

I glucidi

Il presente materiale didattico è messo a disposizione degli studenti per facilitare la comprensione degli argomenti trattati nel corso delle lezioni e lo studio individuale.

Non sostituisce il libro di testo che rappresenta lo strumento fondamentale per lo studio della Biochimica Vegetale e Comparata.

Le immagini utilizzate sono tratte dai libri di testo consigliati:

- Introduzione alla Biochimica di Lehninger VI edizione (David L. Nelson, Michael M. Cox)
- Principles of Biochemistry V edition (Laurence A. Moran, Robert A Horton, Gray Scrimgeour, Marc Perry)
- Fundamentals of Biochemistry III edition (Voet D., Voet J.G., Pratt C.W.)
- Biochemistry and Molecular Biology of Plants I edition (Bob B. Buchanan, Wilhelm Gruissem, Russell L. Jones)
- Le basi della biochimica (Denise R. Ferrier)

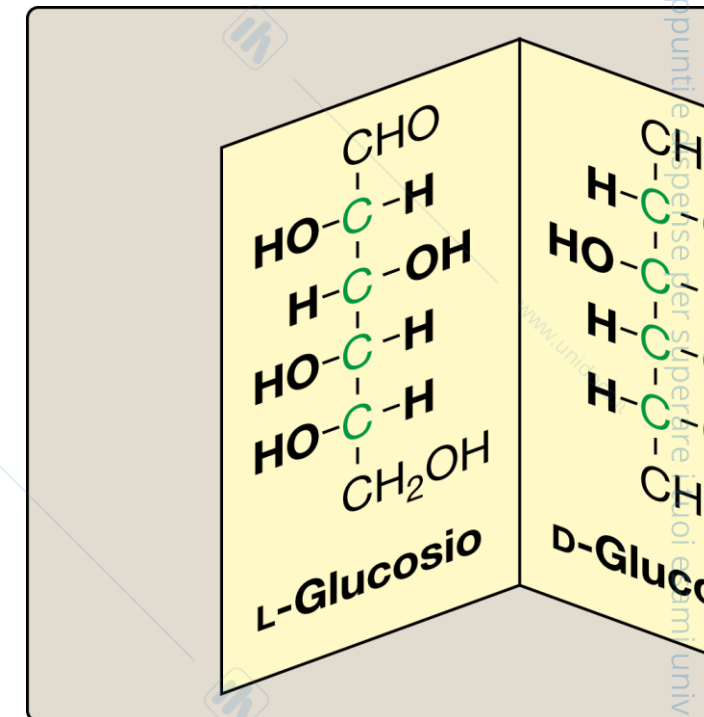
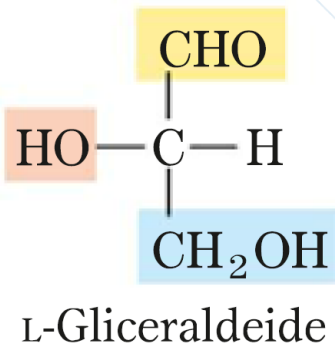
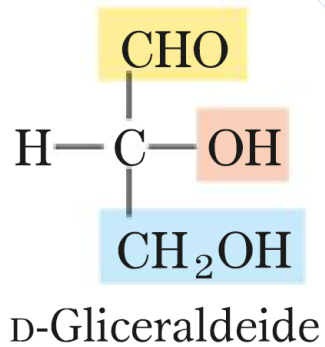
I glucidi

I glucidi (o carboidrati) possono essere suddivisi in:

- ✓ **Monosaccaridi** (o zuccheri semplici, costituiti da una sola unità di **poliidrossi aldeide** o di **poliidrossi chetone**).
- ✓ **Oligosaccaridi** (formati da una catena corta di monosaccaridiche, unite da caratteristici legami detti **glicosidi**).
- ✓ **Polisaccaridi** (polimeri di zuccheri che contengono più di una unità monosaccaridiche)

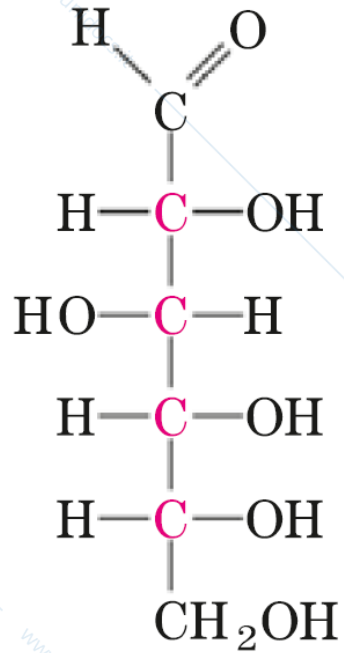
Monosaccaridi

Proiezioni di Fisher

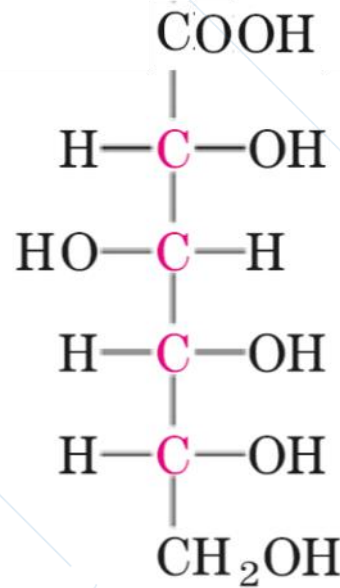


La forma 'D' è quella più abbondante

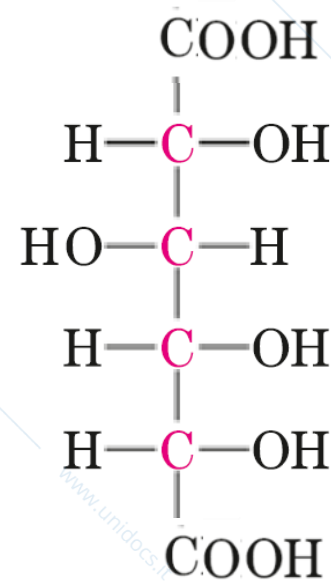
Alcuni derivati del glucosio (diversi stati di ossidazione al C₁ e C₆)



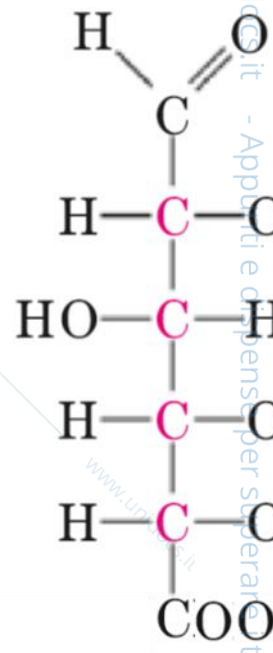
Glucosio



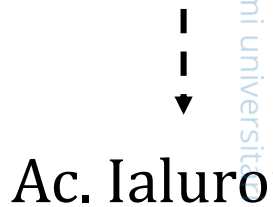
Ac. Gluconico



Ac. Glucarico



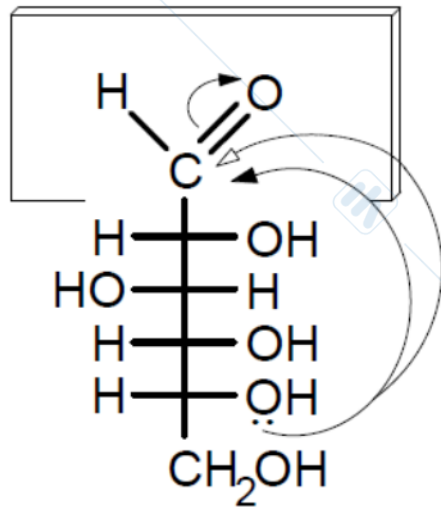
Ac. Glucurico



Ac. Ialuro

Formazione delle due forme cicliche del D-glucosio

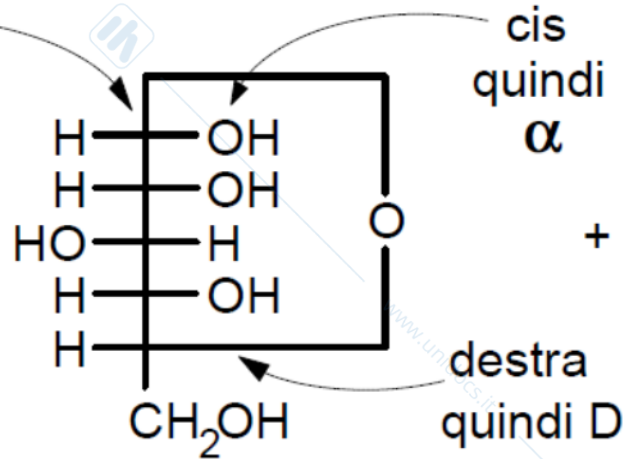
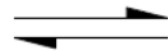
Proiezioni di Fisher



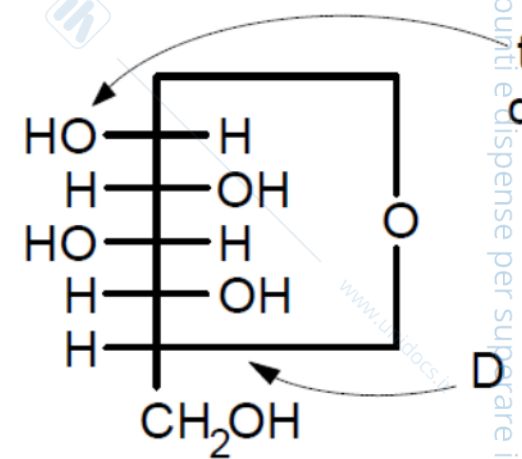
D-glucosio

Forma aperta

carbonio anomero



α -D-glucosio



β -D-glucosio

Forme cicliche

Formazione di emiacetali e di emichetali

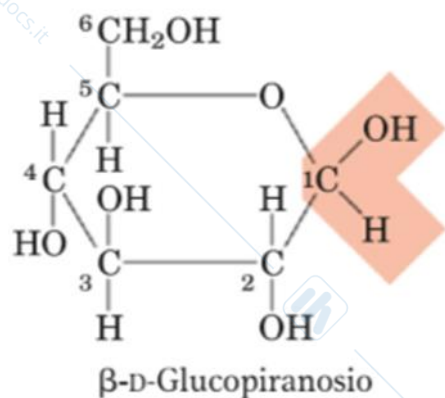
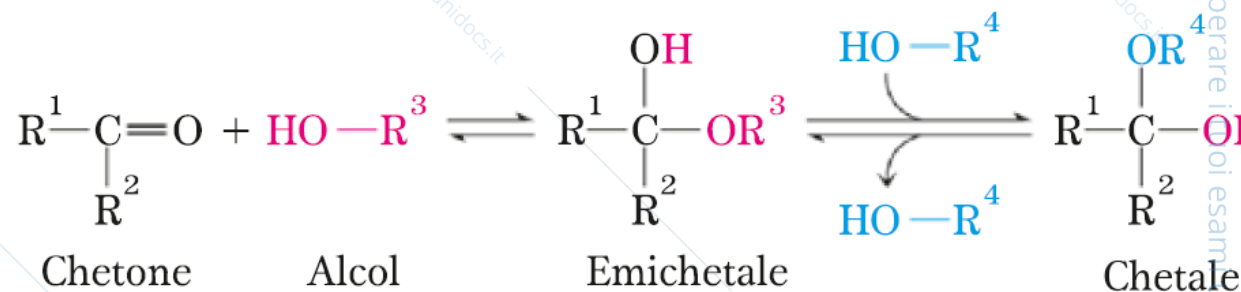
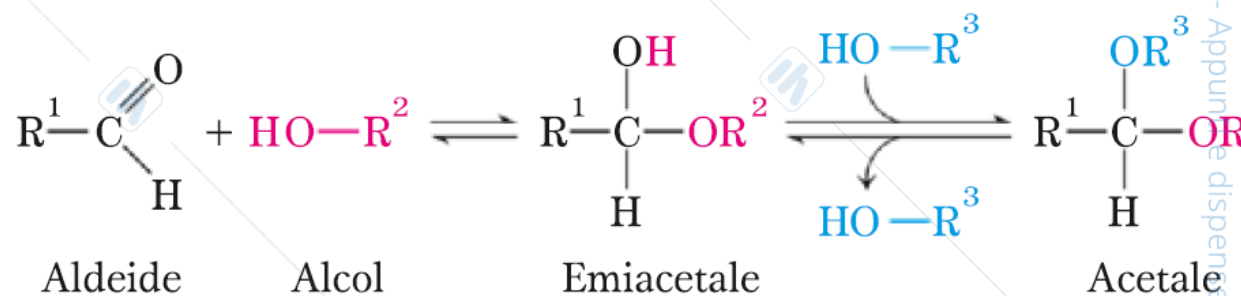
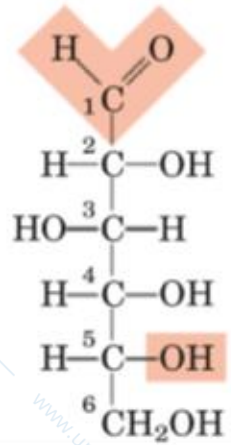


Figura 7.5 Formazione di emiacetali e di emichetali.

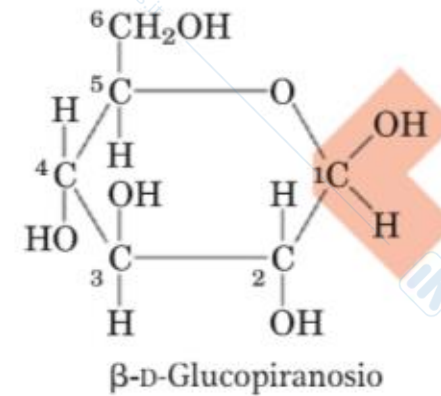
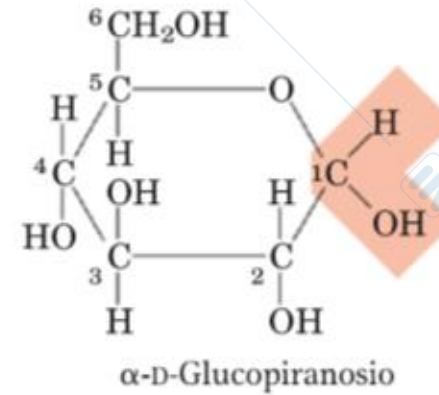
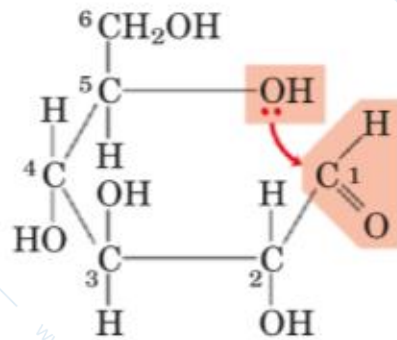
Un'aldeide oppure un chetone possono reagire con un alcol in un rapporto 1:1, formando rispettivamente un emiacetale o un emichetale e generando un nuovo centro chirale a livello dell'atomo di carbonio carbonilico. L'aggiunta di una seconda molecola di alcol produce un acetale o un chetale. Quando il secondo gruppo alcolico fa parte di un'altra molecola di zucchero, si forma un legame glicosidico (pagina 260).



Formazione delle due forme cicliche del D-glucosio

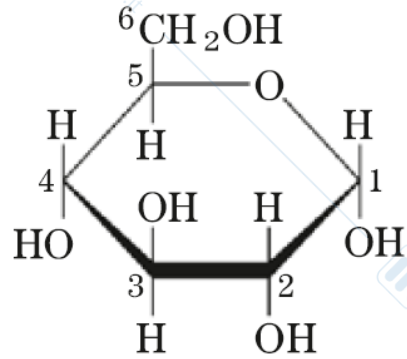


D-Glucosio

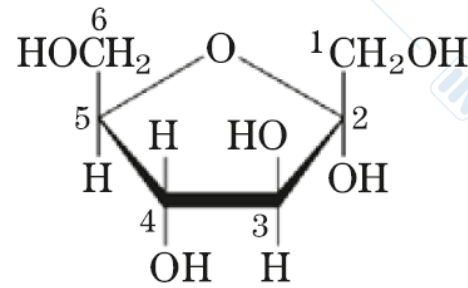


Proiezioni
Haworth

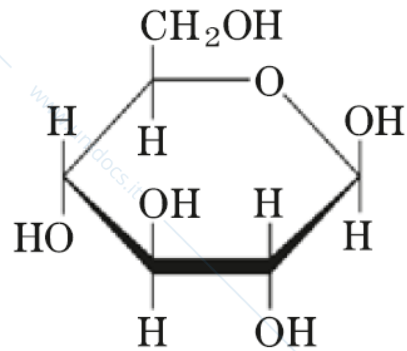
Piranososi e Furanosi



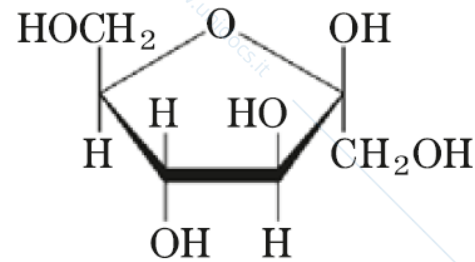
α -D-Glucopiranosio



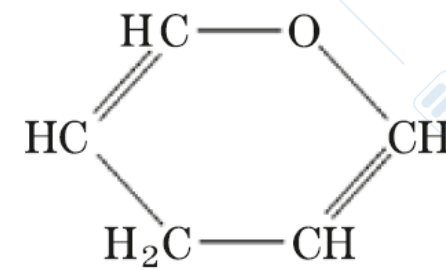
α -D-Fruzzofuranosio



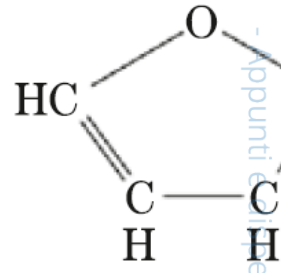
β -D-Glucopiranosio



β -D-Fruzzofuranosio



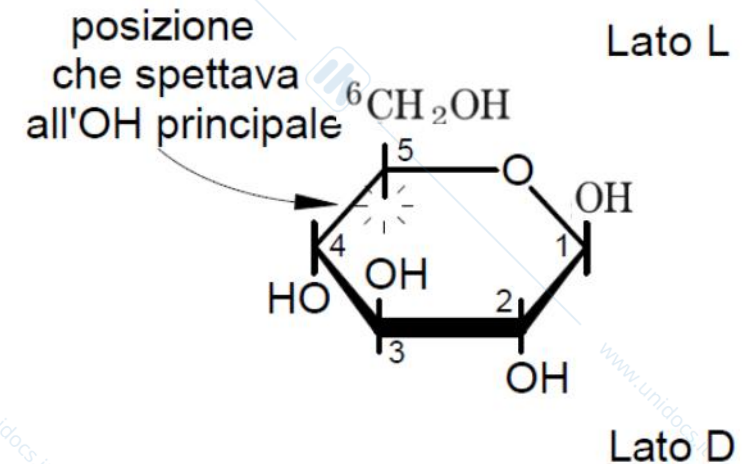
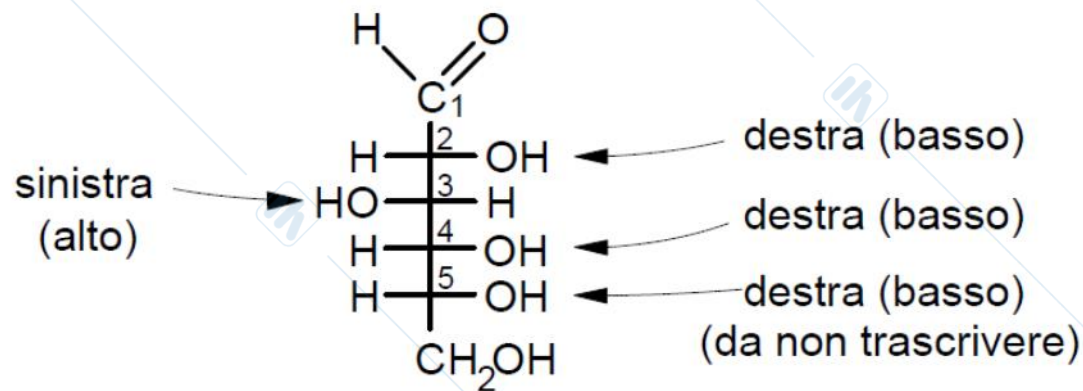
Pirano



Furano

Figura 7.7 Piranososi e furanososi. Nella figura sono mostrate le formule prospettiche di Haworth delle forme piranosiche del D-glucosio e delle forme furanosiche del D-fruttosio. I bordi dell'anello più vicini al lettore sono rappresentati con una linea spessa. Si noti che i gruppi ossidrilici che nelle formule prospettiche di Haworth sono sotto il piano dell'anello, nelle formule di Fischer si trovano sul lato destro (si confronti con la Figura 7.6). Il pirano e il furano sono riportati per un confronto con le altre

Come trascrivere i gruppi OH dalla struttura di Fischer a quella di Haworth

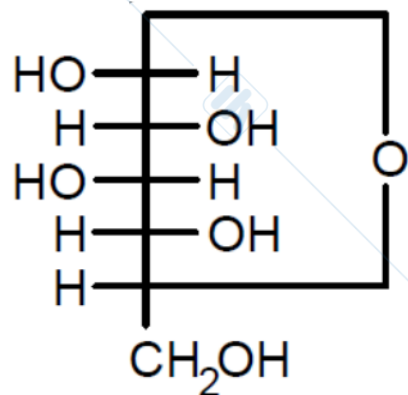


Gli OH che si trovano a destra in Fischer vanno posti in basso (lato D) nella struttura di Haworth. L'OH non va trascritto (è quello che chiude l'anello).

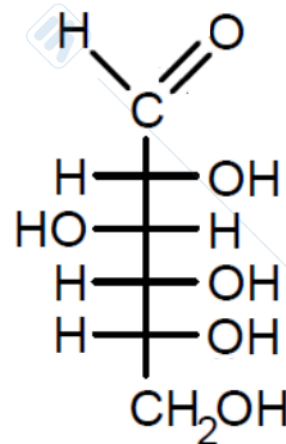
Il CH₂OH terminale che va posto sul C-5 dalla parte opposta a quella che spettava all'OH principale, quindi verso l'alto. L'OH anomero va sul C-1, il nuovo centro asimmetrico.

Mutarotazione del Glucosio

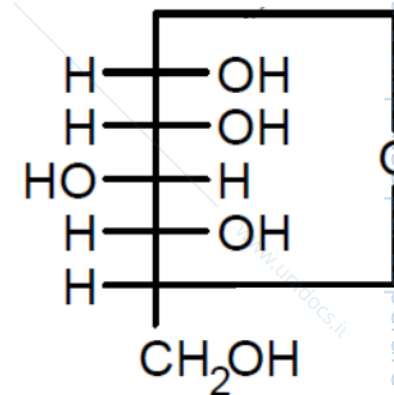
Proiezioni di Fisher



β -D-glucosio (~64%)
(Anomero β ; Emiacetale)



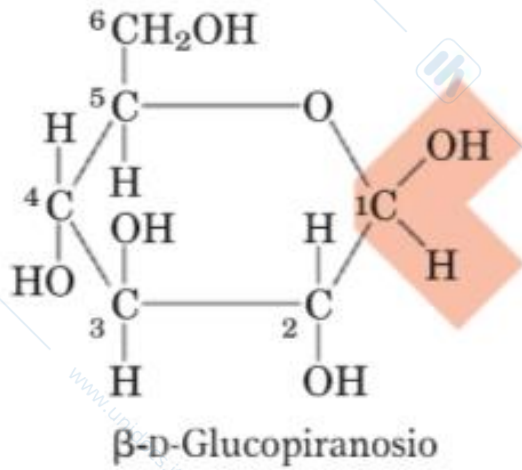
D-glucosio (~0.02%)
(Aldeide)



α -D-glucosio (~36%)
(Anomero α ; Emiacetale)

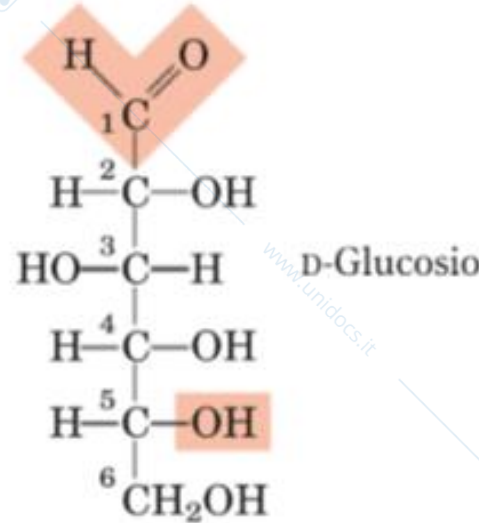
Mutarotazione del Glucosio

Proiezioni di Haworth



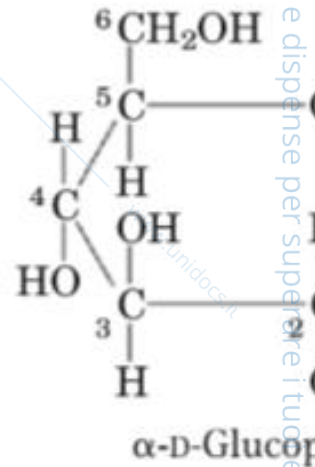
(~64%)

(Anomero β ; Emiacetale)



(~0.02%)

(Aldeide)

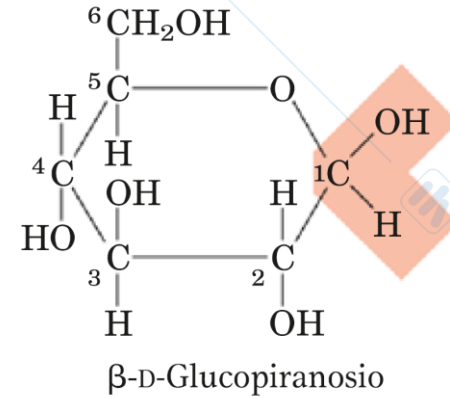
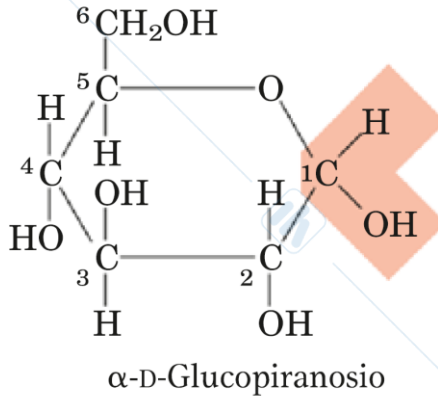


(~36%)

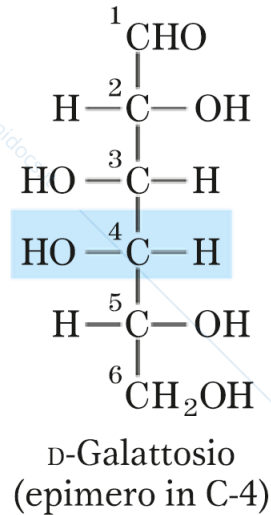
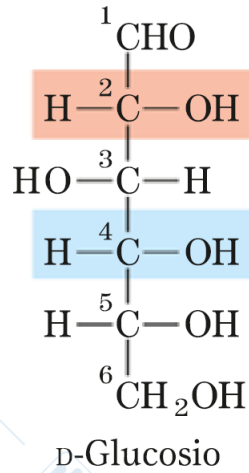
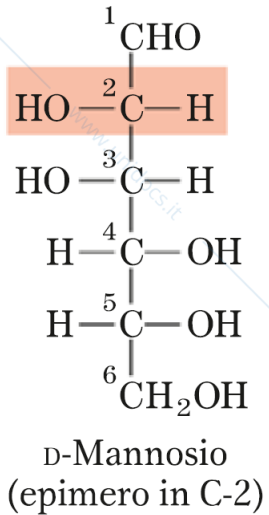
(Anomero α ; Emiacetale)

Anomeri, epimeri, isomeri

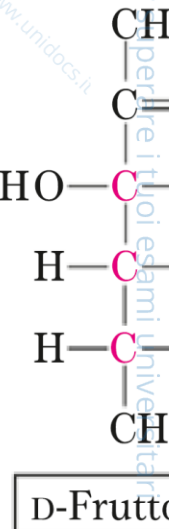
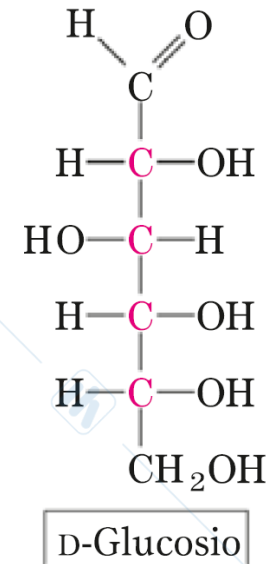
Anomeri



Epimeri

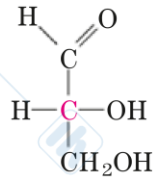


Isomeri



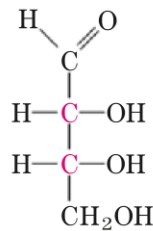
D-Aldosi

Tre atomi di carbonio

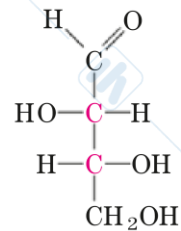


D-Gliceraldeide

Quattro atomi di carbonio

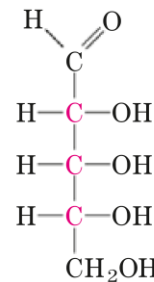


D-Eritrosio

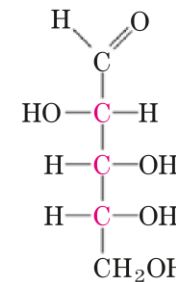


D-Treosio

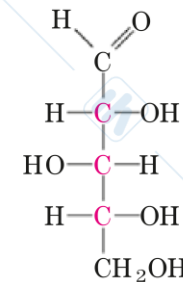
Cinque atomi di carbonio



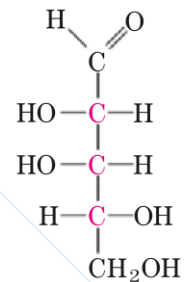
D-Ribosio



D-Arabinosio

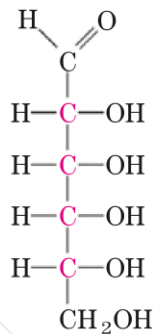


D-Xilosio

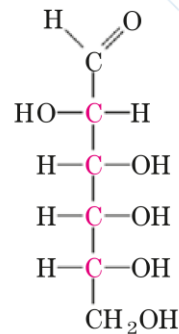


D-Lixosio

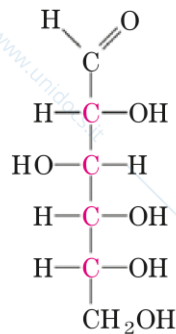
Sei atomi di carbonio



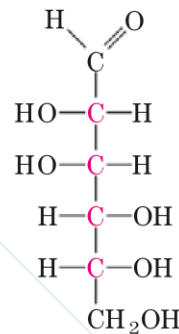
D-Allosio



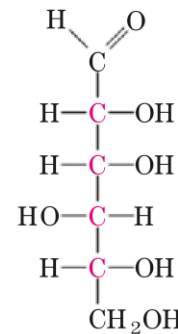
D-Altrosio



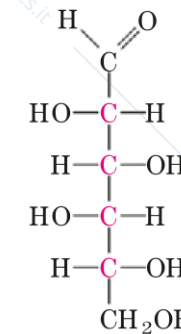
D-Glucosio



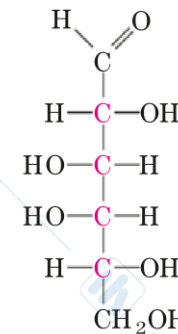
D-Mannosio



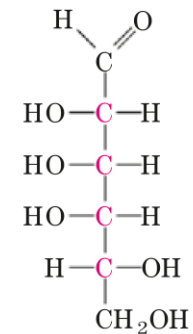
D-Gulosio



D-Idosio



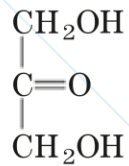
D-Galattosio



D-Talosio

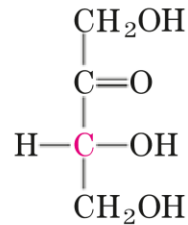
D-Chetosi

Tre atomi di carbonio



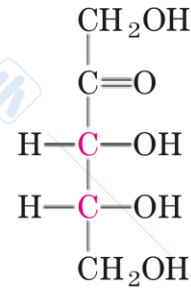
Diidrossiacetone

Quattro atomi di carbonio

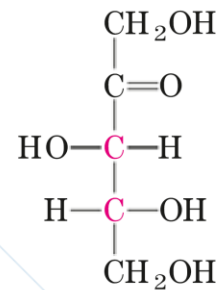


D-Eritrulosio

Cinque atomi di carbonio

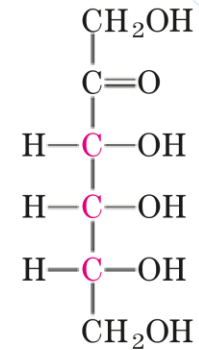


D-Ribulosio

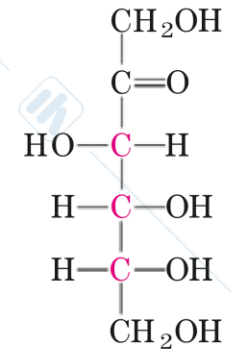


D-Xilulosio

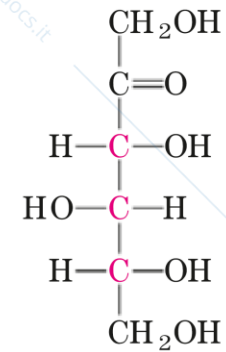
Sei atomi di carbonio



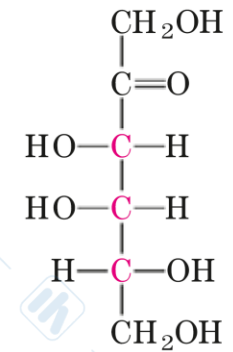
D-Psicosio



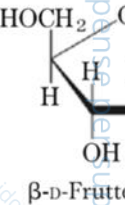
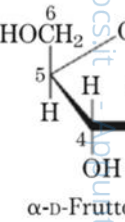
D-Fruttosio



D-Sorbosio



D-Tagatosio



Zuccheri riducenti

I monosaccaridi possono essere ossidati da agenti ossidanti relativamente blande come lo ione rameico (Cu^{2+}). In queste reazioni il gruppo carbonilico è ossidato a gruppo carbossilico. Il glucosio e gli altri zuccheri in grado di ridurre lo ione rameico (zuccheri capaci di fare **mutarotazione**) sono detti zuccheri riducenti.

Formule conformazionali a forma di barca e di sedia dell'anello piranosidico

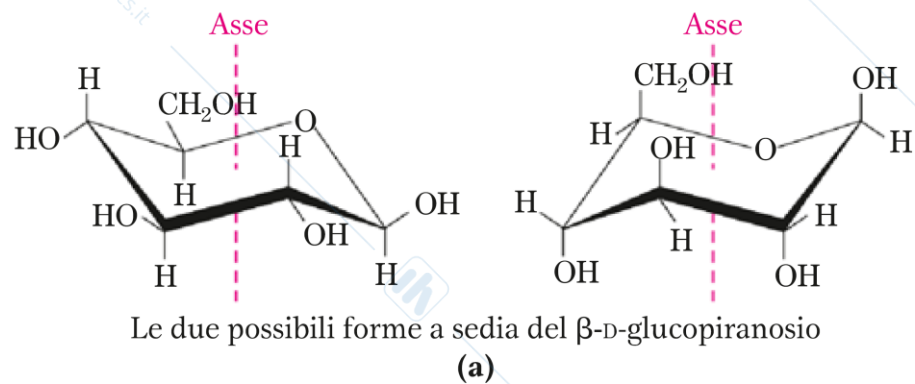
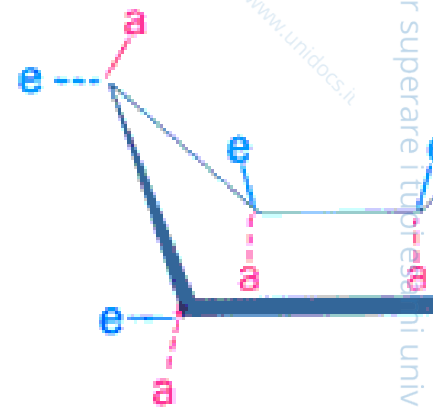
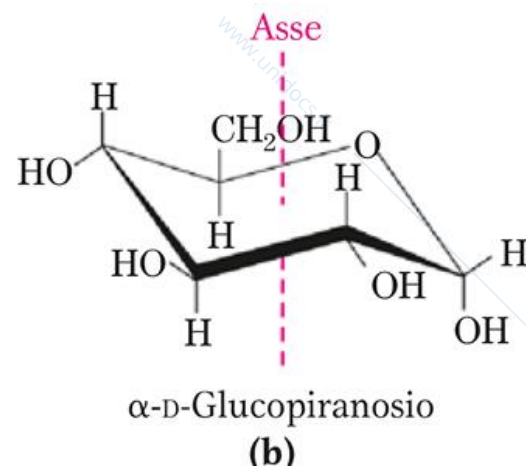


Figura 7.8 Strutture conformazionali dei piranosio.

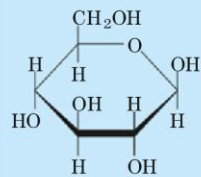
(a) Due forme "a sedia" dell'anello piranosidico del β -D-glucopiranosio. Le due conformazioni non sono facilmente interconvertibili senza rottura dell'anello; per indurre l'interconversione delle forme è necessario fornire 46 kJ di energia per mole. Un'altra conformazione, quella "a barca" (non mostrata), si osserva solo in derivati con sostituenti molto voluminosi. (b) Una conformazione a sedia dell' α -D-glucopiranosio.

Le conformazioni tridimensionali specifiche delle unità monosaccaridiche sono importanti per determinare le proprietà e le funzioni biologiche di alcuni polisaccaridi.

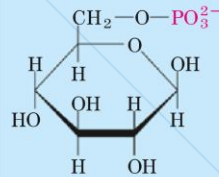


Alcuni importanti derivati biologici degli esoc

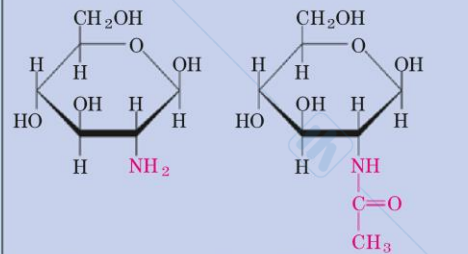
Famiglia del glucosio



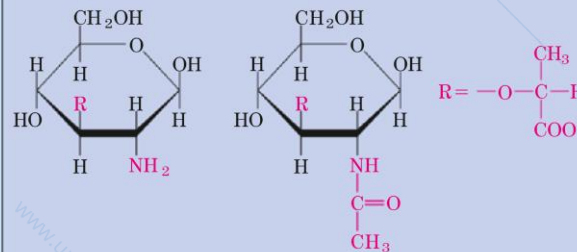
β -D-Glucosio



β -D-Glucosio 6-fosfato



β -D-Glucosammina N-Acetil- β -D-glucosammina



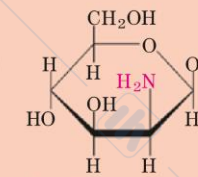
Acido muramico

Acido N-acetilmuramico

Amminozuccheri

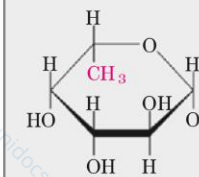


β -D-Galattosammina

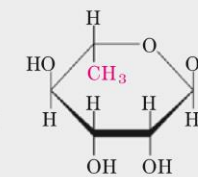


β -D-Mannosammina

Deossizuccheri

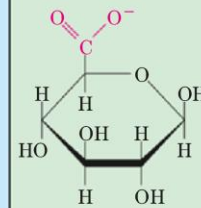


β -L-Fucosio

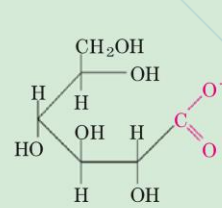


α -L-Ramnosio

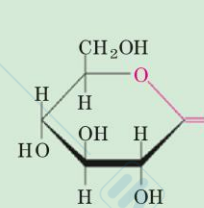
Zuccheri acidi



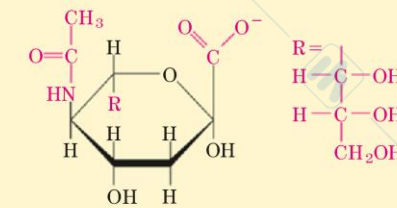
β -D-Glucuronato



D-Gluconato



D-Glucono- δ -lattone



Acido N-acetilneuraminico (acido sialico)

Disaccaridi

Formazione del Maltosio

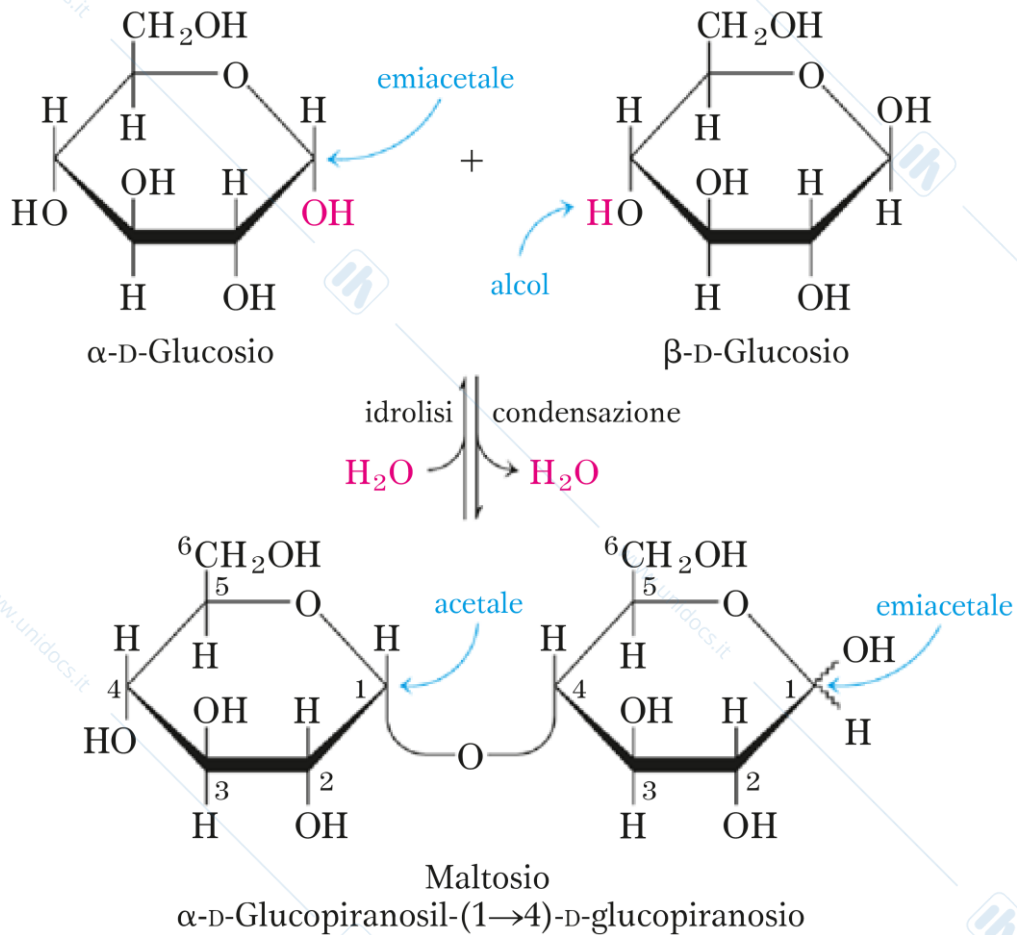
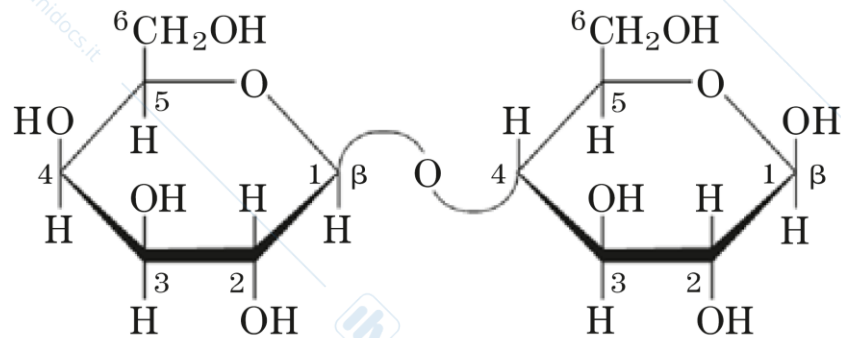
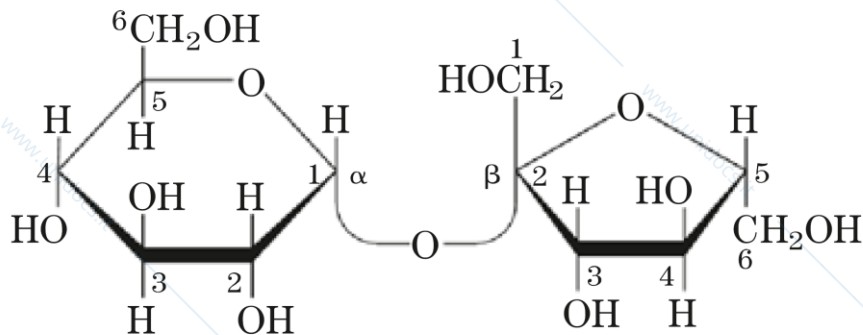


Figura 7.10 **Formazione del maltosio.** Un disaccaride si forma da due monosaccaridi (qui, due molecole di D-glucosio) quando un gruppo alcolico ($-\text{OH}$) di una molecola di glucosio (a destra) condensa con l'emiacetale intramolecolare dell'altra molecola di glucosio (a sinistra), con eliminazione di una molecola di acqua e formazione del legame glicosidico. L'inverso di questa reazione è l'idrolisi, cioè l'attacco dell'acqua sul legame glicosidico. La molecola del maltosio conserva un emiacetale riducente a livello del C-1 non coinvolto nel legame glicosidico. Poiché la mutarotazione interconverte le forme emiacetaliche α e β , i legami a livello di questa posizione sono a volte indicati con linee ondulate per evidenziare che la struttura può avere configurazione α o β .

Alcuni disaccaridi comuni

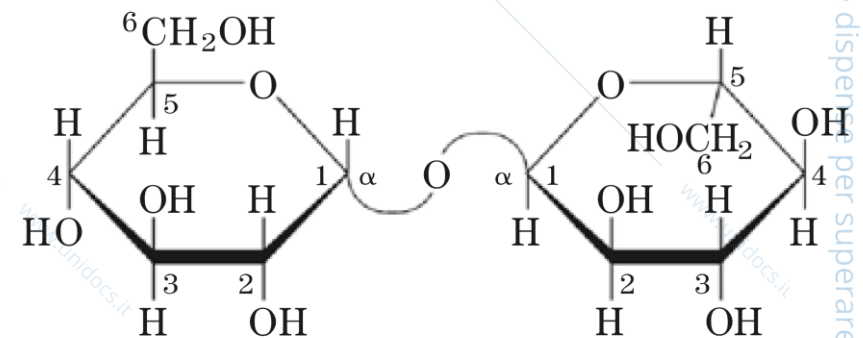


Lattosio (forma β)
 β -D-galattopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopiranosio
 Gal(β 1 \rightarrow 4)Glc



Saccarosio
 β -D-fruttofuranosil α -D-glucopiranoside
 Fru(2 β \leftrightarrow α 1)Glc \equiv Glc(α 1 \leftrightarrow 2 β)Fru

Galattosio $\rightarrow\rightarrow$ Sfingolipidi



Trealosio
 α -D-glucopiranosil- α -D-glucopiranoside
 Glc(α 1 \leftrightarrow 1 α)Glc

Da un punto di vista alimentare ha poca importanza

Maltosio vs Cellobiosio vs Lattosio