

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN MEDICINA VETERINARIA

CORSO INTEGRATO: FISICA, CHIMICA
E PROPEDEUTICA BIOCHIMICA (10 CFU)

MODULI:
ELEMENTI DI CHIMICA E MOLECOLE
BIOLOGICHE (3 CFU)
BIOLOGIA MOLECOLARE (3 CFU)

Roberto Giacomini Stuffer

IL MODULO "ELEMENTI DI CHIMICA E MOLECOLE BIOLOGICHE" COMPRENDE:

- 1) IL LEGAME CHIMICO
- 2) LA IONIZZAZIONE DELL'ACQUA, GLI ACIDI E LE BASI
- 3) GLI IDROCARBURI E I GRUPPI FUNZIONALI
- 4) I LIPIDI
- 5) I CARBOIDRATI
- 6) GLI AMMINOACIDI E LE PROTEINE
- 7) LE PROTEINE DEL CONNETTIVO
- 8) LA MIOGLOBINA E L'EMOGLOBINA

IL MODULO "BIOLOGIA MOLECOLARE" COMPRENDE:

9) LE MEMBRANE BIOLOGICHE

10) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEI PROCARIOTI (A)

11) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEI PROCARIOTI (B)

12) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEGLI EUCARIOTI

13) LA TECNOLOGIA DEL DNA RICOMBINANTE

MODULO
"ELEMENTI DI CHIMICA E
MACROMOLECOLE BIOLOGICHE"
(3 CFU)

VET.
MODULO "ELEMENTI DI CHIMICA E MOLECOLE BIOLOGICHE"

I CARBOIDRATI

Roberto Giacomini Stuffer

I CARBOIDRATI

Sono componenti del patrimonio genetico costituito da DNA e 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

e 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)...

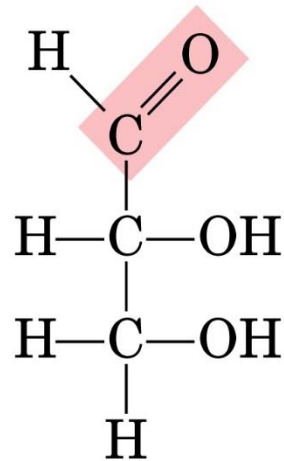
B) in base al gruppo carbonilico in:

aldosi

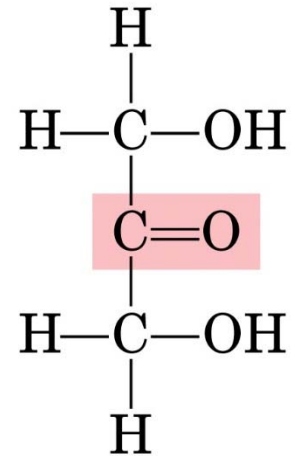
chetosi

LA CLASSIFICAZIONE

I TRIOSI



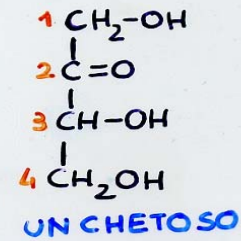
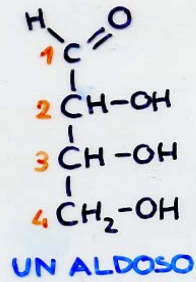
Glyceraldehyde,
an aldotriose



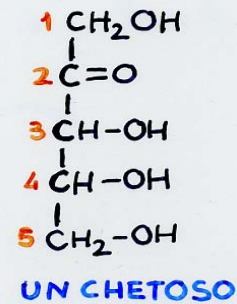
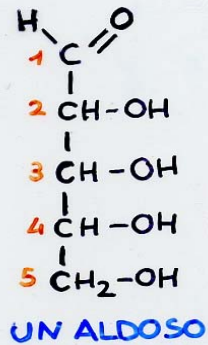
Dihydroxyacetone,
a ketotriose

(a)

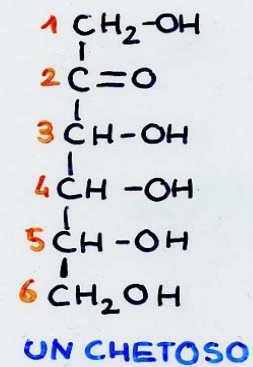
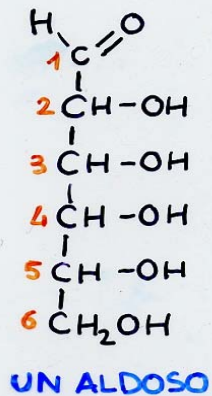
TETROSI :



PENTOSI :



ESOSI :

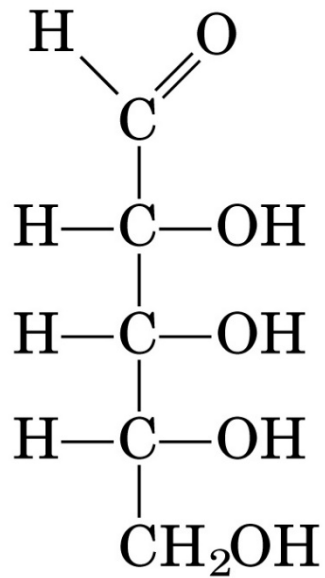


(poliidrossi alderidi)

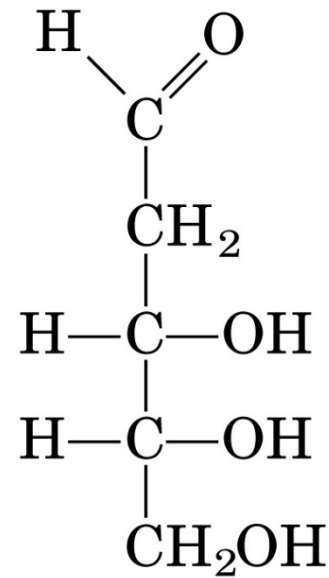
(poliidrossi chetoni)

LA CLASSIFICAZIONE

I PENTOSI



D-Ribose,
an aldopentose

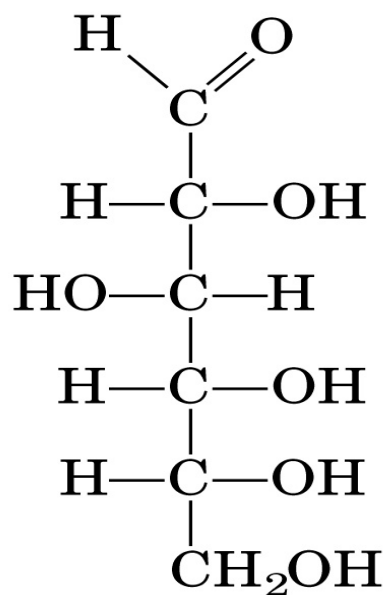


2-Deoxy-D-ribose,
an aldopentose

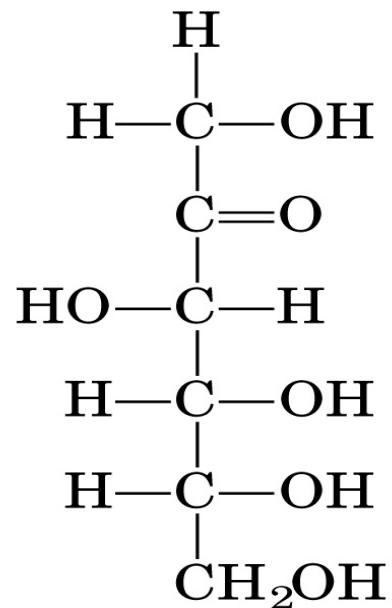
(c)

LA CLASSIFICAZIONE

GLI ESOSI



D-Glucose,
an aldohexose

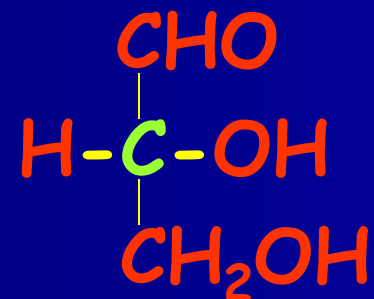
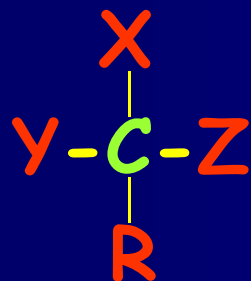


D-Fructose,
a ketohexose

(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**.

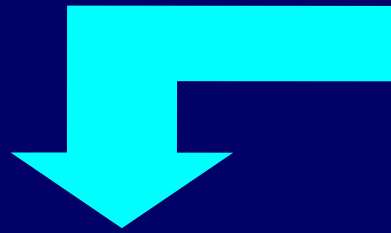


LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

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

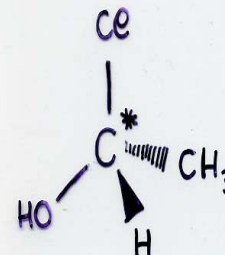
quindi, esiste sempre la possibilità di avere due **isomeri**.

GLI STEREOISOMERI

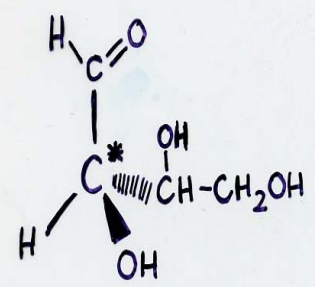


Sono composti
in cui gli atomi sono legati
nello stesso ordine ma
disposti nello spazio in
modi diversi.

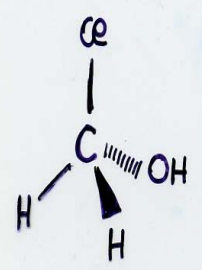
ATOMI DI C CHIRALE: È LEGATO A 4
SOSTITVENTI DIVERSI



C* CHIRALE

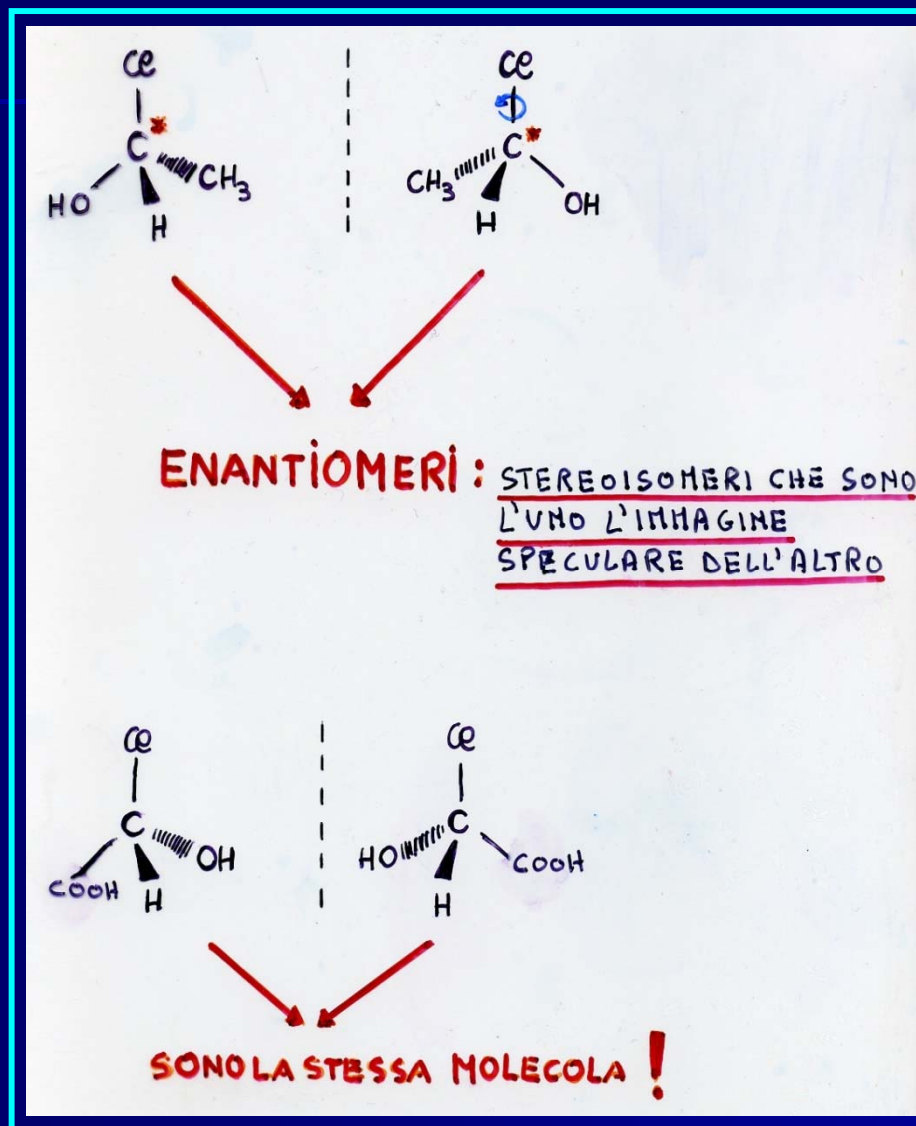


C* CHIRALE

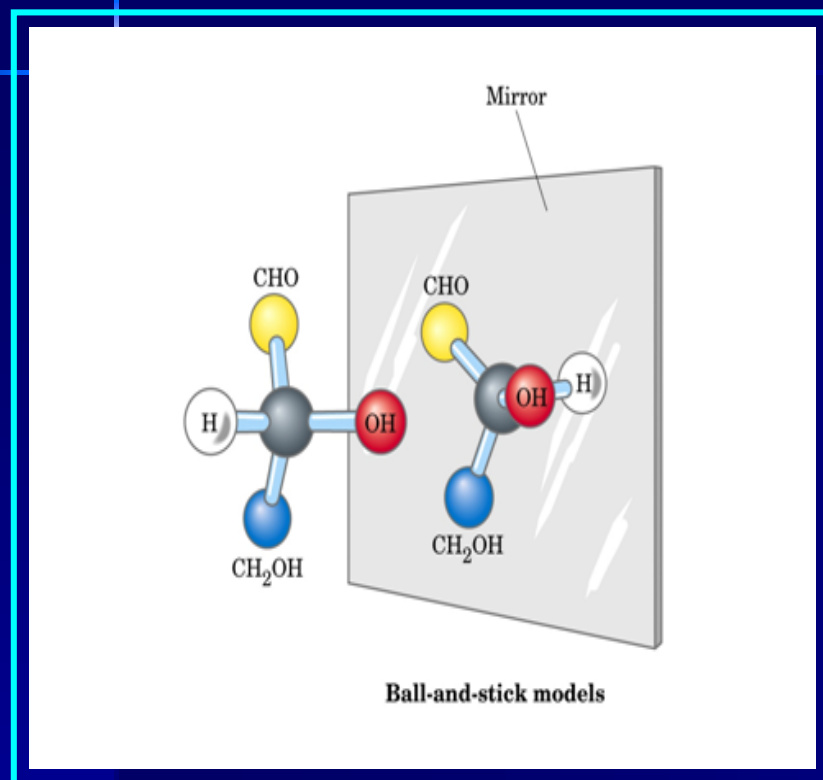


NON CHIRALE

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

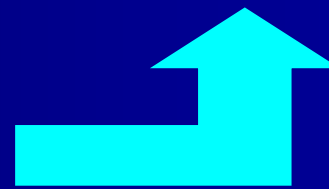


LA GLICERALDEIDE



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

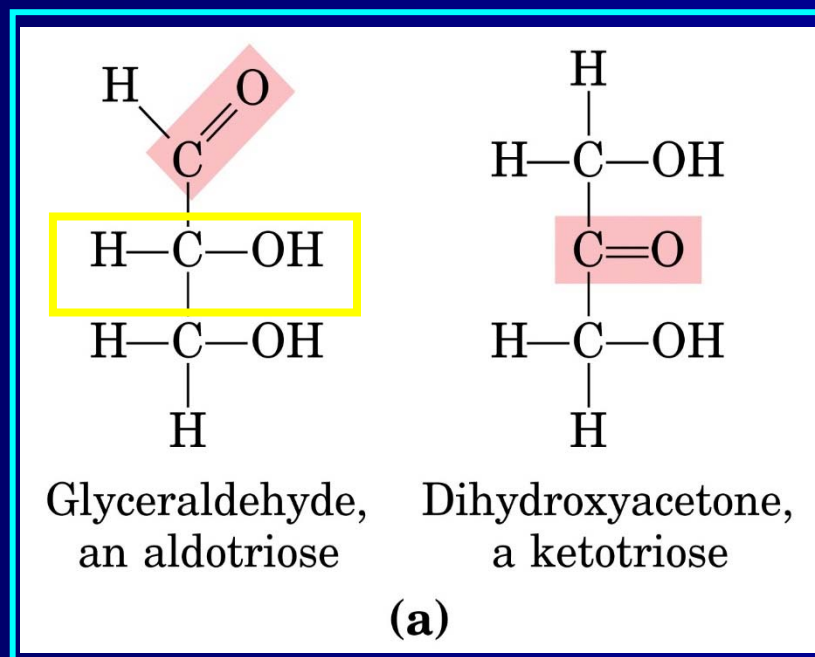
GLI ENANTIOMERI



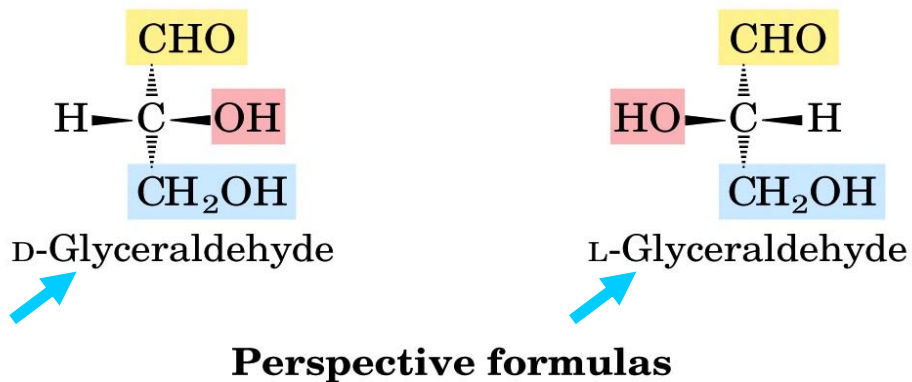
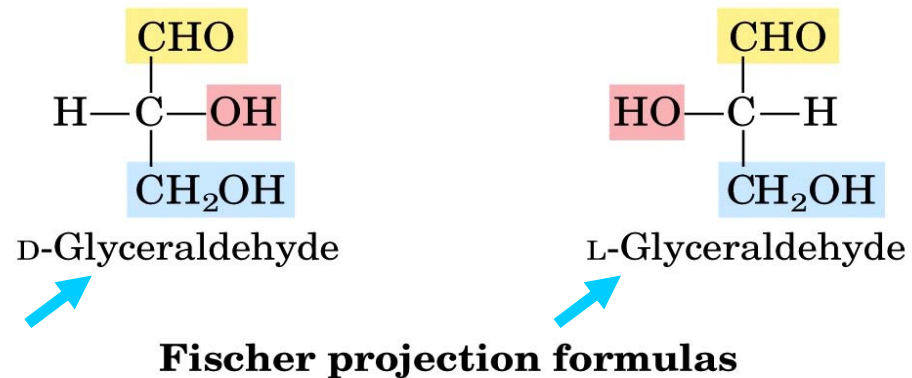
LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

La gliceraldeide **ha** un centro chirale

Il diidrossiacetone **non ha** un centro chirale



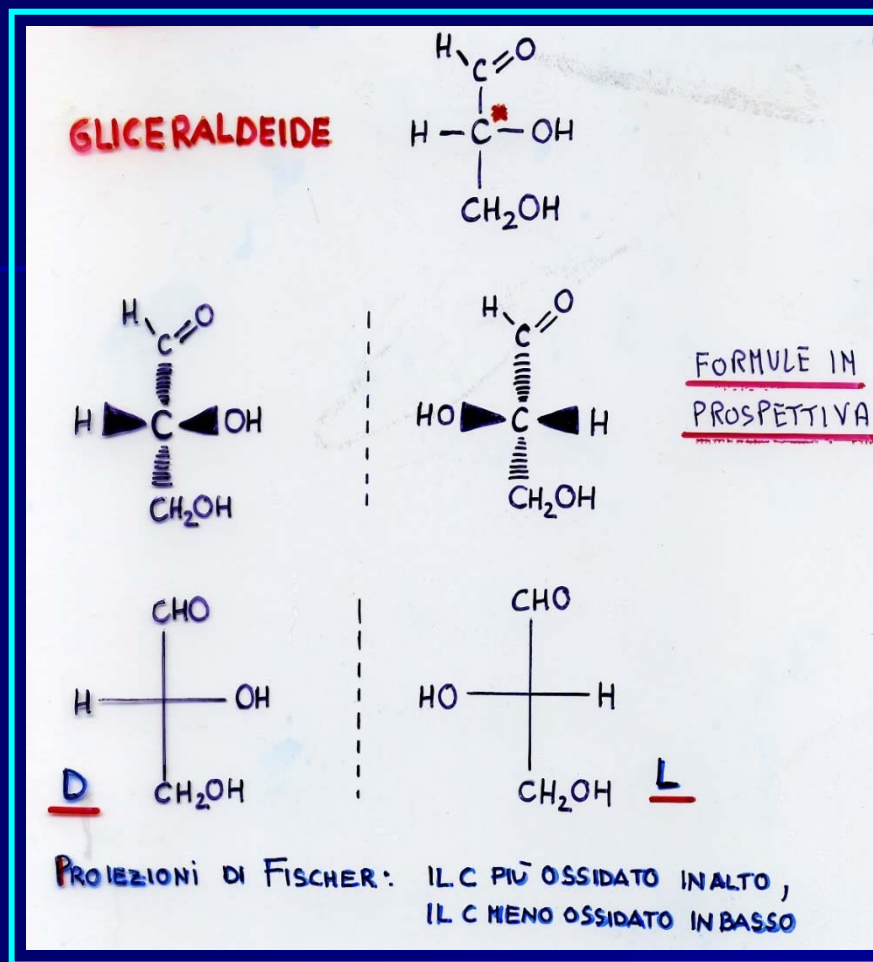
LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI



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 della **serie D** se il suo ultimo **C** chirale 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).

LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

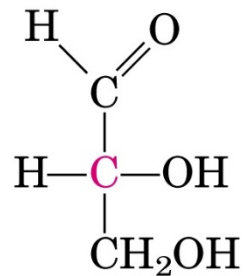
In generale:

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).

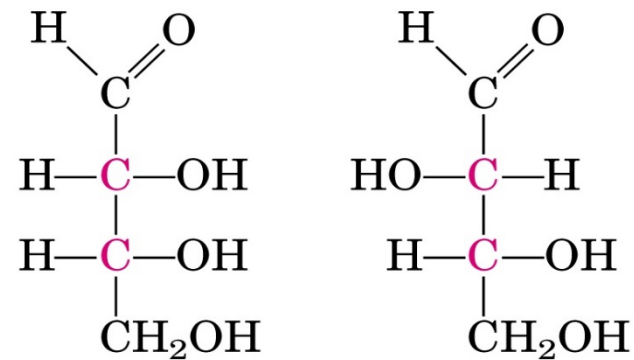
LA SERIE DEI D-ALDOSI

Three carbons



D-Glyceraldehyde

Four carbons

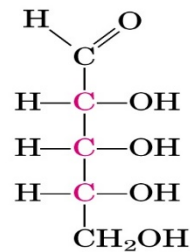


D-Erythrose

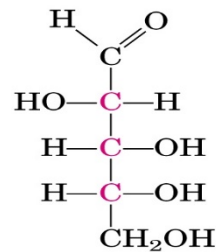
D-Threose

LA SERIE DEI D-ALDOSI

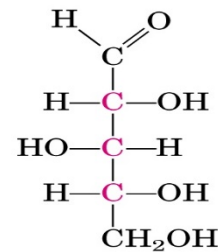
Five carbons



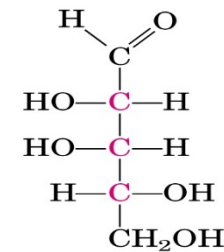
D-Ribose



D-Arabinose

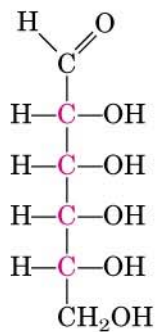


D-Xylose

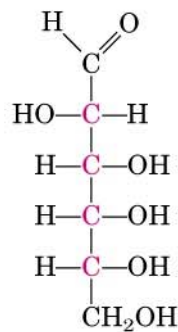


D-Lyxose

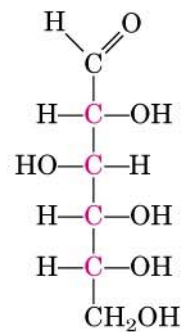
Six carbons



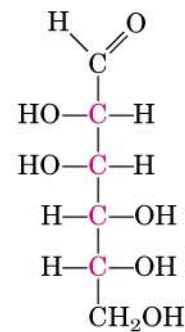
D-Allose



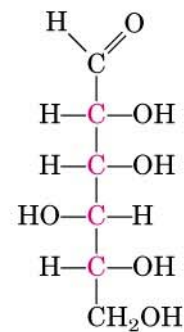
D-Altrose



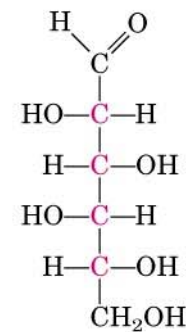
D-Glucose



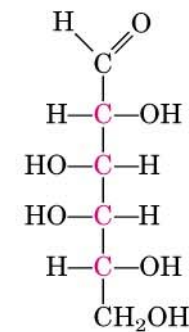
D-Mannose



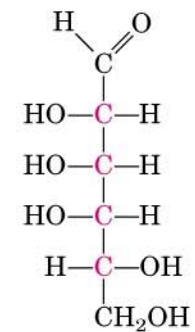
D-Gulose



D-Idose



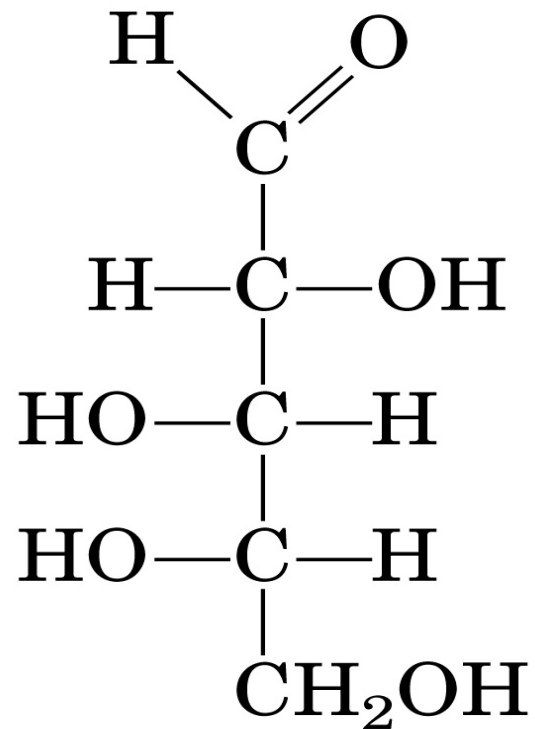
D-Galactose



D-Talose

D-Aldoses
(a)

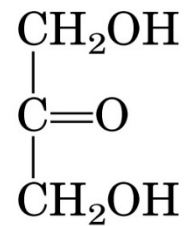
ESEMPIO DI L-ALDOSO



L-Arabinose

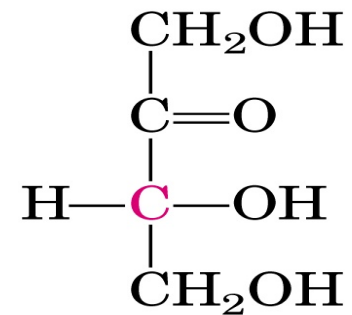
LA SERIE DEI D-CHETOSI

Three carbons



Dihydroxyacetone

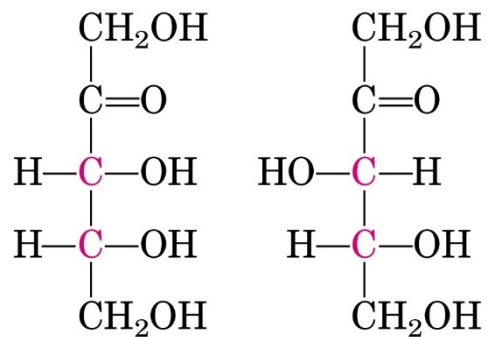
Four carbons



D-Erythrulose

LA SERIE DEI D-CHETOSI

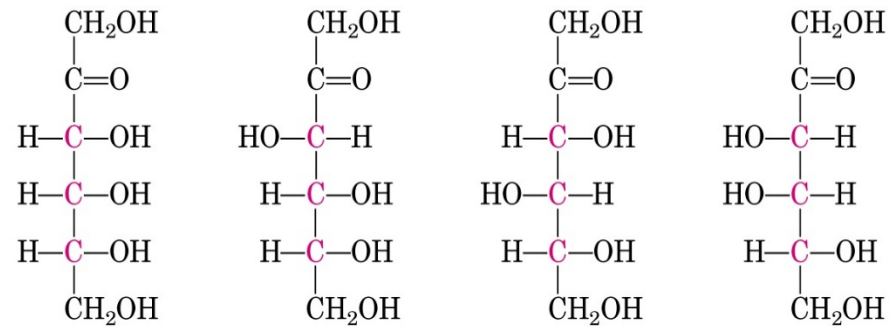
Five carbons



D-Ribulose

D-Xylulose

Six carbons



D-Psicose

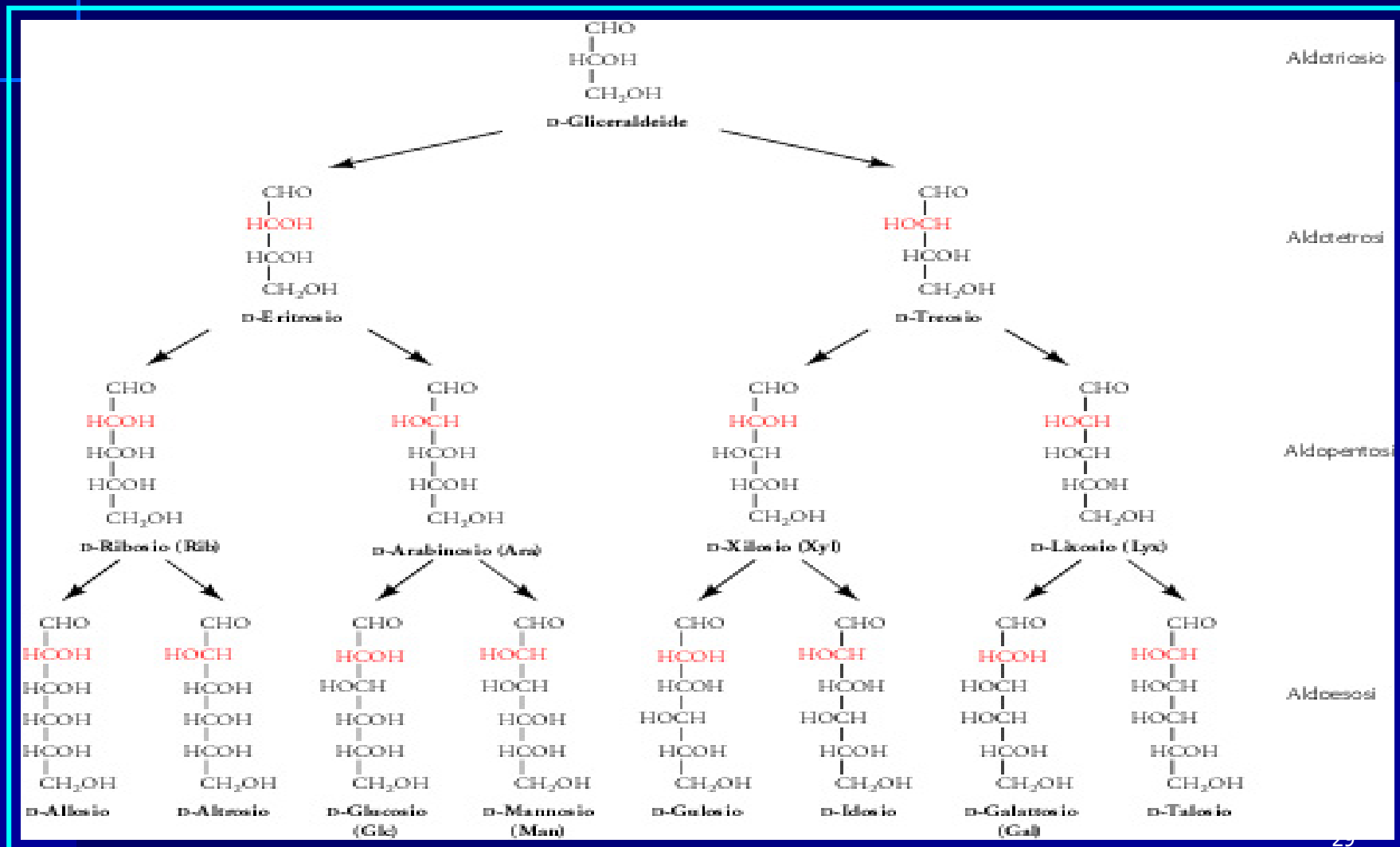
D-Fructose

D-Sorbose

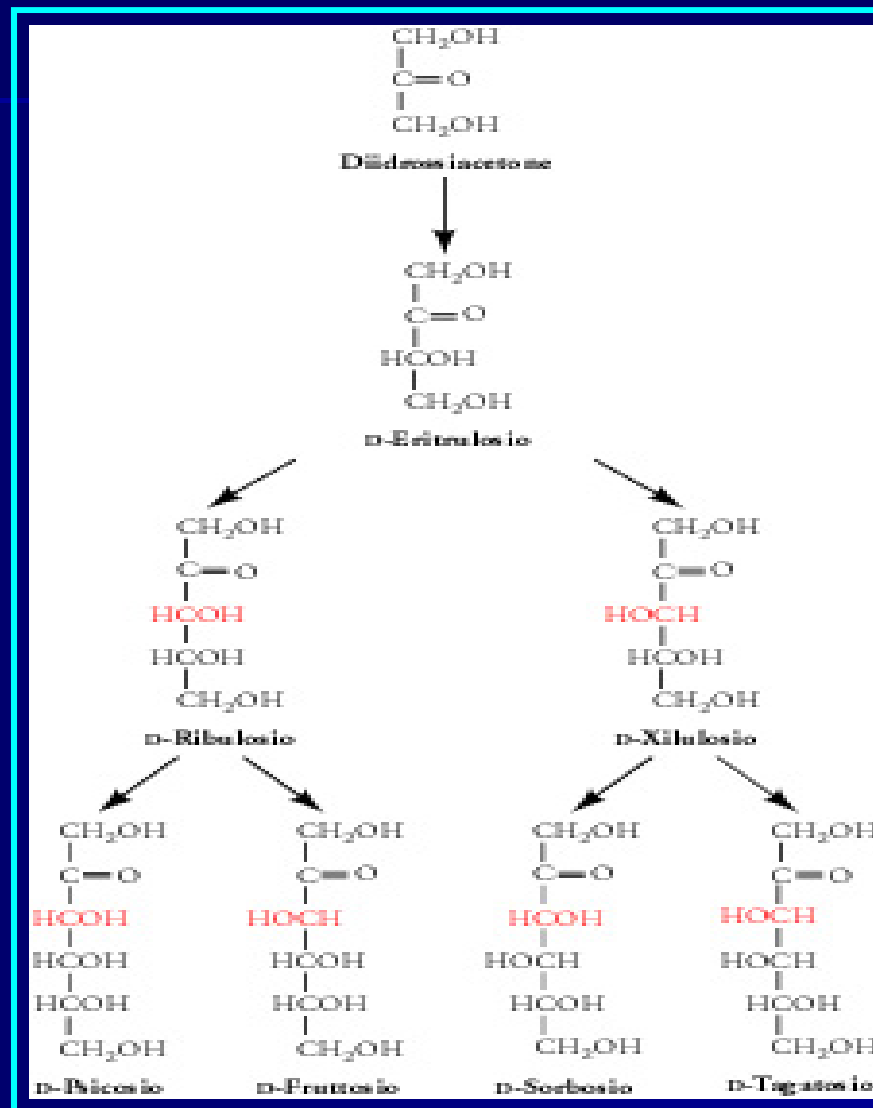
D-Tagatose

D-Ketoses
(b)

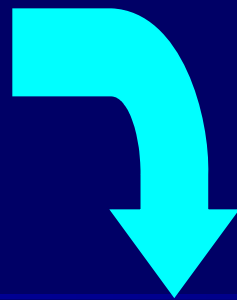
LA SERIE DEI D-ALDOSI CON UN NUMERO DI ATOMI DI CARBONIO DA 3 A 6



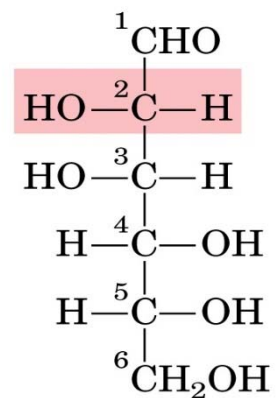
LA SERIE DEI D-CHETOSI CHE POSSIEDE DA 3 A 6 ATOMI DI CARBONIO



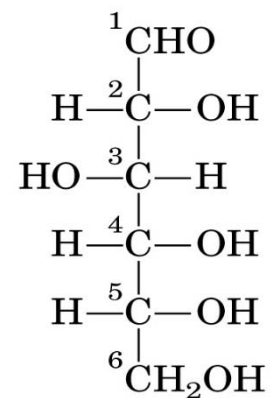
GLI EPIMERI



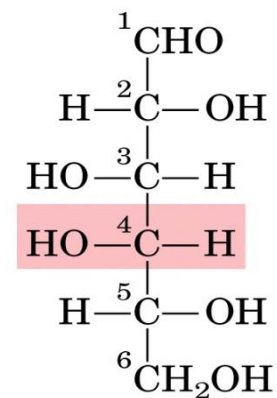
Sono stereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro chirale.



D-Mannose
(epimer at C-2)



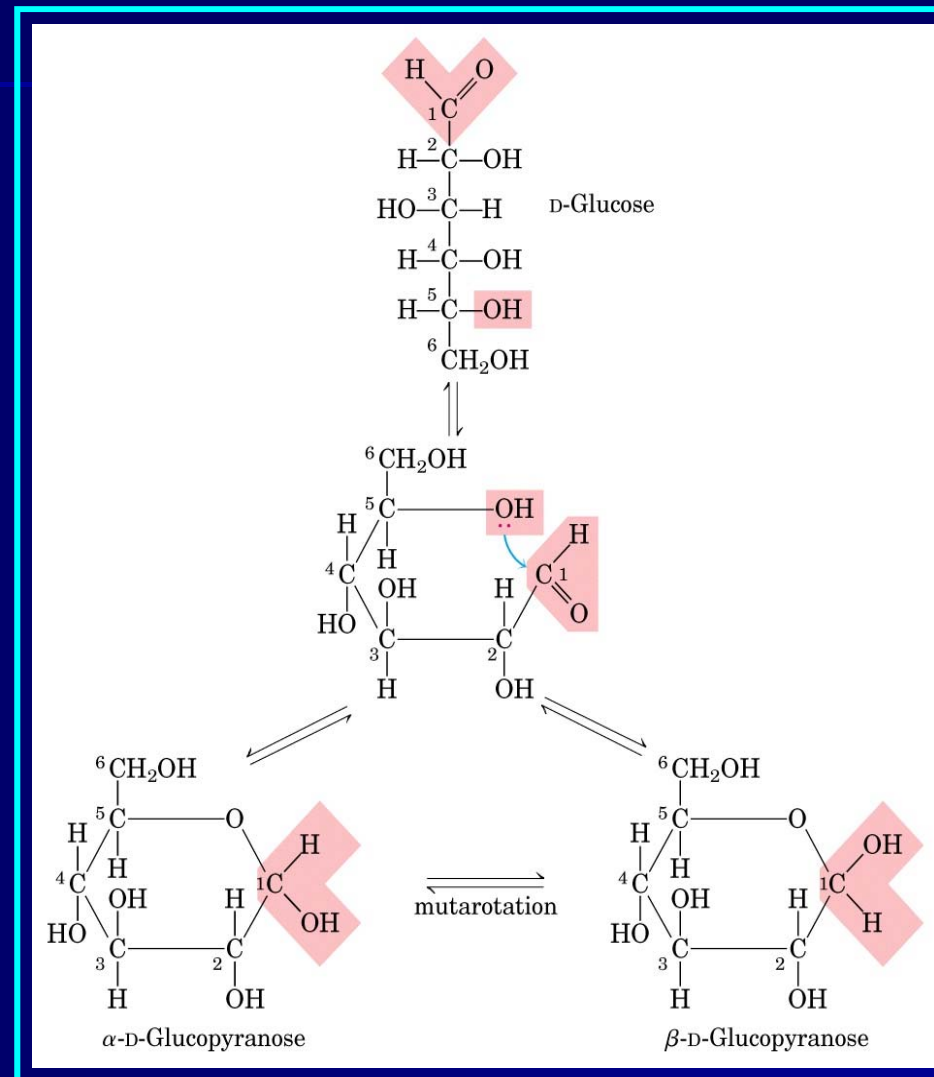
D-Glucose



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**.

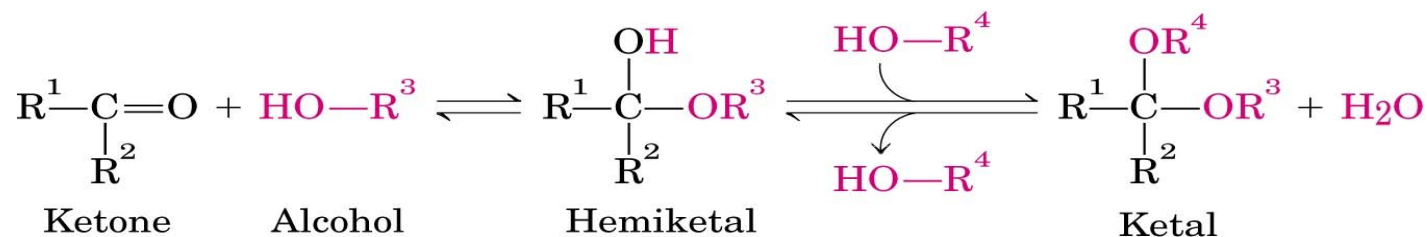
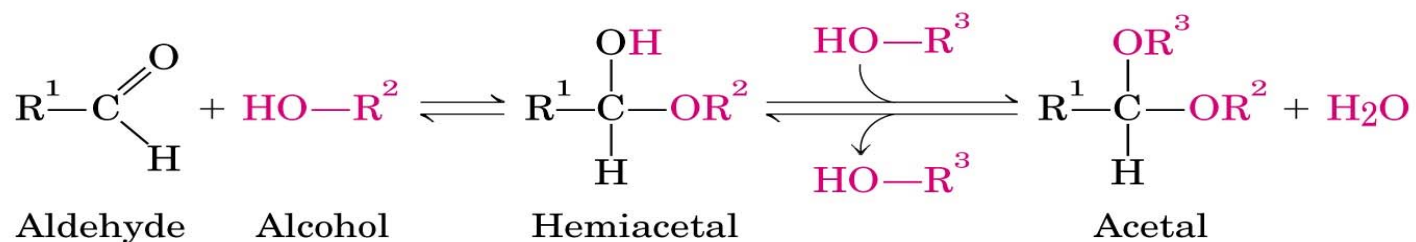


Nelle forme **L**-
vanno invertite le
posizioni degli
ossidrili dei C
chirali rispetto
alle forme **D**-.

GLI EMIACETALI E GLI EMICHETALI SONO LE FORME CICLICHE DEGLI ZUCCHERI

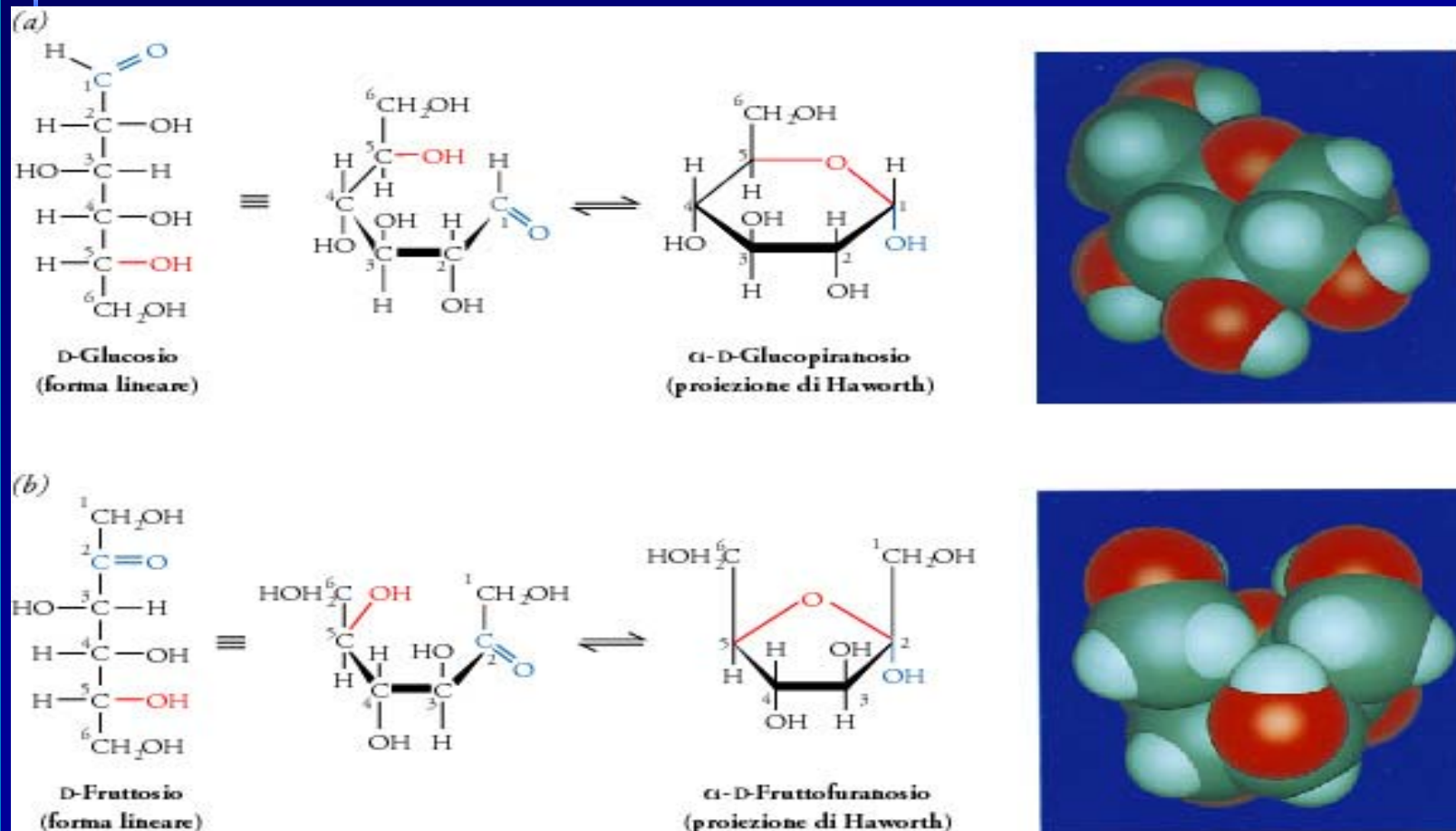
Un'aldeide può reagire con un alcol in un rapporto **1:1** formando un **emiacetale**.

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**.

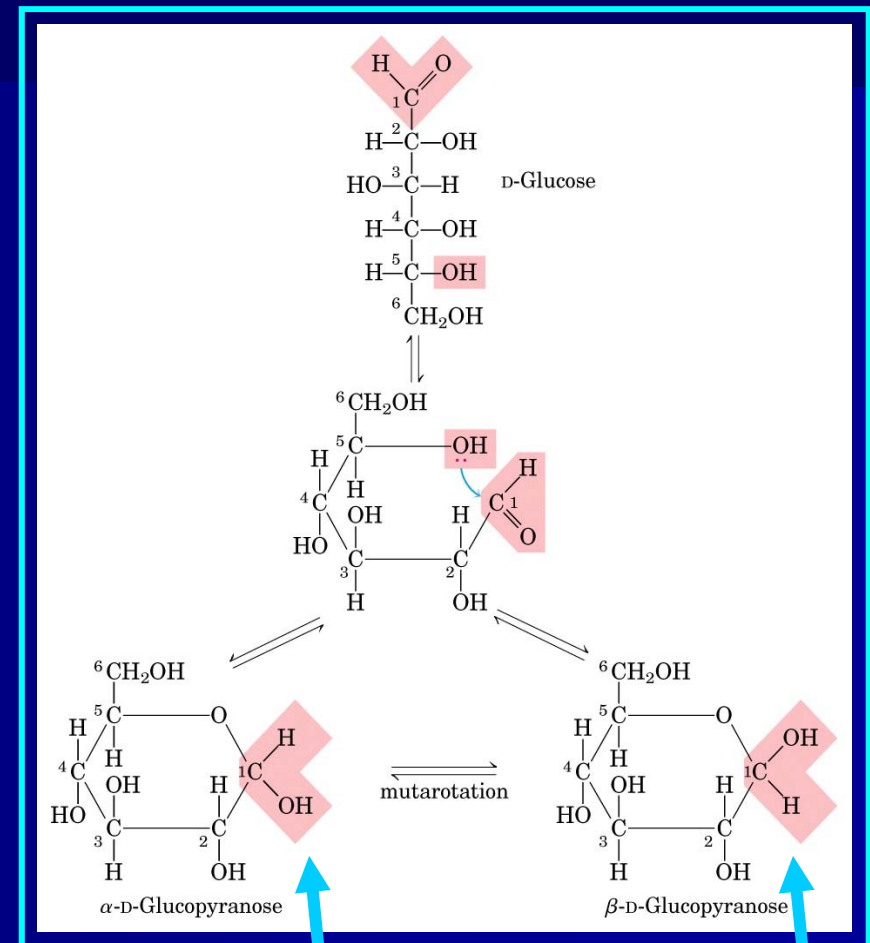


GLI ANOMERI

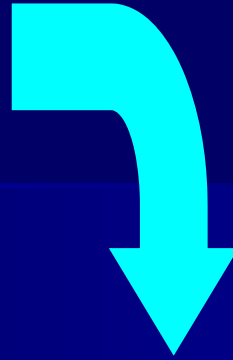
Nella forma **aldeidica aciclica** del glucosio, il C1 è **achirale** mentre nelle strutture cicliche è **chirale**.

Quindi, sono possibili due forme semiacetali (α , β).

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

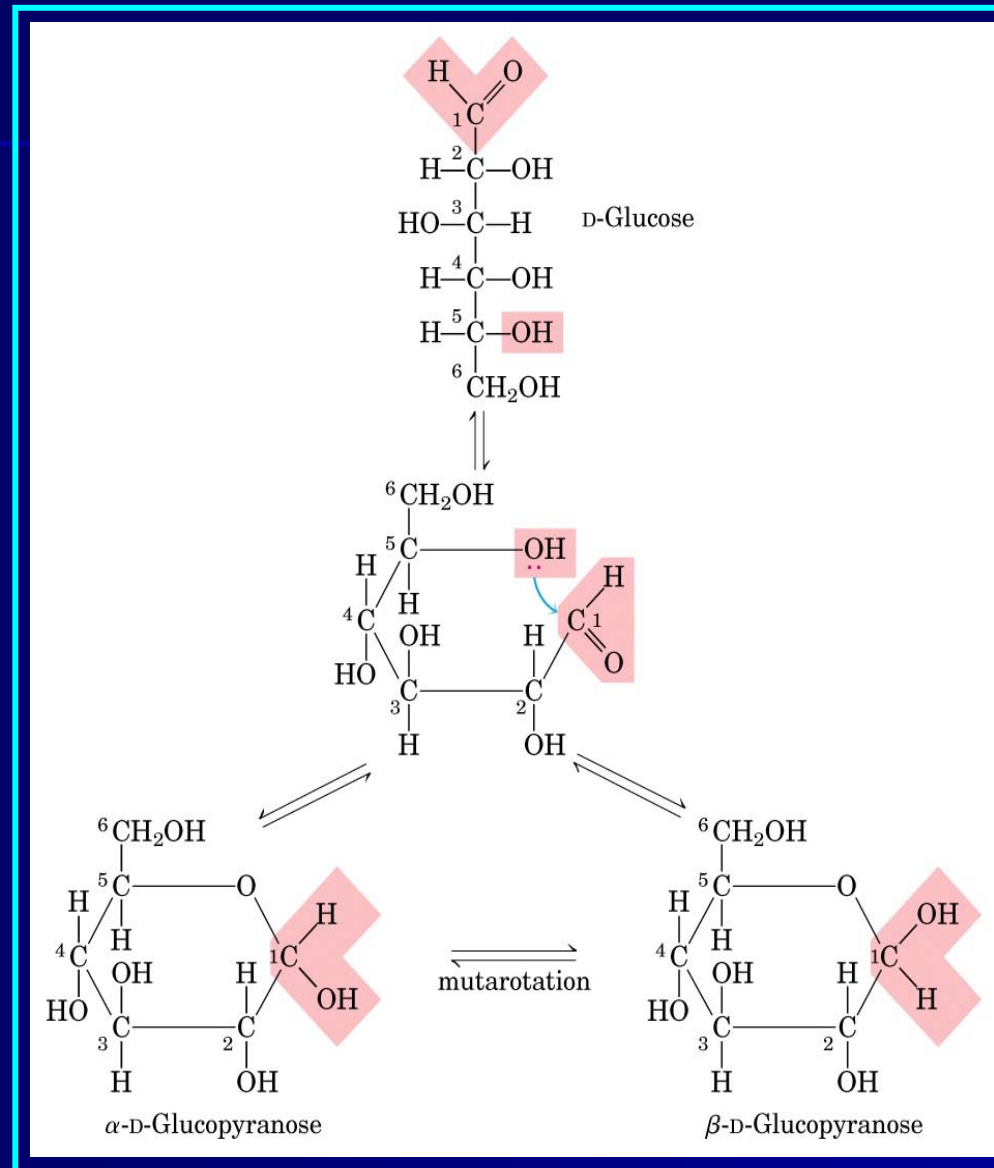


GLI ANOMERI

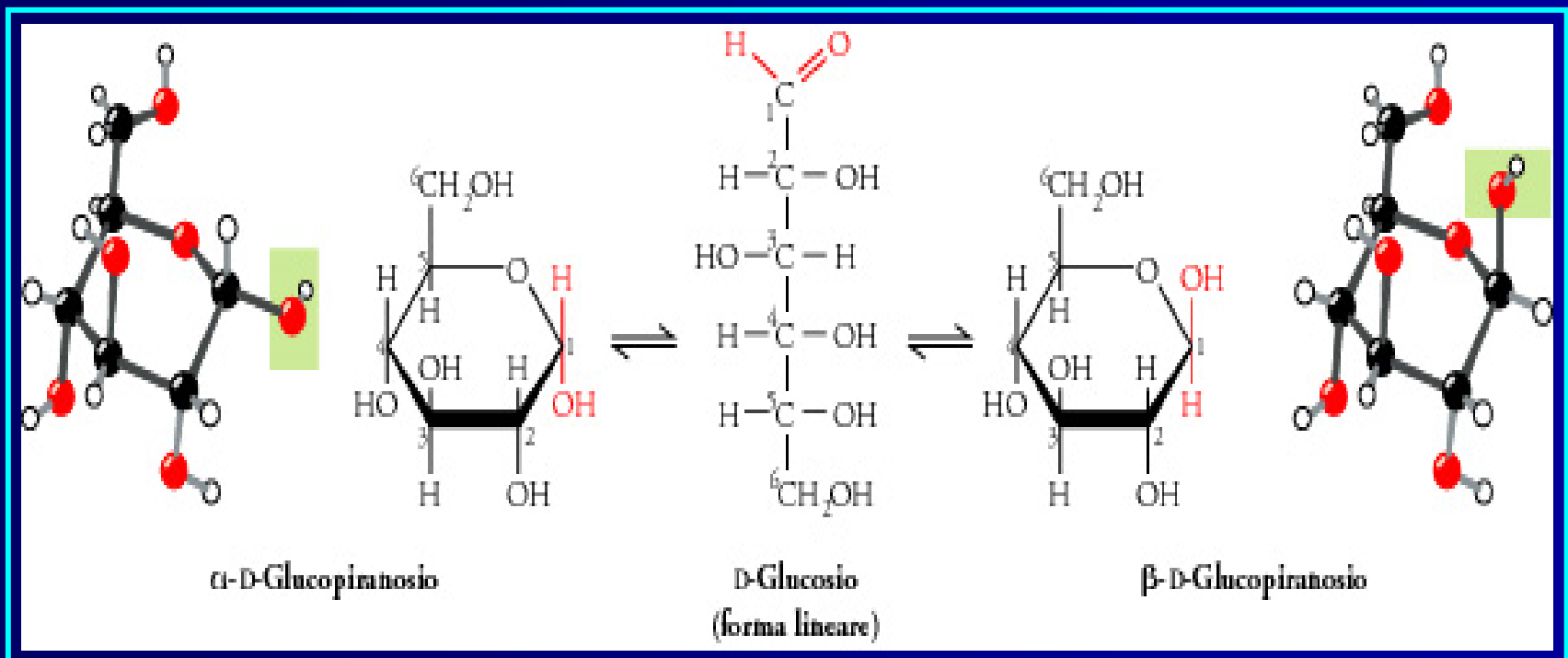


Sono le forme isomeriche dei monosaccaridi, che differiscono solo per la configurazione intorno all'atomo di carbonio **emiacetalico** o **emichetalico**. Sono un tipo particolare di **epimeri**.

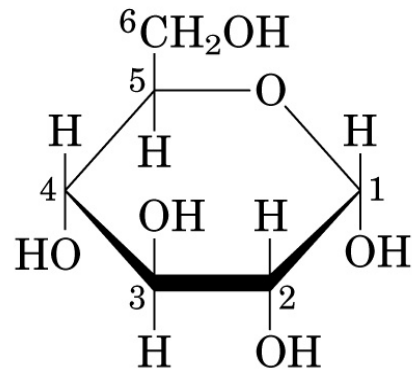
LA FORMAZIONE DELLE DUE FORME CICLICHE DEL GLUCOSIO



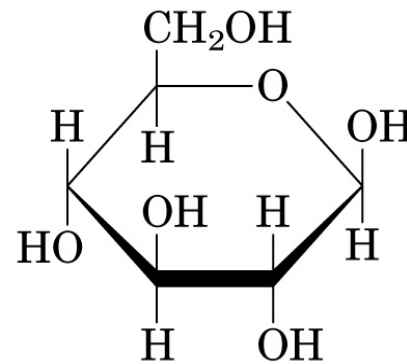
GLI ANOMERI α E β DEL GLUCOSIO



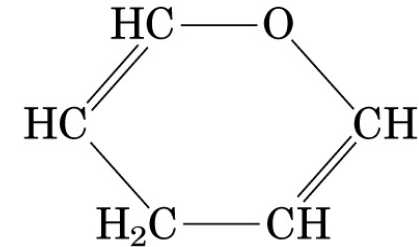
GLI ZUCCHERI CICLICI: FURANOSI E PIRANOSI



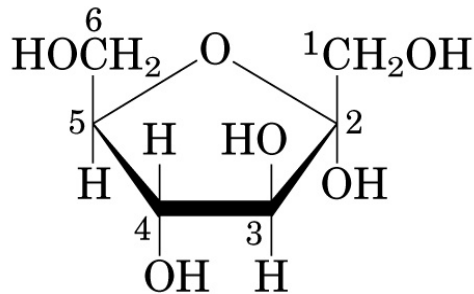
α -D-Glucopyranose



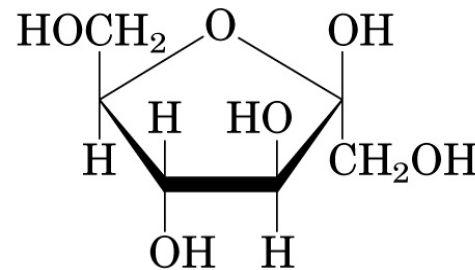
β -D-Glucopyranose



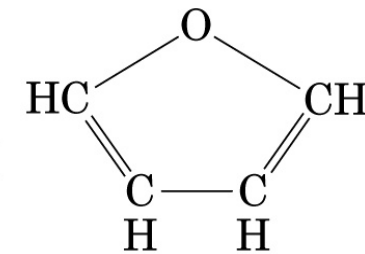
Pyran



α -D-Fructofuranose



β -D-Fructofuranose



Furan

LE STRUTTURE CICLICHE DEI MONOSACCARIDI
SONO CONVENZIONALMENTE ESPRESSE DA:

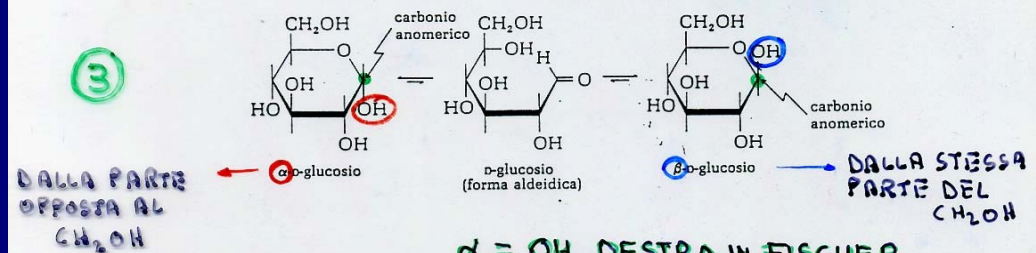
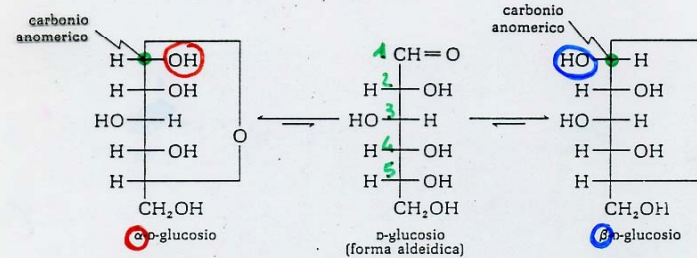
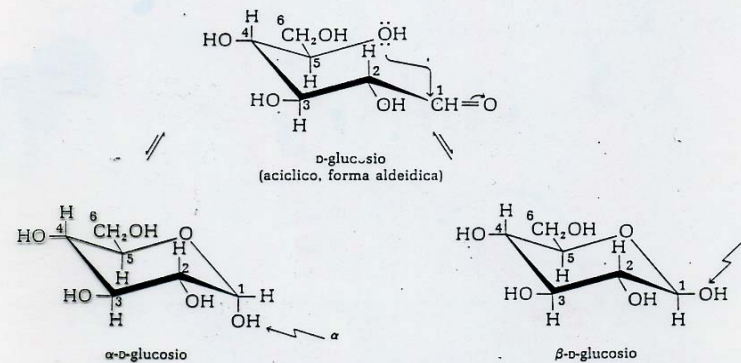
le formule conformazionali,

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

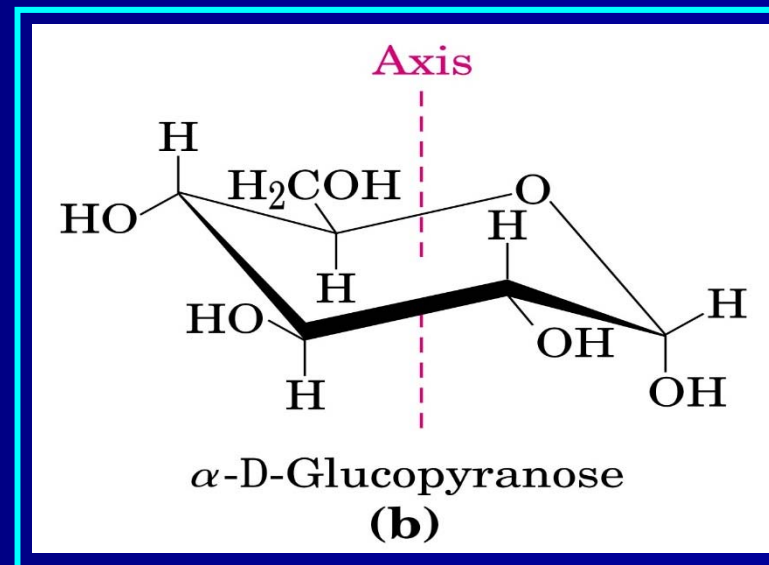
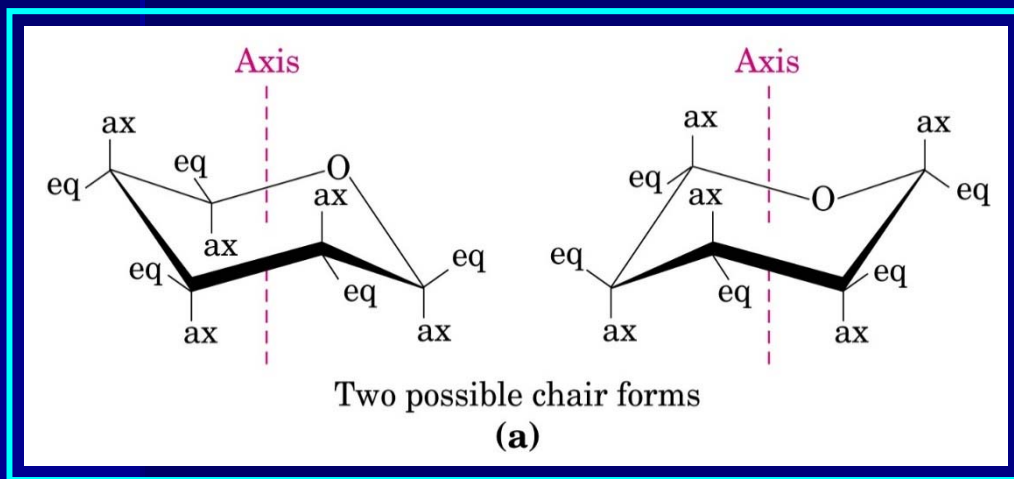


α = OH DESTRA IN FISCHER
E IN BASSO IN HAWORTH

β = OH SINISTRA IN FISCHER
E IN ALTO IN HAWORTH

LE FORMULE CONFORMAZIONALI

Esse sono le più fedeli alla realtà.



LE FORMULE CONFORMAZIONALI

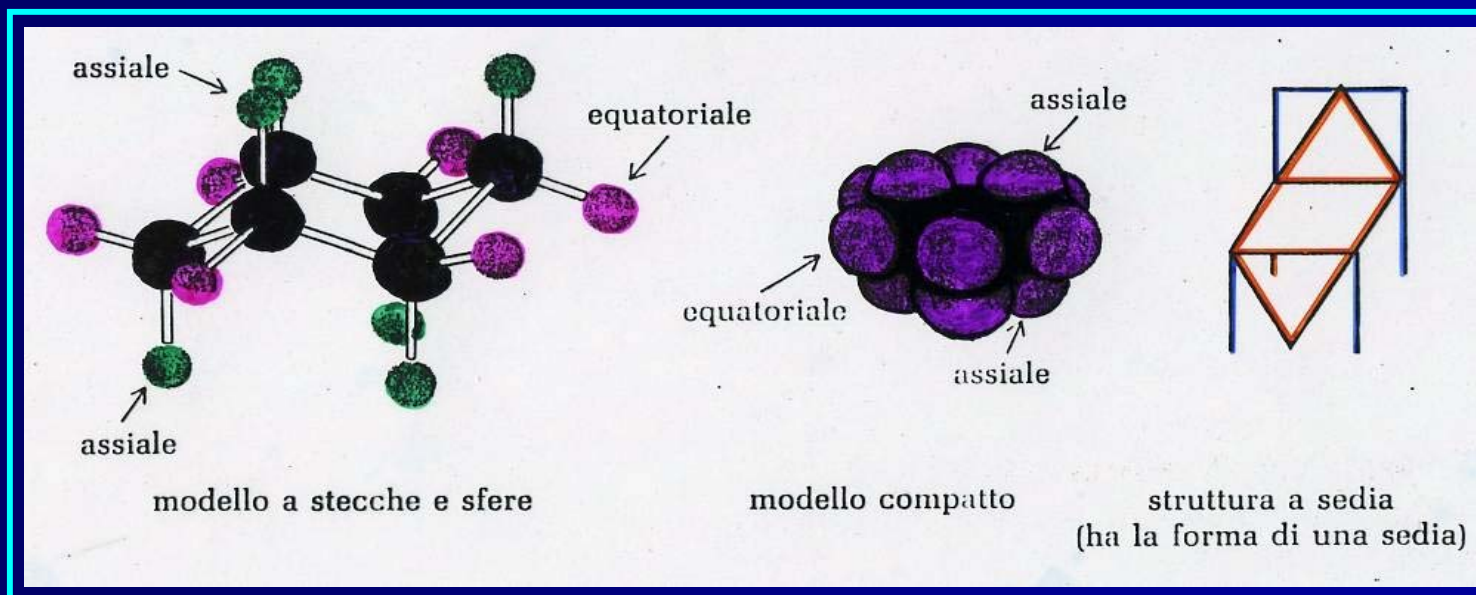
In esse é possibile distinguere i sostituenti in:

- assiali,

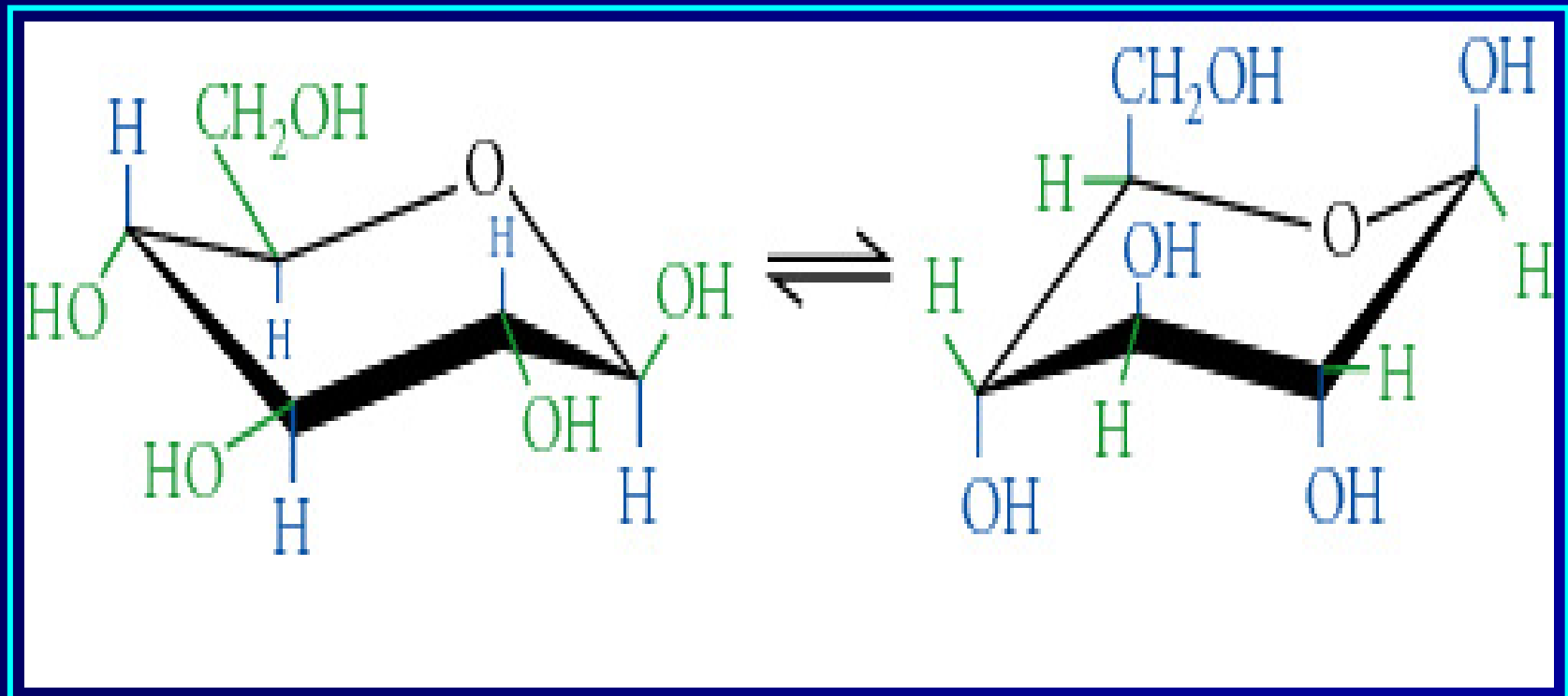
che si proiettano quasi parallelamente all'asse verticale che attraversa l'anello,

- equatoriali,

che si proiettano quasi perpendicolarmente all'asse verticale.



LE FORMAZIONI A SEDIA DEL β -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** α è in posizione assiale nell'anomero α ed in posizione equatoriale nell'anomero β ,

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

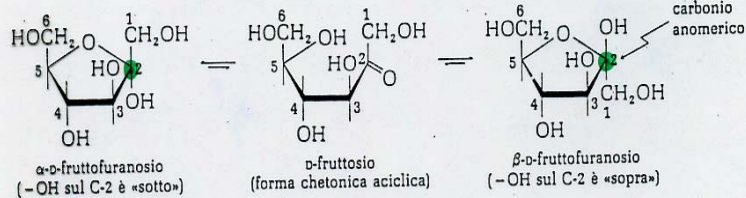
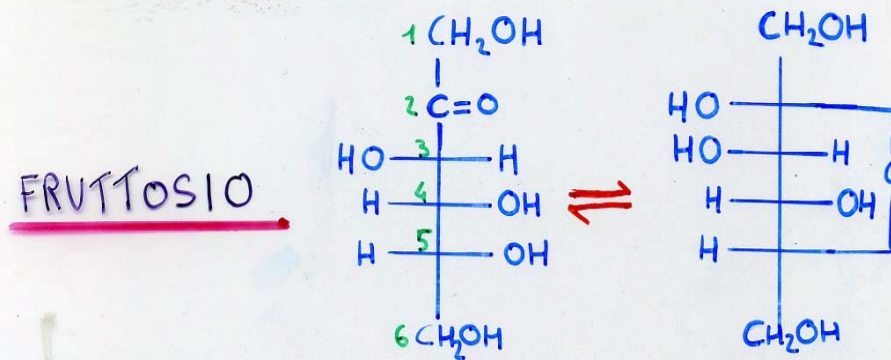
In generale:

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

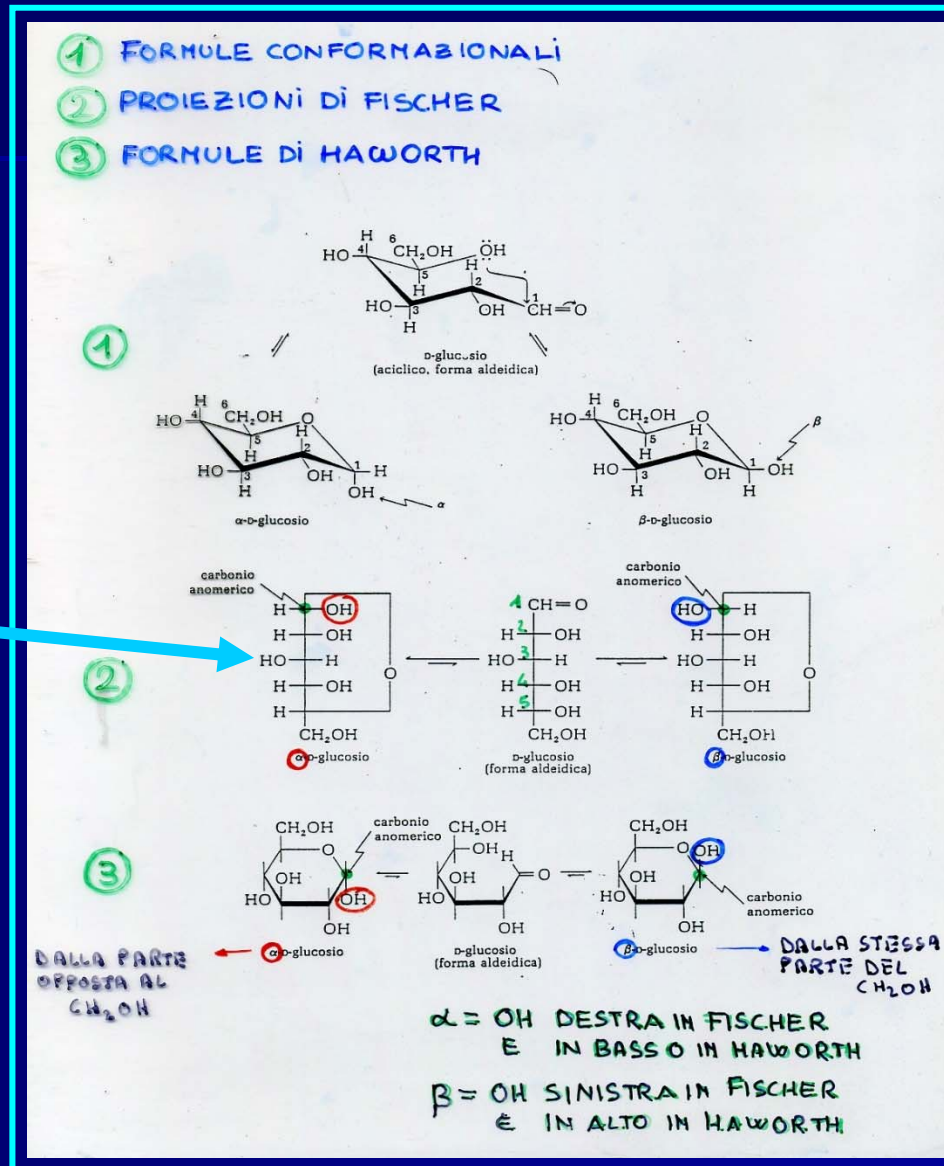


Nel caso dei CHETOSI si HA:

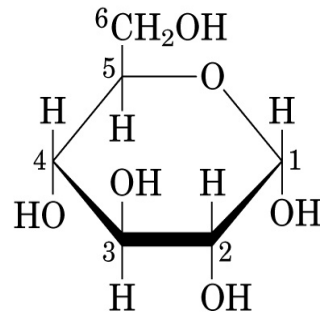


LE PROIEZIONI DI FISCHER

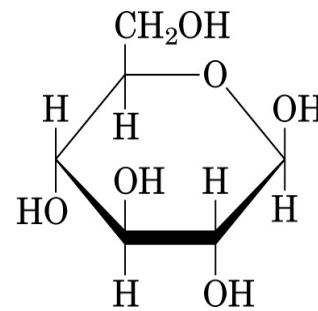
IN ESSE
I CARBONI
CHIRALI NON
SONO INDICATI.



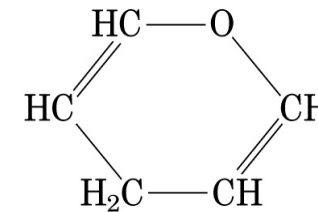
LE FORMULE DI HAWORTH



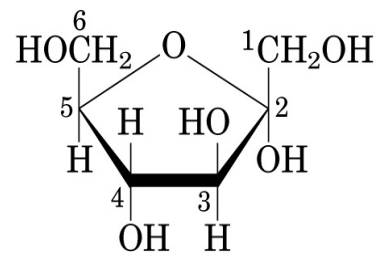
α -D-Glucopyranose



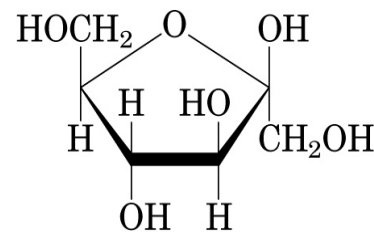
β -D-Glucopyranose



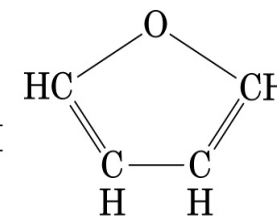
Pyran



α -D-Fructofuranose

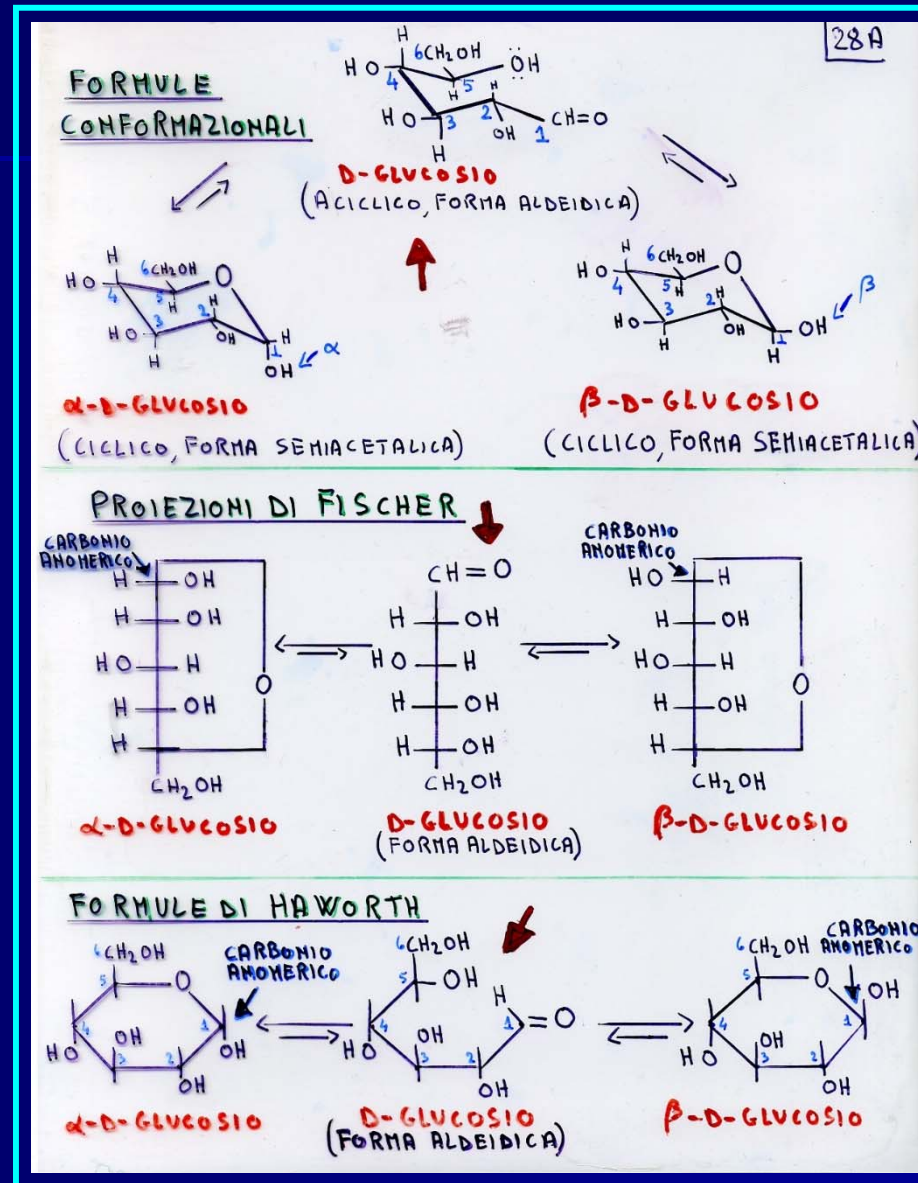


β -D-Fructofuranose



Furan

GLI ANOMERI (α , β) SI POSSONO RAPIDAMENTE CONVERTIRE L'UNO NELL'ALTRO ATTRAVERSO UN COMUNE INTERMEDIO (L'ALDEIDE O IL CHETONE LIBERO).

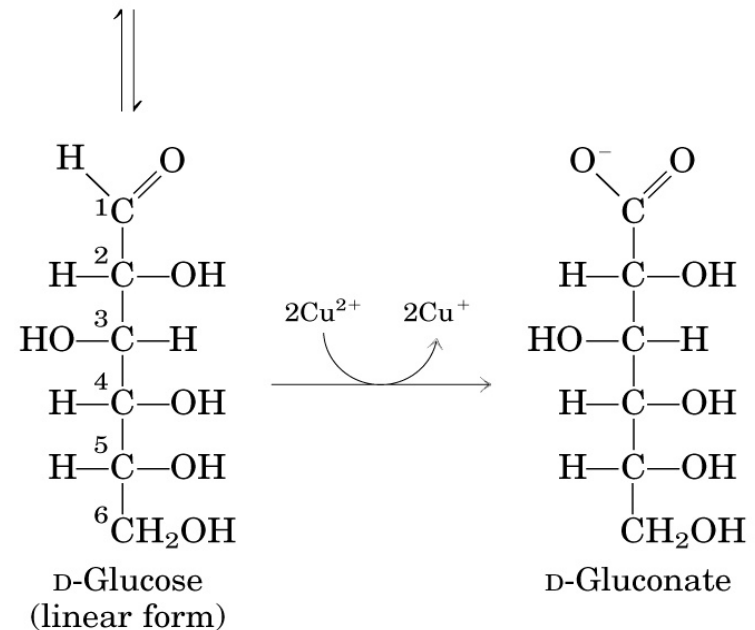
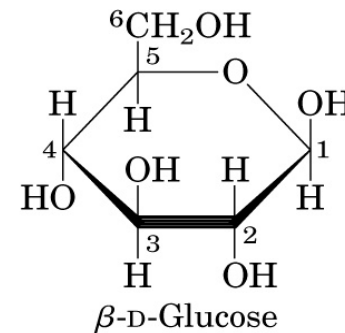


I MONOSACCARIDI SEMPLICI SONO AGENTI RIDUCENTI

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

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

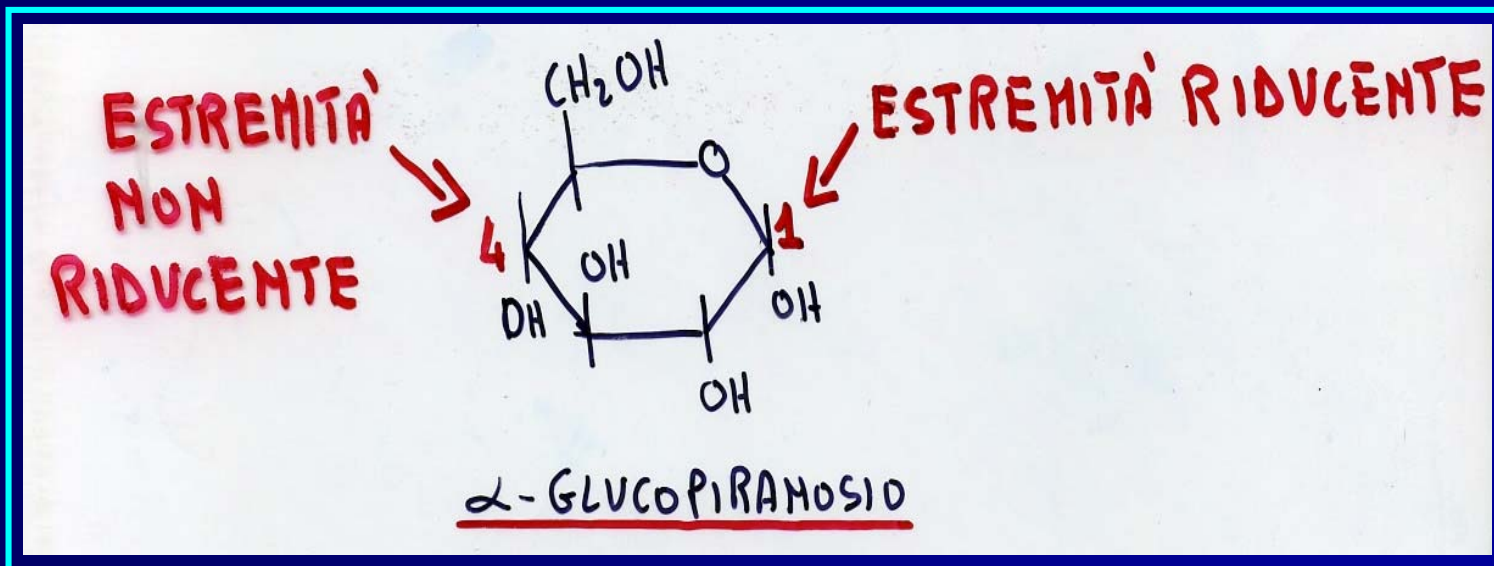
gli zuccheri in grado di ridurre gli ioni Fe^{3+} e Cu^{2+} sono detti "**zuccheri riducenti**" (es. il glucosio).



(a)

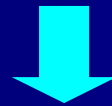
L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

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

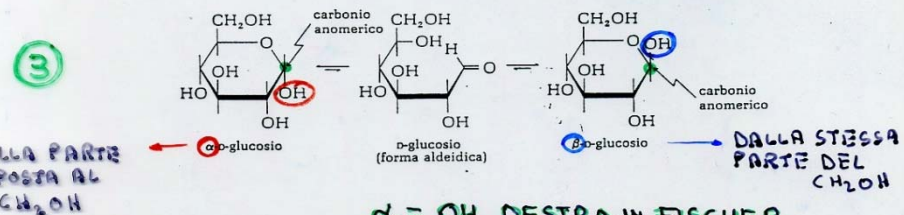
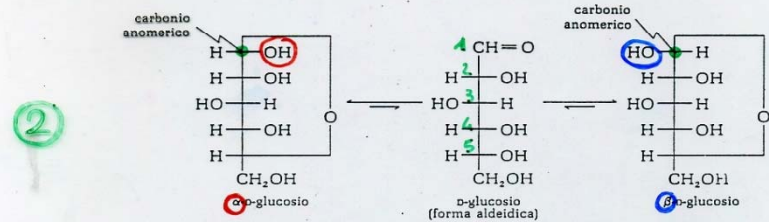
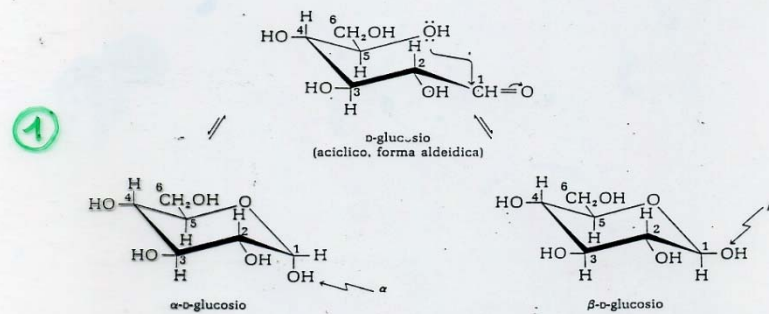
ALDOSO



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



α = OH DESTRA IN FISCHER
E IN BASSO IN HAWORTH

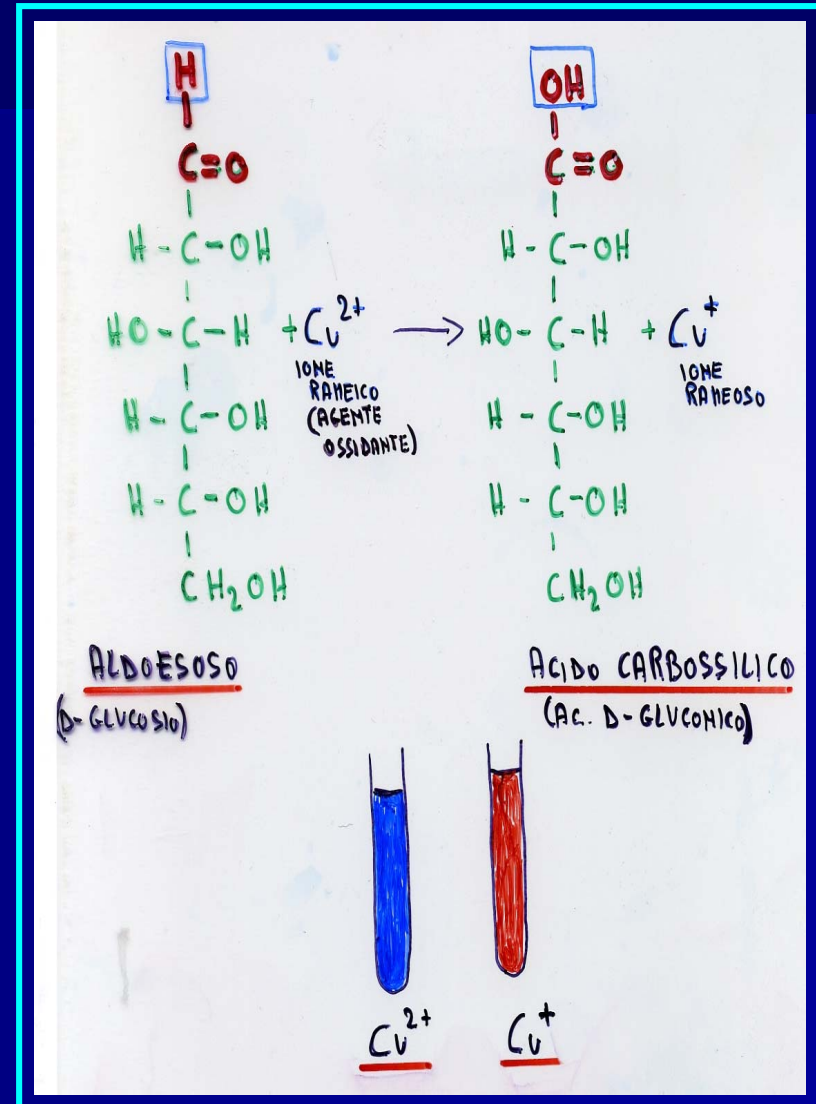
β = OH SINISTRA IN FISCHER
E IN ALTO IN HAWORTH

L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

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

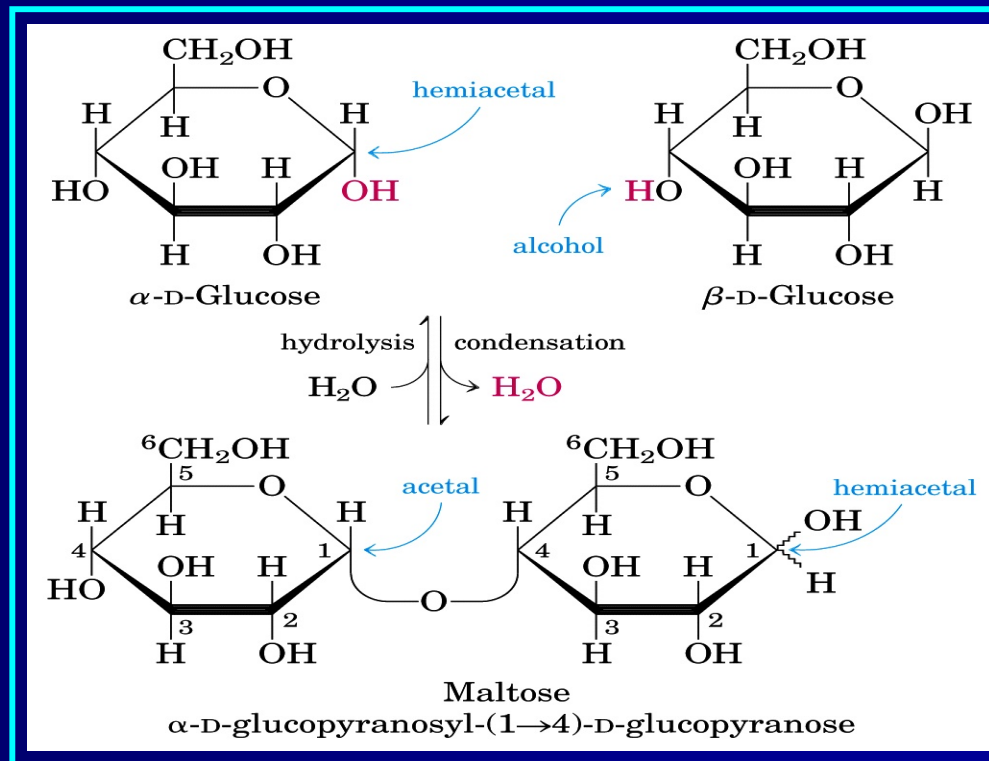
Le soluzioni di ioni Cu^{2+} sono **azzurre** mentre quelle di Cu^+ sono **rosso mattone**.

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



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.



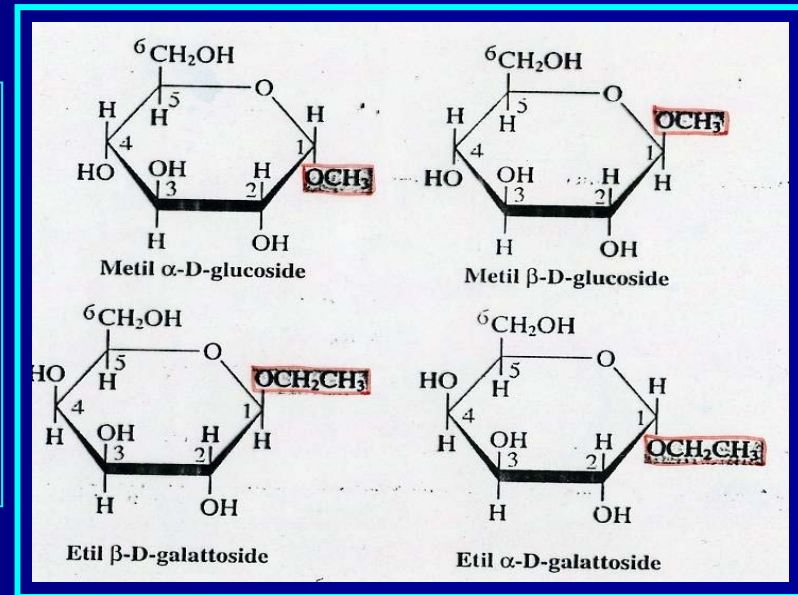
IL LEGAME GLICOSIDICO

Quando uno zucchero ciclico si lega ad un alcol, si forma un **glicoside** (α o β).

Glucosio+metanolo



Metil α -D glucoside [Metil β -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 **α** o **β** .

I DISACCARIDI

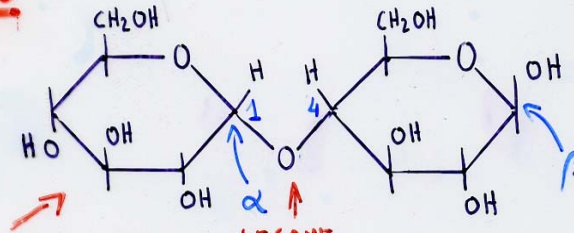
Le strutture ad anello del primo zucchero sono chiamate **furanosil** o **piranosil**,

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

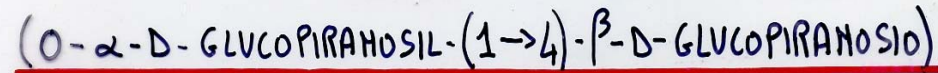
(ZUCCHERO
RIDUCENTE)



α -D-GLUCOPIRANOSIO

LEGAME
ACETALICO
(GLUCOSIDICO)
 α 1-4

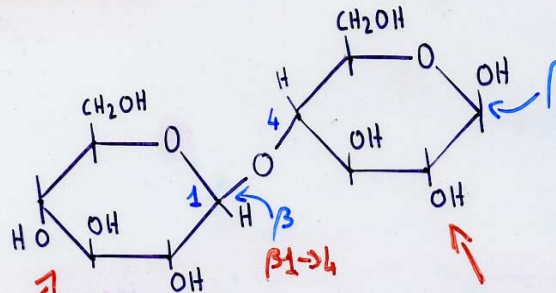
β -D-GLUCOPIRANOSIO



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

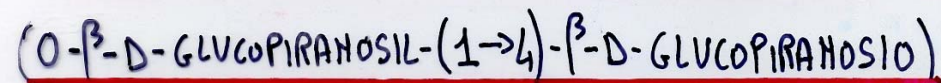
CELLO BIOSIO

(ZUCCHERO
RIDUCENTE)



β -D-GLUCOPIRANOSIO

β -D-GLUCOPIRANOSIO

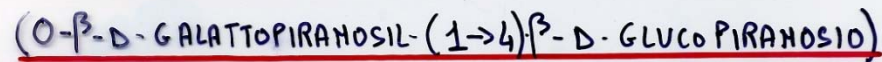
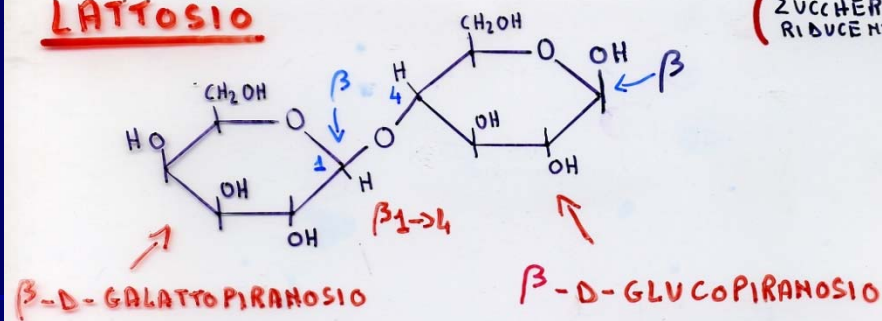


SI OTTIENE PER IDROLISI PARZIALE DELLA CELLULOSA

LATTOSIO

(ZUCCHERO
RIDUCENTE)

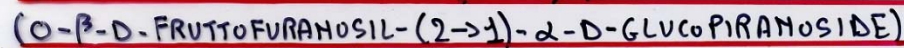
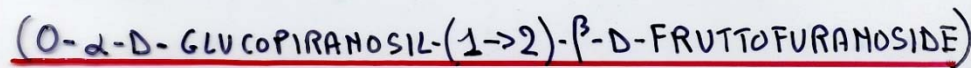
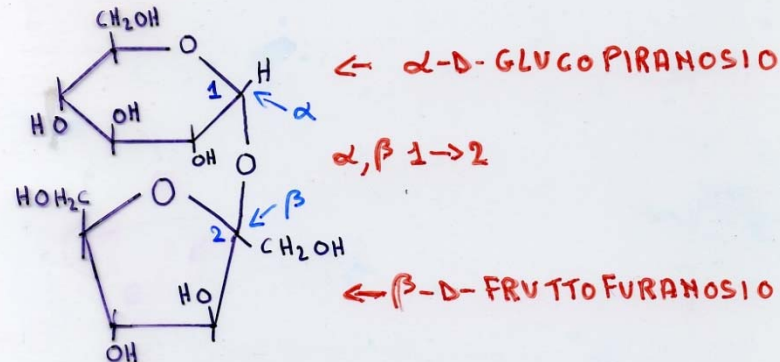
54



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

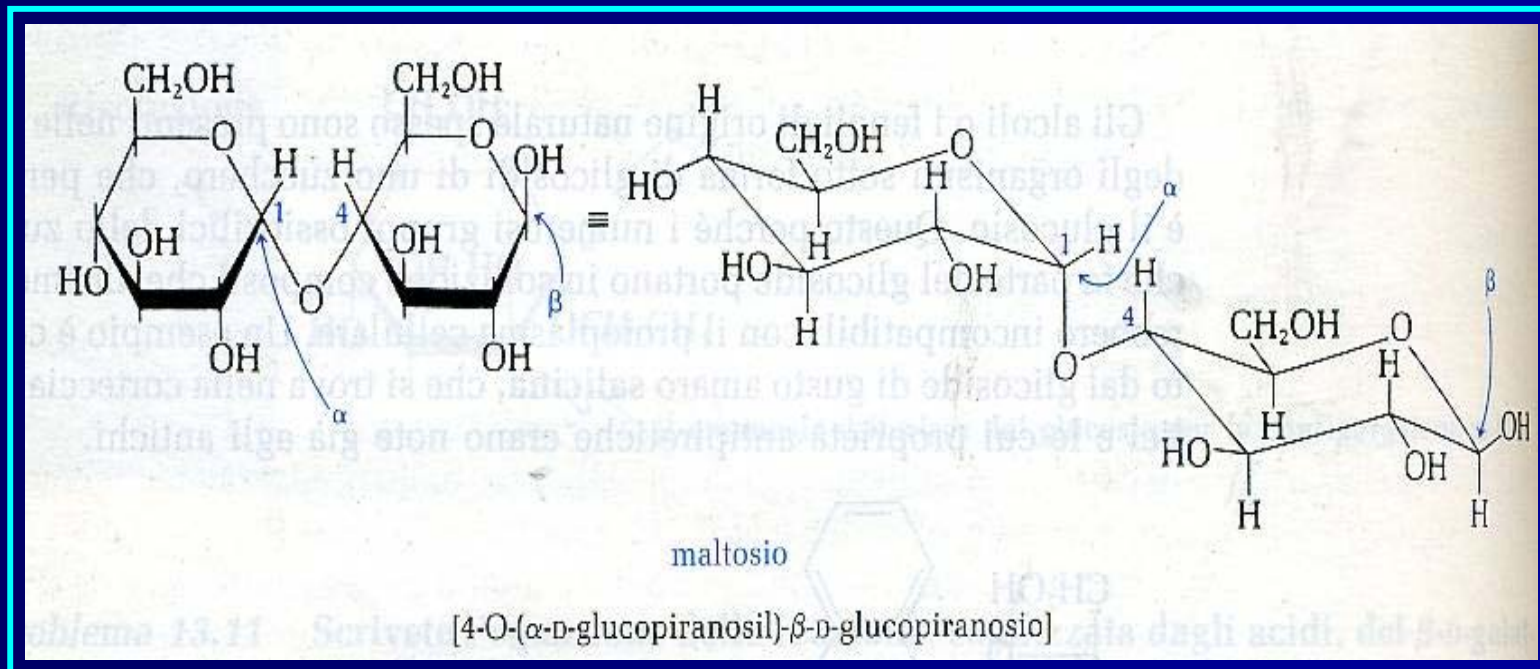
SACCAROSIO

(ZUCCHERO
NON RIDUCENTE)

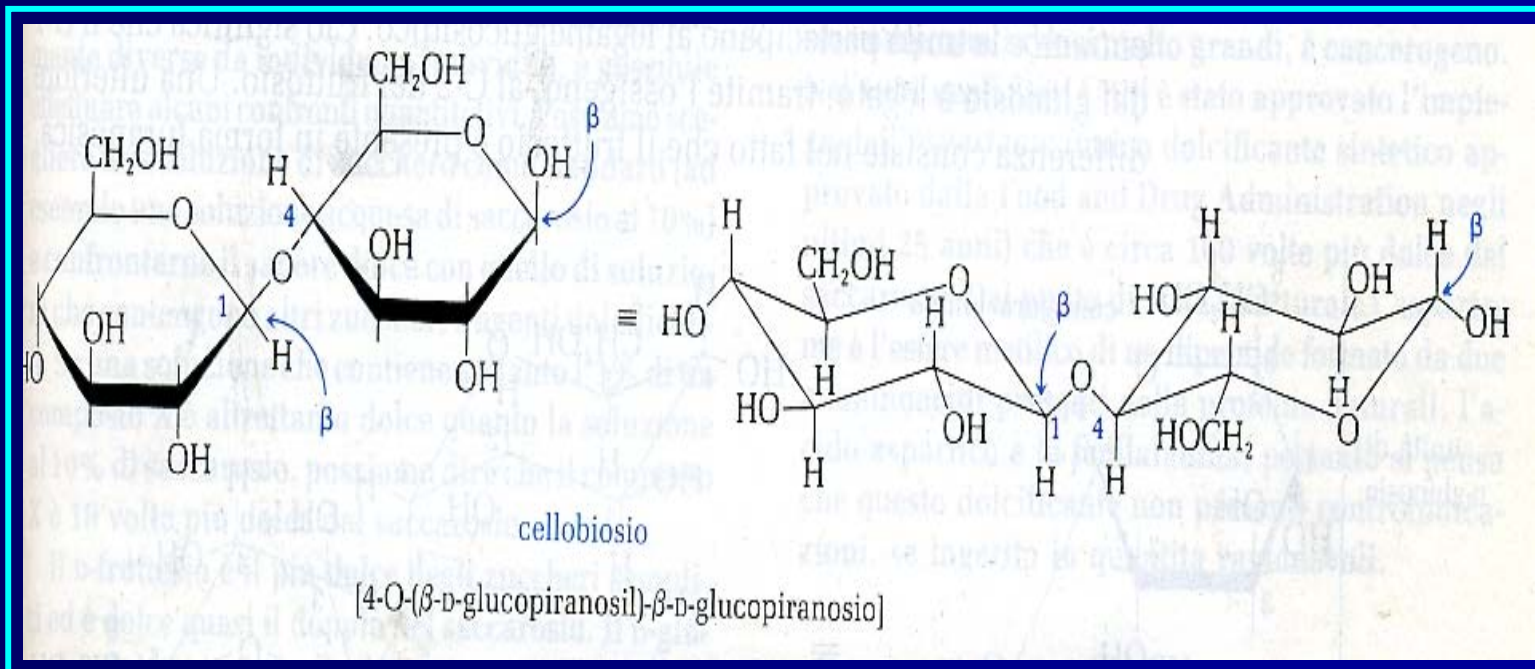


È PRESENTE NELLE PIANTE, NEL NETTARE DEI FIORI

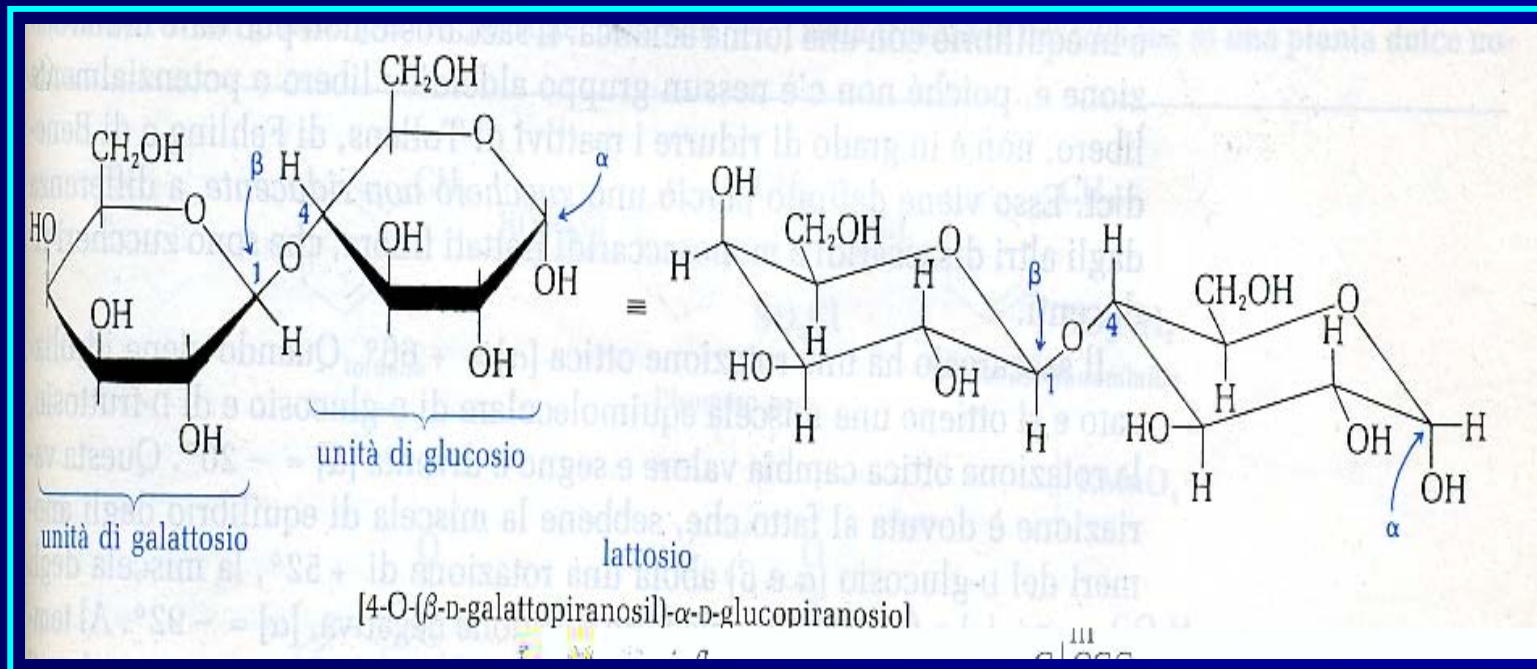
IL MALTOSIO



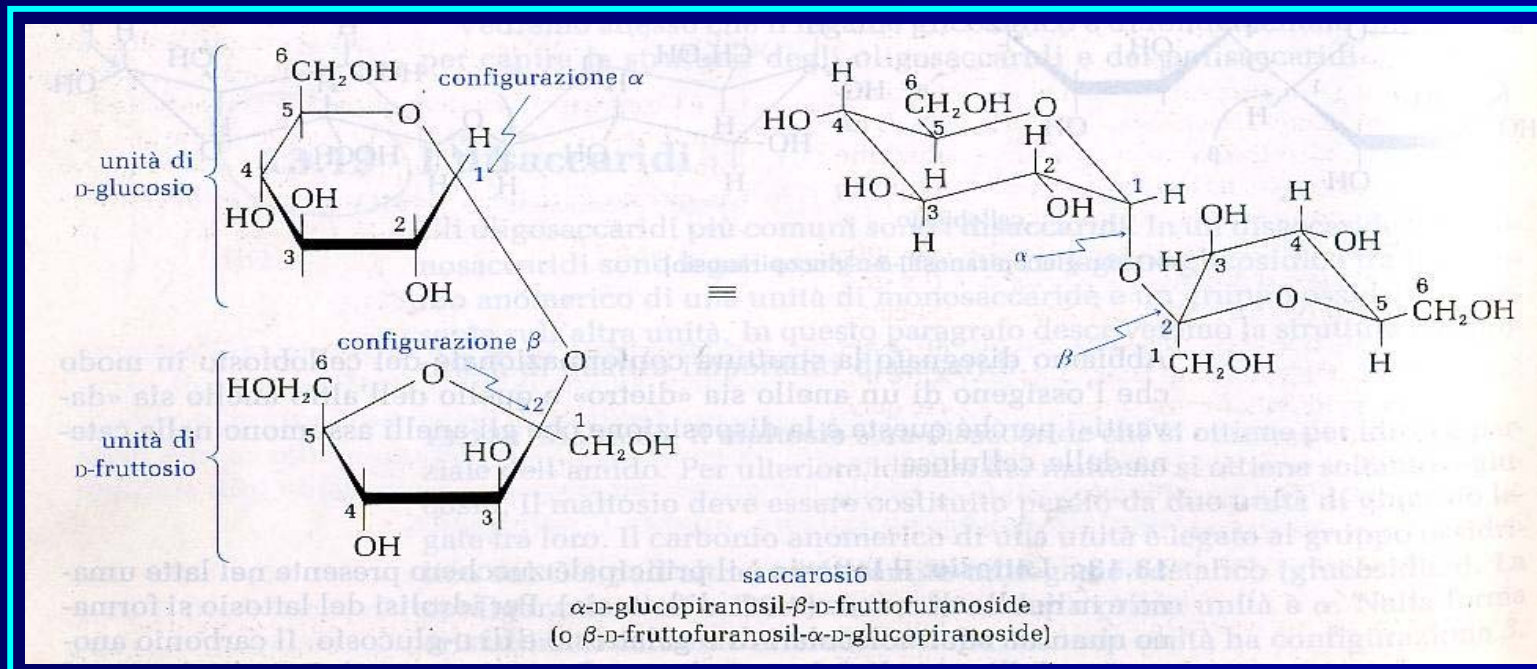
IL CELLOBIOSIO



IL LATTOSIO



IL SACCAROSIO

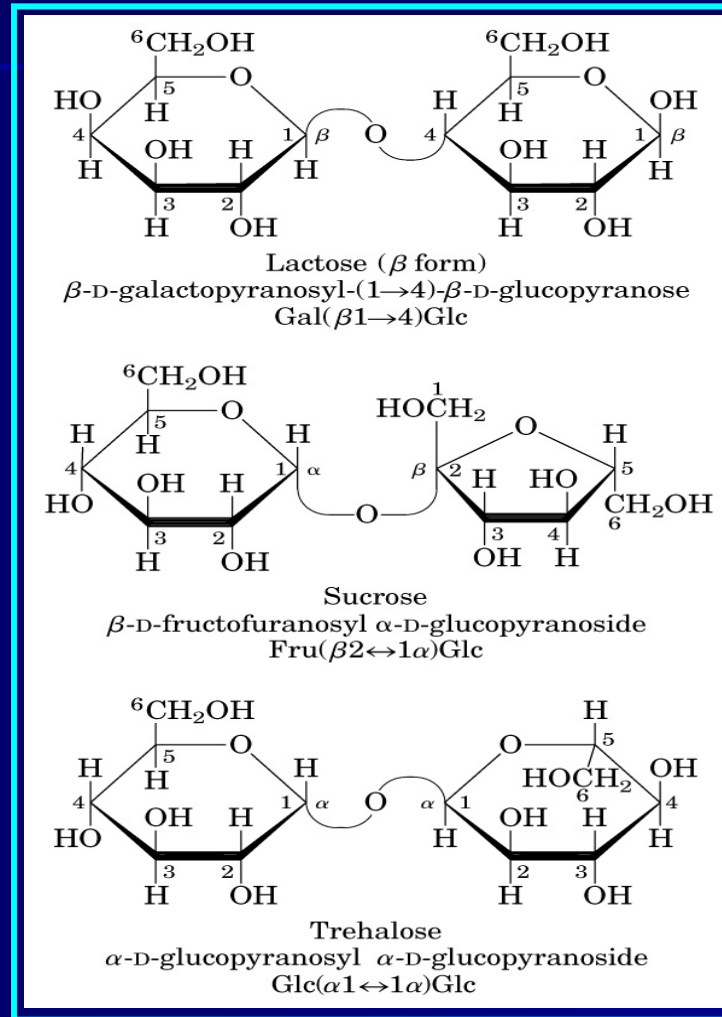


I DISACCARIDI

Saccarosio

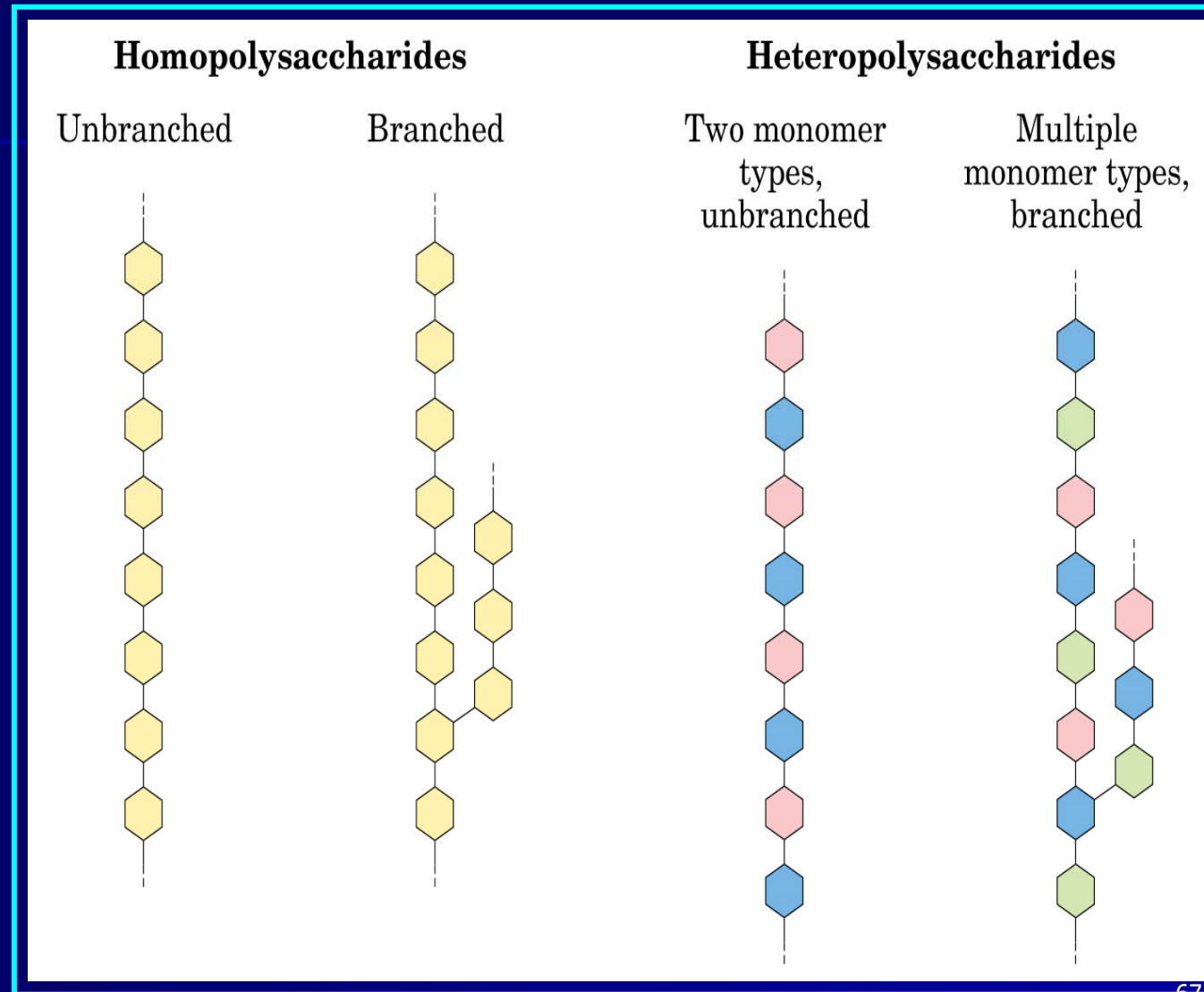
Lattosio

Trealoso



I POLISACCARIDI

ESSI HANNO
CATENE
CONTINUE O
RAMIFICATE.



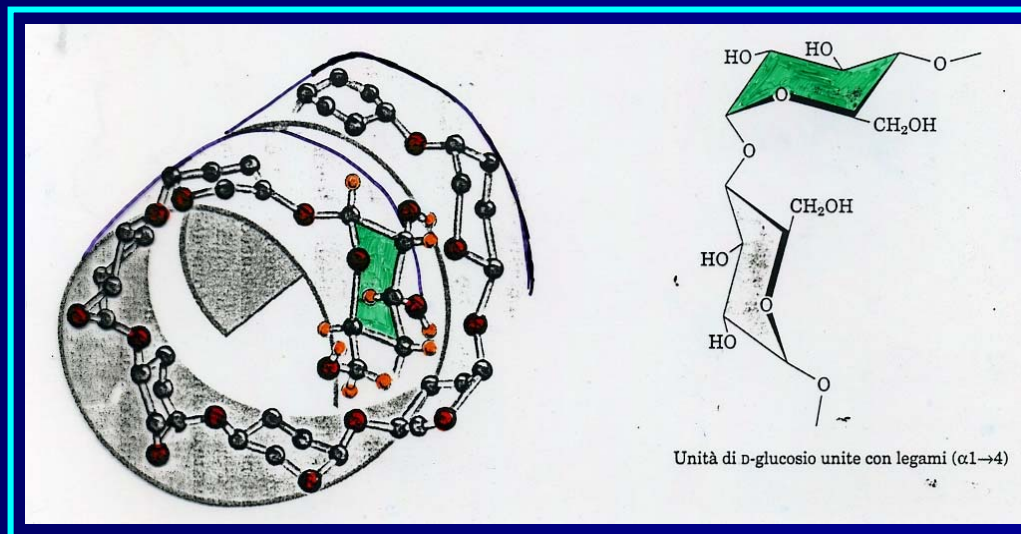
I POLISACCARIDI

L'Amido è una riserva vegetale di glucosio.

È costituito da:

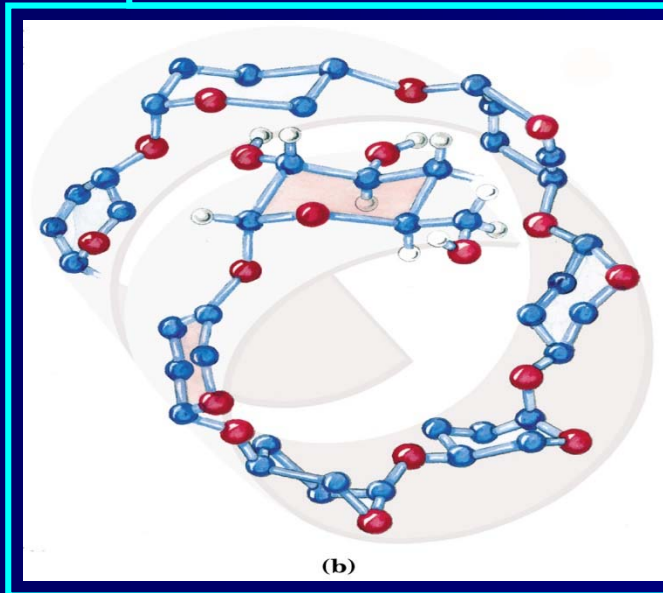
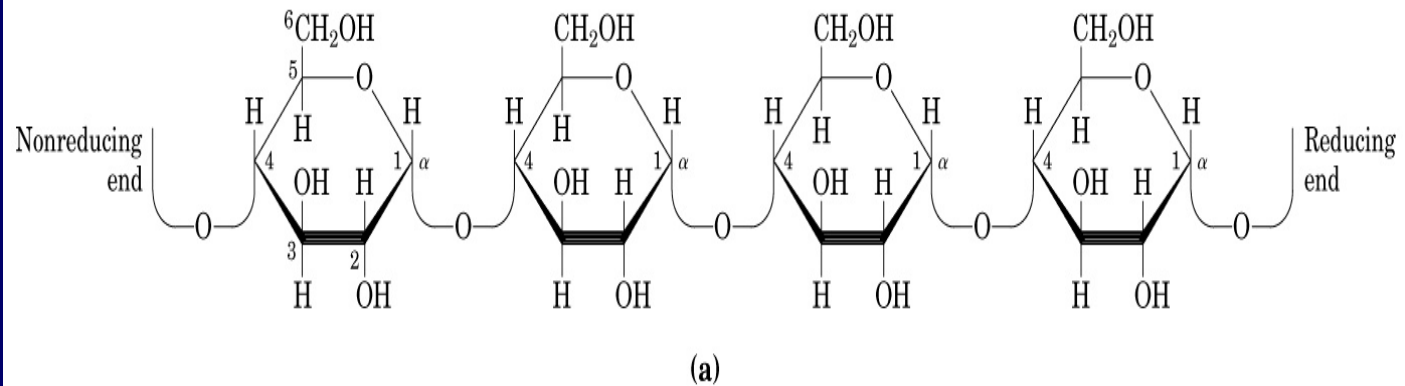
1) amilosio (20%)

2) amilopectina (80%).



L'AMIDO

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

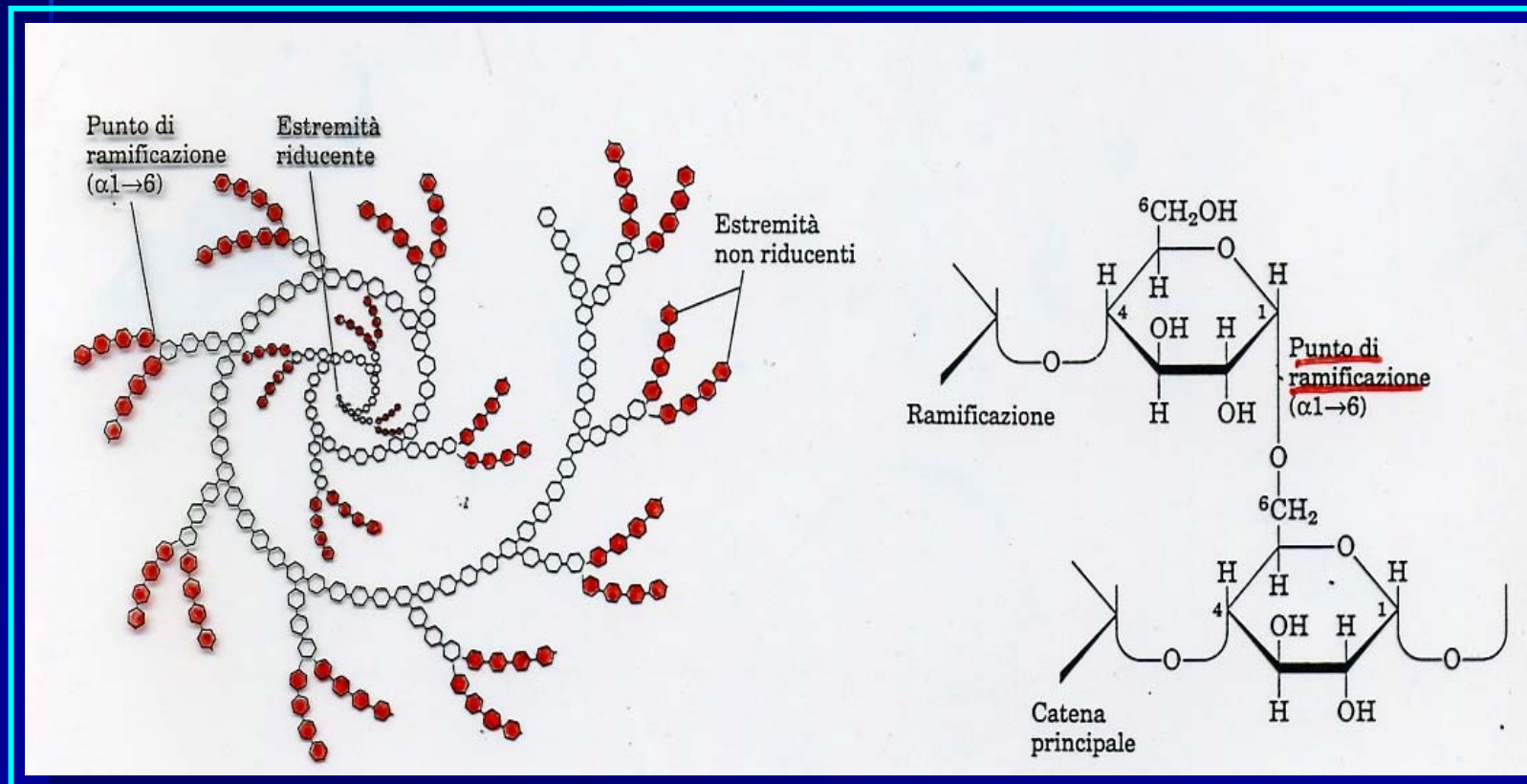


Il ripiegamento del legame **1,4- α** genera un'elica con 6 unità per giro, in soluzione.

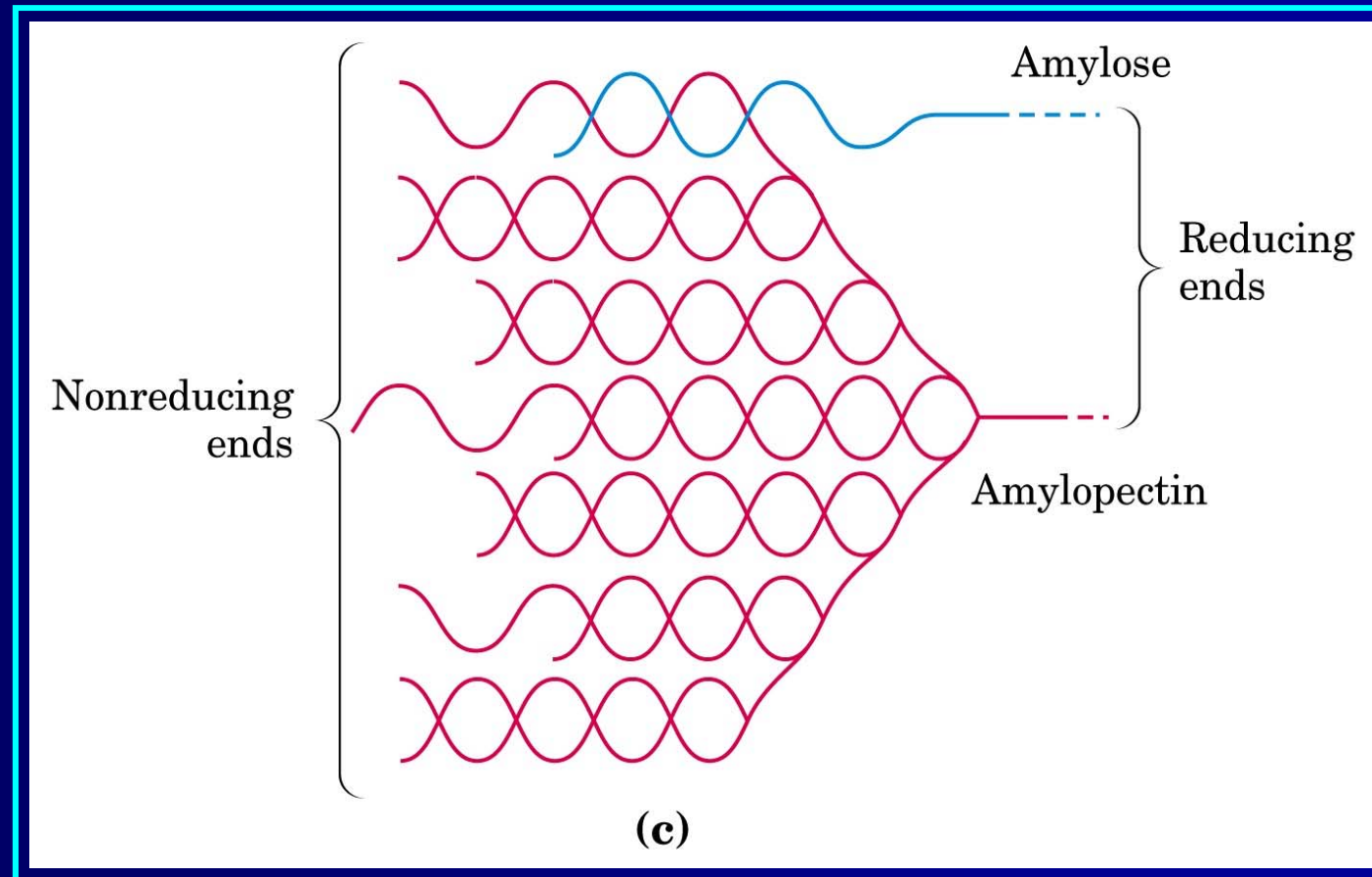
L'AMIDO

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.



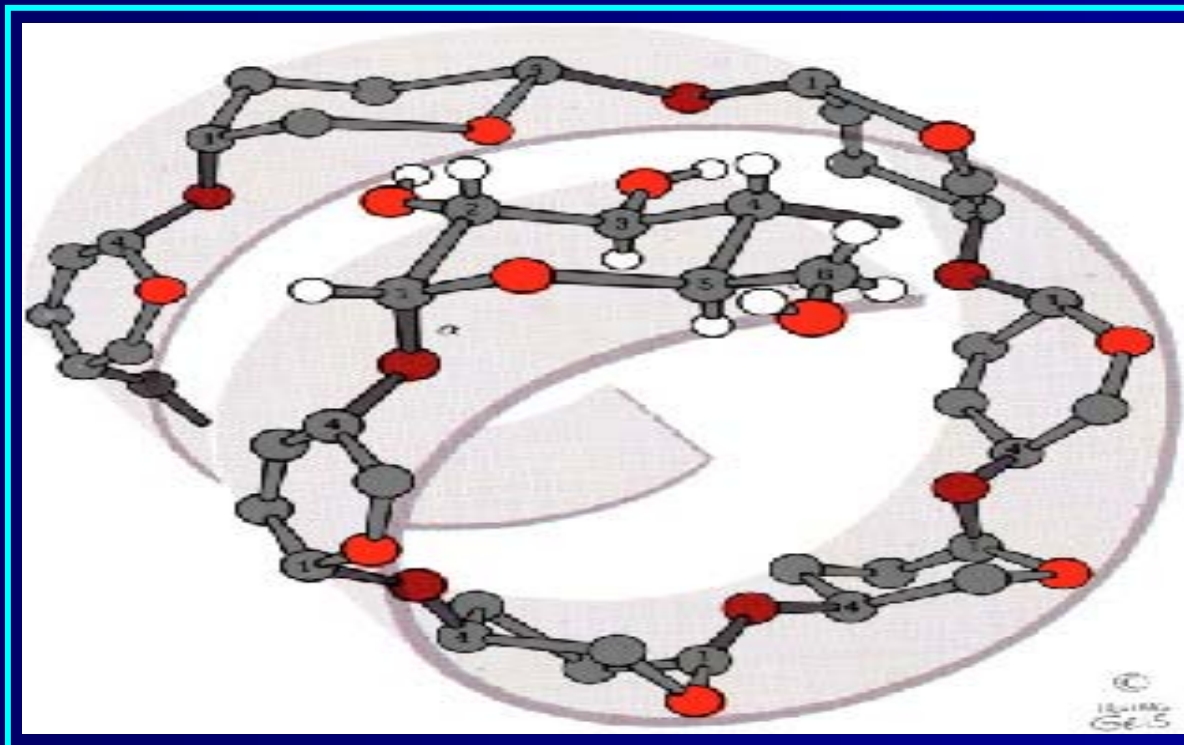
L'AMIDO



IL GLICOGENO

Esso è una riserva di glucosio presente negli animali.

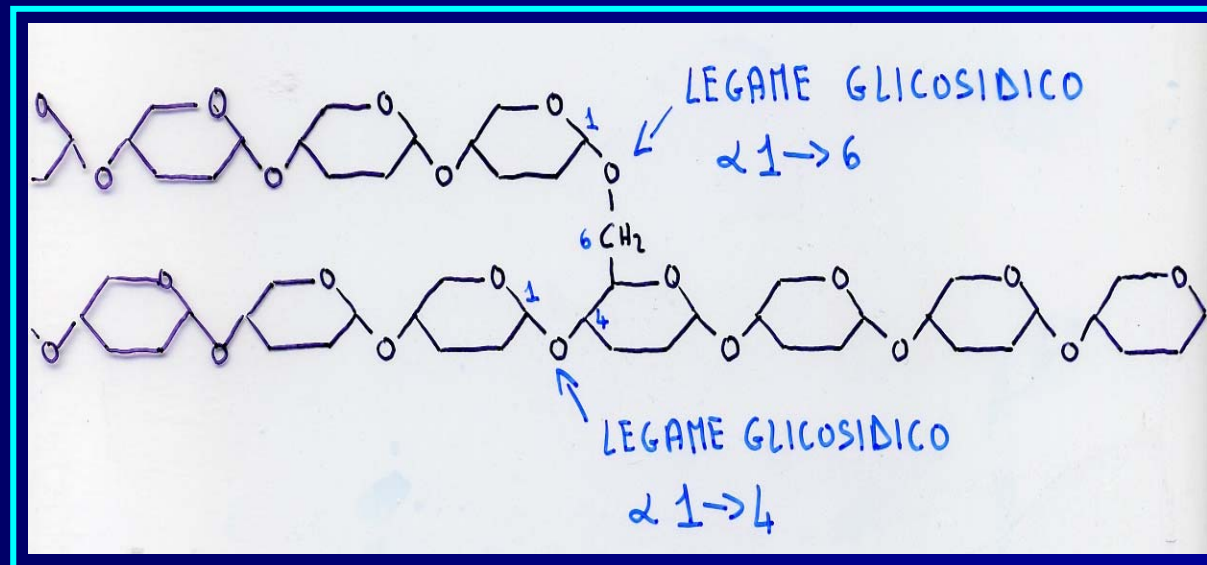
È costituito da 10^4 residui uniti da legami del tipo $1,4-\alpha$ e $1,6-\alpha$.



IL GLICOGENO

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

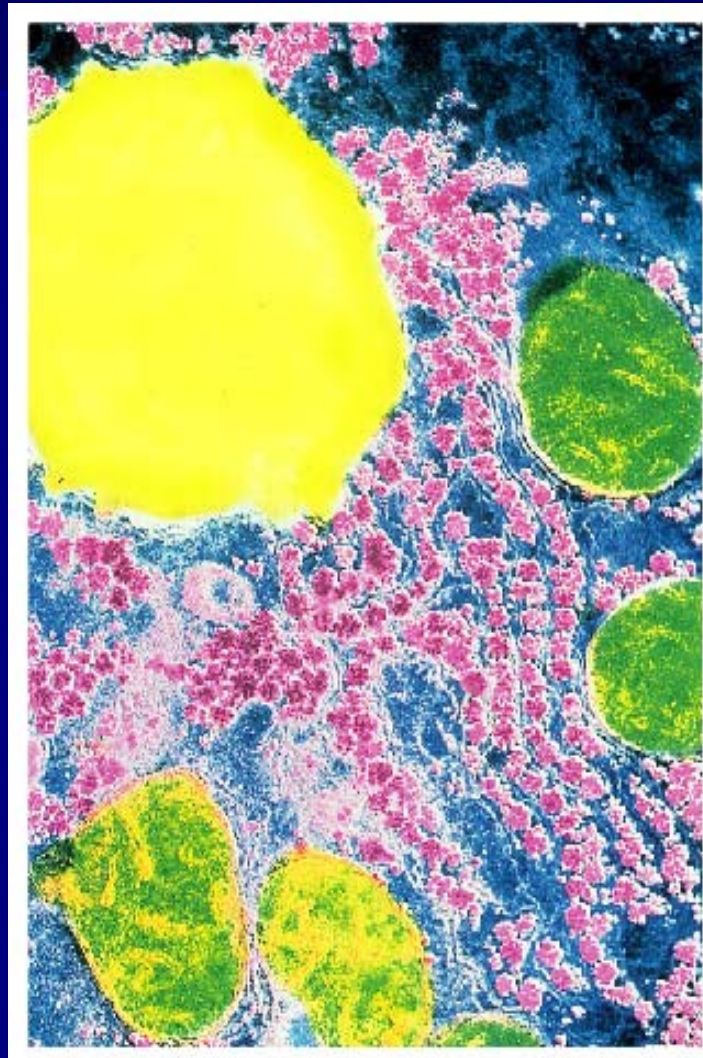
La presenza di ramificazioni determina la formazione di strutture granulari.



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**).

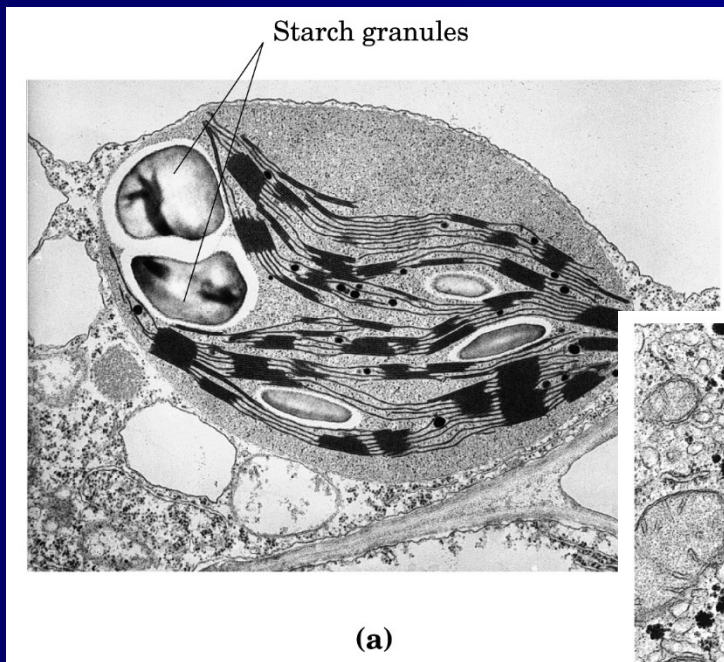
IL GLICOGENO

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

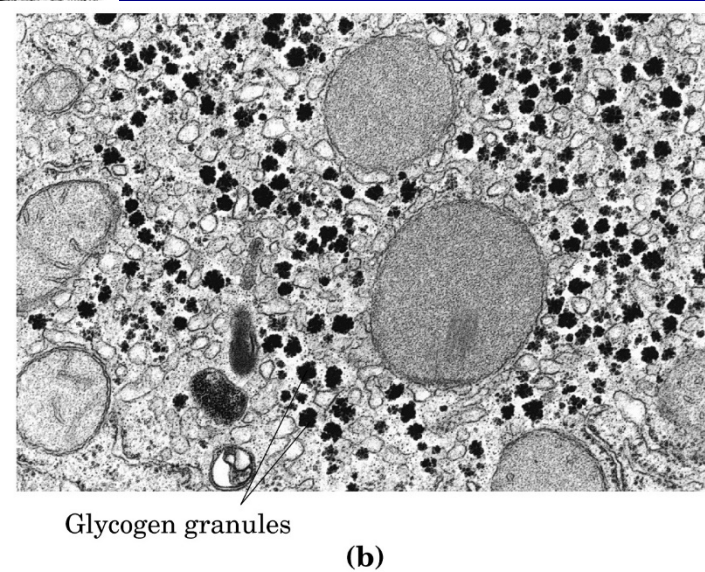


I POLISACCARIDI

Granuli di amido



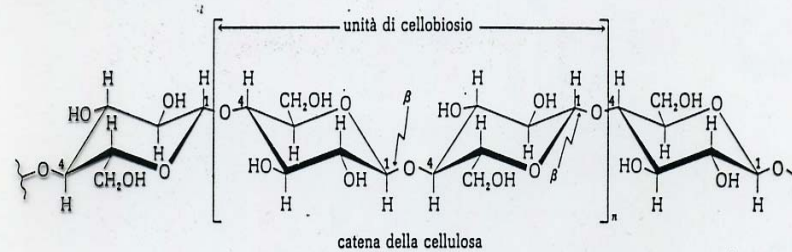
Granuli di glicogeno



LA CELLULOSA

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

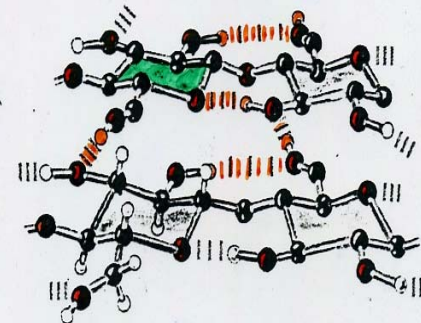
la presenza di legami **1,4-β** fa sì che la cellulosa sia una **catena lineare**.



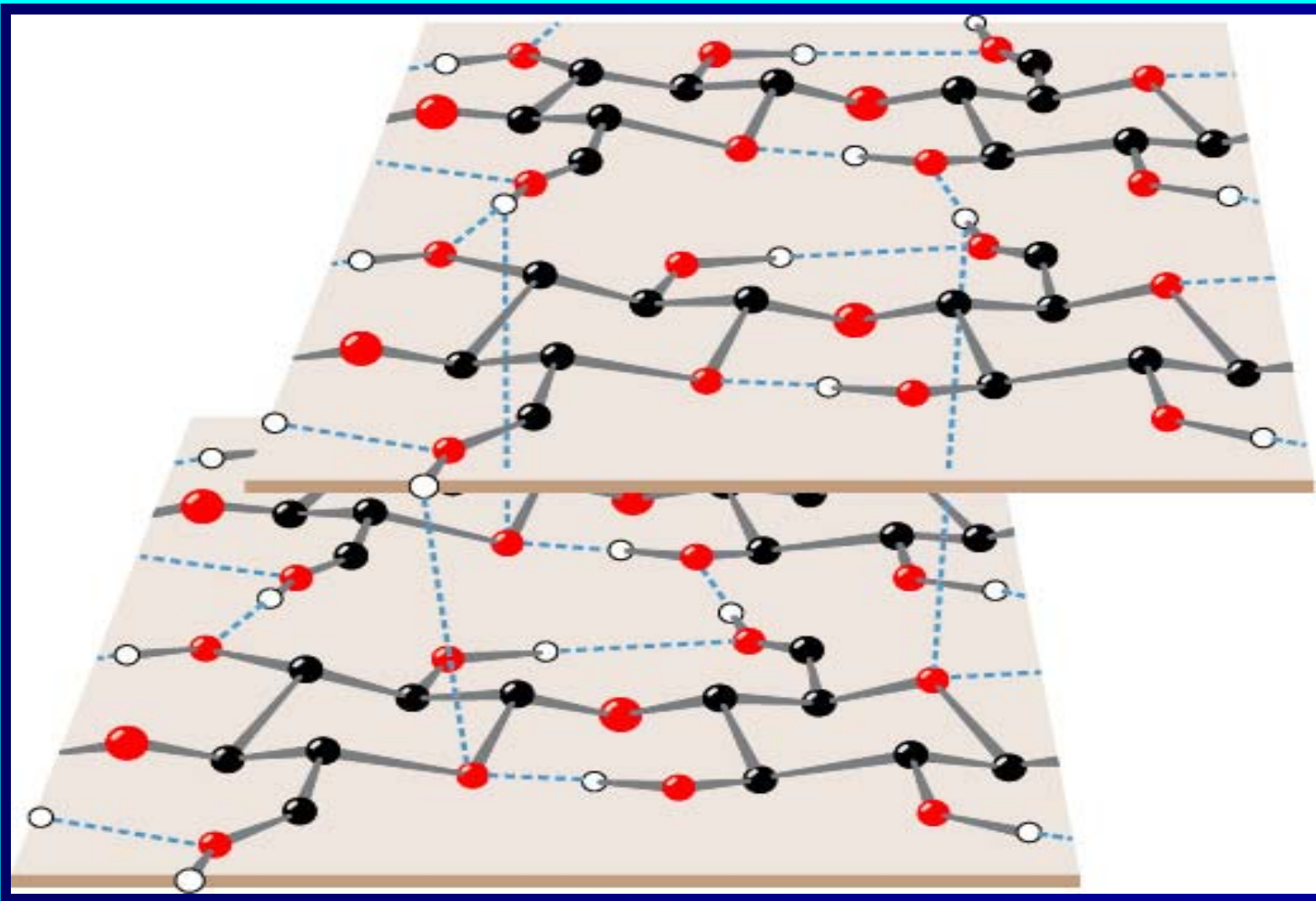
- ① La presenza di legami H all'interno della catena la rende molto stabile
- ② la presenza di legami H TRA LE VARIE CATENE determina la formazione di una FIBRA diritta e stabile, resistente alla tensione



①



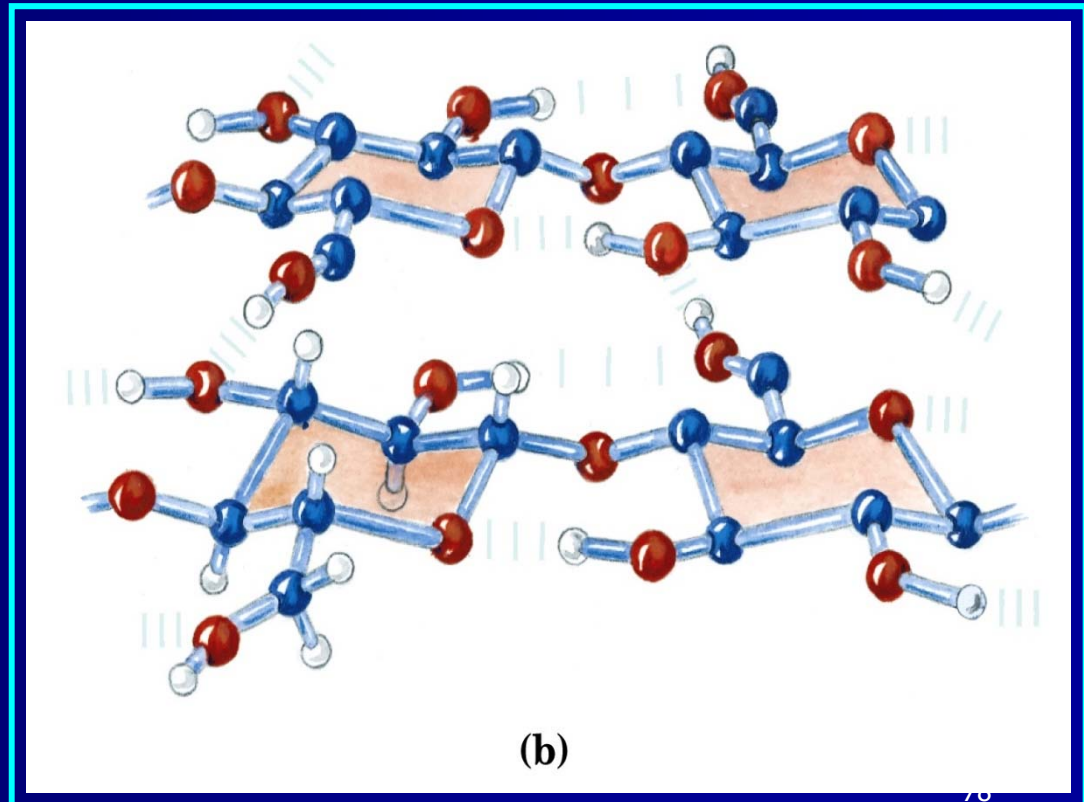
LA CELLULOSA



LA CELLULOSA

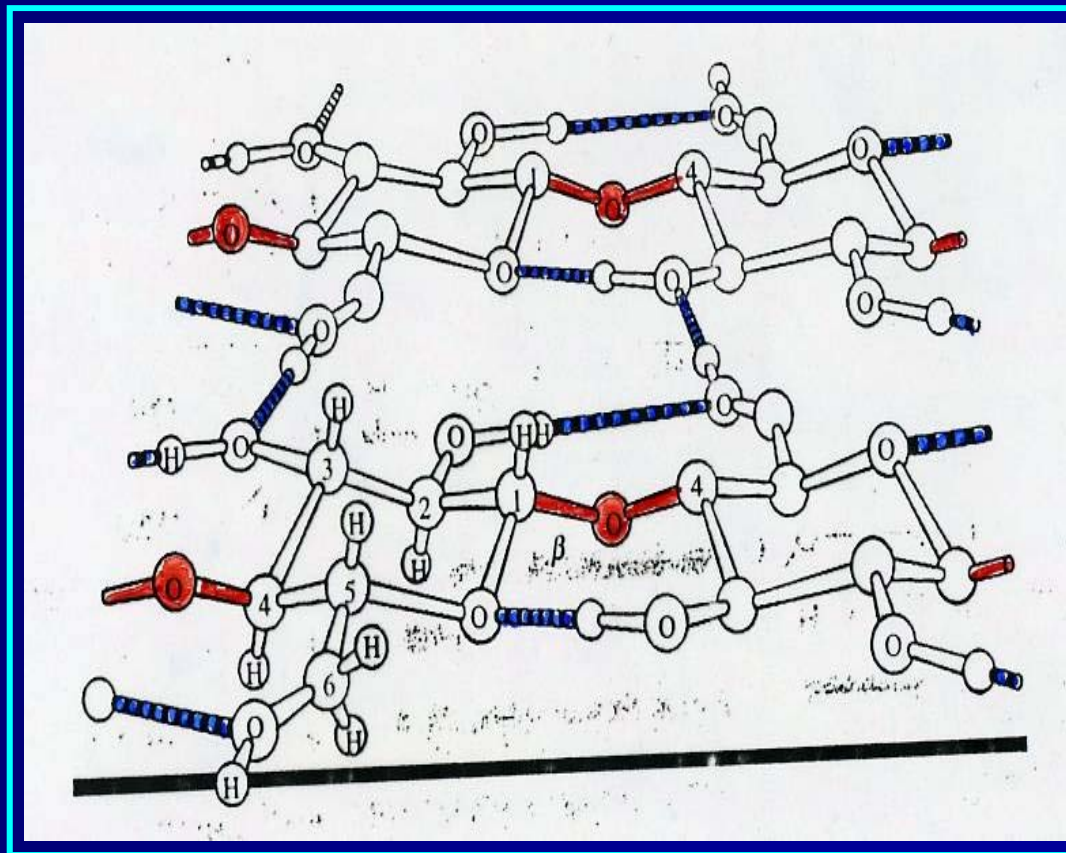
La sua **struttura laminare** è dovuta ai legami H tra molecole lineari che si estendono in tutte le direzioni.

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.

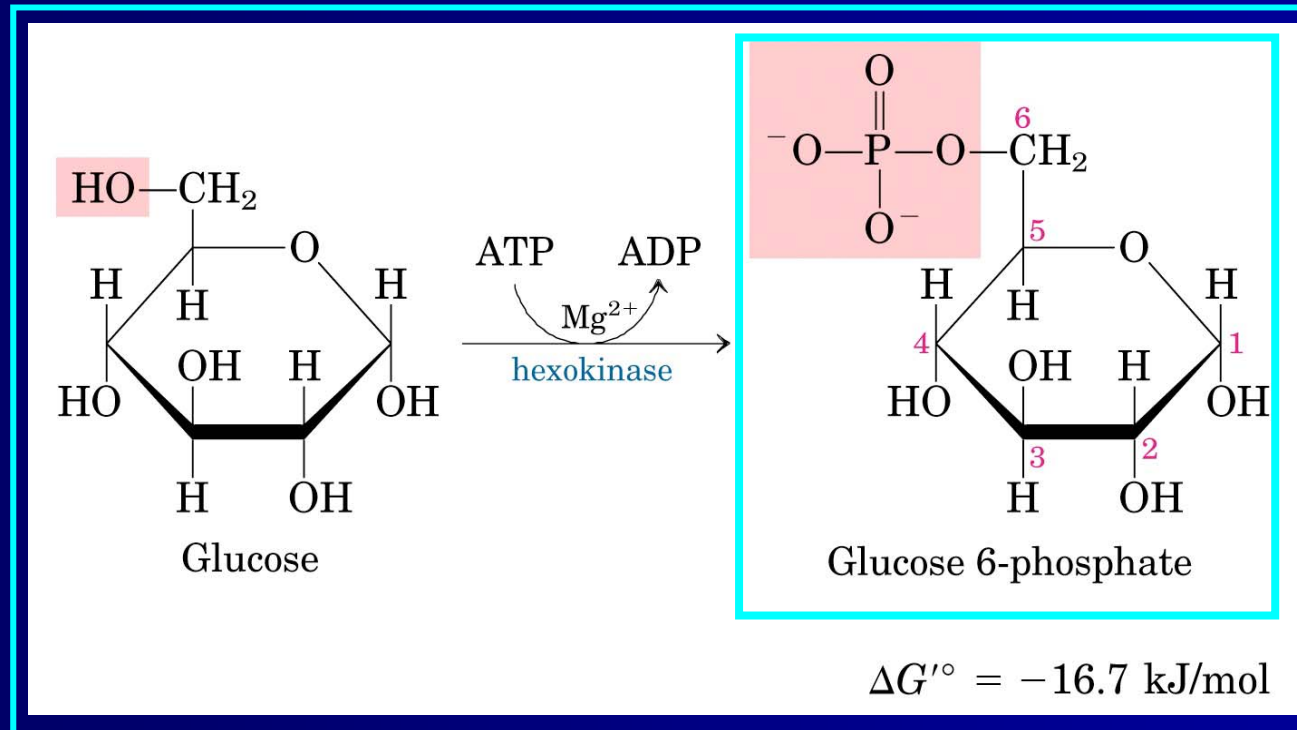


LA CELLULOSA



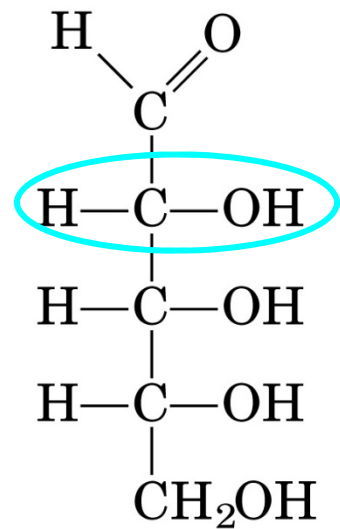
Essa è presente nel legno, cotone, canapa, lino, paglia, pannocchie di mais...

I FOSFATI DEGLI ZUCCHERI

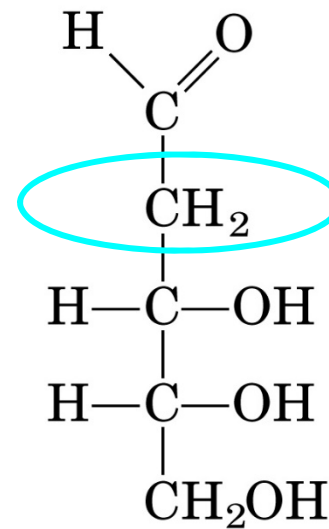


I DEOSSIZUCCHERI

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



D-Ribose,
an aldopentose



2-Deoxy-D-ribose,
an aldopentose

(c)