

Alberto de Andrade Reis Mota

Carboidratos

Entendendo e desenhando estes compostos

Gama, DF, 2022.

  /uniceplac
uniceplac.edu.br



UNICEPLAC
CENTRO UNIVERSITÁRIO

CENTRO UNIVERSITÁRIO APPARECIDO DOS SANTOS - UNICEPLAC

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M917p

Mota, Alberto de Andrade.

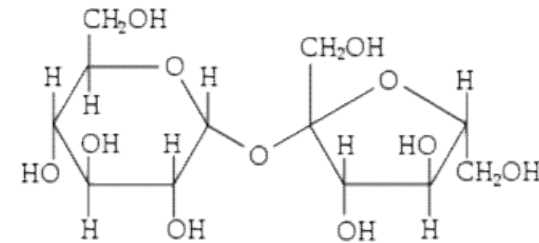
Carboidratos: Entendendo e desenhando estes compostos. Gama, DF: UNICEPLAC, 2022.

33 p.

1. Carboidratos. 2. Carboidratos - compostos. 3. Nutrição. I. Título.

CDU: 612.3

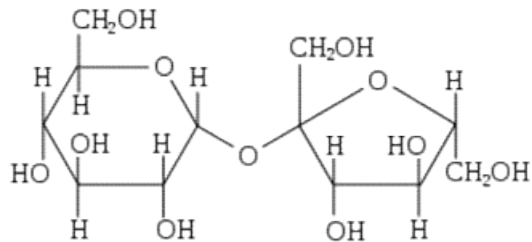
O que são carboidratos



- **Carboidratos**
- São poli-hidroxi aldeídos ou poli-hidroxi cetonas, ou substâncias que geram estes compostos quando hidrolisadas.
- Muitos possuem a fórmula empírica $(CH_2O)_n$ com o $n = 3$ a 7 e alguns contêm N, P e S.
- **Monossacarídeos**- Uma única unidade de poli-hidroxi cetona ou poli-hidroxi aldeído.
- **Oligossacarídeos**- Cadeias curtas de unidades de monossacarídeos, unidas por ligações **glicosídicas**. (Entre 3 e 20 monossacarídeos)
- **Dissacarídeos**- Duas unidades de monossacarídeos.

O que são carboidratos

- Monossacarídeos e Dissacarídeos- Todos os comuns possuem terminação “-ose.”

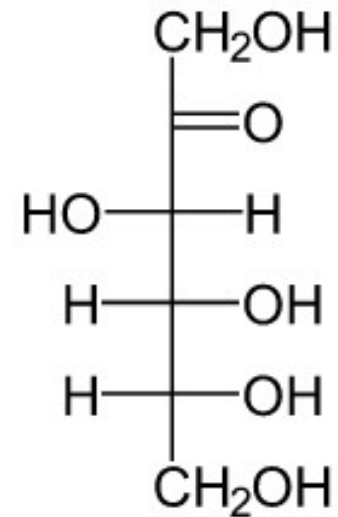


Molécula de sacarose- um dissacarídeo.
Formados pela D-glicose e D-frutose

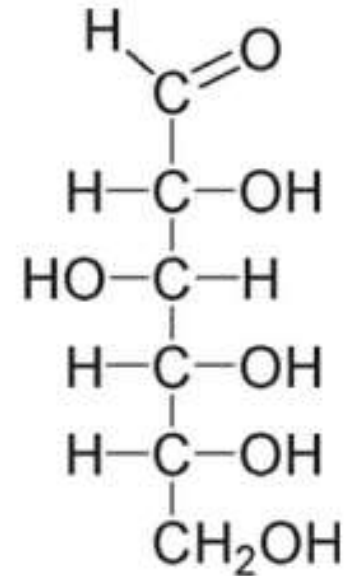
- **Polissacarídeos-** mais de 20 monossacarídeos- celulose, glicogênio.

Monossacarídeos

- A glicose é o mais comum dos açúcares simples, por vezes chamados *monossacarídios*, da palavra latina para açúcar, *saccharum*.
- O prefixo *mono* refere-se a uma unidade.
- **Glicose**- aldeído. O monossacarídeo é uma **aldose**.
- **Frutose**- cetona. O monossacarídeo é uma **cetose**.



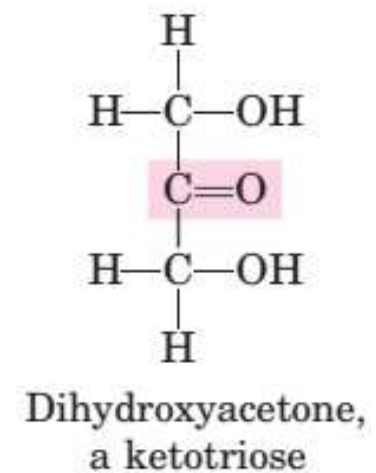
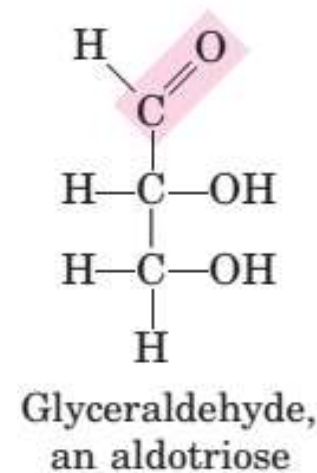
Fructose



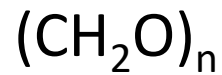
Glicose

Monossacarídeos

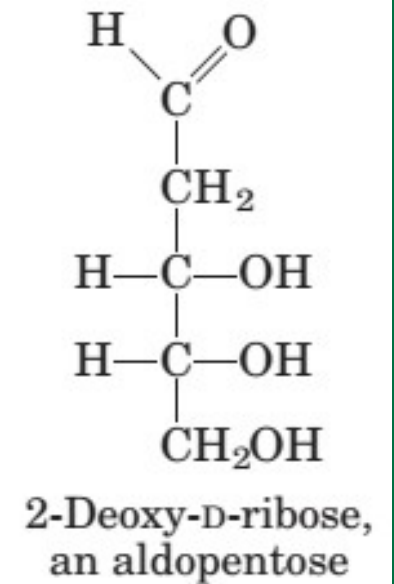
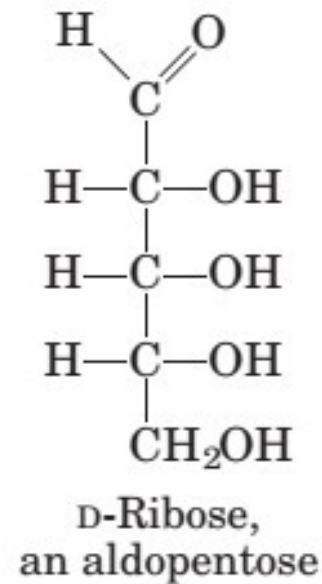
- Os monossacarídeos mais simples são as duas trioses de três carbonos.
 - Gliceraldeídos (aldotrioses)
 - Dihidroxicetonas (cetotrioses)
- 4, 5, 6 e 7 carbonos...
Tetroses, pentoses, hexoses e heptoses.



Monossacarídeos



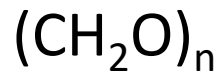
- Pentoses- C5
- Ribose- Estrutura do RNA
- Desoxirribose- É o monossacarídeo que está no DNA
- (Ela não se encaixa na fórmula geral)



Monossacarídeos

Os monossacarídeos mais simples são as duas trioses de três carbonos.

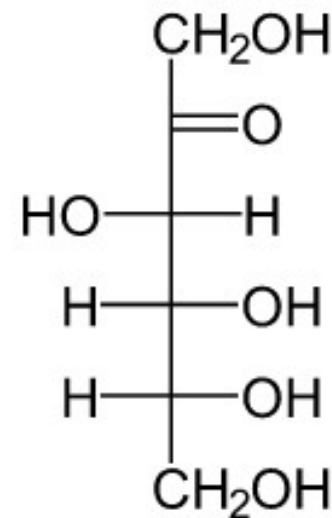
- Gliceraldeídos (aldotrioses)
- Dihidroxicetonas (cetotrioses)



- 4, 5, 6 e 7 carbonos...

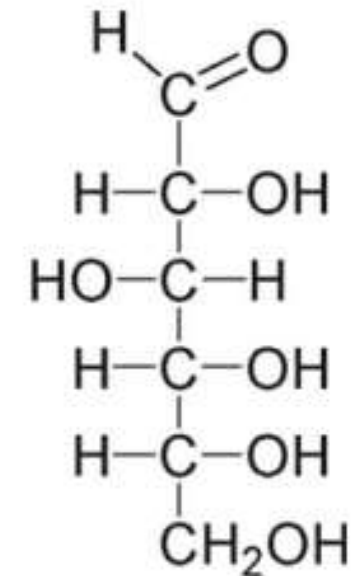
Tetroses, pentoses, hexoses e heptoses.

Ceto-hexose



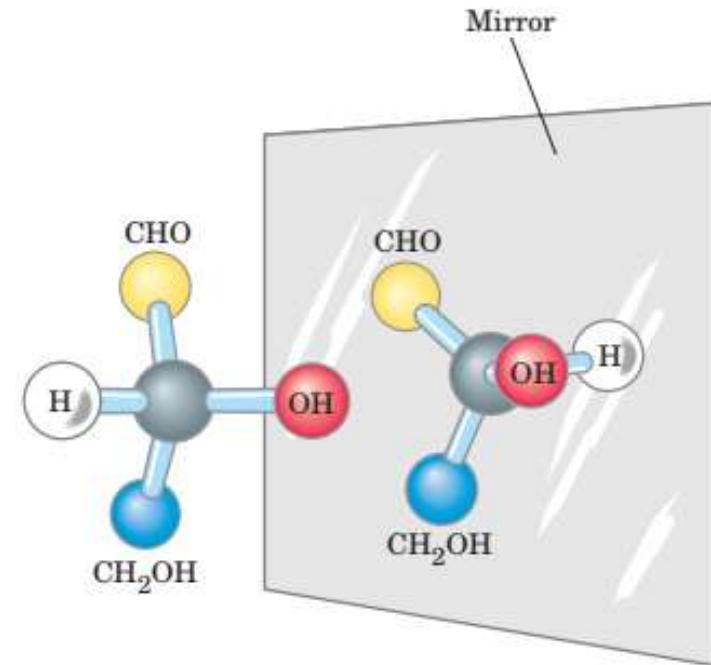
Fructose

Aldo-hexose



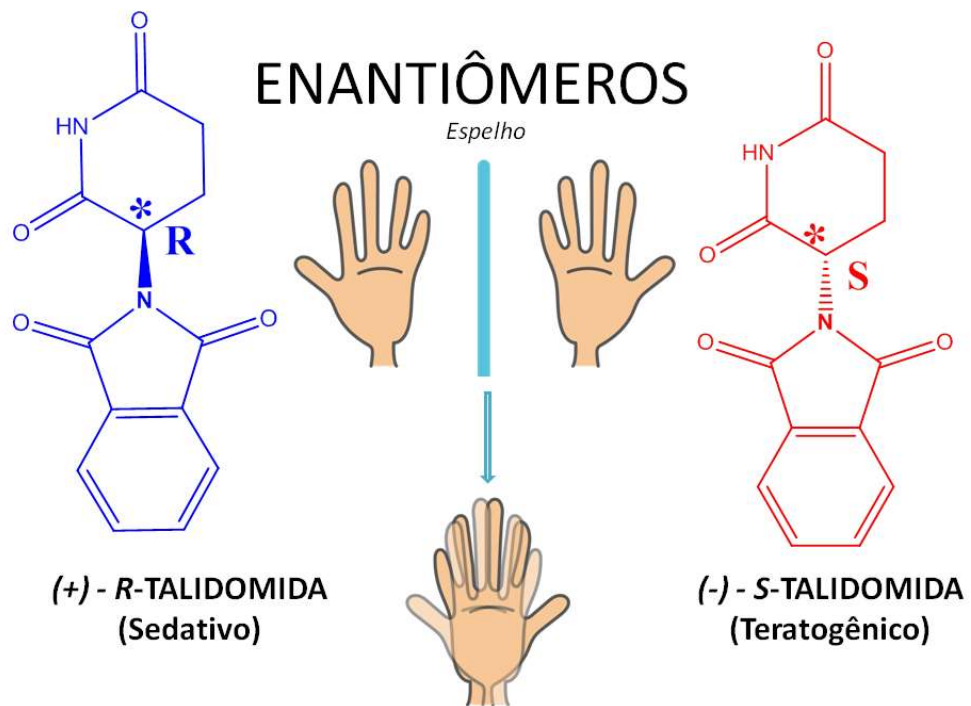
Glucose

Monossacarídeos tem centros assimétricos



- Todos com exceção da di-hidroxiacetona, contém um ou mais átomos de carbonos assimétricos.
- n centros = 2^n estereoisômeros.
- Gliceraldeído- $n=1$ --- 2 estereoisômeros.
- Aldo-hexoses- $n=4$ --- 16 estereoisômeros.

A molécula de talidomida



Monossacarídeos tem centros assimétricos

Os monossacarídeos podem ser divididos em D e L, assim como fizemos para os aminoácidos.

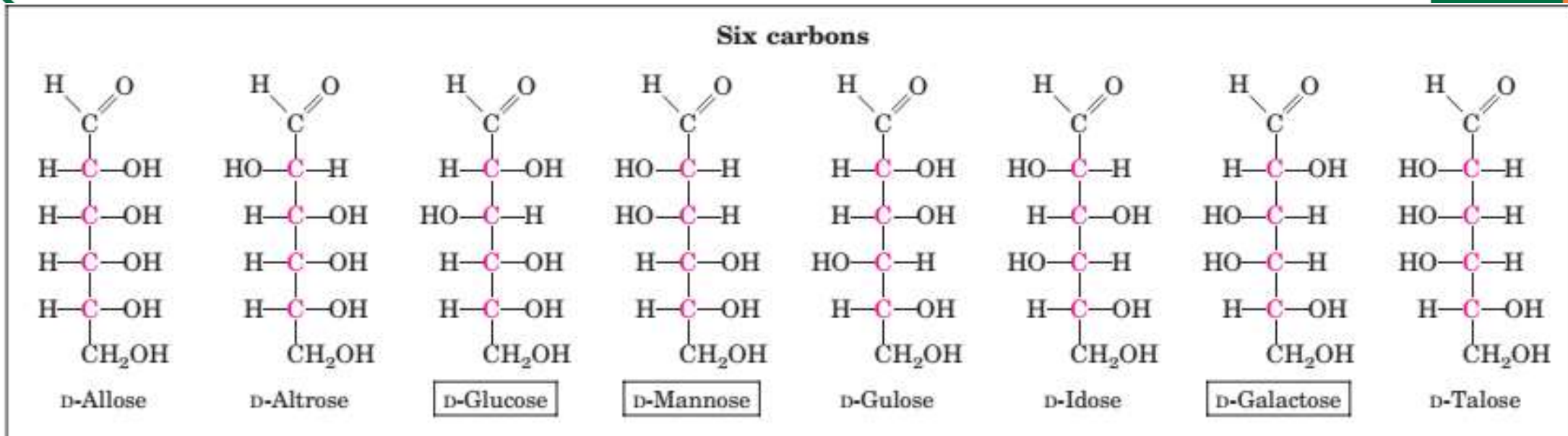
-Diferem-se quanto a configuração do centro quiral mais distante do carbono carbonil.

- -OH (hidroxila) do carbono de referência está a direita, **D**.
- -OH do carbono referência a esquerda, **L**.

Aldo hexoses – $2^4 = 16$ estereoisômeros = 8 na forma D e 8 na forma L.

Em sua maioria, as hexoses nos organismos são D.

Monossacarídeos tem centros assimétricos

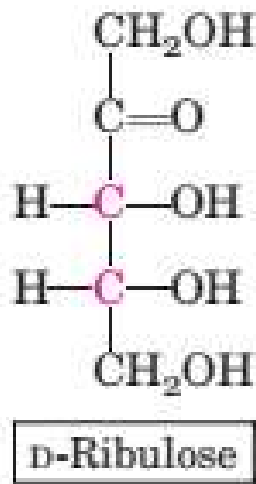
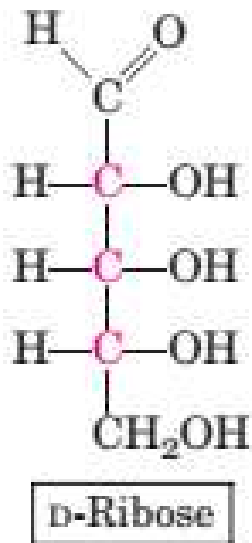


D-Aldoses

Os açúcares começam a ser numerados a partir da extremidade mais próxima do grupo carbonil.

Cetoses – “ul” e as ceto-hexoses

- D-ribulose é a cetopentose que corresponde a aldopentose D-Ribose.



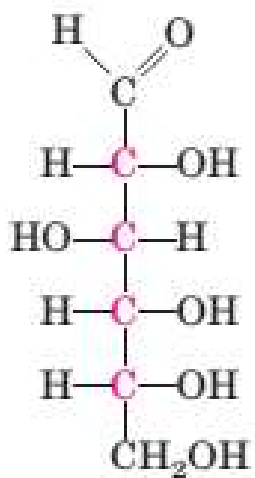
Ceto-hexoses são nomeadas diferentes

Ex: Frutose (do latim *fructus*, “frutas” que são fontes primárias deste açúcar)

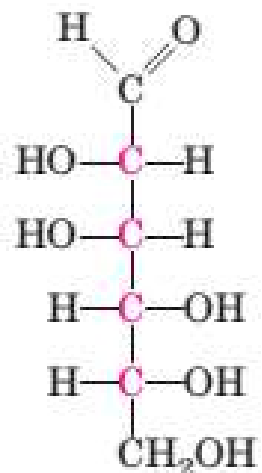
Sorbose (de *Sorbus*, planta sorveira, cujos frutos são ricos em sorbitol)

Epímeros

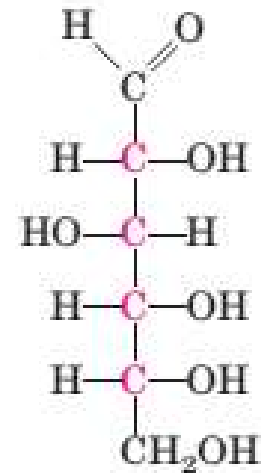
- São dois açúcares que se diferem apenas na configuração de um carbono.



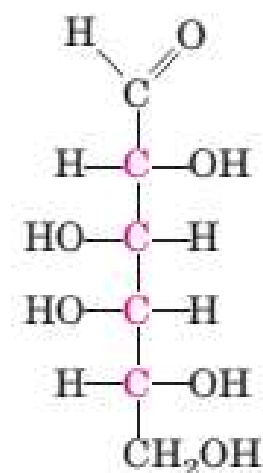
D-Glucose



D-Mannose



D-Glucose



D-Galactose

As estruturas cíclicas dos monossacarídeos

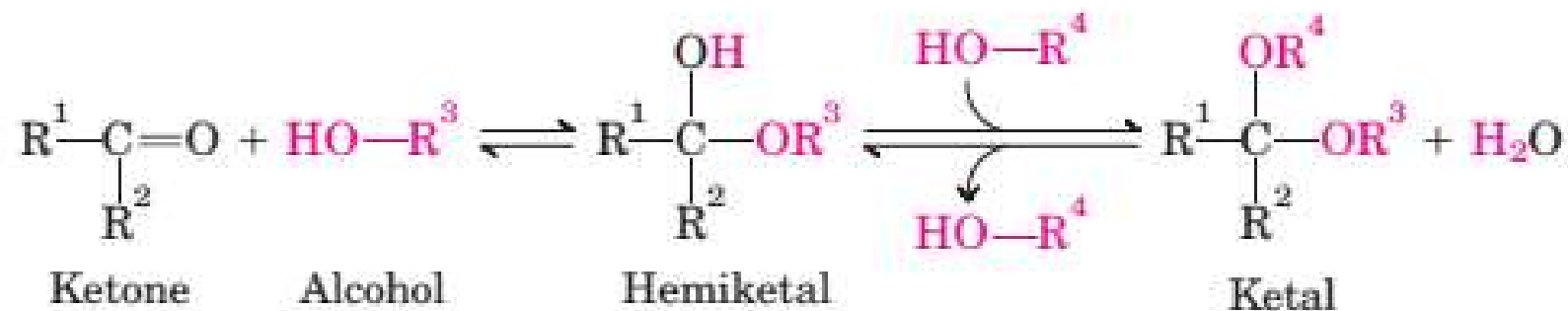
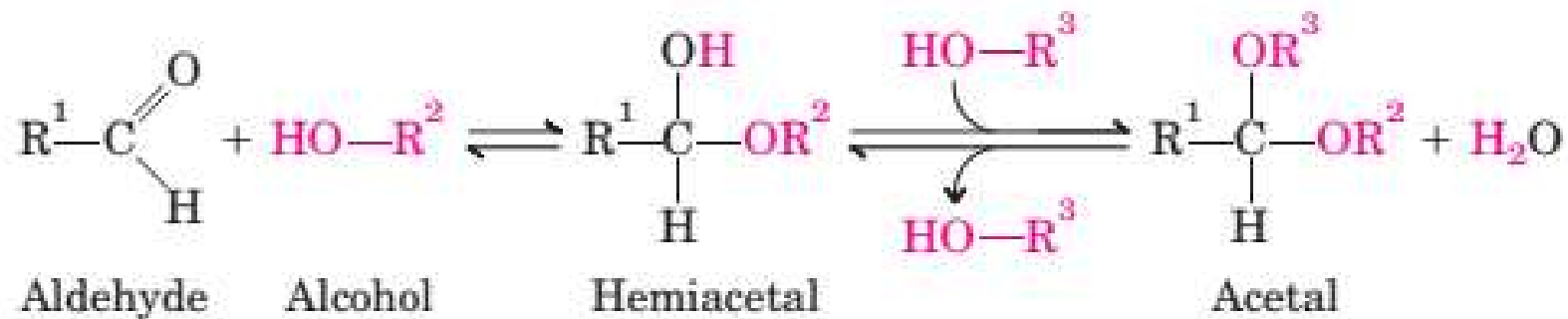
Em solução aquosa, aldotetroses e todos monossacarídeos com cinco ou mais carbonos ocorrem predominantemente como estruturas cíclicas.

Carbonil forma uma ligação covalente com o oxigênio de um grupo hidroxila (-OH) presente na cadeia.

- **Hemiacetais (aldeído) ou hemicetais (cetonas)**- reação entre álcool e aldeído ou cetona.
- **Acetal ou cetal** –quando ocorre uma segunda adição, chamada **ligação glicosídica**

Dois reagentes monossacarídeos- forma-se um dissacarídeo.

As estruturas cíclicas dos monossacarídeos



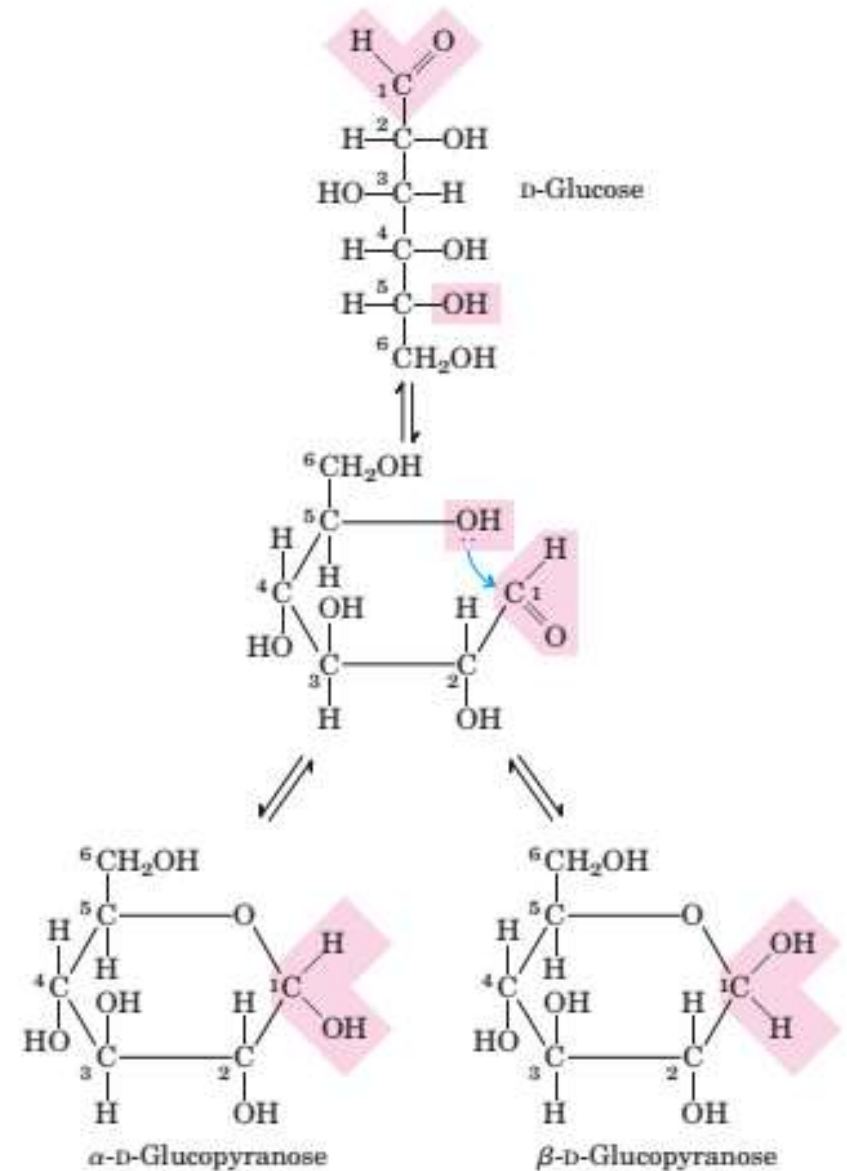
Configurações α e β .

A reação da primeira molécula de álcool cria um centro quiral adicional (o carbono do carbonil).

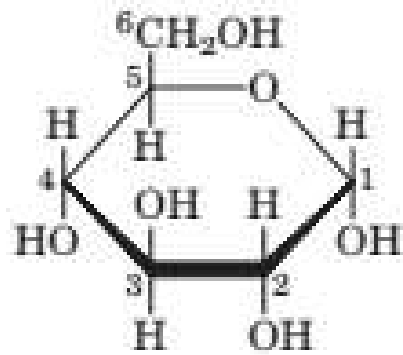
O álcool pode atacar pela parte da frente ou pelas “costas” do carbono carbonil.

Formas isoméricas de monossacarídeos que diferem apenas na configuração do carbono hemiacetal ou hemicetal são chamadas **anômeros**.

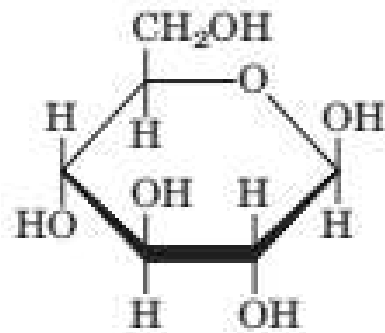
Carbonos anoméricos. Exemplo ao lado



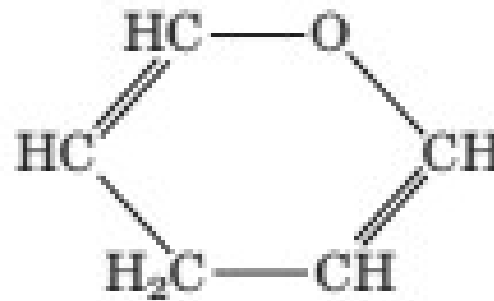
Piranoose (aldeído de 6) e furanose (cetona de 6)



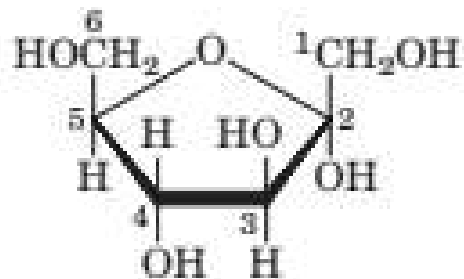
α-D-Glucopyranose



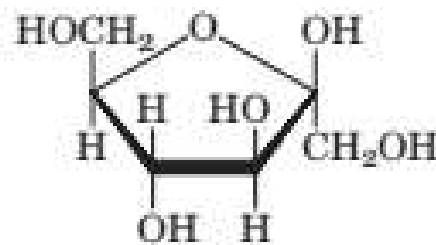
β-D-Glucopyranose



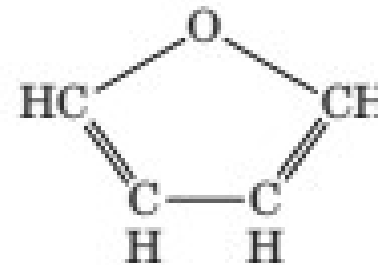
Pyran



α-D-Fructofuranose



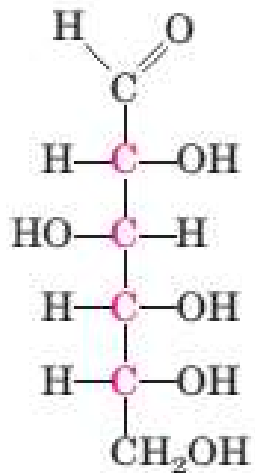
β-D-Fructofuranose



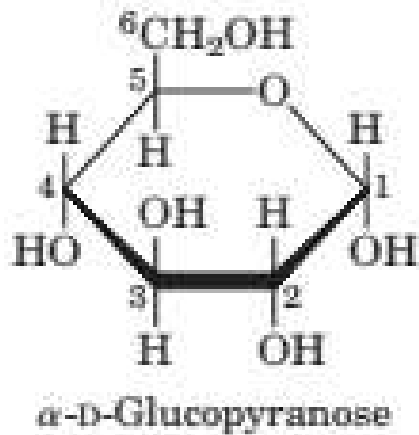
Furan

Perspectiva de Haworth

- Cíclicos são mais representados por Haworth que pela projeção de Fisher.
- O anél é inclinado para deixar o plano quase perpendicular ao plano do papel.



D-Glucose



α -D-Glucopyranose

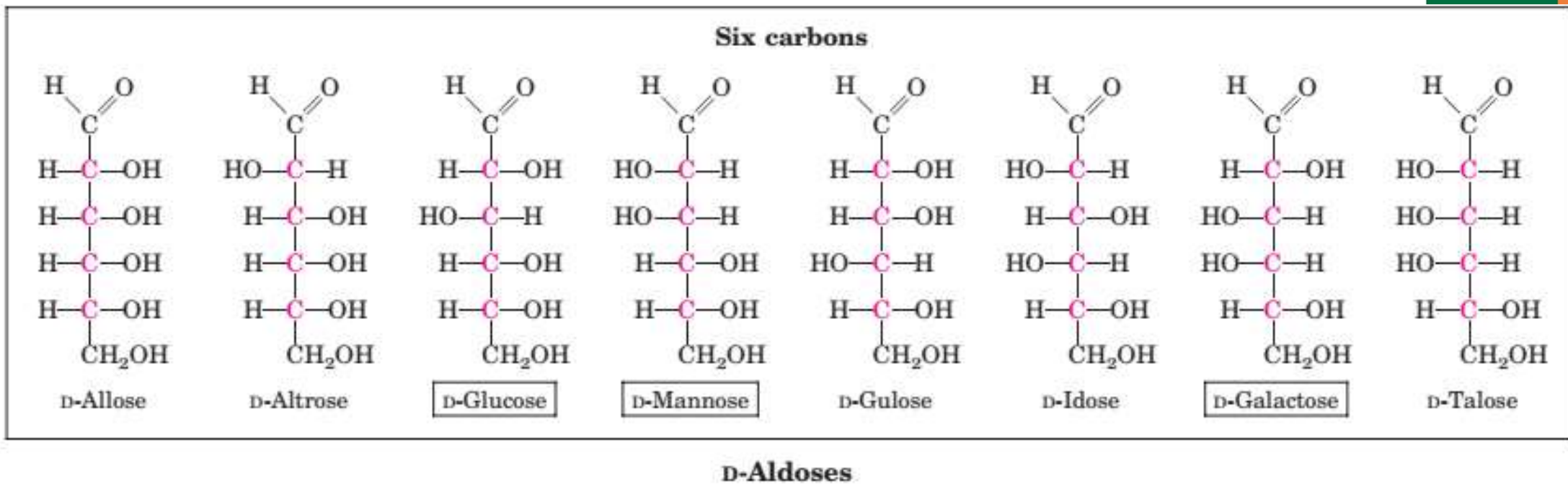
Como fazer: Ex: D-hexose.

- Desenhe o anel de 6 membros.
- Coloque o oxigênio na direita superior.

Numere os átomos no sentido horário, começando pelo carbono anomérico.

- Coloque as hidroxilas- OH- a direita em Fisher é colocado para baixo no plano do anel
OH a esquerda em Fisher é colocado acima do plano do anél.
- CH₂OH- Enantiômero D, para cima e no L para baixo.
- OH no carbono anomérico para cima ou baixo. Do mesmo lado que o C-6 a estrutura é β , lado oposto ao C-6, α .

Desenhe você mesmo. De fisher para Haworth

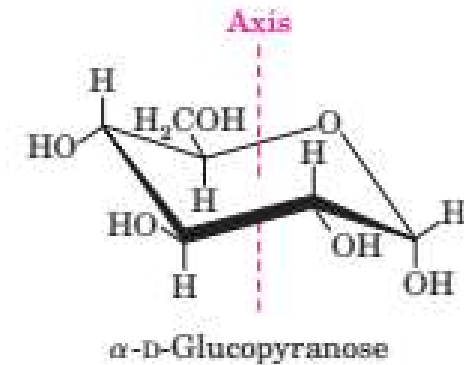
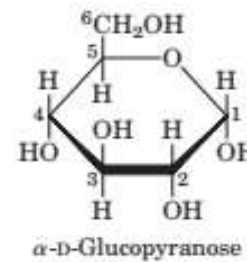
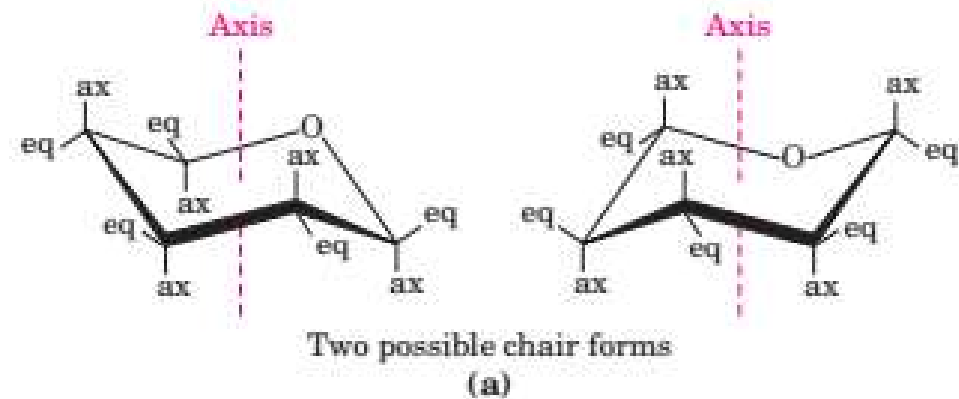


Ao desenhar pela projeção de Haworth, nomeie se sua estrutura foi α ou β .

Os anéis não são planares

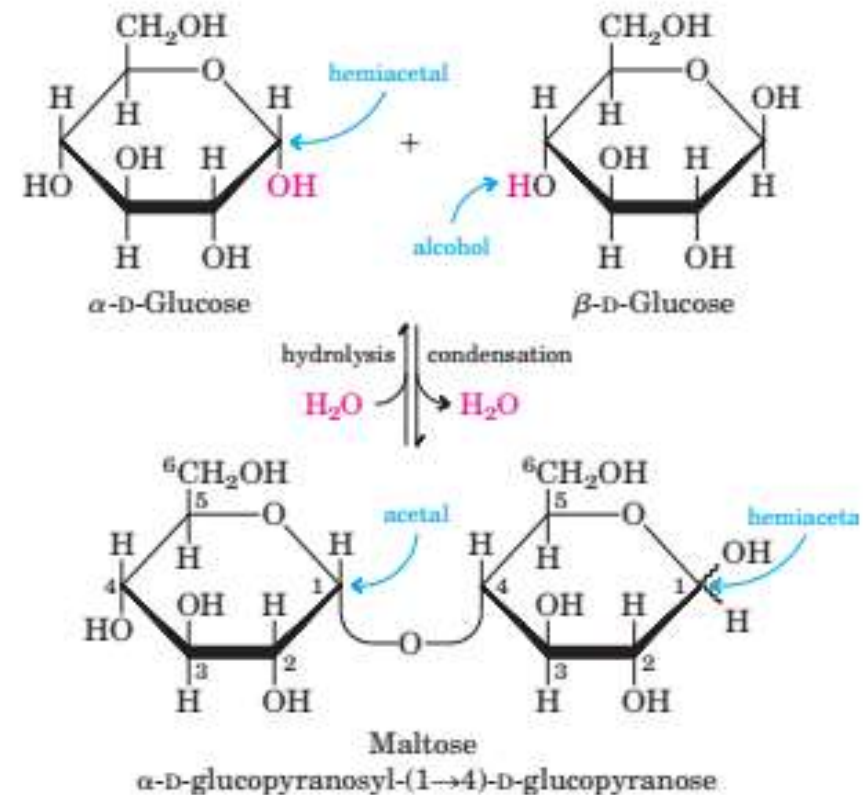
- Porém o anel piranose não é planar.
- **Conformações**- interconversíveis sem a quebra de ligações
- **Configurações**- podem ser interconvertidas somente com a quebra de ligações.

- Formas α e β – configurações- quebra de ligações
- Formas de cadeias- conformações- não quebra.



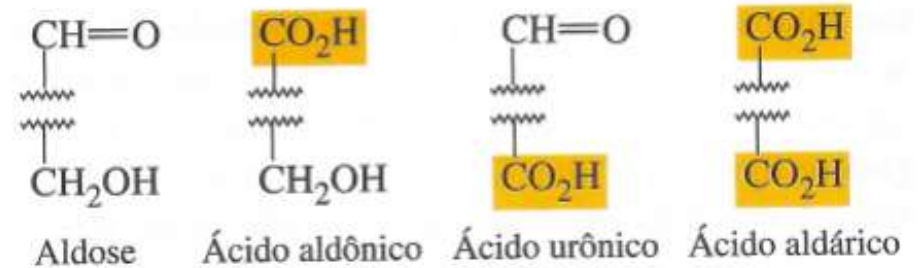
Os dissacarídeos

- Os dissacarídeos consistem em dois monossacarídeos unidos covalentemente por uma ligação O-glicosídica.
- O-glicosídica – Um grupo hidroxila de uma molécula de açúcar, reage com o carbono anomérico de outra.
- Formação de um acetal a partir de um grupo hemi-acetal.
- Forma-se um glicosídeo.



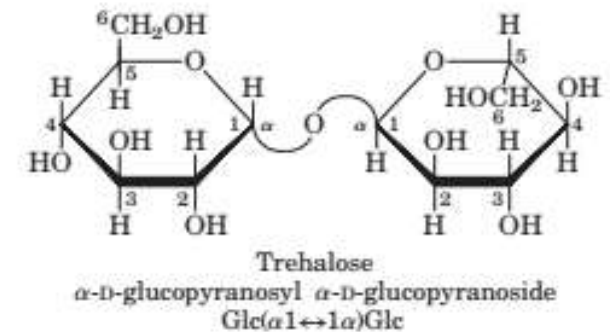
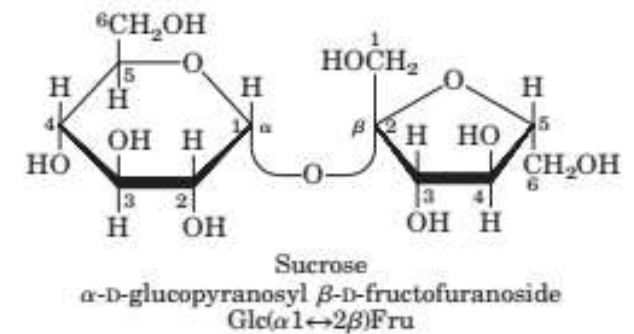
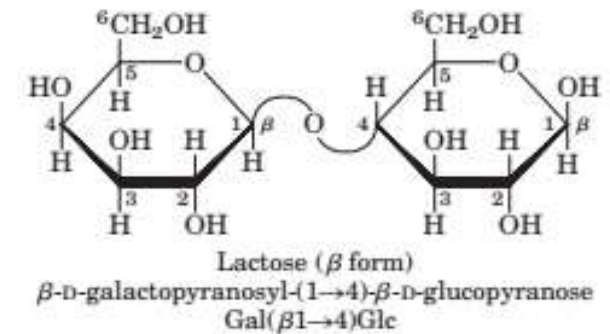
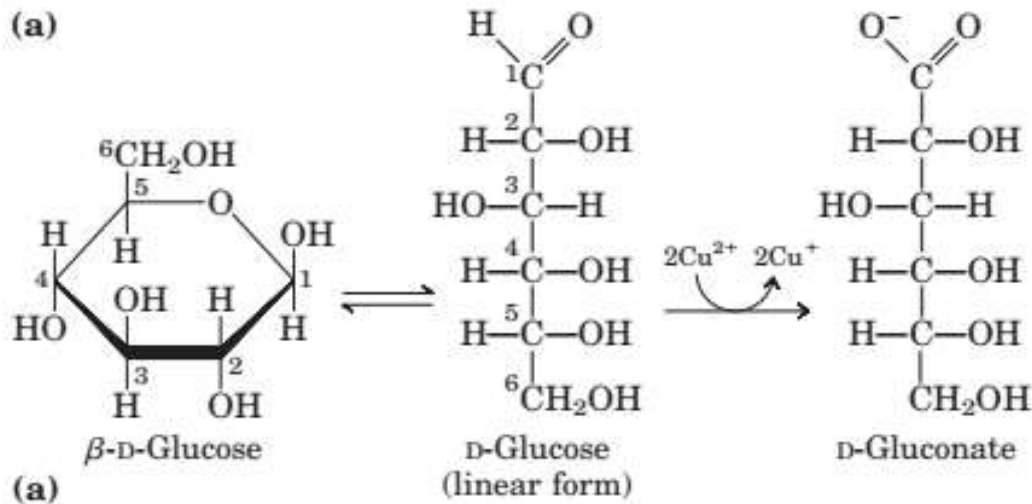
Oxidação dos açúcares

- Uma importante propriedade dos monossacarídeos é a capacidade de serem oxidados por íons cúpricos (Cu^{2+}) e férricos (Fe^{3+}).
- Os açúcares com tal propriedade são denominados açúcares redutores. O grupo carbonila é oxidado a carboxila com a concomitante redução, por exemplo, do íon cúprico (Cu^{2+}) a cuproso (Cu^+).
- Tal princípio é útil na análise de açúcares e, por muitos anos, foi utilizado na determinação dos níveis de glicose no sangue e na urina como diagnóstico da *diabetes melito*.



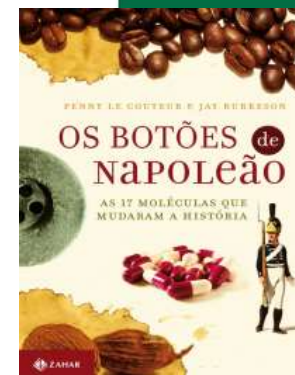
Oxidação dos açúcares

- Glicose e outros açúcares capazes de reduzir íons cúpricos e férricos são chamados de **açúcares redutores**.
- Ao lado a lactose é o único açúcar redutor.



As diferenças entre α e β .

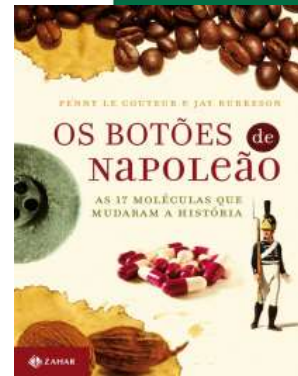
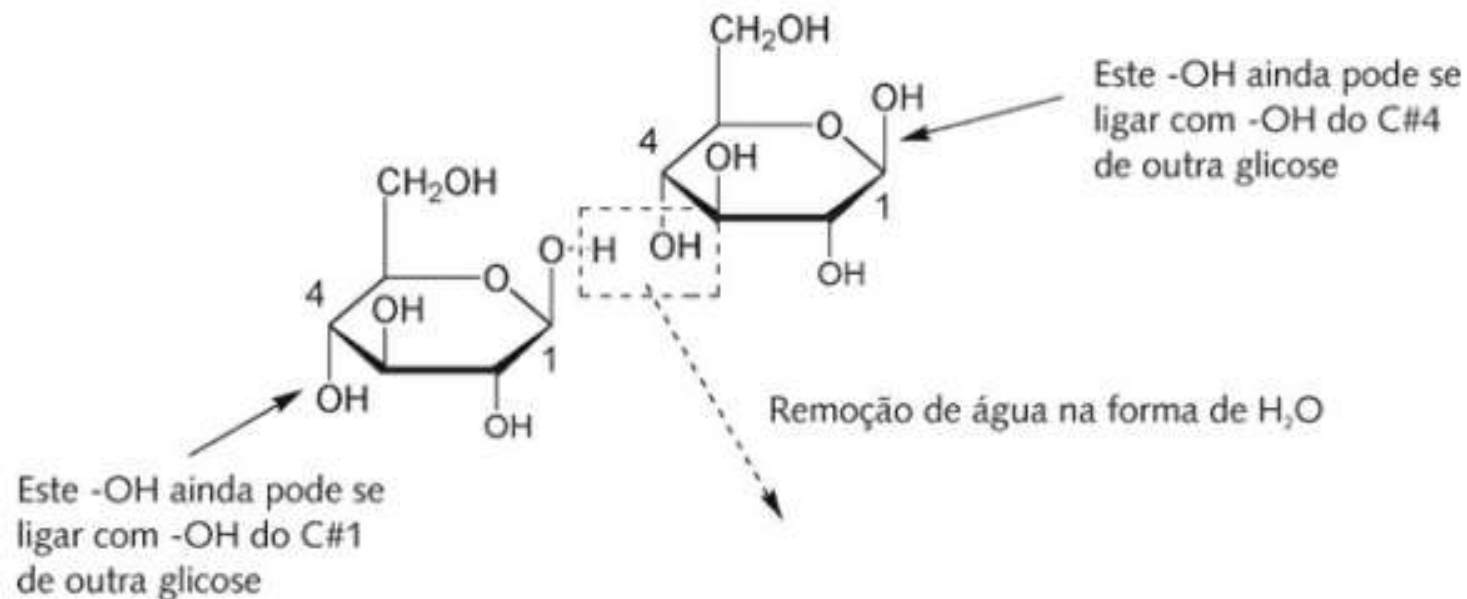
- A diferença entre glicose α e β pode parecer pequena, mas é responsável por enormes diferenças de função e papel entre os vários polissacarídeos derivados de cada versão da glicose: acima do anel, estrutural; abaixo, de armazenamento.
- Que uma mudança muito pequena na estrutura de uma molécula possa ter profundas consequências para as propriedades do composto é algo que ocorre volta e meia na química. Os polímeros α e β de glicose demonstram isto extremamente bem.



As diferenças entre α e β .

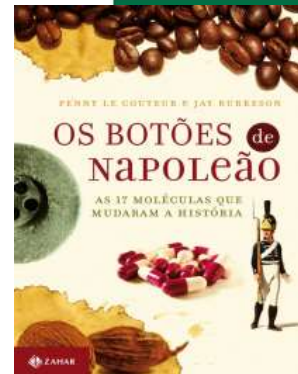
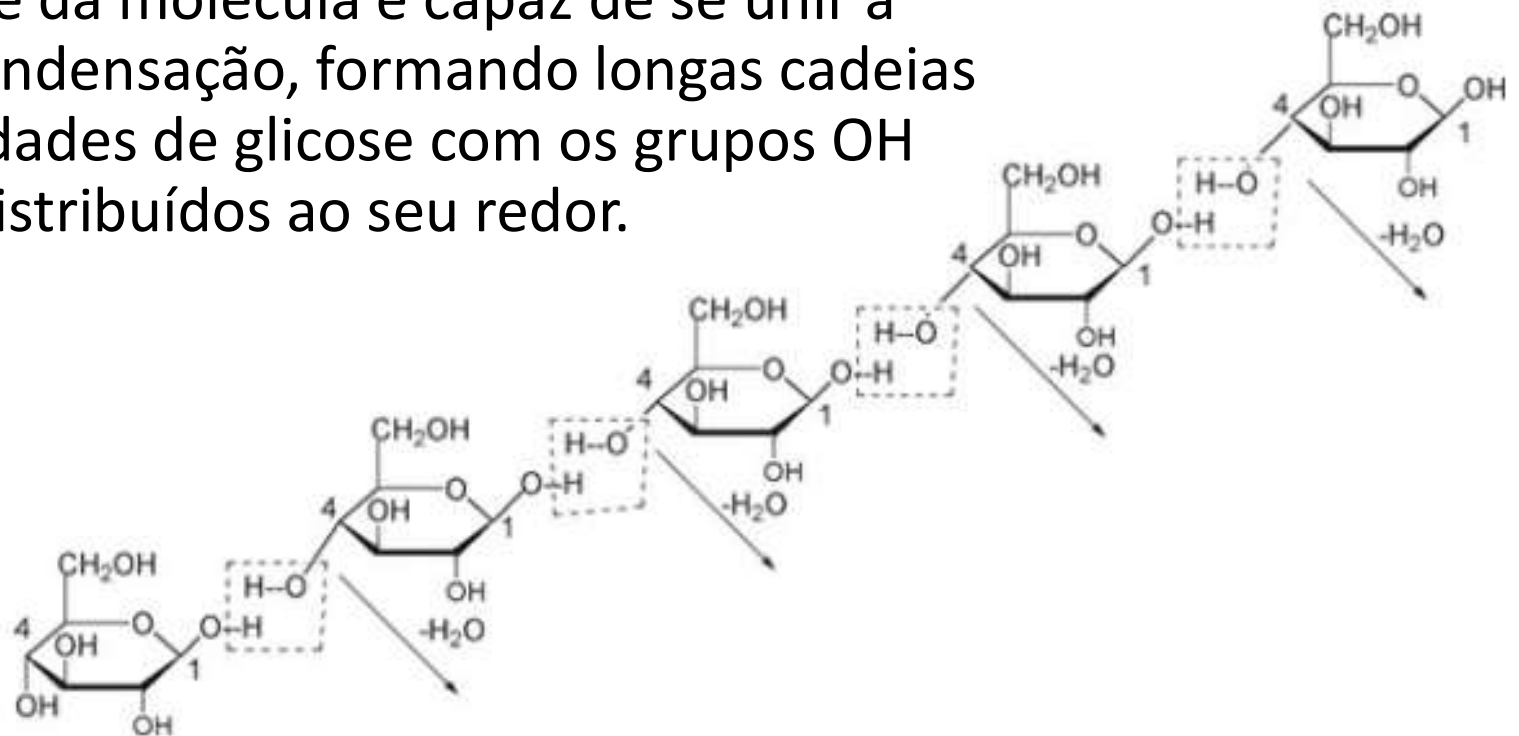
- Tanto nos polissacarídios estruturais quanto nos de armazenamento, as unidades de glicose são unidas entre si através de carbono número 1 numa molécula de glicose e de carbono número 4 na

O processo é conhecido como condensação — por isso esses polímeros são chamados polímeros de condensação

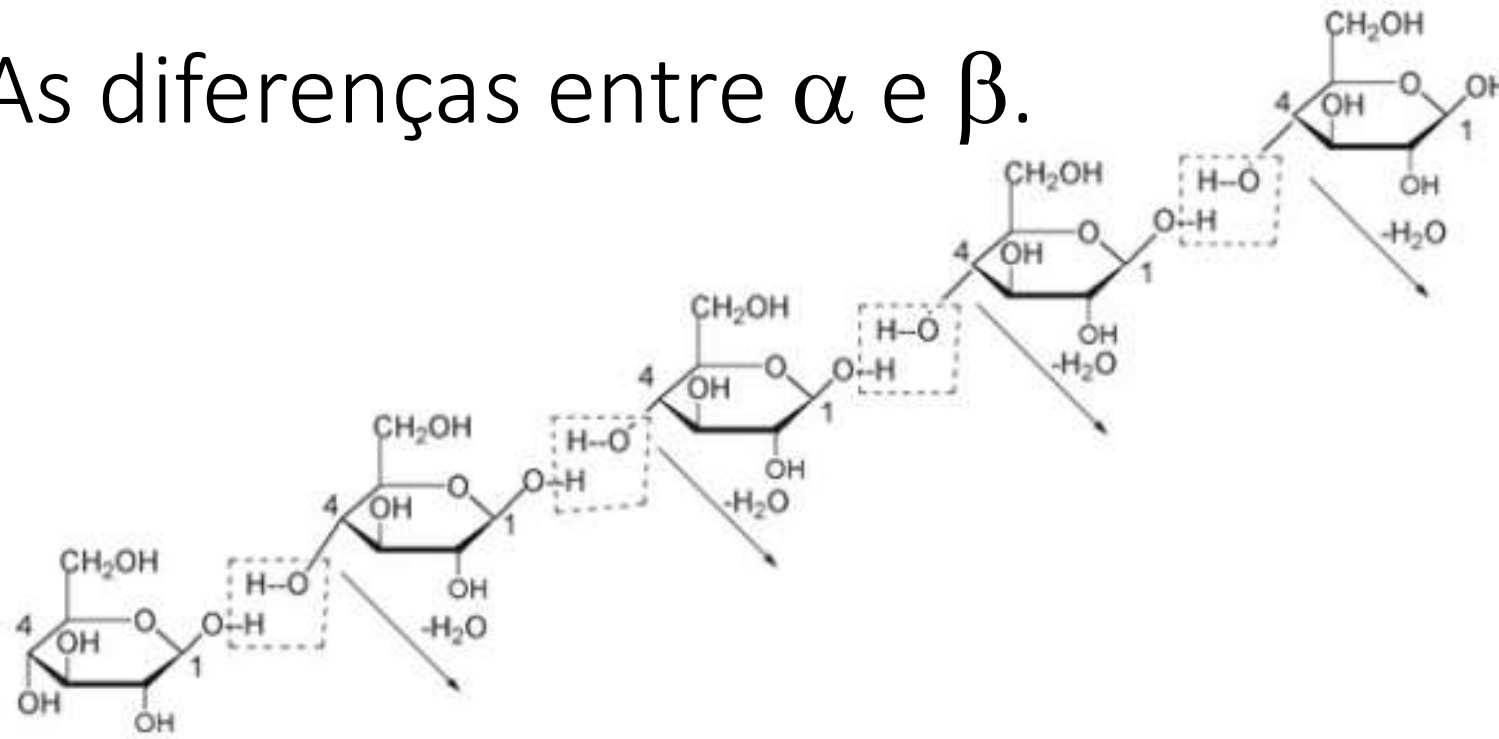


As diferenças entre α e β .

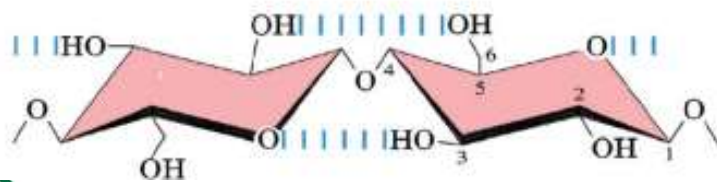
- Cada extremidade da molécula é capaz de se unir a uma outra por condensação, formando longas cadeias contínuas de unidades de glicose com os grupos OH remanescentes distribuídos ao seu redor.



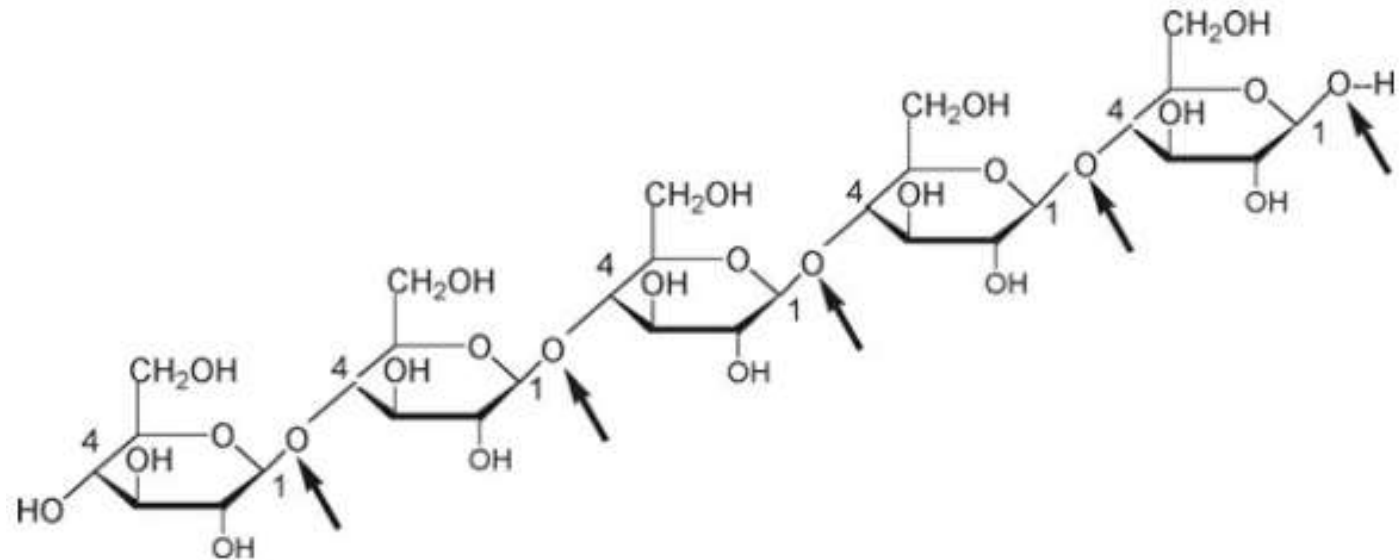
As diferenças entre α e β .



Muitas das características que fazem do algodão um tecido tão desejável são resultado da estrutura singular da celulose. Longas cadeias de celulose se comprimem estreitamente, formando a fibra rígida, insolúvel, de que as paredes da célula da planta são construídas

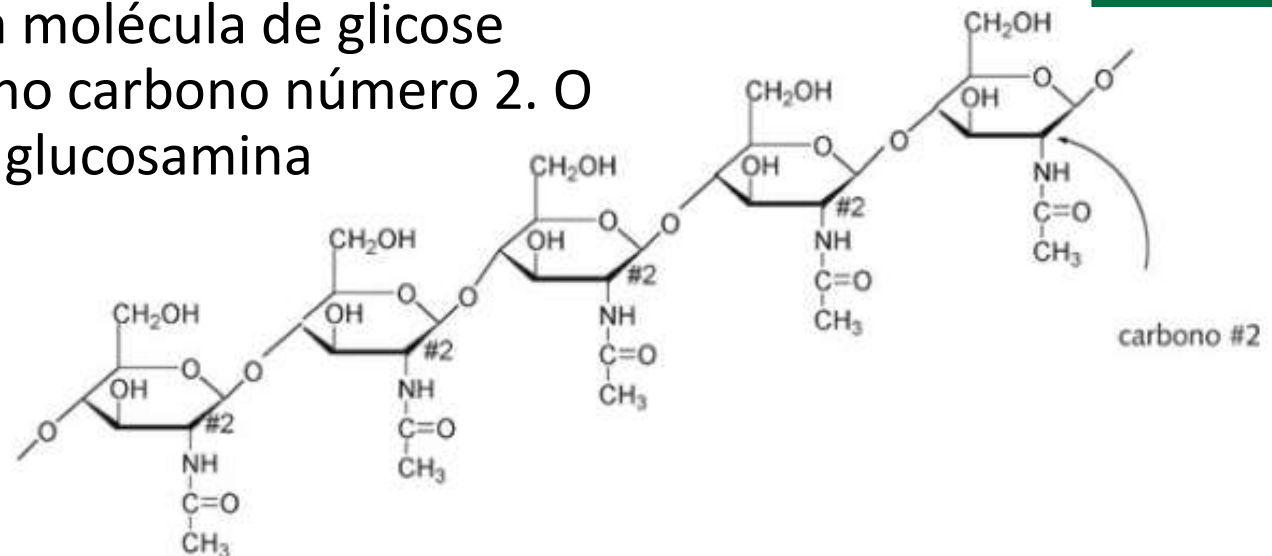
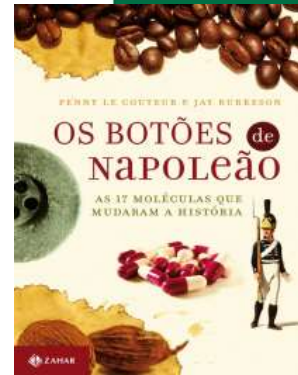


Presença de ligações de hidrogênio
Rigidez estrutural



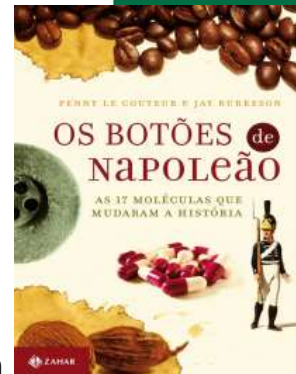
As diferenças entre α e β .

Outro polissacarídeo estrutural é a *quitina*, uma variação da celulose encontrada nas carapaças dos crustáceos, como caranguejos, camarões e lagostas. A quitina, como a celulose, é um polissacarídeo β . Ela difere da celulose apenas na posição do carbono número 2 em cada unidade de β -glicose, em que o OH é substituído por um grupo amido (NHCOCH₃). Assim cada unidade desse polímero estrutural é uma molécula de glicose em que NHCOCH₃ substitui OH no carbono número 2. O nome dessa molécula é N-acetil glucosamina



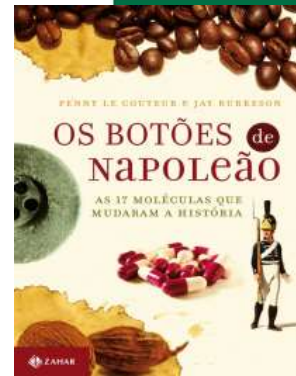
As diferenças entre α e β .

- Como os seres humanos e outros mamíferos não têm as enzimas digestivas necessárias para quebrar ligações β nesses polissacarídeos estruturais, não podemos utilizá-los como fonte de alimento, embora haja muitos e muitos bilhões de unidades de glicose disponíveis na forma de celulose no reino vegetal. Existem, porém, bactérias e protozoários que produzem as enzimas necessárias para partir a ligação β , e são portanto capazes de decompor a celulose nas moléculas de glicose que a integram. O sistema digestivo de alguns animais inclui áreas de armazenamento em que esses micro-organismos vivem, permitindo a seus hospedeiros obter alimento. Por exemplo, os cavalos têm um ceco — uma grande bolsa em que os intestinos grosso e delgado se conectam — para esse propósito. Os ruminantes, grupo que inclui bovinos e carneiros, têm um estômago de quatro câmaras, e uma delas contém as bactérias simbióticas. Além disso esses animais regurgitam periodicamente e mascam de novo seu bolo alimentar, mais uma adaptação do sistema digestivo destinada a melhorar o acesso à enzima de ligação β . Em coelhos e alguns outros roedores, a bactéria necessária vive no intestino grosso. Como é no intestino delgado que a maioria dos nutrientes é absorvida, e o intestino grosso situa-se depois dele, esses animais obtêm os produtos do corte da ligação β comendo suas fezes. Quando os nutrientes passam pelo canal alimentar uma segunda vez, o intestino delgado é capaz de absorver as unidades de glicose liberadas da celulose durante a primeira passagem

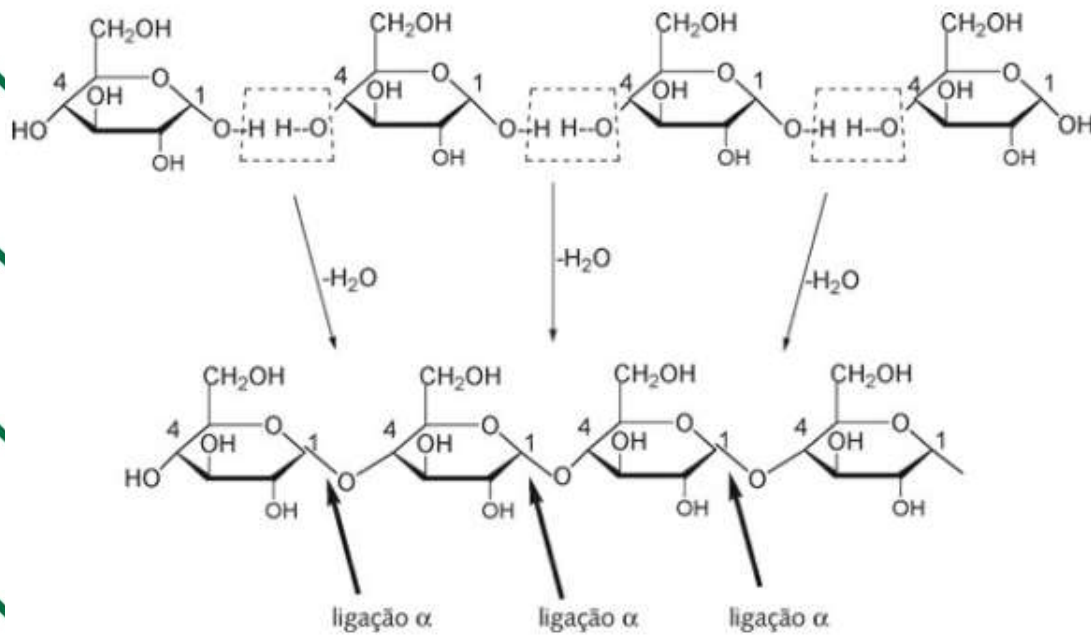


As diferenças entre α e β .

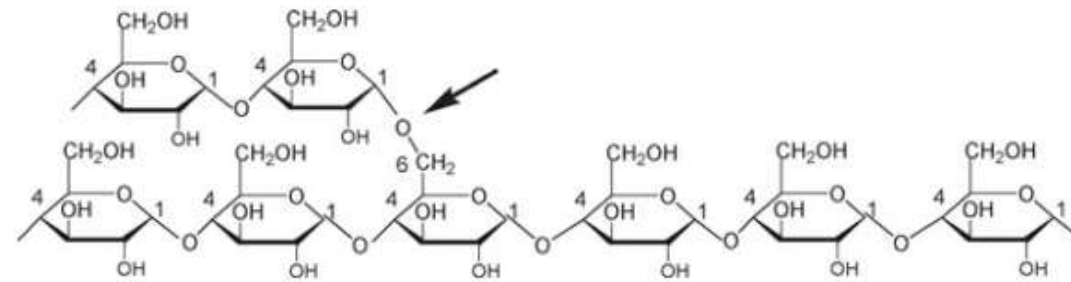
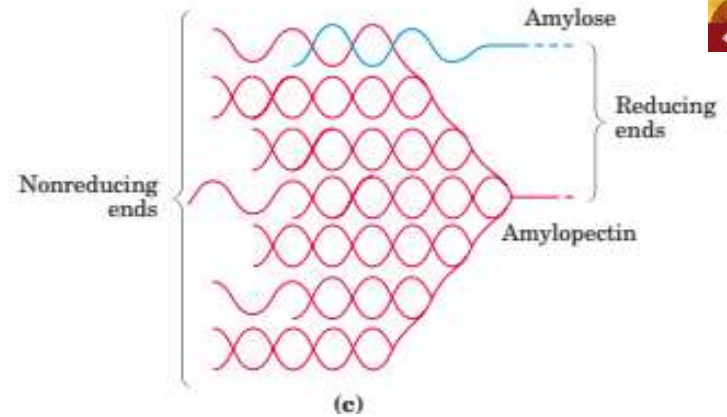
- Apesar de não termos a enzima que quebra a ligação β , possuímos uma enzima digestiva que parte uma ligação α . A configuração α é encontrada no amido e no glicogênio, que são polissacarídios de armazenamento.
- O amido é composto, em 20 a 30%, de amilose, uma cadeia não ramificada de vários milhares de unidades de glicose unidos entre carbono número 4 em uma glicose e carbono número 1 na glicose seguinte. A única diferença entre a amilose e a celulose é que na primeira as ligações são α e na segunda são β . Os papéis desempenhados pelos polissacarídios celulose e amilose, porém, são muito diferentes



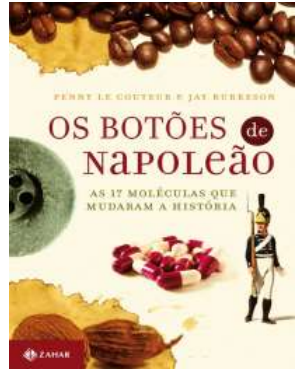
As diferenças entre α e β .



Amylose

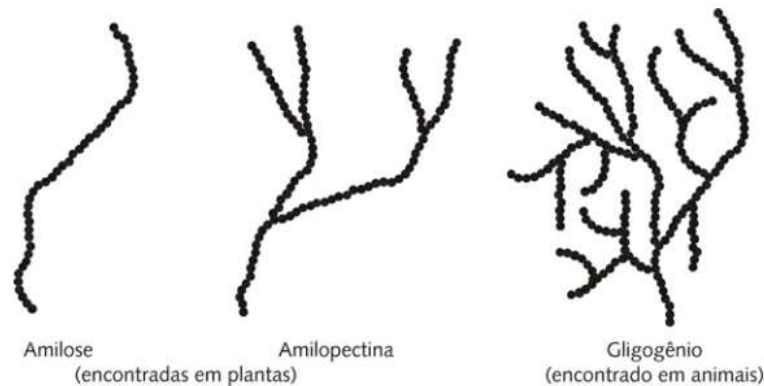


Amylopectina.
Cadeias ramificadas



As diferenças entre α e β .

Quando há necessidade urgente de energia, muitas unidades de glicose podem ser removidas simultaneamente dessas diversas extremidades. Como as plantas, diferentemente dos animais, não precisam de explosões repentinas de energia para escapar de predadores ou perseguir uma presa, o armazenamento de combustível na forma da menos ramificada amilopectina e da não ramificada amilose é suficiente para sua taxa metabólica mais baixa. Essa pequena diferença química, relacionada apenas com o número e não com o tipo de ligação cruzada, é a base de uma das diferenças fundamentais entre as plantas e os animais.



Referências

- 1) LEHNINGER, A.L., NELSON, D.I., COX, M.M. **Princípios de bioquímica**. 2.ed. São Paulo: Sarvier, 2008.
- 2) VOET, D., VOET, J., PRATT, C.W. **Fundamentos de bioquímica**. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- 3) STRYER, L. **Bioquímica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
- 4) Barreiro, E. J.; Fraga, C. A. M. **Química medicinal: as bases moleculares da ação dos fármacos**. Porto Alegre: ArtMed, 2001.