

Carboidratos

Prof. Henning Ulrich

Carboidratos



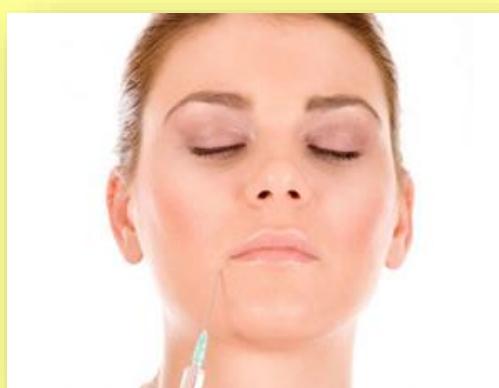
- Os **carboidratos** são substâncias utilizadas como “combustível” pelo corpo humano - fonte mais importante de energia.
- Presentes em alimentos como cereais, pão, massas, arroz, farinha e doces.
- Durante a digestão, essas substâncias se “quebram” em partes ainda menores e mais fáceis de serem absorvidas pelo corpo, como **glicose**.

Carboidratos

- São as moléculas orgânicas mais abundantes na natureza;
- Comumente utilizamos o termo carboidrato como sinônimo de açúcar (sabor doce);????
- Sacarídeos, hidratos de carbono, glicídeos
- C, H, O / N, P, S
- Eles possuem grande variedade de funções.

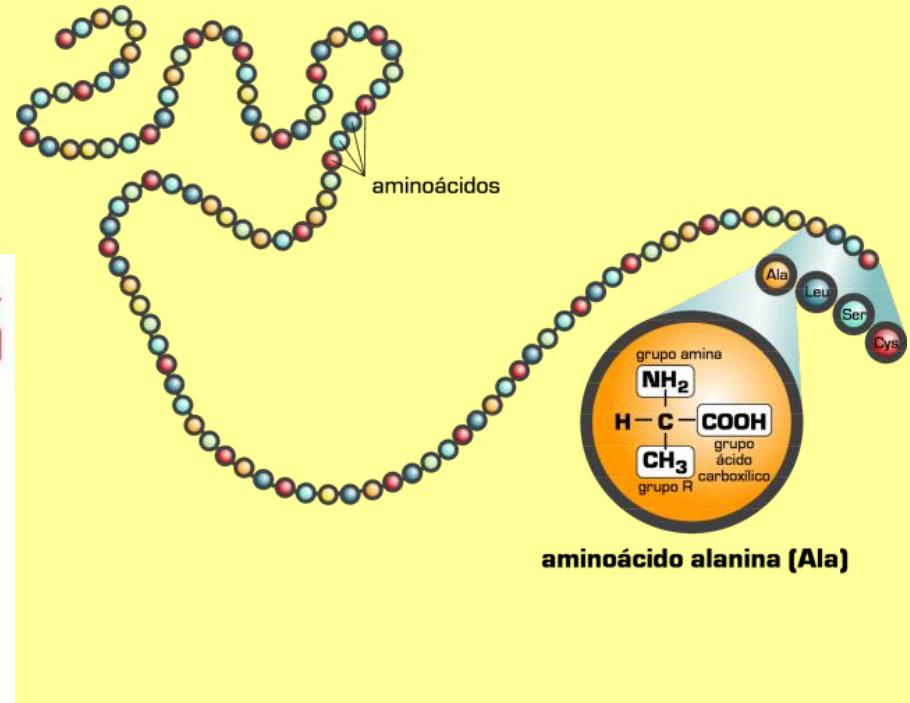
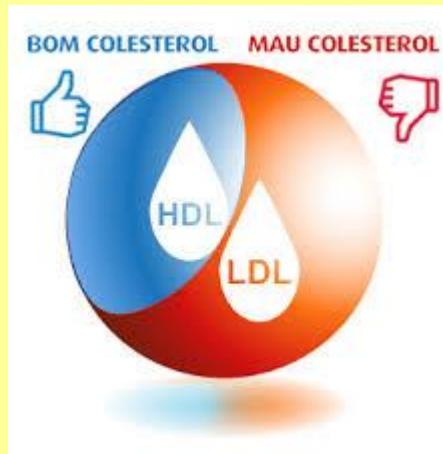
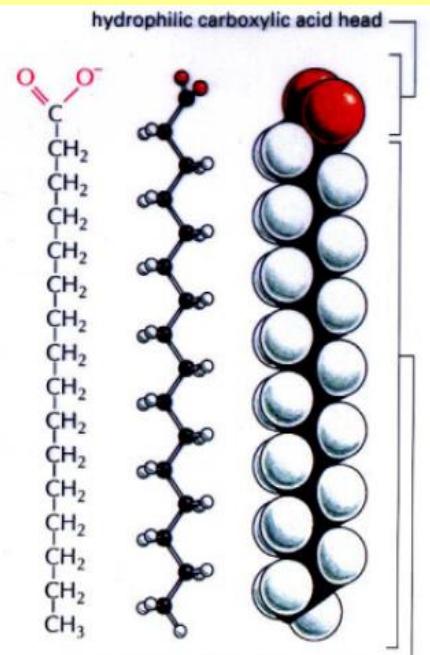
Funções dos Carboidratos

- # Funcionam como elementos de sustentação e estrutura para vários organismos:
celulose, ácido hialurônico, quitina;
- # Ácido hialurônico: estética, artrose



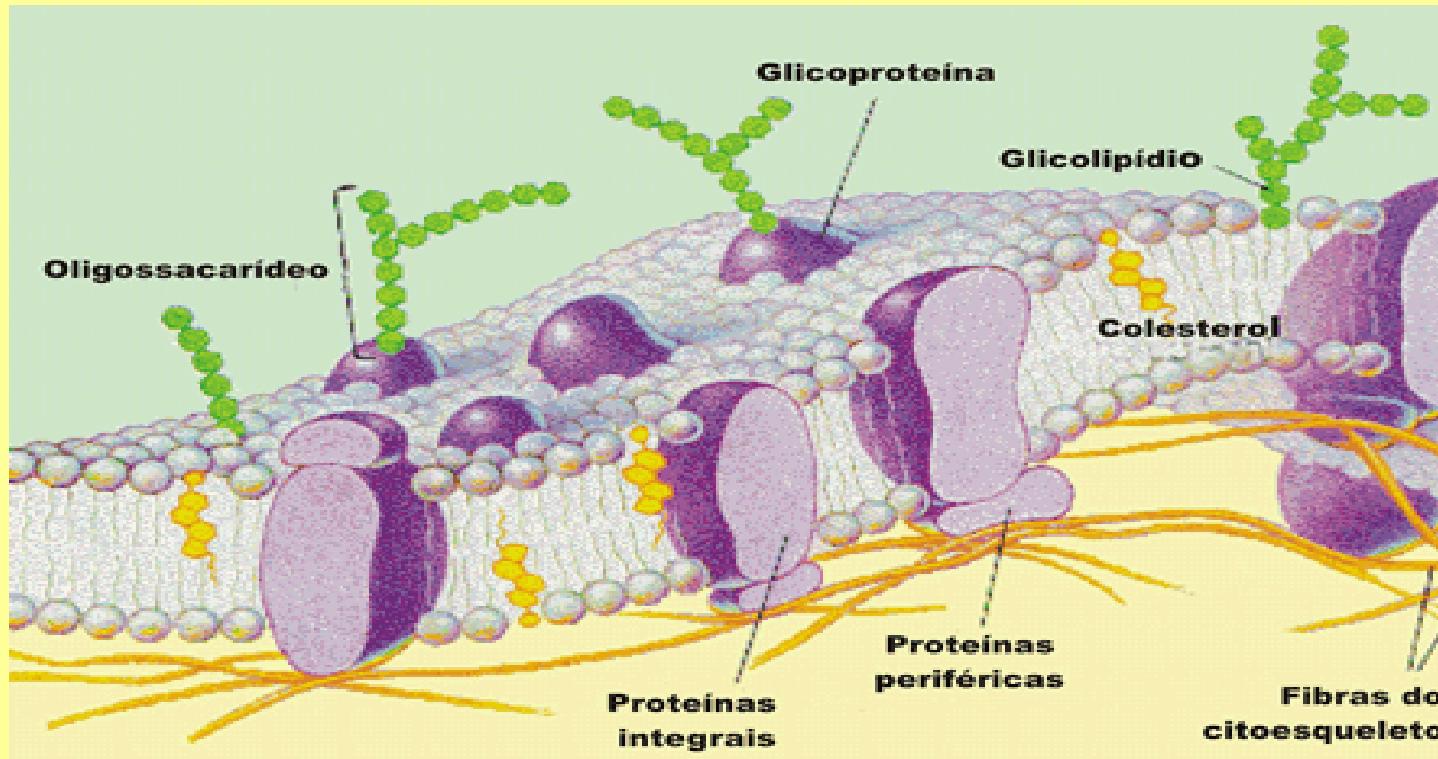
Funções dos Carboidratos

- Funcionam como fonte de carbono para biossíntese de ácidos graxos, colesterol, aminoácidos.



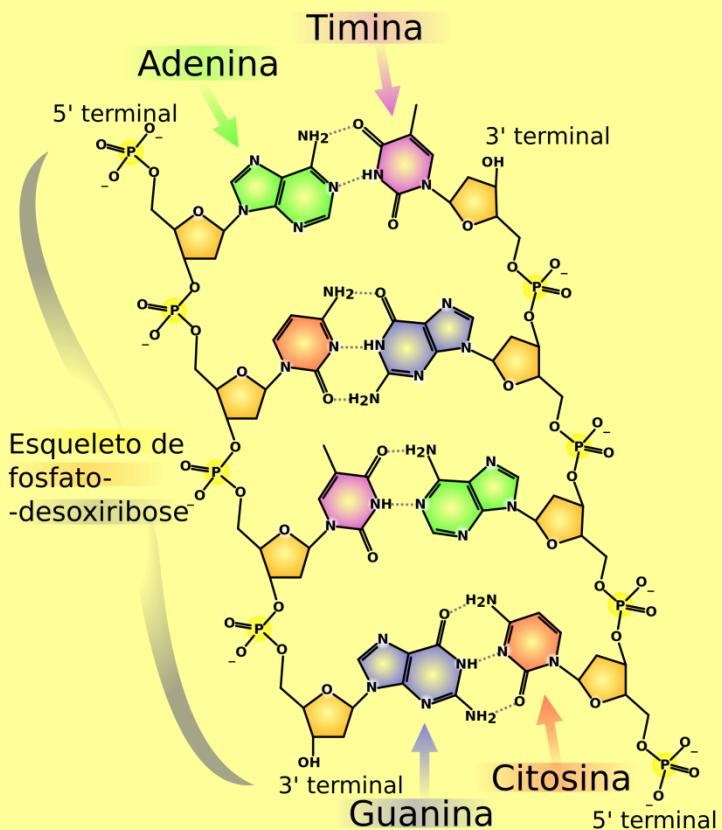
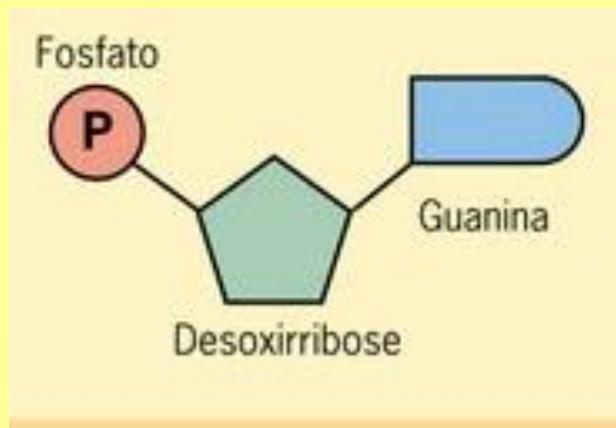
Funções dos Carboidratos

- # São elementos estruturais de paredes celulares de bactérias e vegetais;
- # Componentes da membranas biológicas: *glicoproteínas, glicolipídeos*



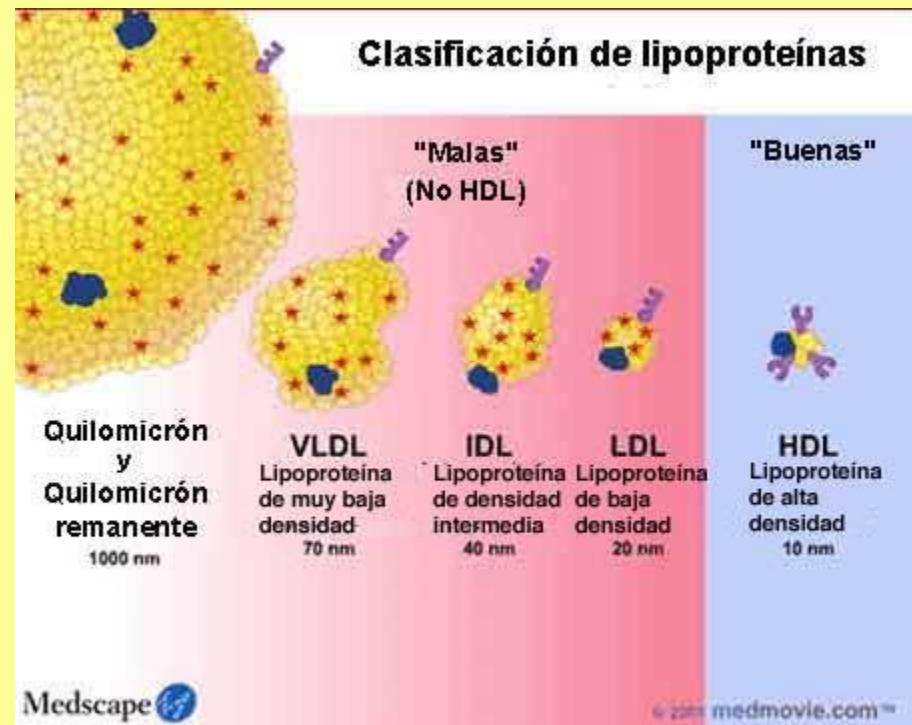
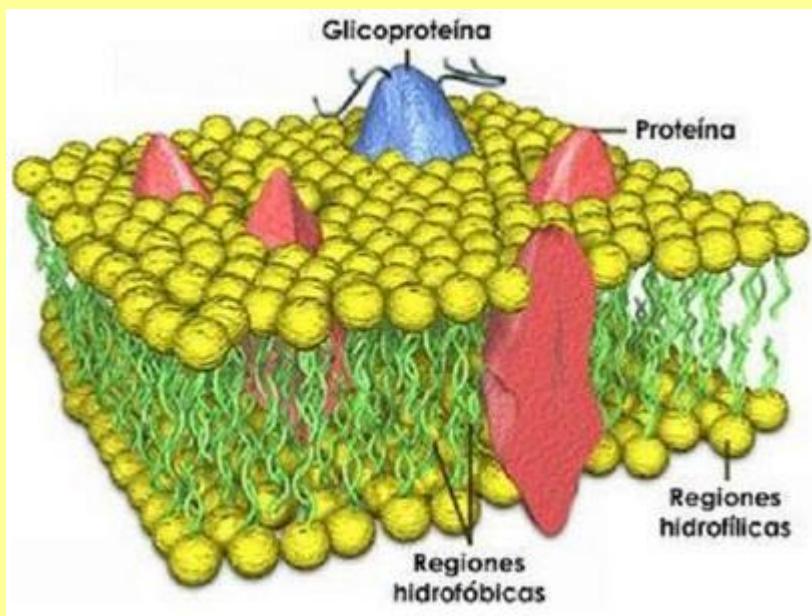
Funções dos Carboidratos

- Como elementos de defesa: heparina, mucoproteínas, imunoglobulinas;
- Estrutural:
 - Ribose e desoxirribose: DNA e RNA;



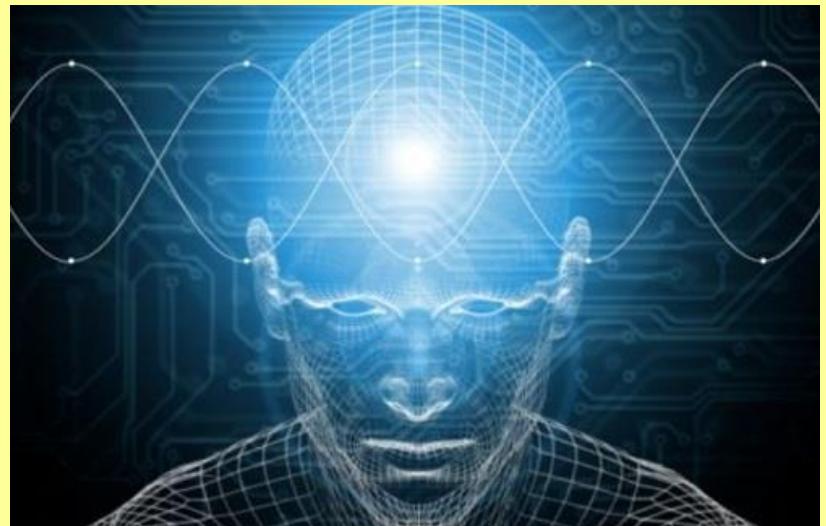
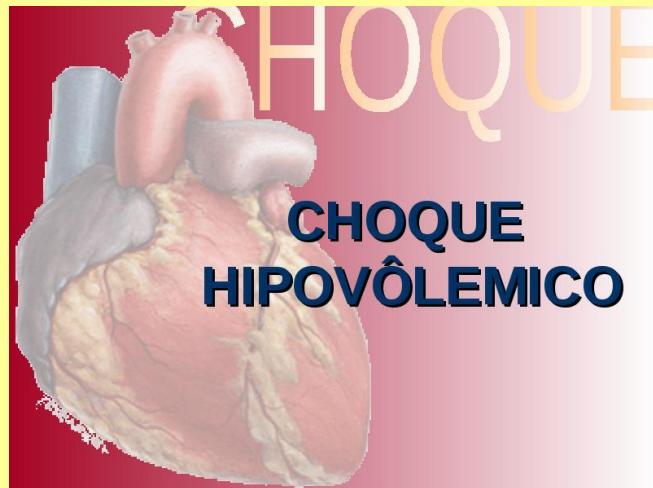
Funções dos Carboidratos

- # Podem de unir: proteínas e lipídeos;



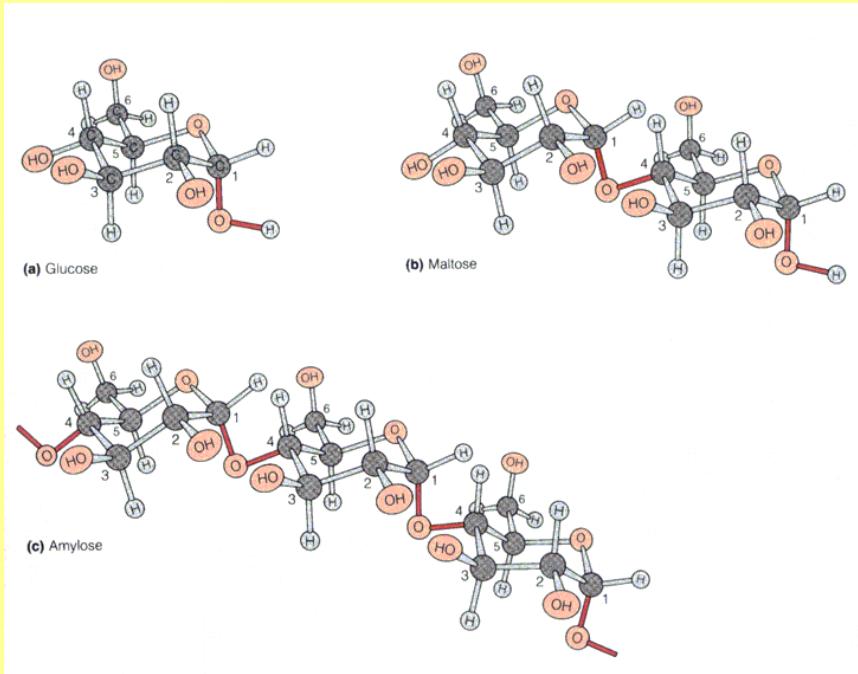
Funções dos Carboidratos

- As células cerebrais normalmente só usam para fins de energia a GLICOSE;
- Os níveis de glicemia efetivamente caem: *choque hipoglicêmico* (irritabilidade nervosa progressiva que leva a desfalecimento, convulsões e até coma);



Estrutura e dos Carboidratos

3 maiores classes de carboidratos



(nota: tecnicamente o composto mais simples com a fórmula empírica da classe é $(CH_2O)_n$, [quando n é 1] é $H_2C = O$ (formaldeído)

E quando n é 2: o composto é ácido glicólico (um α -hidroxiácido usado em cremes para pele)

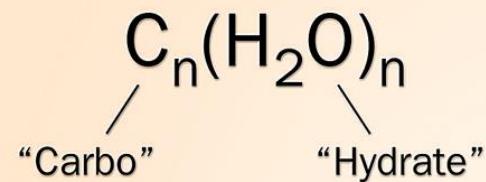
a = monossacarídeos

b = dissacarídeos

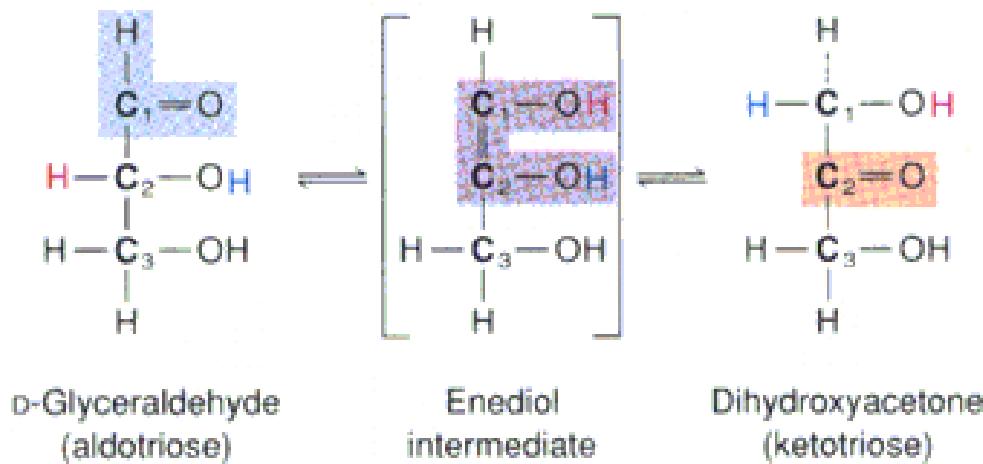
c = polissacarídeos

Monosaccharides all have a formula of:

1:2:1



No metabolismo – os monossacarídeos mais simples são Trioses



Existem duas formas de trioses

Está muito presente no metabolismo de carboidratos

Carboidratos são aldeídos ou cetonas

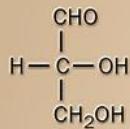
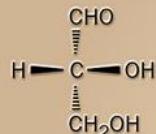
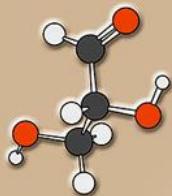
Gliceraldeído e diidroxacetona tem a mesma composição atomica ($C_3H_6O_3$)

Eles são isômeros estruturais:
Diferenciam na localização das ligações duplas e dos hidrogênios.

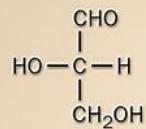
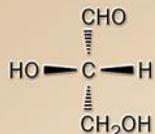
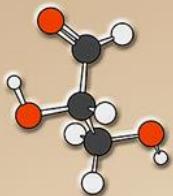
Podem se interconverter via um intermediário instável, o enediol;

Mas como a reação é muito devagar (a não ser que seja catalisada), o gliceraldeído e a hidroxiacetona existem como compostos estáveis.

O segundo carbono do gliceraldeído é Quiral



D-Glyceraldehyde



L-Glyceraldehyde

OH pode estar na direita ou esquerda do carbono quiral

- Direita = D
- Esquerda = L

Esses isômeros são estereoisômeros

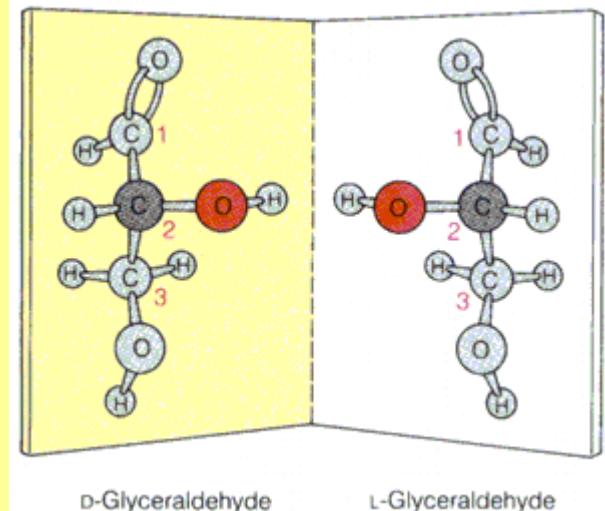
estereoisômeros = Moléculas quirais com configurações diferentes em pelo menos um dos seus centros assimétricos, mas idênticos.

Existem dois tipos de estereoisômeros :

enantiômeros são estereoisômeros com duas imagens espelhadas que não podem ser sobrepostas uma na outra.

(possuem a mesma composição e ordem das conexões atômicas mas com arranjos moleculares espaciais diferentes)

Enantiômeros também são chamados de isômeros ópticos.





Mão esquerda



Mão direita

Mola direita

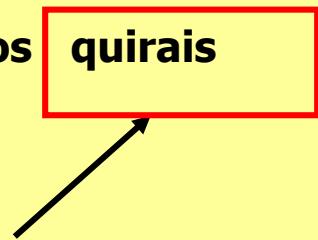


Mola esquerda

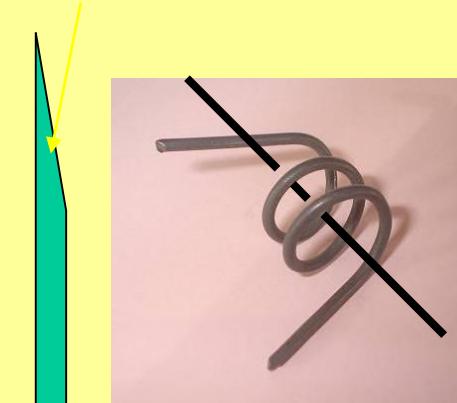
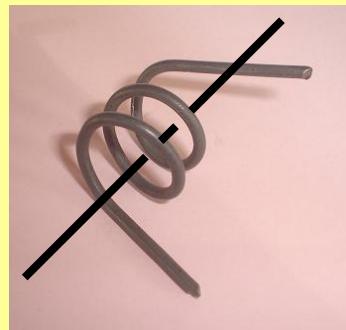


Espelho plano

São objectos **quirais**

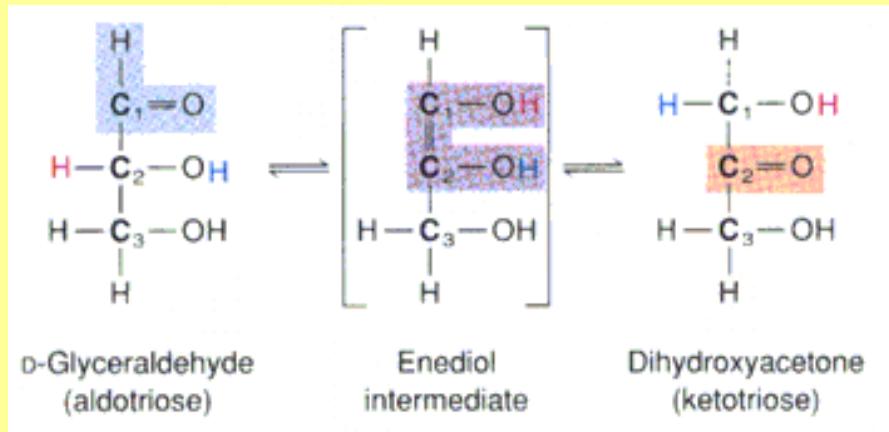


Não sobreponíveis com a sua imagem num espelho plano.



Não sobreponíveis

Existe um estereoisômero da diidroxiacetona?



Q: De onde sugiu a nomenclatura que designa D e L para descrever enantiômeros?

R: Originalmente, D (dextro ie: direita) e L (laevo ie; esquerda) indica a direção da rotação do plano de polarização da luz polarizada

nota: em carboidratos os D-monossacarídeos predominam (por que?) (mas existem alguns L-monossacarídeos)

Q: O que acontece quando os monossacarídeos tem mais de 3 carbonos?

R: Temos uma nova complicação estrutural.

Pode existir mais de 1 carbono quiral

Resulta em 2 tipo de estereoisômeros

um tipo é um **enantiômero**

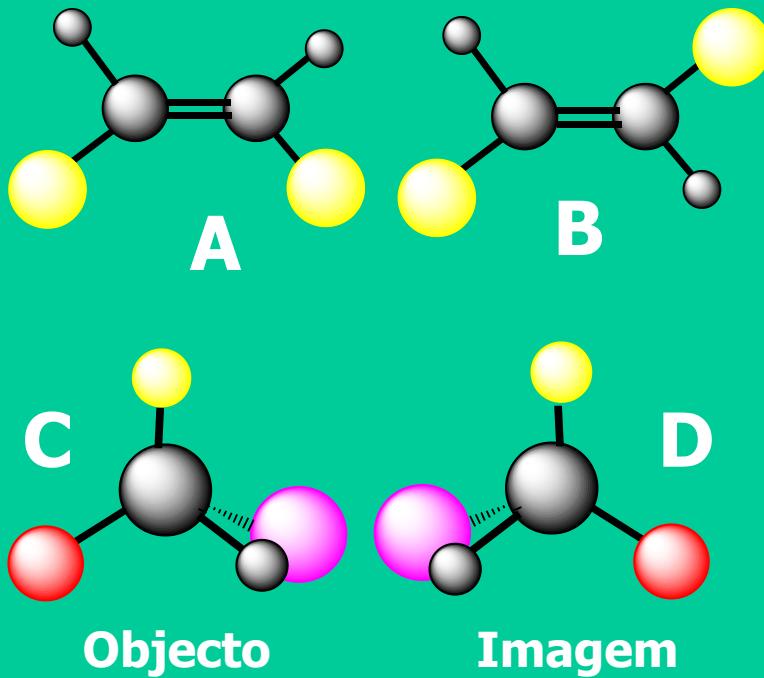
outro tipo é um **diastereoisômero**

diastereoisômeros são estereoisômeros que não são imagens espelhadas e possuem propriedades diferentes (ponto de fusão, ponto de ebulação, solubilidade etc.)

Diastereoisômeros são primeiramente encontrados nas Tetroses.

Estereoisómeros ou isómeros estereoquímicos

São isómeros (mesma fórmula molecular) que só diferem na fórmula estereoquímica.

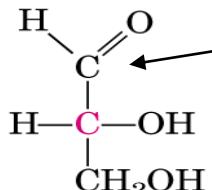


A e B – diastereoisómeros ou diasterómeros

C e D – enantiómeros

Tetroses: adicionando outrocarbono para formar uma tetrose

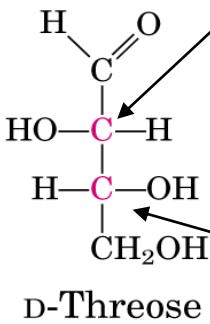
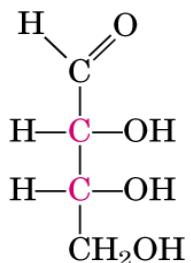
Three carbons



Monossacarídeos são construídos pelas adições sucessivas de um grupo CHOH logo abaixo do carbono da carbonila

Outros grupos "se movem para baixo"
Quando isso acontece, o que costumava ser o carbono número 2 em gliceraldeído-D agora é o número 3 em ambas as aldotetroses e há um carbono quiral novo na posição 2

Four carbons



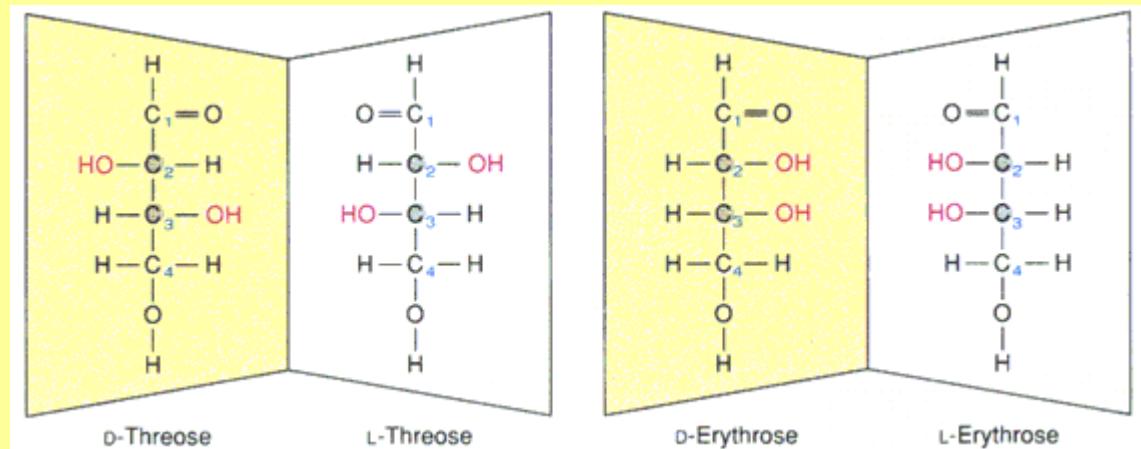
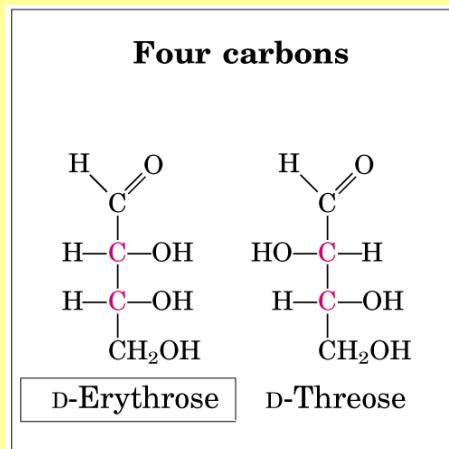
O grupo CHOH que foi adicionado (e é agora o carbono número dois) tem dois arranjos espaciais diferentes

Estes dois arranjos diferentes são designados eritrose e threose

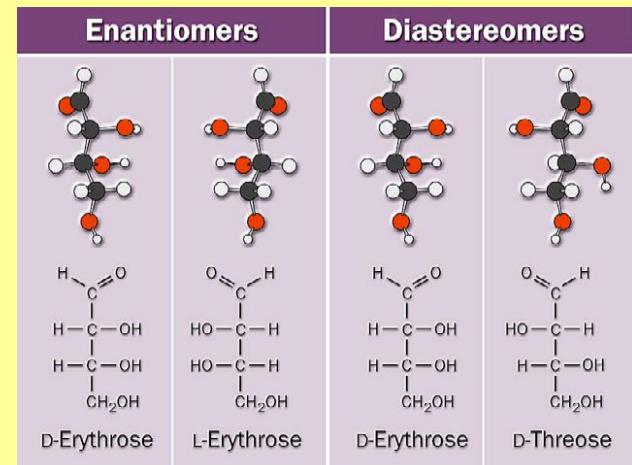
A designação D ou L refere-se ao carbono quiral mais afastado do grupo carbonila; (que é o carbono 3 nas aldotetroses mostradas): assim eritrose e treose têm a designação D

Tetroses (CH_2O)₄ tem dois carbonos quirais na forma de aldose

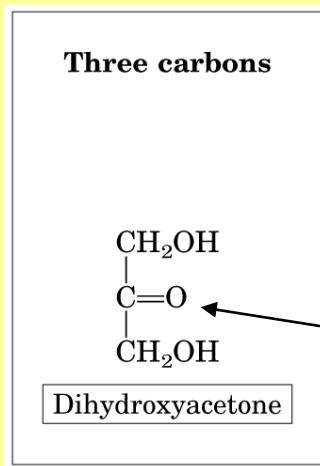
Nota: Para Tetroses, as formas cetose e aldose também são intercambiáveis via tautomerização (como eram para trioses)



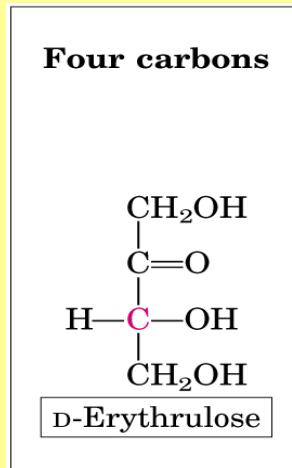
- aldötetroses tem dois carbonos quirais (# 2 e # 3) e, portanto, têm quatro esteroisômeros
- dois diastereoisômeros (D-threose e D-eritrose não são imagens especulares um do outro)
- D-threose tem uma imagem especular (L-threose) e são enantiômeros uns dos outros
- D-eritrose também tem uma imagem especular (L-eritrose) e são enantiômeros uns dos outros



Tetroses (CH_2O)₄ têm um carbono quiral na forma cetose



O novo carbono é adicionado abaixo da carbonila

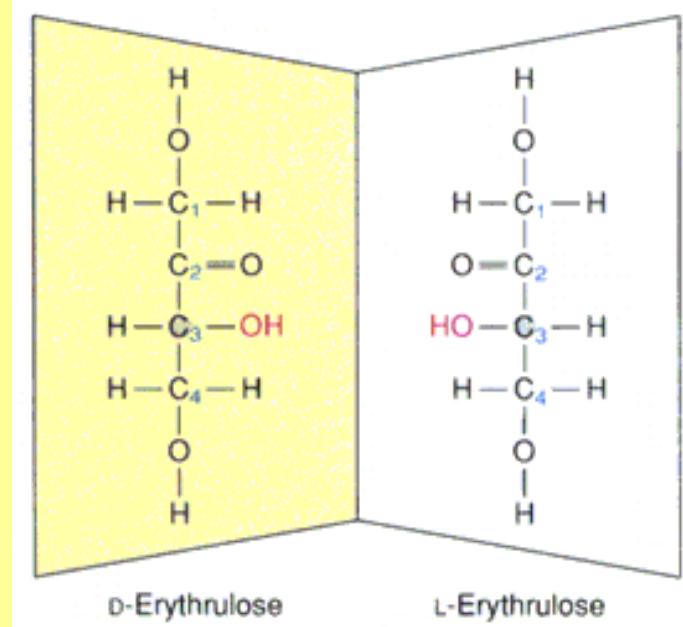


O carbono número 3 em diidroxiacetona é agora o número 4 na D-Erythrulose

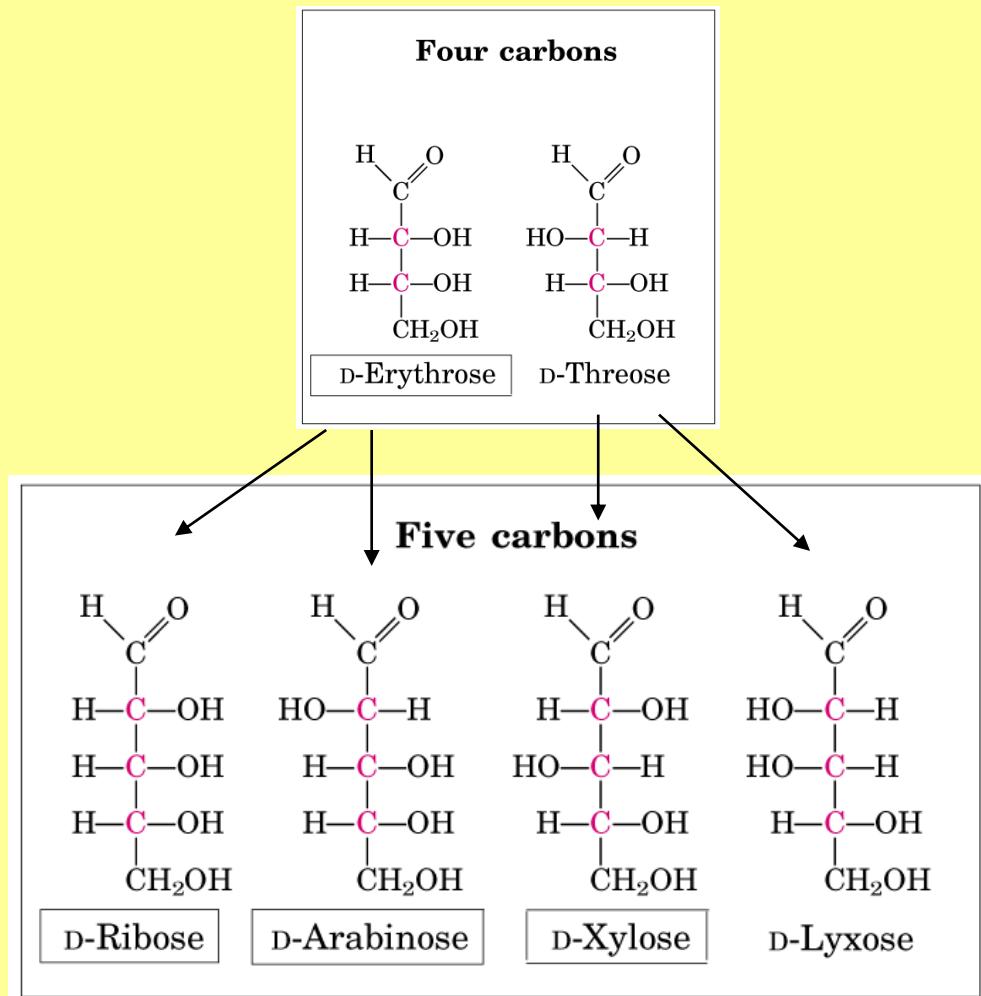
E agora há um carbono quiral (número 3 - o carbono que foi adicionado)

ketotetroses tem apenas um carbono quiral (# 3) e, portanto, apenas uma forma de estereoisômero;

dois enantiômeros: estereoisômeros com duas imagens especulares não sobreponíveis

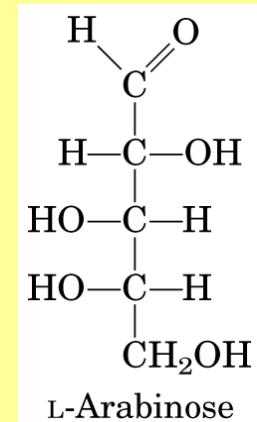


Pentoses: 5 carbonos - aldopentoses tem três centros quirais



**D-ribose e D-arabinose são estereoisômeros - que tipo?
(eles não são imagens especulares para que sejam diasterioisomers)**

Existe uma L-arabinose?



**D-arabinose e L-arabinose são estereoisômeros - que tipo?
(eles são imagens especulares para que sejam enantiômeros)**

Pentoses: 5 carbonos: cetopentoses tem dois centros quirais

cetopentoses tem dois carbonos
quirais, portanto, quatro
estereoisômeros

D-ribulose e D-Xilulose e
L-ribulose e L-Xilulose

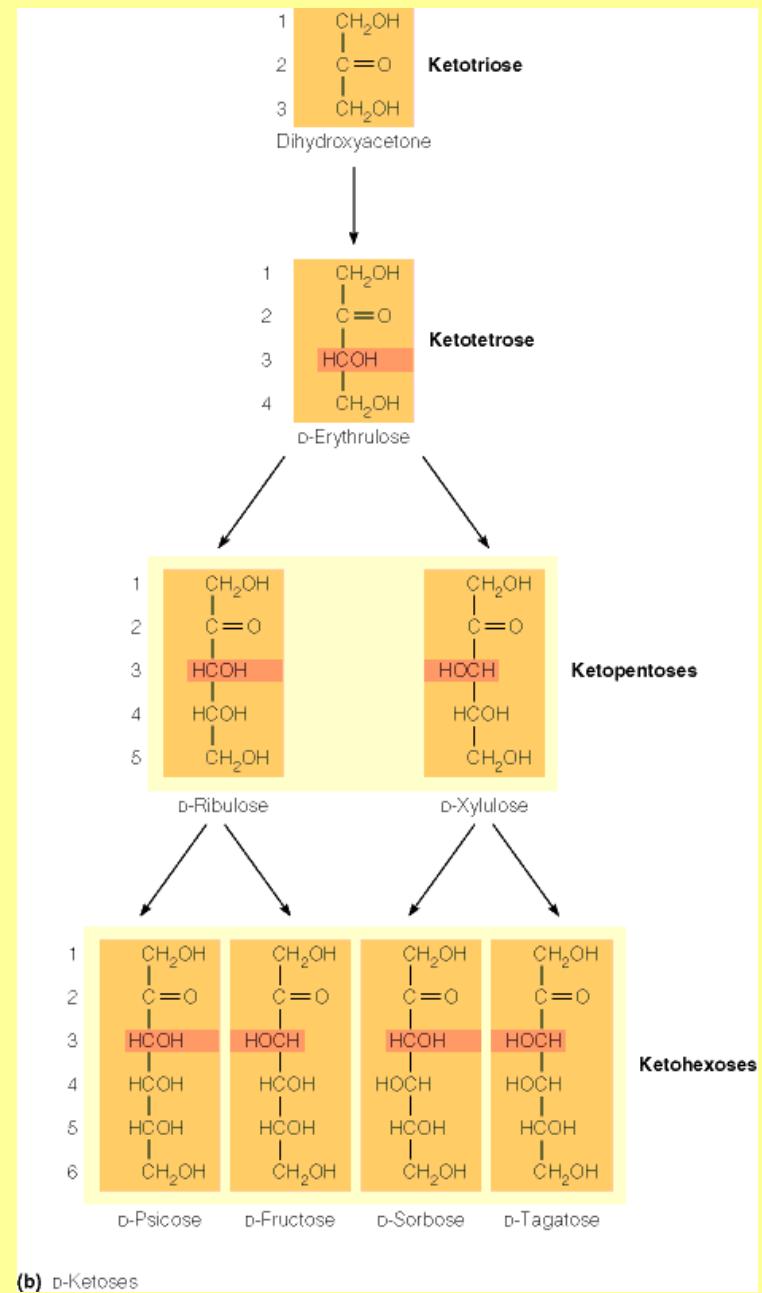
D-D e L-L são diastereoisômeros
(eles não são imagens especulares)

D-L e D-L são enantiômeros
(eles são imagens especulares)

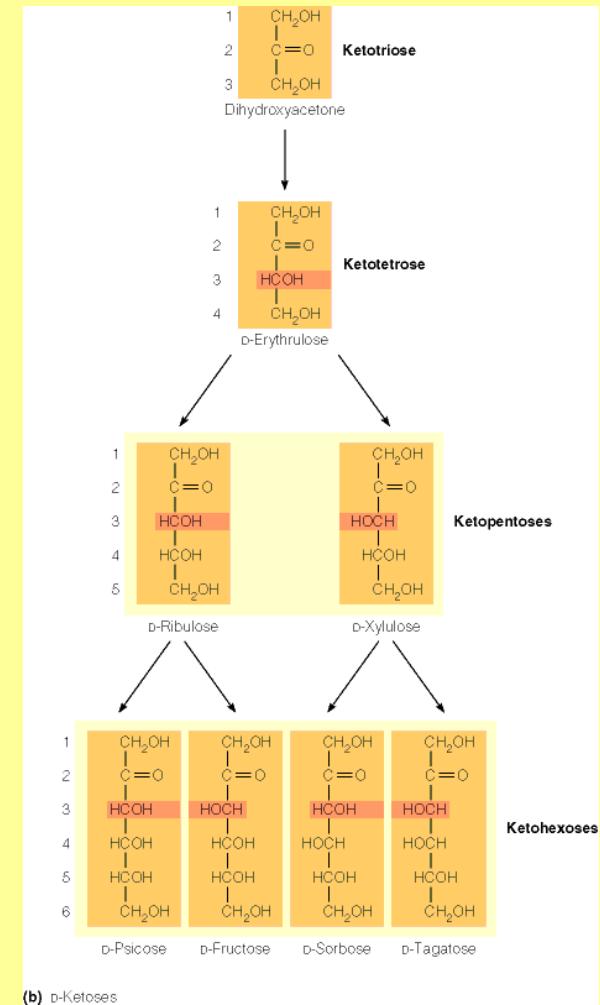
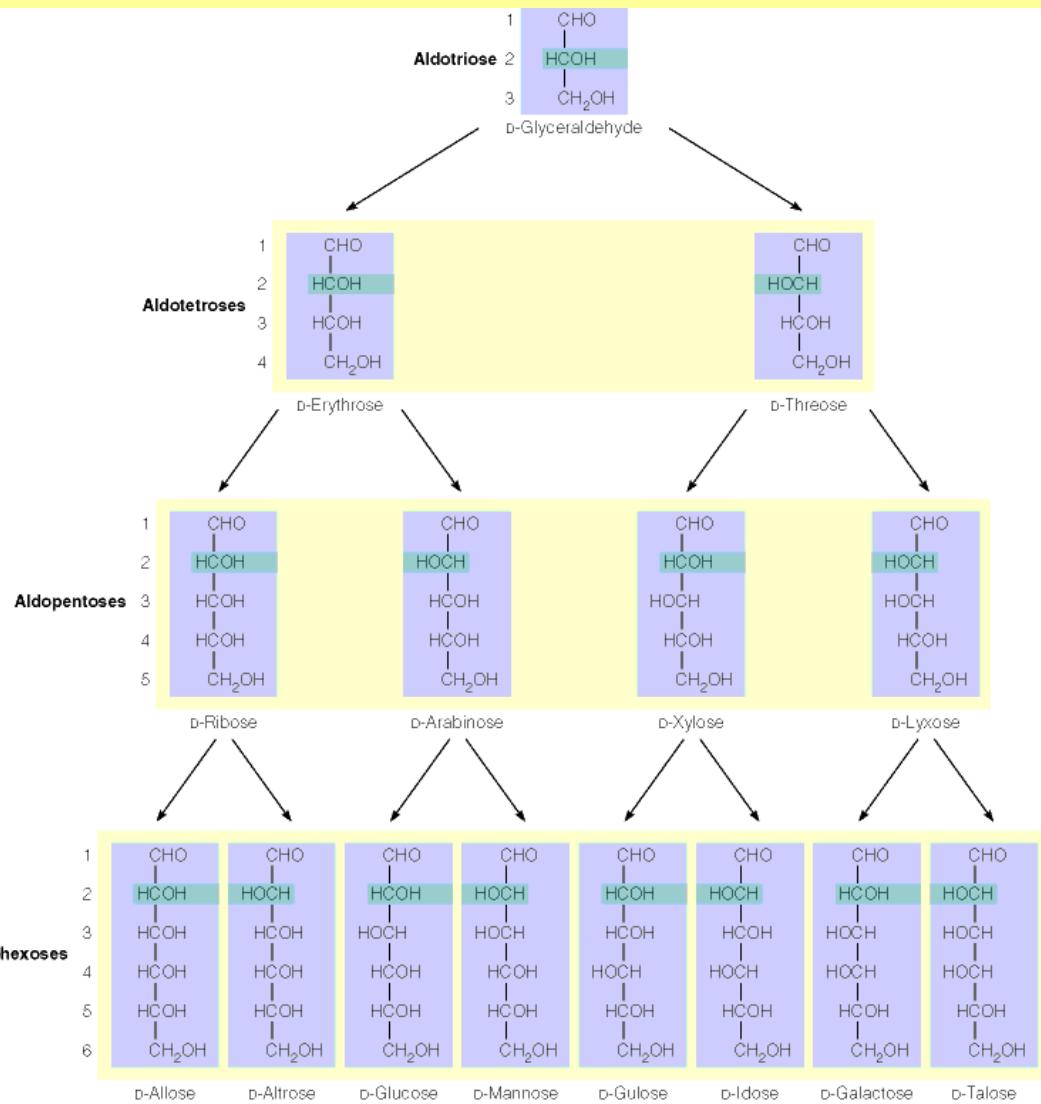
Em geral: uma molécula
com n centros quirais terá estereoisômeros 2^n
(ie: duas possibilidades em cada centro quiral)

exemplo: dois centros quirais que seria de
esperar 2^2 ou quatro estereoisômeros

exemplo: 3 centros quirais que seria de
esperar 2^3 ou oito estereoisômeros



Hexoses – 6 carbonos



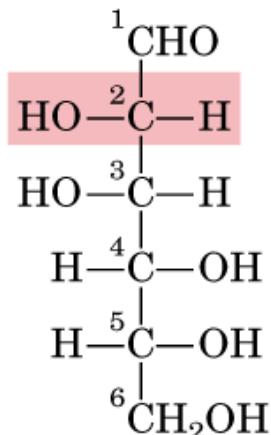
Q: quantos centros quirais uma aldohexose tem?

R: 4 (carbonos 2, 3, 4, 5)

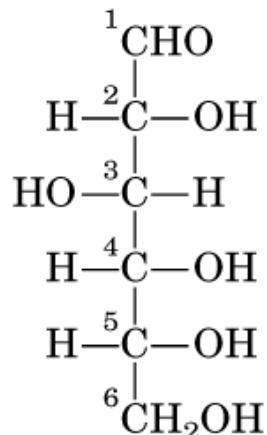
e $2^4 = 16$ estereoisômeros

(a) D-Aldoses

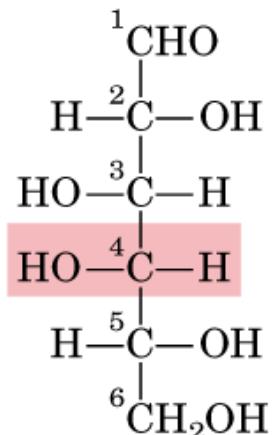
Epímeros



D-Mannose
(epimer at C-2)



D-Glucose



D-Galactose
(epimer at C-4)

Dois açúcares que diferem apenas na configuração ao redor de um átomo de carbono são chamados epímeros

D-glicose e D-manoze são diasterioisomers (eles não são imagens especulares), mas eles diferem em estereoquímica apenas acerca de C-2, assim são um subconjunto de diastereoisómeros

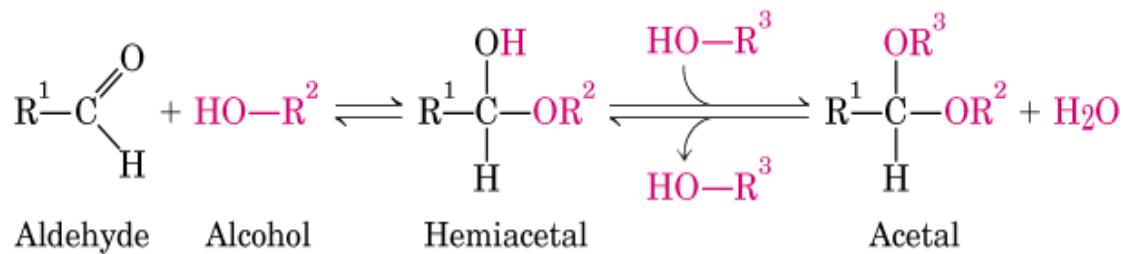
D-glicose e D-galactose diferem em estereoquímica apenas acerca de C-4

D-manoze e D-galactose São epímeros uns dos outros?

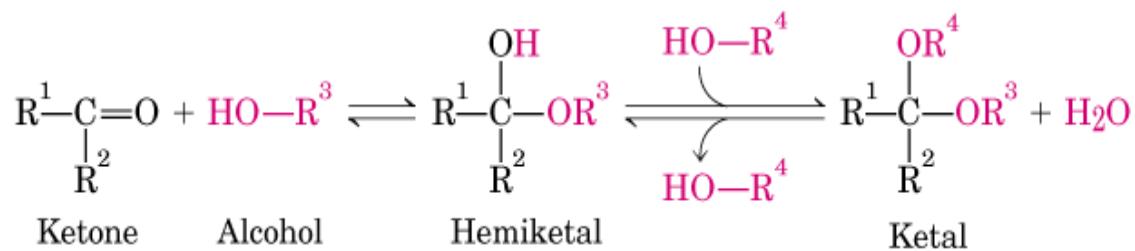
Estruturas anel de pentoses e hexoses

Em soluções aquosas, aldótetroses e todos os monossacarídeos com cinco ou mais átomos de carbonos ocorrem predominantemente como estruturas cíclicas (anel)

O grupo carbonila forma uma ligação covalente com o oxigênio de um grupo hidroxila na cadeia



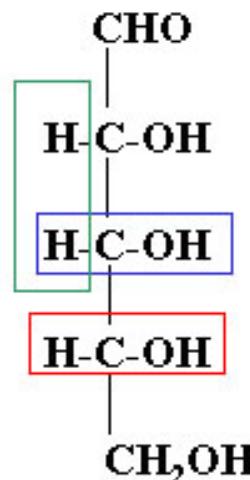
Um novo centro quiral tem sido criado no carbono carbonila na hemiacetal e hemicetal



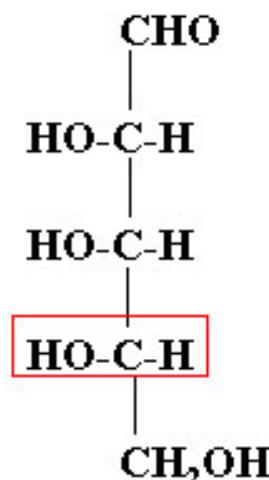
Substituição de uma segunda molécula de álcool produz um acetal ou cetal

Estereoisômeros / enantiômeros / diastereoisômeros / epímeros / anômeros

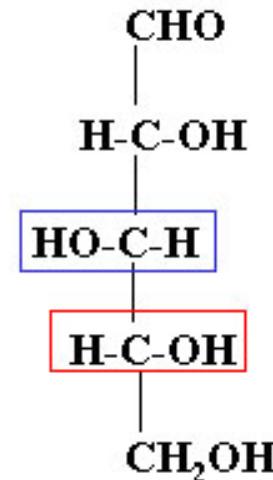
Possíveis estereoisômeros 2^n ; n= número dos centros chirais



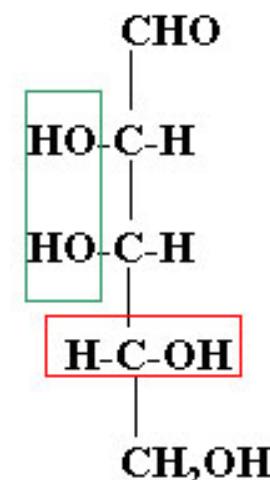
D-ribose



L-ribose



D-xilose

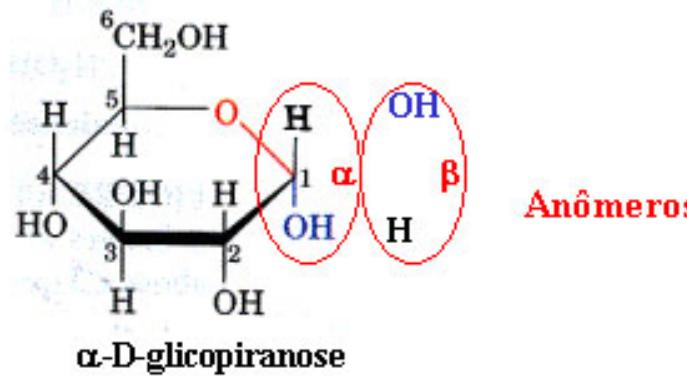
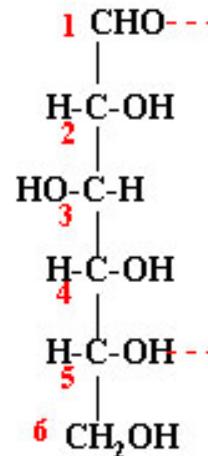


D-lixose

Enantiômeros: todos os centros chiral diferentes

Epímeros: apenas um centro chiral diferente

Diastereômero (qualquer par de estereoisômeros que não são enantiômeros)



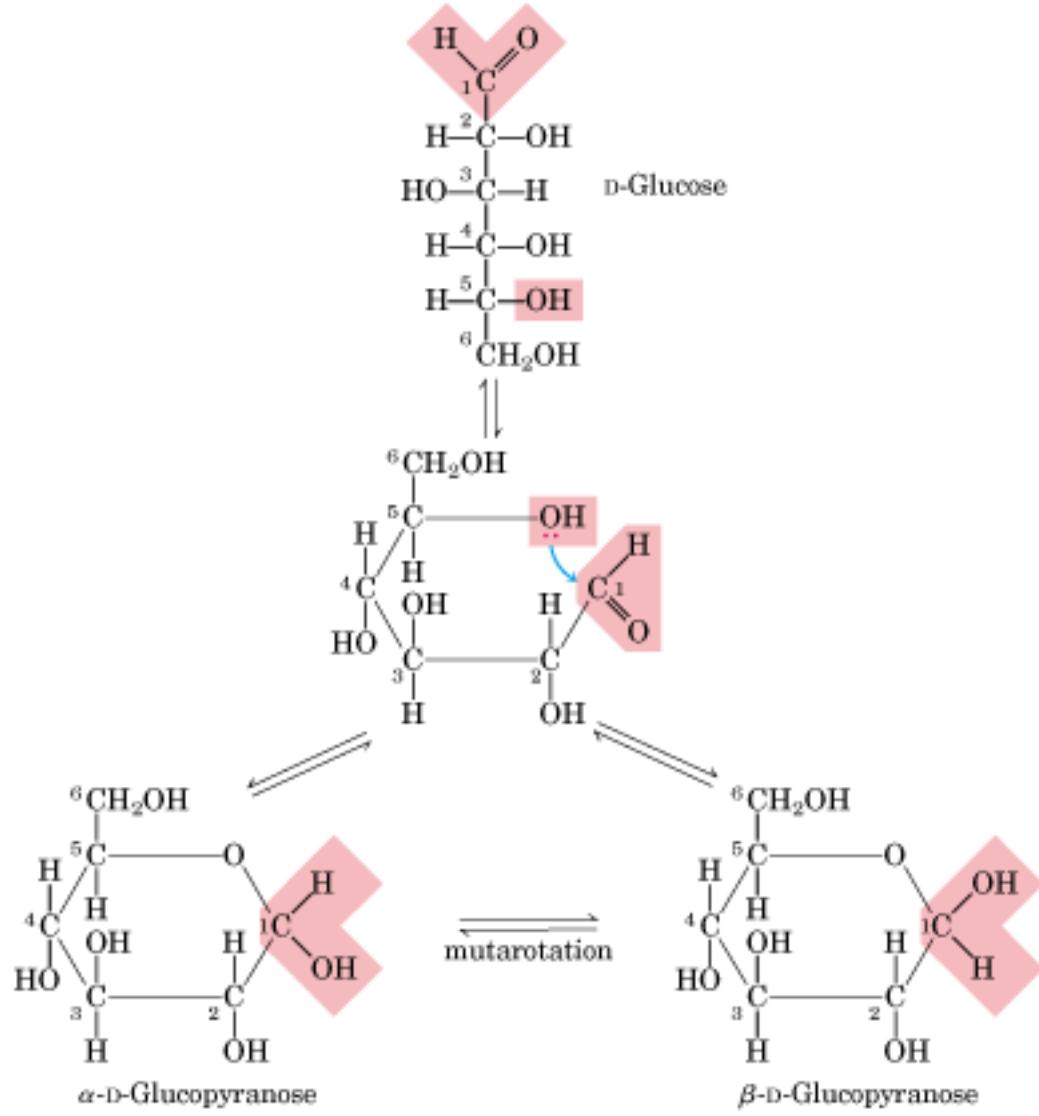
Anômeros

O carbono quiral na nova C-1 resulta em duas formas estereoisoméricas de D-glucose

Reação entre o grupo aldeído no C-1 e o grupo hidroxila em C-5 forma uma ligação hemiacetal produzindo qualquer um dos dois estereoisômeros.

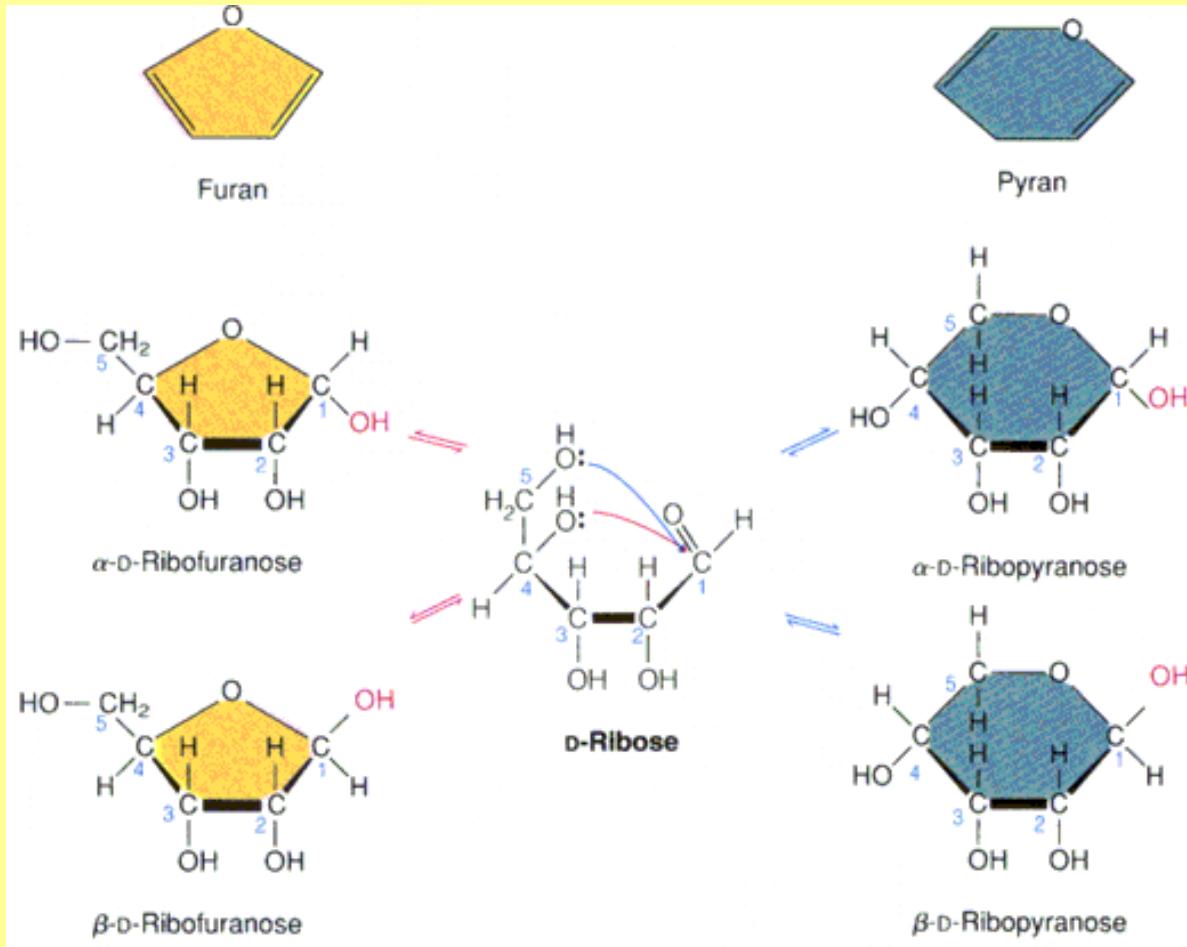
Estes estereoisômeros são designados como α - ou β - anômeros que diferem apenas na estereoquímica em torno do carbono hemiacetal

**mutarotação :
a interconversão de
anômeros α e β**



Formação da estrutura do anel por uma pentose

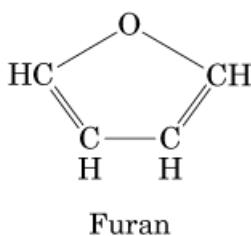
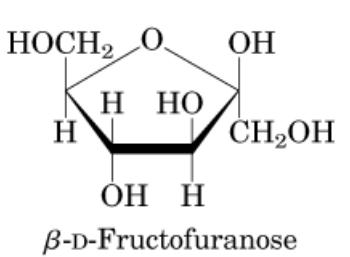
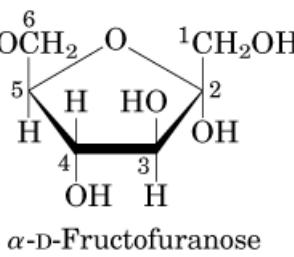
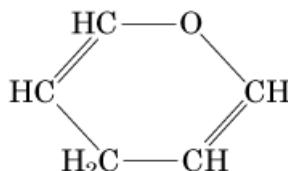
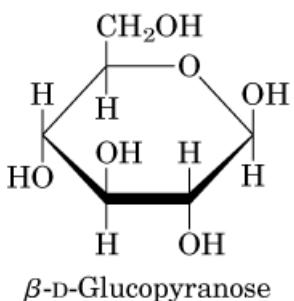
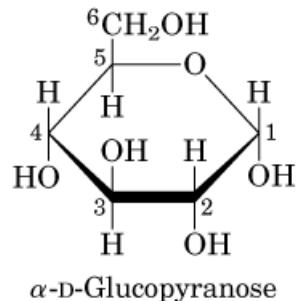
C-1 oxigênio
e hidroxila C-4



C-1 oxigênio
e hidroxila C-5

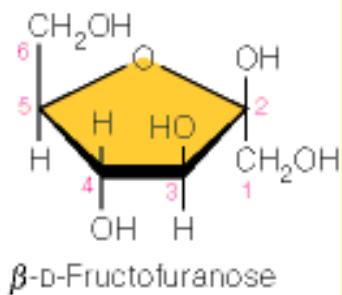
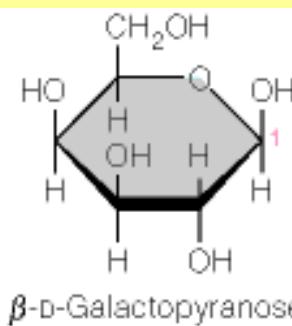
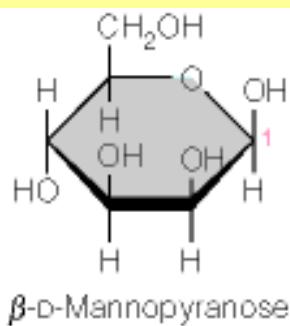
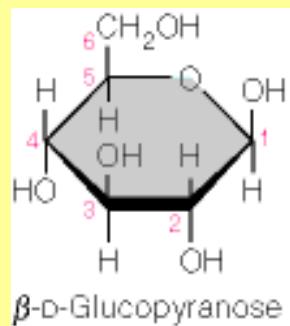
Formas anoméricas são possíveis, tanto para os anéis furanose e piranose

Pyranoses and furanoses



Piranoses
= anéis de 5 carbonos

Furanoses
= anéis de 4 carbonos

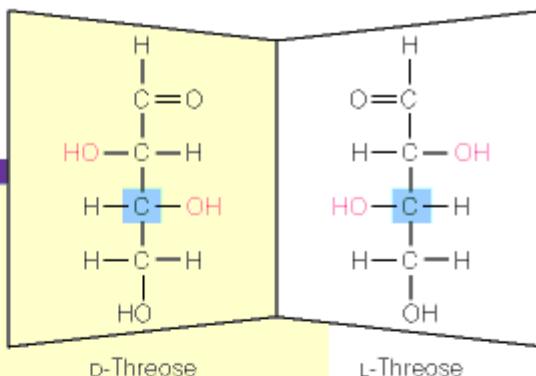


As 4 hexoses mais comuns

Enantiomers

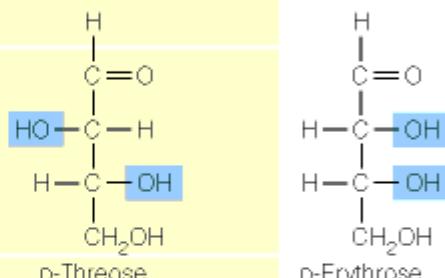
Stereoisomers that are mirror images of one another

The boxed asymmetric carbon (farthest from aldehyde) determines D/L designation



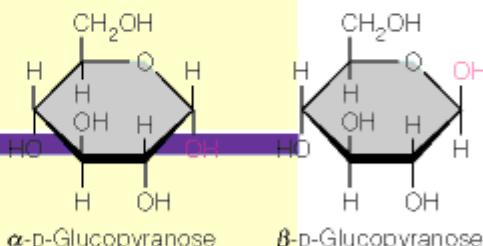
Diastereomers

Stereoisomers that are not mirror images of one another



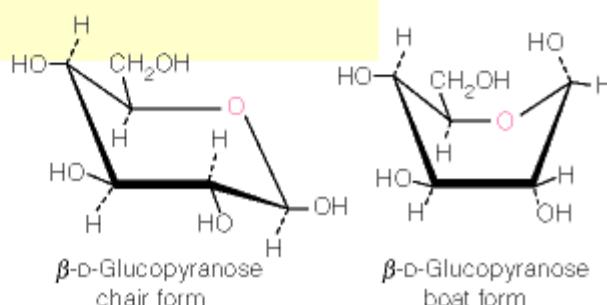
Anomers

Stereoisomers that differ in configuration at the anomeric carbon



Conformational Isomers

Molecules with the same stereochemical configuration, but differing in three-dimensional conformation

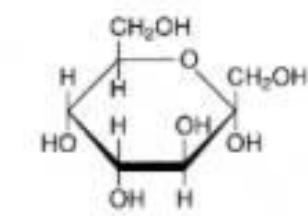


Monossaccharídeos com mais de seis carbonos

heptoses (7 carbonos)

octoses (8 carbonos)

Existem na natureza uma heptose (**sedoheptulose**) desempenha um papel importante na fixação de CO₂ na fotossíntese



α -D-Sedoheptulopyranose

Monosaccharides	Natural Occurrence	Physiological Role ^a
Trioses		
Glyceraldehyde	Widespread (as phosphate)	The 3-phosphate is an intermediate in glycolysis
Dihydroxyacetone	Widespread (as phosphate)	The 1-phosphate is an intermediate in glycolysis
Tetroses		
D-Erythrose	Widespread	The 4-phosphate is an intermediate in carbohydrate metabolism
Pentoses		
D-Arabinose	Some plants, tuberculosis bacilli	Plant glycosides, cell walls
L-Arabinose	Widely distributed in plants, bacterial cell walls	Constituent of cell walls, plant glycoproteins
D-Ribose	Widespread, in all organisms	Constituent of ribonucleic acid
2-D-Deoxyribose	Widespread, in all organisms	Constituent of deoxyribonucleic acid
D-Xylose	Woody materials	Constituent of plant polysaccharides
Hexoses		
D-Galactose	Widespread	Milk (as part of lactose); structural polysaccharides
L-Galactose	Agar, other polysaccharides	Polysaccharide structures
D-Glucose	Widespread	A major energy source for animal metabolism; structural role in cellulose
D-Mannose	Plant polysaccharides, animal glycoproteins	Polysaccharide structures
D-Fructose	A major plant sugar; part of sucrose	Intermediate in glycolysis (phosphate esters)
Heptoses		
D-Sedoheptulose	Many plants	Intermediate in Calvin cycle in photosynthesis and pentose phosphate pathway

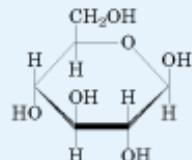
^aSome of these monosaccharides have additional roles that are not listed.

Derivados dos monossacarídeos

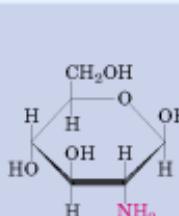
monossacarídeos carregam um número de grupos hidroxila (OH), a onde

- Os grupos funcionais podem ser associados ou
- Os grupos hidroxila podem ser substituídos por outros grupos funcionais

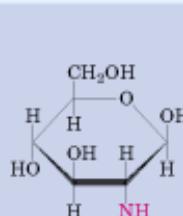
Glucose family



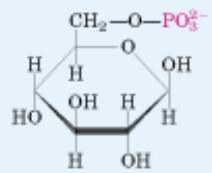
β -D-Glucose



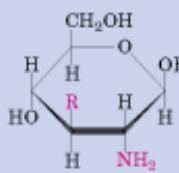
β -D-Glucosamine



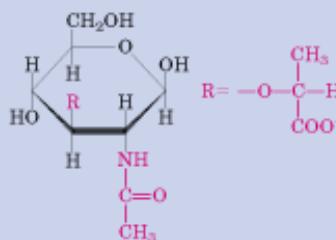
N -Acetyl- β -D-glucosamine



β -D-Glucose 6-phosphate

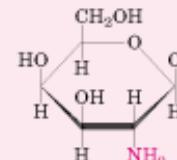


Muramic acid



N -Acetylmuramic acid

Amino sugars

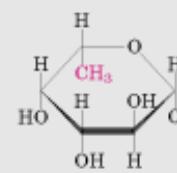


β -D-Galactosamine

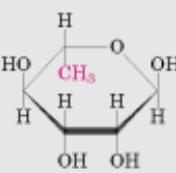


β -D-Mannosamine

Deoxy sugars

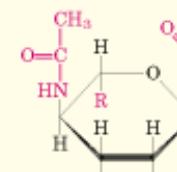


β -L-Fucose

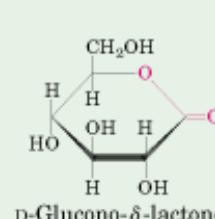
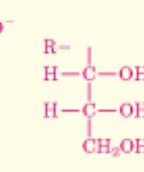


α -L-Rhamnose

Acidic sugars

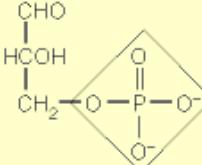
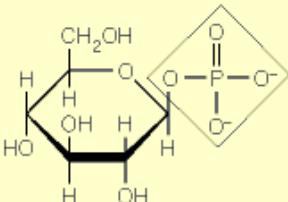
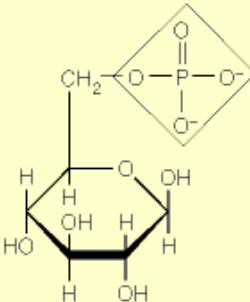
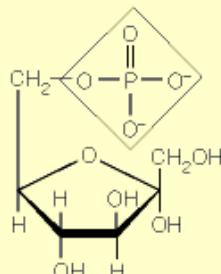


β -D-Glucuronate
D-Gluconate



N -Acetylneurameric acid
(sialic acid)

Ésteres de fosfato

Name	Structure	$\Delta G^{\circ\text{rxn}}$ (kJ/mol)	pK _{a1}	pK _{a2}
D-Glyceraldehyde-3-phosphate		~-12	2.10	6.75
β -D-Glucose-1-phosphate		-20.9	1.10	6.13
β -D-Glucose-6-phosphate		-13.8	0.94	6.11
α -D-Fructose-6-phosphate		-13.8	0.97	6.11

^aFree energy of hydrolysis at pH 7.0 and 37°C.

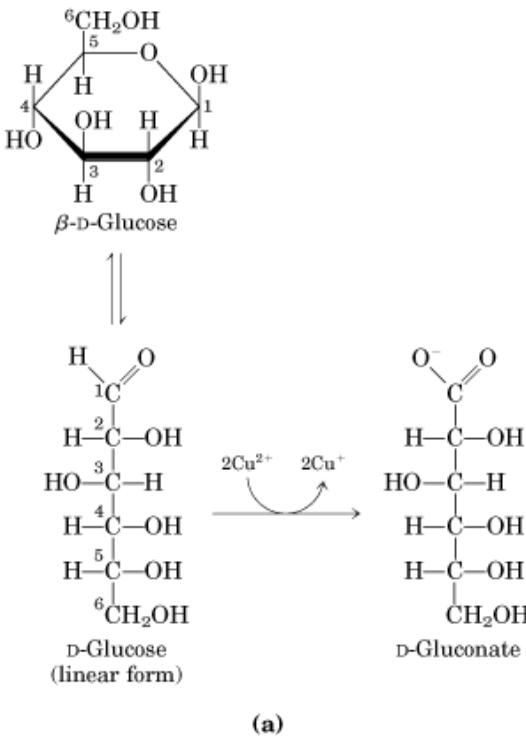
Ésteres de fosfato dos monossacarídeos são os principais participantes em muitas vias metabólicas:

Condensação de ácido fosfórico com um dos grupos hidroxila de um açúcar forma um éster de fosfato.

Nota: a energia livre padrão de hidrólise para estes ésteres de fosfato de monossacarídeos são menos negativos do que a energia livre de hidrólise de ATP, portanto, o ATP pode atuar como um doador de fosfato para monossacarídeos.

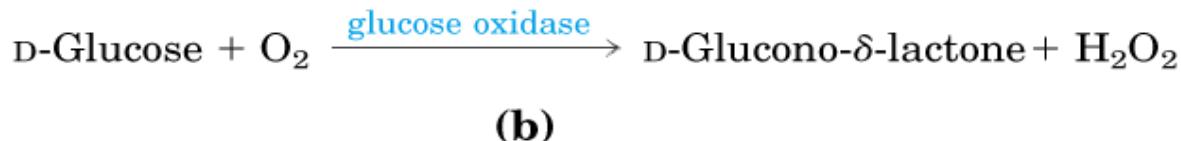
Mas, uma vez que a hidrólise dos ésteres de fosfato de açúcares é termodinamicamente favorável, estes derivados atuam como compostos "ativados" em muitas reações metabólicas.

Produtos de oxidação de monossacarídeos



exemplo: oxidação branda do carbono da carbonila (anomérico) da glicose com CU (II) alcalino produz gluconato (ácido glucônico), que é um um ácido aldonico (um ácido de açúcar)

a produção de um precipitado vermelho de Cu_2O é um teste de açúcar clássico e foi usado no passado para testar o excesso de açúcar na urina das pessoas com diabetes (um teste mais sensível agora usa glicose oxidase)

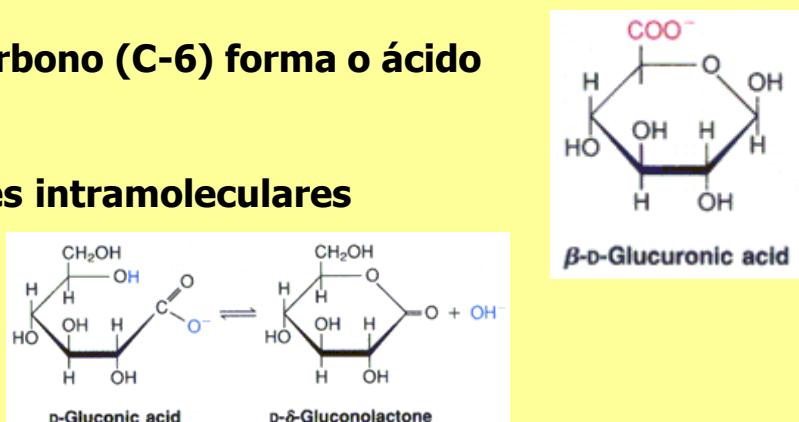


Glicose e outros carboidratos que são capazes de reduzir os íons férrico ou cúprico são chamados ACÚCARES REDUTORES

Oxidação do carbono na outra ponta da cadeia de carbono (C-6) forma o ácido urônico correspondente (ácido glicurônico)

Ambos os ácidos urônicos e aldonicos formam ésteres intramoleculares estáveis chamados lactonas

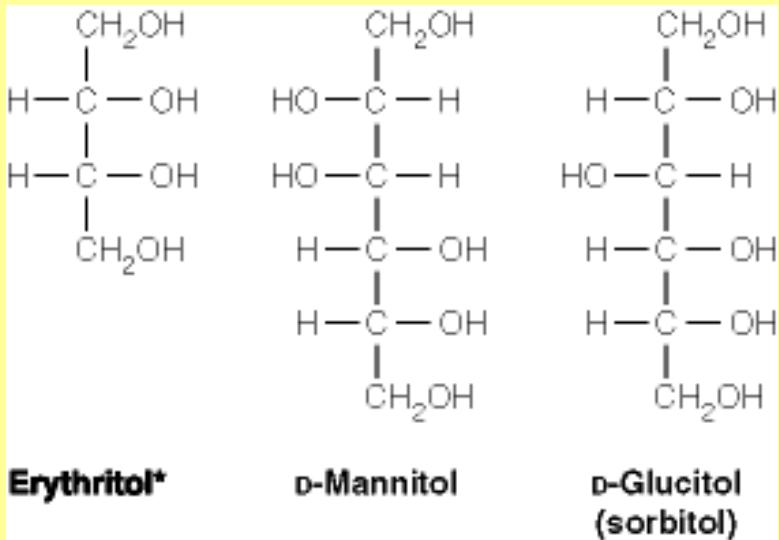
Estes são encontrados em alguns polissacarídeos que ocorrem naturalmente



ALDITOLS (açúcares álcoois)

resultado da redução leve do grupo carbonila em um açúcar

alditols são açúcares lineares que não pode ciclar

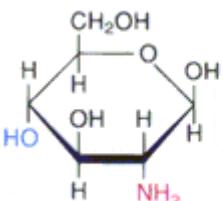


exemplo: D-glucitol (sorbitol)

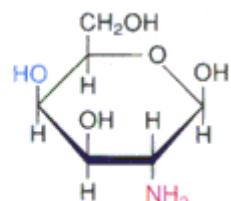
- Em diabéticos, sorbitol se acumula no cristalino do olho e leva à formação da catarata

Alditols são de sabor adocicado e sorbitol, manitol e xilitol são amplamente utilizados para adoçar chicletes sem açúcar

Amino Açúcares

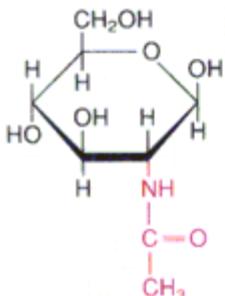


β -D-Glucosamine

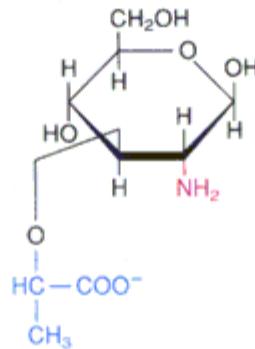


β -D-Galactosamine

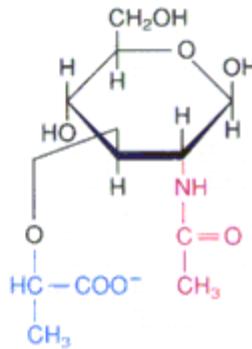
Dois derivados de amino monossacarídeos são amplamente distribuídos em muitos polissacarídeos naturais



β -D-N-Acetylglucosamine

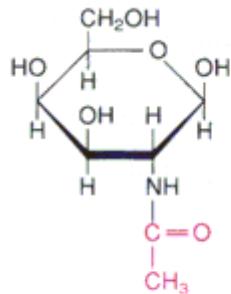


Muramic acid

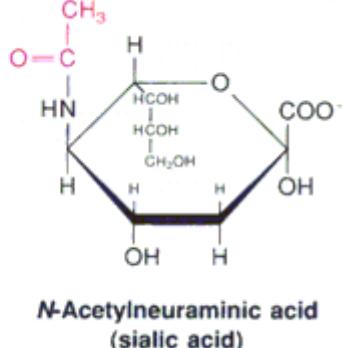


N-Acetylmuramic acid

Outras modificações destes açúcares aminados são comuns
Por exemplo os seguintes compostos são derivados de β -glucosamina



β -D-N-Acetylgalactosamine

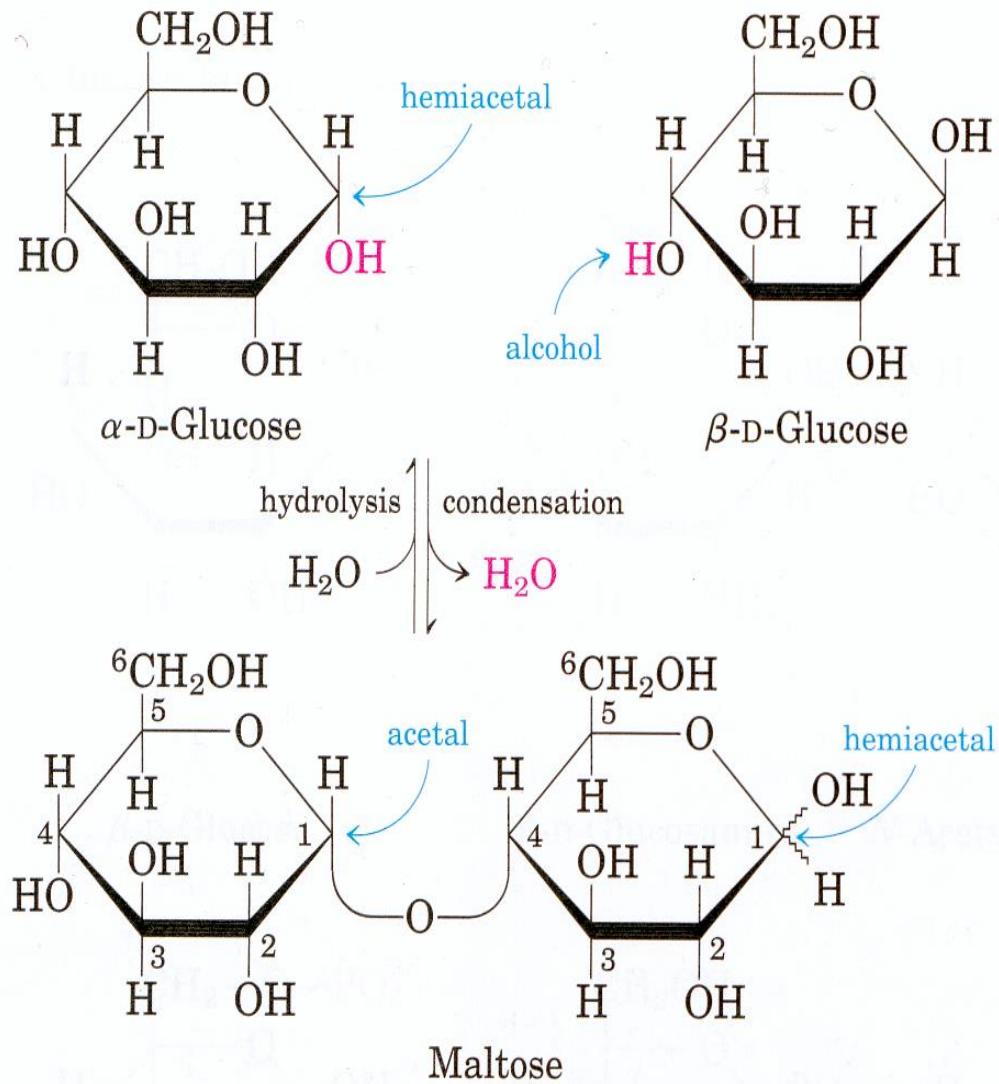


N-Acetylneurameric acid (sialic acid)

Dois outros derivados de açúcar comum amino

Modificado em açúcares (especialmente os açúcares amino) são mais freqüentemente encontrados como resíduos de monômero em oligossacarídeos e polissacarídeos complexos.

ligações glicosídicas



Quando o carbono anomérico de um açúcar reage com um grupo hidroxila e água é eliminada é chamada de ligação O-glicosídica

Lembre-se que a glicose é um açúcar redutor

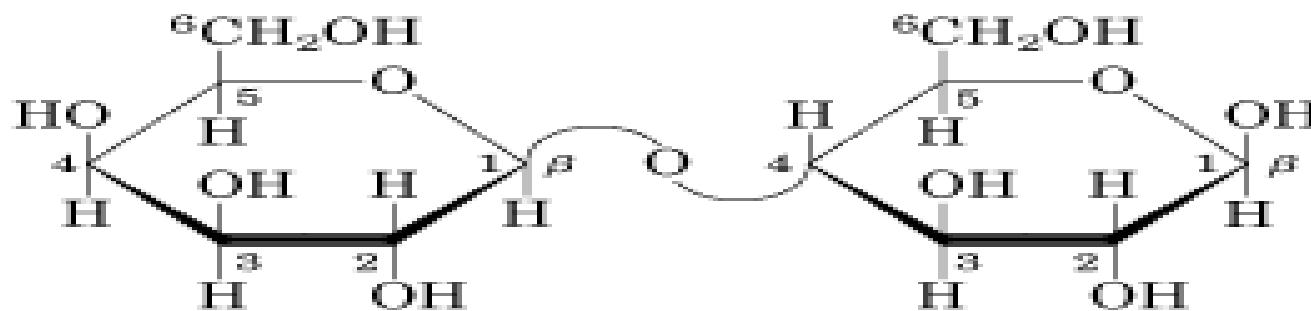
Quando é o carbono anomérico que participa de uma ligação glicosídica não pode mais mutarotacionar e a ligação é em uma posição fixa

E quanto ao carbono anomérico na segunda molécula de glicose - podem ainda mutarotacionar?

Sim - e este é o fim a redução da molécula

O final com o carbono anomérico envolvido nessa ligação glicosídica é o final não redutor

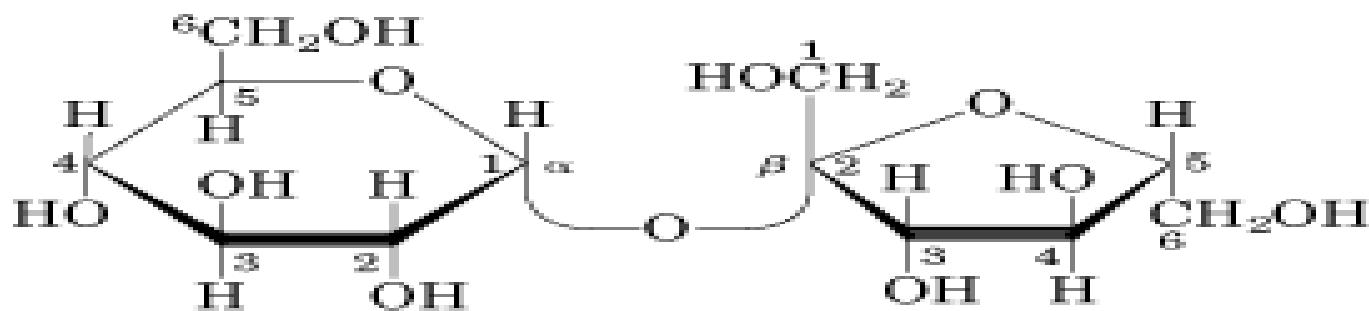
$\beta 1 - 4$



Lactose (β form)

β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose
Gal($\beta 1 \rightarrow 4$)Glc

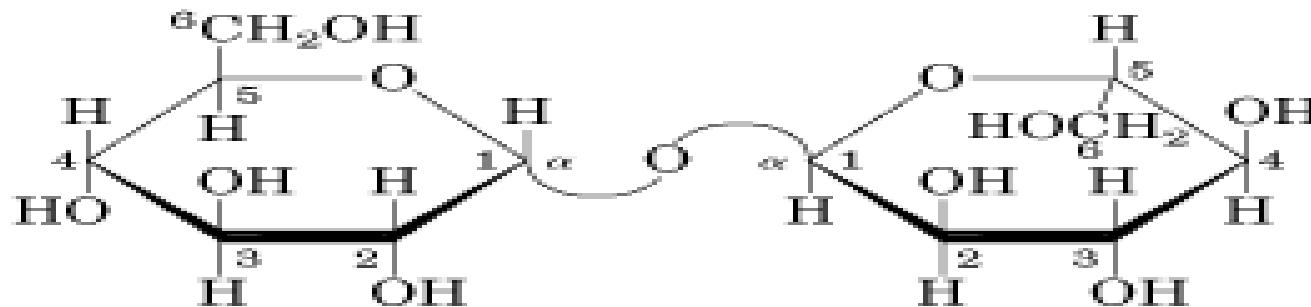
$\alpha 1 - \beta 2$



Sucrose

β -D-fructofuranosyl α -D-glucopyranoside
Fru($\beta 2 \leftrightarrow 1\alpha$)Glc

$\alpha 1 - \alpha 1$



Trehalose

α -D-glucopyranosyl α -D-glucopyranoside
Glc($\alpha 1 \leftrightarrow 1\alpha$)Glc



Polissacarídeos

- Homo ou Heteropolissacarídeos
- Uma caracterização completa de polissacarídeos inclui a especificação de quais monômeros estão presentes, a seqüência dos mesmos e também o tipo de ligação glicosídica envolvida.
- Principais polissacarídeos:
 - Celulose
 - Amido
 - Glicogênio
 - Quitina

Polissacarídeos:

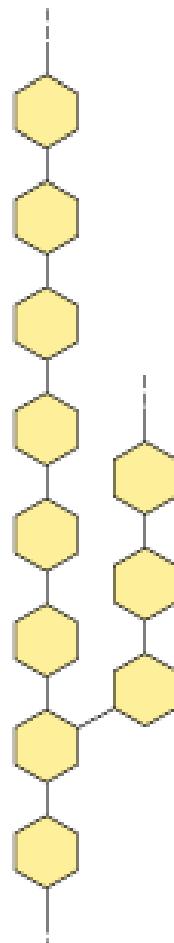
Heteropolysaccharides

Homopolysaccharides

Unbranched



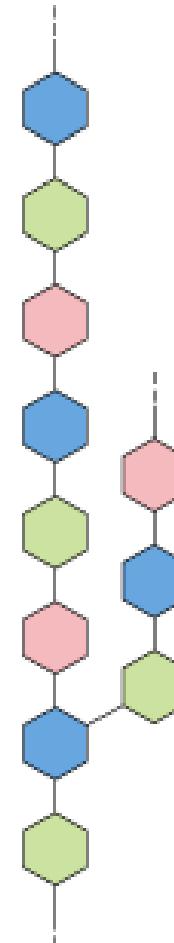
Branched



Two monomer types,
unbranched

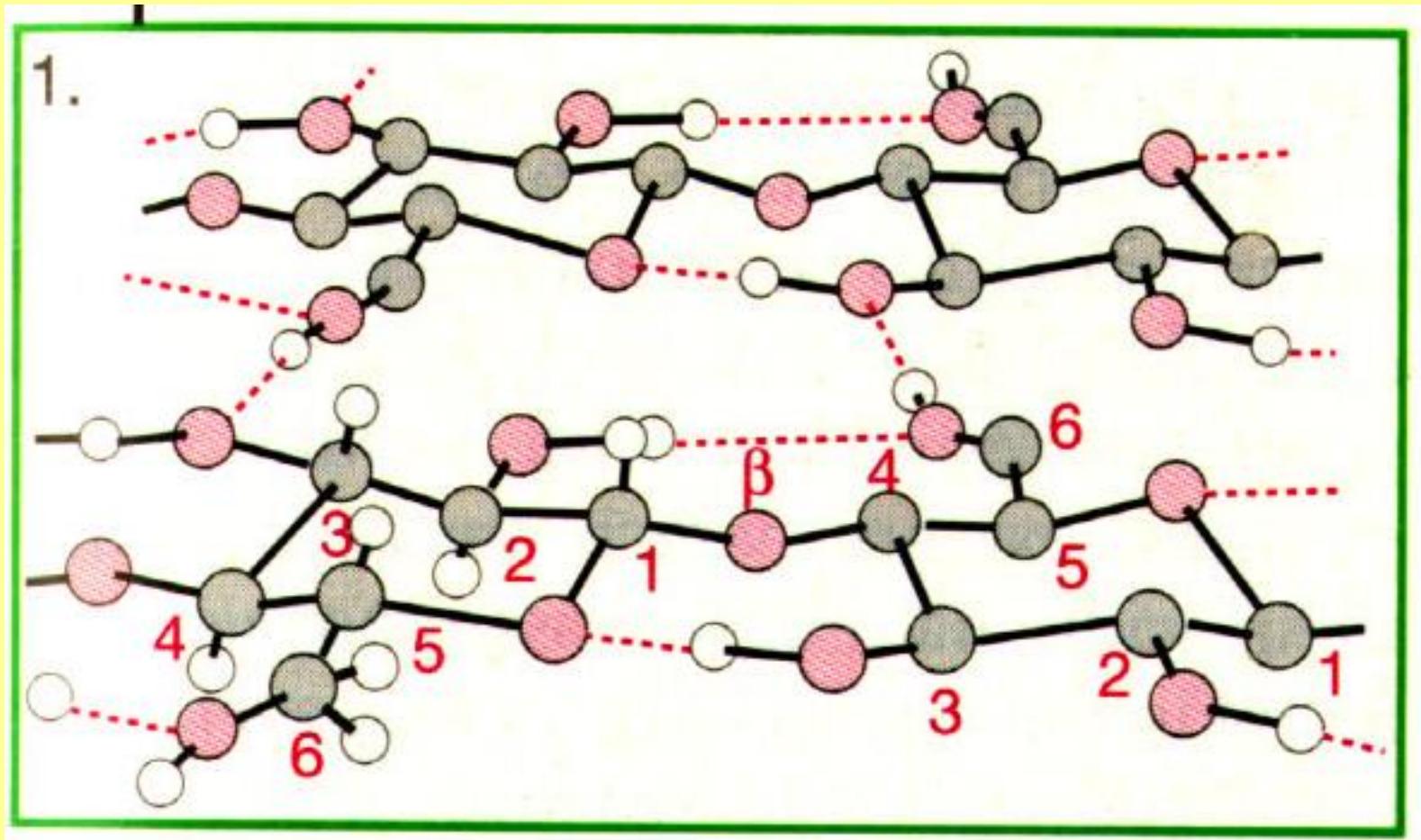


Multiple
monomer types,
branched



Polissacarídeos - Celulose

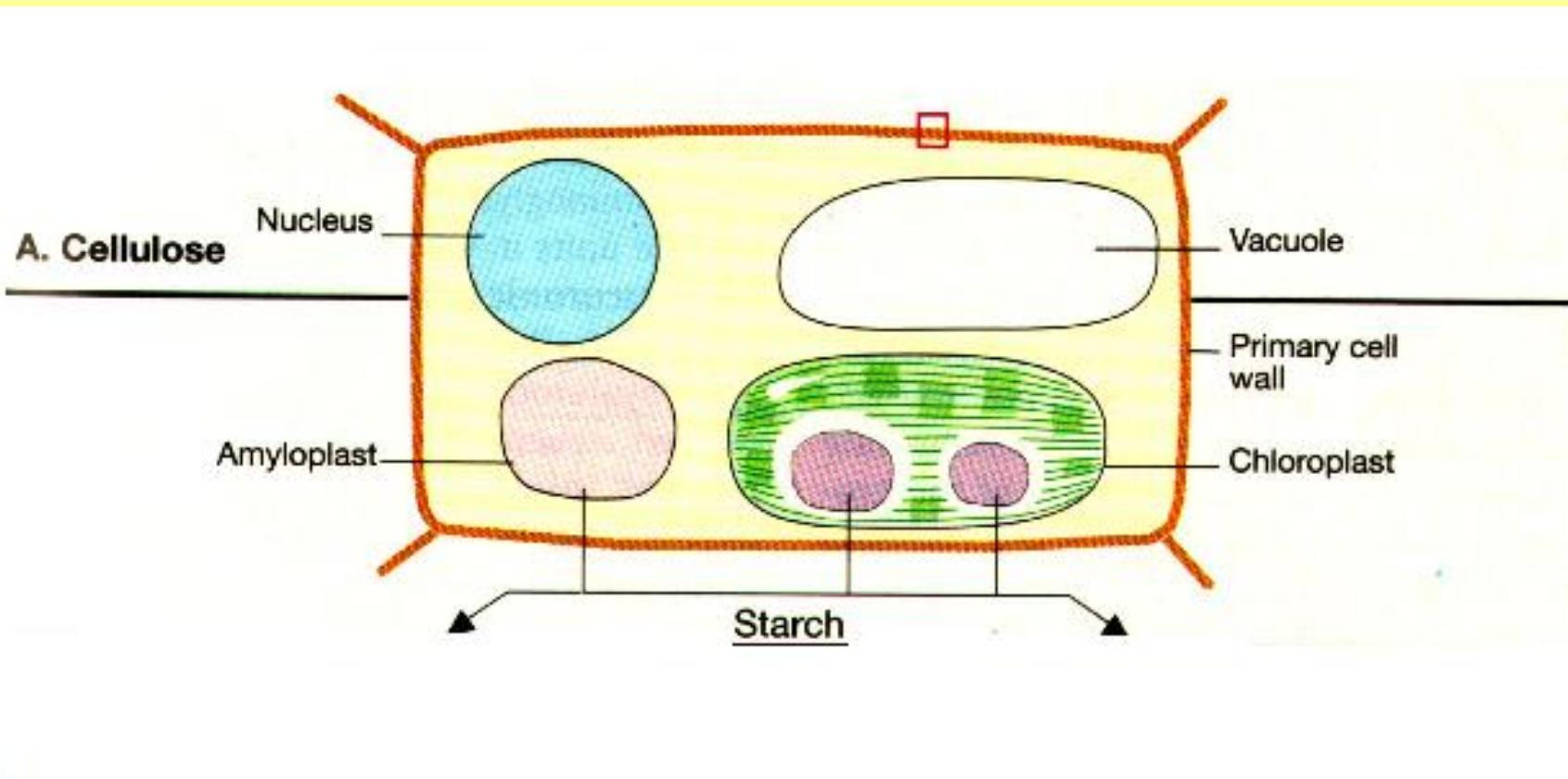
- É o principal componente estrutural das plantas, especialmente de madeira e plantas fibrosas.
- É um homopolissacarídeo linear de β -D-glicose, e todos os resíduos estão ligados por ligações glicosídicas β ($1 \rightarrow 4$).
- Cadeias individuais reunidas por pontes de H, que dão às plantas fibrosas sua força mecânica.
- Os animais não possuem as enzimas celulases que atacam as ligações β , que são encontradas em bactérias incluindo as que habitam o trato digestivo dos cupins, animais de pasto, como gado e cavalo.



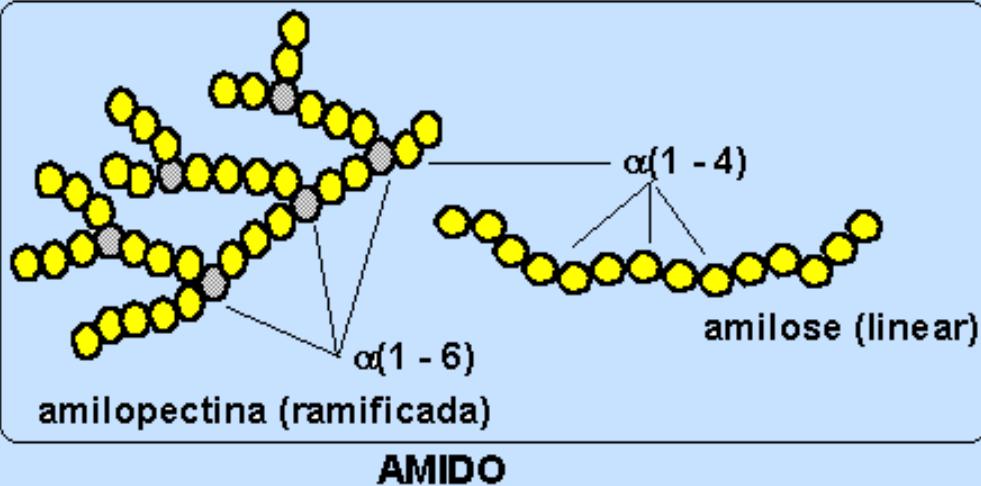
Estrutura polimérica da celulose. Longas cadeias que podem se unir por pontes de hidrogênio.

Polissacarídeos - Amido

- São polímeros de α -D-glicose, que ocorrem nas células de plantas.
- Podem ser distinguidos uns dos outros pelo grau de ramificação da cadeia. Ex: a ligação da amilose é α (1 → 4) e a da amilopectina α (1 → 6).
- Enzimas que hidrolisam o amido: α e β amilase, que atacam as ligações α (1 → 4), e enzimas desramificadoras, que degradam α (1 → 6).

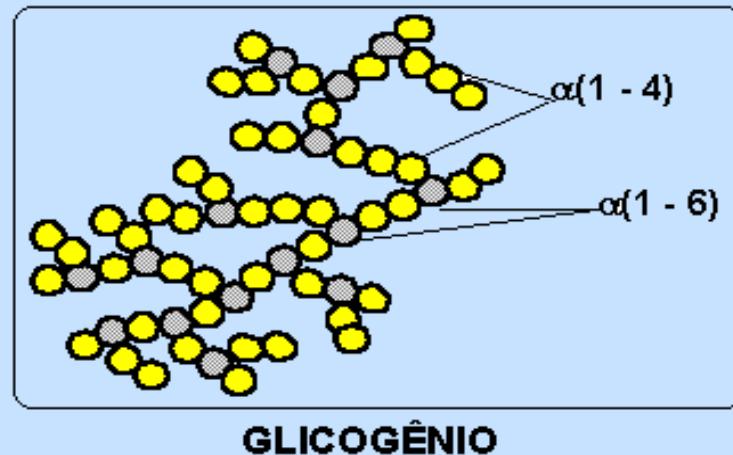


SINTESE DO AMIDO NO CLOROPLASTO

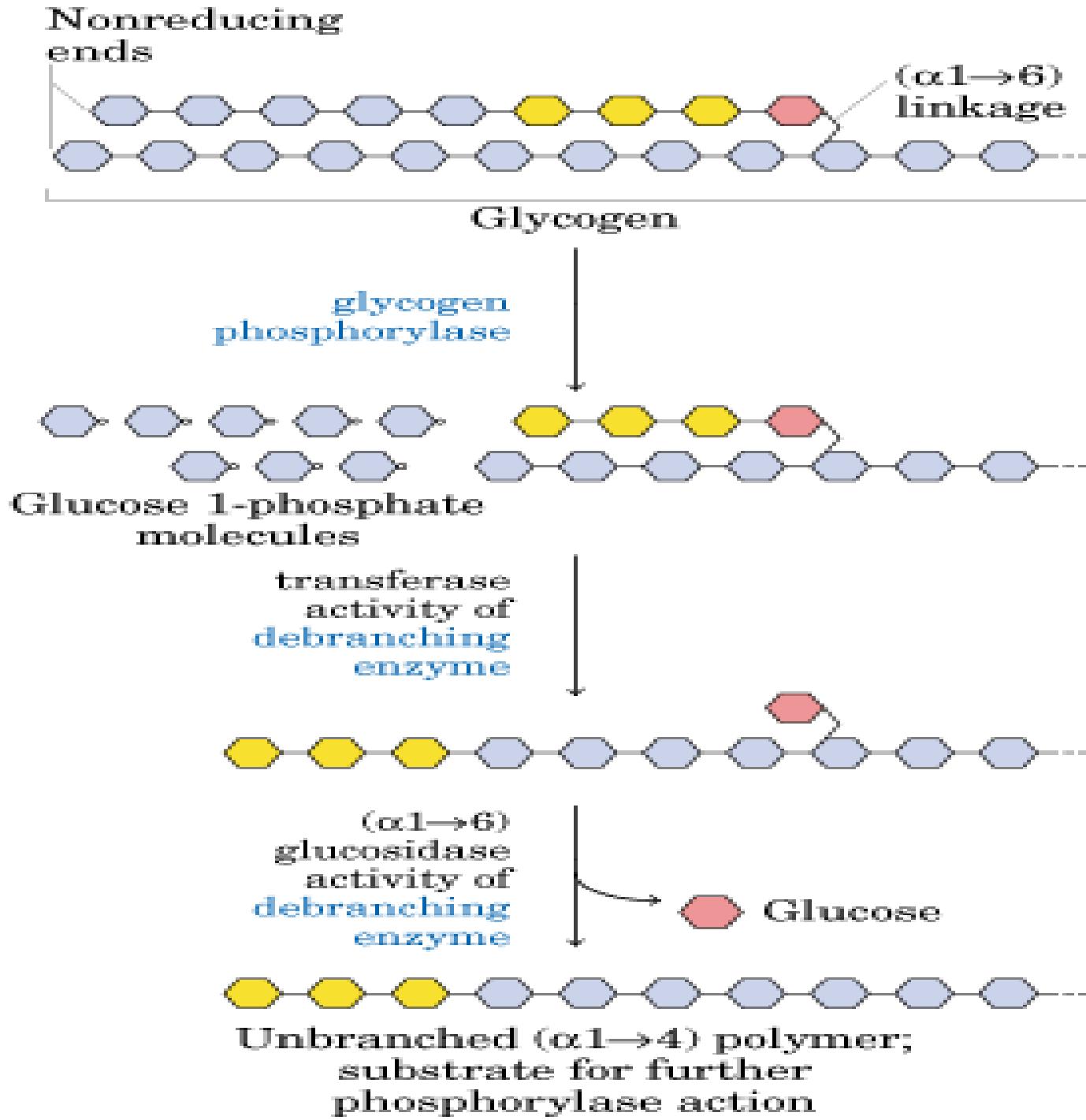


AMIDO

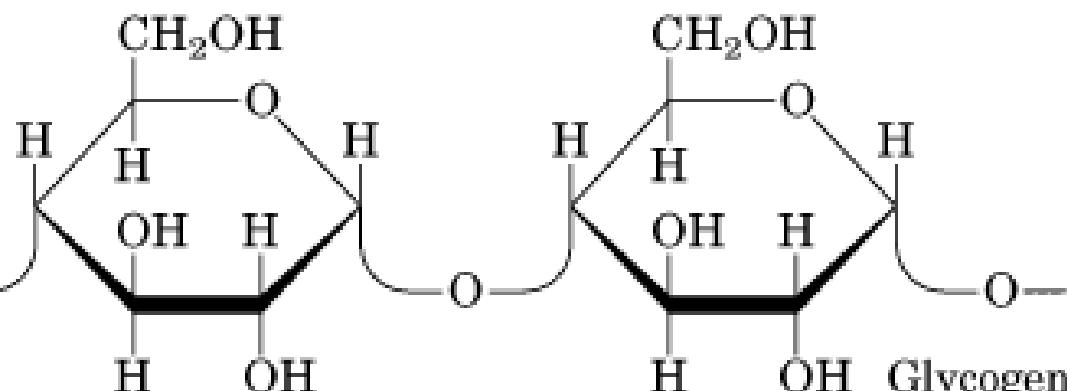
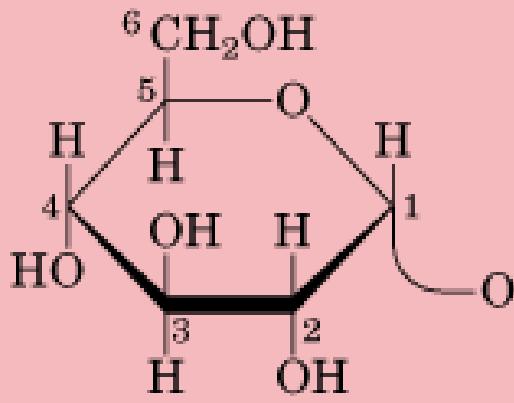
As figuras mostram as ligações glicosídicas e sua relação com a formação de estruturas ramificadas.



GLICOGÊNIO



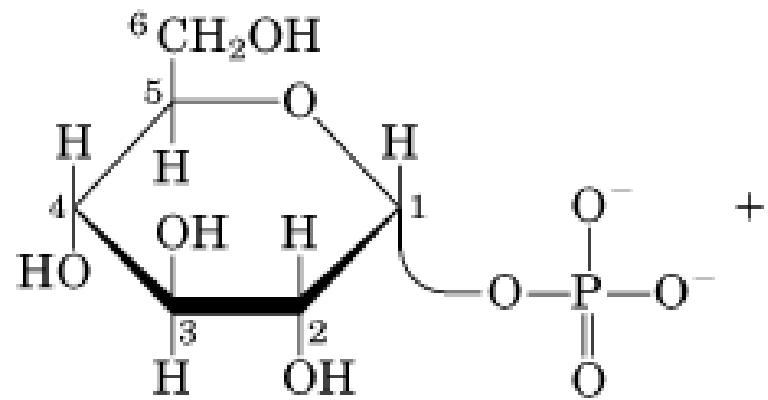
Nonreducing end



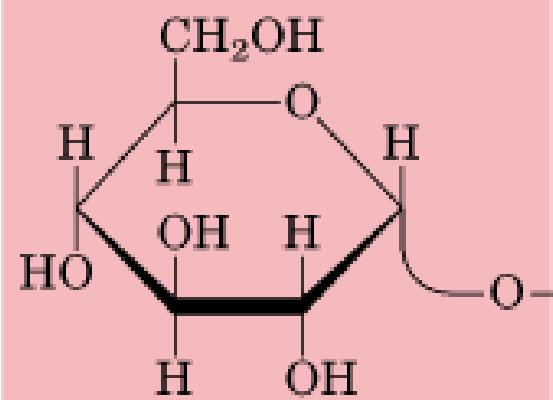
Glycogen chain
(glucose)_n

P_i \downarrow
glycogen
phosphorylase

Nonreducing end

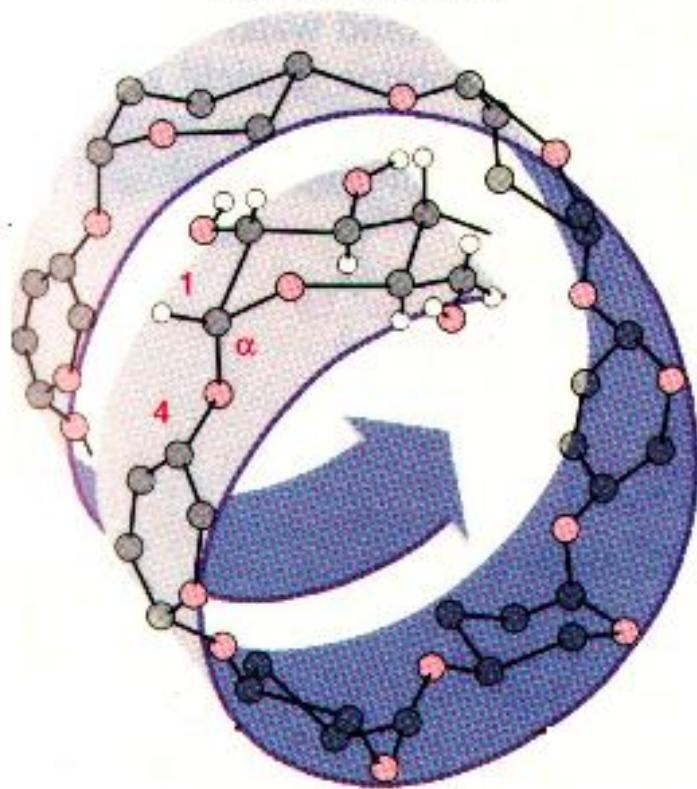


Glucose 1-phosphate



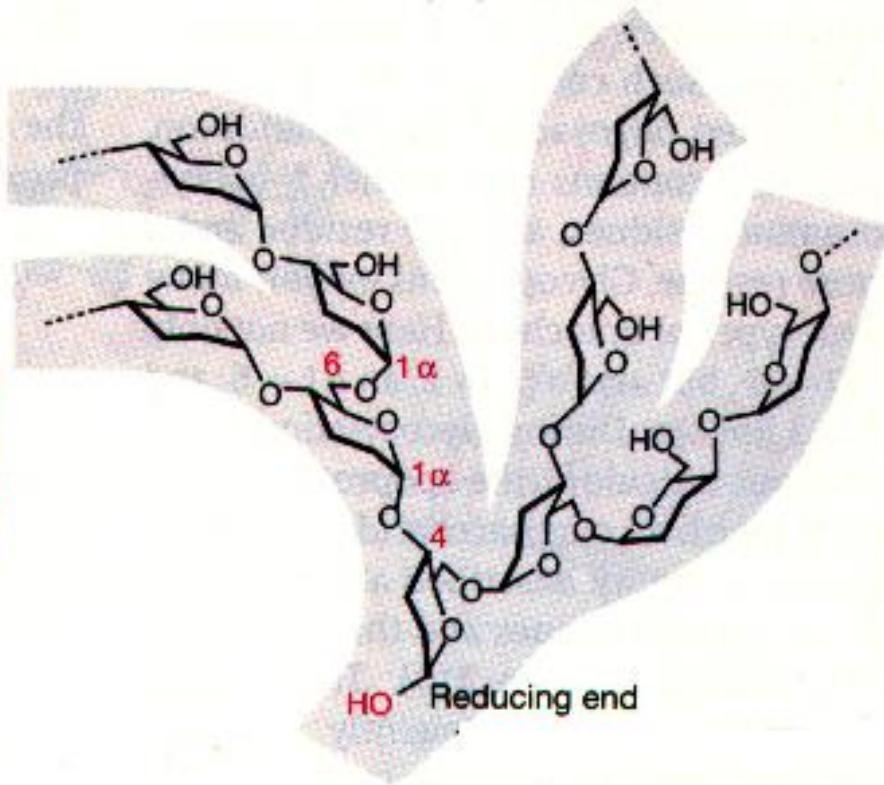
Glycogen shortened
by one residue
(glucose)_{n-1}

1. Amylose 20%



AMILOSE

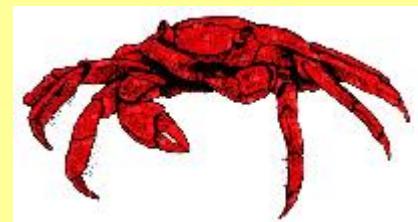
2. Amylopectin 80%

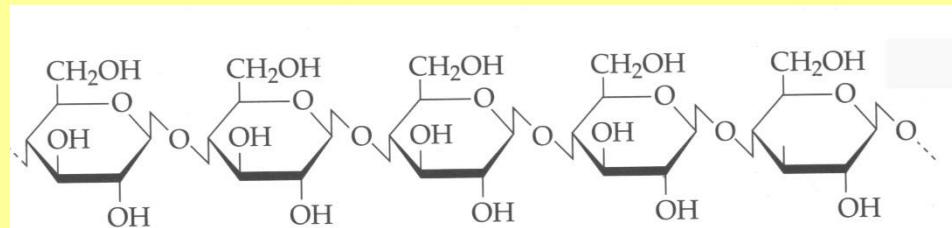


AMILOPECTINA

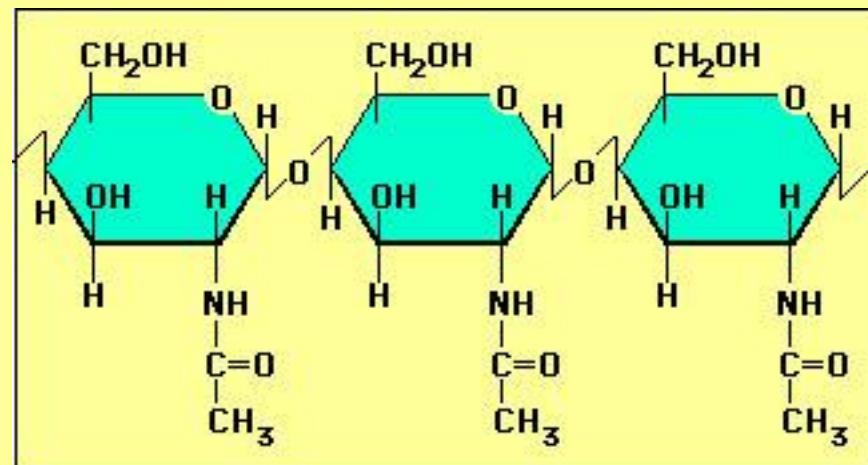
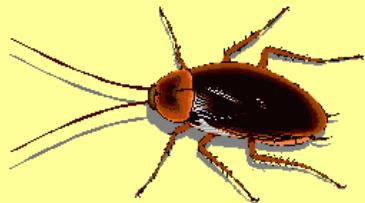
Polissacarídeos – Quitina

- É semelhante à celulose, em estrutura e função, com resíduos ligados por ligações glicosídicas β ($1 \rightarrow 4$).
- Difere-se da celulose na natureza de monossacarídeos; na celulose o monômero é a β -D-glicose, e na quitina o monômero é a N-acetil- β -D-glicosamina.
- Possui papel estrutural e apresenta boa resistência mecânica (filamentos individuais unidos por pontos de H).





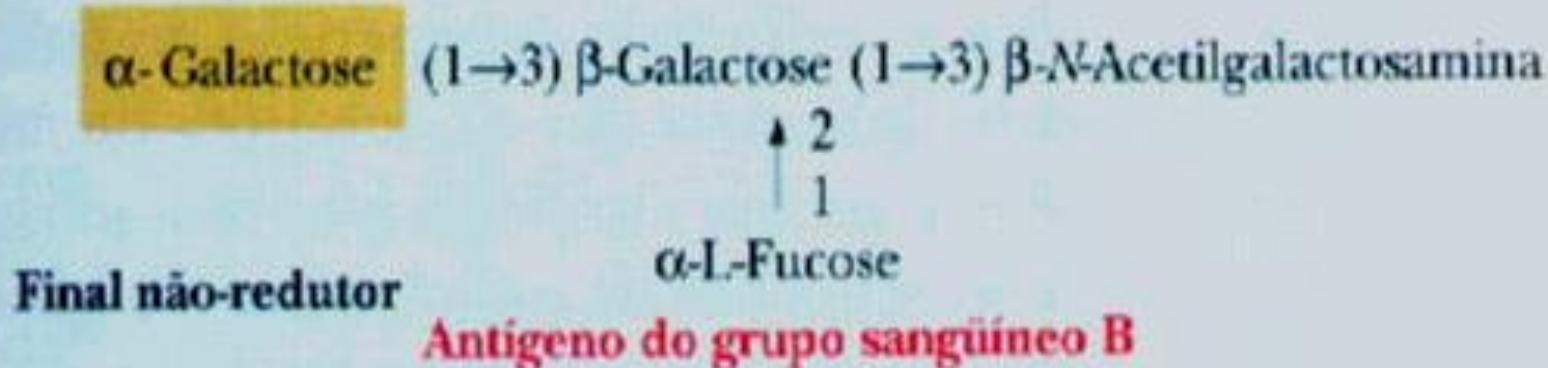
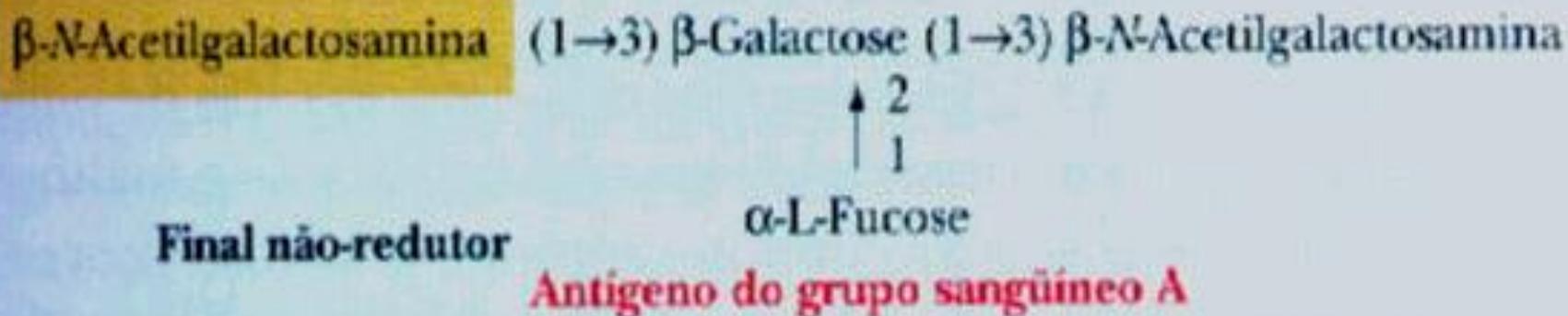
celulose



quitina

Glicoproteínas

- As glicoproteínas contêm resíduos de carboidratos além da cadeia polipeptídica (ex: anticorpos).
- Os carboidratos também atuam como determinantes antigênicos, que os anticorpos reconhecem e aos quais se ligam.
- As distinções entre os grupos sanguíneos dependem das porções oligossacarídicas das glicoproteínas na superfície dos eritrócitos.
- Em todos os tipos sanguíneos, a porção oligossacarídica contém L-fucose (desoxiaçúcar).



Os diversos tipos sanguíneos se diferenciam pela porção oligossacarídica das glicoproteínas na superfície dos eritrócitos, que atuam como determinantes antigênicos. Em todos os tipos sanguíneos o açúcar L-fucose está presente.