Instituto de Química – USP

QFL 0450

Química Geral e Orgânica para Biomedicina

Estrutura de carboidratos

Carboidratos

- Mais da metade de todo carbono no planeta Terra está armazenado na forma de carboidratos.
- Amido, celulose e quitina
- A cada ano a fotossíntese converte mais de 100 bilhões de toneladas de CO_2 e H_2O em celulose e outros produtos vegetais
- A principal função dos carboidratos da dieta é servir como fonte de energia e fornecer elementos de construção para a síntese de outros compostos
- Com exceção do ácido ascórbico, os carboidratos não são essenciais à dieta- podem ser sintetizados através da gliconeogênese.

Metabolismo - Atividade celular dirigida e coordenada com as principais funções:

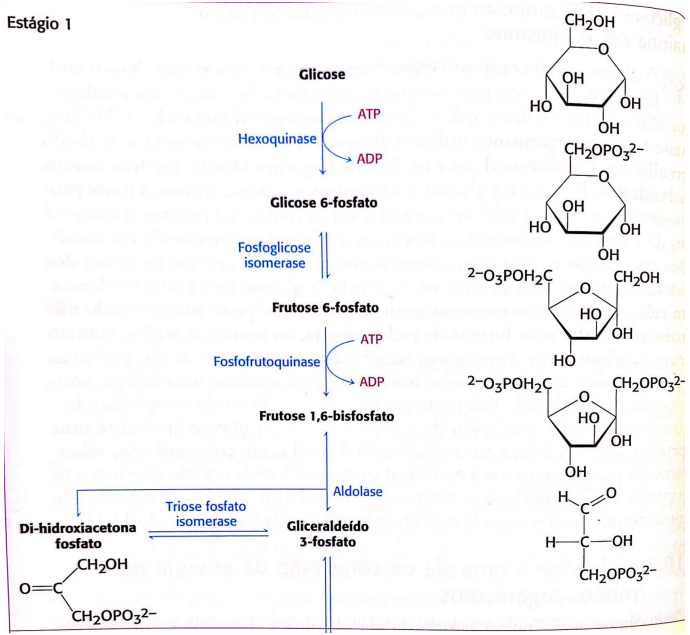
1-Obter energia química

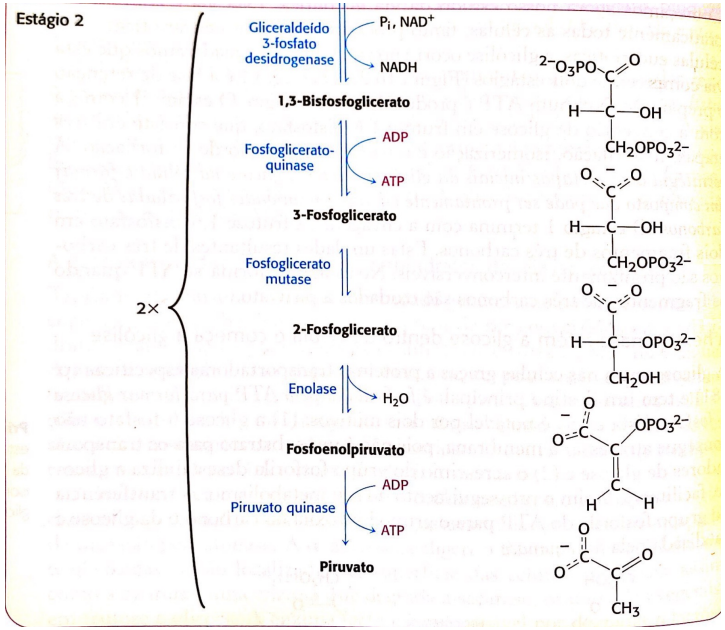
2-Converter as moléculas dos nutrientes em moléculas características da célula

3-Polimerizar precursores monoméricos em proteínas, ácidos nucléicos, lipídios, polissacarídeos e outros

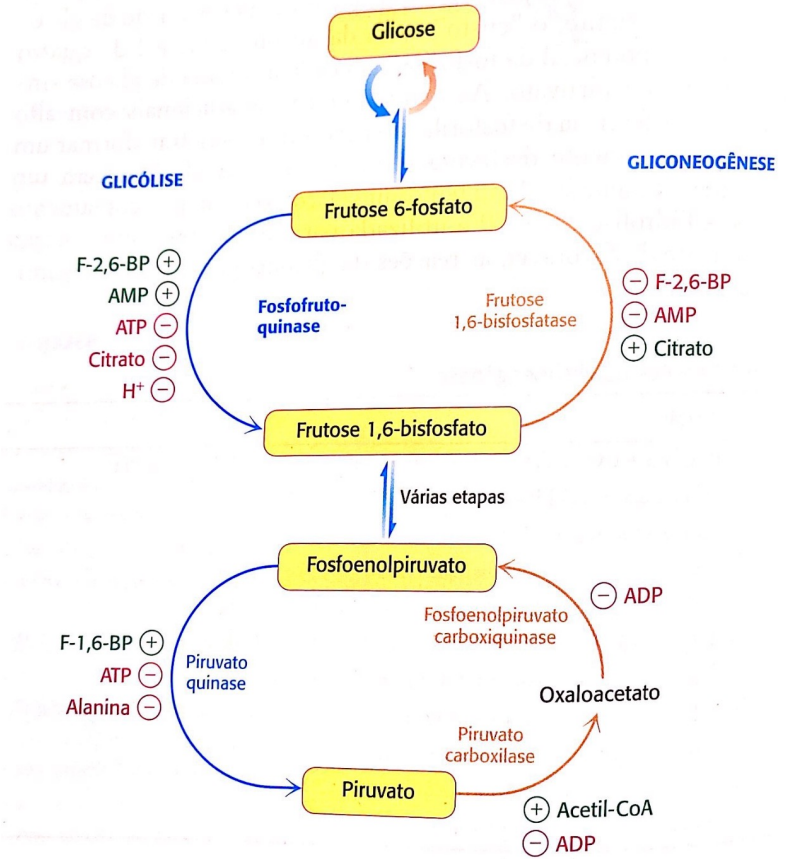
4-Sintetizar e degradar as biomoléculas necessárias

Glicólise

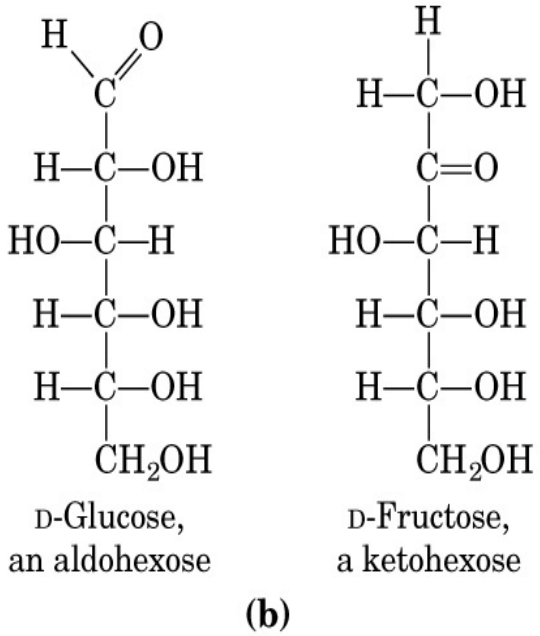

Estágio 1
Glicose
Hexoquinase
ATP
ADP
Glicose 6-fosfato
Fosfoglicose isomerase
Frutose 6-fosfato
Fosfofrutoquinase
ATP
ADP
Frutose 1,6-bisfosfato
Aldolase
Triose fosfato isomerase
Di-hidroxiacetona fosfato
Gliceraldeído 3-fosfato


Estágio 2
2×
Gliceraldeído 3-fosfato desidrogenase
Pi, NAD+
NADH
1,3-Bisfosfoglicerato
Fosfoglicerato-quinase
ADP
ATP
3-Fosfoglicerato
Fosfoglicerato mutase
2-Fosfoglicerato
Enolase
H2O
Fosfoenolpiruvato
Piruvato quinase
ADP
ATP
Piruvato

Gliconeogênese



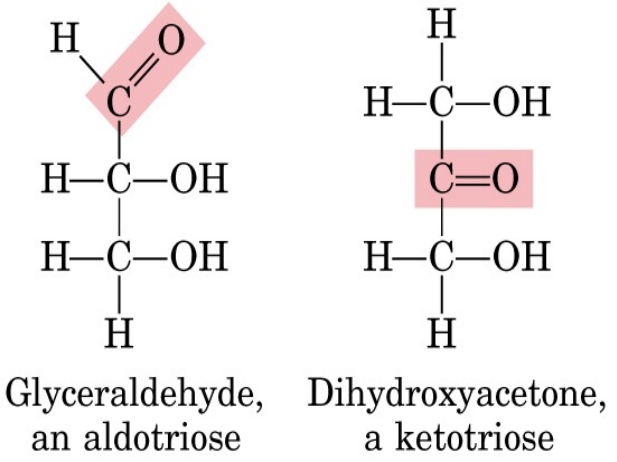
- Poliidroxialdeídos e poliidroxicetonas.
- São assim chamados porque geralmente têm a fórmula empírica $(CH_2O)_n$, alguns contêm nitrogênio, fósforo, enxofre
- Incluem amidos, celulose e açúcares como a glicose (um aldeído) e a frutose (cetona, açúcar das frutas).
- Carboidratos com sabor doce como sacarose, glicose, frutose, são chamados açúcares
- Os carboidratos têm muitos grupos OH e formam numerosas ligações de hidrogênio entre eles e com a água.



Carboidratos

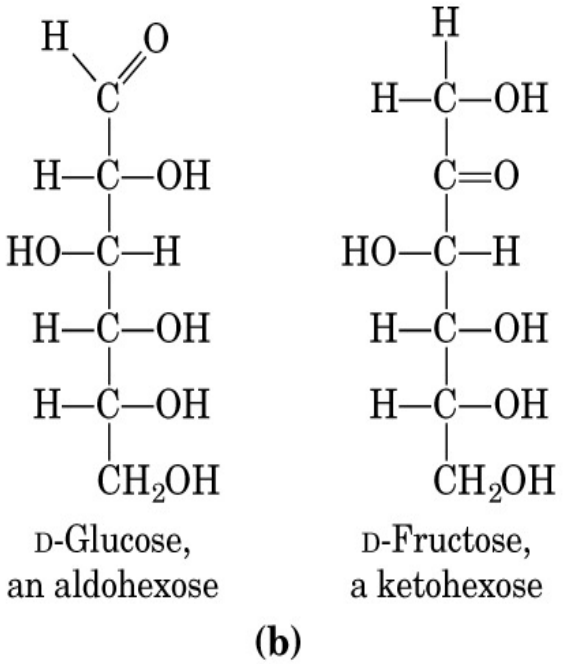
Monossacarídeo mais simples

Trioses



Isômeros

Hexoses



Cadeia carbonada não ramificada: Ligações C-C simples

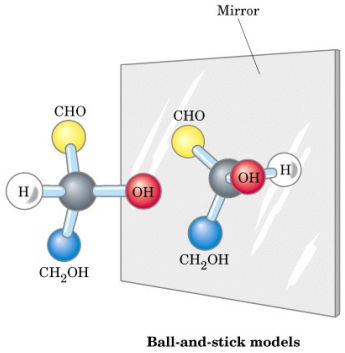
1 carbono ligado ao oxigênio através de dupla ligação (grupo carbonila)

Na extremidade: aldeído Outra posição: cetona

Classes principais de carboidratos

- Monossacarídeos ou simplesmente açúcares (glicose)
- Oligossacarídeos- cadeias pequenas ou resíduos, exemplo: dissacarídeos (sacarose, o açúcar da cana)
- Polissacarídeos: + de 20 unidades de monossacarídeos (celulose, glicogênio)

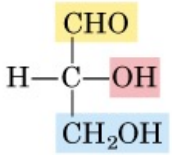
MONOSSACARÍDEOS
possuem centro assimétrico



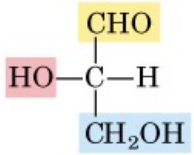
Ball-and-stick models

São opticamente ativos

(R)



D-Glyceraldehyde



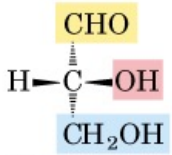
L-Glyceraldehyde

(S)

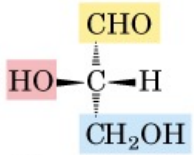
Fischer projection formulas

Molécula com n centro quiral:
2^n estereoisomeros

Estereoisômeros são divididos em dois grupos que diferem na configuração do centro quiral mais distante do grupo carbonila:
D isômeros e L isômeros



D-Glyceraldehyde



L-Glyceraldehyde

Perspective formulas

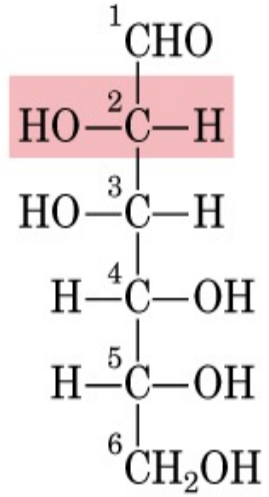
n centros quirais = 2^n estereisômeros

≠ açúcares

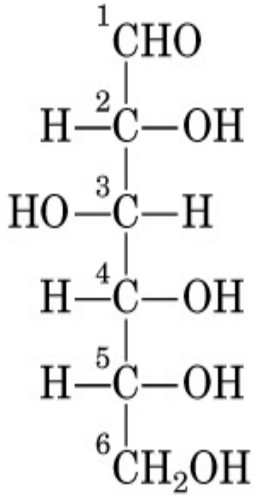
$\Rightarrow$ ≠ configuração de um único átomo de carbono

$\Rightarrow$ EPÍMEROS

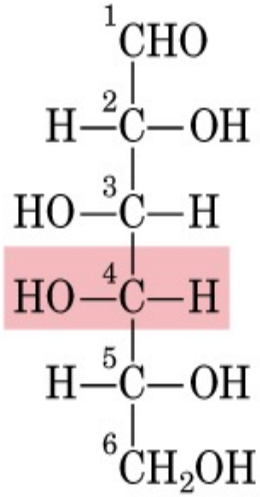
Quando 2 açúcares diferem na configuração de apenas um átomo de carbono



D-Mannose
(epimer at C-2)



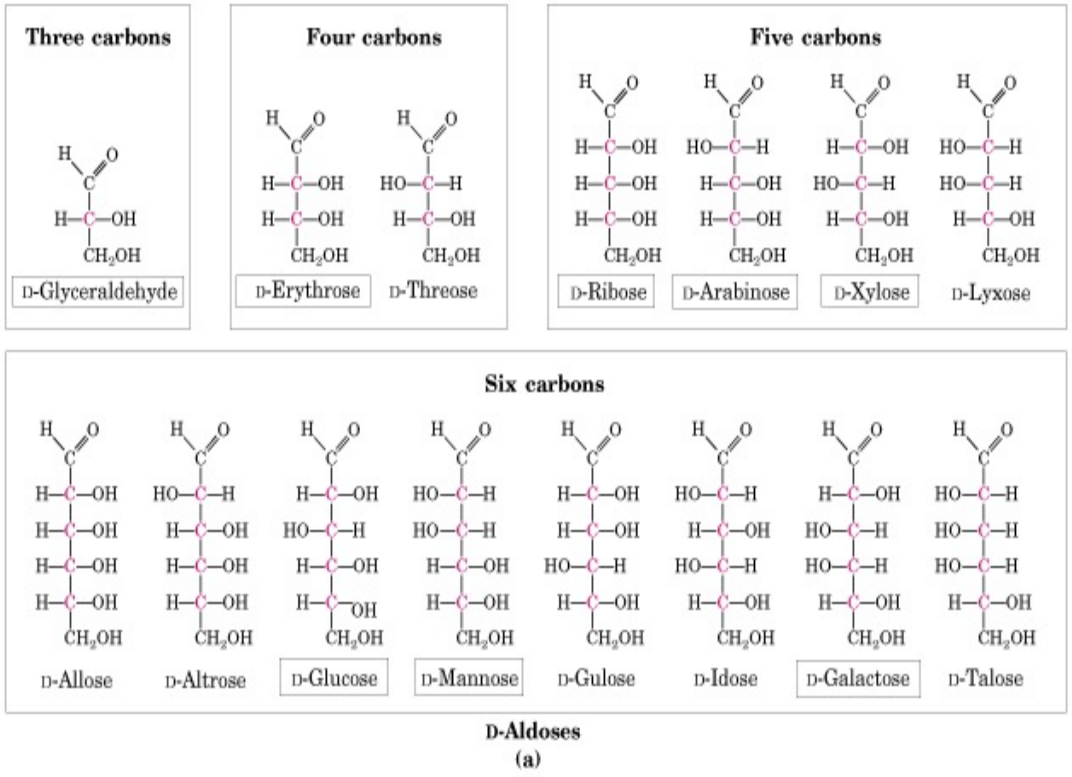
D-Glucose

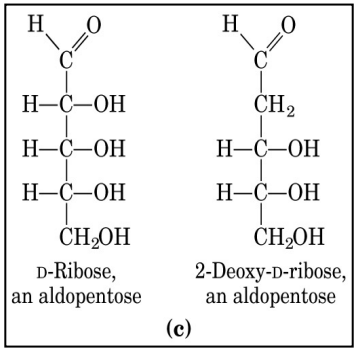


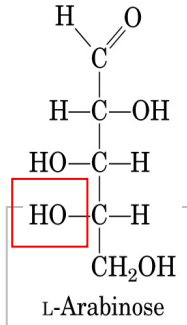
D-Galactose
(epimer at C-4)

Epímeros: diferem na configuração ao redor de um único átomo de carbono

Série das Aldoses

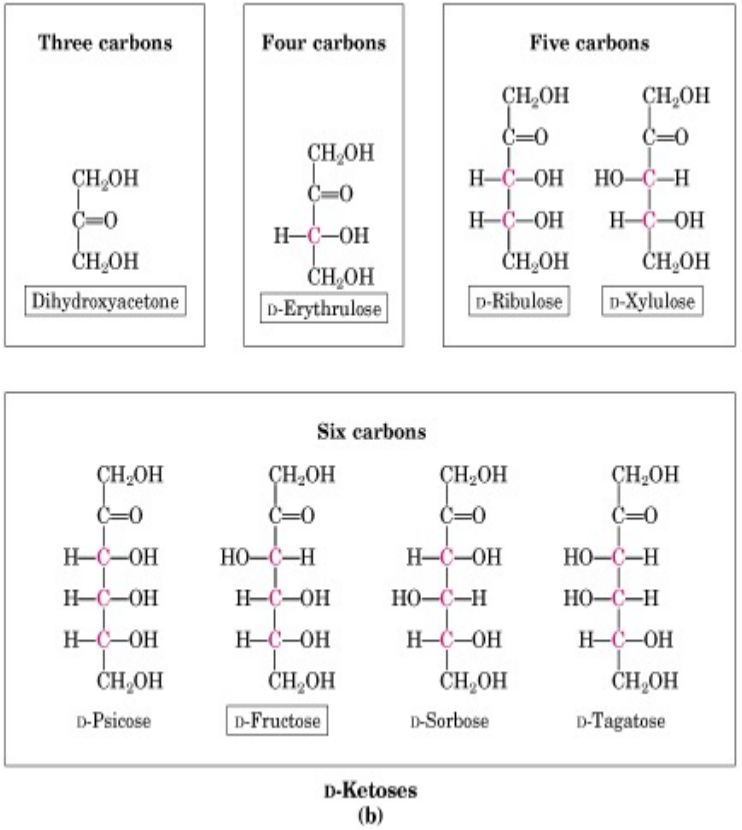






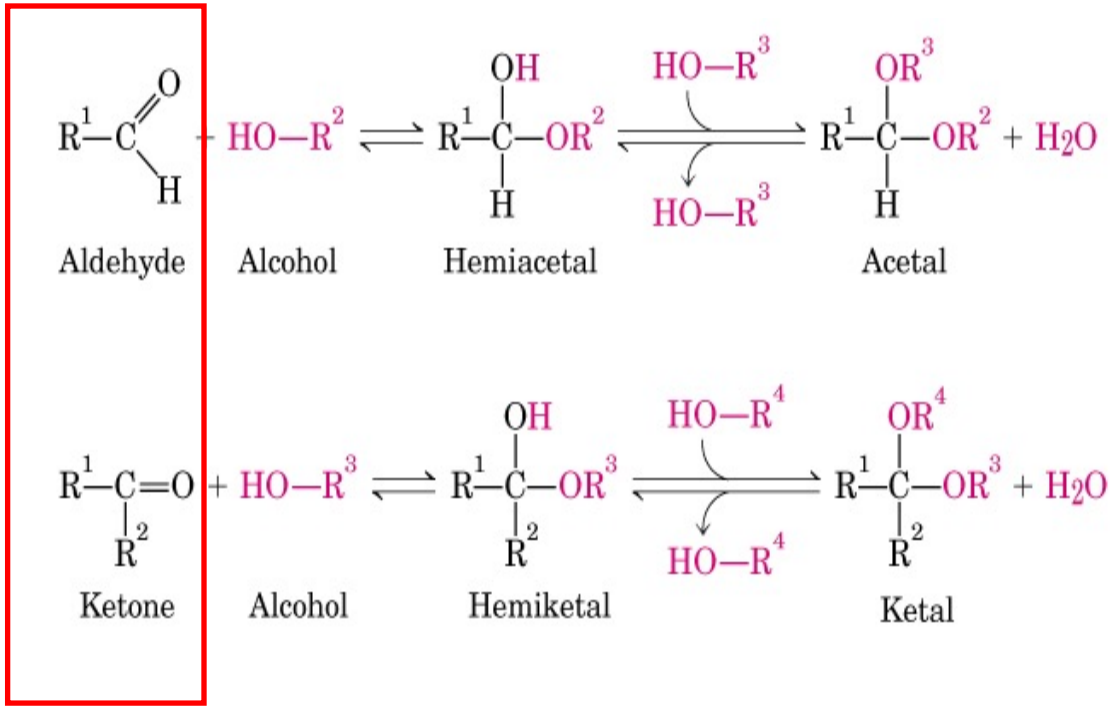
Com nomes nas caixas são os mais comuns na natureza

Série das cetoses

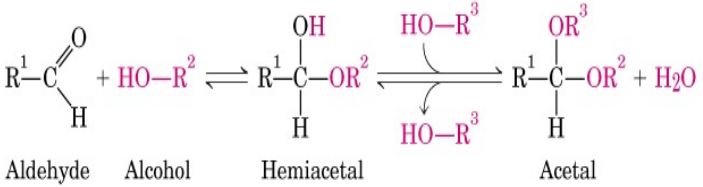


D-Ketoses
(b)

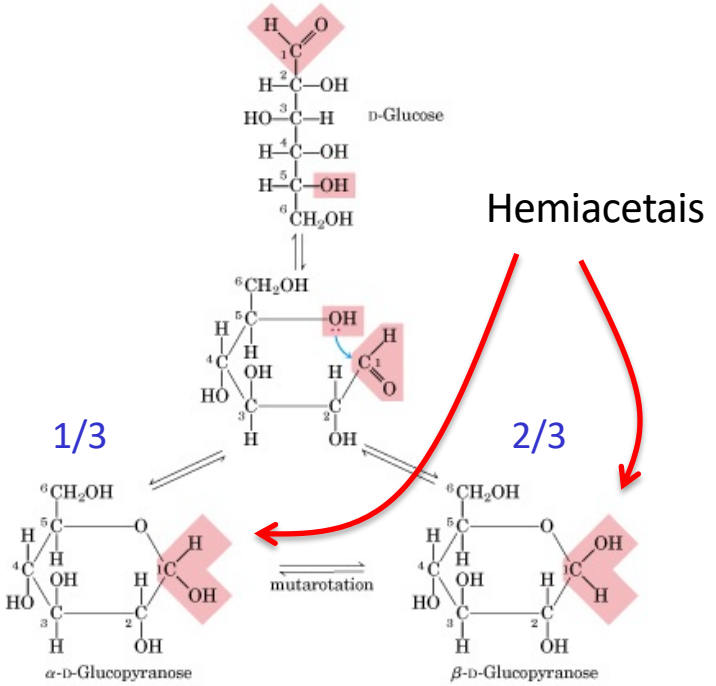
Os monossacarídeos comuns têm estrutura cíclica



Forma acíclica vs cíclica

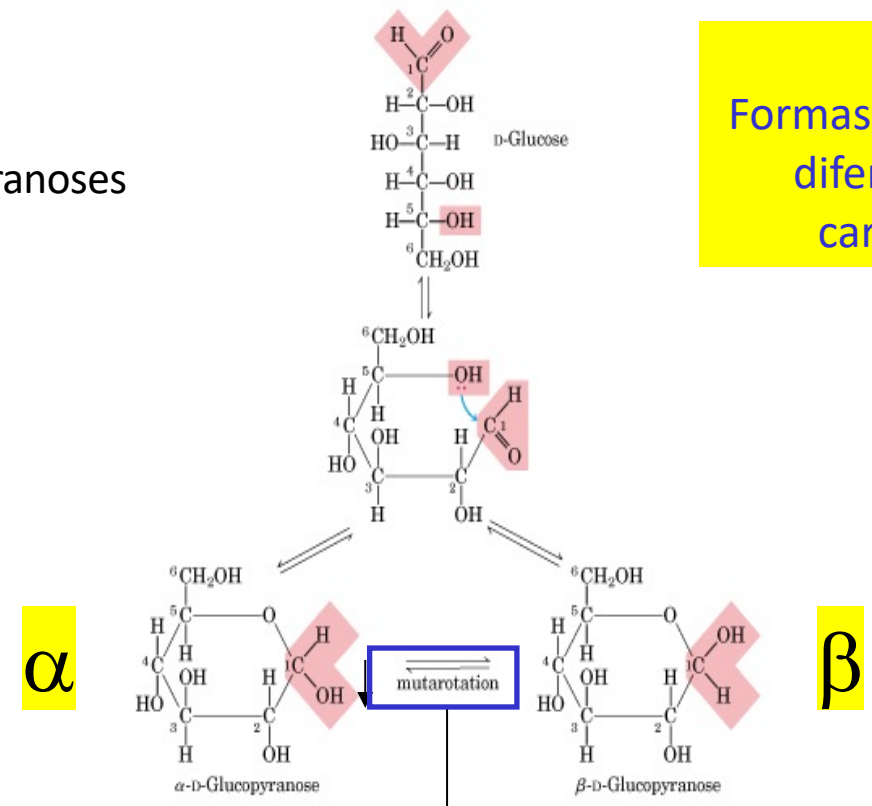


Formação de hemiacetais e hemicetais



Formação das duas formas cíclicas da D-glicose
Aldeído do C-1 com OH do C-5 forma a ligação Hemiacetal e produz dois Estereoisômeros: anômero α e β

Piranoses

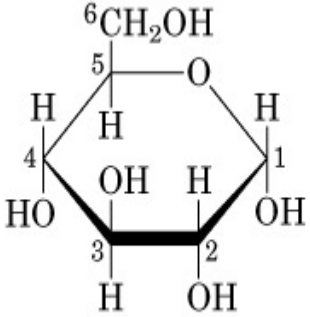


Anomeros:
Formas isoméricas dos monossacarídeos que diferem entre si ao redor do átomo de carbono pertencente ao hemiacetal

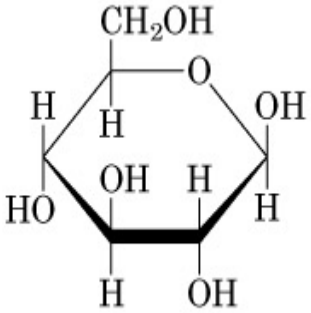
α-D ⇌ β-D

C1, carbono anomérico

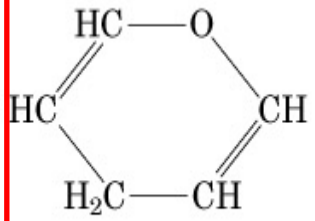
Projeção de Haworth



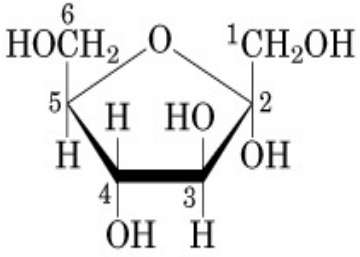
α-D-Glucopyranose



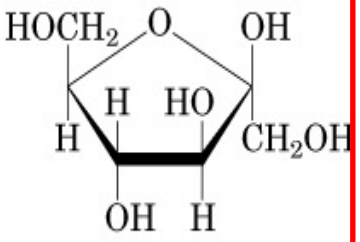
β-D-Glucopyranose



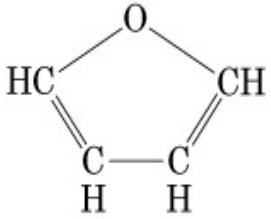
Pyran



α-D-Fructofuranose

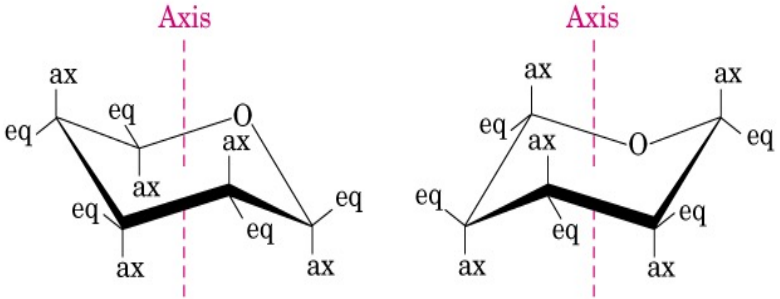


β-D-Fructofuranose



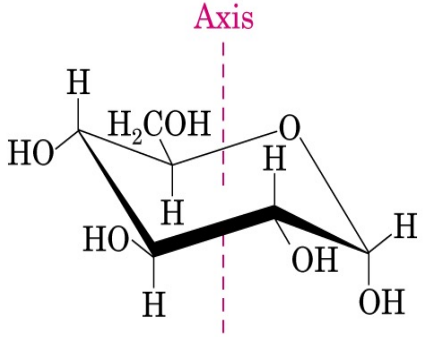
Furan

Cadeira



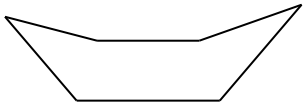
Two possible chair forms

(a)



α-D-Glucopyranose

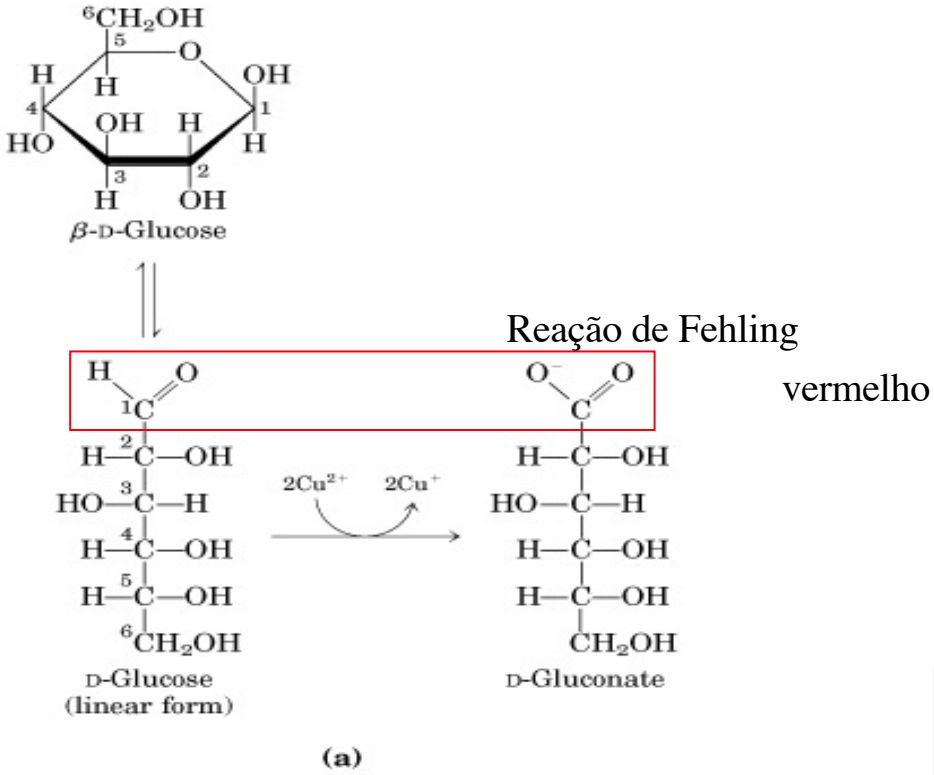
(b)



≠ Barco, incomun

As formas piranosídicas assumem duas conformações

Monossacarídeos são agentes redutores



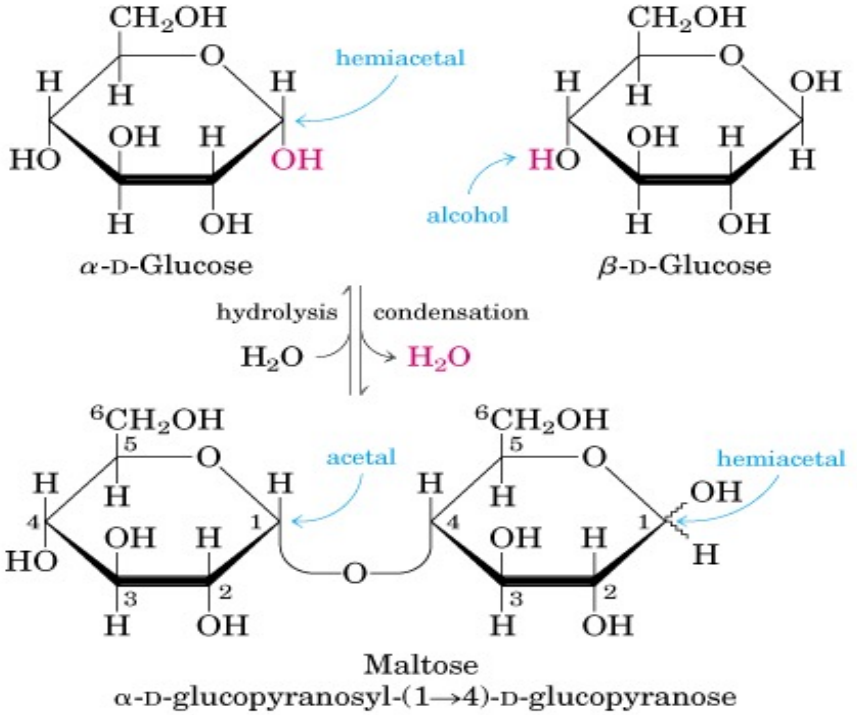
Reação de Fehling

vermelho

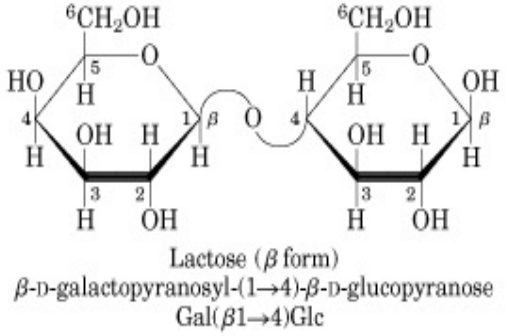
O íon Cu^{+1} produzido em condições alcalinas forma um precipitado vermelho de óxido cuproso: Reação de Fehling

Dissacarídeos

Dois monossacarídeos ligados por uma ligação *O*-glicosídica: grupo hidroxil de 1 açúcar reage com o carbono anomérico de outro açúcar (formação de acetal)

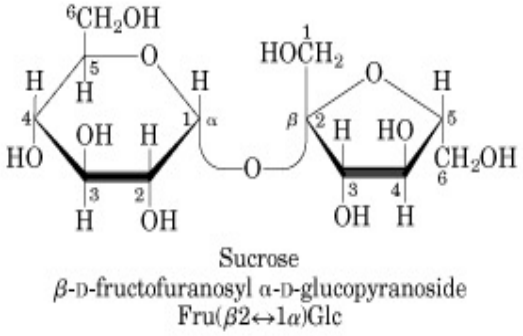


Dissacarídeos



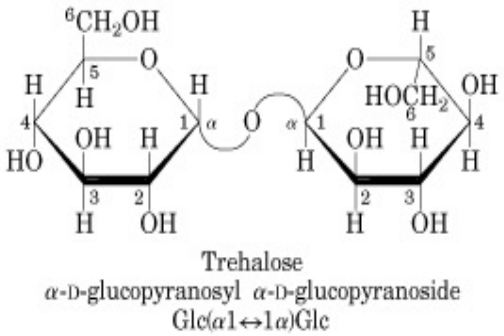
1, 4

Lactose:
açúcar redutor
presente no leite



1,2

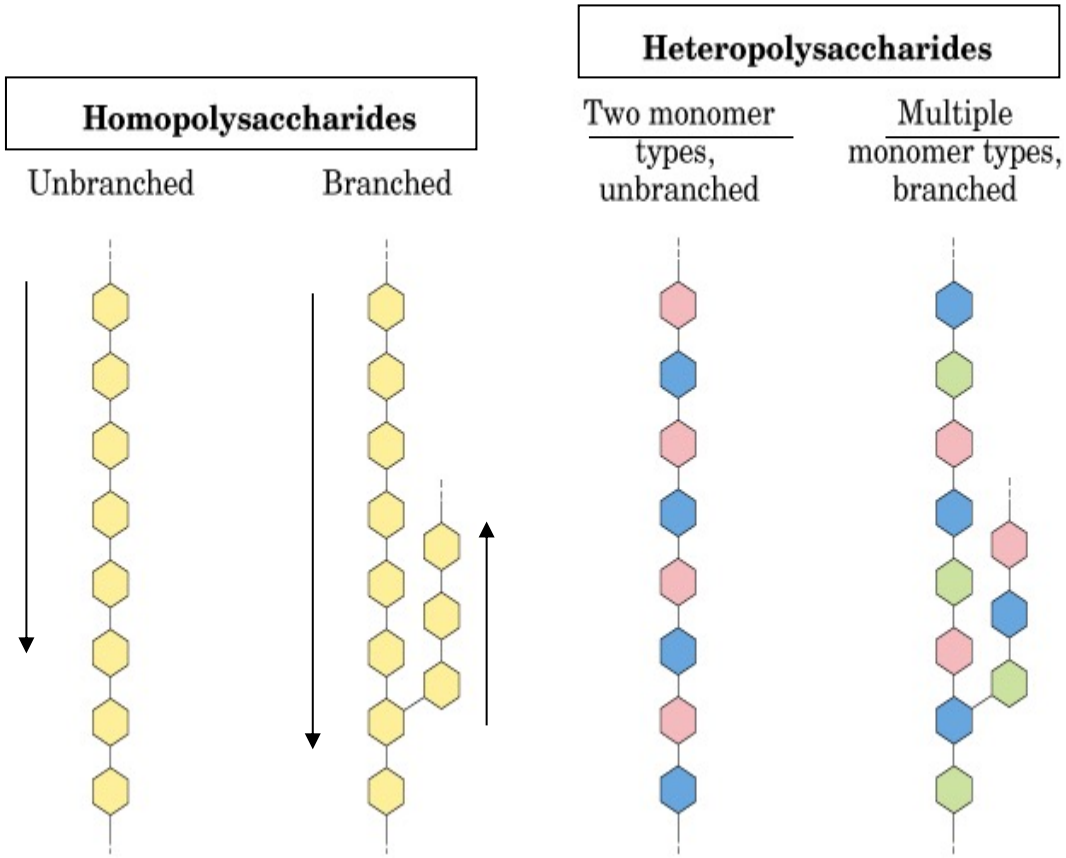
Sacarose:
açúcar não redutor
Formado somente
por plantas



1,1

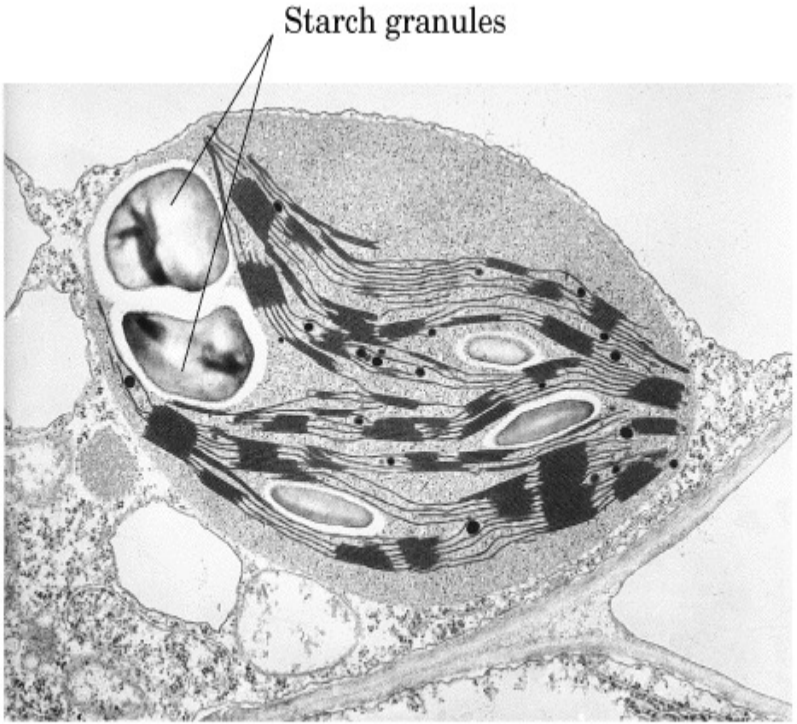
Trealose:
açúcar não redutor
Fonte de
armazenamento de
energia presente
na hemolinfa de
insetos

Polissacarídeos



Polissacarídeos

Amido: polissacarídeo de reserva nas células das plantas



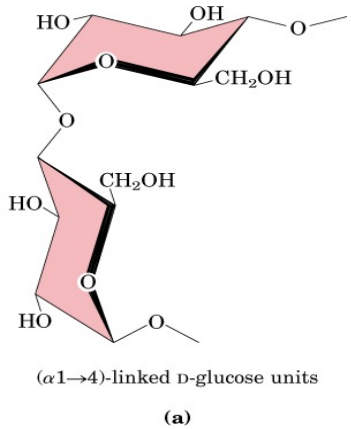
(a)

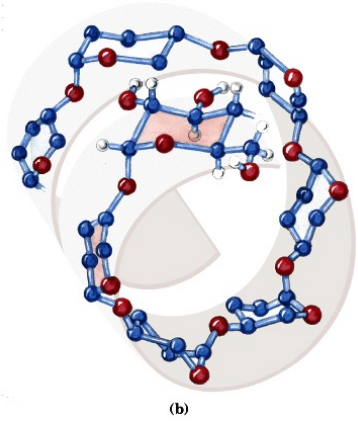
Amido

- A maioria das plantas produz amido, mas ele é especialmente abundante em tubérculos como batatas, e em sementes como as do milho.
- O amido contêm 2 tipos de polímeros de glicose: amilose e a amilopectina
- Amilose: cadeias longas sem ramificação, ligações α 1$\rightarrow$4
- Amilopectina: ligações α 1$\rightarrow$6 bastante ramificada

O amido é o combustível armazenados na planta

Mais ramificadas e mais compacto

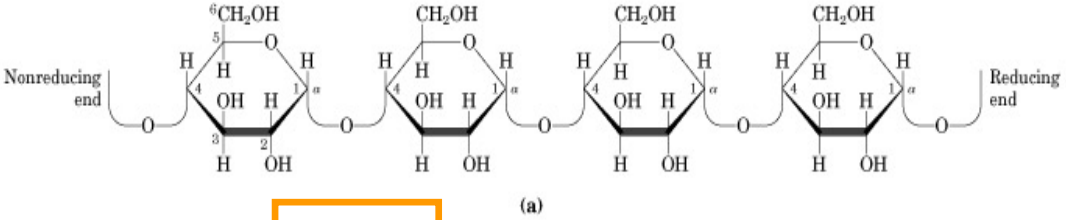




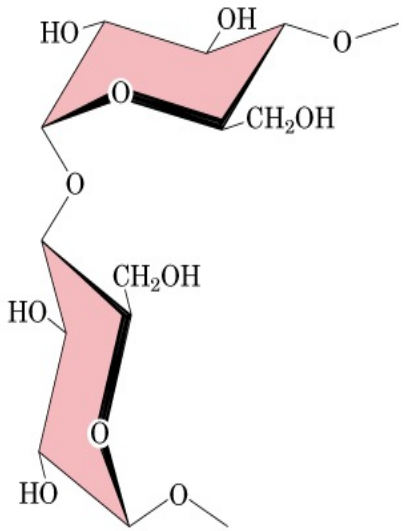
Amilose

Extremidade não-redutora

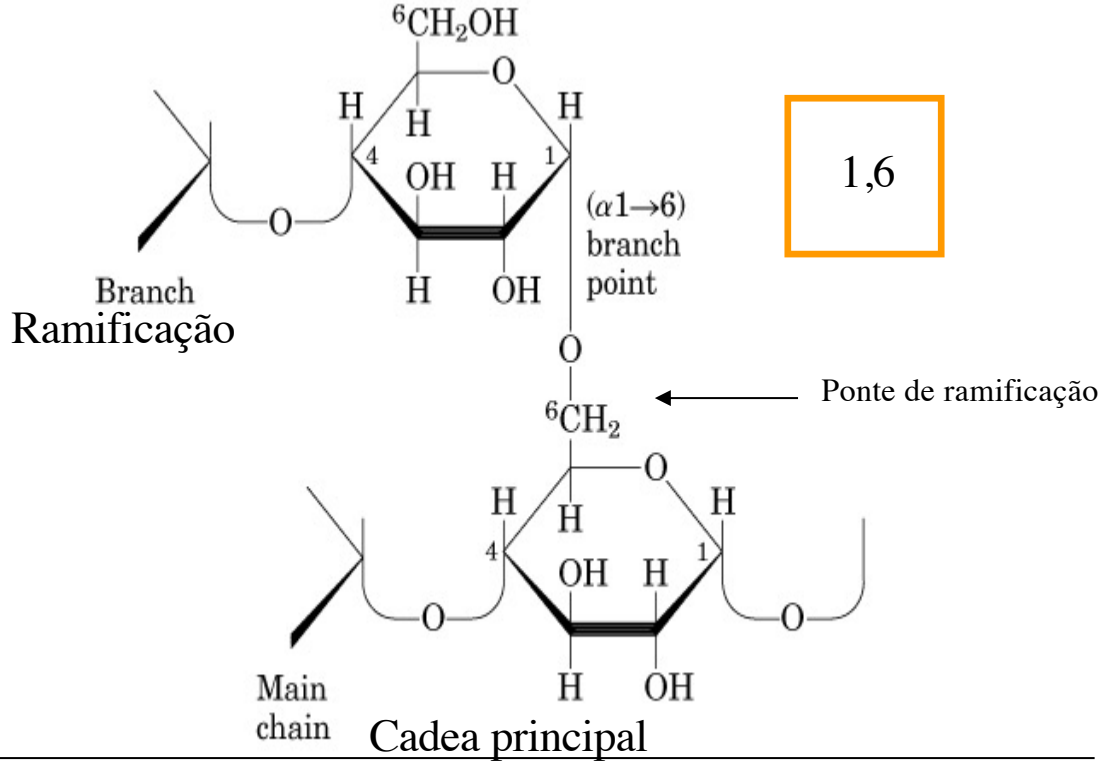
Extremidade redutora



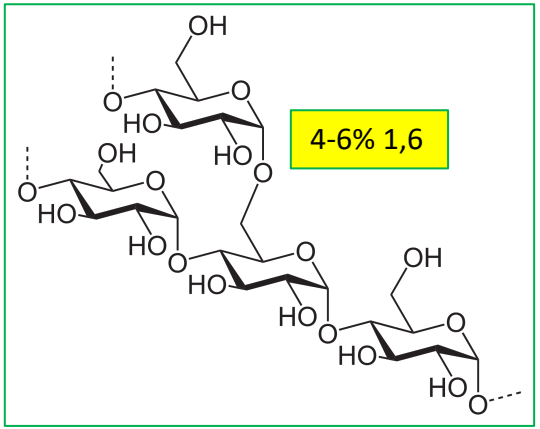
1,4



Amilopectina

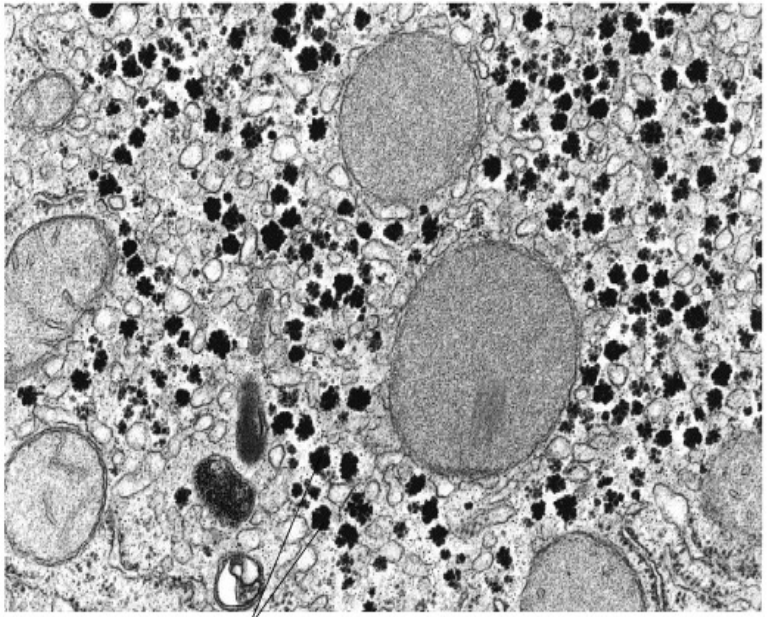


1,6

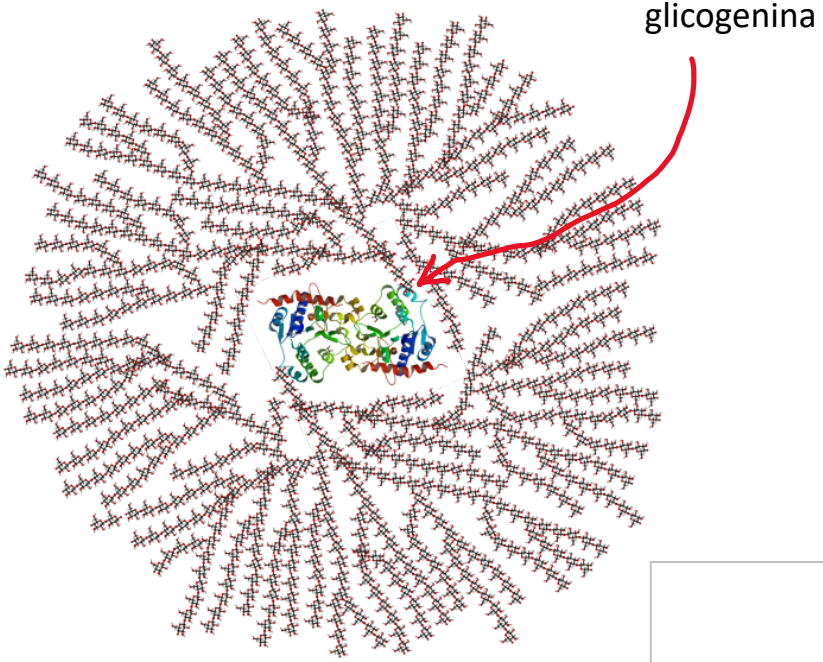


(b)

Glicogênio: polissacarídeo de reserva nas células animais

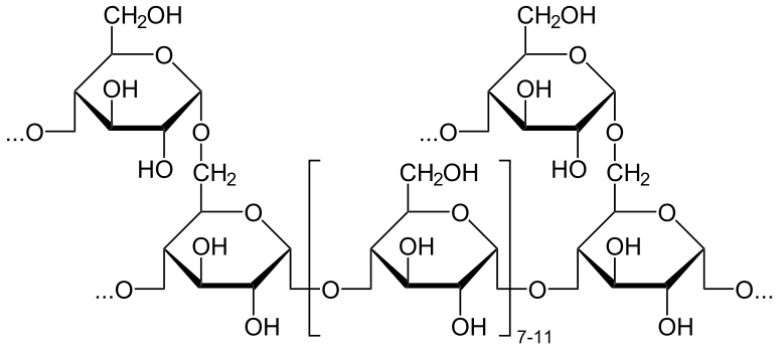


(b)



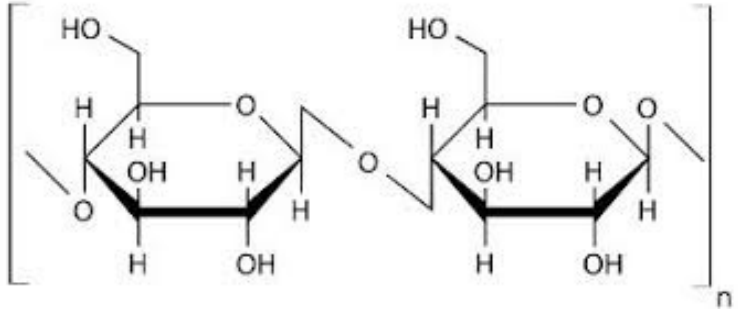
Glicogênio

- Principal polissacarídeo de reserva das células animais.
- Como a amilopectina é um polímero de glicose com ramificação.
- Os resíduos de glicose estão ligados por ligações
  α-1,4 e ramificações α-1,6
- Fígado e músculo esquelético
- Como as reservas são pequenas a ingestão deve ser próxima da taxa de utilização diária



Celulose

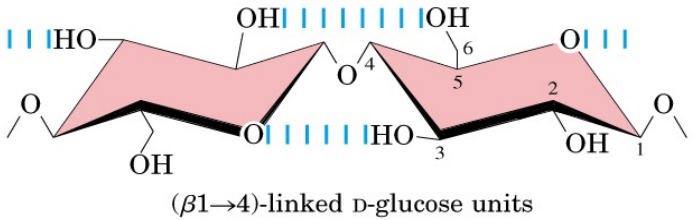
- Principal componente da parede celular de plantas
- Polímero linear de D-glicose unidos por ligação β-1,4
- Microorganismos de herbívoros secretam celulases



β-1,4

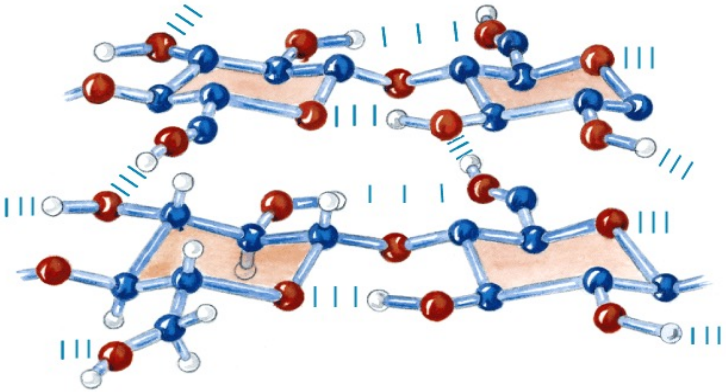
Polissacharídeos estruturais:

Estrutura da celulose: polímero de β-D-glicose



10.000 a 15.000 D-glicose cadeias lineares alinhadas lado a lado e estabilizadas por ligacões de H intra- e intercadeias

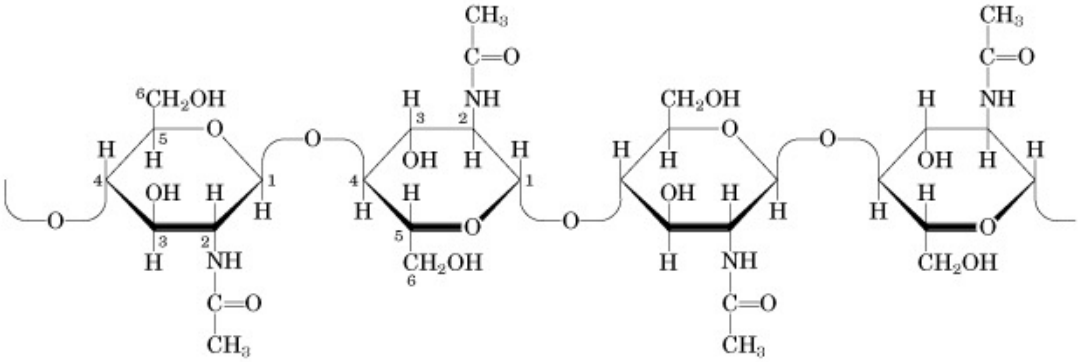
(flip 180° de cada unidade)



Fungos e bactérias possuem celulase: hidrolisam lig. β1→4

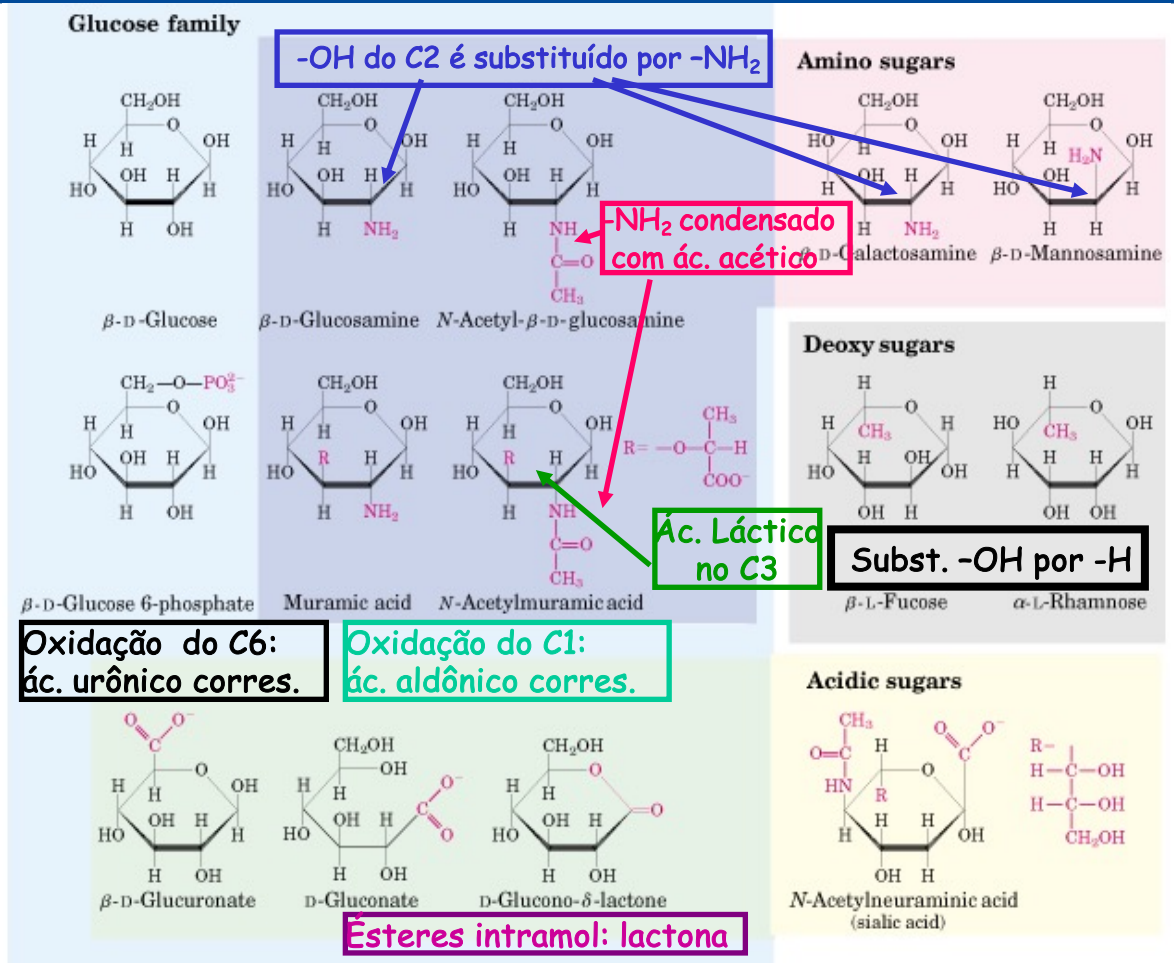
Polímeros estruturais

Estrutura da quitina: polímero de *N*-acetil-D-glicosamina
Ligações (β1→4)



Principal componente do exoesqueleto de artrópodes
Insetos, caranguejos, lagostas

Segundo + abundante polissacarídeo depois da celulose


Glucose family
-OH do C2 é substituído por -NH2
Amino sugars
-NH2 condensado com ác. acético
β-D-Glucose
β-D-Glucosamine
N-Acetyl-β-D-glucosamine
β-D-Galactosamine
β-D-Mannosamine
Deoxy sugars
β-D-Glucose 6-phosphate
Muramic acid
N-Acetylmuramic acid
Ác. Láctico no C3
Subst. -OH por -H
β-L-Fucose
α-L-Rhamnose
Oxidação do C6: ác. urônico corres.
Oxidação do C1: ác. aldônico corres.
Acidic sugars
β-D-Glucuronate
D-Gluconate
D-Glucono-δ-lactone
N-Acetylneuraminic acid
(sialic acid)
Ésteres intramol: lactona