



UNIVERSITATEA DIN ORADEA
FACULTATEA DE PROTECTIA MEDIULUI

- **CURS: BIOCHIMIE**
- **CURS 2: GLUCIDE**

Autor:

Conf . dr. Simona Ioana Vicas

CONTINUTUL CURSULUI

| |
|---|
| Introducere în biochimie |
| Glucide. Monoglucide |
| Oligoglucide. Poliglucide |
| Lipide. Acizii grași din constituția lipidelor |
| Alcoolii din constituția lipidelor. Lipide simple Lipide complexe |
| Protide. Aminoacizi |
| Peptide. Proteine |
| Enzime. Clasificarea și nomenclatura enzimelor. Structura și conformația enzimelor. Specificitatea enzimelor. Cinetica reacțiilor enzimatice. |
| Acizi nucleici (componentele unei mononucleotide) |
| Fitohormoni (auxine, gibereline, citochinine, acidul abscisic, etilena) și pigmenți vegetali (carotenoidici, clorofila a și b, flavonoidici, antociani) |
| Vitamine și minerale. Clasificare și rol biochimic |
| Metabolismul glucidelor. Anabolismul glucidelor (Fotosinteza). |
| Catabolismul glucidelor (glicoliza, ciclul Krebs, degradări fermentative) |
| Metabolismul lipidelor. Biosinteza gliceridelor. Catabolismul gliceridelor. |
| Metabolismul protidelor și a amoniacului |

GLUCIDE

Definitie

Din punct de vedere chimic, glucidele sunt substanțe cu ***funcțiuni mixte***, ce conțin în molecula lor ***grupări carbonilice*** (aldehidice sau cetonice) și ***grupări hidroxilice***. Deci, glucidele sunt compuși de tip polihidroximonocarbonilici sau produși de (poli)condensare a mai multor astfel de structuri.



GLUCIDE

NOMENCLATURA

Hidrați de carbon

formula generale $(\text{CH}_2\text{O})_n$

Zaharide

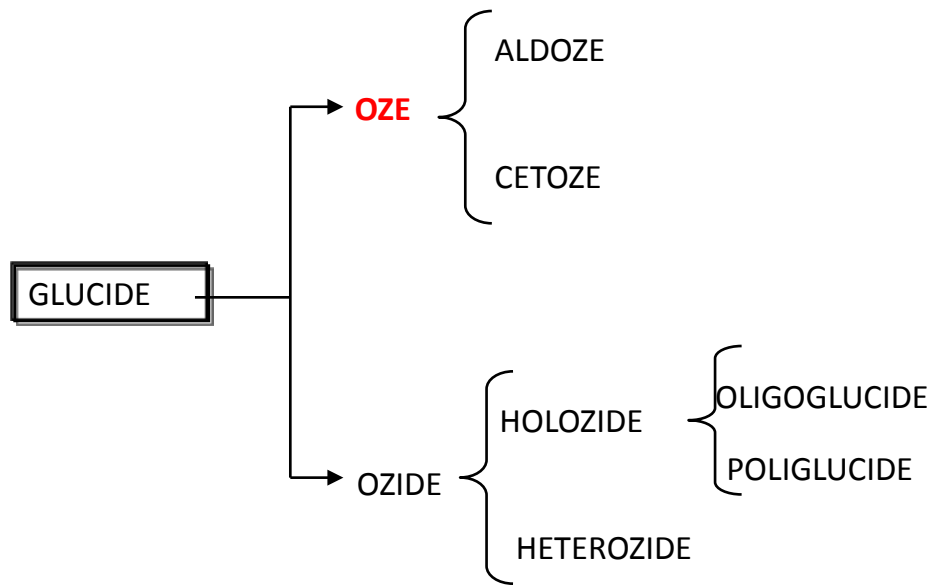
-provine de la cuvântul grecesc “sakkarom” = substanța dulce

Glucide

- provine de la cuvântul grecesc “glikis” care înseamnă dulce

GLUCIDE

CLASIFICARE



GLUCIDE

Monoglucide

Definitie

Monoglucidele, sunt polihidroxialdehide (aldoze) sau polihidroxiketone (cetoze).

Au formula empirică $(CH_2O)_n$, unde n are valoarea egală sau mai mare de 3.

Nomenclatura

Nomenclatura **clasică** a monoglucidelor se realizează cu ajutorul **sufixului oză**, care se adaugă la rădăcina cuvântului care desemnează monoglucida respectivă (exemple: glucoză, fructoză, galactoză, manoză etc.). Monoglucidele au și o nomenclatură **specifică**, care se formează citind poziția și felul grupărilor funcționale, iar la sfârșit se specifică numele hidrocarburii saturate, dat de numărul atomilor de carbon (exemple: glucoza este 1-aldo-2, 3, 4, 5, 6 –penta-hidroxi-hexan; fructoza este 2-ceto-1, 3, 4, 5, 6 – penta-hidroxi-hexan).

GLUCIDE

Clasificarea monoglucidelor

- După ***tipul grupării carbonilice***, monoglucidele se clasifică în **aldoze și cetoze**.
- După ***numărul atomilor de carbon*** din moleculă, monoglucidele pot fi :
 - **dioze** (aldehida glicolică),
 - **trioze** (aldehida glicerică, dihidroxiacetona),
 - **tetroze** (eritroza, eritruloza, treoza),
 - **pentoze** (riboză, arabinoză, xiloză, lixoză, ribuloză, xiluloză, deoxiriboza),
 - **hexoze** (glucoză, manoză, galactoză, fructoză, sorboză),
 - **heptoze** (sedoheptuloza, manoheptuloza),
 - **octoze** (D – glicero – D – manooctuloză),
 - **nonoze** (D – eritro – D-galactononuloză).

GLUCIDE

Izomeria monoglucidelor

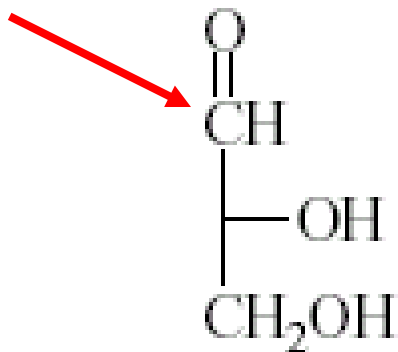
Izomerii sunt substanțe care au aceeași formulă moleculară, dar au proprietăți fizice-chimice diferite).

Monoglucidele sunt compuși care formează mai multe tipuri de izomeri.

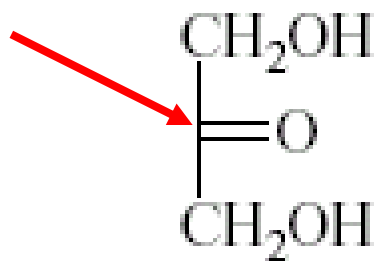
- Izomeria datorată grupării carbonilice,
- Stereoizomeria,
- Izomeria optică,
- Izomeria generată de heterociclizare,
- Anomeria (izomeria α/β),
- Epimeria

GLUCIDE

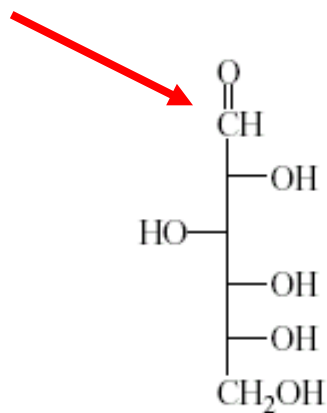
Izomeria datorată grupării carbonilice



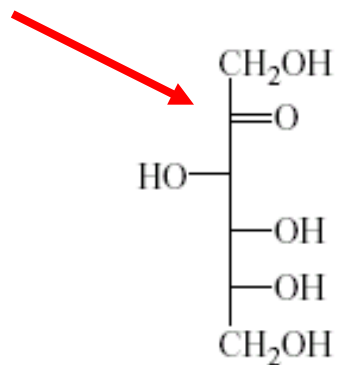
Aldehida glicerică
(aldoză)



Dihidroxiacetona
(cetoză)



Glucoza



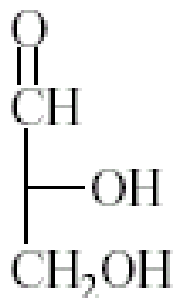
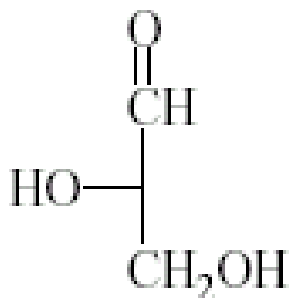
Fructoza

GLUCIDE

Stereoizomeria

Toate monoglucidele conțin în moleculă **atomi de carbon asimetrici** (notați C*, atomul de carbon asimetric este atomul de carbon legat de 4 radicali diferiți). Numărul de stereoizomeri posibili este dat de formula **$Z=2^n$** , unde Z-reprezintă numărul de stereoizomeri, iar n-numărul atomilor de carbon asimetrici din molecula monoglucidului. De exemplu, triozele care conțin un singur atom de carbon asimetric vor forma 2 stereoizomeri ($Z=2^1$), pe când hexozele care au 4 atomi de carbon asimetrici, vor forma 16 stereoizomeri ($Z=2^4$).

Dintre stereoizomerii formați câte doi sunt **enantiomeri**, adică unul din ei reprezintă imaginea în oglindă a celuilalt. De exemplu, în cazul aldehydei glicerice, cei doi stereoizomeri, au următoarea structură moleculară.



După propunerea lui **Fischer**, atunci când gruparea hidroxilică de la atomul de carbon secundar al aldehydei glicerice se găsește de partea dreaptă a catenei carbonice, se obține forma **dextro (D)**, iar când gruparea hidroxilică este de partea stângă se obține forma **levo (L)**.

GLUCIDE

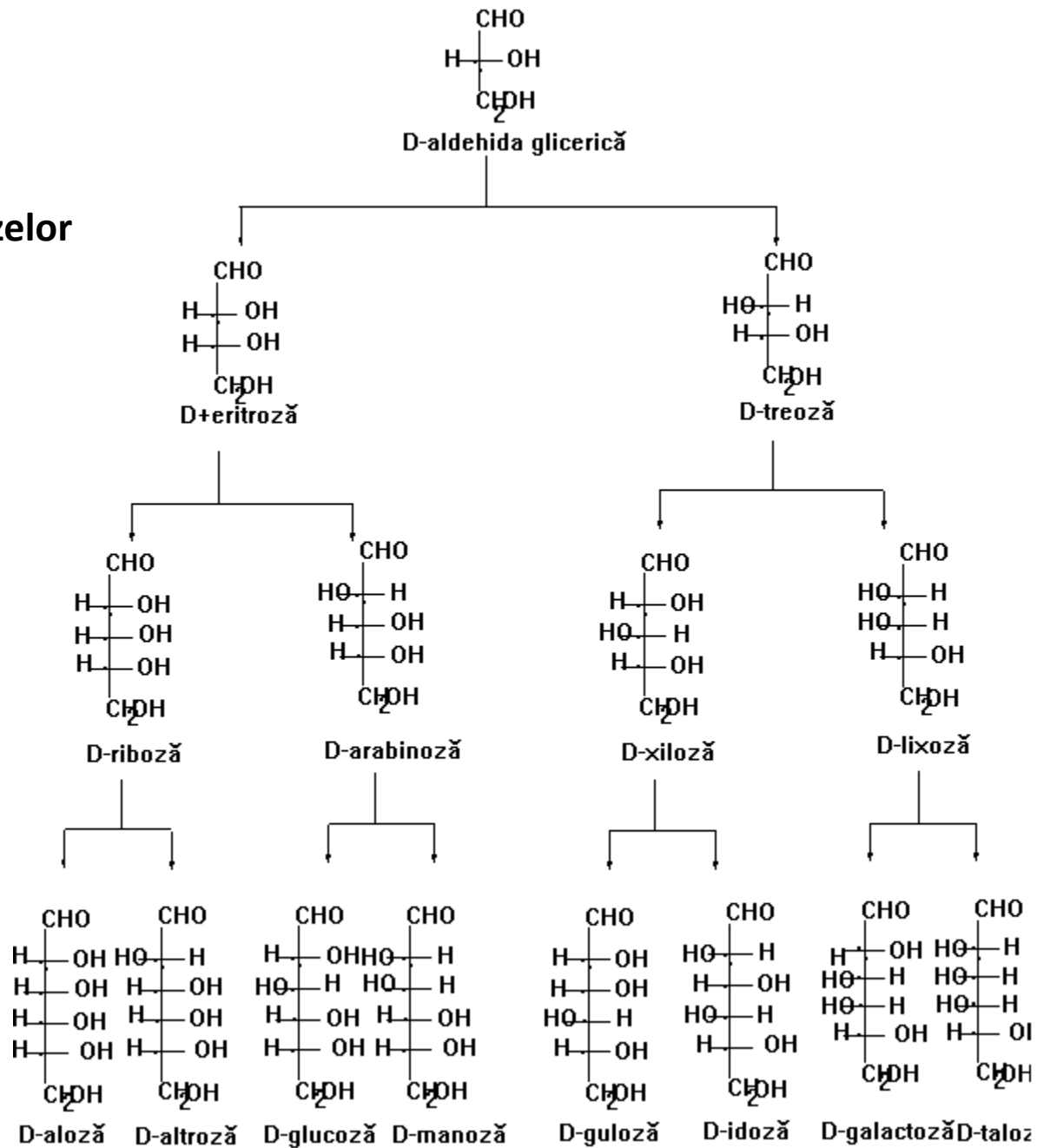
Stereoizomeria

În cazul monoglucidelor care au mai mulți atomi de carbon asimetrici, forma structurală dextro și levo se determină după **poziția penultimului hidroxil** din molecula monoglucidei. Dacă monoglucidele, au penultimul hidroxil la dreapta catenei carbonice, ele aparțin **seriei D**, iar dacă el există în partea stângă, monoglucidul aparține **seriei L**.

Din cei 16 izomeri ai hexozelor, **8 vor aparține seriei D**, (vor fi dextrogiri), iar **8 vor aparține seriei L** (vor fi levogiri).

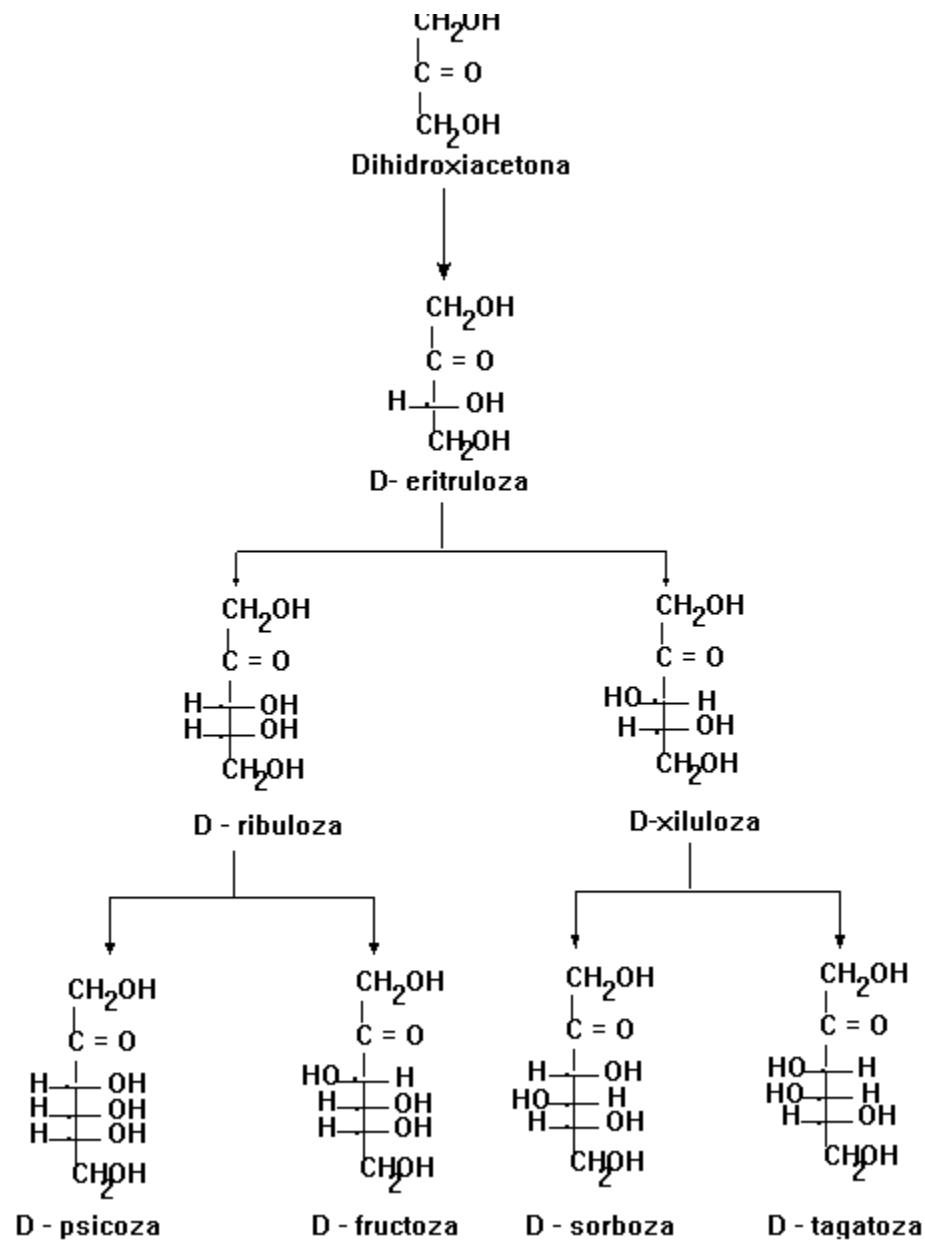
GLUCIDE

Seria D a aldozelor



GLUCIDE

Seria D a cetozeilor



GLUCIDE

Izomeria optică

Monoglucidele care conțin atomi de carbon asimetrici sunt optic active.

Monoglucidele care în soluție rotesc planul luminii polarizate spre dreapta sunt optic **dextrogire**, și se notează cu (+), iar cele care rotesc planul luminii polarizate spre stânga sunt optic **levogire**, și se notează cu (-).

Numărul izomerilor optici este determinat de numărul atomilor de carbon asimetrici și se stabilește cu ajutorul relației : $Z=2^n$, unde Z=numărul izomerilor optici, n=numărul de atomi de carbon asimetrici.

Izomerii optici dextrogiri și levogiri **nu sunt dependenți** de izomerii structurali aparținând seriei D și L. De exemplu, fructoza aparține seriei D, iar optic este levogiră (**D(-)-fructoza**); glucoza aparține seriei D, iar optic este dextrogiră (**D(+)-glucoza**).

Perechile de izomeri dextrogiri și levogiri se numesc **enantiomeri** sau **antipozi optici**. Amestecul echimolecular al enantiomerilor (+) și (-) formează **amestecul racemic**, notat (\pm) care este optic inactiv.

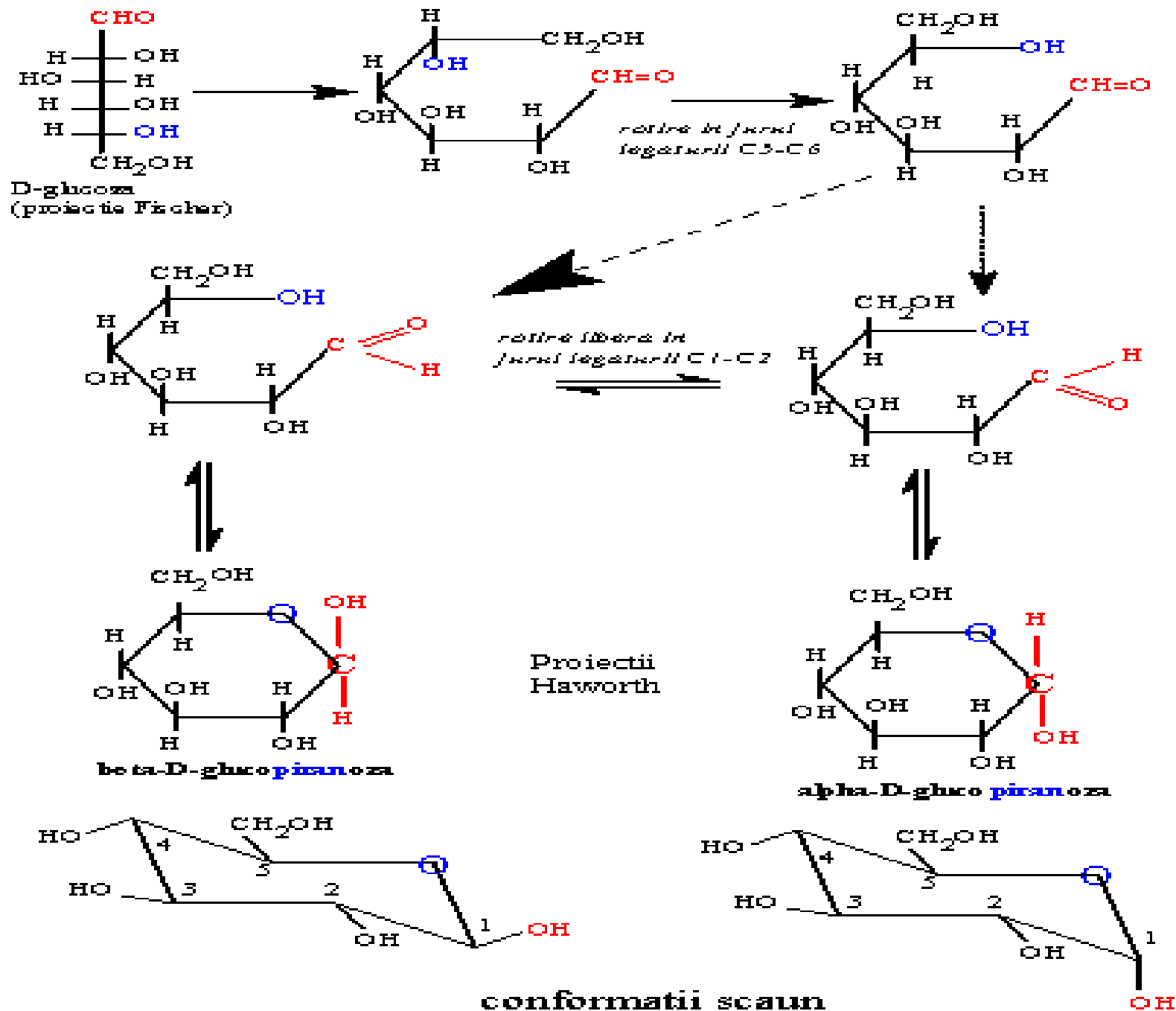
GLUCIDE

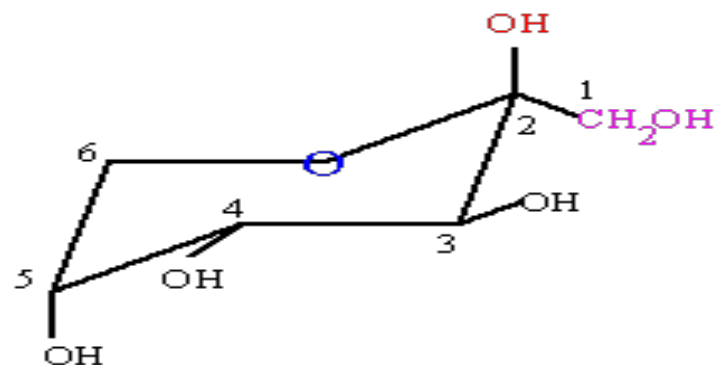
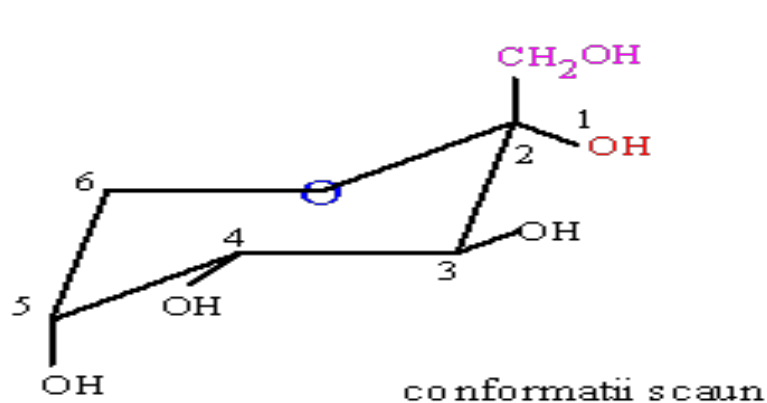
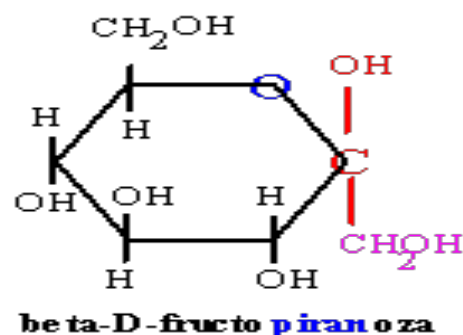
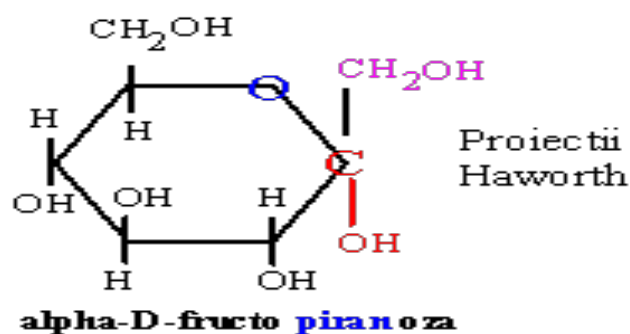
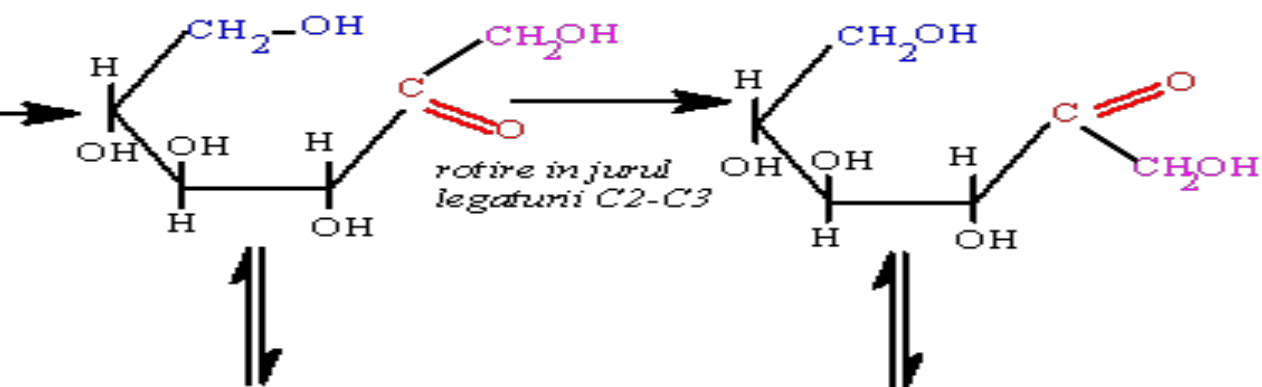
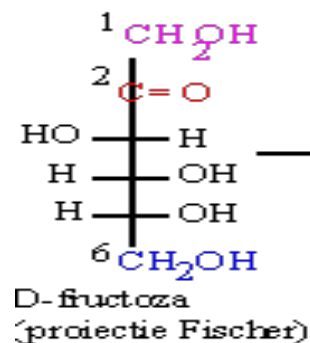
Izomeria generată de heterociclizare

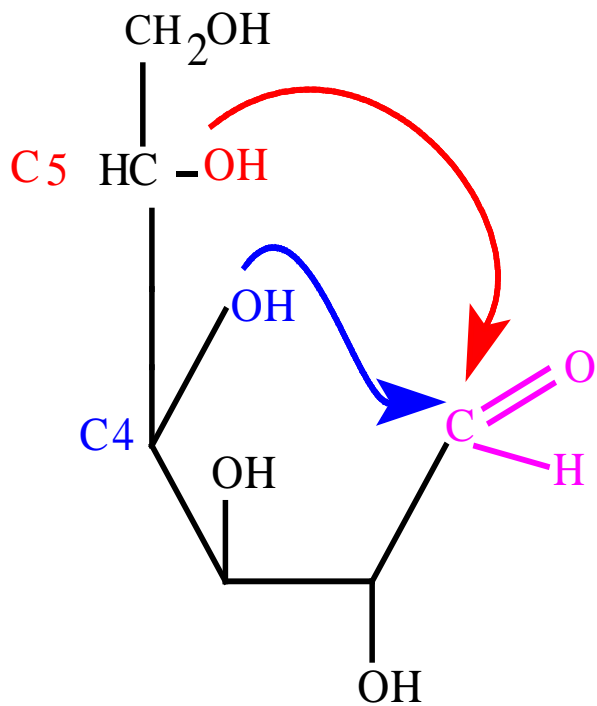
Monoglucidele care au mai mult de 4 atomi de carbon în moleculă prezintă 2 structuri moleculare: **aciclică**

{ **ciclică** sau **semiacetalică**.

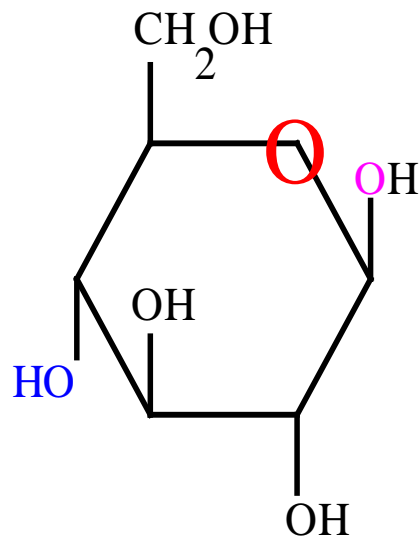
Formele ciclice ale monoglucidelor se formează prin reacția de **adiție intramoleculară** între gruparea carbonilică și o grupare hidroxilică aparținând aceleiași molecule, cu formarea unui ciclu stabil.



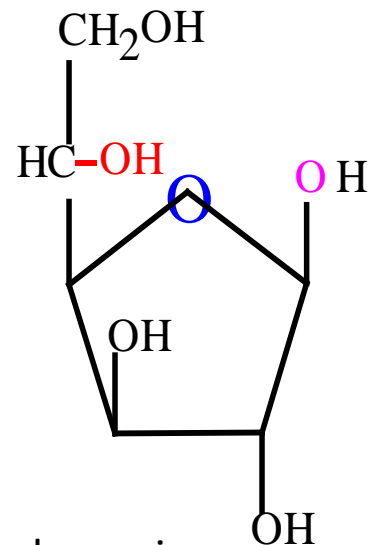
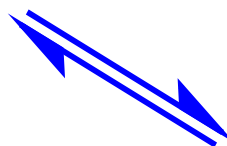




D-glucoza



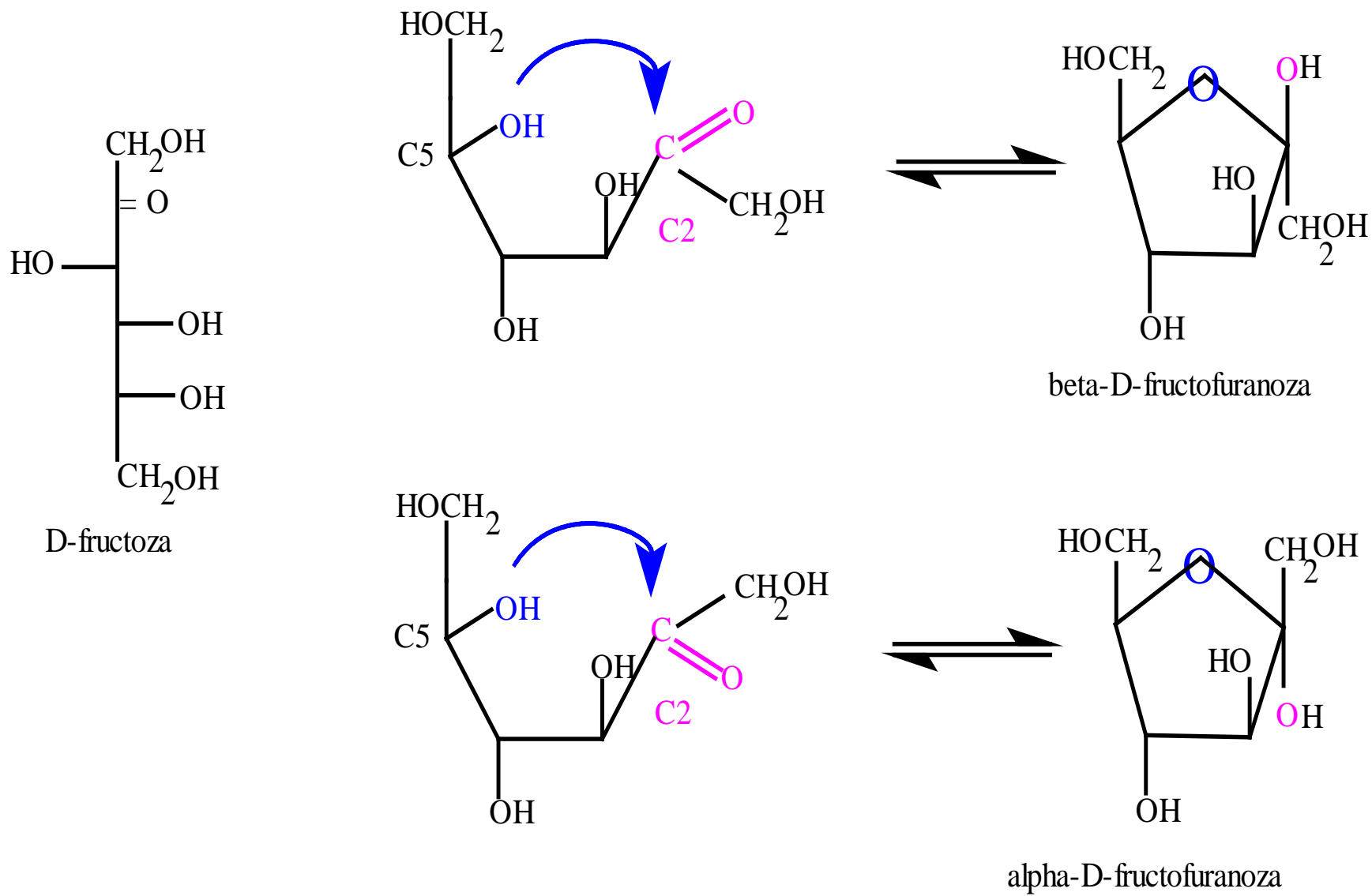
forma piranozica



forma furanozica

Formele piranozice și furanozice ale D-glucozei

Formele furanozice sunt în general mai reactive decât formele piranozice



Formele furanozice sunt în general mai reactive decât formele piranozice

GLUCIDE

Anomeria

În urma ciclizării monoglucidelor, la atomul de carbon C1 în cazul aldozelor, sau la atomul C2 în cazul cetozelor, se formează **hidroxilul semiacetalic**, numit și hidroxil glicozidic. Acesta se poate dispune în 2 poziții diferite, determinând apariția a două structuri izomere notate prin **α și β** . Când OH semiacetalic se găsește în partea **dreaptă** a catenei carbonice (în partea de jos în formulele perspective) se obține izomerul **α** , iar când OH semiacetalic se găsește în partea **stângă** a catenei carbonice (în partea de sus în formulele perspective) se obține izomerul **β** . Această izomerie poartă numele de izomerie α - β sau **anomerie**.

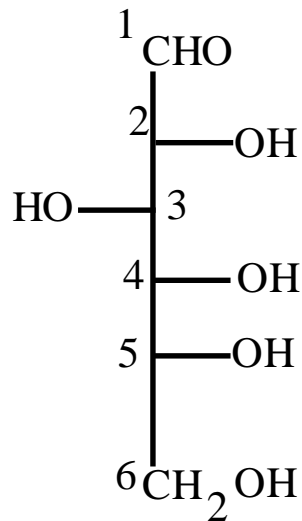
Trecerea izomerilor α în izomeri β se face prin intermediul formei carbonilice, iar fenomenul se numește **mutarotație**.

Dacă se dizolvă în apă α -D-glucopiranoza și se măsoară imediat unghiul de rotație specifică se constată că este de $+112^{\circ}$. După un anumit interval de timp, unghiul de rotație specifică scade până se stabilește la $+52,50$. În cazul în care se dizolvă în apă β -D-glucopiranoza, unghiul de rotație specifică va fi de $+19^{\circ}$, iar după un anumit timp crește și va atinge valoarea constantă de $52,50$. Soluția cu rotația specifică de $+52,50$, conține ambii izomeri α și β în echilibru dinamic.

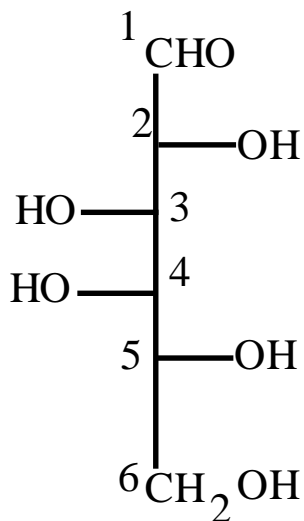
GLUCIDE

Epimeria

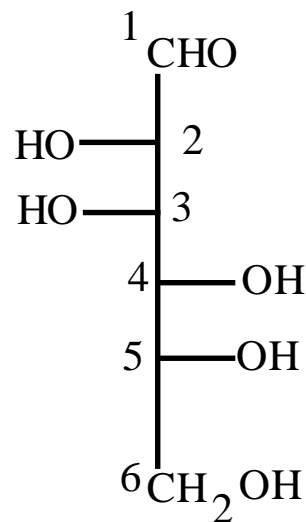
În organismele vii se poate produce interconversia unei monoglucide în alta. În acest mod apar formele epimere. **Epimerii** sunt izomerii care diferă între ei prin **configurația unui singur atom de carbon asimetric**.



D-glucoza



D-galactoza



D-manoza

GLUCIDE

Obținerea monoglucidelor

În natură, biosinteza monoglucidelor se realizează în cea mai mare parte prin **fotosinteză**, iar în cantitate foarte mică și prin **chimiosinteză**. În plantele verzi se formează monoglucidele din substanțe anorganice, cu ajutorul energiei luminoase.



Proprietățile fizice ale monoglucidelor

Monoglucidele sunt substanțe:

- solide,
- cristaline,
- inodore,
- solubile în apă,
- greu solubile în alcool etilic și
- insolubile în solvenți organici

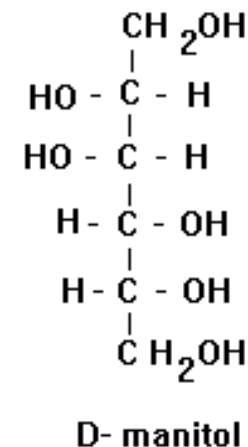
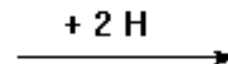
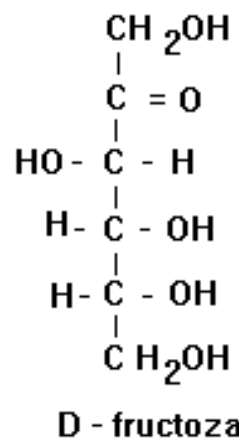
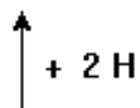
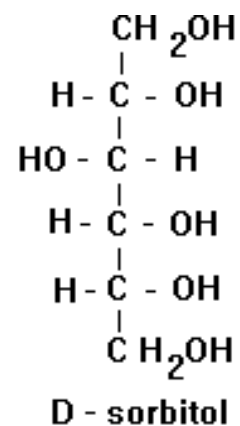
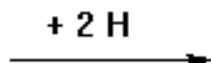
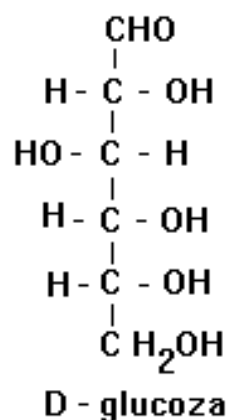
Majoritatea monoglucidelor au gust dulce. Cea mai dulce monoglicidă este ***fructoza***, după care urmează glucoza, galactoza, manoză. Sub acțiunea acizilor minerali concentrați (HCl, H₂SO₄), monoglucidele se deshidratează, iar prin încălzire se topesc și se caramelizează.

Proprietățile chimice ale monoglucidelor

1. Proprietăți determinate de gruparea carbonilică,
2. Proprietăți determinate de gruparea hidroxilică,
3. Proprietăți determinate de prezența ambelor grupări funcționale.

1. Proprietăți determinate de gruparea carbonilică

a) Reacții de reducere

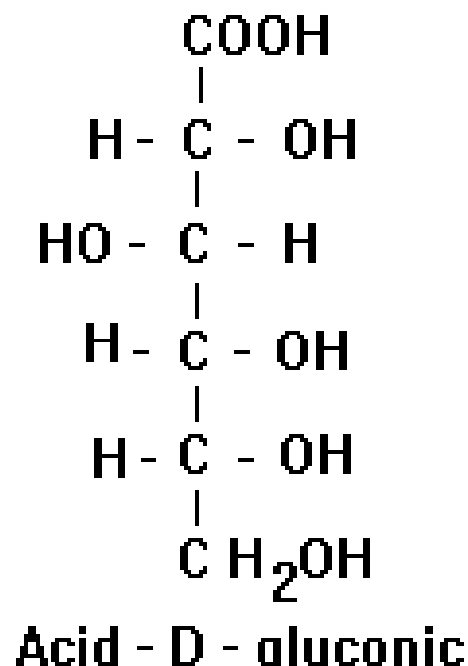
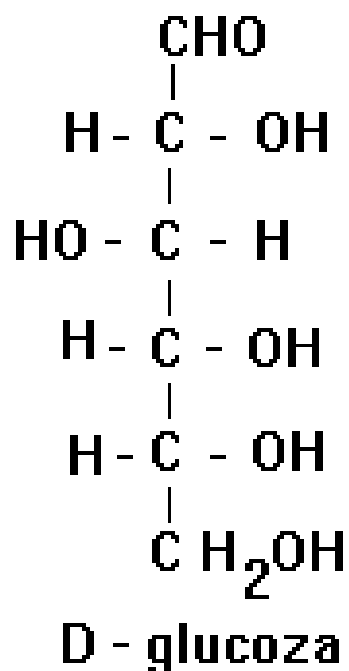


1. Proprietăți determinate de gruparea carbonilică

b) Reacții de oxidare

i) Oxidare blândă

În cazul aldozelor oxidarea se realizează la nivelul atomului de C1 (gruparea carbonilică) care se transformă în grupare carboxilică, rezultând hidroxiacizi numiți **acizi aldonici**.

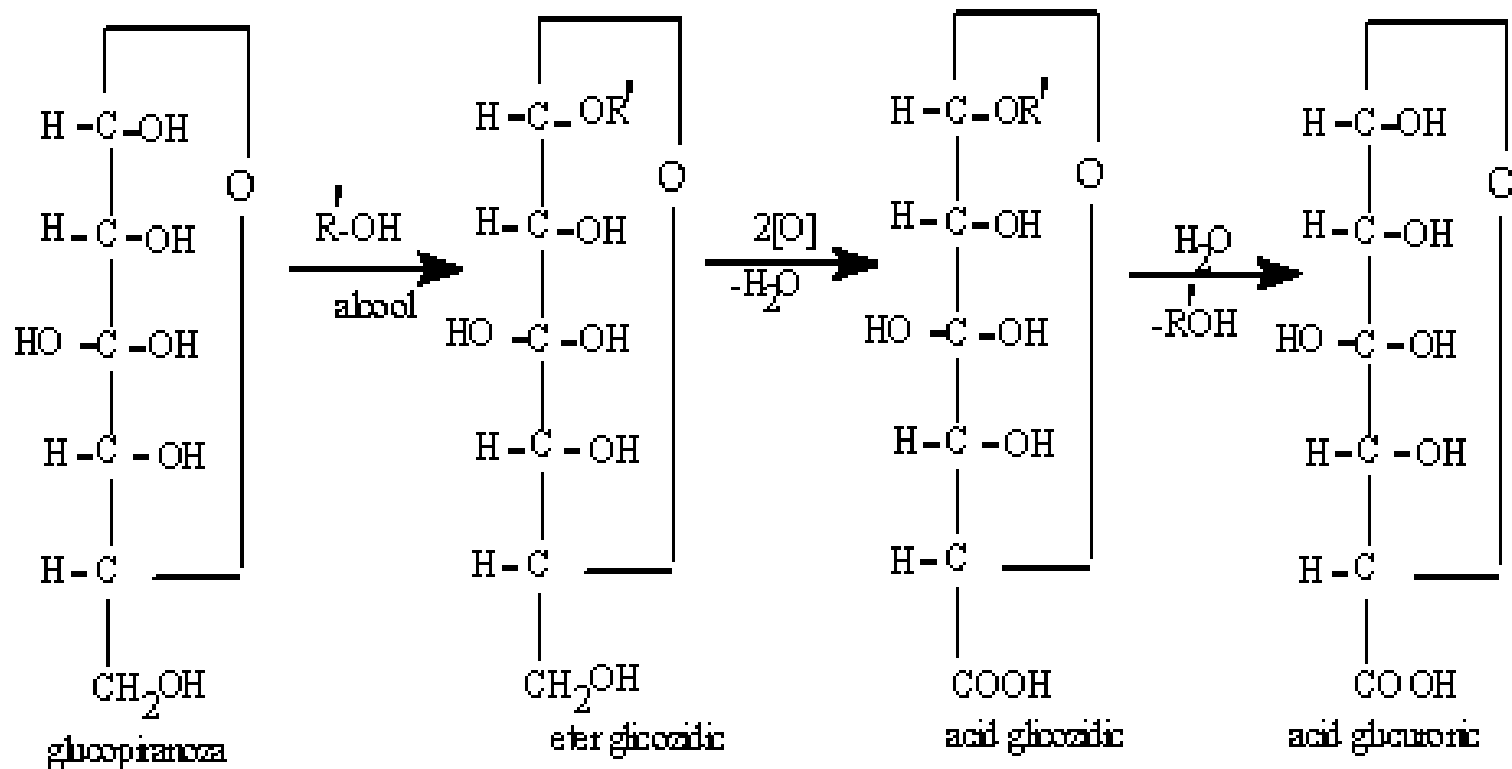


1. Proprietăți determinate de gruparea carbonilică

b) Reacții de oxidare

ii) Oxidare protejată.

Prin protejarea grupării carbonilice a monoglucidelor (prin reacții de condensare sau esterificare a hidroxilului semiacetalic) se poate realiza oxidarea grupării hidroxilice primare de la C6, obținându-se monoacizi, numiți **acizi uronici**.

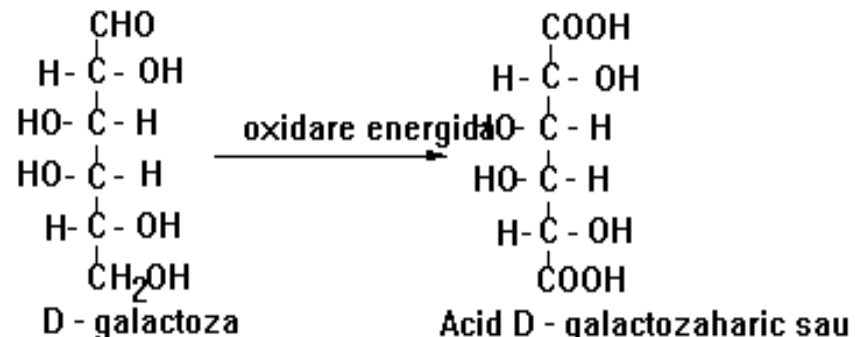
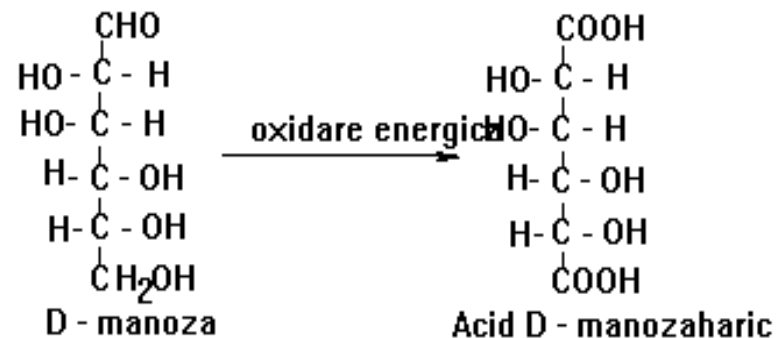
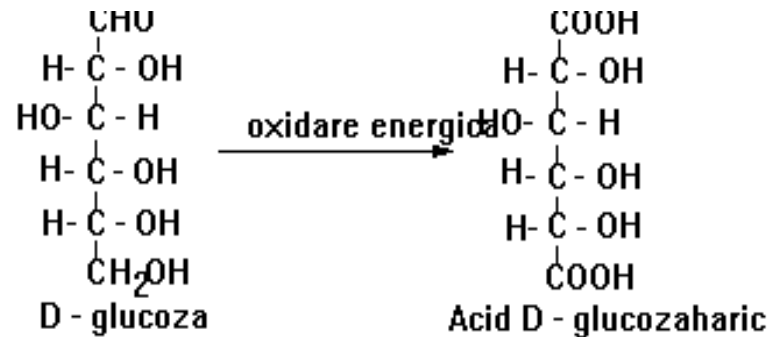


1. Proprietăți determinate de gruparea carbonilică

b) Reacții de oxidare

iii) Oxidare energetică

La aldoze, oxidarea se produce la gruparea carbonilică și la gruparea hidroxilică primară (la C1 și C6). Acizii obținuți se numesc **acizi zaharici**.



1. Proprietăți determinate de gruparea carbonilică

c) Reacții redox de culoare

În cadrul reacțiilor de culoare au loc reacții cu diverși compuși metalici în care are loc reducerea acestora și oxidarea monoglucidelor. Reducerea metalelor se realizează prin trecerea acestora de la valențe superioare la valențe inferioare, sau de la starea ionică la starea metalică.



Oxidarea aldozelor are loc la C1 rezultând acizi aldonici ($\text{R-CHO} \rightarrow \text{RCOOH}$)

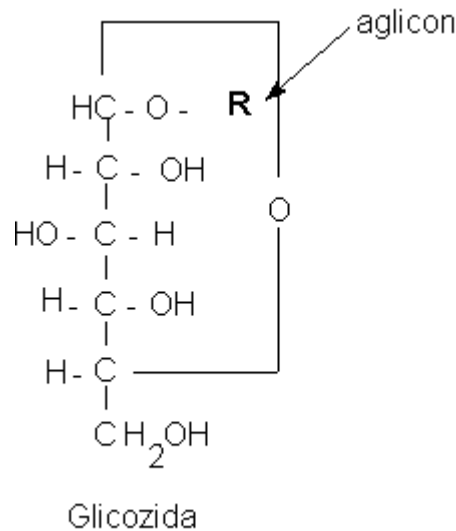
La astfel de reacții pot participa compuși care conțin:



2. Proprietăți determinate de gruparea hidroxilică

a) Reacții de eterificare

La nivelul hidroxilului semiacetalic, glucidele pot reacționa cu alcooli, fenoli sau alte substanțe, formând **eteri** numiți **glicozide**. Orice glicozidă este formată din două părți: o parte care provine de la glucidă și o parte care provine de la o substanță neglucidică numită **aglicon**. Legătura dintre partea glucidică și **aglicon** se numește **legătură glicozidică**.



2. Proprietăți determinate de gruparea hidroxilică

b) Reacții de esterificare

se realiza atât cu acizi organici (acid acetic), cât și cu acizi anorganici (H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4), grupările semiacetalice și hidroxilice primare se esterifică mult mai ușor decât grupările hidroxilice secundare.

aldehida 3-fosfoglicerică

fosfodihidroxiacetona

esterul ribozo – 5 – fosforic

pentaacetatul de D-glucopiranoză

esterul ribulozo 1,5 – difosforic

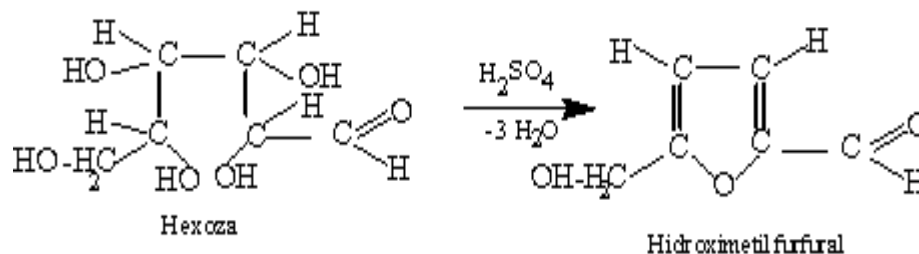
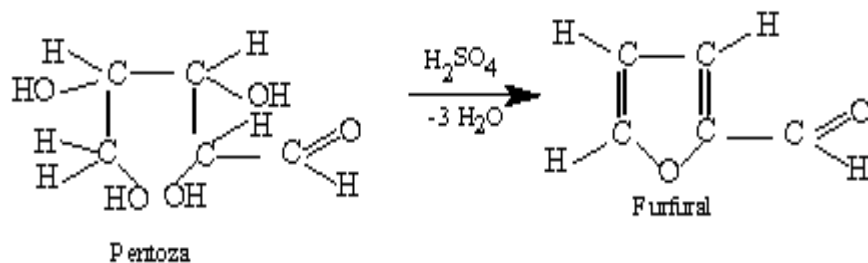
esterul glucozo-6-fosforic (ester Robinson).

esterul glucozo-1-fosforic (ester Cori),

3. Proprietăți determinate de prezența ambelor grupe funcționale

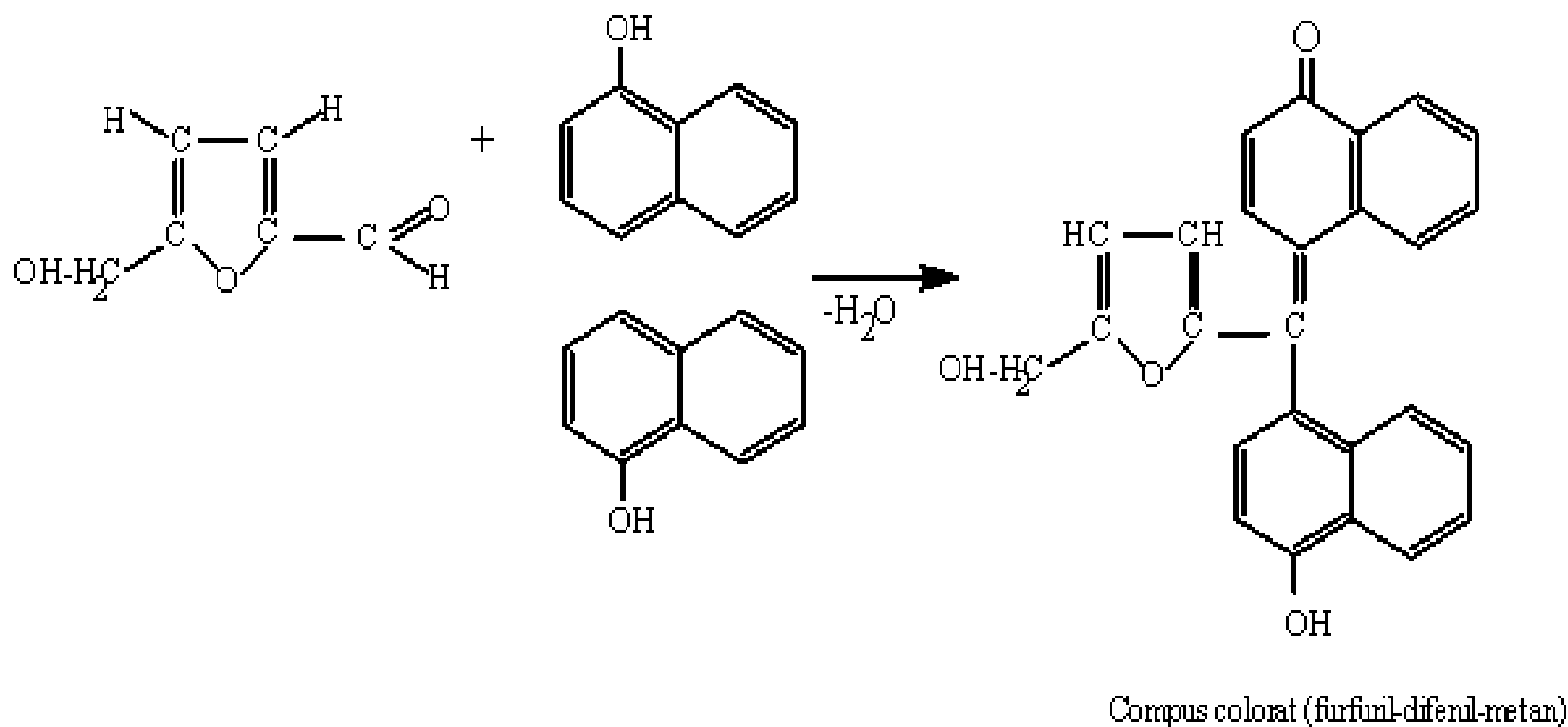
a) Transformări ale monoglucidelor sub acțiunea acizilor

Sub acțiunea acizilor minerali tari (H_2SO_4 , HCl) concentrați, pentozele și hexozele se transformă la cald, prin deshidratare în furfural și derivați sai.



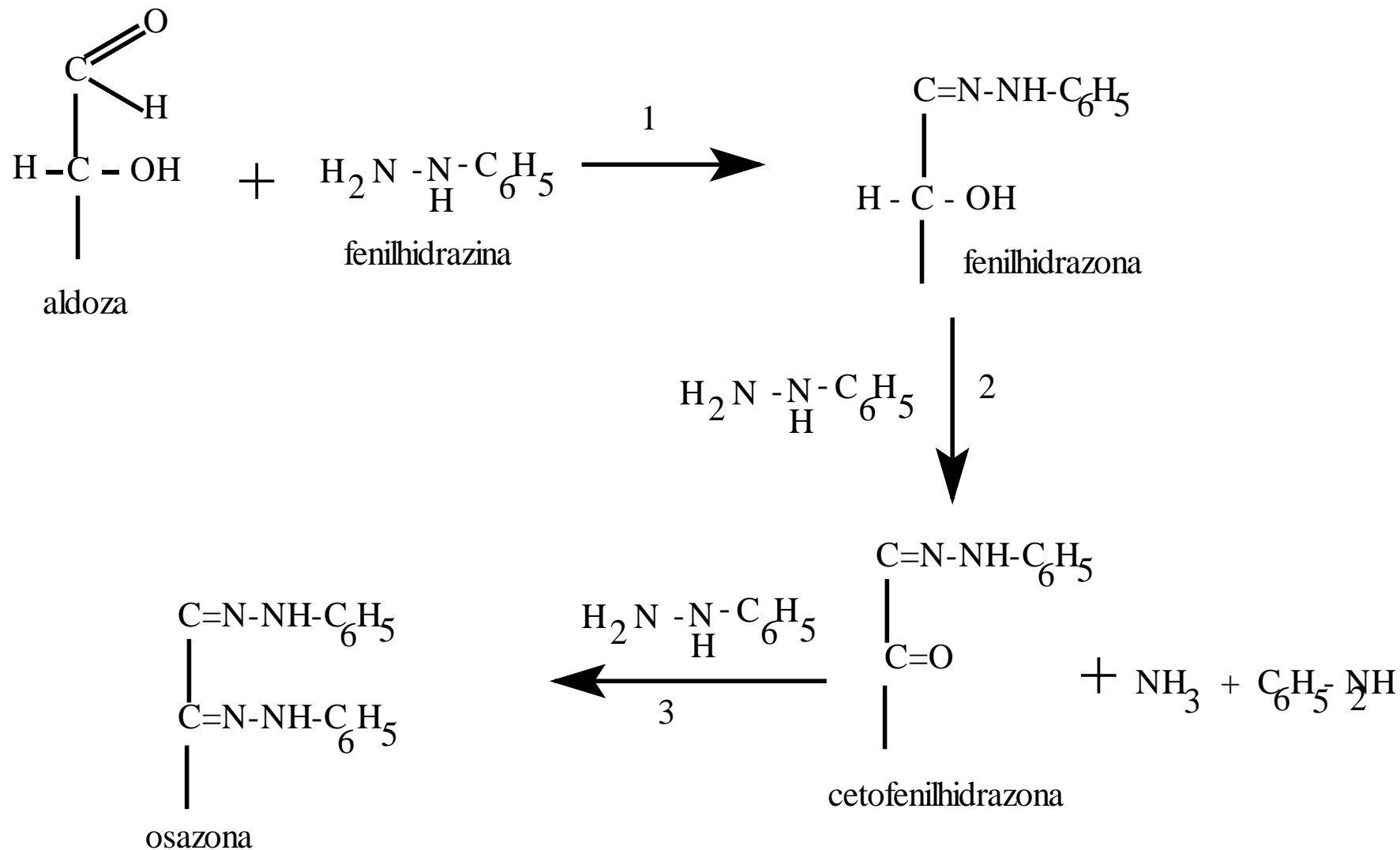
Furfuralul și derivații săi în mediul acid reacționează cu fenolii (α -naftol) și formează produși de condensare colorați.

Furfuralul și derivații săi în mediul acid reacționează cu fenolii (α -naftol) și formează produși de condensare colorați.



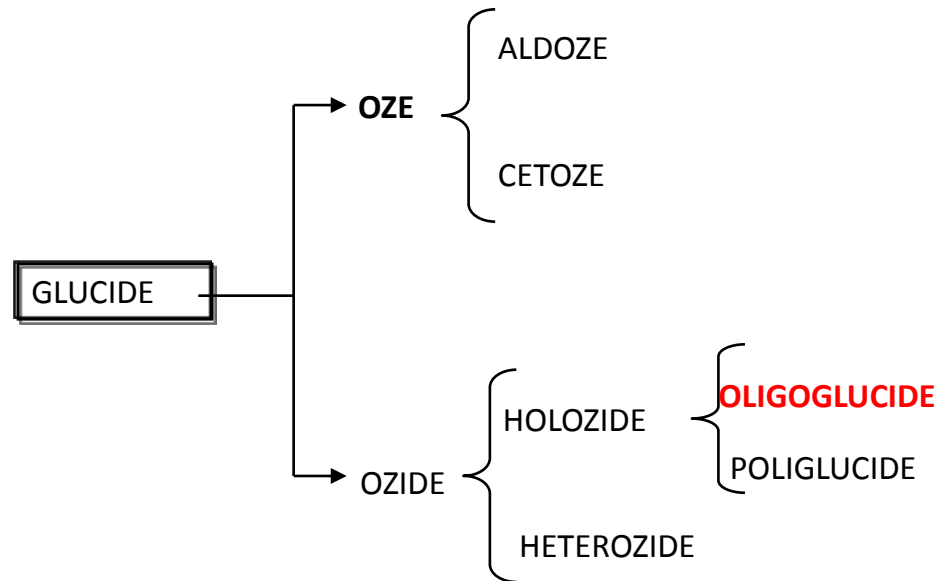
3. Proprietăți determinate de prezența ambelor grupe funcționale

b) Reacția de condensare cu fenilhidrazina



GLUCIDE

CLASIFICARE



Oligoglucide

Definitie

Oligoglucidele sunt substanțe organice care se formează din ***două*** până la ***opt*** resturi de monoglucide (identice sau diferite), unite prin legături glicozidice. Numele de oligoglucide provine de la cuvântul grecesc “oligos” care înseamnă “puțin”.

Clasificarea oligoglucidelor

1. După structura lor, oligoglucidele pot fi ***diglucide, triglucide, tetraglucide*** etc.

2. După caracterul chimic, oligoglucidele se împart în:

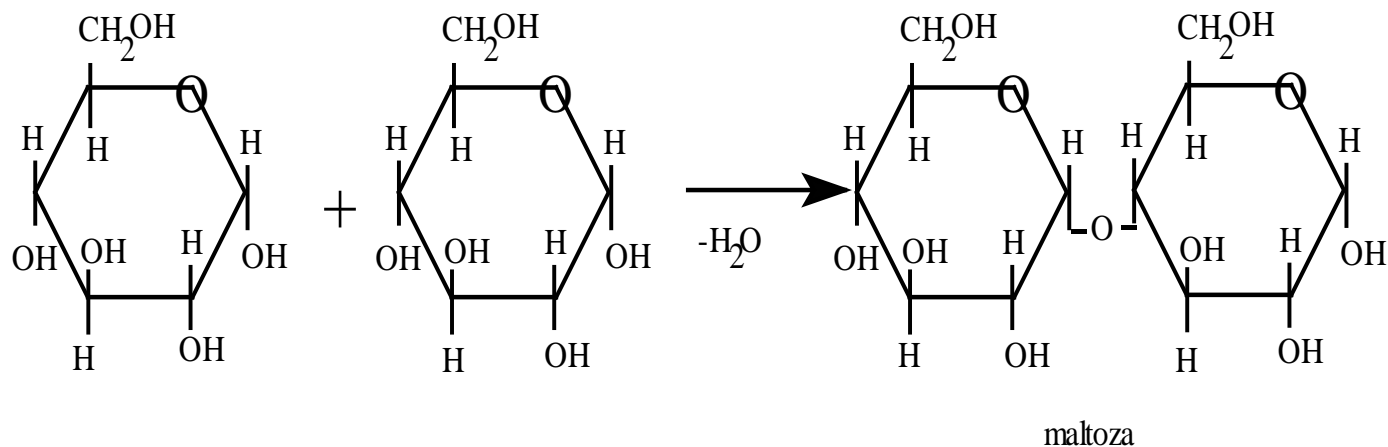
- **reducătoare,**

- **nereducătoare**

Oligoglucide reducătoare

Se formează prin eliminarea unei molecule de apă dintre **–OH semiacetalic** al unei monoglucide și **hidroxilul nesemiactalic** al altei monoglucide. Oligoglucida obținută este reducătoare, deoarece are un hidroxil semiacetalic liber, provenit de la ultimul rest de monoglucidă. Legătura glicozidică la oligoglucidele reducătoare poate fi stabilită între –OH semiacetalic de la C1 la aldoze și C2 la cetoze și –OH nesemiactalici de la C2, C3, C4 sau C6 de la cealaltă monoglucidă.

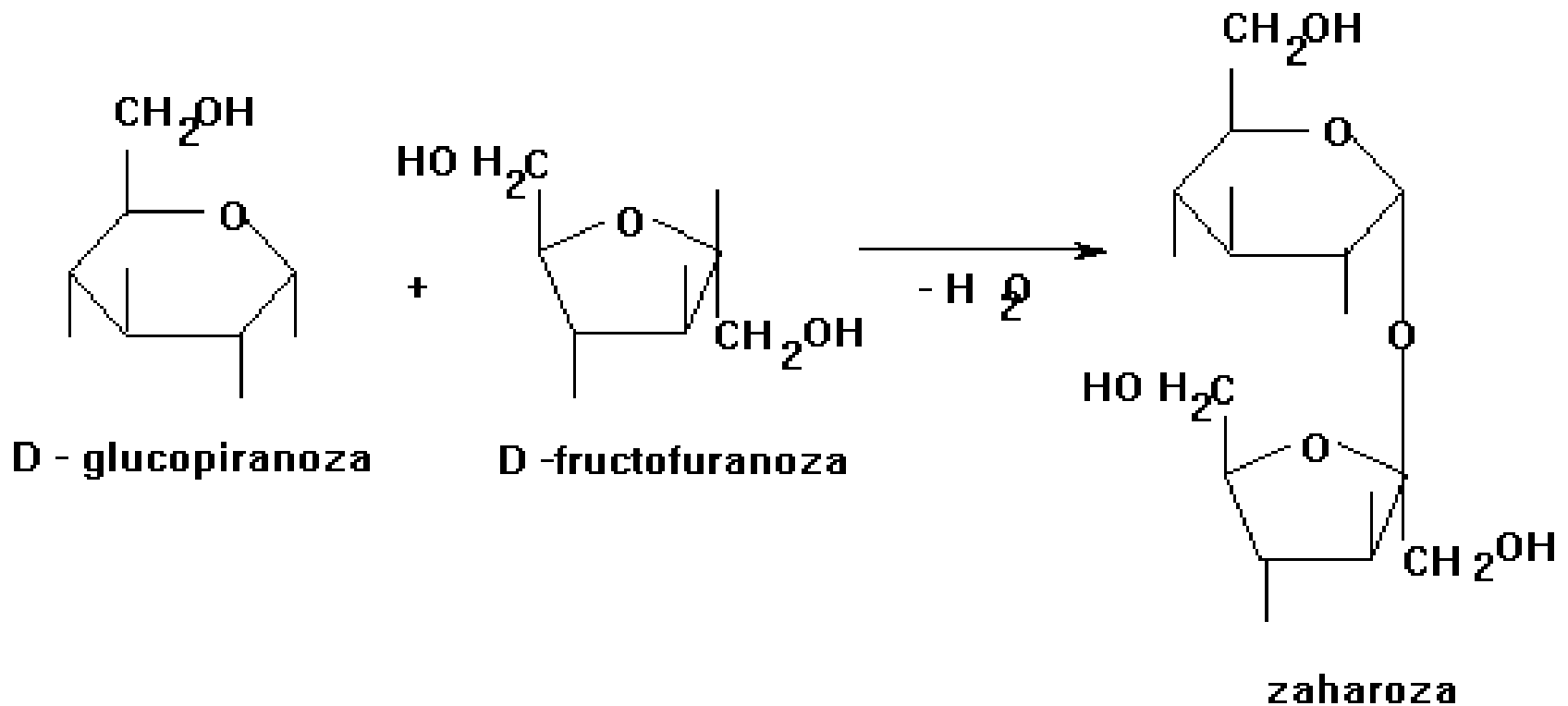
Exemple



Tema: structura izomaltozei, lactozei, celobiozei

Oligoglucide nereducătoare

Se formează prin eliminarea moleculelor de apă dintre **hidroxilii semiacetalici** ai monoglucidelor componente. Ele nu au caracter reducător, deoarece nu au nici un fel de hidroxil semiacetalic liber.

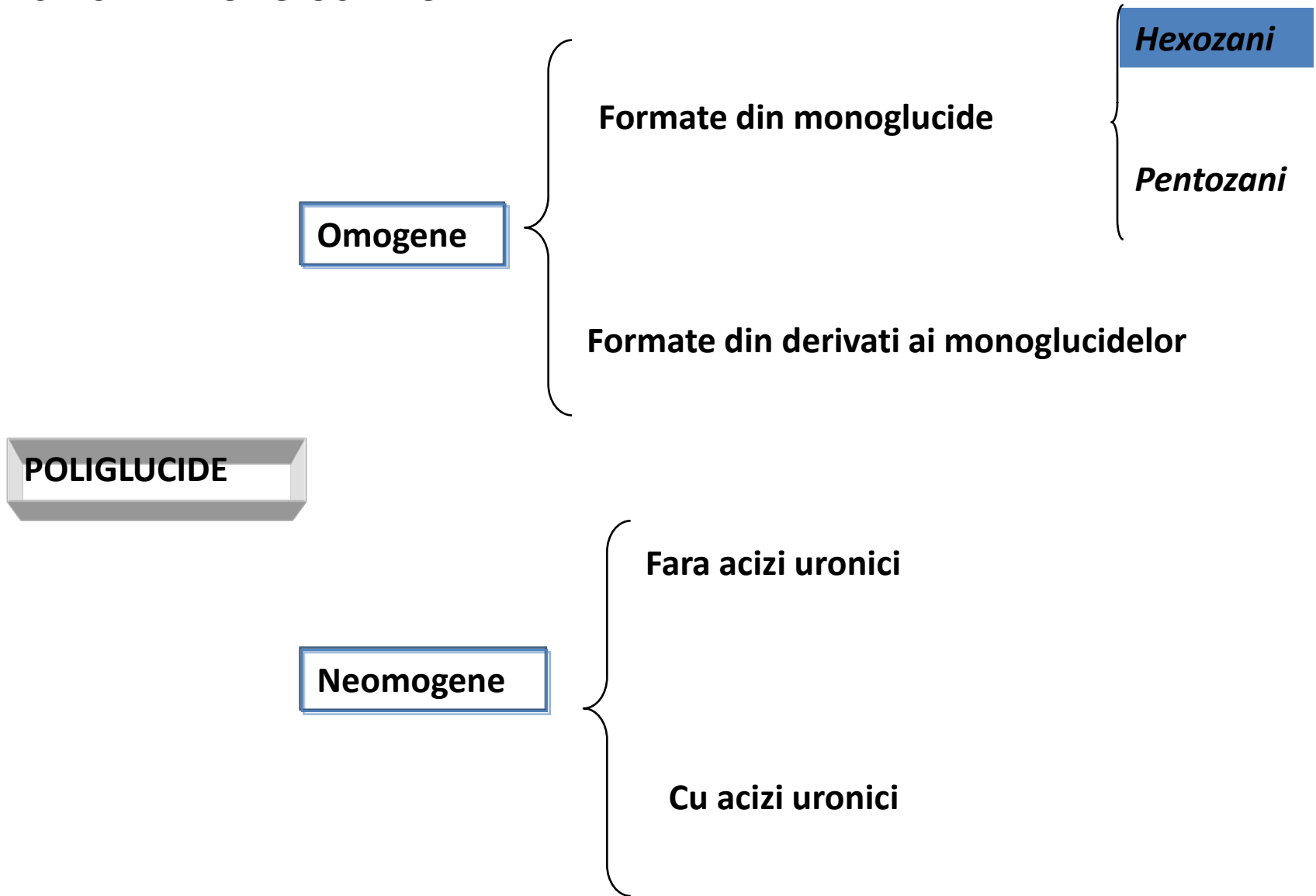


Poliglucide

Definitie

Poliglucidele sunt substanțe macromoleculare formate dintr-un număr mare de resturi de monoglucide, unite prin legături glicozidice.

CLASIFICAREA POLIGLUCIDELOR



HEXOZANI

1. CELULOZA- este o poliglucidă, formată din mai multe multe resturi de β -D-glucopiranoză, unite prin legături 1,4- β -glicozidice. Formula moleculară a celulozei este $(C_6H_{10}O_5)_n$, gradul de polimerizare fiind de ordinul sutelor și al miilor. Unitatea structurală a celulozei este celobioza.

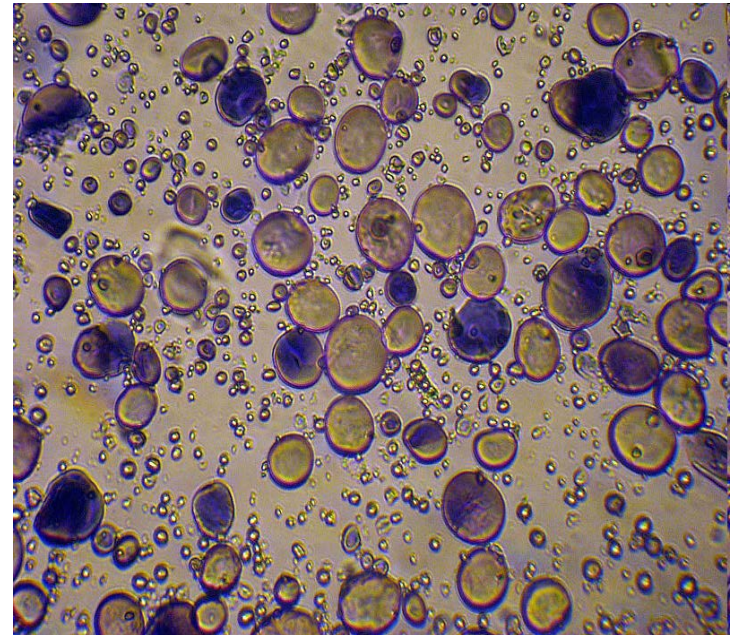
Celuloza este specifică regnului vegetal, fiind cea mai răspândită substanță organică din natură.

Celuloza este o substanță solidă, microcristalină, cu aspect amorf, de culoare albă, fără gust și miros, cu un slab caracter reducător. Nu se dizolvă în apă și nici în solvenți organici, fiind solubilă numai în reactivul **hidroxi tetraaminocupric** (reactivul Schweitzer): $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Celuloza este puțin higroscopică și în contact cu apa se îmbibă, fibrele se îngroașă prin hidratare.

2. AMIDONUL

este o poliglucidă omogenă formată din resturi de α -D-glucopiranoză. Formula moleculară este de $(C_6H_{10}O_5)_n$, gradul de polimerizare (n) fiind de ordinul miilor.

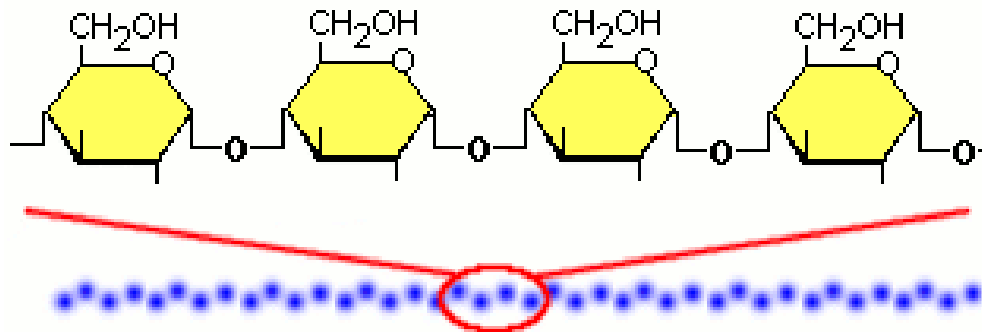
Granulele de amidon sunt formate dintr-un nucleu de condensare numit *hil*, și din *straturi concentrice*, aranjate în jurul nucleului de condensare.



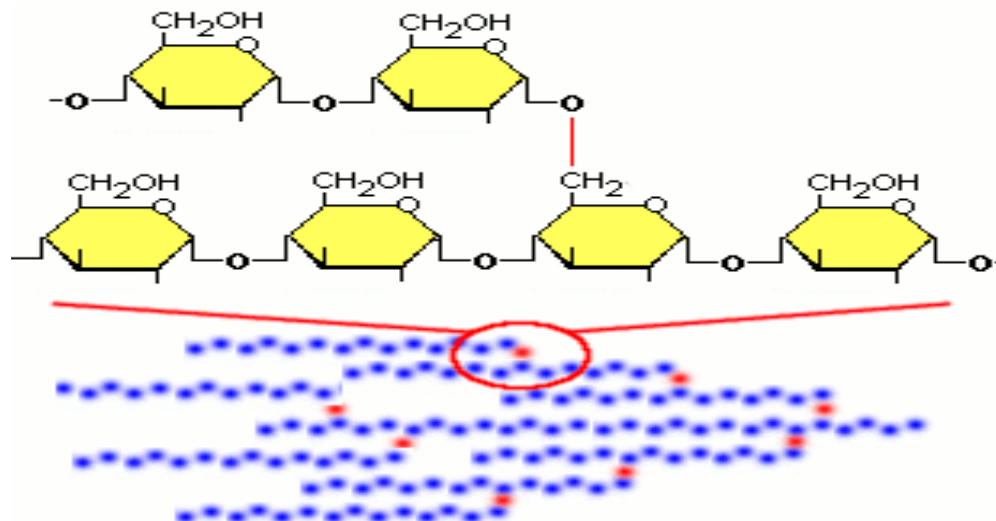
Granula de amidon este formată din două componente principale:

- amiloză
- amilopectină

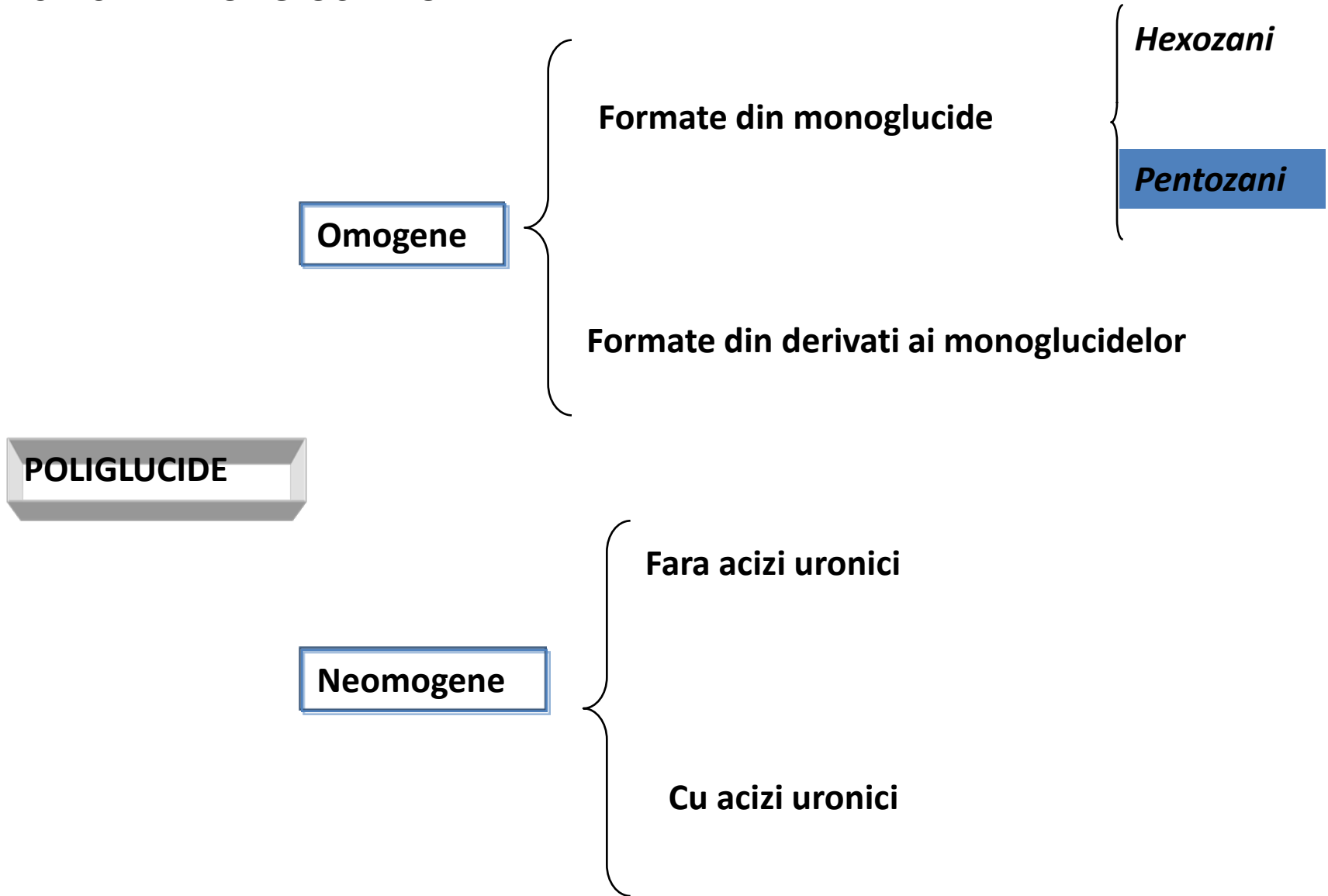
Amiloza reprezintă aproximativ 20-30% din masa granulei de amidon. Este formată din resturi de α -D-glucopiranoză unite prin legături 1,4- α glicozidice.



Amilopectina este componenta predominantă a granulei de amidon, fiind formată tot din resturi de α -D-glucopiranoză unite prin legături 1,4- α glicozidice, dar și prin legături 1,6- α glicozidice, având o structură ramificată



CLASIFICAREA POLIGLUCIDELOR

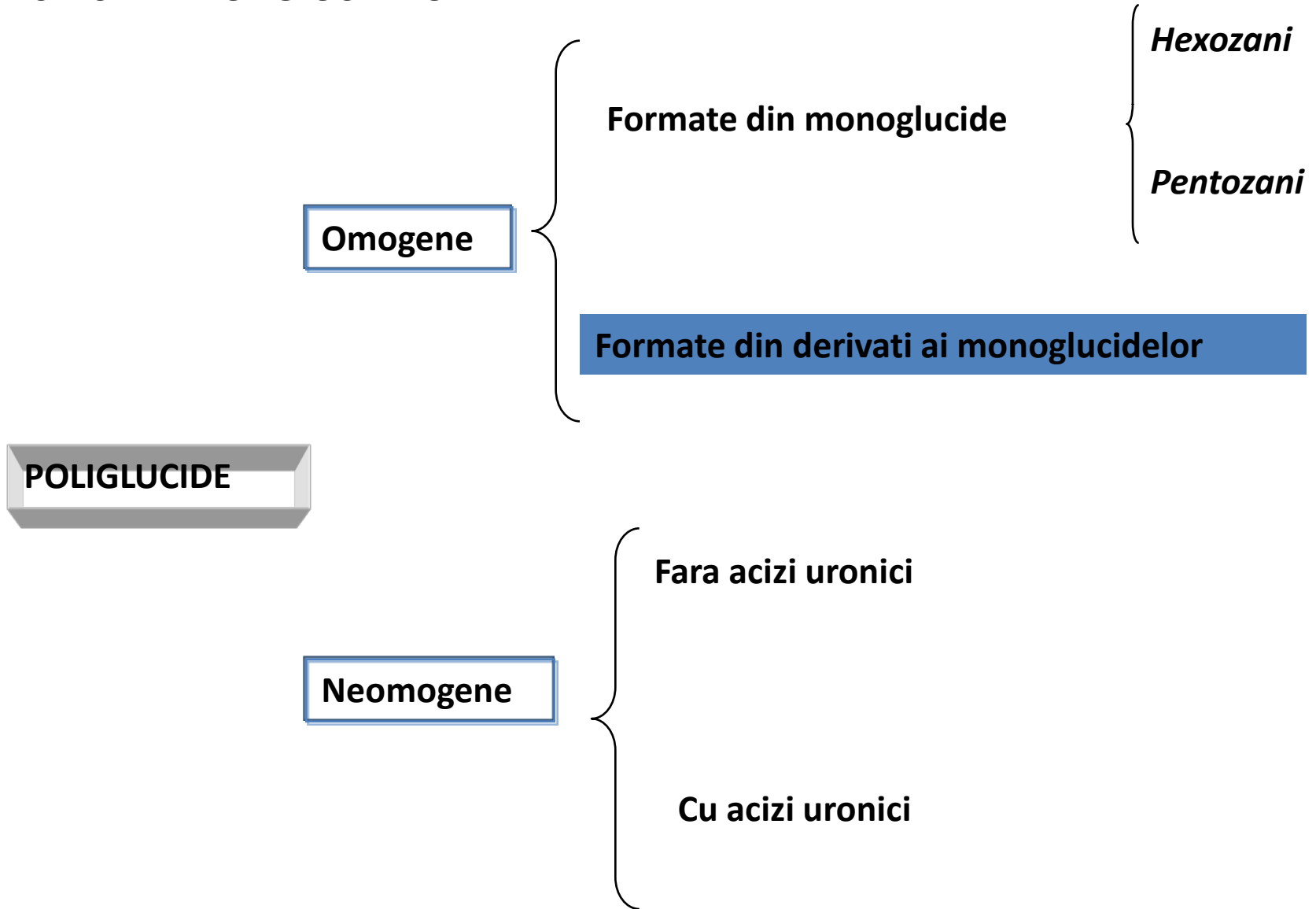


Pentozani

ARABANII –sunt formate din resturi de 1-arabinofuranoza. Prezintă legături 1,5- α glicozidice pe catenele liniare, iar la nivelul ramificațiilor legături 1,2- α -glicozidice.

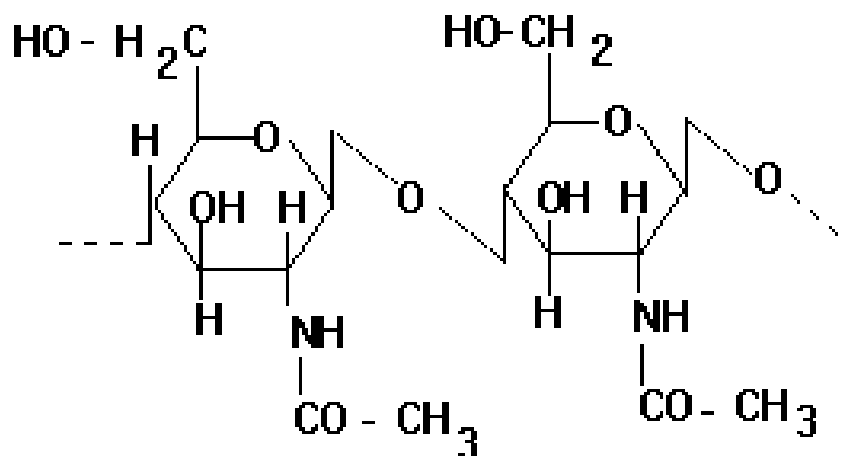
XILANII - sunt formați din β -D-xiloză și conțin legături 1,3 și 1,4 – β - glicozidice. Există 2 tipuri de xilani: xilani omogeni formați numai din D-xiloză, prezenți în algele marine și xilani neomogeni care conțin pe lângă xiloză, și L-arabinoză și acid glucuronic.

CLASIFICAREA POLIGLUCIDELOR

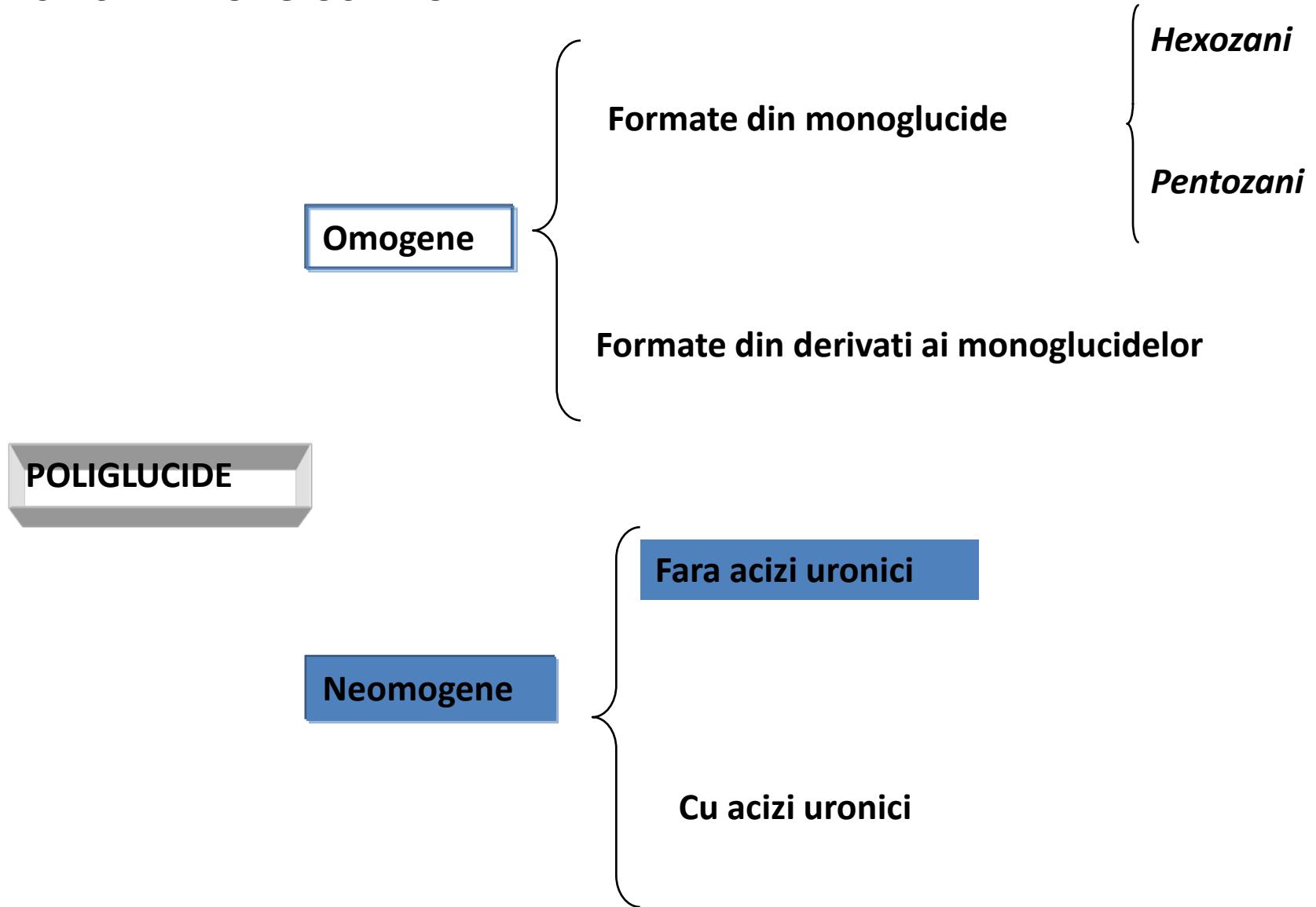


Poliglucide omogene formate din derivați ai monoglucidelor

CHITINA este formată din ***β-D-glucozamină-N-acetilată*** și conține legături 1,4-β-glicozidice, ceea ce îi conferă o structură liniară. Predomină în regnul animal, fiind prezentă în carapacea crustaceelor, în tegumentele solide ale insectelor, viermilor și moluștelor. În regnul vegetal a fost pus în evidență în ciuperci. Are rol de susținere ca și celuloza.



CLASIFICAREA POLIGLUCIDELOR



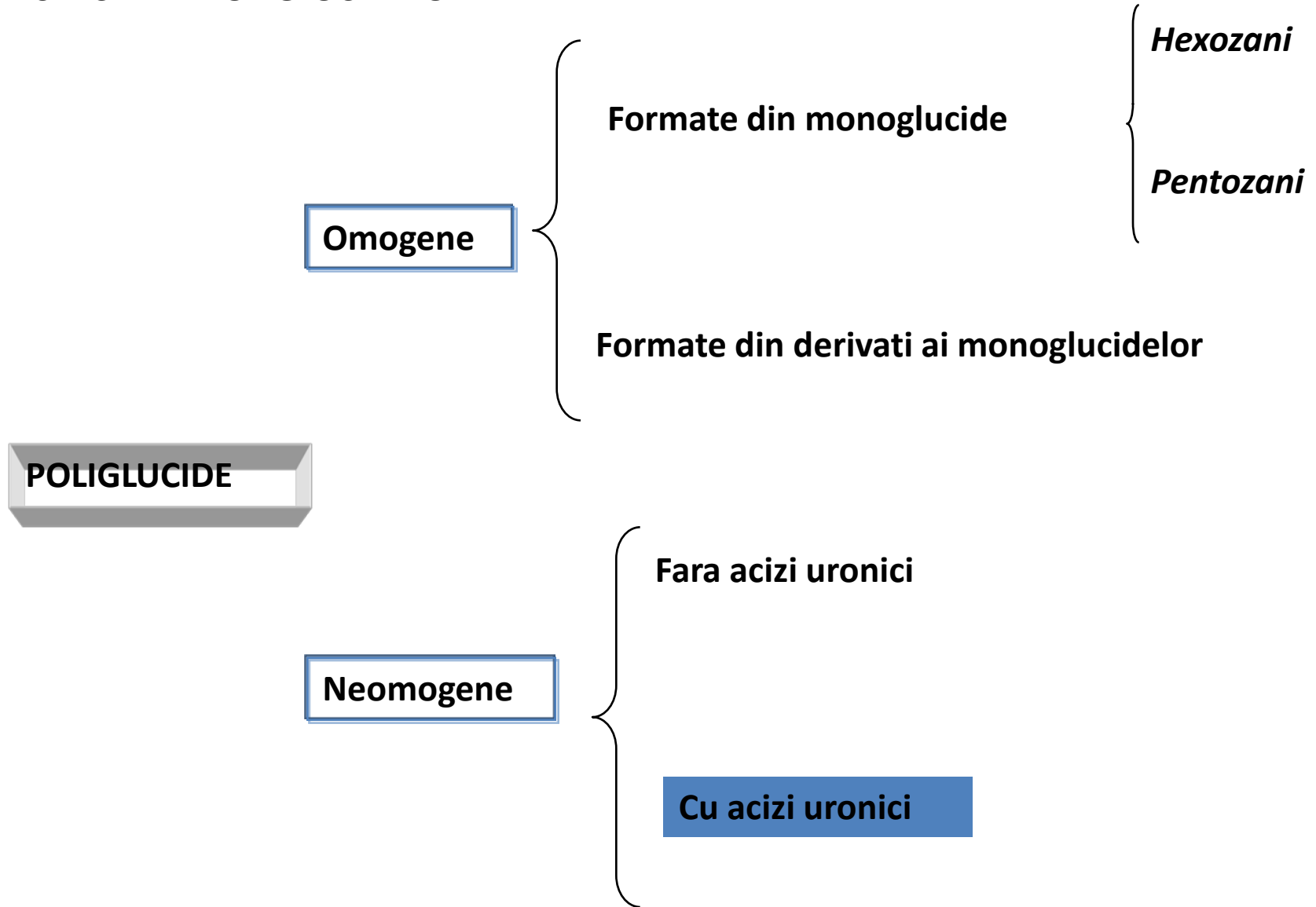
Poliglucide neomogene fara acizi uronici

Poliglucide neomogene fără acizi uronici - sunt formate din resturi de monoglucide diferite. Ele însoțesc în plante celuloza.

Exemple:

arabo-xilanii, gluco-manani, galacto-manani, gluco-xilani etc.

CLASIFICAREA POLIGLUCIDELOR



HEMICELULOZELE

Sunt substanțe complexe, care dau prin hidroliză pentoze (D-arabinoza și D-xiloză), hexoze (D-glucoză și D-galactoză) și acid D-galacturonic. Există 2 tipuri de hemiceluloză: **unele care au masă moleculară mai mică**, ușor hidrolizabile și care au rol de poliglucide de rezervă; altele care au **masă moleculară mare**, greu hidrolizabile și care îndeplinesc în celulă rolul de substanțe de susținere.

AGAR

Este un poliglucid neomogen care este prezent în diferite specii de alge roșii (*Gelidium* sp., *Gracilaria* sp.).

Agarul este format din 2 componente:

Agaroză, care este formată din D-galactopiranoză și 3,6-anhidro-L-galactopiranoză, unite prin legături glicozidice de tip 1,4 și 1,3.

Agaropectina, cu o structură mult mai complexă, este formată din D-galactopiranoză, resturi de acid uronic și grupări sulfonice. Legăturile glicozidice dintre hehoze și derivații acestora sunt de tip 1,3.

După solubilitatea în apă, materiile pectice se împart în 2 categorii: **protopectine**, care sunt insolubile în apă și se găsesc în țesuturile tinere, în fructele necoapte și **pectine** care sunt solubile în apă și se găsesc în fructele coapte.