Carboidratos

Propriedades:

Importância Nutricional

Energia → 4 kcal/g

Solubilidade

Áçúcar	g/100g H_2O
Sacarose	204
Frutose	375
Glicose	107
Maltose	83
Lactose	20

Poder adoçante

Açúcar	Poder adoçante
Sacarose	100
Frutose	173
glicose	74
maltose	32
lactose	16

Açúcares : suas estruturas e estequiometria

O que é singular sobre as estruturas dos açúcares?

Blocos de construção - monossacarídeos

↓

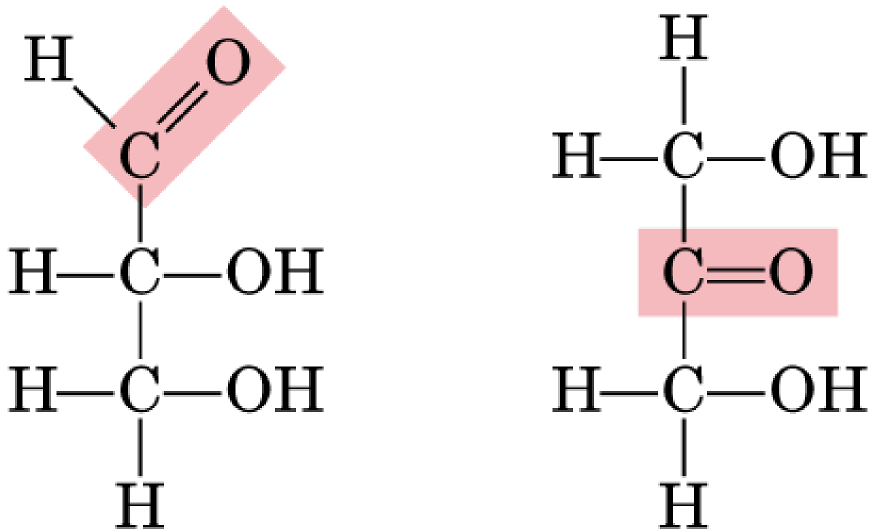
Polihidroxialdeidos (aldose)

Polihidroxietonas (cetose)

Classificação dos carboidratos

1. Quanto ao grupo funcional - aldoses ou cetoses

trioses: monossacarídeos mais simples

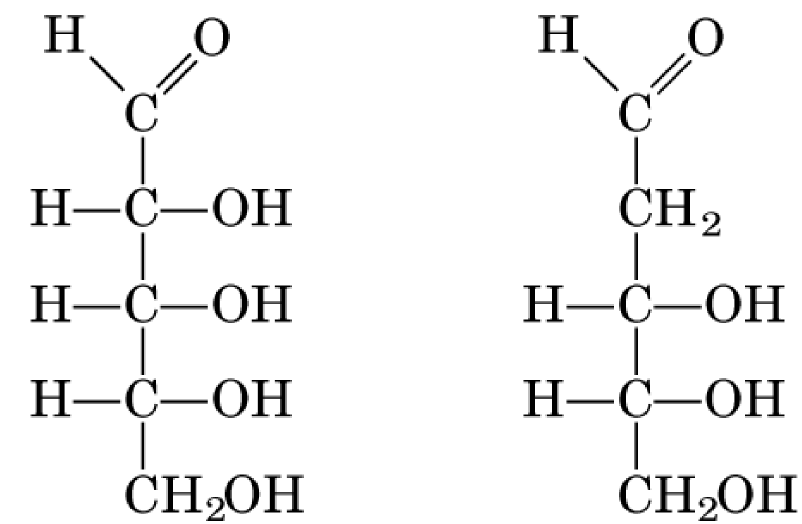


Glyceraldehyde, an aldotriose

Dihydroxyacetone, a ketotriose

(a)

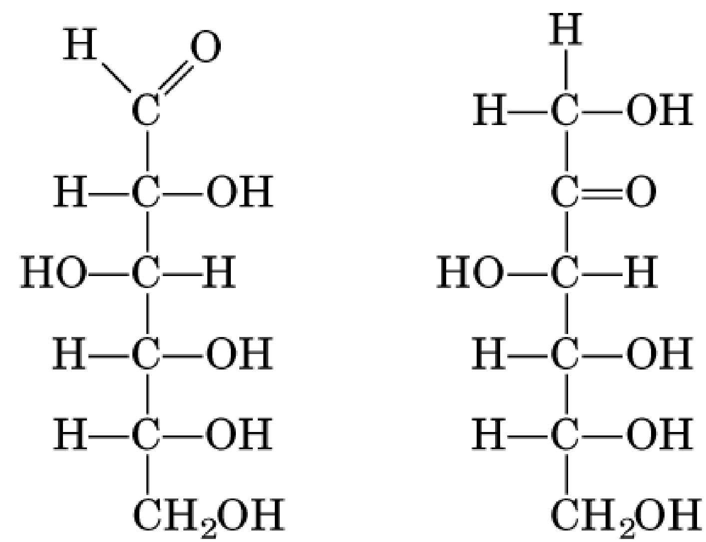
2. Quanto ao número de átomos de carbono - é indicado pelos prefixos tri, tetra, penta, hexa, etc



D-Ribose, an aldopentose

2-Deoxy-D-ribose, an aldopentose

(c)

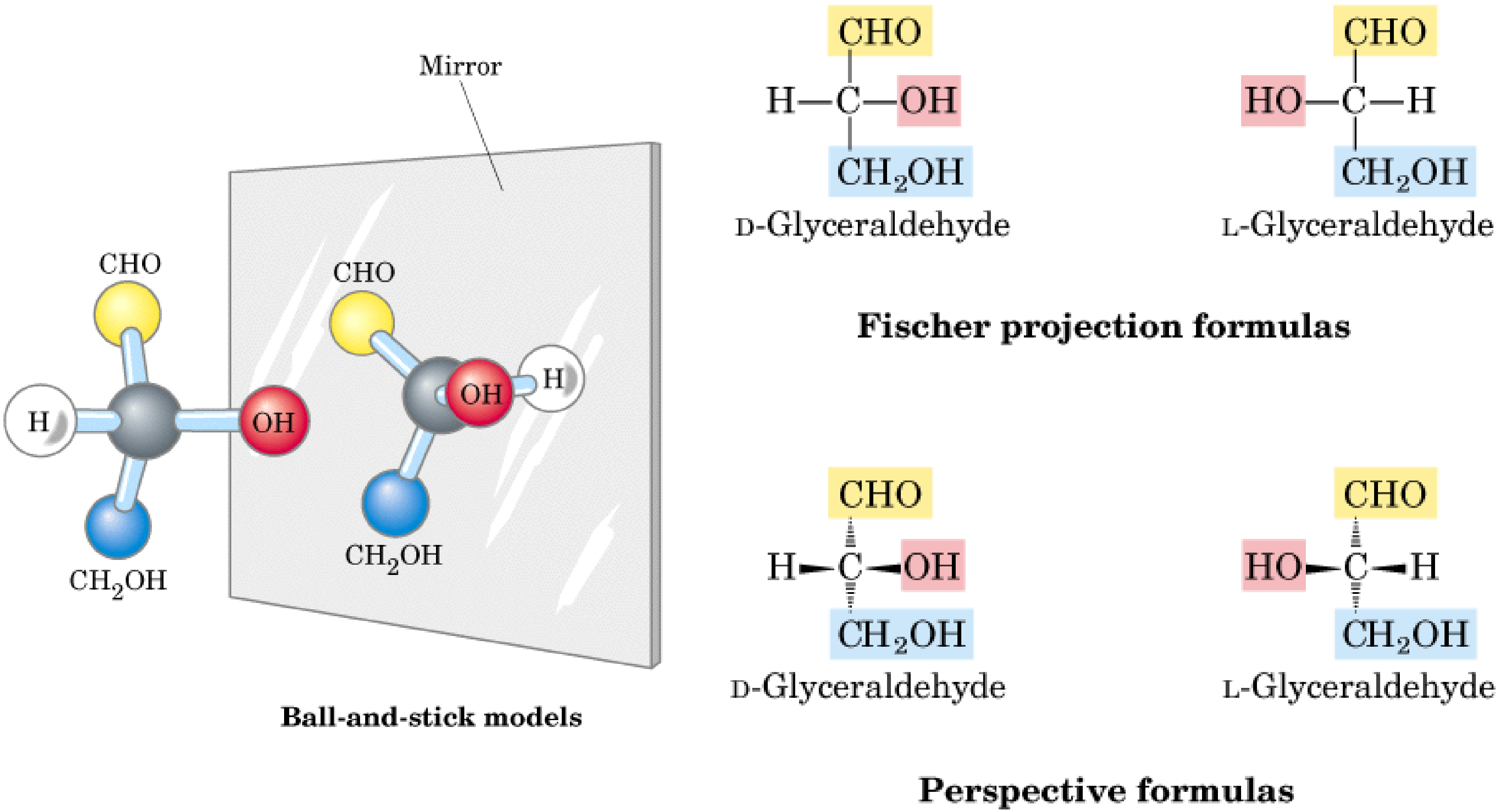


D-Glucose, an aldohexose

D-Fructose, a ketohexose

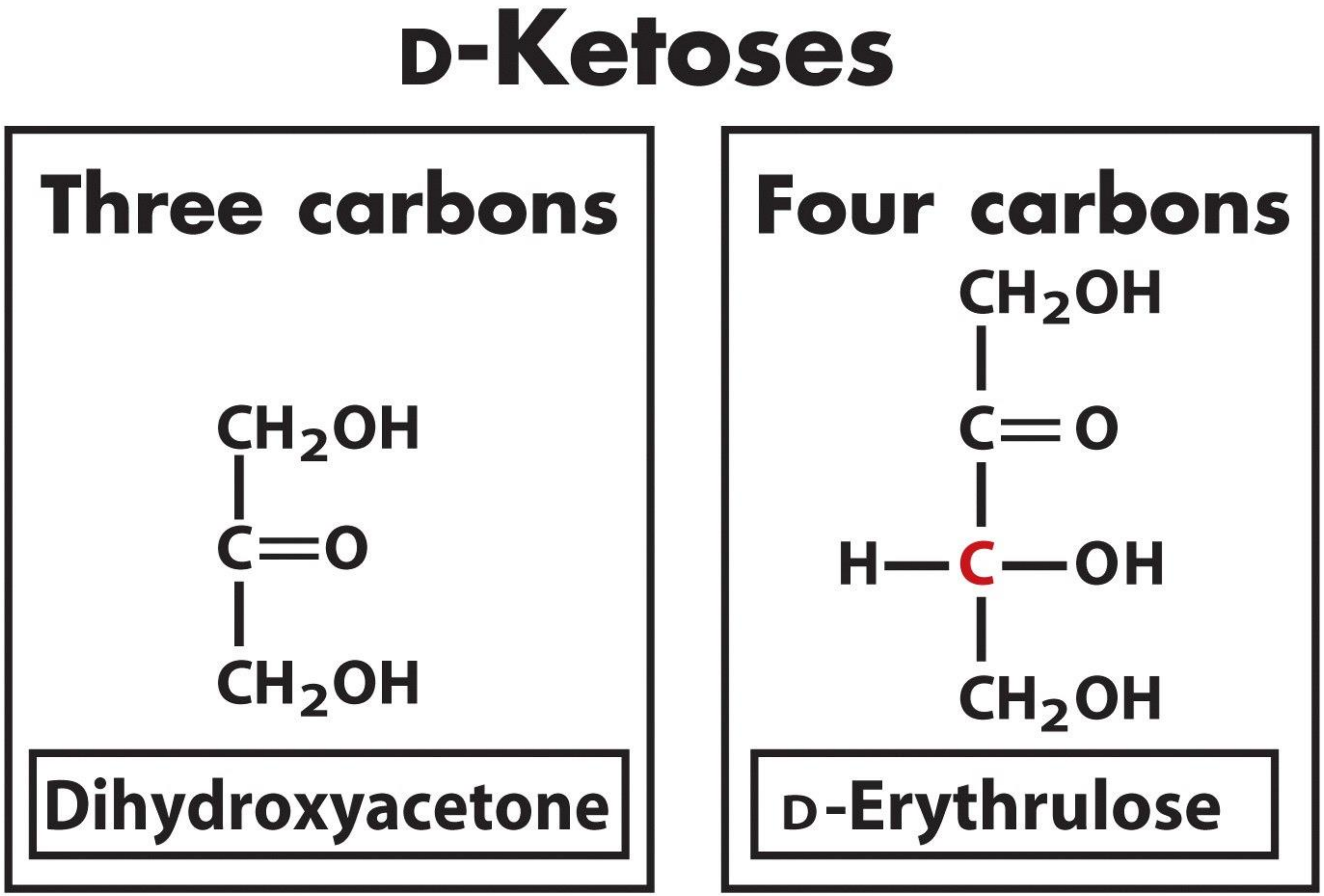
(b)

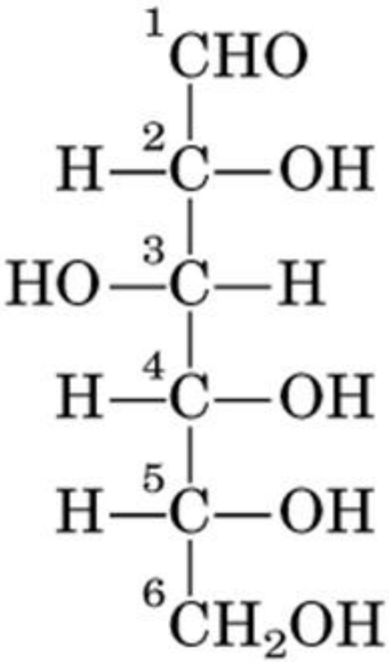
Isomeria ótica



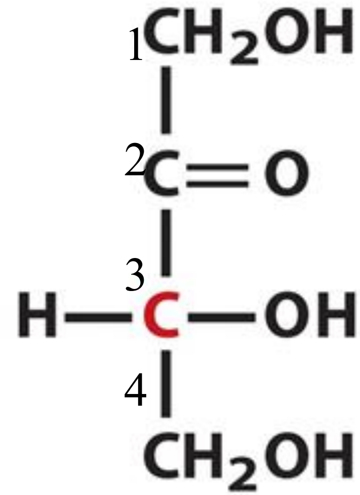
O gliceraldeído apresenta um carbono (C2) assimétrico, dando origem a dois isômeros opticos, as formas D e L

A diidroxiacetona não possui C assimétrico e, por isso, não mostra esse tipo de isomeria. Os outros monossacarídeos podem ser derivados pelo crescimento da cadeia destas duas trioses.



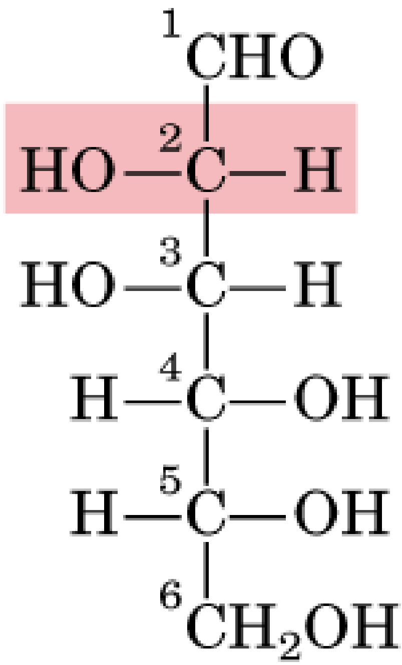


D-Glucose

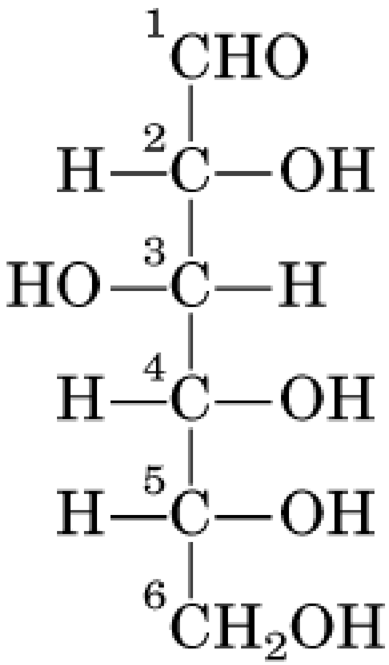


D-Erythrulose

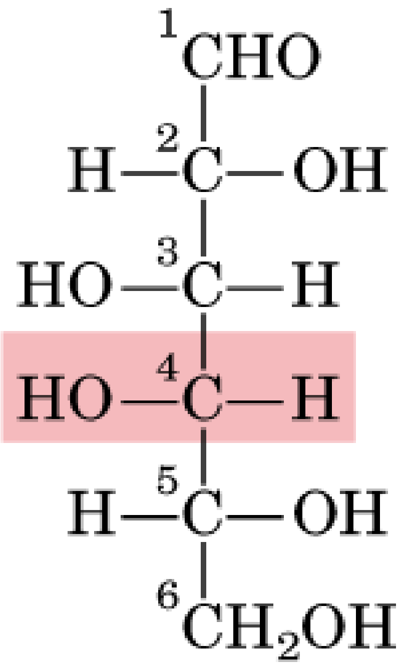
Epímeros



D-Mannose
(epimer at C-2)

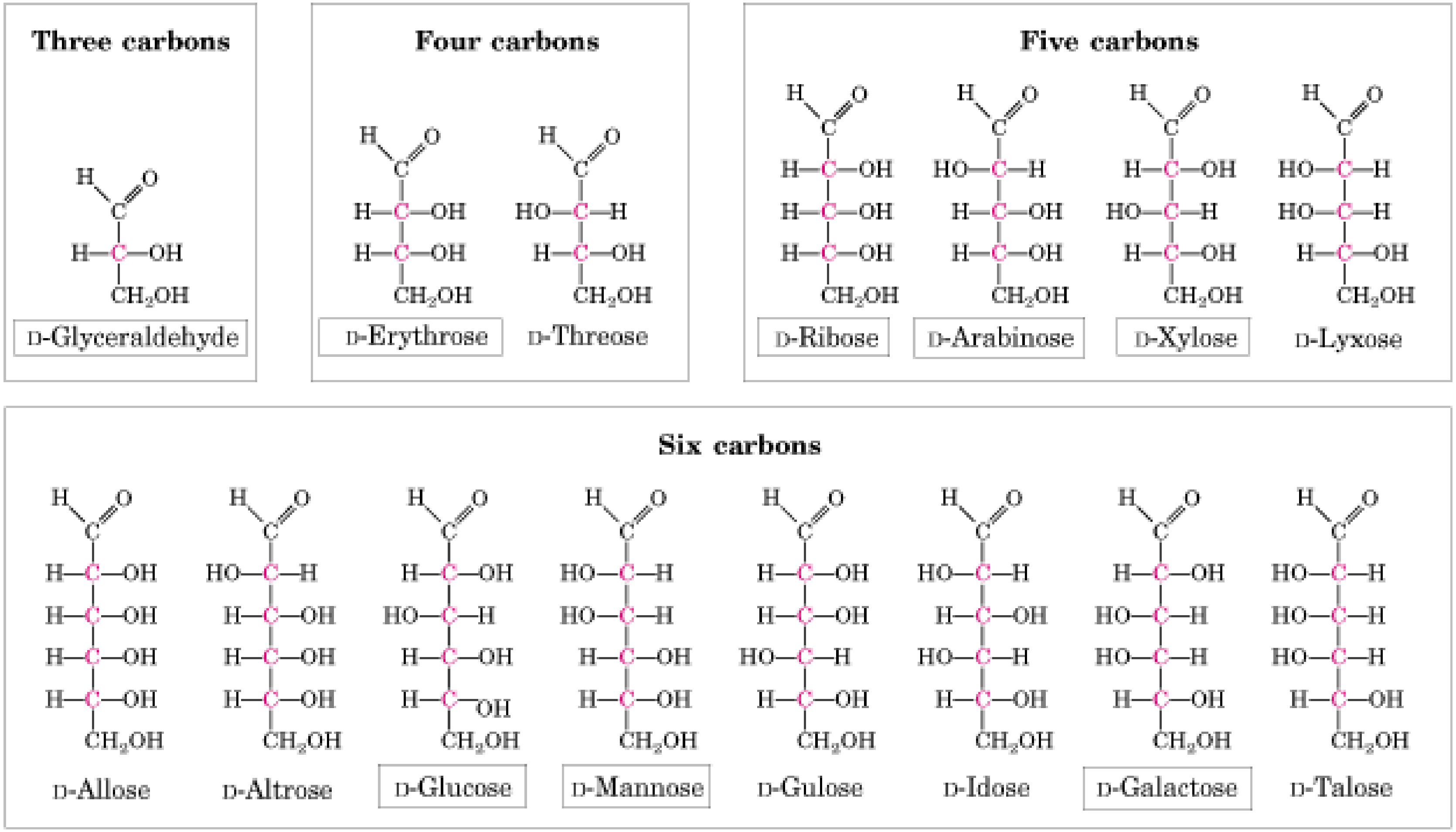


D-Glucose



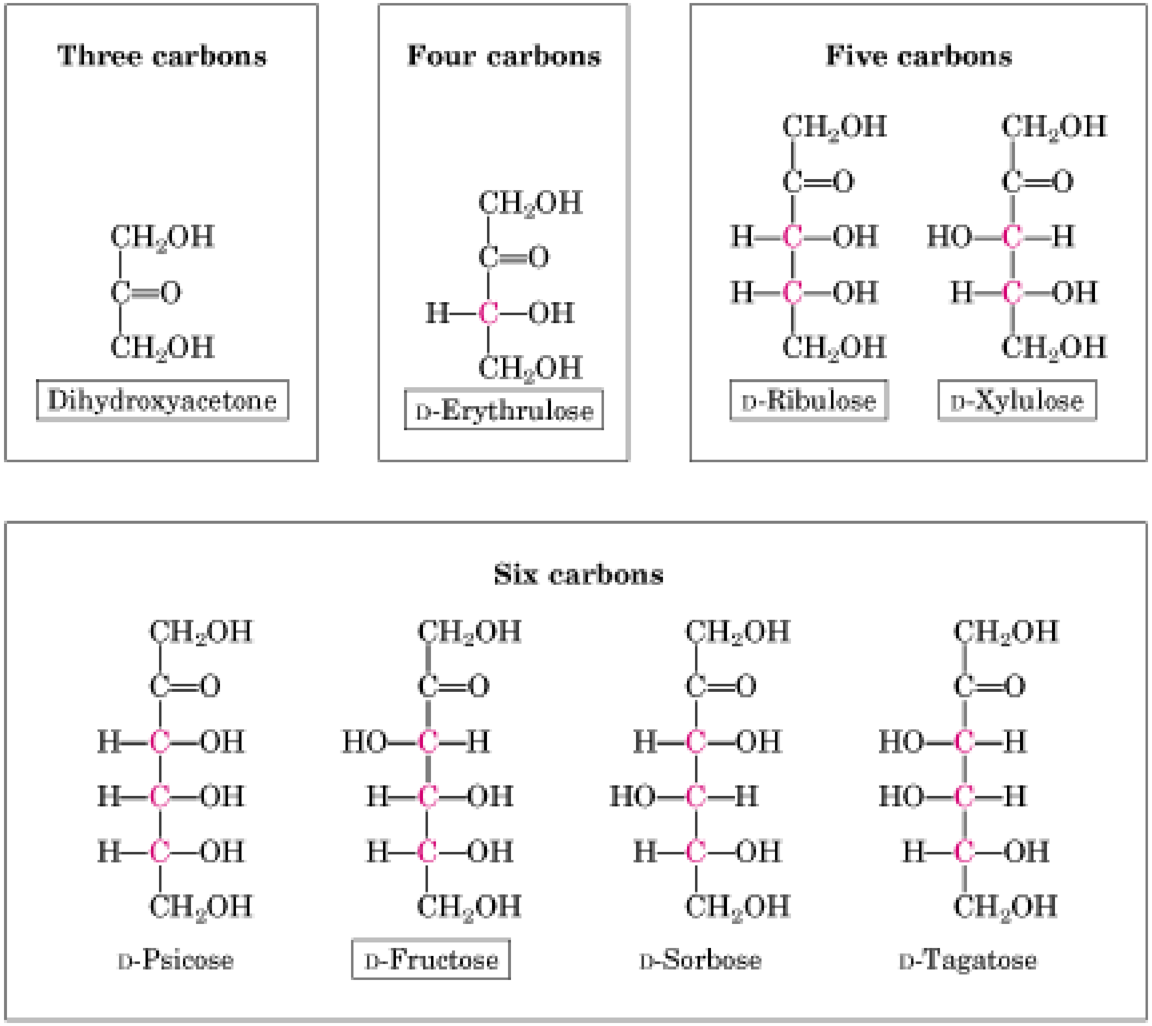
D-Galactose
(epimer at C-4)

Grupo das aldoses

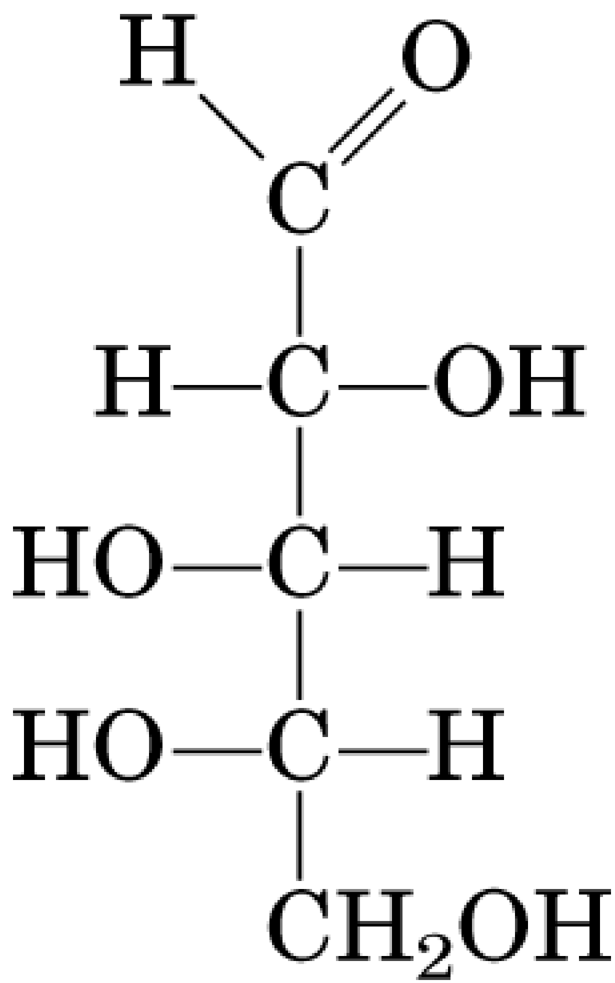


D-Aldoses
(a)

Grupo das cetoses



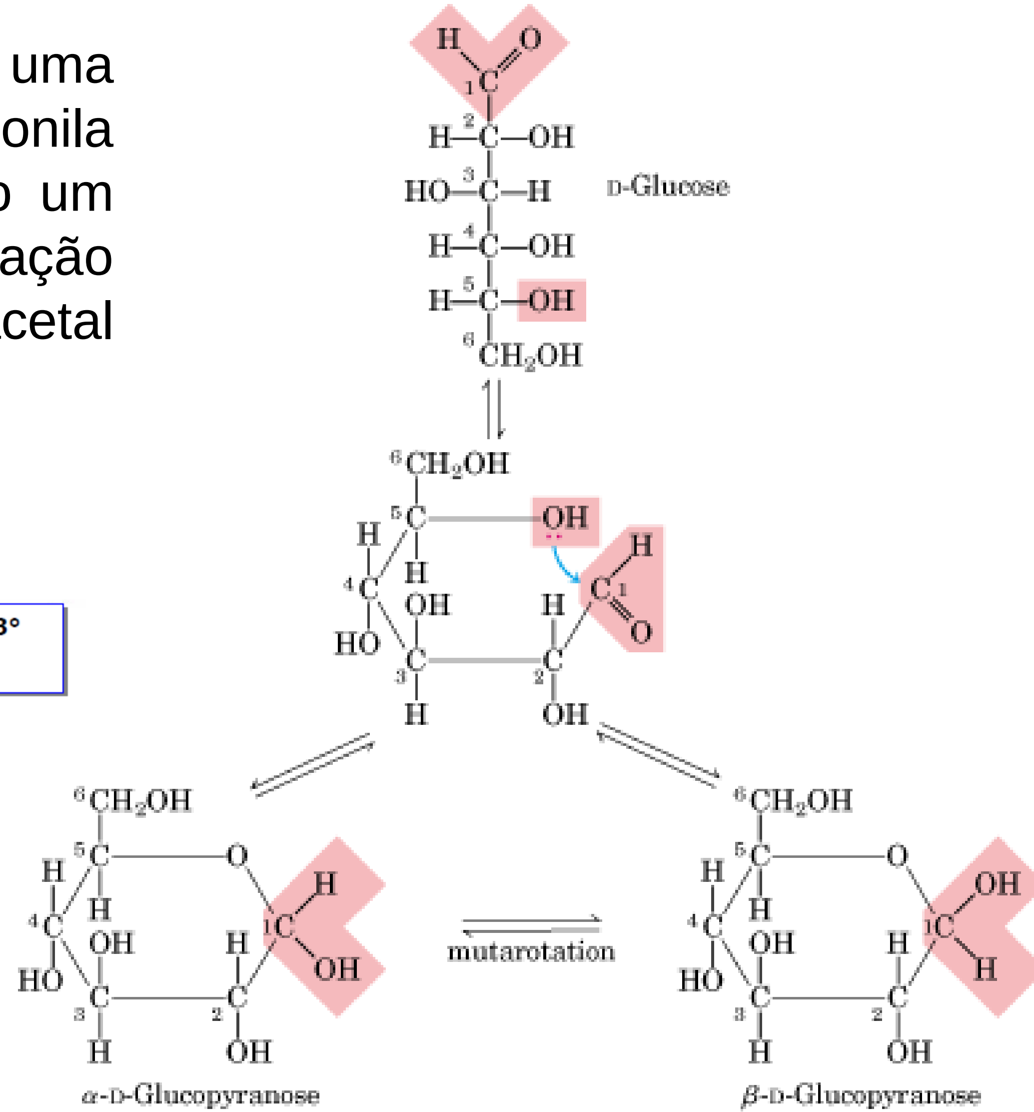
D-Ketoses
(b)



L-Arabinose

Ciclização e mutarrotação

Um álcool (OH) faz uma adição nucleofílica à carbonila de um aldeído, formando um composto de condensação conhecido como hemiacetal (hemicetal)

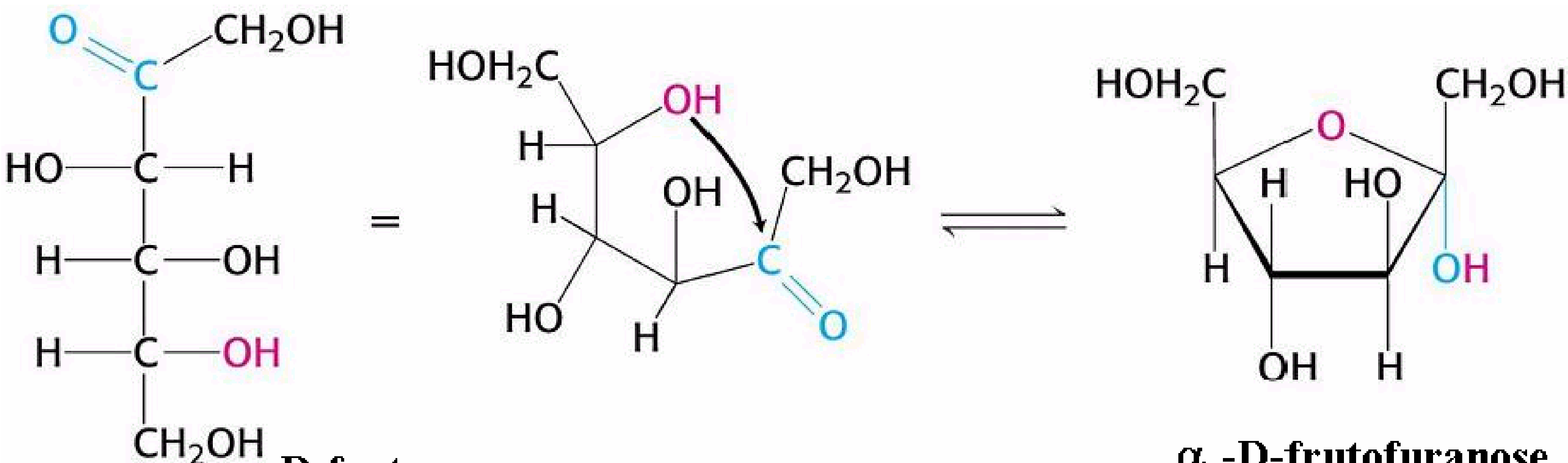


⅓ ➡ α-D-glicose
⅔ ➡ β-D-glicose
traços ➡ linear

Solução aquosa ≈ + 53°
(25°C)

Rotação específica - 112,2º 18,7º

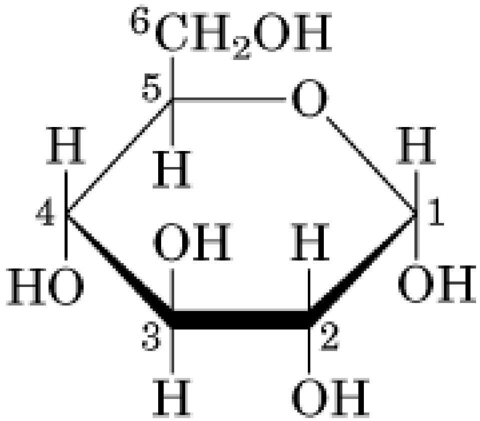
Ciclização da D-frutose



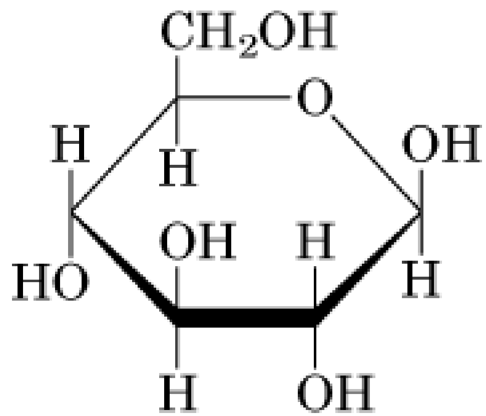
D-frutose
(forma de cadeia aberta)

α -D-frutofuranose
(forma cíclica)

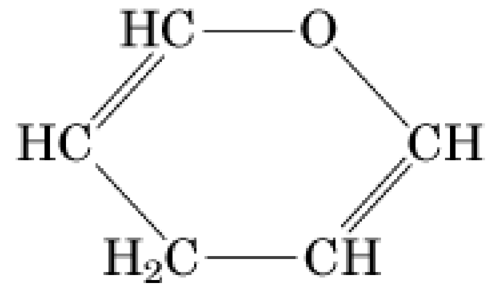
C Anomérico ➡ é aquele que passa a ser assimétrico em decorrência da ciclização da molécula.



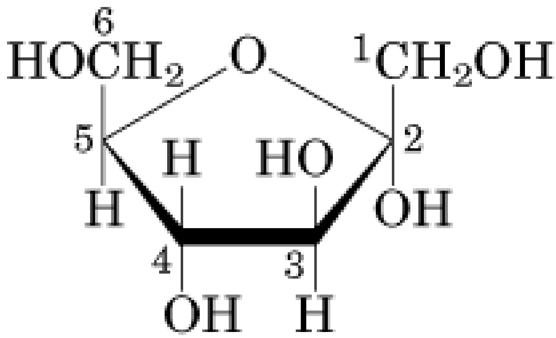
α-D-Glucopyranose



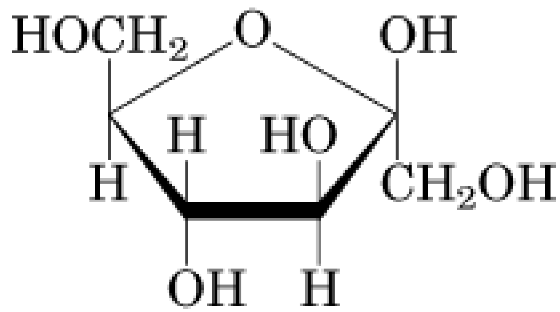
β-D-Glucopyranose



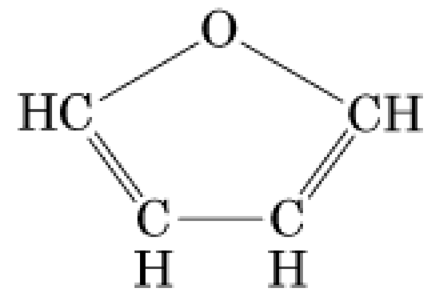
Pyran



α-D-Fructofuranose



β-D-Fructofuranose

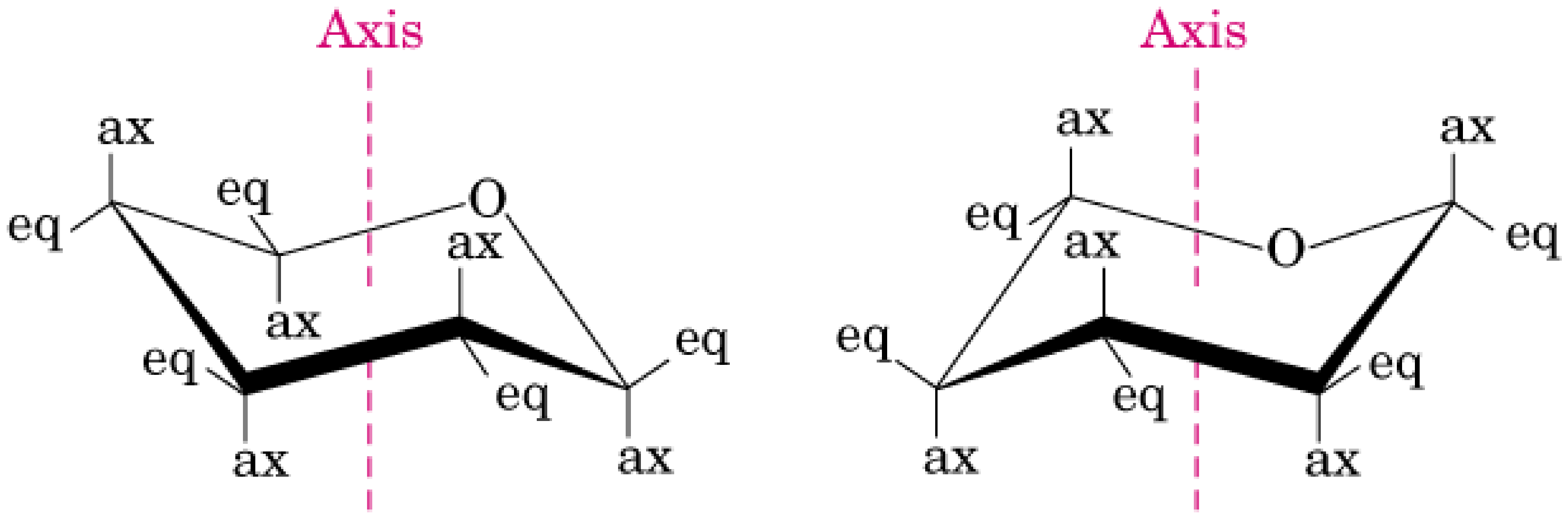


Furan

Nomenclatura ➡

* α ou β
* D ou L
* posição das OH e n° de C (ID da ose)
* sufixo piranose ou furanose

Conformação espacial (tridimensional)



Two possible chair forms
(a)

Extremidades em diferentes lados do plano – mais estável

Reações dos monossacarídeos

Reação de oxidação

- A **perda** de **elétrons** de um átomo da **substância**.
- Substância perdedora de elétrons é chamada redutora, que se oxida
- Ou **ganho** de **oxigênio**.

Oxidação

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{energia}$$

glicose

ATP

Reação de Redução

- O **ganho** of elétrons na substância.
- Ou **perda** de **oxigênio**.

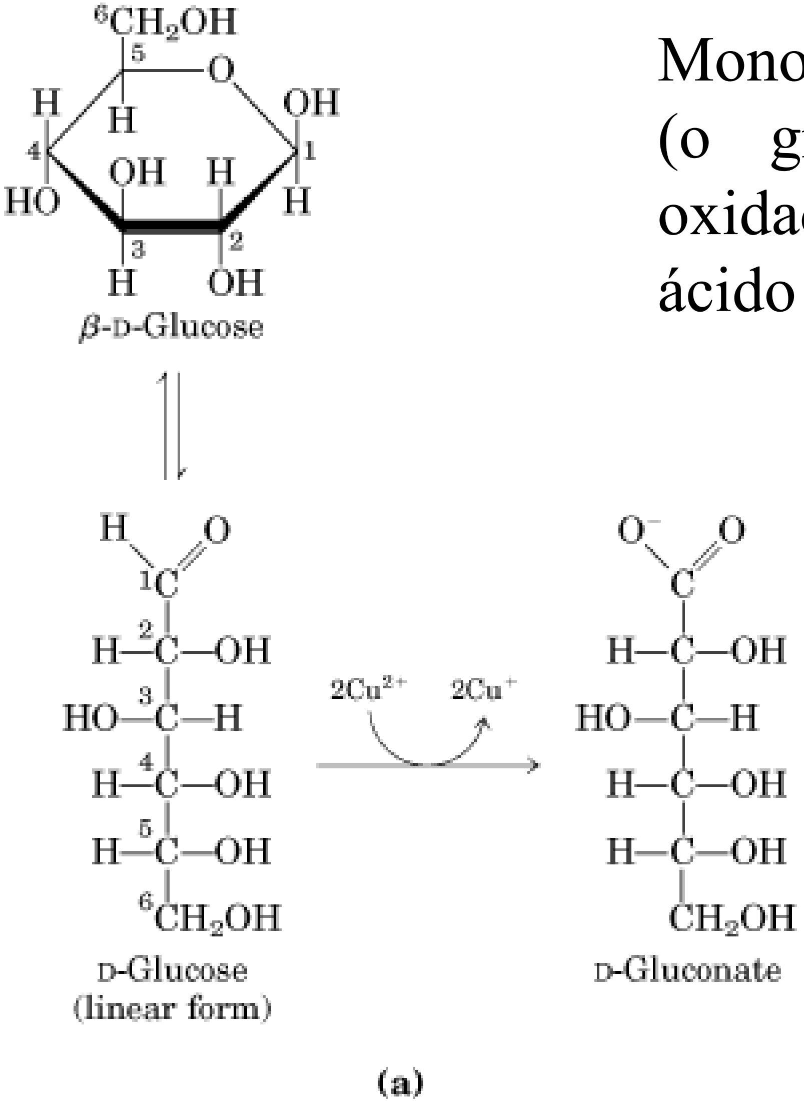
Redução

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{energia}$$

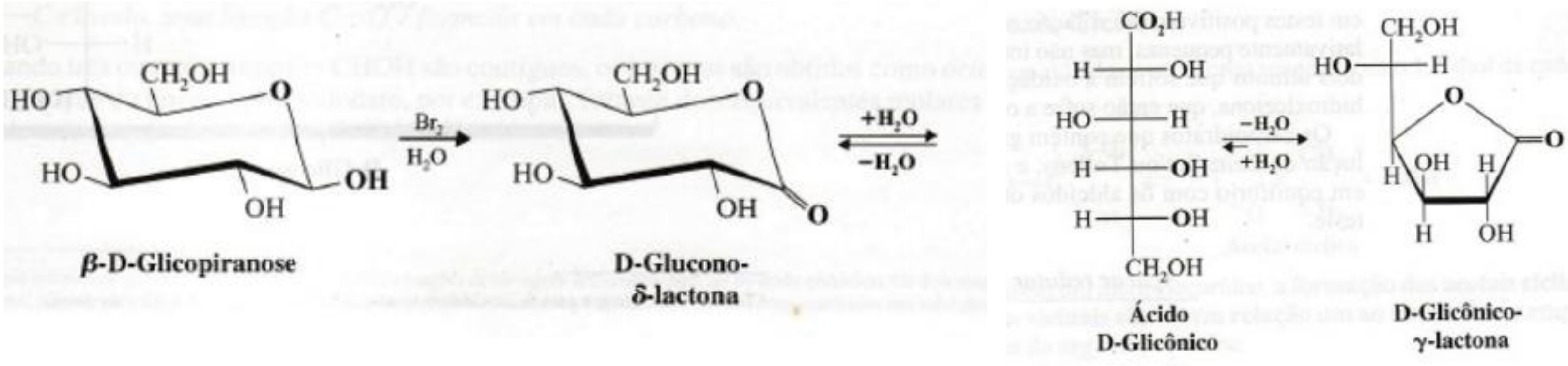
glicose

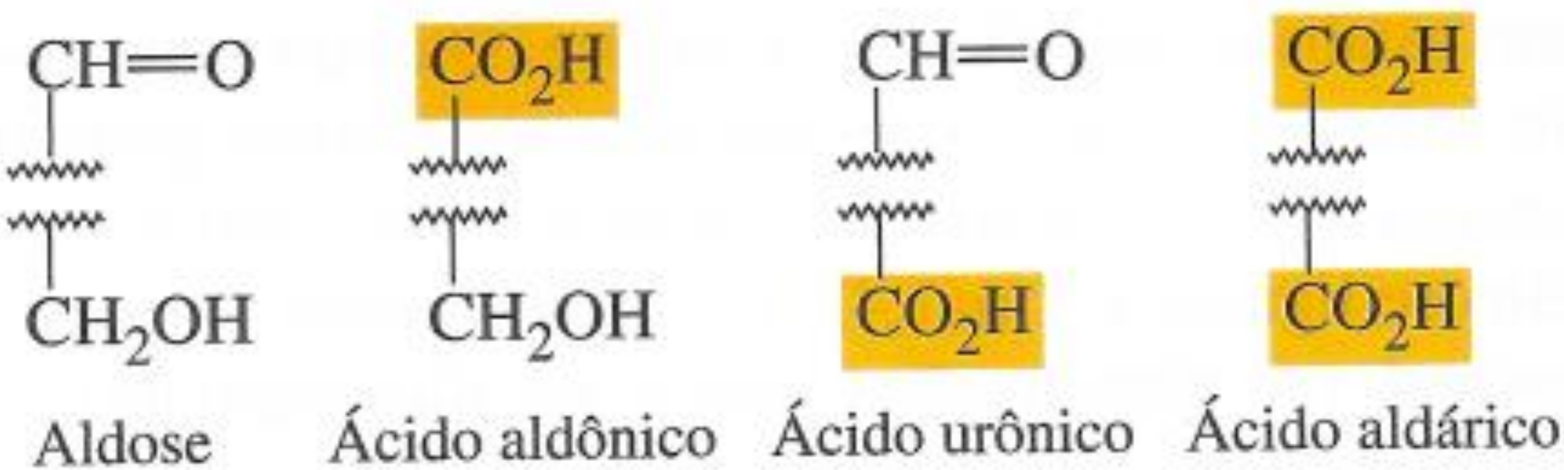
ATP

Poder redutor dos açúcares

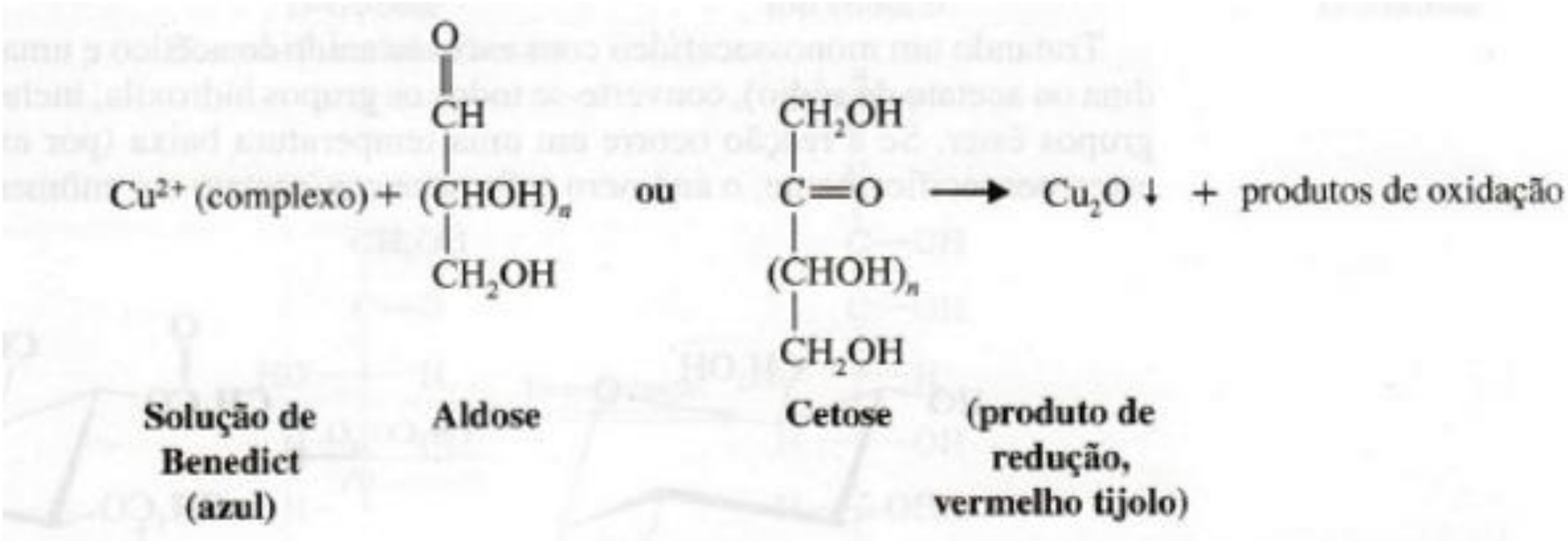


Monossacarídeos são redutores (o grupo aldeído pode ser oxidado por Cu^{2+} ou Ag^{+} a um ácido carboxílico)

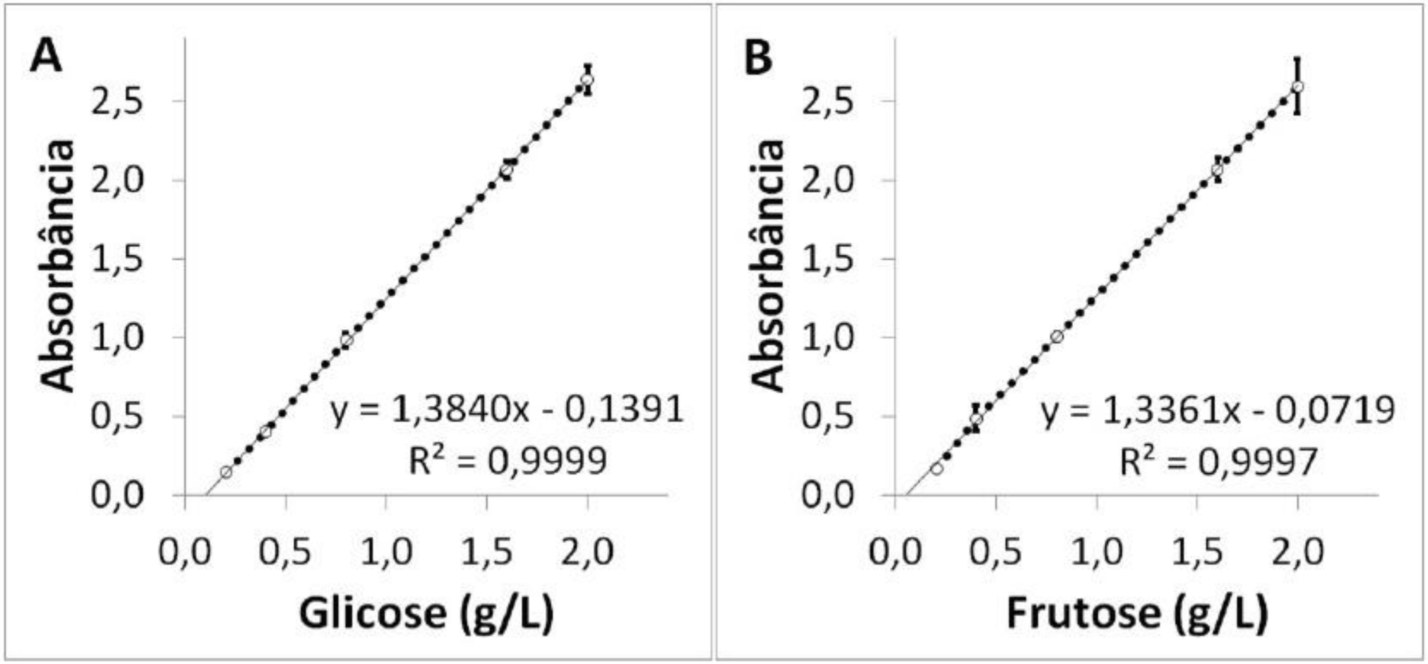

HO
CH₂OH
O
HO
OH
OH
Br₂
H₂O
HO
CH₂OH
O
HO
OH
O
+H₂O
−H₂O
CO₂H
H
OH
HO
H
H
OH
H
OH
CH₂OH
−H₂O
+H₂O
CH₂OH
HO
H
O
O
OH
H
H
H
OH
β-D-Glicopiranose
D-Glucono-
δ-lactona
Ácido
D-Glicônico
D-Glicônico-
γ-lactona

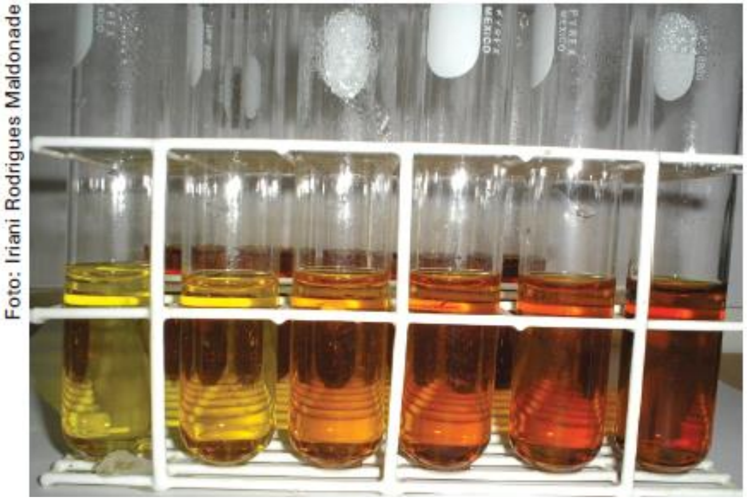

CH=O
CH₂OH
CO₂H
CH₂OH
CH=O
CO₂H
CO₂H
CO₂H
Aldose
Ácido aldônico
Ácido urônico
Ácido aldárico

Reagentes de Benedict : Açúcares Redutores



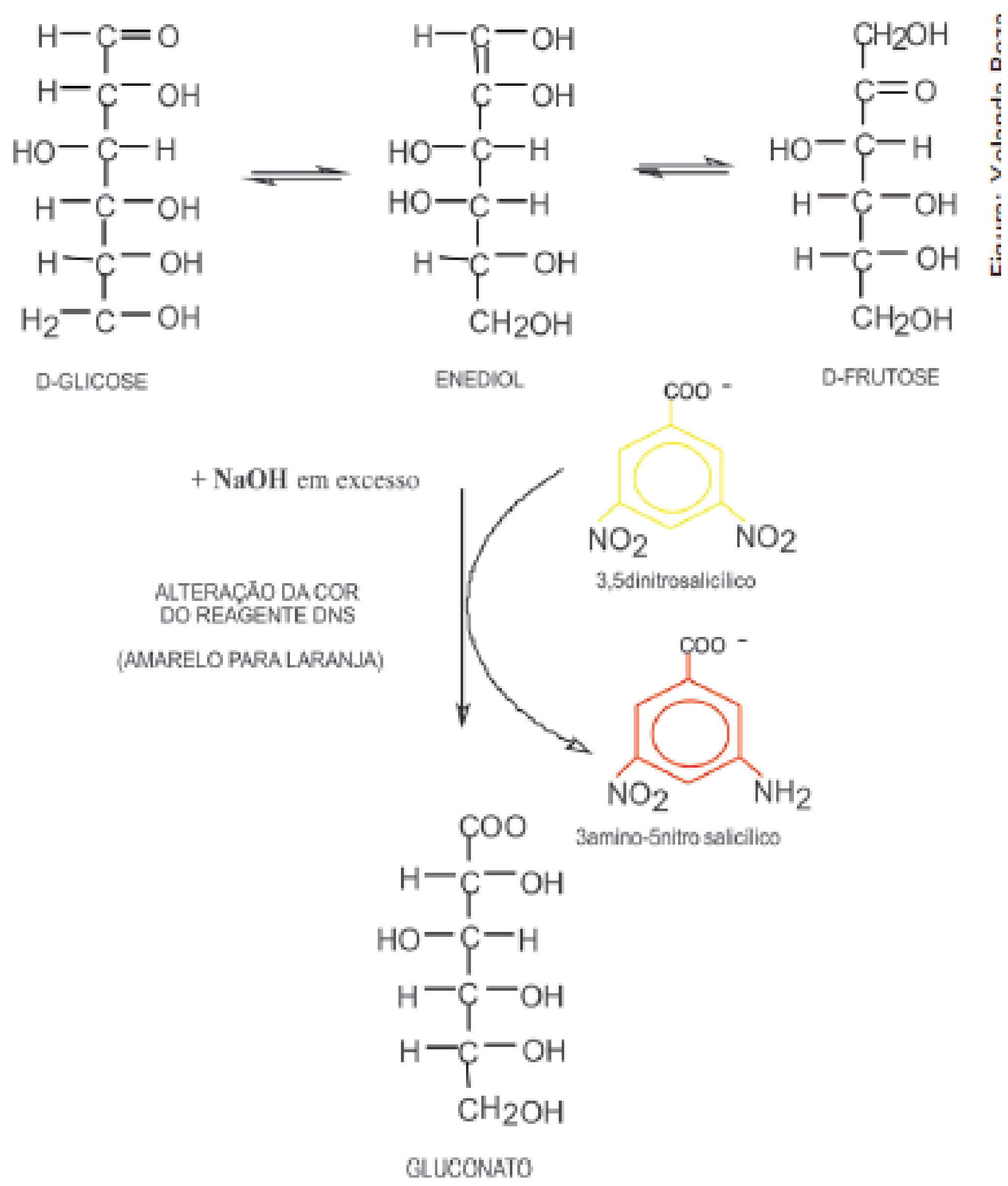
Dosagem de açúcares redutores com o reativo DNS





Leitura Abs - 540 nm

Dosagem de açúcares redutores com o reativo DNS



Metodo enzimático – Glicose oxidase

Glicose + ½ H_20 $\xrightarrow{GOD}$ Ácido Glicônico + H_2O_2

2 H_2O_2 + 4-aminoantipirina + Fenol $\xrightarrow{POD}$ Quinoneimina + 4 H_20

$$Gli\ cos\ e + 1/2 H_2O \xrightarrow{GOD} \text{Ácido Glicônico} + H_2O_2$$

$$2H_2O_2 + 4 - a\ min\ oantipirin\ a + Fenol \xrightarrow{POD} Quinonei\ min\ a + 4H_2O$$

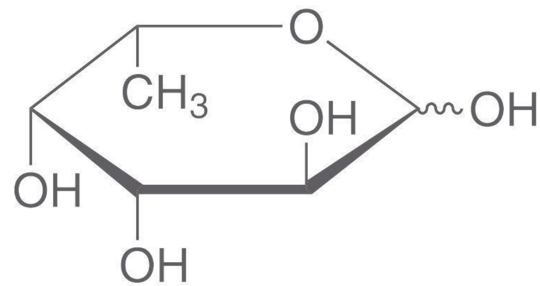
glicose oxidase (GOD)

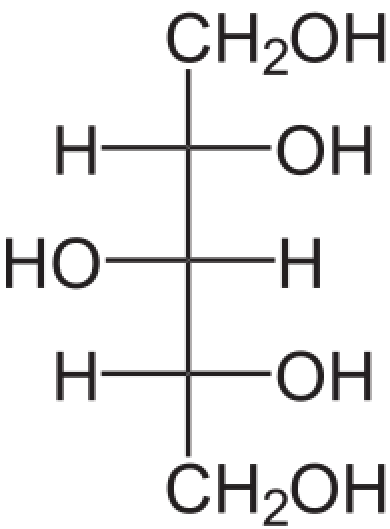
peroxidase (POD)

500 nm- leitura bsorbancia

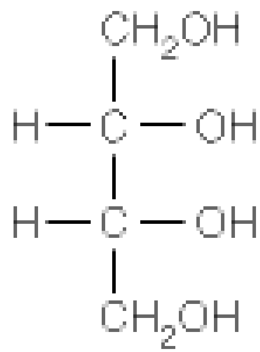
Redução de açúcares

L-fucose

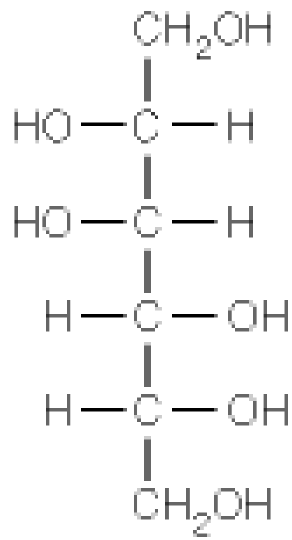




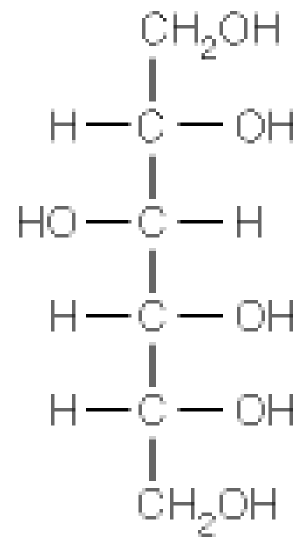
xilitol



Erythritol*



D-Mannitol

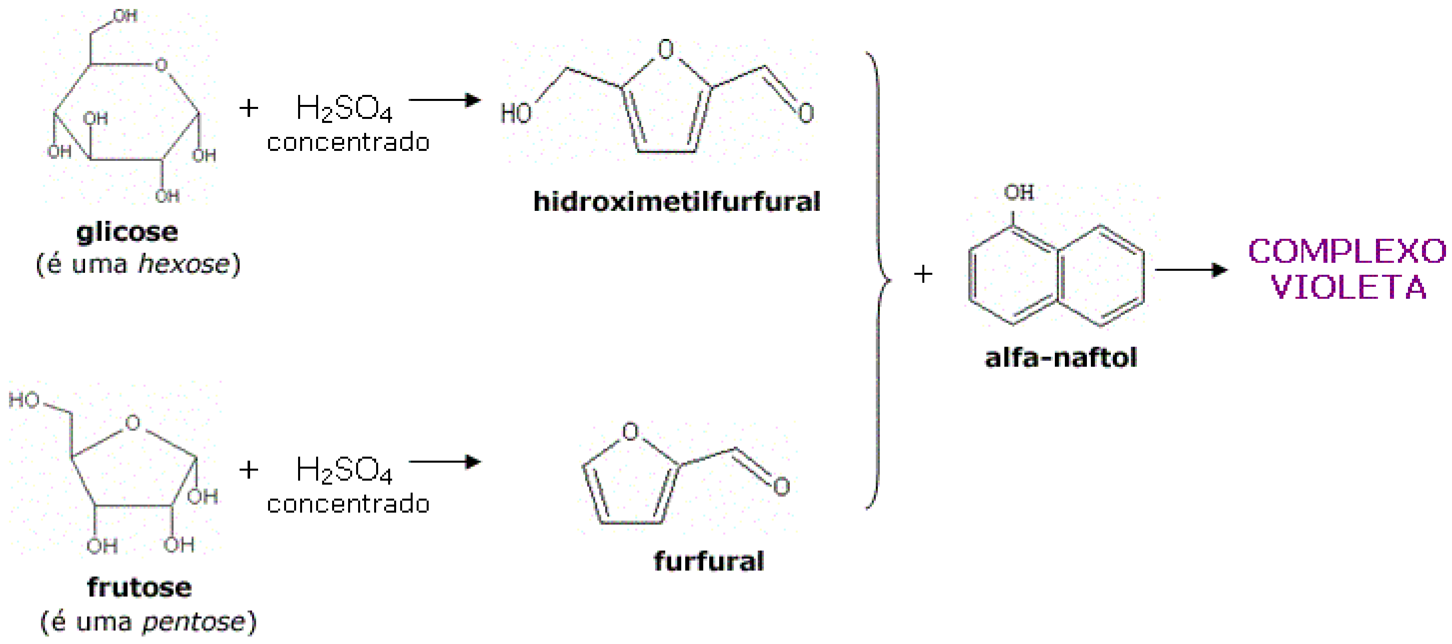


D-Glucitol
(sorbitol)

Ação de ácidos em monossacarídeos

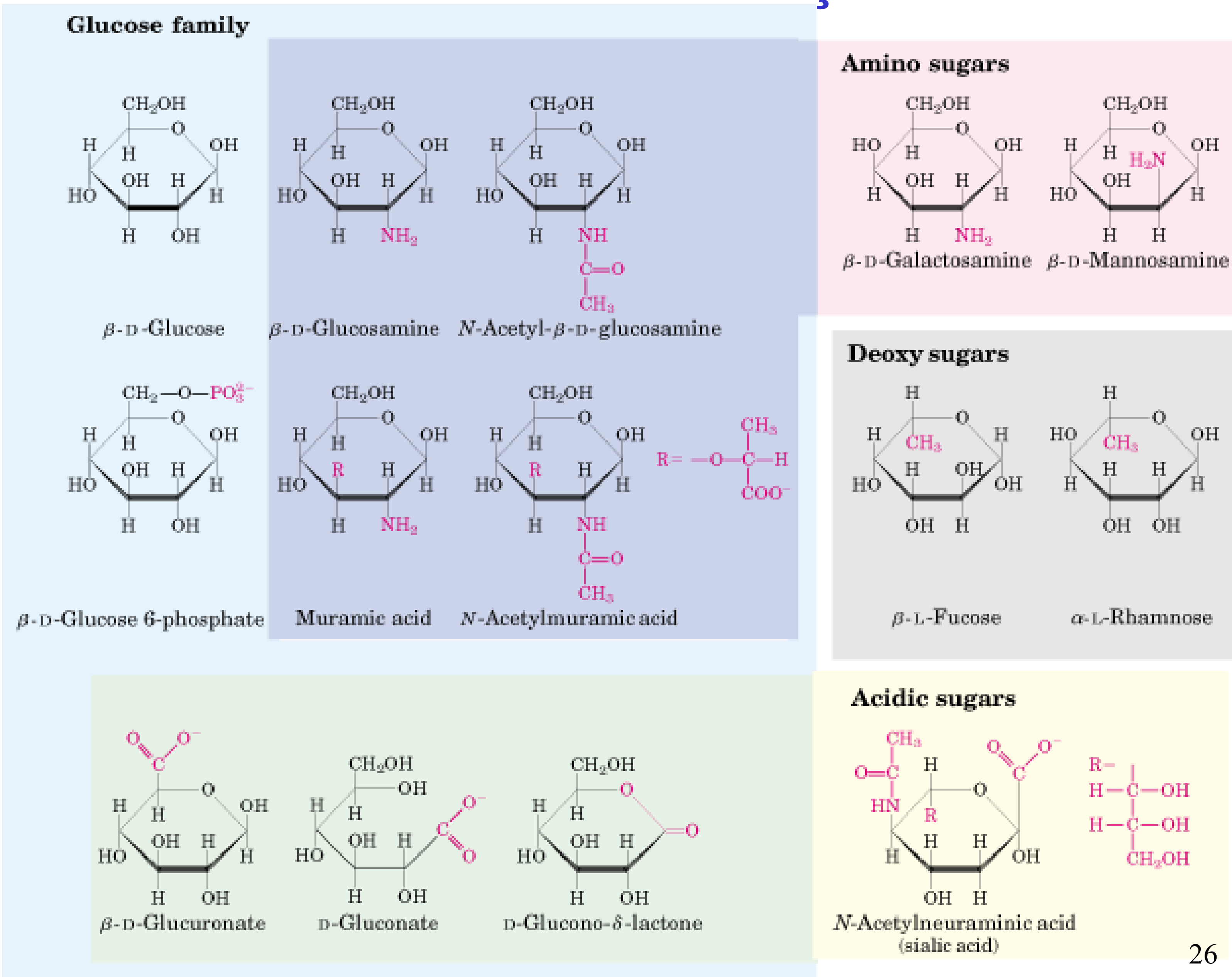
- Estáveis a ação de ácidos minerais diluídos a quente
- Ácidos concentrados – causam desidratação produzindo furfurais

Glicose --→ 5-hidroximetil furfural

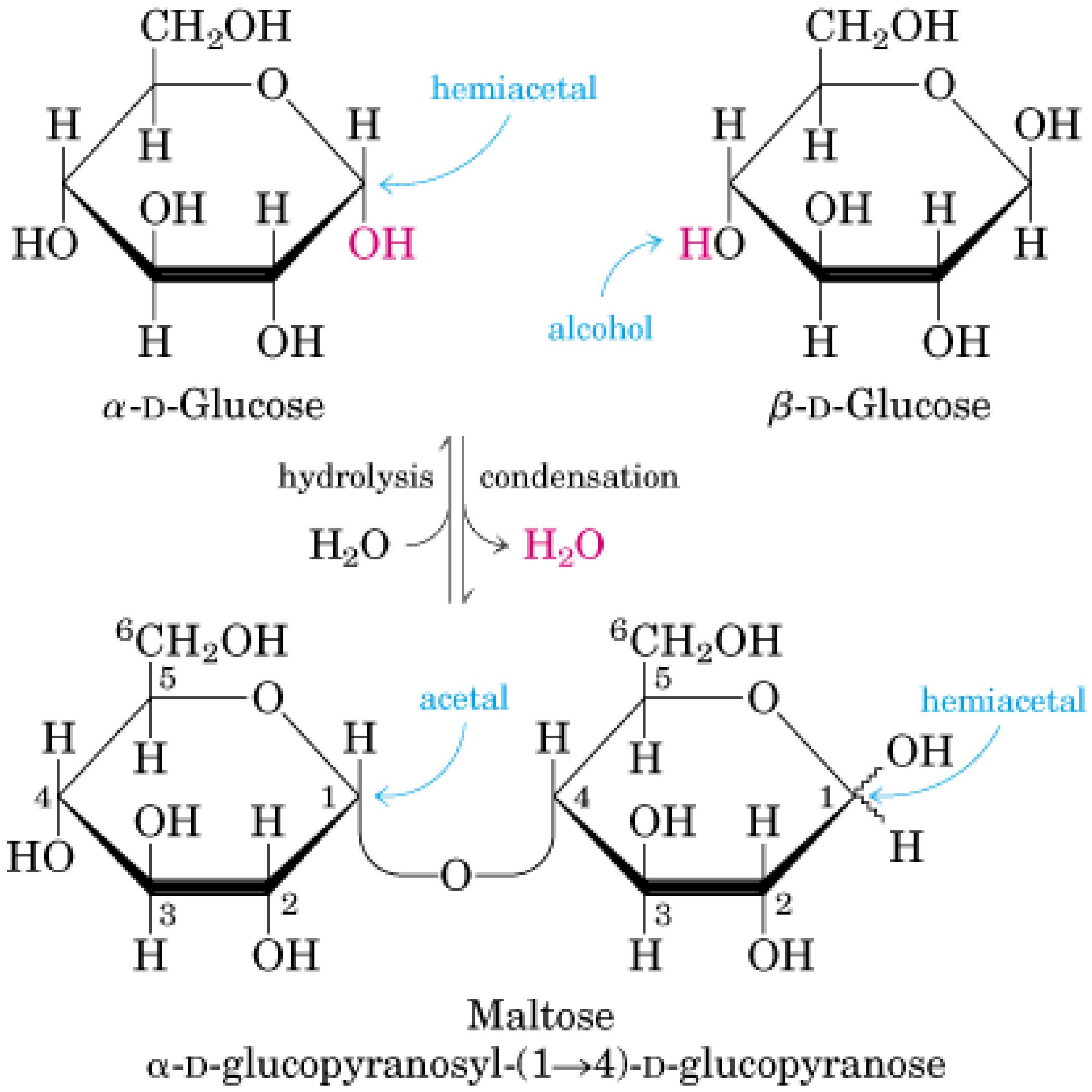


Analise de açúcares por cromatografia em camada delgada

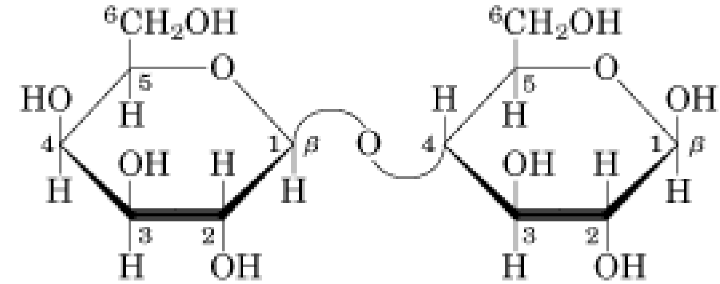
Derivados de açúcares



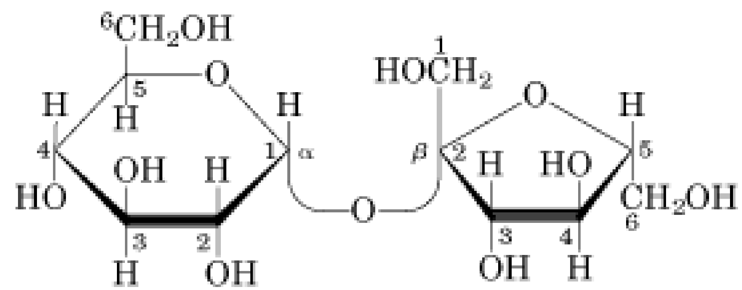
Dissacarídeos



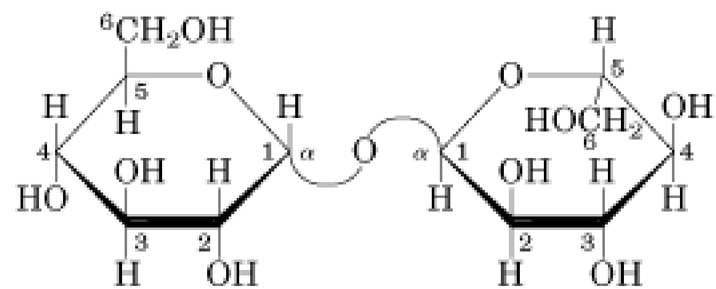
Caso a ligação glicosídica envolva a condensação dos dois OHs glicosídicos como é o caso da trealose, uma α1-1-D-glicose, o dissacarídeo não pode ser oxidado pelo reagente de Fehling (dissacarídeo não redutor). Já a maltose, que possui um OH glicosídico livre é um dissacarídeo redutor, sendo oxidado pelo reagente de Fehling.



Lactose (β form)
β-D-galactopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranose
Gal(β1→4)Glc

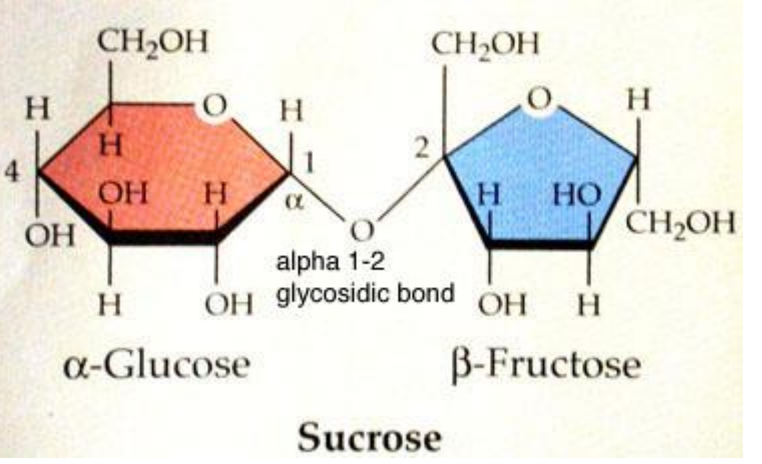


Sucrose
β-D-fructofuranosyl α-D-glucopyranoside
Fru(β2↔1α)Glc



Trehalose
α-D-glucopyranosyl α-D-glucopyranoside
Glc(α1↔1α)Glc

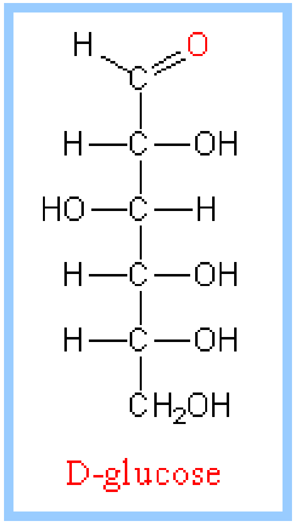
Sacarose



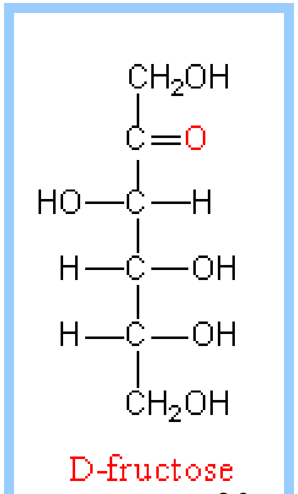
- *Açúcar de mesa;*
- *Dissacarídeo mais abundante na natureza;*
- *Não redutor;*
- *Produzido a partir de cana (60 %) ou de beterraba (40 %);*
- *Em solução aquosa, cristaliza quando em elevada concentração (> 70 % p/p);*

Produção de HFCS

- *Em base mássica, a glicose apresenta poder de edulcoração 30 % inferior à sacarose. Soluções concentradas cristalizam à temperatura ambiente, enquanto soluções diluídas favorecem o crescimento de microrganismos.*

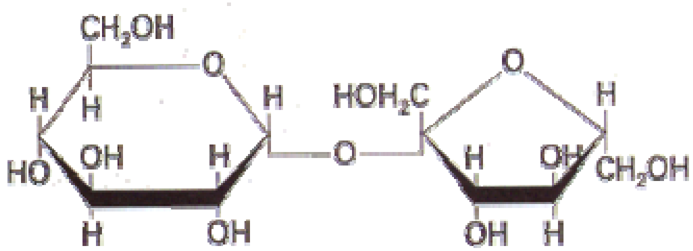


- *A frutose é 30% mais doce que a glicose. É muito solúvel em água (até 2 vezes mais solúvel que a glicose). Soluções concentradas não cristalizam à temperatura ambiente*

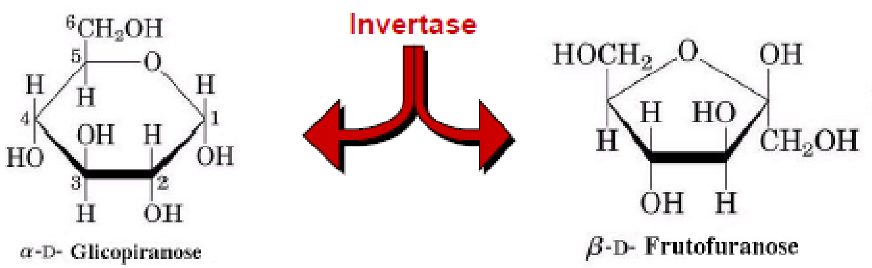


Açúcar Invertido

- Conceito
- Exemplo



Sacarose (+ 66º)



Glicose (+ 53°)

Frutose (- 92°)

Sacarose + 66°
(solução aquosa)

↓

Hidrólise
(invertase)

↓

Inversão do poder rotatório

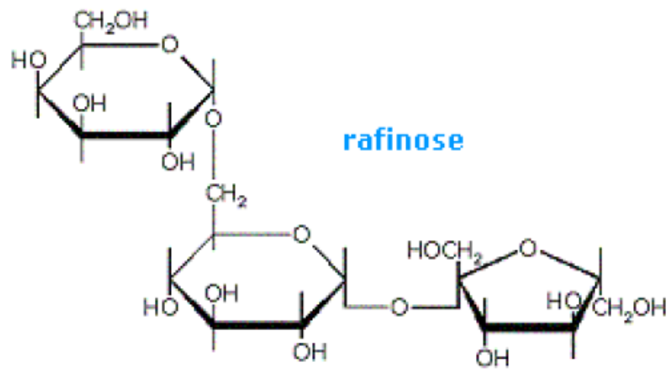
↓

Indústria alimentícia

Oligossacarídeos

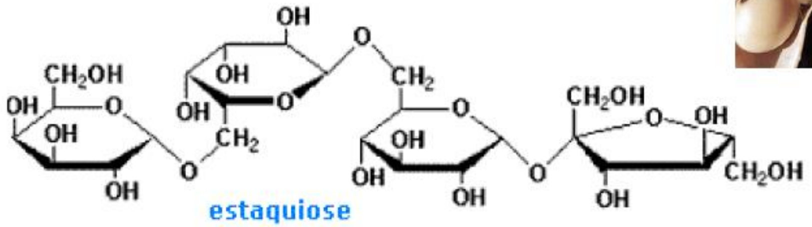
a) Rafinose

α galactose (1→ 6) α glicose (1→2) β frutose

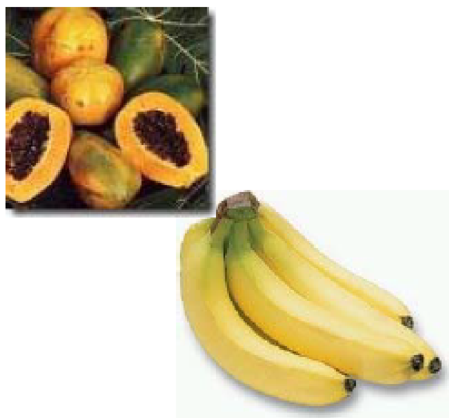


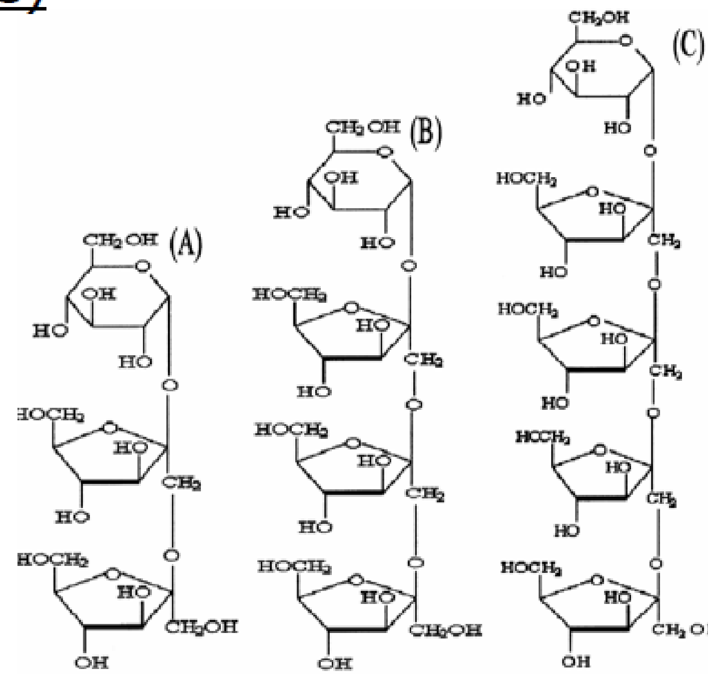
b) <u>Estaquiose</u>

α galactose (1→ 6) α galactose (1→6) α glicose (1→2) β frutose



c) Frutooligossacarídios (FOS)

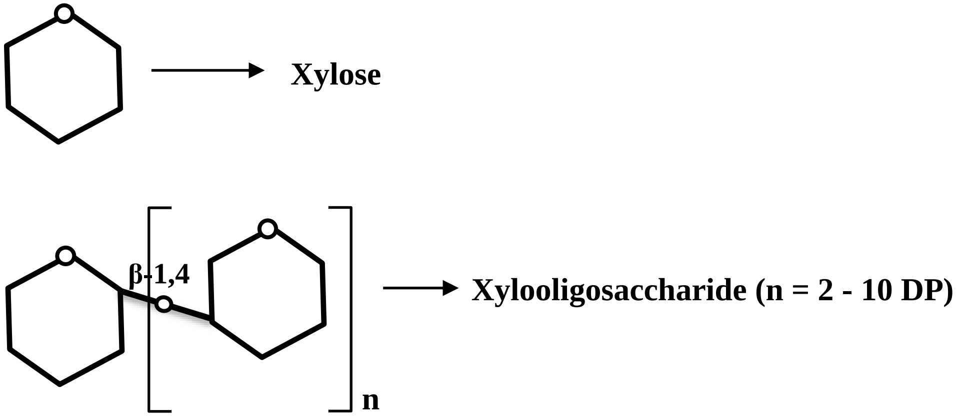




(a)1-cestose (b) nistose (c) frutofuranosil nistose

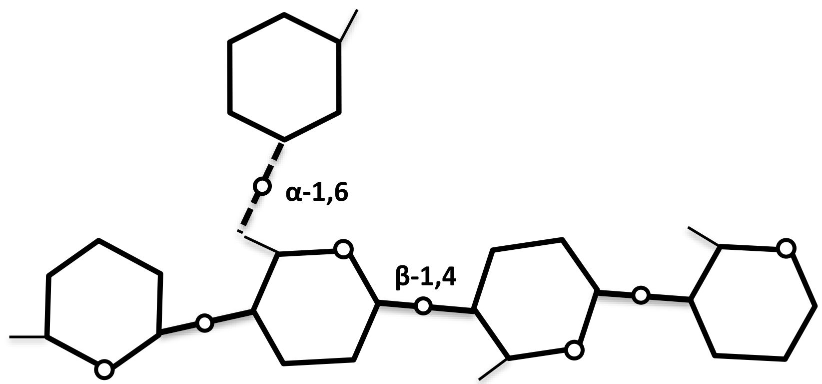
d) Galactooligossacarídios (GOS)

- Próbioticos x prébioticos



Xylooligosaccharide structure

(c)

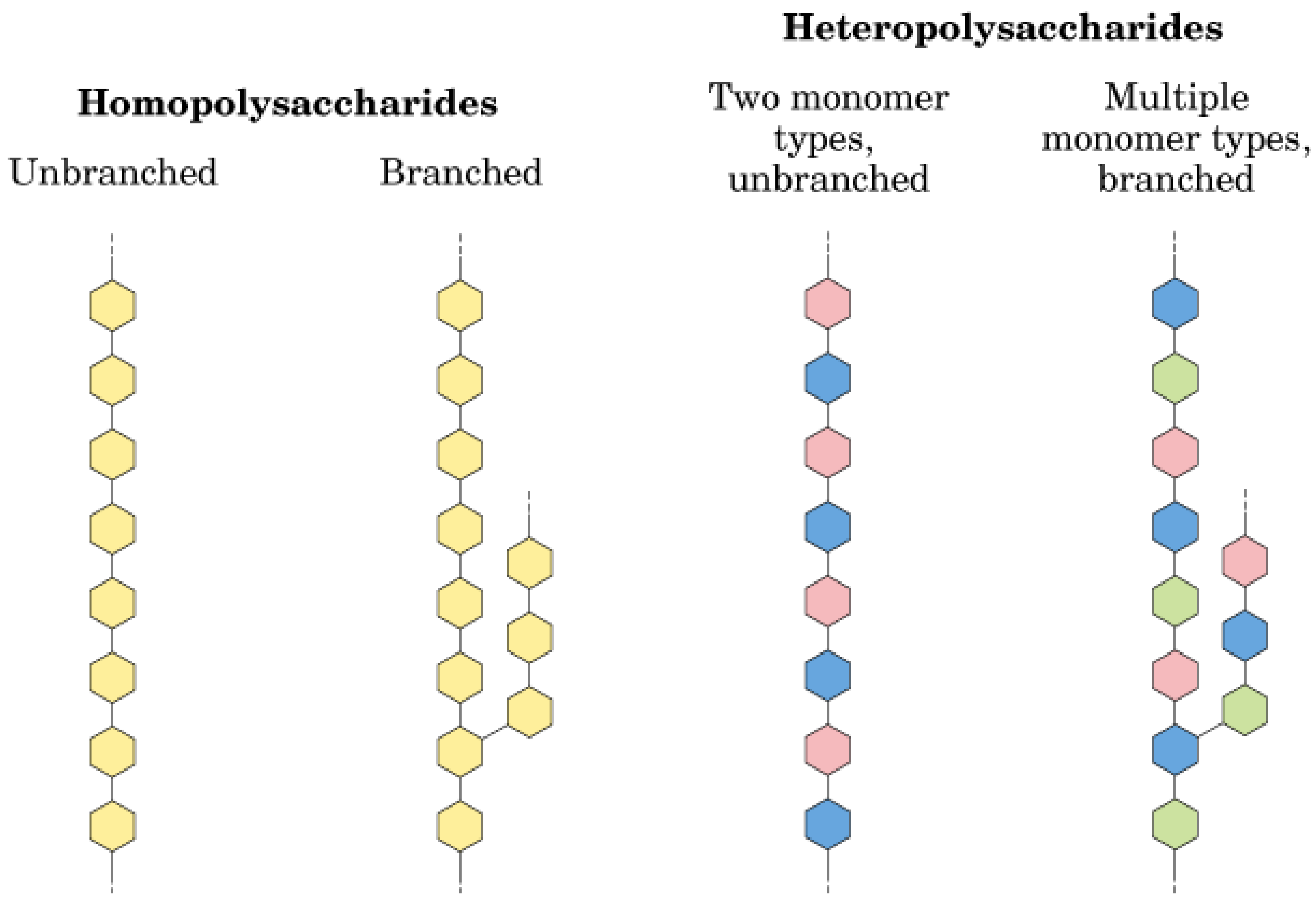


galactomannanooligosaccharide

Propriedades de alguns oligossacarideos

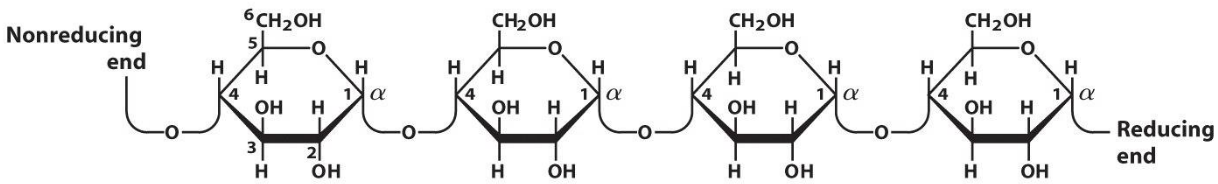
Property	XOS	MOS	AOS
Molecular formula	$C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1}$; n = 2 to 10	$C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$; n = 2 to 10	$C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1}$; n = 2 to 10
Molecular weight (g/mol)	282 to 1338	342 to 1638	282 to 1338
Relative sweetness	30% of sucrose	60% of sucrose	60% of sucrose
pH stability	2.5 to 8.0	2.0 to 7.0	2.0 to 7.0
Temperature stability	up to 135 ºC	up to 120 ºC	up to 135 ºC
Melting temperature	134 ºC	132 ºC	164 ºC
Energy value (kcal/g)	1.5	3.75	1.5

Polissacarídeos

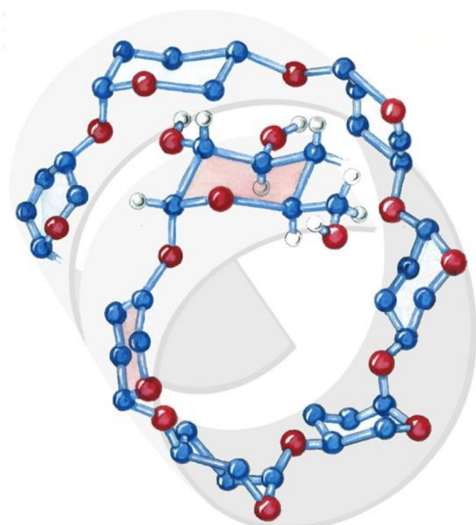


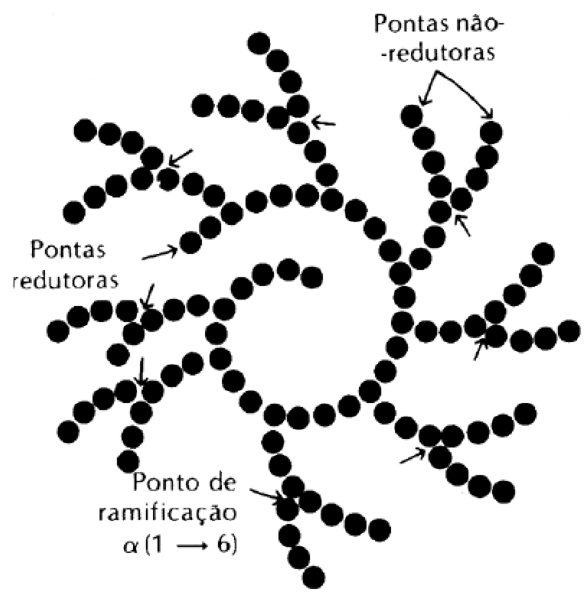
Polissacarídeos de Reserva

Amido



amylose

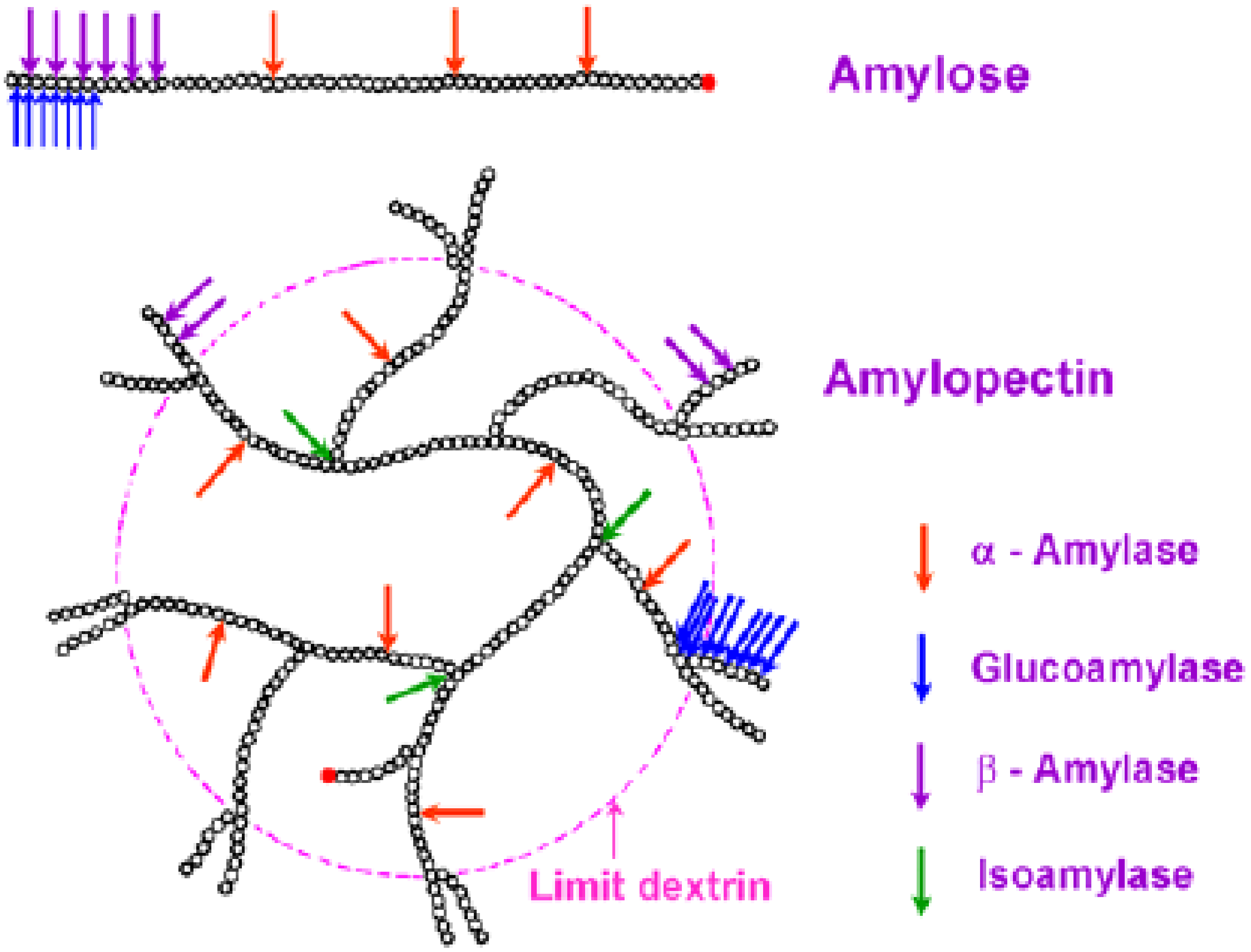




Amido	Amilose (%)
Milho	25
Arroz	16
Batata	18
Trigo	24

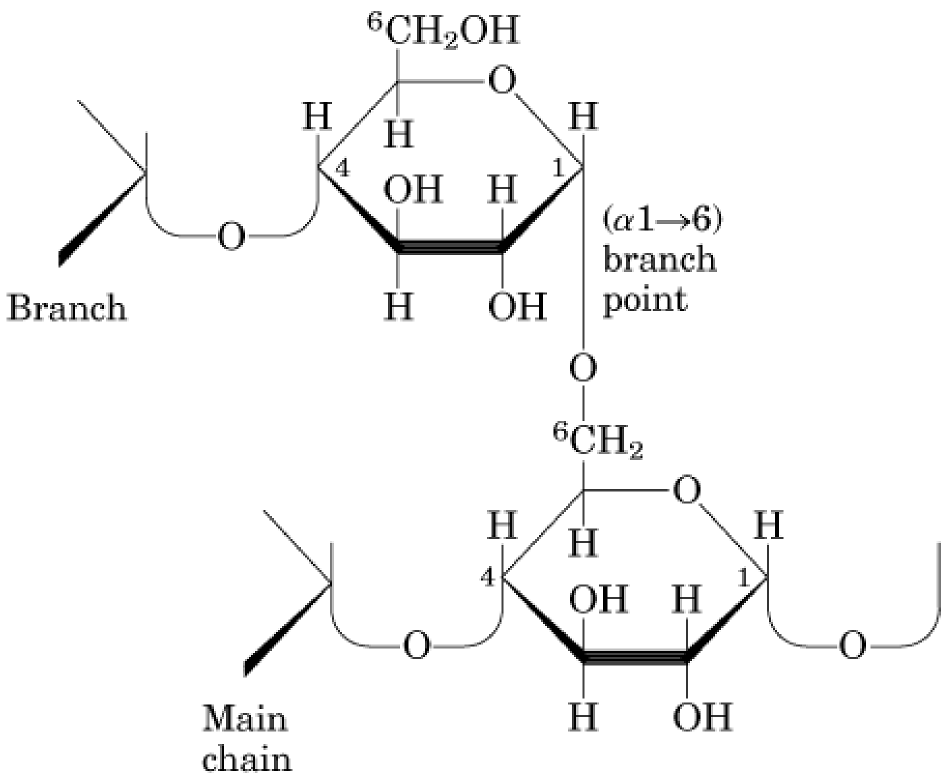
Amilopectina

Amilases

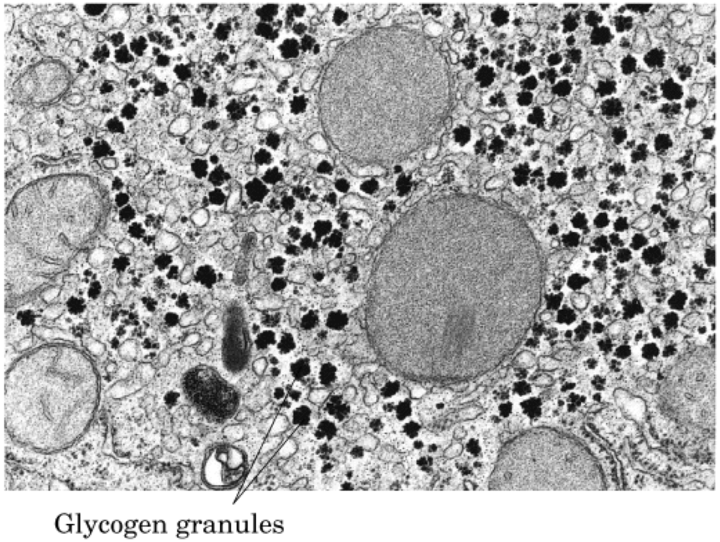

Amylose
Amylopectin
α - Amylase
Glucoamylase
β - Amylase
Isoamylase
Limit dextrin

Ramificações presentes em Amilopectina (componente de amido) (cada 24-30 resíduos)

Glicogênio (cada 8-12 resíduos)



(b)



(b)

QUIZ

1. Qual a diferença entre amido, celulose e quitina?

2. Existe mais de uma forma de amido?

3. Como o glicogênio esta relacionado ao amido

4. Como os sítios de clivagem do amido diferem um do outro quando a reação é catalisada pela alfa-amilase e pela beta –amilase?

5. Voce acha que é vantajoso que o polissacarídeos tenham cadeias ramificadas?

Lista de Exercicios:

1) Desenhe as projeções de Haworth e de Fisher da D-galactose e D-Alose.

2) Desenhe uma projeção de Haworth para o dissacarídeo gentibiose considerando as seguintes informações:
a) É um dimero de glicose, a ligação glicosidica é Beta (1-6) e o carbono anomerico envolvido na ligação glicosídica está na configuração alfa.

3) Como a parede celular de bactérias difere da de vegetais?

4) Nenhum animal pode digerir celulose. Combine essa informação com o fato de vários animais serem herbívoros dependerem muito da celulose como fonte de alimento.

Resumo

1. Definir carboidratos
2. Funções dos carboidratos
3. Classificação dos carboidratos quanto ao tamanho das cadeias
4. Monossacarídeos
   a) classificação
   b) isomeria
   c) reações
5. Oligossacarídeos e dissacarídeos (lactose, sacarose, trealose, matose)
   a) importância
   b) estrutura
   c) tipos de ligações
   d) monossacarídeos constituintes
   e) poder redutor
6. Polissacarídeos (glicogenio, amido , celulose, quitina)
   a) importância
   b) estrutura
   c) tipos de ligações
   d) monossacarídeos constituintes
   e) poder redutor
   f) Diferenças entre polissacarídeos