



GLUCIDELE

Elena Rîvneac
Dr.în biologie, conf.univ.
Catedra Biochimie și Biochimie Clinică

Glucidele (sau carbohidrații)-

este una din cele mai importante clase de substanțe organice din organismele vii;

- constituie 65-90% din substanțele organice la plante, unde se formează în procesul de fotosinteză;
- la animale - 1-5%

FUNȚIILE GLUCIDELOR:

- ❑ **Energetică** – oxidarea a 1 g de glucide generează 4,5 kcal;
- ❑ **Structurală** – celuloza la plante, glucozaminoglicanii, glicoproteinele din țesutul conjunctiv și membranele celulare la animale; elemente structurale ale acizilor nucleici, coenzimelor;
- ❑ **De rezervă** - amidonul la plante, glicogenul la animale;
- ❑ **Informațională** – participă în interacțiunile celulare, recunoașterea moleculară (receptori), determina caracterele individuale ale celulelor (antigenele), etc.;
- ❑ **De protecție;**
- ❑ **Hidroosmotică;** etc.

**Din punct de vedere chimic glucidele
sunt compuși**

**polihidroxicarbonilici – au mai
multe grupe hidroxil (-OH) și o grupă
carbonil (C=O), fiind**

**polihidroxialdehide sau
polihidroxicetone;**

**precum și oligo- sau polimerii
acestora**

CLASIFICAREA GLUCIDELOR

- ❑ **Monozaharide (oze)** – glucide simple, care nu pot fi hidrolizate; formula generală $C_nH_{2n}O_n$, unde $n \geq 3$;
- ❑ **Oligozaharide și Polizaharide (ozide)** – pot fi hidrolizate, la hidroliză formează monozaharidele constituente;
 - ❑ *Oligozaharidele* – sunt alcătuite din 2-10 unități monozaharidice;
 - ❑ *Polizaharidele* – conțin mai mult de 10 unități monozaharidice.

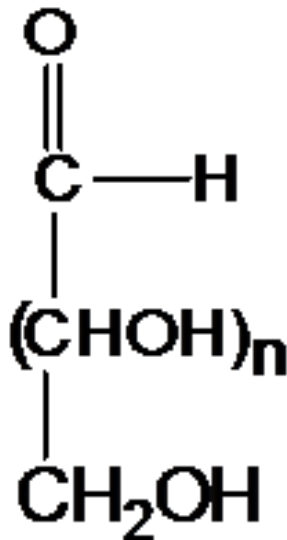
Monozaharidele

Se clasifică :

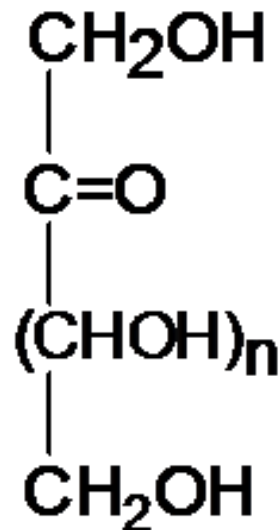
- după numărul atomilor de C:
**trioze - C₃, tetroze - C₄, pentoze - C₅,
hexoze - C₆, heptoze - C₇**
- după gruparea funcțională:
 - ✓ **aldoze** - grupa carbonil se află la primul atom de carbon și monozaharidul este o aldehydă;
 - ✓ **cetoze** - grupa carbonil se află la un alt atom de carbon și monozaharidul este o cetonă.

Structura monozaharidelor

formula generală pentru polihidroxialdehide (aldoze) și pentru polihidroxiketone (cetoze):



Aldoze ($n = 1, 2, 3, \dots$)



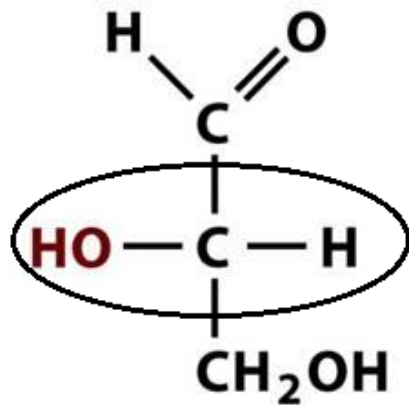
Cetoze ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$)

Stereoizomeria monozaharidelor

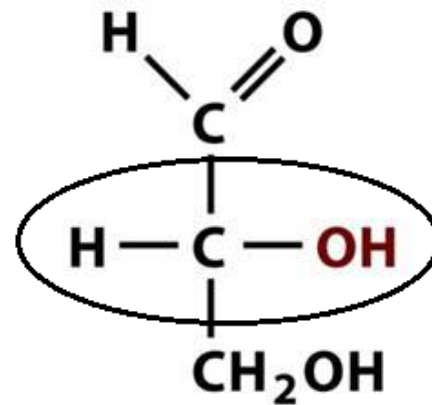
Monozaharidele conțin unul sau mai mulți atomi chiralici (excepție – dihidroxiacetona – cetoza cu $n=0$).

Configurația relativă a monozaharidelor poate fi determinată folosind configurația standard – gliceraldehida ($n=1$).

Gliceraldehida are un singur atom chiralic și astfel vor exista 2 enantiomeri (izomeri optici).



L(-)-gliceraldehidă



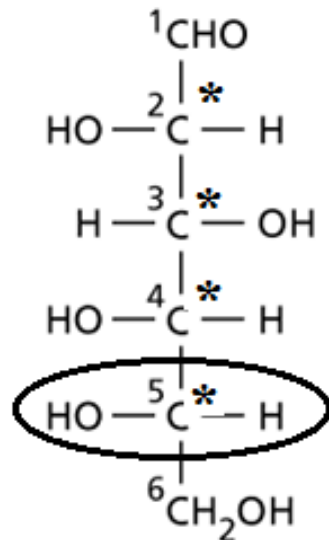
D(+)-gliceraldehidă

In celulele vii există doar D-izomerul.

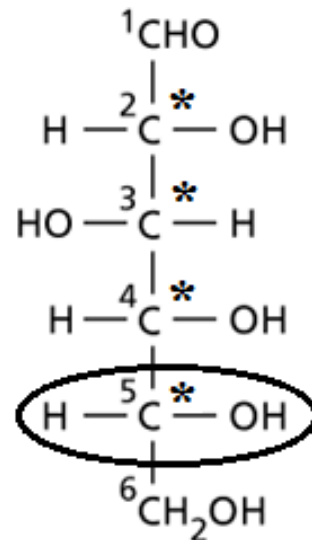
Stereoizomeria monozaharidelor

Va exista un număr mare de stereoizomeri pentru monozaharidele, care au mai mulți atomi chiralici. De exemplu, aldohexozele ($C_6H_{12}O_6$), care conțin 4 atomi chiralici, au 16 stereoizomeri și 8 perechi de enantiomeri.

Pentru a determina apartenența monozaharidului la seria L sau D se folosește configurația atomului cel mai îndepărtat de la grupa carbonil:

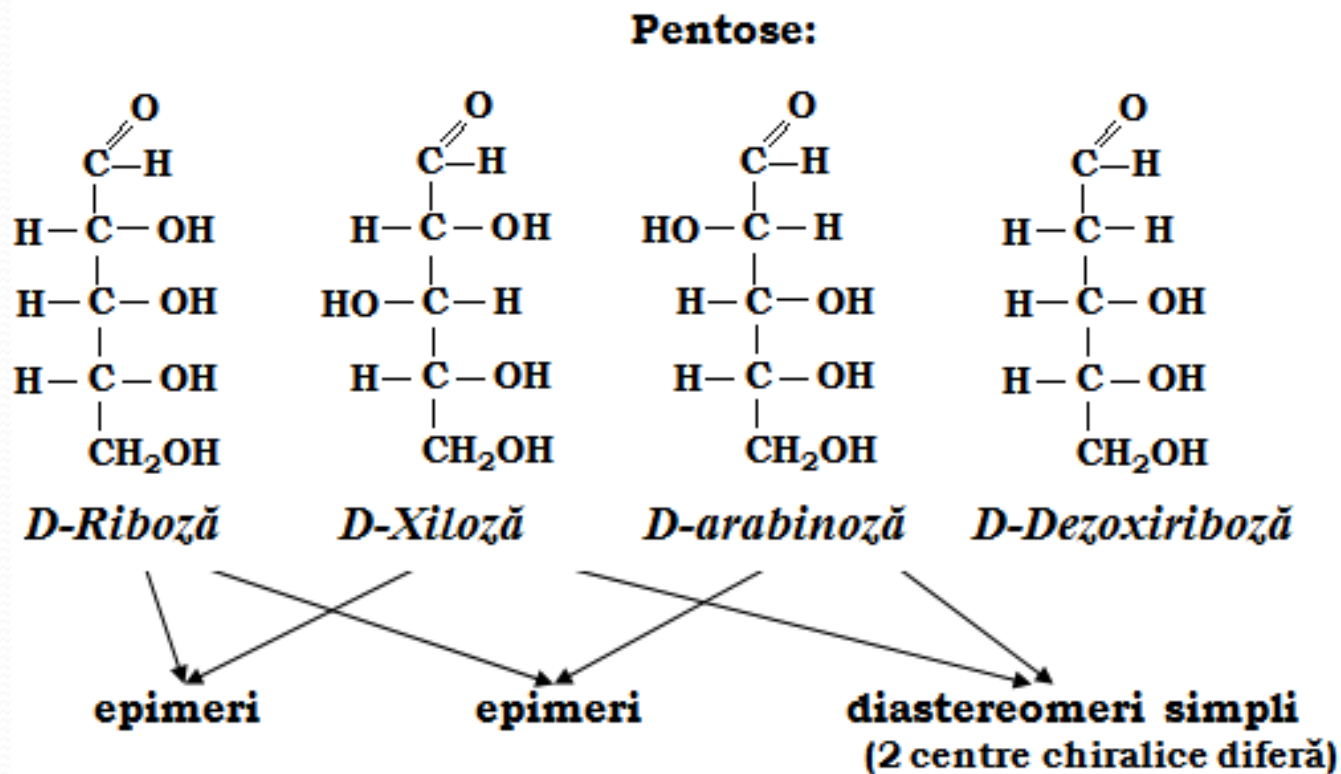


L-glucoza

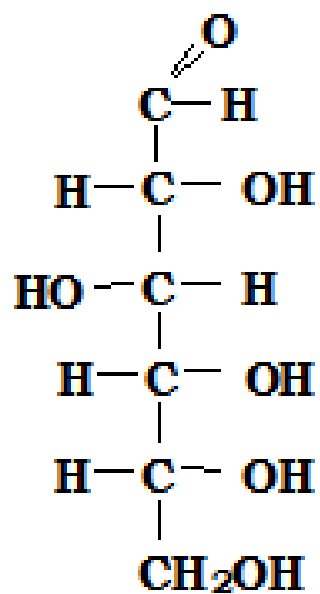


D-glucoza

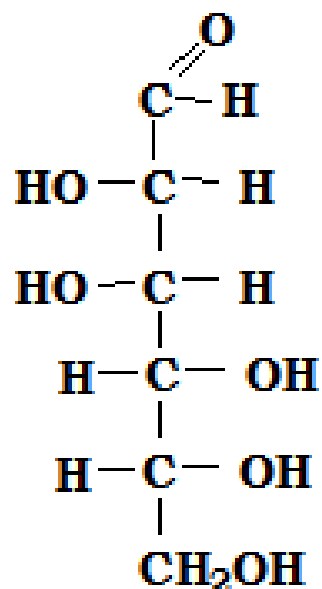
- Stereoisomerii, care se deosebesc prin configurația unui sau a mai mulți atomi chiralici, se numesc **diastereomeri**.
- Doi diastereomeri, care se deosebesc prin configurația unui singur atom chiralic, se numesc **epimeri**.



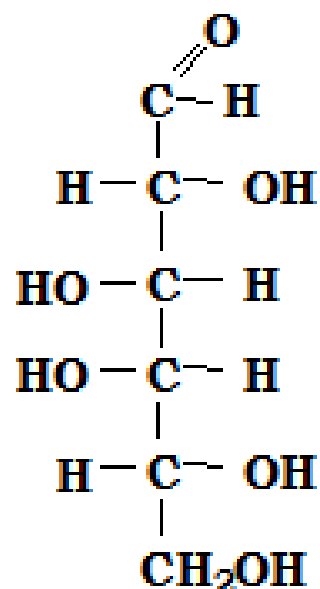
Hexose:



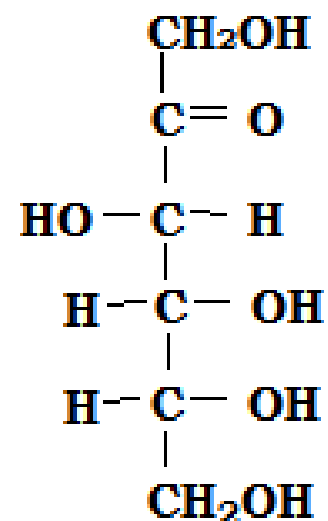
D-glucoză



D-manoză



D-galactoză



D-fructoză

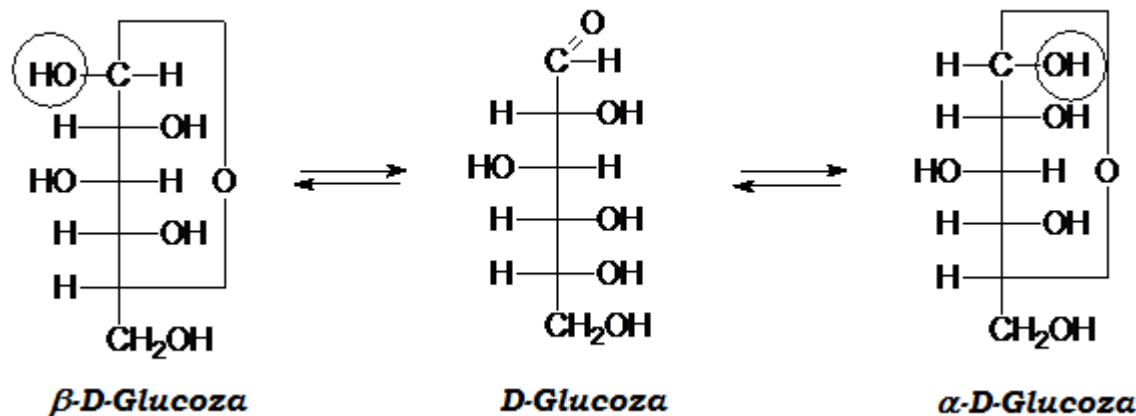
epimeri

epimeri

diastereomeri simpli

Structurile ciclice ale monozaharidelor: formarea semiacetalilor

La pentoze și hexoze poate avea loc apropierea în spațiu a atomilor din pozițiile C-1 și C-4 sau C-5, ceea ce face posibilă interacțiunea grupei aldehidice (sau cetonice) și hidroxilice și formarea unui semiacetal ciclic:



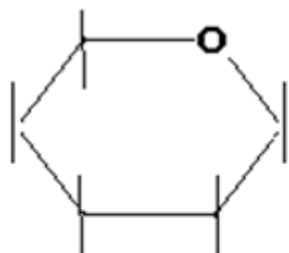
Formarea semiacetalului ciclic conduce la apariția unui centru chiralic suplimentar, deoarece primul atom de carbon C-1 devine asimetric. Acest centru chiralic C-1 se numește anomic, iar cei doi stereoisomeri -

α - și β -anomeri.

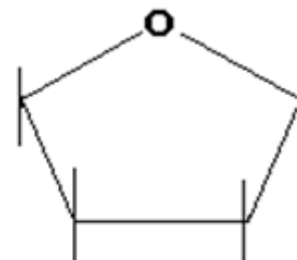
Formulele de proiecție Fischer utilizate mai sus nu reflectă relațiile sterice dintre atomii din moleculă, deci nu reflectă forma reală a moleculelor. O reprezentare mai veridică a structurii monozaharidelor se realizează prin

formulele Haworth.

Ciclurile piranozice și cele furanozice în formulele Haworth se reprezintă ca sisteme ciclice plane așezate perpendicular față de planul desenului, iar substituenții se situează sub planul ciclului sau deasupra planului:



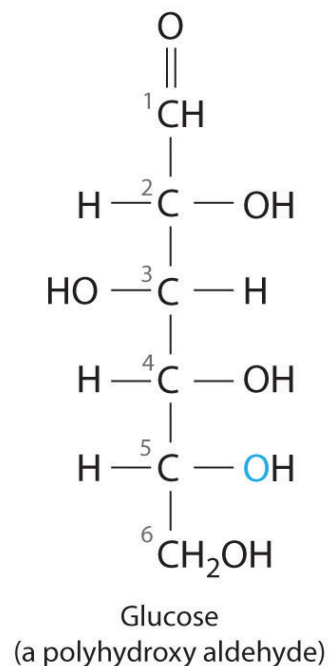
Ciclul piranozic



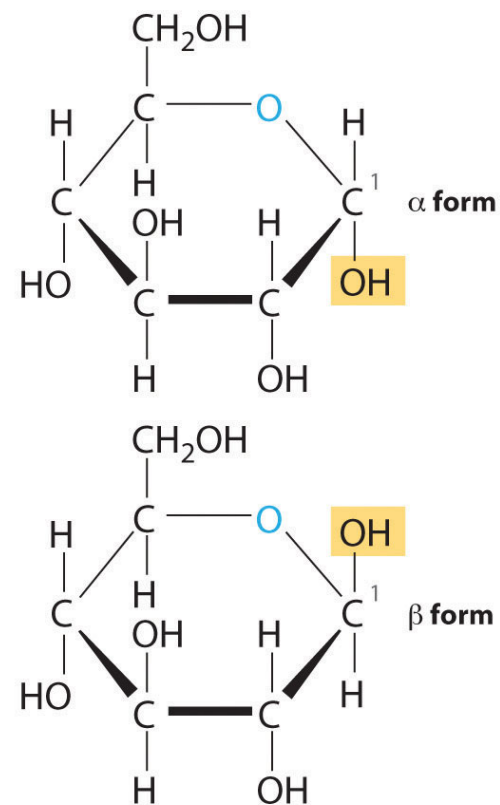
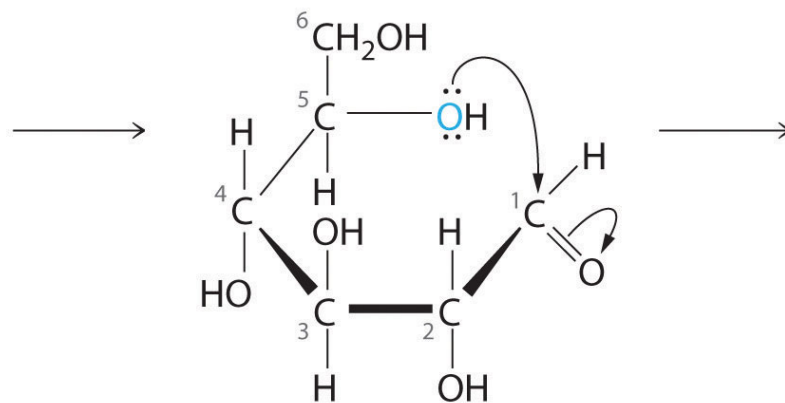
Ciclul furanozic

Cele două forme anomere pot trece una în cealaltă prin intermediul
formei aciclice, stabilindu-se astfel un echilibru dinamic numit
ciclo-oxo-tautomerie.

De exemplu, pentru D-glucoză există mai multe forme tautomere, dintre
care formele piranozice și forma deschisă (oxo):

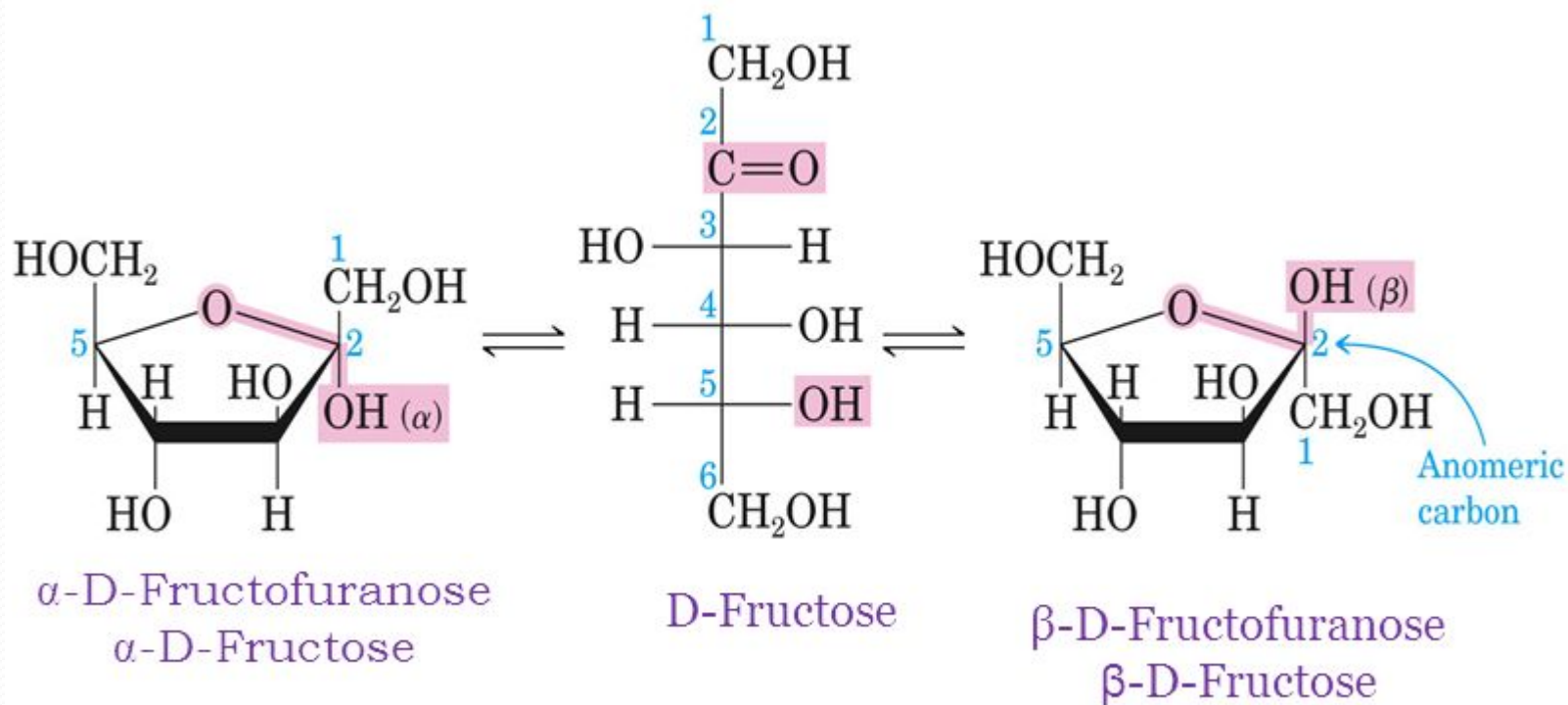


Fischer projection



Haworth projection

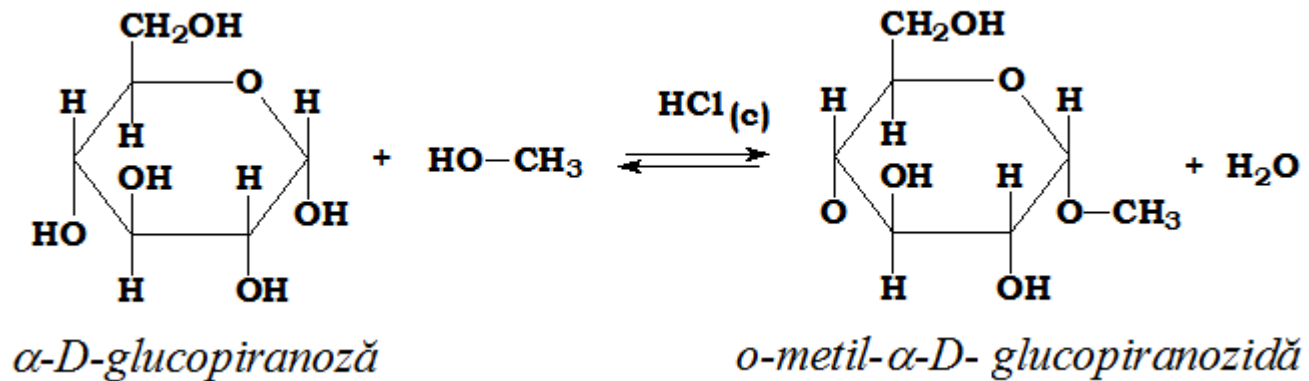
D-fructoza – reprezentant al cetohezozelor – există sub formă de mai mulți tautomeri, printre care predomină formele furanozice:



Proprietățile chimice ale monozaharidelor

1. Formarea glicozidelor

Monozaharidele ca semiacetali ciclici interacționează cu alcoolii în condiții de cataliză acidă, formând acetili numiți *glicozide*:

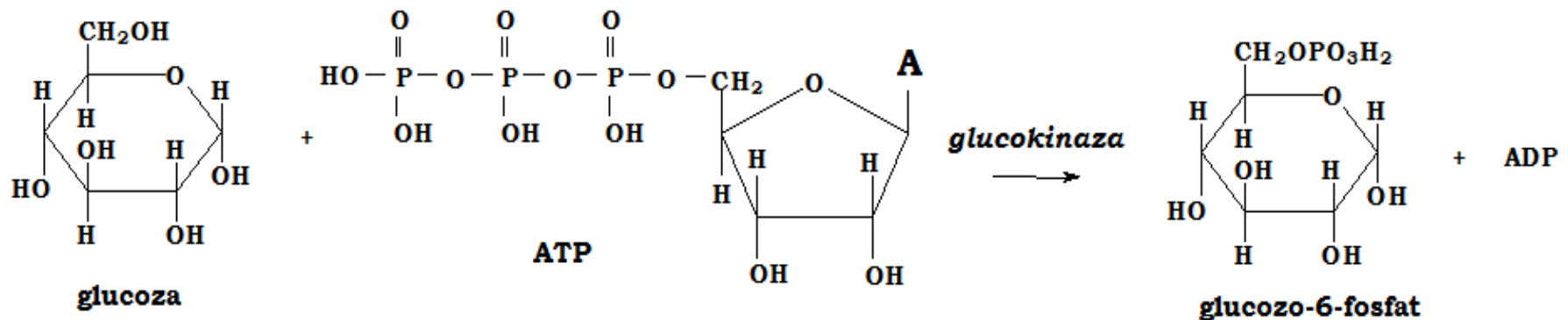


Glicozidele sunt răspândite pe larg în natură și au importanță mare în procesele vitale (polizaharidele, glicozidele cardiace etc.).

În natură se întâlnesc și **N-glicozide**, de exemplu, *nucleozidele* ca părți componente ale acizilor nucleici.

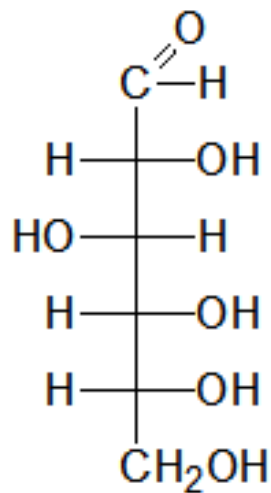
2. Formarea esterilor fosforici:

În celulele vii are loc reacția de fosforilare a monozaharidelor cu formarea esterilor acidului fosforic (fosfaților). De exemplu, fosforilarea glucozei are loc cu participarea ATP-ului și a enzimei glucokinazei, care fosforilează glucoza în poziția 6.

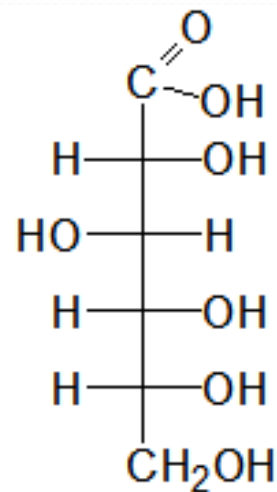
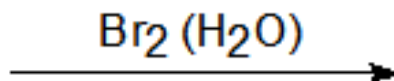


3. Oxidarea monozaharidelor

În condiții blânde (la acțiune cu oxidanți slabi), are loc oxidarea numai a grupării aldehydice cu formarea **acizilor *aldonici* (gliconici)**. De exemplu: oxidarea glucozei conduce la formarea acidului gluconic:



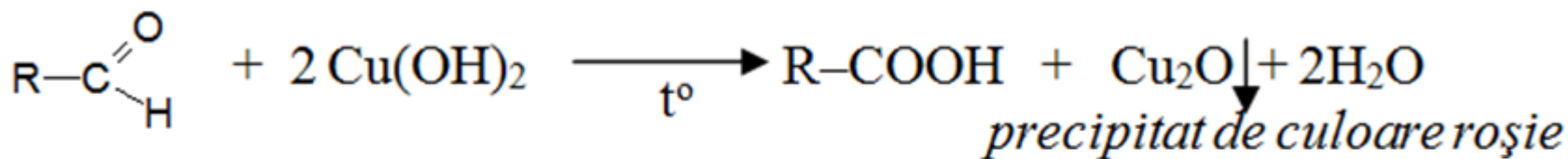
***D*-glucoza**



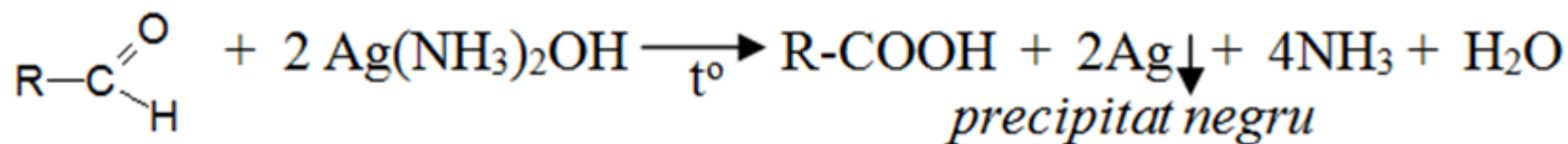
***Acid D*-gluconic**

Reacțiile de oxidare a monozaharidelor cu hidroxidul de cupru (II) sau cu oxidul de argint se folosesc la identificarea calitativă a aldozelor reducătoare:

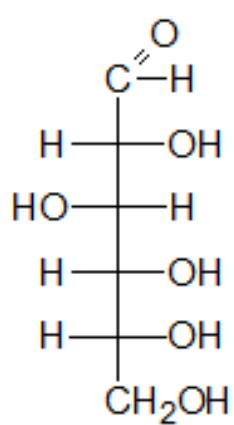
a) cu reagentul Fehling :



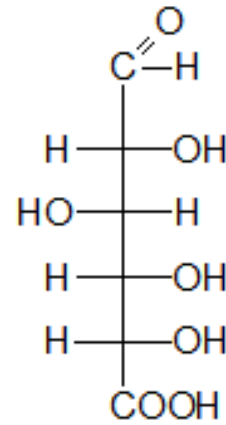
b) cu reagentul Tollens:



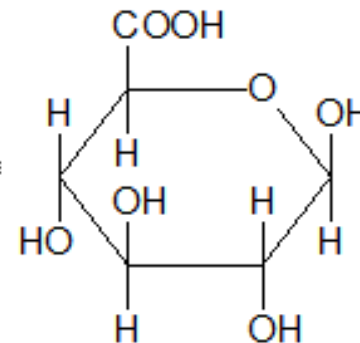
În organismele vii are loc oxidarea enzimatică cu protejarea grupei aldehidice și oxidarea numai a grupării CH_2OH din poziția 6, cu formarea **acizilor uronici**, de exemplu:



D-glucoză



Acid D-glucuronic



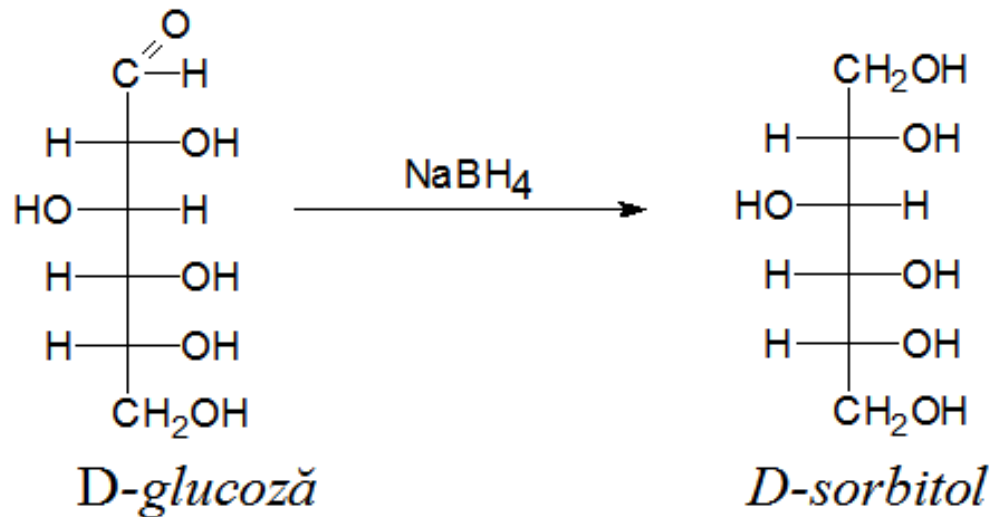
Acid β-D-glucuronic

Acidul glucuronic participă în reacțiile de conjugare a compușilor chimici în ficat, necesare proceselor de detoxifiere, transformare și eliminare.

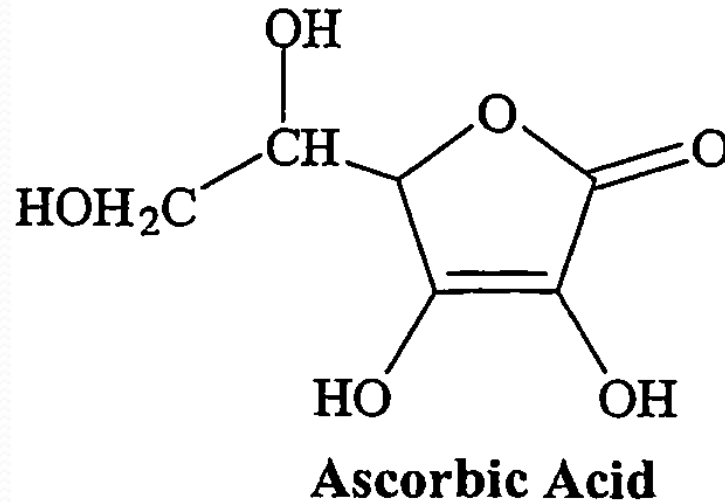
4. Reducerea monozaharidelor

La reducerea monozaharidelor se formează alcooli poliatomici numiți și *alcooli zaharici* ușor solubili în apă, au gust dulce:

din D-glucoză se obține D-sorbit (D-sorbitol), din D-xiloză – D-xilit (D-xilitol), din D-manoză – D-manit (D-manitol) etc.

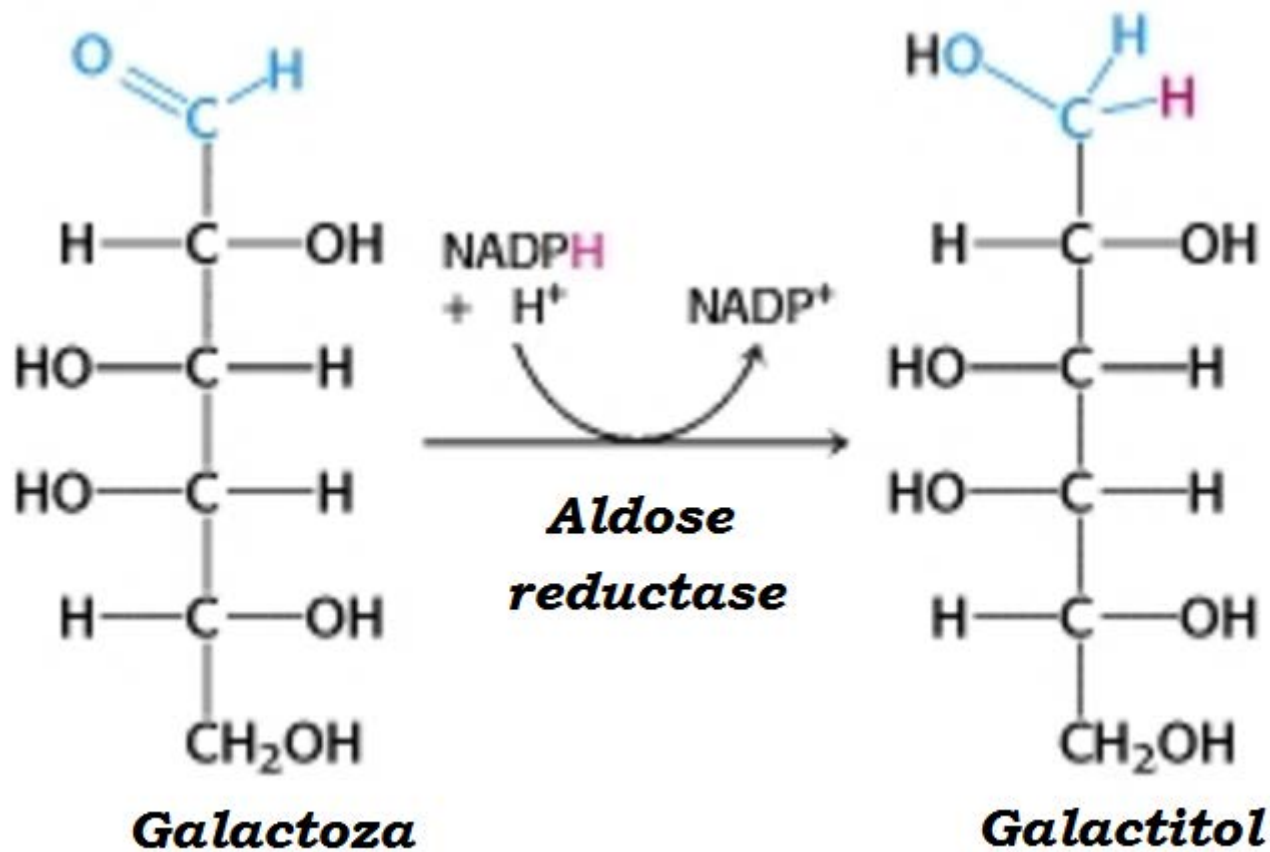


Reducerea D-glucozei în sorbitol este o etapă a procesului de obținere a **acidului ascorbic (vitamina C)**:



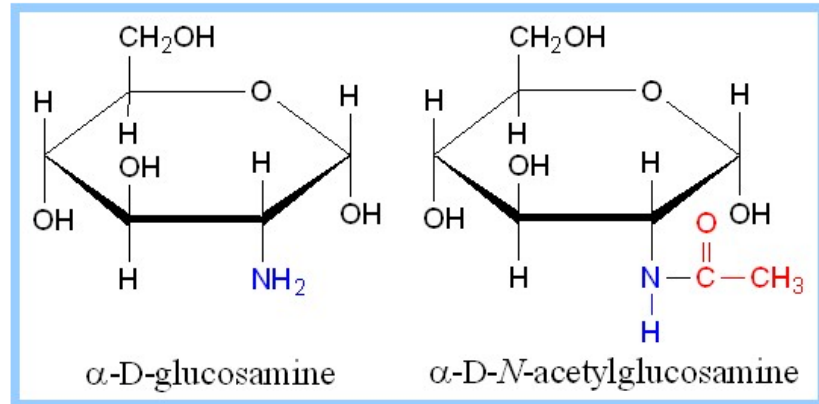
Acidul ascorbic joacă un rol esențial în viața organismului uman, având proprietăți antioxidante potente, fiind important în protecția antibacteriană, detoxifiere, sinteza colagenului în țesutul conjunctiv. Insuficiența lui în alimentație provoacă dezvoltarea scorbutului, scade rezistența organismului la bolile infecțioase etc.

In *galactozemie* – afecțiune genetică a metabolismului galactozei – în rezultat reducerii galactozei sub acțiunea enzimei aldoz-reductoza – în cristalinul ochiului se acumulează **galactitol**, cauzând cataracta.

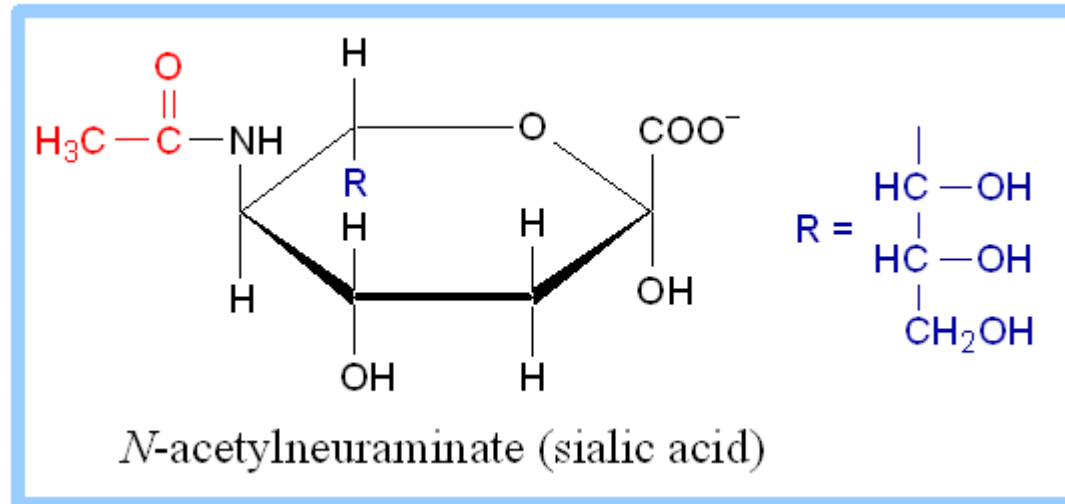


Aminoglucidele

- conțin grupe amino:



Un reprezentant important este **acidul neuraminic** și derivații săi – **acizii sialici**. Constituie parte componentă a gangliozidelor din creier, sunt implicați în conducerea impulsului nervos. De exemplu, **acidul N-acetilneuraminic**:



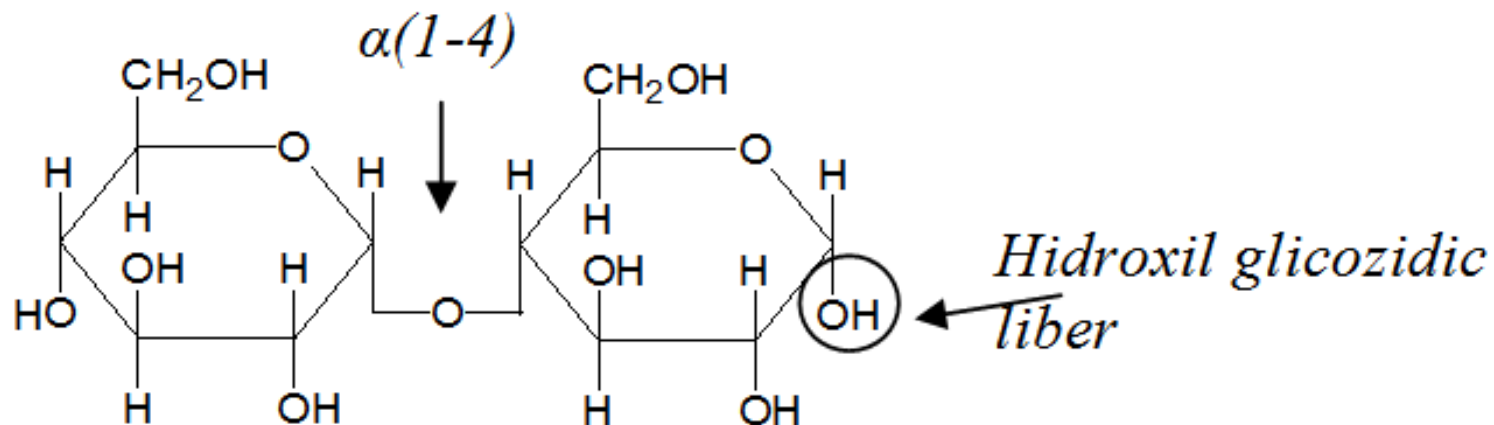
Oligozaharidele

- Constau de la 2 până la 10-20 unități monozaharidice unite prin legături **glicozidice**;
- Se clasifică în: **di-, tri-, tetrazaharide**;
- Se împart în ***reducătoare și nereducătoare***;
- Mai importante sunt dizaharidele: **maltoza, lactoza, zaharoza**

Dizaharide reducătoare

1. Maltoza

- Constă din 2 α -D-glucoze unite prin legătură α -(1 \rightarrow 4) glicozidică
- Este produsul de scindare a amidonului în duoden

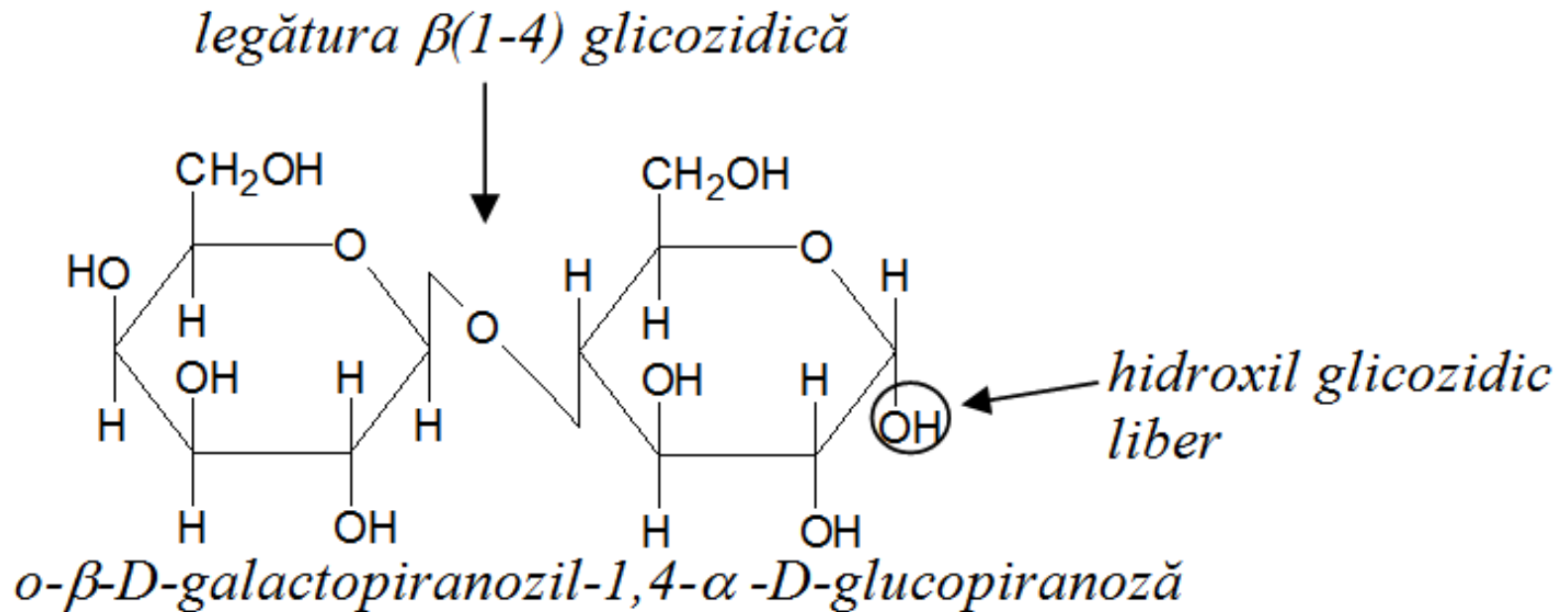


O- α -D-glucopiranozil-1,4- α -D-glucopiranoză

Datorită prezenței hidroxilului anomerice liber la unul din resturile de glucoză maltoza ușor se oxidează, manifestând proprietăți reducătoare, asemănătoare glucozei. În mediul bazic la încălzire cu sulfat de cupru(II) maltoza reduce hidroxidul de cupru până la Cu_2O sau cupru metalic (proba Tromer).

2. Lactoza

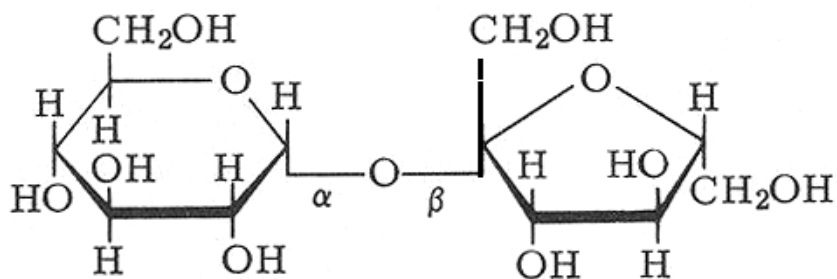
- Constă din β -D-Galactoză și α -D-Glucoză unite prin legătură β -(1 \rightarrow 4) glicozidică
- Se conține în lapte



Dizaharide nereducătoare

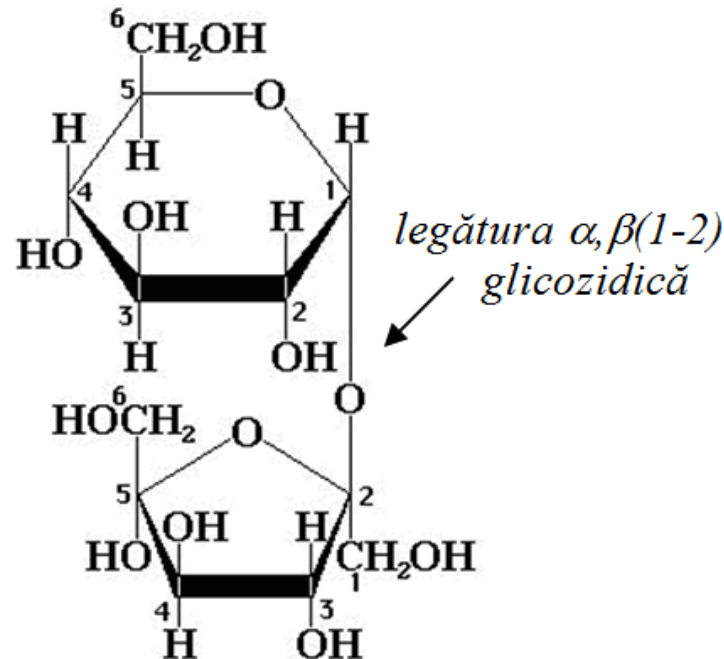
3. Zaharoza

- Constă din α -D-Glucoză și β -D-fructoză unite prin legătură $\alpha_1 \rightarrow \beta_2$ glicozidică



Zaharoza

(α -D-glucopiranozil-1,2- β -D-fructo-furanoză)



Polizaharidele

- compuși macromoleculari naturali, ce conțin de la 20 până la sute și mii de unități monozaharidice;
- Se clasifică în **homo- și heteropolizaharide**;
- **homopolizaharidele** sunt polimerii unui singur tip de monozaharide – de ex. amidonul (polimerul α -D-glucozei);
- **heteropolizaharidele** sunt polimerii a 2 sau mai multe monozaharide sau a derivaților lor ce conțin S, grupări acetil, amino, metil, carboxil etc.

Homopolizaharidele

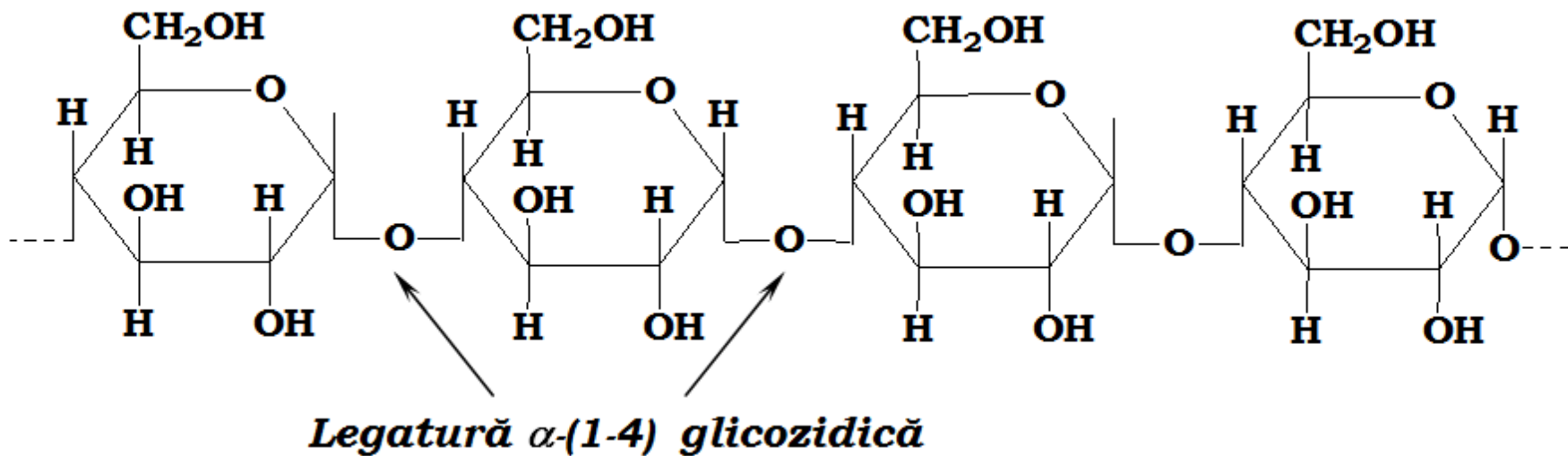
- **Amidonul**
- **Glicogenul**
- **Celuloza**

Amidonul

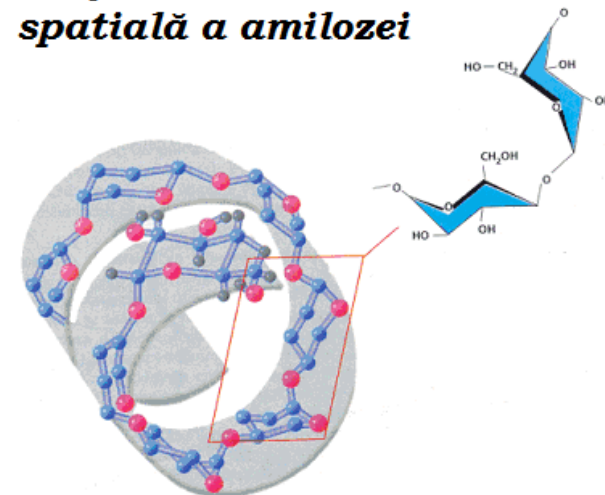
- Polizaharid de rezervă la plante, se formează în procesul de fotosinteză și se depozitează;
- Amidonul reprezintă un amestec din două homopolizaharide- ***amiloză*** (20%) și ***amilopectină*** (80%). Ambele componente sunt constituite din resturi de **α -D-glucoză** unite prin legături **$\alpha(1\rightarrow4)$ glicozidice**;

Amiloza

are structură liniară, spiralată în structura secundară:

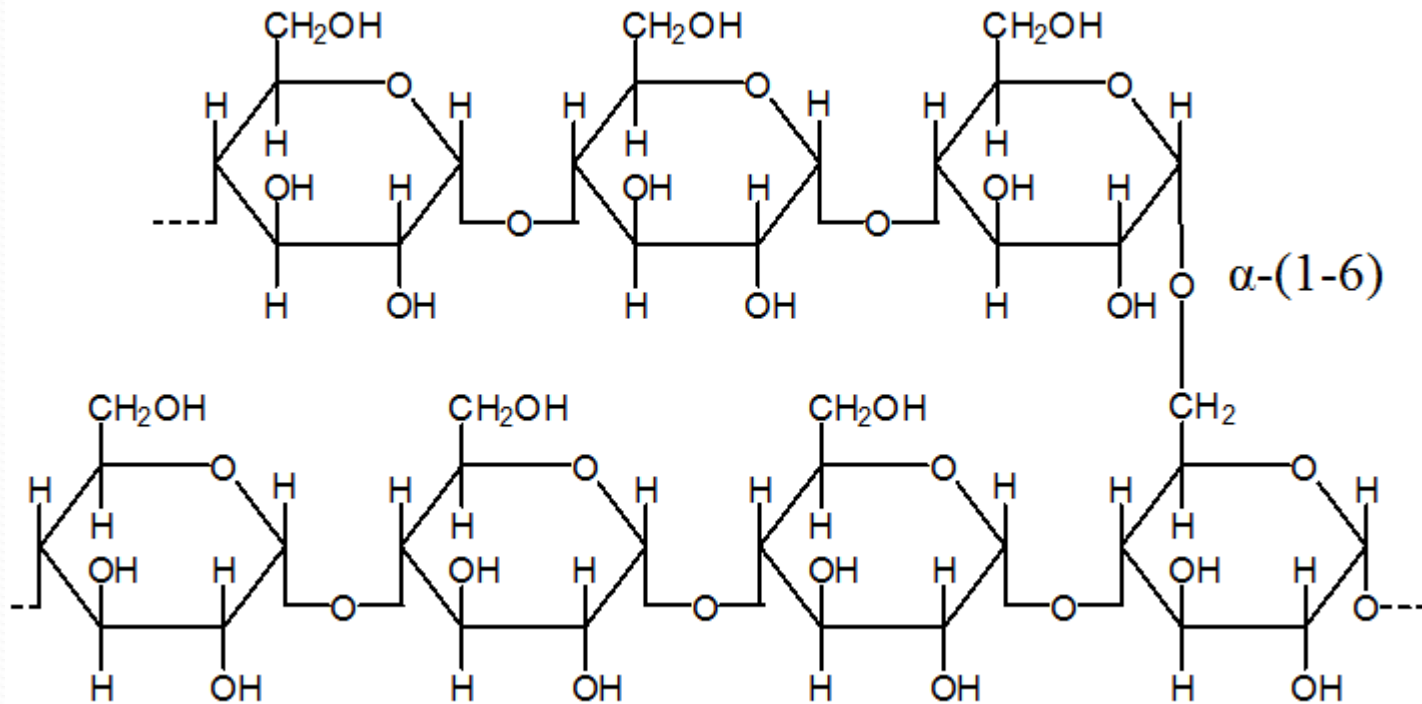


*Conformatia
spatială a amilozei*



Amilopectina

- este polizaharid cu structură ramificată – în catena principală resturile de α -D-glucoză sunt legate între ele prin legături $\alpha(1-4)$ -glicozidice, iar în punctele de ramificare - prin legături $\alpha(1-6)$ glicozidice. O ramificare apare la fiecare 24-30 resturi de glucoza.

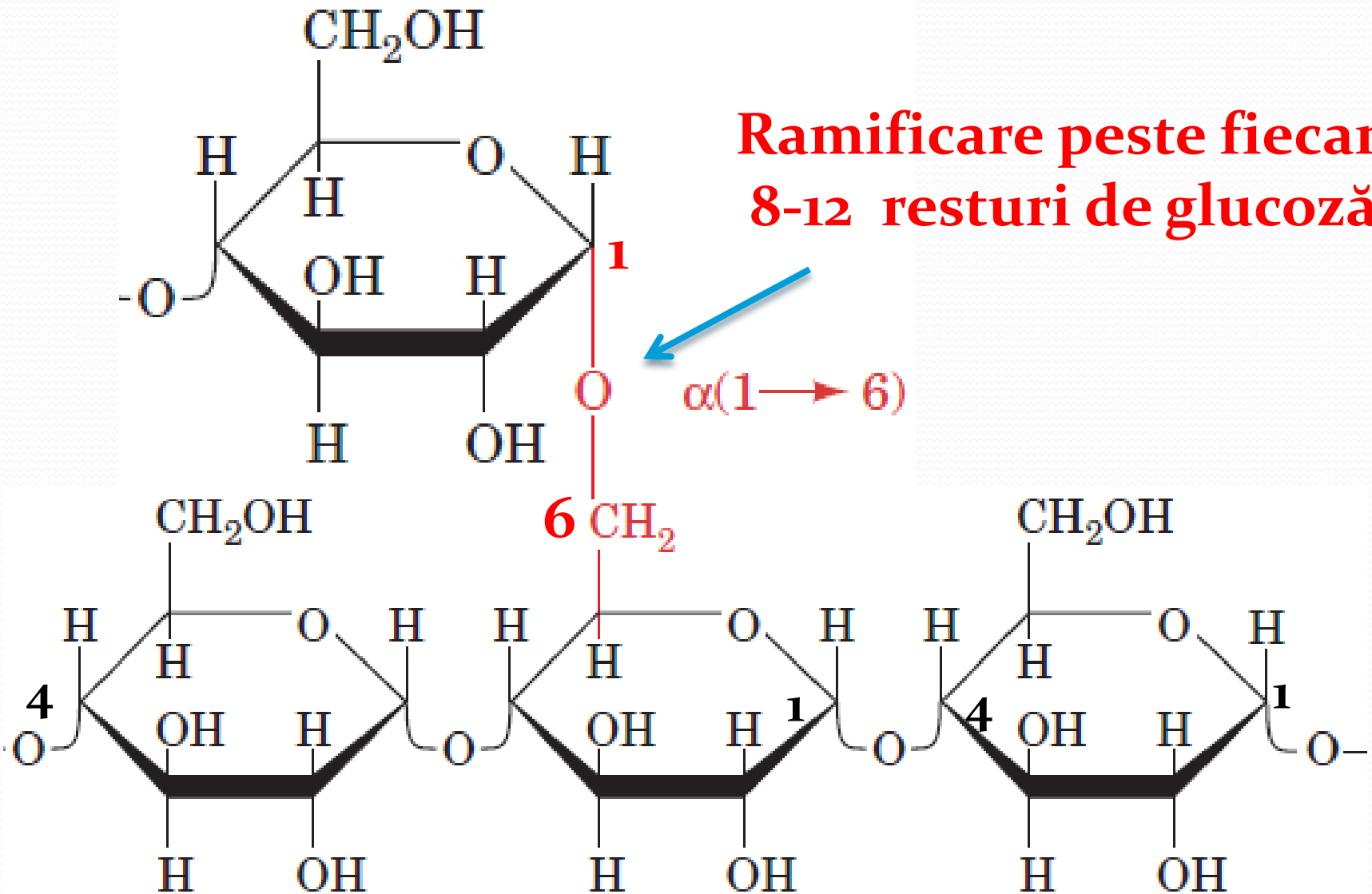


Glicogenul

- polizaharid de rezervă energetică din organismul animal și uman
- În organismele animale se conține preponderent în mușchi (1-2%) și ficat (7-10%)
- Are rol de rezervă a glucozei, necesar pentru a menține glicemia și ca sursă de energie în mușchi
- Constă din mii de resturi de **α -D-glucoze** unite prin 2 tipuri de **legături glicozidice: $\alpha(1\rightarrow4)$ și $\alpha(1\rightarrow6)$**
- În macromolecula glicogenului ramificările se repetă peste *fiecare* 8-10 resturi de glucoză din catena principală.

Structura chimică a glicogenului

Ramificare peste fiecare
8-12 resturi de glucoză



CARBOHYDRATE POLYMER STRUCTURES

glucose homopolymers

AMYLOSE



left-handed helix
MW 150 - 600 kD
 α 1-4 linkages

AMYLOPECTIN



few thousand to million residues
branch lengths 20-25 residues
 α 1-4 & α 1-6 linkages

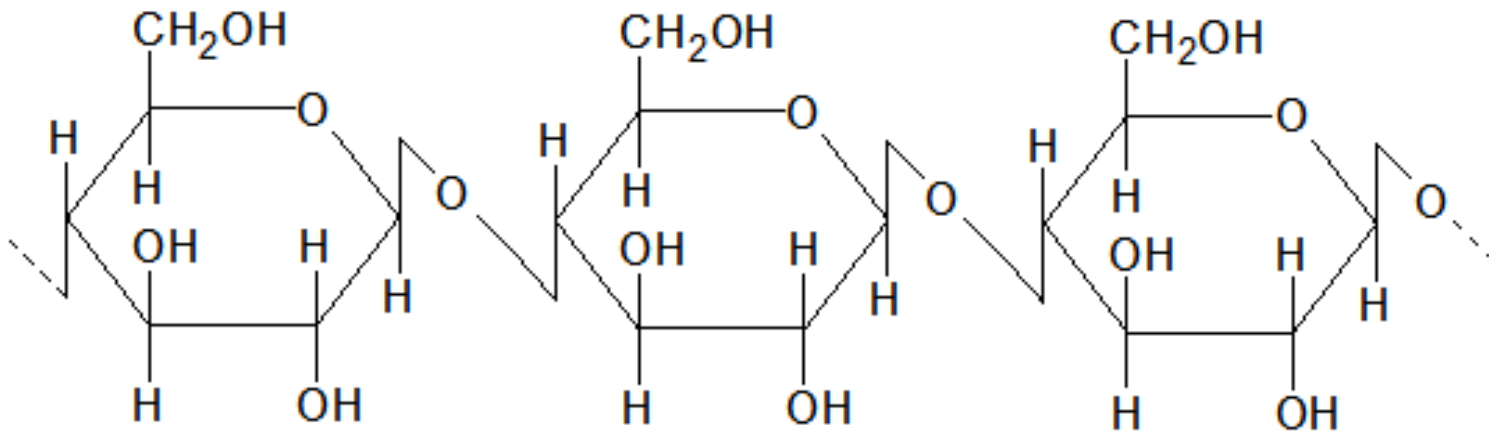
GLYCOGEN



MW up to 20 million
branch lengths 5-10 residues
 α 1-4 & α 1-6 linkages

Celuloza

- Polizaharid cu funcții structurale la plante
- Moleculele ei sunt liniare, alcătuite din β -D-Glucoze (10000-15000) unite prin legături $\beta(1\rightarrow4)$ glicozidice



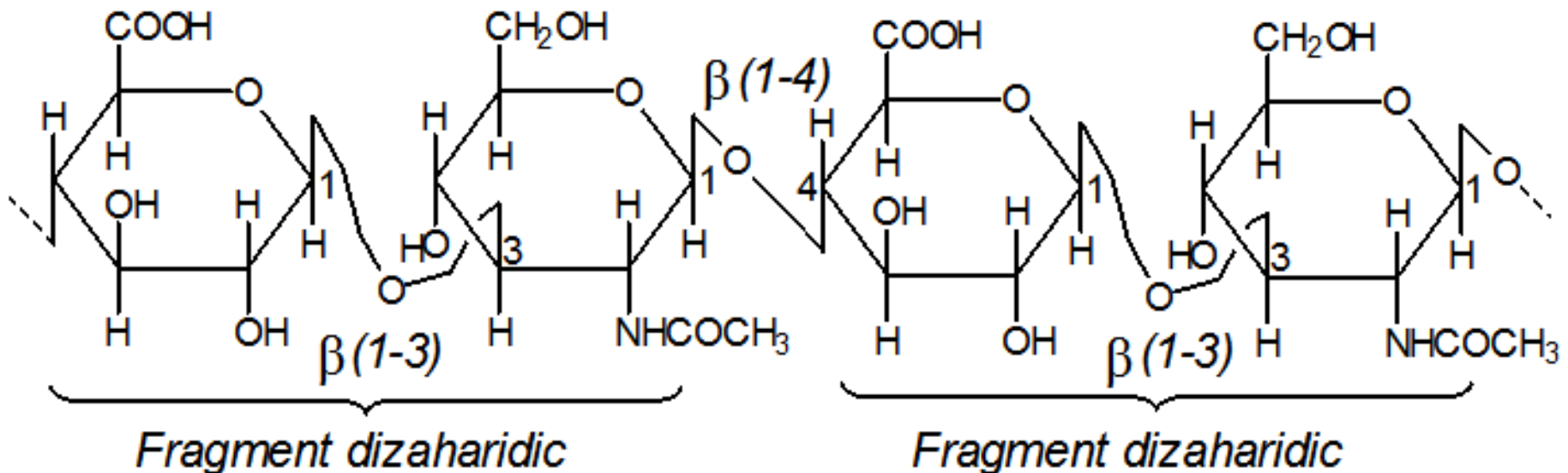
Heteropolizaharidele

- **Acidul hialuronic**
- **Condroitinsulfatii**
- **Heparina**

Acidul hialuronic

Acidul hialuronic reprezintă un heteropolizaharid liniar, neramificat, format din unități dizaharidice unite prin legături $\beta(1-4)$ -glicozidice. Fragmentele dizaharidice constau din resturi de

acid β -D-glucuronic și N-acetil- β -D-glucozamină
unite prin legături $\beta(1-3)$ -glicozidice:

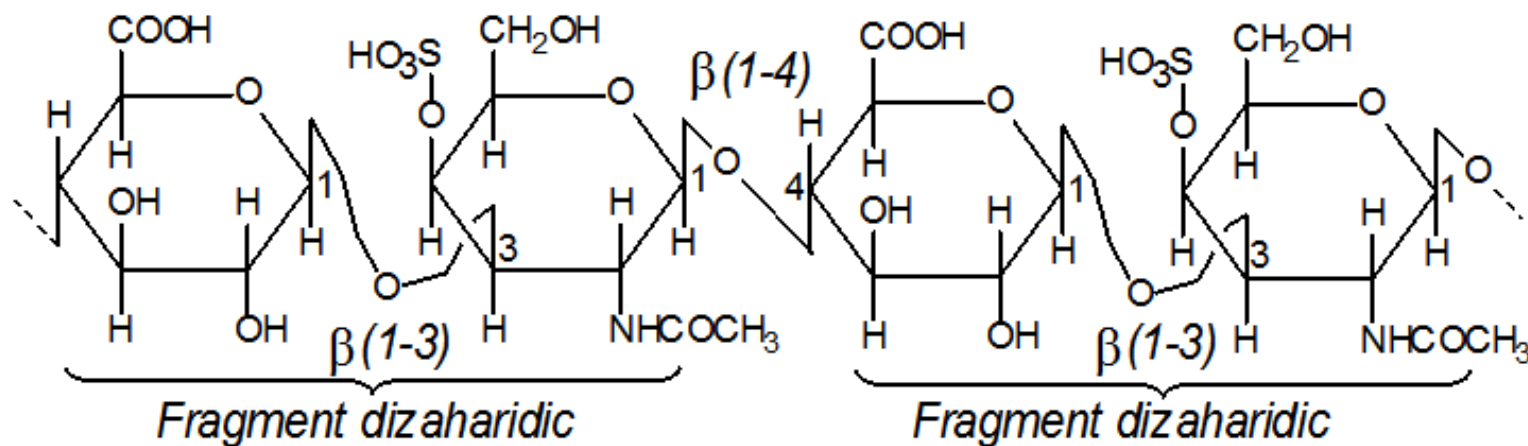


Acidul hialuronic

- se conține în țesutul conjunctiv, epitelial - în cartilaje, cordonul ombilical, umoarea sticloasă a ochiului, lichidul articular, precum și în țesutul nervos.
- Fiind o componentă a matricei extracelulare, acidul hialuronic este implicat în multiple procese biologice importante- migrația, proliferarea, adeziunea și recunoașterea intercelulară, invazia și inhibiția tumorală.

Condroitinsulfatii

Condroitinsulfatii după structura lor se aseamnă cu acidul hialuronic și sunt constituiți din unități structurale dizaharidice, legate între ele prin legături $\beta(1-4)$ -glicozidice, constituite din: **acid β -D-glucuronic și N-acetil- β -D-galactozamină**, legate între ele prin legături $\beta(1-3)$ -glicozidice.

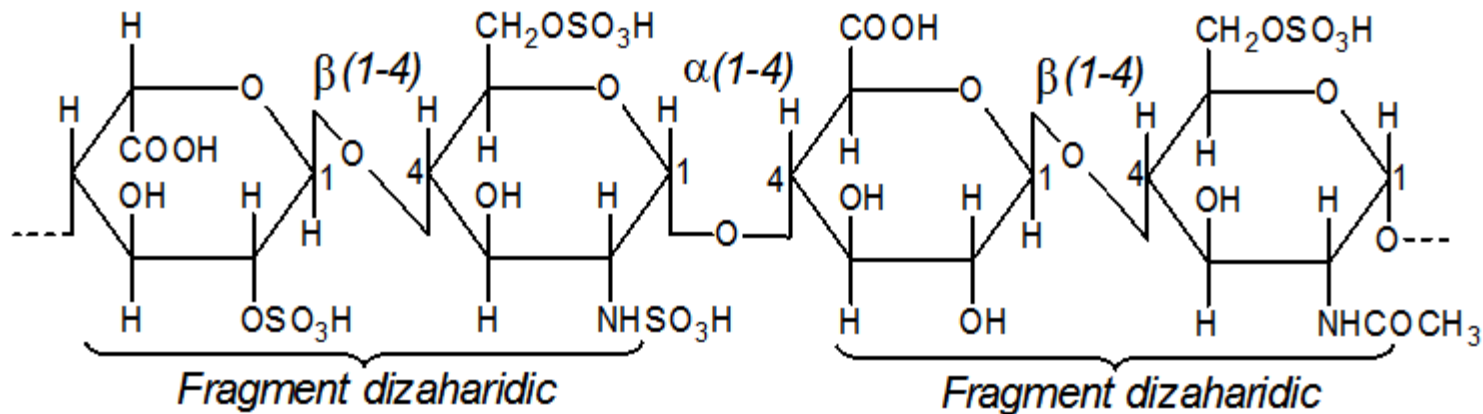


Condroitin-4-sulfat

Condroitin-4-sulfatul în cantități mari se conține în cartilaje, în țesutul osos

Heparina

constă din unități dizaharidice care alternează, în compoziția cărora intră resturi de α -D-glucozamină și de acizi β -D-glucuronic și β -L-iduronic:



Heparina este un anticoagulant natural puternic, care în cantități foarte mici împiedică coagularea sângelui.