



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Ciências Farmacêuticas



# Conformações Cíclicas de Açúcares: Anômeros e Mutarotação.

**Nome:**            **NºUSP:**

Beatriz Viana 7239621

Eduardo Pavanel 8971291

Juliana Mifune 8972121

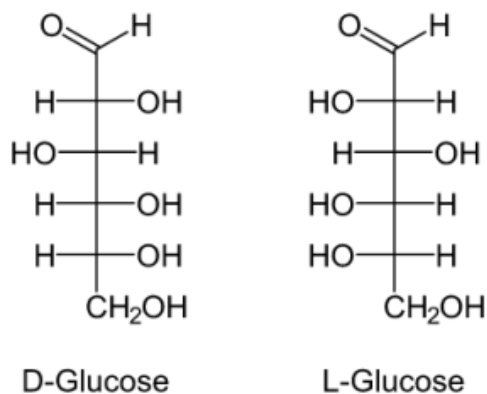
Karina Caramico 8971482

Mayara Ullian 8971912

## Conformações Cíclicas de Açúcares

Os carboidratos estão muito presentes no nosso cotidiano, uma vez que são muito importantes na dieta diária, podendo estar na forma de açúcares, amido e fibras, e quando metabolizados pelo nosso organismo eles são oxidados gerando CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e energia.

Para trabalharmos os conceitos de anômero e mutarotação, utilizaremos como exemplo a glicose, que é uma aldo-hexose. Essa molécula apresenta quatro centros quirais, e, por consequência, é uma molécula opticamente ativa, possuindo dois enantiômeros, a D-glicose e a L-glicose.



Os hemiacetais são originados de uma reação entre um aldeído e um álcool. Esses compostos são muito instáveis, porém, quando em conformação cíclica, aumentam sua estabilidade. A glicose, como todo o açúcar, é um composto hidróxi-carbonilado e a sua estrutura cíclica ocorre a partir da ligação entre o carbono carbonílico e o grupo OH do carbono 4 ou 5. Se a ligação ocorrer no carbono quatro (C4), gerará a **glicofuranose** (anel de cinco átomos), se ocorrer no C5, gerará a **glicopirranose** (anel de seis átomos). É importante citar que o equilíbrio é deslocado quase que totalmente no sentido da piranose, mas isso não é válido para todos os monossacarídeos, dado que a ciclização da frutose gera 32% de frutofuranose.

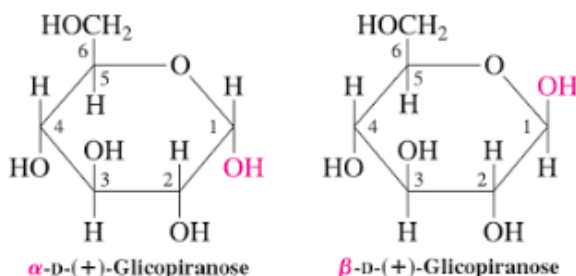
Anômeros são dois açúcares que diferem somente em suas configurações no carbono que continha o grupo carbonílico na cadeia aberta. Esse carbono é chamado de **carbono anomérico**. Os prefixos  $\alpha$  e  $\beta$  são utilizados para denotar as configurações no carbono anomérico. É importante atentar para o fato de que o carbono anomérico é o único carbono da molécula que está ligado a dois oxigênios.

Se a hidroxila (OH) ligada ao novo carbono assimétrico está para baixo - ou seja, está **trans** em relação ao grupo álcool em C5 -, o hemiacetal formado será a  **$\alpha$ -D-glicose**. Se a hidroxila está para cima - ou seja, está **cis** em relação ao grupo álcool em C5 -, o hemiacetal formado será a  **$\beta$ -D-glicose**.

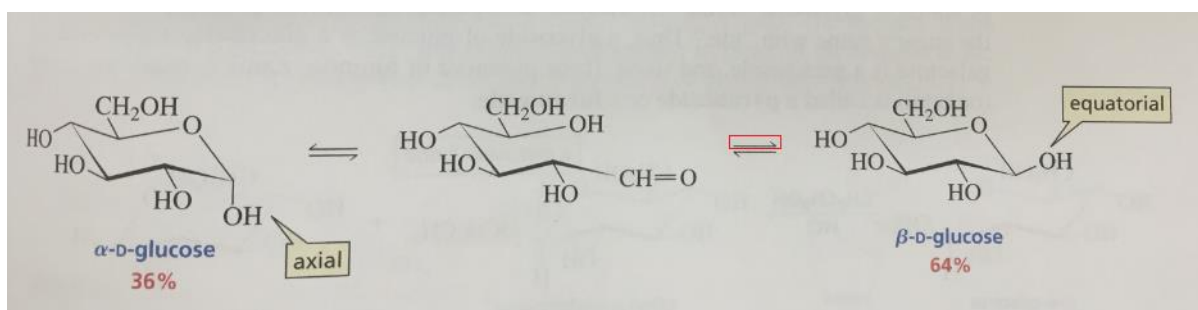
Em solução aquosa, a D-glicose (em forma de cadeia aberta) está em equilíbrio com seus dois hemiacetais cíclicos, porém, como a reação de formação dos hemiacetais cíclicos está muito deslocada para o lado dos produtos, há somente uma pequena porção de D-glicose no meio (cerca de 0.02%). Ainda assim, o açúcar sofre reações de oxidação, redução e formação de osazona.

A D-glicose é encontrada mais comumente na sua conformação em cadeira, na natureza. O grupo hidróxi-metila da molécula de glicose é o maior de todos os substituintes e sabe-se que substituintes volumosos são mais estáveis quando estão na posição equatorial do ciclo, por conta de amenizar o efeito estérico desta posição com o resto da molécula. Podemos notar, a partir das projeções de Haworth, que a diferença entre a  $\alpha$ -D-glicose e a  $\beta$ -D-glicose está no carbono anomérico) – na  $\alpha$ , o grupo hidroxila está apontado para baixo, enquanto na  $\beta$  aponta para cima.

#### Projeções de Haworth



O impacto dessa diferença pode ser melhor analisado ao observar as estruturas nas conformações de cadeira.



Na  $\alpha$ -D-glicose, a maior parte dos OH estão em posição equatorial, exceto o OH do carbono anomérico. Em contrapartida, o ciclo de  $\beta$ -D-glicose apresenta todos os grupos hidroxilas ligados em posição equatorial e as posições axiais são ocupadas pelos hidrogênios, que são átomos menores e não causam problemas por estarem em tais posições (menor efeito estérico), fato que explica a maior estabilidade desse enantiômero. Assim, em uma solução aquosa, o equilíbrio permanece deslocado para o sentido de formação da  $\beta$ -D-glicose. Como não existe aldohexoses livres de efeitos estérico, a  $\beta$ -D-glicose é a conformação mais estável de todas as aldohexoses e é com isso, a mais encontrada na natureza.

Quando cristais de  $\alpha$ -D-glicose pura estão dissolvidos em água, a rotação específica gradualmente muda de  $+112.2^\circ$  para  $+52.7^\circ$ . Quando cristais de  $\beta$ -D-glicose pura estão dissolvidos em água, a rotação específica gradualmente muda de  $+18.7^\circ$  para  $+52.7^\circ$ . Essa mudança na rotação específica ocorre porque, em água, o hemiacetal abre para formar o aldeído. Quando o aldeído cicliza novamente, ambos  $\alpha$ -D-glicose e  $\beta$ -D-glicose são formados - e a rotação específica da mistura é  $+52.7^\circ$ . É por isso que a mesma rotação específica é observada tanto na dissolução original dos cristais de  $\alpha$ -D-glicose e  $\beta$ -D-glicose quanto qualquer mistura dos dois. Essa lenta mudança na rotação óptica até atingir um valor de equilíbrio é chamada de **mutarrotação**.

## **Referências bibliográficas**

- Química Orgânica: Estrutura e Função – Vollhardt, K. Peter C., Schore, N. E. – 4ª edição – 2004
- Química orgânica volume 2 – Paula Yurkanis Bruice – 4ª edição - 2006
- <http://slideplayer.com.br/slide/83575/>