

# 6

## ESTRUTURA DE CARBOIDRATOS E LIPÍDIOS

### 6.1 ESTRUTURA DE CARBOIDRATOS

Os *carboidratos* são compostos que, em geral, apresentam a fórmula empírica  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . São poliídroldeídos ou poliídrolxiconas, ou substâncias que, hidrolisadas, liberam estes compostos. Carboidratos com sabor doce, como sacarose, glicose e frutose, comuns na alimentação humana, são chamados *açúcares* (*sakcharon*, em grego).

O tipo mais simples de carboidrato é constituído pelos *monossacarídeos*, chamados *aldoses* ou *cetoses*, segundo o grupo funcional que apresentam, aldeído ou cetona. De acordo com seu número de átomos de carbono, são designados trioses, tetroses, pentoses, hexoses ou heptoses. Há duas trioses: o gliceraldeído, uma aldotriose, e a diidroxiacetona, uma cetotriose. O gliceraldeído apresenta um carbono ( $\text{C}_2$ ) assimétrico, dando

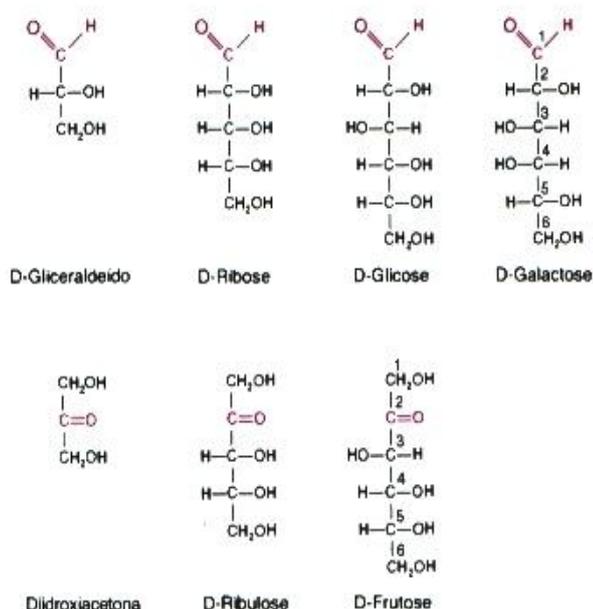


Fig. 6.1 Estrutura de alguns monossacarídeos.

origem a dois isômeros: D e L. Os outros monossacarídeos são teoricamente derivados destas duas trioses; os que são biologicamente importantes apresentam, sempre, configuração D, ou seja, têm a hidroxila do carbono assimétrico mais distante do carbono 1 em posição idêntica à do D-gliceraldeído. Alguns dos monossacarídeos mais comuns estão representados na Fig. 6.1.

Em soluções aquosas, os monossacarídeos com mais de quatro átomos de carbono formam estruturas cíclicas, em lugar das estruturas lineares representadas na Fig. 6.1. O anel é formado pela reação do grupo carbonila ( $-C=O$ ) com uma hidroxila. Na verdade, aquelas representações lineares são apenas didáticas, porque as ligações entre os carbonos presentes na molécula não têm ângulos de  $180^\circ$ , mas muito menores. Como a molécula dos monossacarídeos apresenta várias hidroxilas, os “dobramentos” da cadeia linear fazem com que a reação de formação do anel se dê com a hidroxila que espacialmente esteja mais próxima do grupo carbonila. No caso da molécula de glicose, a ligação é feita com a hidroxila ligada ao carbono 5, ficando o carbono 6 excluído do anel. Na estrutura resultante, a hidroxila ligada ao carbono 1 pode ficar situada abaixo ou acima do plano do anel. As formas correspondentes são designadas  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. Esta nomenclatura é também utilizada para a forma cíclica da frutose, referindo-se, entretanto, à configuração do carbono 2. As formas  $\alpha$ ,  $\beta$  e aberta mantêm-se em equilíbrio nas soluções, havendo grande predomínio das formas cíclicas sobre a forma aberta, que aparece em pequena proporção, menos do que 1% (Fig. 6.2).

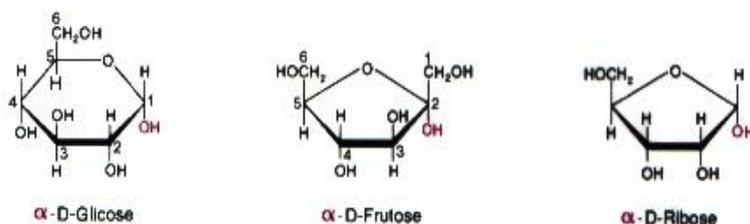
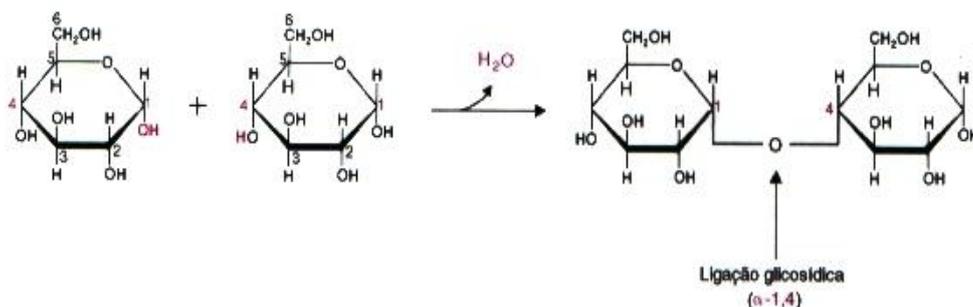


Fig. 6.2 Formas cíclicas de glicose, frutose e ribose.

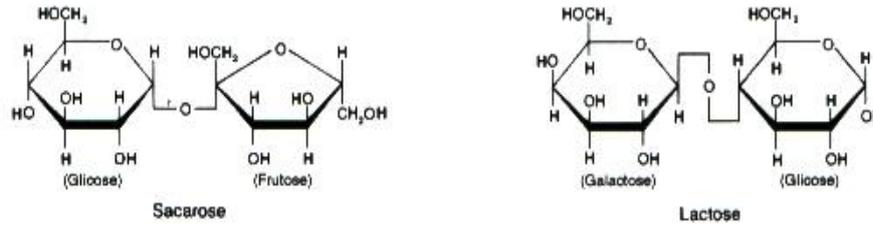
*Oligossacarídeos* são carboidratos constituídos pela união de um pequeno número de monossacarídeos, através de ligações glicosídicas. Estas ligações são formadas entre duas hidroxilas, presentes em duas moléculas de monossacarídeos, pela exclusão de uma molécula de água.



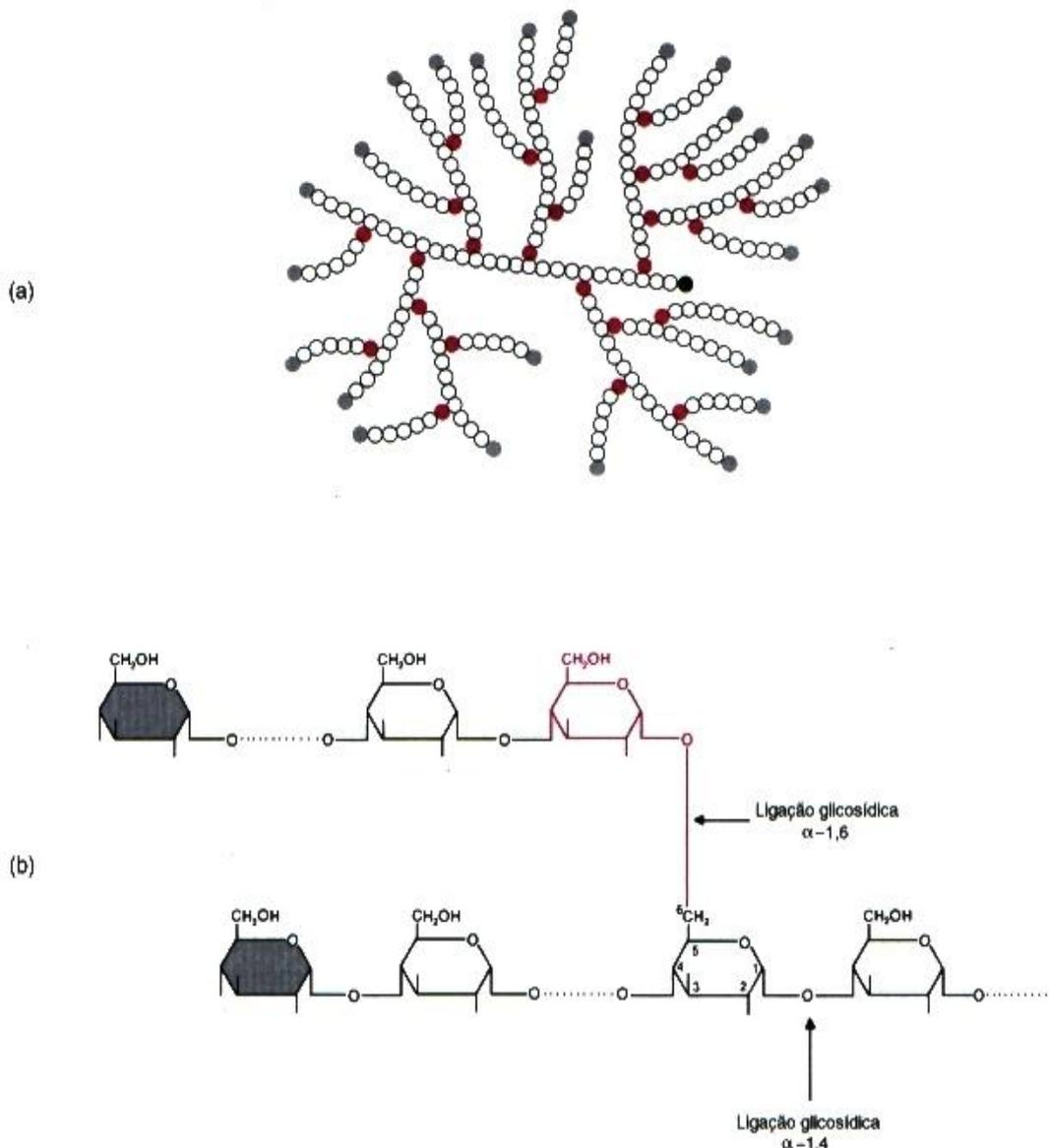
Da mesma forma que a ligação peptídica não se forma diretamente entre dois aminoácidos, a ligação glicosídica não se forma diretamente entre dois monossacarídeos. A equação representada pelo esquema acima apenas resume um processo composto de várias reações. A ligação glicosídica formada no esquema é designada  $\alpha$ -1,4 por ter sido estabelecida entre o carbono 1, com configuração  $\alpha$ , e o carbono 4.

Entre os oligossacarídeos, os mais comuns são os *dissacarídeos*, que incluem a *sacarose*, formada por glicose e frutose, e a *lactose*, constituída de glicose e galactose (Fig. 6.3).

*Polissacarídeos* são polímeros constituídos de centenas ou milhares de resíduos de monossacarídeos, geralmente glicose, formando cadeias lineares, como na *celulose*, ou cadeias ramificadas, como no *glicogênio* e no *amido*. Na celulose, as unidades de glicose são unidas por ligações glicosídicas entre os carbonos 1 (com



**Fig. 6.3** Estrutura dos dois dissacarídeos mais comuns.



**Fig. 6.4** Estrutura do glicogênio. a) Esquema mostrando sua estrutura ramificada: as ramificações ocorrem, em média, a cada 10 resíduos de glicose. b) Estrutura de parte da cadeia de glicogênio contendo uma ramificação, resultante da ocorrência de uma ligação  $\alpha$ -1,6. Os resíduos das extremidades não-redutoras estão assinalados em cinza; aqueles que iniciam as ramificações, em vermelho, e o resíduo da única extremidade redutora, em preto. Figura a — “De Marks, D.B.: Biochemistry (Board Review Series), Harval Publishing, 1994. Reproduzida com permissão da Waverly International”.

configuração  $\beta$ ) e 4: ligações  $\beta$ -1,4. As estruturas do glicogênio e do amido são semelhantes, variando apenas no número de ramificações da cadeia linear, muito mais frequentes no glicogênio.

O glicogênio é um polissacarídeo altamente ramificado (Fig. 6.4 a). Os resíduos de glicose são unidos por ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4 (ligações  $\alpha$ -1,4) nos segmentos lineares, e as ramificações são formadas por ligações entre os carbonos 1 e 6 (ligações  $\alpha$ -1,6). O glicogênio apresenta uma extremidade chamada *reduzora*, por ter o resíduo de glicose com o carbono 1 (do grupo aldeído, redutor) livre; as outras inúmeras extremidades são chamadas *não-reduzoras*, porque têm resíduos de glicose com carbono 1 comprometido em ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 (Fig. 6.4 b). É a partir das extremidades não-reduzoras que se dá o acréscimo ou a retirada de resíduos de glicose do polímero. Estas “moléculas” de glicogênio não têm, portanto, tamanho definido. O glicogênio é encontrado nas células como grânulos citossólicos complexos, porque associadas ao polímero encontram-se as enzimas que catalisam sua síntese e degradação e ainda algumas das enzimas que controlam estes processos.

Os carboidratos mais abundantes da dieta dos seres humanos são amido, sacarose, lactose e fibras não-digeríveis (celulose). Conseqüentemente, o principal produto da digestão é a glicose, secundada por pequenas quantidades de frutose e galactose. A celulose, que tem ligações  $\beta$ -1,4, não pode ser digerida pelo homem, que não sintetiza enzimas que hidrolisam esta ligação; as fibras são, portanto, excretadas pelas fezes.

As funções dos carboidratos são bastante diversificadas, incluindo a sustentação (celulose, nos vegetais) e a reserva (glicogênio nos animais, amido nos vegetais), além de poderem eles estar ligados a lipídios e proteínas, formando os glicolipídios e glicoproteínas, componentes de membranas.

## 6.2 ESTRUTURA DE LIPÍDIOS

Os lipídios constituem uma classe de compostos com estrutura bastante variada, caracterizados por sua baixa solubilidade em água. Exercem diversas funções biológicas, como componentes de membranas, isolantes térmicos e reservas de energia; eles próprios ou seus derivados têm também função de vitaminas e hormônios. Muitos lipídios são compostos *anfipáticos* (ou *anfifílicos*), ou seja, apresentam na molécula uma porção polar, hidrofílica, e uma porção apolar, hidrofóbica. Segue-se uma descrição sucinta das categorias principais de lipídios. Os lipídios menos abundantes, porém não menos importantes, serão descritos juntamente com a via metabólica da qual participam.

### 6.2.1 ÁCIDOS GRAXOS

Os *ácidos graxos* são ácidos carboxílicos com uma longa cadeia carbônica, geralmente com número par de átomos de carbono (entre 14 e 24), sem ramificações, podendo ser saturada ou conter uma ou mais insaturações. Os ácidos graxos mais comuns são os de 16 e 18 carbonos (Quadro 6.1). O grupo carboxila constitui a região polar, e a cadeia carbônica, a parte apolar (Fig. 6.5). Ácidos graxos livres são pouco encontrados nos organismos: mais frequentemente estão ligados a um álcool, que pode ser o glicerol ou a esfingosina. Os lipídios resultantes no primeiro caso são os triacilgliceróis e os glicerofosfolipídios; no segundo caso, são os esfingolipídios (Fig. 6.6). Os triacilgliceróis são uma forma de armazenamento de ácidos graxos; os glicerofosfolipídios e os esfingolipídios, juntamente com o colesterol, fazem parte das membranas celulares.

As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos lipídios deles derivados dependem da ocorrência ou não de insaturações na cadeia de hidrocarboneto e do seu comprimento. As cadeias dos ácidos graxos saturados são flexíveis e distendidas, podendo associar-se extensamente umas com as outras através de interações hidrofóbicas. Os ácidos graxos insaturados naturais têm, quase sempre, duplas ligações com configuração geométrica *cis*, ou seja, os átomos de hidrogênio dispõem-se do mesmo lado da dupla ligação. A dupla ligação *cis* produz uma dobra rígida na cadeia, o que determina a formação de agregados menos compactos e, portanto, menos estáveis (Fig. 6.7). O comprimento da cadeia também interfere no grau de interação entre moléculas de ácidos graxos, que é tanto maior quanto mais longa for a cadeia. A variação na intensidade de associação entre as moléculas de ácidos graxos reflete-se no valor do seu ponto de fusão, já que a passagem do estado sólido para o líquido envolve a ruptura parcial de interações intermoleculares. Em resumo, a temperatura de fusão dos ácidos graxos diminui com o número de insaturações e aumenta com o comprimento da cadeia. Assim, *ácido esteárico* (saturado) e *ácido oleico* (uma insaturação), ambos com 18 carbonos, têm pontos de fusão muito diferentes: 69,6°C e 13,4°C,