

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 polioidrossialcoli

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

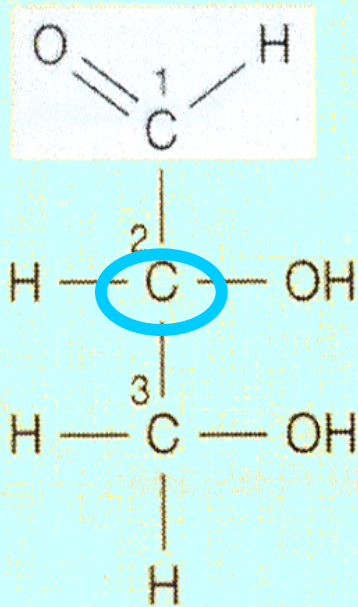
la stessa configurazione assoluta del gr.-OH della D-gliceraldeide

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

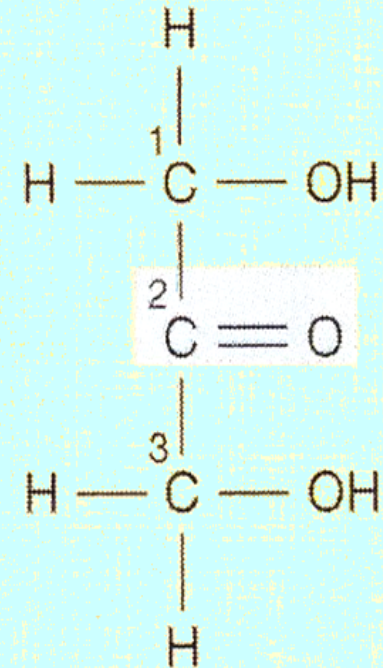
TRIOSI

D-gliceraldeide e diidrossiacetone:

sono le molecole capostipiti degli zuccheri.



Gliceraldeide ($C_3H_6O_3$)

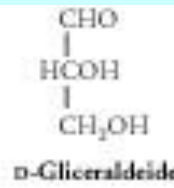


Diidrossiacetone ($C_3H_6O_3$)

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

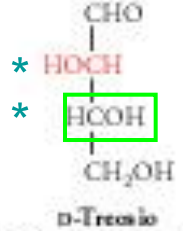
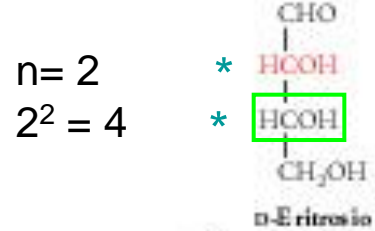
D- ALDOSI

Aldotriosio

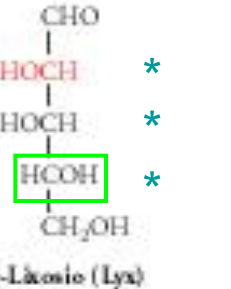
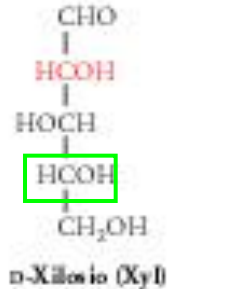
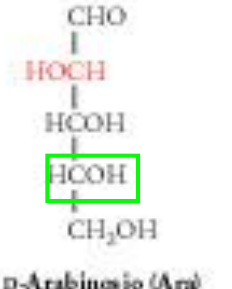
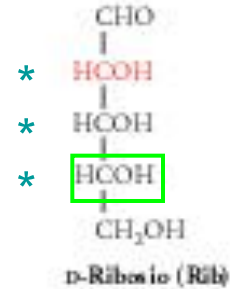


EPIMERI

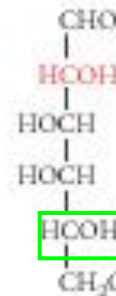
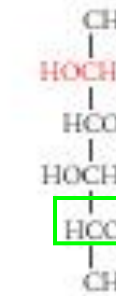
Aldotetrosio



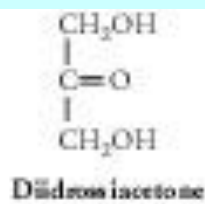
Aldopentosi



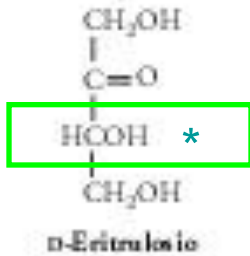
Aldoesosi



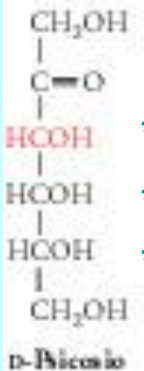
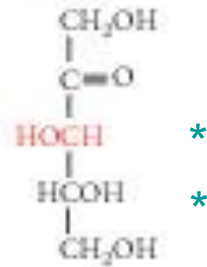
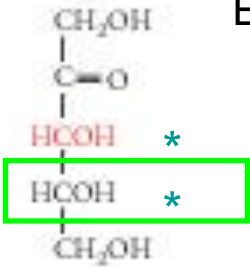
n = 4
2⁴ = 16



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



Epimeri



D-CHETOSI

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

$$n = 2$$

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

$$n = 3$$

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

I CHETOSI

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

- **I D-zuccheri sono abbondanti in natura** quelli della serie L sono rari

- **Sono composti otticamente attivi**

(+) = destrorotatori

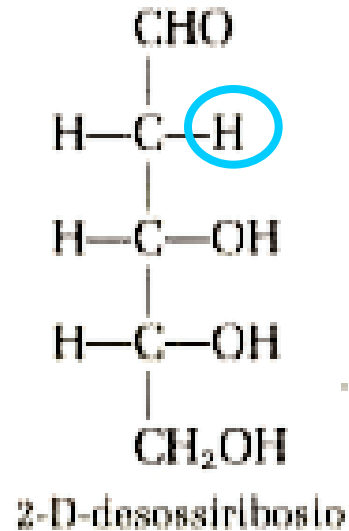
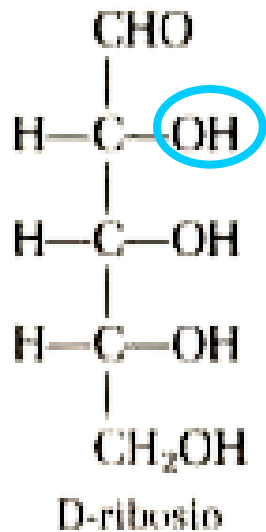
del piano di luce polarizzata

(-) = levorotatori

- I monosaccaridi semplici sono solidi, cristallini, bianchi,
solubili in H₂O,
con sapore dolce

PENTOSI

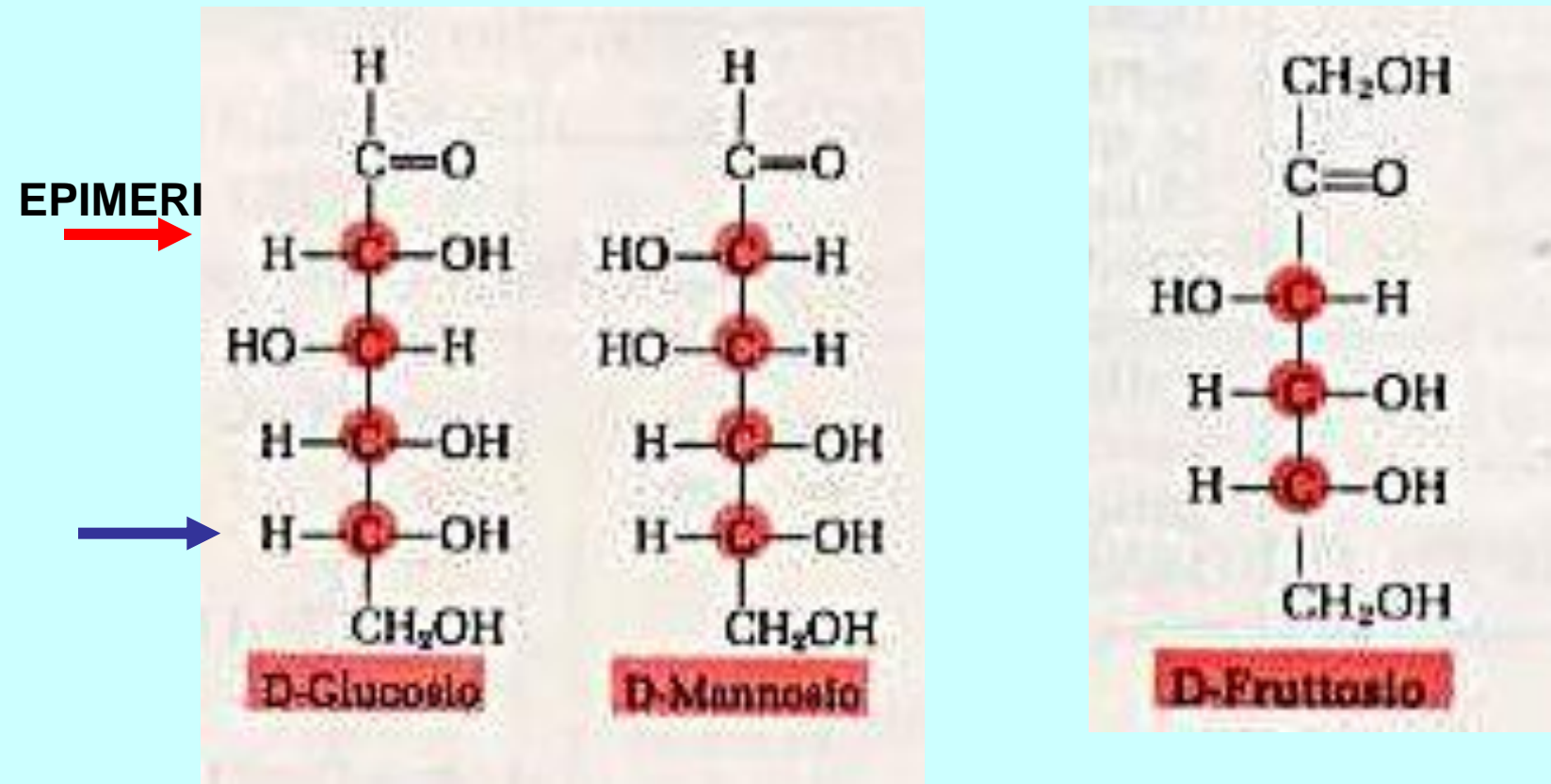
- Il pentoso più importante è il D-ribosio
- è contenuto in ogni cellula e fa parte di strutture quali l'acido ribonucleico (RNA) e l'acido desossiribonucleico (DNA) che hanno il compito di trasferire l'informazione genetica e dirigere la sintesi delle proteine.



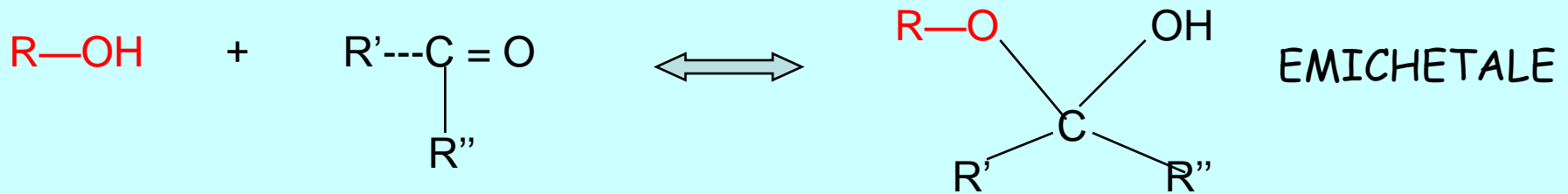
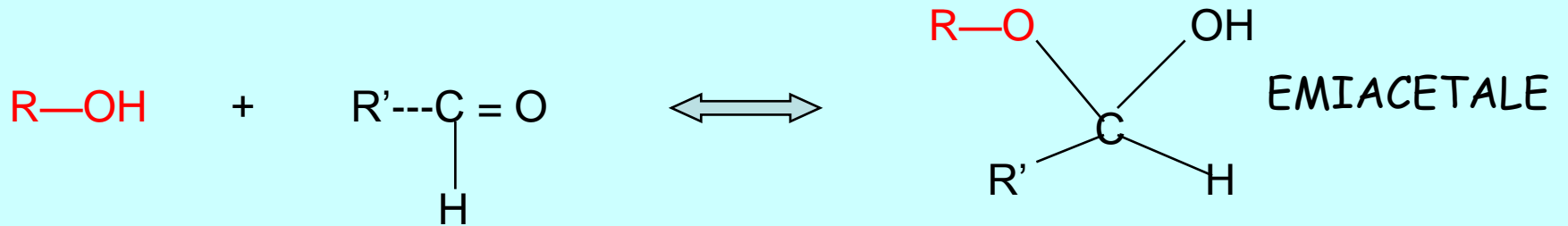
Il DNA anziché D-ribosio contiene un suo derivato, il 2-desossi-D-ribosio; molecola in cui manca un ossigeno sul C-2

ESOSI

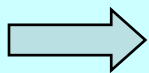
- Gli esosi sono i carboidrati con sei atomi di carbonio
- Sono i più comuni di tutti i monosaccaridi.
- Ci sono 2^4 aldosesi (8 coppie di enantiomeri) e 2^3 chetoesosi (4 coppie di enantiomeri).



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

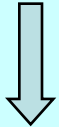


Anche nei monosaccaridi si ha tale reazione intramolecolare



Emiacetali e emichetali CICLICI

Nel C1 aldeidico si rompe un legame con l'ossigeno e si accetta un idrogeno del gr -OH del C5



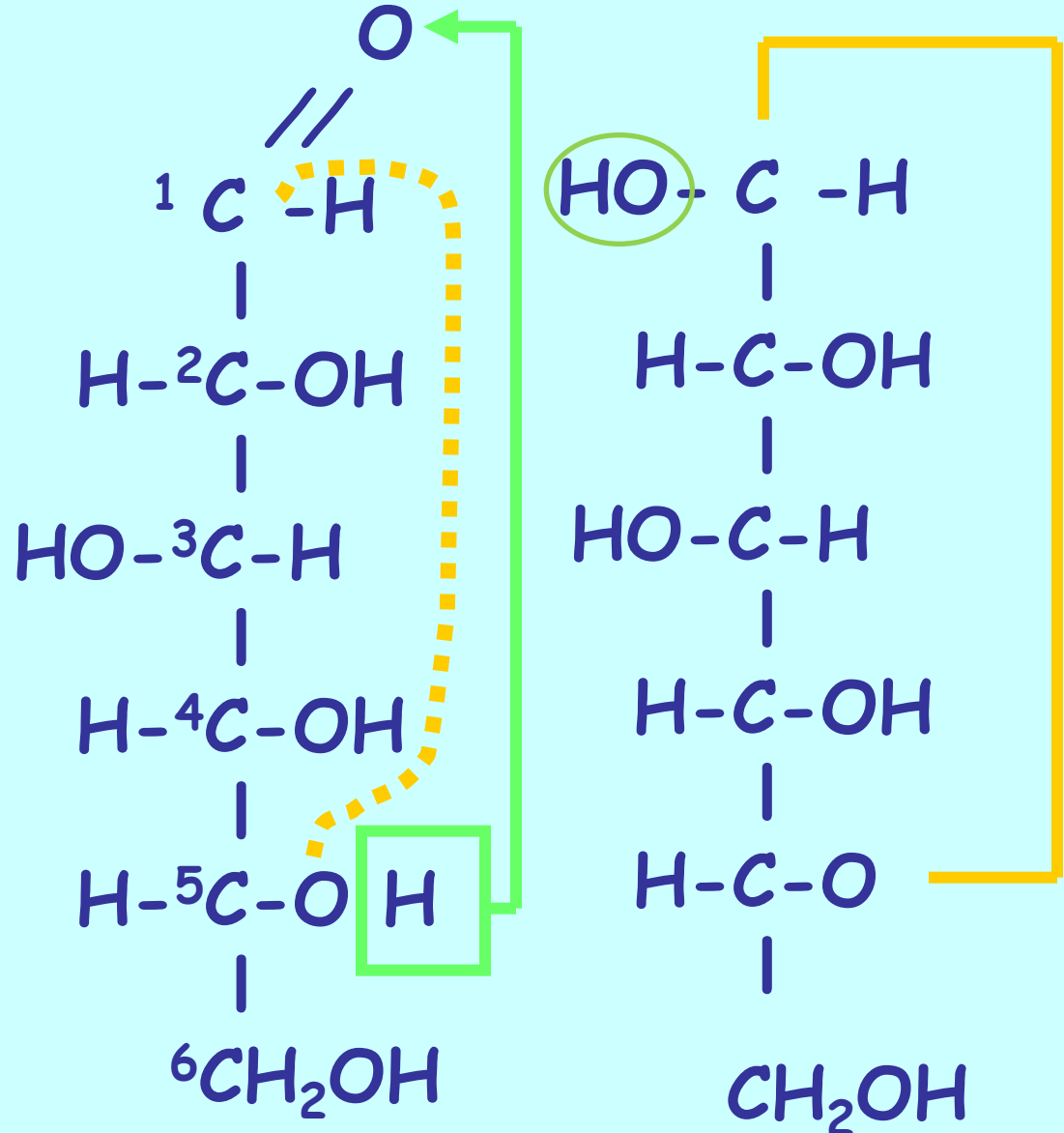
Formazione di un ponte O fra C1 e C5

il C carbonilico diventa un nuovo centro chirale

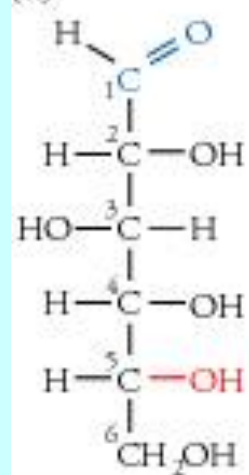
2 configurazioni possibili

α e β sono 2 anomeri

GLUCOSIO

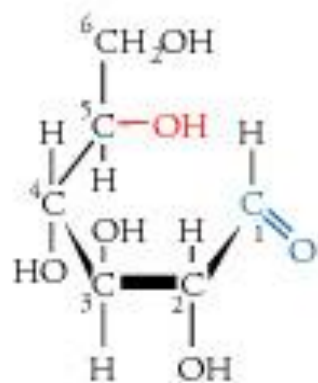


(a)

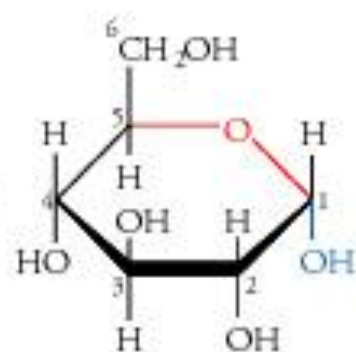


D-Glucosio
(forma lineare)

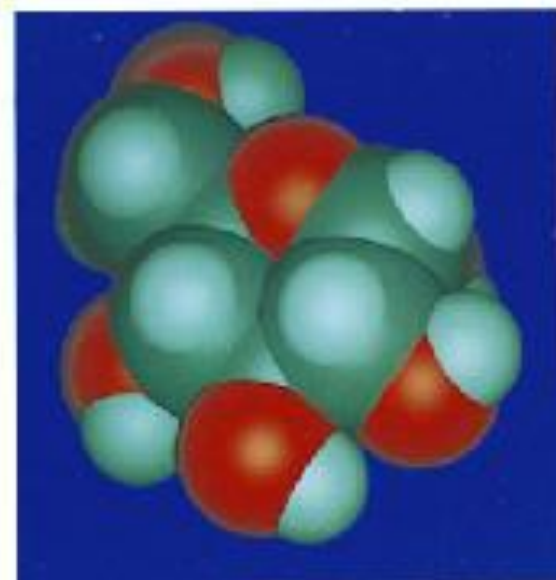
≡



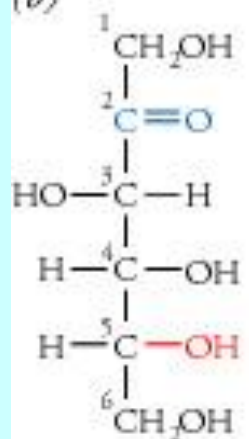
⇌



α-D-Glucopiranosio
(proiezione di Haworth)

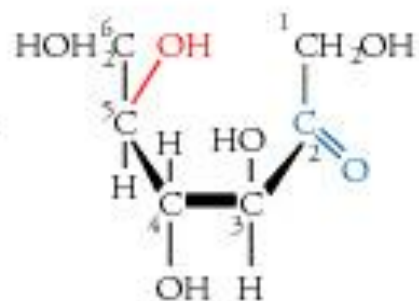


(b)

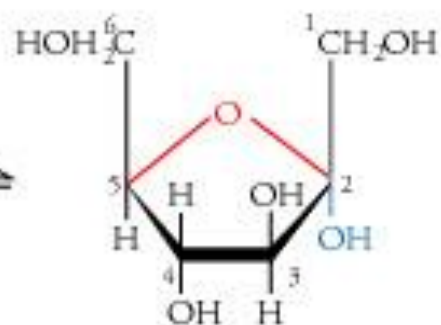


D-Fruttosio
(forma lineare)

≡



⇌

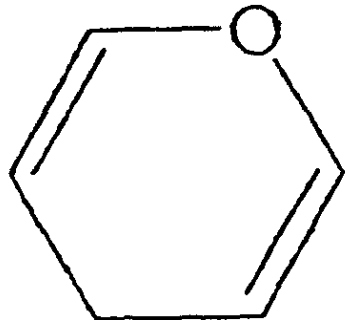


α-D-Fruttofuranosio
(proiezione di Haworth)

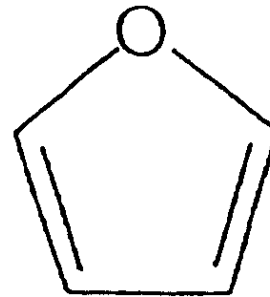


PIRANOSI = anelli esagonali, analoghi del **Pirano**

FURANOSI= anelli pentagonali analoghi del **Furano**



Pirano

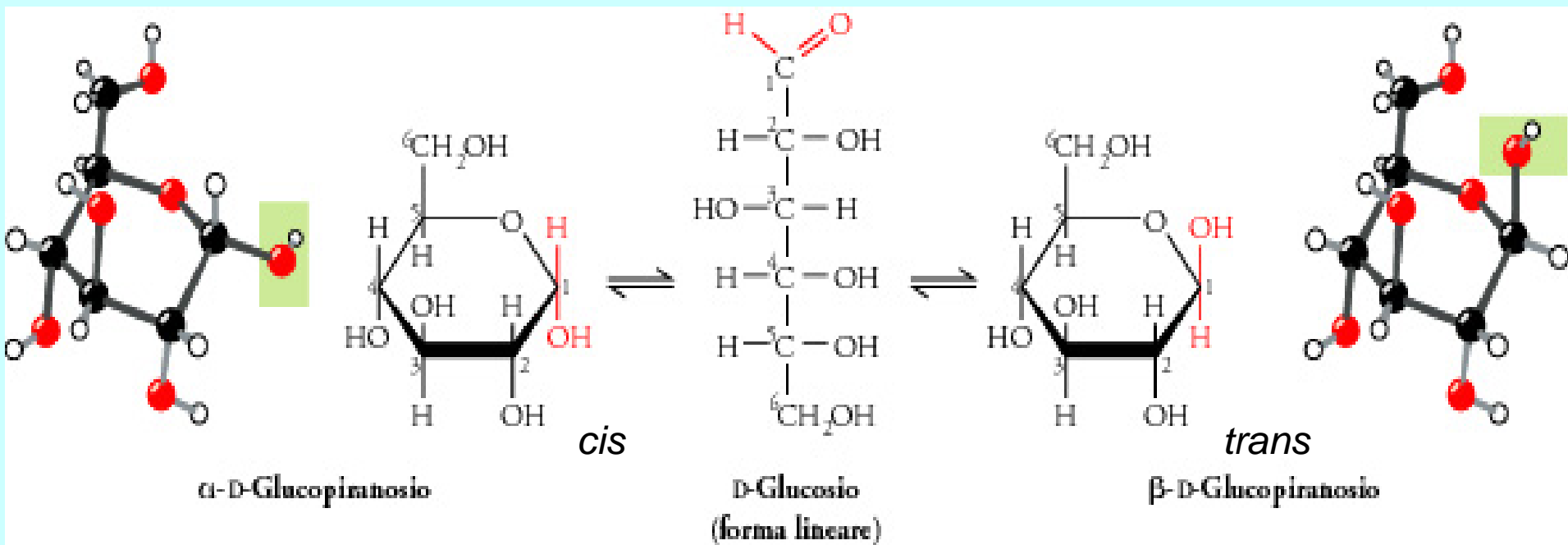


Furano

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

Invece 2 possibili conformazioni

A SEDIA a BARCA

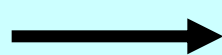


- La forma α ha una rotazione ottica specifica = + 113 °
- La forma β ha una rotazione ottica specifica = + 19 °

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

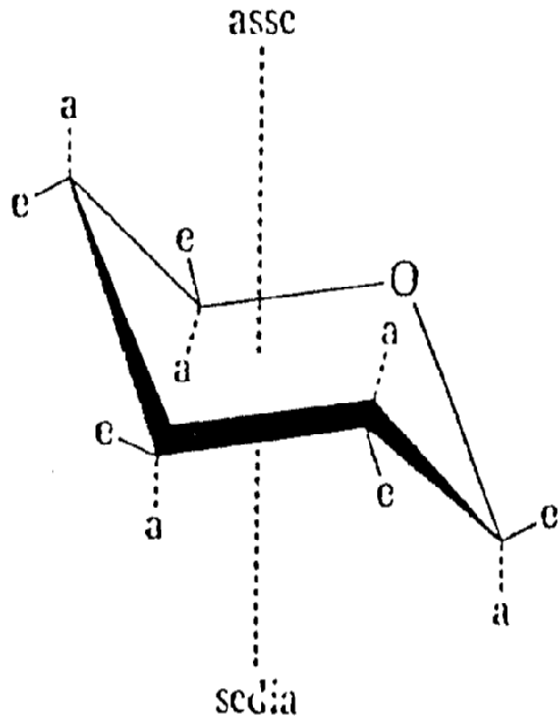
una miscela costituita per 2/3 da β glucosio e per 1/3 da α glucosio

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

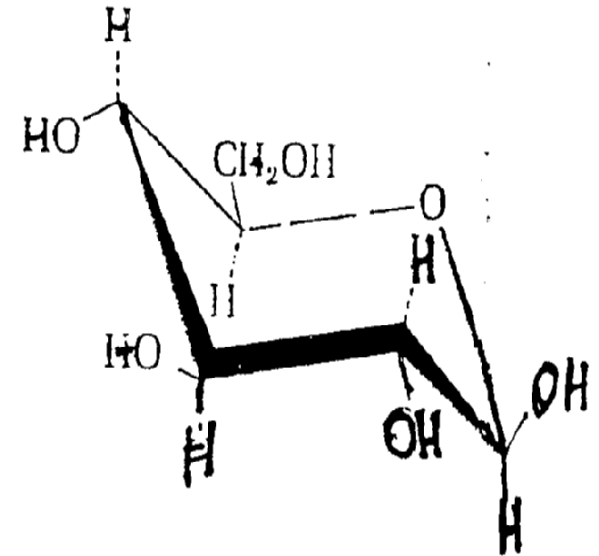
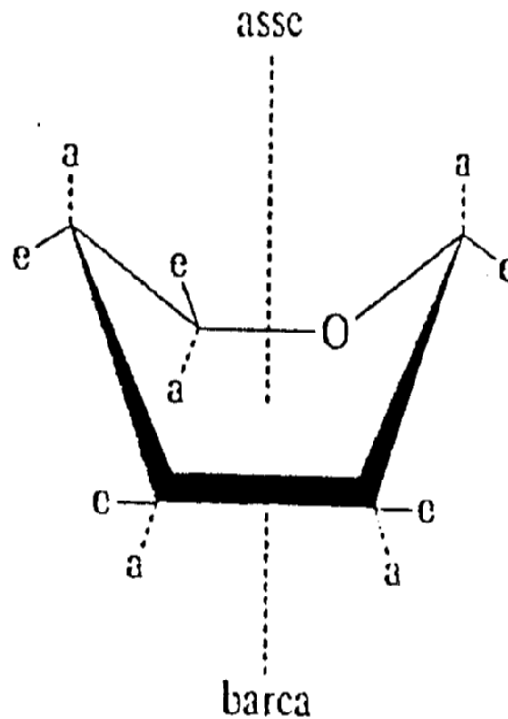


minore ingombro sterico

SEDIA



BARCA



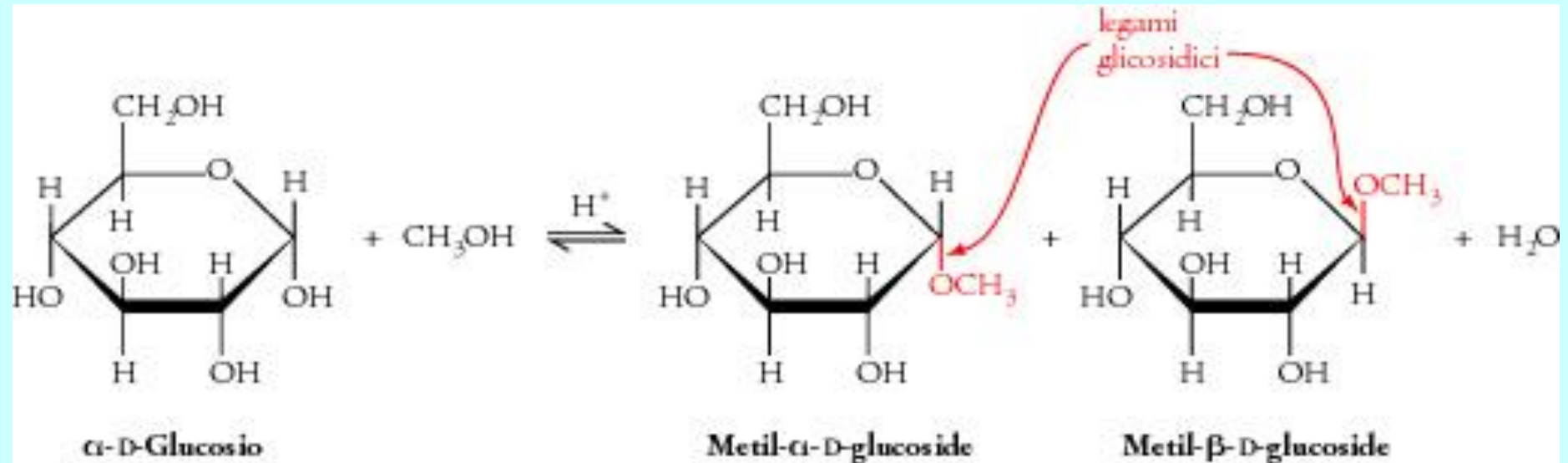
a = legame assiale
e = legame equatoriale

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

LEGAME GLICOSIDICO



GLICOSIDI



Eliminazione di 1 molecola di H_2O (condensazione) fra l'ossidrile emiacetalico o emichetale e il gruppo ossidrile di un altro composto è un **legame covalente**

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

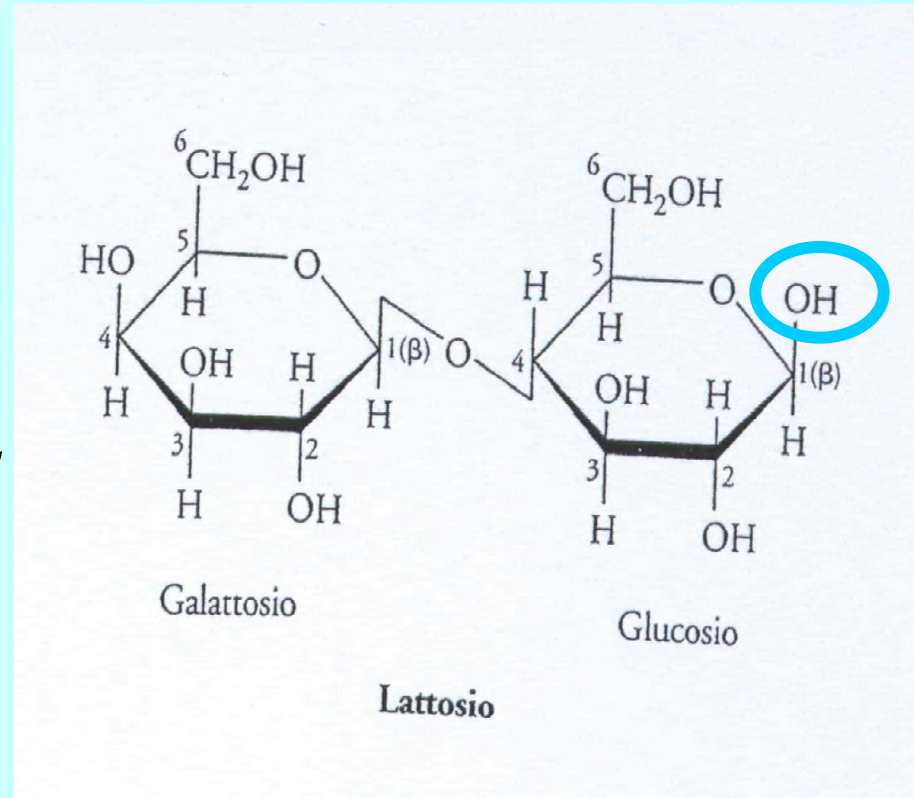
libero da legame

→ 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

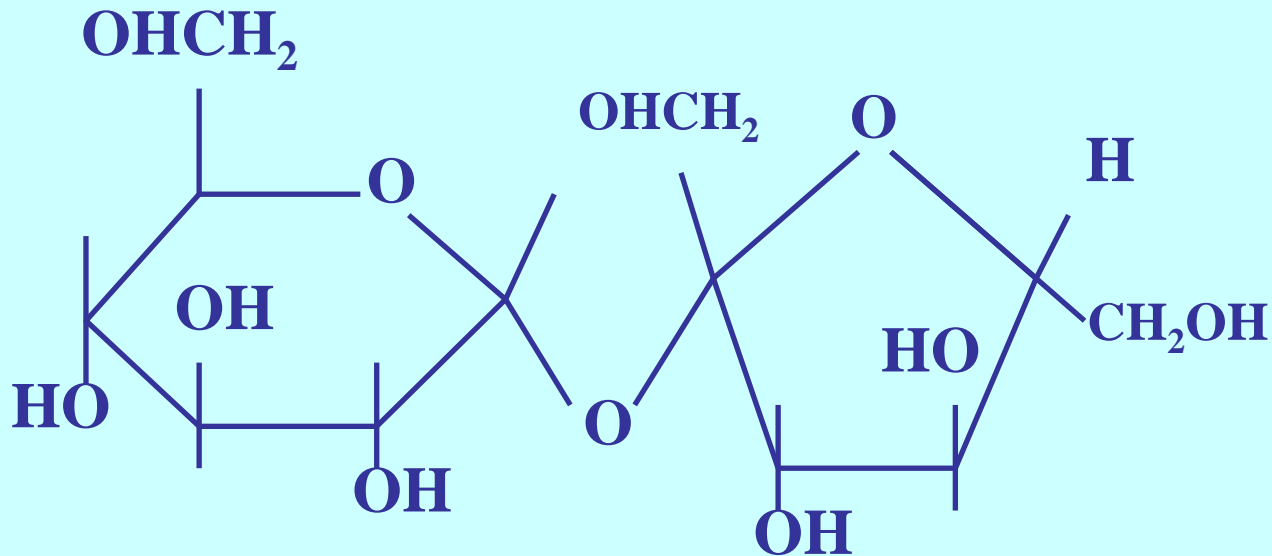
α -D-GLUCOPIRANOSIL (1 \rightarrow 2) β - FRUTTOFURANOSIDE

È il disaccaride + abbondante

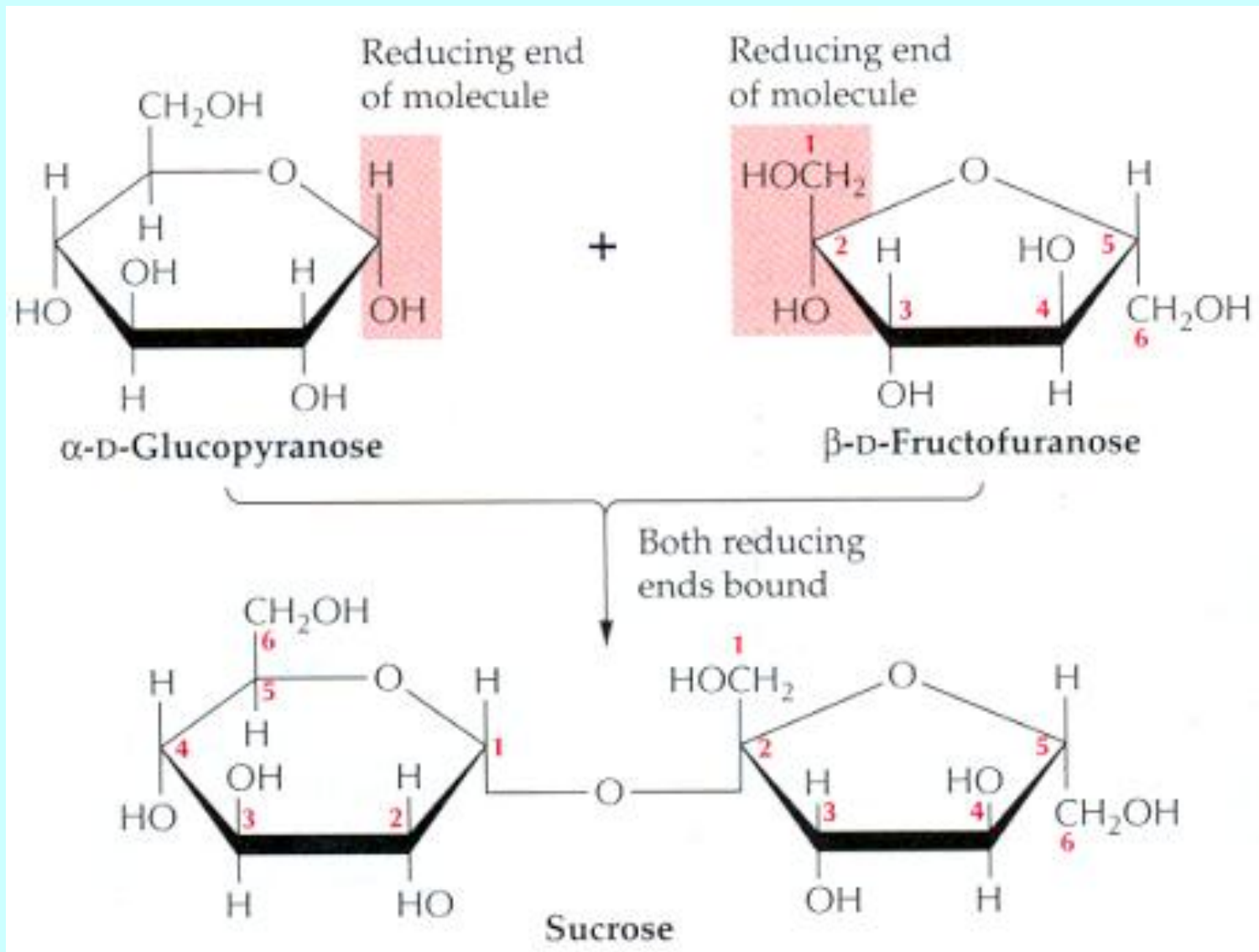
È la forma di trasporto degli zuccheri nella pianta

Il legame glicosidico coinvolge entrambi i C anomerici:

**→ Non è uno
zucchero riducente**



Il Saccarosio



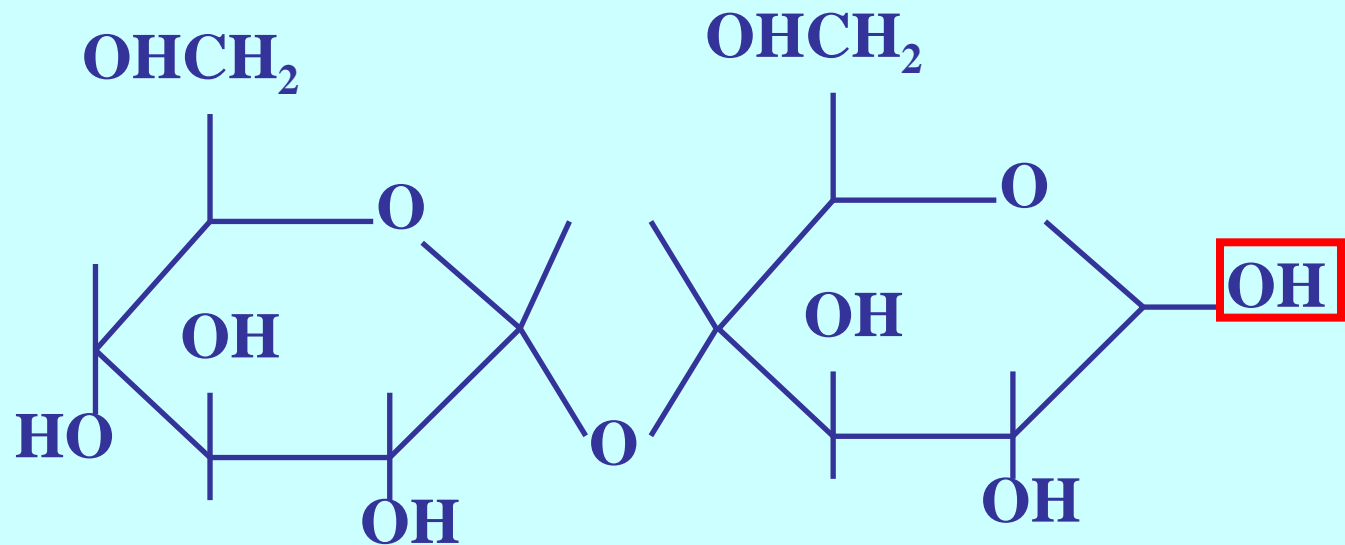
il saccarosio non è uno zucchero riducente

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:

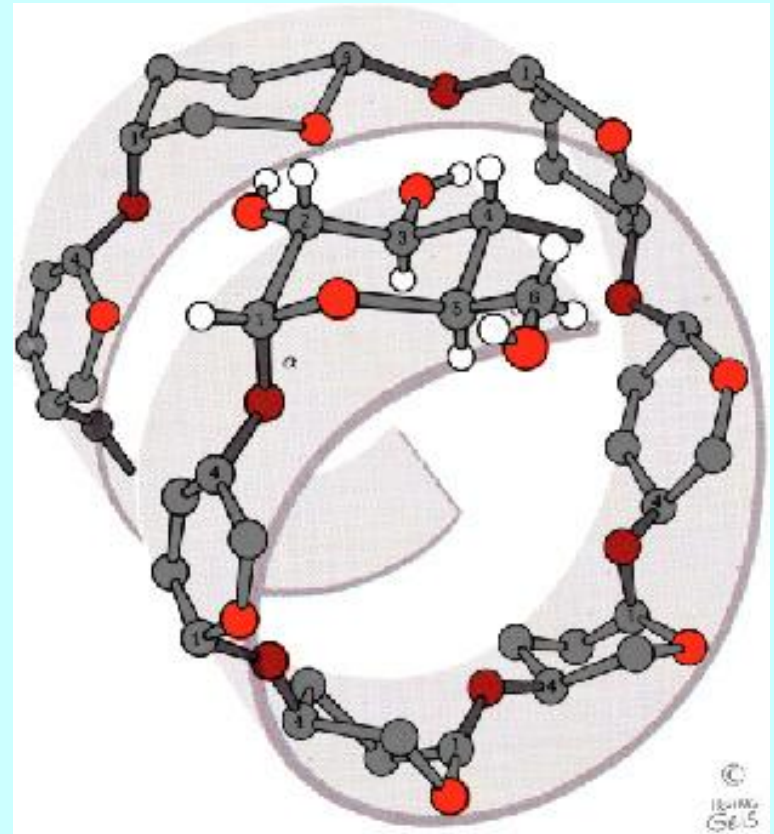
(Tuberi di patata, semi di grano)

- 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.

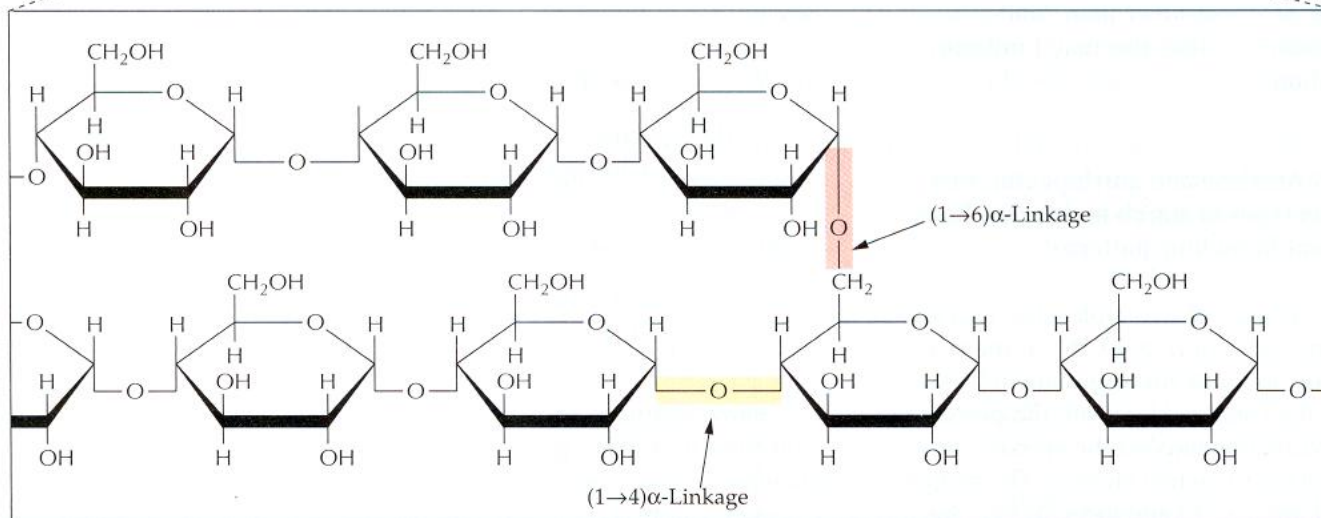
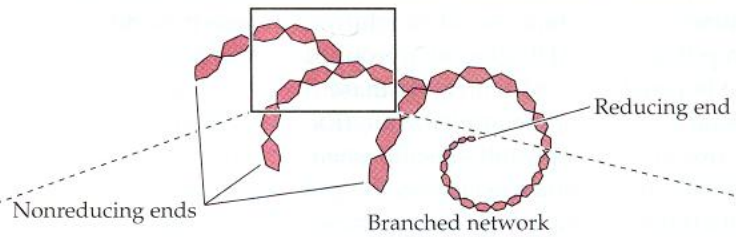
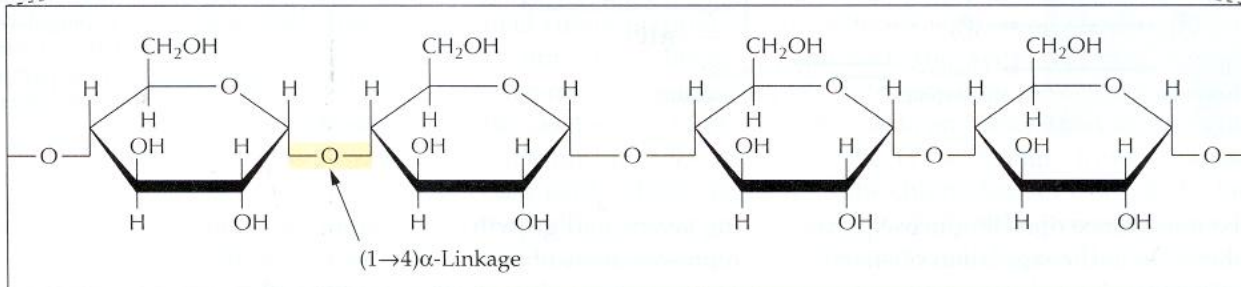
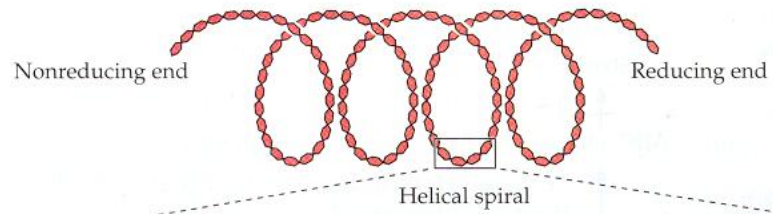


Amilopectina costituisce l'80%
dell'amido

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

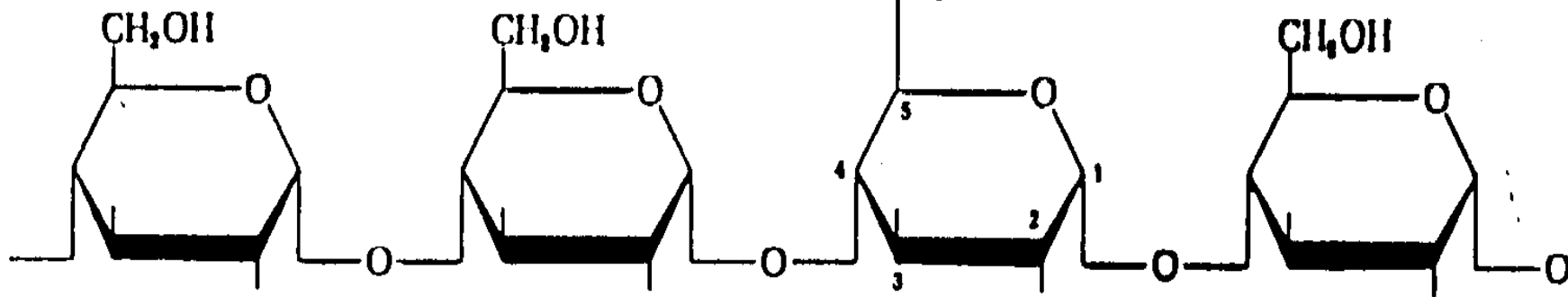
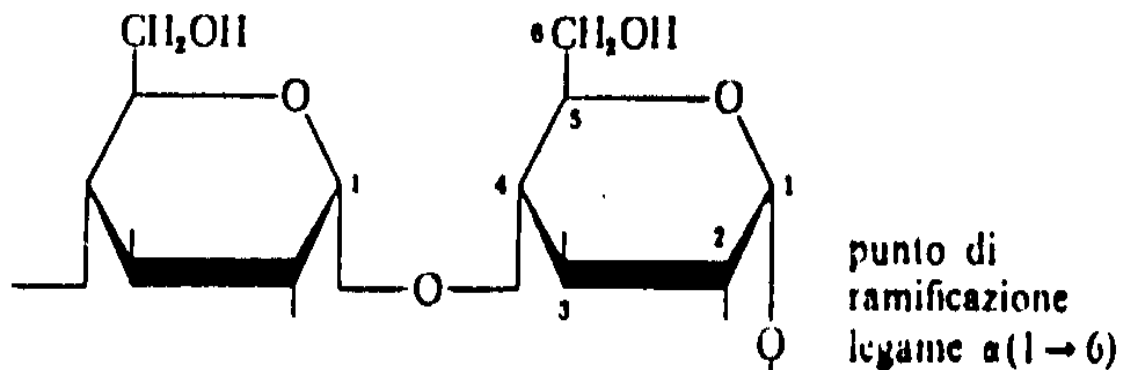
- Le molecole di amilopectina sono tra le più grandi esistenti in natura

—————> *contengono fino a 10^6 residui di GLU*



AMILOPECTINA

ramificazione



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

1. **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

2. **α -Glucosidasi** è un enzima de-ramificante,

\Rightarrow Idrolizza i legami delle ramificazioni

l'azione combinata di amilasi e glucosidasi

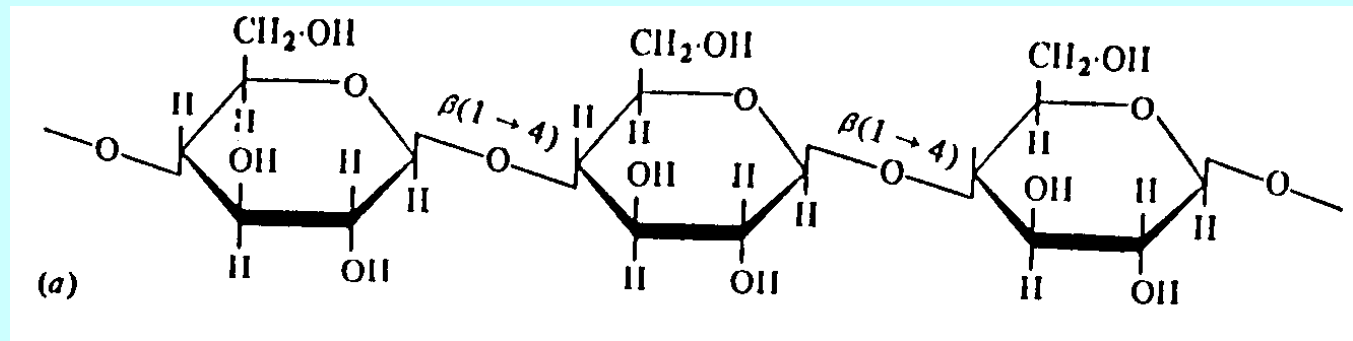
\Rightarrow miscela di glucosio e maltosio

CELLULOSA

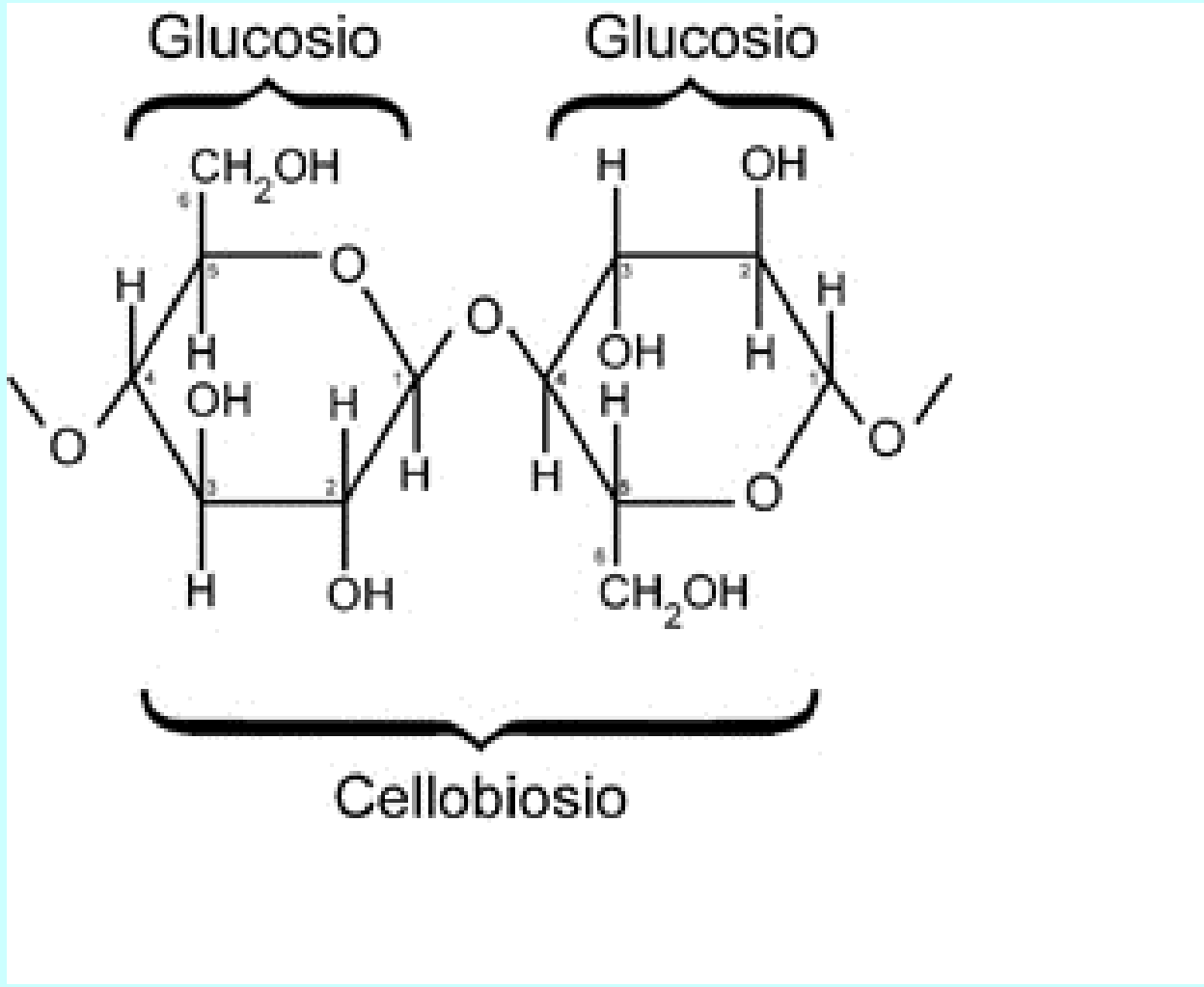
- È il principale costituente del legno
circa il 40-45% di sostanza secca
- È situata soprattutto nella parete primaria
- Si trova nei vegetali superiori e inferiori
(briofite, alghe, funghi) ed in alcuni
organismi animali (tunicati)



- 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 sugli spigoli

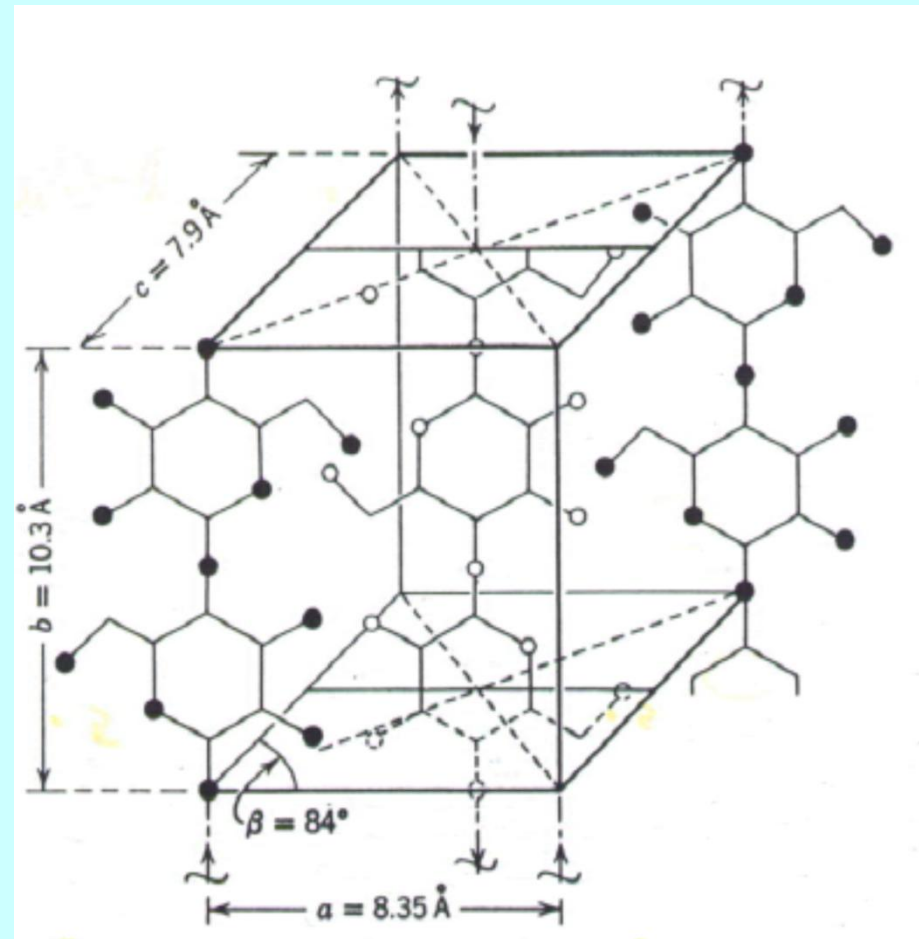
Una catena centrale è sfalsata

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

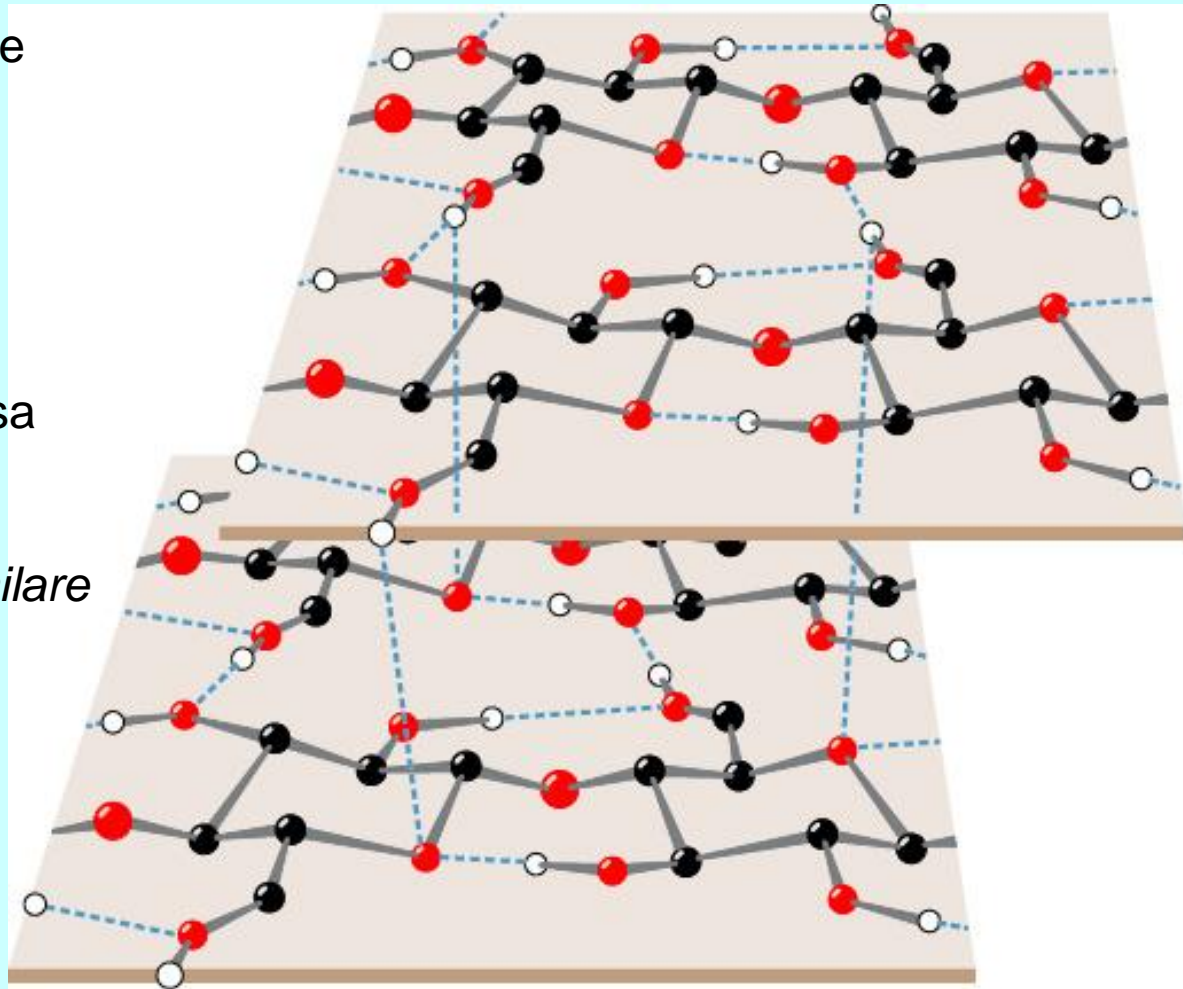
Le amilasi non sono in grado di attaccare i legami della cellulosa



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 presenti nella parete cellulare e 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

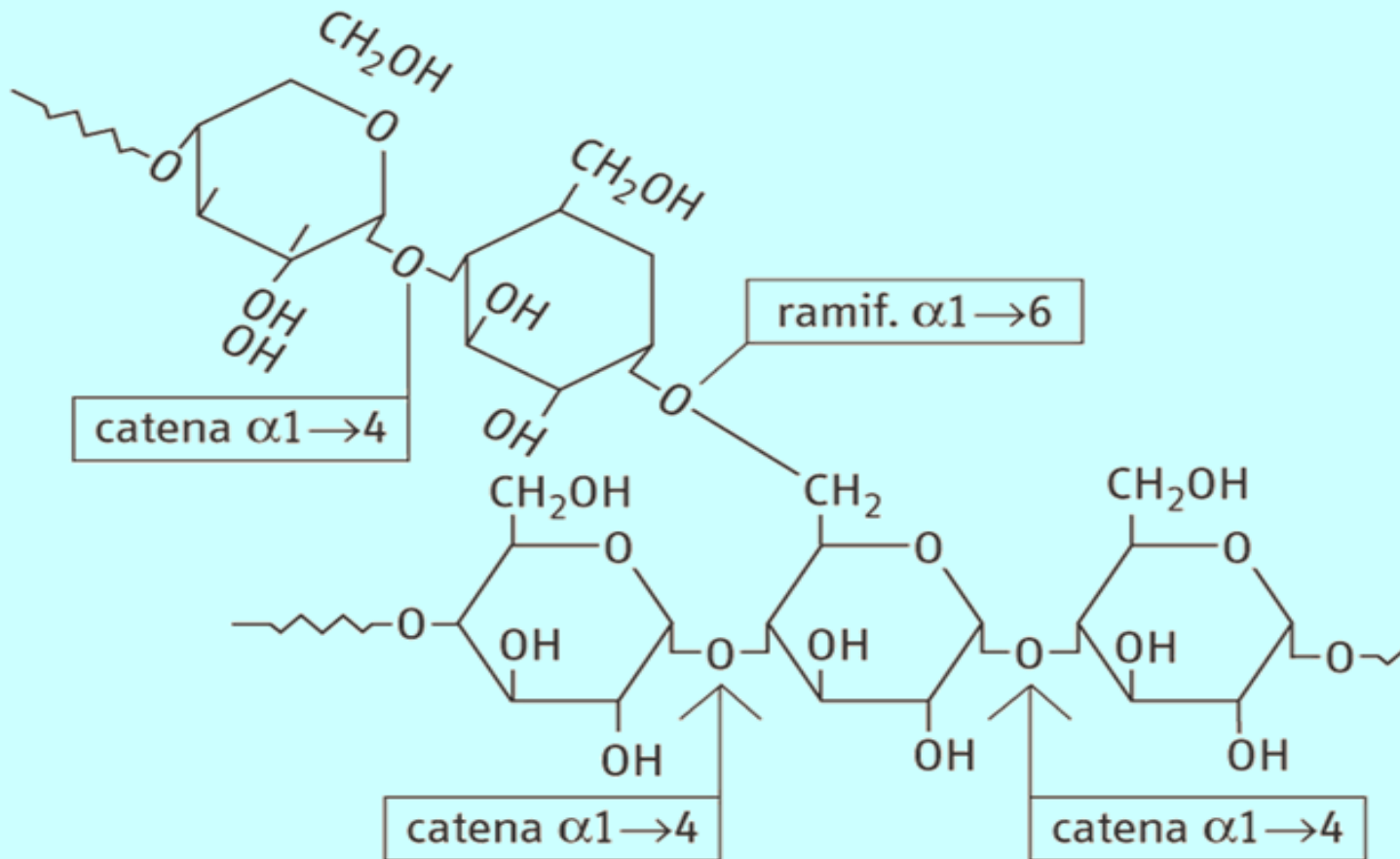
II GLICOGENO

È la principale riserva di carboidrati nelle cellule animali

Il glicogeno nell'uomo è presente soprattutto nel fegato, dove viene accumulato per costituire riserve \longrightarrow “amido animale”.

nei muscoli viene consumato durante l'attività fisica e ripristinato durante il riposo :

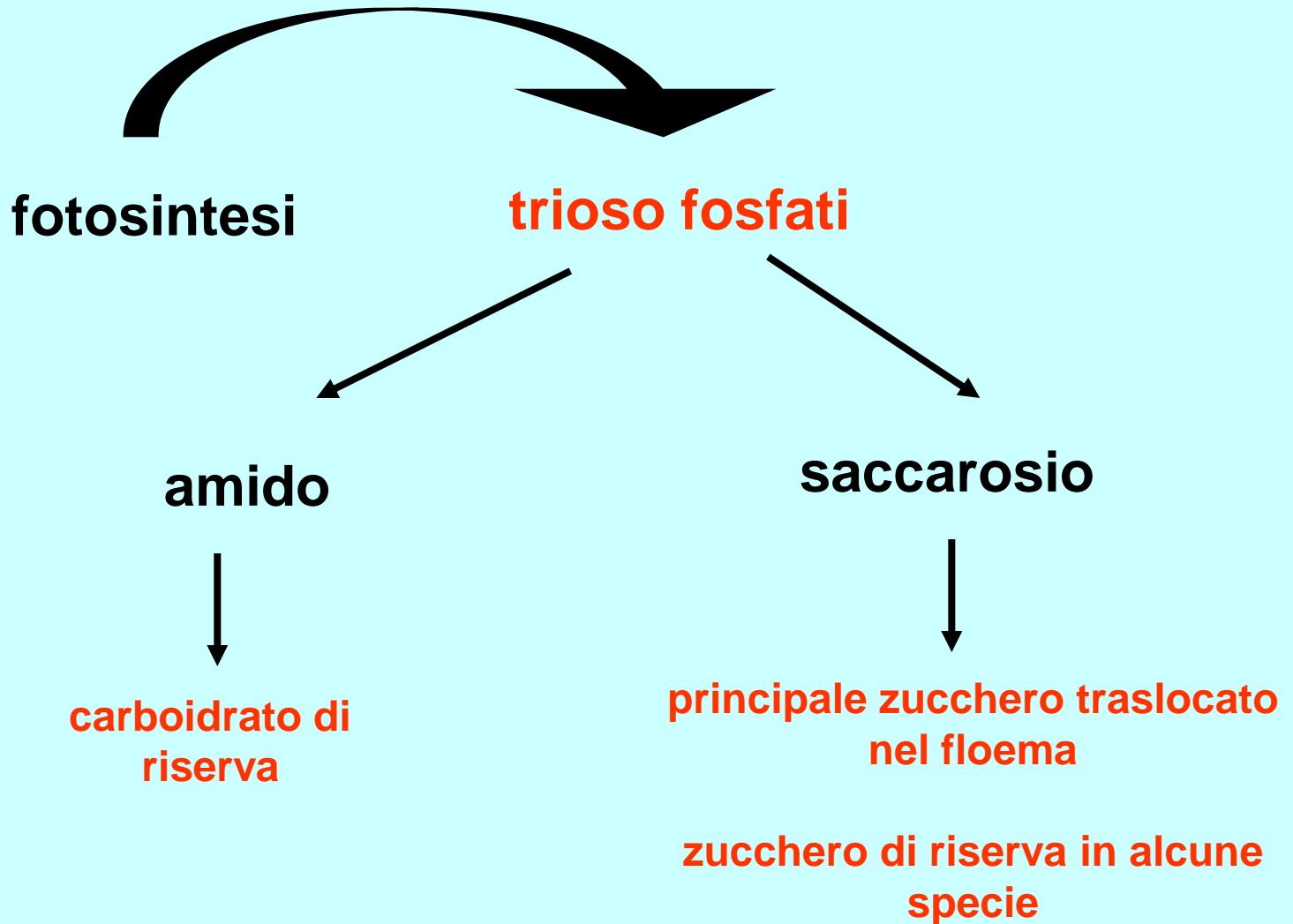
il glicogeno epatico viene scisso in molecole di glucosio che il sangue riporta ai muscoli



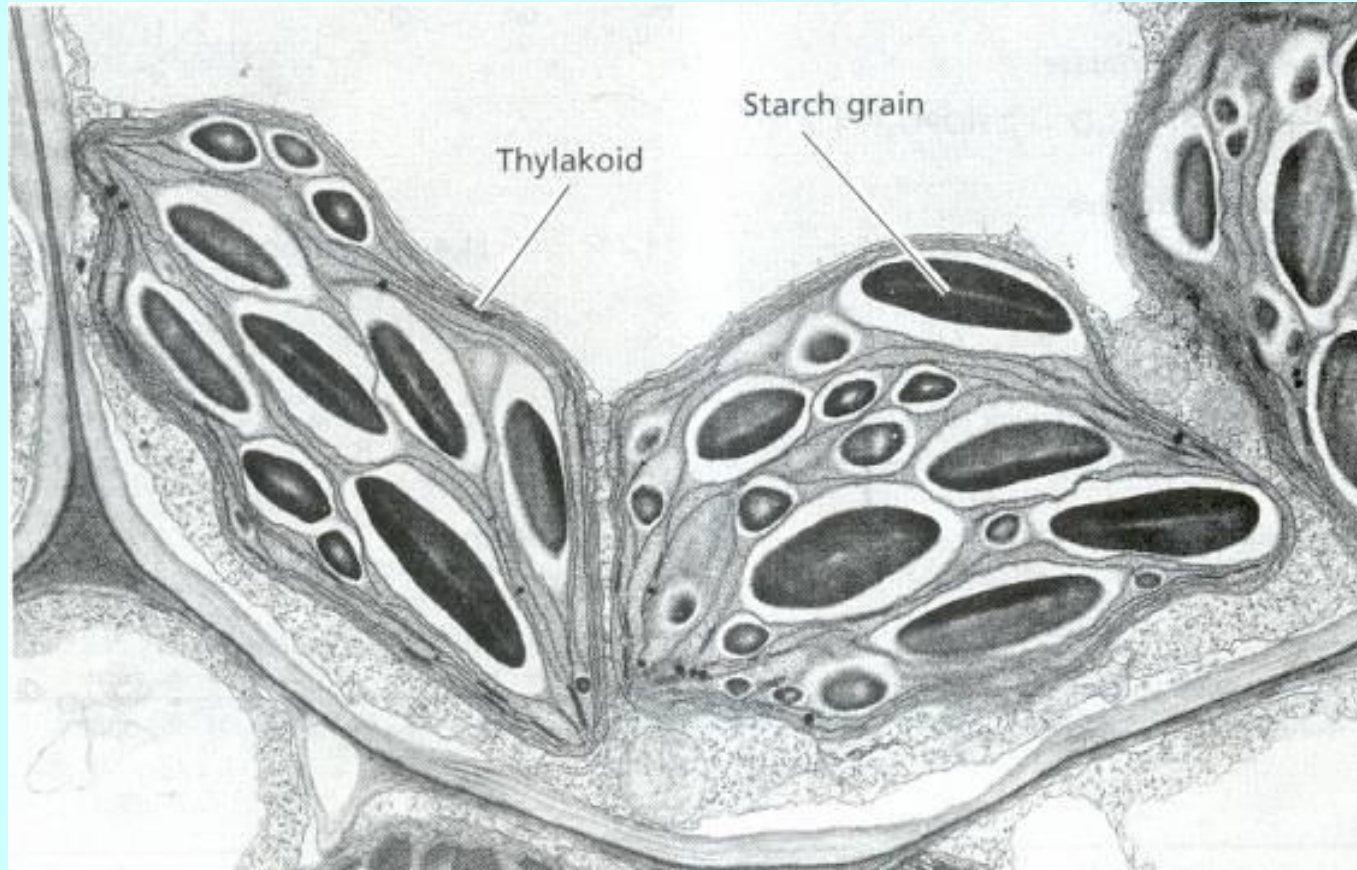
Ha una struttura simile all'amilopectina ma è molto + ramificato
e ha un peso molecolare + elevato

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

sintesi amido e saccarosio



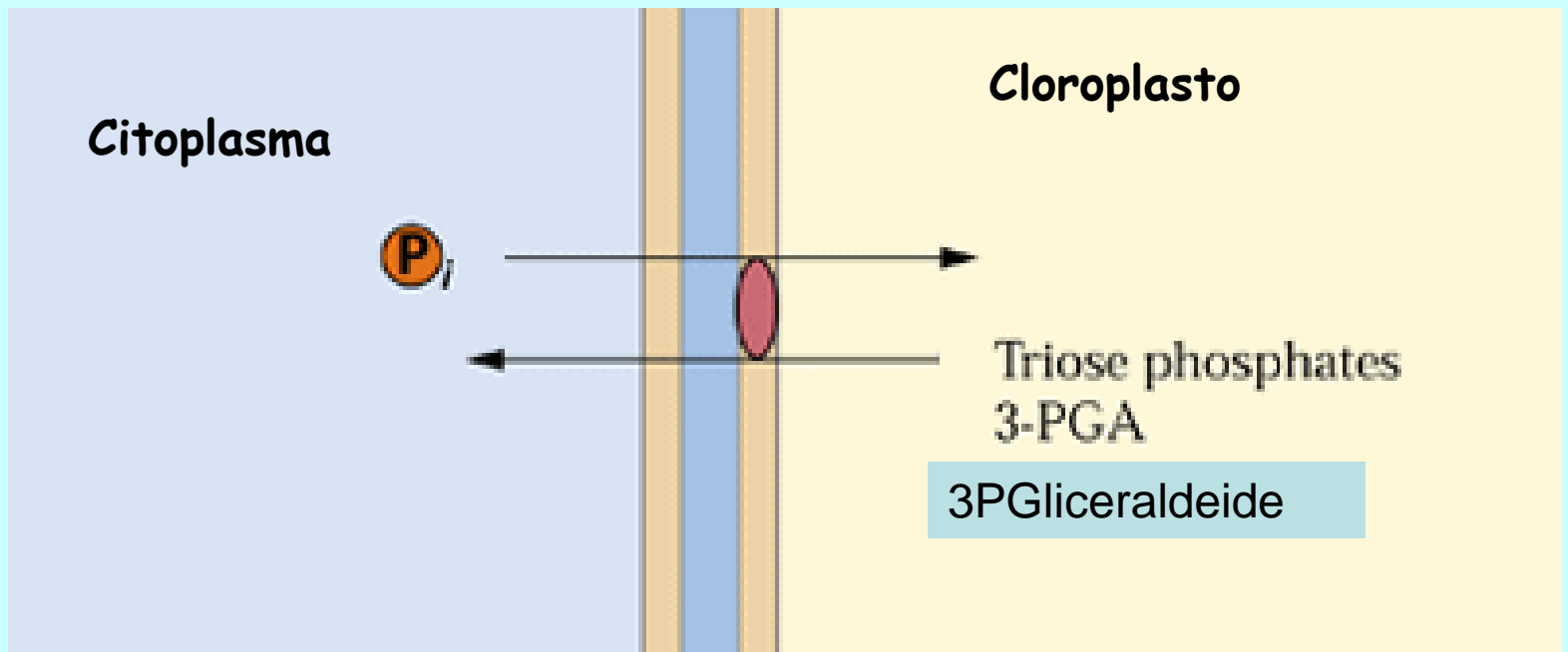
la sintesi dell'**amido** avviene nei cloroplasti



la sintesi del **saccarosio** avviene nel citoplasma

Tra cloroplasto e citoplasma:

un traslocatore dei fosfati
regola il flusso di trioso fosfati



sintesi del saccarosio

trasporto del trioso fosfato nel citoplasma

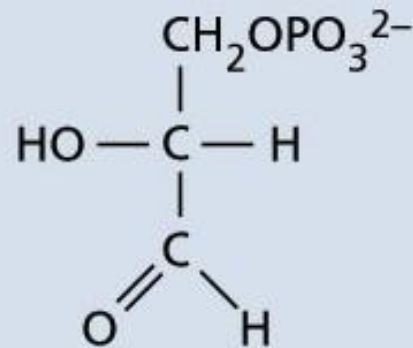
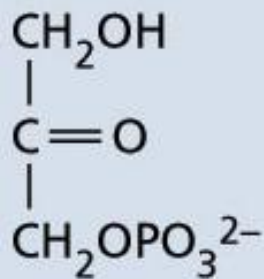
1. *Phosphate/triose phosphate translocator*

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

isomerizzazione

2. *Triose phosphate isomerase*

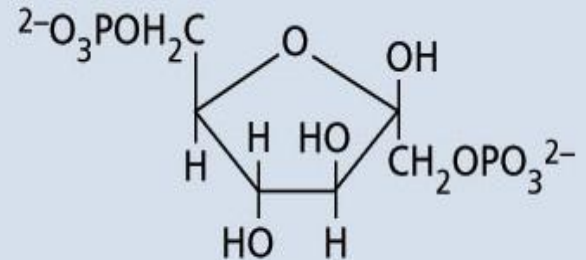
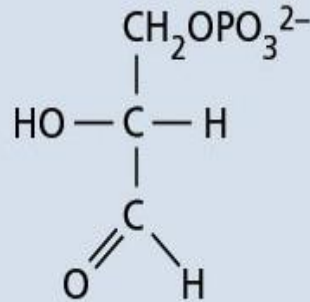
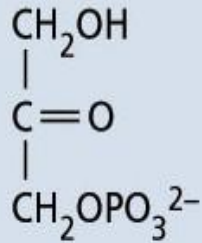
Dihydroxyacetone-3-phosphate \rightarrow glyceraldehyde-3-phosphate



formazione del fruttosio 1,6-bisfosfato

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

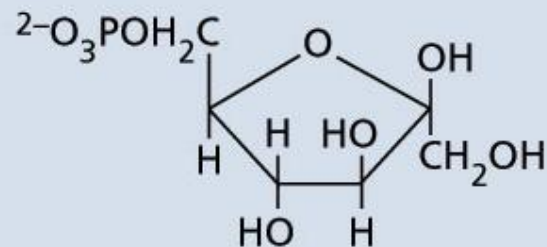
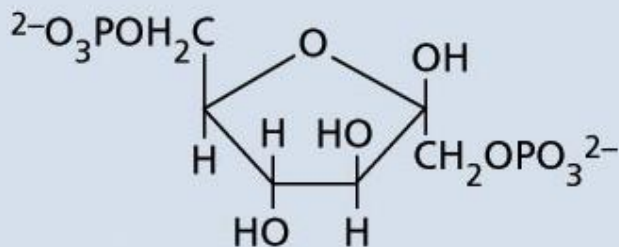
Dihydroxyacetone-3-phosphate + glyceraldehyde-3-phosphate → fructose-1,6-bisphosphate



formazione del fruttosio 6-fosfato

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

Fructose-1,6-bisphosphate + H₂O → fructose-6-phosphate + P_i

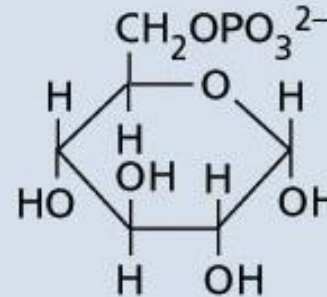
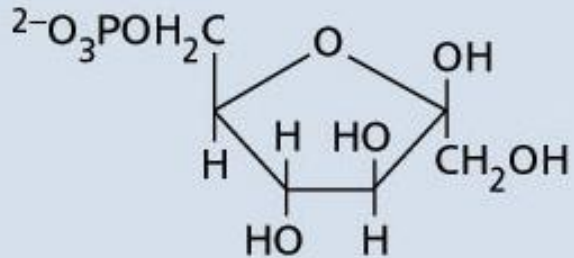


isomerizzazione

5. *Hexose phosphate isomerase*

Fructose-6-phosphate →

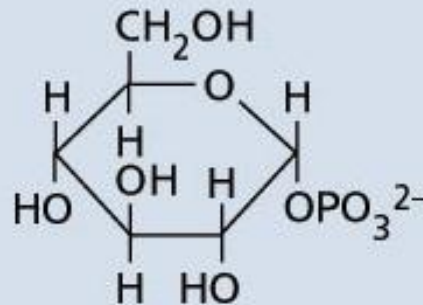
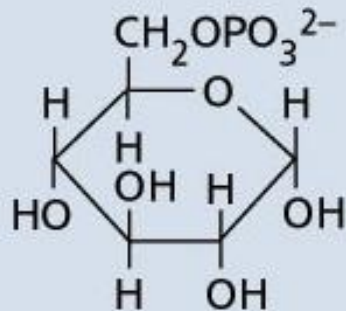
glucose-6-phosphate



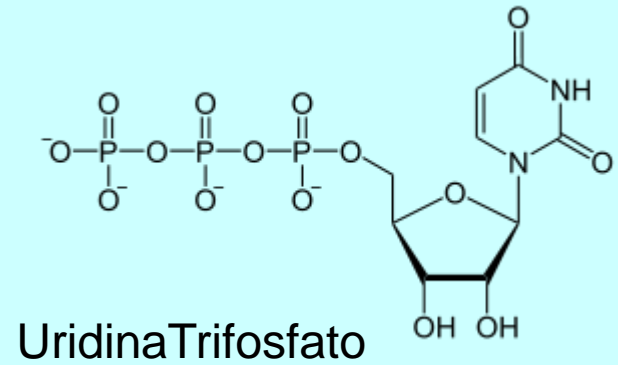
formazione del glucosio 1-fosfato

6. *Phosphoglucomutase*

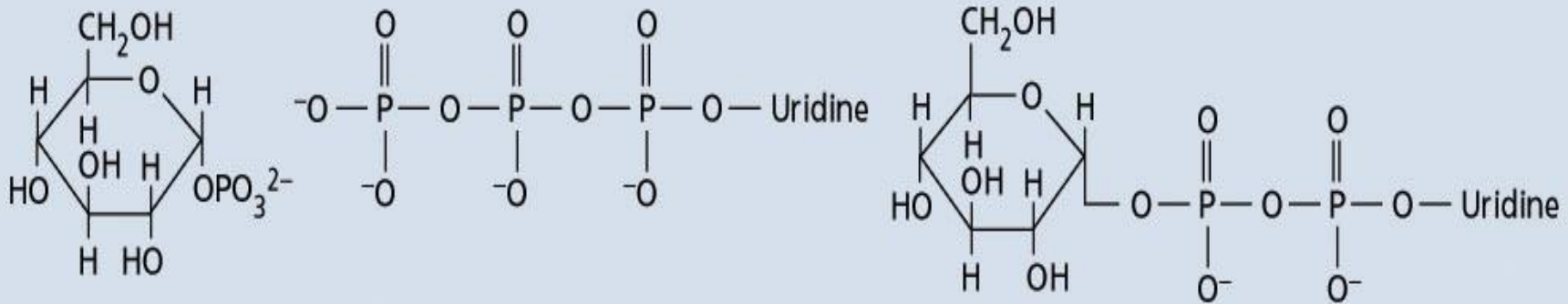
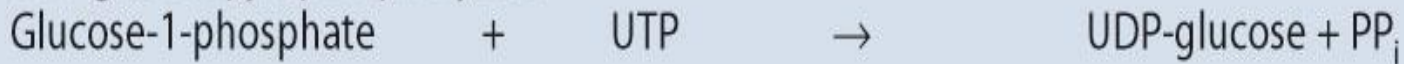
Glucose-6-phosphate → glucose-1-phosphate



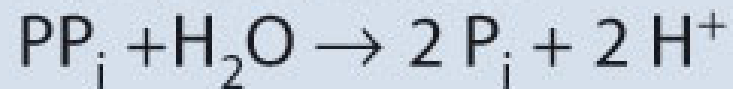
formazione dell'UDP-glucosio



7. *UDP-glucose pyrophosphorylase*



8. *Pyrophosphatase*

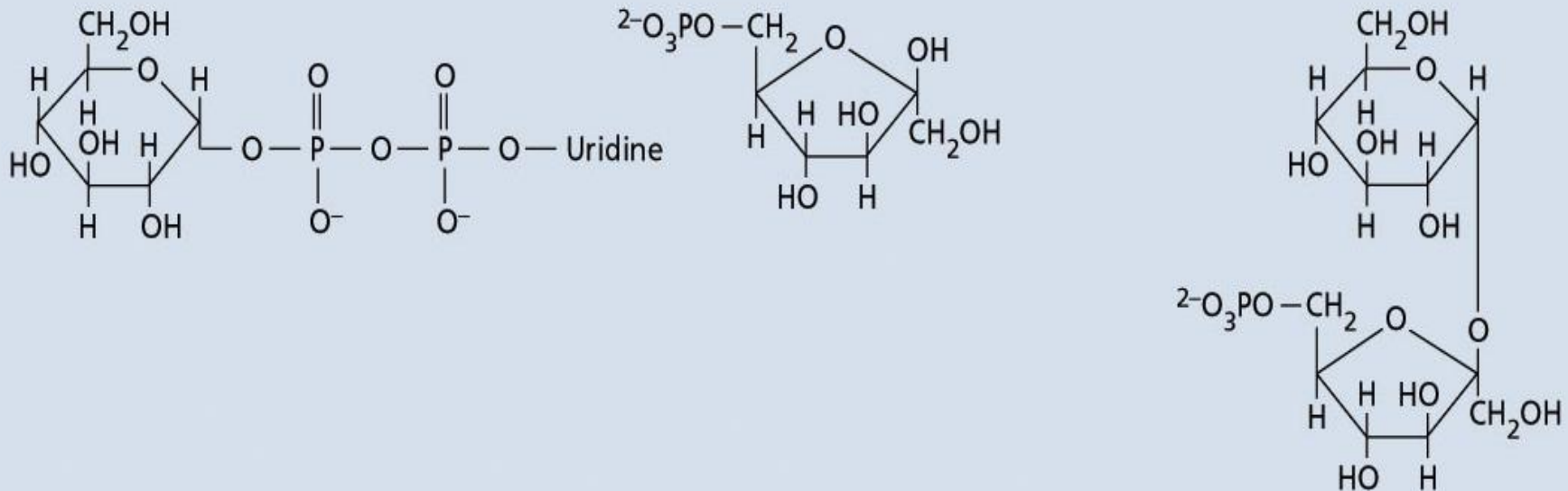


formazione del saccarosio 6-fosfato:

saccarosio P sintasi: reazione irreversibile

9. Sucrose phosphate synthase

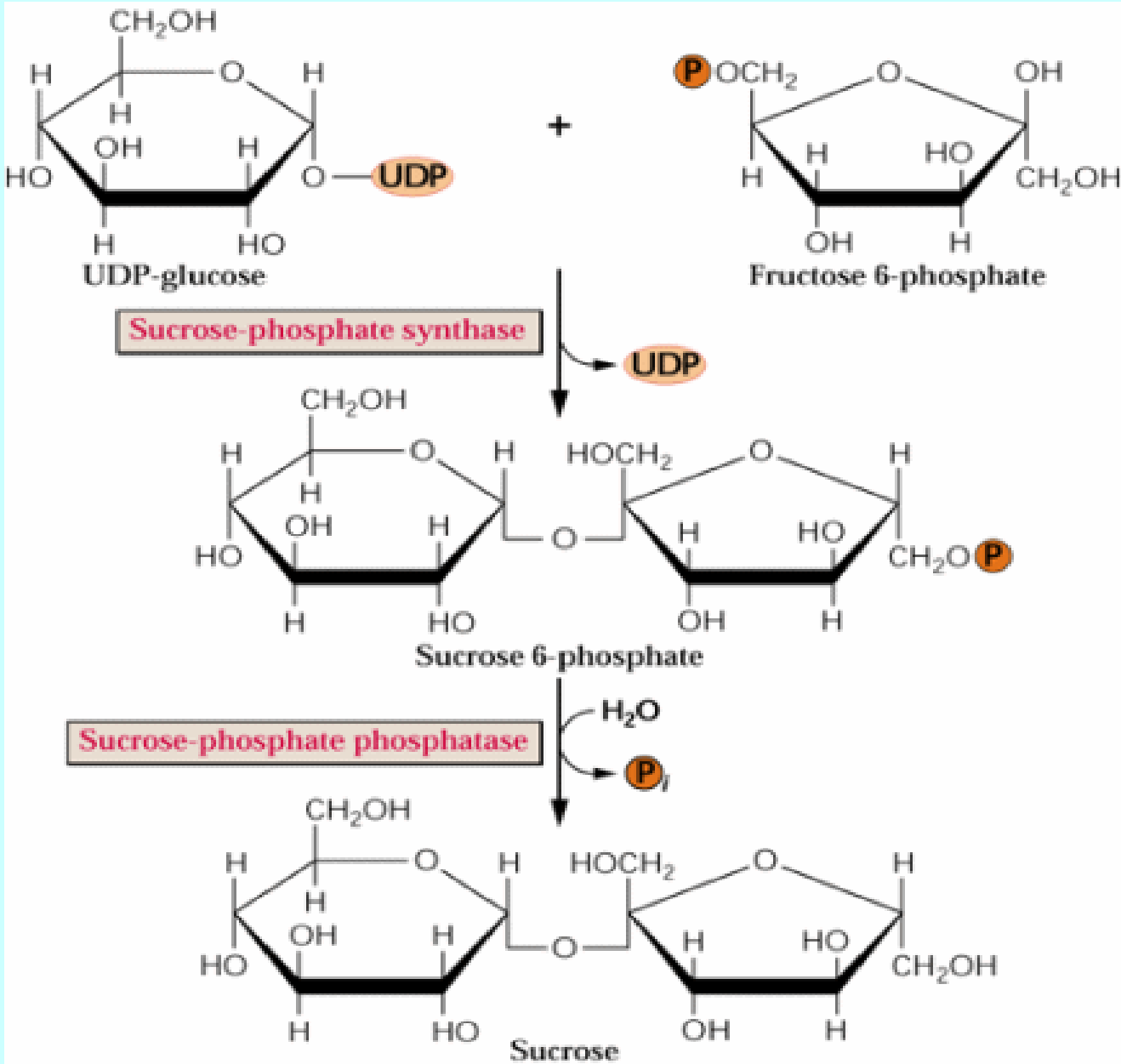
UDP-glucose + fructose-6-phosphate → UDP + sucrose-6-phosphate



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

- Elevata solubilità in H₂O
- Neutralità elettrica
- Carattere non riducente
- Assenza di inibizione sulla + parte dei processi metabolici anche a conc. elevate

attività saccarosio fosfato sintasi

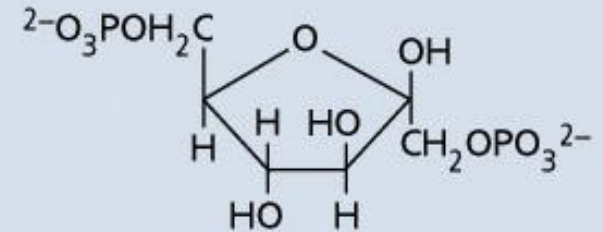
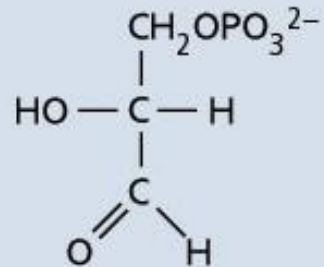
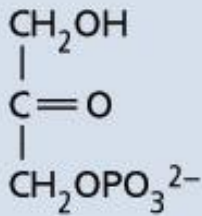


sintesi dell'amido

formazione del fruttosio 1,6 bisfosfato

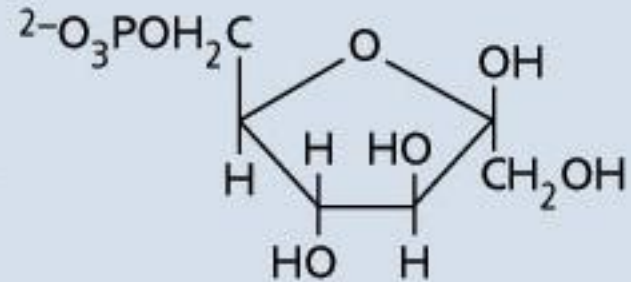
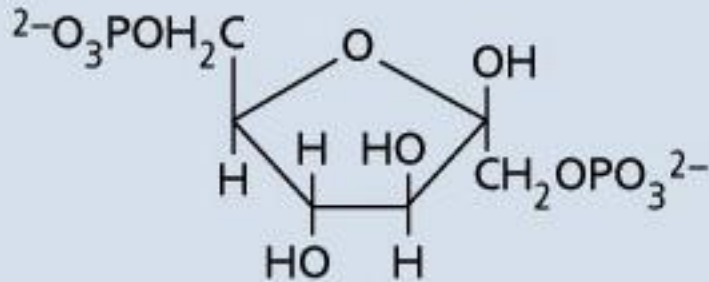
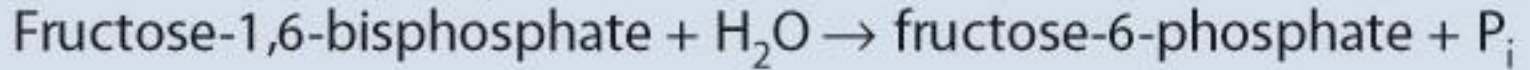
1. *Fructose-1,6-bisphosphate aldolase*

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



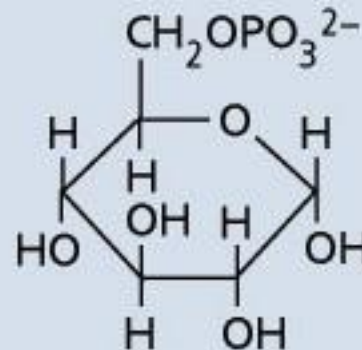
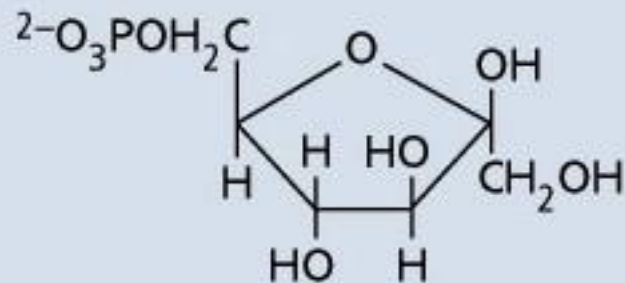
il fruttosio 1,6 bisfosfato viene convertito a fruttosio 6-fosfato

2. Fructose-1,6-bisphosphatase



formazione del glucosio 6-fosfato

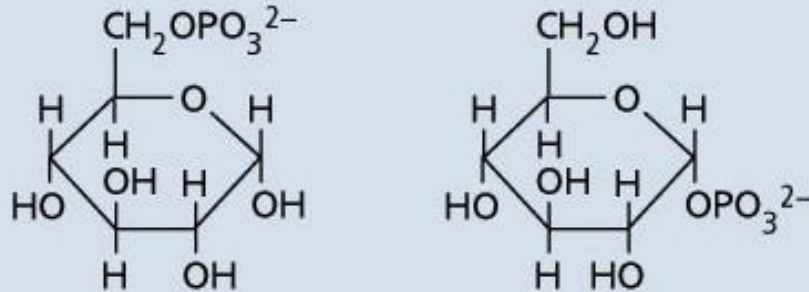
3. Hexose phosphate isomerase



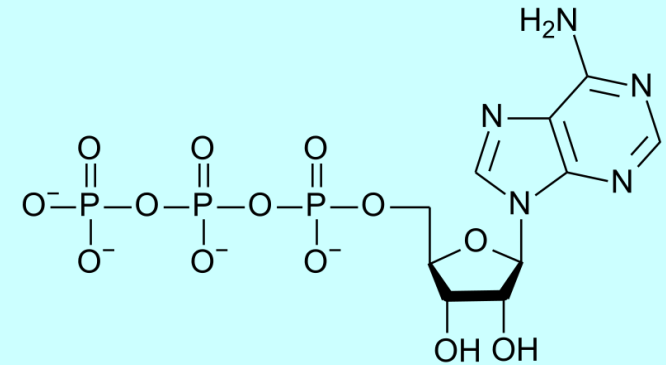
il glucosio 6-fosfato viene convertito in glucosio 1-fosfato

4. Phosphoglucomutase

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



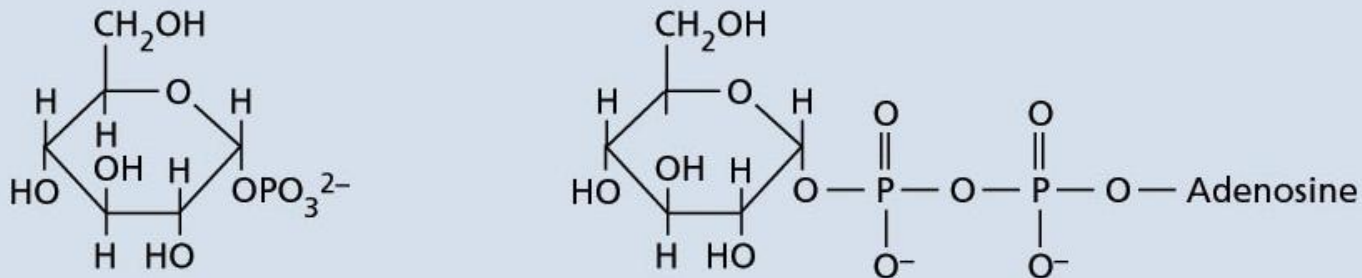
formazione dell'ADP-glucosio



Adenosina trifosfato

5. ADP-glucose pyrophosphorylase

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



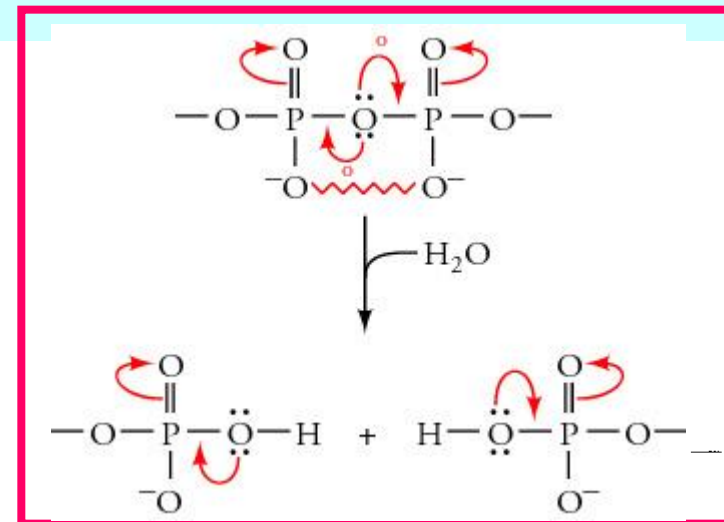
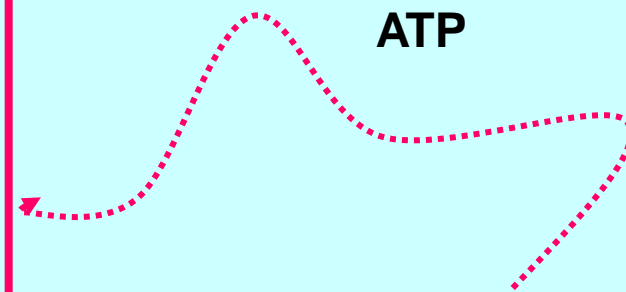
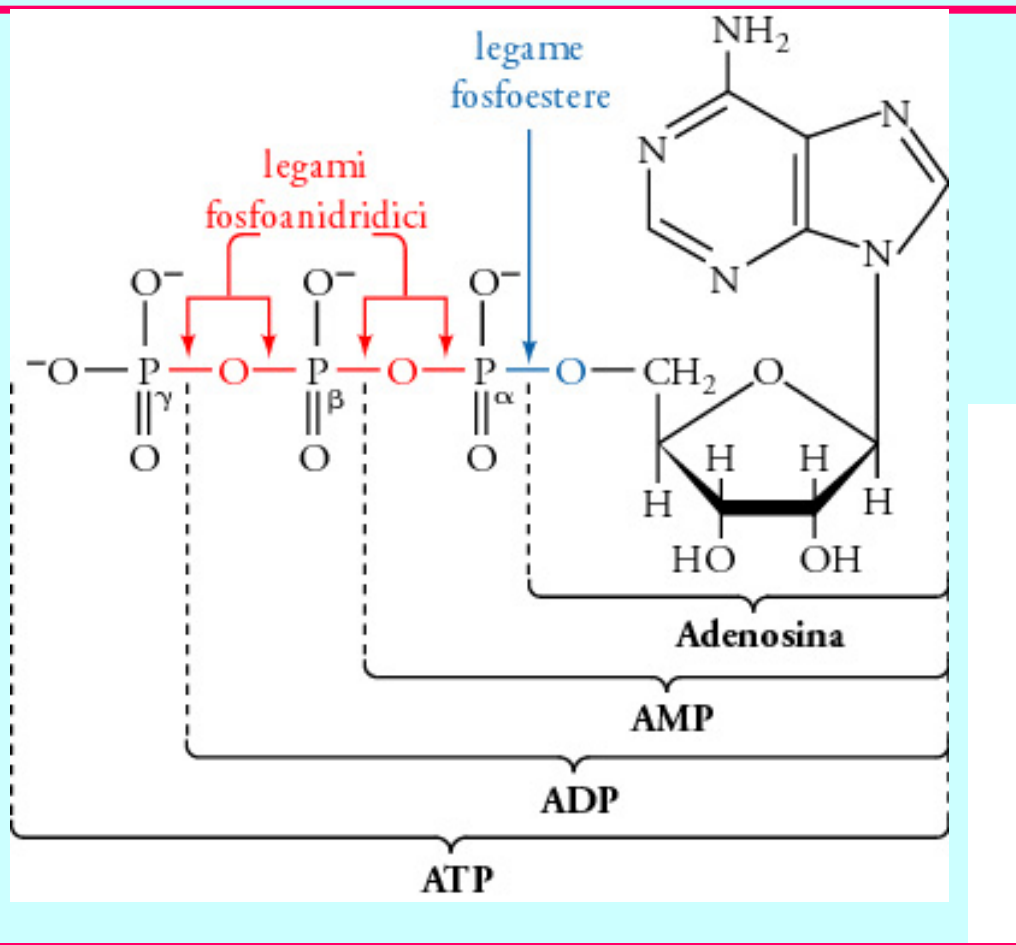


Figura 13.4

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

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

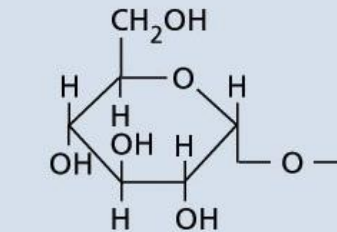
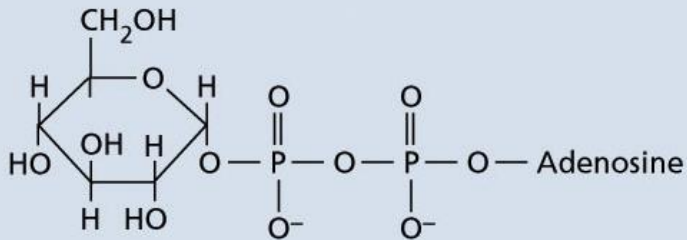
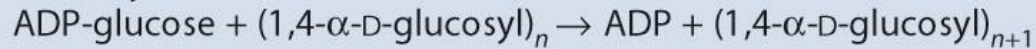
$$-7 \text{ Kcal/mole}$$

6. Pyrophosphatase

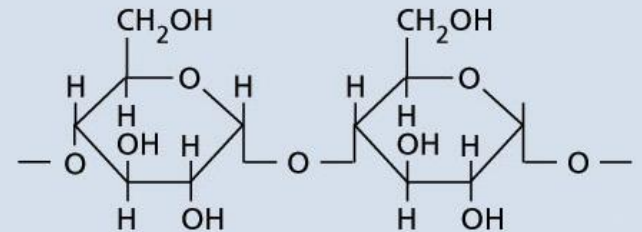


l'ADP-glucosio reagisce con l'estremità non riducente di una catena di amido

7. Starch synthase

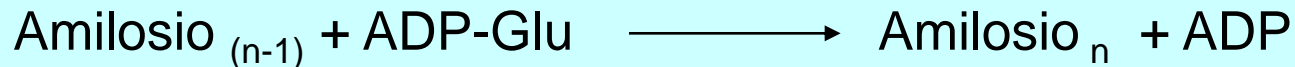


Nonreducing end of a starch chain with n residues



Elongated starch with $n + 1$ residues

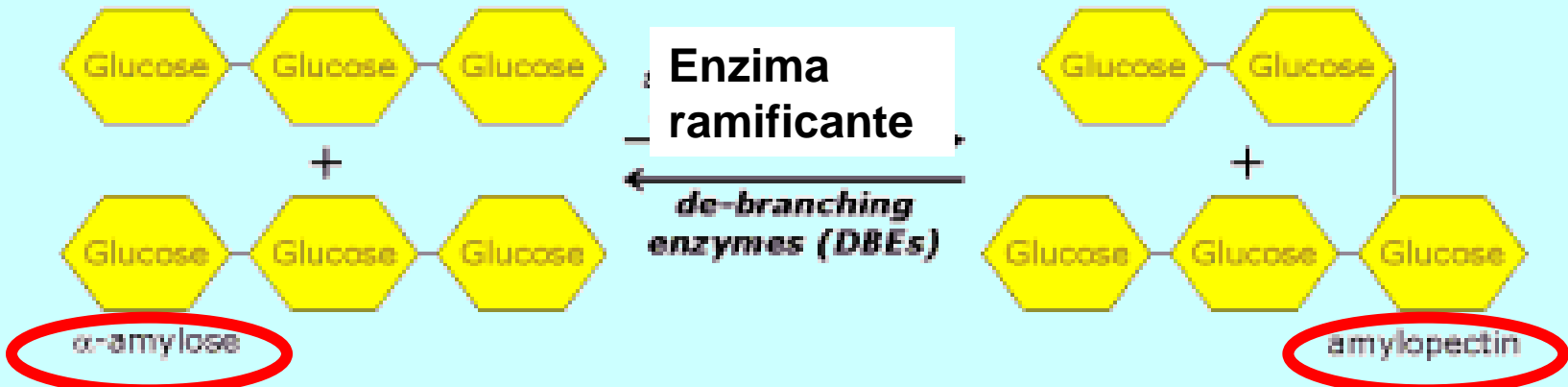
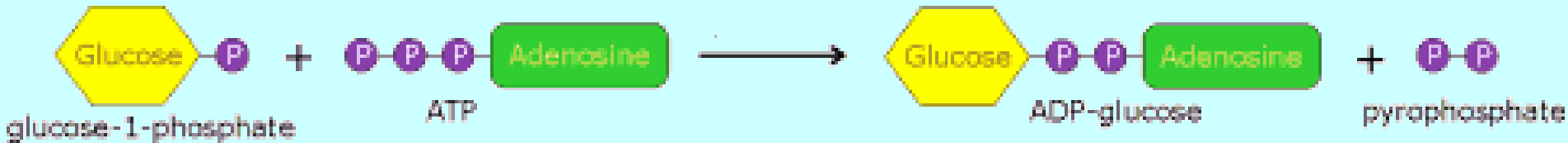
Amido Sintasi



ALLUNGAMENTO DELLA CATENA DI AMILOSIO :

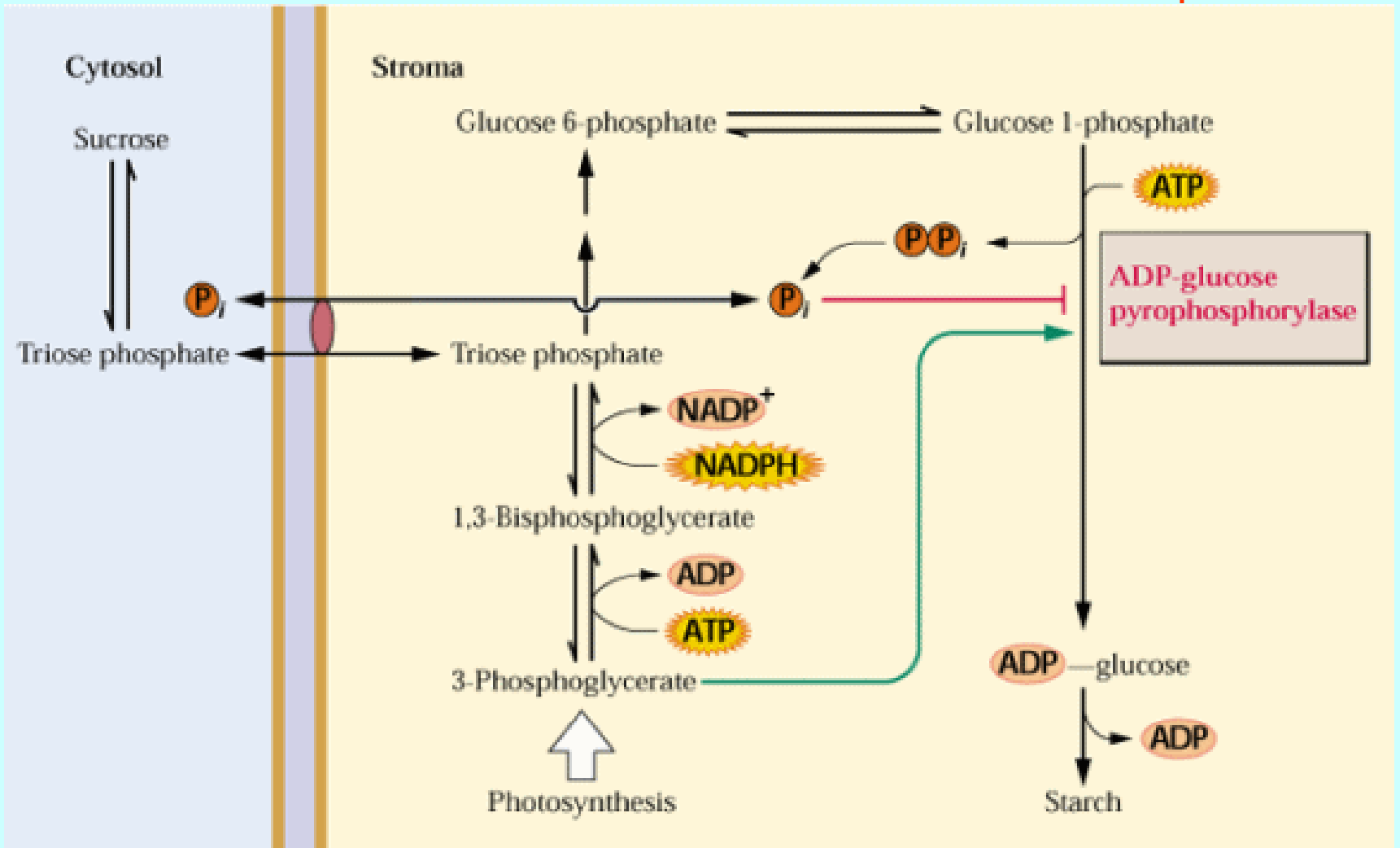
Le molecole di amido pre-esistenti fungono da primer per l'attacco della nuova molecola di α -Glu

Sintesi dell'amido



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

**→ attivato da accumulo di 3-fosfoglicerato
inibito da accumulo di P_i**

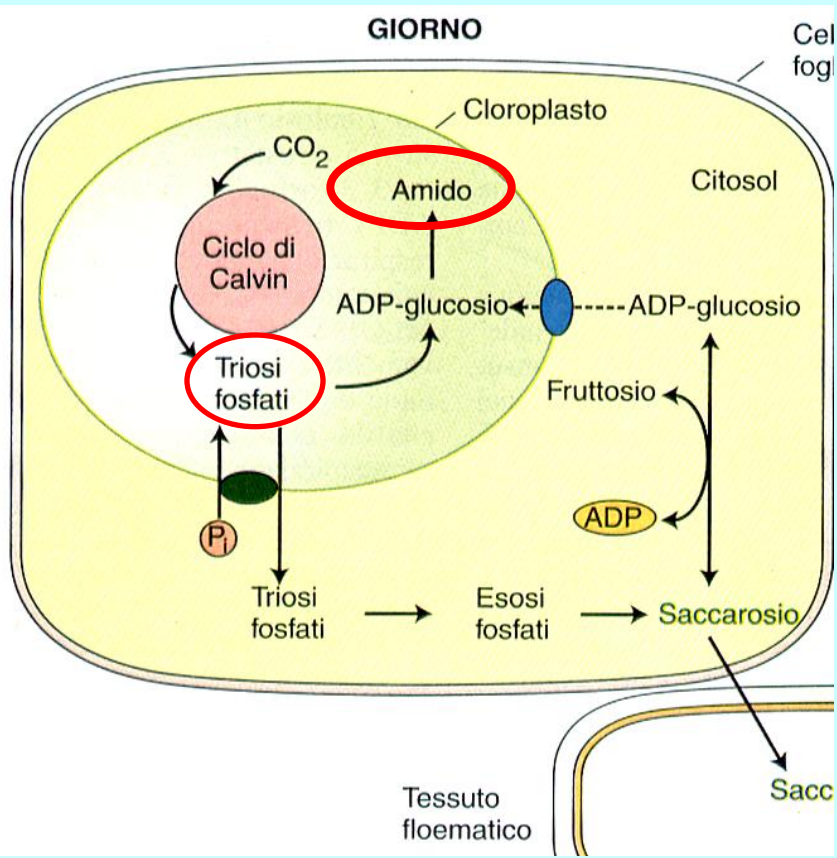


La sintesi del saccarosio e dell'amido sono reazioni competitive

- *Il traslocatore di fosfato catalizza lo spostamento di Pi e del trioso fosfato nelle direzioni opposte fra il cloroplasto e il citosol*
- **Una bassa concentrazione citosolica di Pi** limita l'esportazione nel citosol del trioso fosfato e quindi favorisce la **sintesi di amido** (che si accumula nei cloroplasti)
- **Un'alta concentrazione citosolica di Pi** promuove l'esportazione nel citosol del trioso fosfato favorendo la **sintesi di saccarosio** e l'inibizione di amido
- **Un'alta concentrazione citosolica di triosofosfati e di saccarosio** inibisce la SPS

**durante
il giorno:**

Elevata velocità produzione
fotosintati



↓
**Accumulo nel
cloroplasto**

↓
bassa concentrazione P_i

***Inibizione
Sintesi
Saccarosio***

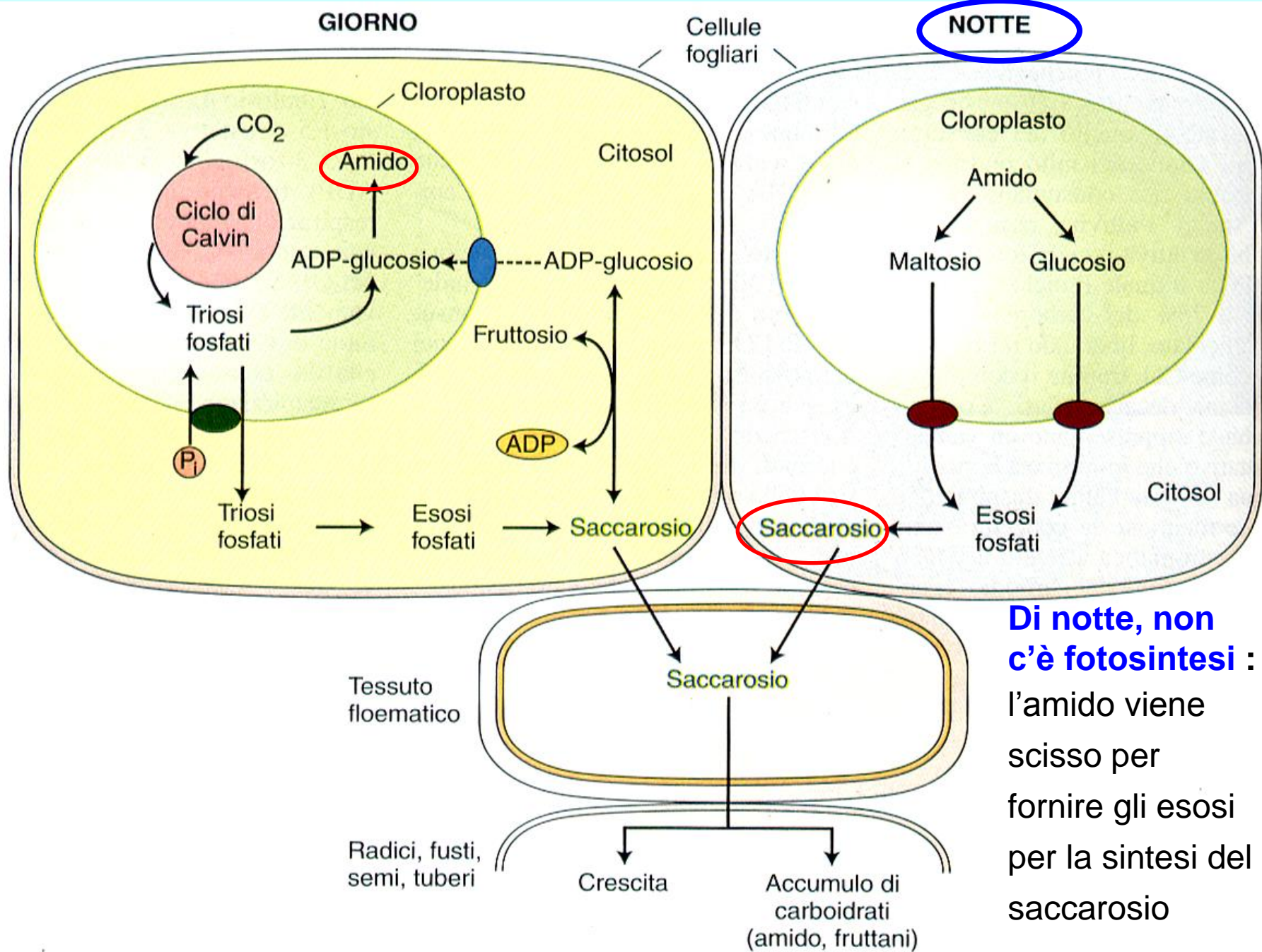
↓
**attivazione
ADPGlu-pirofosforilasi**

↓
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