

Estrutura de carboidratos

**CCM0111: Bioquímica, Estrutura de
Biomoléculas e Metabolismo**
Dr. Danilo B. Medinas



Material de estudo para prova

Voet: Capítulo 11

Lehninger: Capítulo 7



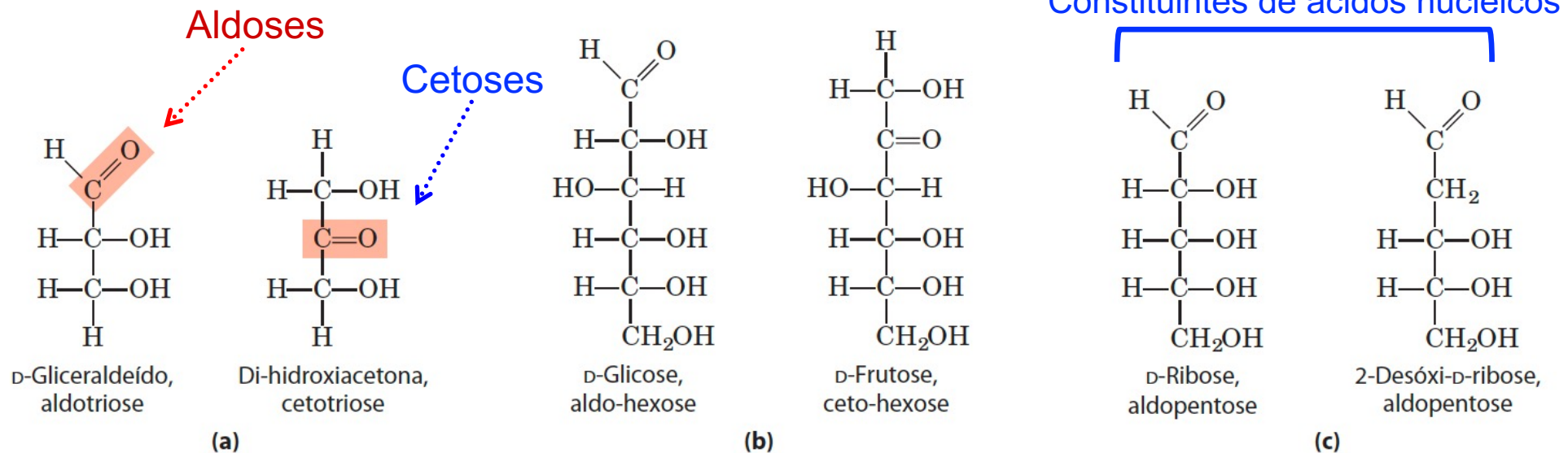
<https://app.jove.com/science-education/v/10680/what-are-carbohydrates>

O que são carboidratos?

- Como o nome sugere, são uma classe de moléculas cuja estrutura mínima é dada por $(\text{CH}_2\text{O})_n$, podendo também conter N, P e S.
- Possuem a função orgânica aldeído ou cetona, e podem existir como monômeros ou polímeros.
- Sua grande diversidade estrutural permite que tenham uma gama de funções biológicas, tais como combustível metabólico, identidade e interações celulares, proteção e rigidez de membranas, etc.
- Compõem outras biomoléculas, como ácidos nucleicos, proteínas e lipídeos.
- A unidade monomérica é referida como monossacarídeo (sacarídeo = açúcar).

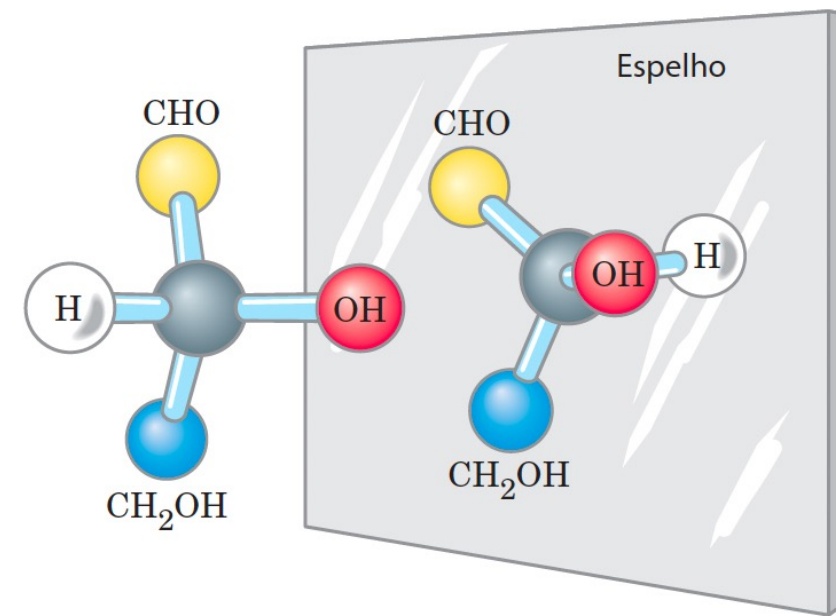
Monossacarídeos

- São aldeídos (classe aldose) ou cetonas (classe cetose), com dois ou mais grupos hidroxila também compondo a molécula.
- Muitos centros quirais, originando diferentes estereoisômeros (exceto dihidroxiacetona).
- Cadeias de três ou mais carbonos não ramificadas, onde os átomos de C estão unidos por ligações simples.



Isômeros dos monossacarídeos

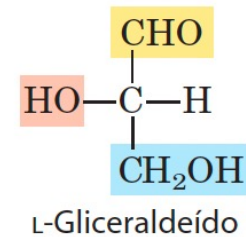
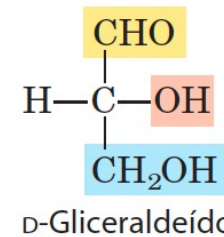
Gliceraldeído, o monossacarídeo mais simples que possui centro quiral, foi adotado como referência.



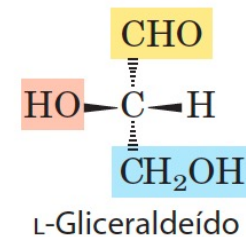
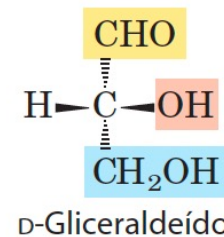
Isômero D

Modelos em esfera e bastão

Isômero L



Fórmulas de projeção de Fischer



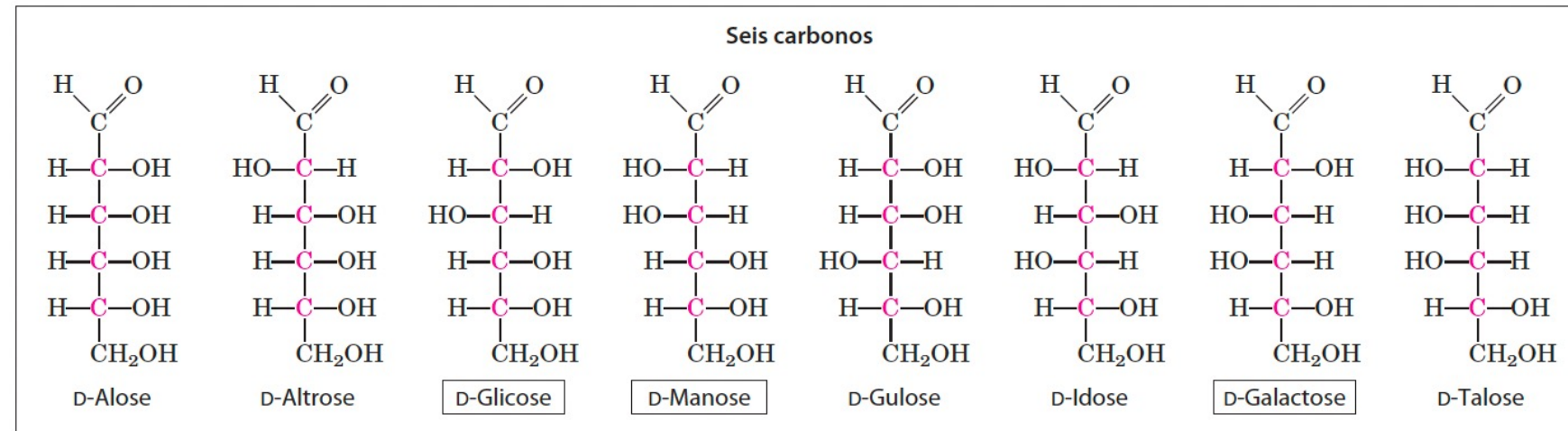
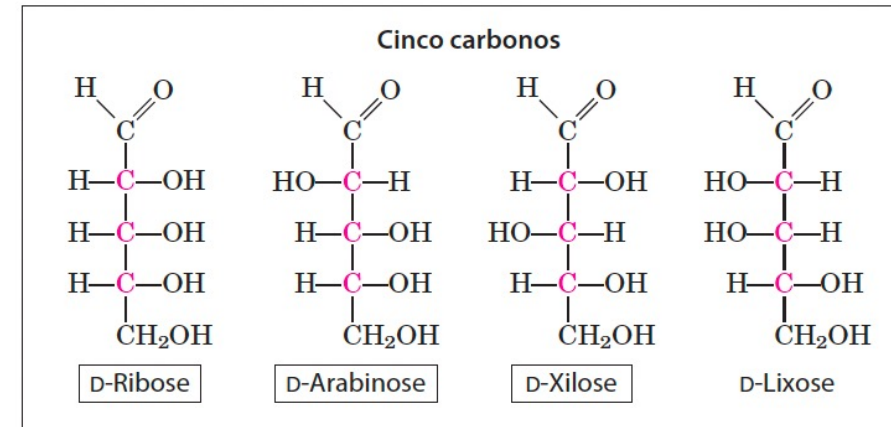
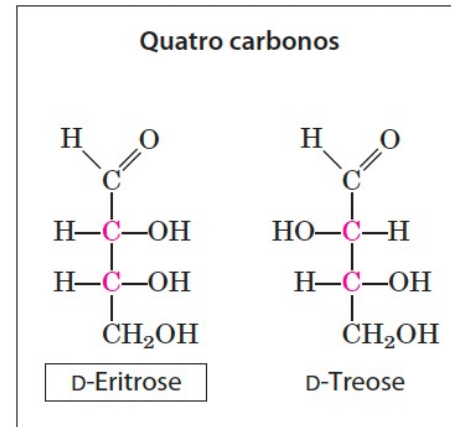
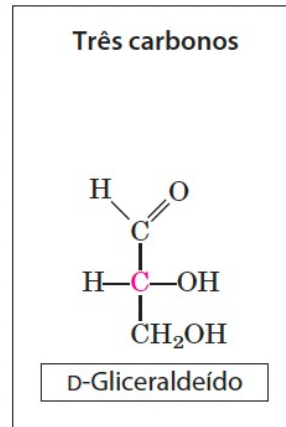
Fórmulas em perspectiva

Classificação dos isômeros

- **Numero de estereoisômeros = 2^n , onde n = numero de centros quirais.**
- **Na natureza, seleção de isômeros D, definidos em base a configuração do centro quiral mais distante do carbono carbonílico.**

Aldoses

(a) D-Aldoses



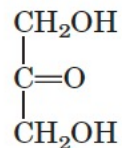
Classificação dos isômeros

- **Numero de estereoisômeros = 2^n , onde n = numero de centros quirais.**
- **Na natureza, seleção de isômeros D, definidos em base a configuração do centro quiral mais distante do carbono carbonílico.**

Cetoses (adiciona 'ul' no nome)

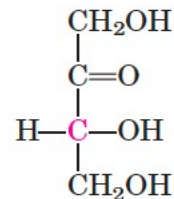
(b) D-Cetoses

Três carbonos



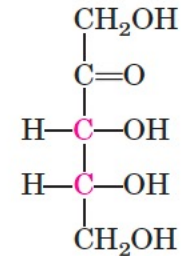
Di-hidroxiacetona

Quatro carbonos

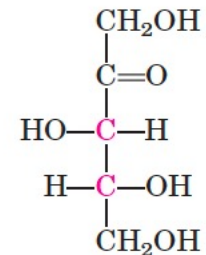


D-Eritrulose

Cinco carbonos

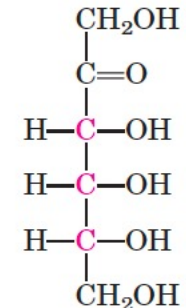


D-Ribulose

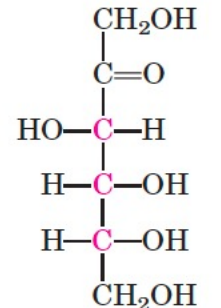


D-Xilulose

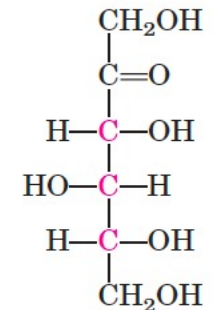
Seis carbonos



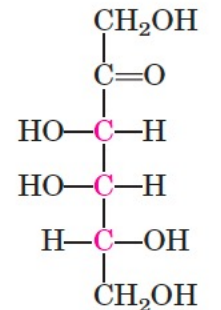
D-Psicose



D-Frutose



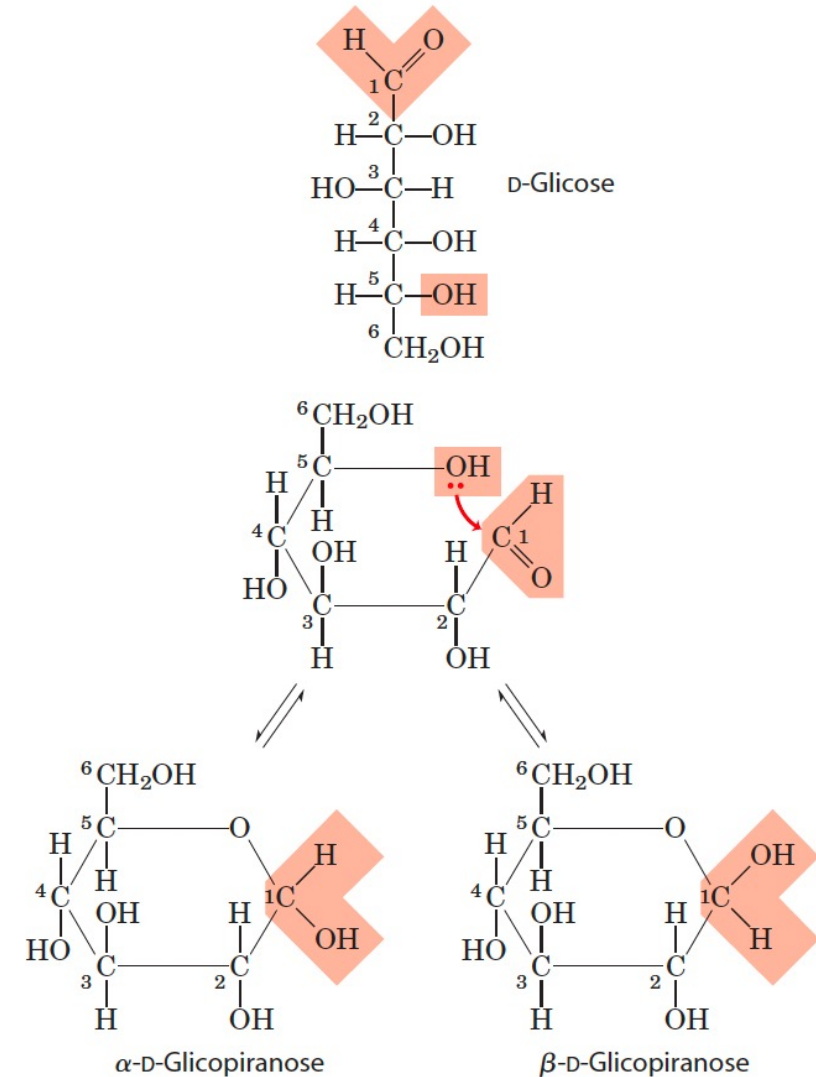
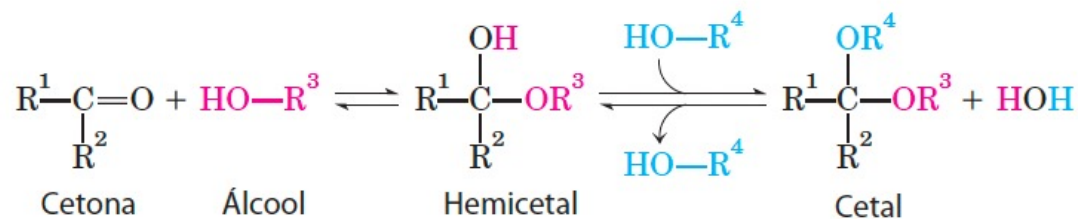
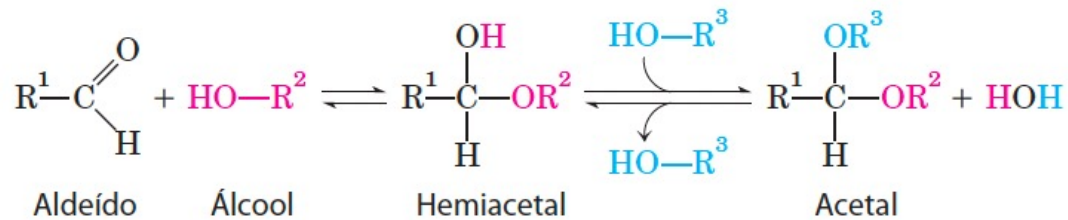
D-Sorbose



D-Tagatose

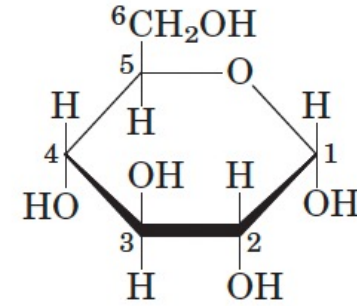
Os monossacarídeos possuem estrutura cíclica

- Formado pela reação do grupo carbonila com um álcool, gerando hemiacetais ou hemicetais.
- Formação de um novo centro quiral no carbono carbonílico, que passa a ser designado carbono anomérico.

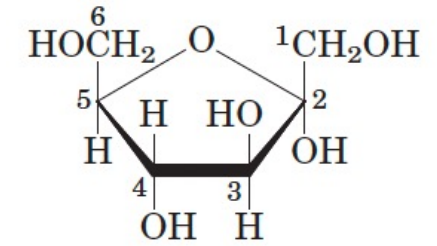


Piranoses e Furanoses

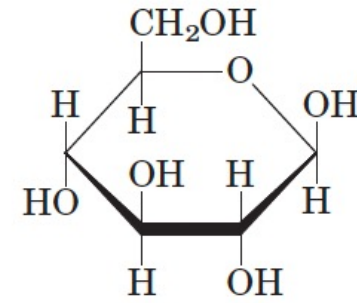
Pirano



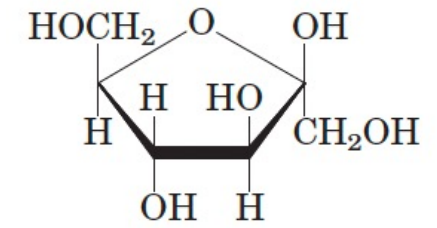
α -D-Glicopirano



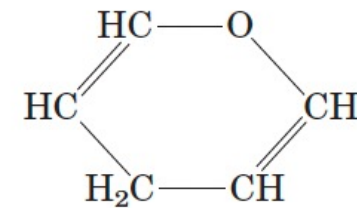
α -D-Frutofuranose



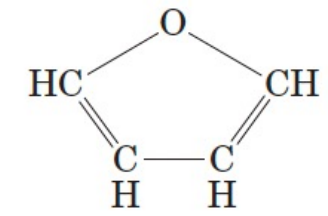
β -D-Glicopirano



β -D-Frutofuranose

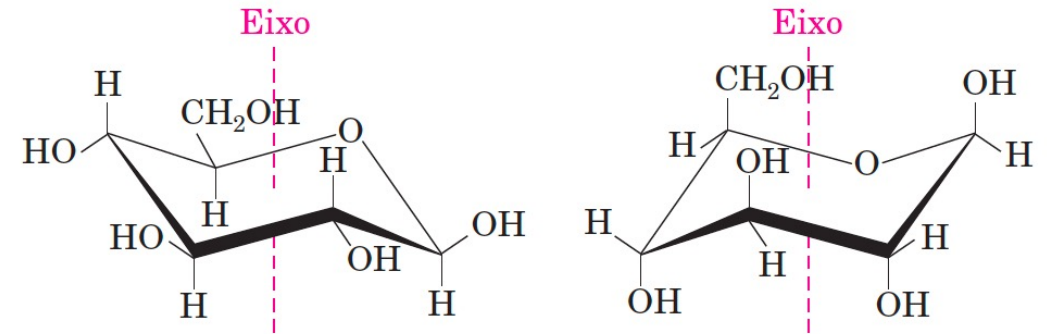


Pirano



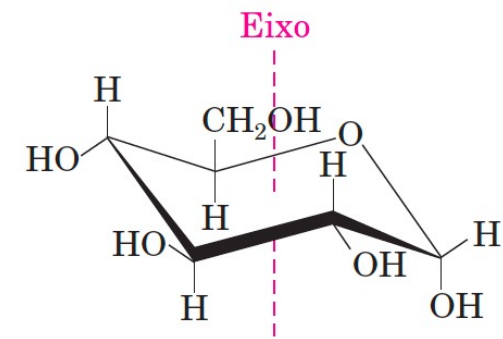
Furano

Estruturas cíclicas assumem conformação em cadeira



Duas possíveis formas em cadeira da β -D-glicopirranose

(a)

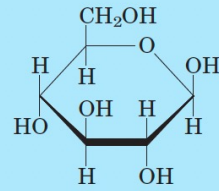


α -D-Glicopirranose

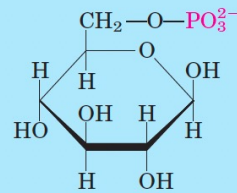
(b)

Derivados dos monossacarídeos

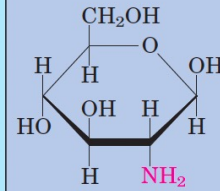
Família da glicose



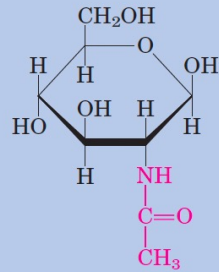
β -D-Glicose



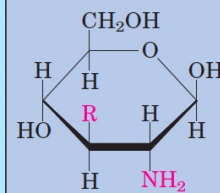
β -D-Glicose-6-fosfato



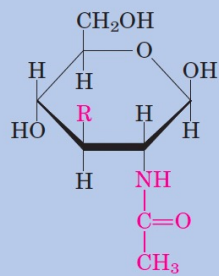
β -D-Glicosamina



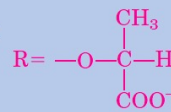
N-Acetil- β -D-glicosamina



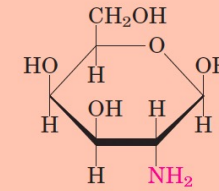
Ácido murâmico



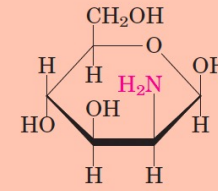
Ácido *N*-acetilmurâmico



Aminoaçúcares

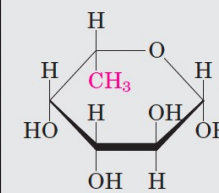


β -D-Galactosamina

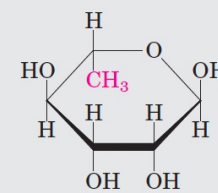


β -D-Manosamina

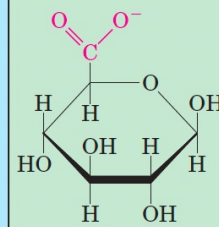
Desoxiaçúcares



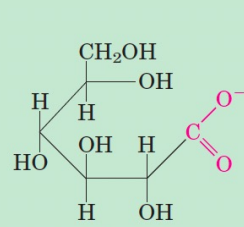
β -L-Fucose



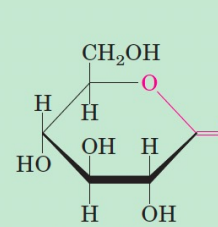
α -L-Ramnose



β -D-Glicuronato

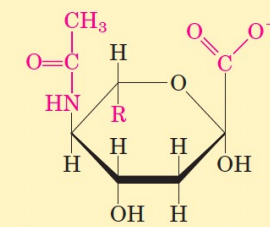


D-Gliconato

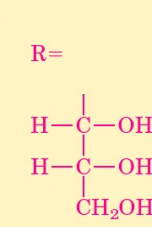


D-Glicono- δ -lactona

Açúcares ácidos

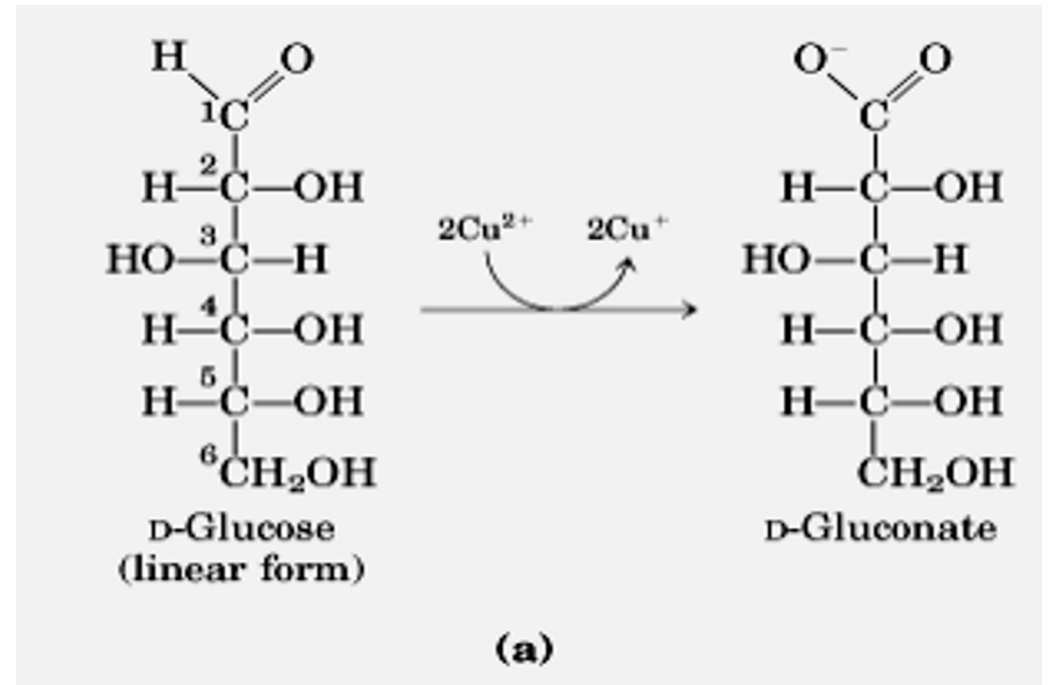


Ácido *N*-acetilneuramínico
(ácido siálico)



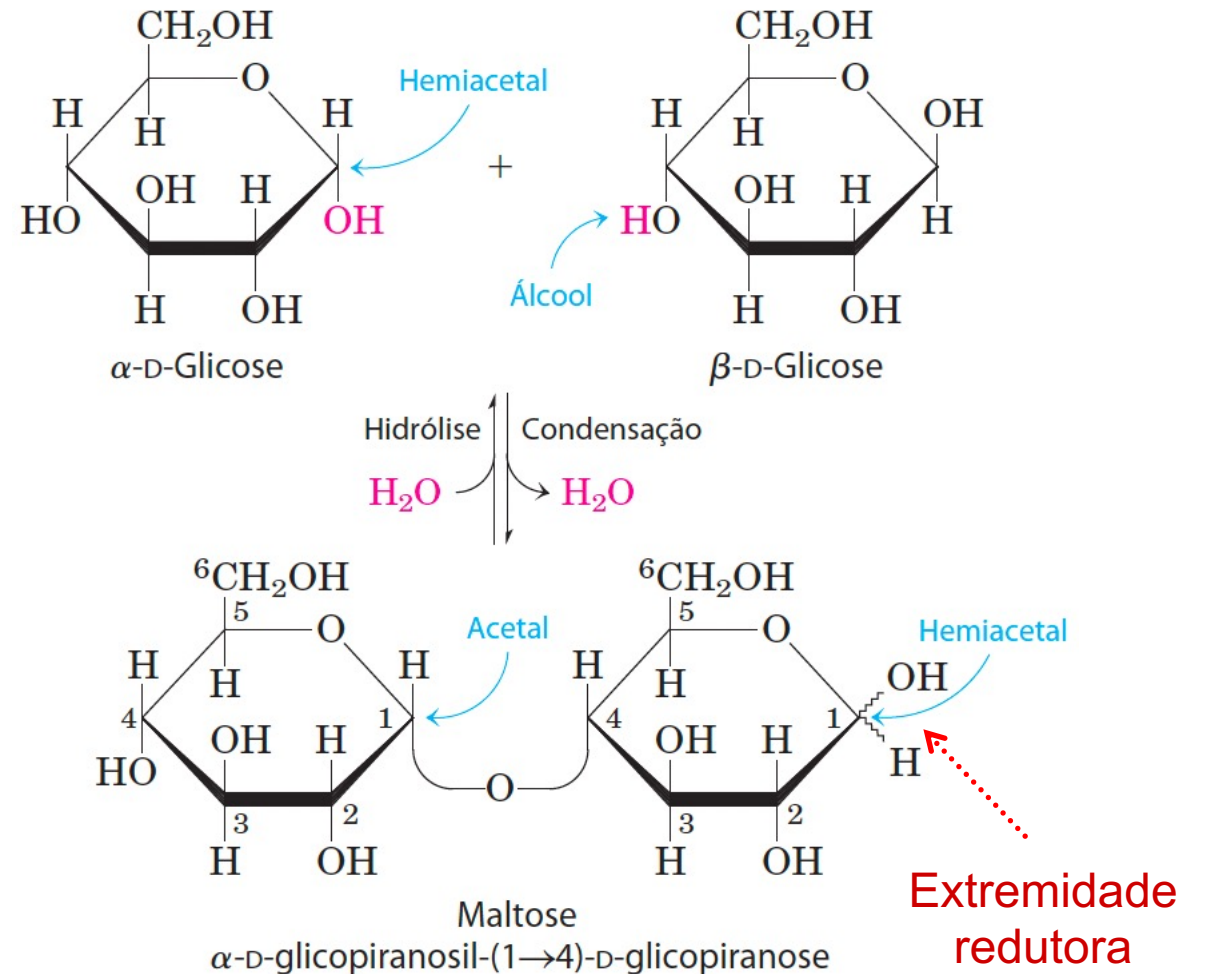
Açúcares redutores

- Aldeído redutor, quando a molécula se encontra na forma linear.



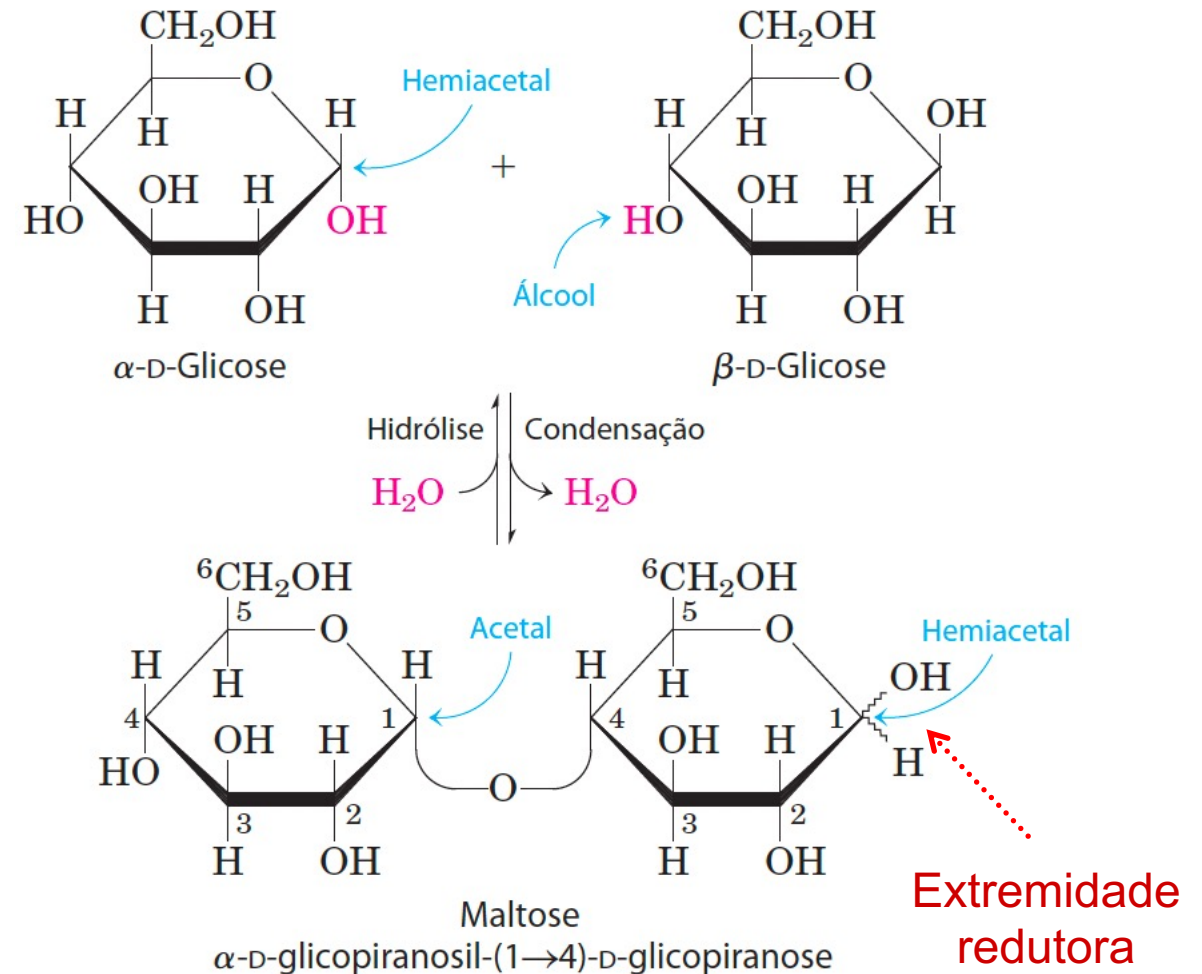
Formação de polímeros

- Dois monossacarídeos podem reagir formando uma ligação covalente denominada **ligação O-glicosídica**, processo que envolve o ataque de um grupo hidroxila de um monossacarídeo, normalmente cíclico, no carbono anomérico de outro.
- Nomenclatura lista os resíduos de sacarídeos em ordem e os carbonos envolvidos na ligação glicosídica.**



Formação de polímeros

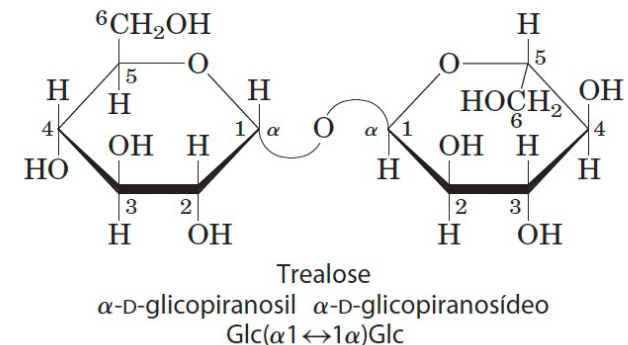
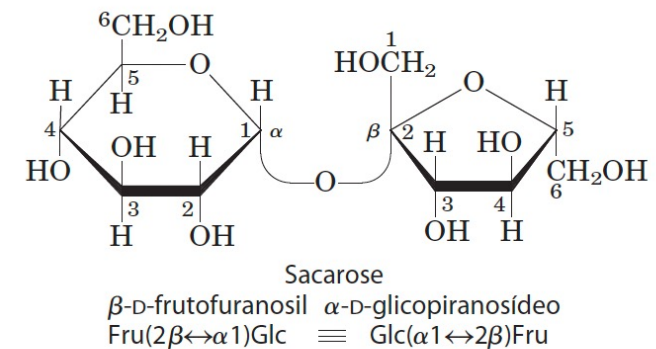
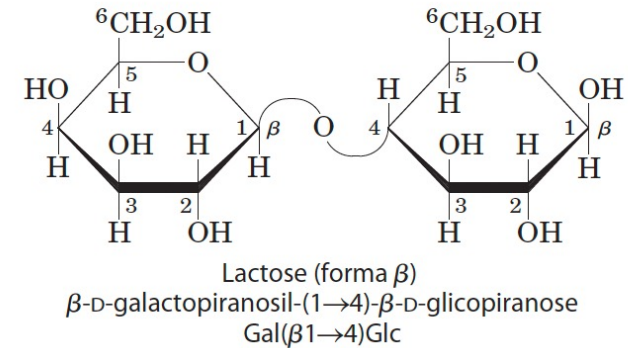
- Dois monossacarídeos podem reagir formando uma ligação covalente denominada ligação O-glicosídica, processo que envolve o ataque de um grupo hidroxila de um monossacarídeo, normalmente cíclico, no carbono anomérico de outro.



Maltose: um dissacarídeo redutor

Formação de polímeros

- Dois monossacarídeos podem reagir formando uma ligação covalente denominada ligação O-glicosídica, processo que envolve o ataque de um grupo hidroxila de um monossacarídeo, normalmente cíclico, no carbono anomérico de outro.



**Outros dissacarídeos:
A sacarose e trealose são
dissacarídeos não redutores.**

Polissacarídeos

- **Polímeros de muitas unidades de monossacarídeos.**
- **Diferem uns dos outros na identidade das unidades de monossacarídeos repetidas, no comprimento das cadeias, nos tipos de ligações unindo as unidades e no grau de ramificação.**
- **Compõe reservas energéticas ou elementos estruturais (parede celular de bactérias, matriz extracelular).**

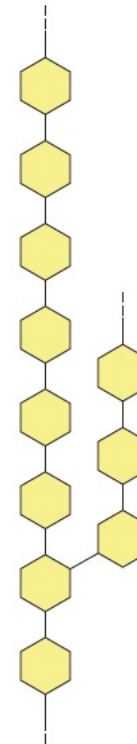
Homopolissacarídeos

Homopolissacarídeos

Não ramificado



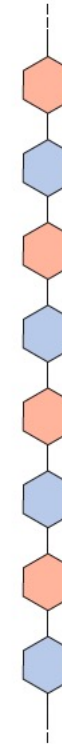
Ramificado



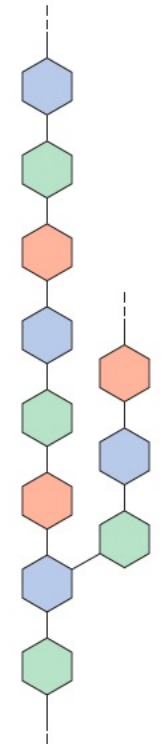
Heteropolissacarídeos

Heteropolissacarídeos

Dois tipos de monômeros, não ramificado



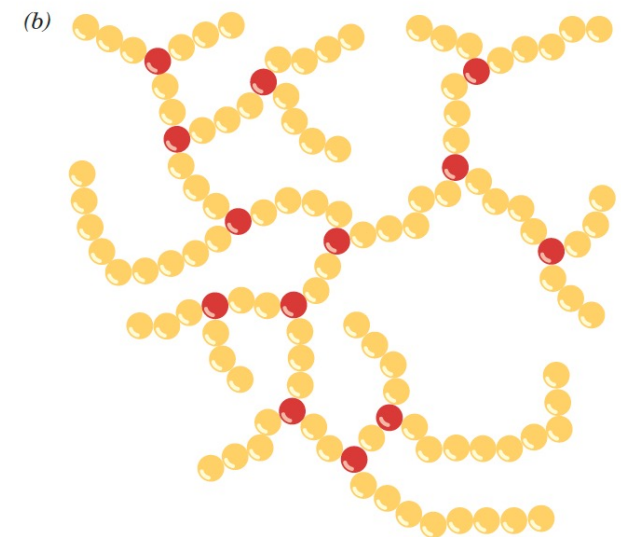
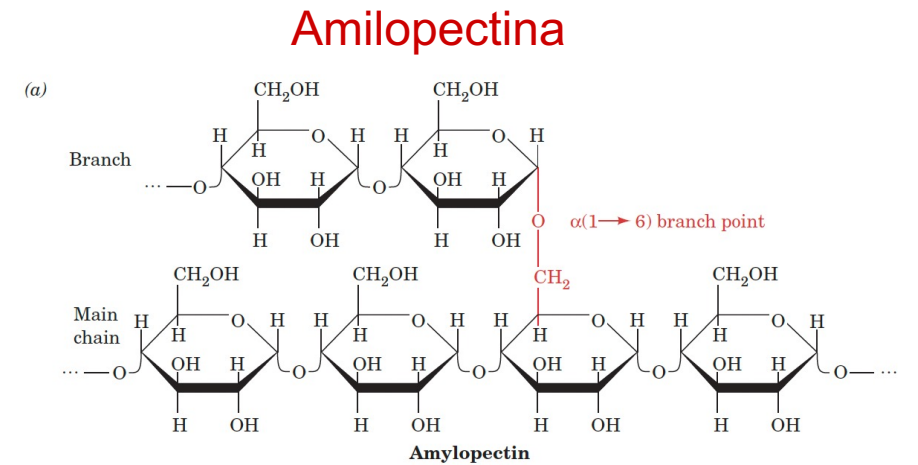
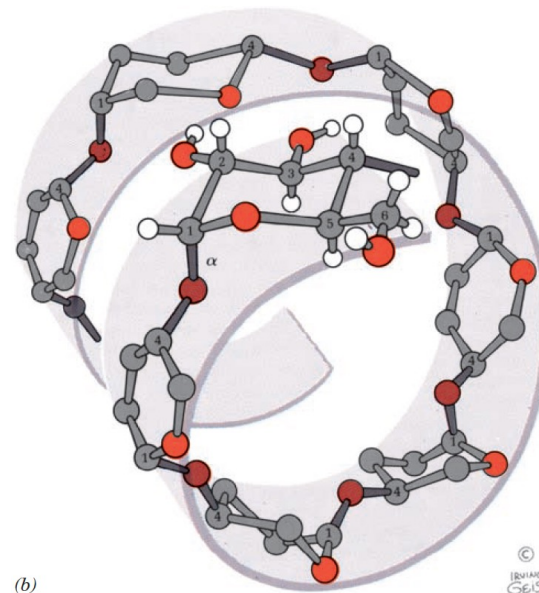
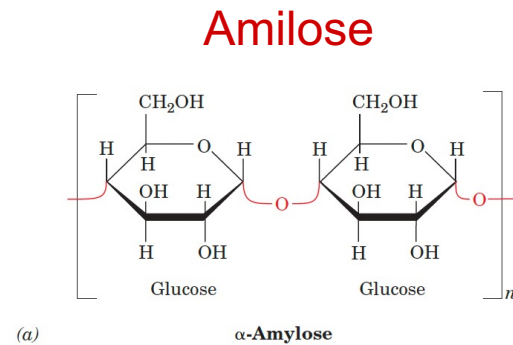
Múltiplos tipos de monômeros, ramificado



Amido

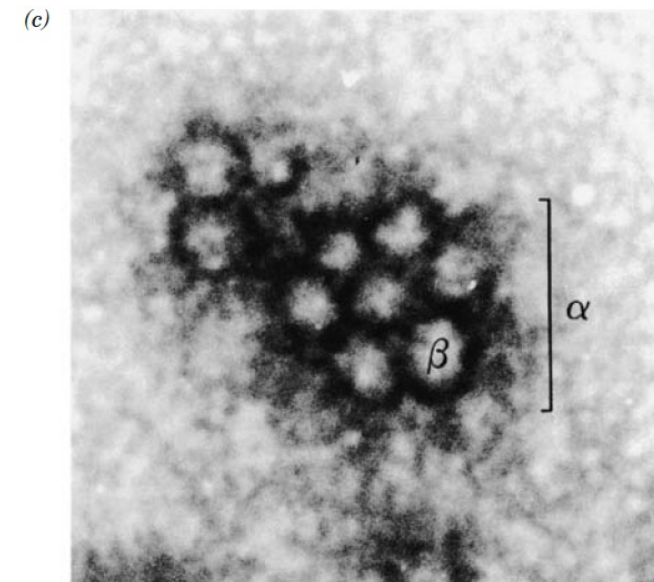
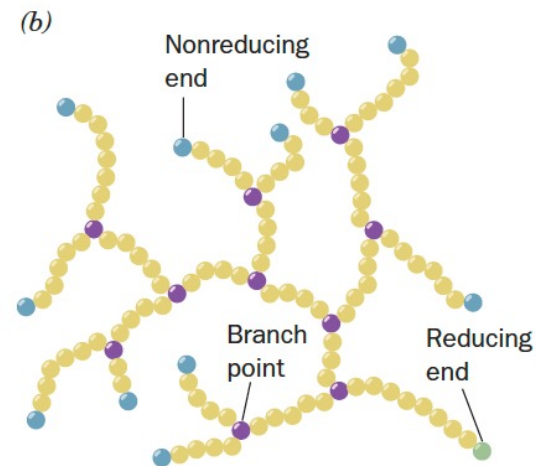
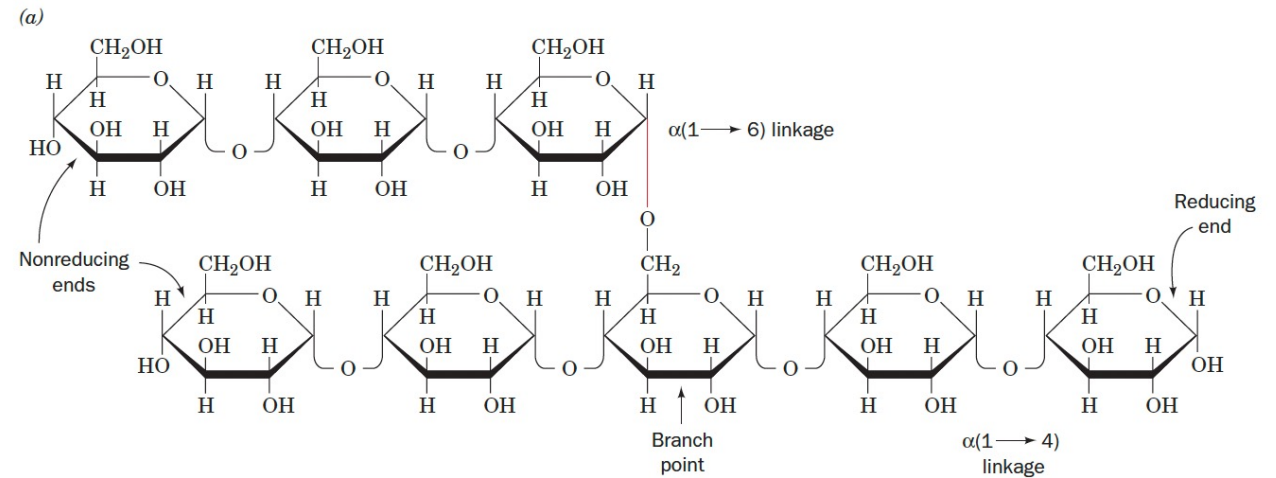
- Reserva de energia em vegetais, formado por dois polímeros, amilose e amilopectina.

- A amilose é linear (ligações $\alpha(1\rightarrow4)$), enquanto a amilopectina ramificada (ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$) a cada 24-30 resíduos.



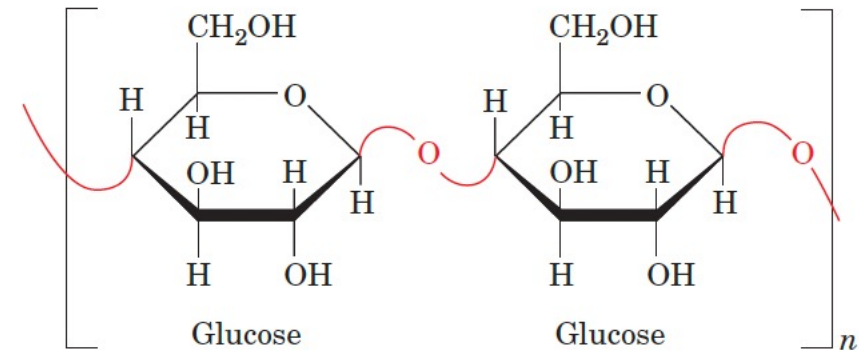
Glicogênio

- Reserva de energia em animais.
- Como a amilopectina, possui estrutura ramificada (ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$), mas a cada 8-12 resíduos.
- Alta concentração no fígado, também presente no músculo esquelético.
- Armazenamento da glicose como polímero evita problema de pressão osmótica e transporte contra um alto gradiente de concentração. A estrutura ramificada permite mobilizar glicose rapidamente.

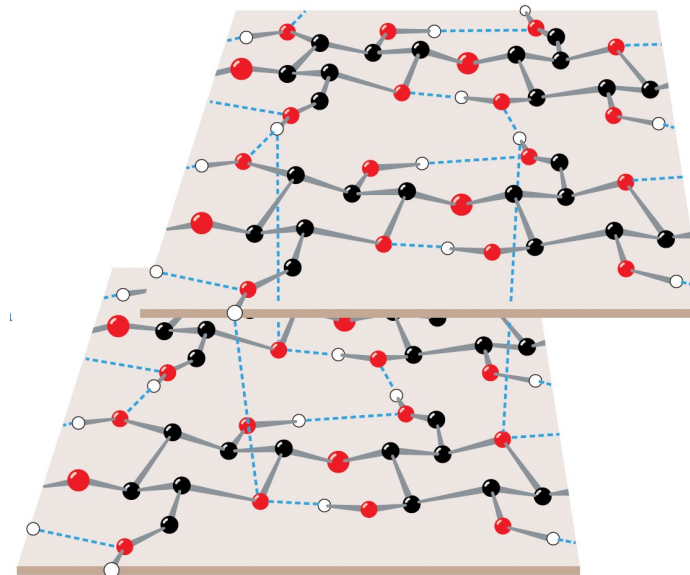


Celulose

- **Papel estrutural em plantas.**
- **Como a amilose, corresponde a um polímero de glicose com estrutura linear, porém as ligações são do tipo $\beta(1\rightarrow4)$.**
- **Invertebrados e microrganismos, alguns presentes no trato digestivo de ruminantes, podem digerir celulose através da celulase.**
- **Celulase é de interesse biotecnológico, para aproveitamento da biomassa como combustível.**

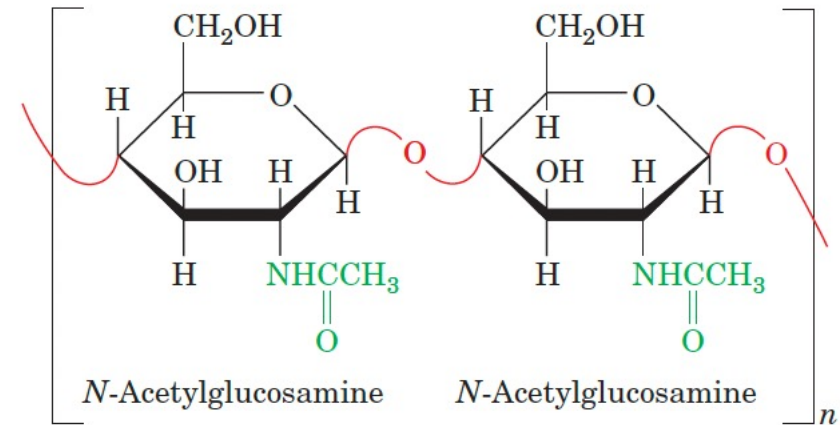


Cellulose



Quitina

- **Papel estrutural no exoesqueleto de artrópodes.**
- **Como a celulose, corresponde a um polímero com estrutura linear contendo ligações do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, mas entre resíduos de N-acetilglicosamina.**



Chitin



Resumo dos principais polissacarídeos

TABELA 7-2 Estruturas e funções de alguns polissacarídeos

Polímero	Tipo*	Unidade repetida [†]	Tamanho (número de unidades monossacarídicas)	Função/importância
Amido				
Amilose	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, linear	50-5.000	Armazenamento de energia: em plantas
Amilopectina	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, com ramificações (α 1 \rightarrow 6)Glc a cada 24-30 resíduos	Até 10 ⁶	
Glicogênio	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, com ramificações (α 1 \rightarrow 6)Glc a cada 8 a 12 resíduos	Até 50.000	Armazenamento de energia: em células bacterianas e animais
Celulose	Homo-	(β 1 \rightarrow 4)Glc	Até 15.000	Estrutural: em plantas, garante rigidez e força às paredes celulares
Quitina	Homo-	(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc	Muito grande	Estrutural: em insetos, aranhas e crustáceos, garante rigidez e força ao citoesqueleto
Dextrana	Homo-	(α 1 \rightarrow 6)Glc, com ramificações (α 1 \rightarrow 3)	Vários tamanhos	Estrutural: em bactérias, adesão extracelular
Peptidoglicano	Hetero-; ligado a peptídeos	4)Mur2Ac(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1	Muito grande	Estrutural: em bactérias, garante rigidez e força ao envelope celular
Agarose	Hetero-	3)D-Gal(β 1 \rightarrow 4)3,6-anidro-L-Gal(α 1	1.000	Estrutural: em algas, material da parede celular
Ácido hialurônico (glicosaminoglicano)	Hetero-; ácido	4)GlcA(β 1 \rightarrow 3)GlcNAc(β 1	Até 100.000	Estrutural: em vertebrados, na matriz extracelular da pele e do tecido conectivo; viscosidade e lubrificação em articulações

Problemas

- 1. Liste diferentes funções biológicas de carboidratos, e dê exemplos de moléculas que exercem estas funções.**
- 2. Desenhe as estruturas lineares e cíclicas da D-glicose e D-frutose, indicando os carbonos quirais e anoméricos. Classifique estes açúcares de acordo com seu tamanho, características químicas e estruturais.**
- 3. A D-glicose em sua forma cíclica (a forma sanguínea predominante) não é um açúcar redutor. Explique porque, e faça uma hipótese para indicar como é possível determinar a glicemia através da capacidade redutora da D-glicose.**
- 4. Explique como foi realizada a medida de hidrólise de sacarose na aula prática de enzimas a partir do conhecimento adquirido sobre a estrutura e reatividade química da sacarose, glicose e frutose.**
- 5. Descreva a estrutura do glicogênio e indique porque é vantajoso armazenar glicose nesta forma.**

Bibliografia

- **Donald Voet e Judith G. Voet, Biochemistry, 4th edition.**
- **David L. Nelson e Michael M. Cox, Princípios de Bioquímica de Lehninger, 6^a edição.**
- **Bruce Alberts, Biologia Molecular da Célula, 6^a edição.**