



Instituto de Química de São Carlos – IQSC
Universidade de São Paulo



Carboidratos

Disciplina: Princípios de Química Orgânica e Bioquímica de
Macromoléculas

Docente: Profa. Dra. Fernanda Canduri



Tópicos

- **Monossacarídeos**
classificação, configuração e conformação
derivados de açúcares
- **Polissacarídeos**
dissacarídeos
polissacarídeos estruturais
polissacarídeos de reserva
glicosaminoglicanos
- **Glicoconjugados**



Carboidratos ou sacarídeos são as moléculas biológicas mais abundantes

- ▶ São mais simples do que os nucleotídeos ou os aminoácidos, contendo apenas três elementos - C, H e O
- ▶ As unidades básicas são denominadas monossacarídeos
- ▶ Os monossacarídeos podem ser enfileirados de infinitas maneiras para formar polissacarídeos
- ▶ A variação estrutural inata dos carboidratos é fundamental para sua atividade biológica



Monossacarídeos são sintetizados a partir de precursores menores derivados de CO_2 e H_2O pela fotossíntese.

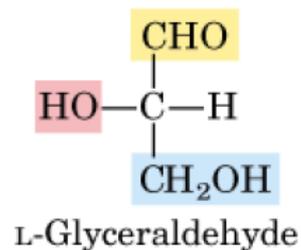
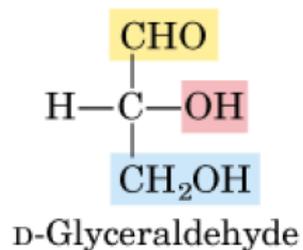


Classificação dos monossacarídeos

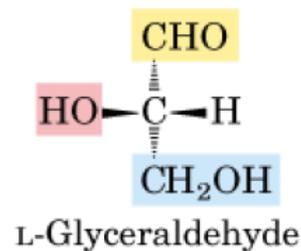
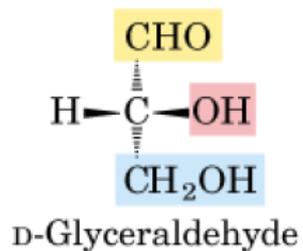
- ▶ De acordo com a natureza química de seu grupo carbonila e pelo número de seus átomos de carbono.
- ▶ Se o grupo carbonila for um aldeído, o açúcar será uma aldose.
- ▶ Algumas aldoses importantes são gliceraldeído, ribose, glicose, manose e galactose.
- ▶ Se o grupo carbonila for uma cetona, será uma cetose
- ▶ As cetoses mais comuns são aquelas com sua função de cetona no C2.
- ▶ As cetoses mais importantes: diidroxiacetona, ribulose e frutose.
- ▶ Compreendem as trioses, tetroses, pentoses, hexoses, heptoses.



Isomeria ótica



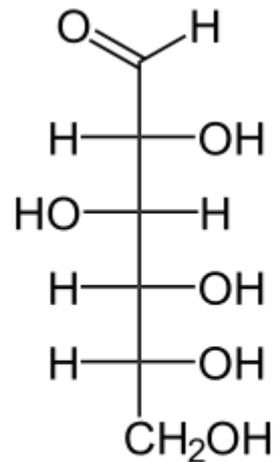
Fischer projection formulas



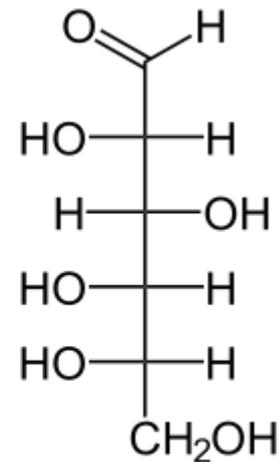
Perspective formulas



A aldohexose D-glicose tem a fórmula $(C \cdot H_2O)_6$



D-Glucose

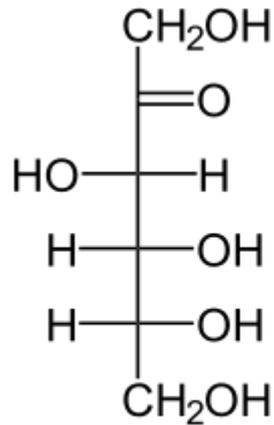


L-Glucose

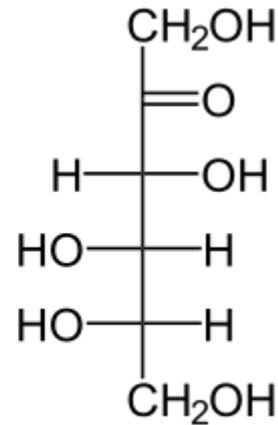
Enantiômeros da aldohexose



Açúcares D são mais comuns do que açúcares L



D-Fructose



L-Fructose

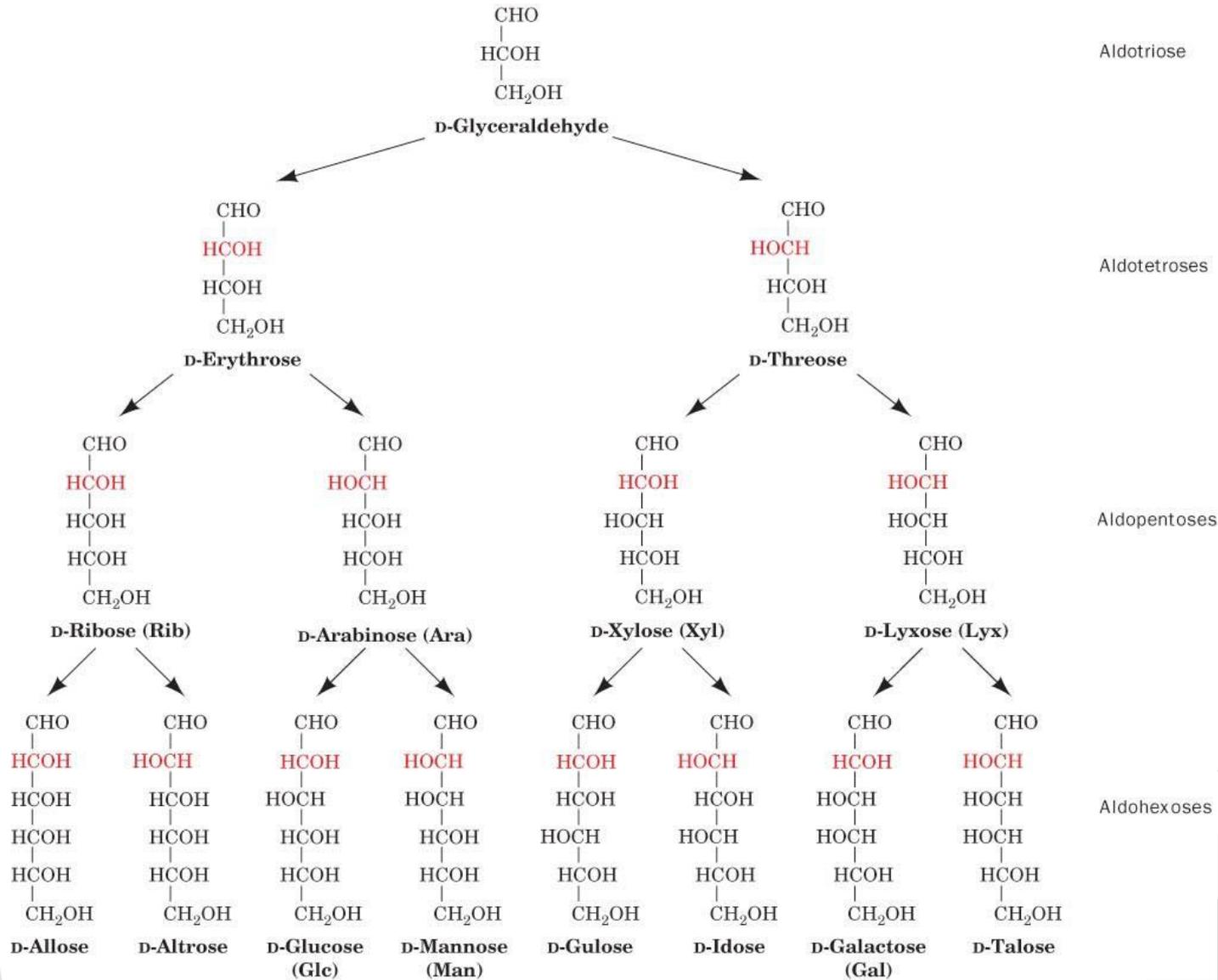
Enantiômeros da cetohehexose

- ▶ Diastereoisômeros são estereoisômeros que não são sobreponíveis, não são a imagem no espelho um do outro e também possuem a configuração oposta de apenas alguns centros quirais
- ▶ Estereoisômeros são isômeros que possuem a mesma fórmula molecular e a mesma conectividade entre os átomos, porém, arranjos espaciais diferentes
- ▶ Enantiômeros são moléculas que são imagens no espelho uma da outra e não são sobreponíveis, nem por rotação, nem por translação



Epímeros

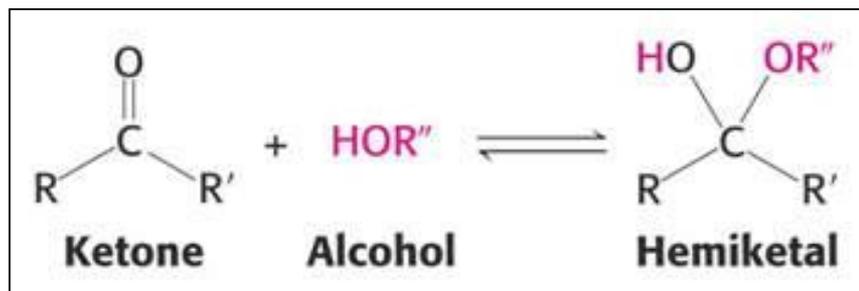
dois diastereoisômeros que diferem em apenas um carbono quiral





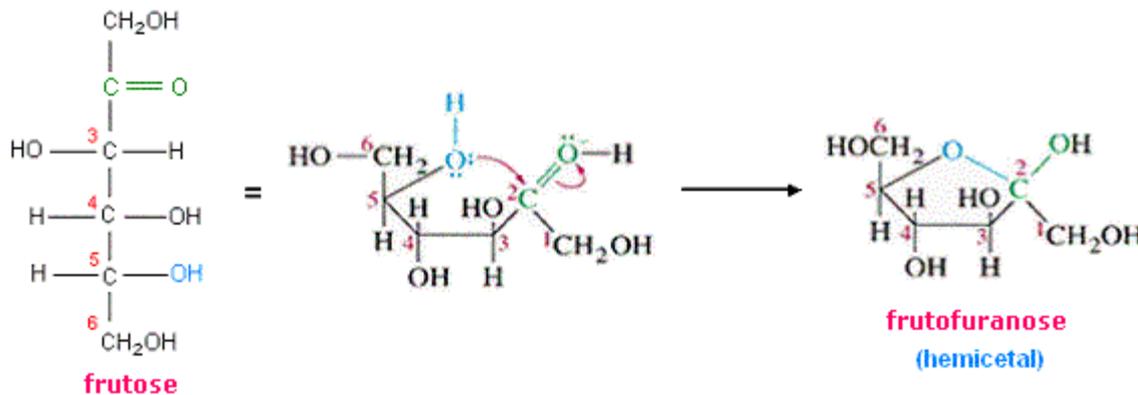
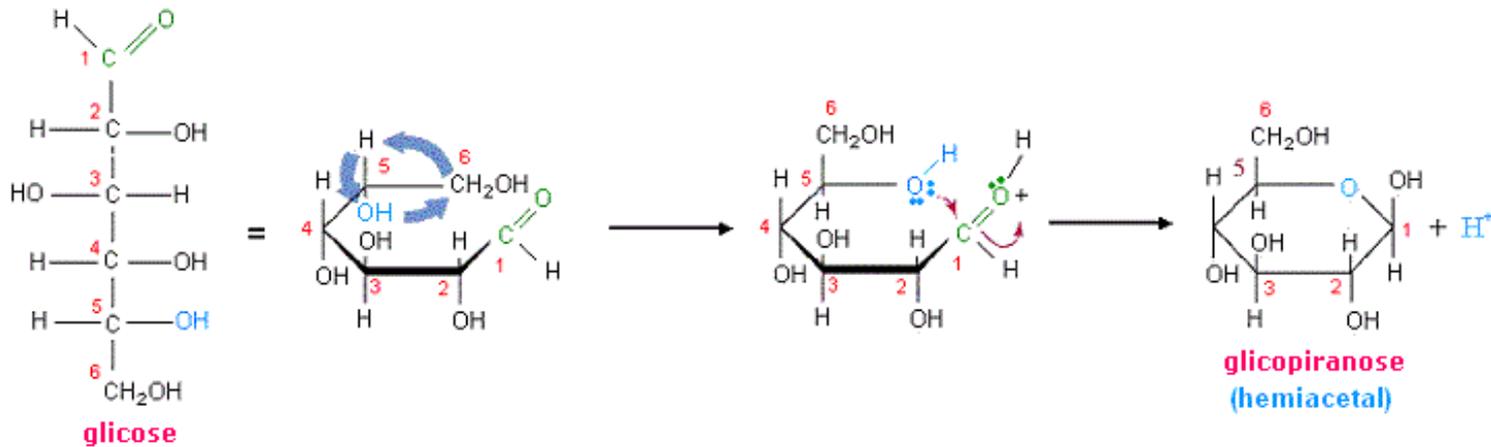
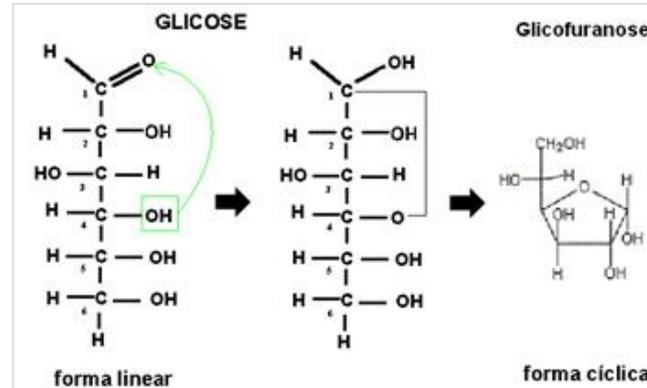
Configuração

Os álcoois reagem com os grupos carbonila dos aldeídos e das cetonas para formar hemiacetais e hemiketais





Ciclização





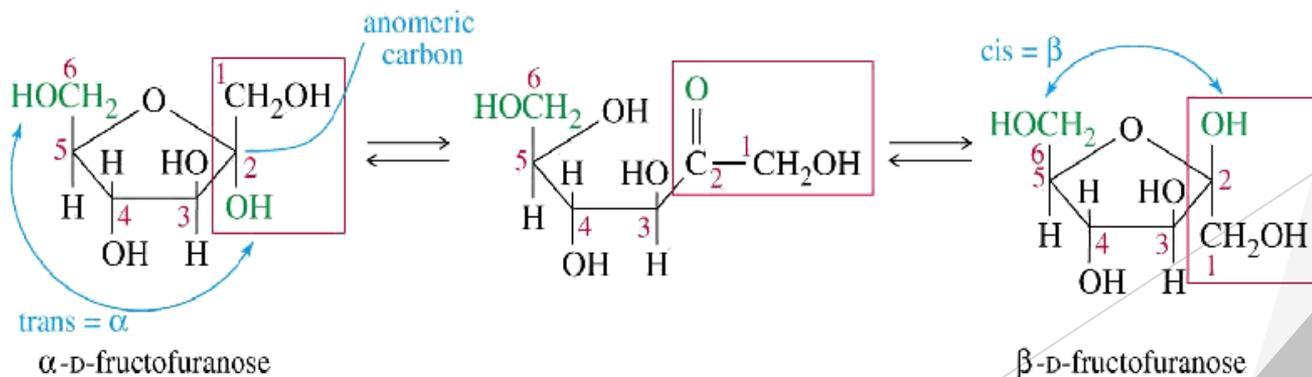
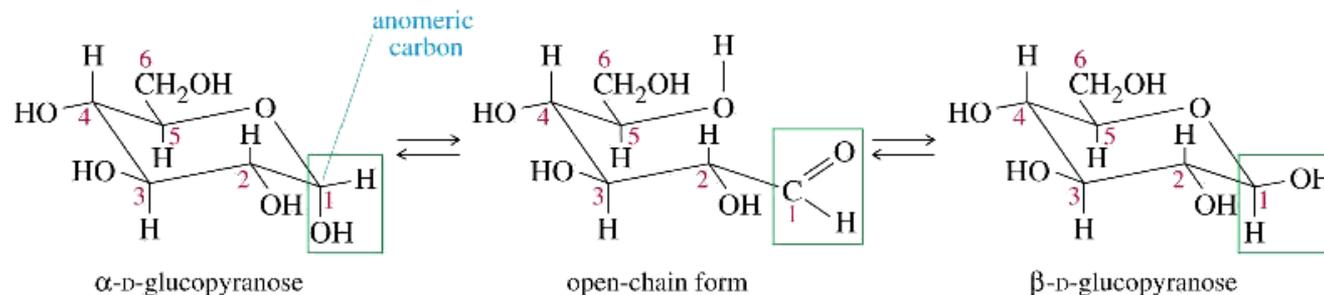
Conformação

- ▶ Um açúcar com um anel de seis membros é conhecido como uma piranose
- ▶ Um açúcar com um anel de cinco membros é conhecido como furanose
- ▶ Formas cíclicas da glicose e da frutose com anéis de cinco e seis membros são os glicopiranose e frutofuranose



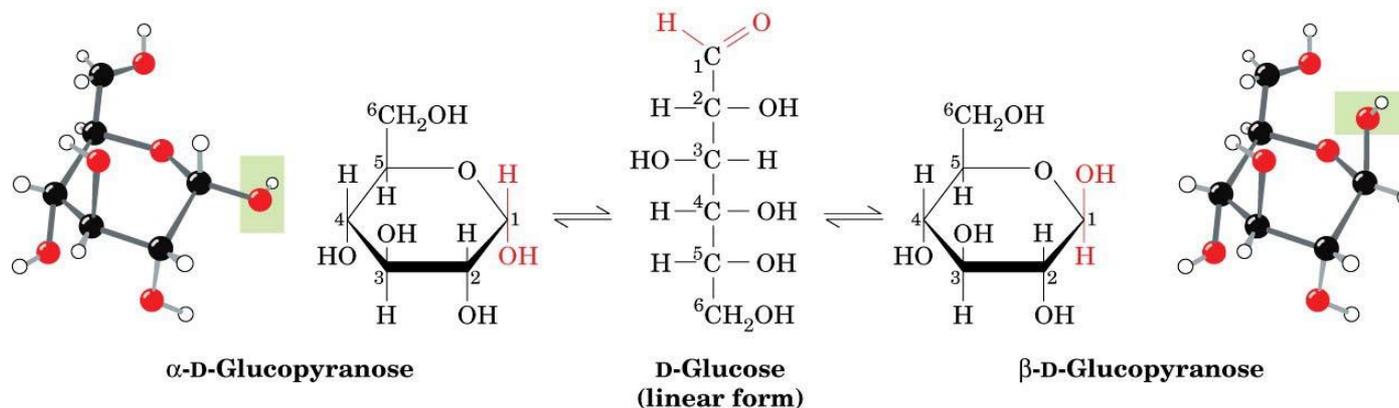
Os açúcares cíclicos possuem duas formas anoméricas

- ▶ Quando se cicliza, o carbono carbonila do monossacarídeo torna-se um centro quiral com duas configurações possíveis



Os anômeros

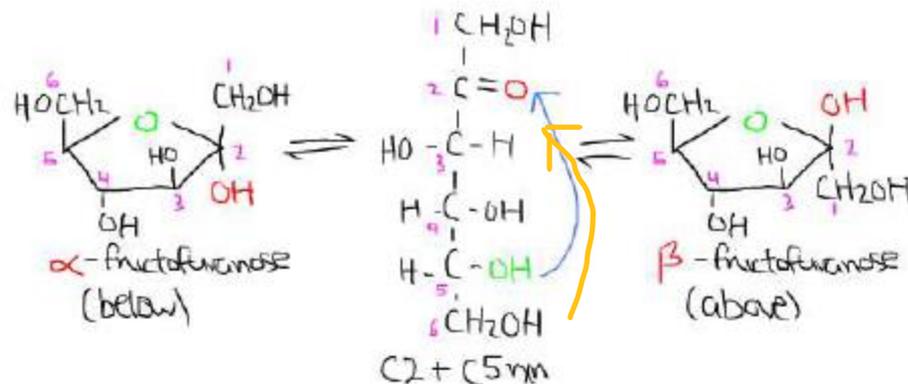
- ▶ Os dois anômeros da D-glicose possuem ligeiras diferenças em suas propriedades físicas e químicas.
- ▶ Os anômeros se interconvertem livremente em solução aquosa: No equilíbrio, a D-glicose é uma mistura do anômero α e do anômero β .
- ▶ A forma linear está presente em quantidades mínimas.





Os açúcares são conformacionalmente variáveis

- ▶ Uma determinada hexose ou pentose pode assumir as formas de piranose ou de furanose

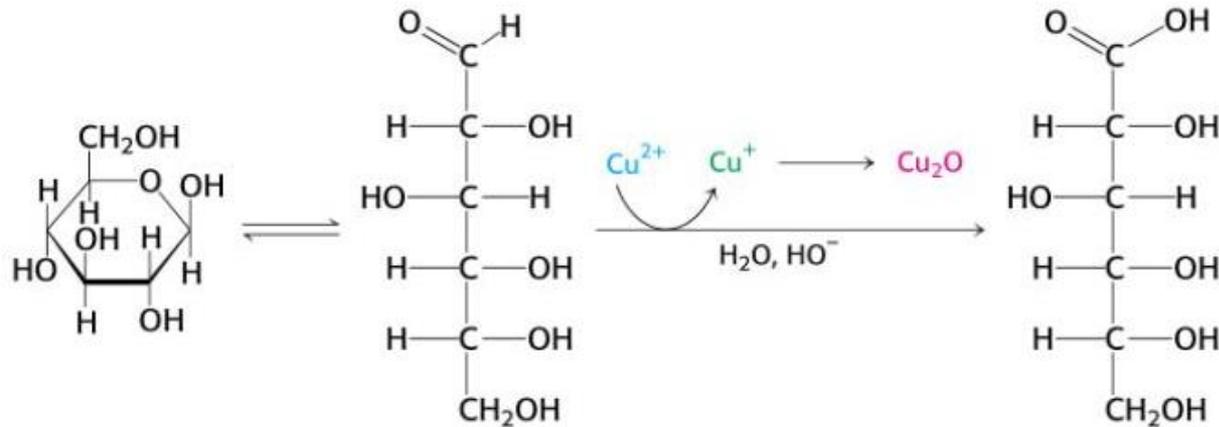


- ▶ As hexoses e os açúcares maiores podem formar anéis de sete ou mais átomos, mas estes são raros devido a maior estabilidade dos anéis de cinco ou seis membros.
- ▶ A força interna dos anéis de três ou quatro membros torna-os menos estáveis do que as formas lineares

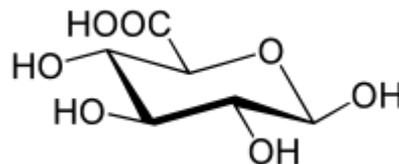


Derivados de açúcares

1. A oxidação química branda ou a oxidação enzimática de uma aldose converte seu grupo aldeído a um grupo carboxílico, produzindo um ácido aldônico como o D-ácido glicônico

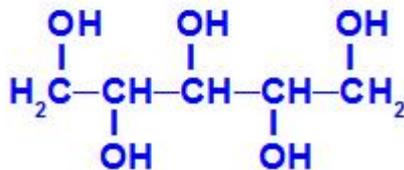
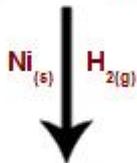
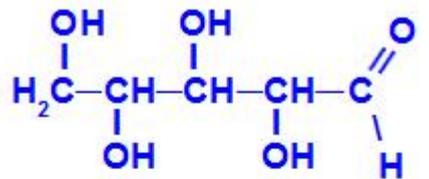


2. A oxidação específica do grupo álcool primário das aldoses produz ácidos urônicos - o ácido D-glicurônico

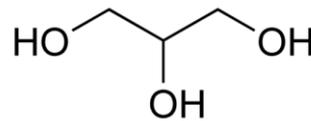


Derivados de açúcares

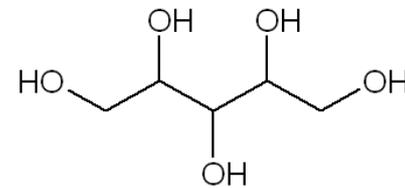
3. As aldoses e as cetoses podem ser reduzidas para produzir poliidroxiálcoois acíclicos conhecidos como alditóis: ribitol, glicerol, mioinositol, xilitol.



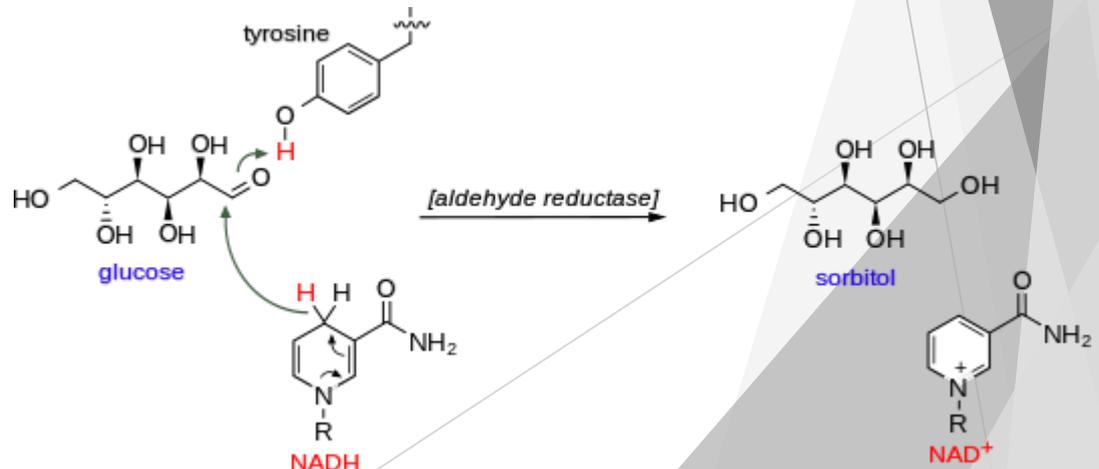
Xilitol



Glicerol



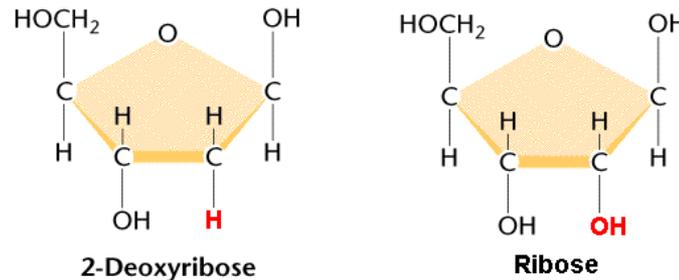
Ribitol



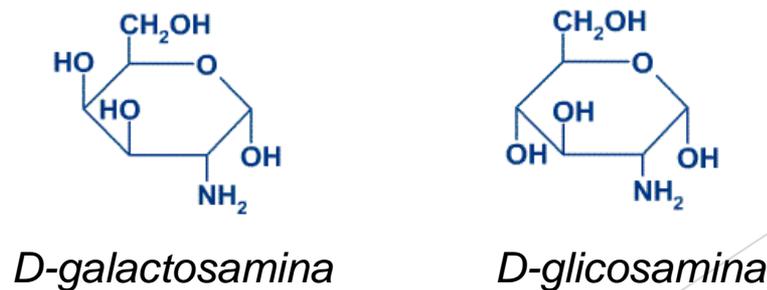


Derivados de açúcares

4. As unidades monossacarídicas nas quais um grupo OH é substituído por H são conhecidas como desoxiaçúcares: β -D-2-desoxirribose



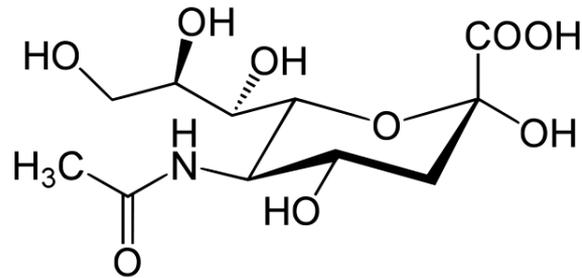
5. Nos aminoaçúcares, um ou mais grupos OH foram substituídos por um grupo amina, que é frequentemente acetilado: D-glicosamina e D-galactosamina



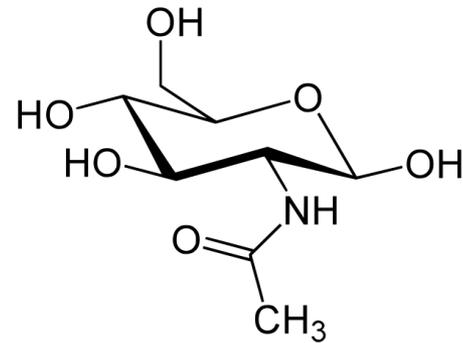


Derivados de açúcares

O ácido N-acetilneuramínico (ácidos siálicos), derivado de uma N-acetilmanosamina e do ácido pirúvico é um constituinte importante das glicoproteínas e dos glicolipídeos.



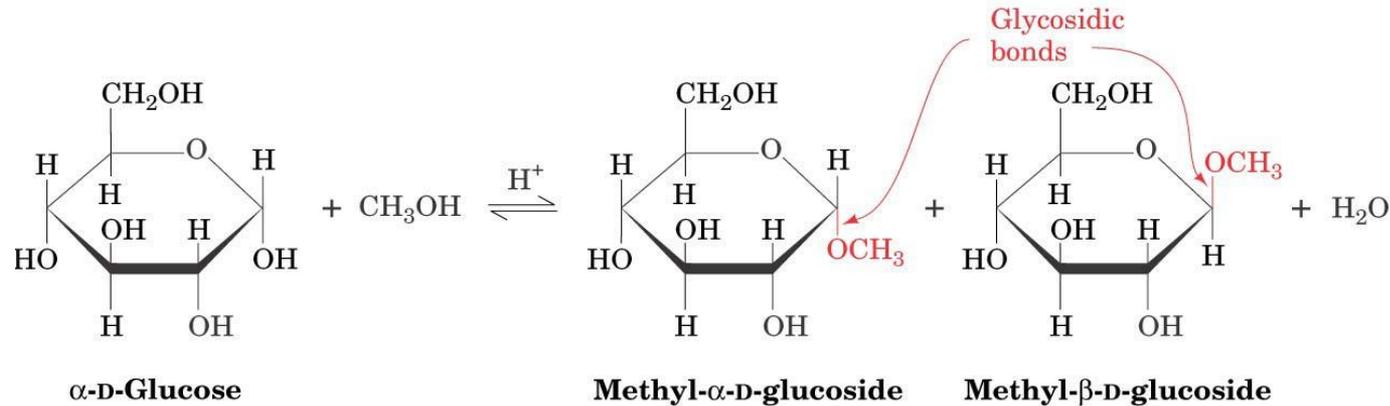
Ácido N-acetilneuramínico



N-acetilglucosamina

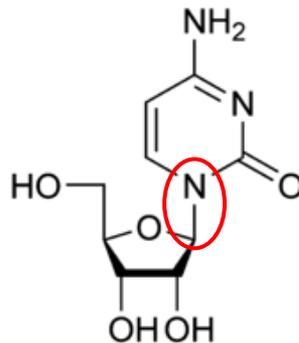


6. O grupo anomérico de um açúcar pode condensar-se com um álcool para formar α - e β -glicosídeos.



A ligação que conecta o carbono anomérico ao oxigênio do álcool é a ligação glicosídica.

As ligações N-glicosídicas entre o carbono anomérico e uma amina são as ligações que ligam a D-ribose a purinas e a pirimidinas nos ácidos nucleicos.





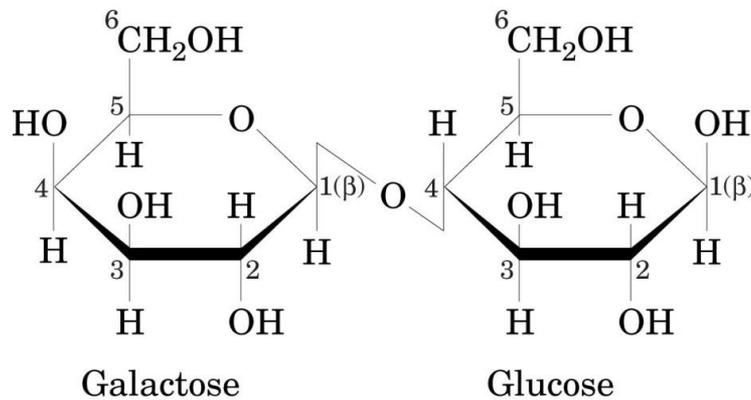
Polissacarídeos

- ▶ Conhecidos como glicanos, consistem de monossacarídeos ligados por ligações glicosídicas.
- ▶ São classificados como homopolissacarídeos ou heteropolissacarídeos
- ▶ Muitos são compostos por apenas poucos tipos de monossacarídeos que se alternam em uma sequência repetitiva.
- ▶ Os polissacarídeos formam polímeros ramificados e lineares, devido às ligações glicosídicas serem formadas por qualquer grupo hidroxila de um monossacarídeo

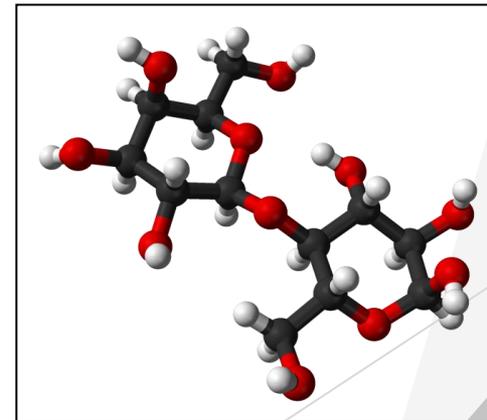


Dissacarídeos

- ▶ São os polissacarídeos mais simples
- ▶ O dissacarídeo lactose ocorre naturalmente apenas no leite
- ▶ O símbolo (1→4) indica que a ligação glicosídica liga o C1 da galactose ao C4 da glicose.

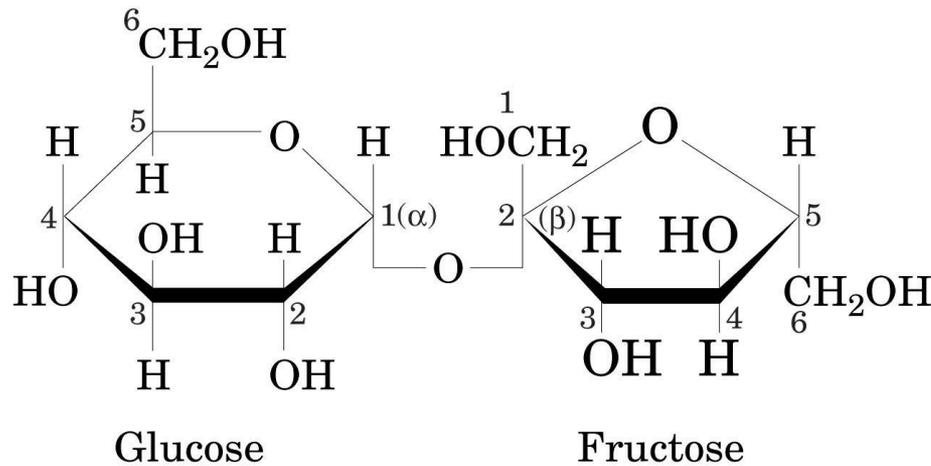


lactose

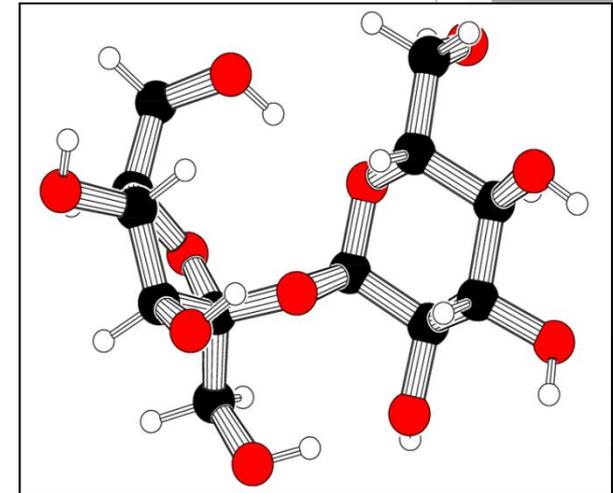


Dissacarídeos

- ▶ O dissacarídeo mais abundante é a sacarose, a principal forma pela qual os carboidratos são transportados nas plantas



sacarose

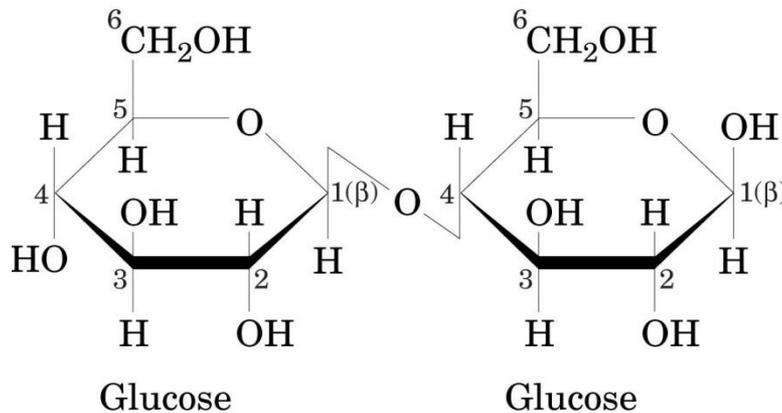




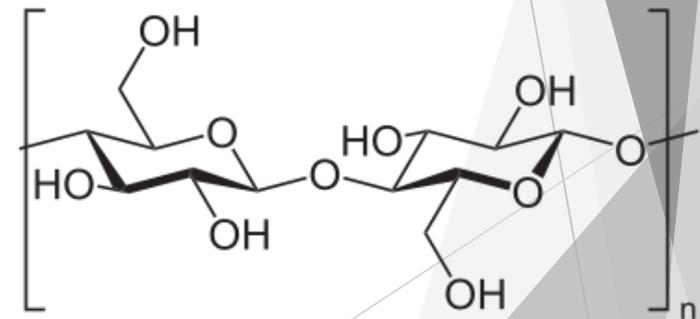
Polissacarídeos estruturais

Celulose

- As plantas possuem paredes celulares rígidas compostas por celulose
- A celulose é um polímero linear de até 15 mil resíduos de D-glicose ligados por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$



Celulose

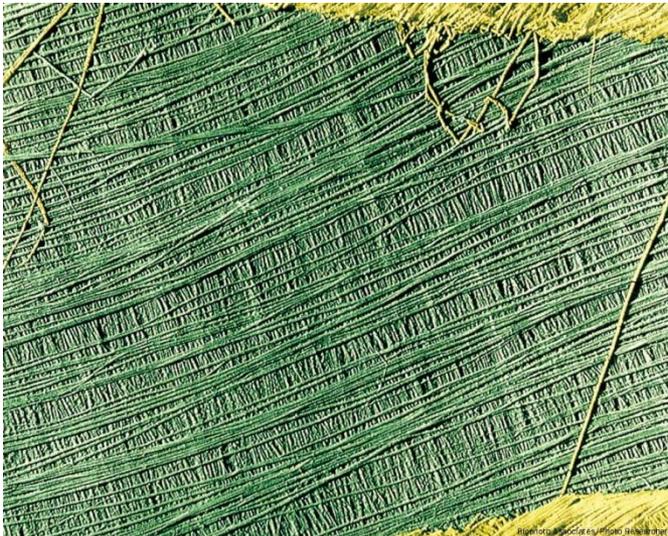




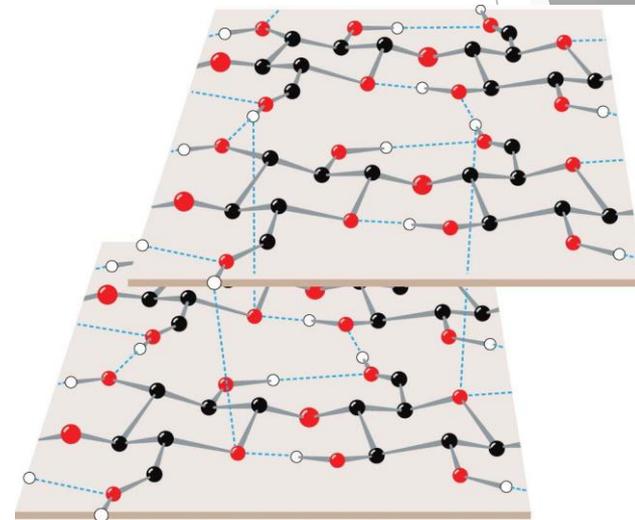
Polissacarídeos estruturais

Celulose

- ▶ A estrutura altamente coesiva ligada por ligações de hidrogênio confere às fibras de celulose uma força excepcional, tornando-as insolúveis em água



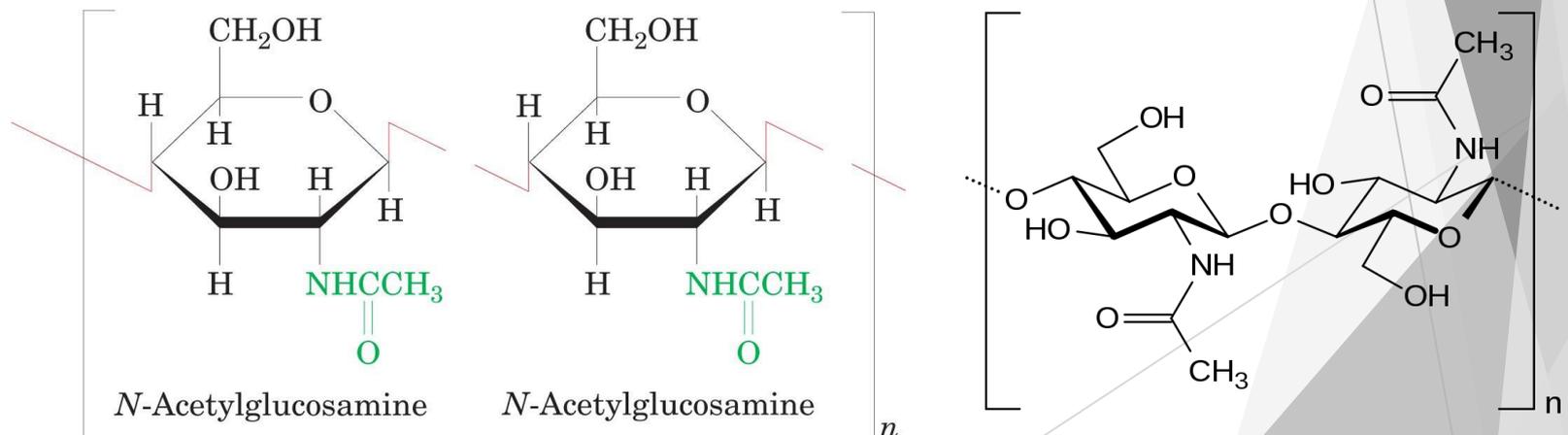
Fotomicrografia da parede celular mostrando as fibras de celulose organizadas em camadas.



Polissacarídeos estruturais

Quitina

- ▶ Principal componente estrutural do exoesqueleto de invertebrados como crustáceos, insetos e aranhas, e está também presente na parede celular de fungos e algas.
- ▶ São tão abundantes quanto a celulose, e possuem estruturas similares.





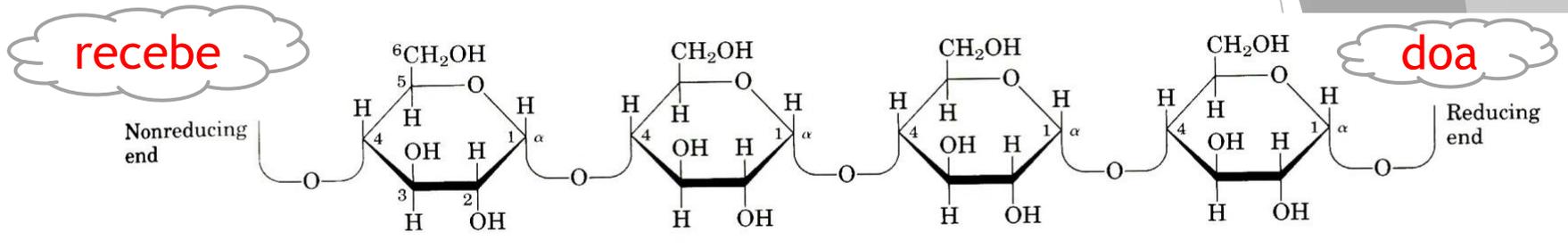
Polissacarídeos de reserva

Amido

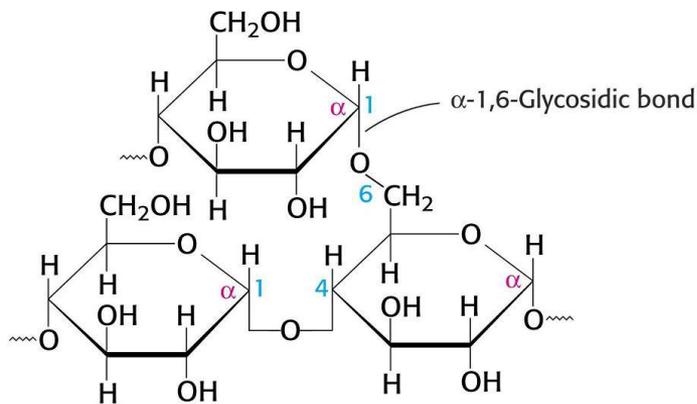
- O amido é uma mistura de glicanos que as plantas sintetizam como seu principal alimento de reserva.
- O amido é composto por α -amilose e amilopectina.
- A α -amilose é um polímero linear de milhares de resíduos de glicose, ligados por ligações $\alpha 1 \rightarrow 4$.
- A amilopectina é um polímero ramificado, sendo as ramificações existentes a cada 24-30 resíduos, ligadas por ligações $\alpha 1 \rightarrow 6$.



Polissacarídeos de reserva – o amido



amilose



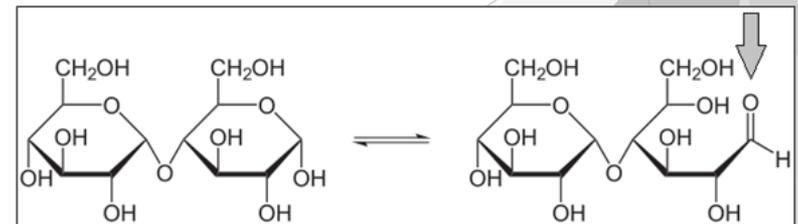
amilopectina

Açúcares redutores:

Reduzem agentes oxidantes moderados.

Terminação redutora: terminação que não faz ligação glicosídica.

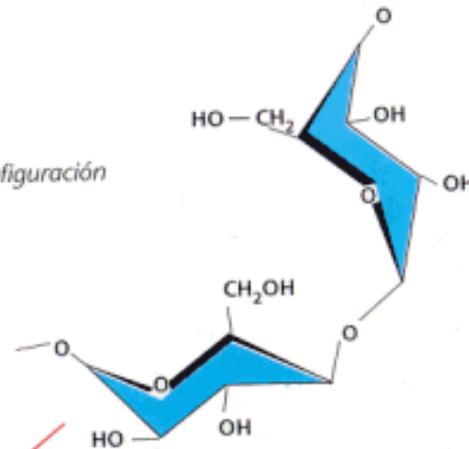
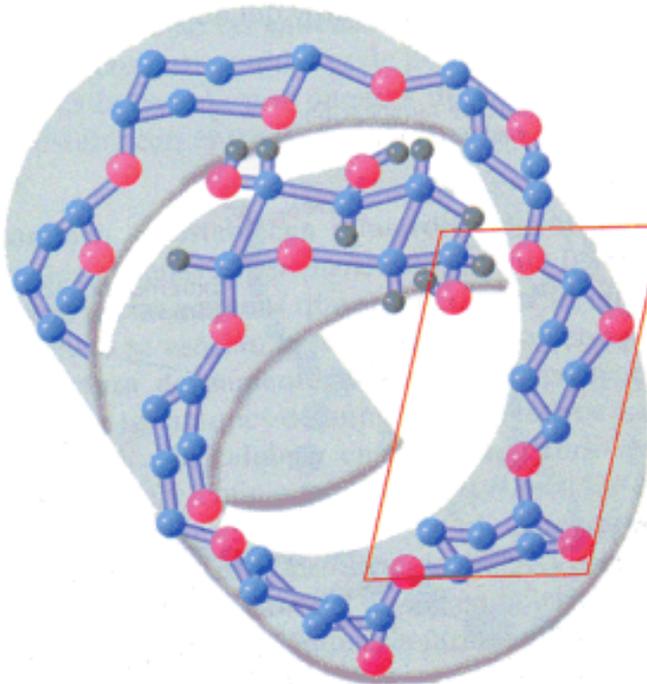
Um açúcar redutor é qualquer açúcar que, em solução básica, forma algum aldeído ou cetona.





As ligações α -glicosídicas da α -amilose fazem com que ela adote uma conformação em hélice irregularmente agregada

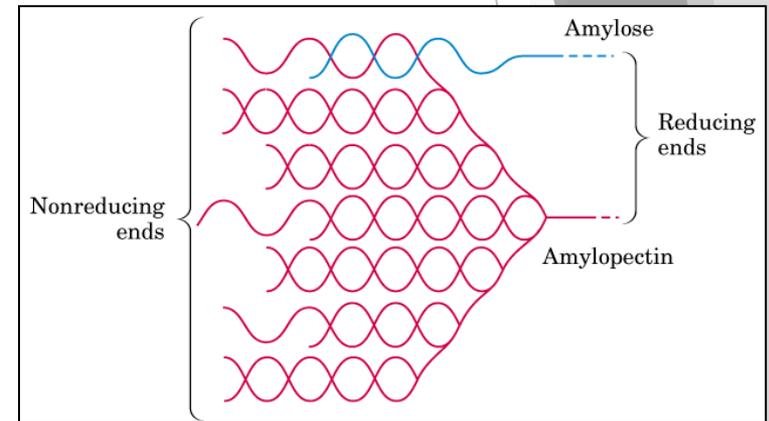
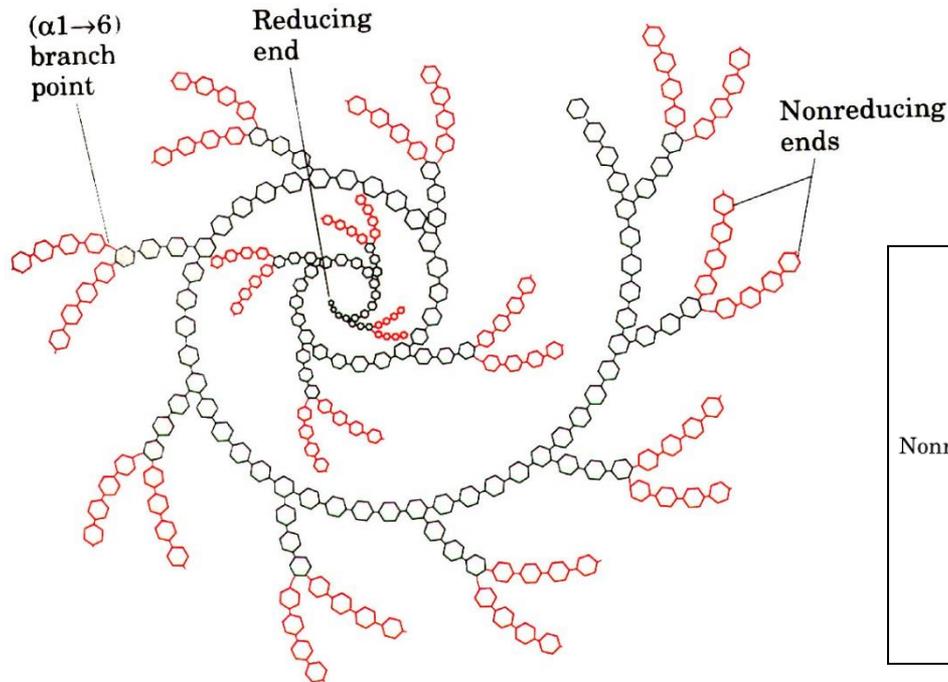
La amilosa es un polisacárido no ramificado que presenta configuración helicoidal.



Fórmulas conformacionales de dos moléculas de α -D-glucosa unidas por un enlace α (1 \rightarrow 4) (maltosa).

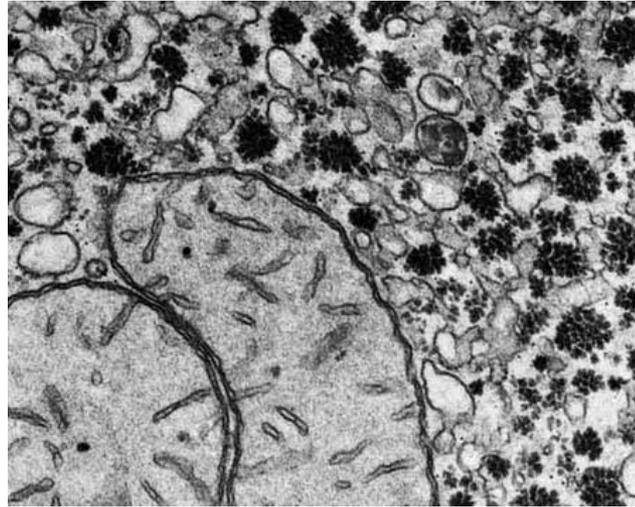


A amilopectina consiste principalmente em resíduos de glicose ligados por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ sendo uma molécula ramificada



A amilopectina é uma das maiores moléculas presentes na natureza

O glicogênio



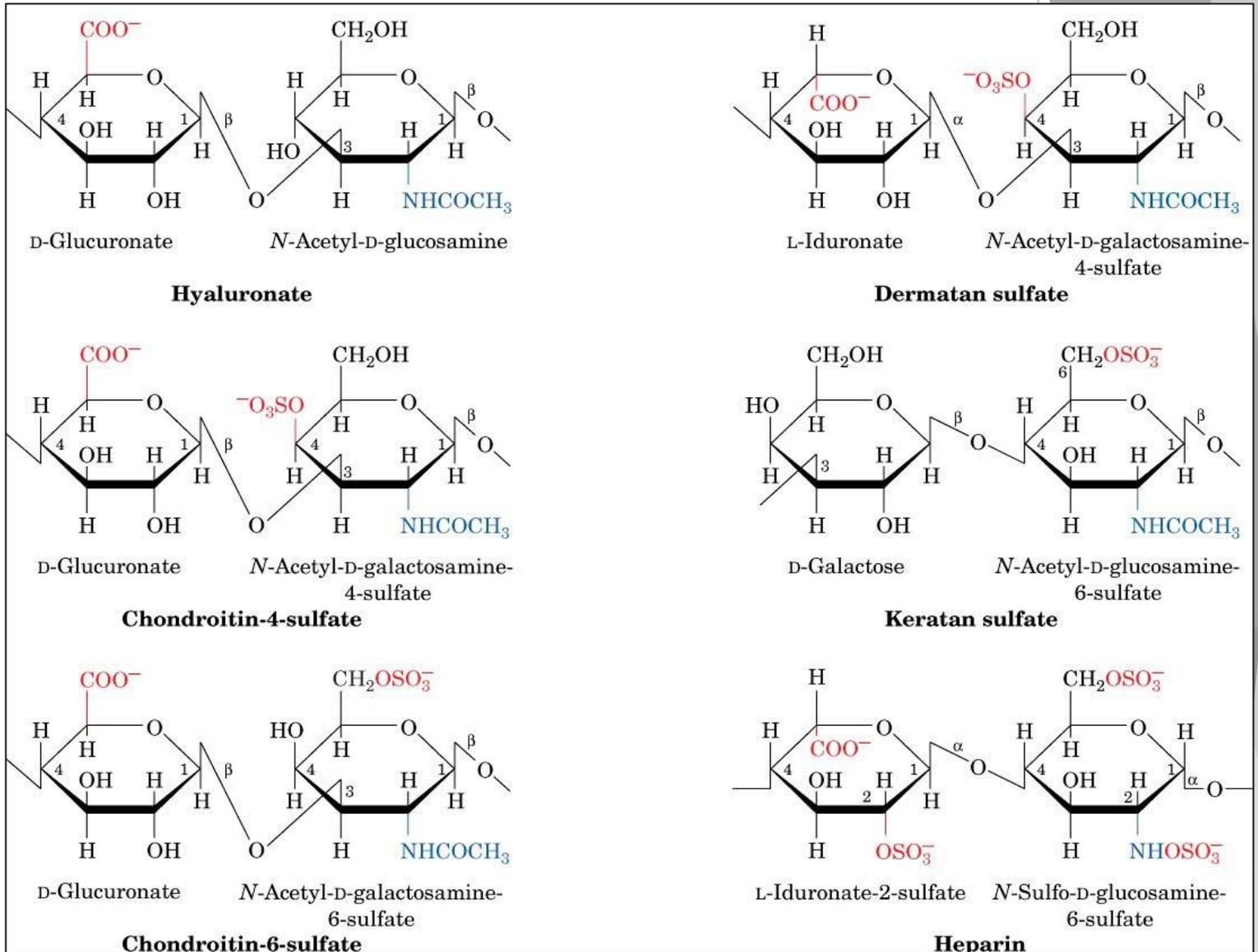
- ▶ Homopolissacarídeo de reserva dos animais.
- ▶ Está presente em todas as células, mas é mais abundante no músculo esquelético e no fígado.
- ▶ Estrutura primária semelhante a amilopectina, mas é mais ramificada (ligações $\alpha 1 \rightarrow 6$ a cada 8-12 resíduos) e mais compacta.



Glicosaminoglicanos

- ▶ São heteropolissacarídeos da matriz extracelular
- ▶ Os espaços extracelulares, particularmente aqueles de tecidos conjuntivos, tais como cartilagens, tendões, pele e parede dos vasos sanguíneos, contém colágeno e outras proteínas embebidas em uma matriz gelatinosa composta por glicosaminoglicanos
- ▶ Esses polissacarídeos não-ramificados oferecem elasticidade e viscosidade

Os principais glicosaminoglicanos



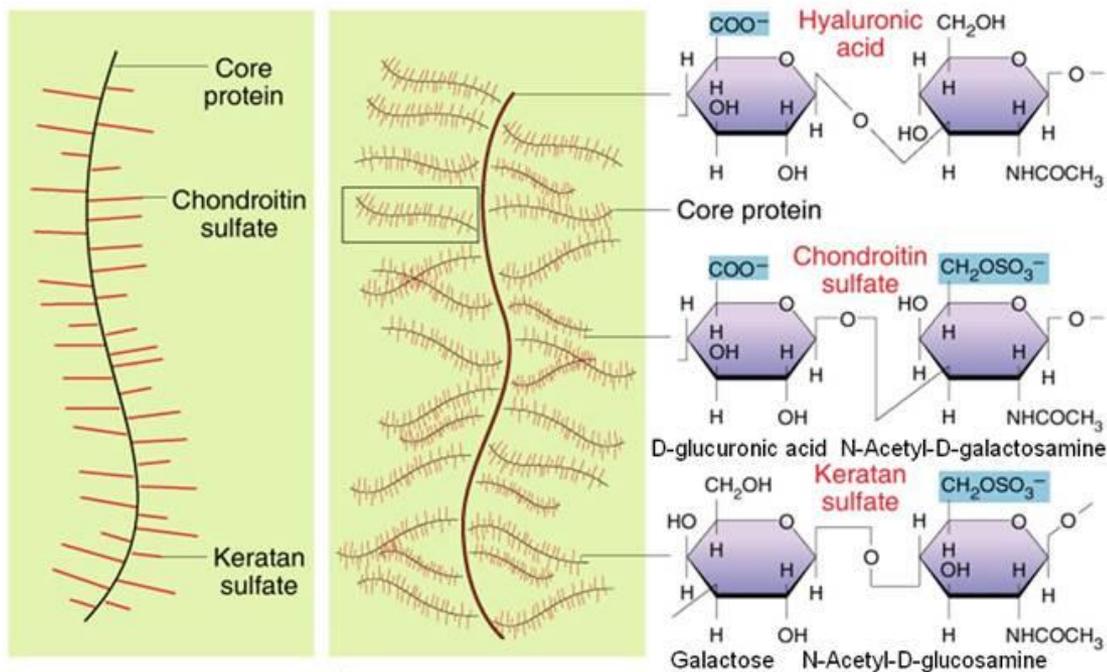


Glicoconjugados

- ▶ Proteoglicanos
- ▶ Peptideoglicanos
- ▶ Glicoproteínas
- ▶ Glicolipídeos

Proteoglicanos

- ▶ As proteínas e os glicosaminoglicanos na matriz extracelular agregam-se de modo covalente e não-covalente para formar os proteoglicanos

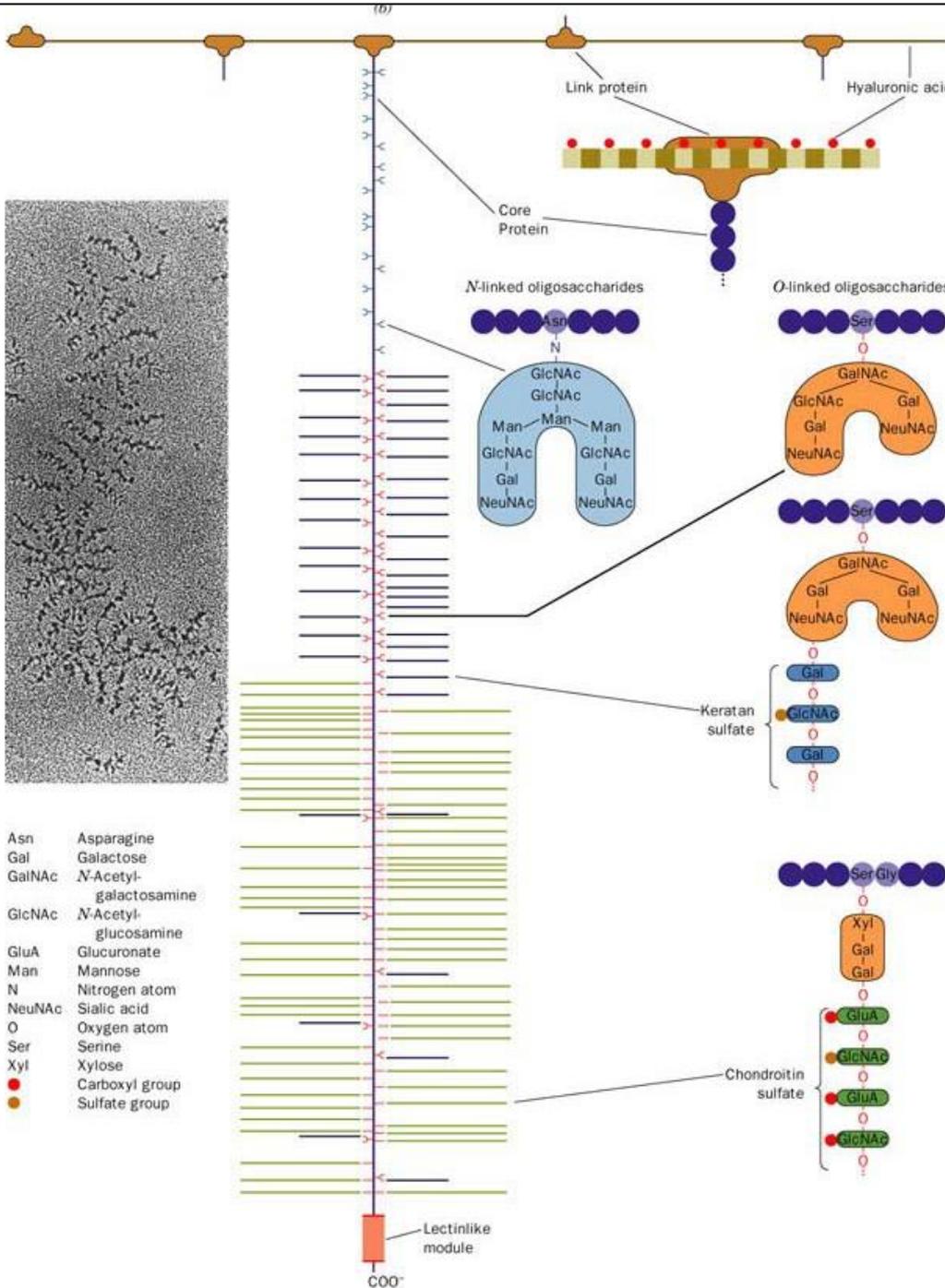


Fita central: ácido hialurônico - varia entre 4000 a 40000 Å de comprimento com até 100 proteínas centrais associadas

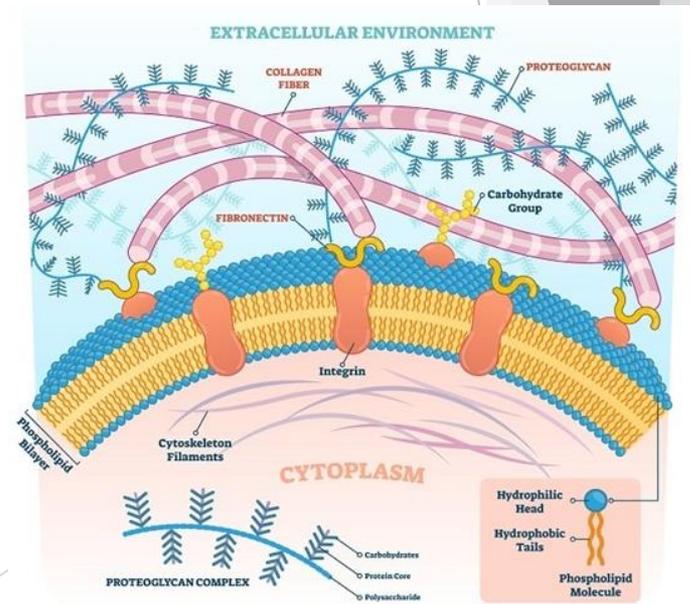


Proteoglicanos

O queratan-sulfato e condroitin-sulfato são ligados por ligações glicosídicas à proteína central, a partir de oligossacarídeos que são covalentemente ligados às proteínas por ligações N-glicosídicas ou O-glicosídicas.



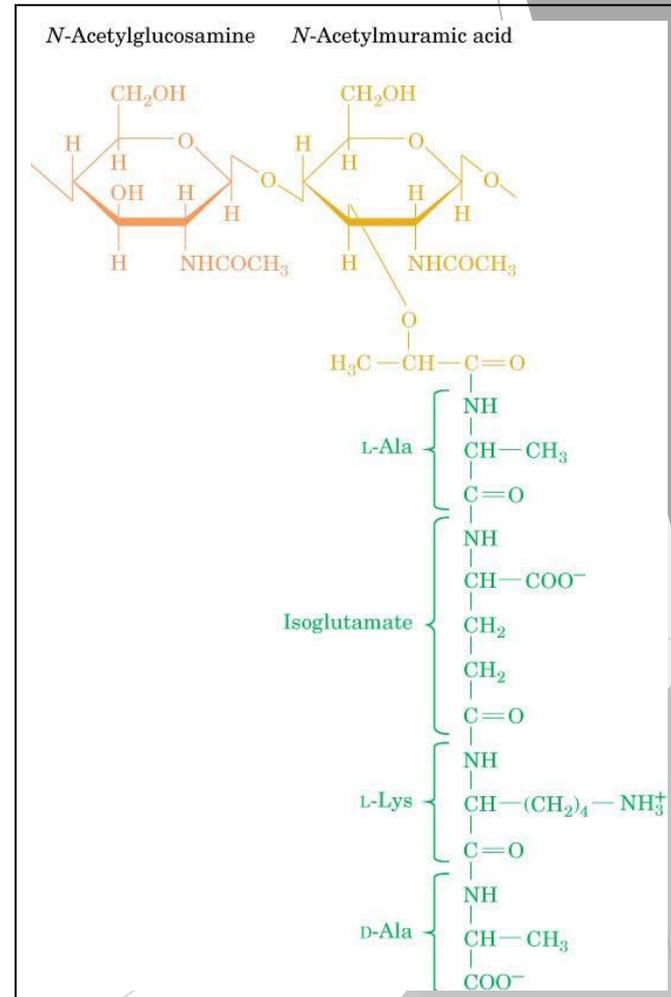
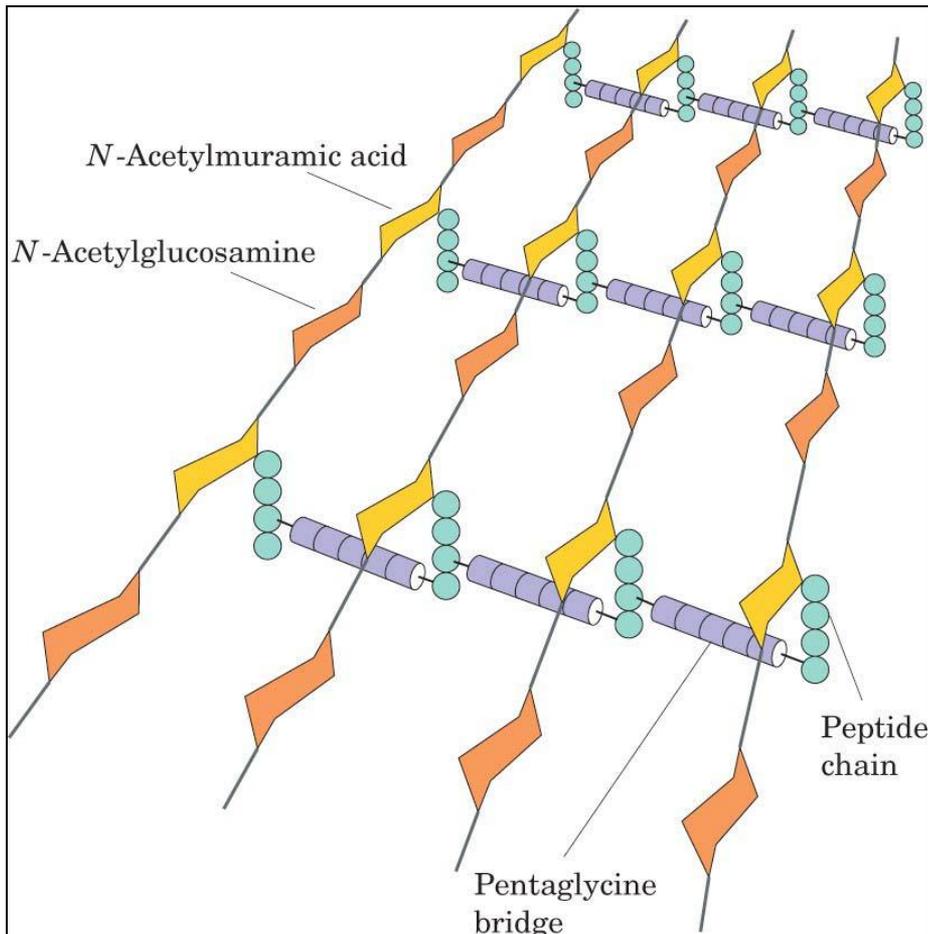
Caplan, A.J., Sci. Am. 251(4): 87 (1984). Copyright © 1984 Scientific American, Inc. Used with permission





Parede celular de bactérias

A parede celular bacteriana consiste de cadeias polissacarídicas e polipeptídicas ligadas de modo covalente formando os peptidoglicanos.



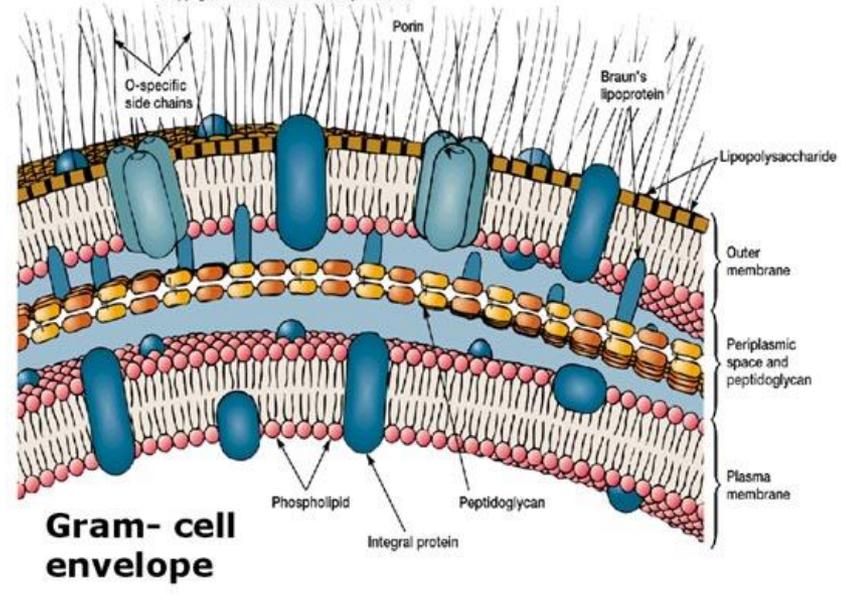
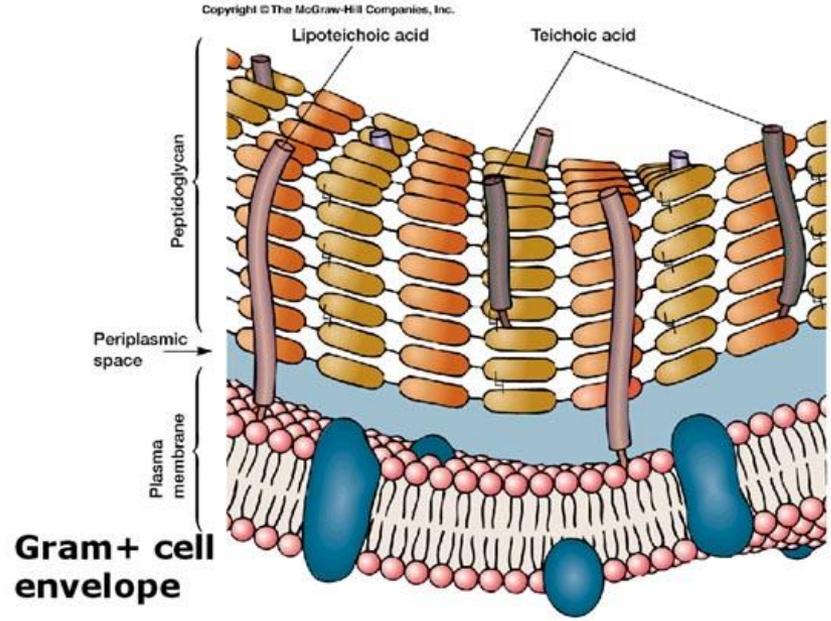


Bactéria gram-positiva

Bactéria gram-negativa

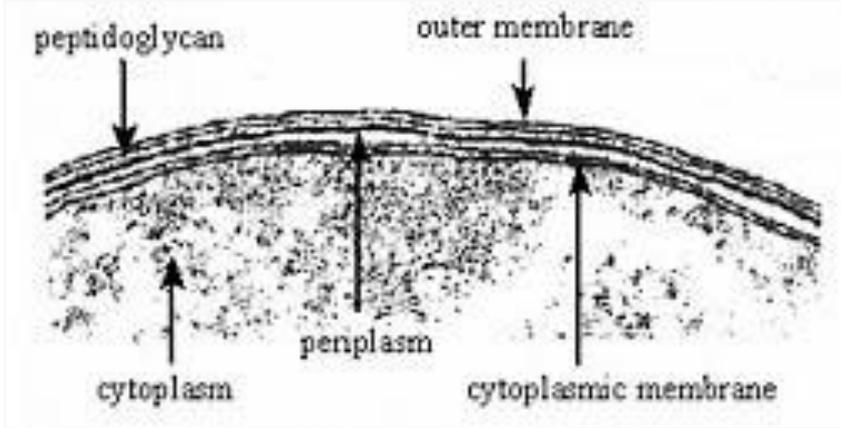
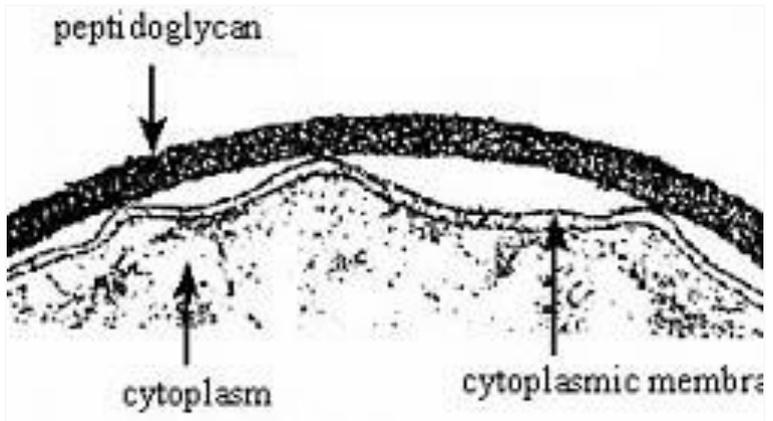
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc.



Gram+ cell envelope

Gram- cell envelope





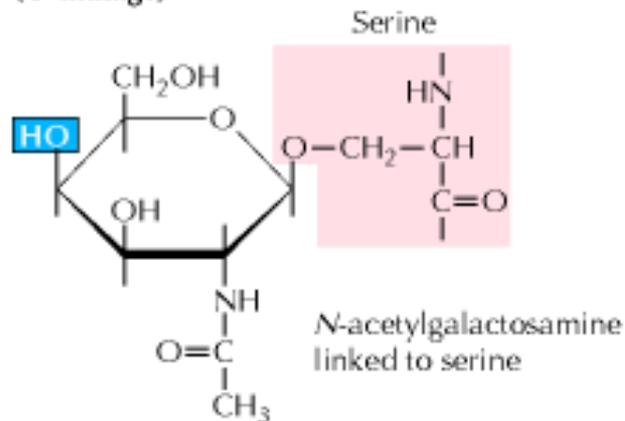
Glicoproteínas

- As glicoproteínas possui um conteúdo de carboidratos que varia de < 1% até > 90% em peso
- Compreendem o espectro inteiro das atividades das proteínas, incluindo enzimas, proteínas de transporte, receptores, hormônios e proteínas estruturais
- As cadeias de carboidratos são geradas de forma enzimática e ligadas covalentemente ao polipeptídeo
- Tendem a ter uma composição variável de carboidratos
- Quase todas as proteínas secretadas e associadas a membranas de células eucarióticas são glicosiladas

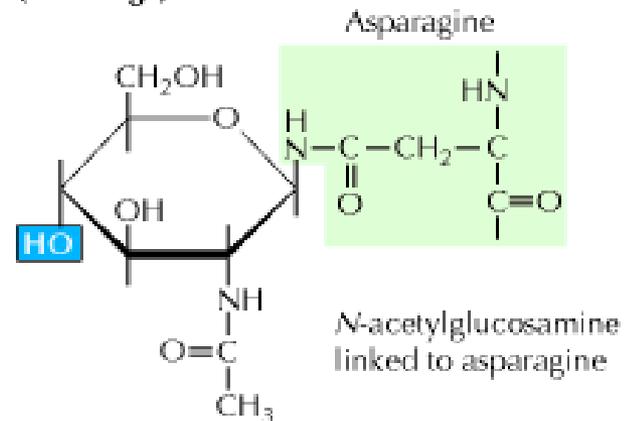
Glicosilação de proteínas

O *N*-acetilglucosamina liga-se à cadeia polipeptídica a partir de resíduos de asparagina (N-ligados), ou a resíduos de serina ou treonina (O-ligados).

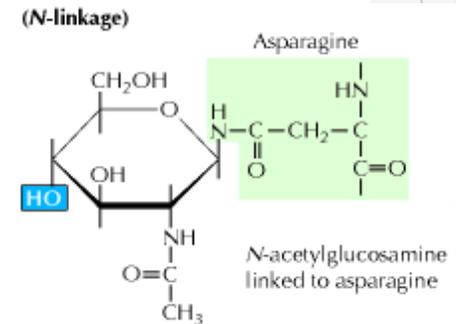
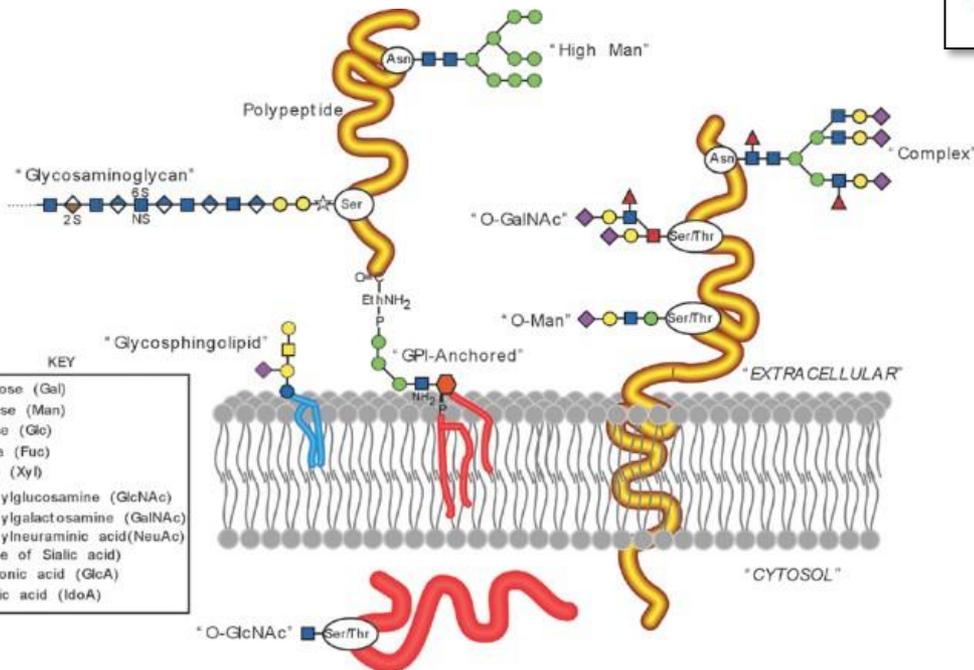
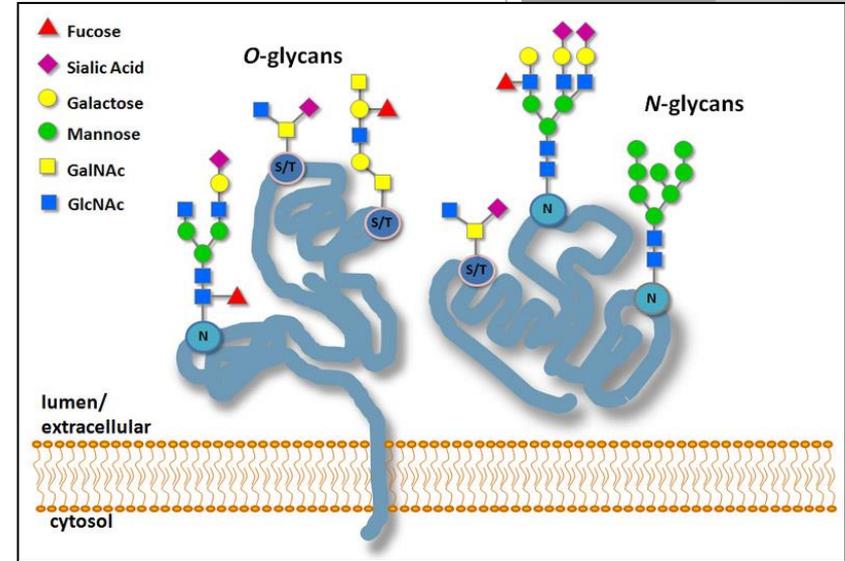
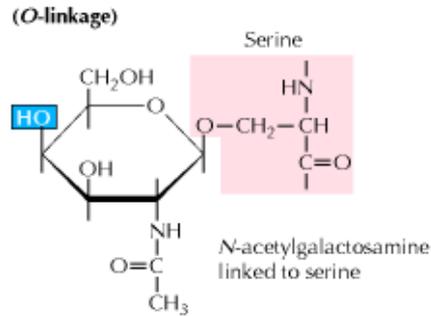
(O-linkage)



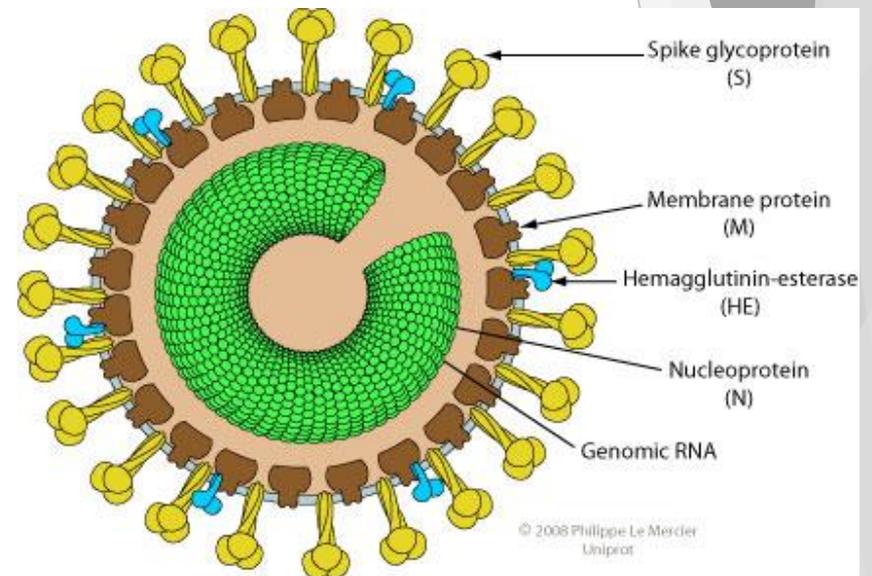
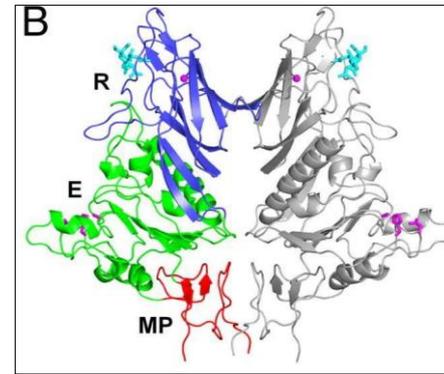
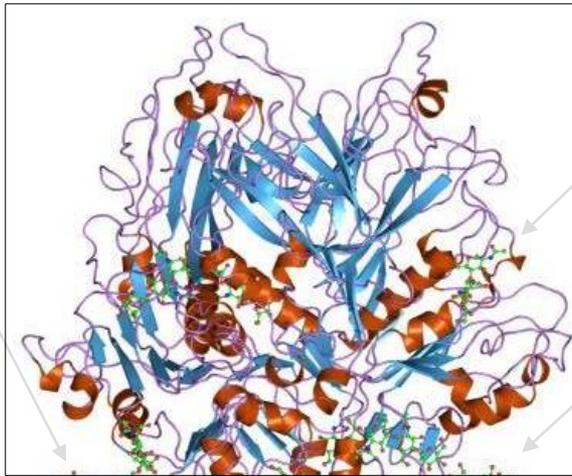
(N-linkage)



Glicoproteínas de membrana



Haemagglutinin-esterase fusion glycoprotein



Glycoproteins and Proteoglycans

Glycoproteins

Proteoglycans

