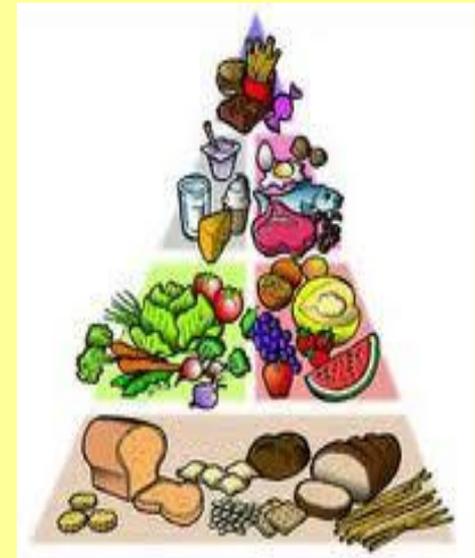


# **Carboidratos**

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:

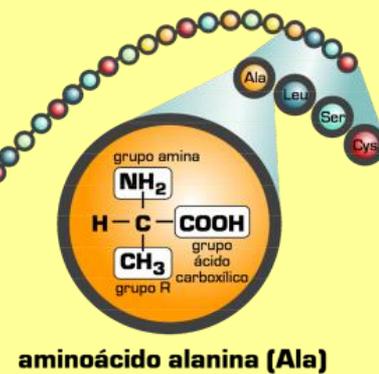
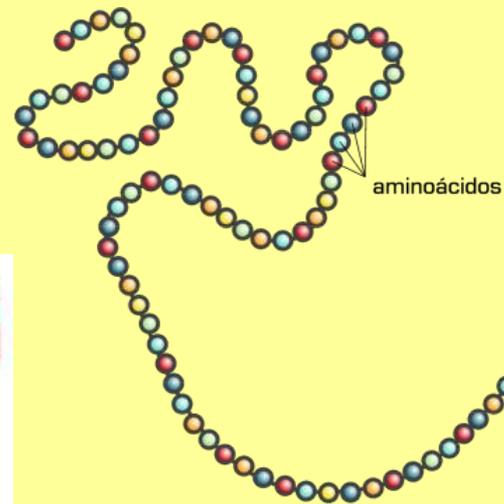
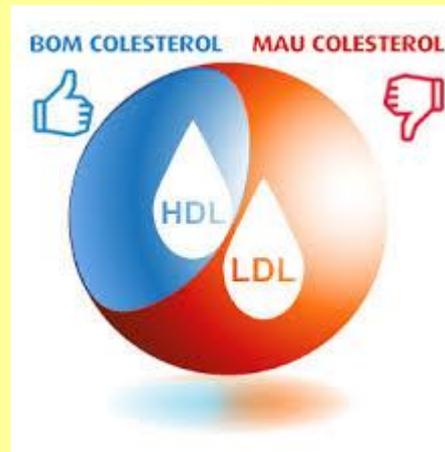
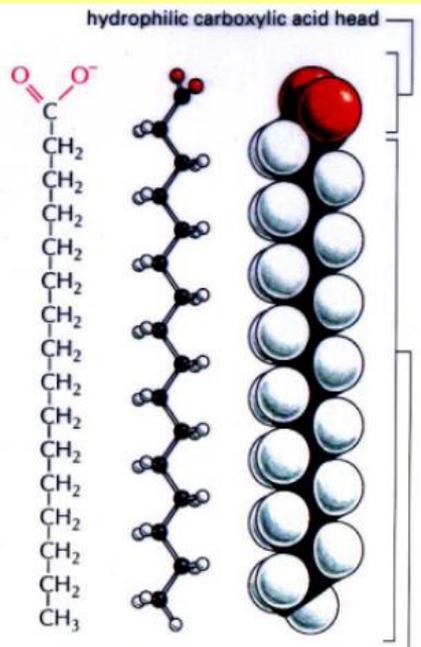
celulose, ácido hialurônico, quitina;

‡ **Ácido hialurônico: estética, artrose**



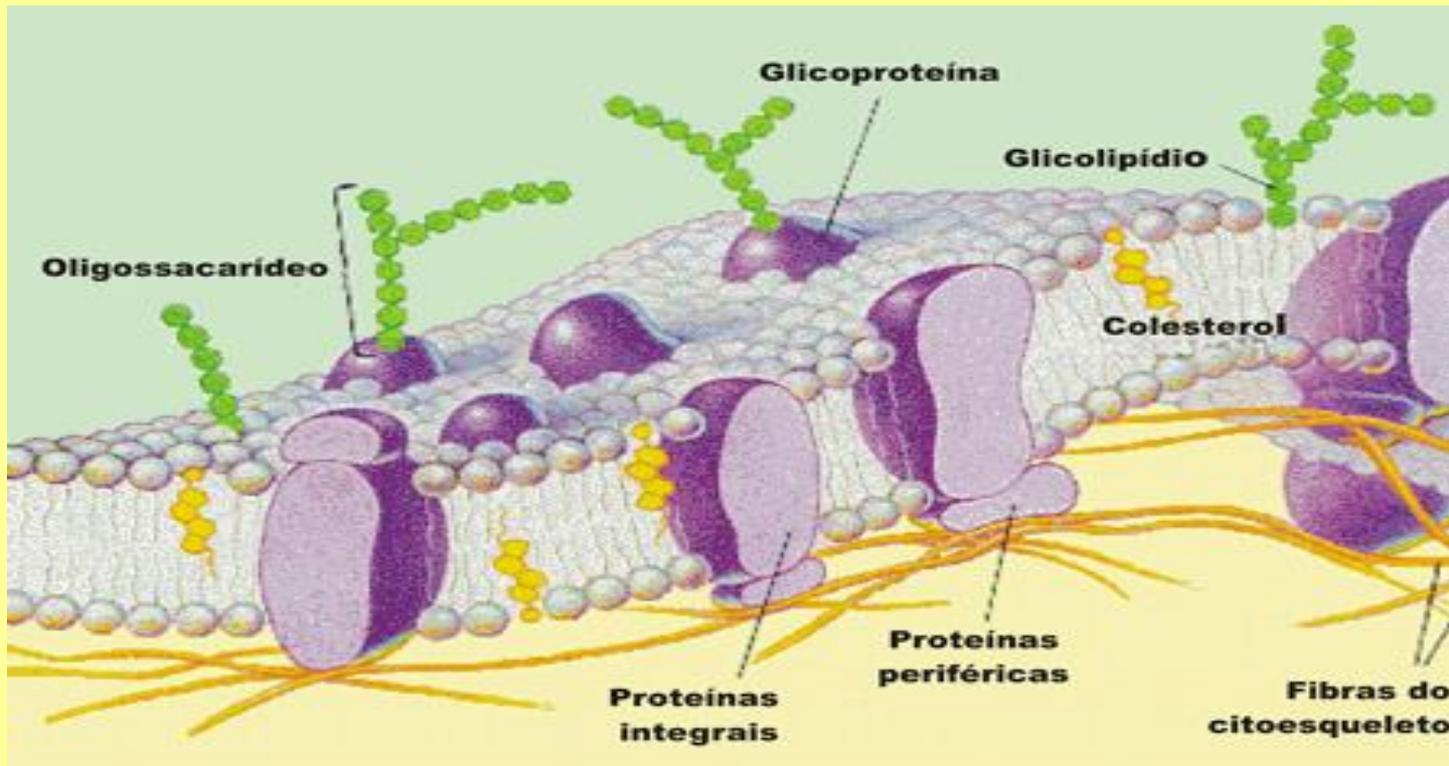
# Funções dos Carboidratos

- 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*



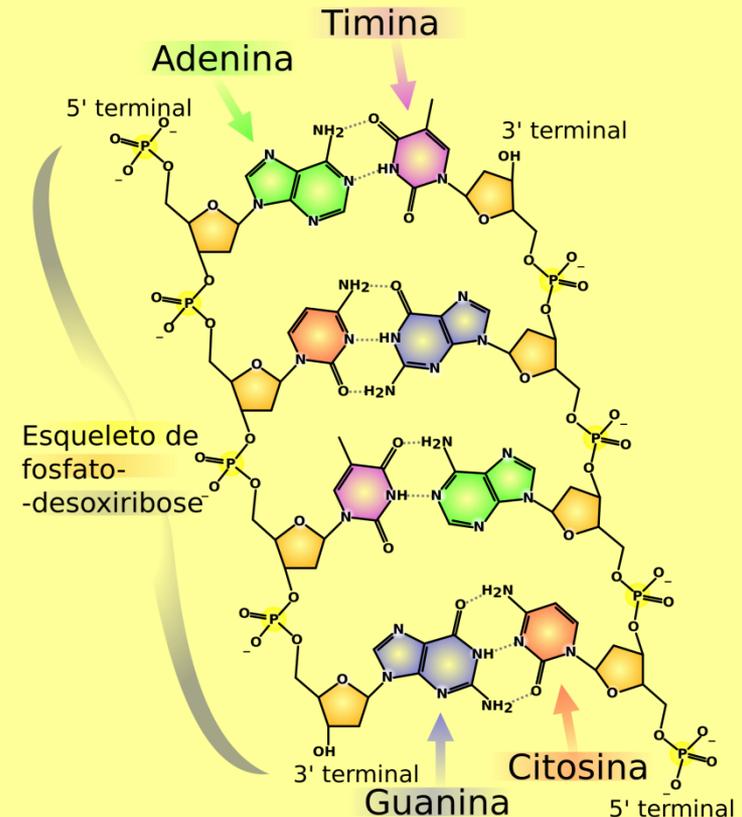
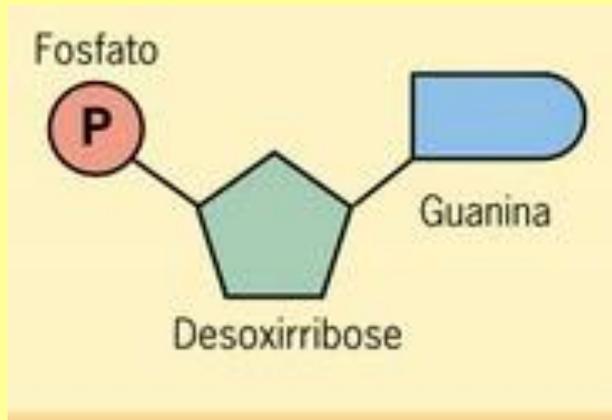
# Funções dos Carboidratos

# Como elementos de defesa: heparina, mucoproteínas,

imunoglobulinas;

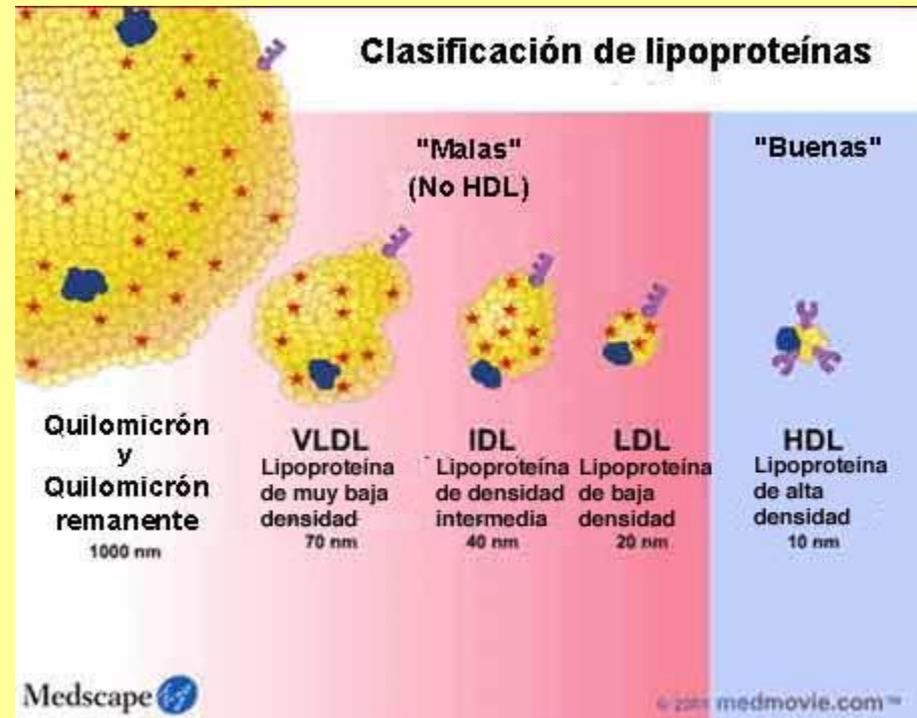
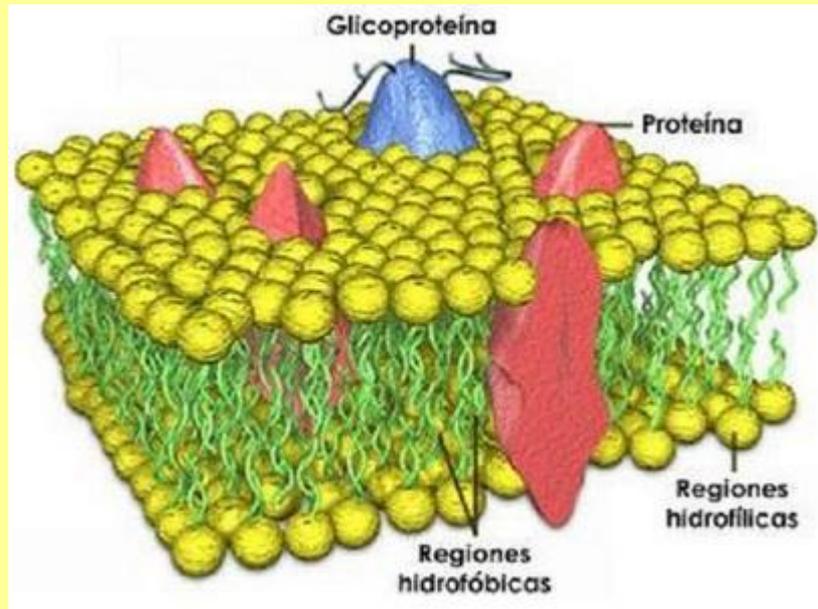
# Estrutural:

Ribose e desoxirribose: DNA e RNA;



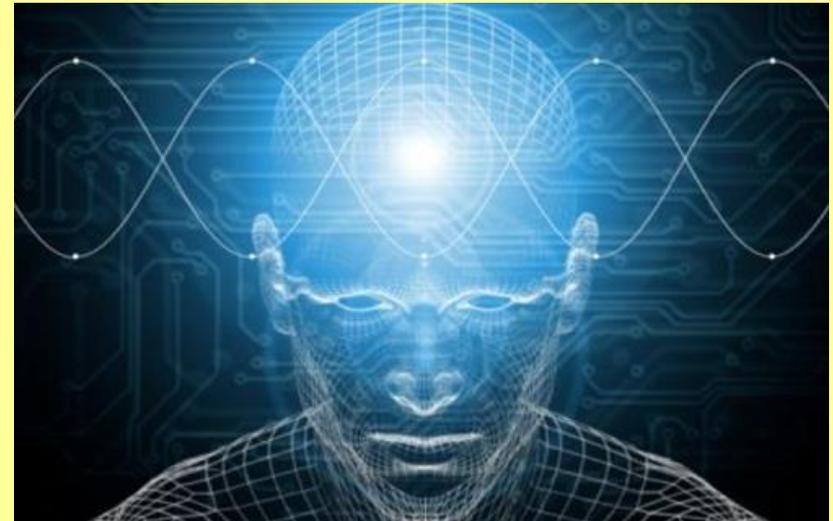
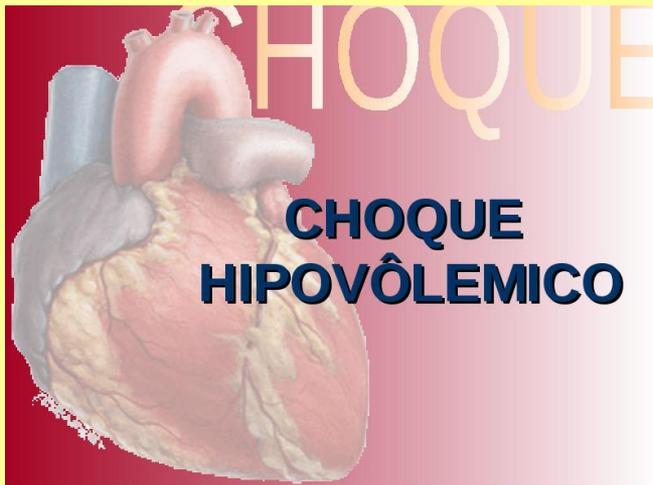
# Funções dos Carboidratos

‡ Podem de unir: proteínas e lipídeos;



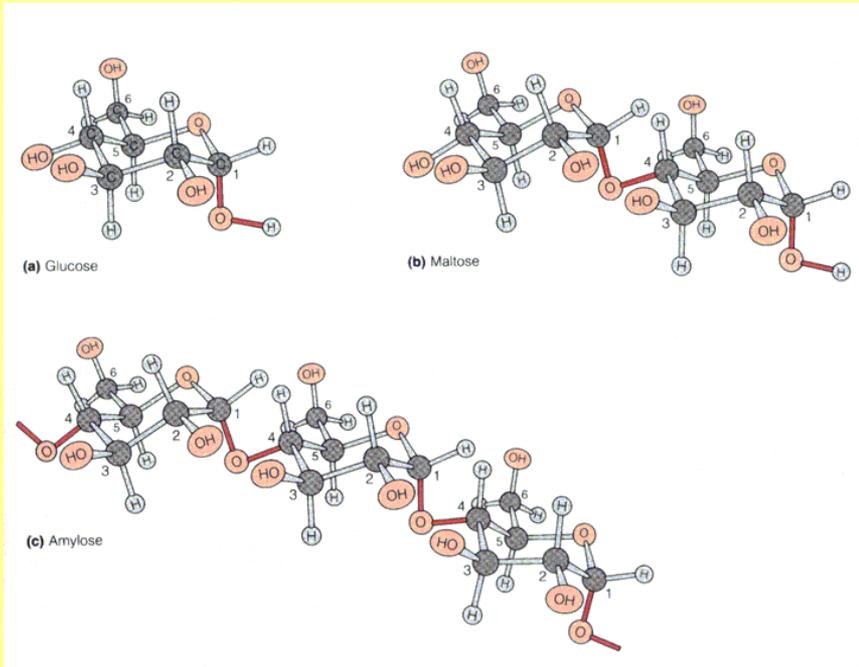
# Funções dos Carboidratos

- 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



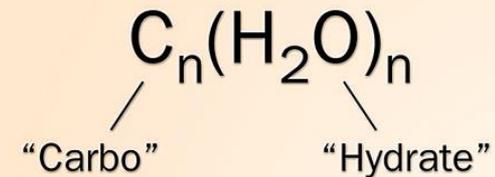
**a = monossacarídeos**

**b = dissacarídeos**

**c = polissacarídeos**

Monosaccharides all have a formula of:

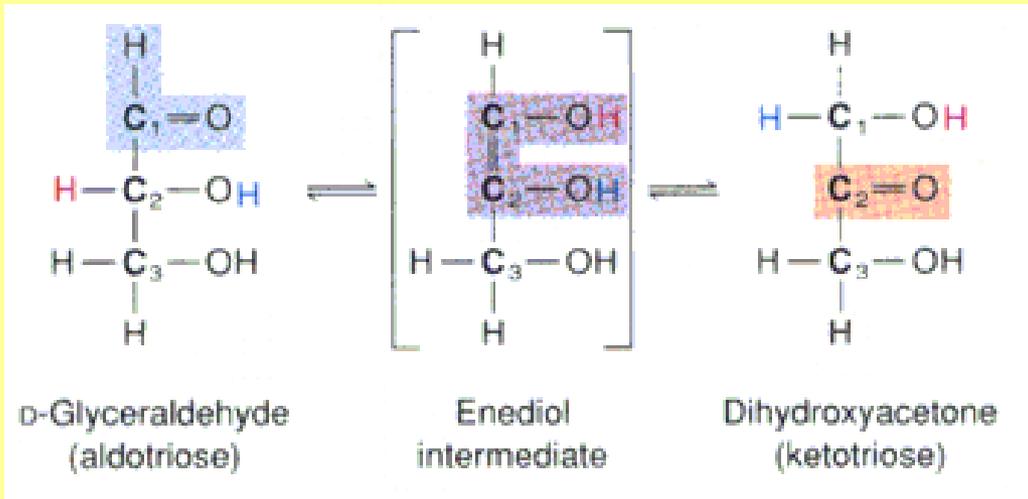
**1:2:1**



**(nota: tecnicamente o composto mais simples com a fórmula empírica da classe é  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  [quando n é 1] é  $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$  (formaldeído)**

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

## 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**

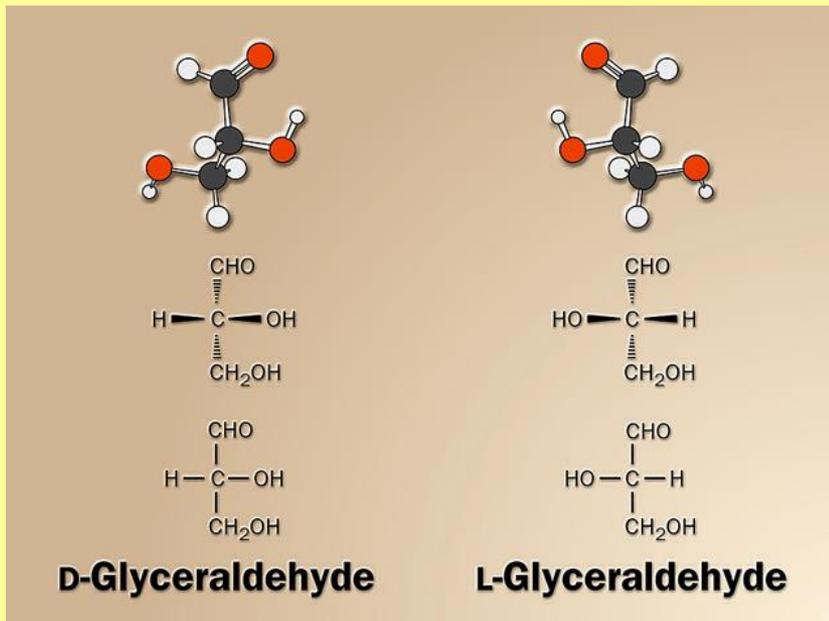
**Gliceraldeído e diidroxicetona tem a mesma composição atômica ( $C_3H_6O_3$ )**

**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



**OH pode estar na direita ou esquerda do carbono quiral**

- **Direita= D**
- **Esquerda = L**

**Esses isômeros são estereoisômeros**

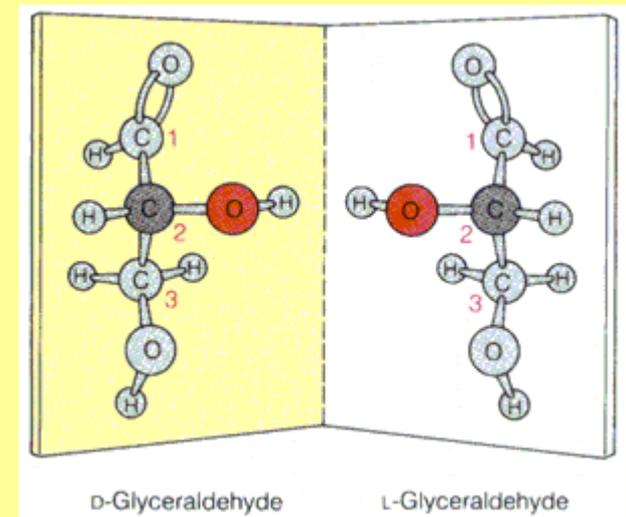
**estereoisômeros = Moléculas quirais com configurações diferentes em pelo menos um dos seus centros assimétricos, mas idênticos.**

**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**

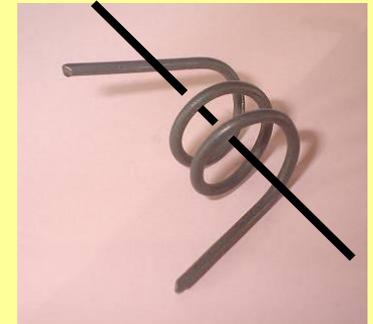
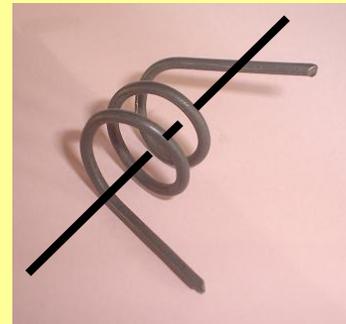
**Mola direita**



**Mola esquerda**



**Espelho plano**

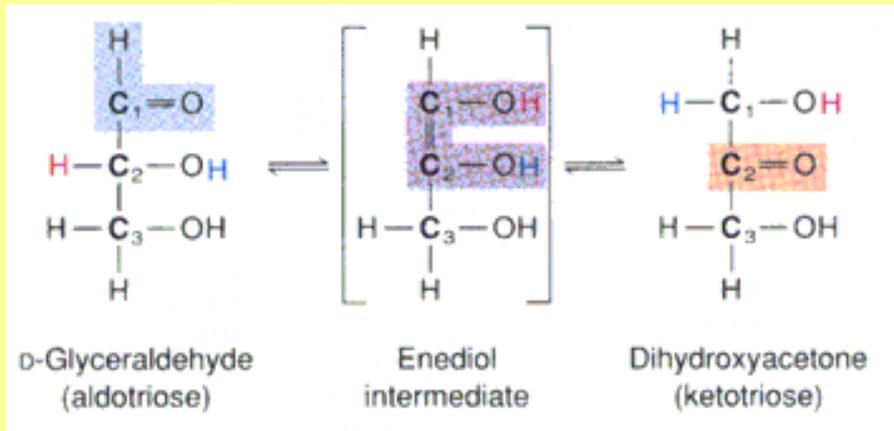


São objectos **quirais**

Não sobreponíveis com a sua imagem num espelho plano.

**Não sobreponíveis**

## Existe um estereoisômero da diidroxiacetona?



Q: De onde surgiu 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**

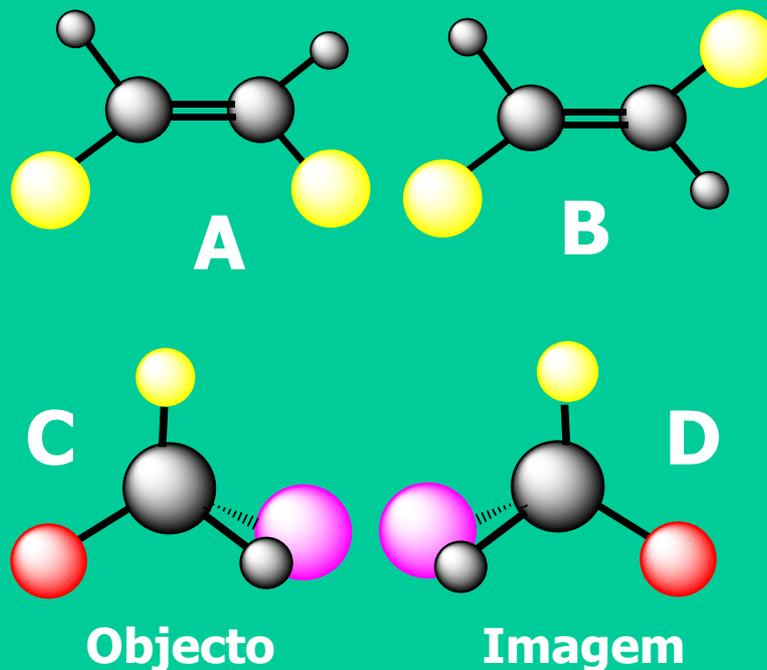
outro tipo é um **diastereoisômero**

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

**Diastereoisômeros** são primeiramente encontrados nas Tetroses.

# Estereoisómeros ou isómeros estereoquímicos

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

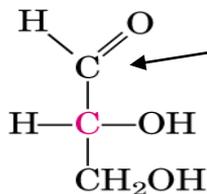


A e B – diastereoisómeros ou diasterómeros

C e D – enantiómeros

## Tetroses: adicionando outro carbono para formar uma tetrose

### Three carbons



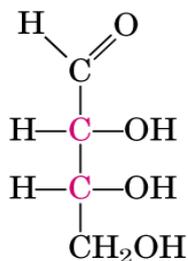
D-Glyceraldehyde

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

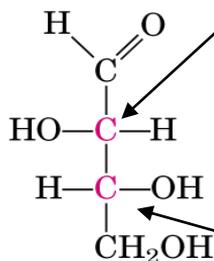
Outros grupos "se movem para baixo"

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



D-Erythrose



D-Threose

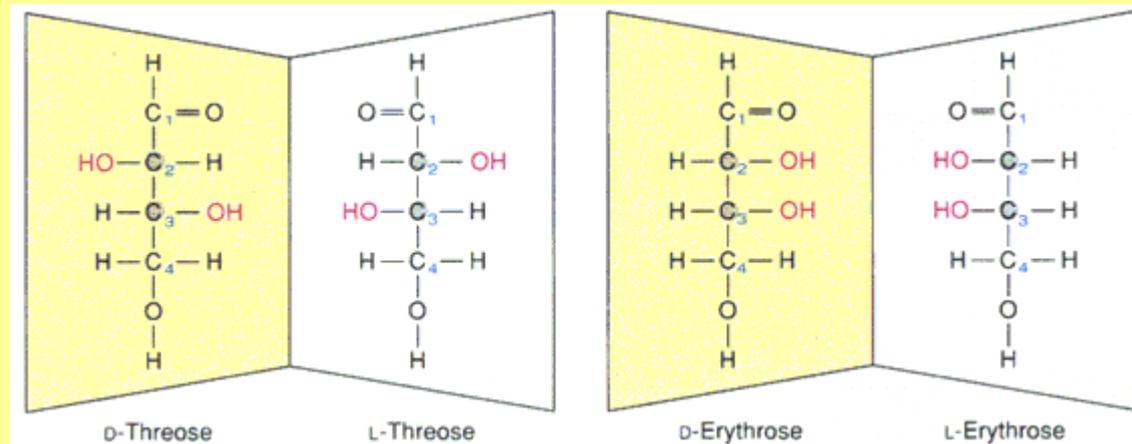
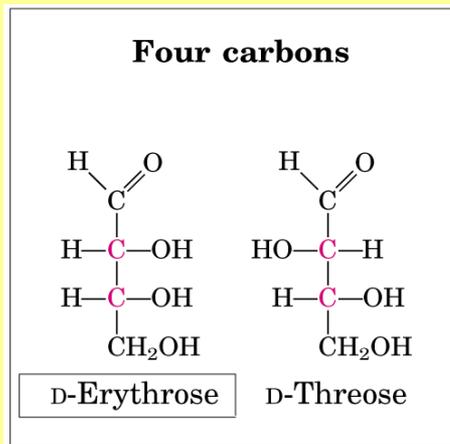
O grupo CHOH que foi adicionado (e é agora o carbono número dois) tem dois arranjos espaciais diferentes

Estes dois arranjos diferentes são designados eritrose e threose

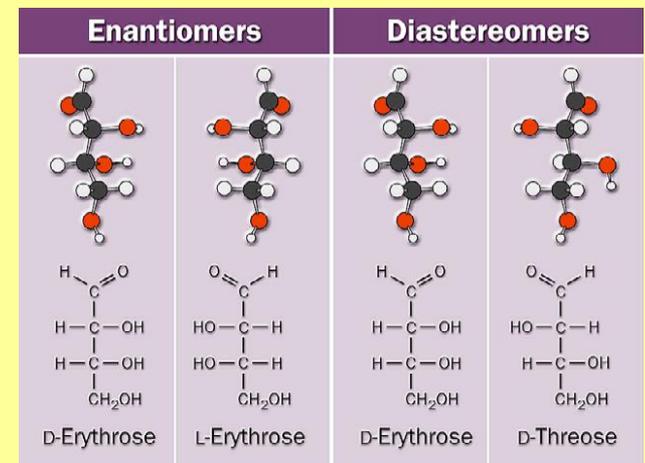
A designação D ou L refere-se ao carbono quiral mais afastado do grupo carbonila; (que é o carbono 3 nas aldotetroses mostradas): assim eritrose e treose têm a designação D

**Tetroses (CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>  
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)**

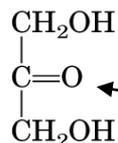


- aldotetroses tem dois carbonos quirais (# 2 e # 3) e, portanto, têm quatro stereoisomers
- dois diastereoisômeros (D-threose e D-eritrose não são imagens especulares um do outro)
- D-threose tem uma imagem especular (L-threose) e são enantiômeros uns dos outros
- D-eritrose também tem uma imagem especular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



**Tetroses (CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>  
têm um carbono quiral na forma cetose**

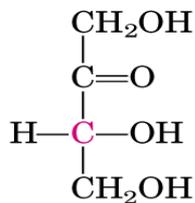
Three carbons



Dihydroxyacetone

O novo carbono é adicionado abaixo da carbonila

Four carbons



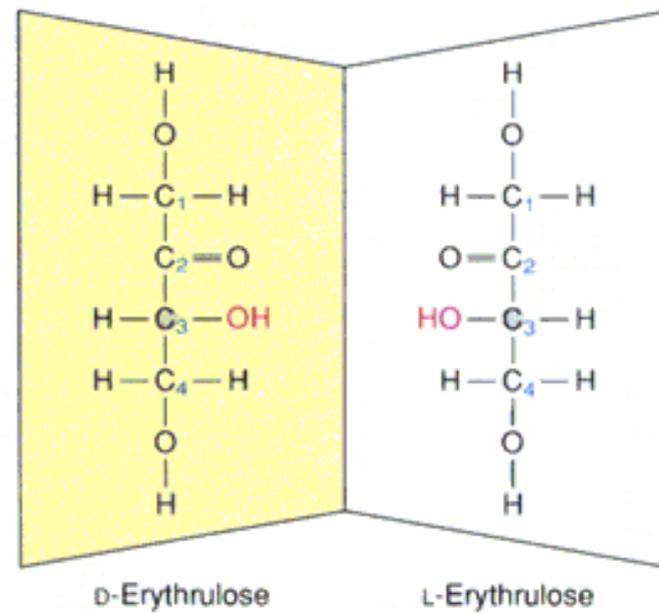
D-Erythrulose

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

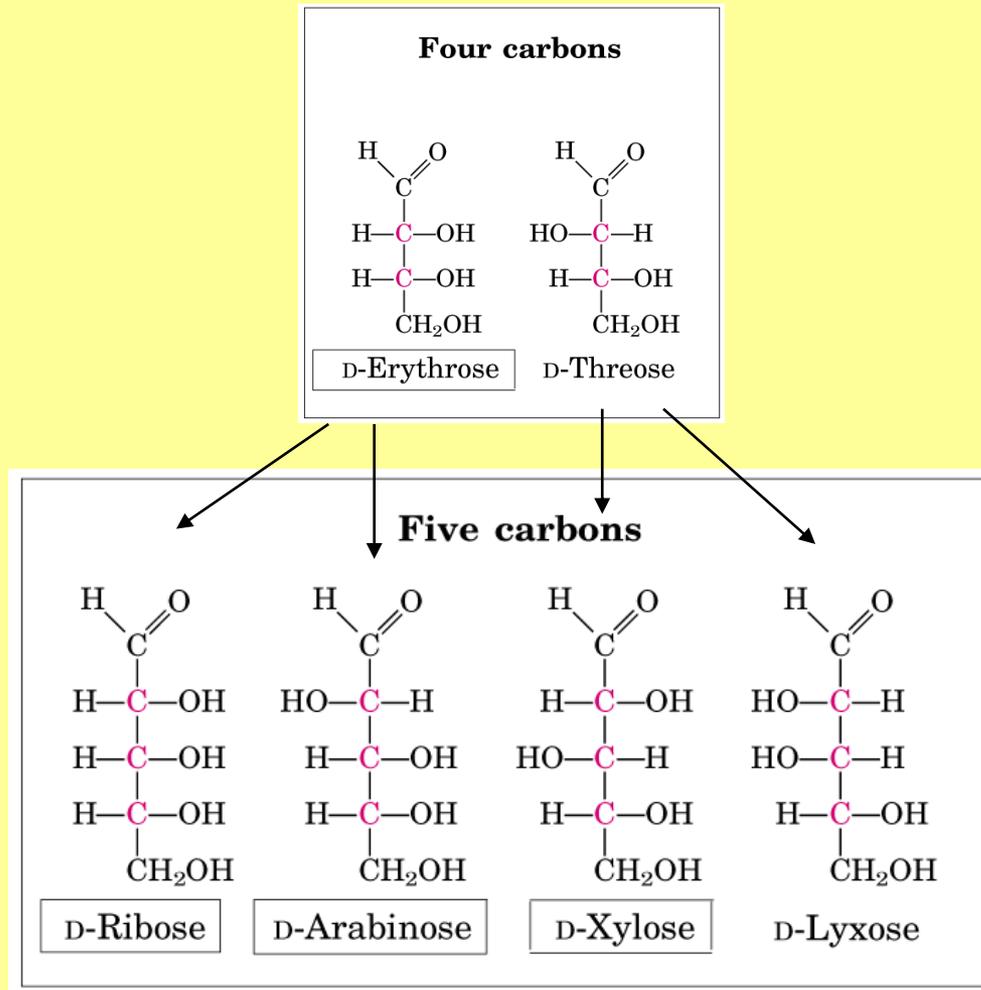
E agora há um carbono quiral (número 3 - o carbono que foi adicionado)

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

dois enantiômeros: estereoisômeros com duas imagens especulares não sobreponíveis

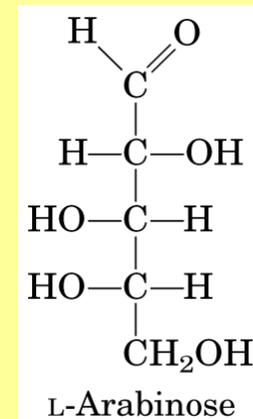


# Pentoses: 5 carbonos - aldopentoses tem três centros quirais



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

**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**

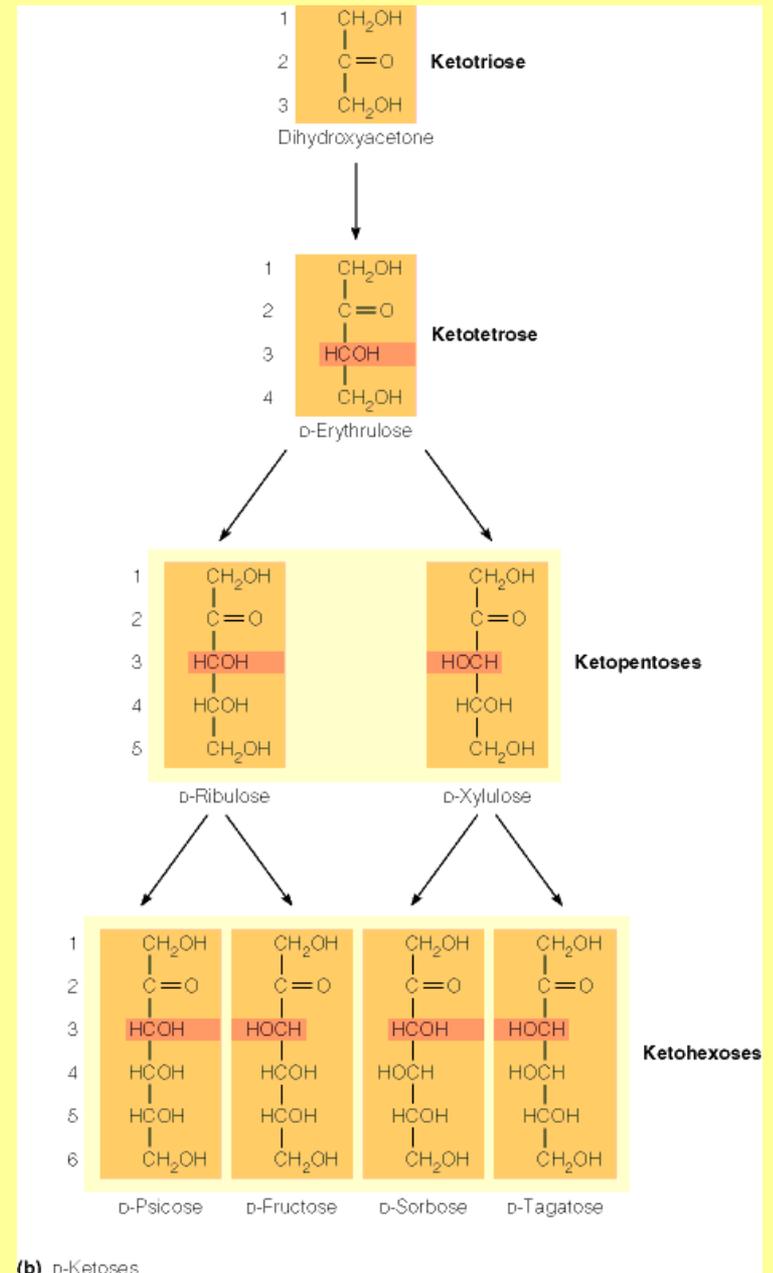
**D-D e L-L são diasterioisômeros  
(eles não são imagens especulares)**

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

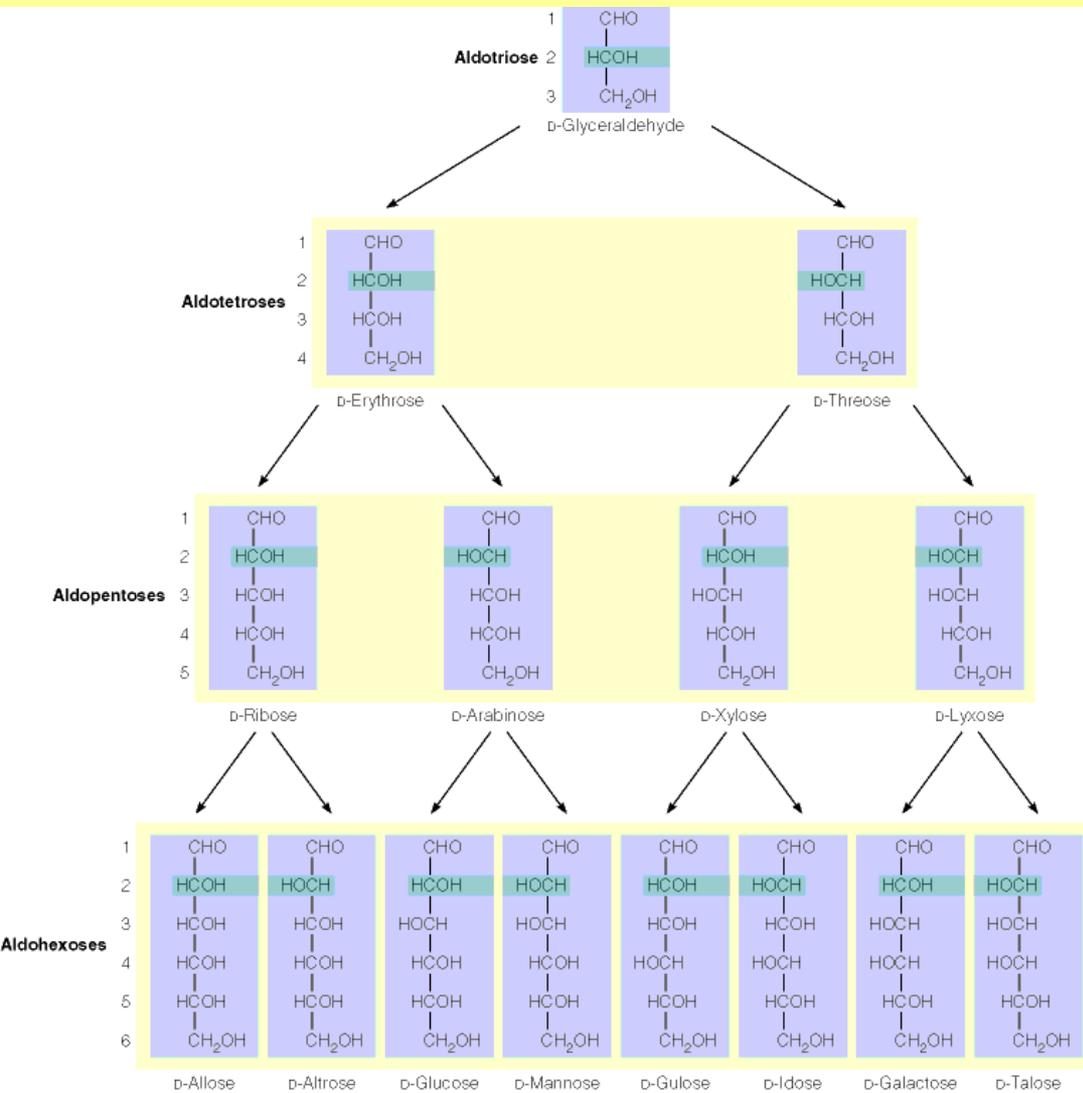
Em geral: uma molécula  
com  $n$  centros quirais terá estereoisômeros  $2^n$   
(ie: duas possibilidades em cada centro quiral)

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

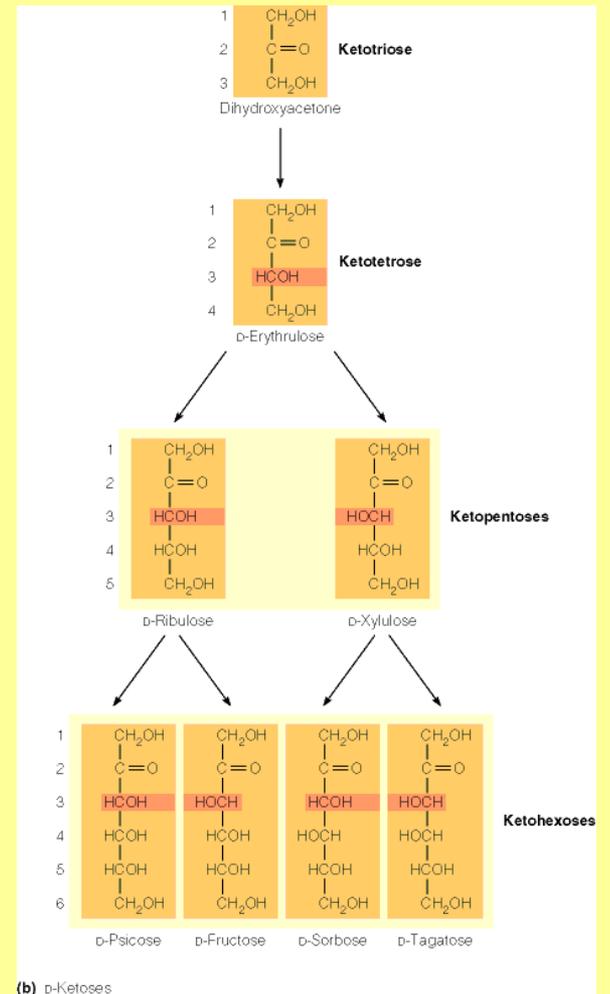
exemplo: 3 centros quirais que seria de  
esperar  $2^3$  ou oito estereoisômeros



# Hexoses – 6 carbonos



(a) D-Aldoses



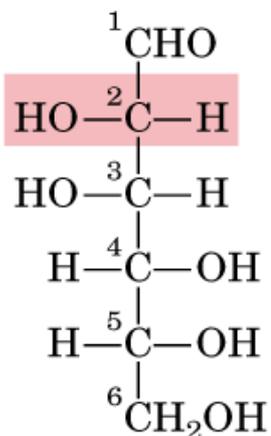
(b) D-Ketoses

**Q: quantos centros quirais uma aldohexose tem?**

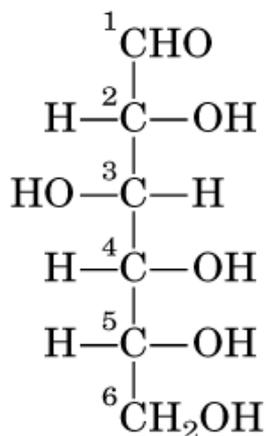
**R: 4 (carbonos 2, 3, 4, 5)**

**e  $2^4 = 16$  estereoisômeros**

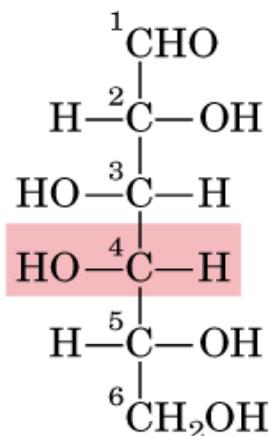
# Epímeros



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-manose são diastereoisomers (eles não são imagens especulares), mas eles diferem em estereoquímica apenas acerca de C-2, assim são um subconjunto de diastereoisómeros**

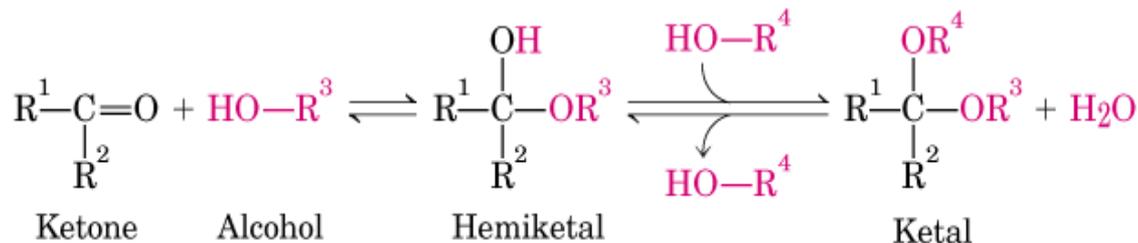
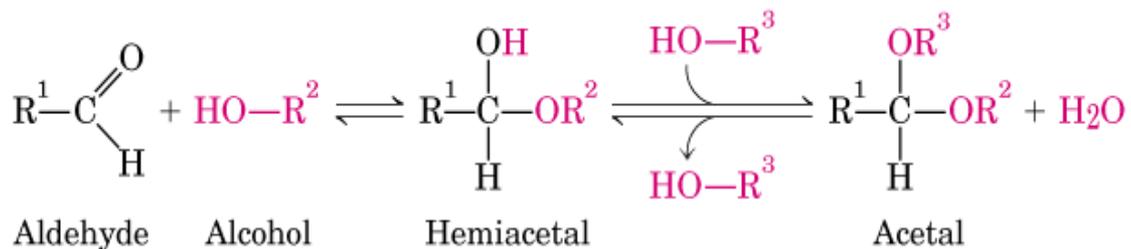
D-glicose e D-galactose diferem em estereoquímica apenas acerca de C-4

**D-manose e D-galactose São epímeros uns dos outros?**

## Estruturas anel de pentoses e hexoses

Em soluções aquosas, aldotetroses 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 hemiacetal

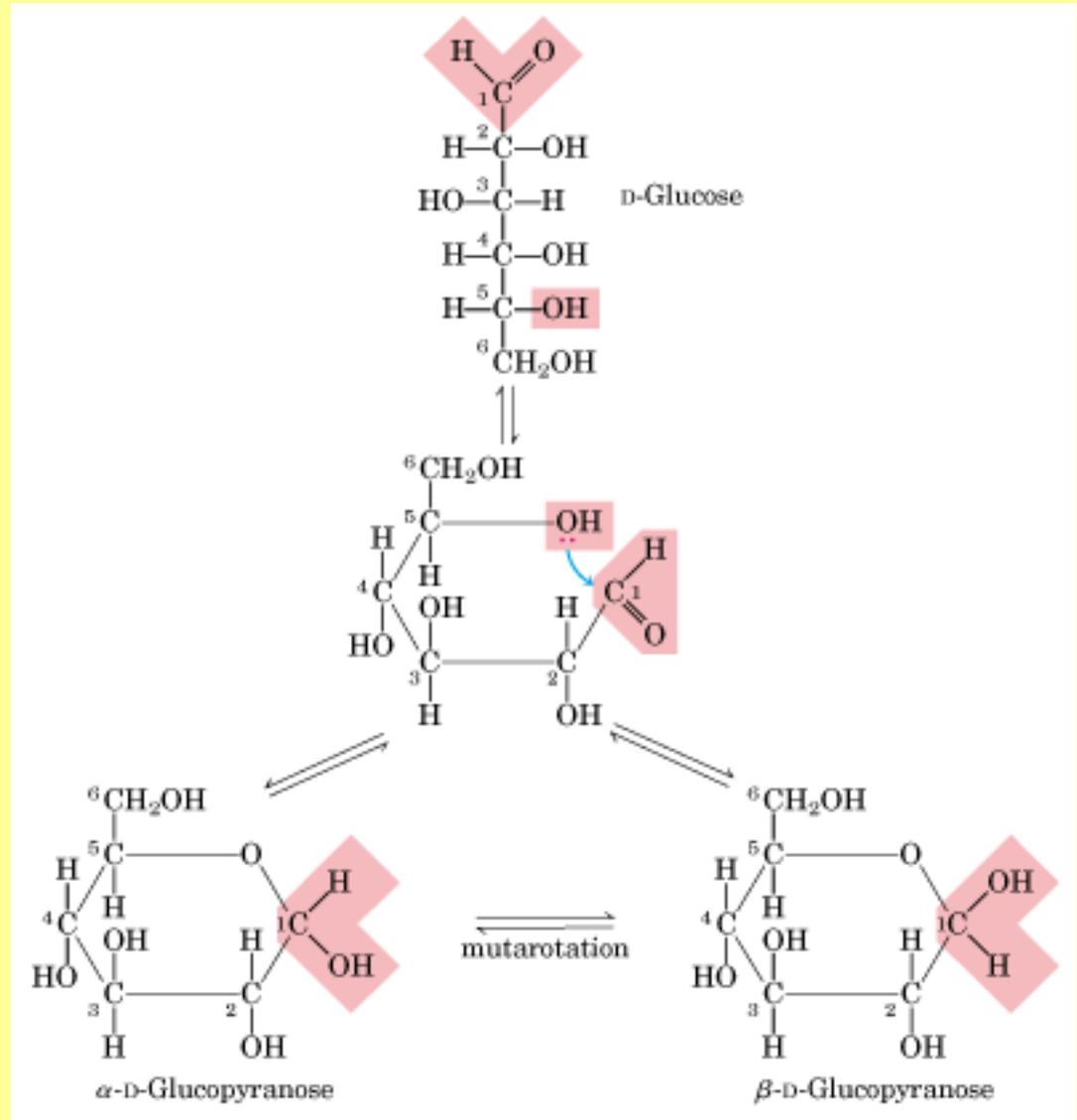
Substituição de uma segunda molécula de álcool produz um acetal ou cetal

**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.

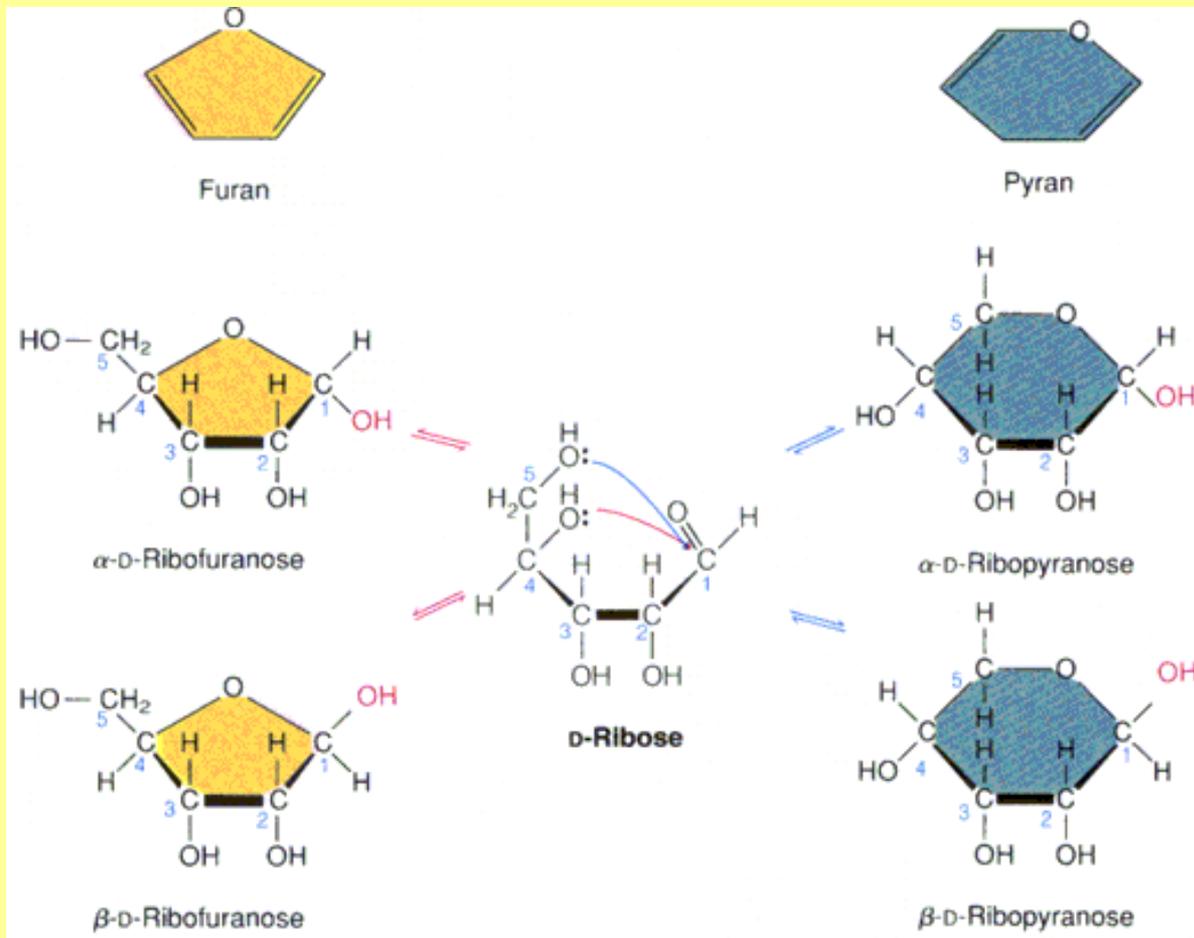
**Estes estereoisômeros são designados como  $\alpha$  - ou  $\beta$  - anômeros que diferem apenas na estereoquímica em torno do carbono hemiacetal**

**mutarotação :  
a interconversão de  
anômeros  $\alpha$  e  $\beta$**



# Formação da estrutura do anel por uma pentose

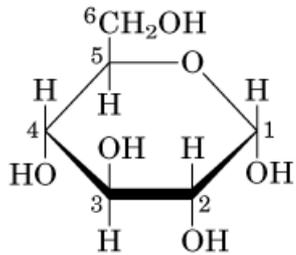
C-1 oxigênio  
e hidroxila C-4



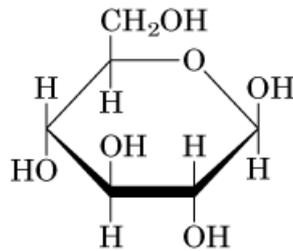
C-1 oxigênio  
e hidroxila C-5

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

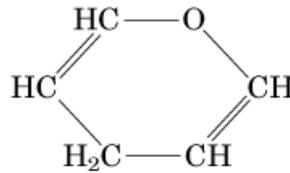
# Pyranoses and furanoses



$\alpha$ -D-Glucopyranose

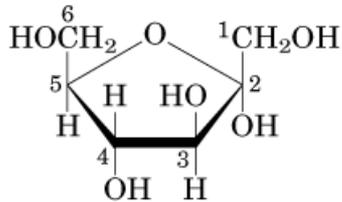


$\beta$ -D-Glucopyranose

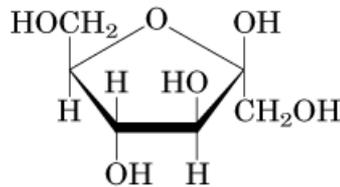


Pyran

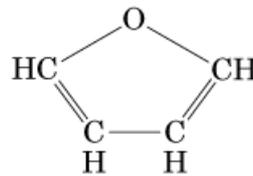
**Pyranoses**  
**= anéis de 5 carbonos**



$\alpha$ -D-Fructofuranose

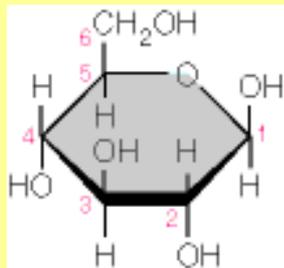


$\beta$ -D-Fructofuranose

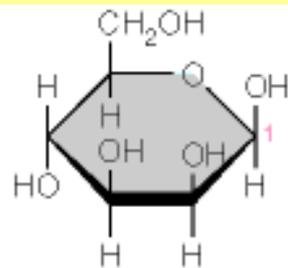


Furan

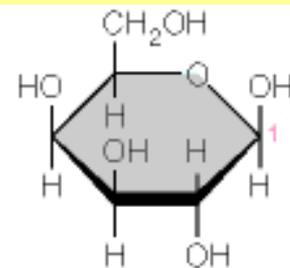
**Furanoses**  
**= anéis de 4 carbonos**



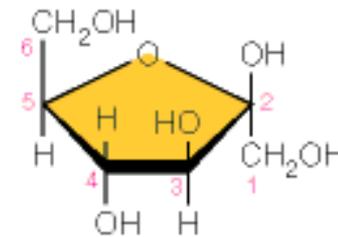
$\beta$ -D-Glucopyranose



$\beta$ -D-Mannopyranose



$\beta$ -D-Galactopyranose



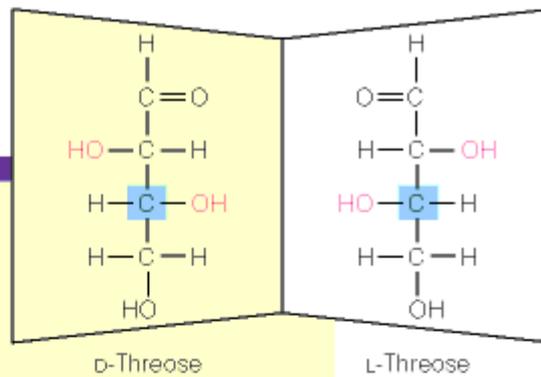
$\beta$ -D-Fructofuranose

**As 4 hexoses mais comuns**

### Enantiomers

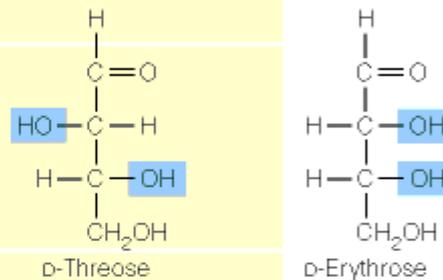
Stereoisomers that are mirror images of one another

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



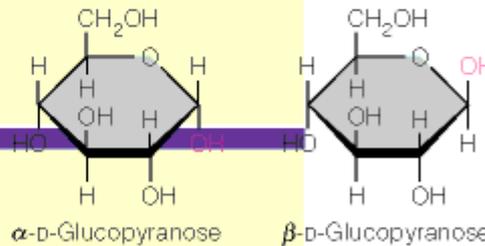
### Diastereomers

Stereoisomers that are not mirror images of one another



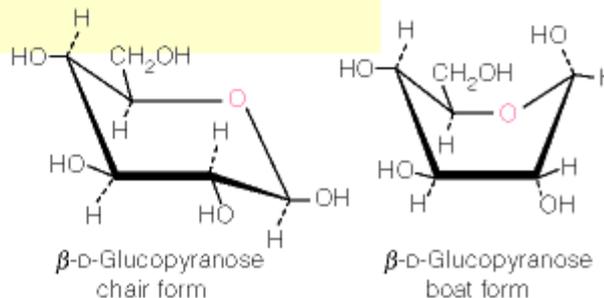
### Anomers

Stereoisomers that differ in configuration at the anomeric carbon



### Conformational isomers

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

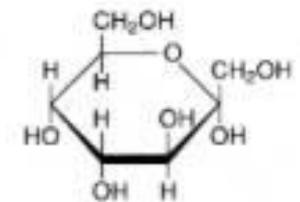


Monossacarídeos com mais de seis carbonos

heptoses (7 carbonos)

octoses (8 carbonos)

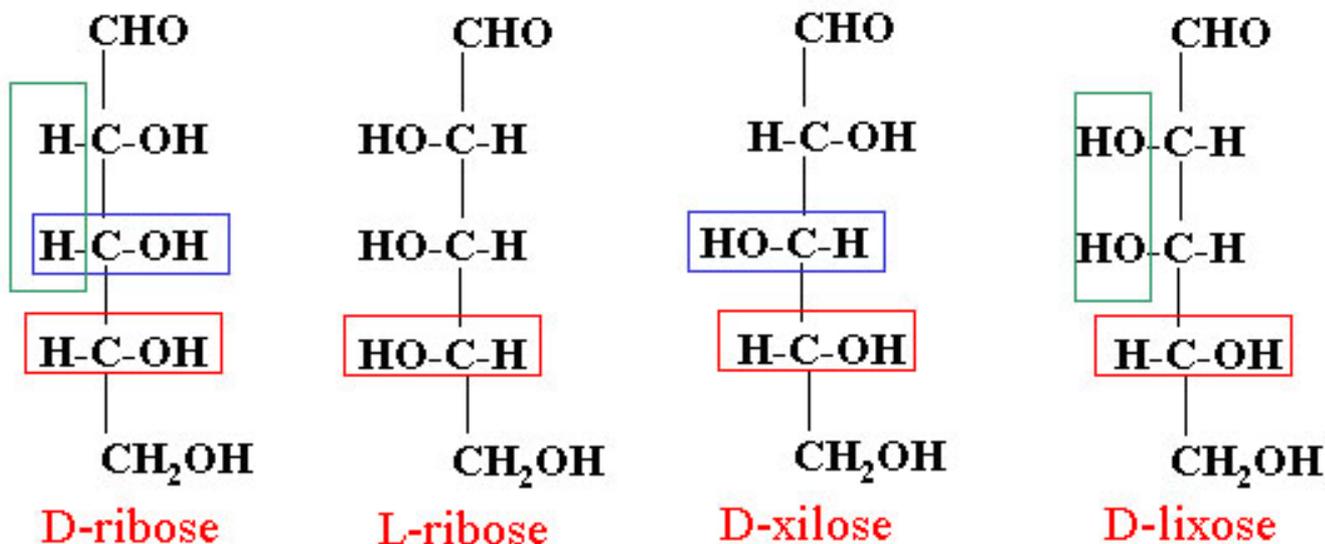
Existem na natureza uma heptose (sedoepulose) desempenha um papel importante na fixação de  $\text{CO}_2$  na fotossíntese



$\alpha$ -D-Sedoheptulopyranose

# Estereoisômeros / enantiômeros / diastereoisômeros / epímeros / anômeros

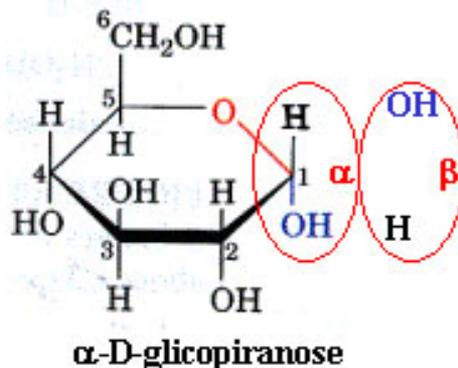
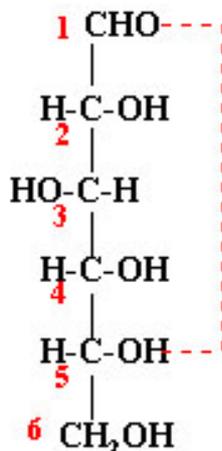
Possíveis estereoisômeros  $2^n$ ;  $n$  = numero dos centros chirais



**Enantiomeros:** todos os centros chirais diferentes

**Epímeros:** apenas um centro chiral diferente

**Diastereomer** (qualquer par de estereoisomeros que não são enantiomeros)



**Anômeros**

Monosaccharides	Natural Occurrence	Physiological Role <sup>a</sup>
<b>Trioses</b>		
Glyceraldehyde	Widespread (as phosphate)	The 3-phosphate is an intermediate in glycolysis
Dihydroxyacetone	Widespread (as phosphate)	The 1-phosphate is an intermediate in glycolysis
<b>Tetroses</b>		
D-Erythrose	Widespread	The 4-phosphate is an intermediate in carbohydrate metabolism
<b>Pentoses</b>		
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
<b>Hexoses</b>		
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)
<b>Heptoses</b>		
D-Sedoheptulose	Many plants	Intermediate in Calvin cycle in photosynthesis and pentose phosphate pathway

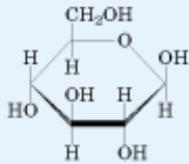
<sup>a</sup>Some of these monosaccharides have additional roles that are not listed.

# Derivados dos monossacarídeos

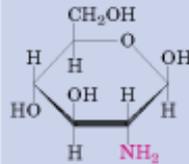
monossacarídeos carregam um número de grupos hidroxila (OH), a onde

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

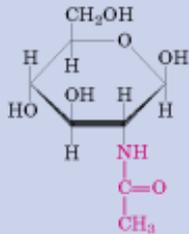
## Glucose family



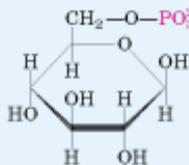
$\beta$ -D-Glucose



$\beta$ -D-Glucosamine



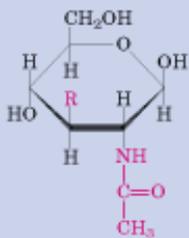
N-Acetyl- $\beta$ -D-glucosamine



$\beta$ -D-Glucose 6-phosphate

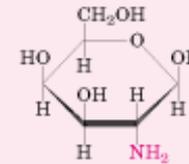


Muramic acid



N-Acetylmuramic acid

## Amino sugars

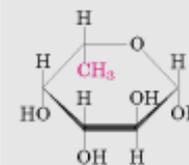


$\beta$ -D-Galactosamine

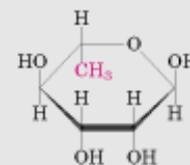


$\beta$ -D-Mannosamine

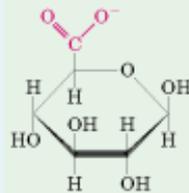
## Deoxy sugars



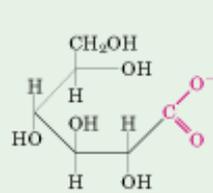
$\beta$ -L-Fucose



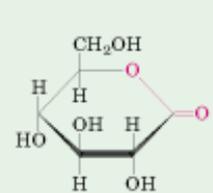
$\alpha$ -L-Rhamnose



$\beta$ -D-Glucuronate

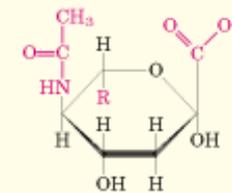


D-Gluconate



D-Glucono- $\delta$ -lactone

## Acidic sugars



N-Acetylneuraminic acid  
(sialic acid)

## Ésteres de fosfato

Name	Structure	$\Delta G^{o'}$ (kJ/mol)	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
D-Glyceraldehyde-3-phosphate		~-12	2.10	6.75
$\beta$ -D-Glucose-1-phosphate		-20.9	1.10	6.13
$\beta$ -D-Glucose-6-phosphate		-13.8	0.94	6.11
$\alpha$ -D-Fructose-6-phosphate		-13.8	0.97	6.11

<sup>o</sup>Free energy of hydrolysis at pH 7.0 and 37°C.

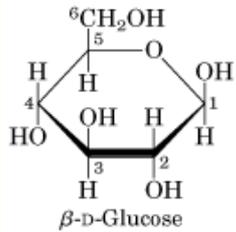
**Ésteres de fosfato dos monossacarídeos são os principais participantes em muitas vias metabólicas:**

**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.**

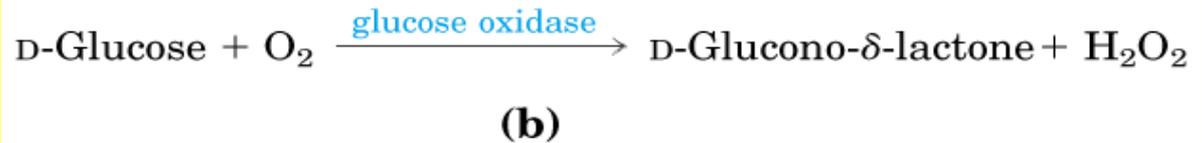
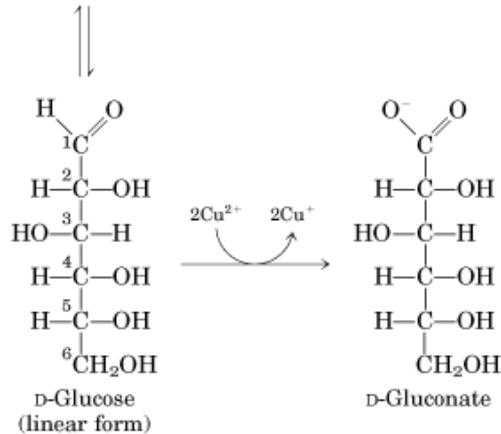
**Mas, uma vez que a hidrólise dos ésteres de fosfato de açúcares é termodinamicamente favorável, estes derivados atuam como compostos "ativados" em muitas reações metabólicas.**

## 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 ácido aldônico (um ácido de açúcar)

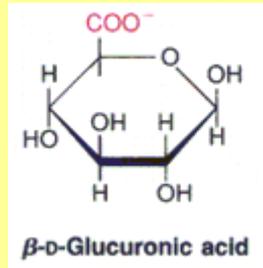
a produção de um precipitado vermelho de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um teste de açúcar clássico e foi usado no passado para testar o excesso de açúcar na urina das pessoas com diabetes (um teste mais sensível agora usa glicose oxidase)



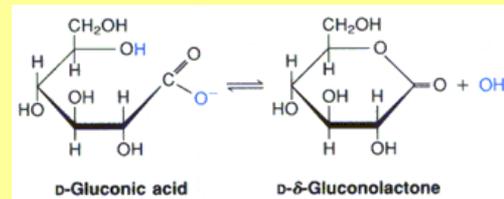
Glicose e outros carboidratos que são capazes de reduzir os íons férrico ou cúprico são chamados AÇÚCARES REDUTORES

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

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



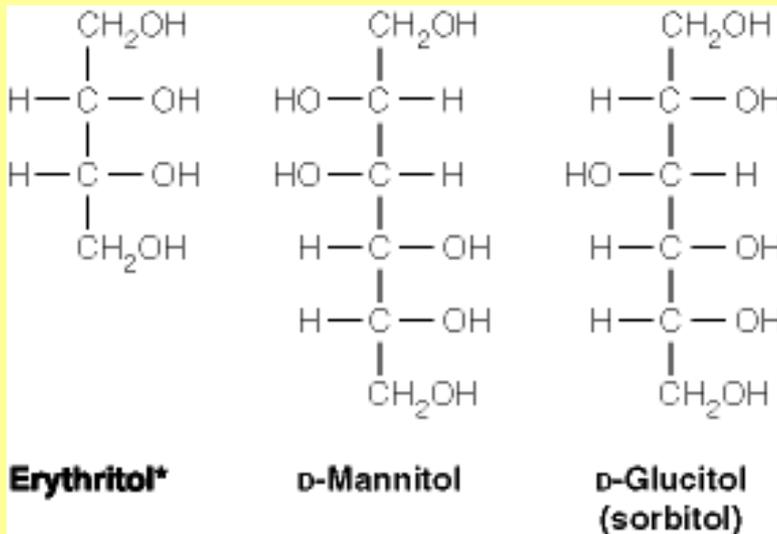
Estes são encontrados em alguns polissacarídeos que ocorrem naturalmente



## ALDITOLS (açúcares álcoois)

resultado da redução leve do grupo carbonila em um açúcar

alditols são açúcares lineares que não pode ciclar

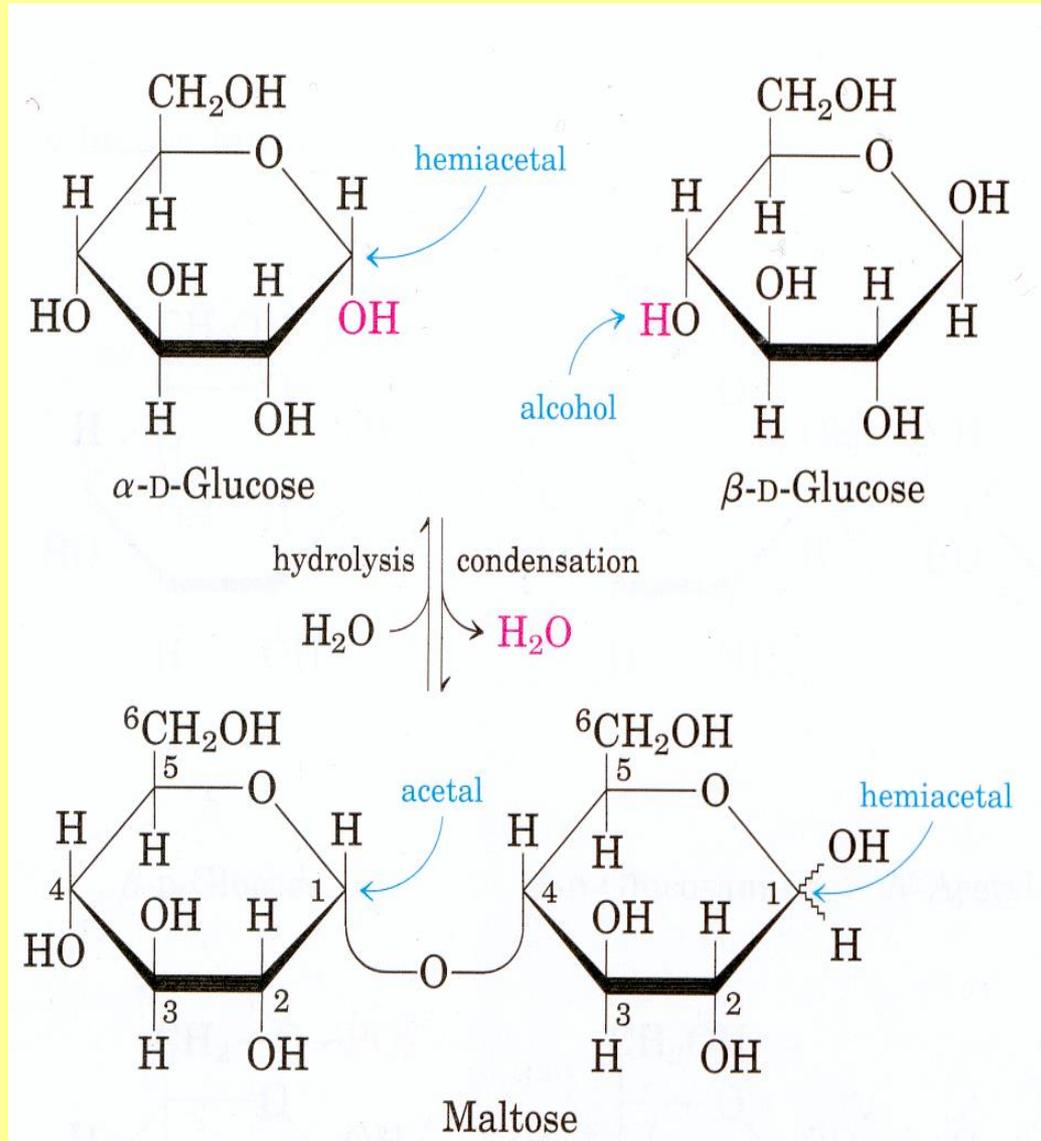


**exemplo: D-glucitol (sorbitol)**

**- 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

## 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**

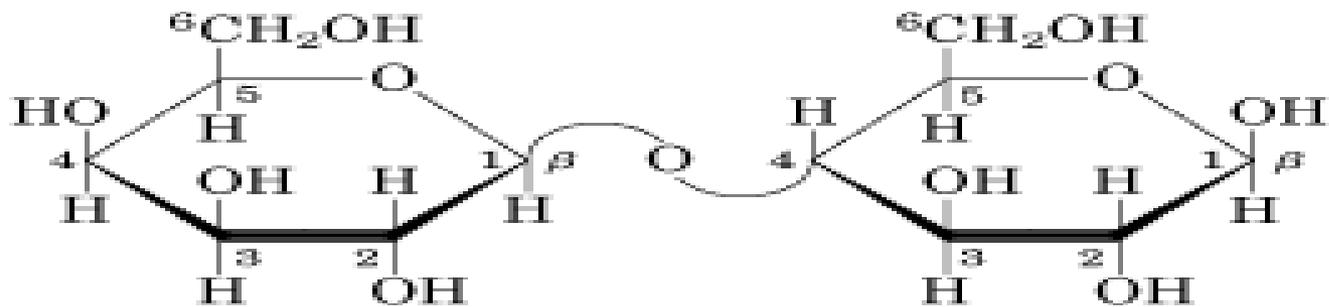
Quando é o carbono anomérico que participa de uma ligação glicosídica não pode mais mutarrotacionar e a ligação é em uma **posição fixa**

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

**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**

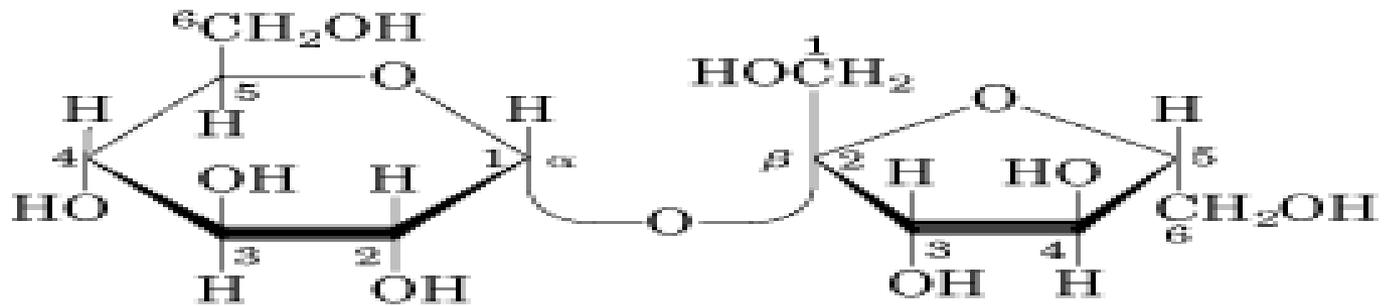
$\beta 1 - 4$



Lactose ( $\beta$  form)

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

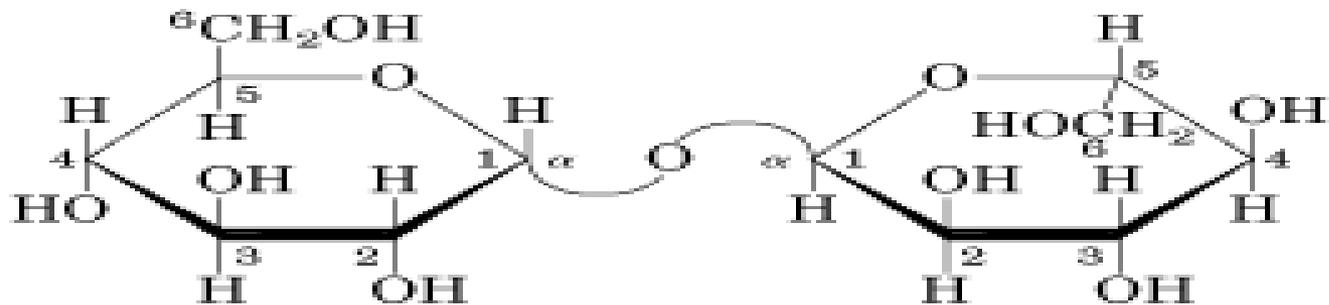
$\alpha 1 - \beta 2$



Sucrose

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

$\alpha 1 - \alpha 1$



Trehalose

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

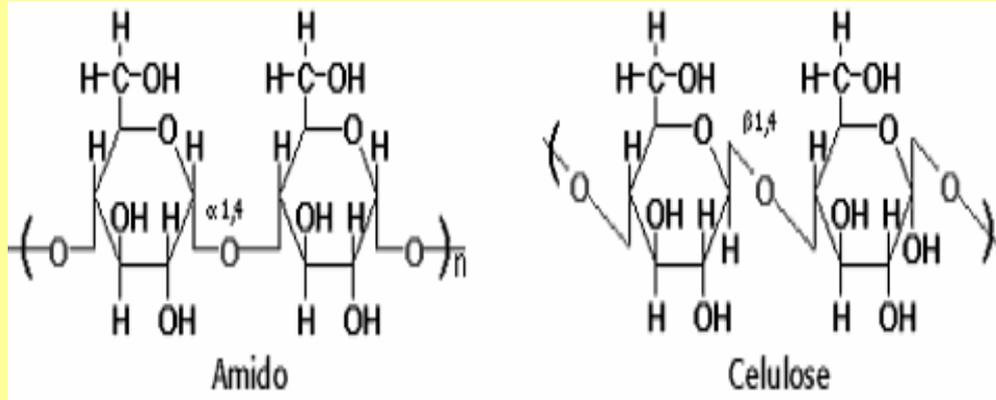


## Polissacarídeos

- 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

- Constituídos por mais de 10 unidades de monossacarídeos
- Formados pela ligação de moléculas de glicose, variando na conformação/ligação química.



# Polissacarídeos:

## Heteropolysaccharides

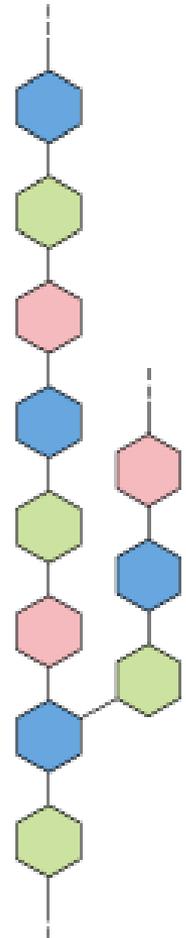
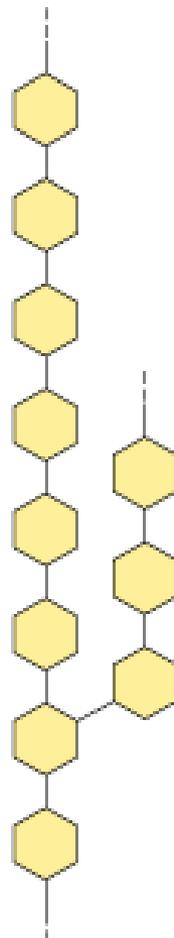
### Homopolysaccharides

Two monomer types,  
unbranched

Multiple monomer types,  
branched

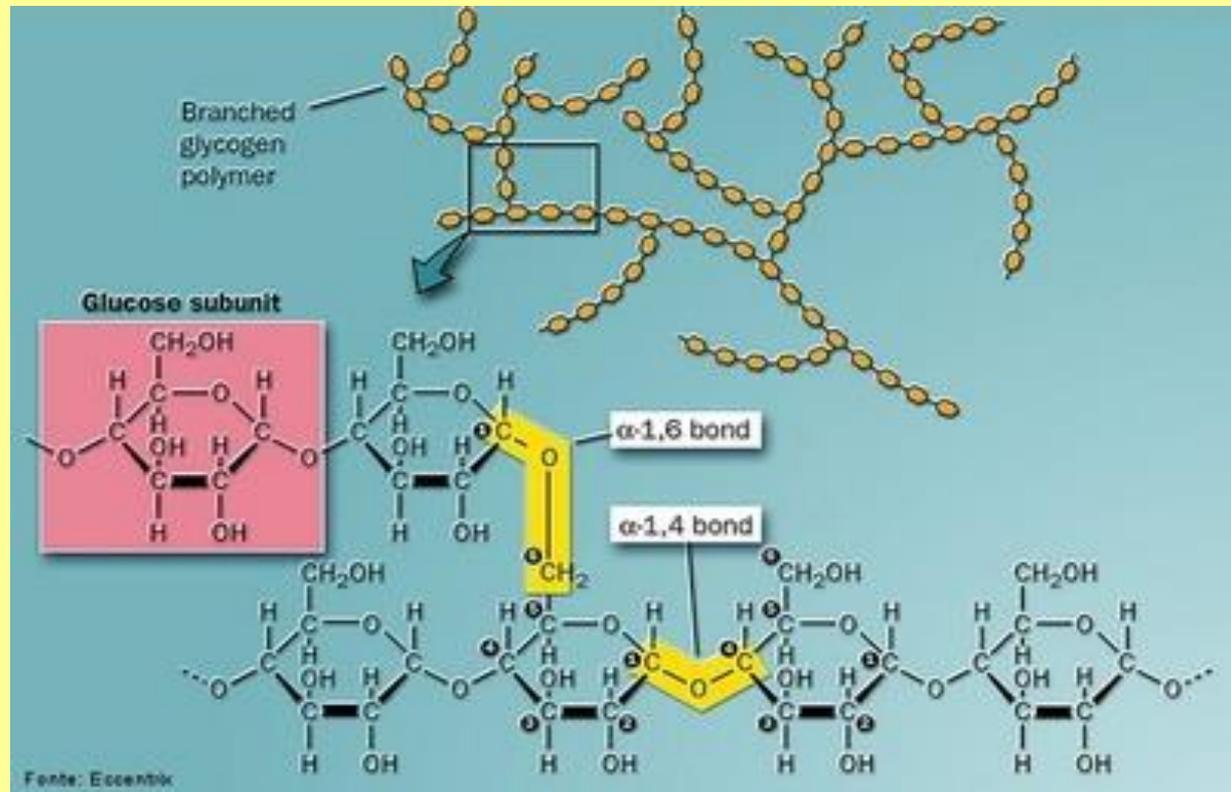
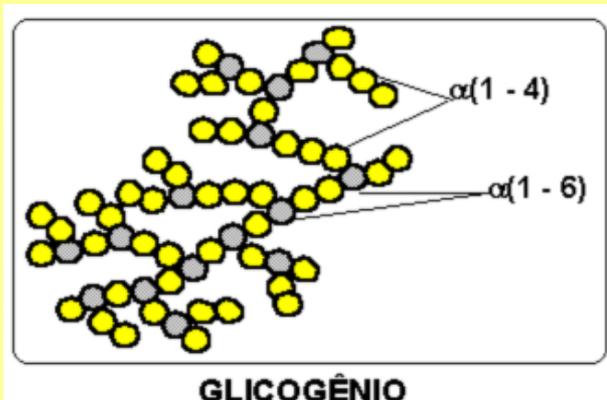
Unbranched

Branched



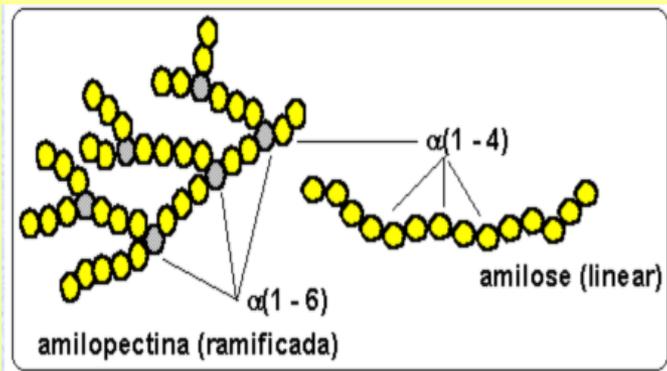
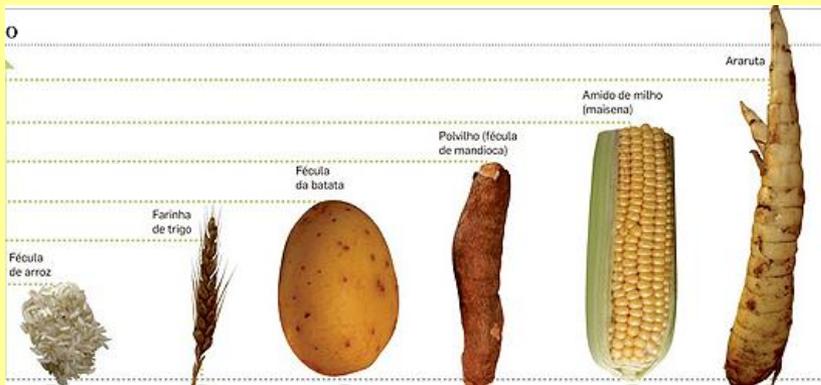
# Polissacarídeos

- Glicogênio (cadeia ramificada): reserva de energia em animais.  
Hidrolisado à glicose;

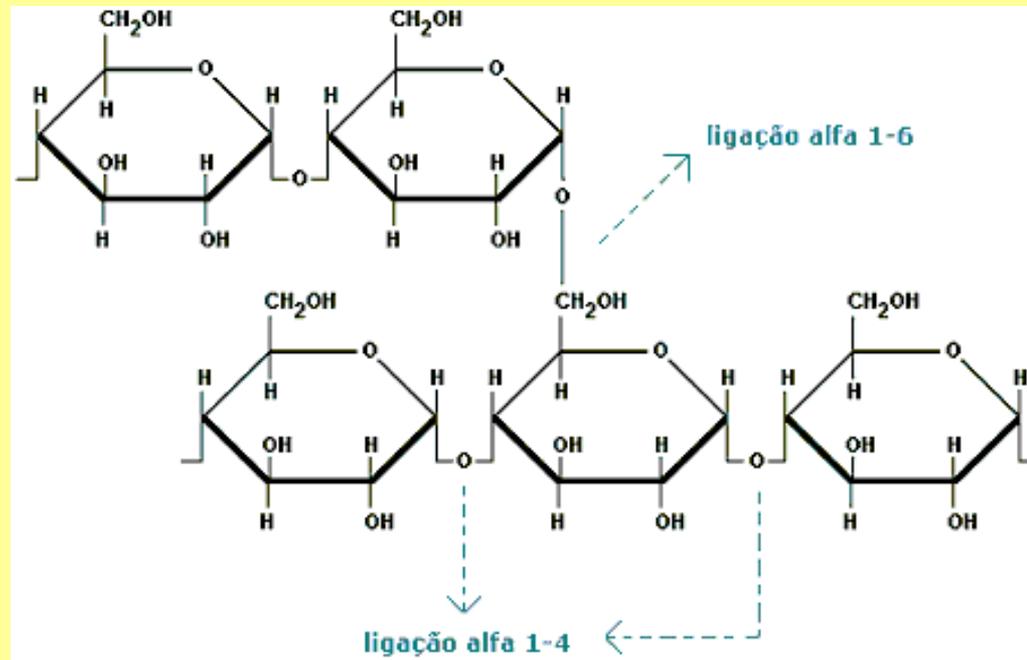


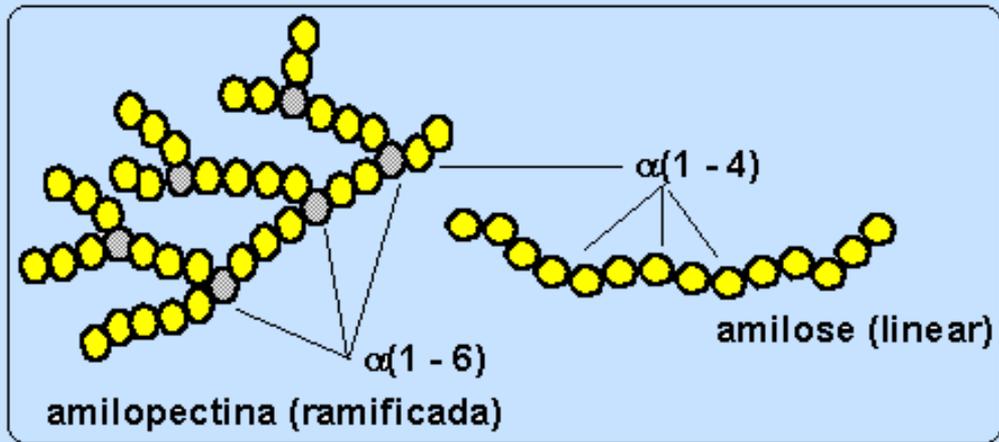
# Polissacarídeos

\* \* Amido (cadeia ramificada): reserva de energia em vegetais.  
Hidrolisado à maltose e glicose;



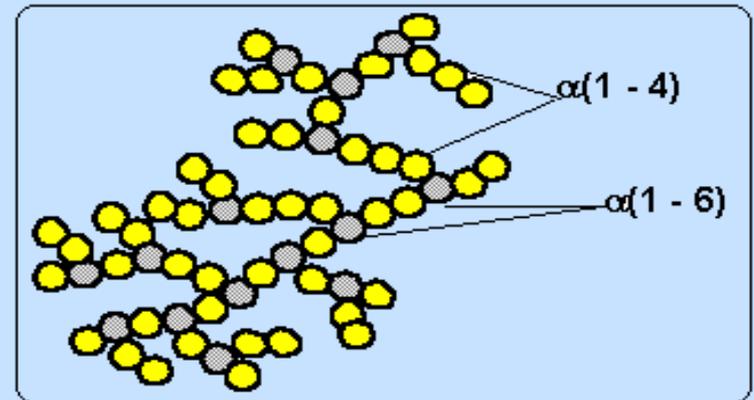
AMIDO





### AMIDO

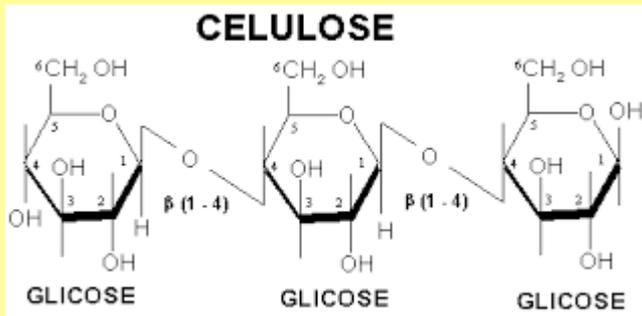
As figuras mostram as ligações glicosídicas e sua relação com a formação de estruturas ramificadas.



### GLICOGÊNIO

# Polissacarídeos

- \* Celulose (polímeros de glicose-cadeia linear): estrutura para células vegetais, para humano, valor estrutural e não nutricional.



## Celulose (polímeros de glicose-cadeia linear):

