

## CARBOIDRATI O GLUCIDI

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

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

*I carboidrati vengono definiti come derivati aldeidici o chetonici di 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-ossaldeidi o

Poli-ossichetoni

### **Funzioni :**

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

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

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

*Gli zuccheri della serie D nel loro*

*centro chirale + lontano dal C carbonilico hanno*

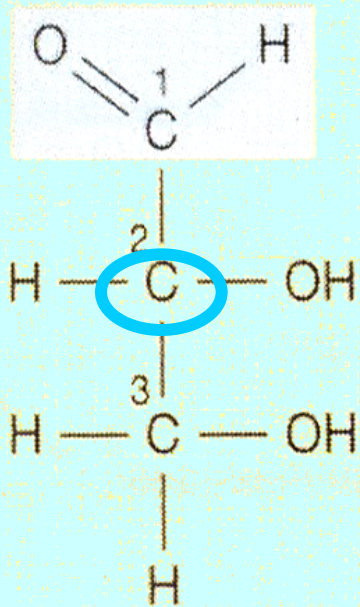
*la stessa configurazione assoluta del gr.-OH della D-gliceraldeide*

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

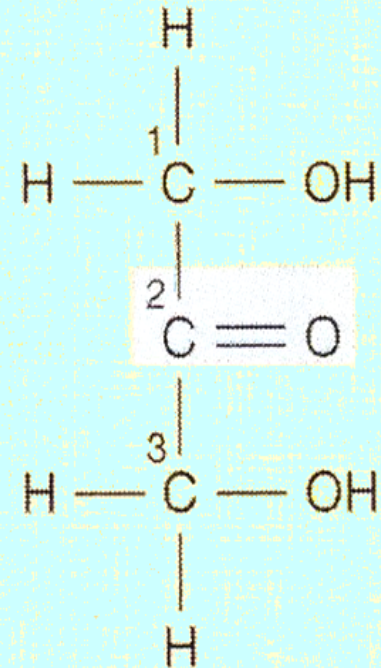
# TRIOSI

*D-gliceraldeide e diidrossiacetone:*

sono le molecole capostipiti degli zuccheri.



Gliceraldeide ( $C_3H_6O_3$ )

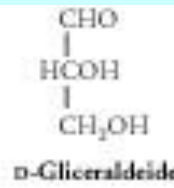


Diidrossiacetone ( $C_3H_6O_3$ )

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

# D- ALDOSI

Aldotriosio



## EPIMERI

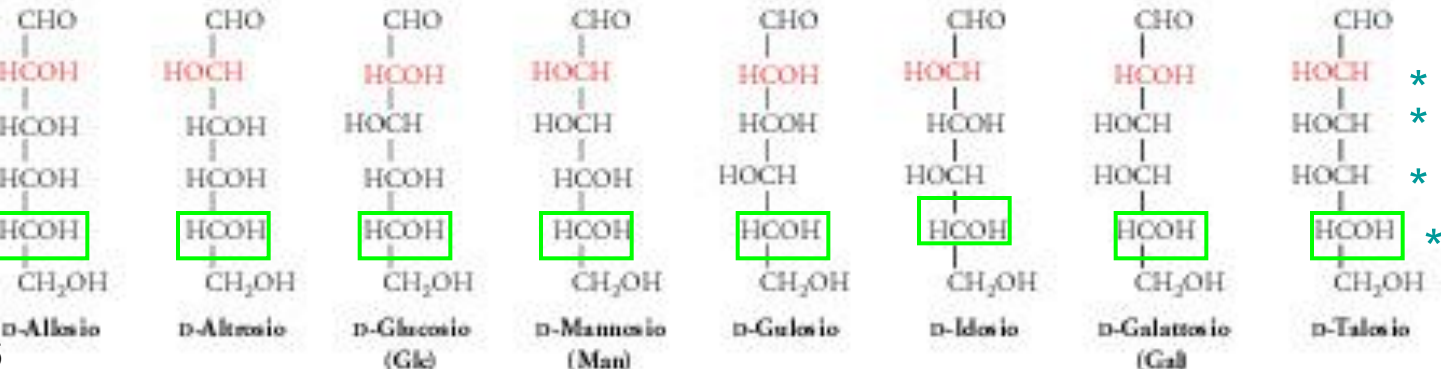
Aldotetrosi



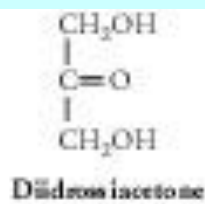
Aldopentosi



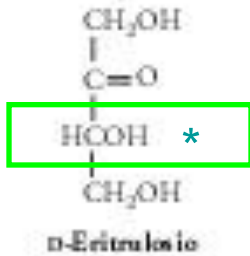
Aldoesosi



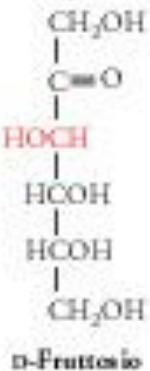
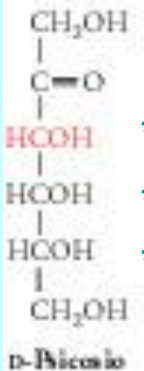
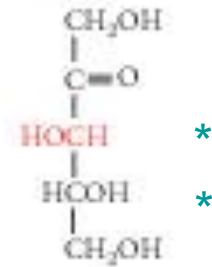
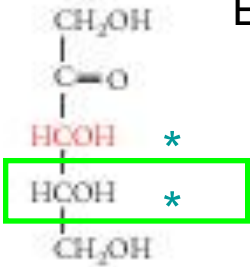
$n=4$   
 $2^4=16$



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

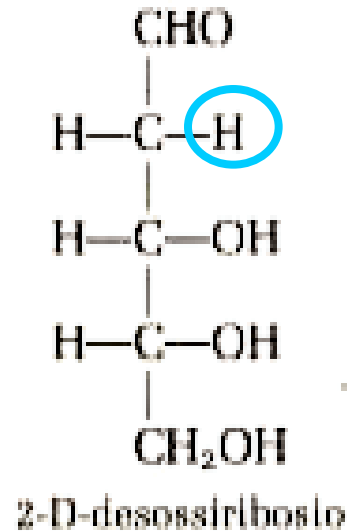
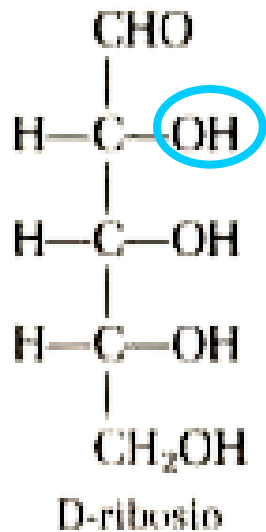
del piano di luce polarizzata

( - ) = levorotatori

- I monosaccaridi semplici sono solidi, cristallini, bianchi,  
solubili in H<sub>2</sub>O,  
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.

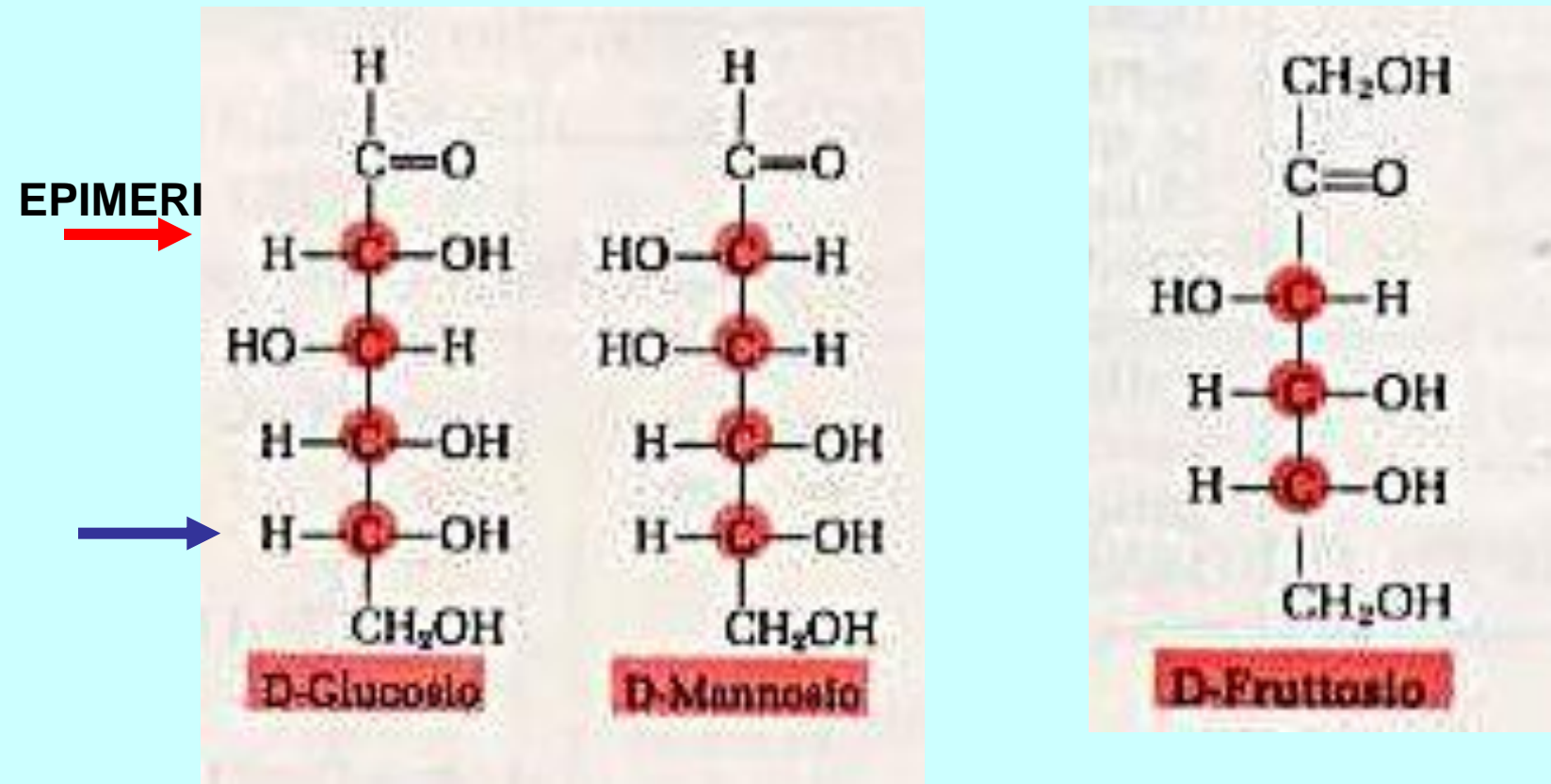


*Il DNA anziché D-ribosio contiene un suo derivato, il 2-desossi-D-ribosio; molecola in cui manca un ossigeno sul C-2*

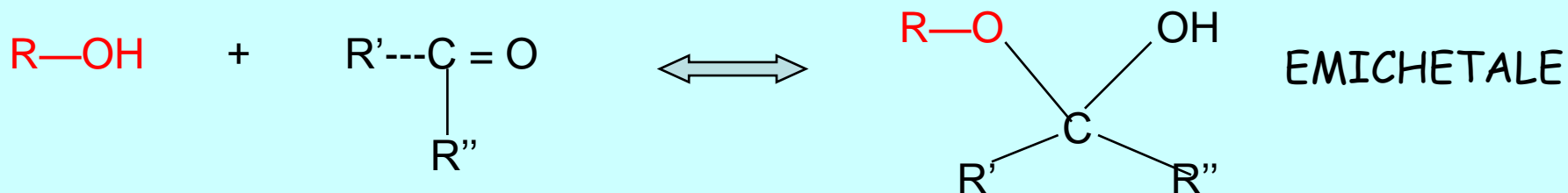
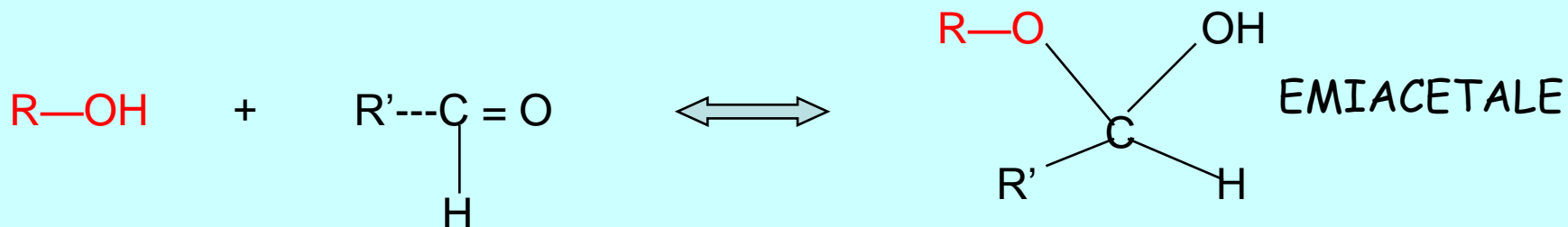


# ESOSI

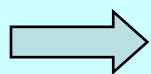
- Gli esosi sono i carboidrati con sei atomi di carbonio
- Sono i più comuni di tutti i monosaccaridi.
- Ci sono  $2^4$  aldosesi (8 coppie di enantiomeri) e  $2^3$  chetoesosi (4 coppie di enantiomeri).



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

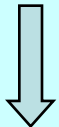


*Anche nei monosaccaridi si ha tale reazione intramolecolare*



**Emiacetali e emichetali CICLICI**

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

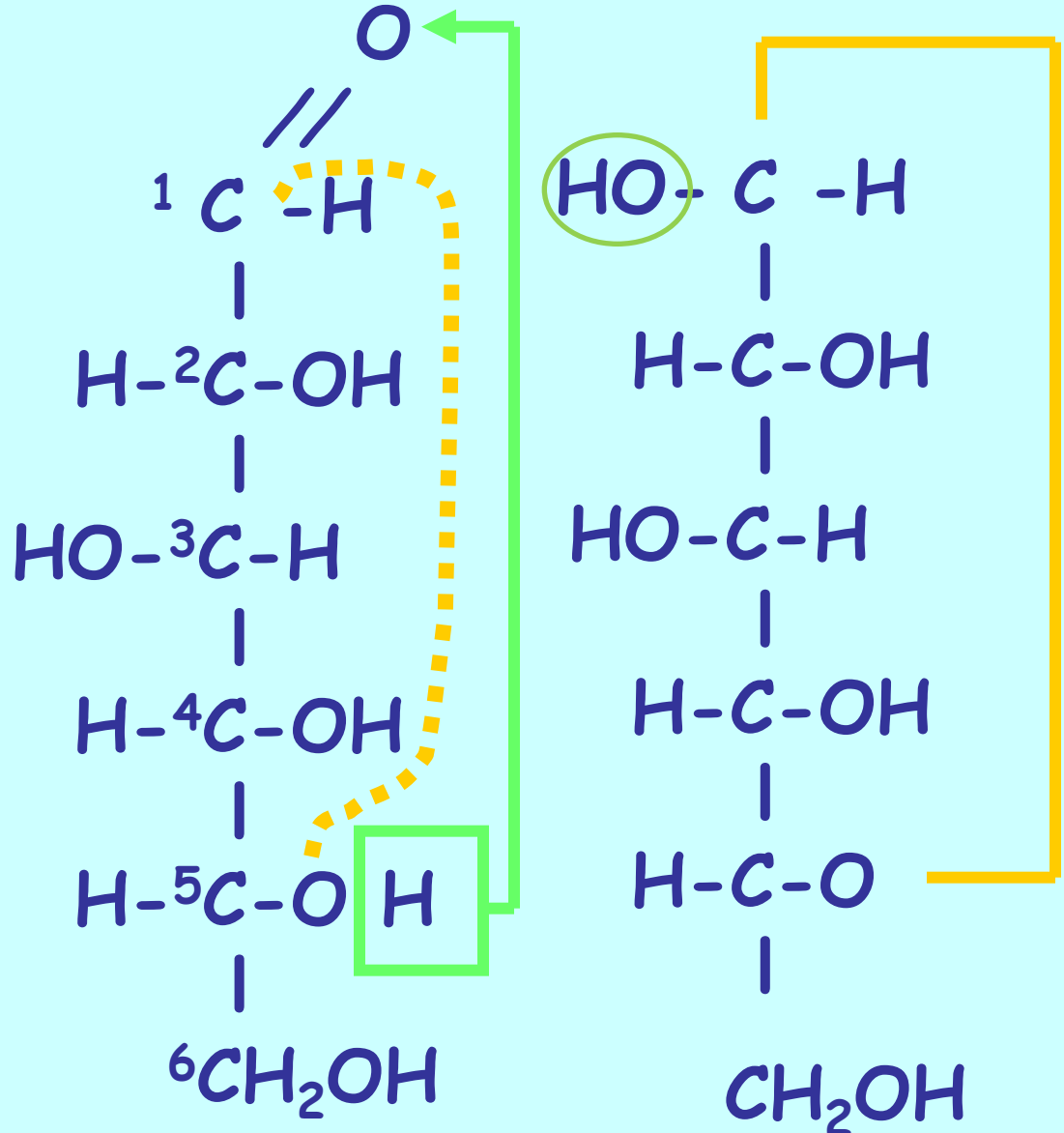


Formazione di un ponte O fra *C1* e *C5*

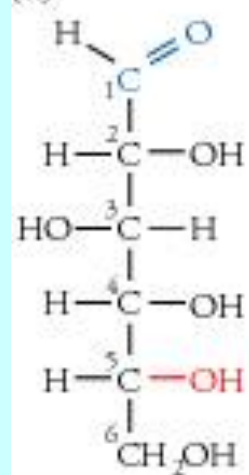
il C carbonilico diventa un nuovo centro chirale

2 configurazioni possibili  
 $\alpha$  e  $\beta$  sono 2 anomeri

## GLUCOSIO

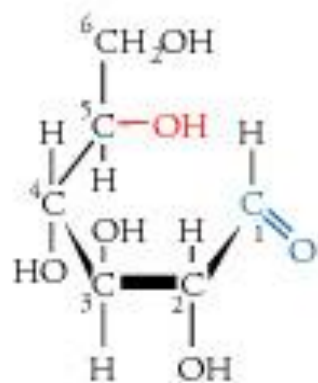


(a)

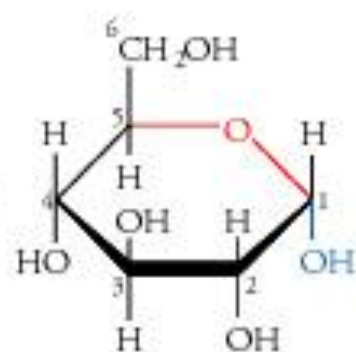


D-Glucosio  
(forma lineare)

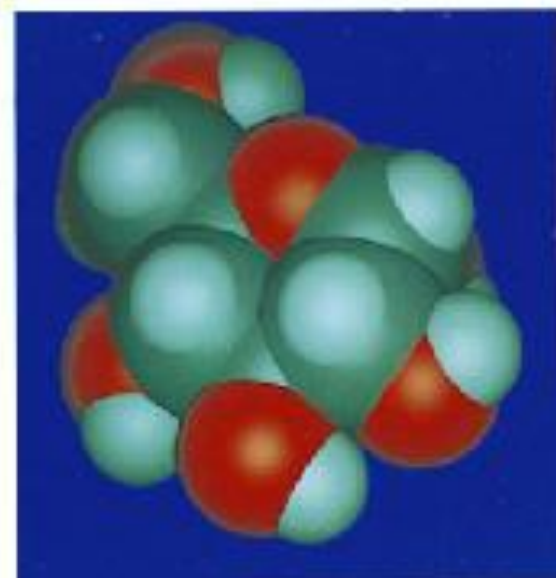
≡



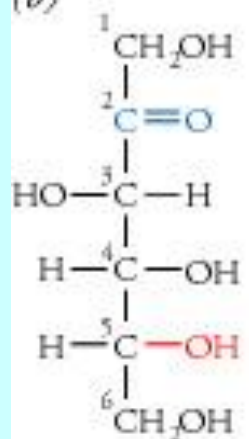
⇌



$\alpha$ -D-Glucopiranosio  
(proiezione di Haworth)

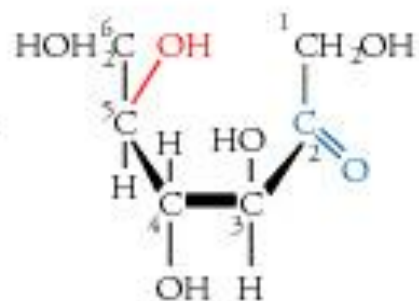


(b)

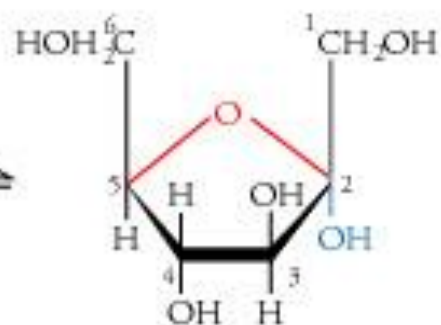


D-Fruttosio  
(forma lineare)

≡



⇌

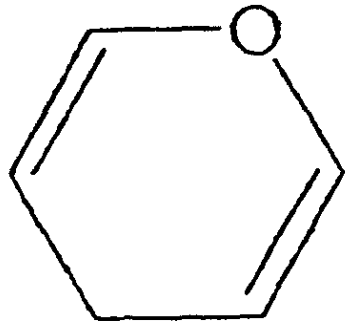


$\alpha$ -D-Fruttofuranosio  
(proiezione di Haworth)

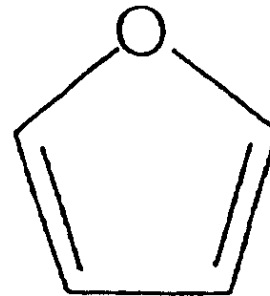


**PIRANOSI** = anelli esagonali, analoghi del **Pirano**

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



**Pirano**

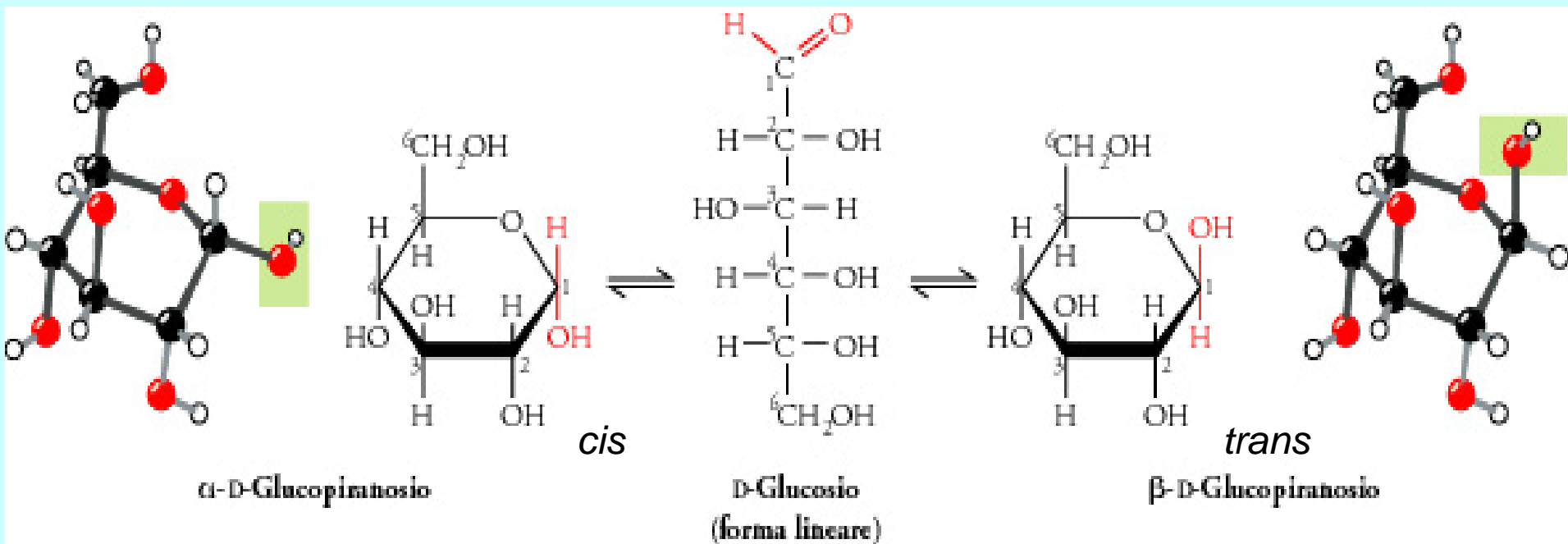


**Furano**

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

Invece 2 possibili conformazioni

**A SEDIA    a    BARCA**

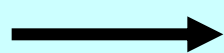


- La forma  $\alpha$  ha una rotazione ottica specifica = + 113 °
- La forma  $\beta$  ha una rotazione ottica specifica = + 19 °

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

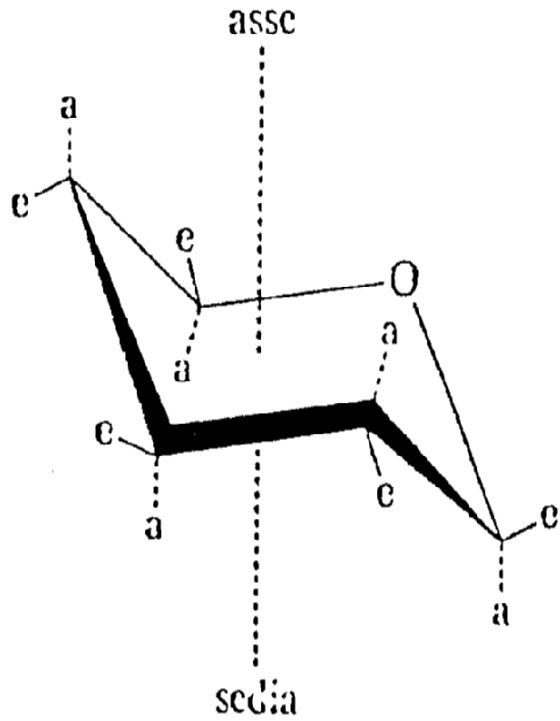
**una miscela costituita per 2/3 da  $\beta$  glucosio e per 1/3 da  $\alpha$  glucosio**

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

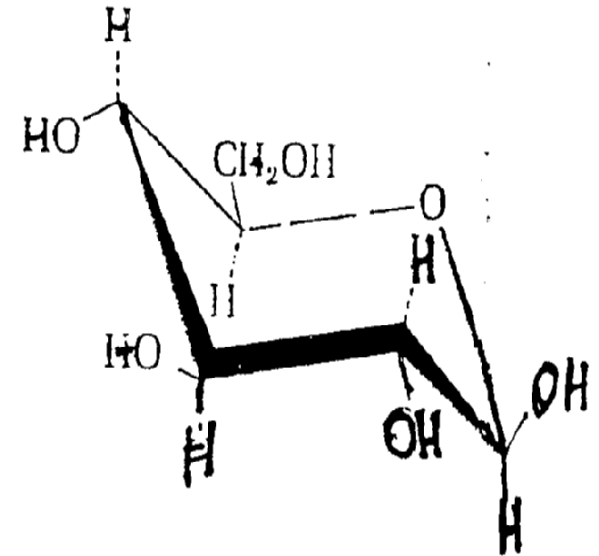
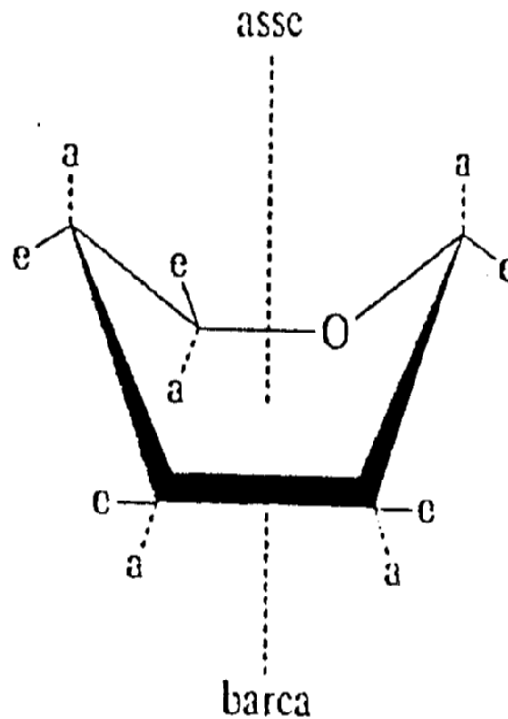


minore ingombro sterico

## SEDIA



## BARCA



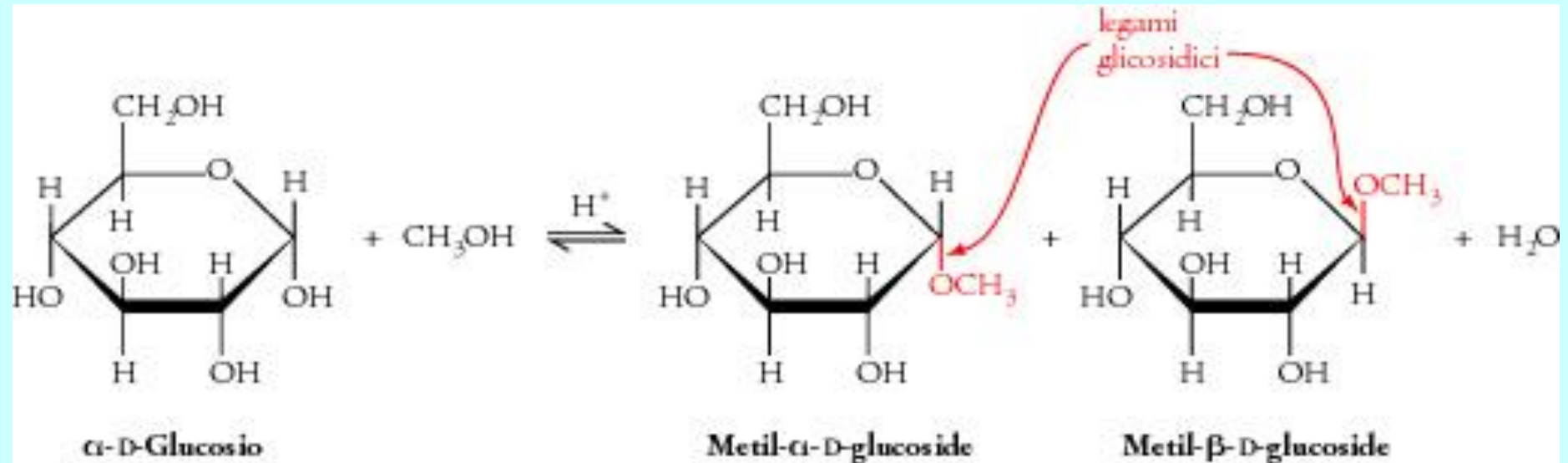
a = legame assiale  
e = legame equatoriale

- *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  $\text{H}_2\text{O}$  (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  $\alpha$  e  $\beta$
- 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

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

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

il C4 del glucosio

Il lattosio ha il C1 anomero del Glu

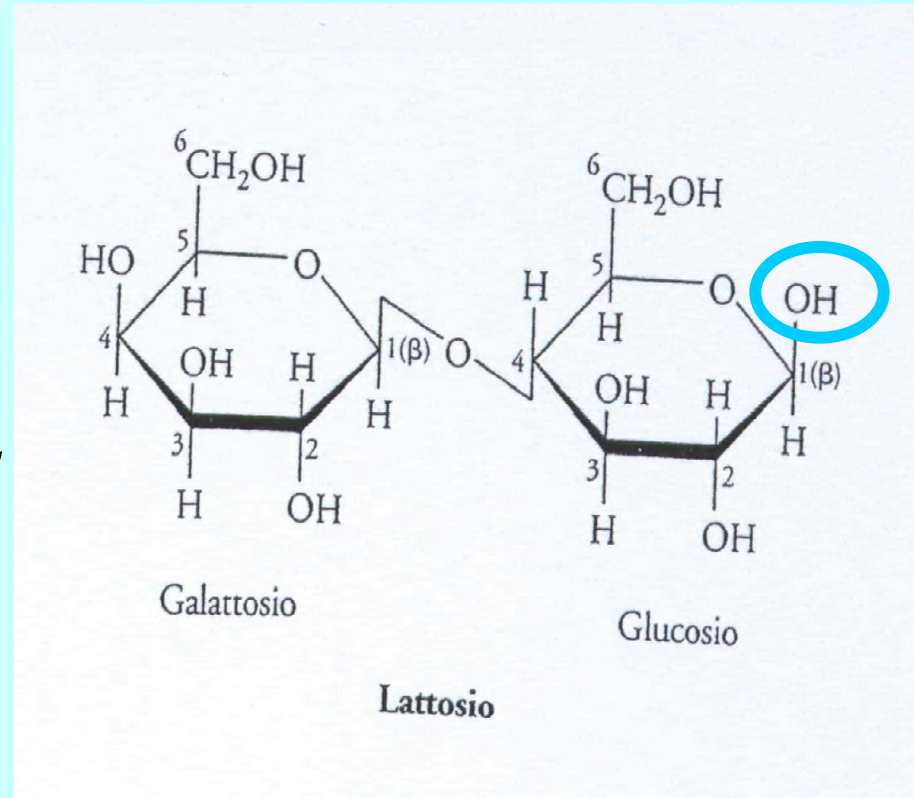
libero da legame

**→** è uno **Zucchero riducente**

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

*(o Benedict)*

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



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

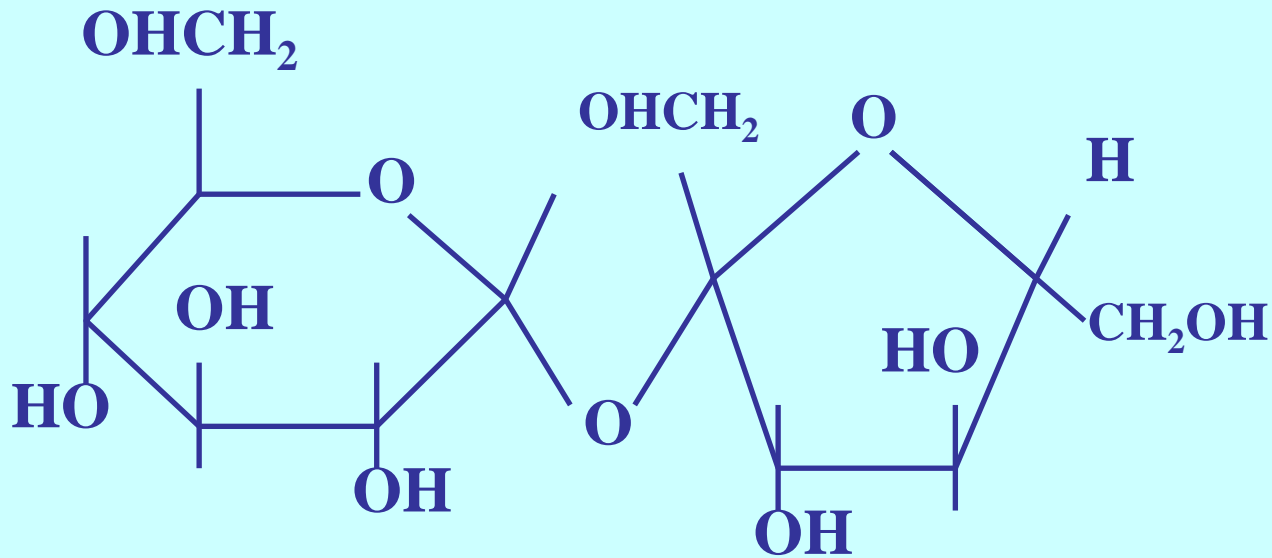
$\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSIL (1  $\rightarrow$  2)  $\beta$ - FRUTTOFURANOSIDE

È il disaccaride + abbondante

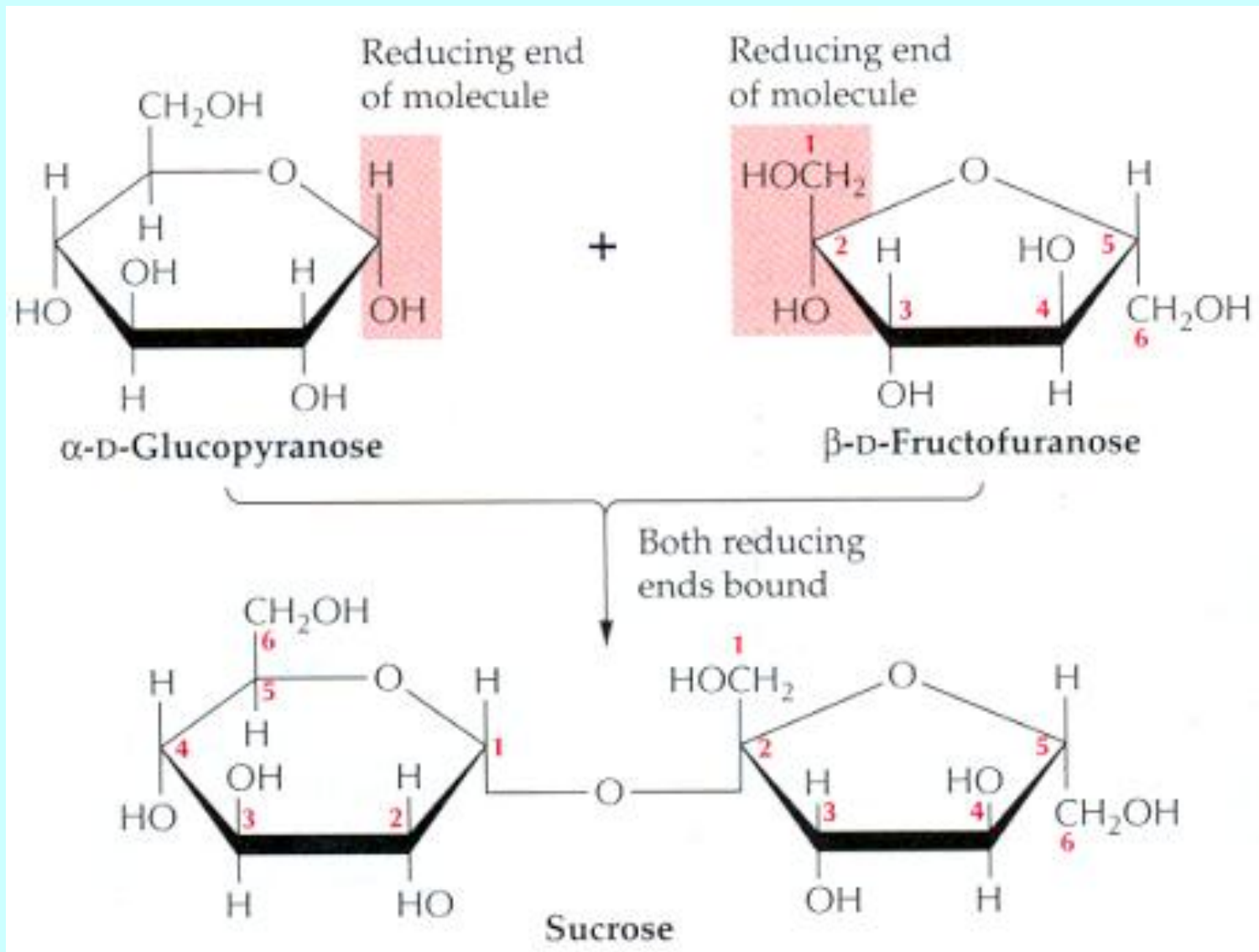
È la forma di trasporto degli zuccheri nella pianta

Il legame glicosidico coinvolge entrambi i C anomerici:

**→ Non è uno  
zucchero riducente**



# Il Saccarosio



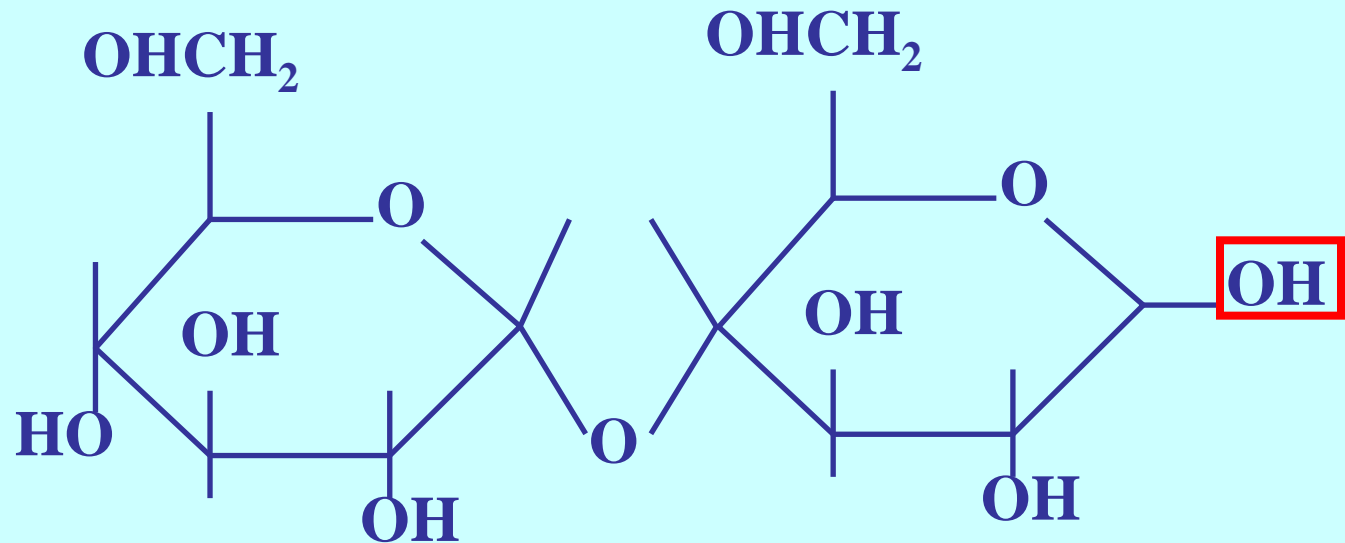
**il saccarosio non è uno zucchero riducente**

## II MALTOSIO

è il disaccaride prodotto dall'idrolisi dell'amido

È uno zucchero riducente in quanto ha una estremità anomeric libera

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



# POLISACCARIDI

Sono ampiamente distribuiti in natura

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

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

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

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

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

**AMIDO** caratteristico delle cellule vegetali:

(Tuberi di patata, semi di grano)

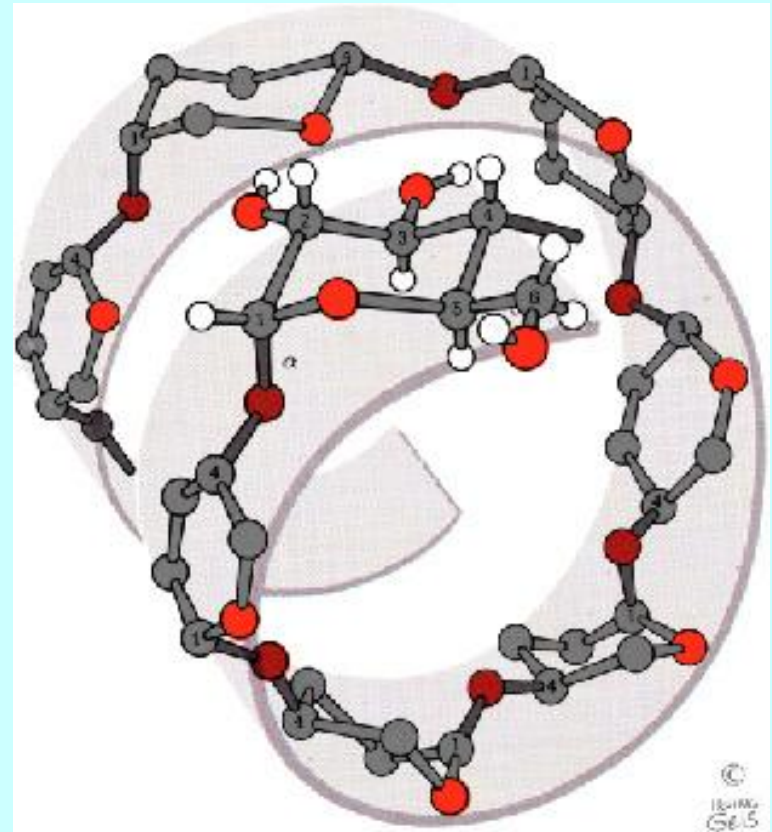
- rappresenta una riserva di energia
- È costituito solo da unità di GLUCOSIO
- 2 tipi di molecole: *Amilosio e Amilopectina*, omopolisaccaridi

appartenenti alla classe generale dei glucani, i polimeri del glucosio

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

è una catena lineare di legami  $\alpha$ -1,4

non è solubile in  $H_2O$  ma forma micelle idratate in cui la molecola ha una conformazione elicoidale che si aggrega irregolarmente.



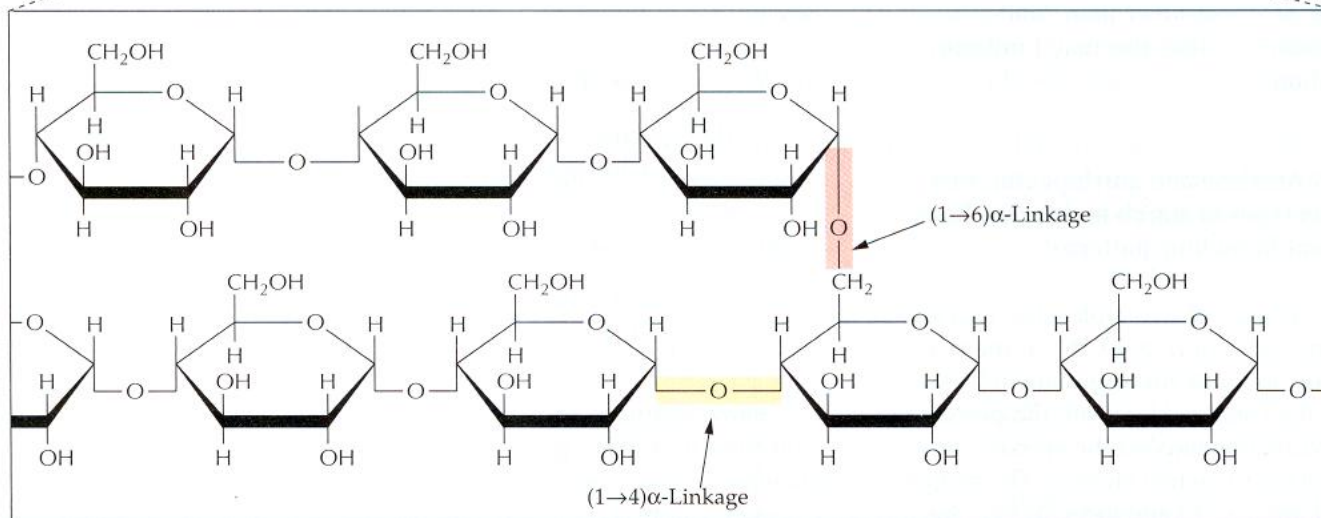
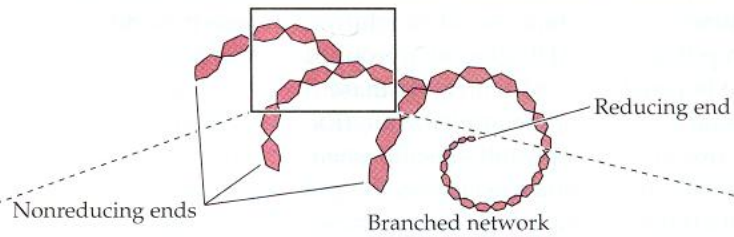
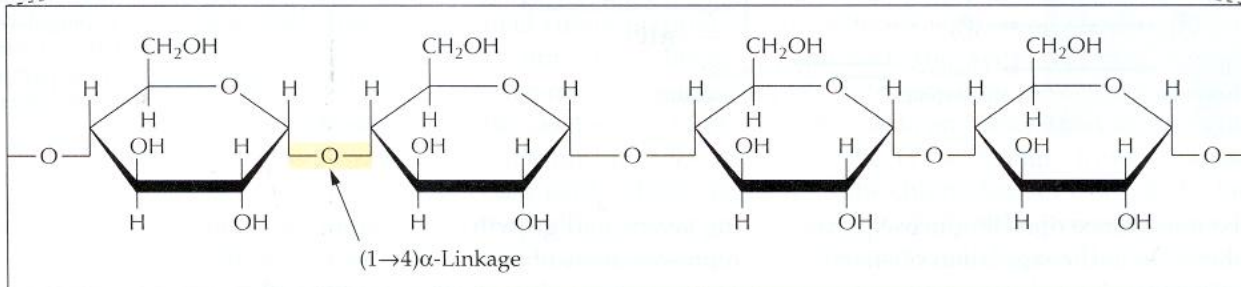
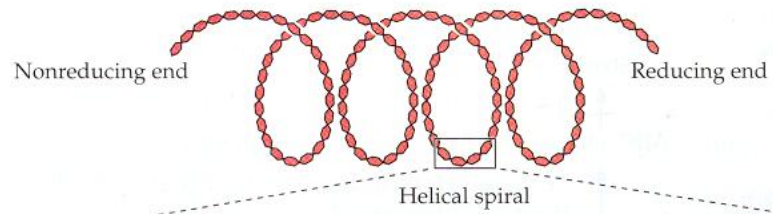
**Amilopectina** costituisce l'80% dell'amido

residui di GLU uniti da legami  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) con ramificazioni che iniziano

con legame  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) e sono in media ogni 24-30 residui di GLU della catena lineare

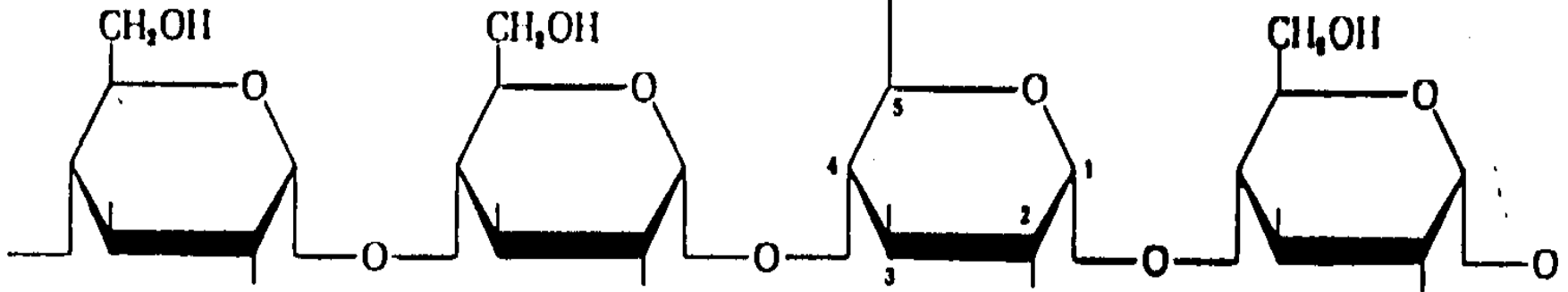
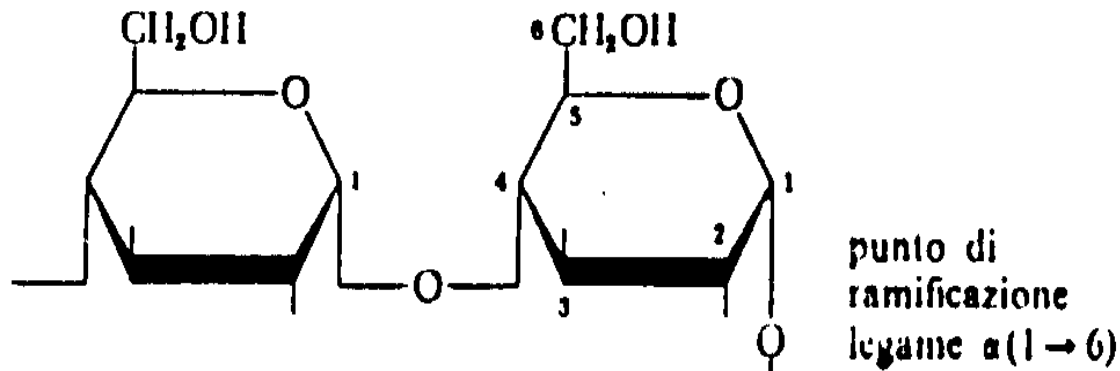
- Le molecole di amilopectina sono tra le più grandi esistenti in natura

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



# AMILOPECTINA

ramificazione



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



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

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

Le  **$\alpha$ -amilasi**:

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

Le  **$\beta$ -amilasi**  $\Rightarrow$  Idrolisi successiva di maltosio

*$\alpha$  e  $\beta$ -amilasi non possono idrolizzare i legami i punti di ramificazione*

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

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

**$\Rightarrow$**  Idrolizza i legami delle ramificazioni

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

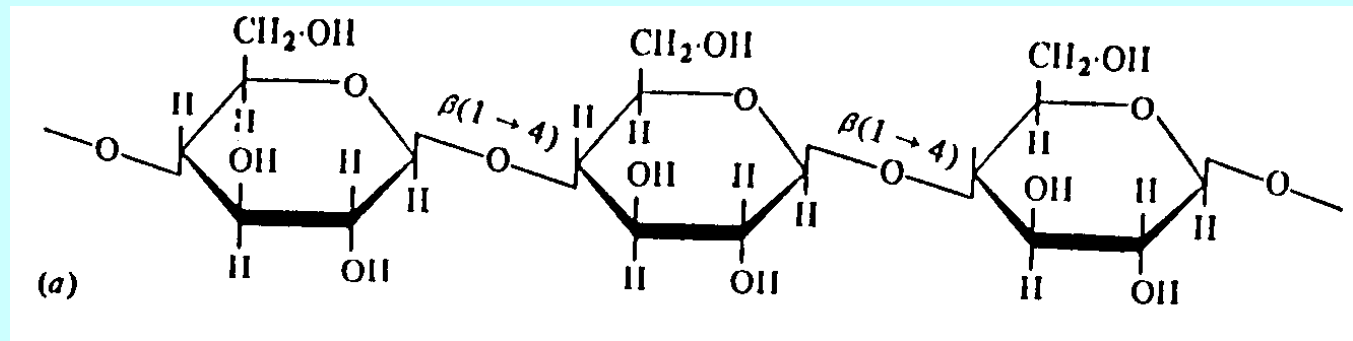
**$\Rightarrow$**  **miscela di glucosio e maltosio**

# CELLULOSA

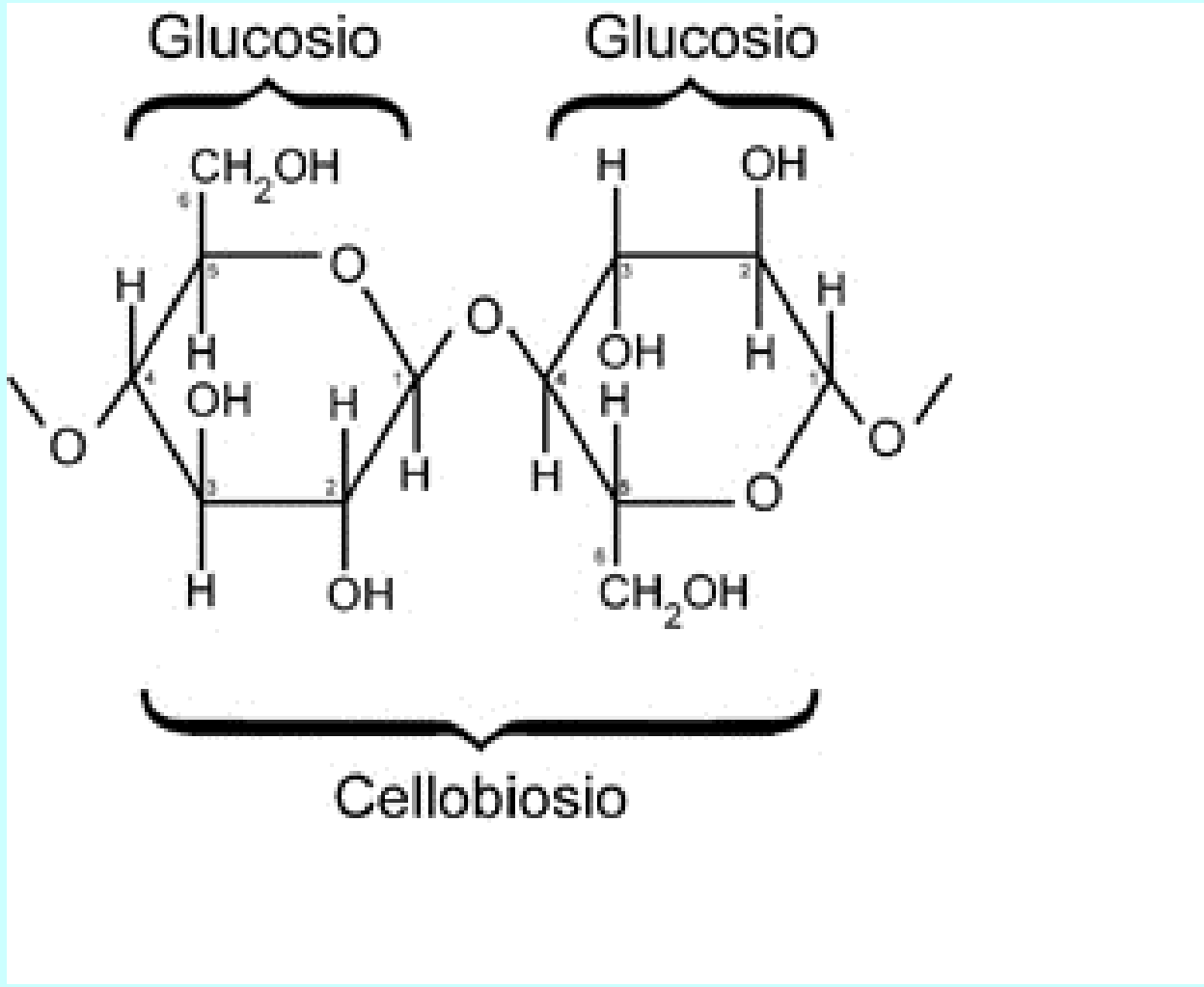
- È il principale costituente del legno  
circa il 40-45% di sostanza secca
- È situata soprattutto nella parete primaria
- Si trova nei vegetali superiori e inferiori  
(briofite, alghe, funghi) ed in alcuni  
organismi animali (tunicati)



- È un polisaccaride:  
per idrolisi parziale  
→ **CELLOBIOSIO**  
(disaccaride)  
per idrolisi totale  
→ **GLUCOSIO**



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



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

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

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

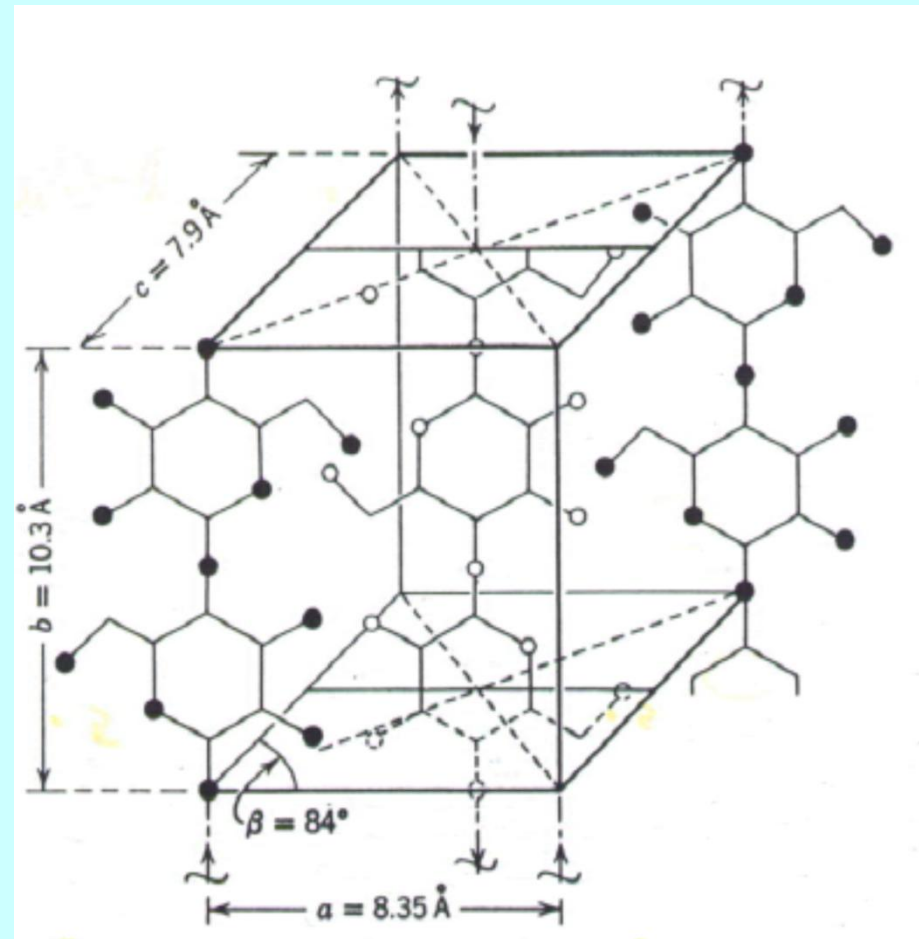
Una catena centrale è sfalsata

Essendo i GLU ruotati di  $180^\circ$

- 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

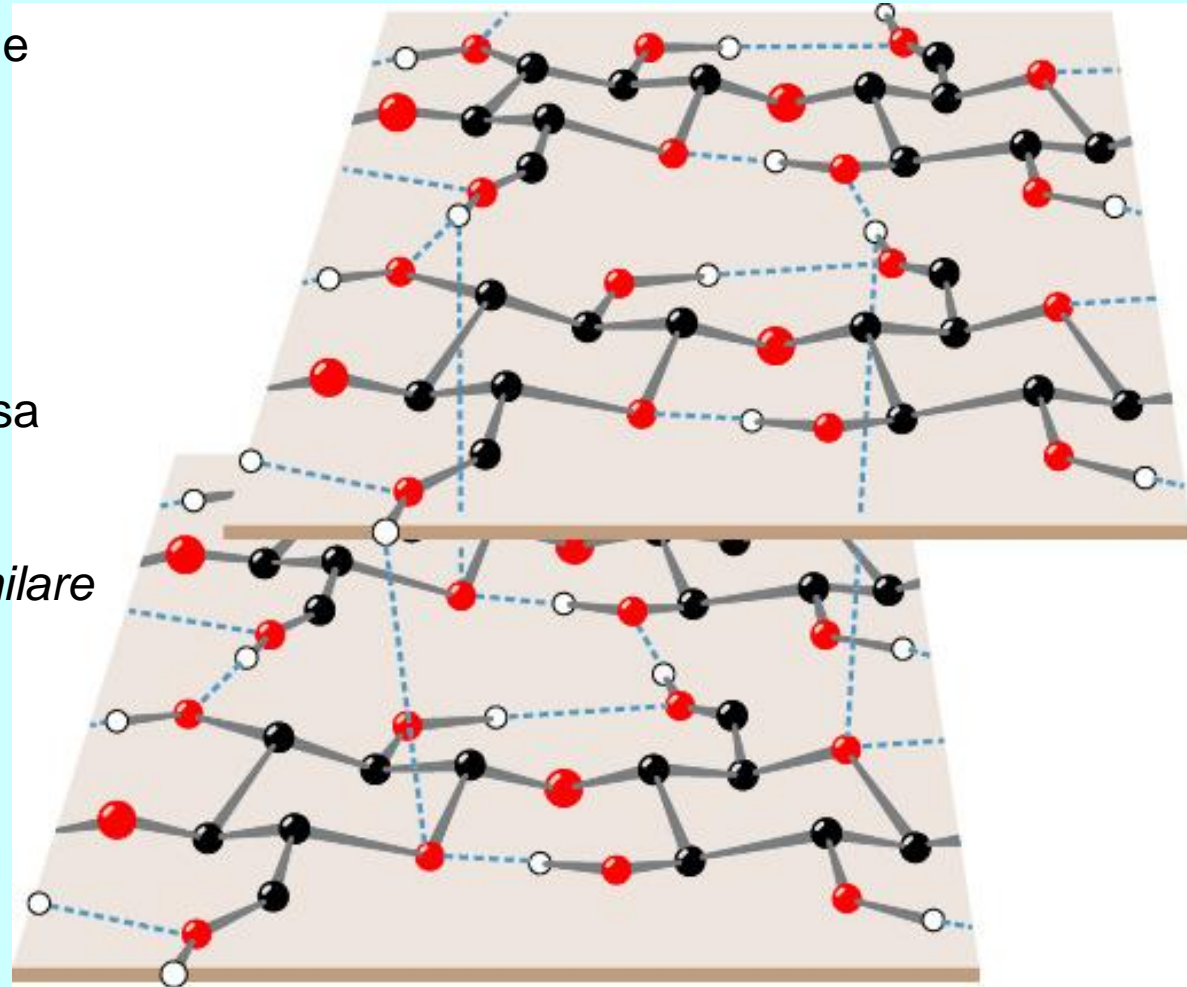
Le amilasi non sono in grado di attaccare i legami della cellulosa



*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  $\beta$ -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**

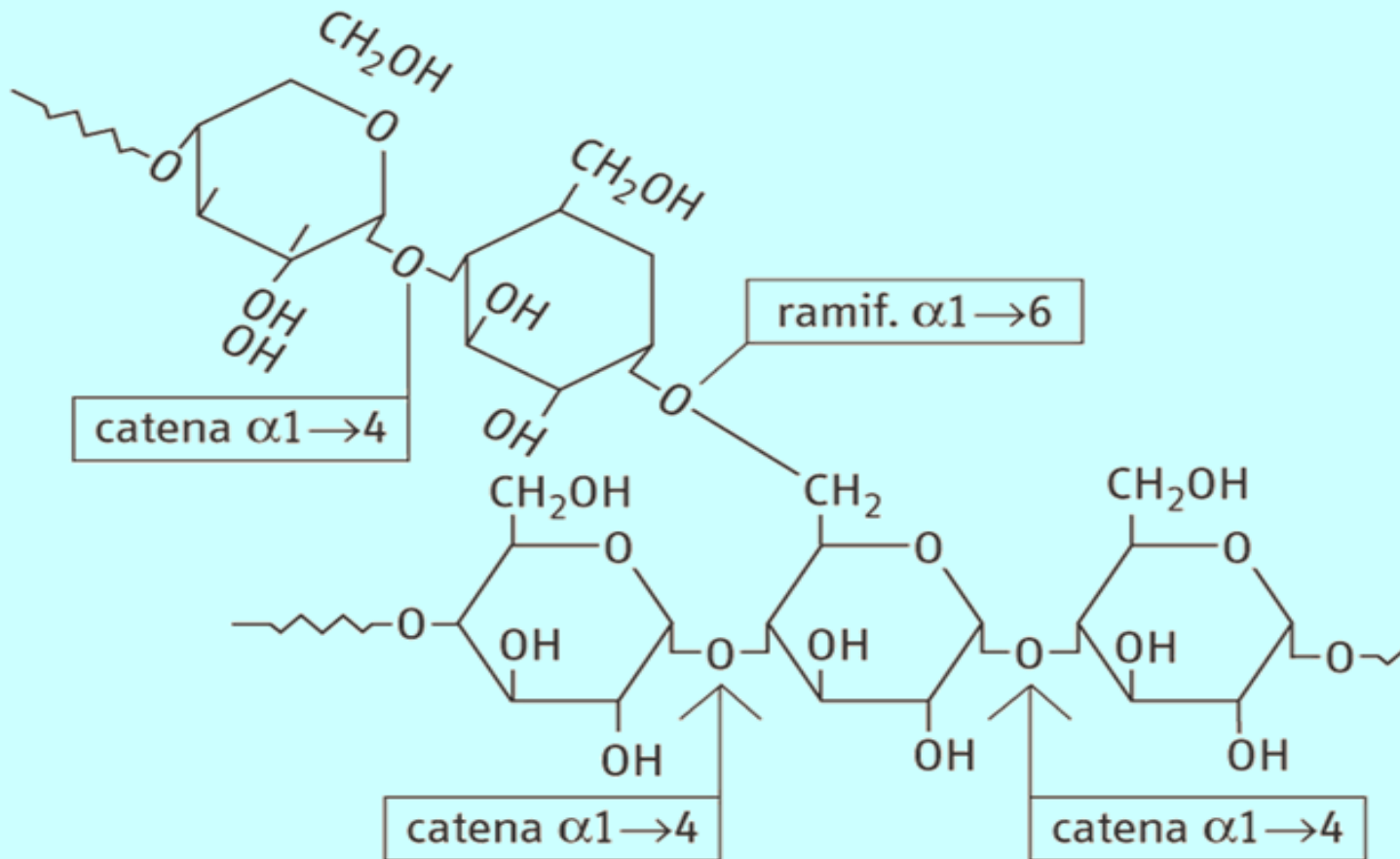
È la principale riserva di carboidrati nelle cellule animali

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

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



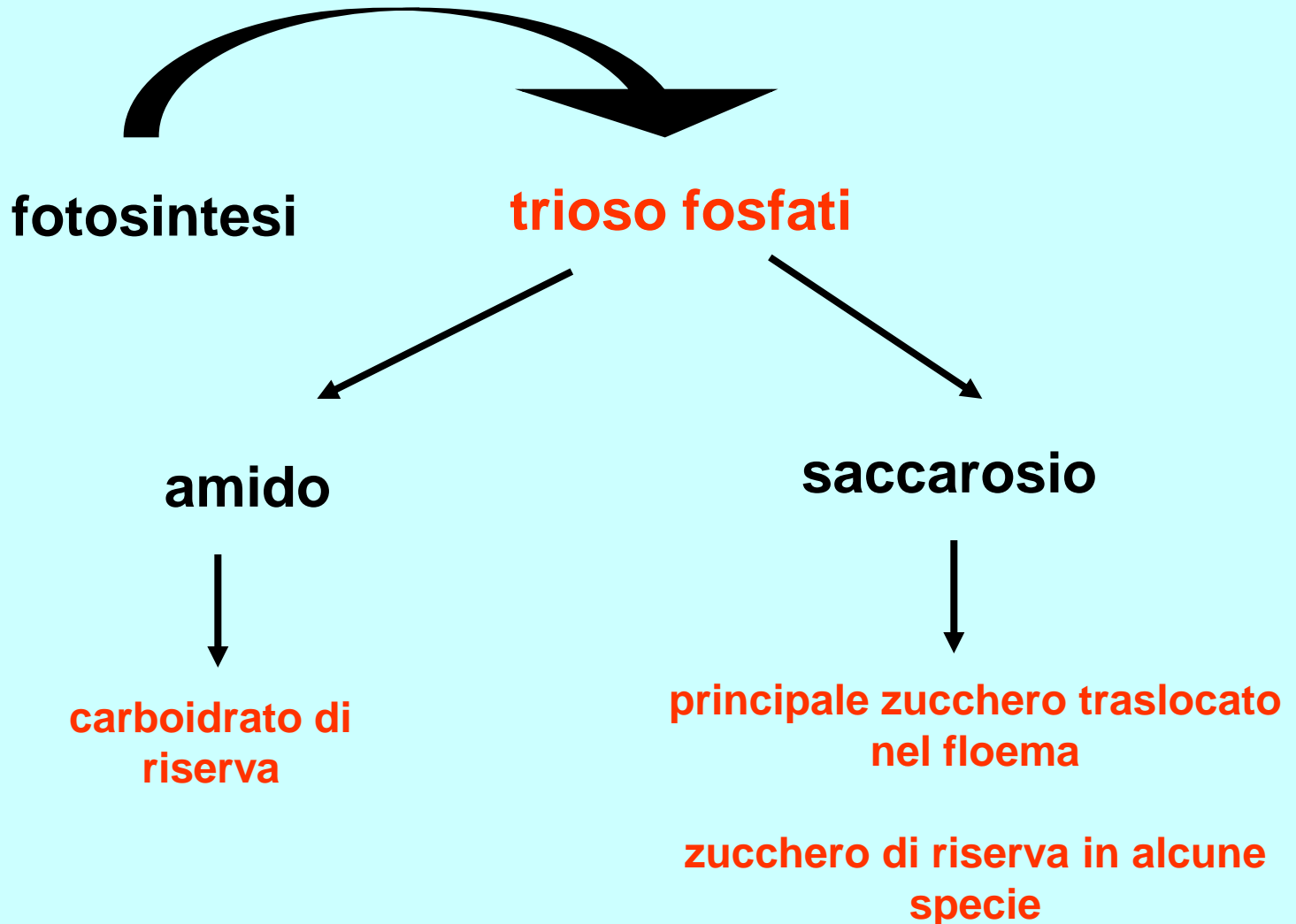
il glicogeno epatico viene scisso in molecole di glucosio che il sangue riporta ai muscoli



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

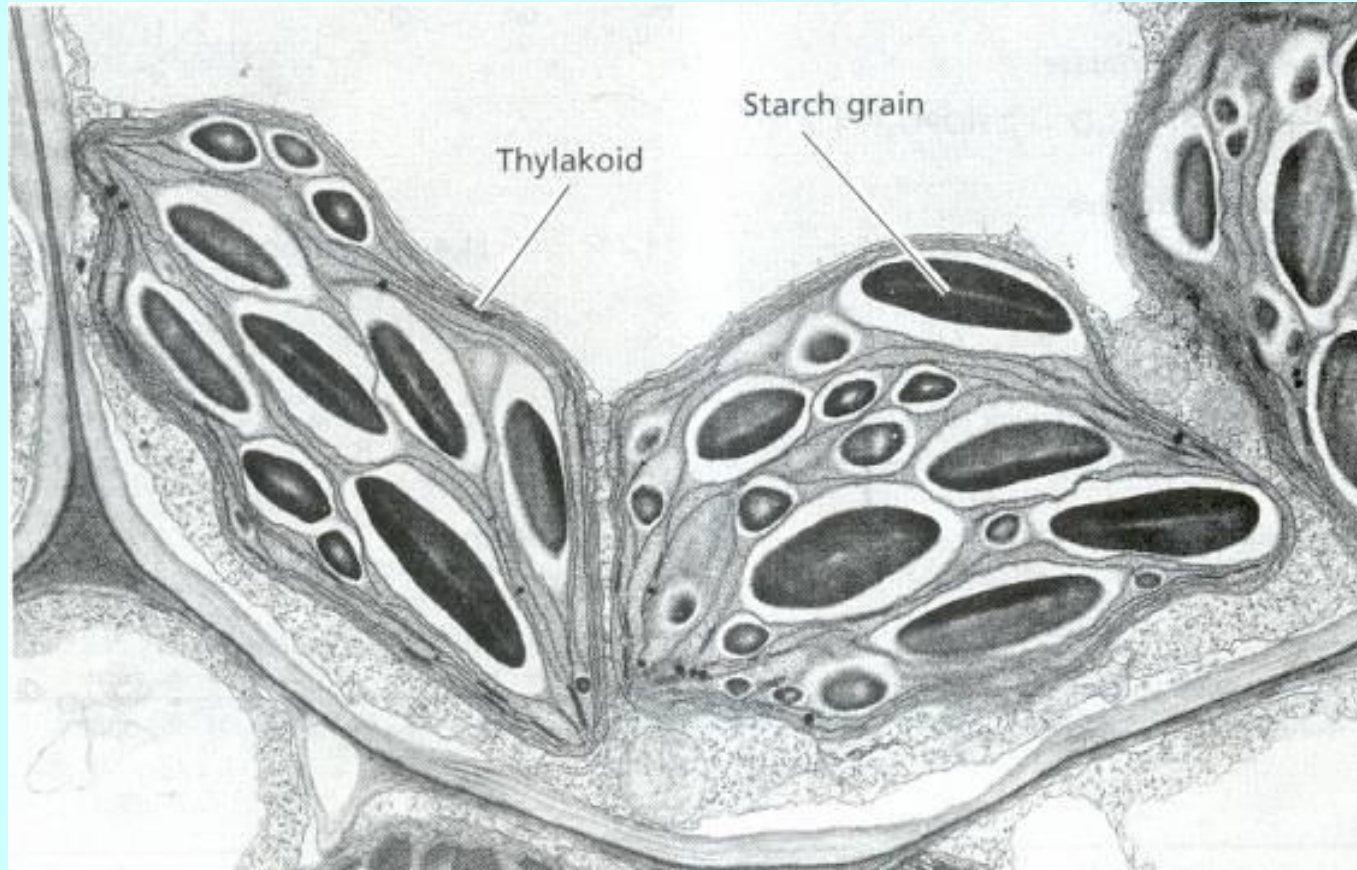
I legami  $\alpha$ -1,6 delle ramificazioni si ripetono ogni 8-12 unità di glucosio

# sintesi amido e saccarosio





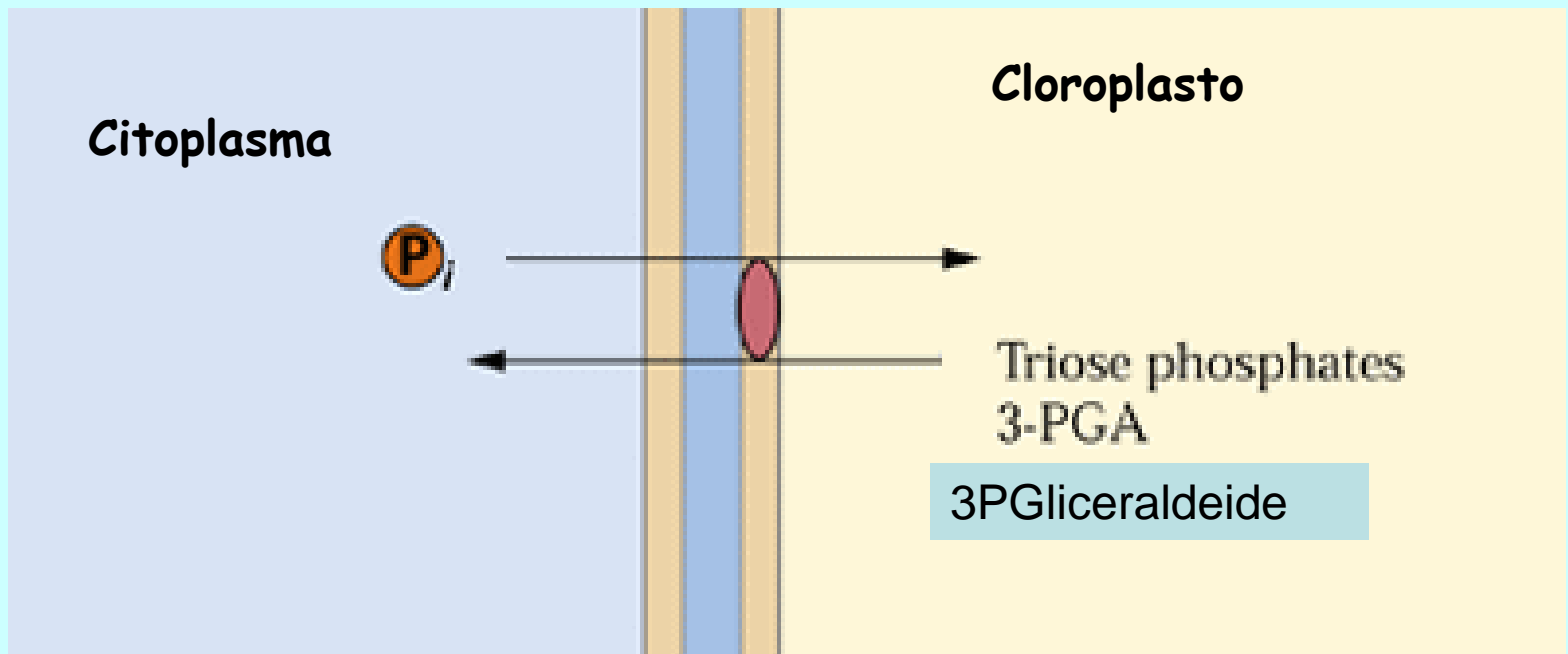
la sintesi dell'**amido** avviene nei cloroplasti



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

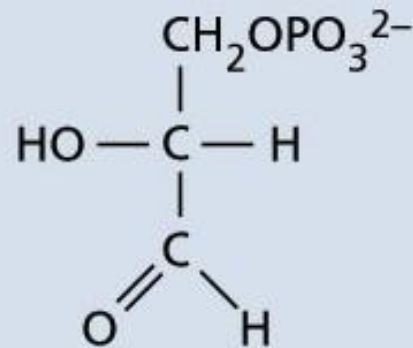
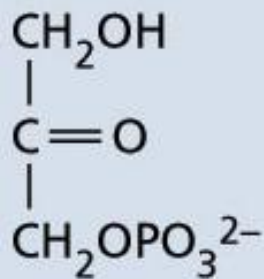
### 1. *Phosphate/triose phosphate translocator*

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

## isomerizzazione

### 2. *Triose phosphate isomerase*

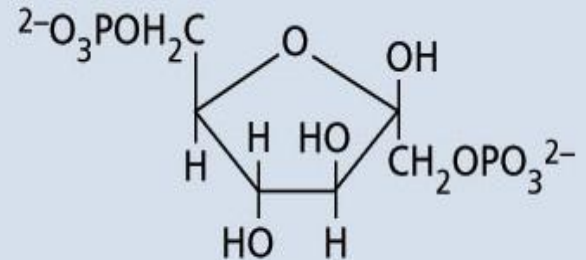
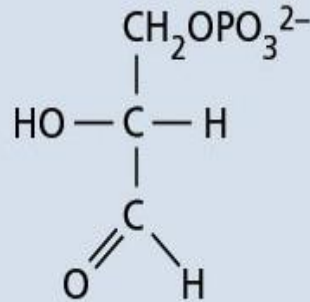
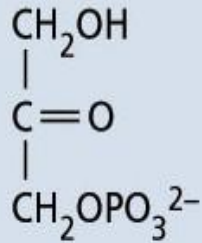
Dihydroxyacetone-3-phosphate → glyceraldehyde-3-phosphate



## formazione del fruttosio 1,6-bisfosfato

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

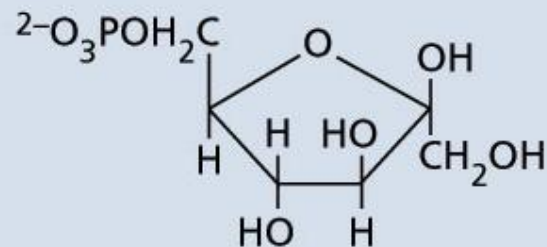
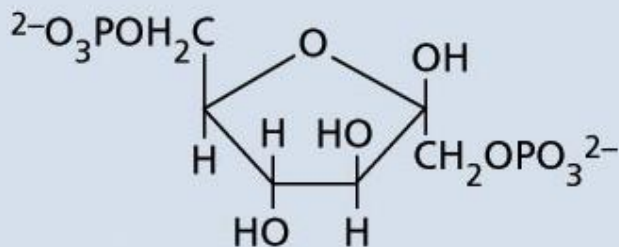
Dihydroxyacetone-3-phosphate + glyceraldehyde-3-phosphate → fructose-1,6-bisphosphate



## formazione del fruttosio 6-fosfato

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

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

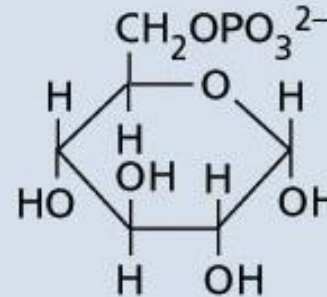
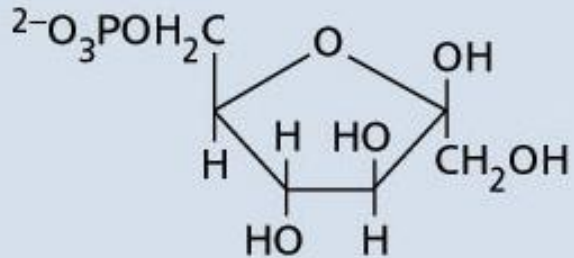


# isomerizzazione

5. *Hexose phosphate isomerase*

Fructose-6-phosphate →

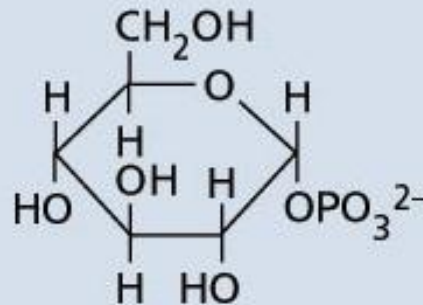
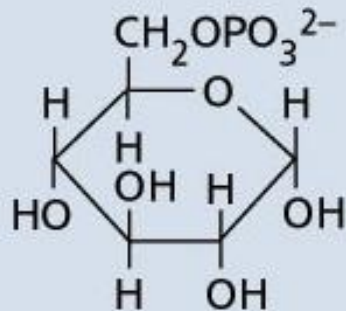
glucose-6-phosphate



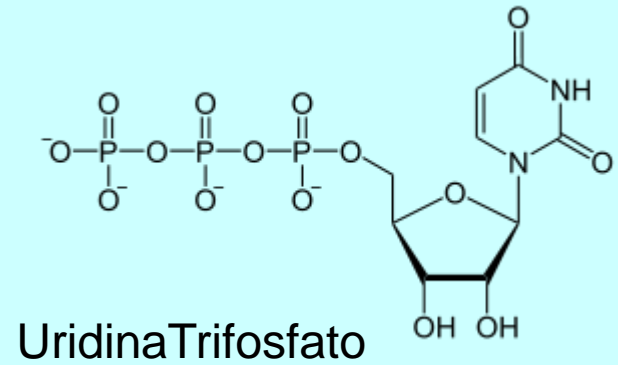
# formazione del glucosio 1-fosfato

6. *Phosphoglucomutase*

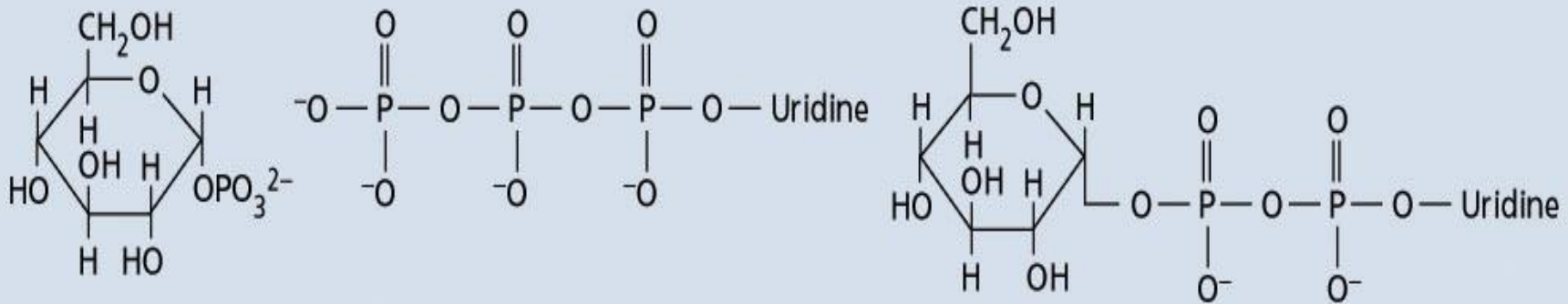
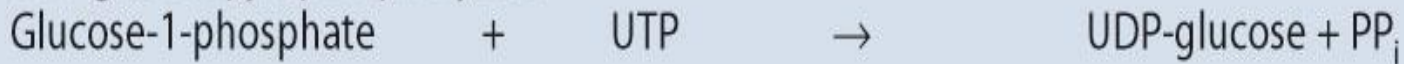
Glucose-6-phosphate → glucose-1-phosphate



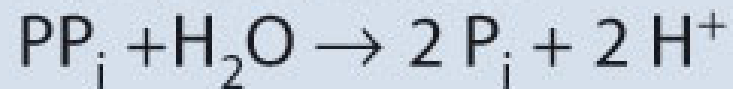
# formazione dell'UDP-glucosio



## 7. UDP-glucose pyrophosphorylase



## 8. Pyrophosphatase

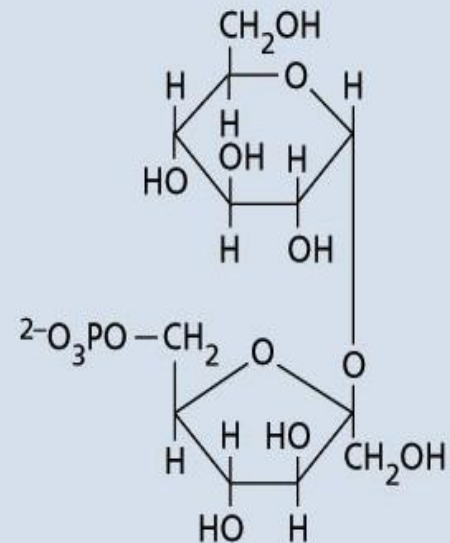
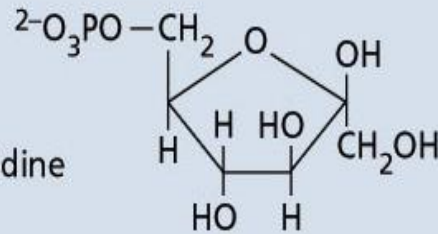
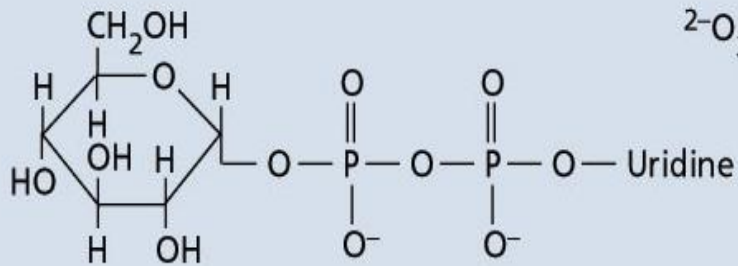


## formazione del saccarosio 6-fosfato:

*saccarosio P sintasi*: reazione irreversibile

### 9. Sucrose phosphate synthase

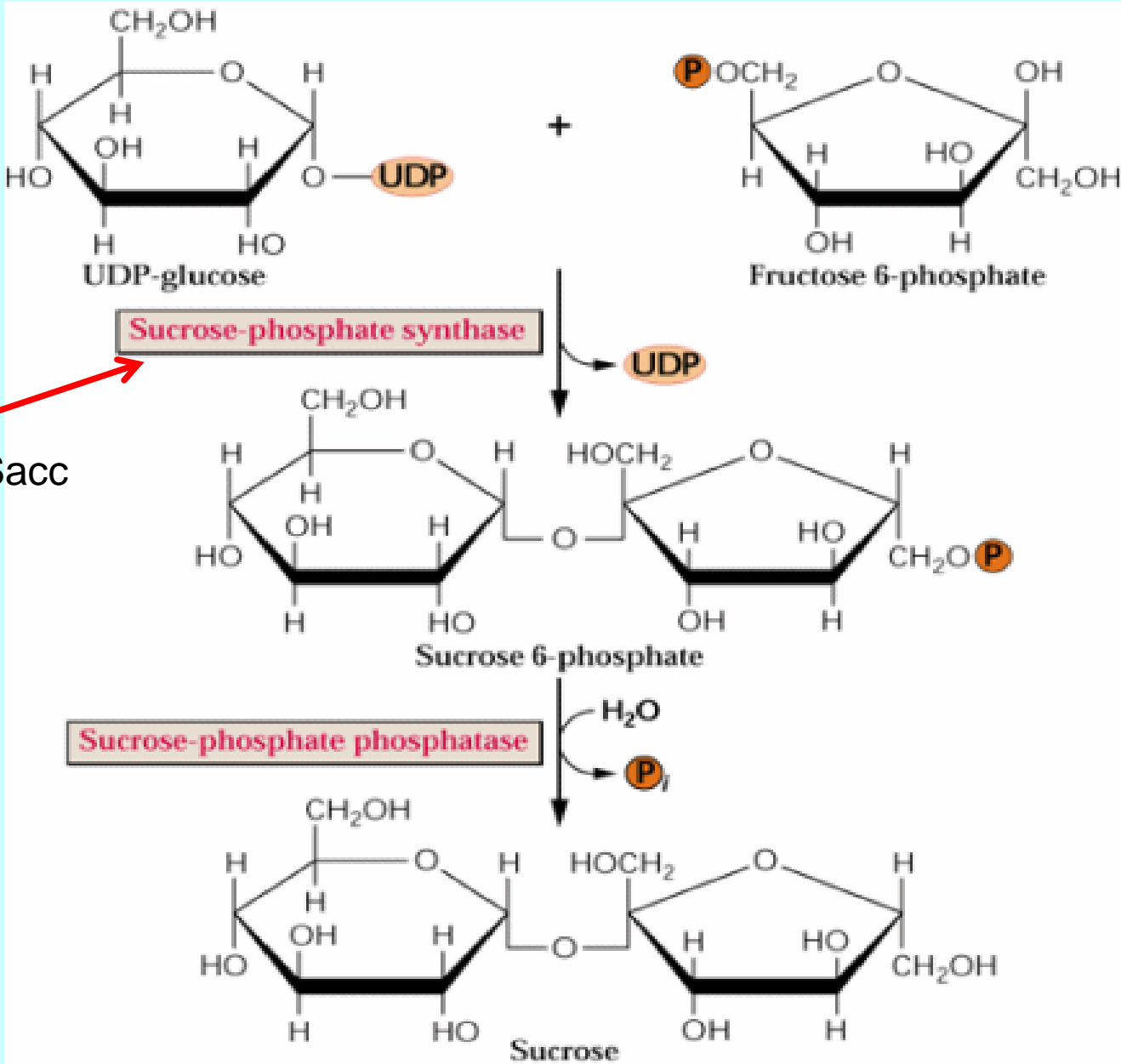
UDP-glucose + fructose-6-phosphate → UDP + sucrose-6-phosphate



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

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

# attività saccarosio fosfato sintasi



E. inibito da  
accumulo di Sacc

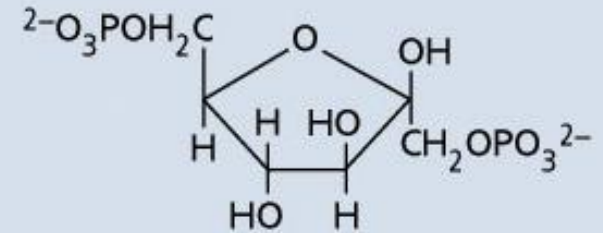
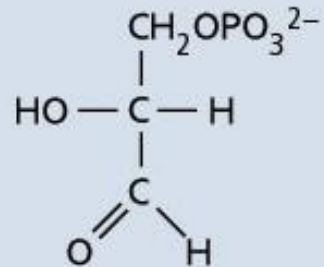
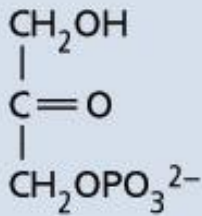


# sintesi dell'amido

## formazione del fruttosio 1,6 bisfosfato

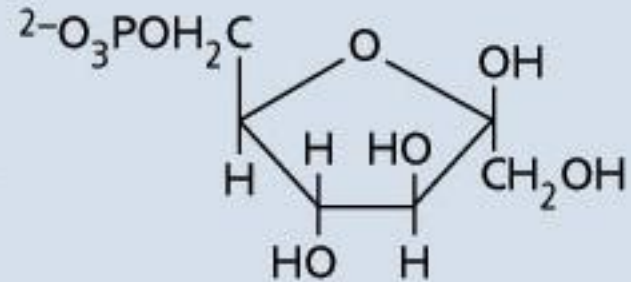
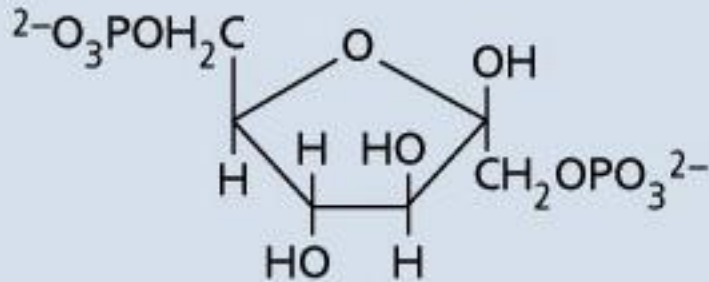
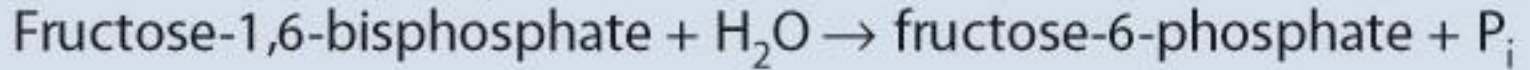
### 1. *Fructose-1,6-bisphosphate aldolase*

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



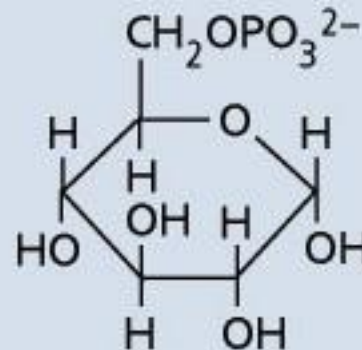
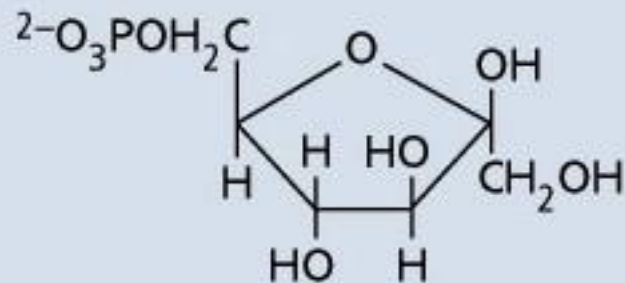
# il fruttosio 1,6 bisfosfato viene convertito a fruttosio 6-fosfato

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



## formazione del glucosio 6-fosfato

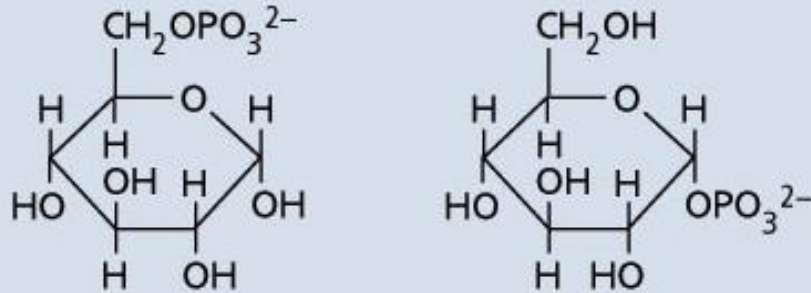
### 3. *Hexose phosphate isomerase*



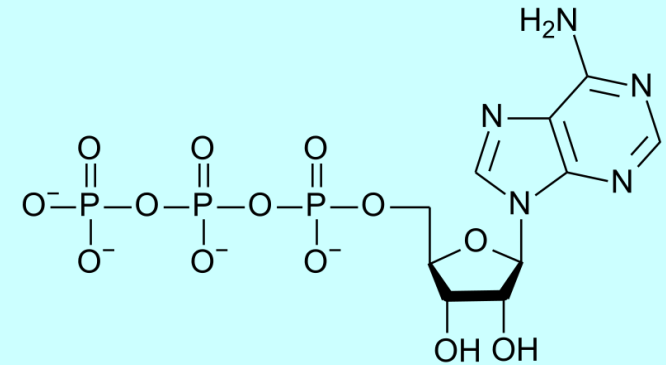
# il glucosio 6-fosfato viene convertito in glucosio 1-fosfato

## 4. Phosphoglucomutase

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



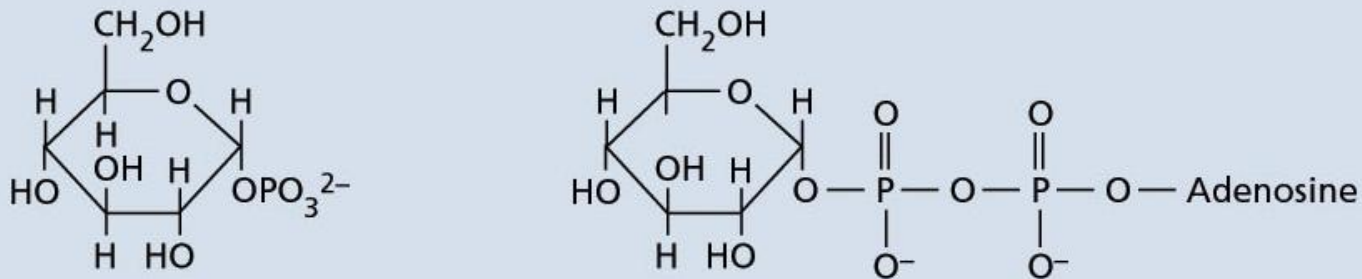
## formazione dell'ADP-glucosio



Adenosina trifosfato

## 5. ADP-glucose pyrophosphorylase

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



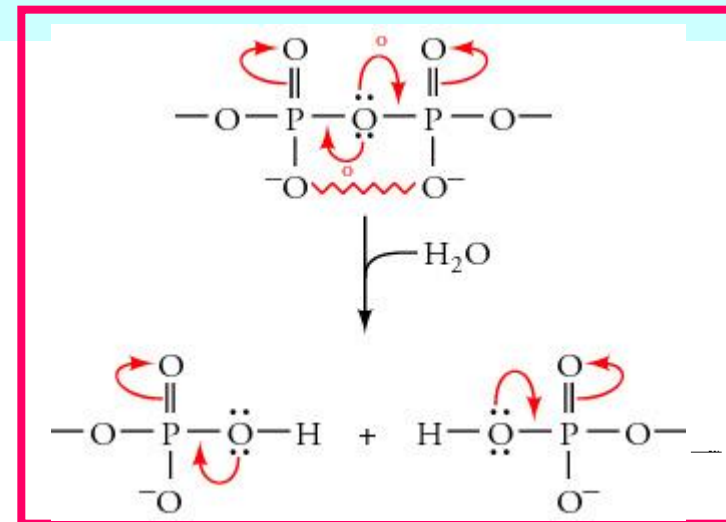
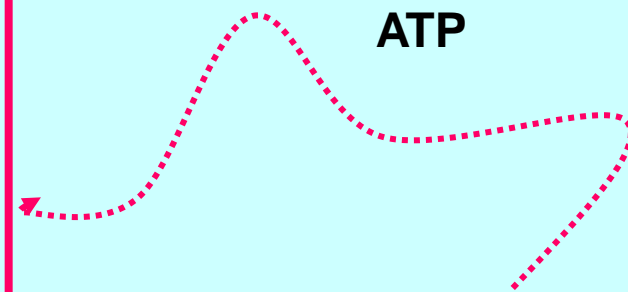
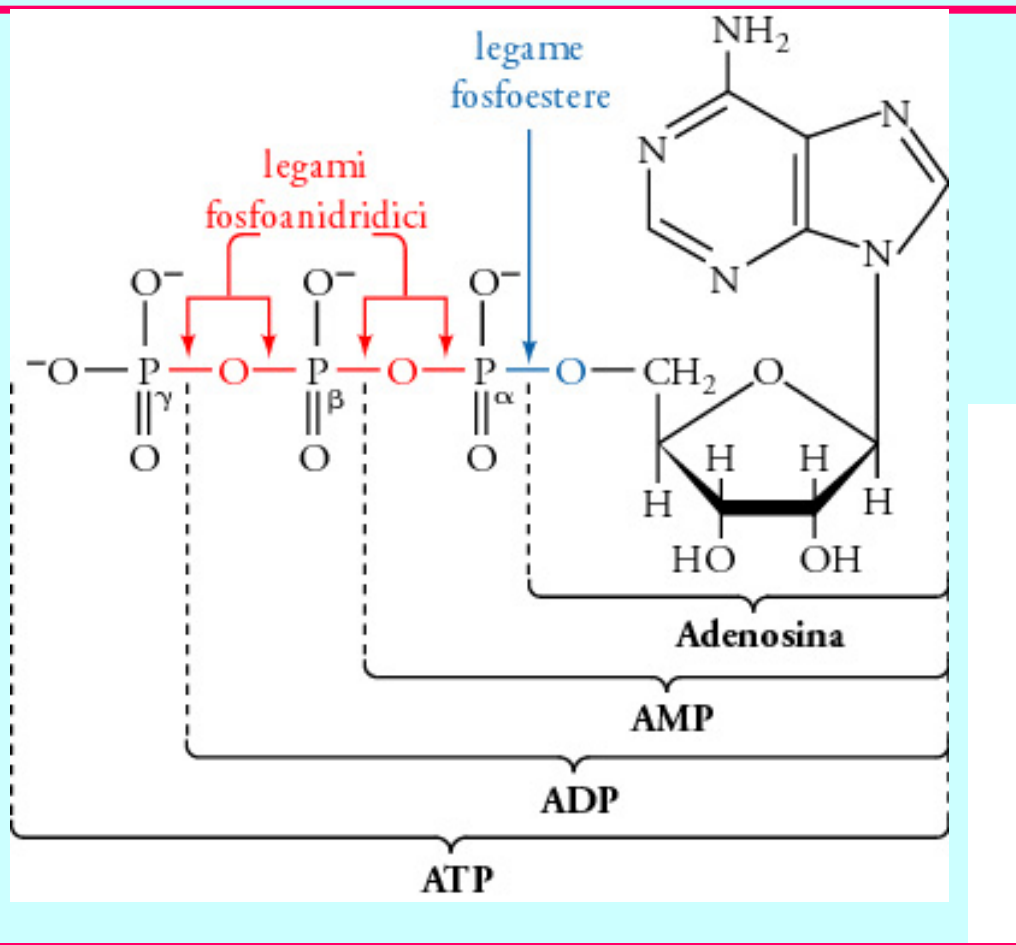


Figura 13.4

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

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

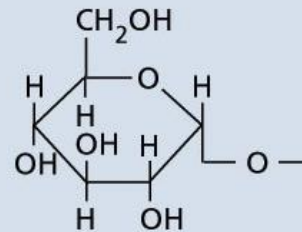
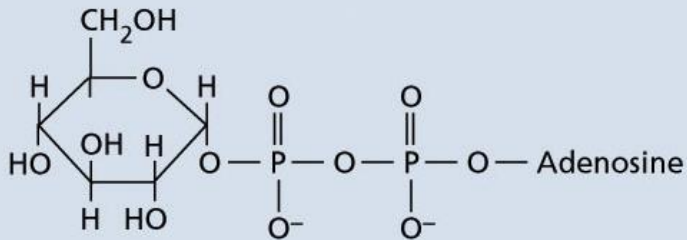
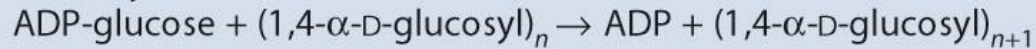
$$-7 \text{ Kcal/mole}$$

## 6. Pyrophosphatase

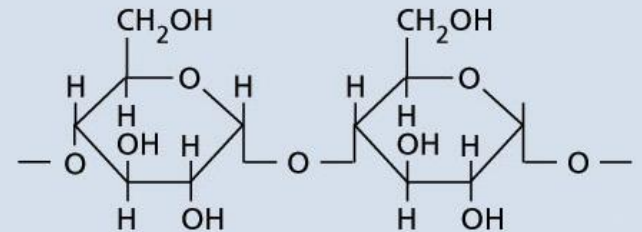


**l'ADP-glucosio reagisce con l'estremità non riducente di una catena di amido**

## 7. Starch synthase

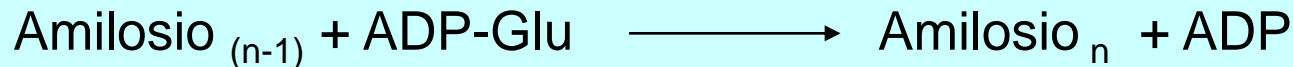


Nonreducing end of a starch chain with  $n$  residues



Elongated starch with  $n + 1$  residues

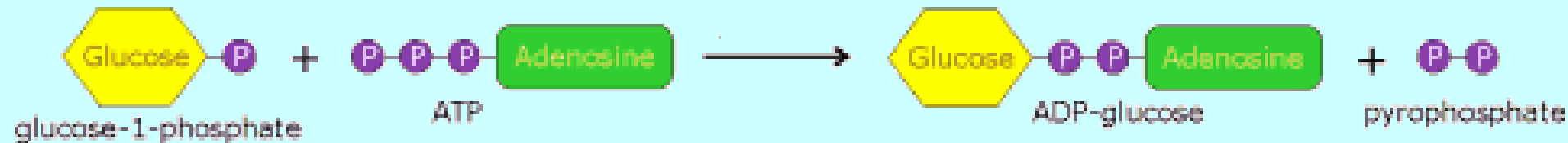
## Amido Sintasi



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

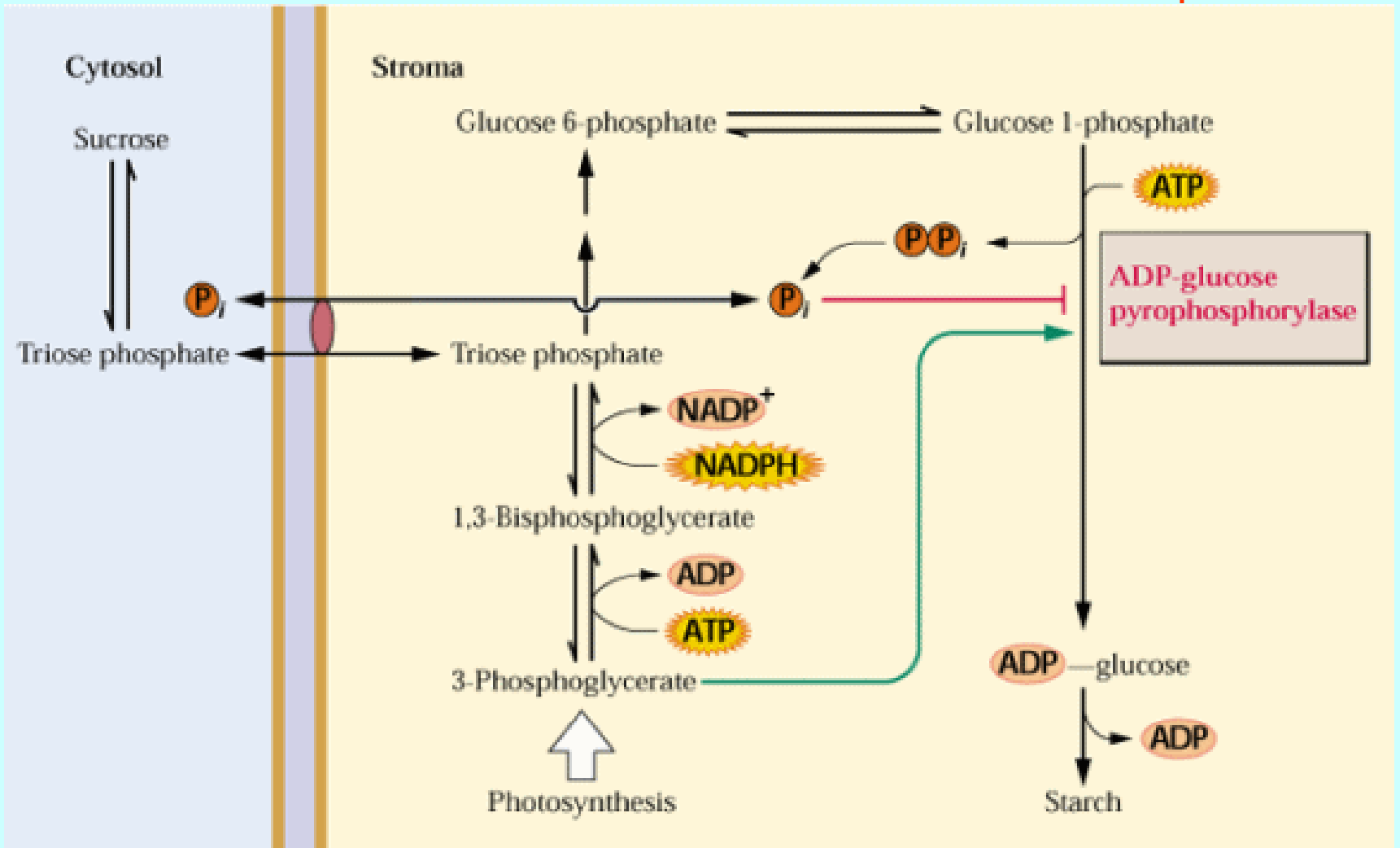
Le molecole di amido pre-esistenti fungono da primer per l'attacco della nuova molecola di  $\alpha$ -Glu

# 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



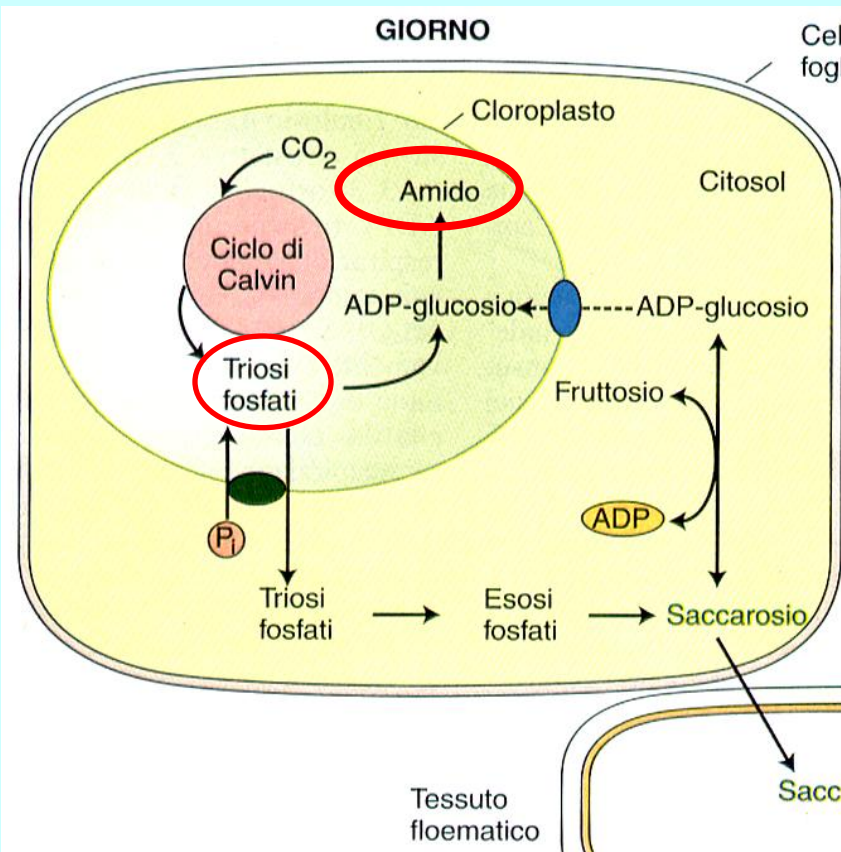
**Inizio periodo luminoso**

Bassa produzione fotosintati



Bassa produzione saccarosio

**SPS attiva**



**durante il giorno:**

Accumulo nel cloroplasto



attivazione ADPGlu-pirofosforilasi



**sintesi amido**

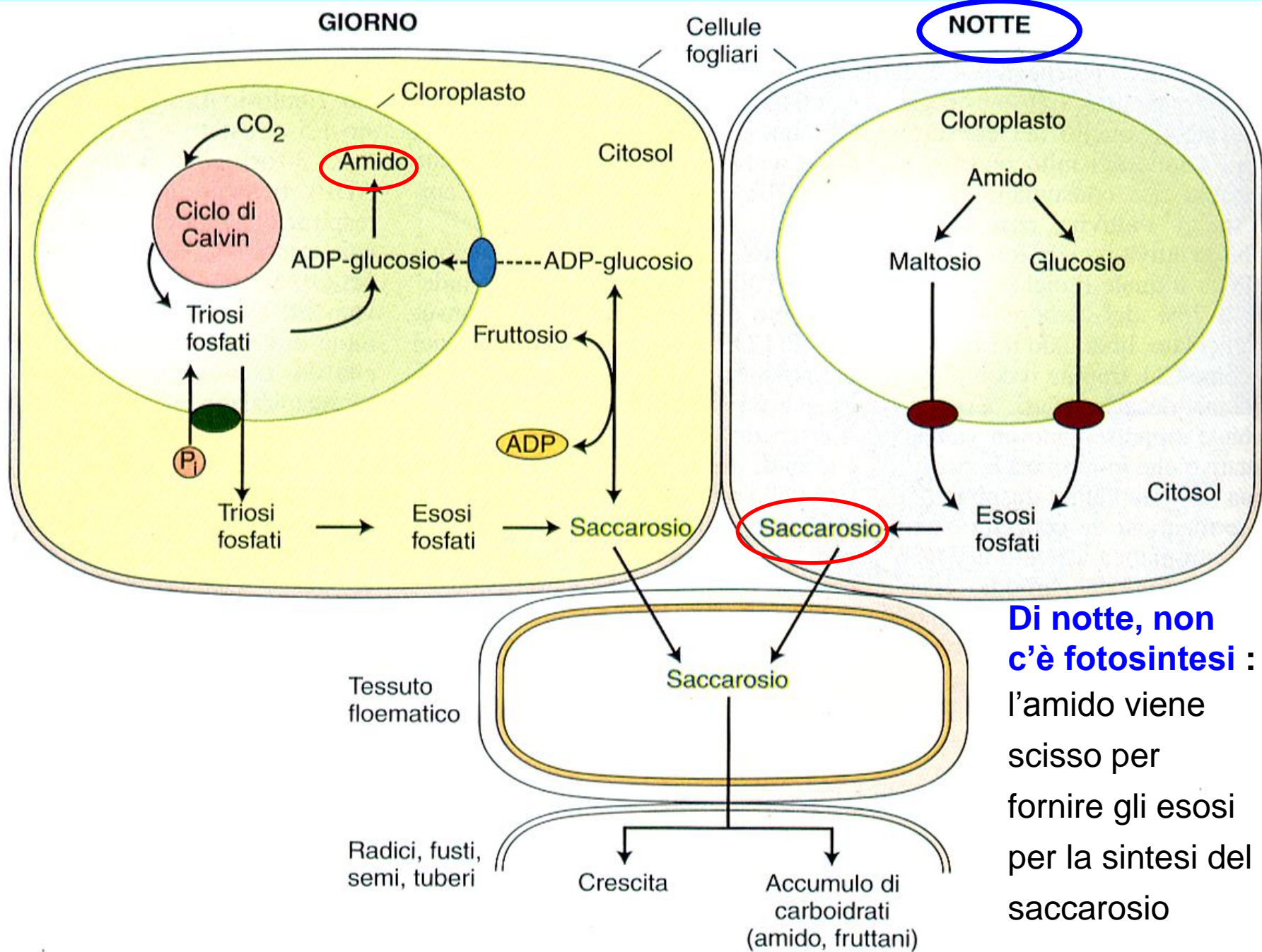


**Inibizione Sintesi Saccarosio**

***al tramonto***

**diminuisce la fotosintesi**





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