

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS – FCF



Tema 7 : Polissacarídeos

QFL-0343 – Reatividade de Compostos Orgânicos II

Alunos:

Beatriz Fragal - N°USP: 9328721

Brenda Viera da Costa N°USP 9328008

Camila Forster - N°USP: 9328054

Julia R. Blanco Dias - N°USP: 9328360

Luccas Vicente Giuliani - N°USP: 9328029

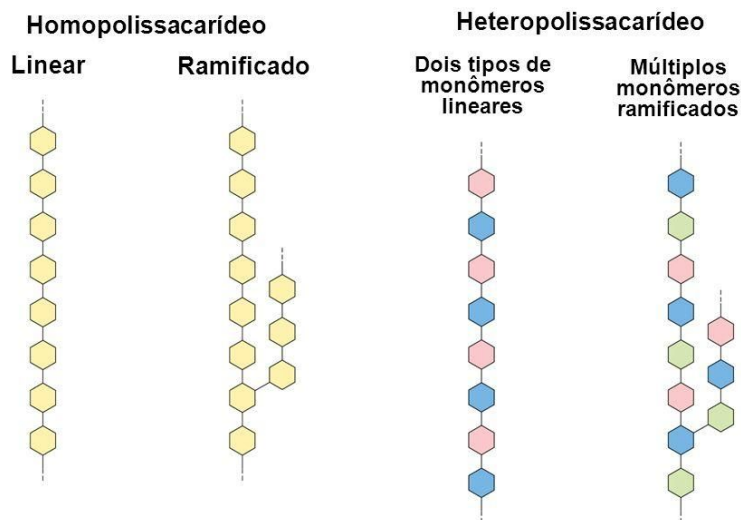
Melissa Akemi Nishigasako - N°USP: 4868833

São Paulo – Novembro de 2016

Introdução

Os polissacarídeos são carboidratos muito encontrados na natureza, são polímeros de alta massa molecular, pois são formados pela união de mais de dez monossacarídeos através de ligações glicosídicas, sendo chamados também de glicanos. São separados pela identidade das suas unidades monossacarídicas e nos tipos de ligação que os unem, comprimento das suas cadeias e no grau de ramificação destas.

Primeiramente há a separação entre homopolissacarídeos e heteropolissacarídeos, em que os homopolissacarídeos contém apenas um único tipo de monossacarídeo e o heteropolissacarídeos possuem dois ou mais tipos diferentes de unidade monoméricas. Também há a diferenciação de ramificações, que são os lineares quando não há ramificações e os ramificados quando o apresentam.



Por exemplo, os homopolissacarídeos lineares mais conhecidos são a celulose e quitina, e os ramificados são o amido e o glicogênio. Já os heteropolissacarídeos temos os glicosaminoglicanos e os proteoglicanos.

Os glicanos não possuem massa molecular definida, consequência do mecanismo de montagem desse polímero, diferente das proteínas que possuem um molde (RNA

mensageiro) os polissacarídeos não possuem, assim a síntese deste é intrínseco as enzimas que catalisam a polimerização dos monossacarídeos.

Amido

O amido é um polímero natural, formado por várias sequências de dois polissacarídeos - amilose e amilopectina, ou seja, são várias moléculas de glicose unidas por ligações químicas simples.

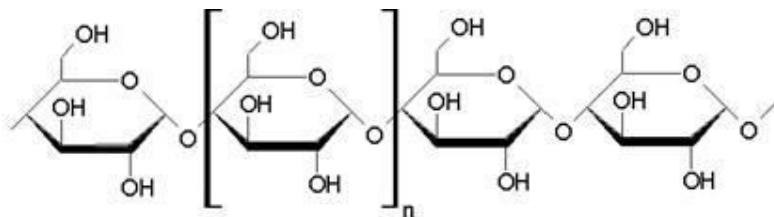
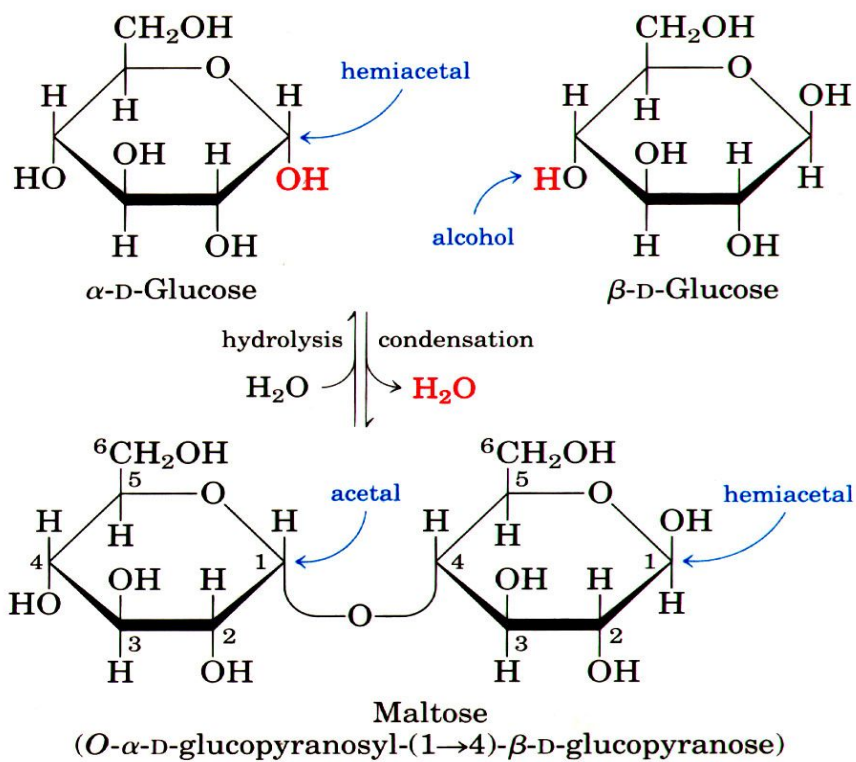


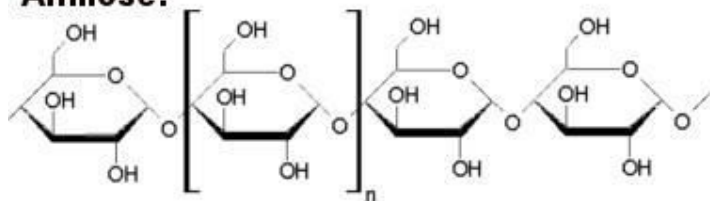
Imagem: Molécula de amido.

A amilose e amilopectina, são polímeros de glicose formados através da síntese por desidratação (a cada ligação de duas glicoses, no caso, há a "liberação" de uma molécula de água). Essa reação é consequência do excesso de glicose da fotossíntese. Abaixo temos um exemplo de uma síntese de desidratação (formação de ligação glicosídica):

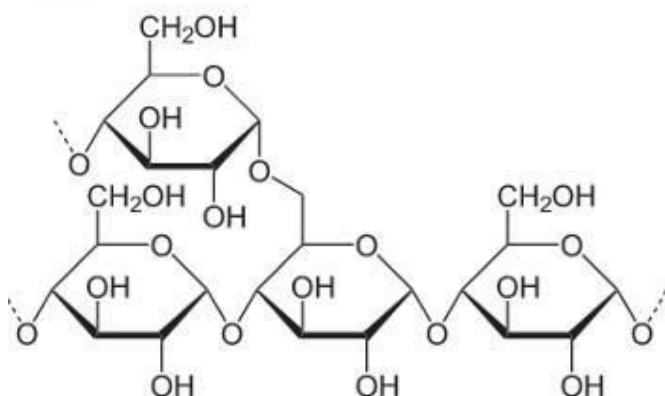


A amilose corresponde a um polímero de cadeia normal com mais de 1000 moléculas de α -glicose unidas por meio de uma ligação α -1,4'-glicosídica. A amilopectina é constituída por cadeias longas e muito ramificadas de unidades de α -glicose unidas entre a ligação α -1,4'-glicosídica e ligação α -1,6'-glicosídica.

Amilose:

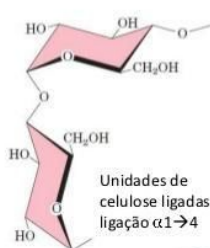


Amilopectina:

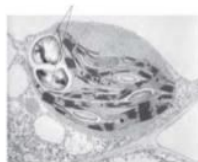


O amido é a principal forma de armazenamento de energia das plantas, devido à sua estrutura em hélice que permite que este assumira uma forma mais compacta.

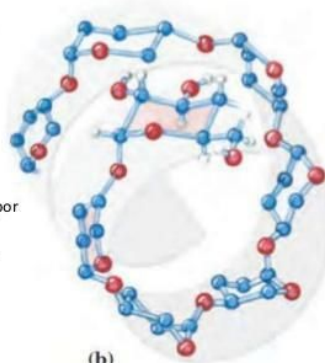
Amido



Unidades de celulose ligadas por ligação $\alpha 1 \rightarrow 4$



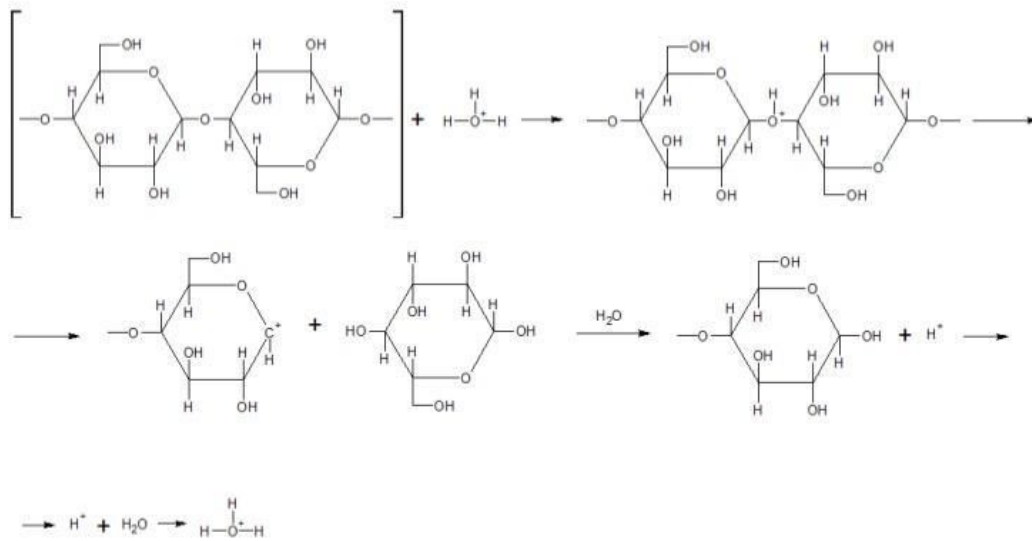
Grânulos de amido



- ✓ Helicóide (em hélice)
- ✓ As ligações $\alpha 1 \rightarrow 4$ faz com que o polissacarídeo assumira conformações helicoidais (amido, amilose, amilopectina e glicogênio)
- ✓ Estrutura curva
- ✓ Compacta
- ✓ Armazenamento

Na digestão o amido é decomposto por reações de hidrólise, em carboidratos menores por ação de enzimas chamadas amilases.

Hidrólise ácida



Glicogênio

A importância da oxidação da glicose para geração de energia

Sabemos que a glicose é utilizada como substrato na glicólise, onde é oxidada à piruvato, este é transformado em acetil-CoA que é introduzido no ciclo de Krebs. Ambos os processos (glicólise e ciclo de Krebs) produzem coenzimas reduzidas (NADH e FADH_2) que são oxidadas posteriormente na cadeia transportadora de elétrons, os elétrons são transportados por complexos enzimáticos que exportam prótons para fora da membrana mitocondrial interna durante tal transporte. Por fim os elétrons reduzem o oxigênio e a energia do gradiente de prótons formado é utilizado pela ATPsintase para produzir ATP a partir de ADP e Pi (fosfato inorgânico).

A Estrutura do Glicogênio: Um polissacarídeo de armazenamento

Quando nos alimentamos, qual o destino do excesso de glicose consumido? O excesso de glicose é transformado em glicogênio, um polímero ramificado, os monômeros de glicose são interligados por ligações glicosídicas alpha (1->4) e nos pontos onde se encontram as ramificações as ligações glicosídicas são do tipo alpha (1 -> 6).

A utilização do glicogênio no fígado e nos músculos

O glicogênio é sintetizado pelos músculos e pelo fígado. O fígado é o órgão responsável pelo controle da glicemia (concentração de glicose no sangue) no período entre refeições e no jejum noturno, o controle é feito através da degradação do glicogênio fornecendo glicose a corrente sanguínea. Nos músculos o glicogênio é utilizado durante esforço intenso, sua degradação fornece glicose para a fermentação láctica realizada pelo músculo nessas condições.

Degradação do glicogênio

A degradação do glicogênio se inicia na extremidade não redutora da cadeia. Na primeira etapa, a enzima *glicogênio fosforilase* fosforolisa a ligação alpha (1->4) liberando um resíduo de glicose na forma de glicose-1-fosfato, o processo prossegue, retirando um a um dos resíduos de glicose.

A ação da *glicogênio fosforilase* é interrompida 4 resíduos antes de uma ramificação. Uma segunda enzima entra em ação, a *enzima desramificadora*. Em um primeiro momento com função translocase, a enzima transfere 3 dos 4 resíduos restantes para outra extremidade da cadeia. Após com função alpha (1->6) glicosidase, a enzima hidrolisa a ligação entre o último resíduo restante e a ramificação liberando uma molécula de glicose.

Destino da Glicose-1-fosfato

A glicose-1-fosfato é convertida pela *fosfoglicomutase* a glicose-6-fosfato. No fígado a glicose-6-fosfato é transformada em glicose por meio da enzima *glicose-6-fosfatase* (gliconeogênese), a glicose é então exportada para corrente sanguínea. Nos músculos a glicose-6-fosfato não pode ser convertida a glicose devido à ausência da enzima *glicose-6-fosfatase*, portanto é utilizada na glicólise, sendo oxidada até lactato.

Síntese de Glicogênio

É realizada em quatro etapas. Na primeira etapa ocorre a fosforilação da glicose através de ATP (glicólise), formando glicose-6-fosfato, ADP, e Pi. Na segunda etapa a glicose-6-fosfato é convertida à glicose-1-fosfato pela *fosfoglicomutase* (reação inversa a da via de degradação de glicogênio).

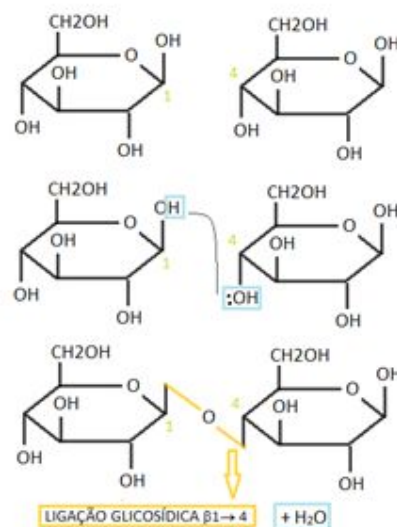
Na terceira etapa a glicose-1-fosfato é ativada com UTP através da reação catalisada pela *glicose-1-fosfato uridil transferase* formando UDP-G (glicose ativada) e PPI (pirofosfato). Por fim, na última etapa a UDP-G é ligada a um núcleo de glicogênio pré-existente através da *glicogênio sintase* formando UDP e aumentando a cadeia de glicogênio em um monômero de glicose.

O PPI formado é hidrolisado em dois fosfatos inorgânicos pela *pirofosfatase*. O UDP formado é fosforilado pela enzima *nucleosídeo difosfato quinase* com gasto de um ATP regenerando o UTP e formando ATP.

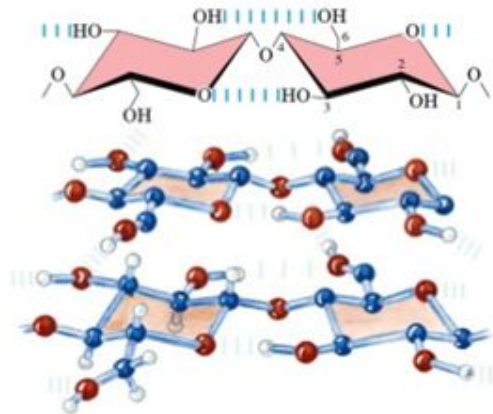
Celulose

Celulose é o principal constituinte da parede das células vegetais, e é quantitativamente, o composto orgânico mais abundante no planeta: estima-se que mais de 50% do carbono da biosfera esteja presente nas moléculas de celulose.

Quimicamente, a celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polissacarídeo formado por cadeias lineares de D-glicose unidas por ligações β(1-4). Essa ligação se dá pela condensação de dois monômeros de glicose.



Por ser uma molécula insolúvel, a ação de enzimas é prejudicada, tornando a digestão da celulose impossível nos seres humano. Além disso, As moléculas de celulose organizam-se em camadas de fibras que oferecem resistência e flexibilidade às pois são estabilizada por ligações de hidrogênio intercadeia, fazendo com que a ligação β 1-4 seja dificilmente quebrada.



Porém nos animais ruminantes a celulose consegue ser digerida, pois possuem bactérias em seus tratos digestivos que produzem a enzima celulase que são capazes de metabolizar essas fibras. O cupim também realiza isso por meio de um protozoário chamado de *triconinpha*.

Apesar de os seres humanos não serem capazes de digerir a celulose, ela é muito importante para a regulação do trânsito intestinal uma vez que aumentam o volume e umidade das fezes. Isto se deve à extrema capacidade de retenção de água, que elas apresentam: absorvendo água disponível, aumentam o volume do bolo fecal, distendendo a parede do cólon e facilitando sua eliminação.

Quitina

É um homopolissacarídeo linear composto por resíduos de N-acetilglicosamina em ligações (B1 - 4). A diferença química entre a quitina e a celulose é a presença de um grupo hidroxila em C-2 no lugar de um grupo amina acetilado, além de possuir maior número de unidades monossacarídicas.

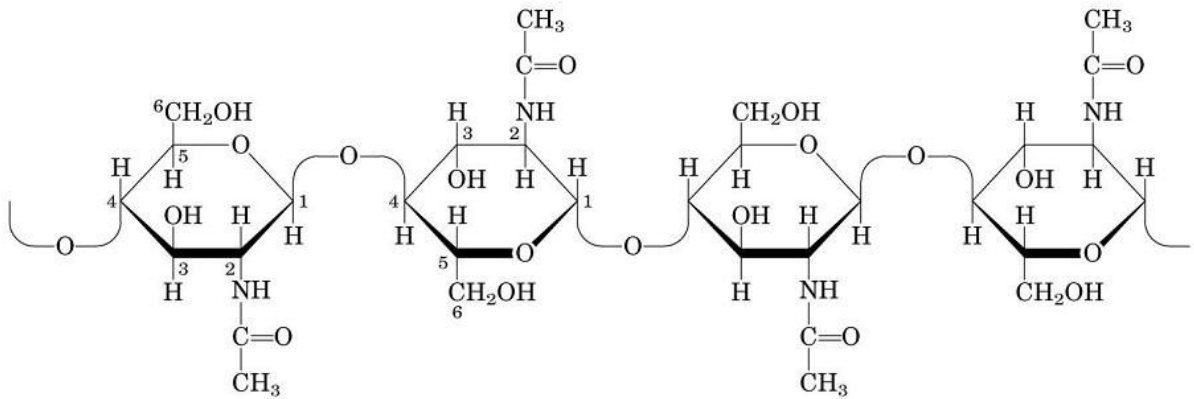


Imagem. Segmento curto de quitina.

Estruturalmente, a quitina também forma fibras e não pode ser digerida por vertebrados. Além disso, é o principal componente dos exoesqueletos da maioria dos artrópodes e, provavelmente, o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, antecedido pela celulose

Proteoglicanos e glicosaminoglicanos

Glicosaminoglicanos são compostos por unidades repetitivas de dissacarídeos e formam uma família de polímeros lineares chamados heteropolissacarídeos. Geralmente, um dos monossacarídeos que compõe o dissacarídeo é a N-acetilglucosamina ou a N-acetilgalactosamina e o outro é um ácido urônico, geralmente o ácido D-glicurônico ou o ácido L-idurônico.

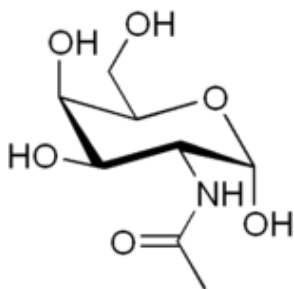


Imagem 1. N-acetilgalactosamina.

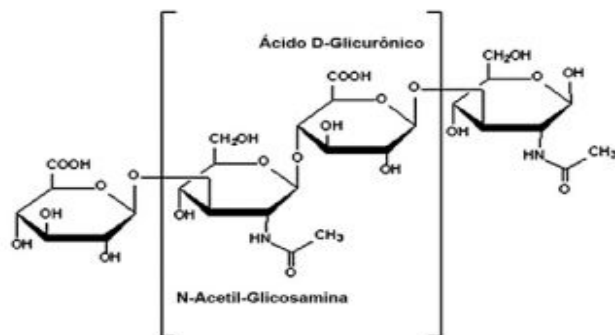


Imagem 2. Estrutura de um glicosaminoglicano, chamado hialuronato.

Tal estrutura geralmente tem uma ou mais hidroxilas do açúcar aminado esterificadas com sulfato. Esses grupos sulfato junto com os grupos carboxilato das unidades de ácido urônico sofrem repulsão pois ambos têm cargas negativas. Para diminuir tal repulsão, as moléculas assumem uma conformação estendida quando em solução. As moléculas de glicosaminoglicanos tanto as sulfatadas quanto as não-sulfatadas tem um padrão característico, onde ocorre um reconhecimento específico de uma variedade de proteínas ligantes que se associam a essas moléculas eletrostaticamente. A associação desses glicosaminoglicanos com proteínas extracelulares forma proteoglicanos.

Quando o glicosaminoglicano contém unidades alternadas de ácido D-glucurônico e N-acetilglucosamina ele é chamado de ácido hialurônico. Eles dão consistência similar à gelatina para o humor vítreo dos olhos de vertebrados e funcionam como lubrificantes nos fluidos sinoviais das juntas (que realizam a conexão entre uma unidade óssea e outra). Além disso, contribuem para a elasticidade e resistência à tensão da cartilagem e dos tendões, constituindo a matriz extracelular dos mesmos. Eles estão ligados por ligações beta (1,3) de uma unidade dissacarídica ligada à primeira unidade da próxima unidade dissacarídica.

Já os peptidoglicanos são polímeros de açúcares e polissacarídeos com resíduos alternados de N-acetilglucosamina e ácido N-acetilmurânico unidos por ligações beta-(1,4). Junto ao ácido N-acetilmurânico há uma cadeia peptídica com 4 a 5 resíduos de aminoácido, constituído por L-alanina, ácido D-glutâmico, ácido mesodiaminopimérico e D-alanina no caso de *E. coli* (uma bactéria Gram-negativa), ou L-alanina, D-glutamina, L-lisina e D-alanina, ligado a outro péptido por pontes de cinco glicinas (entre a D-alanina de um péptido e a L-lisina de outro péptido) no caso de *Staphylococcus aureus* (uma bactéria Gram-positiva).

Se forma uma malha tridimensional, cristalina, formada a partir de ligações cruzadas com outra cadeia peptídica, feito com o auxílio de uma transpeptidase. Tal malha fica na região externa à membrana celular das bactérias e dá resistência estrutural à mesma, além de regular a pressão osmótica do citoplasma. Essa camada é mais espessa em bactérias Gram-positivas, representando 90% do peso seco dessas bactérias, enquanto representam apenas 10% do peso seco das Gram-negativas.

Referências

- <http://pt.slideshare.net/filho92/010-apostila-polissac20112002>
- <http://slideplayer.com.br/slide/1704237/>
- <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAzNAAD/ligacoes-glicosidicas>
- <http://www.infoescola.com/bioquimica/amido/>
- <http://educador.brasilecola.uol.com.br/estrategias-ensino/producao-plastico-biodegradavel-amido-batata.htm>
- http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/introducao_carboidratos/polissacarideos.htm
- <http://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Polissacar%C3%ADdeos>
- http://www2.iq.usp.br/docente/miyamoto/QBQ0105%20Enfermagem/Aula_Carboidratos_Estrutura.pdf
- Princípios de Bioquímica Lehninger. Nelson, D.L.; Cox, M.M. - 6ª edição.