

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO  
CORSO DI LAUREA IN BIOTECNOLOGIE

CORSO MONODISCIPLINARE DI  
BIOCHIMICA (6 CFU)

Roberto Giacomini Stuffer

**IL CORSO MONODISCIPLINARE DI  
"BIOCHIMICA"**

**È SUDDIVISO IN DUE UNITÀ DIDATTICHE:**

- A) LE MOLECOLE BIOLOGICHE**
- B) ENZIMOLOGIA ED ELEMENTI DI BIOLOGIA MOLECOLARE**

## L'UNITÀ DIDATTICA "LE MOLECOLE BIOLOGICHE" COMPRENDE:

- 1) I LIPIDI
- 2) I CARBOIDRATI
- 3) GLI AMMINOACIDI E LE PROTEINE
- 4) LE PROTEINE DEL CONNETTIVO
- 5) LA MIOGLOBINA E L'EMOGLOBINA

## L'UNITÀ DIDATTICA "ENZIMOLOGIA ED ELEMENTI DI BIOLOGIA MOLECOLARE" COMPRENDE:

- 1) ENZIMOLOGIA
- 2) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEI PROCARIOTI
- 3) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEGLI EUCARIOTI
- 4) L'EVOLUZIONE

UNITÀ DIDATTICA  
"LE MOLECOLE BIOLOGICHE"

BIOTEC.  
UNITÀ DIDATTICA "LE MOLECOLE BIOLOGICHE"

# I CARBOIDRATI

Roberto Giacomini Stuffer

# I CARBOIDRATI

Sono componenti del patrimonio genetico costituito da DNA ed RNA,

sono costituenti strutturali nella parete cellulare di batteri, piante e dell'esoscheletro di artropodi,

compongono le glicoproteine ed i glicolipidi.

# I CARBOIDRATI

Conservano l'energia come sostanze nutrienti e come intermedi metabolici,

hanno un ruolo chiave nei processi di riconoscimento cellulare (es. i gruppi sanguigni),

sono coenzimi

ed antibiotici.



# IL NOME

Saccaridi

Zuccheri

Carboidrati



Sono **poliidrossialdeidi e poliidrossichetoni**.

I gruppi **ossidrilici** degli zuccheri sono responsabili della loro solubilità in acqua.

# LA CLASSIFICAZIONE

Vengono classificati in base alla struttura in:

**monosaccaridi** (1 s.),

**oligosaccaridi** (2-10 s.),

**polisaccaridi** (> 10 s.).

# LA CLASSIFICAZIONE

I monosaccaridi si possono classificare

A) in base al numero di atomi di carbonio in:

triosi (n=3)

tetrosi (n=4)

pentosi (n=5)...

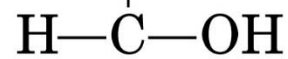
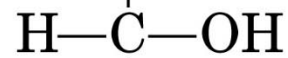
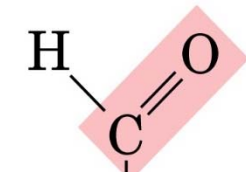
B) in base al gruppo carbonilico in:

aldosi

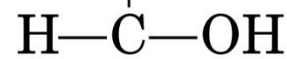
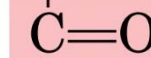
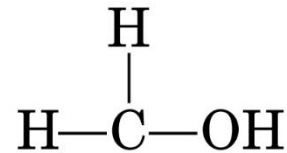
chetosi

# LA CLASSIFICAZIONE

## I TRIOSI



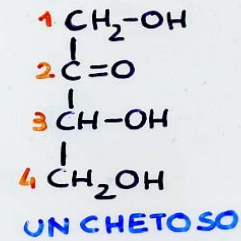
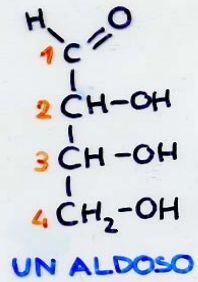
Glyceraldehyde,  
an aldotriose



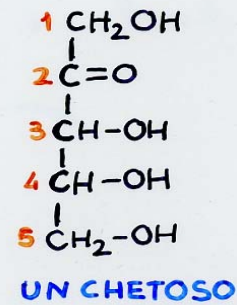
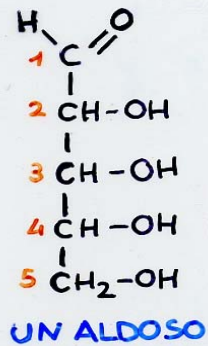
Dihydroxyacetone,  
a ketotriose

(a)

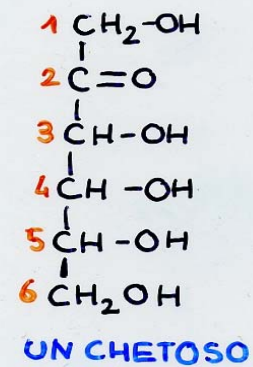
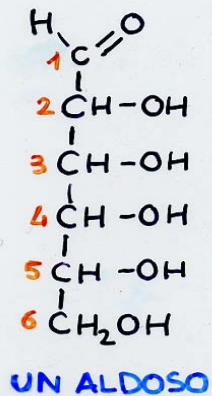
TETROSI :



PENTOSI :



ESOSI :

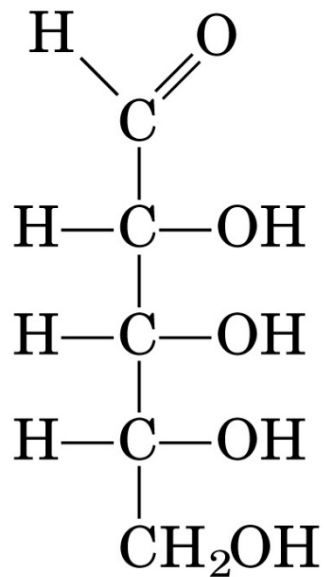


(poliidrossi alderidi )

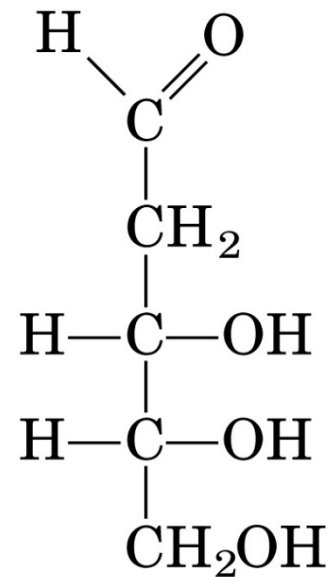
(poliidrossi chetoni)

# LA CLASSIFICAZIONE

## I PENTOSI



D-Ribose,  
an aldopentose

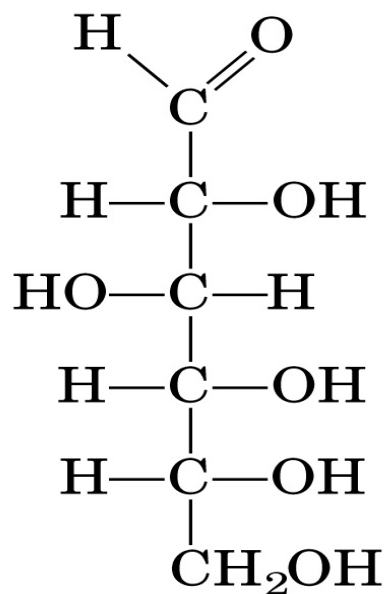


2-Deoxy-D-ribose,  
an aldopentose

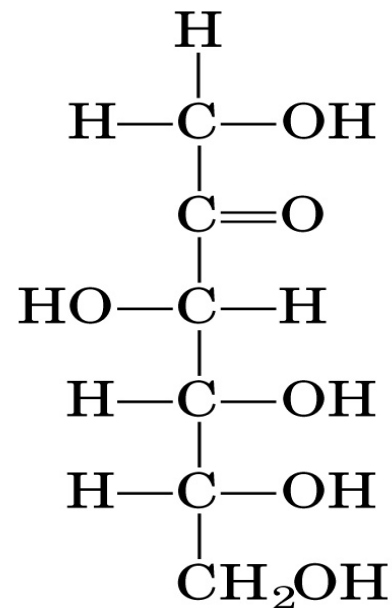
(c)

# LA CLASSIFICAZIONE

## GLI ESOSI



D-Glucose,  
an aldohexose

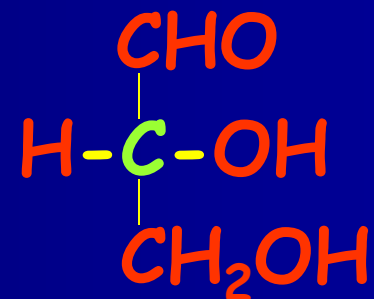
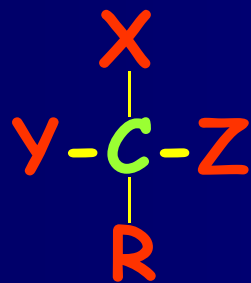


D-Fructose,  
a ketohexose

(b)

# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

I monosaccaridi (escluso il diidrossiacetone) presentano **almeno un centro chirale** che indica la presenza di stereoisomeri. La **chiralità** è dovuta alla presenza di almeno un **atomo tetraedrico** che possiede quattro differenti sostituenti. Questo atomo, un carbonio, è detto **centro chirale** o **carbonio asimmetrico**.





# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

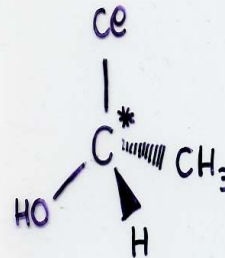
Quando un atomo possiede quattro diversi sostituenti, esistono sempre **due** modi in cui questi sostituenti possono disporsi attorno al centro chirale;

quindi, esiste sempre la possibilità di avere due **isomeri**.

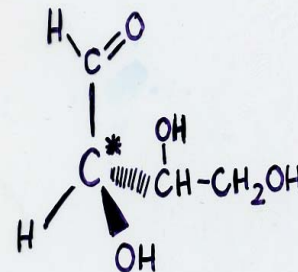
# GLI STEREOISOMERI

Sono composti  
in cui gli atomi sono legati  
nello stesso ordine ma  
disposti nello spazio in  
modi diversi.

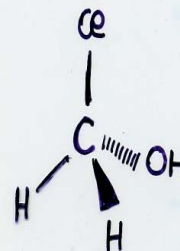
**ATOMI DI C CHIRALE**: È LEGATO A 4  
SOSTITVENTI DIVERSI



**C\* CHIRALE**

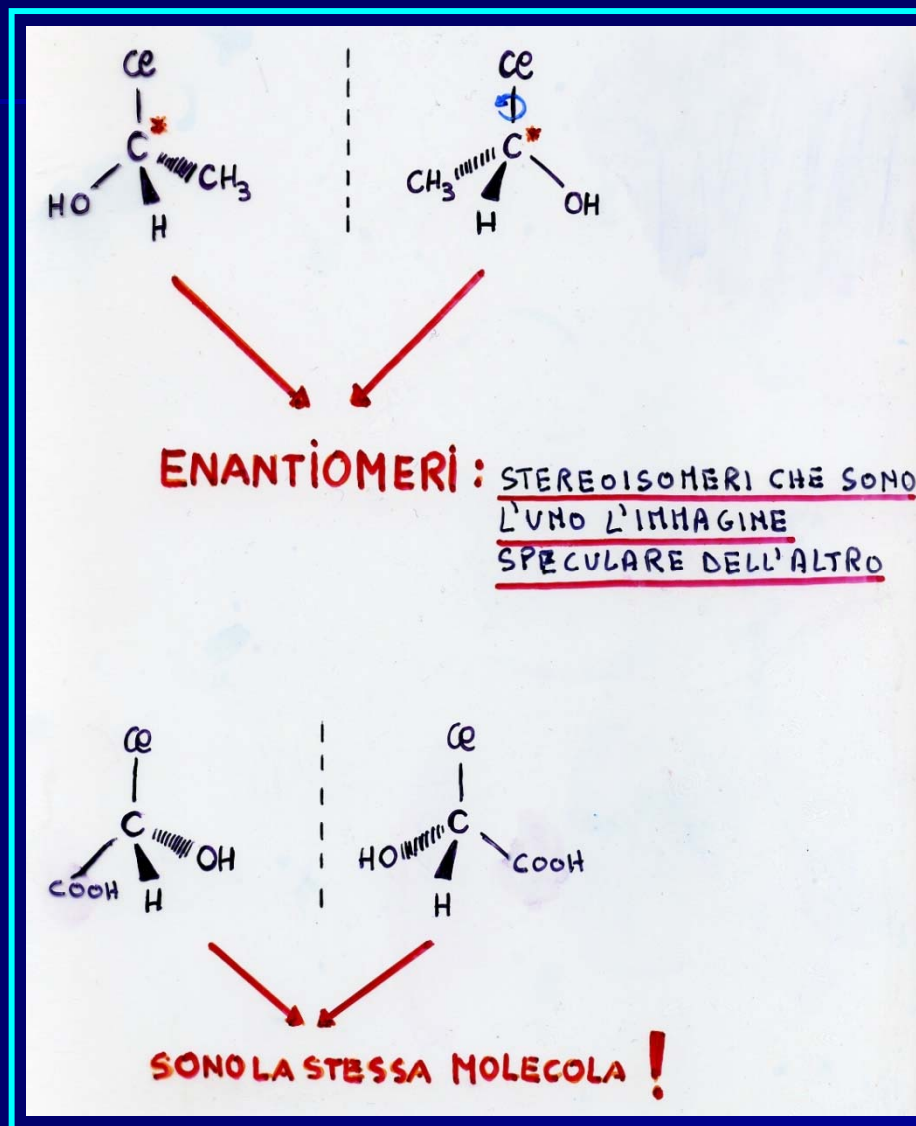


**C\* CHIRALE**

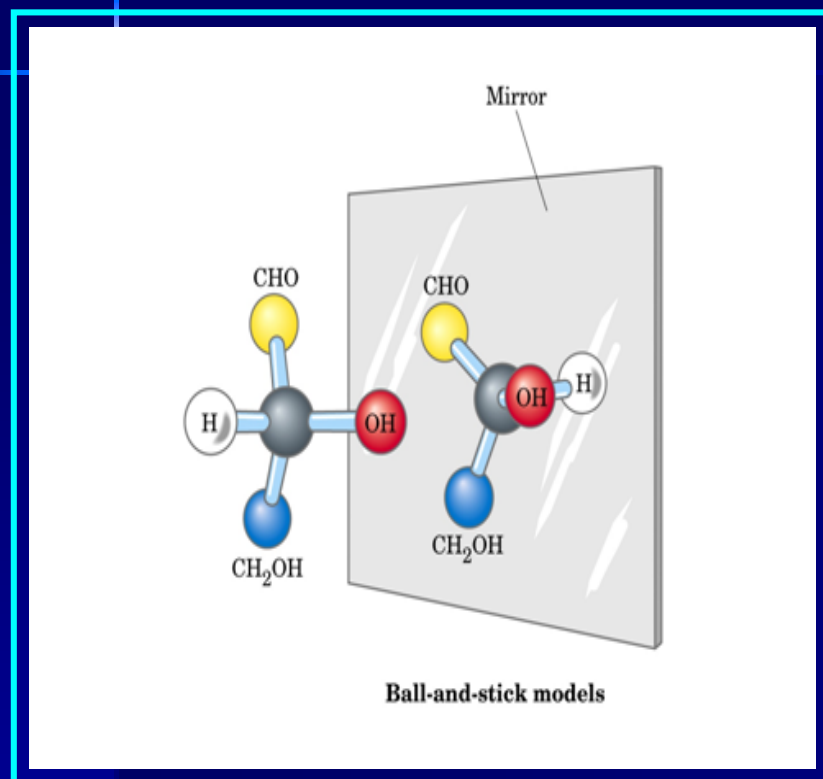


NON CHIRALE

OGNI MOLECOLA CHIRALE, NON ESSENDO SOVRAPPONIBILE ALLA PROPRIA IMMAGINE SPECULARE, HA DUE ENANTIOMERI

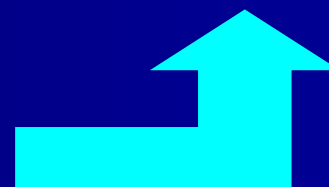


# LA GLICERALDEIDE



Sono stereoisomeri  
che sono l'uno l'immagine  
speculare dell'altro

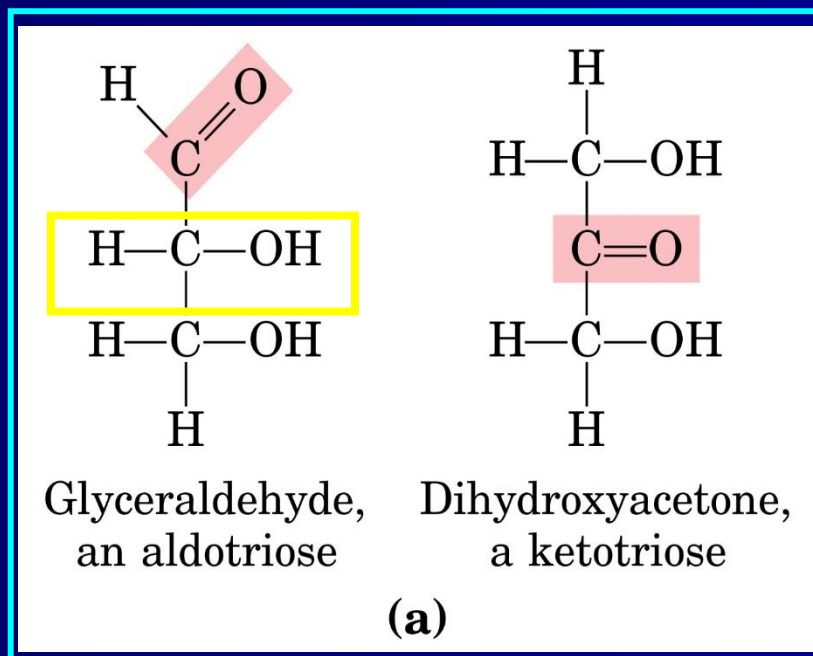
**GLI ENANTIOMERI**



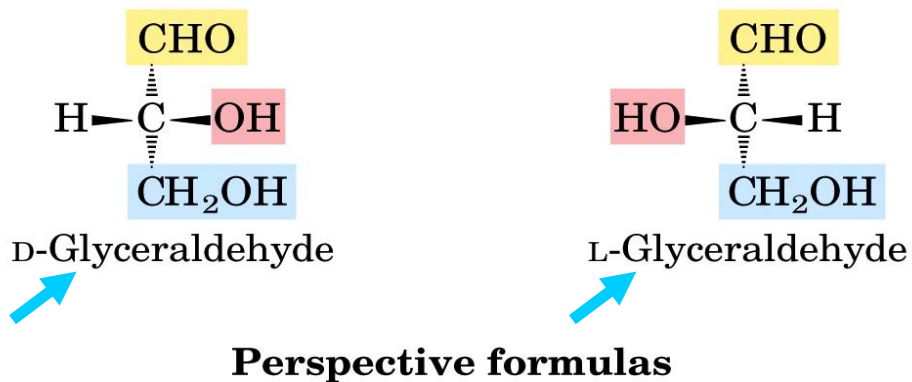
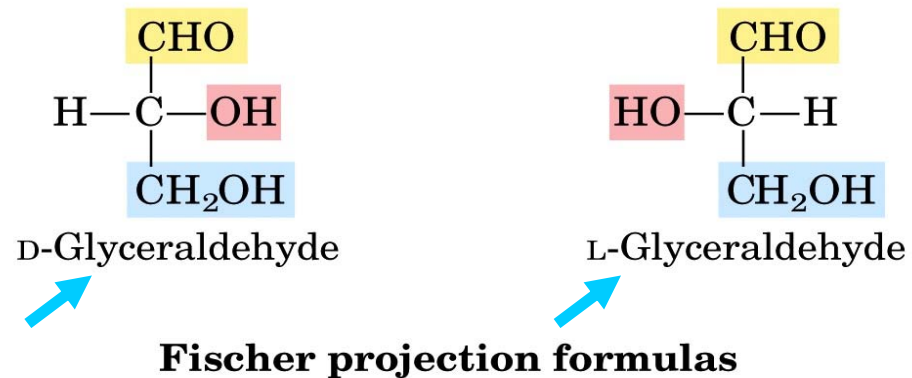
# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

La gliceraldeide **ha** un centro chirale

Il diidrossiacetone **non ha** un centro chirale



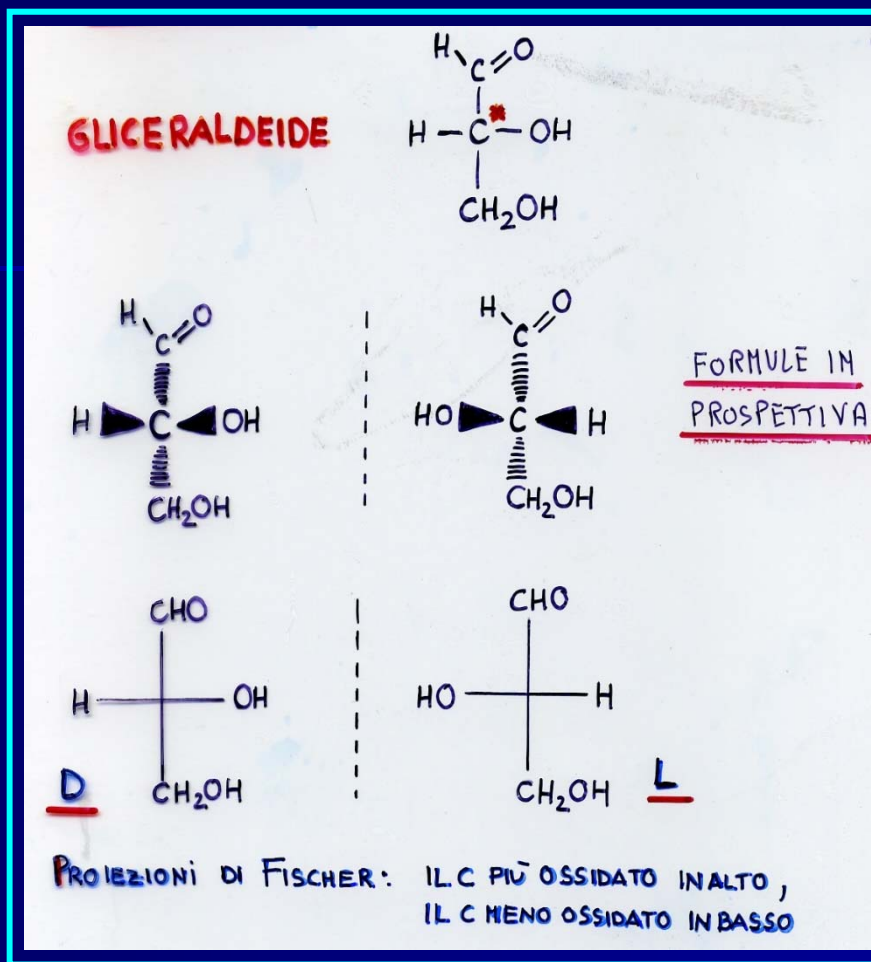
# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI



La gliceraldeide ha due **enantiomeri**.

Per convenzione, una delle forme è indicata con la lettera **L** e l'altra con la lettera **D**.

## LE POSSIBILI RAPPRESENTAZIONI DI UNA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE SU UN PIANO



### In generale:

un qualsiasi monosaccaride è di *serie D* se il suo ultimo **C** chirale ha la configurazione della **D-gliceraldeide** (con l'ossidrile a destra), è di *serie L* se ha la configurazione della **L-gliceraldeide** (con l'ossidrile a sinistra).

# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

## In generale:

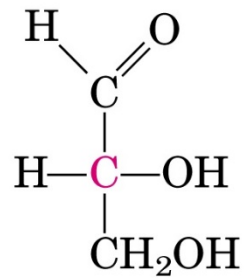
Una molecola con  $n$  centri chirali può avere  $2^n$  stereoisomeri,

la **gliceraldeide**, il più piccolo monosaccaride con un centro chirale, ha  $2^1 = 2$  stereoisomeri (enantiomeri).



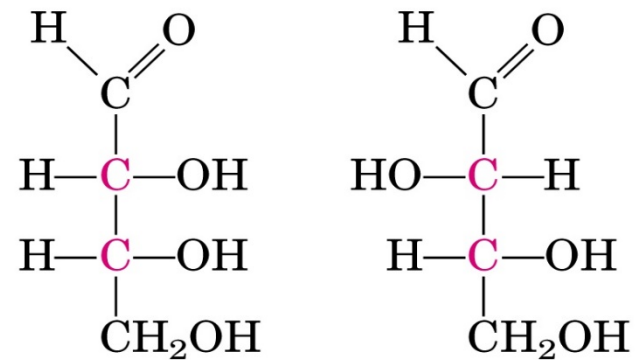
# LA SERIE DEI D-ALDOSI

## Three carbons



D-Glyceraldehyde

## Four carbons

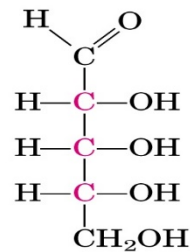


D-Erythrose

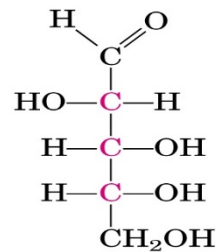
D-Threose

# LA SERIE DEI D-ALDOSI

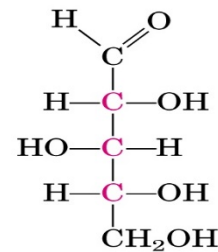
## Five carbons



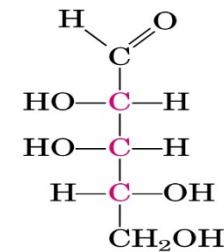
D-Ribose



D-Arabinose

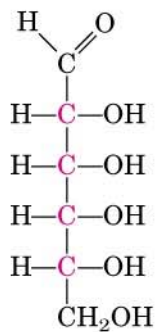


D-Xylose

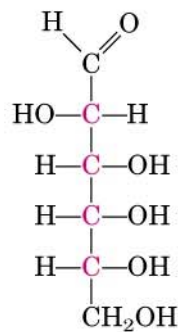


D-Lyxose

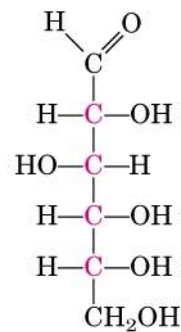
## Six carbons



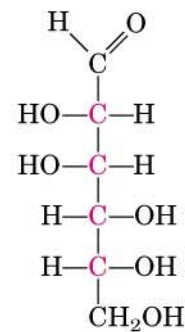
D-Allose



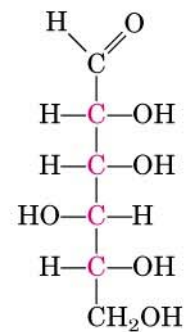
D-Altrose



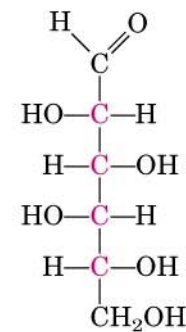
D-Glucose



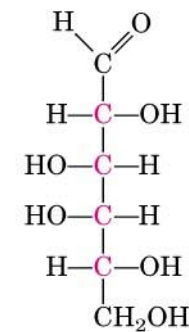
D-Mannose



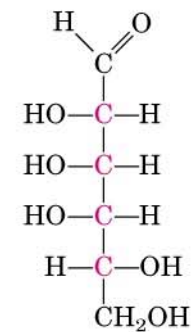
D-Gulose



D-Idose



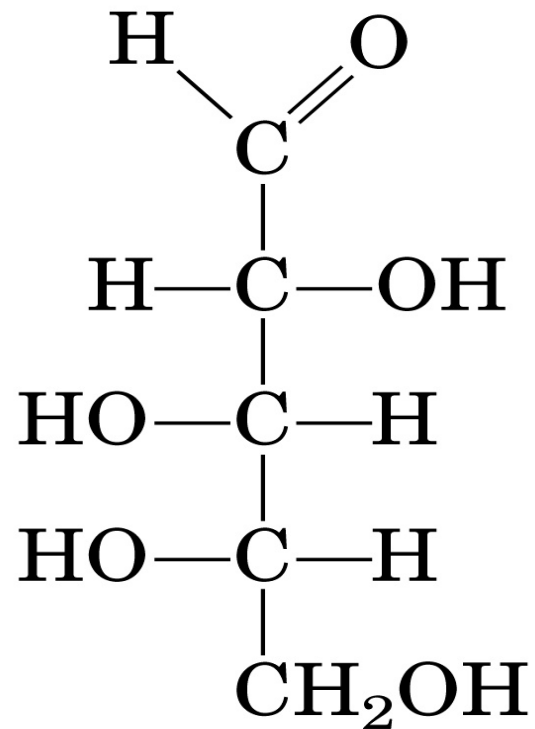
D-Galactose



D-Talose

D-Aldoses  
(a)

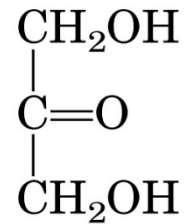
# ESEMPIO DI L-ALDOSO



L-Arabinose

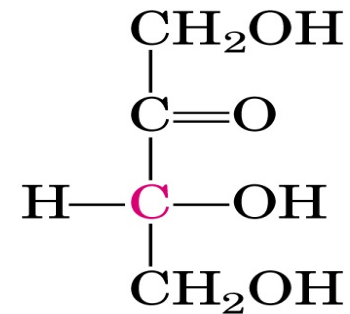
# LA SERIE DEI D-CHETOSI

## Three carbons



Dihydroxyacetone

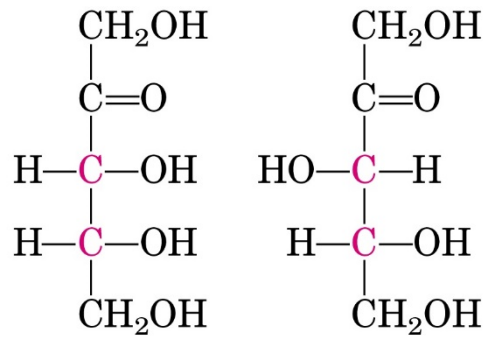
## Four carbons



D-Erythrulose

# LA SERIE DEI D-CHETOSI

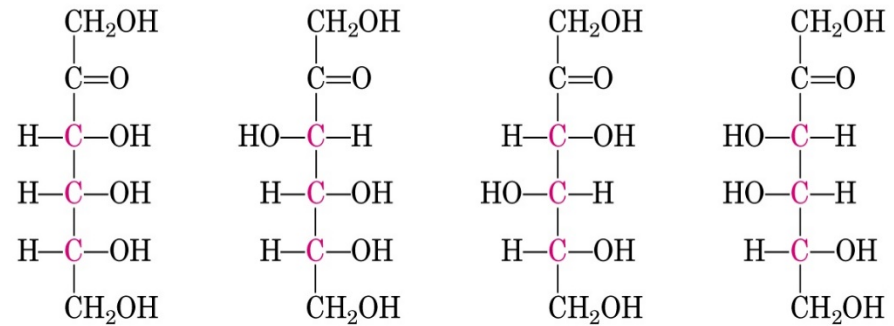
## Five carbons



D-Ribulose

D-Xylulose

## Six carbons



D-Psicose

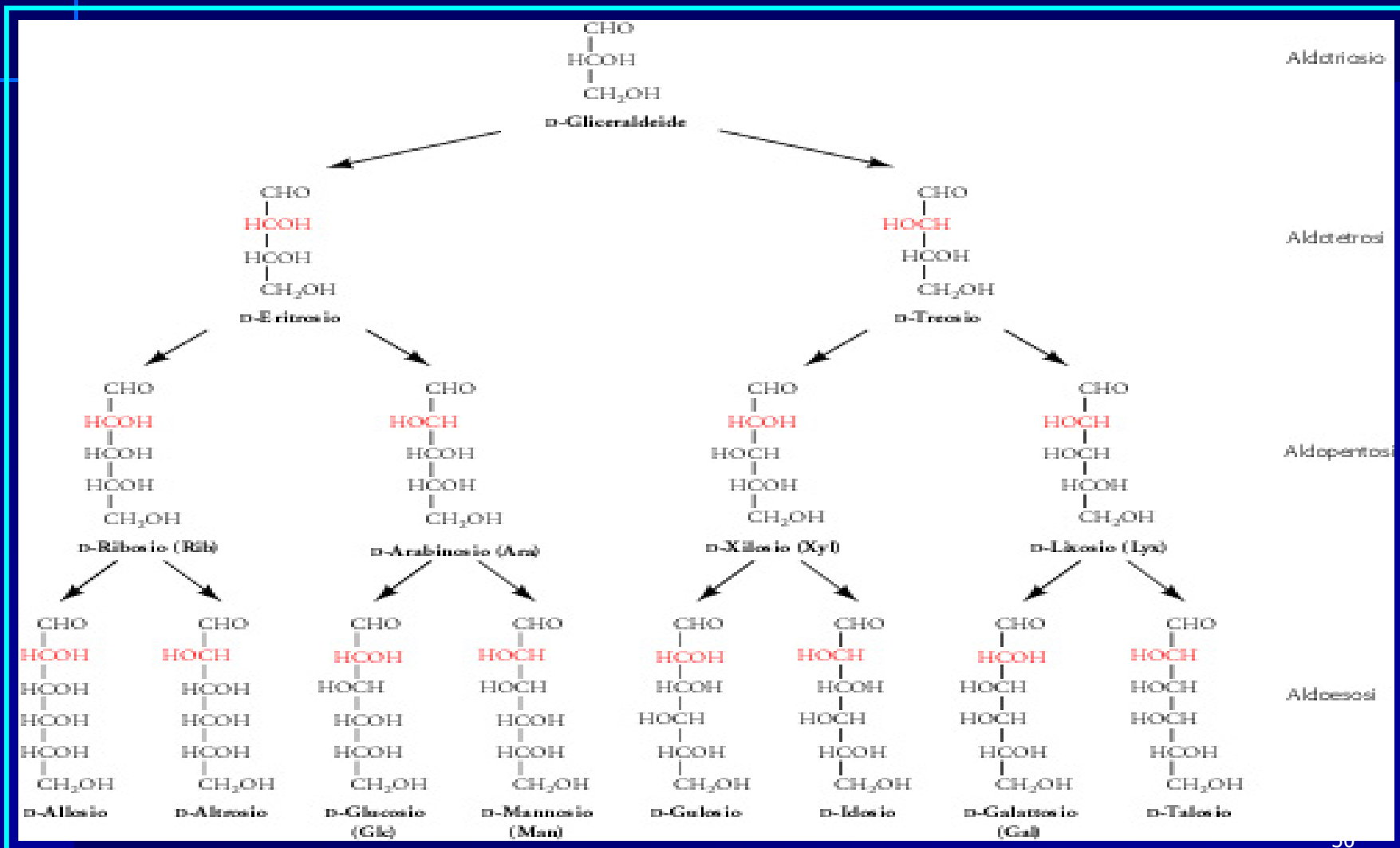
D-Fructose

D-Sorbose

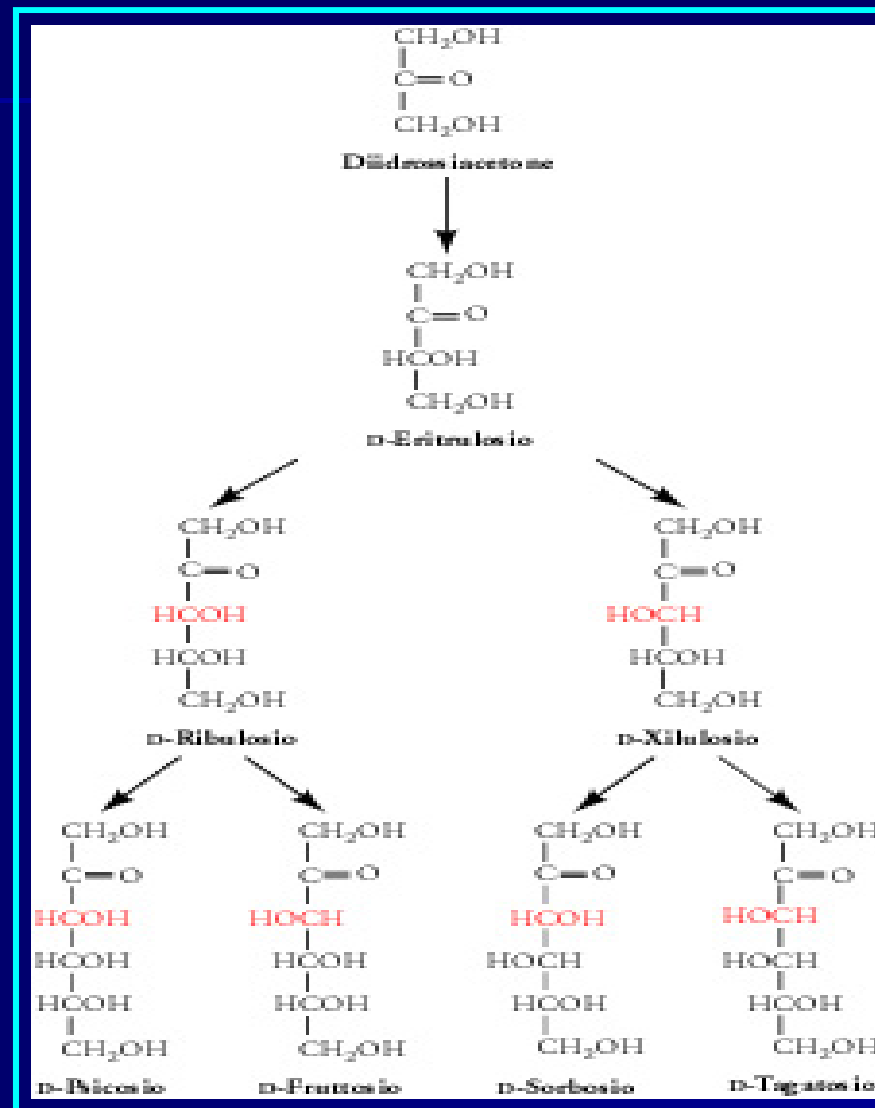
D-Tagatose

D-Ketoses  
(b)

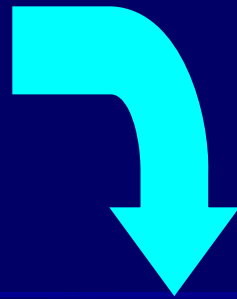
# LA SERIE DEI D-ALDOSI CON UN NUMERO DI ATOMI DI CARBONIO DA 3 A 6



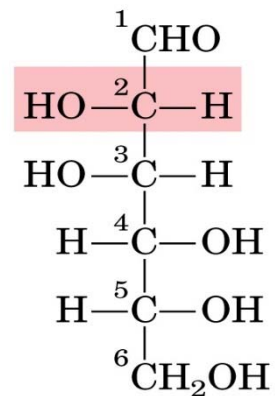
# LA SERIE DEI D-CHETOSI CHE POSSIEDE DA 3 A 6 ATOMI DI CARBONIO



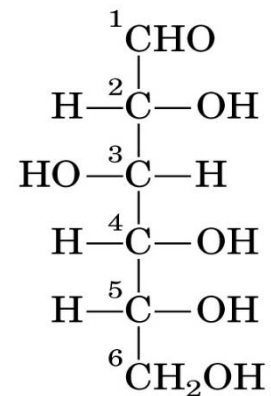
# GLI EPIMERI



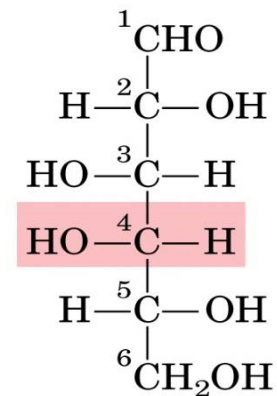
Sono stereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro chirale.



D-Mannose  
(epimer at C-2)



D-Glucose

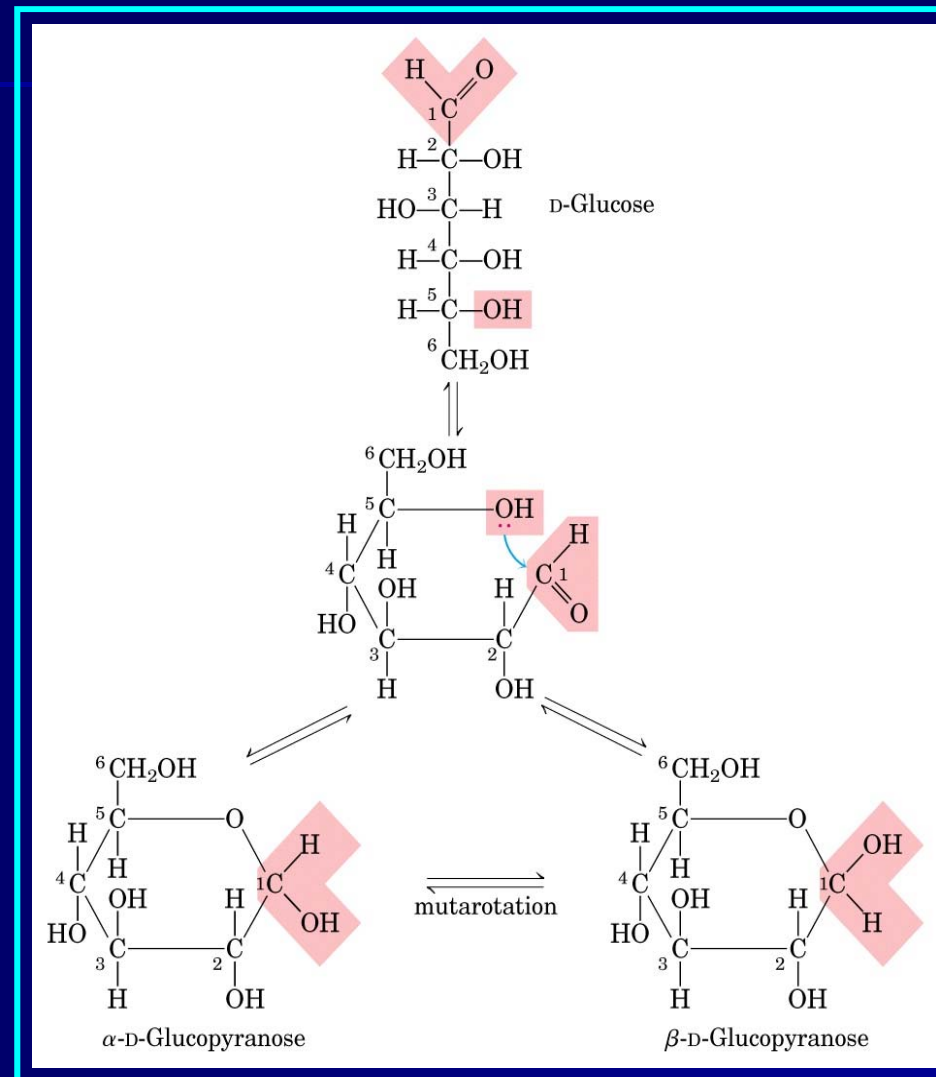


D-Galactose  
(epimer at C-4)



La maggior parte dei carboidrati naturali appartiene alla famiglia stereochimica **D**.

**L-glucosio** é l'immagine speculare (l'enantiomero) del **D-glucosio**.

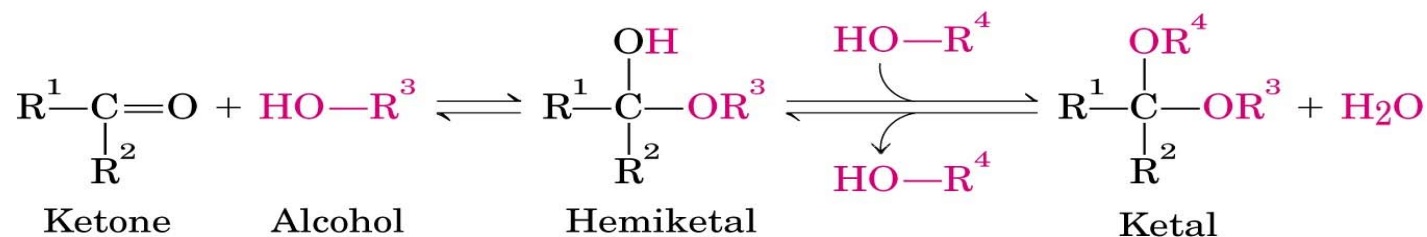
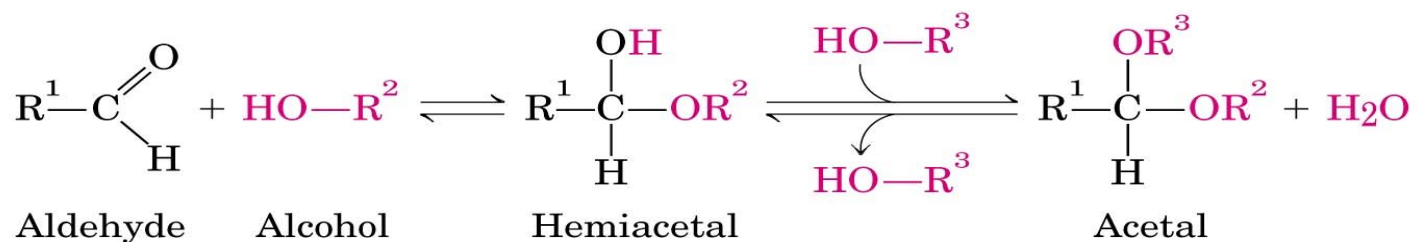


Nelle forme **L**-  
vanno invertite le  
posizioni degli  
ossidrioli dei C  
chirali rispetto  
alle forme **D**-.

# GLI EMIACETALI E GLI EMICHETALI SONO LE FORME CICLICHE DEGLI ZUCCHERI

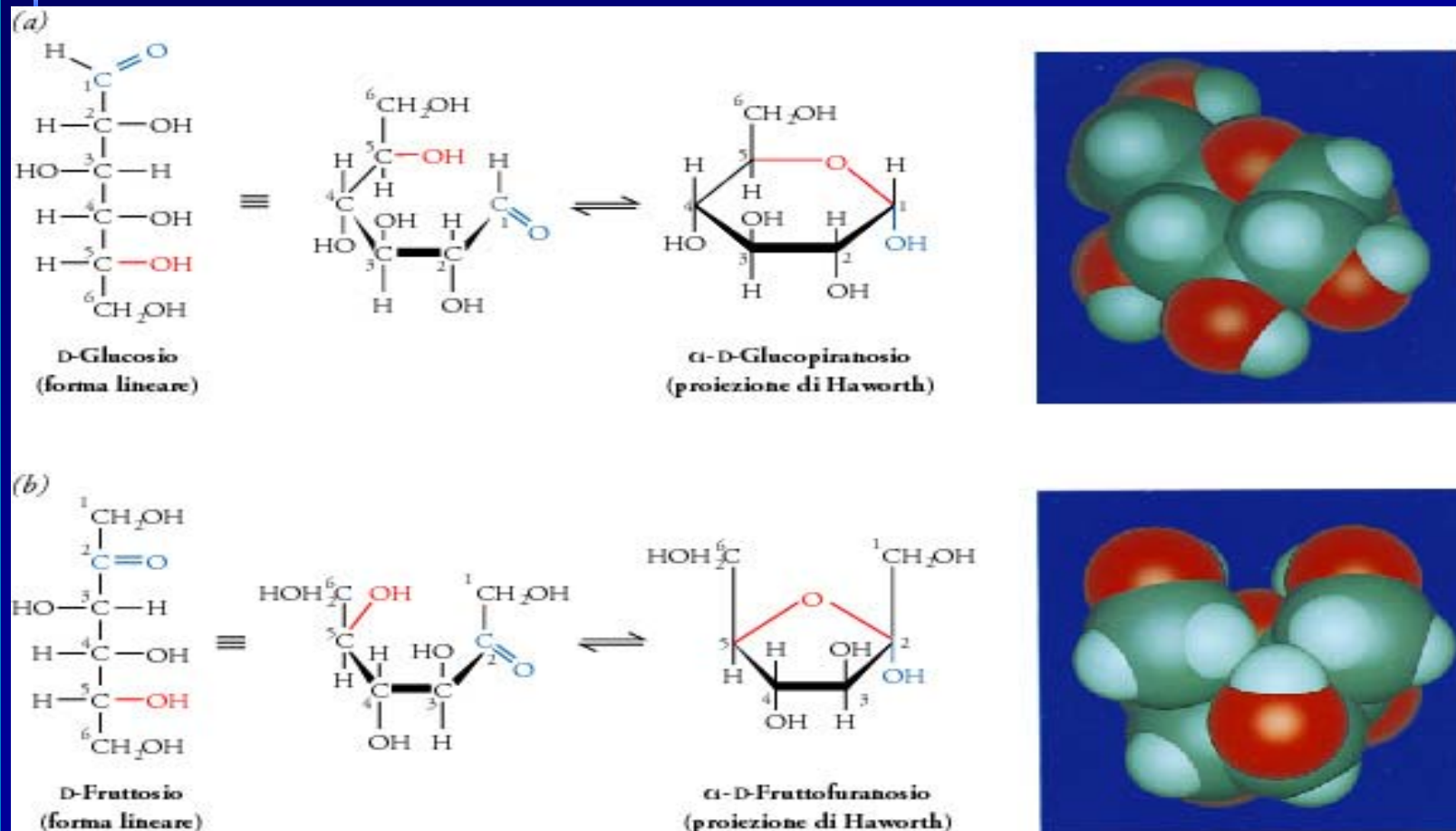
Un'aldeide può reagire con un alcol in un rapporto **1:1** formando un **emiacetale**.

Un chetone può reagire con un alcol in un rapporto **1:1** formando un **emichetale**.



# GLI ZUCCHERI CICLICI

I monosaccaridi che formano anelli a **cinque** atomi sono detti **furanosi**,  
i monosaccaridi che formano anelli a **sei** atomi sono detti **piranososi**.

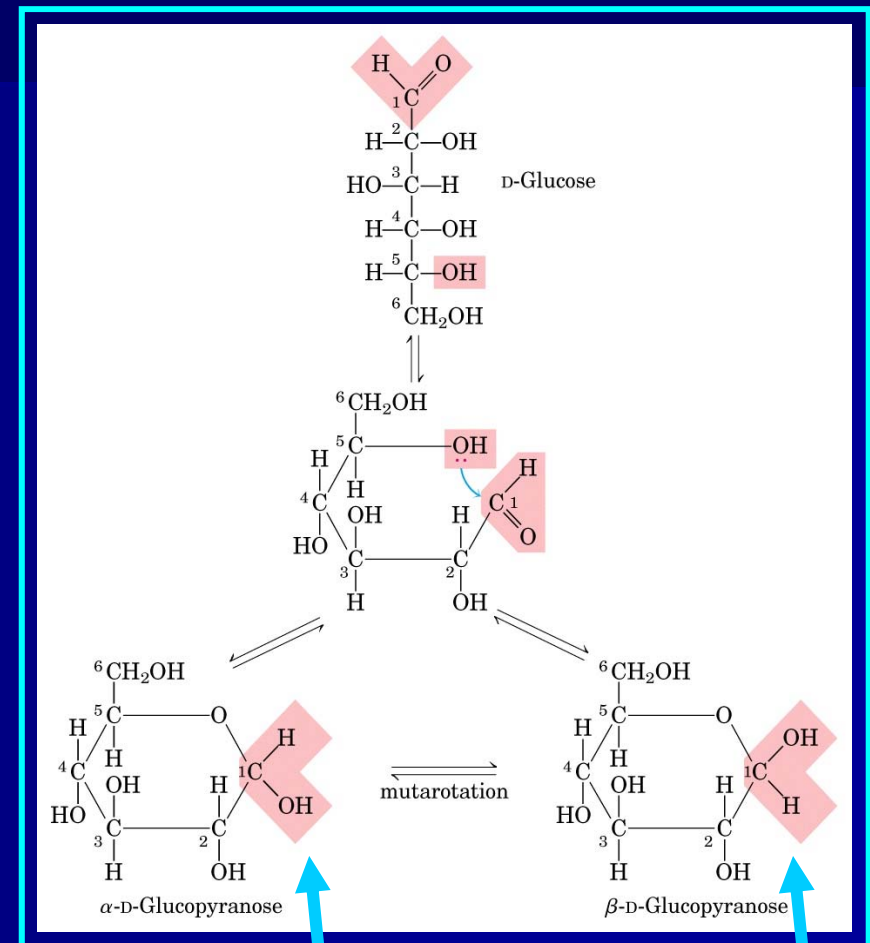


# GLI ANOMERI

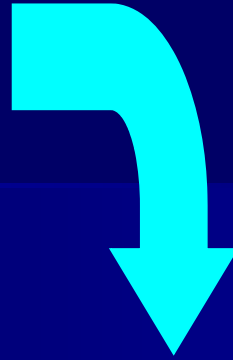
Nella forma **aldeidica aciclica** del glucosio, il C1 è **achirale** mentre nelle strutture cicliche è **chirale**.

Quindi, sono possibili due forme semiacetali ( $\alpha$ ,  $\beta$ ).

Il carbonio semiacetalico è detto **carbonio anomero**.

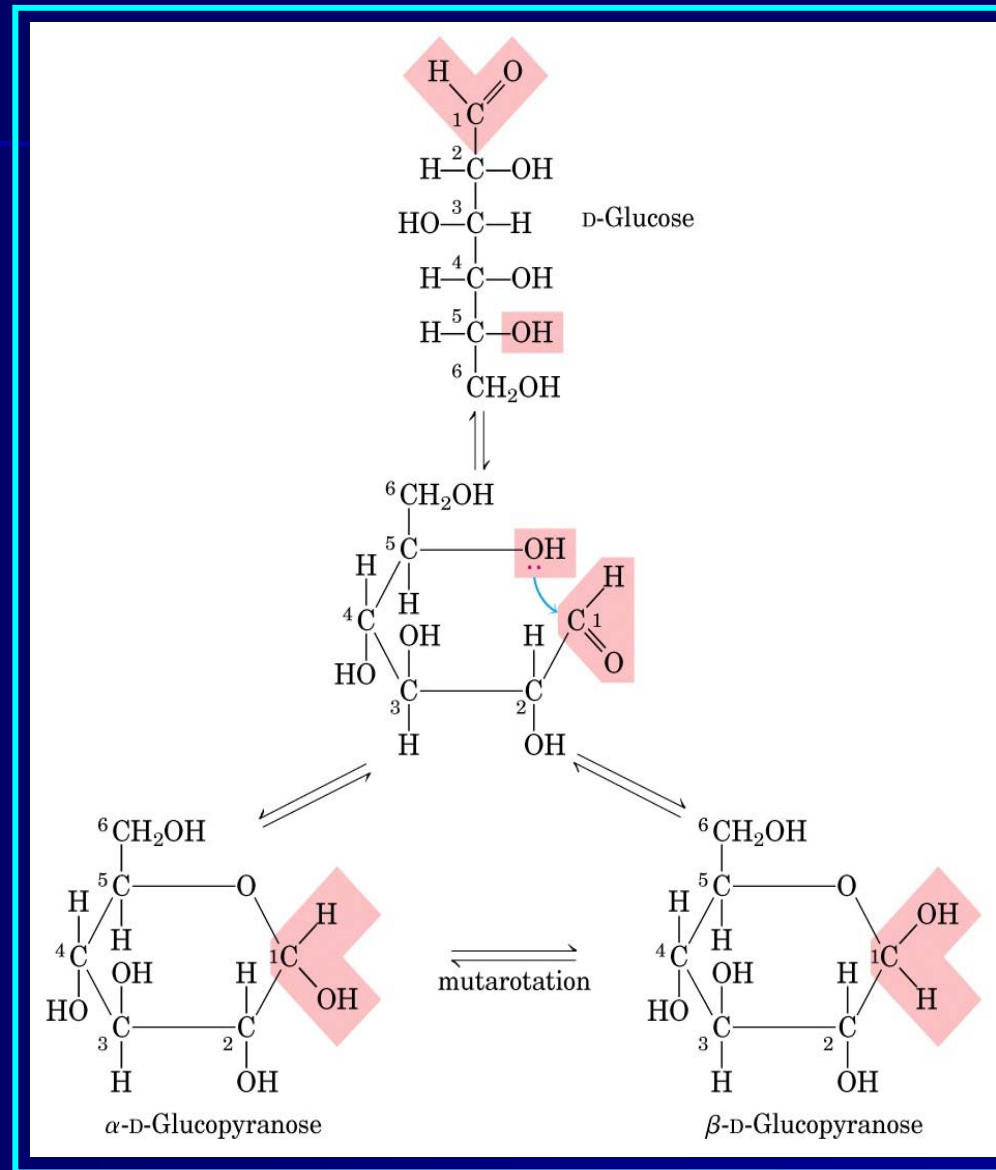


# GLI ANOMERI

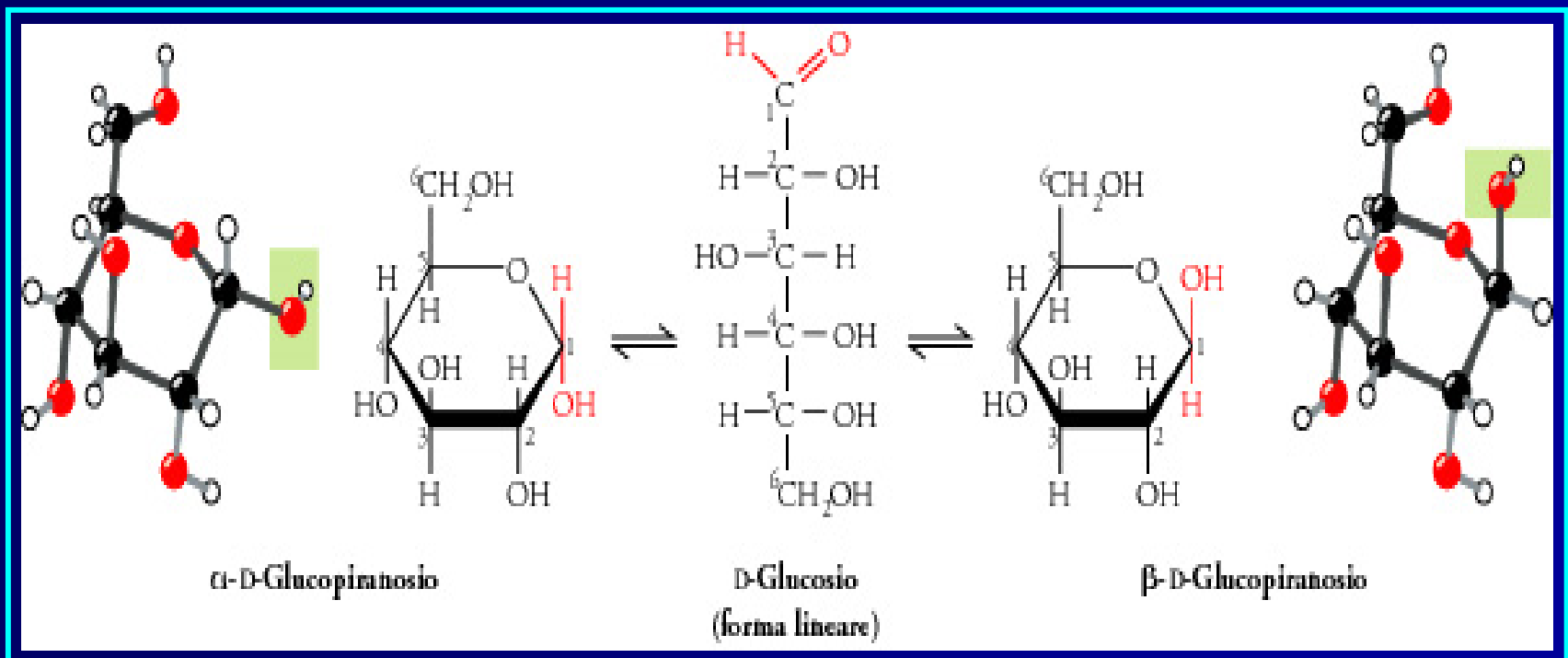


Sono le forme isomeriche dei monosaccaridi, che differiscono solo per la configurazione intorno all'atomo di carbonio **emiacetalico** o **emichetalico**. Sono un tipo particolare di **epimeri**.

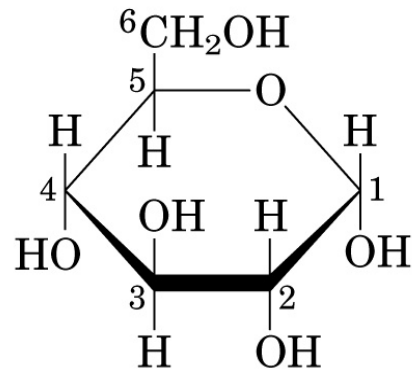
# LA FORMAZIONE DELLE DUE FORME CICLICHE DEL GLUCOSIO



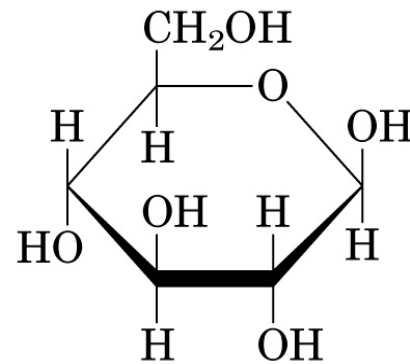
# GLI ANOMERI $\alpha$ E $\beta$ DEL GLUCOSIO



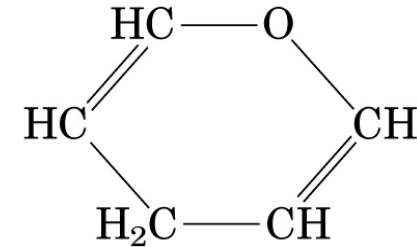
# GLI ZUCCHERI CICLICI: FURANOSI E PIRANOSI



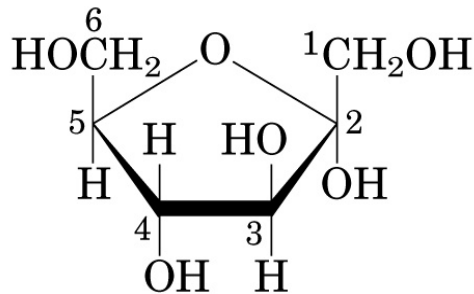
$\alpha$ -D-Glucopyranose



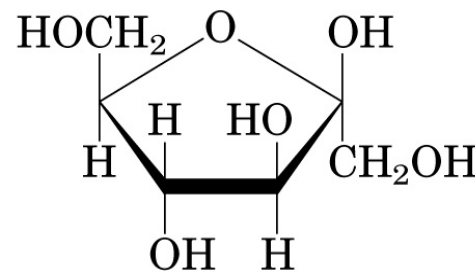
$\beta$ -D-Glucopyranose



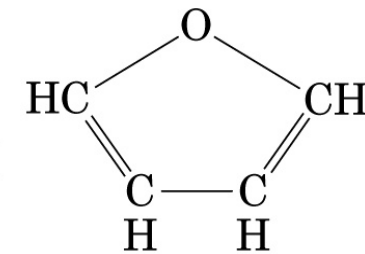
Pyran



$\alpha$ -D-Fructofuranose



$\beta$ -D-Fructofuranose



Furan



LE STRUTTURE CICLICHE DEI MONOSACCARIDI  
SONO CONVENZIONALMENTE ESPRESSE DA:

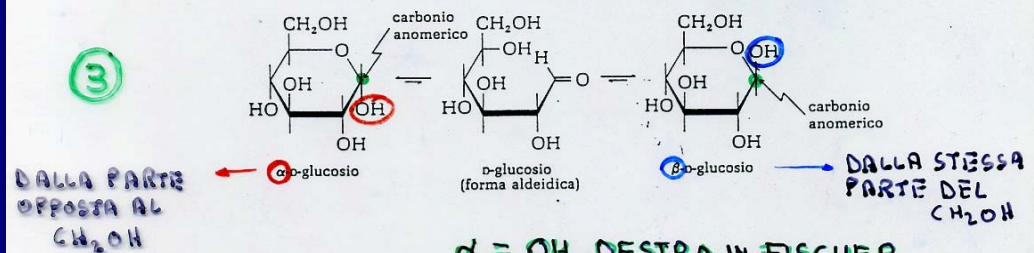
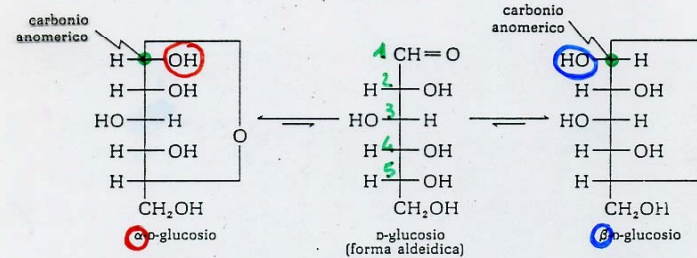
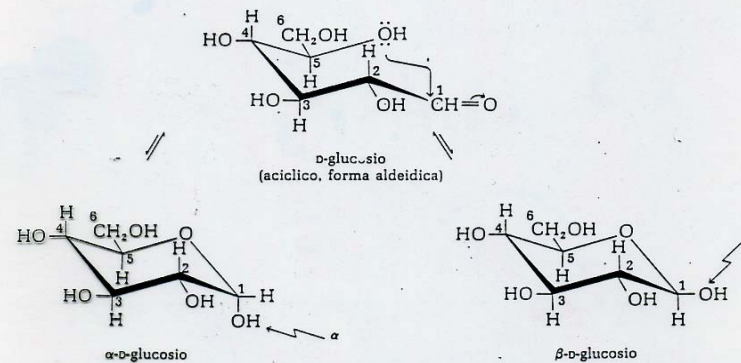
le formule conformazionali,

le proiezioni di Fischer,

le formule di Haworth.

# LE CONVENZIONI PER SCRIVERE LE STRUTTURE CICLICHE DEI MONOSACCARIDI

- ① FORMULE CONFORMAZIONALI
- ② PROIEZIONI DI FISCHER
- ③ FORMULE DI HAWORTH

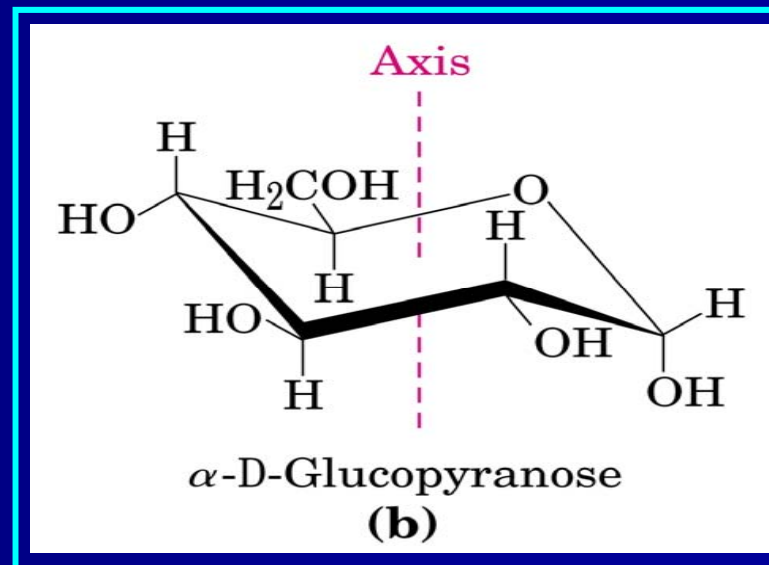
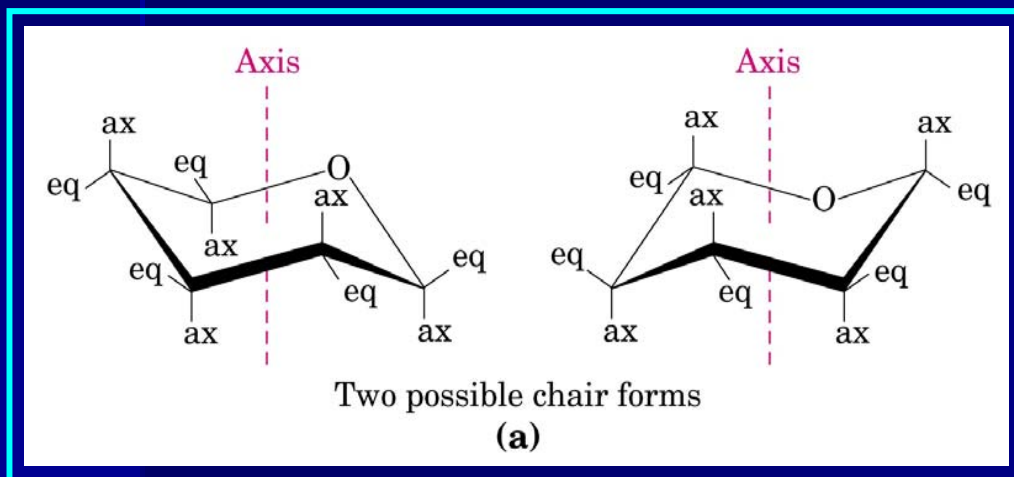


$\alpha$  = OH DESTRA IN FISCHER  
E IN BASSO IN HAWORTH

$\beta$  = OH SINISTRA IN FISCHER  
E IN ALTO IN HAWORTH

# LE FORMULE CONFORMAZIONALI

Esse sono le più fedeli alla realtà.



# LE FORMULE CONFORMAZIONALI

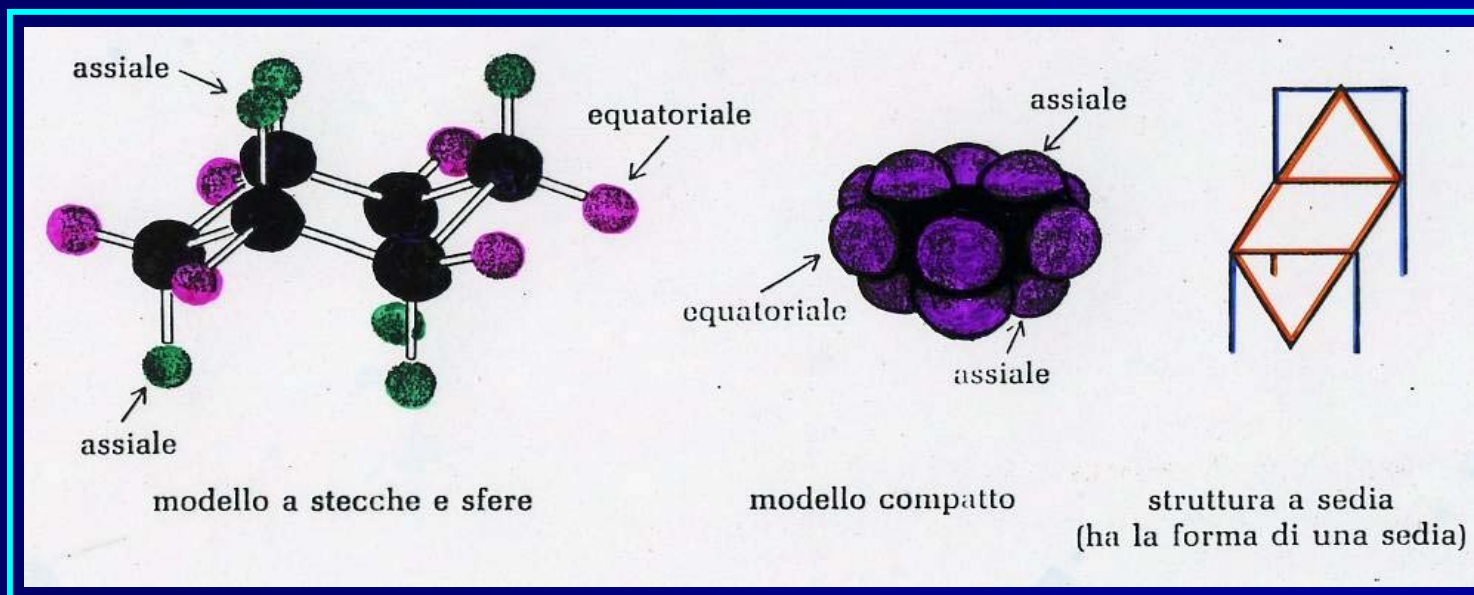
In esse é possibile distinguere i sostituenti in:

- assiali,

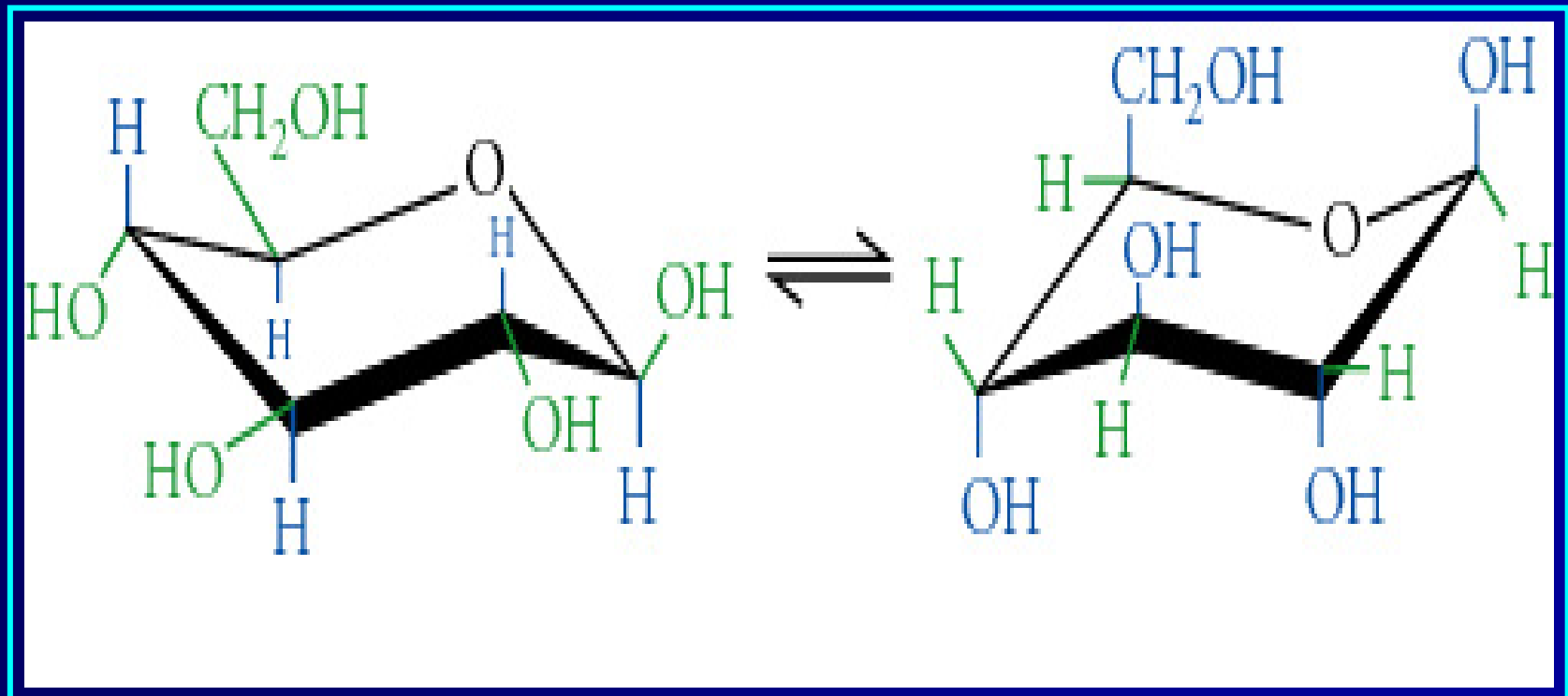
che si proiettano quasi parallelamente all'asse verticale che attraversa l'anello,

- equatoriali,

che si proiettano quasi perpendicolarmente all'asse verticale.



# LE FORMAZIONI A SEDIA DEL $\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIO



# LE FORMULE CONFORMAZIONALI

Nelle forme cicliche del **D-glucosio**, l'anello esatomico ha una conformazione a sedia, simile a quella del cicloesano. Il gruppo ossidrilico del **C. anomero**  $\alpha$  è in posizione assiale nell'anomero  $\alpha$  ed in posizione equatoriale nell'anomero  $\beta$ ,

il gruppo più voluminoso presente su tutti gli altri atomi di C dell'anello occupa la posizione equatoriale.

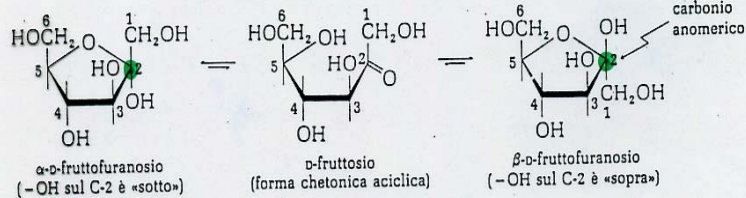
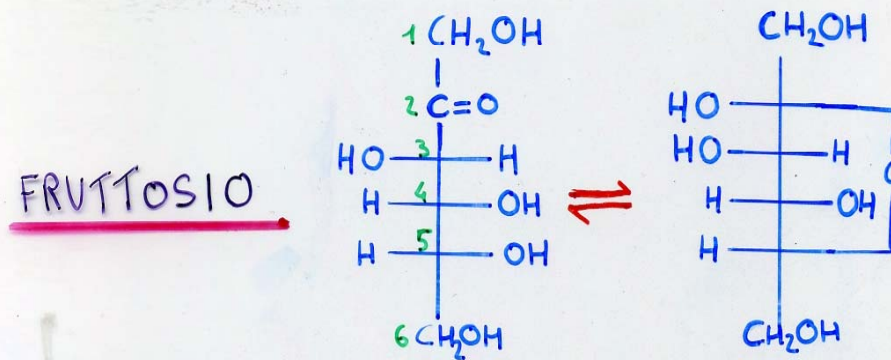
## In generale:

la conformazione preferita è quella in cui i gruppi sostituenti più voluminosi assumono la posizione **equatoriale** che è la più stabile rispetto a quella **assiale**, che crea maggiore affollamento sterico.

# LE STRUTTURE PIRANOSICHE, FURANOSICHE E LE PROIEZIONI DI FISCHER

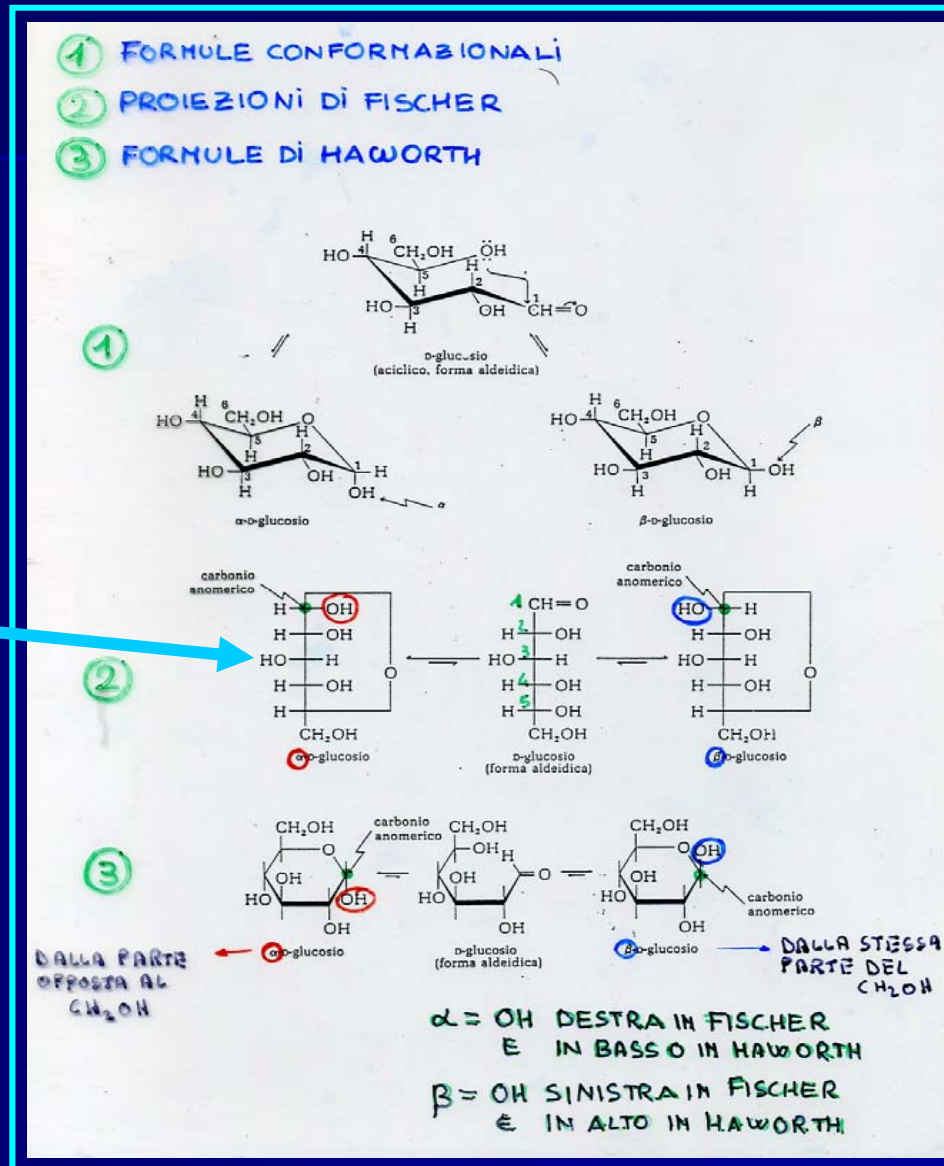


Nel caso dei CHETOSI si HA:



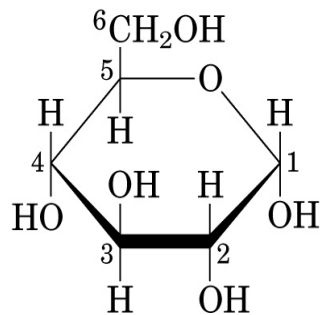
# LE PROIEZIONI DI FISCHER

IN ESSE  
I CARBONI  
CHIRALI NON  
SONO INDICATI.

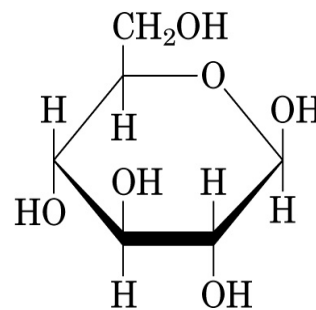




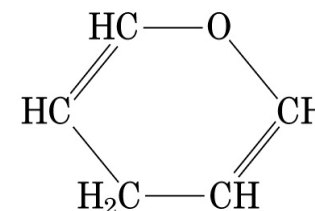
# LE FORMULE DI HAWORTH



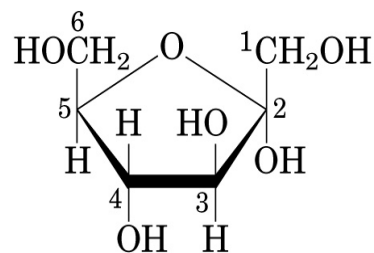
$\alpha$ -D-Glucopyranose



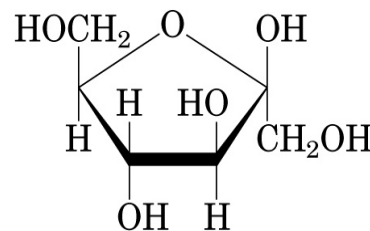
$\beta$ -D-Glucopyranose



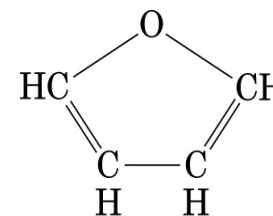
Pyran



$\alpha$ -D-Fructofuranose

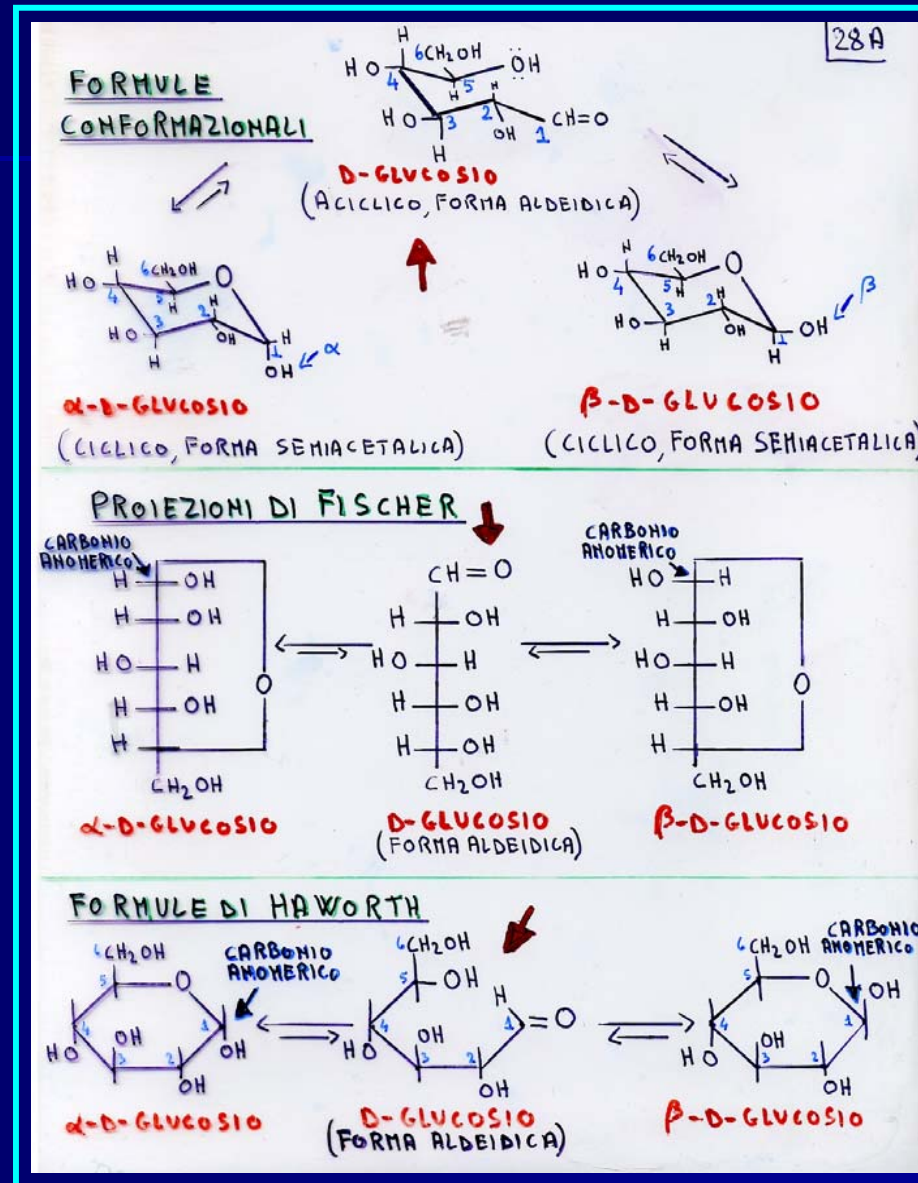


$\beta$ -D-Fructofuranose



Furan

# GLI ANOMERI ( $\alpha$ , $\beta$ ) SI POSSONO RAPIDAMENTE CONVERTIRE L'UNO NELL'ALTRO ATTRAVERSO UN COMUNE INTERMEDIO (L'ALDEIDE O IL CHETONE LIBERO).

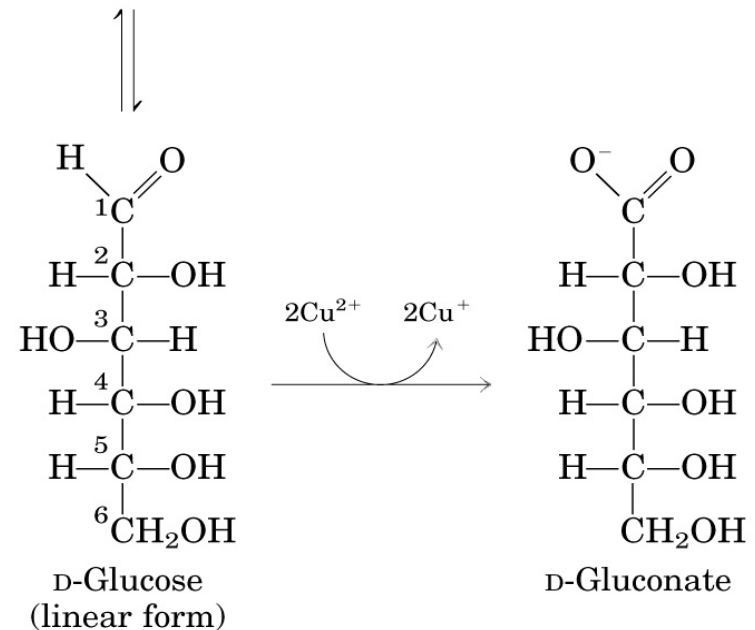
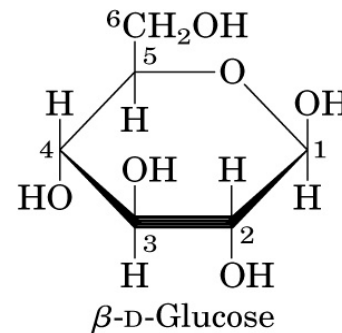


# I MONOSACCARIDI SEMPLICI SONO AGENTI RIDUCENTI

I monosaccaridi (gli aldosi) possono essere **ossidati** da agenti ossidanti relativamente blandi come gli ioni ferrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e rameico ( $\text{Cu}^{2+}$ ),

il carbonio del gruppo aldeidico viene **ossidato** a gruppo carbossilico,

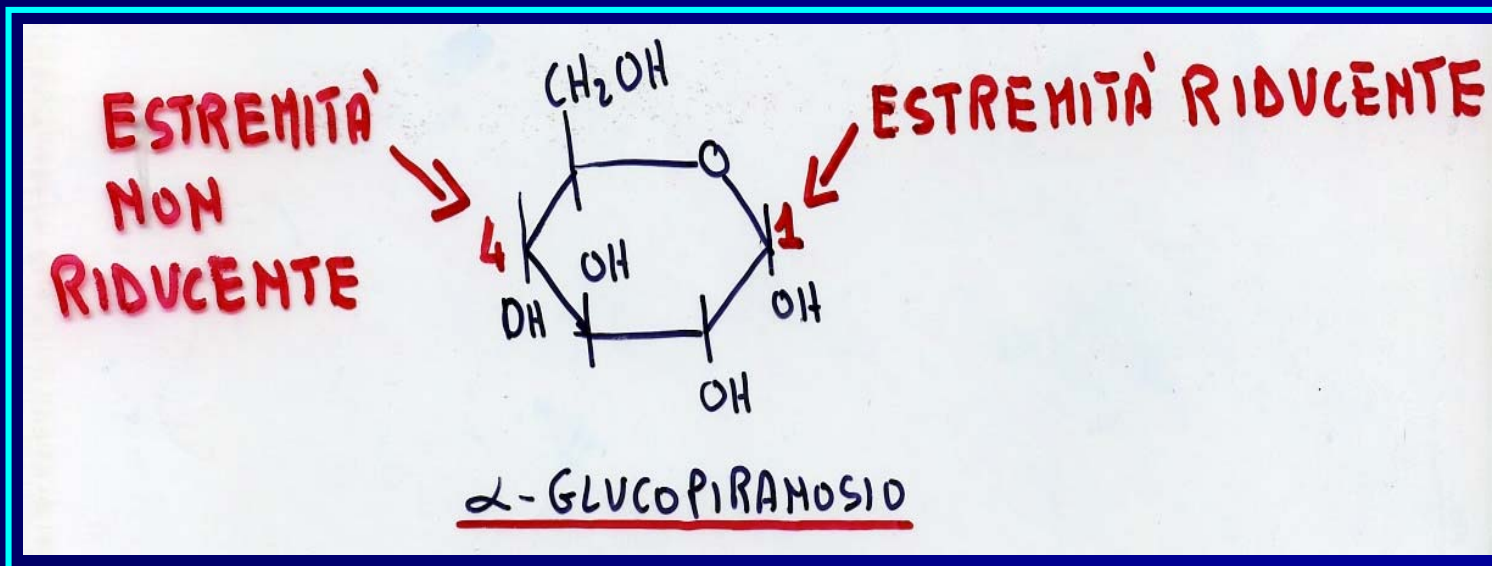
gli zuccheri in grado di ridurre gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  sono detti "**zuccheri riducenti**" (es. il glucosio).



(a)

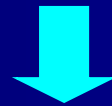
# L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

Le **ESTREMITA' RIDUCENTI** sono le estremità dei gruppi aldeidici e chetonici liberi di uno zucchero in grado di ridurre particolari sostanze (i chetosi possono essere isomerizzati ad aldosi).



# L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

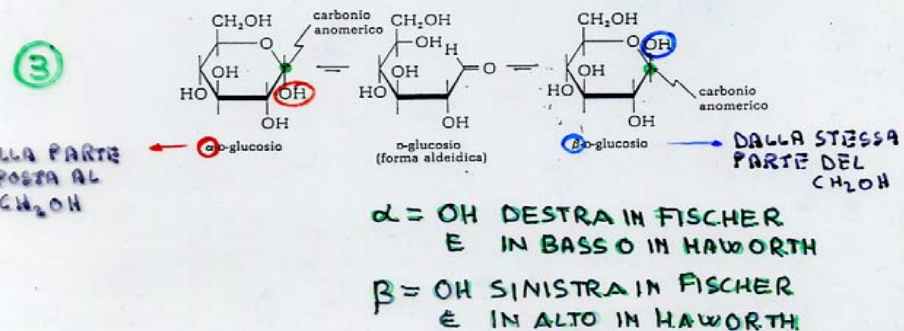
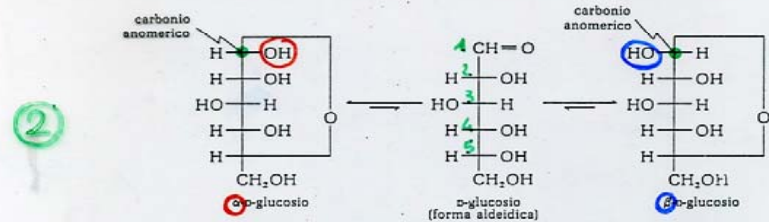
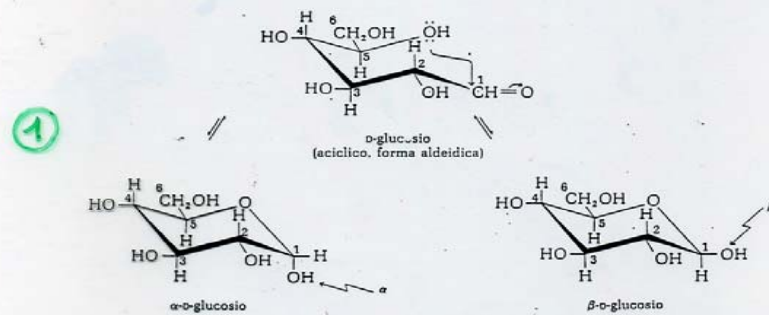
ALDOSO



ACIDO CARBOSSILICO

# IL GRUPPO ALDEIDICO DEGLI ALDOSI (FORMA APERTA) PUÒ ESSERE OSSIDATO A GRUPPO CARBOSSILICO

- ① FORMULE CONFORMAZIONALI
- ② PROIEZIONI DI FISCHER
- ③ FORMULE DI HAWORTH

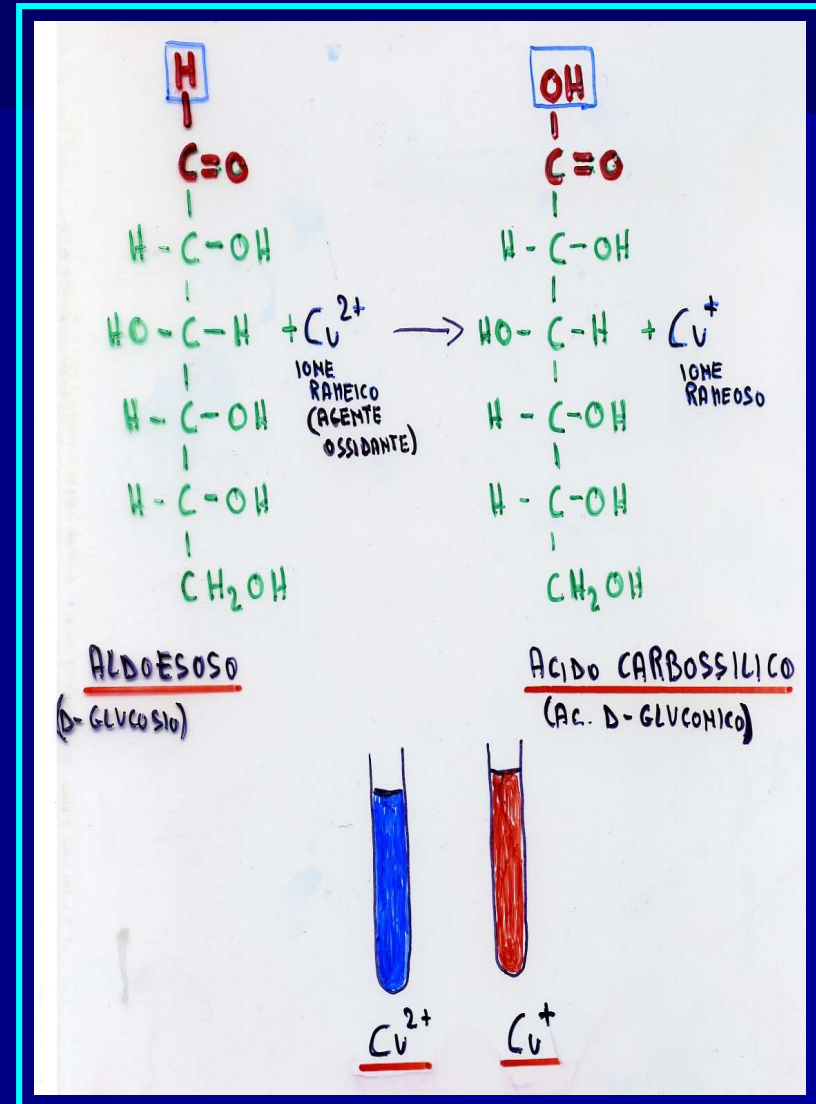


# L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

I test di Benedict e di Fehling per gli zuccheri riducenti utilizzano la riduzione da  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ .

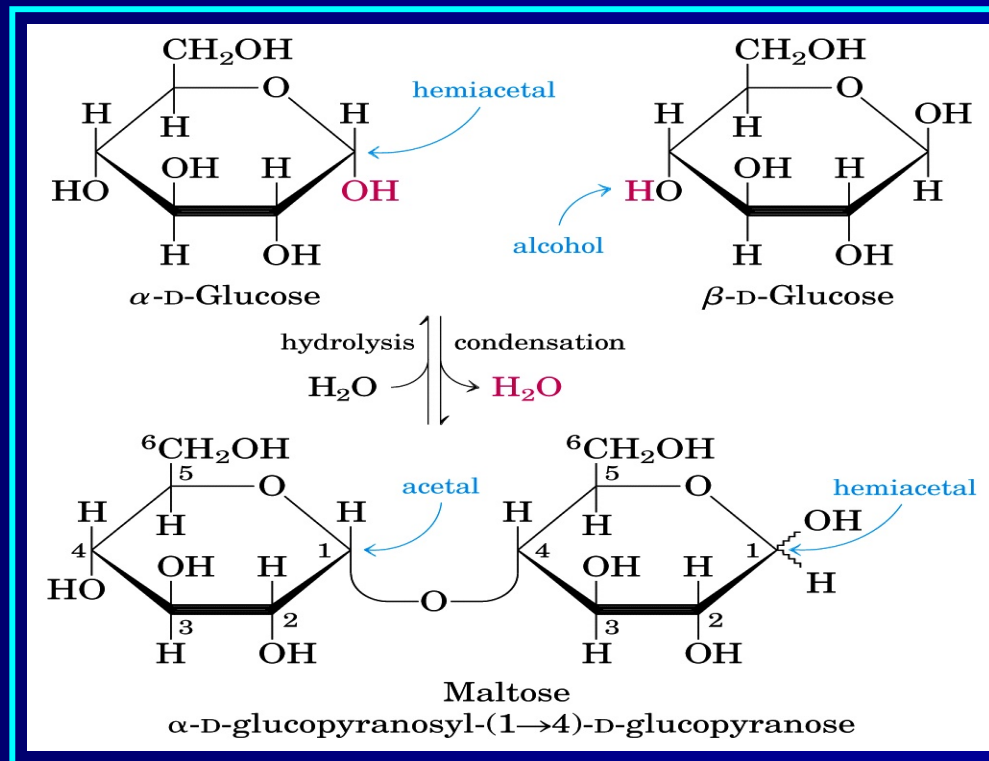
Le soluzioni di ioni  $\text{Cu}^{2+}$  sono **azzurre** mentre quelle di  $\text{Cu}^+$  sono **rosso mattone**.

**Misurando** la quantità di agente ossidante che viene ridotta è possibile **determinare** la **concentrazione** dello zucchero, poiché i monosaccaridi semplici sono agenti riducenti.



# IL LEGAME GLICOSIDICO

Esso è il legame che si forma tra il **carbonio anomero** di uno zucchero ciclico ed il **gruppo -OH** di un altro zucchero o di un alcol,  
se è presente il **legame glicosidico**, l'anello dello zucchero **non** si può aprire.





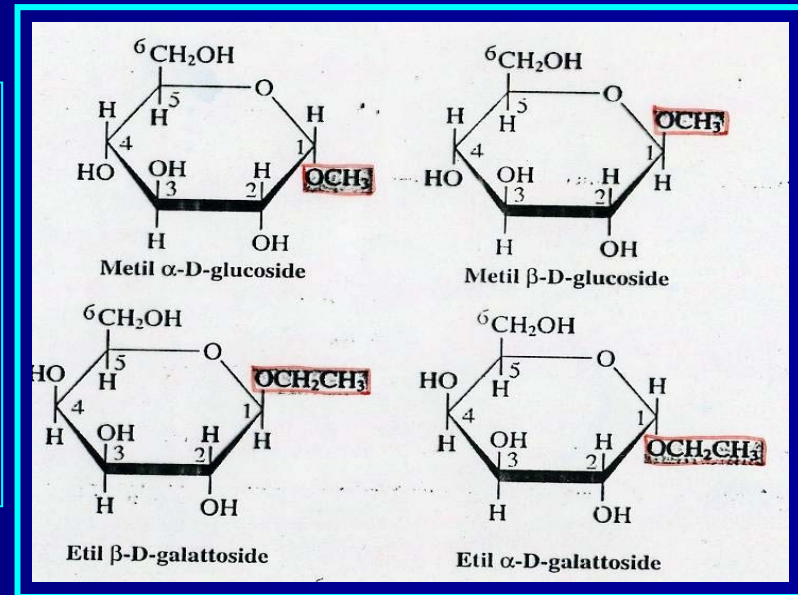
# IL LEGAME GLICOSIDICO

Quando uno zucchero ciclico si lega ad un alcol, si forma un **glicoside** ( $\alpha$  o  $\beta$ ).

Glucosio+metanolo



Metil  $\alpha$ -D glucoside [Metil  $\beta$ -D glucoside]



I **glicosidi** prendono il nome dal monosaccaride corrispondente, cambiando la desinenza **-O** in **-DE**.



È la posizione occupata da una  
unità all'interno di una molecola  
più grande.

**UN RESIDUO**

# I DISACCARIDI

Essi sono costituiti da **due** unità saccaridiche legate tra loro da un **legame glicosidico**,

il composto viene scritto con **l'estremità non riducente** a sinistra,

La lettera **O** precede il nome della prima unità monosaccaridica (O = atomo di ossigeno che lega i due zuccheri),

la configurazione a livello dell'atomo di carbonio anomero che congiunge il primo zucchero al secondo viene indicata con  **$\alpha$**  o  **$\beta$** .

# I DISACCARIDI

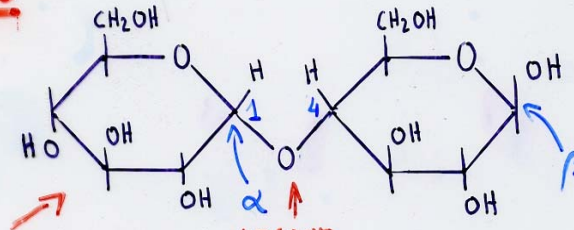
Le strutture ad anello del primo zucchero sono chiamate **furanosil** o **piranosil**,

i due atomi di carbonio uniti dal legame glicosidico sono indicati tra parentesi, con una freccia interposta [es. **(1→4)**],

le strutture ad anello del secondo zucchero sono chiamate **furanosio** o **piranosio**.

## MALTOSIO

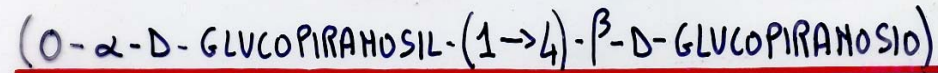
(ZUCCHERO  
RIDUCENTE)



$\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSIO

LEGAME  
ACETALICO  
(GLUCOSIDICO)  
 $\alpha$  1-4

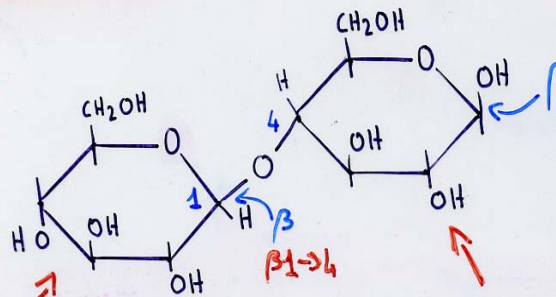
$\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIO



E' UN PRODOTTO DELLA DEGRADAZIONE DELL'AMIDO  
(MALTO DEI CEREALI IN GERMINAZIONE - TRATTO DIGESTIVO)

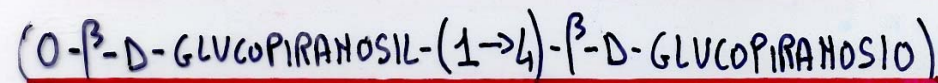
## CELLOBIOSIO

(ZUCCHERO  
RIDUCENTE)



$\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIO

$\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIO

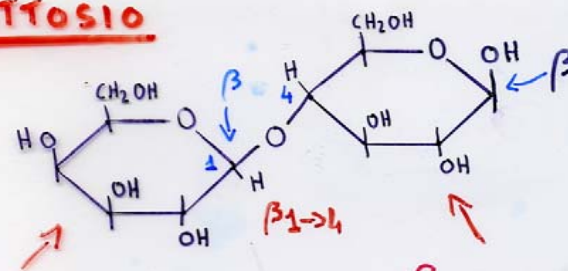


SI OTTIENE PER IDROLISI PARZIALE DELLA CELLULOSA

## LATTOSIO

(ZUCCHERO  
RIDUCENTE)

54



$\beta$ -D-GALATTOPIRANOSIO

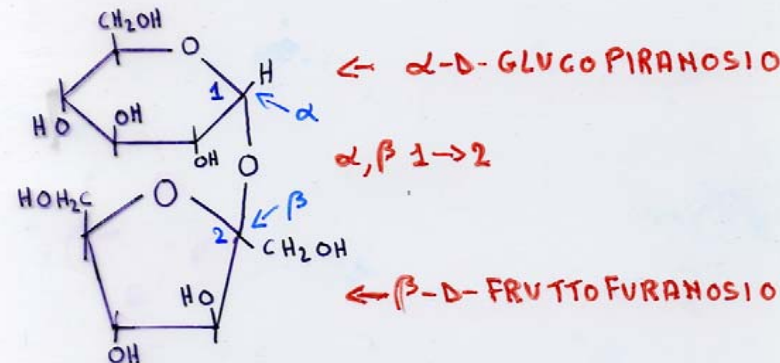
$\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIO

(O- $\beta$ -D-GALATTOPIRANOSIL-(1-4) $\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIO)

È IL PRINCIPALE ZUCCHERO PRESENTE NEL LATTE UMANO (>5%)  
ED IN QUELLO DI MUCCA (5%)

## SACCAROSIO

(ZUCCHERO  
NON RIDUCENTE)



$\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSIO

$\alpha$ , $\beta$ 1-2

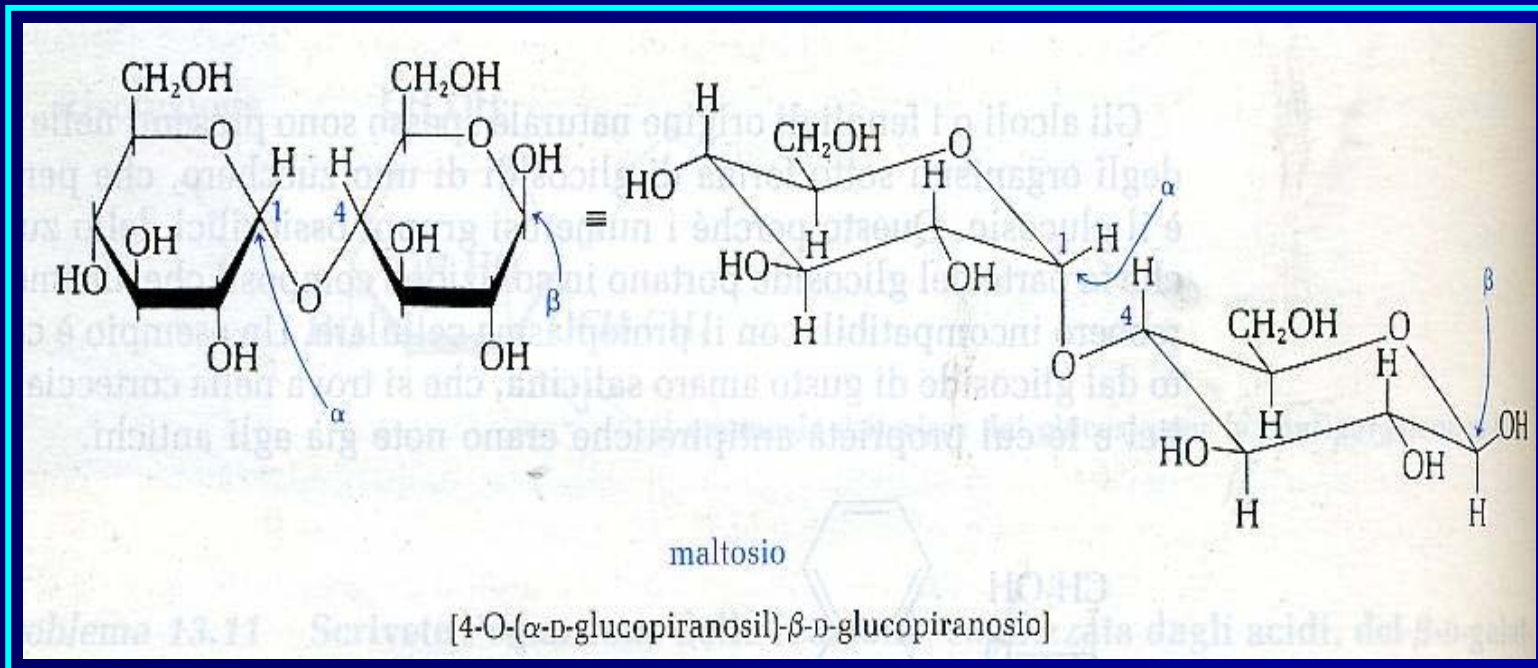
$\beta$ -D-FRUTTOFURANOSIO

(O- $\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSIL-(1-2)- $\beta$ -D-FRUTTOFURANOSIDE)

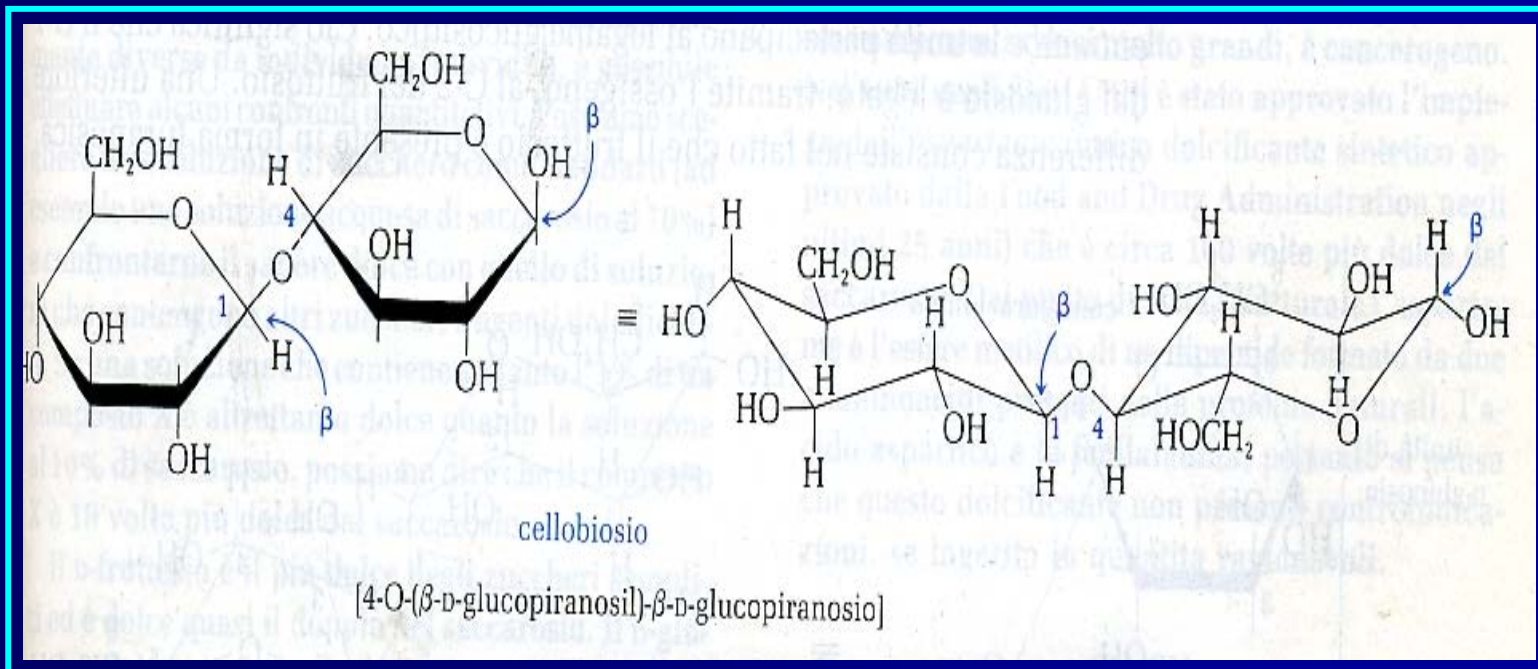
(O- $\beta$ -D-FRUTTOFURANOSIL-(2-1)- $\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSIDE)

È PRESENTE NELLE PIANTE, NEL NETTARE DEI FIORI

# IL MALTOSIO

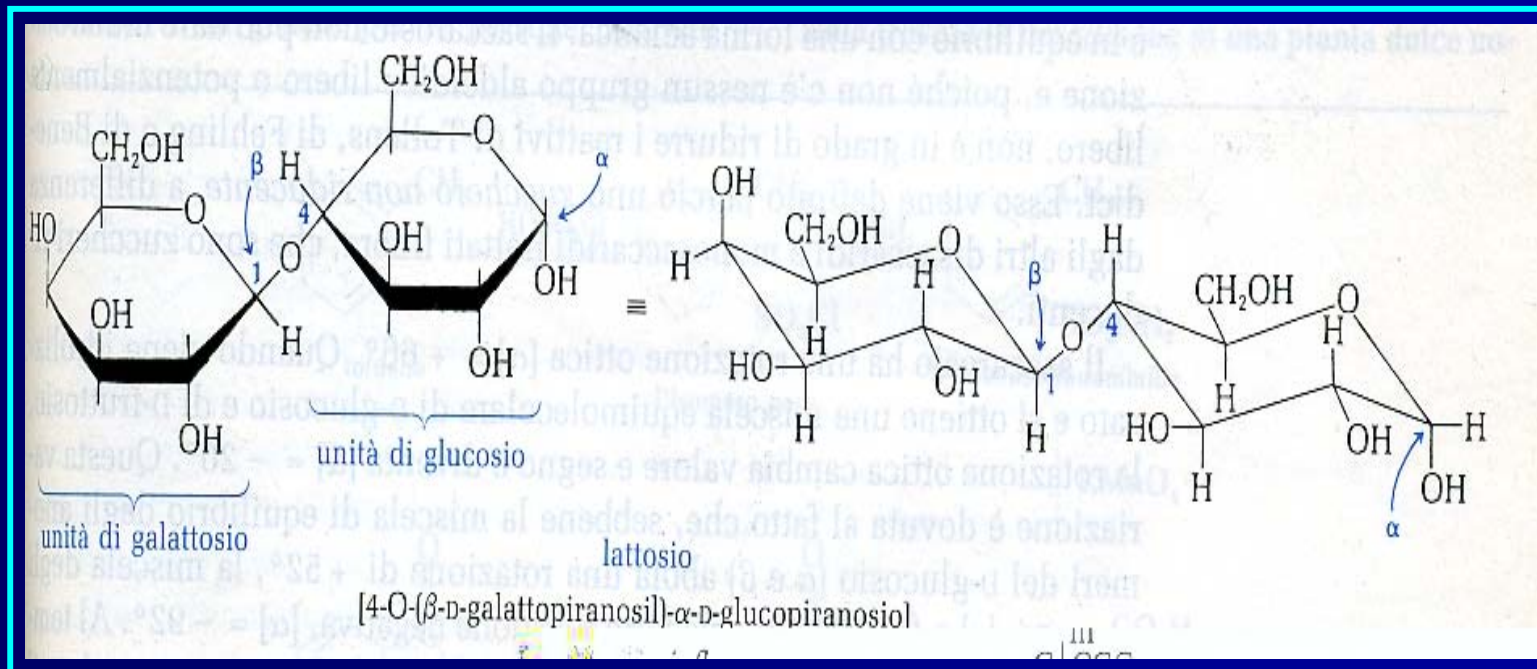


# IL CELLOBIOSIO

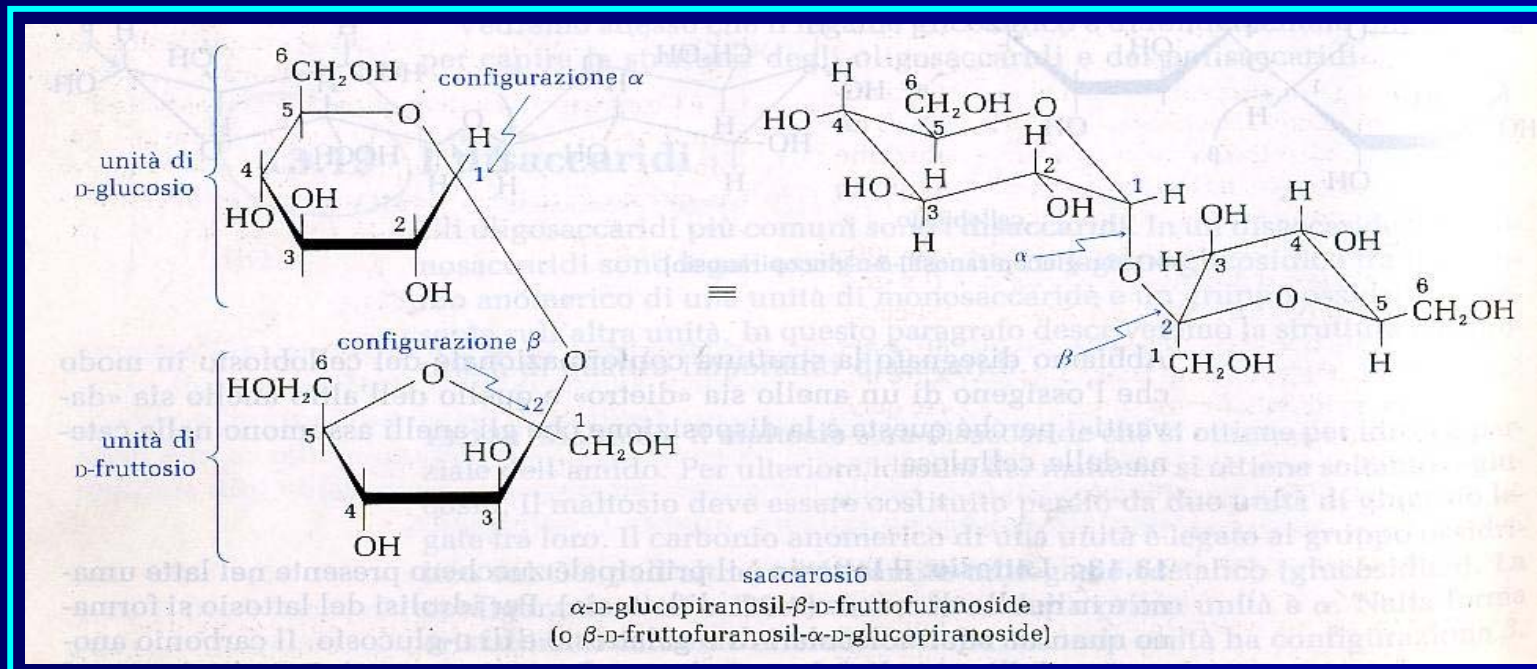




# IL LATTOSIO



# IL SACCAROSIO

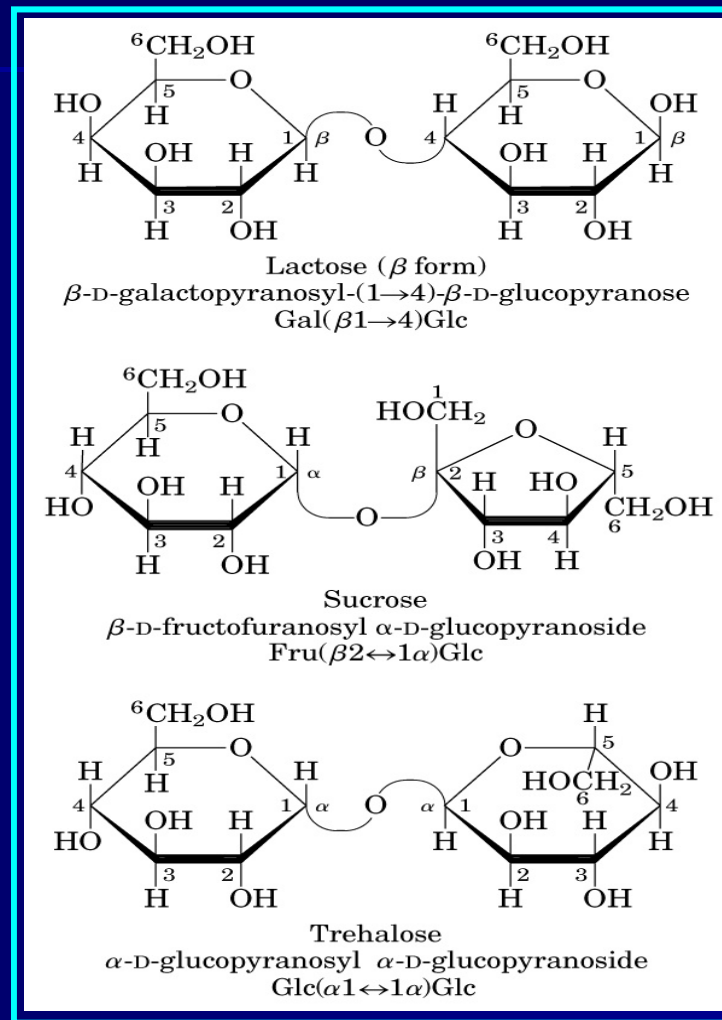


# I DISACCARIDI

Saccarosio

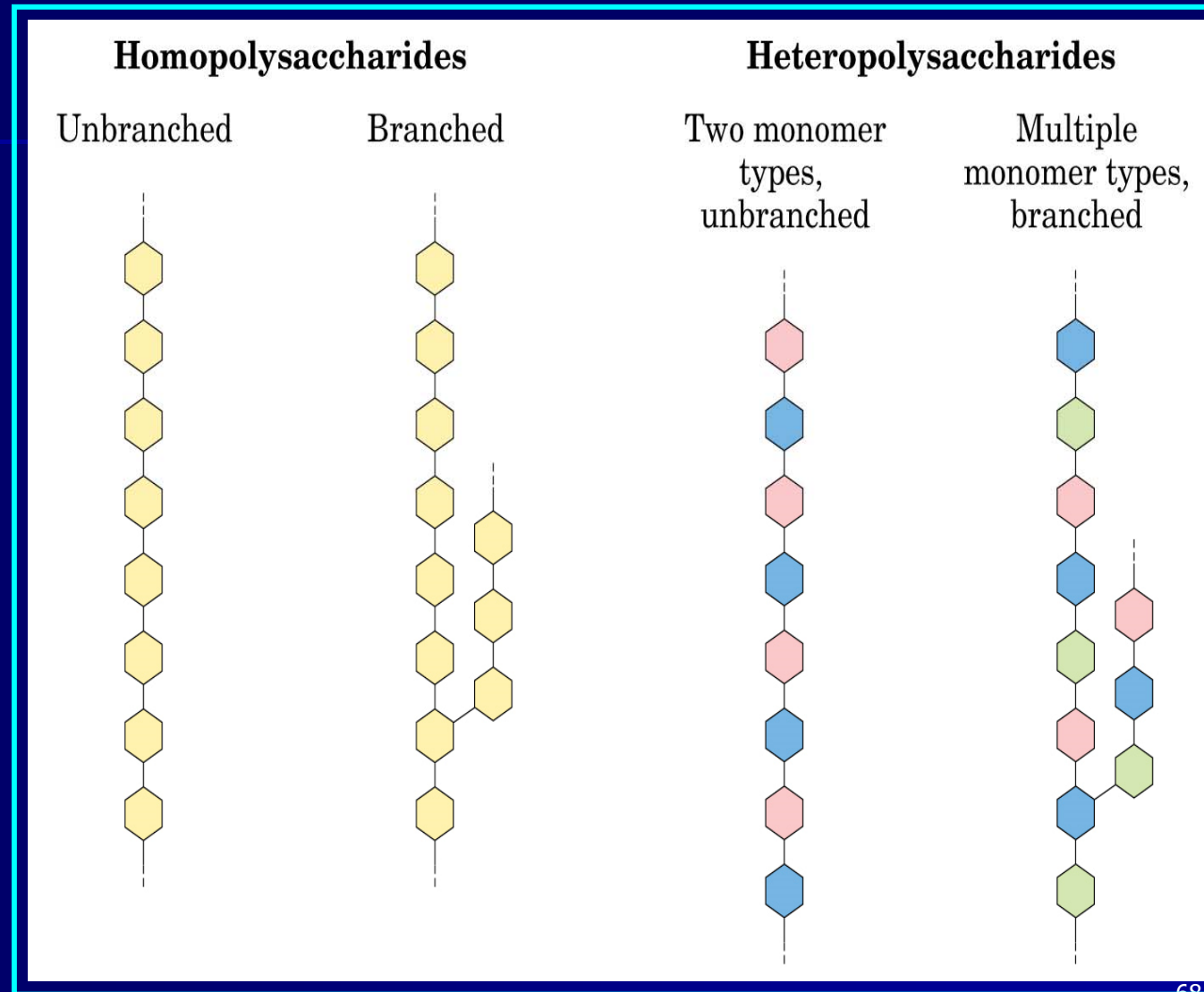
Lattosio

Trealoso



# I POLISACCARIDI

ESSI HANNO  
CATENE  
CONTINUE O  
RAMIFICATE.



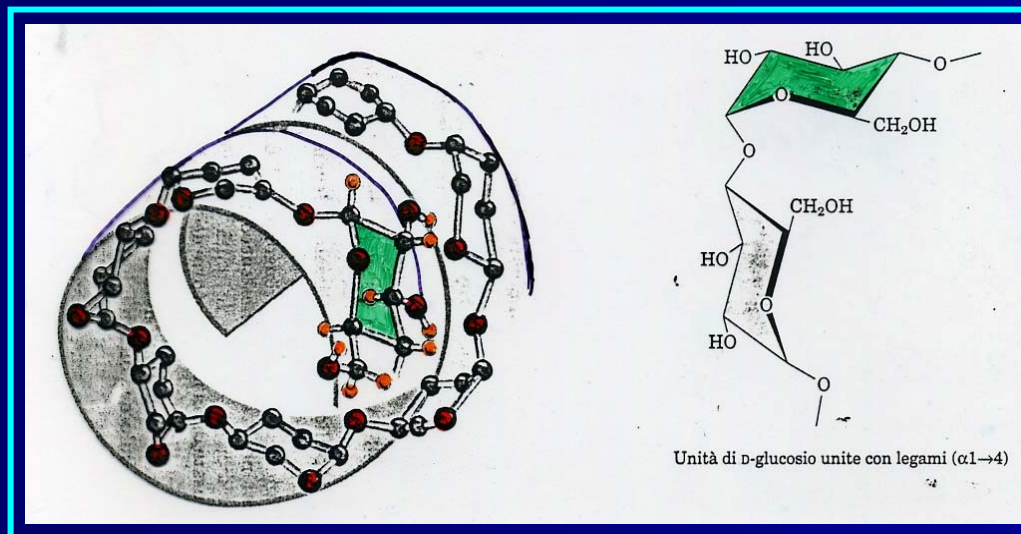
# I POLISACCARIDI

**L'Amido** è una riserva vegetale di glucosio.

È costituito da:

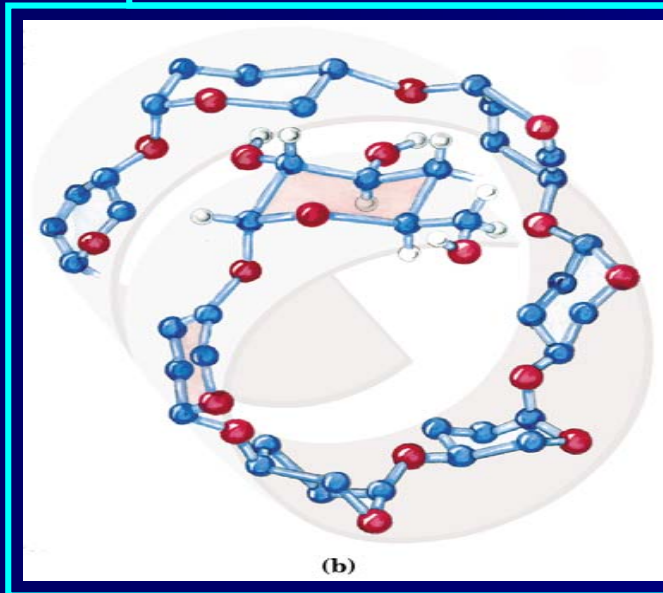
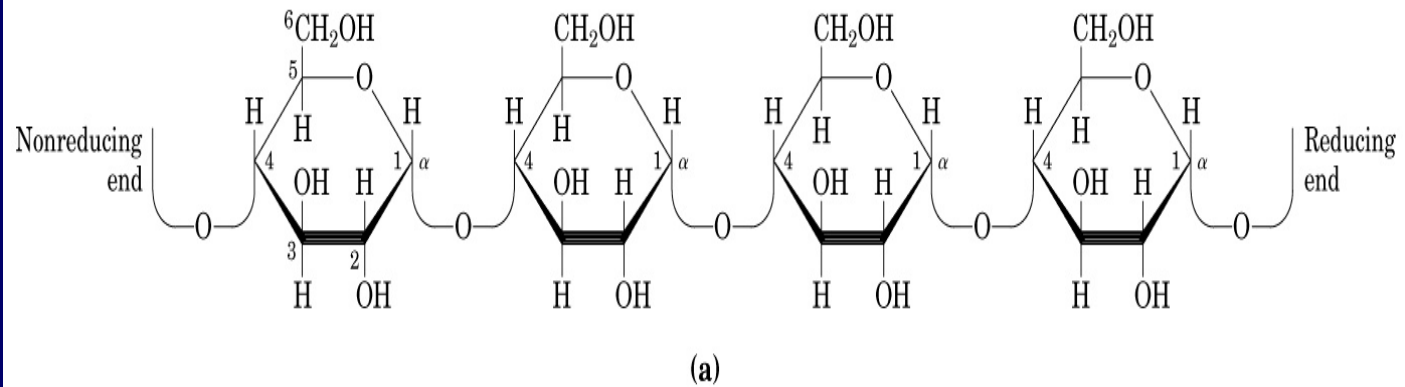
**1) amilosio (20%)**

**2) amilopectina (80%).**



# L'AMIDO

L'amilosio è costituito da 50-300 residui di glucosio con legami del tipo **1-4  $\alpha$** .

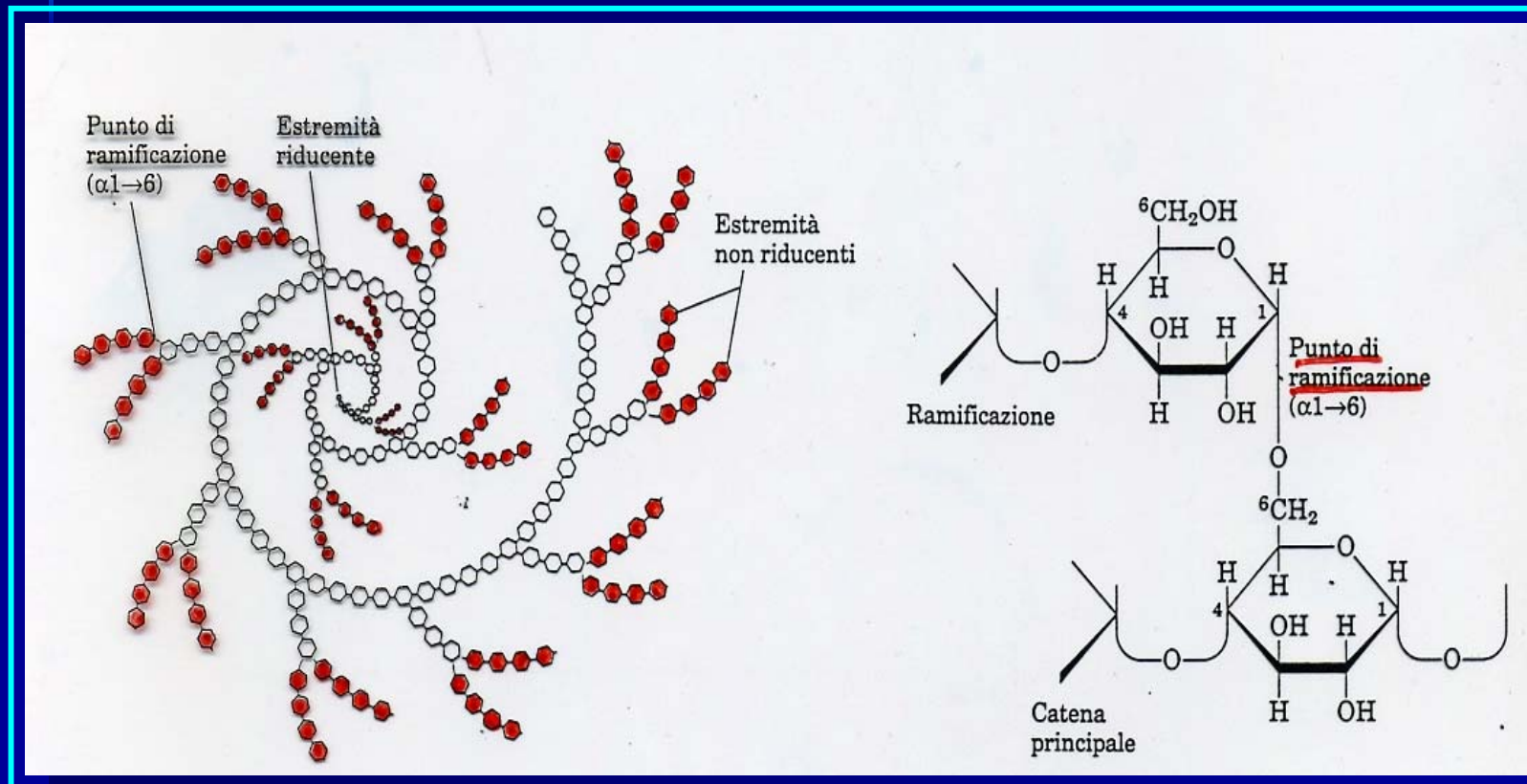


Il ripiegamento del legame **1,4- $\alpha$**  genera un'elica con 6 unità per giro, in soluzione.

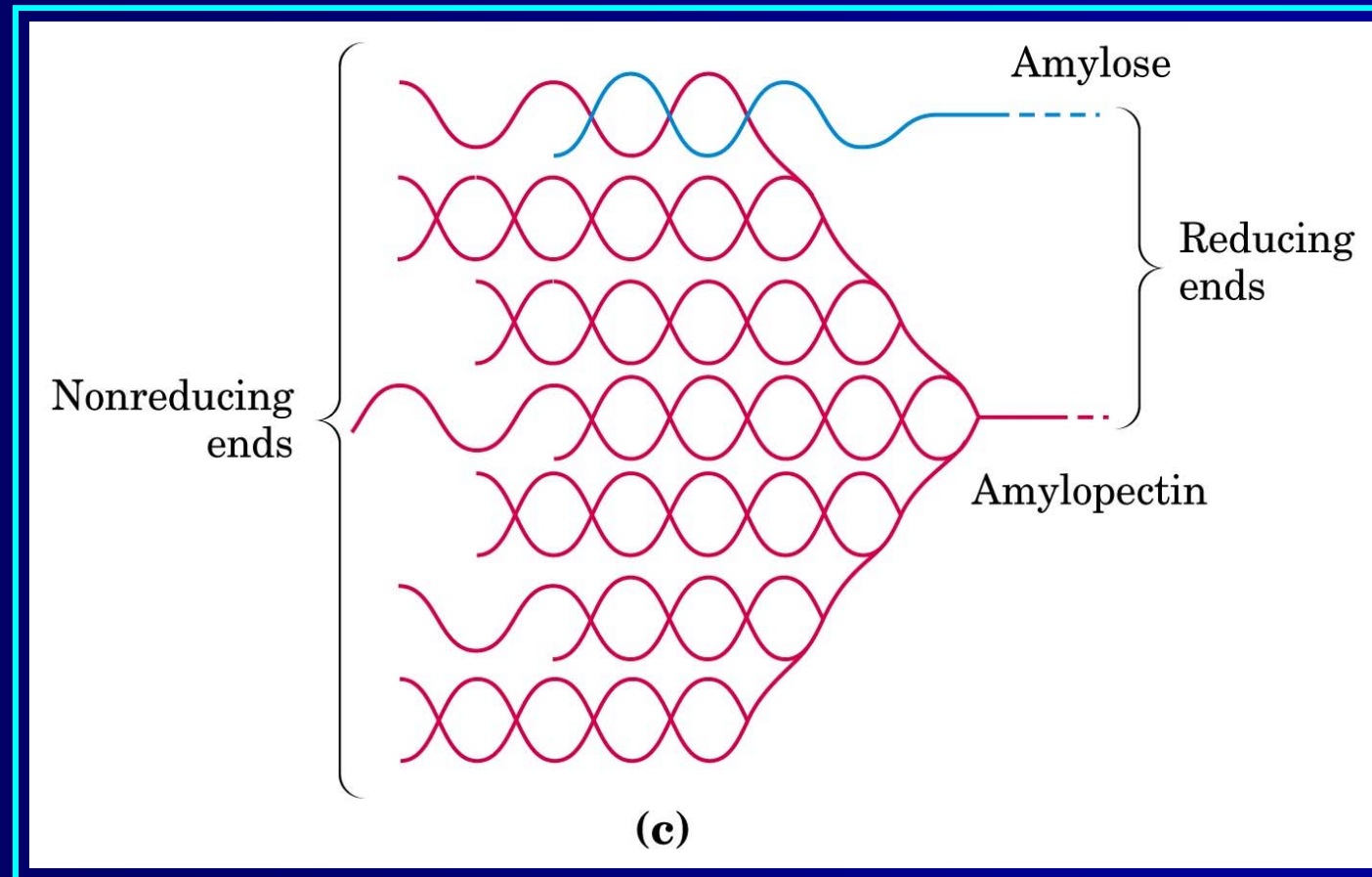
# L'AMIDO

L'amilopectina è costituita da 300-500 residui di glucosio uniti da legami del tipo  $1,4-\alpha$  e  $1,6-\alpha$ .

Presenta una ramificazione ogni 25-30 residui.



# L'AMIDO

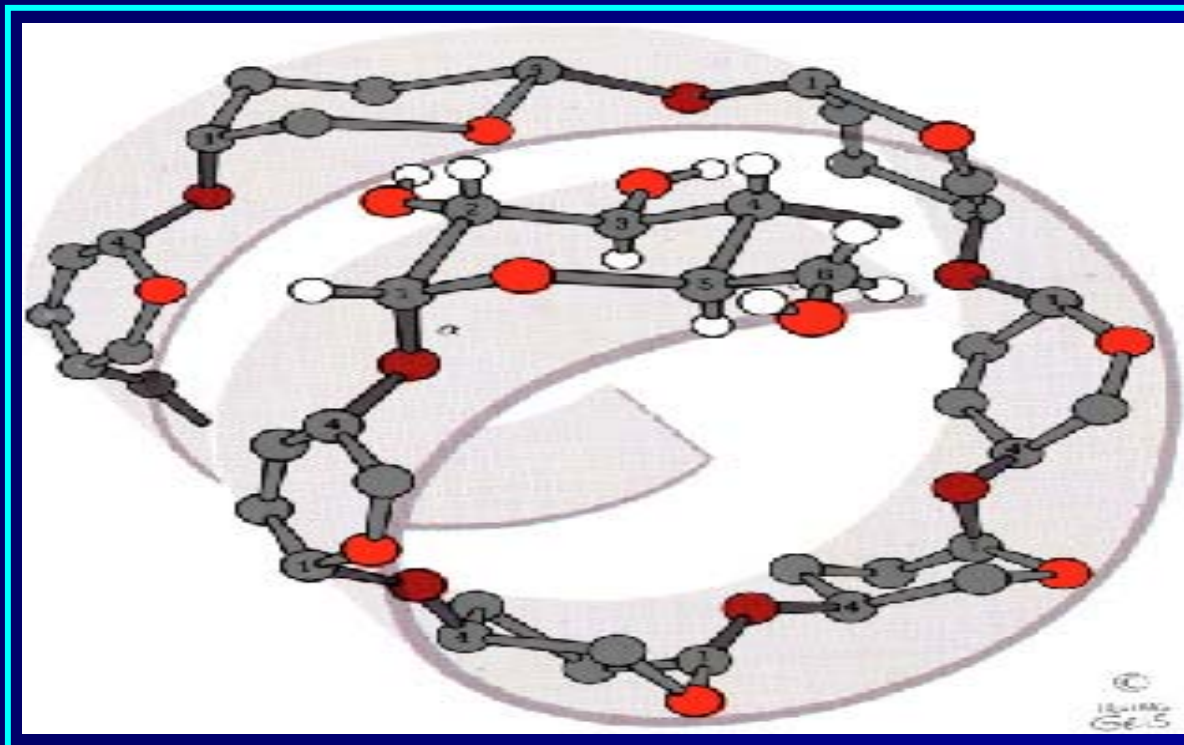




# IL GLICOGENO

Esso è una riserva di glucosio presente negli animali.

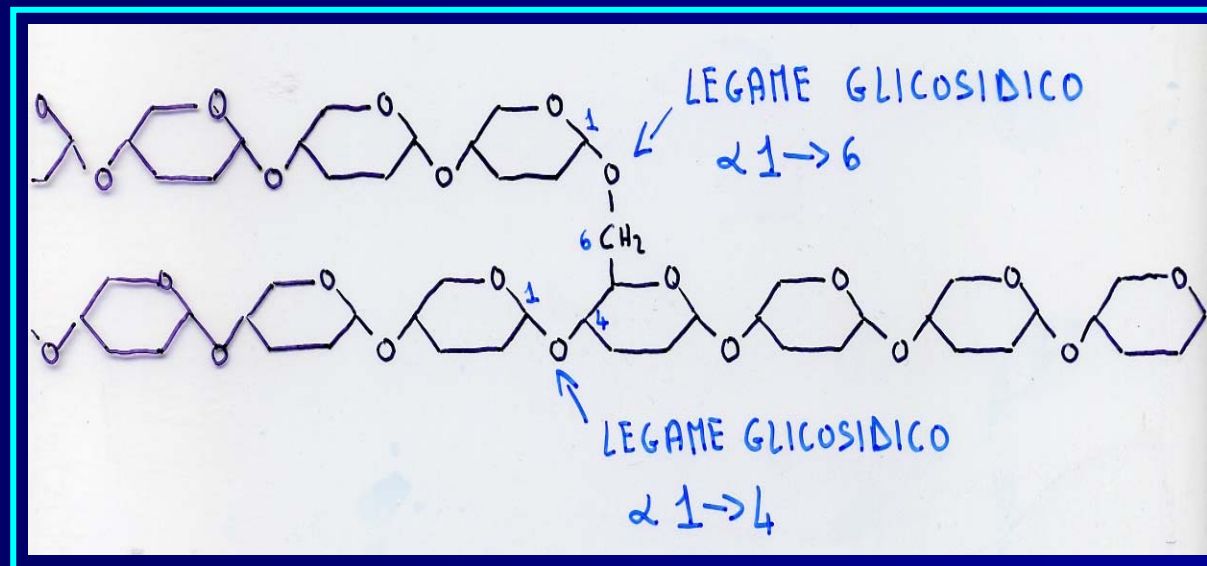
È costituito da  $10^4$  residui uniti da legami del tipo  $1,4-\alpha$  e  $1,6-\alpha$ .



# IL GLICOGENO

È presente una ramificazione ogni **8-12** residui.

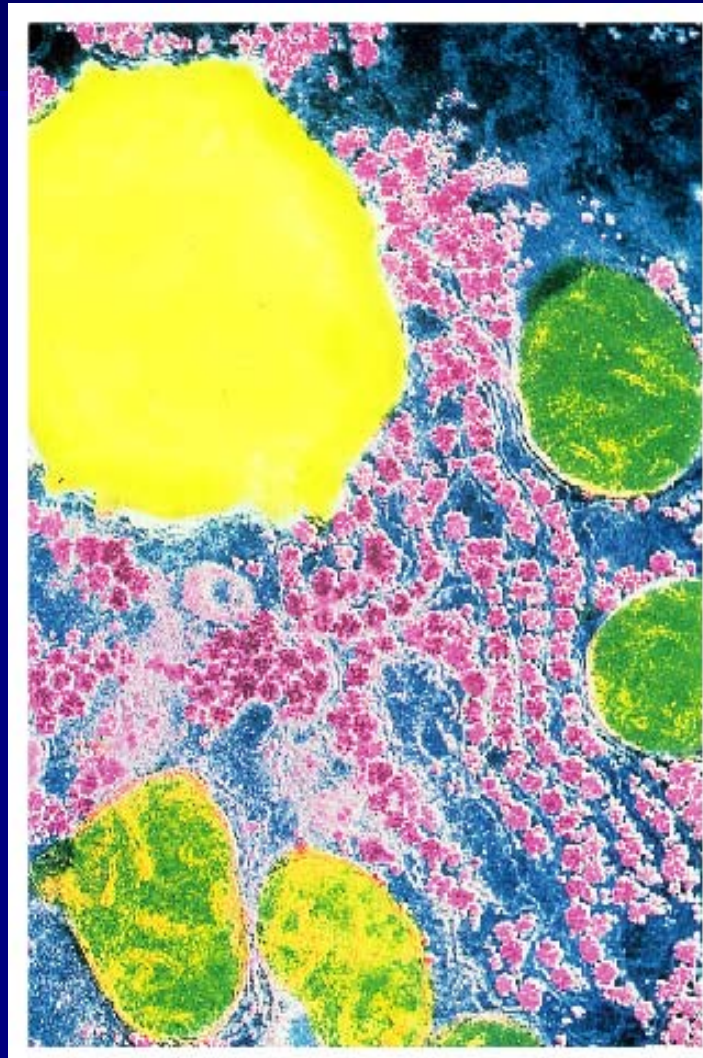
La presenza di ramificazioni determina la formazione di strutture granulari.



La struttura altamente ramificata favorisce la **rapida mobilizzazione** delle riserve energetiche, perché sono presenti molti residui terminali non riducenti (punto d'attacco dell'enzima **glicogeno fosforilasi**).

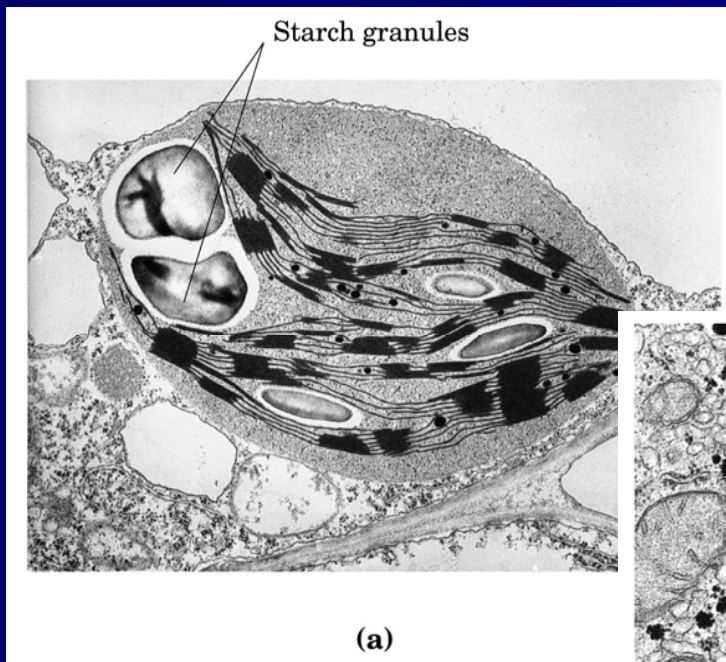
# IL GLICOGENO

Granuli di glicogeno  
(in rosa) in una cellula di  
fegato.

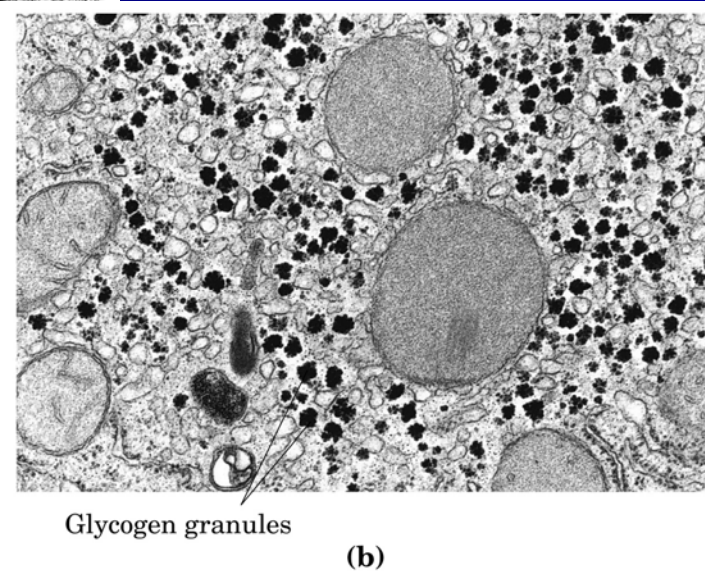


# I POLISACCARIDI

Granuli di amido



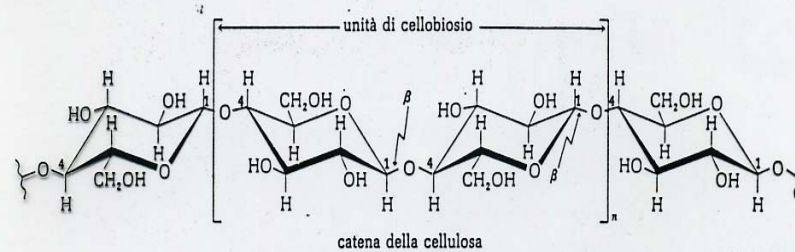
Granuli di glicogeno



# LA CELLULOSA

Essa è costituita da 10'000 / 15'000 residui,

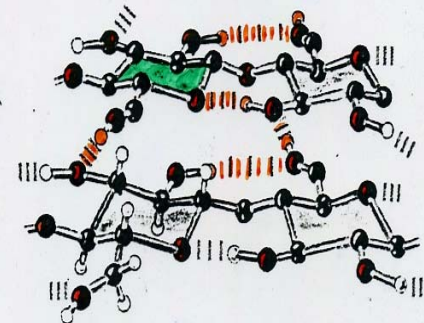
la presenza di legami **1,4- $\beta$**  fa sì che la cellulosa sia una **catena lineare**.



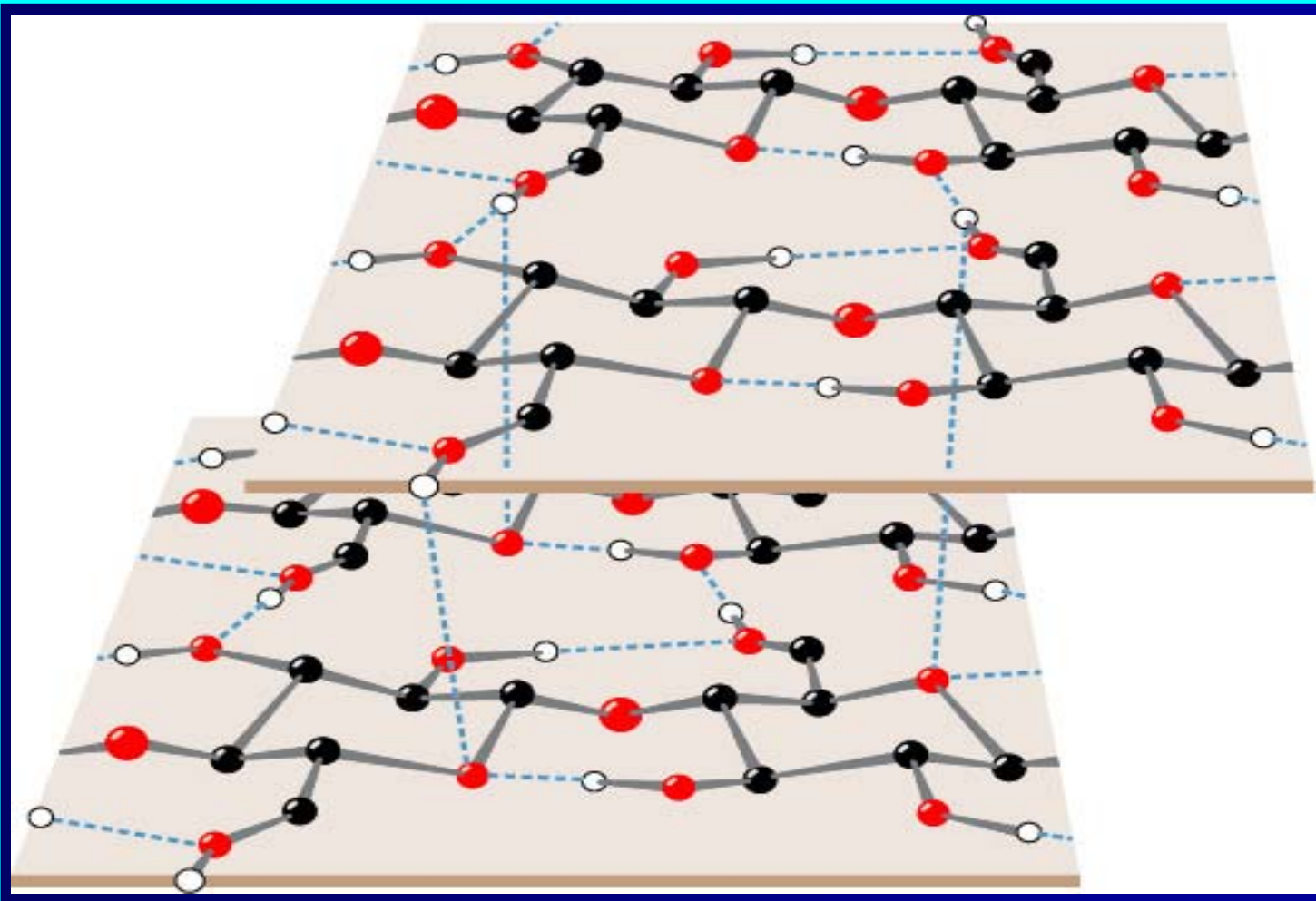
- ① La presenza di legami H all'interno della catena la rende molto stabile
- ② la presenza di legami H TRA LE VARIE CATENE determina la formazione di una FIBRA diritta e stabile, resistente alla tensione



①



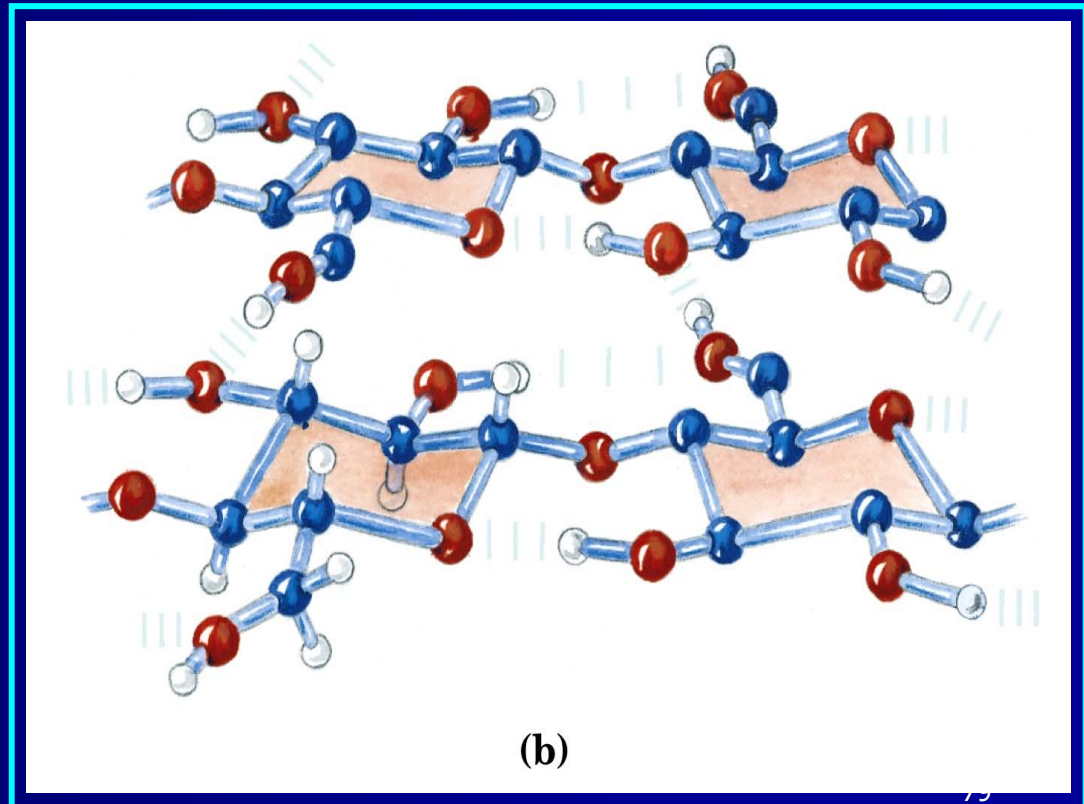
# LA CELLULOSA



# LA CELLULOSA

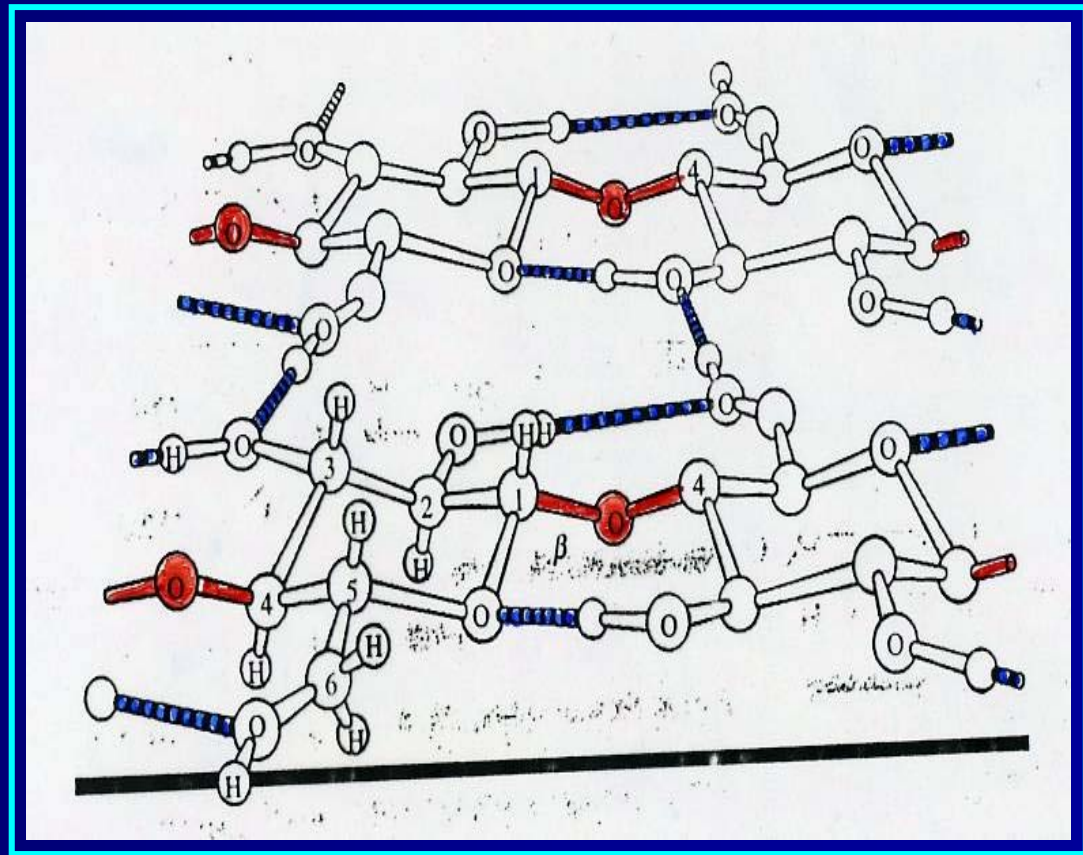
La sua **struttura laminare** è dovuta ai legami H tra molecole lineari che si estendono in tutte le direzioni.

I legami **glicosidici** sono conseguentemente poco esposti al solvente, rendendo molto lenta l'idrolisi.



# LA CELLULOSA

Ogni residuo di D-glucosio é ruotato di **180°** rispetto a quello che lo precede.



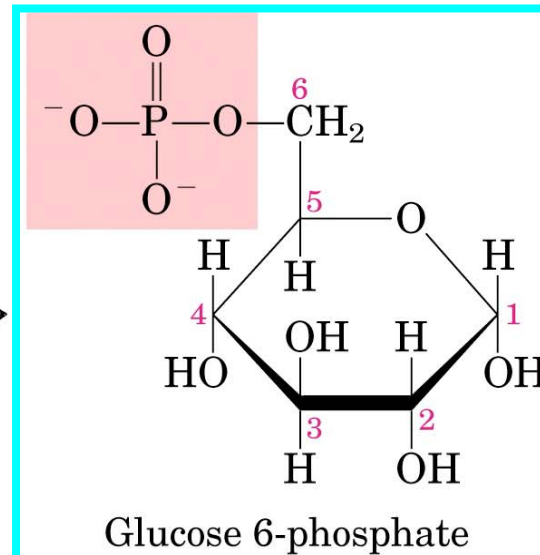
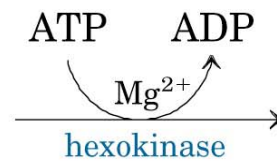
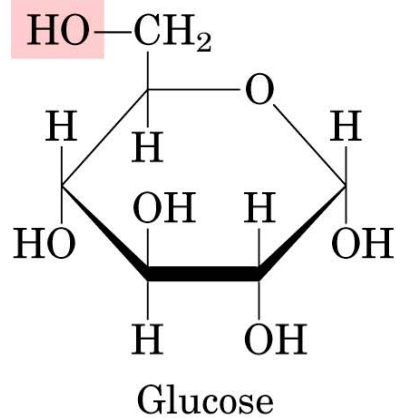


# LA CELLULOSA



Essa è presente nel legno, cotone, canapa, lino, paglia, pannocchie di mais...

# I FOSFATI DEGLI ZUCCHERI



$$\Delta G'^{\circ} = -16.7 \text{ kJ/mol}$$

# I DEOSI ZUCCHERI

Uno o più **-OH** vengono sostituiti da **-H**.

