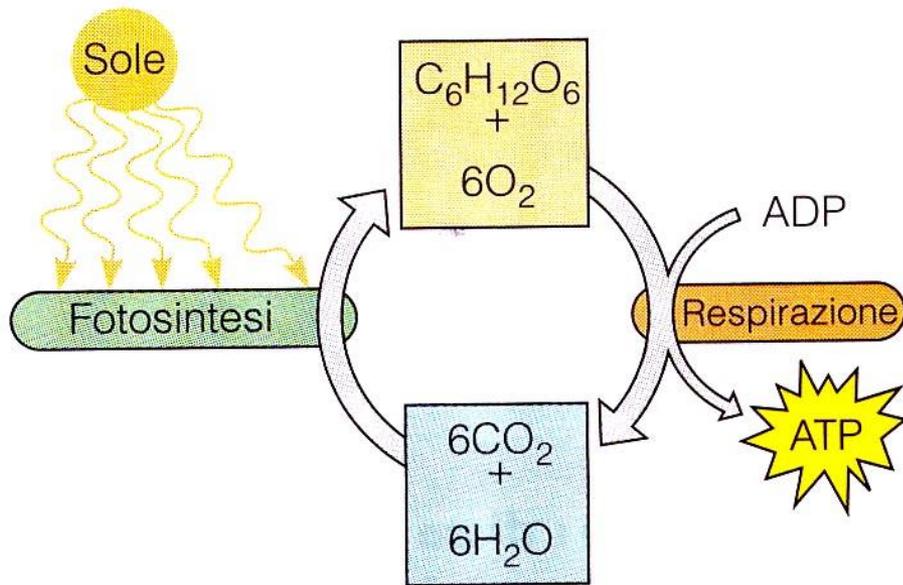


Carboidrati

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 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.
Sono poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni.

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

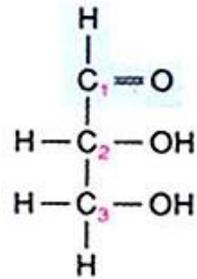
- ▶ Triosi (3 atomi di C)
- ▶ Tetrosi (4 atomi di C)
- ▶ Pentosi (5 atomi di C)
- ▶ Esosi (6 atomi di C)

Etc.

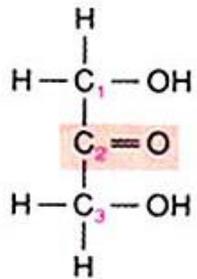
A seconda del gruppo funzionale in essi contenuto si distinguono in:

- **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)

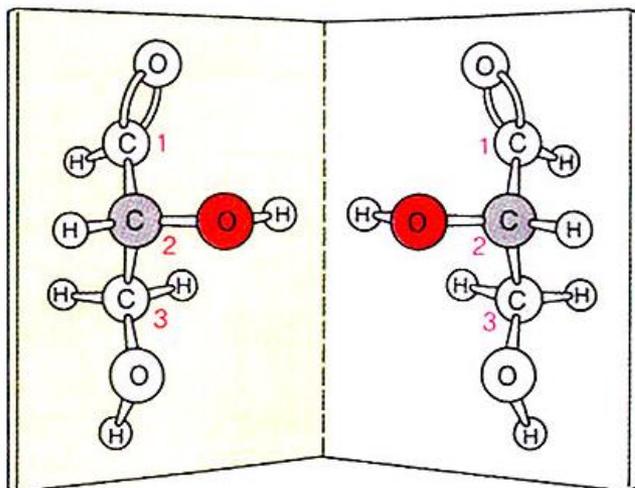


Diidrossiacetone
(chetoso)

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

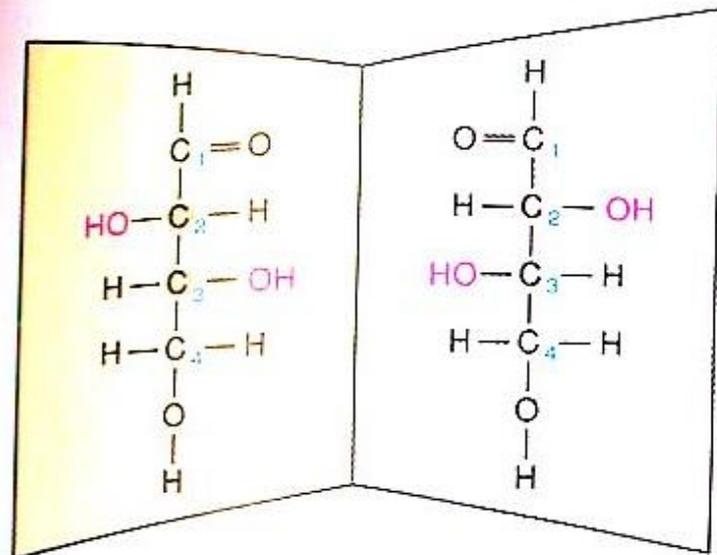


D-Gliceraldeide

L-Gliceraldeide

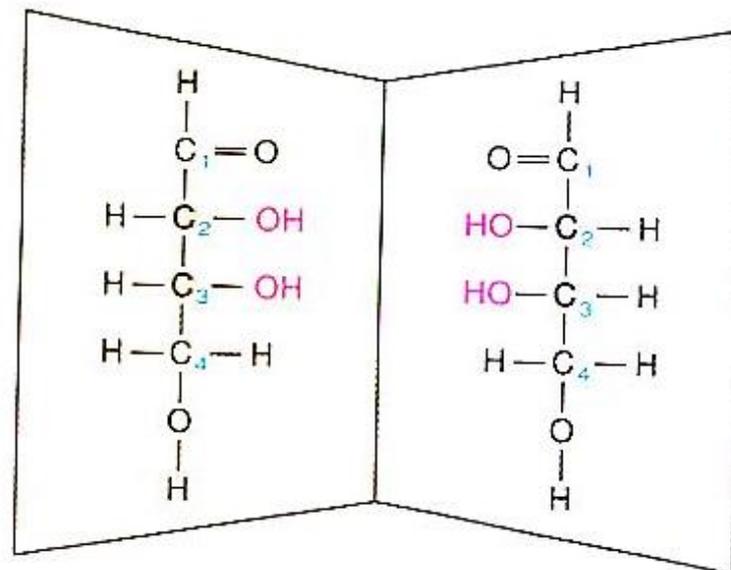
Gli enantiomeri della gliceraldeide. La configurazione dei gruppi intorno all'atomo di carbonio 2 chirale (raffigurato in grigio scuro) permette di distinguere la D-gliceraldeide dalla L-gliceraldeide. Le due molecole sono immagini speculari e non possono essere sovrapposte l'una all'altra.

Alla fine del XIX secolo la forma destrorsa della glutaraldeide 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.**



D-Treosio

L-Treosio



D-Eritrosio

L-Eritrosio

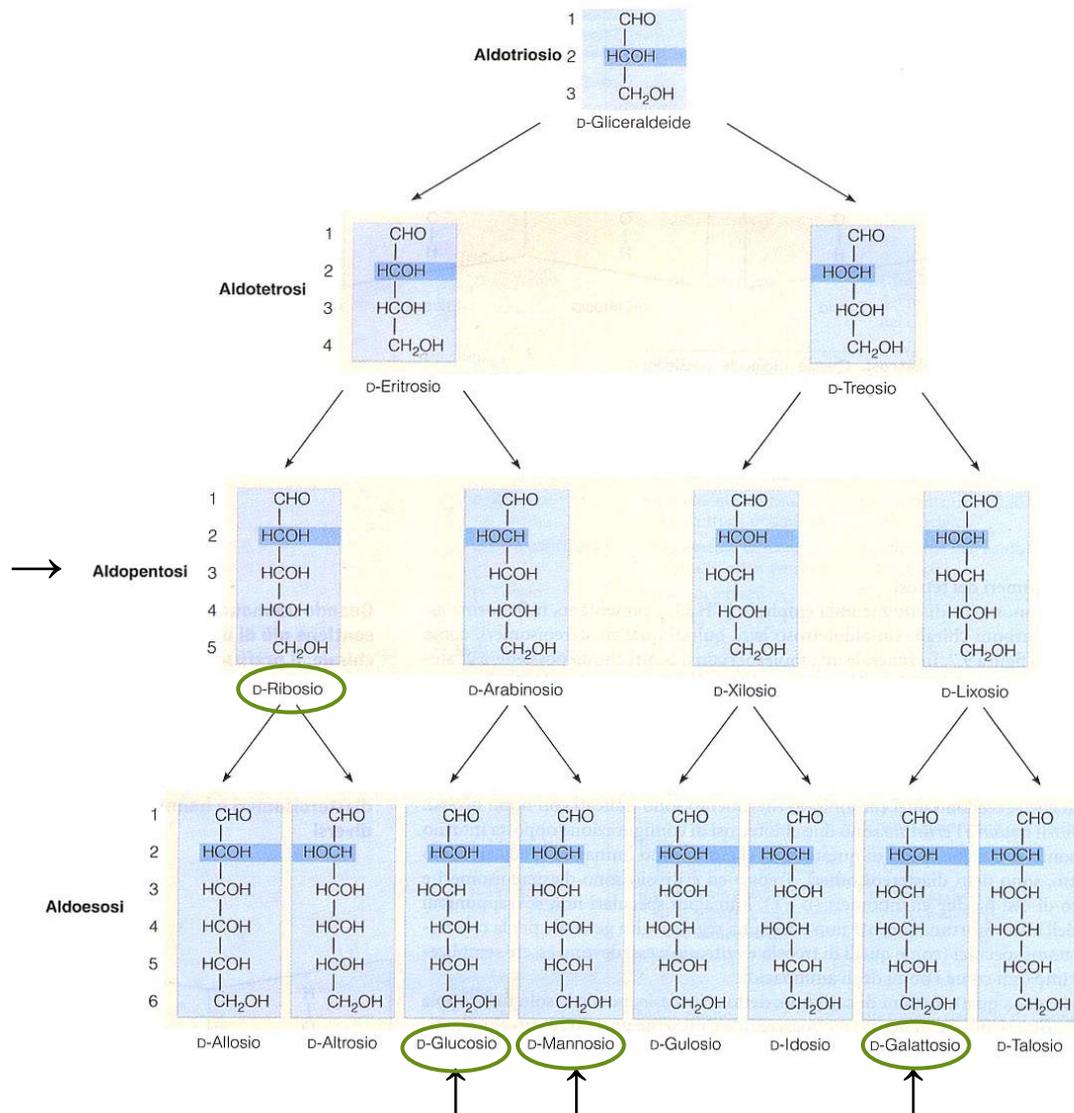
Enantiomeri degli aldotetrosi. Queste molecole possiedono due atomi di carbonio chirali (il 2 e il 3) e pertanto hanno due forme diastereoisomeriche, il triosio e l'eritrosio, ciascuno con due enantiomeri. Si noti che gli enantiomeri del triosio hanno configurazione *opposta* intorno agli atomi di carbonio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

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.

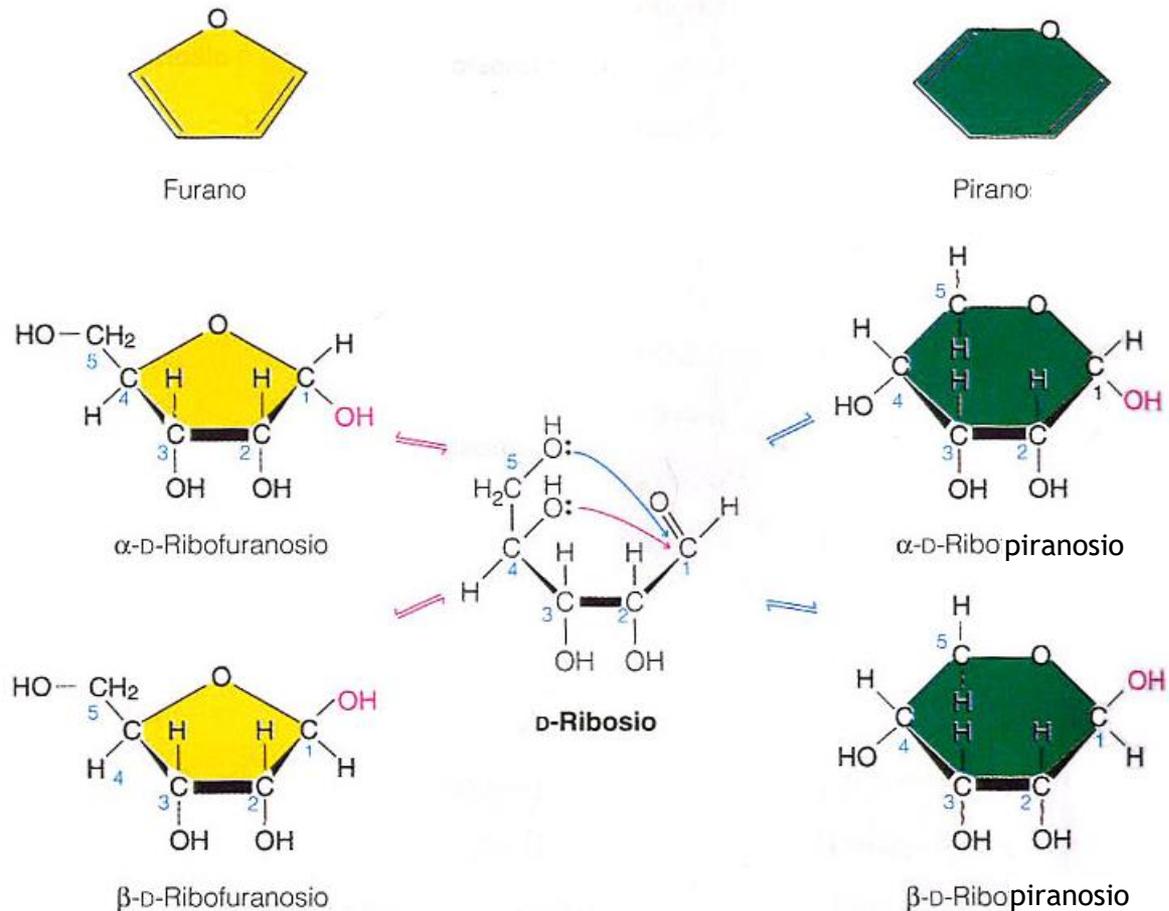


Fruttosio, chetoesoso

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, α e β . (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 β , un 36 % di anomero α e quantità molto piccole di struttura aperta.

Il ribosio per esempio all'equilibrio è una miscela di 58.5% di β -D-ribopiranosio, 21.5% di α -D-ribopiranosio, 13.5% di β -D-ribofuranosio e 6.5% di α -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: un anomero (es. α) può, attraverso l'apertura dell'anello e quindi il ripristino della funzionalità aldeidica, interconvertire nell'altro anomero (es. β) richiudendo l'anello tramite ciclizzazione con attacco del gruppo -OH dall'altra parte del piano sul quale si trova il gruppo aldeidico.

Se pongo in acqua l'anomero alfa del D-glucosio questo interconverte e il potere ottico rotatorio specifico passa da + 112° a +52.7°, analogamente se pongo in acqua l'anomero beta la soluzione muta il suo potere rotatorio specifico da +18.7° 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.

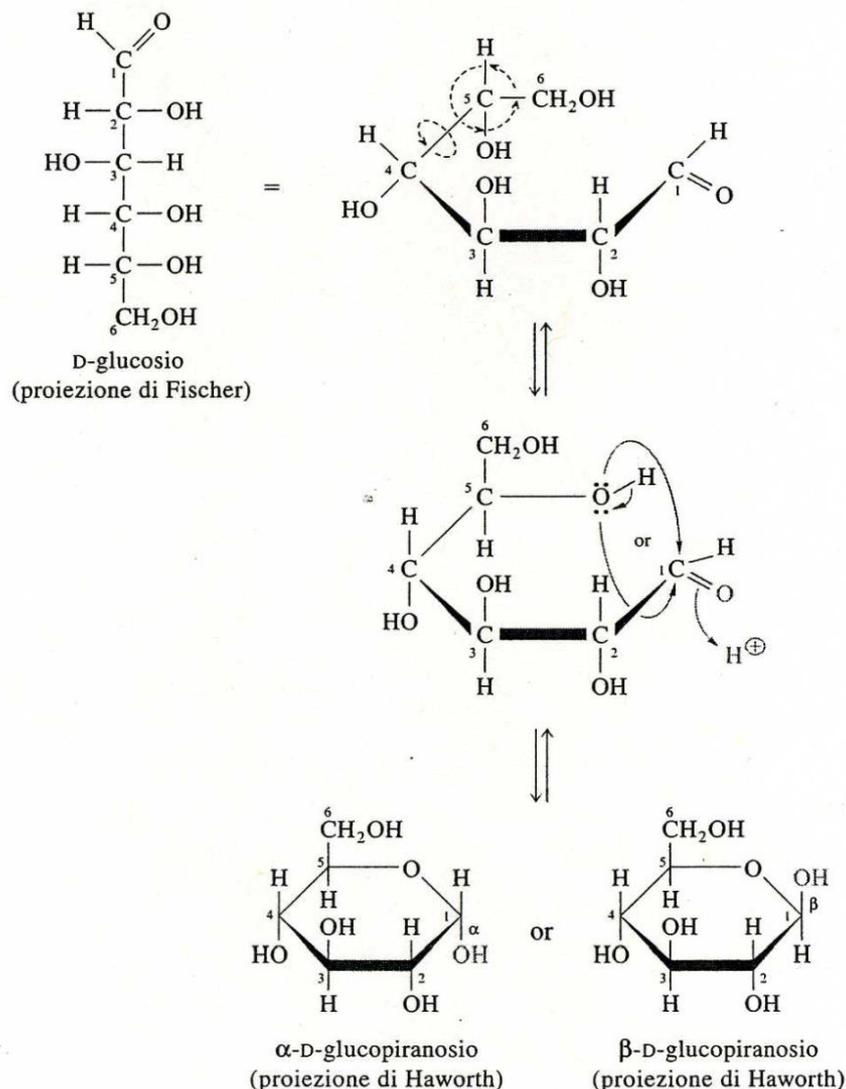
Gli anelli rappresentati si chiamano **proiezioni di Haworth**.

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_2OH del C5 viceversa sarà β se il gruppo OH del carbonio anomero sarà dalla stessa parte dell'anello rispetto al CH_2OH 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_2OH è sempre diretto verso l'alto.

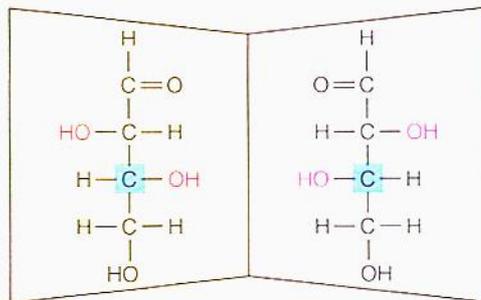


Isomeri configurazionali

Enantiomeri

Stereoisomeri che sono immagini speculari uno dell'altro

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

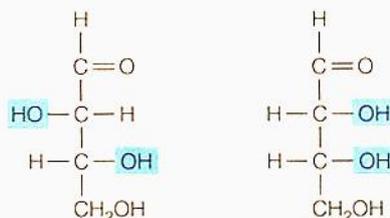


D-Treosio

L-Treosio

Diastereoisomeri

Stereoisomeri che non sono immagini speculari uno dell'altro

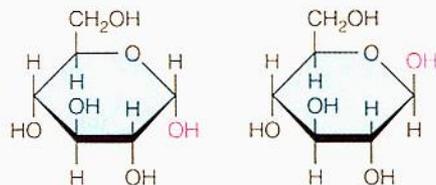


D-Treosio

D-Eritrosio

Anomeri

Stereoisomeri che differiscono nella configurazione del carbonio anomero

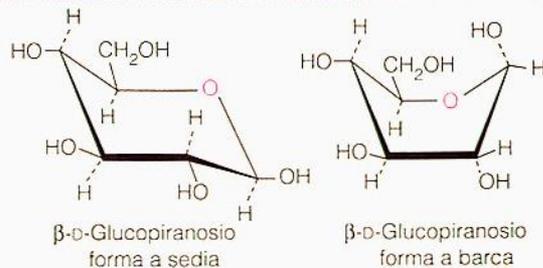


α -D-Glucopiranosio

β -D-Glucopiranosio

Isomeri conformazionali

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



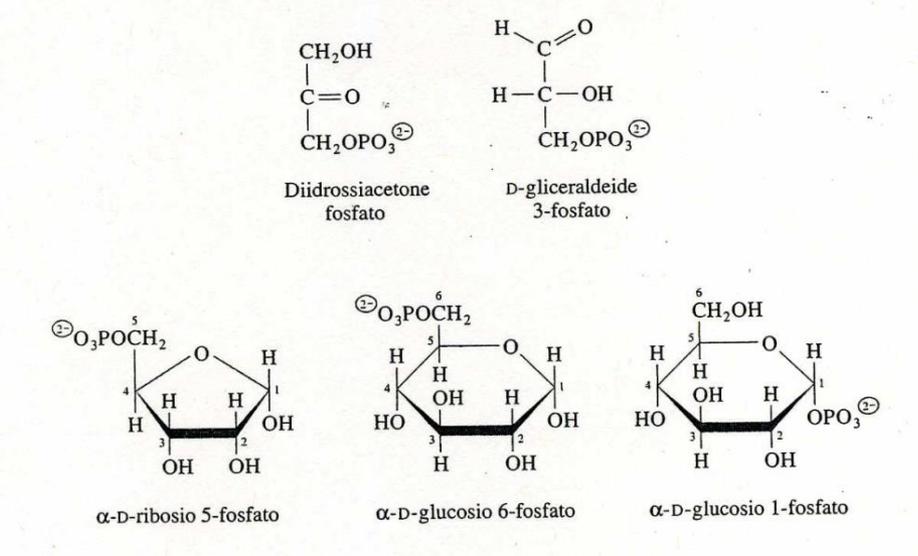
β -D-Glucopiranosio
forma a sedia

β -D-Glucopiranosio
forma a barca

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.

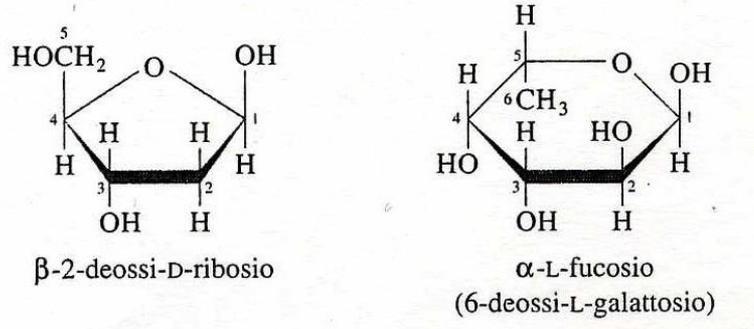
Zuccheri fosfati

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



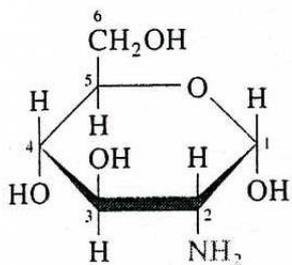
Deossi-zuccheri

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'unita base del DNA.

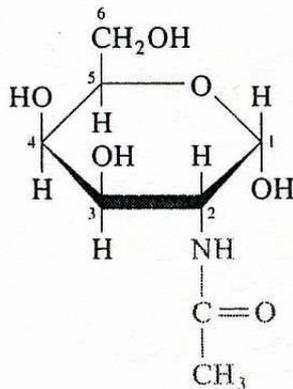


Amminozuccheri

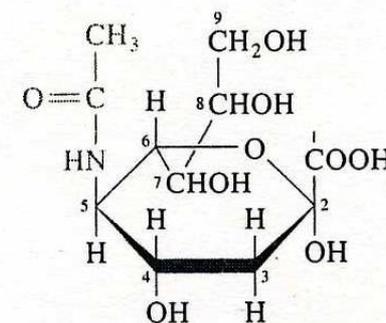
In alcuni zuccheri uno dei gruppi ossidrilici può essere sostituito da un gruppo amminico, a volte questo gruppo amminico è acetilato. Tra i glicoconiugati abbondanti sono gli amminozuccheri del glucosio e del galattosio. L'acido N-acetilneuramminico si forma da N-acetilmannosammina e piruvato ed è un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



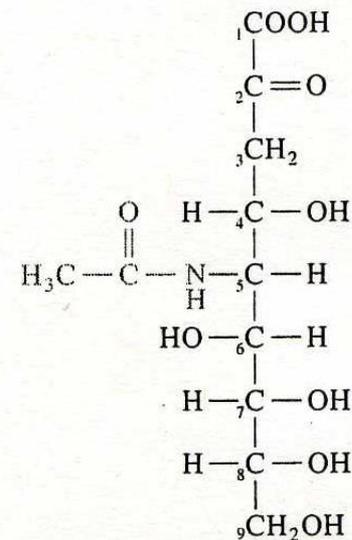
α -D-glucosammina



N-acetil- α -D-galattosammina



Acido N-acetil- α -D-neuramminico

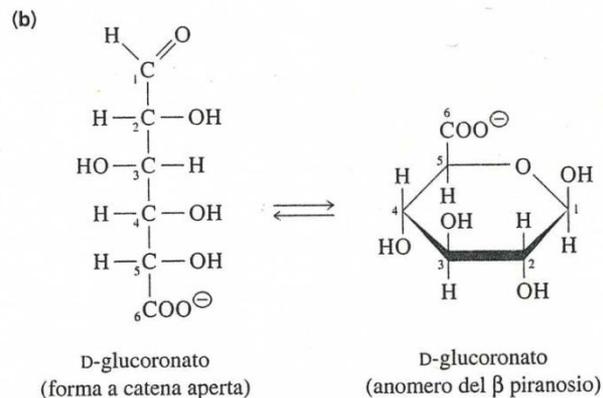
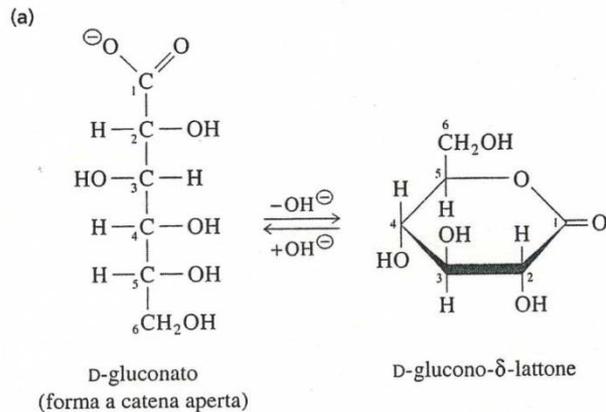


Acido N-acetil-D-neuramminico
(forma a catena aperta)

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).

Abbreviazioni di alcuni monosaccaridi e dei loro derivati

Monosaccaride o derivato	Abbreviazione
Pentosi	
Ribosio	Rib
Xilosio	Xyl
Esosi	
Fruttosio	Fru
Galattosio	Gal
Glucosio	Glc
Mannosio	Man
Deossi-zuccheri	
Abequo	Abe
Fucosio	Fuc
Amminozuccheri	
Glucosammina	GlcN
Galattosammina	GalN
<i>N</i> -Acetilglucosammina	GlcNAc
<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

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 anomeric o meno.

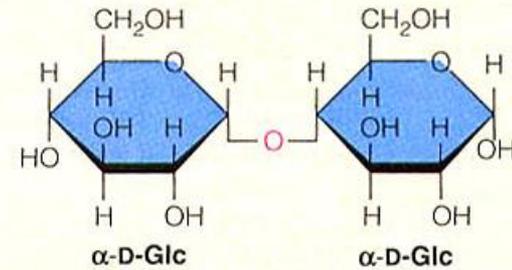
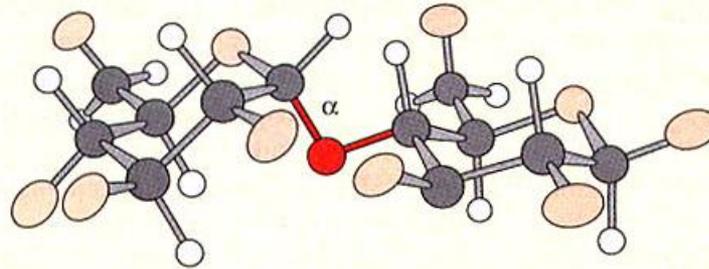
Il legame glicosidico coinvolge il carbonio anomero del primo zucchero.

Il secondo zucchero può avere il carbonio anomero 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 anomero (**zucchero non riducente**, ad es. il saccarosio)

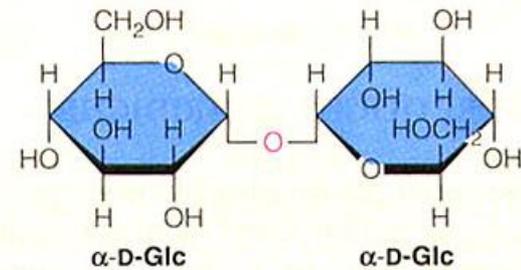
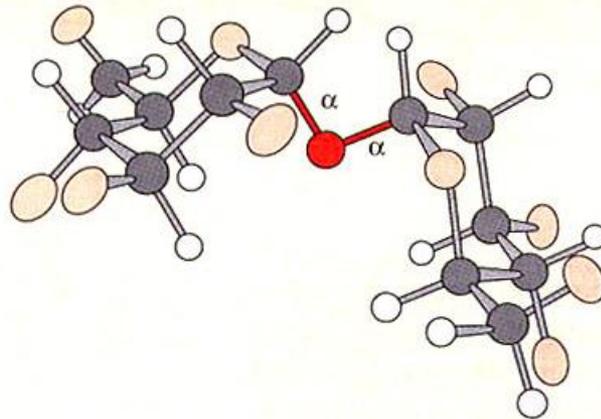
➤ La configurazione anomera del carbonio 1 ovvero se alfa o beta. Il fatto che si tratti di legame alfa o beta glicosidico ha un grande significato biologico in quanto il legame alfa può essere idrolizzato da enzimi specifici che non riconoscono il beta e viceversa (differenza tra maltosio e cellobiosio)

(a) DISACCARIDI con legami α

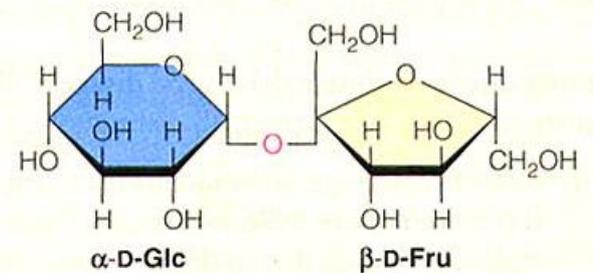
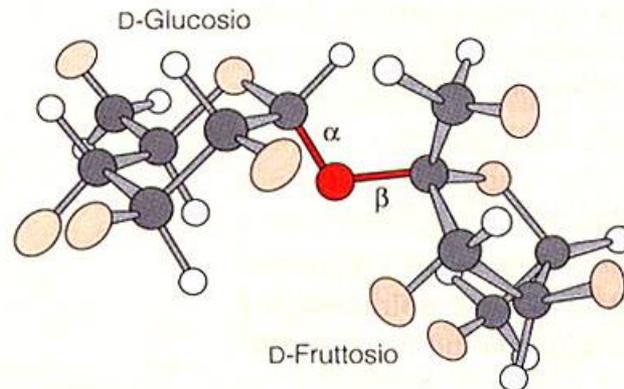
Maltosio:
 α -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 4) β -D-glucopiranosio



α,α -Trealosio:
 α -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 1) α -D-glucopiranosio

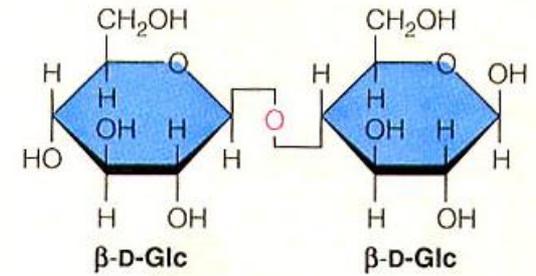
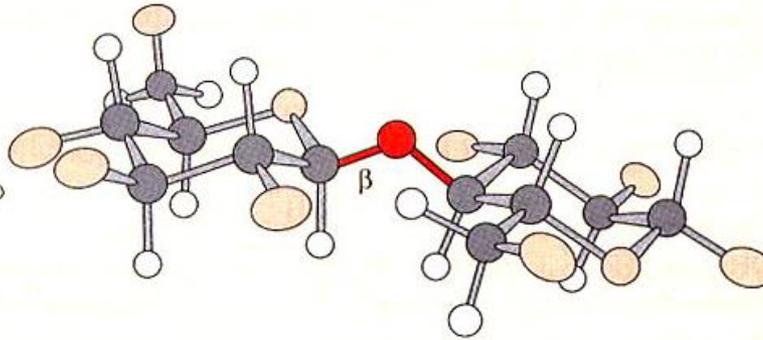


Saccarosio:
 α -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 2) β -D-fruttofuranoside

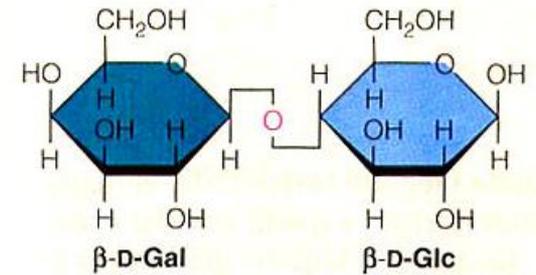
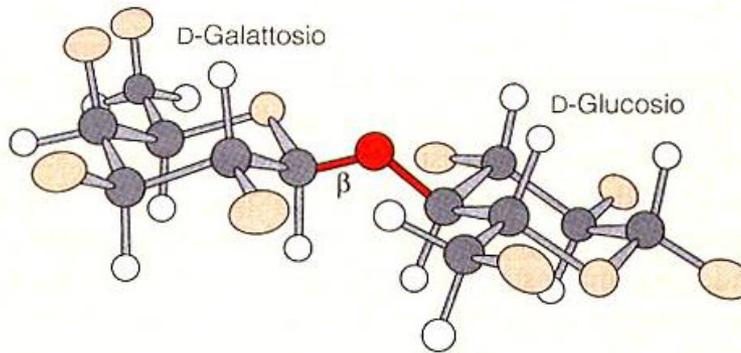


(b) DISACCARIDI con legami β

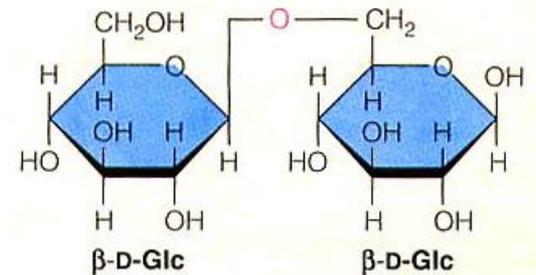
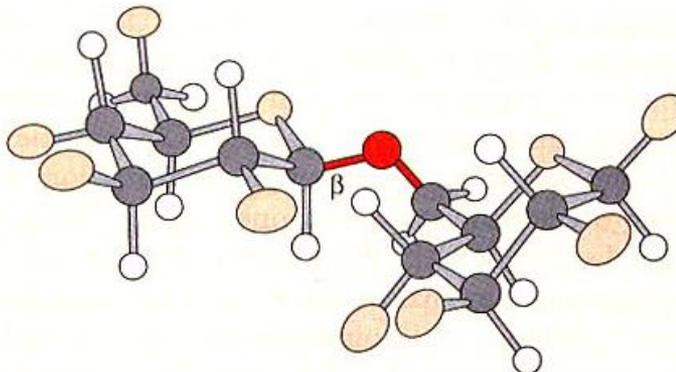
Cellobiosio:
 β -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 4) β -D-glucopiranosio



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



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



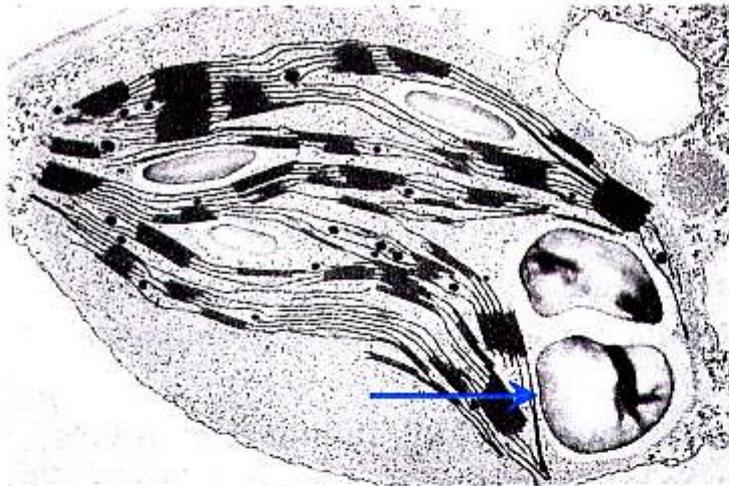
Polisaccaridi

I principali polisaccaridi sono

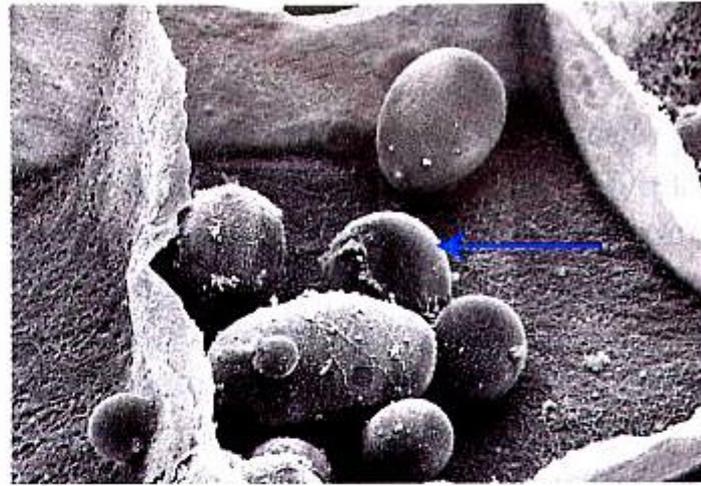
- **Amido** e **glicogeno** (amido animale) che essenzialmente fungono da riserve energetiche per piante e animali
- **Cellulosa** e **chitina** (parete cellulare batterica) quali polimeri strutturali

Come per i polipeptidi la sequenza dei monomeri costituenti definisce la struttura primaria del polimero. Nei polisaccaridi le sequenze sono molto semplici (solo β -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)

Il **glicogeno** è abbondante nel fegato e nei tessuti muscolari



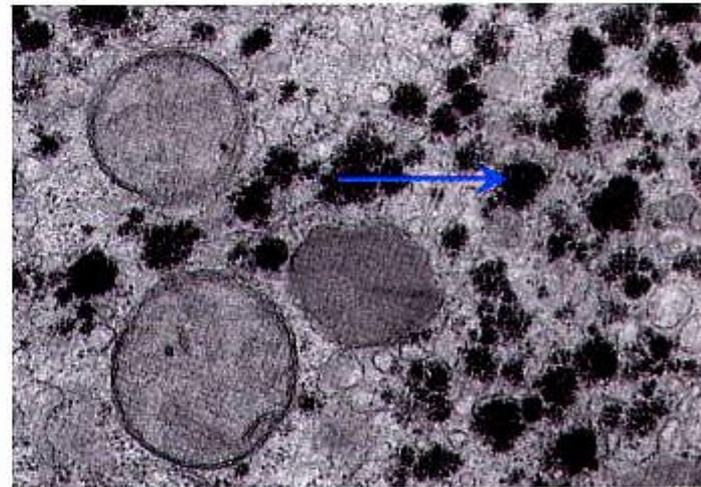
(a) Granuli del cloroplasto



(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

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 $\alpha(1\rightarrow4)$ possiede alcuni legami $\alpha(1\rightarrow6)$. Le ramificazioni sono ogni 10-25 residui e il polimero contiene da 300 a 6000 residui.

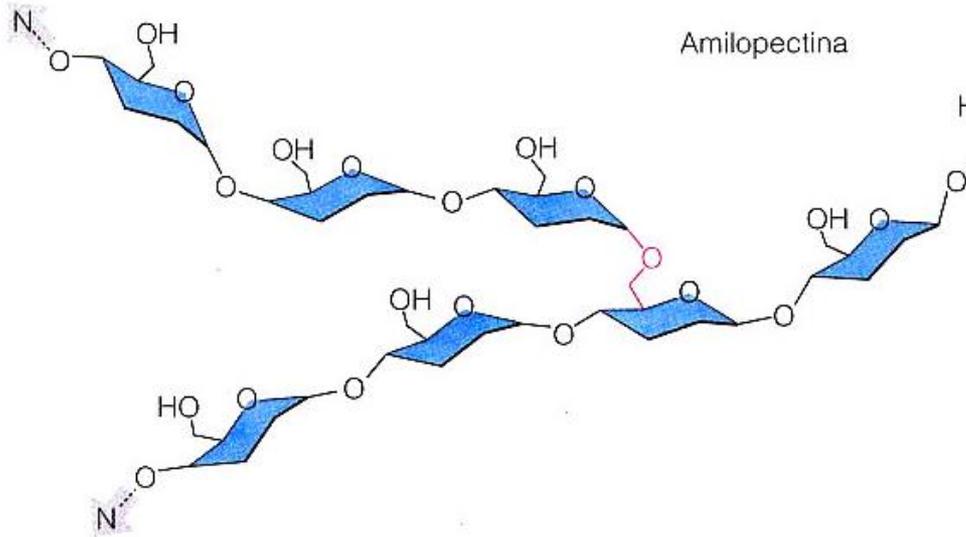
Il **glicogeno** è molto simile all'amilopectina solo che in questo polisaccaride le ramificazioni sono molto più frequenti e più corte (ramificazioni ogni 8 monomeri; fino a 50000 residui).

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.

L'amilopectina, un glucano ramificato.

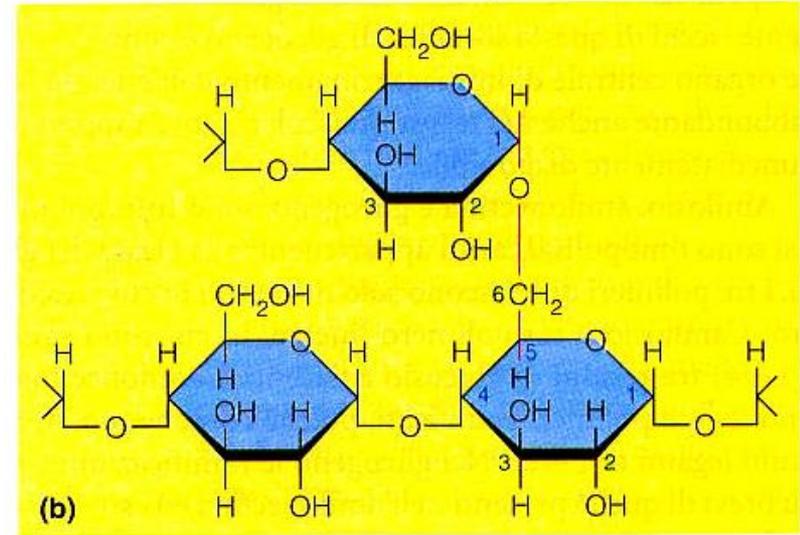
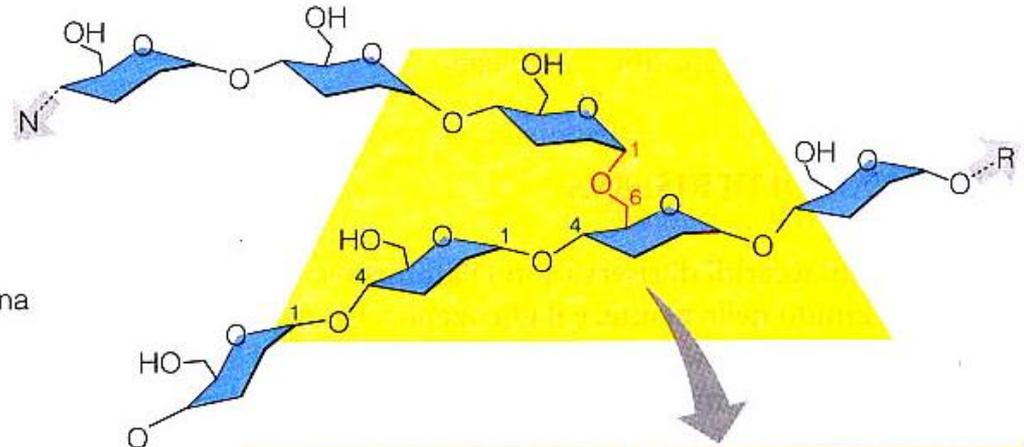
(a) Struttura primaria dell'amilopectina. Sono indicate le estremità non riducenti (N) e quelle riducenti (R). **(b)** Struttura dettagliata di un punto di ramificazione.

© Irving Geis.

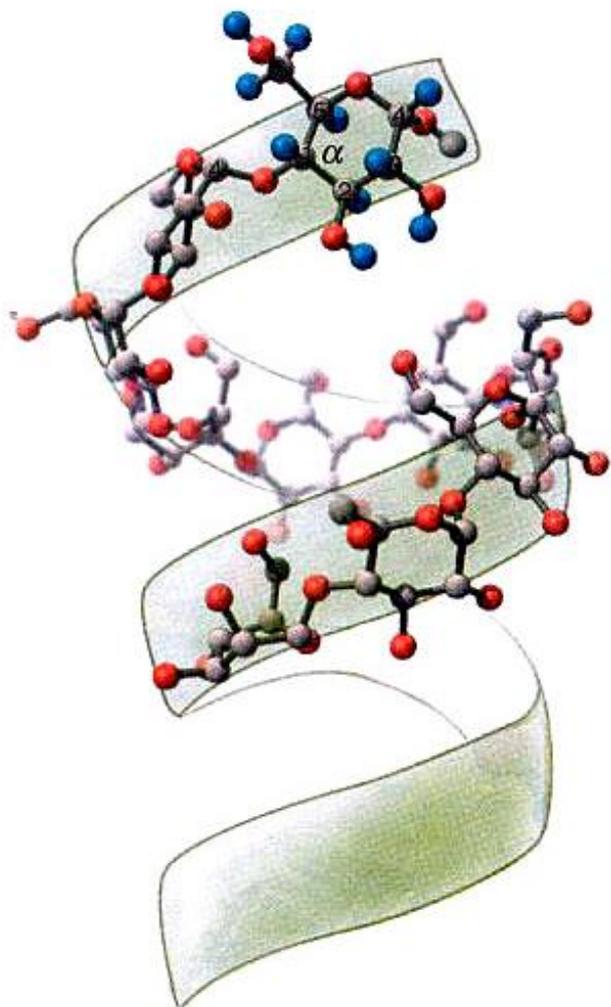


(a)

Amylopectina



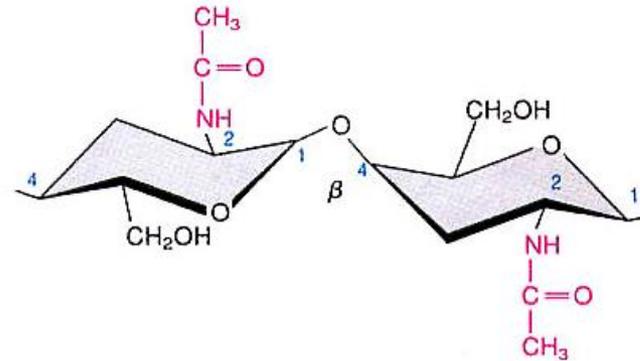
(b)



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. 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 **β 1→4 nella cellulosa e α 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 α -glicosidico) non sono in grado di scindere il legame β -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)**.

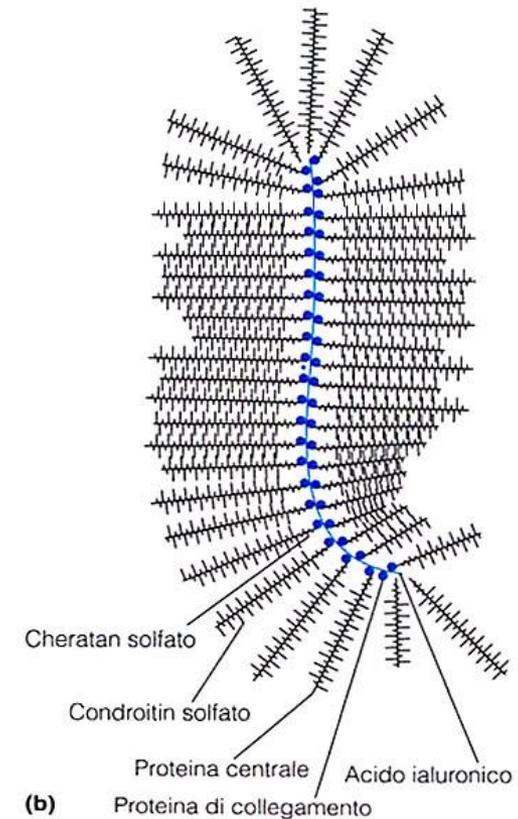
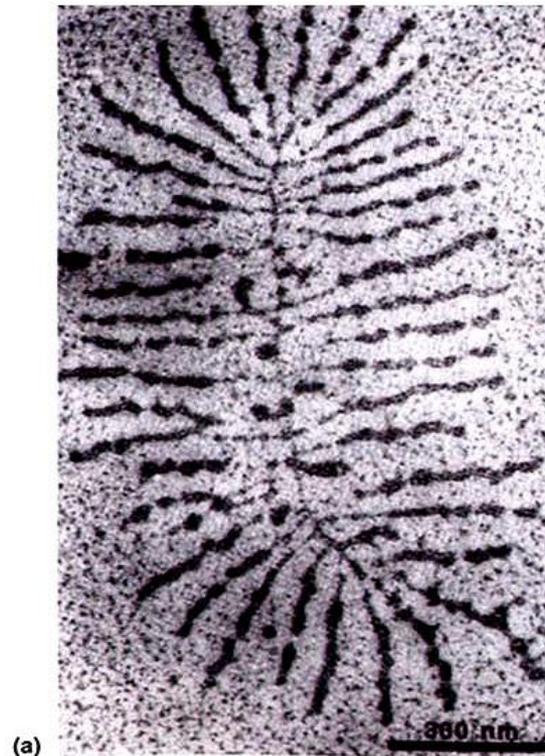
I glicosamminoglicani sono formati dal ripetersi di unità disaccaridiche in cui un monosaccaride è un amminozucchero (D-glucosammina o D-galattosammina anche N-acetilate) e il secondo monosaccaride è un acido alduronico. Spesso i gruppi alcolici o amminici possono essere solfati. La presenza dei gruppi 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.

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.**

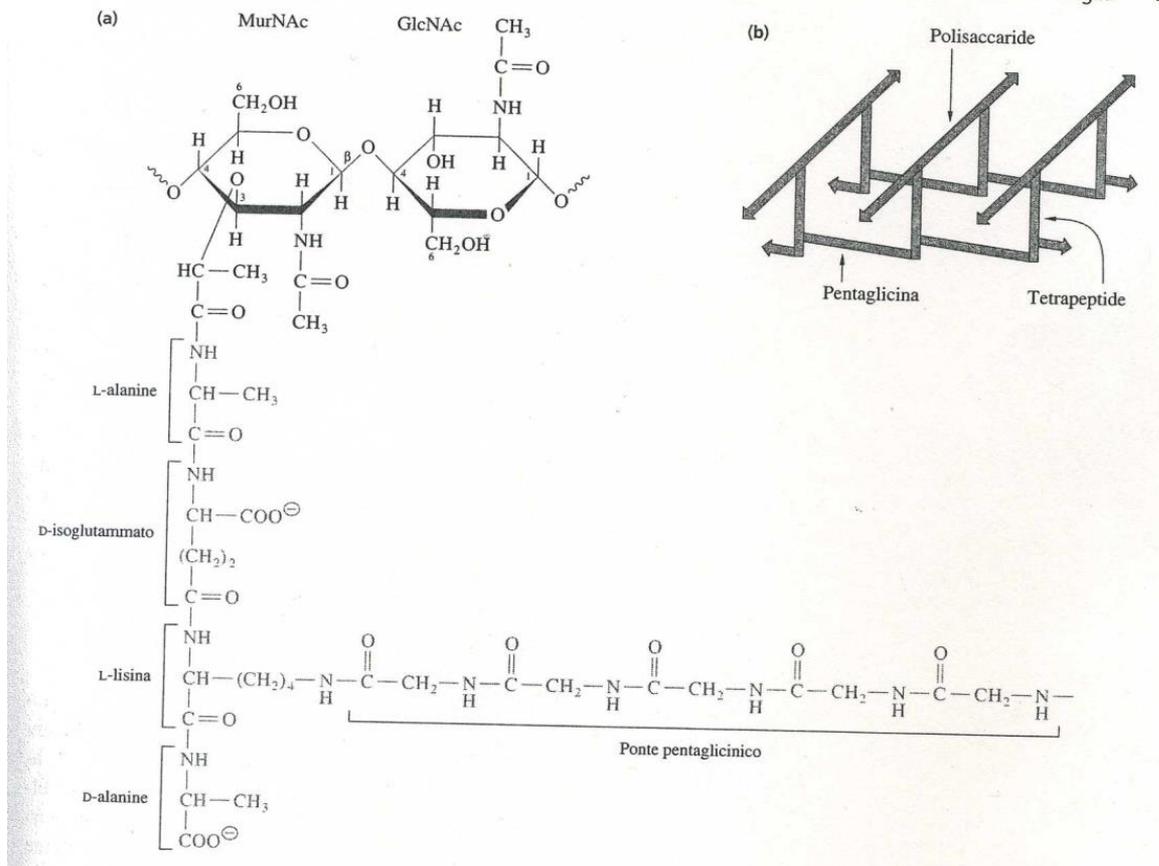
Per esempio la cartilagine è in grado di assorbire gli urti perché sottoposta a pressione libera l'acqua di idratazione e si reidrata a pressione cessata.



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.

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.



Glicoproteine

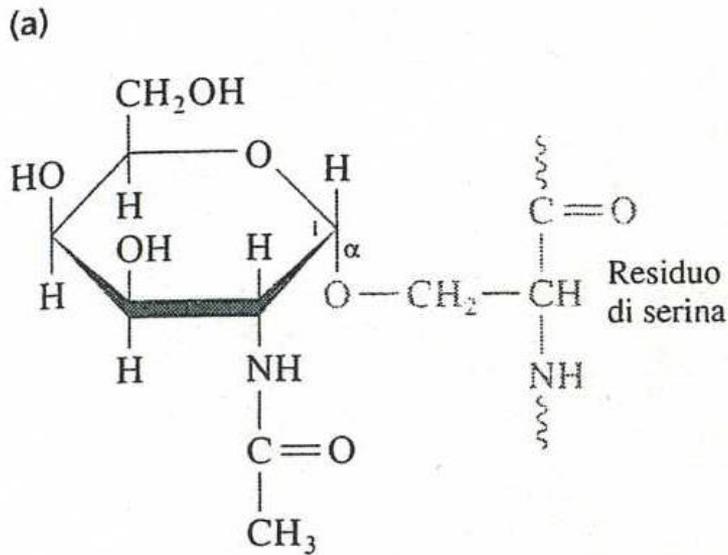
Sono **proteine che contengono oligosaccaridi legati covalentemente** (come i proteoglicani che sono un tipo di glicoproteine).

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

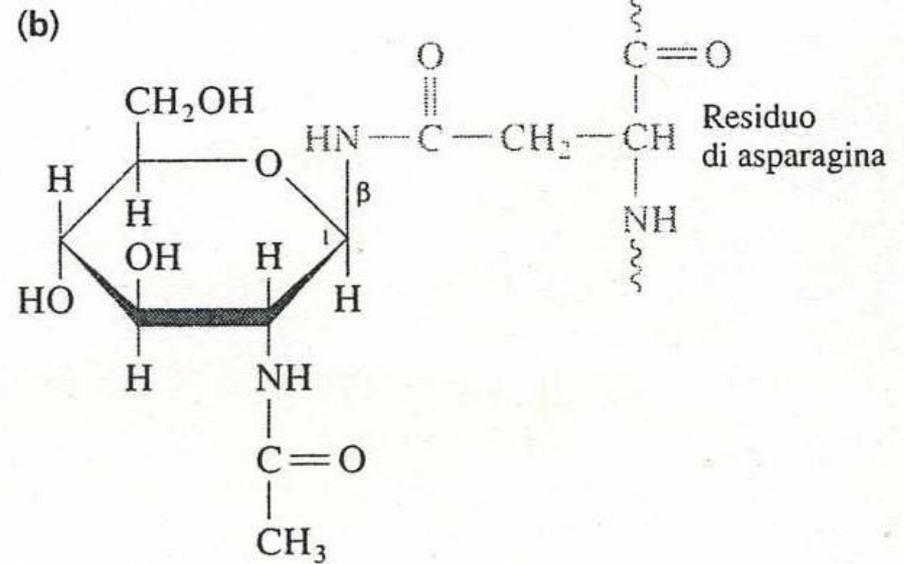
Le glicoproteine costituiscono un grande gruppo variegato comprendente: enzimi, ormoni, proteine strutturali e proteine trasportatrici.

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** o **N-linked**



a) O-linked



b) N-linked