

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO  
CORSO DI LAUREA IN BIOTECNOLOGIE

CORSO MONODISCIPLINARE DI  
BIOCHIMICA (6 CFU)

Roberto Giacominelli Stuffler

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 EUCAΡIOTI
- 4) L'EVOLUZIONE

# UNITÀ DIDATTICA “LE MOLECOLE BIOLOGICHE”

BIOTEC.  
UNITÀ DIDATTICA "LE MOLECOLE BIOLOGICHE"

# I CARBOIDRATI

Roberto Giacominelli Stuffler

# I CARBOIDRATI

Sono componenti del patrimonio genetico costituito da DNA e RNA,  
sono costituenti strutturali della parete cellulare di batteri, piante e dell'esoscheletro di artropodi,  
compongono le glicoproteine e i glicolipidi,  
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 e antibiotici,  
partecipano ai fenomeni di trasmissione e modulazione dei segnali chimici negli animali e nelle piante.

# IL NOME

Saccaridi

Zuccheri

Carboidrati



Sono poliidrossialdeidi e poliidrossichetoni

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

# LA CLASSIFICAZIONE

Sono classificati in base al numero di unità legate covalentemente in:

**monosaccaridi** (1 s.)

**disaccaridi** (2 s.)

**oligosaccaridi** (2-20 s.)

**polisaccaridi** (> 20 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)...

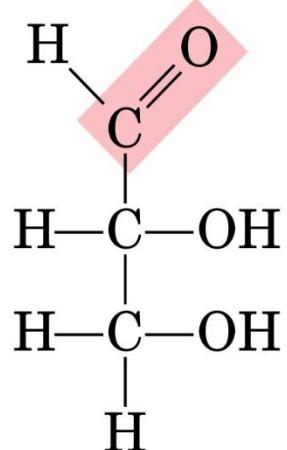
B) in base al gruppo carbonilico in:

aldosi

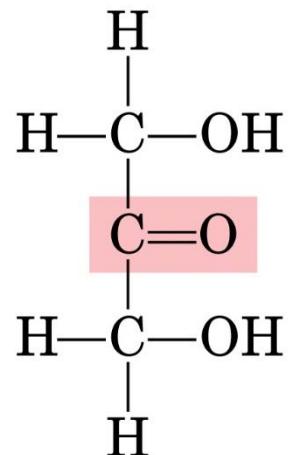
chetosi

# LA CLASSIFICAZIONE

## I TRIOSI



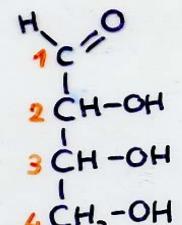
Glyceraldehyde,  
an aldohexose



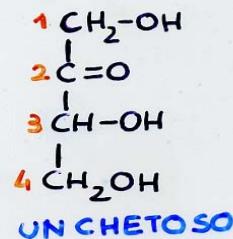
Dihydroxyacetone,  
a ketohexose

(a)

TETROSI :

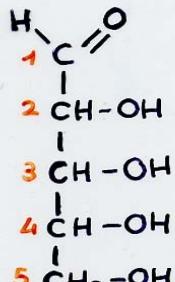


UN ALDOSO

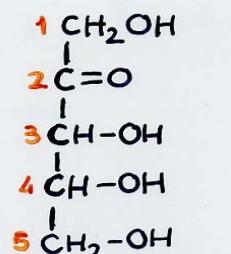


UN CHETOSO

PENTOSI :

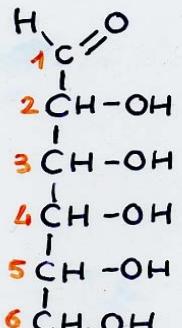


UN ALDOSO

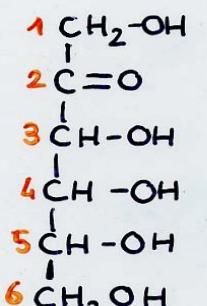


UN CHETOSO

ESOSI :



UN ALDOSO



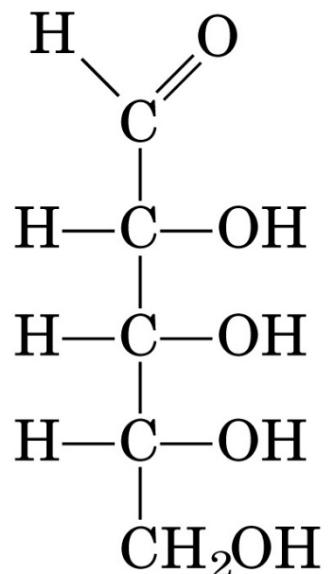
UN CHETOSO

(polidrossi aldeidi )

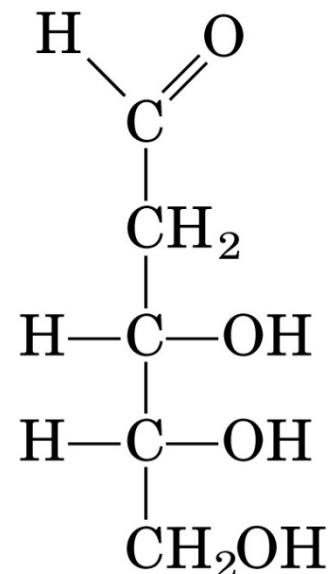
(polidrossi chetoni)

# LA CLASSIFICAZIONE

## I PENTOSI



D-Ribose,  
an aldopentose

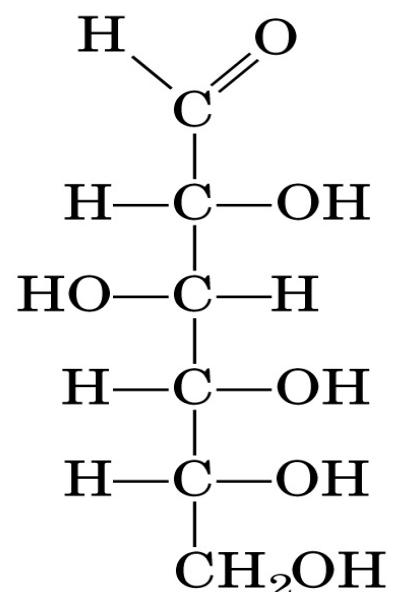


2-Deoxy-D-ribose,  
an aldopentose

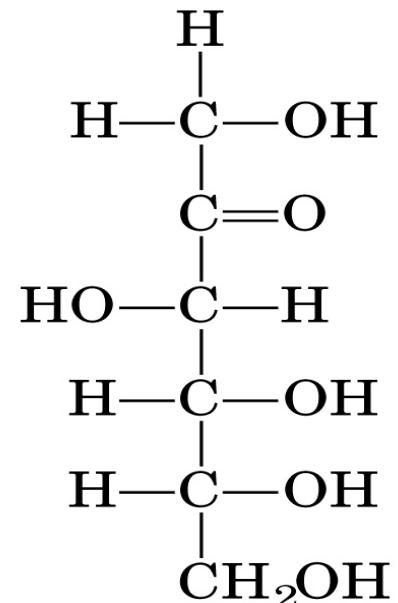
(c)

# 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 **C**, è detto **centro chirale** o **carbonio asimmetrico** o **stereocentro**.



# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

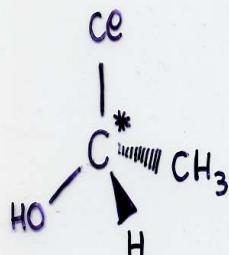
Quando un atomo possiede quattro diversi sostituenti esistono sempre **due** modi in cui questi sostituenti possono disporsi attorno al centro chirale;

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

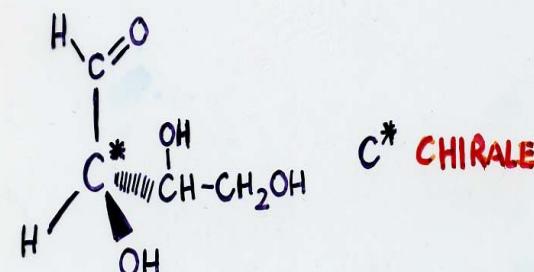
# GLI STEREOISOMERI

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

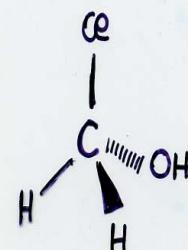
ATOMO DI C CHIRALE : E' LEGATO A 4  
SOSTITUENTI DIVERSI



C\* CHIRALE

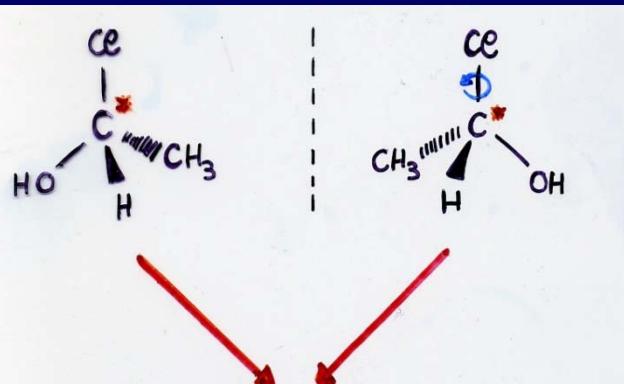


C\* CHIRALE

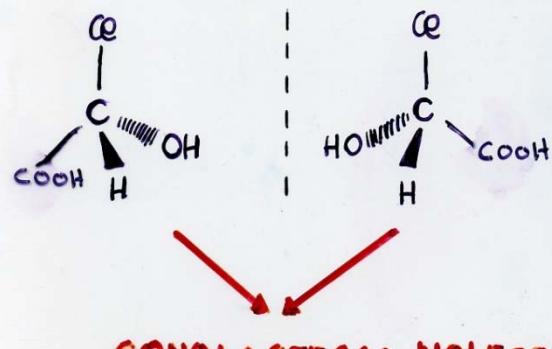


NON CHIRALE

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

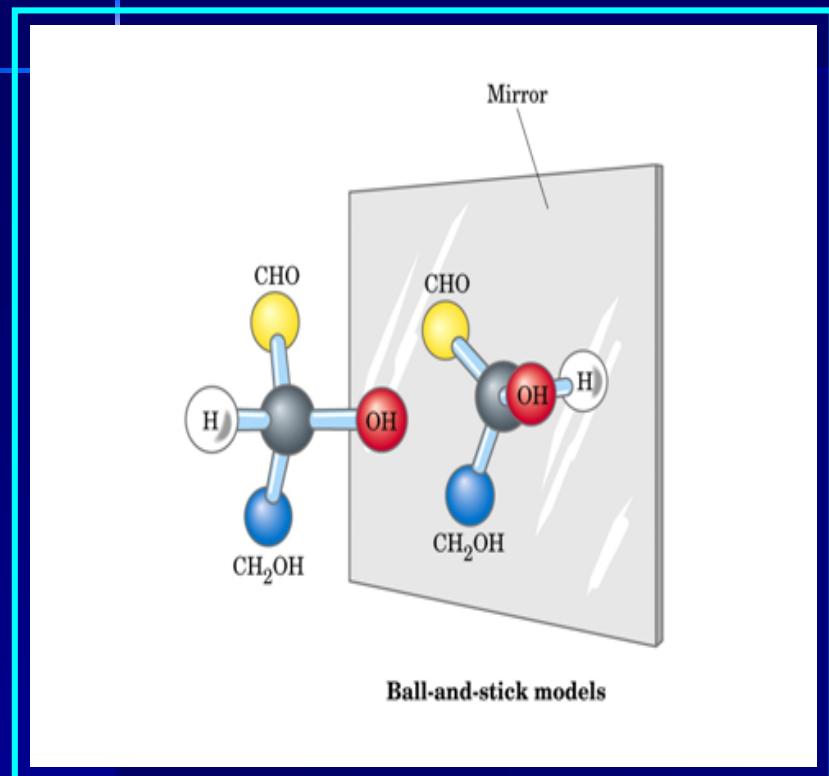


**ENANTIOMERI:** STEREOISOMERI CHE SONO  
L'UNO L'IMMAGINE  
SPECULARE DELL'ALTRO



**SONO LA STESSA MOLECOLA !**

## LA GLICERALDEIDE



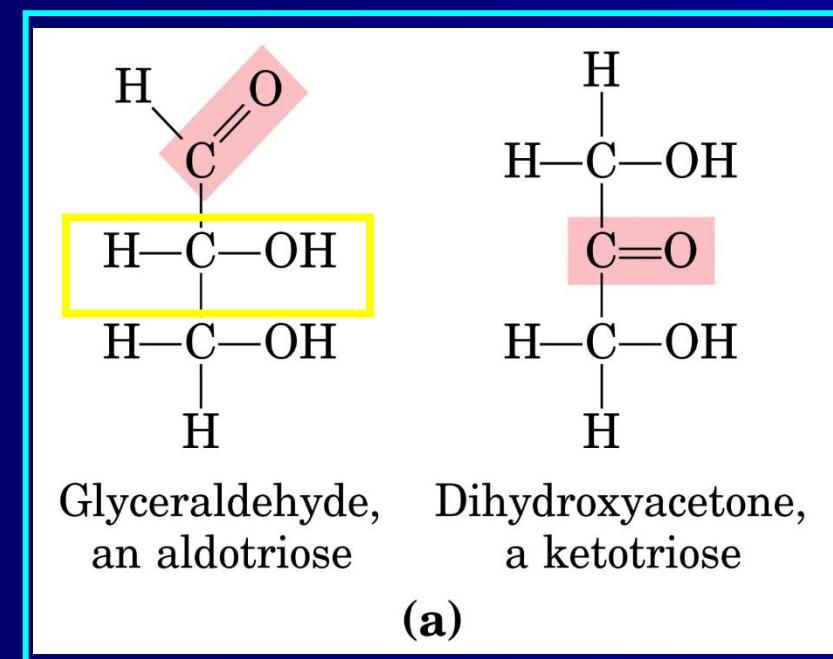
Sono stereoisomeri  
che sono l'uno l'immagine speculare  
dell'altro

GLI ENANTIOMERI

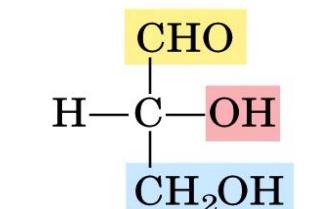
# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

La gliceraldeide **ha** un centro chirale

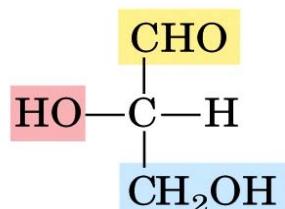
Il diidrossiacetone **non ha** un centro chirale



# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

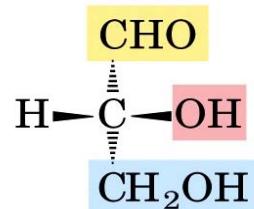


D-Glyceraldehyde

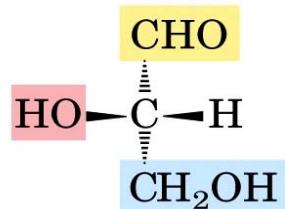


L-Glyceraldehyde

Fischer projection formulas



D-Glyceraldehyde

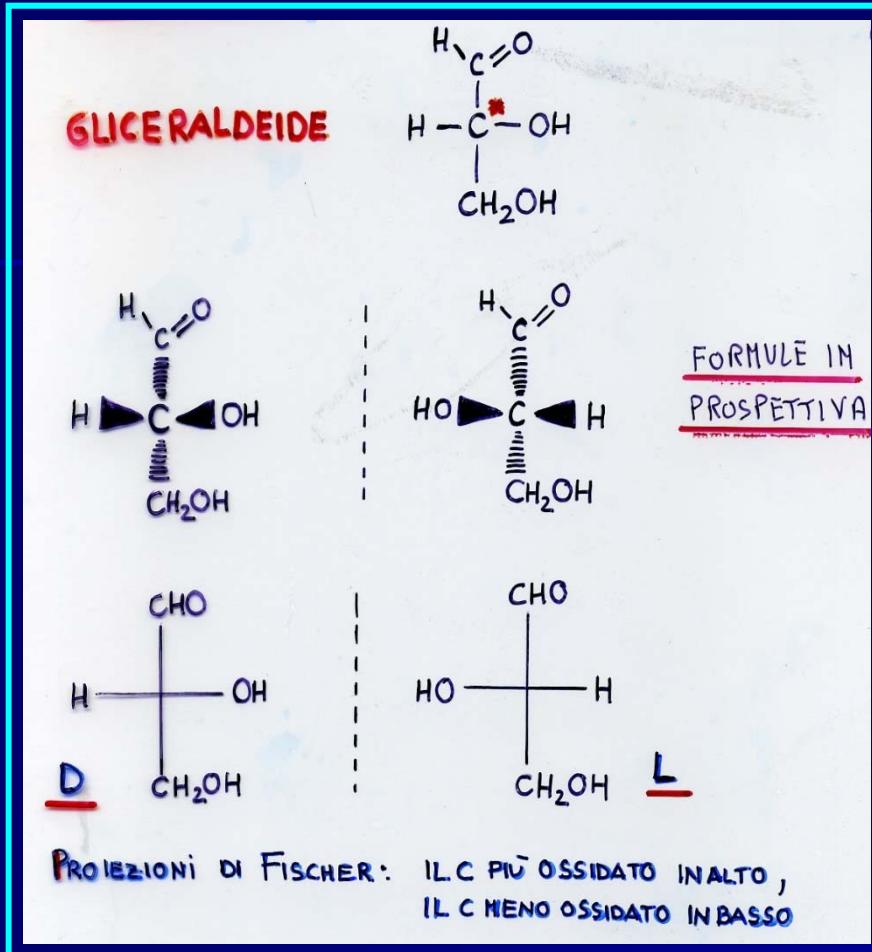


L-Glyceraldehyde

Perspective formulas

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 della serie **D** se il suo ultimo **C** chirale (quello più lontano dal carbonile) ha la configurazione della **D-gliceraldeide** (con l'ossidrile a destra),

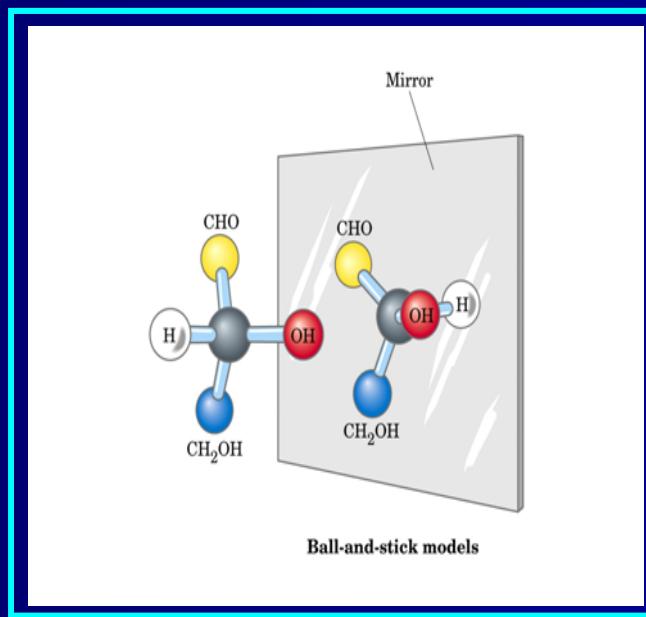
è della serie **L** se ha la configurazione della **L-gliceraldeide** (con l'ossidrile a sinistra). 22

# LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

## In generale:

Una molecola con **n** centri chirali può avere  $2^n$  stereoisomeri (**regola di van't Hoff**),

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



# GLI ISOMERI DI UNO ZUCCHERO CON 4 ATOMI DI CARBONIO

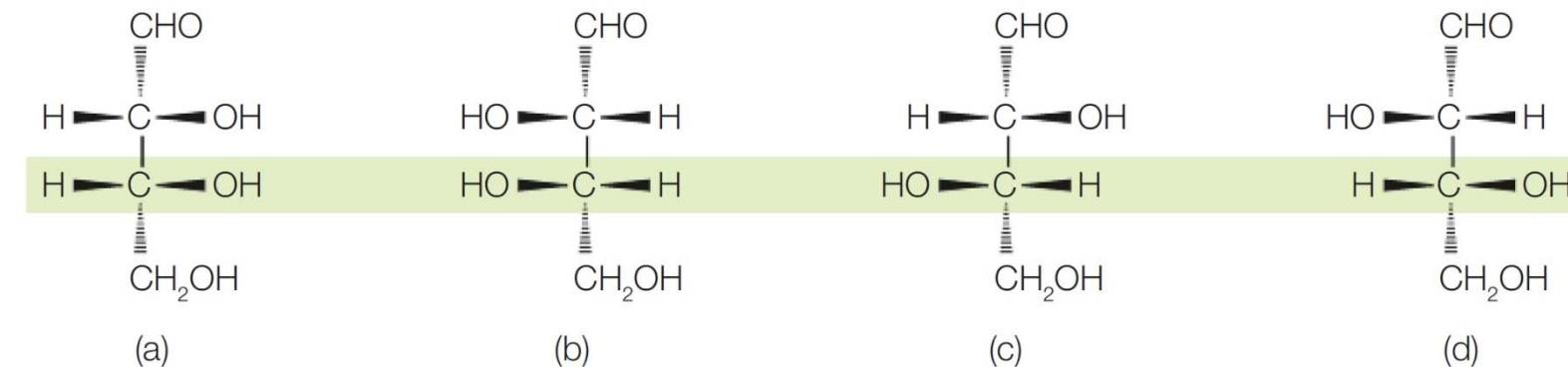
## isomeri configurazionali

I **centri chirali** che determinano la configurazione **D** o **L** sono evidenziati in verde;

- (a) D-eritrosio
- (b) L-eritrosio
- (c) L-treosio
- (d) D-treosio

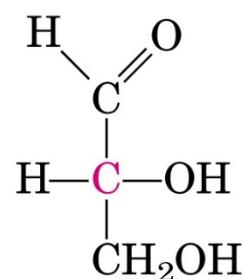
**(a)-(b) e (c)-(d)** sono **enantiomeri**, presentano le stesse proprietà chimiche e fisiche tranne per il loro effetto sull'attività ottica,

**(a)-(c) e (b)-(d)** sono **diastereoisomeri**, avendo un centro chirale con la stessa configurazione e l'altro con la configurazione invertita; nonostante le parziali somiglianze reciproche sono composti diversi (differenti nomi, proprietà chimiche e fisiche diverse).



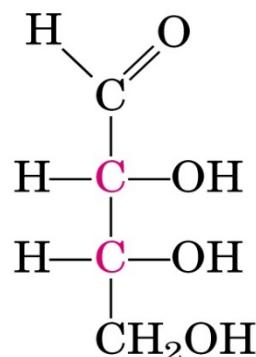
# LA SERIE DEI D-ALDOSI

Three carbons

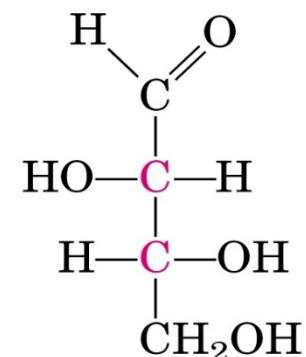


D-Glyceraldehyde

Four carbons

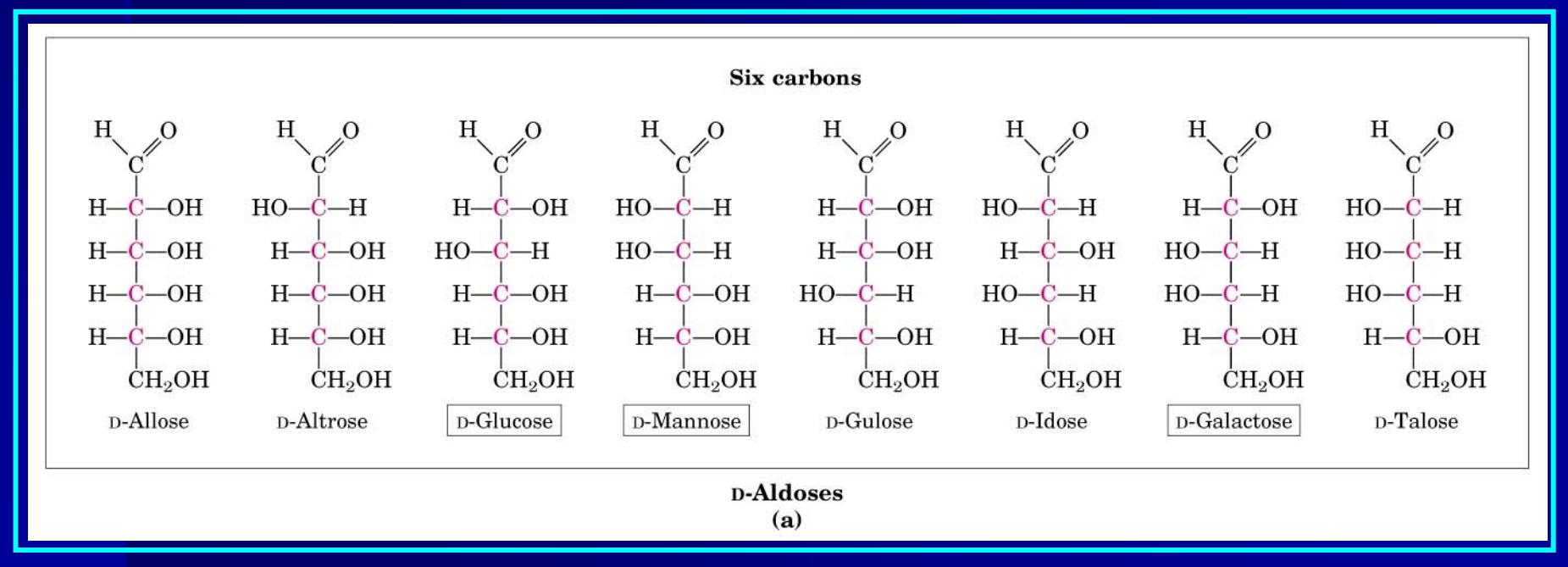
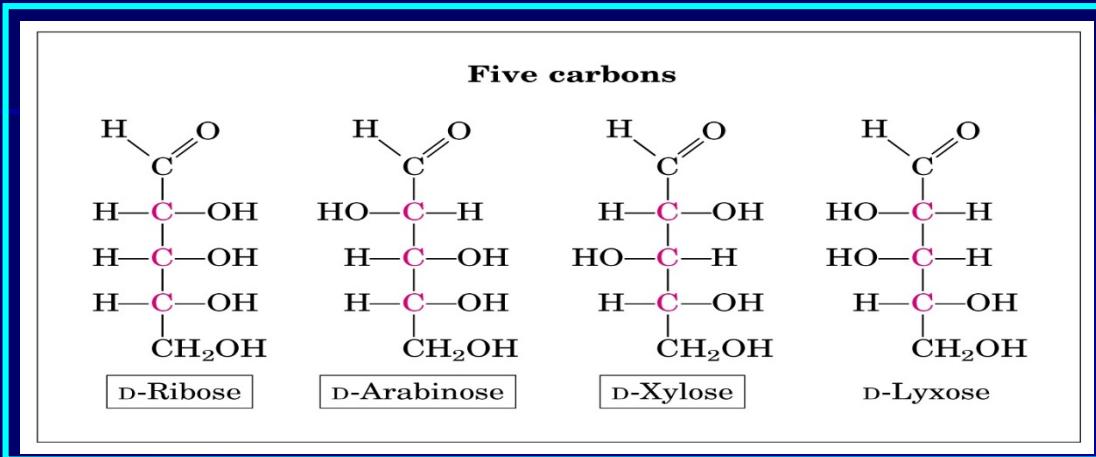


D-Erythrose

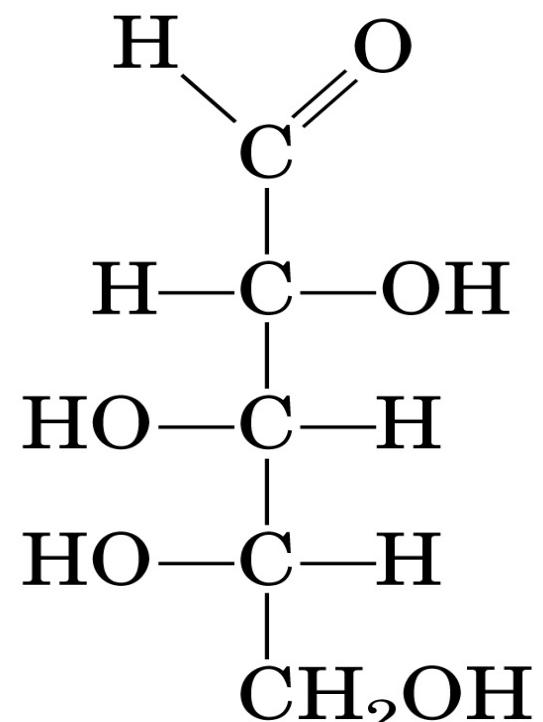


D-Threose

# LA SERIE DEI D-ALDOSI



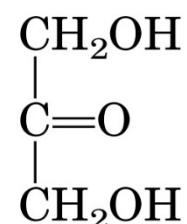
## UN ESEMPIO DI L-ALDOSO



L-Arabinose

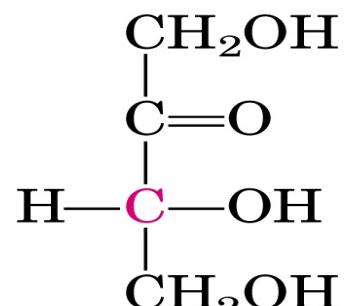
# LA SERIE DEI D-CHETOSI

**Three carbons**



Dihydroxyacetone

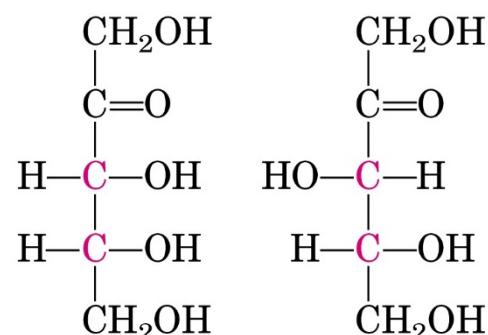
**Four carbons**



D-Erythrulose

# LA SERIE DEI D-CHETOSI

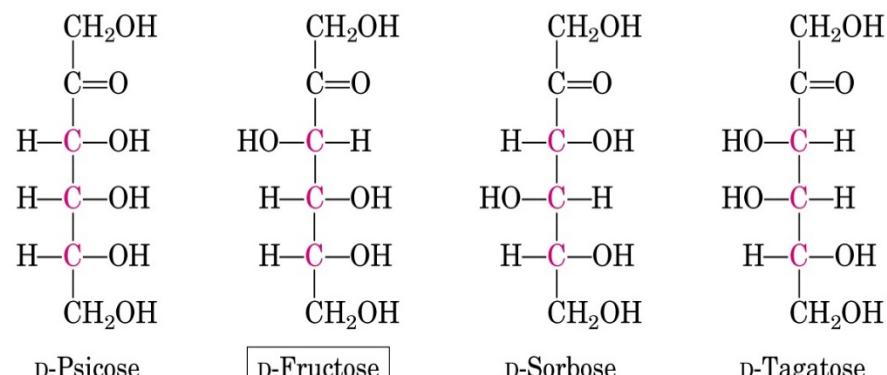
## Five carbons



D-Ribulose

D-Xylulose

## Six carbons



D-Psicose

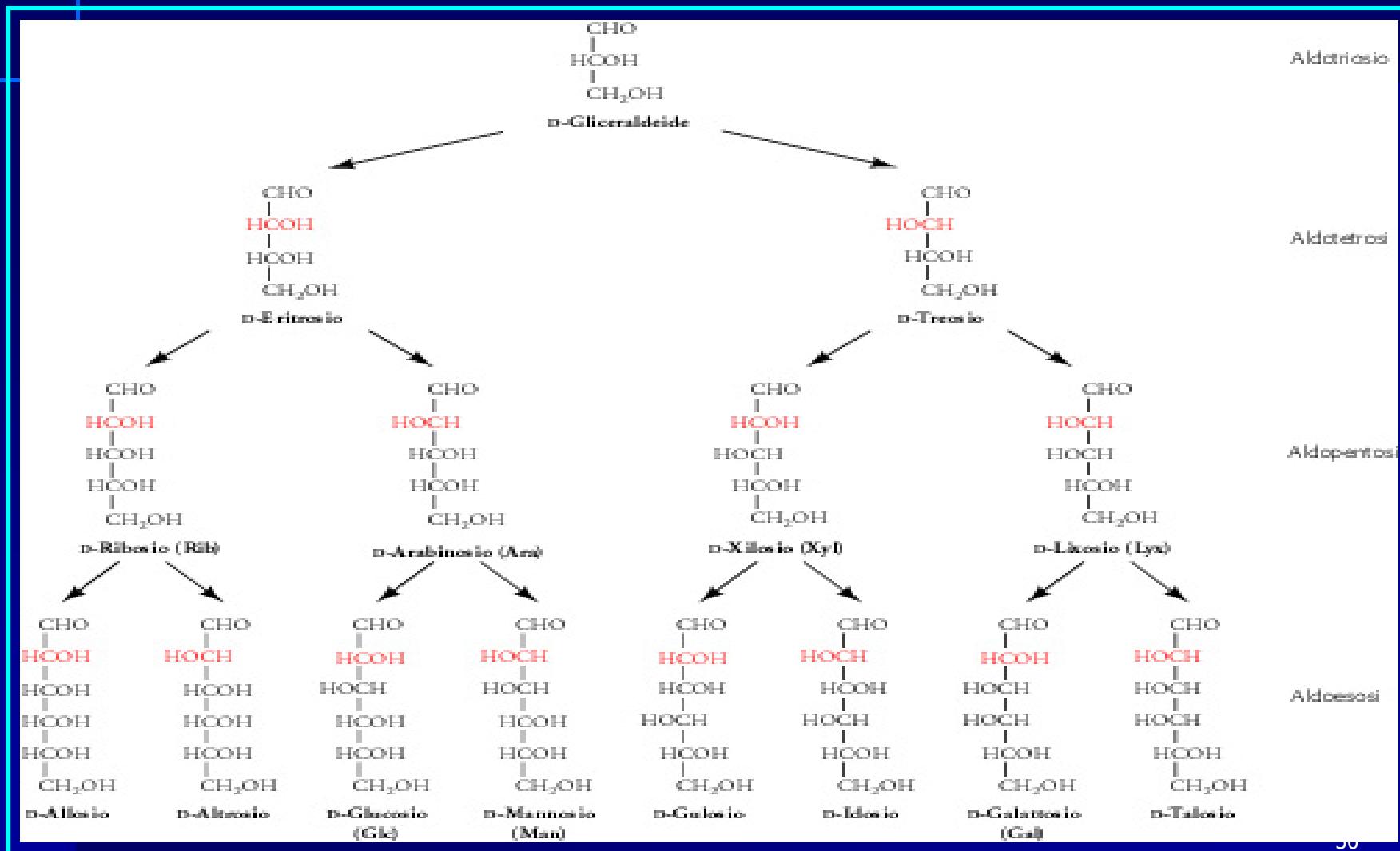
D-Fructose

D-Sorbose

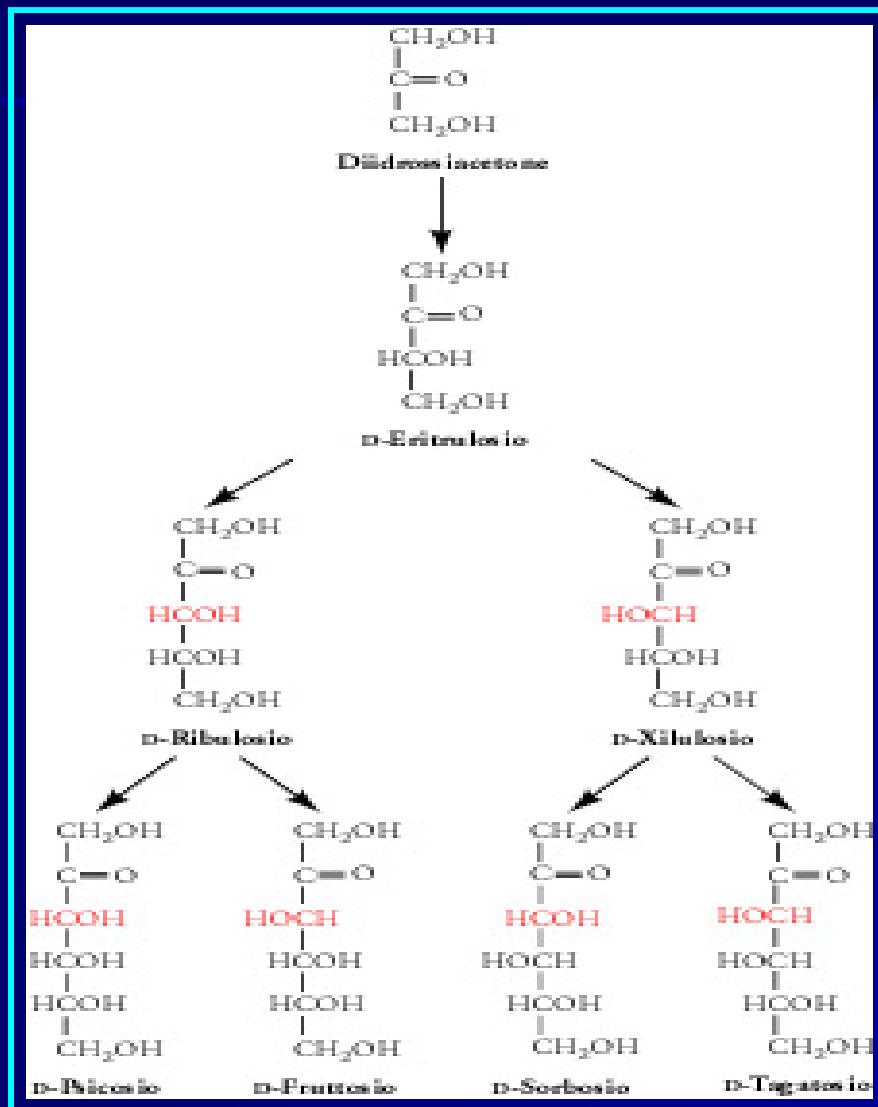
D-Tagatose

**d-Ketoses**  
(b)

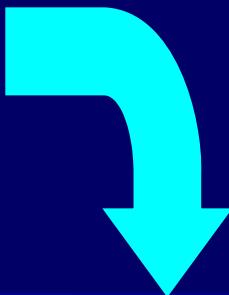
# LA SERIE DEI D-ALDOSI CON UN NUMERO DI ATOMI DI CARBONIO DA 3 A 6



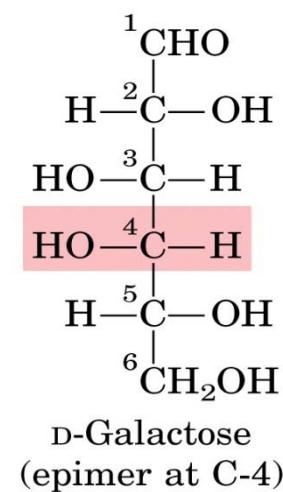
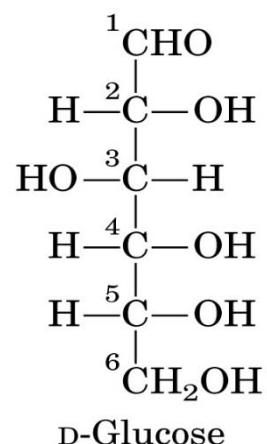
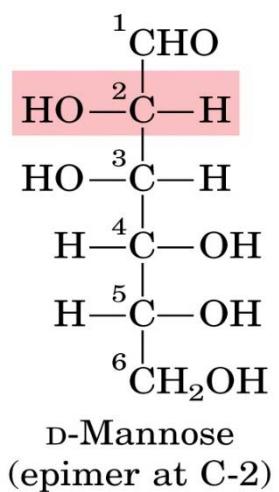
# LA SERIE DEI D-CHETOSI CHE POSSIEDE DA 3 A 6 ATOMI DI CARBONIO



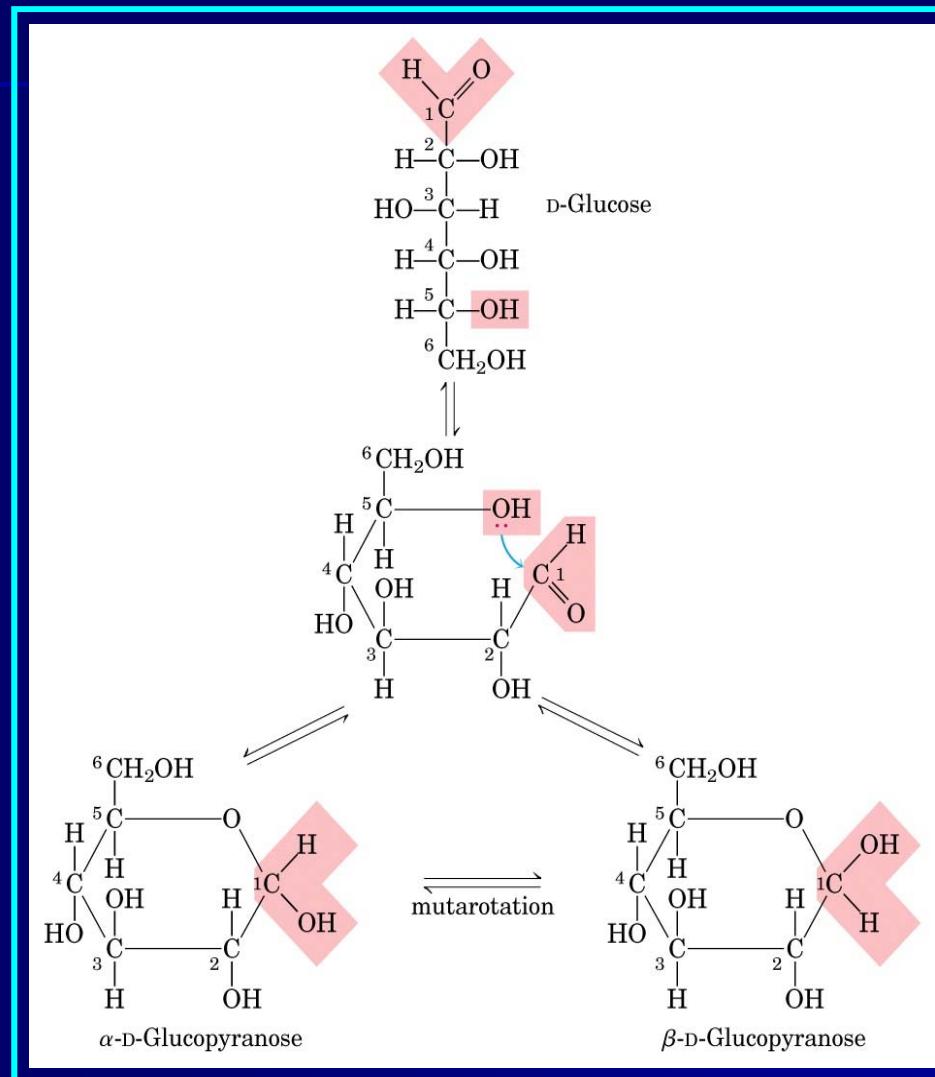
# GLI EPIMERI



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



La maggior parte dei carboidrati naturali appartiene alla famiglia stereochimica **D**, l'**L-glucosio** è l'immagine speculare (l'enantiomero) del **D-glucosio**.

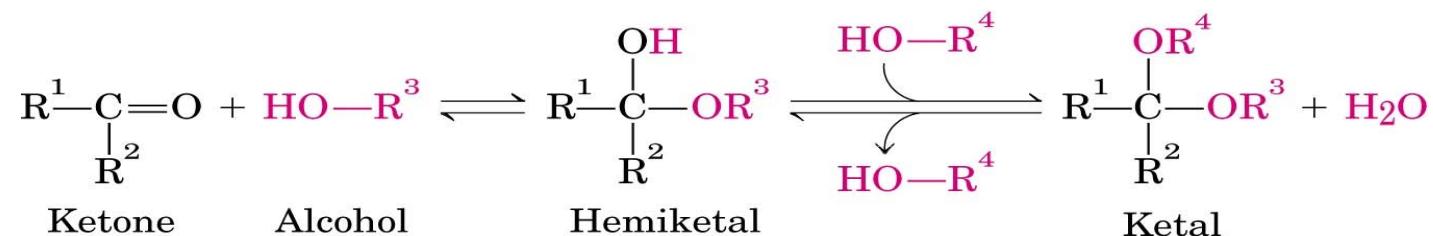
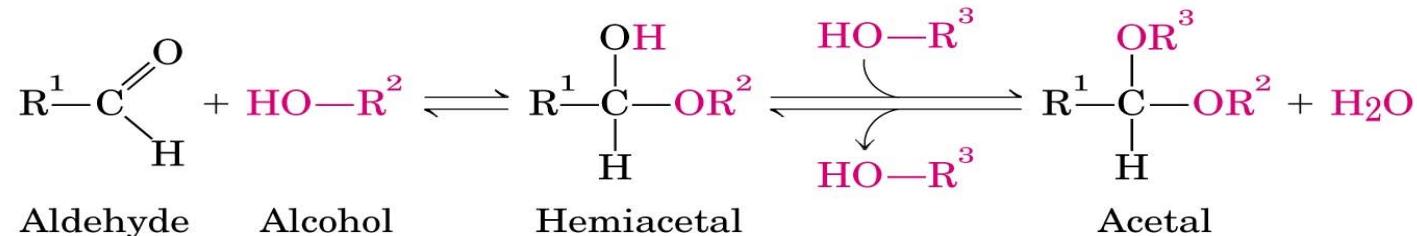


Nelle forme **L-** vanno invertite le posizioni di tutti ossidrili dei **C** chirali rispetto alle forme **D-**.

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

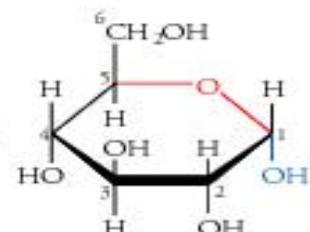
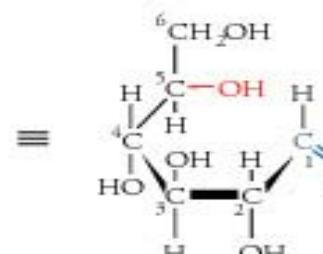
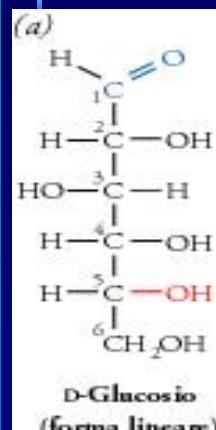
Un'aldeide può reagire con un alcol in un rapporto 1:1 formando un **emiacetale**,

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

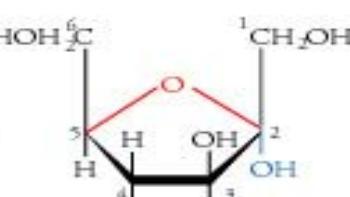
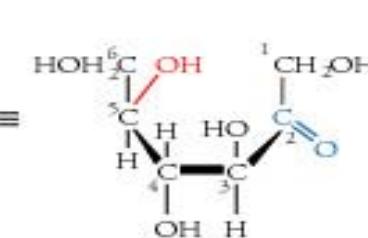
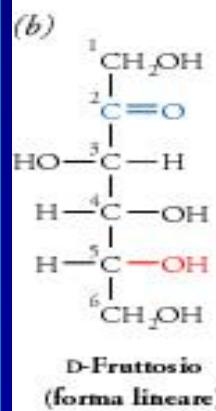
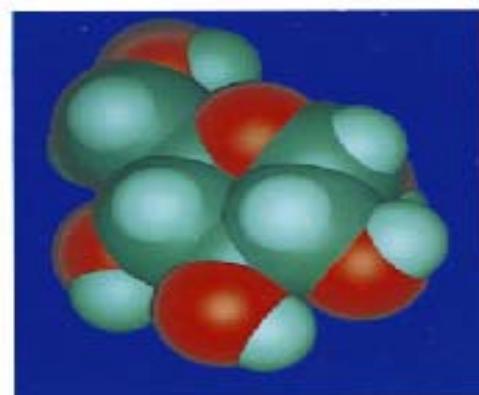


# GLI ZUCCHERI CICLICI

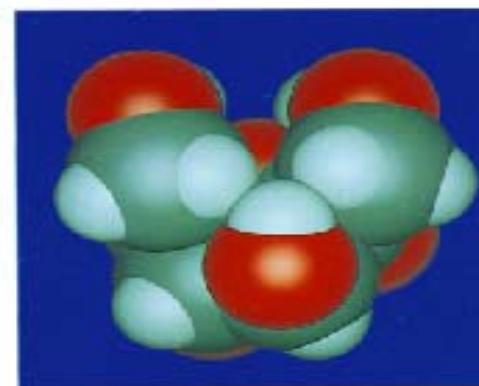
I monosaccaridi che formano anelli a **cinque** atomi sono detti **furanosi**,  
i monosaccaridi che formano anelli a **sei** atomi sono detti **piranosi**.



α-D-Glucopyranosio  
(proiezione di Haworth)

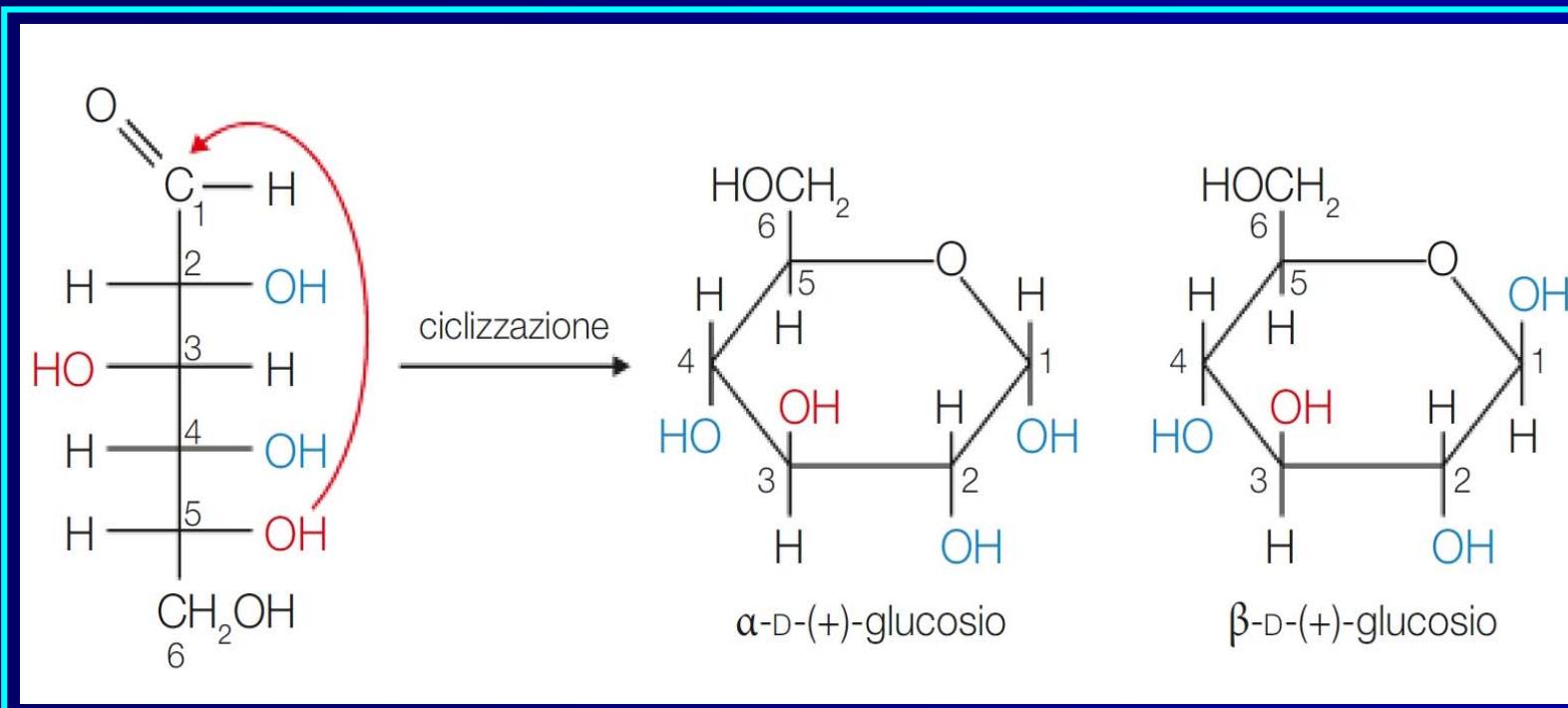


α-D-Fructofuranosio  
(proiezione di Haworth)



## DALLA STRUTTURA APERTA A QUELLA CICLICA

Gli **-OH a destra** nella struttura aperta finiscono in basso in quella ciclica (**formula di Haworth**), gli **-OH a sinistra**, invece, si trovano in alto dopo la ciclizzazione.



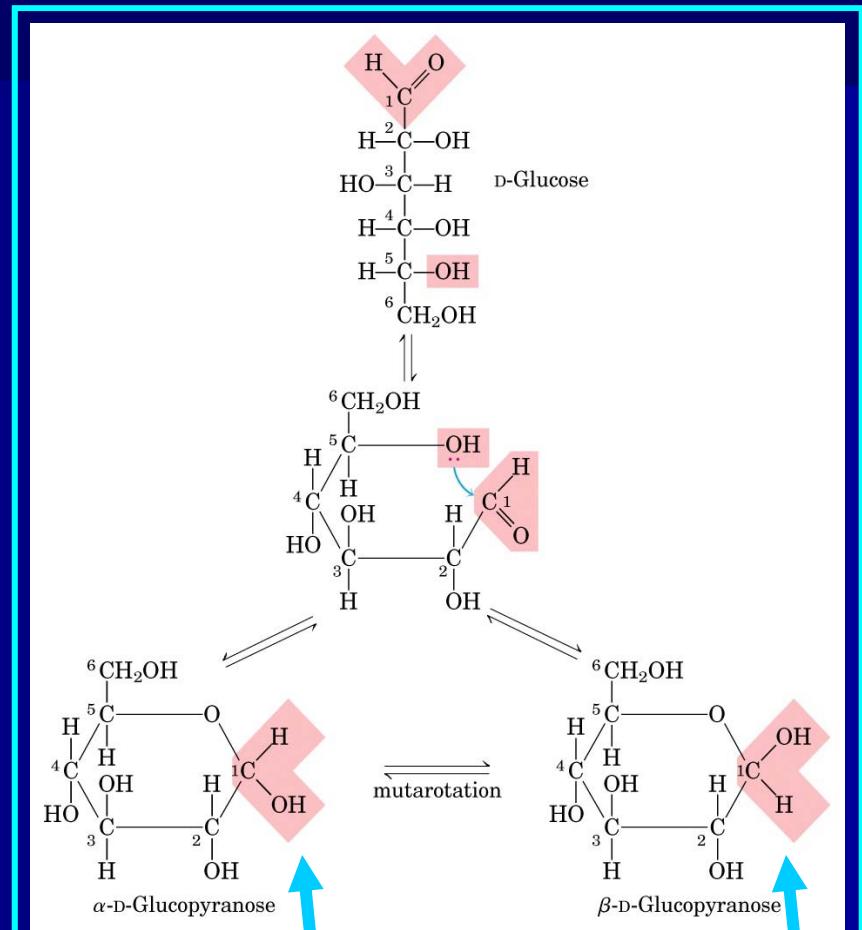
# GLI ANOMERI

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

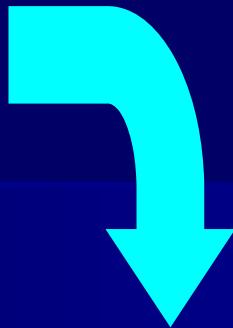
quindi, sono possibili due forme **semiacetaliche** ( $\alpha$ ,  $\beta$ );

il **C** semiacetalico è detto **carbonio anomericoo**,

i **2 anomeri** hanno proprietà diverse (es. diversa temperatura di fusione e diversa attività ottica).

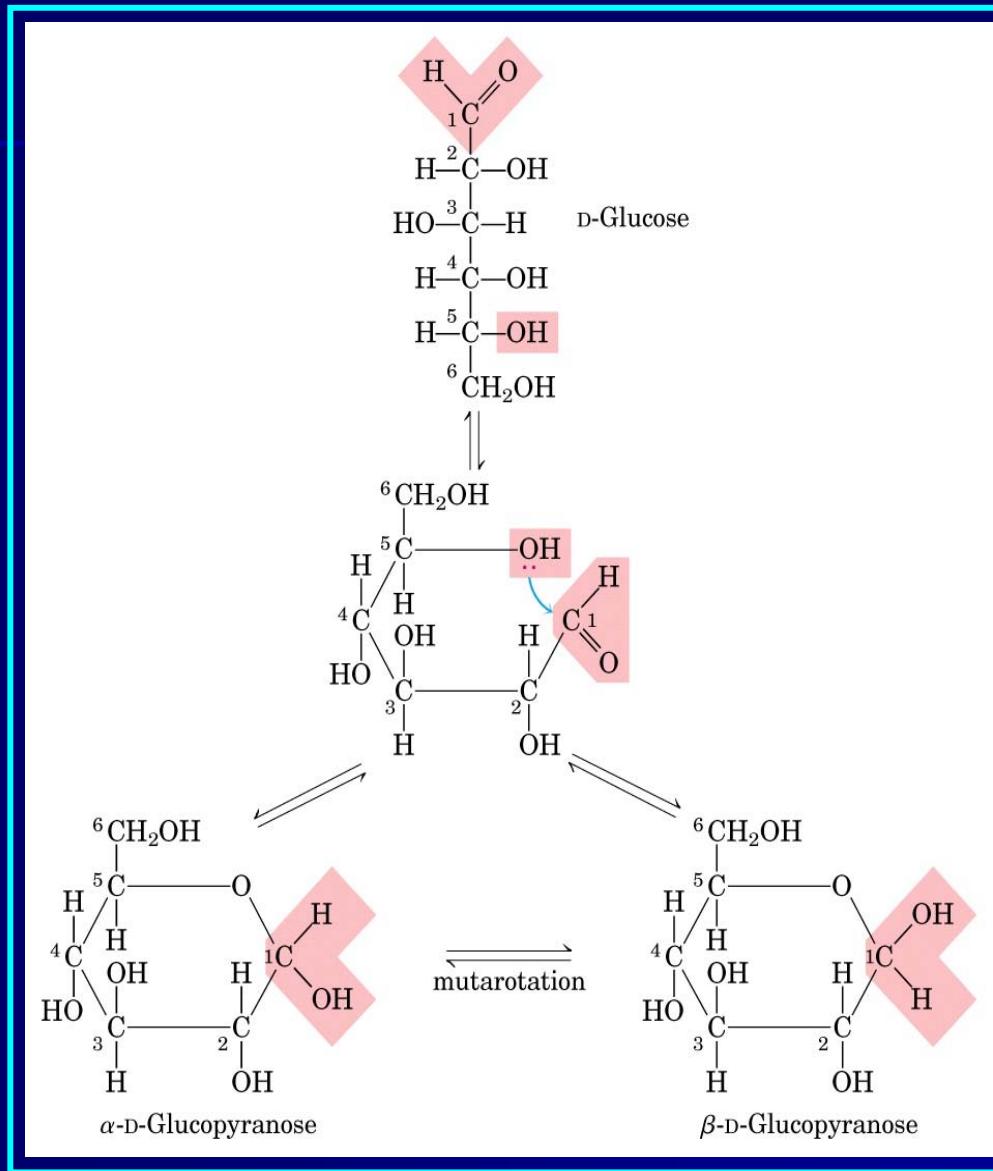


# GLI ANOMERI



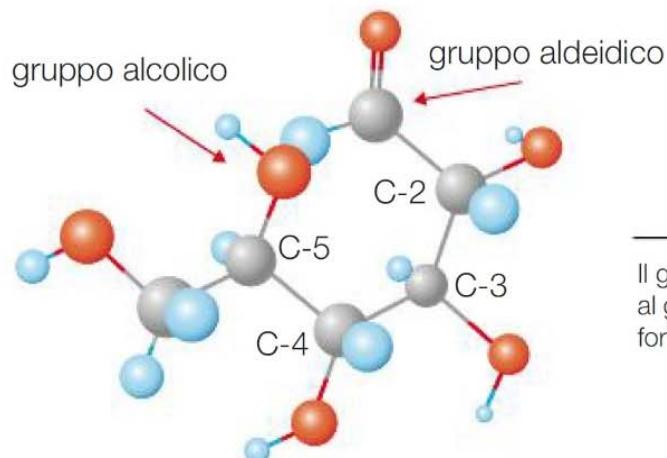
Sono le forme isomeriche dei monosaccaridi che differiscono solo per la configurazione intorno all'atomo di **C emiacetalico** o **emichetalico**; sono un tipo particolare di **epimeri**.

# LA FORMAZIONE DELLE DUE FORME CICLICHE DEL GLUCOSIO



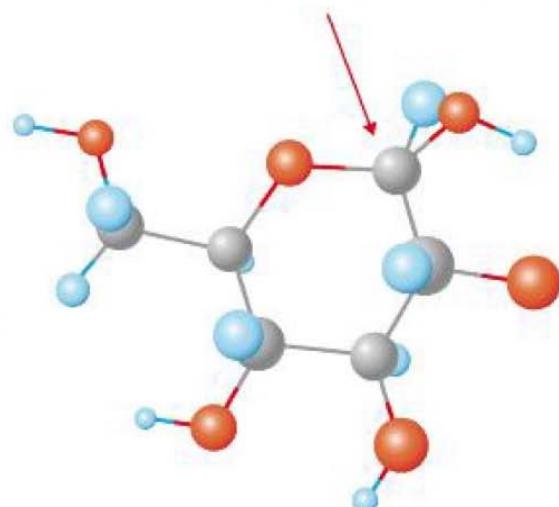
# LA FORMAZIONE DI UN EMIACETALE INTRAMOLECOLARE NEL GLUCOSIO

Anche se la formula convenzionale sembra lineare, in realtà la molecola si ripiega su se stessa



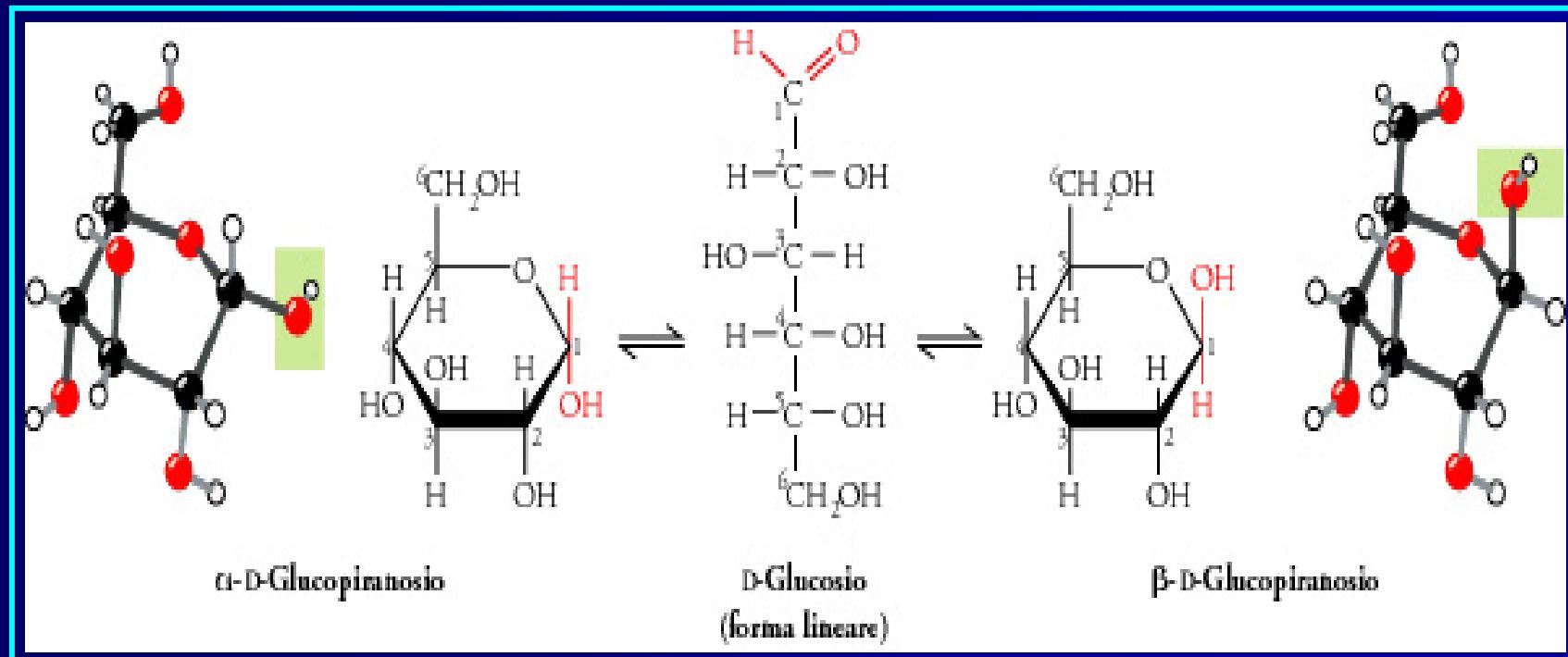
Il gruppo OH del C-5 è vicino al gruppo aldeidico e può formare un emiacetale

Emiacetale  
C-1 diventa asimmetrico

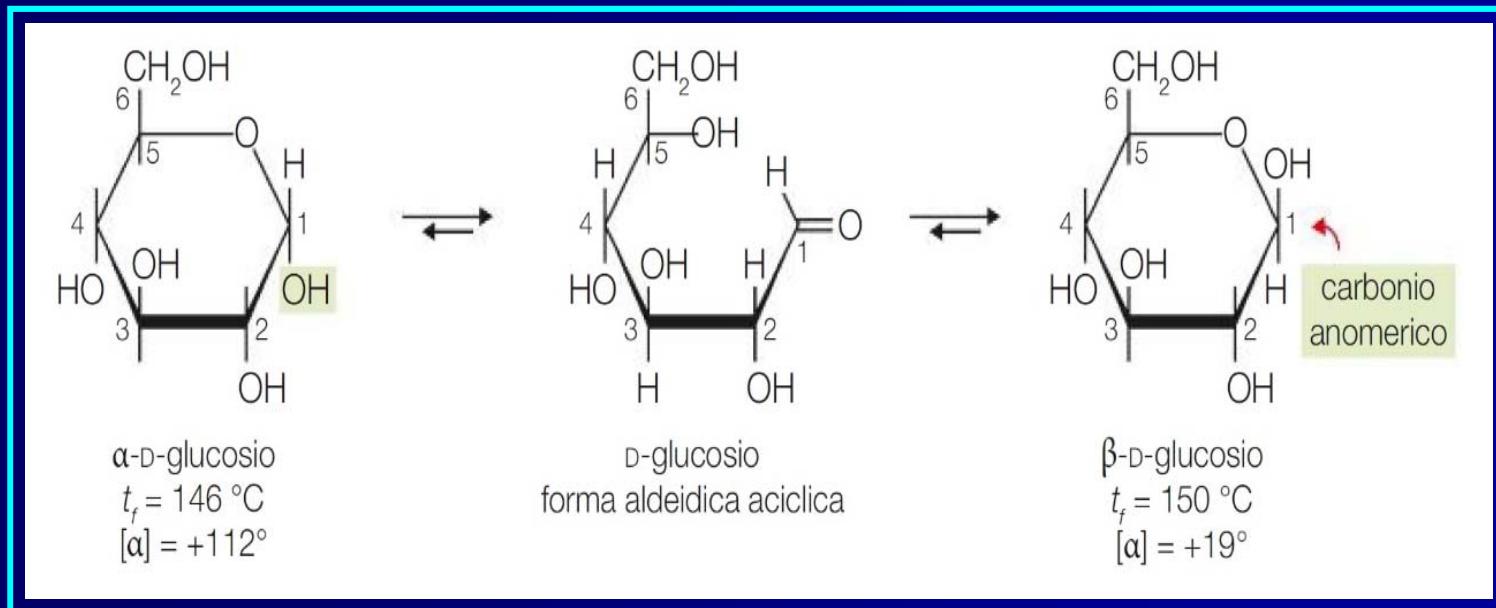


# GLI ANOMERI $\alpha$ E $\beta$ DEL GLUCOSIO

sono isomeri configurazionali, in particolare anomeri



IN SOLUZIONE IL GLUCOSIO E' IN EQUILIBRIO TRA LA FORMA ALDEIDICA E LE FORME  
EMIACETALICHE CICLICHE, CHE SONO QUASI IL 100% DEL TOTALE DELLE MOLECOLE.



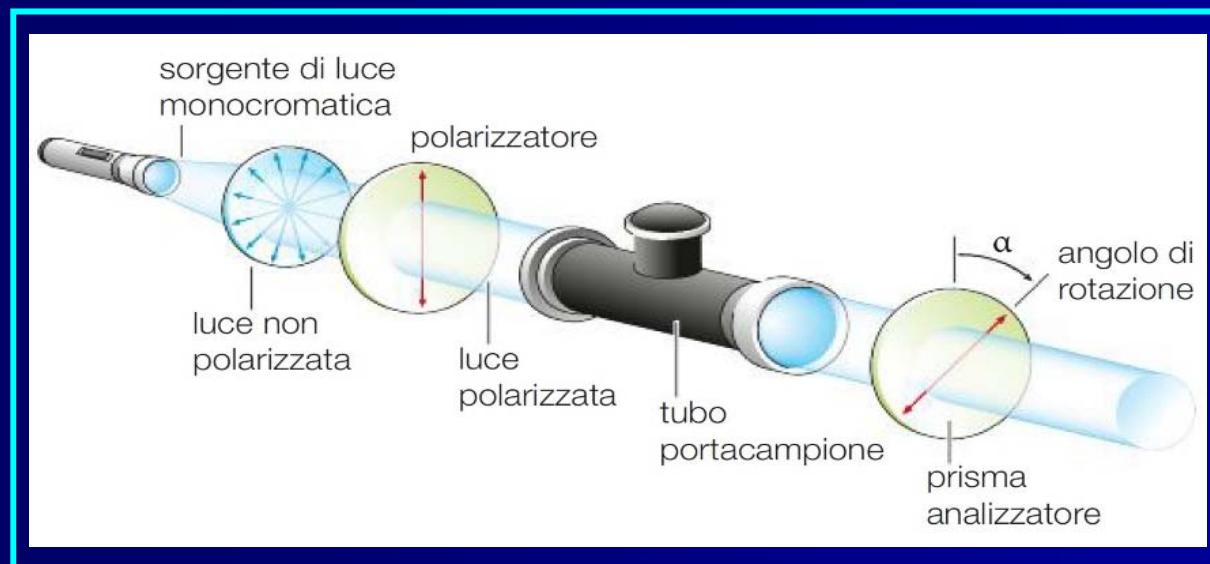
# IL POTERE OTTICO ROTATORIO SPECIFICO

Il **potere ottico rotatorio specifico** o "potere rotatorio specifico" è una proprietà fisica di determinate sostanze che, quando attraversate dalla **luce polarizzata**, la fanno ruotare,

la misura di questa rotazione, in gradi, viene definita come il **potere rotatorio specifico** di quella sostanza;

la **luce polarizzata** è una forma di illuminazione in cui la luce viene fatta passare attraverso **filtri polarizzanti** che la rendono uniformemente orientata in una **sola** direzione,

il polarimetro permette di misurare il potere rotatorio delle **sostanze otticamente attive**.



Il polarimetro

# IL POTERE ROTATORIO DELLE MOLECOLE CHIRALI

Una sostanza capace di ruotare il piano di vibrazione della luce polarizzata **in senso orario** è detta **destrogiro** (o **destrorotatoria**) e l'angolo di rotazione è positivo,

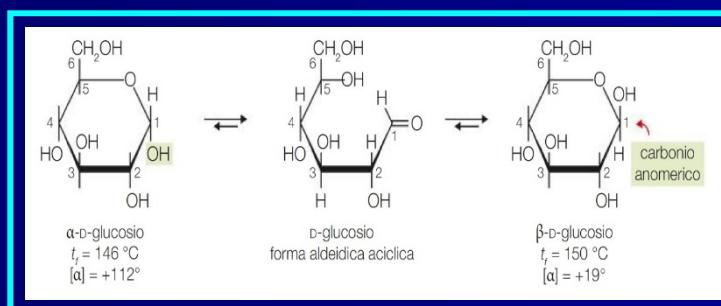
una sostanza in grado di ruotare tale piano **in senso antiorario** (da destra a sinistra) è detta **levogiro** (o **levorotatoria**) e l'angolo di rotazione è negativo,

un composto destrogiro è preceduto dal segno **+**,

un composto levogiro è preceduto dal segno **-**;

una **coppia di enantiomeri** possiede un medesimo valore di potere rotatorio, in valore assoluto, ma differente verso di rotazione che si traduce in una differenza di segni,

un **racemo**, che è una miscela **1:1** di una coppia di enantiomeri, non possiede alcun potere rotatorio (effetto di **"compensazione esterna"**).

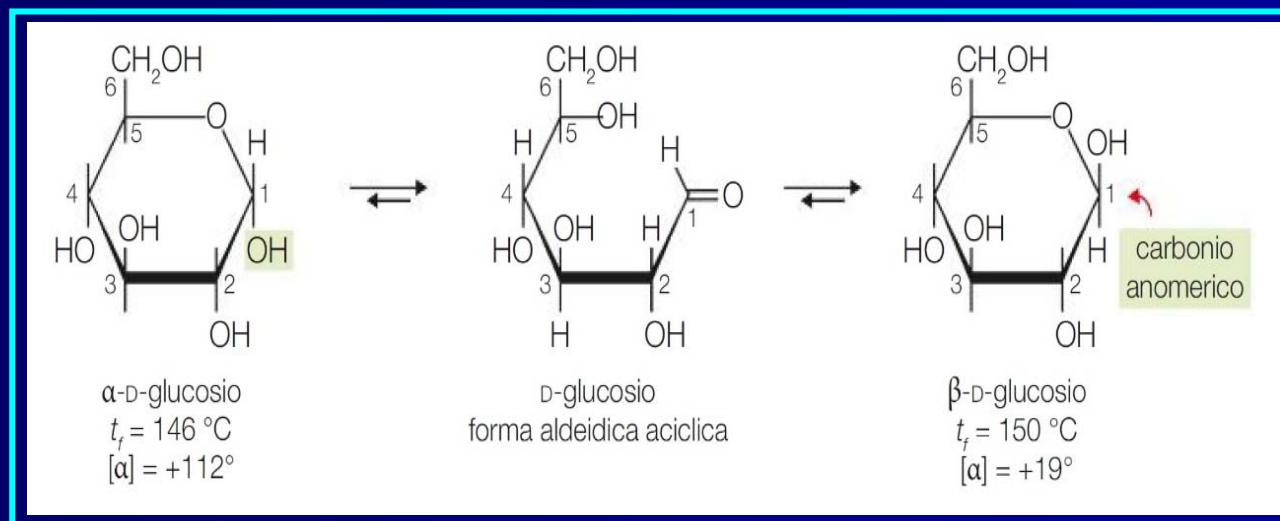


# LA MUTAROTAZIONE

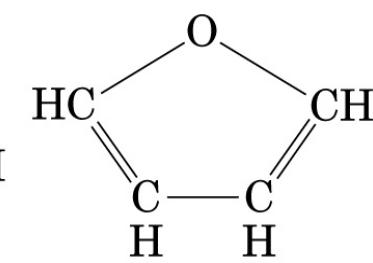
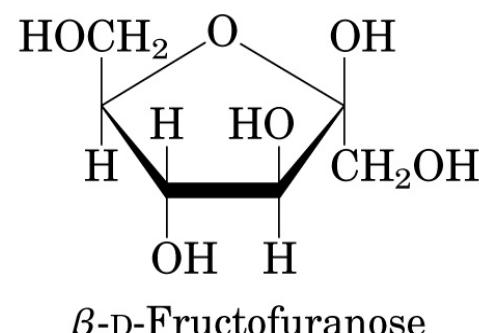
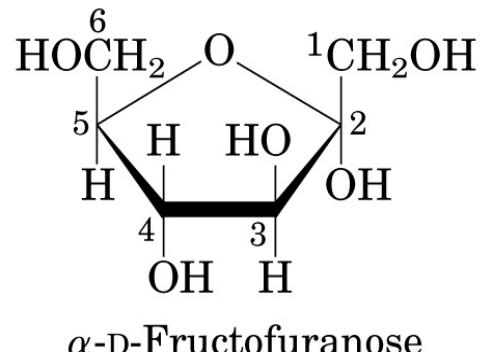
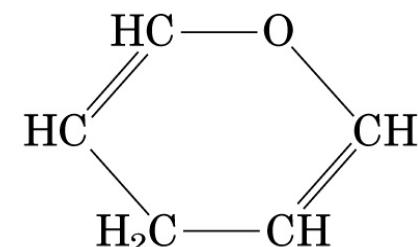
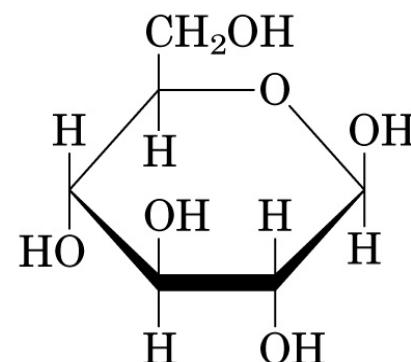
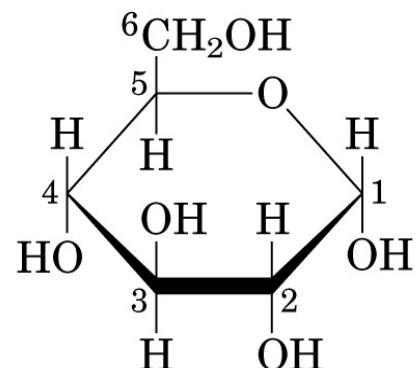
I due **anomeri  $\alpha$**  (36,4%) e  **$\beta$**  (63,6%) del glucosio hanno una rotazione specifica di valore diverso anche se con lo stesso segno: **+112°** per la forma  **$\alpha$**  e **+19°** per quella  **$\beta$**  e solo lo 0,003% in forma aldeidica aciclica, che spiega la scarsa reattività del glucosio nelle reazioni delle aldeidi,

se si pone in acqua un singolo **anomero**, esso si interconverte subito nell'altro passando attraverso la struttura aperta fino all'equilibrio, a ciò corrisponde una variazione della rotazione, detta **mutarotazione**;

all'equilibrio la rotazione specifica di una soluzione di **D-glucosio** è sempre di **+52°**, valore intermedio tra le rotazioni dei **due anomeri puri** che dipende dalle loro percentuali in soluzione.



## GLI ZUCCHERI CICLICI: FURANOSI E PIRANOSI

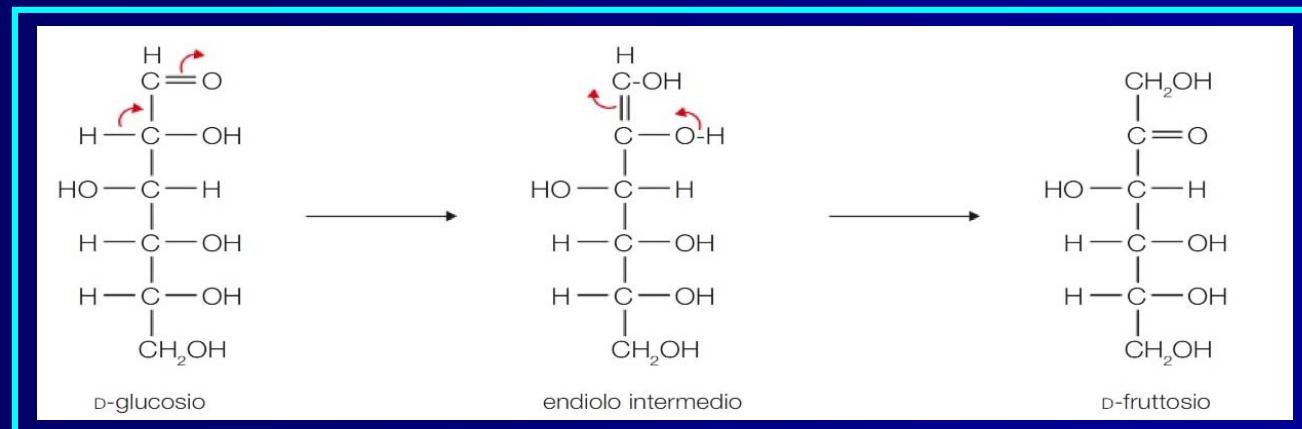


# LA TAUTOMERIA

Consente la conversione di aldosi in chetosi e viceversa,

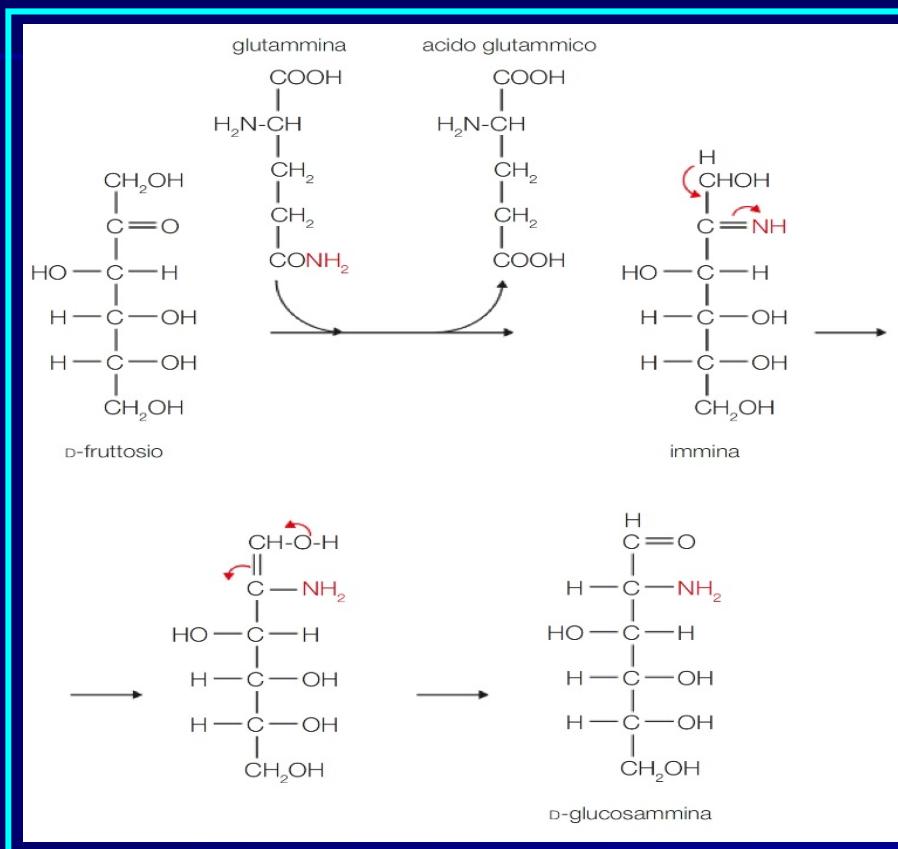
questo fenomeno è importante per gli **zuccheri riducenti**, che hanno un gruppo carbonilico, aldeidico o chetonico libero;

essa è chiamata **tautomeria cheto-enolica** con la formazione di un **endiolo** intermedio (un diolo contenente un doppio legame).



# AMMINOZUCCHERI: GLUCOSAMMINA

è un costituente dei polisaccaridi assieme alla **galattosammina**, entrambi, spesso acetilati, compongono la membrana basale e sono componenti delle pareti batteriche;



si forma una **base di Schiff** con l'amminogruppo fornito dalla glutammina,  
l'**immina** intermedia tautomerizza,  
forma il **2-ammino-2-deossiglucosio** o **glucosammina**.

LE STRUTTURE CICLICHE DEI MONOSACCARIDI  
SONO CONVENZIONALMENTE ESPRESSE DA:

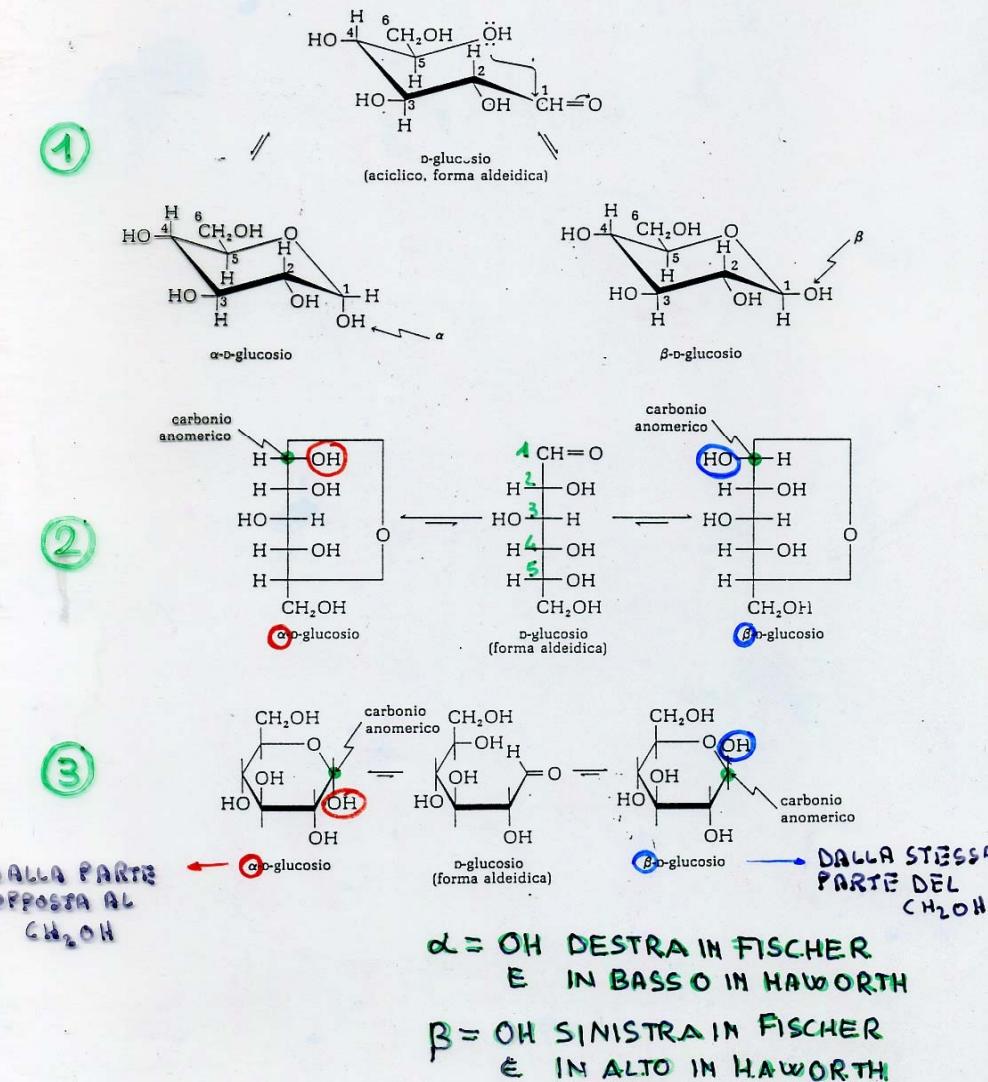
le formule conformazionali,

le proiezioni di Fischer,

le formule di Haworth.

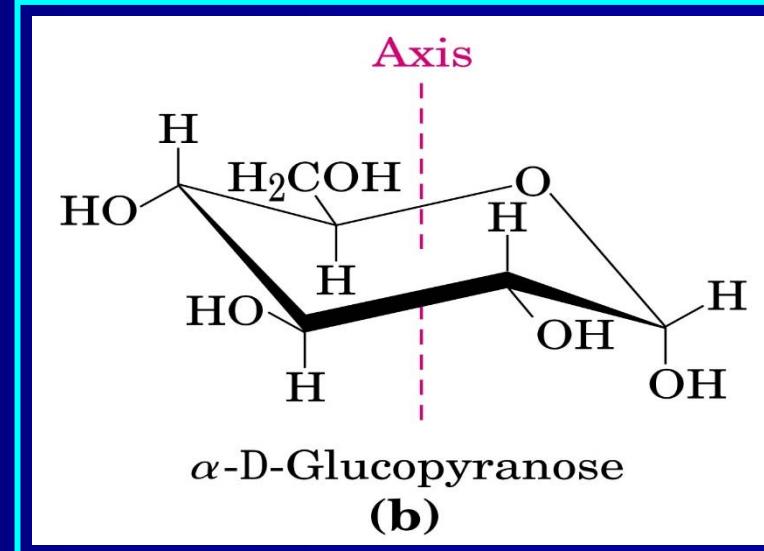
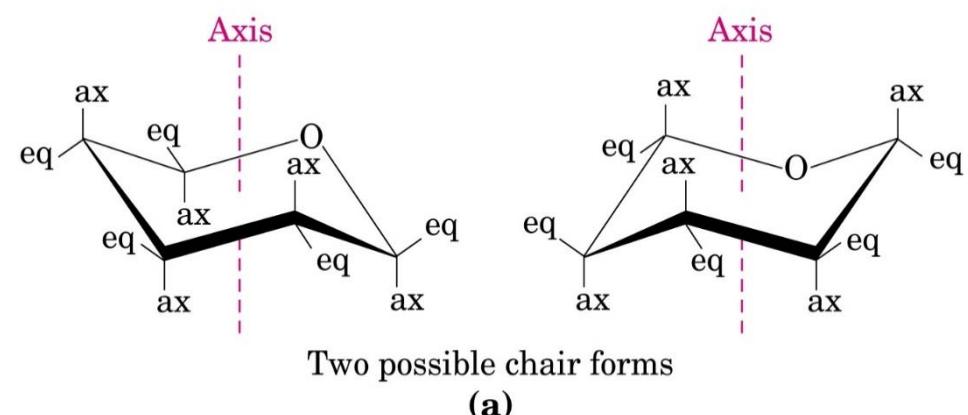
## LE CONVENZIONI PER SCRIVERE LE STRUTTURE CICLICHE DEI MONOSACCARIDI

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



# LE FORMULE CONFORMATIZIONALI

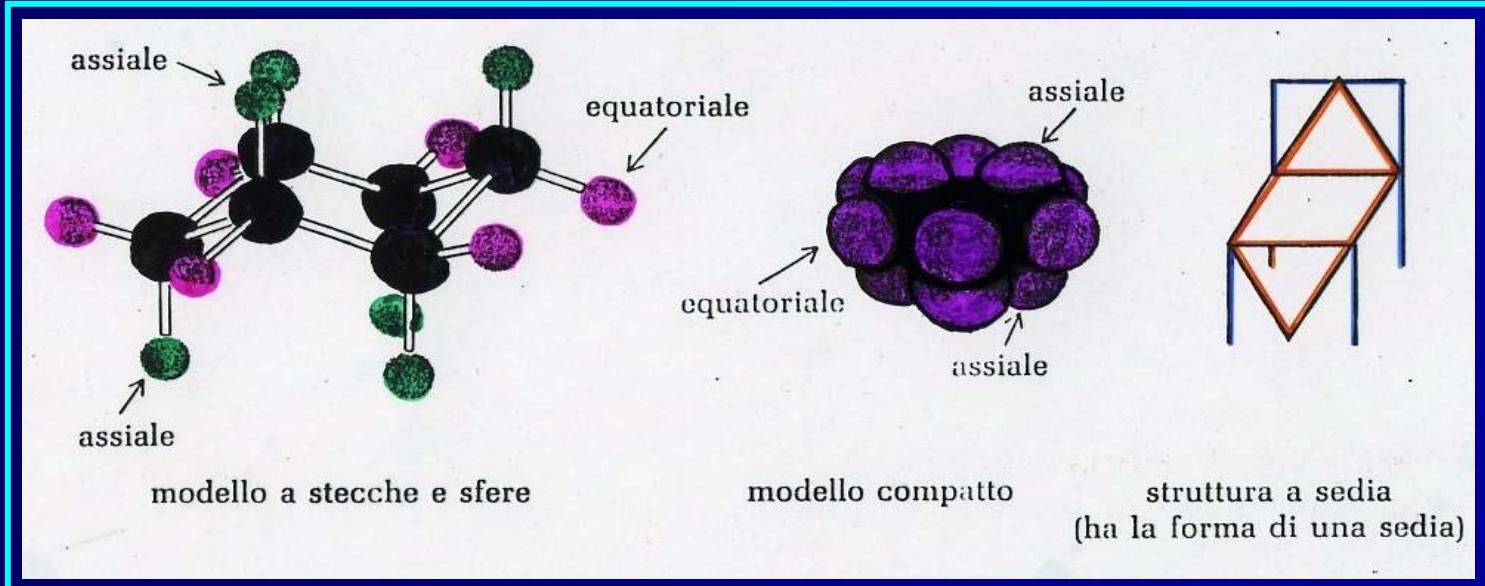
Esse sono le più fedeli alla realtà



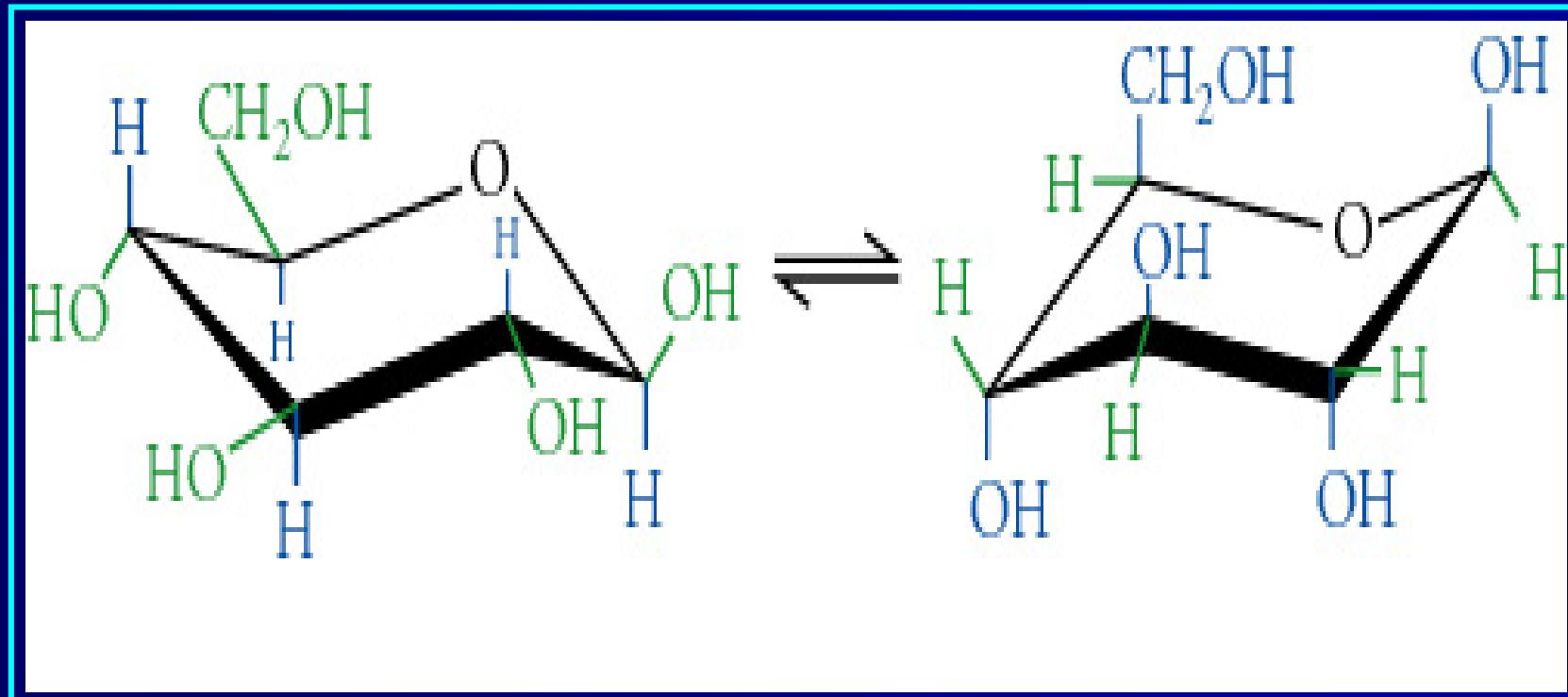
# LE FORMULE CONFORMAZIONALI

In esse è 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 CONFORMATZIONALI

Nelle forme cicliche del **D-glucosio** l'anello esatomico ha una conformazione a sedia simile a quella del cicloesano,

il gruppo ossidrilico del **C. anomeric**o è in posizione **assiale** nell'anomero **α** e in posizione **equatoriale** nell'anomero **β**,

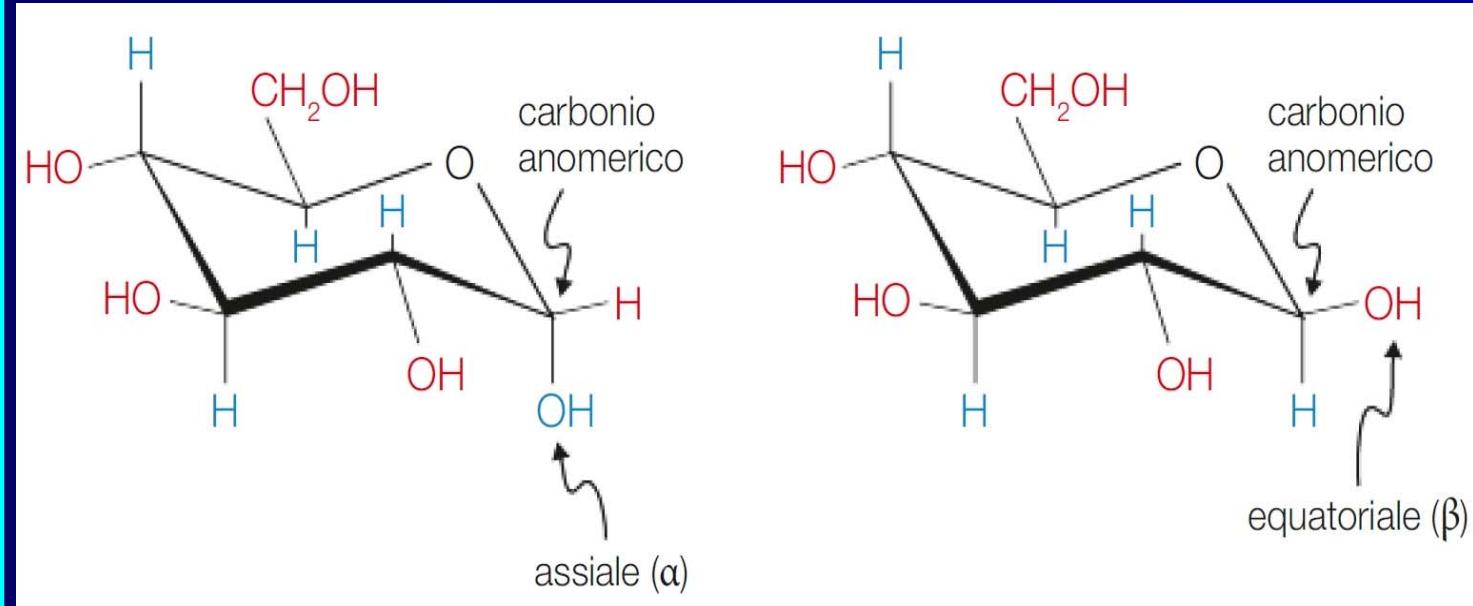
il gruppo più voluminoso presente su tutti gli altri **C** dell'anello occupa la posizione equatoriale,

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 invece crea maggiore affollamento sterico,

infatti, in posizione equatoriale sono minimizzate le repulsioni tra i gruppi.

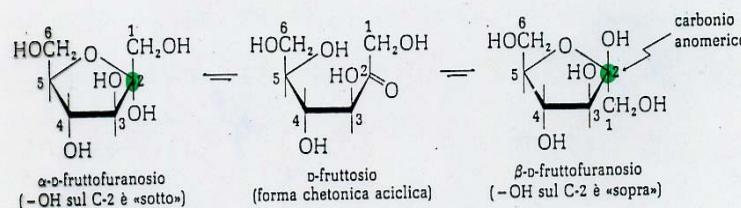
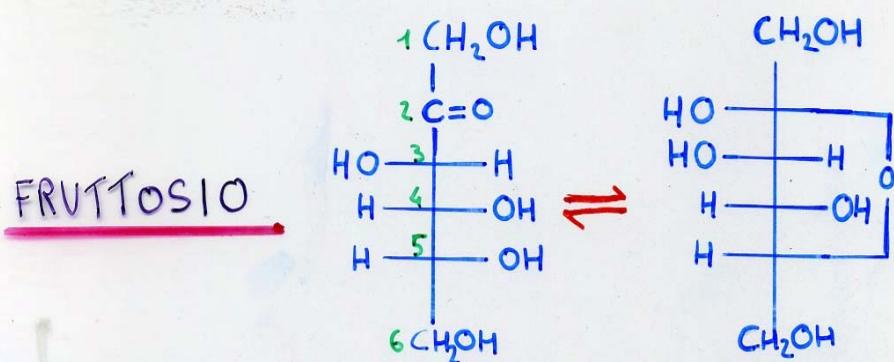
CONFORMAZIONE A SEDIA DEL D-GLUCOSIO,  
L'ANOMERO  $\beta$  HA I SOSTITUENTI TUTTI EQUATORIALI,  
ESSA E' LA FORMA PIU' STABILE



# LE STRUTTURE PIRANOSICHE, FURANOSICHE E LE PROIEZIONI DI FISCHER

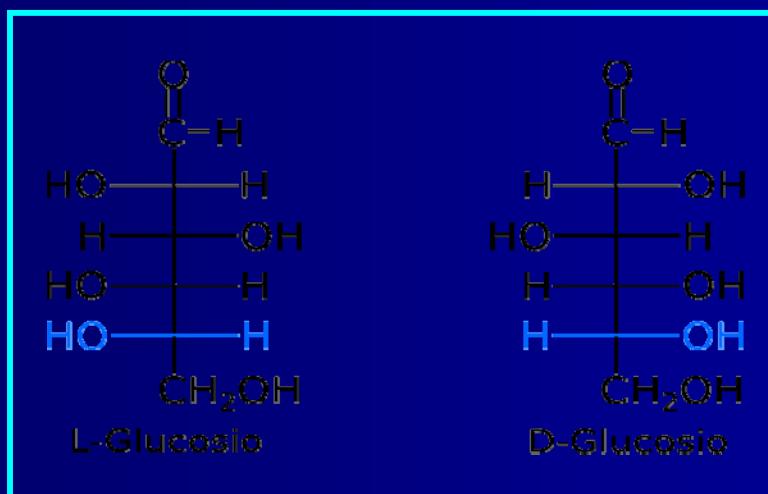


Nel caso dei CHETOSI si ha:



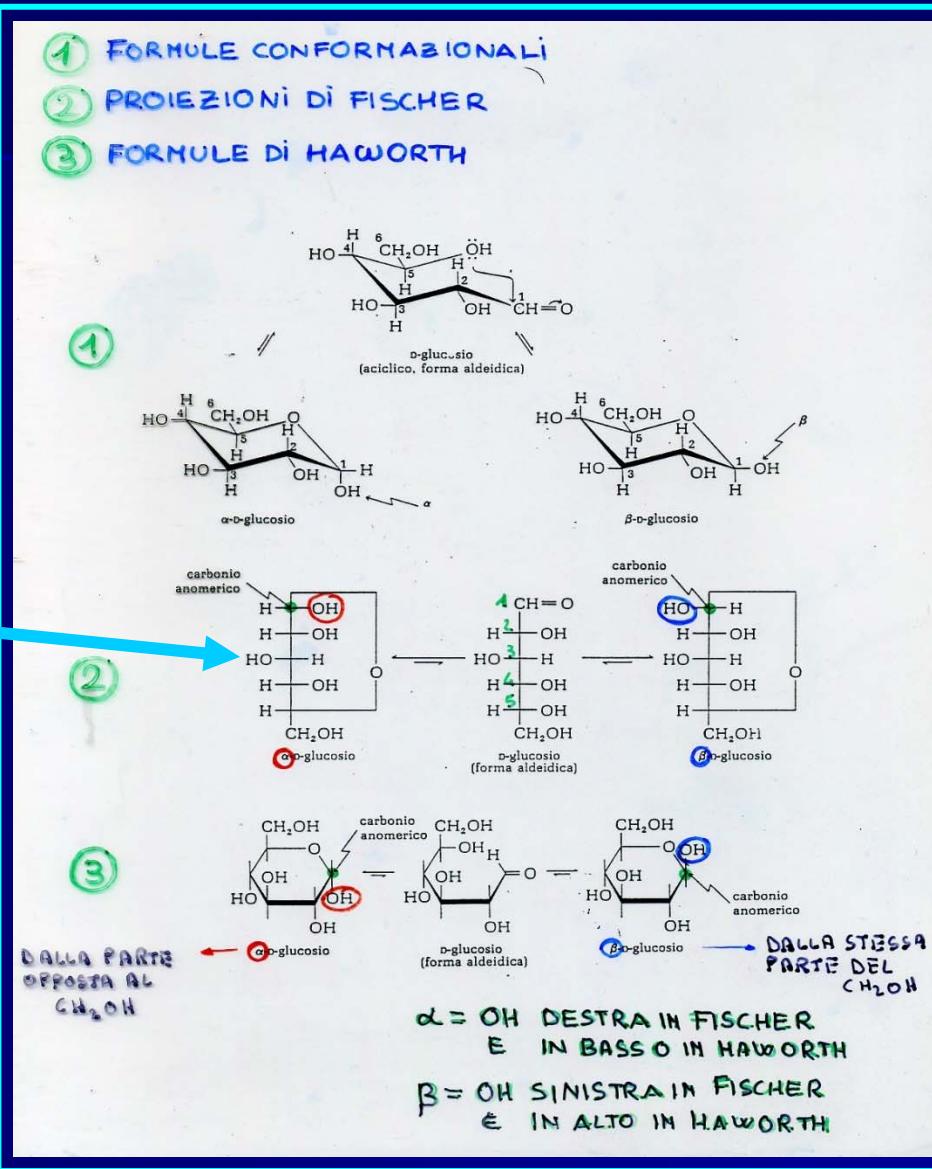
# LE PROIEZIONI DI FISCHER

Le **proiezioni di Fischer** sono una rappresentazione bidimensionale delle molecole organiche, in particolare quelle con i **centri chirali**, che hanno almeno un **C** legato a quattro gruppi sostituenti diversi, la molecola è rappresentata **come una croce**, dove l'incrocio rappresenta il **centro chirale**, i **segmenti orizzontali** indicano legami che puntano verso l'osservatore, quelli **verticali** indicano legami che si allontanano, nelle forme **L-** sono invertite le posizioni degli ossidrili dei **C** chirali rispetto alle forme **D-**.



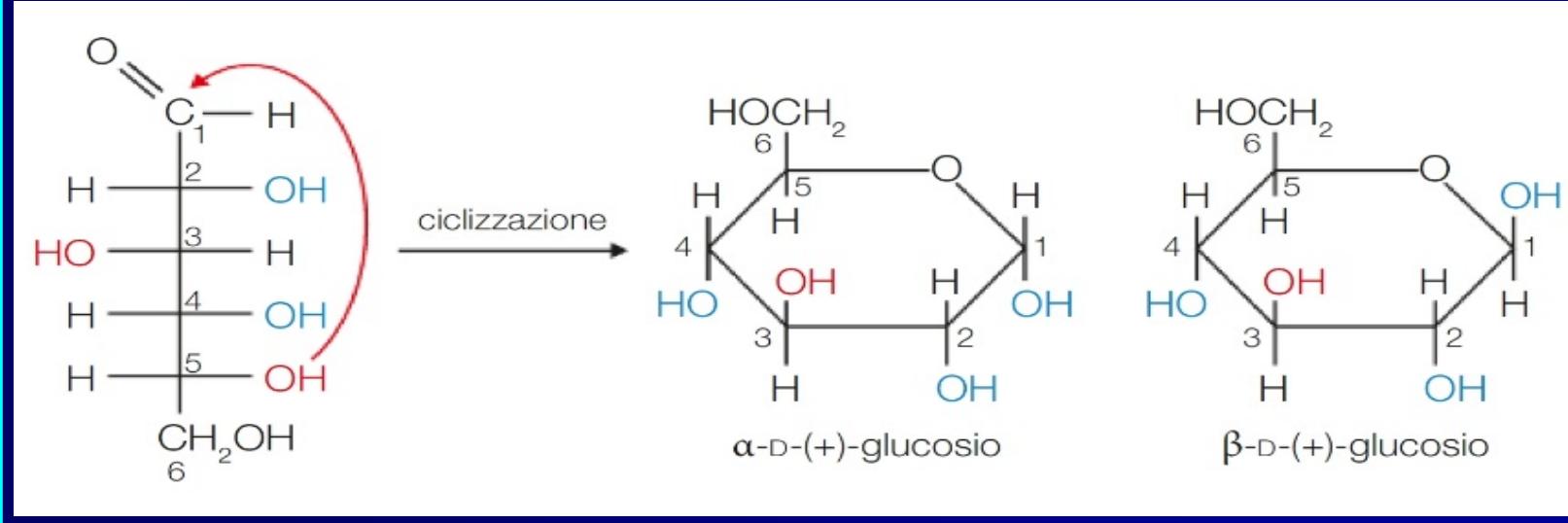
# LE PROIEZIONI DI FISCHER

IN ESSE  
I CARBONI  
CHIRALI NON  
SONO INDICATI.

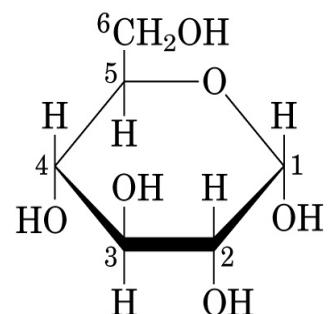


## DALLA RAPPRESENTAZIONE DI FISCHER ALLE PROIEZIONI DI HAWORTH

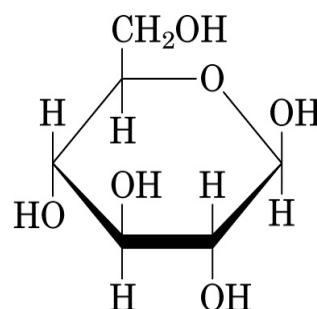
Gli **-OH a destra** nella struttura aperta finiscono in basso in quella ciclica, gli **-OH a sinistra** nella struttura aperta si trovano in alto dopo la ciclizzazione.



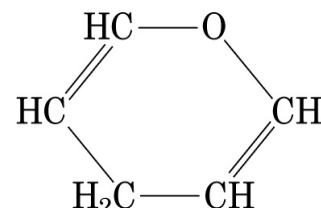
# LE FORMULE DI HAWORTH



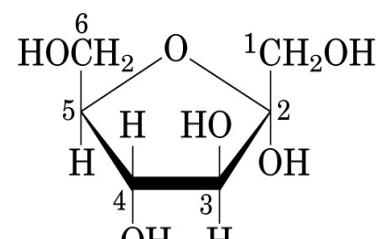
$\alpha$ -D-Glucopyranose



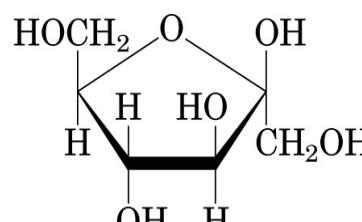
$\beta$ -D-Glucopyranose



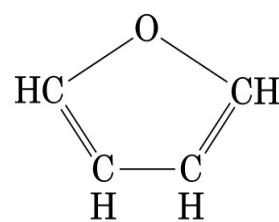
Pyran



$\alpha$ -D-Fructofuranose

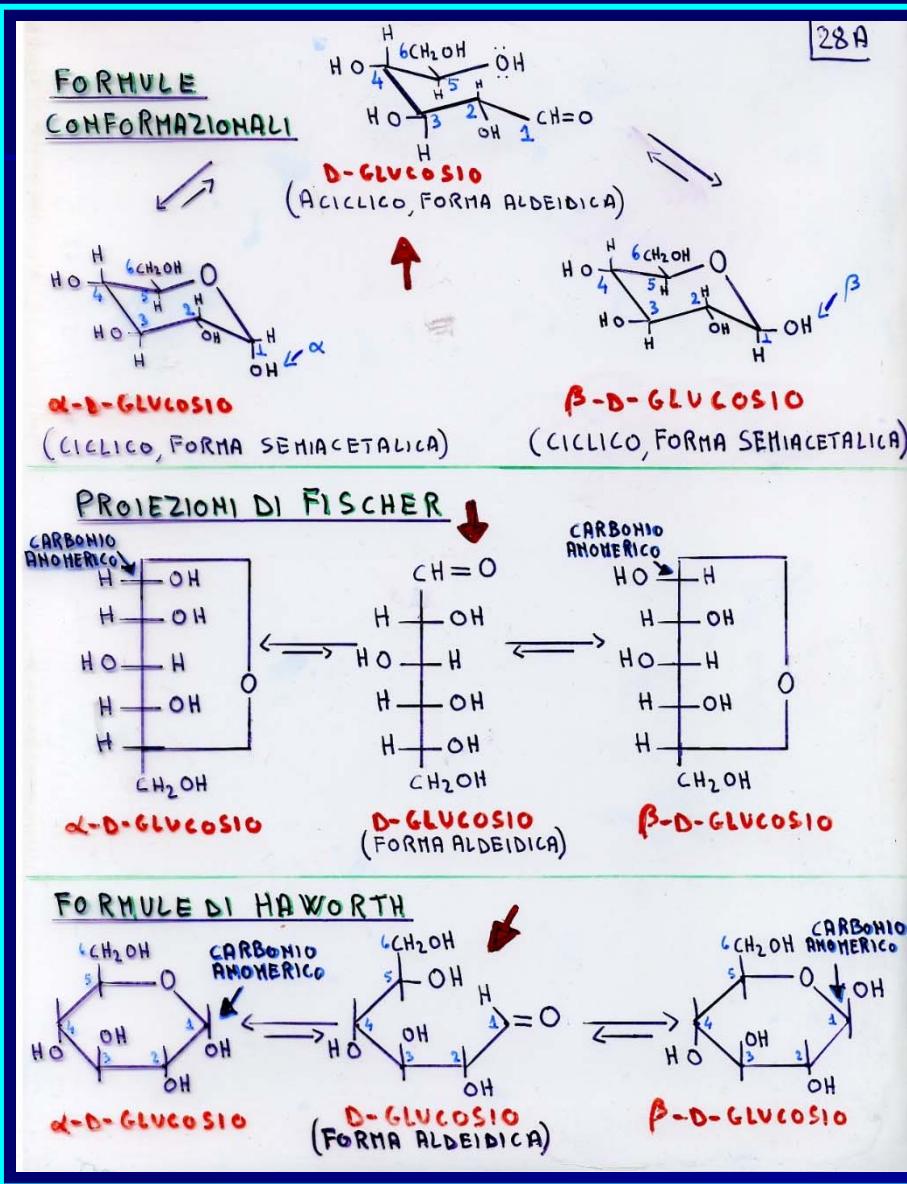


$\beta$ -D-Fructofuranose



Furan

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



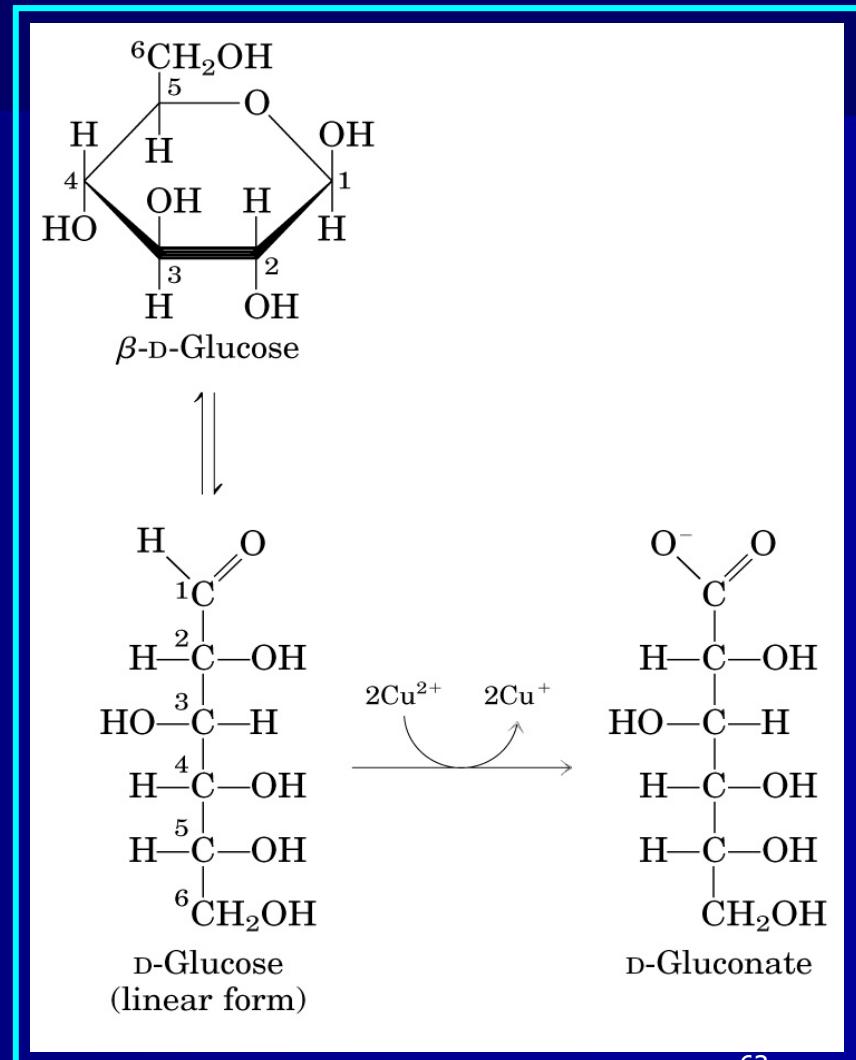
# LE REAZIONI DEI MONOSACCARIDI

## I MONOSACCARIDI SEMPLICI SONO AGENTI RIDUCENTI

I monosaccaridi (gli aldosi) possono essere **ossidati** nella forma aperta ad **acidi aldonici** da agenti ossidanti relativamente blandi come gli ioni ferrico ( $Fe^{3+}$ ) e rameico ( $Cu^{2+}$ ),

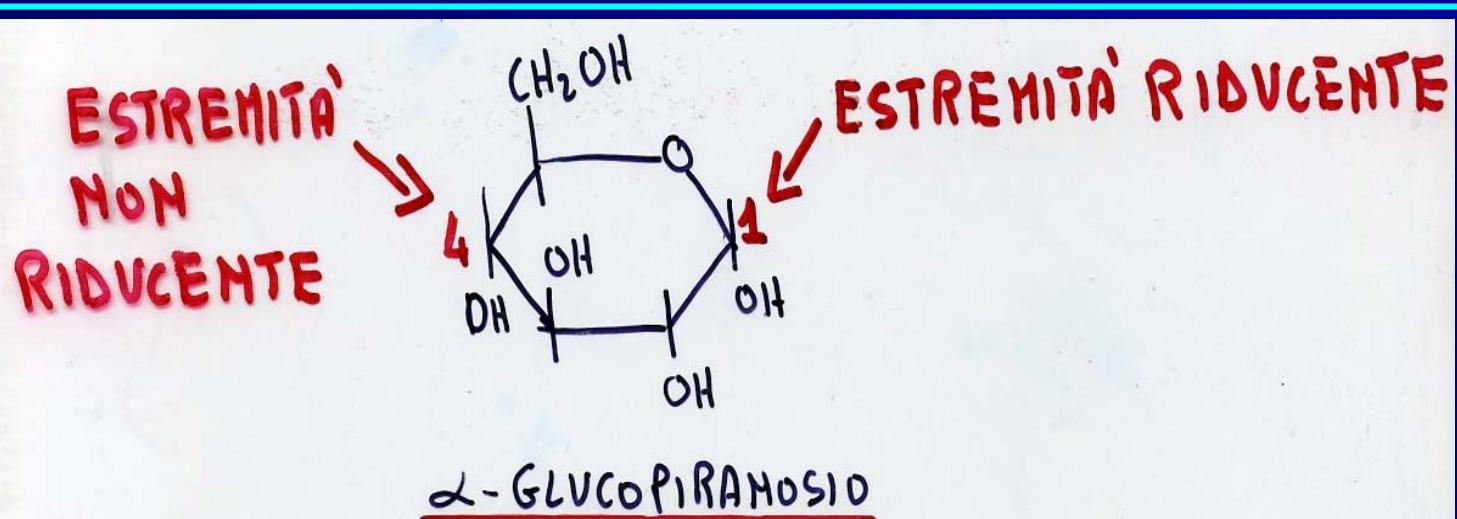
il **C** del gruppo aldeidico è **ossidato** a gruppo carbossilico,

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



# L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

Le **ESTREMITÀ 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).



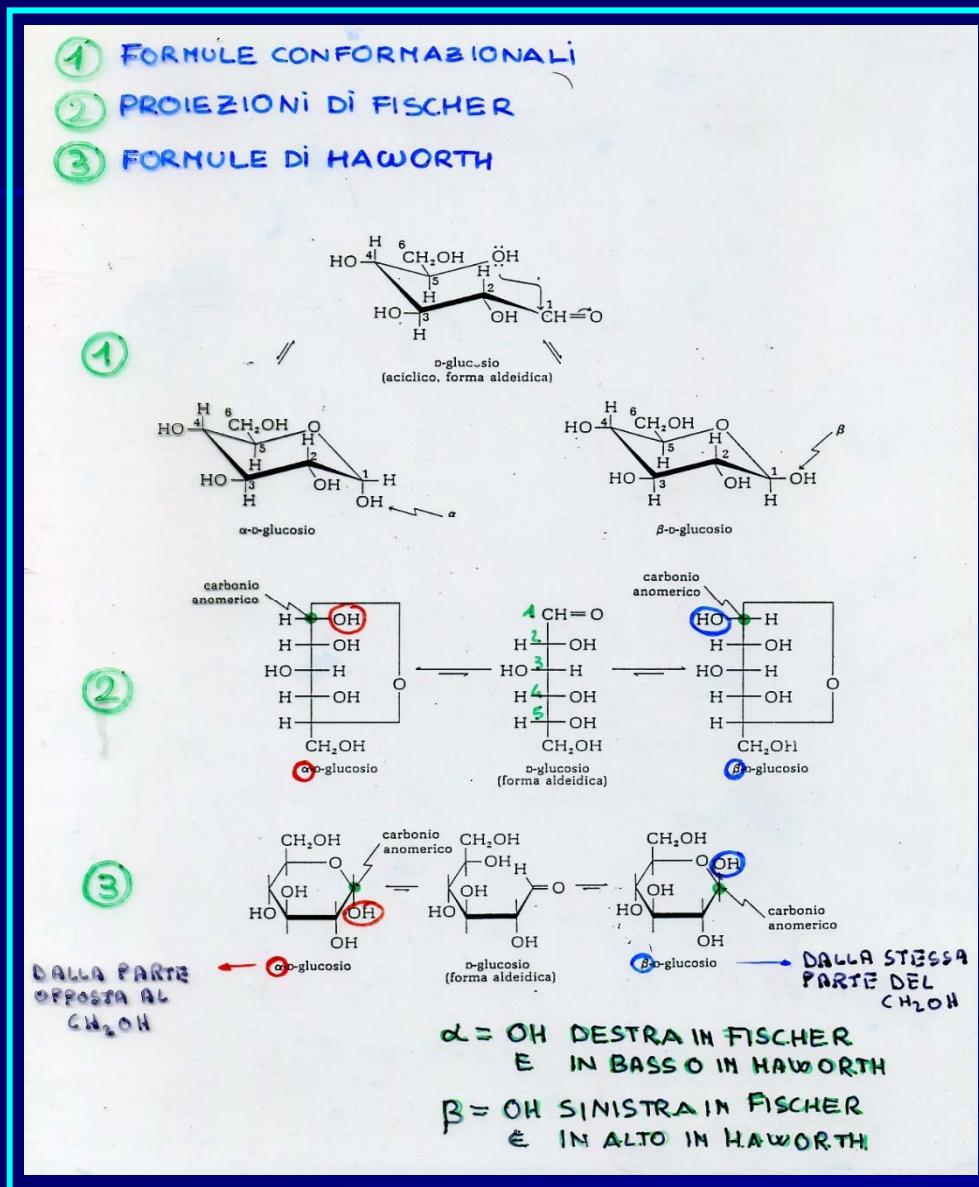
# L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

ALDOSO



ACIDO CARBOSSILICO

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



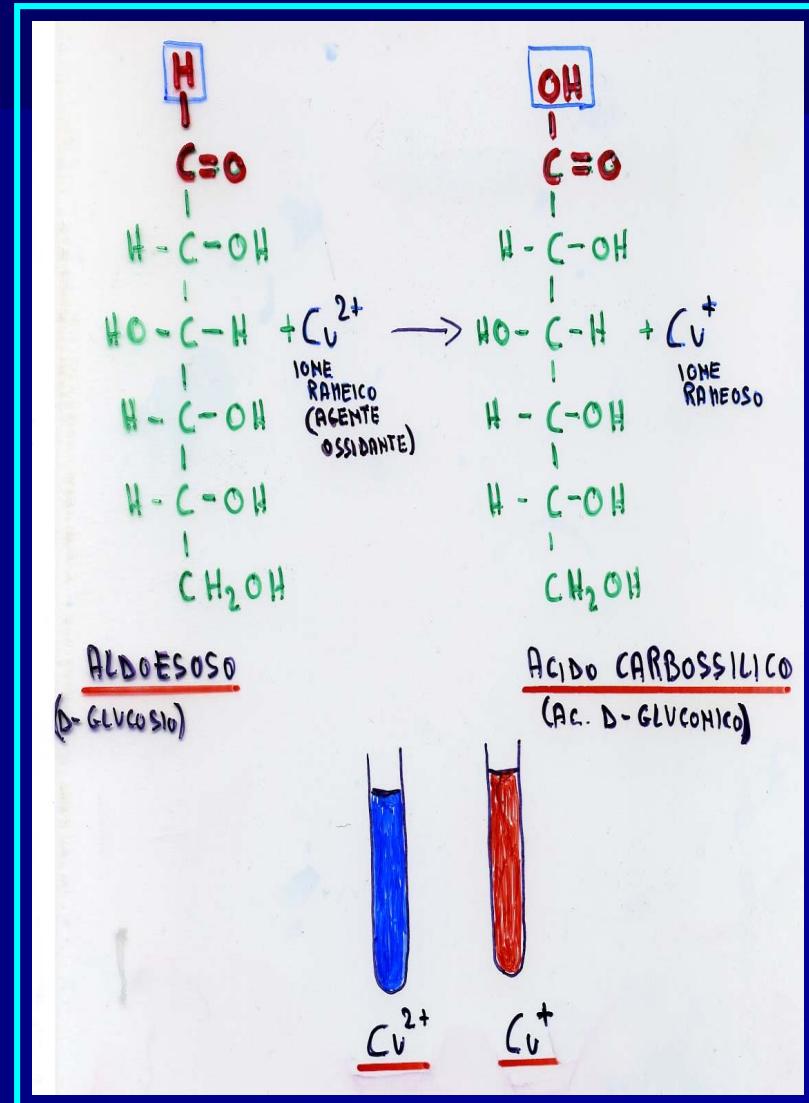
# L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

Nella forma aperta il carbonile del monosaccaride può essere ossidato ad acido con formazione di un **acido aldonico**,

i **test Benedict** e di **Fehling** per gli zuccheri riducenti utilizzano la riduzione da  $Cu^{2+}$  a  $Cu^+$ ,

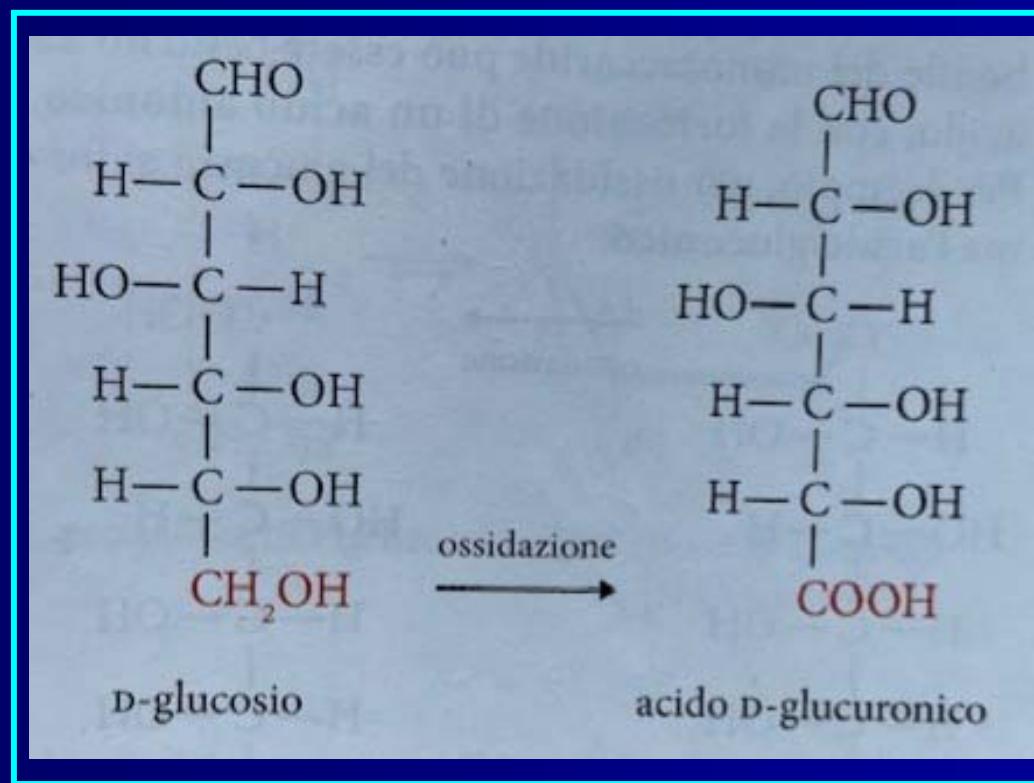
le soluzioni di ioni  $Cu^{2+}$  sono **azzurre** mentre quelle di  $Cu^+$  sono **rosso mattone**;

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

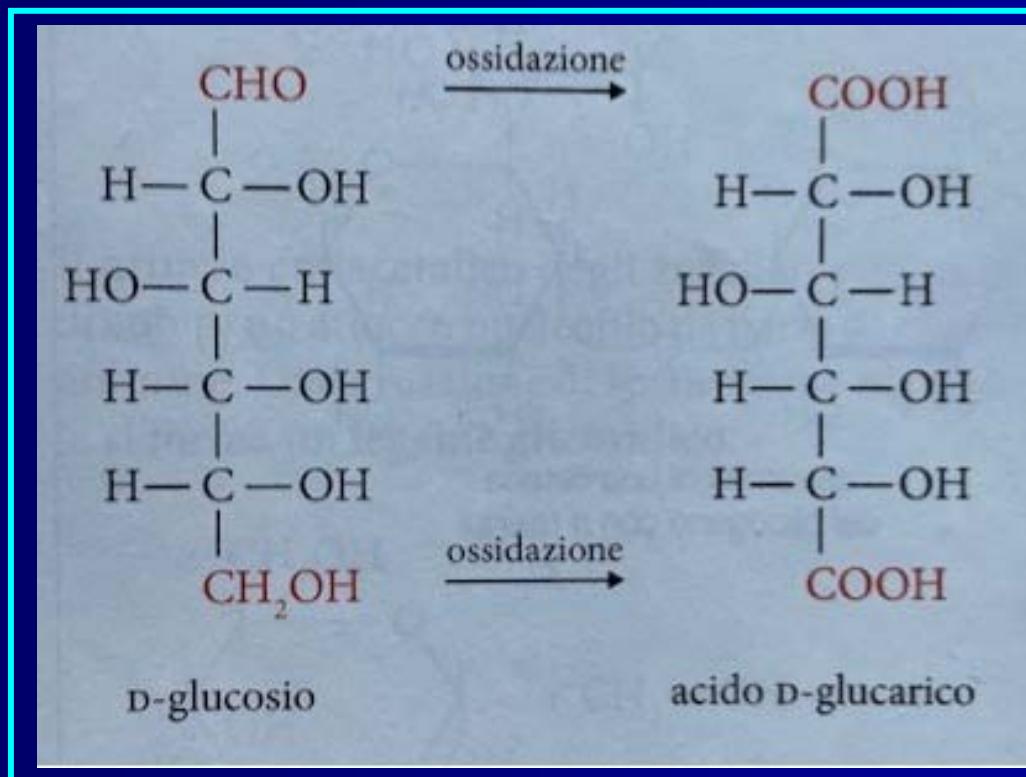


SI OTTIENE UN ACIDO URONICO SE E' OSSIDATO SOLO IL GRUPPO ALCOLICO PRIMARIO

Questa reazione avviene solo per via enzimatica, queste molecole sono normalmente presenti in forma emiacetalica ciclica.

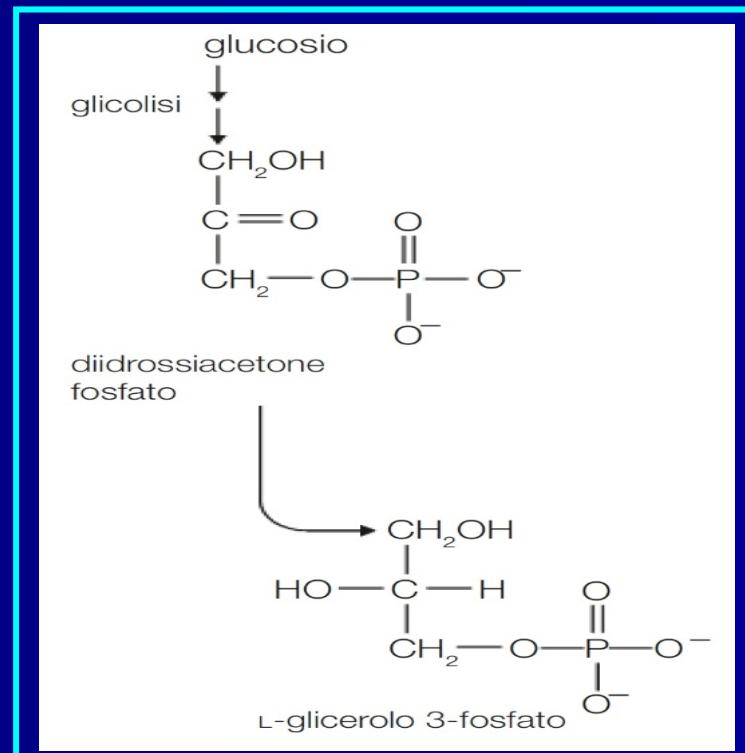
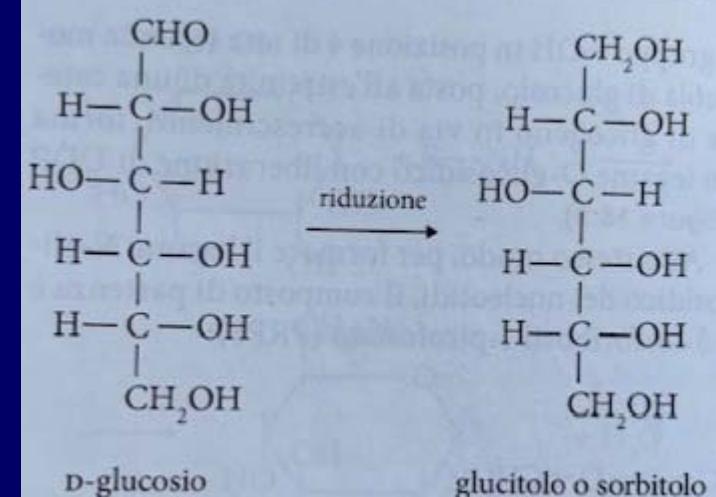


SI OTTIENE UN ACIDO ALDARICO SE SONO OSSIDATI SIA IL C-1 SIA IL C-6 UTILIZZANDO OSSIDANTI ENERGICI



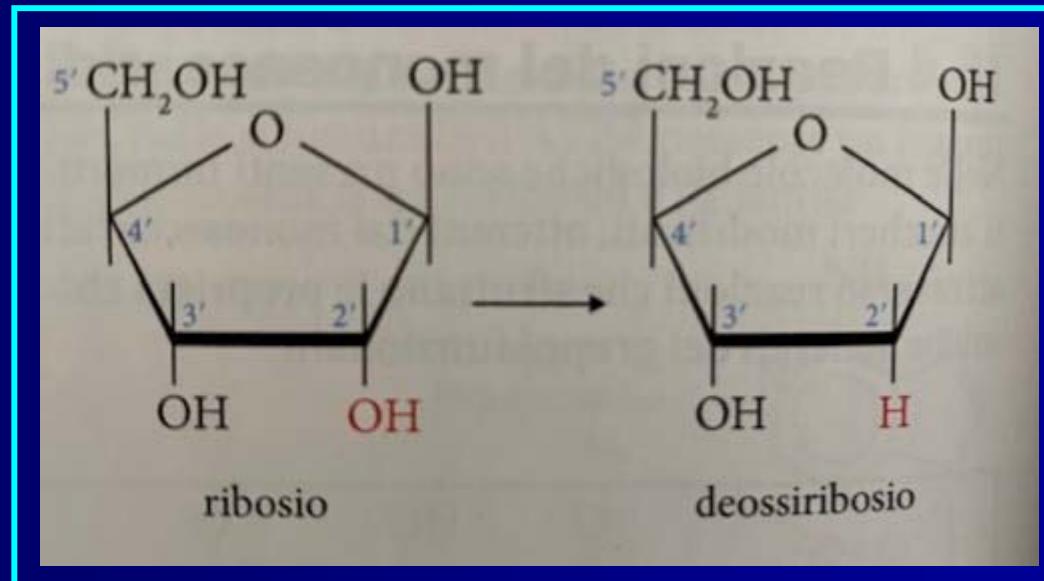
# LA RIDUZIONE DI ALDOSI E CHETOSI

**Aldosi e chetosi** possono essere ridotti trasformando il gruppo carbonilico in un gruppo alcolico, ottenendo i corrispondenti **alditoli**, quindi **polioli** contenenti solo gruppi alcolici.



## LA RIDUZIONE DEL RIBOSIO (RNA) A 2'-DEOSSIRIBOSIO (DNA)

Il numero di ossidazione del **C 2** passa da **0** a **-2**.



# LA REAZIONE DI MAILLARD

È un insieme di reazioni che iniziano con la **glicazione** delle proteine,

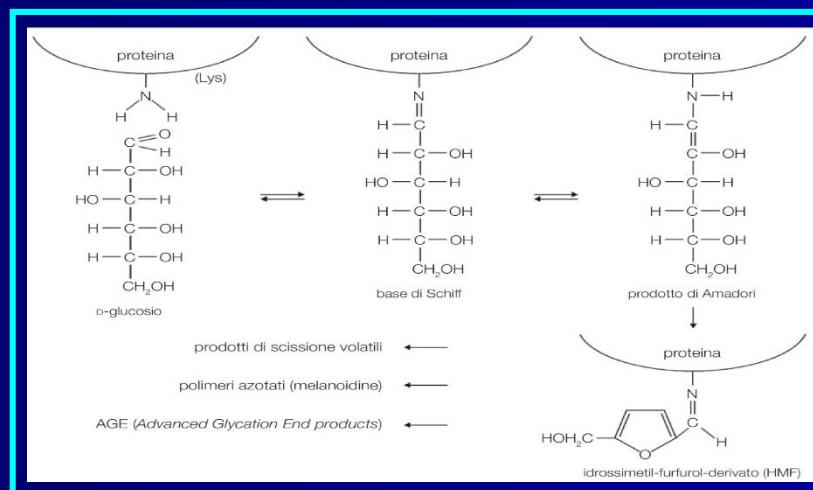
essa è un marcitore di **valutazione del controllo metabolico**, essendo dipendente dal contenuto di zuccheri nel sangue,

consiste in **una reazione** tra il gruppo amminico di un AA (**lisina, idrossilisina o arginina**) e il carbonile di uno zucchero in forma aperta (**glucosio, fruttosio o ribosio**),

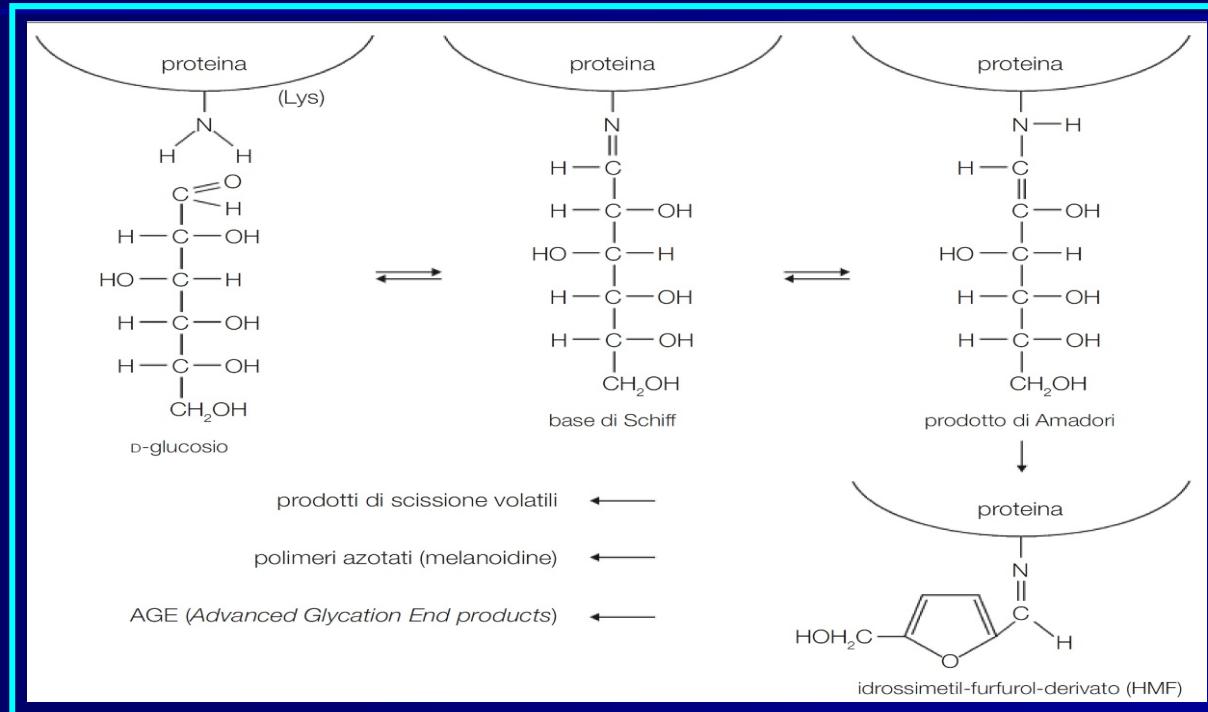
a tal scopo si misura **l'emoglobina glicosilata (GHb)**,

un aumento transitorio della glicemia può causare la formazione reversibile di notevoli quantità di **basi di Schiff**,

la persistenza di iperglicemia rende la **reazione irreversibile** e l'**Hb** resterà glicata fino alla morte del globulo rosso.



# LA REAZIONE DI MAILLARD E LA FORMAZIONE DI AGE



Chetosilammina o prodotto di Amadori

AGE (prodotti finali della glicazione avanzata)

## LA REAZIONE DI MAILLARD COMPRENDE DIVERSE FASI

Formazione reversibile di una base di Schiff e sua trasformazione mediante tautomeria in **chitosilammina** o **prodotto di Amadori** (fase molto lenta),

la **chitosilammina** può subire ulteriori modificazioni, essere disidratata, ossidata, i suoi prodotti possono frammentarsi, ecc. (reazioni molto lente osservabili in proteine con un'emivita abbastanza lunga, come il collageno e le proteine del cristallino),

si formano prodotti stabili come le **melanoidine** o gli **AGE** (prodotti finali della glicazione avanzata), responsabili dei **legami crociati tra proteine**;

questi prodotti **si accumulano** nei tessuti riducendone l'elasticità, contribuendo all'invecchiamento.

In **ambito alimentare** la reazione di Maillard è ricercata → produzione di composti volatili responsabili dell'aroma invitante → alterazione delle proprietà chimiche di proteine, lipidi e DNA;

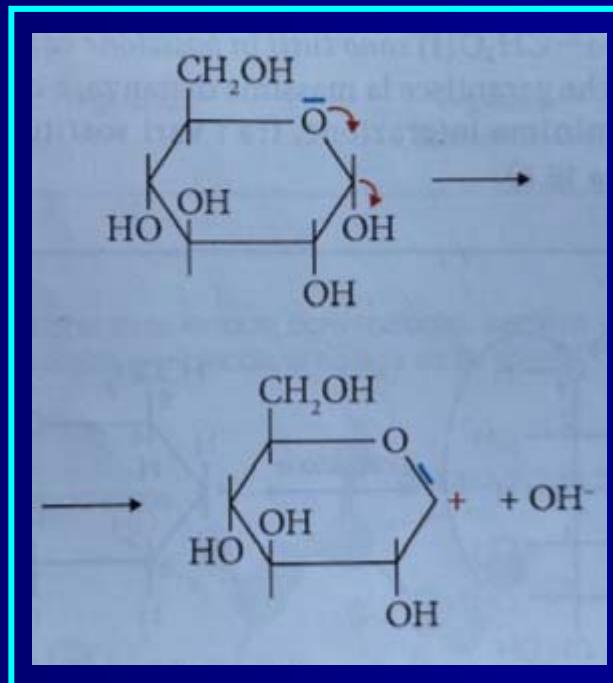
i **RAGE** sono i recettori cellulari degli **AGE** → la loro attivazione produce citochine pro-infiammatorie → aumento di radicali liberi,

gli **AGE** sono implicati nelle malattie degenerative dell'invecchiamento (es. **la cataratta, le malattie cardiovascolari e l'Alzheimer**).

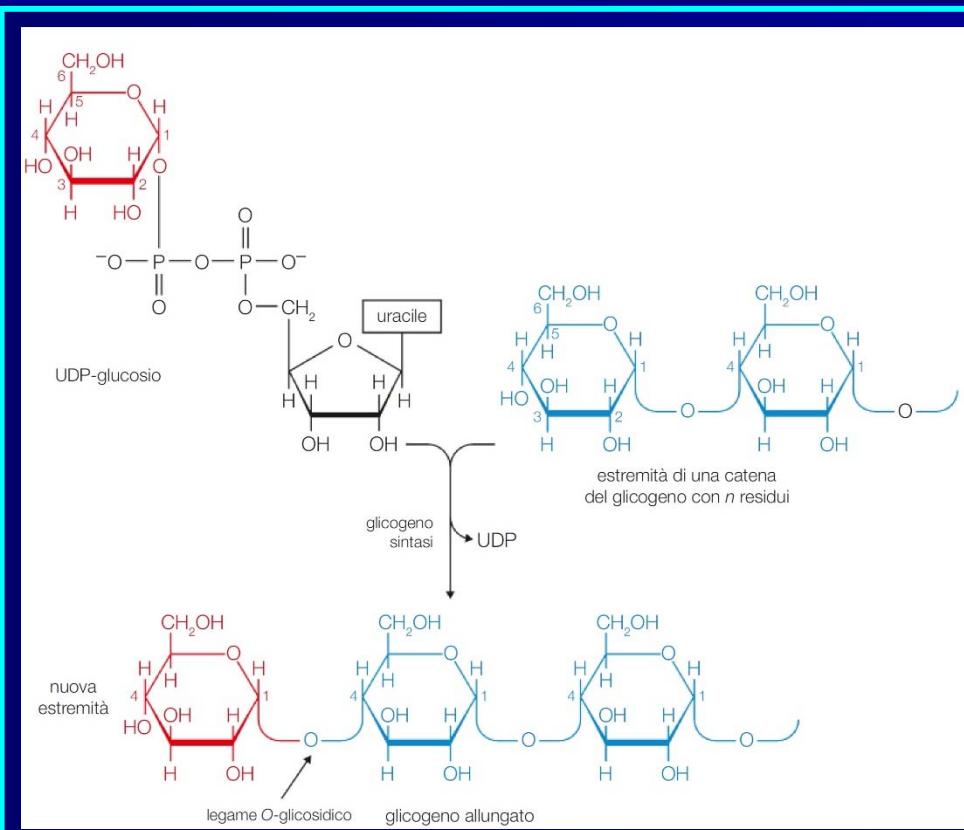
# IL LEGAME GLICOSIDICO

sostituzione nucleofila

Il secondo **O** presente sul gruppo emiacetalico può cedere elettroni e stabilizzare la formazione di un carbocatione, il gruppo emiacetalico degli zuccheri può quindi subire un attacco nucleofilo da parte di alcoli o ammine con formazione di un legame **O-glicosidico** o **N-glicosidico**:



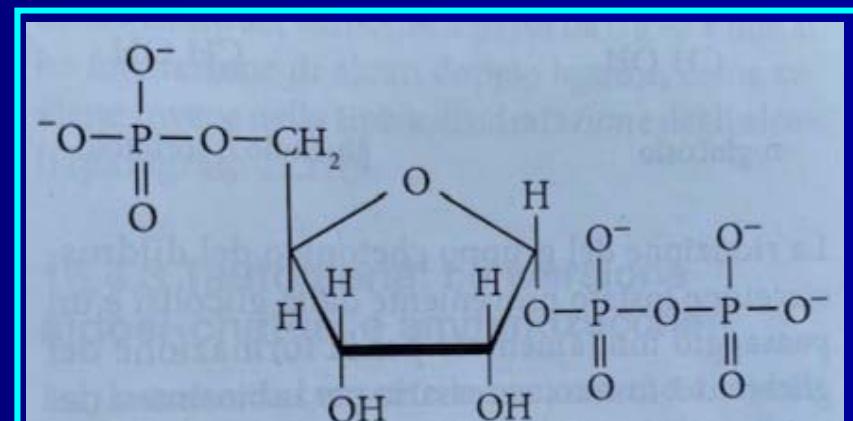
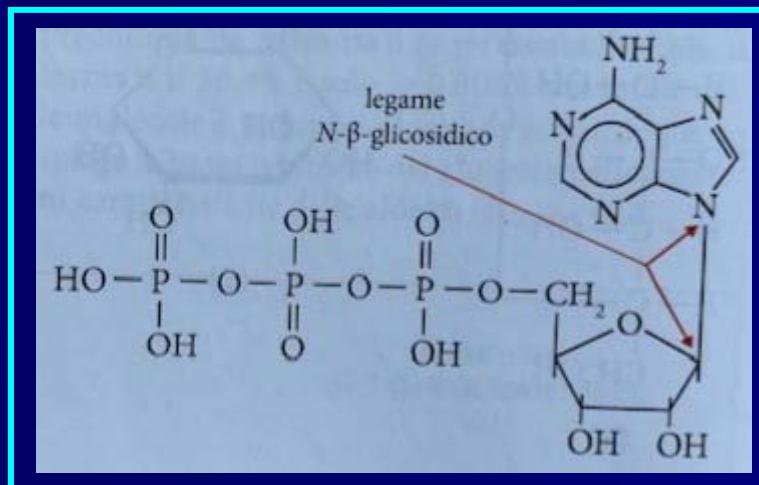
## FORMAZIONE DEL LEGAME O-GLICOSIDICO TRA 2 MOLECOLE DI GLUCOSIO DURANTE LA SINTESI DEL GLICOGENO



Nei sistemi biologici si forma un **estere fosforico**, così nella successiva sostituzione il gruppo uscente è il gruppo fosfato, base molto più debole dello ione ossidrile ( $\text{OH}^-$ ).

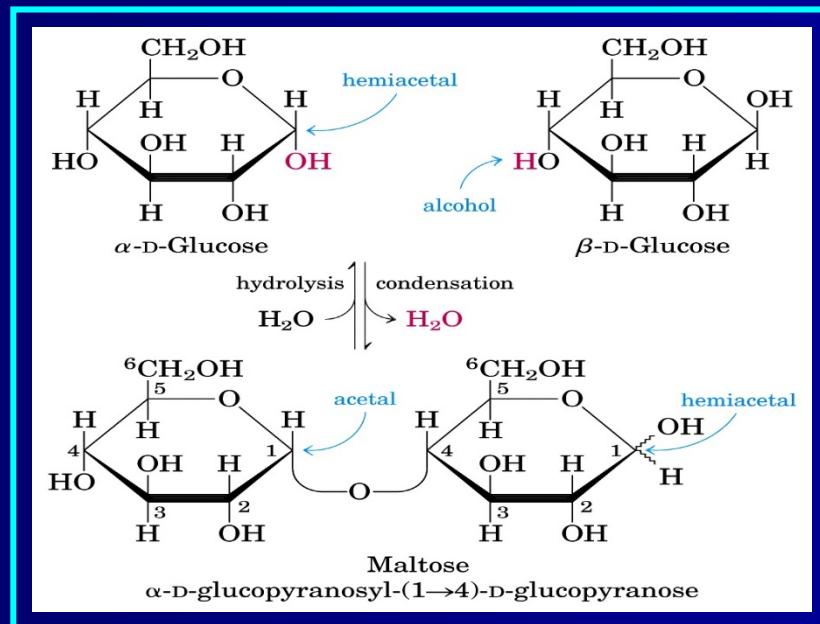
# IL LEGAME N-GLICOSIDICO

Per formare il legame **N-glicosidico** dei nucleotidi il composto di partenza è il **5-fosforibosil 1-pirofosfato (PRPP)**, il gruppo uscente è il **pirofosfato**, base relativamente debole, poi idrolizzato, rendendo la reazione irreversibile.



# IL LEGAME O-GLICOSIDICO

E' il legame che si forma tra il **C anomerico** di uno zucchero ciclico e 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.



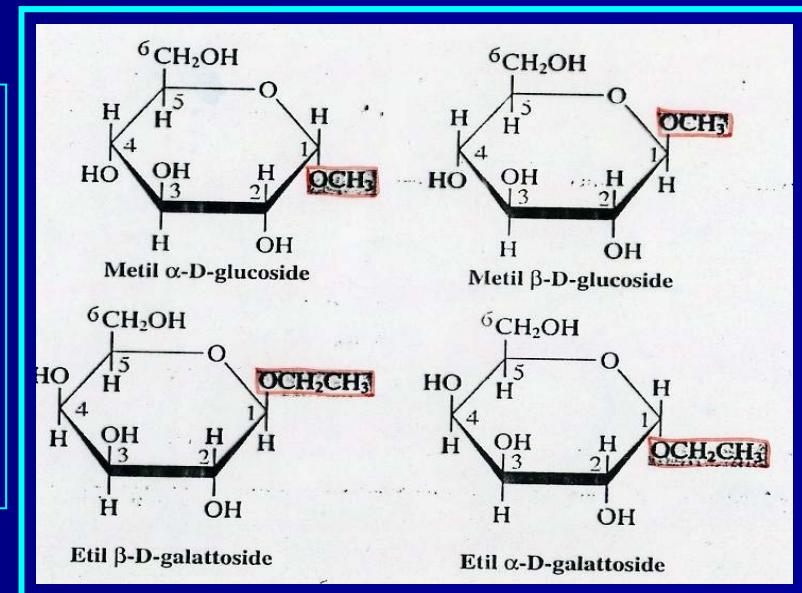
# IL LEGAME O-GLICOSIDICO

Quando uno zucchero ciclico si lega a 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**.

## UN RESIDUO



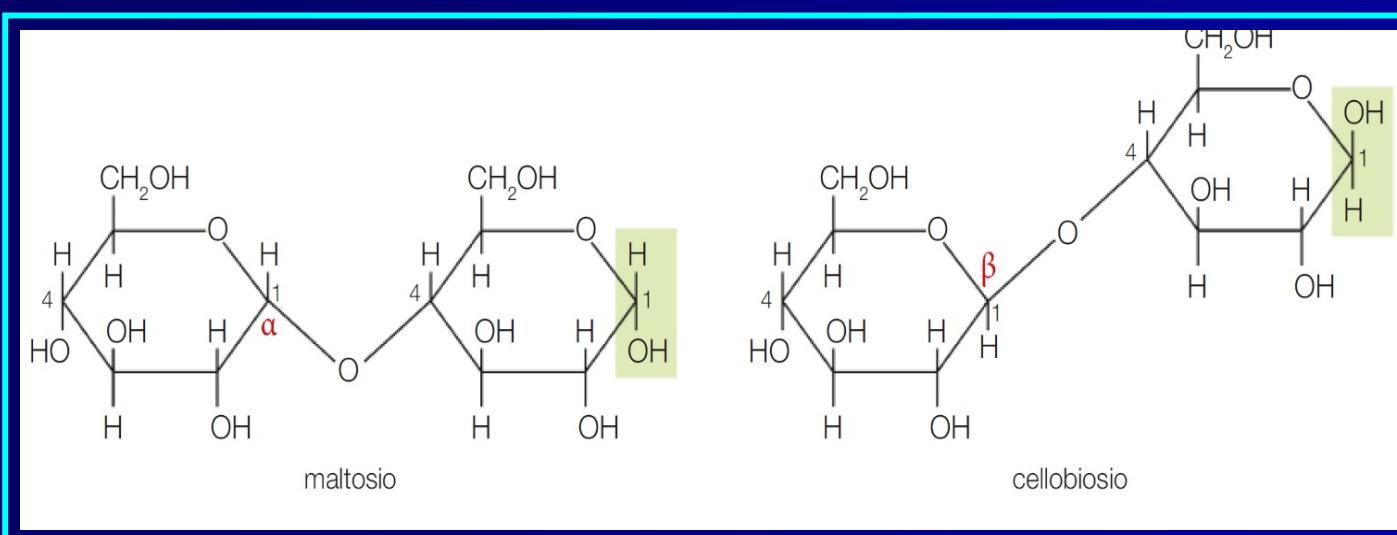
È la posizione occupata da una unità  
all'interno di una molecola più grande.

# LA NOMENCLATURA DEI DISACCARIDI

Essi sono costituiti da **due** unità saccaridiche legate tra loro da un **legame glicosidico**,  
il **disaccaride riducente** è 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 del **C** anomericoo che congiunge il primo zucchero al secondo viene indicata con  **$\alpha$**  o  **$\beta$** ,  
le strutture ad anello del primo zucchero sono chiamate **furanosil** o **piranosil**,  
i due **C** uniti dal legame glicosidico sono indicati tra parentesi, con una freccia interposta [es. **(1 $\rightarrow$ 4)**],  
le strutture ad anello del secondo zucchero sono chiamate **furanosio** o **piranosio**;  
in un **disaccaride non riducente** le strutture ad anello del secondo zucchero sono chiamate **furanoside** o **piranoside**.

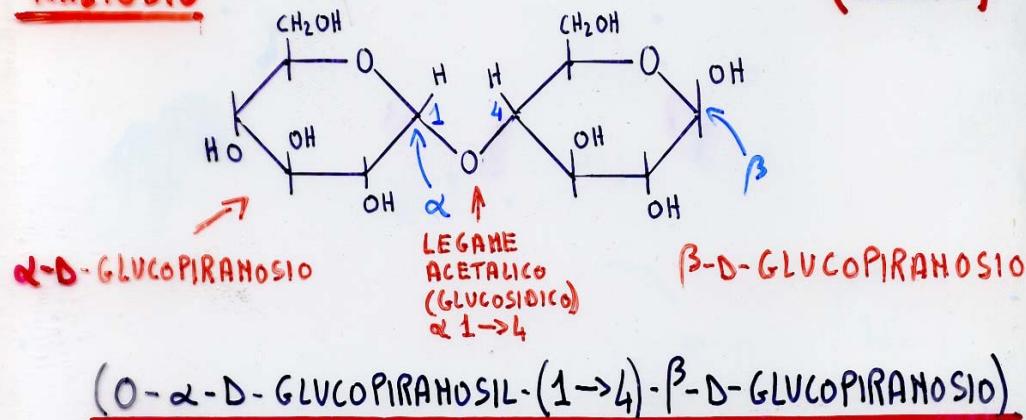
# IL MALTOSIO E IL CELLOBIOSIO

Sono **zuccheri riducenti** perché in entrambi viene mantenuto l'**emiacetale libero sul C-1**, il **maltosio** è molto utilizzato nell'industria alimentare.



### MALTOSIO

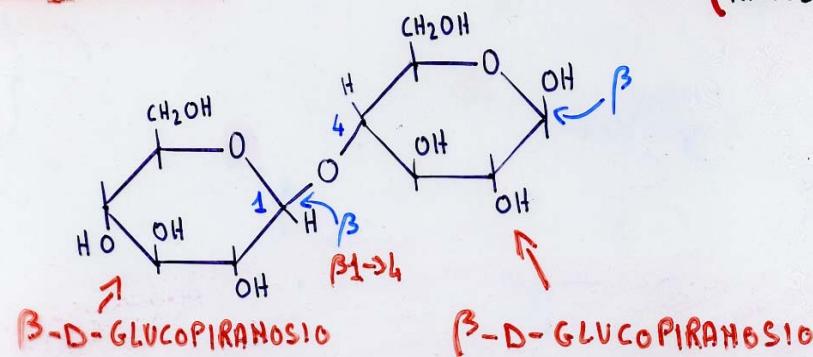
(ZUCCHERO  
RIDUCENTE)



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

### CELLOBIOSIO

(ZUCCHERO  
RIDUCENTE)

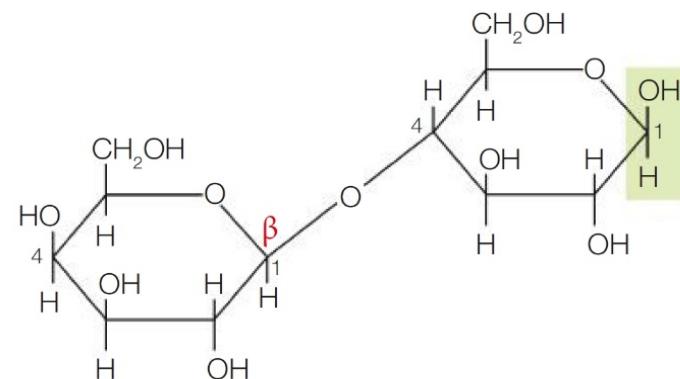


$(\beta\text{-D-GLUCOPYRANOSIL-}(1\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-GLUCOPYRANOSIO})$

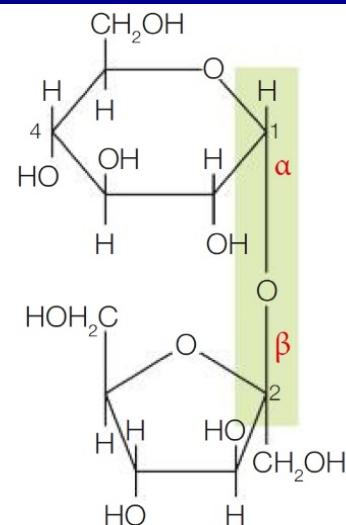
SI OTTIENE PER IDROLISI PARZIALE DELLA CELLULOSA

## (a) IL LATTOSIO E (b) IL SACCAROSIO

Il **saccarosio**, non avendo alcun **-OH anomericco libero**, non è riducente, questa proprietà è sfruttata per identificare l'aggiunta di saccarosio negli alimenti.



(a)

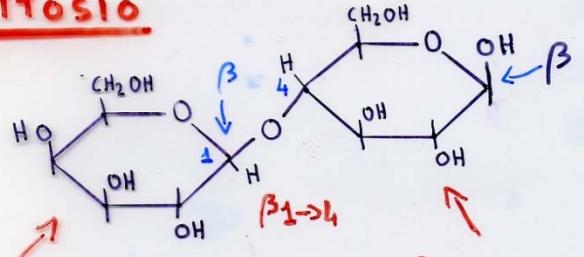


(b)

## LATTOSIO

(ZUCCHERO  
RIDUCELENTE)

54



$\beta$ -D-GALATTOPIRANOSIO

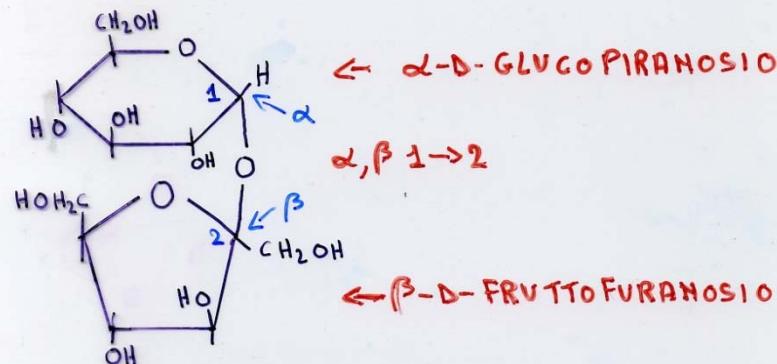
$\beta$ -D-GLUCOPYRANOSIO

$(\text{O}-\beta\text{-D-GALATTOPIRANOSIL-}(1\rightarrow 4)\beta\text{-D-GLUCOPYRANOSIO})$

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

## SACCAROSIO

(ZUCCHERO  
NON RIDUCELENTE)



$(\text{O}-\alpha\text{-D-GLUCOPYRANOSIL-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-FRUTTOFURANOSIDE})$

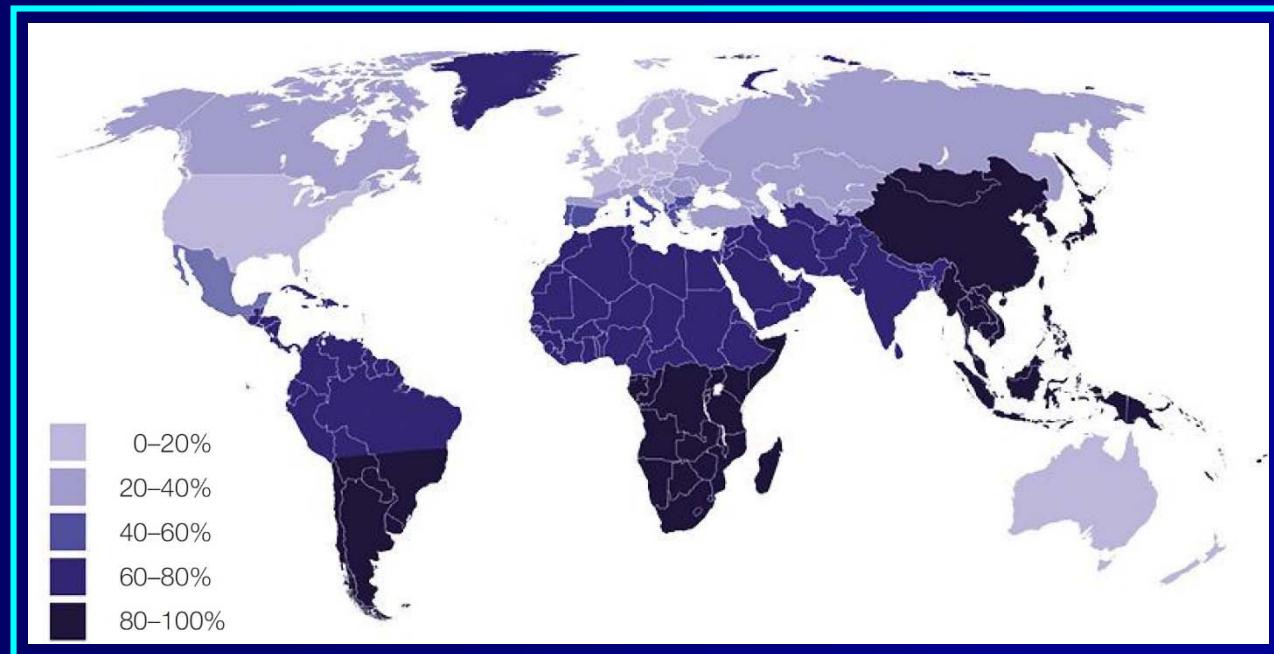
$(\text{O}-\beta\text{-D-FRUTTOFURANOSIL-}(2\rightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-GLUCOPYRANOSIDE})$

E' PRESENTE NELLE PIANTE, NEL NETTARE DEI FIORI

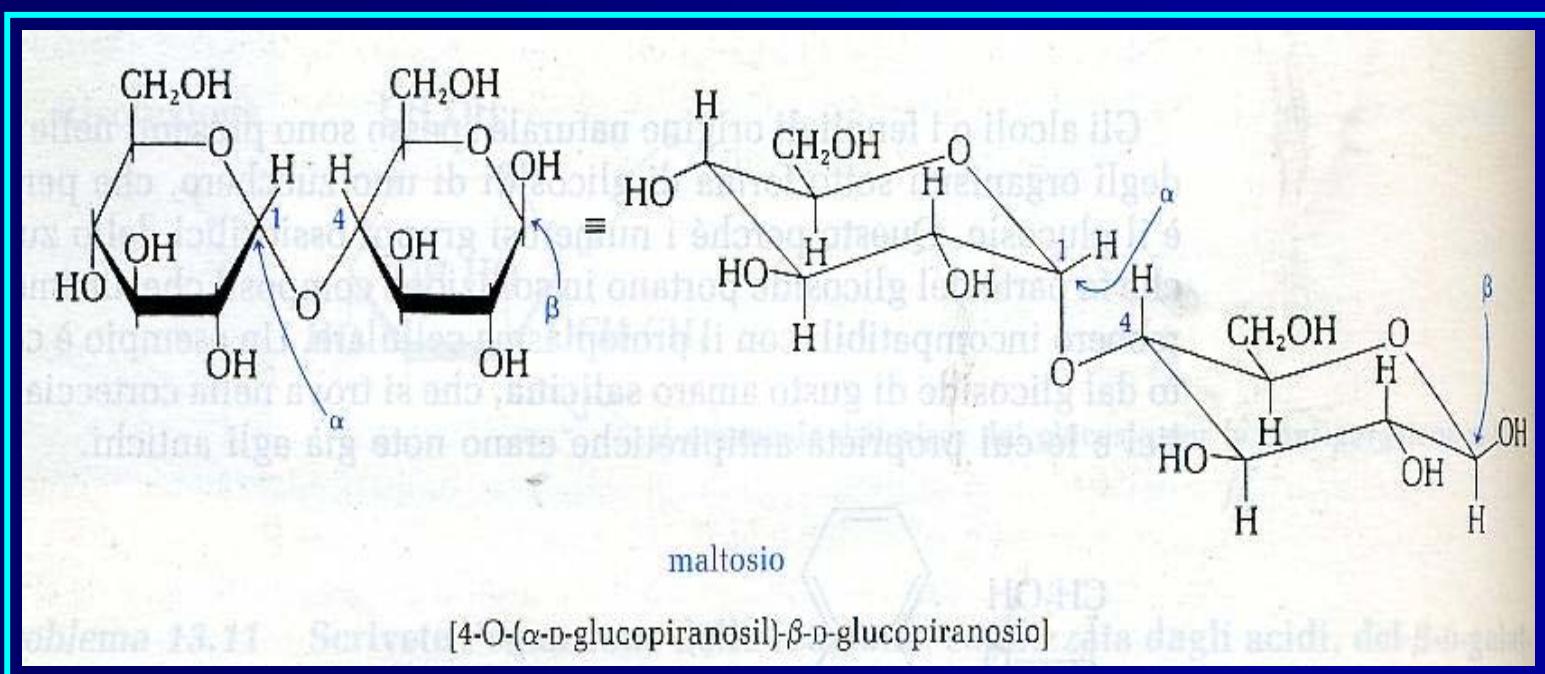
# L'INTOLLERANZA AL LATTOSIO

mancanza dell'enzima lattasi

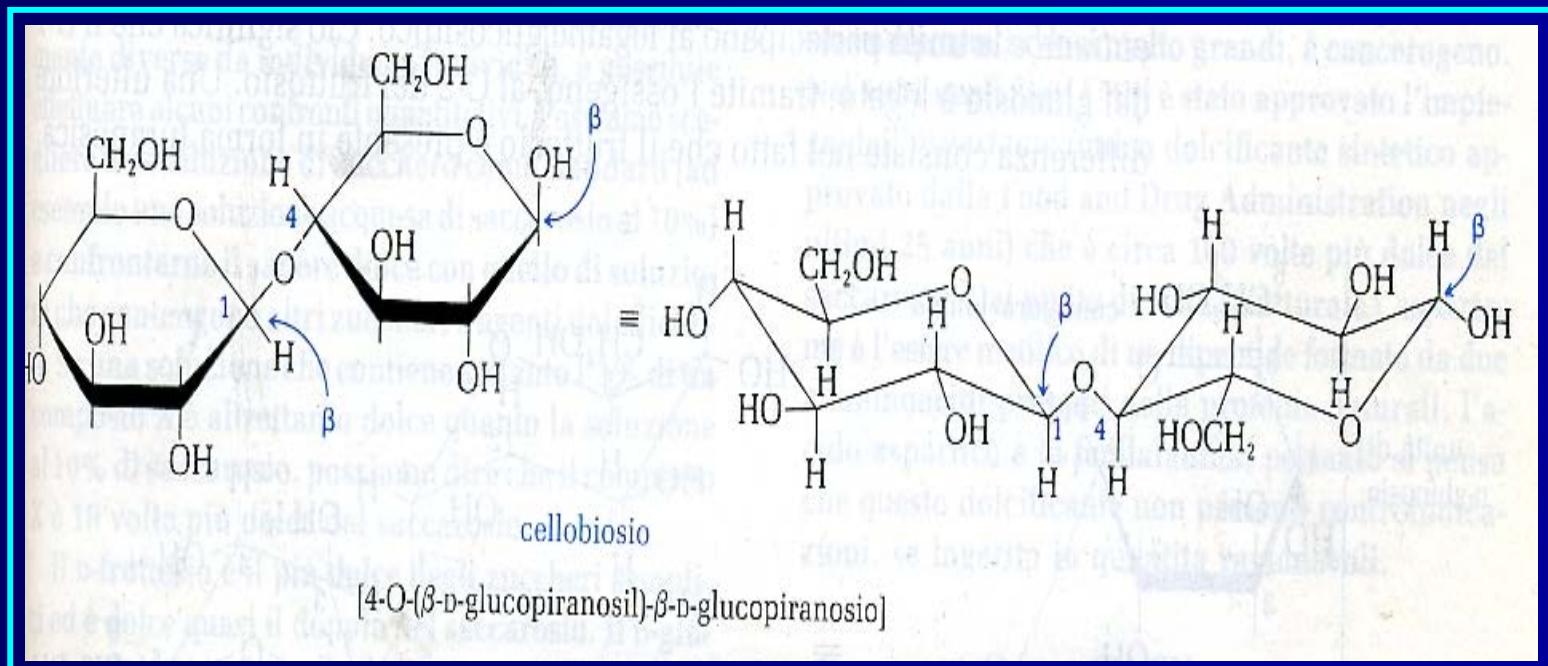
**Colore blu scuro:** elevata diffusione dell'intolleranza nella popolazione,  
**colore azzurro chiaro-bianco:** il lattosio è tollerato nella totalità o quasi della popolazione.



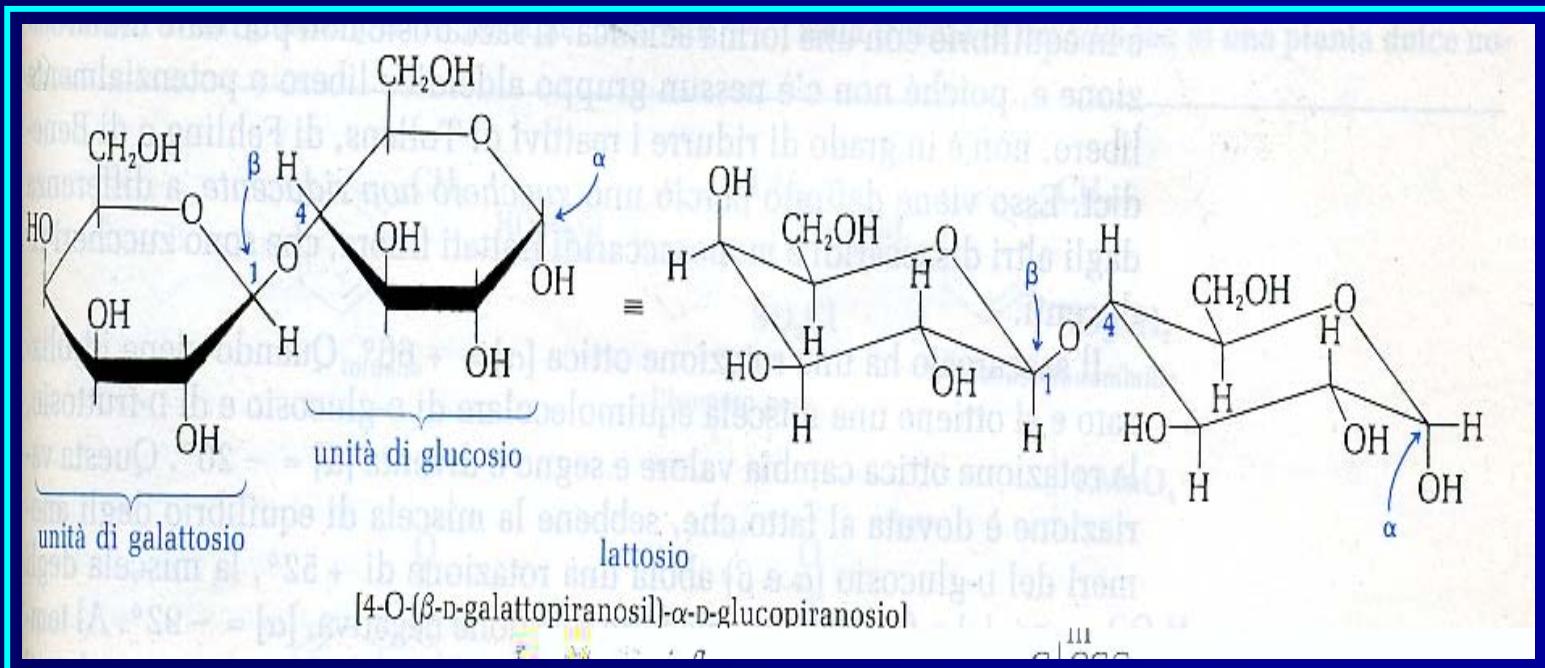
# IL MALTOSIO



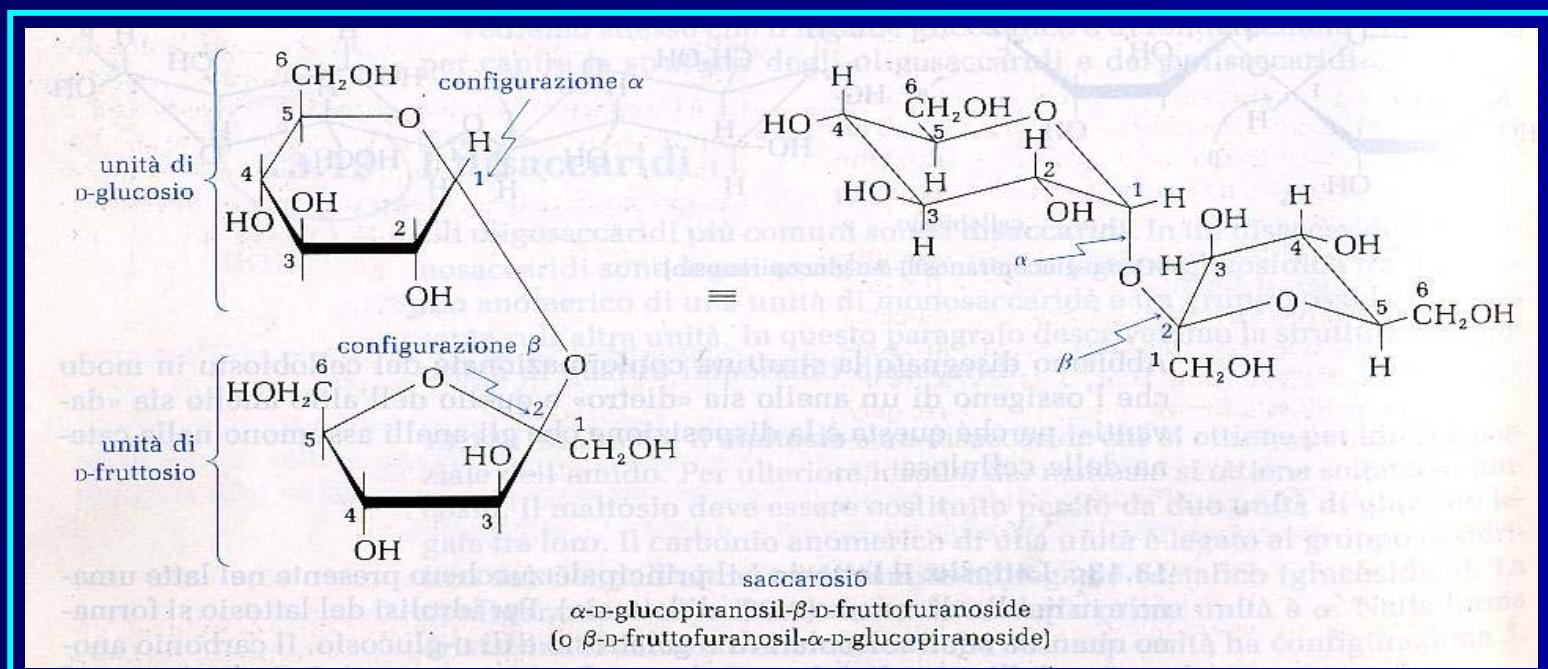
# IL CELLOBIOSIO



# IL LATTOSIO

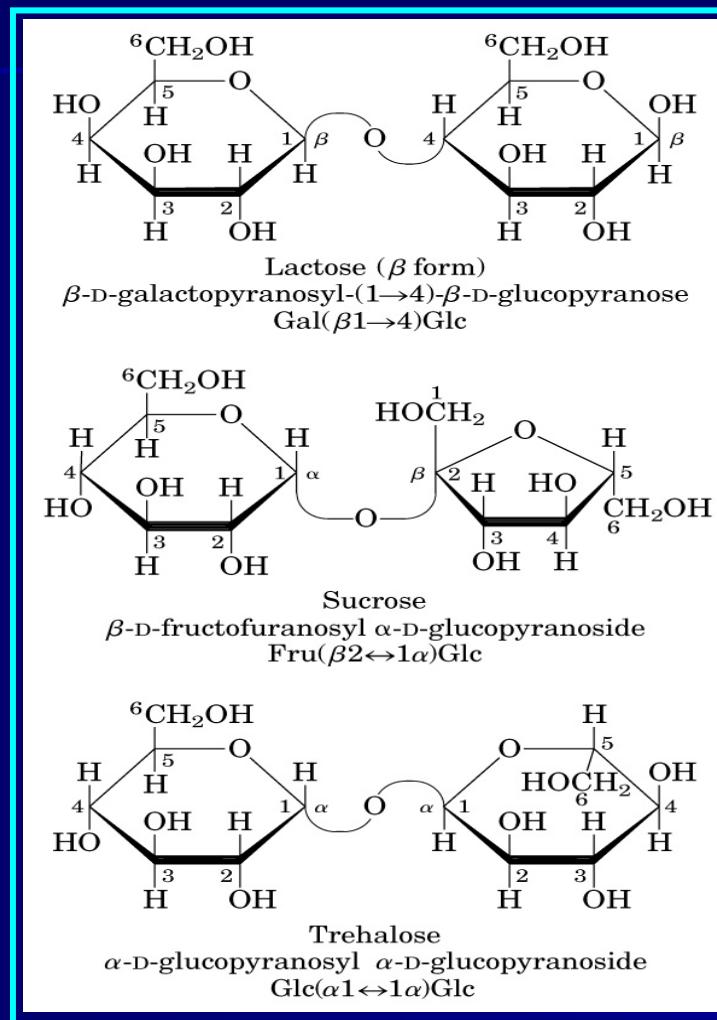


# IL SACCAROSIO



# I DISACCARIDI

Saccarosio



Lattosio

Trealoso

## GLI OLIGOSACCARIDI E I LORO DERIVATI

Possono derivare dalla degradazione parziale dei polisaccaridi, es. le **destrine** (ottenute dalla parziale idrolisi dell'amido),

oppure

sono sintetizzati dall'organismo per essere trasformati in **glicoproteine e glicolipidi**,

sono utilizzati: il **glucosio**, il **galattosio** e il **mannosio**, sia i derivati dei monosaccaridi come gli **amminozuccheri** e gli **acidi uronici**;

le **glicoproteine** si suddividono in 2 categorie con differenti biosintesi:

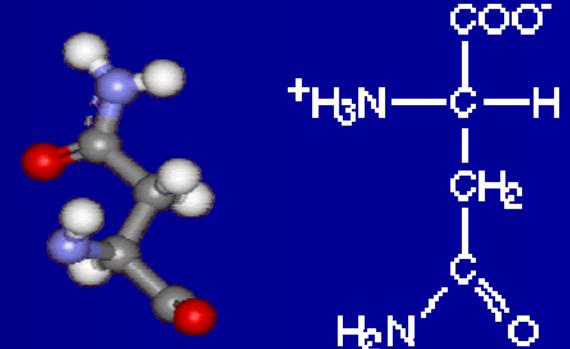
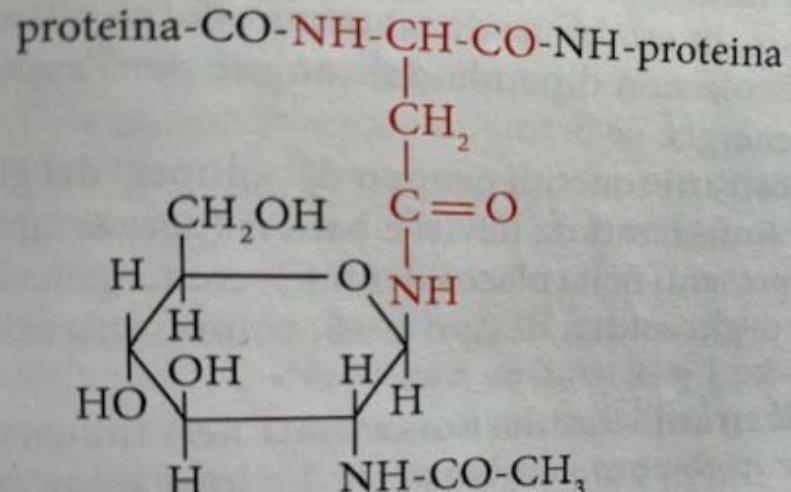
le glicoproteine contenenti una **N-glicosilazione**,

le glicoproteine contenenti una **O-glicosilazione**.

# LA N-GLICOSILAZIONE

tra il primo zucchero della catena oligosaccaridica e l'asparagina

Avviene nel reticolo endoplasmico contemporaneamente alla sintesi di una proteina sui ribosomi: si formano composti molto eterogenei.



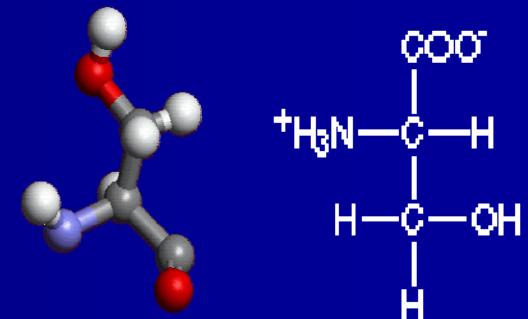
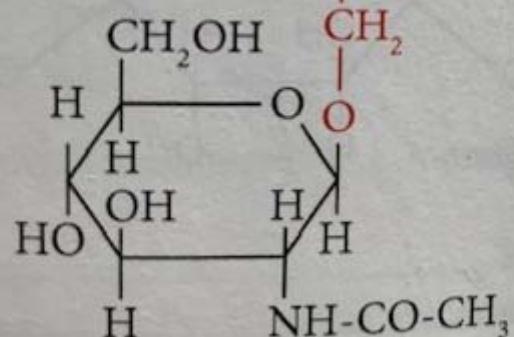
Asparagina

# LA O-GLICOSILAZIONE

tra il primo zucchero della catena oligosaccaridica e una serina (o treonina)

Avviene nell'apparato di Golgi con una catena polipeptidica già completa.

proteina-CO-NH-CH-CO-NH-proteina



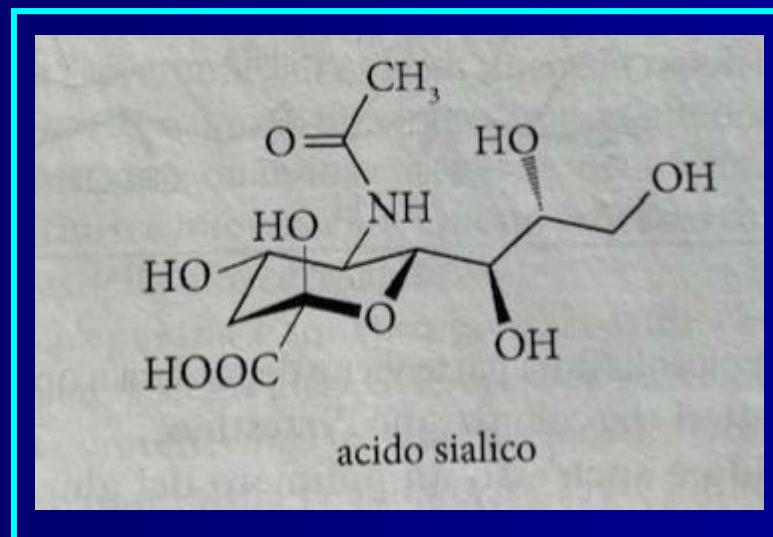
Serina

# L'ACIDO SIALICO O ACIDO N-ACETIL-NEURAMMINICO

è presente nelle glicoproteine

Ha funzione di **riconoscimento cellulare** per le altre cellule o per le proteine extracellulari che legano gli zuccheri,

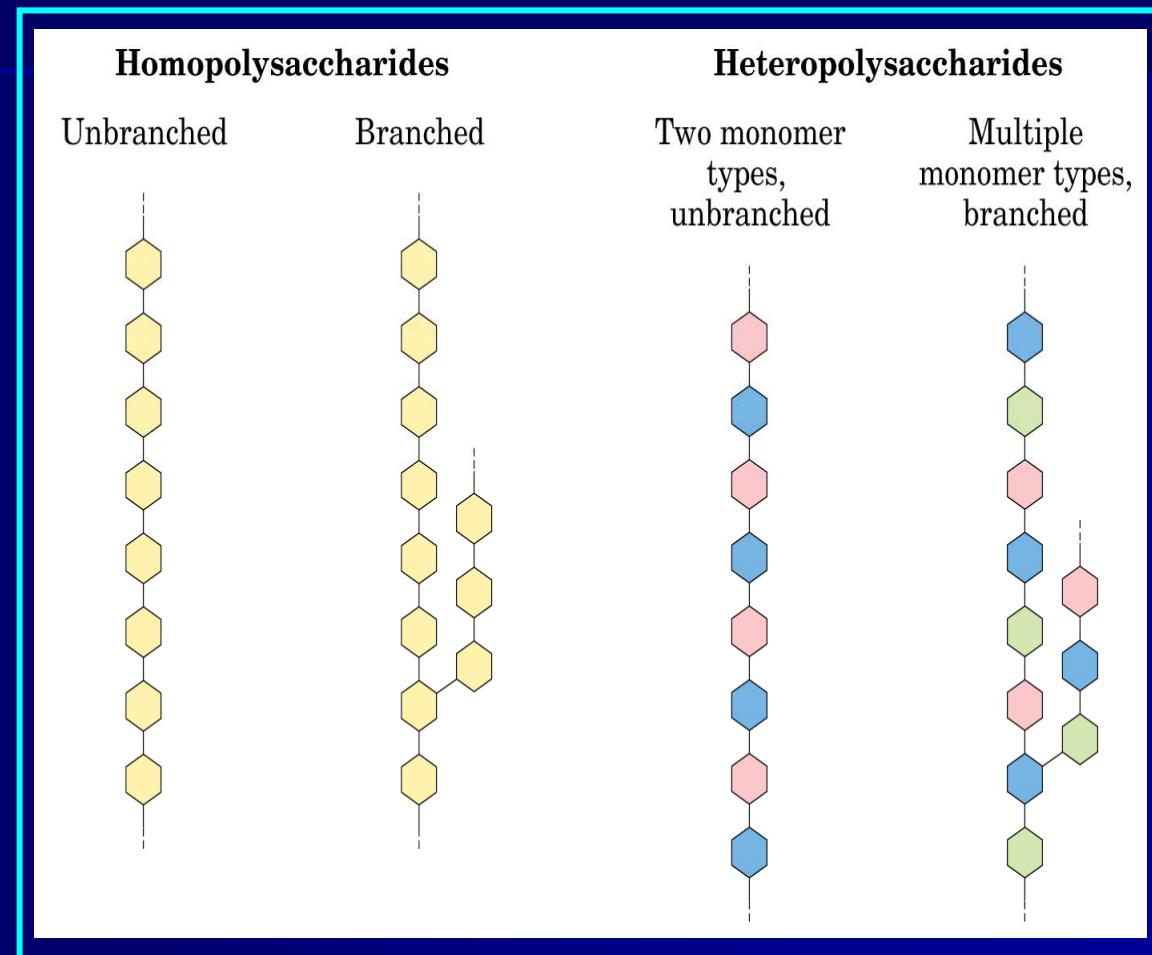
è un elemento di riconoscimento degli individui di **gruppo sanguigno A**,



in generale, la **glicosilazione** non ha solo funzione strutturale, ma è implicata nel riconoscimento tra molecole biologiche, es. gli antigeni dei gruppi sanguigni **ABO**.

## GLI OMOLOLISACCARIDI E GLI ETEROPOLISACCARIDI

ESSI HANNO  
CATENE  
CONTINUE O  
RAMIFICATE.



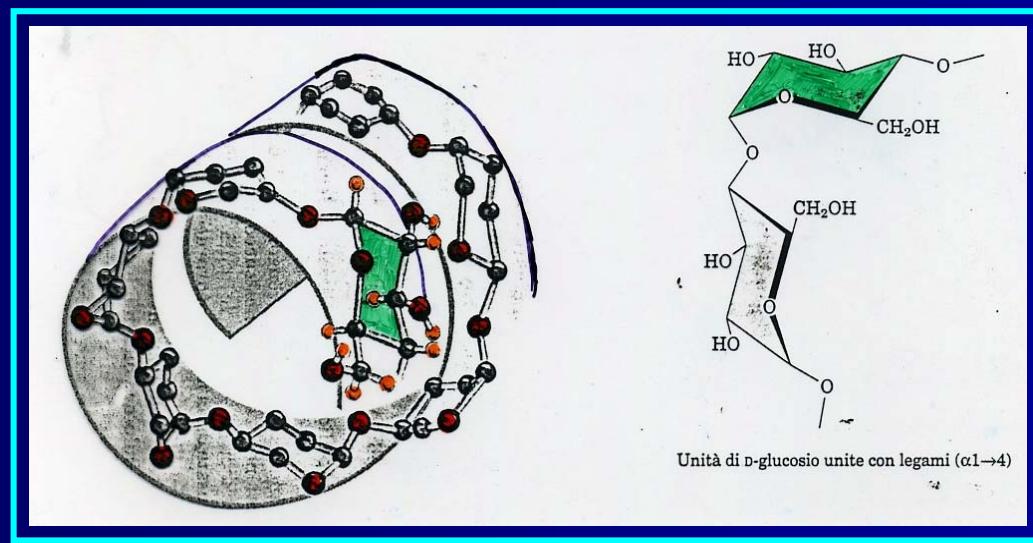
# GLI OMOPOLISACCARIDI

**L'Amido** è una riserva vegetale di glucosio, è sintetizzato nei cloroplasti delle foglie e negli amiloplasti (organelli cellulari) dei semi, delle radici e dei tuberi.

È costituito da:

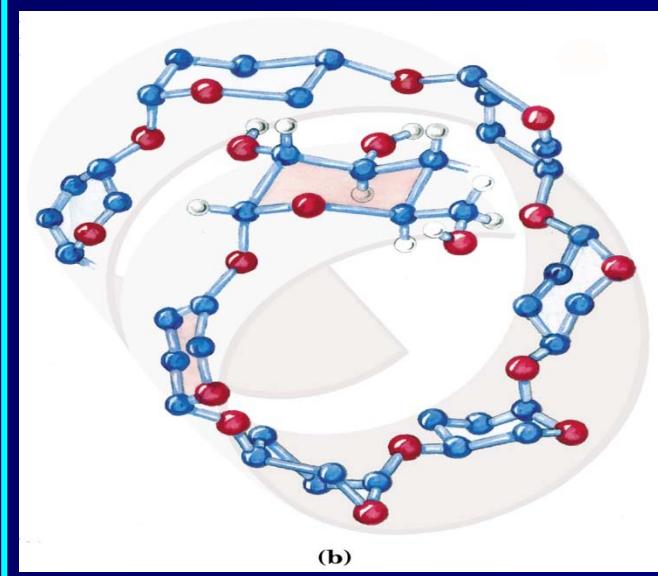
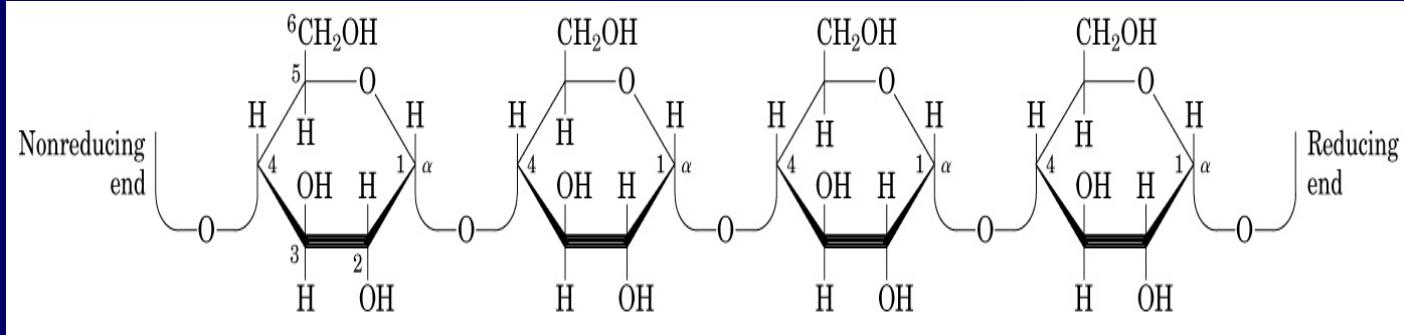
1) **amilosio** (20%)

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



# L'AMIDO

L'amilosio è costituito da **300 a 3000** residui di glucosio con legami del tipo **1-4  $\alpha$** .

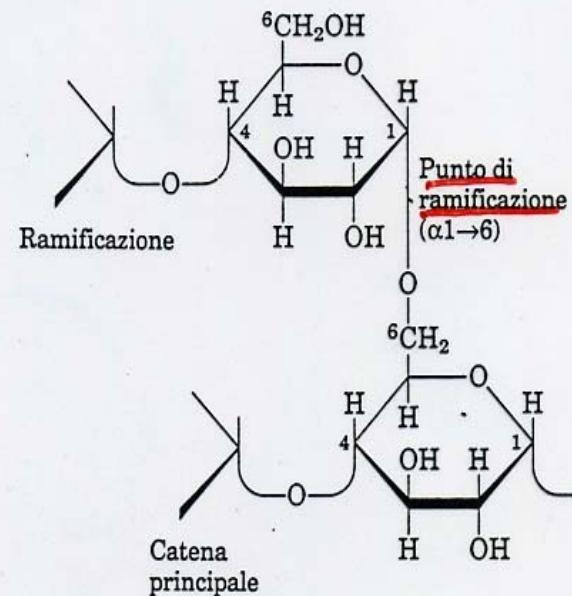
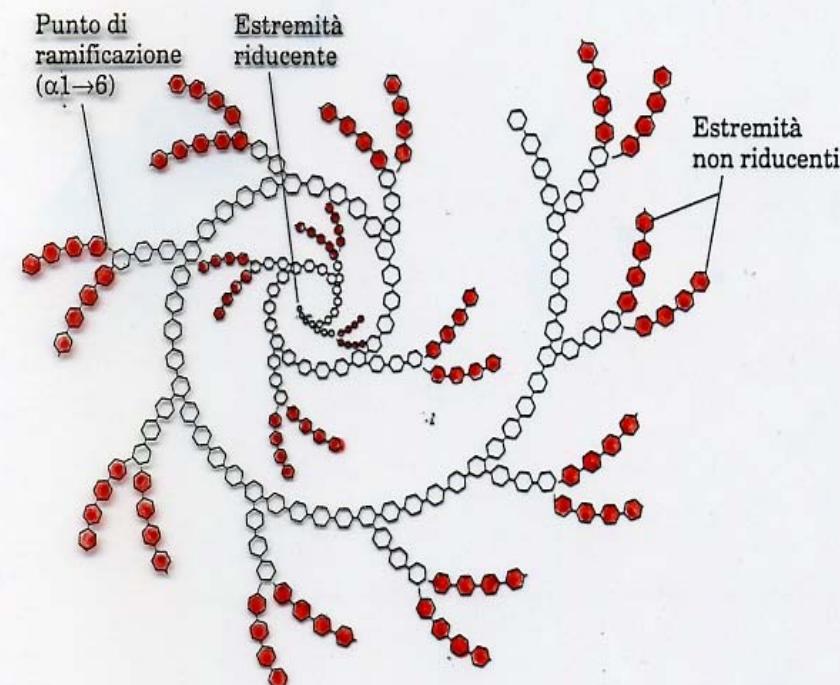


Il ripiegamento del legame **1,4- $\alpha$**  genera un'elica con **6** unità per giro, in soluzione.

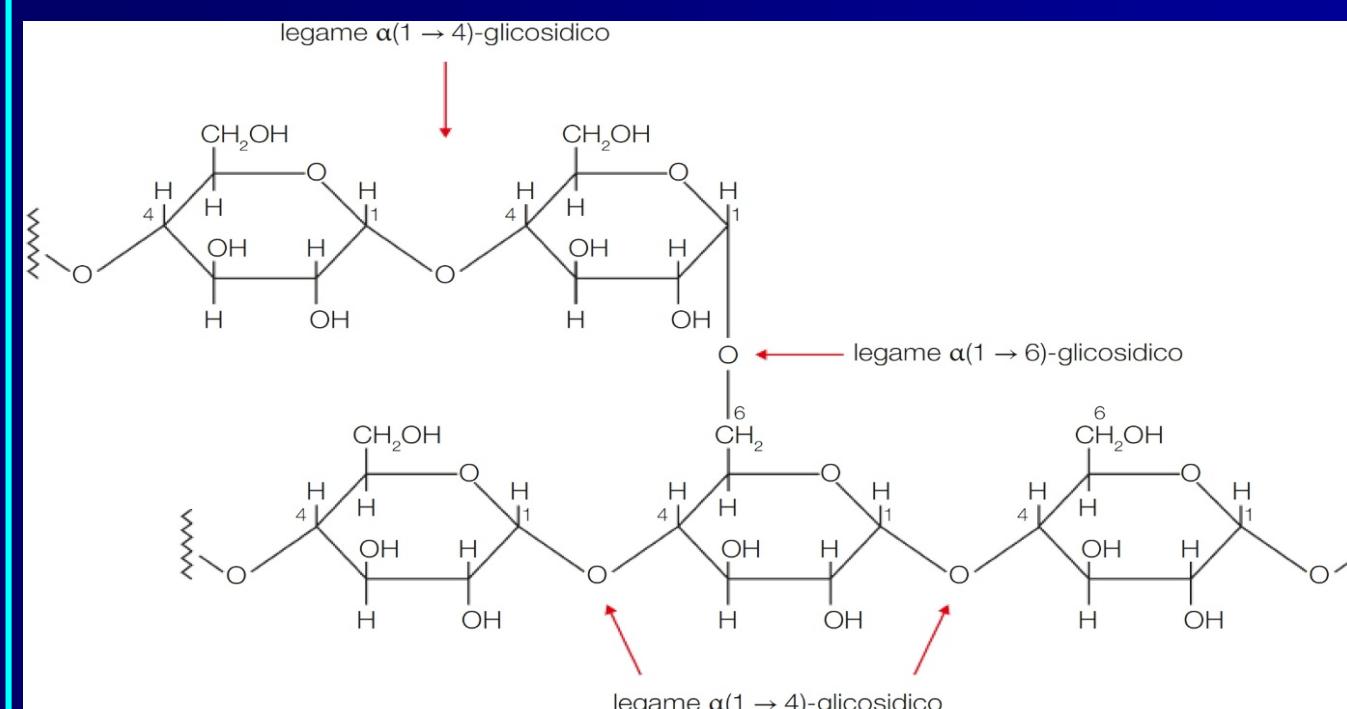
# L'AMIDO

L'amilopectina è costituita da 2000 a 200000 residui di glucosio uniti da legami del tipo 1,4- $\alpha$  e 1,6- $\alpha$ ,

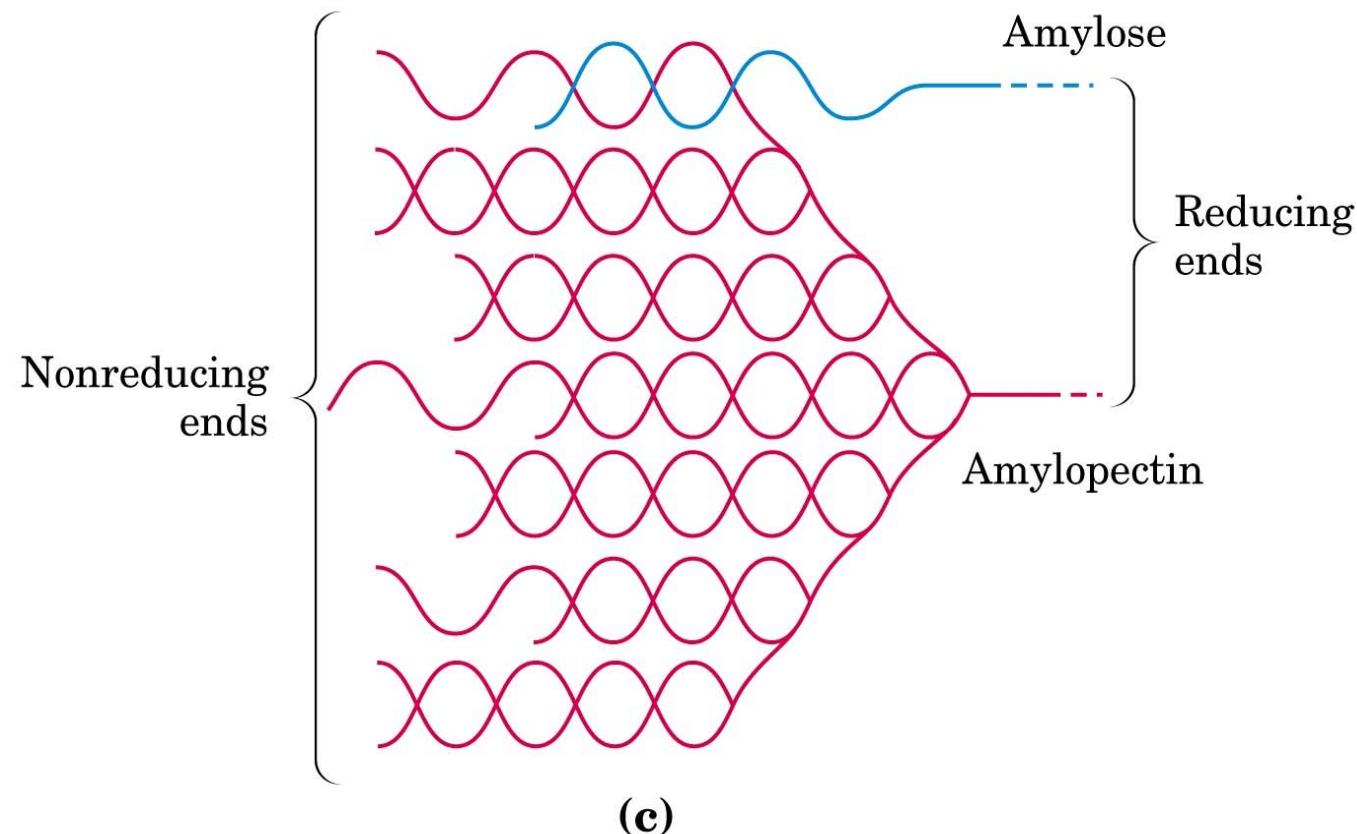
presenta una ramificazione ogni 25-30 residui.



# LA STRUTTURA DELL'AMILOPECTINA



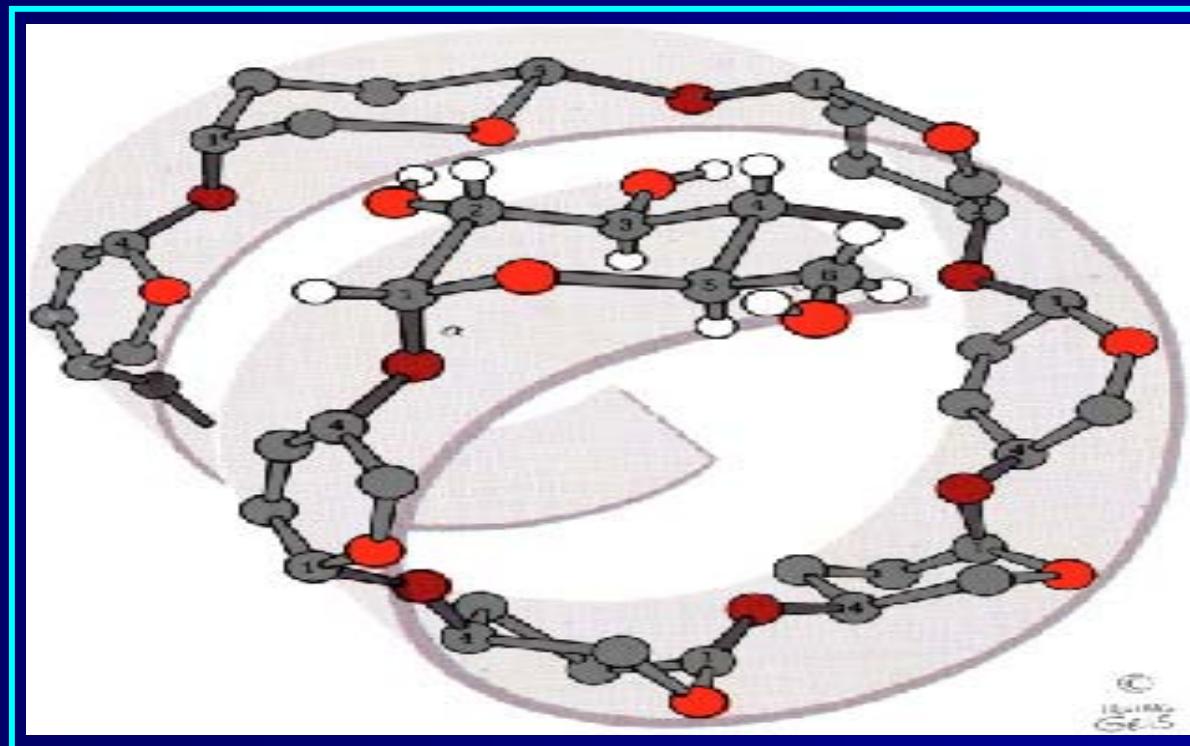
# L'AMIDO



# IL GLICOGENO

È una riserva di glucosio presente negli animali,  
il **glicogeno epatico** mantiene costante la glicemia,  
il **glicogeno muscolare** è una scorta energetica per il muscolo;

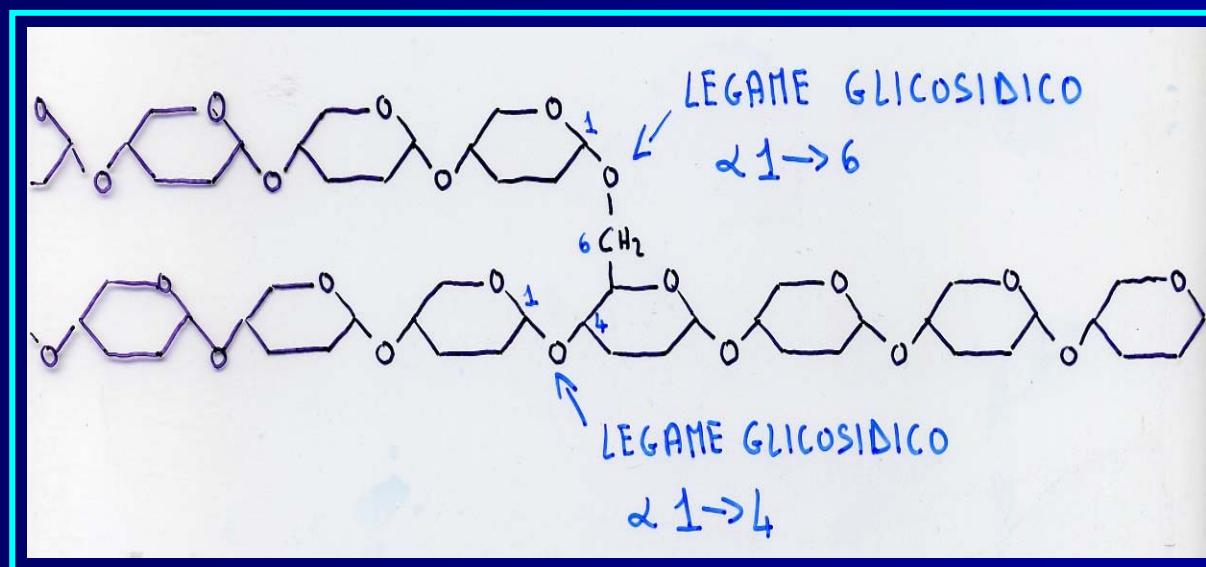
è costituito da  **$10^4$**  residui uniti da legami del tipo **1,4- $\alpha$**  e **1,6- $\alpha$** .



# IL GLICOGENO

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

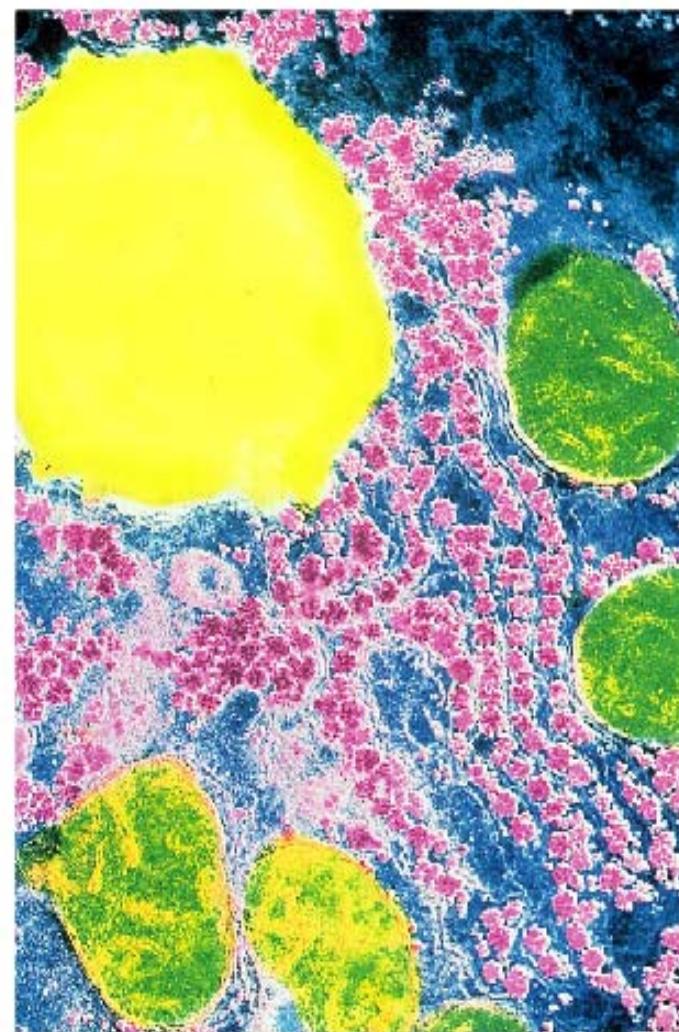
la presenza di ramificazioni determina la formazione di strutture granulari,



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**).

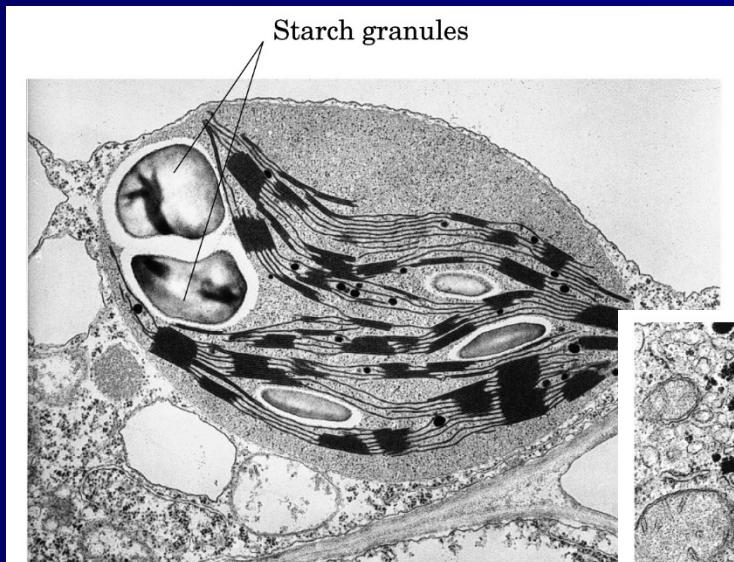
# IL GLICOGENO

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



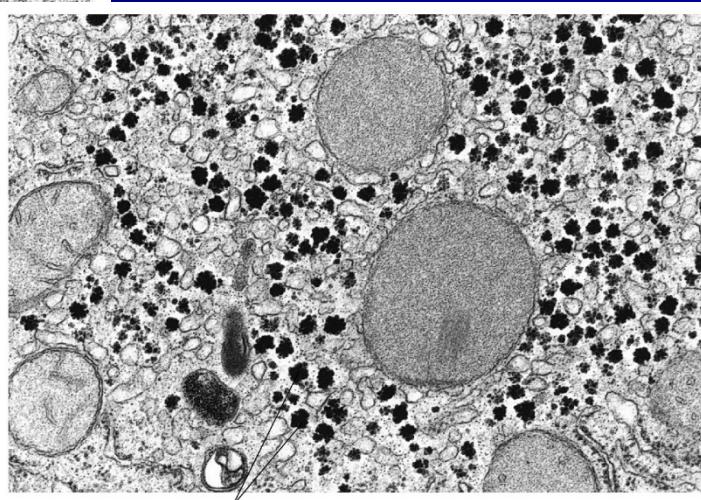
# GLI OMOPOLISACCARIDI

Granuli di amido



(a)

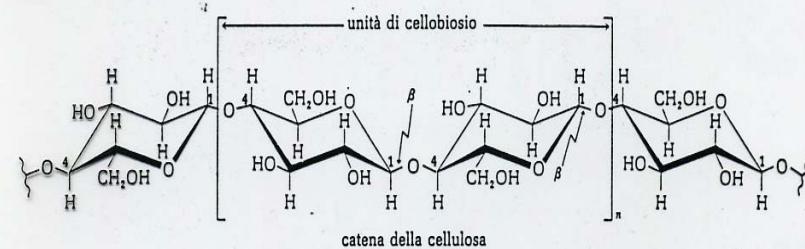
Granuli di glicogeno



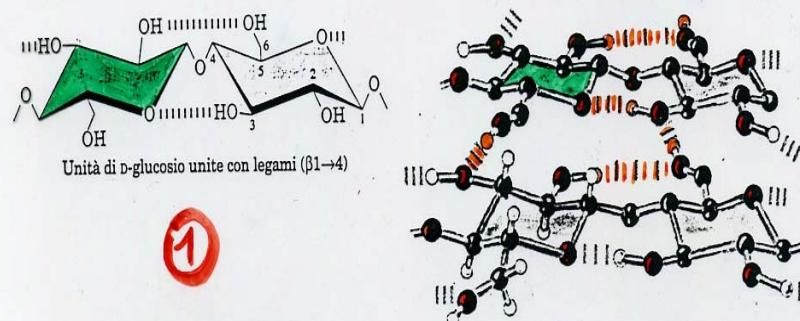
(b)

# LA CELLULOSA

Essa è costituita da circa **5'000** residui di glucosio,  
la presenza di legami **1,4- $\beta$**  fa sì che la cellulosa sia una **catena lineare** che si aggrega in fibrille.

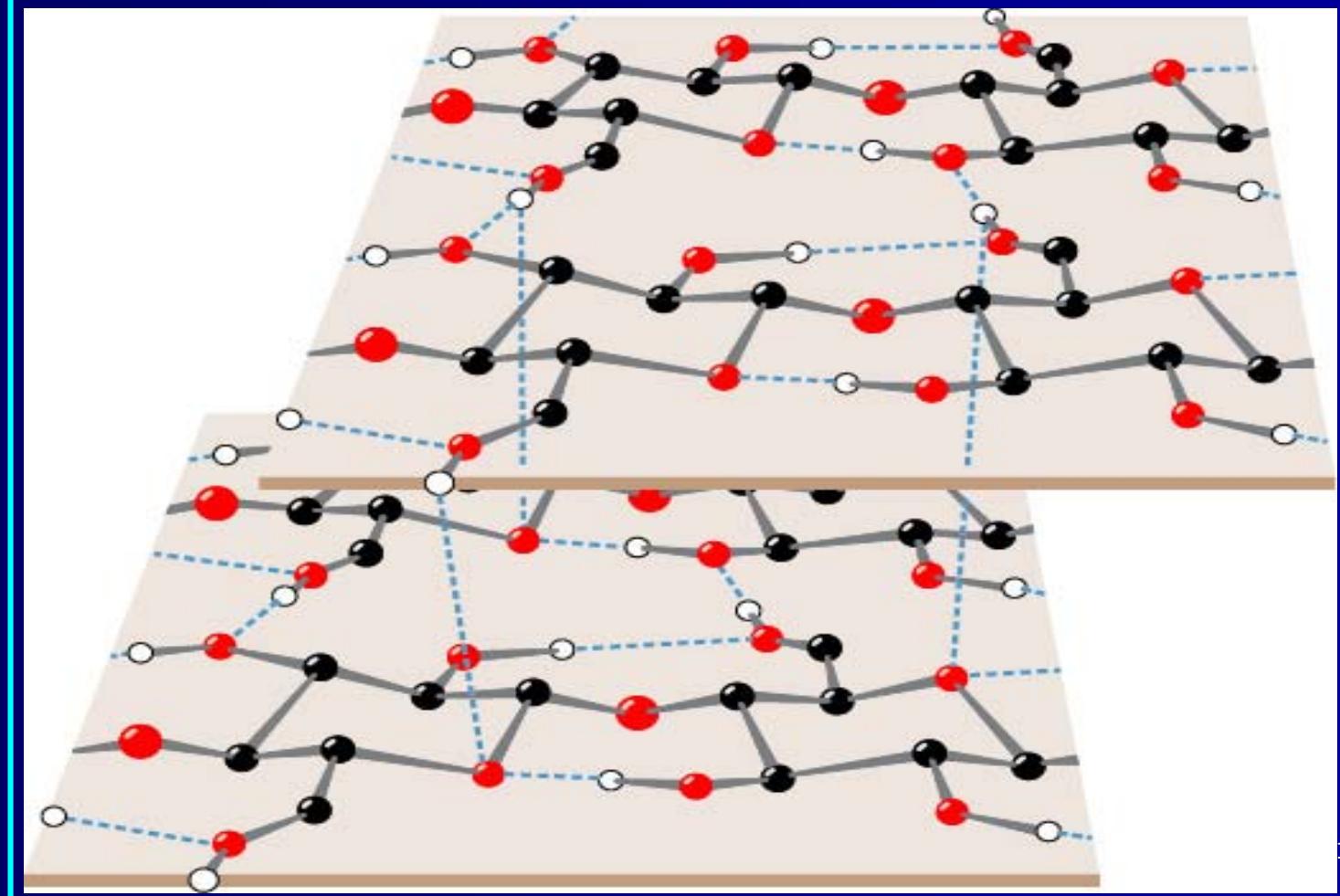


- ① La presenza di legami H all'interno della catena la rende molto stabile
- ② la presenza di legami H + RA LE VARIE CATENE determina la formazione di una FIBRA diritta e stabile, resistente alla Tensione



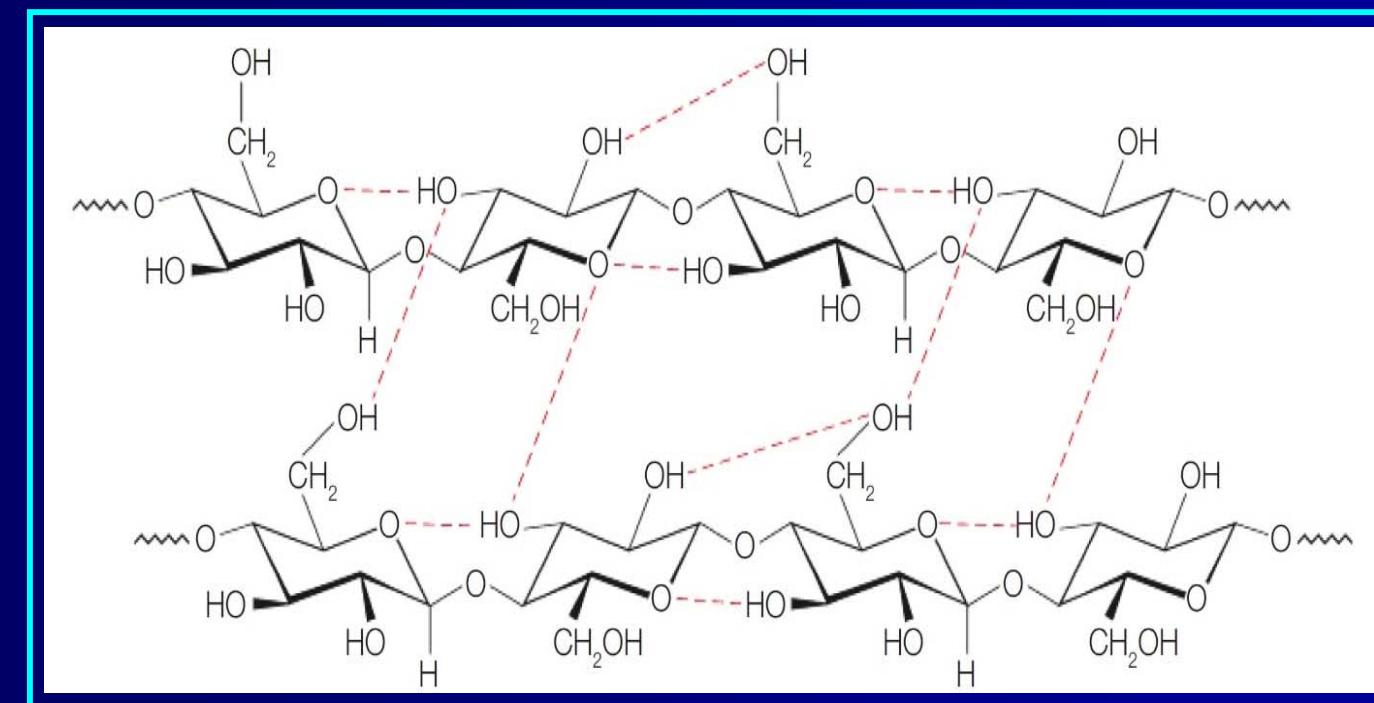
# LA CELLULOSA

E' presente nelle pareti delle cellule vegetali, dona sostegno e rigidità.



# LA STRUTTURA DELLA CELLULOSA

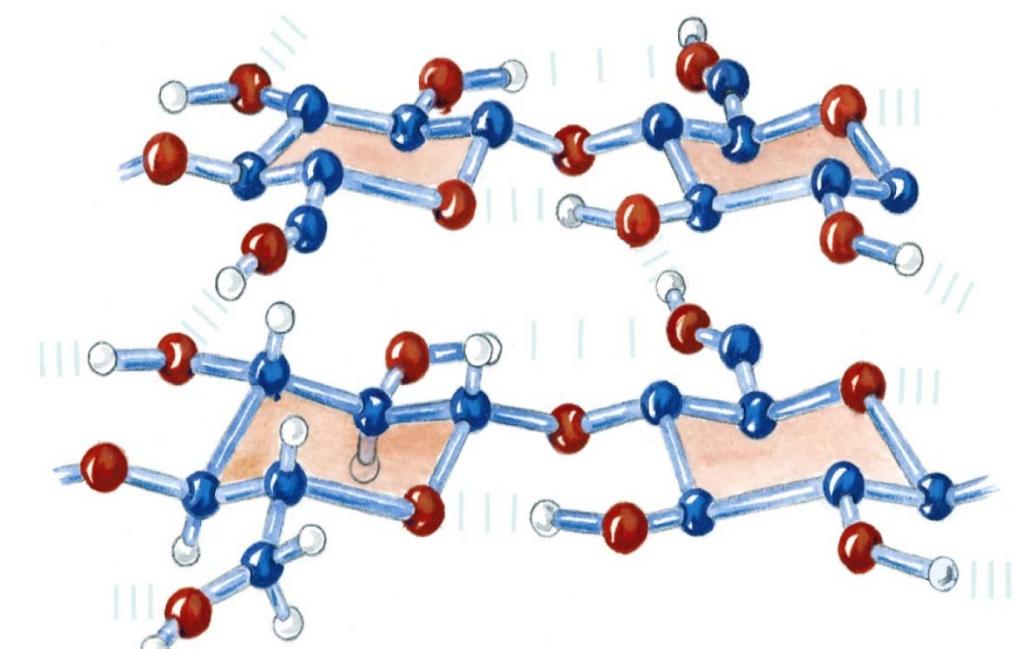
Sono evidenziati i **legami idrogeno intra- e intermolecolari**.



# LA CELLULOSA

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

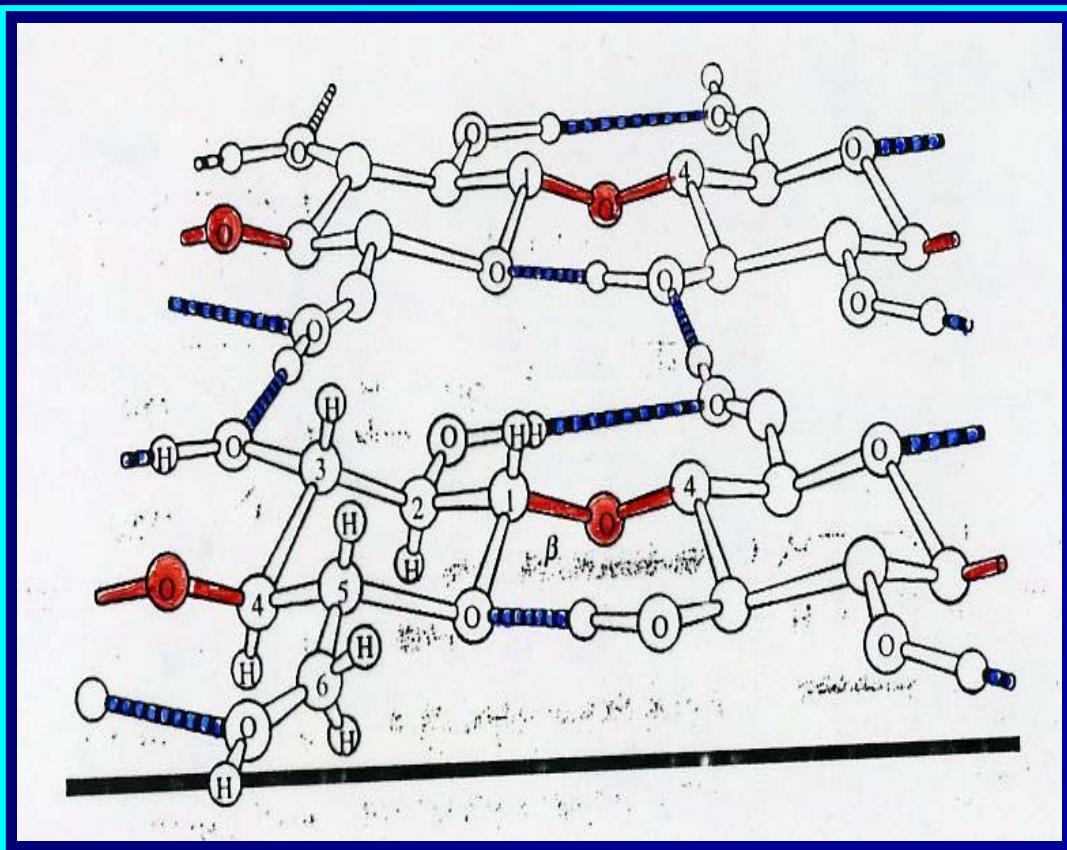
i legami **glicosidici**  
sono conseguentemente  
poco esposti al solvente,  
rendendo molto lenta  
l'idrolisi.



(b)

# 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...

# GLI ETEROPOLISACCARIDI

I mucopolisaccaridi o glicosamminoglicani (GAG) fanno parte del tessuto connettivo, sono formati principalmente da ac. uronici ed esosammine ed essendo polari legano grandi quantità di acqua,

sono unità disaccaridiche ripetute con funzione strutturale e di comunicazione cellulare, in base al tipo di disaccaride si ha:

l'acido ialuronico: è all'interno delle membrane sinoviali, agisce come lubrificante delle cellule;

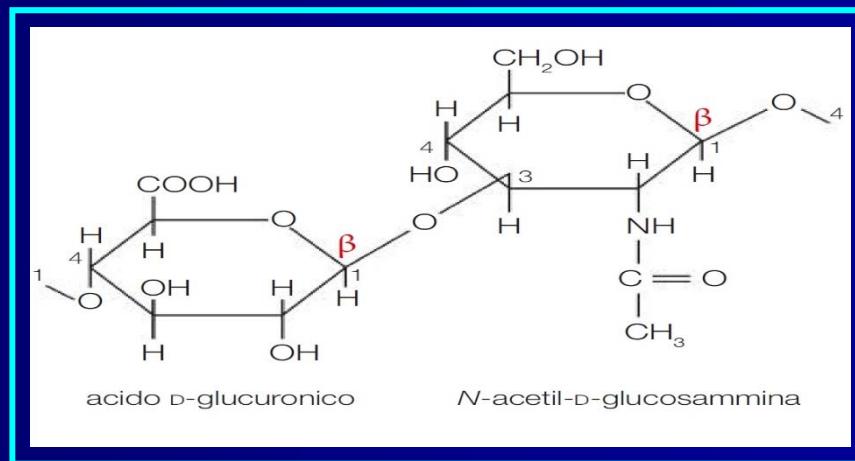
il condroitin sulfato (ac. glucuronico e N-acetil galattosammina),

il dermatan sulfato (ac. L-iduronico e N-acetyl galattosammina),

il cheratan sulfato (galattosio e N-acetyl glucosammina),

esse formano legami O-glicosidici con le proteine, sono sintetizzate all'interno delle cellule, mantengono la struttura e la funzione di tessuti come la cartilagine, la pelle e le ossa, hanno alta carica negativa e un'alta idrofilicità.

l'acido ialuronico



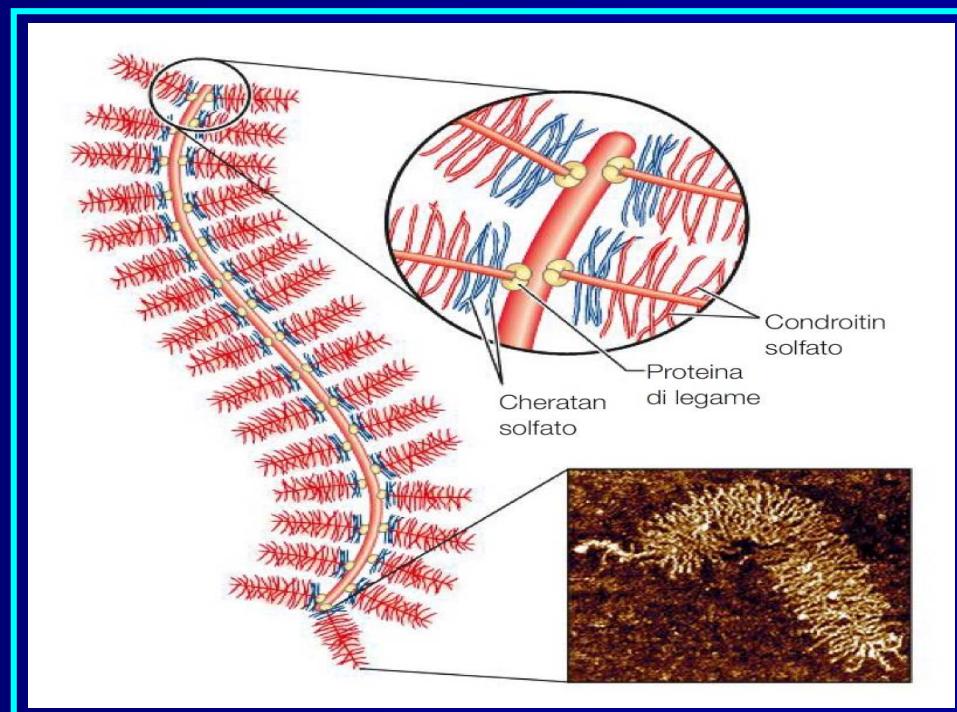
# GLI ETEROPOLISACCARIDI

I **proteoglicani** sono formati da **ac. ialuronico** associato a una **proteina centrale** a cui sono legati gli altri **GAG**, con ruolo di idratare i tessuti e conferire loro elasticità e resistenza alla compressione, si trovano nella **matrice extracellulare di molti tessuti** (es. la cartilagine),

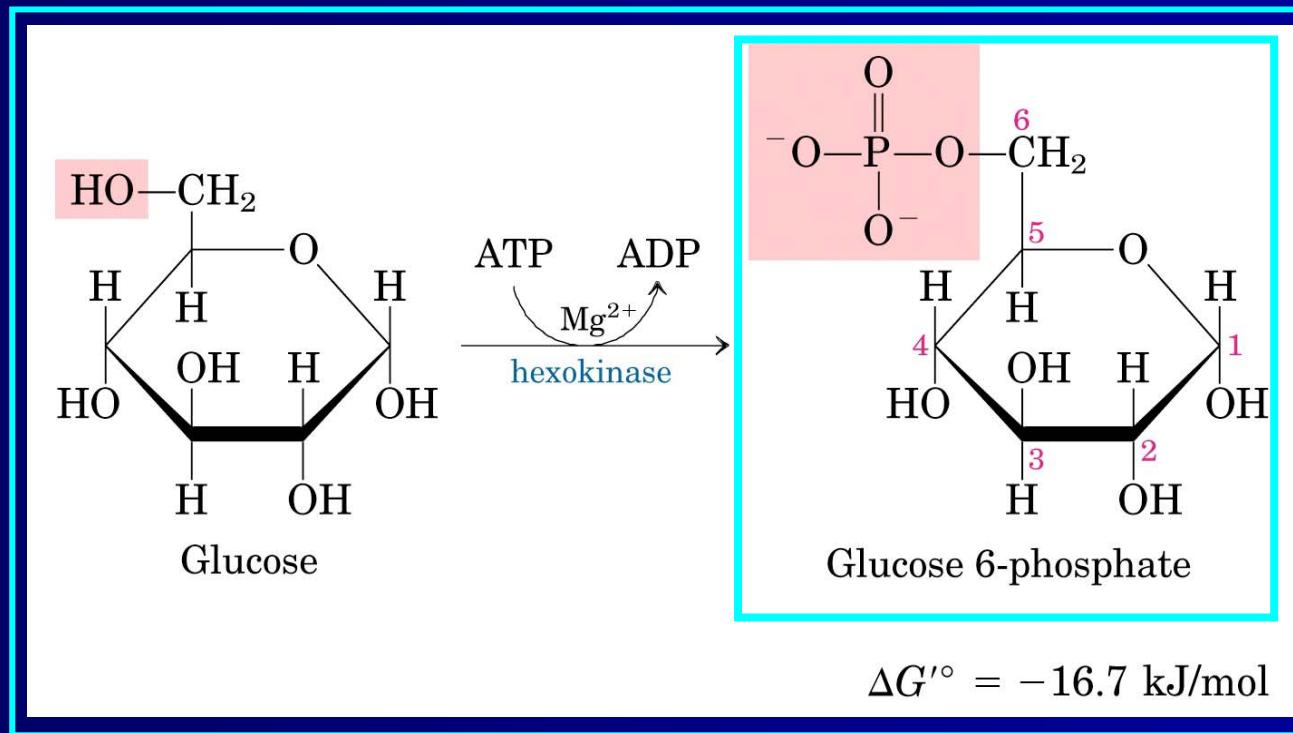
l'**eparina** (ac. L-iduronico e glucosamina-N-solfato) è un importante anticoagulante con ampio utilizzo clinico,

l'**eparan sulfato (HS)** ha struttura simile all'eparina con meno gruppi sulfato, è componente ubiquitario della superficie cellulare con funzione di segnalazione cellulare.

Struttura a spazzola dei proteoglicani

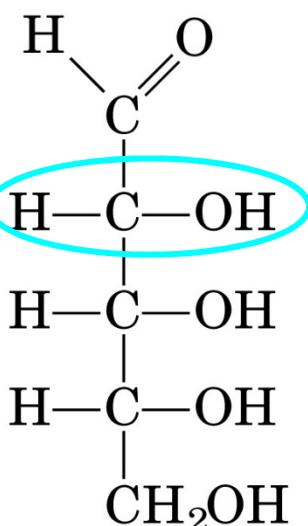


# I FOSFATI DEGLI ZUCCHERI

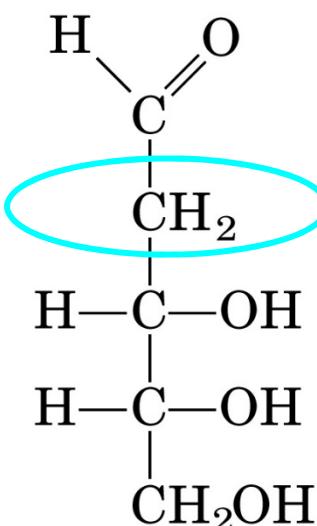


# I DEOSSIZUCCHERI

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



D-Ribose,  
an aldopentose



2-Deoxy-D-ribose,  
an aldopentose

(c)