

Prof. Giorgio Sartor

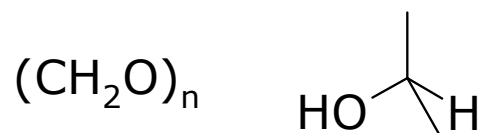
# Zuccheri e carboidrati

Copyright © 2001-2019 by Giorgio Sartor.  
All rights reserved.

Versione 1.5 – Feb-19

1

## Carboidrati



- Monosaccaridi – zuccheri semplici con più gruppi. In base al numero di atomi di carbonio (3, 4, 5, 6), un monosaccaride è un trioso, tetroso, pentoso o un esoso.
- Disaccaridi - due unità monosaccaridiche legate covalentemente.
- Oligosaccaridi - alcune unità monosaccaridiche legate covalentemente.
- Polisaccaridi – polimeri che consistono in catene di unità monosaccaridiche o disaccaridiche.

V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

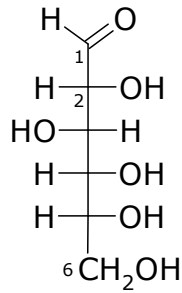
- 2 -

2

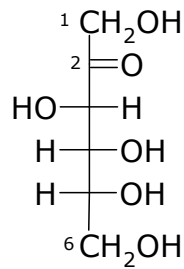
# Monosaccaridi

Aldosi (per es. glucoso) hanno un gruppo aldeidico ad un'estremità.

Chetosi (per es. fruttosio) hanno un gruppo chetonico generalmente in posizione C2.



**D-Glucoso**



**D-Fruttosio**

V.1.5 © gsartor 2001-2019

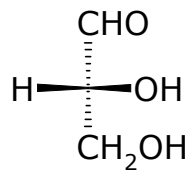
Zuccheri e carboidrati

- 3 -

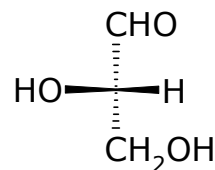
3

# Isomeria ottica

Gli zuccheri si definiscono D e L basandosi sulla configurazione dell'unico C asimmetrico nella gliceraldeide.

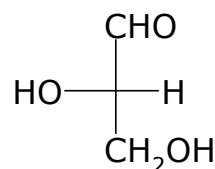
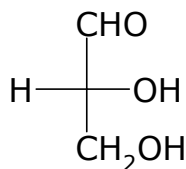


**D-Gliceraldeide**



**L-Gliceraldeide**

(proiezioni di Fisher)



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

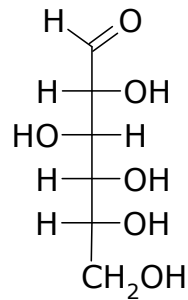
- 4 -

4

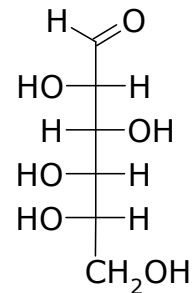
# Nomenclatura

Per gli zuccheri con più di un centro chirale, D e L si riferiscono al C asimmetrico più distante dal gruppo aldeidico o chetonico.

La maggior parte degli zuccheri naturali sono isomeri D.



**D-Glucoso**



**L-Glucoso**

V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

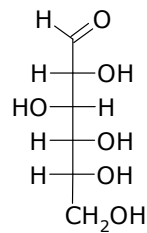
- 5 -

5

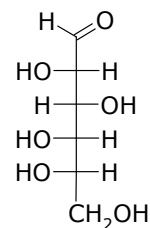
# Nomenclatura

Gli zuccheri D ed L sono immagini speculari l'uno dell'altro.

Hanno lo stesso nome (D-glucoso e L-glucoso).



**D-Glucoso**



**L-Glucoso**

Gli altri stereoisomeri hanno nomi diversi (glucoso, mannosio, galattoso, ecc.).

Il numero degli stereoisomeri è  $2^n$ , dove n è il numero dei centri di asimmetria.

Gli aldosesi hanno 4 centri asimmetrici. Ci sono quindi  $2^4=16$  stereoisomeri (8 D-aldosesi e 8 L-aldosesi).

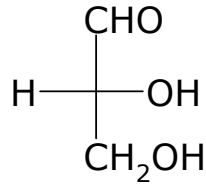
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

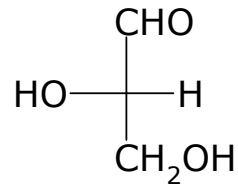
- 6 -

6

## Gliceraldeide



**D-Gliceraldeide**



**L-Gliceraldeide**

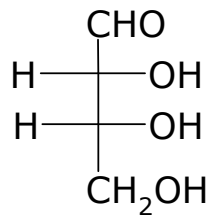
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

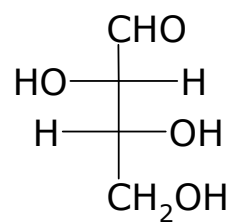
- 7 -

7

## Due D-aldotetrosi



**D-Eritrosio**



**D-Treosio**

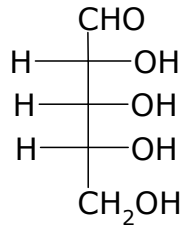
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

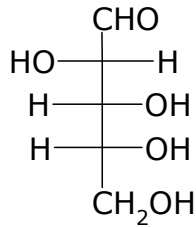
- 8 -

8

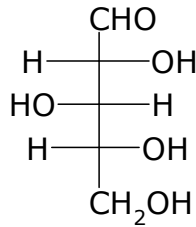
## Quattro D-aldopentosi



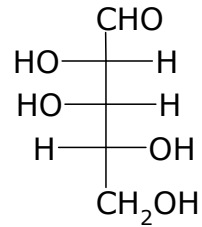
**D-Riboso**



**D-Arabinoso**



**D-Xiloso**



**D-Lixoso**

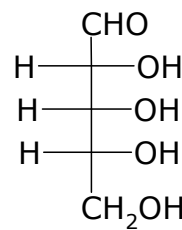
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

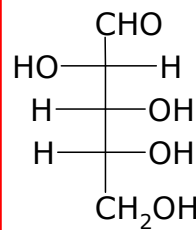
- 9 -

9

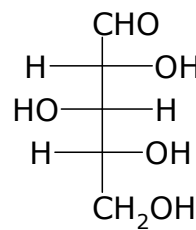
## Quattro D-aldopentosi



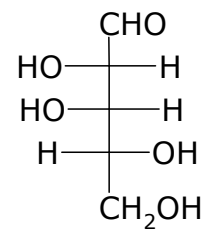
**D-Riboso**



**D-Arabinoso**



**D-Xiloso**



**D-Lixoso**

V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

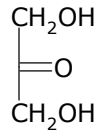
- 10 -

10



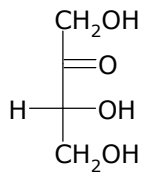
# Chetozuccheri

Vi è un solo chetotrioso:

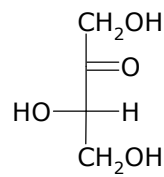


## Diidrossiacetone

Vi sono quindi 2 chetotetrosi stereoisomeri



## D-Eritrulosio



## L-Eritrulosio

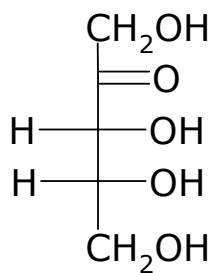
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

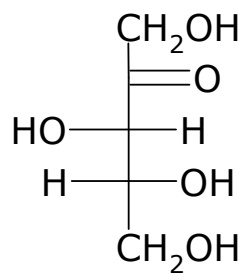
- 13 -

13

# Due D-chetopentosi



## D-Ribuloso



## D-Xiluloso

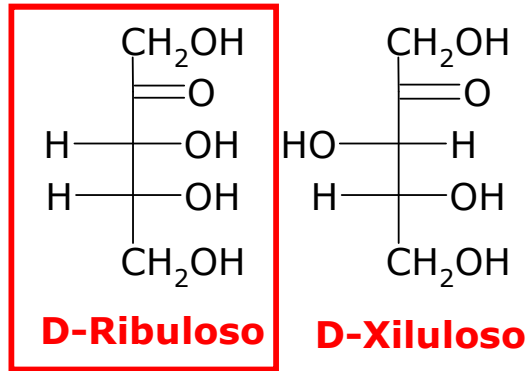
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 14 -

14

## Due D-chetopentosi



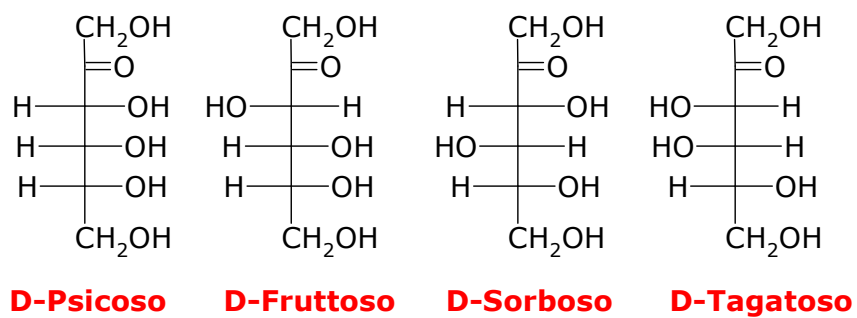
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 15 -

15

## Quattro D-chetoesosi



V.1.5 © gsartor 2001-2019

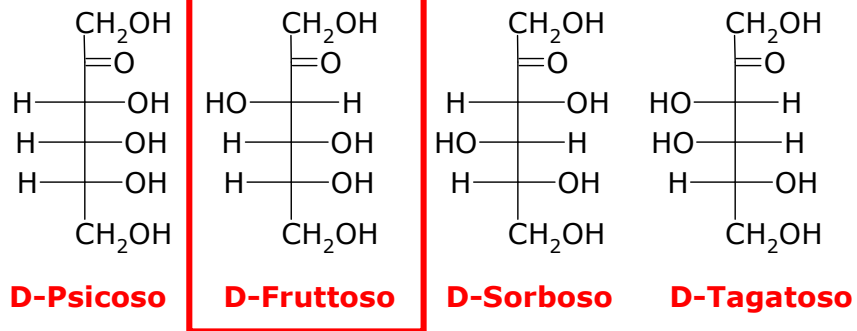
Zuccheri e carboidrati

- 16 -

16



## Quattro D-chetoesosi



V.1.5 © gsartor 2001-2019

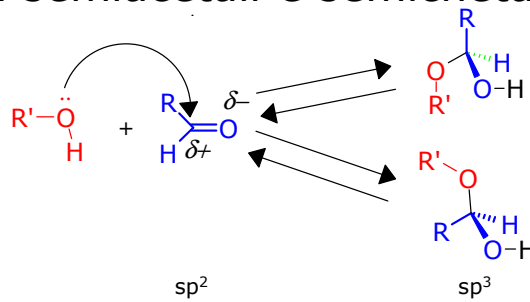
Zuccheri e carboidrati

- 17 -

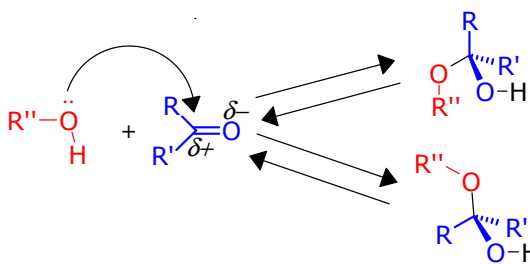
17

## Formazione di semiacetali e semichetali

Un'aldeide può reagire con un alcol per formare un semiacetale.



Un chetone può reagire con un alcol per formare un semichetale.



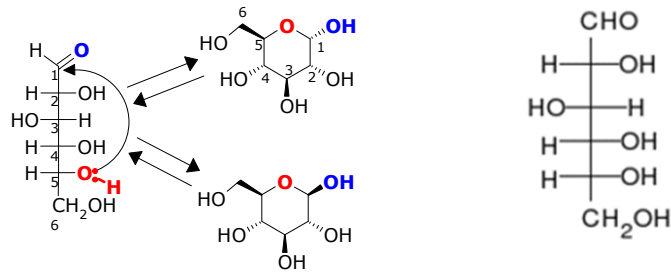
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 18 -

18

Pentosi ed esosi possono ciclizzare attraverso la reazione tra un OH distale e il gruppo chetonico.



Il glucosio forma un semiacetale intramolecolare tra il C1 aldeidico e l'OH in C5 per formare un ciclo a sei termini (struttura piranosica, dal pirano).

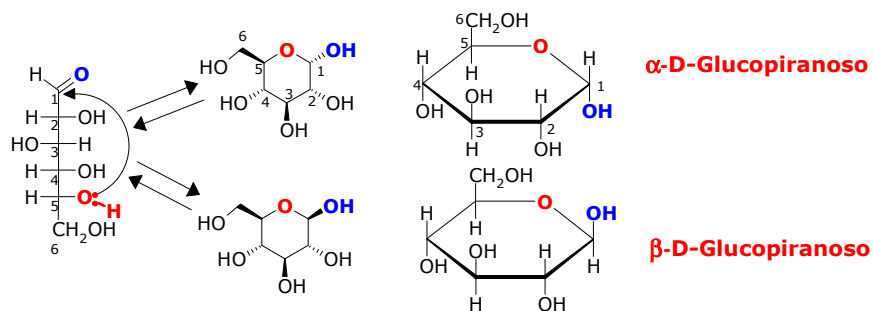
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 19 -

19

Pentosi ed esosi possono ciclizzare attraverso la reazione tra un OH distale e il gruppo chetonico.



Il glucosio forma un semiacetale intramolecolare tra il C1 aldeidico e l'OH in C5 per formare un ciclo a sei termini (struttura piranosica, dal pirano).

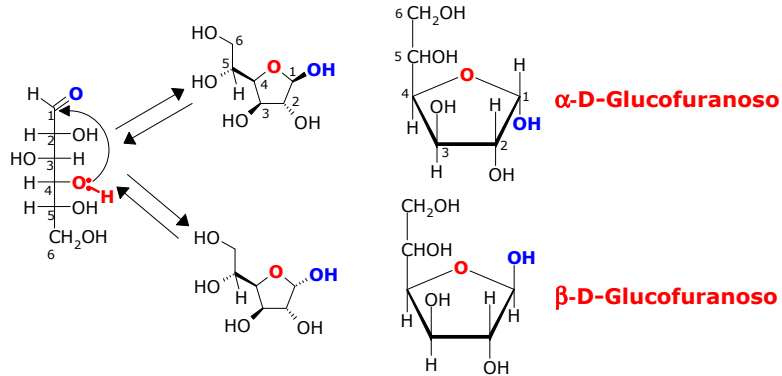
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 20 -

20

Pentosi ed esosi possono ciclizzare attraverso la reazione tra un OH distale e il gruppo chetonico.



Il glucosio potrebbe anche formare un semiacetale intramolecolare tra il C1 aldeidico e l'OH in C4 per formare un ciclo a cinque termini (struttura furanosica, dal furano).

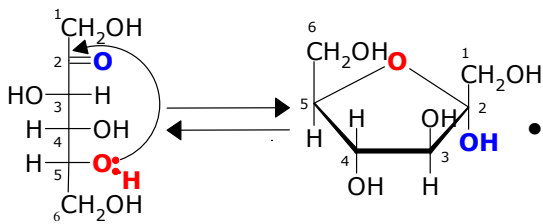
La struttura a cinque termini è però molto meno stabile di quella a sei termini.

V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 21 -

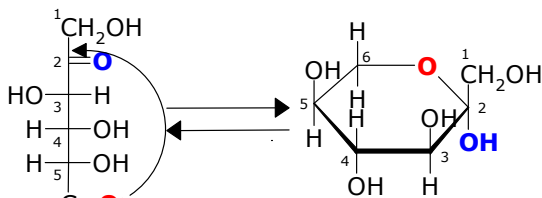
21



**α-D-fructofuranoso**

• Il fruttosio forma semichetali ciclici

- a 6-membri (anello piranosico) per reazione tra il gruppo chetonico in C2 e l'OH in C6, o
- a 5-membri (anello furanosico) per reazione tra il gruppo chetonico in C2 e l'OH in C5.



**α-D-fruttopiranosio**

V.1.5 © gsartor 2001-2019

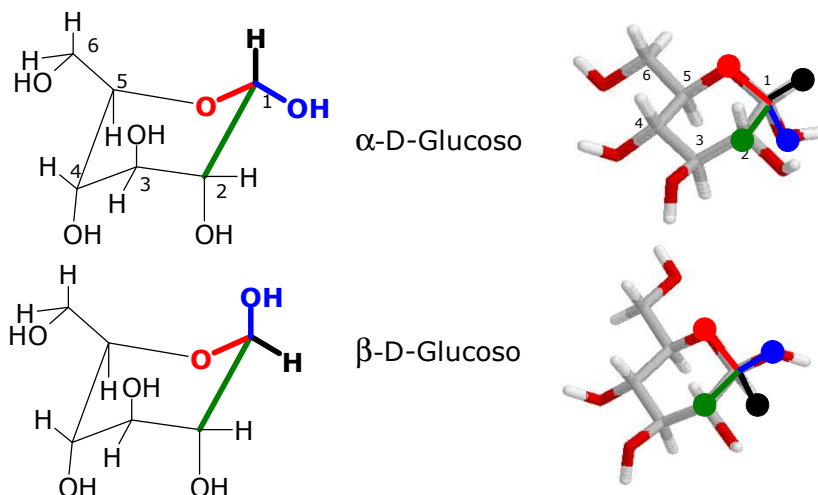
Zuccheri e carboidrati

- 22 -

22



A causa degli angoli di legame del carbonio  $sp^3$  la configurazione che uno zucchero in forma ciclica assume può essere a sedia o barca (come i cicloalcani).



V.1.5 © gsartor 2001-2019

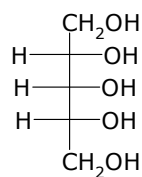
Zuccheri e carboidrati

- 25 -

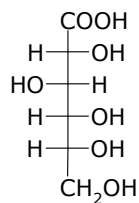
25

## Derivati degli zuccheri

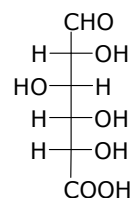
- Alcoli
  - Per riduzione del gruppo aldeidico o chetonico
- Acidi
  - Per ossidazione del gruppo aldeidico o del gruppo alcolico I



**D-Ribitolo**



**Acido D-Gluconico**



**Acido D-Glucuronico**

V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

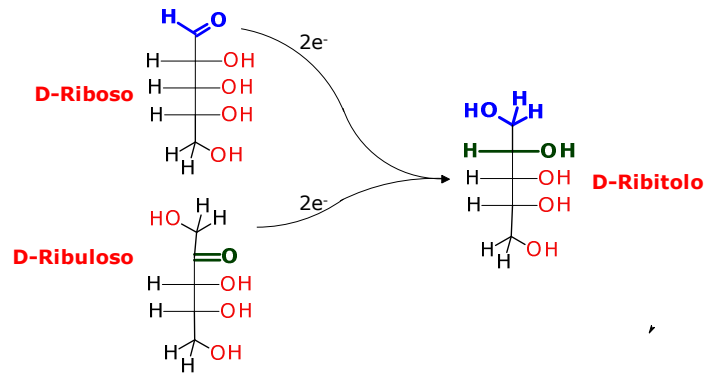
- 26 -

26

# Derivati degli zuccheri

- Alcoli

- Per riduzione del gruppo aldeidico o chetonico



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

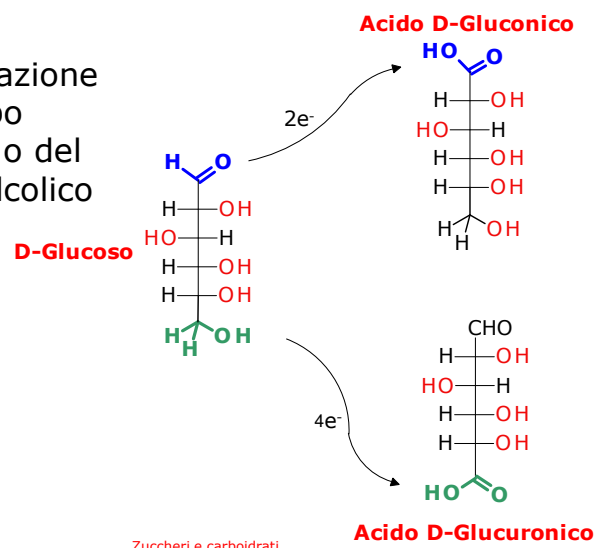
- 27 -

27

# Derivati degli zuccheri

- Acidi

- Per ossidazione del gruppo aldeidico o del gruppo alcolico I



V.1.5 © gsartor 2001-2019

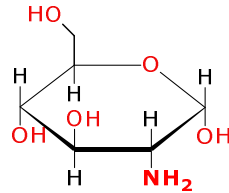
Zuccheri e carboidrati

- 28 -

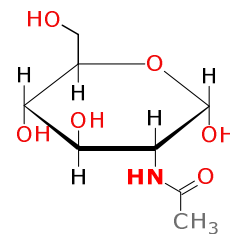
28

## Derivati degli zuccheri

- Aminozuccheri

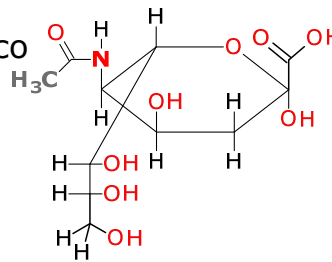


$\alpha$ -D-glucosamina



$\alpha$ -D-N-acetilglucosamina

- Acido N-acetilneuraminico (Acido Sialico)



V.1.5 © gsartor 2001-2019

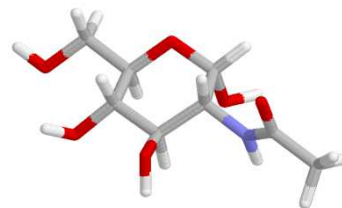
Zuccheri e carboidrati

- 29 -

29

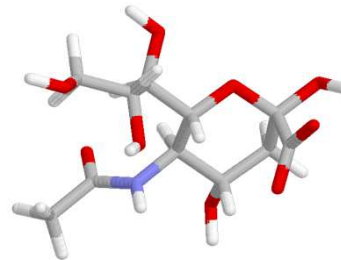
## Derivati degli zuccheri

- Aminozuccheri



$\alpha$ -D-N-acetilglucosamina

- Acido N-acetilneuraminico (Acido Sialico)



V.1.5 © gsartor 2001-2019

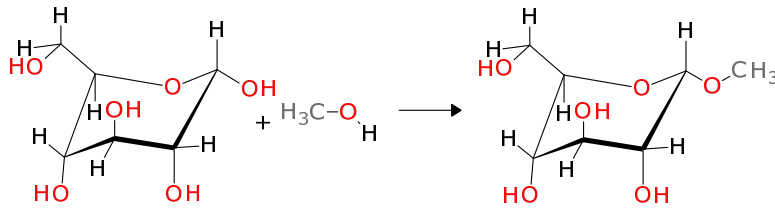
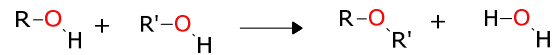
Zuccheri e carboidrati

- 30 -

30

## Legame glicosidico

- Il gruppo OH anomerico può formare un legame etereo con un altro alcol:



- In questo caso si forma il metilglucoside
- Il legame *glicosidico* impedisce la formazione dell'equilibrio fra gli anomeri.

V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

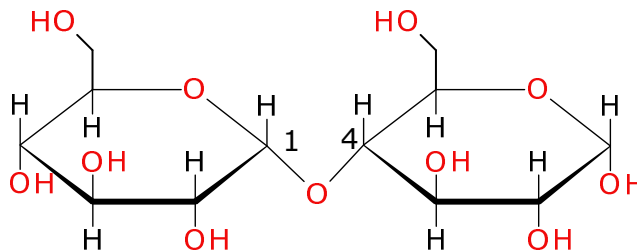
- 31 -

31

## Disaccaridi

- Maltosio

- Prodotto di degradazione dell'amido, è un disaccaride formato da due unità di glucosio legate da un legame  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  glicosidico tra l'OH in C1 di una molecola di glucosio e l'OH in C4 di un'altra.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 32 -

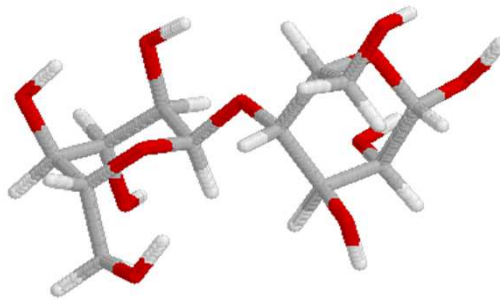
32



# Disaccaridi

- Maltosio

- Prodotto di degradazione dell'amido, è un disaccaride formato da due unità di glucosio legate da un legame  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  glicosidico tra l'OH in C1 di una molecola di glucosio e l'OH in C4 di un'altra.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

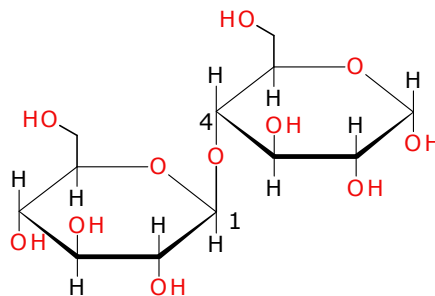
- 33 -

33

# Disaccaridi

- Cellobiosio

- Prodotto di degradazione della cellulosa, è un disaccaride formato da due unità di glucosio legate da un legame  $\beta(1 \rightarrow 4)$  glicosidico tra l'OH in C1 di una molecola di glucosio e l'OH in C4 di un'altra.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

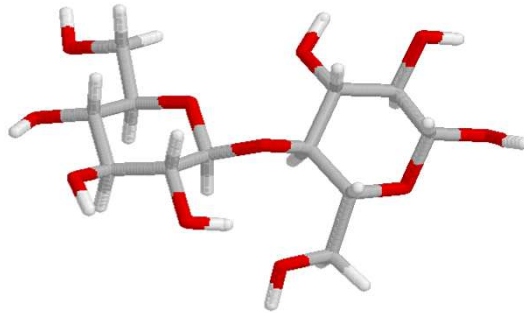
- 34 -

34

# Disaccaridi

- Cellobiosio

- Prodotto di degradazione della cellulosa, è un disaccaride formato da due unità di glucosio legate da un legame  $\beta(1 \rightarrow 4)$  glicosidico tra l'OH in C1 di una molecola di glucosio e l'OH in C4 di un'altra.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

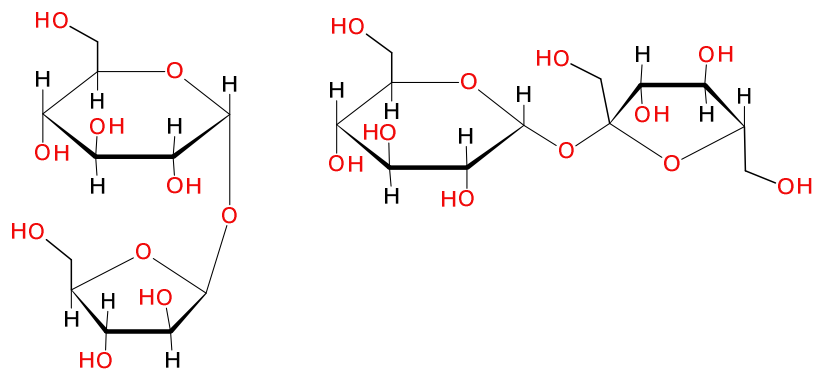
- 35 -

35

# Disaccaridi

- Saccarosio

- Lo zucchero di canna, è un eterodisaccaride formato da una unità di glucosio ed una di fruttosio connessi da un legame diglicosidico  $\alpha(1 \rightarrow 2)\beta$



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

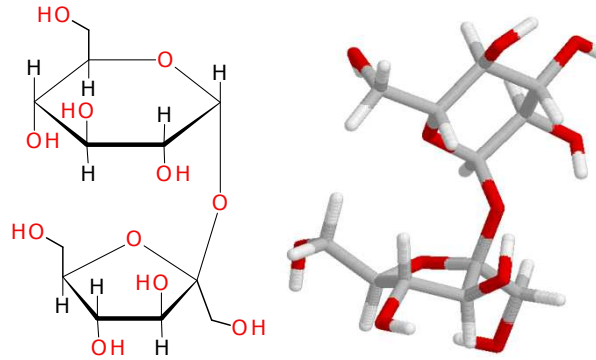
- 36 -

36

# Disaccaridi

- Saccarosio

- Lo zucchero di canna, è un eterodisaccaride formato da una unità di glucosio ed una di fruttosio connessi da un legame diglicosidico  $\alpha(1 \rightarrow 2)\beta$



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

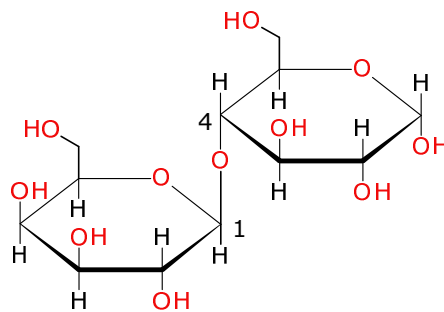
- 37 -

37

# Disaccaridi

- Lattosio

- Zucchero del latte, è un disaccaride formato da una unità di glucosio e una di galattosio legate da un legame  $\beta(1 \rightarrow 4)$  glicosidico tra l'OH in C1 della molecola di galattosio e l'OH in C4 del glucosio



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

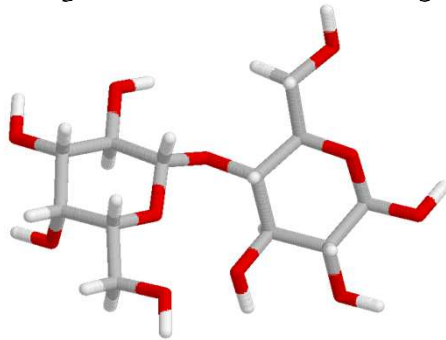
- 38 -

38

# Disaccaridi

- Lattosio

- Zucchero del latte, è un disaccaride formato da una unità di glucosio e una di galattosio legate da un legame  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  glicosidico tra l'OH in C1 della molecola di galattosio e l'OH in C4 del glucosio



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 39 -

39

# Polisaccaridi

- Negli organismi i polisaccaridi hanno varie funzioni:
  - Di deposito dei monosaccaridi:
    - Amilosio e amilopectina (amido), Glicogeno
  - Strutturale
    - Cellulosa, Mucopolisaccaridi
  - Di adesione e riconoscimento
    - Eparansolfato, eparina
    - Proteoglicani e glicoproteine

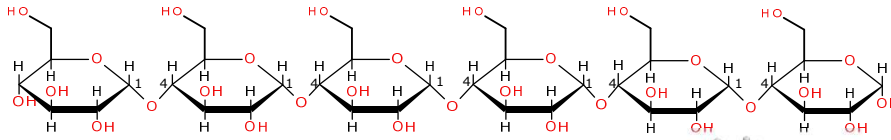
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

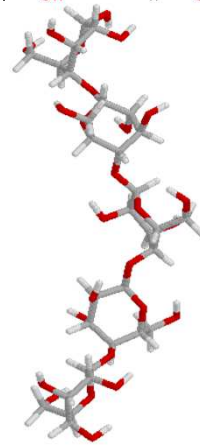
- 40 -

40

## Polisaccaridi di deposito



- Le piante conservano il glucosio come amilosio o amilopectina, questi sono polimeri del glucosio comunemente chiamati amido. La forma polimerica del glucosio minimizza l'effetto osmotico.
- L'Amilosio è un polimero con legami  $\alpha(1\rightarrow4)$  che assume una conformazione ad elica.
- Il polisaccaride termina con un C1 anomerico che non è coinvolto nel legame glicosidico ed è riducente.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

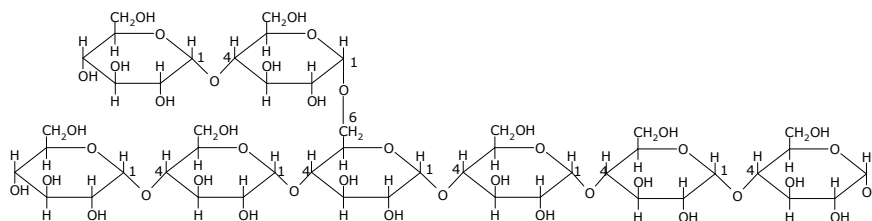
Zuccheri e carboidrati

- 41 -

41

## Polisaccaridi di deposito

- L'Amilopectina è un polimero del glucosio tenuto insieme principalmente da legami  $\alpha(1\rightarrow4)$  che però ha ramificazioni con legami  $\alpha(1\rightarrow6)$ .
- Le ramificazioni producono una struttura più compatta che non l'amilosio.
- La presenza di più terminali di catena facilita l'attacco enzimatico per la degradazione.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

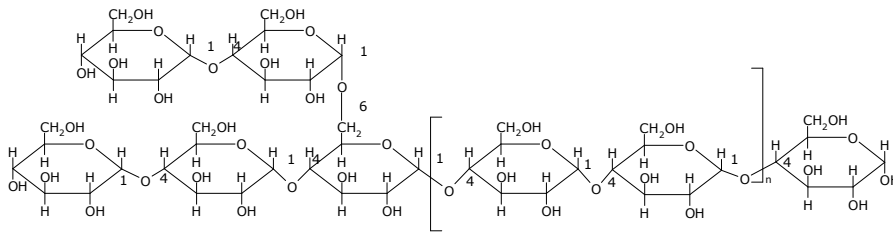
Zuccheri e carboidrati

- 42 -

42

## Polisaccaridi di deposito

- Il glicogeno è simile all'amilopectina è tenuto insieme principalmente da legami  $\alpha(1\rightarrow4)$  con maggiori ramificazioni  $\alpha(1\rightarrow6)$ .
- Questa struttura permette una rapida mobilizzazione del glucosio conservato in deposito come glicogeno.



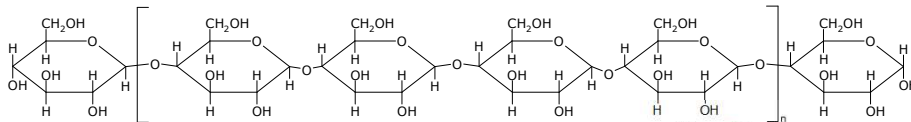
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

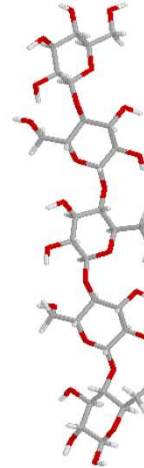
- 43 -

43

## Polisaccaridi strutturali



- La cellulosa è il maggior costituente della parete cellulare delle piante e consiste in lunghe catene di glucosio legato con legami  $\beta(1\rightarrow4)$ .



V.1.5 © gsartor 2001-2019

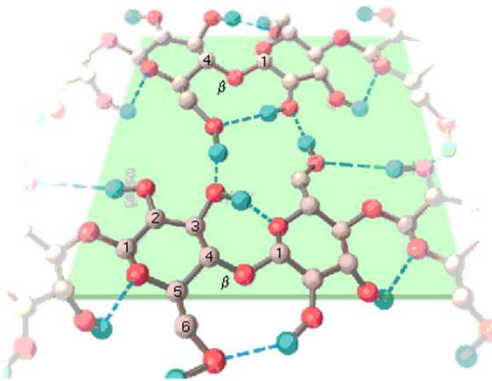
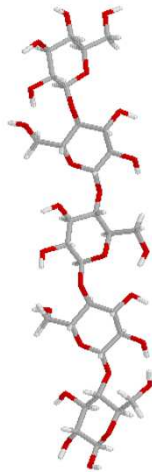
Zuccheri e carboidrati

- 44 -

44

## Polisaccaridi strutturali

- Cellulosa: ogni residuo di glucoso è ruotato di  $180^\circ$  rispetto al precedente, ciò porta alla formazioni di legami idrogeno tra catene affiancate per formare fibre.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

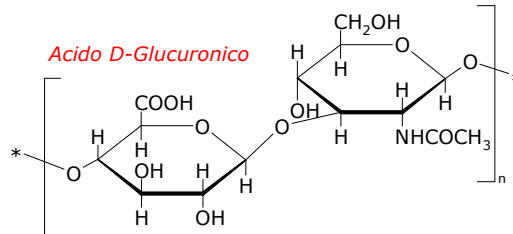
- 45 -

45

## Polisaccaridi strutturali

- Glicosaminoglicani. (mucopolisaccaridi) sono polimeri di unità disaccaridiche modificate con gruppi acidi, aminici, solfati.
- I Glicosaminoglicani tendono ad essere carichi negativamente per la prevalenza di gruppi acidi.

*N-Acetil-D-Glucosamina*



**Acido Ialuronico**

- L'acido Ialuronico consiste in un disaccaride formato da Acido D-glucuronico legato a una molecola di N-Acetil-D-Glucosamina legati tra loro con legami  $\beta(1\rightarrow3)$  e  $\beta(1\rightarrow4)$ .

V.1.5 © gsartor 2001-2019

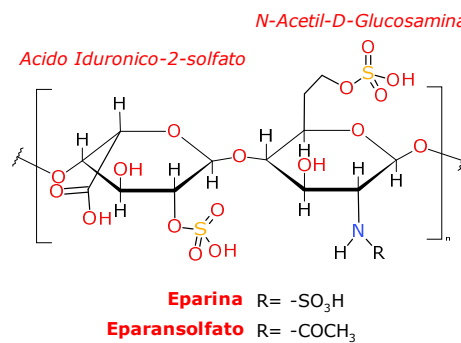
Zuccheri e carboidrati

- 46 -

46

## Polisaccaridi di adesione e riconoscimento

- L'eparansolfato è sintetizzato in una proteina di membrana come polimero che alterna residui di *N*-acetilglucosamina e glucuronato.
- Il seguito, in segmenti del polimero, I residui di glucuronato possono essere convertiti in zuccheri solfati (acido iduronico) mentre i residui di *N*-acetilglucosamina possono essere deacetilati e/o solfati.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

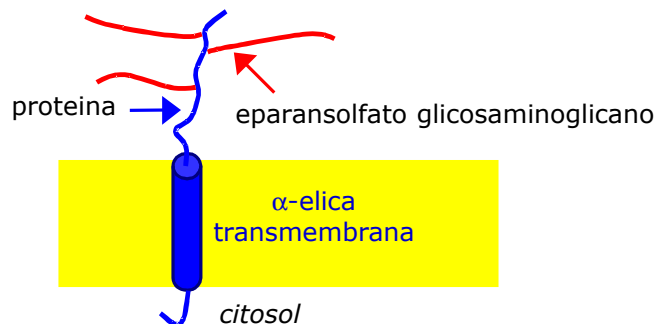
Zuccheri e carboidrati

- 47 -

47

## Polisaccaridi di adesione e riconoscimento

- Questi polisaccaridi sono legati covalentemente al proteine inserite nella membrana plasmatica.
- Le proteine coinvolte nel riconoscimento e l'adesione riconoscono e legano particolari patterns di solfatazione degli zuccheri.



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 48 -

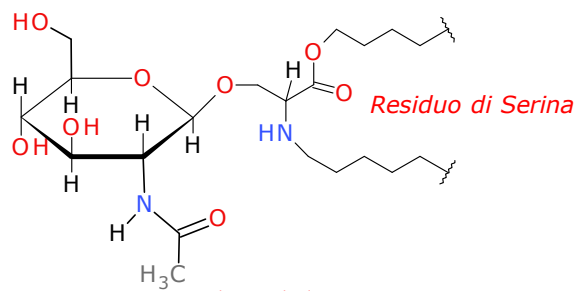
48



# Glicoproteine

- Le glicoproteine hanno funzioni di riconoscimento e comunicazione tra cellule.
- Sono formate dal legame di un aminoacido, in genere idrossilato (serina o treonina) per formare una glicoproteina O-linked, o aminico (lisina, asparagina, glutamina o arginina) per formare una glicoproteina N-linked, con una catena oligosaccaridica (lineare o ramificata) di diversa complessità.

## *N-Acetil-D-Glucosamina*



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

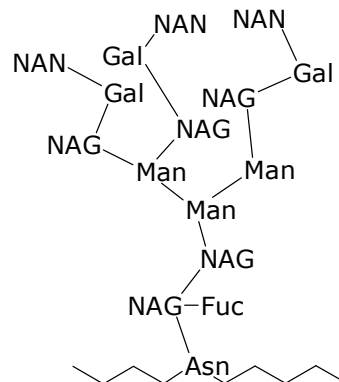
- 49 -

49

# Glicoproteine

- Il diverso pattern dei residui di zuccheri è fondamentale nei meccanismi di riconoscimento.

- NAG N-acetilglucosamina
- Fuc Fucoso
- Man Mannoso
- Gal Galattoso
- NAN Acido N-acetilneuraminico



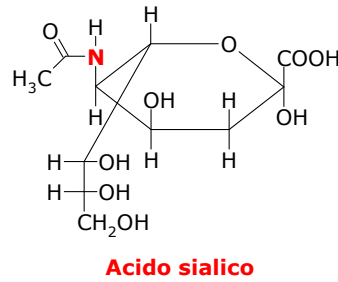
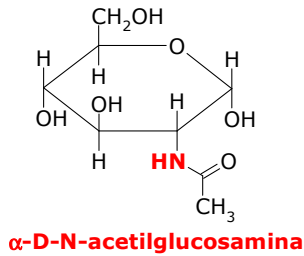
V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

- 50 -

50

# Derivati degli aminozuccheri



V.1.5 © gsartor 2001-2019

Zuccheri e carboidrati

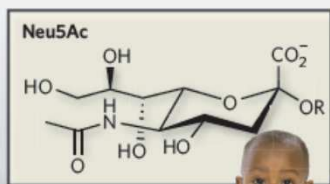
- 51 -

51

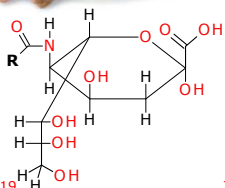
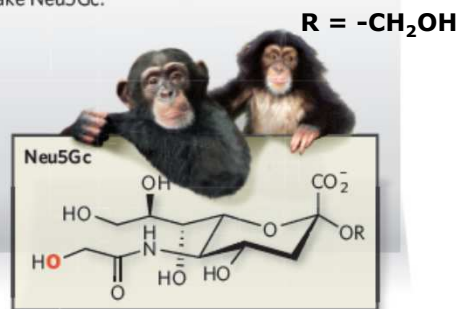
NATURE Vol 454 3 July 2008

## SMALL CHANGE, BIG DIFFERENCE

A mutation during human evolution means that humans accumulate the sialic acid Neu5Ac whereas other primates also make Neu5Gc.



**R = -CH<sub>3</sub>**



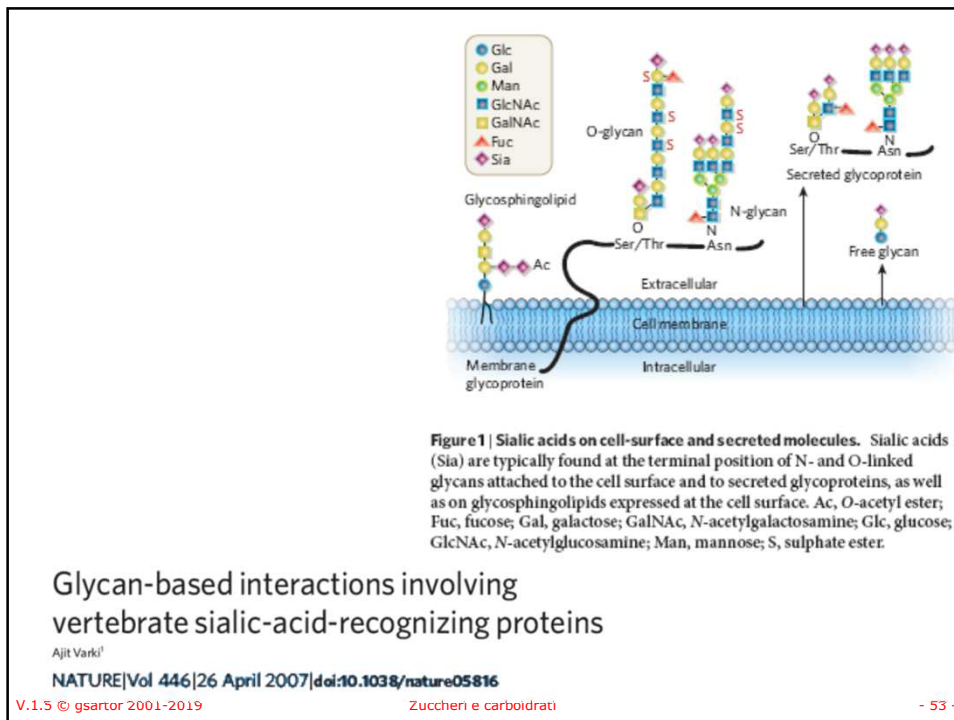
● **Acido N-acetilneuraminico (Acido Sialico)**

V.1.5 © gsartor 2001-2019

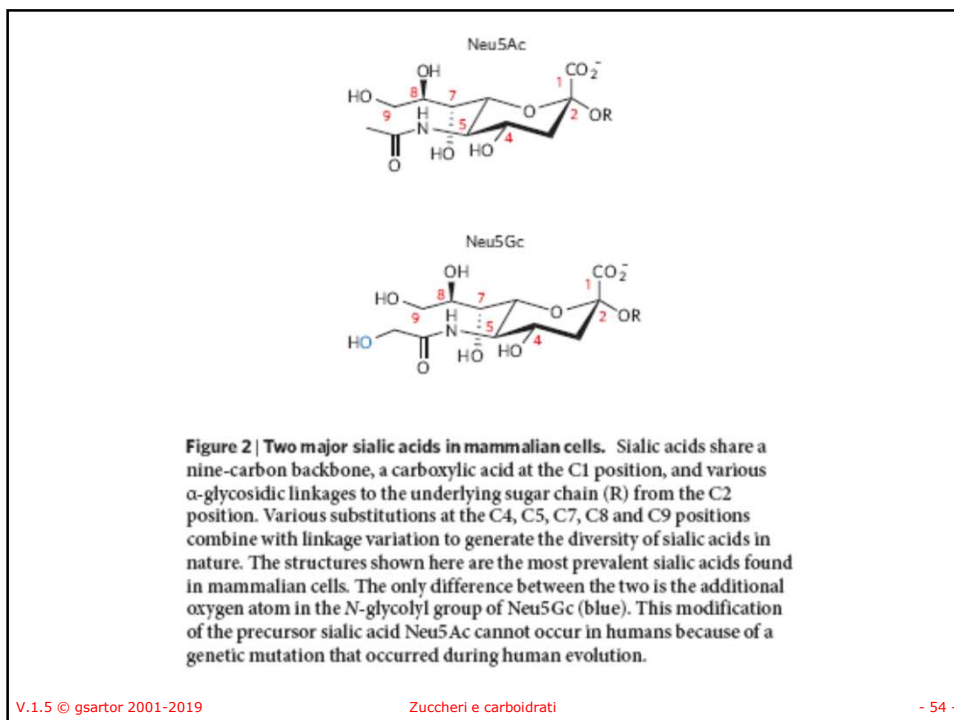
Zuccheri e carboidrati

- 52 -

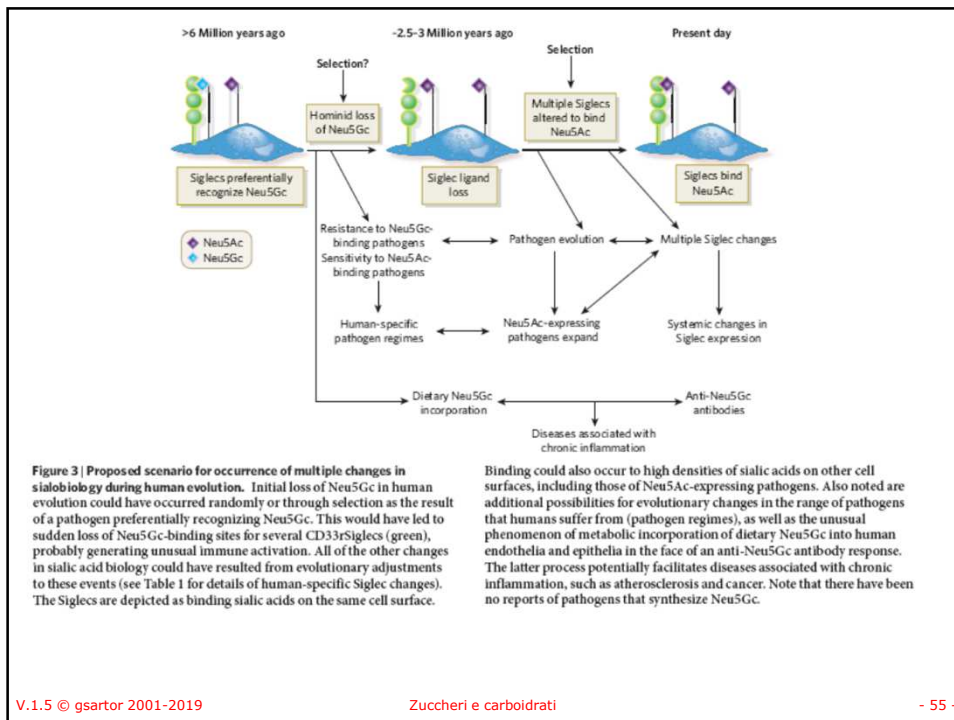
52



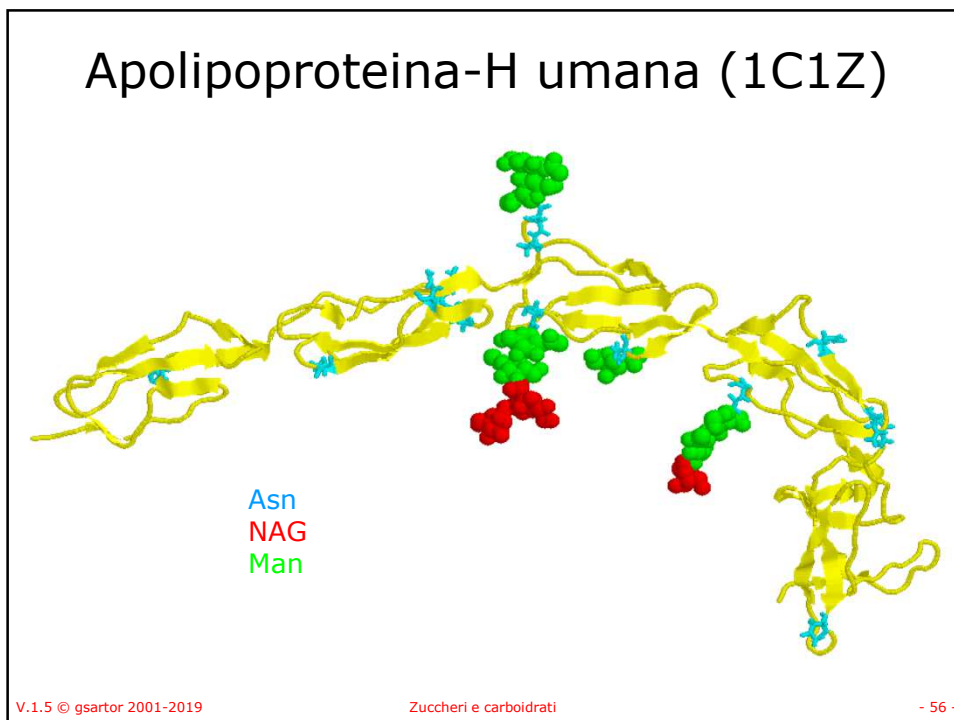
53



54



55



56

## Crediti e autorizzazioni all'utilizzo

- Questo materiale è stato assemblato da informazioni raccolte dai seguenti testi di Biochimica:
  - CHAMPE Pamela , HARVEY Richard , FERRIER Denise R. LE BASI DELLA BIOCHIMICA [ISBN 978-8808-17030-9] - Zanichelli
  - NELSON David L. , COX Michael M. I PRINCIPI DI BIOCHIMICA DI LEHNINGER - Zanichelli
  - GARRETT Reginald H., GRISHAM Charles M. BIOCHIMICA con aspetti molecolari della Biologia cellulare - Zanichelli
  - VOET Donald , VOET Judith G , PRATT Charlotte W FONDAMENTI DI BIOCHIMICA [ISBN 978-8808-06879-8] - Zanichelli
- E dalla consultazione di svariate risorse in rete, tra le quali:
  - Kegg: Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes <http://www.genome.ad.jp/kegg/>
  - Brenda: <http://www.brenda.uni-koeln.de/>
  - Protein Data Bank: <http://www.rcsb.org/pdb/>
  - Rensselaer Polytechnic Institute: <http://www.rpi.edu/dept/bcbp/molbiochem/MBWeb/mb1/MB1index.html>
- Il materiale è stato inoltre rivisto e corretto dalla **Prof. Giancarla Orlandini** dell'Università di Parma alla quale va il mio sentito ringraziamento.

Questo ed altro materiale può essere reperito a partire da: <http://www.gsartor.org/pro>

- Il materiale di questa presentazione è di libero uso per didattica e ricerca e può essere usato senza limitazione, purché venga riconosciuto l'autore usando questa frase:

**Materiale ottenuto dal Prof. Giorgio Sartor**  
Università di Bologna

Giorgio Sartor  
Ufficiale: [giorgio.sartor@unibo.it](mailto:giorgio.sartor@unibo.it)  
Personale: [giorgio.sartor@gmail.com](mailto:giorgio.sartor@gmail.com)

Aggiornato il 27/02/2019 20:00:52