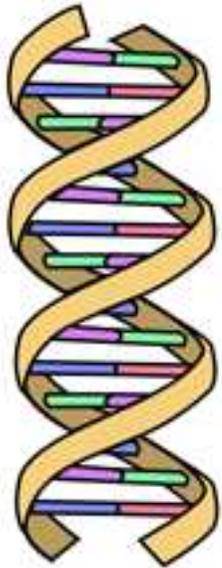


# BIOCHIMICA

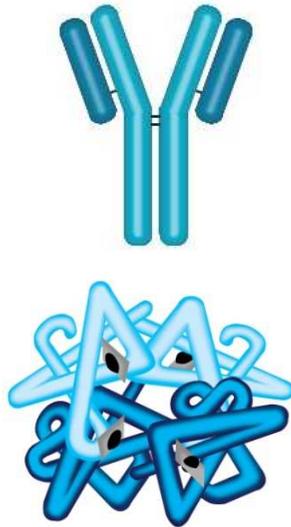
Prof. Stefania Hanau

# MACROMOLECOLE

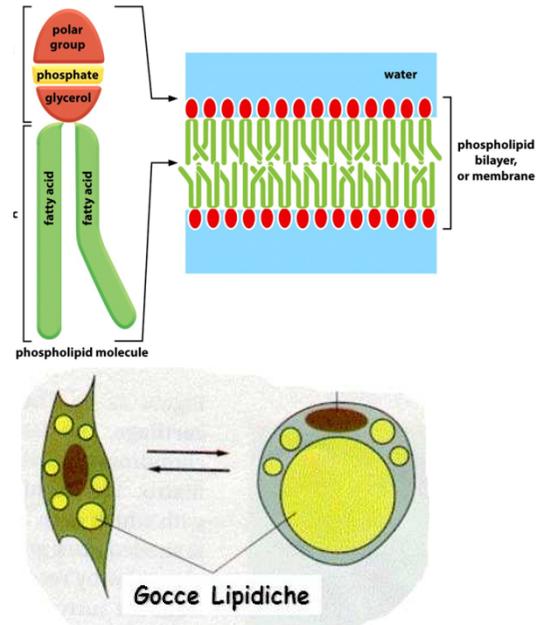
DNA, RNA



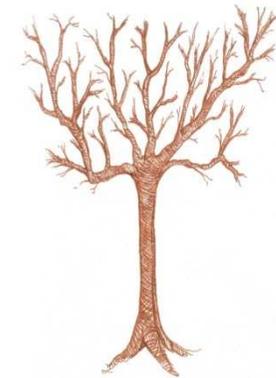
PROTEINE



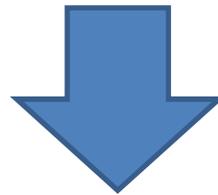
LIPIDI



ZUCCHERI COMPLESSI



composti da



Nucleotidi

Aminoacidi

Acidi grassi  
e altri componenti

Zuccheri semplici

# COMPOSIZIONE CORPOREA



# Carboidrati (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>

o

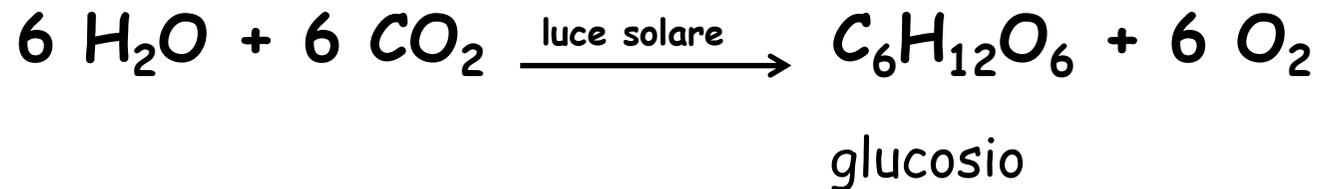
## Zuccheri o Saccaridi o Glucidi

- Tra le molecole ricche di energia sono le più versatili perché possono essere usate sia in anaerobiosi che in aerobiosi
- Una quota di consumo di carboidrati è obbligatoria per l'organismo
- Forniscono 4 Kcal/g
- In forma di polimeri svolgono anche la funzione di elemento strutturale
- Sono i precursori metabolici di quasi tutte le biomolecole
- Si legano covalentemente con una grande varietà di molecole (a formare le glicoproteine e i glicolipidi)
- Sono coinvolti nel processo di riconoscimento cellulare



Classe di molecole organiche più abbondante in natura

Vengono sintetizzati nelle piante per mezzo della fotosintesi



Possono essere classificati in 4 gruppi:

Monosaccaridi

Disaccaridi

Oligosaccaridi

Polisaccaridi: omopolisaccaridi ed eteropolisaccaridi

Disaccaridi e polisaccaridi sono le forme principali di carboidrati presenti nella dieta, VENGONO POI TAGLIATI NELL'INTESTINO E I MONOSACCARIDI ASSORBITI E TRASFORMATI IN GLUCOSIO

UNA VOLTA ASSORBITI DALL'INTESTINO VANNO AL FEGATO TRAMITE IL CIRCOLO PORTALE,

**IL FEGATO CONTROLLA LA DISTRIBUZIONE DEL GLUCOSIO AL RESTO DELL'ORGANISMO**

NEL FEGATO VI SONO ANCHE I DEPOSITI DI GLUCOSIO

= OMOPOLISACCARIDE GLICOGENO

**MENTRE LA RISERVA DELLE PIANTE E' L'AMIDO**

**Il glicogeno è presente anche nel muscolo ma da questo tessuto non è rilasciato**

a digiuno la concentraz. ematica del glucosio (**GLICEMIA**) è 3,3-5 mM

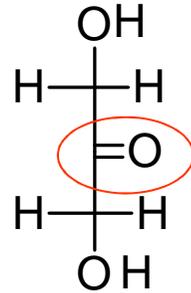
(sotto i 2,8 mM (50 mg/dl) c'è sofferenza)

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

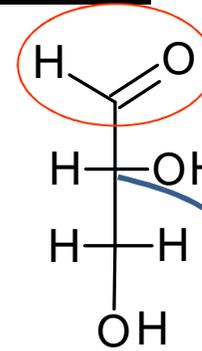
6,6-7,2 dopo un pasto ricco in carboidrati

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

Diidrossiacetone



CHETOSI



D-Gliceraldeide

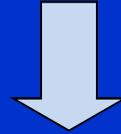
ALDOSI

Inoltre

- Triosi -C-C-C-
- Tetrosi -C-C-C-C-
- Pentosi -C-C-C-C-C-
- Esosi -C-C-C-C-C-C-

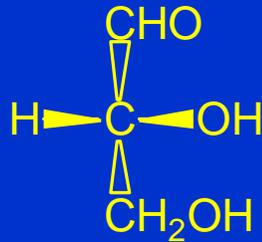
**ATOMO DI C ASIMMETRICO**  
(o chirale perché legato a 4 gruppi diversi)

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

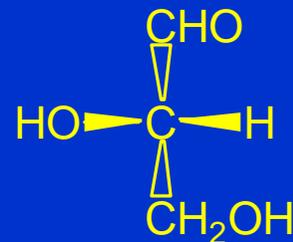


- 1) L'esistenza di uno o più centri di asimmetria
- 2) La possibilità di assumere sia strutture lineari che ad anello
- 3) La capacità di formare polimeri mediante legami glicosidici
- 4) La possibilità di formare legami idrogeno con l'acqua e altre molecole
- 5) La capacità di subire **numerose reazioni**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

La gliceraldeide ha un atomo di carbonio asimmetrico, ed esistono due enantiomeri



**D**  
Gliceraldeide



**L**  
gliceraldeide

Gli zuccheri con il gruppo **OH** del carbonio asimmetrico più in basso a **destra** sono **D**

Gli zuccheri con il gruppo **OH** del carbonio asimmetrico più in basso a **sinistra** sono **L**

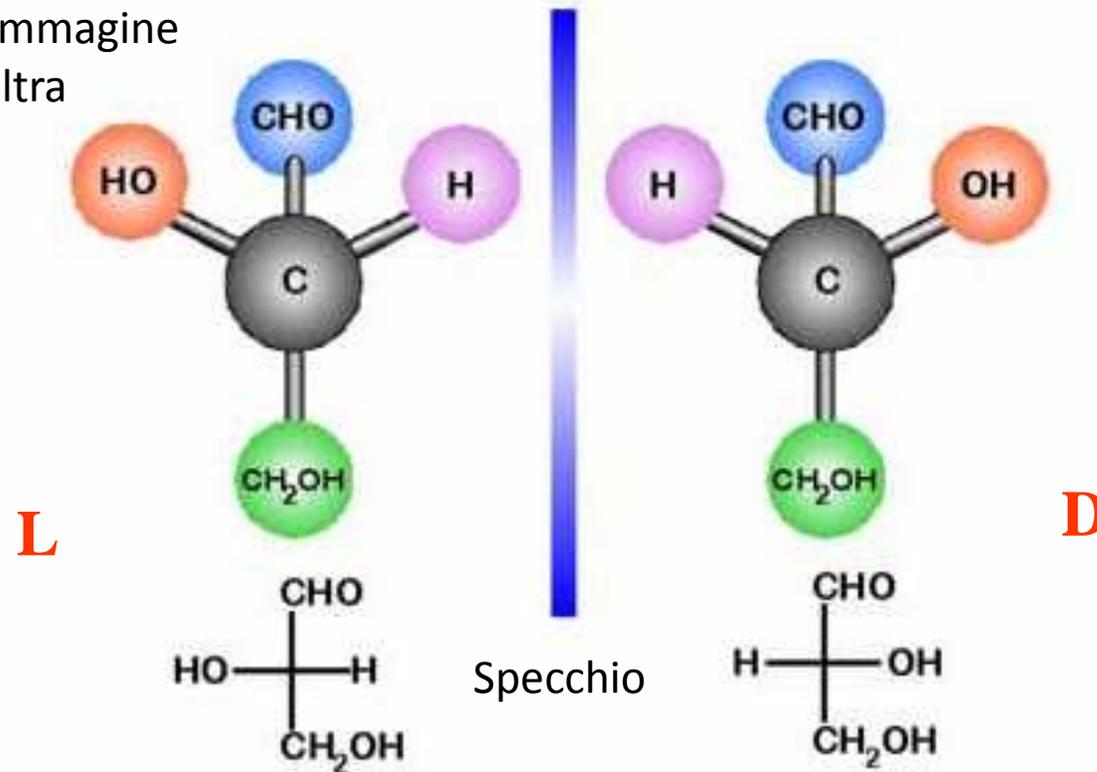
Per allungamento della catena carboniosa potremo avere:

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

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

## L- and D-glyceraldehyde

Sono diverse  
ma sono una l'immagine  
speculare dell'altra

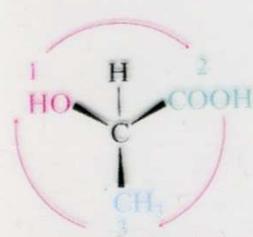
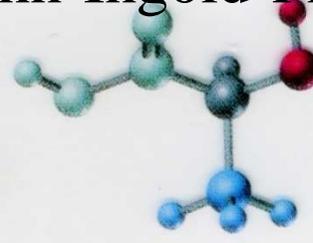
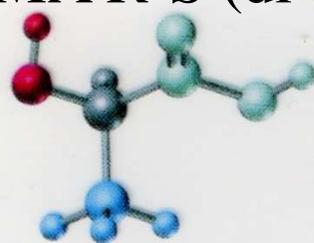


Enantiomeri o isomeri ottici

**Nel nostro organismo utilizziamo gli zuccheri D**

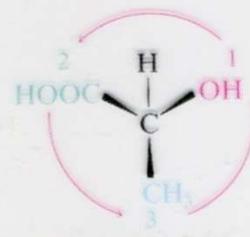
# SISTEMA R-S (di Cahn-Ingold-Prelog)

I chimici invece di chiamare D ed L le 2 opposte configurazioni del C chirale, usano il sistema R-S



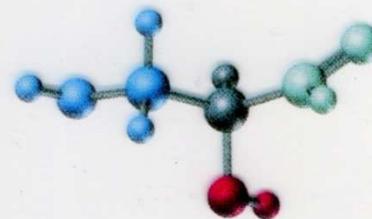
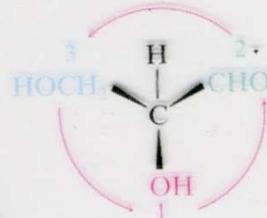
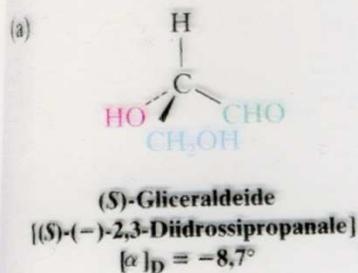
Configurazione R

(a) Acido (-)-lattico

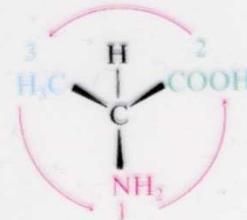
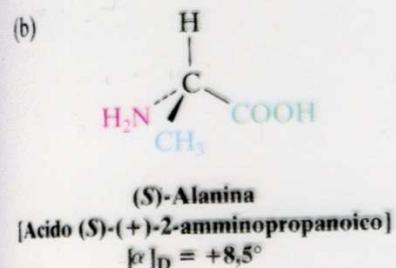


Configurazione S

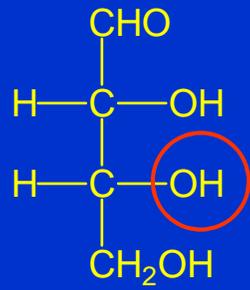
(b) Acido (+)-lattico



L



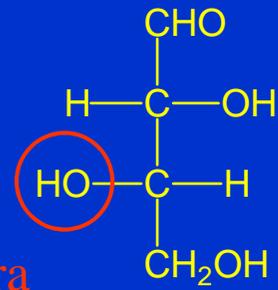
D



destra

**D**

eritrosio

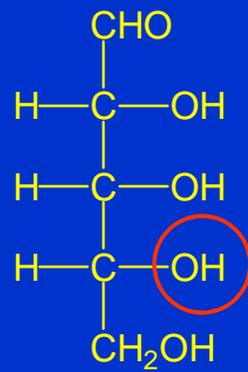


sinistra

**L**

eritrosio

ribosio



destra

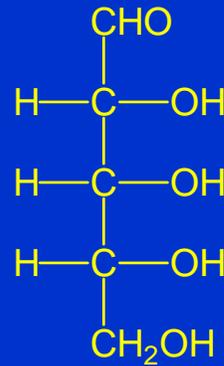
**D-ribosio**

## Principali zuccheri

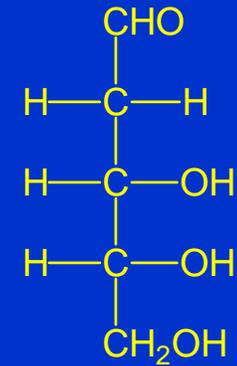
Pentosi (5 atomi di C)



Li troviamo nei nucleotidi



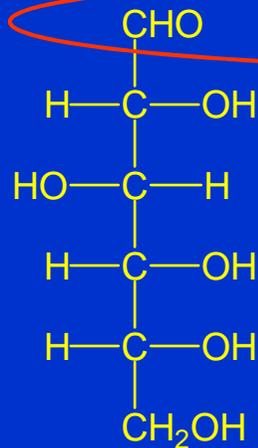
D-ribosio



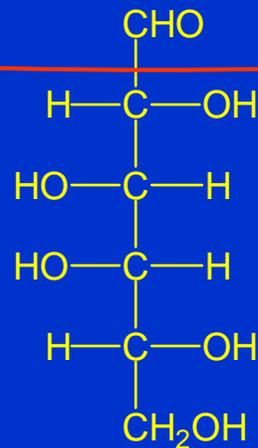
2-desossi D-ribosio

Esosi (6 atomi di C)

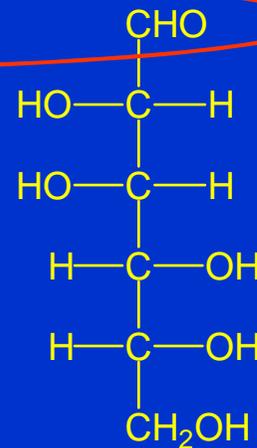
aldosi



D-glucoso

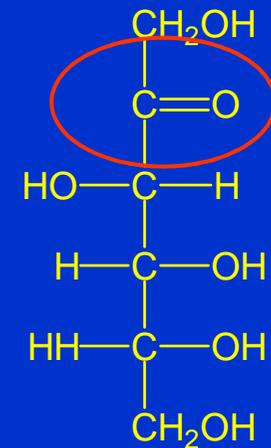


D-galattoso



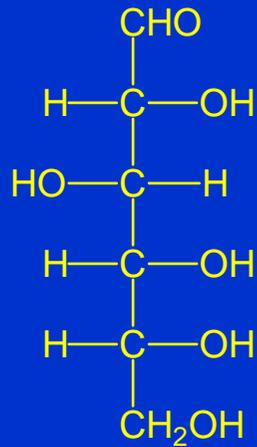
D-mannoso

chetosi

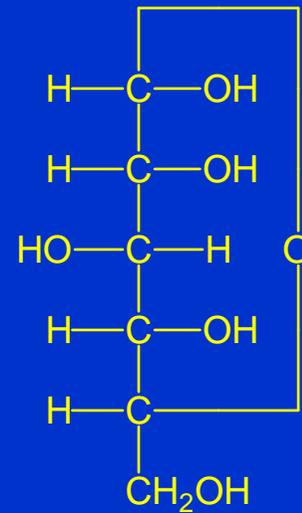


D-fruttosio

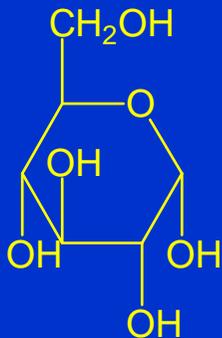
# Ci sono diversi modi per rappresentare il glucosio ( e gli altri zuccheri)



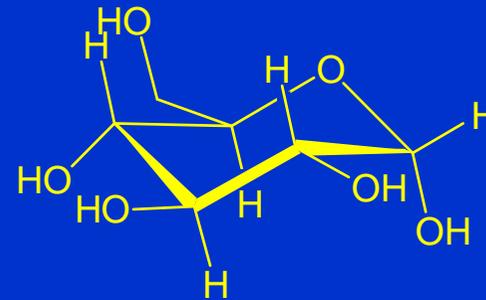
forma aperta  
rappresentazione  
convenzionale di  
Fisher



forma semiacetalica  
rappresentazione  
convenzionale  
(di Tollens, poco  
usata)

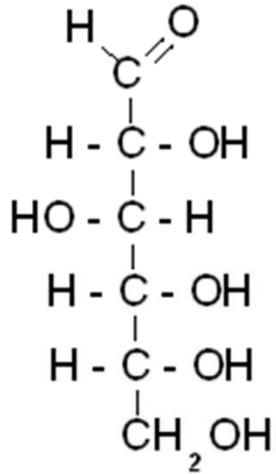


forma semiacetalica  
rappresentazione  
convenzionale di  
Haworth

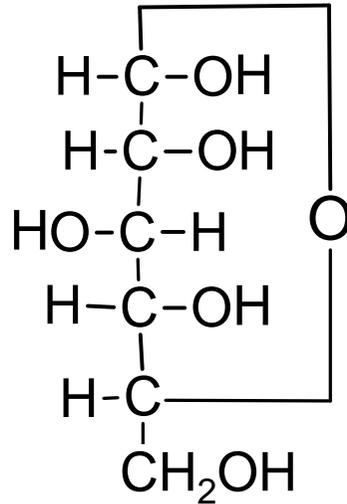


forma semiacetalica  
Rappresentazione  
quasi reale

**PENTOSI ED ESOSI POSSONO CICLIZZARE**



*D - Glucosio*



*α - D - Glucopiranosio*

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

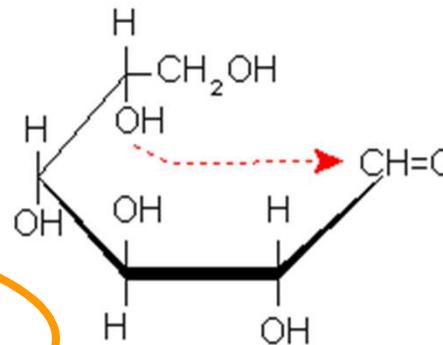
*Proiezione di Tollens*

Addizione nucleofila  
al C carbonilico

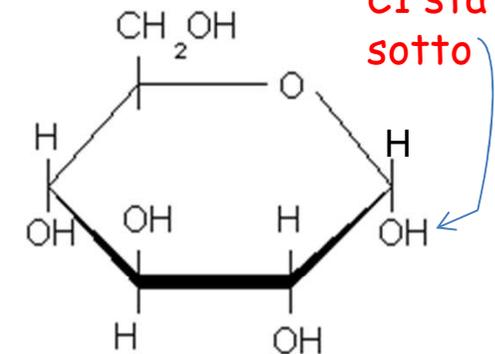
**→ emiacetale (2 emiacetali  
xchè il C1 diventa anomero)**

$\alpha$  E  $\beta$

*Anomeria= isomeria configurazionale  
peculiare degli zuccheri*



*D - Glucosio*  
aldeide

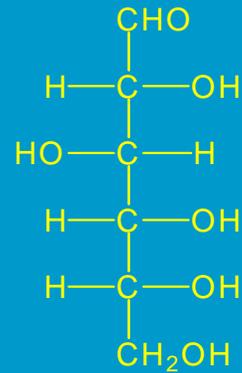


*α - D - Glucopiranosio*  
emiacetale

*Proiezione di Haworth*

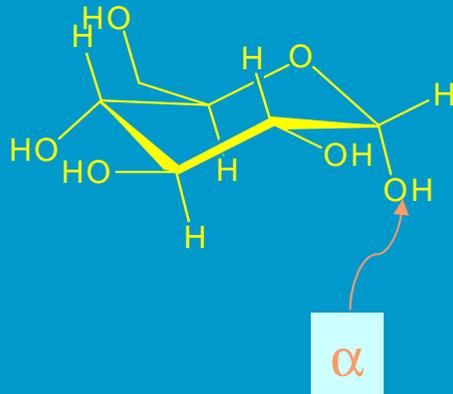
# Mutarotazione degli anomeri del glucosio

- dell'1%



D-glucosio

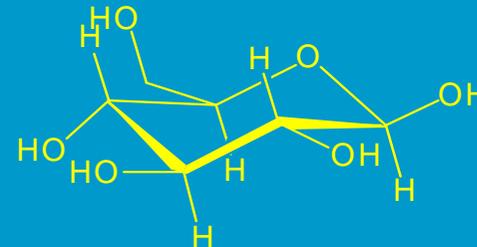
36%



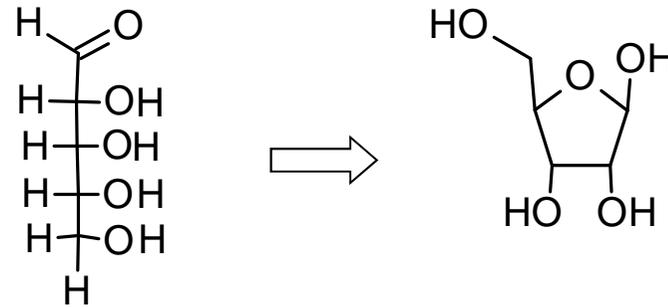
$\beta$

L'OH del C anomero sta sopra

64%

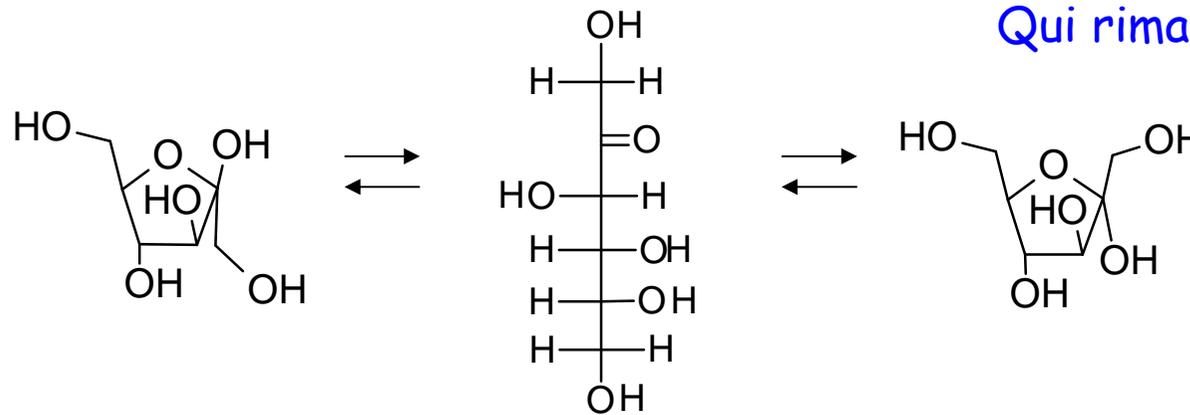


Anelli a 6 atomi come nel glucosio sono detti **PIRANOSI**  
mentre anelli a 5 **FURANOSI**



D-Ribosio

Nota che nelle forme cicliche degli aldosi l'ultimo C rimane fuori dall'anello



$\beta$ -D-Fruuttosio

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

$\alpha$ -D-Fruuttosio

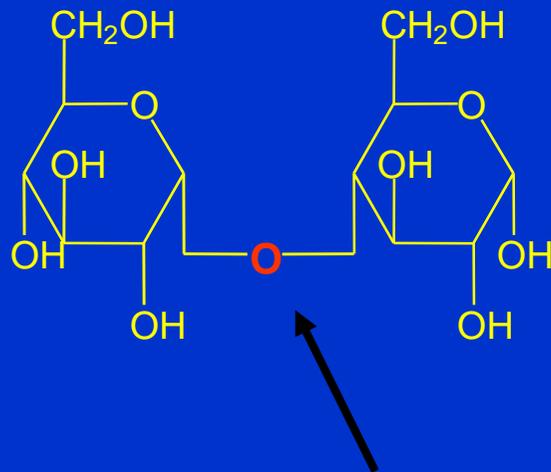
Qui rimangono fuori dall'anello il C1 e il C6

# IL LEGAME GLICOSIDICO

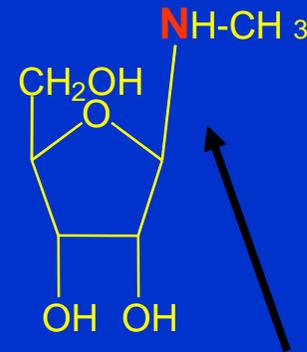
Il legame glicosidico si ha per sostituzione dell'OH anomerico con un altro gruppo:

Se al C anomerico si lega un ossigeno diremo che è un legame **O-glicosidico**

Se al C anomerico si lega un azoto diremo che è un legame **N-glicosidico**



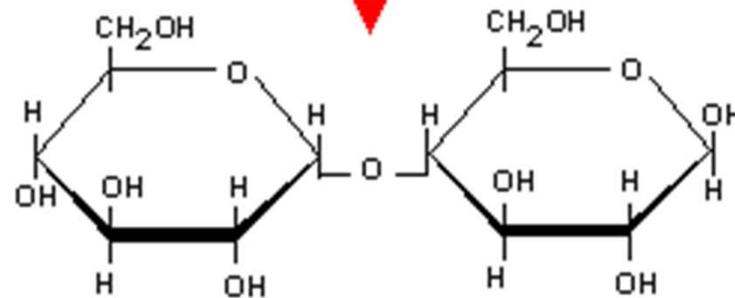
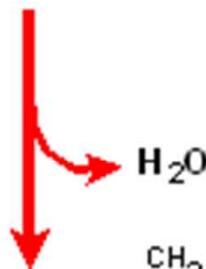
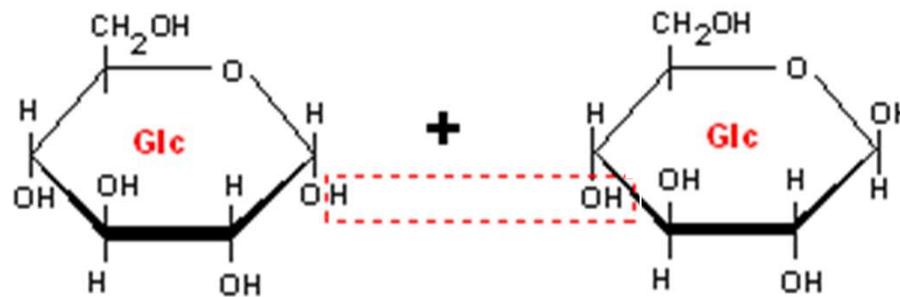
(legame O glicosidico)



( legame N glicosidico)

Queste molecole si chiamano **GLICOSIDI** e sono stabili, inoltre non sono riducenti perché l'N è bloccato

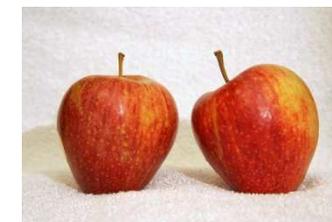
## Formazione dell'acetale : reazione di sostituzione nucleofila

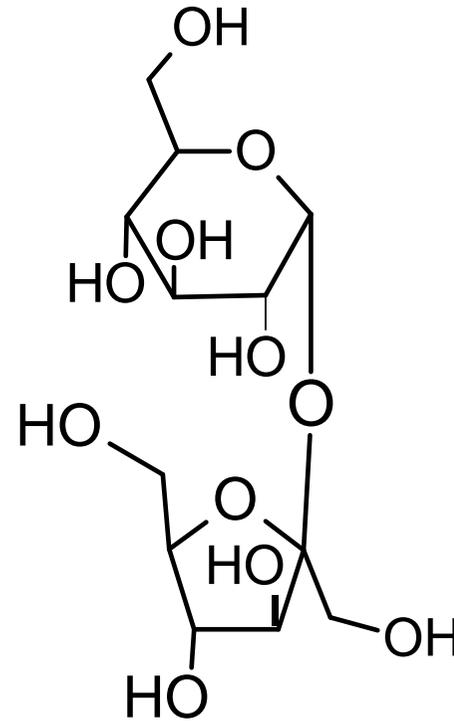


*Estremità riducente*

*Maltose [ $\alpha$ -D-Glc (1,4)  $\beta$ -D-Glc]*

Legame  $\alpha$  1-4 glicosidico





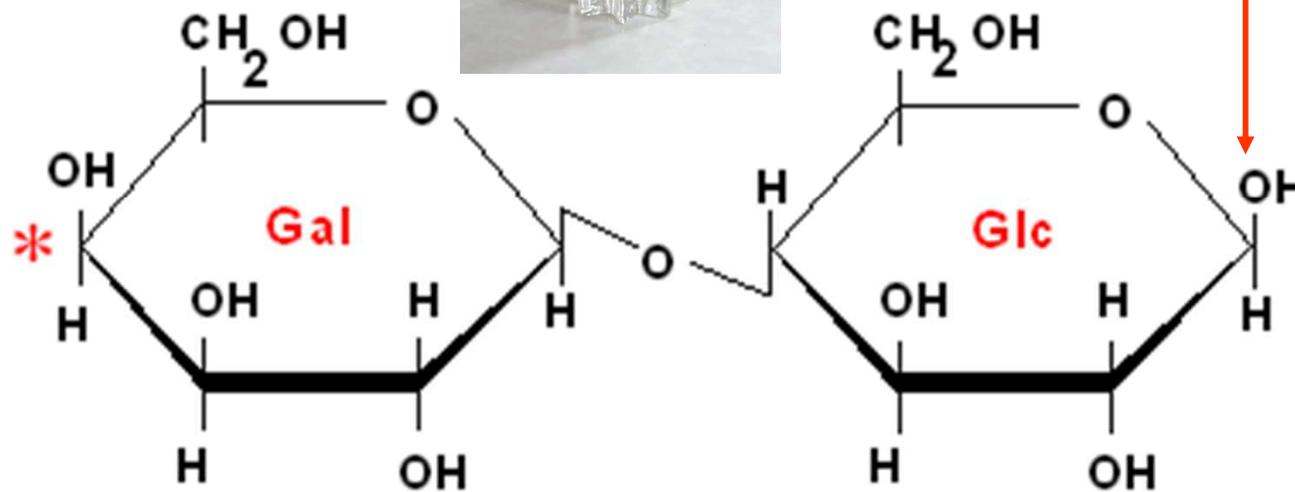
Legame  $\alpha$  1-2 glicosidico

Sucrose [ $\alpha$ -D-Glc (1,2)  $\beta$ -D-Fru]

Non ci sono gruppi riducenti nel saccarosio



Estremità riducente

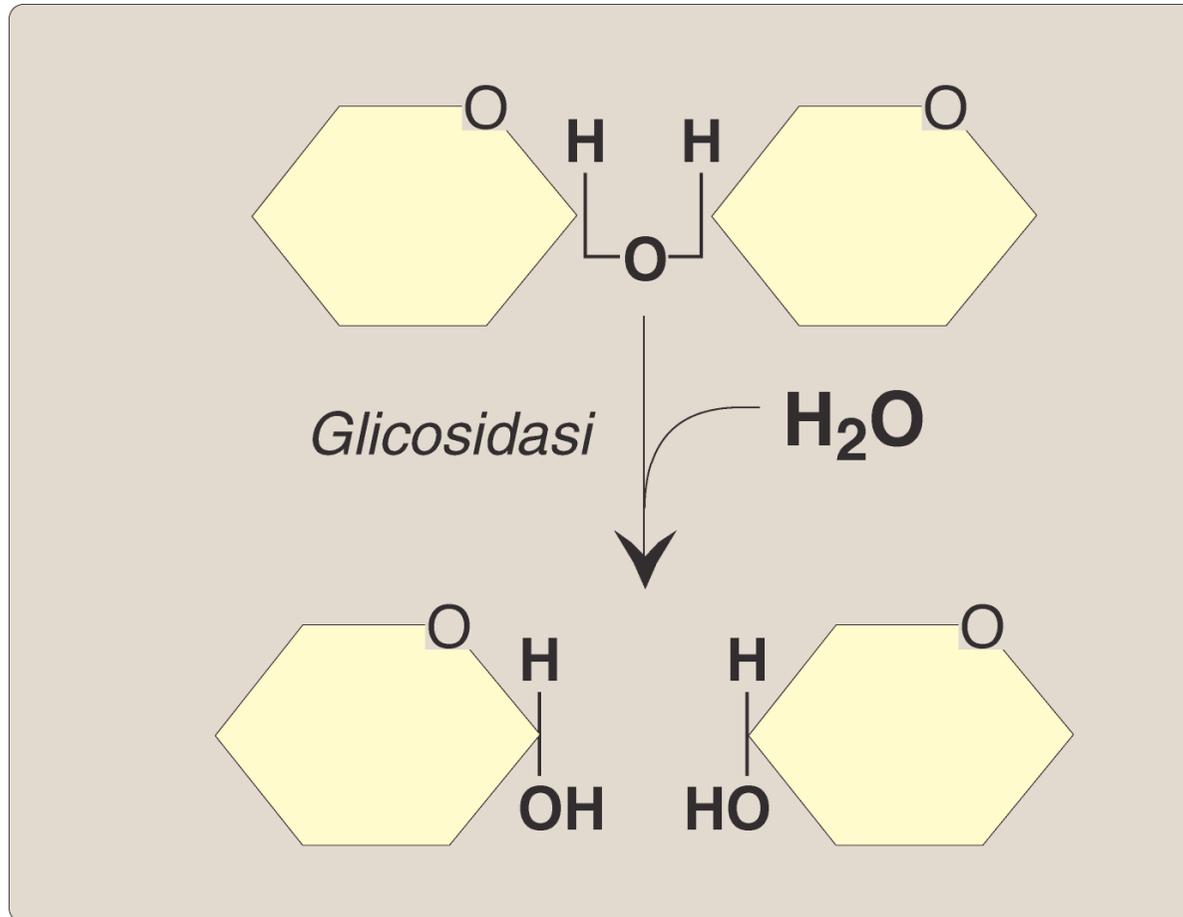


**Lactose** [ $\beta$ -D-Gal (1,4)  $\beta$ -D-Glc]

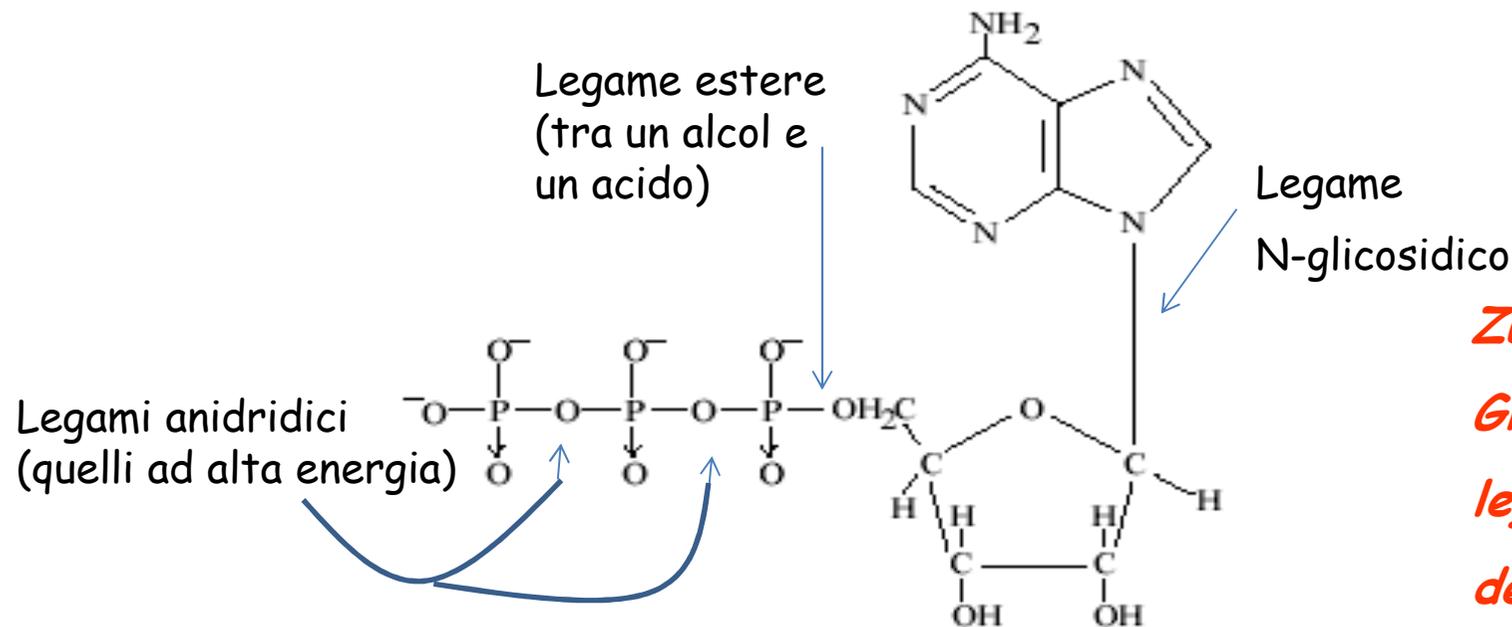
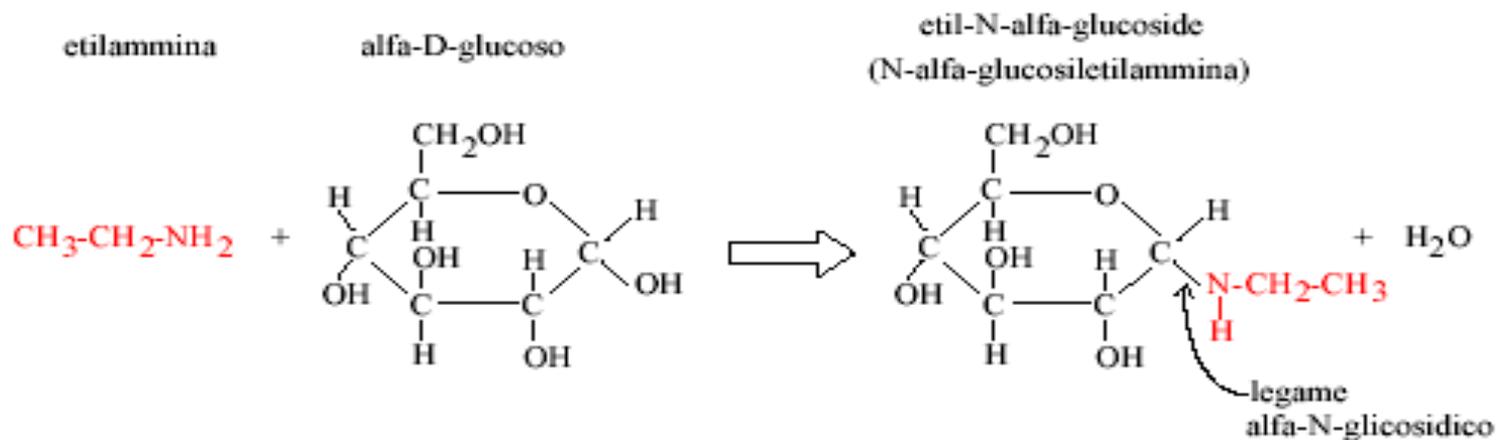
Legame  $\beta$  1-4 glicosidico

Legami **O-glicosidici** *anche con gli aminoacidi serina o treonina  
che hanno un OH nella catena laterale, nelle glicoproteine*

# Scissione di un legame glicosidico



# Esempi di N-glicosidi (N-glicosilammine)



**Zuccheri nelle  
 Glicoproteine  
 legati all'N  
 dell'aminoacido  
 asparagina**

**Nei nucleotidi come l' adenosintrifosfato (ATP)**

# 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

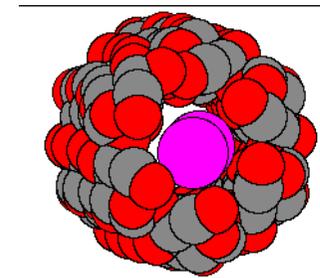
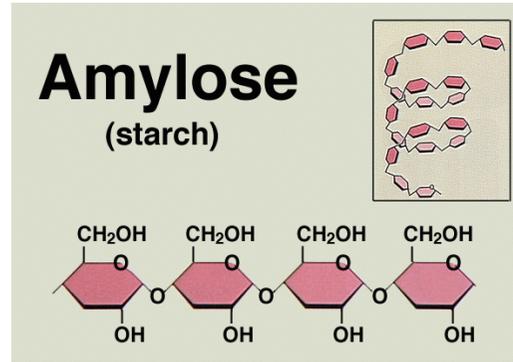
**Cellulosa**, lineare ( $\beta 1 \rightarrow 4$ )Glc (parete cellulare delle piante)

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

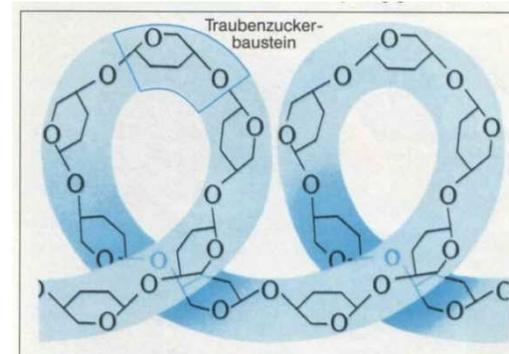
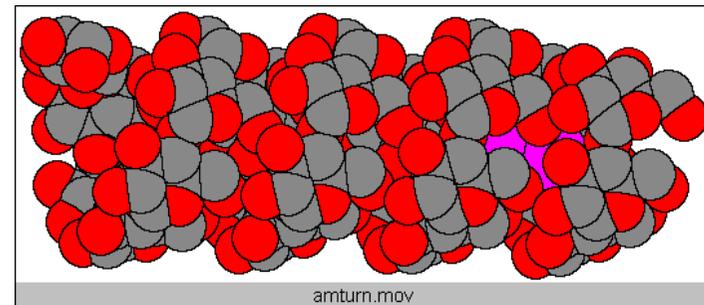
**Destrano**, ( $\alpha 1 \rightarrow 6$ )Glc con ramificazioni ( $\alpha 1 \rightarrow 3$  e  $\alpha 1 \rightarrow 4$ ) (batteri e lieviti,

**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)

# amilosio

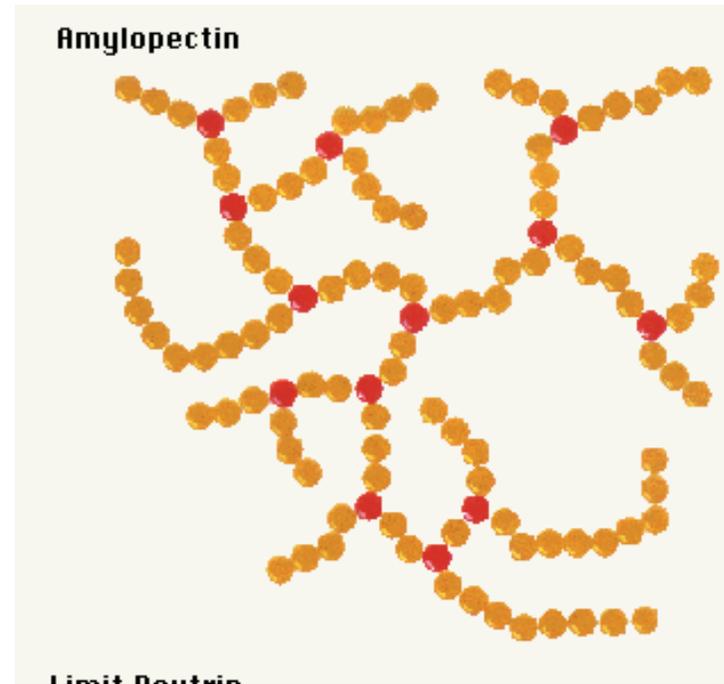
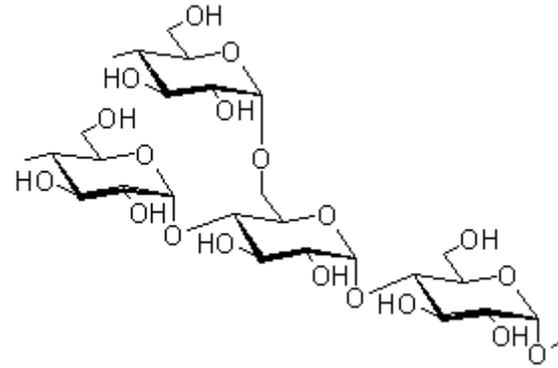


- Amilosio: catena lineare di migliaia di unità (300-3000).
- Il legame 1-4 alfa fa assumere alla molecola una struttura ad elica.
- Molecola più compatta ma meno digeribile della amilopectina. Nelle piante è **circa il 20% dell'amido**

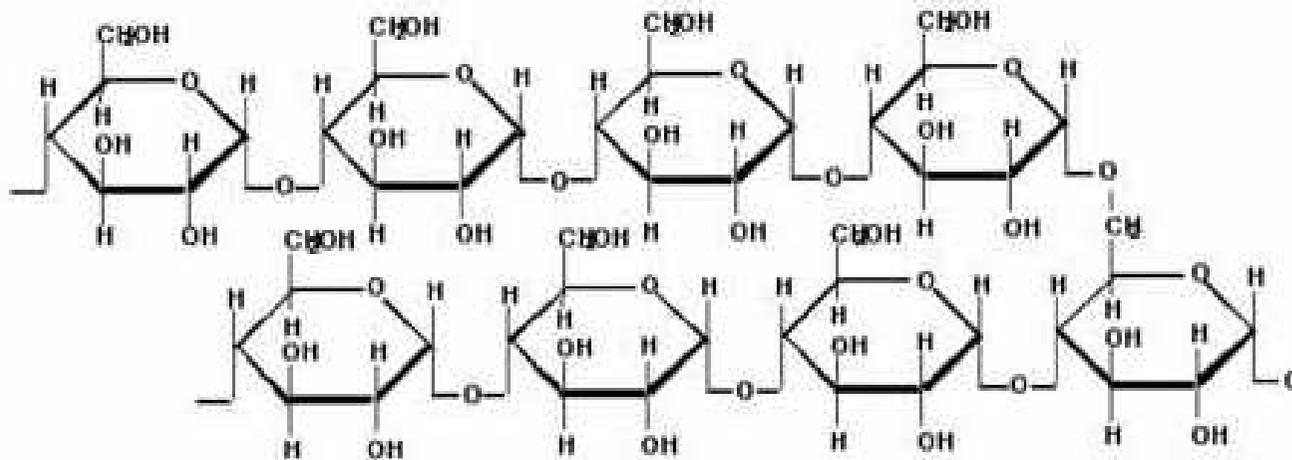


# amilopectina

- Composta da 2000-20.000 unità di Glu, con ramificazioni (legami  $\alpha(1\rightarrow6)$  ) ogni 24-30 Glu.
- Circa **80% dell'amido**
- Digerita dell'amilasi, che lavora alle estremità
- Quindi legami  $\alpha 1-4$  e  $\alpha 1-6$

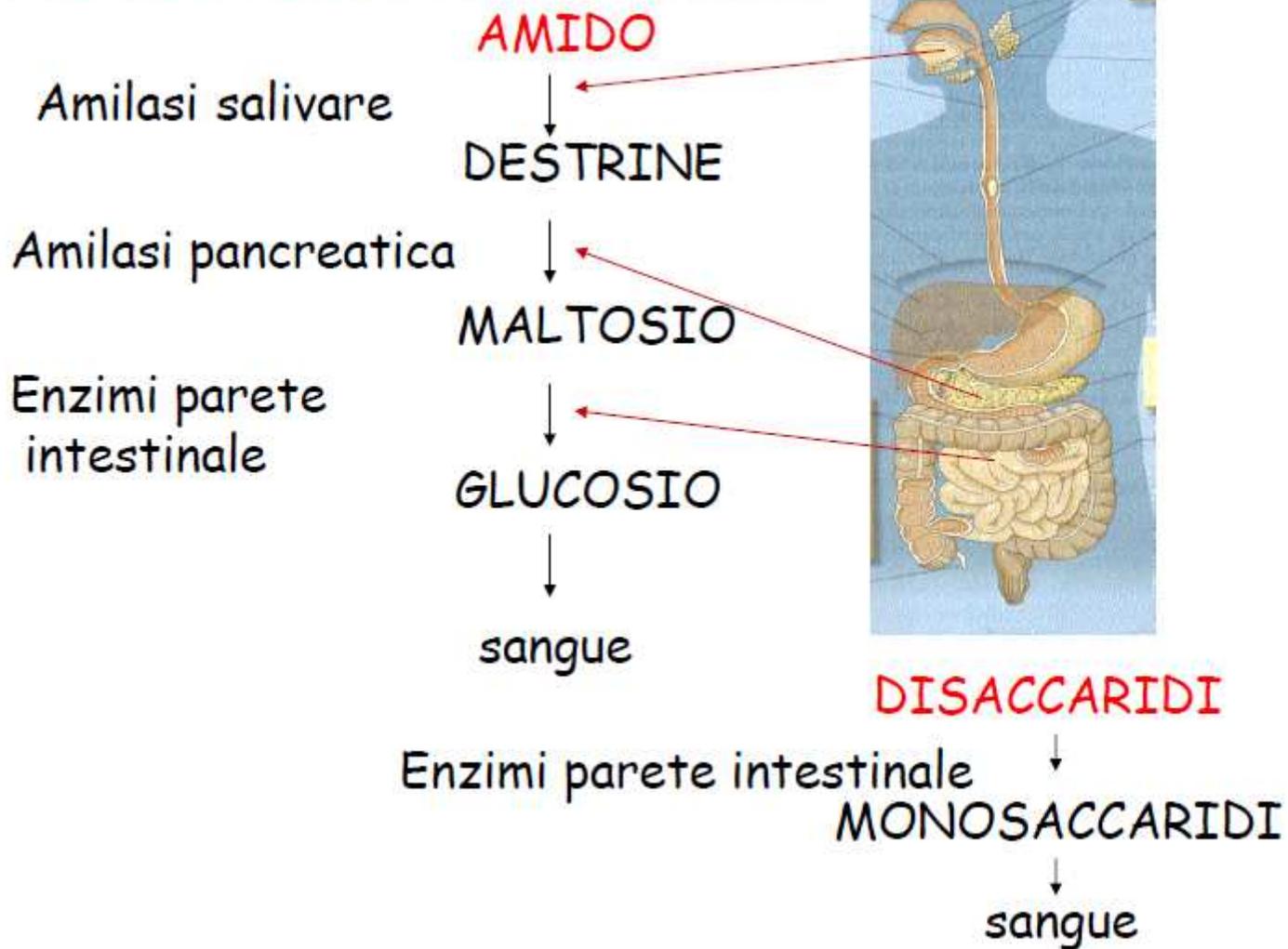


## Amylopectin starch



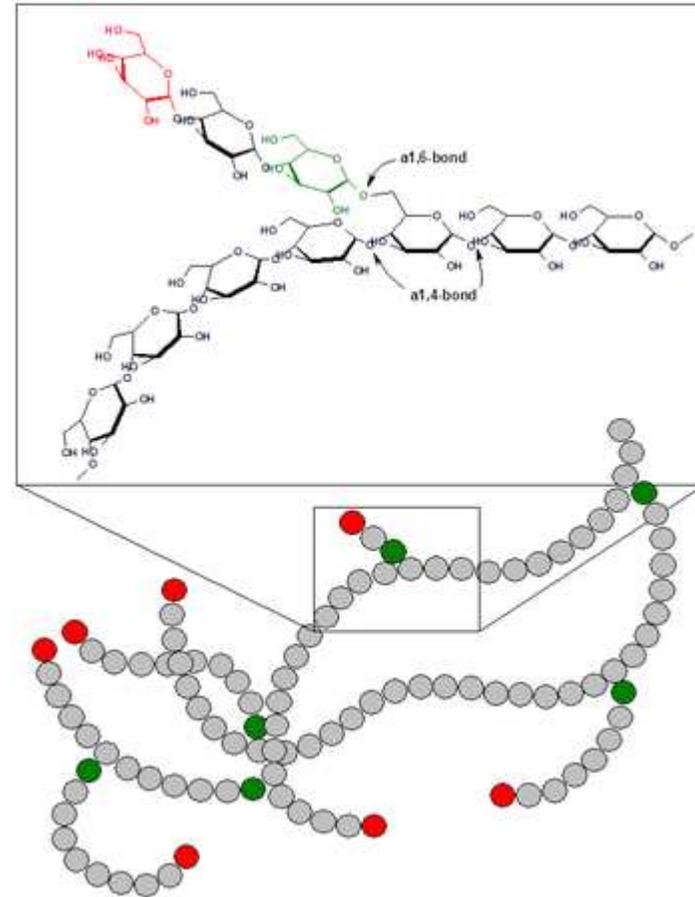
$\alpha(1 \rightarrow 6)$  linkage  
at crosslink

# DIGESTIONE CARBOIDRATI



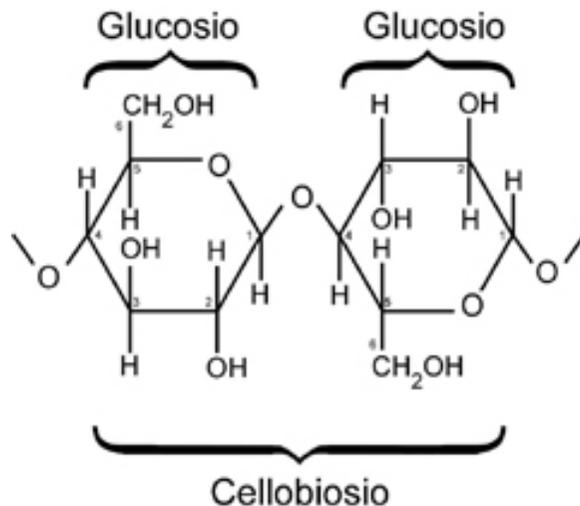
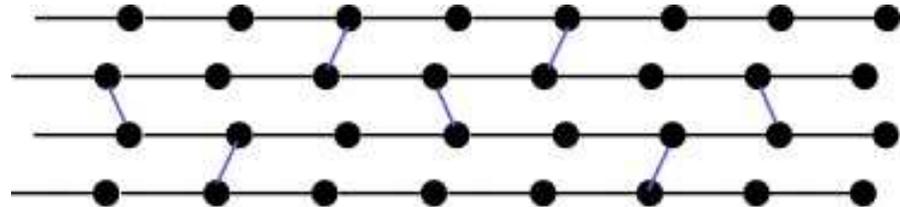
# Glicogeno (+ ramificato e compatto dell'amido)

- “amido animale”, si trova nel **fegato, muscoli e reni**.
- Molecola molto ramificata (dendrimero). Circa 60.000 unità di glucosio con ramificazioni ogni 12 glu.
- È normalmente legato alla proteina (glicogenina)
- legami  $\alpha$  1-4 e  $\alpha$  1-6

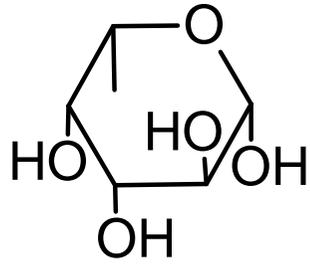


# Cellulosa (nelle piante)

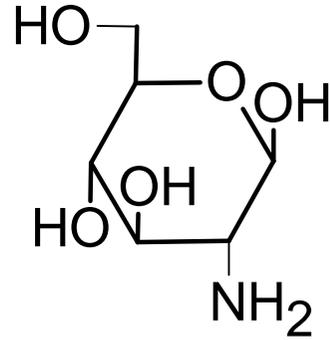
- Molecole lineari con legame  $\beta(1-4)$ .
- Questo determina una struttura lineare, e non ad elica come l'amido. Assume una conformazione estesa di **microfibrille che si associano con legami idrogeno**.
- È più cristallina dell'amido.



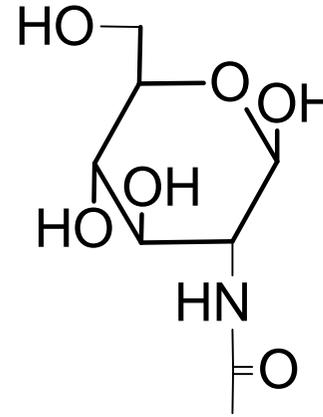
- **Ha un ruolo strutturale per le piante**
- **Non è digerita dagli enzimi dell'intestino umano: non ha valore nutrizionale come riserva di glucosio**
- **Aumenta la motilità intestinale**
- **Aumenta la massa fecale**



$\alpha$ -L-Fucosio  
(nel latte)

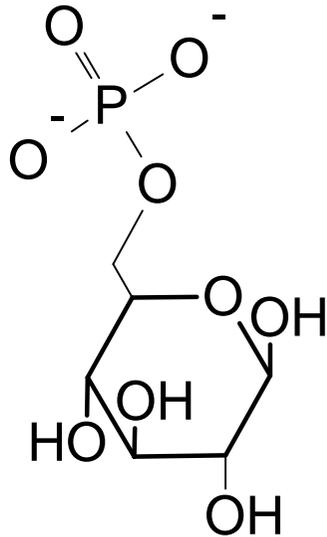


$\beta$ -D-Glucosamina

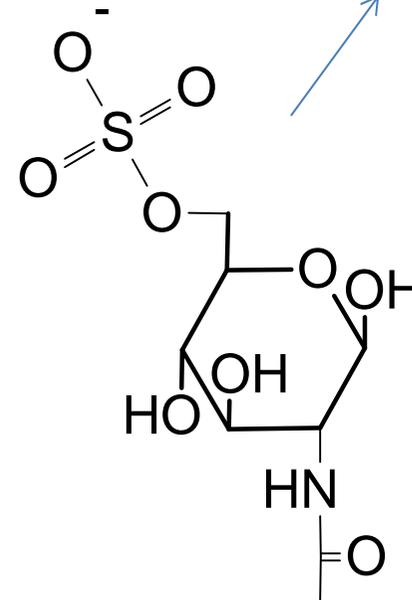


N-acetil- $\beta$ -D-Glucosamina

Alcuni derivati  
degli zuccheri

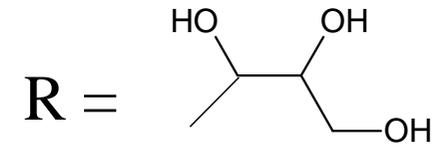
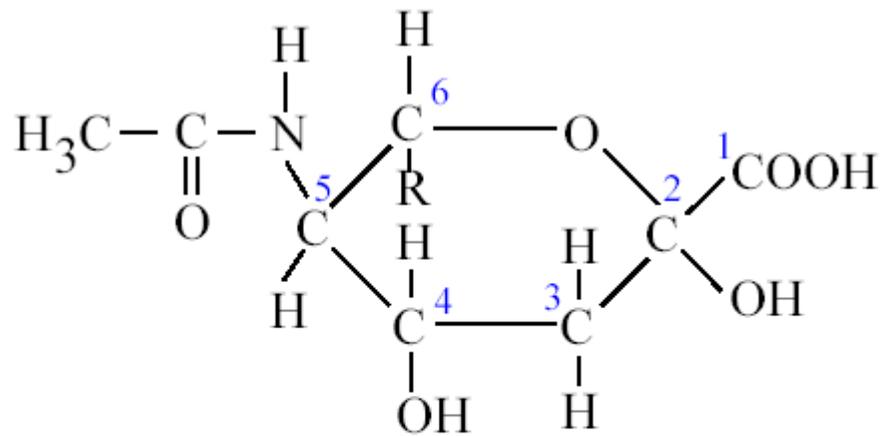


$\beta$ -D-Glucosio 6-fosfato



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.*

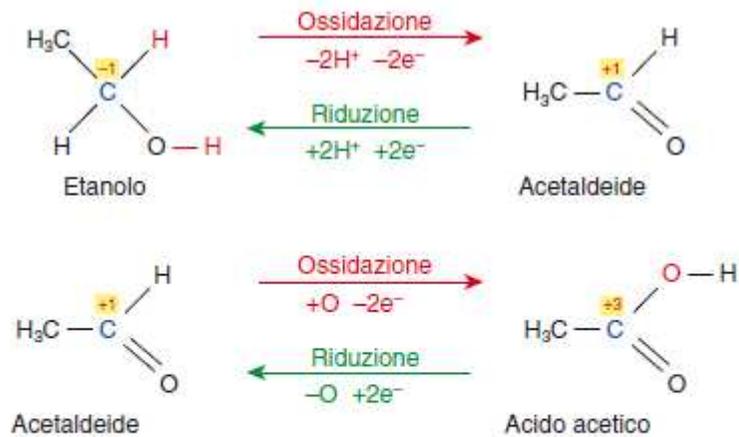


Figura 6. Ossidazione dell'etanolo ad acetaldeide per perdita dei due atomi di H segnati in rosso. Il numero di ossidazione del C implicato nella ossidazione varia da -1 a +1, indicando minore disponibilità elettronica su questo atomo nell'acetaldeide. Nel pannello inferiore, è indicata l'ossidazione dell'acetaldeide ad acido acetico per introduzione di un atomo di O nella molecola. In questo caso il numero di ossidazione del C che subisce l'ossidazione aumenta da +1 a +3.

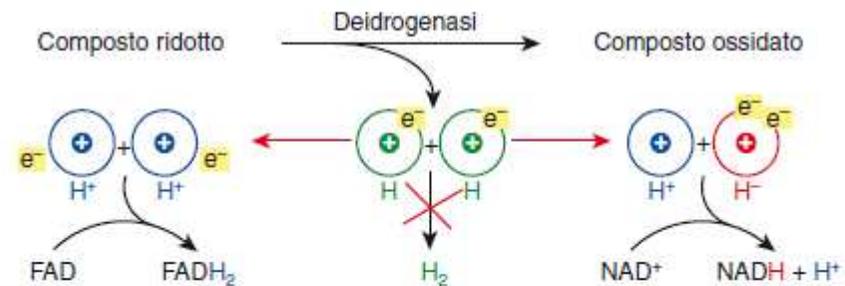


Figura 7. Le deidrogenasi rimuovono contemporaneamente 2 atomi di H (e quindi 2 e<sup>-</sup>) dai substrati ossidabili. Questi atomi di H possono essere trasferiti in due modi diversi a FAD e NAD<sup>+</sup>. Nel primo caso, a FAD, sono trasferiti sia i 2 protoni H<sup>+</sup> che i 2 e<sup>-</sup>,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

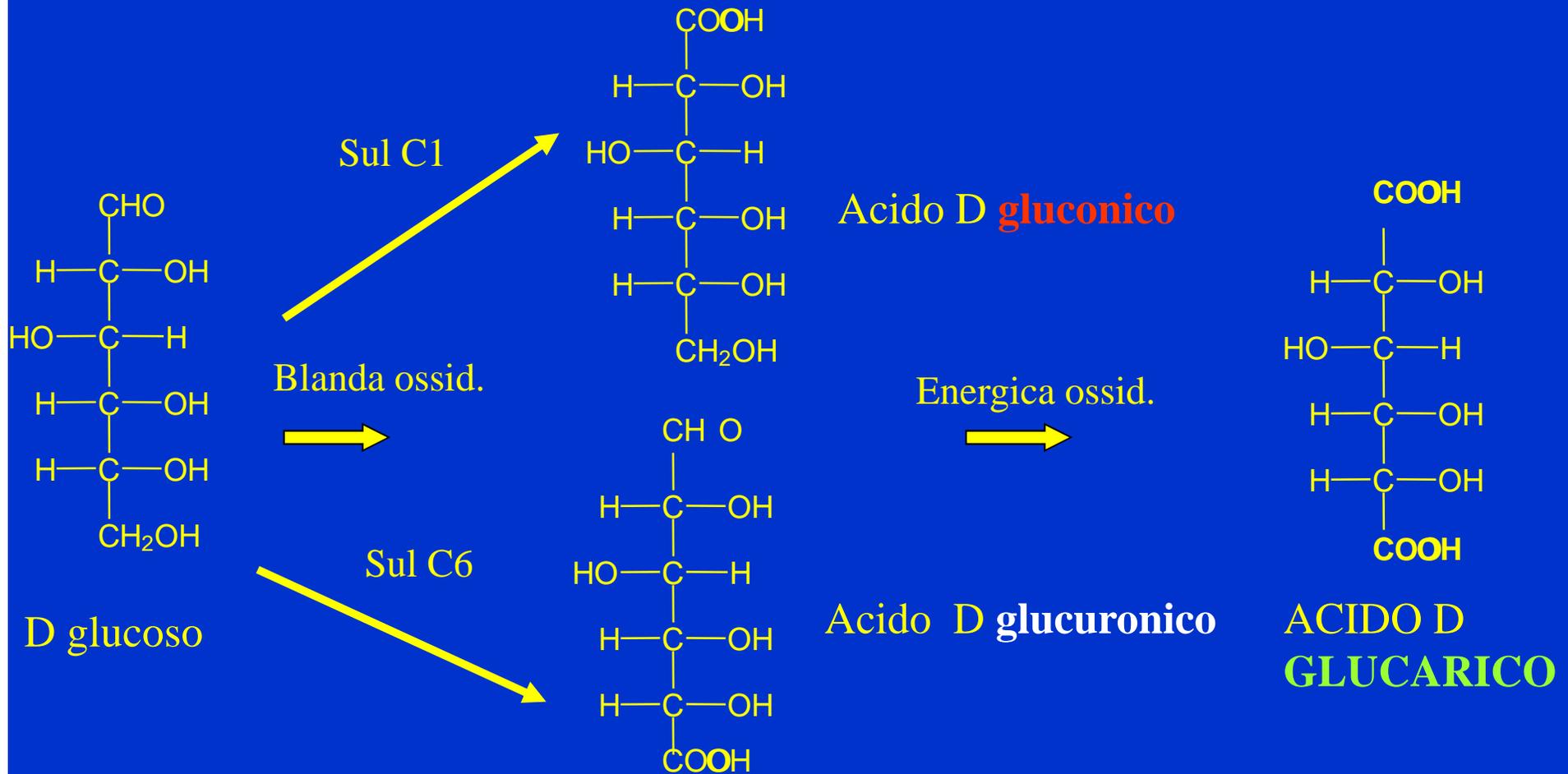


M.SAMAJA - R.PARONI  
**CHIMICA E BIOCHIMICA**

# ZUCCHERI ACIDI

## OSSIDAZIONE:

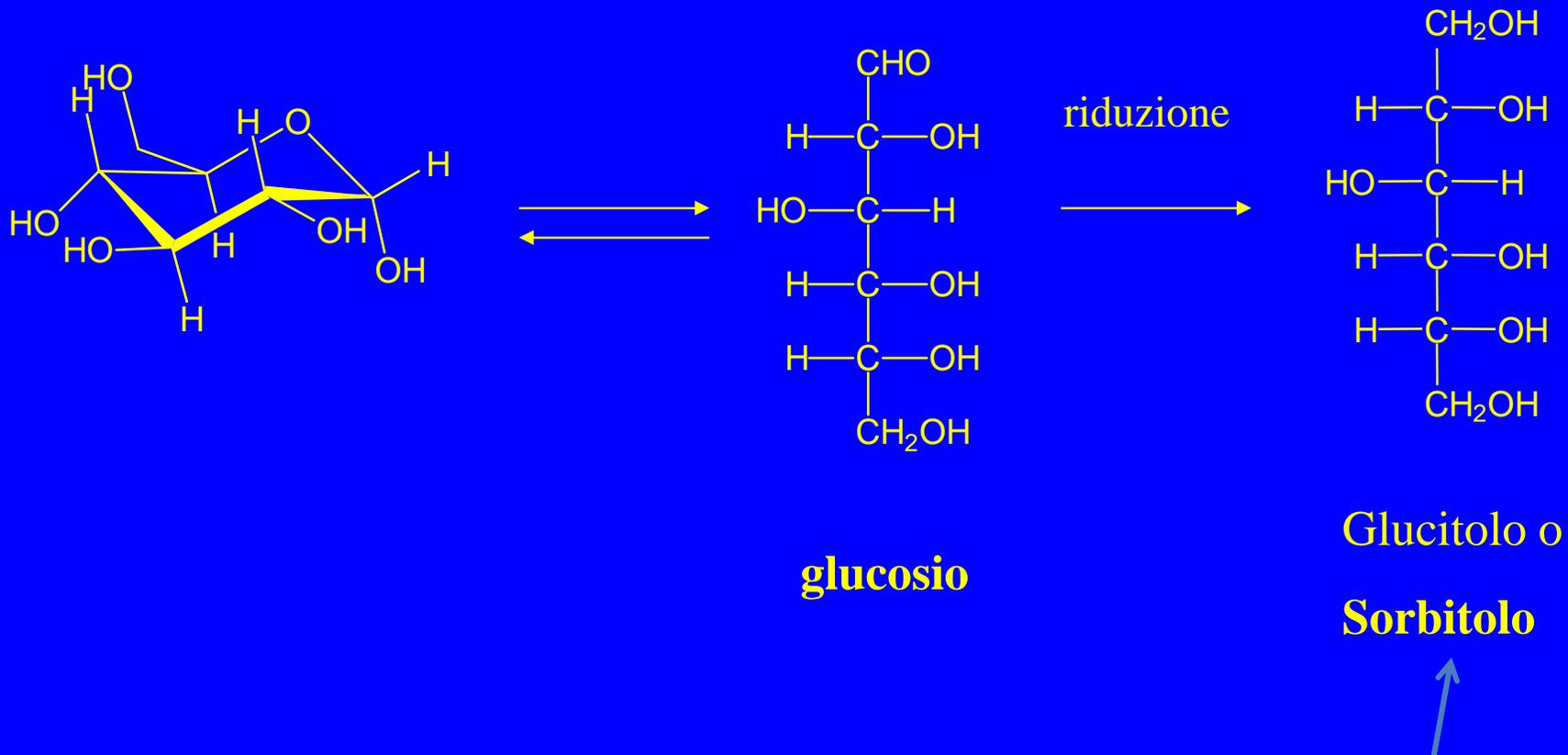
Monosaccaridi  $\longrightarrow$  acidi **aldonici**, uronici, **aldarici** (zuccheri acidi)



# ALDITOLI

## Riduzione :

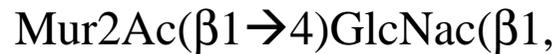
Monosaccaridi  $\longrightarrow$  Alditoli o Polioli



Cataratta diabetica è causata da accumulo nel cristallino di

## Gli eteropolisaccaridi hanno funzione strutturale:

nella parete batterica componente rigida costituita dalla ripetizione lineare



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

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

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

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

nella matrice extracellulare (degli animali)

vi sono i GLICOSAMINOGLICANI, lineari

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

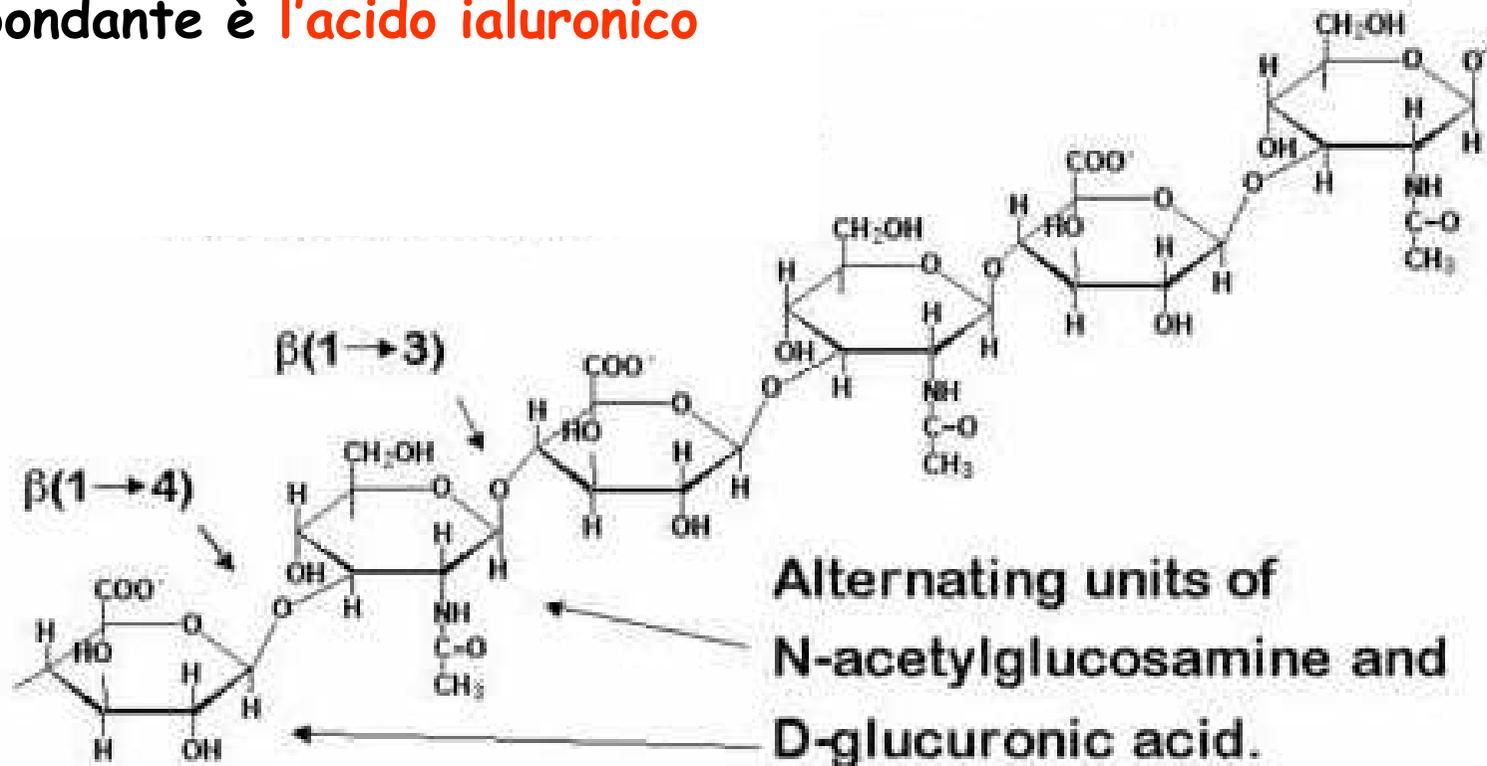
che possono essere anche solforati

*che per l'alta densità di carica negativa, hanno conformazioni estese e possono trattenere molta acqua, conferiscono quindi alla matrice proprietà viscosive, adesive, di resistenza alla tensione, di compressibilità, lubrificanti*

## Glicosoamminoglicani (GAG o mucopolisaccaridi)

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

Il + abbondante è l'acido ialuronico



Lunghe catene di unità di-saccaridiche

## 5 classi di GAG

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

**Proteoglicani = Proteina + glicosaminoglicani**

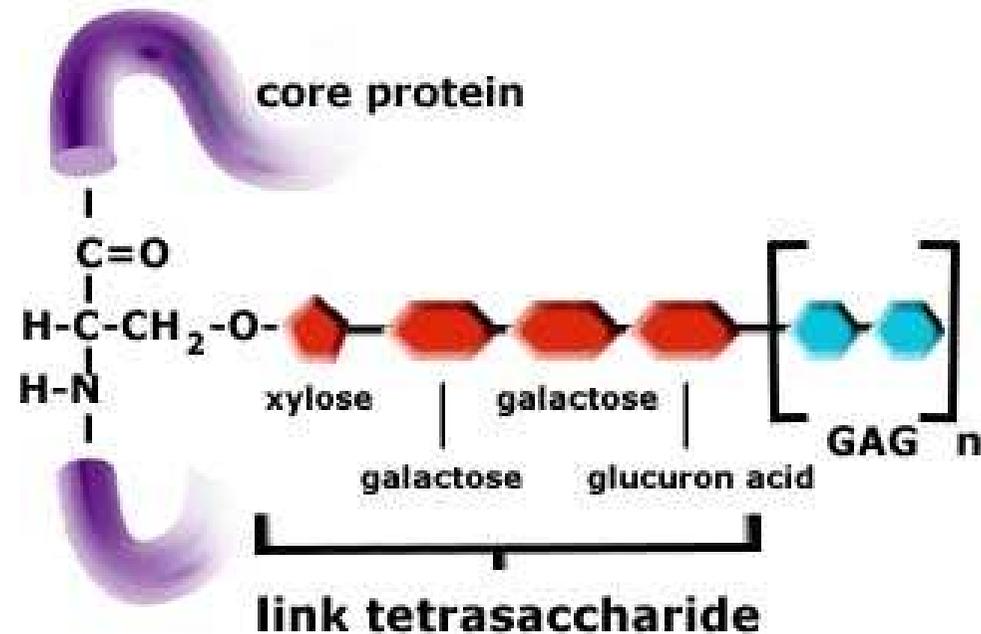
Gli zuccheri nei

GLICOCONIUCATI (proteoglicani, glicoproteine e glicolipidi)

hanno anche *un ruolo informazionale*

# Proteoglicano = GAG + proteina

- **GAG** → **Ser/Thr** (a questi aminoacidi si legano con legame O-glicosidico mediante un segmento costante con 4 zuccheri)
- **Biosintesi**
  - Sintesi della proteina nel reticolo endoplasmico ruvido
  - Trasporto in Golgi
  - + tetrasaccaride
  - Allungamento della catena con glicosil trasferasi



# Glicoproteine (fanno parte delle proteine coniugate)

- *Proteine + carboidrati*
  - *uniti da Legame covalente*
  - *Catene polisaccaridiche ramificate con 15-20 residui*
  - *Zuccheri in forma D*
- **Funzioni:**
  - **Proteine del plasma** (anche le immunoglobuline)
    - Buona solubilità per la presenza di zuccheri
    - Stabili e persistenti nel plasma
  - **Integrali di membrana**
    - Recettori
    - Mediatori dell'interazione fra cellule
    - Processi di riconoscimento
  - **Residenti nel reticolo endoplasmico**
    - Chaperoni (aiutano le proteine a conformarsi nel modo corretto) come la calnexina, lectine
  - **Enzimi lisosomiali:** degradano le proteine

Le glicoproteine non sono da confondere con le **proteine del sangue glicate** **come l'emoglobina o l'albumina** che **NEL DIABETE MELLITO** possono legarsi al glucosio in eccesso

per la cosiddetta **GLICAZIONE NON ENZIMATICA**: QUANDO LO ZUCCHERO È IN ECCESSO PUÒ DANNEGGIARE LE PROTEINE

E' lo zucchero in forma non ciclica quello più reattivo.

Nel diabetico è utile monitorare l'emoglobina glicata o l'albumina glicata

