

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-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:
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

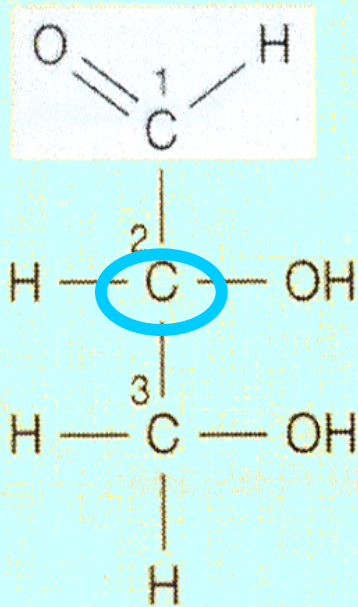
la stessa configurazione assoluta del gr.-OH della D-gliceraldeide

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

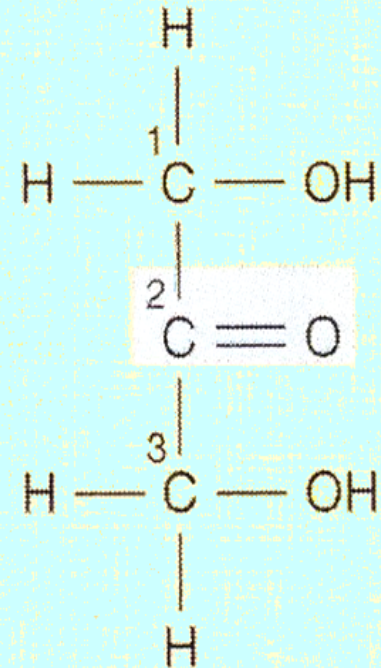
TRIOSI

D-gliceraldeide e diidrossiacetone:

sono le molecole capostipiti degli zuccheri.



Gliceraldeide ($C_3H_6O_3$)

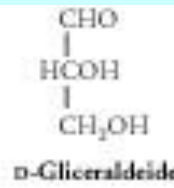


Diidrossiacetone ($C_3H_6O_3$)

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

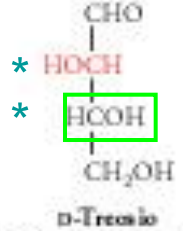
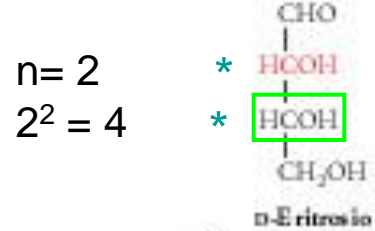
D- ALDOSI

Aldotriosio

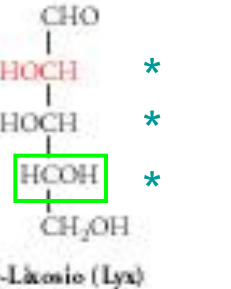
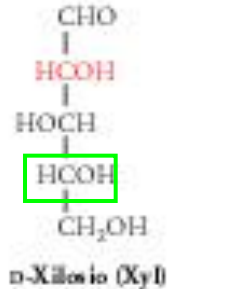
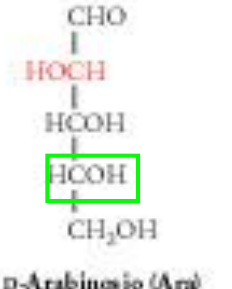
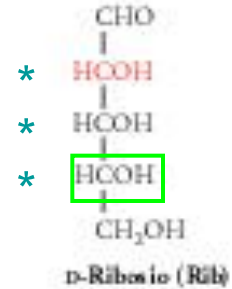


EPIMERI

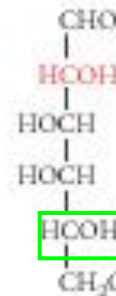
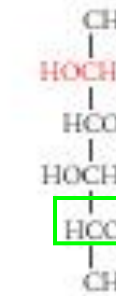
Aldotetrosi



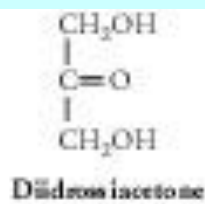
Aldopentosi



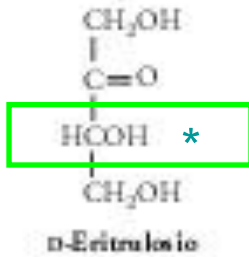
Aldoesosi



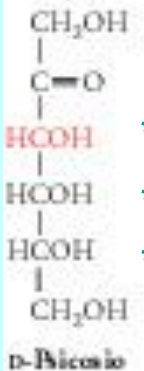
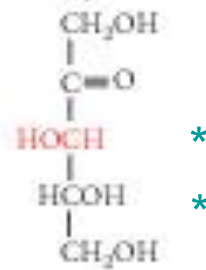
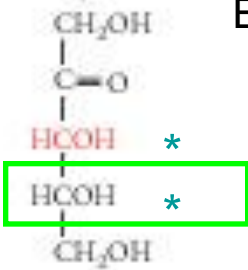
n = 4
2⁴ = 16



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



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

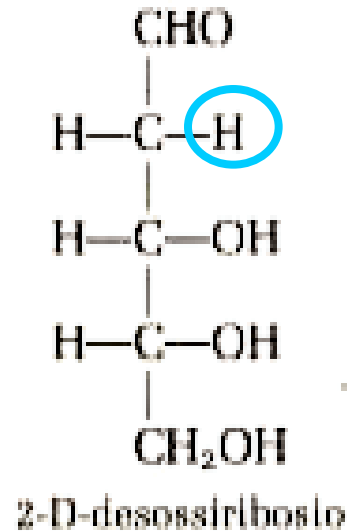
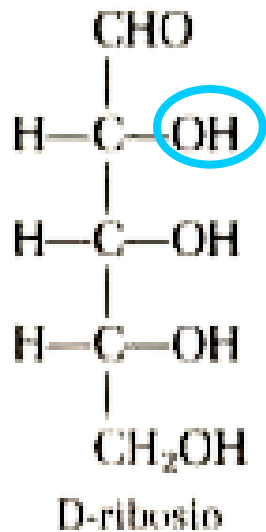
del piano di luce polarizzata

(-) = levorotatori

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

PENTOSI

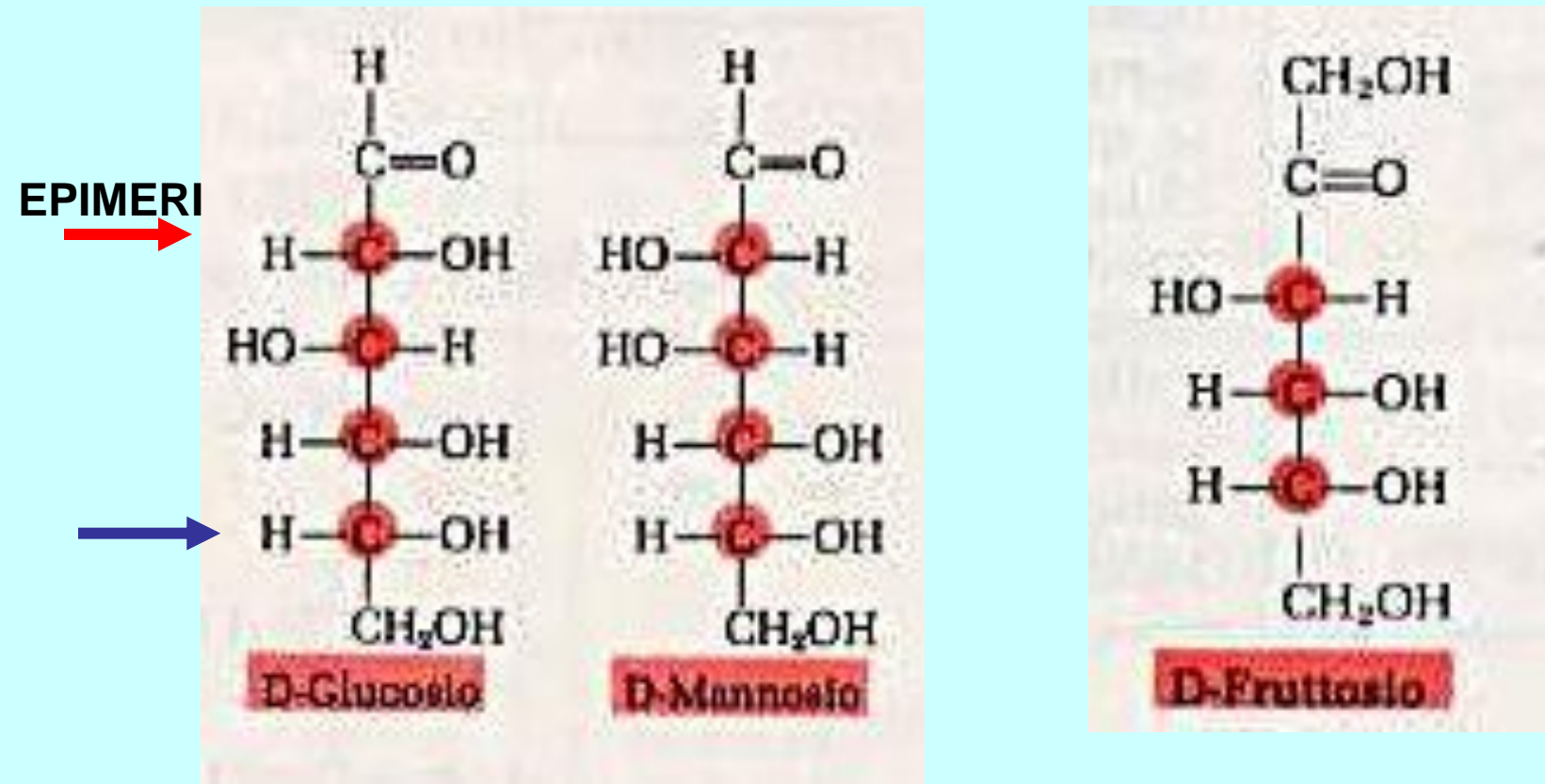
- Il pentoso più importante è il D-ribosio
- è contenuto in ogni cellula e fa parte di strutture quali l'acido ribonucleico (RNA) e l'acido desossiribonucleico (DNA) che hanno il compito di trasferire l'informazione genetica e dirigere la sintesi delle proteine.



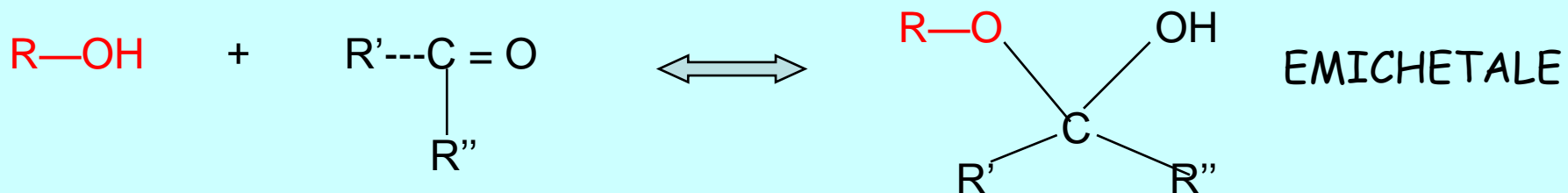
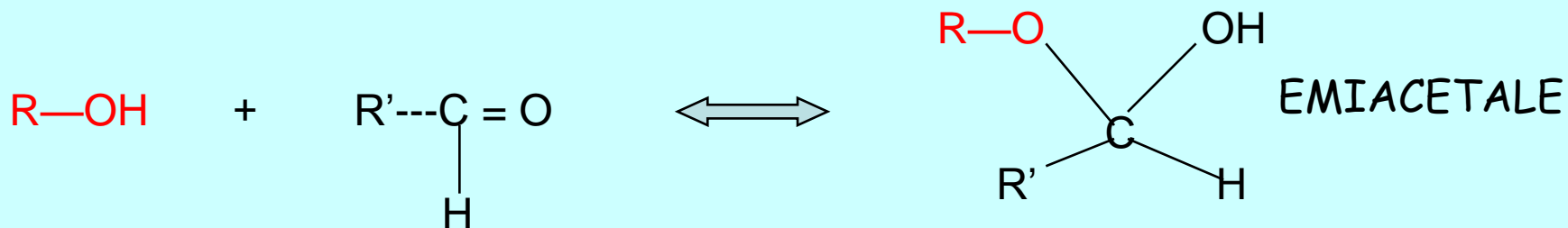
Il DNA anziché D-ribosio contiene un suo derivato, il 2-desossi-D-ribosio; molecola in cui manca un ossigeno sul C-2

ESOSI

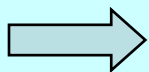
- Gli esosi sono i carboidrati con sei atomi di carbonio
- Sono i più comuni di tutti i monosaccaridi.
- Ci sono 2^4 aldosesi (8 coppie di enantiomeri) e 2^3 chetoesosi (4 coppie di enantiomeri).



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

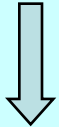


Anche nei monosaccaridi si ha tale reazione intramolecolare



Emiacetali e emichetali CICLICI

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

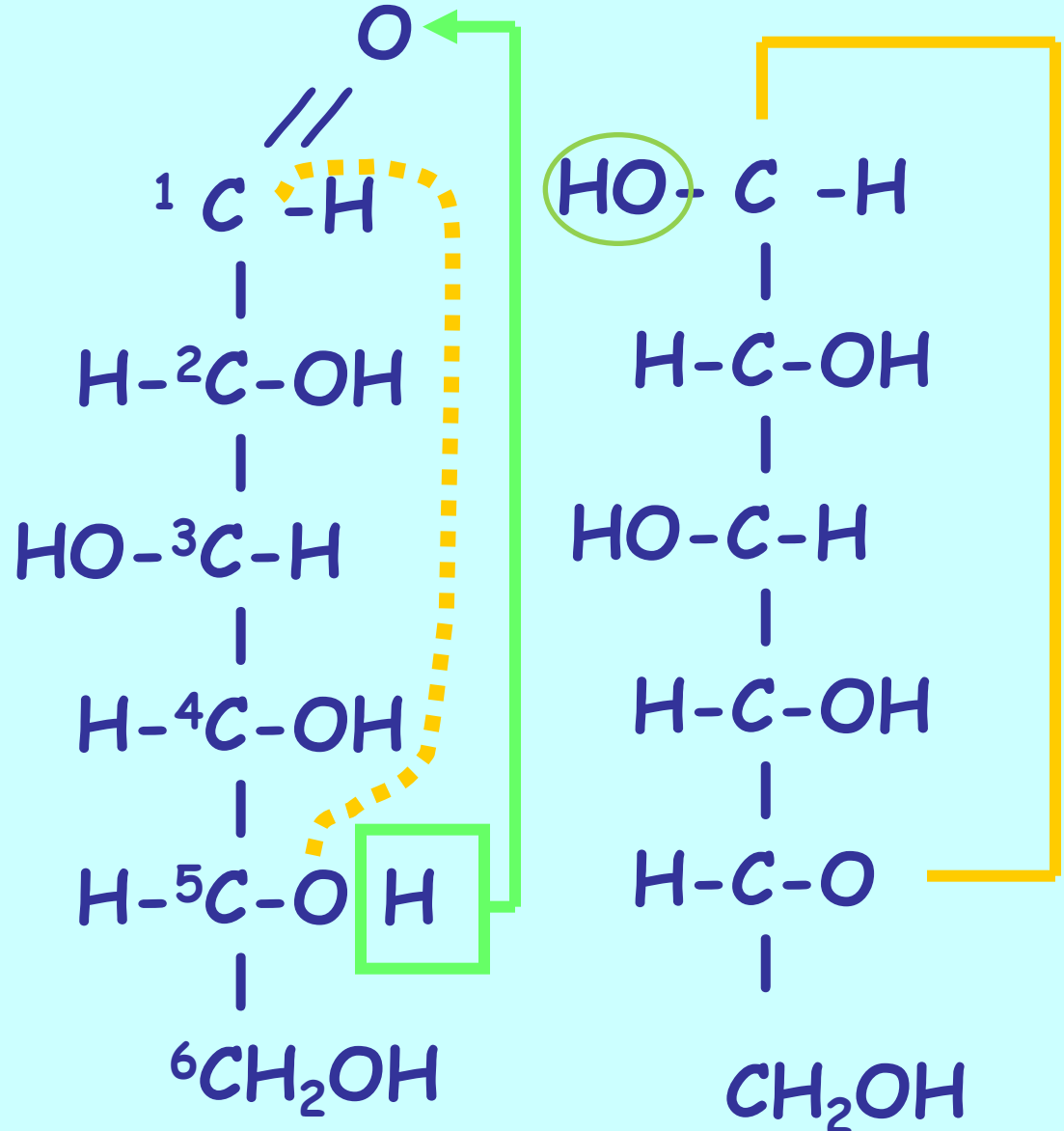


Formazione di un ponte O fra *C1* e *C5*

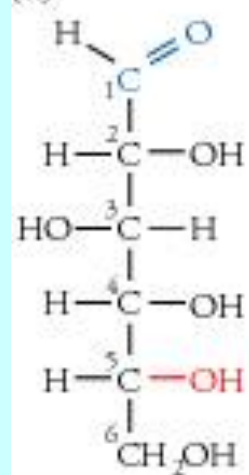
il C carbonilico diventa un nuovo centro chirale

2 configurazioni possibili
 α e β sono 2 anomeri

GLUCOSIO

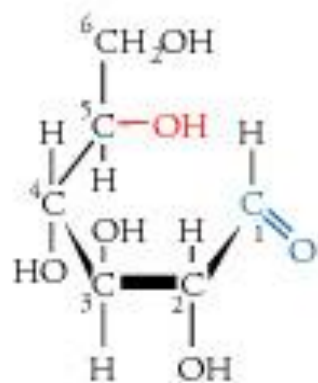


(a)

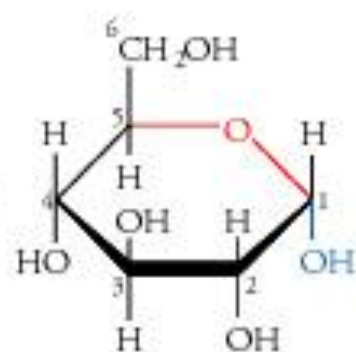


D-Glucosio
(forma lineare)

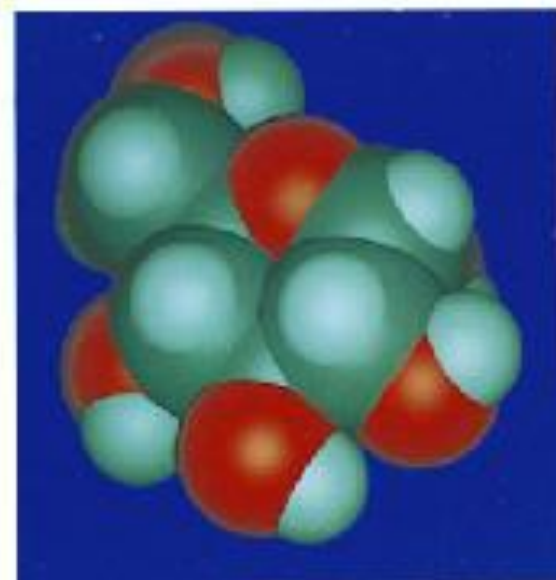
≡



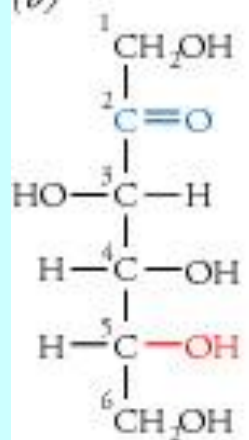
⇌



α-D-Glucopiranosio
(proiezione di Haworth)

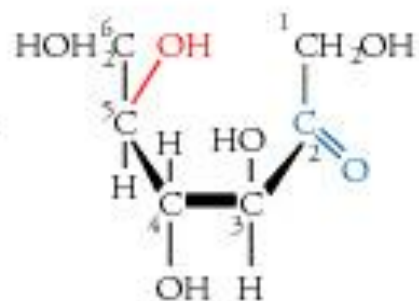


(b)

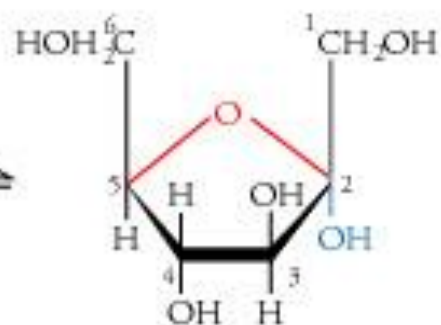


D-Fruttosio
(forma lineare)

≡

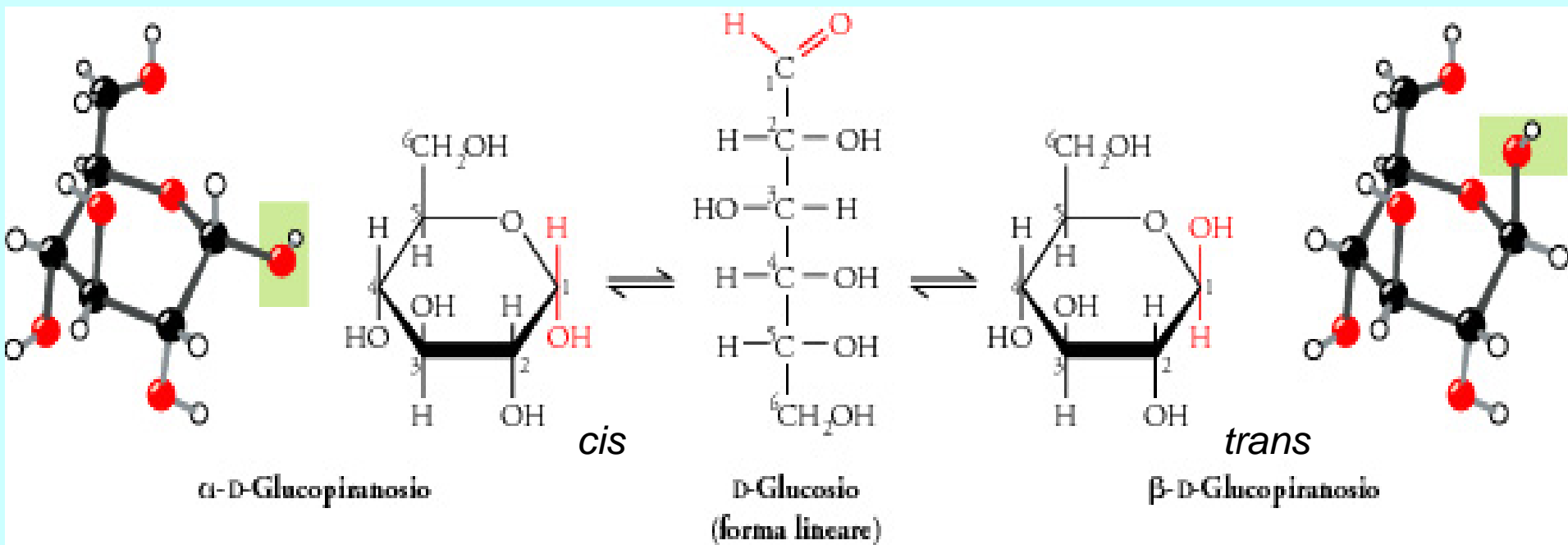


⇌



α-D-Fruttofuranosio
(proiezione di Haworth)



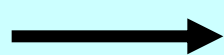


- La forma α ha una rotazione ottica specifica = + 113 °
- La forma β ha una rotazione ottica specifica = + 19 °

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

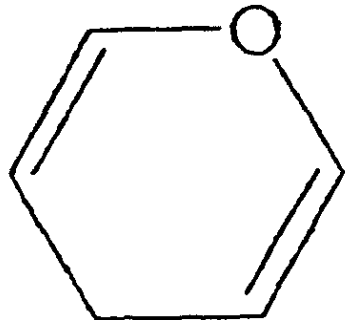
La forma β è + stabile per i 2 -OH in posizione trans



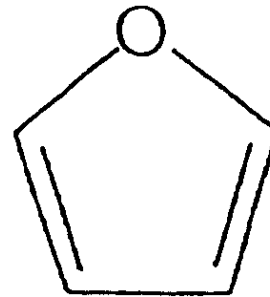
minore ingombro sterico

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

FURANOSI= anelli pentagonali analoghi del **Furano**



Pirano



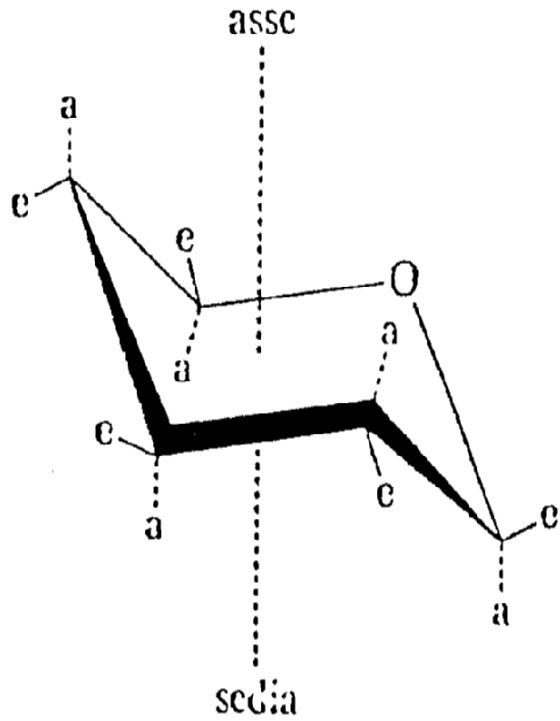
Furano

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

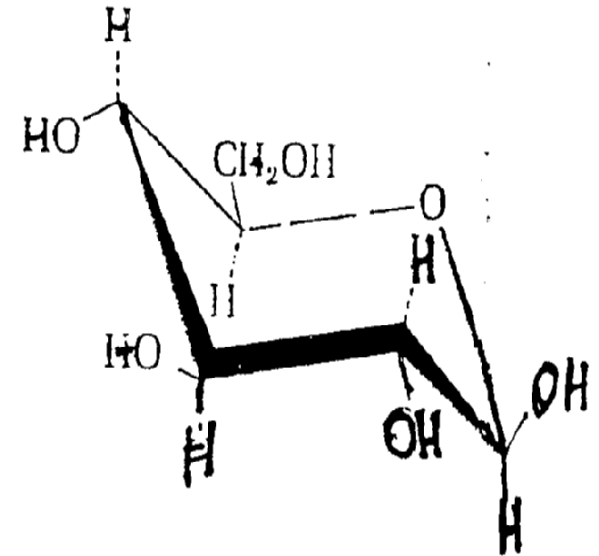
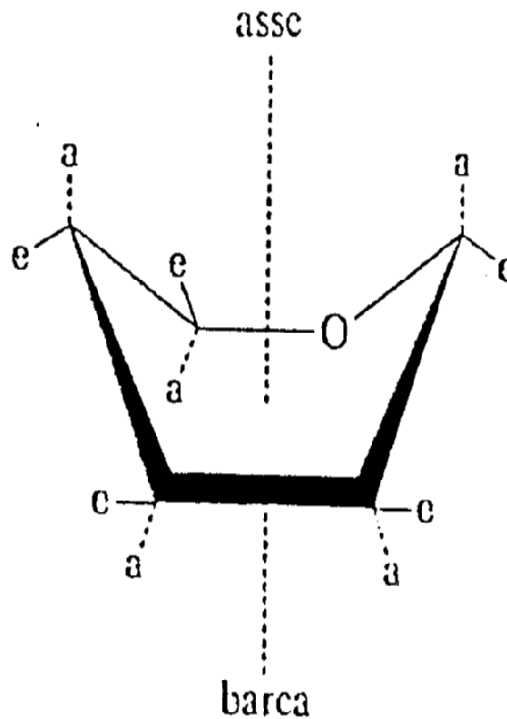
Invece 2 possibili conformazioni

A SEDIA a BARCA

SEDIA



BARCA



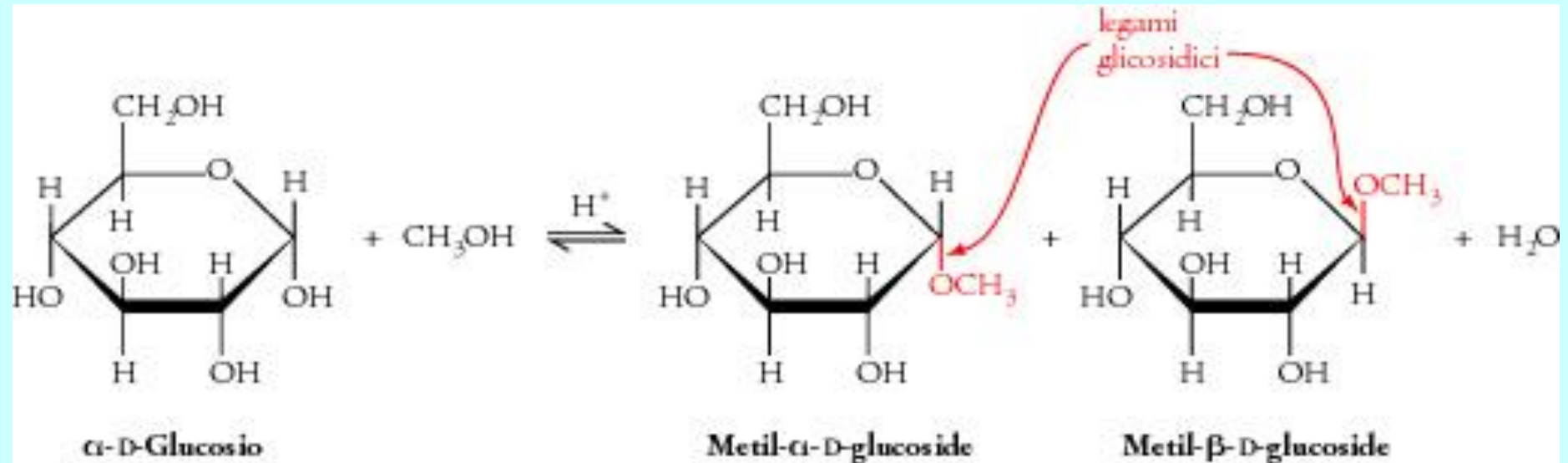
a = legame assiale
e = legame equatoriale

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

LEGAME GLICOSIDICO



GLICOSIDI



Eliminazione di 1 molecola di H_2O fra l'ossidrile emiacetalico o emichetale 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

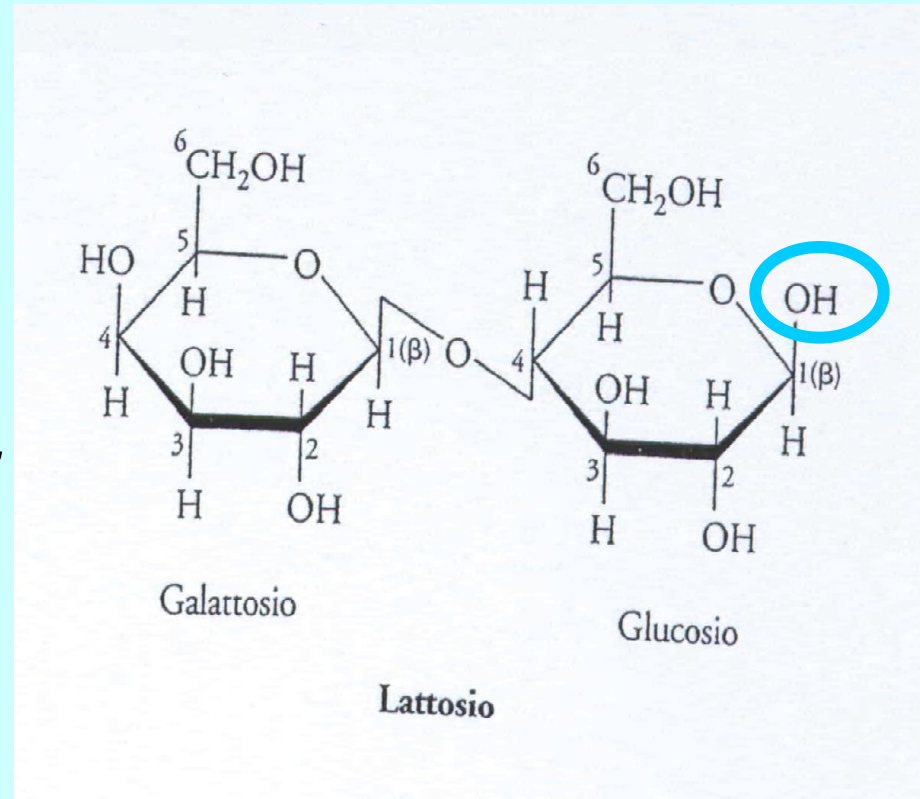
libero da legame

→ 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

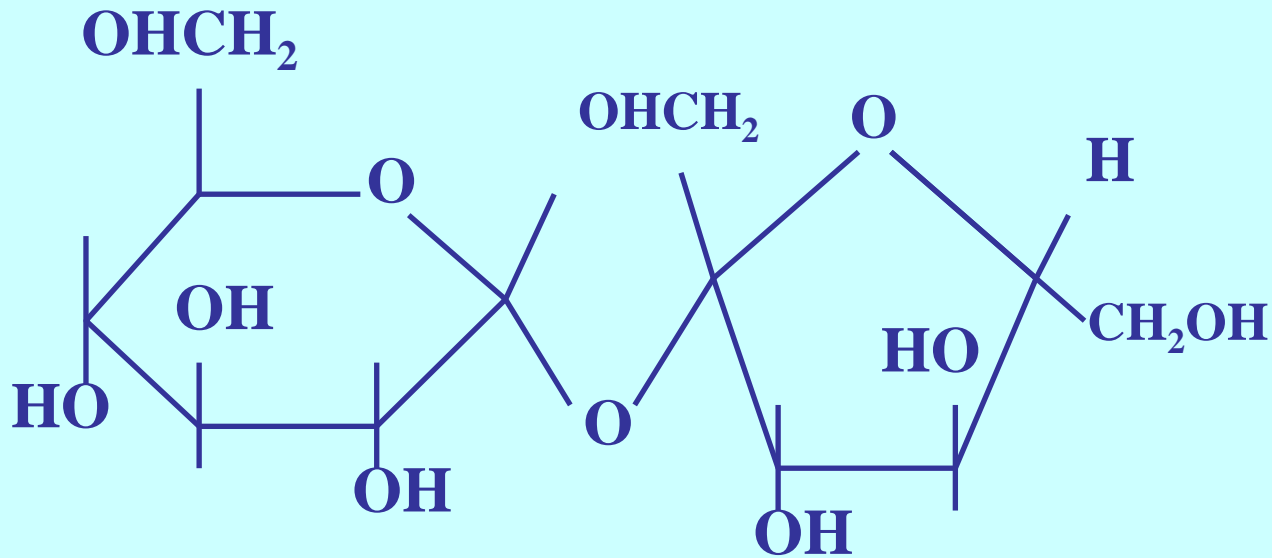
α -D-GLUCOPIRANOSIL (1 \rightarrow 2) β - FRUTTOFURANOSIDE

È il disaccaride + abbondante

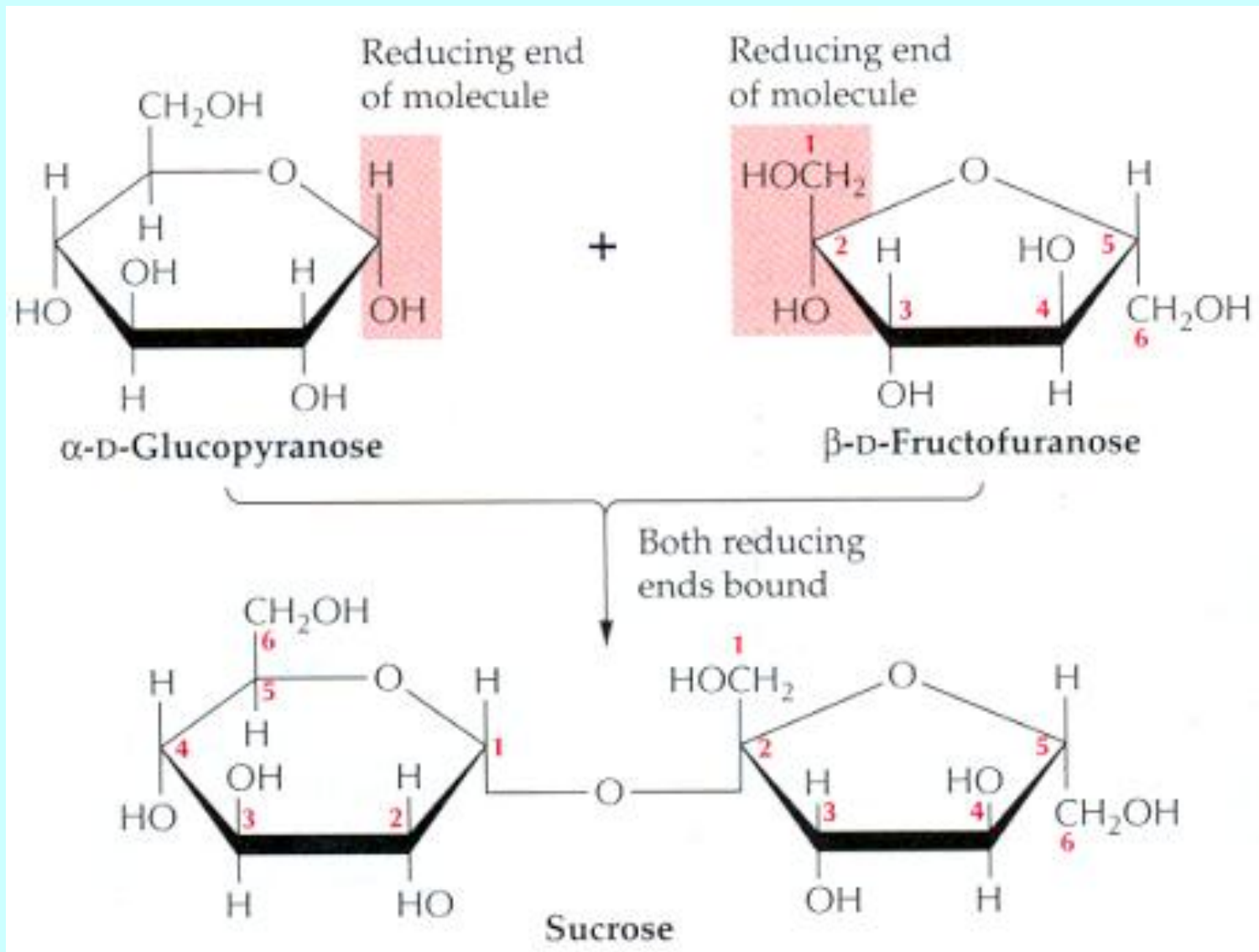
È la forma di trasporto degli zuccheri nella pianta

Il legame glicosidico coinvolge entrambi i C anomerici:

**→ Non è uno
zucchero riducente**



Il Saccarosio



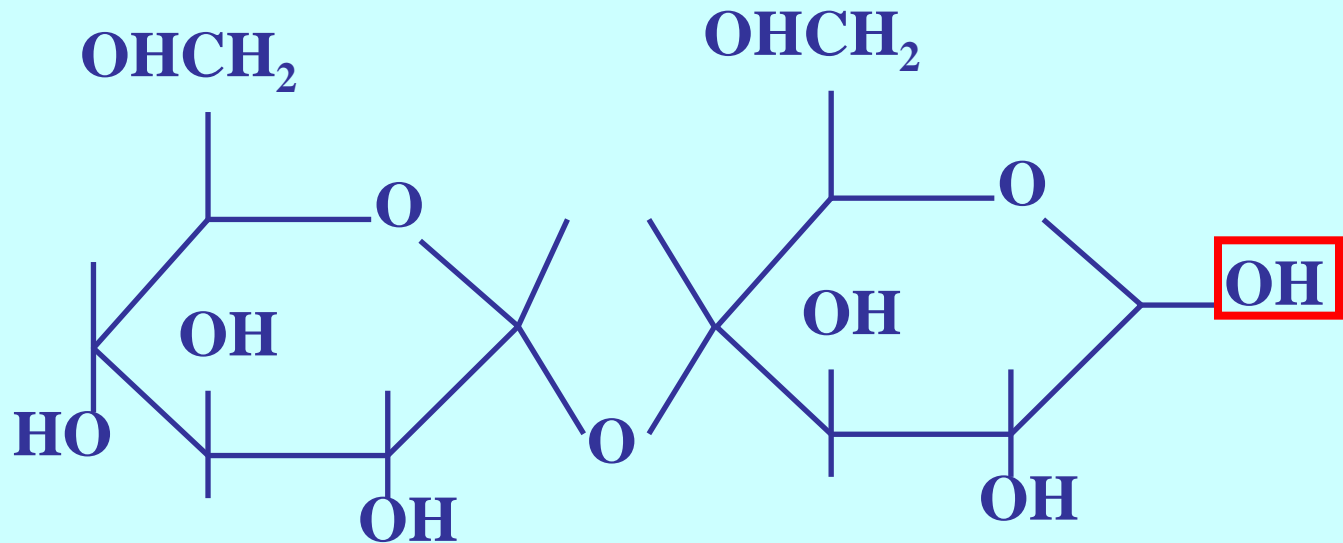
il saccarosio non è uno zucchero riducente

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:

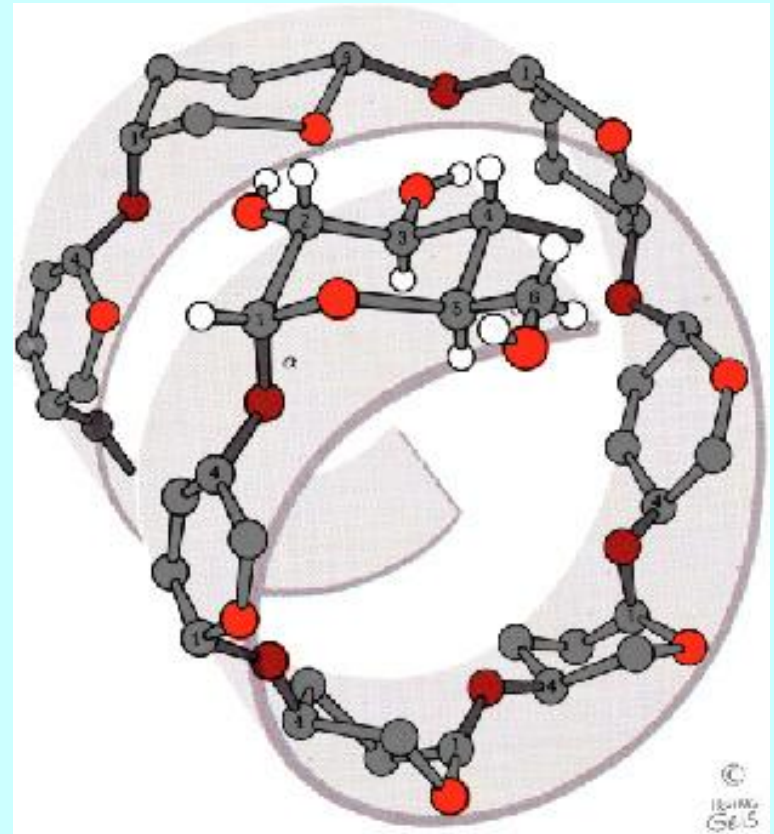
(Tuberi di patata, semi di grano)

- 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.

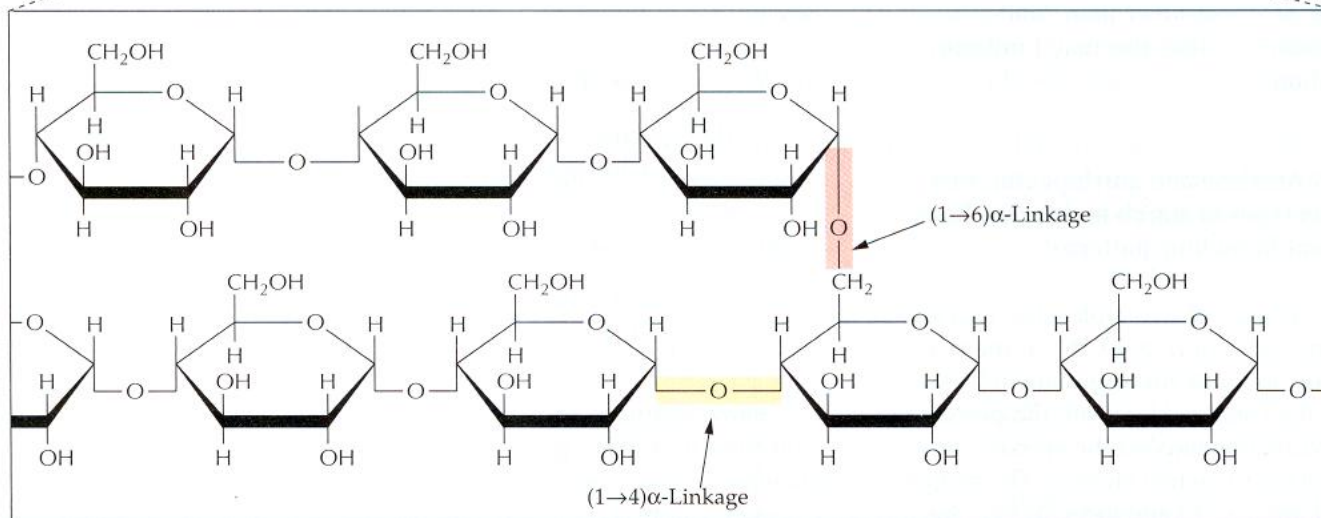
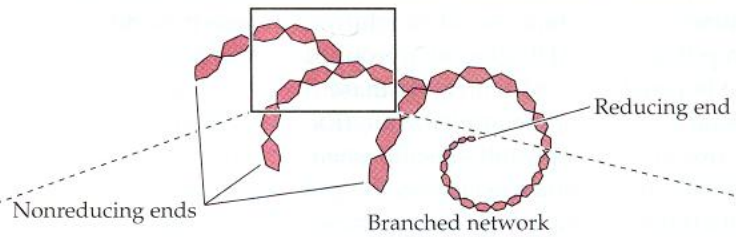
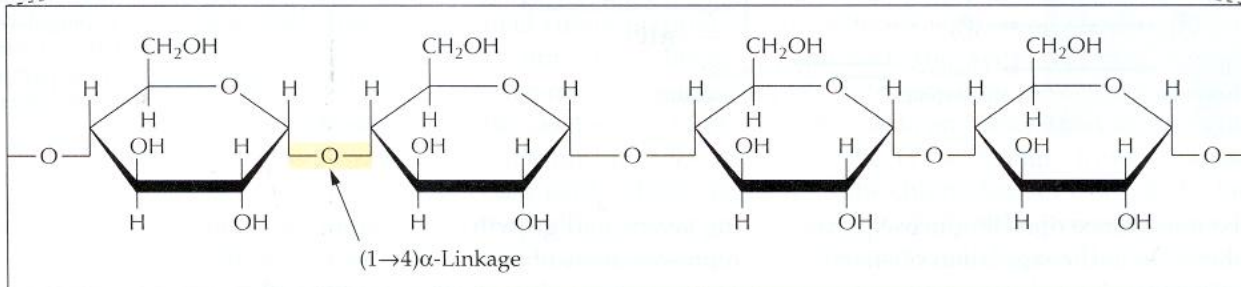
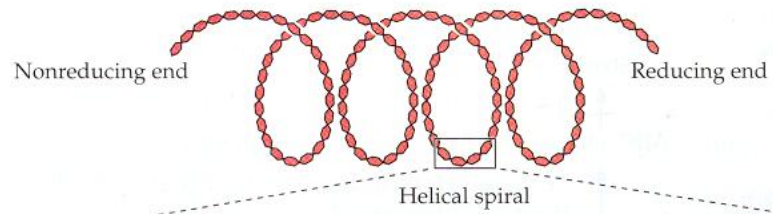


Amilopectina costituisce l'80%
dell'amido

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

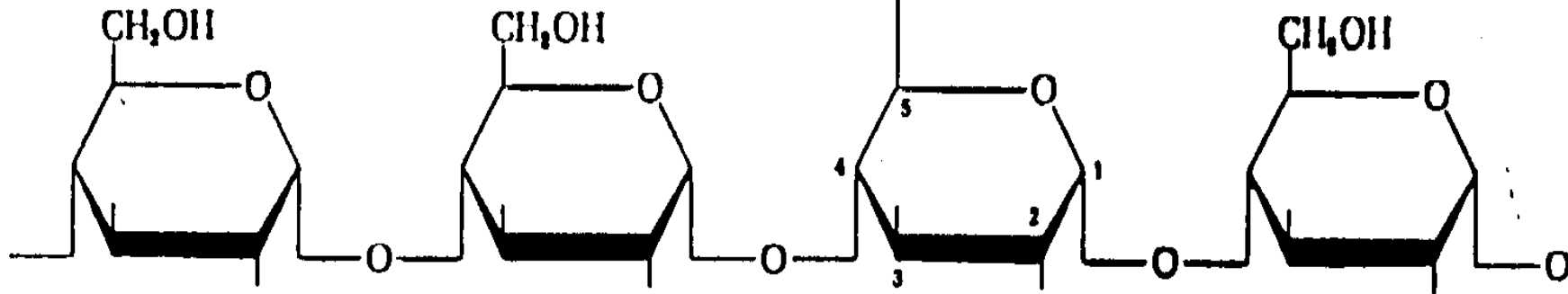
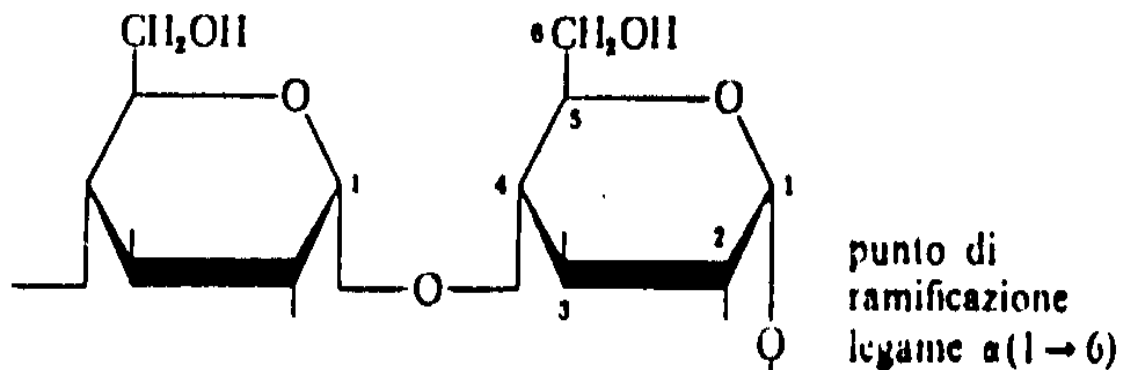
- Le molecole di amilopectina sono tra le più grandi esistenti in natura

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



AMILOPECTINA

ramificazione



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

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

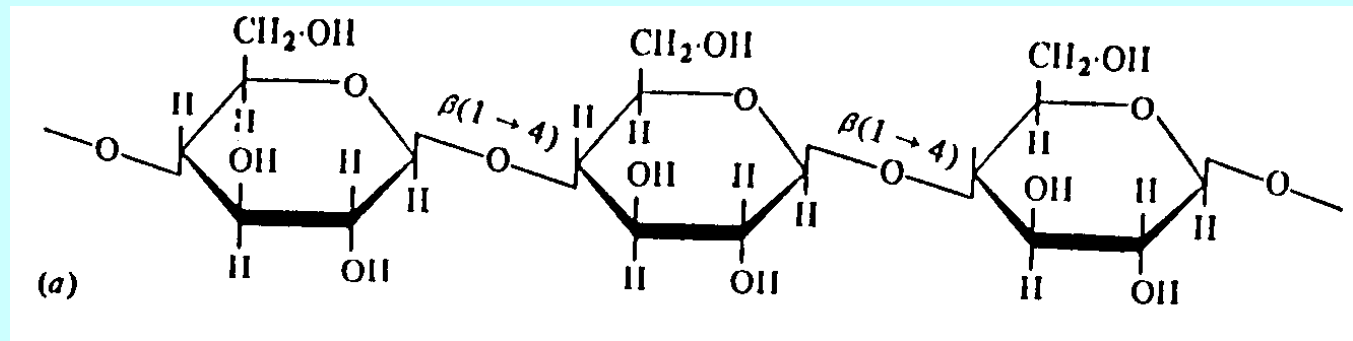
\Rightarrow **miscela di glucosio e maltosio**

CELLULOSA

- È il principale costituente del legno
circa il 40-45% di sostanza secca
- È situata soprattutto nella parete II^{aria}
- 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 sui piani a e b

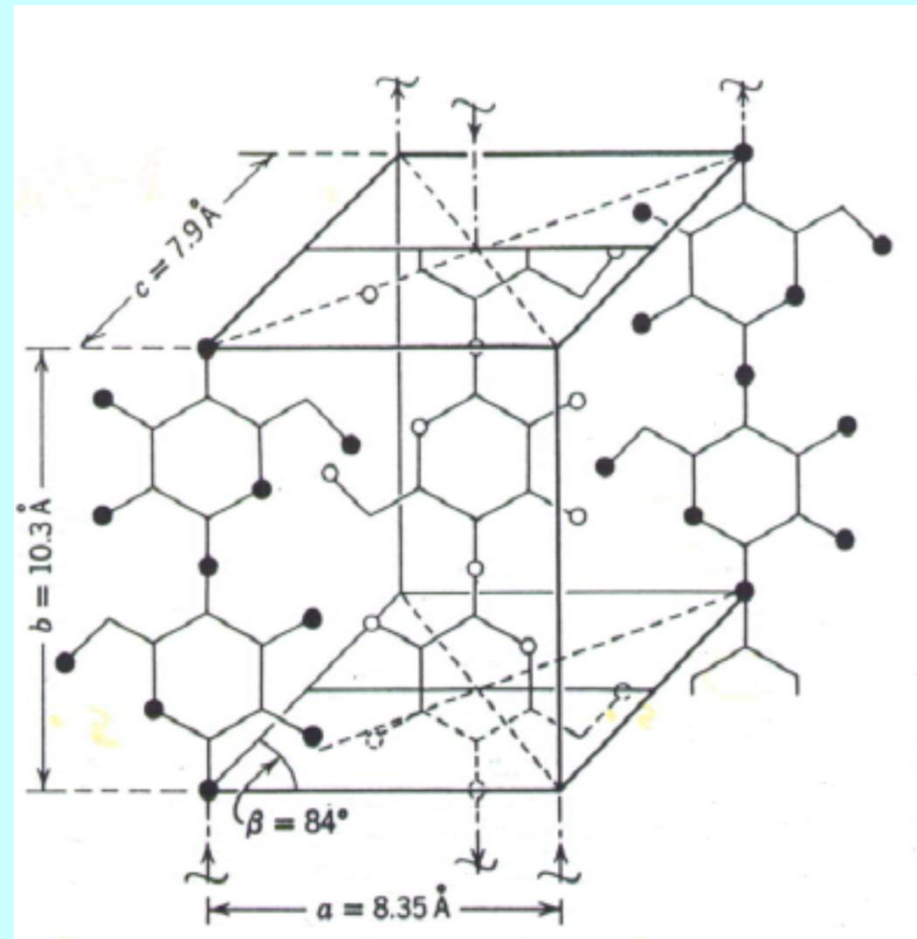
Una catena centrale è sfalsata

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

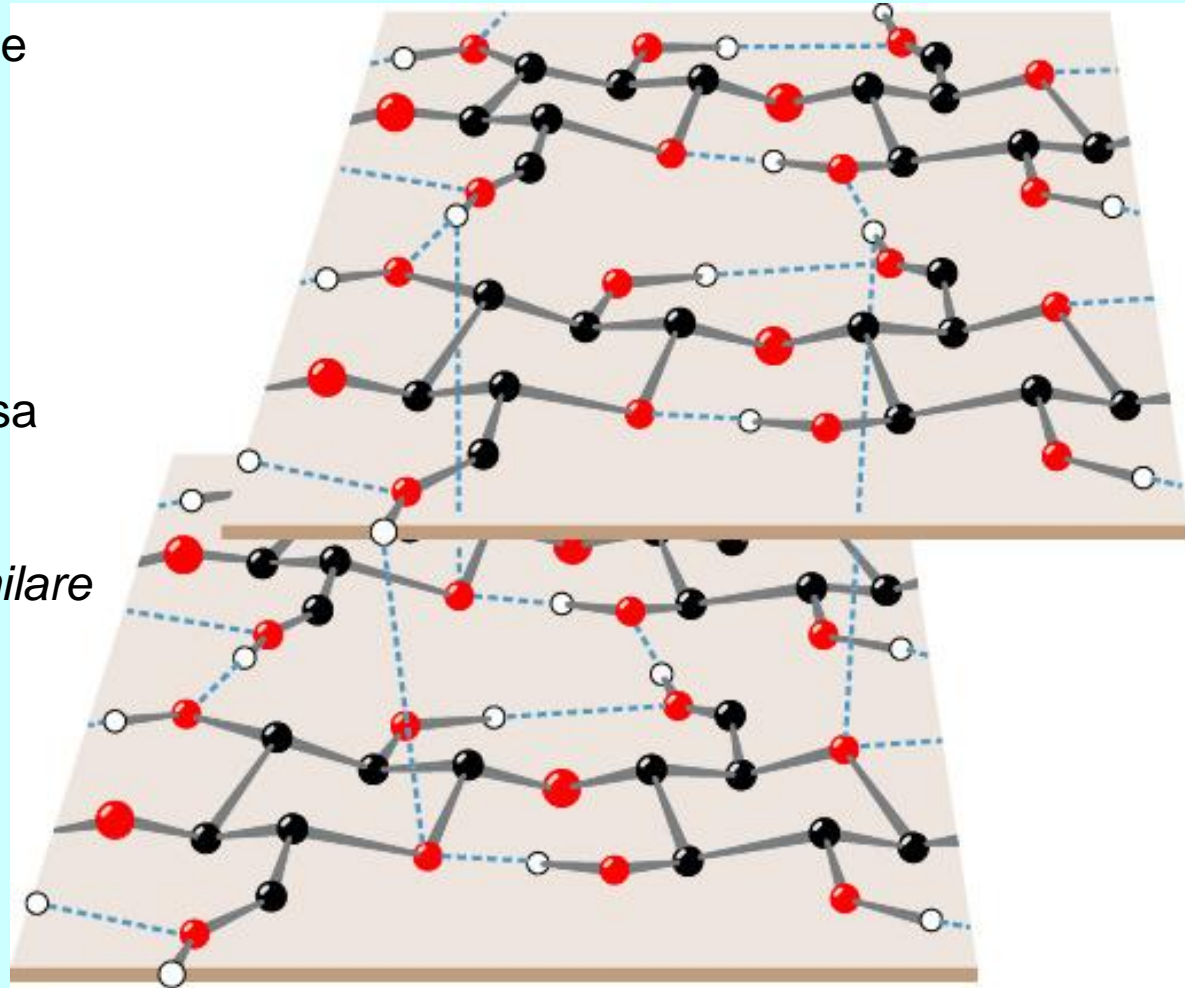
Le amilasi non sono in grado di attaccare i legami della cellulosa



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-Fruttosio presenti in molte specie vegetali

Il **GLICOGENO**

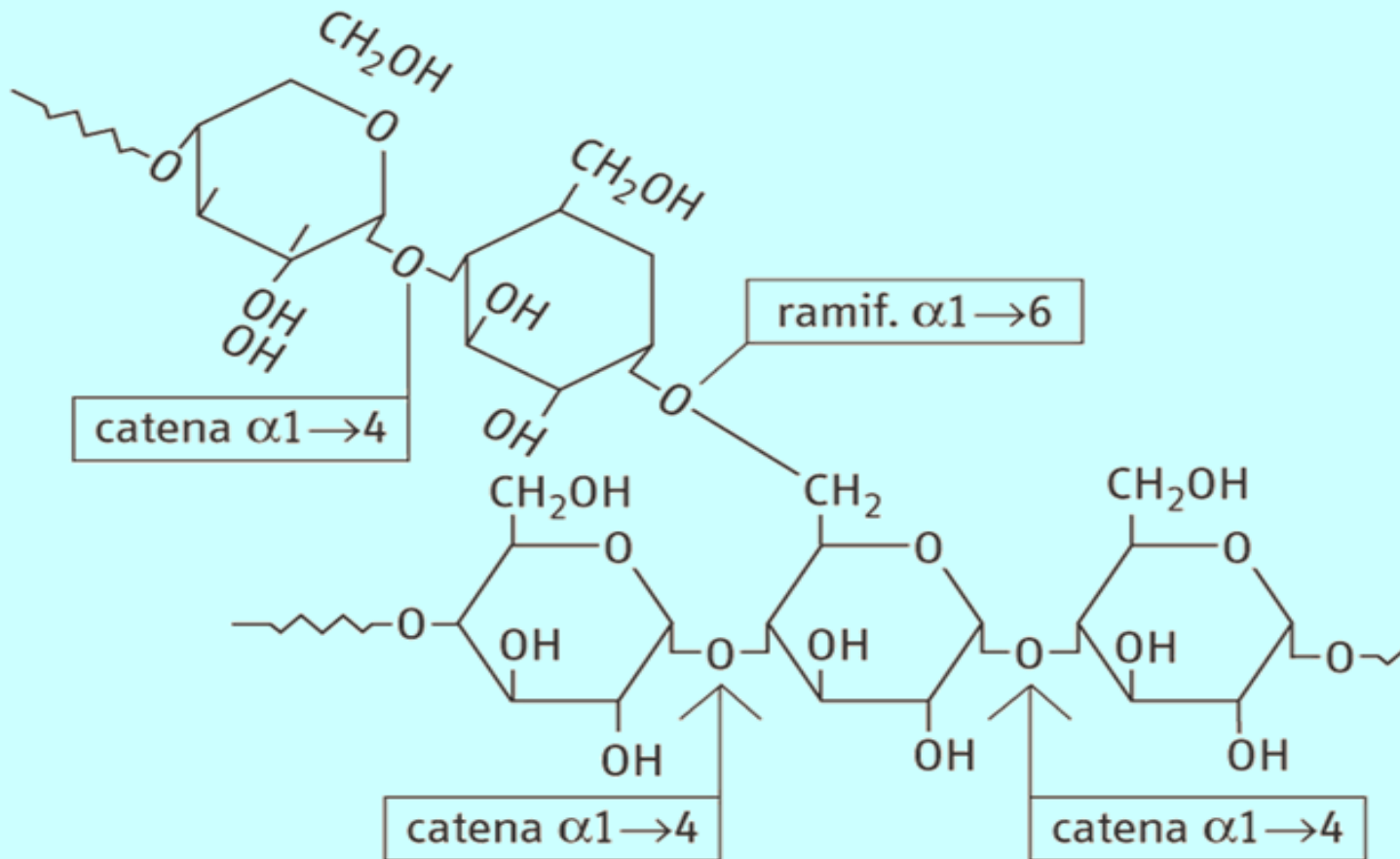
È la principale riserva di carboidrati nelle cellule animali

Il glicogeno nell'uomo e' 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 :

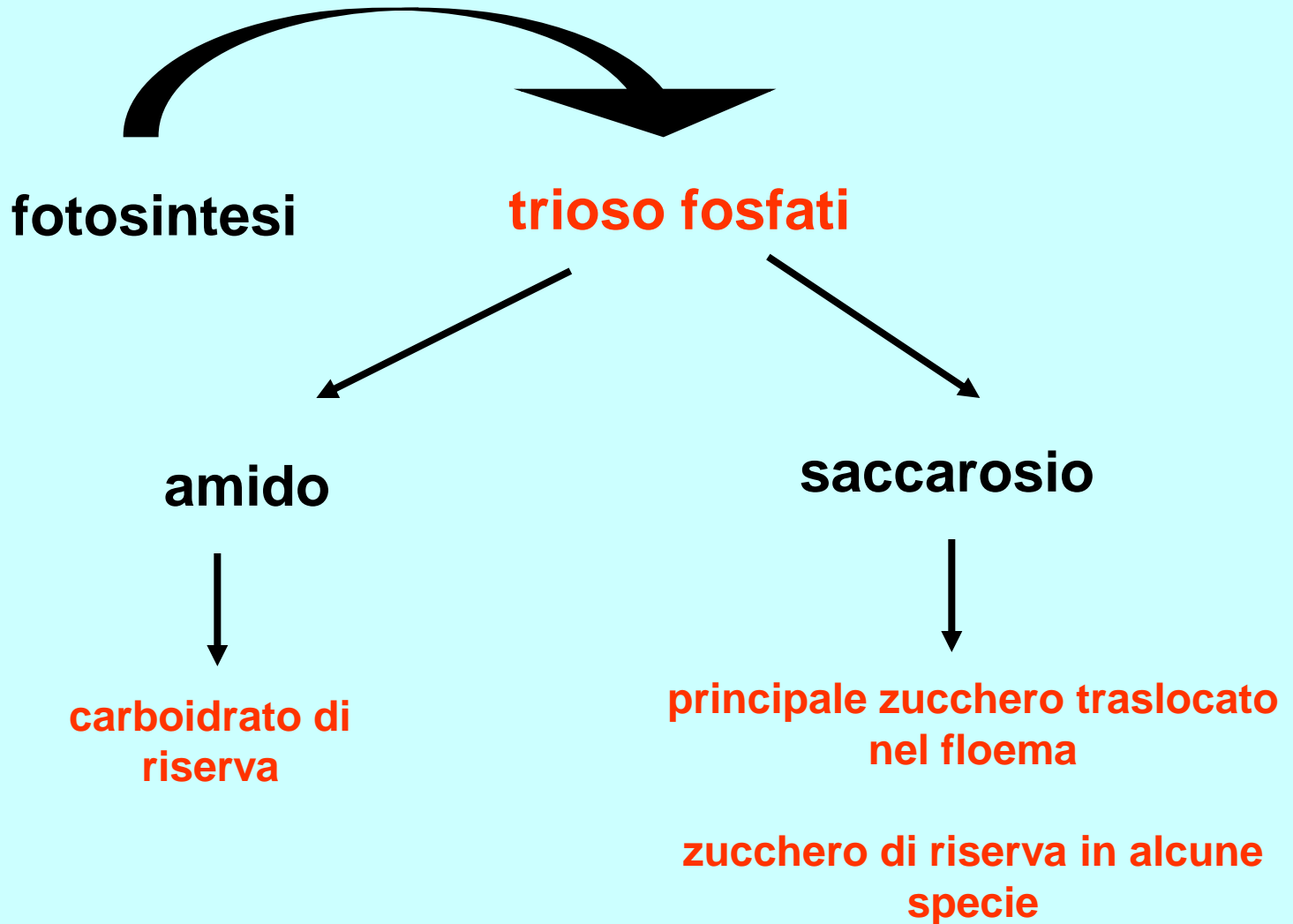
il glicogeno epatico viene scisso in molecole di glucosio che il sangue riporta ai muscoli



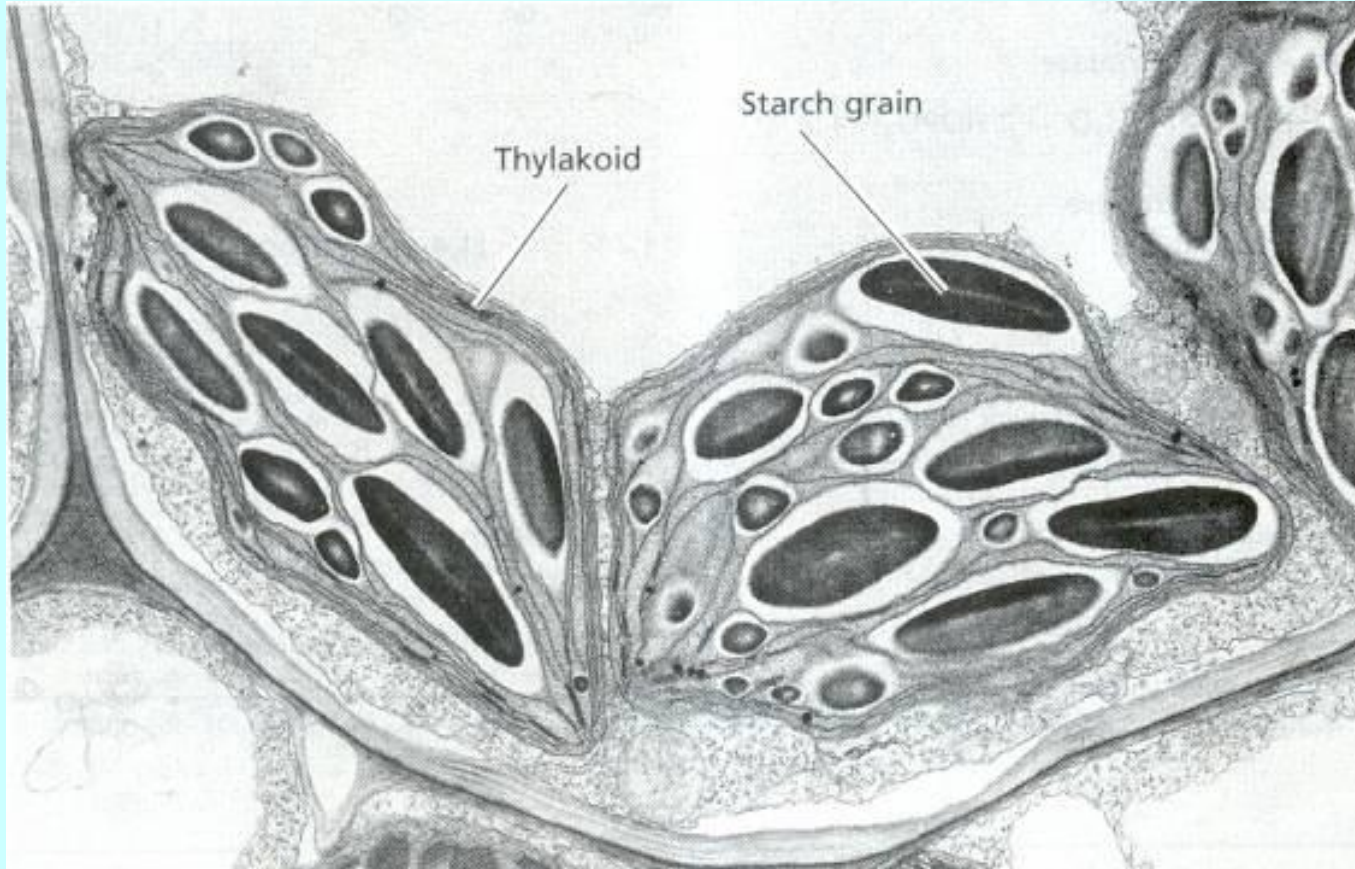
Ha una struttura simile all'amilopectina ma è molto + ramificato
e ha un peso molecolare + elevato

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

sintesi amido e saccarosio



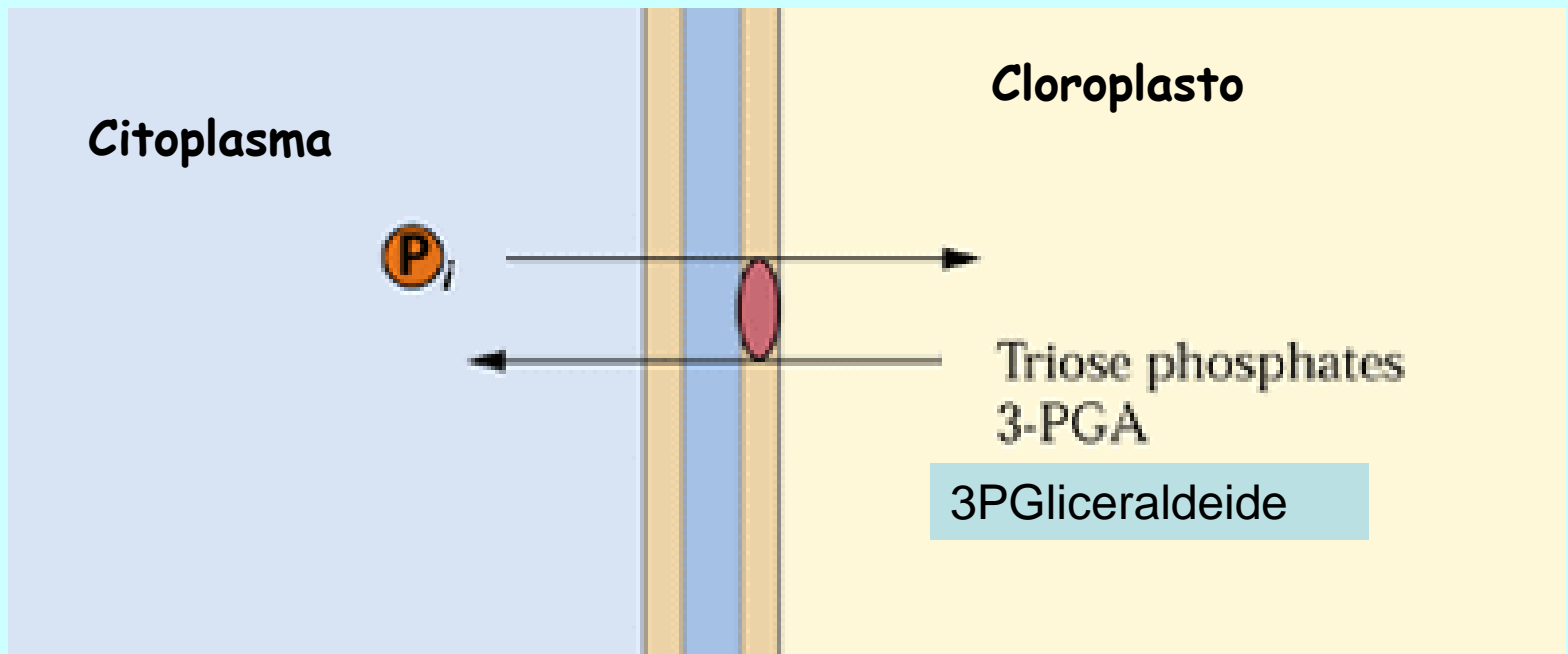
la sintesi dell'**amido** avviene nei cloroplasti



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

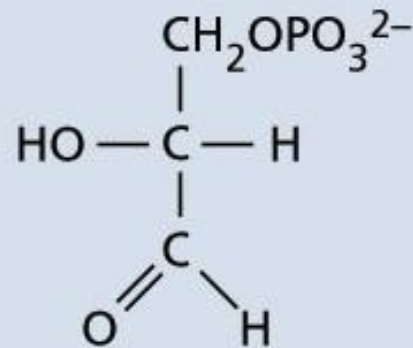
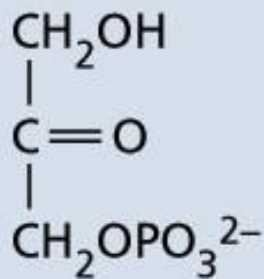
1. *Phosphate/triose phosphate translocator*

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

isomerizzazione

2. *Triose phosphate isomerase*

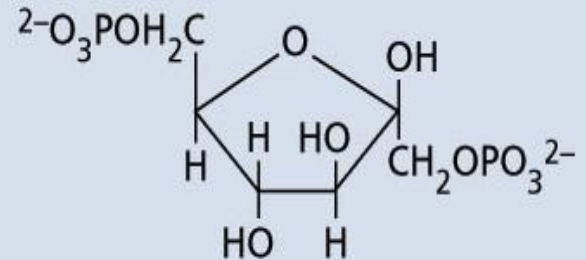
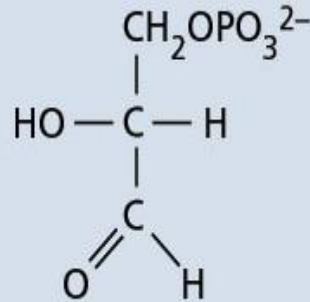
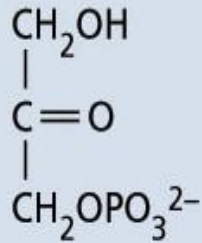
Dihydroxyacetone-3-phosphate \rightarrow glyceraldehyde-3-phosphate



formazione del fruttosio 1,6-bisfosfato

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

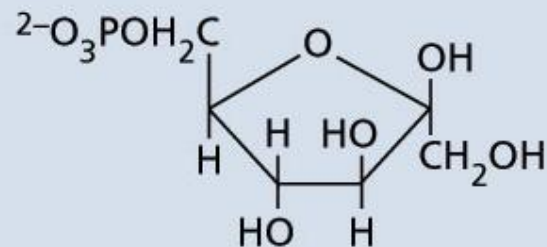
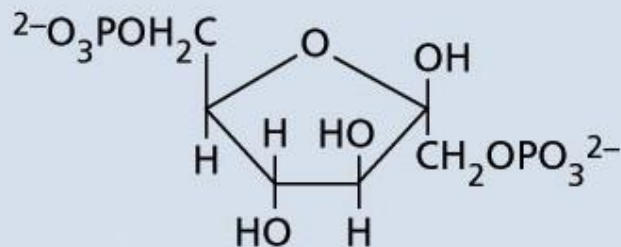
Dihydroxyacetone-3-phosphate + glyceraldehyde-3-phosphate → fructose-1,6-bisphosphate



formazione del fruttosio 6-fosfato

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

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

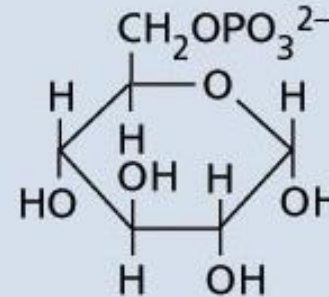
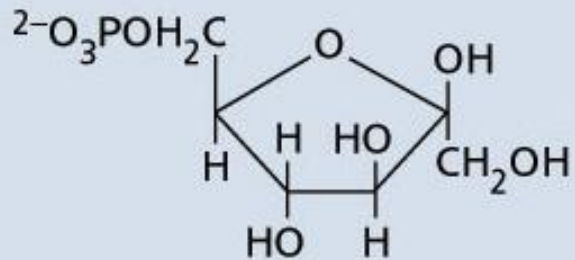


isomerizzazione

5. *Hexose phosphate isomerase*

Fructose-6-phosphate →

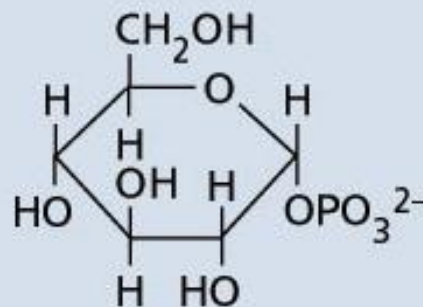
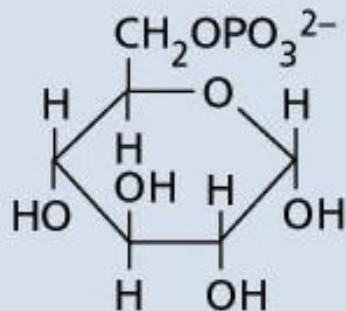
glucose-6-phosphate



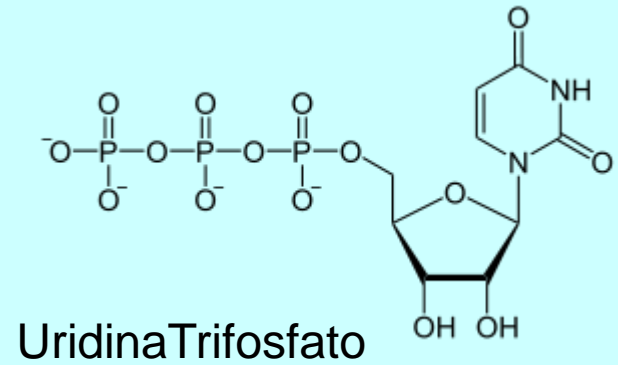
formazione del glucosio 1-fosfato

6. *Phosphoglucomutase*

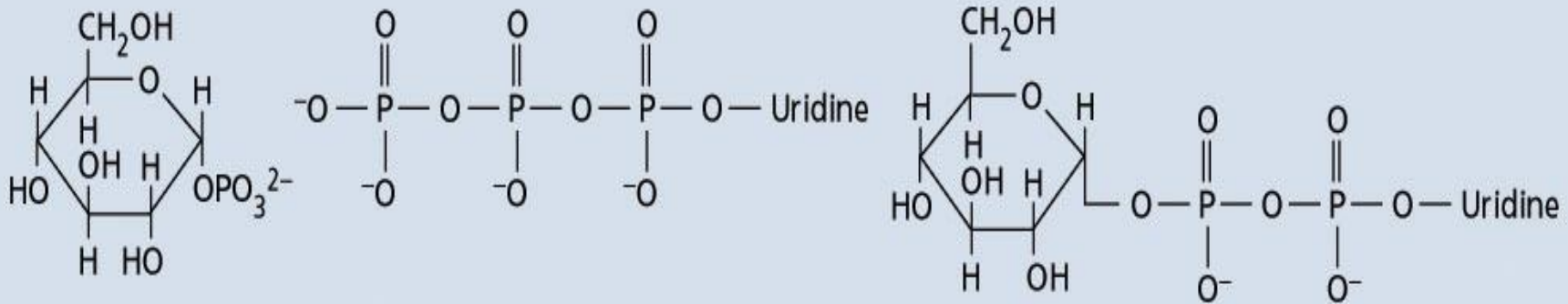
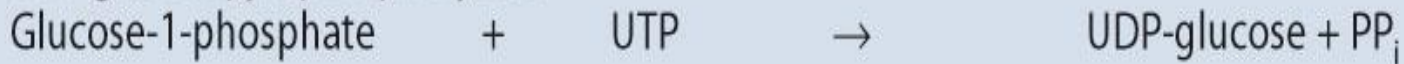
Glucose-6-phosphate → glucose-1-phosphate



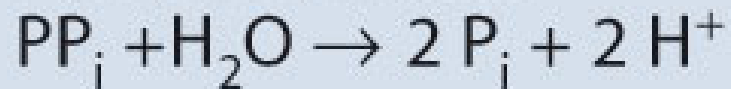
formazione dell'UDP-glucosio



7. UDP-glucose pyrophosphorylase



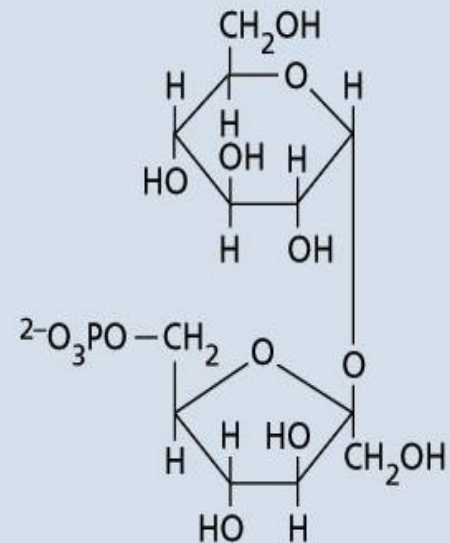
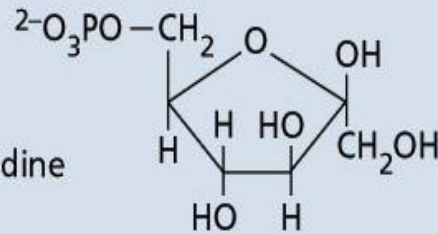
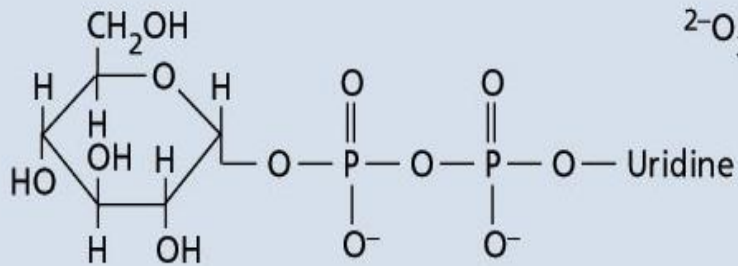
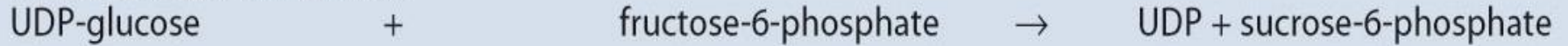
8. Pyrophosphatase



formazione del saccarosio 6-fosfato:

saccarosio P sintasi: reazione irreversibile

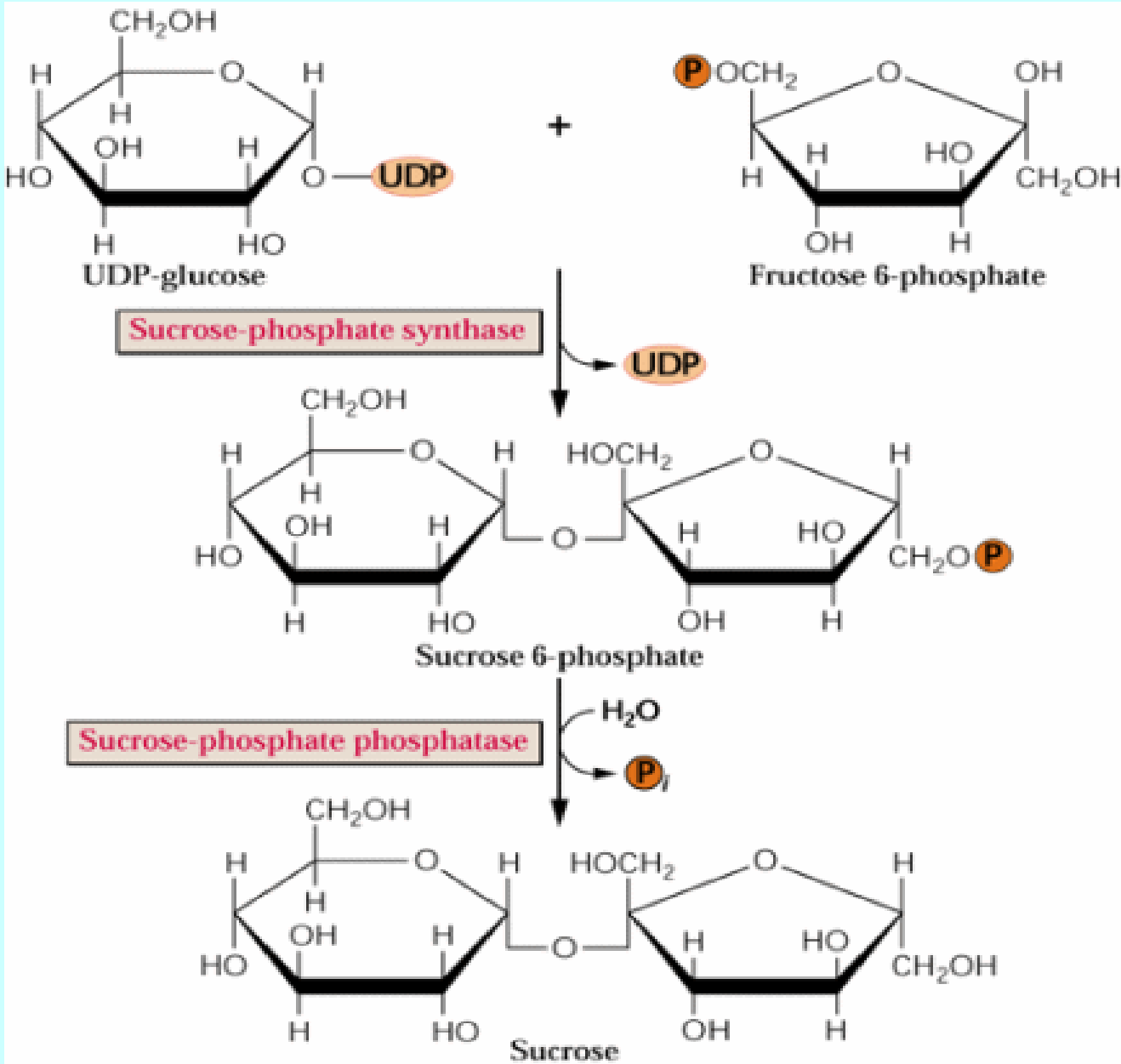
9. Sucrose phosphate synthase



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

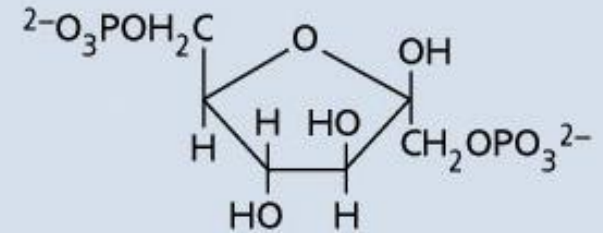
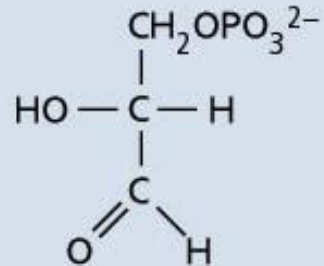
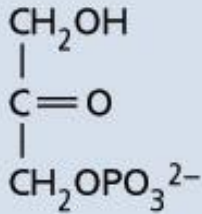


sintesi dell'amido

formazione del fruttosio 1,6 bisfosfato

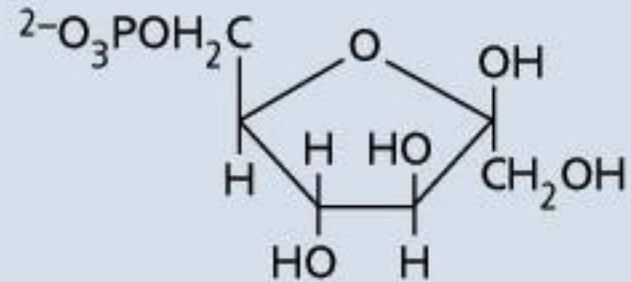
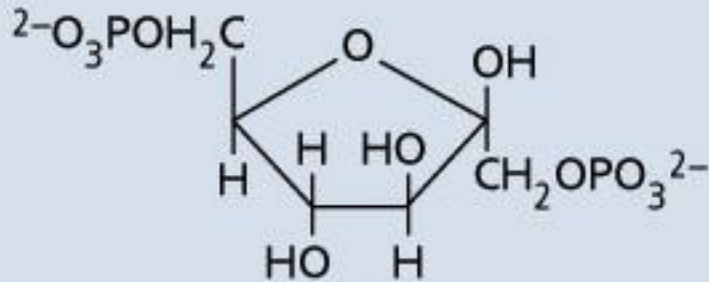
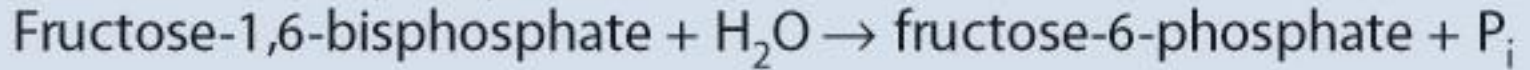
1. *Fructose-1,6-bisphosphate aldolase*

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



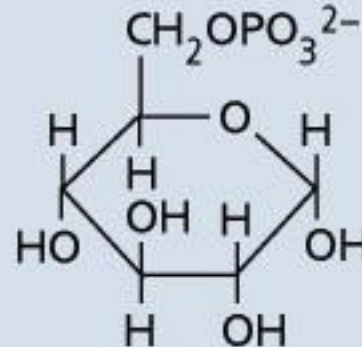
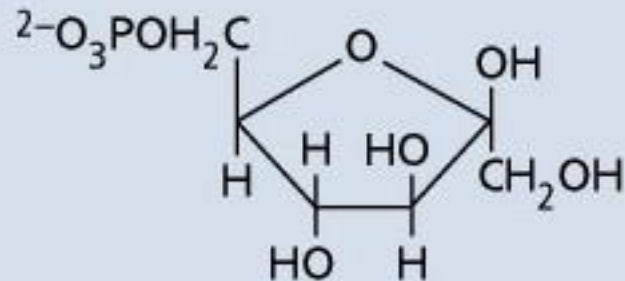
il fruttosio 1,6 bisfosfato viene convertito a fruttosio 6-fosfato

2. *Fructose-1,6-bisphosphatase*



formazione del glucosio 6-fosfato

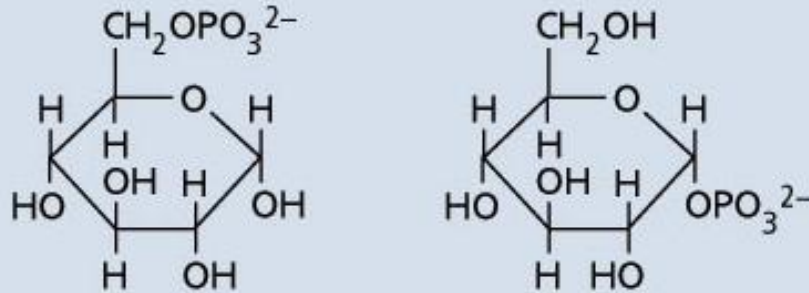
3. *Hexose phosphate isomerase*



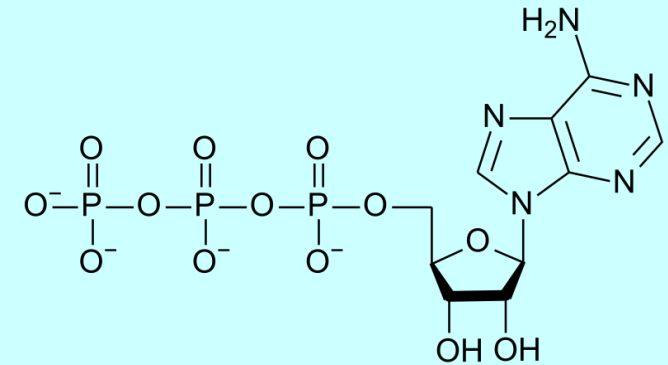
il glucosio 6-fosfato viene convertito in glucosio 1-fosfato

4. Phosphoglucomutase

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



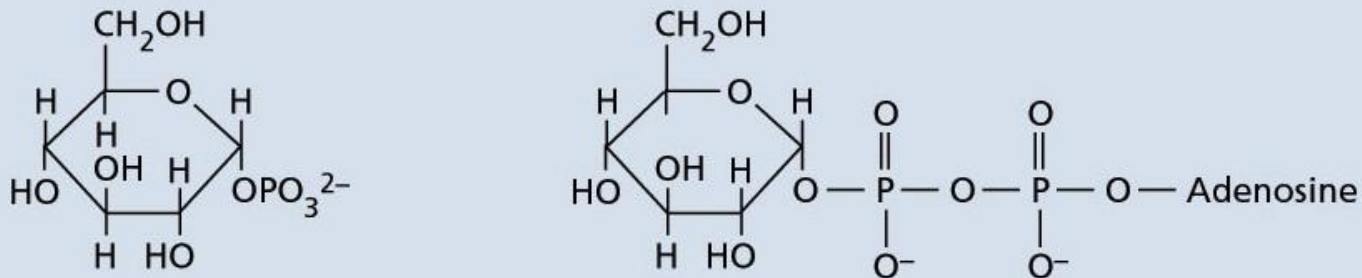
formazione dell'ADP-glucosio



Adenosina trifosfato

5. ADP-glucose pyrophosphorylase

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



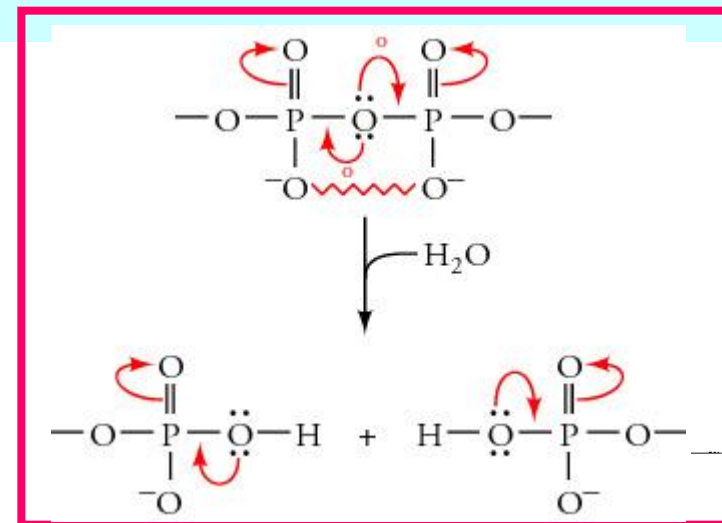
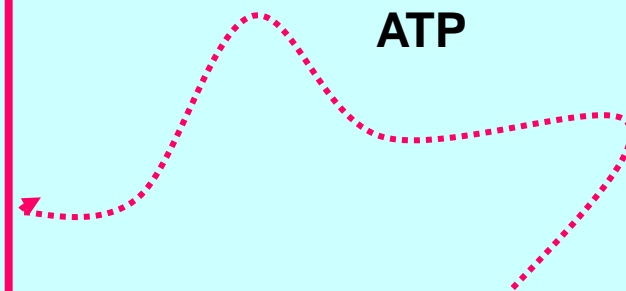
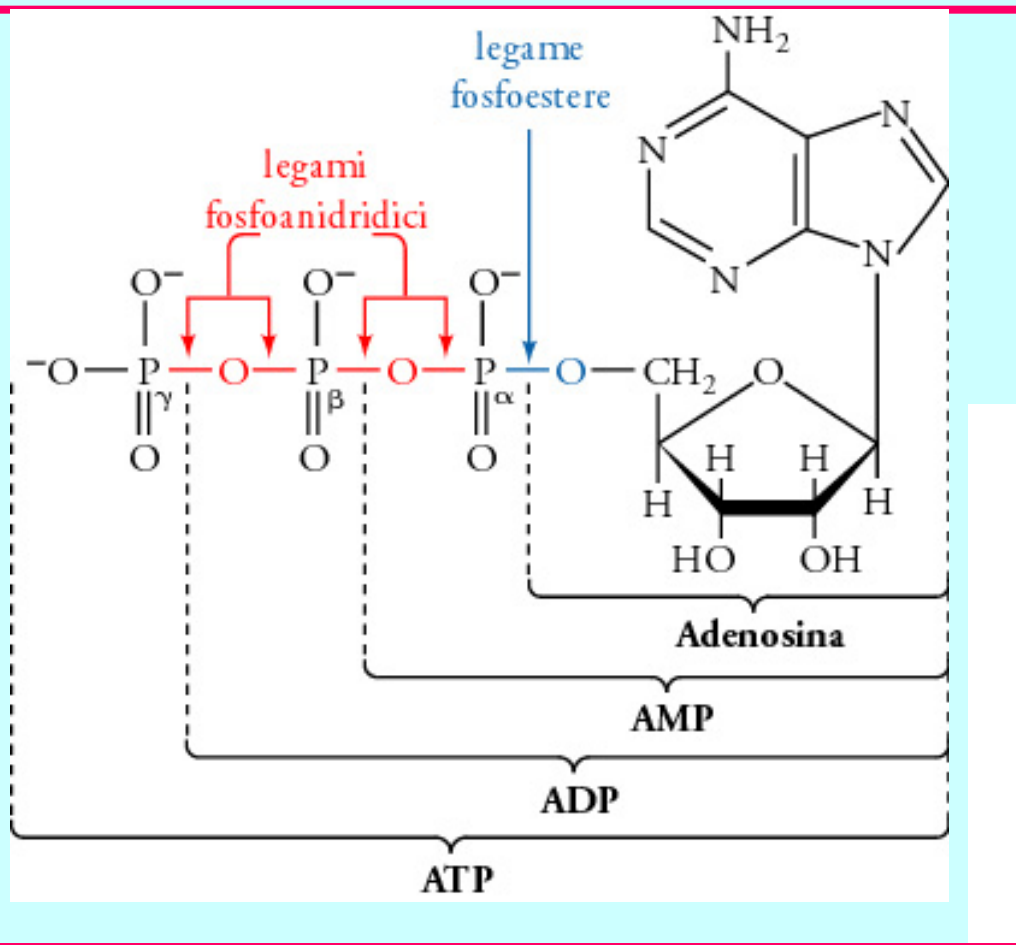


Figura 13.4

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

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

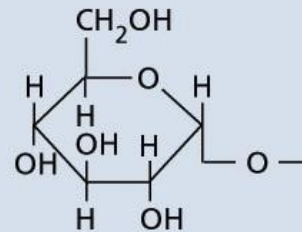
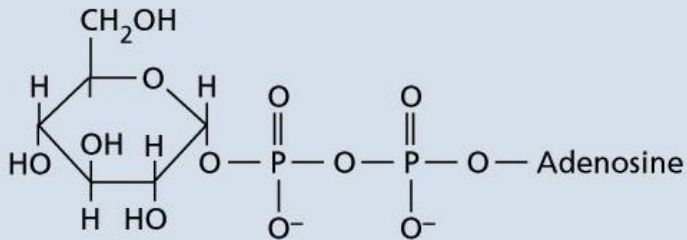
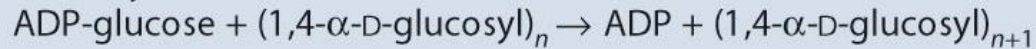
$$-7 \text{ Kcal/mole}$$

6. Pyrophosphatase

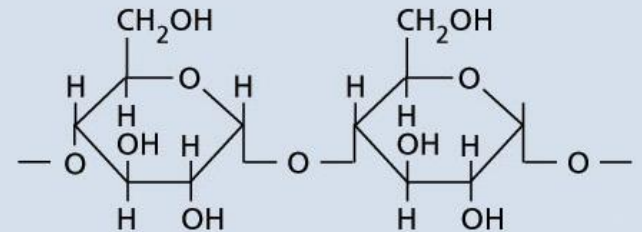


l'ADP-glucosio reagisce con l'estremità non riducente di una catena di amido

7. Starch synthase

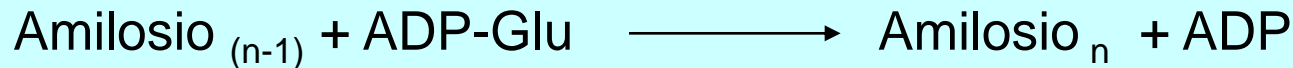


Nonreducing end of a starch chain with n residues



Elongated starch with $n + 1$ residues

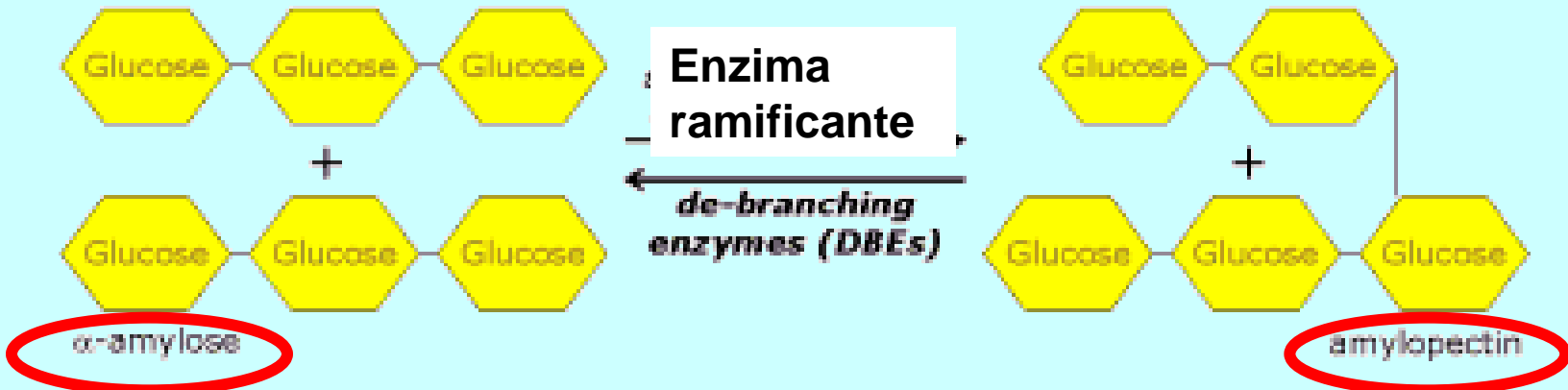
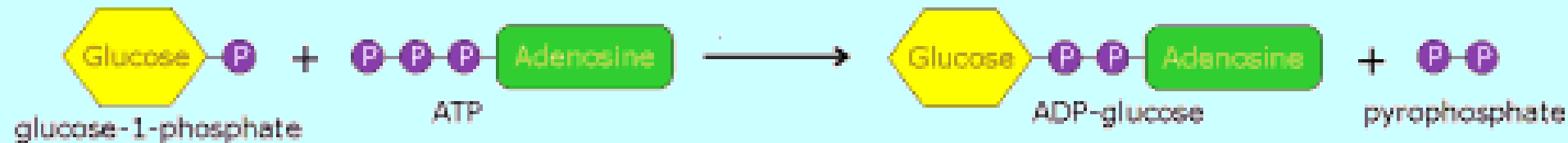
Amido Sintasi



ALLUNGAMENTO DELLA CATENA DI AMILOSIO :

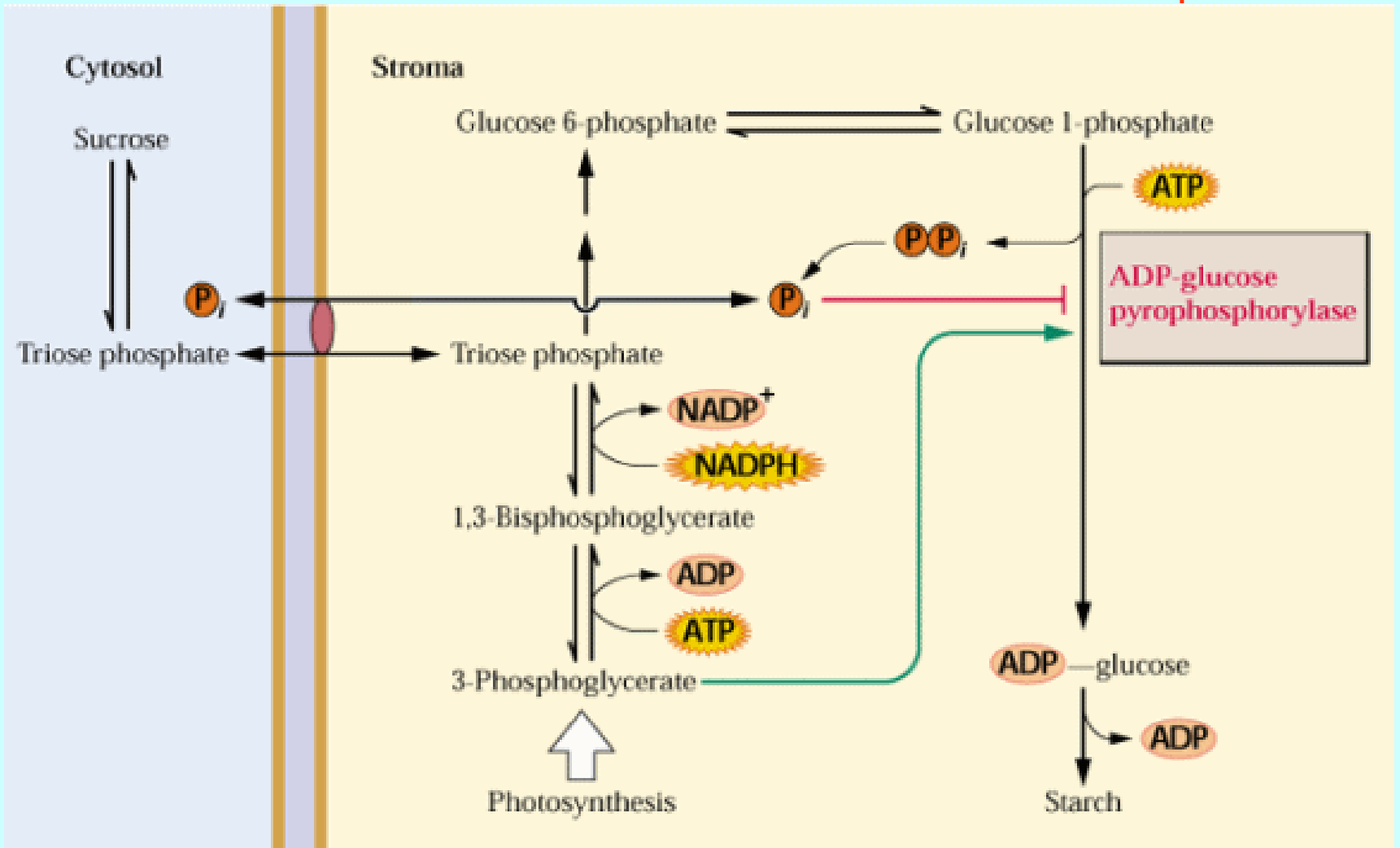
Le molecole di amido pre-esistenti fungono da primer per l'attacco della nuova molecola di α -Glu

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

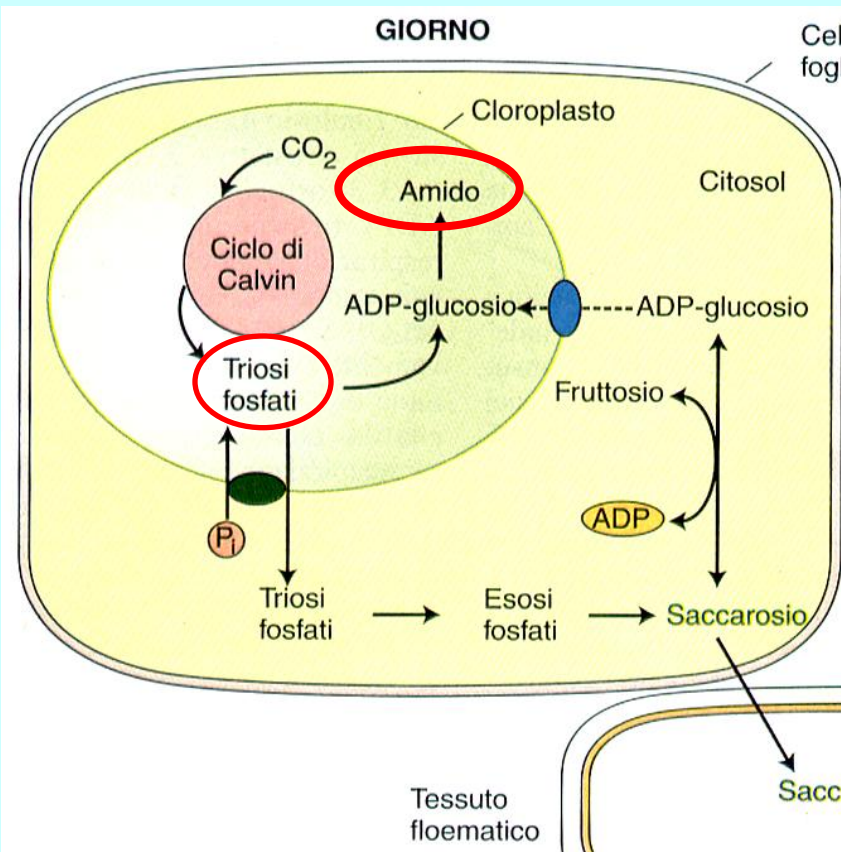


La sintesi del saccarosio e dell'amido sono reazioni competitive

- 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

**durante
il giorno:**

**Elevata velocità produzione
fotosintati**



**Accumulo nel
cloroplasto**

bassa concentrazione P_i

***Inibizione
Sintesi
Saccarosio***

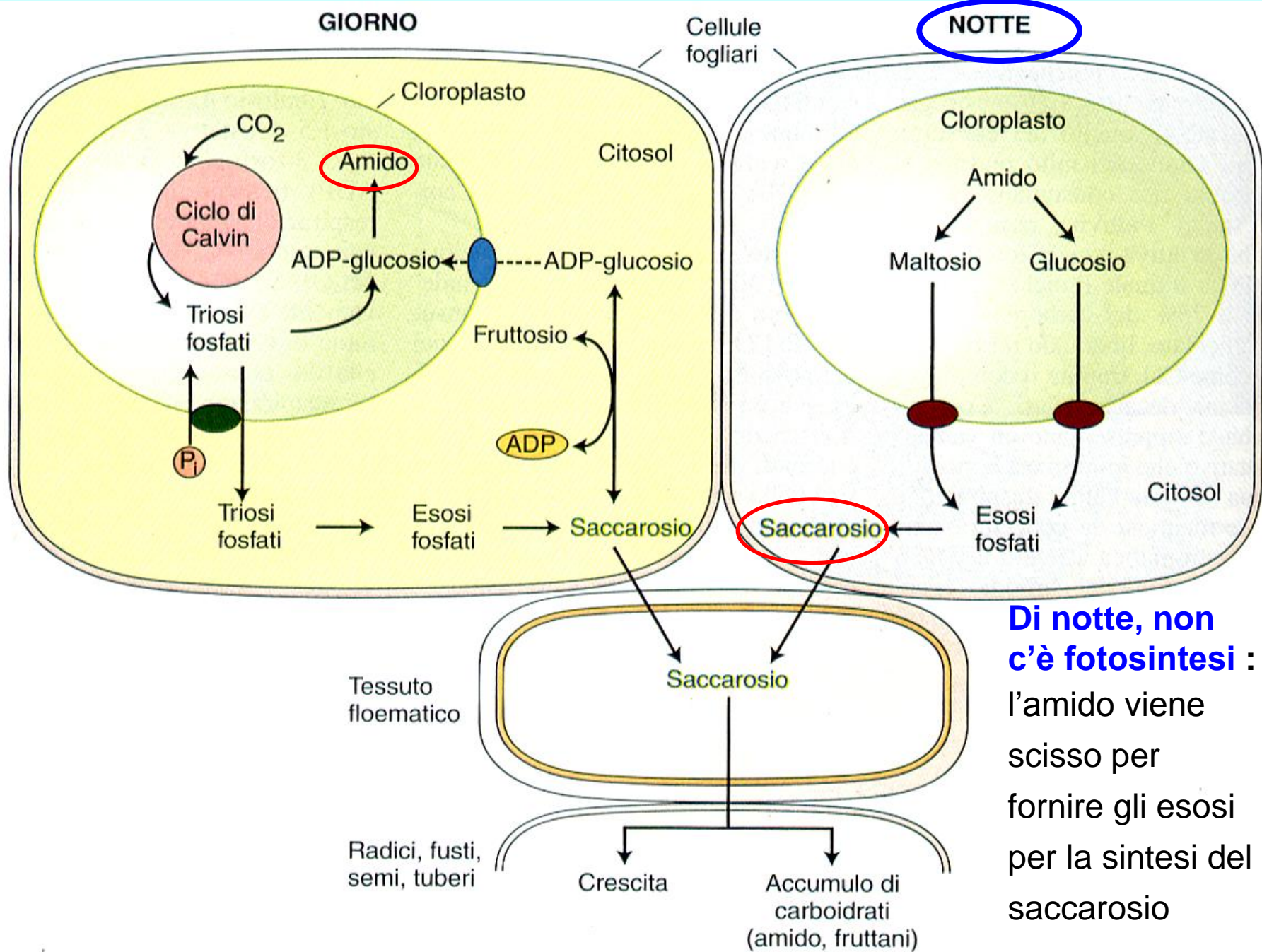
**attivazione
ADPGlu-pirofosforilasi**

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