

22 B:

polisaccaridi

Lunghe catene di monosaccaridi uniti fra loro.

Sono i carboidrati più abbondanti in natura

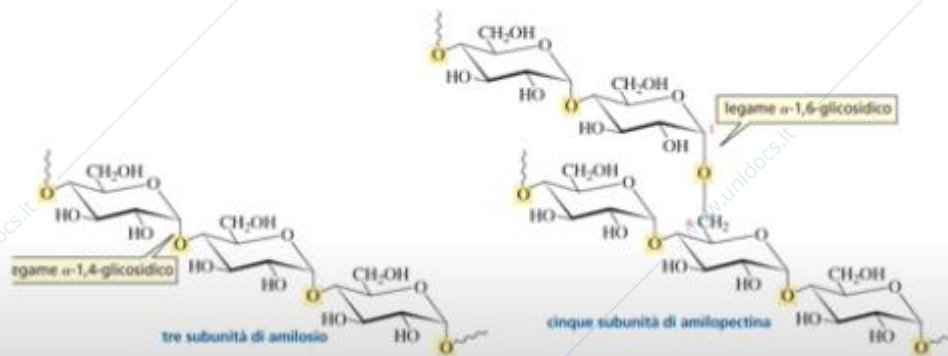
- Si trovano comunemente nelle piante dove costituiscono dal 50 al 90% del loro peso secco
- In quantità minore negli animali
- Il PM varia da decine di migliaia a 1 milione di dalton
- A differenza degli altri carboidrati sono quasi insolubili in acqua perché le grosse molecole si idratano solo in superficie

I tre polisaccaridi più diffusi in natura sono **amido, glicogeno e cellulosa**

L'amido

L'amido è il componente principale di farina, patate, riso, fagioli, granturco e piselli.

Esso è costituito da una miscela di due differenti polisaccaridi: l'amilosio (circa il 20%) e l'amilopectina (circa l'80%).



Amido e glicogeno rappresentano materiale di riserva per le piante e per gli animali.

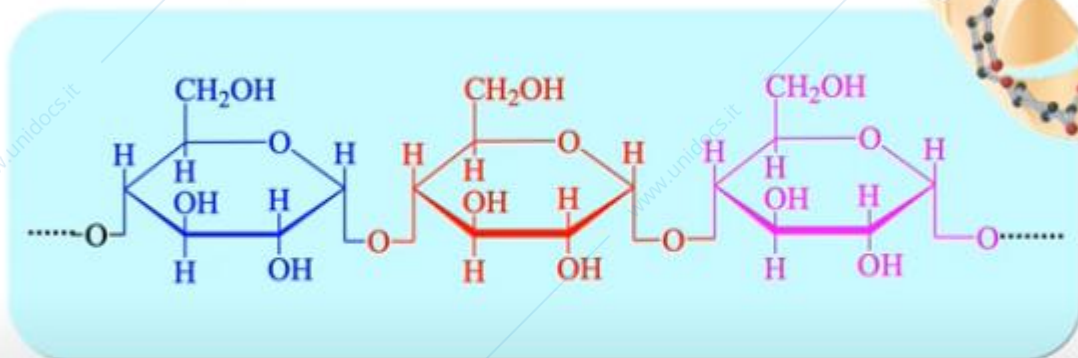
C'è un solo modo per l'immagazzinamento del glucosio.

L'amido è il polisaccaride di deposito delle piante ed è interamente costituito da monomeri di alpha-glucosio.

Le piante depositano il glucosio in eccesso dell'amido, quando queste necessitano di energia o di atomi di carbonio.

Anche gli animali che mangiano le piante possono sfruttare l'amido e lo introducono nel loro metabolismo.

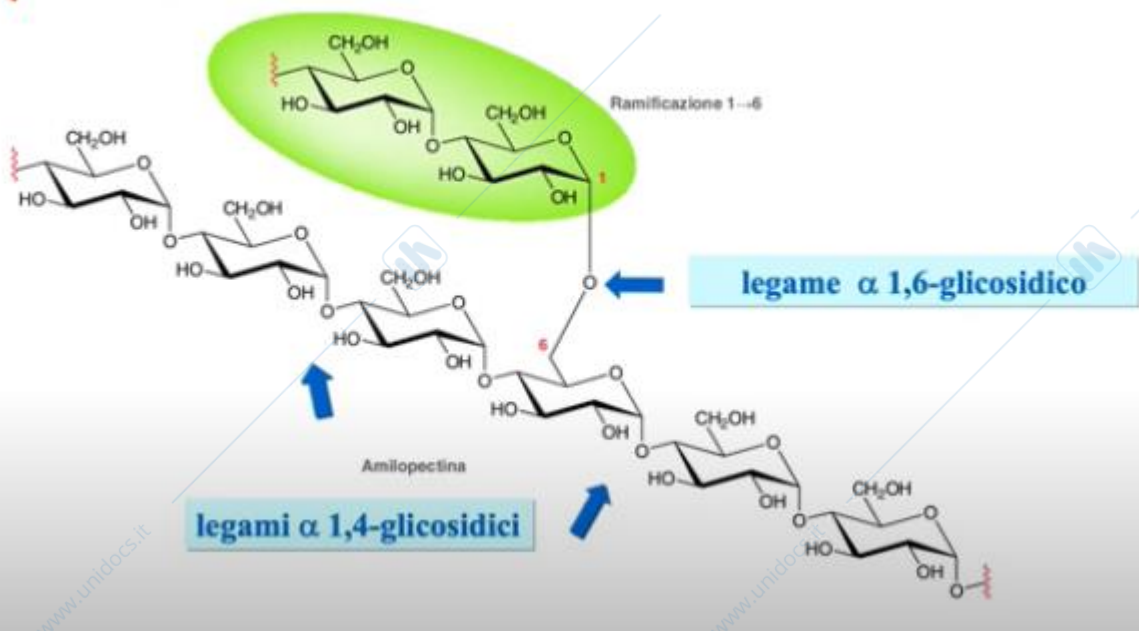
amilosio



Polimero del glucosio con legami α 1,4-glicosidici fra i monomeri

L'amilosio è un polimero costituito da catene non ramificate di unità di glucosio tenuto insieme da legami alpha 1,4-glicosidici fra i monomeri.

amilopectina



L'amilopectina è un polisaccaride ramificato come l'amilosio, composto di catene di D-glucosio unite tramite legami α 1,4-glicosidici.

A differenza dell'amilosio contiene anche legami α 1,6-glicosidici.

Questi legami sono anche quelli che causano la presenza di ramificazioni nel polisaccaride, possono tenere anche fino a 106 unità di glucosio, questo lo rende uno delle + importanti molecole.

I legami α glicosidici dell'amido fanno sì che l'amilosio e l'amilopectina formino un elica che favorisce la formazione di legami idrogeno tra i vari gruppi OH presenti nella molecola e l'acqua.

Di conseguenza l'amido risulta solubile in acqua.



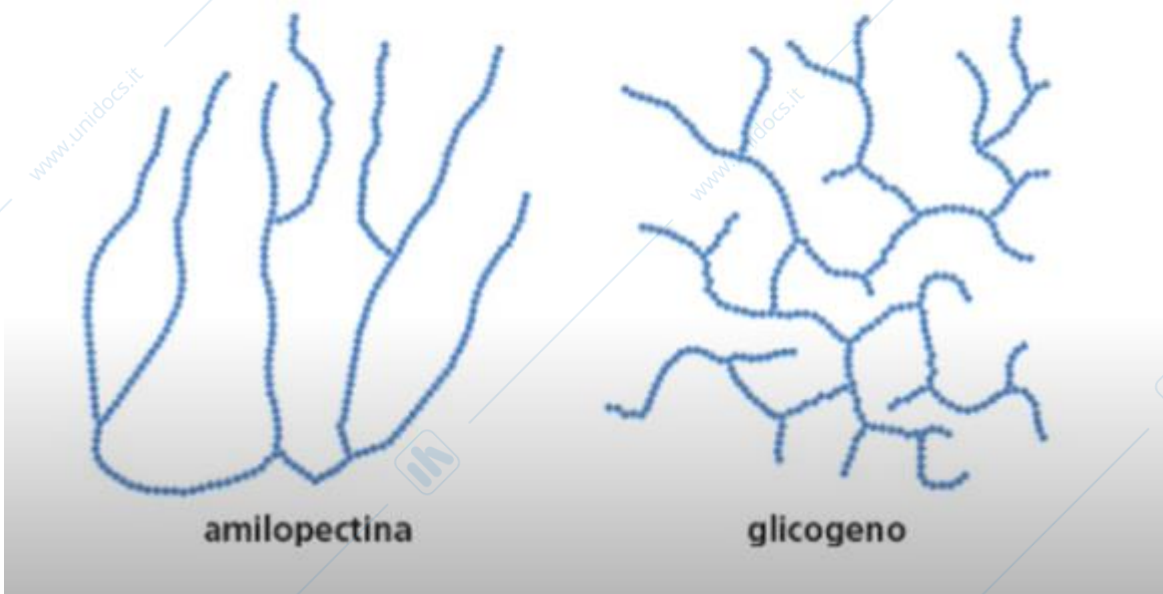
La maggior parte del glicogeno viene accumulato nel fegato, dove è mobile e può essere utilizzato come riserva per altri organi.

Le cellule ossidano il D-glucosio per fornire energia, ma quando gli animali accumulano + glucosio di quello che serve per produrre energia, lo convertono nel glicogeno.

Il glucosio è il combustibile preferito dal cervello quindi per proteggere il cervello da una potenziale carenza di combustibile, quindi cerca di mantenere costante il glucosio nel sangue.

Quando il livello di glucosio cala, il glicogeno viene degradato e ricostituito dopo.

struttura simile all'amilopectina (più ramificazioni)



Il glicogeno ha struttura simile all'amilopectina con + ramificazioni.

Nel glicogeno abbiamo una ramificazione ogni 10 residui, mentre le ramificazioni dell'amilopectina sono una ogni circa 25 residui.

il glicogeno muscolare contiene oltre 10000 unità di glucosio per molecola



Nella struttura del glicogeno è presente una sola estremità riducente, cioè con l'ossidrile sul carbonio 1 di tipo emiacetalico.

Invece, sono presenti molte estremità non riducenti.

Sulle estremità non riducenti si vanno a legare l'enzima deputato alla degradazione, quindi molte unità enzimatiche possono agire contemporaneamente e questo renderà + veloce sia la sintesi che la degradazione del glicogeno.

Quindi questo elevato grado di ramificazione del glicogeno è quello che va a determinare l'effetto fisiologico del glicogeno, cioè quando un organismo animale ha bisogno di energia tante unità di glucosio possono essere rimosse simultaneamente dalle estremità non riducenti delle ramificazioni.

Cellulosa: omopolimero di D-glucosio (legami β 1,4)

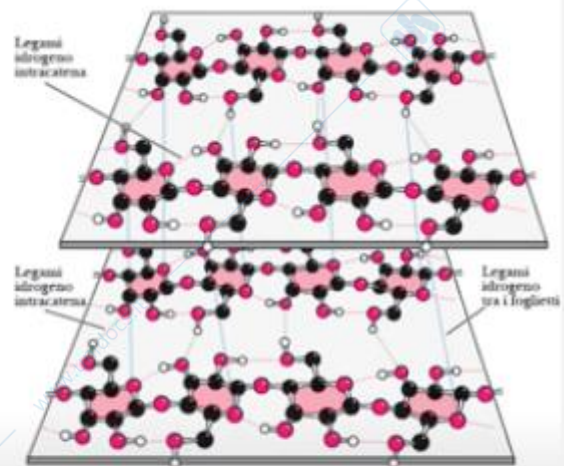
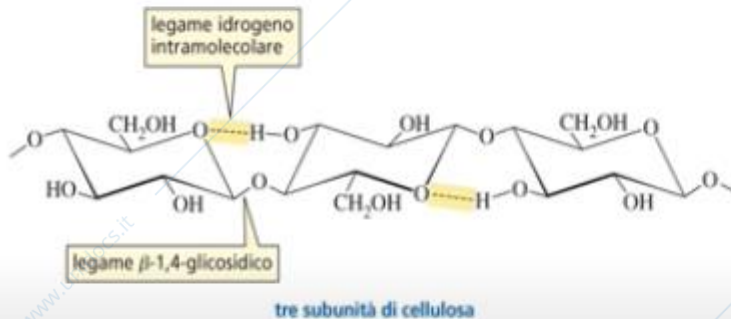


FIGURA 7.24 Struttura della cellulosa, che mostra i legami idrogeno (in blu) tra i foglietti che rafforzano la struttura. I legami idrogeno intracatena sono in rosso e quelli intercatena sono in verde. (Illustrazione: Irving Geis. Diritti appartenenti a Howard Hughes Medical Institute. Vietata la riproduzione senza permesso.)

- i polimeri di cellulosa formano strutture a reticolo stabilizzate da legami H intra- e intercatena; formazione di fibre resistenti da cui derivano le caratteristiche e gli usi della cellulosa

La cellulosa è la struttura principale delle piante: il cotone è costituito dal 90% di cellulosa.

Il legno è costituito da 50% di cellulosa.

La cellulosa non presenta ramificazioni.

Quindi a differenza dell'amilosio che aveva dei legami α 1,4 glicosidici, i legami β glicosidici invece promuovono la formazione di legami a idrogeno intramolecolari.

Come conseguenza queste molecole si organizzano in strutture lineari, tenute insieme da legami idrogeno intermolecolari tra molecole adiacenti.

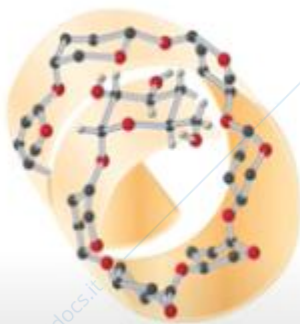
Questi legami tra molecole di grandi dimensioni fanno sì che la cellulosa sia insolubile in acqua.

La solidità di questi fasci di catene polimeriche rende la cellulosa un materiale strutturale particolarmente efficiente.

Inoltre la cellulosa lavorata può essere utilizzata per produrre la carta o materiali diversi come il cellofan.

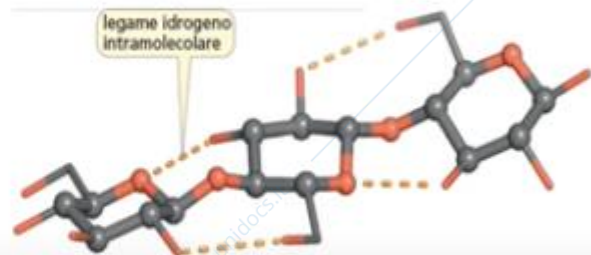
Proprietà fisiche di amido e cellulosa

I diversi legami glicosidici presenti nell'amido e nella cellulosa conferiscono a questi composti proprietà fisiche molto diverse.



▲ **Figura 16.3**

I legami α -1,4-glicosidici nell'amilosio determinano la formazione di eliche con avvolgimento sinistrorso. Molti dei gruppi OH formano legami idrogeno con molecole di acqua.



legami β -1,4'-glicosidici nella cellulosa danno luogo a legami idrogeno intramolecolari, che fanno sì che la struttura della molecola sia costituita da catene lineari di unità di glucosio.

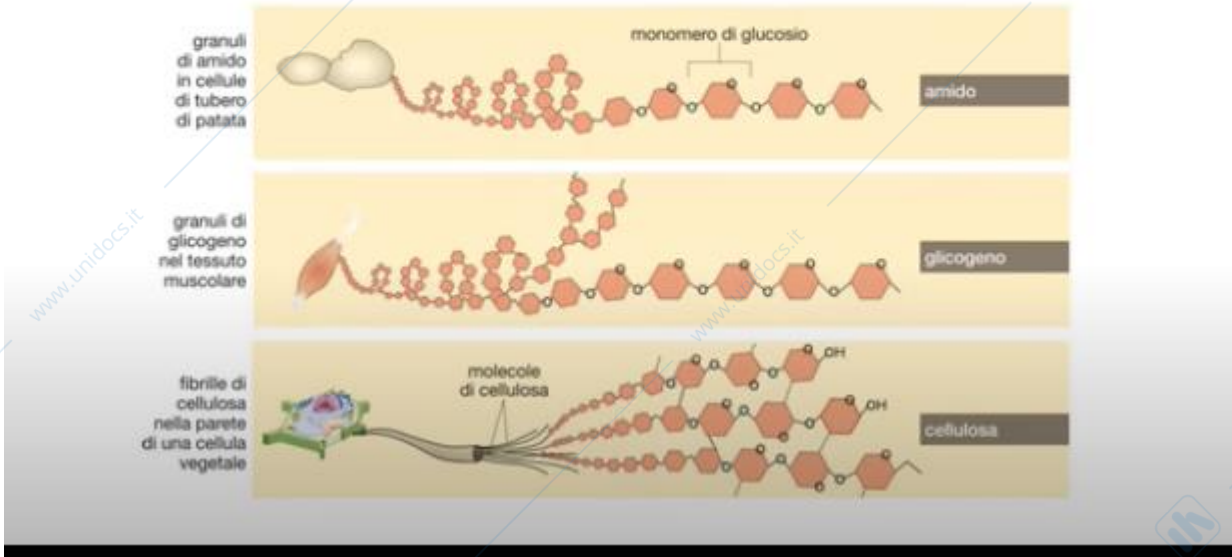
i legami α -1,4 glicosidici fanno sì che l'amilosio formi un'elica che favorisce la formazione dei legami a idrogeno tra gli OH e l'acqua.

Di conseguenza l'amido è solubile in acqua.

Invece, i legami β glicosidici della cellulosa promuovono la formazione di legami a idrogeno intramolecolari, come conseguenza queste molecole si organizzano in molecole lineari.

Questi aggregati di grandi dimensioni fanno sì che la cellulosa sia insolubile in acqua.

- glicogeno e amido hanno strutture di tipo elicoidale
 - sono ambedue idrolizzabili dalle α -amilasi della saliva e del succo intestinale
- Diversa struttura tridimensionale e proprietà chimico- fisiche rispetto ai polisaccaridi con funzioni strutturali (cellulosa, chitina, etc.)



La cellulosa non può essere idrolizzata dalle α -amilasi

Digeriscono la cellulosa gli organismi che esprimono **cellulasi (β -amilasi)**:

funghi e batteri;

le termiti (grazie a un microorganismo simbiotico presente nel tratto intestinale)

i ruminanti (grazie a batteri presenti nel rumine)



FIGURA 7.25 Giraffe, bovini, orsi e cammelli sono animali ruminanti in grado di metabolizzare la cellulosa grazie alla cellulasi batterica nel rumine, il primo grande compartimento nello stomaco di un ruminante.

Tutti i mammiferi contengono l'enzima in grado di digerire i legami 1,4-glicosidici, chiamati alpha amilasi o alpha glicosidasi, che quindi mi permettono di scindere sia le unità del glicogeno sia dell'amilosio e dell'amilopectina.

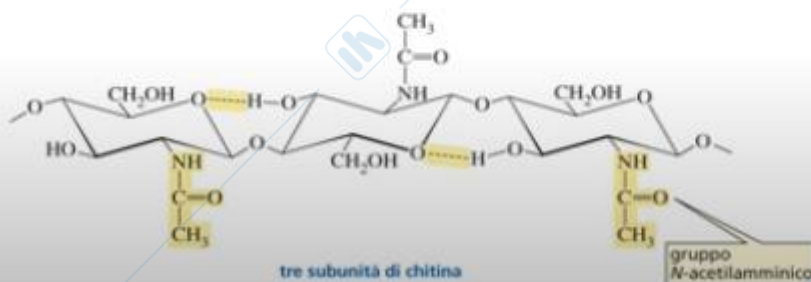
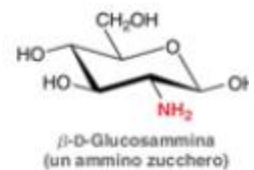
Ma non possiedono l'enzima beta-glicosilasi, che serve a idrolizzare il legame beta-1,4- glicosidici. Di conseguenza non possono ottenere il glicogeno di cui necessitano attraverso il metabolismo della cellulosa.

Nell'intestino di animali da pascolo sono presenti batteri che possiedono la beta-amilasi, per cui le mucche possono mangiare l'erba e i cavalli il fieno.

Anche le termiti possiedono i batteri che digeriscono la cellulosa.

CHITINA: omopolimero di N-acetil-D-glucosammina (legami β 1,4)

- Polisaccaride più abbondante in natura dopo la cellulosa.
- Forma fibre simili a quelle della cellulosa. Unica differenza chimica rispetto alla cellulosa: sostituzione del gruppo -OH in C2 con un gruppo N-acetilamminico.
- Principale componente dell'esoscheletro di circa un milione di specie di artropodi (insetti, aragoste, granchi)



Il carapace di questo granchio dell'Australia di colore arancio brillante è formato prevalentemente di chitina.

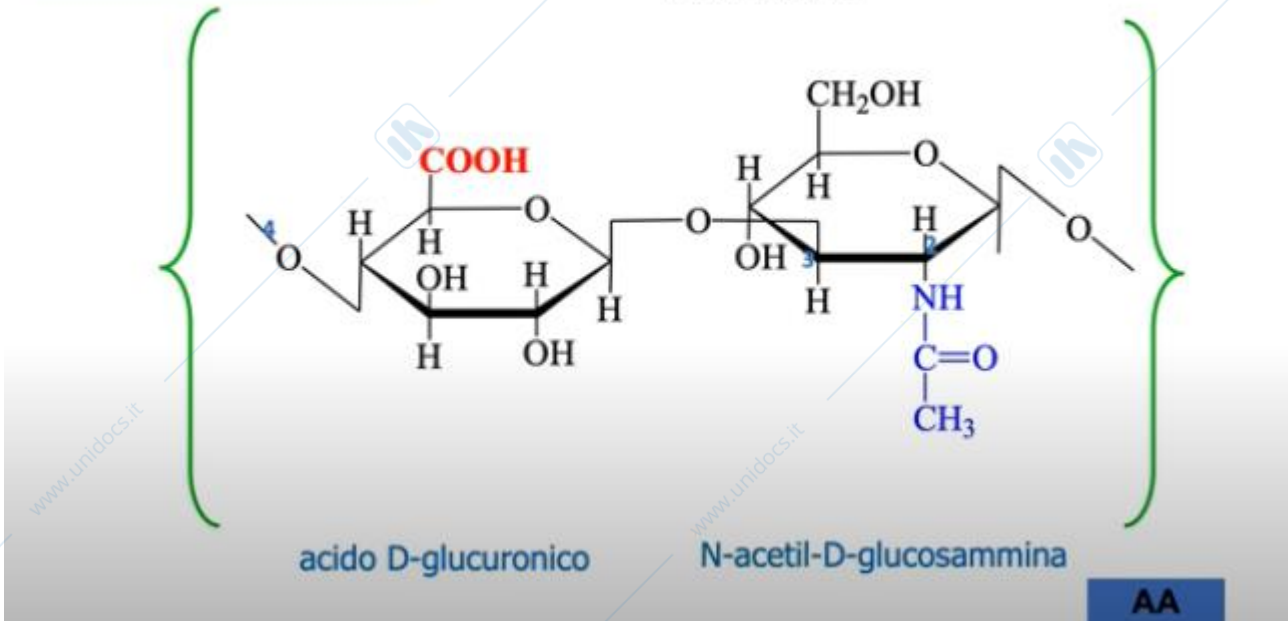
Come la cellulosa, anche la chitina ha legami beta 1,4-glicosidici.

La chitina è un omopolimero non del glucosio ma dell' n-acetil-D-glucosammina, quindi possiede un gruppo n acetil amminico al posto dell'oh in posizione c2.

I legami beta 1,4' glicosidici conferiscono alla chitina la rigidità strutturale.

acido ialuronico

È un importante componente della cartilagine e della pelle, ripara da irritazioni e infiammazioni. Trova uso in medicina e cosmesi



n-acetil-d-glucosammina è anche presente nell'acido ialuronico, cioè di un componente della cartilagine e della pelle.

È formato dalla ripetizione di due unità differenti che sono l'acido D-glucuronico e l'N-acetil-D-glucosammina.

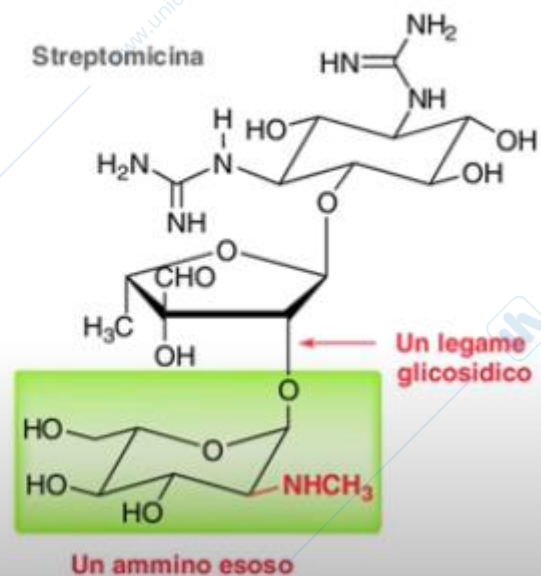
Antibiotici ammino glicosidici

Inibiscono la sintesi proteica nei batteri

contengono sia un aminozucchero che un legame glicosidico. Il primo esempio conosciuto, chiamato streptomicina, è stato isolato nel 1944 dal genere *Streptomyces*:

derivato di L-glucosammina, piuttosto che D-glucosammina, che indica che *Streptomyces* ha sviluppato un percorso per sintetizzare L-glucosio;

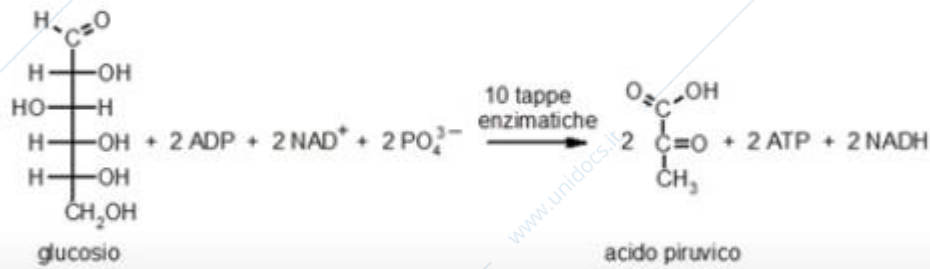
Streptomyces sintetizza L-glucosio



Nella streptomycina è presente una N-GLUCOSAMMINA che deriva dall'L-glucosio e non dal D-glucosio, quindi i batteri del streptomyces sono in grado di sintetizzare il glucosio di tipo L.

Riconosciamo le reazioni note in un pathway metabolico : glicolisi

La glicolisi sottopone una molecola di glucosio ad una serie di dieci trasformazioni chimiche in sequenza che alla fine producono due molecole di acido piruvico, due ATP e due NADH



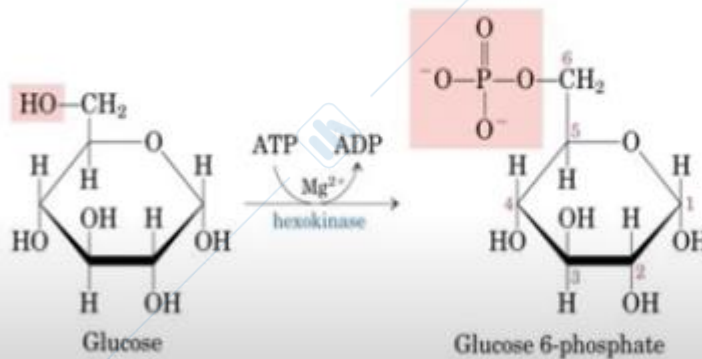
Guardiamo le prime tappe

La glicolisi è quel processo che permette di degradare il glucosio, attraverso 10 reazioni enzimatiche, in due molecole di acido piruvico 2 atp e 2 Nadh.

Prima fase (3 tappe): da glucosio a fruttosio 1,6-bifosfato.

1* tappa: la fosforilazione del glucosio

la prima reazione riguarda la fosforilazione del glucosio a glucosio 6-fosfato: in questa forma il glucosio viene letteralmente intrappolato all'interno della cellula: il glucosio viene **attivato** e quindi trasformato in glucosio 6-fosfato tramite un processo di fosforilazione: la reazione è catalizzata da esochinasi che necessitano dello ione magnesio Mg⁺⁺.



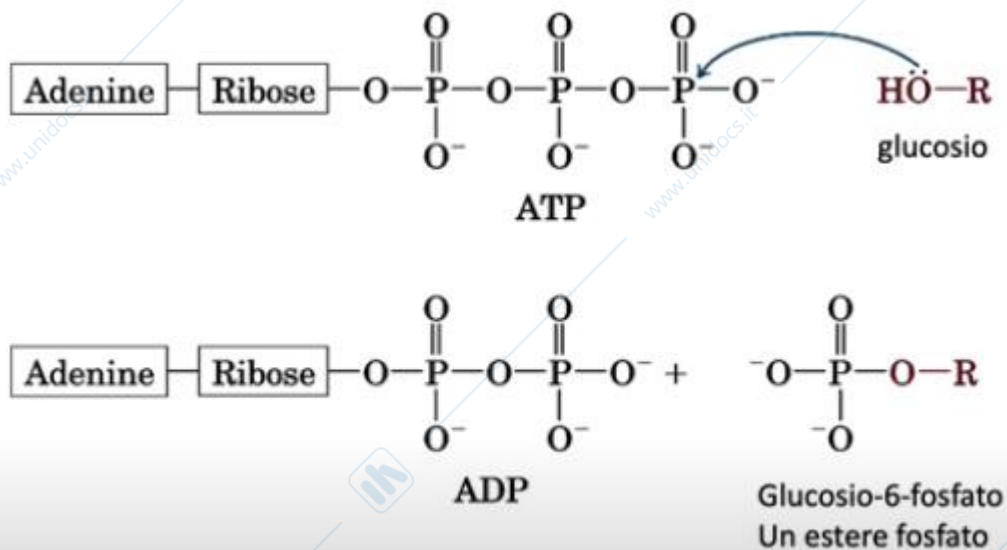
La carica negativa impedisce di attraversare la membrana plasmatica

$\Delta G^{\circ} = -16.7 \text{ kJ/mol}$

Il gruppo OH, che non è un buon gruppo uscente, viene invece trasformato in buon gruppo uscente dopo la fosforilazione.

La reazione è catalizzata da un enzima.

Quando il glucosio viene fosforilato, la carica negativa presente sul fosfato gli impedisce di attraversare la membrana plasmatica, per questo si dice che rimane intrappolato nella cellula.

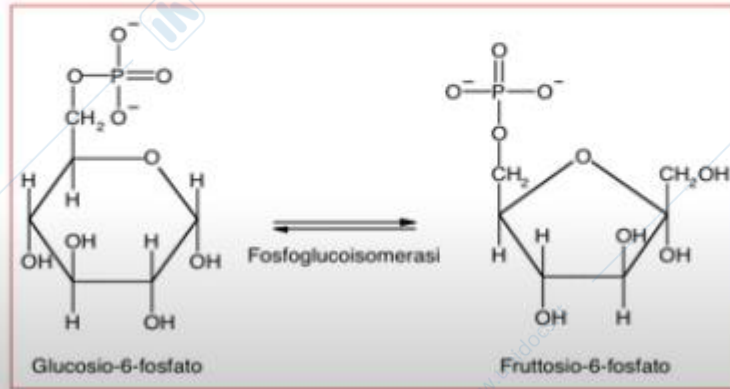


La reazione di fosforilazione è la reazione in cui l'ossigeno del glucosio si comporta come nucleofilo nei confronti del fosfato e quindi formano un legame estereo tra l'ossigeno dell'alcool e il fosfato mentre l'ADP si allontana come buon gruppo uscente.

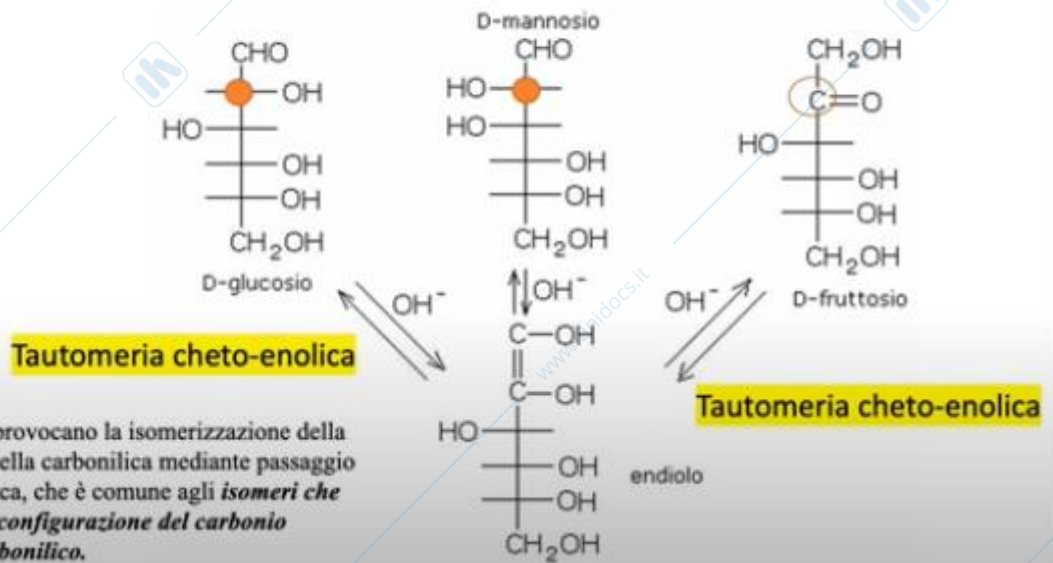
Quindi è una reazione di esterificazione del fosforo.

La seconda tappa: l'isomerizzazione del glucosio 6-fosfato

I passaggio successivo della glicolisi consiste nella isomerizzazione del glucosio-6-fosfato a **fruttosio-6-fosfato**. L'enzima **fosfoglucoisomerasi** (o **fosfoglucoisomerasi**), Mg-dipendente, catalizza questa reazione di conversione di un **aldoso** in un **chetoso**



Sono possibili isomerizzazioni aldoso-chetoso, tra un aldoso e un chetoso che abbiano in comune la forma enolica. Così il D-glucosio si trasforma in una miscela di equilibrio di D-glucosio, D-mannosio, D-fruttosio, i quali hanno la **stessa forma enolica, detta endiolo**:



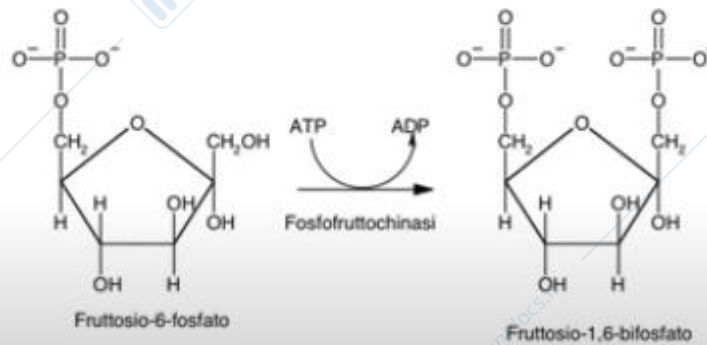
Le basi diluite a freddo provocano la isomerizzazione della posizione adiacente a quella carbonilica mediante passaggio attraverso la forma enolica, che è comune agli **isomeri che differiscono solo per la configurazione del carbonio adiacente al gruppo carbonilico**.

È una reazione di isomerizzazione enediolo e passa attraverso una serie di tautomerizzazioni.

La reazione può essere visualizzata anche in laboratorio con l'utilizzo di una base che provoca l'isomerizzazione alpha, da una posizione adiacente, attraverso la tautomeria cheto enolica.

La terza tappa: fosforilazione del fruttosio 6-fosfato

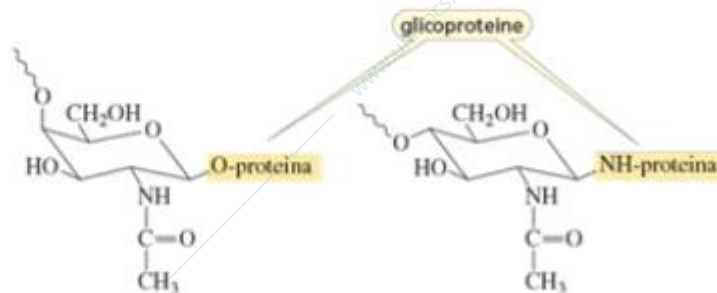
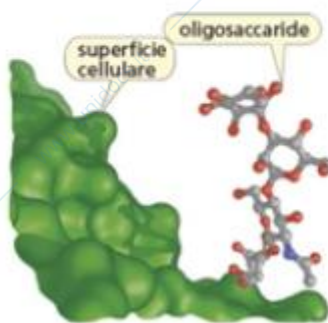
nella terza tappa assistiamo ad una seconda fosforilazione, catalizzata dall'enzima fosfofruttochinasi, che forma il fruttosio 1,6-bisfosfato.



Abbiamo di nuovo un oh utilizzato come nucleofilo su ATP per formare un legame con il fosfato, quindi un nuovo legame stereo.

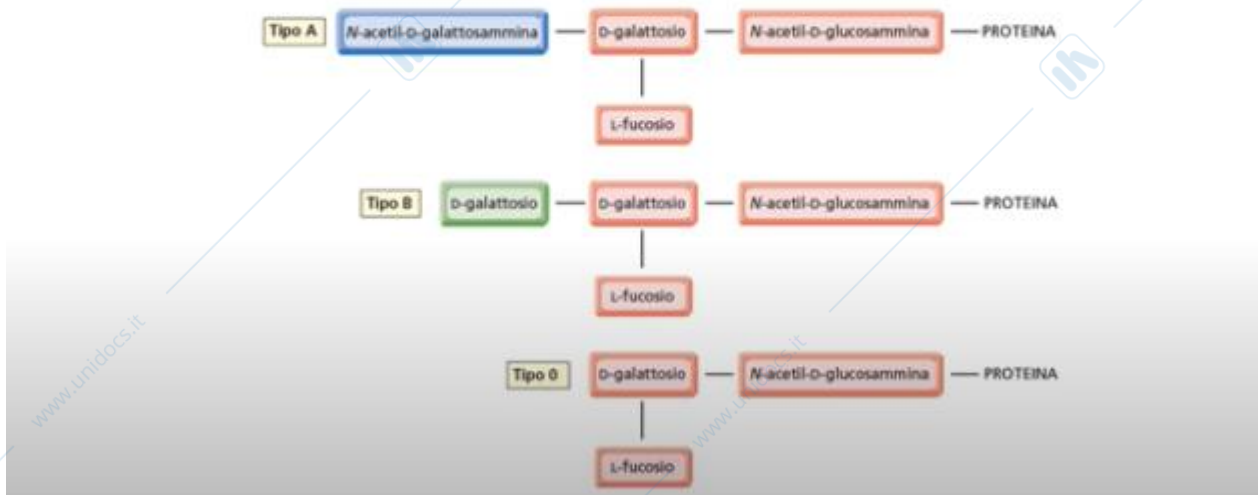
Carboidrati sulla superficie cellulare

Sulla superficie di molte cellule sono presenti catene oligosaccaridiche corte che permettono alle cellule stesse di riconoscere e interagire con altre cellule, con virus e con batteri invasori. Questi oligosaccaridi sono legati alla superficie cellulare attraverso un legame che si forma per reazione tra un gruppo OH o NH₂ di una proteina di membrana e il carbonio anomero dello zucchero. Proteine legate a oligosaccaridi vengono chiamate **glicoproteine**. La percentuale di carboidrati nelle glicoproteine è variabile; alcune glicoproteine contengono attorno all'1% in peso di carboidrati, mentre altre ne contengono fino all'80%.



Gruppi sanguigni

Differenze fra i gruppi sanguigni (A, B o 0) corrispondono in realtà a differenze nella natura degli zuccheri legati alla superficie cellulare dei globuli rossi. Ogni gruppo sanguigno è associato a una differente struttura dello zucchero. Il gruppo sanguigno del tipo AB è una miscela del gruppo sanguigno di tipo A e di quello di tipo B.



Il riconoscimento degli antigeni attraverso le proteine, può essere chiarito considerando come sono fatti i globuli rossi di persone che appartengono a diversi gruppi sanguigni.

La differenza tra i vari gruppi sono gli zuccheri legati alla propria superficie cellulare dei globuli rossi e ogni gruppo è associato ad una differenza di struttura.