

# CRBOIDRATI

## CARATTERISTICHE GENERALI:

- Fonti di energia
- Componenti della parete delle cellule batteriche e delle cellule vegetali
- Componente della matrice extracellulare
- Possono essere uniti a proteine → glicoproteine oppure a lipidi → glicolipidi
- Sono definiti aldeidi o chetoni poliossidrilici (poiché contengono gruppi aldeidici / chetonici e gruppi ossidrilici)
- La formula generale  $=(CH_2O)_n$ , infatti "carbo" indica la presenza del C e "idrati" la presenza di H<sub>2</sub>O
- Oltre a C, H, O, possono contenere anche P, N, S
- Vengono divisi in 3 grandi classi in funzione delle unità saccaridiche che li copongono
  - Monosaccaridi → composti da una sola unità saccaridica
  - Oligosaccaridi → composti dalle 2 alle 20 unità saccaridiche
  - Polisaccaridi → composti da molte unità saccaridiche

## MONOSACCARIDI

Possono essere divisi in due grosse famiglie:

- aldosi → contenenti un gruppo aldeidico -CHO
- chetosi → contenenti un gruppo chetonico -CO

Presentano dei centri chirali, ovvero carboni legati a 4 sostituenti diversi, e per questo motivo possono esistere diverse forme di *stereoisomeri*. Il numero di stereoisomeri possibili è pari a  $2^n$ , dove n indica il numero di centri chirali. A seconda della posizione dell'-OH più lontano dal gruppo aldeidico/chetonico, è possibile distinguere due forme dette *enantiomeri*. Se il gruppo OH si trova a dx si parla di enantiomero D, se viceversa si trova a sx si parla di enantiomero L. Quasi tutti gli zuccheri in natura si trovano nella forma D.

I monosaccaridi possono essere rappresentati:

- con la proiezione di Fischer → in cui le molecole vengono rappresentate come se fossero schiacciate sul foglio.
- con la rappresentazione in prospettiva → in cui si usano barrette nere piene per indicare i gruppi che tendono a venire verso l'esterno del foglio e barrette tratteggiate per indicare i gruppi che vanno sotto il foglio.

Di solito gli aldosi prendono il suffisso di -osio mentre i chetosi prendono il suffisso di -ulosio.

Gli zuccheri che differiscono tra di loro nella configurazione di un solo atomo di carbonio sono detti *epimeri*. Gli epimeri del glucosio sono ad esempio il mannosio e il galattosio, i quali differiscono dal glucosio solo per la posizione dell'-OH rispettivamente in posizione C2 e C4.

Gli zuccheri possono formare emiacetali e emichetali (aldeide + alcol → emiacetale + alcol → acetale) (chetone + alcol → emichetale + alcol → chetale). Visto che gli zuccheri contengono sia gruppi aldeidici/chetonici che gruppi alcolici, formeranno *emiacetali/emichetali intramolecolari* originando una *struttura ad anello*.

La forma ciclica può esistere in due differenti forme dette *anomeri* in funzione dell'OH legato al nuovo centro chirale che si è formato, ovvero il C1. I due anomeri sono  $\alpha$  e  $\beta$ : nell'anomero  $\alpha$  l'OH si trova sotto il piano dell'anello, nella forma  $\beta$  si trova sopra.

Le tre forme, lineare, ciclica  $\alpha$  e ciclica  $\beta$ , sono in equilibrio tra loro. Esso è a favore delle forme cicliche e tra  $\alpha$  e  $\beta$  è favorita la forma  $\beta$  per il minor ingombro sterico.

Le strutture cicliche possono essere rappresentate mediante *prospettiva di Haworth* dove, per convenzione, se gli OH nella forma lineare si trovano a dx vengono disegnati in basso e viceversa quelli che si trovano a sx vengono disegnati in alto.

Queste forme cicliche prendono anche il nome di piranosiche e furanosiche per via della somiglianza con il pirano e con il furano.

Non sono forme rigide ma può avvenire la libera rotazione attorno ai legami singoli; questo conferisce la possibilità di esistere in due conformazioni, a sedia e a barchetta. L'interconversione tra queste due forme non richiede rottura di legami, mentre il passaggio da  $\alpha$  a  $\beta$  si e quindi bisogna sempre passare per la forma lineare.

Gli zuccheri possono andare incontro a reazioni di *ossidazione*, ad esempio con il rame bivalente. Quest'ultimo, nella reazione individuata come "reazione di Fehling" precipita sotto forma di Cu<sub>2</sub>O. il glucosio si può ossidare per via della presenza del gruppo aldeidico. Esso in seguito ad ossidazione diventa un *gruppo carbossilico*. Per poter andare incontro ad ossidazione, il gruppo aldeidico deve essere libero, per questo motivo solo la *forma lineare* può ossidarsi.

Il glucosio ossidato diventa acido gliconico, o meglio, gluconato, visto che a pH neutro sta nella forma dissociata.

I monosaccaridi da sapere sono: glucosio, fruttosio, mannosio, galattosio, ribosio, gliceraldeide.

## DISACCARIDI

Sono composti formati da *due* unità saccaridiche.

Esse vengono unite mediante una reazione di *condensazione* ( $\rightarrow$  liberazione di una molecola di  $H_2O$ ) che da origine al *legame glicosidico*. La reazione avviene tra il gruppo emiacetalico di un'unità e il gruppo ossidrilico dell'altra unità, quindi il legame glicosidico è un legame estereo.

A seconda delle posizioni di questi gruppi coinvolti nel legame, il legame glicosidico viene denominato in maniera differente, ad esempio:

- legame  $\alpha 1 \rightarrow 4$
- legame  $\beta 1 \rightarrow 4$
- legame  $\alpha 1 \rightarrow 2\beta$

la reazione inversa, l'idrolisi, comporta la rottura del legame glicosidico.

Se una delle due subunità, a seguito del legame, non ha perso la possibilità di linearizzarsi e "sbloccare" il gruppo aldeidico, è detta estremità riducente e il C è detto carbonio riducente in quanto è in grado di ossidarsi.

I disaccaridi più importanti sono:

- lattosio  $\rightarrow$  glucosio + galattosio
- maltosio  $\rightarrow$  glucosio + glucosio
- saccarosio  $\rightarrow$  glucosio + fruttosio (quest'ultimo non possiede l'estremità riducente)

## POLISACCARIDI

I polisaccaridi possono essere divisi in due grandi categorie:

- *omopolisaccaridi*  $\rightarrow$  costituiti dalla stessa unità che si ripete
- *eteropolisaccaridi*  $\rightarrow$  costituiti da monomeri diversi tra loro

Inoltre possono dividersi in lineari o ramificati.

Tra i più importanti polisaccaridi ci sono l'amido, il glicogeno e la cellulosa.

### AMIDO

L'amido è un'importante fonte energetica per i vegetali ed è formato dall'unione di amilosio e amilopectina. Il primo è un polimero di glucosio lineare con legami  $\alpha 1 \rightarrow 4$  glicosidici, il secondo è un polimero di glucosio con delle ramificazioni, quindi i legami  $\alpha 1 \rightarrow 4$  sono presenti anche legami  $\alpha 1 \rightarrow 6$ . I due tendono ad avvolgersi formando un'elica in quanto presentano numerosi gruppi ossidrilici che permettono di formare legami idrogeno. Queste eliche tendono poi a compattarsi nei granuli di amido.

### GLICOGENO

È un polimero di glucosio con legami  $\alpha 1 \rightarrow 4$  e  $\alpha 1 \rightarrow 6$

Il glicogeno è un'importante fonte energetica per gli animali e viene immagazzinato soprattutto nel fegato e nel muscolo scheletrico. Nel fegato ha la funzione di essere riserva di glucosio nel momento in cui i livelli di glucosio nel sangue scendono (glicogenolisi); nel muscolo viene utilizzato quando si deve compiere uno sforzo molto intenso.

Il vantaggio di immagazzinare il glucosio sotto forma di glicogeno sta nel fatto che in questo modo viene abbassata la pressione osmotica. Il glucosio è una molecola che attira acqua che la cellula dovrebbe pompare fuori consumando molta energia. In più, mantenendo bassi i livelli di glucosio, esso potrà entrare per semplice diffusione all'interno della cellula.

### CELLULOSA

La cellulosa è un componente della parete delle cellule vegetali ed è un polimero di glucosio con legami  $\beta 1 \rightarrow 4$  glicosidici. Quest'ultima caratteristica conferisce resistenza alla cellulosa e permette anche la formazione di legami idrogeno che rendono la molecola più stabile.

Noi esseri umani non siamo in grado di digerire la cellulosa in quanto non possediamo enzimi in grado di scindere il legame  $\beta 1 \rightarrow 4$  glicosidico.

### PEPTIDOGLICANI

Non sono veri e propri polisaccaridi in quanto contengono anche una parte peptidica. Sono i costituenti della parete cellulare dei batteri. Sono il target di diversi antibiotici che legandosi impedisce la crescita dei batteri bloccando la sintesi della parete cellulare.

Un accenno al lisozima, che è un enzima con funzione sterilizzante che degrada la parete batterica.

## GLICOCONIUGATI

- proteoglicani → parte proteica + parte glucidica preponderante
- glicoproteina → parte glucidica + parte proteina preponderante  
ne esistono due tipi:
  - O-linked → lo zucchero è attaccato all'ossigeno di una serina
  - N-linked → lo zucchero è attaccato al gruppo ammidico di un'asparagina
- glicolipidi → parte glucidica + parte lipidica
- glicosamminoglicani → sono polimeri di disaccaridi con gruppi amminici. Essi sono i componenti della matrice extracellulare e possono essere coniugati con altri gruppi come gruppi solfato e gruppi carbossilici che conferiscono una carica negativa alla molecola. Sono molecole molto grosse.

## ANALISI DEI CARBOIDRATI

Si parte da una glicoproteina o da un glicolipide. Vogliamo sapere quali zuccheri sono attaccati:

1. Staccare catena oligosaccaridica dalla proteina/lipide. Si usano enzimi:
  - Endoglicosidasi se zucchero attaccato in -O, ossia a serine o treonine
  - Glicopeptidasi F se zucchero attaccato in -N, ossia ad asparagine

La glicosidasi è un enzima che scinde il legame glicosidico (tra zucchero e zucchero, o zucchero e -OH). Nel caso degli -N linked, non c'è un legame glicosidico, quindi bisogna usare la glicopeptidasi F.
2. Una volta rotto il legame e rilasciata la catenella bisognerà purificarla e isolarla tramite tecniche cromatografiche
3. Ottenute le varie catene oligosaccaridiche divise. Ora si opera in parallelo con quattro step:
  - a) Idrolisi catenelle con acidi forti. Idrolizzando legami glicosidici si ottengono le unità monosaccaridiche. Si procede con cromatografia. Questo processo però non ci permette di conoscere la composizione dell'oligosaccaride, sapremo solo il numero e i tipi di monosaccaridi che costituivano lo zucchero completo.
  - b) Si riparte dalle catenelle separate e si procede con la metilazione dei gruppi -OH con ioduro di metile (base forte), metilando tutti gli -OH liberi, ma non quelli che sono impegnati in legami glicosidici. Ora quindi si ha un carboidrato completamente metilato (per quanto riguarda gli -OH liberi). Si procede con un'altra idrolisi acida e si otterranno zuccheri metilati, ma con -OH libero (quello impegnato nel legame glicosidico). Con questo passaggio ci si fa un'idea sugli zuccheri che avevano un -OH impegnato e dei tipi di legami presenti (alfa 1->4 o alfa 1->6 o altre).
  - c) Idrolisi enzimatica con glicosidasi specifiche. Si sfrutta un armamentario simile alle proteasi per le proteine. Servono enzimi che taglino siti specifici. Rompendo le catenelle in catene ancora più piccole, verranno analizzate mediante NMR o sottoponendole a metilazione con ioduro di metile.
  - d) Analisi mediante NMR

Sovrapponendo tutti i risultati, analizzando i vari pezzettini, si può ricostruire la sequenza.