

## CARBOIDRATI O GLUCIDI

hanno origine nelle piante da  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  attraverso la fotosintesi e altre vie metaboliche

- Il termine carboidrato fu adottato perché molte formule corrispondevano a idrati del carbonio,  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ .
- Sono anche chiamati comunemente zuccheri o saccaridi (dal latino saccharum).
- La Commissione Internazionale di Chimica Biologica ha deciso l'adozione del termine **glucidi**: composti organici contenenti funzioni (aldeidiche o chetoniche) e funzioni alcoliche

*I carboidrati vengono definiti come derivati aldeidici o chetonici di poliidrossialcoli*

In base alla complessità della loro struttura vengono classificati in:

**MONOSACCARIDI**

zuccheri semplici

**OLIGOSACCARIDI**

fino a 10 unità di carboidrati

legati da legame glicosidico

**POLISACCARIDI**

con + di 10 unità, fino a P.M. 2 500 000

chimicamente sono Poli-ossaldeidi o

Poli-ossichetoni

### **Funzioni :**

- Fonte di energia e di C per il metabolismo cellulare **Monosaccaridi**
  - Riserva (Amido)
  - Materiale di sostegno (Cellulosa, Emicellulose)
- } **Polisaccaridi**

**MONOSACCARIDI** sono **aldosi e chetosi**:

- Contengono almeno 3 C
- Contengono C asimmetrici che sono centri chirali:  
2<sup>n</sup> stereoisomeri possibili     n = centri chirali
- L'assegnazione **D o L** fa riferimento alla **gliceraldeide**:

*Gli zuccheri della serie D nel loro*

*centro chirale + lontano dal C carbonilico hanno*

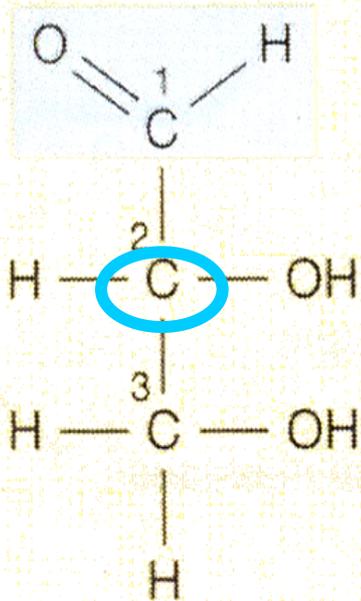
*la stessa configurazione assoluta del gr.-OH della D-gliceraldeide*

- *Gli zuccheri che differiscono solo per la configurazione intorno a 1 C sono detti **EPIMERI***

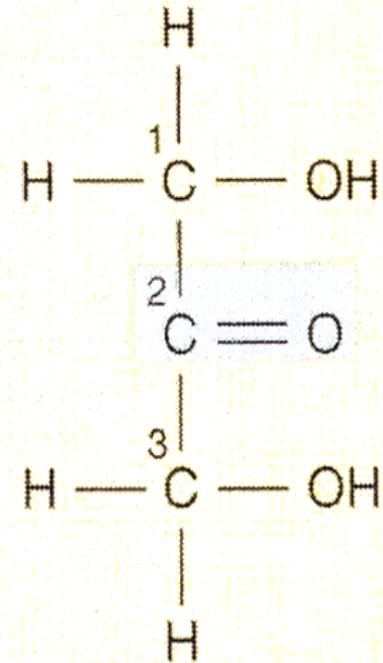
# TRIOSI

*D-gliceraldeide e diidrossiacetone:*

sono le molecole capostipiti degli zuccheri.



**Gliceraldeide (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)**

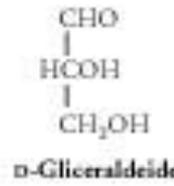


**Diidrossiacetone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)**

La configurazione del **C2** distingue gli epimeri di una coppia

# D- ALDOSI

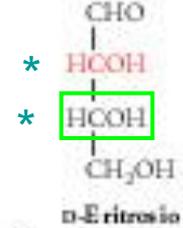
Aldotriosio



## EPIMERI

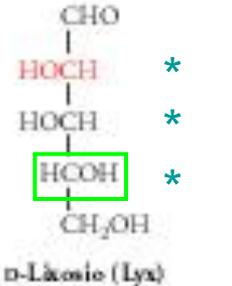
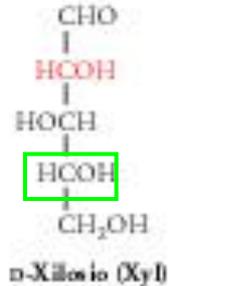
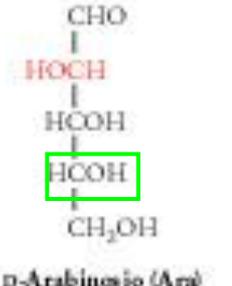
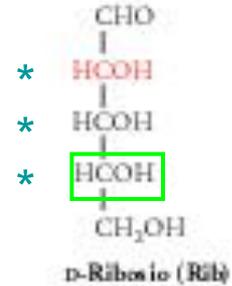
Aldotetrosi

n=2  
2<sup>2</sup> = 4



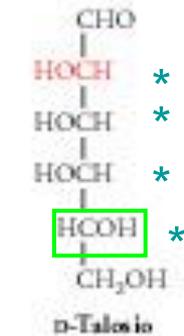
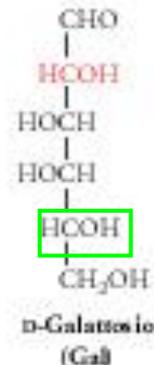
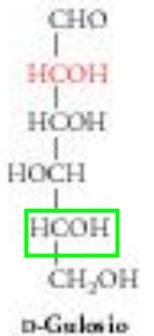
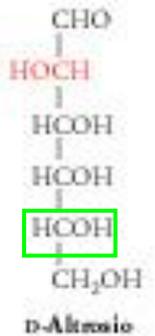
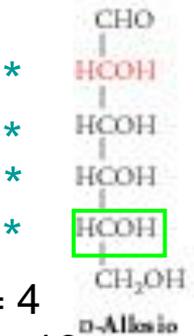
Aldopentosi

n=3  
2<sup>3</sup> = 8



Aldoesosi

n=4  
2<sup>4</sup> = 16



Tra gli **ALDOSI**



Ribosio è componente importante degli acidi nucleici

TRIOSI e EPTOSI sono intermedi importanti nel metabolismo dei carboidrati

## I **CHETOSI**

sono indicati inserendo **-ul** nel nome dell'aldoso corrispondente

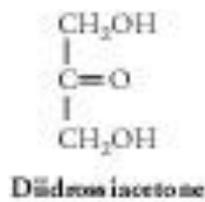


Diidrossiacetone;

D-ribuloso;

D- fruttosio

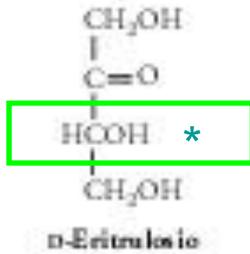
- I **D-zuccheri** sono abbondanti in natura quelli della serie **L** sono rari  
( L-- arabinosio è un aldopentoso)
- Sono **composti otticamente attivi**  
( + ) = destrorotatori  
del piano di luce polarizzata  
( - ) = levorotatori
- I monosaccaridi semplici sono solidi, cristallini, bianchi, solubili in H<sub>2</sub>O, con sapore dolce



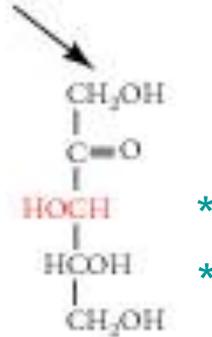
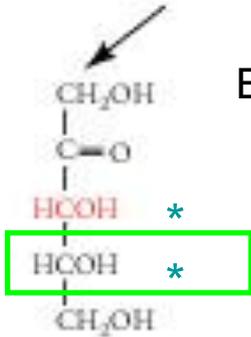
Composto di riferimento per i **CHETOSI**  
non ha C asimmetrici

## D-CHETOSI

La Configurazione **intorno al C3** distingue gli epimeri di una coppia

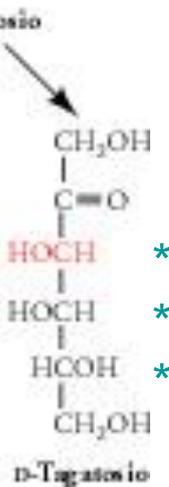
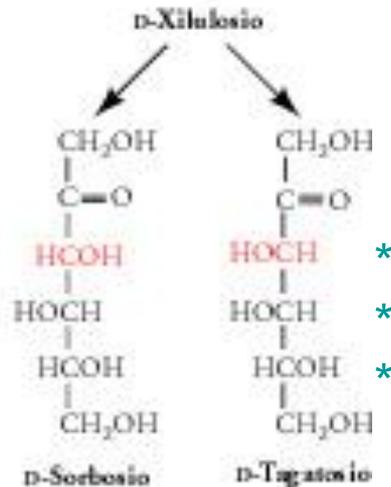
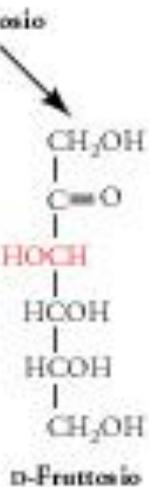
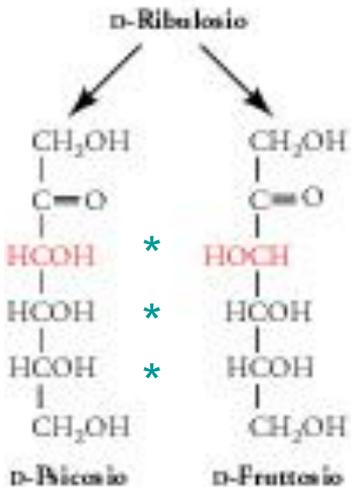


Epimeri



$$n = 2$$

$$2^2 = 4 \text{ configurazioni possibili}$$

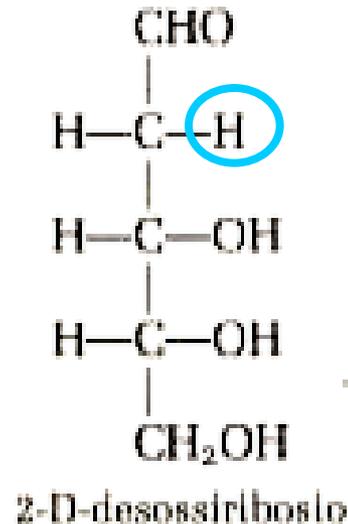
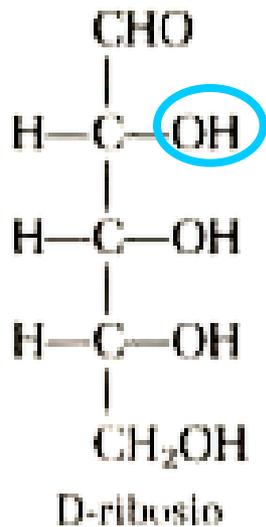


$$n = 3$$

$$2^3 = 8 \text{ configurazioni possibili}$$

# PENTOSI

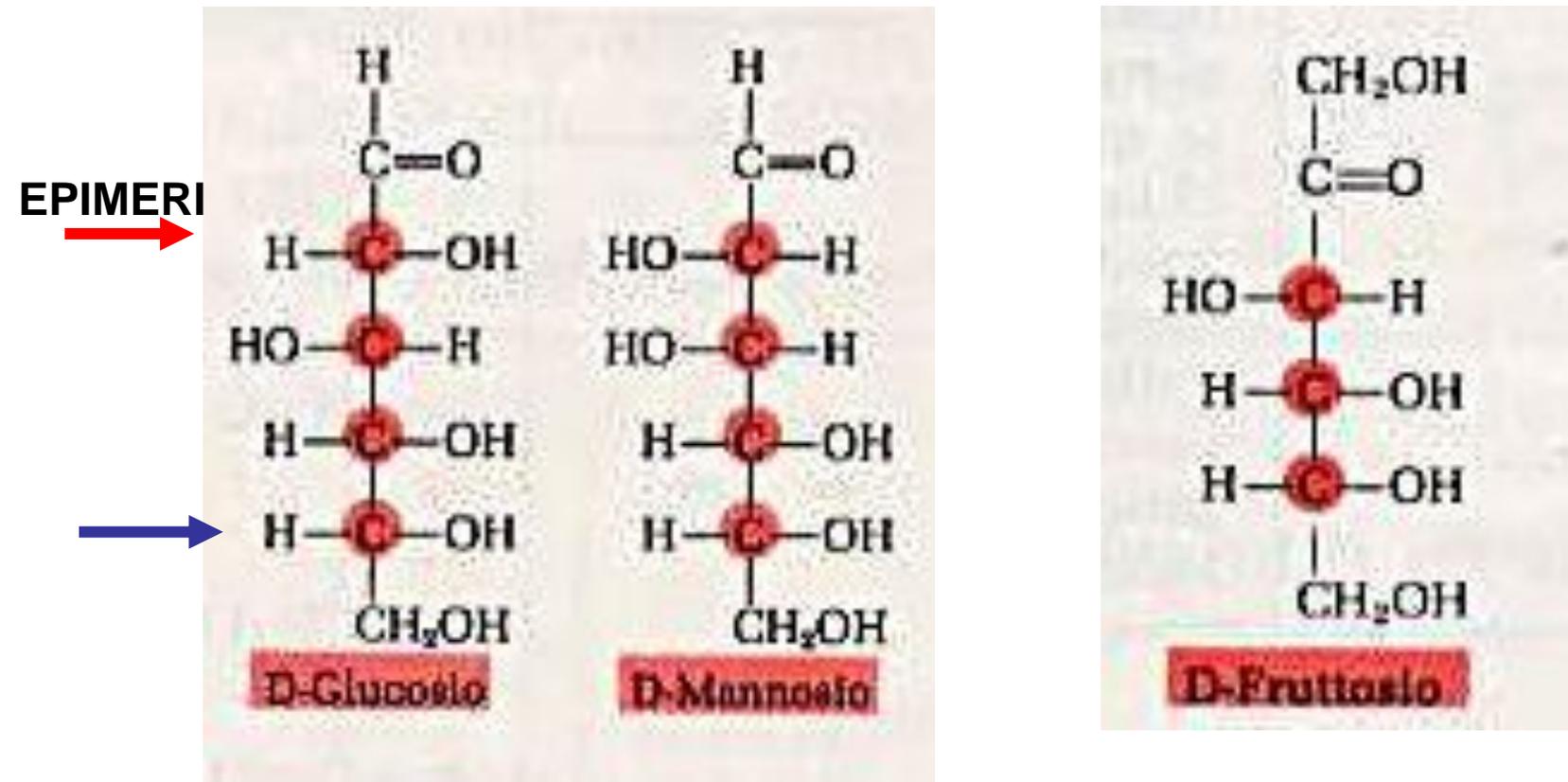
- Il pentoso più importante è il D-ribosio
- è contenuto in ogni cellula e fa parte di strutture quali l'acido ribonucleico (RNA) e l'acido desossiribonucleico (DNA) che hanno il compito di trasferire l'informazione genetica e dirigere la sintesi delle proteine.



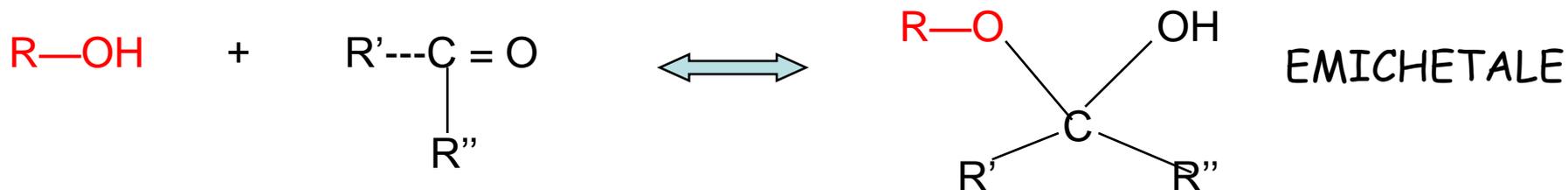
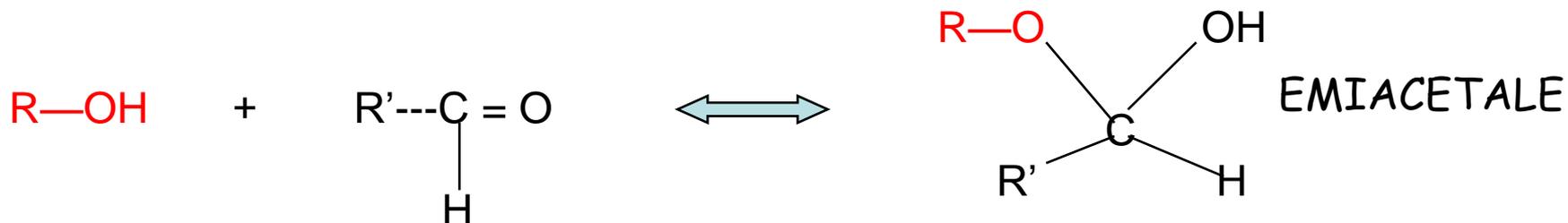
*Il DNA anziché D-ribosio contiene un suo derivato, il 2-desossi-D-ribosio; molecola in cui manca un ossigeno sul C-2*

# ESOSI

- Gli esosi sono i carboidrati con sei atomi di carbonio
- Sono i più comuni di tutti i monosaccaridi.
- Ci sono  $2^4$  aldosesi (8 coppie di enantiomeri) e  $2^3$  chetoesosi (4 coppie di enantiomeri).



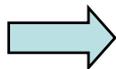
I gruppi **-OH** degli alcoli reagiscono con **aldeidi e chetoni**



*Anche nei monosaccaridi si ha tale reazione intramolecolare*



**Emiacetali e emichetali CICLICI**



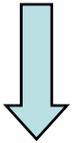
il C carbonilico diventa un nuovo centro chirale

**2 configurazioni possibili**

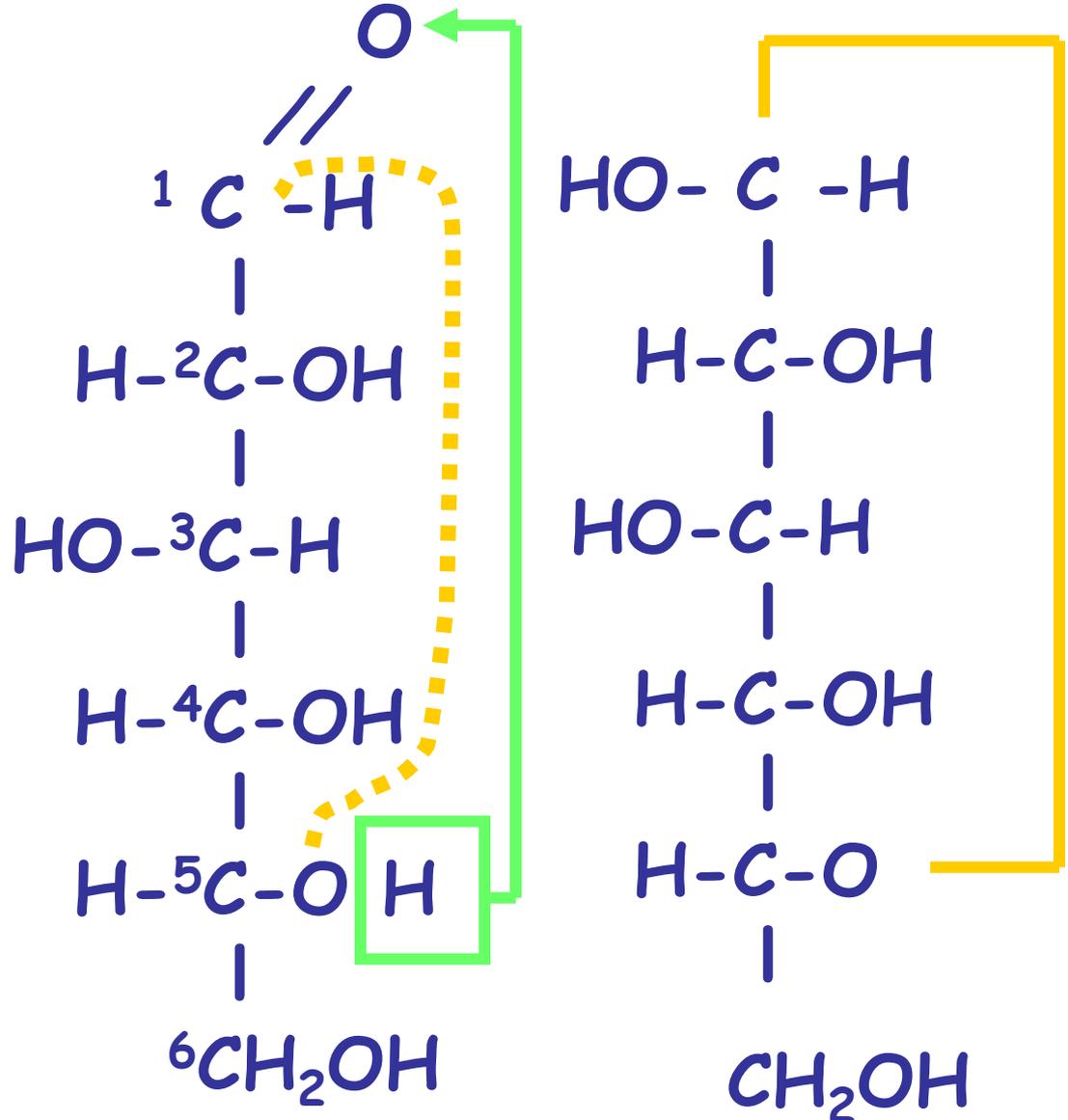
**$\alpha$  e  $\beta$  sono 2 anomeri**

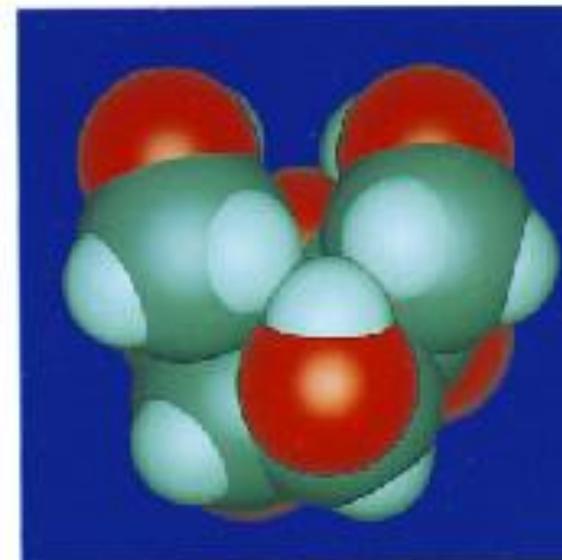
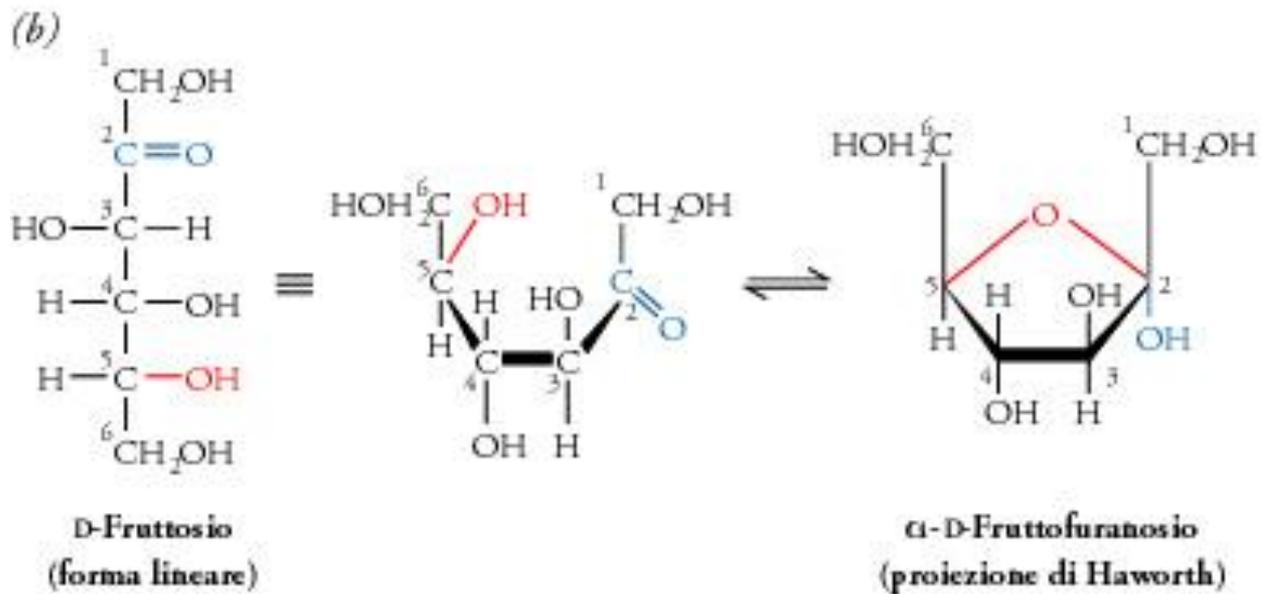
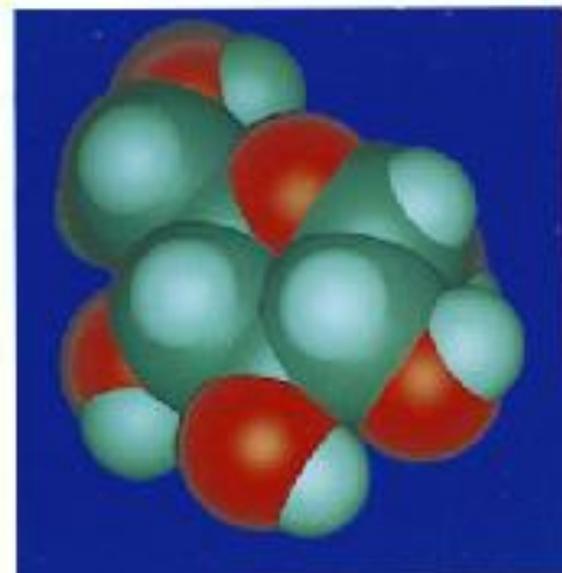
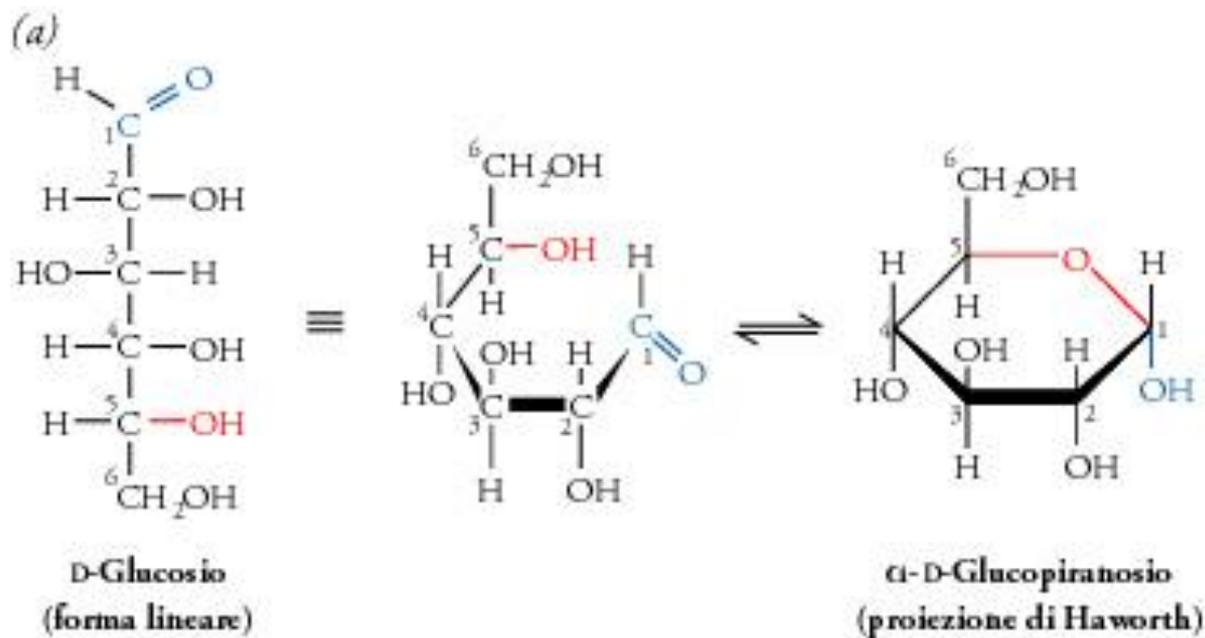
# GLUCOSIO

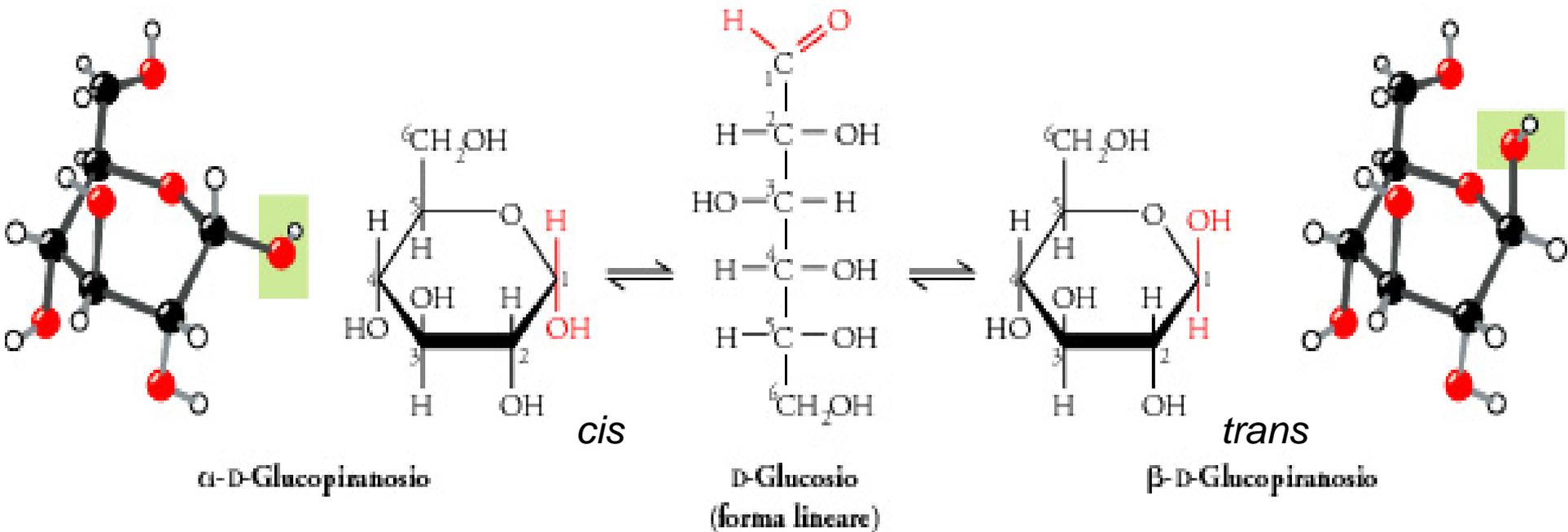
Nel *C1 aldeidico* si rompe un legame con l'ossigeno e si accetta un idrogeno del gr -OH del *C 5* a cui l'ossigeno si lega direttamente



**Formazione di un ponte O fra C1 e C5**







- La forma  $\alpha$  ha una rotazione ottica specifica = + 113
- La forma  $\beta$  ha una rotazione ottica specifica = + 19 °

In soluzione le 2 forme raggiungono l'equilibrio  
e producono la **mutarotazione** :

**una miscela costituita per 2/3 da  $\beta$  glucosio e per 1/3 da  $\alpha$  glucosio**

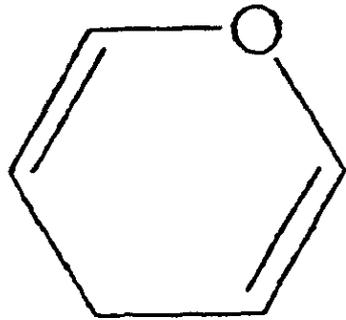
La forma  $\beta$  è + stabile per i 2 -OH in posizione trans



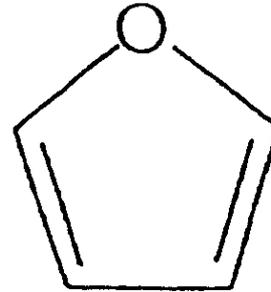
minore ingombro sterico

**PIRANOSI** = anelli esagonali, analoghi del **Pirano**

**FURANOSI**= anelli pentagonali analoghi del **Furano**



**Pirano**



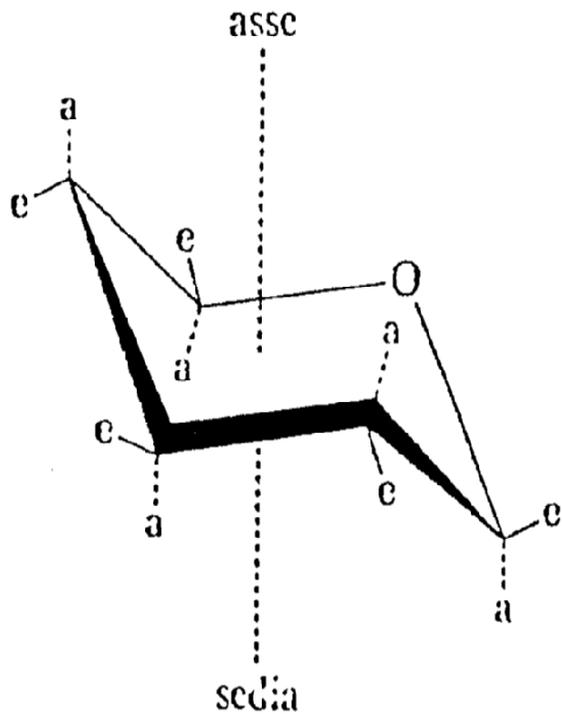
**Furano**

Le formule di Haworth possono far ritenere che gli anelli piranosici o furanosici siano planari.

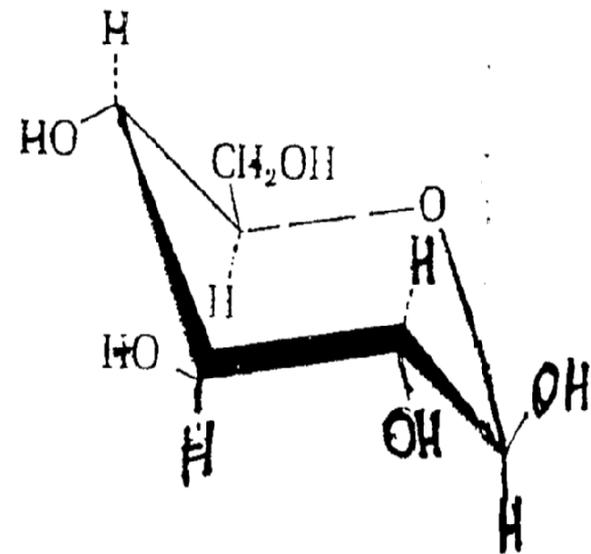
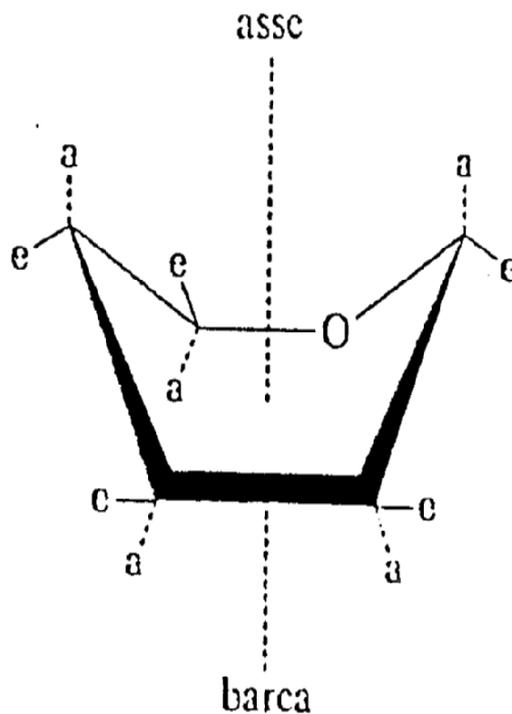
Invece 2 possibili conformazioni

**A SEDIA    a    BARCA**

## SEDIA



## BARCA



a = legame assiale  
e = legame equatoriale

- *La forma a sedia è + stabile :*  
l' interazione fra i gruppi sostituenti è ridotta al minimo.
- 2 classi di gruppi sostituenti:  
*Assiali e equatoriali*

**Derivati dei monosaccaridi sono gli ZUCCHERI ACIDI**

3 tipi importanti:

1. **ACIDI ALDONICI**

L'aldosio è ossidato a livello del C aldeidico da blandi agenti ossidanti

Sono intermedi nel metabolismo dei carboidrati

2. **ACIDI ALDARICI**

Forti agenti ossidanti (Ac.Nitrico) ossidano il C aldeidico

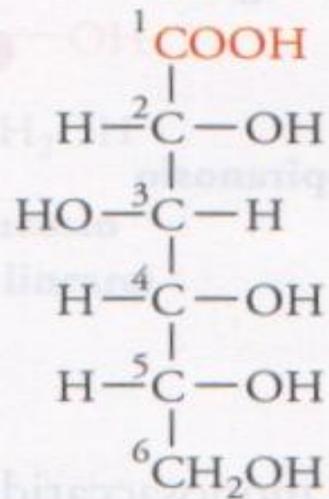
e il gruppo -OH del C6      Non hanno significato biologico

3. **ACIDI URONICI**      È ossidato solo il **C6**

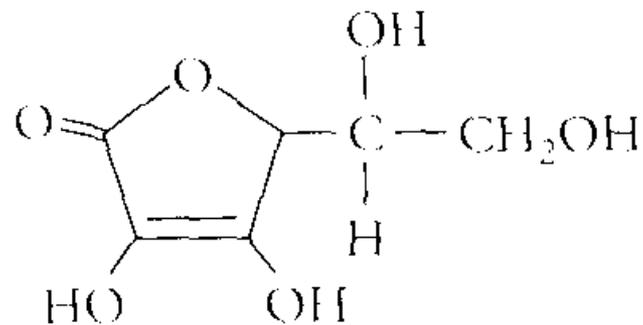
Acido D-glucuronico, D-galatturonico, D-mannuronico fanno parte di molti polisaccaridi

Si trovano in genere in forma ciclica : LATTONI

l'acido ascorbico o vitamina C è uno zucchero acido molto importante per l'uomo

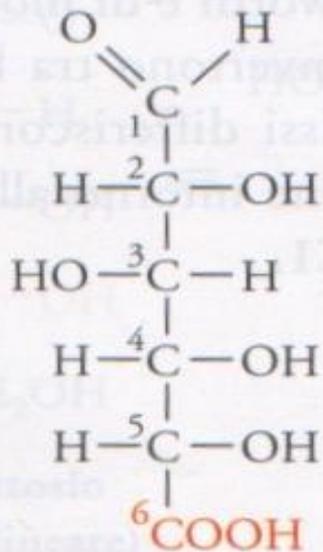


**Acido aldonico**



**Acido ascorbico (vitamina C)**

**Acido D-gluconico**



**Acido uronico**

LATTONE

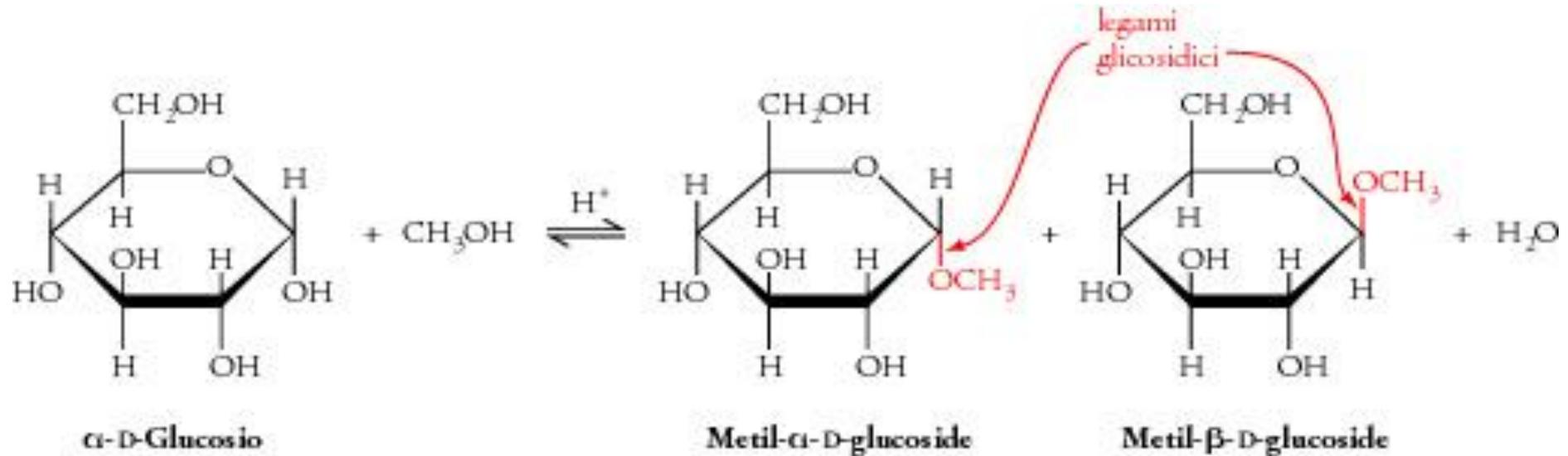
**Acido D-glucuronico**



# LEGAME GLICOSIDICO



# GLICOSIDI



*Eliminazione di 1 molecola di H<sub>2</sub>O fra l'ossidrile emiacetalico o emichetalico e il gruppo ossidrile di un altro composto*

Tra i GLICOSIDI vi sono i disaccaridi e i polisaccaridi

- I glicosidi prendono il nome dagli zuccheri che li compongono.
  - Esistono nella forma anomERICA  $\alpha$  e  $\beta$
  - I glicosidi anomERICI non si interconvertono per mutarotazione, ma in presenza di un *catalizzatore acido* o *enzima specifico*
- idrolisi**
- miscela dei due anomeri**

# DISACCARIDI

- *Reazione fra il C1 ( C anomero) di un monosaccaride e l'-OH di un altro*

**LATTOSIO** = Galattosio + Glucosio

$\beta$ - D-GALATTOPIRANOSIL(1  $\rightarrow$  4)  $\beta$ - D-GLUCOPIRANOSIO

legame  $\beta$ -1,4 glicosidico fra il C anomero del galattosio e

il C4 del glucosio

Il lattosio ha il C1 anomero del Glu

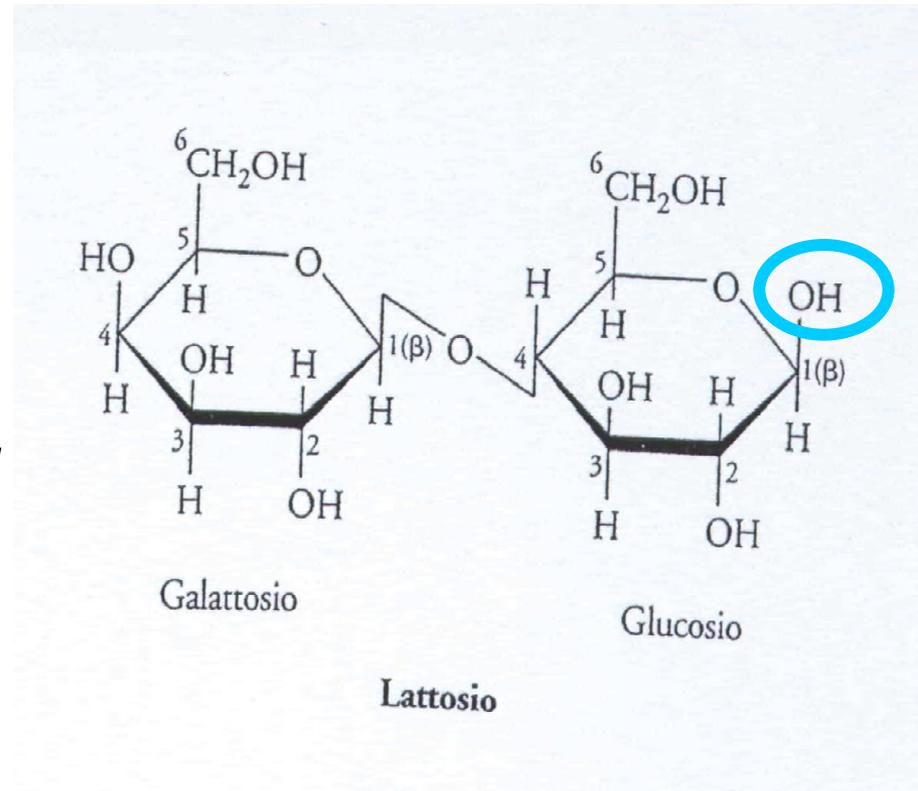
libero da legame

**→** è uno **Zucchero riducente**

*Il C anomero è un'estremità riducente, si ossida riducendo i reattivi di Fehling*

*(o Benedict)*

Il lattosio in natura è solo nel latte(7%)



**SACCAROSIO** = D-Glucosio+D-Fruuttosio

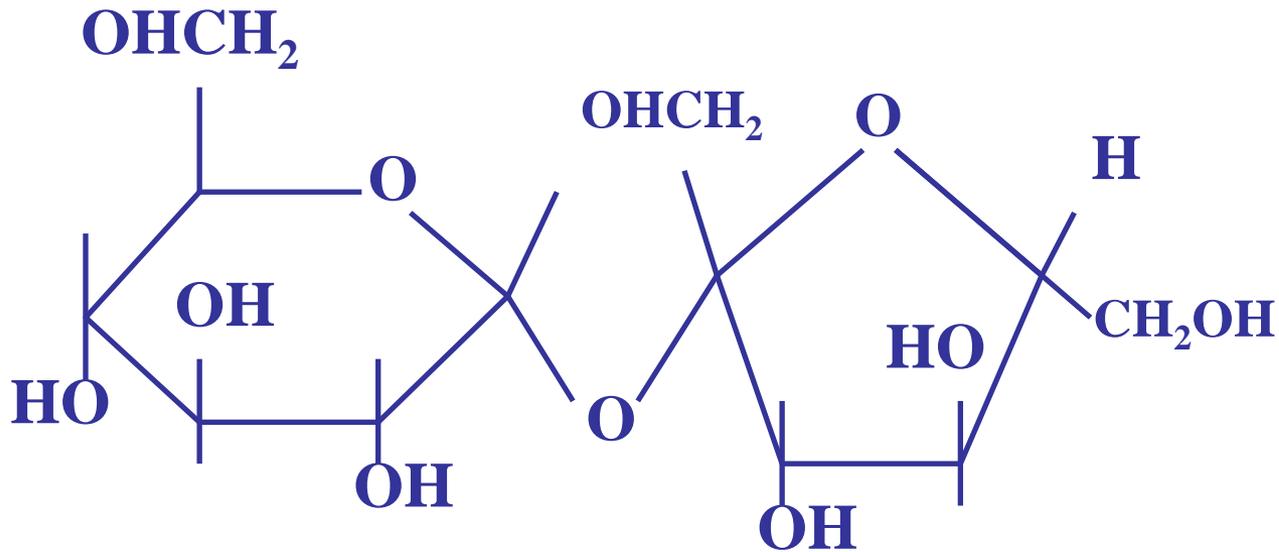
$\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSIL (1  $\rightarrow$  2)  $\beta$ - FRUTTOFURANOSIDE

È il disaccaride + abbondante

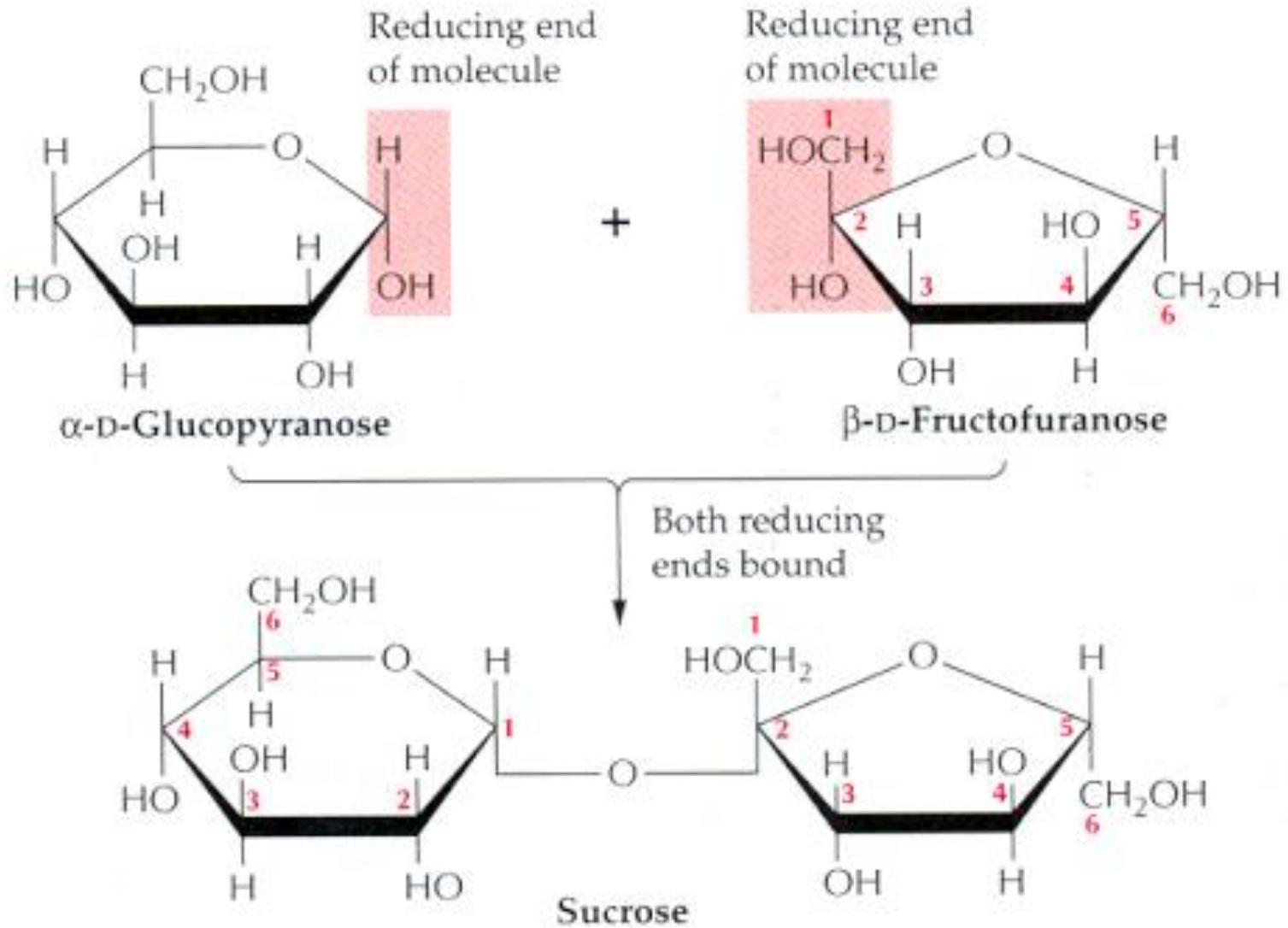
È la forma di trasporto degli zuccheri nella pianta

Il legame glicosidico coinvolge entrambi i C anomerici:

**→ Non è uno  
zucchero riducente**



# Il Saccarosio



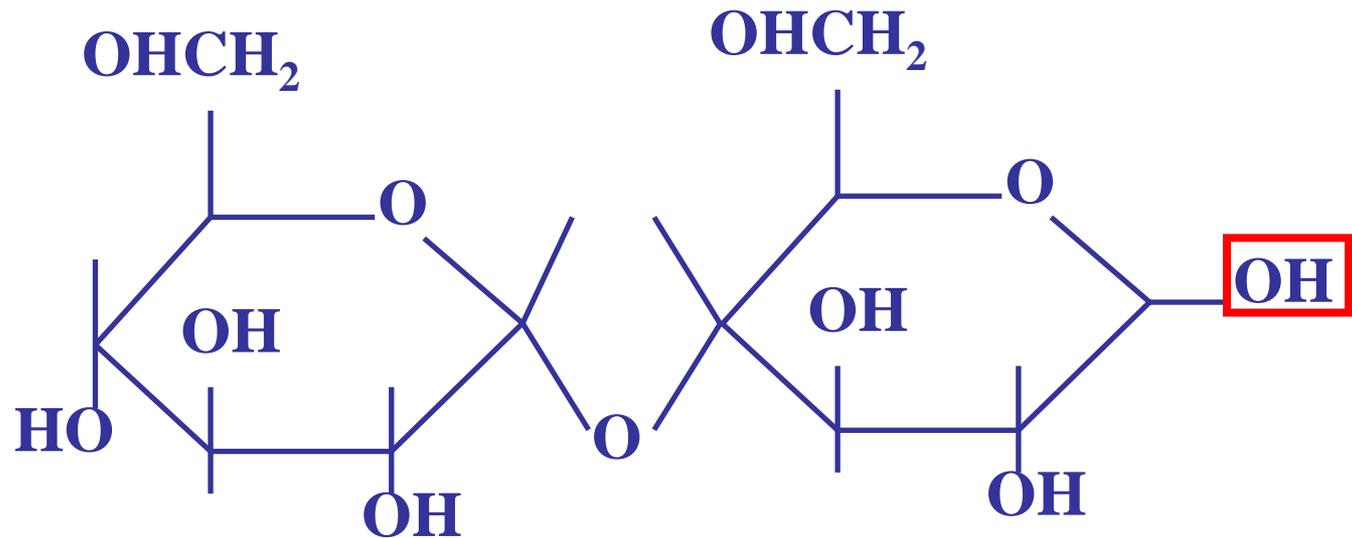
**il saccarosio non è uno zucchero riducente**

## II MALTOSIO

è il disaccaride prodotto dall'idrolisi dell'amido

È uno zucchero riducente in quanto ha una estremità anomeric libera

*È formato da due unità di D glucosio con legame a 1-4*



# POLISACCARIDI

Sono ampiamente distribuiti in natura

- *OMOPOLISACCARIDI* sono costituiti da un solo tipo di monomero
- *ETEROPOLISACCARIDI* costituiti da 2 o + monomeri diversi

Alcuni hanno funzione di accumulare energia chimica, altri hanno funzione strutturale

**CELLULOSA** = componente strutturale della parete delle cellule vegetali

**AMIDO**= polisaccaride di deposito delle cellule vegetali

**GLICOGENO**= Polisaccaride di deposito delle cellule animali

**AMIDO** caratteristico delle cellule vegetali:

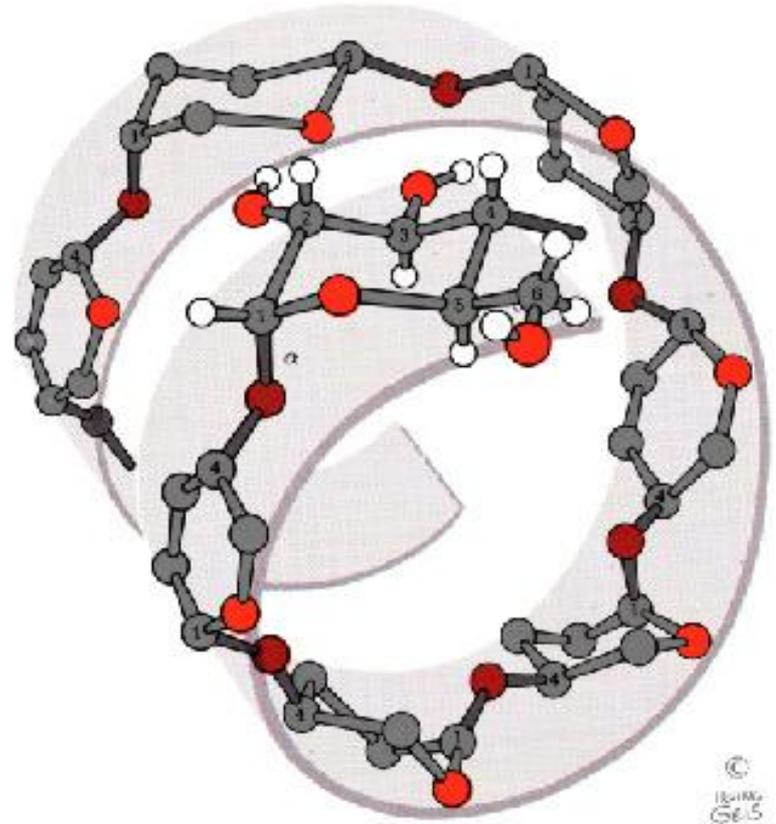
(Tuberi di patata, semi di grano)

- rappresenta una riserva di energia
- È costituito solo da unità di GLUCOSIO
- 2 tipi di molecole: *Amilosio e Amilopectina*, omopolisaccaridi

appartenenti alla classe generale dei glucani, i polimeri del glucosio

**Amilosio** costituisce il 20% dell'amido

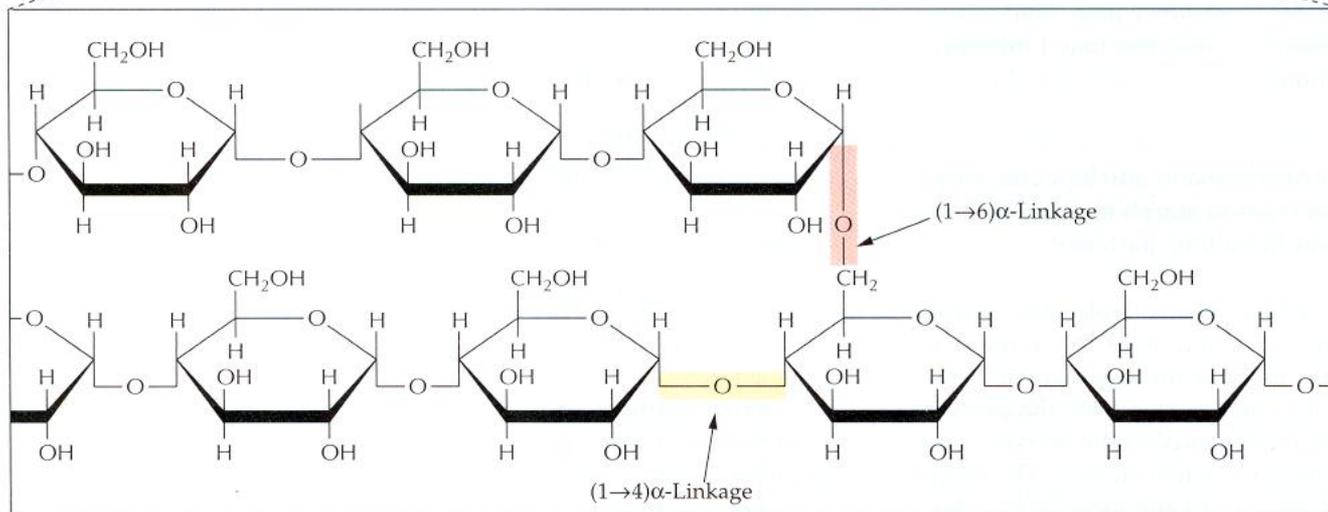
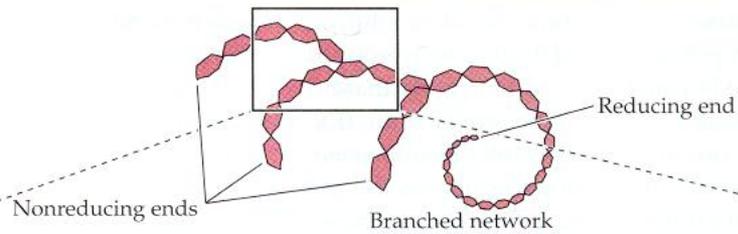
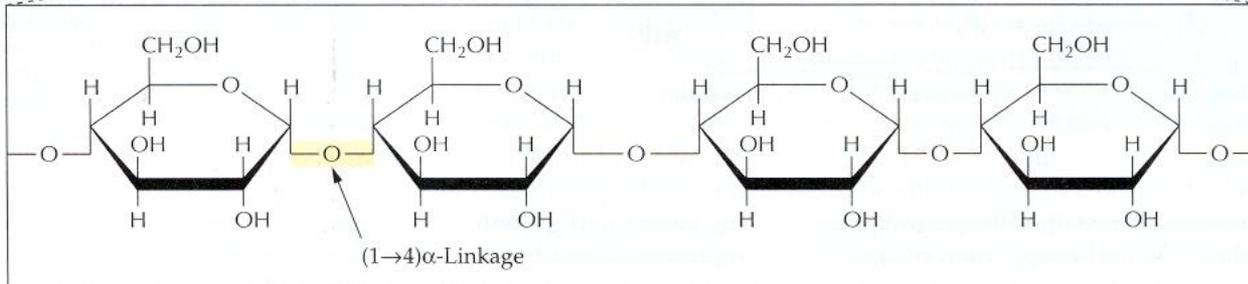
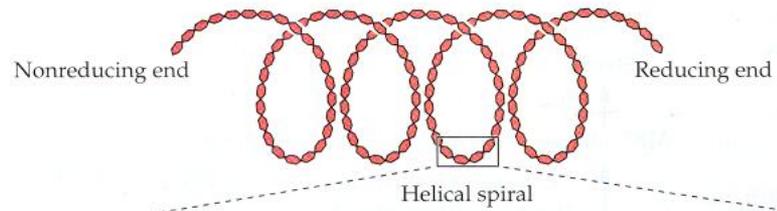
è una catena lineare di legami  $\alpha$ -1,4  
non è solubile in  $H_2O$  ma forma micelle  
idratate in cui la molecola ha una  
conformazione elicoidale che si  
aggrega irregolarmente.



**Amilopectina** costituisce l'80%  
dell'amido

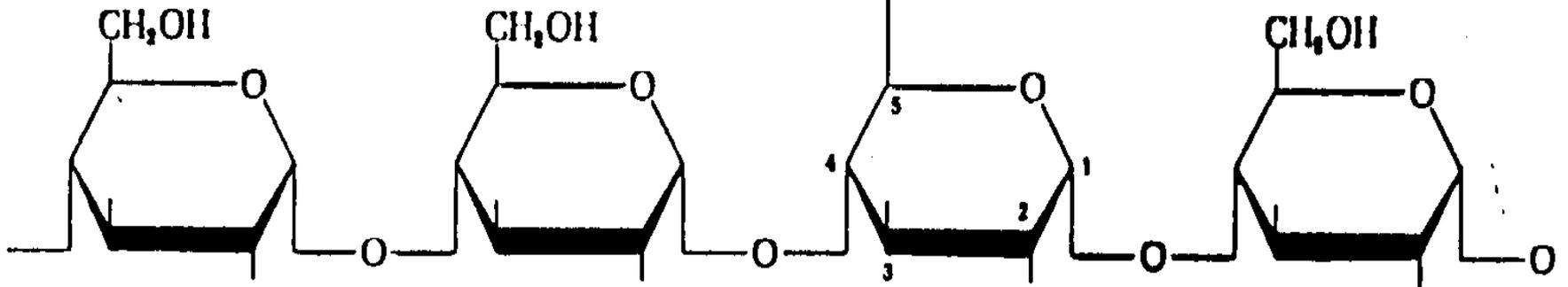
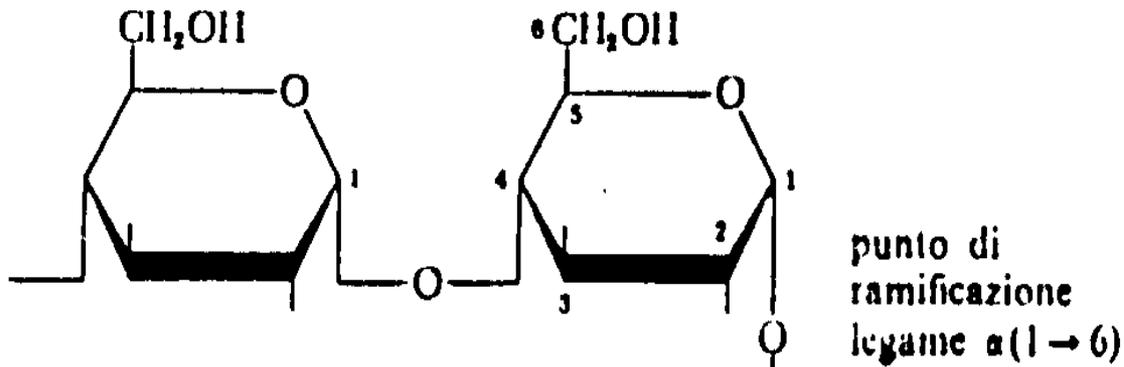
residui di GLU uniti da legami  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) con ramificazioni che iniziano  
con legame  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) e sono in media ogni 24-30 residui di GLU della catena lineare

- Le molecole di amilopectina sono tra le più grandi esistenti in natura  
→ contengono fino a  $10^6$  residui di GLU



# AMILOPECTINA

ramificazione



catena principale  $\alpha(1 \rightarrow 4)$

I componenti dell'amido possono essere idrolizzati enzimaticamente in 2 modi:

- 1.  $\alpha$ -amilasi e  $\beta$ -amilasi** convertono la molecola di amido in  
DESTRINE= polisaccaridi a lunghezza intermedia

Le  $\alpha$ -amilasi:

Idrolisi dei legami  $\alpha$ -1,4  miscela di glucosio e maltosio libero

Le  $\beta$ -amilasi  Idrolisi successiva di maltosio

*$\alpha$  e  $\beta$ -amilasi attaccano anche amilopectina ma non possono idrolizzare i legami dei punti di ramificazione*

 *DESTRINA LIMITE è il prodotto finale dell'azione di  $\alpha$  e  $\beta$ -amilasi*  
è un grosso nucleo altamente ramificato

- 2.  $\alpha$ -Glucosidasi** è un enzima deramificante,

 Idrolizza i legami delle ramificazioni

**l'azione combinata di amilasi e glucosidasi**

 **miscela di glucosio e maltosio**

# CELLULOSA

- È il principale costituente del legno circa il 40-45% di sostanza secca
- È situata soprattutto nella parete primaria
- Si trova nei vegetali superiori e inferiori (briofite, alghe, funghi) ed anche in alcuni organismi animali (tunicati)



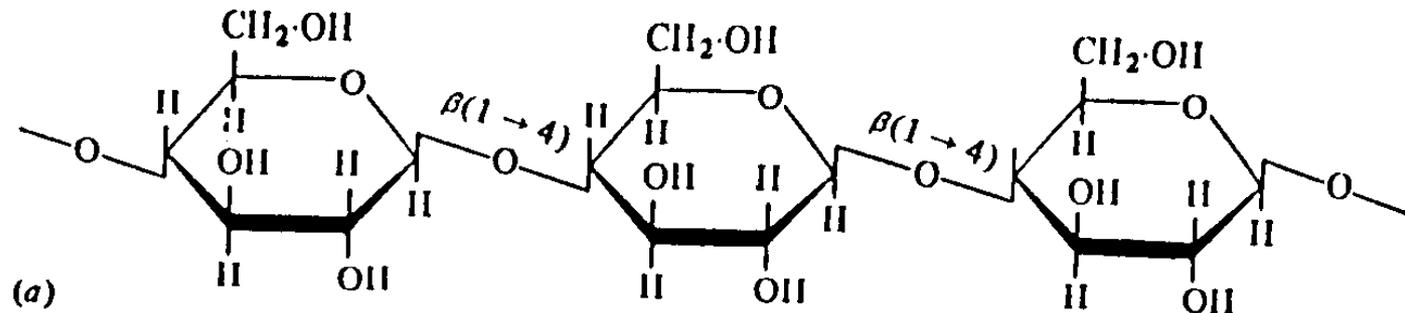
- È un polisaccaride:

per idrolisi parziale

→ **CELLOBIOSIO**  
(disaccaride)

per idrolisi totale

→ **GLUCOSIO**



- Le molecole di glucosio sono legate da **legami glicosidici  $\beta$ -1,4**

Il **cellobiosio** è il disaccaride che si ripete lungo la catena della cellulosa:

*2 molecole di  $\beta$ -Glucosio ruotate fra loro di 180°*

Le catene molecolari del cellobiosio risultano ordinate nello spazio in modo da formare un reticolo caratterizzato da una *cella elementare formata da 2 mol. di cellobiosio*:

Tutte le catene sono parallele nella microfibrilla, cioè orientate nella stessa direzione

2 catene piatte giacciono sui piani a e b

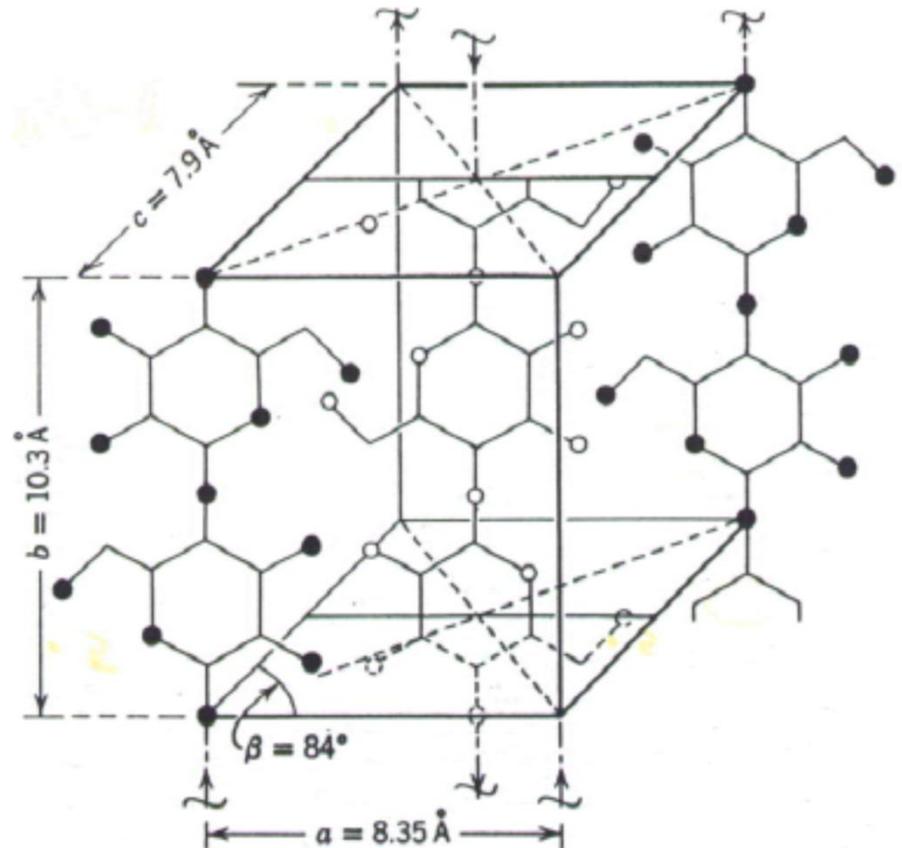
Una catena centrale è sfalsata

Essendo i GLU ruotati di 180°

- 2 legami H intramolecolari
- 1 legame intermolecolare fra catene vicine



Stabilizzazione della struttura



- Le catene planari con assenza di ramificazioni
- La presenza di legami idrogeno intercatena e intracatena


 Fibrille compatte e parallele  
 Struttura rigida

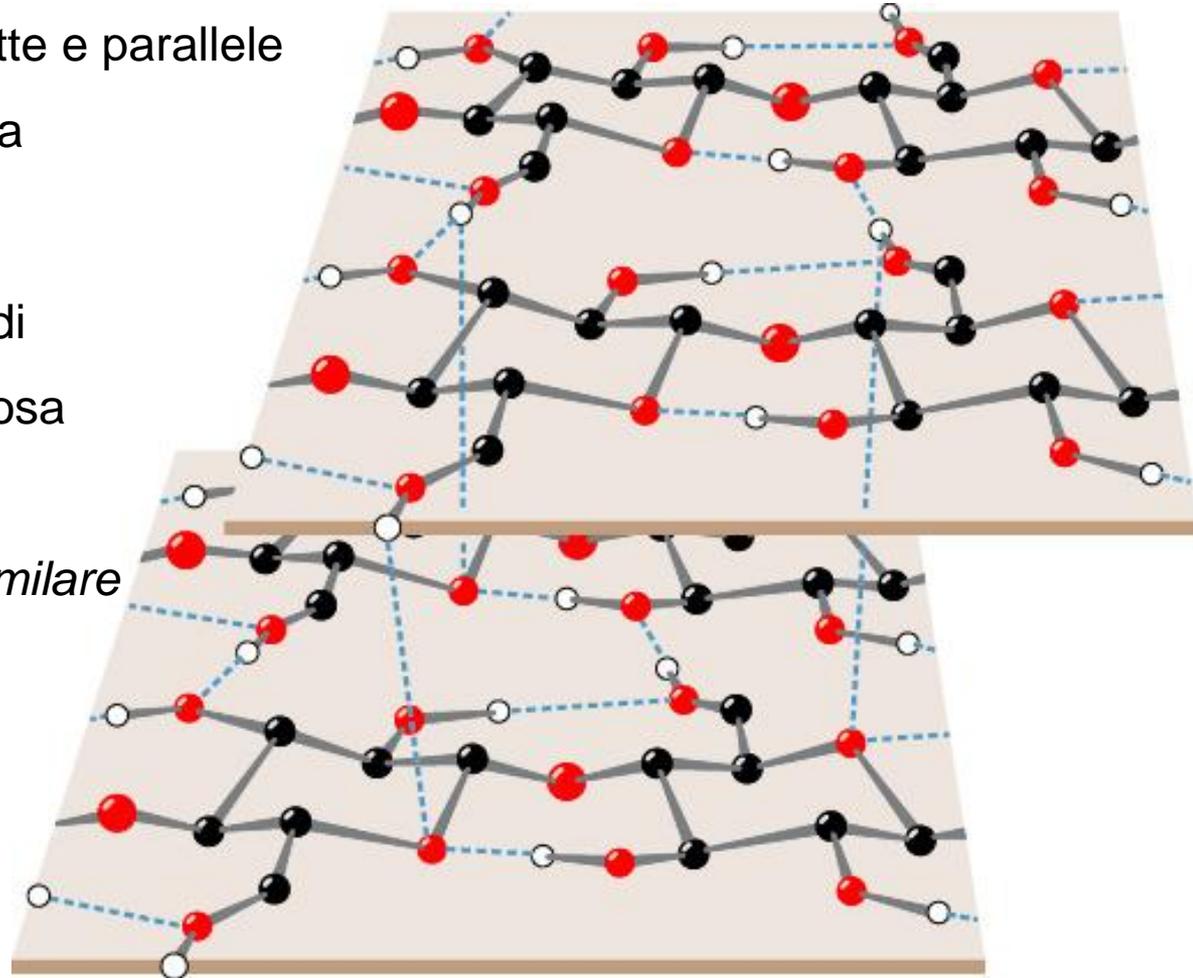
Le amilasi non sono in grado di attaccare i legami della cellulosa



*Impossibilità di digerire e assimilare la cellulosa*

- I ruminanti hanno nel rumine batteri che sintetizzano l'enzima Cellulasi


*Idrolisi della cellulosa a D-Glucosio*



Nelle pareti delle cellule vegetali oltre la cellulosa sono presenti molti altri polisaccaridi:

**Xilani** = polimeri del D-Xilopiranosio legati da legame  $\beta$ -1,4 glicosidico a cui sono uniti vari gruppi **—————> EMICELLULOSE**

**I FRUTTANI** sono polisaccaridi di riserva composti da unità di D-Fruuttosio presenti in molte specie vegetali

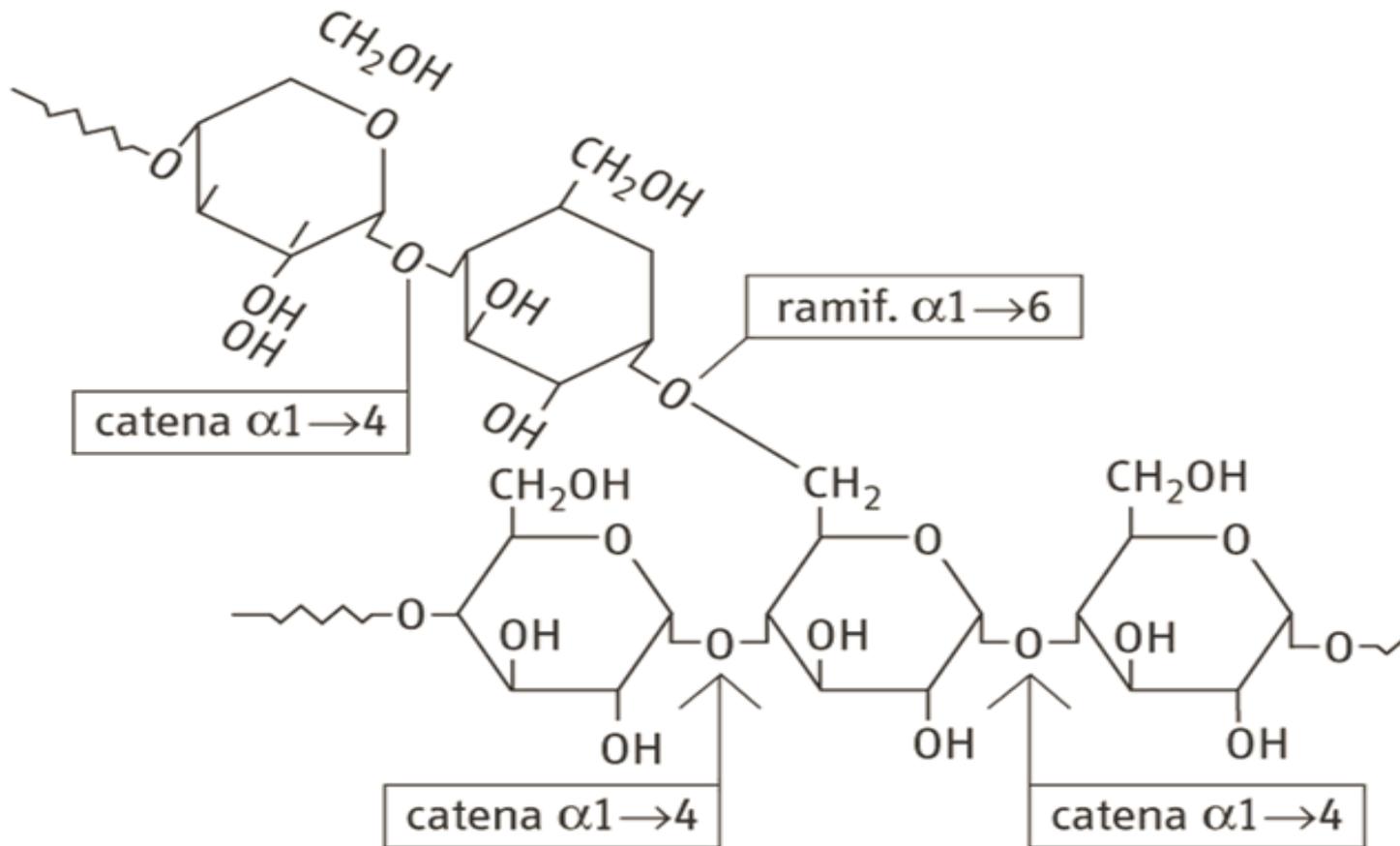
## **II GLICOGENO**

È la principale riserva di carboidrati nelle cellule animali

Ha una struttura simile all'amilopectina ma è molto + ramificato e ha un peso molecolare + elevato

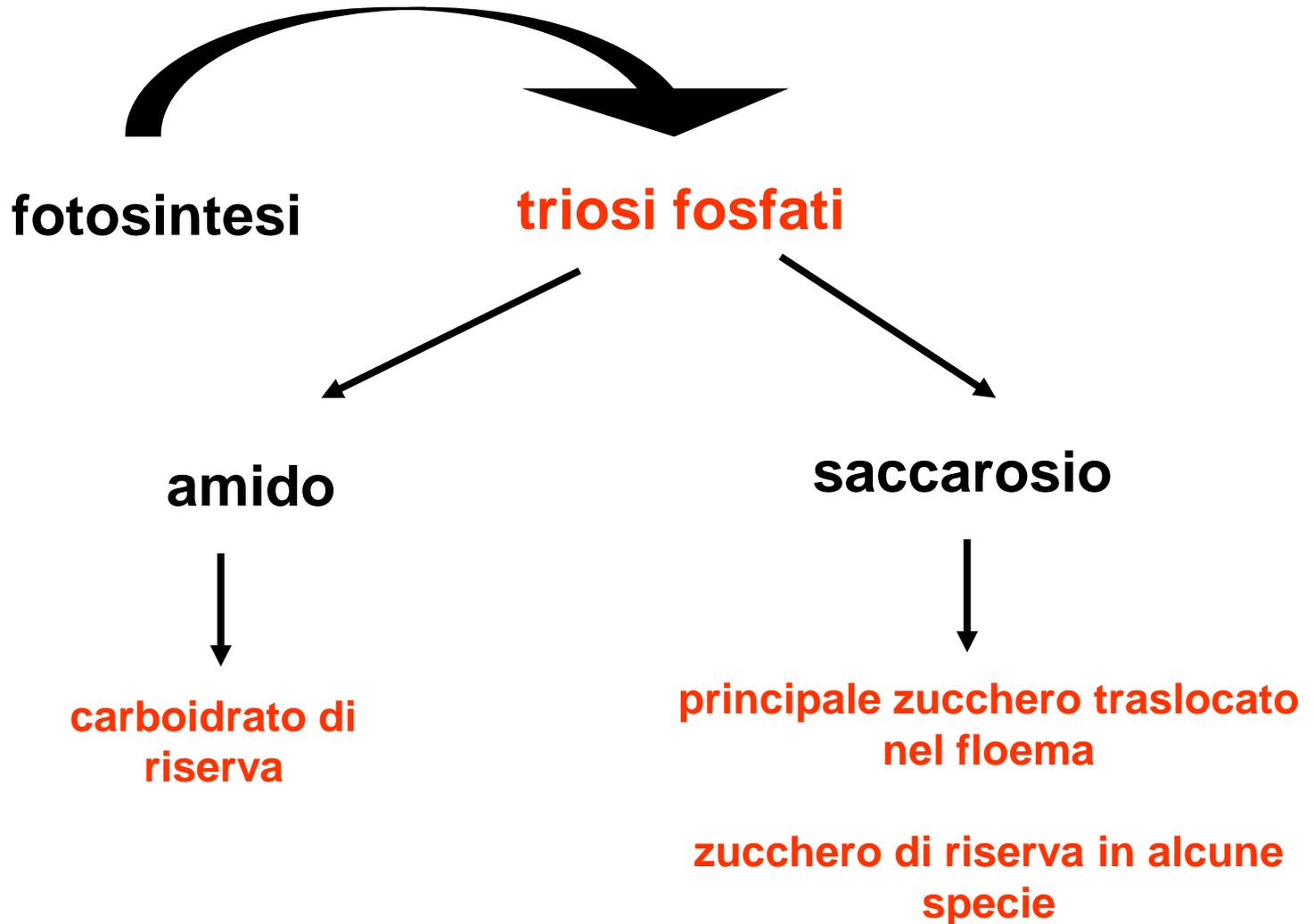
Il glicogeno nell'uomo e' presente soprattutto nel fegato, dove viene accumulato per costituire riserve —> “amido animale”.

Si trova anche nei muscoli e viene consumato durante l'attività fisica.

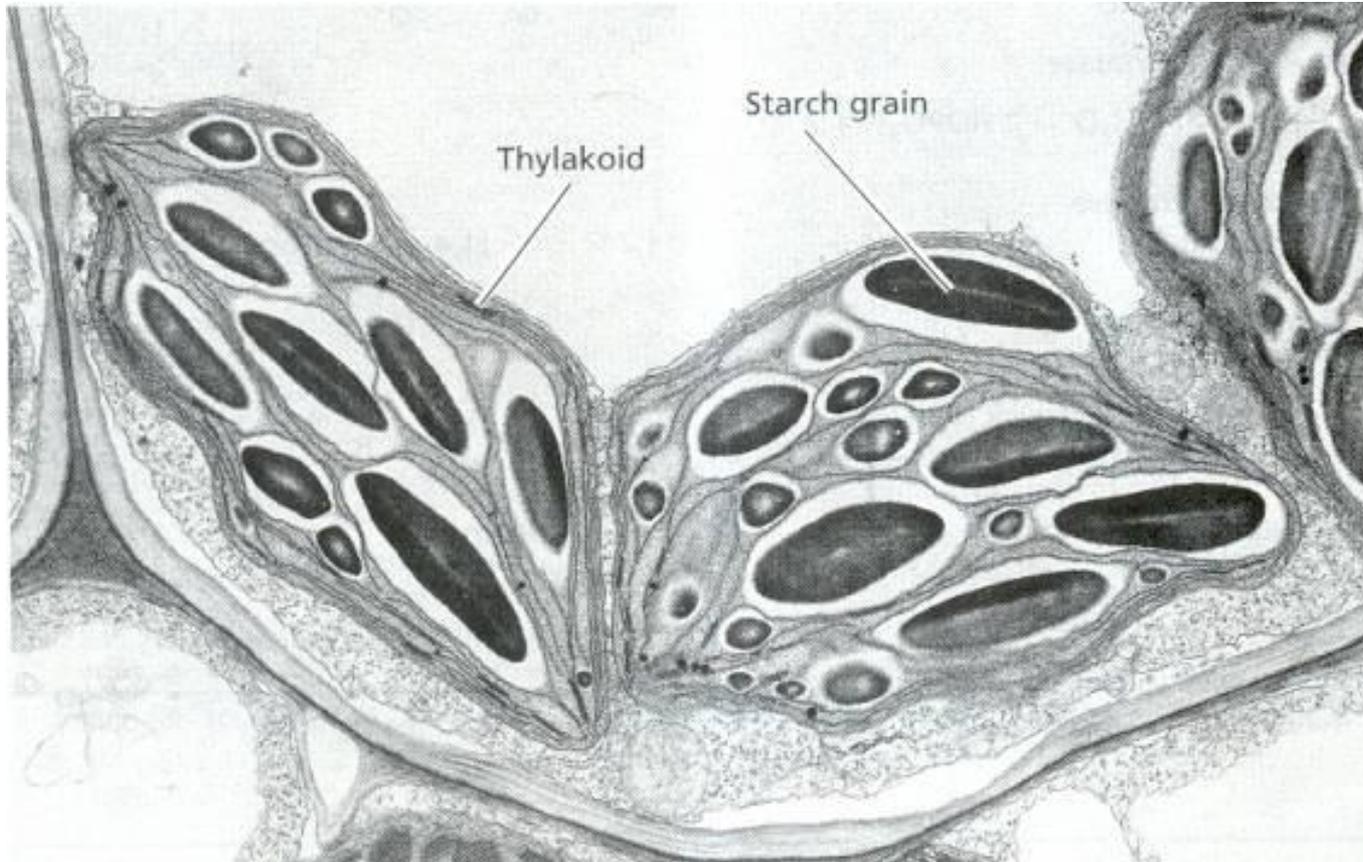


I legami α-1,6 delle ramificazioni si ripetono ogni 8-12 unità di glucosio

# sintesi amido e saccarosio

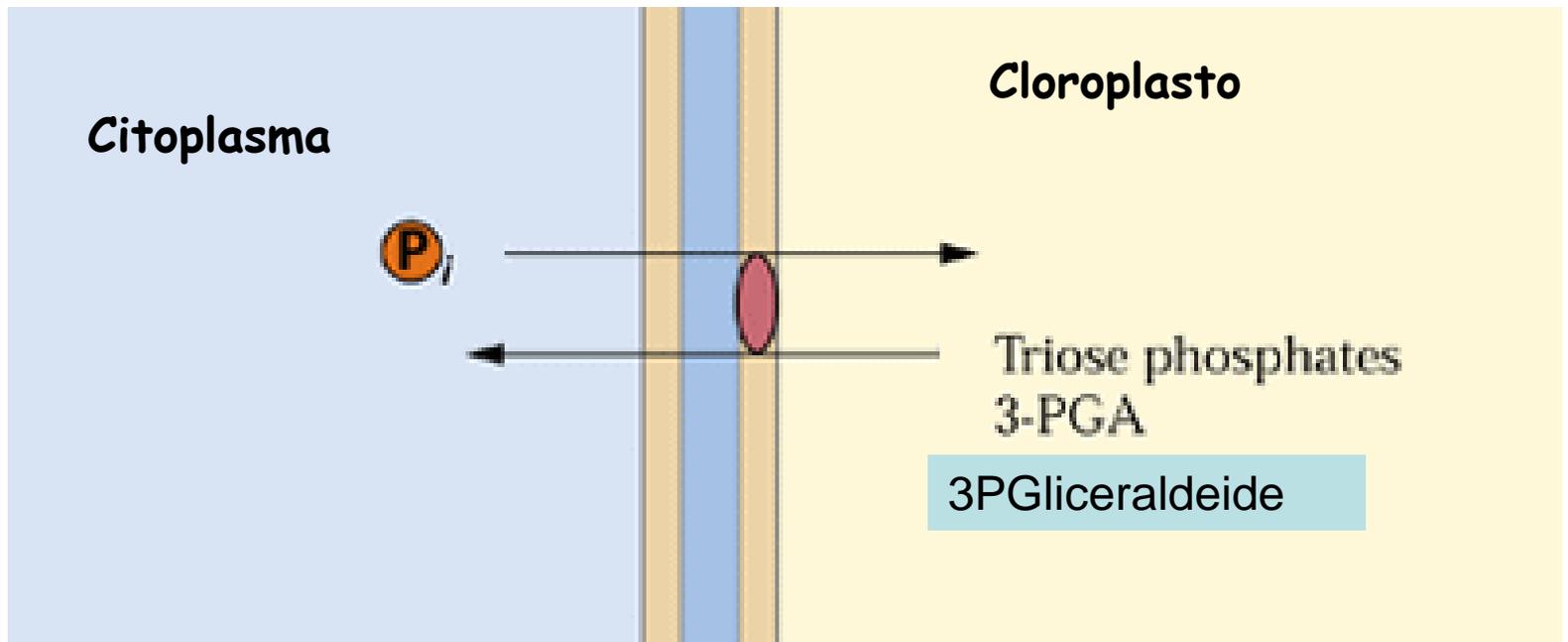


la sintesi dell'amido avviene nei cloroplasti



la sintesi del saccarosio avviene nel citoplasma

**il traslocatore dei fosfati regola il flusso  
di trioso fosfati tra cloroplasto e citoplasma**



# sintesi del saccarosio

## trasporto del trioso fosfato

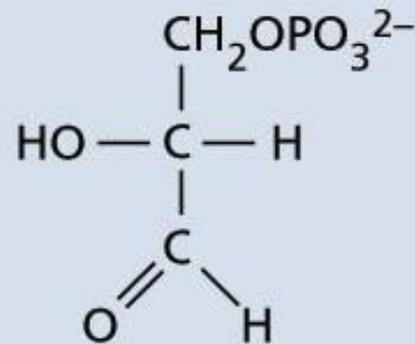
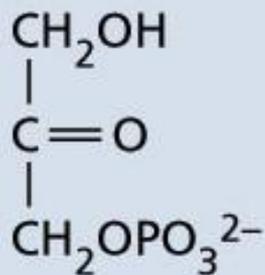
### 1. *Phosphate/triose phosphate translocator*

Triose phosphate (chloroplast) + P<sub>i</sub> (cytosol) → triose phosphate (cytosol) + P<sub>i</sub> (chloroplast)

## isomerizzazione

### 2. *Triose phosphate isomerase*

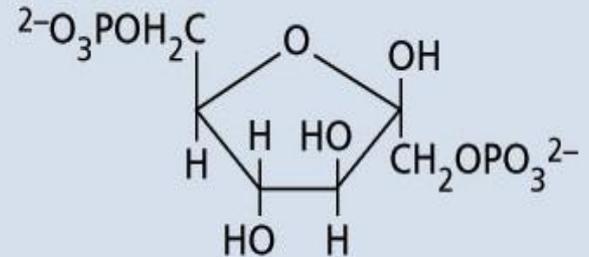
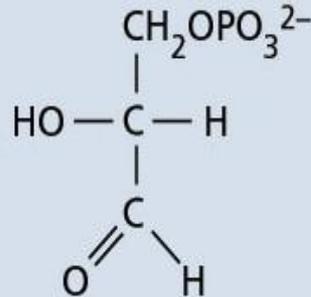
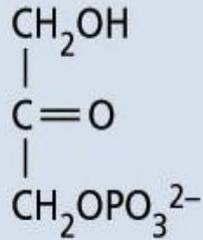
Dihydroxyacetone-3-phosphate → glyceraldehyde-3-phosphate



## formazione del fruttosio 1,6-bisfosfato

### 3. *Fructose-1,6-bisphosphate aldolase*

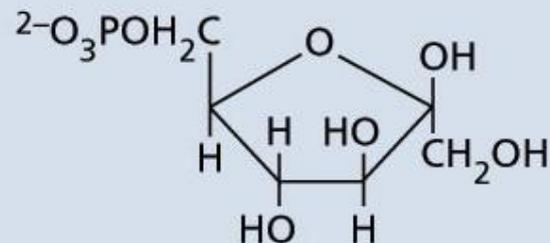
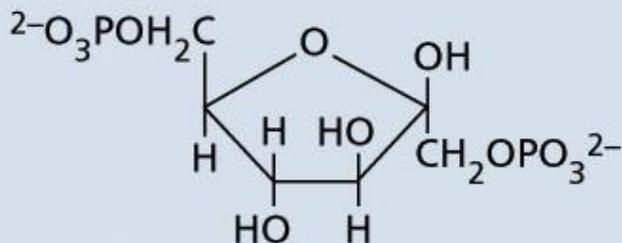
Dihydroxyacetone-3-phosphate + glyceraldehyde-3-phosphate → fructose-1,6-bisphosphate



## formazione del fruttosio 6-fosfato

### 4a. *Fructose-1,6-phosphatase*

Fructose-1,6-bisphosphate + H<sub>2</sub>O → fructose-6-phosphate + P<sub>i</sub>

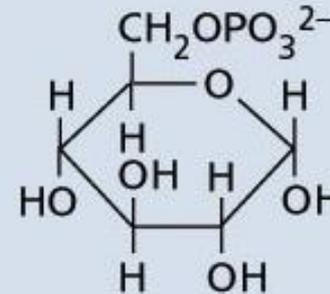
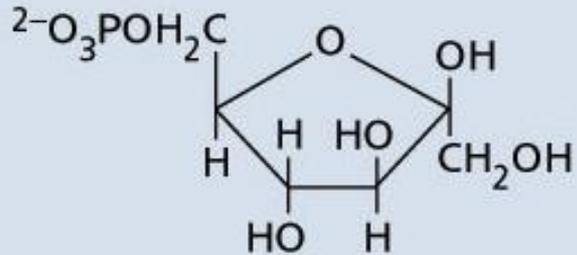


## isomerizzazione

5. *Hexose phosphate isomerase*

Fructose-6-phosphate →

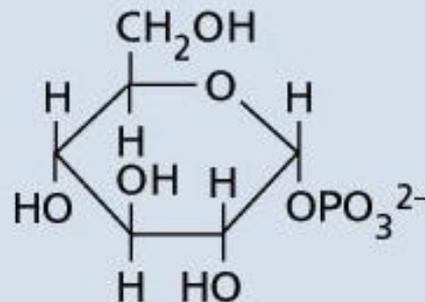
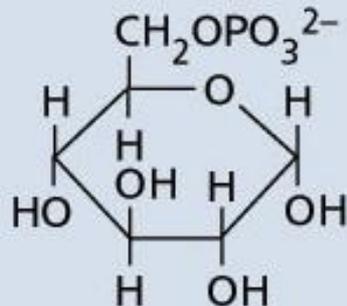
glucose-6-phosphate



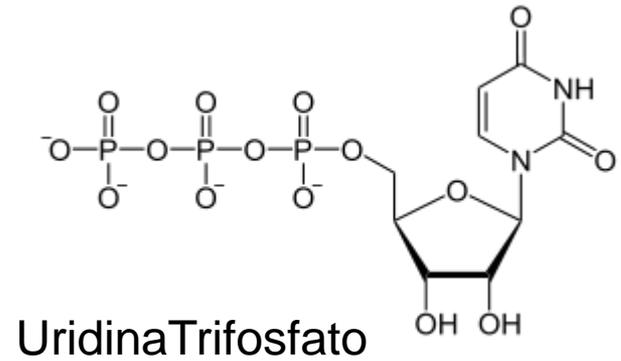
## formazione del glucosio 1-fosfato

6. *Phosphoglucomutase*

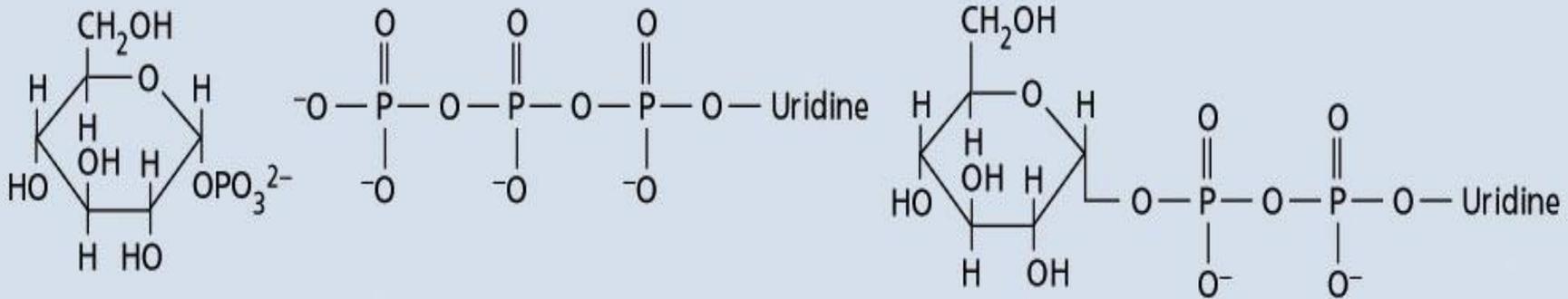
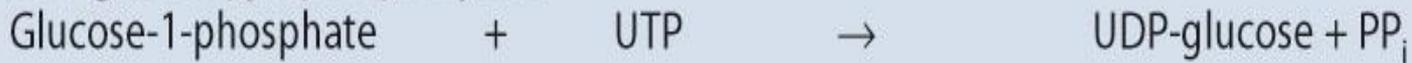
Glucose-6-phosphate → glucose-1-phosphate



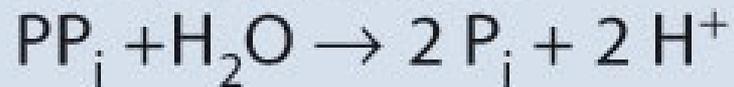
# formazione dell'UDP-glucosio



## 7. UDP-glucose pyrophosphorylase



## 8. Pyrophosphatase

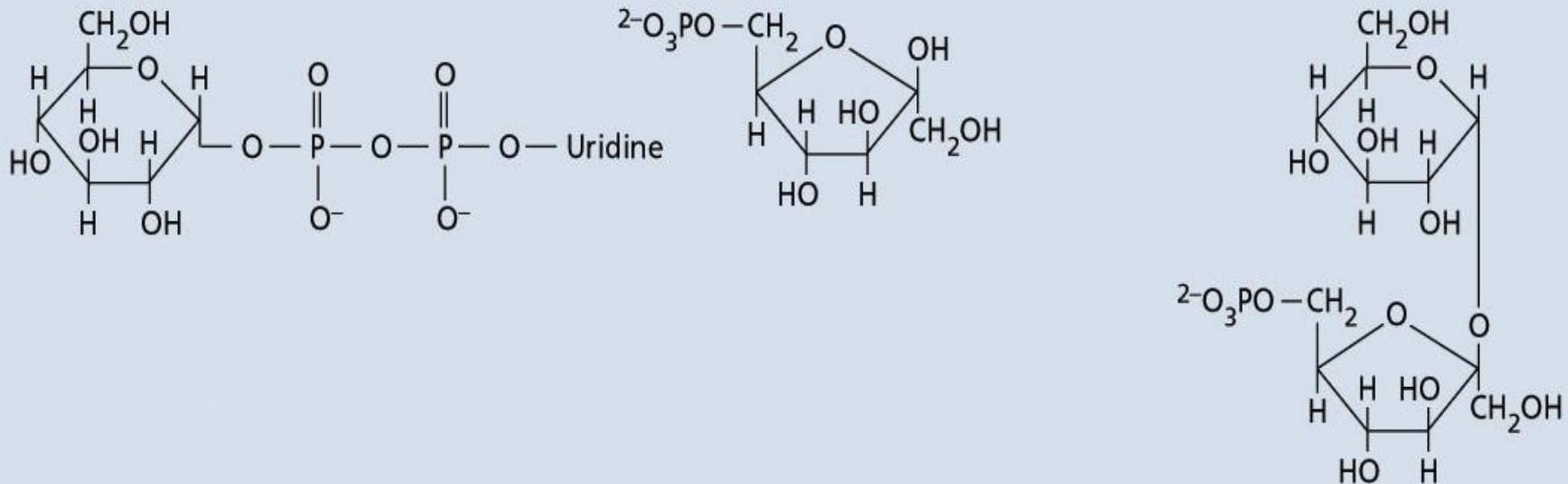


## formazione del saccarosio 6-fosfato:

*saccarosio P sintasi*: reazione irreversibile

### 9. Sucrose phosphate synthase

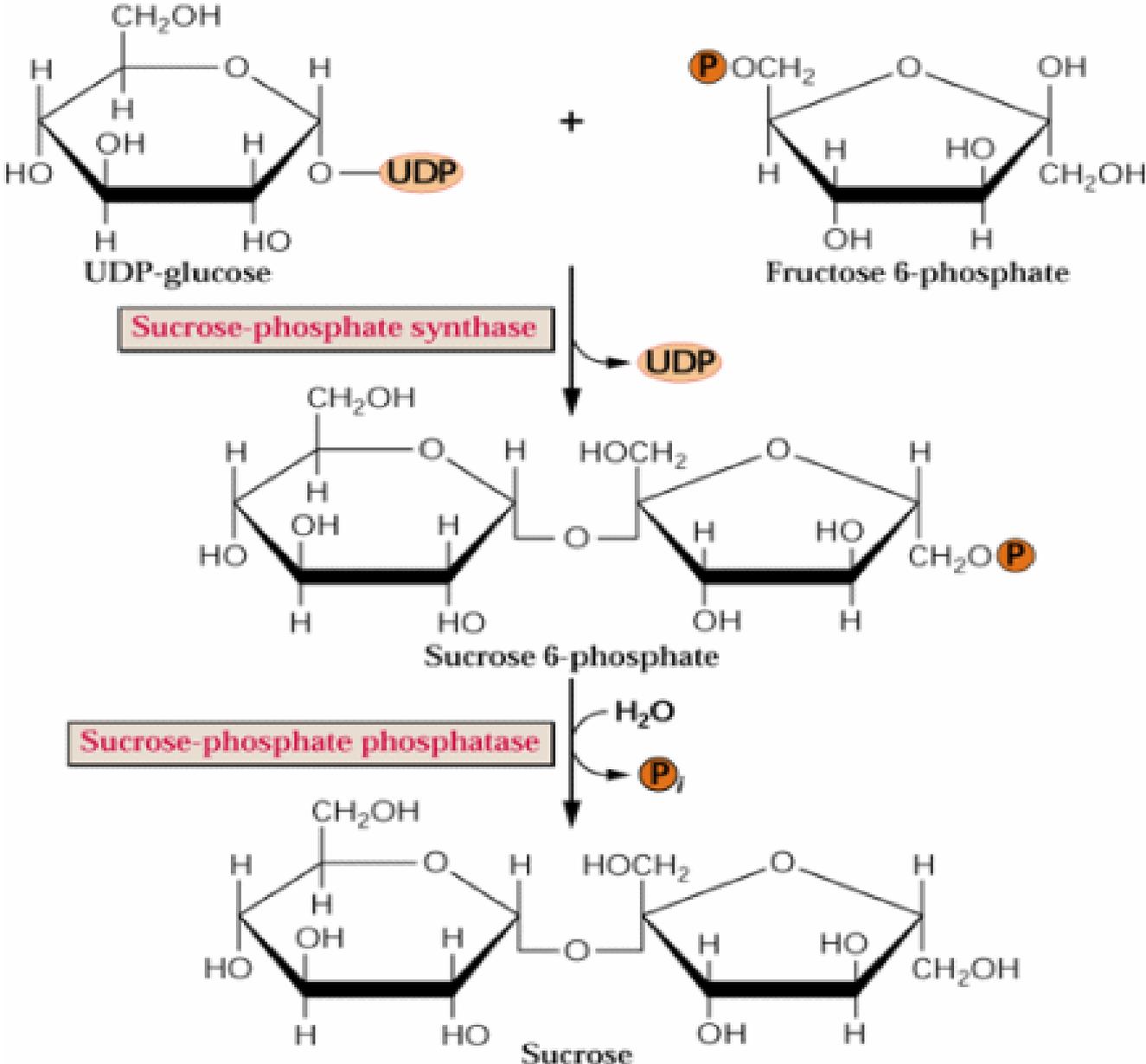
UDP-glucose + fructose-6-phosphate → UDP + sucrose-6-phosphate



Il saccarosio rappresenta la forma di trasporto dei carboidrati nelle piante per:

- Elevata solubilità in H<sub>2</sub>O
- Neutralità elettrica
- Carattere non riducente
- Assenza di inibizione sulla + parte dei processi metabolici anche a conc. elevate

# attività saccarosio fosfato sintasi

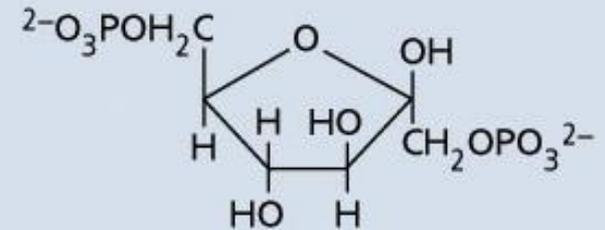
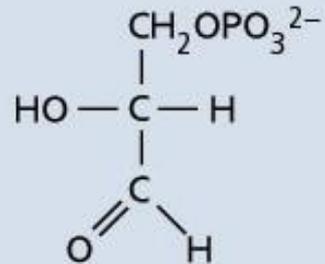
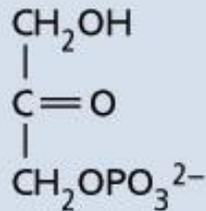


# sintesi dell'amido

## formazione del fruttosio 1,6 bisfosfato

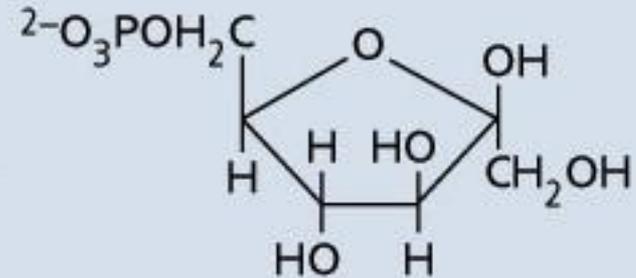
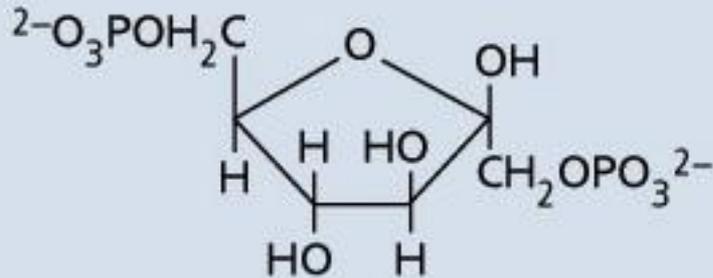
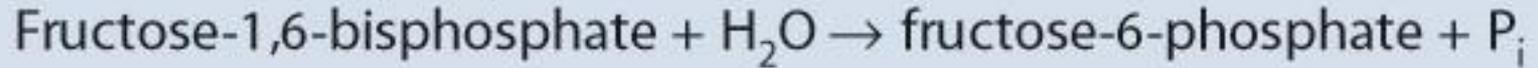
### 1. *Fructose-1,6-bisphosphate aldolase*

Dihydroxyacetone-3-phosphate + glyceraldehyde-3-phosphate → fructose-1,6-bisphosphate



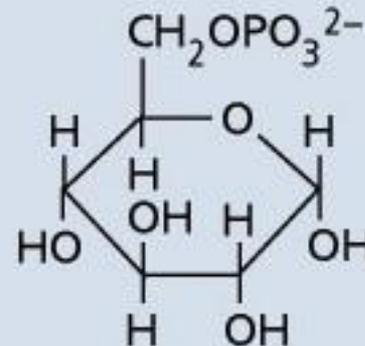
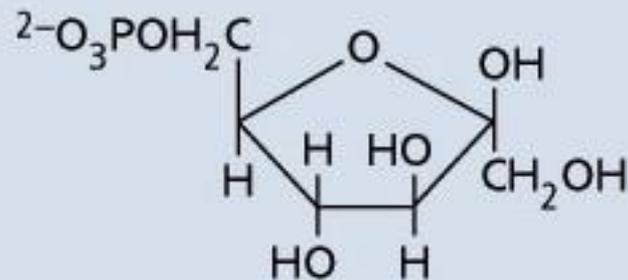
# il fruttosio 1,6 bisfosfato viene convertito a fruttosio 6-fosfato

## 2. *Fructose-1,6-bisphosphatase*



## formazione del glucosio 6-fosfato

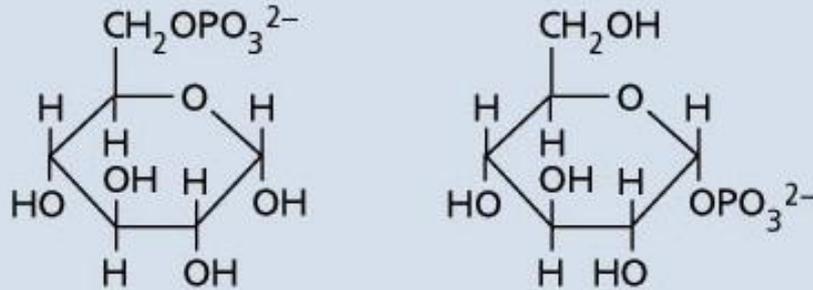
### 3. *Hexose phosphate isomerase*



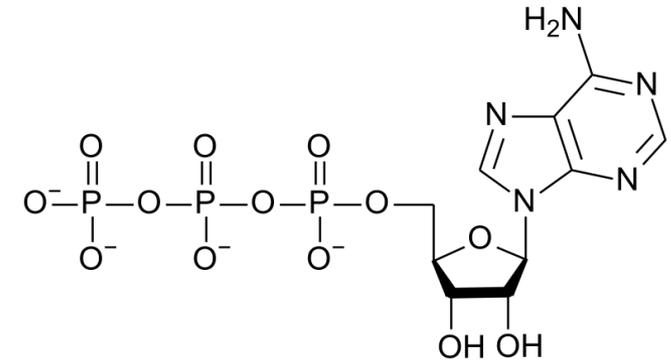
# il glucosio 6-fosfato viene convertito in glucosio 1-fosfato

## 4. *Phosphoglucomutase*

Glucose-6-phosphate  $\rightarrow$  glucose-1-phosphate



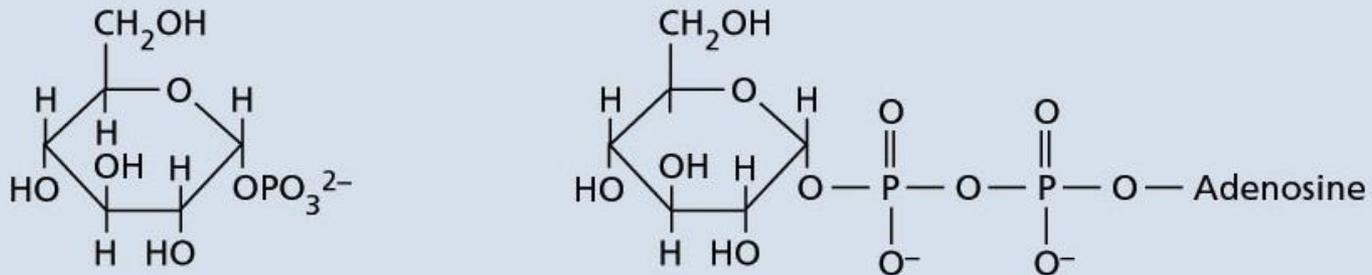
## formazione dell'ADP-glucosio



Adenosina trifosfato

## 5. *ADP-glucose pyrophosphorylase*

Glucose-1-phosphate + ATP  $\rightarrow$  ADP-glucose + PP<sub>i</sub>

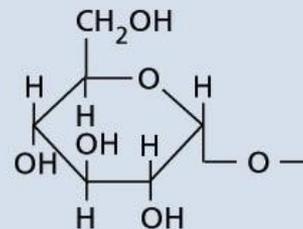
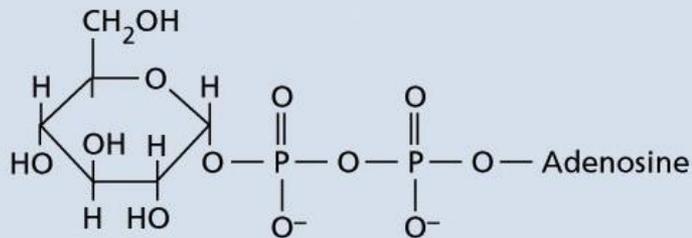
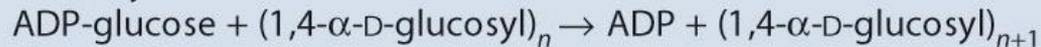


## 6. Pyrophosphatase

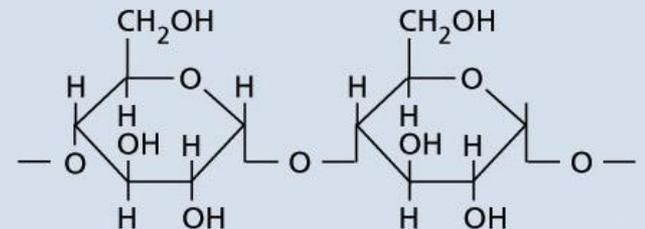


**l'ADP-glucosio reagisce con l'estremità non riducente di una catena di amido**

## 7. Starch synthase

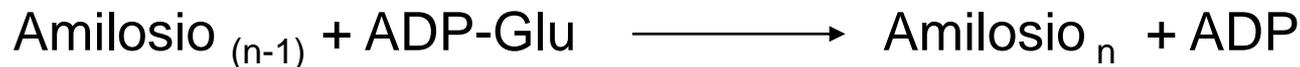


Nonreducing end of a starch chain with  $n$  residues



Elongated starch with  $n + 1$  residues

## Amido Sintasi

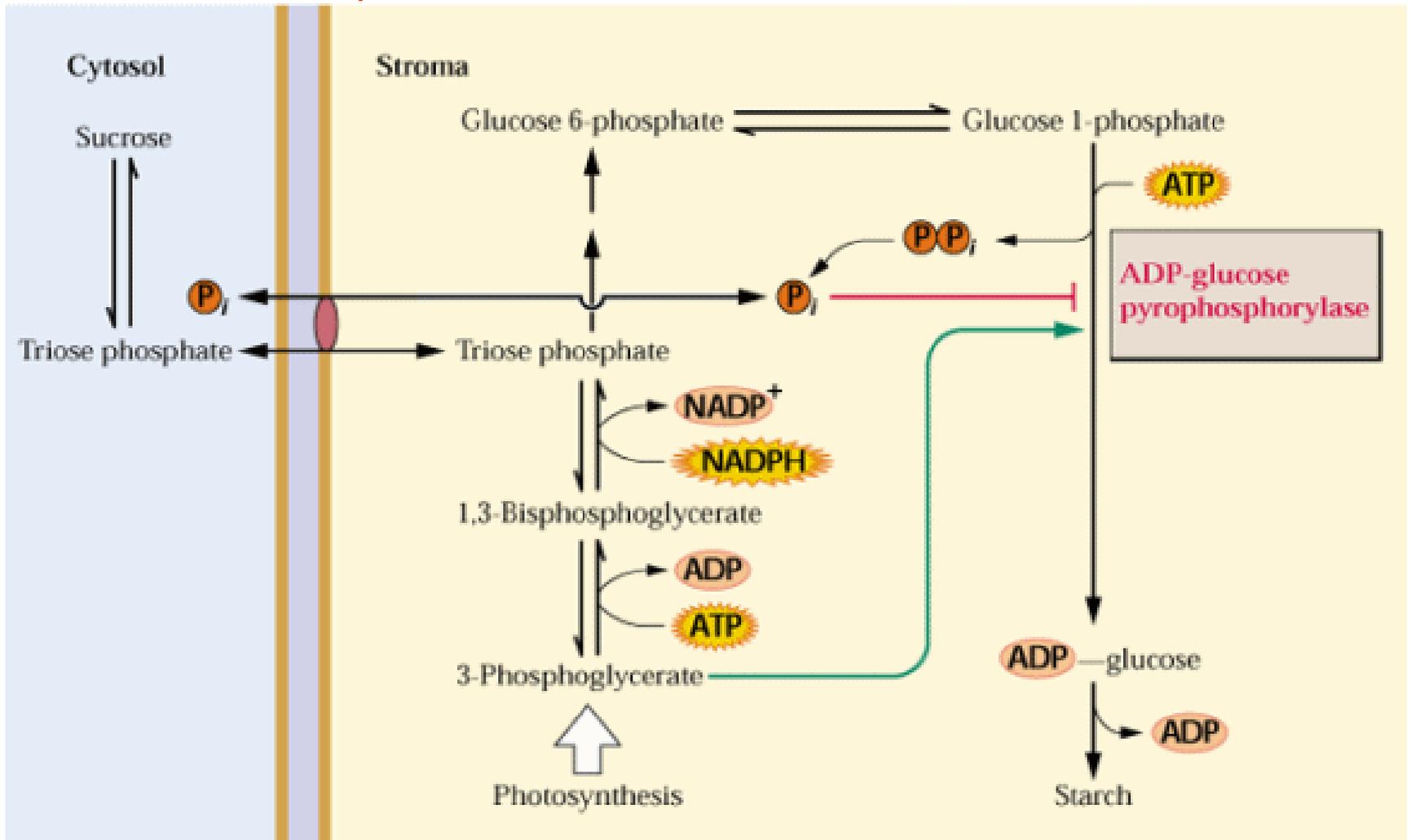


### **ALLUNGAMENTO DELLA CATENA DI AMILOSIO :**

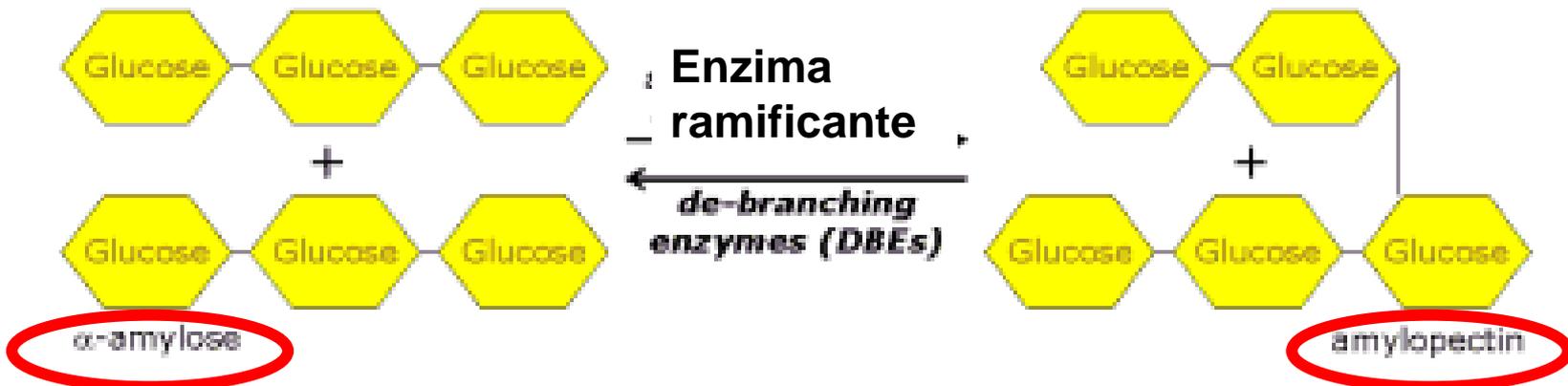
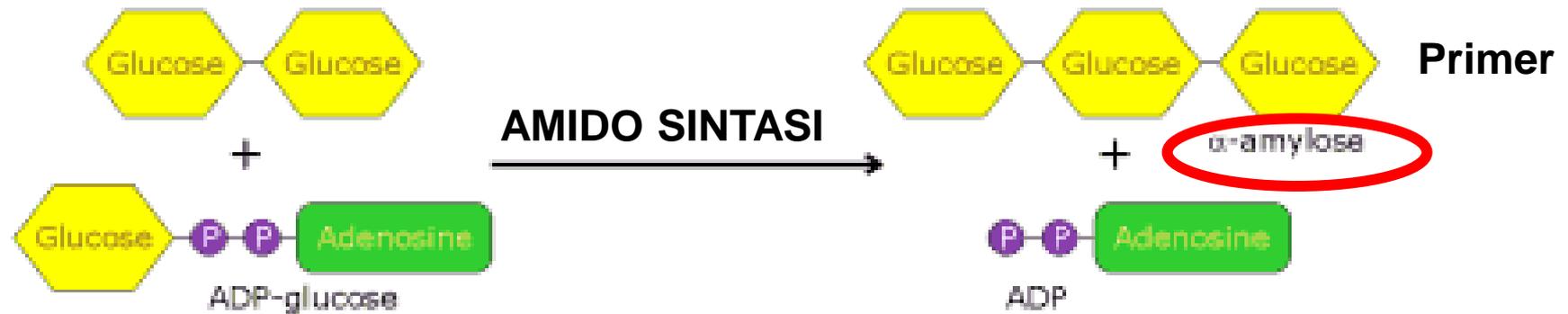
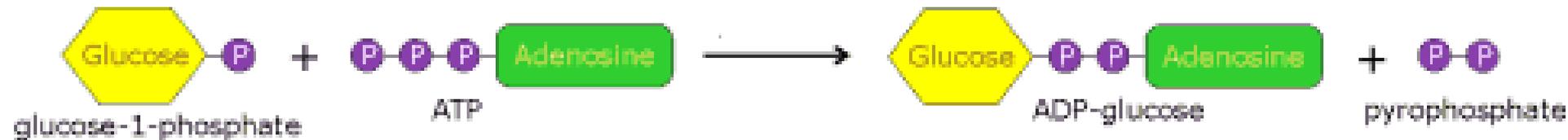
Le molecole di amido preesistenti fungono da primer per l'attacco della nuova molecola di  $\alpha$ -Glu

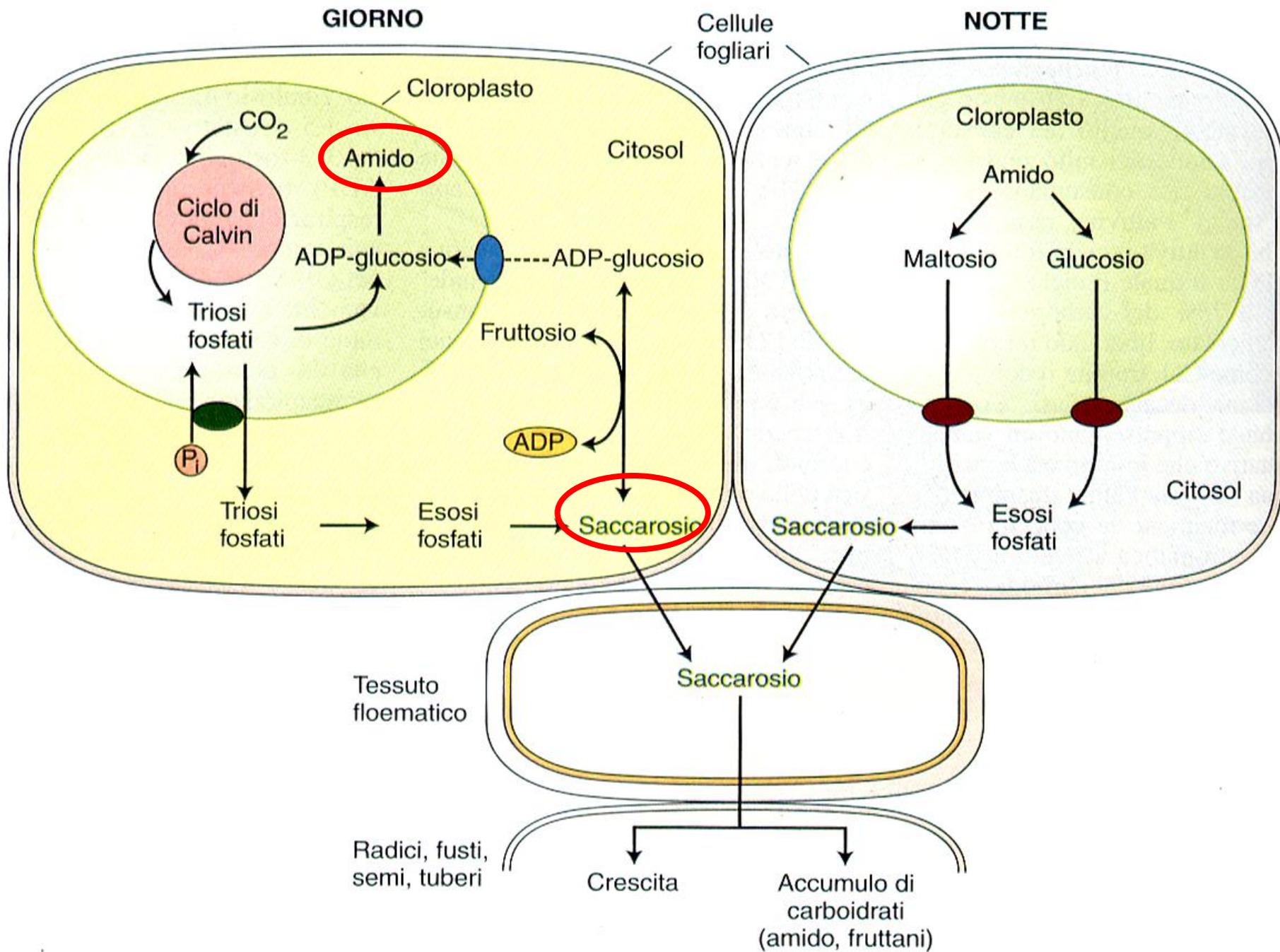
# la sintesi dell'amido è regolata dall'ADP-glucosio pirofosforilasi

attivato da 3-fosfoglicerato  
inibito da  $P_i$



# Sintesi dell'amido





- Inizio periodo luminoso:** è favorita la sintesi di saccarosio la cui concentrazione è bassa

**durante il giorno:**

velocità produzione fotosintati > velocità esportazione saccarosio

Accumulo di saccarosio:  
Inibizione attività SPS inibisce la propria sintesi

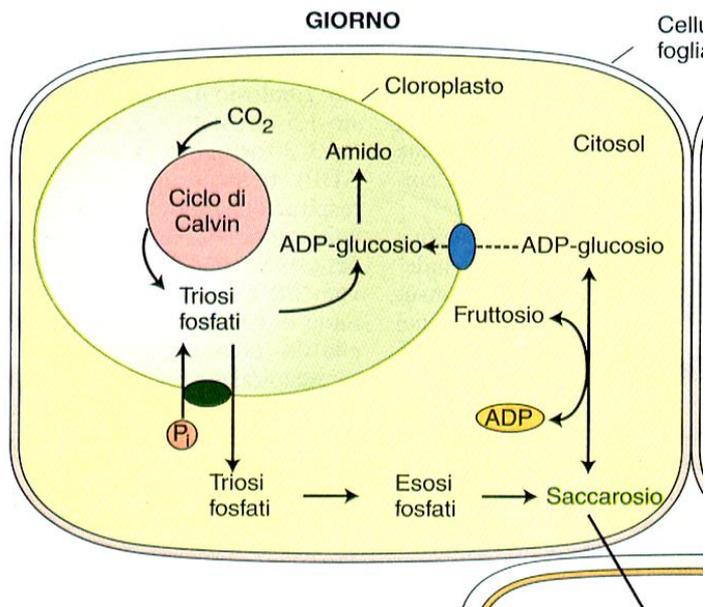
citosol

cloroplasto

accumulo triosi  
accumulo 3PGA  
bassa concentrazione  $P_i$

attivazione ADP-pirofosforilasi

**sintesi amido**



*al tramonto*

diminuisce la fotosintesi →

diminuisce il 3-  
fosfoglicerato



arresto sintesi amido ←



si inibisce l'ADP-glucosio  
pirofosforilasi



i trioso fosfati vengono  
traslocati nel citosol



**sintesi saccarosio**

