CARBOIDRATI

Sono **aldeidi** o **chetoni** con diversi **gruppi ossidrilici**

Funzioni

riserva energetica

combustibili

intermedi metabolici

Impalcatura del **DNA** e **RNA**

I polisaccaridi sono **elementi strutturali** nella **parete cellulare** di **batteri** e **piante**

Glicoproteine e glicolipidi

Mediatori delle interazioni cellulari

Monosaccaridi - Oligosaccaridi - Polisaccaridi

I carboidrati sono macromolecole costituite da **unità monomeriche** chiamate monosaccaridi.

Monosaccaridi

Contengono da **3** a **9** atomi di **carbonio**.

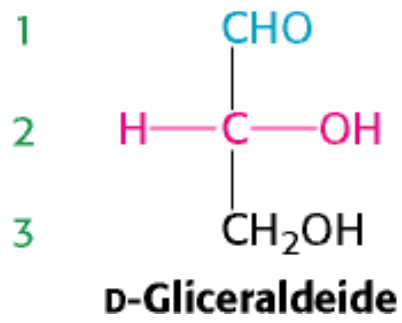
Presentano diversi atoni di carbonio **chirali**.

Possono **legarsi l'uno all'altro** formando strutture **oligosaccaridiche** caratterizzate da **un'elevata diversità** grazie alla quale possono **svolgere svariate funzioni**.

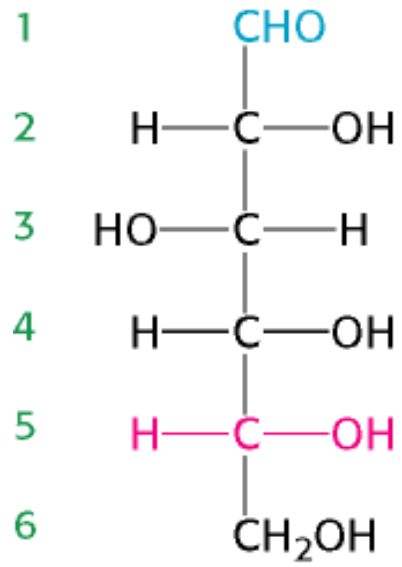
Monosaccaridi

Sono **aldeidi** o **chetoni** che hanno due o più **gruppi ossidrilici**

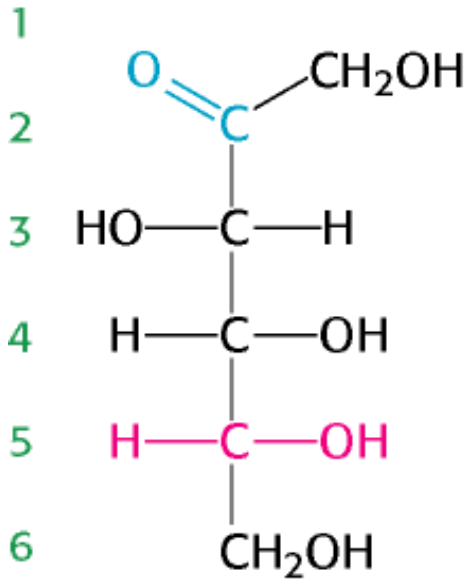
$(C\text{-}H_2O)_n$



D-Gliceraldeide

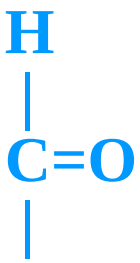


D-Glucosio

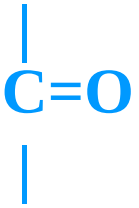


D-Fruttosio

gruppo alcolico



gruppo aldeidico

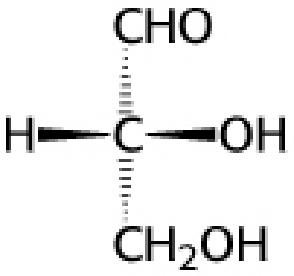


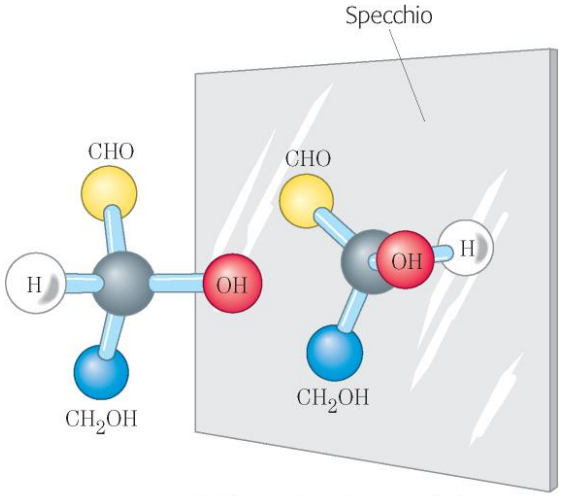
gruppo chetonico

Aldosi e Chetosi a n=3 atomi di carbonio

TRIOSI

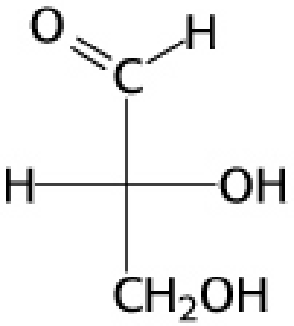
Formula prospettica



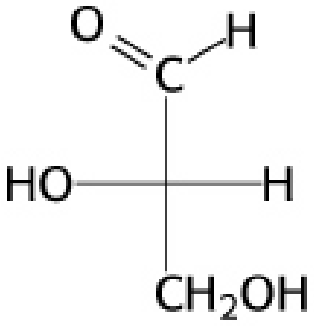


Modelli a palle-e-bastoncini

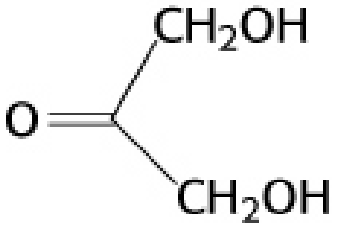
Proiezioni di Fischer



D-Gliceraldeide



L-Gliceraldeide



Diidrossiacetone

$2^1=2$

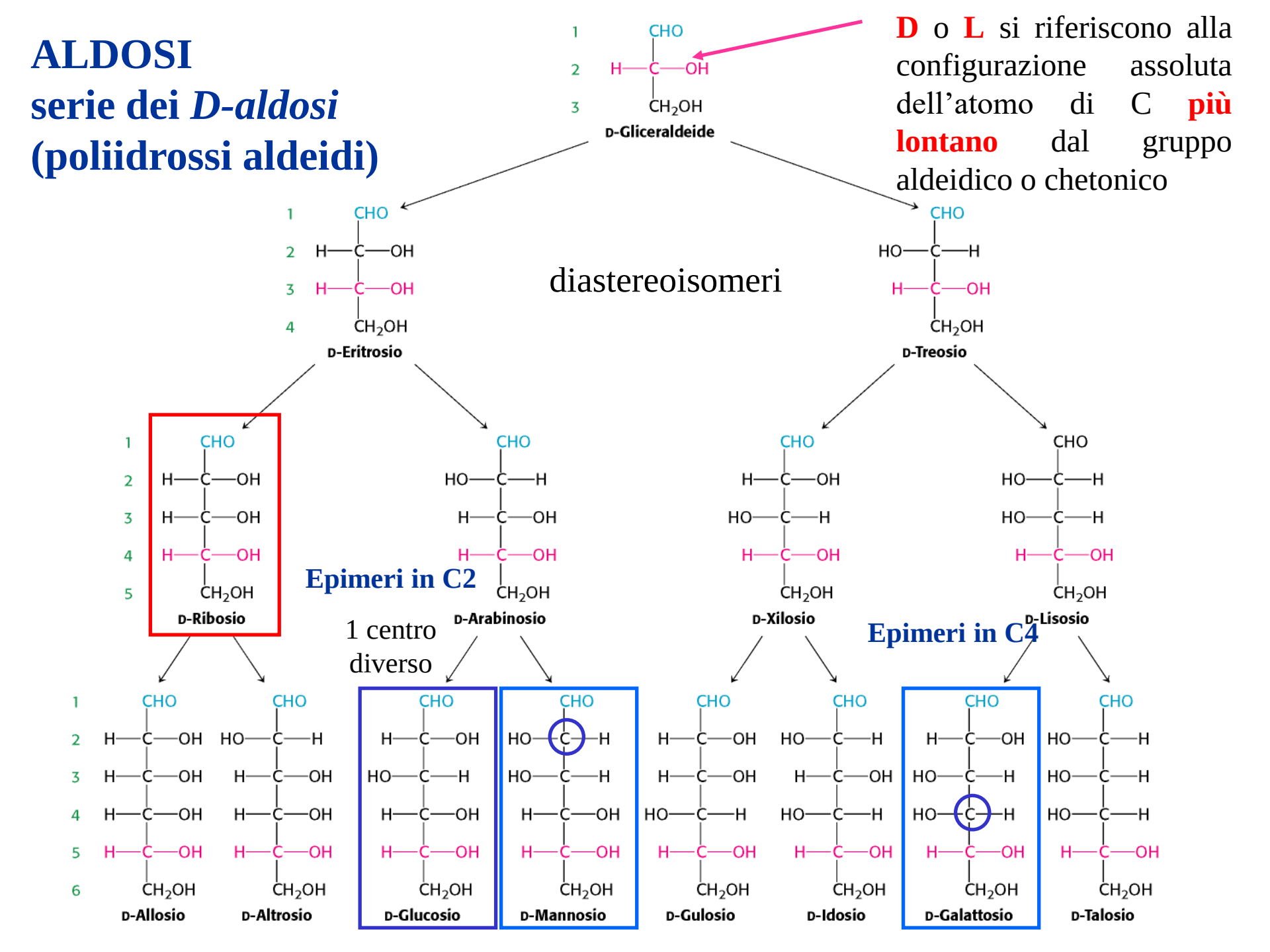
enantiomeri

Una molecola con *n* centri chirali può avere 2^n **stereoisomeri**

La maggior parte degli **esosi** presenti negli ***organismi viventi*** appartiene alla serie degli **isomeri D**

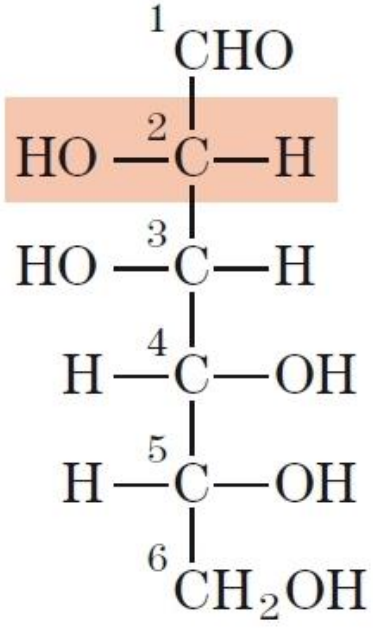
ALDOSI
serie dei *D-aldosi*
(poliidrossi aldeidi)

D o **L** si riferiscono alla configurazione assoluta dell'atomo di C **più lontano** dal gruppo aldeidico o chetonico

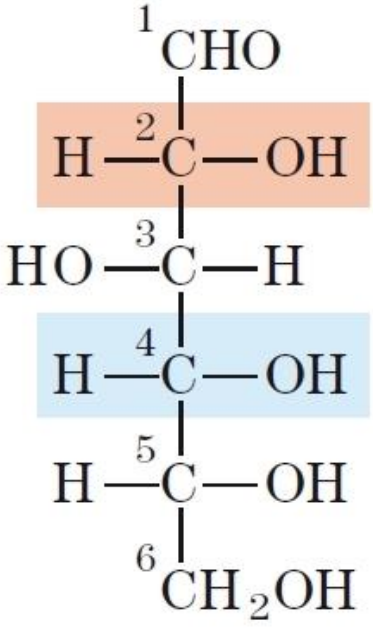


D-glucosio ed i suoi due epimeri

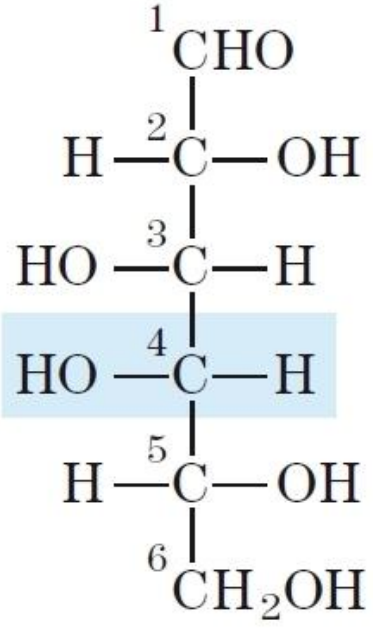
differiscono da D-glucosio solo nella configurazione di un centro chirale



D-Mannosio
(epimero in C-2)

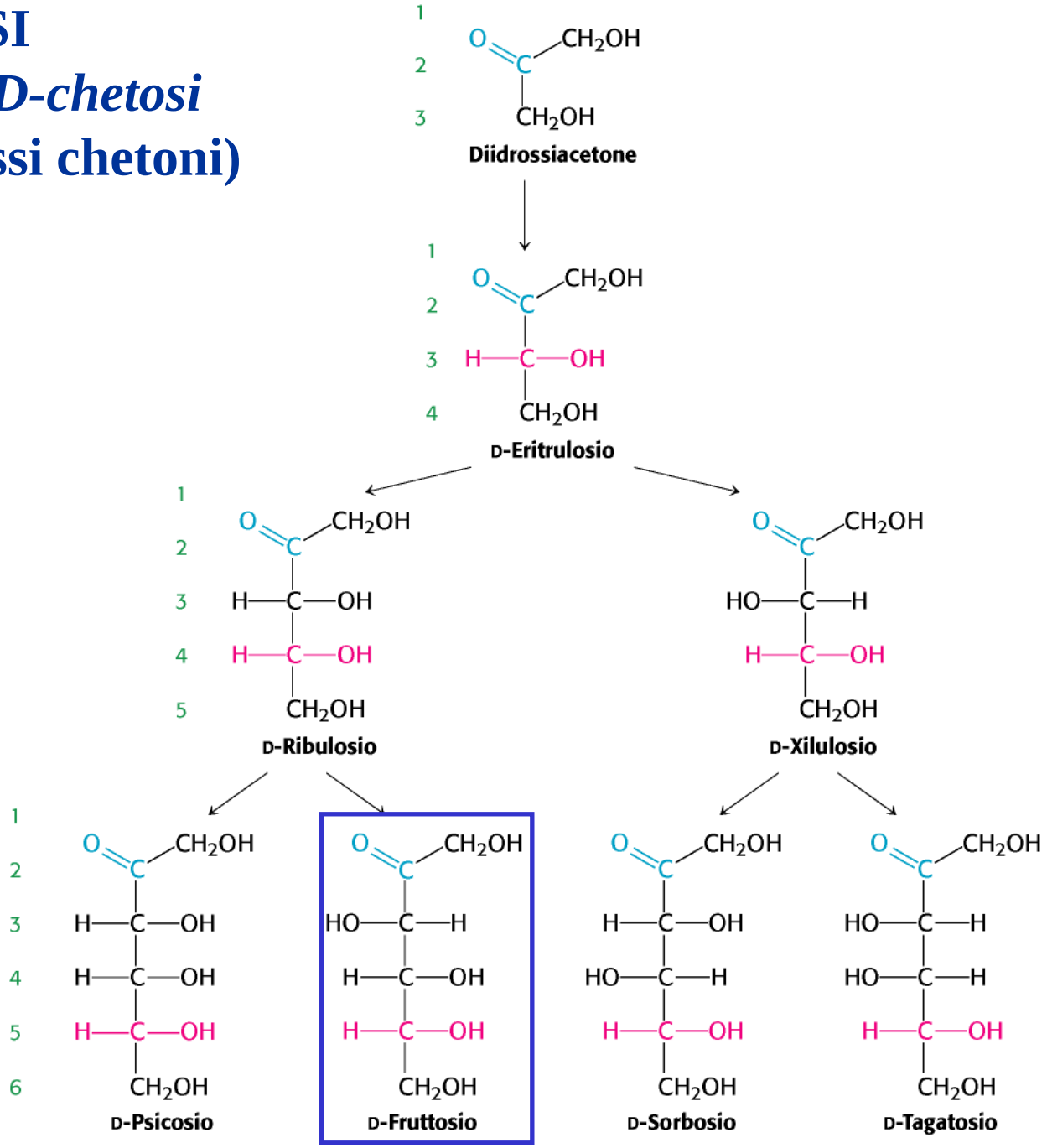


D-Glucosio



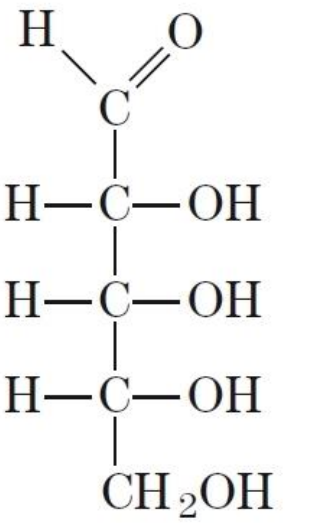
D-Galattosio
(epimero in C-4)

CHETOSI
serie dei *D-chetosi*
(poliidrossi chetoni)

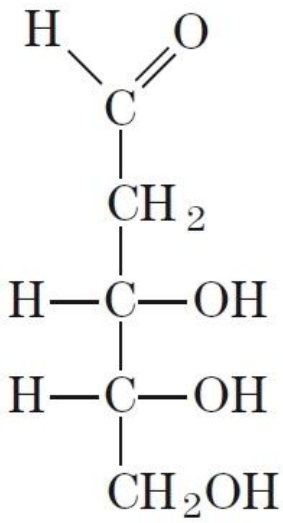


D-RIBOSIO

è il pentoso più importante per le nostre cellule



D-Ribosio,
un aldopentosio

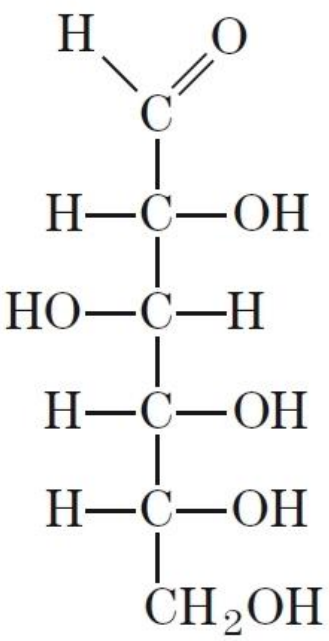


2-Deossi-D-ribosio,
un aldopentosio

Il **D-ribosio** è un componente degli acidi ribonucleici (**RNA**)

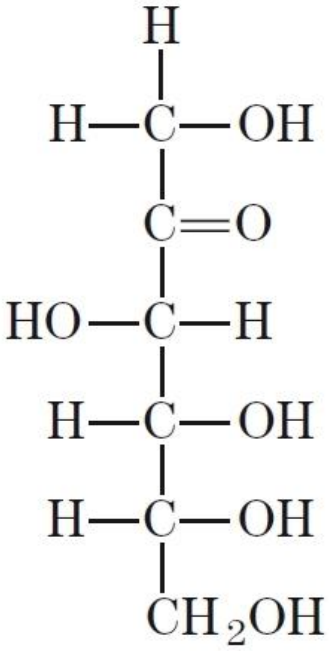
Il **2-Deossi-D-ribosio** è un componente dell' acido deossiribonucleico (**DNA**)

D-Glucosio



D-Glucosio,
un aldoesosio

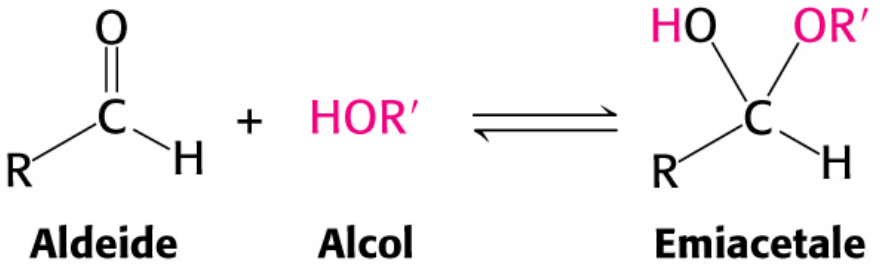
D-Fruttosio



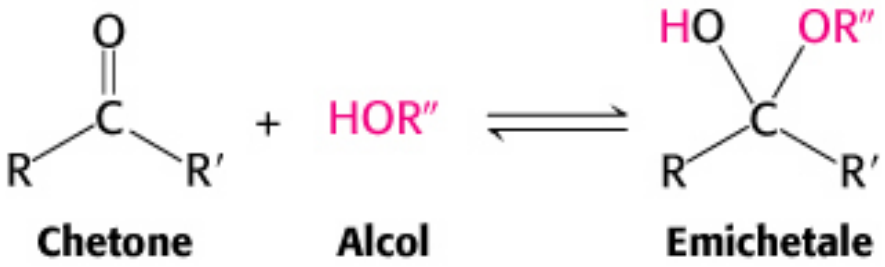
D-Fruttosio,
un chetoesosio

Ciclizzazione di pentosi ed esosi

Formazione di emiacetali e emichetali



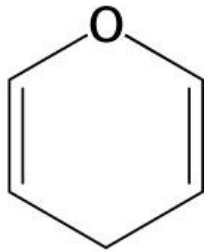
Aldeide **Alcol** **Emiacetale**



Chetone **Alcol** **Emichetale**

Ciclizzazione intramolecolare

Furano

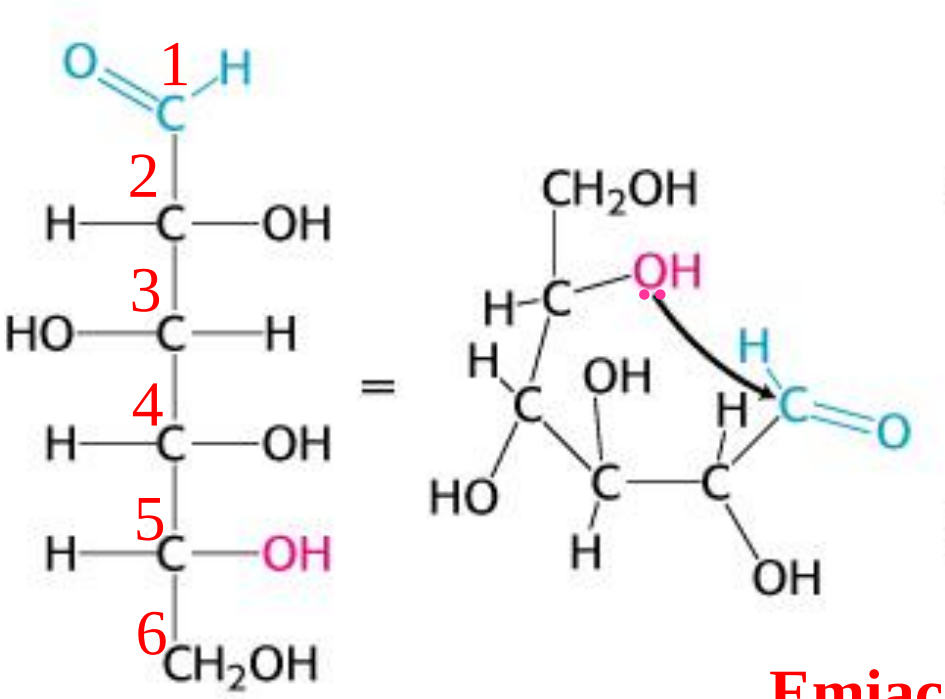


Pirano

Anelli furanosici e piranosici

Ciclizzazione del glucosio

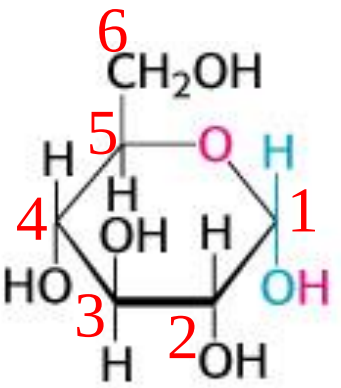
Carboidrati quali il glucosio, il fruttosio ed il ribosio **non esistono in soluzione in forma di catene aperte**, ma tendono a ciclizzare dando **strutture ad anello più stabili.**



D-Glucosio

<1% (forma a catena aperta)

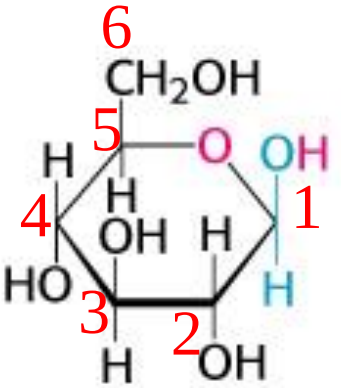
Emiacetale intramolecolare



α-D-Glucopiranosio **1/3**

Anomeri al C1

Proiezioni di Haworth

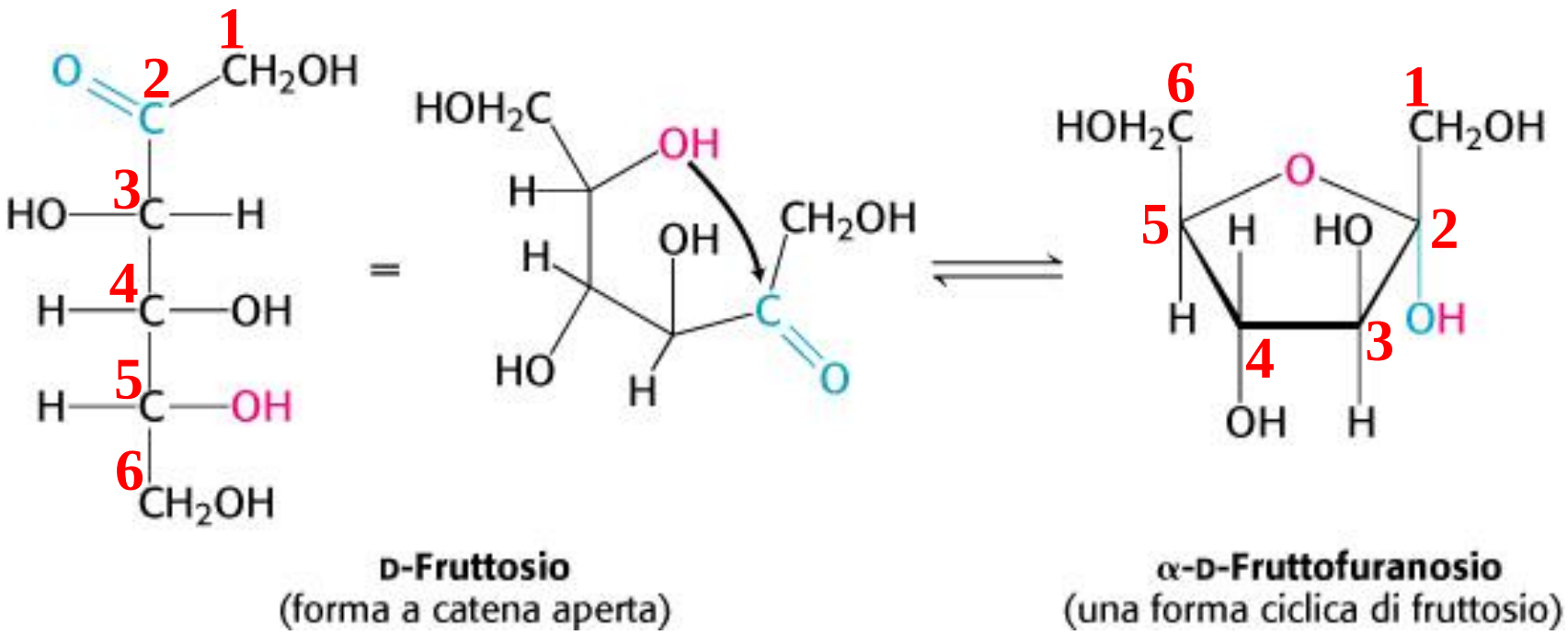


β-D-Glucopiranosio **2/3**

Anomero α: il gruppo **OH** al **C1** si trova dal lato opposto dell'anello rispetto al gruppo **CH_2OH** legato al **C** che designa la serie sterica **D**- o **L**.

Anomero β: il gruppo **OH** al **C1** si trova dallo stesso lato dell'anello rispetto al gruppo **CH_2OH** legato al **C** che designa la serie sterica **D**- o **L**.

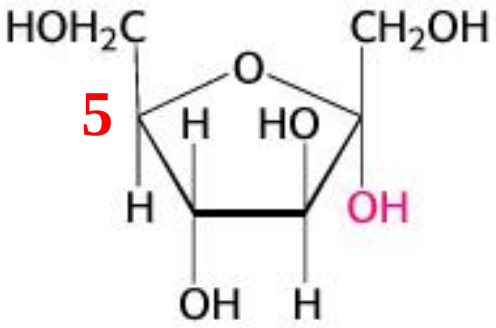
Ciclizzazione del Fruttosio



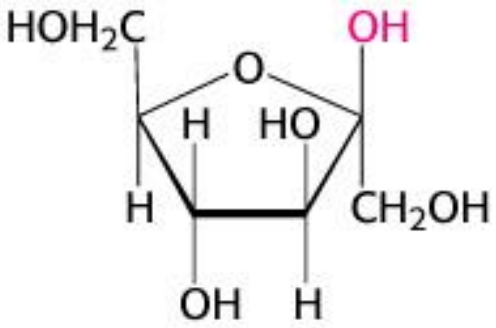
Emichetale intramolecolare

Forme cicliche del Fruttosio

Il fruttosio può ciclizzare dando forme **furanosiche** e **piranosiche**



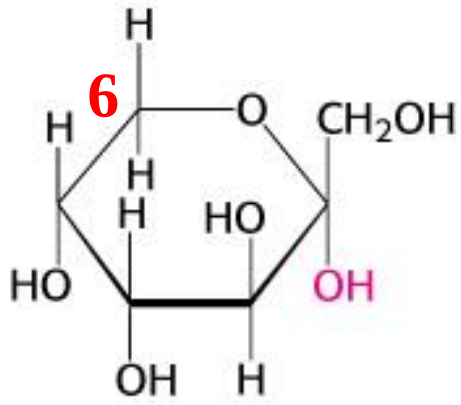
α-D-Fruttofuranosio



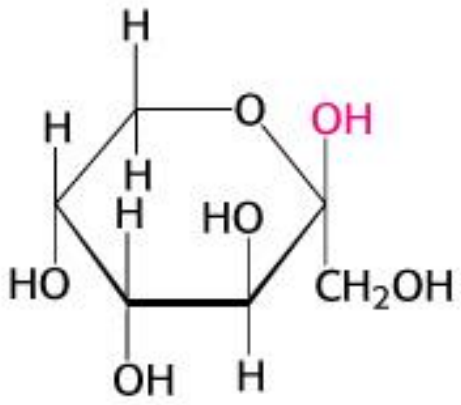
β-D-Fruttofuranosio

Furanosica

Predomina in derivati del fruttosio



α-D-Fruttopiranosio



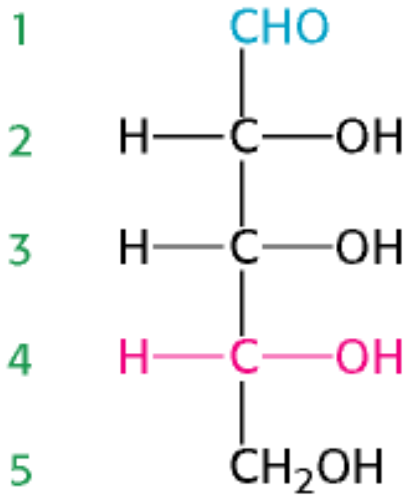
β-D-Fruttopiranosio

Piranosica

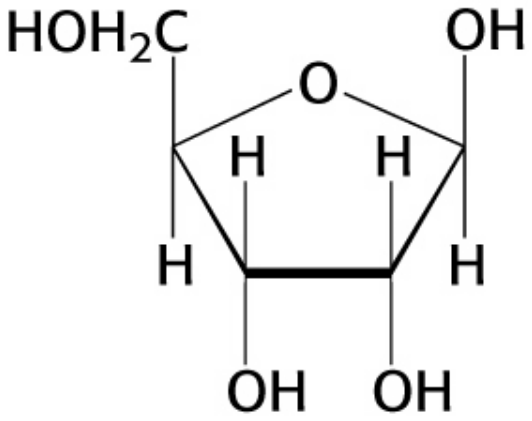
Predomina nel fruttosio libero in soluzione

Forma ciclica del ribosio

Forma anelli furanosici

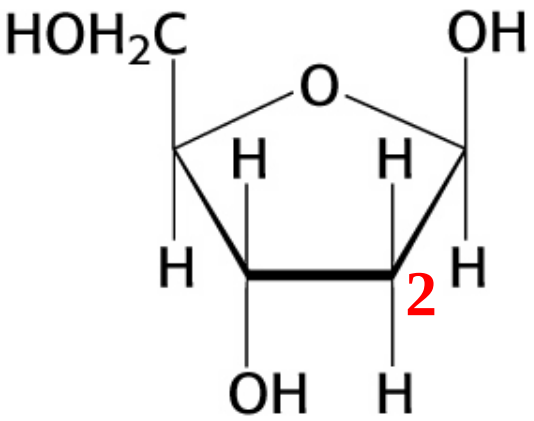


D-Ribosio



D-Ribosio

RNA

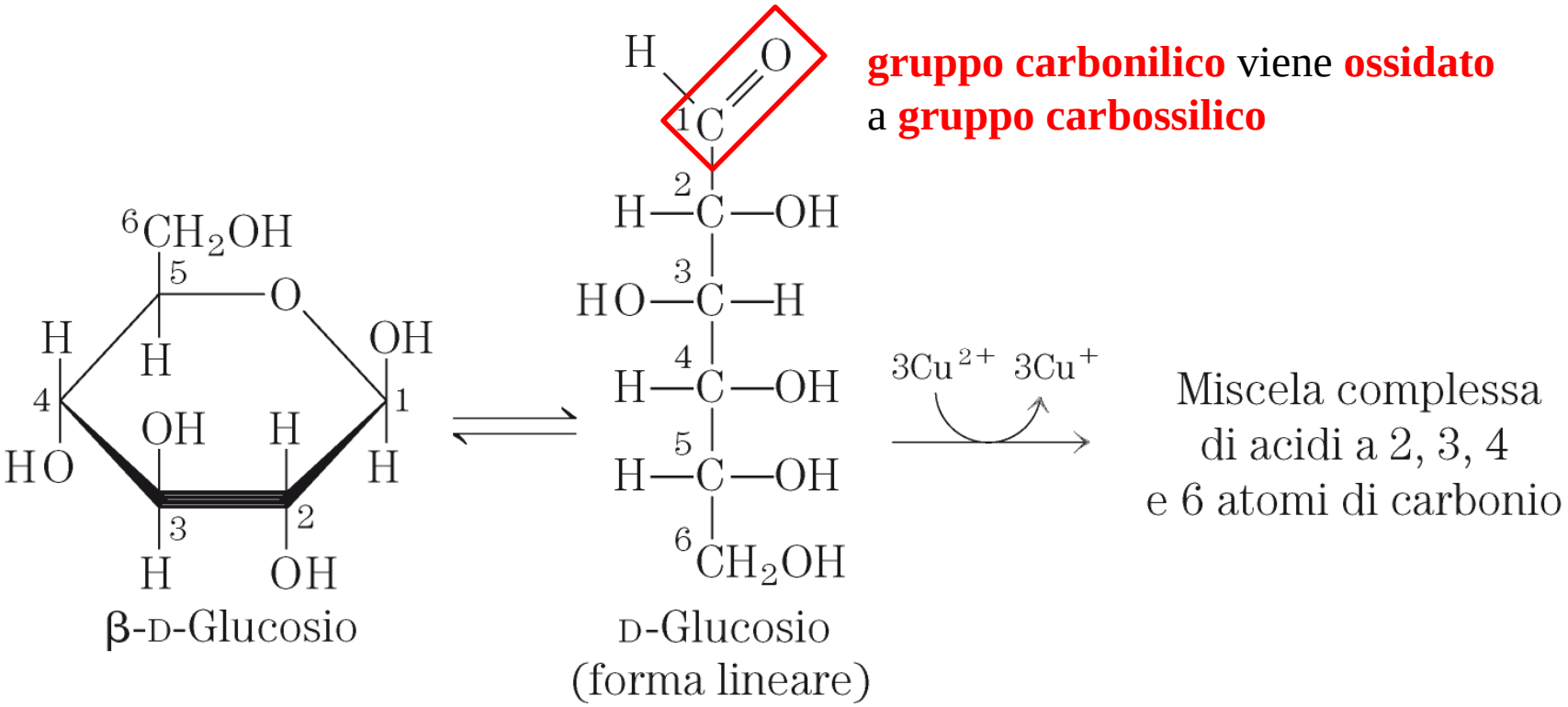


2-Deossi-D-ribosio

DNA

Gli zuccheri come agenti riducenti

Reazione di Feheling



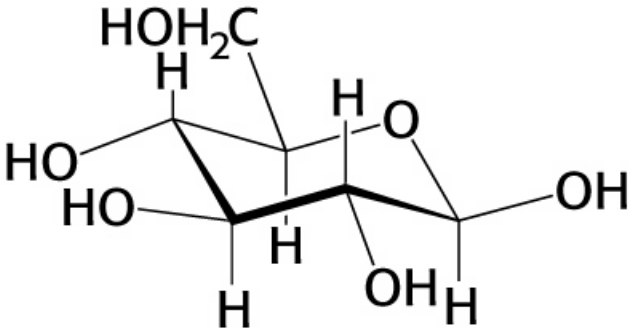
I monosaccaridi possono **essere ossidati** da **agenti ossidanti** come lo ione **Cu^{2+}**

Il **gruppo carbonilico** viene **ossidato** a **gruppo carbossilico**

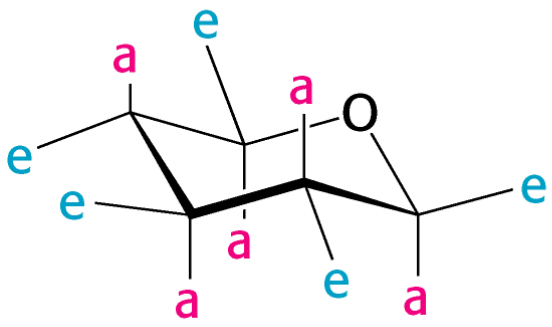
Per questo motivo vengono definiti **zuccheri riducenti**

Gli anelli furanosici e piranosici possono assumere diverse conformazioni

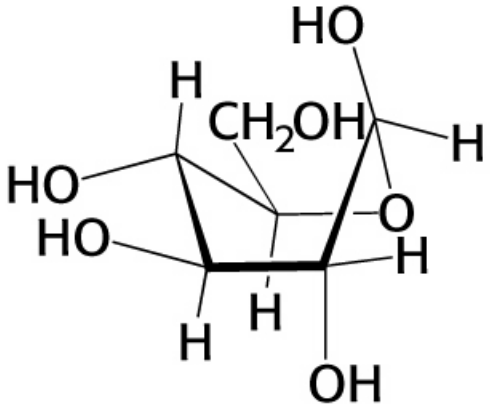
β-D-glucopiranosio



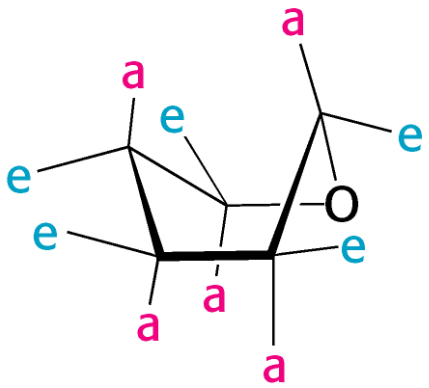
Conformazione a sedia



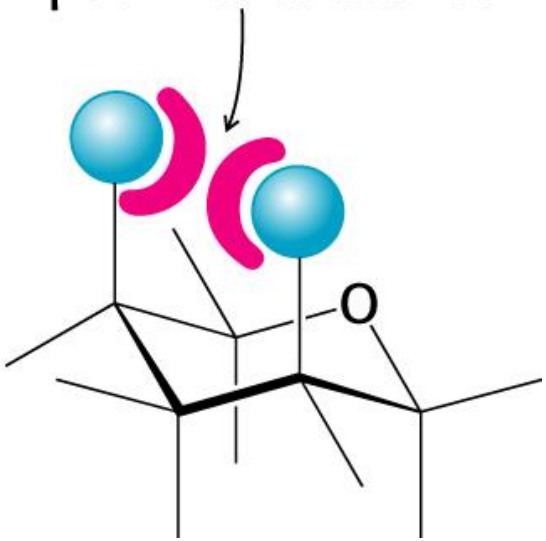
Tutte le posizioni assiali sono occupate da atomi di H



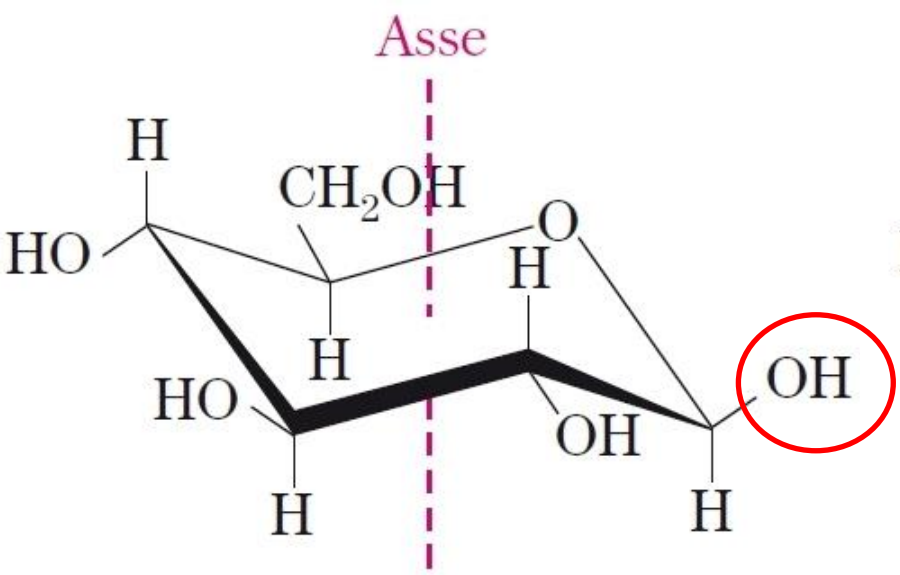
Conformazione a barca



Impedimento sterico



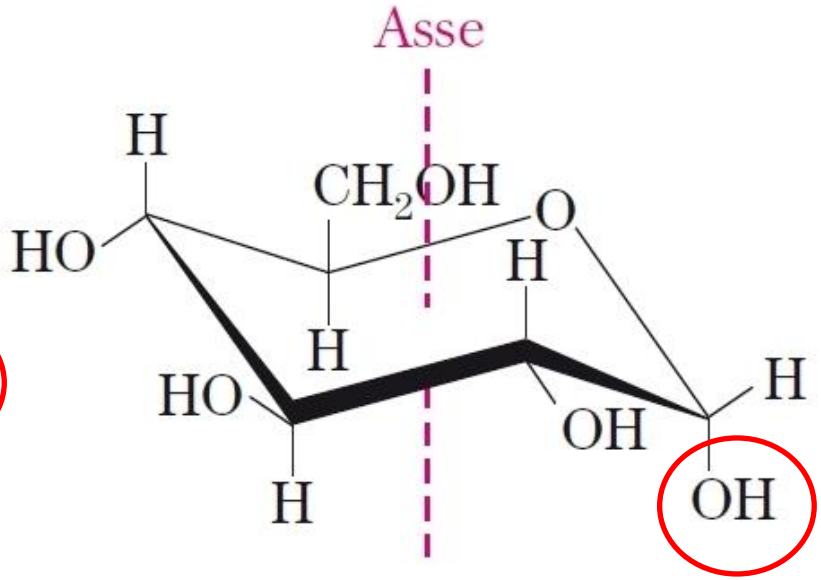
D-Glucosio



β-D-glucopiranosio

2/3

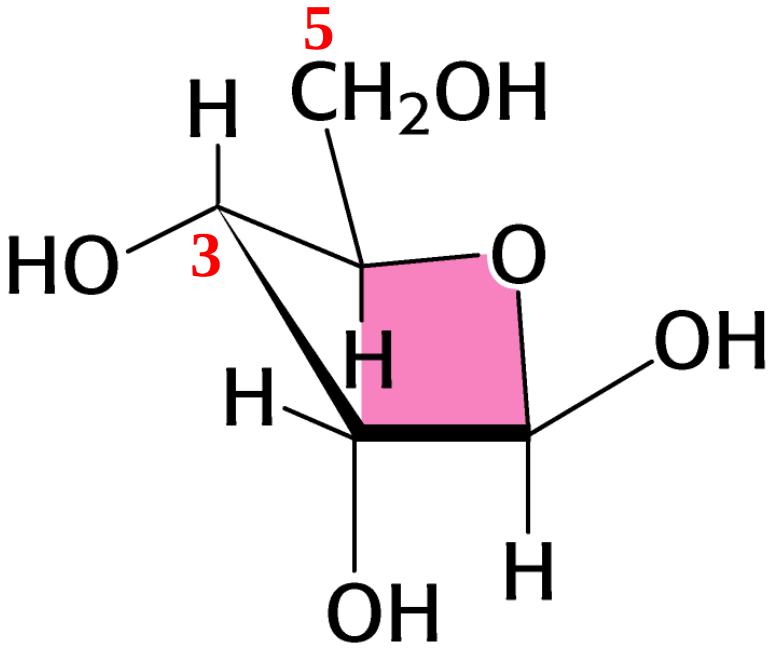
Forma più stabile con H in posizione assiale



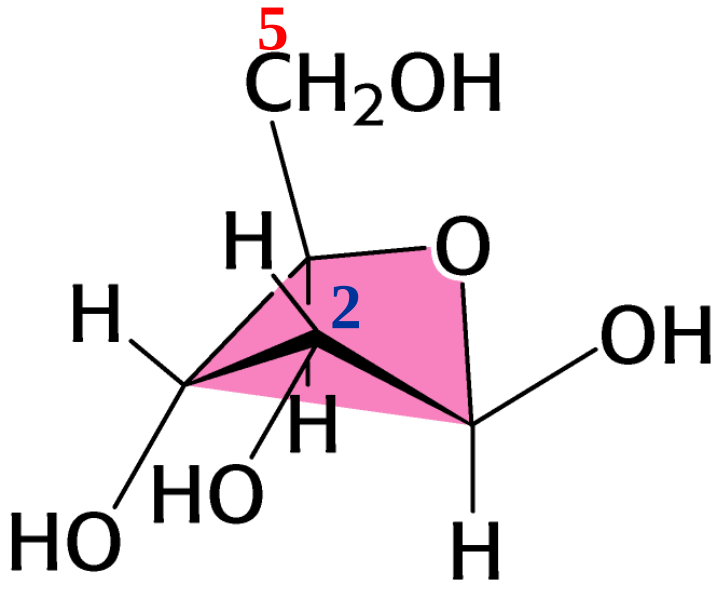
α-D-glucopiranosio

1/3

Conformazioni a busta del β-D-Ribosio

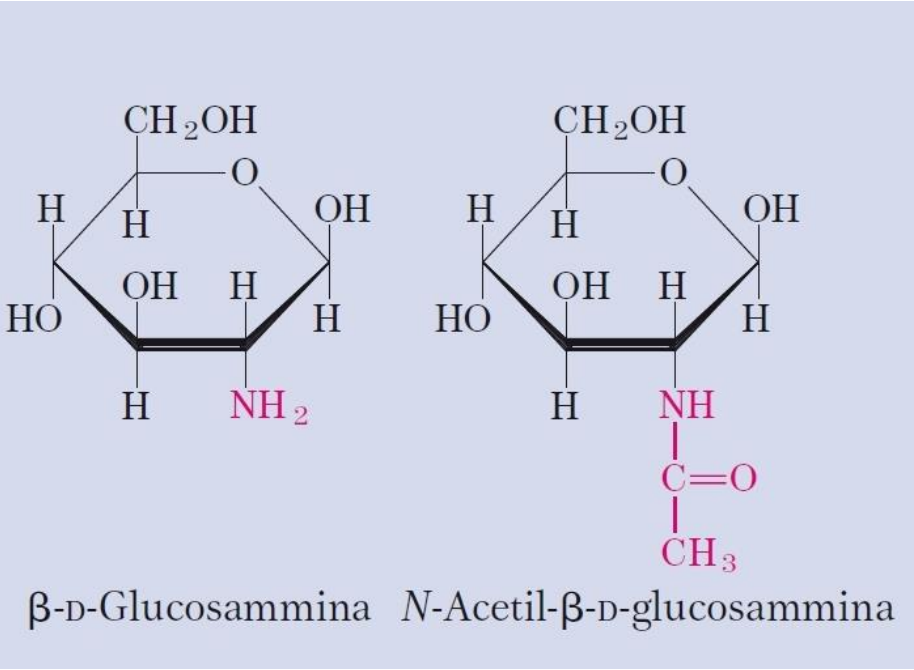


C-3-endo



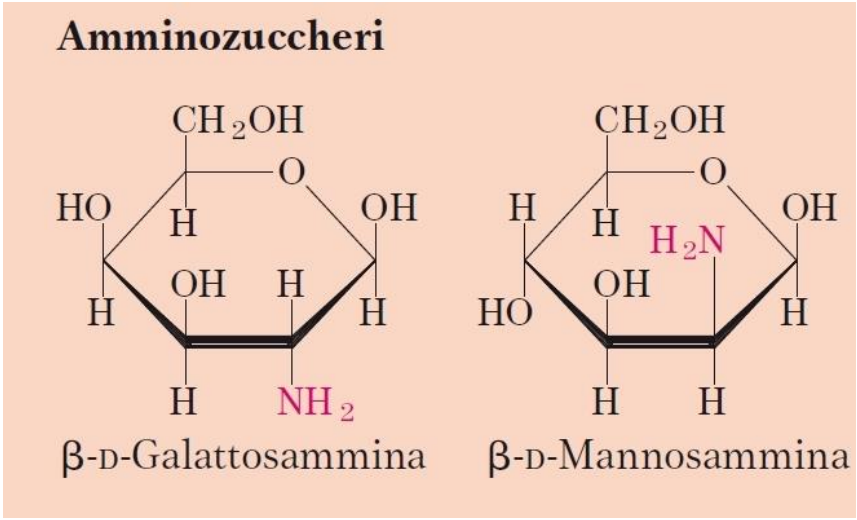
C-2-endo

Monosaccaridi modificati

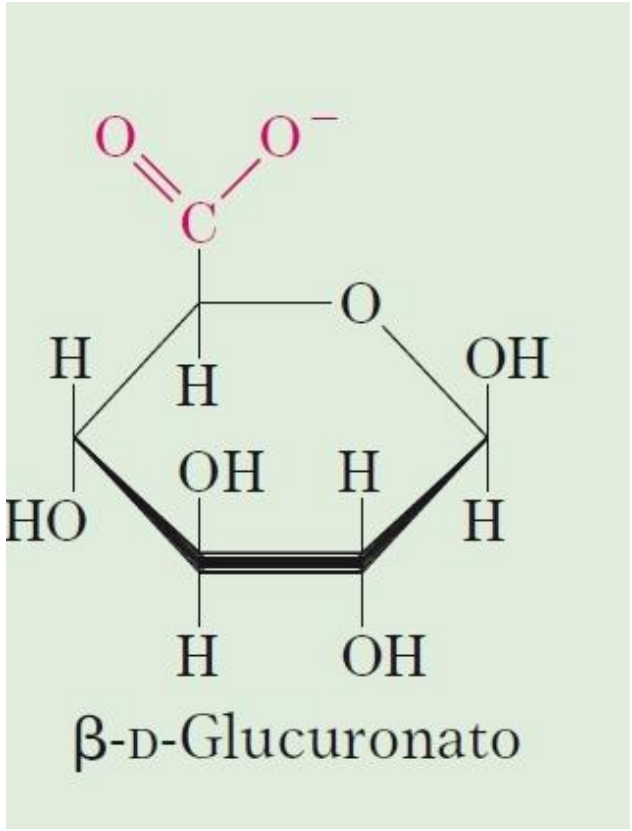


Amminozuccheri: un gruppo -NH_2 sostituisce un -**OH** dell'esoso corrispondente.

Gli **N-acetil derivati** sono componenti di molti polimeri tra cui quelli delle ***pareti cellulari batteriche.***

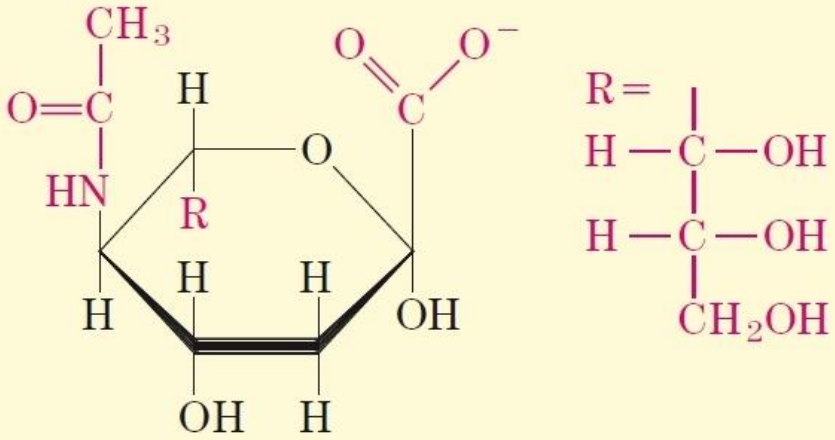


Zuccheri acidi contengono gruppi carbossilici



β-D-Glucuronato

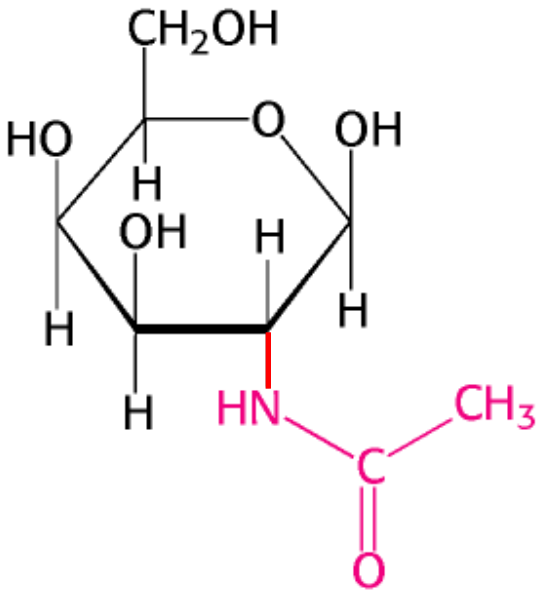
Zuccheri acidi



Acido *N*-acetilneuramminico
(acido sialico)

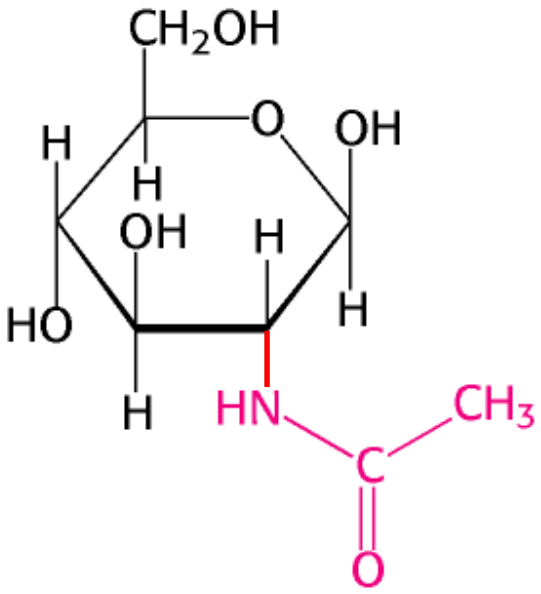
Monosaccaridi modificati

Legame N-glicosidico



β-D-Acetilgalattosammina
(GalNAc)

galattosio



β-D-Acetilglucosammina
(GlcNAc)

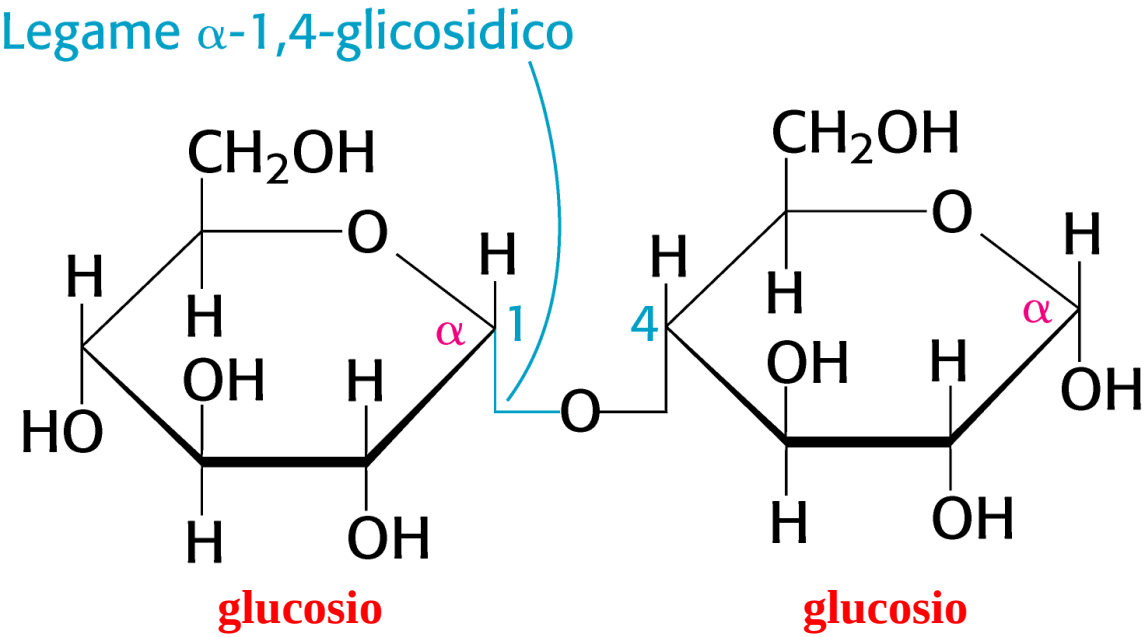
glucosio

Oligosaccaridi

Legame O-glicosidico

Gli oligosaccaridi sono carboidrati formati da più monosaccaridi legati mediante legami O-glicosidici

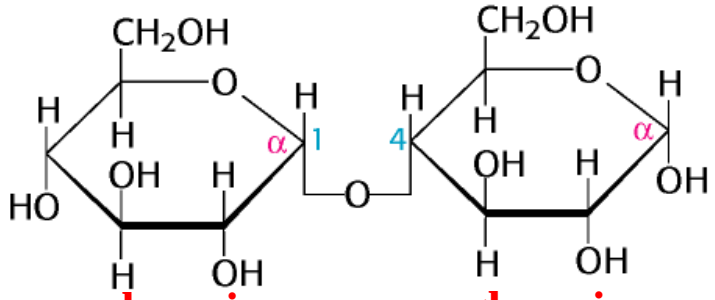
Il legame si forma per **condensazione** tra **l'OH emiacetalico** del primo monosaccaride con uno degli **OH** del **secondo monosaccaride**



Maltosio

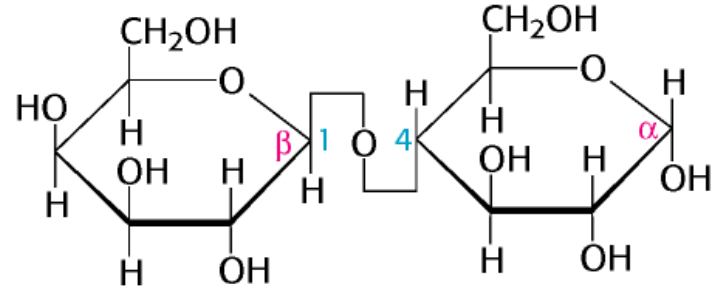
DISACCARIDI

Carbonio anomerico



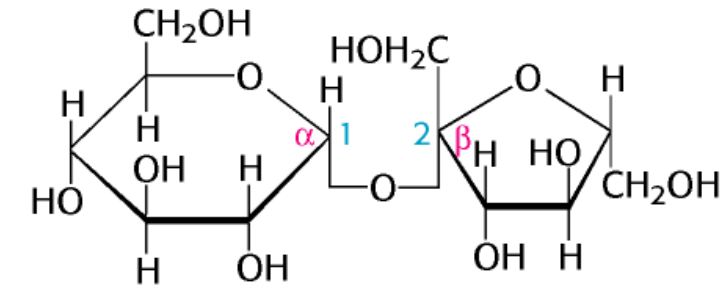
α-D-Glucopiranosil-(1→4)-α-D-glucopiranosio

Legame O-glicosidico α 1-4



β-D-Galattopiranosil-(1→4)-α-D-glucopiranosio

Legame O-glicosidico β 1-4



α-D-Glucopiranosil-(1→2)-β-D-fruttofuranosio

Legame O-glicosidico 1-2 α rispetto al glucosio e β rispetto al fruttosio

Il legame O-glicosidico unisce i due carboni anomerici

POLISACCARIDI

Omopolisaccaridi

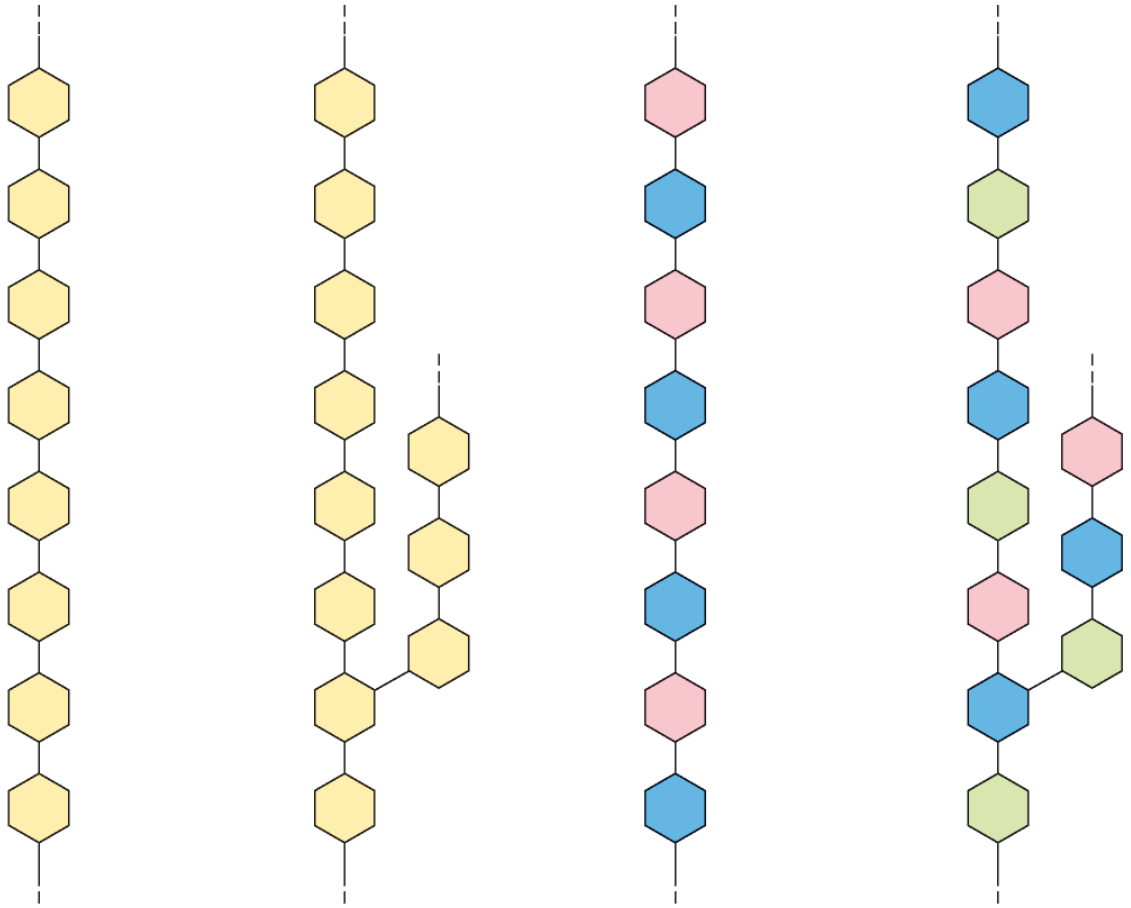
Non ramificato

Ramificato

Eteropolisaccaridi

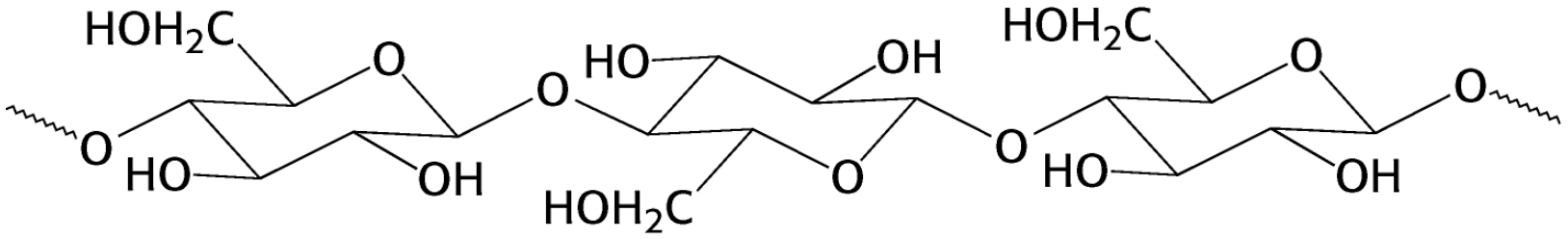
Due tipi di monomeri non ramificati

Diversi tipi di monomeri ramificati



POLISACCARIDI

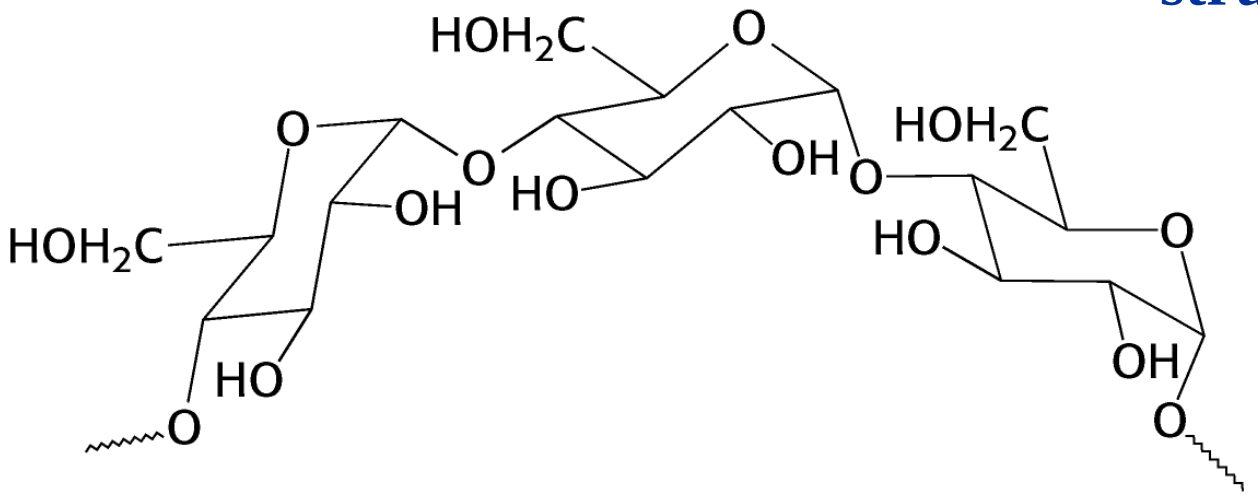
Polimeri del glucosio



Cellulosa
(legami β-1,4)

β

Funzione strutturale

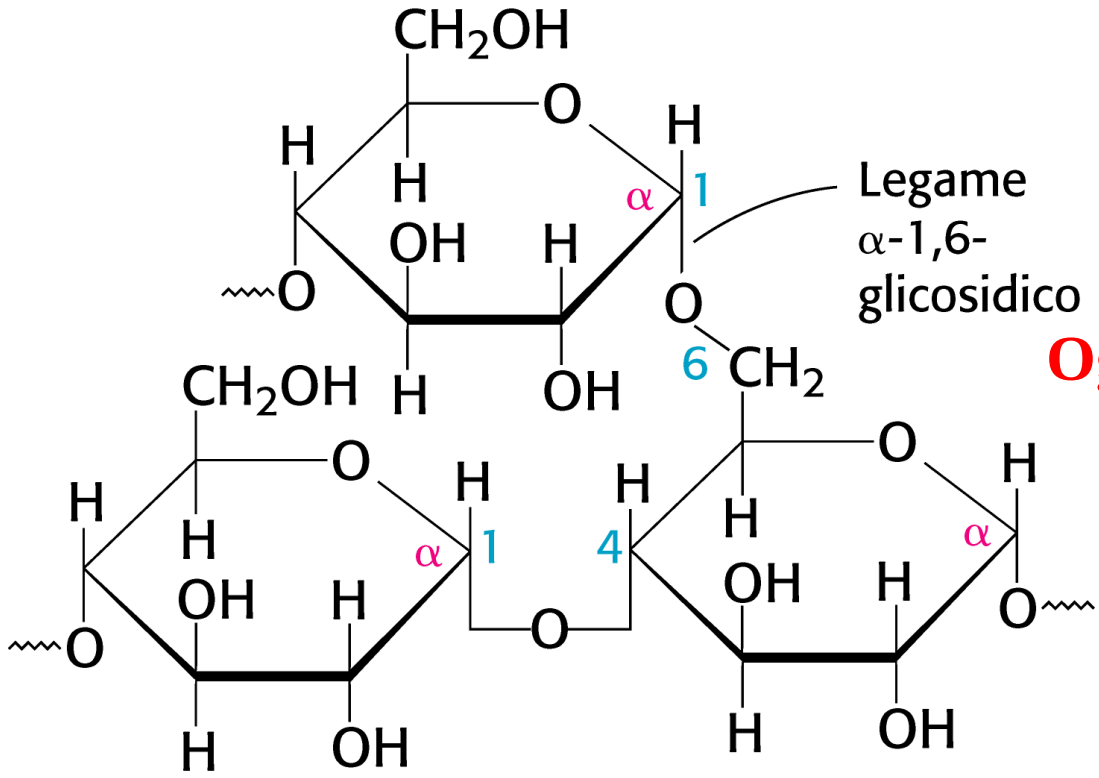


Amido e Glicogeno
(legami α-1,4)

α

Funzione di riserva

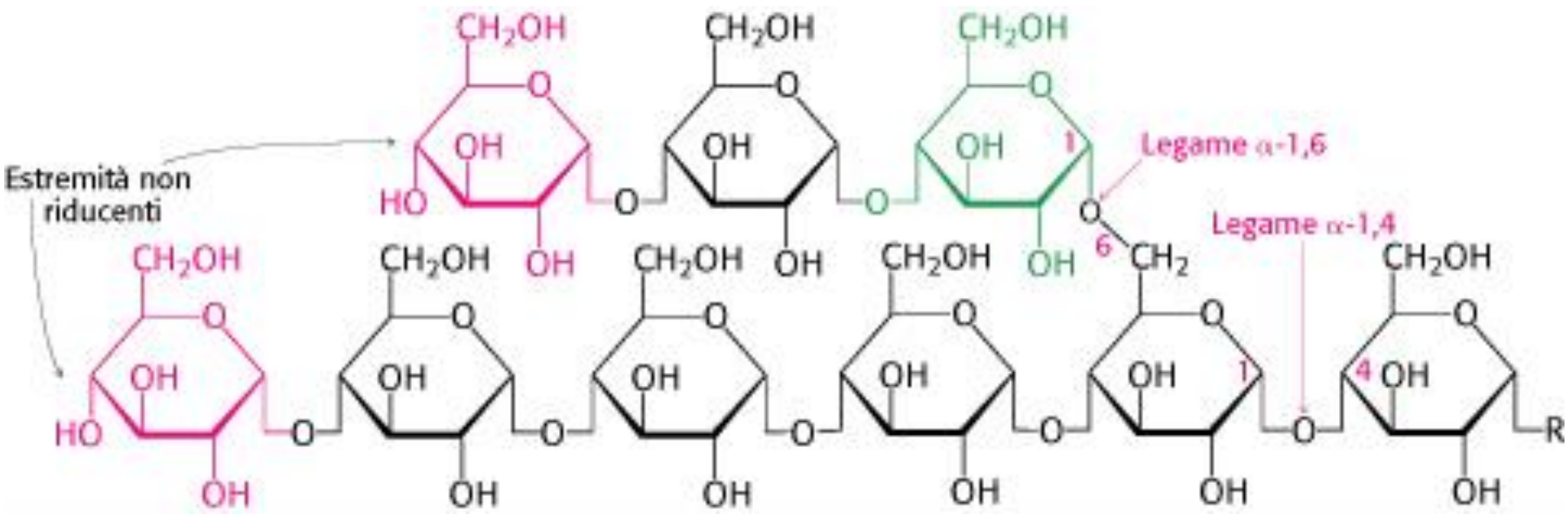
Il glicogeno contiene ramificazioni



Amido Amilosio (lineare)

Amilopectina (ramificato ogni 30 residui)

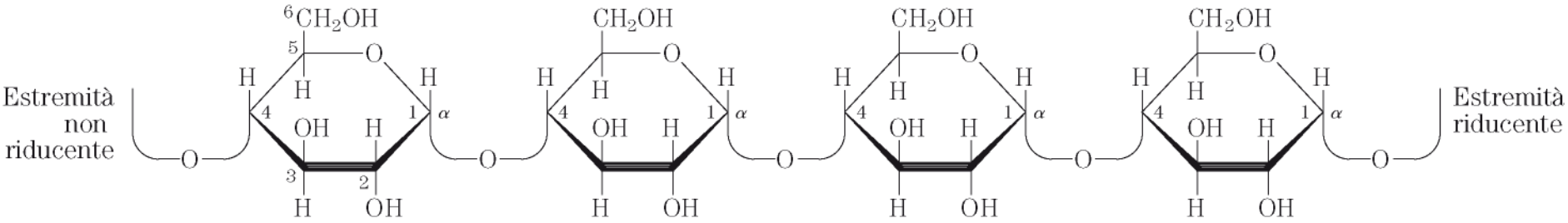
Il glicogeno ramificato



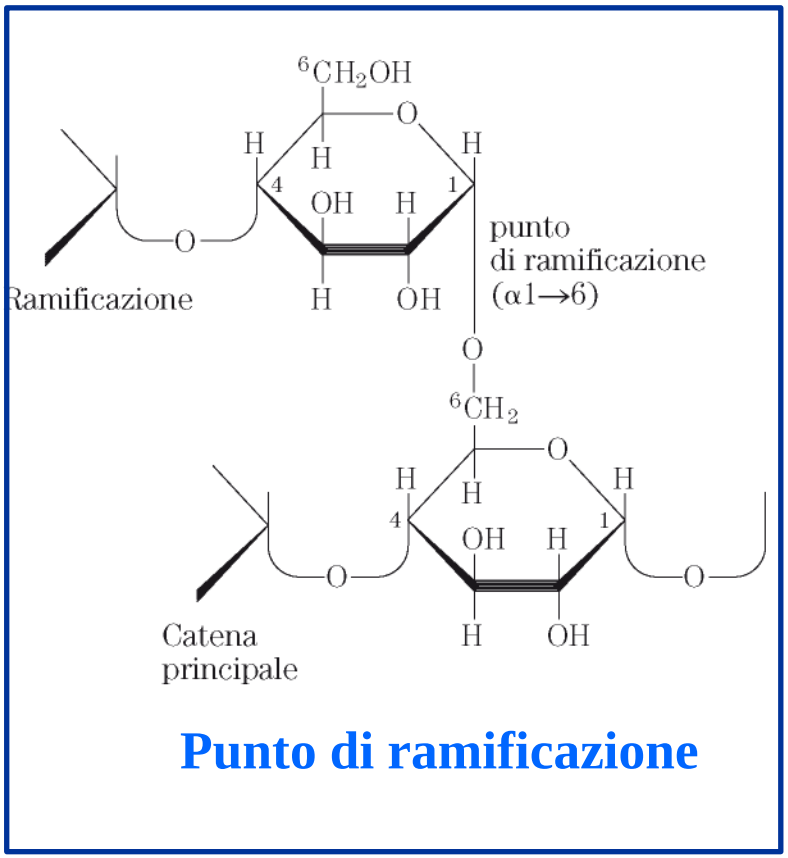
peso molecolare variabile a seconda dell'organo che lo sintetizza:
-glicogeno **muscolare** PM=1000000 (circa **6000** unità di glucosio)
-glicogeno **epatico** PM= 5000000 (circa **30000** unità di glucosio)

- normalmente si accumulano circa 350 g di glicogeno al giorno

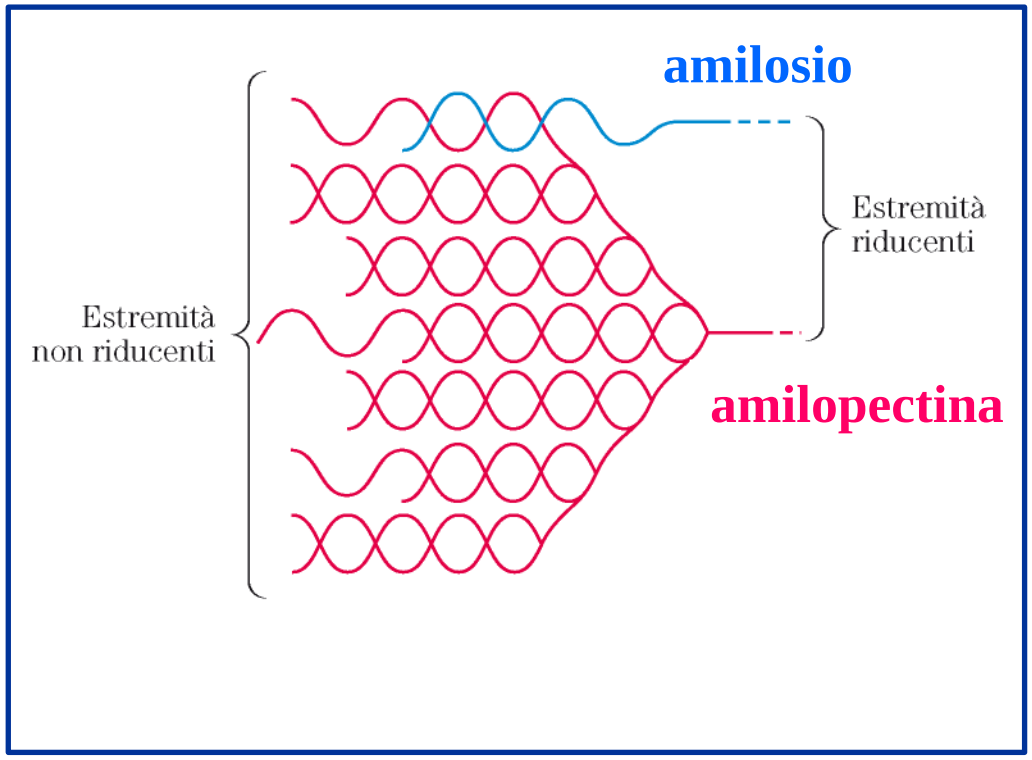
Amido



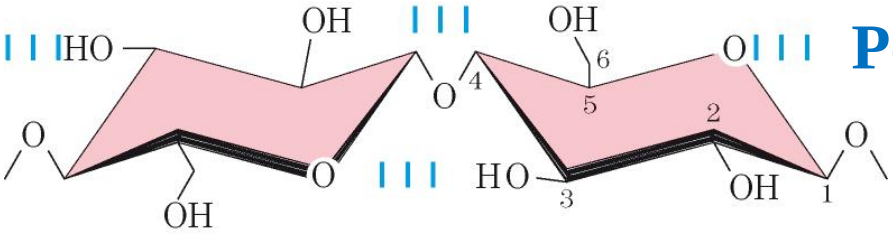
amilosio



Punto di ramificazione

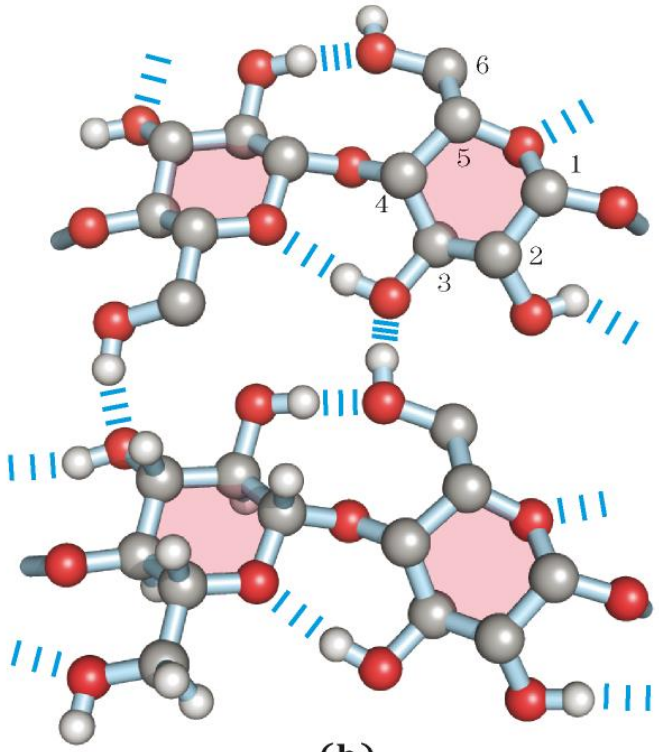


Struttura della Cellulosa



Unità di D-glucosio unite con legami (β1→4)

(a)



(b)

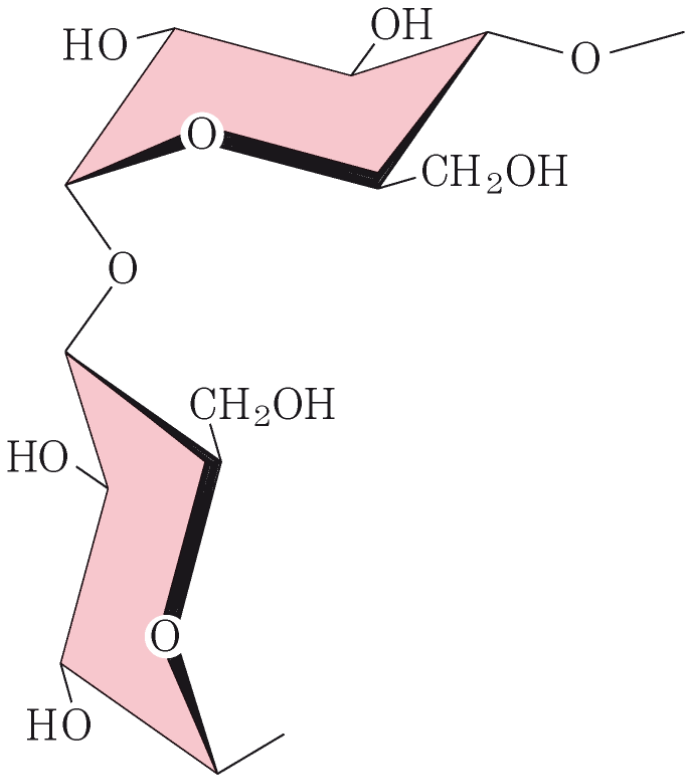
Ponti H

è il polisaccaride più abbondante in natura

costituito da 300-3000 unità di glucosio legate con **legame β 1-4**

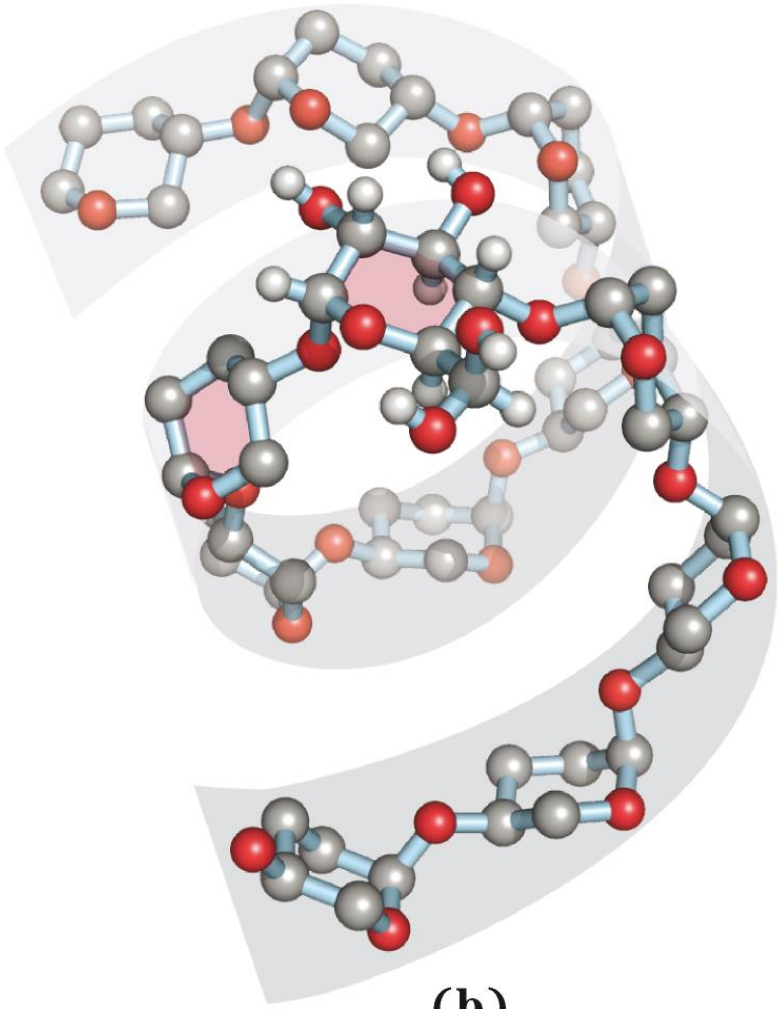
il diverso tipo di legame che unisce i monomeri comporta una diversa conformazione e diverse proprietà del polimero

Struttura dell'amido (amilosio)



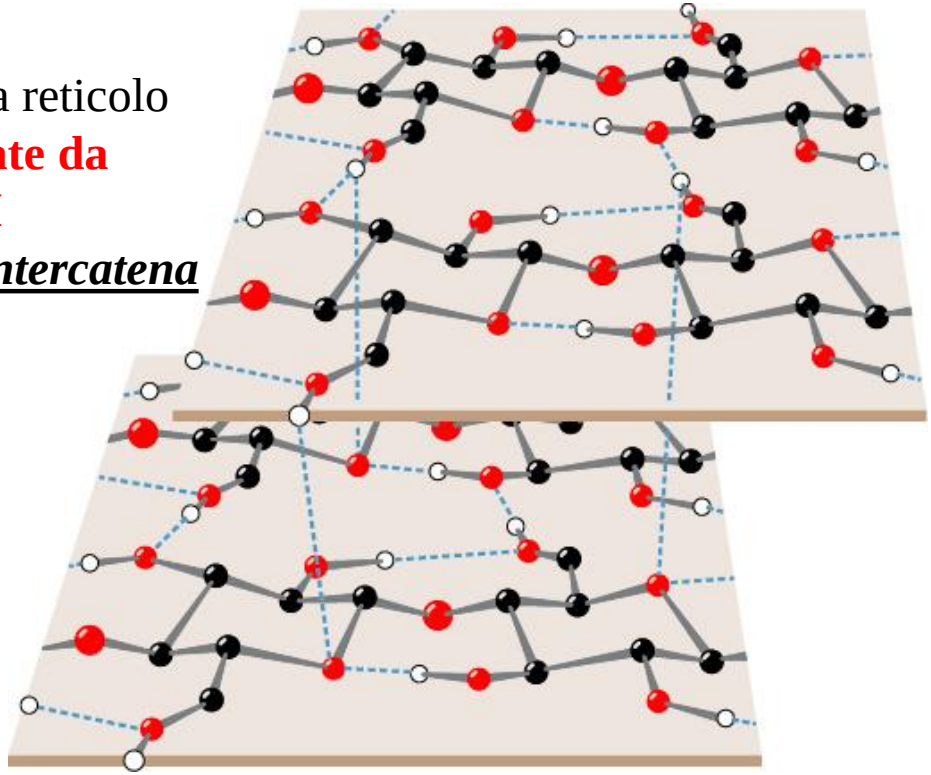
Unità di D-glucosio
unite con legami (α1→4)

(a)



(b)

strutture a reticolo
stabilizzate da legami H
intra- e intercatena



Cellulosa

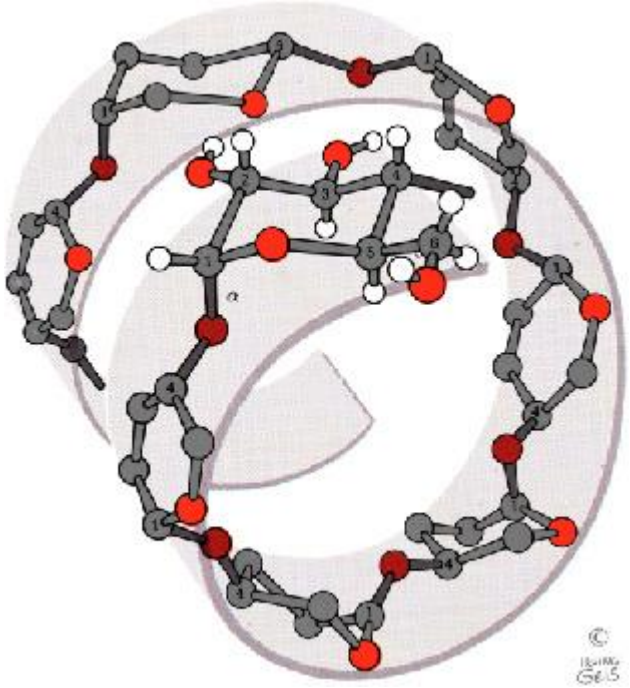
La cellulosa non può essere idrolizzata dalle α-amilasi

Digeriscono la cellulosa gli organismi che esprimono **cellulasi (β-amilasi)**: ***funghi e batteri***

I ***mammiferi*** non hanno le cellulasi per degradare la cellulosa

Elica aperta accessibile agli enzimi **α-amilasi** della saliva e dell'intestino

Glicogeno



Glicoproteine

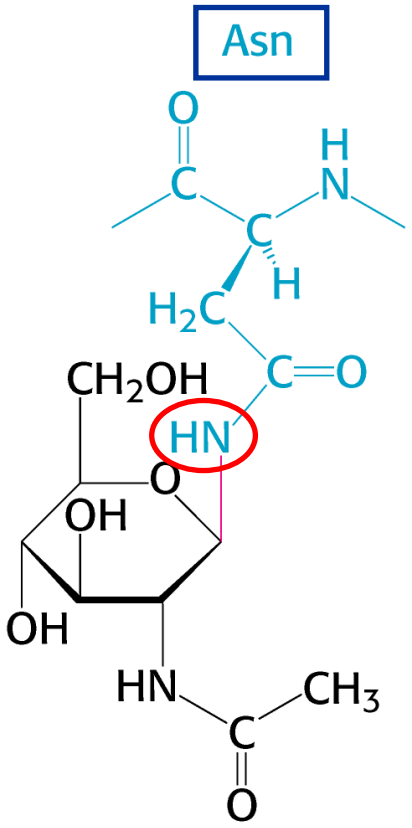
La glicosilazione delle proteine avviene all'interno del reticolo endoplasmatico (ER) e nell'apparato di Golgi

N-glicosilazioni

Regioni consenso

Asn-X-Ser

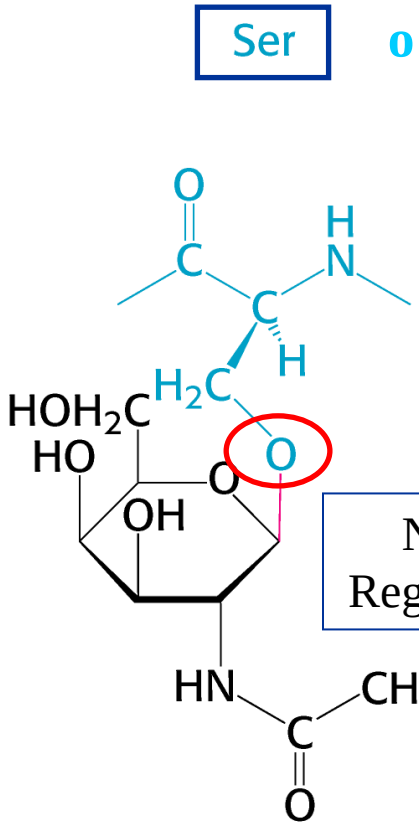
Asn-X-Thr



GlcNAc legato in *N*

RE e Golgi

O-glicosilazioni



Non ci sono Regioni consenso

GalNAc legato in *O*

Golgi

Proteine di superficie, proteine extracellulari, proteine di trasporto

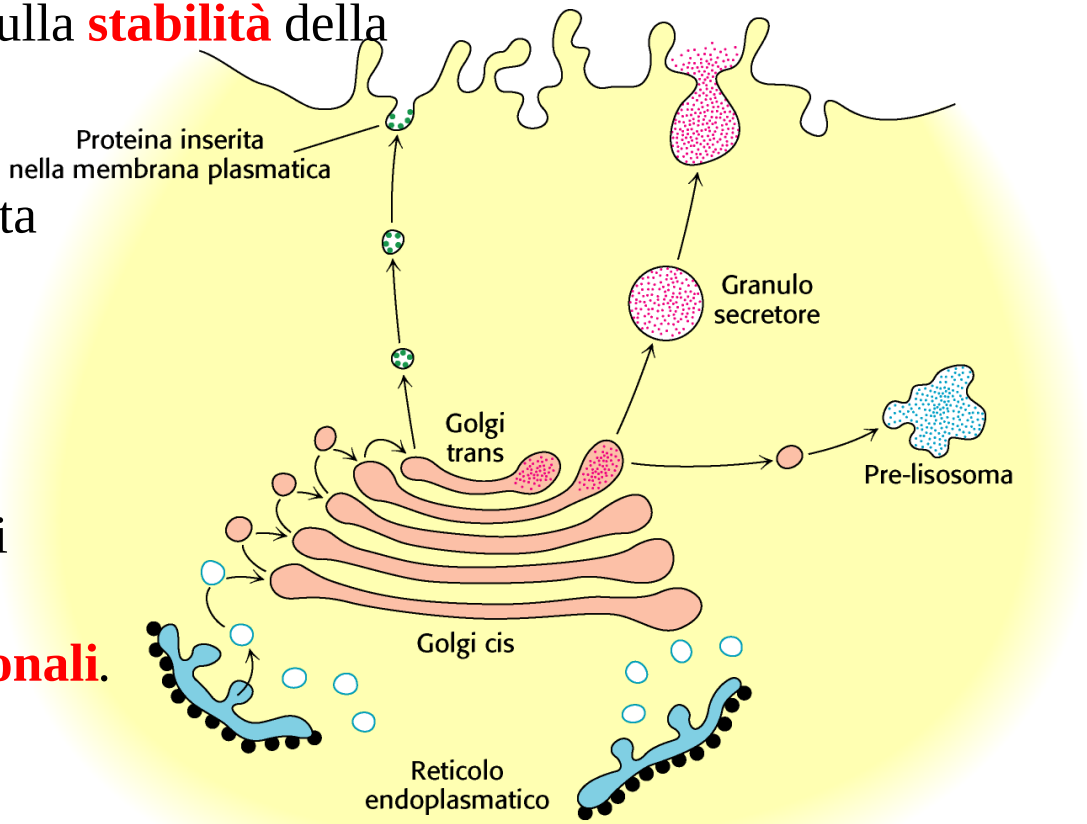
Funzioni degli oligosaccaridi legati alle proteine:

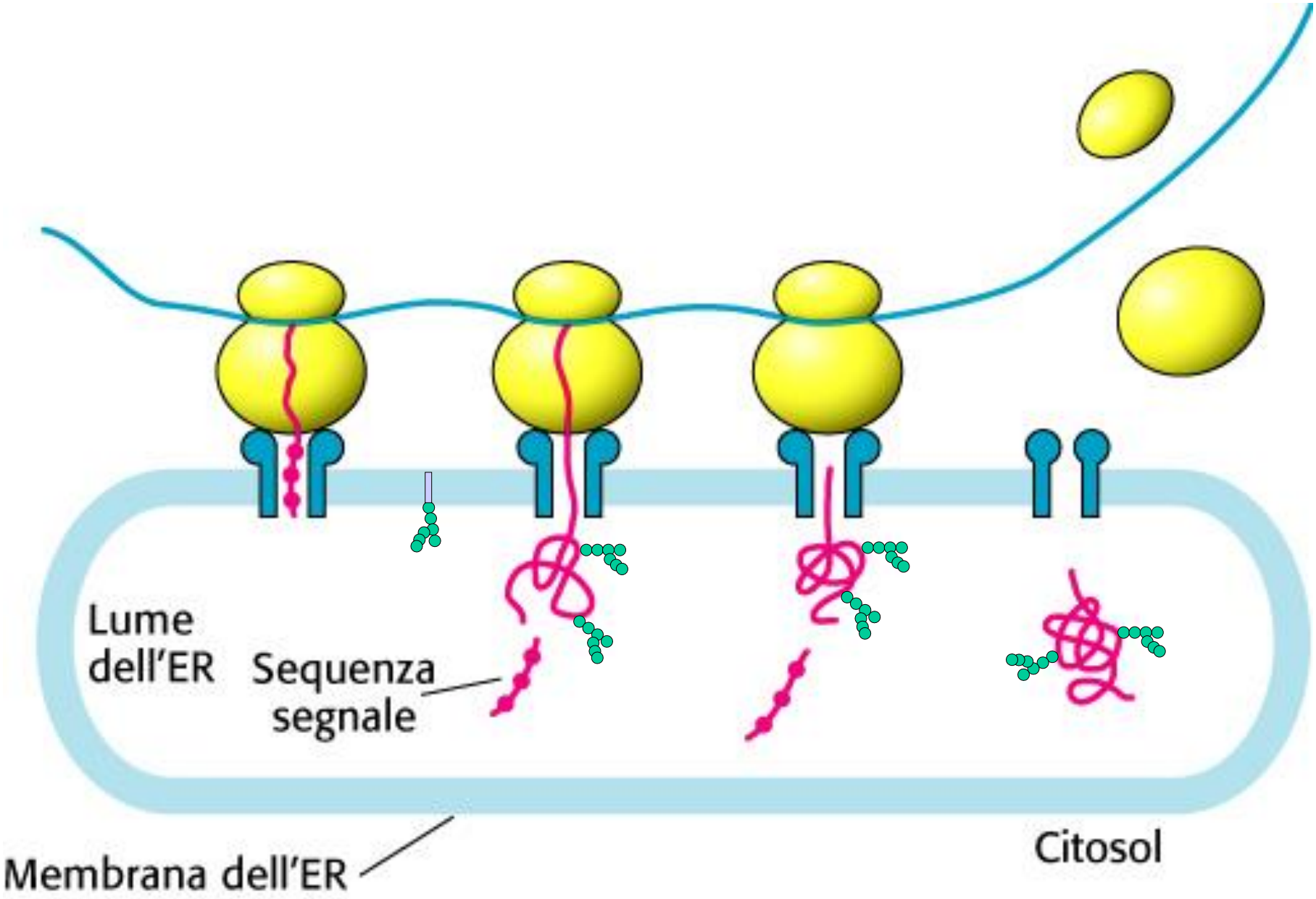
-influiscono sul **ripiegamento** e sulla **stabilità** della proteina

-guidano la proteina neosintetizzata verso la localizzazione finale

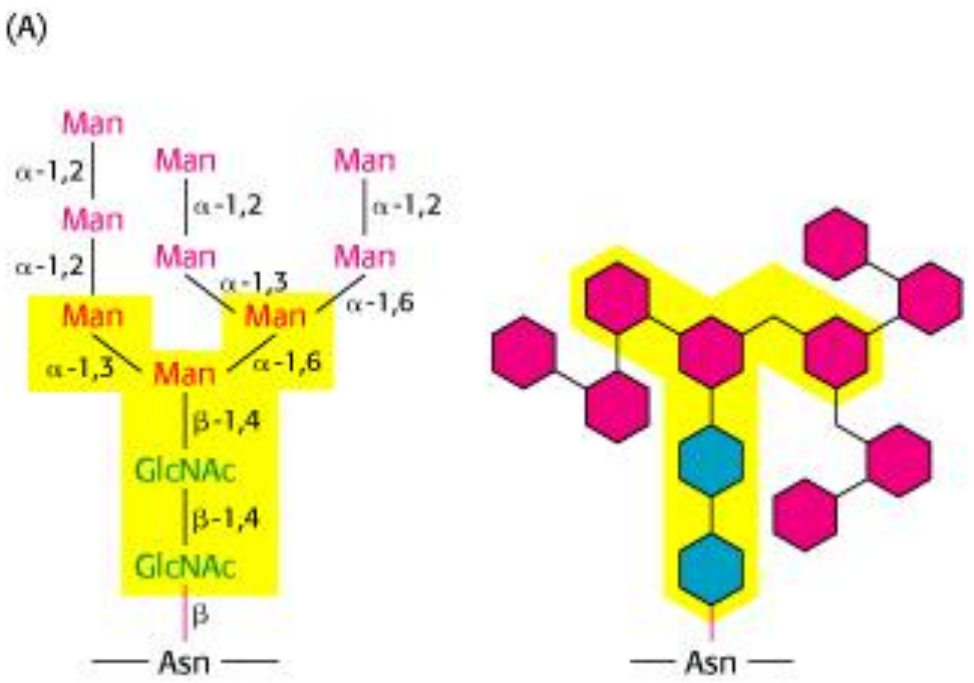
-poiché sono ***etero-polisaccaridi con configurazione diversa*** dei legami e diverse combinazioni dei vari monomeri, sono **ricchi di informazioni strutturali e funzionali**.

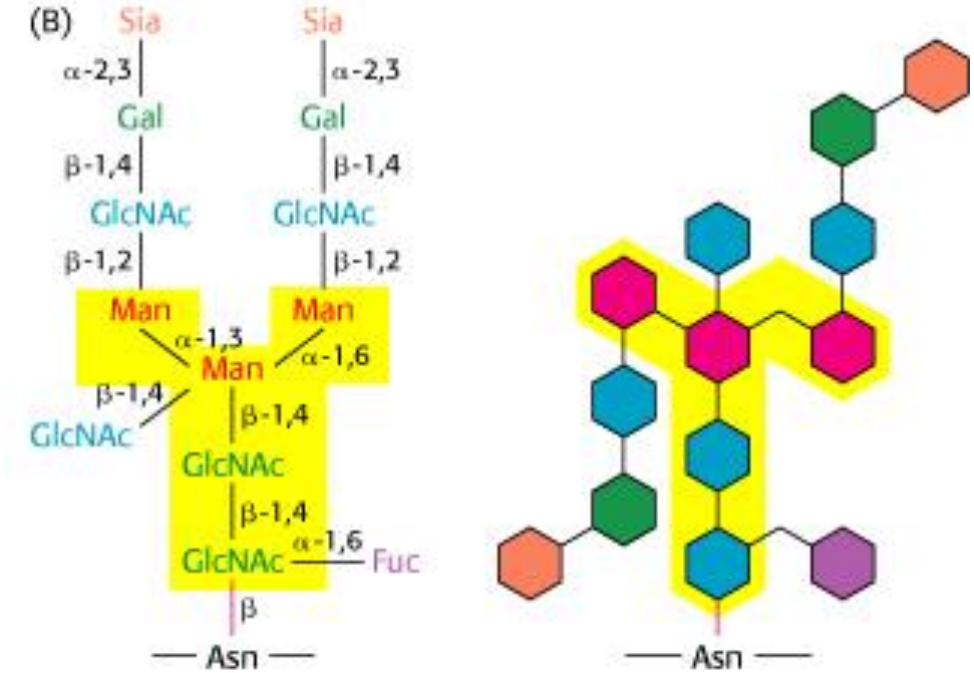
funzione nei processi di **riconoscimento cellulare** e tra proteine



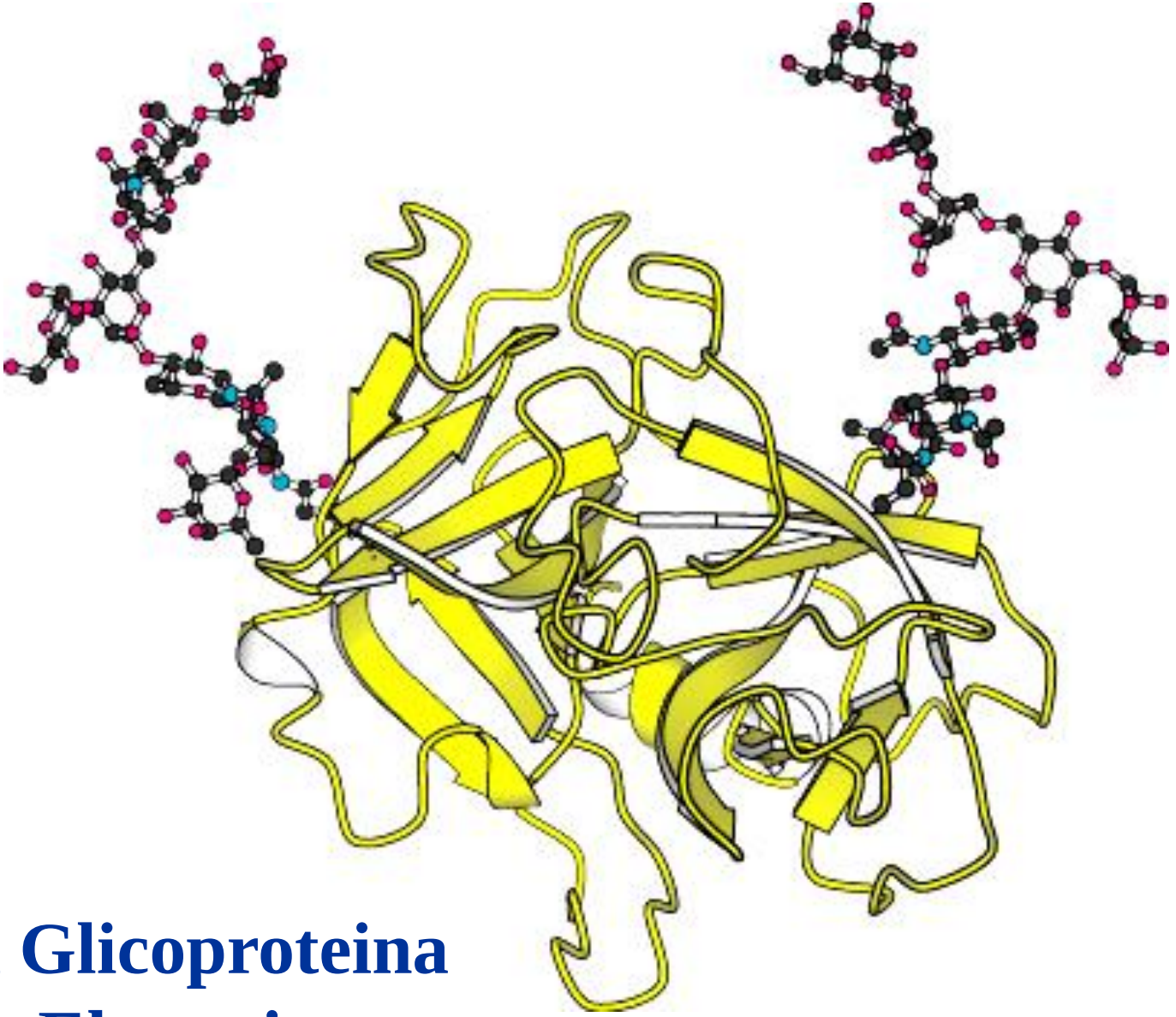

Lume
dell'ER
Sequenza
segnale
Membrana dell'ER
Citosol

Nucleo pentasaccaridico nelle N-glicosilazioni

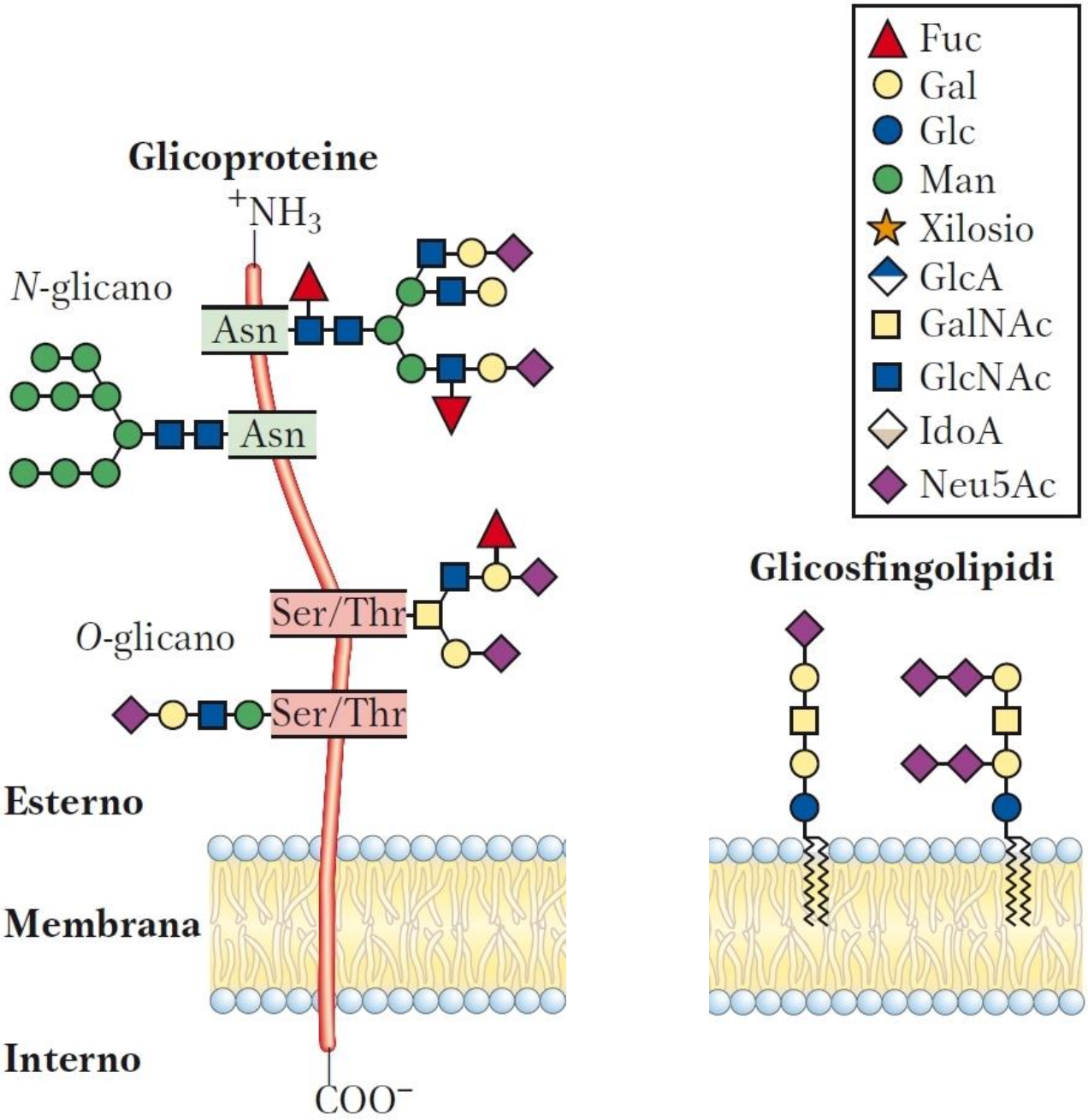




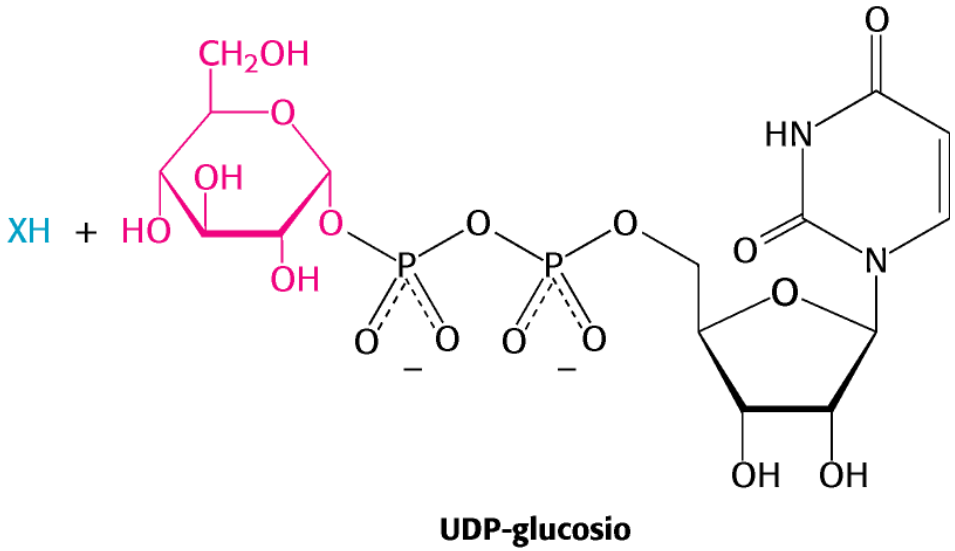
OLIGOSACCARIDI
legati a proteine



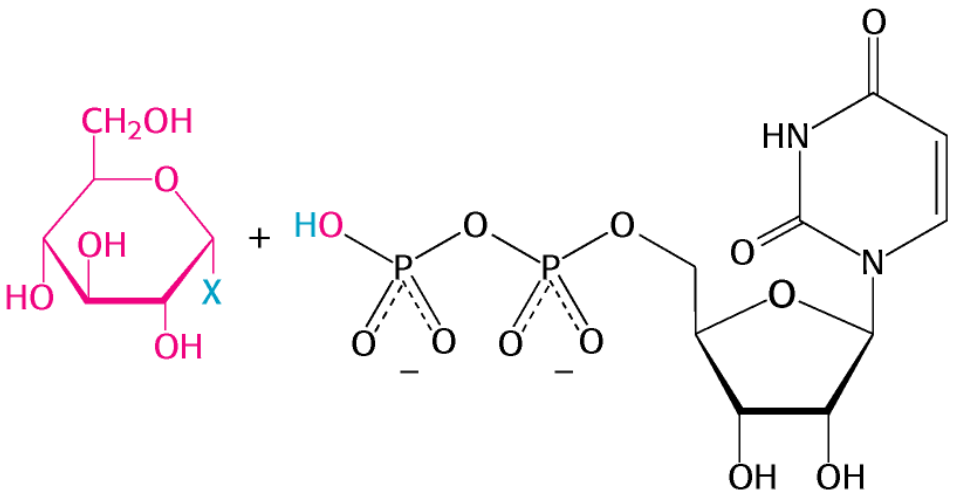
Una Glicoproteina
Elastasi


Glicoproteine
$^{+}NH_3$
N-glicano
Asn
Asn
Ser/Thr
O-glicano
Ser/Thr
Esterno
Membrana
Interno
COO^{-}
Fuc
Gal
Glc
Man
Xilosio
GlcA
GalNAc
GlcNAc
IdoA
Neu5Ac
Glicosfingolipidi

Glicosiltransferasi



UDP-glucosio



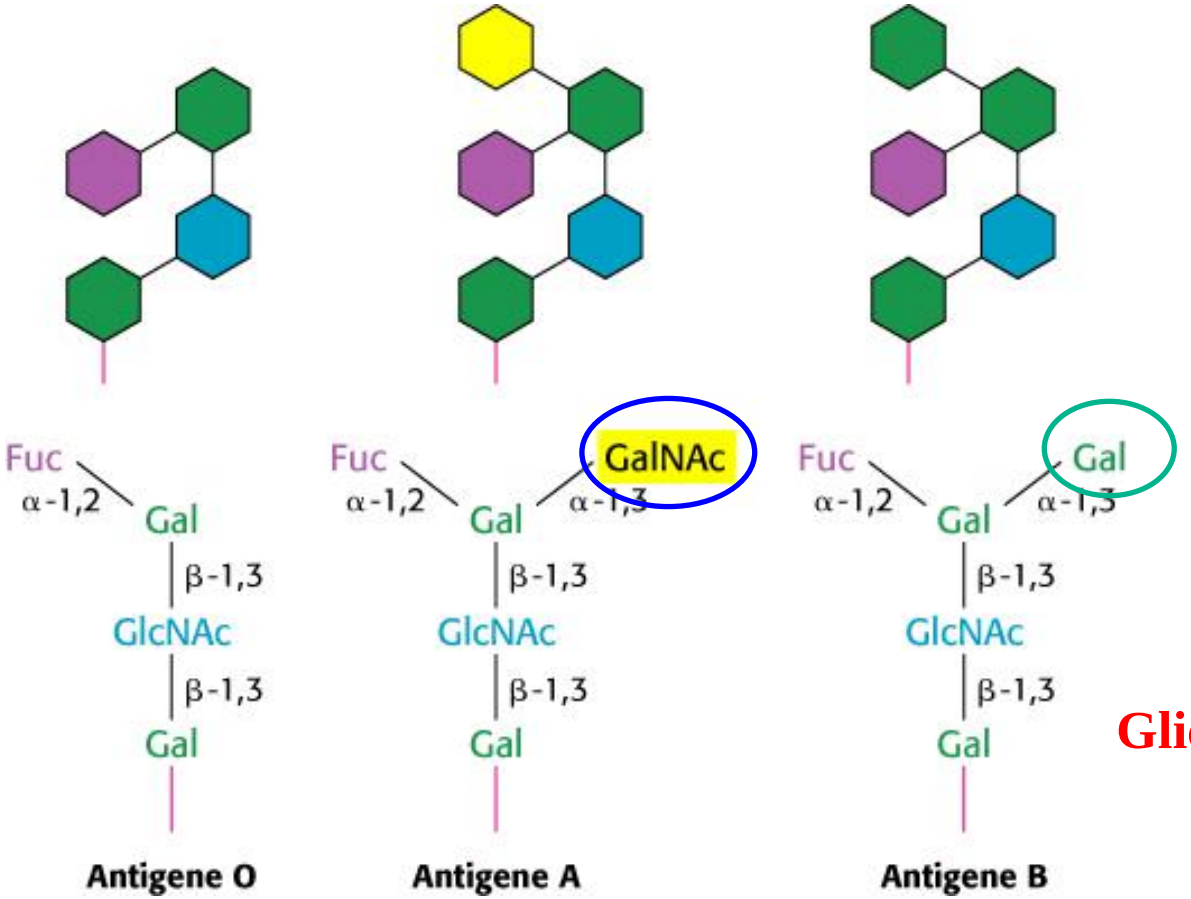
UDP

Sono **enzimi specifici** che catalizzano la formazione dei legami glicosidici

Attivazione di uno zucchero con un **nucleotide**

OLIGOSACCARIDI

presenti sulle membrane dei globuli rossi



Glicosiltransferasi specifiche