

Carboidrati

Strutture di base ed esempi dal mondo naturale

- Generalità
- I monosaccaridi: aldosi e chetosi
- La chiralità nei monosaccaridi
- Conformazione e configurazione
- Derivati degli zuccheri
- Il legame glicosidico
- Disaccaridi, polisaccaridi, glicosamminoglicani

Francesca Anna Scaramuzzo, PhD

Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria - Centro di Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria

francesca.scaramuzzo@uniroma1.it

Generalità

Saccaridi: dal greco *sákcharon*, zucchero

Carboidrati: dalla loro formula generale, $(C \cdot H_2O)_n$ con $n \geq 3$

Monosaccaridi: unità base

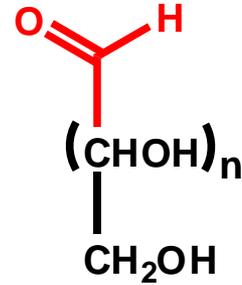
Polisaccaridi: polimeri formati da n monosaccaridi

Funzioni dei Carboidrati:

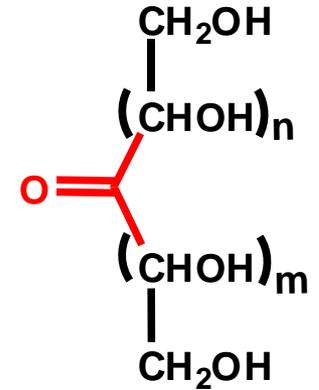
- Riserva di energia
- Funzione strutturale
- Funzione di riconoscimento e comunicazione intra- ed extra-cellulare

I Monosaccaridi

- Sono sintetizzati da precursori semplici (CO_2 e H_2O) durante la fotosintesi
- Hanno almeno 3 atomi di carbonio
- Strutturalmente sono derivati aldeidici o chetonici di alcoli poliossidrilici a catena lineare



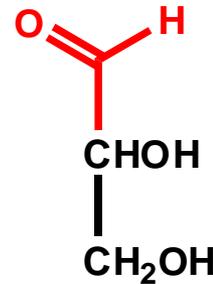
Aldosi



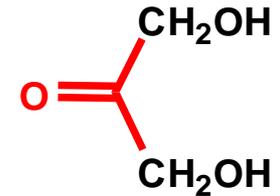
Chetosi

n° C totale = 3, 4, 5, 6.....

Triosi, tetrosi, pentosi, esosi...

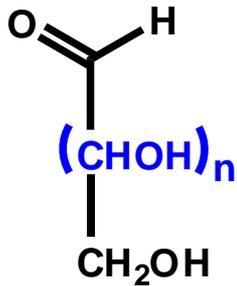


Gliceraldeide



Diidrossiacetone

La chiralità nei monosaccaridi



C asimmetrico (chirale)

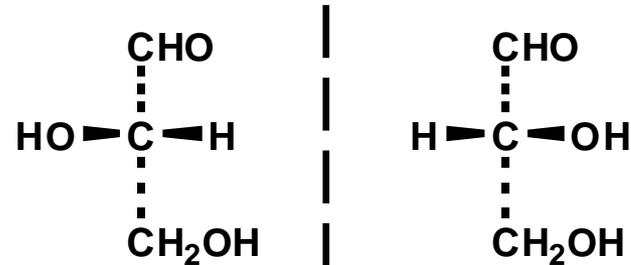


Se n è il numero di centri stereogenici, per ogni aldoso sono possibili 2^n stereoisomeri

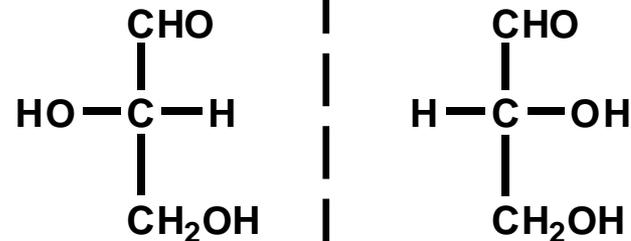
DOMANDA: Come si può estendere questo calcolo ai chetosi?

- Ai monosaccaridi si applica la convenzione di Fisher per la configurazione dei centri asimmetrici

Formule geometriche



Proiezioni di Fisher



L-gliceraldeide

D-gliceraldeide

Isomeria e Molecole Chirali

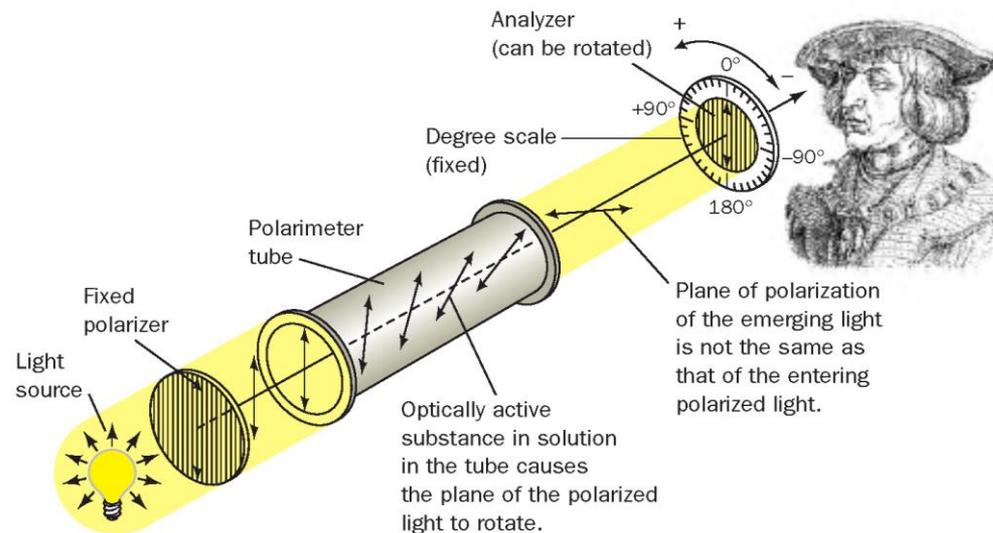
Isomeri: Composti diversi che hanno la stessa formula molecolare

Isomeri Strutturali

Isomeri con un diverso ordine con cui gli atomi sono legati tra di loro in una molecola

Stereoisomeri

Isomeri con lo stesso ordine con cui gli atomi sono legati tra di loro in una molecola, ma diversa orientazione nello spazio tra atomi o gruppi di atomi



Enantiomeri

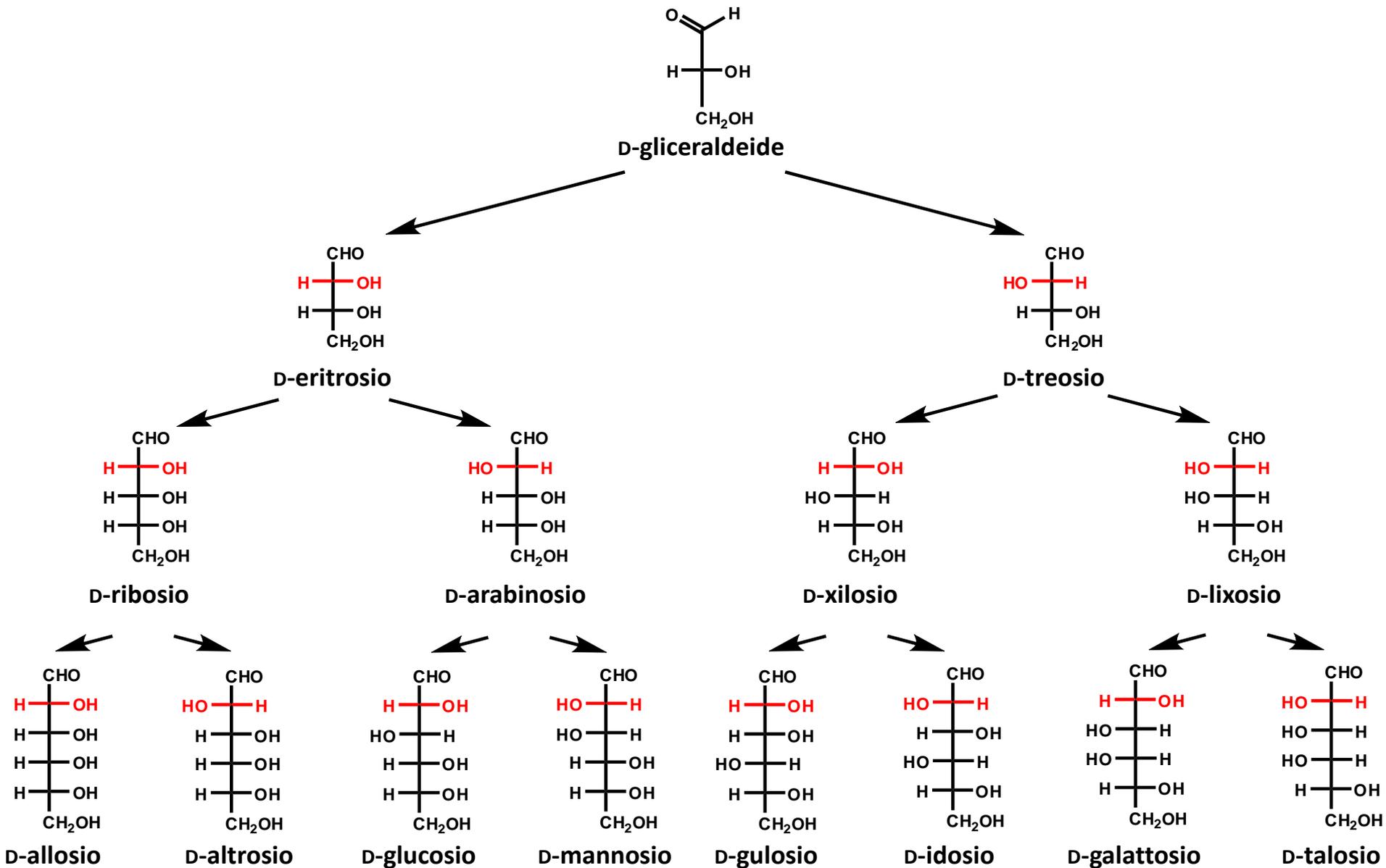
Stereoisomeri le cui molecole sono immagini speculari non sovrapponibili

Diastereomeri

Stereoisomeri le cui molecole non sono l'una l'immagine speculare dell'altra

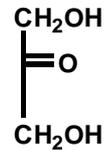
Le molecole otticamente attive non sono sovrapponibili alla loro immagine speculare

La serie dei D-aldosi con $3 \leq n^{\circ}C \leq 6$

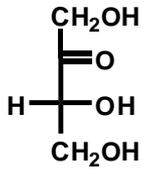


- **Epimeri:** zuccheri che differiscono soltanto per la configurazione intorno a un atomo di C

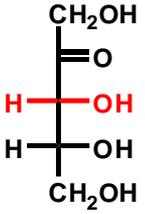
La serie dei D-chetosi con -CO- in 2 e $3 \leq n^{\circ}\text{C} \leq 6$



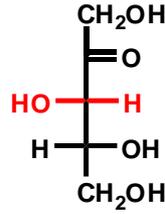
diidrossiacetone



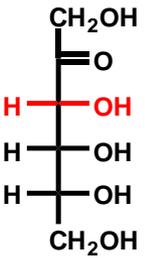
D-eritrosio



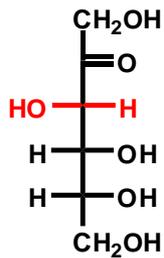
D-ribulosio



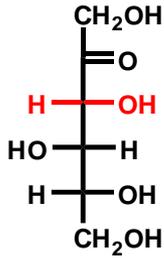
D-xilulosio



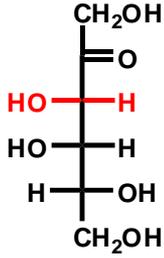
D-psicosio



D-fruttosio



D-sorbosio

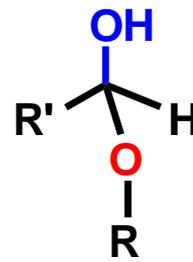
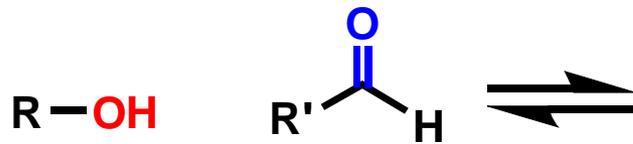


D-tagatosio

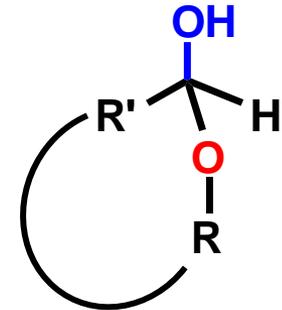
Conformazione e configurazione

- **Conformazioni:** Disposizioni tridimensionali degli atomi in una molecola risultanti dalla rotazione attorno a legami σ
- **Configurazioni:** Forme ottenibili per rottura e formazione di legami covalenti

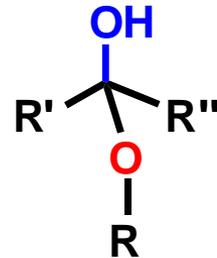
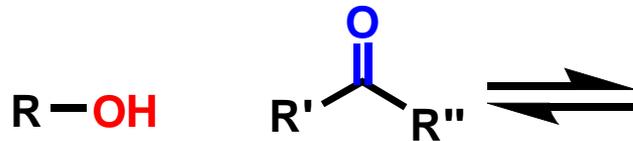
Dalla chimica organica si ricordi che:



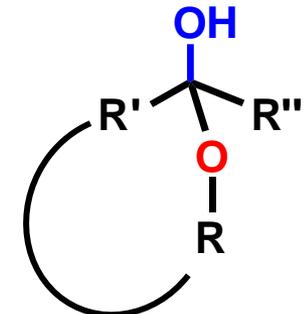
Emiacetale



Emiacetale ciclico



Emichetale



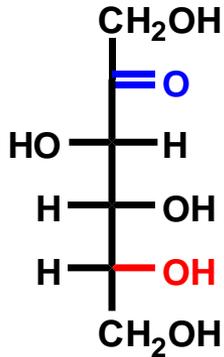
Emichetale ciclico

- **C anomero:** Stereocentro che si ottiene quando si forma un emiacetale / emichetale ciclico

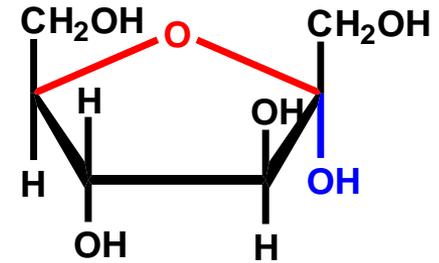
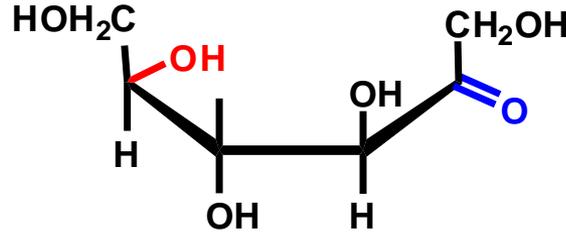
I monosaccaridi formano emiacetali ed emichetali ciclici per reazione intramolecolare

Conformazione e configurazione

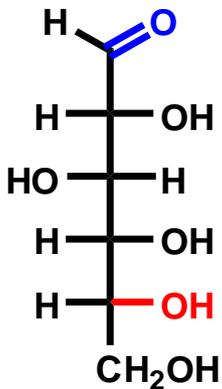
Nella ciclizzazione il C carbonilico, detto *anomero*, diventa chirale



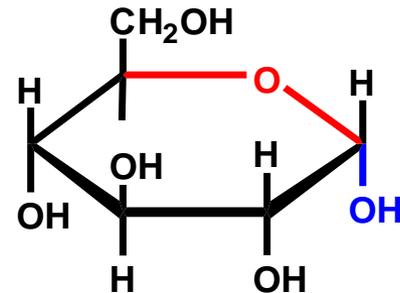
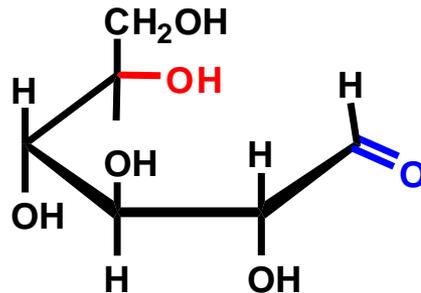
D-fruttosio (forma lineare)



α -D-fruttofuranosio (proiezione di Haworth)



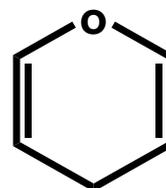
D-glucosio (forma lineare)



α -D-glucopiranosio (proiezione di Haworth)

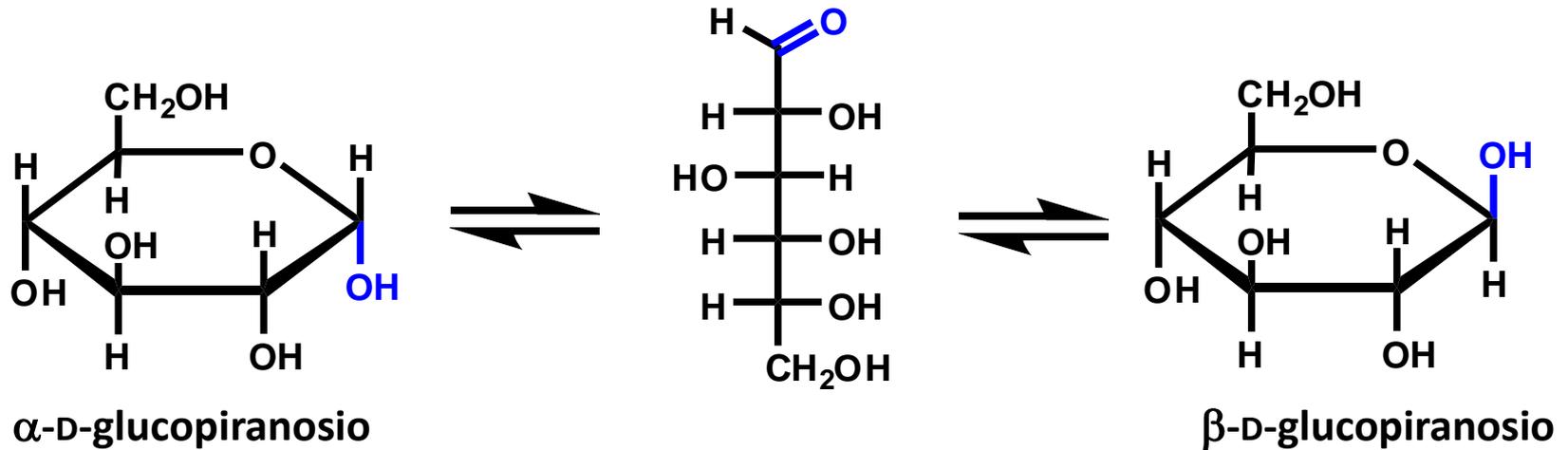


furano

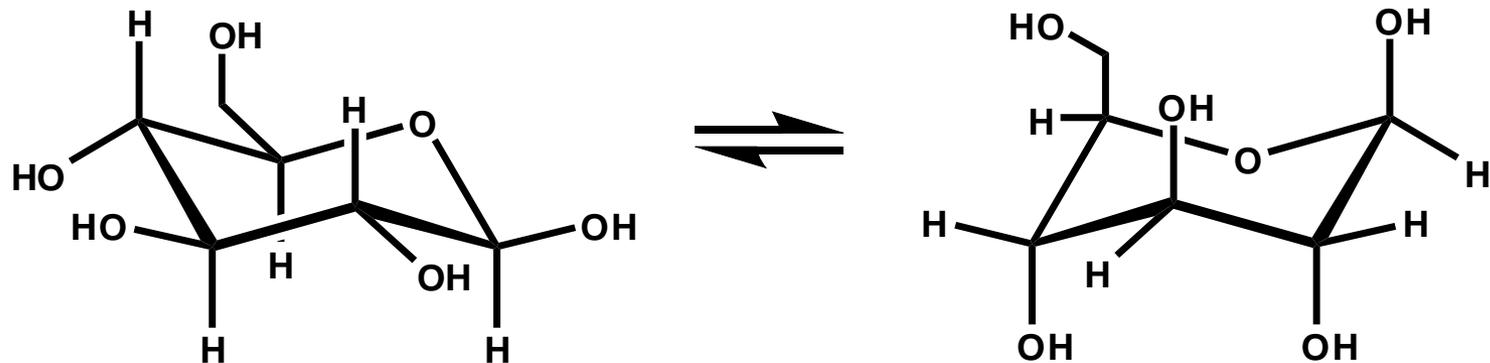


pirano

Conformazione e configurazione



I monosaccaridi in forma furanosa o piranosica non sono planari



Derivati degli zuccheri

Gruppi reattivi degli zuccheri:

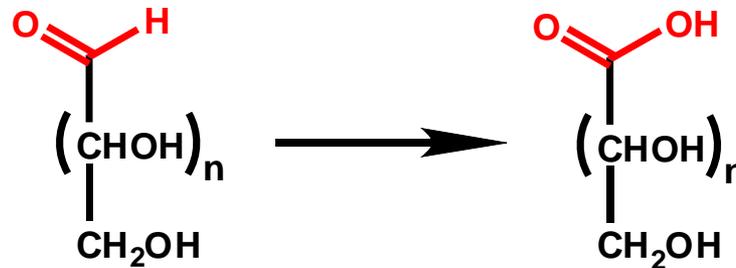
- ✓ **-CO-** (aldeidico o chetonico)
- ✓ **-OH**

Derivati degli zuccheri

Gruppi reattivi degli zuccheri:

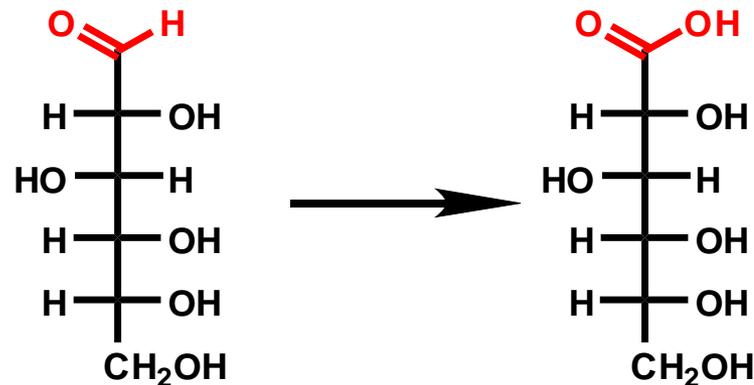
- ✓ $-\text{CO}-$ (aldeidico o chetonico)
- ✓ $-\text{OH}$

Ossidazione del gruppo aldeidico ad acido carbossilico per via chimica o enzimatica



Aldoso

Acido aldonic



D-glucosio

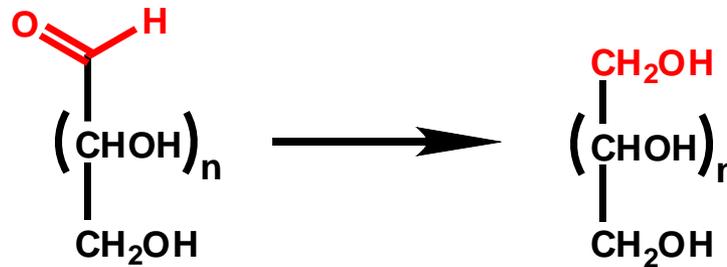
Acido D-gluconico

Derivati degli zuccheri

Gruppi reattivi degli zuccheri:

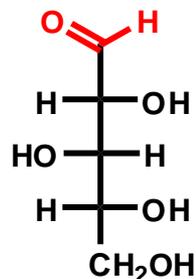
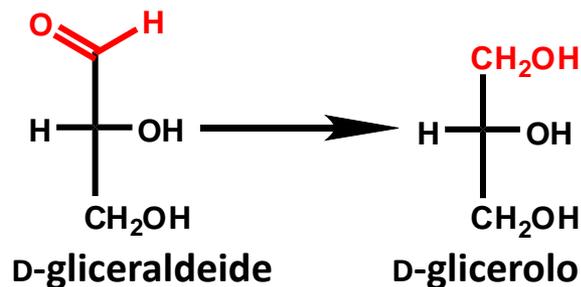
- ✓ -CO- (aldeidico o chetonico)
- ✓ -OH

Riduzione del gruppo aldeidico o chetonico ad alcol (es. NaBH_4)

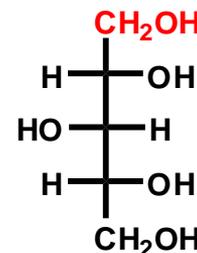


Aldoso

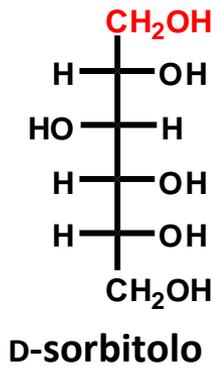
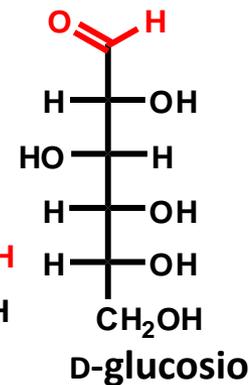
Alditolo



D-xilosio



D-xilitolo

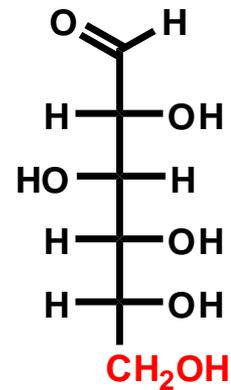


Derivati degli zuccheri

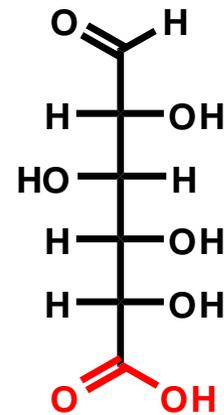
Gruppi reattivi degli zuccheri:

- ✓ $-\text{CO}-$ (aldeidico o chetonico)
- ✓ $-\text{OH}$

Ossidazione specifica di un gruppo alcolico primario degli aldosi ad acido carbossilico produce acidi uronici



D-glucosio



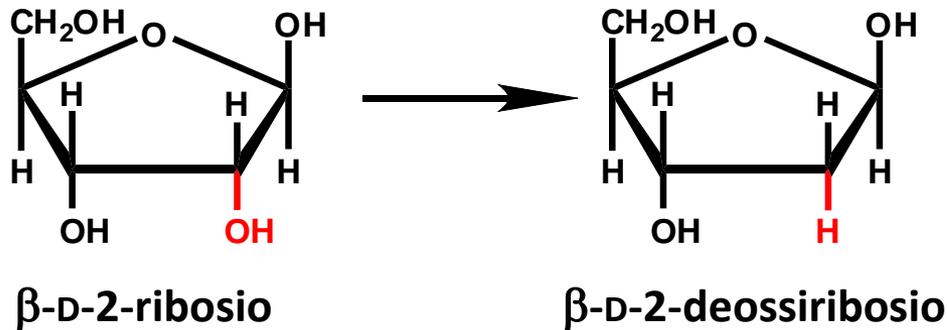
Acido D-glucuronico

Derivati degli zuccheri

Gruppi reattivi degli zuccheri:

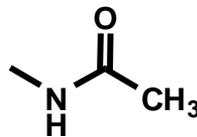
- ✓ $-\text{CO}-$ (aldeidico o chetonico)
- ✓ $-\text{OH}$

Sostituzione di un $-\text{OH}$ con $-\text{H}$ produce deossizuccheri

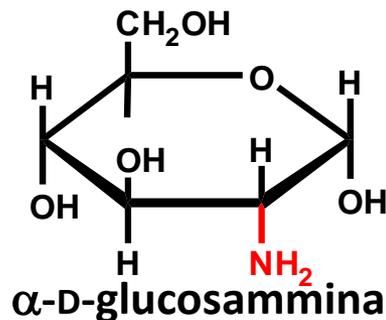


Sostituzione di uno o più $-\text{OH}$ con $-\text{NH}_2$ produce amminozuccheri

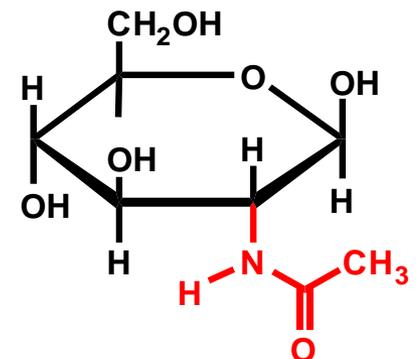
con



produce acetilamminozuccheri



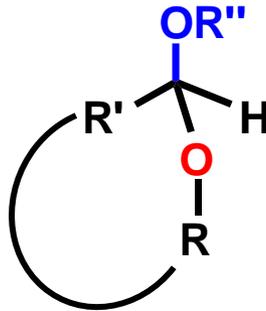
(2-ammino-2-deossi- $\alpha\text{-D}$ -glucopiranosio)



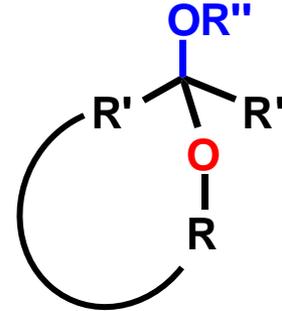
$N\text{-acetil-}\beta\text{-D-glucosammina}$

Il legame glicosidico

Il gruppo *anomero* di uno zucchero può dare reazione di condensazione con un alcol, formando acetali o chetali ciclici, detti *glicosidi*

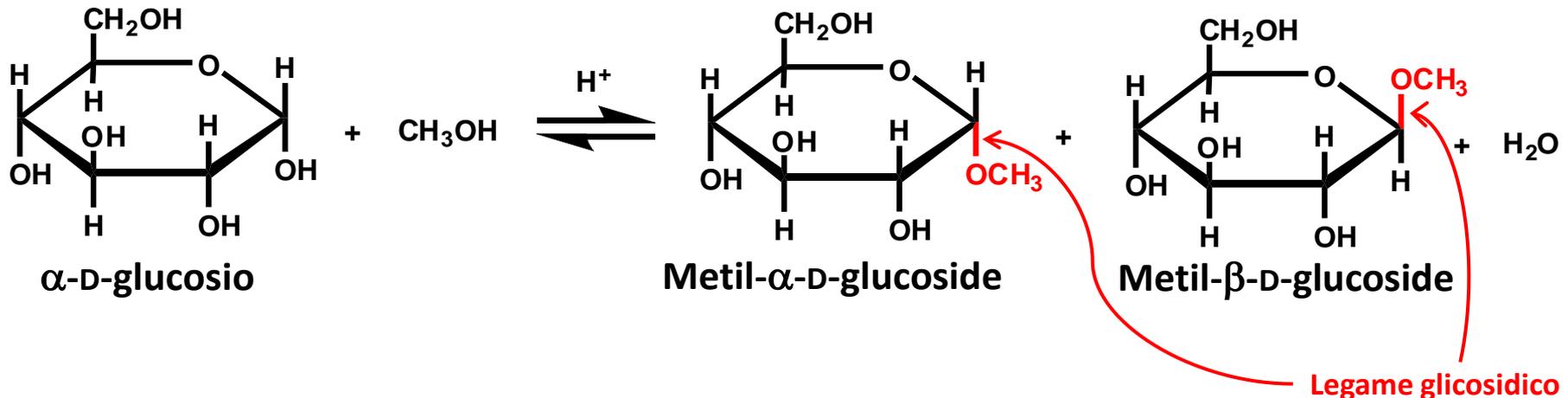


Acetale ciclico



Chetale ciclico

Legame glicosidico: legame tra C anomero e O dell'alcol



Legame N-glicosidico: legame tra C anomero e un gruppo amminico

Polisaccaridi (Glicani)

Generalità

- Polimeri formati da n monosaccaridi
- Possono essere formati da un solo tipo di monosaccaridi (omopolisaccaridi) o da più tipi di monosaccaridi (eteropolisaccaridi)
- Possono essere lineari o ramificati

Tecniche di indagine per capire la struttura

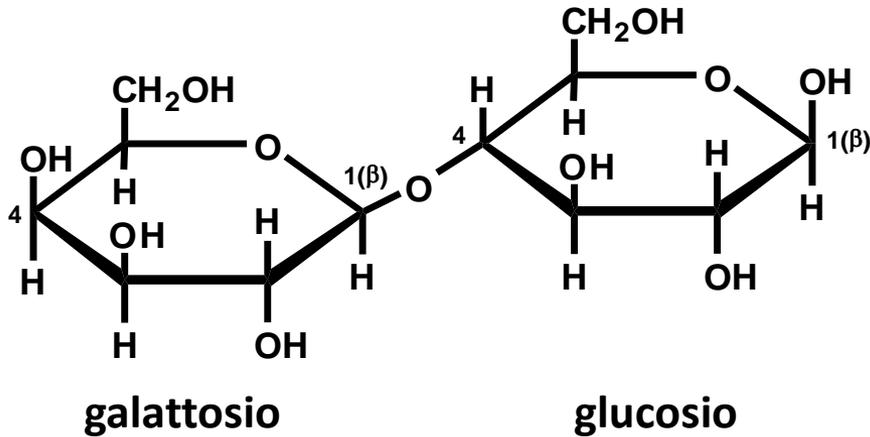
- Uso di enzimi (es. esoglicosidasi, endoglicosidasi) che idrolizzano i singoli residui
- NMR

Funzione degli oligosaccaridi

- Funzione strutturale
- Funzione di riconoscimento (es. antigeni dei gruppi sanguigni ABO come marcatori immunologici)
- Regolazione di processi intracellulari (es. trasporto di proteine)
- Riconoscimento extracellulare
- In alcuni casi, la presenza di *glicoforme* rende difficile individuare la funzione della glicosilazione

Lattosio

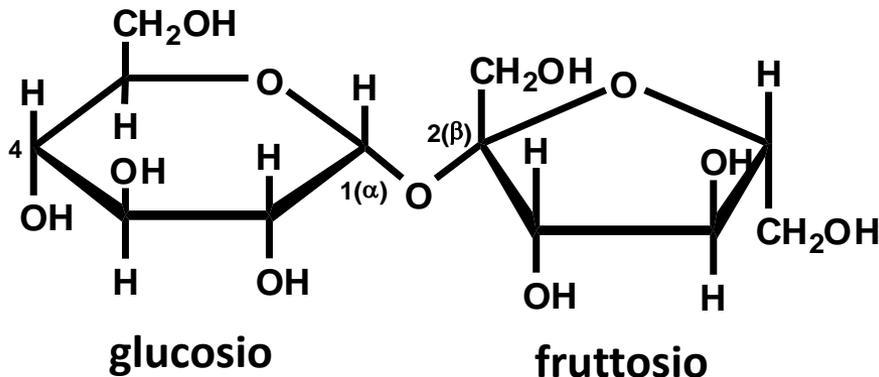
O-β-D-galattopiranosil-(1→4)-D-glucopiranosio



- Ha un gruppo anomeroico libero: è uno **zucchero riducente**
- *In vivo* è idrolizzato dalla β-D-galattosidasi (lattasi) nell'intestino
- *In vivo* il galattosio è epimerizzato in glucosio
- In assenza di β-galattosidasi subisce fermentazione batterica nel colon, con formazione di CO₂, H₂ e acidi organici

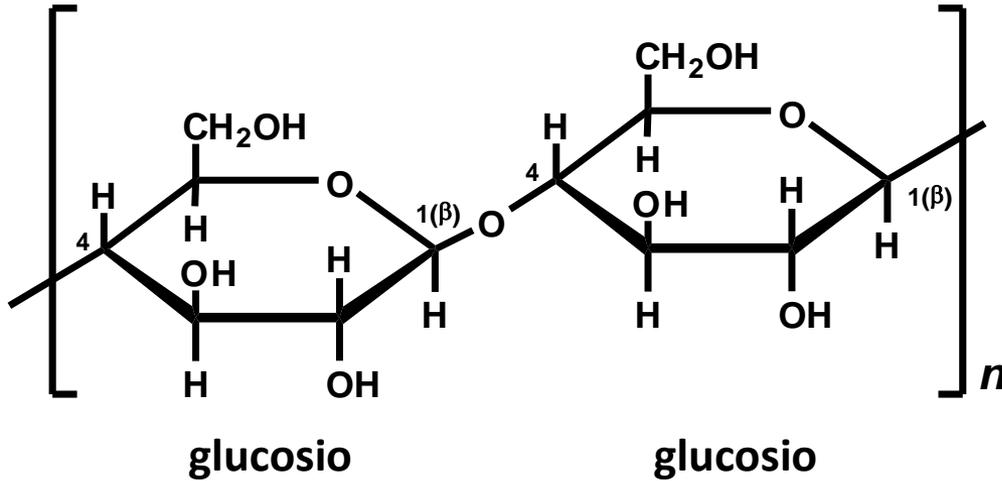
Saccarosio

O-α-D-glucopiranosil-(1→2)-β-D-fruttofuranoside



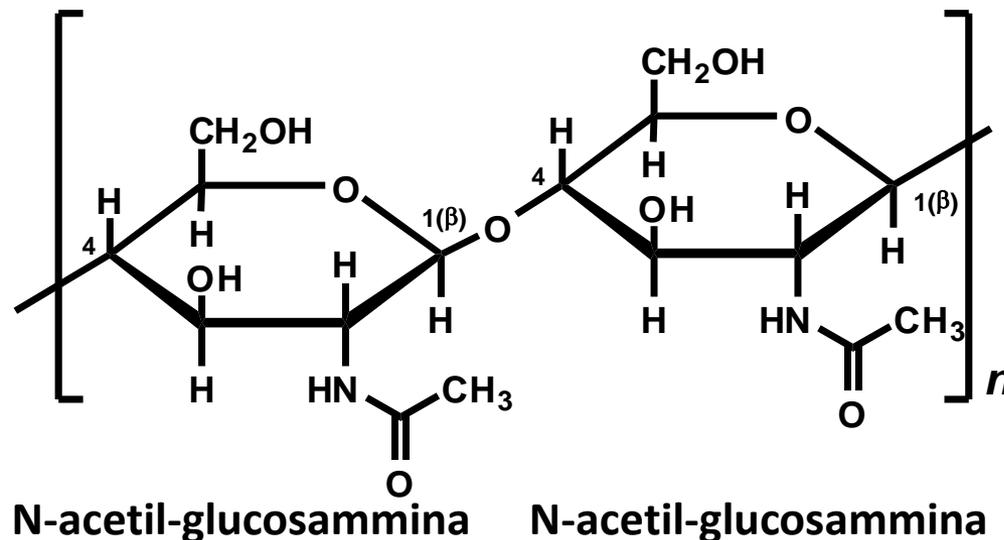
- È il comune zucchero da tavola
- È la forma principale in cui vengono trasferiti i carboidrati nelle piante

Cellulosa



- Polimero lineare di 15k unità di D-glucosio unite da legami β (1 \rightarrow 4) glicosidici
- Componente strutturale della parete delle piante
- Ogni fibra è composta da 40 catene parallele con legami H intermolecolari
- Ogni anno ne vengono prodotti e degradati 10^{15} kg
- È degradata dalle cellulasi nell'intestino degli erbivori

Chitina

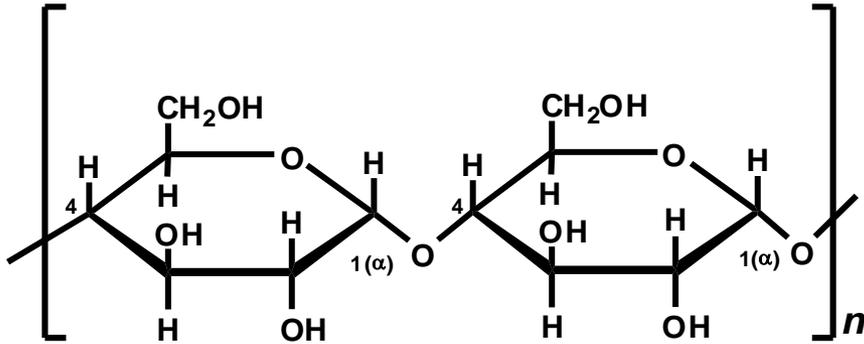


- Omopolimero di N-acetil-D-glucosammina unite da legami β (1 \rightarrow 4) glicosidici
- Componente strutturale principale dell'esoscheletro di crostacei, insetti e ragni
- Componente della parete cellulare di funghi e alghe

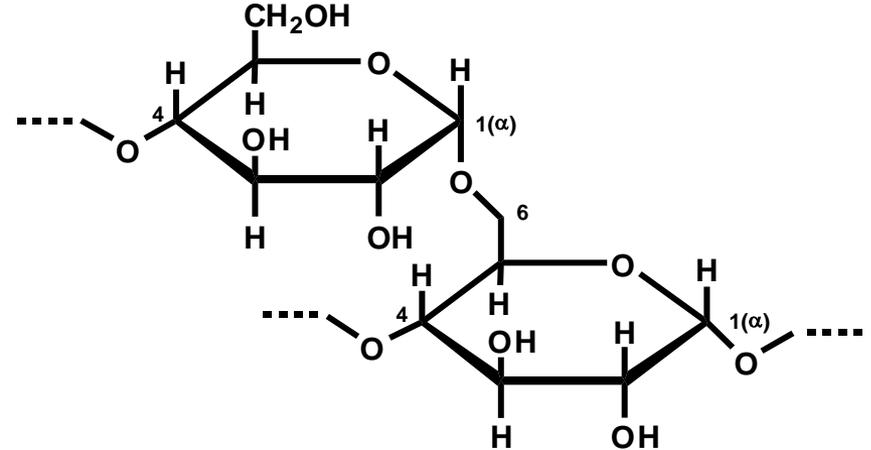
Amido

- Principale forma di conservazione degli zuccheri nelle piante
- Miscela di α -amilosio e amilopectina

α -amilosio



amilopectina



- Polimero lineare di D-glucosio uniti da legami α (1 \rightarrow 4) glicosidici
- Conformazione elicoidale
- Polimero ramificato costituito da unità di D-glucosio unite da legami α (1 \rightarrow 4) glicosidici, con ramificazioni α (1 \rightarrow 6) ogni 24-30 residui
- La conservazione del glucosio sotto forma di amido permette il controllo della pressione osmotica
- La digestione dell'amido avviene tramite amilasi, α -glucosidasi ed enzima deramificante

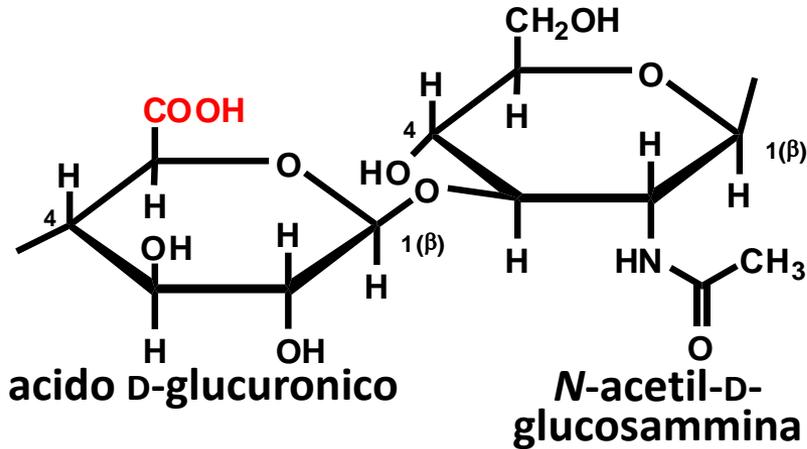
Glicogeno

- Principale forma di conservazione degli zuccheri negli animali
- Si trova soprattutto in granuli presenti in muscolo scheletrico e fegato
- Struttura simile ad amilopectina, ma con più ramificazioni

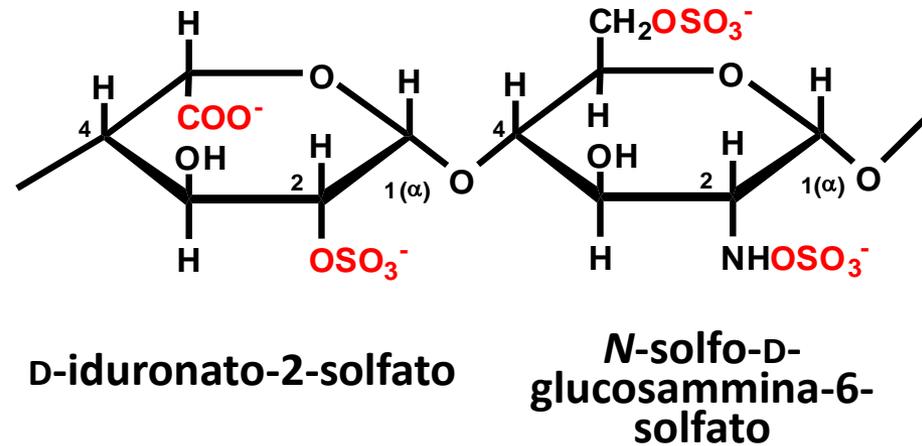
Glicosamminoglicani

- Polisaccaridi non ramificati contenenti acidi uronici e esosammine
- Si trovano negli spazi extracellulari del tessuto connettivo (cartilagini, tendini...)

acido ialuronico



eparina



- Polimero lineare di 250 25k disaccaridi uniti da legami β (1 \rightarrow 4) glicosidici
- Le unità del disaccaride sono unite con legami β (1 \rightarrow 3) glicosidici
- Si trova nel tessuto connettivo, nel liquido sinoviale, nell'umor vitreo
- Molecola rigida con gruppi anionici esposti e molecole di H₂O

- Polimero con in media 2.5 gruppi solforici per disaccaride
- È il polimero più carico nei tessuti dei mammiferi
- Si trova nei granuli dei mastociti sulle pareti delle arterie
- Inibisce la coagulazione del sangue e viene rilasciata a seguito di un danno
- È largamente usata in ambito clinico