

Biomolecole

I composti più importanti dal punto di vista biologico, detti anche *BIOMOLECOLE*, appartengono a quattro classi: carboidrati, proteine, acidi nucleici e lipidi.

Carboidrati: polimeri di monosaccaridi

Proteine: polimeri di amminoacidi

Acidi nucleici: polimeri di nucleotidi

Lipidi: composti di struttura chimica eterogenea

Carboidrati

Molteplicità di funzioni

- Il ruolo macroscopico consiste nel costituire una delle forme di immagazzinamento dell'energia
- Legati a proteine e lipidi si ritrovano nella membrana plasmatica
- Le strutture glucidiche sono presenti in coenzimi e acidi nucleici

I carboidrati sono molecole formate da



e vengono indicati con la formula $\text{C}_n (\text{H}_2\text{O})_m$

I carboidrati contengono vari gruppi alcolici e un gruppo aldeidico (negli *aldosi*) oppure chetonico (nei *chetosi*); possono perciò essere considerati dei poli-idrossialdeidi o poli-idrossichetoni.

La classificazione si basa sul numero di unità saccaridiche:

- 1) monosaccaridi: sono le unità glucidiche più semplici non scindibili per idrolisi con un numero di atomi di carbonio da 3 a 9
- 2) oligosaccaridi: costituiti da 2 a 10 unità monosaccaridiche uguali o diverse
- 3) polisaccaridi: costituiti da centinaia o migliaia di unità monosaccaridiche uguali o diverse

I monosaccaridi più semplici vengono suddivisi in aldosi e chetosi; in base al numero di atomi di carbonio presenti nella molecola possono essere anche suddivisi in:

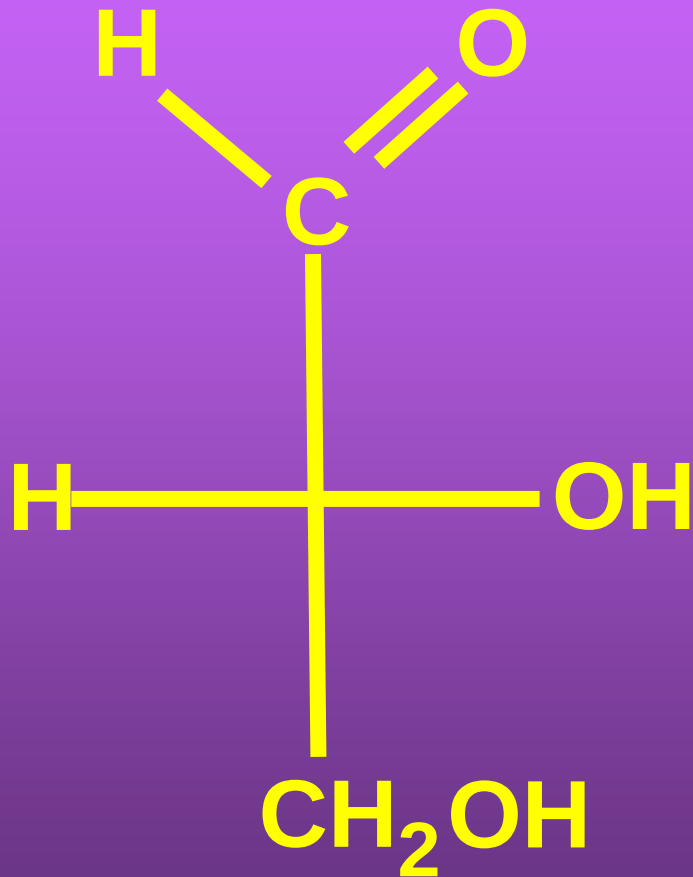
Triosi: a 3 atomi di C

Tetrosi: a 4 atomi di C

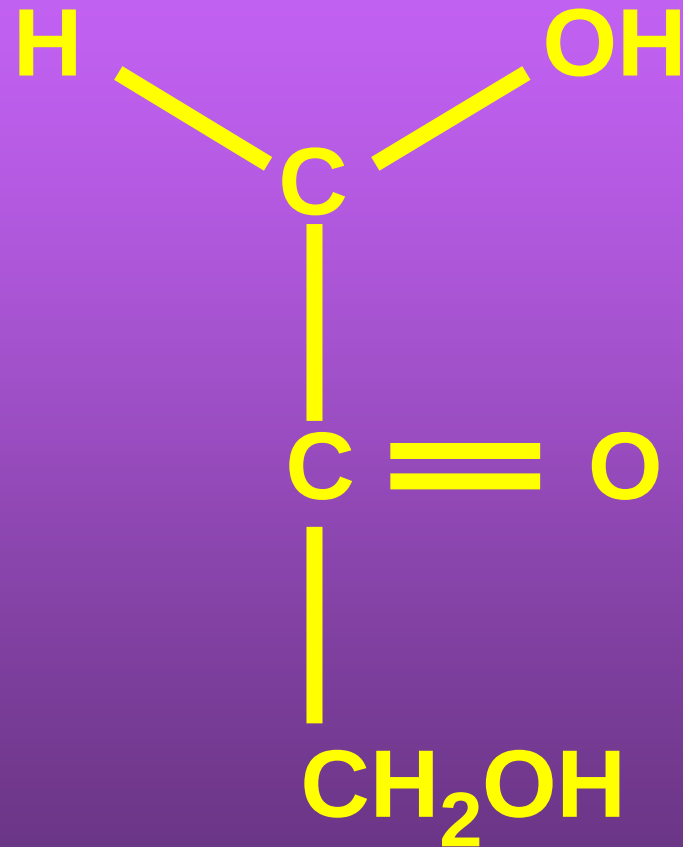
Pentosi: a 5 atomi di C

Esosi: a 6 atomi di C

I monosaccaridi più semplici sono



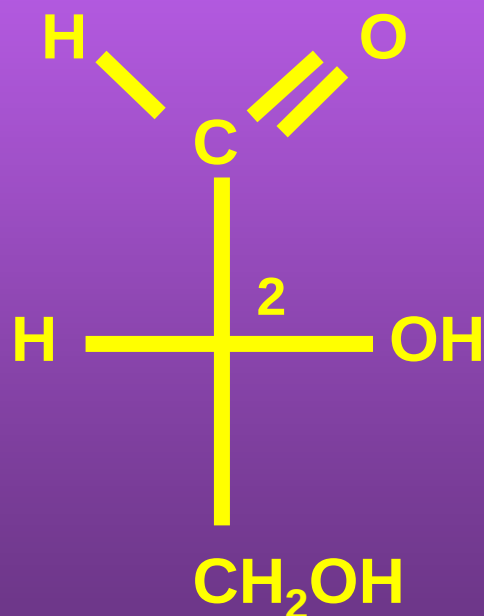
Gliceraldeide (aldoso)



Diidrossiacetone (chetoso)

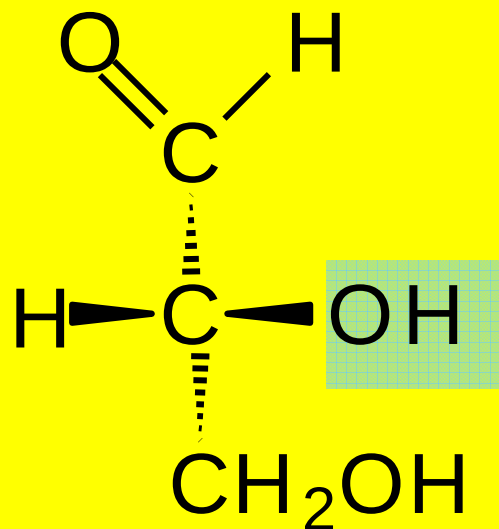
Convenzione di Fisher

Con questo tipo di formula, la molecola viene rappresentata come catena lineare; la catena carboniosa viene scritta in verticale con l'atomo di carbonio più ossidato in alto e quello più ridotto in basso

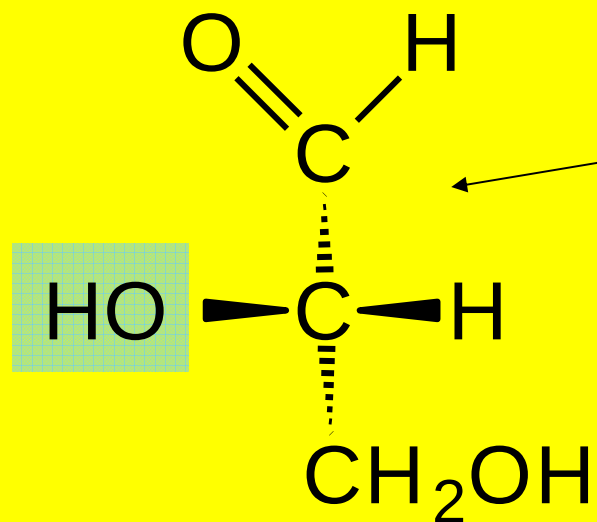


D-gliceraldeide
(2,3-diossi propanale)

La gliceraldeide è l'aldoso più semplice; la presenza di un atomo di carbonio asimmetrico (C₂) determina l'esistenza di due enantiomeri (stereoisomeri tra loro speculari), denominati D-gliceraldeide e L-gliceraldeide



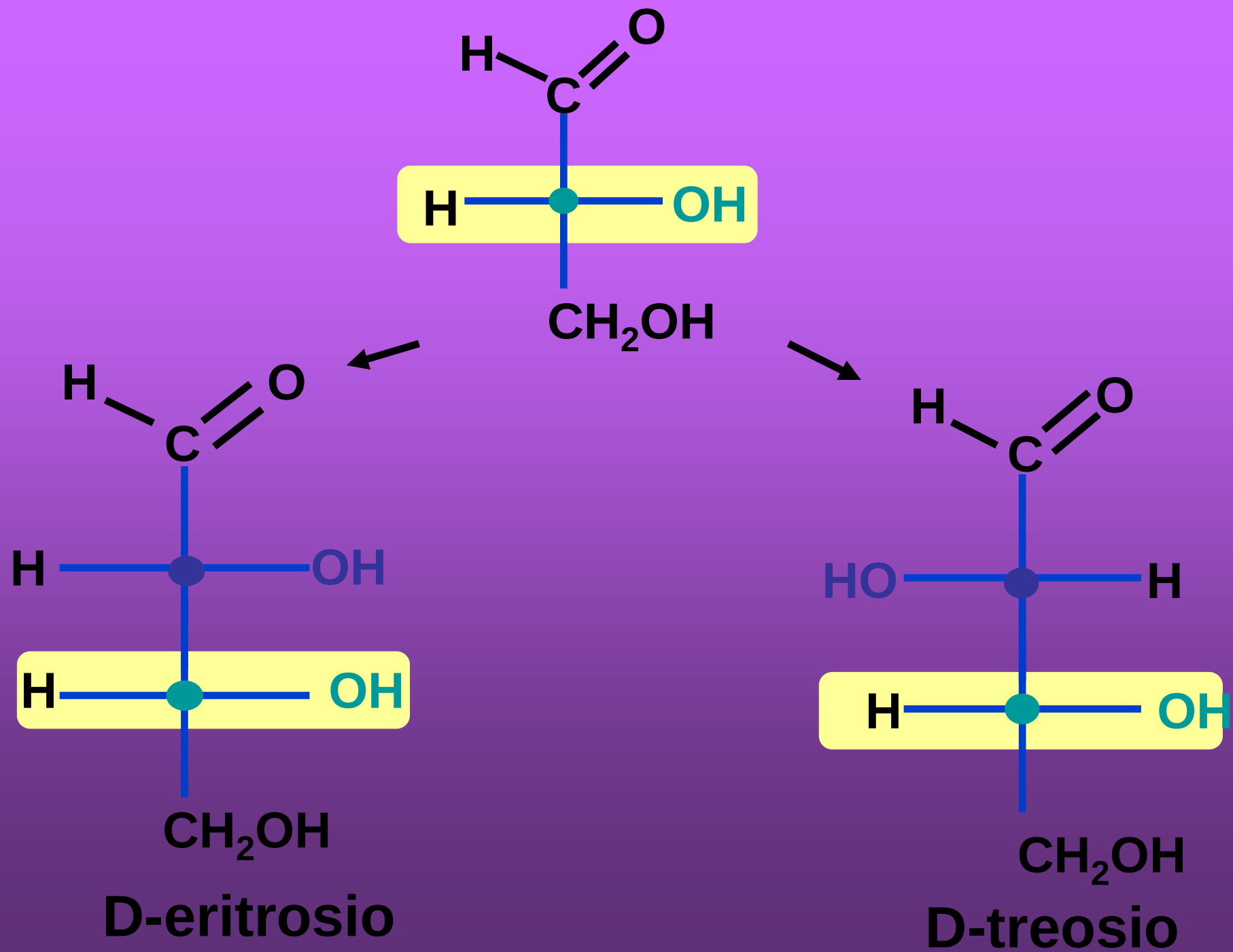
D-gliceraldeide

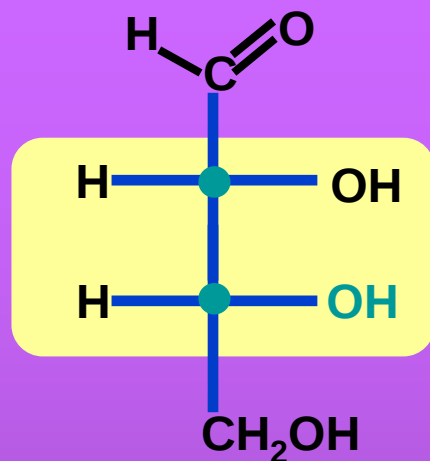


I legami verticali che il carbonio contrae con altri atomi si allontanano dall'osservatore mentre quelli orizzontali emergono verso l'osservatore

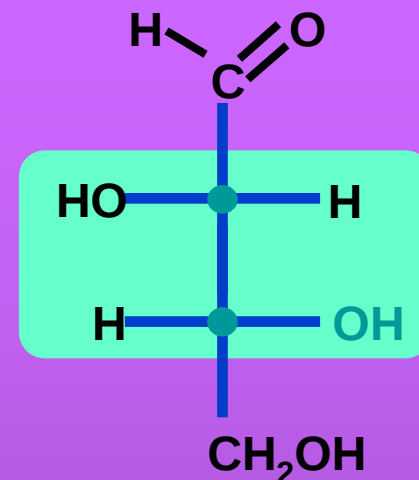
L-gliceraldeide

Ogni inserimento di un gruppo $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$ al di sotto del carbonio carbonilico determina l'introduzione di un nuovo centro chirale nella molecola

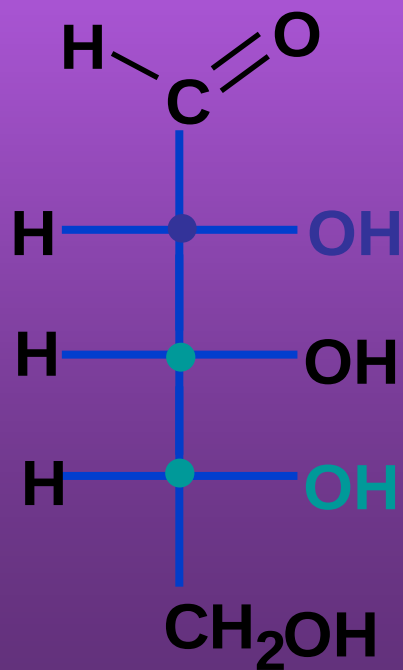




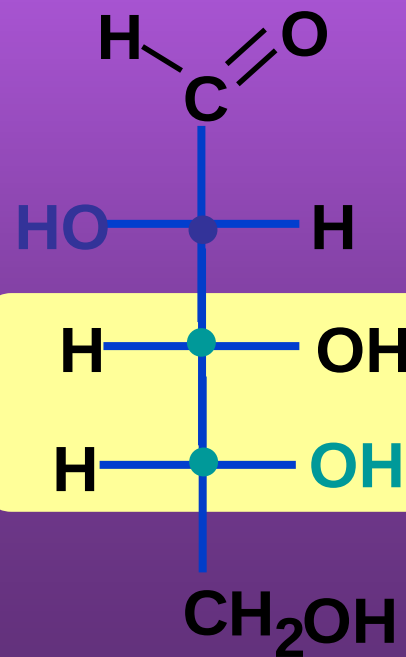
D-eritrosio



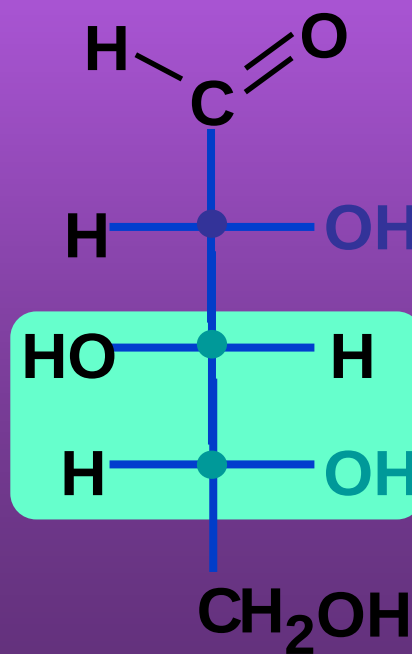
D-treosio



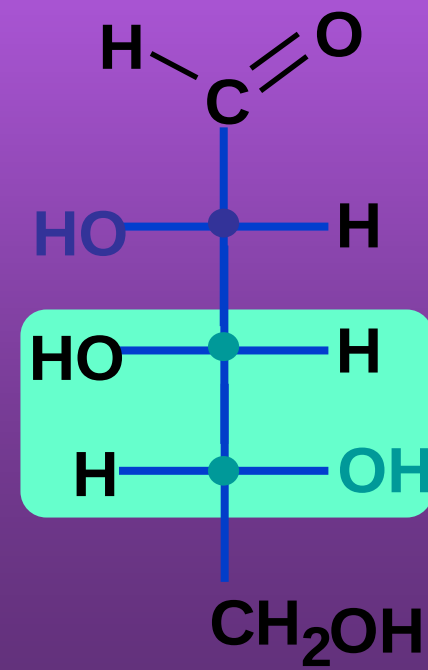
D-ribosio



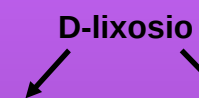
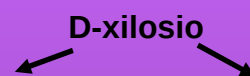
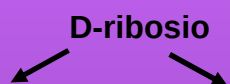
D-arabinosio



D-xilosio

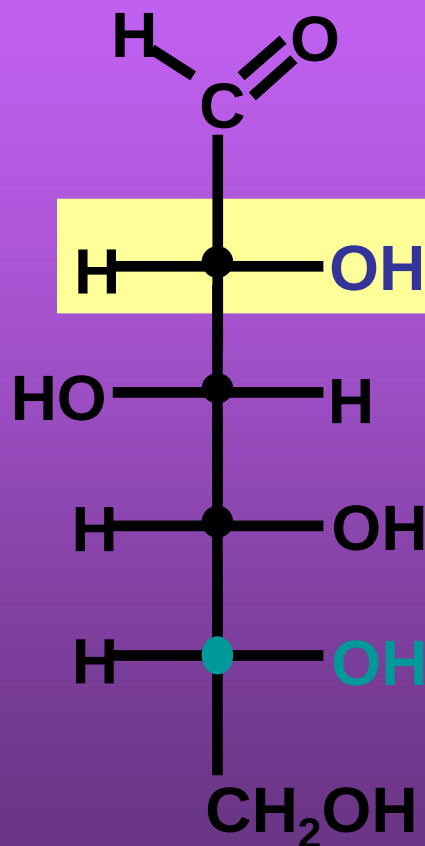


D-lixosio

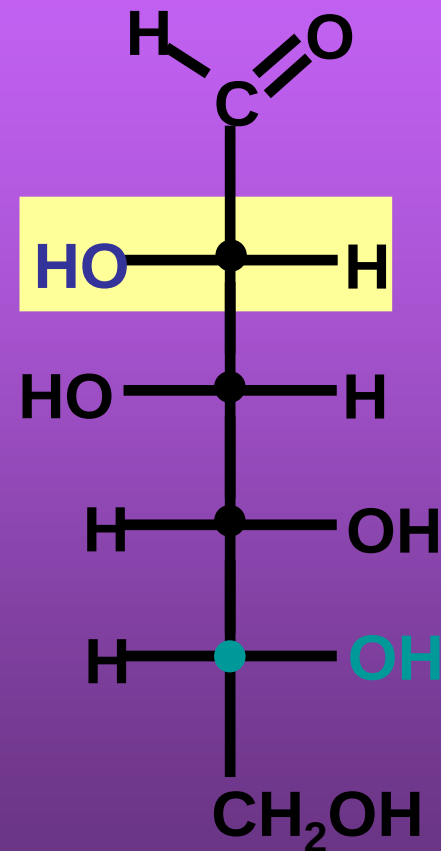


Due monosaccaridi della stessa serie sterica che differiscono per la configurazione di un solo carbonio asimmetrico (ad esempio la coppia di diastereoisomeri glucosio e galattosio, oppure glucosio e mannosio), sono definiti EPIMERI

il glucosio e il mannosio sono *epimeri* in C₂

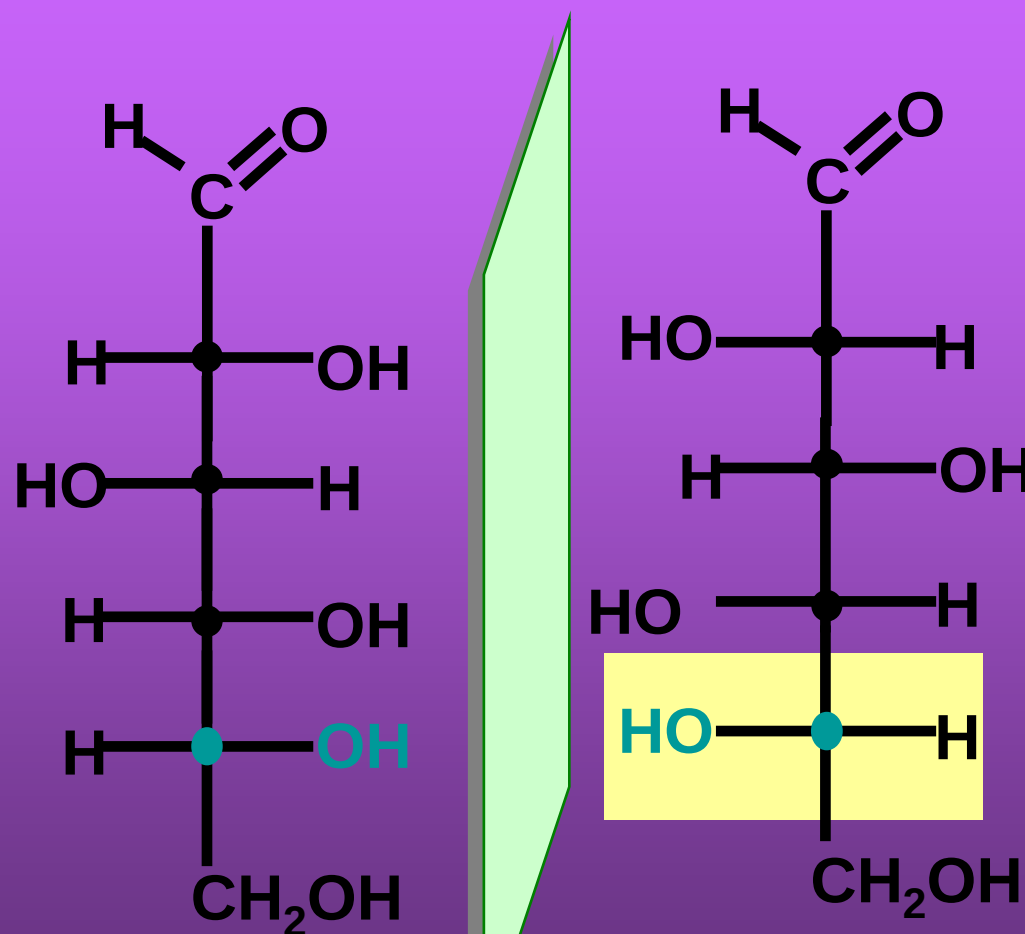


D(+)-glucosio



D(+)-mannosio

**D(+)-glucosio ed L(-)-glucosio
sono una coppia di enantiomeri**

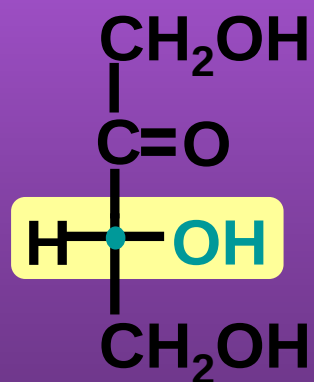
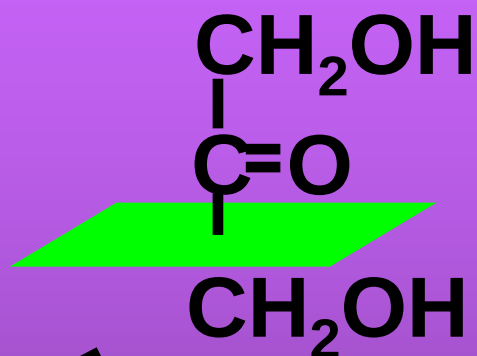


D(+)-glucosio

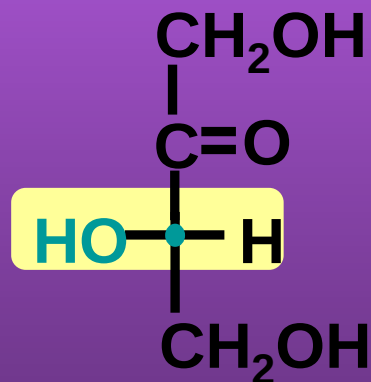
L(-)-glucosio

il diidrossiacetone è il chetoso più semplice

diidrossiacetone

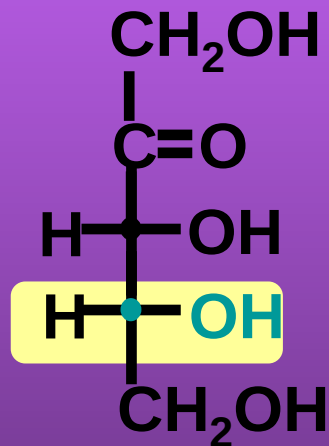


D-eritrulosio

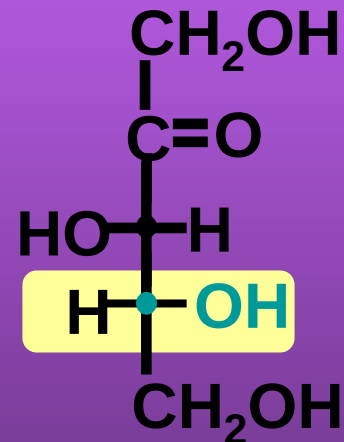


L-eritrulosio

i chetopentosi possibili sono 4: i 2 appartenenti alla serie sterica D e i loro enantiomeri (immagine speculare), appartenenti alla serie sterica L

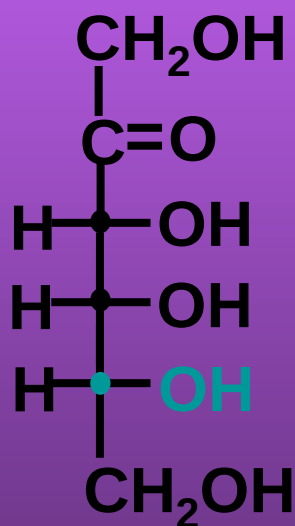


D-ribulosio

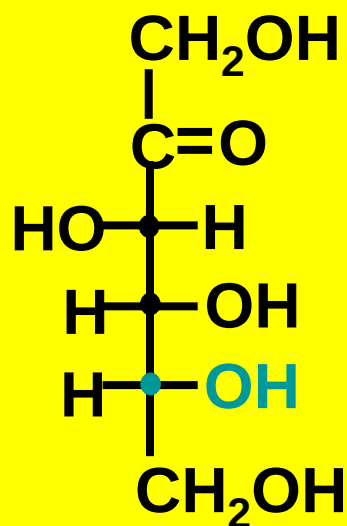


D-xilulosio

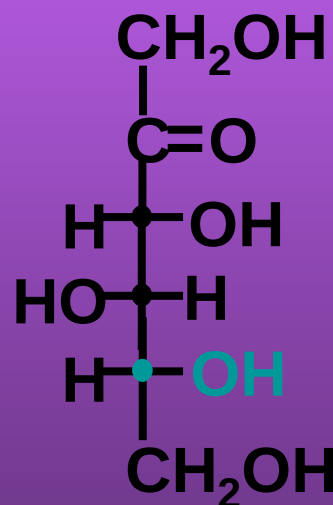
i chetoesosi possibili sono 8: i 4 appartenenti alla serie sterica D e i loro enantiomeri (immagine speculare), appartenenti alla serie sterica L



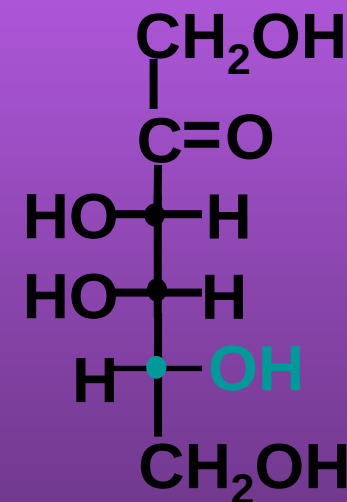
D-psicosio



D-fruttosio

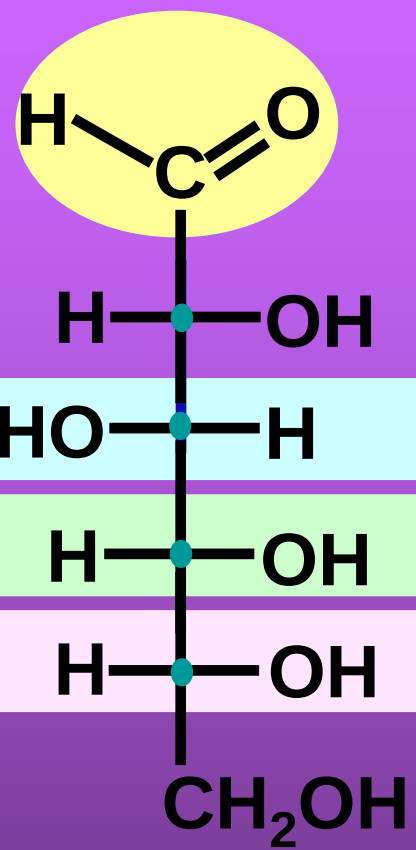


D-sorbosio

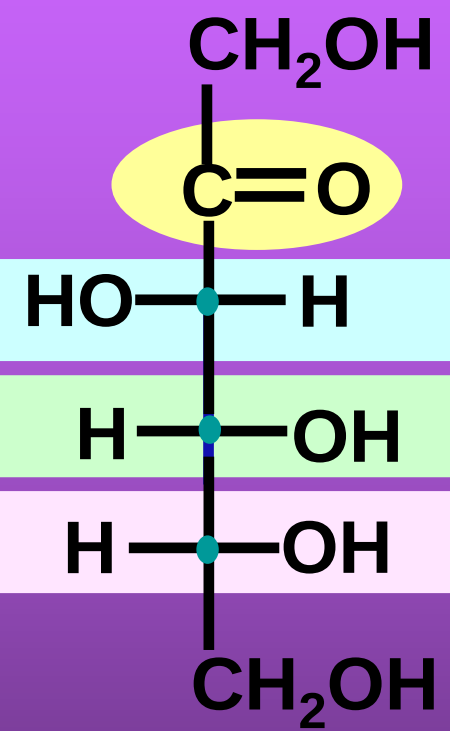


D-tagatosio

1
2
3
4
5
6

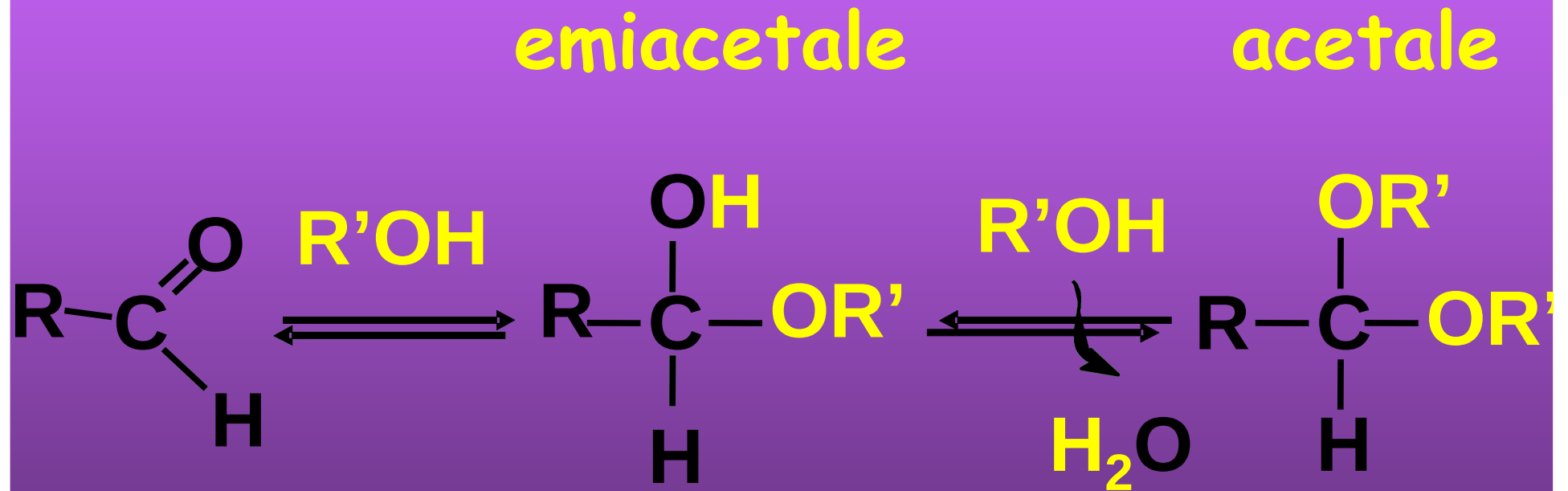


D-glucosio

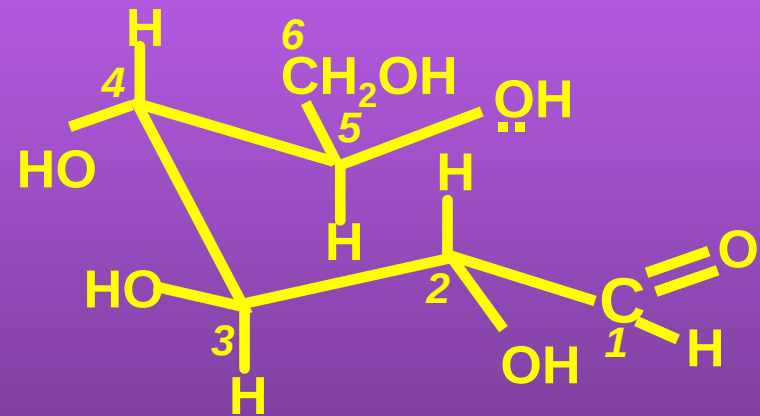
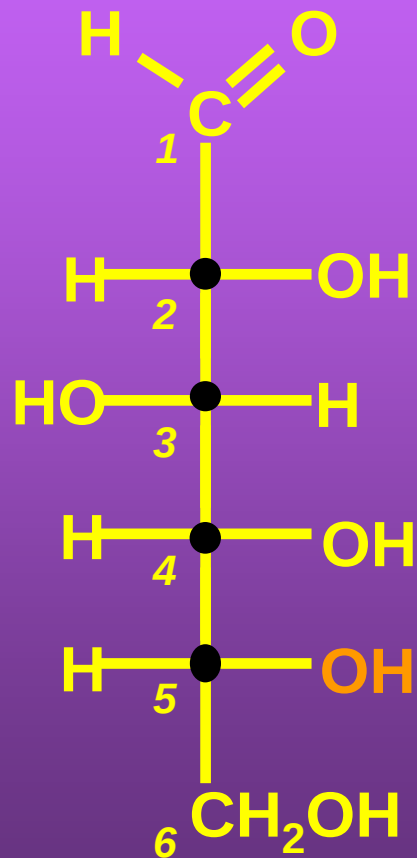


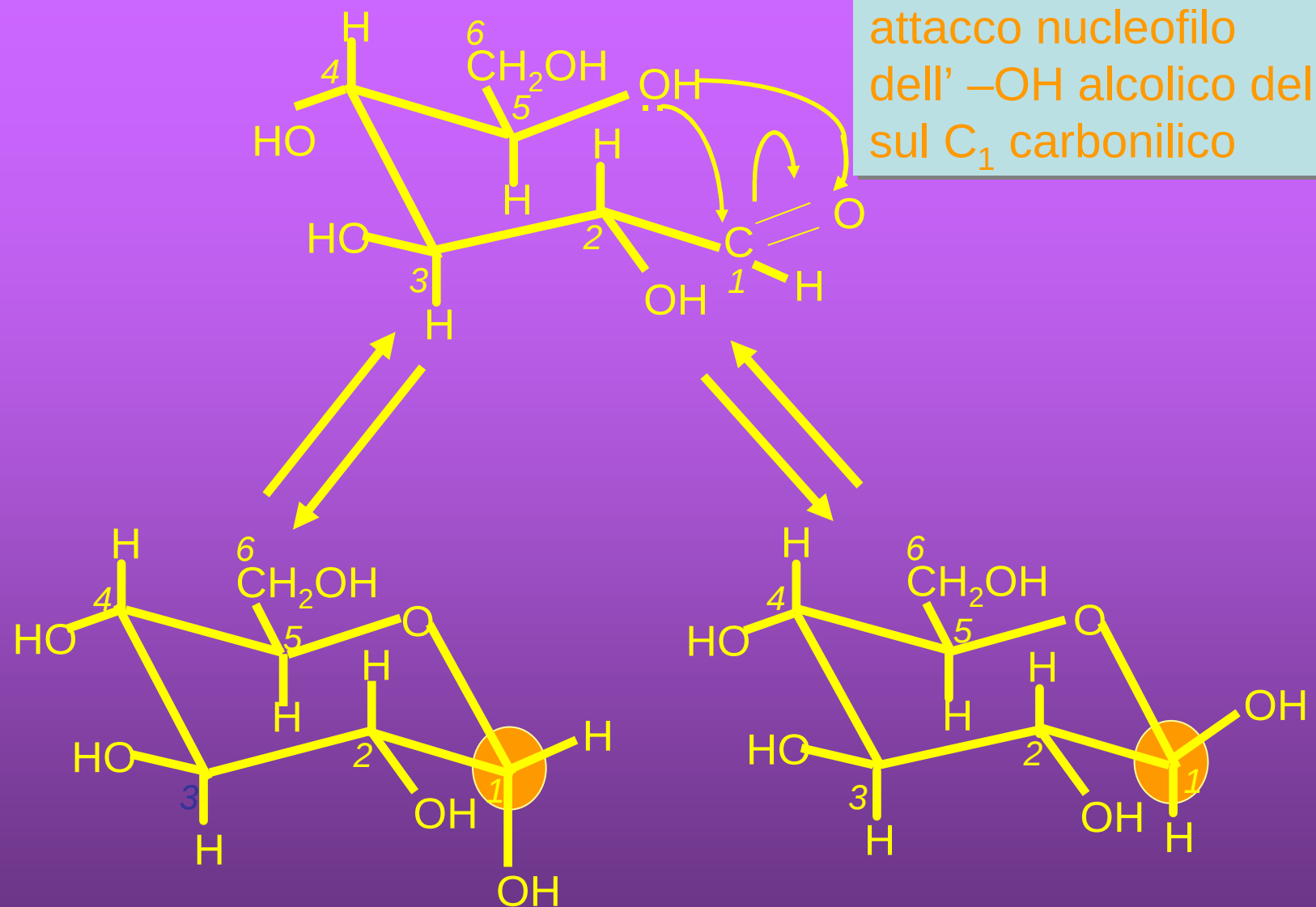
D-fruttosio

In realtà in soluzione acquosa i monosaccaridi tendono a dare una reazione di ciclizzazione intramolecolare che coinvolge il gruppo aldeidico o chetonico e il gruppo ossidrilo legato al C4 o al C5 che porta alla formazione di un emiacetale ciclico



Rappresentazioni del D-glucosio





attacco nucleofilo
dell' -OH alcolico del C₅
sul C₁ carbonilico

α -D-glucosio

β -D-glucosio

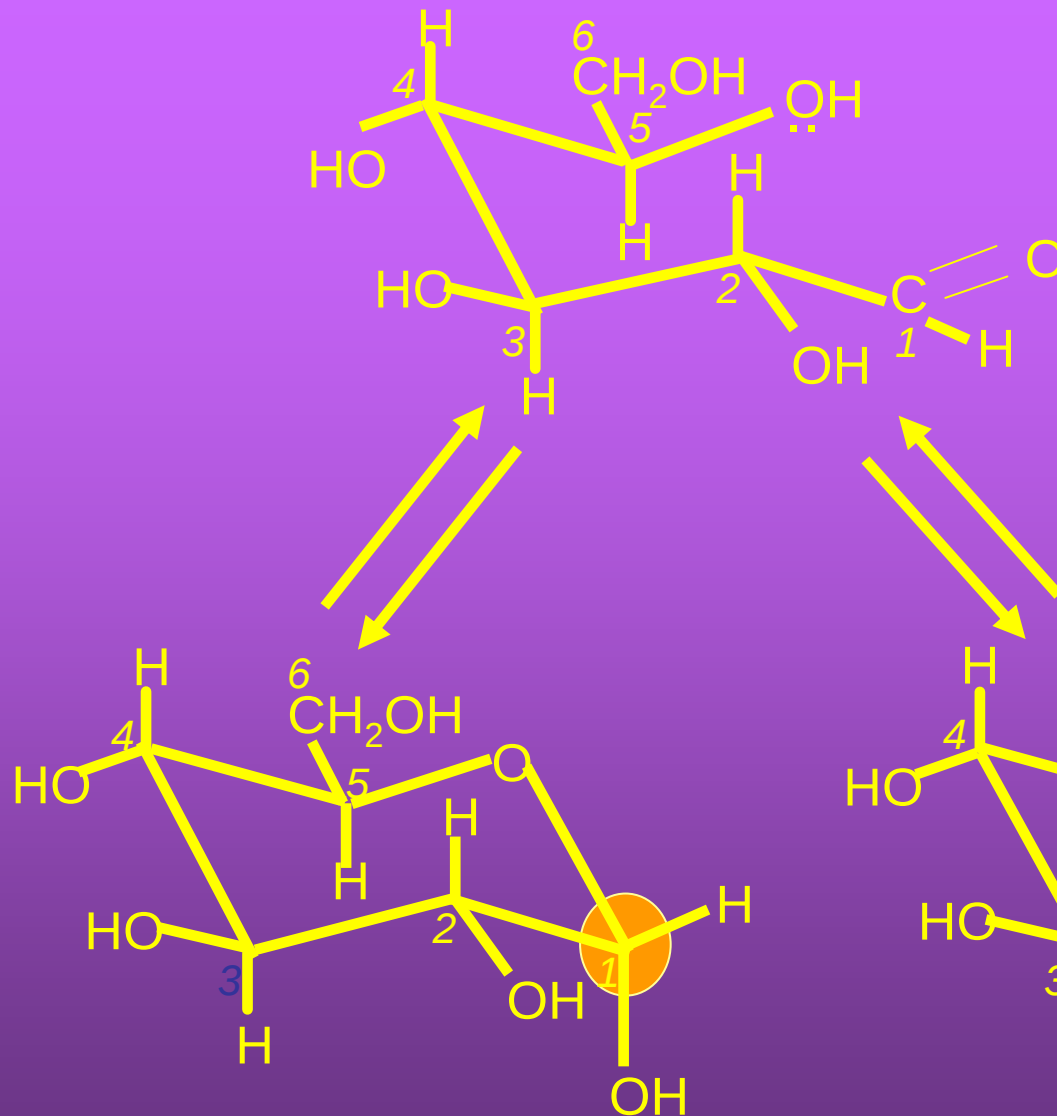
formazione di due emiacetali



**Il C₁, che nella forma emiacetalica diventa
chirale è detto *carbonio anomero*; la
reazione è una reazione di equilibrio
anche se è spostata a favore delle forme
emiacetaliche**

tracce

ma è responsabile
di tutte le proprietà
degli "osi"



α -D-glucosio

36.4%

β -D-glucosio

63.6%



mutarotazione

β -D(+)**glucosio**

fonde a 150°C

$[\alpha] = +19^\circ$

α -D(+)**glucosio**

fonde a 146°C

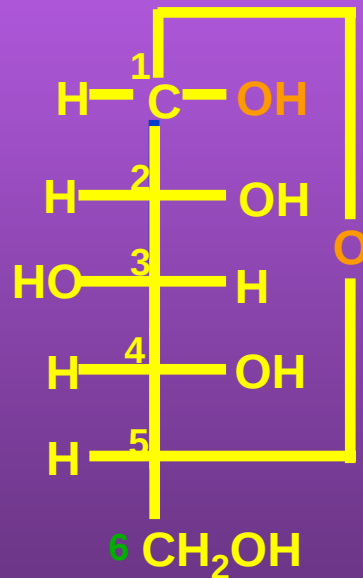
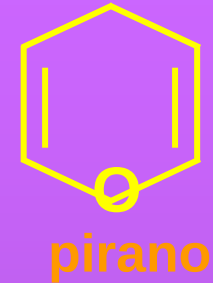
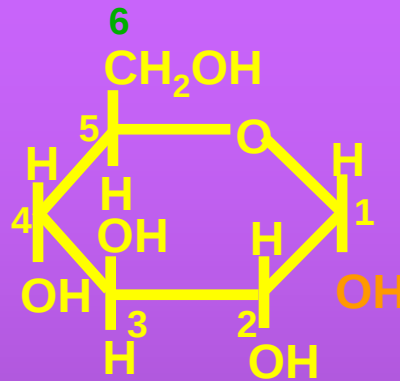
$[\alpha] = +112^\circ$

in soluzione ciascuna delle due specie cambia
nel tempo il suo potere rotatorio specifico,
fino al raggiungimento dell'equilibrio

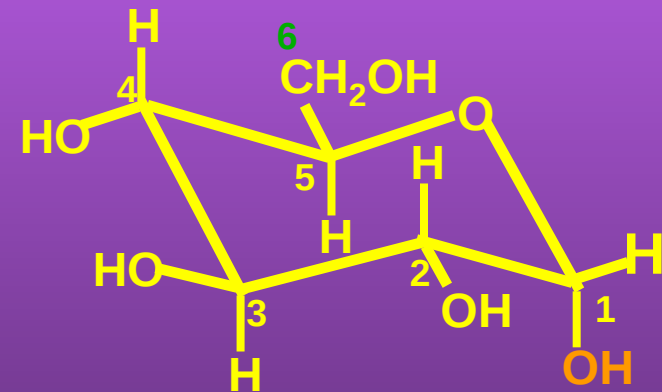
$[\alpha] = +52^\circ$

α -D-glucopiranosio

proiezioni di Haworth



adattamento delle
proiezioni di Fischer

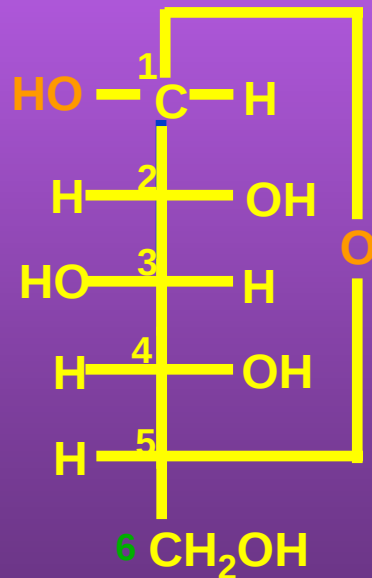
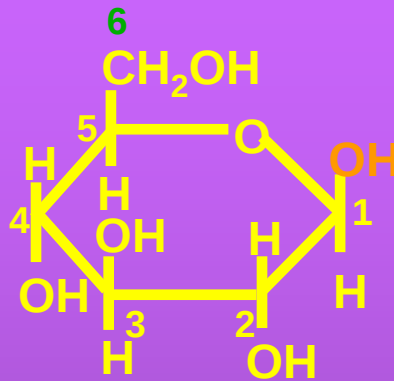


rappresentazione
conformazionale

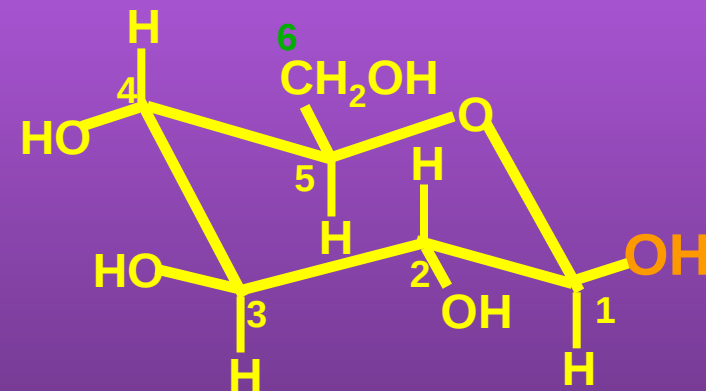


β -D-glucopiranosio

proiezioni di Haworth



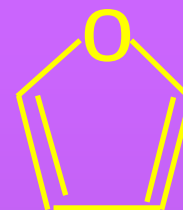
adattamento delle
proiezioni di Fischer



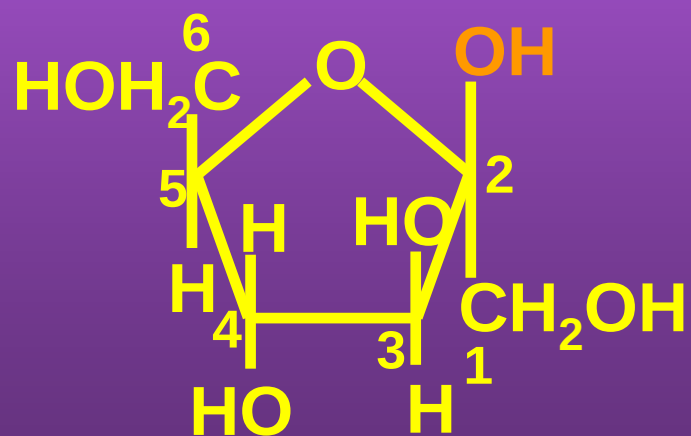
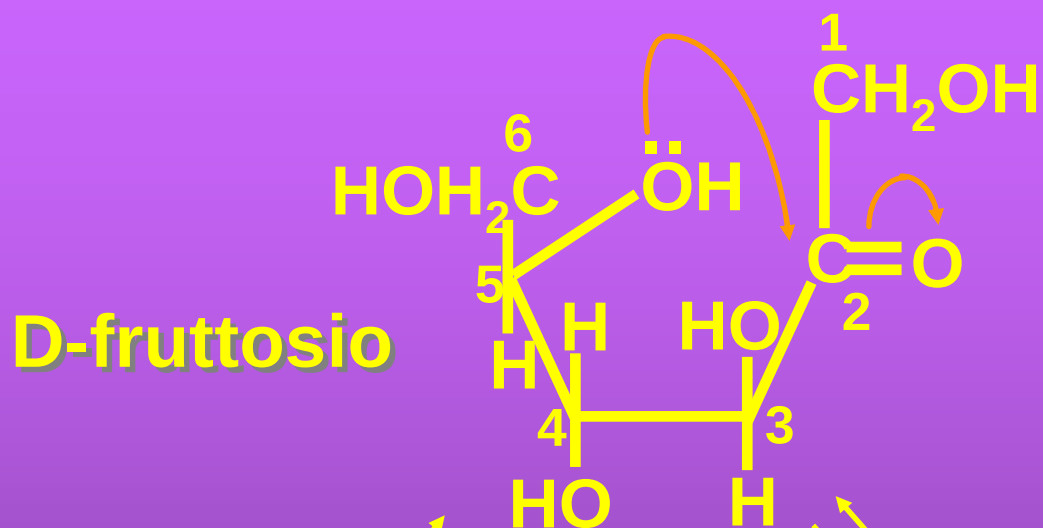
rappresentazione
conformazionale



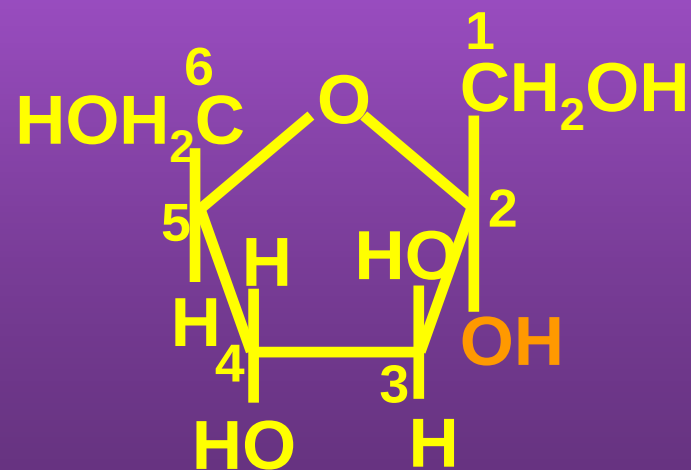
forme furanosiche



furano



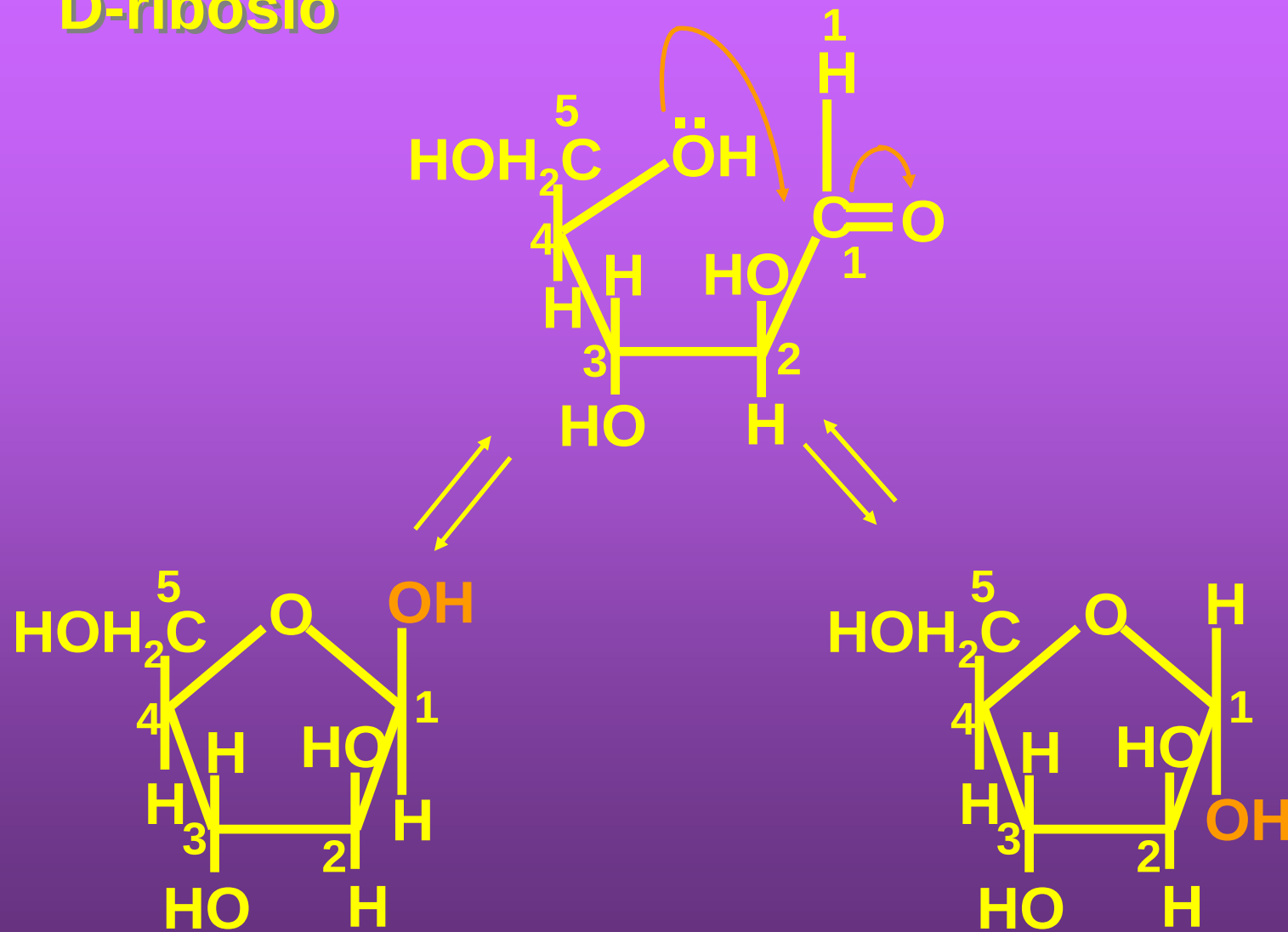
β-D-fruttofuranosio



α-D-fruttofuranosio



D-ribosio



β-D-ribofuranosio

α-D-ribofuranosio



Glicosidi

**Sono acetalì e derivano
dalla condensazione
di un monosaccaride con:**

a) un altro monosaccaride



disaccaride

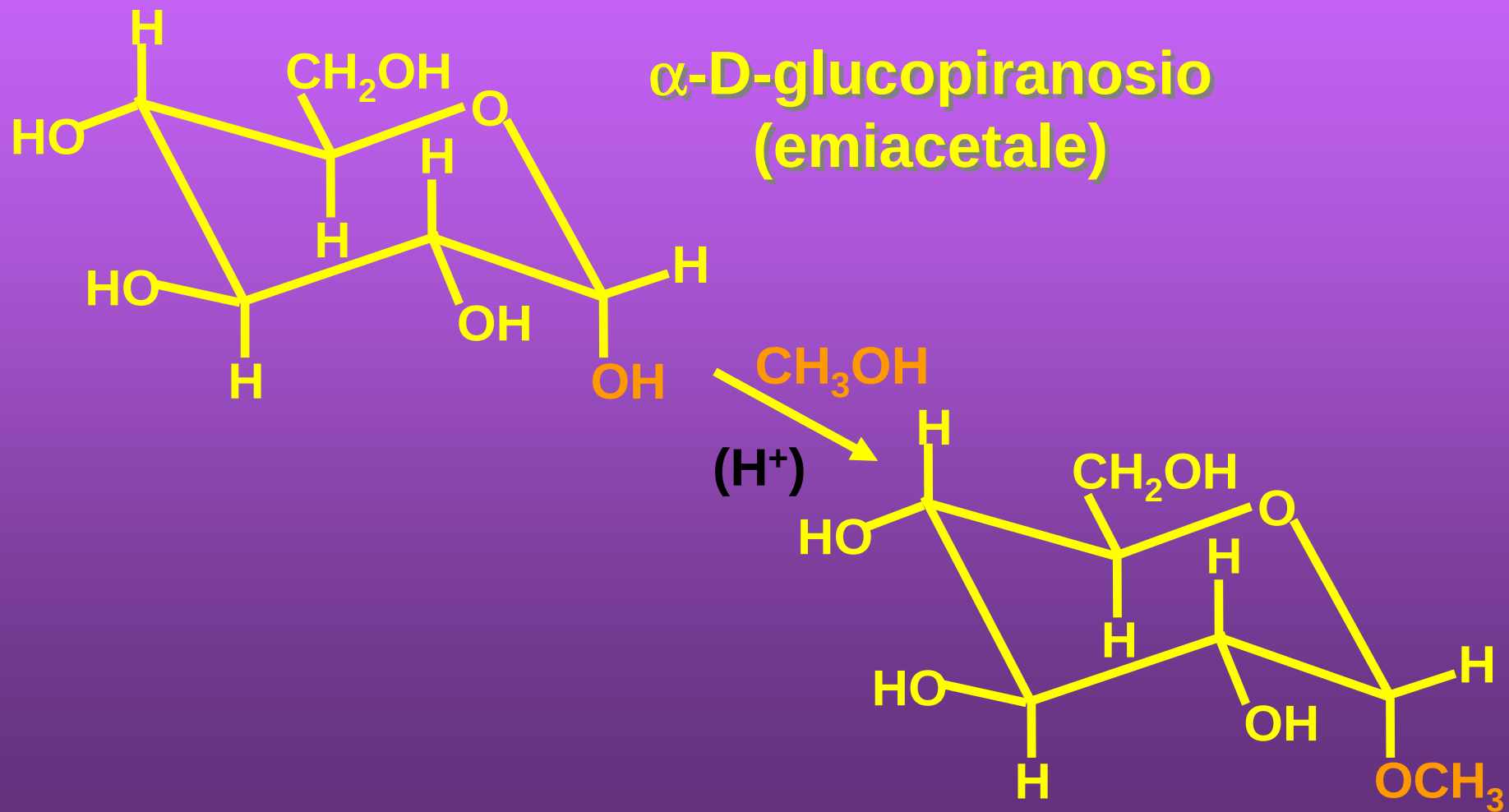
**b) una sostanza non glucidica
(*aglicone*)**

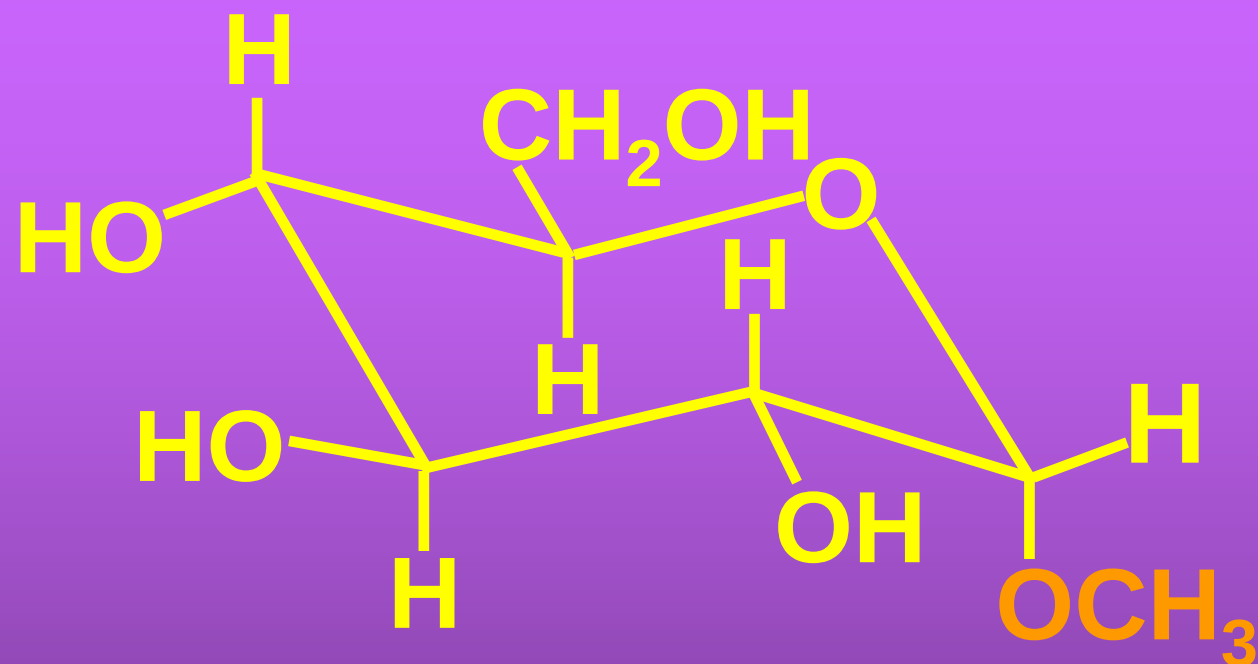


glicoside

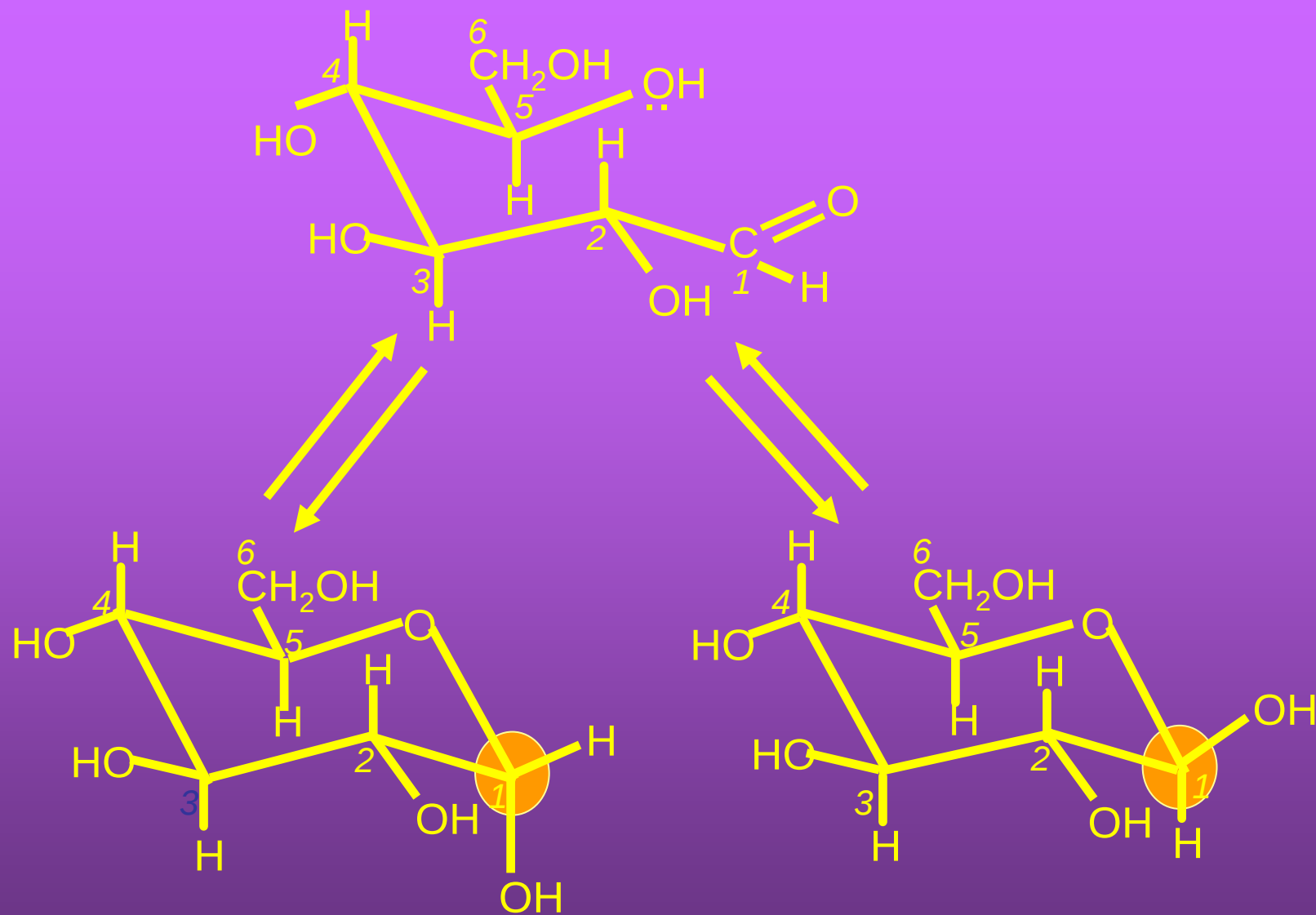


dalla reazione fra glucosio e alcol metilico
si forma il metil-glucoside





il metil-glucoside non ha proprietà riducenti e non dà mutarotazione



α -D-glucosio

36.4%

β -D-glucosio

63.6%

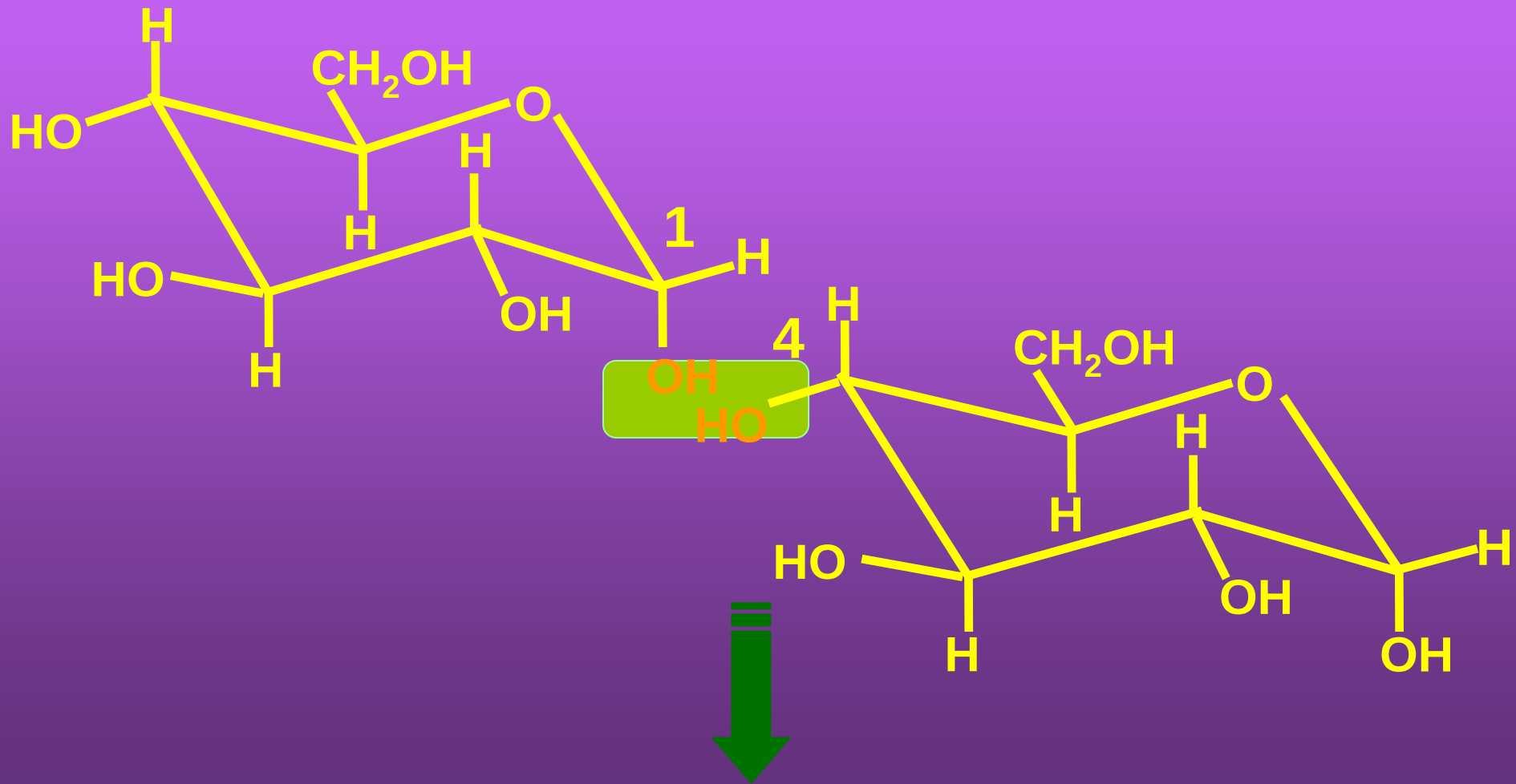


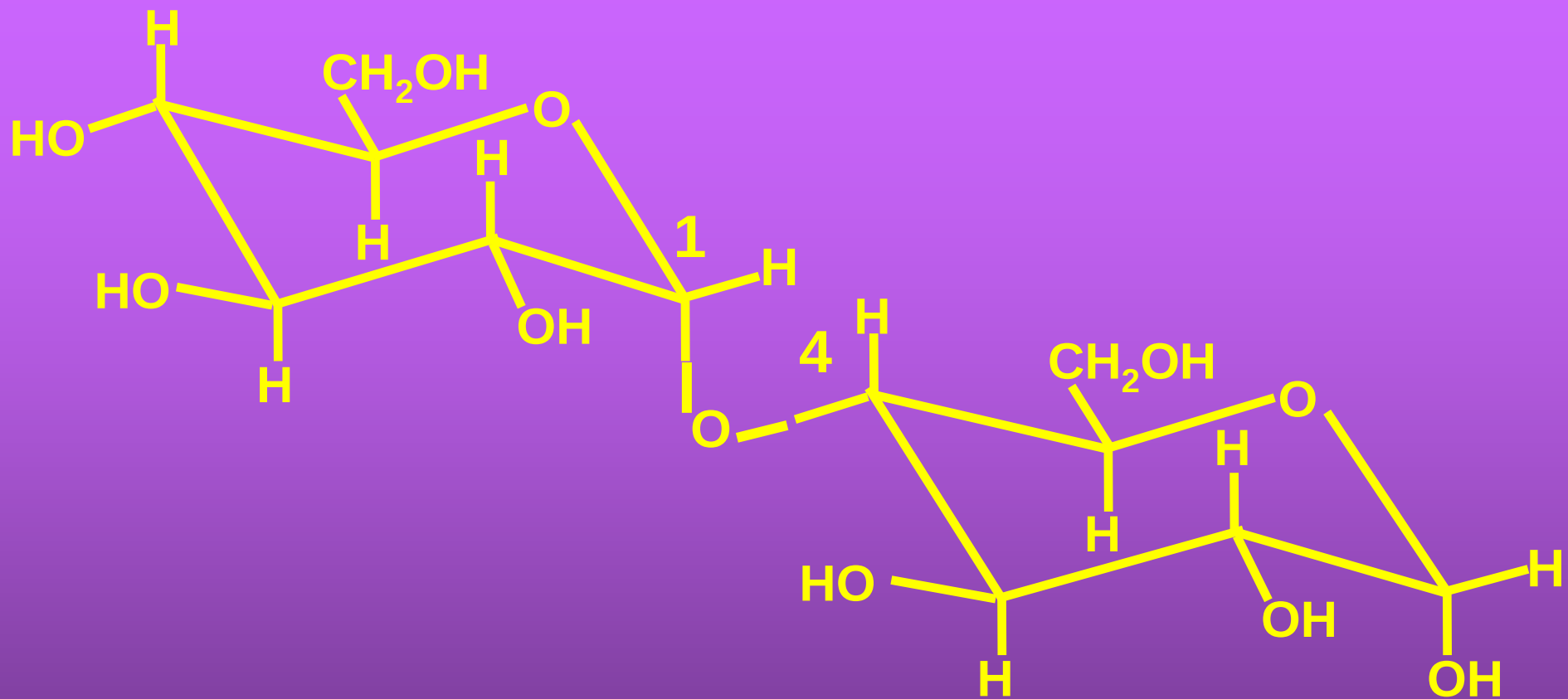
In soluzione acquosa, si stabilisce sempre un equilibrio tra le due forme emiacetaliche e la forma aperta del monosaccaride per cui si ha sempre il fenomeno della mutarotazione.

Inoltre, in presenza di un blando ossidante, un aldoso subisce l'ossidazione del gruppo aldeidico e viene trasformato nell'acido aldonico.

I carboidrati che subiscono questo tipo di reazioni vengono detti *zuccheri riducenti*

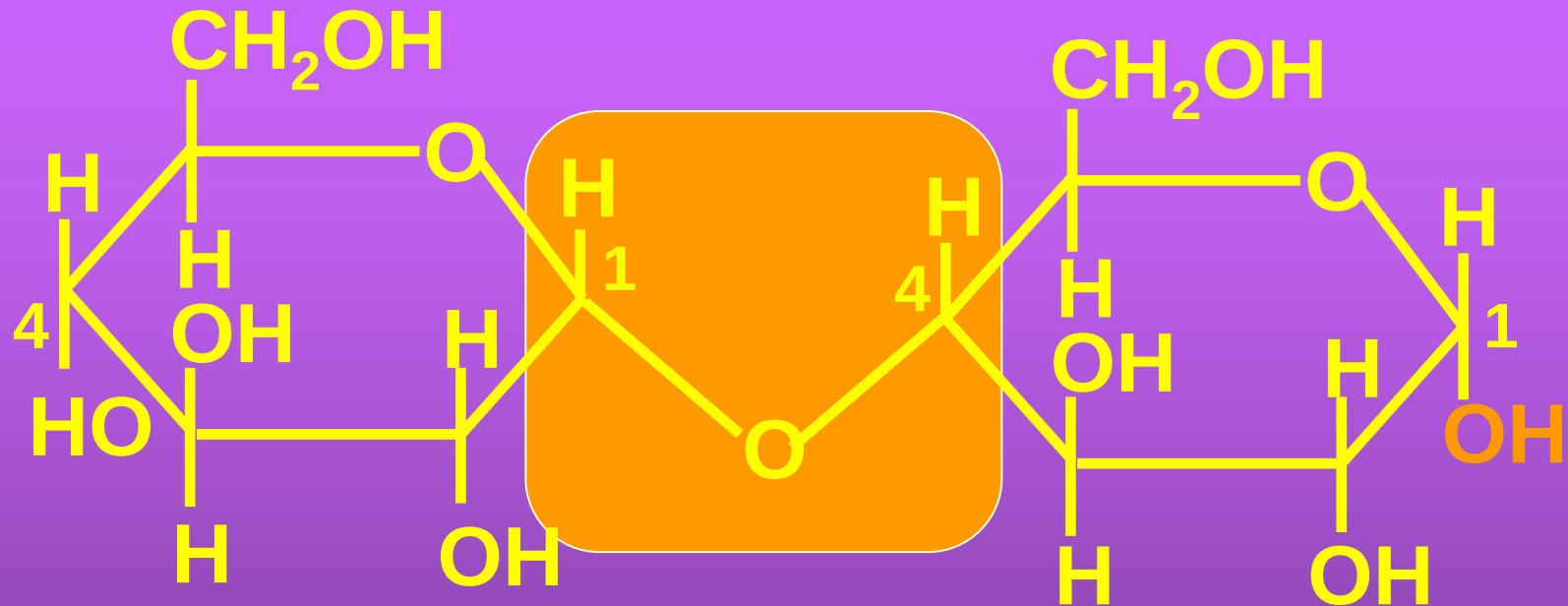
Due molecole di zucchero si legano con legame glicosidico





**α -D-glucopiranosil, 4-D-glucopiranosio
(maltosio)**

maltosio



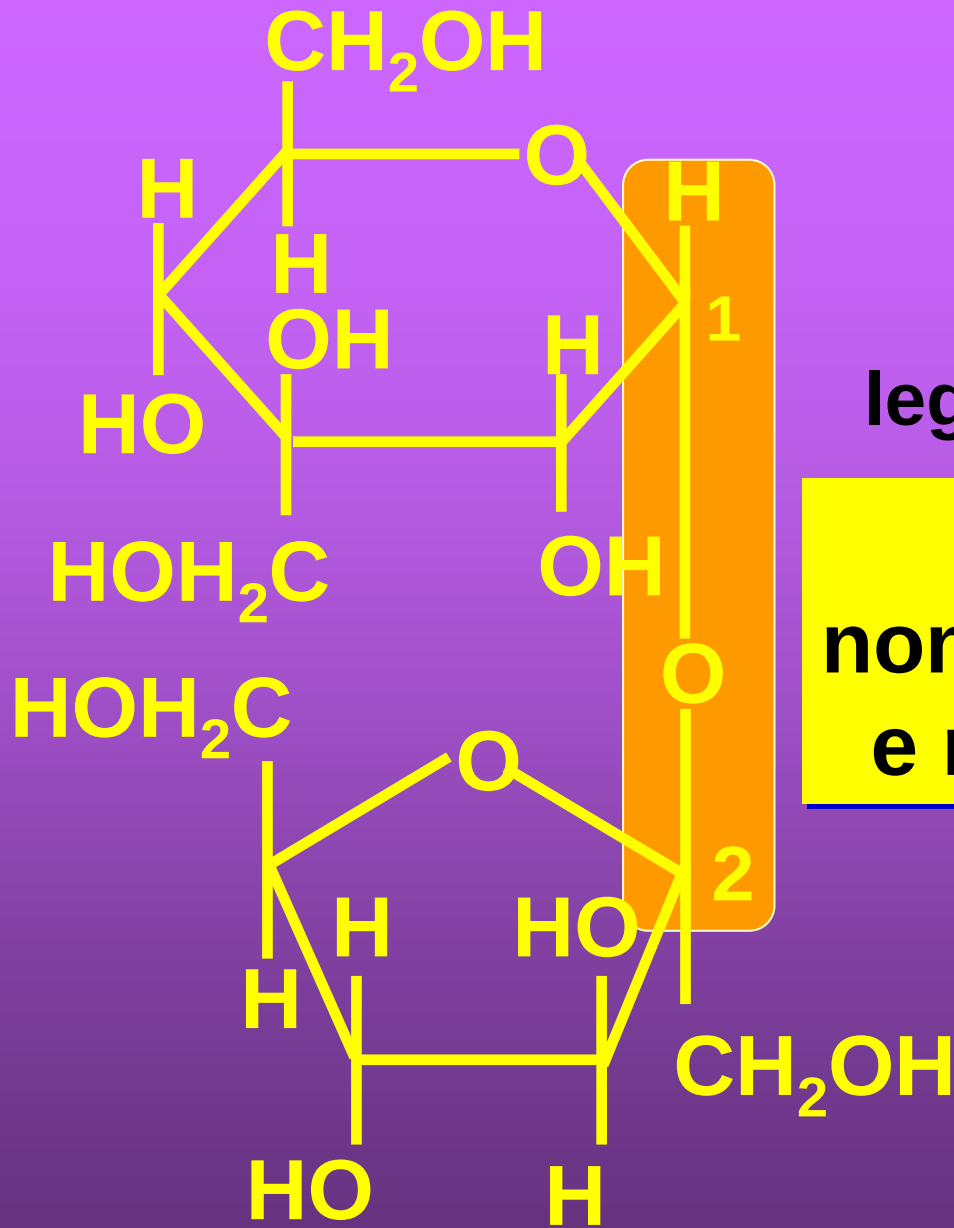
legame α -1-4 glicosidico

**il maltosio ha proprietà riducenti
e dà mutarotazione**

saccarosio

legame α - β -*di*glicosidico

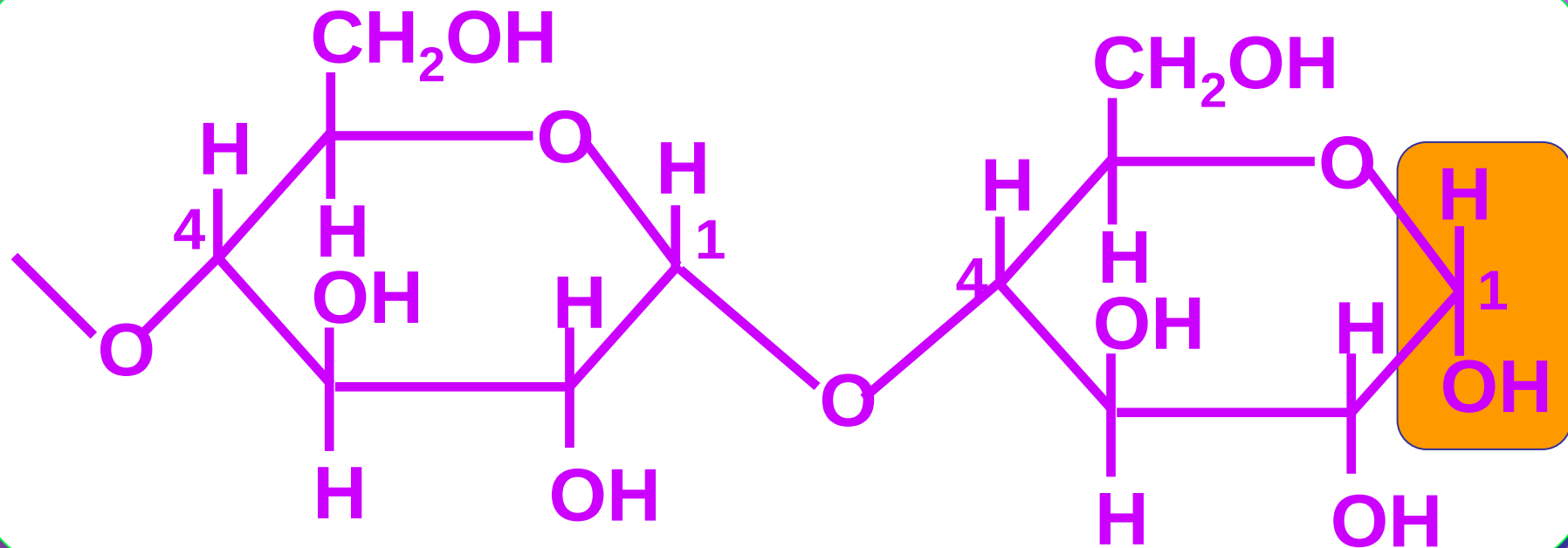
**il saccarosio
non ha proprietà riducenti
e non dà mutarotazione**



α -D-glucopiranosil- β -D-fruttofuranoside



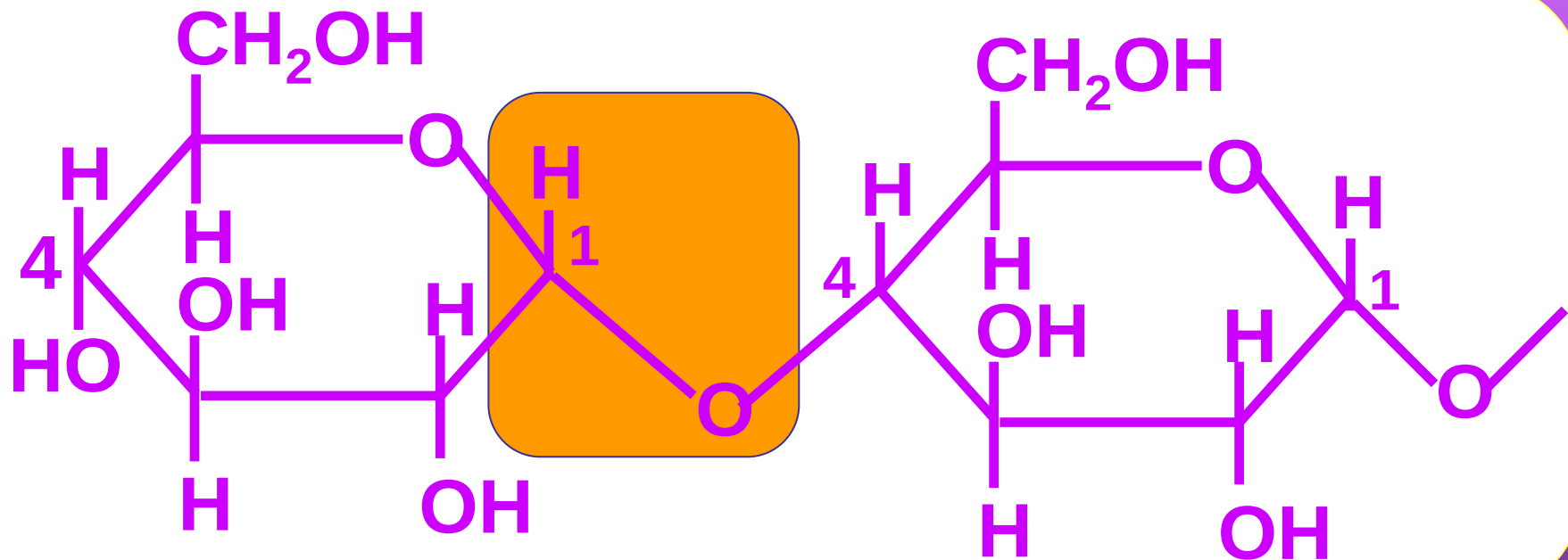
estremità riducente



***è riconvertibile
nella forma carbonilica aperta***



estremità non riducenti



*non è riconvertibile
nella forma carbonilica aperta*

Polisaccaridi

Sono polimeri ad alto peso molecolare, formati dall'unione di numerose molecole di monosaccaridi legate mediante legami *glicosidici*.

Distinguiamo polisaccaridi di riserva da quelli strutturali:

Polisaccaridi di riserva sono l'amido nei vegetali e il glicogeno negli animali.

Amido è un polimero di α -glucosio; è formato da due tipi di molecole: l'*amilosio*, a catena lineare (tutti legami α -1,4) e l'*amilopectina*, a catena ramificata (legami α -1,4 e α -1,6)

Glicogeno è un polimero di α -glucosio come l'amido, ha un peso molecolare più alto e struttura simile all'amilopectina. Ha funzione di riserva negli animali e si accumula nel fegato e nei muscoli

Polisaccaridi strutturali sono i principali costituenti della parete delle cellule vegetali, delle membrane cellulari e sono presenti negli spazi intercellulari e nel tessuto connettivo degli animali:

Cellulosa nei vegetali è un polimero di β -glucosio a catena lineare ed è il principale costituente della parete cellulare delle piante e costituisce il 50% nella composizione del legno ed è il carboidrato più diffuso in natura.

L'uomo e gli animali non sono in grado di scindere i legami β -glicosidici che uniscono le molecole di glucosio nella cellulosa che quindi non può essere utilizzata come fonte di glucosio.

Mucopolisaccaridi acidi sono importanti costituenti delle membrane degli animali