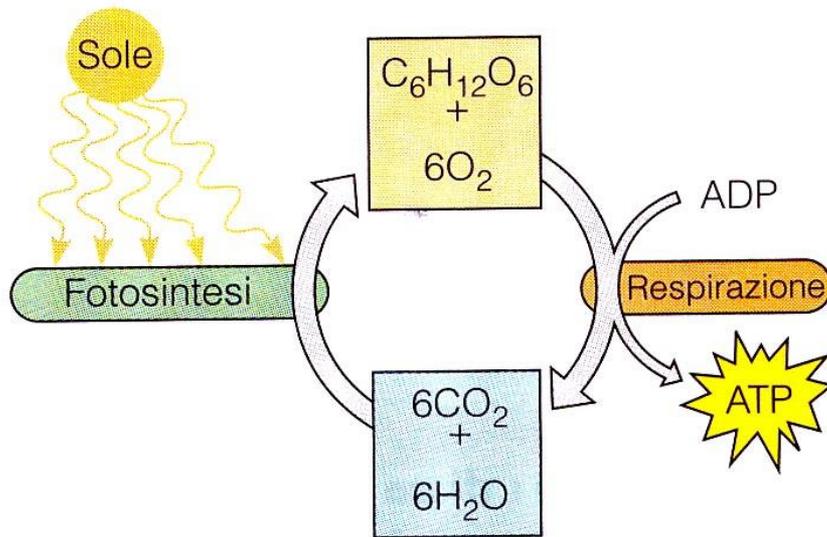


# Carboidrati

Il nome “idrati di carbonio” deriva dalla possibilità di descrivere gran parte dei saccaridi utilizzando la formula stechiometrica  $(\text{CH}_2\text{O})_n$

Funzioni:

- Fotosintesi (le piante “catturano” la  $\text{CO}_2$  atmosferica e producono carboidrati)
- Elemento fondamentale nell'alimentazione degli animali
- Funzione di sostegno (cellulosa nelle piante legnose, pareti delle cellule batteriche, esoscheletro degli insetti)
- Polisaccaridi della superficie cellulare contribuiscono al riconoscimento cellulare



**Il ciclo dell'energia nella biosfera.** Nella fotosintesi le piante usano l'energia della luce solare per combinare il biossido di carbonio e l'acqua a dare carboidrati, liberando ossigeno nel processo. Nella respirazione, sia le piante sia gli animali ossidano i carboidrati prodotti dalle piante, rilasciando energia e liberando nuovamente  $CO_2$  e  $H_2O$ .

# Monosaccaridi

Solidi solubili in acqua dal sapore dolce. Solo poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni.

I monosaccaridi si dividono a seconda del numero di C in :

Triosi (3 atomi di C)

Tetrosi (4 atomi di C)

Pentosi (5 atomi di C)

Esosi (6 atomi di C)

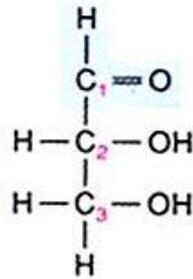
.....

A seconda del gruppo funzionale in essi contenuto si distinguono in :

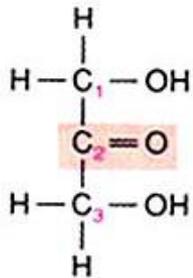
Aldosi (contengono una funzione aldeidica)

Chetosi (contengono una funzione chetonica)

Negli aldosi il carbonio carbonilico è in posizione 1 nei chetosi solitamente il carbonio carbonilico è in 2.



D-Gliceraldeide  
(aldoso)

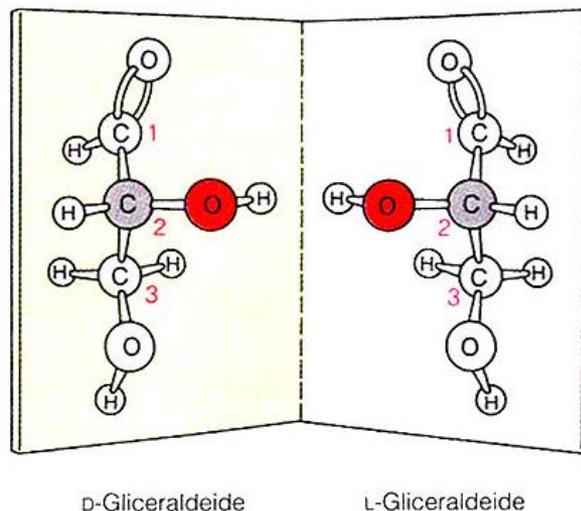


Diidrossiacetone  
(chetoso)

**I triosi, i monosaccaridi più semplici.**

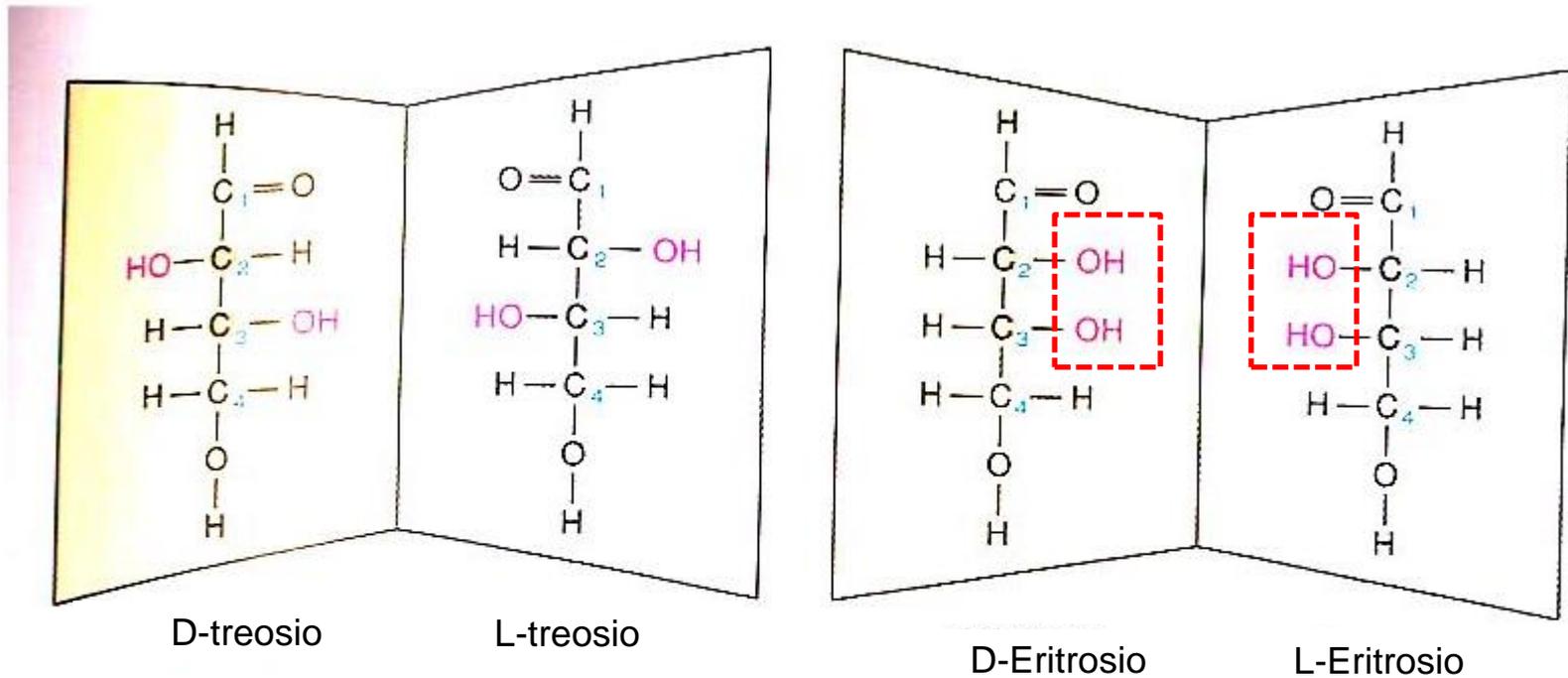
I due tautomeri del triosio esemplificano le differenze tra monosaccaridi aldosi e chetosi. La numerazione degli atomi di carbonio inizia, per tutti gli aldosi, a partire dall'aldeide, mentre per i chetosi dal carbonio più vicino al gruppo chetonico. (Poiché il diidrossiacetone possiede solo tre atomi di carbonio, i due atomi di carbonio terminali sono equivalenti e ciascuno di essi può essere designato con il numero uno).

# Stereochimica



**Gli enantiomeri della gliceraldeide.** La configurazione dei gruppi intorno all'atomo di carbonio 2 chirale (raffigurato in grigio scuro) permette di distinguere la D-gliceraldeide dalla L-gliceraldeide. Le due molecole sono immagini speculari e non possono essere sovrapposte l'una all'altra.

Alla fine del XIX secolo la forma destrorsa della gliceraldeide era designata come D, la forma levogira come L: assegnazione arbitraria in quanto le conoscenze strutturali erano limitate. Alla metà del XX secolo gli esperimenti di cristallografia ai raggi X hanno dimostrato che l'assegnazione iniziale era corretta. Come nelle proteine troviamo quasi esclusivamente L-amminoacidi, nei carboidrati troviamo tutti stereoisomeri D.

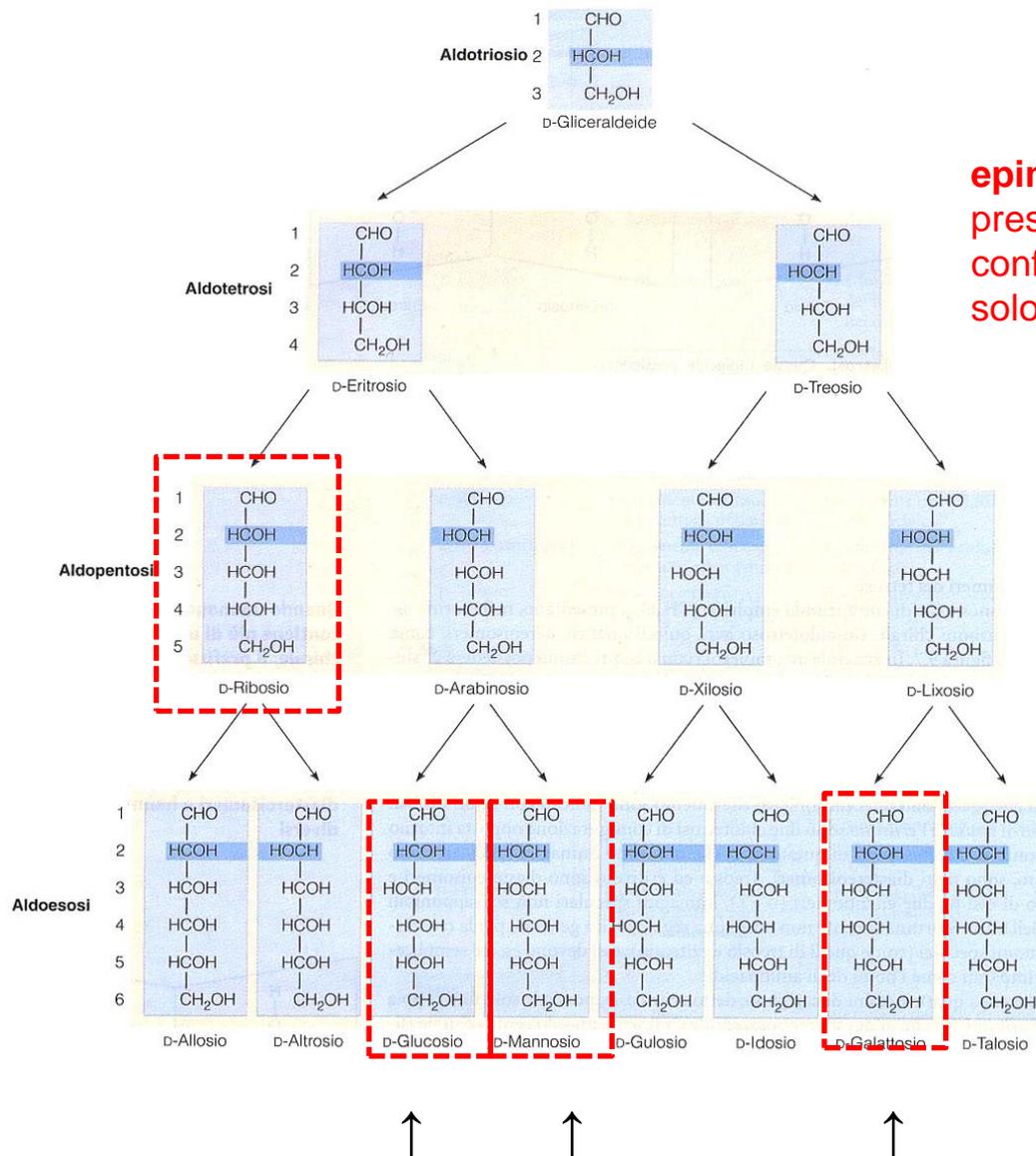


**Enantiomeri degli aldotetrosi.** Queste molecole possiedono due atomi di carbonio chirali (il 2 e il 3) e pertanto hanno due forme diastereoisomeriche, il triosio e l'eritrosio, ciascuno con due enantiomeri. Si noti che gli enantiomeri del triosio hanno configurazione opposta intorno agli atomi di carbonio 2 e 3, mentre gli enantiomeri dell'eritrosio hanno la stessa configurazione su questi atomi.

$2^2=4$  stereoisomeri conformazionali  
 2 atomi C chirali  
 D o L considerando ultimo C chirale

Il numero degli stereoisomeri possibili è  $2^n$  con  $n =$  numero di C chirali  
 D o L si riferisce alla configurazione del centro chirale più lontano dal gruppo carbonilico.

Gli isomeri che differiscono per altri centri chirali vengono indicati con nomi differenti.  
 Il D-Triosio e il D-Eritrosio sono tra loro diastereoisomeri.

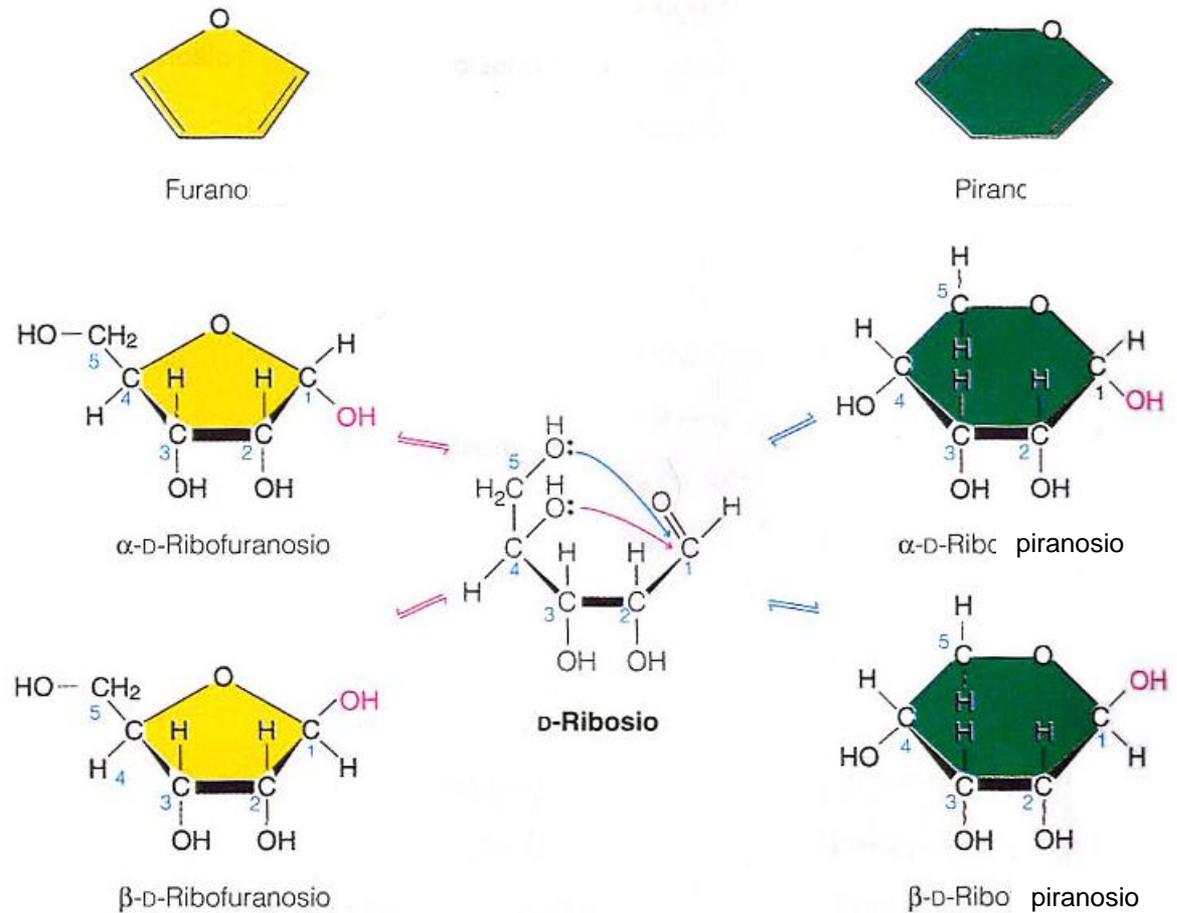


**epimeri** i diastereoisomeri che presentano una differente configurazione presso un solo stereocentro.

Gli zuccheri che hanno **configurazione diversa solo a livello di un carbonio chirale** si dicono **epimeri** (il D-mannosio e il D-galattosio sono epimeri del D-glucosio ma non sono epimeri l'uno rispetto all'altro).

### Formazione di strutture cicliche da parte dei pentosi.

L'esempio mostrato è quello del D-ribosio, che può esistere sia come anello a cinque atomi, il furanosio, sia come anello a sei atomi, il piranosio. Le reazioni comportano la formazione di un emiacetale a partire dal gruppo aldeidico. In entrambi i casi sono possibili due forme anomeriche,  $\alpha$  e  $\beta$ . (Gli anomeri differiscono solo nella conformazione attorno all'atomo di carbonio 1.) Gli anelli degli zuccheri sono stati disegnati sotto forma di proiezioni di Haworth, con i legami più vicini al lettore rappresentati da linee più spesse per dare l'impressione della prospettiva.



La formazione dell'emiacetale o dell'emichetale per ciclizzazione intramolecolare crea un nuovo centro chirale chiamato **carbonio anomero**.

La distribuzione tra forme piranosiche e furanosiche dipende dalla struttura, dal pH, dal solvente e dalla temperatura.

L'acido ribonucleico è composto solo di ribofuranosio, mentre in alcuni polisaccaridi della parete cellulare vegetale troviamo solo ribopiranosio.

Il soluzione, gli aldosi e i chetosi che formano strutture ad anello sono in **equilibrio tra le diverse forme cicliche e le forme a catena aperta.**

A 31°C il D-glucosio è presente come miscela all'equilibrio costituita da:

- un 64% di anomero  $\beta$ ,
- un 36 % di anomero  $\alpha$
- una quantità molto piccole di struttura aperta.

Il ribosio per esempio all'equilibrio è una miscela di:

- 58.5% di  $\beta$ -D-ribopiranosio,
- 21.5% di  $\alpha$ -D-ribopiranosio,
- 13.5% di  $\beta$ -D-ribofuranosio
- 6.5% di  $\alpha$ -D-ribofuranosio
- più una frazione trascurabile di struttura aperta.

**L'abbondanza relativa delle varie forme riflette la loro stabilità.**

# Mutarotazione

## Processo di interconversione tra anomeri

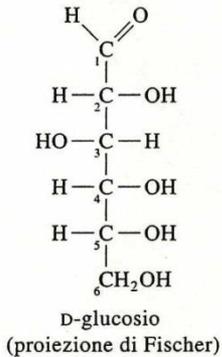
Se pongo in acqua l'anomero **alfa del D-glucosio** questo interconverte

→ il potere ottico rotatorio specifico passa da + 112° (anomero  $\alpha$ ) a +52.7°,

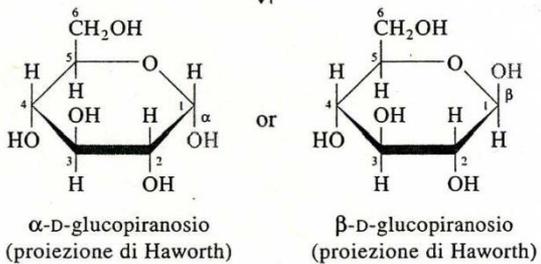
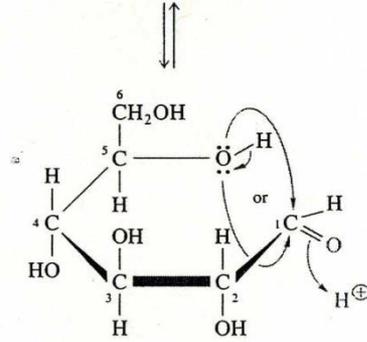
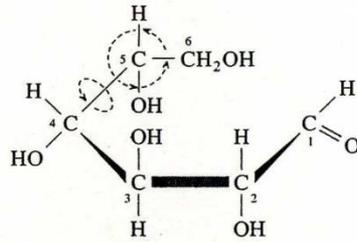
analogamente se pongo in acqua **l'anomero beta** la soluzione muta

→ il suo potere rotatorio specifico da +18.7° (anomero  $\beta$ ) a + 52.7°.

Il valore +52.7° non corrisponde al 50% di alfa e al 50% di beta, ma alla miscela del 36% di anomero alfa e al 64% di anomero beta in quanto i due anomeri non sono ugualmente stabili.



**proiezione di Fischer**



Gli anelli rappresentati si chiamano **proiezioni di Haworth**.

Il monosaccaride viene disegnato con il **carbonio anomero a destra** e gli **altri carboni numerati progressivamente in senso orario**.

I gruppi **OH a destra** nella proiezione di Fischer sono in **basso in quella di Haworth** (quelli a sx sono in alto).

La configurazione del carbonio anomero sarà **α** se il **gruppo OH sta dalla parte opposta rispetto al gruppo CH<sub>2</sub>OH** del C5 viceversa sarà **β** se il gruppo OH del carbonio anomero sarà dalla stessa parte dell'anello rispetto al CH<sub>2</sub>OH del C5.

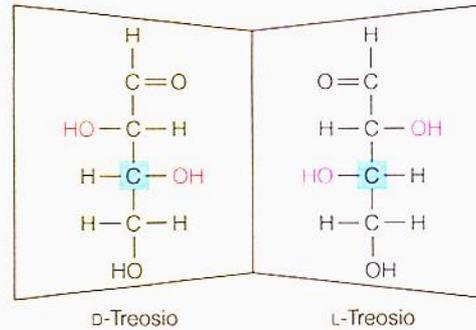
**Il C5 è il carbonio chirale che permette di distinguere tra gli zuccheri D o L. Nelle proiezioni di Haworth degli zuccheri D il CH<sub>2</sub>OH è sempre diretto verso l'alto.**

## Isomeri configurazionali

### Enantiomeri

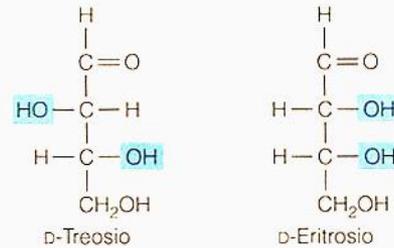
Stereoisomeri che sono immagini speculari uno dell'altro

Il carbonio asimetrico evidenziato (il più lontano dal gruppo aldeidico) determina la designazione D/L



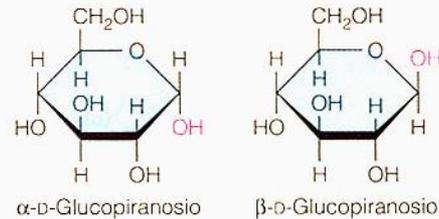
### Diastereoisomeri

Stereoisomeri che non sono immagini speculari uno dell'altro



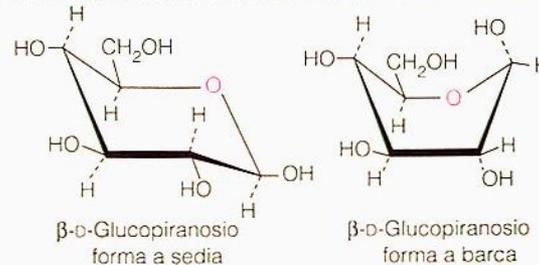
### Anomeri

Stereoisomeri che differiscono nella configurazione del carbonio anomero



## Isomeri conformazionali

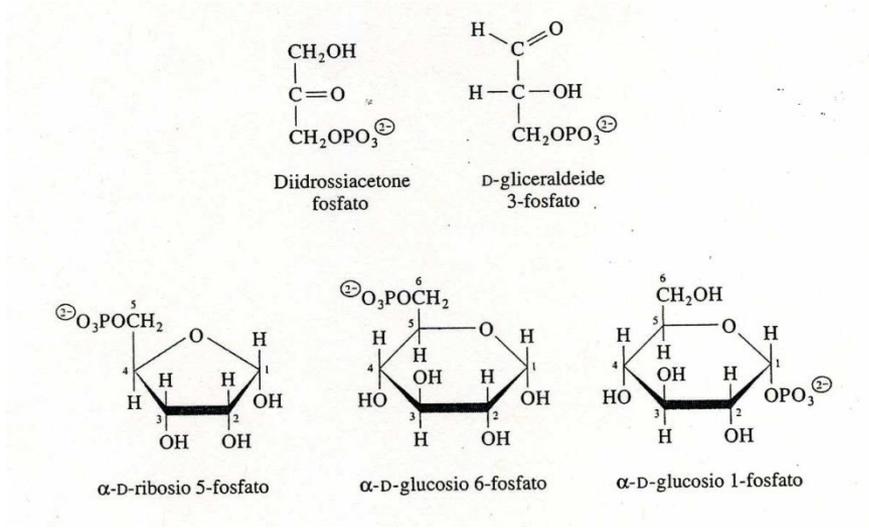
Molecole con la stessa configurazione stereochimica, ma con diversa conformazione tridimensionale



**Terminologia usata per la descrizione della struttura delle molecole degli zuccheri.** Gli isomeri conformazionali si distinguono dagli isomeri configurazionali in quanto si possono convertire l'uno nell'altro senza rottura e formazione di legami.

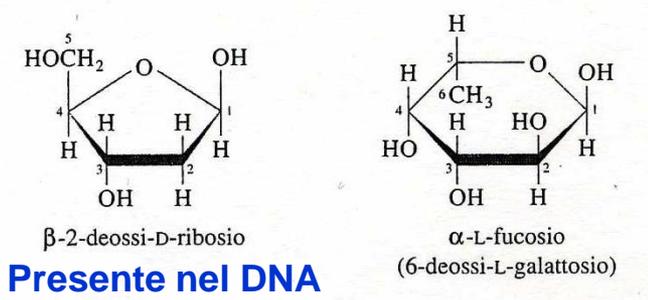
# Zuccheri fosfati

Nelle vie metaboliche i monosaccaridi sono spesso convertiti in esteri dell'acido fosforico.



# Deossi-zuccheri

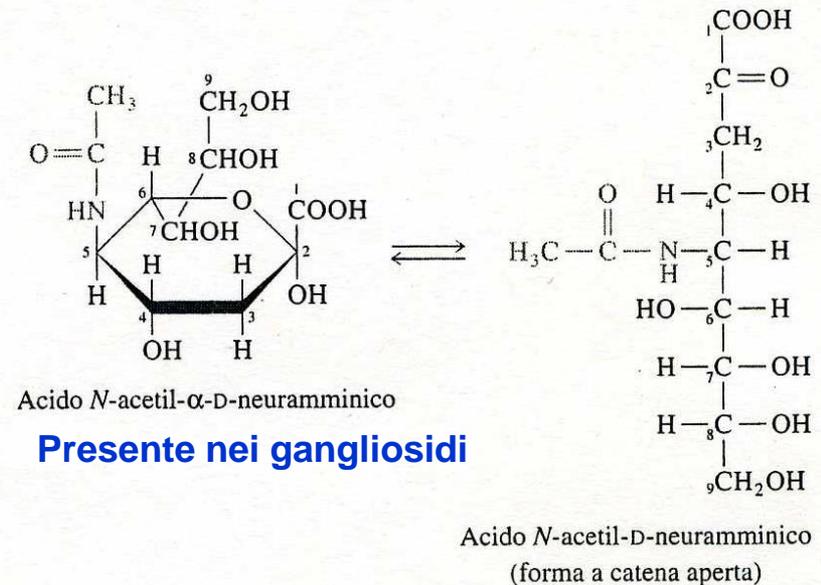
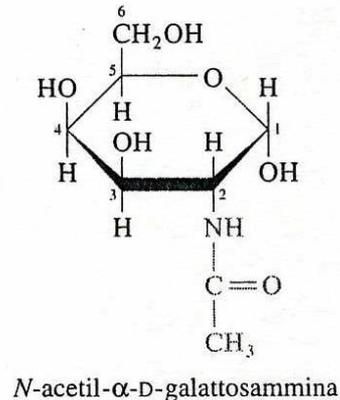
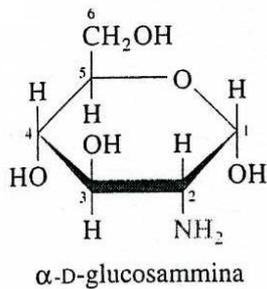
Questi zuccheri hanno un atomo di idrogeno al posto di uno dei gruppi ossidrilici del carboidrato da cui derivano. Il 2-desossi-D-ribosio è nell'unità base del DNA.



**Presente nel DNA**

## Amminozuccheri

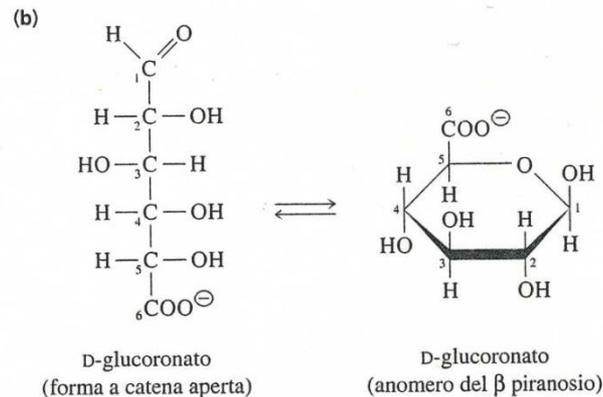
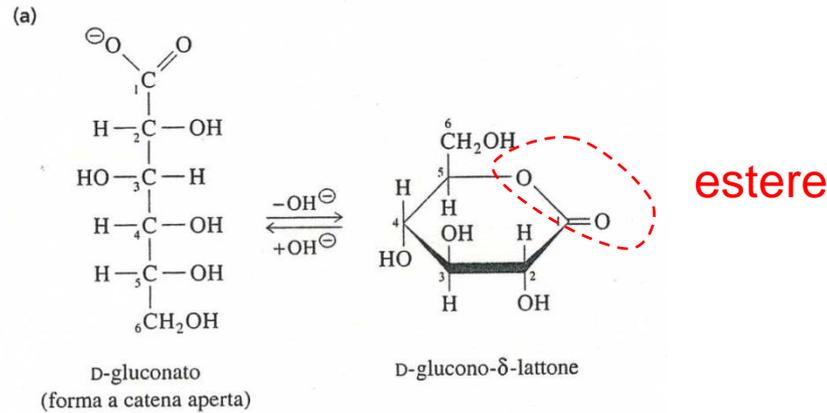
In alcuni zuccheri uno dei gruppi ossidrilici può essere sostituito da un gruppo amminico, a volte questo gruppo amminico è acetilato. Tra i glicoconiugati abbondanti sono gli amminozuccheri del glucosio e del galattosio. L'acido N-acetilneuramminico si forma da N-acetilmannosammina e piruvato ed è un costituente importante di glicoproteine e dei gangliosidi (appartiene agli acidi salici).



## Zuccheri acidi

Sono acidi carbossilici che derivano dagli aldosi:

1. Tramite ossidazione del gruppo aldeidico → acido aldonic
2. Tramite ossidazione al carbonio a numero maggiore → acido alduronico



**Gli acidi aldonic possono formare lattoni (esteri ciclici).**

Monosaccaride o derivato	Abbreviazione
Pentosi	
Ribosio	Rib
Xilosio	Xyl
Esoi	
Fruttosio	Fru
Galattosio	Gal
Glucosio	Glc
Mannosio	Man
Deossi-zuccheri	
Abequo	Abe
Fucosio	Fuc
Amminozuccheri	
Glucosammina	GlcN
Galattosammina	GalN
<i>N</i> -Acetilglucosammina	<u>GlcNAc</u>
<i>N</i> -Acetilgalattosammina	GalNAc
<i>N</i> -Acido acetilneuraminio	NeuNAc
<i>N</i> -Acido acetilmuramio	MurNAc
Zuccheri acidi	
Acido glucuronico	GlcUA
Acido Iduronico	IdoA

## Abbreviazioni di alcuni monosaccaridi e dei loro derivati

## Oligosaccaridi

Gli oligosaccaridi più semplici e biologicamente importanti sono i disaccaridi, costituiti di due residui.

- ❑ Il saccarosio, il lattosio e il trealosio sono riserve energetiche solubili per piante ed animali.
- ❑ Il cellobiosio e il maltosio sono prodotti di degradazione di polisaccaridi a catena lunga.

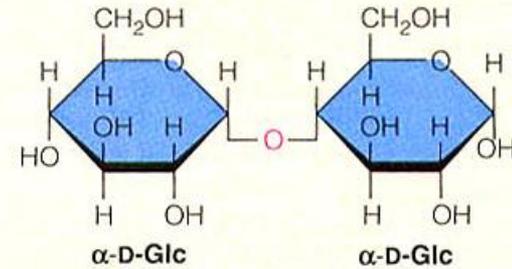
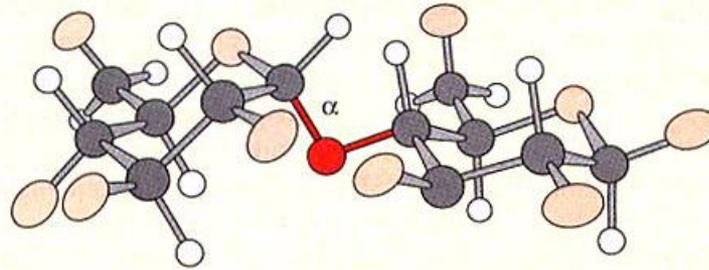
# Caratteristiche distintive dei diversi disaccaridi

- Tipi di **carboidrati coinvolti e loro configurazioni** (D-glucopiranosio e D-fruttofuranosio nel saccarosio)
- Quali atomi vengono coinvolti nel legame glicosidico (i legami più frequenti sono
  - 1→1 (es: trealosio),
  - 1→2 (es: saccarosio)
  - 1→4 (es: lattosio, maltosio e cellobiosio)
  - 1→6 (es: gentibiosio)
- Se vengono coinvolti nel legame glicosidico entrambi i carboni anomericici o meno.

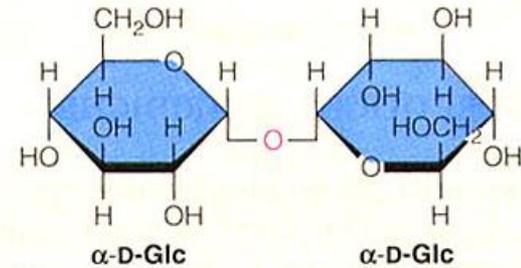
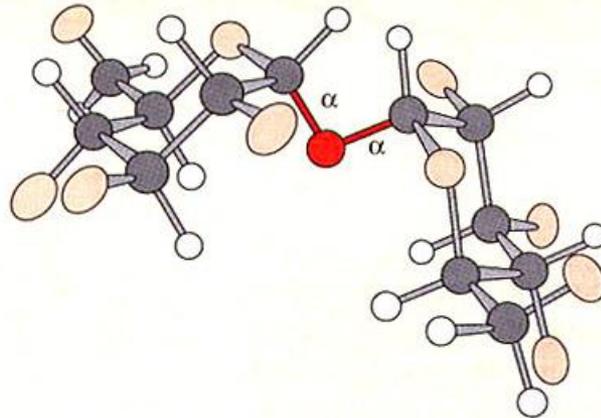
Il **legame glicosidico coinvolge il carbonio anomericico del primo zucchero**.  
Il **secondo zucchero può avere il carbonio anomericico libero** (possedendo allora una funzione aldolica libera è uno zucchero riducente ovvero potrà essere ossidato) oppure può legarsi al primo monomero proprio utilizzando il carbonio anomericico (zucchero non riducente, ad es. il saccarosio)
- La **configurazione anomericica del carbonio 1 ovvero se alfa o beta**. Il fatto che si tratti di legame alfa o beta glicosidico ha un grande significato biologico in quanto il legame alfa può essere idrolizzato da enzimi specifici che non riconoscono il beta e viceversa (differenza tra maltosio e cellobiosio)

(a) DISACCARIDI con legami  $\alpha$

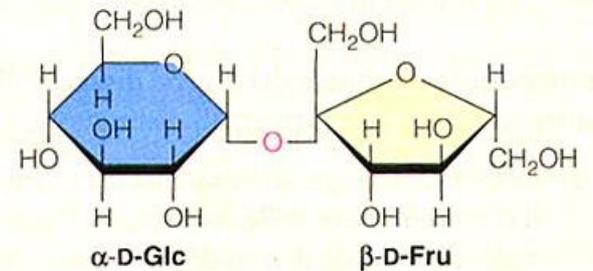
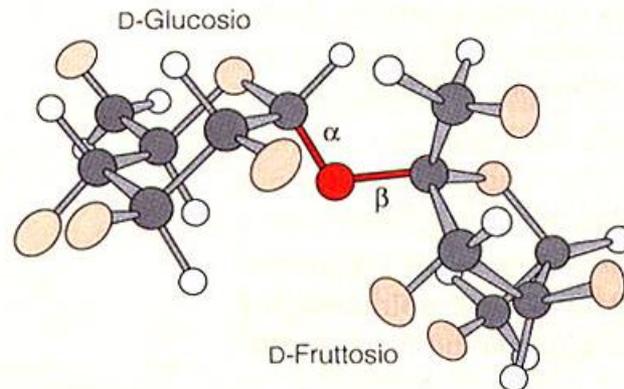
Maltosio:  
 $\alpha$ -D-glucopiranosil  
(1 $\rightarrow$ 4) D-glucopiranosio



$\alpha,\alpha$ -Trealosio:  
 $\alpha$ -D-glucopiranosil  
(1 $\rightarrow$ 1)  $\alpha$ -D-glucopiranoside

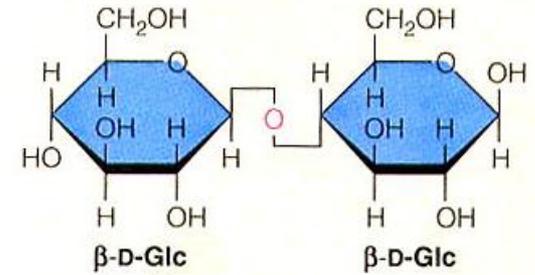
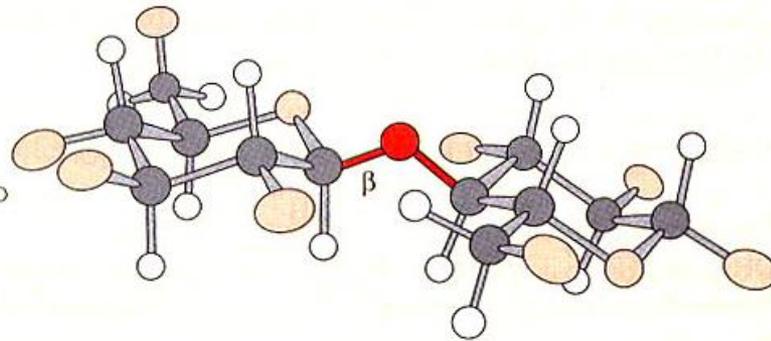


Saccarosio:  
 $\alpha$ -D-glucopiranosil  
(1 $\rightarrow$ 2)  $\beta$ -D-fruttofuranoside

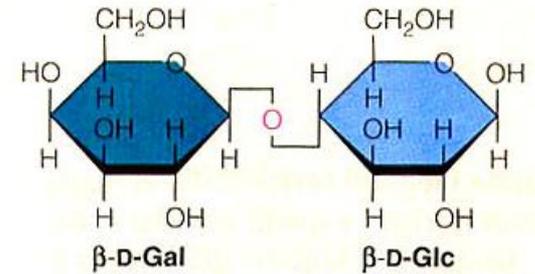
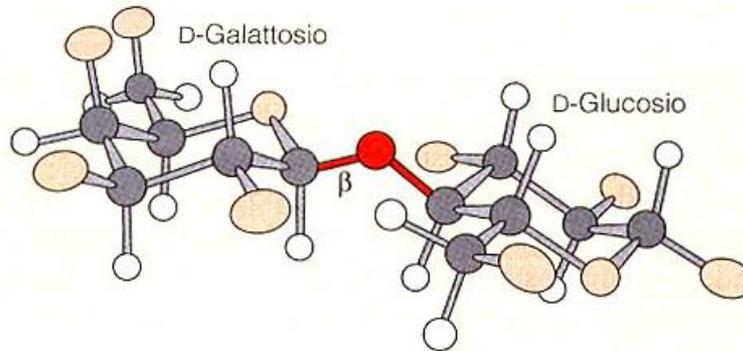


(b) DISACCARIDI con legami  $\beta$

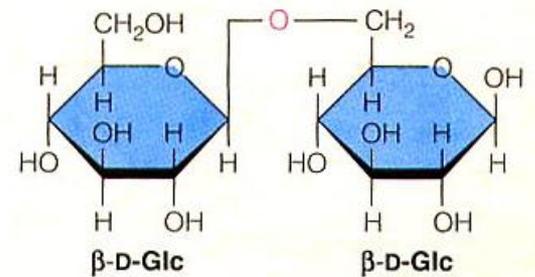
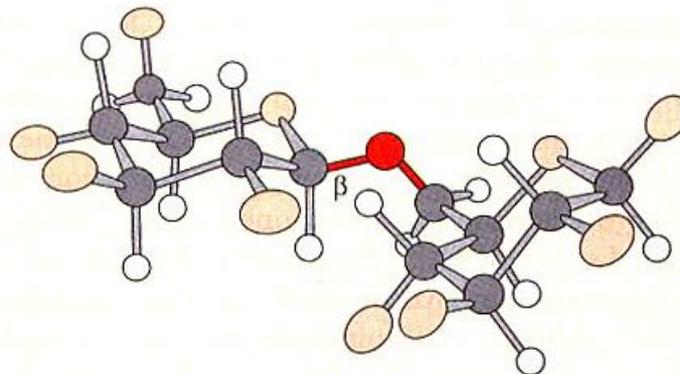
Cellobiosio:  
 $\beta$ -D-glucopiranosil  
(1 $\rightarrow$ 4) D-glucopiranosio



Lattosio:  
 $\beta$ -D-galattopiranosil  
(1 $\rightarrow$ 4) D-glucopiranosio



Gentobiosio:  
 $\beta$ -D-glucopiranosil  
(1 $\rightarrow$ 6) D-glucopiranosio



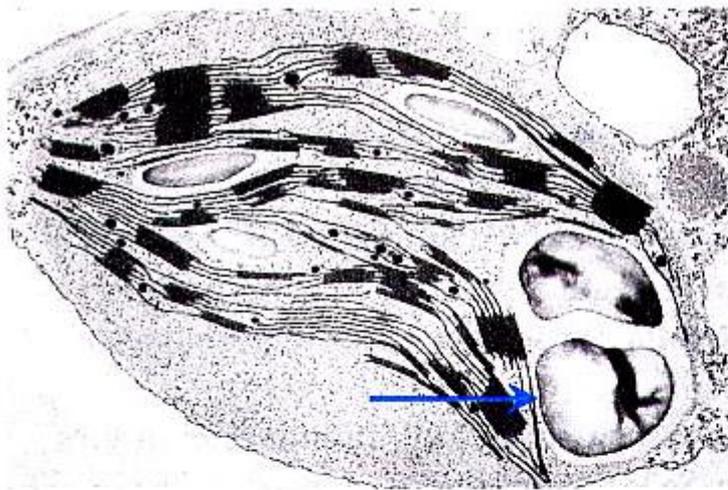
# Polisaccaridi

**I principali polisaccaridi sono**

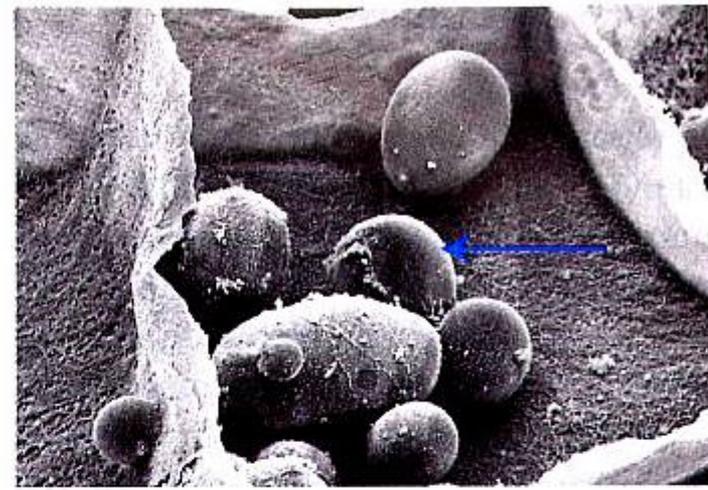
- **Amido e glicogeno (amido animale) che essenzialmente fungono da riserve energetiche per piante e animali**
- **Cellulosa e chitina (parete cellulare batterica) quali polimeri strutturali**

**Come per i polipeptidi la sequenza dei monomeri costituenti definisce la struttura primaria del polimero.**

- Nei polisaccaridi le sequenze sono molto semplici (solo  $\beta$ -D-glucosio nel caso della cellulosa; omopolisaccaride).**
- Normalmente negli eteropolisaccaridi sono impiegati solo due tipi di monomeri.**
- I polisaccaridi sono spesso di lunghezza indefinita (ruolo di riserva).**
- Eccezione costituiscono gli oligosaccaridi della parete cellulare che risultano avere struttura più complessa e perfettamente definita (funzione di riconoscimento, ruolo differente)**



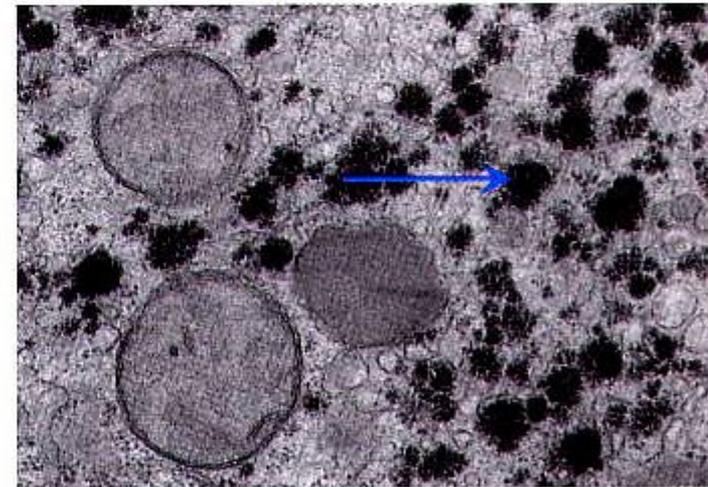
(a) Granuli del cloroplasto



(b) Granuli nelle cellule dei tuberi

**Immagazzinamento di amido e glicogeno sotto forma di granuli.** In ciascun caso un granulo rappresentativo è indicato da una freccia. **(a)** Granuli di amido nei cloroplasti delle foglie. **(b)** Granuli di amido nelle cellule dei tuberi di patata. **(c)** Granuli di glicogeno nel fegato.

**(a)** Da Science Source, © Biophoto Associates/Photo Researchers, Inc.; **(b)** per concessione del Dr. L.M. Beidler; **(c)** fotografia al microscopio elettronico per concessione di Don Fawcett, M.D.

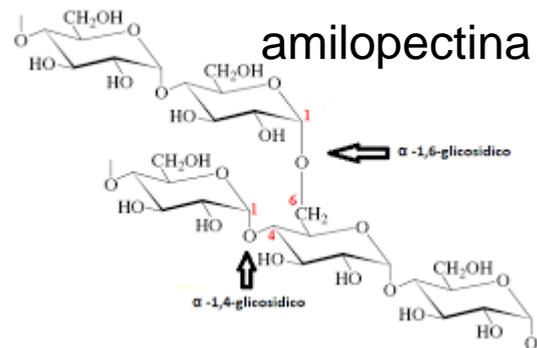
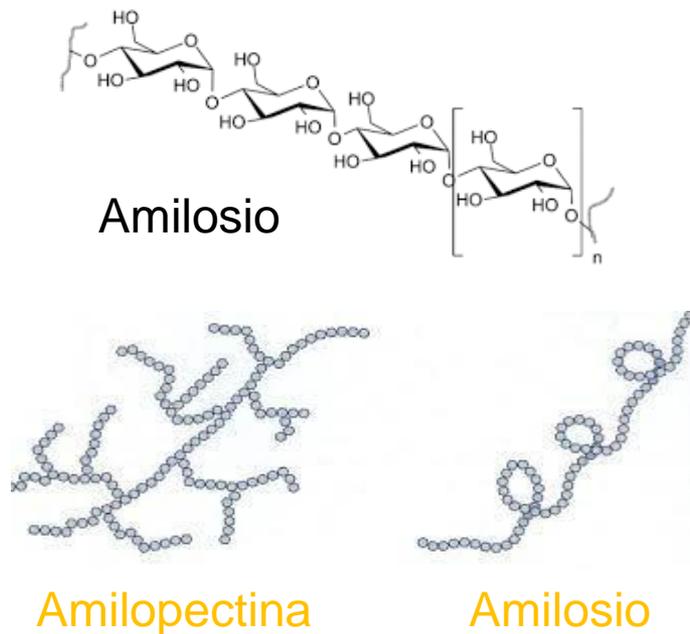


(c) Granuli epatici

Il glicogeno è abbondante nel fegato e nei tessuti muscolari

L'amido si differenzia in amilosio e amilopectina.

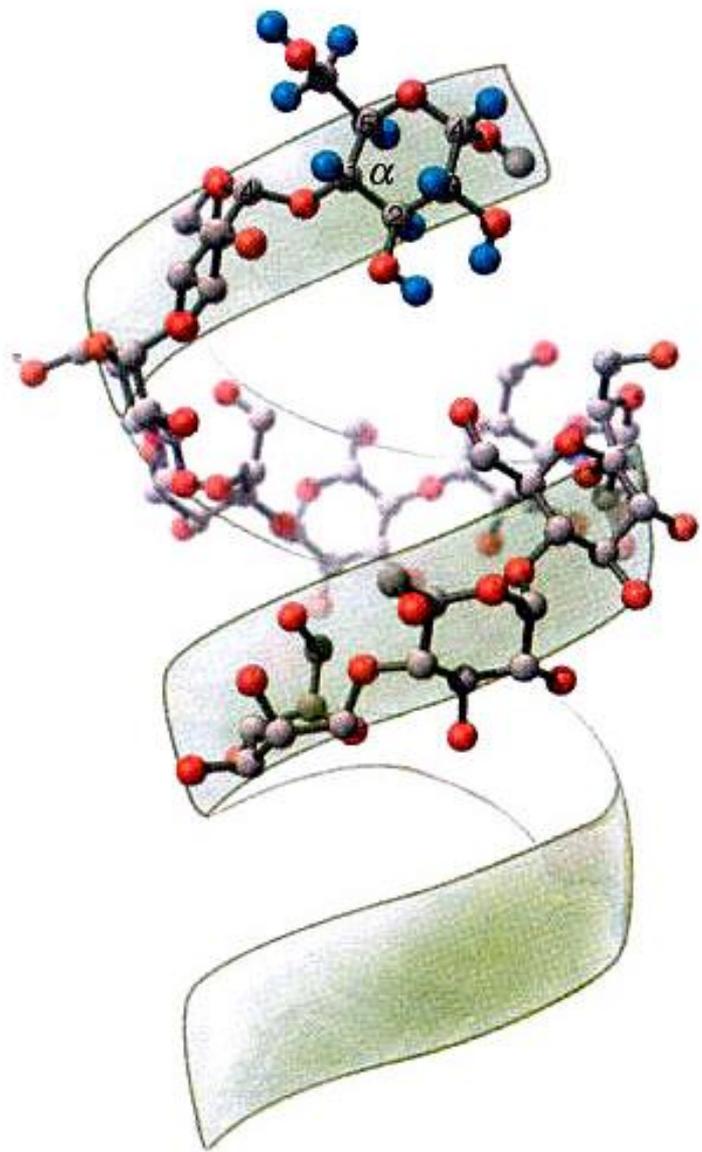
- ❑ L'**amilosio** è un polimero lineare tutto composto di unità di D-glucosio connesse da legami alfa-glicosidici di tipo **1→4** (100-1000 residui).
- ❑ L'**amilopectina** è un polimero ramificato che oltre ai legami **α(1→4)** possiede alcuni legami **α(1→6)**. Le ramificazioni sono ogni 10-25 residui e il polimero contiene da 300 a 6000 residui.



Il **glicogeno** è molto simile all'amilopectina solo che in questo polisaccaride le ramificazioni sono molto più frequenti e più corte (**ramificazioni ogni 8 monomeri; fino a 50000 residui**).

Quando c'è necessità di energia (glucosio) speciali enzimi (beta-amilasi, esoglicosilasi) staccano monomeri dal terminale non riducente del polimero. Questo "rosicchiare le estremità" in antitesi ad un taglio interno, evita la frammentazione del polimero che condurrebbe alla sua solubilizzazione, diffusione e perdita. L'amilosio possedendo una sola estremità non riducente è più difficile da degradare rispetto all'amilopectina e quindi è utilizzato come riserva di glucosio a lungo termine

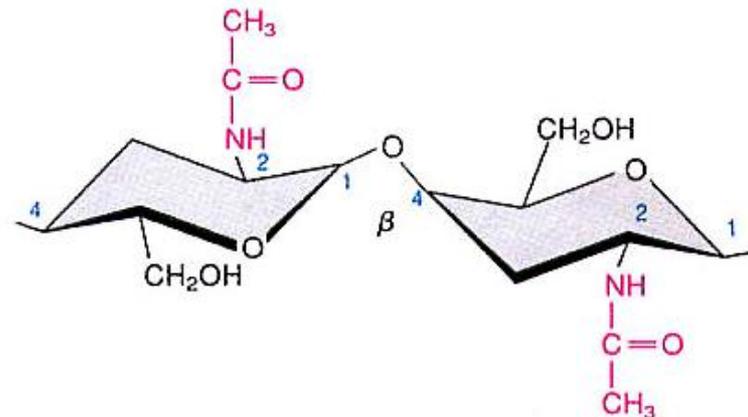




**Struttura secondaria dell'amilosio.** L'orientamento dei residui di glucosio favorisce la formazione dell'elica. Si noti l'ampio "core" centrale. I legami idrogeno stabilizzano l'elica.

- ✓ Nelle piante le molecole strutturali sono polisaccaridi (**cellulosa**) mentre negli animali le stesse funzioni sono soddisfatte sia da proteine (collagene, cheratina) sia da polisaccaridi.
- ✓ Le molecole di **cellulosa** hanno dimensione variabile tra i 300 e i 15000 residui (formano dei nastri).
- ✓ I legami **beta-glicosidici** conferiscono alla molecola una conformazione estesa e rigida. La presenza di **legami ad H sia inter che intracatena** porta alla formazione di **fasci o fibrille forti e rigide, insolubili in acqua**.
- ✓ Le fibre di cotone sono praticamente cellulosa pura.

**Cellulosa e chitina sono esempi di polisaccaridi strutturali. A differenza degli amidi, che presentano legami  $\alpha(1\rightarrow4)$ , questi polimeri fibrosi hanno legami  $\beta(1\rightarrow4)$**



**Chitina**

- ✓ La **chitina** è un omopolimero di **N-acetil-beta-D-glucosammina** che rappresenta il principale materiale strutturale dell'esoscheletro degli insetti e dei crostacei.

La differenza tra amilosio e cellulosa sta solo nel legame glicosidico che lega i monomeri di glucosio che risulta:

- ✓  $\beta$  1→4 nella cellulosa
- ✓  $\alpha$  1→4 nell'amilosio.

Da tale differenza deriva la **struttura planare della cellulosa composta** di nastri che si impaccano uno di fianco all'altro legati da legami a ponte di idrogeno.

Gli enzimi animali che degradano l'amido (legame  $\alpha$ -glicosidico) non sono in grado di scindere il legame  $\beta$ -glicosidico della cellulosa.

I ruminanti digeriscono la cellulosa grazie a batteri simbiotici ospitati nel loro tratto digerente che producono gli enzimi detti cellulasi, preposti alla digestione della cellulosa.

# Glicoconiugati

I glicoconiugati sono costituiti di una porzione polisaccaridica unita ad una porzione proteica o peptidica. Si suddividono in proteoglicani, peptidoglicani e glicoproteine.

## Proteoglicani

I proteoglicani si ottengono per unione di una proteina a unità di glicosamminoglicani (GAG).

I glicosamminoglicani sono formati dal ripetersi di unità disaccaridiche in cui un monosaccaride è un amminozucchero (D-glucosammina o D-galattosammina anche N-acetilate) e il secondo monosaccaride è un acido alduronico.

Spesso i gruppi alcolisi o amminici possono essere solfatati.

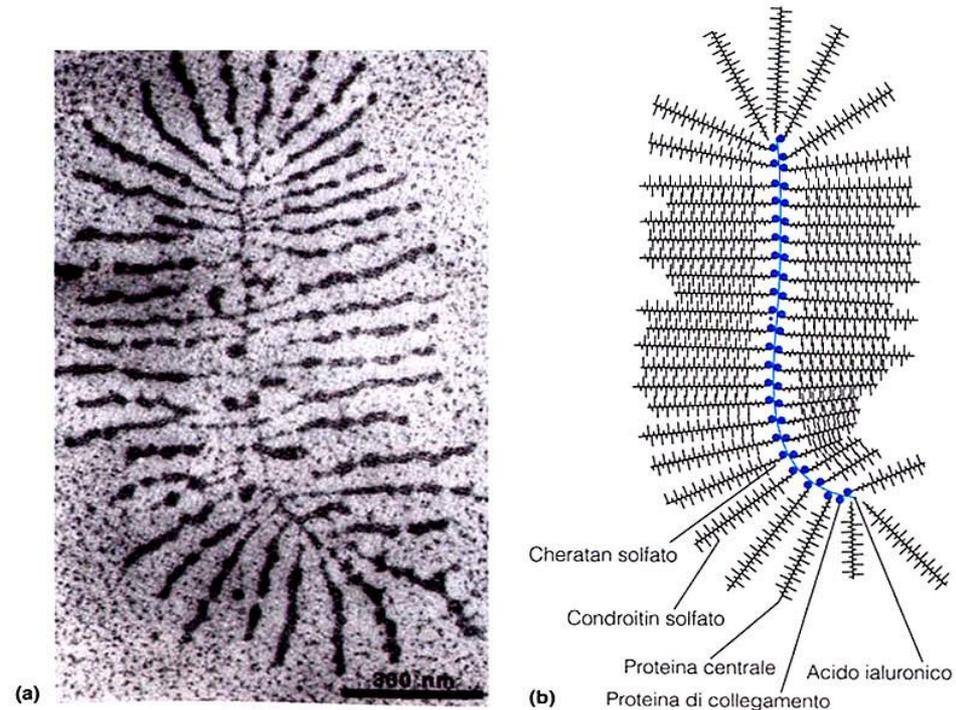
La presenza dei gruppi solfato e dei gruppi carbossilici conferisce ai GAG natura polianionica.

Un esempio di GAG è l'acido ialuronico (N-acetilglucosammina + acido glucuronico) presente nelle articolazioni e componente principale della cartilagine.

Alla porzione proteica possono essere uniti anche 100 GAG: solitamente, ma non sempre, attraverso un legame glicosidico con i residui di serina.

# Glicoconiugati

I **proteoglicani** sono molto **idratati** e occupano un grande volume a causa dei gruppi **polari e ionici** della **componente carboidratica**. Queste caratteristiche conferiscono **elasticità e resistenza alla compressione**. Per esempio la cartilagine è in grado di assorbire gli urti perché sottoposta a pressione libera l'acqua di idratazione e si reidrata a pressione cessata.



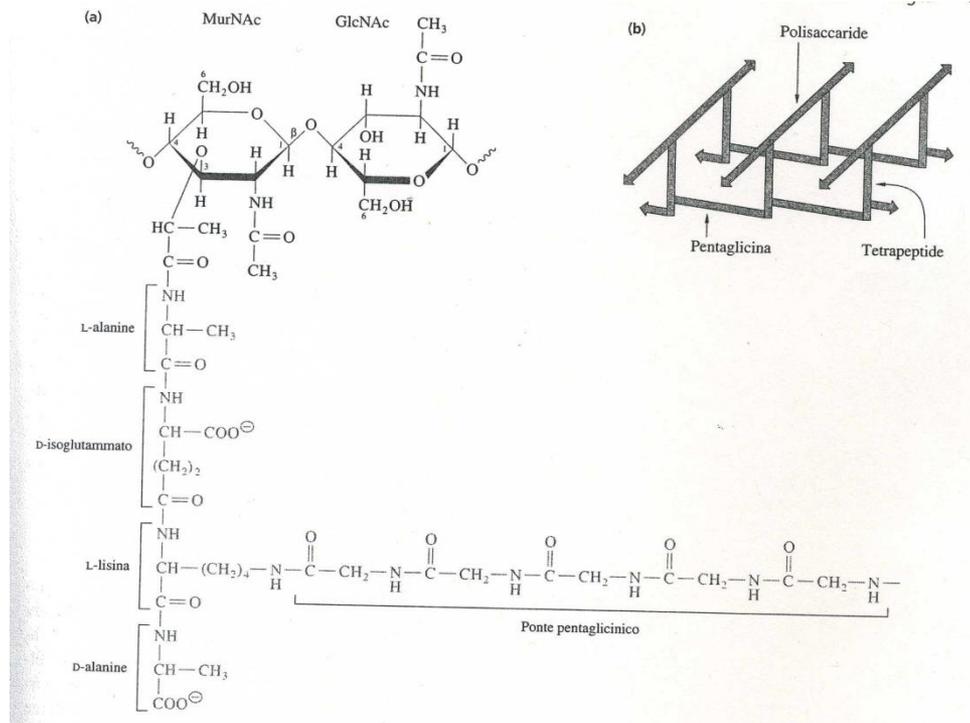
**Struttura del proteoglicano nella cartilagine bovina.** (a) Fotografia al microscopio elettronico di un aggregato di proteoglicani. (b) Una rappresentazione schematica della medesima struttura. Cheratan solfato e condroitin solfato sono legati covalentemente alle proteine centrali di struttura estesa. Le proteine centrali sono legate in modo non covalente a una lunga molecola di acido ialuronico mediante proteine di collegamento.

# Glicoconiugati

## Peptidoglicani

Polisaccaridi legati a **piccoli peptidi**.

Presenti nella **parete batterica**: in questo caso i **peptidi sono di soli 4-5 residui** e la porzione **saccaridica assomiglia alla chitina**. Nello staphylococcus aureus il peptide contiene anche residui D. L'azione antibatterica del lisozima è data dalla sua capacità di idrolizzare le catene saccaridiche dei peptidoglicani. La penicillina è un inibitore dell'enzima che catalizza la sintesi dei peptidoglicani dei batteri.



# Glicconiugati

## Glicoproteine

Sono proteine che contengono oligosaccaridi legati covalentemente (come i proteoglicani che sono un tipo di glicoproteine).

Le catene di carboidrati variano da 1 a 30 unità e possono raggiungere l'80% in massa della molecola.

Le glicoproteine costituiscono un grande gruppo variegato comprendente:

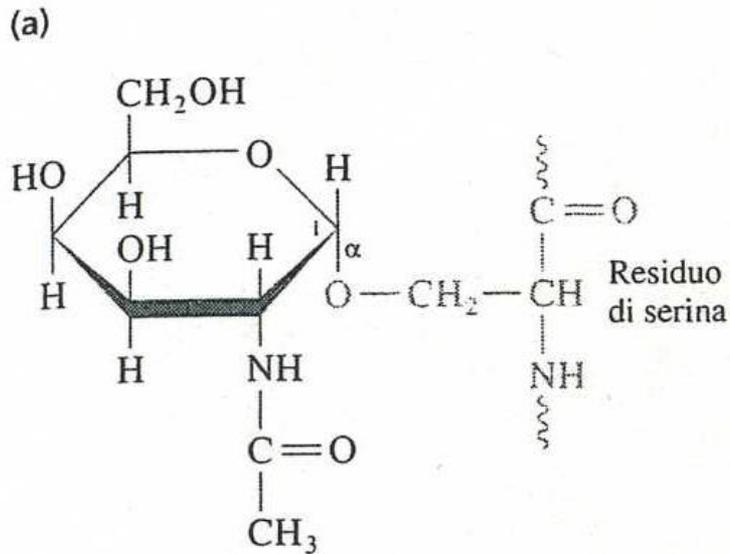
- enzimi,
- ormoni,
- proteine strutturali;
- proteine trasportatrici.

La composizione delle catene oligosaccaridiche è molto variabile.

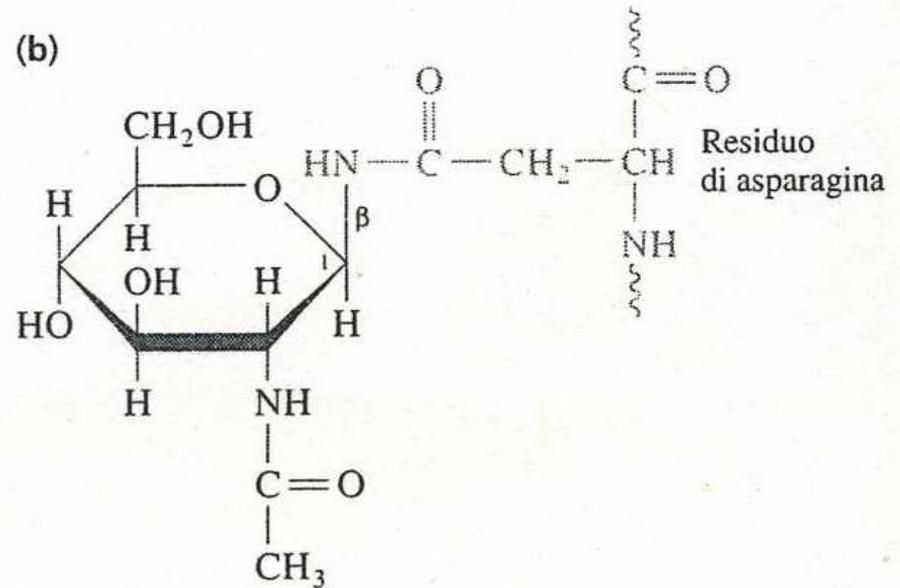
addirittura possono esserci variazioni all'interno dello stesso tipo di glicoproteina (microeterogeneità).

Le catene oligosaccaridiche nella maggior parte dei casi sono

- ✓ O-linked
- ✓ N-linked



O-linked



N-linked