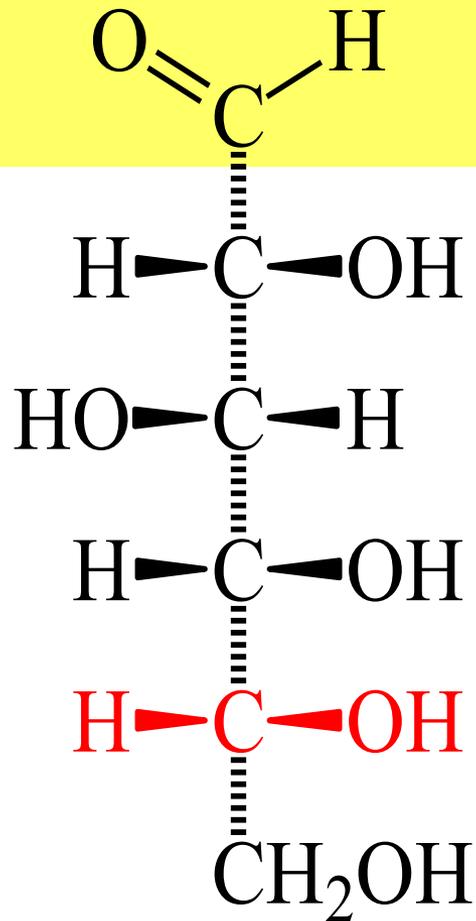
ha un'importante azione detossificante
perché forma esteri *solubili* con
(funzioni alcoliche di) sostanze tossiche
(farmaci, metaboliti)

..... riduzione

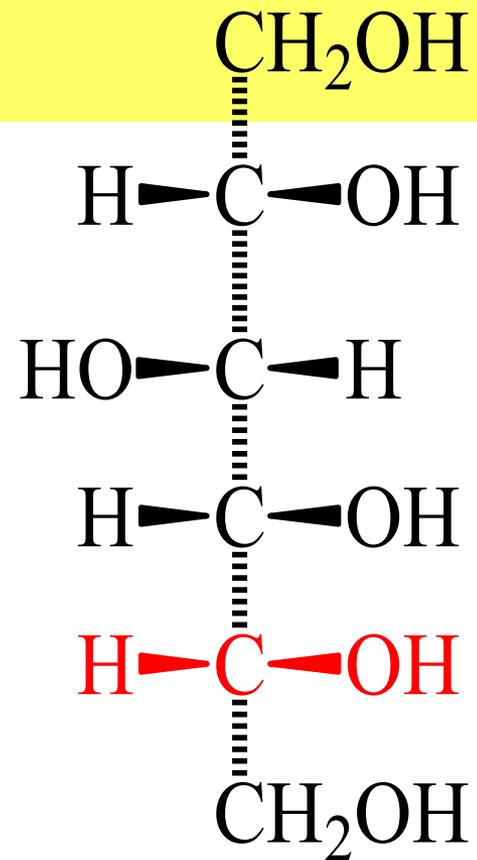
Il gruppo carbonilico degli aldosi e dei chetosi può essere ridotto ad alcol poliossidrilici chiamati **alditoli**.

Questi hanno struttura aperta perchè non possono formare semiacetali ciclici.

Per riduzione di un aldoseso si ottiene un polialcole

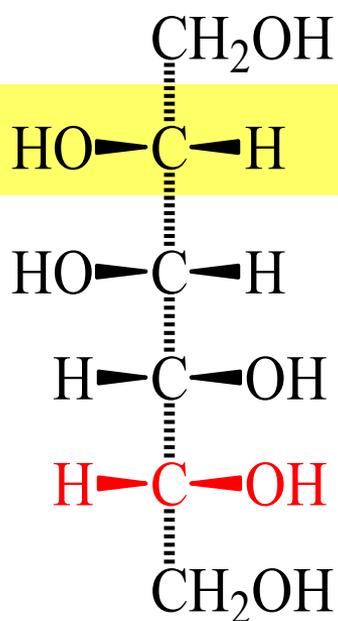


D-glucosio

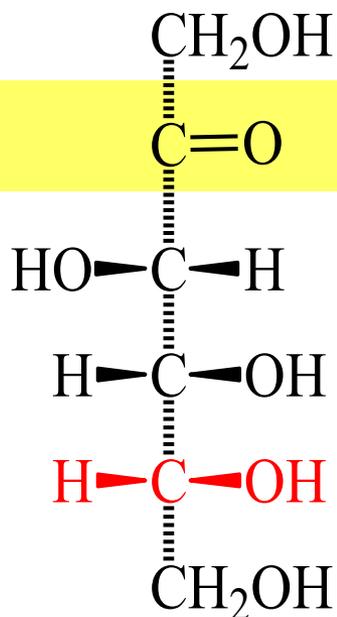


sorbitolo

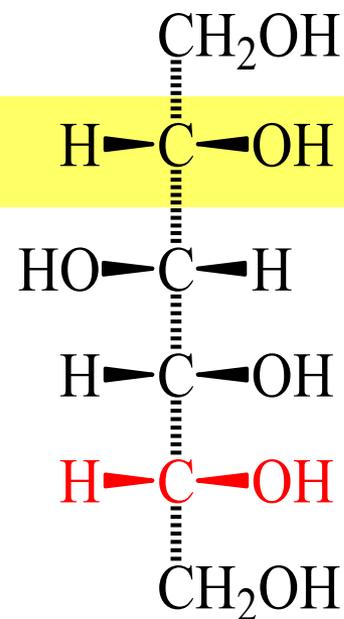
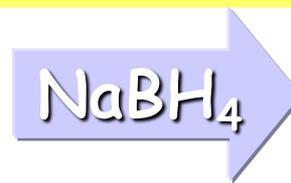
Per riduzione di un chetoesoso si ottengono
due polialcoli epimeri



mannitolo

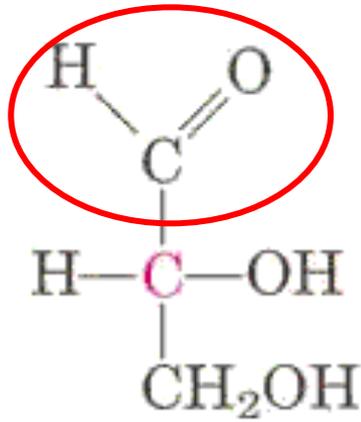


fruttosio

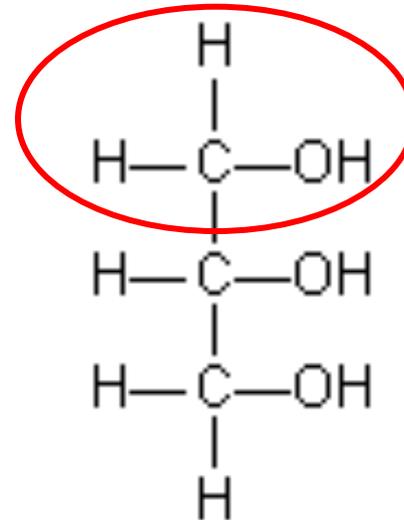


sorbitolo

Altri esempi da ricordare:

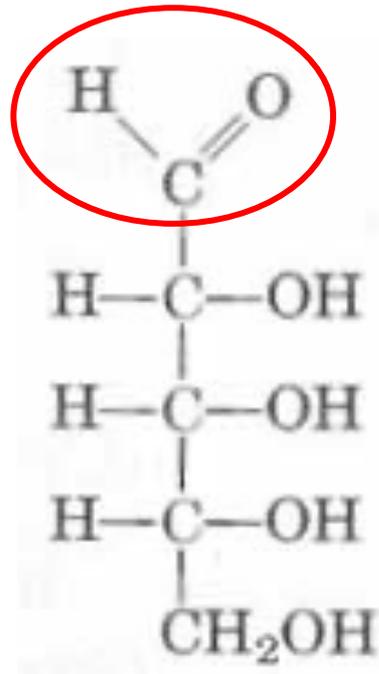


D-gliceraldeide



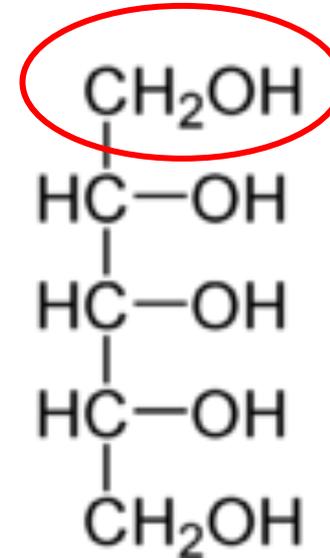
Costituente
lipidi

D-glicerolo



D-ribosio

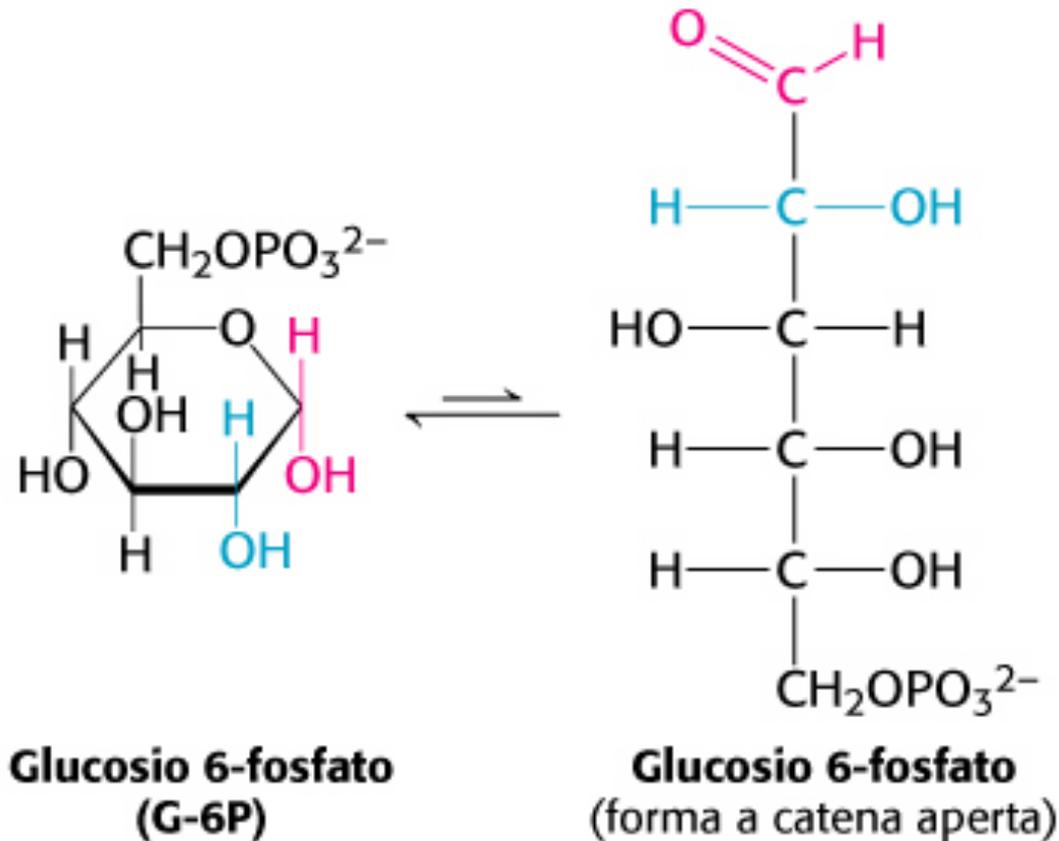
D- ribitolo



Costituente
coenzimi
flavinici

Qualsiasi gruppo alcolico (o semi-acetalico) può reagire con un acido per dare **ESTERI**

Cruciali nel metabolismo sono quelli **fosforici**

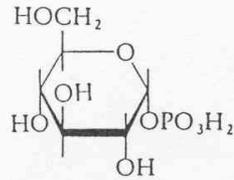


Monosaccaridi **fosforilati**:

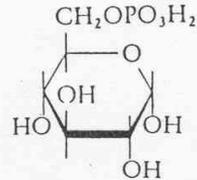
prodotti mediante **esterificazione con acido fosforico**

In sintesi: principali monosaccaridi che rivestono un ruolo primario nel **metabolismo glucidico** e partecipano alla struttura degli acidi nucleici e di alcuni coenzimi.

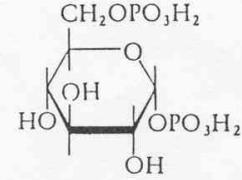
Nella cellula, **TUTTI** gli zuccheri sono **FOSFORILATI** (esteri con l'acido fosforico).



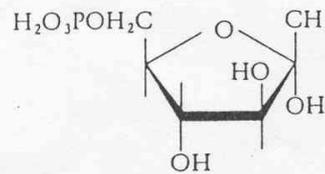
α -D-glucosio-1-fosfato



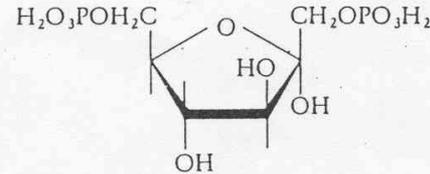
α -D-glucosio-6-fosfato



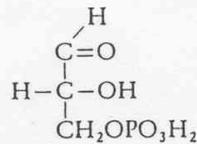
α -D-glucosio-1,6-difosfato



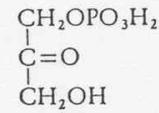
α -D-fruttosio-6-fosfato



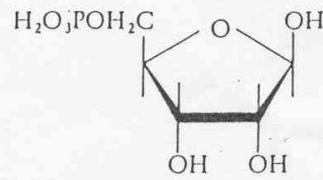
α -D-fruttosio-1,6-difosfato



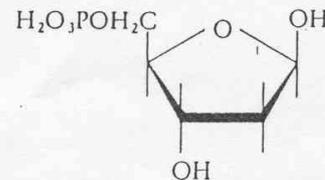
gliceraldeide-3-fosfato



diidrossiacetone-fosfato



β -D-ribosio-5-fosfato



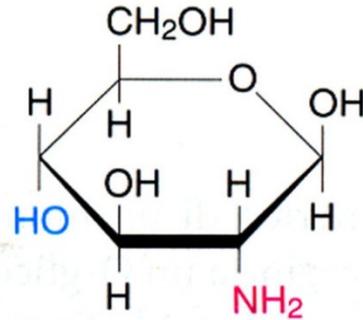
β -D-deossiribosio-5-fosfato

I monosaccaridi **fosforilati** sono composti piuttosto *acidi* con un valore di pKa per le due ionizzazioni del gruppo fosfato intorno a 1-2 e 6-7: in condizioni fisiologiche sono quindi presenti come *miscele* di *monoanioni* e *dianioni*.

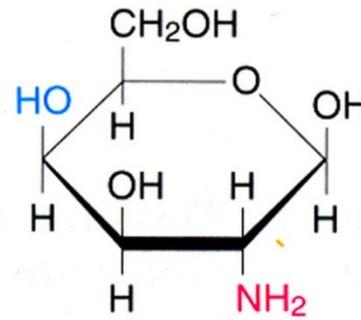
Da un punto di vista funzionale, uno zucchero caricato negativamente può allacciare una forte *interazione elettrostatica* con il sito attivo di un enzima carico positivamente.

Inoltre, la carica negativa fornita alla molecola dal gruppo fosforico *impedisce* a questi zuccheri di attraversare il doppio strato lipidico della membrana e permette quindi di mantenere queste molecole all'interno della cellula (=controllarne la concentrazione intracellulare).

Alcuni OH dei monosaccaridi possono essere sostituiti da gruppi chimici diversi, producendo zuccheri biologicamente importanti, come i derivati del glucosio:

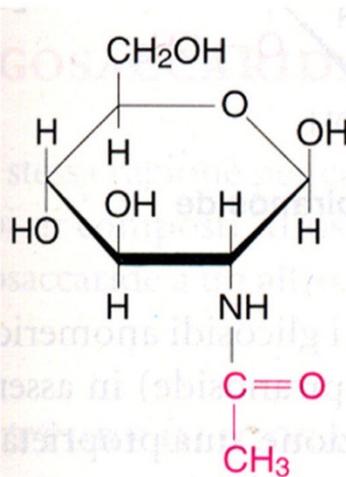


***β*-D-Glucosamina**

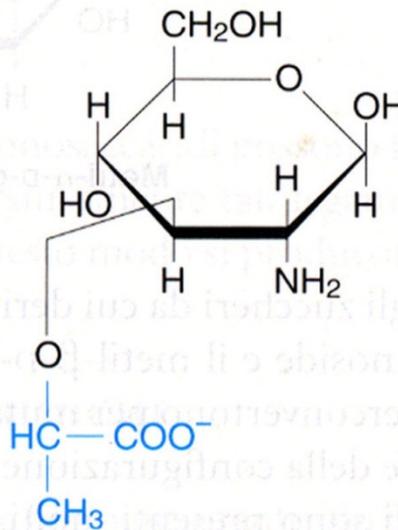


***β*-D-Galattosamina**

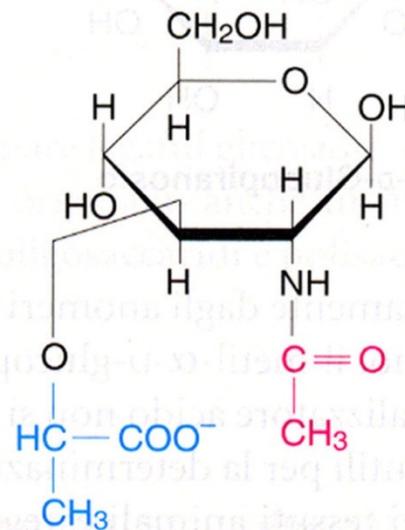
Gruppo amminico
Ruolo strutturale:
es. chitina oppure
Glicosaminoglicano
(vedi slides
successive)



D-N-Acetilglucosamina



Acido muramico



Acido N-acetilmuramico

I polisaccaridi

La forma semi-acetalica (-chetalica) è una specie abbastanza instabile, e può evolvere reagendo con un ulteriore gruppo:

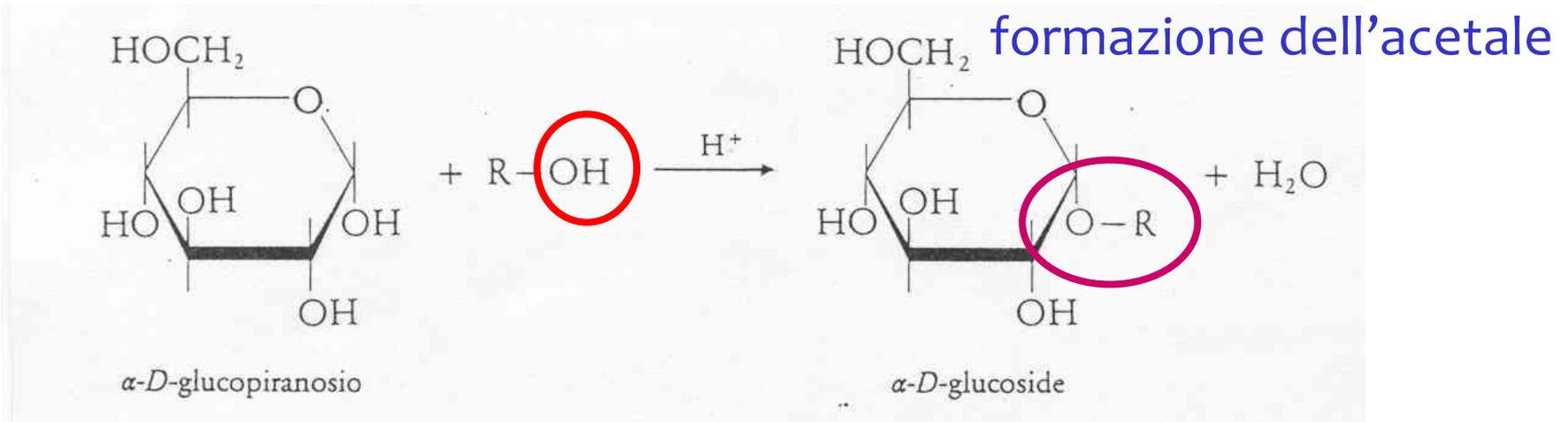
- OH alcolico

- OH semiacetalico/semichetalico

-NH₂ amminico

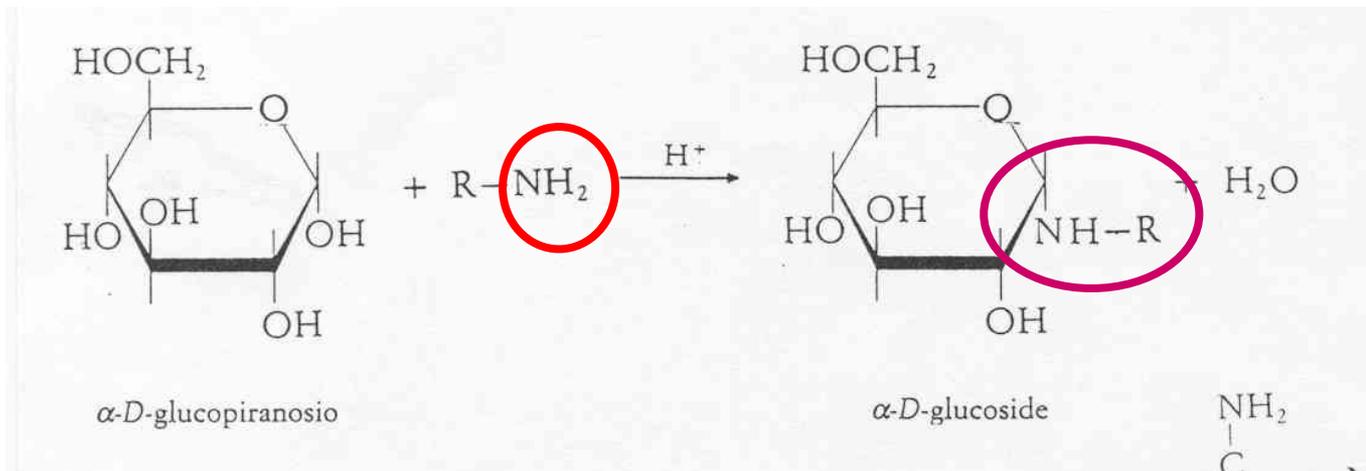
il legame coinvolge almeno il C₁ (C₂) e si chiama
(O-,N-) gli(u)cosidico

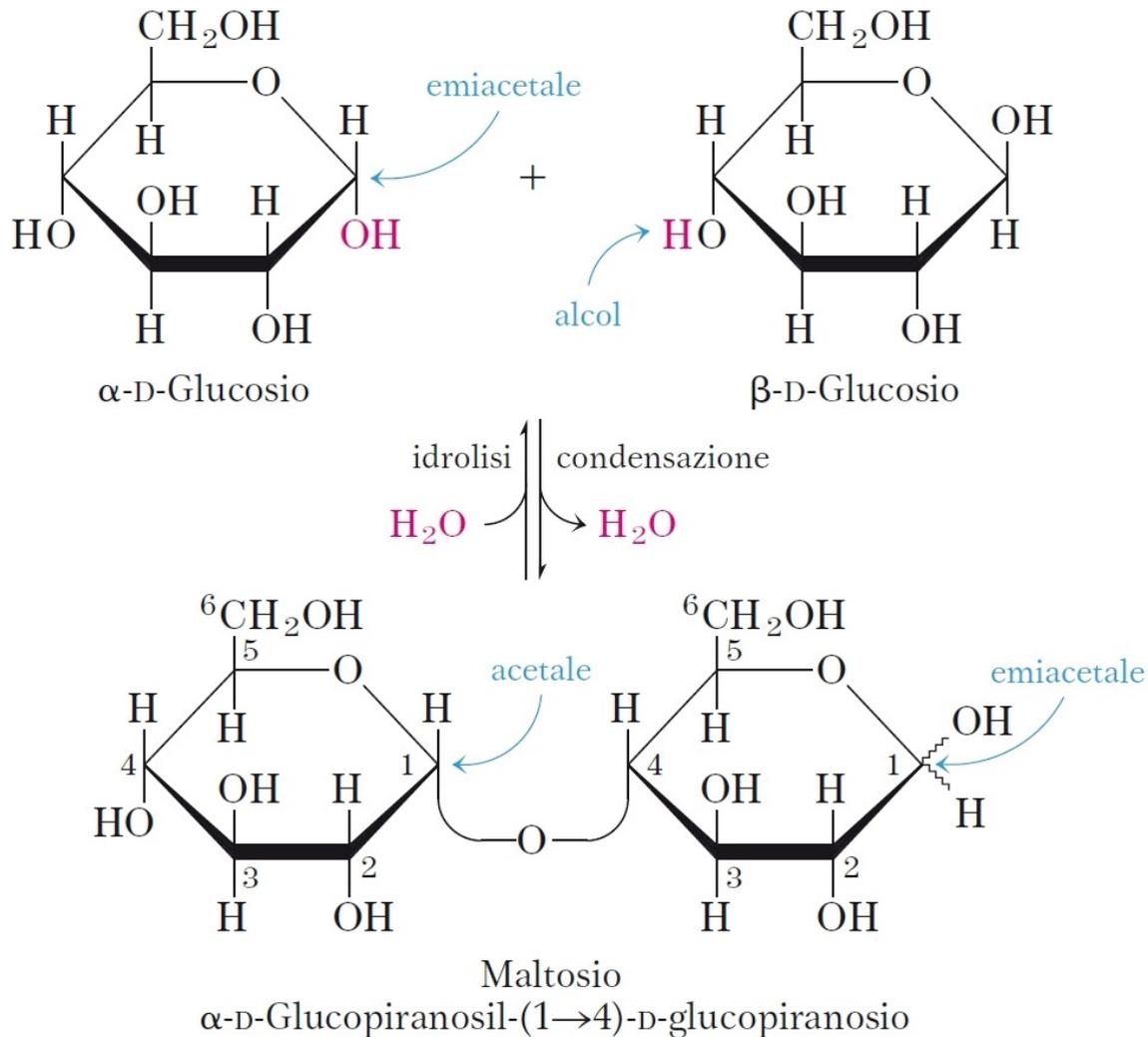
legame O-glicosidico



legame N-glicosidico

Questo legame vale per glicoproteine e nucleotidi





Legame O-glicosidico

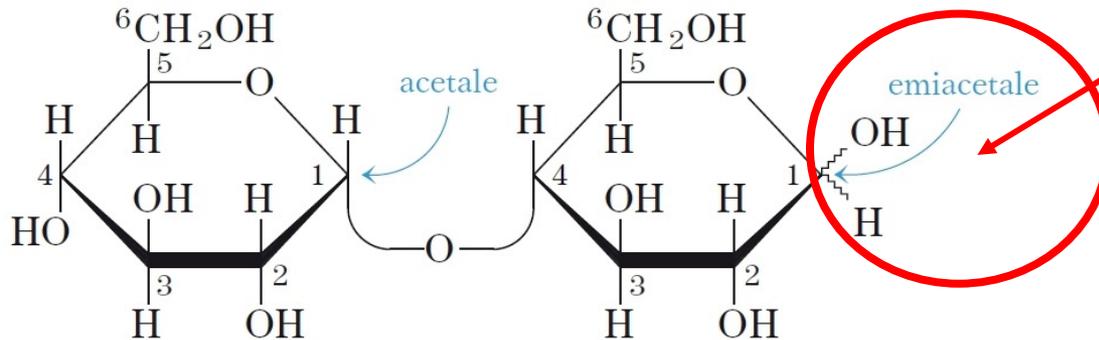
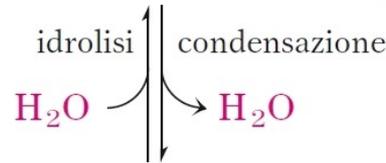
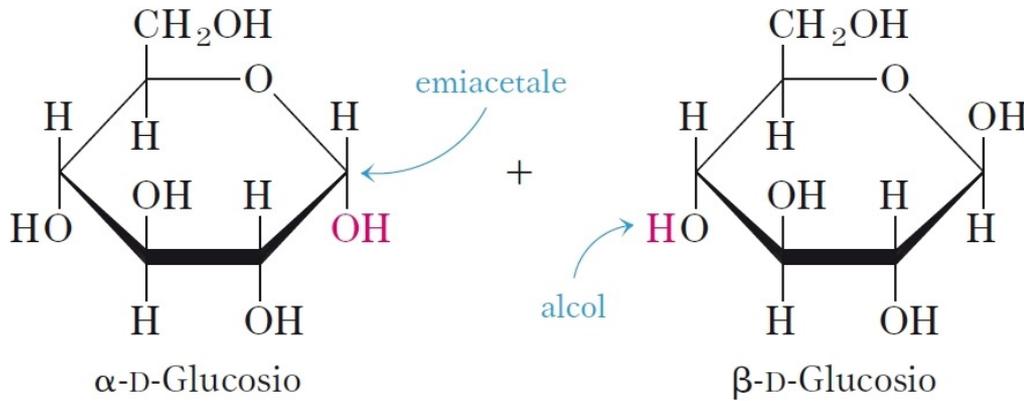
La formazione dell'acetale comporta l'eliminazione di una molecola di H_2O

Figura 7.10 Formazione del maltosio. Un disaccaride si forma da due monosaccaridi (qui, due molecole di D-glucosio) quando un gruppo alcolico ($-\text{OH}$) di una molecola di glucosio (a destra) condensa con l'emicetale intramolecolare dell'altra molecola di glucosio (a sinistra), con eliminazione di una molecola di acqua e formazione del legame glicosidico. L'inverso di questa reazione è l'idrolisi, cioè l'attacco dell'acqua sul legame glicosidico. La molecola del maltosio conserva un emiacetale riducente a livello del C-1 non coinvolto nel legame glicosidico. Poiché la mutarotazione interconverte le forme emiacetaliche α e β , i legami a livello di questa posizione sono a volte indicati con linee ondulate per evidenziare che la struttura può avere configurazione α o β .

L'unione di più monosaccardi origina:

- ✓ **Di-saccaridi** se le unità (non necessariamente eguali) sono due
- ✓ **Oligo-saccaridi** se le unità sono tre - dieci
- ✓ **Poli-saccaridi** se le unità sono più di dieci

Legame O-glicosidico



α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosio

Legame α (1-4)

**C anomero libero
(può essere ossidato)**

Figura 7.10 Formazione del maltosio. Un disaccaride si forma da due monosaccaridi (qui, due molecole di β -glucosio) quando un gruppo alcolico ($-\text{OH}$) di una molecola di glucosio (a destra) condensa con l'emiacetale intramolecolare dell'altra molecola di glucosio (a sinistra), con eliminazione di una molecola di acqua e formazione del legame glicosidico. L'inverso di questa reazione è l'idrolisi, cioè l'attacco dell'acqua sul legame glicosidico. La molecola del maltosio conserva un emiacetale riducente a livello del C-1 non coinvolto nel legame glicosidico. Poiché la mutarotazione interconverte le forme emiacetaliche α e β , i legami a livello di questa posizione sono a volte indicati con linee ondulate per evidenziare che la struttura può avere configurazione α o β .

Examples of Glycosidic bonds

Type is based on the position of the C-1 OH

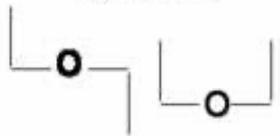
α glycosidic bond

- linkage between a C-1 α OH and α C-4 OH

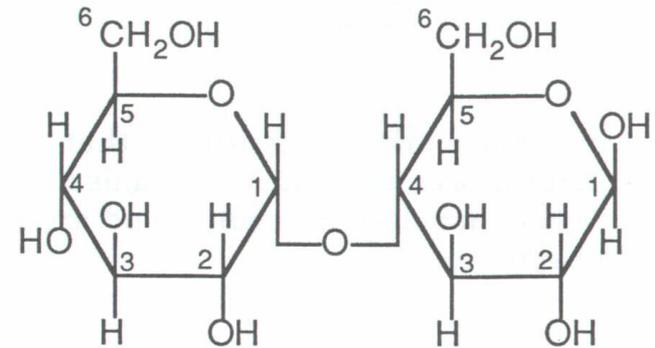
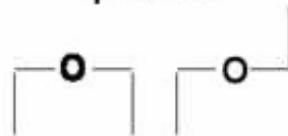
β glycosidic bond

- linkage between a C-1 β OH and α C-4 OH

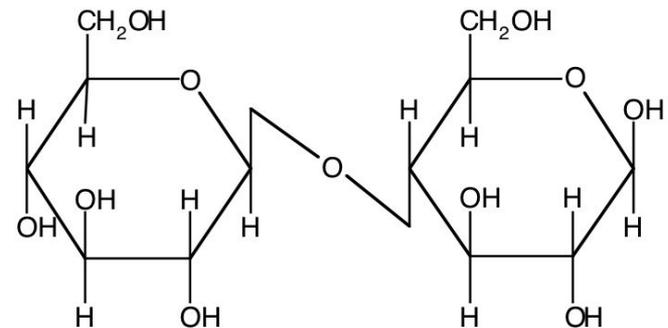
α bonds



β bonds



Maltose

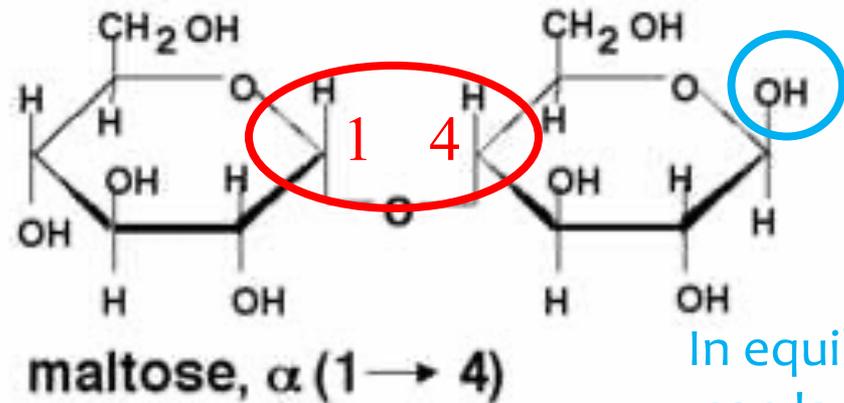


Maltosio e Cellobiosio

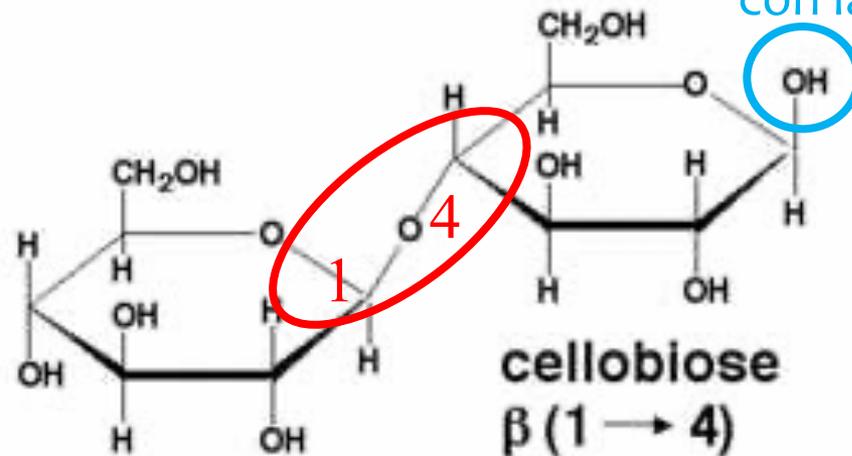
→ α -D-glucopiranosil (1-4) α -D-glucopiranoside

The difference in the linkage results in cellobiose being unusable.

We lack an enzyme that can hydrolyze cellobiose.

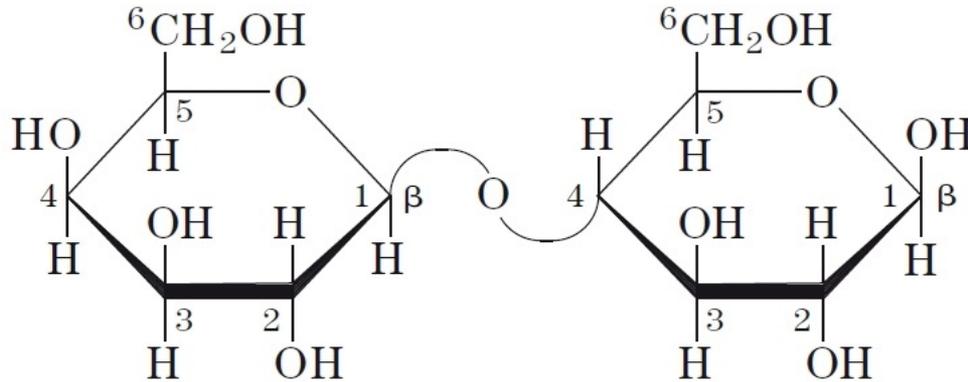


In equilibrio con la forma α



→ β -D-glucopiranosil (1-4) β -D-glucopiranoside
(unità strutturale della cellulosa)

Lattosio



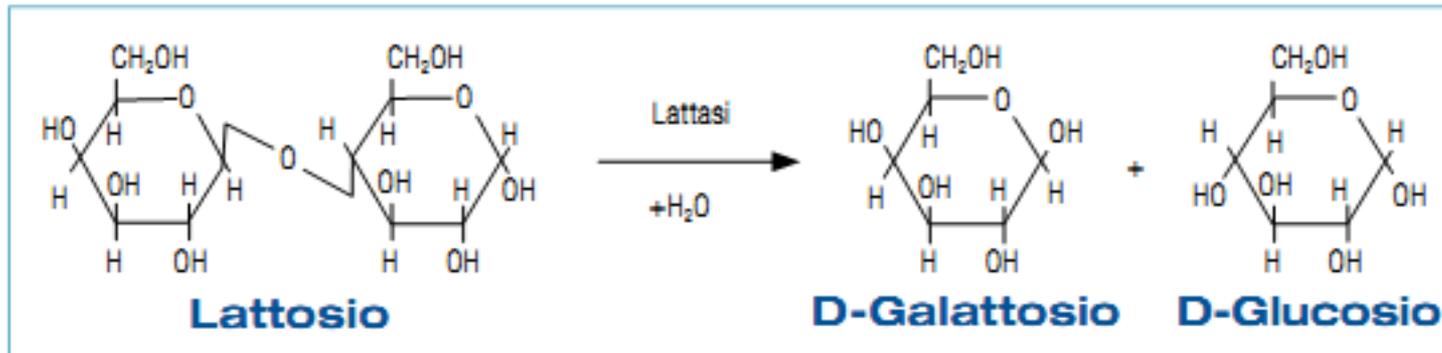
Lattosio (forma β)

β -D-galattopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopiranosio
Gal(β 1 \rightarrow 4)Glc

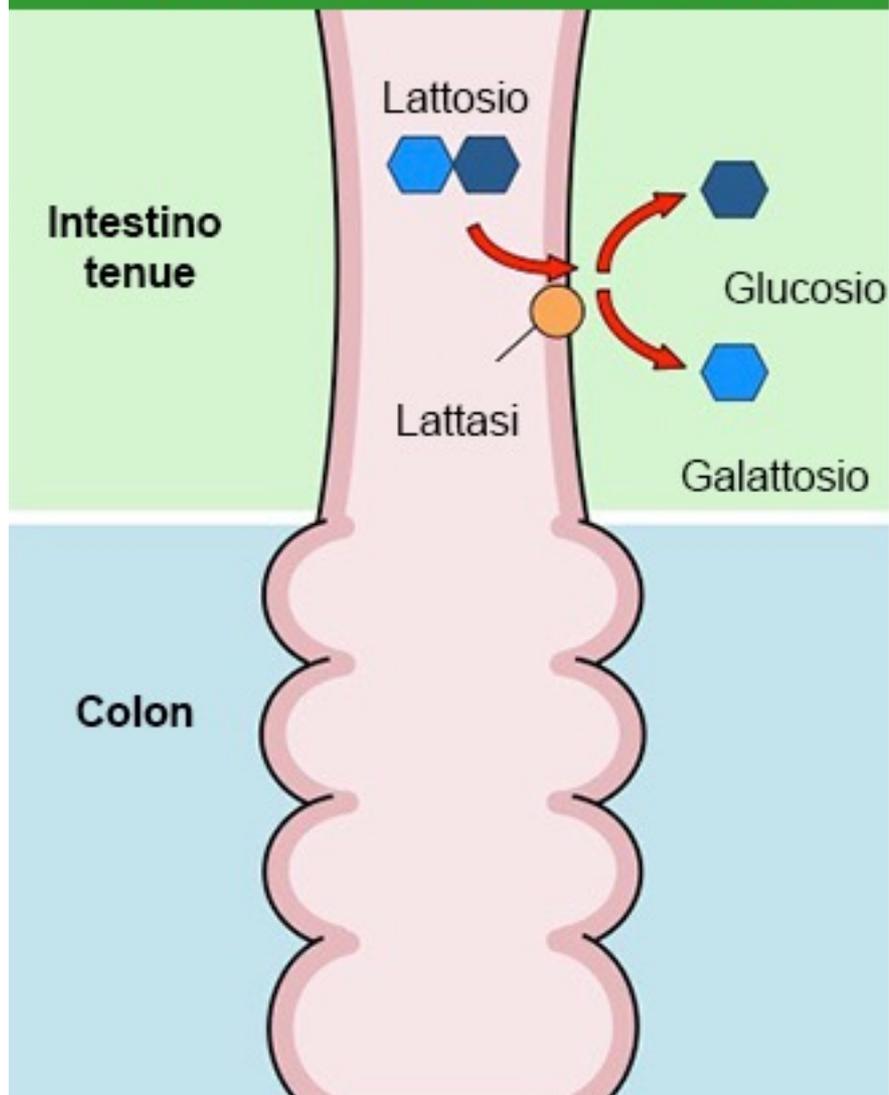
Il glucosio è qui scritto
nella forma beta.
Ma in soluzione
il 36% è in alfa
e tale rimane
anche nel lattosio

**C anomero libero per
interconversione
(e per ossidazioni)**

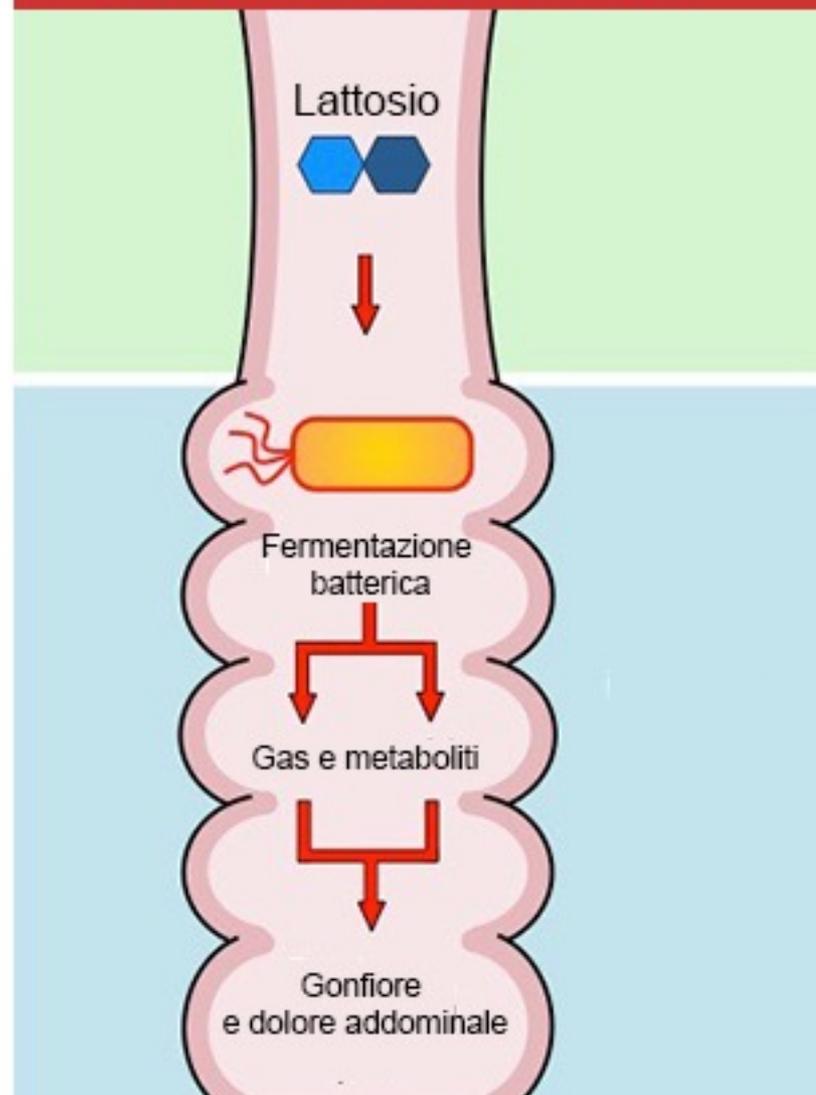
Idrolisi del lattosio a opera della lattasi.



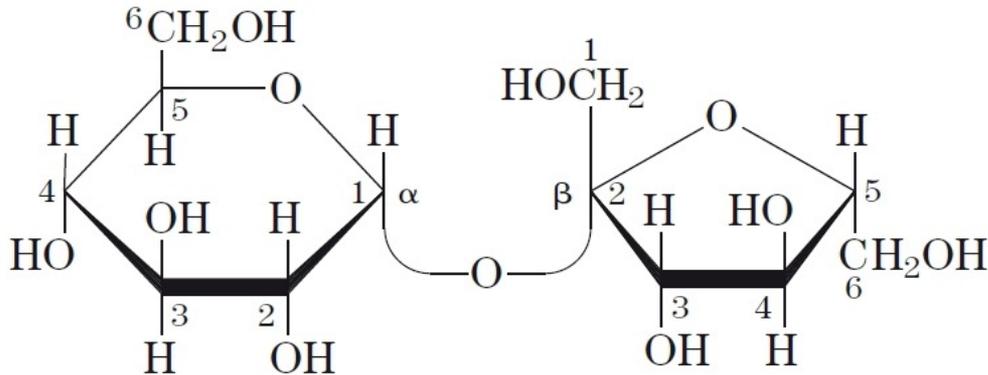
Soggetto con lattasi attiva



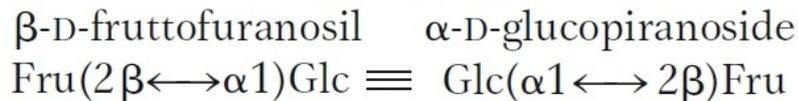
Soggetto intollerante



Saccarosio

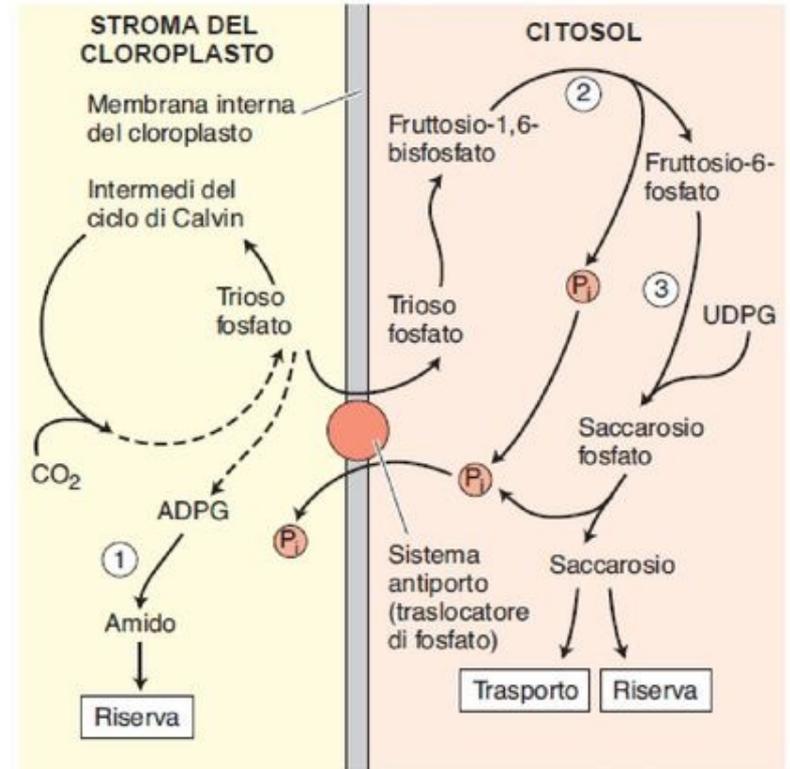


Saccarosio



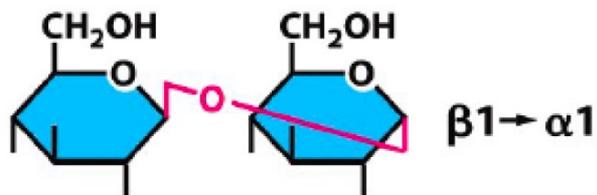
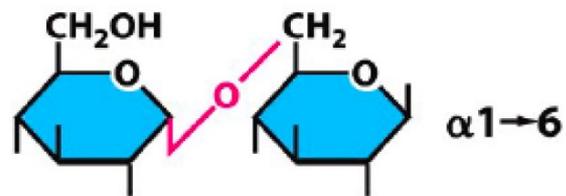
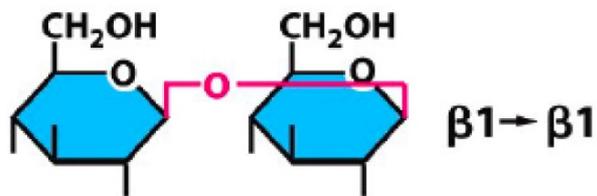
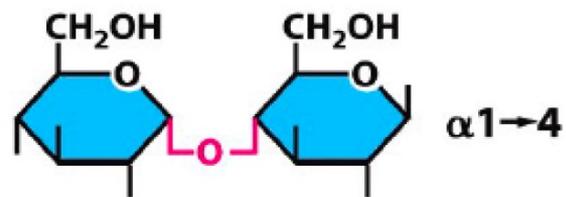
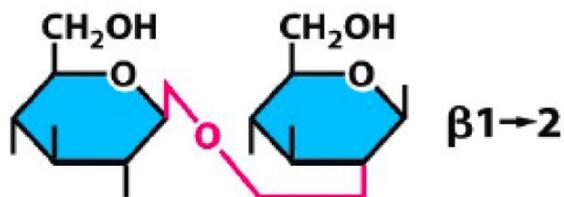
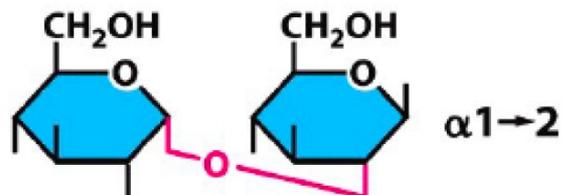
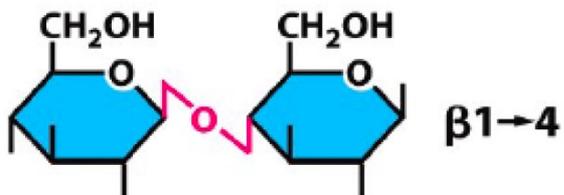
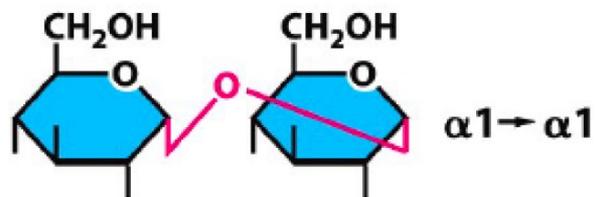
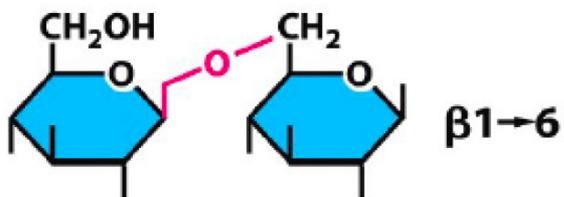
Sintetizzato dalle piante

**Non ha C anomerici liberi →
Resistente all'ossidazione
(immagazzina e trasporta
energia nelle piante)**



**Mentre negli animali il
glucosio è trasportato
nel sangue, nelle piante
è trasportato come
saccarosio.**

LE FORME PIU' FREQUENTI.....



In sintesi

3 caratteristiche distinguono i disaccaridi uno dall'altro:

- 1. Natura dei due monomeri coinvolti**
- 2. Carboni coinvolti nel legame glicosidico**
- 3. Configurazione del gruppo idrossile anomero di ciascun residuo**

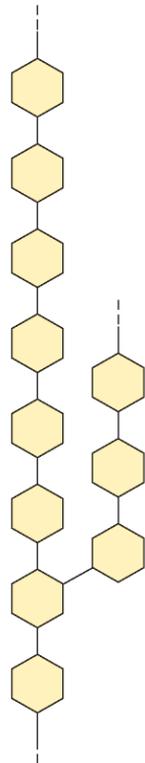
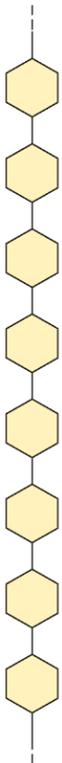
POLISACCARIDI

Polimeri con massa molecolare elevata, che differiscono tra loro per:
il/i **monosaccaride/i** componenti; la **lunghezza** della catena; il tipo di **legame glicosidico** che unisce i componenti; il grado di **ramificazione** della catena

Omopolisaccaridi

Non ramificato

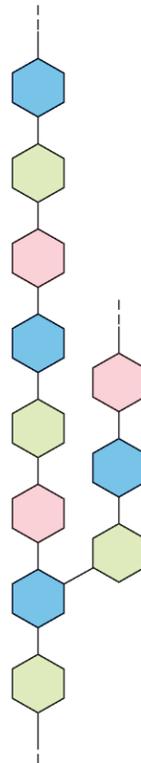
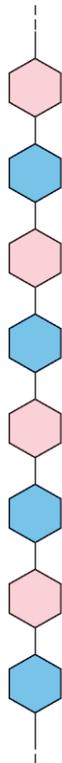
Ramificato



Eteropolisaccaridi

Due tipi
di monomeri
non ramificati

Diversi tipi
di monomeri
ramificati



Omopolisaccaridi: soltanto un tipo di monosaccaride componente

Eteropolisaccaridi: due o più tipi di monosaccaride componente

FUNZIONE

Da un punto di vista **funzionale** si possono distinguere in:

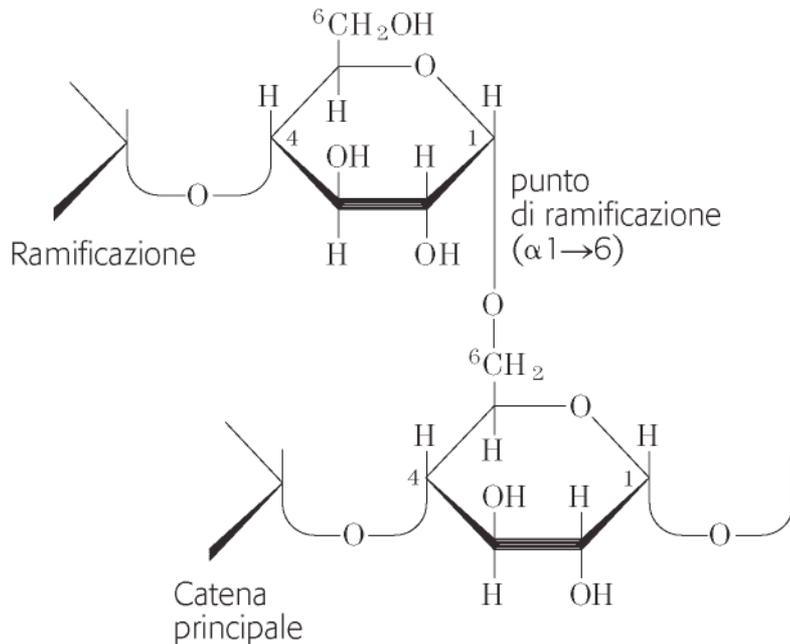
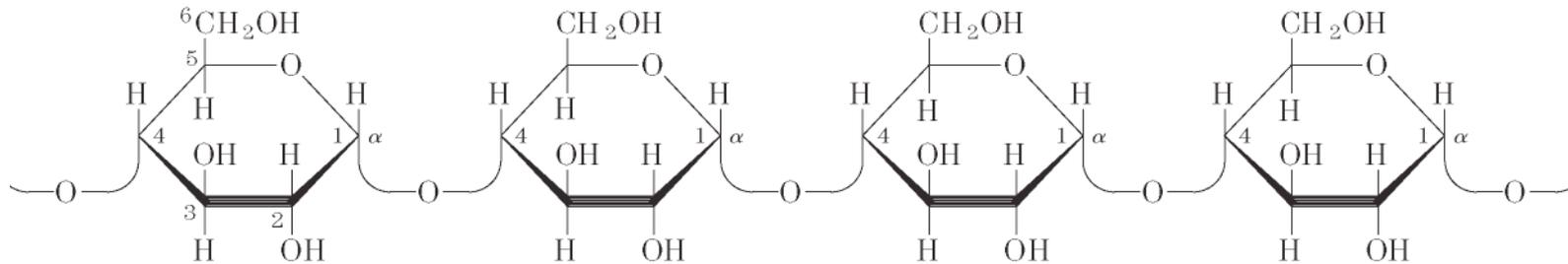
polisaccaridi nutrizionali o di riserva (intracellulari): i principali omopolisaccaridi sono l'**amido** nelle cellule vegetali e il **glicogeno** nelle cellule animali.

polisaccaridi strutturali o di sostegno: si trovano nelle membrane biologiche, nelle pareti cellulari delle piante (**cellulosa**), nell'esoscheletro degli artropodi (**chitina**) e alcuni eteropolisaccaridi (**glicosamminoglicani**) sono componenti della matrice extra-cellulare.

POLISACCARIDI NUTRIZIONALI - OMOPOLISACCARIDI

L'**amido** è un omopolisaccaride del glucosio costituito da due tipi di polimeri, l'**amilosio** e l'**amilopectina**

Amilosio: catena *lineare* di molecole di D-glucosio, unite da legami α 1-4



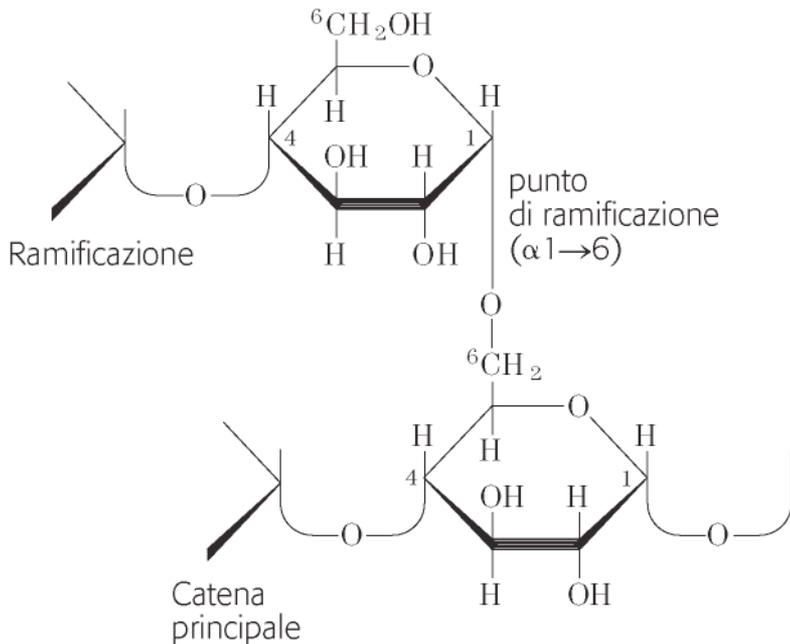
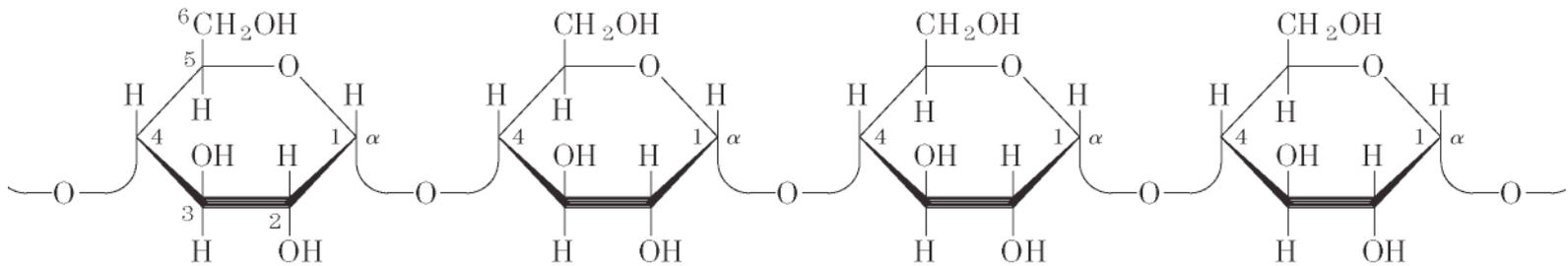
L'**amilopectina** è *ramificata*, con legami α 1-4 nella catena principale e legami α 1-6 nei punti di ramificazione (*ogni 20-30 unità*)

Le ramificazioni permettono una **depolimerizzazione più veloce**

POLISACCARIDI NUTRIZIONALI - OMOPOLISACCARIDI

L'**amido** è un omopolisaccaride del glucosio costituito da due tipi di polimeri, l'**amilosio** e l'**amilopectina** (in proporzione diversa a seconda delle specie...)

Amilosio: catena *lineare* di molecole di D-glucosio, unite da legami α 1-4

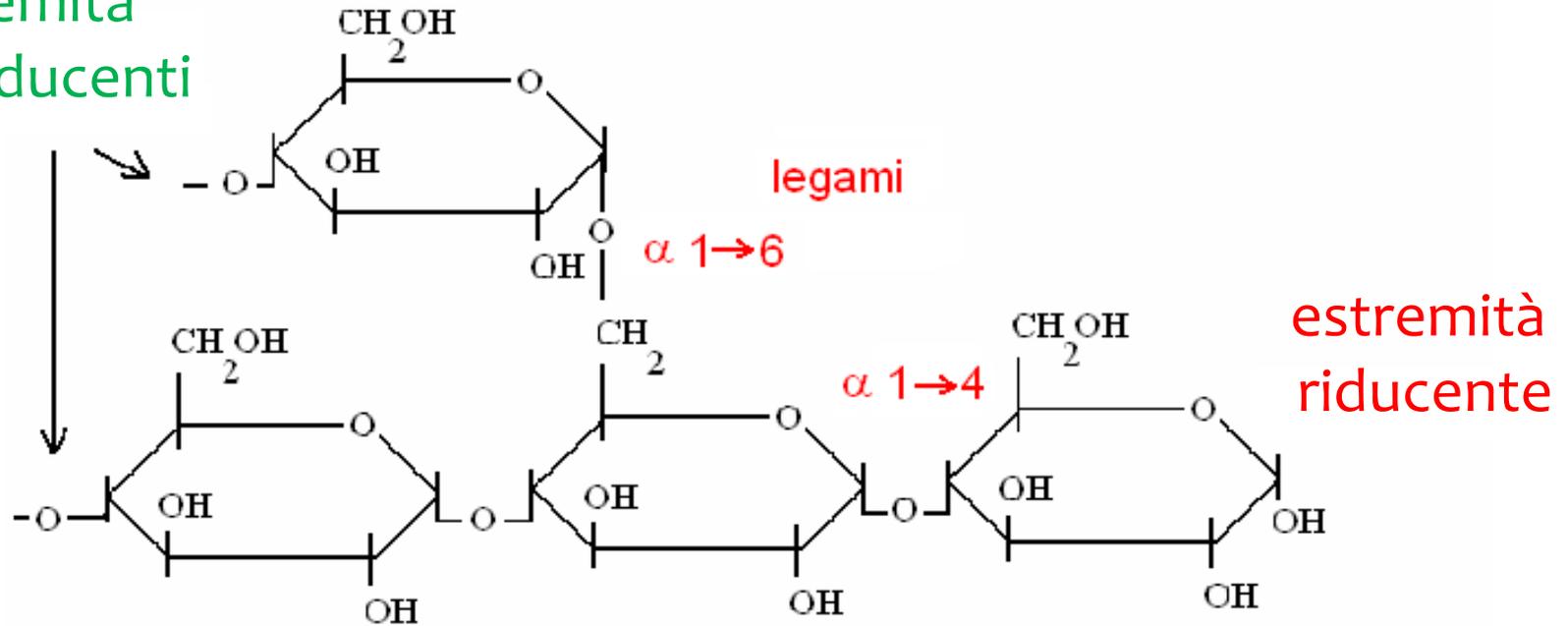


L'*amilopectina* è *ramificata*, con legami α 1-4 nella catena principale e legami α 1-6 nei punti di ramificazione (ogni 20-30 unità)

La struttura del **glicogeno** è simile a quella dell'*amilopectina*, ma con più ramificazioni (che avvengono **ogni 8-10 unità**)

STRUTTURA DEL GLICOGENO

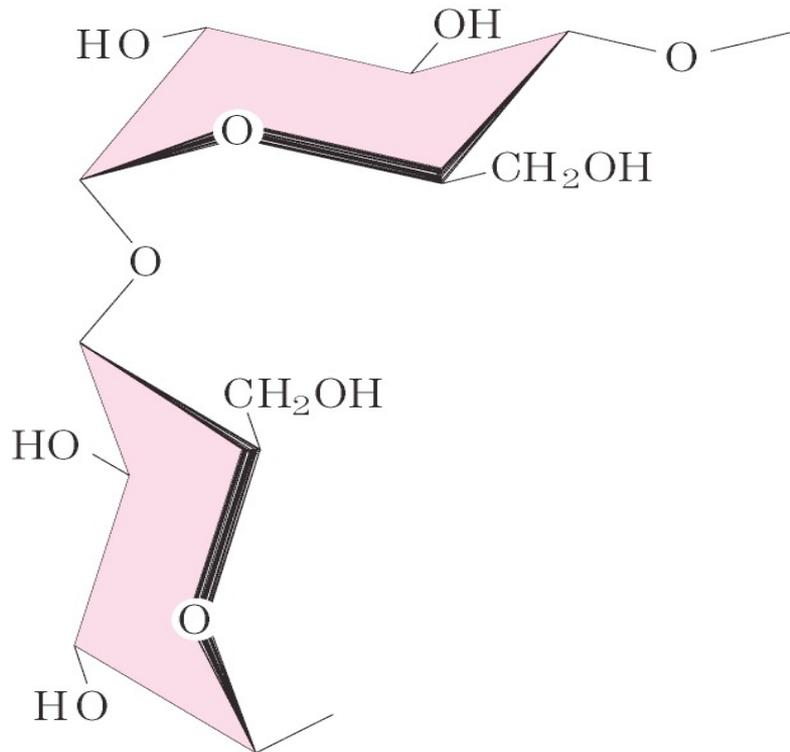
estremità
non riducenti



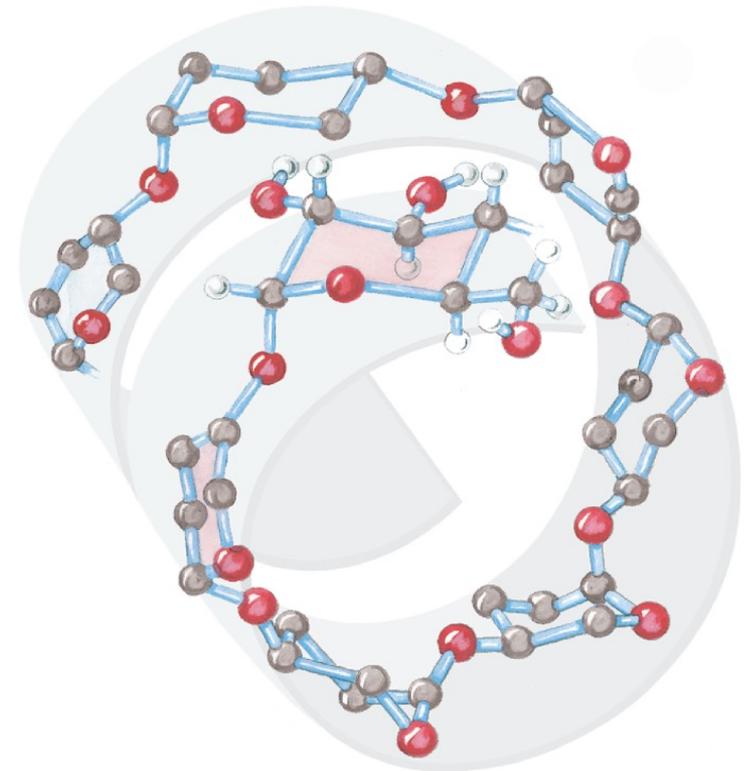
Gli zuccheri che hanno atomi di carbonio anomeric non coinvolti in legami glicosidici sono detti **zuccheri riducenti**

-OH rimasto libero è indicato come **estremità riducente**

I **legami α** comportano una struttura *compatta* con un *avvolgimento elicoidale* della catena, stabilizzato da *legami H*



**Unità di D-glucosio unite
con legami α 1-4**

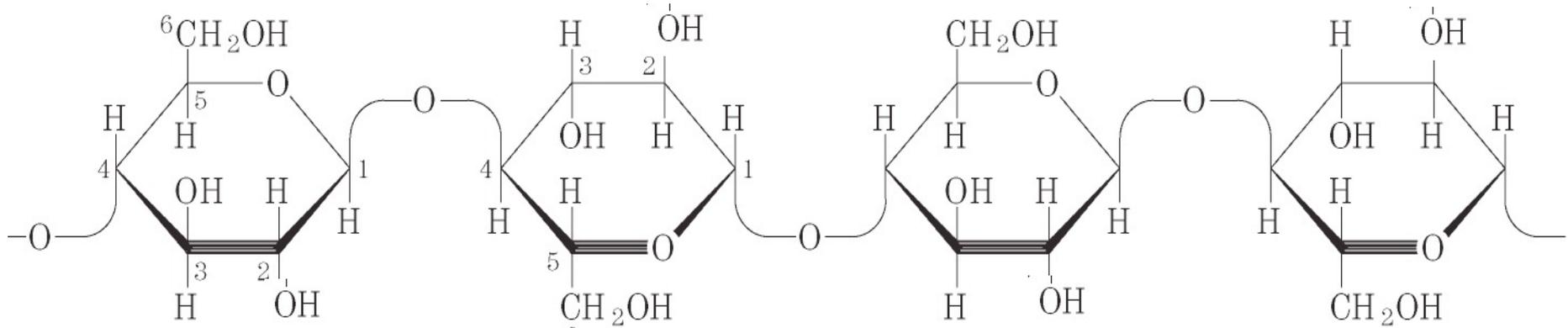


catena di amilosio

Struttura regolare \rightarrow struttura 3D
Elica contiene 6 residui x giro
Ogni residuo 60° rotazione

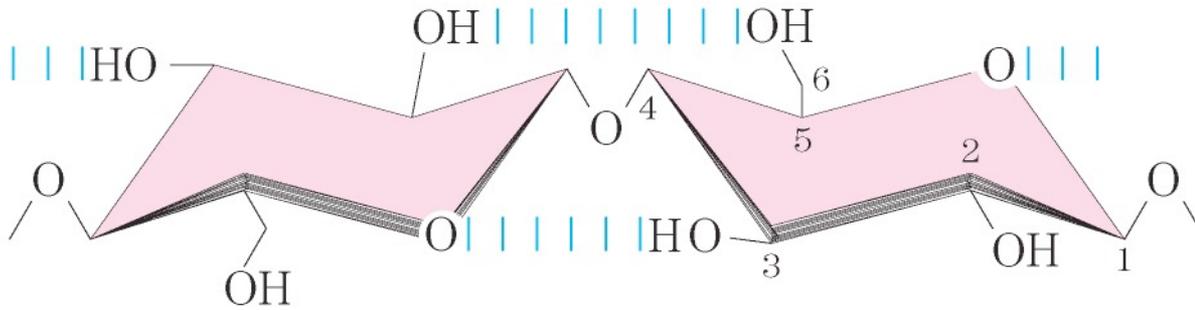
POLISACCARIDI STRUTTURALI

La **cellulosa** è un omopolisaccaride *lineare* di D-glucosio, con legami $\beta(1-4)$



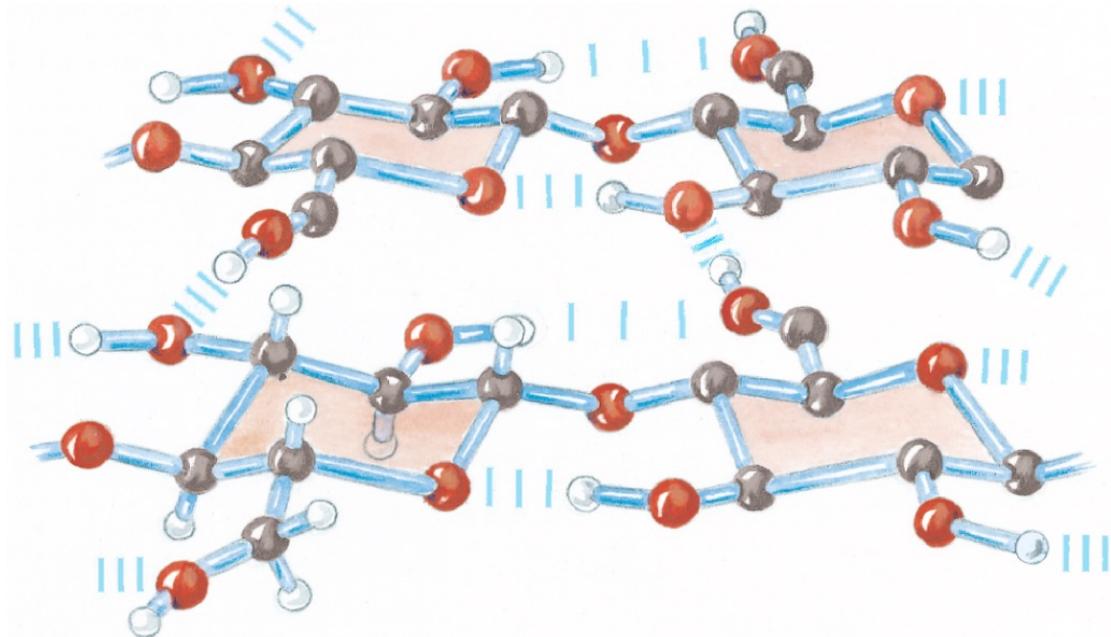
La cellulosa non può essere utilizzata come fonte energetica dalla maggior parte degli animali in quanto essi possiedono solamente gli enzimi α -amilasi, capaci di idrolizzare i legami glicosidici $\alpha 1-4$ (come in *amido* e *glicogeno*), ma non quelli $\beta 1-4$ della *cellulosa*: ciò nonostante nel rumine dei bovini, specifici simbionti (batteri e protisti) secernono la **cellulasi**, un enzima litico specifico per i legami $\beta 1-4$

I **legami β** determinano una struttura *diritta ed estesa* della catena (*stabilizzata da legami H*). Quando diverse catene vengono affiancate, si formano reticoli di legami H intra- e inter-catena, risultando in una *fibra sopramolecolare* molto resistente alla tensione. Pochi legami con acqua perchè alto numero di legami H tra le molecole.

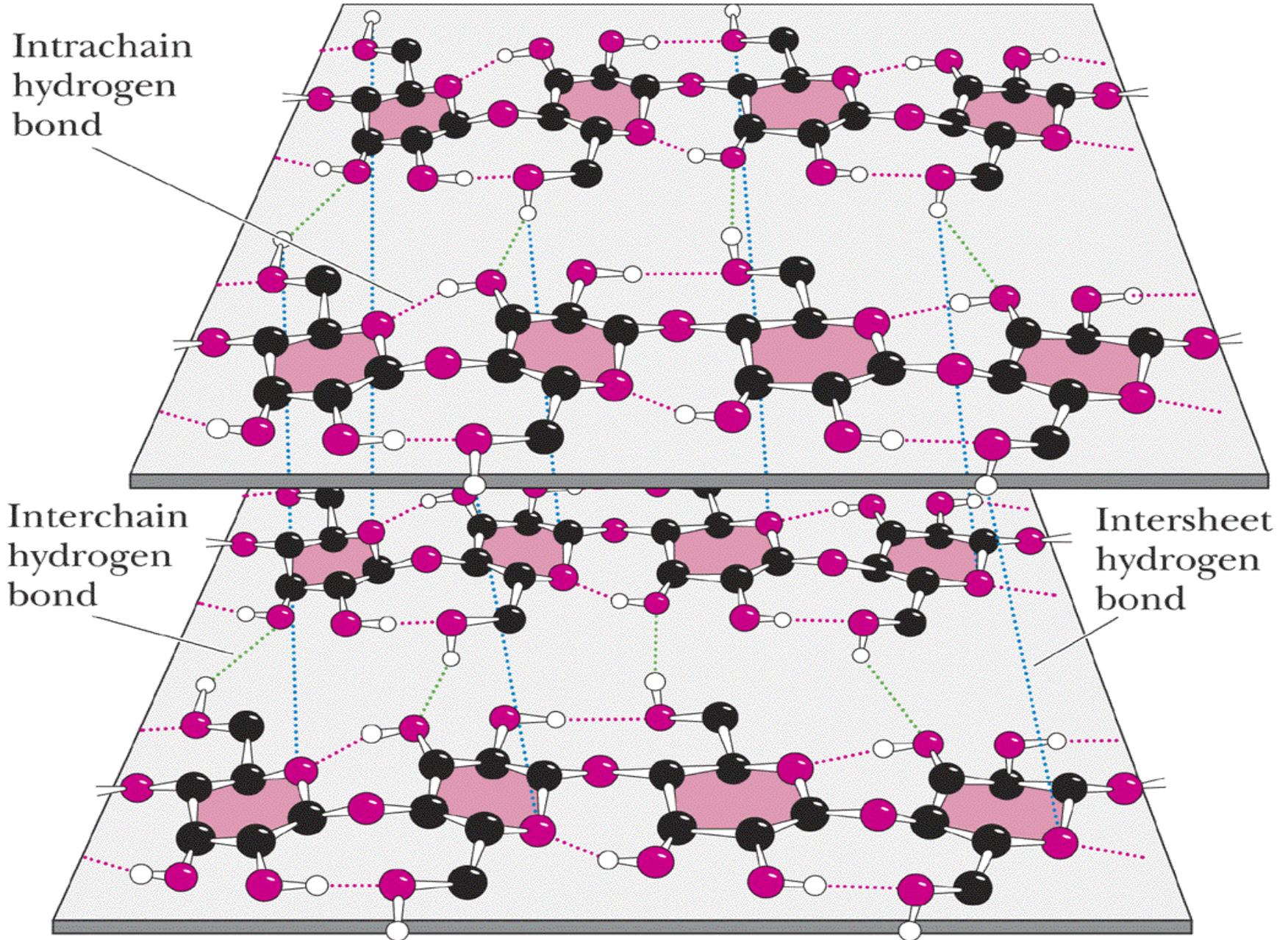


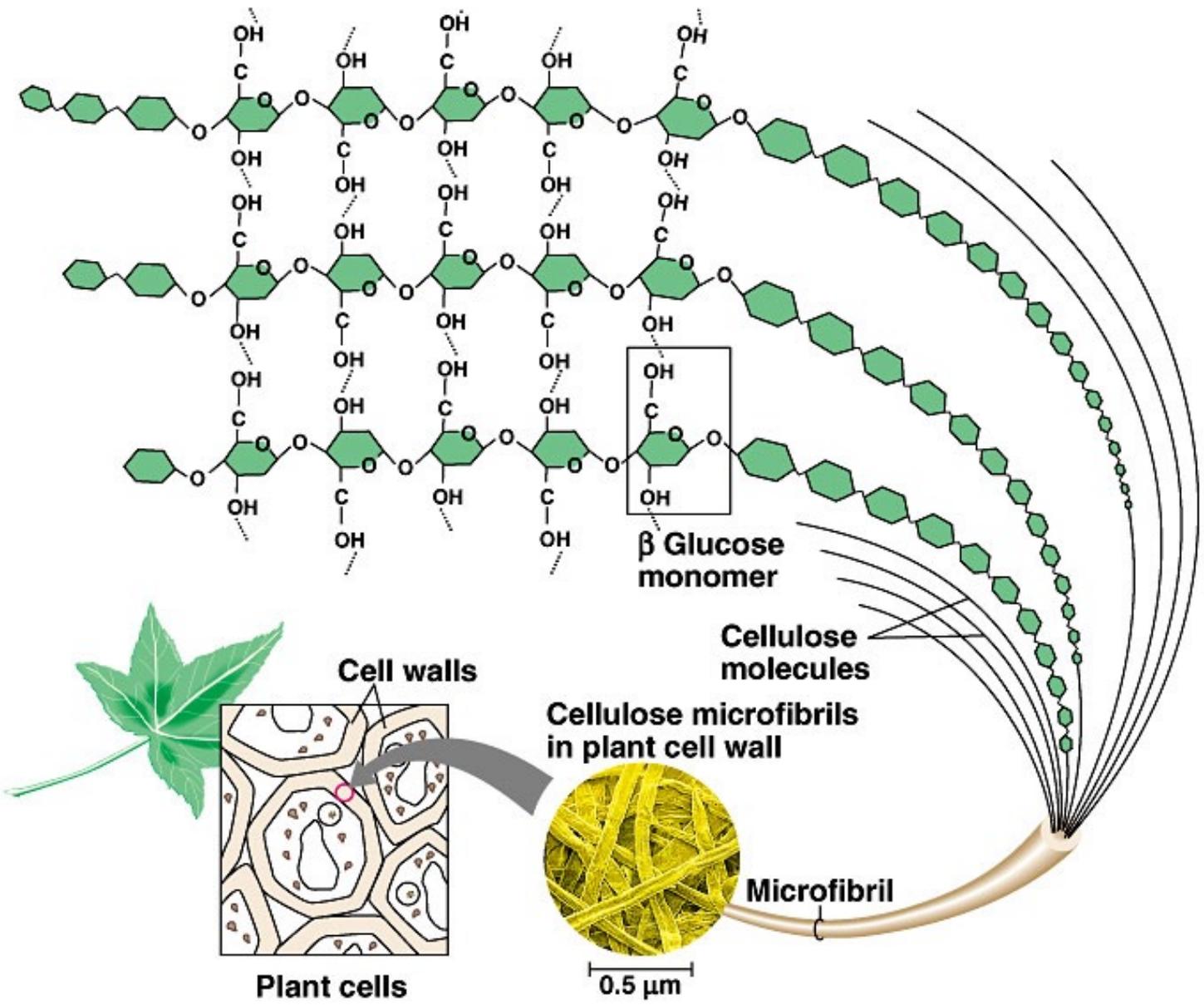
**Unità di D-glucosio
unite con legami
 β 1-4**

**Catene di cellulosa
affiancate**
Ogni residuo a 180°
rispetto al precedente
Tutti -OH disponibili
per legami H



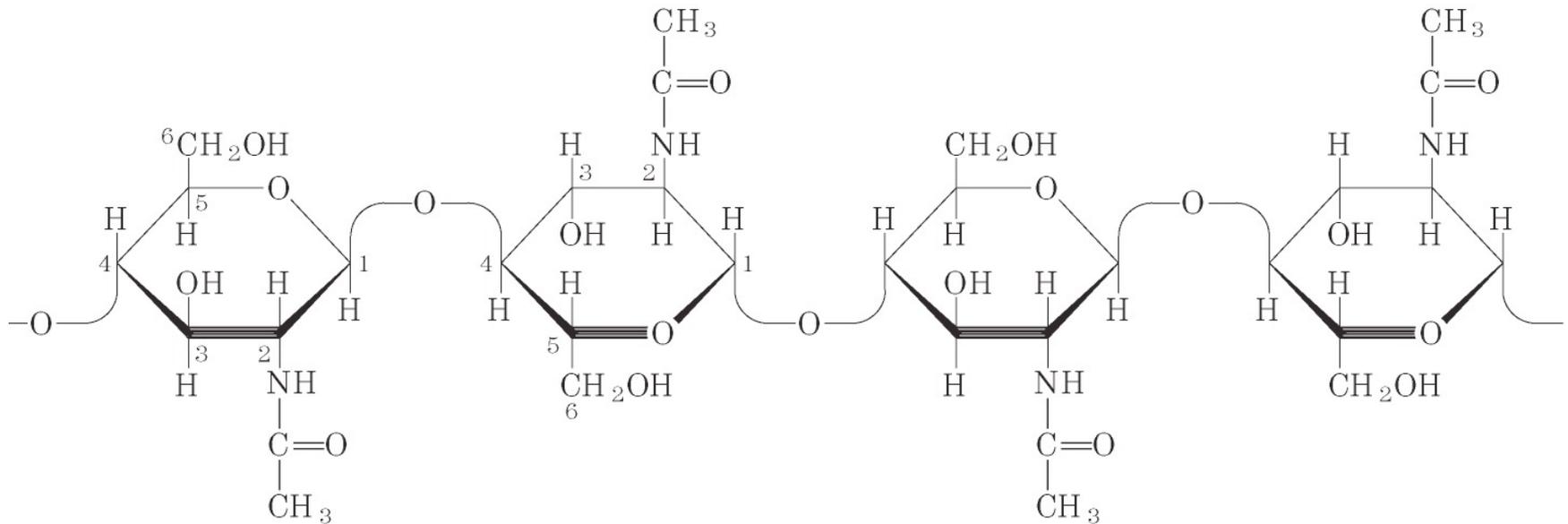
Structure of cellulose





POLISACCARIDI STRUTTURALI

La **chitina** è un omopolimero formato da residui di ***N*-acetilglucosamina** (il gruppo OH del C2 è sostituito da un gruppo amminico acetilato), uniti da legami β 1-4. La struttura è simile a quella della cellulosa.



E' il principale componente dell'esoscheletro degli *insetti* e dei *crostacei*.

ETERO-POLISACCARIDI

I costituenti saccaridici sono di vario genere

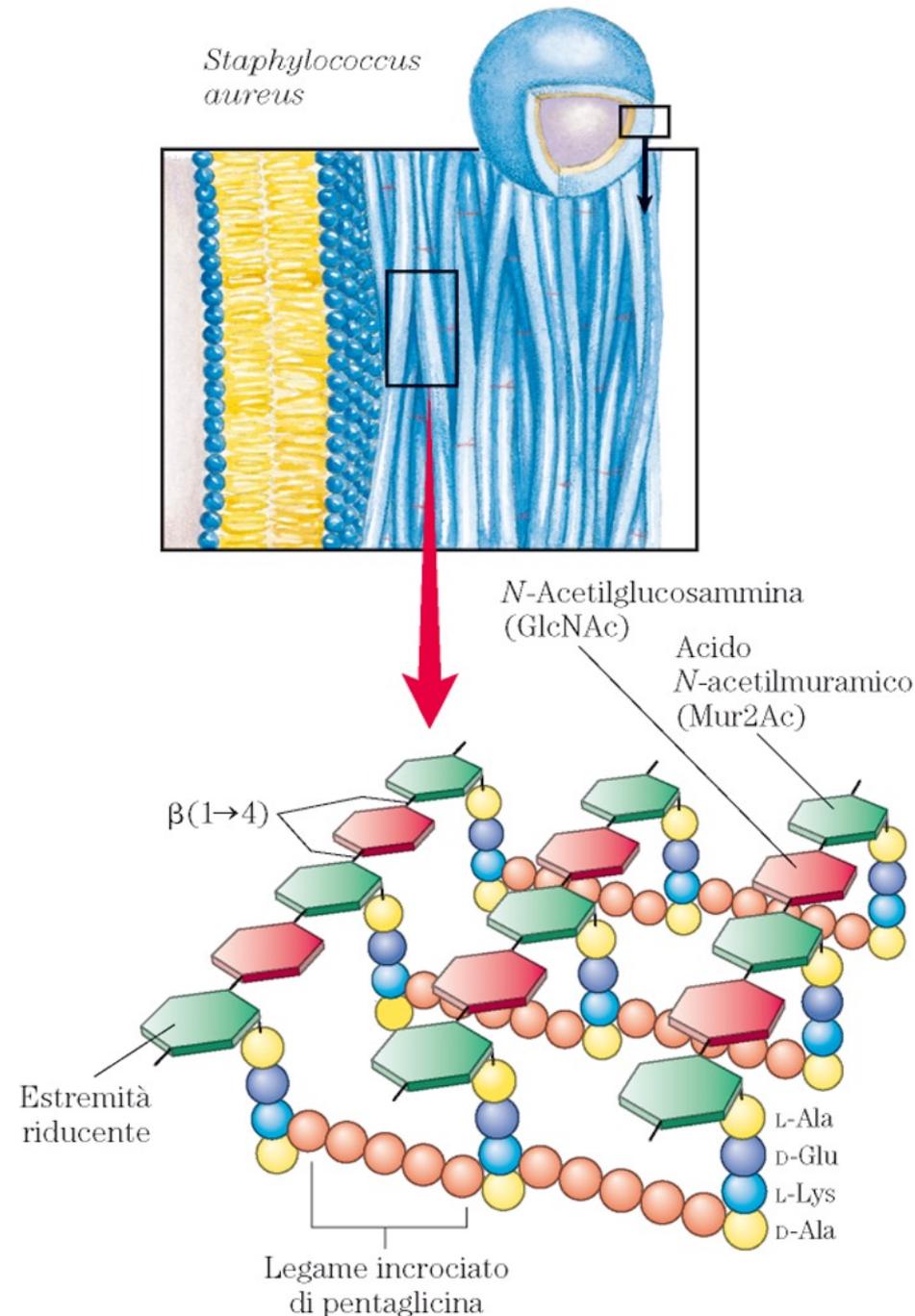
- peptidoglicani
- glicosamminoglicani (ialuronati)
- proteoglicani

Peptidoglicani

Costituenti della parete batterica
Conferiscono resistenza e rigidità

Eteropolimeri formati da
N-acetilglucosammina e
acido N-acetil-muramico
uniti da legami ($\beta 1,4$)

Mureina : catene polisaccaridiche
parallele legate trasversalmente da
corte catene proteiche , ciascuna
appartenente all'unità base di
muropeptide



Glicosamminoglicani

Lo *spazio extracellulare* dei tessuti animali è costituito da una sostanza gelatinosa (**matrice extracellulare**) con funzione di sostegno meccanico e di supporto agli scambi di sostanze tra le cellule e l'ambiente. La matrice è composta da **eteropolisaccaridi** e **proteine fibrose** altamente interconnessi tra loro.

Gli eteropolisaccaridi sono **glicosamminoglicani**, polimeri *lineari* costituiti da **unità ripetute di disaccaridi**, uno dei quali è sempre **N-acetil-glucosamina** (o **N-acetil-galattosamina**).

Alcuni di essi presentano gruppi *solforici* e *carbossilici*, che conferiscono una forte carica negativa e impongono alla molecola una conformazione estesa in soluzione acquosa.

Ialuronano (acido ialuronico):

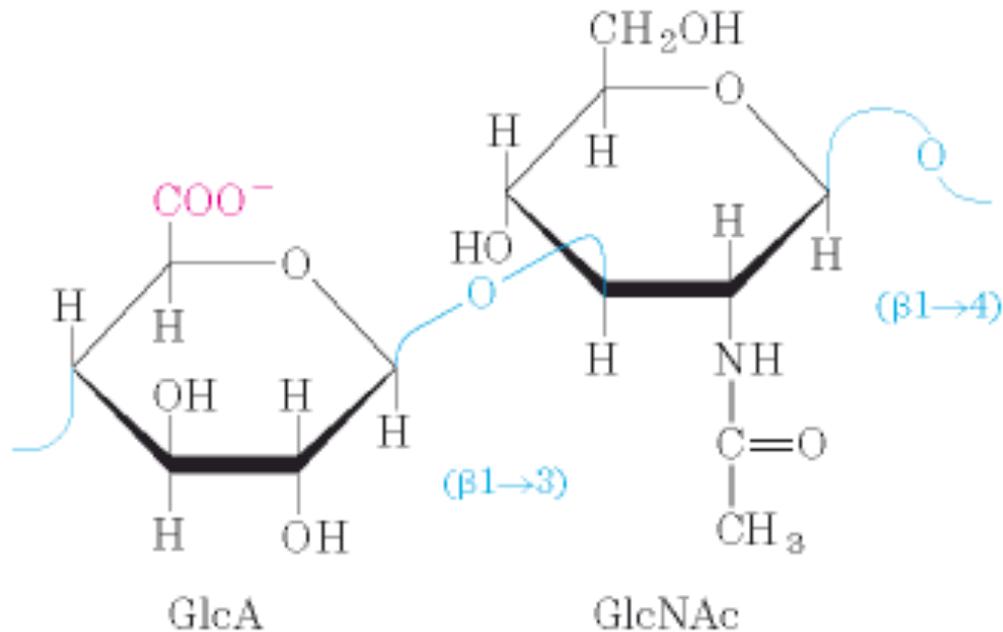
contiene residui alternati (fino a 50000 volte) di **acido D-glucuronico** e **N-acetil-glucosammina**

Glicosamminoglicano

Numero di disaccaridi
per catena

Ialuronano
~50000

Disaccaride ripetuto



Lubrificante nel liquido sinoviale
delle articolazioni; componente
dell'umor vitreo dell'occhio

Condroitin 4-solfato:

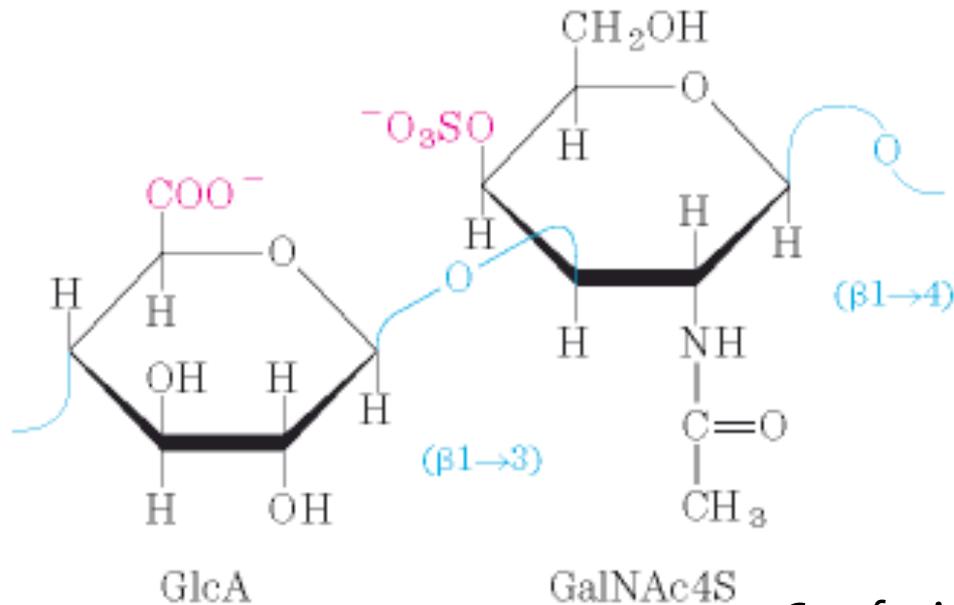
acido D-glucuronico e N-acetil-galattosammina-4-solfato

Glicosamminoglicano

Disaccaride ripetuto

Condroitin
4-solfato

20-60



Conferisce elasticità a cartilagini,
tendini, legamenti, vasi sanguigni

FUNZIONE

Le catene oligosaccaridiche rappresentano una sorta di «etichetta» di riconoscimento

Gli oligopolisaccaridi codificano importanti informazioni:

- destinazione intracellulare delle proteine
- interazioni cellula-cellula
- migrazione cellulare
- differenziazione cellulare
- riconoscimento di segnali extracellulari (es. fattori di crescita)
- controllo qualità nel processo di sintesi e ripiegamento delle proteine

Molte proteine secrete dalle cellule eucarioti sono glicoproteine:

Immunoglobuline (anticorpi)

Ormoni (FSH, LH, TSH etc.)

Proteine del latte

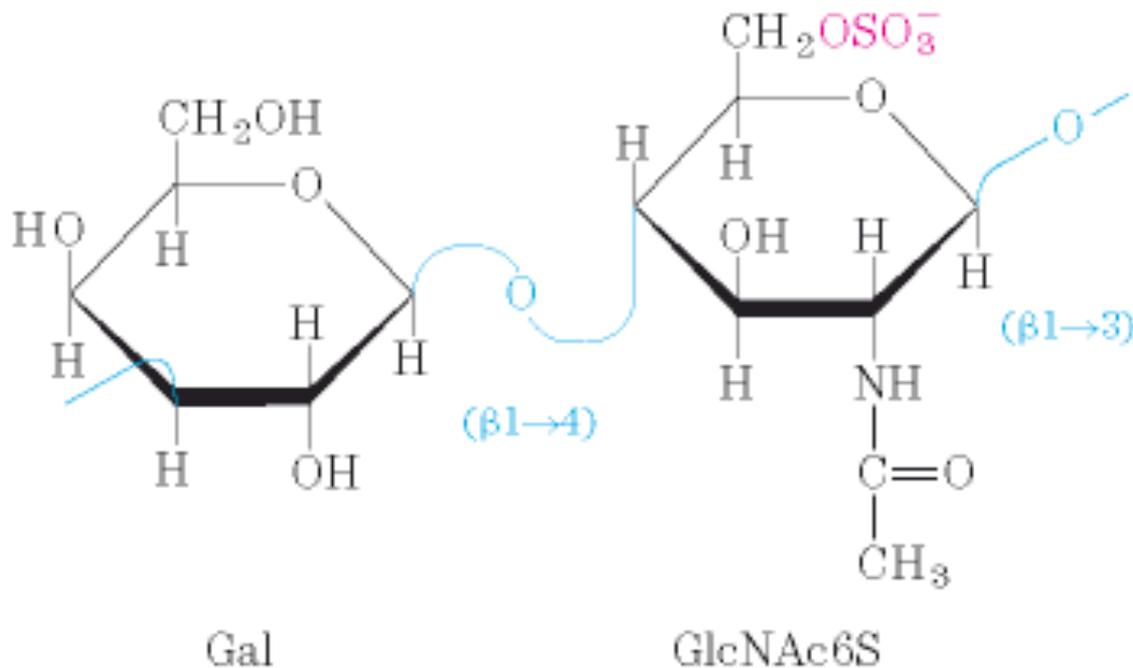
Cheratan solfato:

D-galattosio e N-acetil-glucosammina-6-solfato

Glicosamminoglicano

Disaccaride ripetuto

Cheratan
solfato
~25



Conferisce resistenza a cartilagini, ossa e strutture quali capelli e unghie

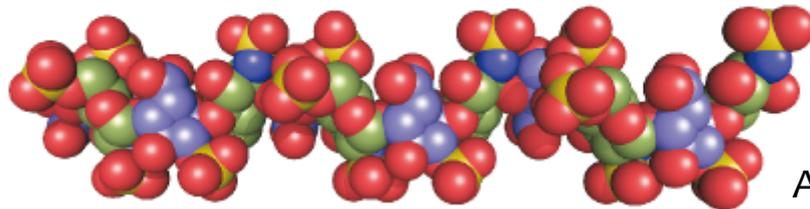
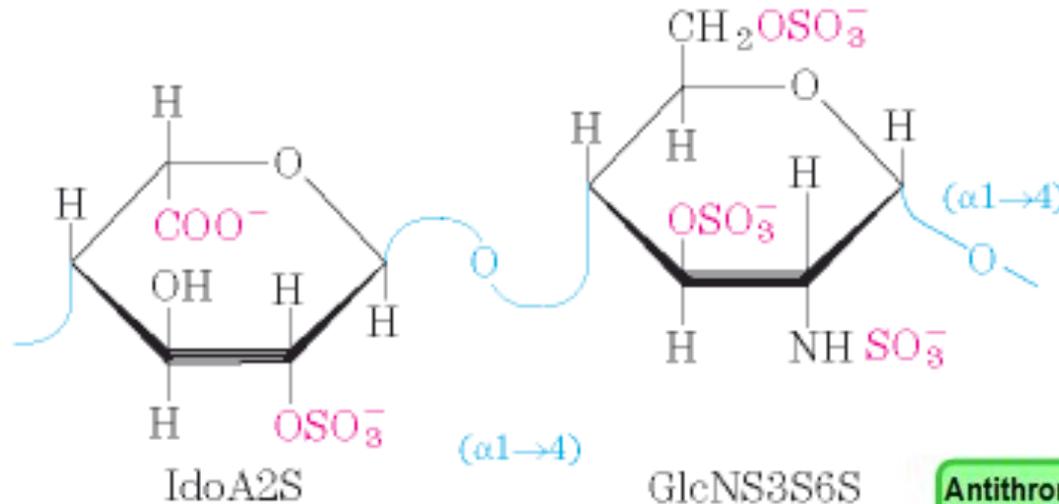
Eparina:

acido D-glucuronico/iduronico e glucosammina-solfato

Glicosamminoglicano

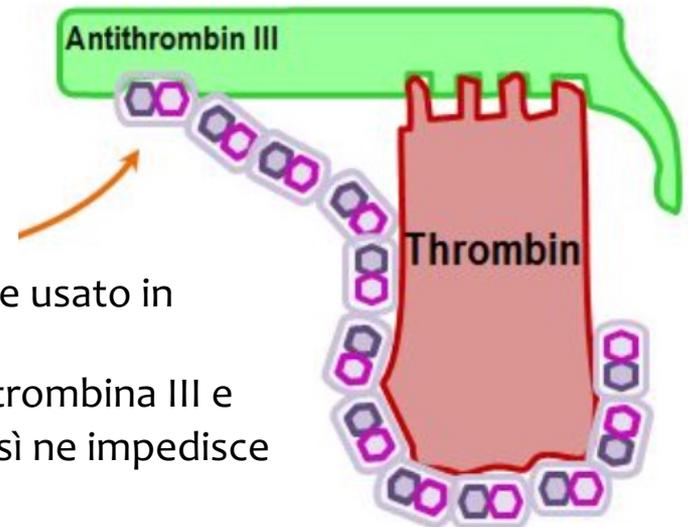
Disaccaride ripetuto

Eparina
15-90



Segmento di eparina

Anticoagulante usato in medicina:
Si lega all'antitrombina III e trombina e così ne impedisce l'attività!



Proteoglicani

Nella matrice extracellulare, i **glicosamminoglicani** sono uniti covalentemente a **proteine** (di membrana o di secrezione) a dare **complessi macromolecolari** detti **proteoglicani**. Il legame tra lo zucchero e la proteina è di tipo glicosidico e coinvolge l'ossidrile di un aminoacido serina

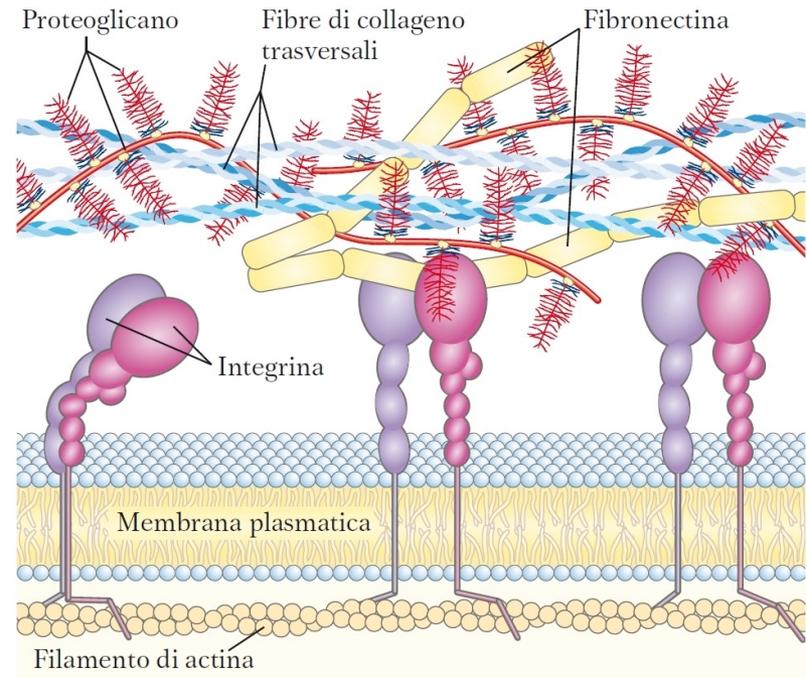
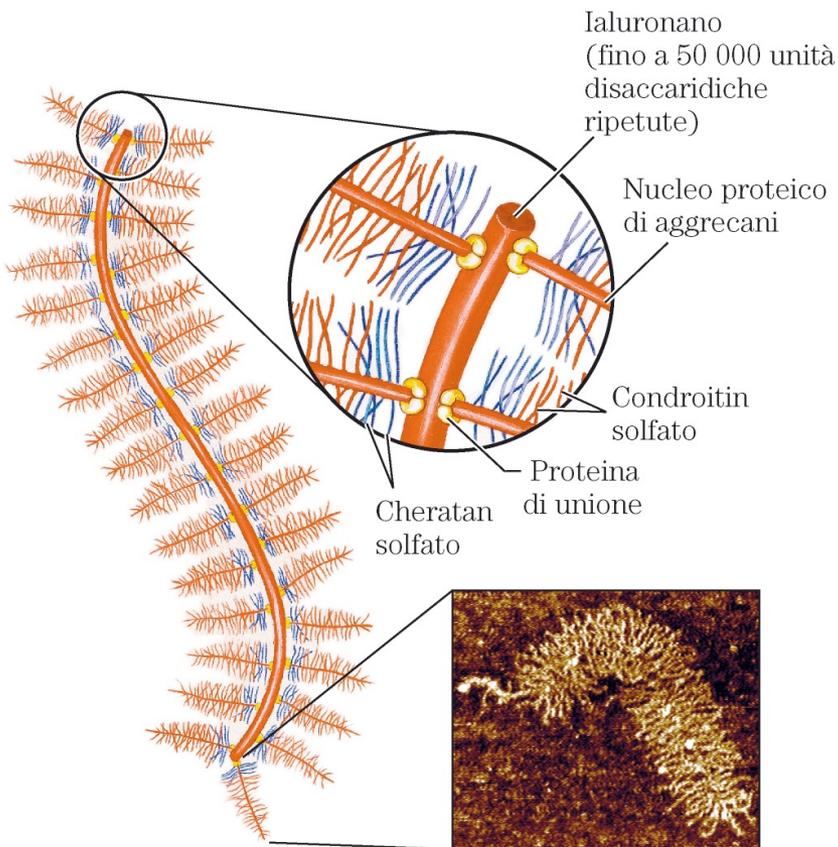
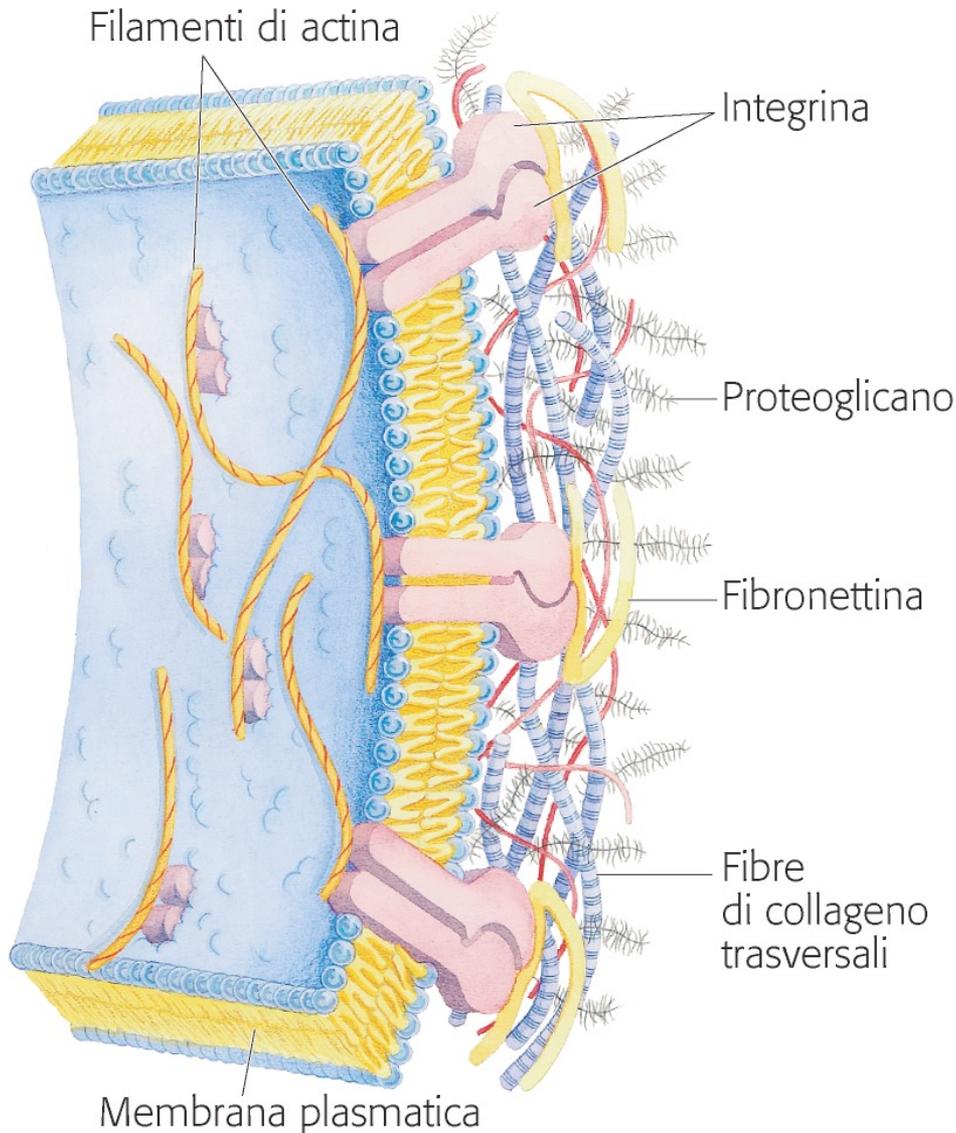


Figura 7.29 Interazioni tra cellule e matrice extracellulare. L'associazione tra le cellule e il proteoglicano della matrice extracellulare è mediata da una proteina della membrana (integrina) e da una proteina extracellulare (in questo esempio, la fibronectina) con siti di legame sia per l'integrina, sia per il proteoglicano. Si noti la stretta associazione delle fibre di collageno con la fibronectina e il proteoglicano.

L'associazione tra le cellule ed il proteoglicano è mediata da una famiglia di proteine di membrana, integrine

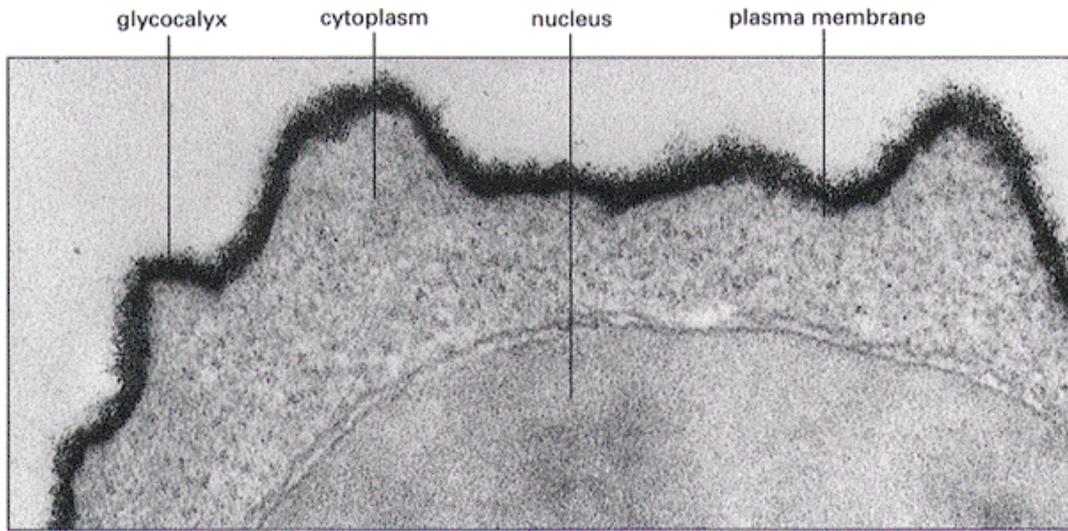


I **proteoglicani** hanno funzione di supporto e sostegno per l'architettura della matrice extracellulare

L'associazione con le **proteine fibrose** della matrice (*collageno, fibronectina*) costituisce un **supporto di adesione** per le cellule, mediato da **proteine di membrana** (*integrine*) associate ai *filamenti di actina* del **citoscheletro**

I carboidrati possono legarsi a proteine
per formare **GLICOPROTEINE**

Le **glicoproteine** sono *coniugati* di carboidrati e proteine, in cui una *catena saccaridica* (di dimensioni e composizione *variabile*) viene legata *covalentemente* ad uno specifico residuo del polipeptide



GLICOCALICE

From The Art of MBoC³ © 1995 Garland Publishing, Inc.

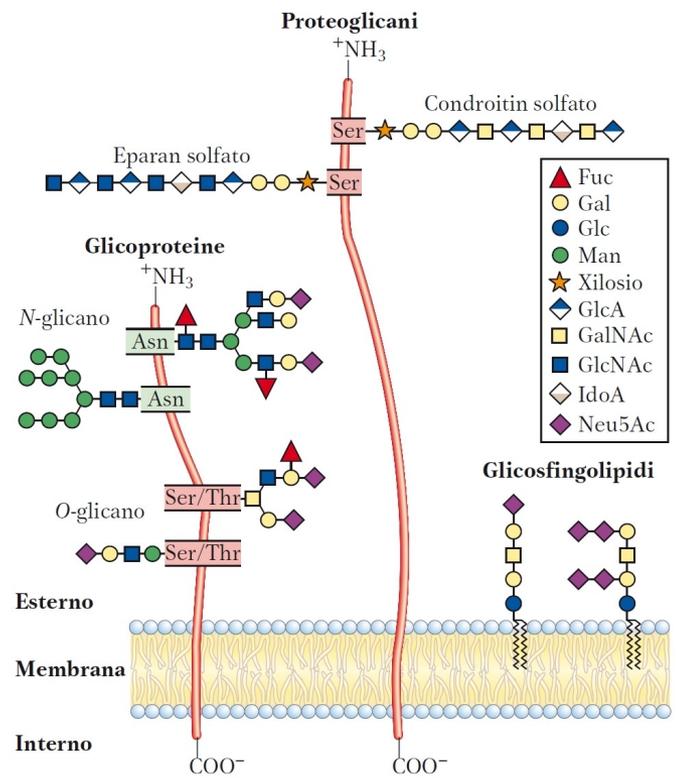
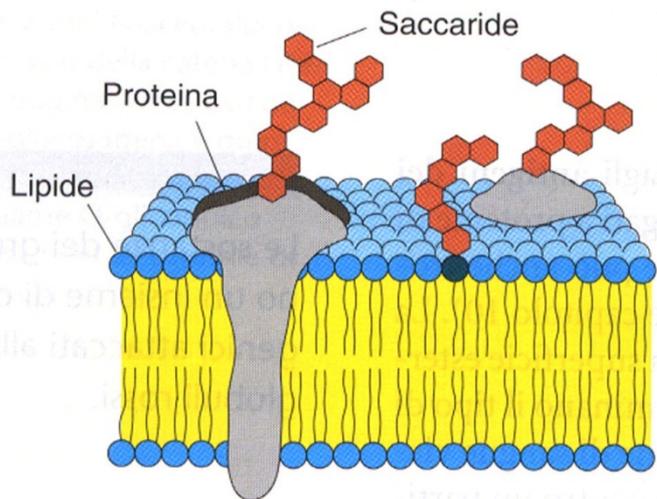


Figura 7.23 I glicoconjugati. Nella figura sono riportate le strutture di alcuni dei più comuni glicani, glicoproteine e glicosfingolipidi descritti nel testo.

ESTERNO DELLA CELLULA

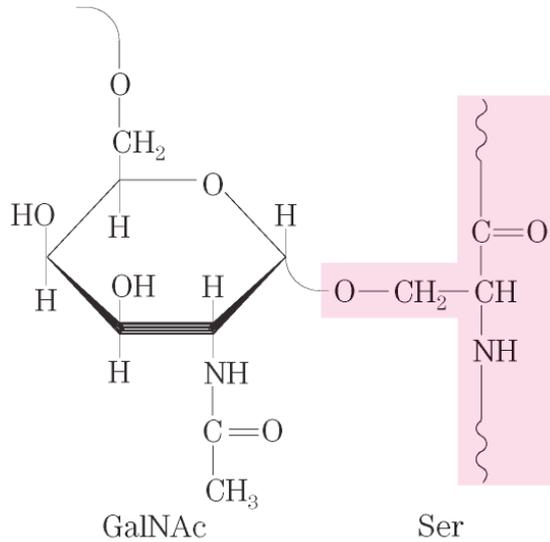


INTERNO DELLA CELLULA

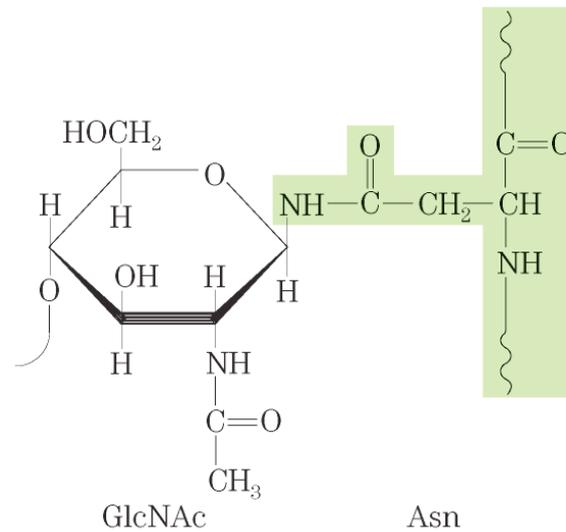
La maggior parte delle proteine della membrana plasmatica sono glicoproteine, insieme ai glicolipidi formano il cosiddetto glicocalice. Una sorta di strato esterno di oligo e polisaccaridi, caratterizzato da una elevata idratazione

La **glicosilazione** può avvenire mediante un legame ***N*-glicosidico** tra zucchero e l'azoto ammidico di un residuo di **Asn** oppure un legame ***O*-glicosidico** tra il C anomerico dello zucchero e il gruppo OH di un residuo di **Ser** o **Thr**.

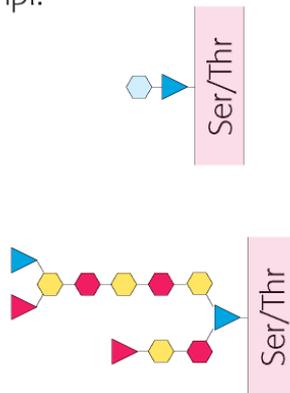
(a) Legame ***O*-glicosidico**



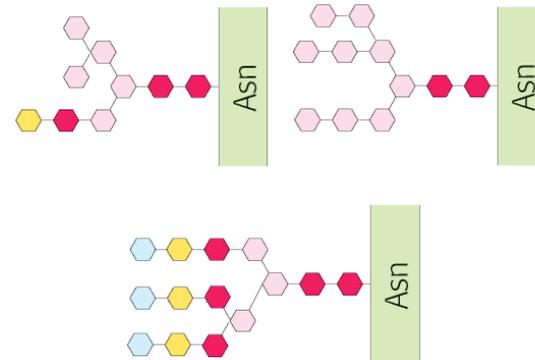
(b) Legame ***N*-glicosidico**



Esempi:



Esempi:



- Glc
- GlcNAc
- Man
- Gal
- Neu5Ac
- ▼ Fuc
- ▼ GalNAc

Glicobiologia

Studio della struttura e funzione dei glicoconiugati.

Le cellule usano *specifici oligosaccaridi* per codificare importanti informazioni come *destinazione intracellulare* delle proteine, *interazioni cellula-cellula*, *differenziazione cellulare* e *segnali extracellulari*.

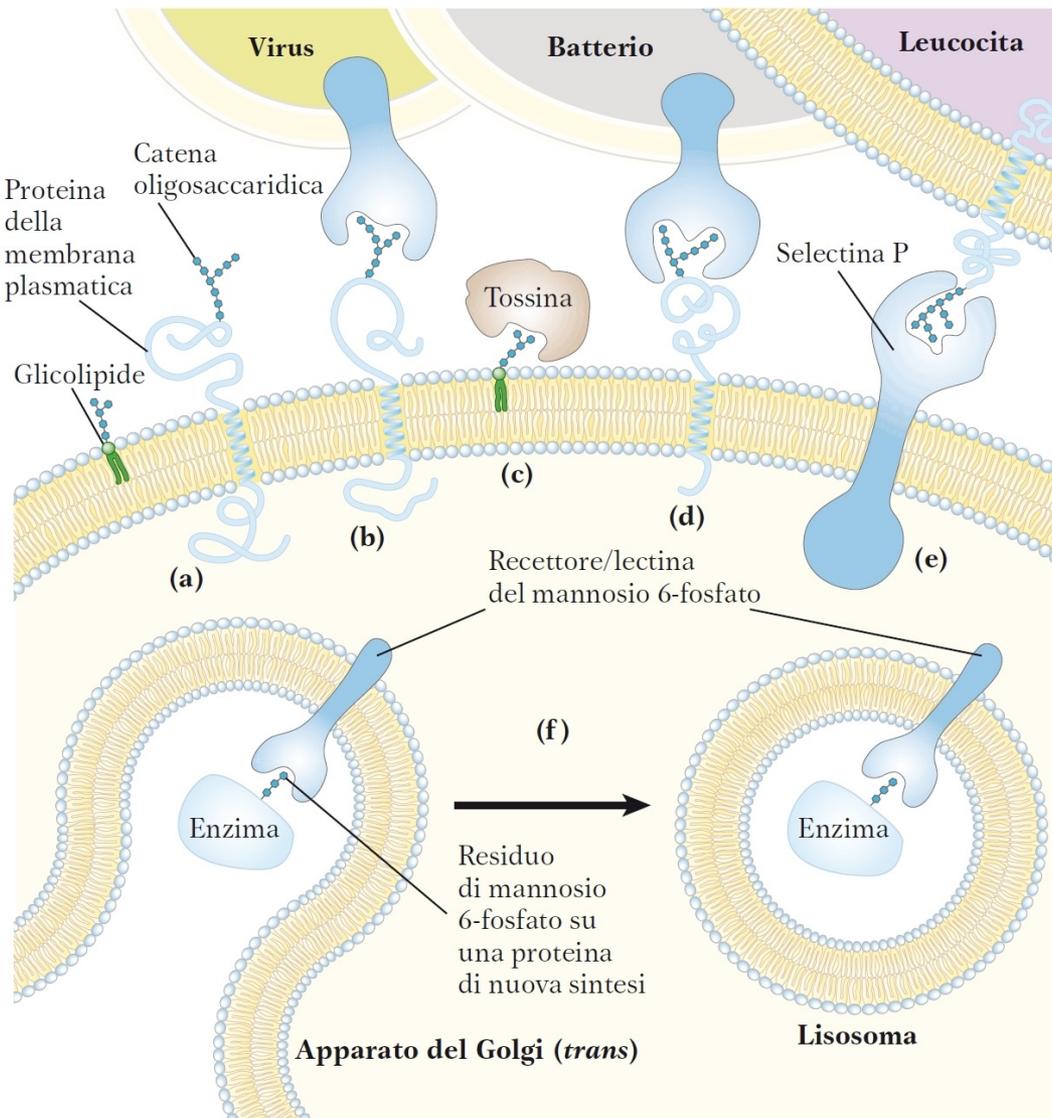
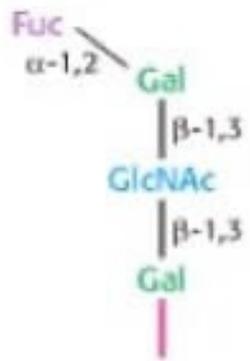
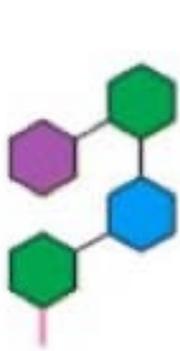
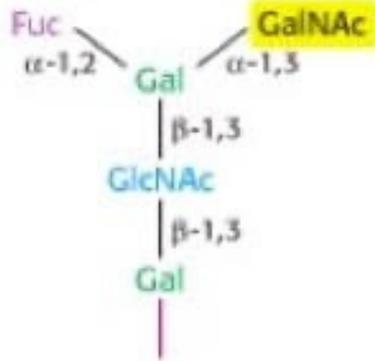
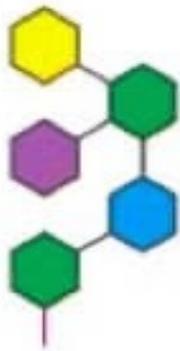


Figura 7.37 Ruolo degli oligosaccaridi negli eventi di riconoscimento sulla superficie cellulare e nel sistema delle membrane interne.

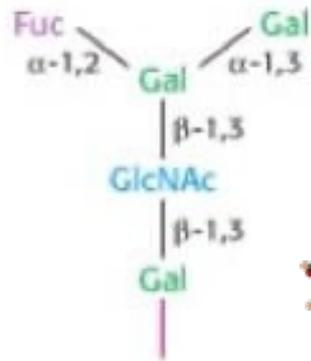
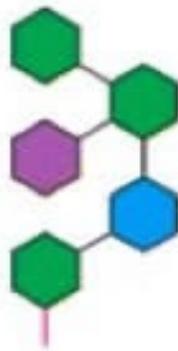
(a) Gli oligosaccaridi con specifiche strutture (rappresentate da una fila di palline colorate) fanno parte di glicoproteine o di glicolipidi posti sulla superficie esterna della membrana plasmatica. Le loro porzioni oligosaccaridiche sono legate da lectine extracellulari con specificità e affinità molto elevate. (b) I virus che infettano le cellule degli animali, come il virus dell'influenza, si legano a glicoproteine sulla superficie della cellula. Questa è la prima tappa del loro ciclo infettivo. (c) Le tossine batteriche, come la tossina del colera o quella della pertosse, si legano a glicolipidi della superficie prima di entrare nella cellula bersaglio. (d) Alcuni batteri, come *Helicobacter pylori*, aderiscono e poi colonizzano o infettano cellule di animali. (e) Le lectine dette selectine presenti sulla membrana plasmatica di certi tipi cellulari mediano le interazioni cellula-cellula, come quelle tra i leucociti e le cellule endoteliali della parete dei capillari nei siti di infezione. (f) Il recettore/lectina del mannosio 6-fosfato nella regione *trans* dell'apparato del Golgi si lega all'oligosaccaride degli enzimi lisosomiali, favorendo il loro trasferimento nel lisosoma. [Fonte: da N. Sharon e H. Lis, *Sci. Am.* 268 (Gennaio):82, 1993.]



Antigene 0



Antigene A



Antigene B

