

CARBOIDRATI O GLUCIDI

hanno origine nelle piante da CO_2 e H_2O 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-ossialdeidi 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:
2ⁿ 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

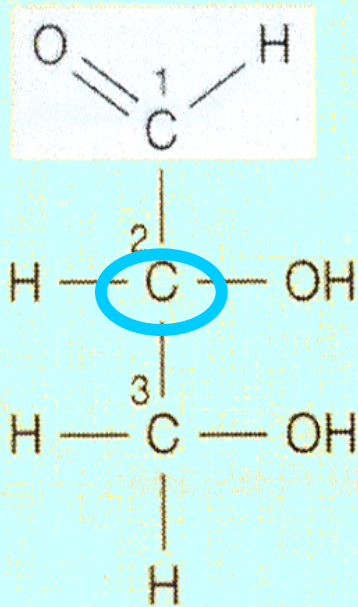
la stessa configurazione assoluta del gr.-OH della D-gliceraldeide

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

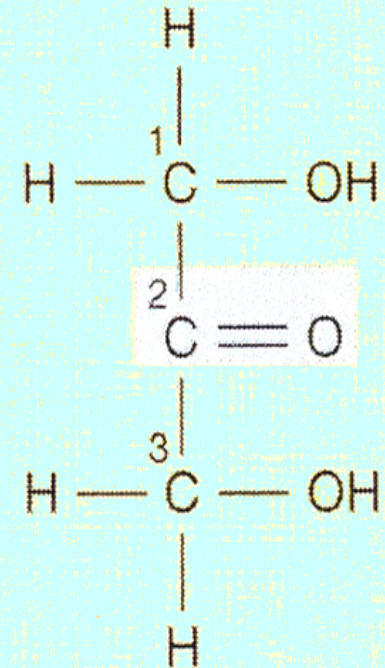
TRIOSI

D-gliceraldeide e diidrossiacetone:

sono le molecole capostipiti degli zuccheri.



Gliceraldeide ($C_3H_6O_3$)

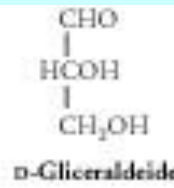


Diidrossiacetone ($C_3H_6O_3$)

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

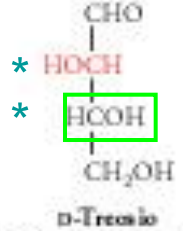
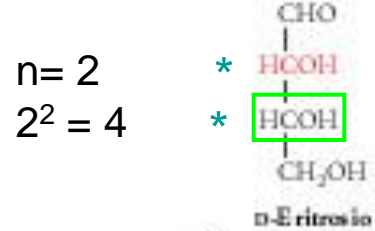
D- ALDOSI

Aldotriosio

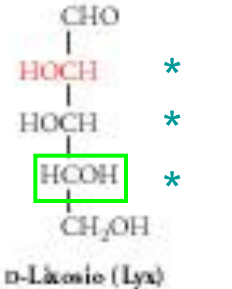
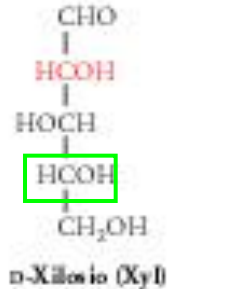
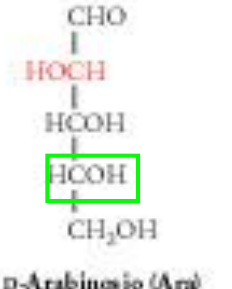
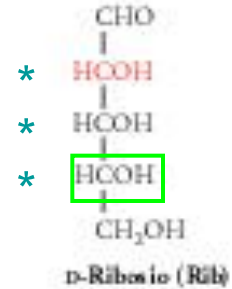


EPIMERI

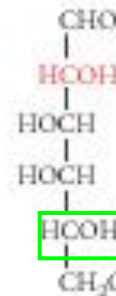
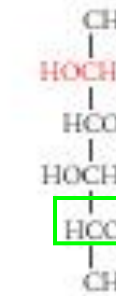
Aldotetrosi



Aldopentosi



Aldoesosi



n = 4
2⁴ = 16

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

D-CHETOSI

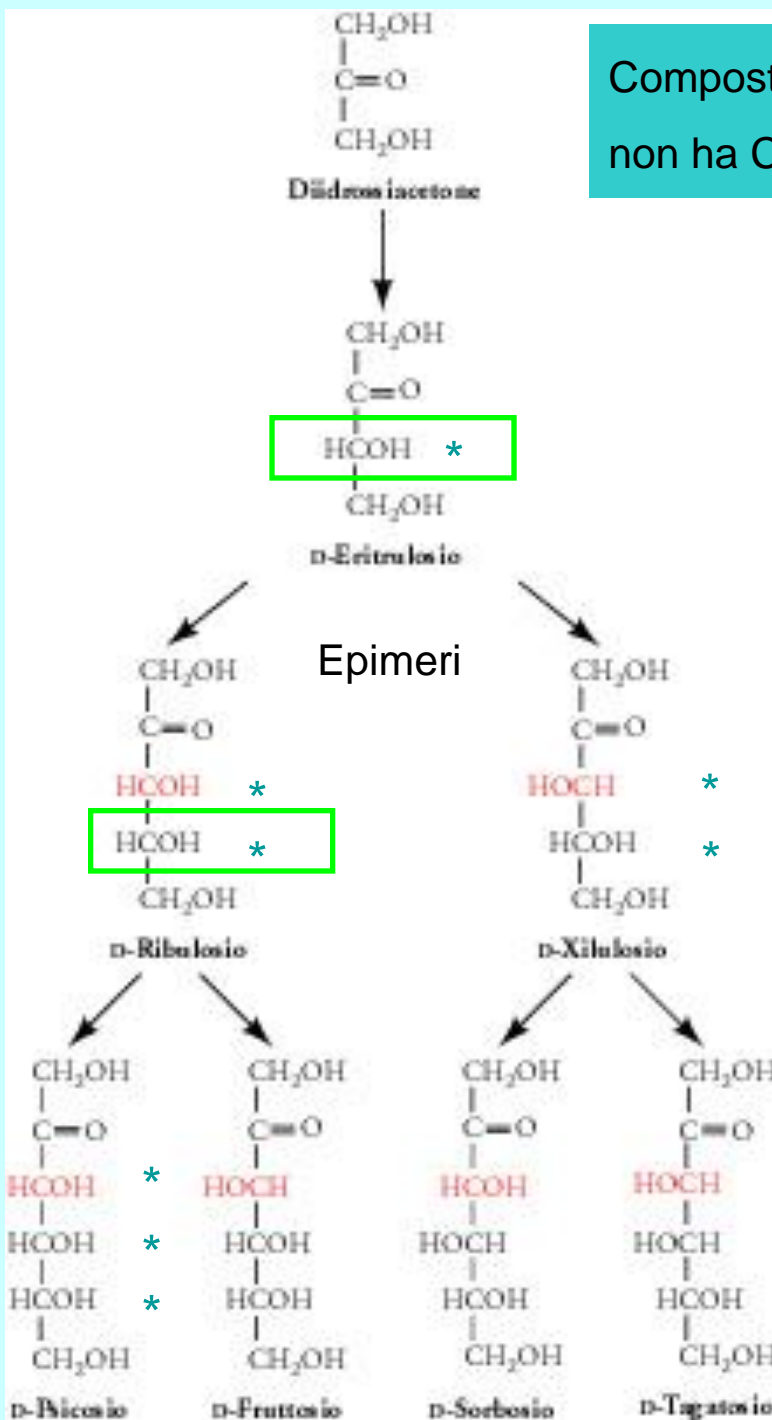
La Configurazione **intorno al C3** distingue gli epimeri di una coppia

$$n = 2$$

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

$$n = 3$$

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



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;

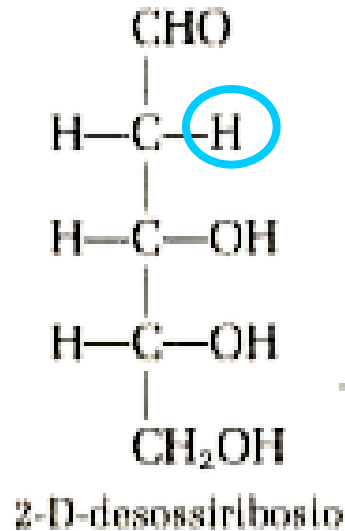
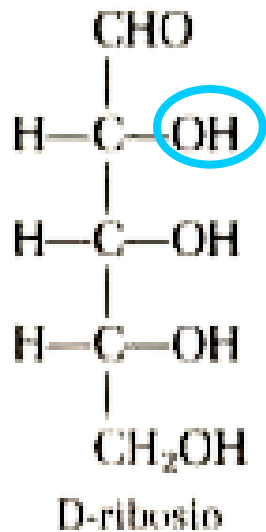
D-ribuloso;

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 H₂O, con sapore dolce

PENTOSI

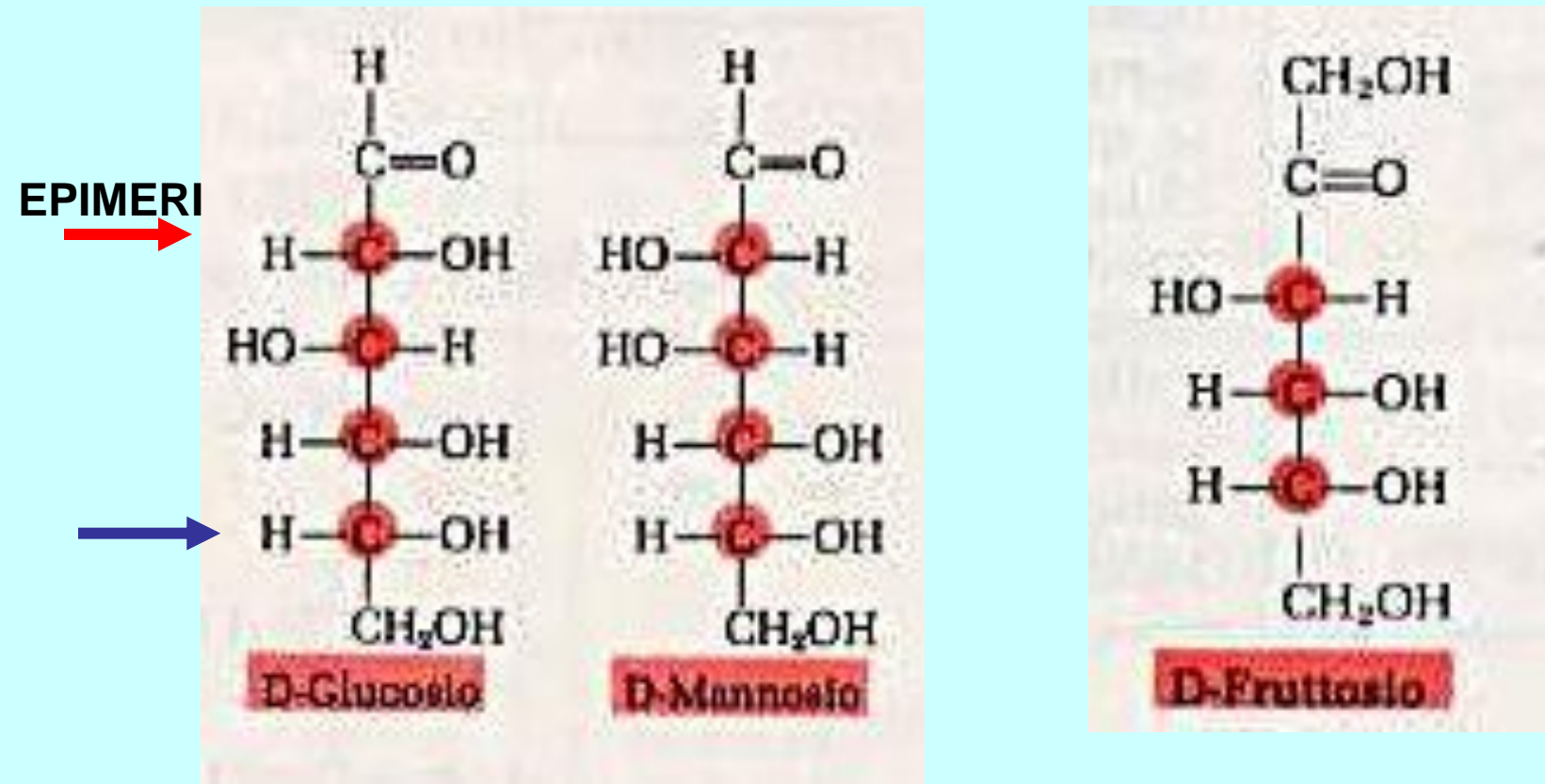
- Il pentoso più importante è il D-ribosio
- è contenuto in ogni cellula e fa parte di strutture quali l'acido ribonucleico (RNA) e l'acido desossiribonucleico (DNA) che hanno il compito di trasferire l'informazione genetica e dirigere la sintesi delle proteine.



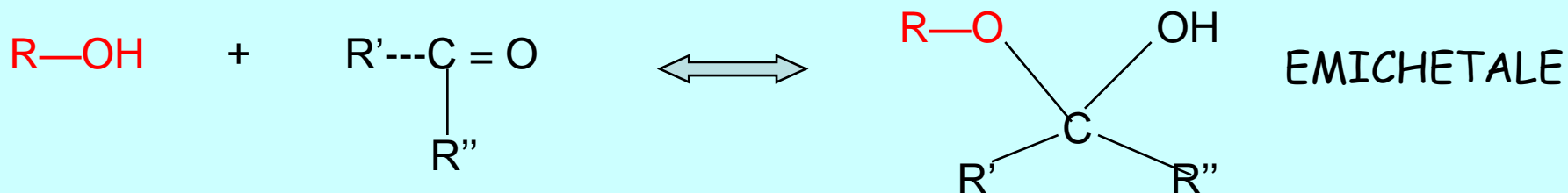
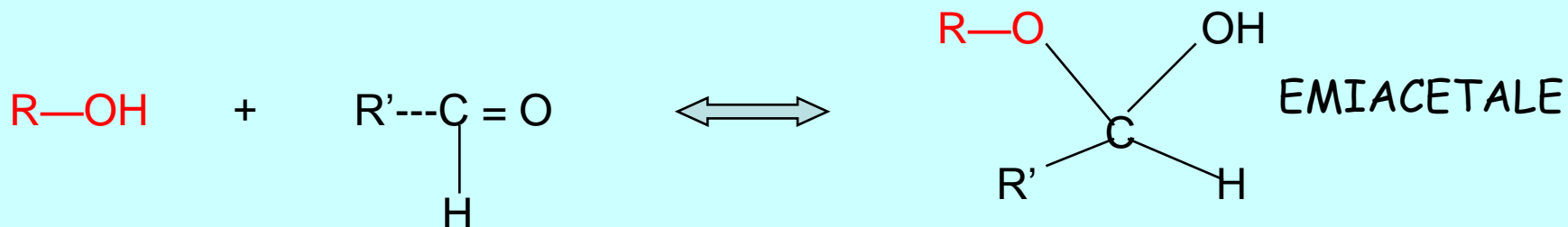
Il DNA anziché D-ribosio contiene un suo derivato, il 2-desossi-D-ribosio; molecola in cui manca un ossigeno sul C-2

ESOSI

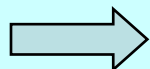
- Gli esosi sono i carboidrati con sei atomi di carbonio
- Sono i più comuni di tutti i monosaccaridi.
- Ci sono 2^4 aldosesi (8 coppie di enantiomeri) e 2^3 chetoesosi (4 coppie di enantiomeri).



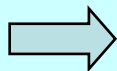
I gruppi **-OH** degli alcoli reagiscono con **aldeidi e chetoni**



Anche nei monosaccaridi si ha tale reazione intramolecolare



Emiacetali e emichetali CICLICI



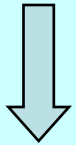
il C carbonilico diventa un nuovo centro chirale

2 configurazioni possibili

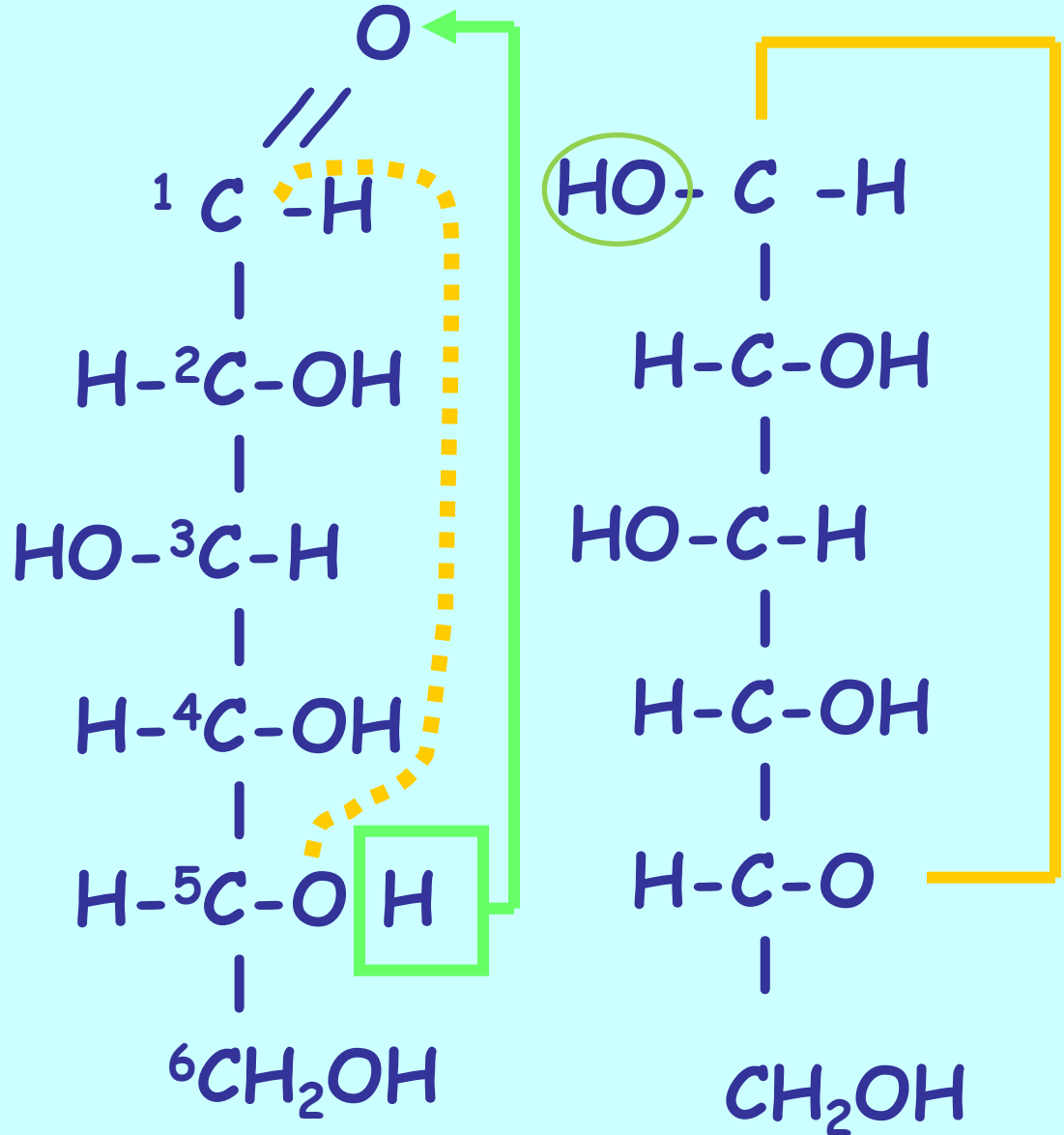
α e β sono 2 anomeri

GLUCOSIO

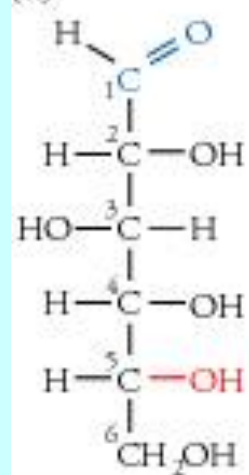
Nel *C1 aldeidico* si rompe un legame con l'ossigeno e si accetta un idrogeno del gr -OH del *C 5* a cui l'ossigeno si lega direttamente



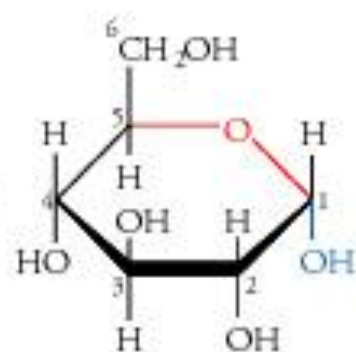
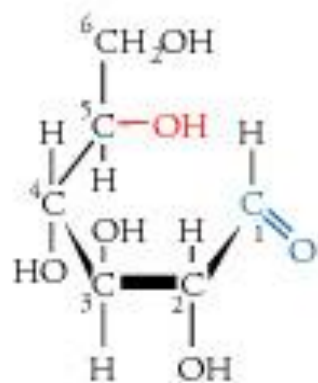
Formazione di un ponte O fra C1 e C5



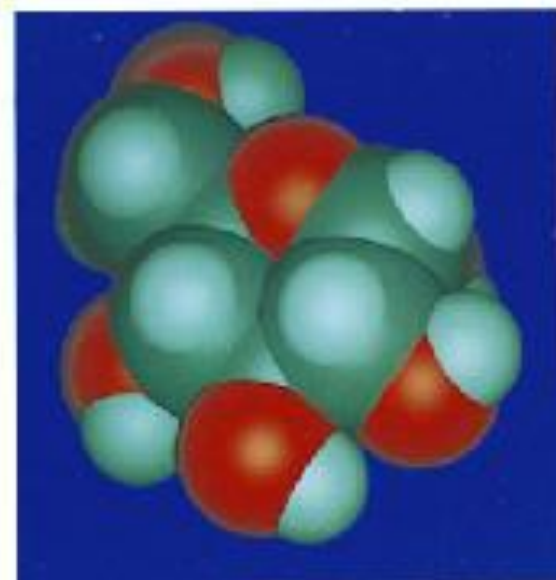
(a)



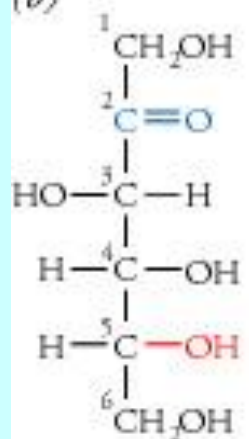
D-Glucosio
(forma lineare)



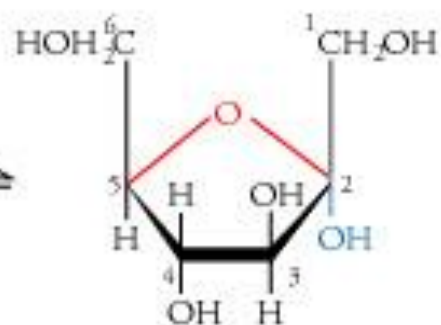
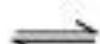
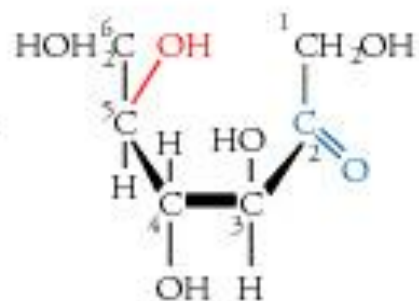
α -D-Glucopiranosio
(proiezione di Haworth)



(b)

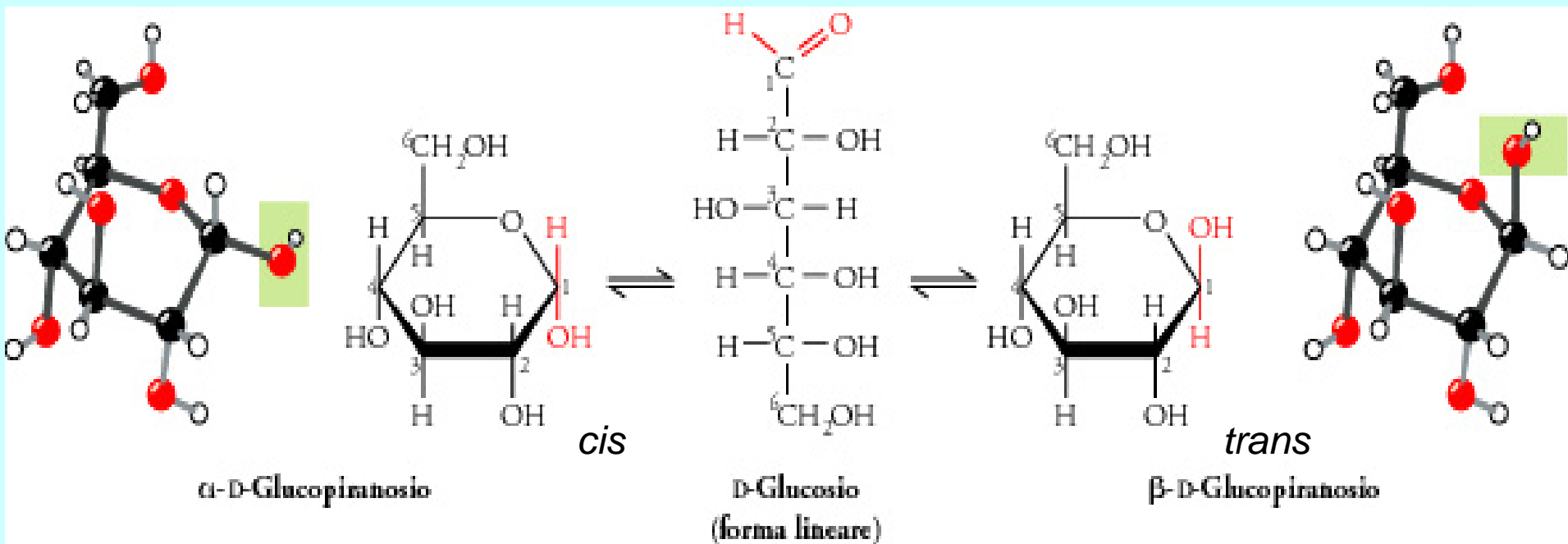


D-Fruttosio
(forma lineare)



α -D-Fruttofuranosio
(proiezione di Haworth)



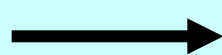


- La forma α ha una rotazione ottica specifica = + 113 °
- La forma β ha una rotazione ottica specifica = + 19 °

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

una miscela costituita per 2/3 da β glucosio e per 1/3 da α glucosio

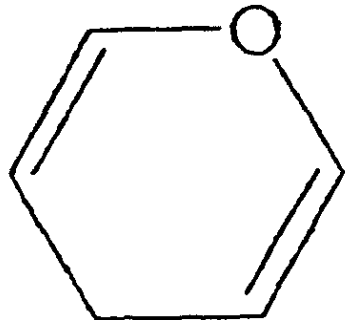
La forma β è + stabile per i 2 -OH in posizione trans



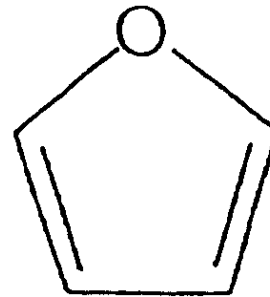
minore ingombro sterico

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

FURANOSI= anelli pentagonali analoghi del **Furano**



Pirano



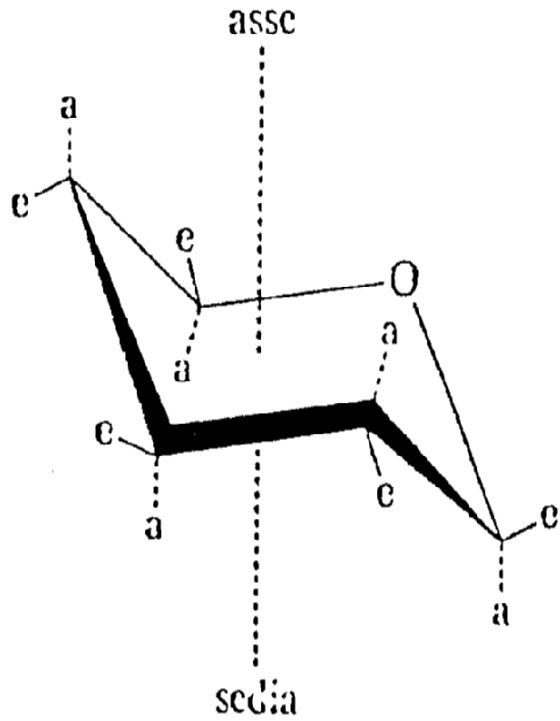
Furano

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

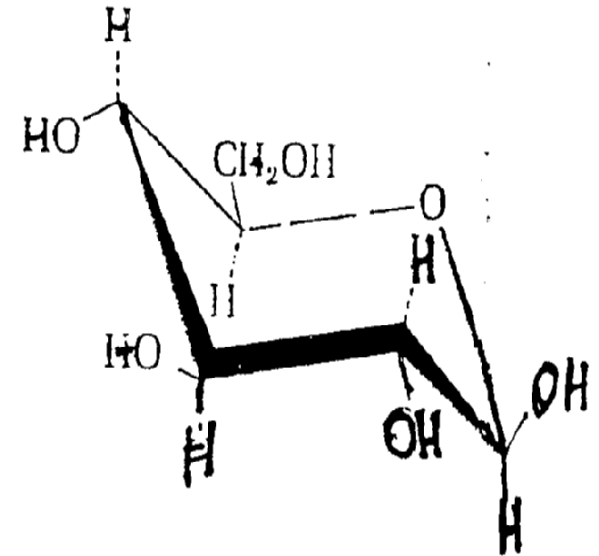
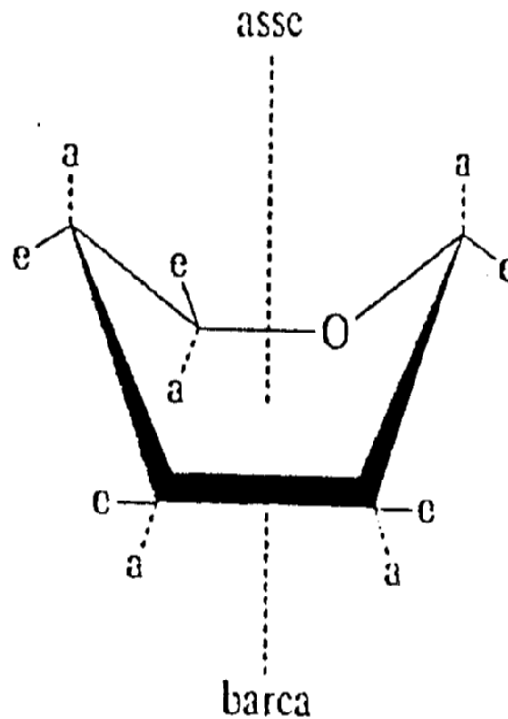
Invece 2 possibili conformazioni

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

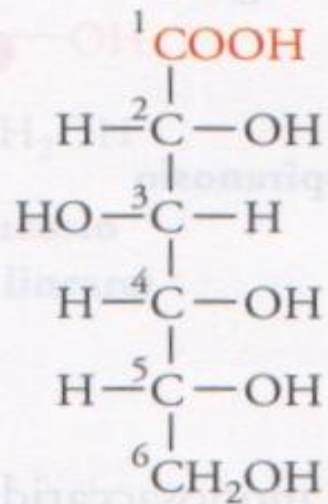
3. ACIDI URONICI

È ossidato solo il **C6**

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

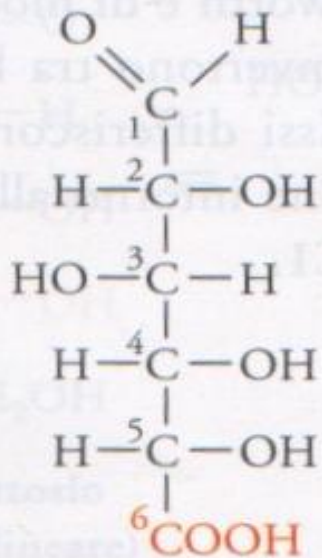
Si trovano in genere in forma ciclica : LATTONI

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

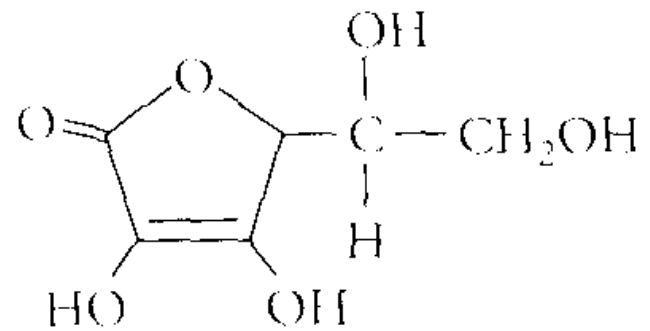


Acido aldonico

Acido D-gluconico



Acido D-glucuronico



Acido ascorbico (vitamina C)

Acido uronico

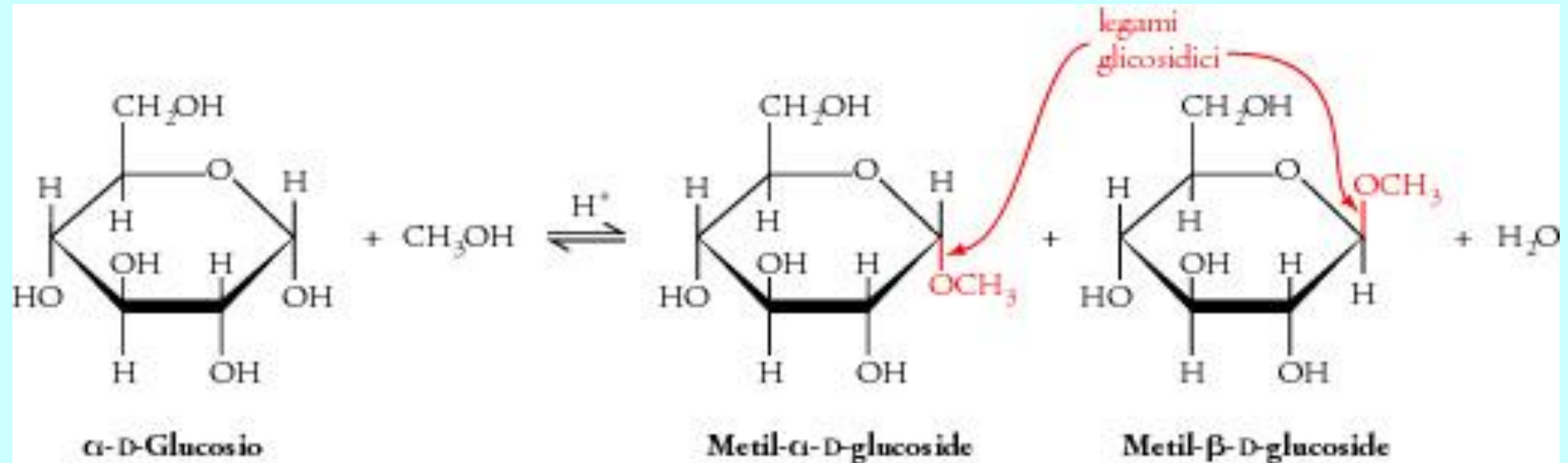
LATTONE



LEGAME GLICOSIDICO



GLICOSIDI



Eliminazione di 1 molecola di H_2O 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 α e β
- I glicosidi anomERICI non si interconvertono per mutarotazione ,

ma 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

β - D-GALATTOPIRANOSIL(1 \rightarrow 4) β - D-GLUCOPIRANOSIO

legame β -1,4 glicosidico fra il C anomero del galattosio e

il C4 del glucosio

Il lattosio ha il C1 anomero del Glu

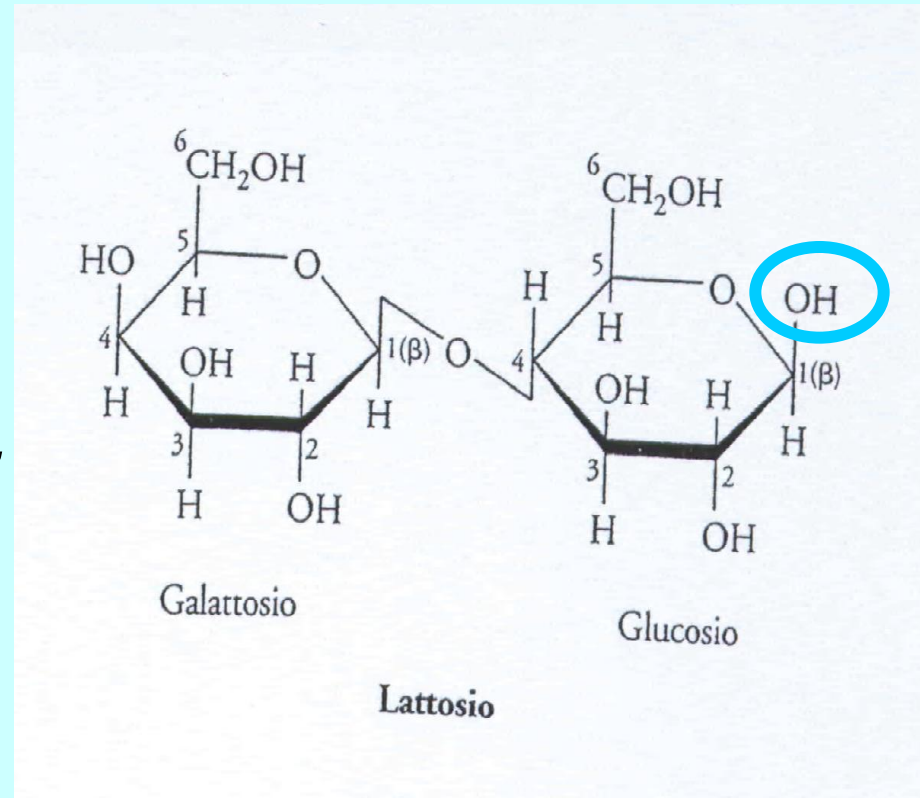
libero da legame

→ 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

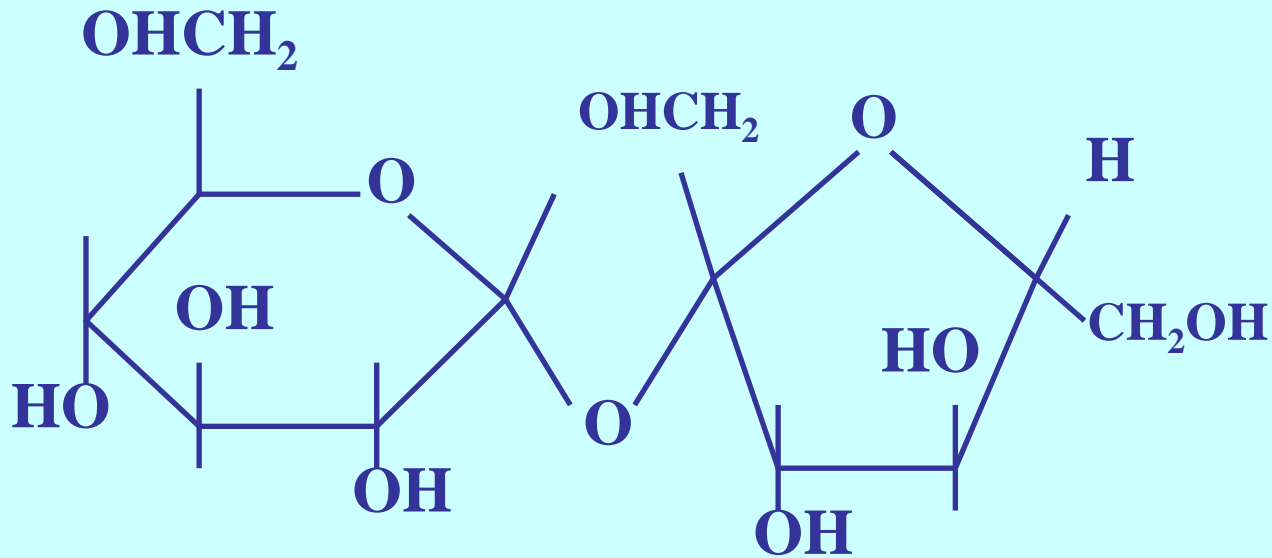
α -D-GLUCOPIRANOSIL (1 \rightarrow 2) β - FRUTTOFURANOSIDE

È il disaccaride + abbondante

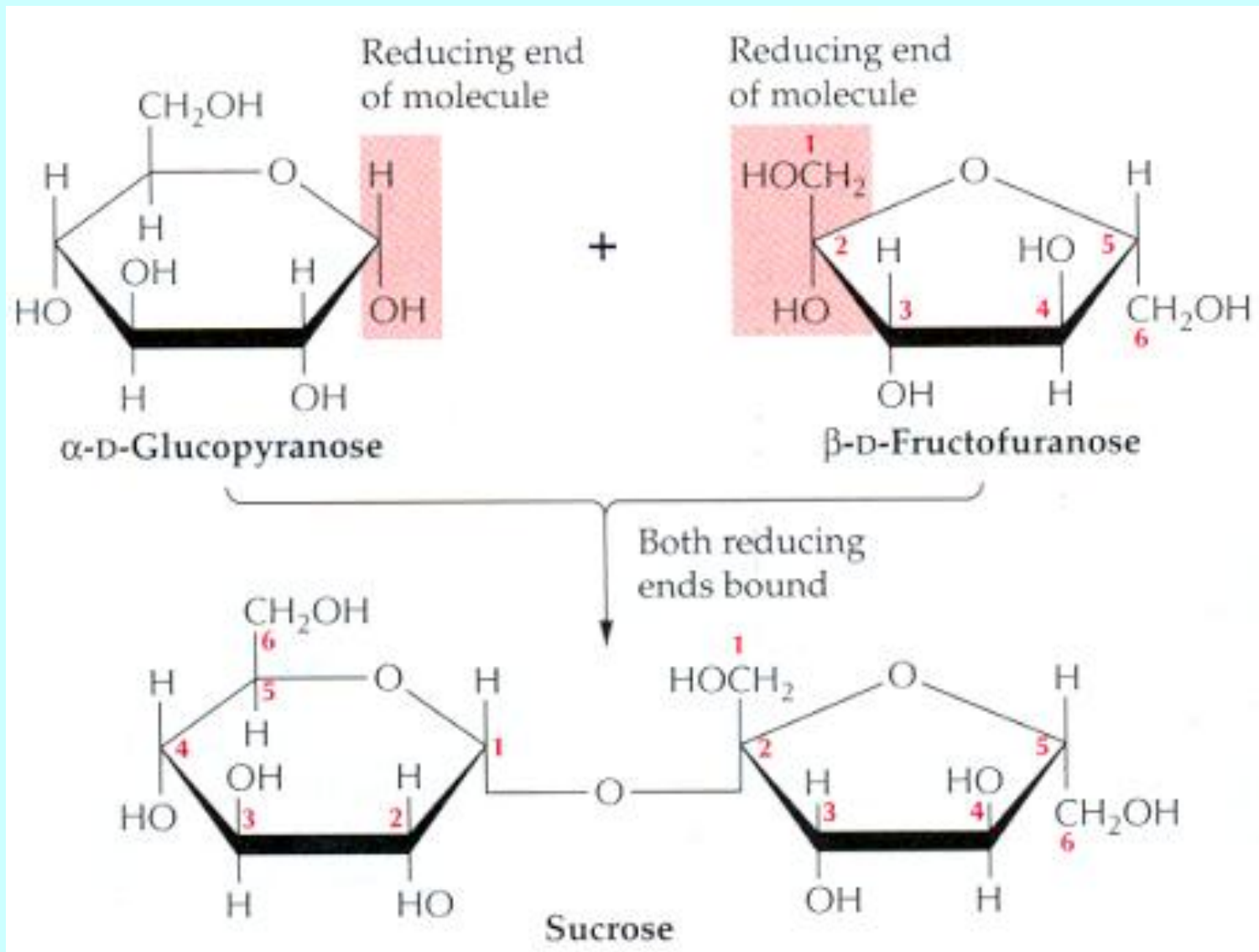
È la forma di trasporto degli zuccheri nella pianta

Il legame glicosidico coinvolge entrambi i C anomerici:

**→ Non è uno
zucchero riducente**



Il Saccarosio



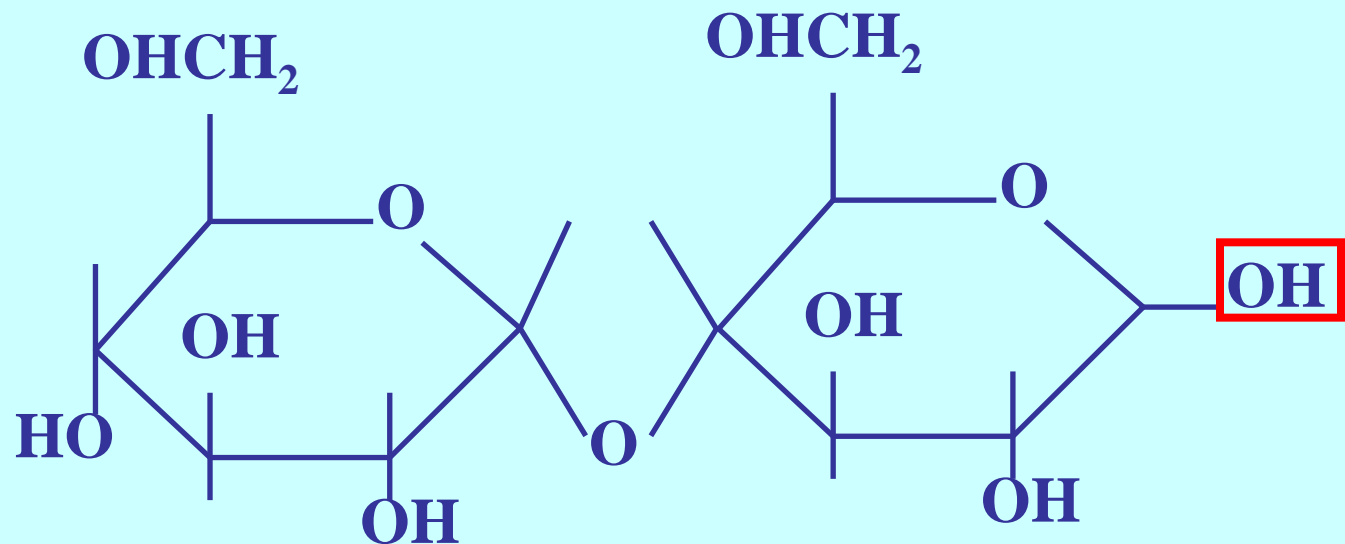
il saccarosio non è uno zucchero riducente

II MALTOSIO

è il disaccaride prodotto dall'idrolisi dell'amido

È uno zucchero riducente in quanto ha una estremità anomerica 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:

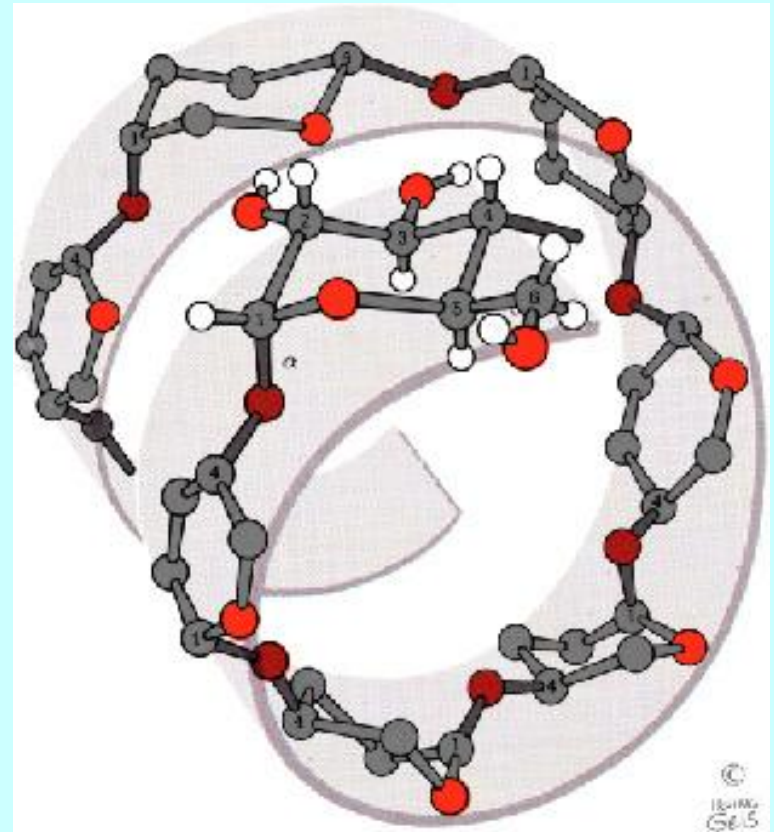
(Tuberi di patata, semi di grano)

- 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

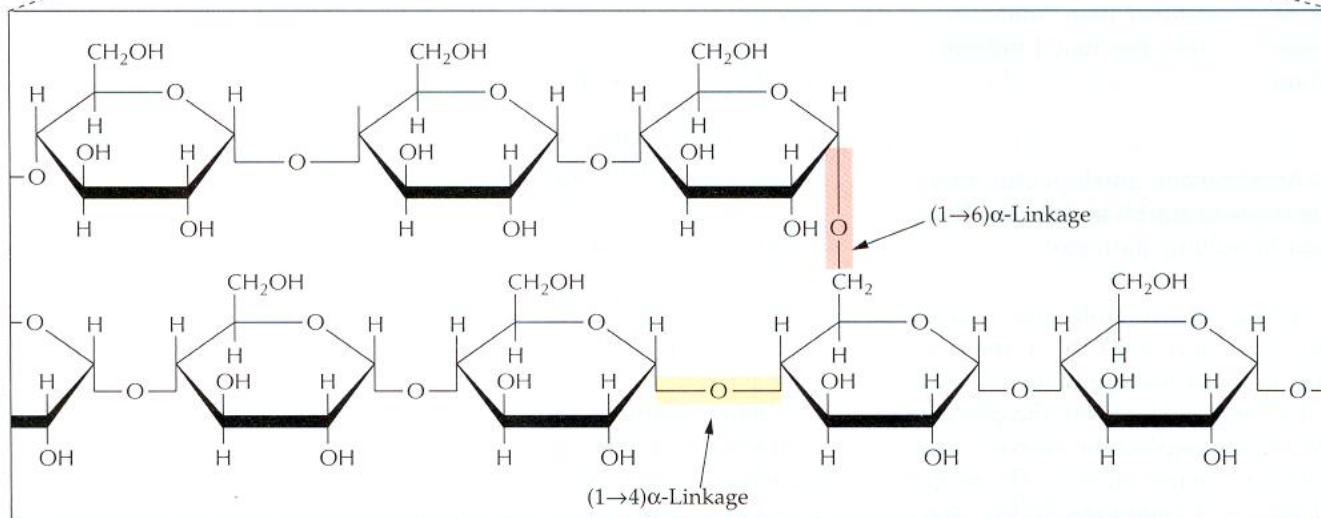
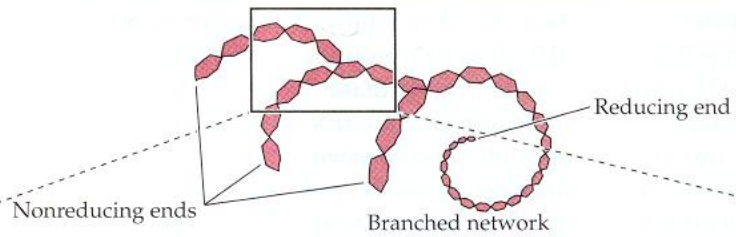
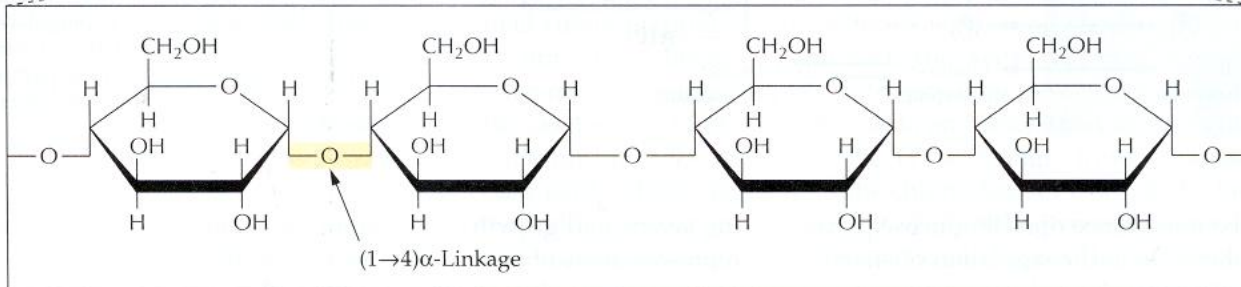
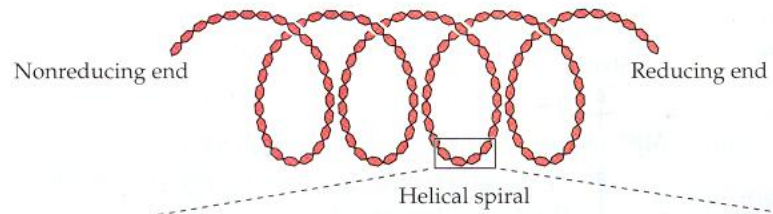
è una catena lineare di legami α -1,4
non è solubile in H_2O ma forma micelle
idratate in cui la molecola ha una
conformazione elicoidale che si
aggrega irregolarmente.



Amilopectina costituisce l'80%
dell'amido

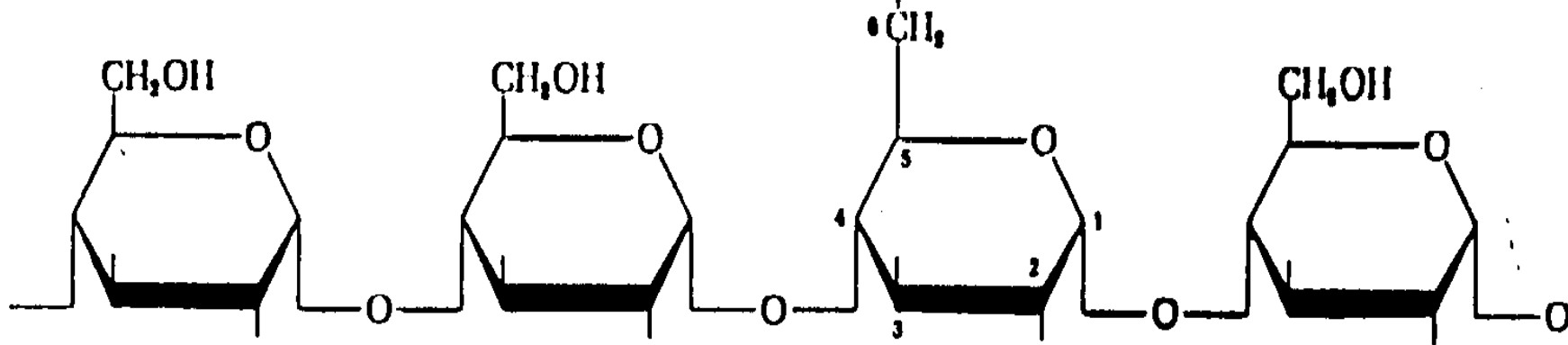
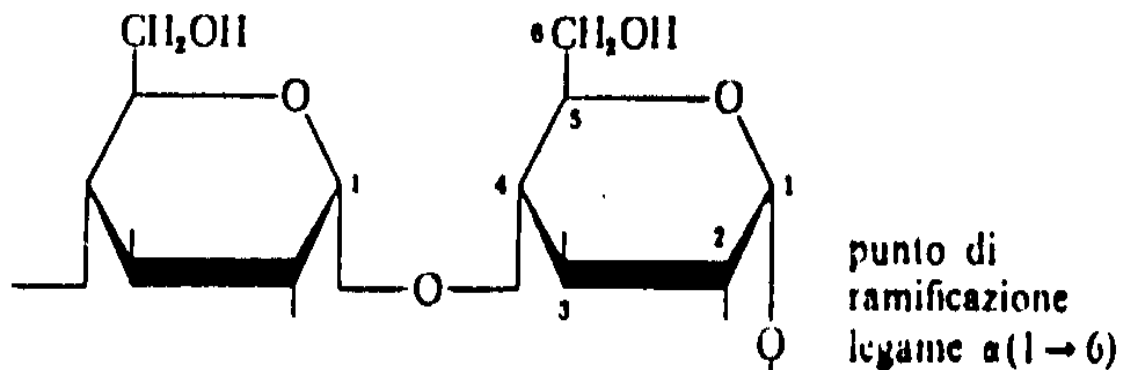
residui di GLU uniti da legami α (1 \rightarrow 4) con ramificazioni che iniziano
con legame α (1 \rightarrow 6) e sono in media ogni 24-30 residui di GLU della catena lineare

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



AMILOPECTINA

ramificazione



I componenti dell'amido possono essere idrolizzati da 2 tipi di enzimi:

- α -amilasi e β -amilasi** convertono la molecola di amido in
DESTRINE = polisaccaridi a lunghezza intermedia

Le **α -amilasi**:

Idrolisi dei legami α -1,4 \Rightarrow miscela di glucosio e maltosio libero

Le **β -amilasi** \Rightarrow Idrolisi successiva di maltosio

α e β -amilasi non possono idrolizzare i legami i punti di ramificazione

\Rightarrow **DESTRINA LIMITE** è il prodotto finale, un grosso nucleo
altamente ramificato

- α -Glucosidasi** è un enzima deramificante,

\Rightarrow Idrolizza i legami delle ramificazioni

l'azione combinata di amilasi e glucosidasi

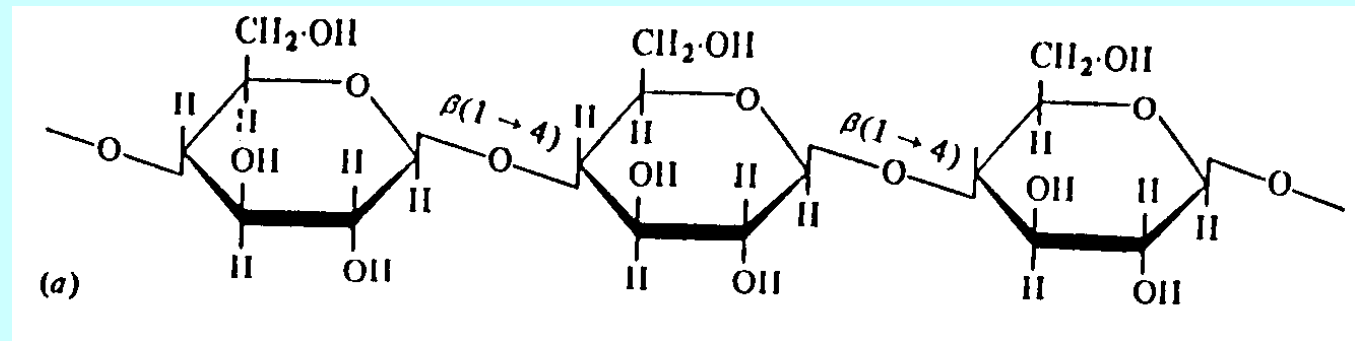
\Rightarrow **miscela di glucosio e maltosio**

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 β -1,4**

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

2 molecole di β -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 3 mol. di cellobiosio:

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

2 catene piatte giacciono sui piani a e b

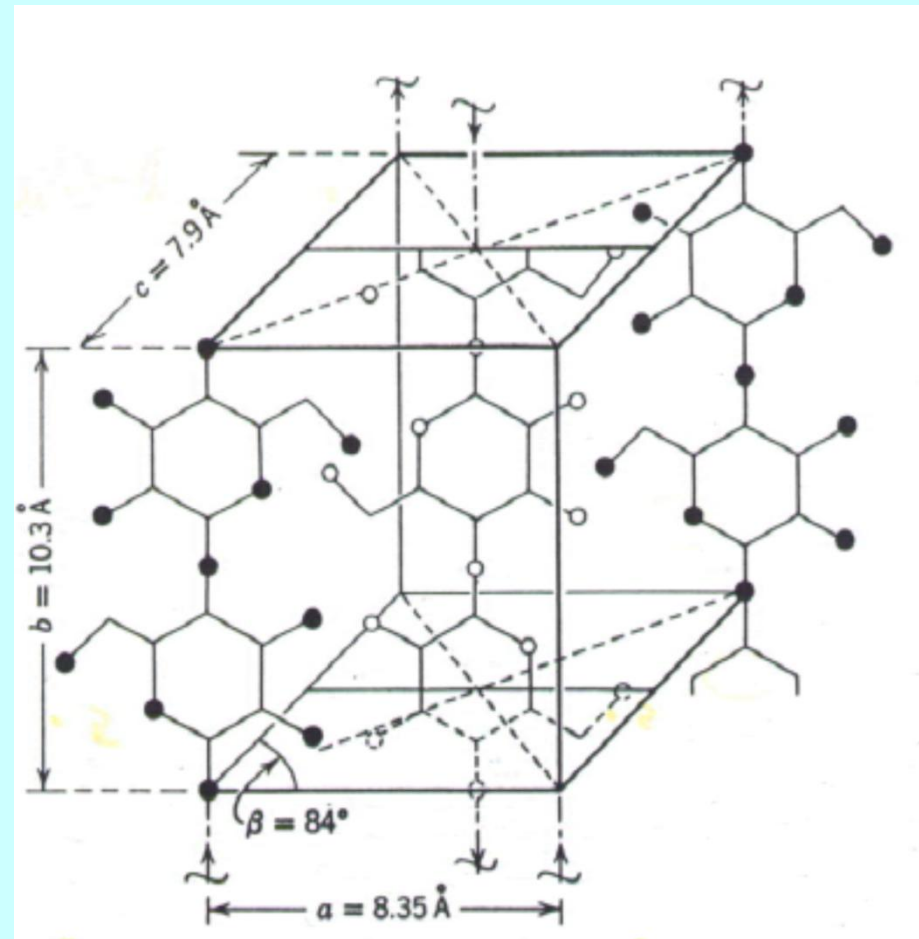
Una catena centrale è sfalsata

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

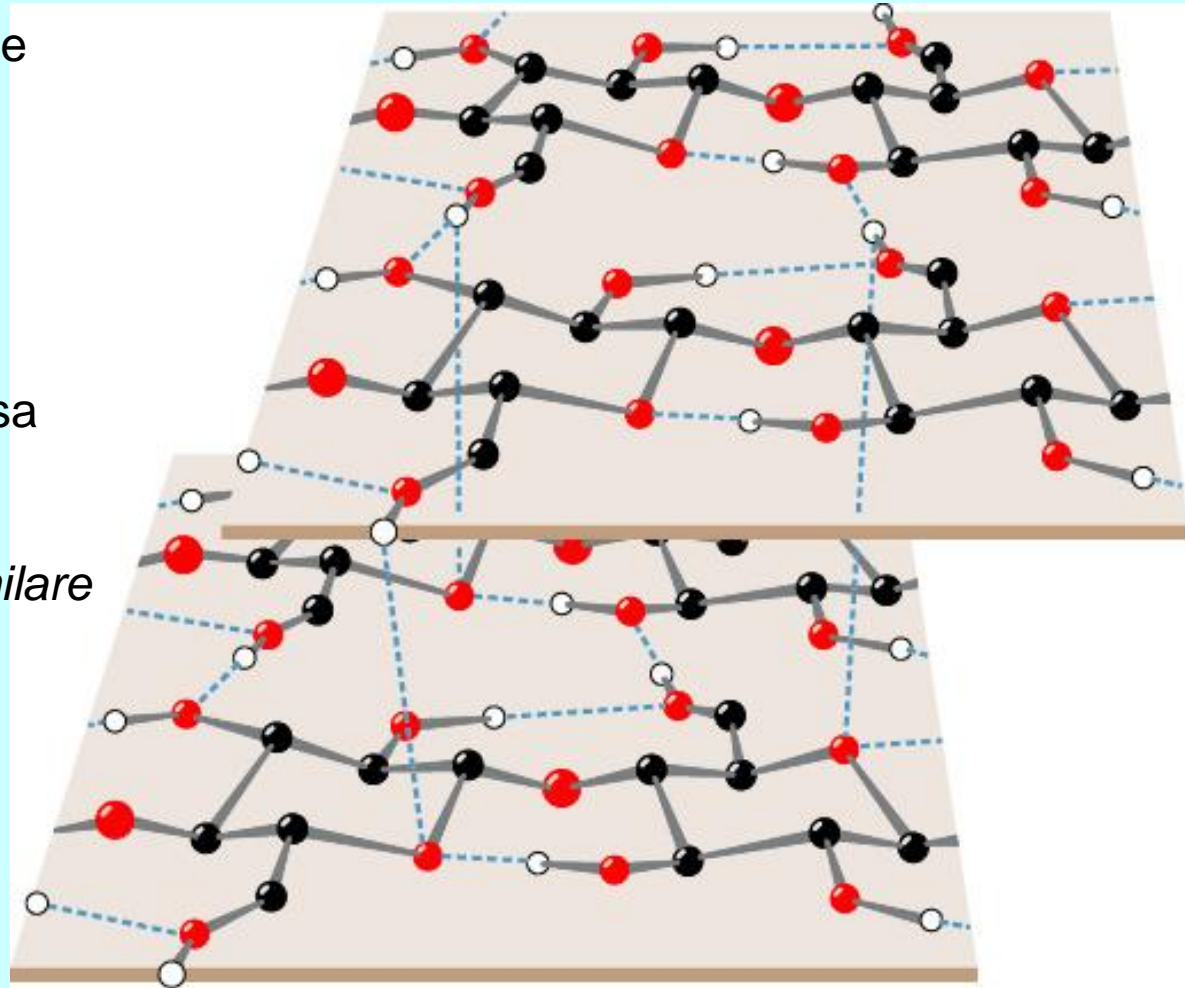
Le amilasi non sono in grado di attaccare i legami della cellulosa



Impossibilità di digerire e assimilare la cellulosa

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

➔ *Idrolisi della cellulosa a D-Glucosio*



EMICELLULOSE: polisaccaridi simili alle cellulose ma costituiti da altri zuccheri

Xilani = polimeri del D-Xilosio legati da legame β -1,4 glicosidico

a cui sono uniti vari gruppi

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

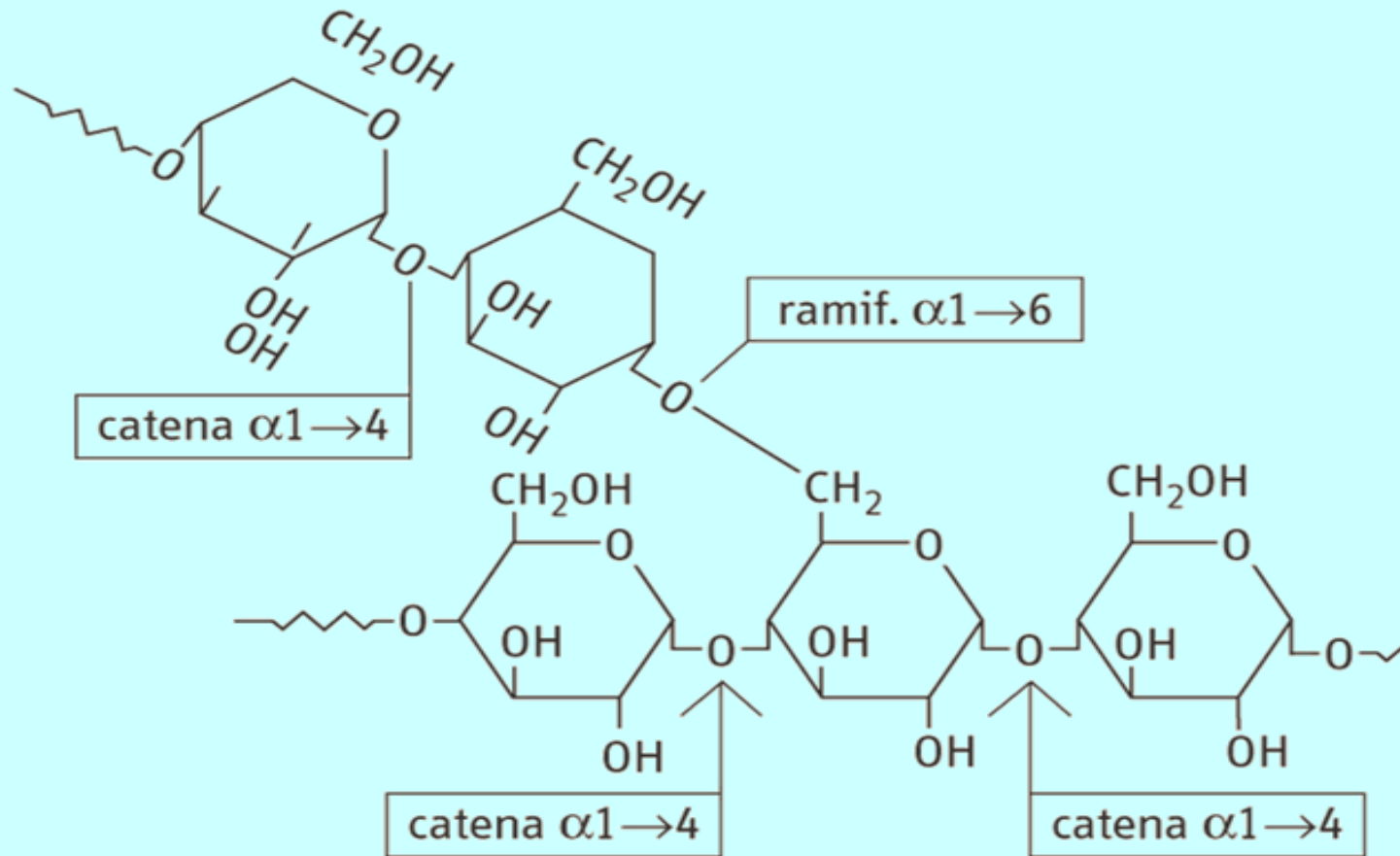
e ha un peso molecolare + elevato

Il glicogeno nell'uomo e' presente soprattutto nel fegato,

dove viene accumulato per costituire riserve ———> “amido animale”.

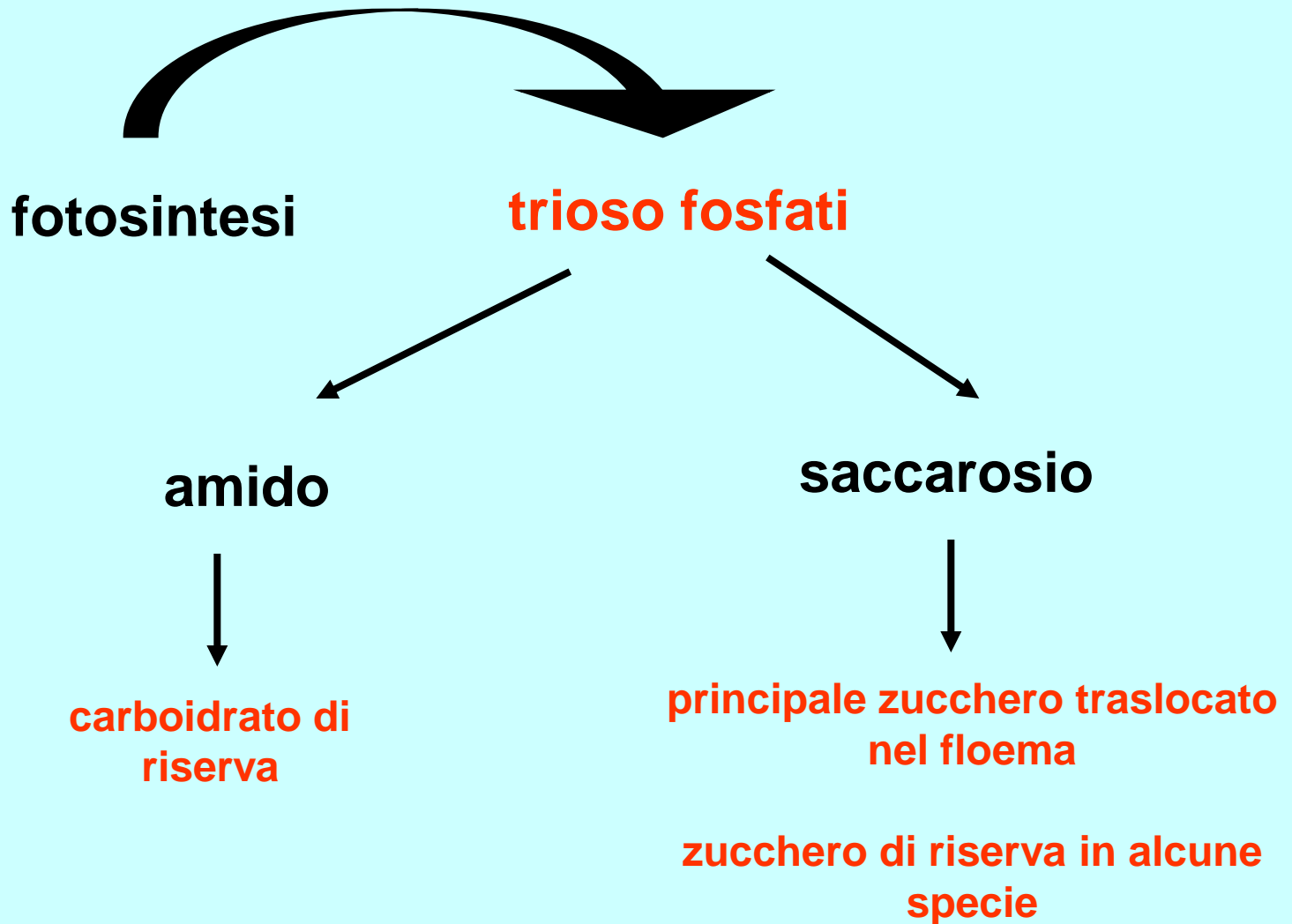
Si trova anche **nei muscoli** e viene consumato durante l'attività fisica e ripristinato durante il riposo :

il glicogeno epatico viene scisso in molecole di glucosio che il sangue riporta ai muscoli

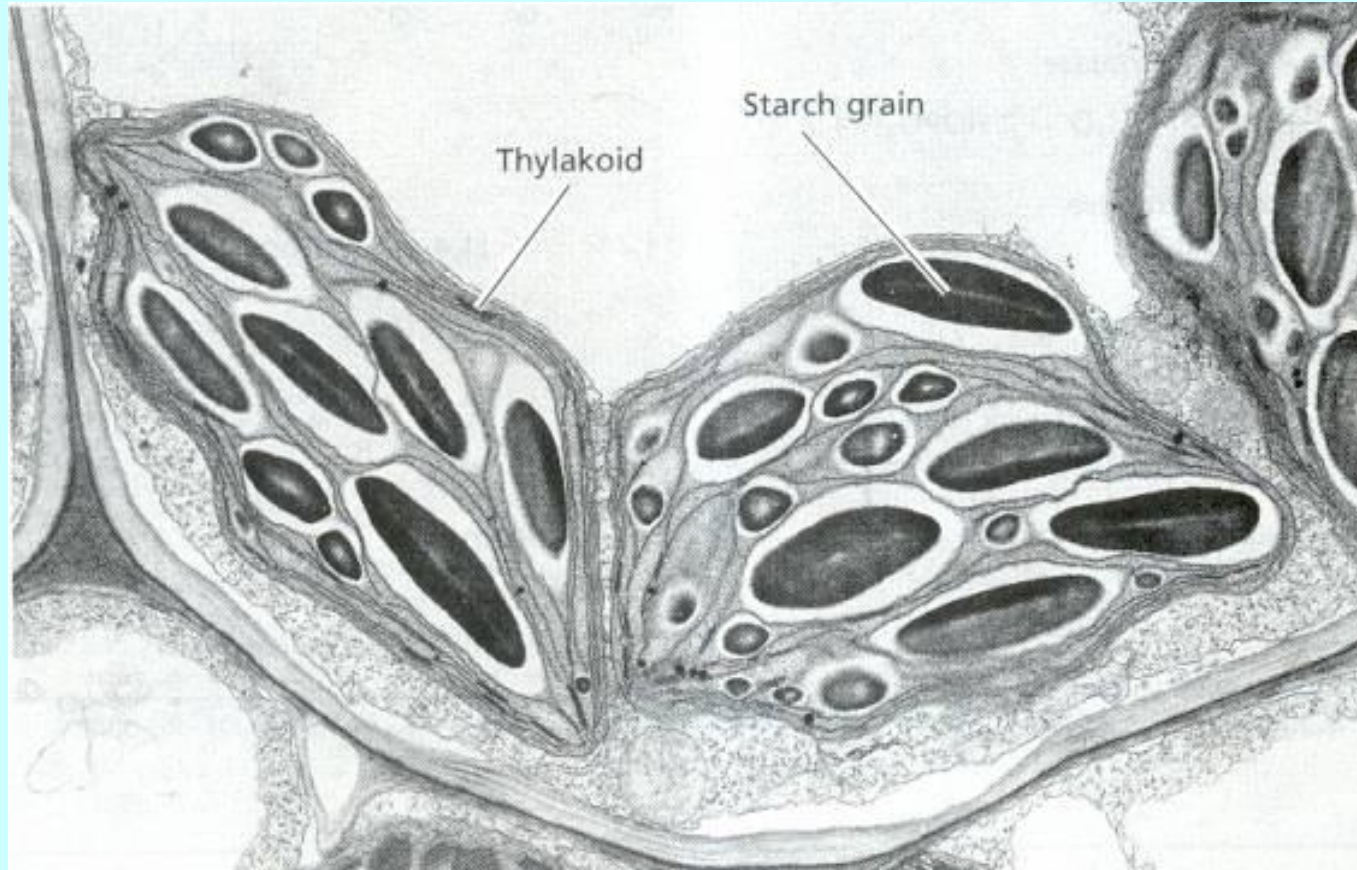


I legami $\alpha 1,6$ delle ramificazioni si ripetono ogni 8-12 unità di glucosio

sintesi amido e saccarosio



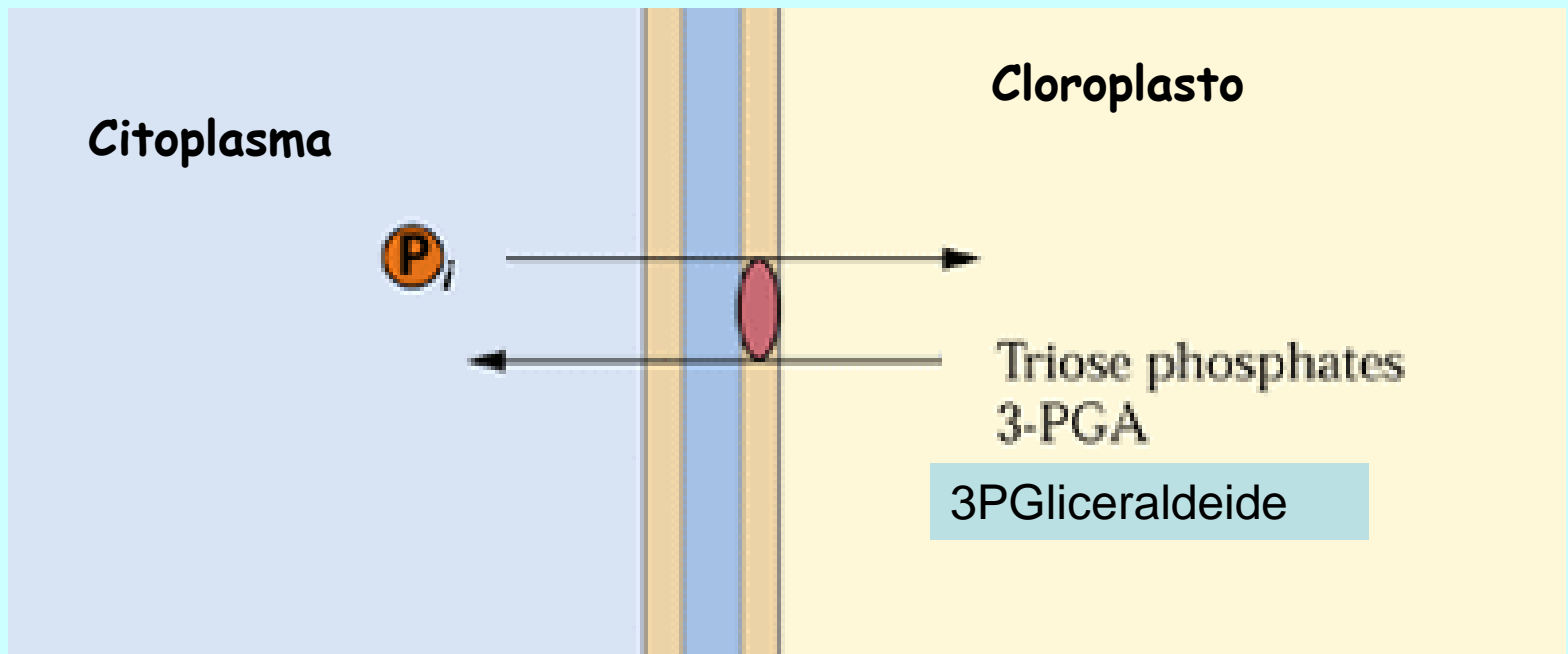
la sintesi dell'**amido** avviene nei cloroplasti



la sintesi del **saccarosio** avviene nel citoplasma

Tra cloroplasto e citoplasma:

un traslocatore dei fosfati
regola il flusso di trioso fosfati



sintesi del saccarosio

trasporto del trioso fosfato nel citoplasma

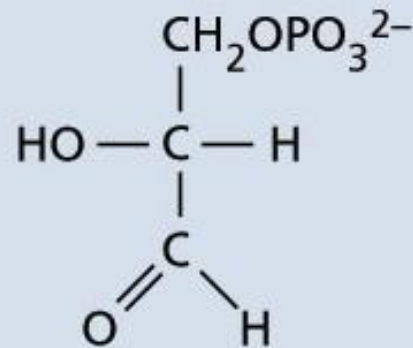
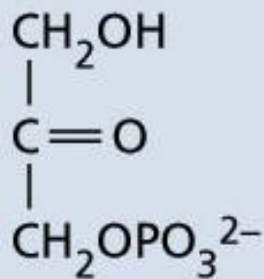
1. *Phosphate/triose phosphate translocator*

Triose phosphate (chloroplast) + P_i (cytosol) \rightarrow triose phosphate (cytosol) + P_i (chloroplast)

isomerizzazione

2. *Triose phosphate isomerase*

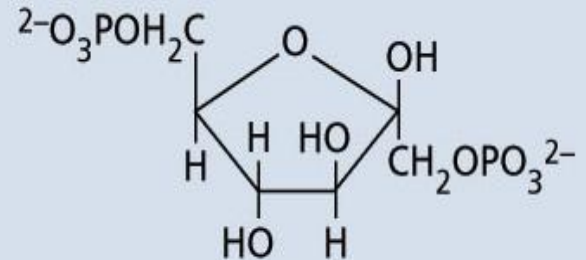
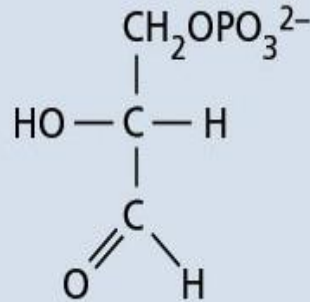
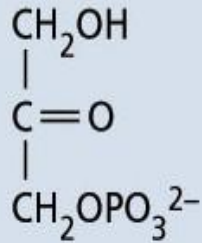
Dihydroxyacetone-3-phosphate \rightarrow glyceraldehyde-3-phosphate



formazione del fruttosio 1,6-bisfosfato

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

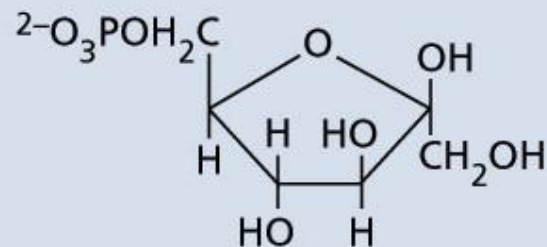
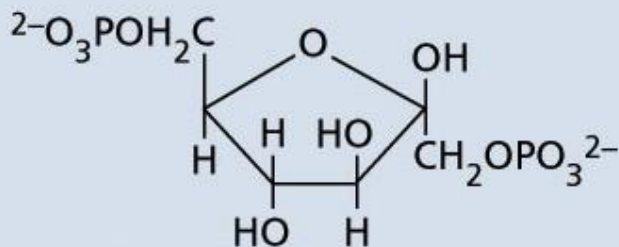
Dihydroxyacetone-3-phosphate + glyceraldehyde-3-phosphate \rightarrow fructose-1,6-bisphosphate



formazione del fruttosio 6-fosfato

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

Fructose-1,6-bisphosphate + H_2O \rightarrow fructose-6-phosphate + P_i

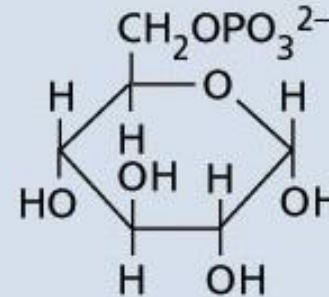
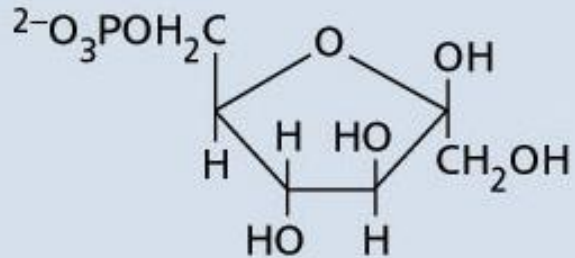


isomerizzazione

5. *Hexose phosphate isomerase*

Fructose-6-phosphate →

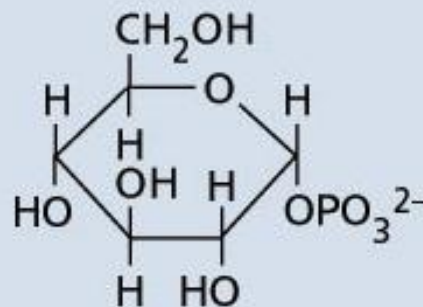
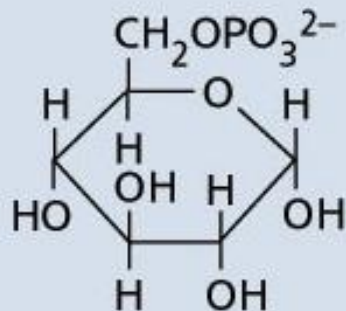
glucose-6-phosphate



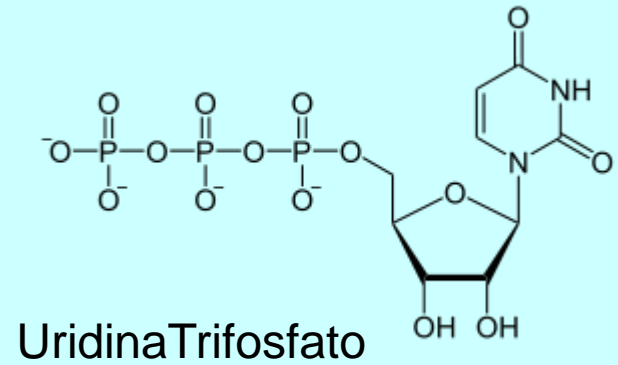
formazione del glucosio 1-fosfato

6. *Phosphoglucomutase*

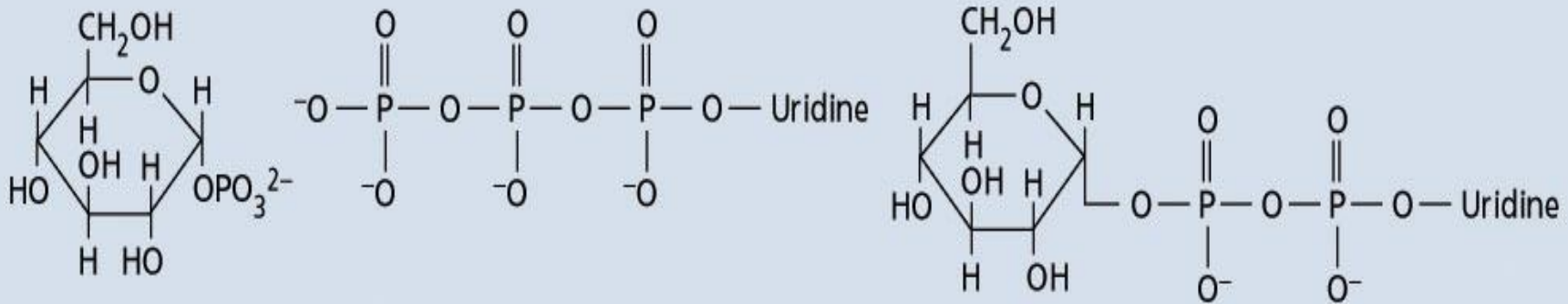
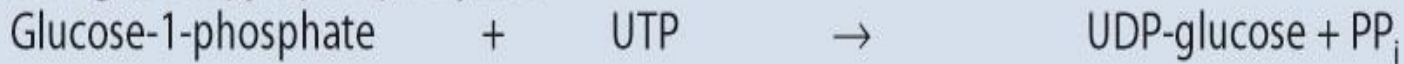
Glucose-6-phosphate → glucose-1-phosphate



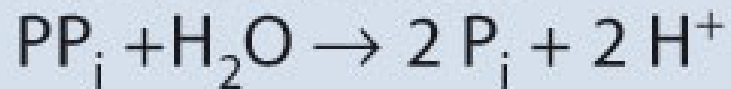
formazione dell'UDP-glucosio



7. UDP-glucose pyrophosphorylase



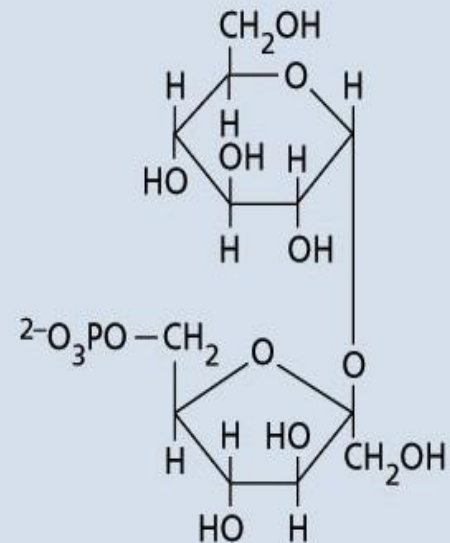
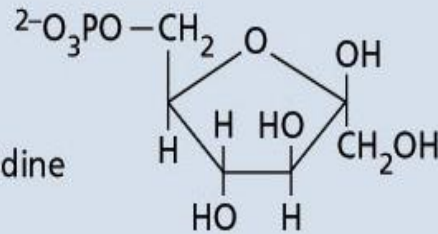
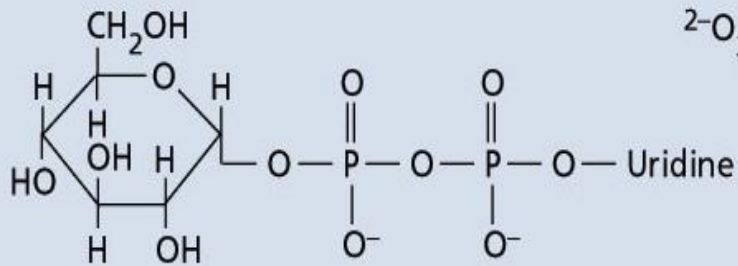
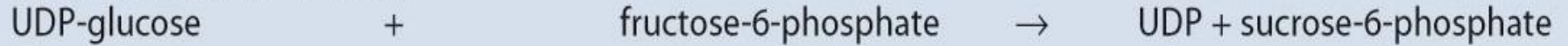
8. Pyrophosphatase



formazione del saccarosio 6-fosfato:

saccarosio P sintasi: reazione irreversibile

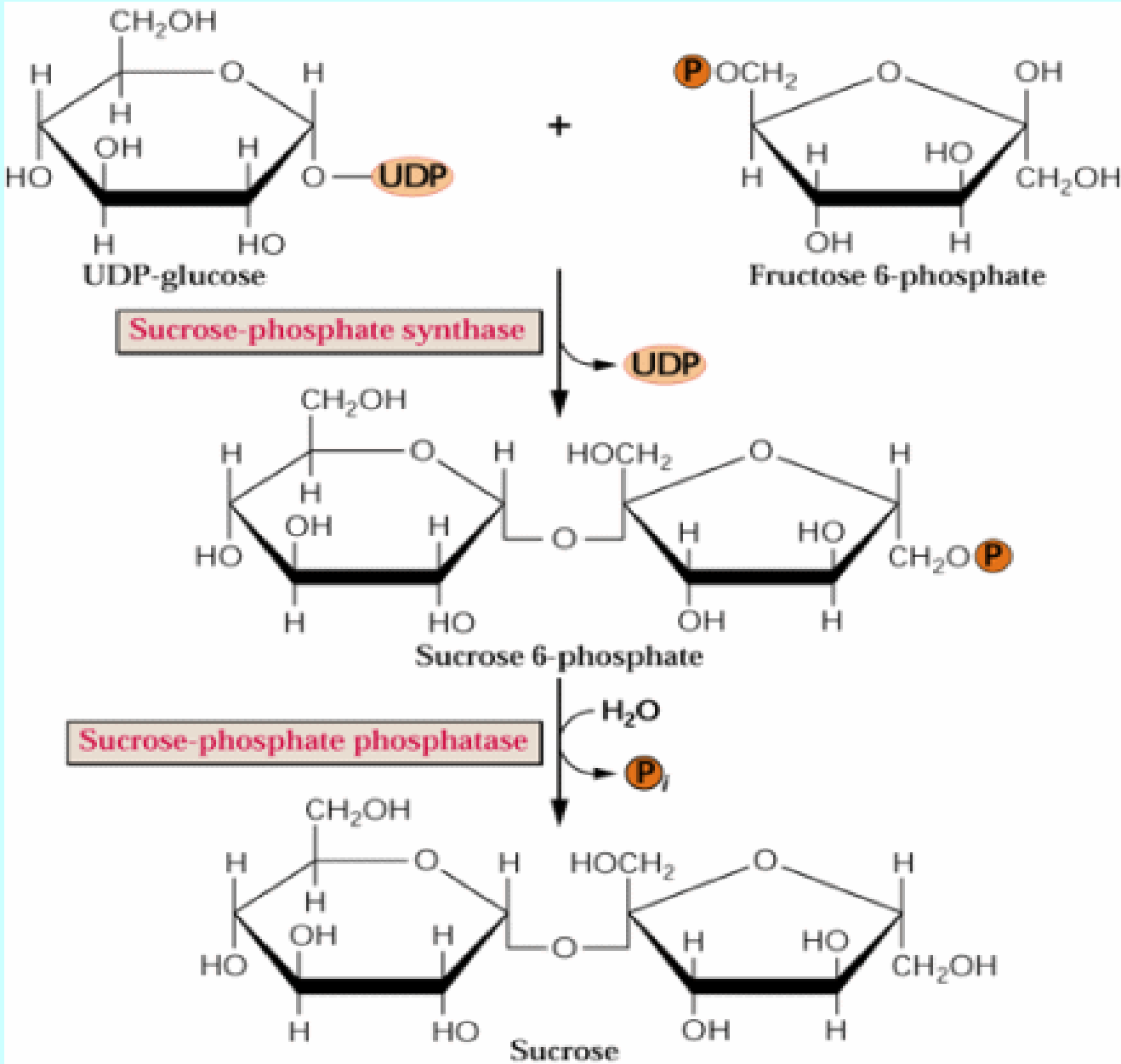
9. Sucrose phosphate synthase



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

- Elevata solubilità in H_2O
- Neutralità elettrica
- Carattere non riducente
- Assenza di inibizione sulla + parte dei processi metabolici anche a conc. elevate

attività saccarosio fosfato sintasi

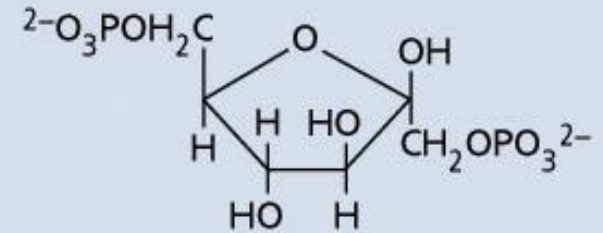
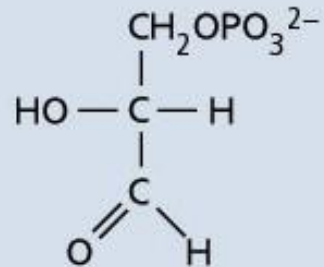
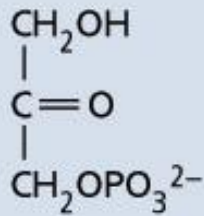


sintesi dell'amido

formazione del fruttosio 1,6 bisfosfato

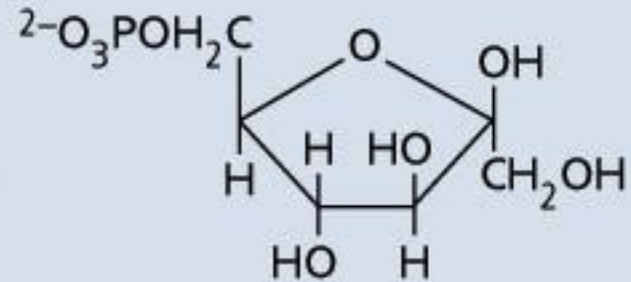
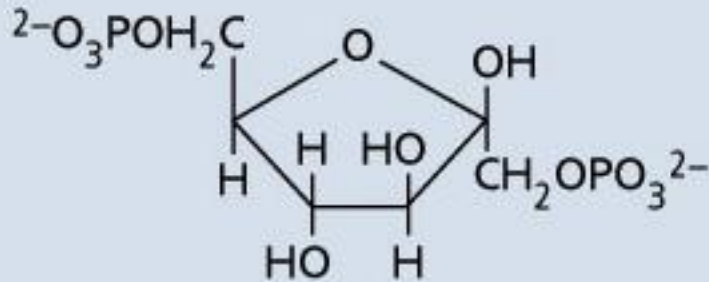
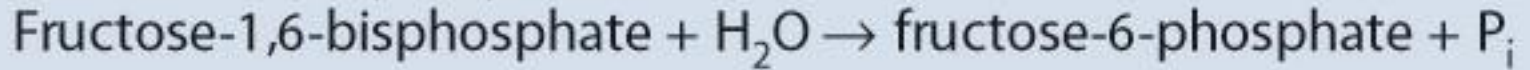
1. *Fructose-1,6-bisphosphate aldolase*

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



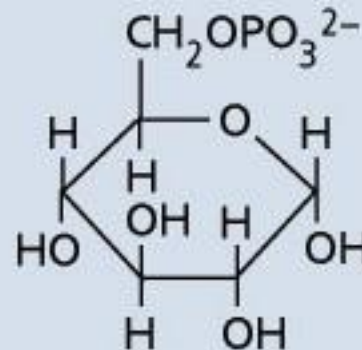
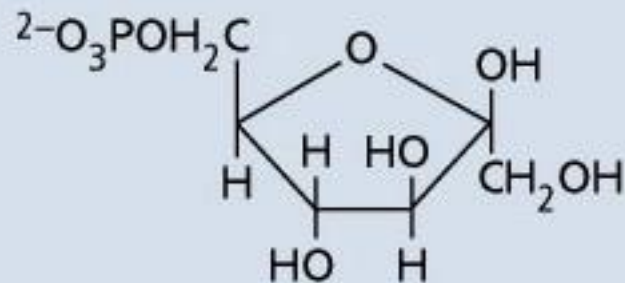
il fruttosio 1,6 bisfosfato viene convertito a fruttosio 6-fosfato

2. *Fructose-1,6-bisphosphatase*



formazione del glucosio 6-fosfato

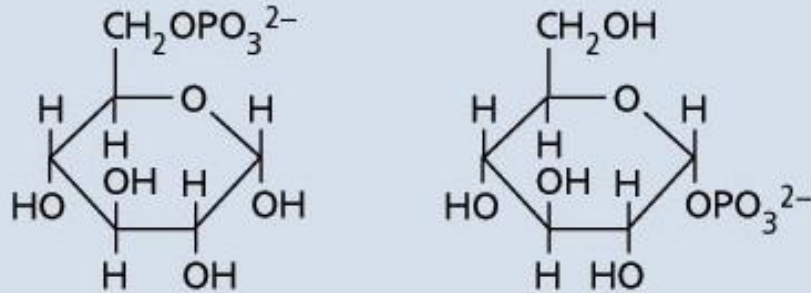
3. *Hexose phosphate isomerase*



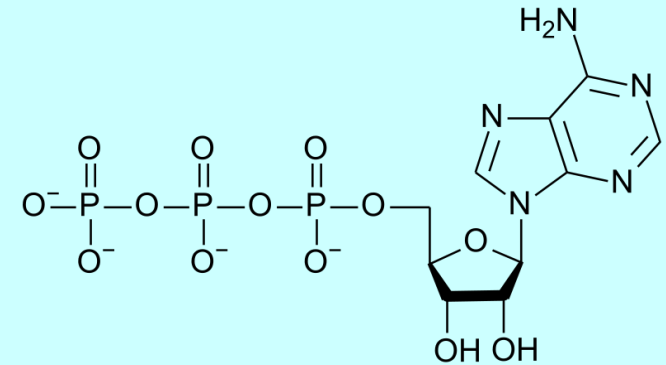
il glucosio 6-fosfato viene convertito in glucosio 1-fosfato

4. Phosphoglucomutase

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



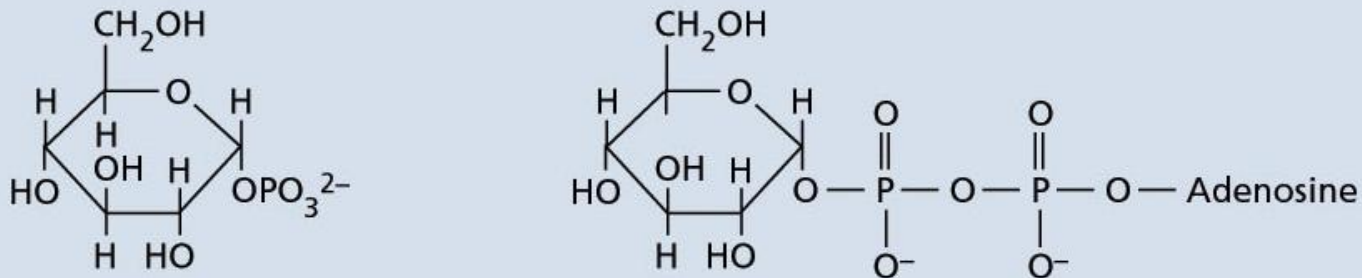
formazione dell'ADP-glucosio



Adenosina trifosfato

5. ADP-glucose pyrophosphorylase

Glucose-1-phosphate + ATP \rightarrow ADP-glucose + PP_i



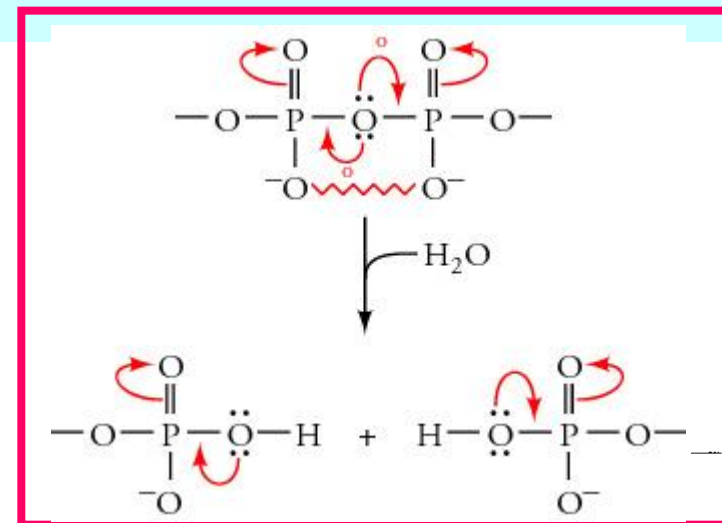
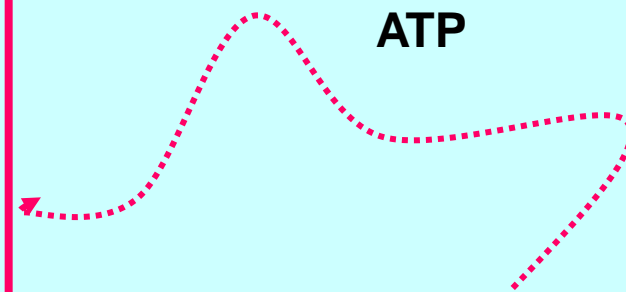
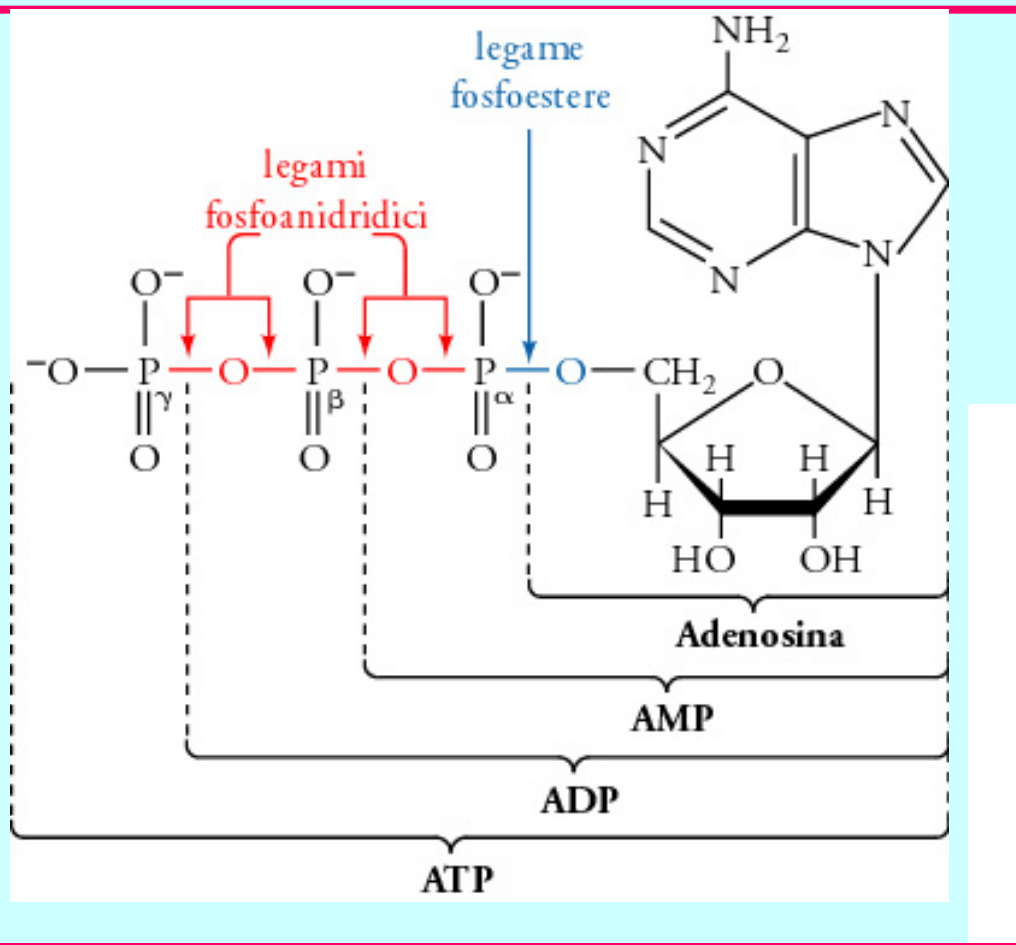


Figura 13.4

Risonanza e stabilizzazione elettrostatica in una fosfoanidride e nei suoi prodotti di idrolisi. Le risonanze in competizione tra loro (freccie curve che partono dall'O centrale) e le repulsioni carica-carica (linea rossa a zig zag) tra i gruppi fosforici diminuiscono la stabilità della fosfoanidride rispetto ai suoi prodotti di idrolisi.

I legami anidride dell'ATP sono ad alta energia
La loro rottura porta a forti riduzioni di en.libera
del sistema con un

$$\Delta G \text{ di idrolisi} = -30,5 \text{ kJ/mole}$$

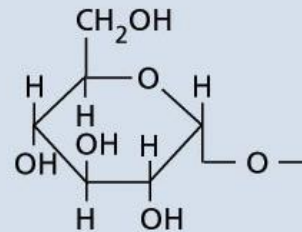
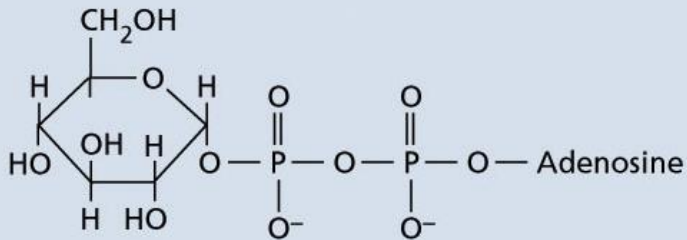
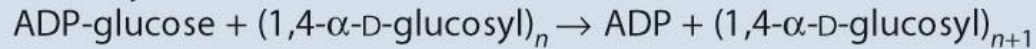
$$-7 \text{ Kcal/mole}$$

6. Pyrophosphatase

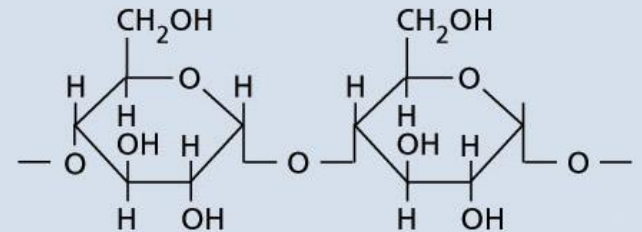


l'ADP-glucosio reagisce con l'estremità non riducente di una catena di amido

7. Starch synthase

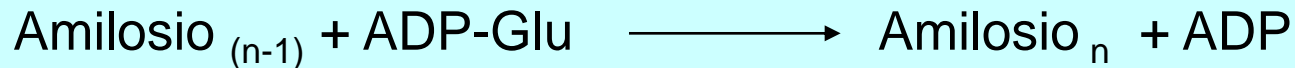


Nonreducing end of a starch chain with n residues



Elongated starch with $n + 1$ residues

Amido Sintasi

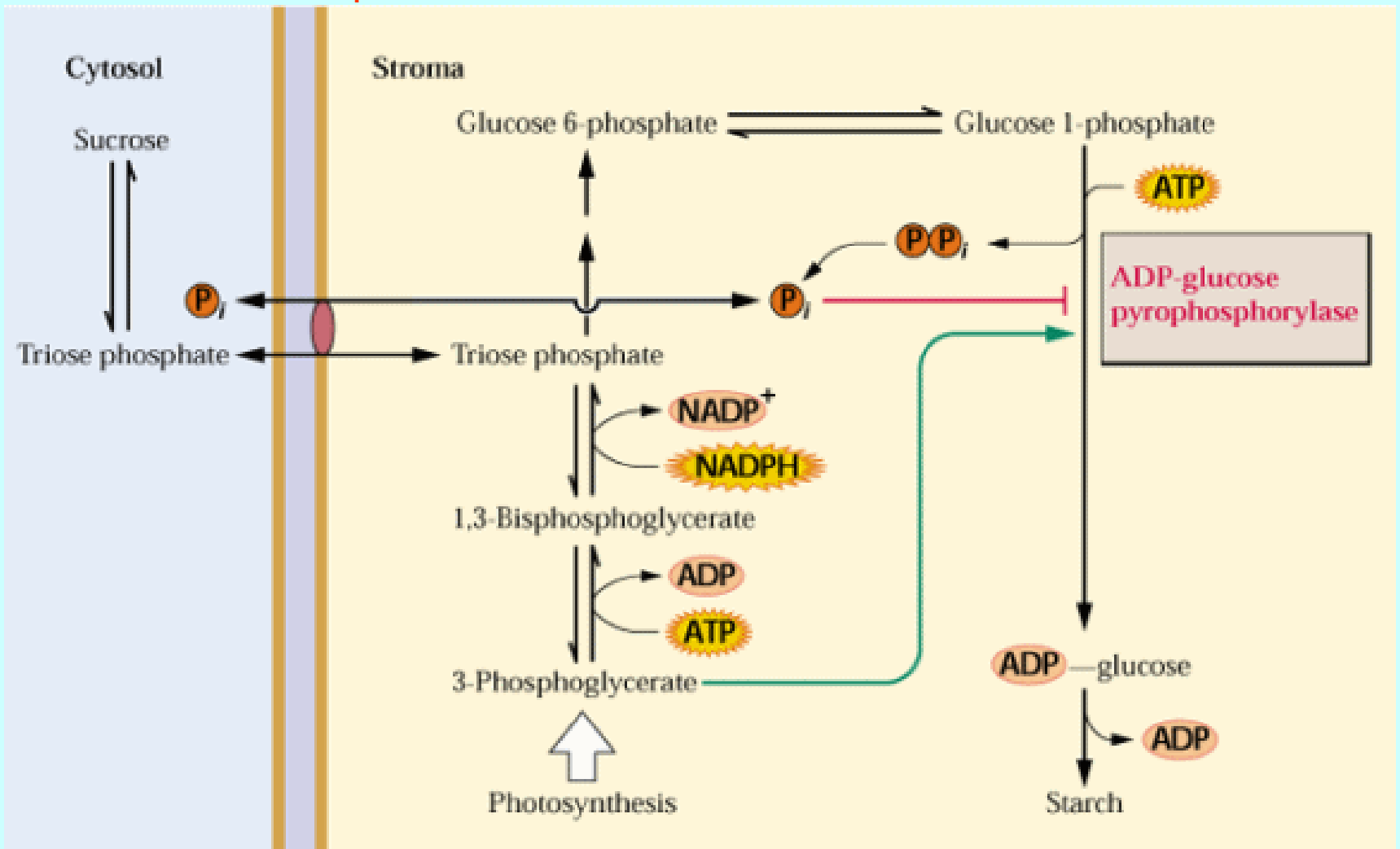


ALLUNGAMENTO DELLA CATENA DI AMILOSIO :

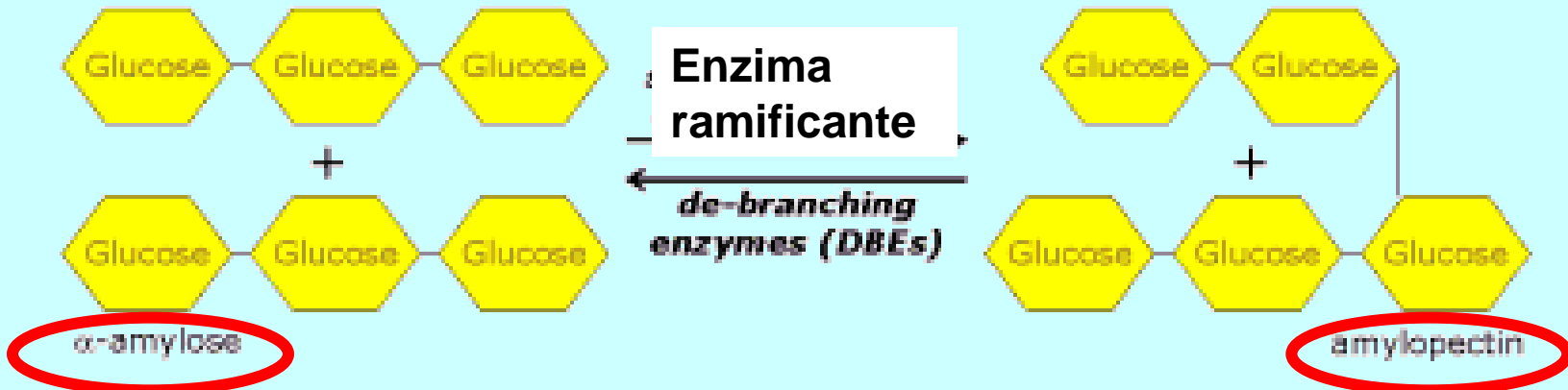
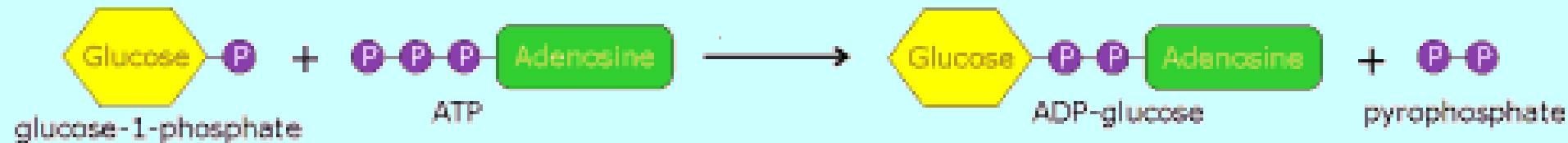
Le molecole di amido preesistenti fungono da primer per l'attacco della nuova molecola di α -Glu

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

attivato da 3-fosfoglicerato
inibito da P_i



Sintesi dell'amido



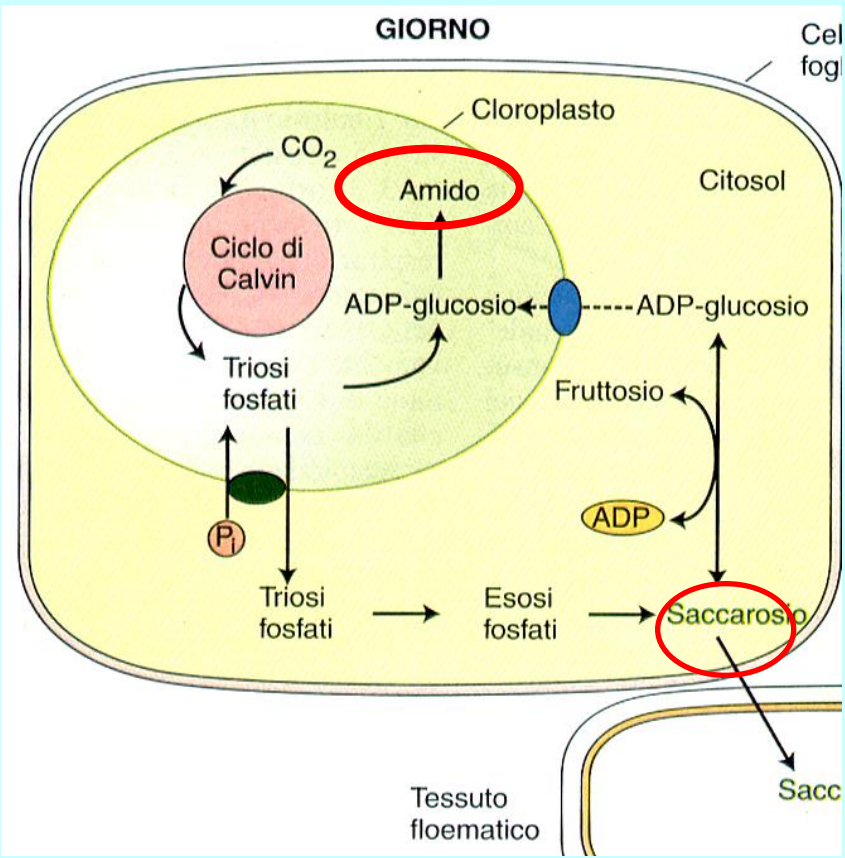
Inizio periodo luminoso: è favorita la sintesi di saccarosio la cui concentrazione è bassa

durante il giorno:

velocità produzione fotosintati



velocità esportazione saccarosio



cloroplasto

citrosol

accumulo triosi
accumulo 3PGA
bassa concentrazione P_i

Accumulo di saccarosio
inibisce la propria sintesi:
Inibizione attività SPS

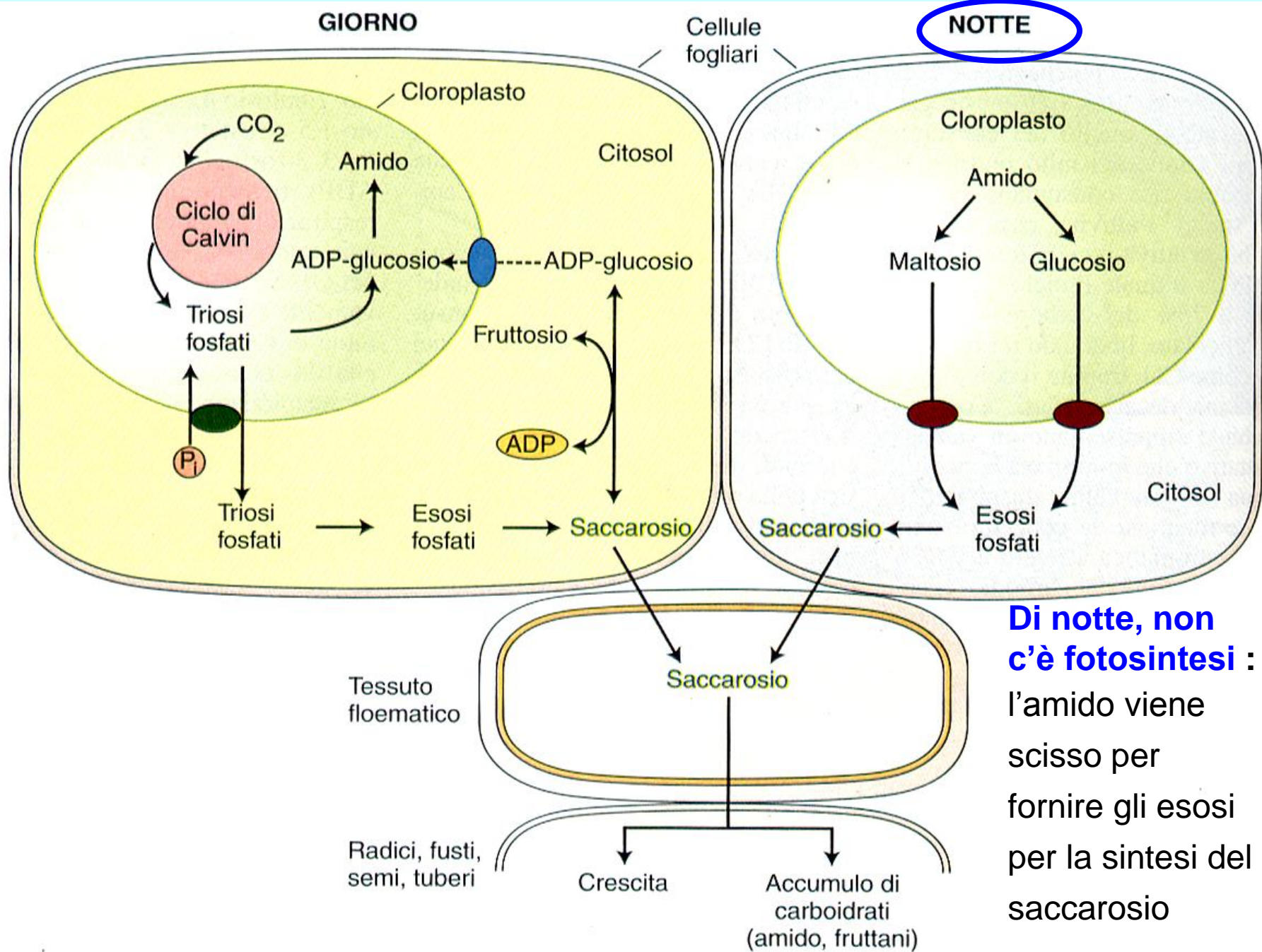
attivazione
ADPGlu-pirofosforilasi

sintesi amido

al tramonto

diminuisce la fotosintesi





Di notte, non c'è fotosintesi: l'amido viene scisso per fornire gli esosi per la sintesi del saccarosio