

Nomes: Caique Lopes Dias
Cinthia Ikehara
Maryanne Saory Ogasawara
Paula Prilip

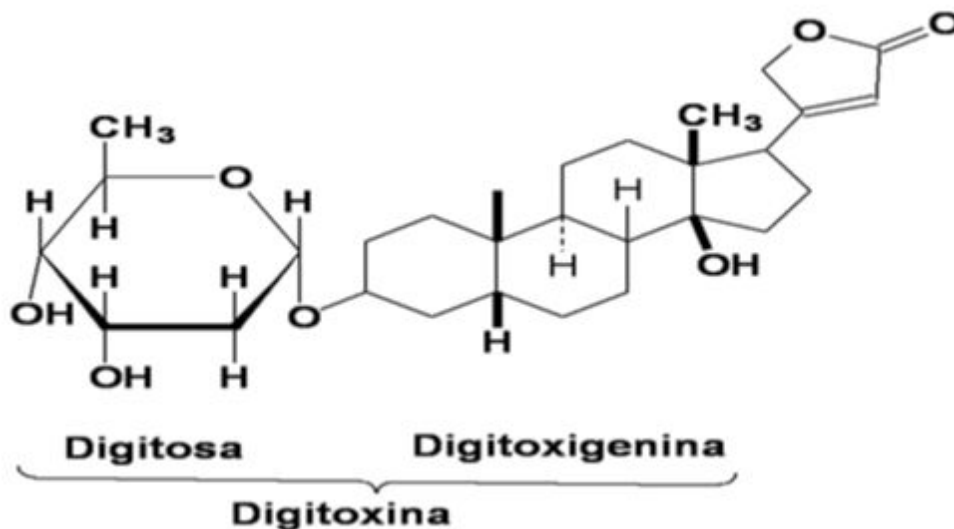
Grupo 12

Derivados de Açúcares: Glicosídeos

Resumo da Apresentação

Um glicosídeo é caracterizado por uma molécula de acetal de açúcar. Estruturalmente, possui uma porção açúcar, na qual a glicose forma glicosídeos, a manose forma manosídeos, e assim por diante; e uma porção aglicona, que pode ser diferentes grupos funcionais. A ligação entre o grupo glicosil e outros grupos funcionais é denominada ligação glicosídica.

Os glicosídeos tem grande importância nos organismos vivos, e muitos glicosídeos provindos de plantas são utilizados como medicamentos. Um exemplo é a digitoxina, um fármaco utilizado como cardiotônico e antiarrítmico, derivado dos vegetais *Digitalis purpurea* e da *Digitalis lanata*.



Ao sofrer hidrólise, seja por bases, ácidos ou enzimas, ocorre a quebra em parte glicona e a parte aglicona (também chamada genina).

Não existe uma classificação definida, no entanto, os medicamentos são agrupados de acordo com a natureza química da aglicona, dentre eles: grupo dos

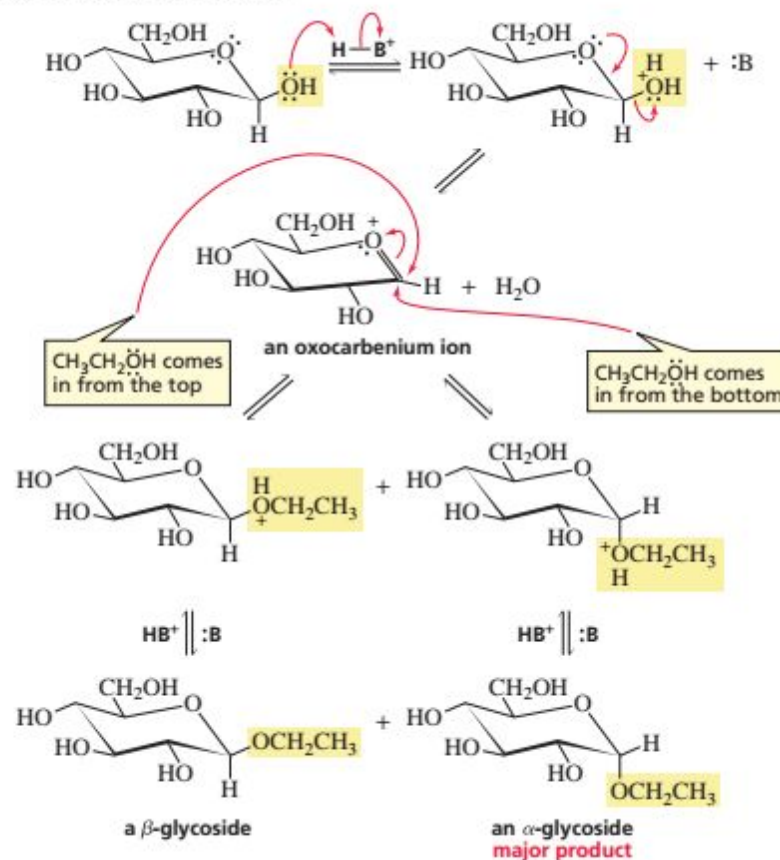
álcoois, grupo dos aldeídos, grupo dos fenóis, grupo dos saponínicos, grupo dos flavonóides, grupo dos cardiotônicos esteroidais, etc.

Glicosídeos diferem quanto a solubilidade em água, a depender da porção aglicona. Alguns glicosídeos são solúveis em éter e etanol.

Mecanismo de formação de glicosídeos

Glicosídeo: Acetal ou cetal de açúcar. Formado pela interação entre hemiacetal cíclico ou hemicetal (formados por monossacarídeos) com um álcool, formando o acetal ou o cetal.

mechanism of glycoside formation

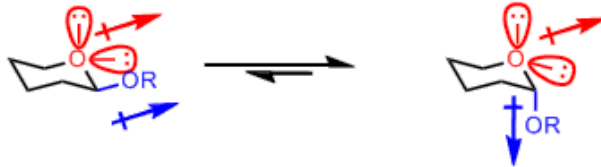


A beta-D-glucose é o hemiacetal. Ela forma mais alfa-glicosídeo que beta-glicosídeo por causa do efeito anomérico: a preferência de certos substituintes pela posição axial ligados ao carbono anomérico.

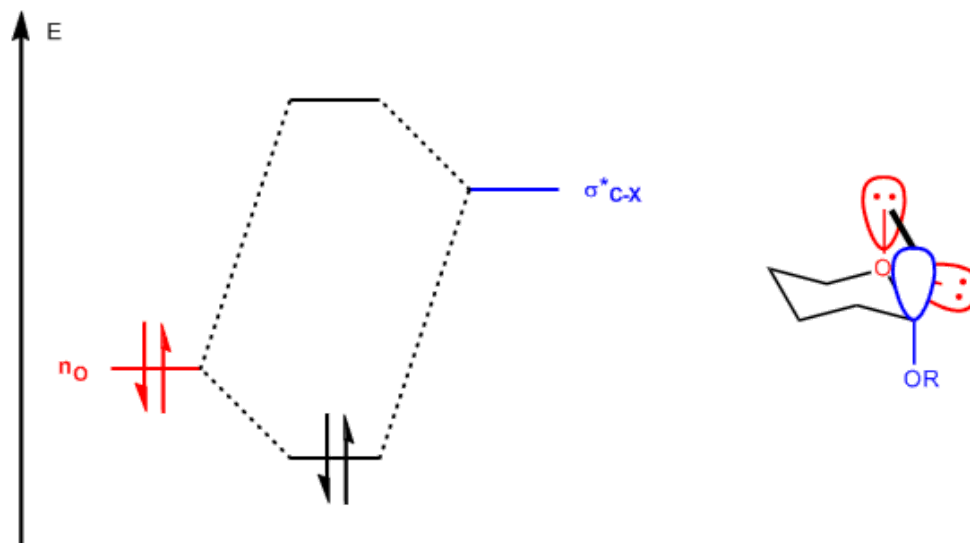
Quando um átomo endocíclico (oxigênio, nitrogênio ou enxofre) é introduzido na posição adjacente a hidroxila, o grupo hidroxila é mais estável na posição axial, apesar do impedimento estérico. Qualquer grupo com um elemento eletronegativo ficará preferencialmente na posição axial na mesma situação.

Isto ocorre pois, quando o substituinte eletronegativo está na axial, as forças do momento de dipolo são minimizadas se comparadas a posição equatorial. Além disso, pelos orbitais moleculares, a posição em axial permite a delocalização do par de elétrons do heteroátomo cíclico com o orbital antiligante carbono-heteroátomo do substituinte, levando a uma maior estabilidade por estes dois fatores.

Dipole Minimization



Electron Delocalization

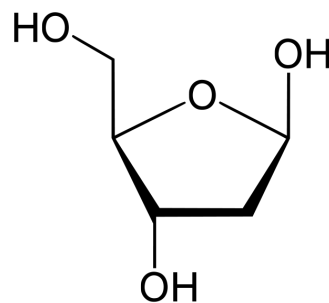


Esquema: Minimização do dipolo e Delocalização eletrônica.

Produtos naturalmente derivados de carboidratos

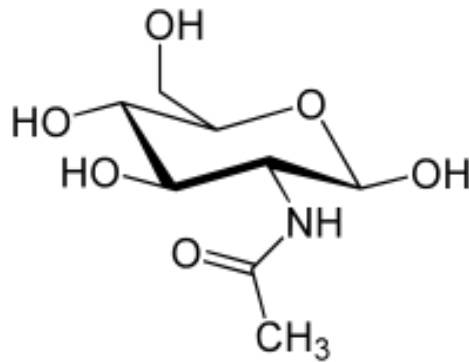
Desoxiaçúcares: Açúcares sem átomo de oxigênio (com H no lugar do OH).

Exemplo: 2-desoxirribose (açúcar do DNA)

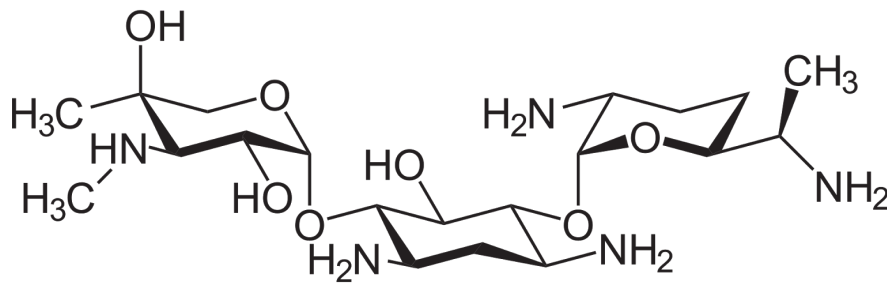


Aminoaçúcares: Açúcares com N do lugar do OH

Exemplo: N-acetil-glicosamina (subunidade da quitina e de paredes celulares de algumas bactérias) → Antibióticos contêm aminoaçúcares: as 3 subunidades da gentamicina são aminoaçúcares.



Nacetil-glicosamina



Gentamicina

Diterpenos

A tabela a seguir contém vários diterpenos (derivados de terpenos, que são metabólitos secundários cujas moléculas tem fórmula $(C_{10}H_{16})_n$).

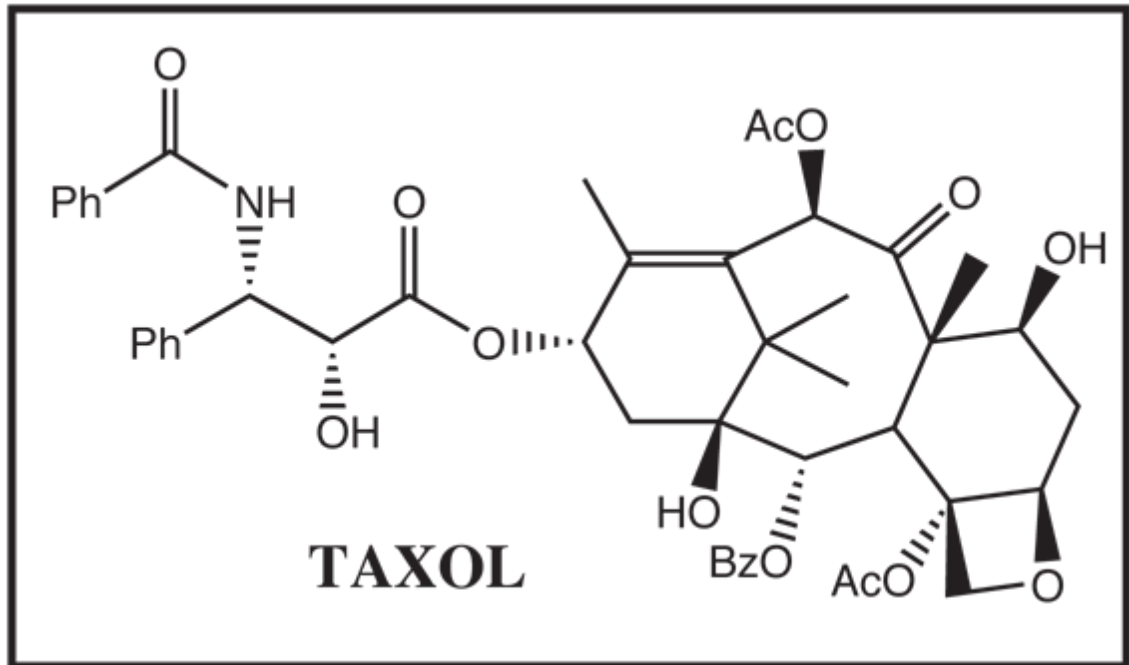
		R1	R2
	Stevioside (SS)	β -Glc	β -Glc- β -Glc (2→1)
	Rebaudioside A (RA)	β -Glc	β -Glc- β -Glc(2→1) β -Glc(3→1)
	Rebaudioside C (RC)	β -Glc	β -Glc- α -Rha(2→1) β -Glc(3→1)
	Dulcoside A (DA)	β -Glc	β -Glc- β -Rha (2→1)



Figura 2

Estrutura química dos principais componentes ativos nos glicosídeos de esteviol (adaptado de (Ba *et al.*, 2014)).

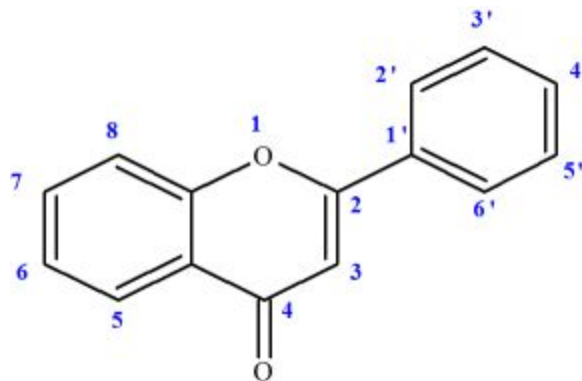
Alguns diterpenos são bastante conhecidos e importantes, como o Taxol (paclitaxel), utilizado pra tratamento de câncer de mama, o esteviosídeo de *Stevia rebaudiana* Bertoni (Asteraceae) que adoçam cerca de 300 vezes mais que o açúcar comum, os ginkgolídeos da planta medicinal *Ginkgo biloba* L. e os ácidos resinosos de coníferas ou da copaíba.



Taxol: Tratamento câncer de ovário, mama, Sarcoma de Kaposi, câncer de pulmão, câncer de cérebro e câncer de garganta.

Flavonóides

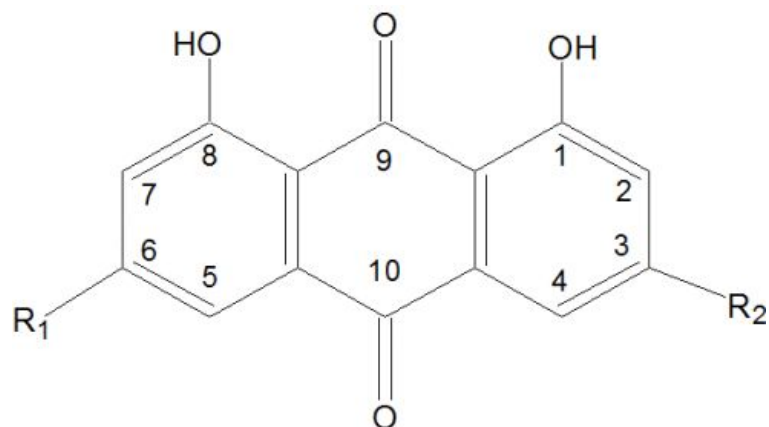
Composto bioativo presente em alimentos, como chás, vegetais, frutas e vinho. Benefícios a saúde na prevenção de doenças cardíacas e metabólicas.



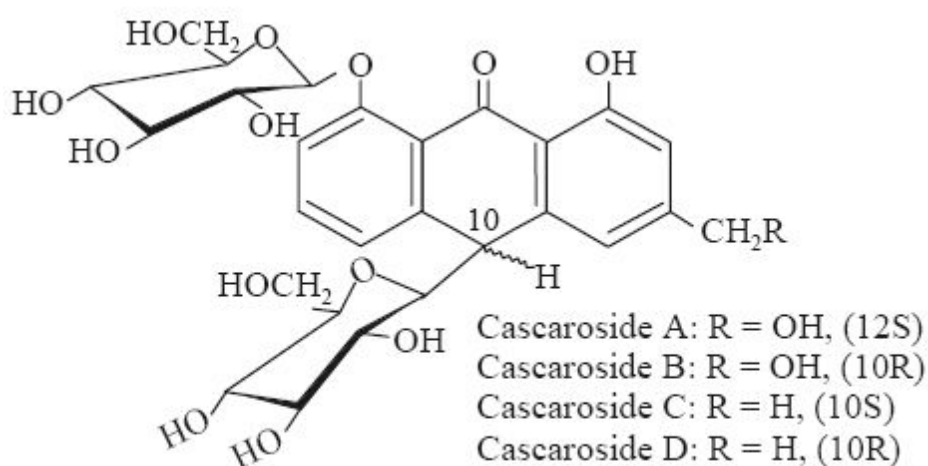
Estrutura geral de flavonóides

Antraquinonas

São empregados terapeuticamente como laxativos e catárticos, por agirem irritando o intestino grosso, aumentando a motilidade intestinal e, conseqüentemente, diminuindo a reabsorção de água. Um exemplo típico de antraquinona são os cascarosídeos, obtidos a partir da planta *Rhamnus purshianus*.



Estrutura geral das antraquinonas



Cascariosides

FONTES

1. Vollhardt e Schore. "Organic Chemistry" 3rd Edition, 2000; Págs 1083-87
2. Bruce, P.Y. "Organic Chemistry" 5th Edition, 2007. Págs. 987-89
3. IUPAC GOLDBOOK. <<https://www.iupac.org/goldbook/G02661.pdf>> Acesso em 19 de outubro de 2016
4. Sociedade Brasileira de Farmacognosia. Antraquinonas. <<http://www.sbfgnosia.org.br/Ensino/antraquinonas.html>> Acesso em 19 de outubro de 2016
5. European Food Information Council (EUFIC). Stevia: um adoçante natural com grande potencial. FOOD TODAY 10/2009. <<http://www.eufic.org/article/pt/saude-e-estilo-de-vida/dieta-e-controlo-de-peso/artid/stevia-adoçante-natural-grande-potencial/>> Acesso em 19 de outubro de 2016
6. AGROTEC. Revista técnico científica agrícola. Estévia: Adoçante Natural. <<http://www.agrotec.pt/noticias/estevia-adoçante-natural/>> Acesso em 19 de outubro de 2016

7. Chemistry Blog: Anomeric Effect.
<<http://www.chemistry-blog.com/2009/03/18/the-anomeric-effect/>> Acesso em 21 de outubro de 2016