

I CARBOIDRATI

La biochimica studia la struttura e la sintesi delle biomolecole e il metabolismo cellulare. Le biomolecole sono composti organici e polifunzionali che formano la struttura delle cellule e svolgono un ruolo fondamentale nel metabolismo cellulare. Sono costituite da atomi di carbonio, idrogeno, ossigeno, zolfo e fosforo. Possiamo avere:

- *carboidrati*: funzione energetica, di riserva energetica e strutturale
- *lipidi*: riserve energetica e strutturale
- *proteine*: ruolo biologico fondamentale nel metabolismo cellulare
- *acidi nucleici*: contengono le informazioni genetiche e sono responsabili della trasmissione dei caratteri ereditari

Sono biomolecole monomeriche o polimeriche costituite da due o più gruppi ossidrilici e da un gruppo aldeidico o un gruppo chetonico. Sono composti organici costituiti da atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno.

Monosaccaridi: monomeri dei carboidrati e non suddivisibili per idrolisi in composti più semplici. Si dividono in *aldosi* e *chetosi* a seconda che il gruppo carbonile presente sia aldeidico o chetonico. In base al numero di atomi di carbonio sono classificati in *triosi*, *tetrosi*, *pentosi* (!! ribosio e desossiribosio !!), *esosi* (!! glucosio, galattosio e fruttosio → isomeri di struttura !!), *eptosi*. Le molecole hanno uno o più stereocentri per cui si presentano sotto forma di due o più enantiomeri: sono quindi *chirali*. La gliceraldeide ha uno stereocentro e si presenta sotto forma di due enantiomeri: uno destrorotatorio e l'altro levorotatorio.

Una molecola che contiene stereocentri ha un numero di enantiomeri pari a 2^n . Gli stereoisomeri che non sono l'uno l'immagine speculare dell'altro si chiamano *diastereoisomeri* (quelli che differiscono per la posizione di un solo stereocentro si chiamano *epimeri*).

In acqua la loro *struttura prevalente è ciclica o emiacetale*. Il gruppo carbonile degli aldeidi reagisce velocemente con il gruppo ossidrilico degli alcoli per formare emiacetali. L'*emiacetale* è un composto che ha, sullo stesso atomo di carbonio, una funzione alcolica e una eterea.

Negli aldosesi e nei chetosesi l'anello è ottenuto per addizione nucleofila del gruppo ossidrilico -OH.

La loro forma ciclica si rappresenta con le proiezioni di Howard in cui il lato dell'anello più vicino al lettore è evidenziato con un tratto più spesso. Gli atomi di carbonio sono numerati e disposti in senso orario a partire dal C-1 a destra. Gli ossidrilici stanno sotto il piano dell'anello. Negli aldosesi l'atomo di ossigeno è posto in alto a destra dell'anello. Il gruppo ossidrilico e l'atomo di idrogeno legati al C-1 possono trovarsi sopra o sotto il piano dell'anello (nella realtà la struttura ciclica non è planare: a causa della ibridazione degli atomi di carbonio questi monosaccaridi assumono una conformazione a sedia più stabile → anche i chetosesi).

La ciclizzazione dei monosaccaridi porta alla formazione di un atomo di carbonio emiacetale: è contemporaneamente il carbonio di un alcol e di un etere perché è legato sia ad un gruppo ossidrilico che ad un atomo di ossigeno. Il *carbonio anomero* è l'atomo di carbonio emiacetale che è anche stereocentro (i due sono a.b.).

- Reazione di riduzione: Interessa il gruppo carbonile degli aldosi e dei chetosi nella forma ciclica, in equilibrio con l'emiacetale ciclico. In presenza di un riducente (H), il gruppo carbonile si riduce e il prodotto che si ottiene è detto alditolo.
- Reazione di ossidazione: Interesse del gruppo aldeidico degli aldosi nella forma aciclica, in equilibrio con la forma ciclica. In presenza di un ossidante, il gruppo aldeidico si ossida con formazione di acidi carbossilici detti acidi aldonici (!! reattivo di Tollens e di Fehling !!). Un aldoso che reagisce con questi reattivi si chiama zucchero riducente.

Disaccaridi: costituiti da due unità di monosaccaridi uniti da un legame glicosidico. La reazione che porta alla formazione del disaccaride avviene fra il gruppo ossidrilico del carbonio numerico di unità e un gruppo ossidrilico dell'altra unità: si ha l'eliminazione di una molecola d'acqua e quindi è una *reazione di condensazione*. Il disaccaride che si forma è un *acetale* e il legame viene chiamato *glicosidico*. Frequente è quello che va dal C-1 del primo monosaccaride al C-4 del secondo, dunque il legame sarà glicosidico (1→4) e può essere a,b. Reagendo con l'acqua in presenza di un catalizzatore acido o di un enzima si dividono nei due monosaccaridi dei costituenti per *idrolisi*. I principali isomeri di struttura sono:

- *lattosio*: zucchero del latte; si forma per condensazione di una molecola b-D-galattosio e di una molecola b-D-glucosio.; legame b(1→4)-glicosidico; si comporta da zucchero riducente. Galattosemia quando vi è mancanza di enzima capace di isomerizzare il galattosio in glucosio.
- *maltosio*: si trova nell'ambito di mais, si forma per condensazione di due molecole di a-D-glucosio; legame a(1→4)-glicosidico; si comporta da zucchero riducente.
- *saccarosio*: si ricava dalla canna da zucchero; si ferma per condensazione di una molecola di a-D-glucosio e una molecola di b-D-fruttosio; il legame è a(1→2)-glicosidico; si comporta da zucchero non riducente.

- *cellobiosio*: si trova nella cellulosa; si forma per condensazione di due molecole b-D-glucosio; legame b(1→4)-glicosidico; si comporta da zucchero riducente.

Polisaccaridi: costituiti da un numero elevato di monosaccaridi legati tra loro da legami glicosidici a formare delle lunghe catene. Si distinguono in *omopolisaccaridi* e in *eteropolisaccaridi* a seconda che i monosaccaridi costituenti siano uguali o diversi; le catene di entrambi i gruppi possono essere lineari o ramificate.

Omopolisaccaridi:

- *amido*: Il più importante carboidrato che svolge la funzione di riserva energetica negli organismi vegetali; formato da unità di a-glucosio; costituito da una miscela di due polimeri diversi:
 - *amilosio*: polimero costituito da catene lineari di unità di glucosio, unite da legami a(1→4)-glicosidici; solubile in acqua.
 - *amilopectina*: Polimero ramificato formato da catene lineari di molecole di glucosio legati da legami a(1→4)-glicosidici; insolubile in acqua.
- *glicogeno*: funzioni di riserva energetica negli organismi animali, dove presentano il fegato nei muscoli. E' costituito da catene lineari di molecole di a-glucosio unite tra loro da legami a(1→4)-glicosidici. Si forma quando il glucosio è in eccesso. In questo caso il glucosio è trasportato dal sangue al fegato e ai muscoli dove viene polimerizzato in glicogeno; quando servirà energia questo verrà convertito in glucosio.
- *cellulosa*: insolubile in acqua e ha la funzione di sostegno nelle piante, in quanto va a costituire la struttura della parete cellulare. Costituita da un gran numero di molecole di b-glucosio legate tra loro da legami b(1→4)-glicosidici, che formano catene lineari unite fra loro da legami a idrogeno e che si stabiliscono tra gruppi ossidrilici di catena adiacenti. Solo batteri e funghi possiedono l'enzima specifico per l'idrolisi della cellulosa.
- *chitina*: omopolimero con funzione strutturale costituito da gran numero di molecole unite da legami b(1→4)-glicosidici, che formano catene lineari legate tra loro da legami a idrogeno. Componente principale dall'esoscheletro dei crostacei e degli insetti.

Eteropolisaccaridi:

- *acido ialuronico*: Si trova nel liquido sinoviale delle articolazioni del principale componente dell'umor vitreo dell'occhio; è costituito dalla ripetizioni alternate di due monomeri uniti tra loro da legami b(1→3)- e b(1→4)-glicosidici alternati.
- *peptidoglicano*: componente principale della parete cellulare dei batteri, costituito da catene in cui si alternano due monomeri. Le catene polimeriche sono unite da brevi catene di amminoacidi.