



Carboidratos

LZT 5820 – Bioquímica e Metabolismo Animal
Carla Maris Machado Bittar

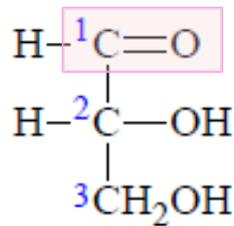
Introdução



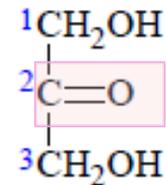
- ▶ Principais fontes de energia, funções estruturais e metabólicas
- ▶ Quimicamente:
 - Aldeídos ($-\text{COH}$) ou cetonas ($-\text{CO}-$) poliídrolícos (OH)
 - Fórmula geral $[\text{CH}_2\text{O}]_n$, onde $n \geq 3$
 - Classificação:
 - número de unidades simples de açúcares
 - localização do grupo carbonil ($\text{C}=\text{O}$)
 - Estereoquímica
 - Quando ligados a proteínas ou lipídeos: glicoconjugados

Monossacarídeos

- ▶ Unidades básicas dos carboidratos
 - Uma unidade de poliidroxialdeído ou poliidroxiacetona contendo de 3 a 9 carbonos



Gliceraldeído

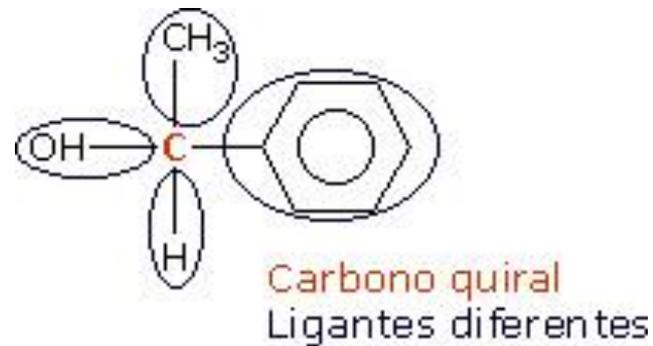
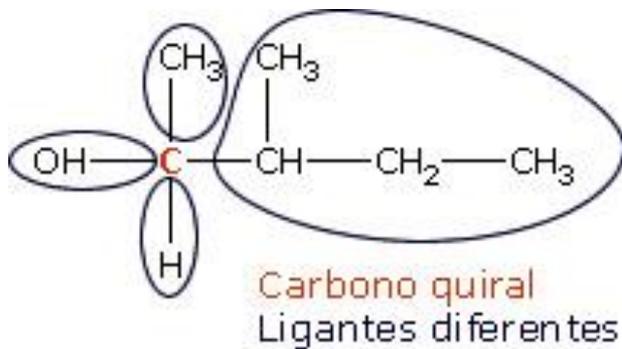


Diidroxiacetona

- 3 C: trioses
- 4 C: tetroses
- 5 C: pentoses
- 6 C: hexoses

Monossacarídeos – Estereoisomeria

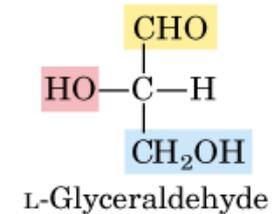
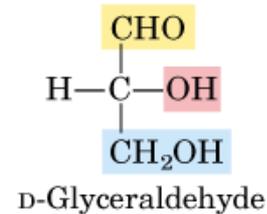
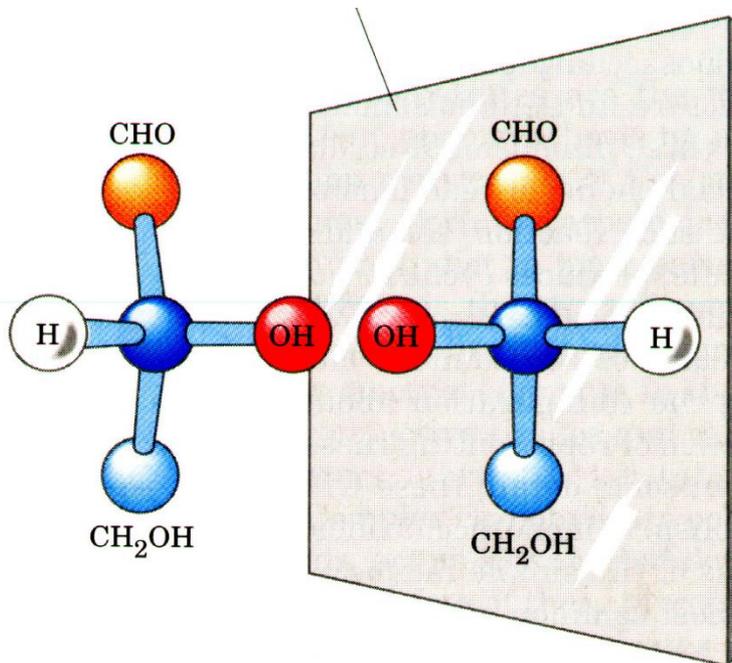
- Centro quiral
 - Carbono assimétrico: 4 radicais diferentes



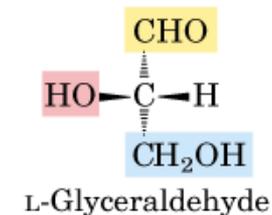
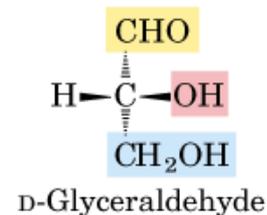
- ▶ A exceção da diidroxiacetona todos os monossacarídeos possuem C assimétricos (quirais) isomeria ótica

Monossacarídeos – Estereoisomeria

- ▶ Estereoisômeros com imagens especulares são também chamados de enantiômeros

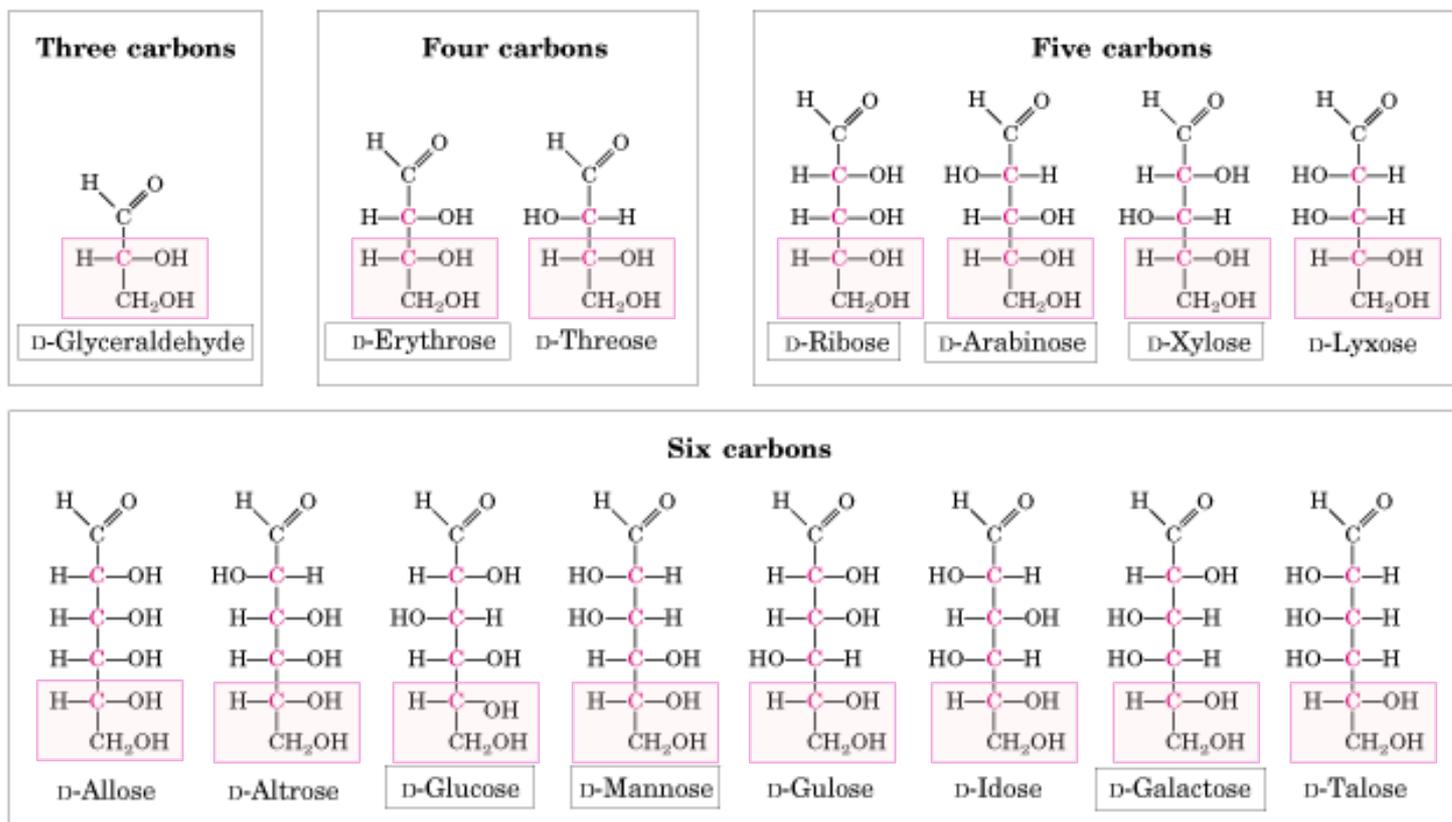


Fischer projection formulas

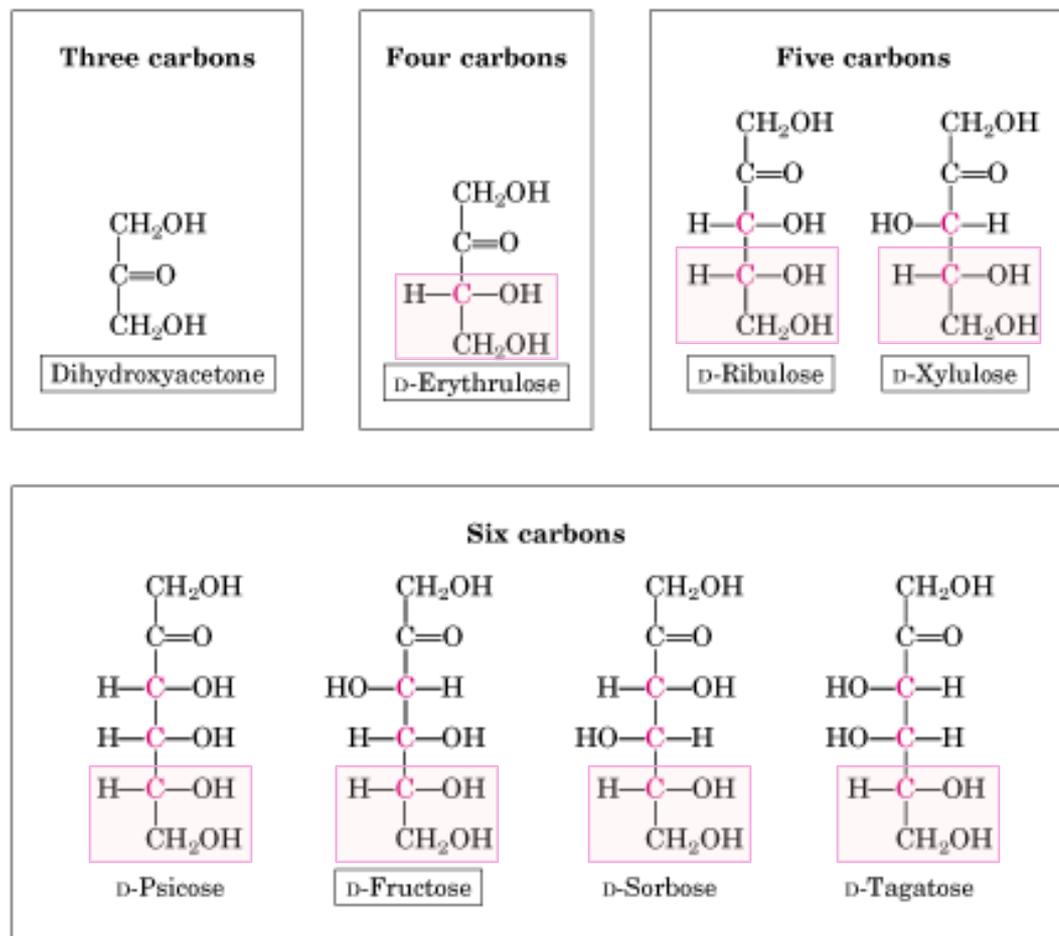


Perspective formulas

- ▶ Moléculas com n centros assimétricos podem ter 2^n estereoisômeros
 - Aldoses com 6C tem 4C assimétricos: $2^4 = 16$

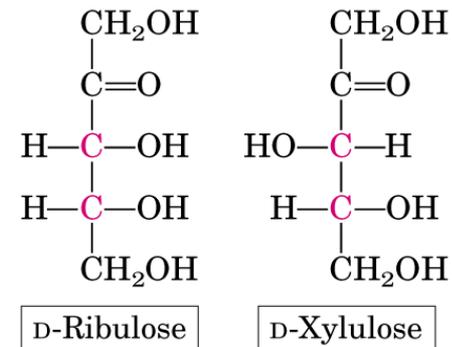
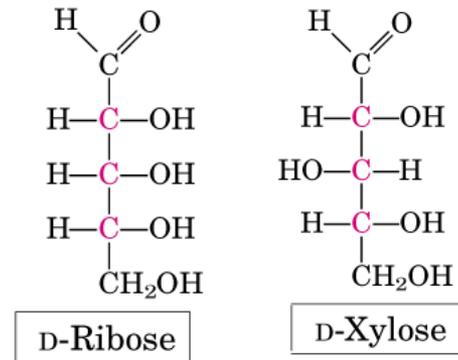


D-Aldoses
(a)



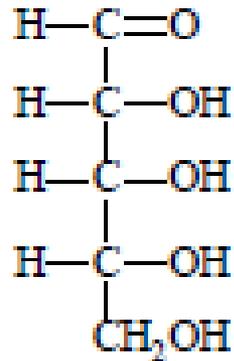
D-Ketoses
(b)

- Nomenclatura:
 - cetoses de 4 e 5 C são designadas pelo nome das aldoses com inserção de “ul”

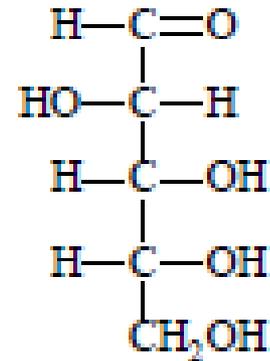


Monossacarídeos

- Quando os isômeros não são imagens especulares são chamados de **diastereoisômeros**

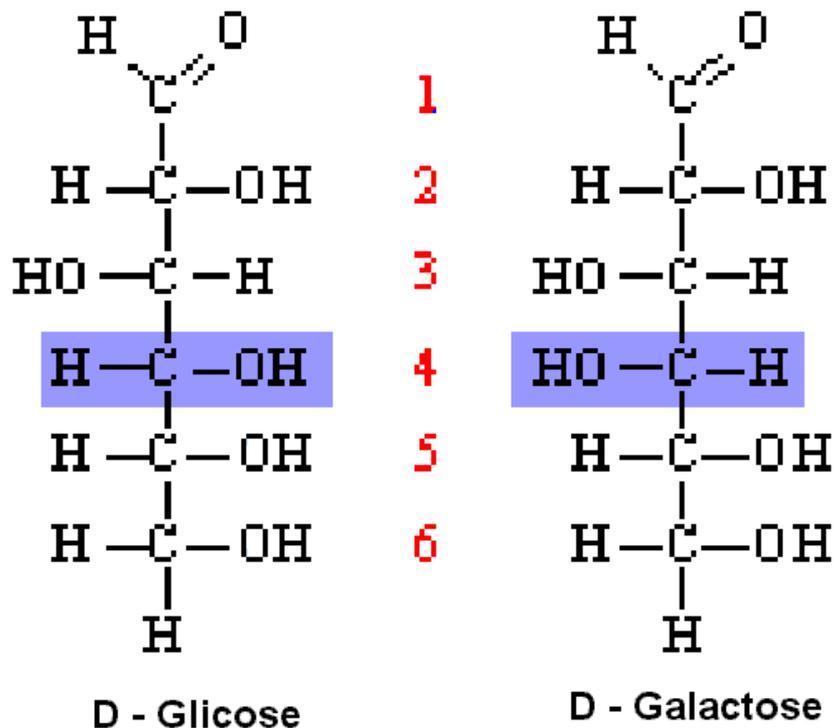


D-Ribose



D-Arabinose

- Os diastereoisômeros que se diferem na configuração em somente um C quiral são chamados de **epímeros**



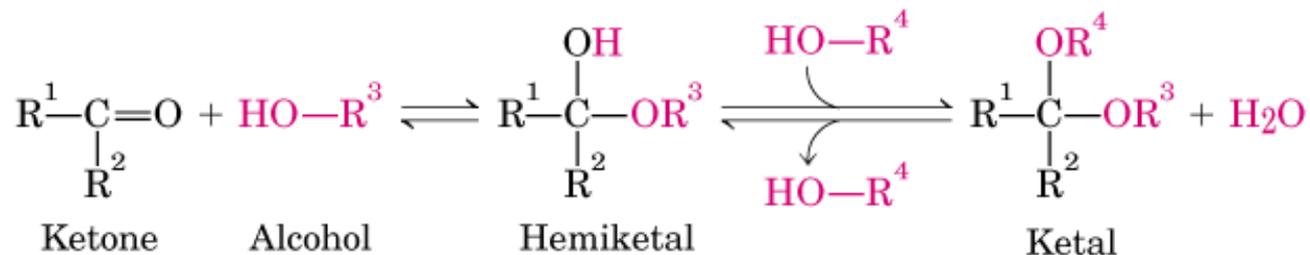
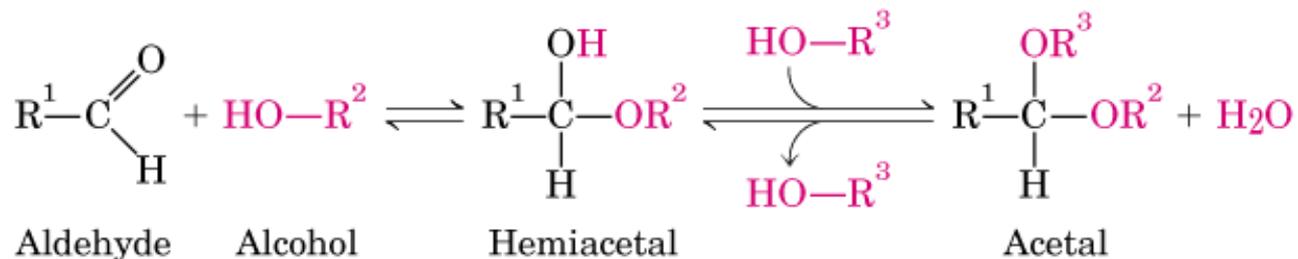
Monossacarídeos – Estruturas cíclicas



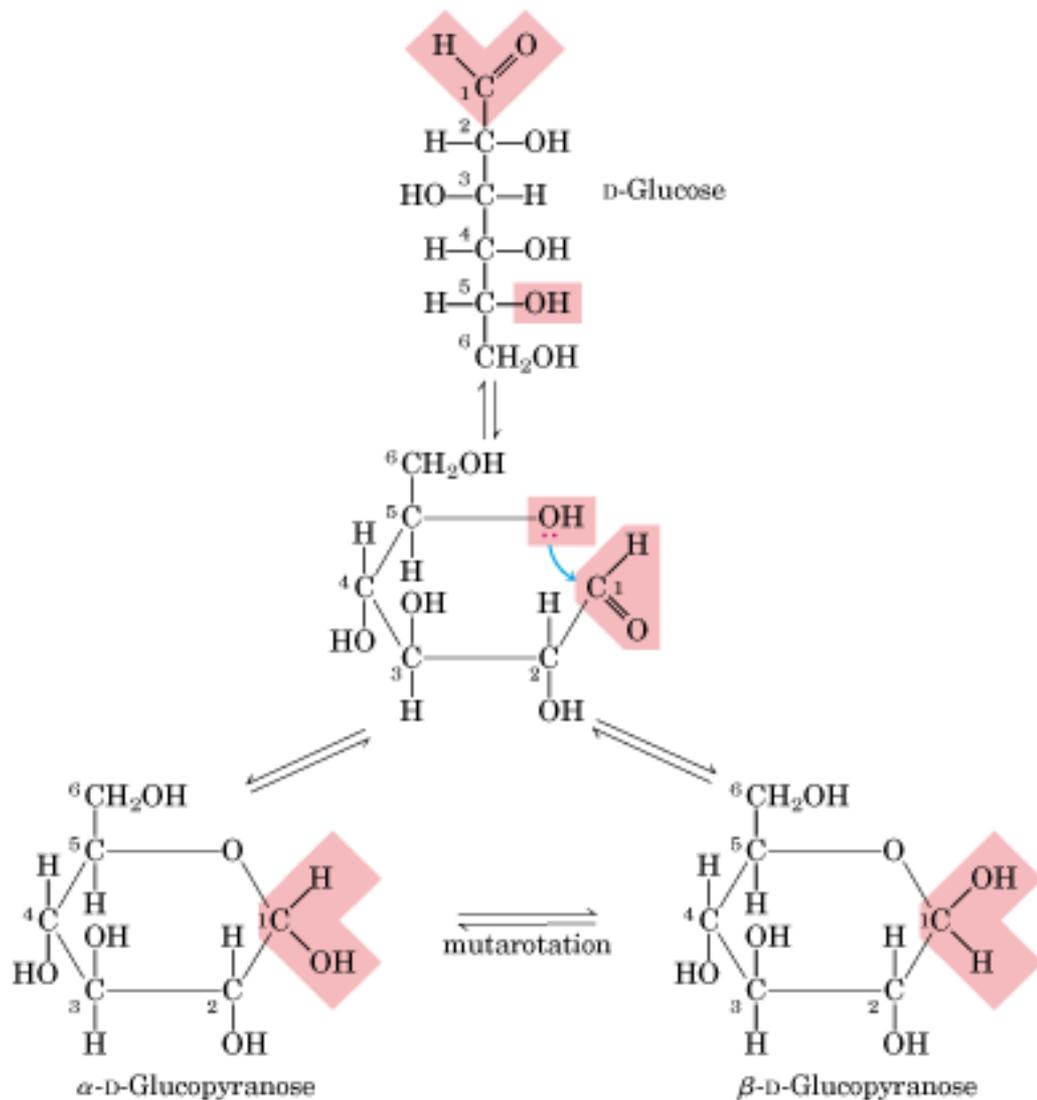
- A ciclização acontece como resultado de interação entre carbonos distantes

C-1 (aldeído) e C-5: hemiacetal

C-2 (carbonila) e C-5: hemiacetal



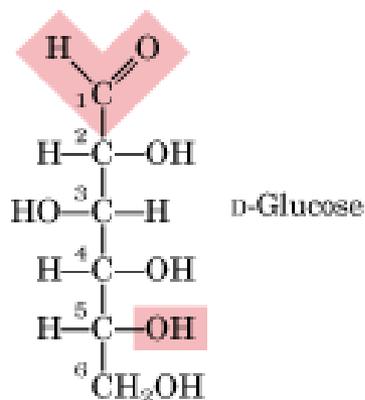
Monossacarídeos – Estruturas cíclicas



- O carbono carbonílico torna-se um novo centro quiral chamado **carbono anomérico**.

- O açúcar cíclico pode assumir 2 formas: α e β , denominados **anômeros**.

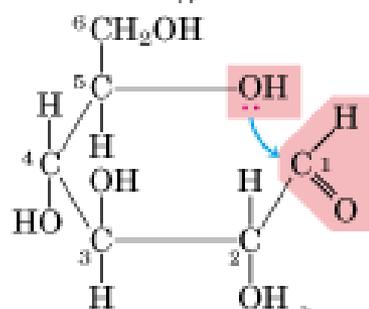
Monossacarídeos – Estruturas cíclicas



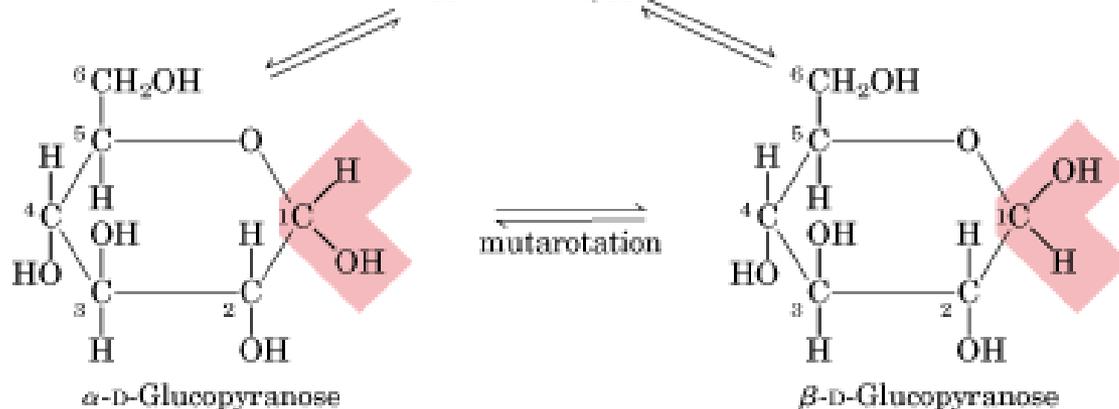
• OH anomérico em relação ao C anomérico:

à direita = α (axial)

à esquerda = β (equatorial)



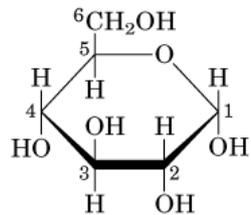
• *Fórmula em perspectiva de Haworth ou Projeção de Haworth*



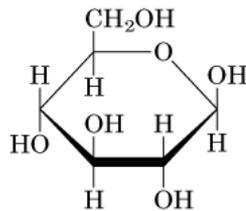
Monossacarídeos – Projeção de Haworth



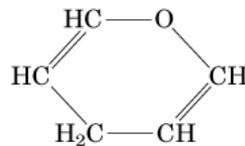
- Representa mais fielmente a configuração das moléculas. Mostra desenhos em perspectiva como anéis planares de 5 ou 6 elementos.



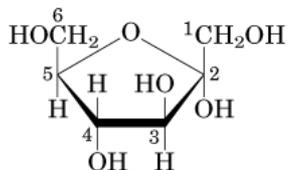
α -D-Glucopyranose



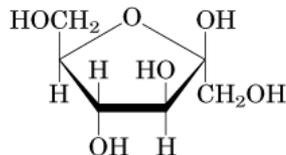
β -D-Glucopyranose



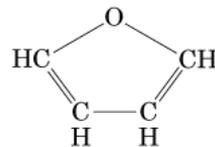
Pyran



α -D-Fructofuranose



β -D-Fructofuranose

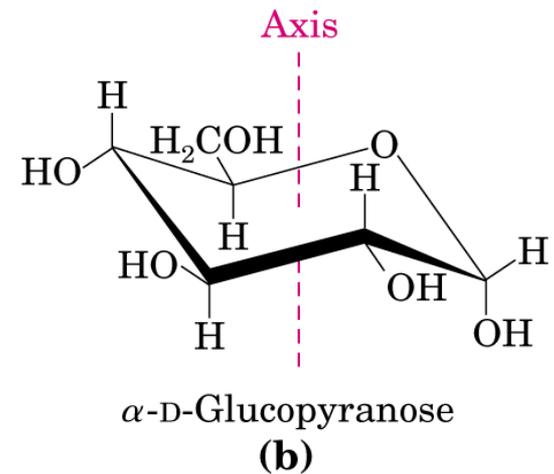
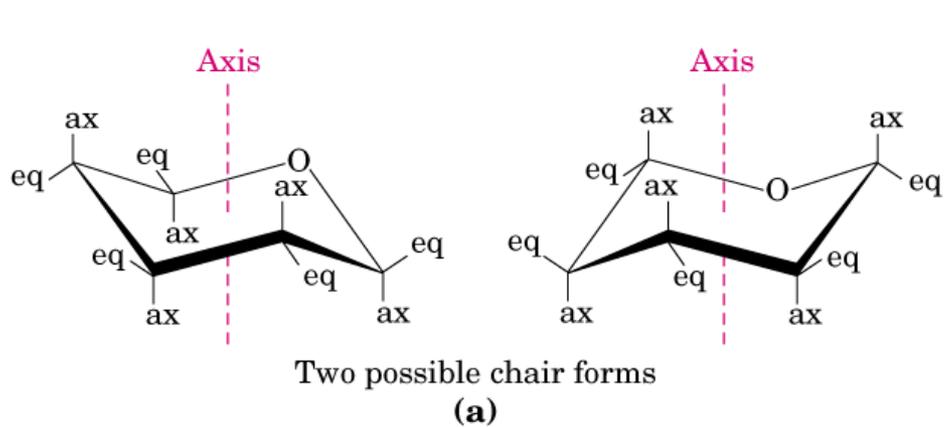


Furan

- Grupo à direita de um C na projeção de Fischer fica dirigido para baixo, e aqueles à esquerda ficam para cima.

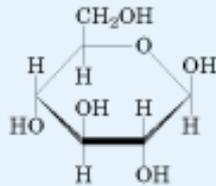
- Grupo terminal $-\text{CH}_2\text{OH}$ apontando para cima

- Anel de pirano não é plano como sugere a projeção de Haworth



Derivativos de hexoses

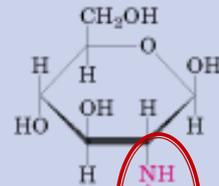
Glucose family



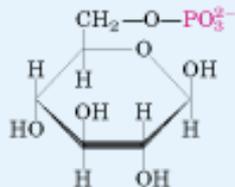
β -D-Glucose



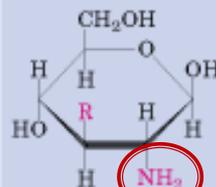
β -D-Glucosamine



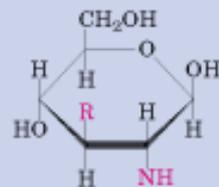
N-Acetyl- β -D-glucosamine



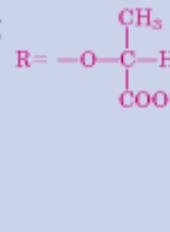
β -D-Glucose 6-phosphate



Muramic acid



N-Acetylmuramic acid



Amino sugars

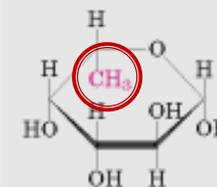


β -D-Galactosamine

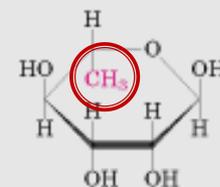


β -D-Mannosamine

Deoxy sugars

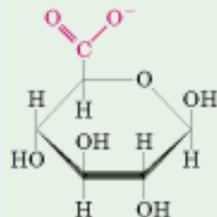


β -L-Fucose

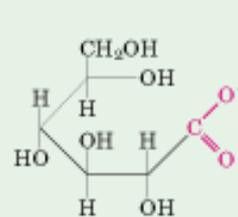


α -L-Rhamnose

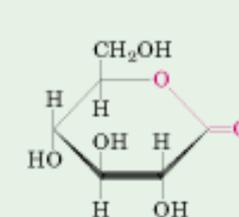
Acidic sugars



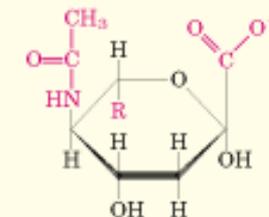
β -D-Glucuronate



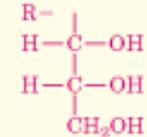
D-Gluconate



D-Glucono- δ -lactone



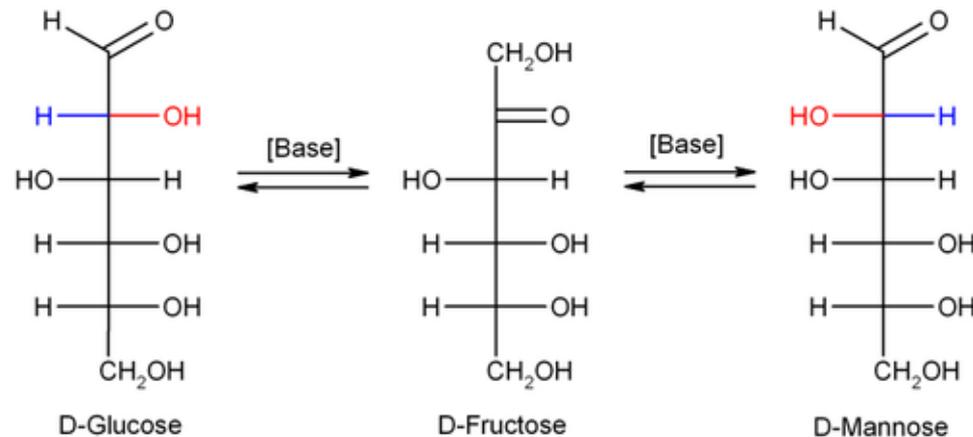
N-Acetylneuraminic acid
(sialic acid)



Propriedades dos monossacarídeos

► Isomerização

- Glicose em solução alcalina : transformação de Lobry-de-Bruyin-von Ekenstein



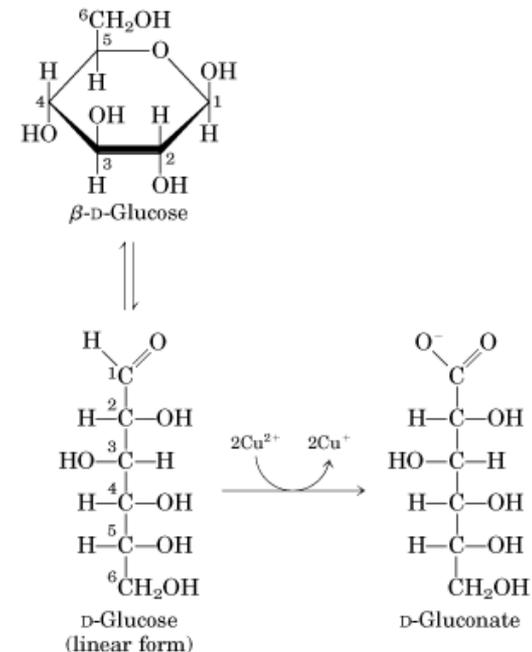
Propriedades dos monossacarídeos

▶ Redução

- Aldoses e cetoses são capazes de reduzir Fe^{3+} e Cu^{2+} em soluções alcalinas, à quente: açúcares redutores

▶ Base do teste ou reação de Fehling:

- ▶ Medindo a quantidade de agente oxidante reduzido, estima-se a concentração de açúcar



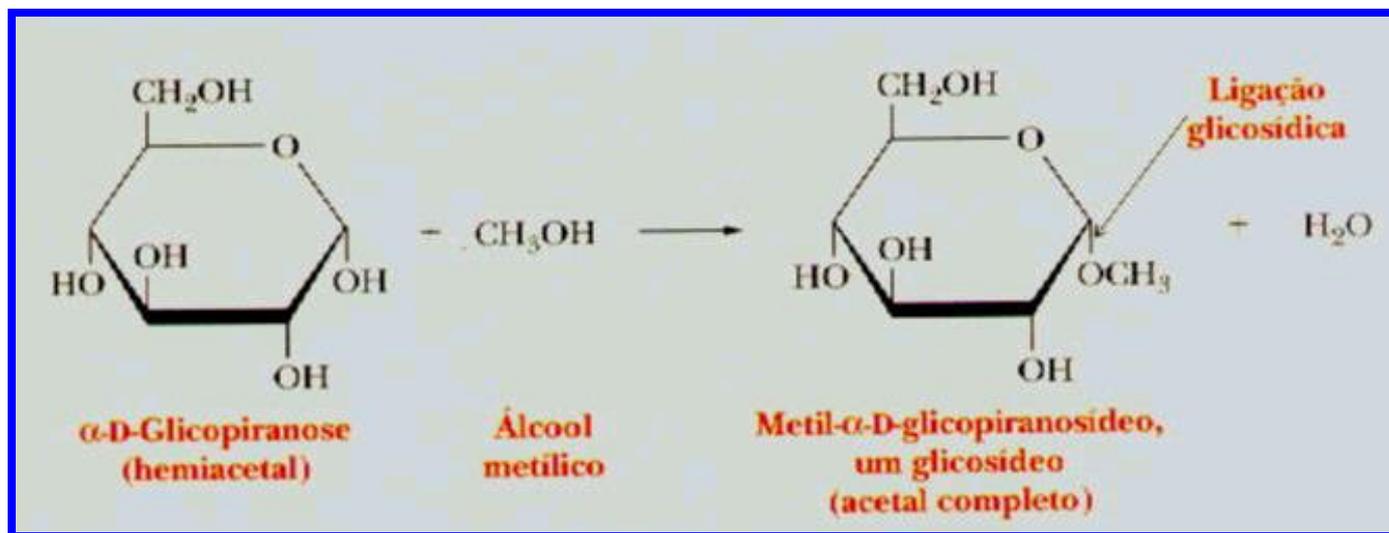
(a)

Propriedades dos monossacarídeos

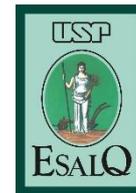


Formação de glicosídeos

- Um açúcar com um grupo OH ligado a um C anomérico pode reagir com outra hidroxila para formar uma ligação glicosídica (R-C-R')

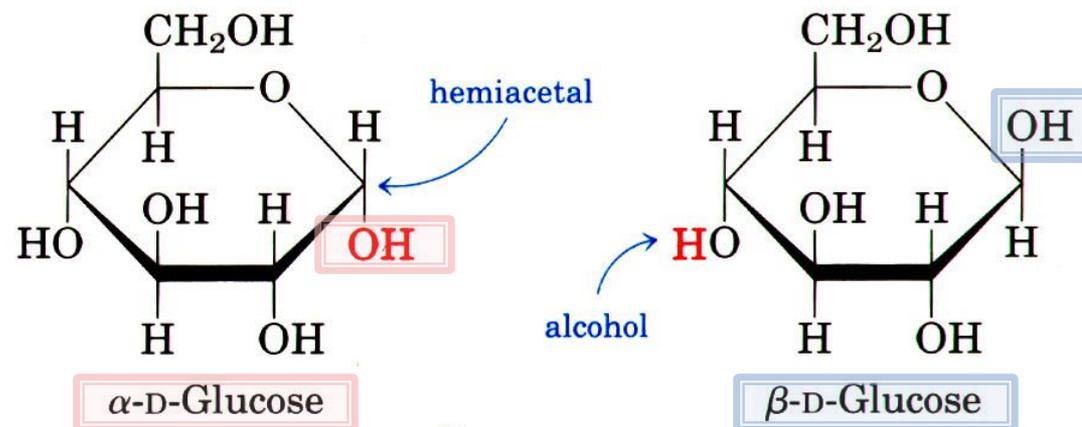


Formação de glicosídeos



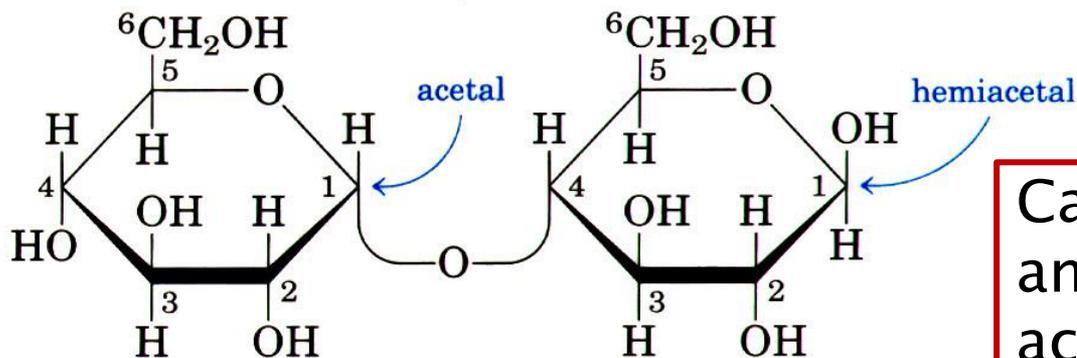
- As ligações glicosídicas entre as unidades monossacarídicas são a base para a formação de oligo e polissacarídeos
- As ligações glicosídicas podem ter várias formas:
 - C anomérico de um açúcar pode estar ligado a qualquer um dos grupos OH de um segundo açúcar (ligação α ou β glicosídica)
 - Os grupos OH são numerados e o esquema de numeração segue o dos átomos de C nos quais estão ligados
 - A notação para a ligação glicosídica especifica qual forma anomérica do açúcar (α ou β) é a que está envolvida na ligação e também quais átomos de C estão ligados

Dissacarídeos



hydrolysis
H₂O

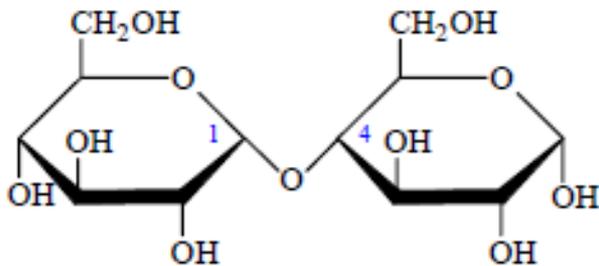
condensation
H₂O



(*O*- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose)

Carbono anomérico livre: açúcar redutor

Dissacarídeos

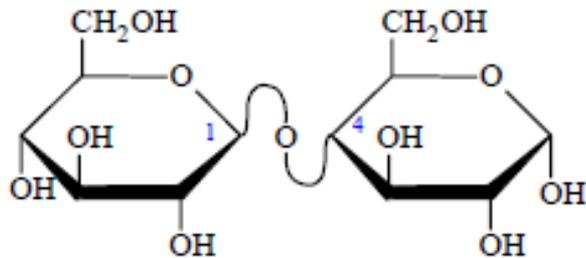


Maltose, ligação $\alpha(1\rightarrow4)$

Glucose + glucose

- ▶ Açúcar redutor
- ▶ Raramente encontrada no estado livre
- ▶ Resíduo da degradação de amido

Dissacarídeos

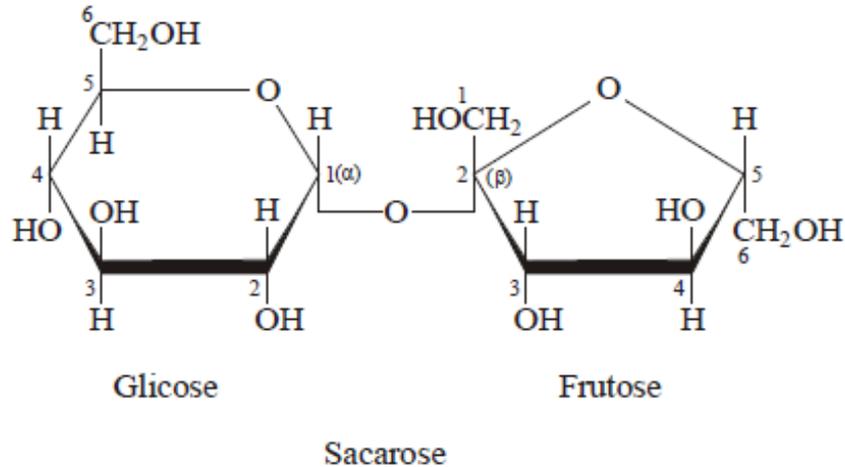


Lactose, ligação $\beta(1\rightarrow4)$

Galactose + glucose

- ▶ Açúcar redutor
- ▶ Ocorre somente no leite

Dissacarídeos

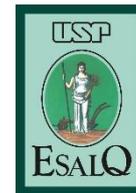


- ▶ Não é redutor
- ▶ Principal intermediário da fotosíntese

Teor de sacarose e açúcares redutores de caldo de cana com diferente maturidade

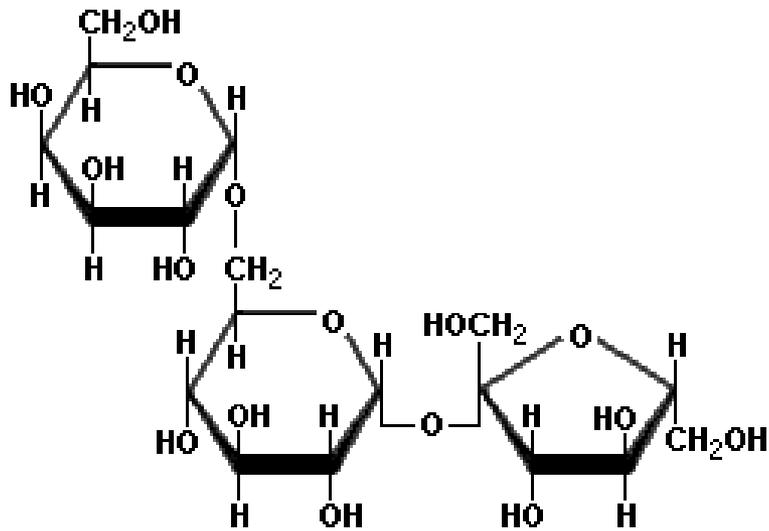
| Maturidade, meses | Sacarose, g/100 mL | Açúcares redutores, g/100 mL |
|-------------------|--------------------|------------------------------|
| 11 | 6,55 | 3,15 |
| 12 | 9,99 | 3,07 |
| 13 | 10,93 | 2,51 |
| 14 | 15,53 | 1,74 |

Dissacarídeos



| Dissacarídeo | Monossacarídeos | Ligação | |
|---------------|-------------------|---------------|---------|
| Isomaltose | Glu +Glu | α -1,6 | Redutor |
| Celobiose | Glu +Glu | β -1,6 | Redutor |
| Gentibiose | Glu +Glu | β -1,6 | Redutor |
| Laminarabiose | Glu +Glu | β -1,3 | Redutor |
| Melibiose | Galactose + Glu | α -1,6 | |
| Inulose | Frutose + Frutose | β -2,1 | |
| Turanose | Glu+Frutose | α -1,3 | |

Trissacarídeos



▶ Rafinose

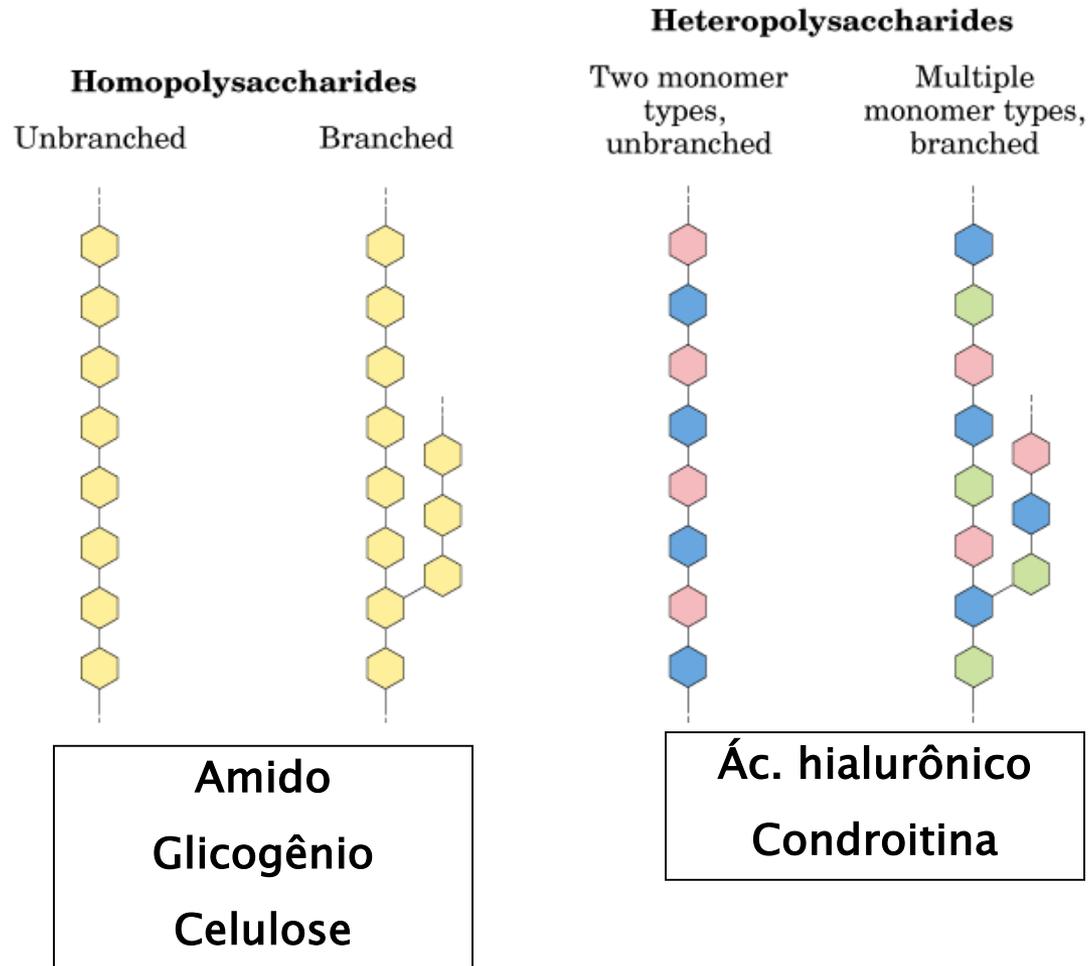
- Não redutor
- Baixas concentrações em todo reino vegetal

Galactose + glucose + frutose

Polissacarídeos



- Homo ou Heteropolissacarídeos com função de reserva, estrutural e de proteção



Polissacarídeos



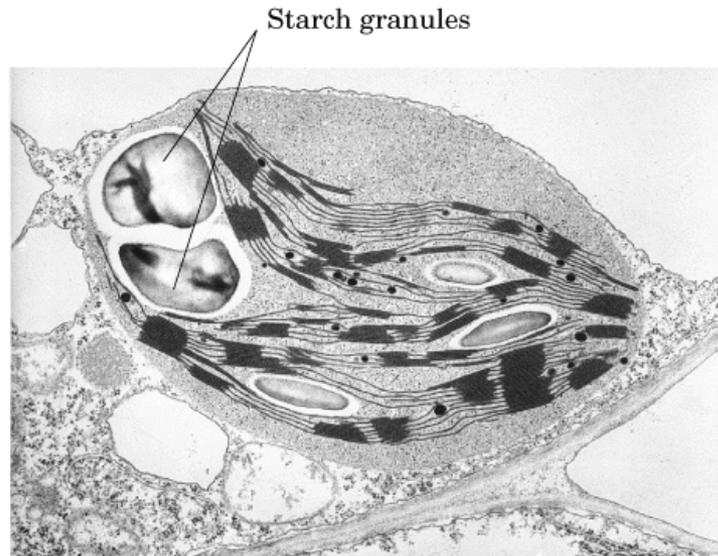
- Caracterização completa de polissacarídeos:
 - especificação dos monômeros presentes
 - a seqüência dos mesmos
 - tipo de ligação glicosídica

Homopolissacarídeos



▶ Amido

- Depositado nos cloroplastos como grânulos insolúveis
- Armazenamento de glicose nas plantas
- Combustível para animais



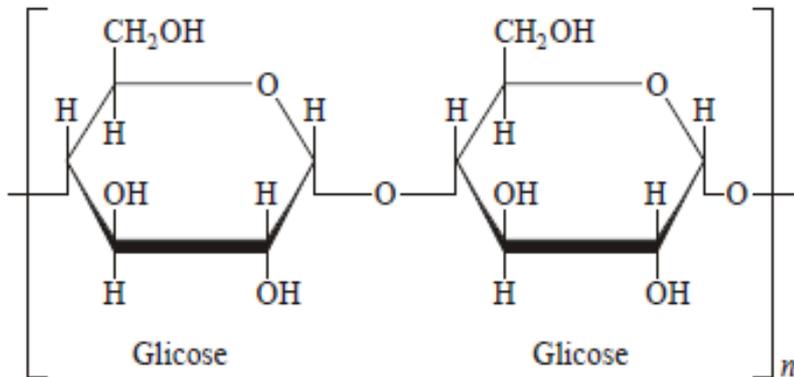
(a)

Amido

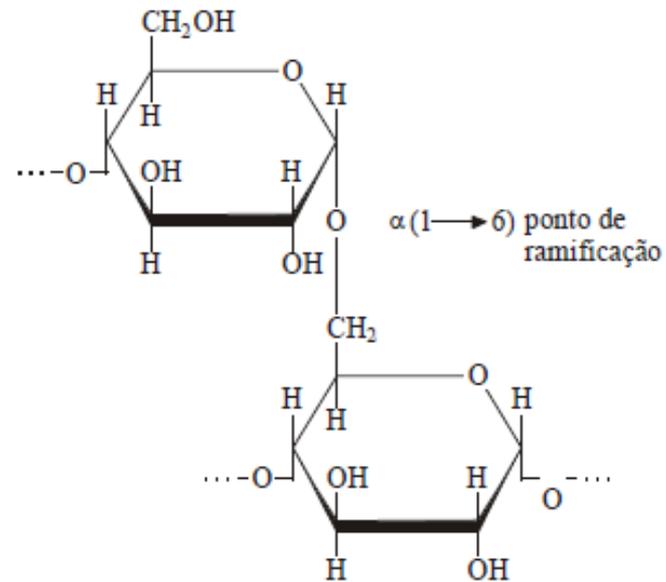


Dois polímeros:

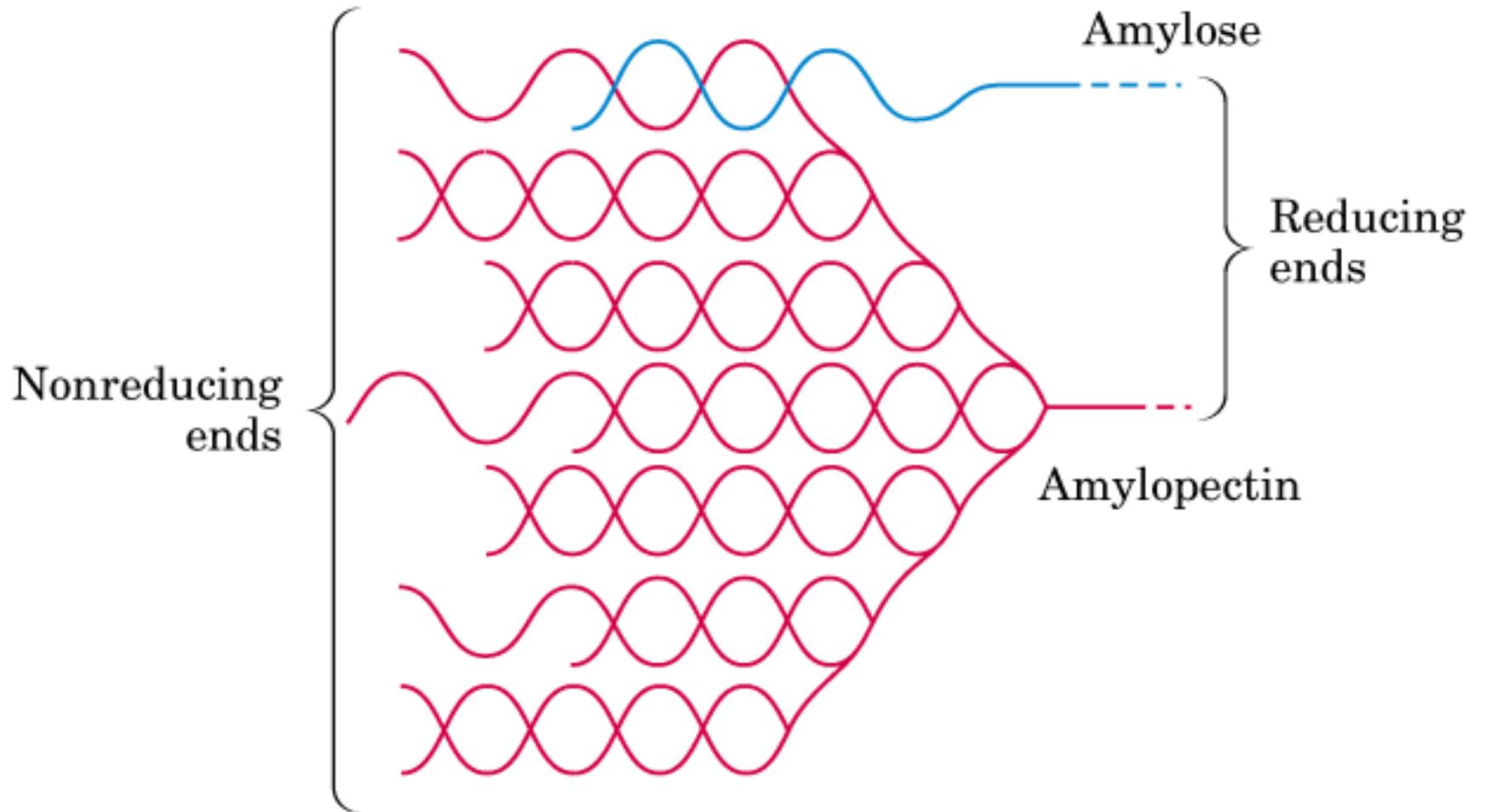
- Amilose: linear; PM entre 1000 e 4000 unidades de glucose
- Amilopectina: PM > 100 milhões; ramificado a cada 24–30 unidades de glucose

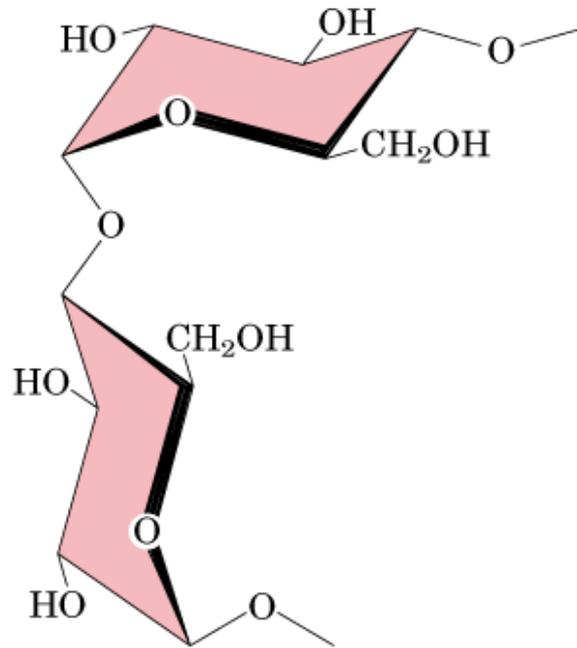


α -Amilose
 $\alpha - 1,4$



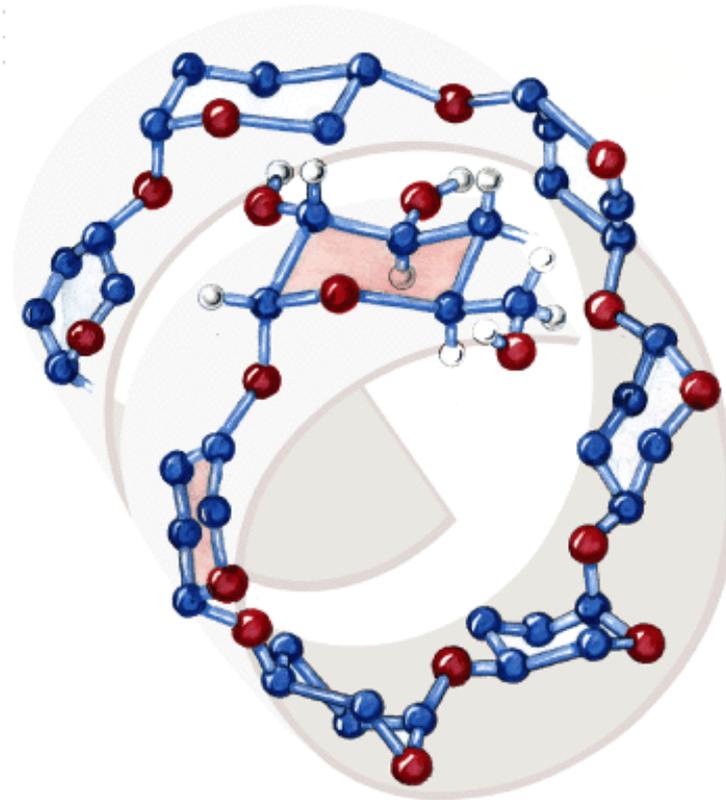
Amilopectina
 $\alpha - 1,4$
 $\alpha - 1,6$





(α 1 \rightarrow 4)-linked D-glucose units

(a)

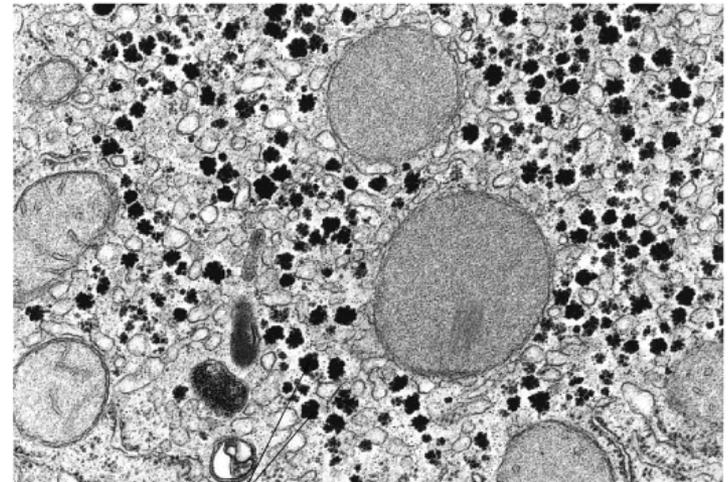


(b)

Estrutura da amilose: na conformação mais estável a cadeia de polissacarídeo é curvada

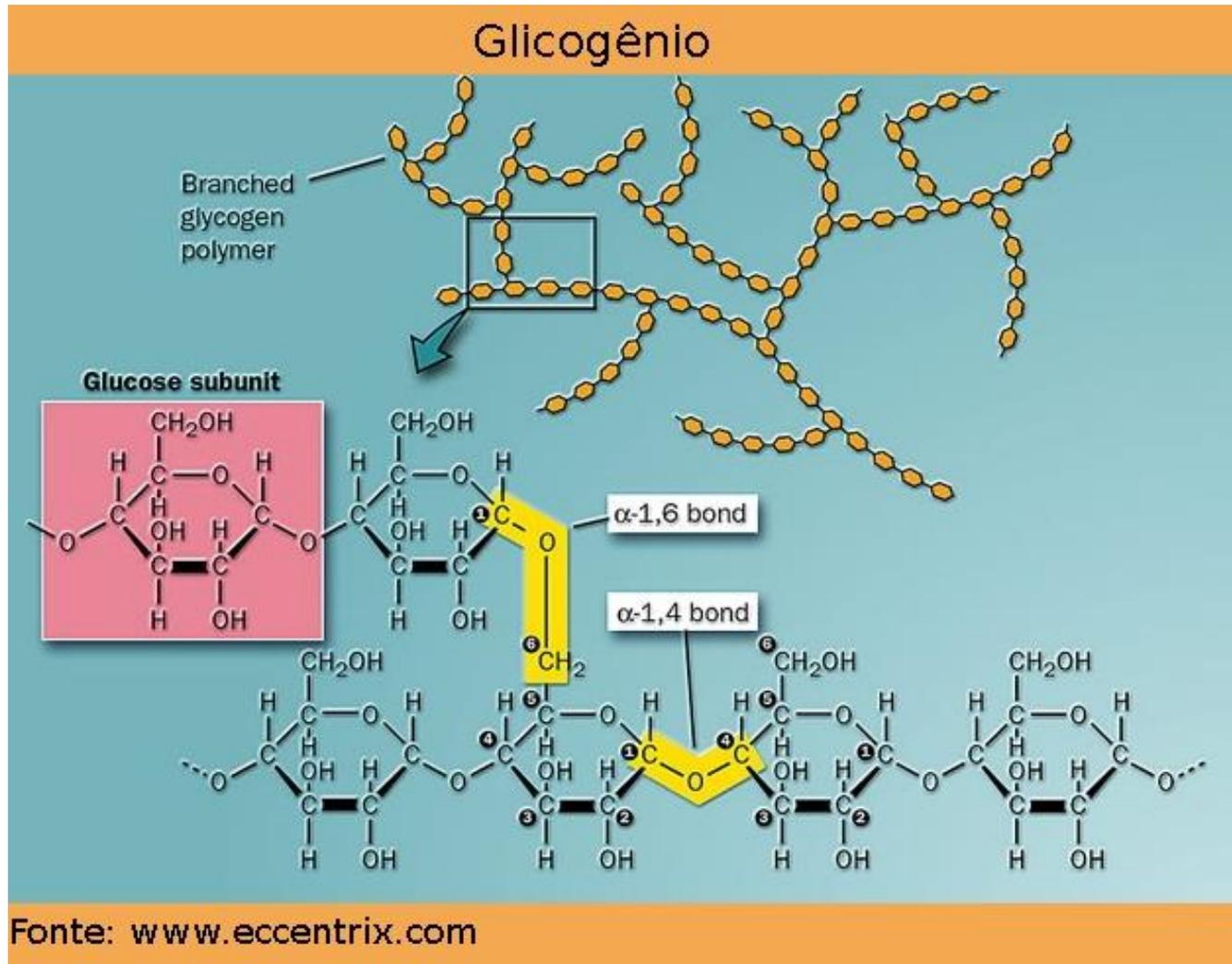
Glicogênio

- Polissacarídeo de reserva dos animais
 - 5–10% no fígado
 - 1–2% nos músculos
- Glicose em ligações α -1,4 e α -1,6
- 8 a 12 resíduos de glicose a cada ramificação
- PM vários milhões



Glycogen granules

Glicogênio

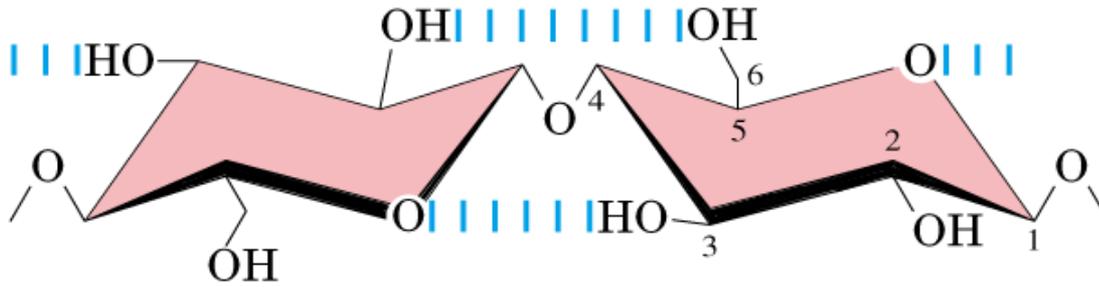


Celulose

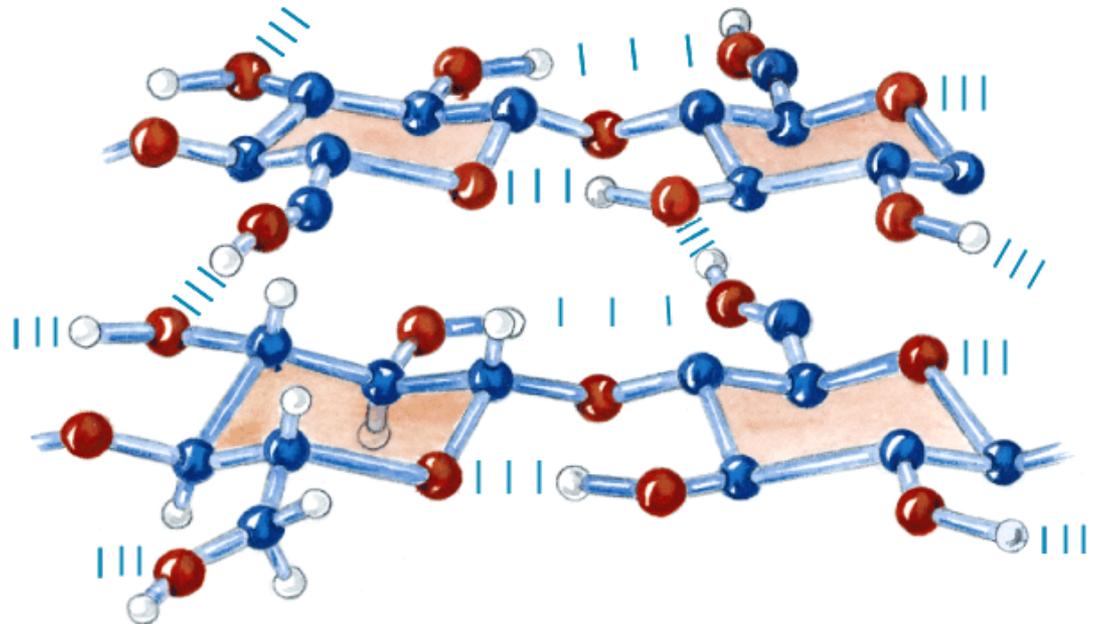


- Constituinte da parede celular
- Cadeia linear de β -D-glicose unidos por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4)
- Cadeias individuais reunidas por pontes de H, que dão às plantas fibrosas sua força mecânica.
- Os animais não possuem as enzimas celulasas que atacam as ligações β

Celulose



(β 1 \rightarrow 4)-linked D-glucose units



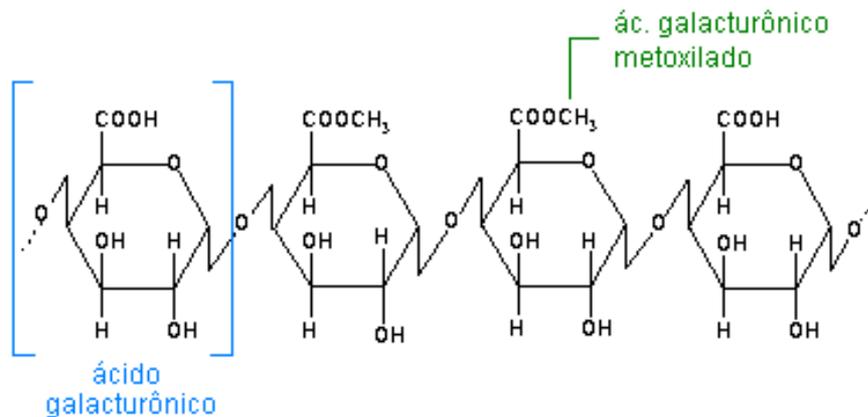
Hemiceluloses



- ▶ Schulze (1891): polissacarídeos extraídos com sol. alcalina
- ▶ Polímeros com números variados de monossacarídeos (50–200)
 - D-xilanas
 - Cadeias de xilose em ligação β (1 \rightarrow 4) com cadeias laterais de arabinose, arabinose-xilose ou ác. glutâmico
 - D-mananas
 - manose em ligação β (1 \rightarrow 4)
 - D-gluco-D-mananas
 - Glucose e manose em ligações β (1 \rightarrow 4): relação 2:1

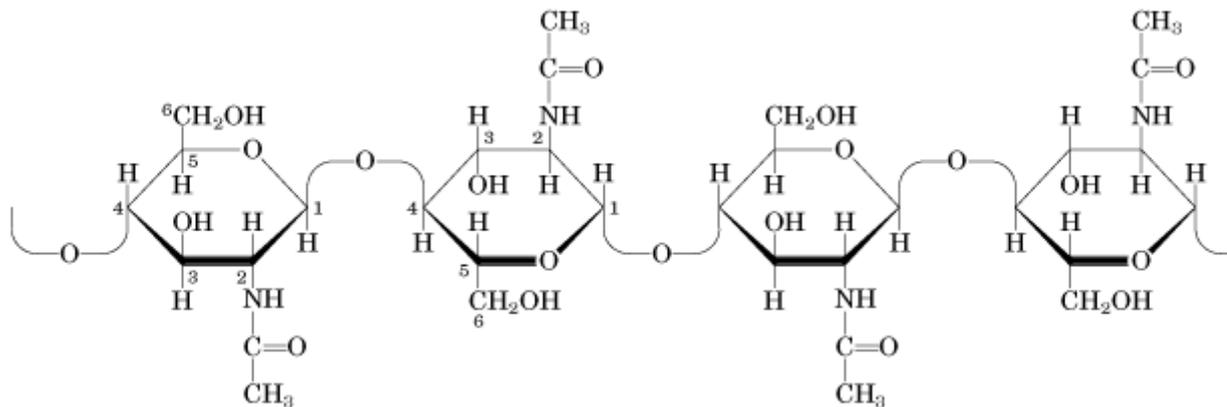
Pectina

- ▶ Polímeros de ác. Galacturônico esterificados com metanol
- ▶ Fibra solúvel para ruminantes



Quitina

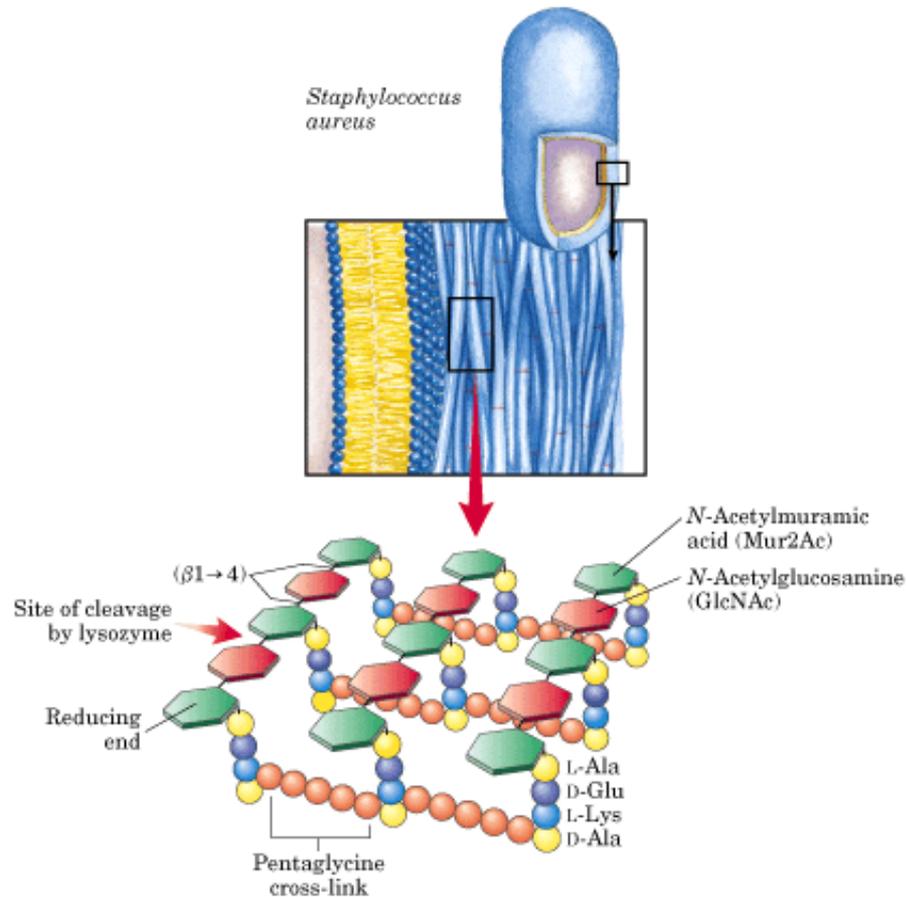
- Polímero de N-acetil- β -D-glicosamina em ligação β (1 \rightarrow 4)
- Possui papel estrutural em artrópodos e moluscos
- Resistência mecânica: filamento individuais unidos por pontes de H



Peptidoglicanas



- ▶ Heteropolímero de N-acetilglucosamina e N-acetilmuramico em ligações β (1 \rightarrow 4)
- ▶ Polímero linear tem ligações cruzadas com peptídeos



Glucosaminoglicanas



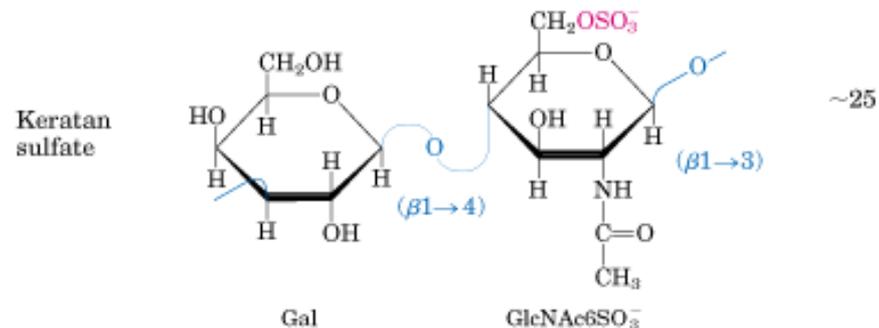
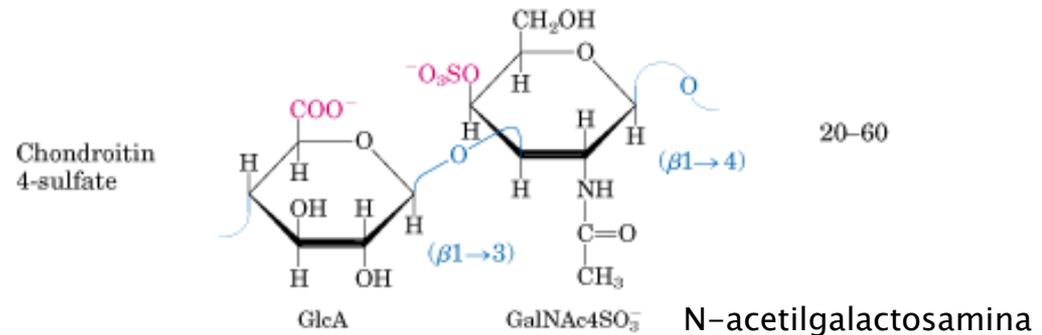
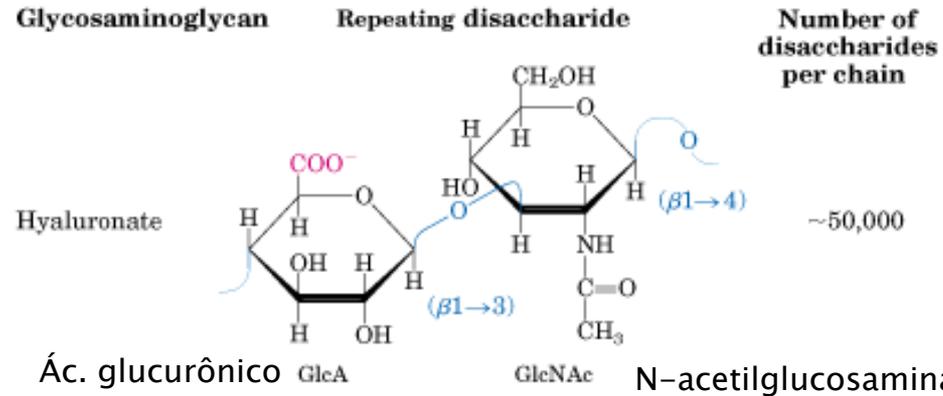
▶ Matrix extracelular

- Ligações com proteínas fibrosas: colágeno, elastina
- mantém as células unidas
- poros para difusão de nutrientes e oxigênio

Glucosaminoglicanas



Lubrificante líquido sinovial
Humor vítreo
Cartilagem e tendões



Força tensora de cartilagem
em tendões e ligamentos

Córnea
Cartilagem



table 9-2

Structures and Roles of Some Polysaccharides

| Polymer | Type* | Repeating unit [†] | Size (number of monosaccharide units) | Roles |
|-----------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| Starch | | | | Energy storage: in plants |
| Amylose | Homo- | (α 1→4)Glc, linear | 50–5,000 | |
| Amylopectin | Homo- | (α 1→4)Glc, with (α 1→6)Glc branches every 24 to 30 residues | Up to 10^6 | |
| Glycogen | Homo- | (α 1→4)Glc, with (α 1→6)Glc branches every 8 to 12 residues | Up to 50,000 | Energy storage: in bacteria and animal cells |
| Cellulose | Homo- | (β 1→4)Glc | Up to 15,000 | Structural: in plants, gives rigidity and strength to cell walls |
| Chitin | Homo- | (β 1→4)GlcNAc | Very large | Structural: in insects, spiders, crustaceans, gives rigidity and strength to exoskeletons |
| Peptidoglycan | Hetero-; peptides attached | 4)Mur2Ac(β 1→4) GlcNAc(β 1 | Very large | Structural: in bacteria, gives rigidity and strength to cell envelope |
| Hyaluronate (a glycosaminoglycan) | Hetero-; acidic | 4)GlcA(β 1→3) GlcNAc(β 1 | Up to 100,000 | Structural: in vertebrates, extracellular matrix of skin and connective tissue; viscosity and lubrication in joints |



Literatura sugerida

- ▶ LEHNINGER, A.L. Princípios de Bioquímica. São Paulo: Sarvier, 2002. 975 p. Capítulo 9

Paper

- ▶ K M Behall, D J Scholfield, and J Canary. Effect of starch structure on glucose and insulin responses in adults. American Journal of Clinical Nutrition, v.47, p.428–432, 1988.
- ▶ Rune Sliemstad, Ingunn M. Vøgen. Thermal stability of glucose and other sugar aldoses in normal phase high performance liquid chromatography. J. of Chromatography A, v.1118, p.281–284, 2006.