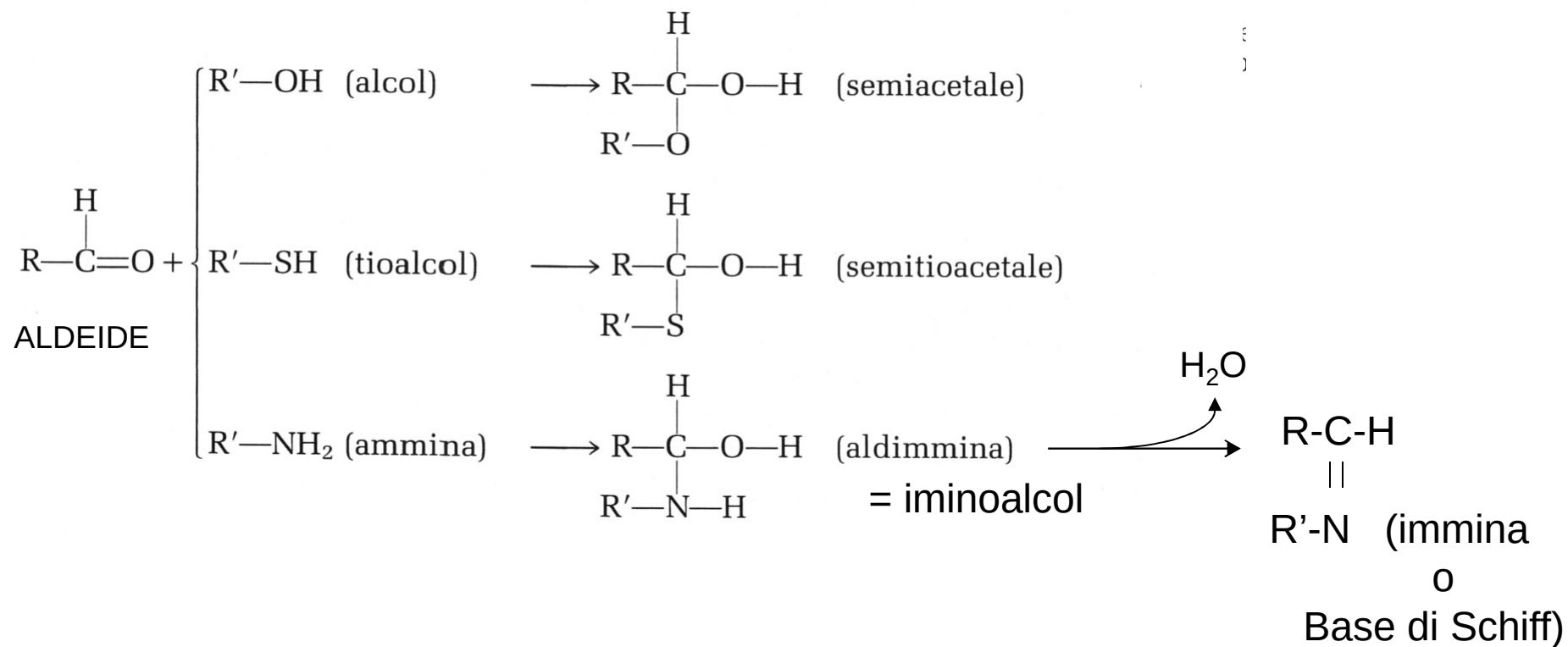
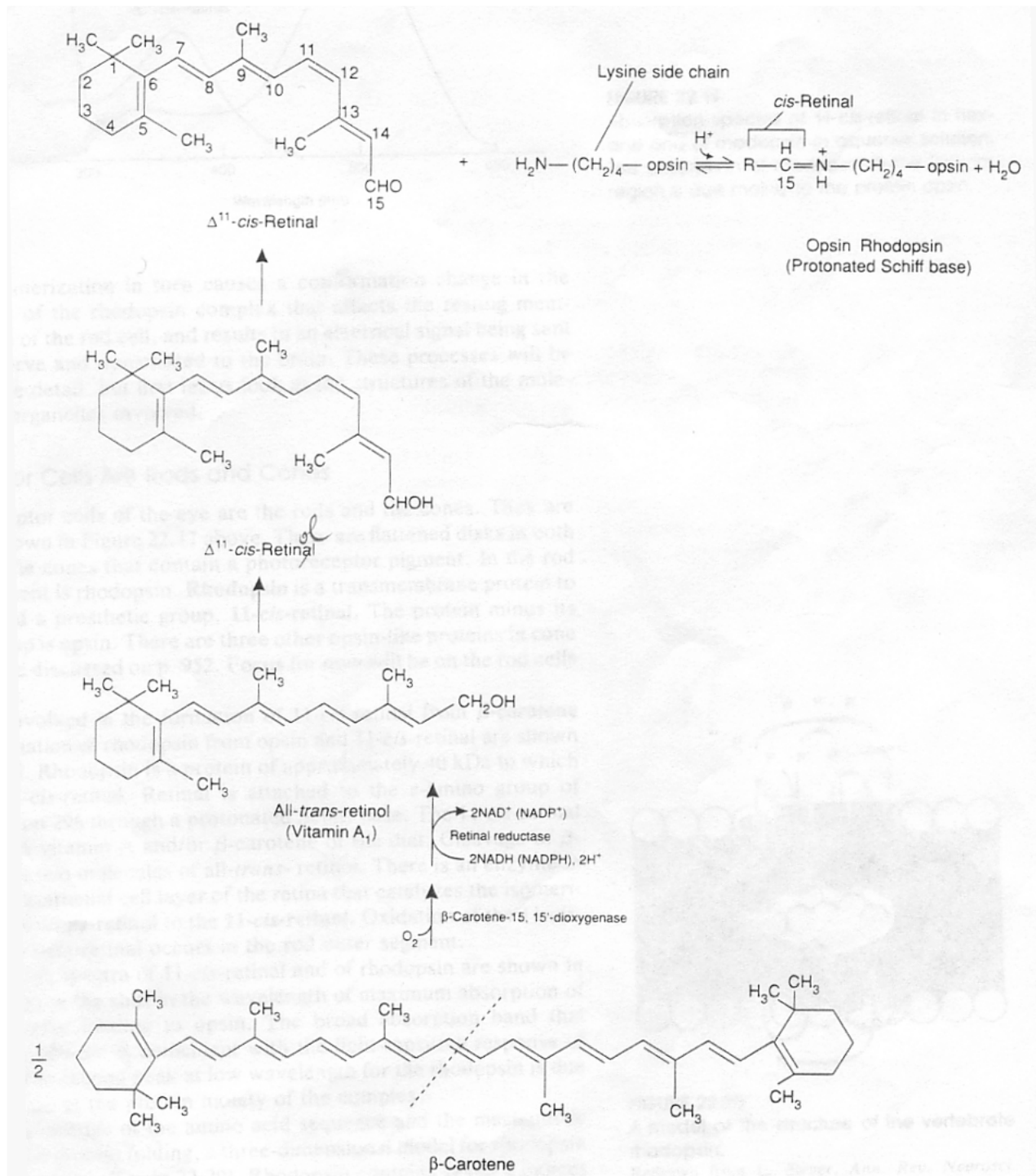


REAZIONI DI ADDIZIONE



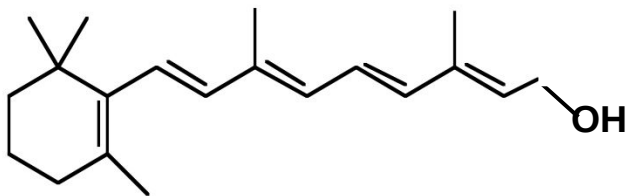


Il pigmento visivo
11-cis-retinale deriva
dalla Vitamina A e/o dal
 β -carotene della dieta
ed è legato alla
rodopsina, proteina dei
Fotocettori, dal legame
Base di Schiff

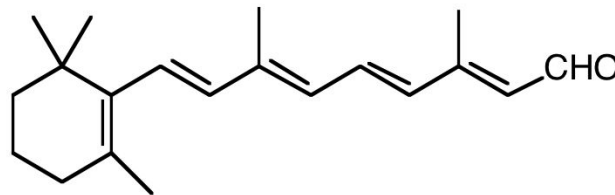
Gruppo di sostanze chimiche naturali e sintetiche correlate tra loro che esercitano una attività simil-ormonale

Vitamina A

Come la E protegge la pelle e la retina dalla luce



Retinolo

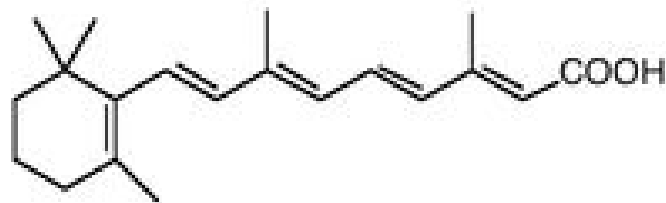


Retinaldeide

***Fa parte delle
vitamine
liposolubili-***

La vitamina A si presenta in tre diverse forme:

- alcolica (retinolo), *con vari effetti anche simil-ormonali*
- aldeidica (retinale), importante per la visione
- acida (acido retinoico), *con vari effetti anche antiossidante*

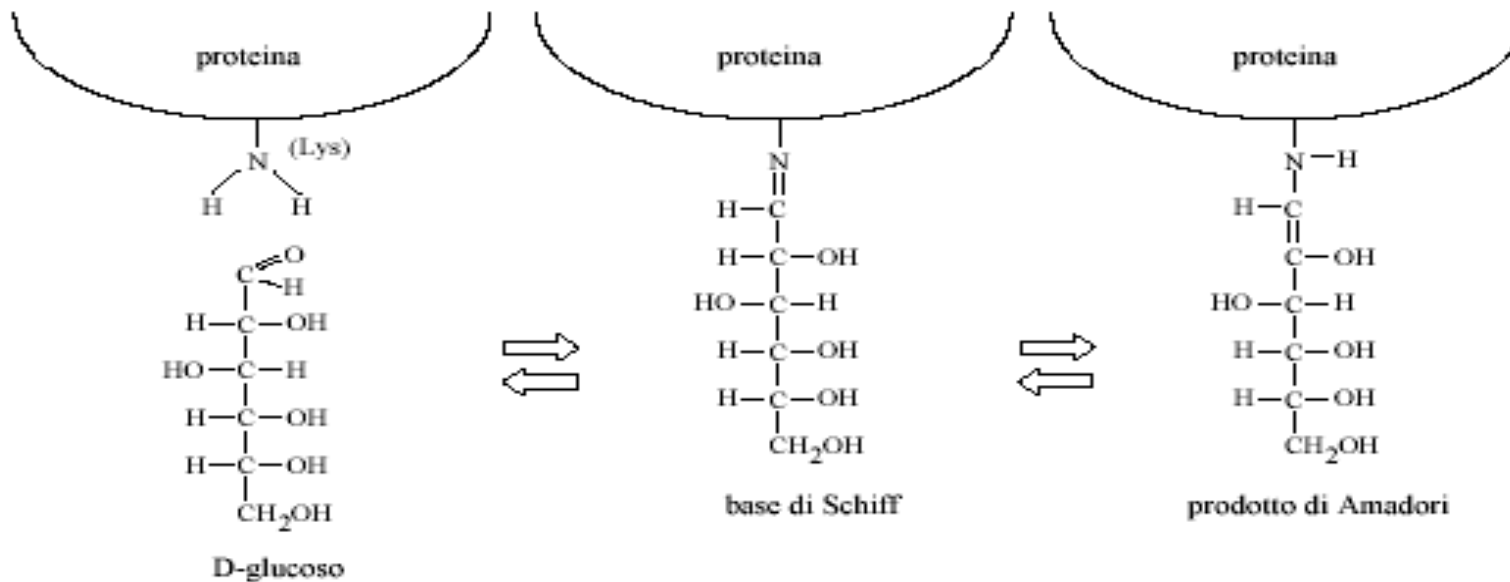


Acido retinoico

Esse sono derivati isoprenoidi, costituiti dall'unione di 4 catene di isoprene

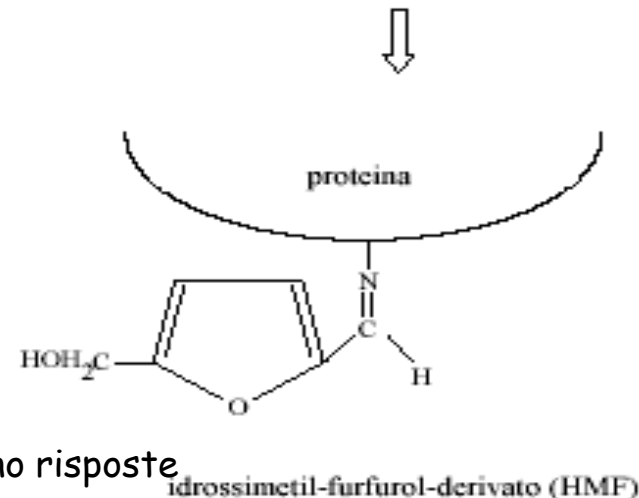
La base di Schiff è presente anche negli ADDOTTI con le proteine dovuti a GLICAZIONE non ENZIMATICA: **quando lo zucchero è in eccesso può danneggiare le proteine**

6. Reazione di Maillard:



Nel diabetico per es.
è utile monitorare
l'emoglobina glicata

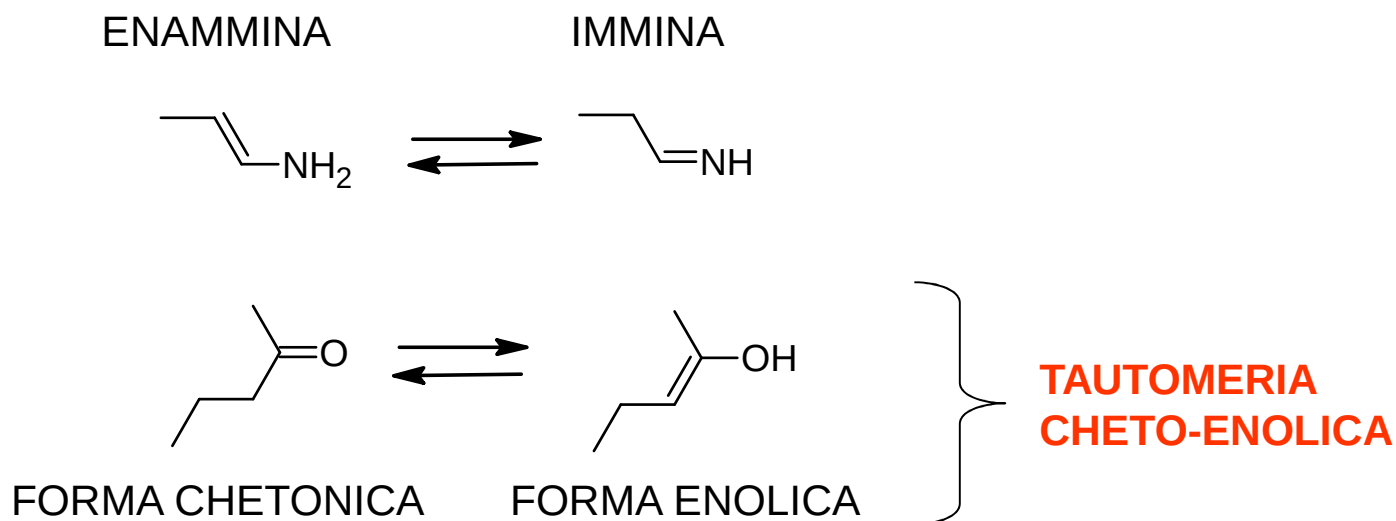
prodotti di scissione volatili ←
polimeri azotati (melanoidine) ←
"advanced glycation end products" (AGE) ←



Le cellule posseggono recettori x gli AGE (RAGE), che mediano risposte infiammatorie, con produzione di **radicali liberi** e citochine

Introduciamo ora un altro tipo di ISOMERIA chiamata **TAUTOMERIA**

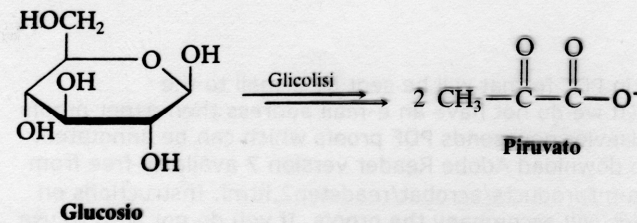
I TAUTOMERI sono isomeri di struttura che differiscono x la posizione di 1 protone e di 1 doppio legame



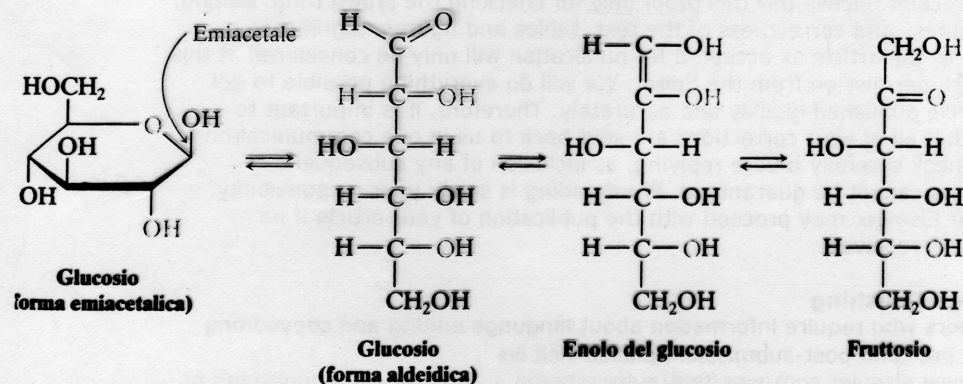
Per ricollocamento di atomi e/o legami chimici possono interconvertirsi con facilità

L'enolo è meno stabile del corrispondente chetone ma è più reattivo

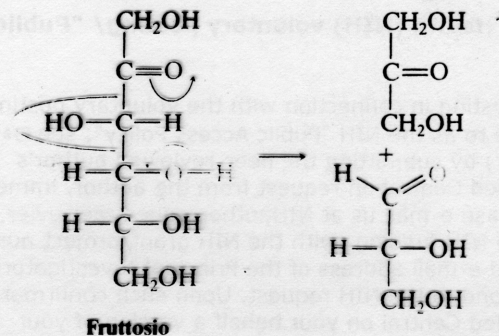
Quale gli organismi trasformano il glucosio in piruvato, primo stadio dell'ottenimento di energia dai carboidrati:



La glicolisi è un processo in dieci passaggi che inizia con la conversione del glucosio alla forma emiacetale ciclica a quella aldeidica a catena aperta, ovvero con una reazione di retroaddizione nucleofila. Dopo di che l'aldeide tautomerizza a enolo, il quale subisce un'altra tautomerizzazione che porta al (chetone) fruttosio.



Il fruttosio, che è un β -idrossichetone, viene scisso in due frammenti di tre atomi di carbonio – una molecola di chetone e una molecola di aldeide – mediante una reazione retroalcolica. Successivamente prendono corpo altre reazioni tipiche del gruppo carbonilico, finché si ottiene il piruvato.



Nella glicolisi si hanno reazioni di tautomeria (cioè spostamenti di doppi legami e di H)

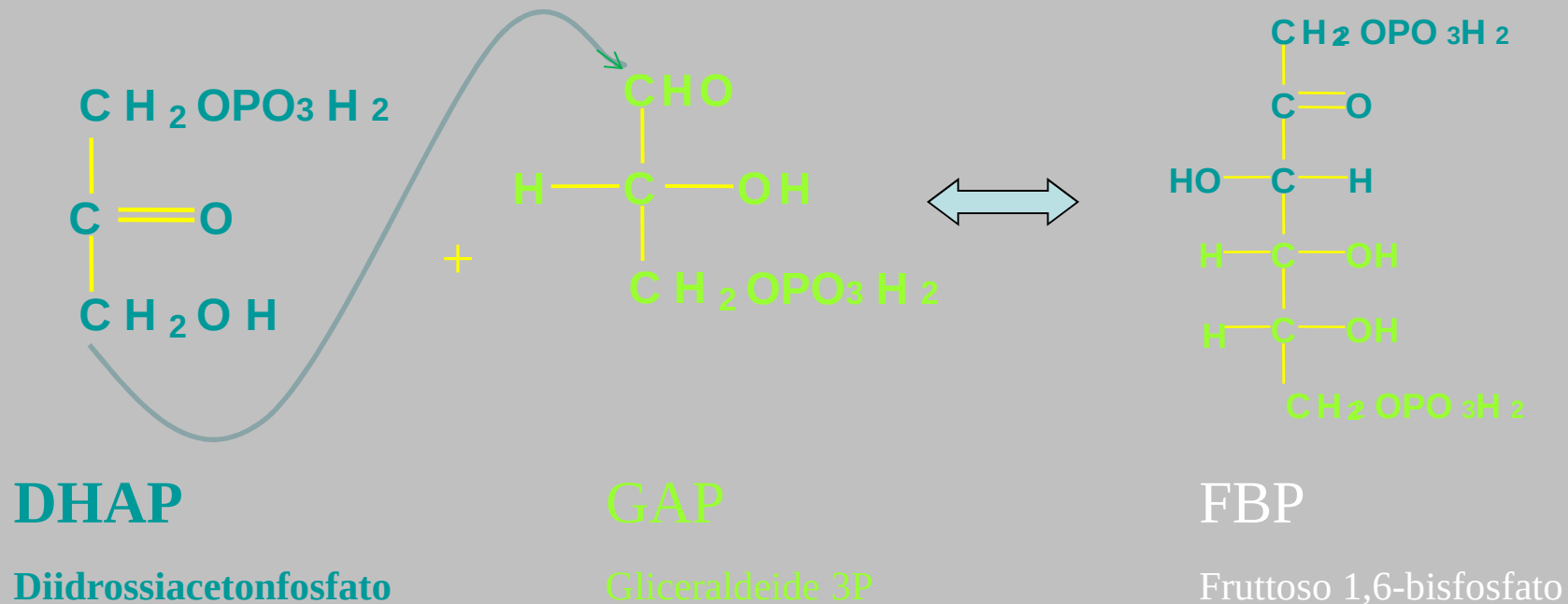
Nella glicolisi anche la scissione di un aldolo (β -idrossichetone), che è l'opposto della condensazione aldolica

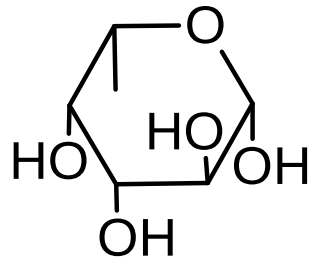
Altra reazione delle aldeidi e dei chetoni

Condensazione aldolica

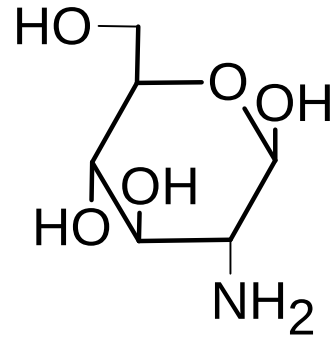
Reazione di addizione nucleofila che porta ad un allungamento della catena carboniosa

il tautomero enolico si attacca al C elettrofilo dell'aldeide

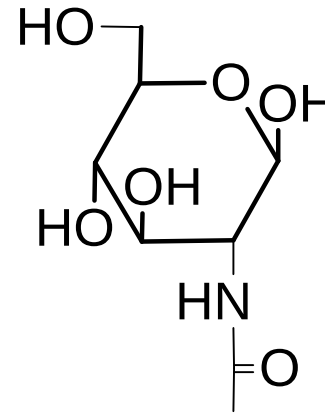




α -L-Fucosio
(nel latte)

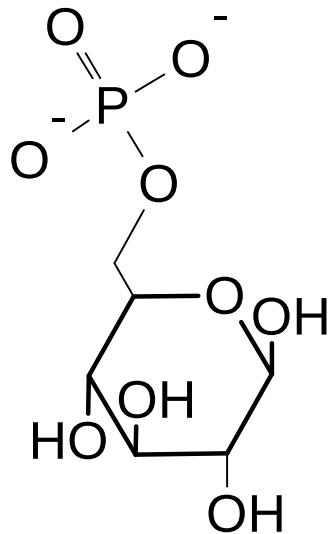


β -D-Glucosamina

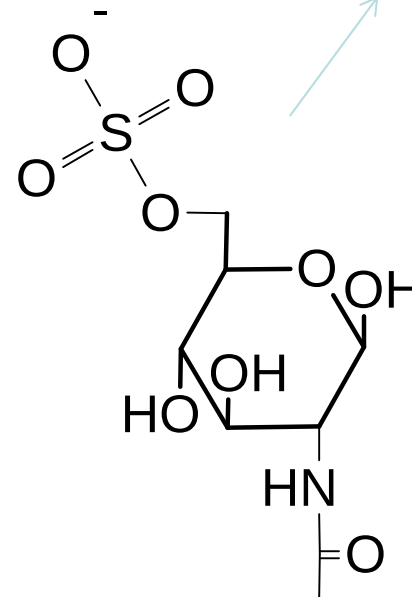


N-acetil- β -D-Glucosamina

Alcuni derivati
degli zuccheri

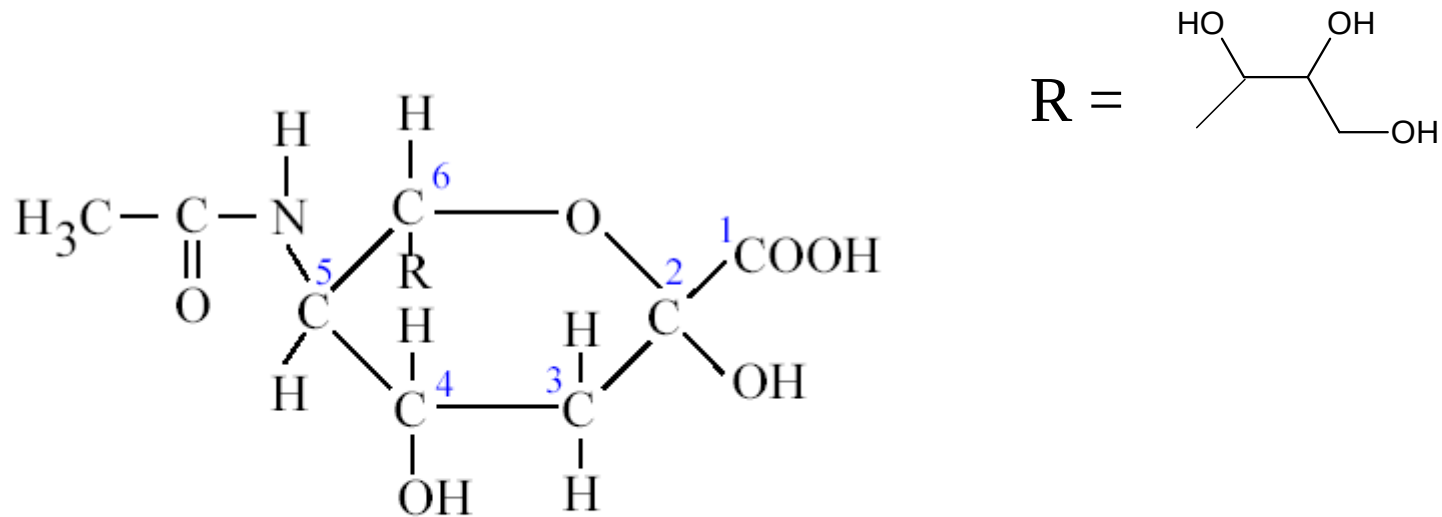


β -D-Glucosio 6-fosfato



GlcNAc6S

negli eteropolisaccaridi
della matrice
extracellulare
(AMINOZUCCHERI)



acido N-acetilneuraminico (NANA)
(acido sialico)

Spesso presente negli zuccheri delle glicoproteine e glicolipidi che possono avere anche funzioni recettoriali, talvolta vi si attaccano anche i virus.

**AMINOZUCCHERI LI TROVIAMO NEI POLISACCARIDI DELLA MATRICE
EXTRACELLULARE**

Polisaccaridi o Glicani

Omopolisaccaridi
(composti da zuccheri uguali)

Eteropolisaccaridi
(composti da zuccheri diversi)

con funzione di riserva energetica

Omopolisaccaridi

→ **Amido** (piante) costituito da **amilosio**, lineare ($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc
e **amilopectina**, ($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, con ramificazioni ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc
ogni 24-30 residui

Glicogeno (animali) ($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, con ramificazioni ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc
ogni 8-12 residui

con funzione strutturale

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

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

Destrano, ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc con ramificazioni ($\alpha 1 \rightarrow 3$ e $\alpha 1 \rightarrow 4$) (batteri e lieviti,

DESTRANI SONO PRESENTI NELLA PLACCA DENTALE, sintetici nella resina cromatografica sephadex, anche espansori del plasma sanguigno, per trattenere acqua nel flusso e prevenire la caduta del volume sanguigno e della pressione, addensanti nell'industria alimentare)

Gli eteropolisaccaridi hanno funzione strutturale:

nella parete batterica componente rigida costituita dalla ripetizione lineare

Mur2Ac(β 1 $\rightarrow$ 4)GlcNac(β 1,

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

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

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

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

nella matrice extracellulare (degli animali)

vi sono i GLICOSAMINOGLICANI, lineari

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

che possono essere anche solforati

che per l'alta densità di carica negativa, hanno conformazioni estese e

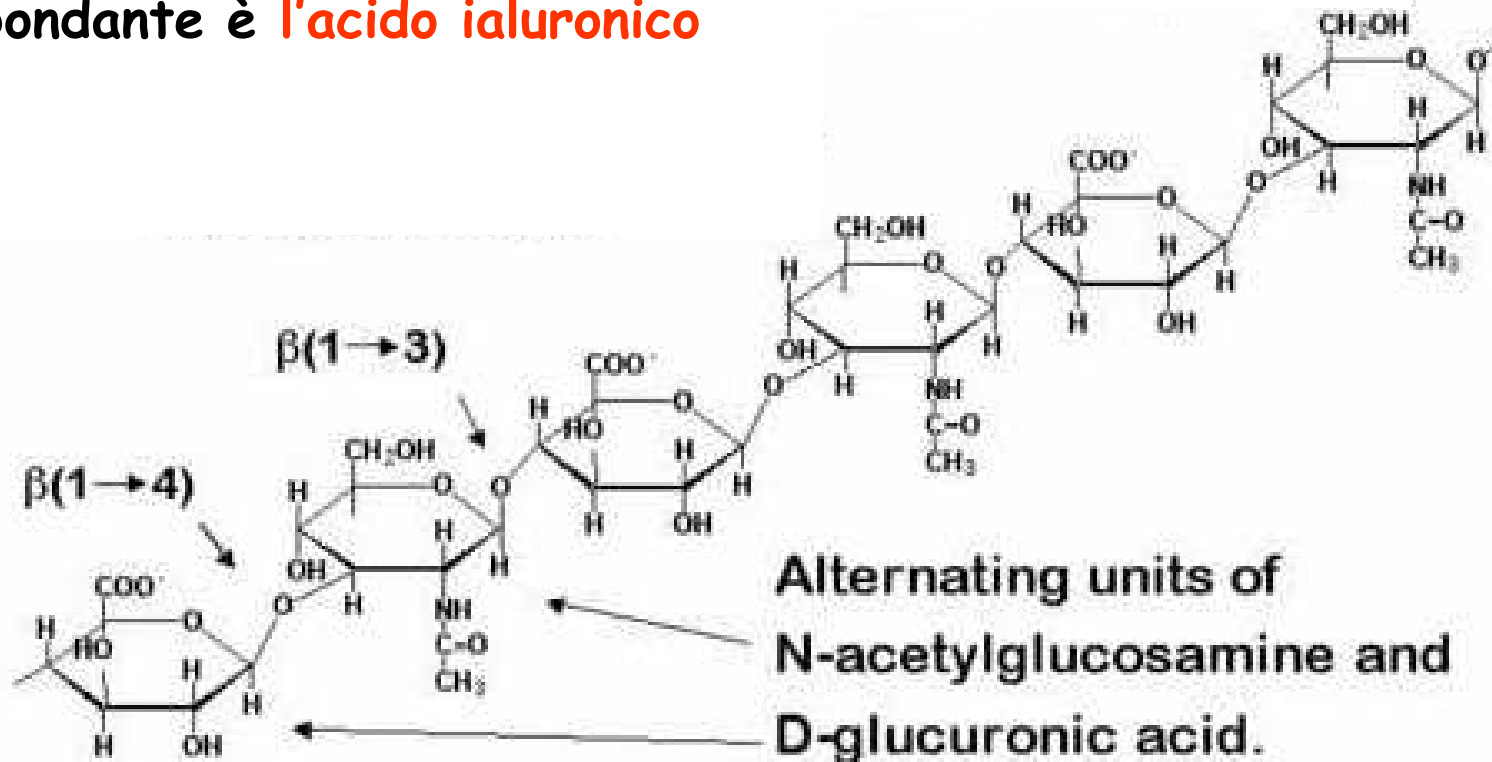
conferiscono alla matrice proprietà viscosi, adesive

e di resistenza alla tensione

Glicosoamminoglicani (GAG o mucopolisaccaridi)

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

Il + abbondante è l'acido ialuronico



Lunghe catene di unità di-saccaridiche

UTILIZZATO PER LE FERITE,
DOLORI ARTICOLARI , CHIRURG
ESTETICA

5 classi di GAG

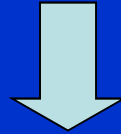
- Acido ialuronico o hyaluronan
- Condroitin solfato
- Dermatan solfato
- Eparina & Eparan solfato
- Keratan solfato (*non ha acido uronico ma gal*)

**Proteoglicani = Proteina +
glicosaminoglicani**

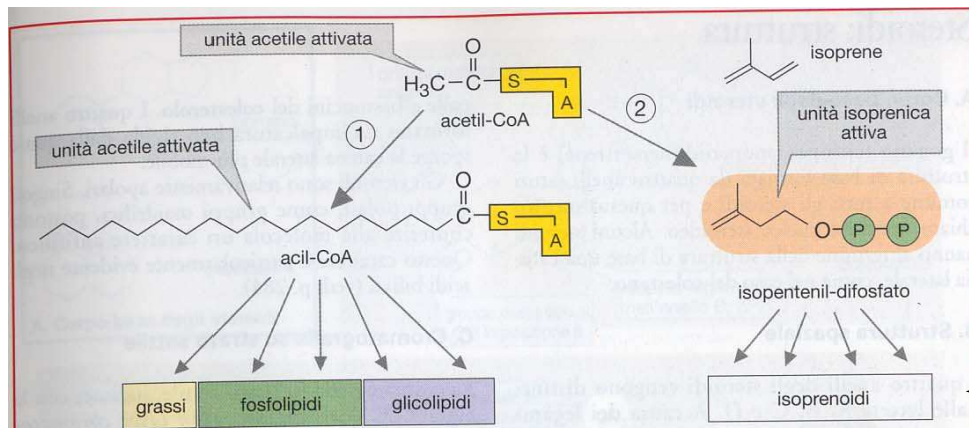
Gli zuccheri nei

GLICOCONIUCATI (proteoglicani, glicoproteine e glicolipidi)
hanno anche ***un ruolo informazionale***

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



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



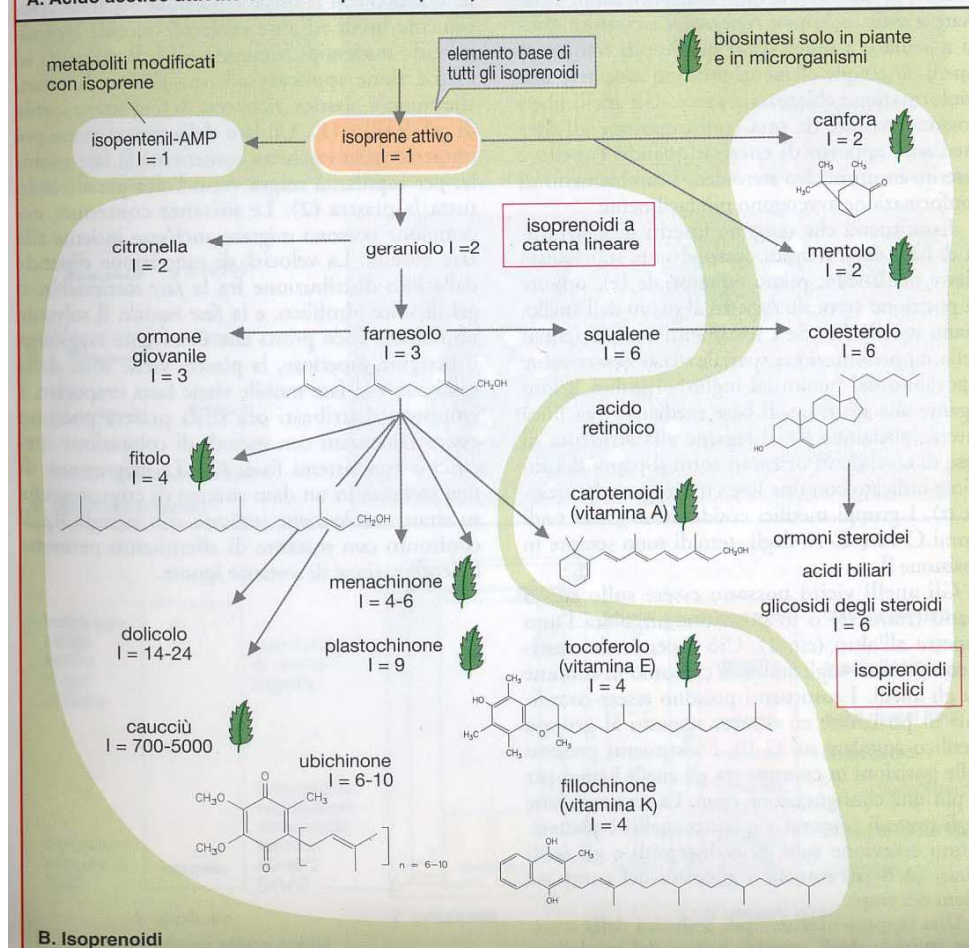
A. Acido acetico attivato come componente principale dei lipidi

Tutti i lipidi vengono sintetizzati dall' AcetilCoA

Altra classe di lipidi (insaturi) chiamati anche TERPENI o

ISOPRENOIDI

In realtà i terpeni sono C_{10} cioè $I=2$
 sesquiterpeni C_{15} , $I=3$
 diterpeni C_{20} , $I=4$
 triterpeni C_{30} , $I=6$ (per es. steroidi)
 $I=n^{\circ}$ unità isopreniche



B. Isoprenoidi

La catena isoprenica viene usata anche per fissare molecole alle membrane, come **ancora lipidica**.

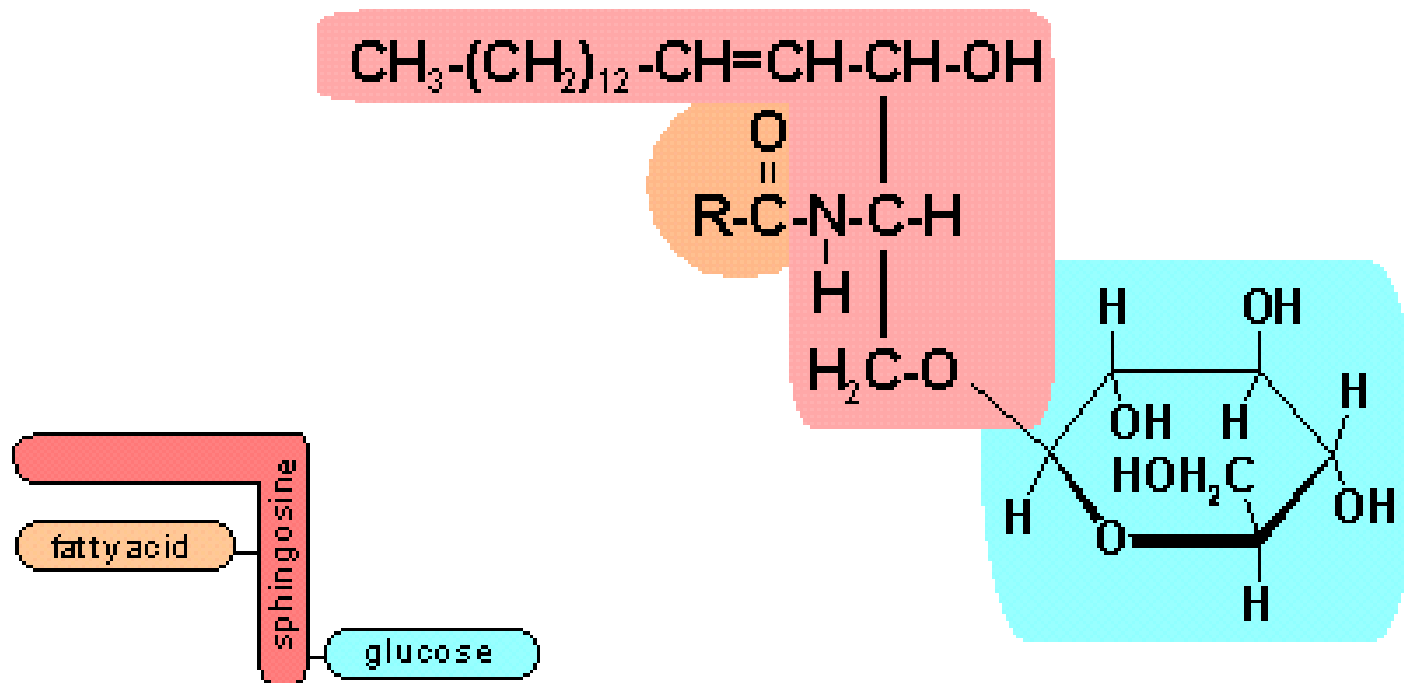
LIPIDI

- Costituiscono l'unica riserva d'energia a lungo termine
- Sono più energetici perché sono maggiormente ridotti rispetto agli zuccheri e anche alle proteine (contengono più H e meno O) → 9 Kcal/g
- contro 4 Kcal/g degli zuccheri e delle proteine e
- 7 Kcal/g dei prodotti alcolici,

I glicolipidi sono sfingolipidi perché al posto del glicerolo hanno la sfingosina

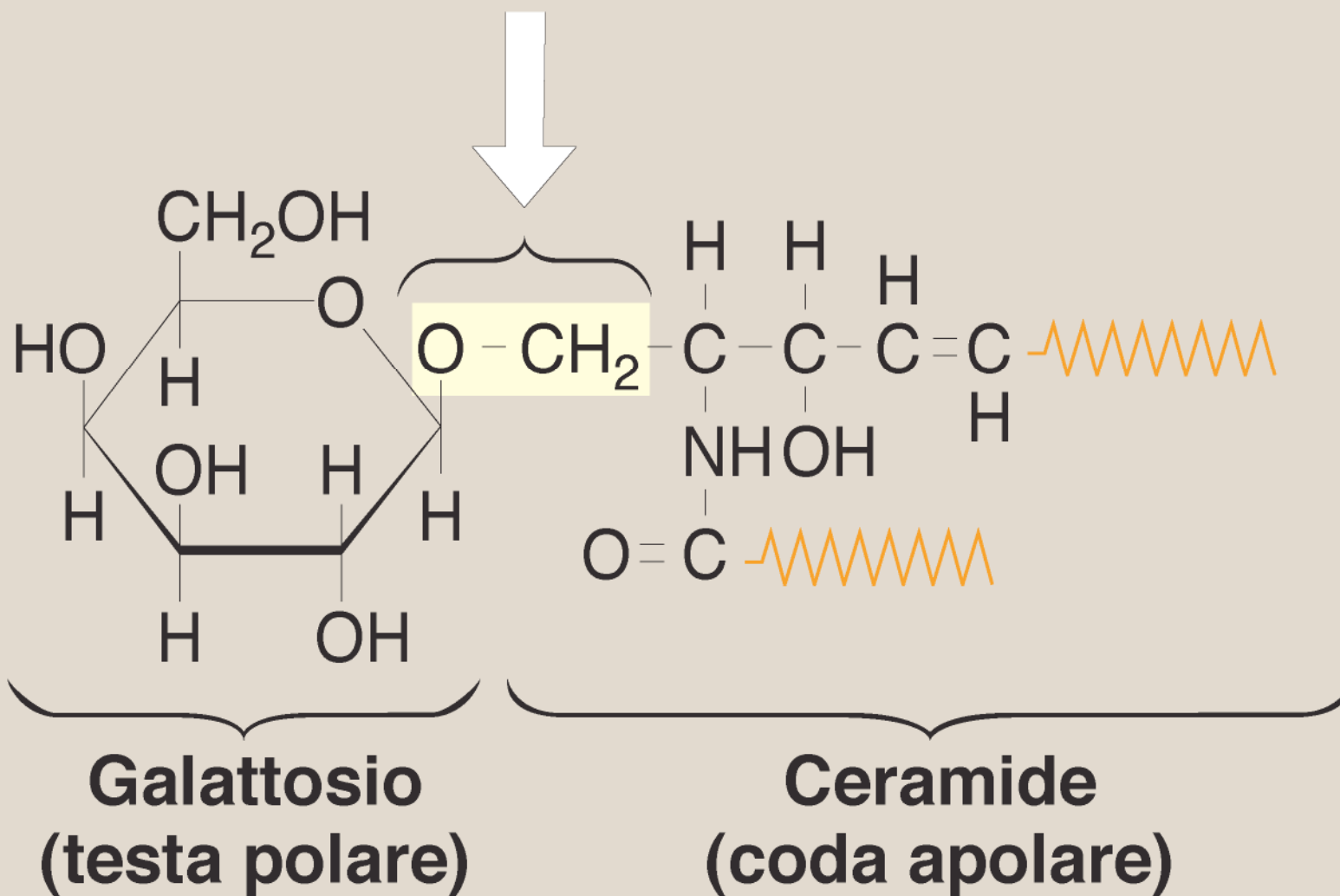
Structure of a Sphingolipid

glucosylceramide, a typical glycosphingolipid

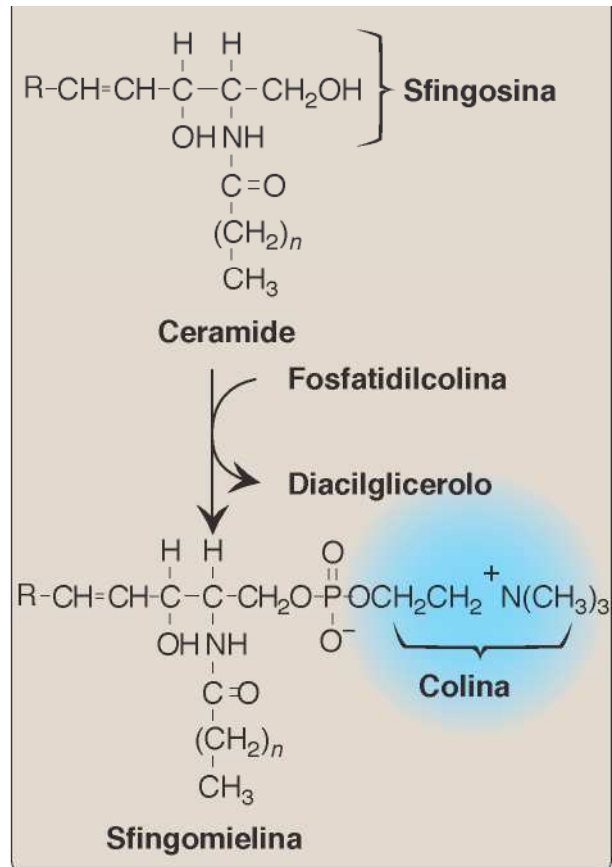


La sfingosina ha 18 C, con 1 doppio legame, 2 OH e un NH_2 con cui lega un acido grasso mediante un legame amidico, con un OH lega lo zucchero. La porzione costituita solo da sfingosina e acido grasso è chiamata **ceramide**

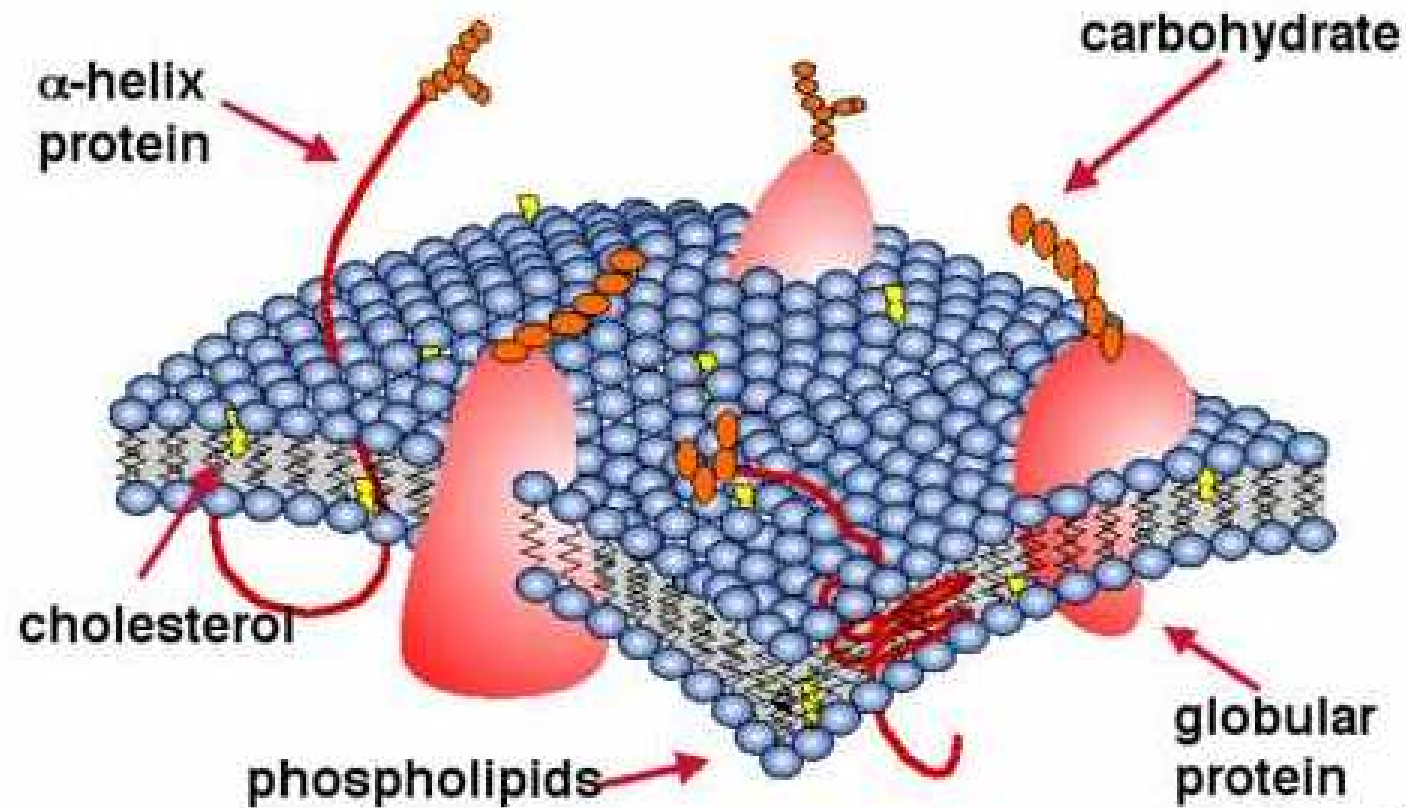
Legame O-glicosidico



Gli sfingofosfolipidi sono chiamati sfingomieline

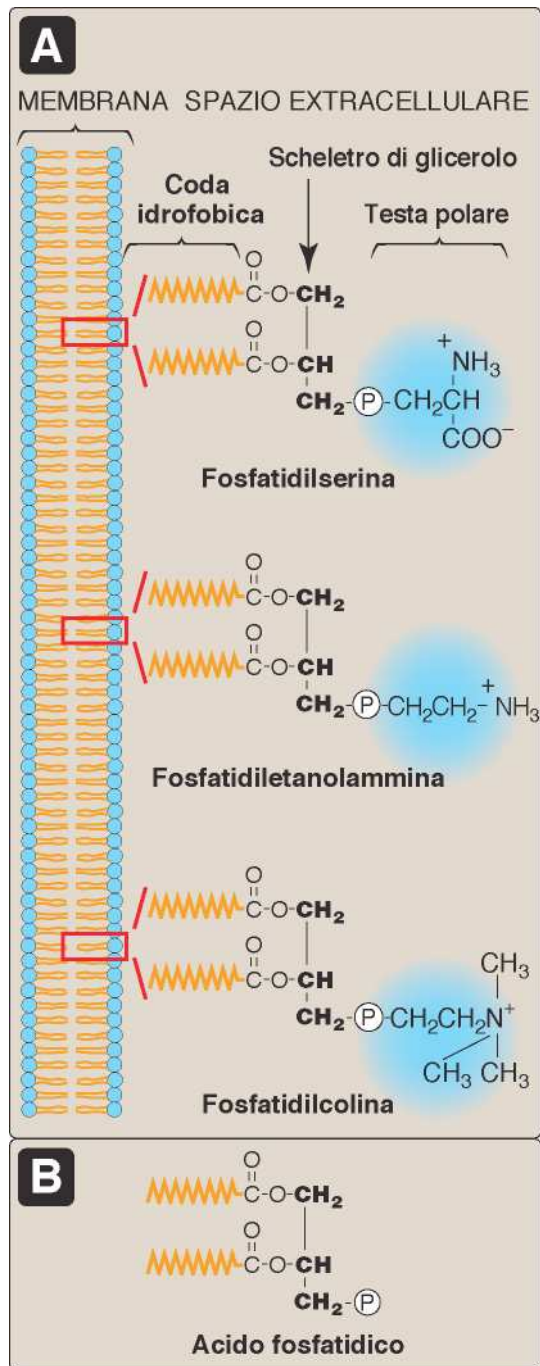


Mosaic structure of membranes

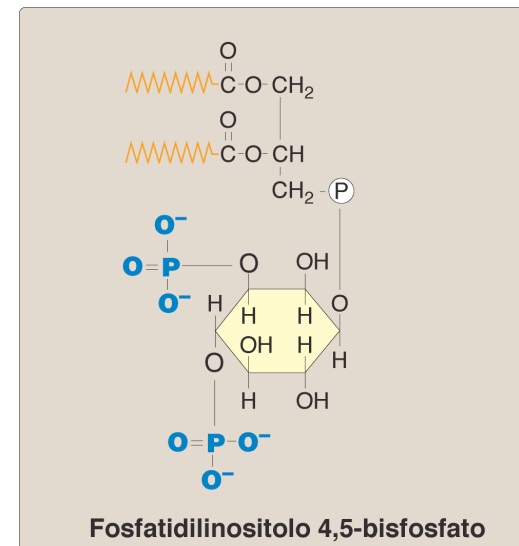
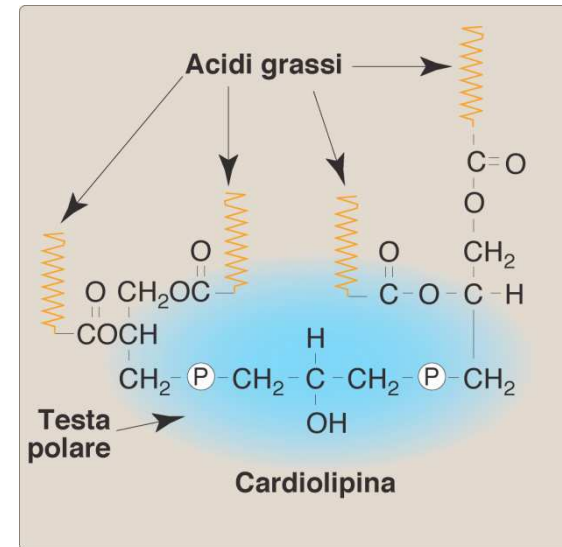


37

Lipidi anfipatici



FOSFOGLICERIDI o GLICEROFOSFOLIPIDI



Riassumendo gli **Acidi grassi**
sono

Componenti dei

lipidi di riserva (triacilgliceroli)
lipidi di membrana

Molecole combustibili

NEI PAESI INDUSTRIALIZZATI I LIPIDI ALIMENTARI
FORNISCONO ALL'ORGANISMO circa IL 40% DELLE CALORIE
NECESSARIE GIORNALMENTE O PIU'

l'ossidazione degli acidi grassi si verifica in quasi tutti i
tessuti (a parte cervello, tessuto nervoso e globuli rossi) e
soprattutto nel cuore, muscolo scheletrico e fegato.

Cholesterol

Quando
è
in eccesso

Associated with hardening of the arteries.

Appears to coat the arteries - **plaque formation**.

Results in

Increased blood pressure from:

Narrowing of arteries

Reduced ability to stretch

Clot formation leading to:

Myocardial Infarction

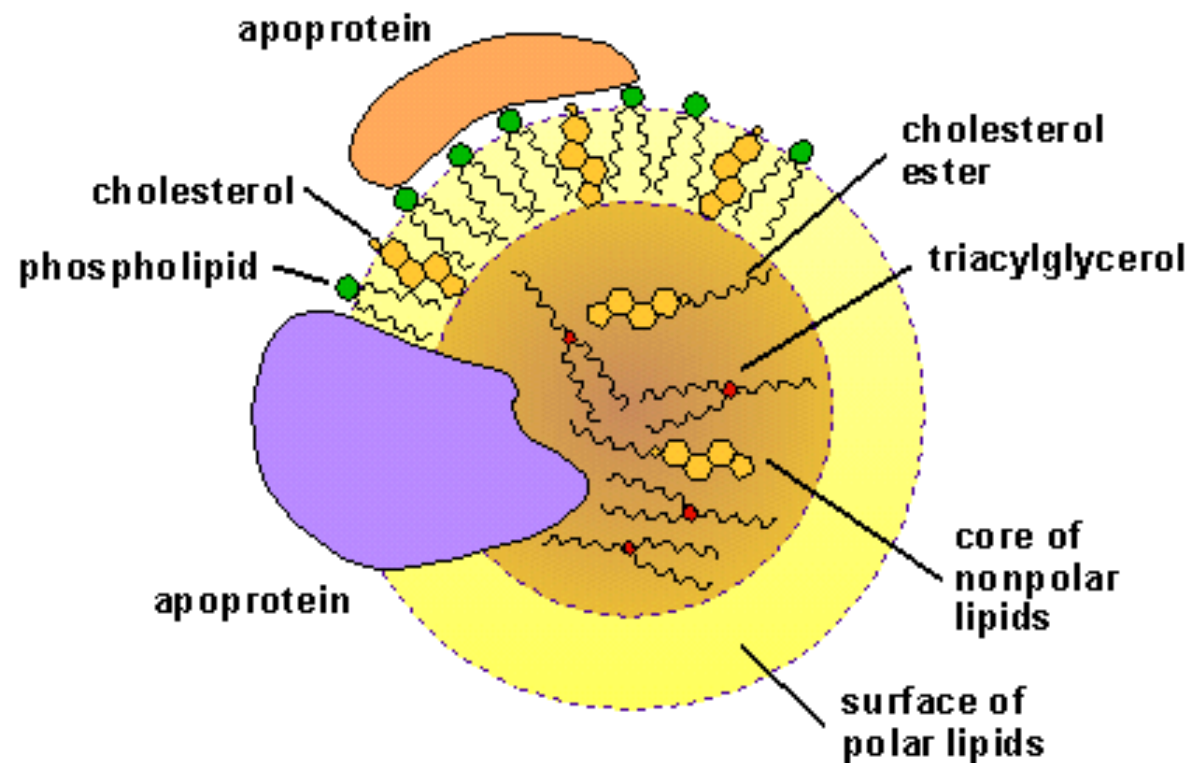
Stroke

Non in eccesso è importante per la composizione delle membrane e la sintesi di ormoni steroidei e sali biliari

La proteina albumina trasporta gli acidi grassi nel plasma, il resto dei lipidi

è trasportato dalle **lipoproteine**

General Structure of a Plasma Lipoprotein



Transport of lipids in the blood

Four major classes of lipoproteins are used to transport lipids in the blood.

- **Chylomicrons**
- **Very low-density lipoproteins (VLDL)**
- **Low-density lipoproteins (LDL)**
- **High-density lipoproteins (HDL)**

Each is composed of several types of lipids.

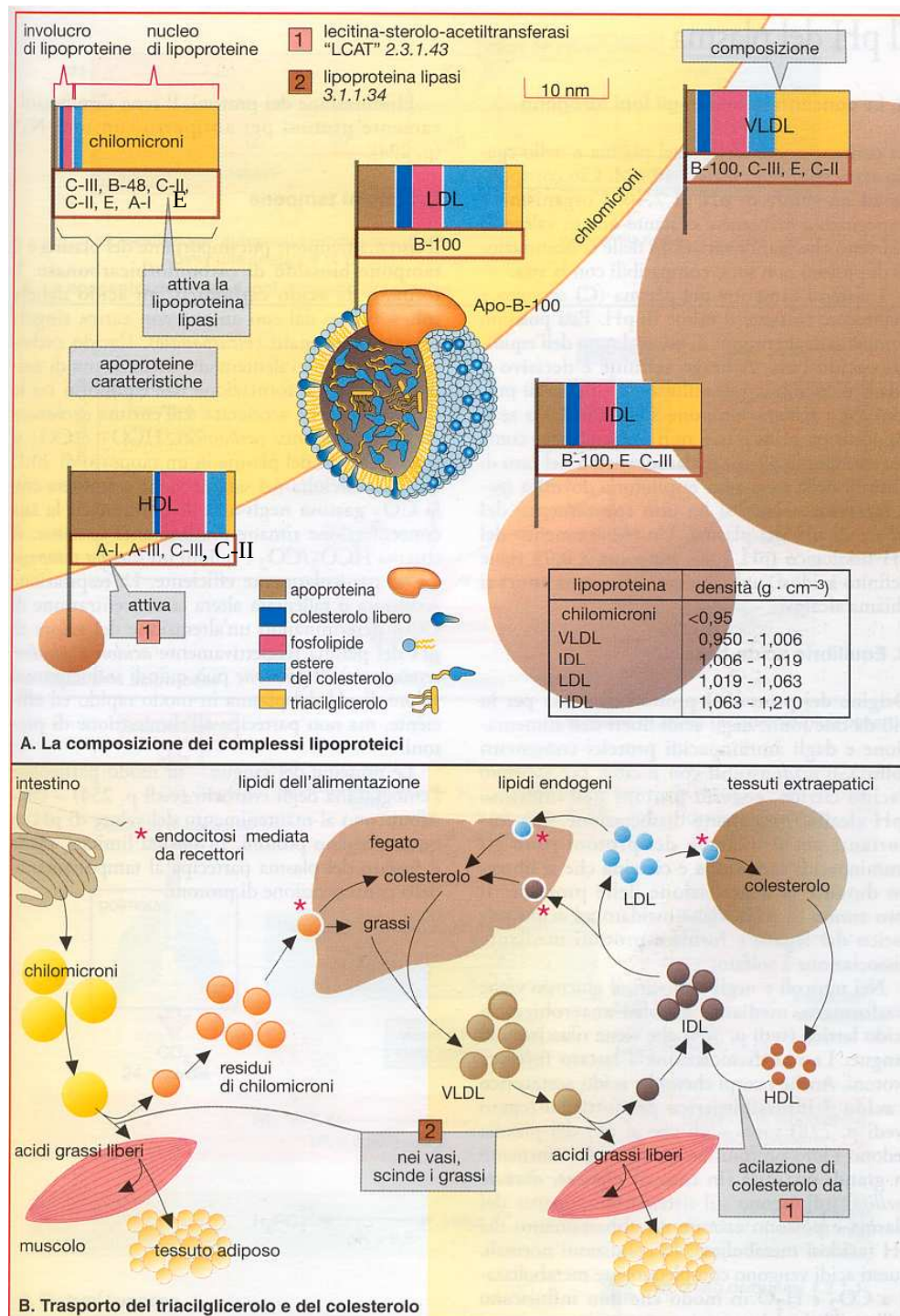
La digestione dei lipidi *nell'intestino*

avviene grazie al succo pancreatico e alla bile

Una piccola parte dei lipidi (acidi grassi a catena breve) raggiunge il **fegato** direttamente

tramite il sistema venoso portale. Il resto, trigliceridi e fosfatidi riformatisi nelle cell. dell'epitelio intestinale, vanno a far parte dei

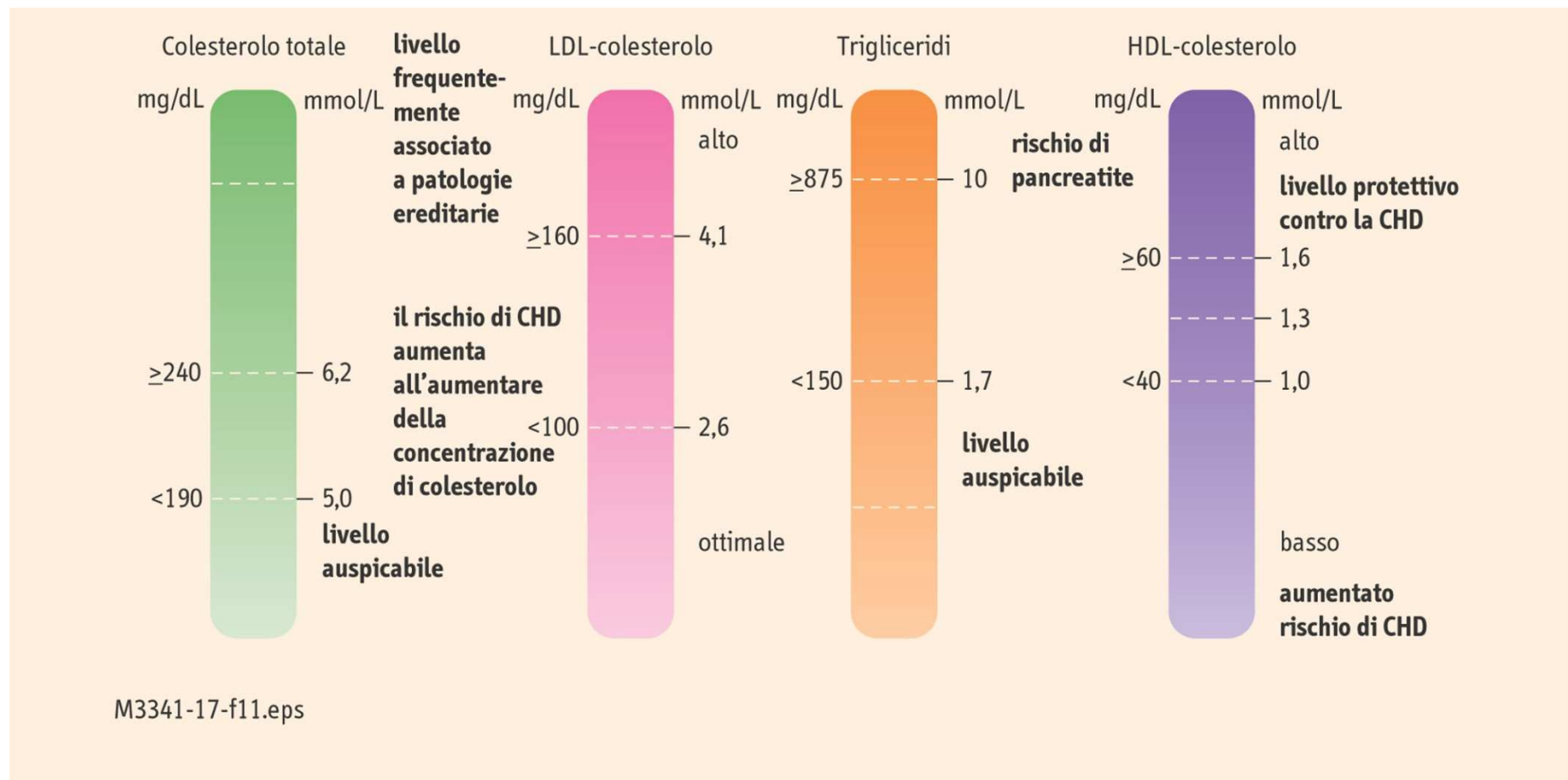
CHILOMICRONI e passano nei vasi chiliferi del sistema linfatico e nel dotto toracico e poi al circolo sanguigno e al fegato.
CHILOMICRONI = le più grosse e meno dense **lipoproteine**



Il fegato è il sito principale della sintesi dei trigliceridi, nella membrana del RE.

Le HDL sono lipoproteine Regolative

Il dosaggio del colesterolo nel sangue è quello delle lipoproteine



Biochimica per le discipline biomediche

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

CHD= coronary heart disease

Il rapporto ottimale LDL/HDL dovrebbe essere inferiore a 3 (e possibilmente vicino a 1), mentre il rapporto tra colesterolemia totale e colesterolemia HDL dovrebbe essere inferiore a 5 (e possibilmente vicino al 3).