

Carboidrati

Carbohydrates

Compounds containing C, H and O

General formula: $C_x(H_2O)_y$

All have **C=O** and **-OH** functional groups.

Classified based on

- Size of base carbon chain
- Number of sugar units
- Location of C=O
- Stereochemistry

Possono essere classificati come **monosaccaridi**, oligosaccaridi e polisaccaridi. **Oligosaccaridi** formati da non più di 2 - 3 unità di monosaccaridi (di e trisaccaridi) e **polisaccaridi** formati da lunghe catene di monosaccaridi

Altrimenti detti **idrati di carbonio** per il fatto che la formula molecolare, ad es. del glucosio, poteva essere scritta $C_6H_{12}O_6$, ma anche $C_6(H_2O)_6$.

Types of carbohydrates

Classifications based on number of sugar units in total chain.

Monosaccharides	single sugar unit
Disaccharides	two sugar units
Oligosaccharides	3 to 10 sugar units
Polysaccharides	more than 10 units

Chaining relies on 'bridging' of oxygen atoms
glycoside bonds

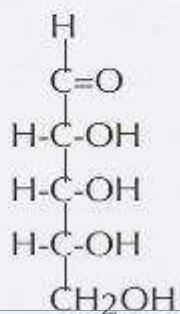
Zuccheri

- I carboidrati vengono genericamente classificati in tre gruppi:
 - i) i monosaccaridi e i loro derivati;
 - ii) i disaccaridi;
 - iii) gli oligosaccaridi;
 - iv) i polisaccaridi.
-
- I monosaccaridi vengono detti zuccheri semplici e la loro formula è $(CH_2O)_n$. I monosaccaridi non possono essere scissi in zuccheri più piccoli in condizioni di reazione blande. Due monosaccaridi uniti insieme formano un disaccaride.
 - Gli oligosaccaridi derivano il loro nome dalla parola greca “oligo” che significa poco e sono formati da catene lunghe da 2 a 10 residui. Si trovano sia liberi che legati a proteine.
 - I polisaccaridi sono polimeri che possono contenere centinaia ma anche migliaia di unità.

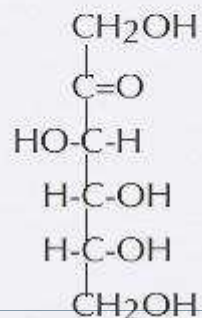
Carboidrati

Monosaccharide classifications

Based on location of C=O



Aldose
aldehyde C=O

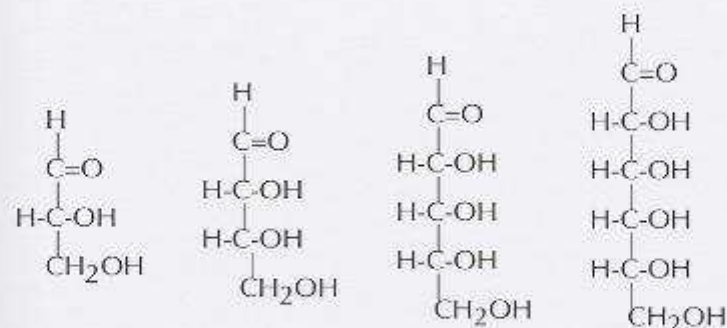


Ketose
ketone C=O

Sono **poliidrossialdeidi** o **poliidrossichetoni** a seconda se il carbonile è aldeidico o chetonico

Monosaccharide classifications

Number of carbon atoms in the chain



triose

tetrose

pentose

hexose

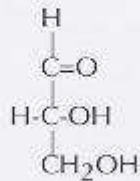
Can be either aldose or ketose sugar.

Zuccheri

- I monosaccaridi sono generalmente costituiti da 3 a 7 atomi di carbonio e vengono classificati come aldosi o chetosi in base alla presenza di un gruppo funzionale aldeidico o chetonico.

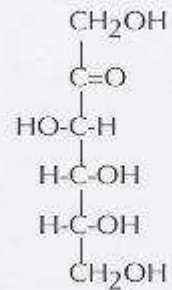
Carboidrati

Examples



D-glyceraldehyde

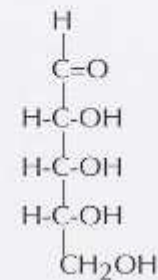
triose
aldose
aldotriose sugar



D-fructose

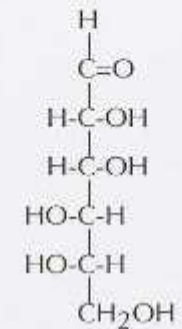
hexose
ketose
ketohexose sugar

Examples



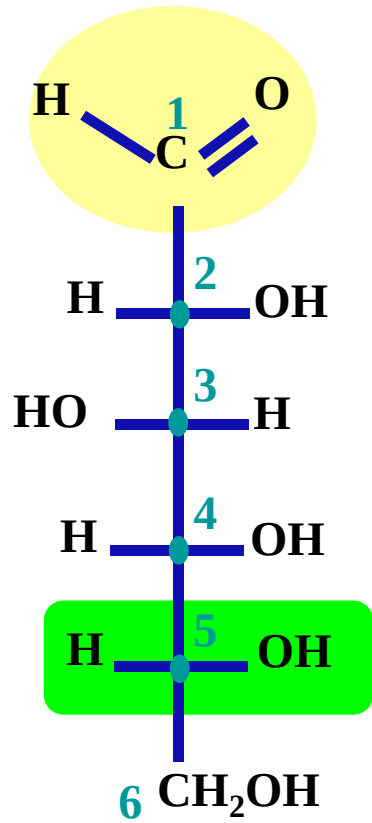
D-ribose

pentose
aldose
aldopentose sugar



L-mannose

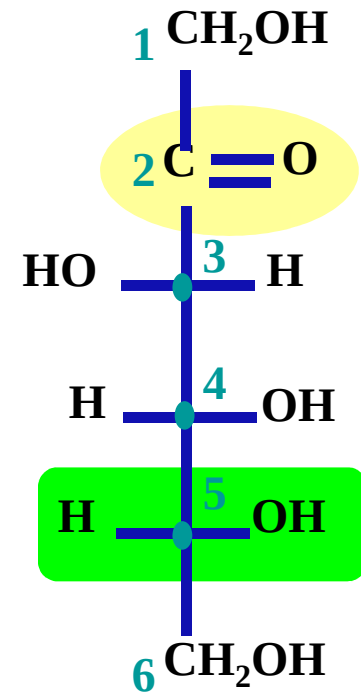
hexose
aldose
aldohexose sugar



aldoso

2(R),3(S),4(R),5(R),6-pentaidrossi-esanale

D-glucosio



chetoso

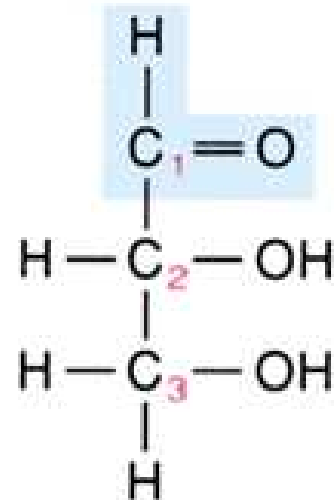
1,3(S),4(R),5(R),6-pentaidrossi-esan-2-one

D-fruttosio

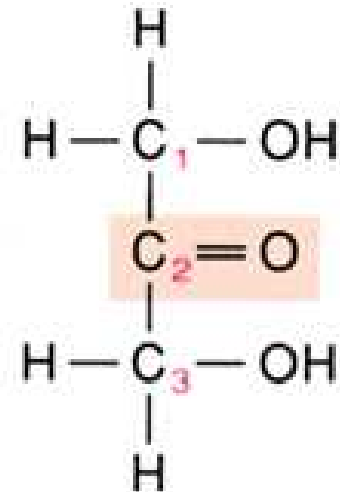
Zuccheri

- L'aldoso più semplice è la gliceraldeide mentre il chetoso più semplice è il diidrossiacetone. Questi due zuccheri semplici vengono chiamati triosi in quanto contengono 3 atomi di carbonio.
- Ai monosaccaridi sia aldosi che chetosi vengono dati nomi generici che descrivono i gruppi funzionali importanti ed il numero totale di atomi di carbonio. I monosaccaridi più semplici sono solubili in acqua ed hanno generalmente un sapore dolce.

Zuccheri semplici



D-Gliceraldeide
(aldoso)



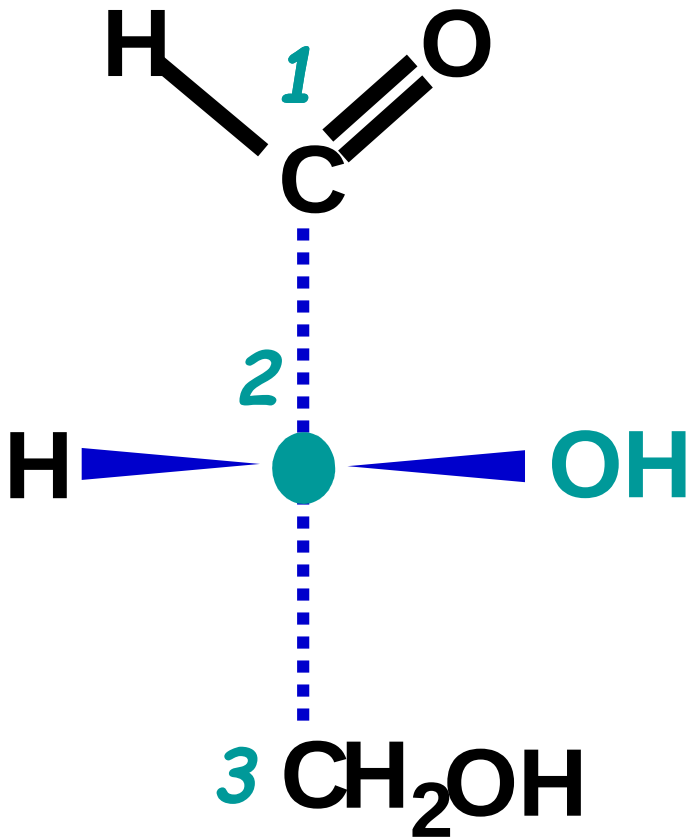
Diidrossiacetone
(chetoso)

Zuccheri

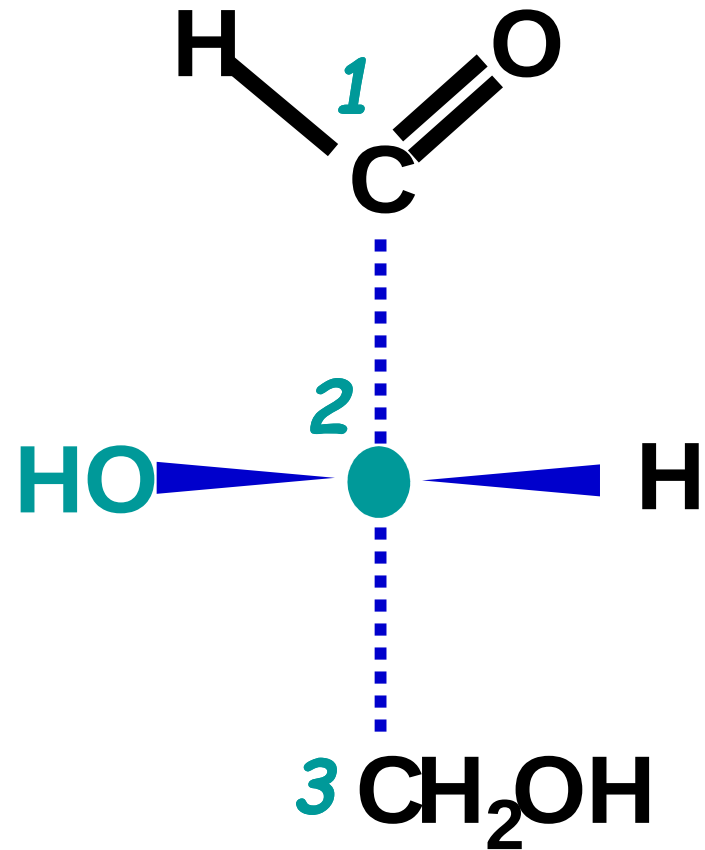
- Gli aldosi con almeno 3 atomi di carbonio ed i chetosi con almeno 4 atomi di carbonio contengono centri chirali. La nomenclatura di queste molecole deve specificare attorno ai centri di asimmetria e la rappresentazione grafica di tali molecole deve basarsi su un sistema che specifichi chiaramente queste configurazioni. Viene utilizzato a tale scopo il sistema di Fisher.

Zuccheri

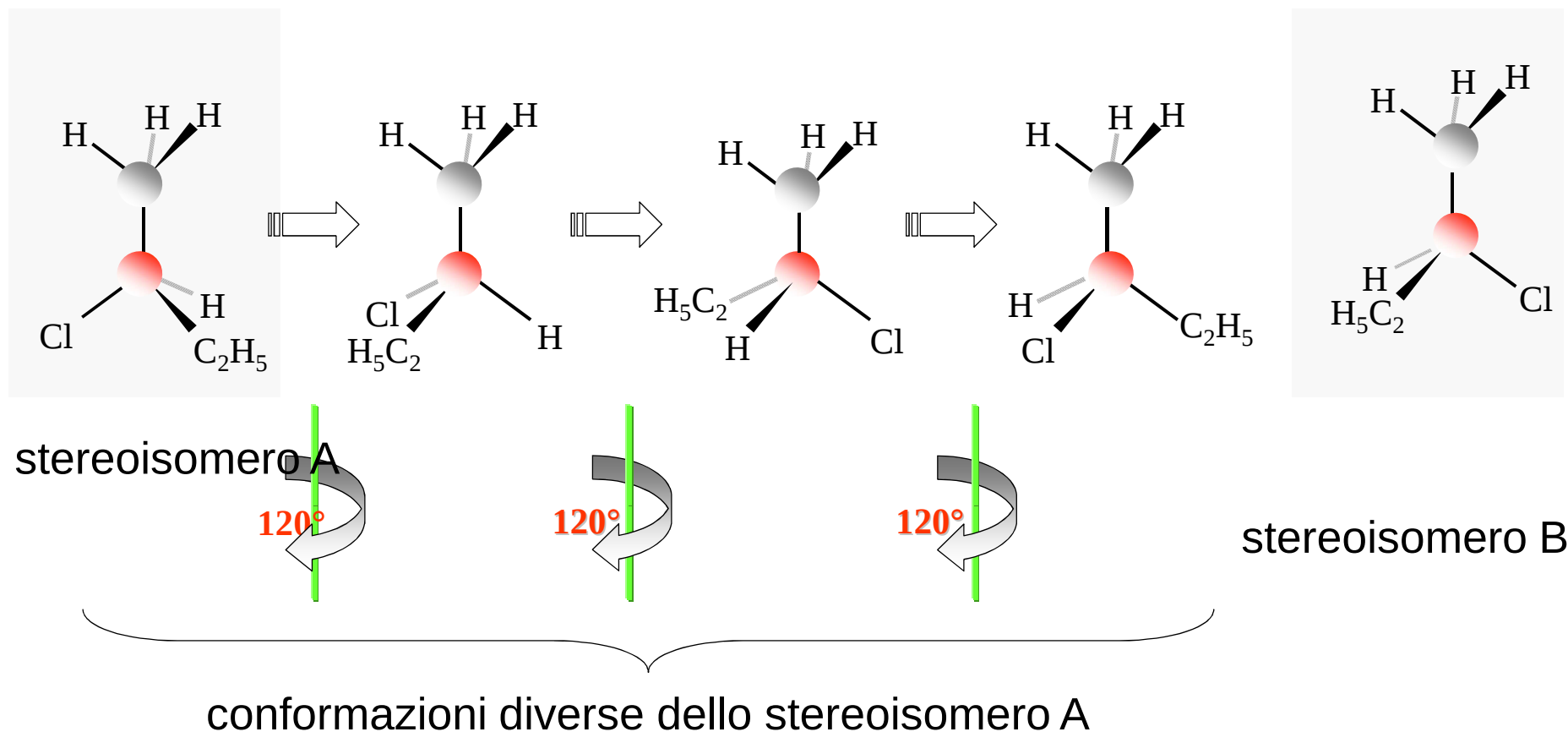
- La proiezione di Fischer è un modo convenzionale di rappresentare su un piano la struttura tridimensionale di una molecola chirale che contenga almeno un atomo di carbonio cosiddetto *asimmetrico*, ossia che ha legati a sé quattro atomi o gruppi di atomi diversi tra loro.
- Deve il suo nome al suo ideatore, il chimico tedesco Hermann Emil Fischer, premio Nobel per la chimica nel 1902.
- In biochimica trova ampio utilizzo nel rappresentare le formule di struttura dei carboidrati.
- La proiezione di Fischer consiste di una croce al cui centro si trova l'atomo di carbonio *asimmetrico*; sui bracci orizzontali della croce vengono messi i gruppi che escono dal piano di scrittura diretti verso l'osservatore, su quelli verticali vengono messi i gruppi che escono dal piano di scrittura allontanandosi dall'osservatore
-
- In questo modo, la rotazione di una proiezione di Fischer di 180° non cambia la struttura della molecola, ruotandola invece di 90° si passa a rappresentare l'enantiomero opposto.
- Qualora la molecola contenga più carboni asimmetrici, ognuno di essi è rappresentato da un'intersezione.



D-gliceraldeide



L-gliceraldeide

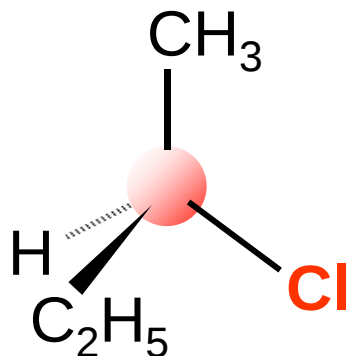


Nessuna conformazione di A corrisponde a B

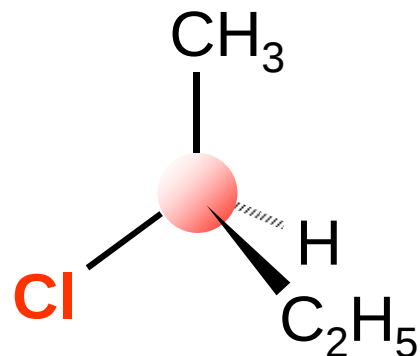
I due composti non sono due diverse conformazioni

I due composti sono Isomeri Configurazionali





B



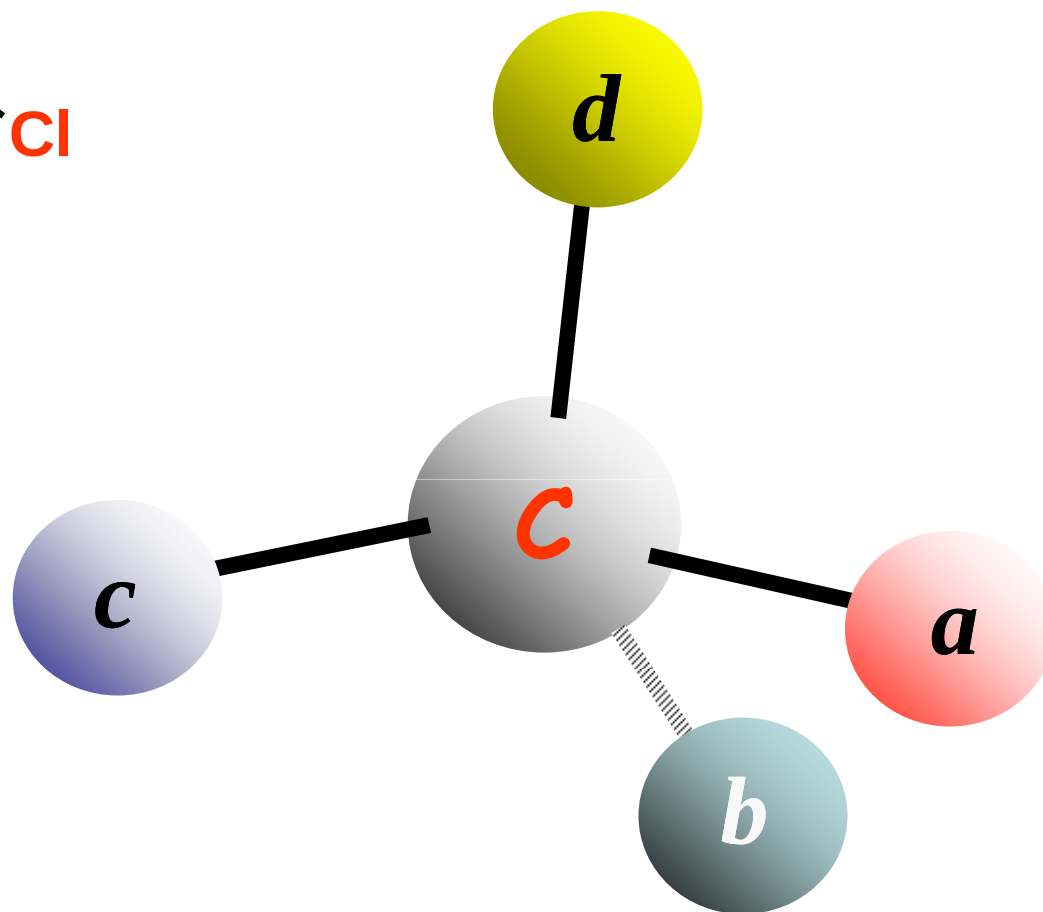
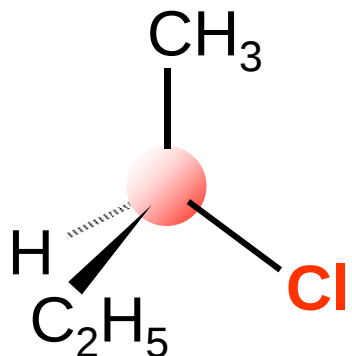
A

I due composti sono Immagini Speculari
NON sovrapponibili

Sono definiti
ENANTIOMERI



Carbonio asimmetrico

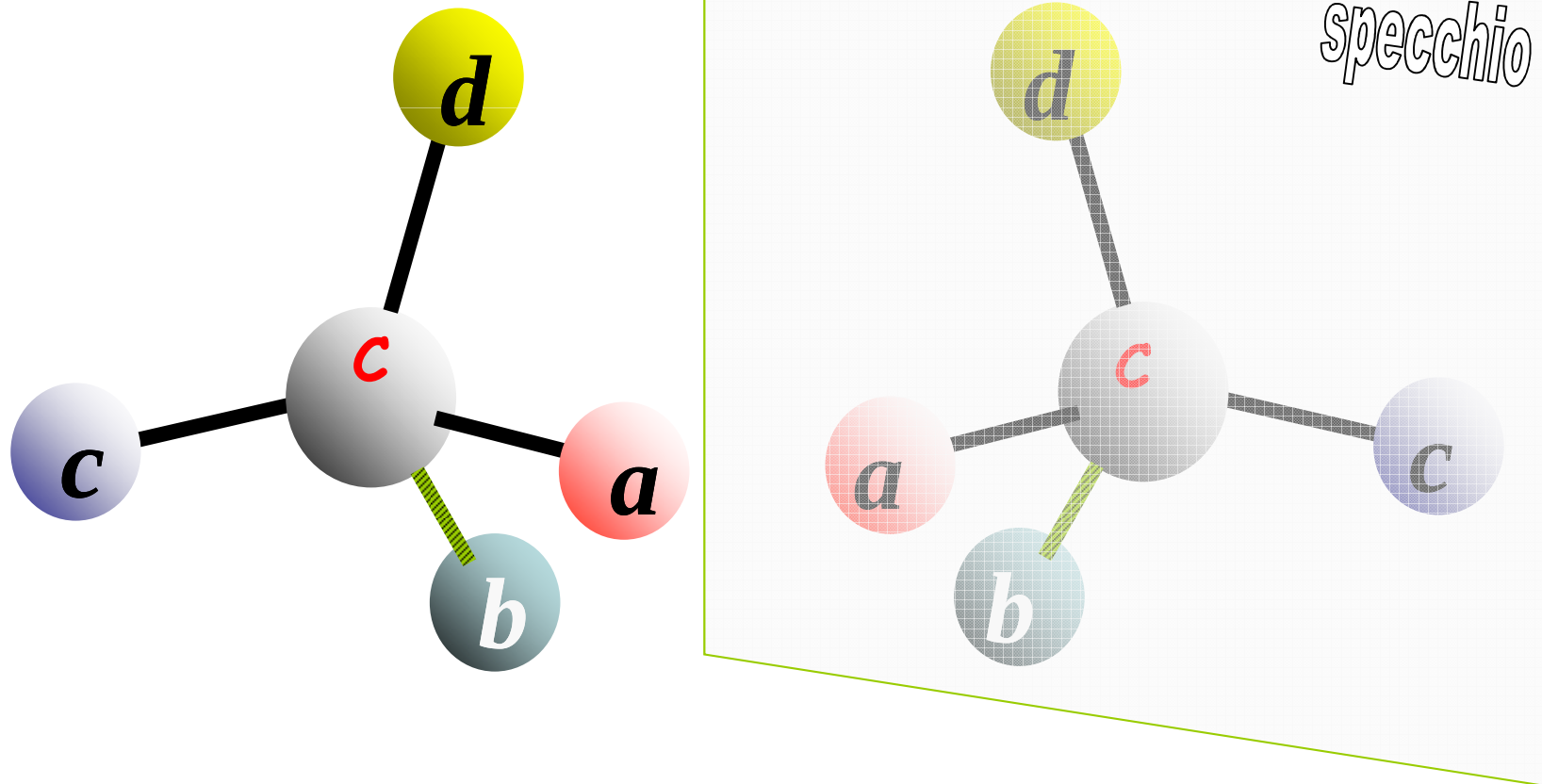


L'atomo di **Carbonio** è ibridato sp^3 ed è legato a **quattro sostituenti diversi**

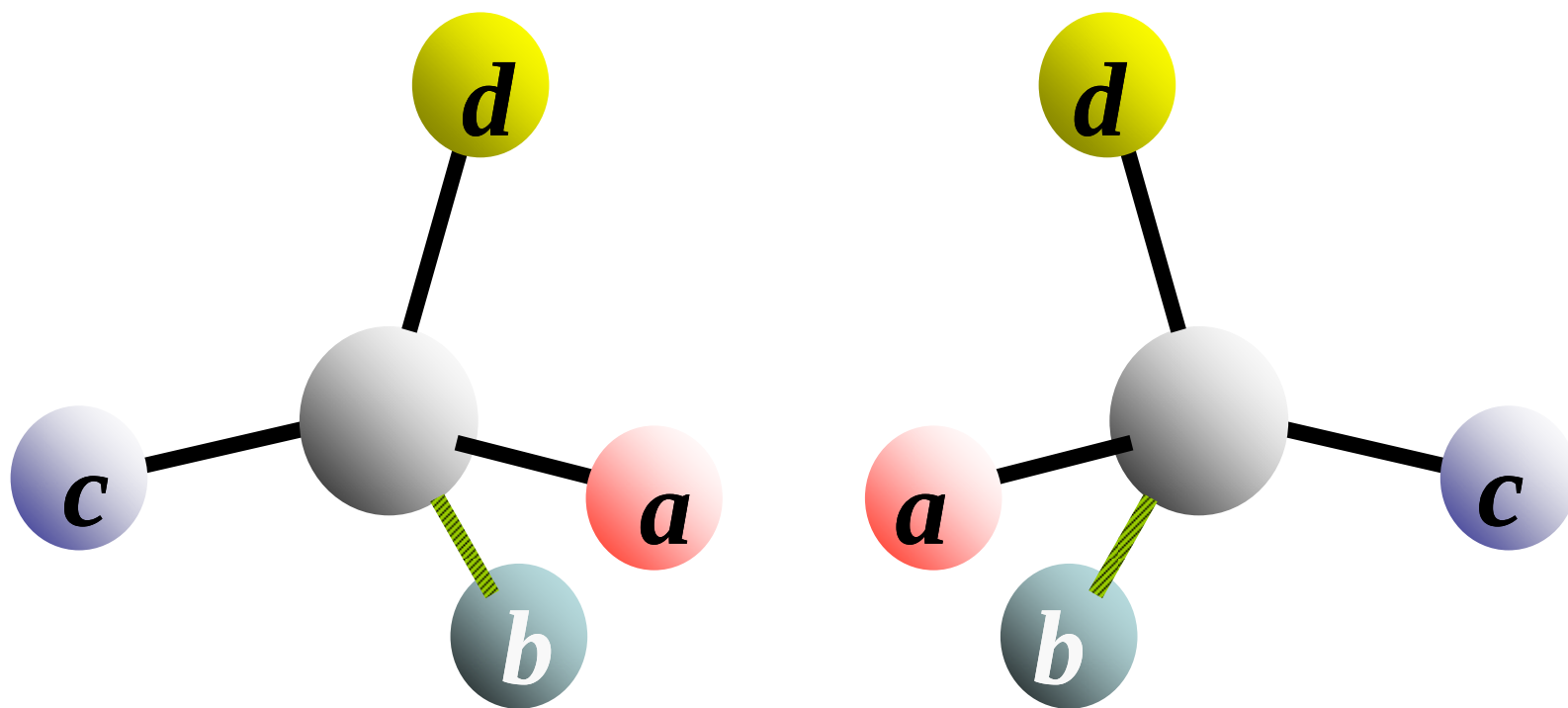


Esiste di conseguenza un'altra molecola nella quale gli stessi atomi sono legati all'atomo centrale in maniera speculare.

Le due molecole, l'una l'immagine speculare dell'altra, sono definite **enantiomeri o antipodi ottici**.



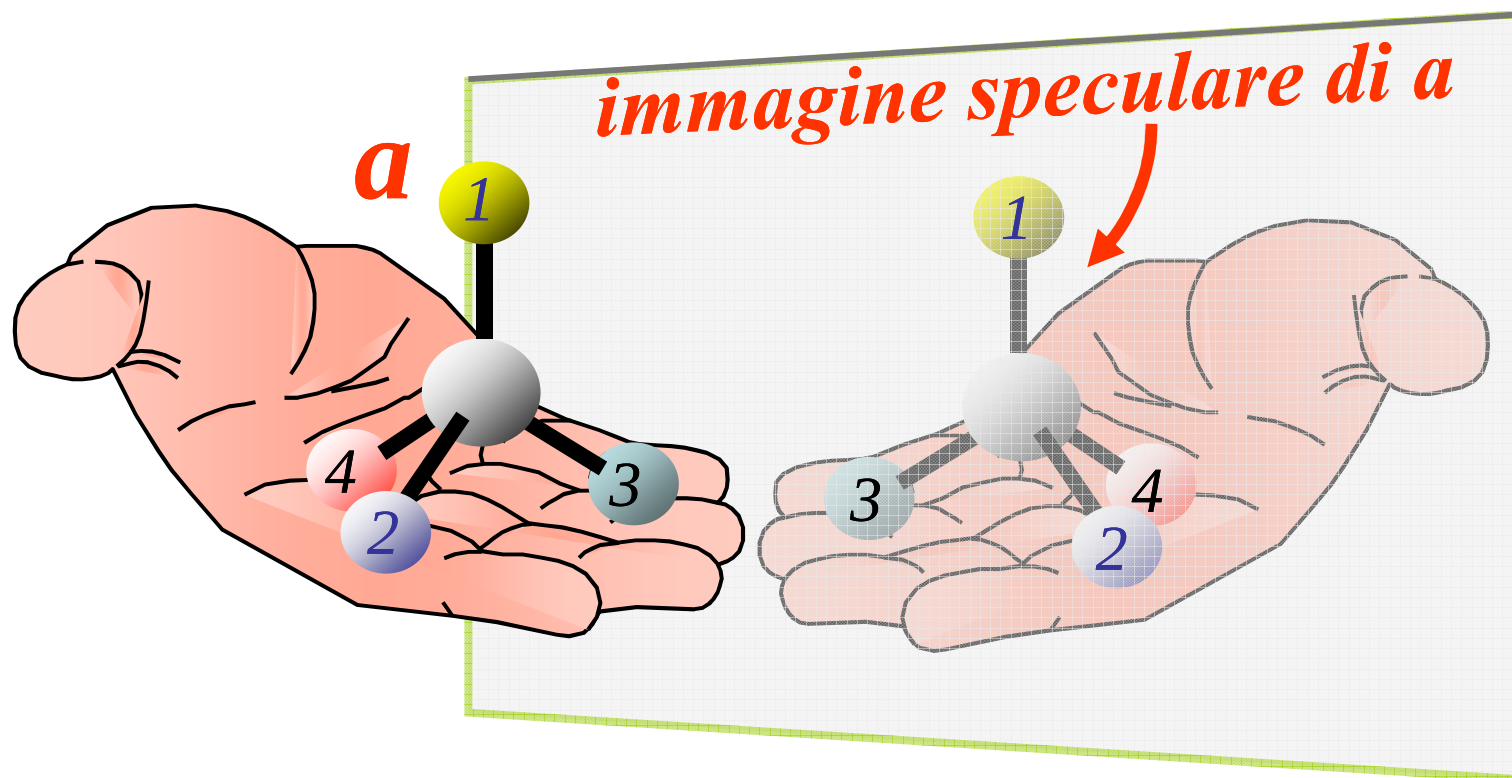
Stereoisomeri configurazionali



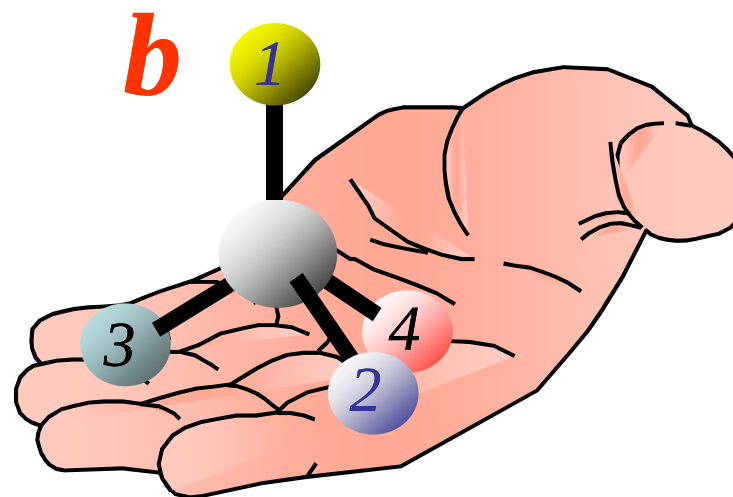
Gli enantiomeri sono
stereoisomeri configurazionali

L'esistenza degli enantiomeri è legata
alla presenza nella molecola di un
atomo di carbonio asimmetrico.





La molecola **b** è sovrapponibile alla immagine speculare della molecola **a**.



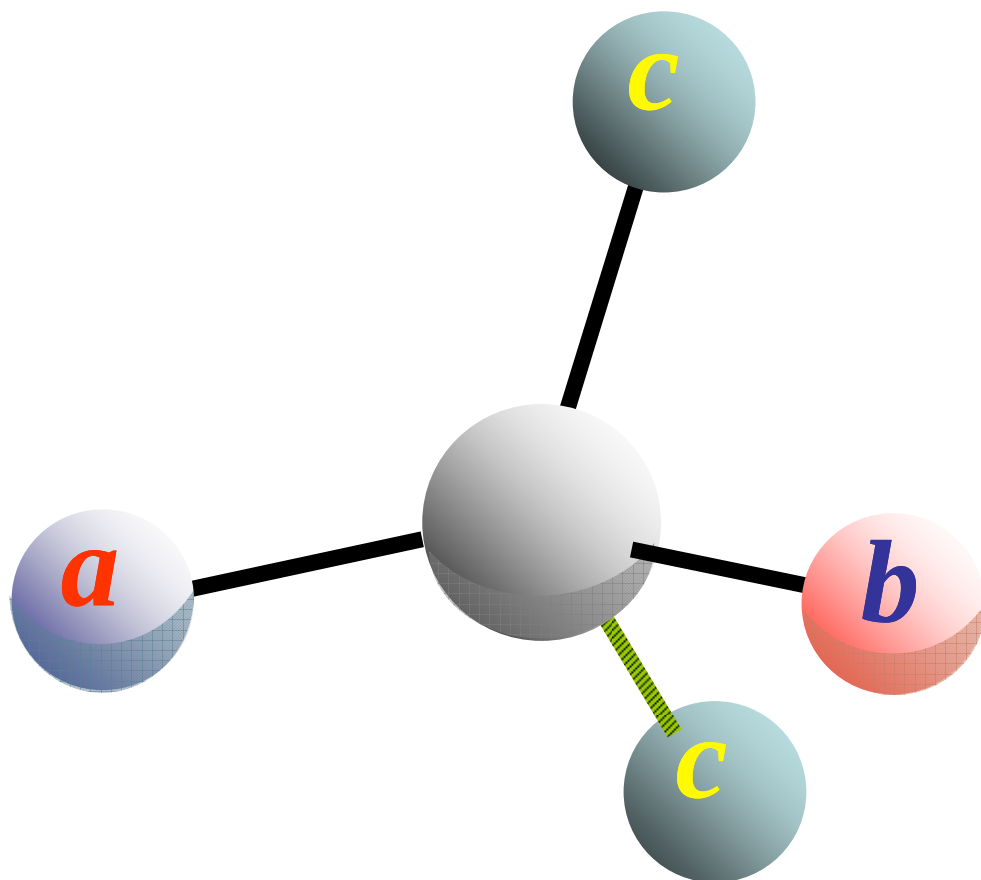
Il carbonio asimmetrico è definito
anche carbonio **chirale**.

Una molecola che presenta un atomo
di carbonio asimmetrico si definisce
chirale.

Le molecole chirali non presentano
piani di simmetria.



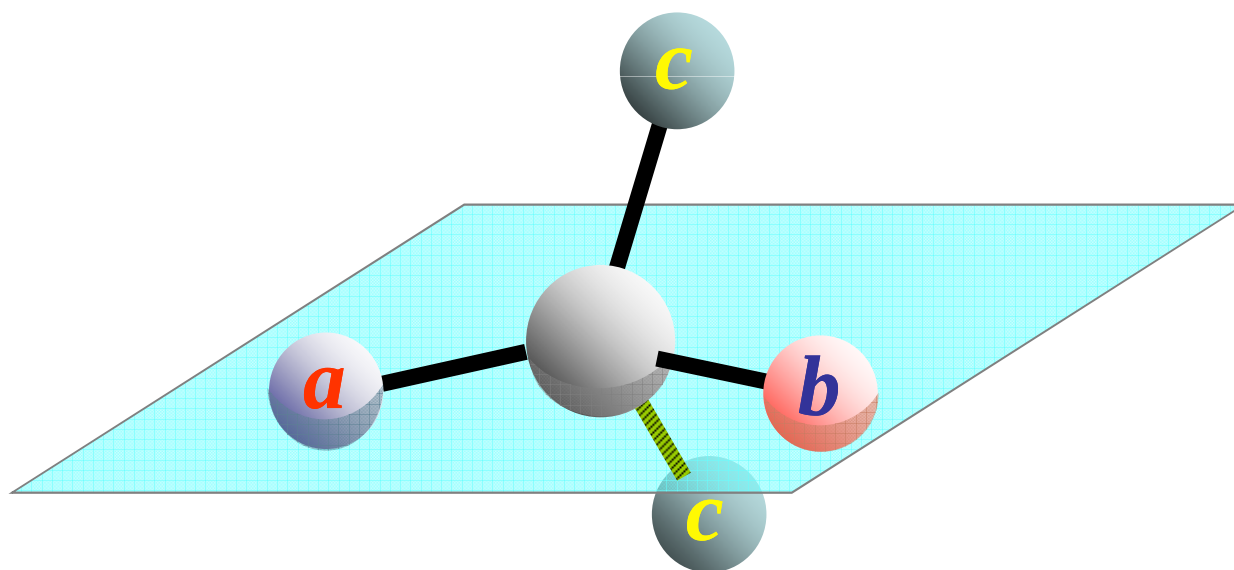
Molecola achirale



In questa molecola
non ci sono quattro
sostituenti diversi



La molecola ha un piano di simmetria,
quindi non è chirale



Le molecole chirali sono dotate di
attività ottica,
sono cioè in grado di ruotare il piano
della luce polarizzata.

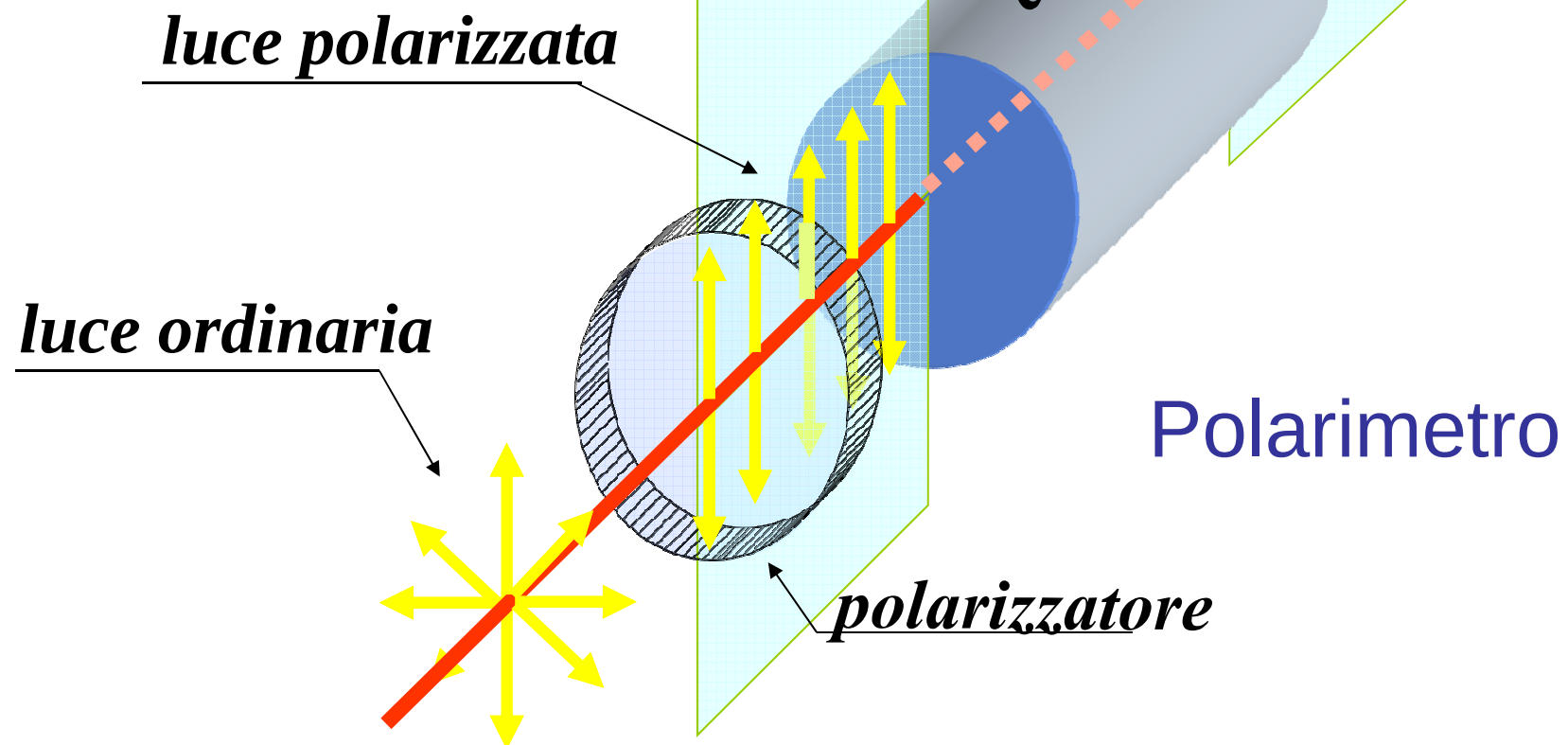
L'attività ottica delle molecole si
determina con il **polarimetro**



$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

l è espresso in dm

c è espresso in g/cm³



Gli enantiomeri hanno la stessa reattività chimica verso i reattivi achirali e proprietà fisiche identiche, ad eccezione del senso di rotazione del piano della luce polarizzata. Il senso destrorotatorio viene indicato con il simbolo (+) mentre quello levorotatorio con il simbolo (-).

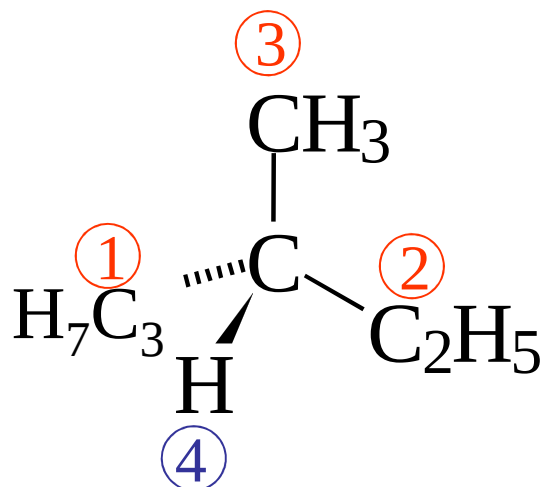
Il potere rotatorio specifico dei due enantiomeri è uguale in valore assoluto, ma di segno opposto, da qui il nome di *antipodi ottici*



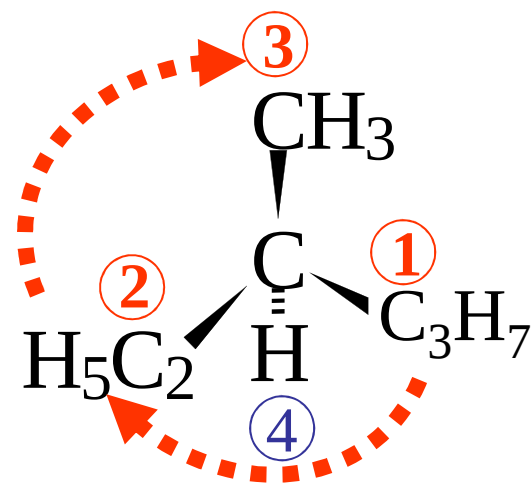
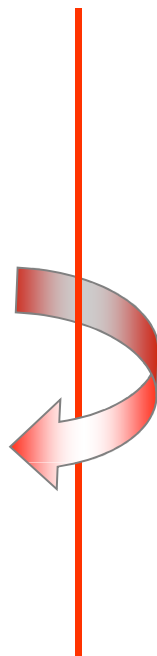
Gli enantiomeri vengono denominati correttamente dopo aver stabilito la **configurazione assoluta** del centro chirale.

La configurazione assoluta viene stabilita adottando la convenzione di **Cahn-Ingold-Prelog**





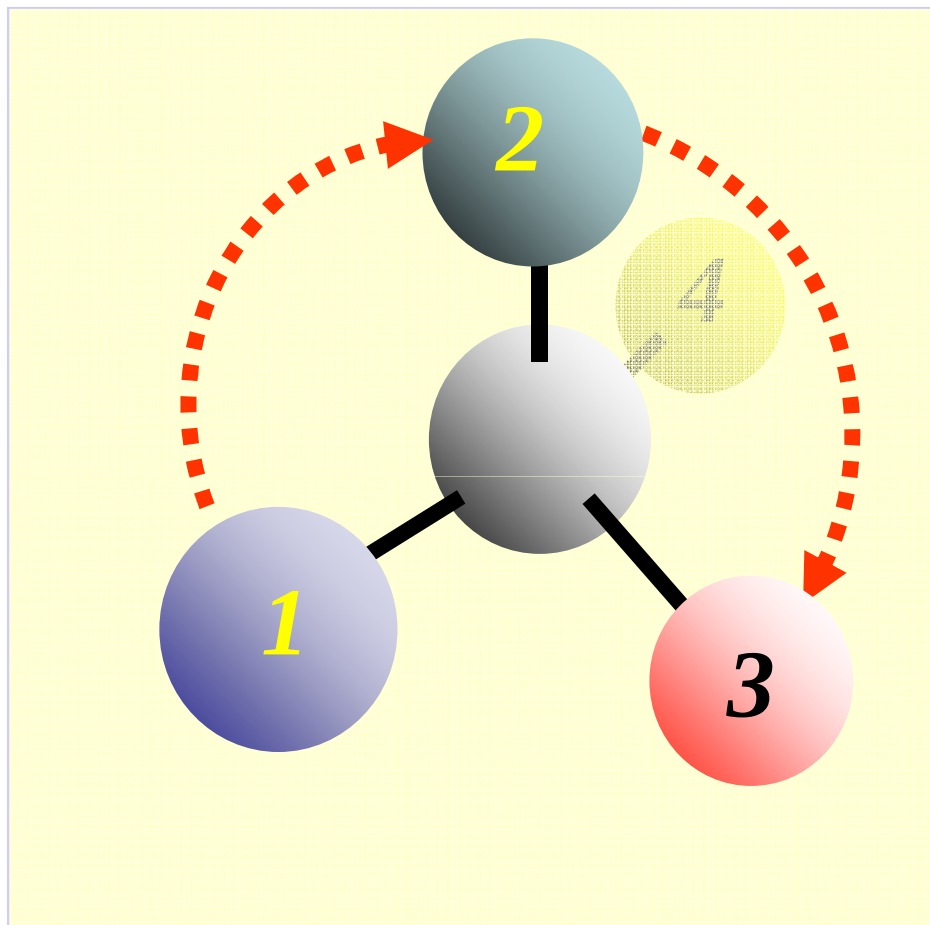
Il gruppo a minor priorità deve essere posizionato lontano dall'osservatore



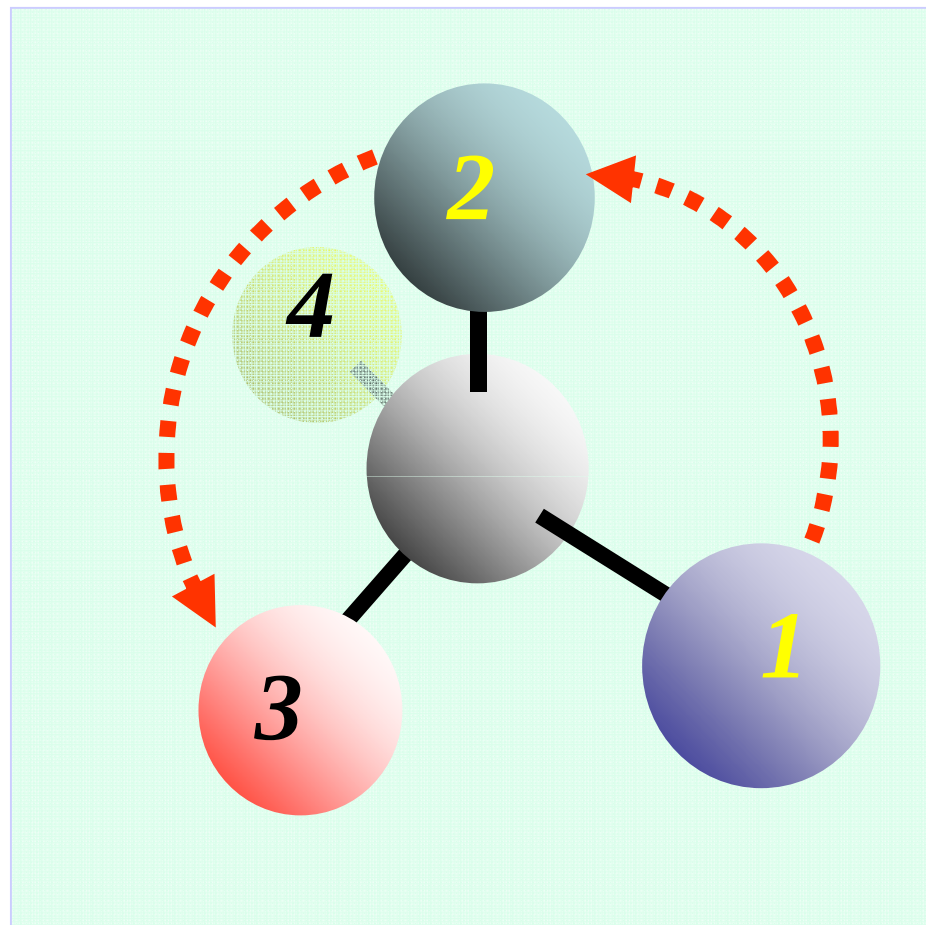
Rectus



Convenzione di Cahn-Ingold-Prelog. Sistema di nomenclatura R,S



Rectus



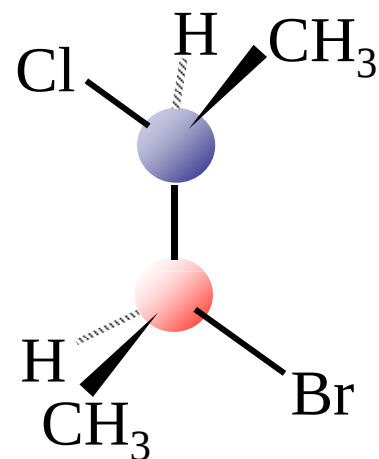
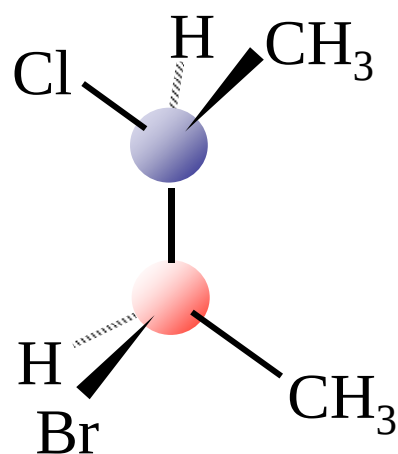
Sinister



molecole con più centri chirali



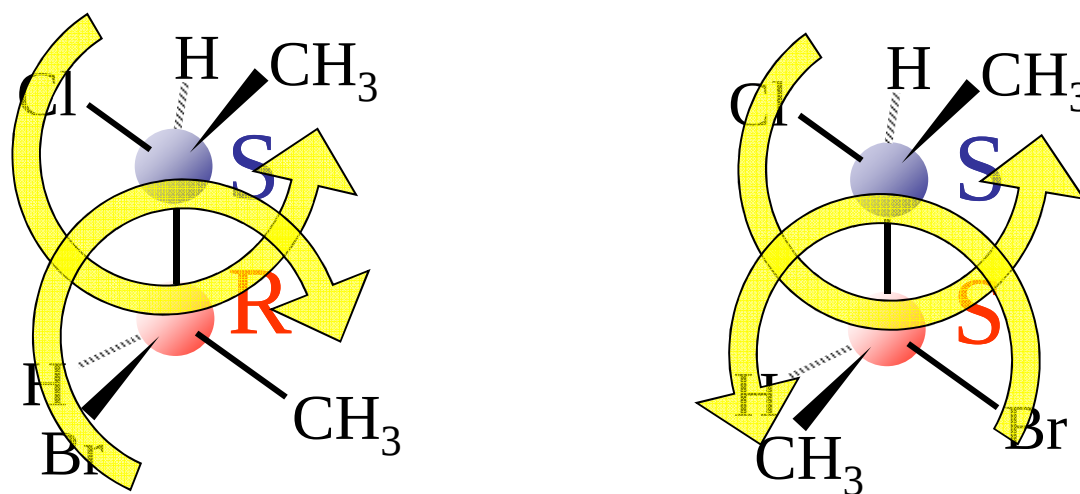
Stereoisomeri configurazionali



I due composti non sono
uno l'immagine speculare dell'altro



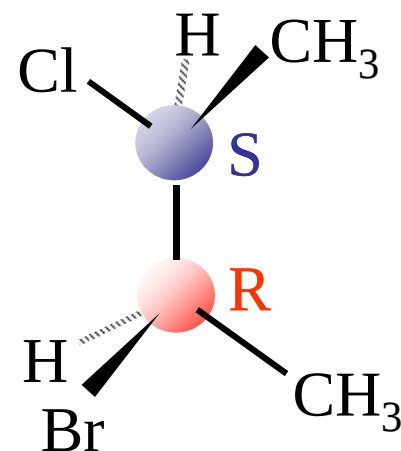
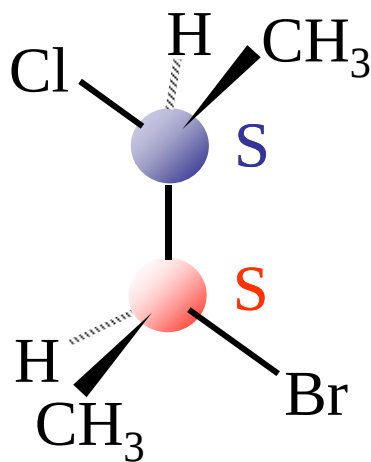
Differiscono per la configurazione assoluta di un solo carbonio asimmetrico.



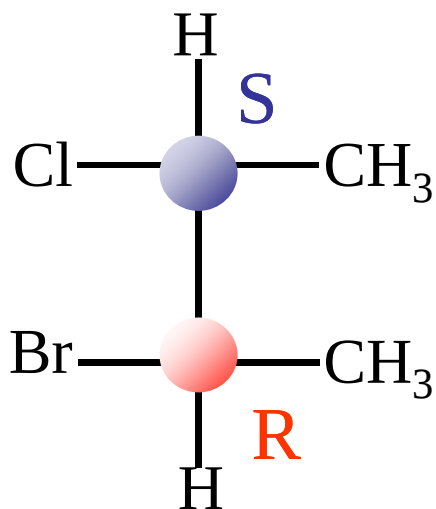
Sono diastereoisomeri.



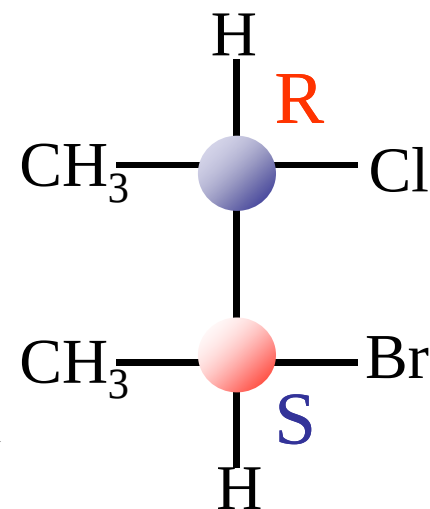
I composti che differiscono per la configurazione assoluta di almeno un carbonio asimmetrico sono definiti diastereoisomeri.



- Gli **isomeri configurazionali** differiscono l'uno dall'altro solo per la disposizione dei loro atomi nello spazio ed al contrario degli isomeri conformazionali non possono essere interconvertiti per semplice rotazione intorno ai legami semplici. Gli isomeri configurazionali **si distinguono in enantiomeri e diastereoisomeri**.
- Gli enantiomeri sono isomeri *configurazionali* che sono l'uno l'immagine speculare non sovrapponibile dell'altro, mentre i diastereoisomeri sono tutti quegli isomeri *configurazionali* che non sono immagini speculari.



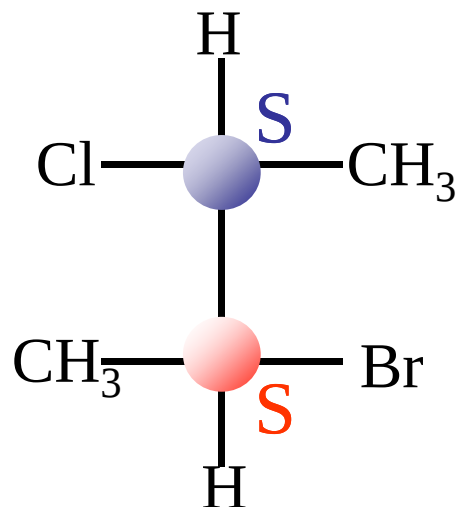
enantiomeri



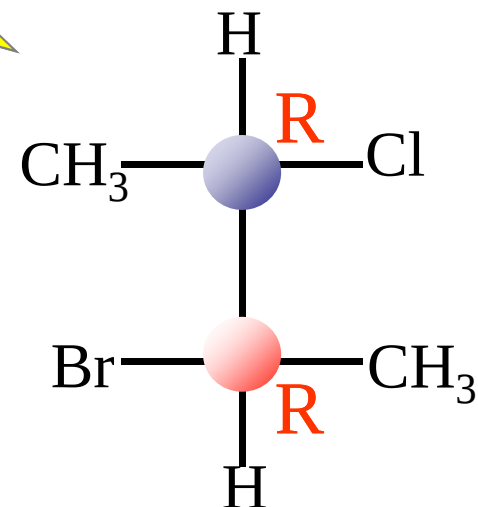
diastereisomeri

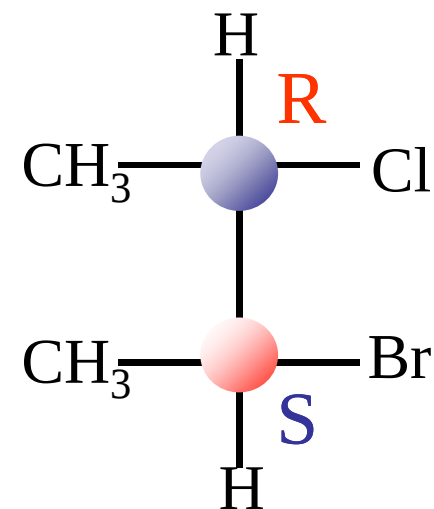
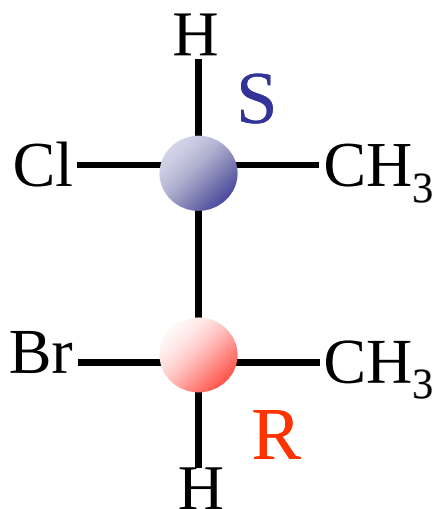
diastereisomeri

diastereisomeri

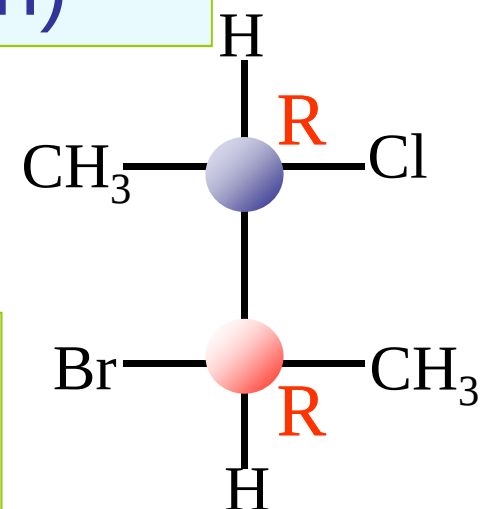
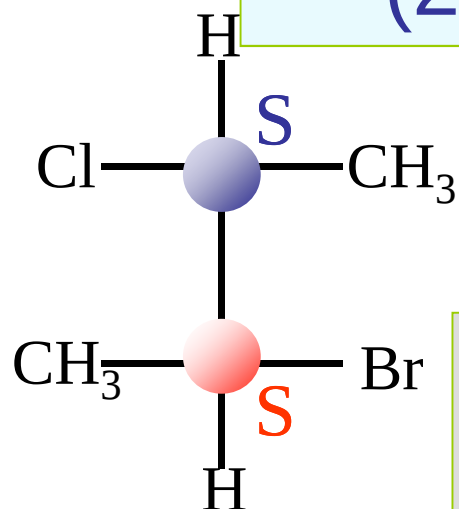


enantiomeri





La presenza di 2 C asimmetrici,
genera 4 Stereoisomeri
(2 coppie di Enantiomeri)



In generale per **n** C asimmetrici,
si avranno **2^n** Stereoisomeri
(**2^{n-1}** coppie di Enantiomeri)



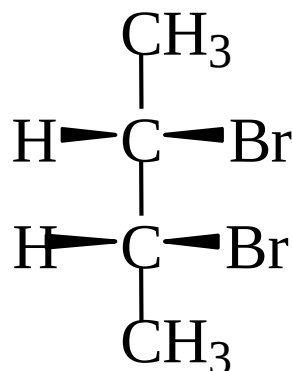
Una miscela al 50%
di due enantiomeri
non è otticamente attiva.

Tale miscela viene definita
miscela racemica

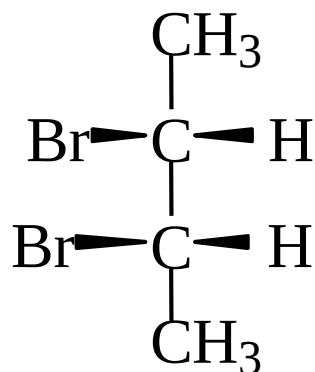


I due composti sono immagini speculari, ma...

... sono sovrapponibili

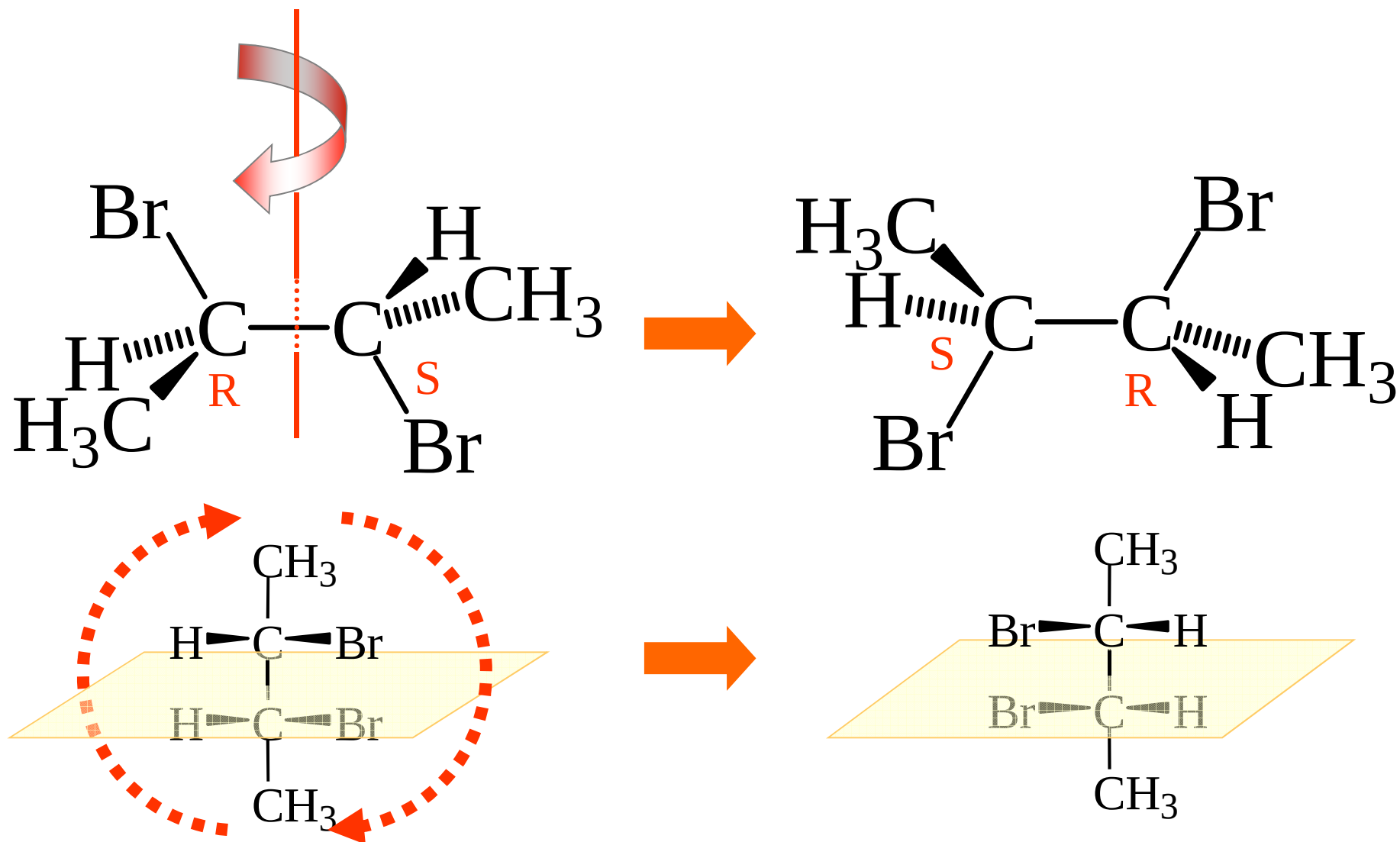


Non si tratta quindi di due composti ma di uno solamente, che, pur possedendo C asimmetrici, è sovrapponibile alla sua immagine speculare.



Tale composto si chiama *forma meso*

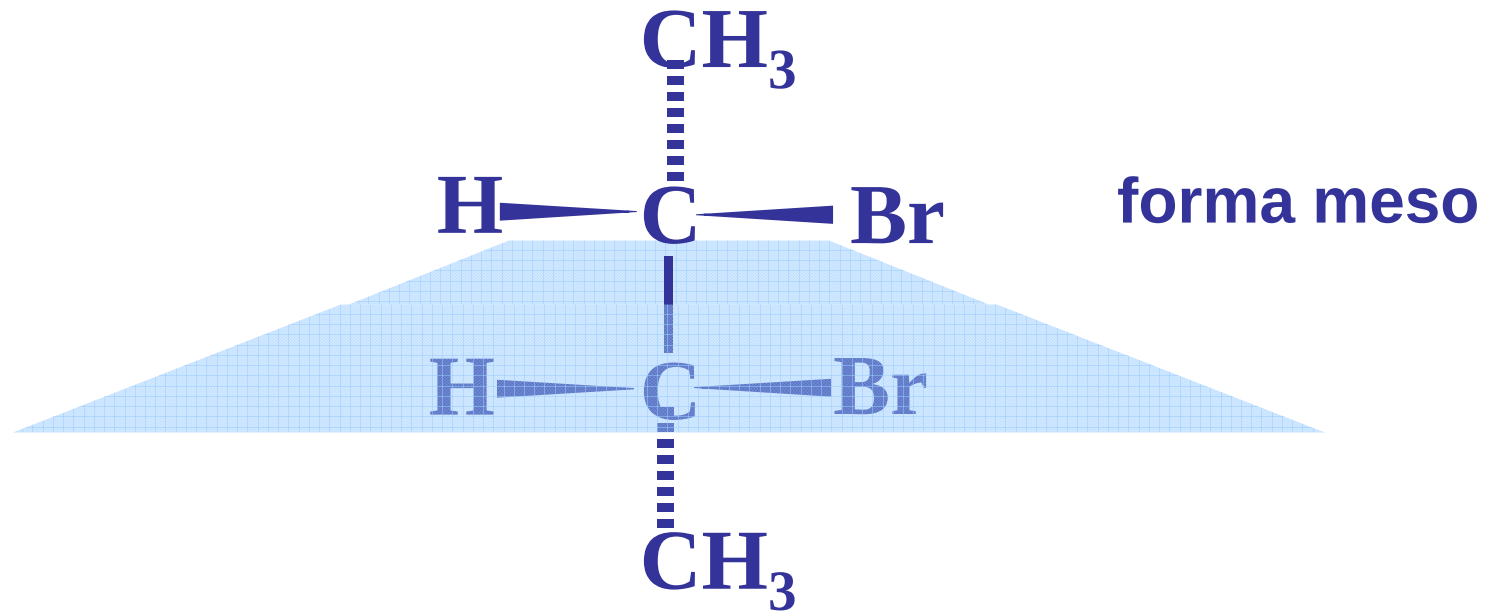
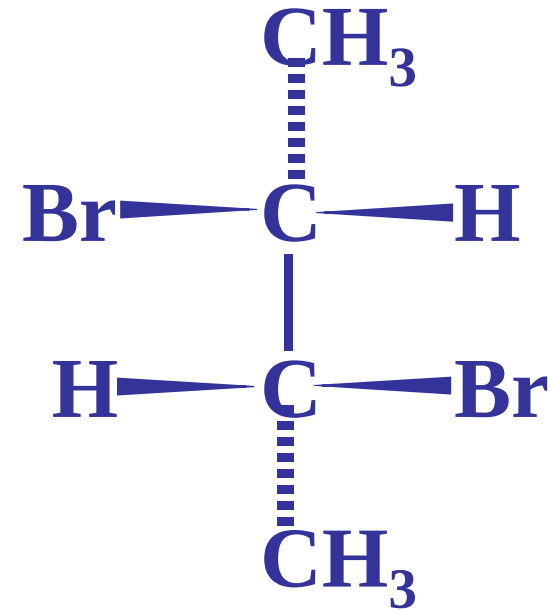
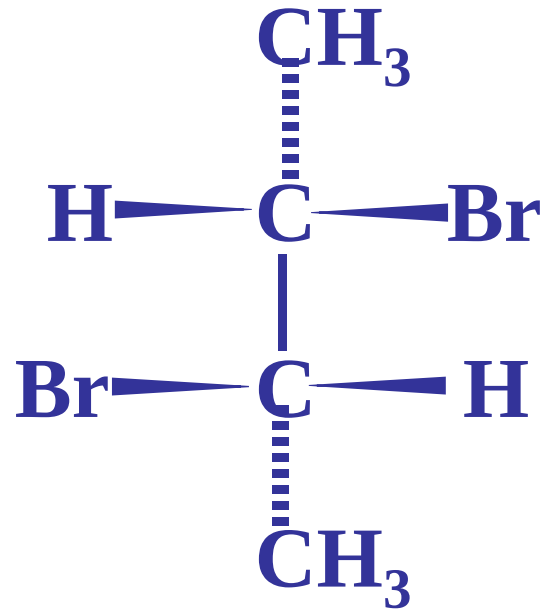




Nella *forma meso*, i 2 C asimmetrici portano gli **stessi sostituenti** ed è presente un **piano di simmetria**.
 Essa è **otticamente inattiva** per compensazione interna

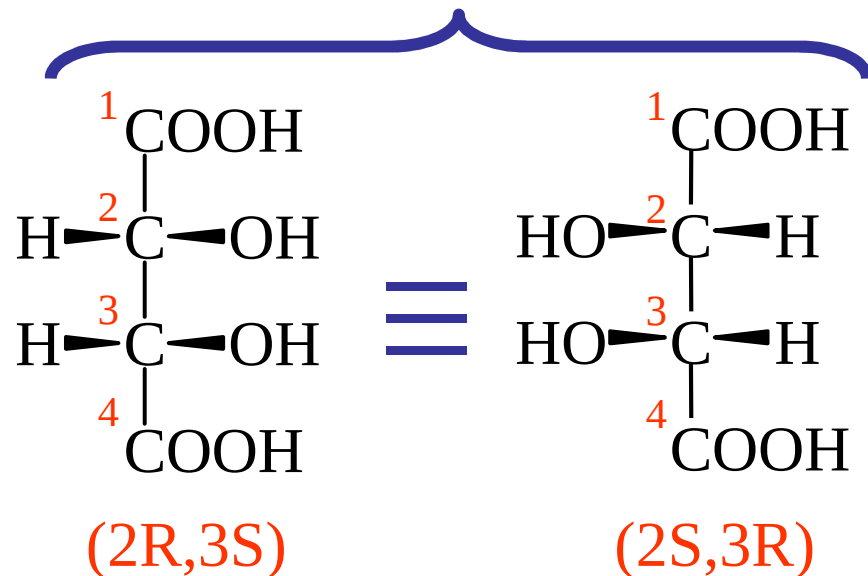


enantiomeri



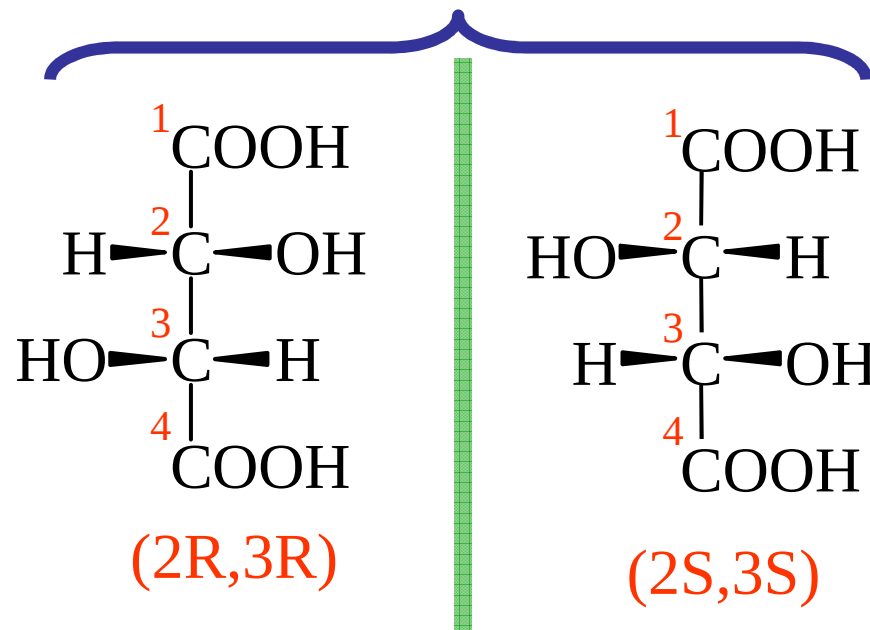
Stereoisomeri dell'acido tartarico

acido *mesotartarico*



acido 2(S), 3(R)-diossibutandioico

enantiomeri



acido 2(R), 3(R)-diossibutandioico

acido 2(S), 3(S)-diossibutandioico

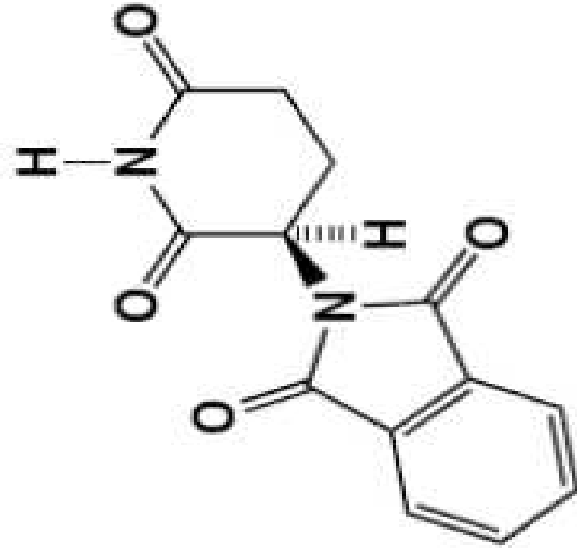


Definizioni

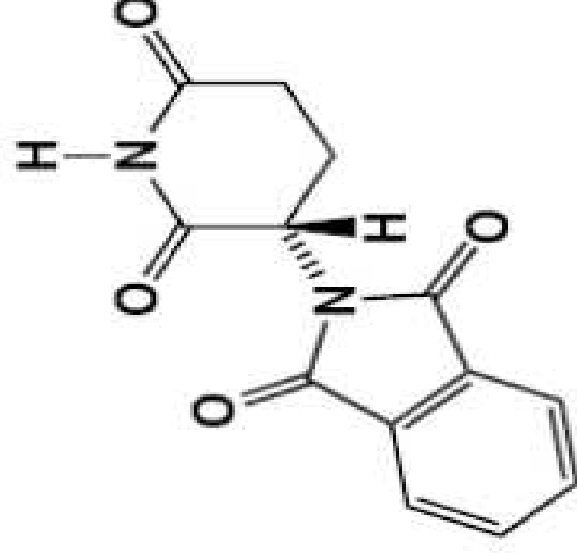
- *Miscela racemica*. Si intende per miscela racemica o più semplicemente racemo due composti con atomi di carbonio asimmetrici immagine speculare, quantitativamente presi in parti uguali. Un racemo non devia il piano della luce polarizzata, poiché la rotazione provocata da un isomero viene annullata dalla rotazione identica ma di segno opposta dell'altro isomero.
- *Diastereoisomeri* sono tutte quelle coppie di isomeri che differiscono per la configurazione di almeno un centro asimmetrico.
- *Epimeri* sono tutti quei composti che differiscono per la posizione di un solo gruppo OH legato al carbonio asimmetrico. Ad esempio il D-glucosio ed il D-galattosio sono epimeri per la posizione 4 del carbonio.
- *Enantiomeri* sono tutti i composti con atomi di carbonio asimmetrici immagine speculare uno dell'altro.
- *Chirale* dal greco cheir che significa mano, un oggetto è chirale perché non vi sono elementi di simmetria. Ovvero ogni oggetto non può essere sovrapposto alla sua immagine speculare.
- *Forme meso* molecola dotata da un piano di simmetria interno.
- *Mutarotazione* fenomeno fisico per cui il potere rotatorio tende a cambiare.

FARMACI CHIRALI

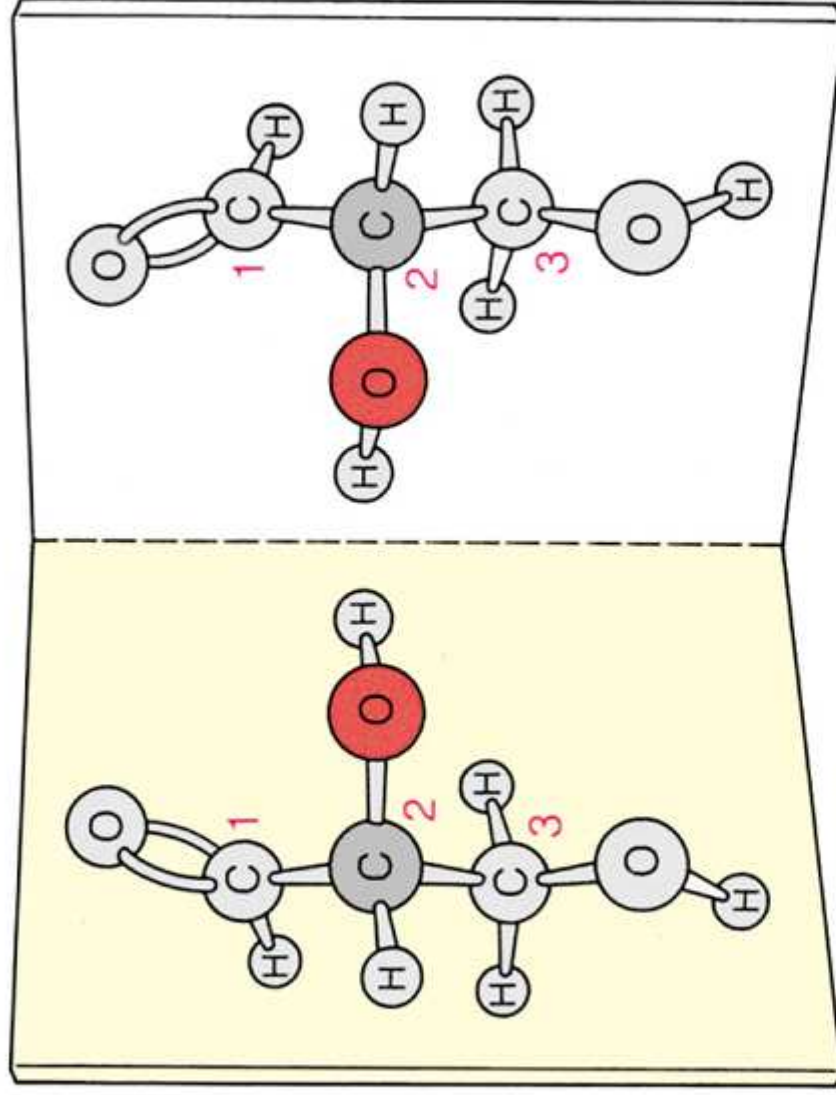
Quando un farmaco è chirale, i suoi due enantiomeri possono avere attività molto differente. Pertanto, non solo devono essere messi in commercio in forma **enantiomericamente pura**, ma si deve evitare la presenza anche di solo tracce dell'enantiomero indesiderato.



(R)-(+) Talidomide
(ha proprietà sedative e anti-nausea
con pochi effetti collaterali)



(S)-(-) Talidomide
(è un potente teratogeno se
preso nei primi tre mesi
di gravidanza)



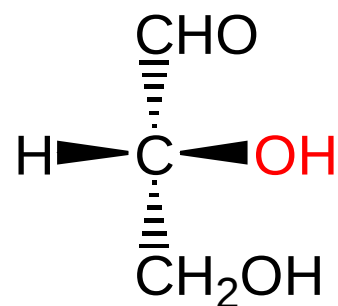
D-Glucose

L-Glucose

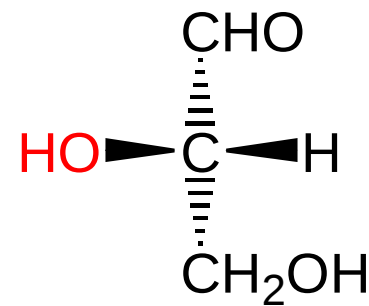
D vs L Designation

D & L designations are based on the configuration about the single asymmetric C in glyceraldehyde.

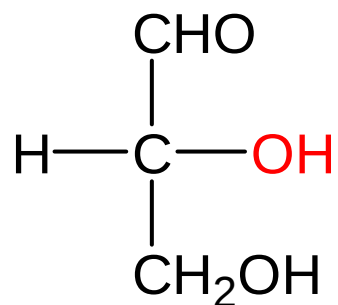
The lower representations are Fischer Projections.



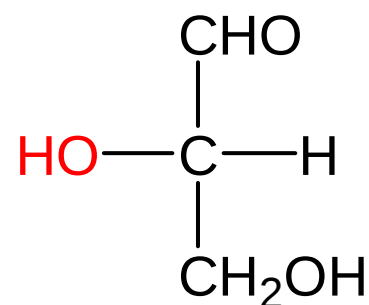
D-glyceraldehyde



L-glyceraldehyde



D-glyceraldehyde

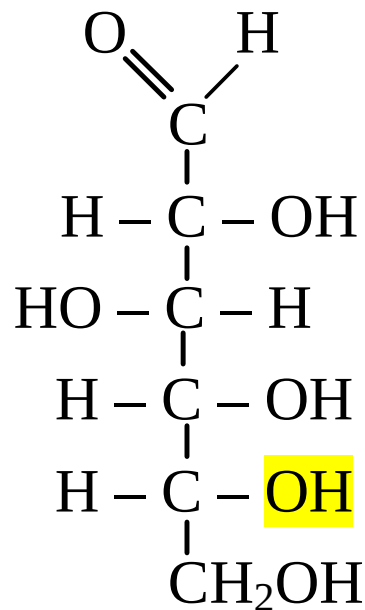


L-glyceraldehyde

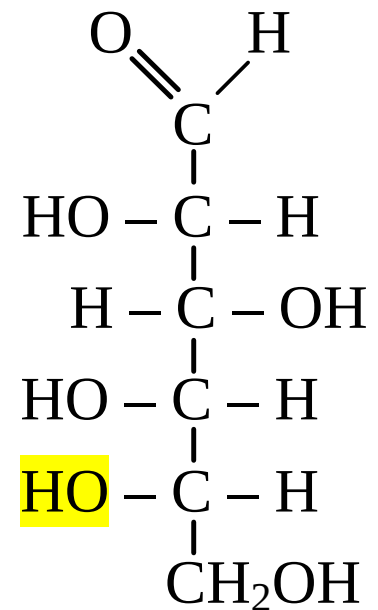
Sugar Nomenclature

For sugars with more than one chiral center, **D** or **L** refers to the asymmetric **C** farthest from the aldehyde or keto group.

Most naturally occurring sugars are D isomers.



D-glucose

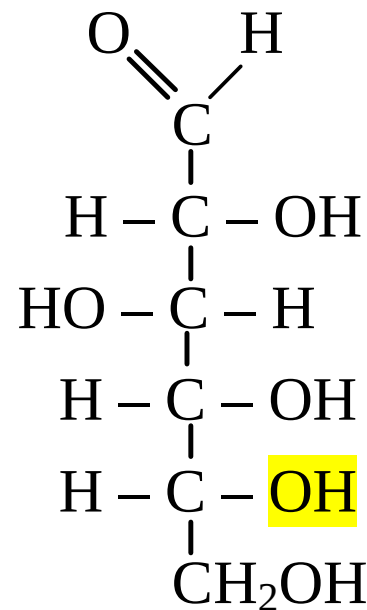


L-glucose

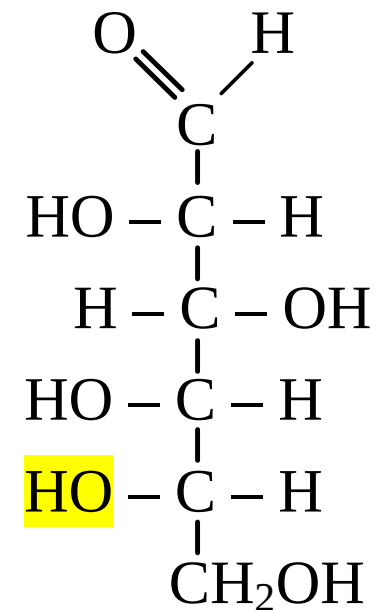
D & L sugars are mirror images of one another.

They have the **same name**, e.g., D-glucose & L-glucose.

Other stereoisomers have **unique names**, e.g., glucose, mannose, galactose, etc.



D-glucose

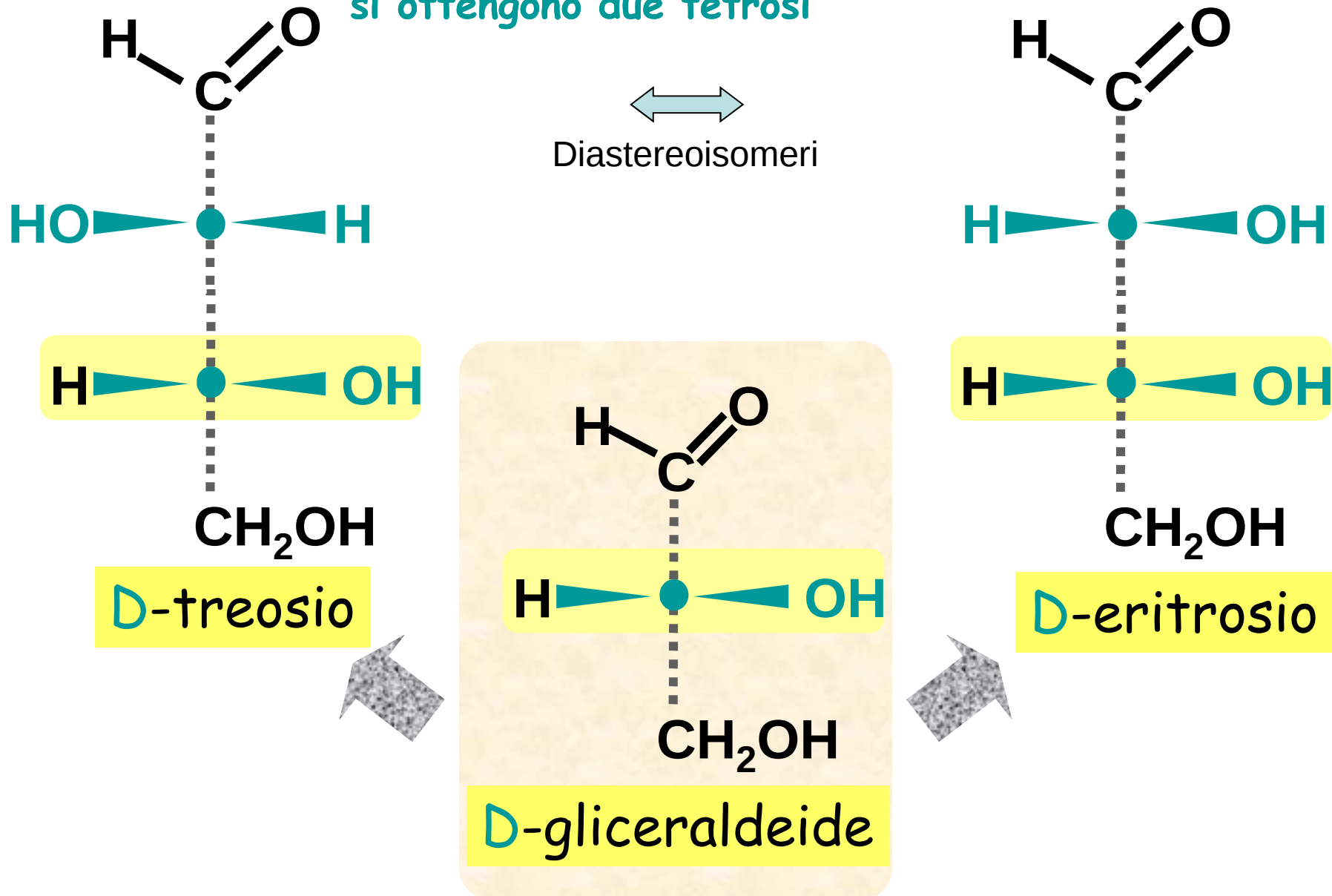


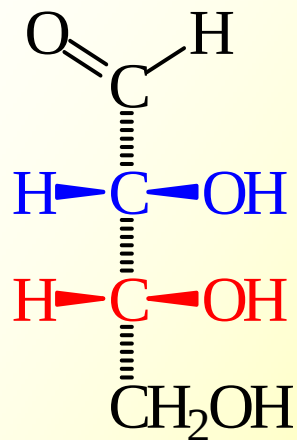
L-glucose

The number of stereoisomers is 2^n , where n is the number of asymmetric centers.

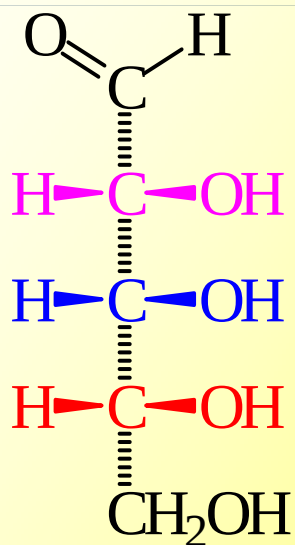
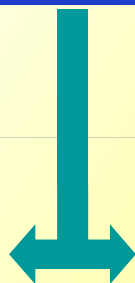
The 6-C aldoses have 4 asymmetric centers. Thus there are **16 stereoisomers** (8 D-sugars and 8 L-sugars).

La D-gliceraldeide è un aldotrioso.
Per allungamento della catena carboniosa
si ottengono due tetrosi

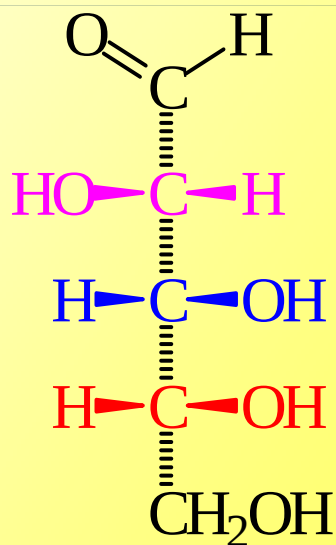




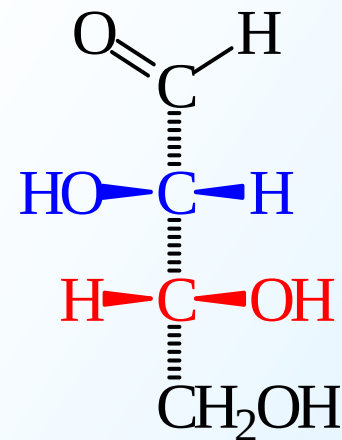
D-eritrosio



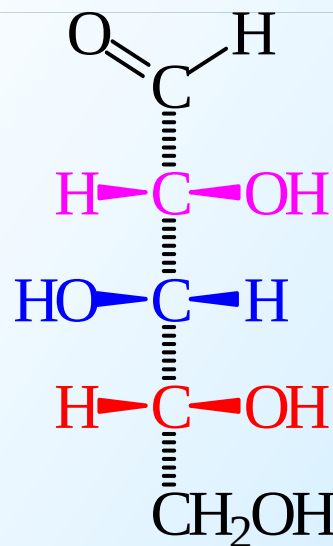
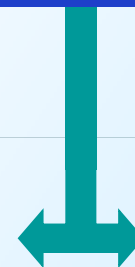
D-ribosio



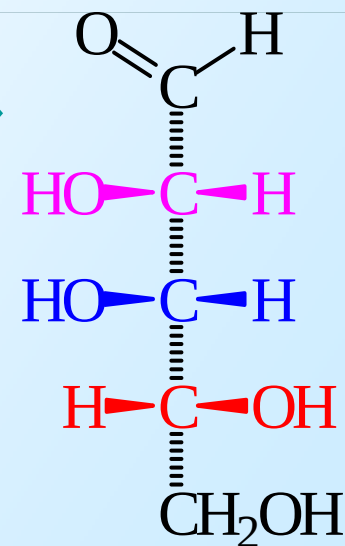
D-arabinosio



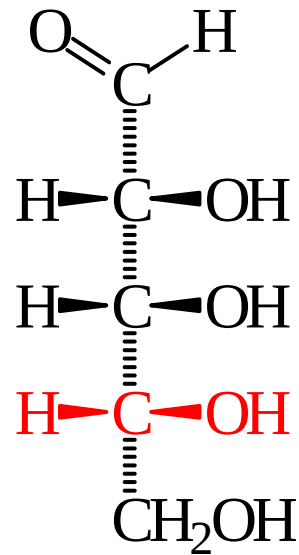
D-treosio



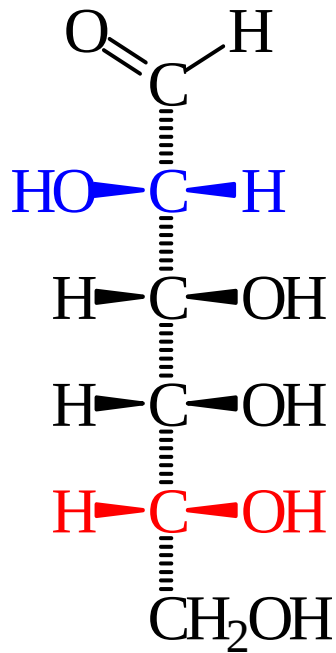
D-xilosio



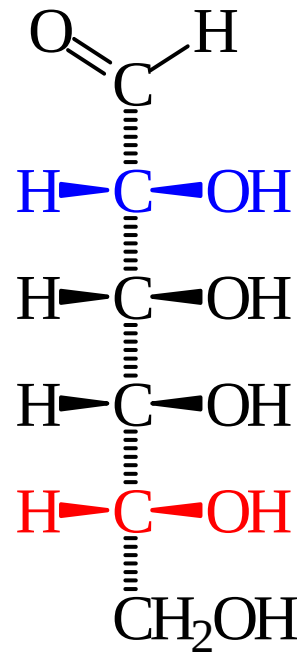
D-lixosio



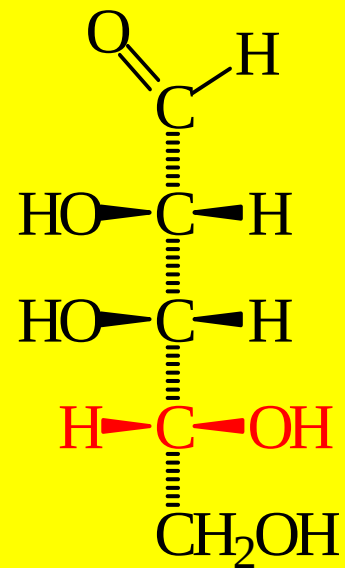
D(+)-ribose



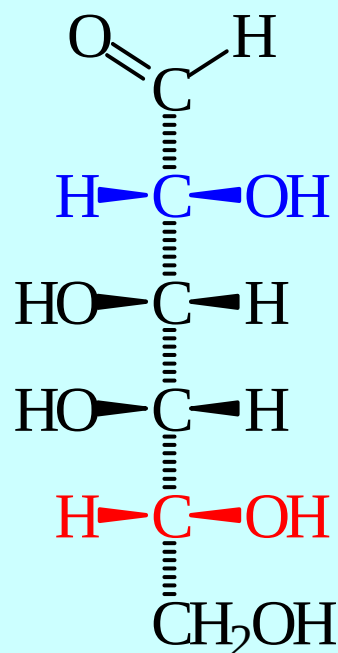
D(+)-altrosio



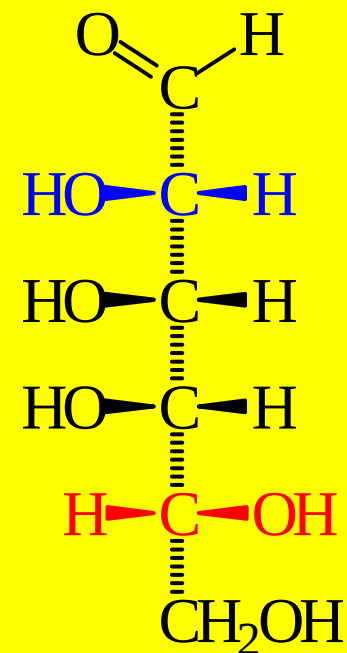
D(+)-allosio



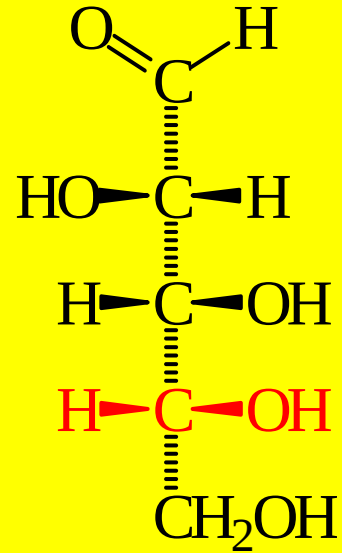
D-lixosio



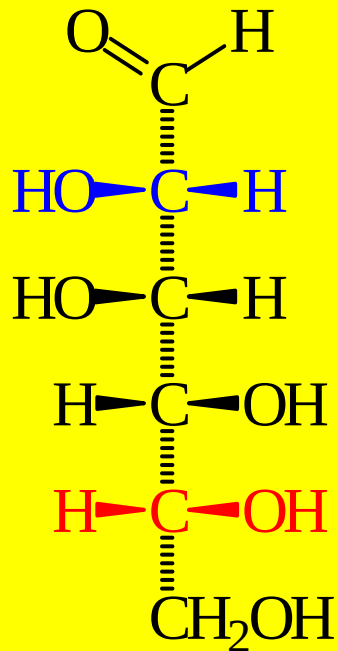
D(+)-galattosio



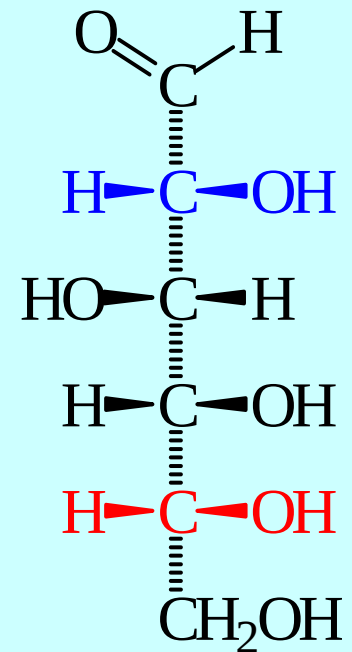
D(+)-talosio



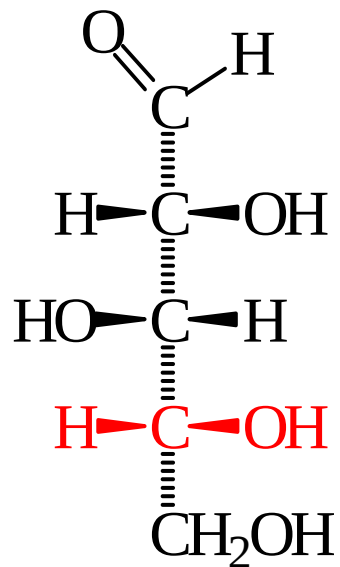
D-arabinosio



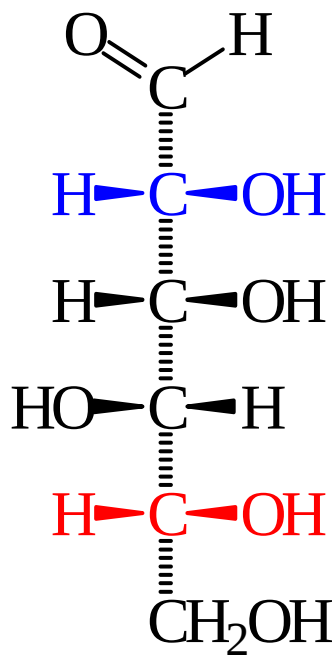
D(+)-mannosio



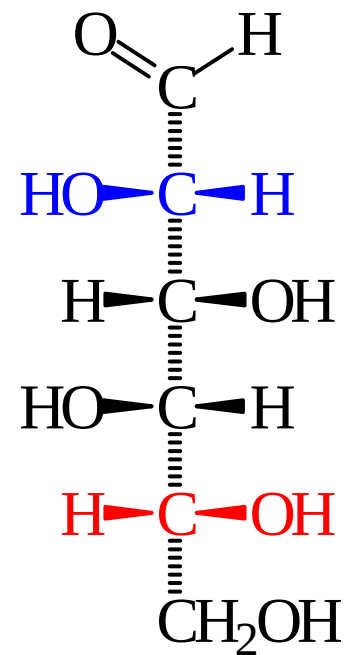
D(+)-glucosio



D-xilosio

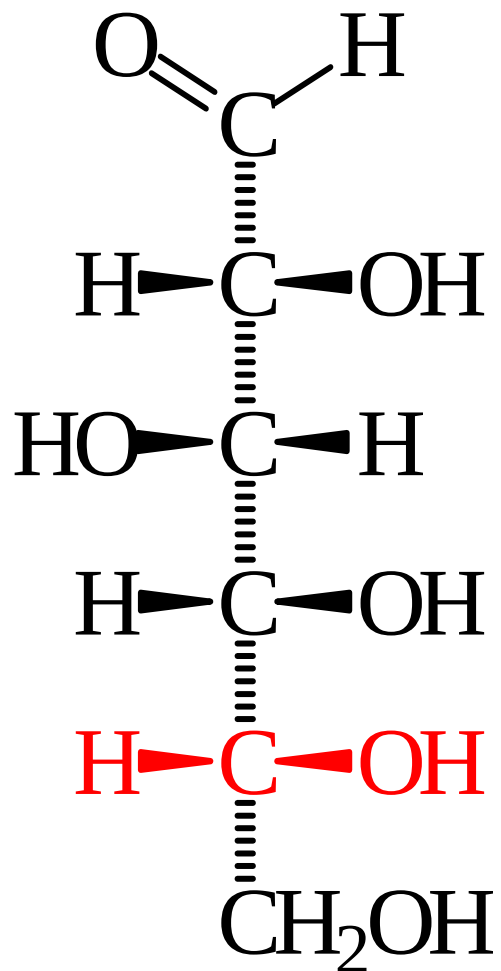


D(-)-gulosis

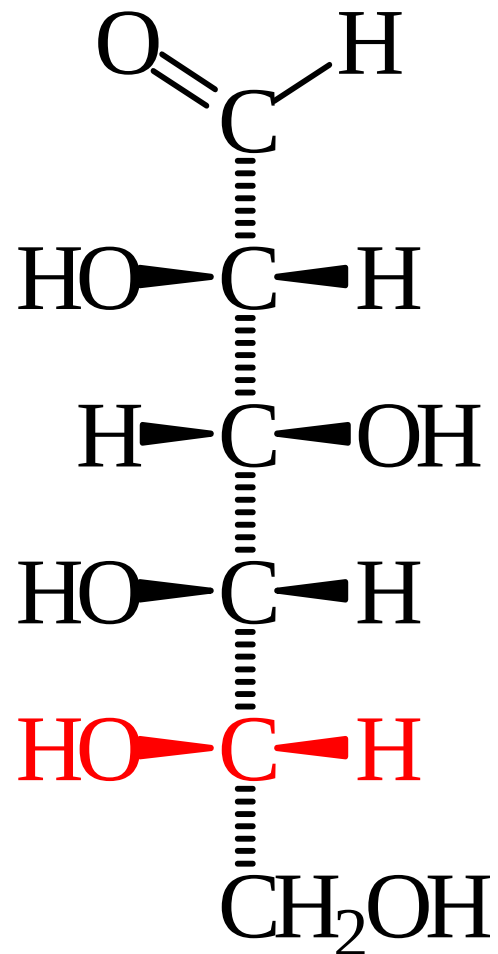


D(+)-idosio

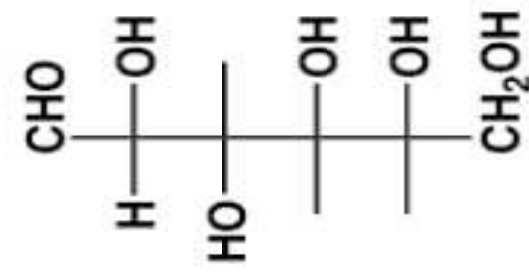
D(+) glucosio ed L(-) glucosio
sono enantiomeri ed epimeri



D(+) glucosio



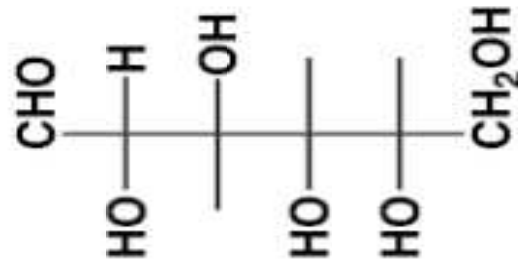
L(-) glucosio



(+)-Glucosio
(destrosio)

Dolce

(è una sostanza nutriente)

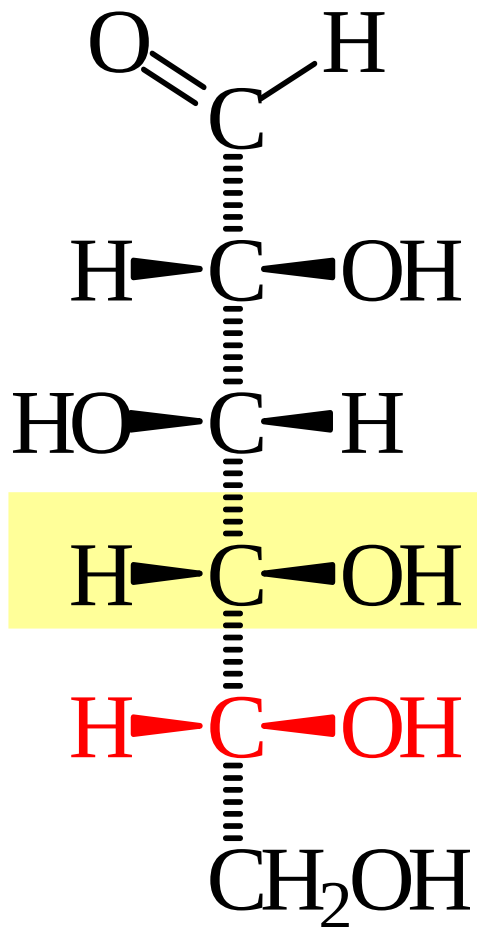


(-)-Glucosio

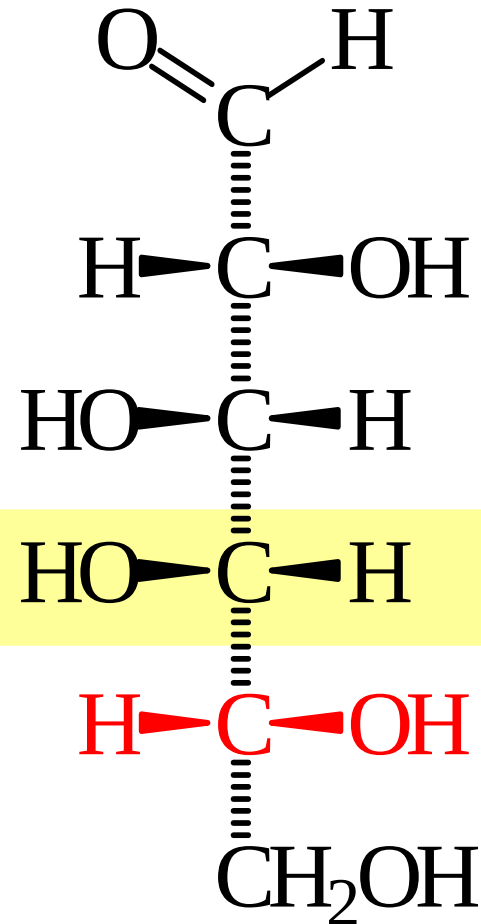
Amaro

(non è una sostanza nutriente)

glucosio e galattosio sono epimeri



D(+)-glucosio

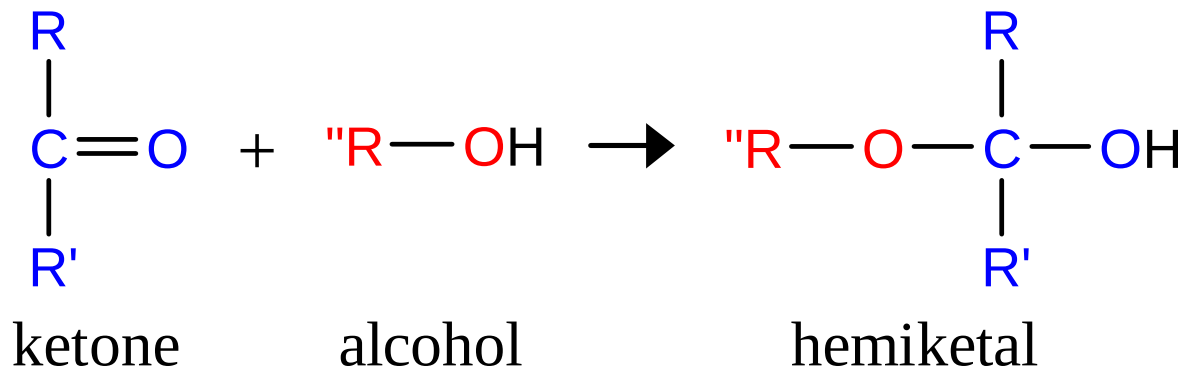
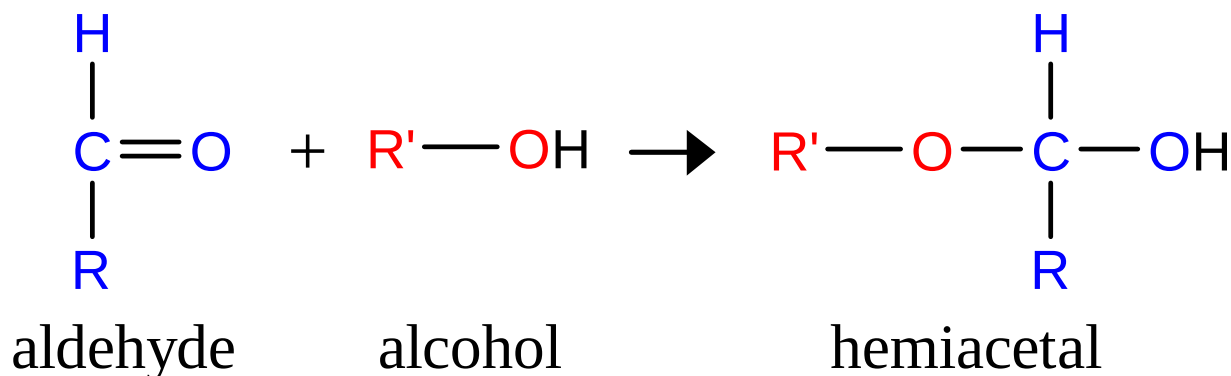


D(+)-galattosio

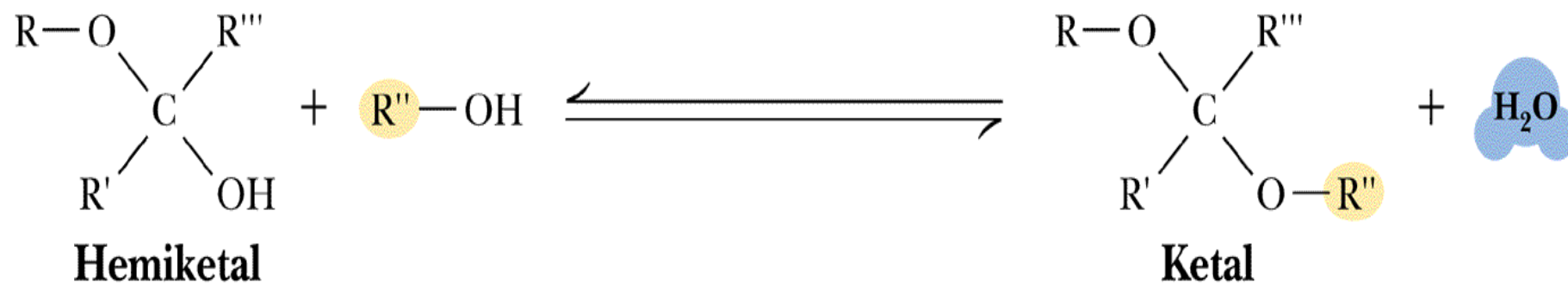
Hemiacetal & hemiketal formation

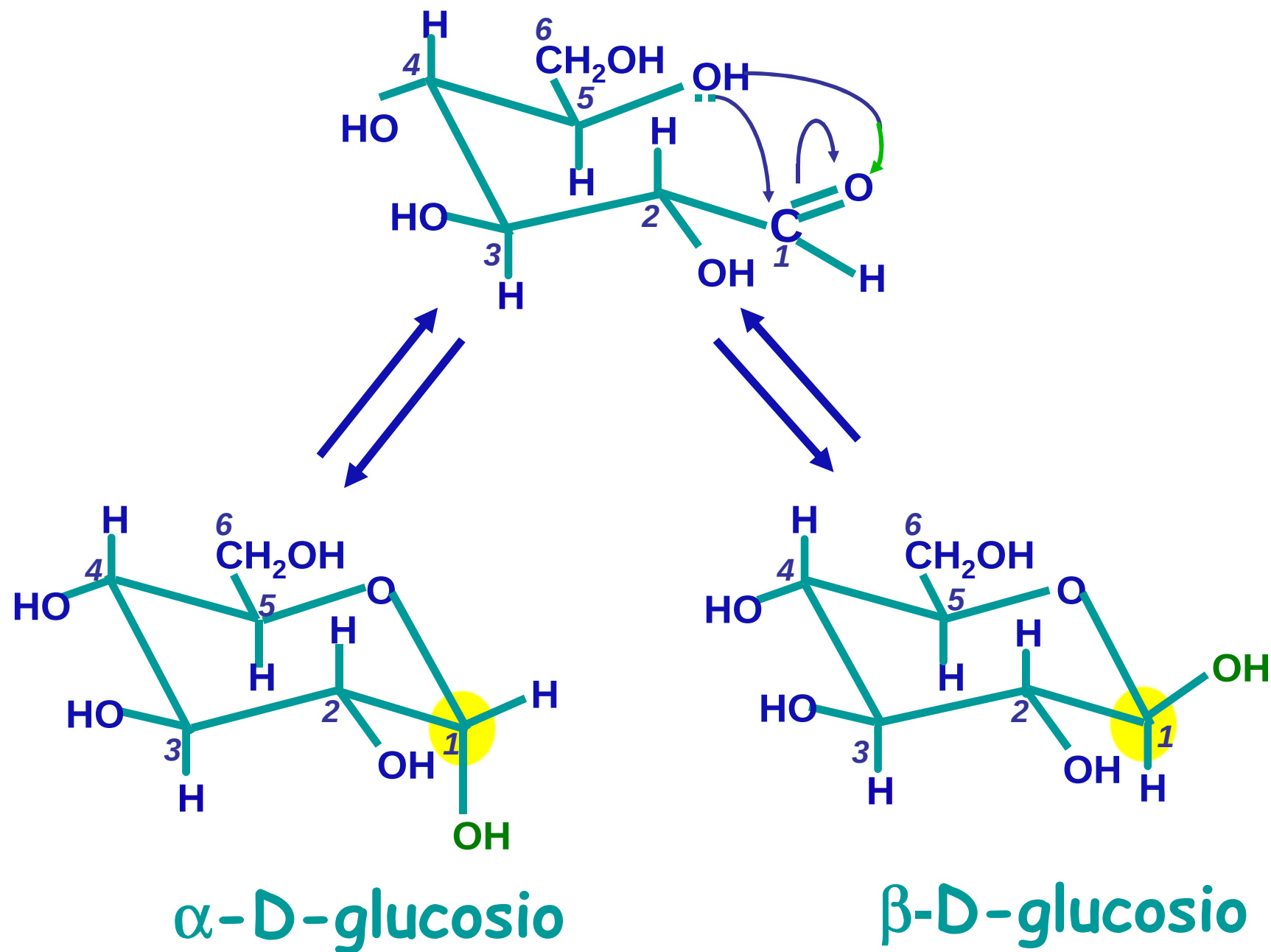
An aldehyde can react with an alcohol to form a **hemiacetal**.

A ketone can react with an alcohol to form a **hemiketal**.

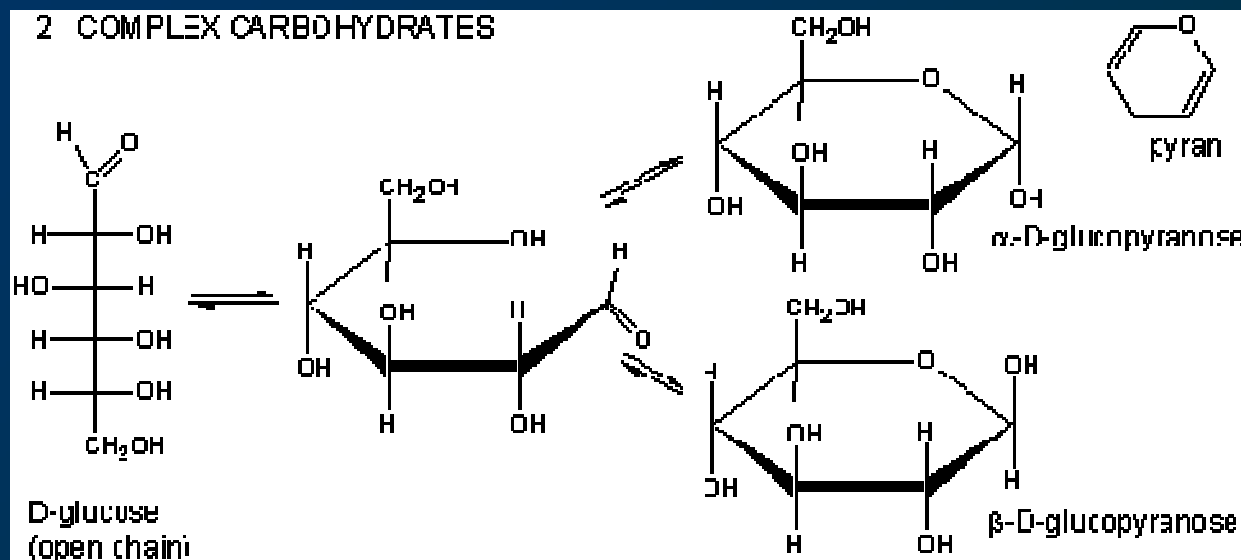


Condensation reactions: acetal and ketal formation





Carboidrati



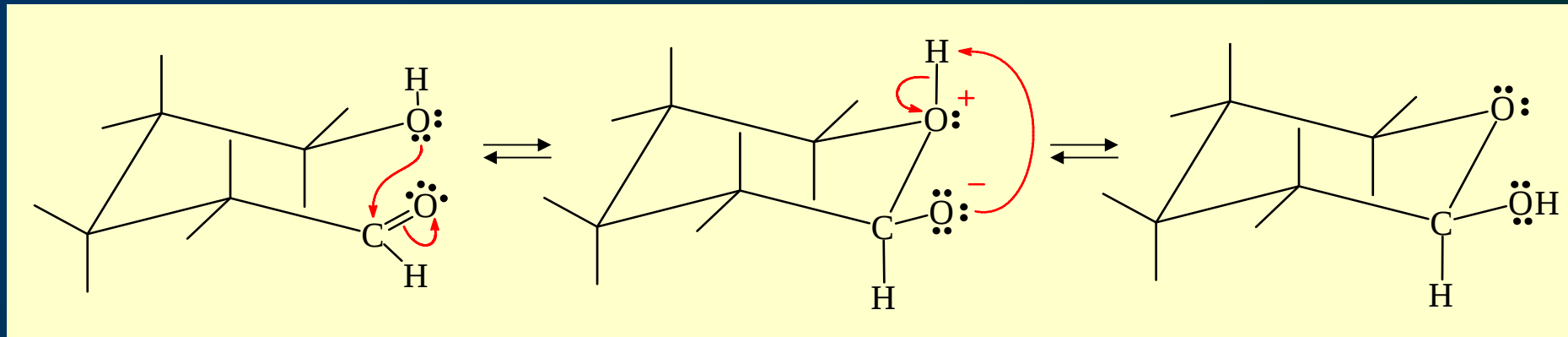
Le forme α e β del D-glucosio sono anomeri e diastereomeri, hanno $\neq$ proprietà chimiche e fisiche, ma in soluzione acquosa si interconvertono l'uno nell'altro.

L' α -D-glucosio cristallino in soluzione acquosa dà una rotazione ottica di $+112^\circ$ che diminuisce gradualmente fino a raggiungere il valore di $+52^\circ$.

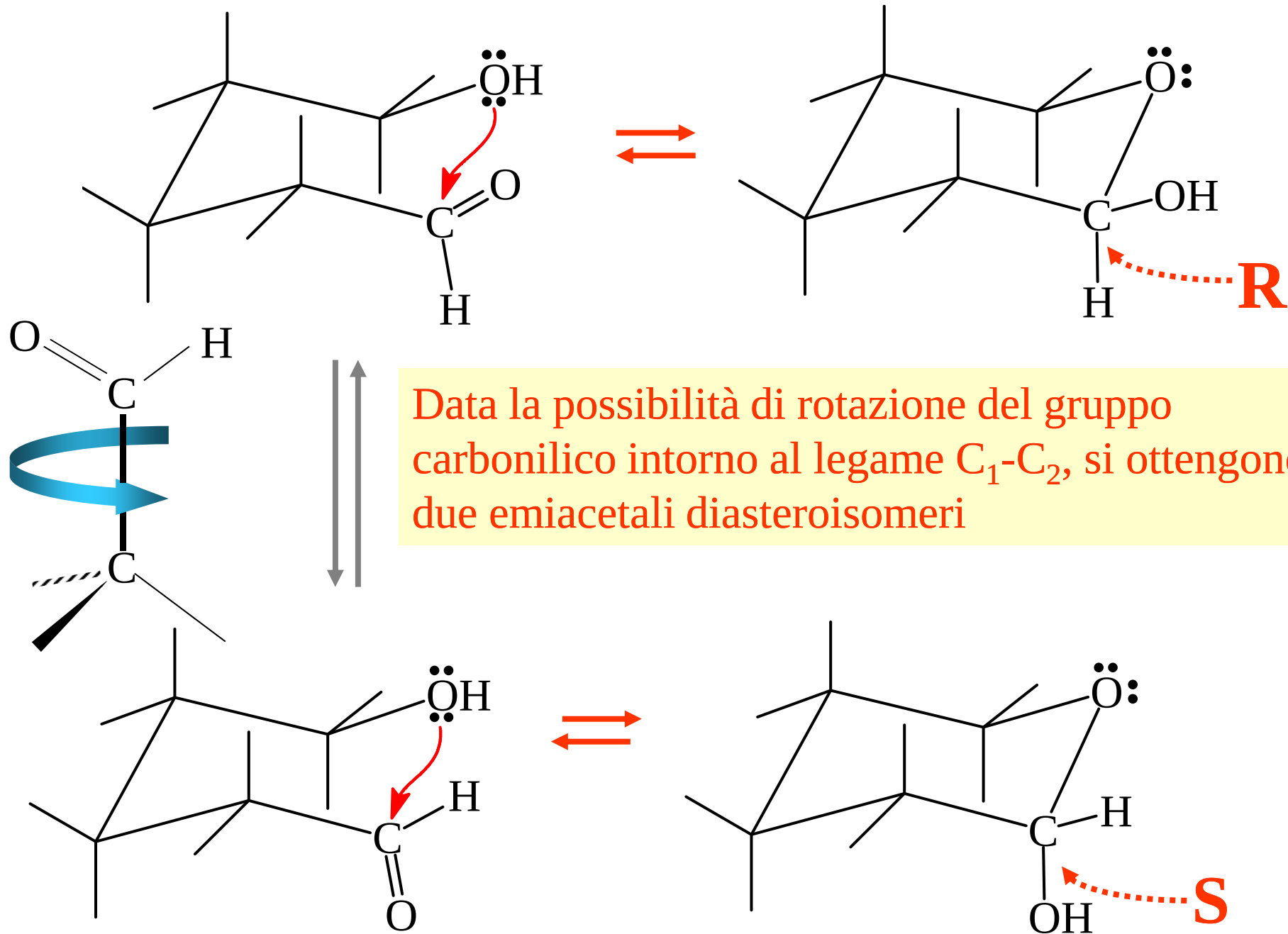
A sua volta il β -D-glucosio cristallino in acqua, partendo da un iniziale valore di rotazione di $+19^\circ$, aumenta gradualmente fino a raggiungere l'equilibrio di $+52^\circ$.

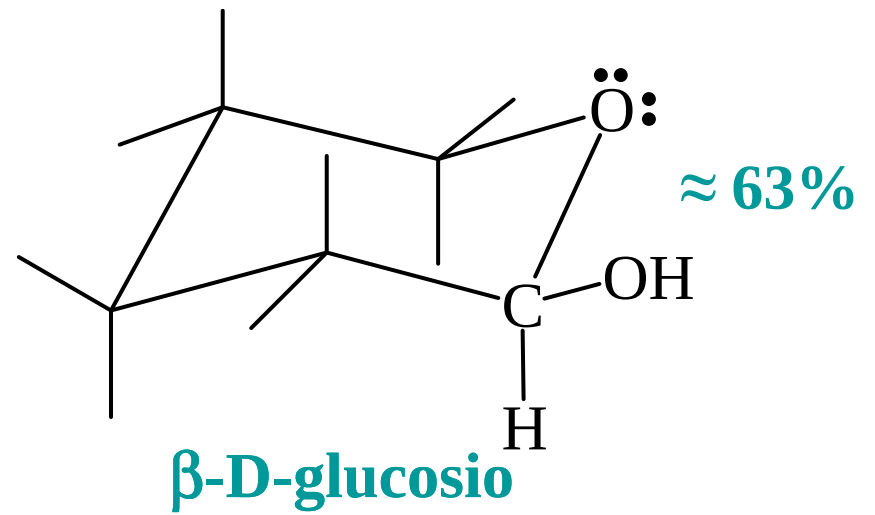
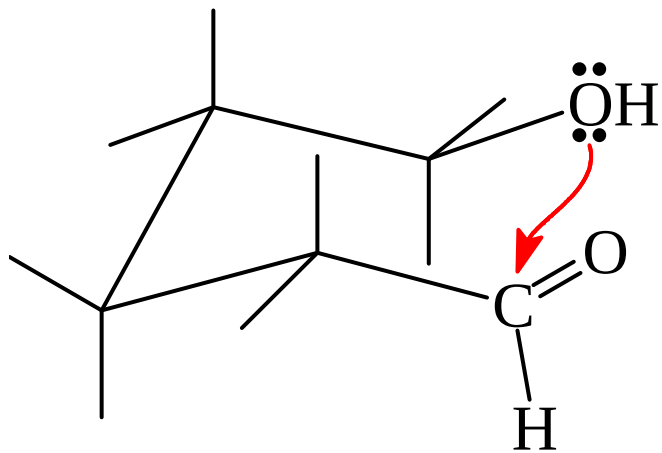
Questa variazione della rotazione ottica si chiama **mutarotazione** ed è spiegata dall'equilibrio in soluzione tra le due forme α e β con continua apertura dell'anello a formare l'una e l'altra forma.

La mutarotazione è giustificata dagli equilibri che si stabiliscono in soluzione

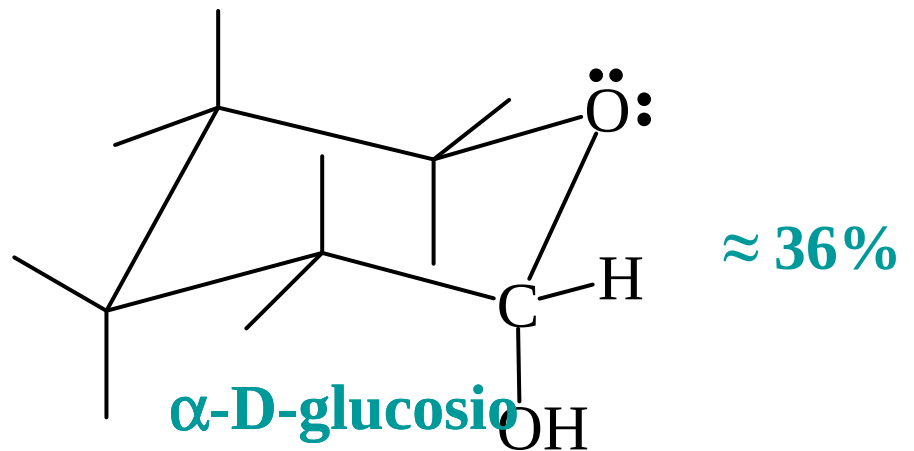
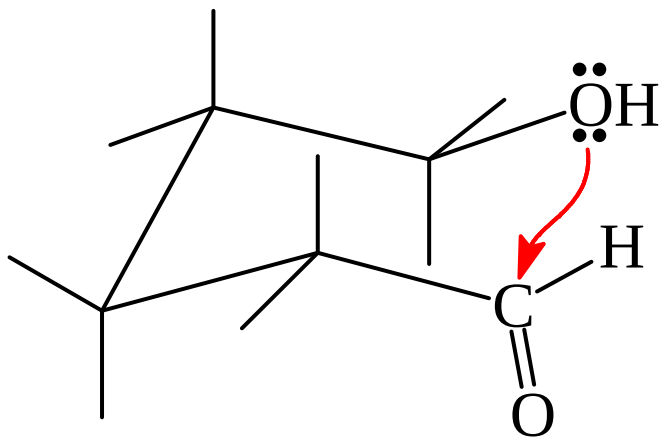


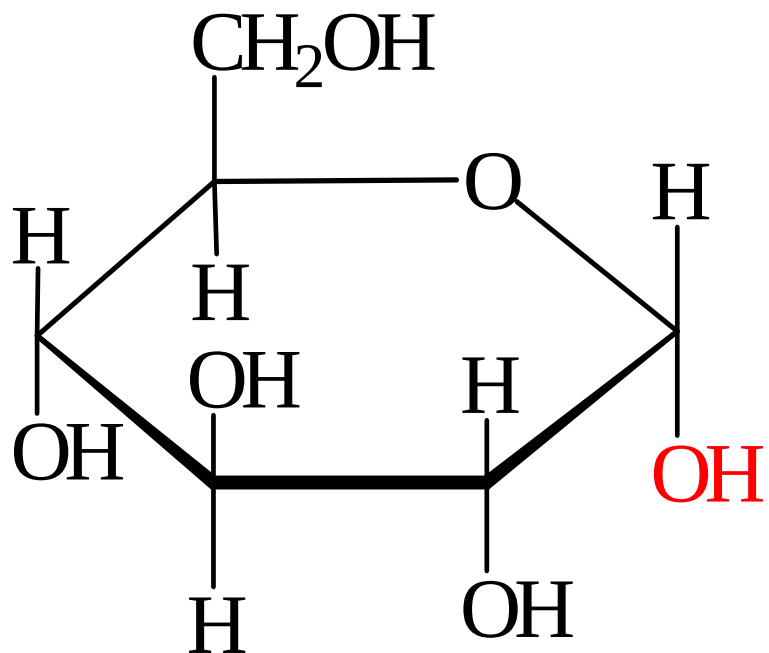
In particolare, quando un aldoso è messo in soluzione, la sua forma aldeidica aperta è in equilibrio con due diversi emiacetali ciclici



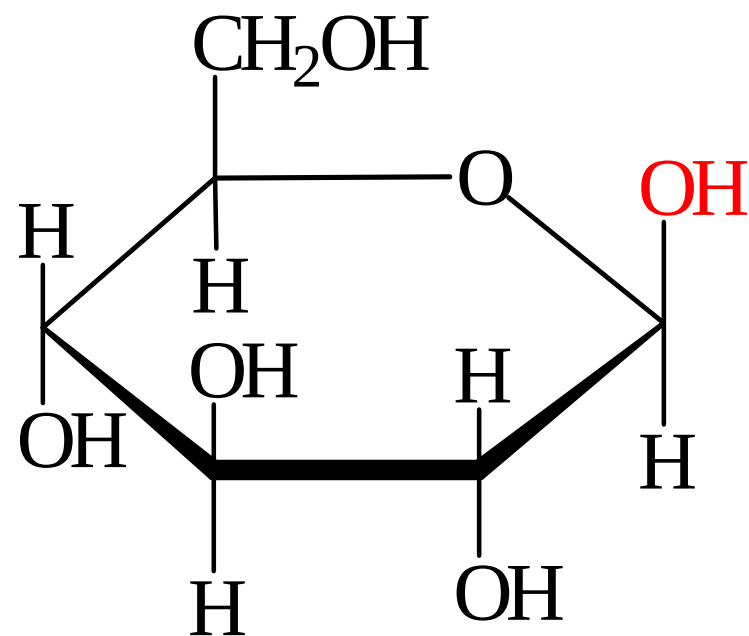


I due emiacetali ciclici sono l' α - e il β -D-glucosio





α -D-glucosio



β -D-glucosio

- Negli emiacetali ciclici il carbonio che porta la funzione carbonilica diventa asimmetrico. Gli isomeri dei monosaccaridi che si differenziano solo nella configurazione di tale atomo vengono chiamati anomeri e designati come α e β ; il carbonio carbonilico si chiama carbonio anomero.
- Quando l'OH anomero si trova dallo stesso lato dell'atomo di O legato al C asimmetrico con numerazione più alta la configurazione viene designata come α . Se l'OH giace dal lato opposto la configurazione si chiama β .

mutarotazione

β -D(+)-glucosio

fonde a 150°C

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

α -D(+)-glucosio

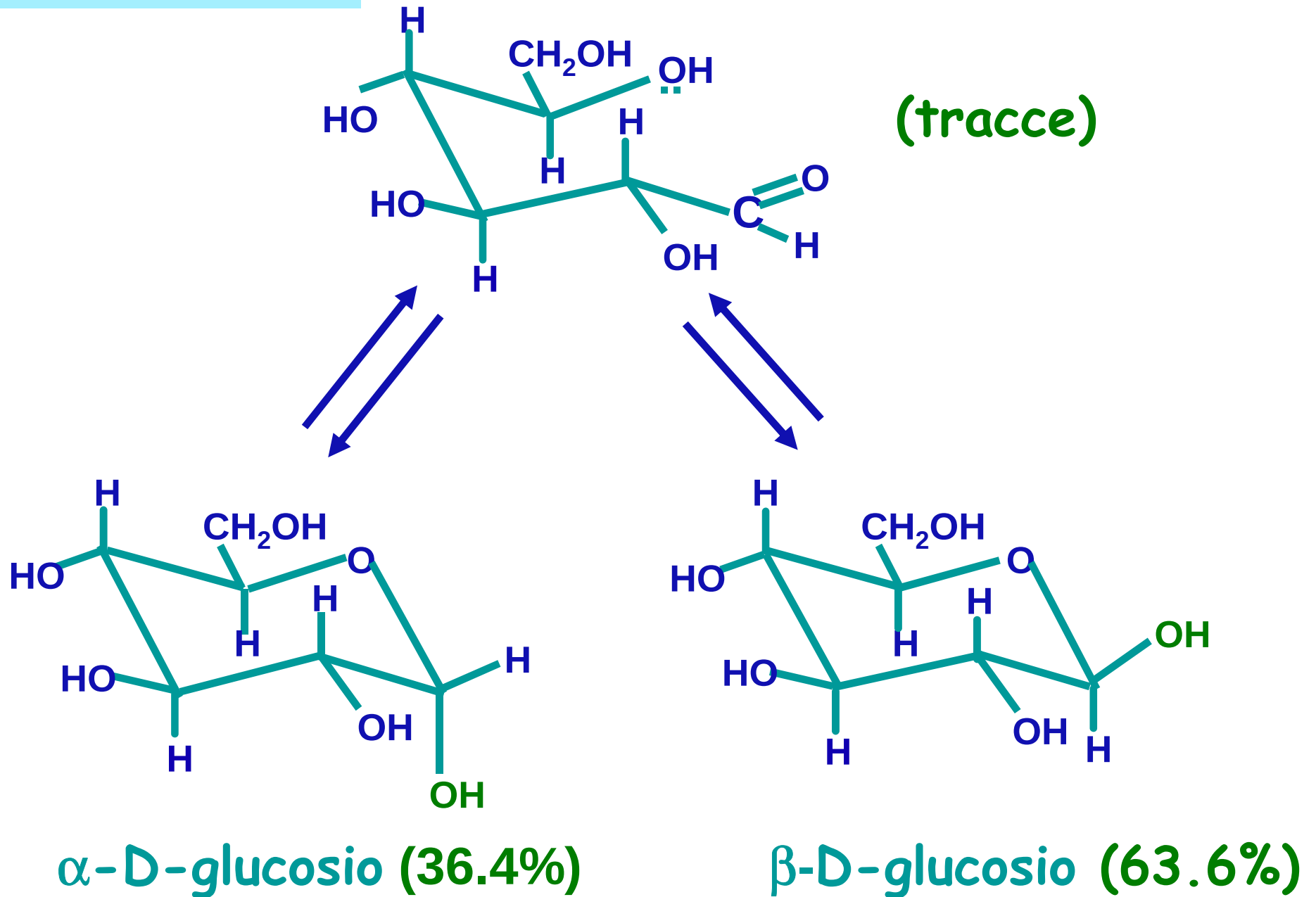
fonde a 146°C

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

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

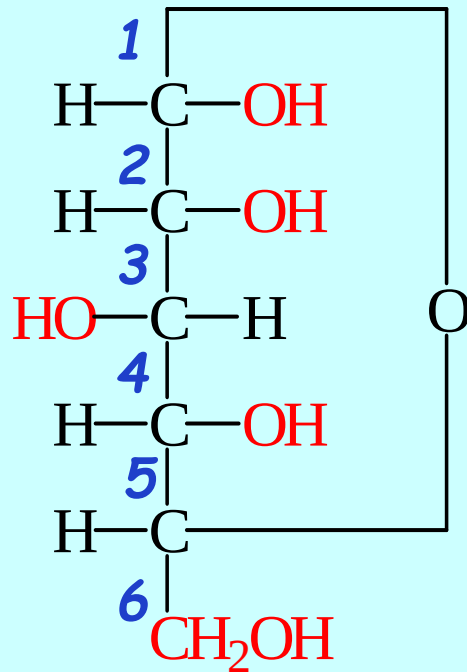
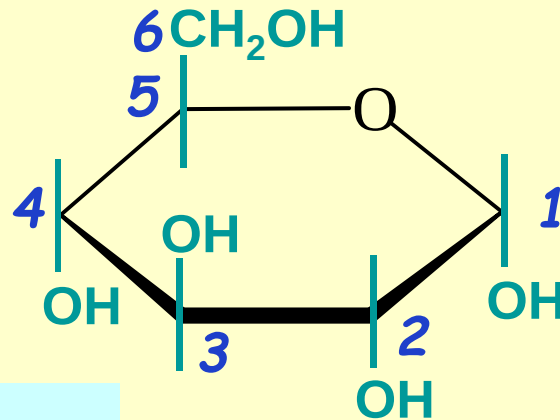
$$[\alpha] = +52^{\circ}$$

mutarotazione

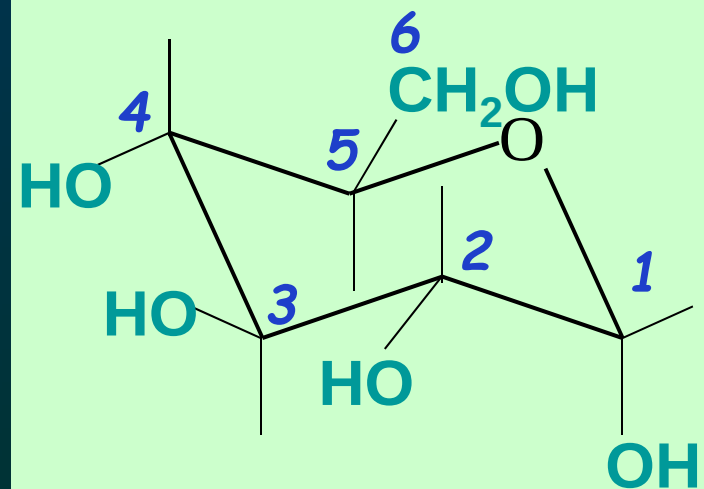


α -D-glucopiranosio

Proiezione
di Haworth



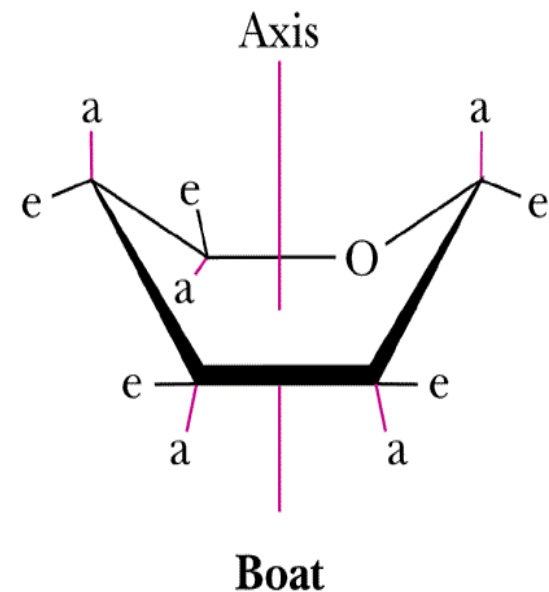
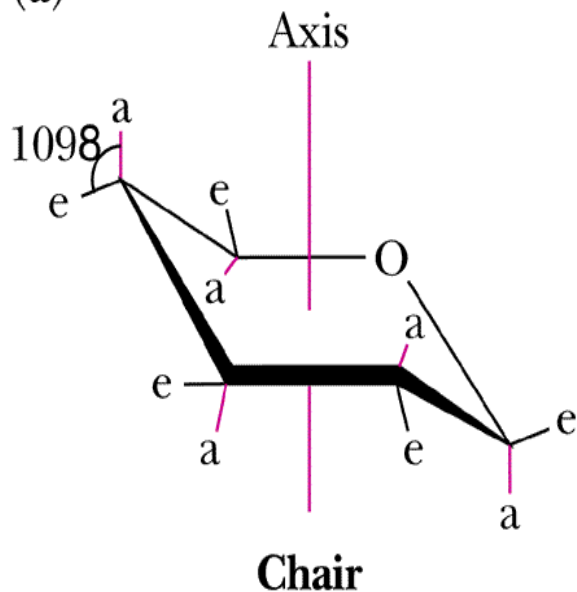
proiezione di Fischer



rappresentazione
conformazionale

- Considerati gli angoli di legame tra C (109°) né gli anelli furanosici né quelli piranosici possono assumere vere strutture planari (120°). Gli anelli pertanto assumono conformazioni ripiegate. Nel caso dell'anello furanosico le due strutture favorite sono quelle a sedia ed a barca. Le conformazioni a sedia sono quelle favorite ricordando che i sostituenti voluminosi in posizione equatoriale danno stabilità. Il β -D glucosio è l'unico monosaccaride in cui tutti i sostituenti voluminosi sono in posizione equatoriale. Pertanto è il più diffuso.

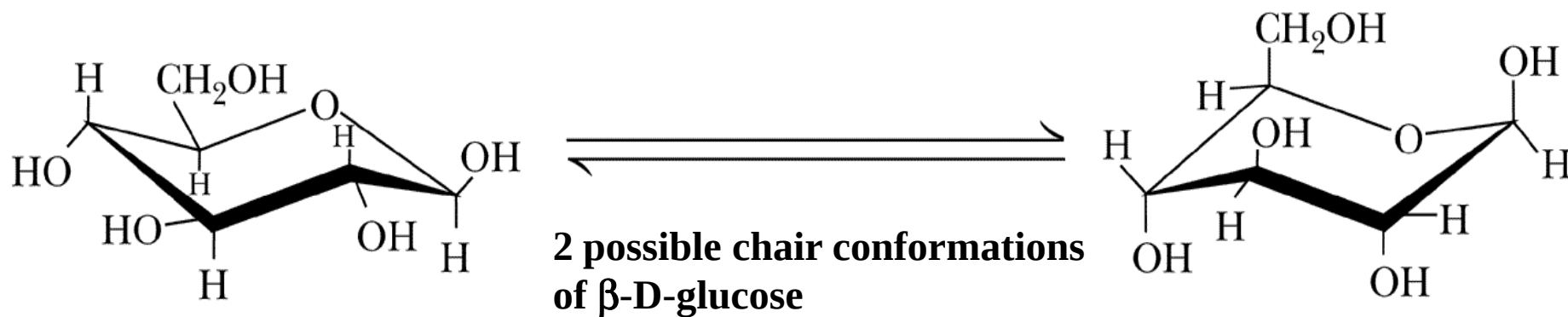
(a)



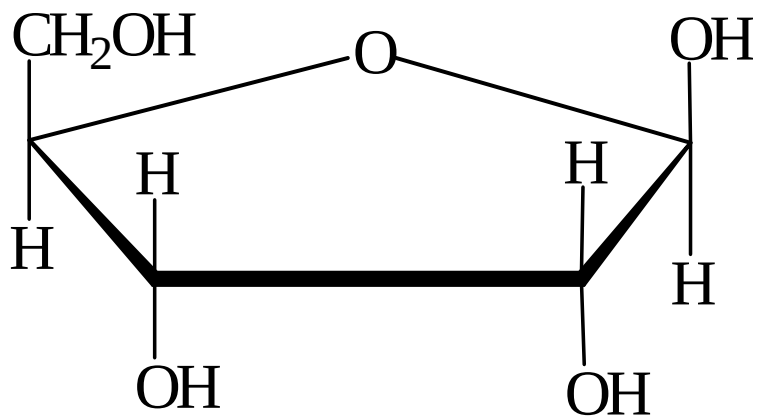
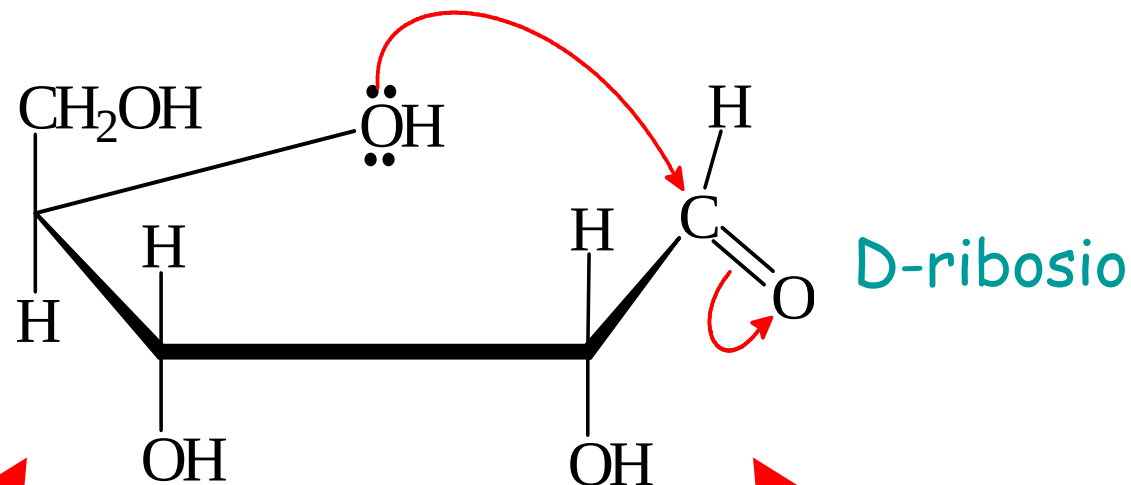
a = axial bond
e = equatorial bond

Chair and boat conformations of a pyranose sugar

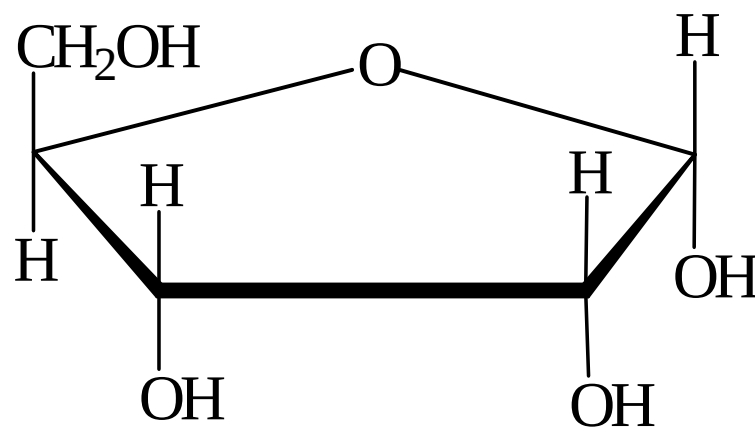
(b)



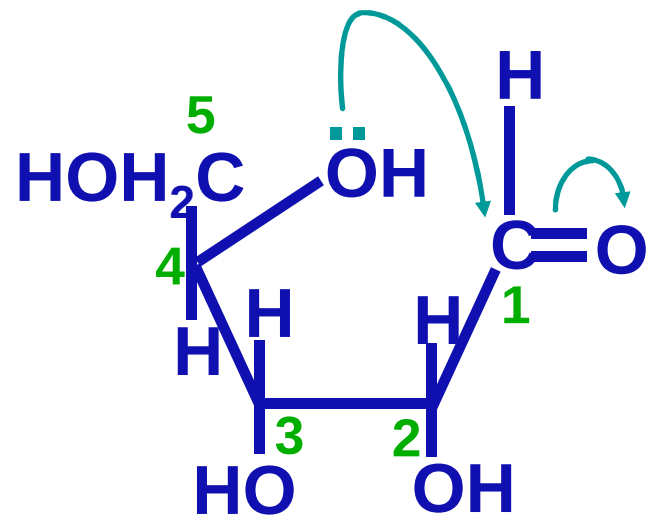
forme furanosiche cicliche del ribosio



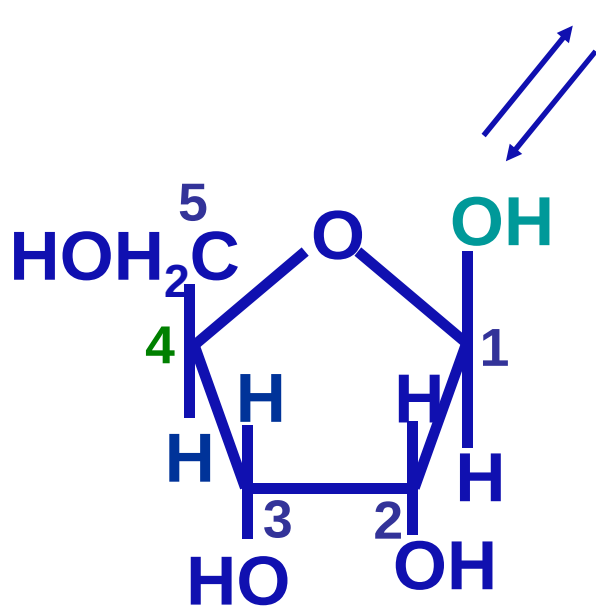
β -D-ribosio



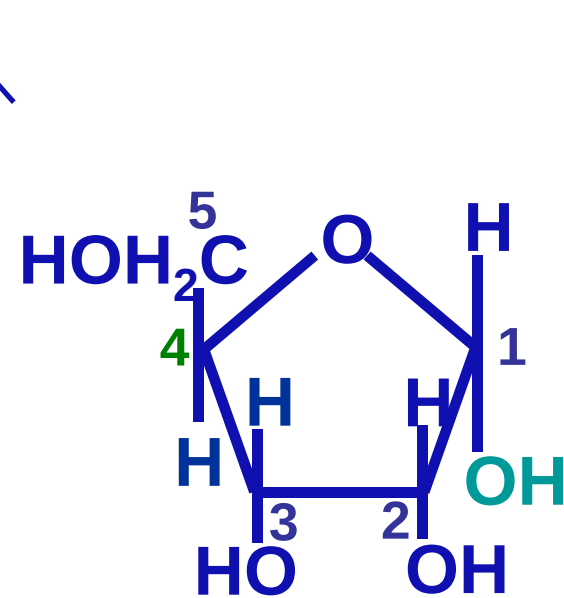
α -D-ribosio



D-ribosio



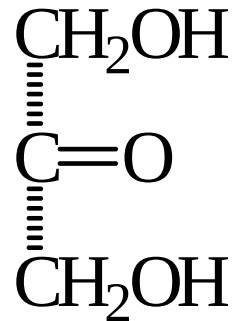
β -D-ribofuranosio



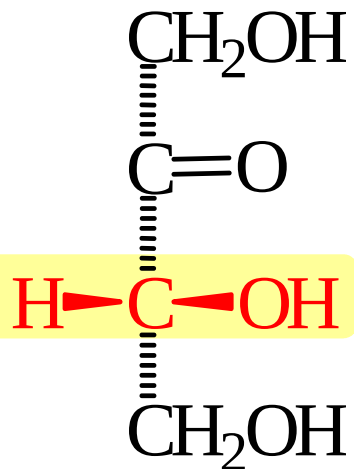
α -D-ribofuranosio

Chetosi

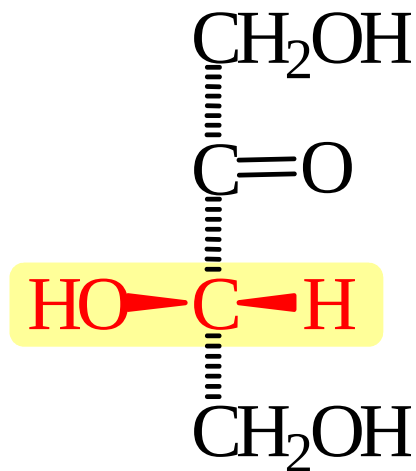
il diidrossiacetone è il chetoso più semplice



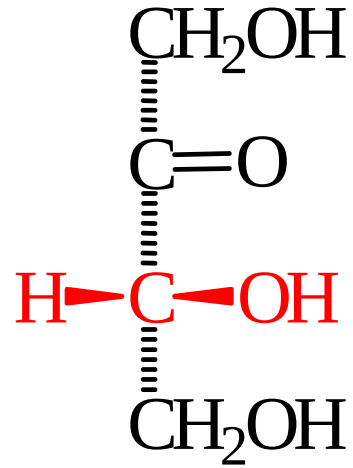
diidrossiacetone



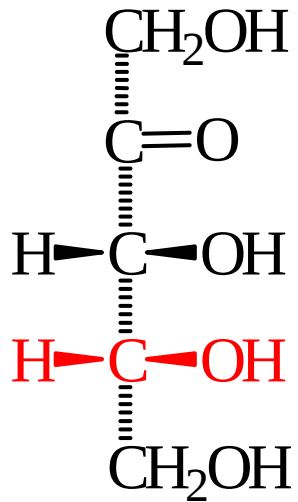
D-eritrulosio



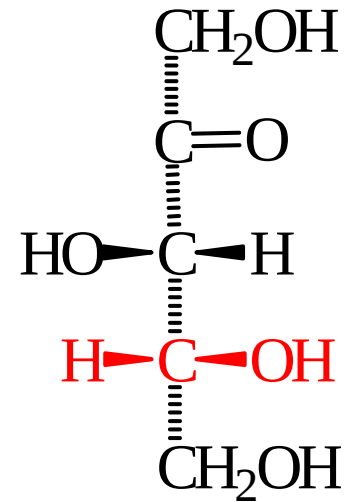
L-eritrulosio



D-eritrulosio



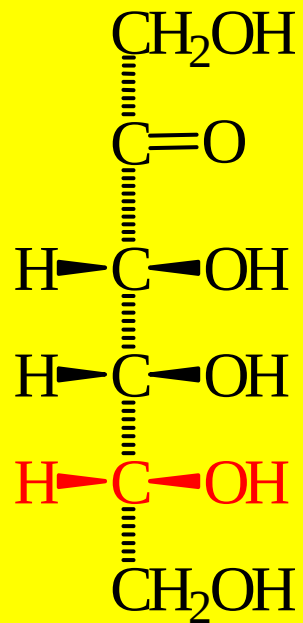
D-ribulosio



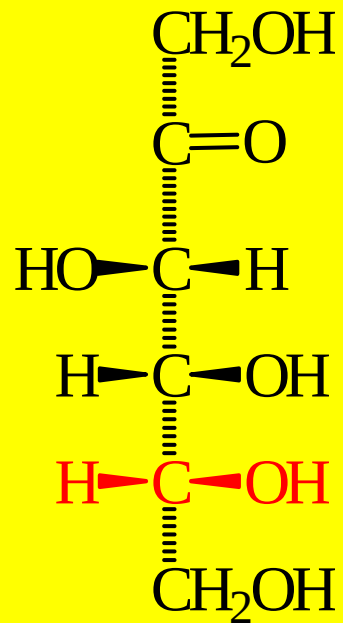
D-xilulosio

D-ribulosio

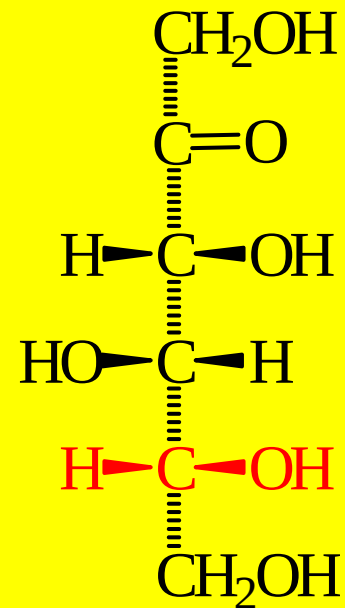
D-xilulosio



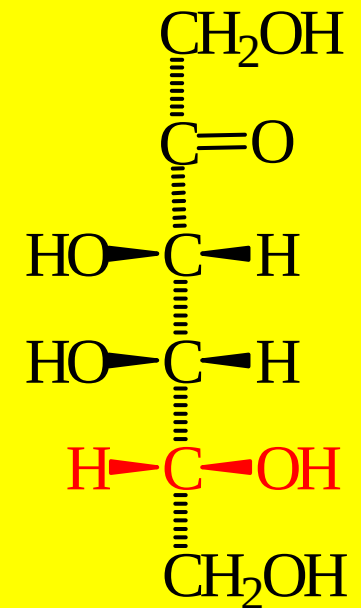
D-psicosio



D-fruttosio

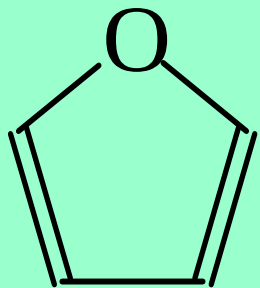


D-sorbosio

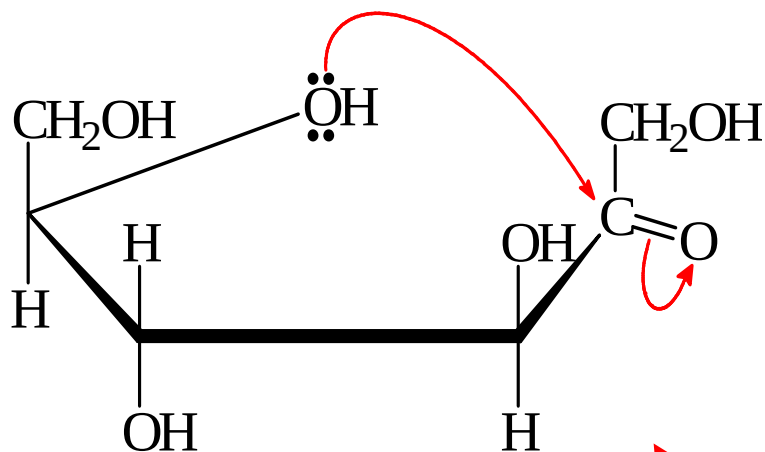


D-tagatosio

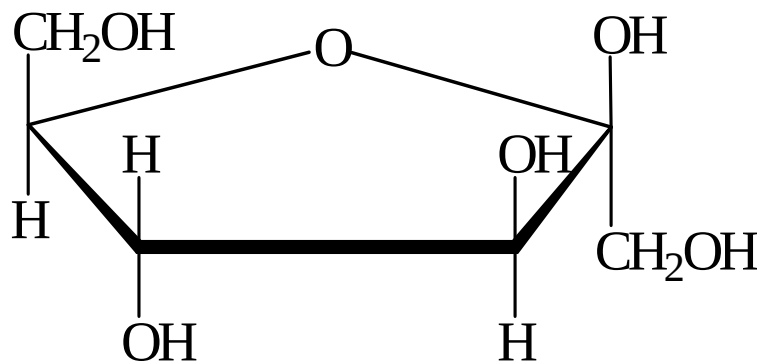
forme furanosiche cicliche del fruttosio



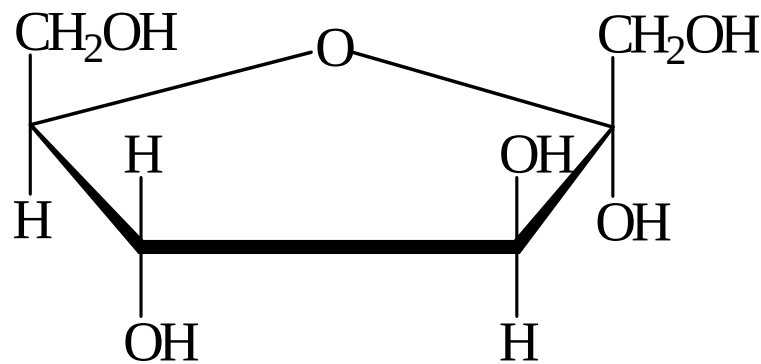
furano



D-fruttosio

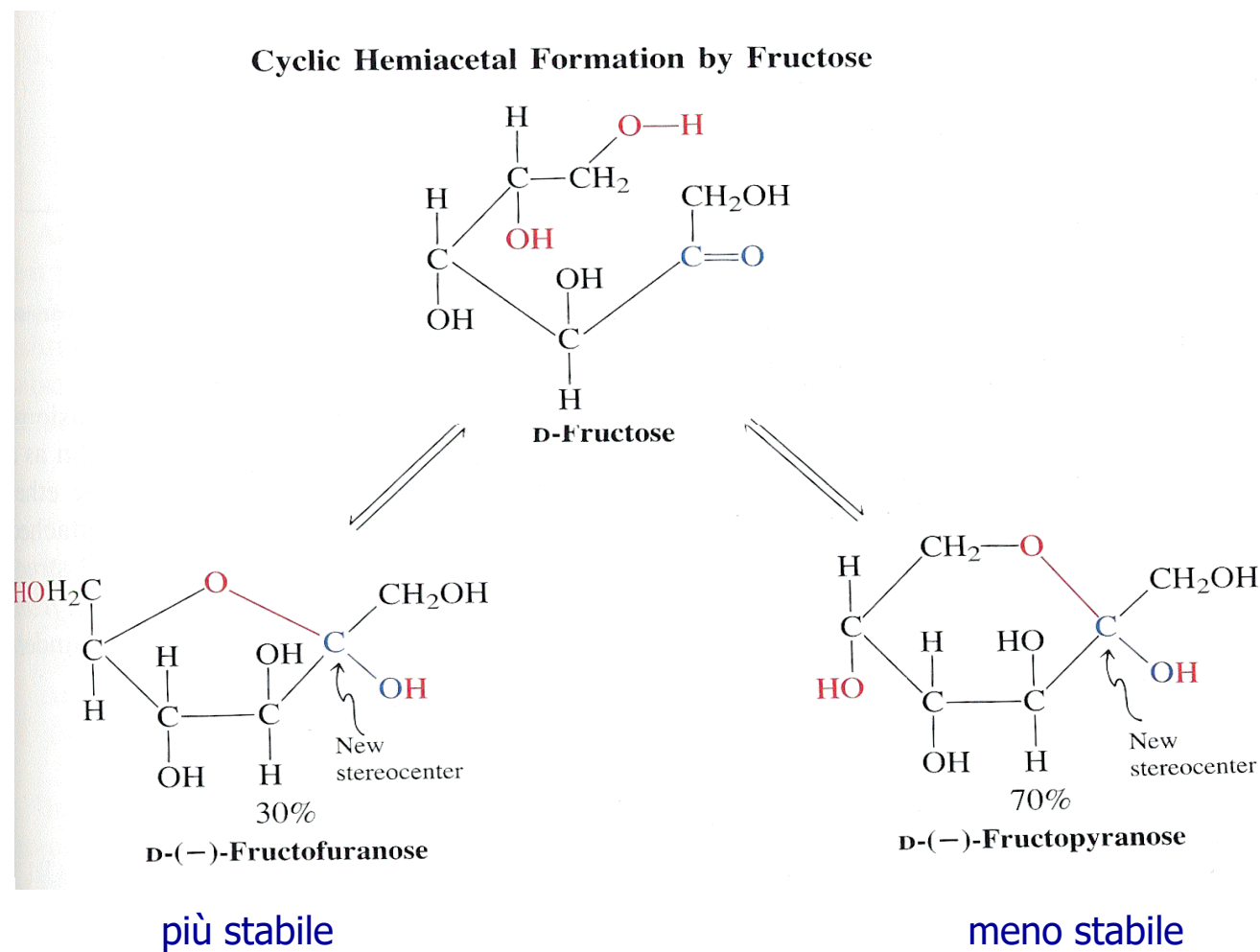


β -D-fruttofuranosio

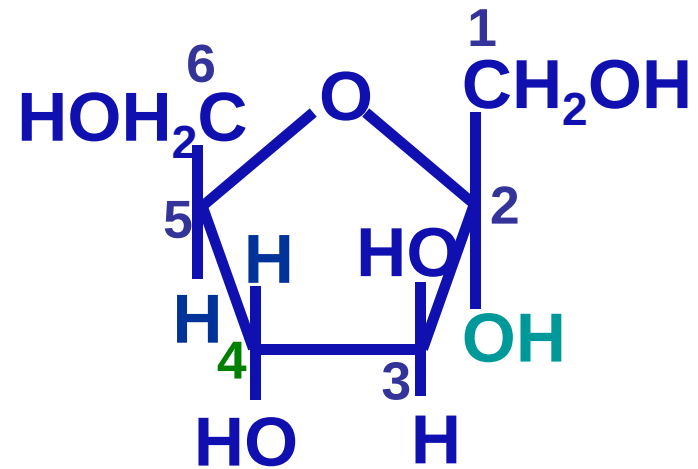
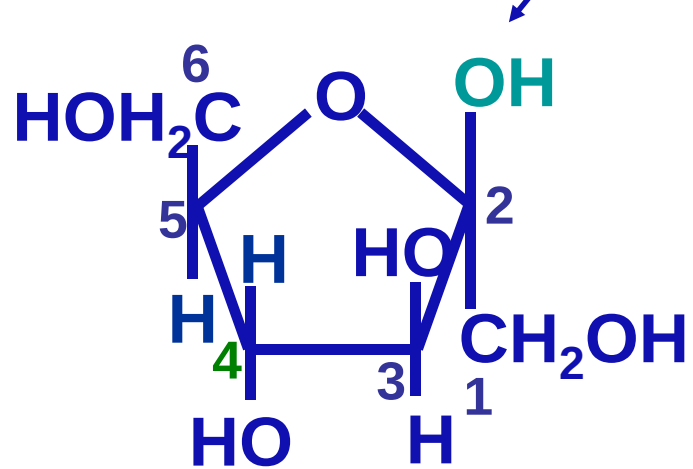
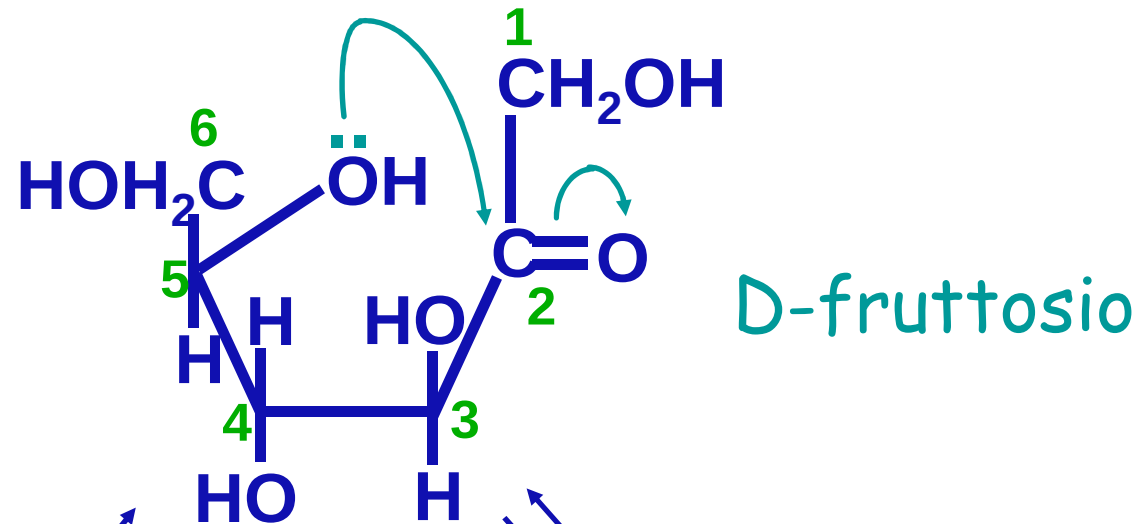


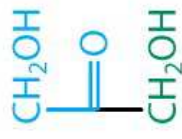
α -D-fruttofuranosio

Struttura ciclica emiacetalica del FRUTTOSIO

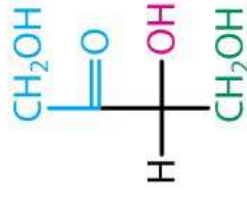


forme furanosiche





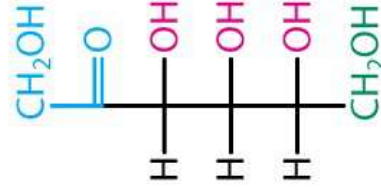
1,3-Dihydroxypropanone



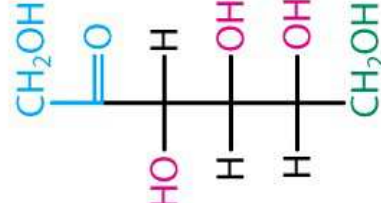
D-(-)-Erythrulose



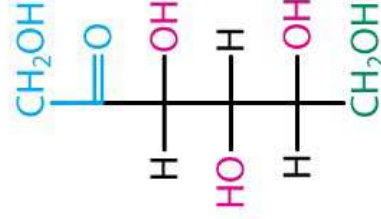
D-(+)-Ribulose



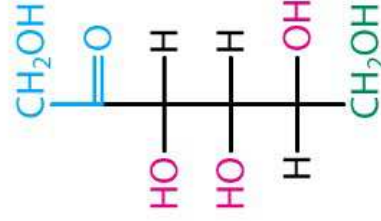
D-(+)-Psicose



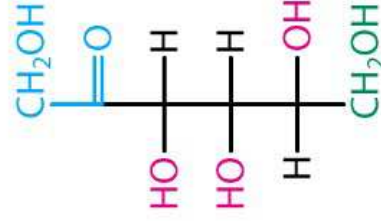
D-(-)-Fructose



D-(+)-Sorbitose

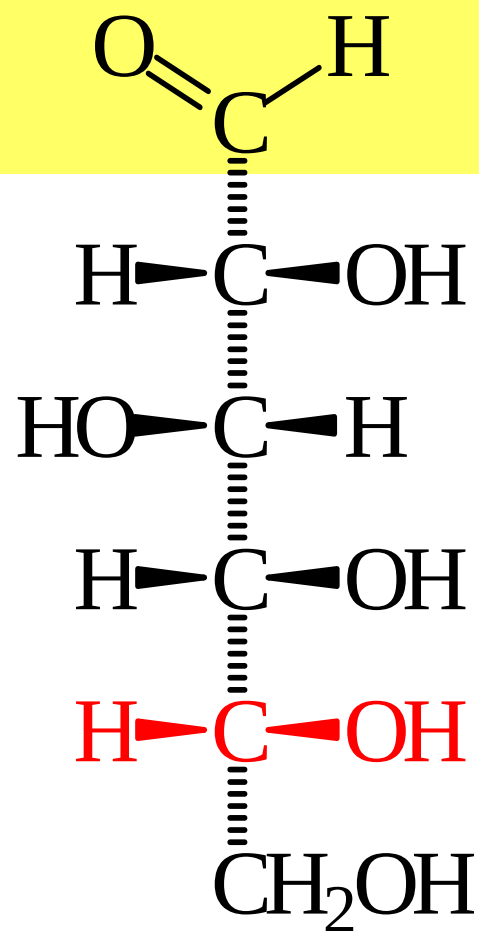


D-(-)-Tagatose

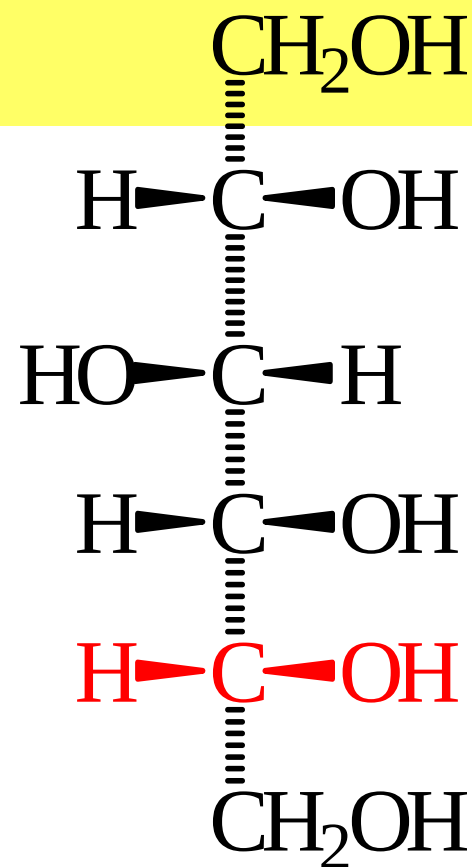


reazioni degli zuccheri

Per riduzione di un aldosesoso si ottiene
un polialcole

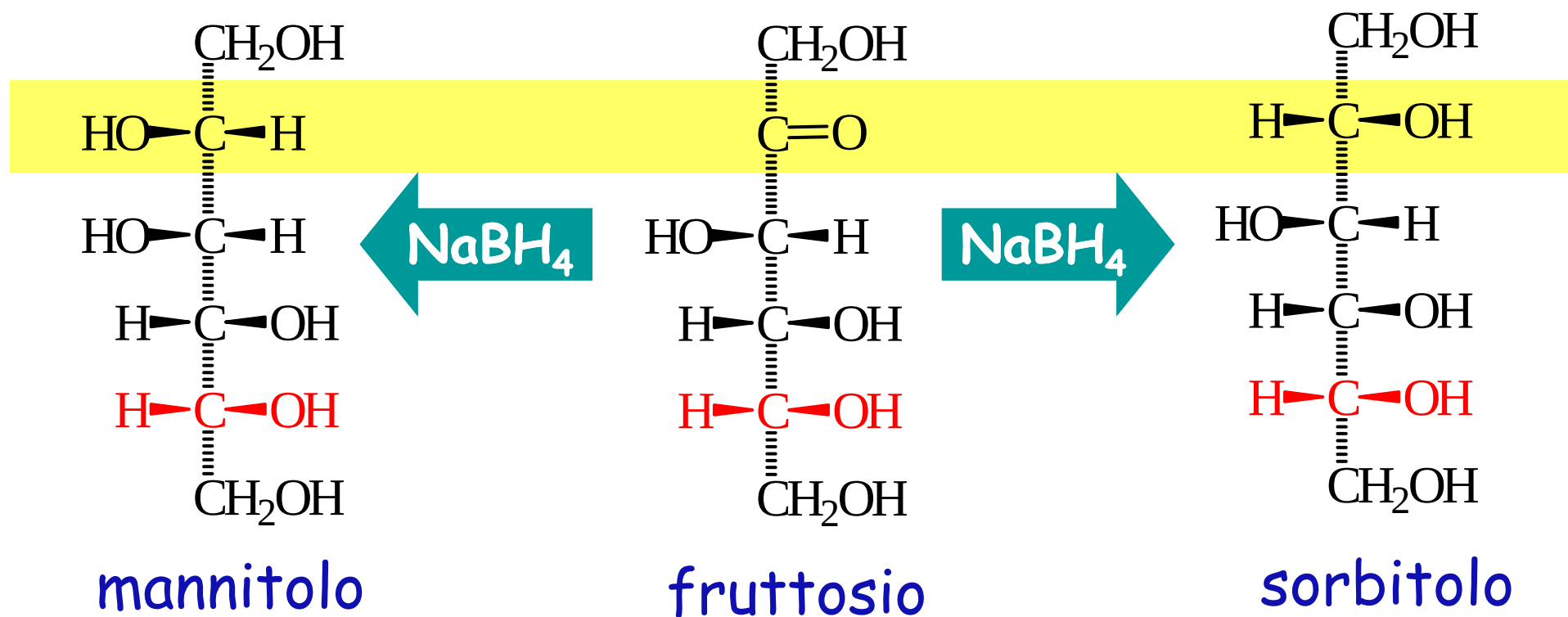


D-glucosio



sorbitolo

Per riduzione di un chetoesoso si ottengono
due polialcoli **epimeri**



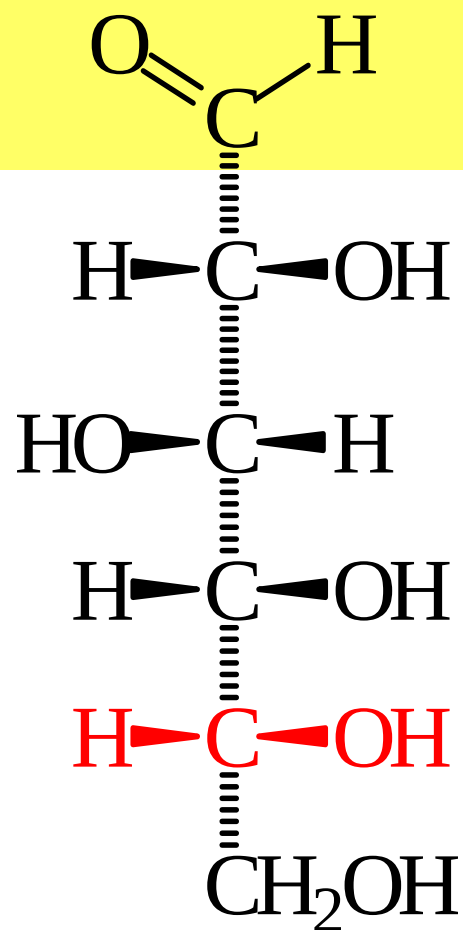
- Xilitolo: non è uno zucchero fermentabile dalla microflora orale.
- Sorbitolo: è un dolcificante utilizzato anche come umettante.
- Mannitolo: antiedemigeno.
- Hanno un potere dolcificante uguale o di poco superiore al saccarosio, ma in genere non sono cariogeni e sono pertanto utilizzati in prodotti quali caramelle o chewing-gum "senza zucchero". Il metabolismo dei polialcoli è indipendente dall'insulina; sono quindi indicati nei diabetici. In seguito all'assunzione di queste sostanze, si può manifestare un effetto lassativo, riconducibile ad un effetto di tipo osmotico a livello intestinale.
- Fra i polialcoli, i più utilizzati nell'industria alimentare sono: mannitolo, sorbitolo e xilitolo.

- Il mannitolo, a causa dello scarso potere edulcorante, è generalmente utilizzato per lo più per gli effetti lassativi. E' poco assorbito e l'effetto lassativo si manifesta con dosi di 10-20 g.
- Dal punto di vista terapeutico è classificato come diuretico osmotico, in quanto, formando una soluzione ipertonica, è in grado di richiamare acqua dal sangue entro i tubuli renali (osmosi). Oggi però l'uso del mannitolo in terapia è limitato solamente a pazienti con insufficienza renale o edema cerebrale.
- Il suo uso come dolcificante non appare molto vantaggioso. Questo in quanto possiede sì un contenuto calorico leggermente minore rispetto al saccarosio (2.4 kcal, contro le 4 , ma potere edulcorante anch'esso minore. Per potere edulcorante s'intende il potere dolcificante di una sostanza. Il potere edulcorante del mannitolo è infatti pari a 0.7, mentre quello del saccarosio è di 1.0. Ciò vuol dire che bisogna usarne quantità piuttosto alte per ottenere un sostanziale effetto dolcificante, per cui al mannitolo si dà il nome di dolcificante bulk o fake. Le dosi elevate di mannitolo tali da promuovere un normale effetto edulcorante possono rappresentare uno svantaggio nella dieta. Ricordiamo infatti che il mannitolo è sì un polialcol, ma un polialcol energetico, il cui processo metabolico è pressochè uguale a quello del glucosio. Per questo il mannitolo viene definito polialcol energetico. Non più usato in terapia e sconsigliato come dolcificante per le ragioni sopra esposte, il mannitolo può però trovare impiego come lassativo. Il mannitolo è infatti il polialcol dall'effetto lassativo più spiccato, poiché tale effetto è ottenibile già con 20 gr della sostanza in esame. Per il mannitolo la DGA (dose giornaliera accettabile) è di 50 mg/kg di peso corporeo, anche se comunque non ci sono limiti alla sua assunzione in quanto, ricollegandosi direttamente alle vie metaboliche dei glucidi, non arreca danni potenzialmente irreversibili alla salute. Ha potere cariogeno minore rispetto al glucosio, perchè usato di meno dai batteri durante la fermentazione, ma non è totalmente acariogeno.

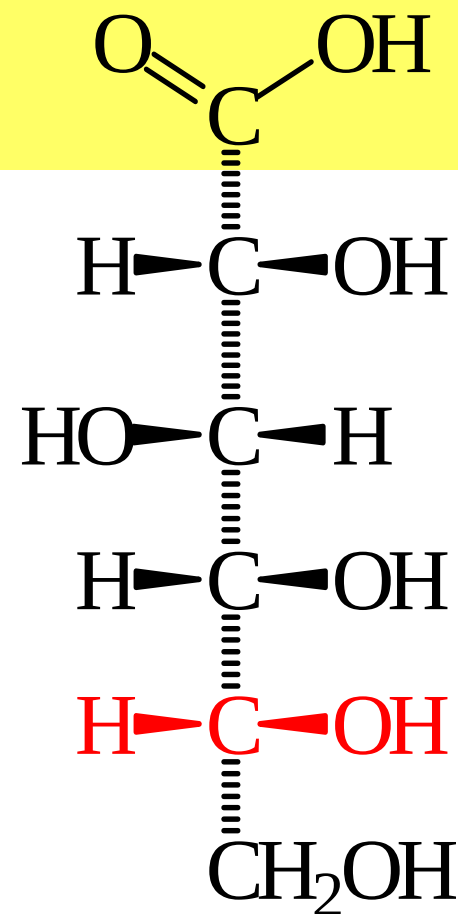
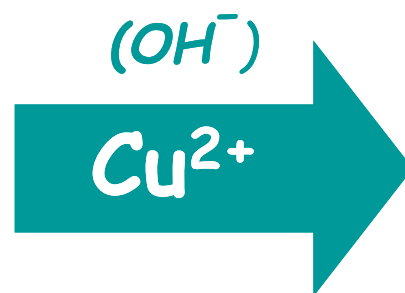
- Il sorbitolo ha un potere edulcorante inferiore al saccarosio e generalmente non viene utilizzato da solo, ma in associazione alla saccarina per mascherarne il retrogusto metallico. Essendo scarsamente assorbito dal tratto digerente, risulta ipocalorico pur avendo le stesse calorie per grammo del saccarosio. Come il mannitolo possiede una bassa cariogenicità e presenta effetti lassativi (alla dose di 50g/die). Per il suo effetto lassativo va utilizzato con moderazione. L'industria farmaceutica lo impiega per la sintesi di vitamina C (acido ascorbico). Contiene 4 kcal per grammo di prodotto. Anche se strutturalmente “affine” al mannitolo, presenta destino metabolico e effetti diversi sull'organismo. Innanzitutto ha un effetto lassativo meno spiccato del mannitolo, ed ha un destino metabolico differente rispetto a questo. Una volta giunto nell'intestino infatti, il sorbitolo viene convertito in fruttosio, che però non può essere assorbito dall'intestino. Anche se contiene quindi 4 kcal per grammo, tali calorie non risulterebbero quindi biodisponibili, per cui non andrebbero contate nel computo calorico della nostra dieta, e ciò può risultare particolarmente vantaggioso nei regimi ipocalorici. V'è però da tenere conto che nella dieta, questo zucchero può dare alcuni problemi. Poiché lo zucchero non viene assorbito a livello intestinale, fermenta, provocando tutti quegli effetti in cui alcuni di noi incorrono dopo avere assunto frutta subito dopo un pasto e cioè flatulenza, gonfiore di pancia, crampi e diarrea. Ovviamente suddetti effetti non sono riconducibili direttamente al sorbitolo, ma al fruttosio. Il sorbitolo ha potere dolcificante inferiore a quello del saccarosio (0.6) e la quantità necessaria per sostituire un cucchiaino di saccarosio (6 gr) è attestata a 8.6 gr di sostanza. Al pari del mannitolo è un diuretico osmotico.
- L'accumulo di sorbitolo nell'occhio del paziente diabetico è implicato nella comparsa di cataratta.

- Lo xilitolo ha potere edulcorante pari a quello del saccarosio. Viene generalmente impiegato nella formulazione di prodotti per l'igiene e la salute dei denti, grazie alla completa acariogenicità.
- Xilitolo (E-967): lo xilitolo è di gran lunga il polialcol a maggiore potere edulcorante rispetto a quelli precedentemente analizzati. Il suo potere edulcorante è infatti pressochè uguale a quello del saccarosio (0.9), ma il contenuto calorico è minore (2.4 calorie per gr). E' presente in natura, costituente di vegetali, frutti ed alghe e prodotto direttamente da alcuni lieviti. Quest'ultimi possono produrlo in quanto lo xilitolo rappresenta un intermedio metabolico dei carboidrati e ha un destino metabolico pressochè affine ad essi. Infatti lo xilitolo proveniente dagli alimenti, in condizioni fisiologiche, viene trasformato in glucosio e glicogeno epatico ed è, tra gli edulcoranti citati, il più sicuro e l'unico che può rientrare senza problemi nella dieta. Il grande vantaggio dello xilitolo sta nel fatto che può essere assunto con un certo risparmio calorico, in quanto presenta potere edulcorante pressochè uguale a quello del saccarosio, ma con meno calorie. Un altro vantaggio è che è acariogeno, poichè non è assolutamente fermentiscibile da parte dei batteri, per cui ciò ne spiega e ne convalida il suo uso nelle gomme da masticare per esempio. Il potere dello xilitolo non si ferma qui. Il ruolo positivo che svolge sui denti, sembra essere dovuto al fatto che questo zucchero presenta azione antibatterica. Sembra che lo xilitolo sia infatti in grado di prevenire la carie dentale anche mediante l'inibizione della crescita dello Streptococco Mutans ed in terapia è anche usato per la prevenzione dell'otite, perchè agirebbe inibendo la proliferazione dello Streptococco Pneumoniae, l'agente eziologico principale dell'otite media acuta. Nella dieta può presentare però alcuni svantaggi. Innanzitutto dal fatto che rappresenta un intermedio metabolico dei carboidrati, possiamo desumere che si ricollega alle vie metaboliche di questi. Il suo comportamento "saccarosio-simile" pone un freno all'assunzione smodata di tale zucchero soprattutto in regimi low carb. La DGA ammessa per lo xilitolo è di 50 gr pro die. Oltre questo margine di sicurezza si può incorrere ad effetti lassativi molto marcati.

Per ossidazione blanda,
dagli aldosi si ottengono acidi onici

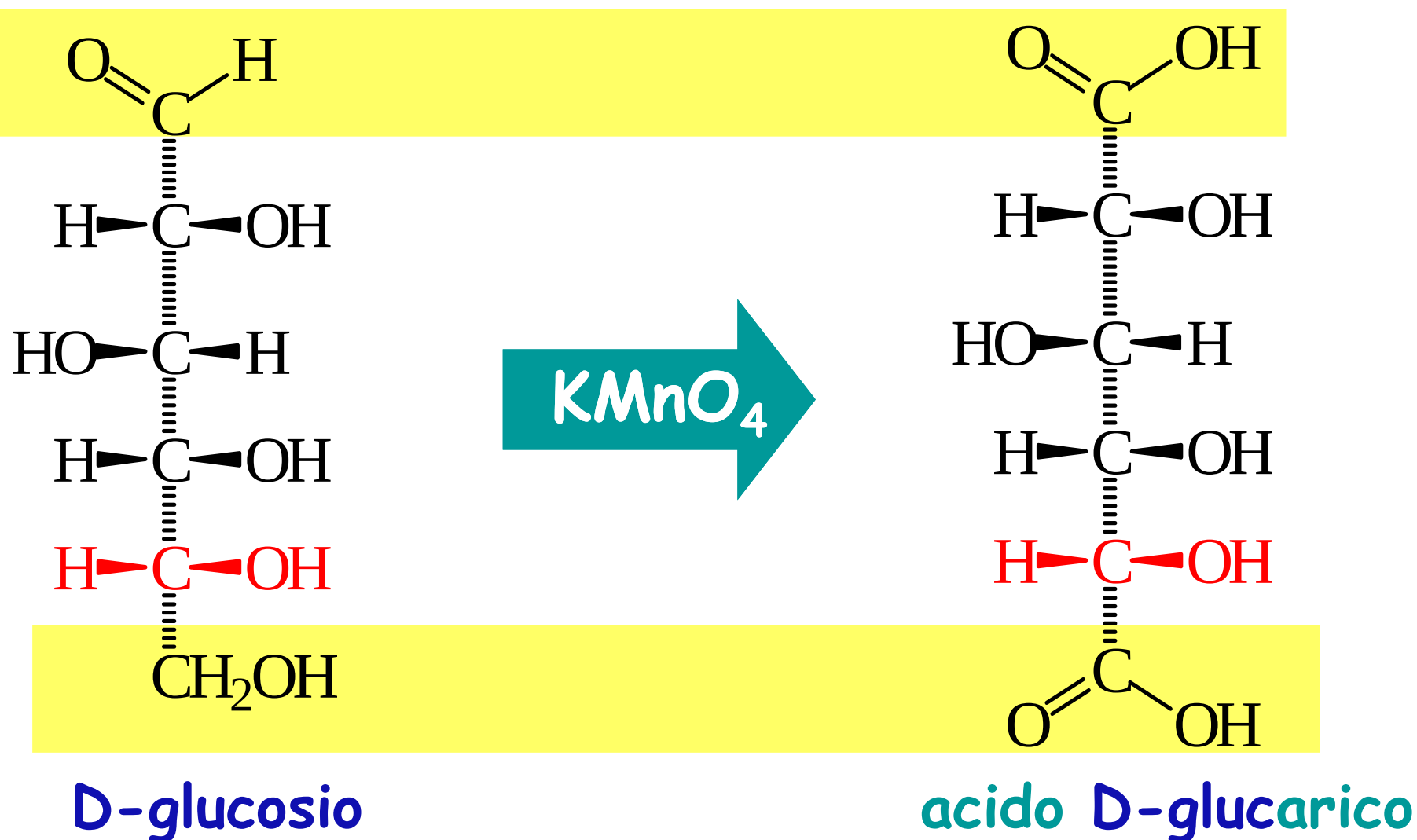


D-glucosio



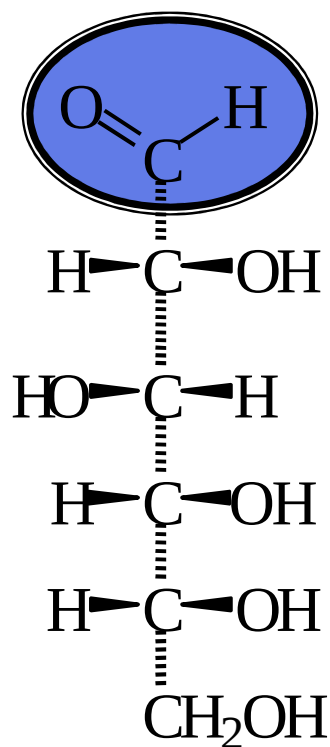
acido D-gluconico

Per ossidazione energica,
dagli aldosi si ottengono **acidi saccarici**

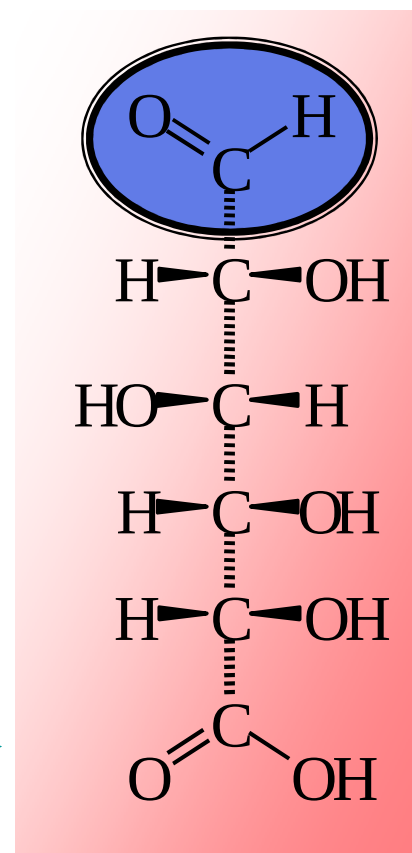


dalla ossidazione energica degli aldosi,
effettuata proteggendo il C₁
si ottengono acidi uronici

Proteggendo il gruppo aldeidico dall'azione dell'ossidante si ottiene un **acido uronico**



D-glucosio

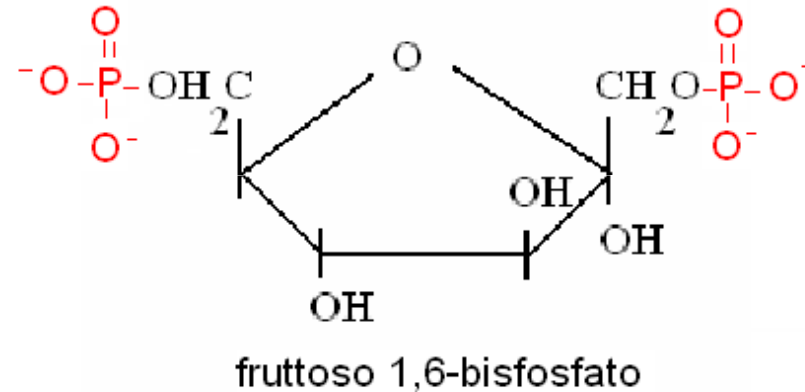
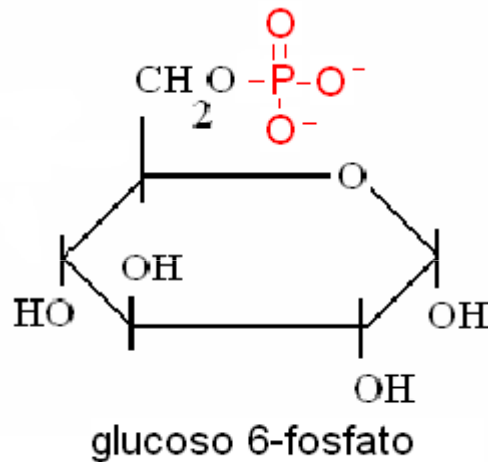


Acido D-glucuronico

- Tra i derivati degli zuccheri ricordiamo i desossizuccheri, costituenti del DNA (2-desossi-D-ribosio), gli aminozuccheri (glicosammine) e gli esteri fosforici (glicolisi).

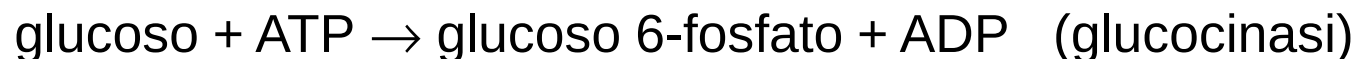
Nella cellula, i monosaccaridi si trovano sempre esterificati con uno o più gruppi fosforici (fosforilati).

La **fosforilazione** ha il significato di impedirne l'uscita dalle cellule e di "attivarli", consentendone il metabolismo.



Glucoso 6-fosfato e fruttosio 1,6-bisfosfato sono intermedi della glicolisi e della gluconeogenesi

Il gruppo fosforico è donato dall'**ATP** in reazioni catalizzate da enzimi della classe delle **cinasi**:



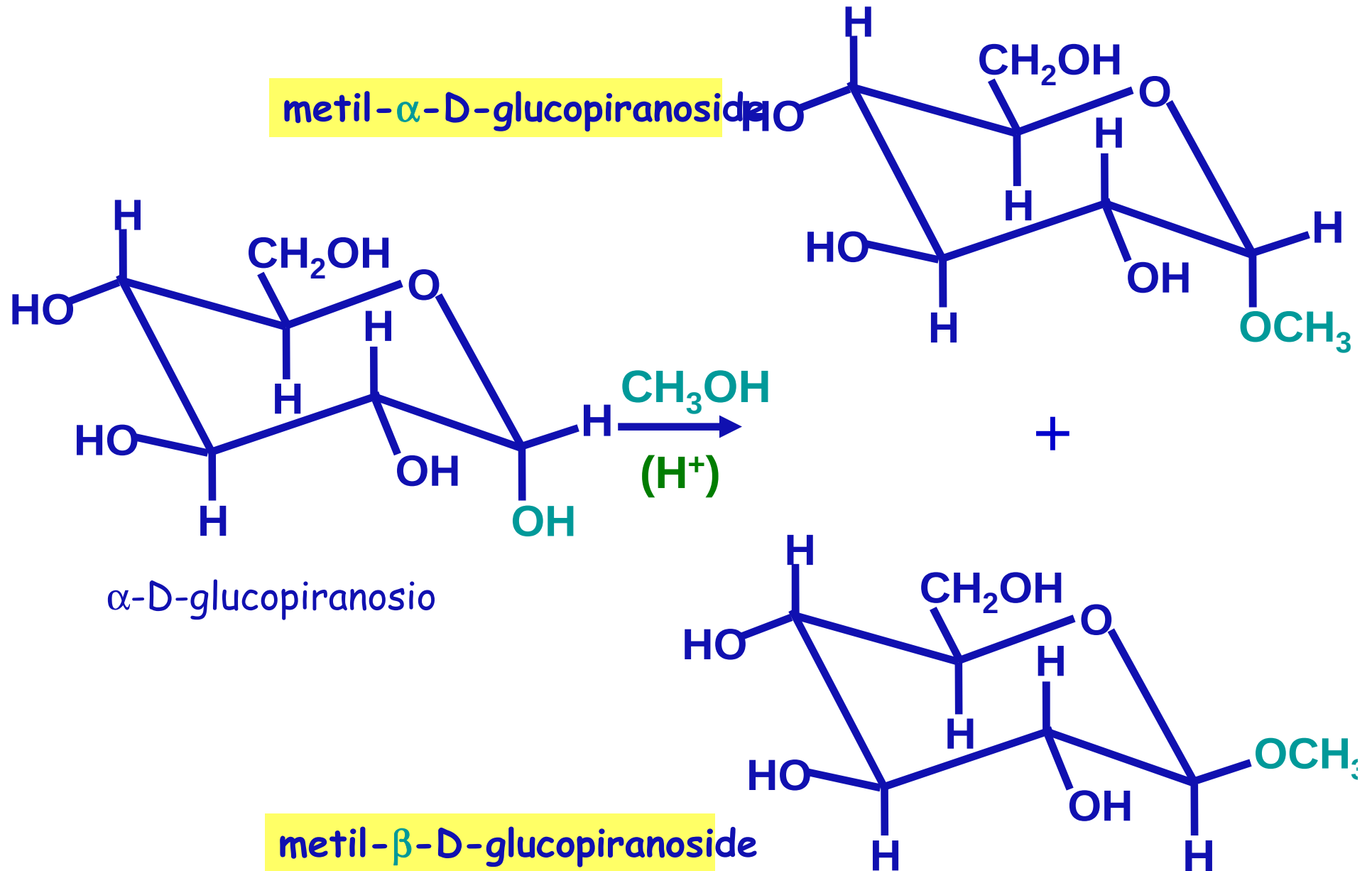
GLICOSIDI

Derivano dalla condensazione di un monosaccaride con

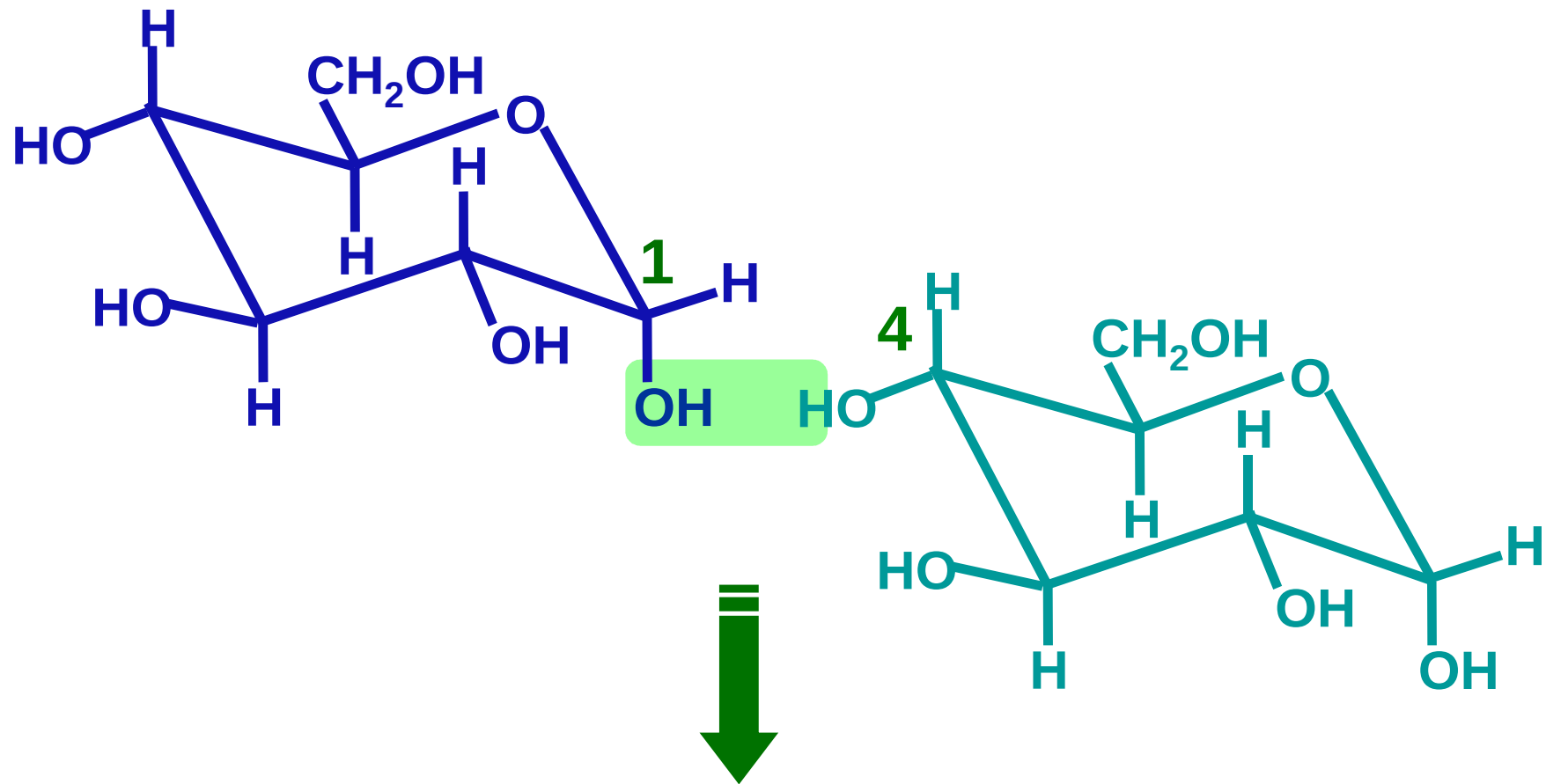
a) un altro monosaccaride  disaccaride

b) una sostanza non glucidica (aglicone)  glicoside

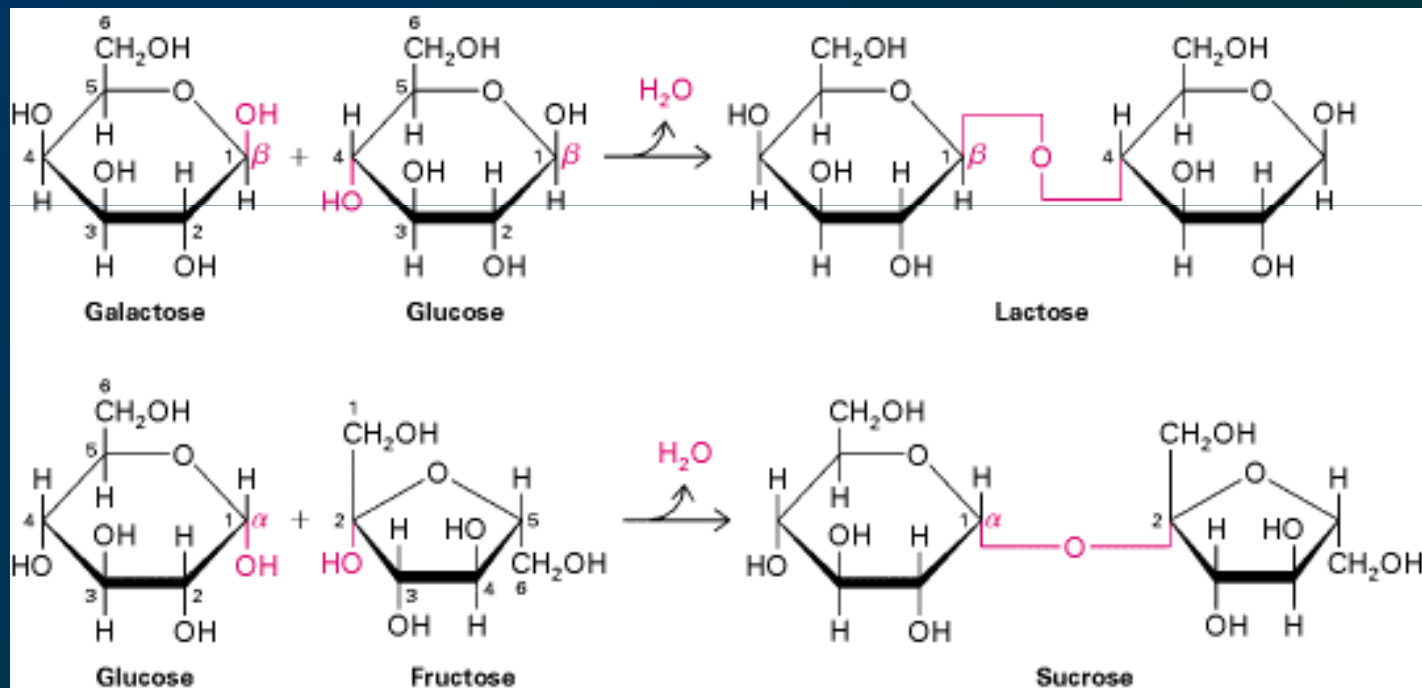
dalla reazione fra glucosio e alcol metilico si forma il metil-glucoside



due monosaccaridi
si legano con
legame glicosidico



Gli zuccheri si uniscono per condensazione



Carboidrati

Glycosidic bonds

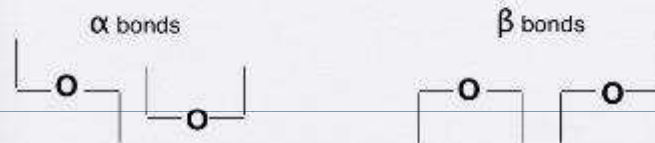
Type is based on the position of the C-1 OH

α glycosidic bond

linkage between a C-1 α OH and a C-4 OH

β glycosidic bond

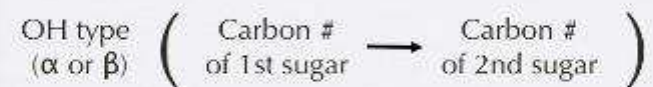
linkage between a C-1 β OH and a C-4 OH



C-4 end can be either up or down depending on the orientation of the monosaccharide.

Glycosidic bonds

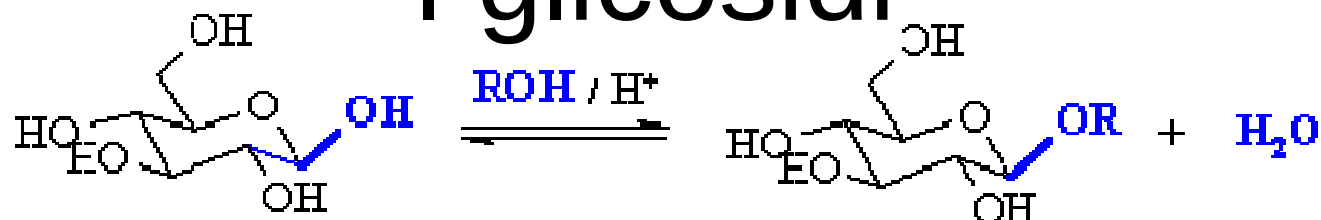
General format used to describe bond.



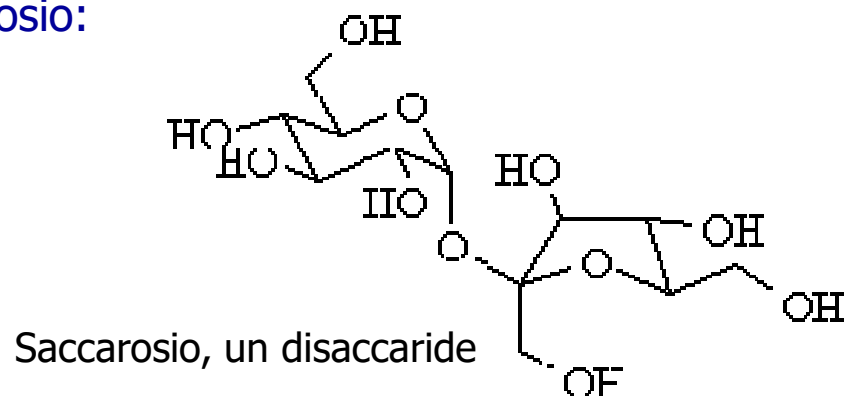
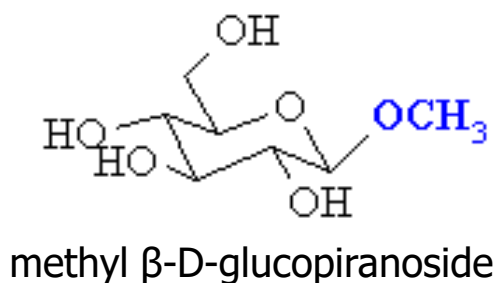
As we work through the next few examples this will become clear.

For disaccharides - the sugar is either α or β based on form of the remaining C-1 OH.

I glicosidi



- I glicosidi sono acetali poichè il gruppo -OH dell'emicetale è stato sostituito da un gruppo -OR (la reazione è una SN alchilica).
 - Nel caso più semplice, "-OR" è il gruppo alcossido di un alcool semplice oppure il gruppo "-OR" proviene da un'altra molecola di zucchero, unendo in questo caso due zuccheri insieme a formare un disaccaride. Il legame tra il C anomero ed il gruppo -OR viene chiamato legame glicosidico, nel caso specifico glucosidico.
- La figura mostra due glucosidi del glucosio:



I glicosidi sono idrolizzabili solo in soluzione acquosa catalizzata da acidi (come atteso per degli acetali) oppure ad opera di enzimi specifici per ciascun anomero, es: β-glucosidasi. I glicosidi non danno mutarotazione e non vengono ridotti dalle soluzioni di Tollens e Fehling per cui vengono definiti "zuccheri non riducenti".

I DISACCARIDI

Sono formati da due monosaccaridi, uniti con legame etere (tra 2 OH- con perdita di H₂O) (**legame O-glucosidico**). I più importanti in biochimica umana sono:

SACCAROSO = GLUCOSO + FRUTTOSO (è lo zucchero di canna)

legame α 1 $\rightarrow$ 2 β

LATTOSO = GALATTOSO + GLUCOSO (è lo zucchero del latte)

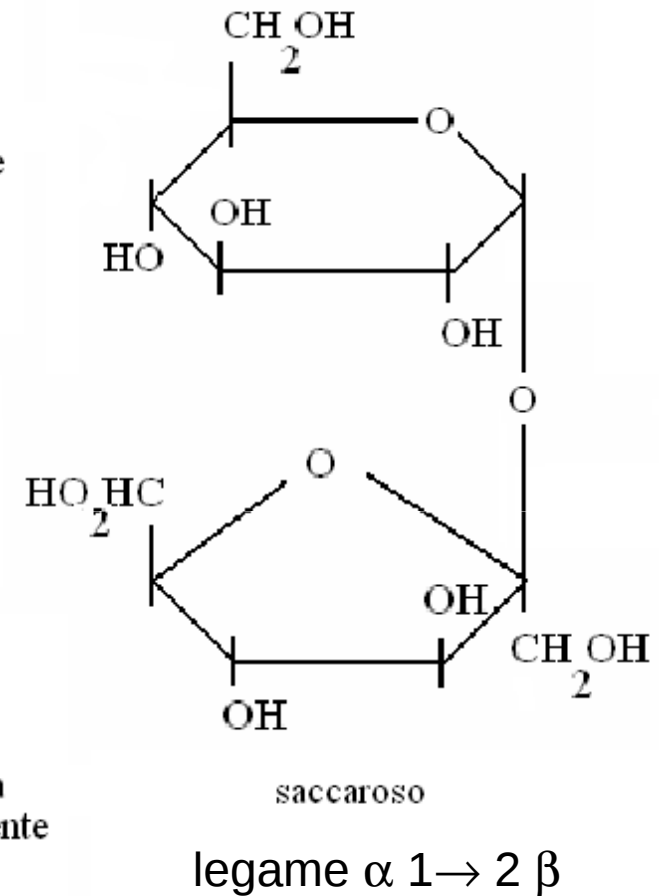
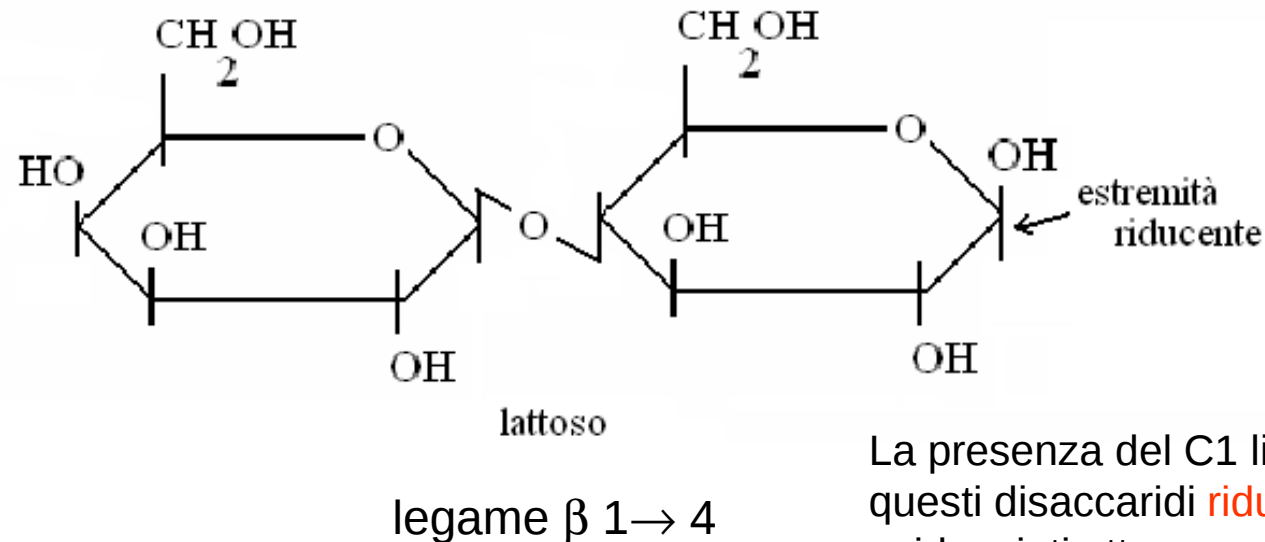
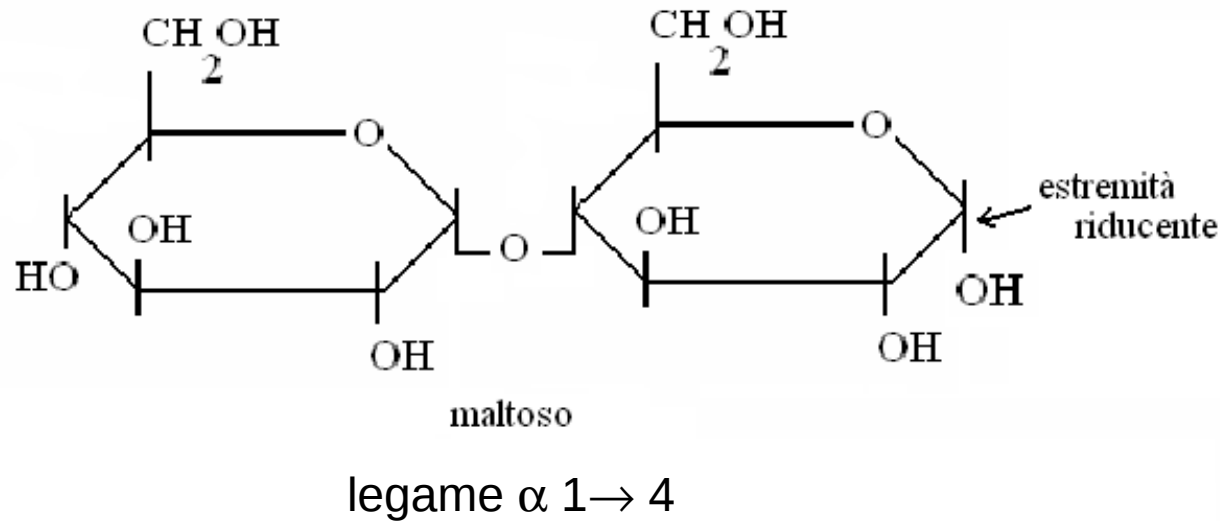
legame β 1 $\rightarrow$ 4 β

MALTOSO = GLUCOSO + GLUCOSO (è lo zucchero del malto)

legame α 1 $\rightarrow$ 4 α

Enzimi idrolitici specifici (idrolasi) situati sull'epitelio intestinale idrolizzano il legame glucosidico e consentono l'assorbimento dei monosaccaridi. Il deficit di lattasi causa **l'intolleranza al lattoso** (diarrea da fermentazione batterica del lattoso non assorbito).

DISACCARIDI



La presenza del C1 libero in maltoso e lattoso rende questi disaccaridi **riducenti**: possono essere evidenziati attraverso la riduzione di ioni metallici (Cu^{2+}).

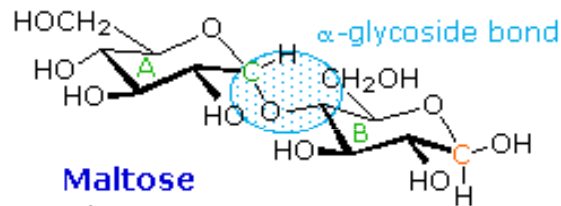
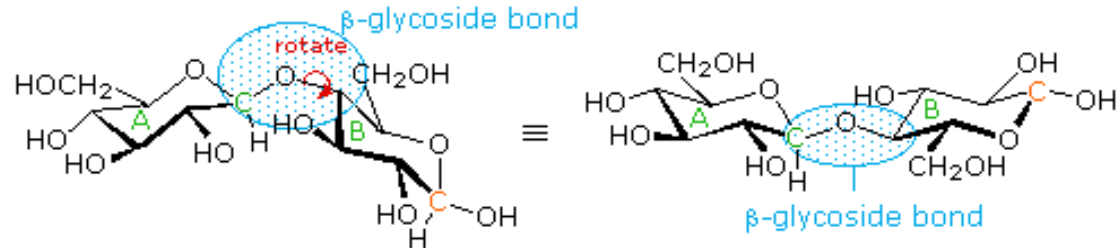
Disaccaridi

Disaccharides Composed of Glucose

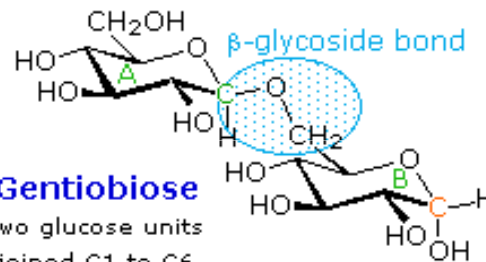
C = hemiacetal
a reducing sugar

C = acetal
non-reducing sugar

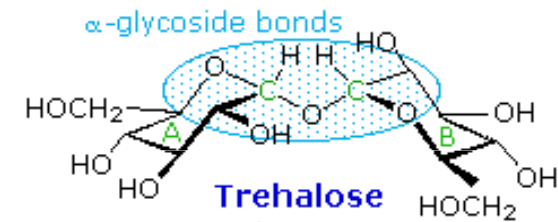
Cellobiose
two glucose units
joined C1 to C4
as a β -glycoside



Maltose
two glucose units
joined C1 to C4
as an α -glycoside



Gentiobiose
two glucose units
joined C1 to C6
as a β -glycoside



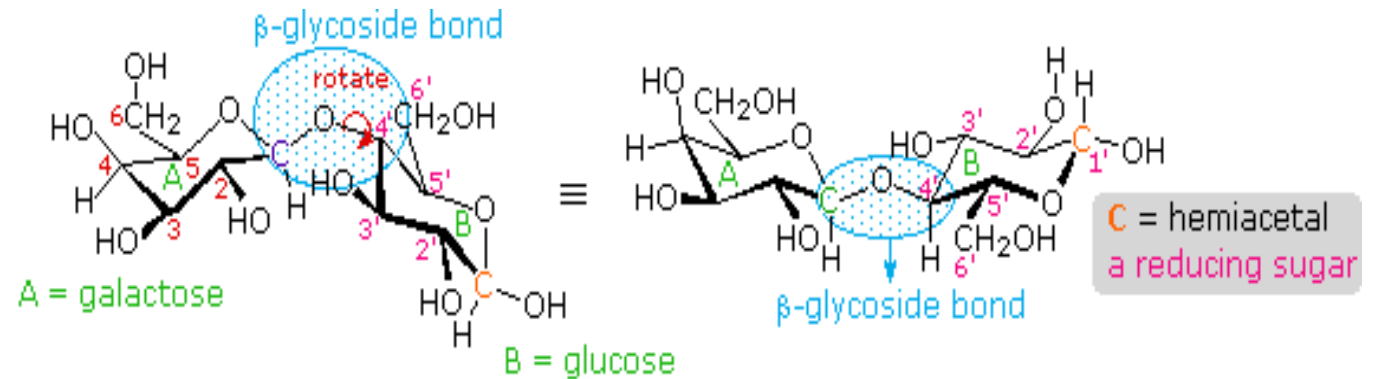
Trehalose
two glucose units
joined C1 to C1
as two α -glycosides

Maltose, sometimes called malt sugar, comes from the hydrolysis of starch. It is about one third as sweet as cane sugar (sucrose), is easily digested by humans, and is fermented by yeast. Cellobiose is obtained by the hydrolysis of cellulose. It has virtually no taste, is indigestible by humans, and is not fermented by yeast. Some bacteria have beta-glucosidase enzymes that hydrolyze the glycosidic bonds in cellobiose and cellulose. The presence of such bacteria in the digestive tracts of cows and termites permits these animals to use cellulose as a food.

Disaccaridi

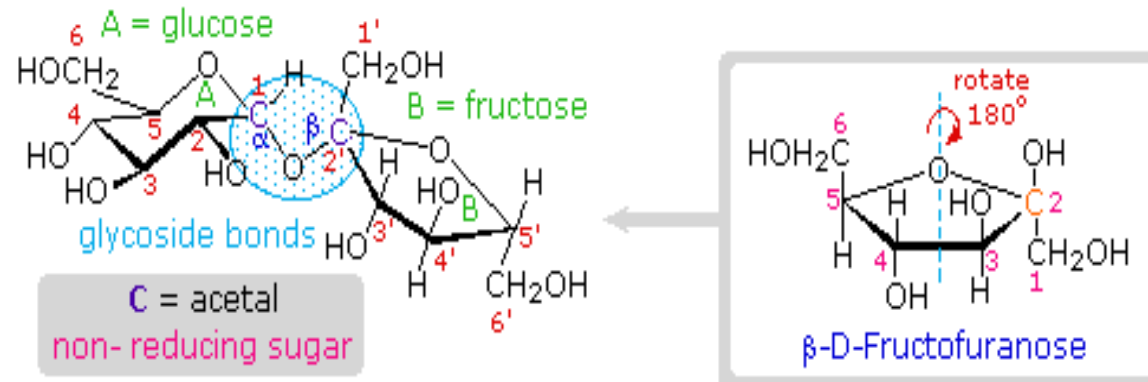
Lactose

4-O- β -D-Galactopyranosyl-D-glucose
[β -anomer is drawn]

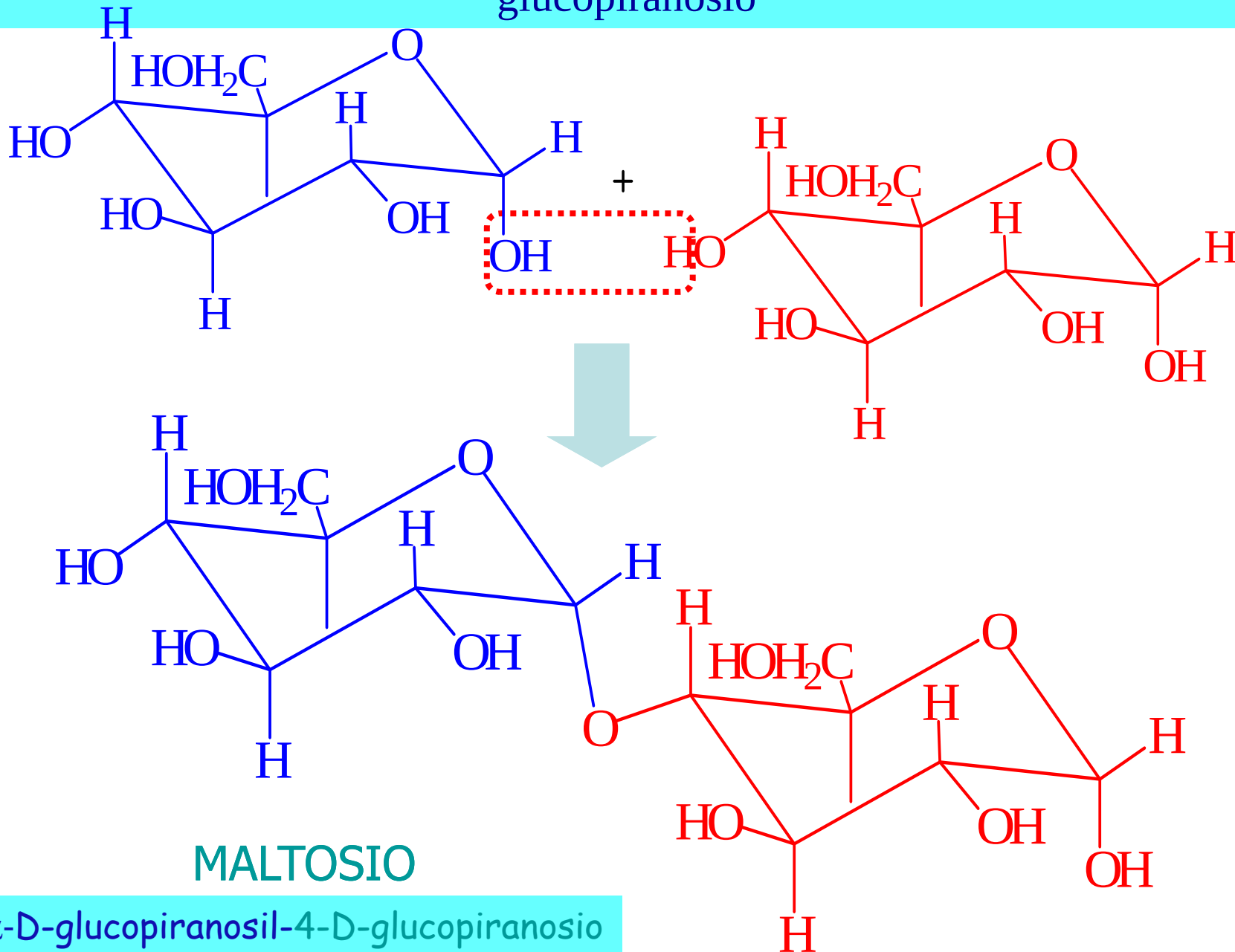


Sucrose

α -D-Glucopyranosyl- β -D-fructofuranoside
 β -D-Fructofuranosyl- α -D-glucopyranoside



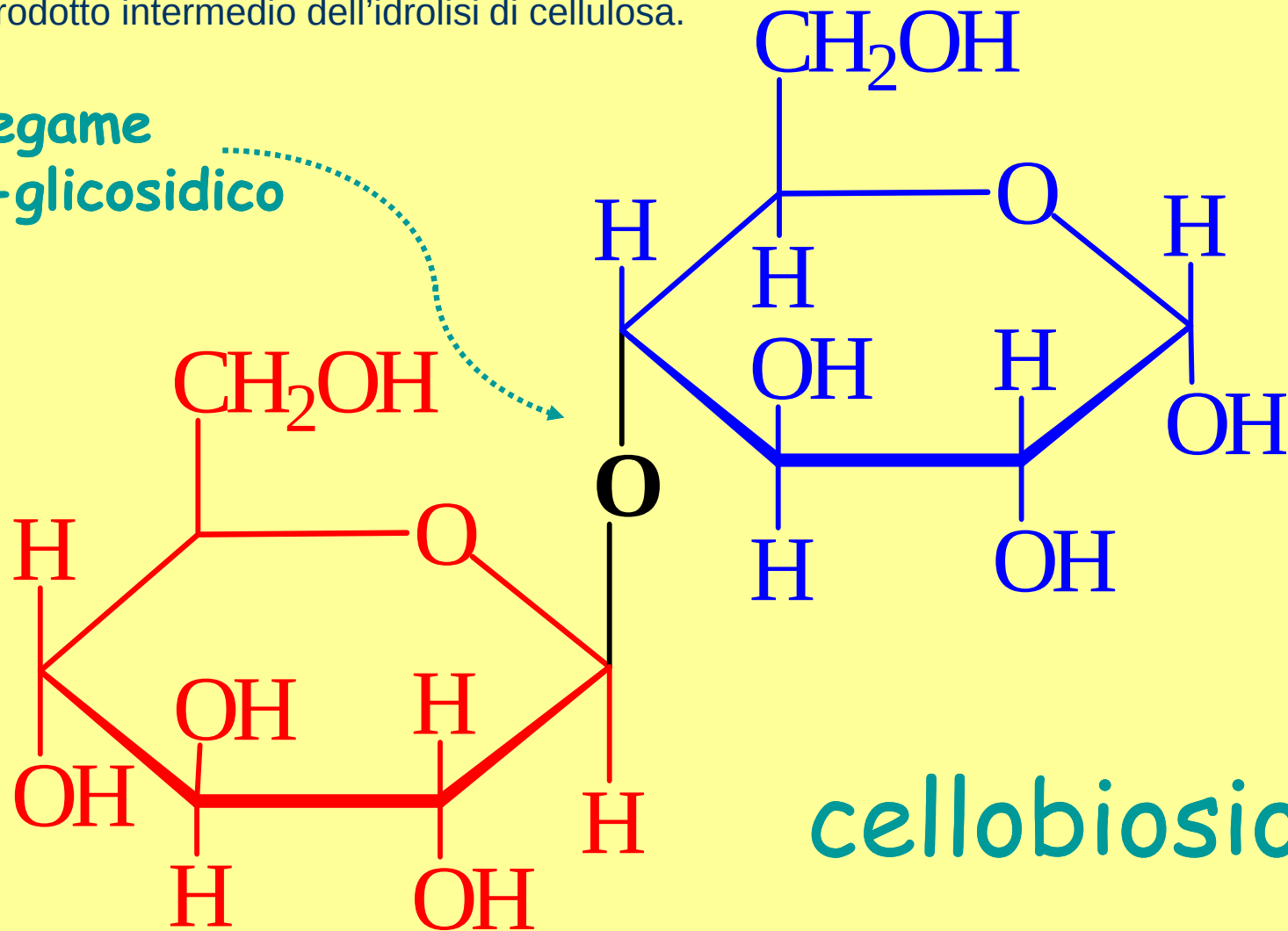
Nel maltosio il legame 1-4 glucosidico si contrae fra due molecole di α -D-glucopiranosio



- Il maltosio viene prodotto a partire dall'amido tramite l'azione dell'enzima amilasi ed è un componente del malto, sostanza ottenuta lasciando le granaglie ad ammorbidirsi e germinare nell'acqua. L'enzima diastasi, prodotto durante il processo di germinazione, catalizza l'idrolisi dell'amido in maltosio. Il maltosio viene utilizzato nelle bevande, è idrolizzato dai lieviti nella produzione di birra e per l'organismo è una rapidissima fonte di energia (maldodestrine). Nell'uomo deve essere necessariamente idrolizzato da enzimi intestinali (maltasi).
- L'isomaltosio è un altro prodotto della idrolisi dell'amido caratterizzato dalla presenza di un legame 1-6 glicosidico tra due molecole di α -D glucosio.

•Prodotto intermedio dell'idrolisi di cellulosa.

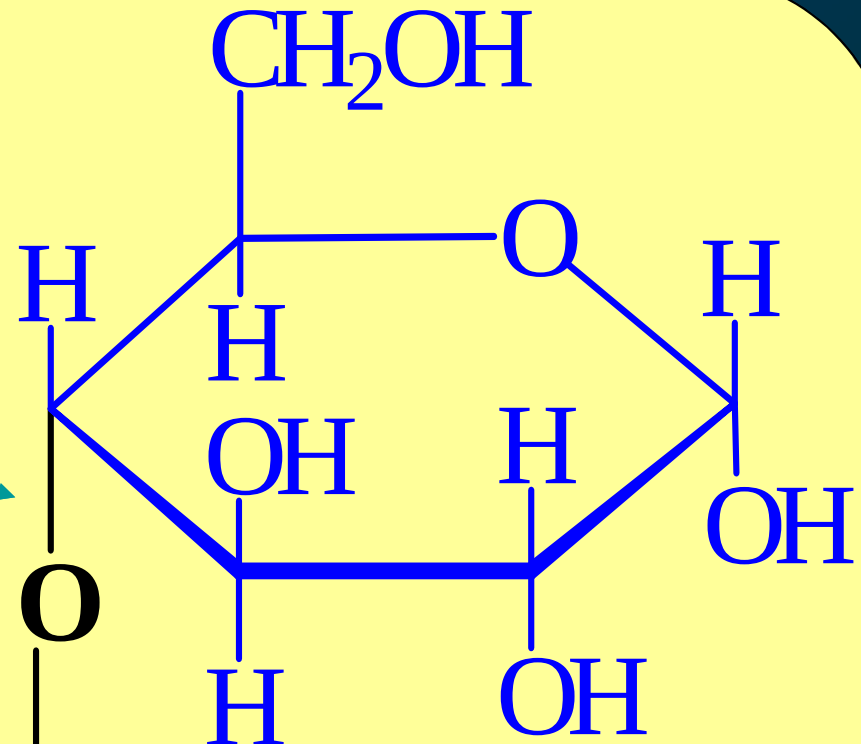
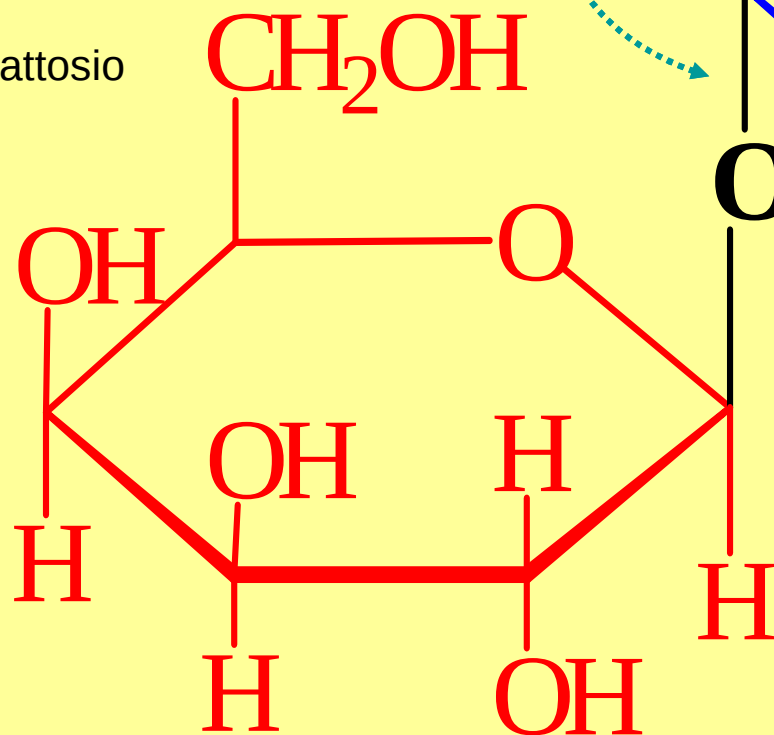
Legame
1,4- β -glicosidico



β -D-glucopiranosil-4-D-glucopiranosio

Legame
1,4- β -glicosidico

Galattosio

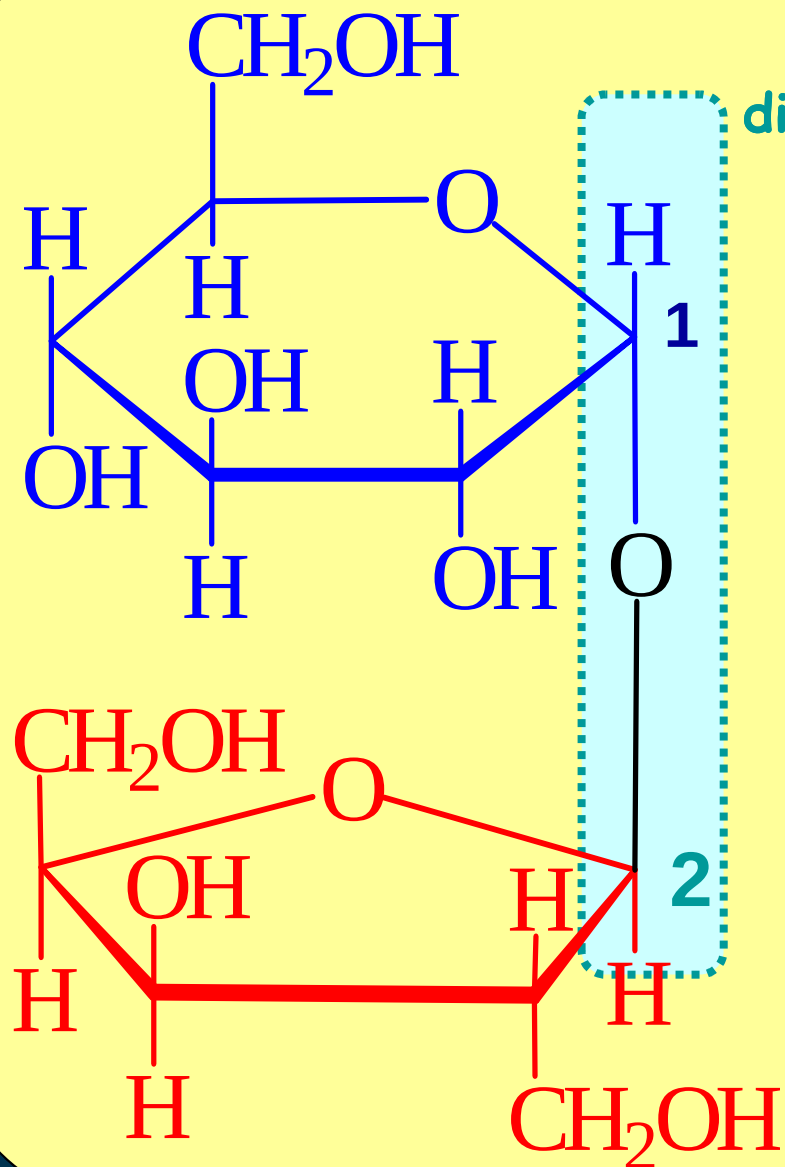


Glucosio

lattosio

β -D-galattopiranosil-4-D-glucopiranosio

- E' il principale carboidrato presente nel latte; è formato da galattosio e glucosio uniti da un legame β 1-4. Il lattosio non viene assorbito direttamente nel flusso ematico ma deve essere scisso in galattosio e glucosio dalla lattasi, enzima intestinale presente nei mammiferi in giovane età.



Legame
diglicosidico

saccarosio

α -D-glucopiranosil- β -D-fruttofuranoside

- Zucchero da tavola, prodotto nel corso della fotosintesi; deve essere idrolizzato dalle saccarasi (enzima peculiare degli eucarioti) per essere utilizzato.

Lactulose

- galactose- β -(1,4)-fructose
- a semi-synthetic disaccharide (not naturally occurring)
- not absorbed in the GI tract
- used either as a laxative (Chronulac) or in the management of portal systemic encephalopathy (Cephulac)
- metabolized in distal ileum and colon by bacteria to lactic acid, formic acid and acetic acid (remove ammonia)

Malattie genetiche da dismetabolismo dei disaccaridi

Fruttosuria essenziale: deficit di fruttocinasi epatica.

Non avviene la reazione di fosforilazione del fruttosio nel fegato:



Il fruttosio non viene trattenuto dentro le cellule epatiche e rimane nel sangue → nell'urina. Asintomatica.

Intolleranza congenita al fruttosio: deficit di fruttosio 1-fosfato aldolasi epatica.

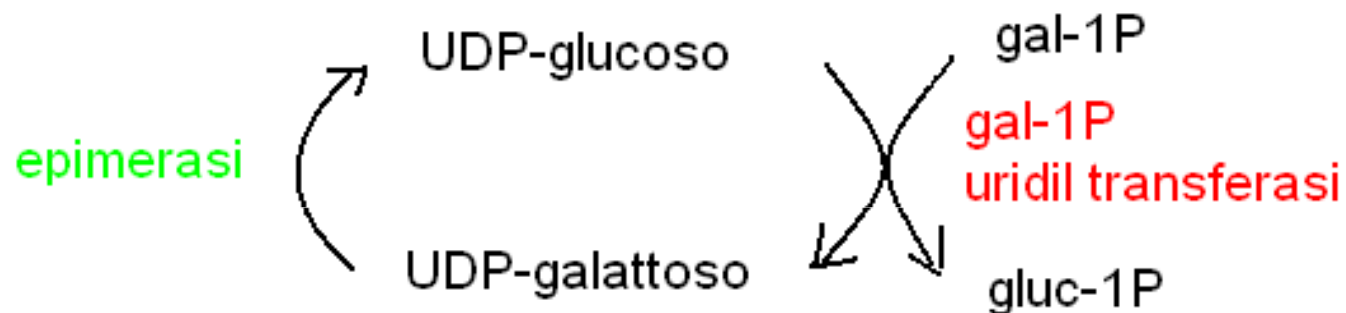
E' l'enzima che scinde il F1P in gliceraldeide e diidrossiacetone-fosfato e consente l'ingresso del fruttosio 1-P nella glicolisi:



Il fruttosio-1P si accumula nell'epatocita → ipoglicemia e danno epato-cellulare!

Galattosemia: deficit di galattoso-1P uridil transferasi

Non avviene la reazione di trasferimento del gal-1P al posto dell'unità di gluc-1P sulla molecola dell'UDP-glucoso, che consente la trasformazione del gal-1P in gluc-1P: manca l'enzima gal-1P uridil transferasi.

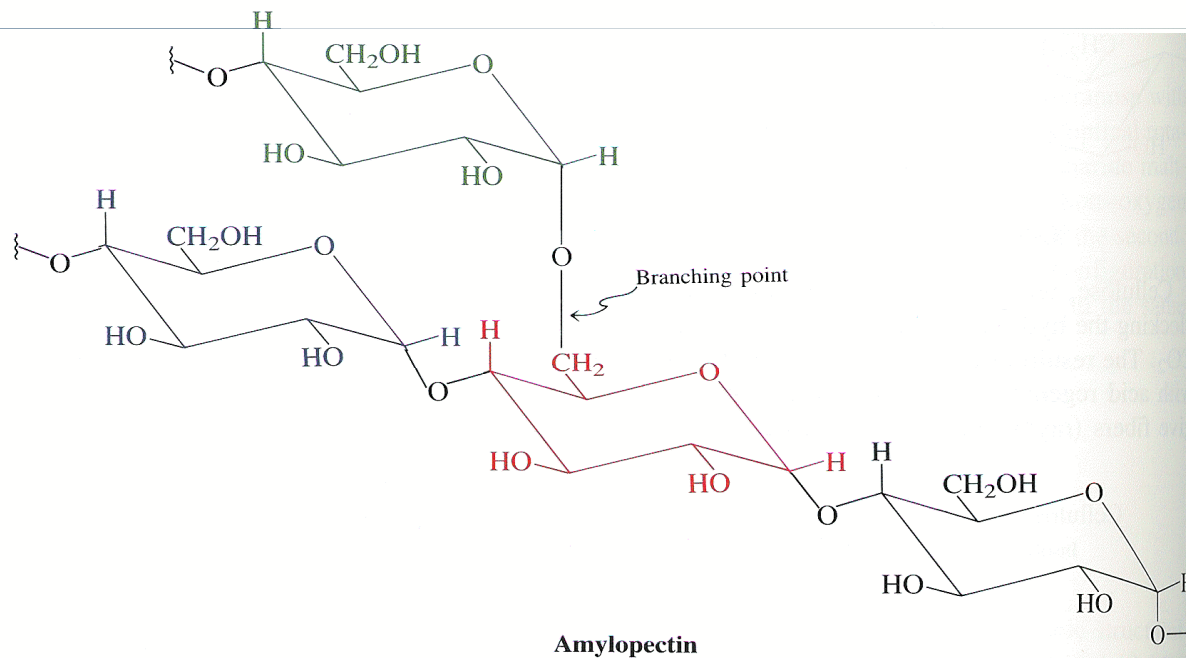
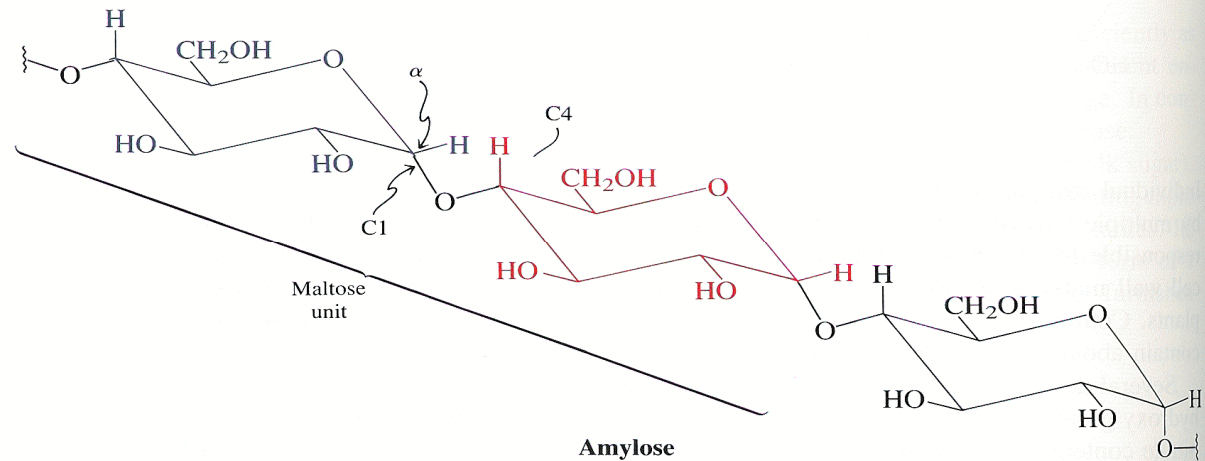


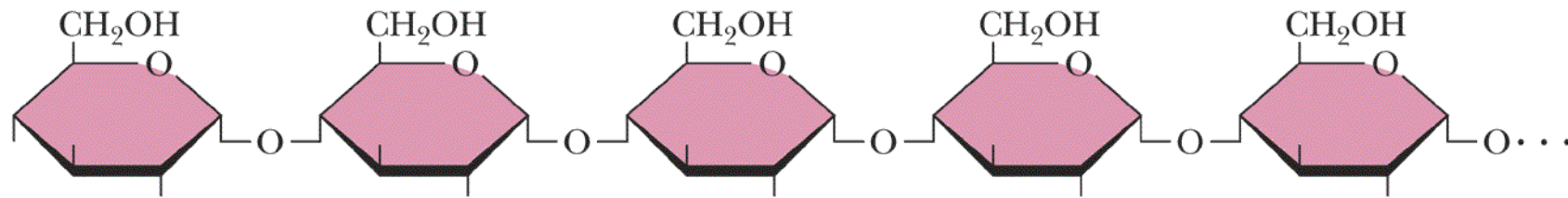
Il galattoso-1P si accumula nelle cellule e causa danno cellulare (epatico e neuronale): **deficit mentale permanente**, se il galattoso non viene rimosso presto dalla dieta del lattante!

Screening diagnostico (elevata galattosemia e galattosuria) si basa sulla capacità del galattoso (riducente!) di ridurre ioni metallici (Cu^{2+}) e indurre viraggio del colore.

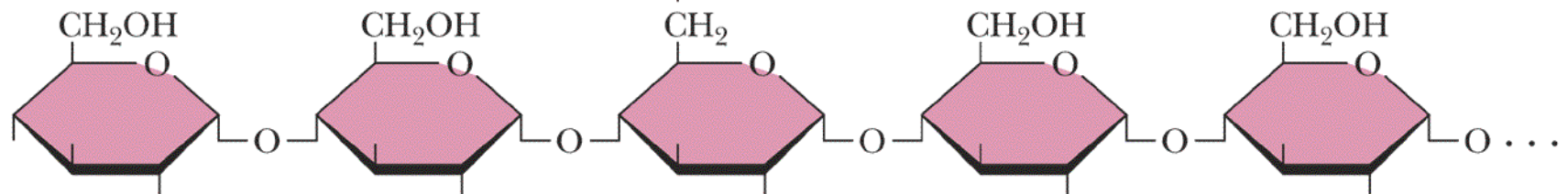
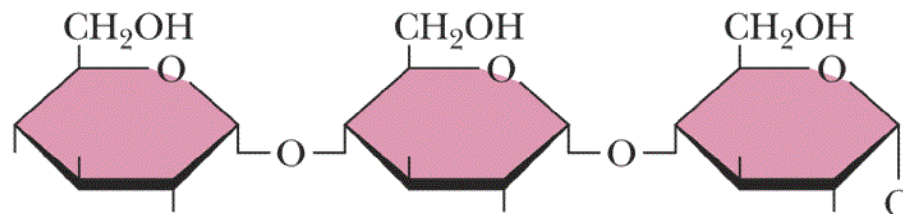
- I polisaccaridi, chiamati anche glicani, sono formati da monosaccaridi o loro derivati. Possono essere formati da un solo tipo di monosaccaride (omopolisaccaride) o diversi tipi di monosaccaridi (eteropolisaccaridi); assumono una struttura lineare o ramificata in funzione del tipo di legami che si formano.
- Principali polisaccaridi: amido, glicogeno (polisaccaridi di riserva), cellulosa, chitina (polisaccaridi di struttura), mucopolisaccaridi (acido ialuronico) (involucro protettivo delle cellule).

Polisaccaridi: struttura dell'AMIDO





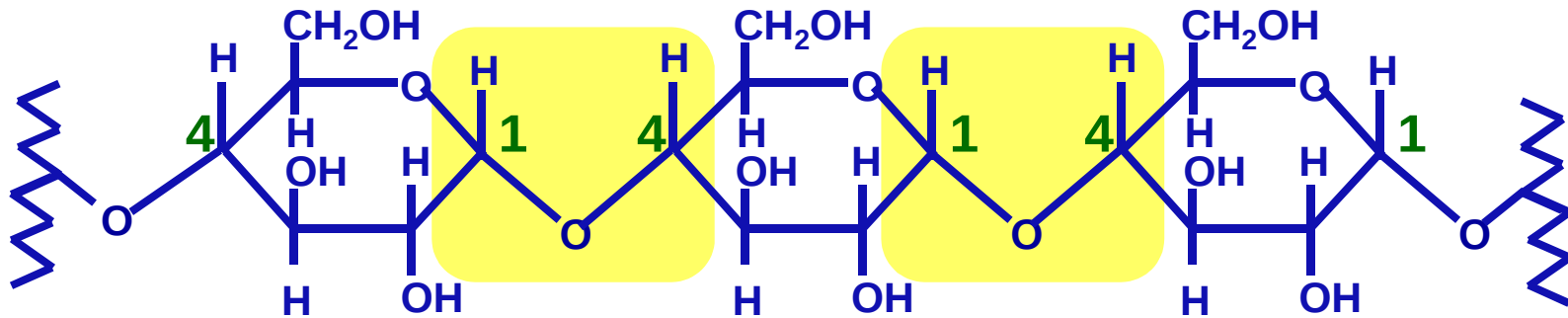
Amylose



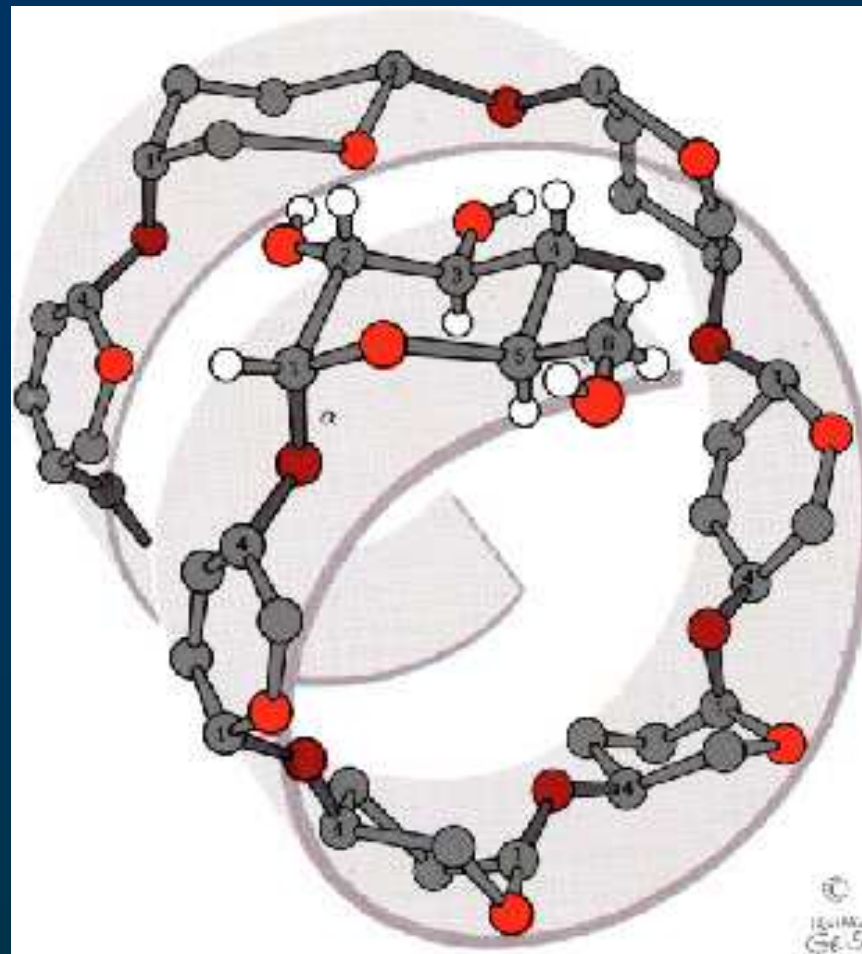
Amylopectin

Amylose and amylopectin are the 2 forms of starch. Amylopectin is a highly branched structure, with branches occurring every 12 to 30 residues

Amilosio (10-30%)



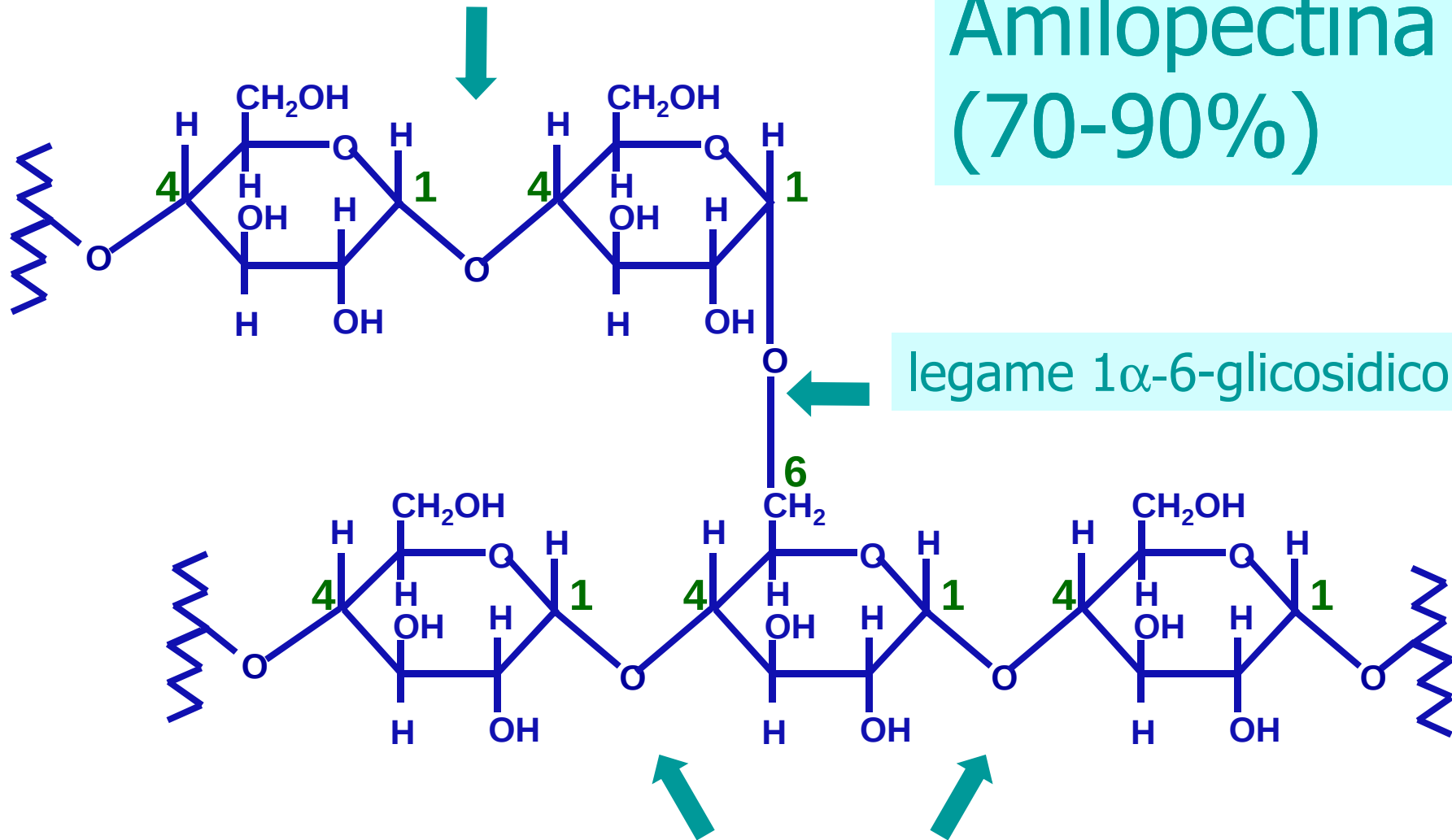
legami 1 α -4-glicosidici



α -Aamiloso

legami 1 α -4-glicosidici

Amilopectina
(70-90%)



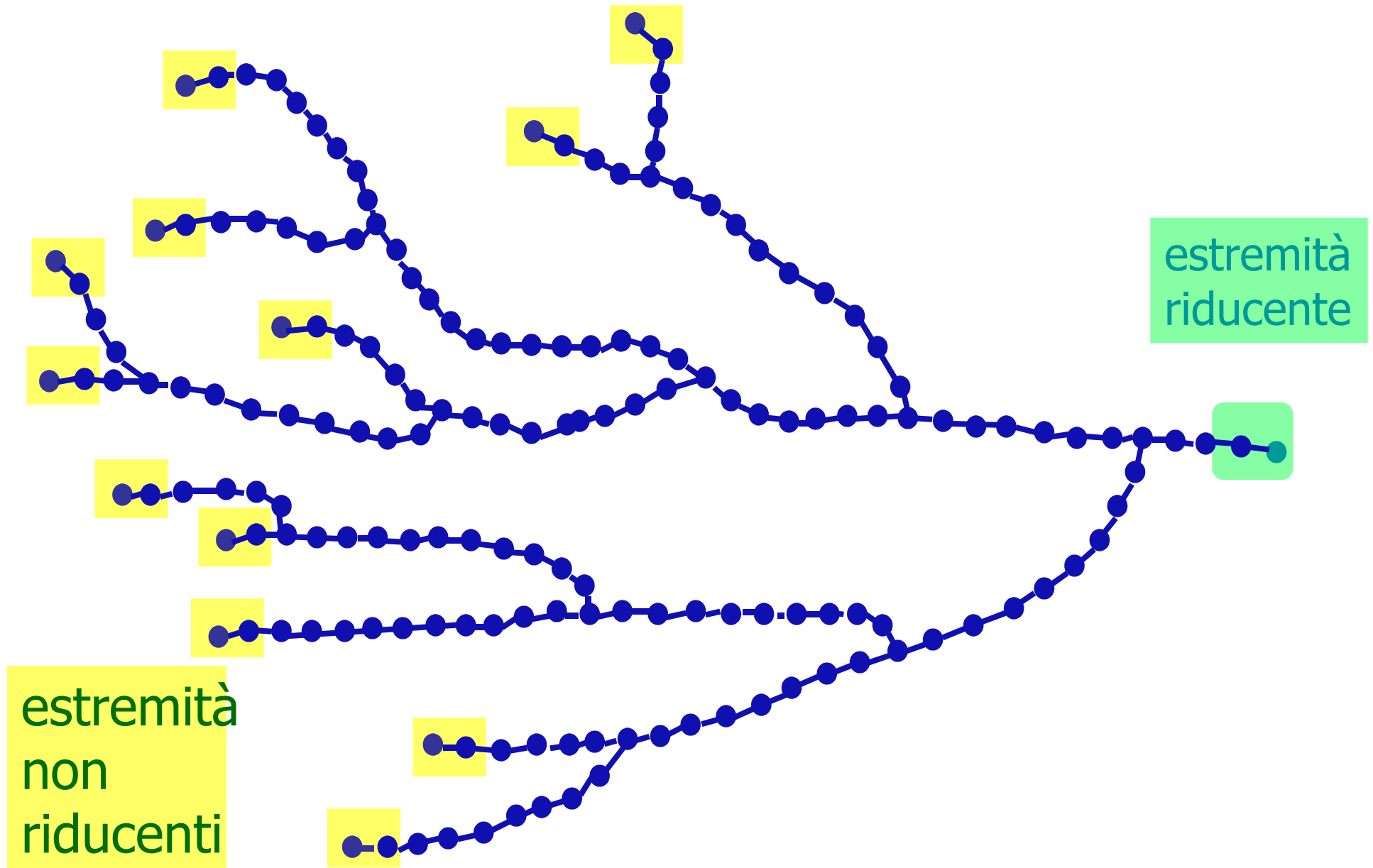
legame 1 α -6-glicosidico

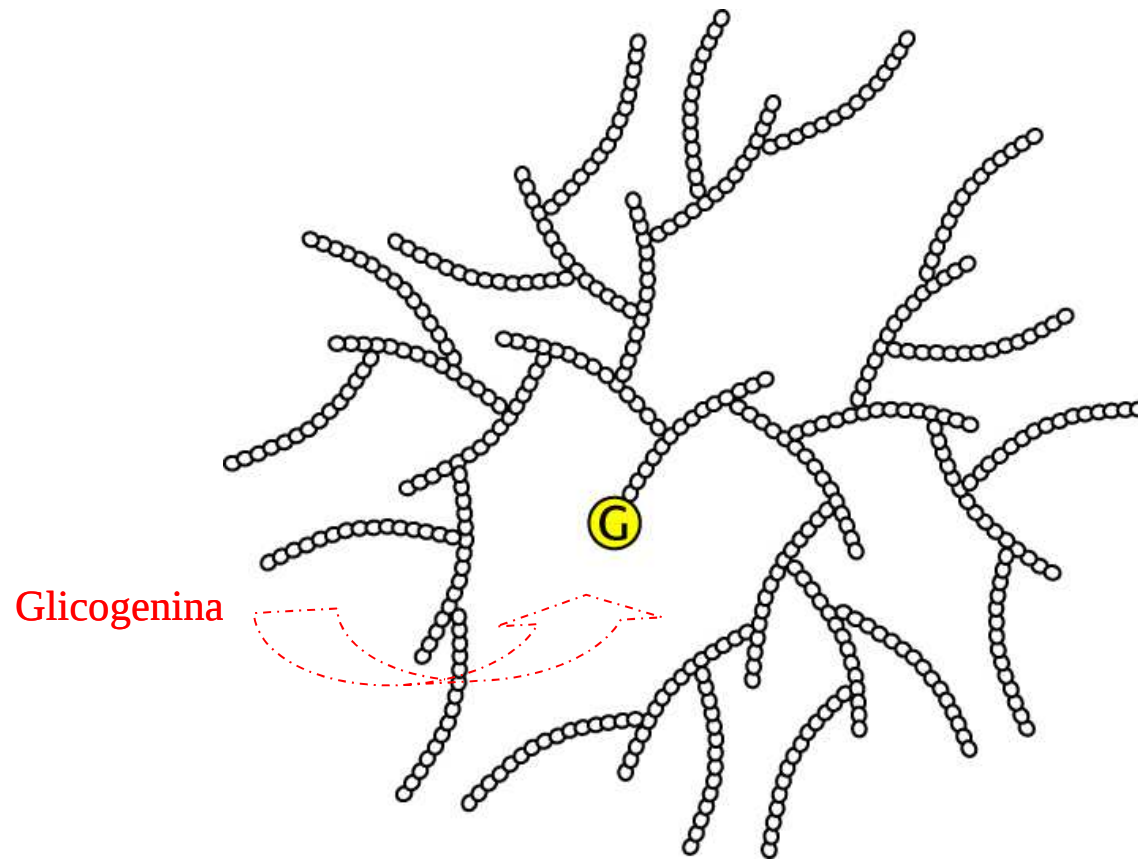
legami 1 α -4-glicosidici

- L'amilosio è poco solubile in acqua dove assume una conformazione elicoidale e forma, come l'amilopectina, una sospensione micellare.
- Negli animali la digestione comincia in bocca con l' α -amilasi salivare, enzima secreto dalle ghiandole salivari con attività endoamilasica (taglia i legami α 1-4 glicosidici solo all'interno della catena). L'amido crudo è poco suscettibile alla endoamilasi salivare; tuttavia, se l'amido viene scaldato i granuli di amido si rigonfiano, assumono acqua e rendono il polimero più accessibile agli enzimi.

- La forma principale di polisaccaride di deposito negli animali è il glicogeno. Si trova principalmente nel fegato(fino al 10% della massa epatica) e nel muscolo scheletrico (1-2% della massa). Sono grandi molecole molto ramificate (per favorire l'accesso e l'utilizzo da parte delle glicogeno fosforilasi che provocano il rilascio di glucosio 1-fosfato).
- Riduzione Posmotica intracellulare, grande capacità di immagazzinamento e rilascio-

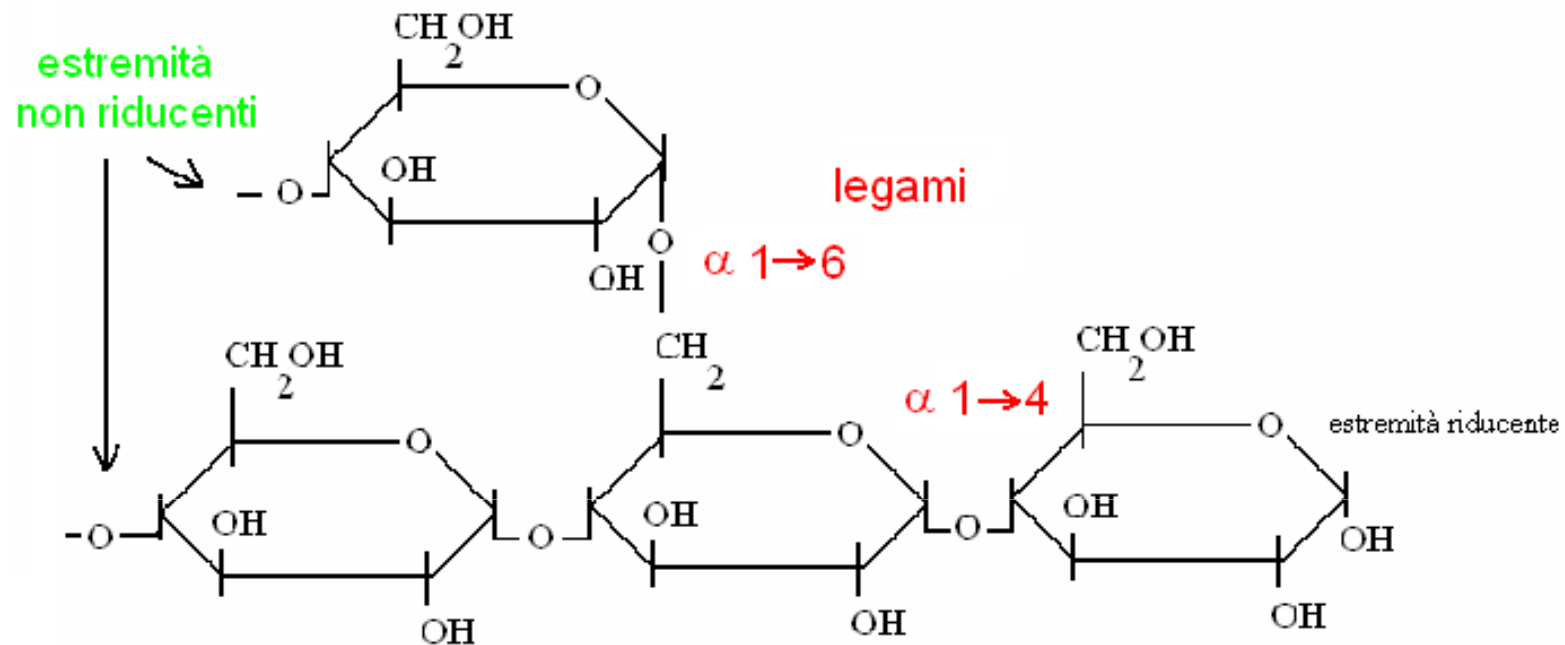
il glicogeno muscolare contiene più di 10000 unità di glucosio



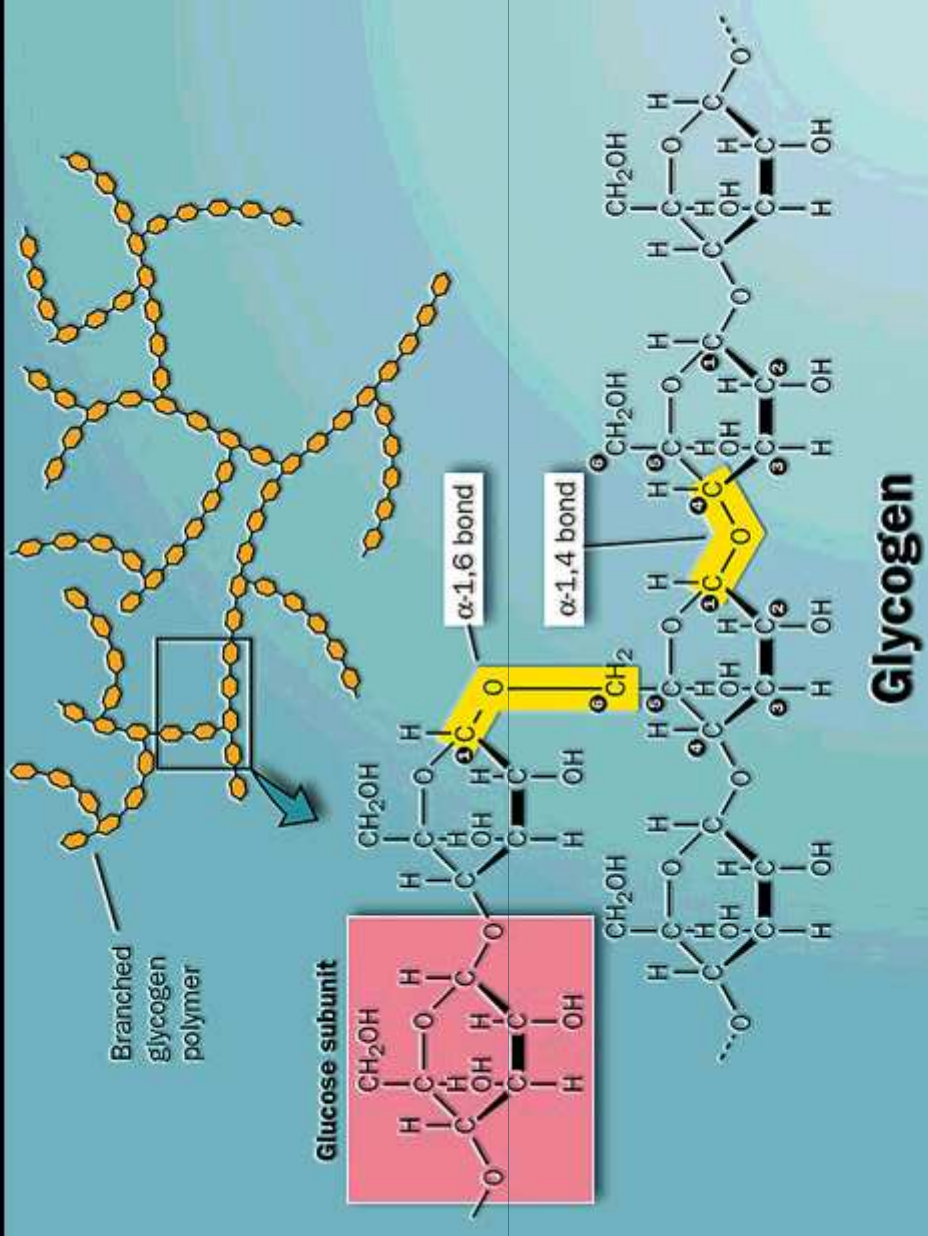


Sezione trasversale di una molecola di glicogeno

STRUTTURA DEL GLICOGENO



L'**amido** ha una struttura simile al glicogeno e gli enzimi animali che scindono il glicogeno sono attivi anche sull'amido (pasta, patate!). Invece la **cellulosa** ha legami β 1 $\rightarrow$ 4 e gli enzimi animali NON sono in grado di scinderla in glucosio (come fanno invece i batteri intestinali dei ruminanti).



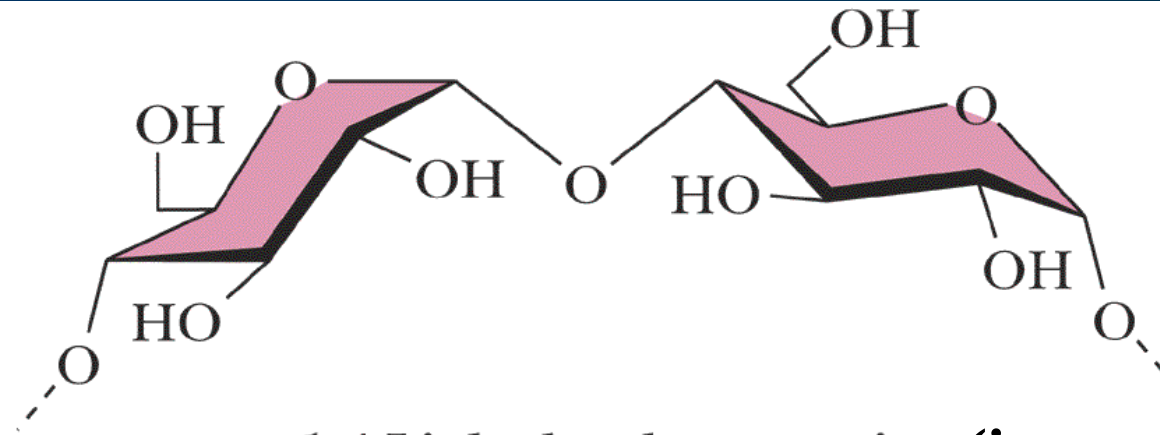
nell'amilopectina e nel glicogeno le catene lineari di glucosio (legami 1α -4-glicosidici) presentano ramificazioni (legami 1α -6-glicosidici)

nell'amilopectina le ramificazioni si ripetono ogni 25-30 unità di glucosio

nel glicogeno le ramificazioni si ripetono ogni 8-12 unità di glucosio

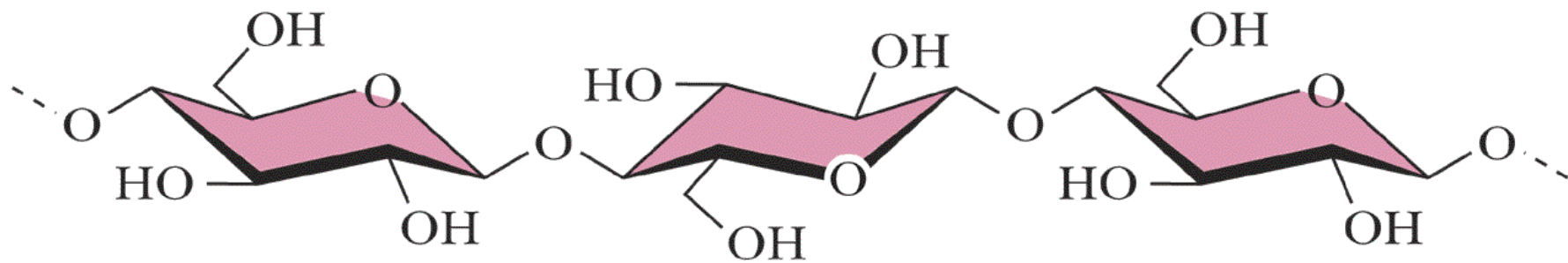
Cellulosa

- E' il polimero più abbondante presente sulla terra. E' un polimero lineare di D-glucosio esattamente come l'amilosio con la differenza che i legami sono β 1-4 mentre nell'amilosio sono α 1-4. I siti di legame dell'amilosio sono curvi mentre quelli della cellulosa sono lineari. La cellulosa è altamente resistente all'idrolisi anche da parte delle amilasi. Solo i batteri che vivono nel rumine o nello stomaco delle termiti secernono la cellulasi, una β -glicosidasi in grado di idrolizzare la cellulosa.



α -1,4-Linked D-glucose units (in starch)

(a)



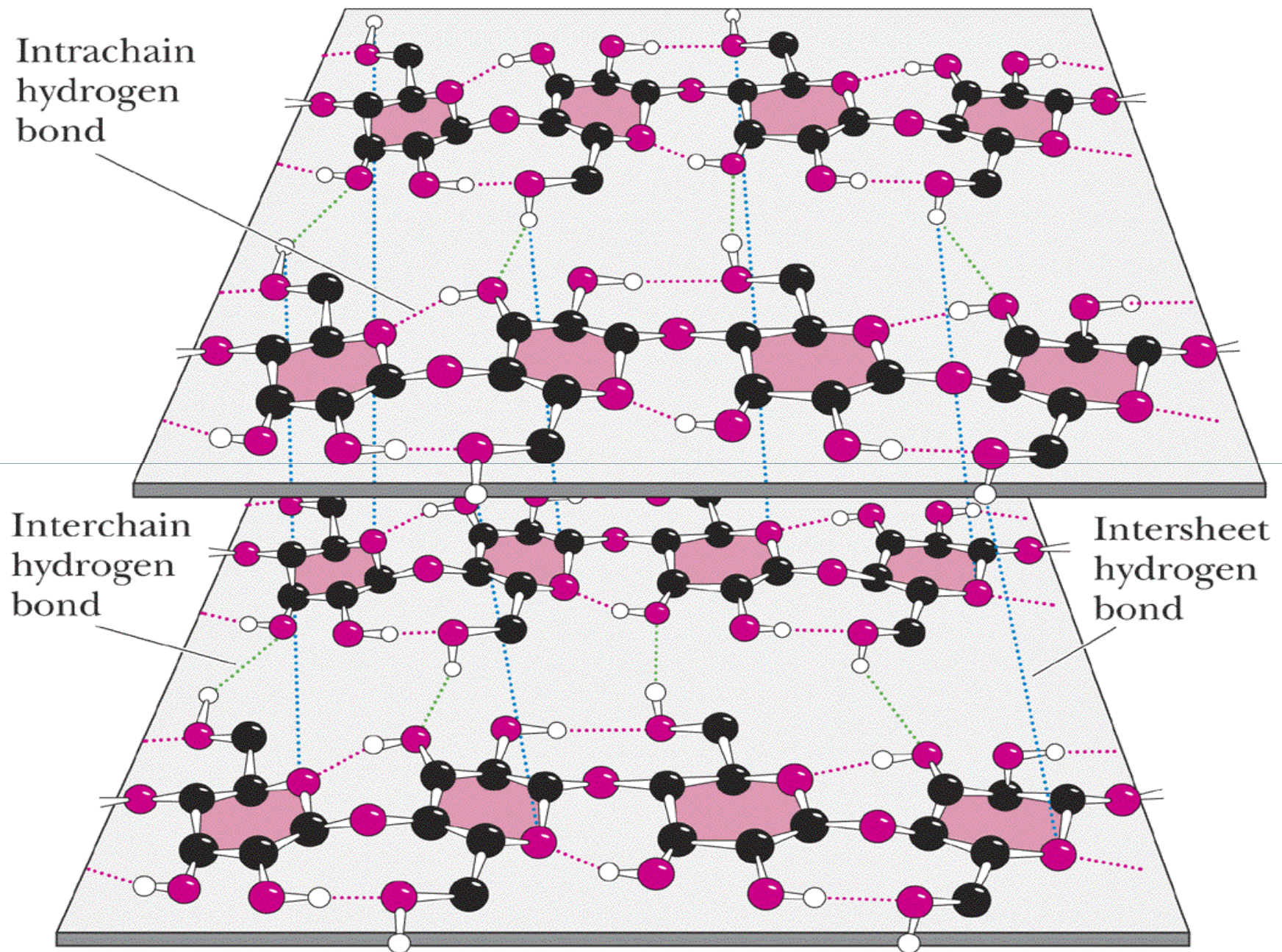
β -1,4-Linked D-glucose units (in cellulose)

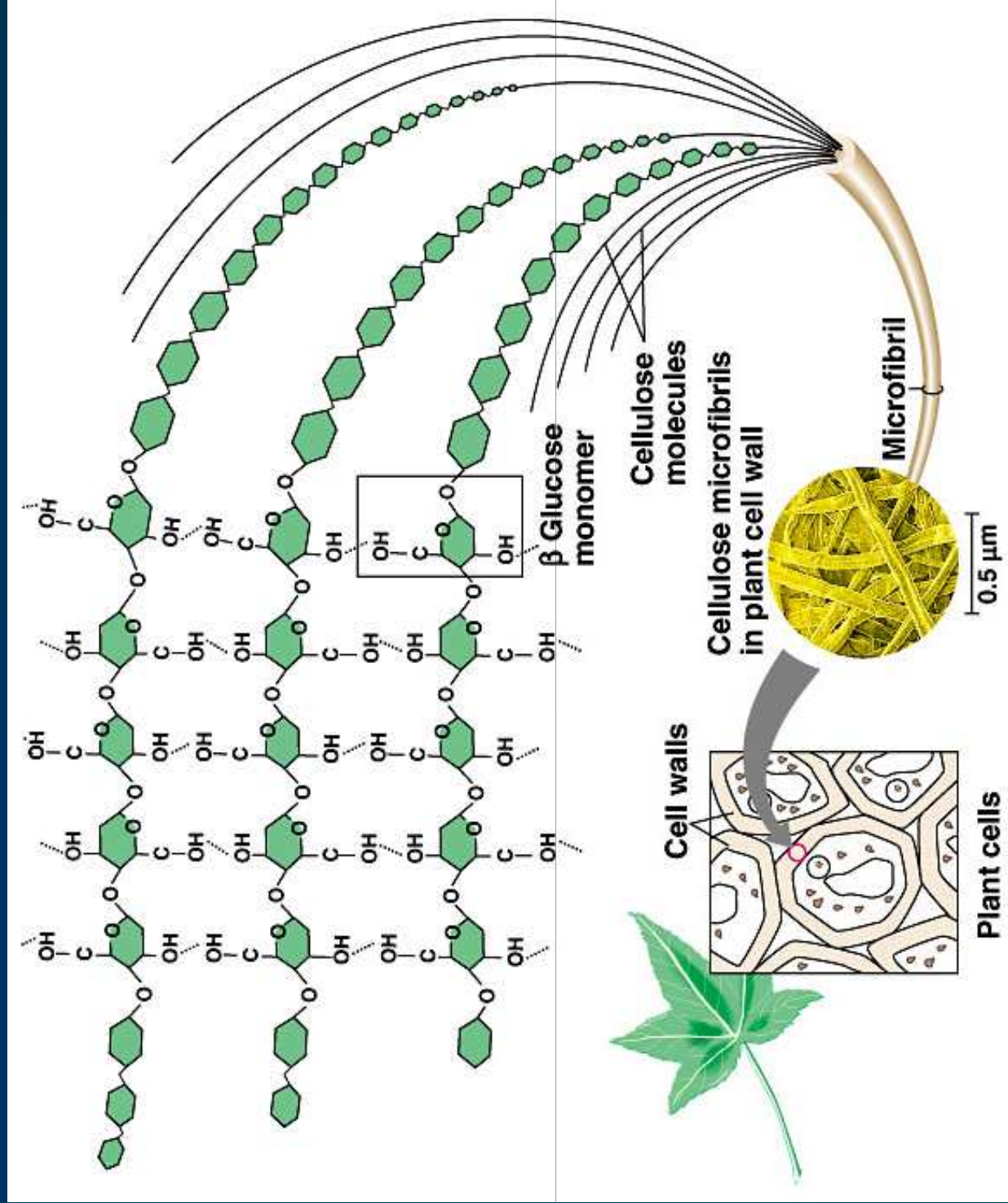
(b)

Cellulose

- Polymer of β -D-glucose attached by $\beta(1,4)$ linkages
- Yields glucose upon complete hydrolysis
- Partial hydrolysis yields cellobiose
- Most abundant of all carbohydrates
 - Cotton flax: 97-99% cellulose
 - Wood: $\sim$ 50% cellulose
- Gives no color with iodine
- Held together with lignin in woody plant tissues

Structure of cellulose



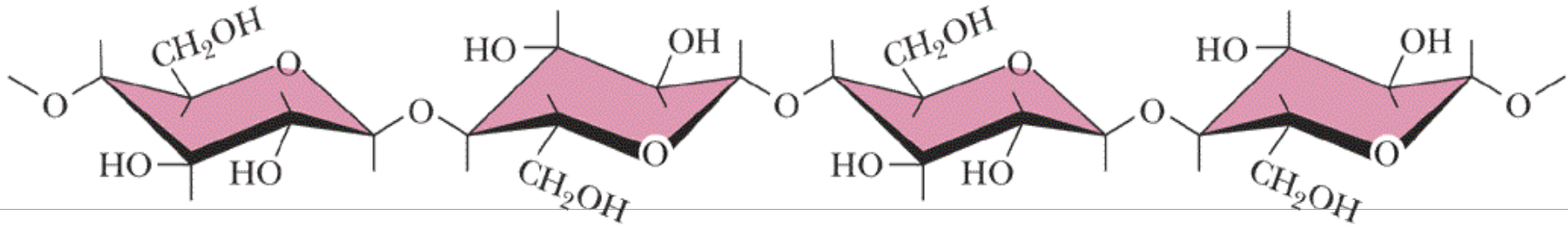


Products obtained from cellulose

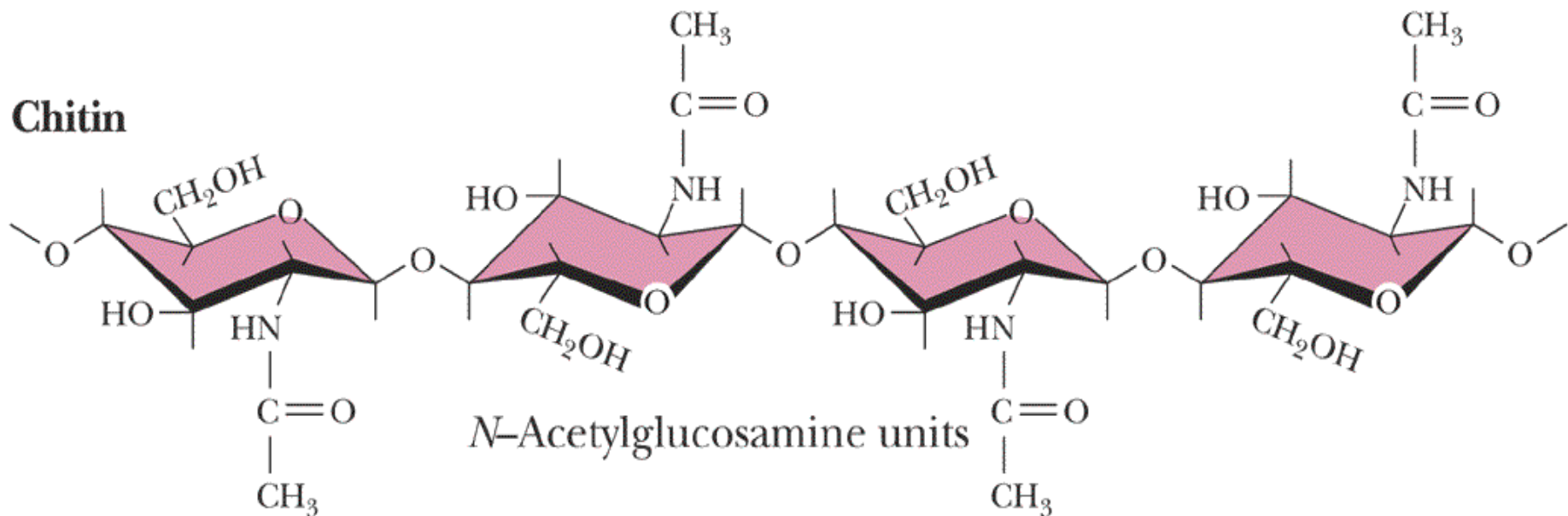
- Microcrystalline cellulose : used as binder-disintegrant in tablets
- Methylcellulose: suspending agent and bulk laxative
- Oxidized cellulose: hemostat
- Sodium carboxymethyl cellulose: laxative
- Cellulose acetate: rayon; photographic film; plastics
- Cellulose acetate phthalate: enteric coating
- Nitrocellulose: explosives; collodion (pyroxylin)

Linear structures of cellulose and chitin (2 most abundant polysaccharides)

Cellulose



Chitin

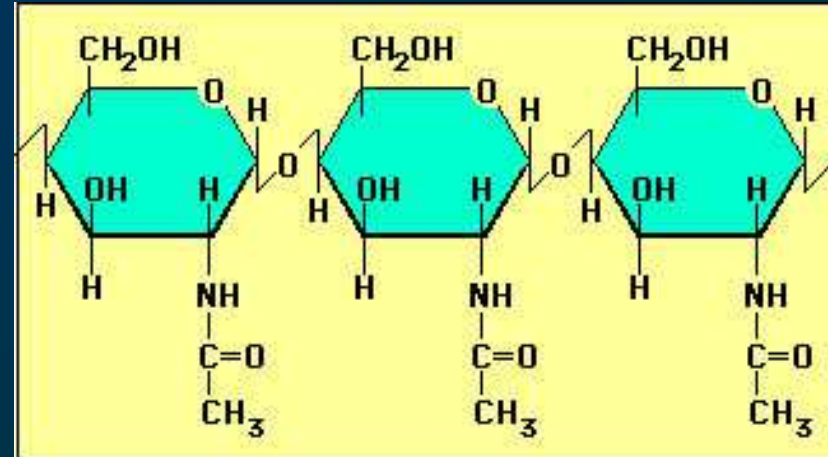


- Another important structural polysaccharide is **chitin**, used in the exoskeletons of arthropods (including insects, spiders, and crustaceans).
 - Chitin is similar to cellulose, except that it contains a nitrogen-containing appendage on each glucose.
 - Pure chitin is leathery, but the addition of calcium carbonate hardens the chitin.
- Chitin also forms the structural support for the cell walls of many fungi.



Chitin

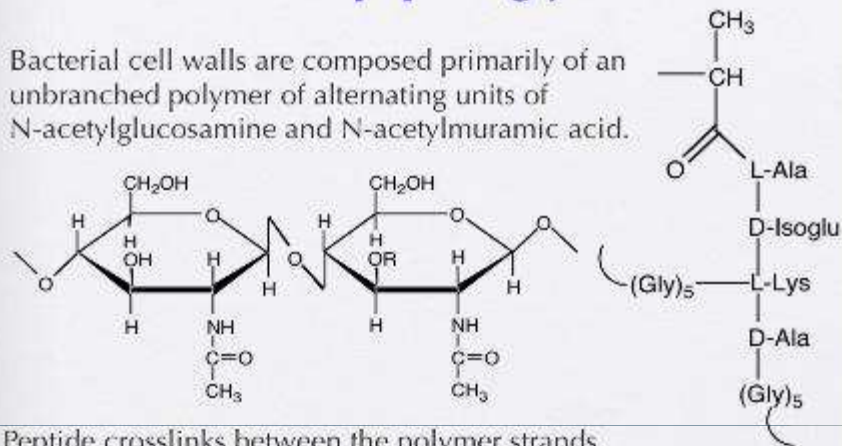
- Chitin is the second most abundant carbohydrate polymer
- Present in the cell wall of fungi and in the exoskeletons of crustaceans, insects and spiders
- Chitin is used commercially in coatings (extends the shelf life of fruits and meats)



Carboidrati

Structural peptidoglycans

Bacterial cell walls are composed primarily of an unbranched polymer of alternating units of N-acetylglucosamine and N-acetylmuramic acid.



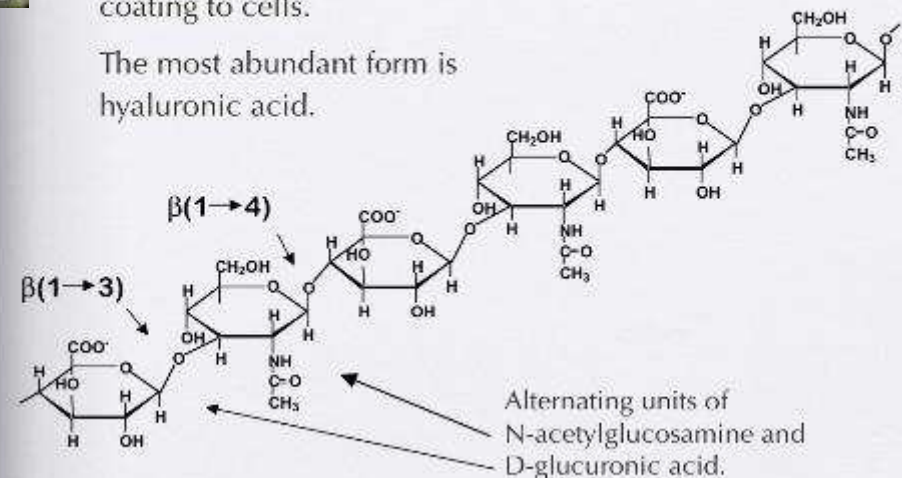
Peptide crosslinks between the polymer strands provide extra strength - varies based on bacterium.

crosslink for
Staphylococcus aureus

Mucopolysaccharides

These materials provide a thin, viscous, jelly-like coating to cells.

The most abundant form is hyaluronic acid.



Glycoproteins

Proteins that carry covalently bound carbohydrate units.

They have many biological functions.

- immunological protection
- cell-cell recognition
- blood clotting
- interaction with other chemicals.

Carboidrati

Glycoprotein structure

Carbohydrates only account for 1-30% of the total weight of a glycoprotein.

The most common monosaccharides are

glucose

galactose

sialic acid

N-acetylgalactosamine

N-acetylglucosamine

mannose

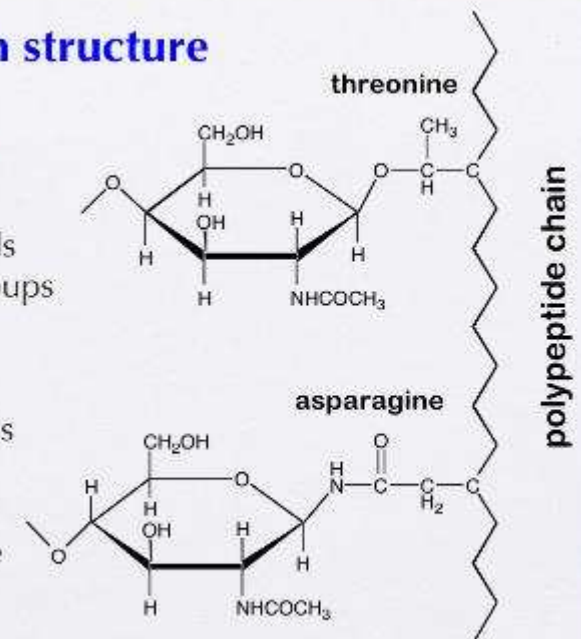
fucose

Glycoprotein structure

Linking sugars to proteins.

O-glycosidic bonds using hydroxyl groups of serine and threonine

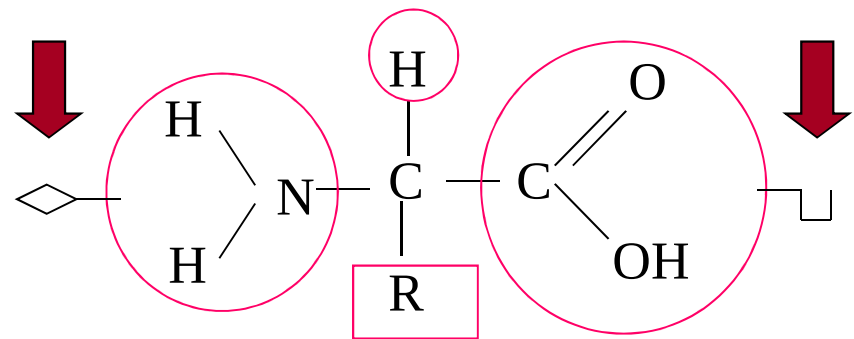
N-glycosidic bonds using side chain amide nitrogen of asparagine residue



Cosa sono gli aminoacidi naturali ?

Sono composti chimici costituiti da un carbonio centrale alle cui 4 valenze si legano 3 gruppi di atomi sempre uguali ed uno, variabile, che conferisce identità all'aminoacido.

- ★ Un idrogeno — H
- ★ Un gruppo acido $\text{— C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \text{\textbackslash OH} \end{array}$
- ★ Un gruppo basico $\text{— N} \begin{array}{l} \text{/ H} \\ \text{\textbackslash H} \end{array}$
- ★ Un gruppo Radicale variabile che può assumere solo 20 valori diversi — R



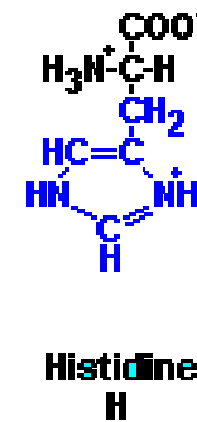
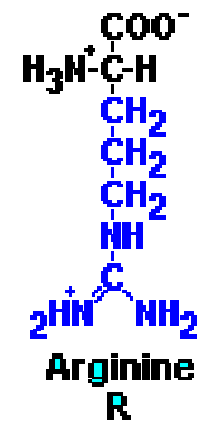
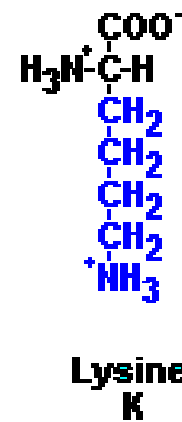
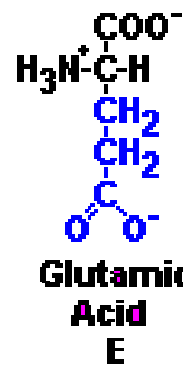
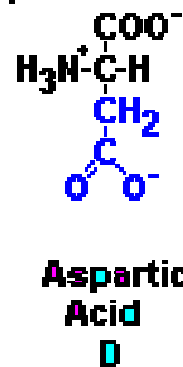
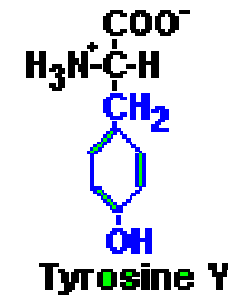
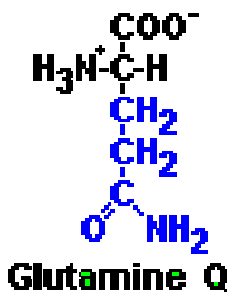
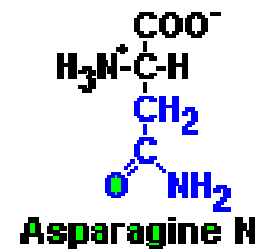
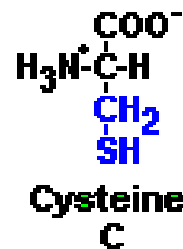
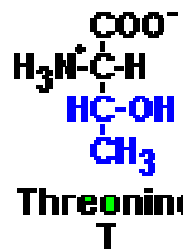
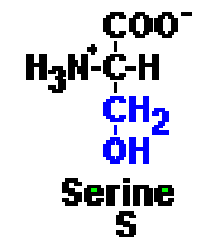
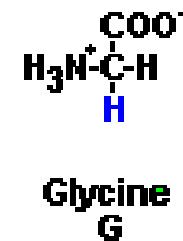
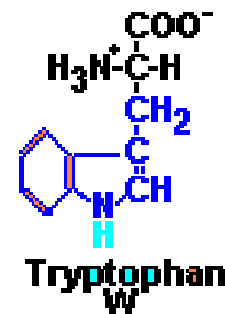
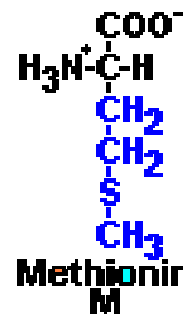
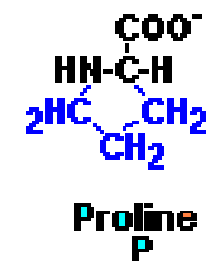
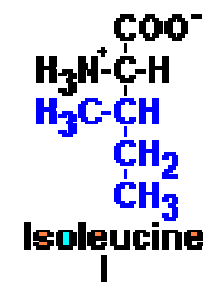
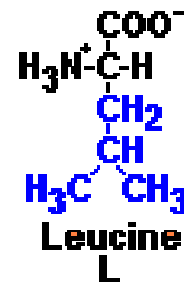
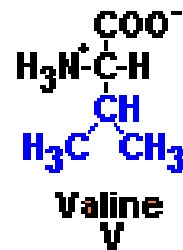
Gli aminoacidi si legano uno all'altro come i vagoni di un treno

- In chemistry, an **amino acid** is any molecule that contains both amino and carboxylic acid functional groups. In biochemistry, this shorter and more general term is frequently used to refer to alpha amino acids: those amino acids in which the amino and carboxylate functionalities are attached to the same carbon, the so-called α -carbon.
- An **amino acid residue** is what is left of an amino acid once a molecule of water has been lost (an H⁺ from the nitrogenous side and an OH⁻ from the carboxylic side) in the formation of a peptide bond.
- Amino acids are the basic structural building units of proteins. They form short polymer chains called peptides or polypeptides which in turn form structures called proteins.
- Twenty amino acids are encoded by the standard genetic code and are called proteinogenic or **standard amino acids**.

- Over one hundred amino acids have been found in nature. Some of these have been detected in [meteorites](#), especially in a type known as [carbonaceous chondrites](#). [Microorganisms](#) and [plants](#) often produce very uncommon amino acids, which can be found in peptidic [antibiotics](#) (e.g., [nisin](#) or [alamethicin](#)). In addition to protein synthesis, amino acids have other biologically-important roles. [Glycine](#) and [glutamate](#) are neurotransmitters as well as standard amino acids in proteins. Many amino acids are used to synthesize other molecules, for example:
- [tryptophan](#) is a precursor of the neurotransmitter [serotonin](#));
- [glycine](#) is one of the reactants in the synthesis of [porphyrins](#) such as [heme](#).
- Some of the 20 standard amino acids are called [essential amino acids](#) because they cannot be [synthesized](#) by the [body](#) from other [compounds](#) through [chemical reactions](#), but instead must be taken in with food. In [humans](#), the essential amino acids are [lysine](#), [leucine](#), [isoleucine](#), [methionine](#), [phenylalanine](#), [threonine](#), [tryptophan](#), [valine](#), and (in children) [histidine](#) and [arginine](#).

Quali le
loro
formule ?

In azzurro
sono
evidenziati i
radicali

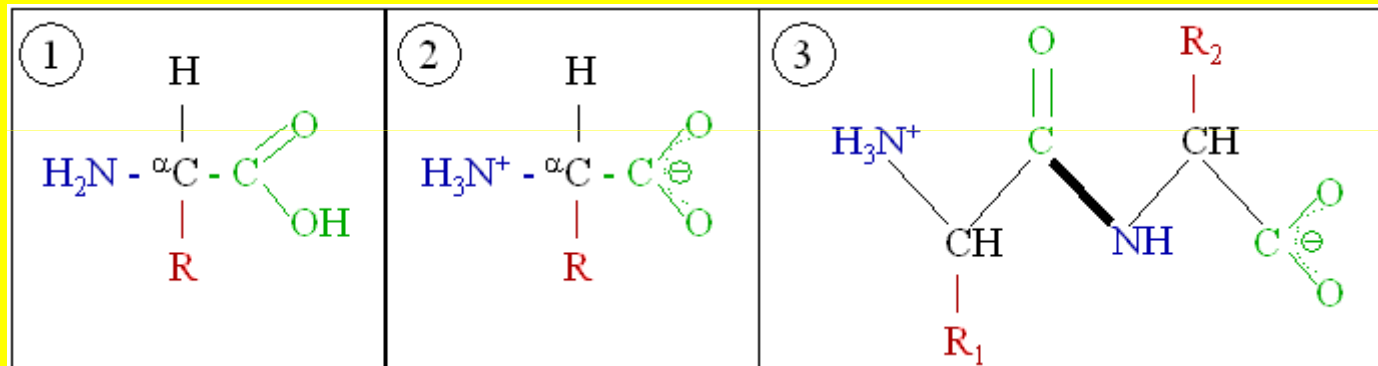


- **Isomerism**

- Except for glycine, where $R = H$, amino acids occur in two possible optical isomers, called D and L. The L amino acids represent the vast majority of amino acids found in proteins. D amino acids are found in some proteins produced by exotic sea-dwelling organisms, such as cone snails. They are also abundant components of the cell walls of bacteria.

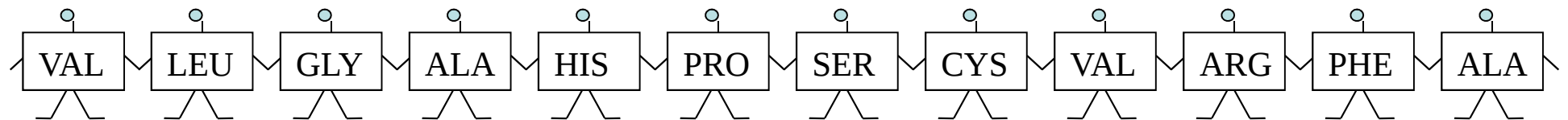
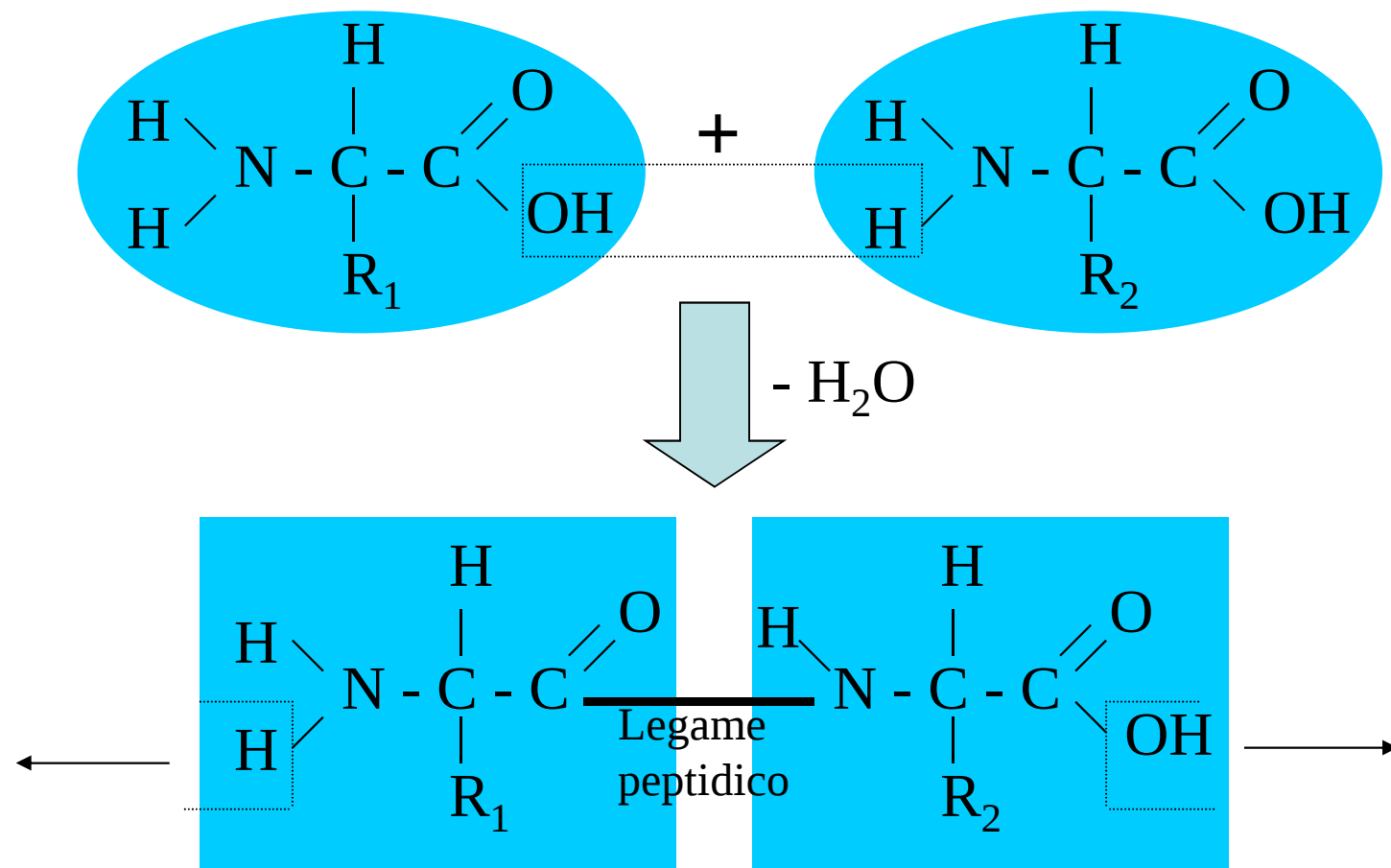
- **Reactions**

- Proteins are created by polymerization of amino acids by peptide bonds in a process called translation.



- *Peptide bond formation*
 1. Amino acid; 2, zwitterion structure; 3, two amino acids forming a peptide bond. (See also bond.)

Come si legano gli aminoacidi ?



Quali i loro nomi ?

Glicina	Serina	<u>Isoleucina</u>	Glutammina	Asparagina
Alanina	Prolina	<u>Treonina</u>	<u>Metionina</u>	<u>Fenilalanina</u>
<u>Lisina</u>	Tirosina	Cisteina	Arginina	Acido aspartico
<u>Valina</u>	<u>Leucina</u>	Istidina	<u>Triptofano</u>	Acido glutammico

Gli 8 aminoacidi sottolineati sono definiti essenziali in quanto non possono essere sintetizzati dalle cellule dell'organismo e devono essere ingeriti come tali con la dieta.

Quali i loro compiti ?

Legarsi uno all'altro, come anelli di una catena, per centinaia o migliaia di unità, per costituire le proteine.

Alanina

- Very abundant, very versatile. More stiff than glycine, but small enough to pose only small steric limits for the protein conformation. It behaves fairly neutrally, can be located in both hydrophilic regions on the protein outside and the hydrophobic areas inside.
- -CH₃

Acido aspartico

- Behaves similarly to glutamic acid. Carries a hydrophilic acidic group with strong negative charge. Usually is located on the outer surface of the protein, making it water-soluble. Binds to positively-charged molecules and ions, often used in enzymes to fix the metal ion. When located inside of the protein, aspartate and glutamate are usually paired with arginine and lysine.
- -CH₂COOH

Cisteina

- The sulfur atom binds readily to heavy metal ions. Under oxidizing conditions, two cysteines can join together by a disulfide bond to form the amino acid cystine. When cystines are part of a protein, insulin for example, this enforces tertiary structure and makes the protein more resistant to unfolding and denaturation; disulphide bridges are therefore common in proteins that have to function in harsh environments, digestive enzymes (e.g., pepsin and chymotrypsin), structural proteins (e.g., keratin), and proteins too small to hold their shape on their own (eg. insulin).
- -CH₂SH

Acido glutammico

- Behaves similar to aspartic acid. Has longer, slightly more flexible side chain.
- $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Fenilalanina

- Essential for humans. Phenylalanine, tyrosine, and tryptophan contain large rigid aromatic group on the side chain. These are the biggest amino acids. Like isoleucine, leucine and valine, these are hydrophobic and tend to orient towards the interior of the folded protein molecule.
- -CH₂C₆H₅

Glicina

- Because of the two hydrogen atoms at the α carbon, glycine is not optically active. It is the tiniest amino acid, rotates easily, adds flexibility to the protein chain. It is able to fit into the tightest spaces, e.g., the triple helix of collagen. As too much flexibility is usually not desired, as a structural component it is less common than alanine.
- -H

Istidina

- In even slightly acidic conditions protonation of the nitrogen occurs, changing the properties of histidine and the polypeptide as a whole. It is used by many proteins as a regulatory mechanism, changing the conformation and behavior of the polypeptide in acidic regions such as the late endosome or lysosome, enforcing conformation change in enzymes. However only a few histidines are needed for this, so it is comparatively scarce.
- $-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$

Isoleucina

- Essential for humans. Isoleucine, leucine and valine have large aliphatic hydrophobic side chains. Their molecules are rigid, and their mutual hydrophobic interactions are important for the correct folding of proteins, as these chains tend to be located inside of the protein molecule.
- $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

Lisina

- Essential for humans. Behaves similarly to arginine. Contains a long flexible side-chain with a positively-charged end. The flexibility of the chain makes lysine and arginine suitable for binding to molecules with many negative charges on their surfaces. E.g., DNA-binding proteins have their active regions rich with arginine and lysine. The strong charge makes these two amino acids prone to be located on the outer hydrophilic surfaces of the proteins; when they are found inside, they are usually paired with a corresponding negatively-charged amino acid, e.g., aspartate or glutamate.
- $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$

Leucina

- Essential for humans. Behaves similar to isoleucine and valine. See isoleucine.
- $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Metionina

- Essential for humans. Always the first amino acid to be incorporated into a protein; sometimes removed after translation. Like cysteine, contains sulfur, but with a methyl group instead of hydrogen. This methyl group can be activated, and is used in many reactions where a new carbon atom is being added to another molecule.
- $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$

Asparagina

- Neutralized version of aspartic acid.
- -CH₂CONH₂

Prolina

- Contains an unusual ring to the N-end amine group, which forces the CO-NH amide sequence into a fixed conformation. Can disrupt protein folding structures like α helix or β sheet, forcing the desired kink in the protein chain. Common in collagen, where it undergoes a posttranslational modification to hydroxyproline. Uncommon elsewhere.
- -CH₂CH₂CH₂-

Glutamina

- Neutralized version of glutamic acid. Used in proteins and as a storage for ammonia.
- $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$

Arginina

- Functionally similar to lysine.
- $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$

Serina

- Serine and threonine have a short group ended with a hydroxyl group. Its hydrogen is easy to remove, so serine and threonine often act as hydrogen donors in enzymes. Both are very hydrophylic, therefore the outer regions of soluble proteins tend to be rich with them.
- -CH₂OH

Treonina

- Essential for humans. Behaves similarly to serine.
- $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Valina

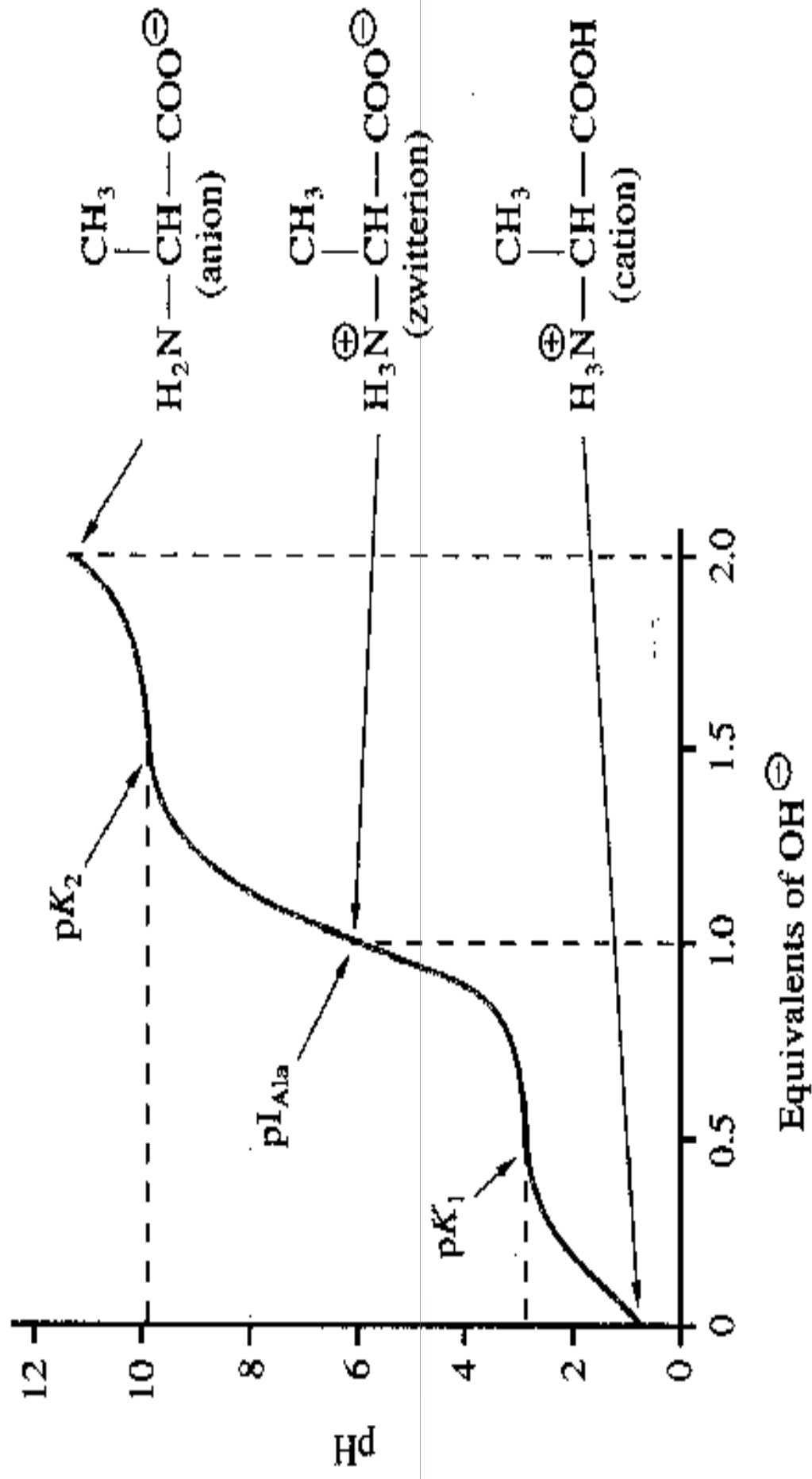
- Essential for humans. Behaves similarly to isoleucine and leucine. See isoleucine.
- $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Triptofano

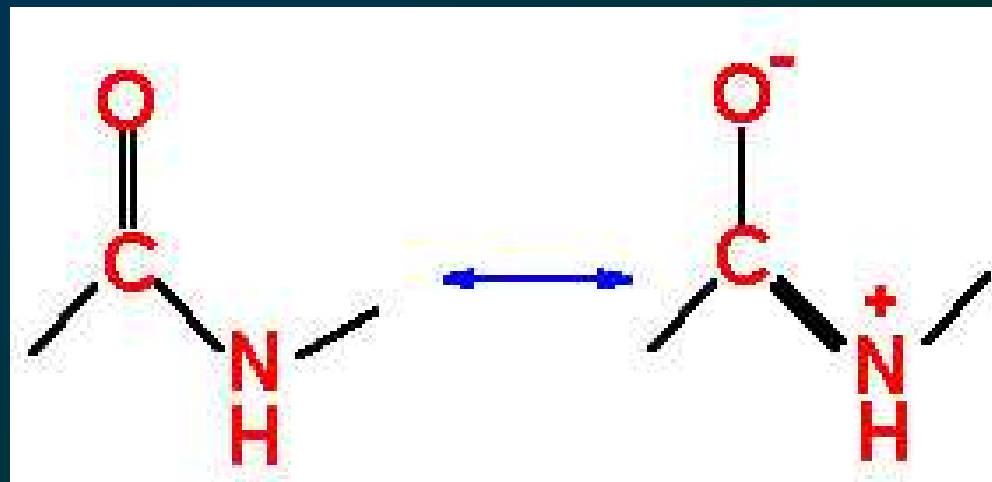
- Essential for humans. Behaves similarly to phenylalanine and tyrosine (see phenylalanine). Precursor of serotonin.
- $-\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$

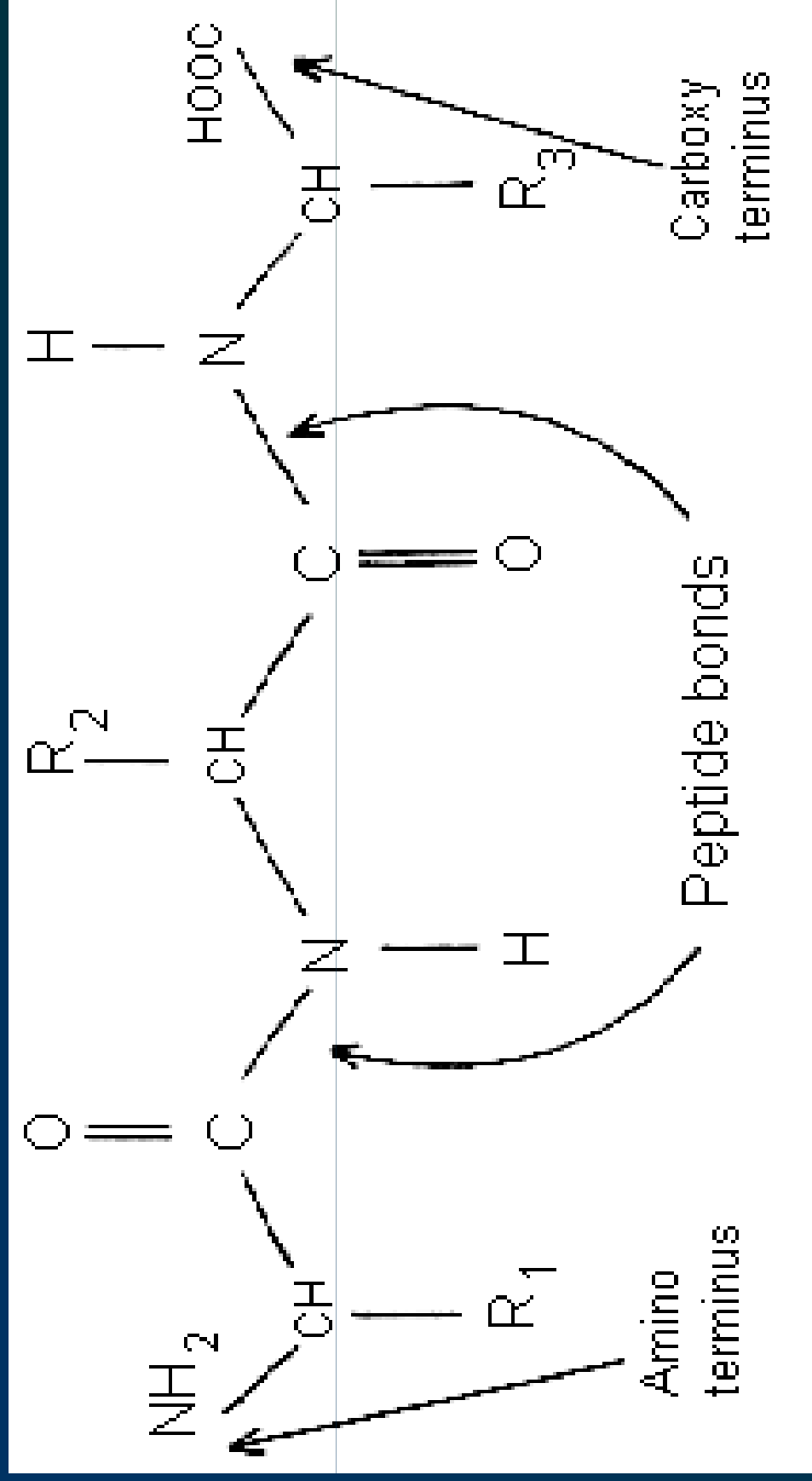
Tirosina

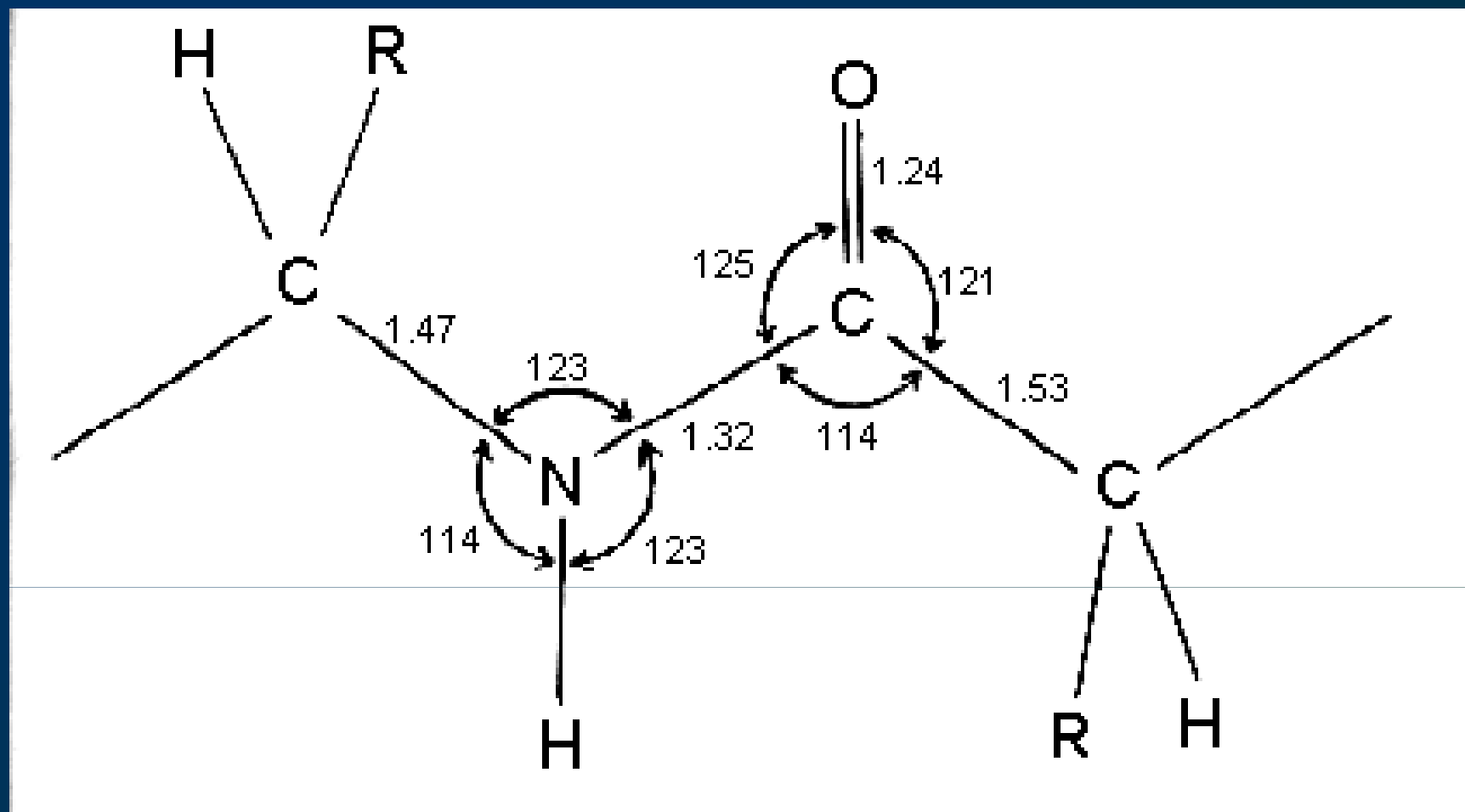
- Behaves similarly to phenylalanine and tryptophan (see phenylalanine). Precursor of melanin, epinephrine, and thyroid hormones.



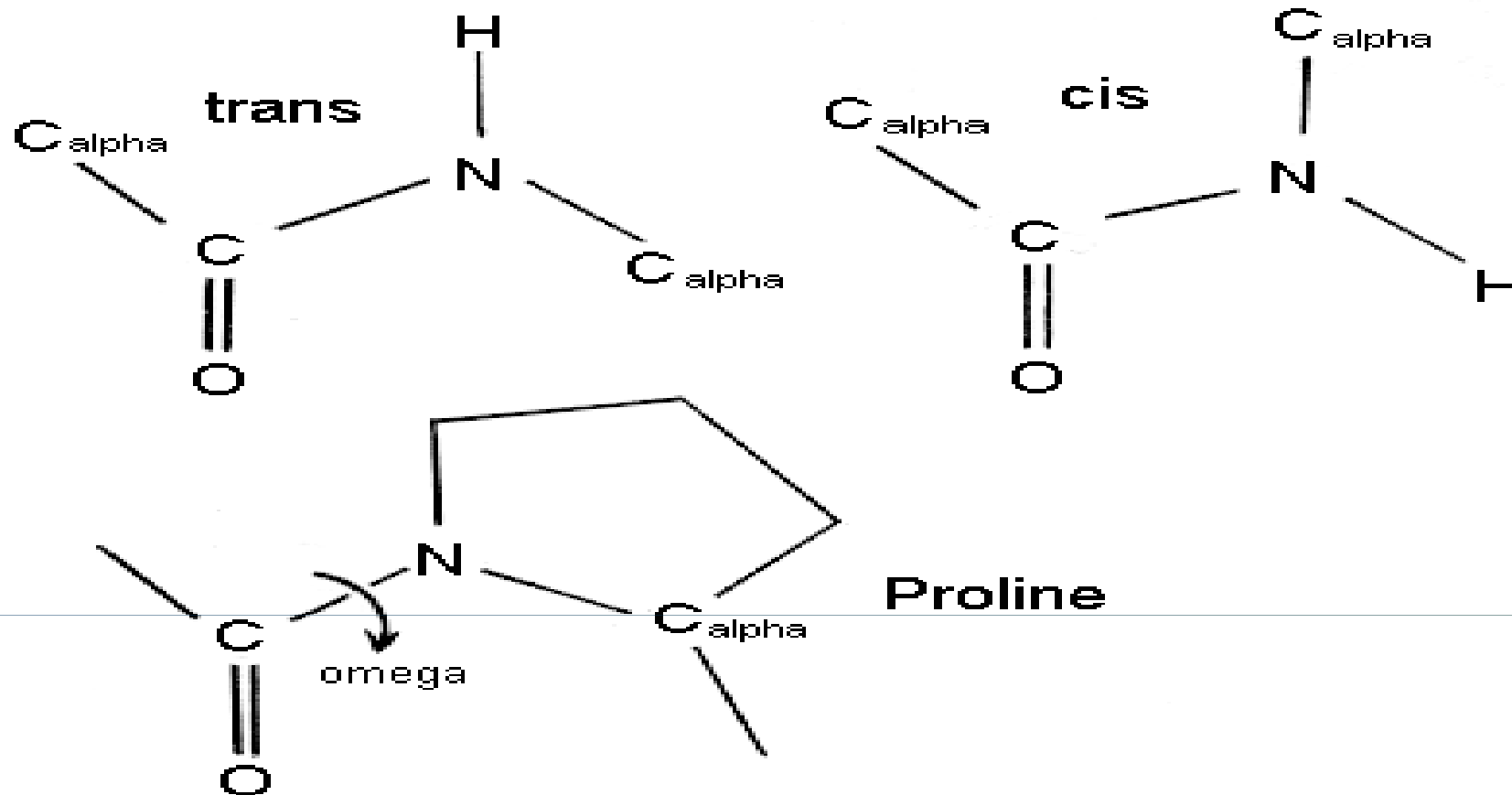
- Peptide bond formation is a condensation reaction leading to the polymerization of amino acids into peptides and proteins. Peptides are small consisting of few amino acids. A number of hormones and neurotransmitters are peptides. Additionally, several antibiotics and antitumor agents are peptides. Proteins are polypeptides of greatly divergent length. The simplest peptide, a **dipeptide**, contains a single peptide bond formed by the condensation of the carboxyl group of one amino acid with the amino group of the second with the concomitant elimination of water. The presence of the carbonyl group in a peptide bond allows electron resonance stabilization to occur such that the peptide bond exhibits rigidity not unlike the typical -C=C- double bond. The peptide bond is, therefore, said to have **partial double-bond character and is planar**.







Note that the C-N bond length of the peptide is 10% shorter than that found in usual C-N amine bonds. This is because the peptide bond has some double bond character (40%) due to resonance which occurs with amides.



The peptide bond nearly always has the *trans* configuration since it is more favourable than *cis*, which is sometimes found to occur with proline residues. As can be seen above, steric hindrance between the functional groups attached to the C_{α} atoms will be greater in the *cis* configuration. However for proline residues, the cyclic nature of the side chain means that both *cis* and *trans* configurations have more equivalent energies. Thus proline is found in the *cis* configuration more frequently than other amino acids. The omega torsion angle of proline will be close to zero degrees for the *cis* configuration, or most often, 180 degrees for the *trans* configuration.