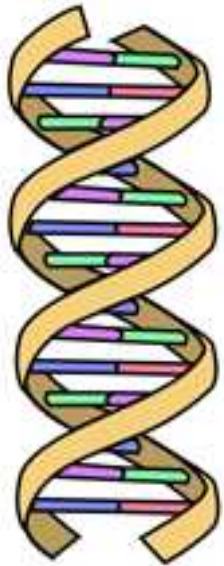


BIOCHIMICA

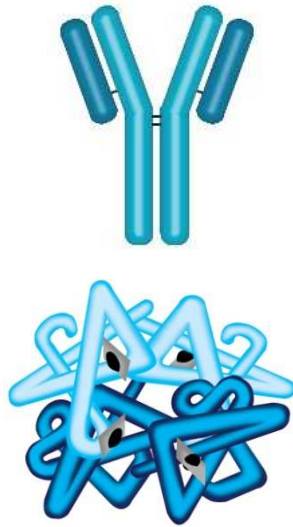
Prof. Stefania Hanau

MACROMOLECOLE

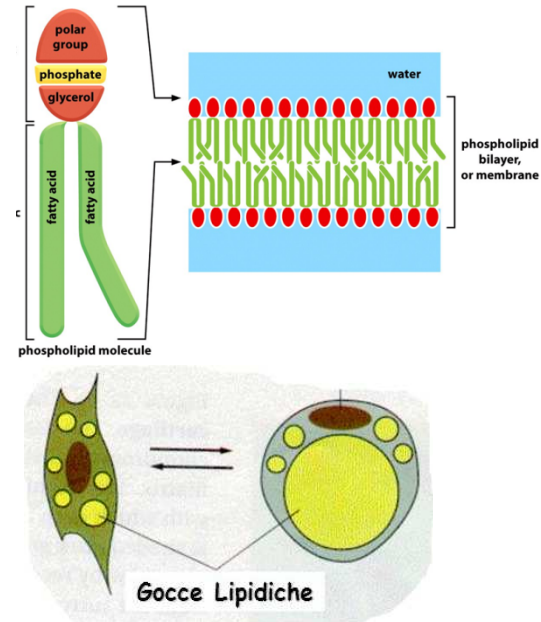
DNA, RNA



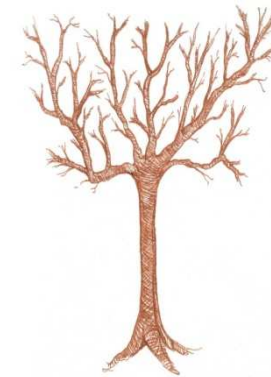
PROTEINE



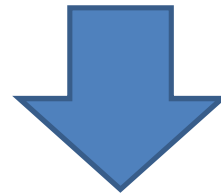
LIPIDI



ZUCCHERI COMPLESSI



composti da



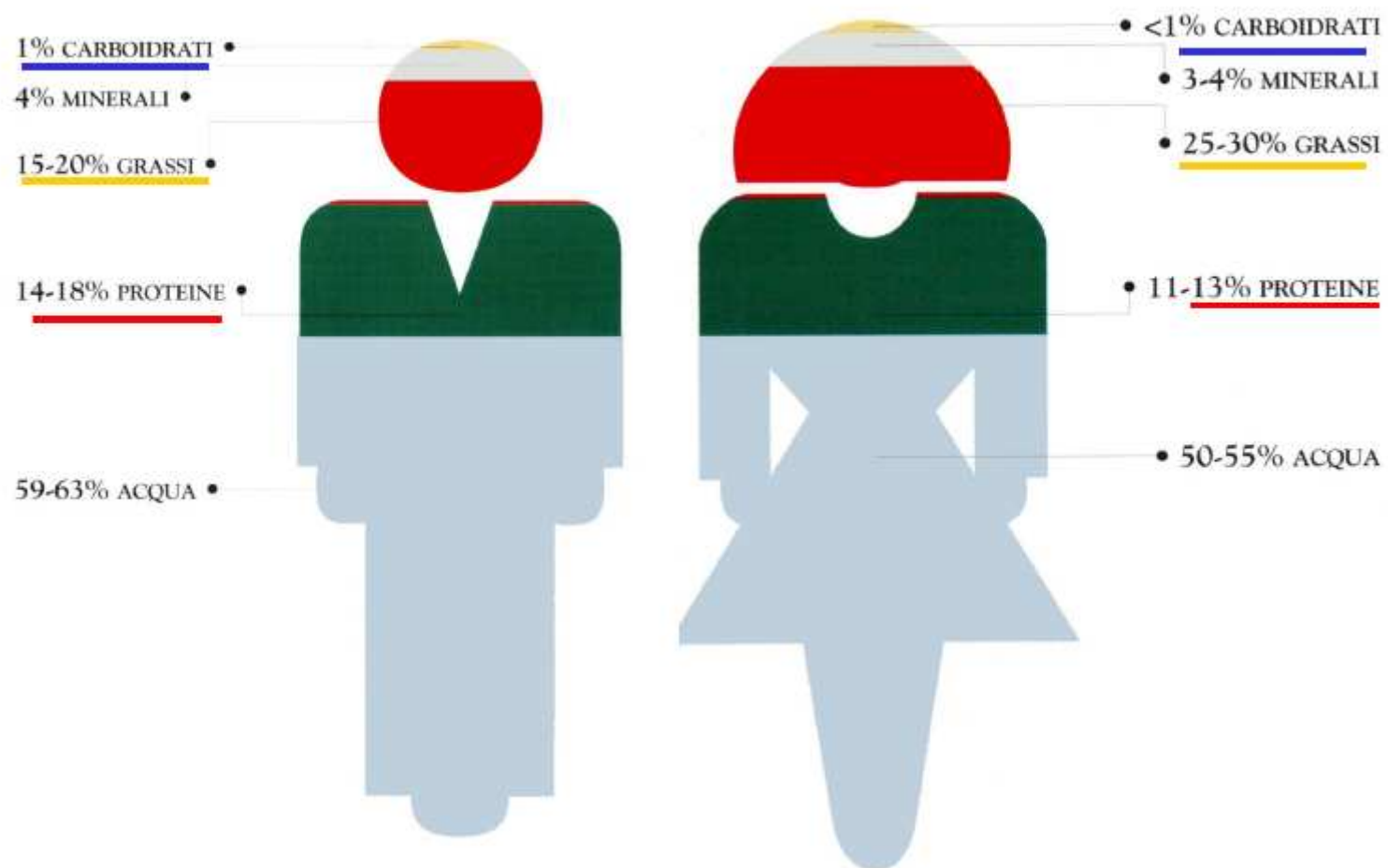
Nucleotidi

Aminoacidi

Acidi grassi
e altri componenti

Zuccheri semplici

COMPOSIZIONE CORPOREA



Carboidrati $(CH_2O)_n$

o

Zuccheri o Saccaridi o Glucidi

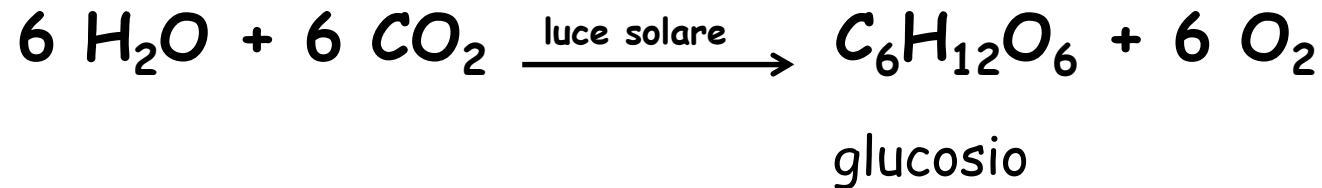
- Tra le molecole ricche di energia sono le più versatili perché possono essere usate sia in anaerobiosi che in aerobiosi
- Una quota di consumo di carboidrati è obbligatoria per l'organismo
- Forniscono 4 Kcal/g
- In forma di polimeri svolgono anche la funzione di elemento strutturale
- Sono i precursori 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

Per es. gli antigeni A e B dei gruppi sanguigni sono catene di zuccheri legate a lipidi della membrana dei globuli rossi mentre il fattore Rh (Rhesus) è una proteina sempre sulla membrana dei globuli rossi. La presenza di essi determina una mancata risposta anticorpale nelle trasfusioni di sangue. Se sono invece assenti si ha incompatibilità perché sarebbero attaccati e ci sarebbe agglutinazione e formazione di grumi.

TABELLA COMPATIBILITÀ		DONATORI							
		0 Rh-	0 Rh+	A Rh-	A Rh+	B Rh-	B Rh+	AB Rh-	AB Rh+
RICEVENTI	0 Rh-	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	0 Rh+	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	A Rh-	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗
	A Rh+	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✗
	B Rh-	✓	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✗
	B Rh+	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✗
	AB Rh-	✓	✗	✓	✗	✓	✗	✓	✗
	AB Rh+	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

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 3,9 - 6 mM
= (70-110mg/dl)

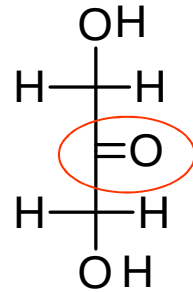
(sotto i 2,8 mM (50 mg/dl) c'è sofferenza)

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

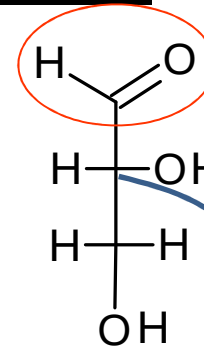
6,6-7,2 dopo un pasto ricco in carboidrati

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

Diidrossiacetone



CHETOSI



D-Gliceraldeide

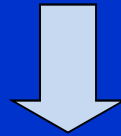
ALDOSI

Inoltre

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

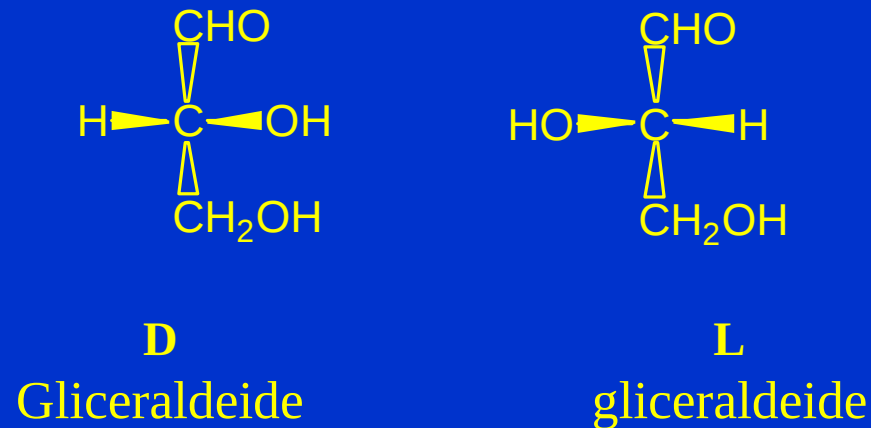
ATOMO DI C ASIMMETRICO
(o chirale perché legato a 4 gruppi diversi)

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



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**

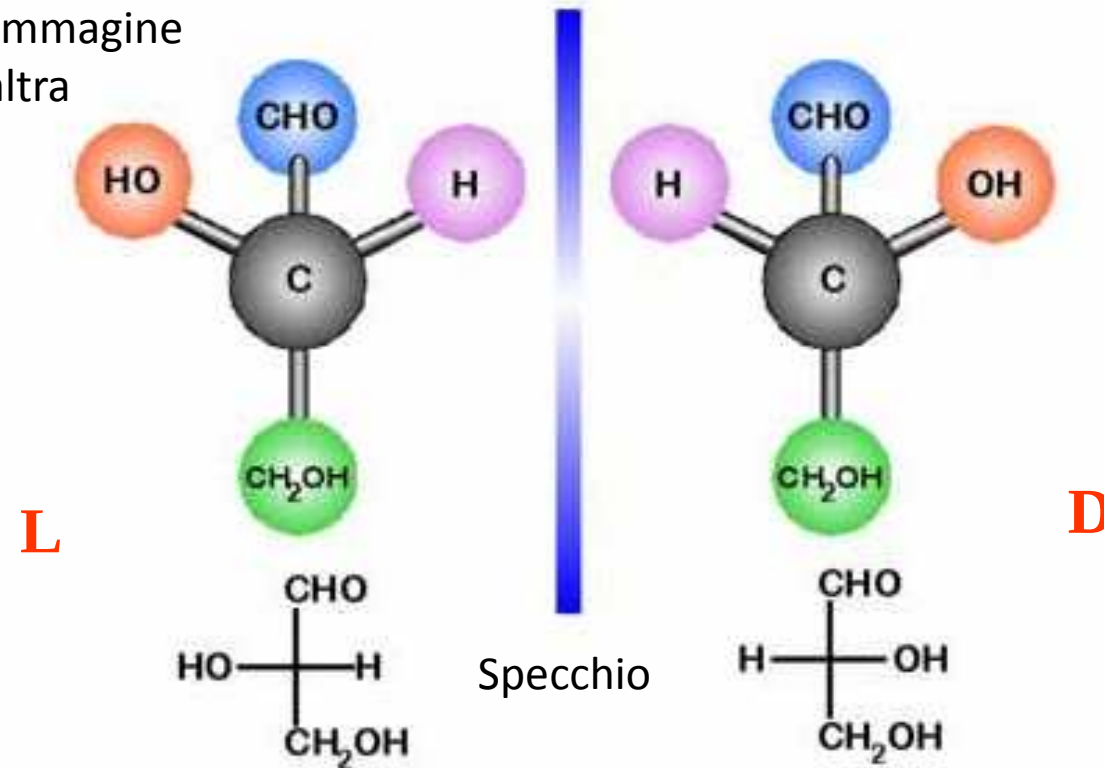
Per allungamento della catena carboniosa potremo avere:

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



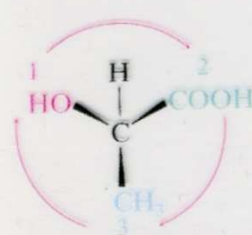
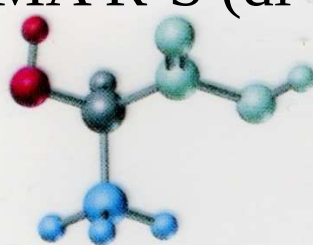
Enantiomeri o isomeri ottici

Cosiddetti perché ruotano la luce polarizzata, uno a dx (+, destrogiro) e uno a sx (-, levogiro)

Nel nostro organismo utilizziamo gli zuccheri D

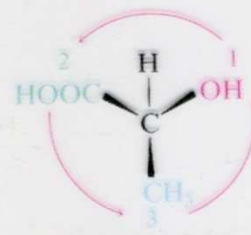
SISTEMA R-S (di Cahn-Ingold-Prelog)

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



Configurazione R

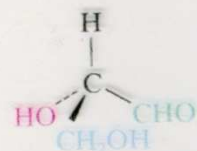
(a) Acido (-)-lattico



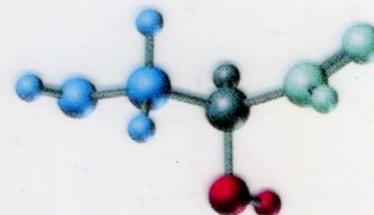
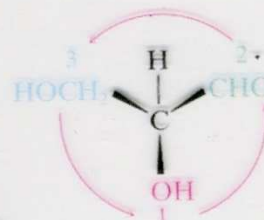
Configurazione S

(b) Acido (+)-lattico

(a)

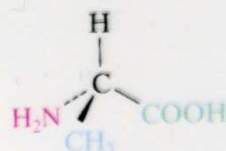


(S)-Gliceraldeide
[(S)-(-)-2,3-Diidrossiprop-panele]
 $[\alpha]_D = -8,7^\circ$



L

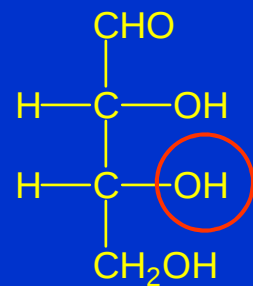
(b)



(S)-Alanina
[Acido (S)-(+)-2-amminopropanoico]
 $[\alpha]_D = +8,5^\circ$

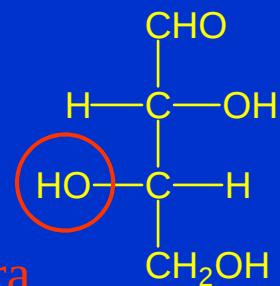


D



destra

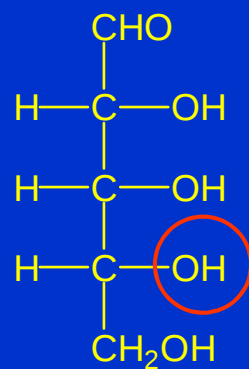
D
eritrosio



sinistra

L
eritrosio

ribosio



destra

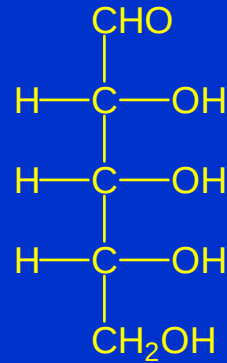
D-ribosio

Principali zuccheri

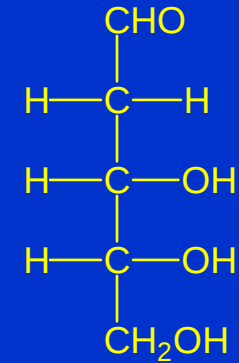
Pentosi (5 atomi di C)



Li troviamo nei nucleotidi



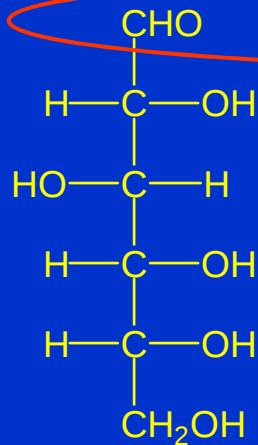
D-ribosio



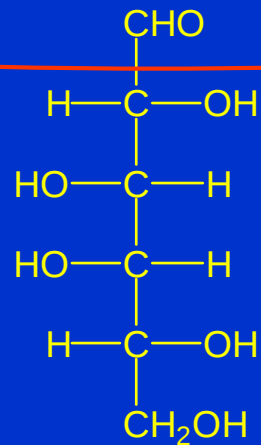
2-desossi D-ribosio

Esosi (6 atomi di C)

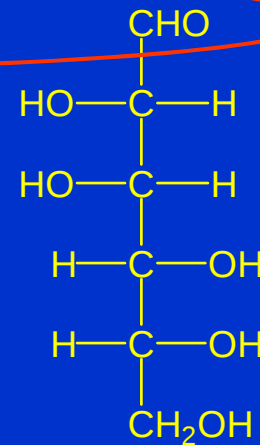
aldosi



D-glucoso

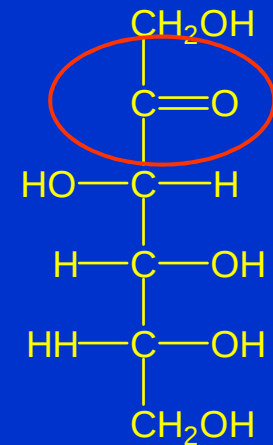


D-galattoso



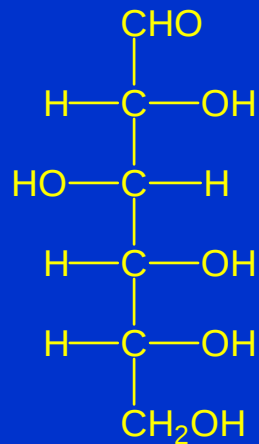
D-mannoso

chetosi

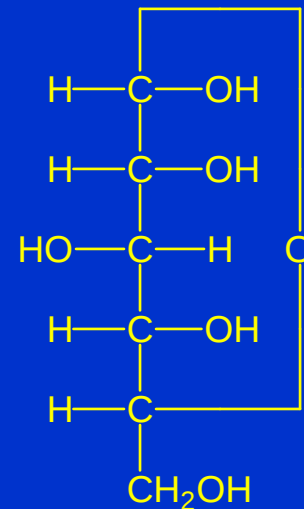


D-fruttosio

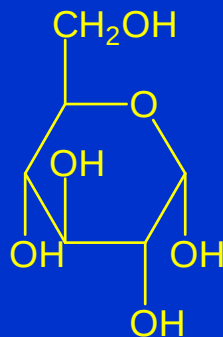
Ci sono diversi modi per rappresentare il glucosio (e gli altri zuccheri)



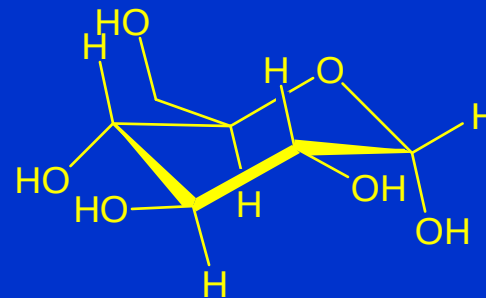
forma aperta
rappresentazione
convenzionale di
Fisher



forma semiacetalica
rappresentazione
convenzionale
(di Tollens, poco
usata)

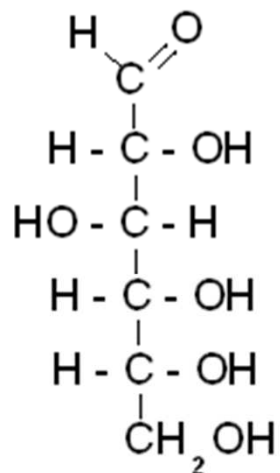


forma semiacetalica
rappresentazione
convenzionale di
Haworth

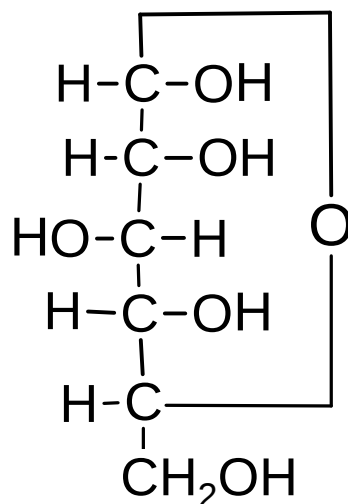


forma semiacetalica
Rappresentazione
quasi reale

PENTOSI ED ESOSI POSSONO CICLIZZARE



D - Glucosio



α - D - Glucopiranosio

Proiezione di Tollens

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

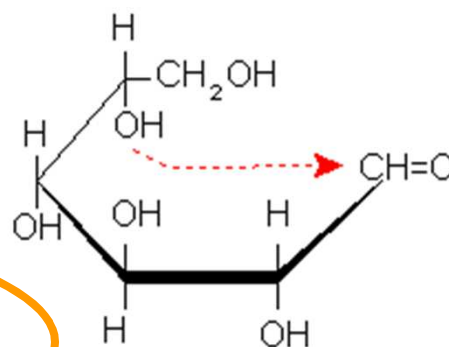
Addizione nucleofila

al C carbonilico

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

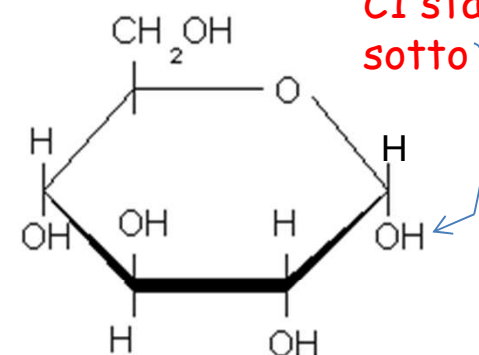
α E β

*Anomeria= isomeria configurazionale
peculiare degli zuccheri*



D - Glucosio

aldeide



α - D - Glucopiranosio

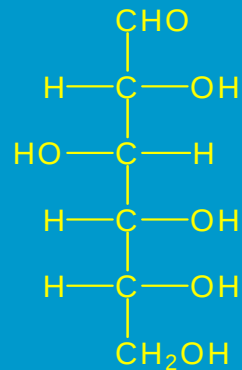
emiacetale

Proiezione di Haworth

*Nell'α
l'OH in
C1 sta
sotto*

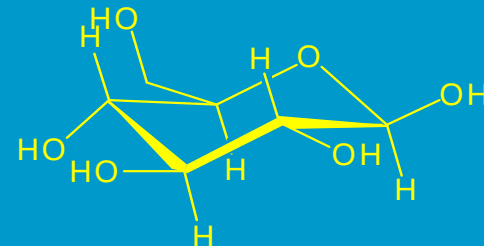
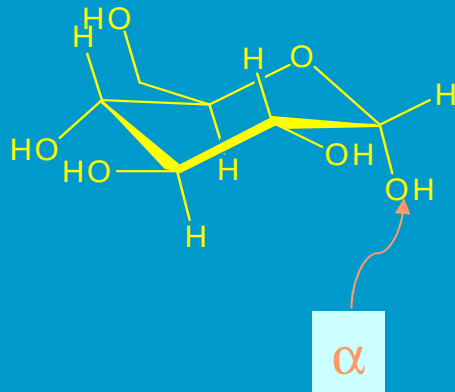
Mutarotazione degli anomeri del glucosio

- dell'1%



D-glucosio

36%

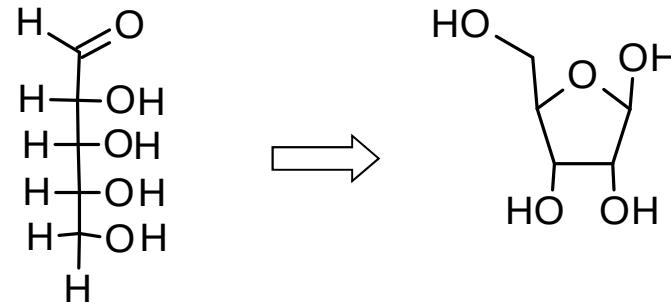


β

L'OH del C
anomerico sta
sopra

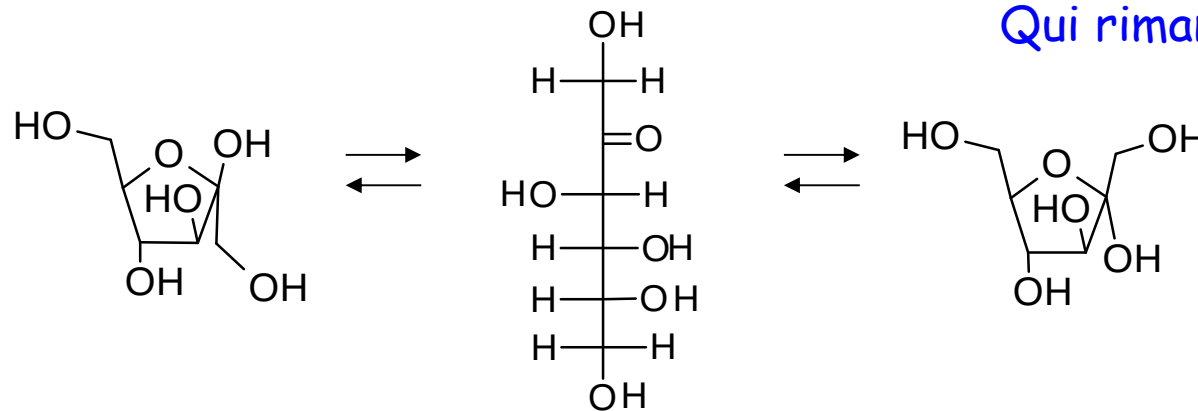
64%

*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



β -D-Fruttosio

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

α -D-Fruttosio

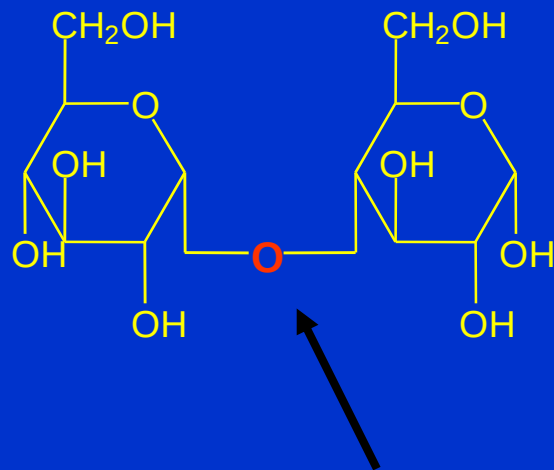
Qui rimangono fuori
dall'anello
il C1 e il C6

IL LEGAME GLICOSIDICO

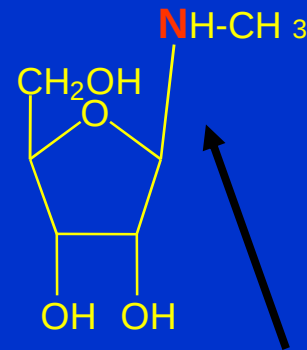
Il legame glicosidico si ha per sostituzione dell'OH anomerico con un altro gruppo:

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**



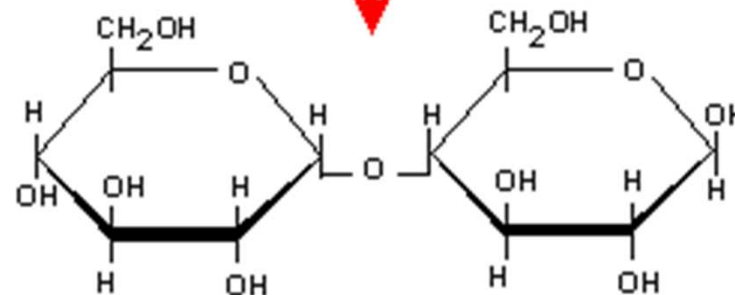
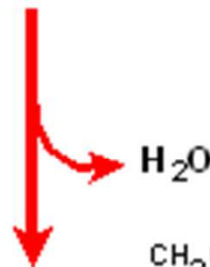
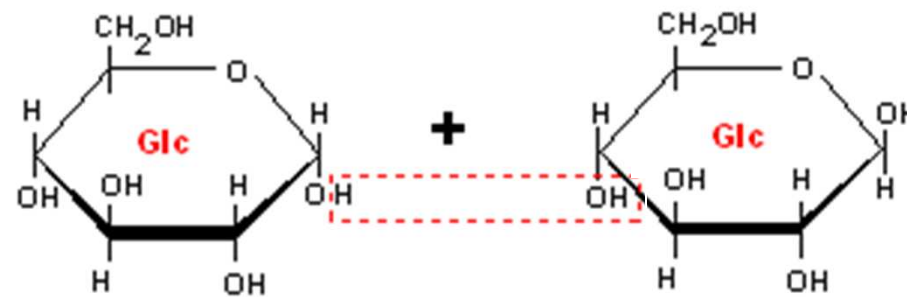
(legame O glicosidico)



(legame N glicosidico)

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

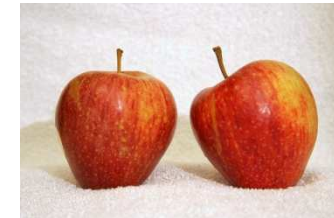
Formazione dell'acetale : reazione di sostituzione nucleofila

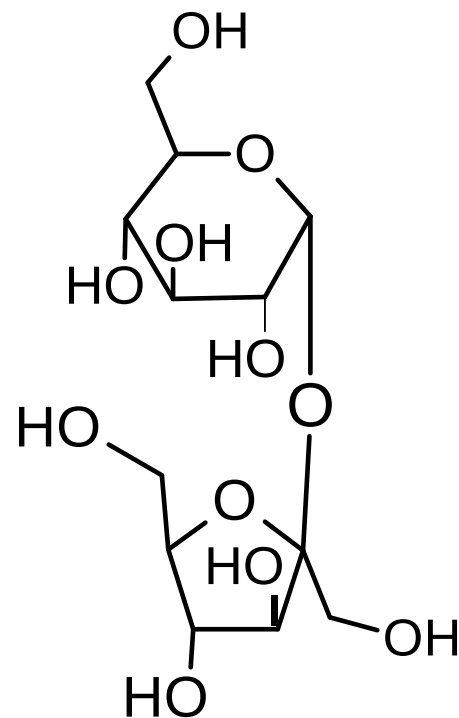


Estremità riducente

Maltose [α -D-Glc (1,4) β -D-Glc]

Legame α 1-4 glicosidico tra 2 unità di glucosio





Glucosio
+
Fruttosio

Legame α 1-2 glicosidico

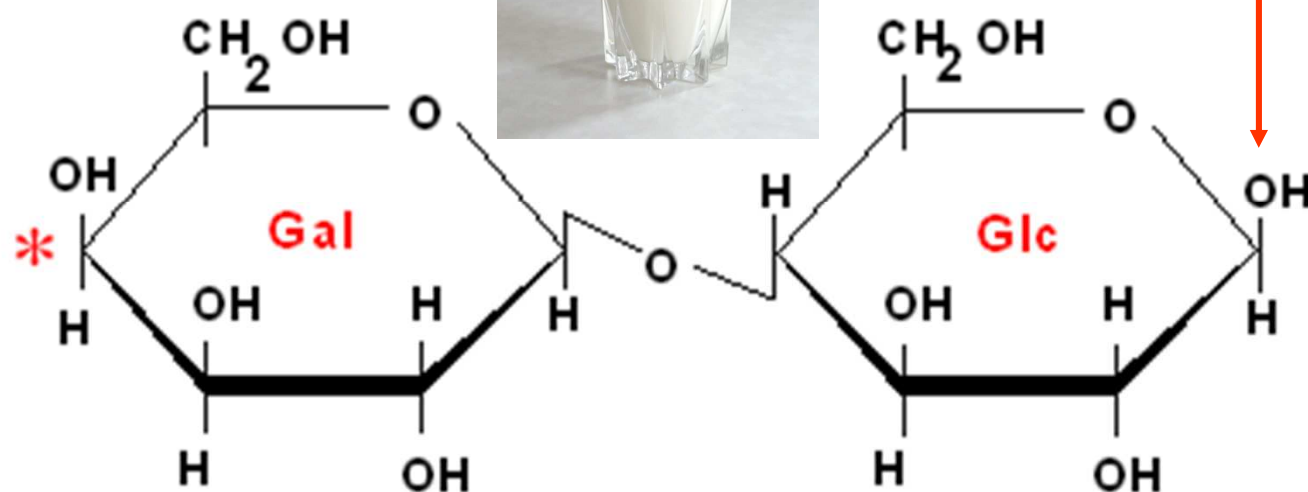
Sucrose [α -D-Glc (1,2) β -D-Fru]

Non ci sono gruppi riducenti nel saccarosio

Galattosio
+
Glucosio



Estremità riducente

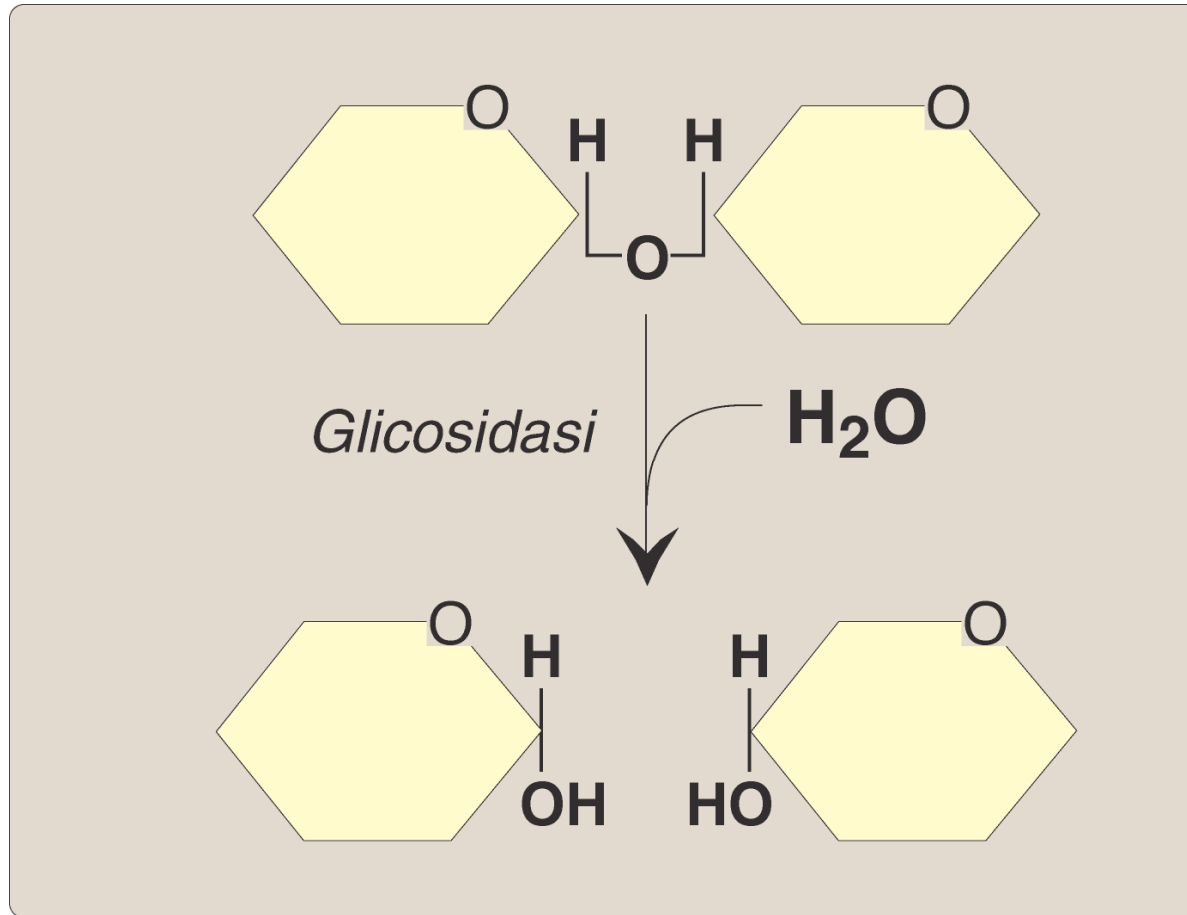


Lactose [β -D-Gal (1,4) β -D-Glc]

Legame β 1-4 glicosidico

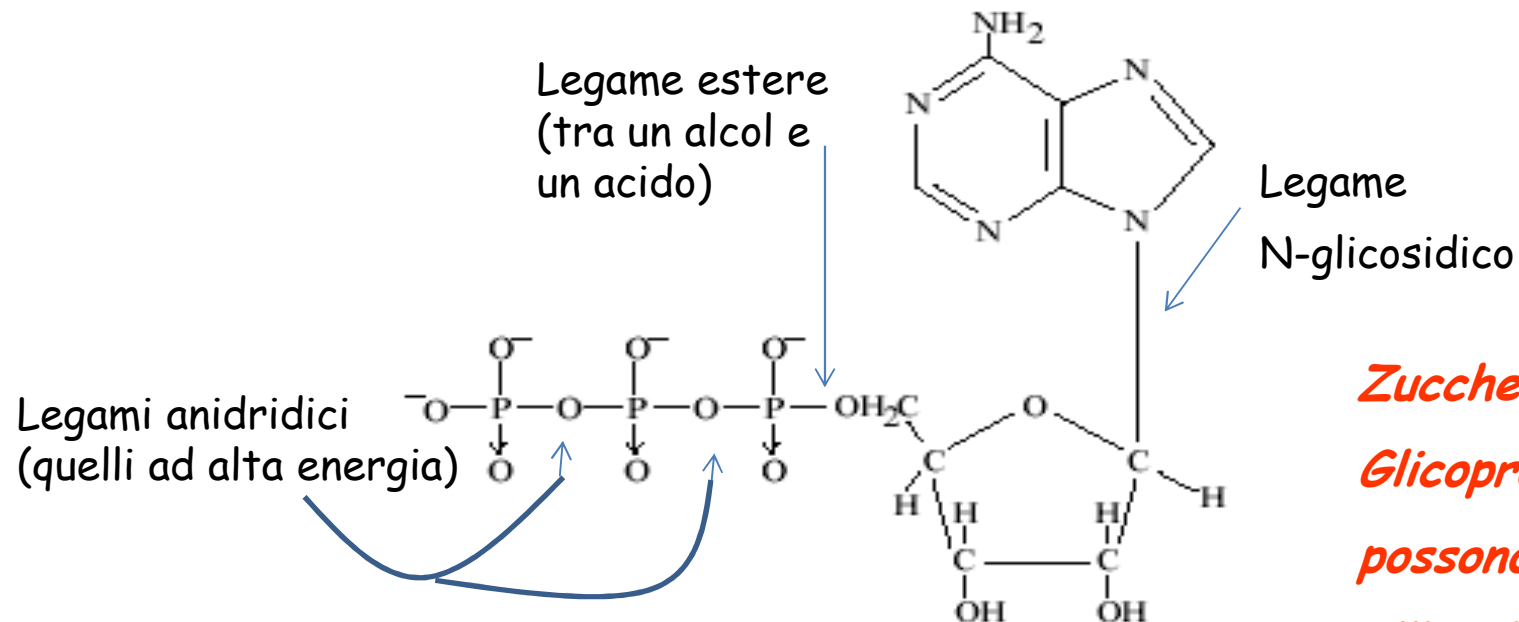
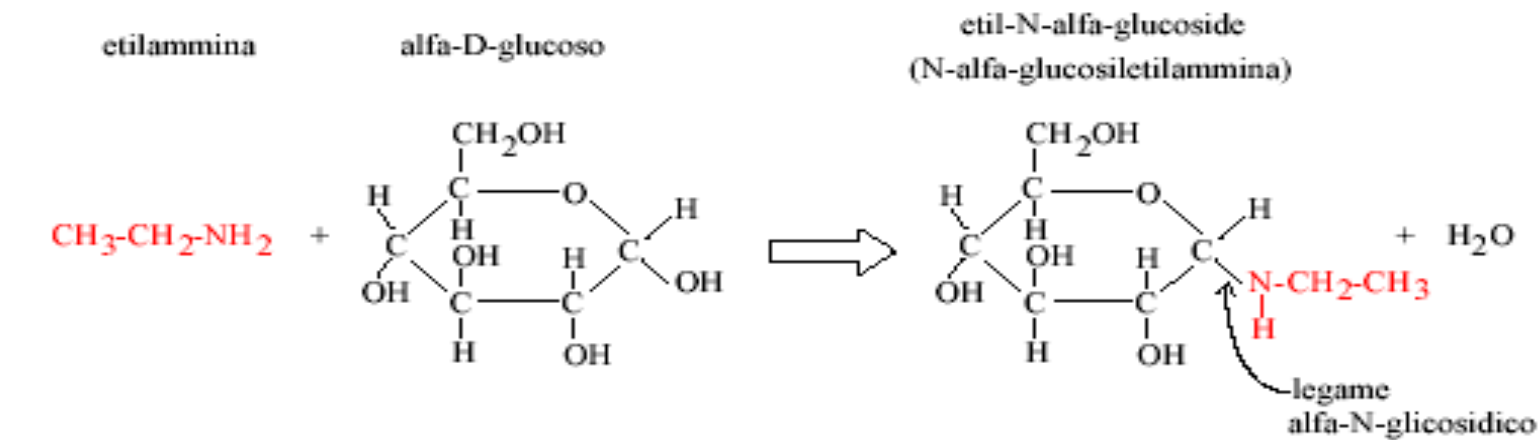
- Gli zuccheri fanno anche legami **O-glicosidici** *anche con gli aminoacidi serina o treonina che hanno un OH nella catena laterale, nelle glicoproteine*

Scissione di un legame glicosidico



Gli enzimi possono idrolizzare (tagliare) i legami glicosidici

Esempi di N-glicosidi (N-glicosilammine)

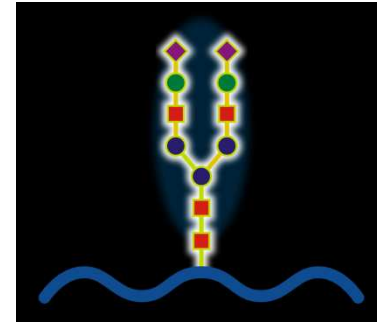


Nei nucleotidi come l'adenosintrifosfato (ATP)

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

Oligosaccaridi

- Sono catene di differenti tipi di zuccheri, a volte anche derivati degli zuccheri
- Sono legati a proteine e lipidi di membrana, dove possono essere ramificati
- Non legati, detti solubili sono presenti nel latte materno dove svolgono importanti funzioni per la crescita del neonato
- Negli alimenti, latte, vegetali, additivi negli alimenti, inoltre nei cosiddetti alimenti prebiotici e integratori in quanto hanno effetti salutari
- Non essendo digeriti possono dare problemi di fermentazione e quindi in eccesso sono dannosi
- Insieme ad alcuni polisaccaridi come la cellulosa costituiscono la fibra, che può aiutare la digestione



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)

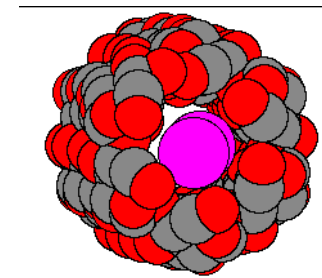
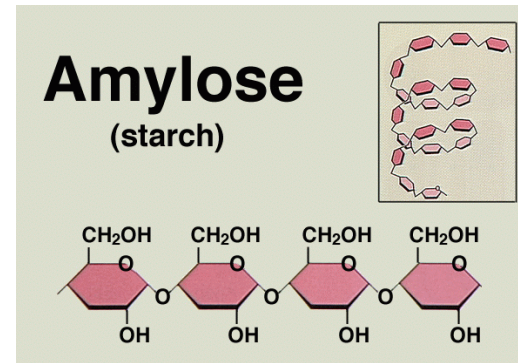
Chitina, lineare ($\beta 1 \rightarrow 4$)GlcNAc (esoscheletro insetti e crostacei)

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

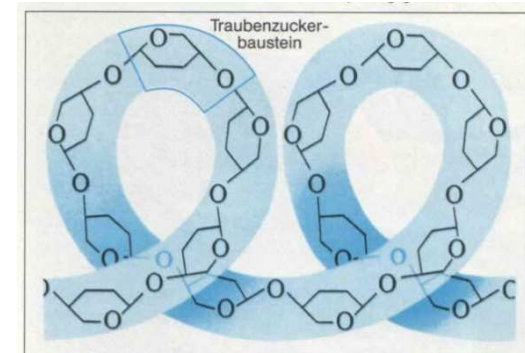
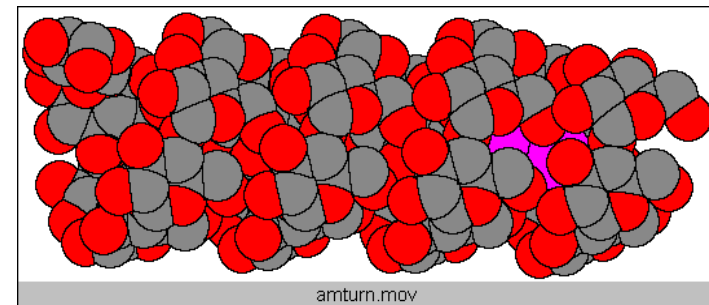
DESTRANI SONO PRESENTI NELLA PLACCA DENTALE, sintetici nella resina cromatografica sephadex, anche espansori del plasma sanguigno, per trattenere acqua nel flusso e prevenire la caduta del volume sanguigno e della pressione, addensanti nell'industria alimentare)

AMIDO LINEARE

amilosio



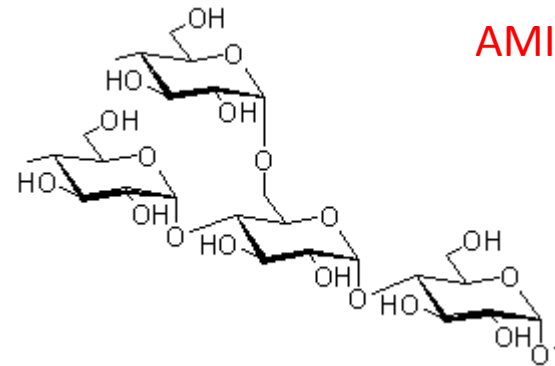
- Amilosio: catena lineare di migliaia di unità (300-3000).
- Il legame 1-4 alfa fa assumere alla molecola una struttura ad elica.
- Molecola più compatta ma meno digeribile della amilopectina. Nelle piante è **circa il 20% dell'amido**



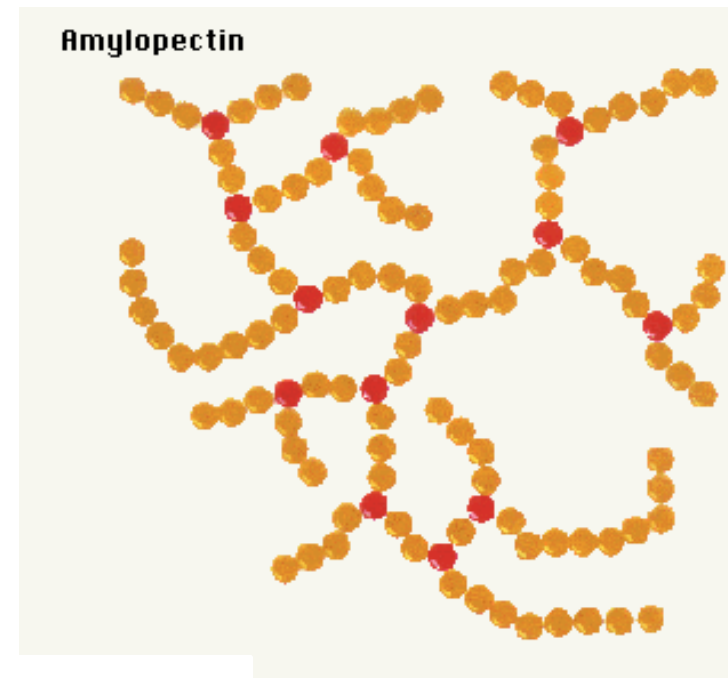
catena lineare di residui di glucosio legati da legame α -1-4 glucosidico

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 $\alpha 1-6$

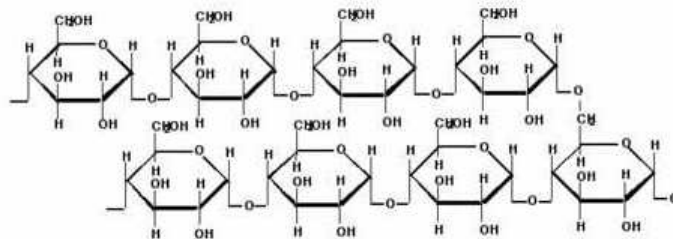


AMIDO RAMIFICATO



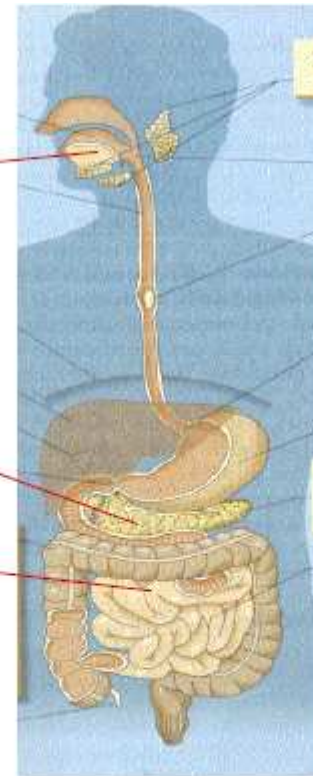
Amylopectin starch

Branched structure due to crosslinks.



$\alpha(1\rightarrow6)$ linkage
at crosslink

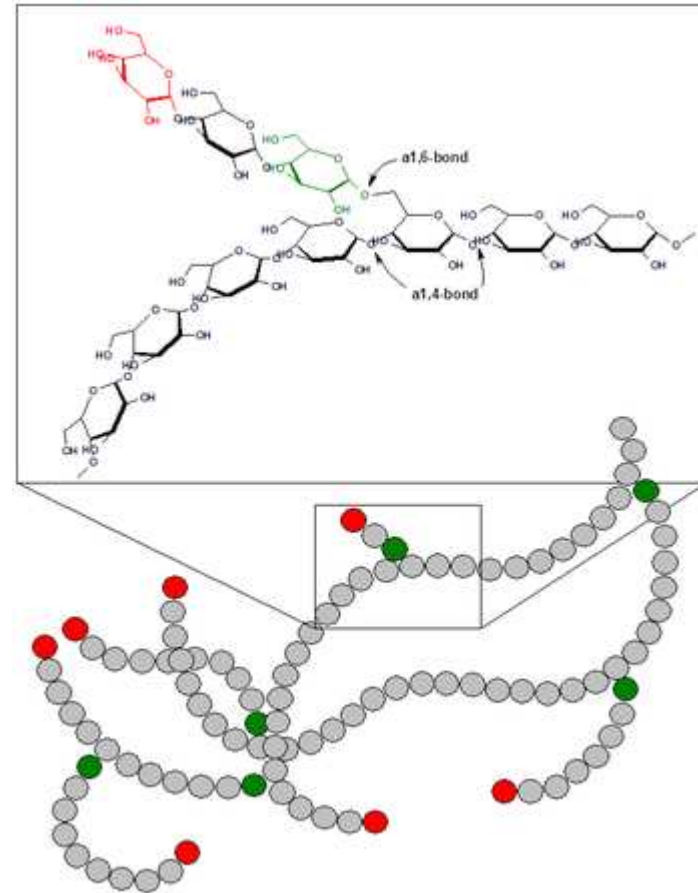
DIGESTIONE CARBOIDRATI



Glicogeno (+ ramificato e compatto dell'amido)

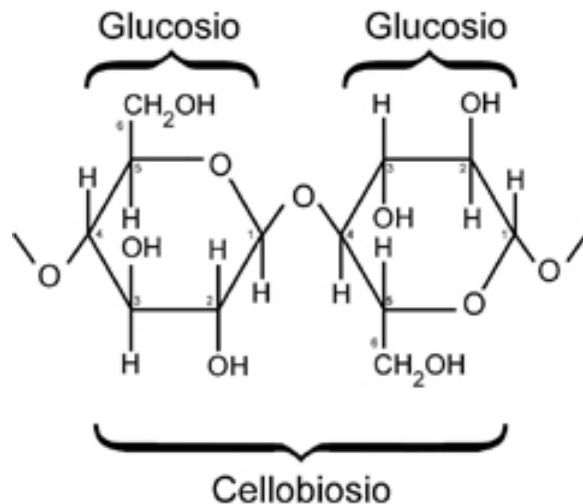
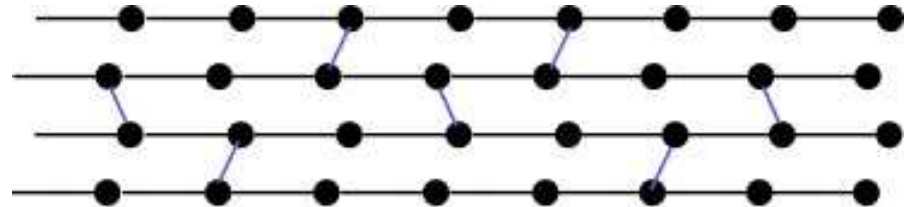
- “amido animale”, si trova nel **fegato, muscoli e reni**.
- Molecola molto ramificata. Circa 60.000 unità di glucosio con ramificazioni ogni 12 glu.
- È normalmente legato alla proteina (glicogenina)
- legami α 1-4 e α 1-6

Come l'amilopectina ma più
ramificato

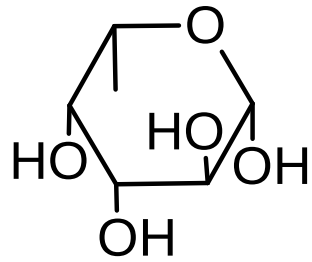


Cellulosa (nelle piante)

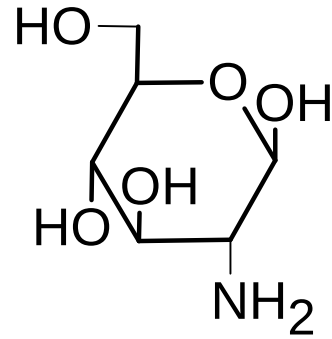
- Molecole lineari con legame $\beta(1-4)$.
- Questo determina una struttura lineare, e non ad elica come l'amido. Assume una conformazione estesa di **microfibrille che si associano con legami idrogeno**.
- È più cristallina dell'amido.



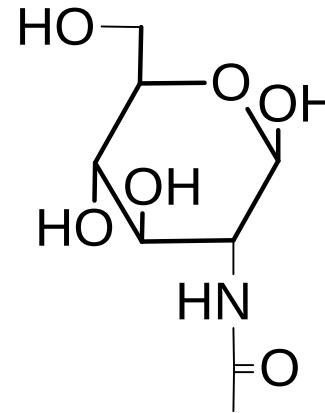
- **Ha un ruolo strutturale per le piante**
- **Non è digerita dagli enzimi dell'intestino umano:** non ha valore nutrizionale come riserva di glucosio
- **Aumenta la motilità intestinale**
- **Aumenta la massa fecale**



α -L-Fucosio
(nel latte)

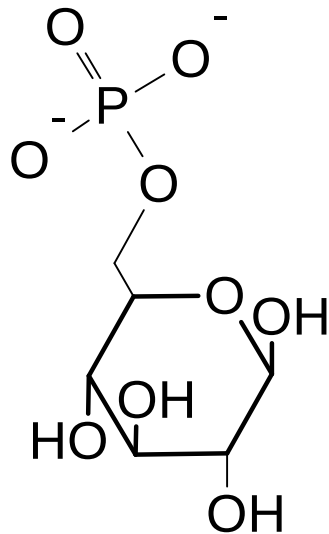


β -D-Glucosamina

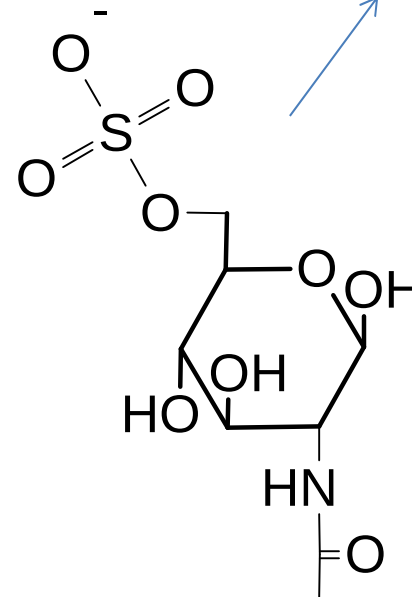


N-acetil- β -D-Glucosamina

Alcuni derivati
degli zuccheri

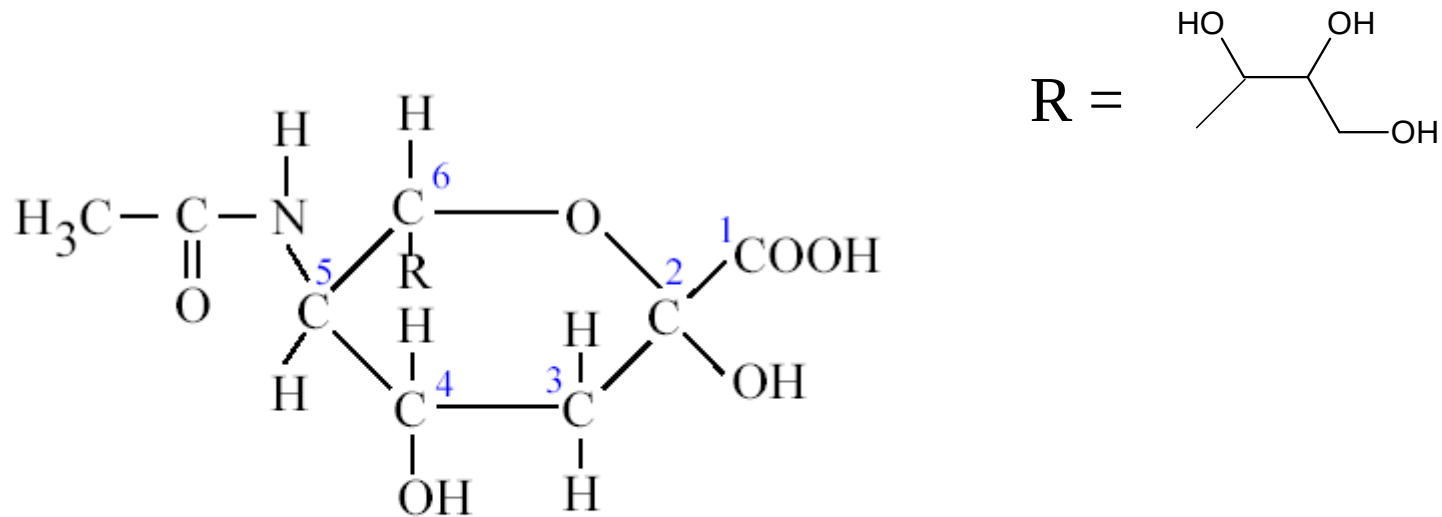


β -D-Glucosio 6-fosfato



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.

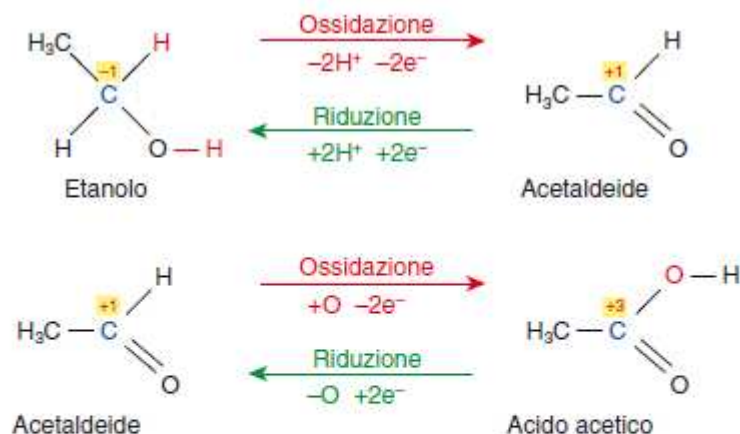


Figura 6. Ossidazione dell'etanolo ad acetaldeide per perdita dei due atomi di H segnati in rosso. Il numero di ossidazione del C implicato nella ossidazione varia da -1 a $+1$, indicando minore disponibilità elettronica su questo atomo nell'acetaldeide. Nel pannello inferiore, è indicata l'ossidazione 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 $+3$.

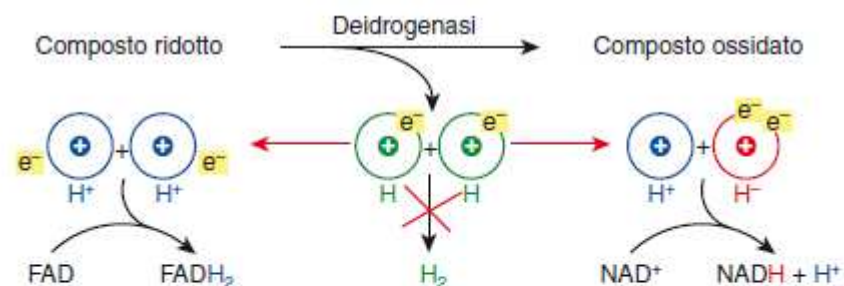


Figura 7. Le deidrogenasi rimuovono contemporaneamente 2 atomi di H (e quindi 2e^-) dai substrati ossidabili. Questi atomi di H possono essere trasferiti in due modi diversi a FAD e NAD^+ . Nel primo caso, a FAD, sono trasferiti sia i 2 protoni H^+ che i 2e^- , originando la forma ridotta FADH_2 . Nel secondo caso, a NAD^+ , è invece trasferito 1 ione idruro, cioè 1 protone H^+ con 2e^- ($1\text{H}^+ + 2\text{e}^- = :\text{H}^-$), originando la forma ridotta NADH . Il secondo H^+ viene rilasciato nel mezzo acquoso. In biologia, 2 H non danno mai origine a H_2 , composto tossico.

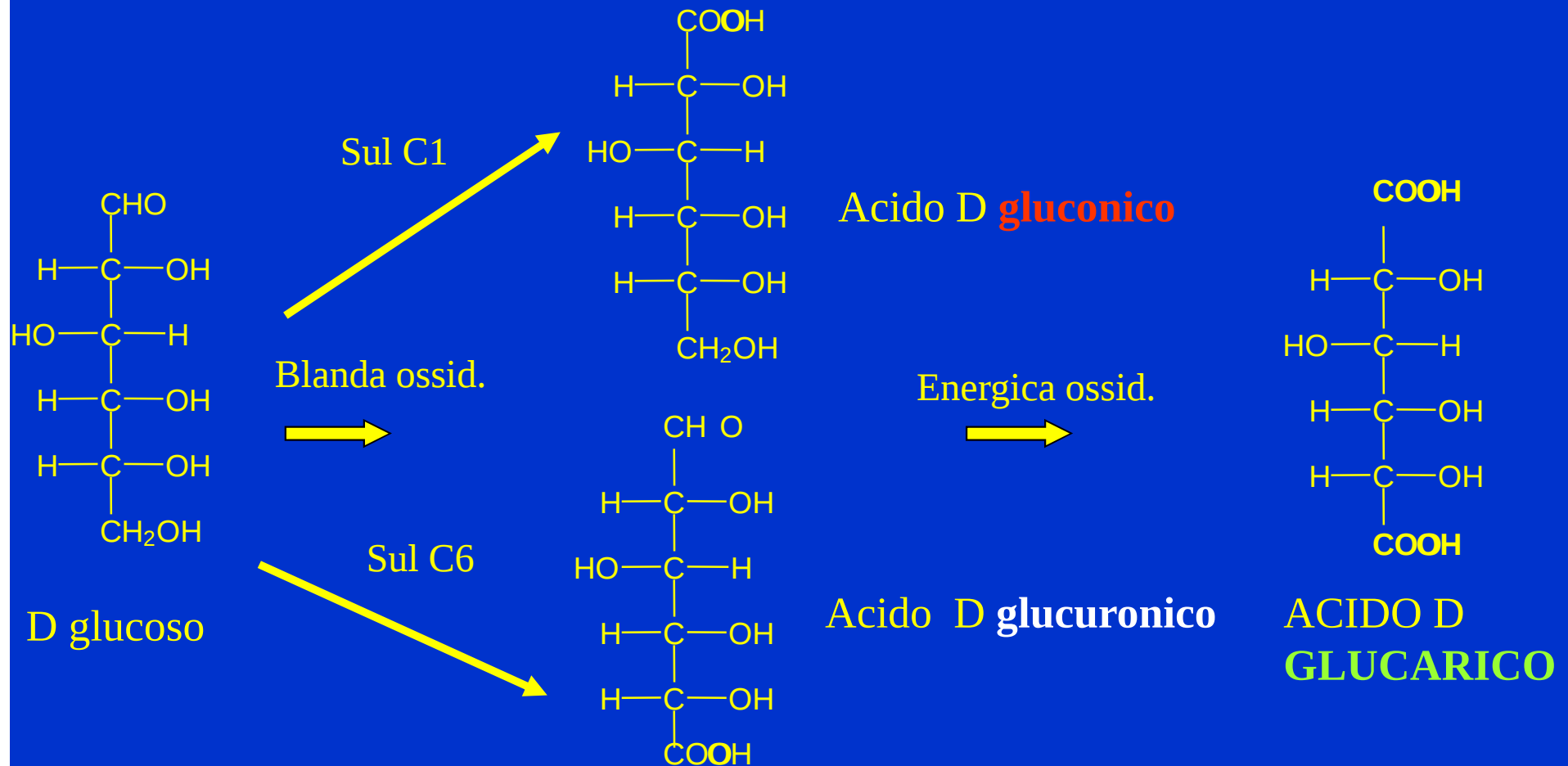


M.SAMAJA - R.PARONI
**CHIMICA
 E BIOCHIMICA**

ZUCCHERI ACIDI

OSSIDAZIONE:

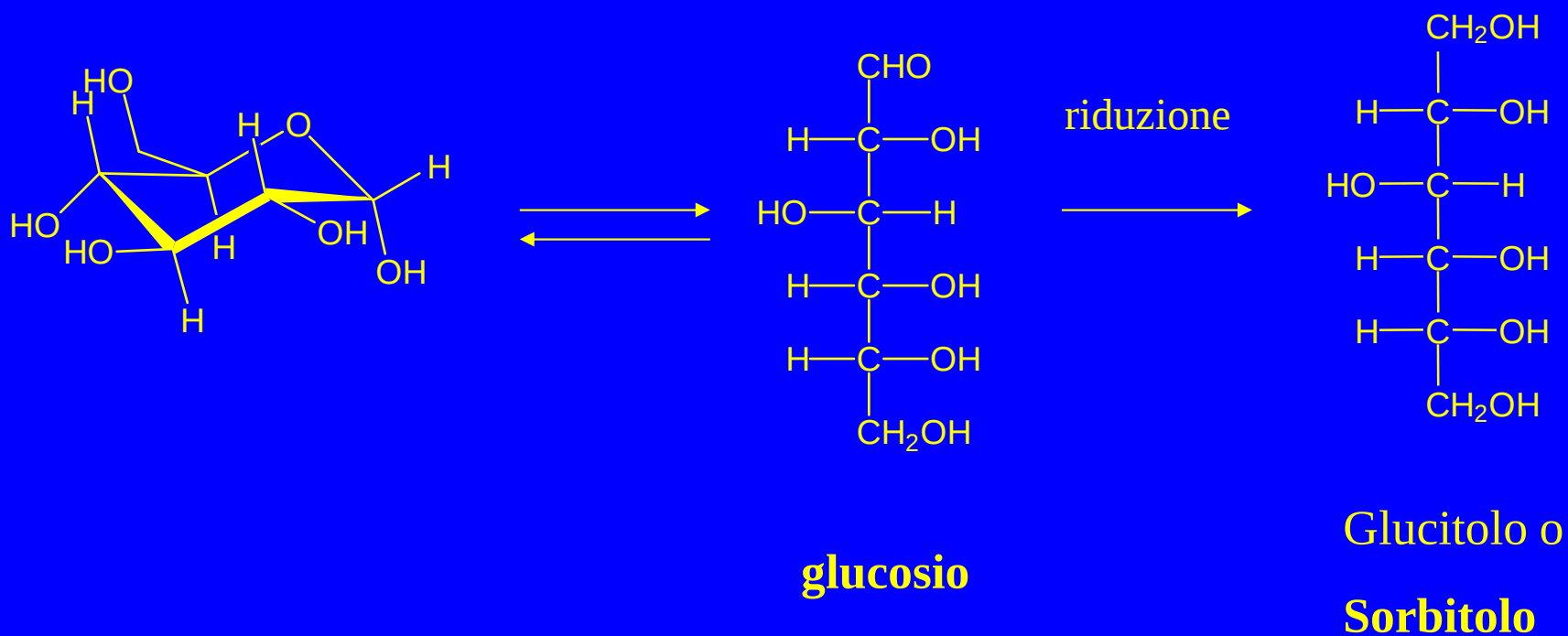
Monosaccaridi $\longrightarrow$ acidi **aldonici**, uronici, **aldarici** (zuccheri acidi)



ALDITOLI

Riduzione :

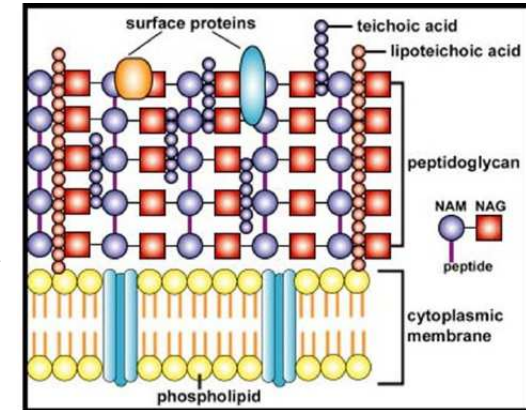
Monosaccaridi $\longrightarrow$ Alditoli o Polioli



Cataratta diabetica è causata da accumulo nel cristallino di

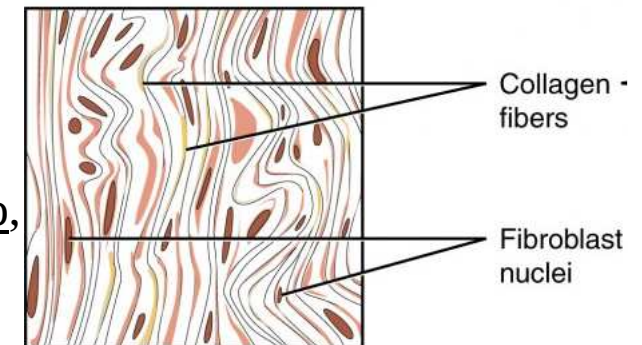
Gli **eteropolisaccaridi** hanno **funzione strutturale**:

nella **parete batterica** componente rigida costituita dalla ripetizione lineare $\text{Mur2Ac}(\beta 1 \rightarrow 4)\text{GlcNac}(\beta 1, +$ 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**

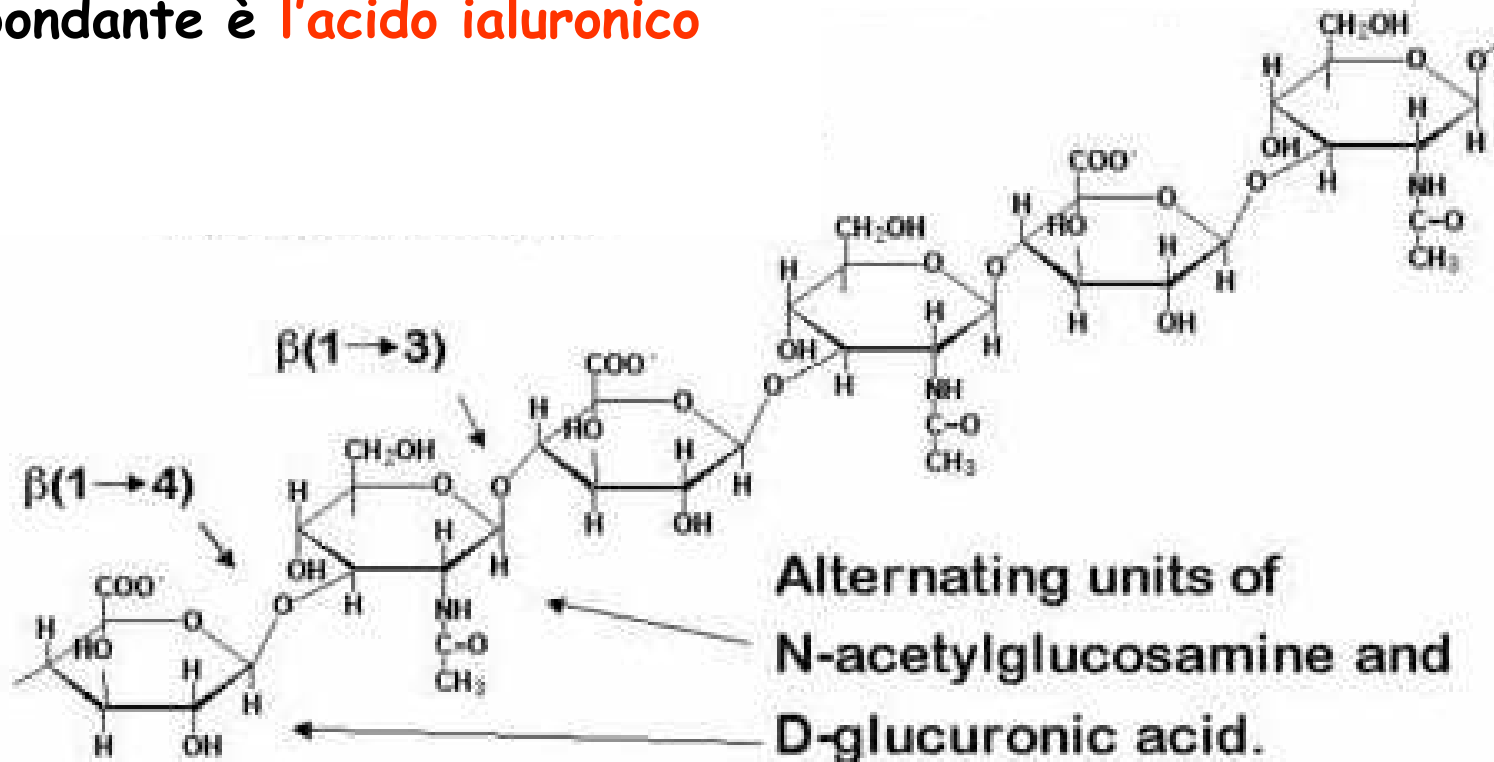


che per l'alta densità di carica negativa, hanno conformazioni estese e possono trattenere molta acqua, conferiscono quindi alla matrice proprietà viscosi, adesive, di resistenza alla tensione, di compressibilità, lubrificanti

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

UTILIZZATO PER LE FERITE, DOLORI
ARTICOLARI, CHIRURGIA ESTETICA

5 classi di GAG

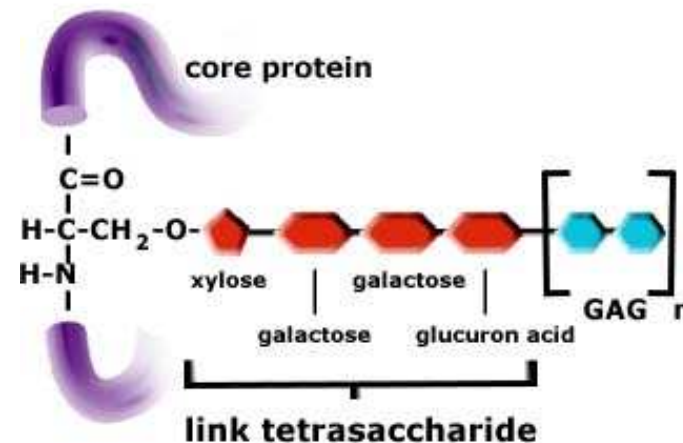
- Acido ialuronico o hyaluronan
- Condroitin solfato
- Dermatan solfato
- Eparina & Eparan solfato
- Keratan solfato

Proteoglicani = Proteina + glicosaminoglicani (GAG)

Gli zuccheri nei
GLICOCONIUCATI (proteoglicani,
glicoproteine e glicolipidi)
hanno anche *un ruolo informativo*

GAG → Ser/Thr della proteina 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 oligosaccaridiche 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

