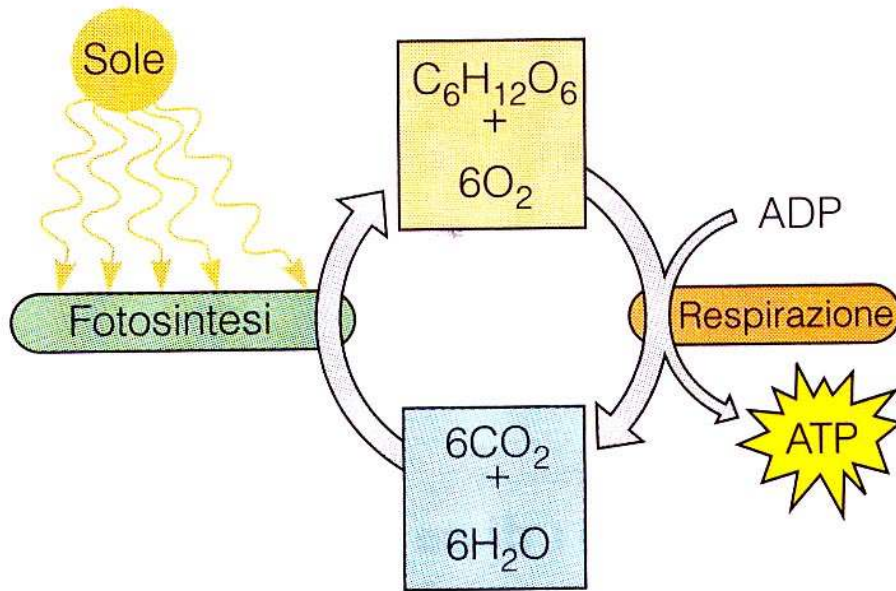


Carboidrati

Il nome “idrati di carbonio” deriva dalla possibilità di descrivere gran parte dei saccaridi utilizzando la formula stechiometrica $(\text{CH}_2\text{O})_n$ oppure $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$

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)

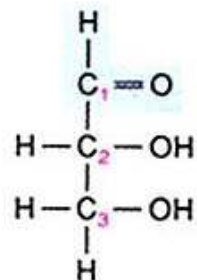
.....

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

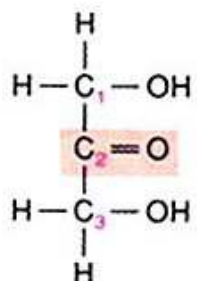
Aldosi (contengono una funzione aldeidica)

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)

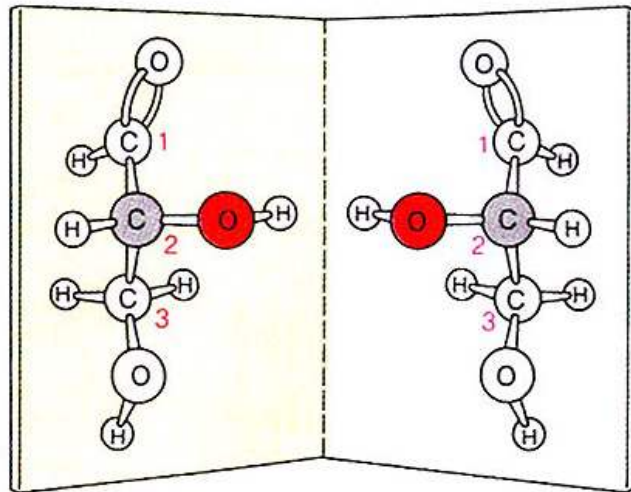


Diidrossiacetone
(chetoso)

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

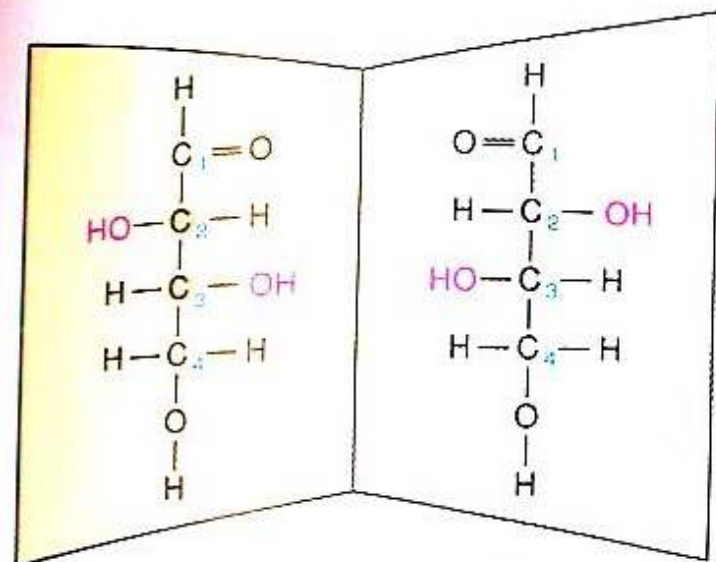


D-Gliceraldeide

L-Gliceraldeide

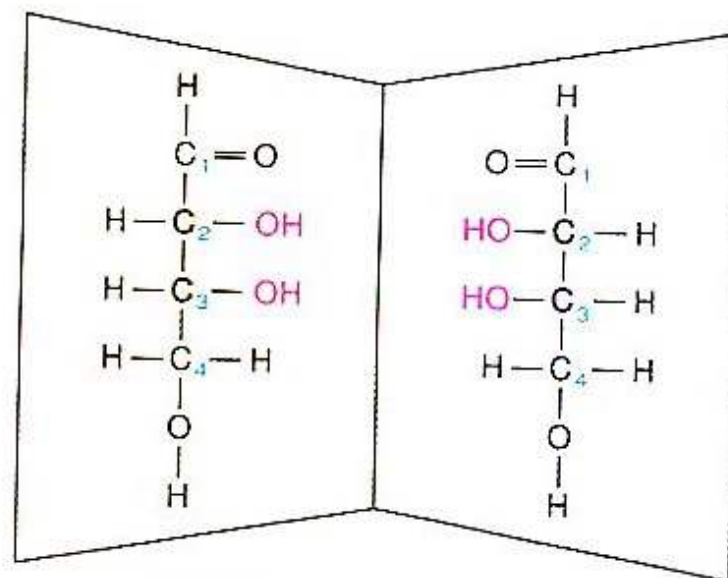
Gli enantiomeri della gliceraldeide. La configurazione dei gruppi intorno all'atomo di carbonio 2 chirale (raffigurato in grigio scuro) permette di distinguere la D-gliceraldeide dalla L-gliceraldeide. Le due molecole sono immagini speculari e non possono essere sovrapposte l'una all'altra.

Alla fine del XIX secolo la forma destrorotatoria della glutaraldeide era designata come **D**, la forma levorotatoria 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

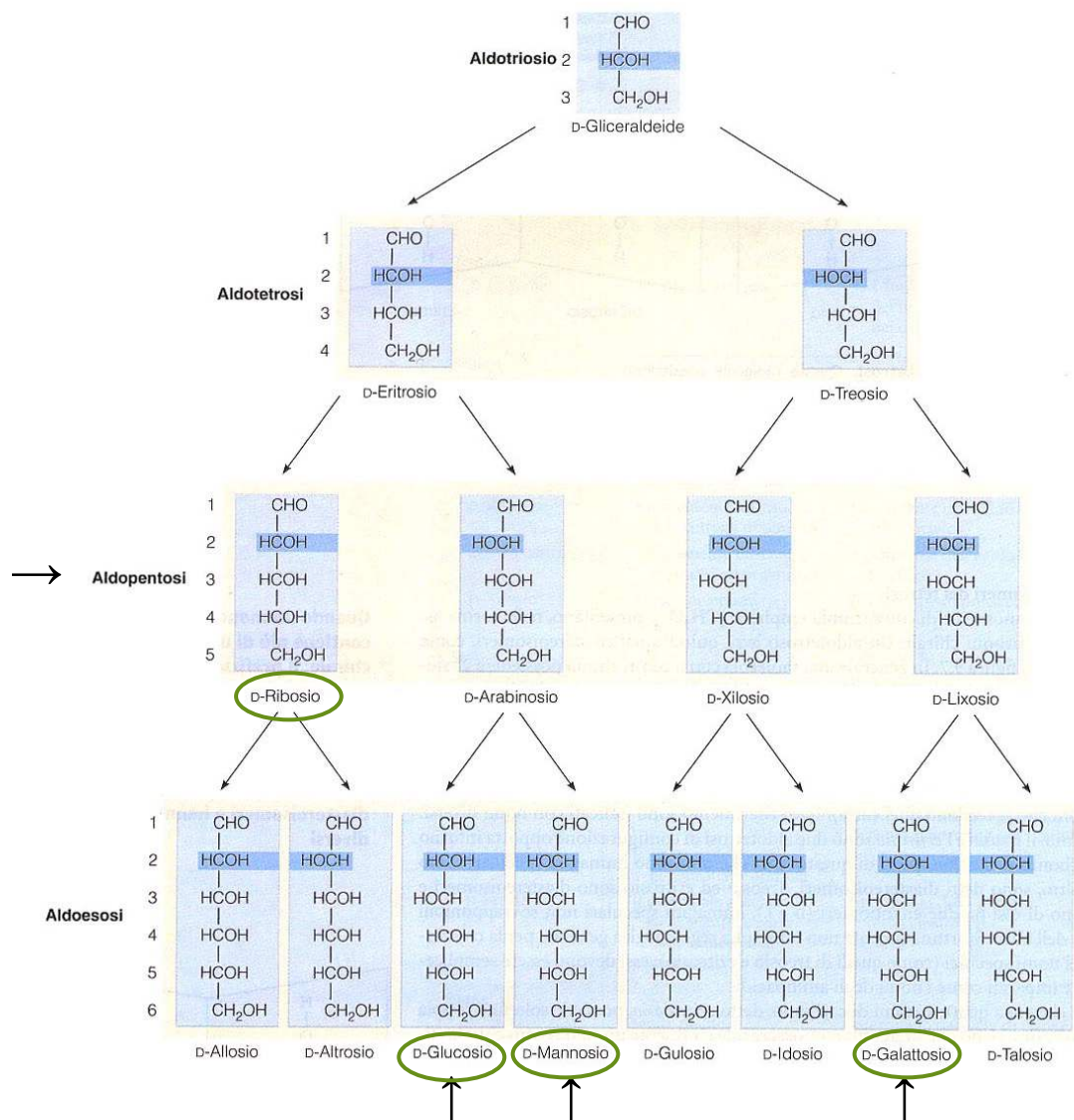
Enantiomeri degli aldotetrosi. Queste molecole possiedono due atomi di carbonio chirali (il 2 e il 3) e pertanto hanno due forme diastereoisomeriche, il triosio e l'eritrosio, ciascuno con due enantiomeri. Si noti che gli enantiomeri del treosio hanno configurazione *opposta* intorno agli atomi di carbonio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

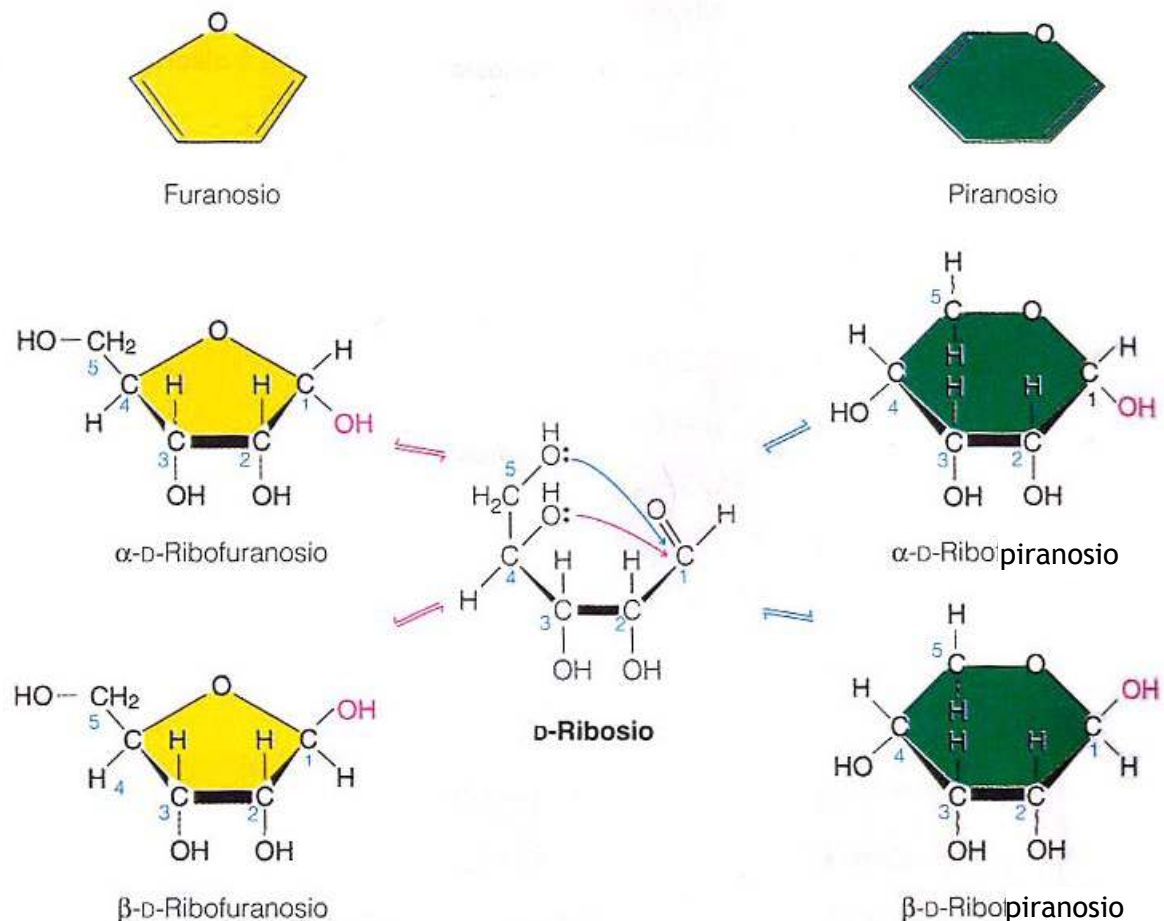
Il D-Treosio e il D-Eritrosio sono tra loro diastereoisomeri.



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

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.

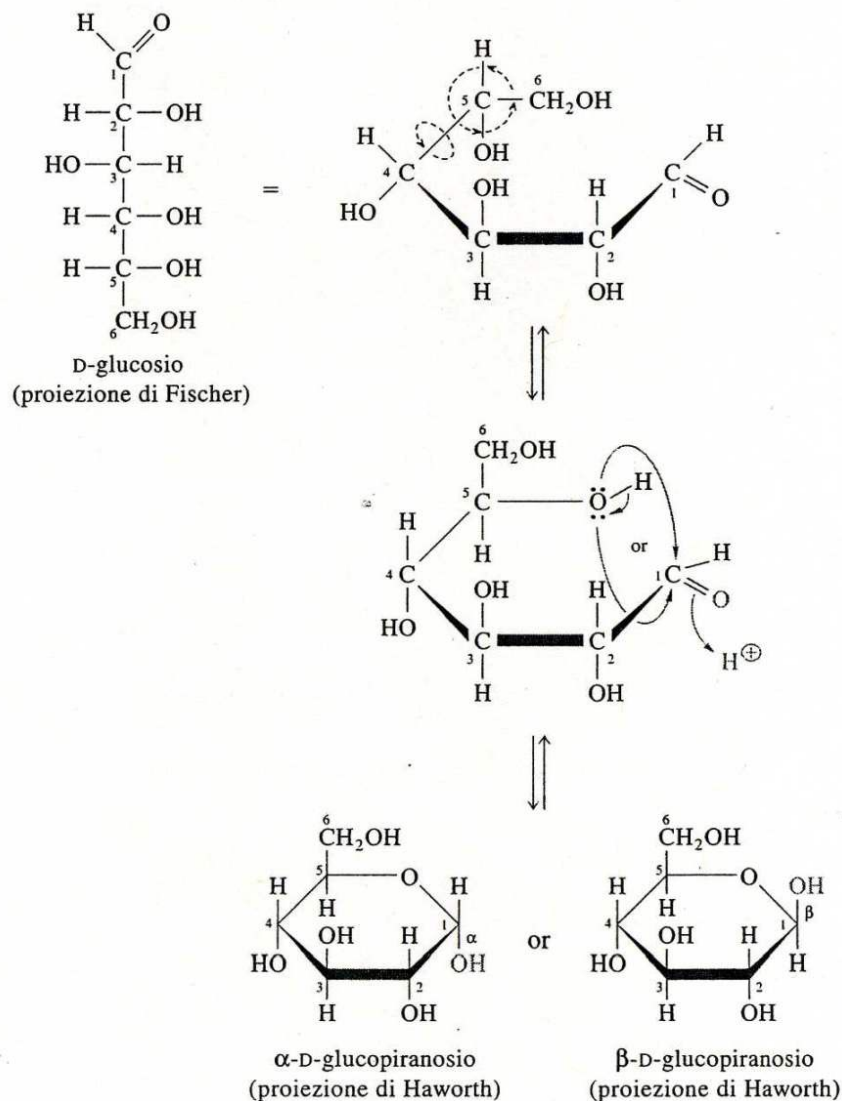
Gli anelli rappresentati si chiamano **proiezioni di Haworth**.

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.

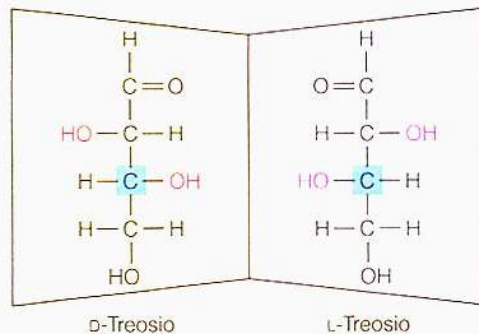


Isomeri configurazionali

Enantiomeri

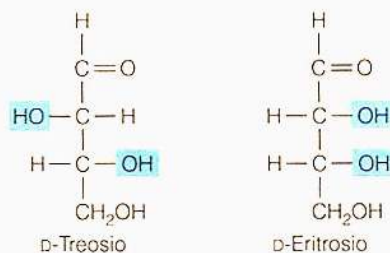
Stereoisomeri che sono immagini speculari uno dell'altro

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



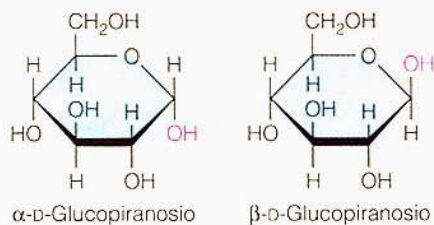
Diastereoisomeri

Stereoisomeri che non sono immagini speculari uno dell'altro



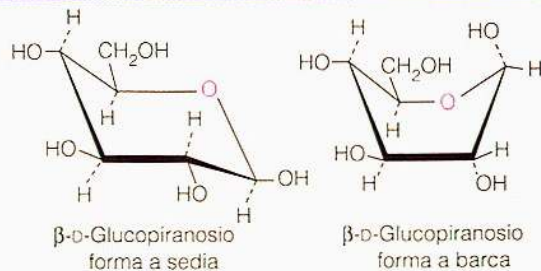
Anomeri

Stereoisomeri che differiscono nella configurazione del carbonio anomerico



Isomeri conformazionali

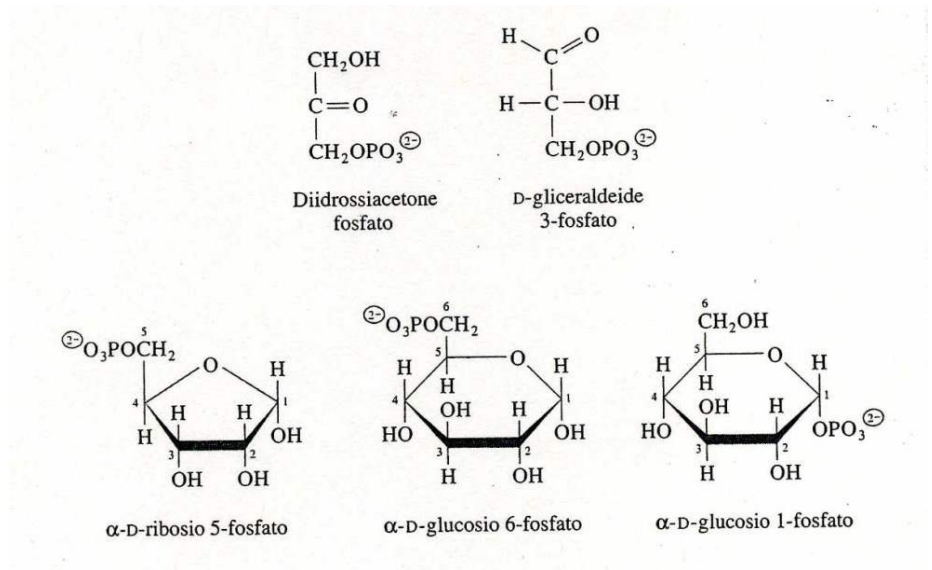
Molecole con la stessa configurazione stereochimica, ma con diversa conformazione tridimensionale



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.

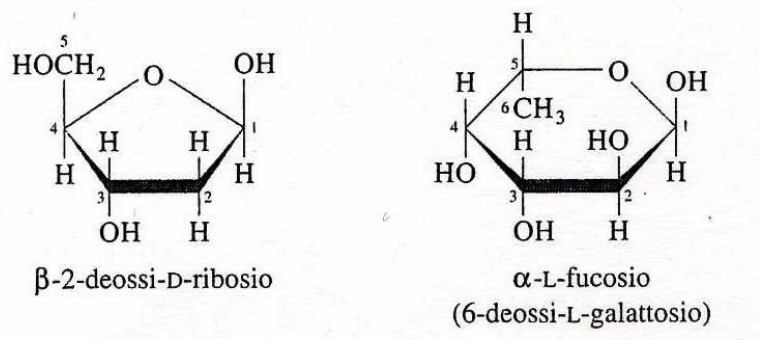
Zuccheri fosfati

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



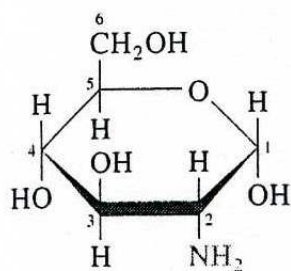
Deossi-zuccheri

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'unità base del DNA.

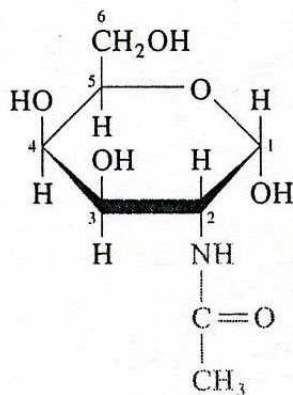


Amminozuccheri

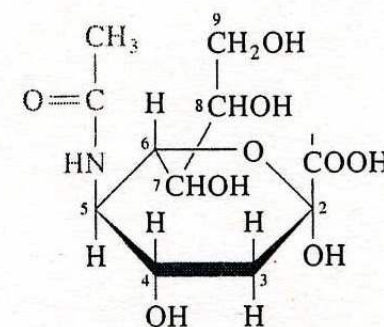
In alcuni zuccheri uno dei gruppi ossidrilici può essere sostituito da un gruppo amminico, a volte questo gruppo amminico è acetilato. Tra i glicoconjugati abbondanti sono gli amminozuccheri del glucosio e del galattosio. L'acido N-acetilneuramminico si forma da N-acetilmannosammina e piruvato ed è un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



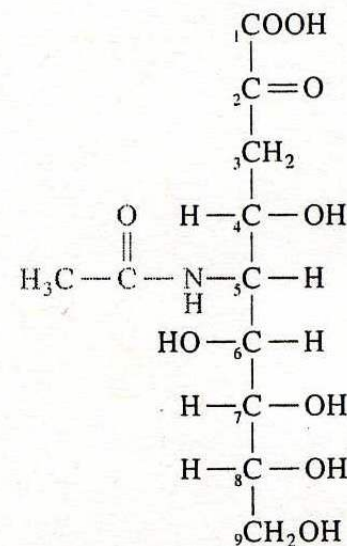
α -D-glucosammina



N-acetil- α -D-galattosammina



Acido N-acetil- α -D-neuramminico

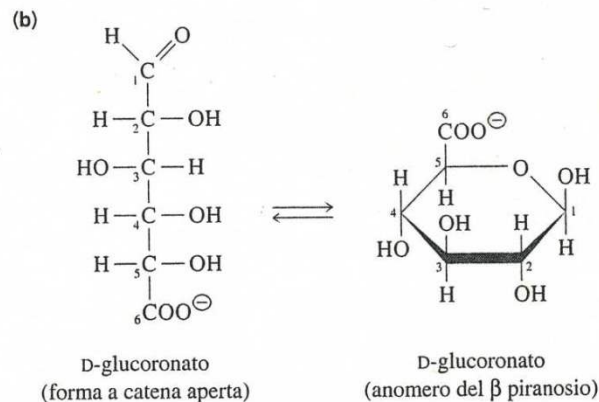
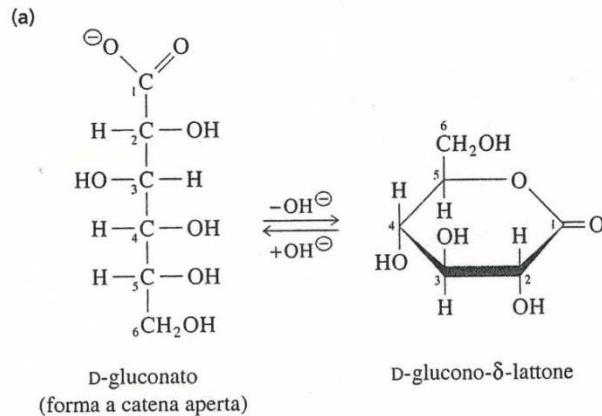


Acido N-acetil-D-neuramminico
(forma a catena aperta)

Zuccheri acidi

Sono acidi carbossilici che derivano dagli aldosi:

1. Tramite ossidazione del gruppo aldeidico → **acido aldonico**
2. Tramite ossidazione al carbonio a numero maggiore → **acido alduronico**



Gli acidi aldonici 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
N-Acetilglucosammina	GlcNAc
N-Acetilgalattosammina	GalNAc
N-Acido acetilneuraminio	NeuNAc
N-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.

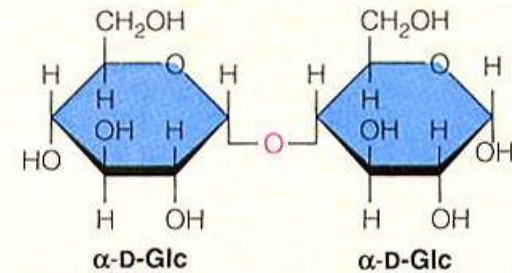
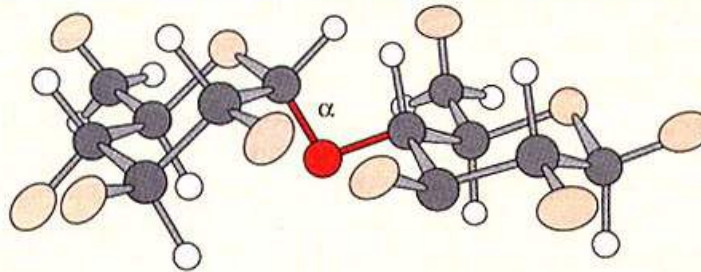
Il cellobiosio e il maltosio sono prodotti di degradazione di polisaccaridi a catena lunga.

Caratteristiche distintive dei diversi **disaccaridi**:

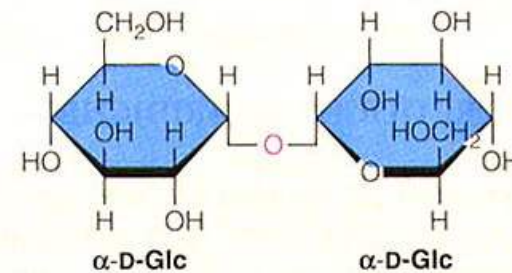
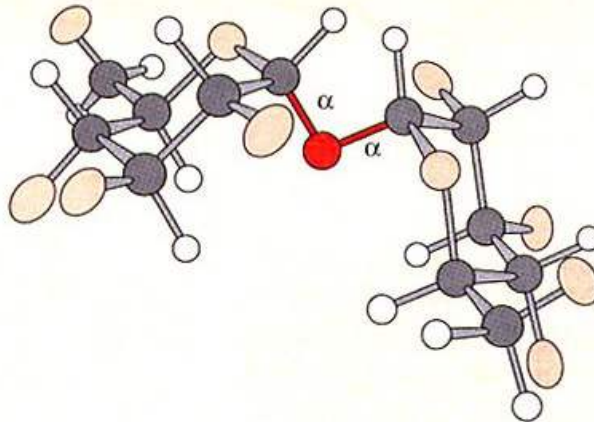
- Tipi di carboidrati coinvolti e loro configurazioni (D-glucopiranosio e D-fruttofuranosio nel saccarosio)
- Quali atomi vengono coinvolti nel legame glicosidico (i legami più frequenti sono
1→1 (es: trealosio), 1→2 (es: saccarosio) 1→4 (es: lattosio, maltosio e cellobiosio)
1→6 (es: gentibiosio)
- Se vengono coinvolti nel legame glicosidico entrambi i carboni anomERICI o meno.
Il legame glicosidico coinvolge il carbonio anomeroico del primo zucchero.
Il secondo zucchero può avere il carbonio anomeroico 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
anomeroico (zucchero non riducente, ad es. il saccarosio)
- La configurazione anomeroica 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

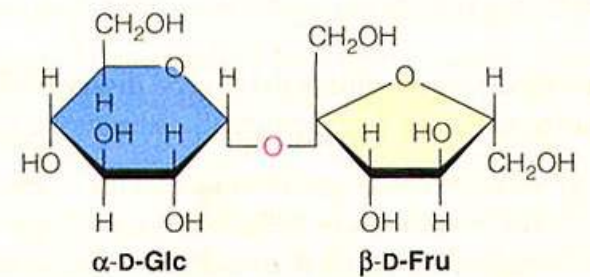
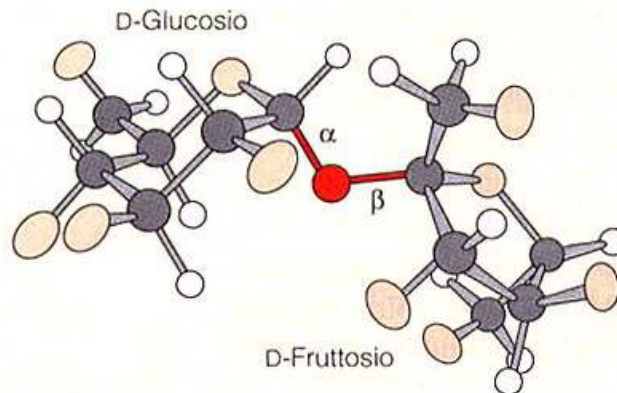
Maltosio:
 α -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 4) β -D-glucopiranosio



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

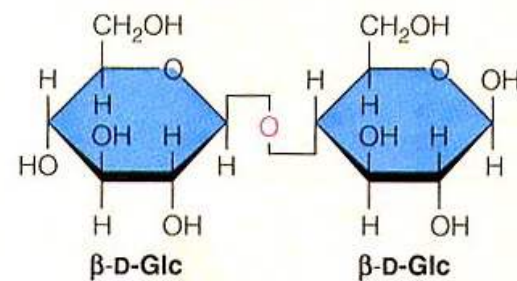
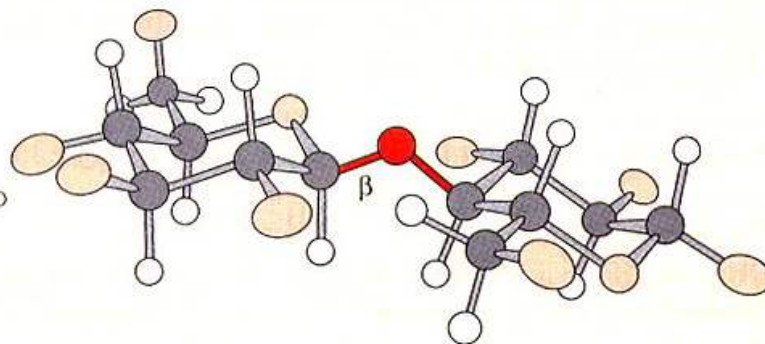


Saccarosio:
 α -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 2) β -D-fruttofuranoside

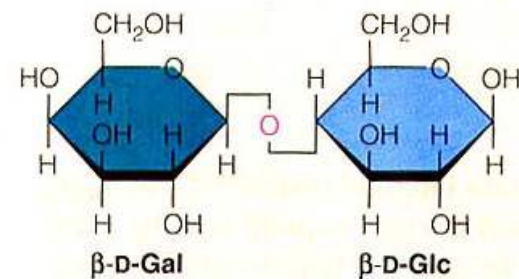
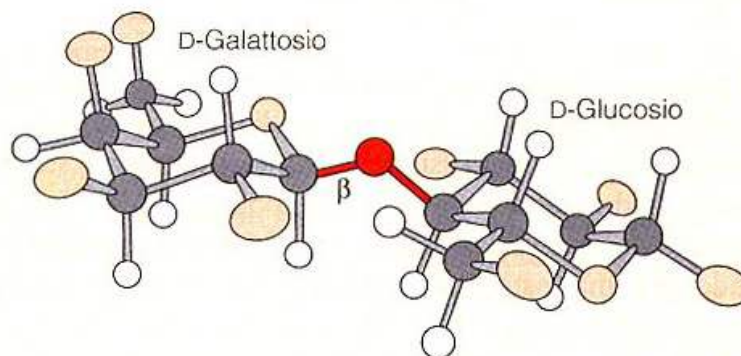


(b) DISACCARIDI con legami β

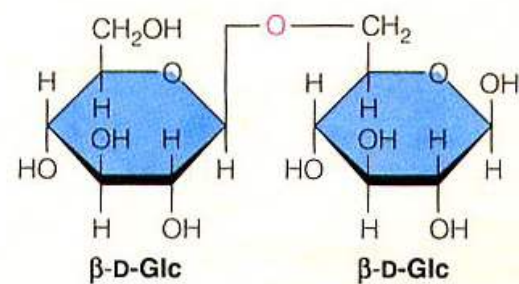
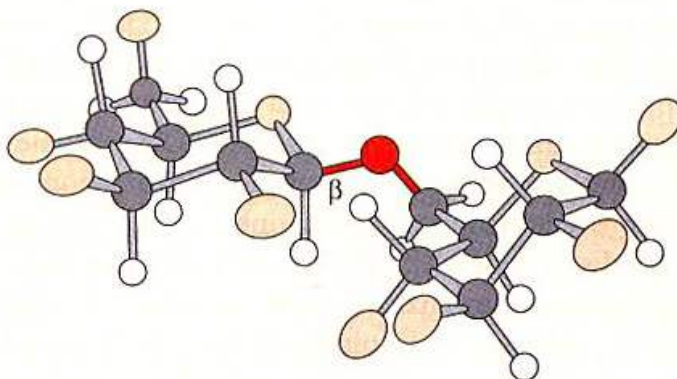
Cellobiosio:
 β -D-glucopiranosil
(1 \rightarrow 4) β -D-glucopiranosio



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



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



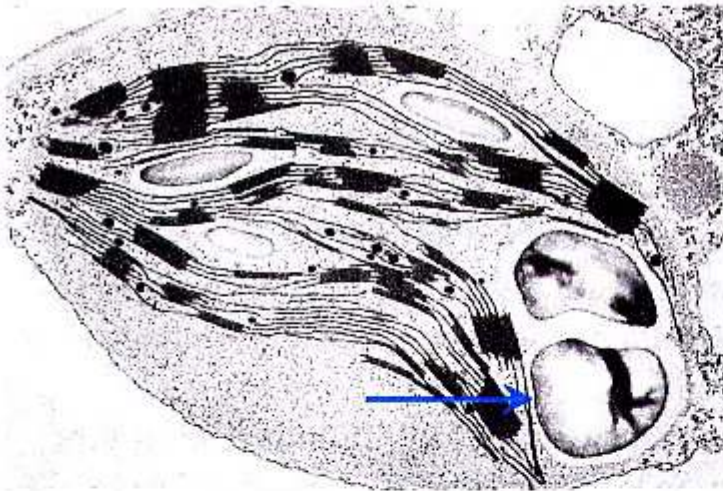
Polisaccaridi

I principali polisaccaridi sono

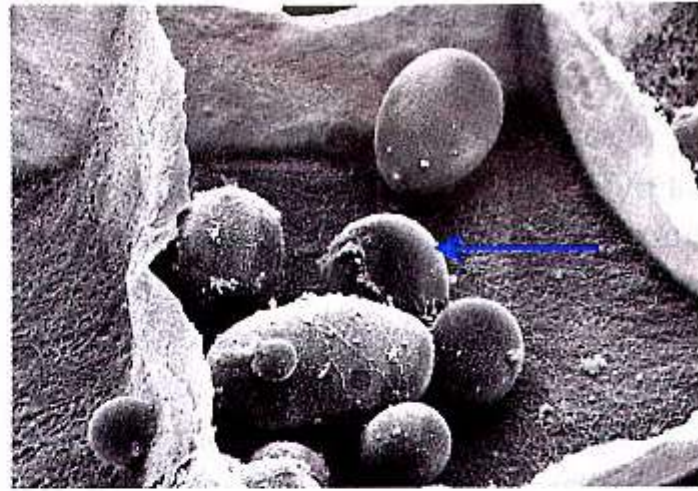
- **Amido** e **glicogeno** (amido animale) che essenzialmente fungono da riserve energetiche per piante e animali
- **Cellulosa** e **chitina** (parete cellulare batterica) quali polimeri strutturali

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



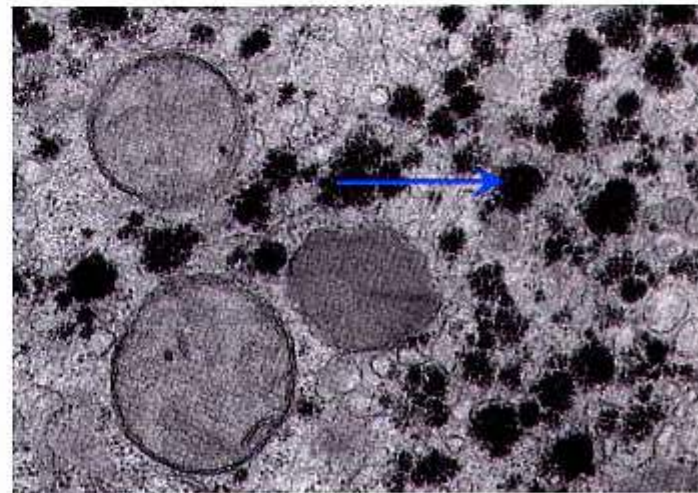
(a) Granuli del cloroplasto



(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.

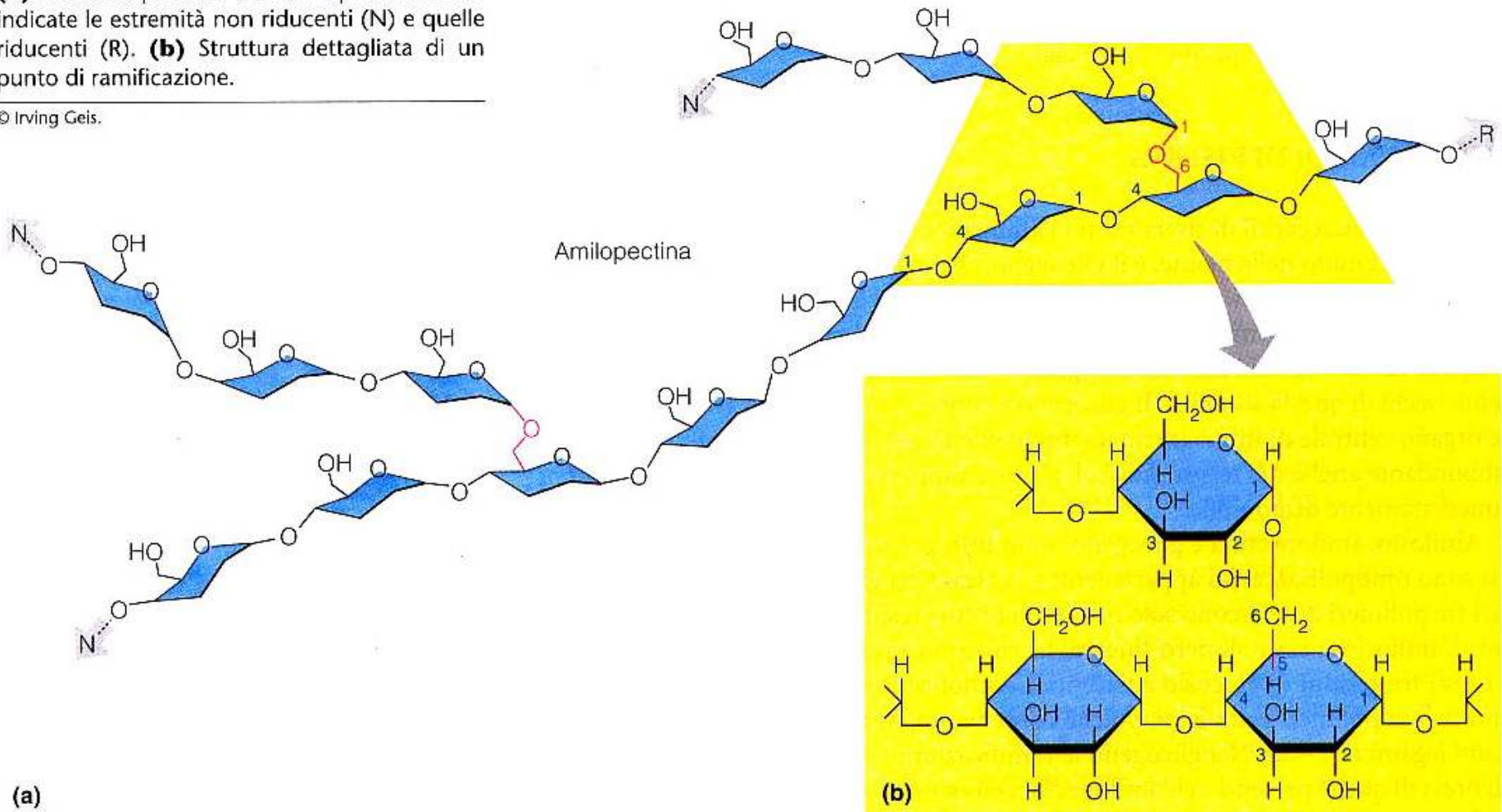
Il **glicogeno** è molto simile all'amilopectina solo che in questo polisaccaride le ramificazioni sono molto più frequenti e più corte (ramificazioni ogni 8 monomeri; fino a 50000 residui).

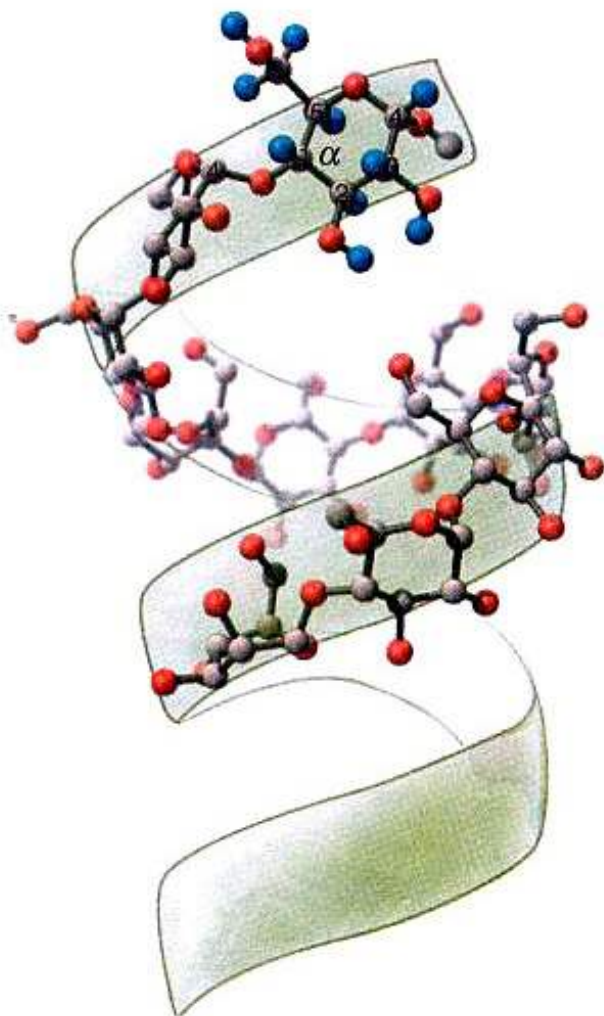
Quando c'è necessità di energia (glucosio) speciali enzimi (beta-amilasi, esoglicosilasi) staccano monomeri dal terminale non riducente del polimero. Questo "rosicchiare le estremità" in antitesi ad un taglio interno, evita la frammentazione del polimero che condurrebbe alla sua solubilizzazione, diffusione 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.

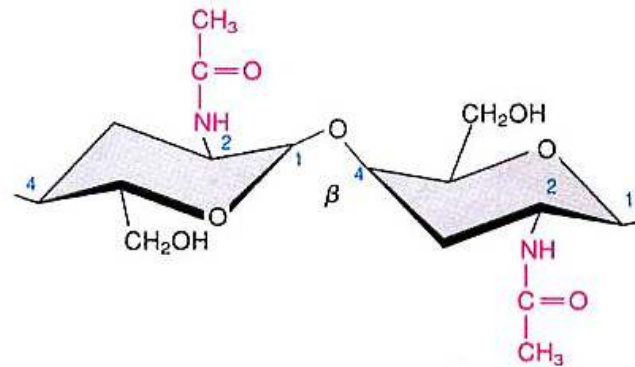




Struttura secondaria dell'amilo-
sio. L'orientamento dei residui di glu-
cosio favorisce la formazione dell'elica.
Si noti l'ampio "core" centrale. I lega-
mi idrogeno stabilizzano l'elica.

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)**.

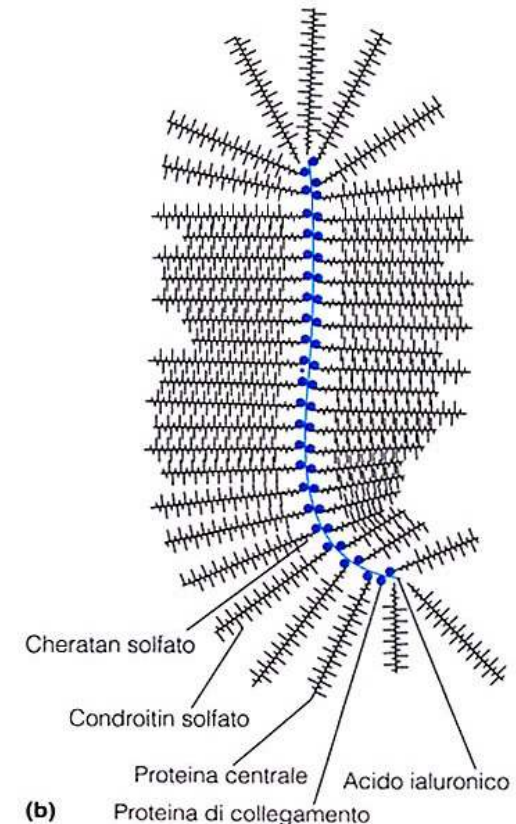
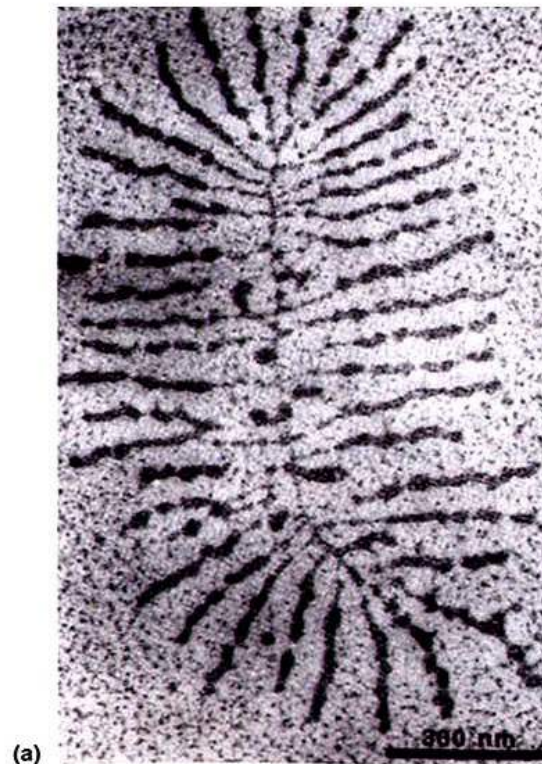
I glicosamminoglicani sono formati dal ripetersi di unità disaccaridiche in cui un monosaccaride è un amminozucchero (D-glucosammina o D-galattosammina anche N-acetilate) e il secondo monosaccaride è un acido alduronico. Spesso i gruppi alcolici o amminici possono essere solfatati. La presenza dei gruppi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

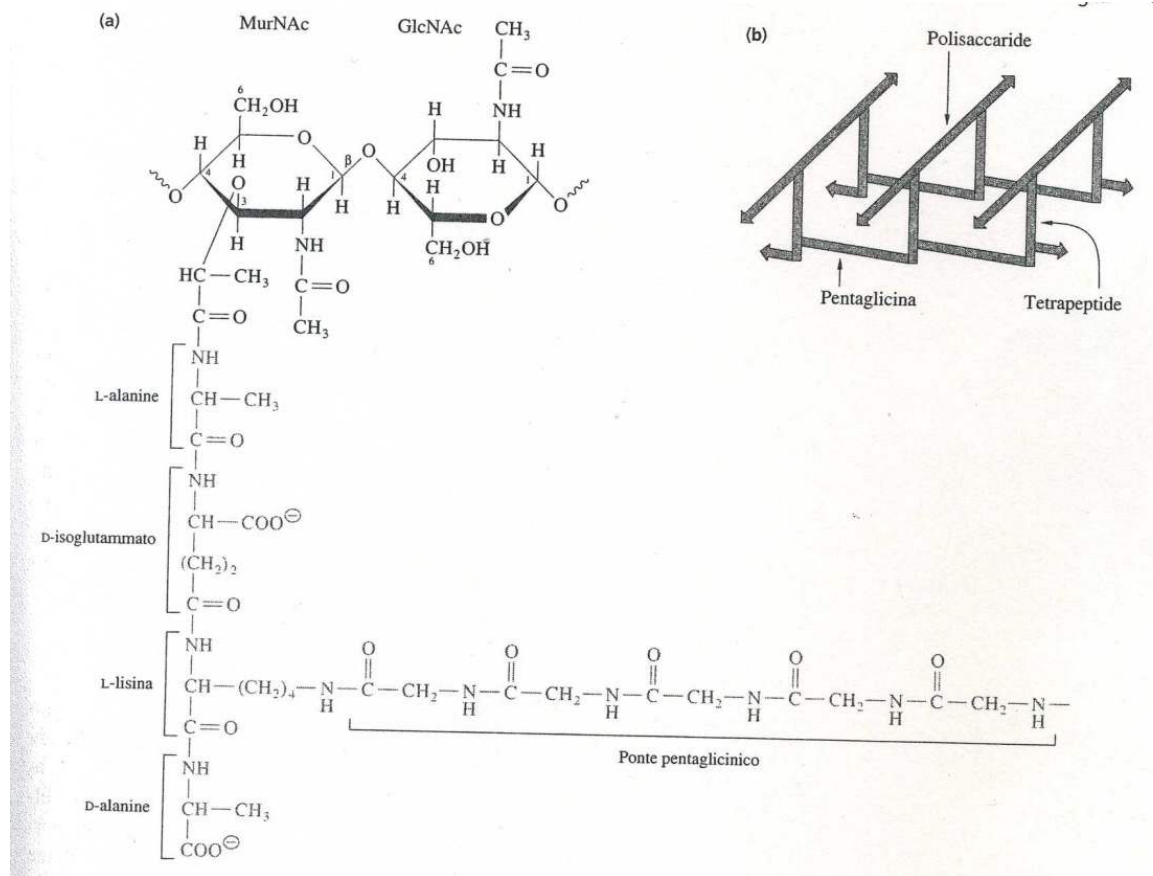
Per esempio la cartilagine è in grado di assorbire gli urti perché sottoposta a pressione libera l'acqua di idratazione e si reidrata a pressione cessata.



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

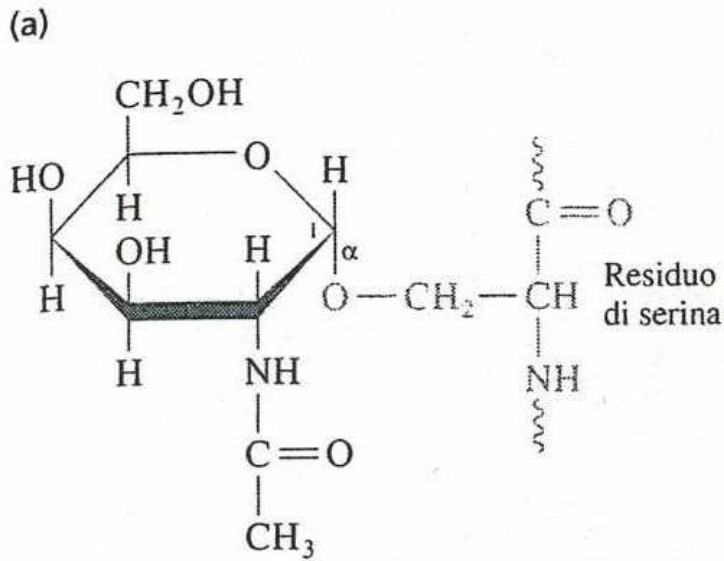
Sono **proteine che contengono oligosaccaridi legati covalentemente** (come i proteoglicani che sono un tipo di glicoproteine).

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

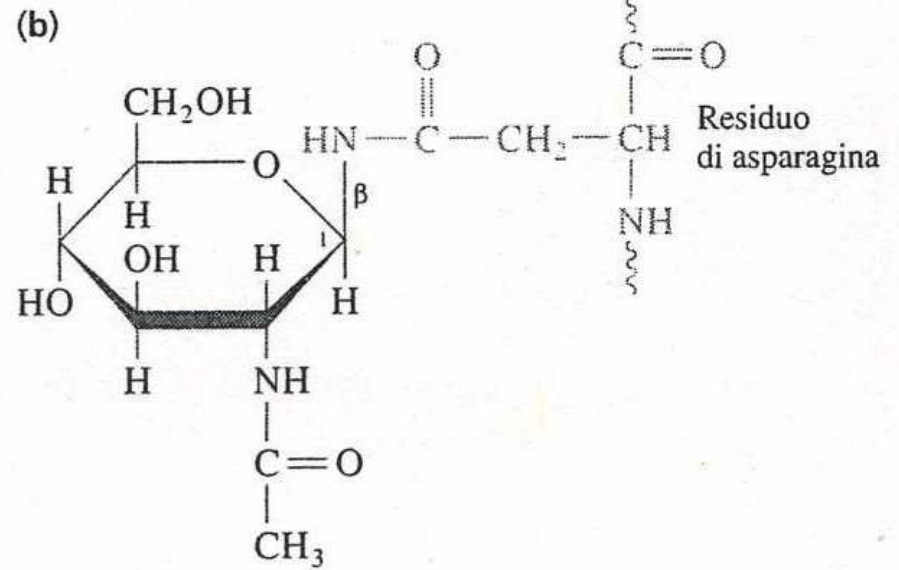
Le glicoproteine costituiscono un grande gruppo variegato comprendente: enzimi, ormoni, proteine strutturali e proteine trasportatrici.

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