I CARBOIDRATI

- I componenti della gran parte della materia organica sulla terra (ogni anno più di 100 miliardi di tonnellate di CO₂ sono convertite da alghe e piante in cellulosa ed altri prodotti)
- Ricoprono diversi ruoli in tutte le forme di vita



- 2. Sostegno strutturale negli acidi nucleici (ribosio nell'RNA; deossiribosio nel DNA)
- 3. Elementi strutturali: nella parete cellulare di batteri e cellule vegetali; nell'esoscheltro degli artropodi
- 4. Coniugati con lipidi e proteine: mediatori del riconoscimento cellulare

I CARBOIDRATI

TRE PRINCIPALI GRUPPI:

- 1. MONOSACCARIDI: o semplicemente zuccheri, sono costituiti da una singola catena poliossidrilica (es. D-glucosio)
- 2. OLIGOSACCARIDI [DISACCARIDI]: corte catene di unità monosaccaridiche legate mediante legami glicosidici (disaccaridi es: saccarosio, trisaccaridi; et cetera)
- 3. POLISACCARIDI: lunghe catene di centinaia di unità monosaccaridiche legate mediante legami glicosidici (es: lineari →cellulosa; ramificati → amido)

MONOSACCARIDI

- Composti carbonilici (poliidrossi aldeidi o poliidrossi chetoni) di formula generale (CH₂O)_n: "idrati di carbonio"
- composti da un'unica catena lineare di atomi di carbonio (da 3 a 7) legati a funzioni -OH

• legami C-C semplici due famiglie

Aldosi
(C=0 sul primo C)

Chetosi
(C=0 sul secondo C)

suffisso → -osio

3C → aldo-triosi
4C → aldo-tetrosi
5C → aldo-pentosi
6C → aldo-esosi
7C → aldo-eptosi

un chetotriosio

suffisso → -ulosio

3C → cheto-triosi

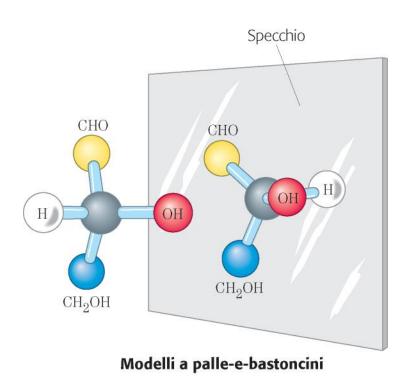
4C → cheto-tetrosi

5C → cheto-pentosi

6C → cheto-esosi

7C → cheto-eptosi

I monosaccaridi sono composti chirali



H_C_OH H_C_OH H_H

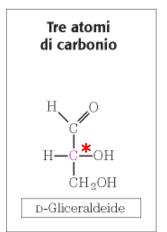


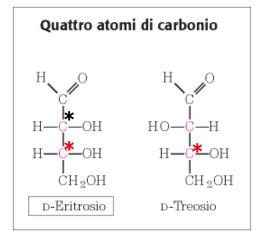
Formule di proiezione di Fischer

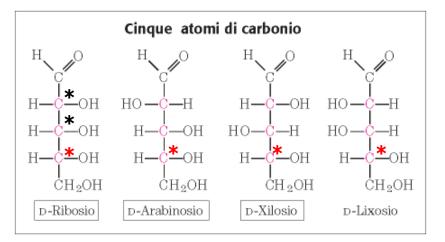


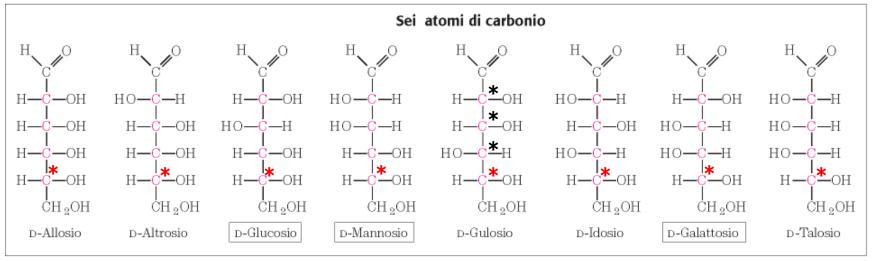
Formule in prospettiva

D-Aldosi







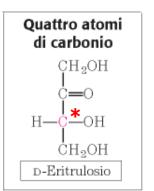


n centri chirali → 2ⁿ stereoisomeri

serie D → isomeri predominanti in natura

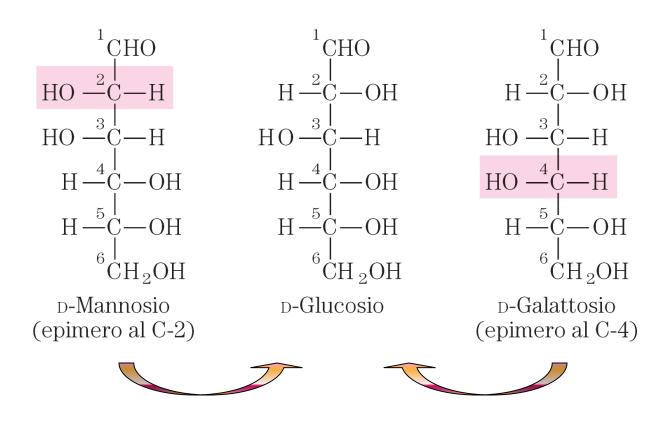
D-Chetosi





n centri chirali → 2ⁿ stereoisomeri serie D → isomeri predominanti in natura

EPIMERI: zuccheri che differiscono solo per la configurazione di uno dei centri chirali



Gli epimeri sono isomeri di configurazione

D-glucosio e D-fruttosio sono isomeri di struttura

RNA

DNA

Reazioni generali dei composti carbonilici

Formazione di emi-acetali ed acetali

$$R^{1} - C \qquad + HO - R^{2} \qquad R^{1} - C - OR^{2} \qquad HO - R^{3} \qquad OR^{3}$$

$$R^{1} - C - OR^{2} \qquad HO - R^{3} \qquad R^{1} - C - OR^{2} + H_{2}O$$
Aldeide Alcol Emiacetale Acetale

Formazione di emi-chetali e chetali

$$R^{1} - C = O + HO - R^{3} \Longrightarrow R^{1} - C - OR^{3} \longrightarrow HO - R^{4} \longrightarrow R^{1} - C - OR^{3} + H_{2}O$$

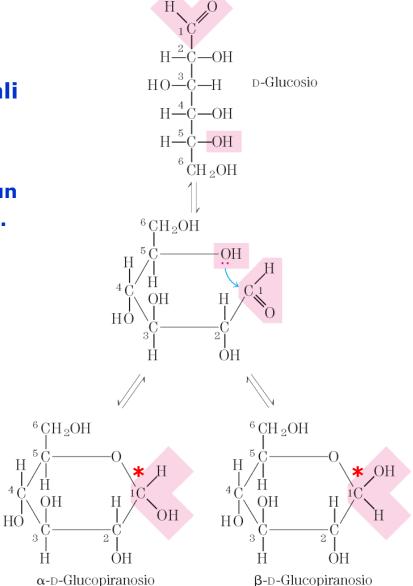
$$R^{2} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow HO - R^{4} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow HO - R^{4} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow R^{2}$$

Strutture cicliche degli zuccheri: formazione di emi-acetali o emi-chetali

La formazione delle strutture cicliche genera un nuovo centro chirale detto carbonio anomerico.

Si identificano due serie di stereoisomeri detti ANOMERI

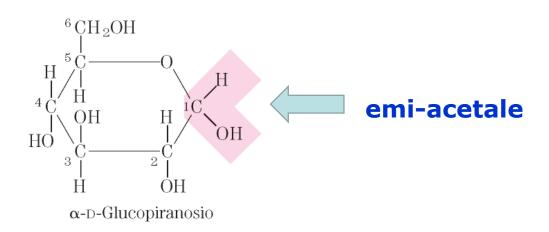
- α : -OH anomerico e gruppo terminale -CH₂OH da parti opposte rispetto all'anello
- β : -OH anomerico e -CH $_2$ OH dalla stessa parte rispetto all'anello



Proiezioni di Haworth
•carbonio anomerico a destra
•ossigeno eterociclico in alto

Reazioni generali dei composti carbonilici

Formazione di emi-acetali ed acetali $R^{1}-C + HO-R^{2} \Longrightarrow R^{1}-C-OR^{2} \Longrightarrow R^{1}-C-OR^{2} + H_{2}O$ Aldeide Alcol Emiacetale Acetale

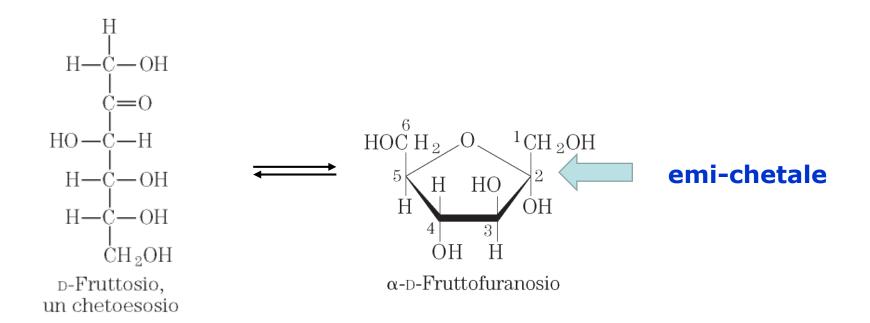


Reazioni generali dei composti carbonilici

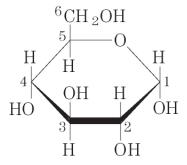
Formazione di emi-chetali e chetali

$$R^{1} - C = O + HO - R^{3} \longrightarrow R^{1} - C - OR^{3} \longrightarrow HO - R^{4} \longrightarrow R^{1} - C - OR^{3} + H_{2}O$$

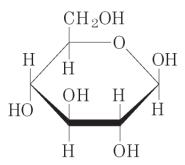
$$R^{2} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow HO - R^{4} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow HO - R^{4} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow R^{2}$$



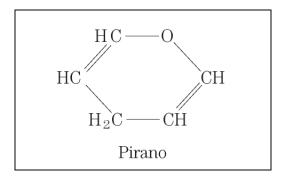
Anello a 6 termini: piranosio



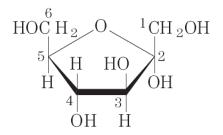
 α -D-Glucopiranosio



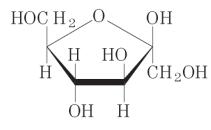
 $\beta\text{-D-Glucopiranosio}$



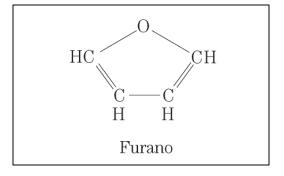
Anello a 5 termini: furanosio



 α -D-Fruttofuranosio



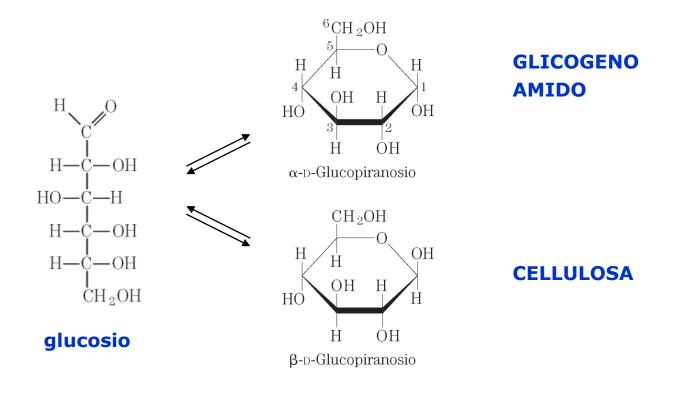
 β -D-Fruttofuranosio



diversi anomeri dello stesso zucchero



diverse strutture e proprietà dei corrispondenti polisaccaridi



Reazioni dei monosaccaridi in acqua

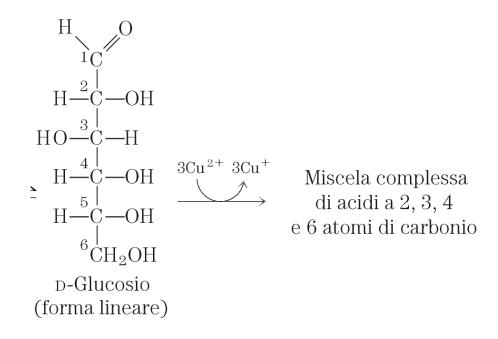
H
H
C=O
H
C=O
HOCH
H-C-OH
H-C-OH
$$CH_2OH$$
 CH_2OH

HOCH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH

D-Fruttosio,

Zuccheri riducenti

I monosaccaridi possono essere ossidati, la reazione avviene sullo zucchero in forma aperta a carico del carbonio anomerico



I CARBOIDRATI

TRE PRINCIPALI CLASSI:

- 1. MONOSACCARIDI: o semplicemente zuccheri, sono costituiti da una singola catena poliossidrilica (D-glucosio)
- 2. OLIGOSACCARIDI: corte catene di unità monosaccaridiche legate mediante legami glicosidici (disaccaridi, trisaccaridi; es: saccarosio)
- 3. POLISACCARIDI: lunghe catene di centinaia di unità monosaccaridiche legate mediante legami glicosidici (es: lineari→cellulosa; ramificate→ amido, glicogeno)

OLIGOSACCARIDI

 CH_2OH

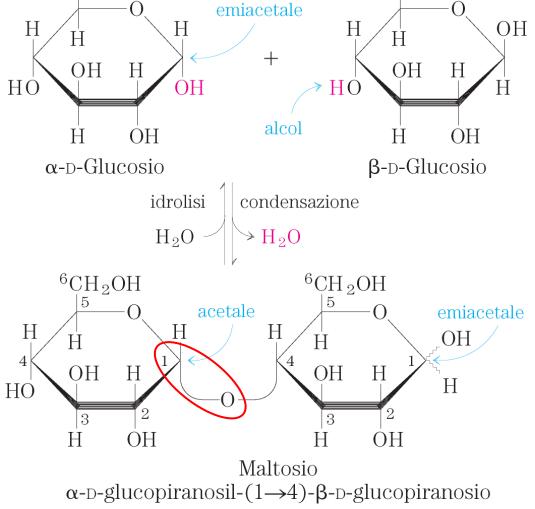
Il gruppo ossidrilico di uno zucchero attacca il carbonio

.

anomerico di un altro zucchero

legame O-glicosidico

DISACCARIDI



CH₂OH

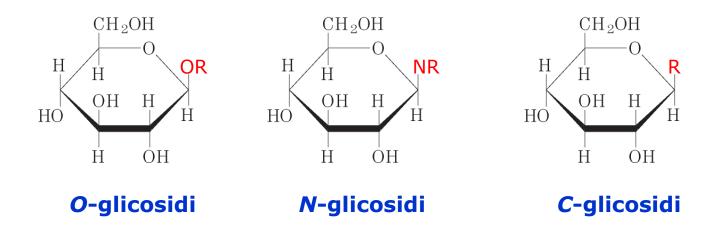
GLICOSIDI

Sono derivati degli zuccheri in cui il C anomerico è sostituito con gruppi del tipo OR, NR, R rispettivamente:

•O-glicosidi: il sostituente R è legato attraverso un atomo di ossigeno

•N-glicosidi: il sostituente R è legato attraverso un atomo di azoto

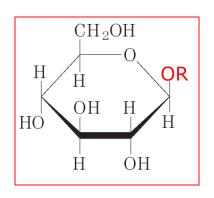
•C-glicosidi: il sostituente R è legato attraverso un atomo di carbonio.

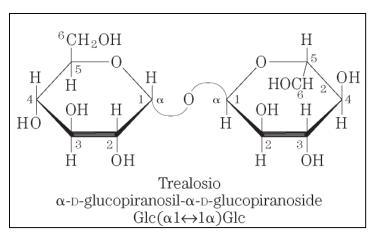


R: catena idrocarburica più o meno sostituita, un ciclo o un eterociclo, un altro monosaccaride

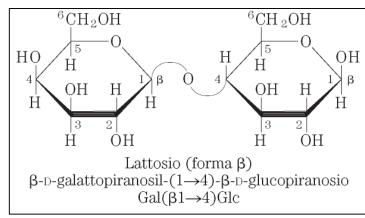
DISACCARIDI COMUNI

•O-glicosidi: il sostituente è legato attraverso un atomo di ossigeno

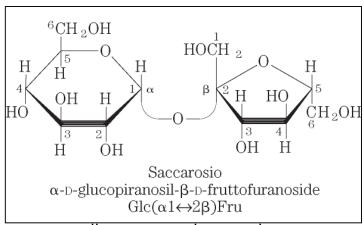




in lieviti, funghi ed insetti; in alcuni organismi consente la sopravvivenza in mancanza di acqua ed a temperature elevate



rappresenta il 98% degli zuccheri presenti nel latte

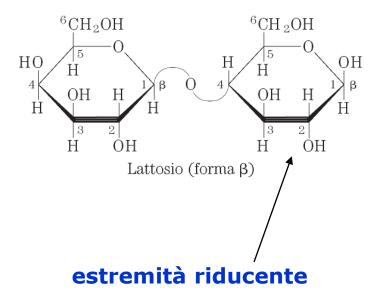


nella canna da zucchero e barbabietola da zucchero

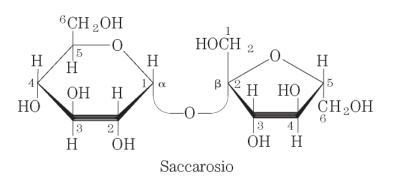
DISACCARIDI COMUNI: zuccheri riducenti

I disaccaridi possono essere ossidati: la reazione avviene sullo zucchero che presenta il carbonio anomerico libero, ovvero non impegnato in un legame glicosidico (tale unità viene detta estremità riducente)

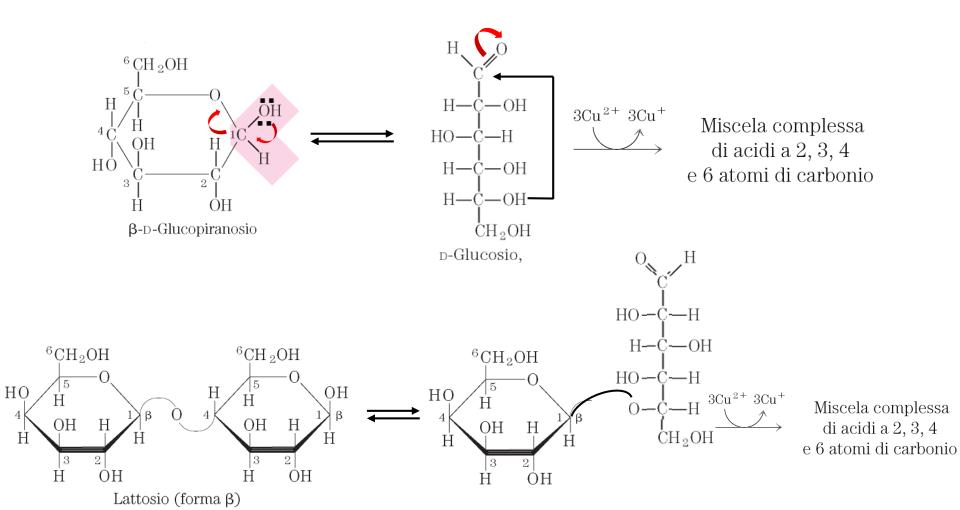
disaccaride riducente



disaccaride non riducente

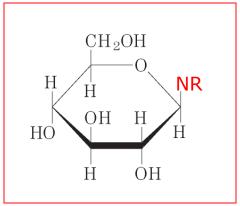


Reazioni dei monosaccaridi in acqua



GLICOSIDI

•N-glicosidi: il sostituente è legato attraverso un atomo di azoto



O-O-P-O-CH₂O H H H

Nucleotide:

Deossiadenilato (deossiadenosina 5'-monofosfato)

Nicotinammide adenin dinucleotide (NAD+)

I CARBOIDRATI

TRE PRINCIPALI CLASSI:

- 1. MONOSACCARIDI: o semplicemente zuccheri, sono costituiti da una singola catena poliossidrilica (D-glucosio)
- 2. OLIGOSACCARIDI: corte catene di unità monosaccaridiche legate mediante legami glicosidici (disaccaridi, trisaccaridi; es: saccarosio)
- 3. POLISACCARIDI: lunghe catene di centinaia di unità monosaccaridiche legate mediante legami glicosidici (es: lineari→cellulosa; ramificate→ amido)

POLISACCARIDI

Omopolisaccaridi

Eteropolisaccaridi

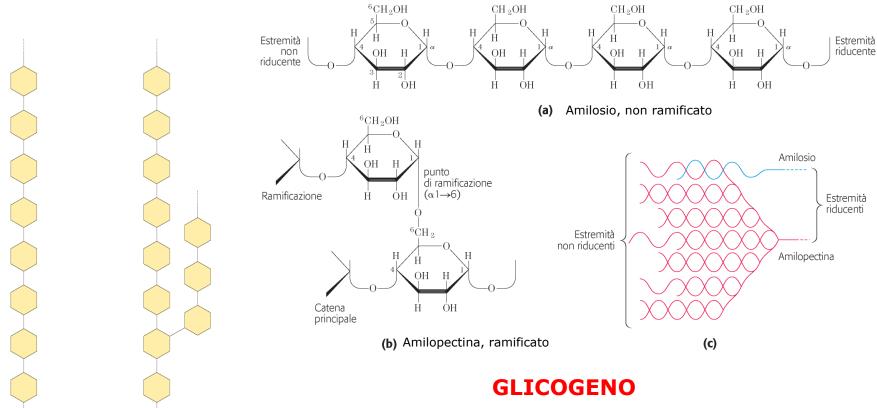
Non ramificato	Ramificato	Due tipi di monomero, non ramificato	Diversi tipi di monomero, ramificato

POLISACCARIDI

Omopolisaccaridi

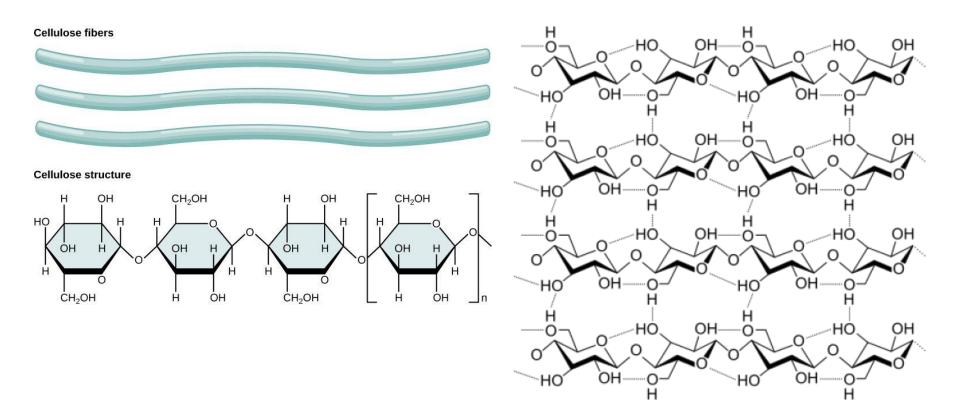
Non ramificato Ramificato

AMIDO



Struttura simile all'amilopectina, con maggior grado di ramificazione

POLISACCARIDI



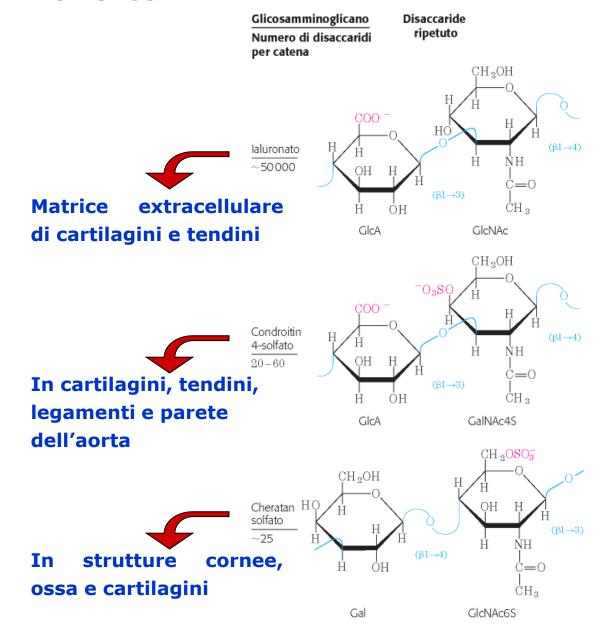
CELLULOSA

Struttura lineare costituita da molecola di β -glucosio che danno luogo a catene organizzate in fibre

Eteropolisaccaridi

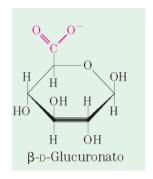
Due tipi Diversi tipi di monomero, di monomero, non ramificato ramificato

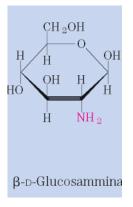
POLISACCARIDI

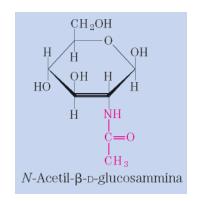


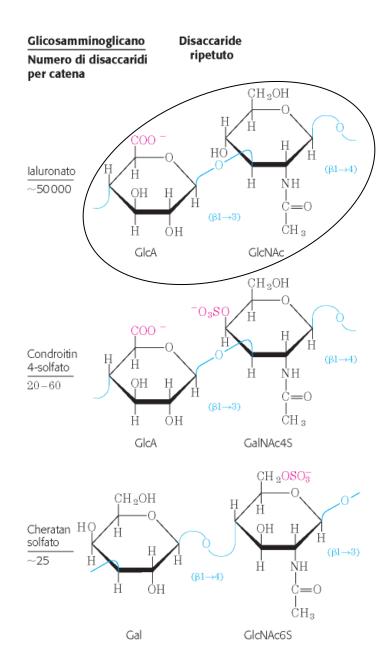
GLICOSAMMINOGLICANI

- Polimeri lineari costituiti da unità disaccaridiche ripetute
- Le unità disaccaridiche sono costituite da zuccheri modificati

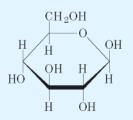




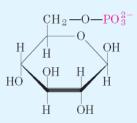




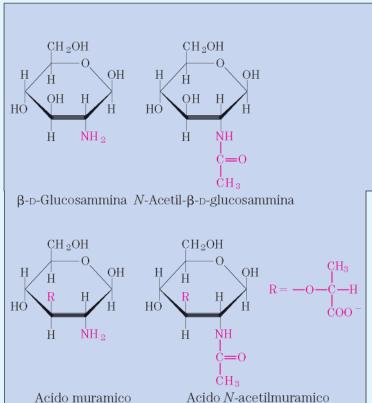
Famiglia del glucosio



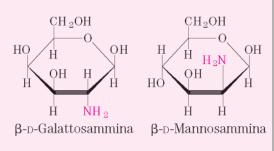
β-D-Glucosio

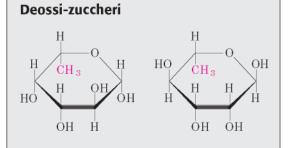


β-D-Glucosio 6-fosfato



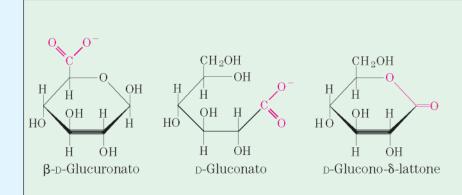
Ammino-zuccheri





α-L-Fucosio

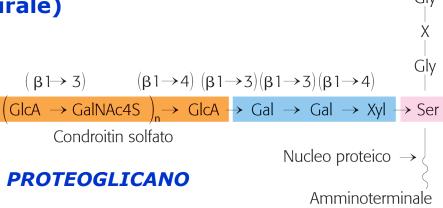
α-L-Ramnosio



Zuccheri acidi

GLICOCONIUGATI

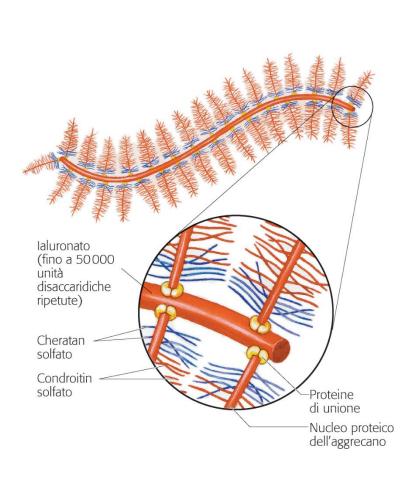
•PROTEOGLICANI: glicosamminoglicani legati ad una proteina di membrana o secreta (costituenti del tessuto connettivo, funzione strutturale)

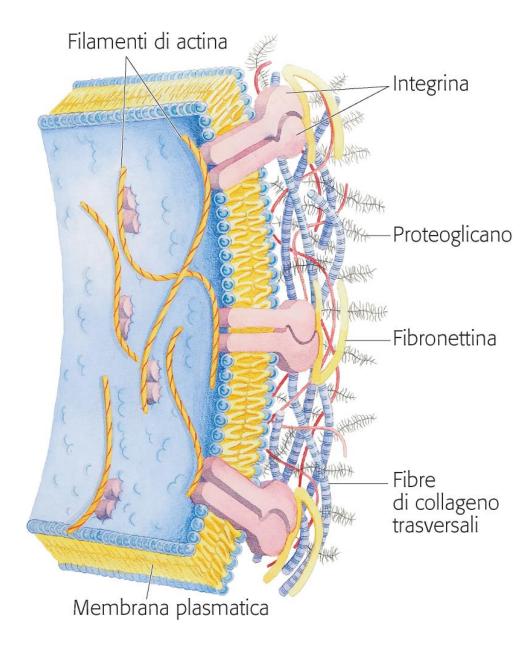


Carbossiterminale

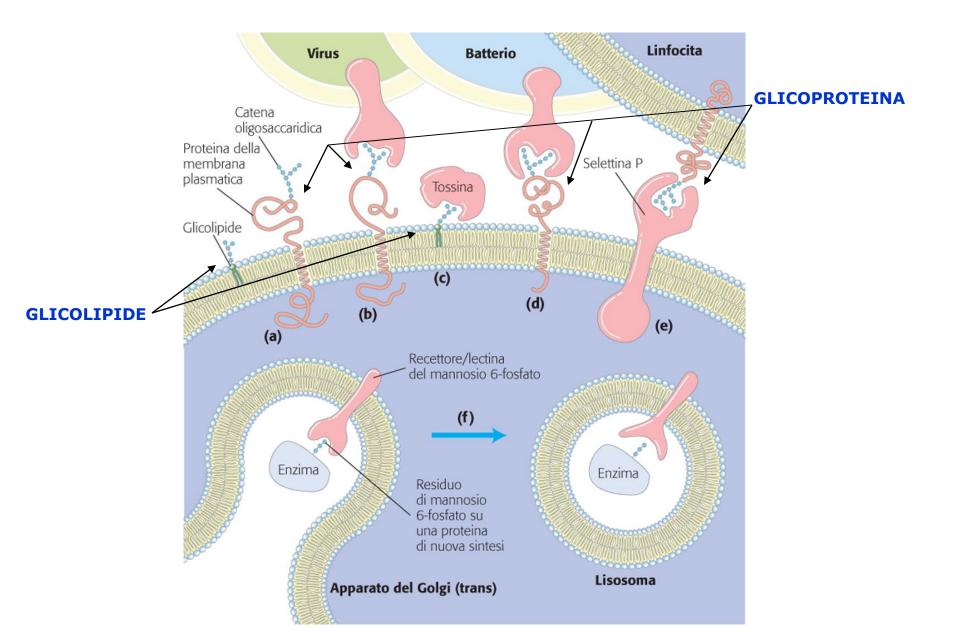
- •GLICOPROTEINE: uno o più oligosaccaridi legati covalentemente ad una proteina (sulla superficie esterna delle cellule, siti di riconoscimento per proteine)
- •GLICOLIPIDI: lipidi di membrana le cui teste idrofiliche sono costituite da oligosaccaridi (siti di riconoscimento per proteine)

•PROTEOGLICANI





•GLICOPROTEINE e GLICOLIPIDI



NUCLEOTIDI ED ACIDI NUCLEICI

NUCLEOTIDI

- Costituenti degli acidi nucleici
- Trasportatori di energia
- Componenti di cofattori di enzimi
- Messaggeri chimici

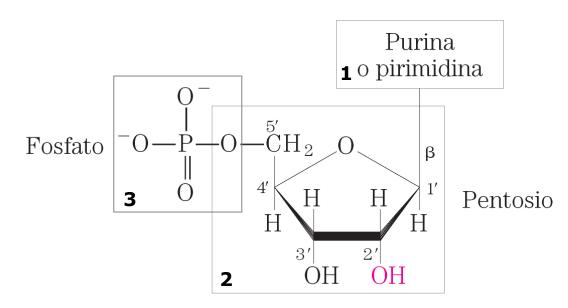
ACIDI NUCLEICI

- molecole "informazionali"
- conservazione e trasmissione dell'informazione genetica

STRUTTURA GENERALE DEI NUCLEOTIDI

Tre componenti principali

- 1. una base azotata
- 2. un pentosio
- 3. un gruppo fosfato

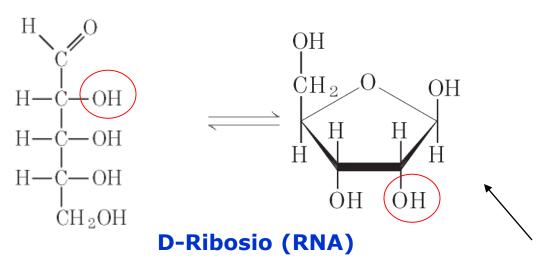


BASI AZOTATE

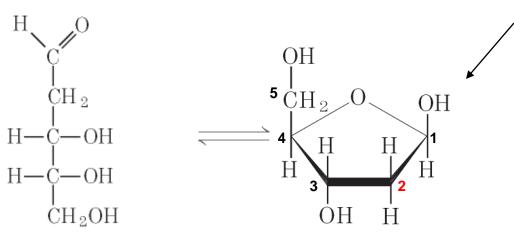
$$\begin{array}{c} H \\ N \stackrel{C}{\underset{6}{\longrightarrow}} C \stackrel{N}{\underset{7}{\nearrow}} \\ N \stackrel{5}{\underset{1}{\longrightarrow}} C \stackrel{7}{\underset{8}{\nearrow}} \\ HC \stackrel{2}{\underset{3}{\longrightarrow}} \stackrel{4}{\underset{1}{\longrightarrow}} C \stackrel{9}{\underset{N}{\longrightarrow}} \\ H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H \\ C \\ N_3 \\ 5 \\ HC_2 \\ 6 \\ CH \\ N \end{array}$$
Pirimidina

PENTOSI

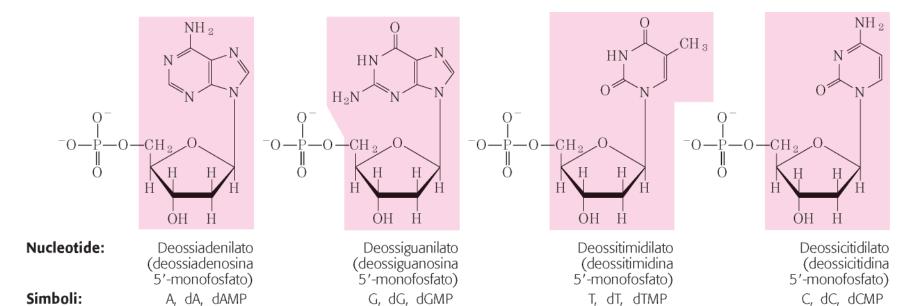


forma β -furanosica



2-deossi-D-Ribosio (DNA)

NUCLEOTIDI DEL DNA (deossiribonucleotidi o deossinucleotidi)



NUCLEOTIDE: nucleoside monofosfato

Deossiguanosina

Nucleoside:

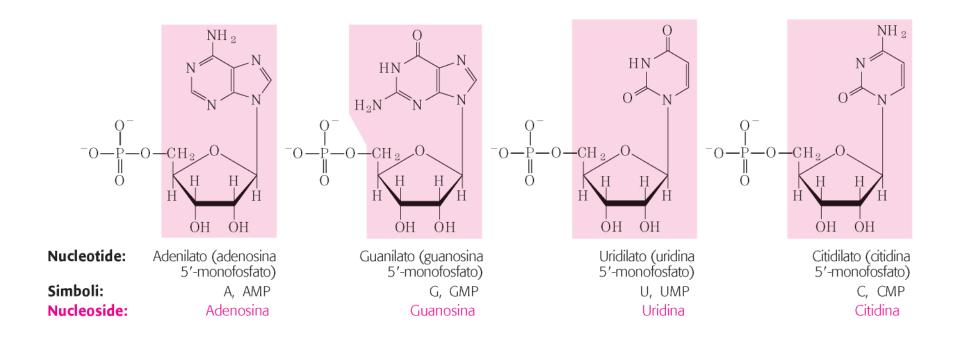
Deossiadenosina

NUCLEOSIDE: nucleotide privo del gruppo fosforico

Deossitimidina

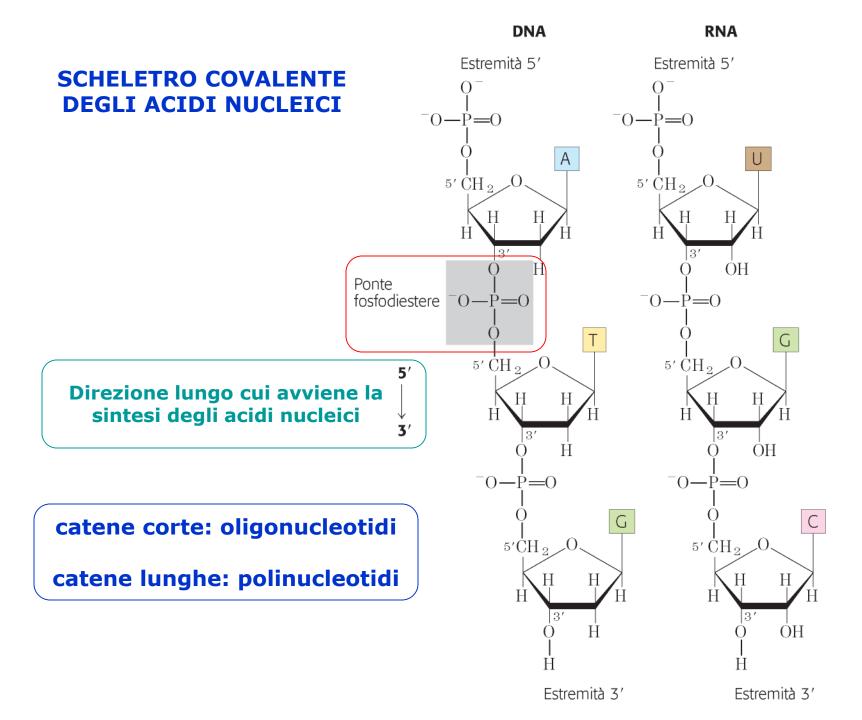
Deossicitidina

NUCLEOTIDI DELL'RNA (ribonucleotidi o nucleotidi)

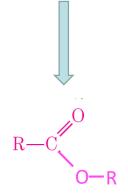


NUCLEOTIDE: nucleoside monofosfato

NUCLEOSIDE: nucleotide privo del gruppo fosforico

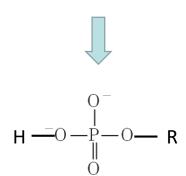


ACIDO CARBOSSILICO

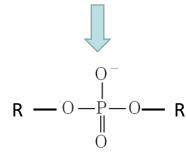


ESTERE DELL'ACIDO CARBOSSILICO O ESTERE

ACIDO FOSFORICO



FOSFOESTERE



FOSFODIESTERE

TAPPE NELLO STUDIO DELLA STRUTTURA DEL DNA

STUDI di Friederich MIESCHER (1868)

Isolamento e caratterizzazione della "nucleina"

STUDI di O. AVERY, C. McLEOD e M. McCARTY (anni '40)

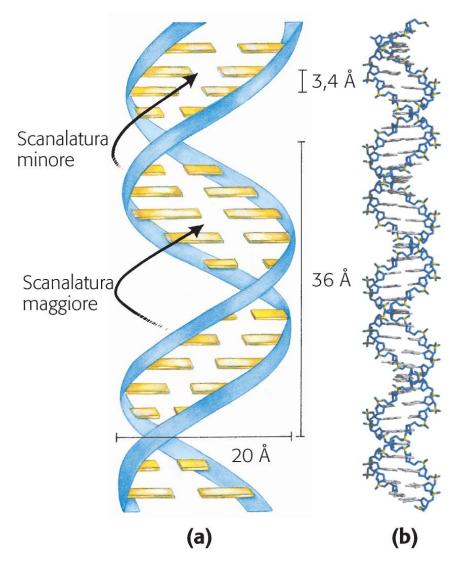
Studi su Streptococcus pneumoniae confermano che il DNA è responsabile della trasmissione dei caratteri genetici

REGOLE DI Erwin CHARGAFF (fine anni '40)

- 1. La composizione in basi del DNA varia da una specie all'altra
- 2. Molecole di DNA da tessuti diversi della stessa specie hanno stessa composizione in basi
- 3. La composizione del DNA in una data specie non varia con l'età, lo stato nutrizionale o con l'ambiente
- 4. In tutte le molecole di DNA, indipendentemente dalla specie, A = T e G = C (ovvero la somma dei residui purinici è uguale alla somma di quelli pirimidinici A + G = T + C)

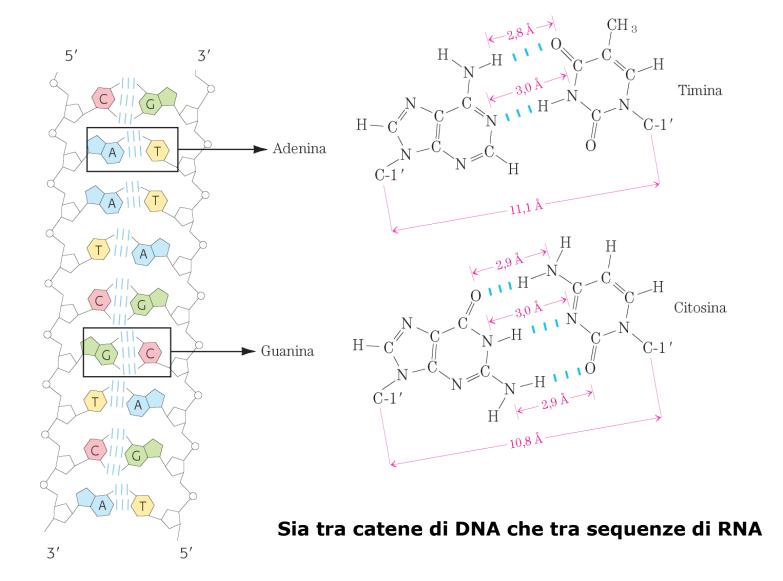
Modello di James WATSON e Francis CRICK (1953)

- doppia elica destrorsa
- distanza tra basi consecutive: 3,4 Å
- 10,5 coppie di basi ogni 36 Å



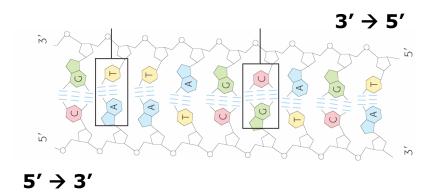
DNA a doppia elica o "duplex"

DISPOSIZIONE DEI LEGAMI IDROGENO NELLE COPPIE DI BASI

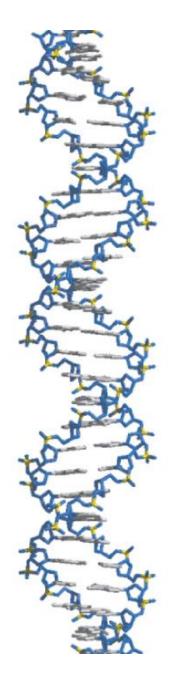


STRUTTURA DELLA DOPPIA ELICA

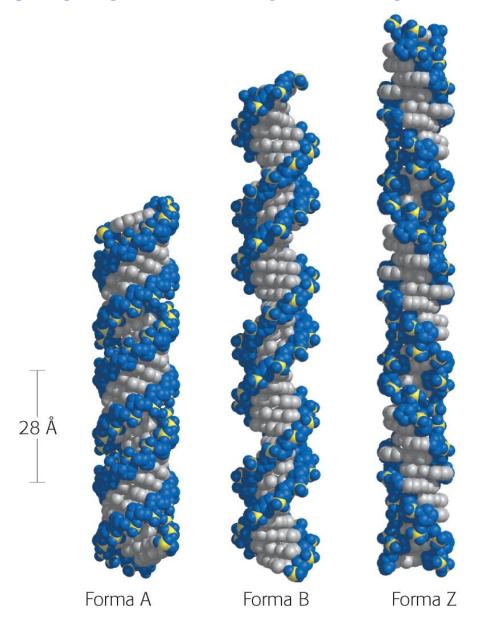
- 1. catene in disposizione antiparallela
- 2. catene appaiate: sequenze complementari



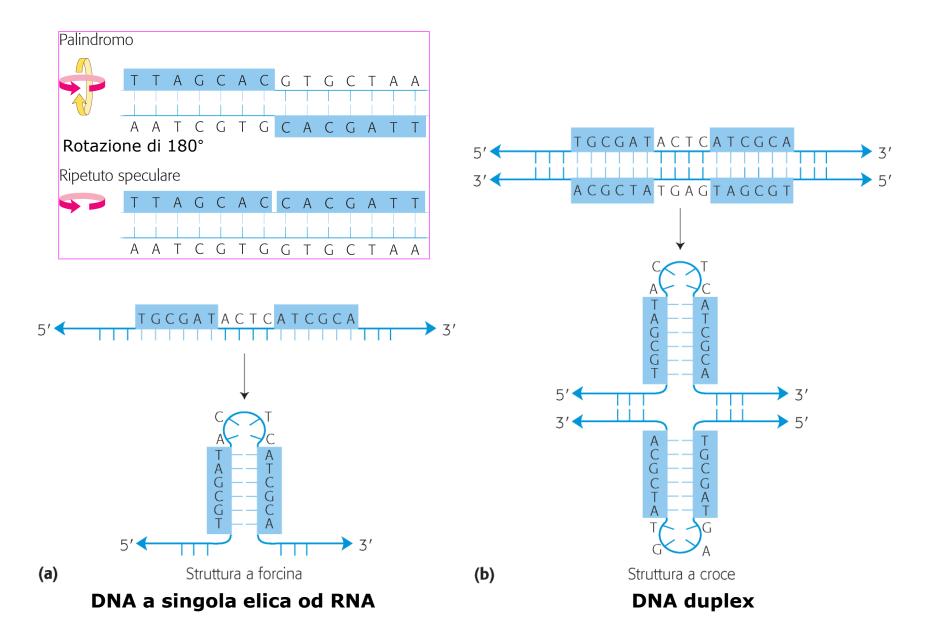
3. coppie di basi perpendicolari all'asse dell'elica: coppie di basi consecutive si dispongono parallelamente tra di loro grazie ad interazioni dipolari e di van der Waals



STRUTTURA DELLA DOPPIA ELICA



Possibili strutture di DNA ed RNA



Tipi di molecole di RNA

- 1. RNA messaggero o mRNA
- 2. RNA transfer o tRNA
- 3. RNA ribosomico o rRNA

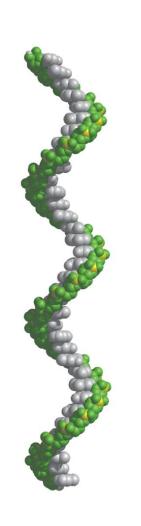


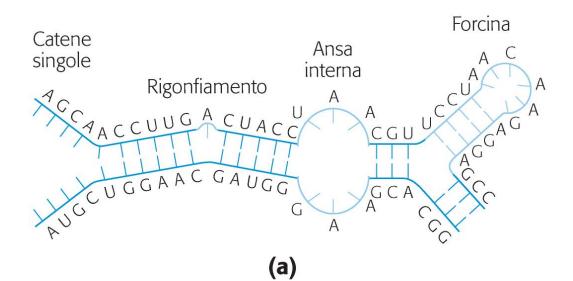
(a) mRNA monocistronico

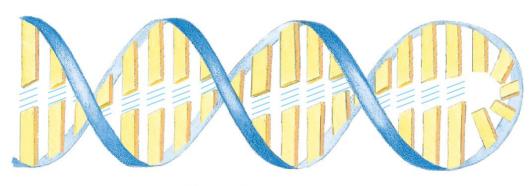


(b) mRNA policistronico

Struttura delle molecole di RNA







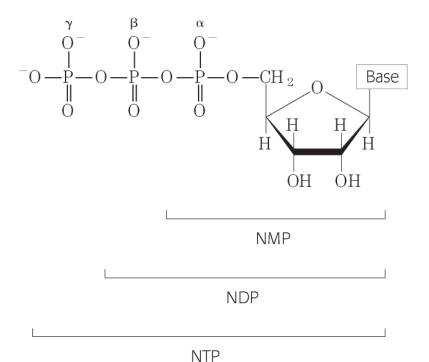
Doppia elica nella struttura a forcina

(b)

Strutture secondarie di RNA

altri ruoli biologici dei nucleotidi

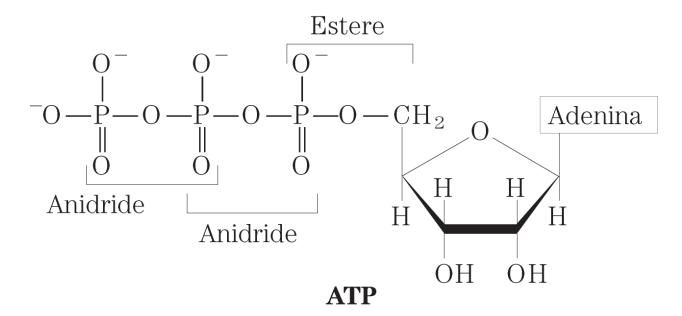
- Trasportatori di energia
 Componenti di cofattori di enzimi
 Messaggeri chimici



Abbreviazioni dei ribonucleosidi 5'-fosfato					
Base	Mono-	Di-	Tri-		
Adenina	AMP	ADP	ATP		
Guanina	GMP	GDP	GTP		
Citosina	CMP	CDP	CTP		
Uracile	UMP	UDP	UTP		

Abbreviazioni dei deossiribonucleosidi 5'-fosfato				
Base	Mono-	Di-	Tri-	
Adenina Guanina Citosina	dGMP	dGDP	dGTP	
Timina				

• Trasportatori di energia



Anidride acetica, un'anidride acida carbossilica

Metilacetato, un estere acido carbossilico

•Componenti di cofattori di enzimi

Coenzima A

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

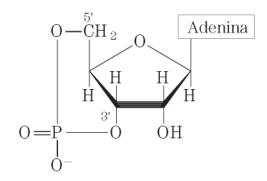
$$O = P - O^{-} \qquad H \qquad H$$

Nicotinammide adenin dinucleotide (NAD+)

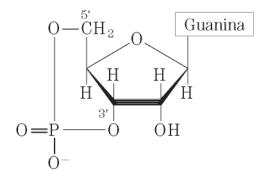
(3'-P-ADP)

Flavin adenin dinucleotide (FAD)

• Messaggeri chimici



Adenosina 3',5'-monofosfato ciclico (AMP ciclico, cAMP)



Guanosina 3',5'-monofosfato ciclico (GMP ciclico, cGMP)