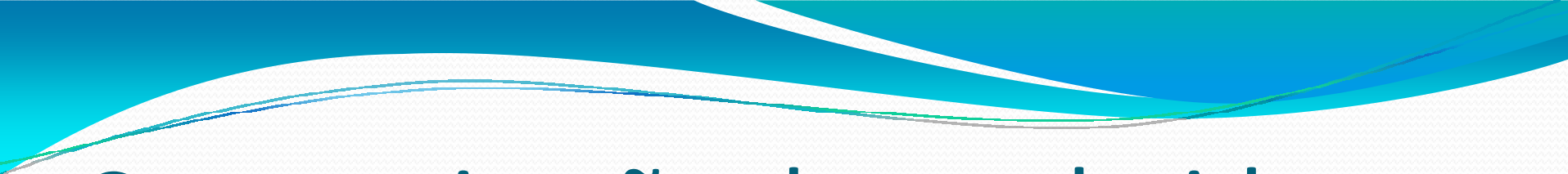


CARACTERIZAÇÃO DOS CARBOIDRATOS

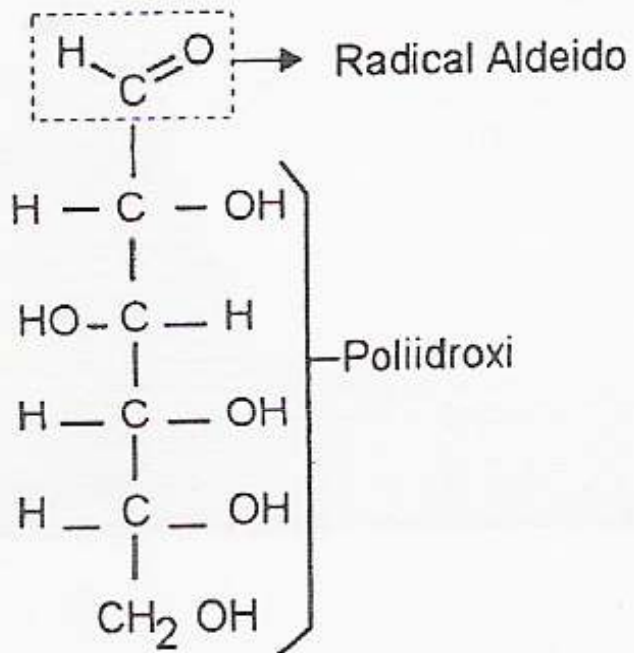
Profa. Alessandra Barone

www.profbio.com.br



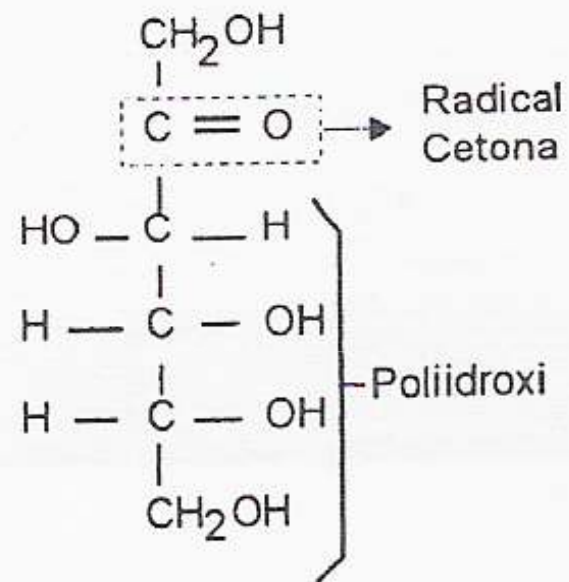
Caracterização dos carboidratos

- Fonte de energia
- Parte integrante de nucleotídeos energéticos
- Arcabouço de células, tecidos vegetais e paredes bacterianas
- Reconhecimento celular
- Quimicamente são classificados como poliidroxialdeído e poliidroxicetona



Glicose (poliidroxialdeido)

aldohexose



Frutose (poliidroxicetona)

cetohexose

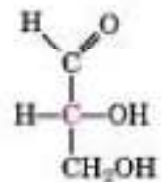
Caracterização dos carboidratos

- De acordo com a hidrólise:
 - **Monossacarídeos:** açúcares simples. Ex: glicose , galactose , frutose, manose, arabinose...
 - **Dissacarídeos:** açúcar que por hidrólise fornece dois monossacarídeos. Ex: sacarose e maltose
 - **Oligossacarídeos:** Açúcar que por hidrólise fornece de 3 a 10 monossacarídeos. Ex: dextrinas do amido
 - **Polissacarídeos:** açúcar que por hidrólise fornece acima de 10 monossacarídeos. Ex: amido e glicogênio

Caracterização dos carboidratos

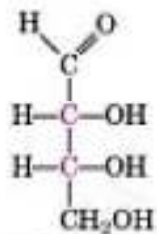
- Quanto ao número de carbonos:
 - Trioses (gliceroaldeído)
 - Tetroses (eritrose, treose)
 - Pentoses (ribose, arabinose, xilose)
 - Hexoses (glicose, manose, galactose, frutose)
- Quanto ao grupo funcional:
 - Aldoses (aldeído) e cetoses (cetona)

Three carbons

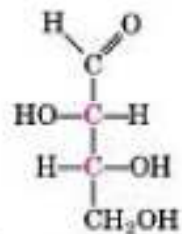


D-Glyceraldehyde

Four carbons

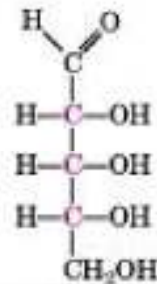


D-Erythrose

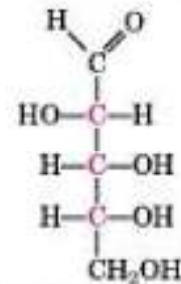


D-Threose

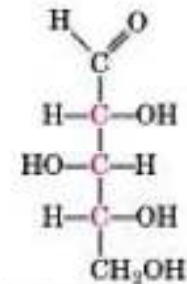
Five carbons



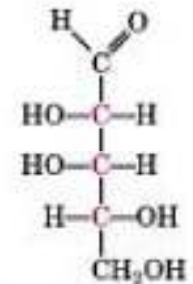
D-Ribose



D-Arabinose

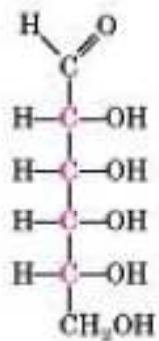


D-Xylose

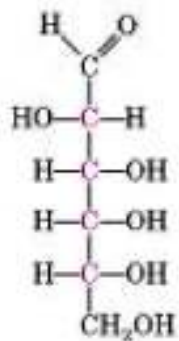


D-Lyxose

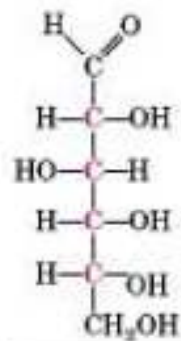
Six carbons



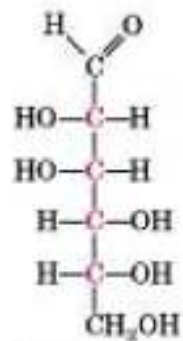
D-Allose



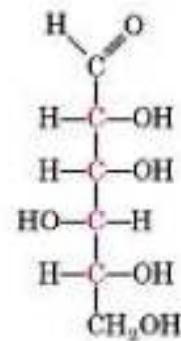
D-Altrose



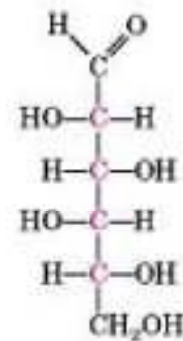
D-Glucose



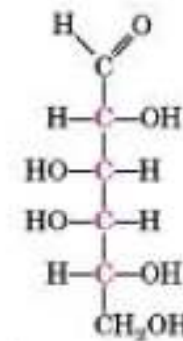
D-Mannose



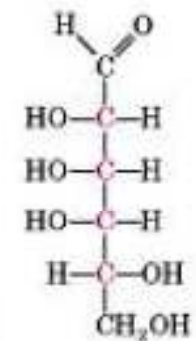
D-Gulose



D-Idose



D-Galactose



D-Talose

D-Aldoses

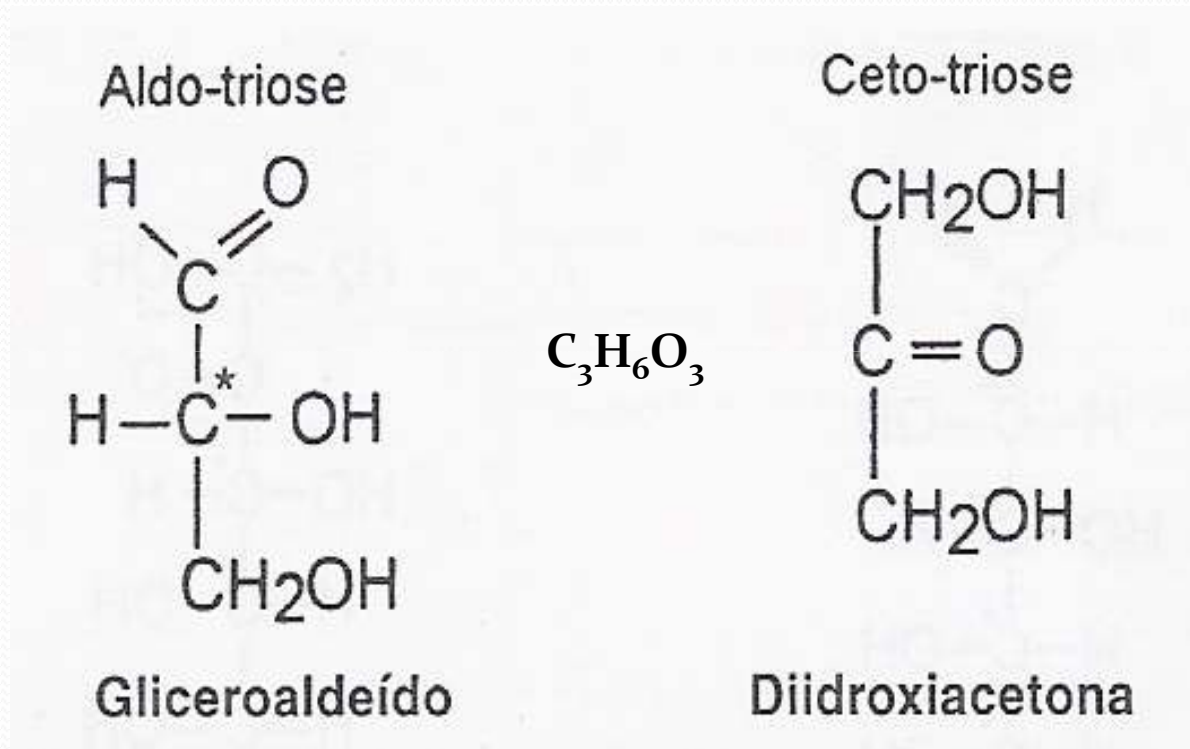
Caracterização dos carboidratos

Fórmulas	N. Carbonos	Aldoses	Cetose
$C_3H_6O_3$	Triose	Gliceroaldeído	Diidroxiacetona
$C_4H_8O_4$	Tetrose	Eritrose	Eritrulose
$C_5H_{10}O_5$	Pentose	Ribose	Ribulose
$C_6H_{12}O_6$	Hexose	Glicose	Frutose

Caracterização dos carboidratos

- **Isômero de função:** Substâncias com a mesma fórmula molecular, mas com diferentes formas estruturais.
- A quantidade de isômeros é indicada pela quantidade de carbonos assimétricos(ou quiral) ou seja, o carbono que possui quatro ligações diferentes.
- O número de isômeros é igual a 2^n

Caracterização dos carboidratos

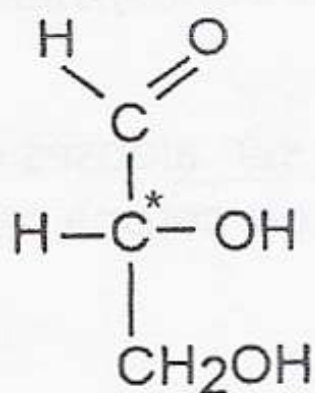


- Forma 2 isômeros

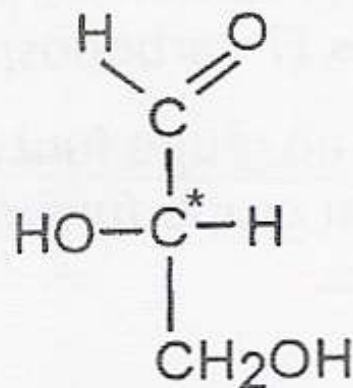
- Não forma isômeros

Caracterização dos carboidratos

- A isomeria criou duas importantes famílias ou séries para os carboidratos, chamadas de **D** e **L**



D-Gliceroaldeído

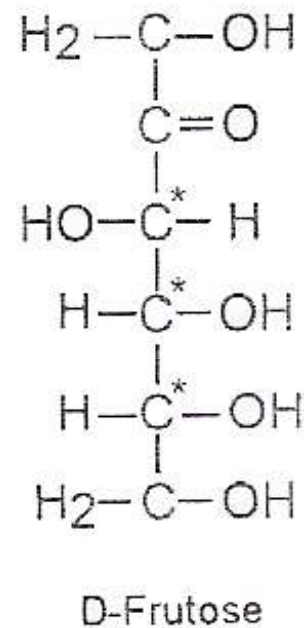
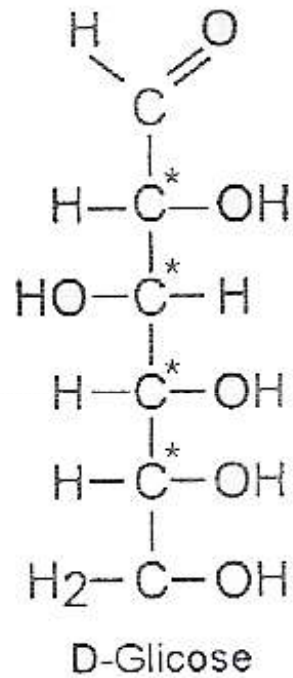


L-Gliceroaldeído

Caracterização dos carboidratos

- **Série D:** CHs que possuem a configuração do último carbono assimétrico idêntica a do D-gliceroaldeído, com a OH dirigida para direita. São mais frequentes na natureza.
- **Série L:** OH do último carbono assimétrico dirigida para esquerda.

Caracterização dos carboidratos



- A glicose pode ter 16 isômeros (ou enantiômeros)

- A frutose pode ter 8 isômeros (ou enantiômeros)

Caracterização dos carboidratos:

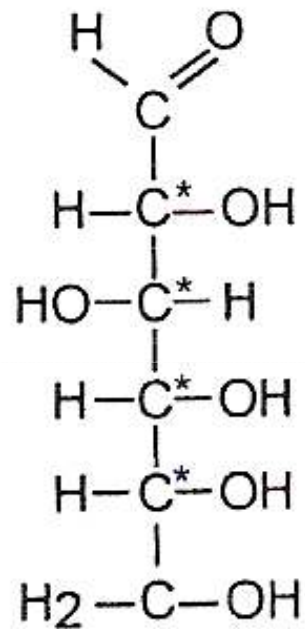
Fisher

- Modelo de Fisher:
 - Estrutura química apresentada de forma plana, linear e acíclica.
 - Permite comparar monossacarídeos entre si com o gliceroaldeído.

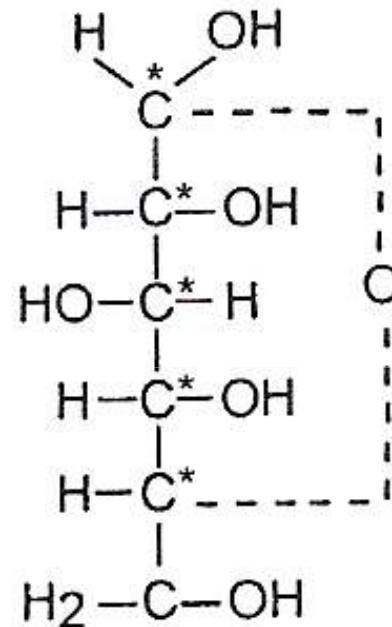
Caracterização dos carboidratos

- Modelo de Tollens
 - Os monossacarídeos, quando em solução aquosa, adquirem uma conformação cíclica.
 - Baseado nestas características, outro químico criou um modelo baseado nas características planas e lineares, porém cíclicas.

Caracterização dos carboidratos



D-Glicose
(Fischer)



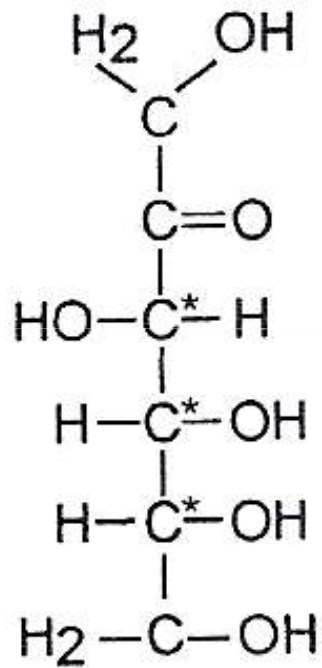
D-Glicose
(Tollens)

- hemiacetal

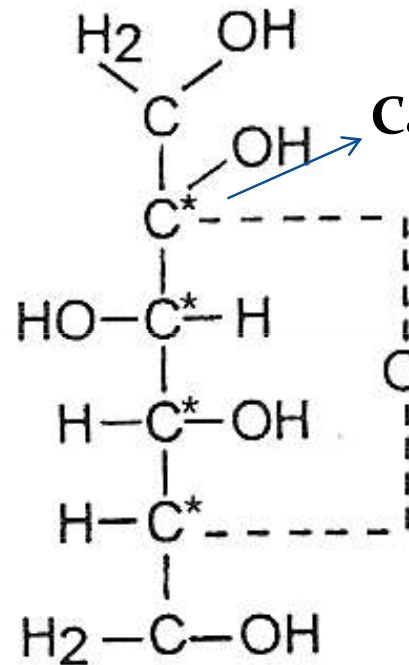
Caracterização dos carboidratos

- **Hemiacetais:** produtos das reações entre um aldeído e álcool ou cetona e álcool de carbonos distantes.
- A ligação existente entre eles é chamada de **ligação hemiacetal**.
- A ligação hemiacetal leva a formação de um novo carbono assimétrico, chamado de **carbono anomérico**, criando a possibilidade de novos isômeros. (lembrar... 2^n)

Caracterização dos carboidratos



D-Fructose
(Fischer)



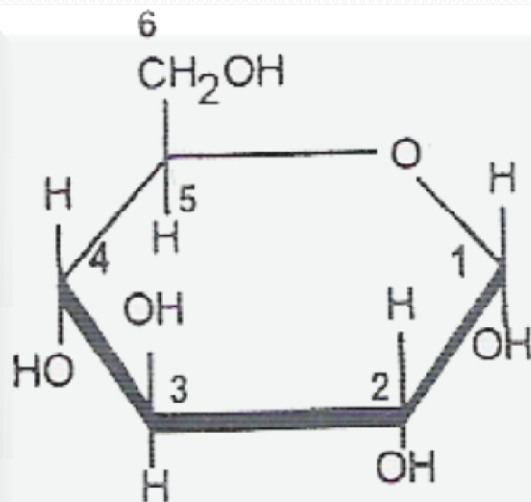
D-Fructose
(Tollens)

Carbono anomérico

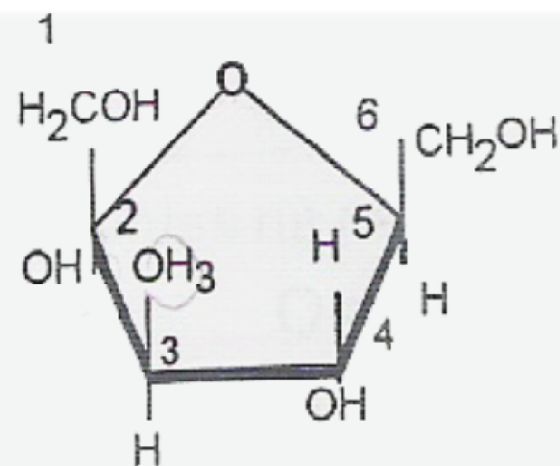
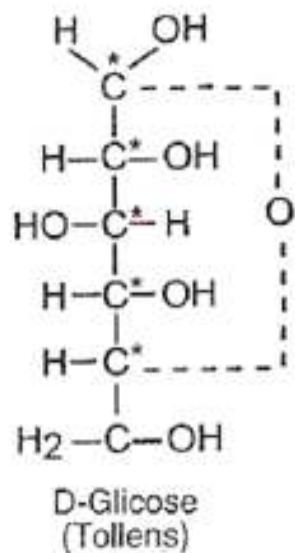
Caracterização dos carboidratos

- Modelo de Haworth:
 - Modelo mais estável – pirano e furano
 - Baseado no Modelo de Tollens
 - Explica a capacidade de reduzir certos reagentes
 - Explica a formação de polímeros
 - Classifica os CH em série **D** e **L** , forma α e β .

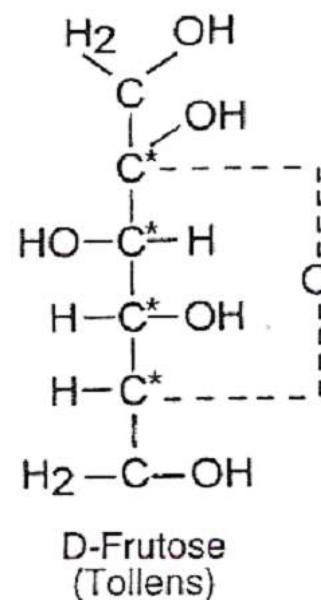
Caracterização dos carboidratos

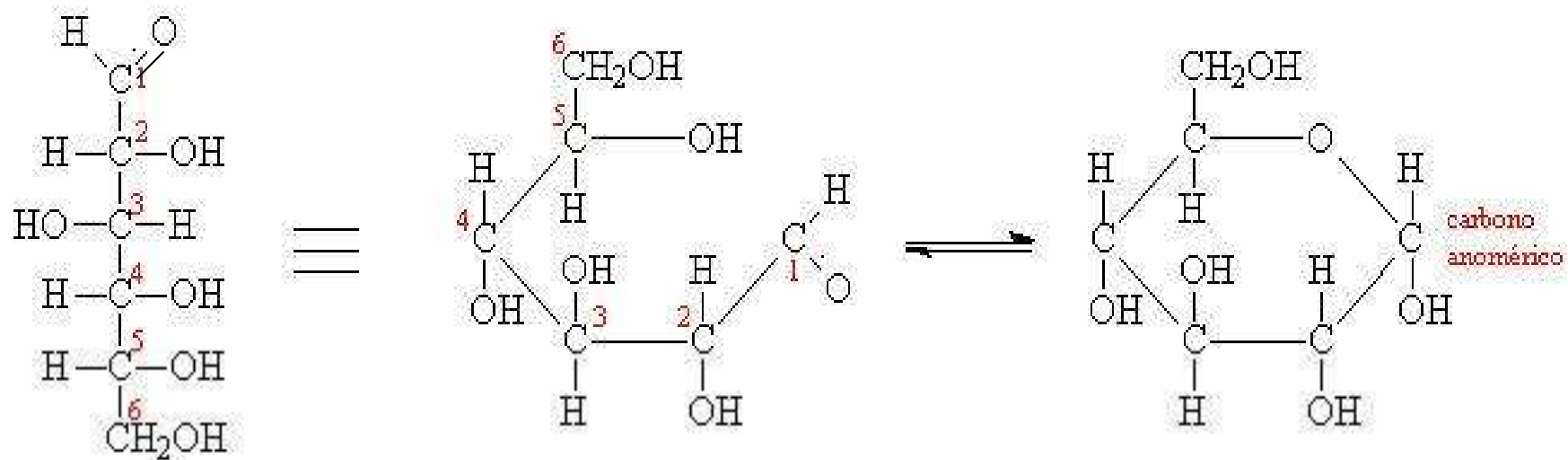


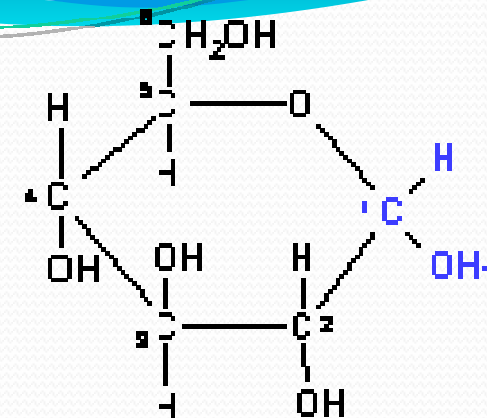
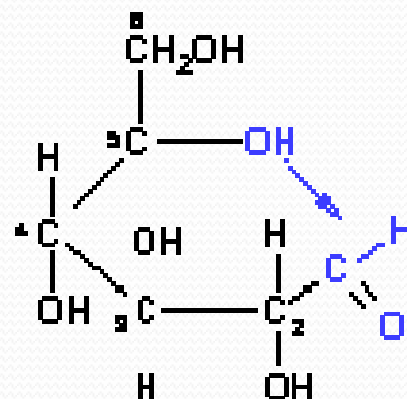
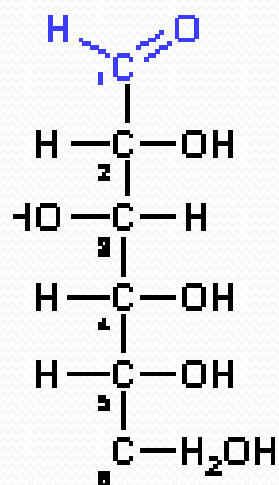
α D-Glucose
 α (D-Glicopiranose)



α D-Fructose
 α (D-Frutfuranose)

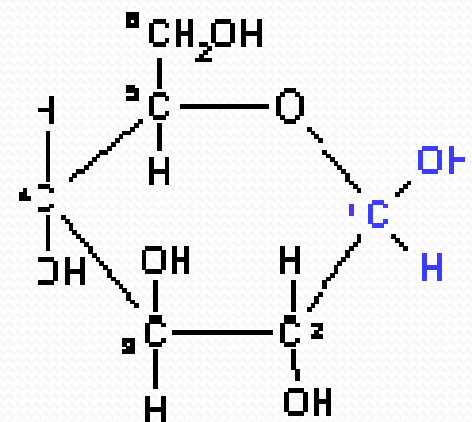
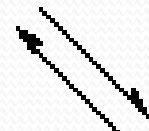






α -D-glicopiranosse

Estrutura Cíclica da D-glicose



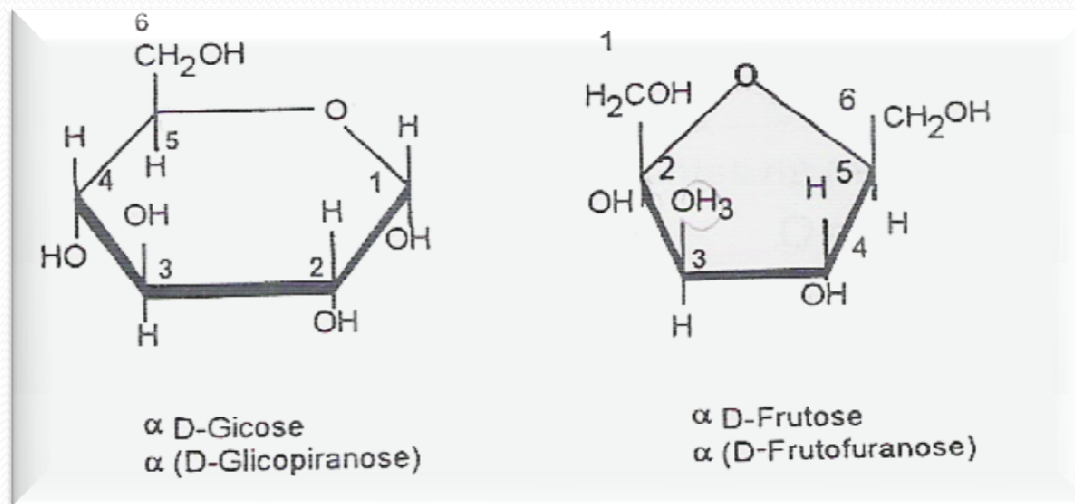
β -D-glicopiranosse

Caracterização dos carboidratos

- Para um açúcar D, qualquer grupo escrito à direita de um carbono na projeção de Fisher estará dirigido para baixo na projeção de Haworth
- Qualquer grupo escrito à esquerda de um carbono na projeção de Fisher, estará dirigido para cima na projeção de Haworth
- O grupo terminal CH_2OH , fora da ciclização, é mostrado em uma posição apontando para cima.

Caracterização dos carboidratos

- Série D ou L: segundo a posição do último carbono fora da ciclização



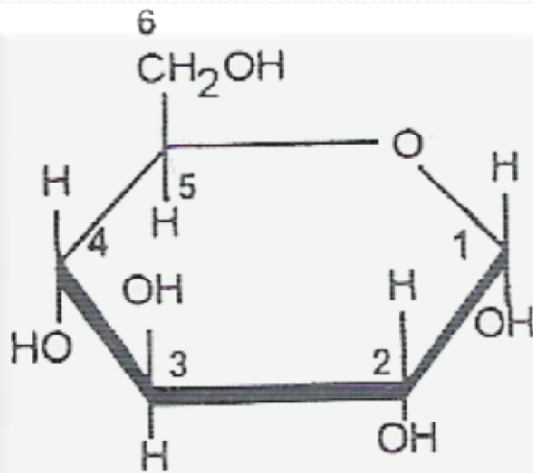
D : C6 voltado para cima

L : C6 voltado para baixo

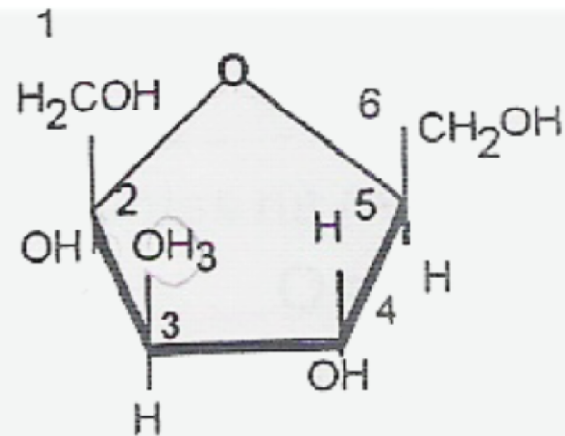
Caracterização dos carboidratos

- Forma α (trans) ou β (cis): segundo a posição da OH anomérica
 - β (**cis**): quando a OH anomérica estiver na mesma posição do último C fora da ciclização ou estiver apontada para cima na série D
 - α (**trans**) : quando a OH anomérica estiver na posição contrária do último C fora da ciclização ou apontada para baixo na série D

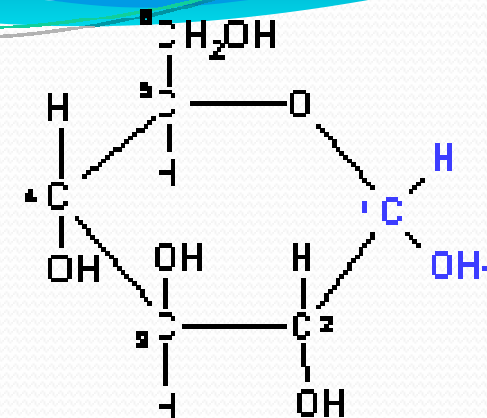
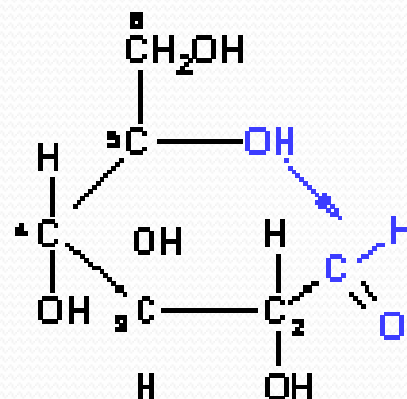
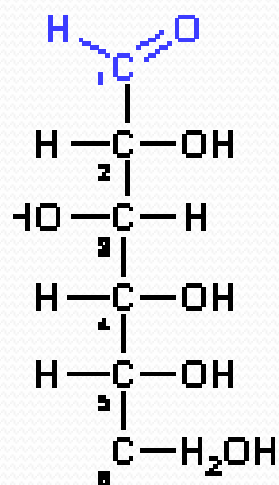
Caracterização dos carboidratos



α D-Glucose
 α (D-Glicopiranosose)

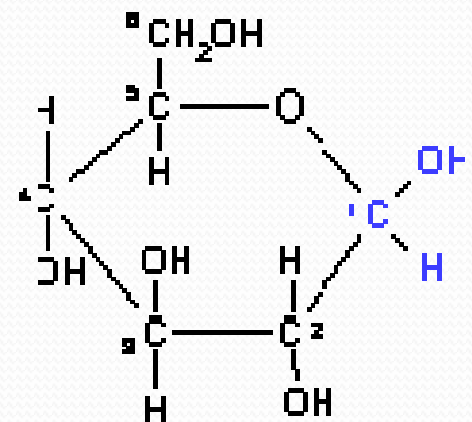
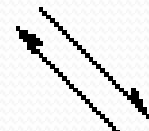


α D-Fructose
 α (D-Frutofuranose)

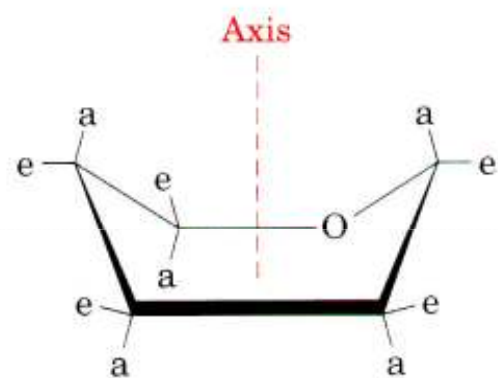


α -D-glicopiranosse

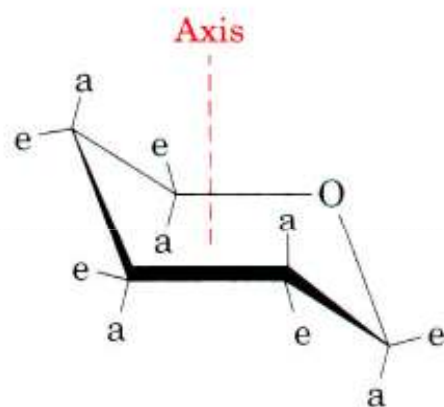
Estrutura Cíclica da D-glicose



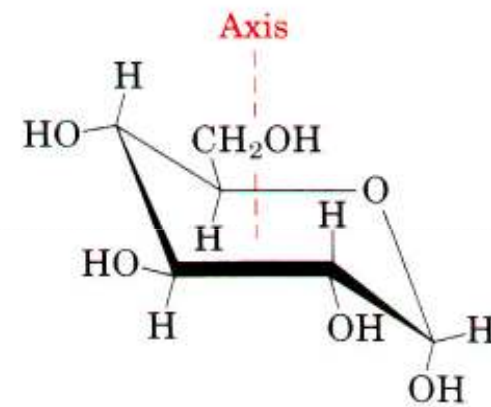
β -D-glicopiranosse



Boat

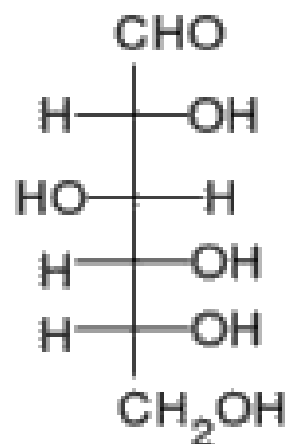
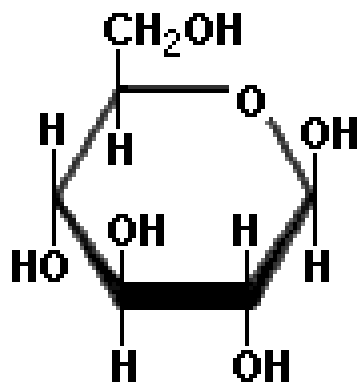
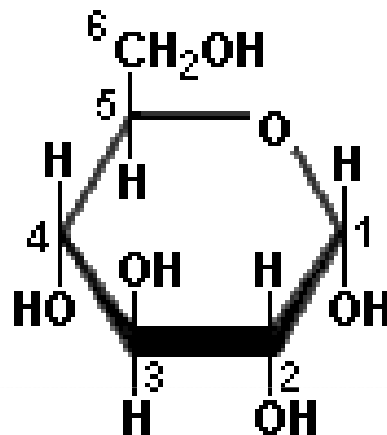
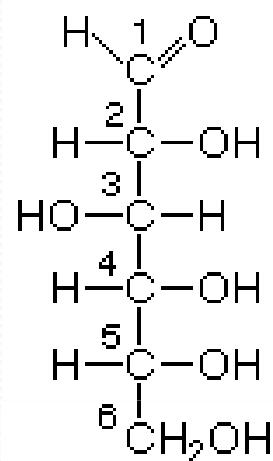


Chair



α -D-Glucopyranose

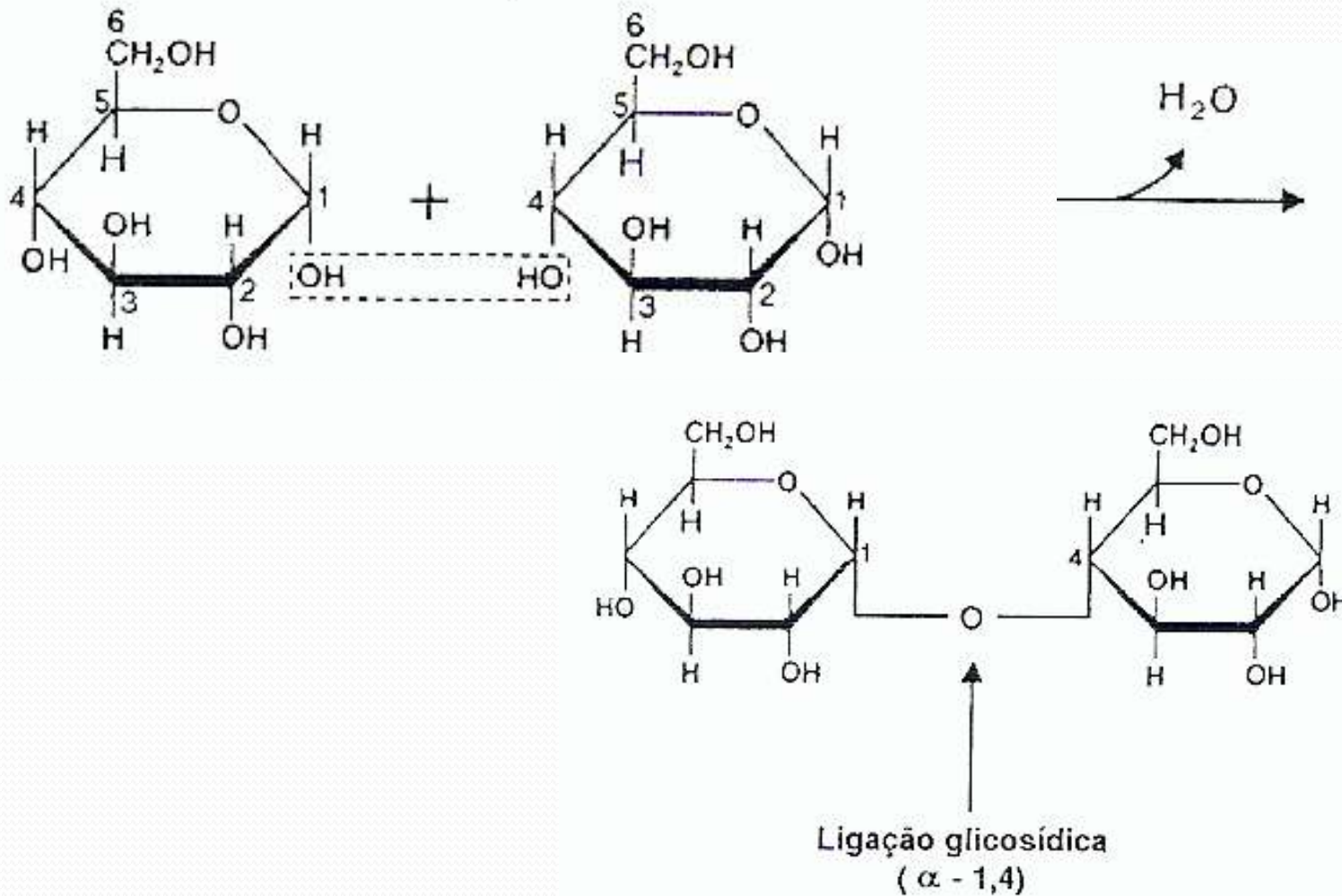
Caracterização dos Carboidratos



Ligação glicosídica

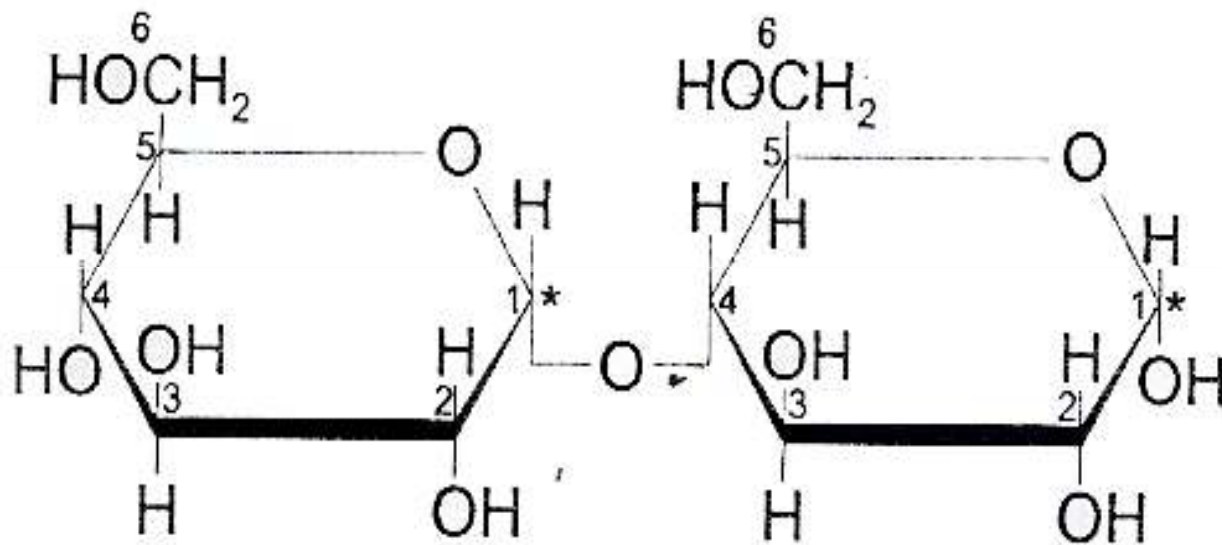
- Ligação entre os açúcares para forma di, oligo e polissacarídeos.
- Realizada entre a OH de dois açúcares com saída de uma molécula de água.
- Uma das OHs de um dos açúcares tem que ser a OH anomérica.

Ligação glicosídica



Ligação glicosídica

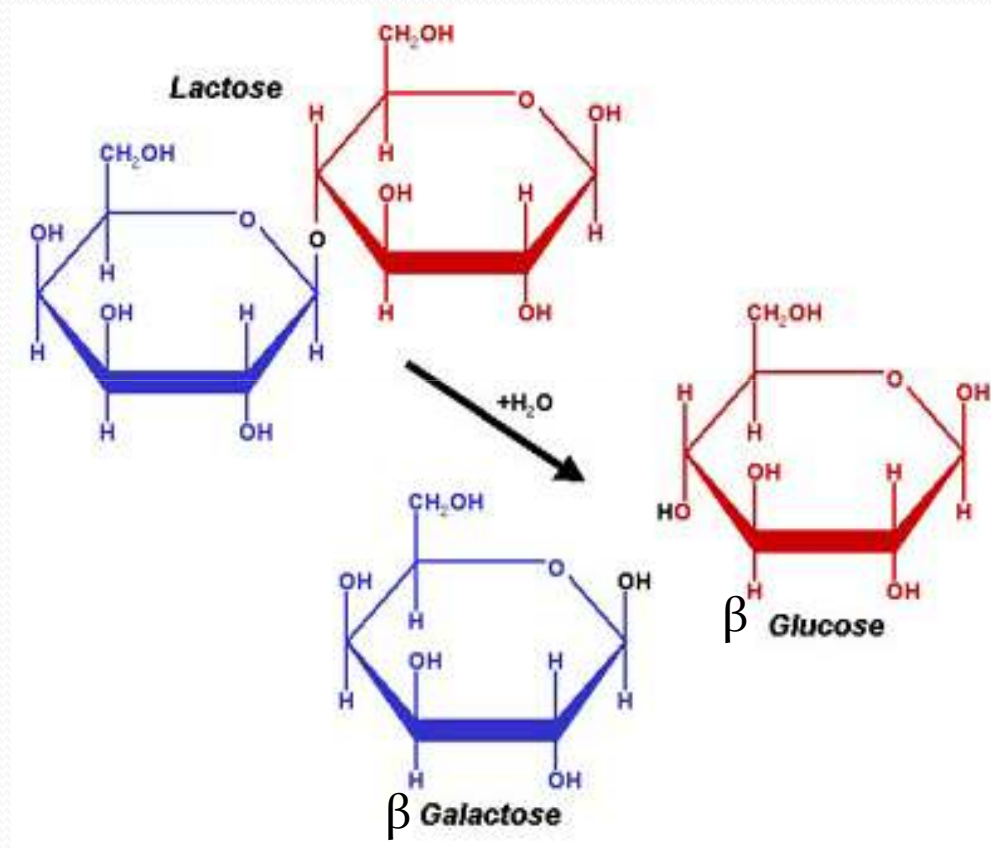
Maltose



α - D - Glicopiranosil (1 $\rightarrow$ 4) - α - D - Glicopiranose

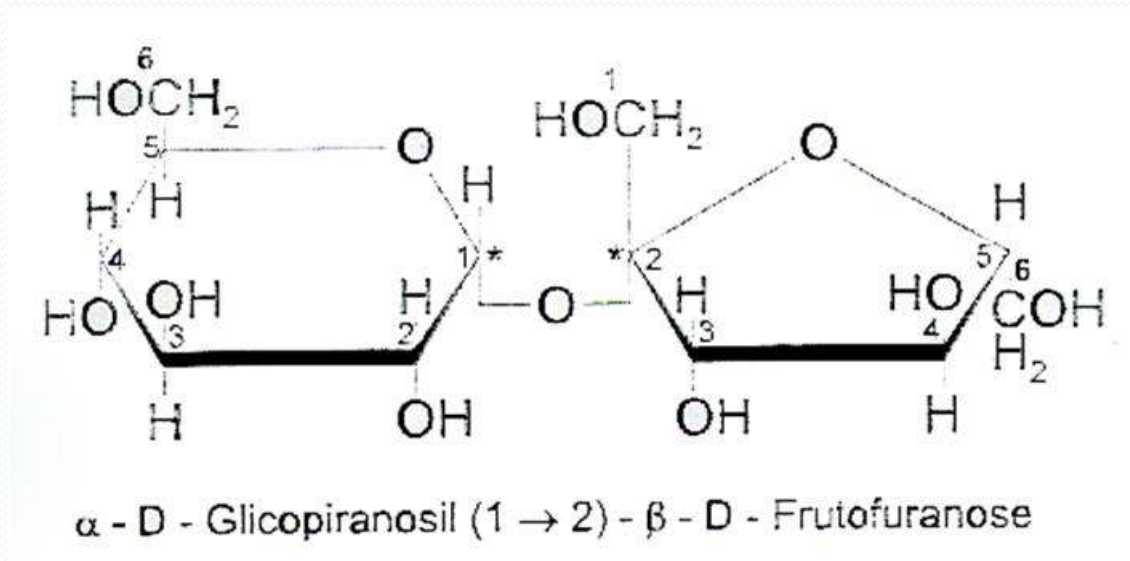
Gli α (1,4)

Lactose

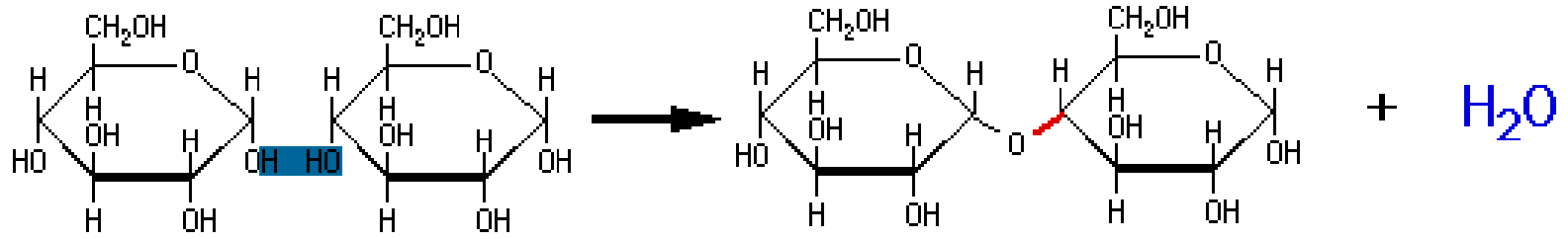


ligação β 1-4

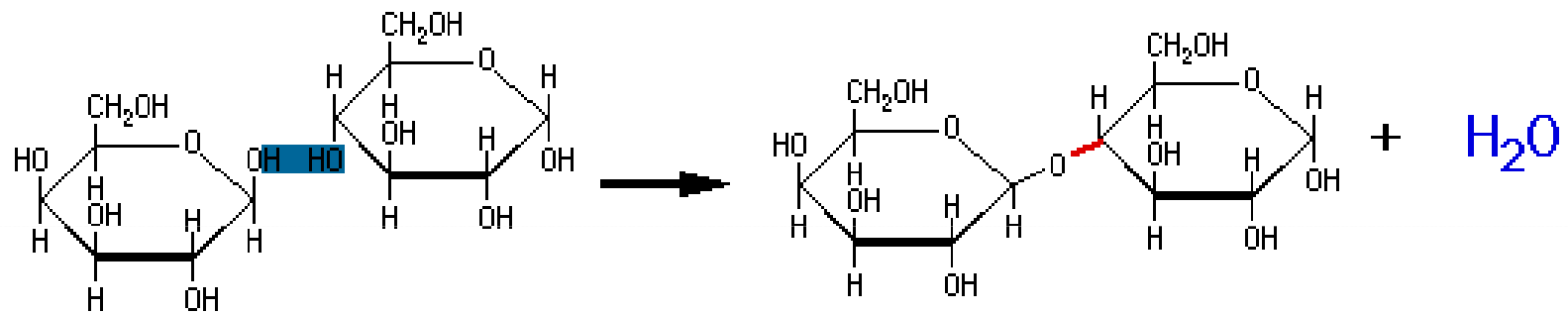
Sacarose



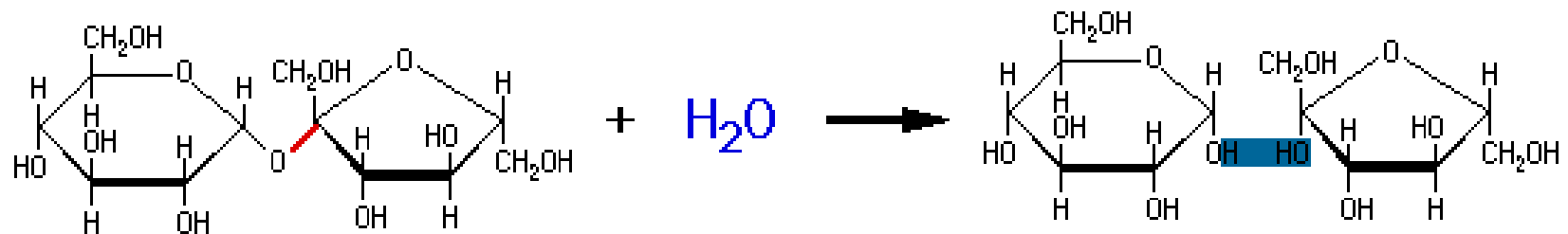
Ligação α - β (1,2)
Gli α (1,2)- β Fru



A **Glucose + Glucose = Maltose + Water**



B **Galactose + Glucose = Lactose + Water**

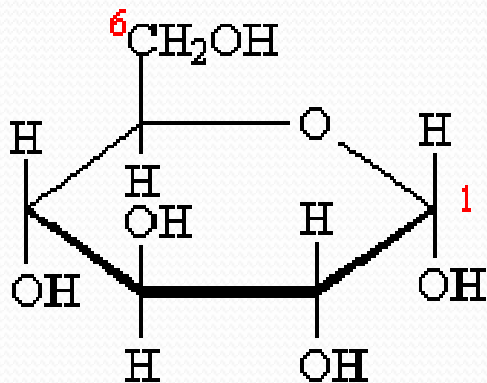


C **Sucrose + Water = Glucose + Fructose**

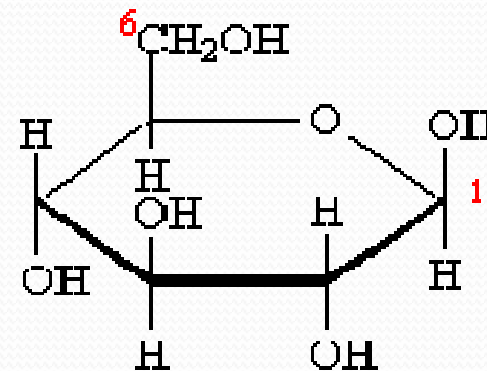
Exercício

Dadas as estruturas abaixo, classifique-as quanto a posição da hidroxila anomérica em relação ao Carbono 6 (alfa ou trans e beta ou cis) e quanto a posição do último carbono fora da ciclização (série D ou L)

A



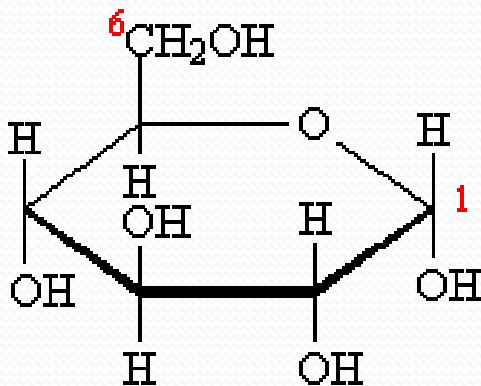
B



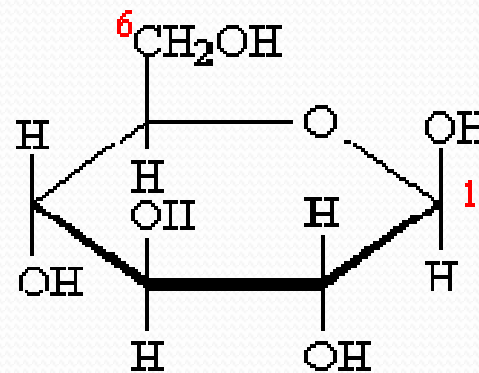
Exercício

Dadas as estruturas abaixo, classifique-as quanto a posição da hidroxila anomérica (alfa ou trans e beta ou cis) e quanto a posição do último carbono fora da ciclização (série D ou L)

Alfa-D-Glucopirranose

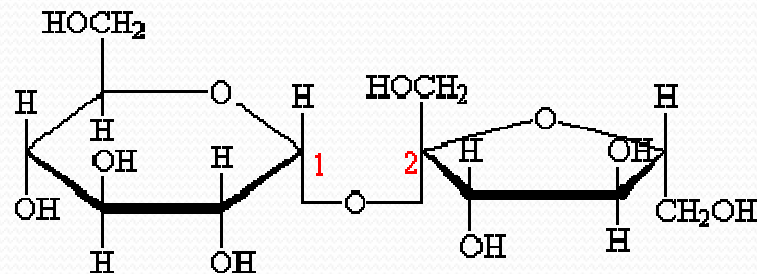


Beta-D-Glucopirranose

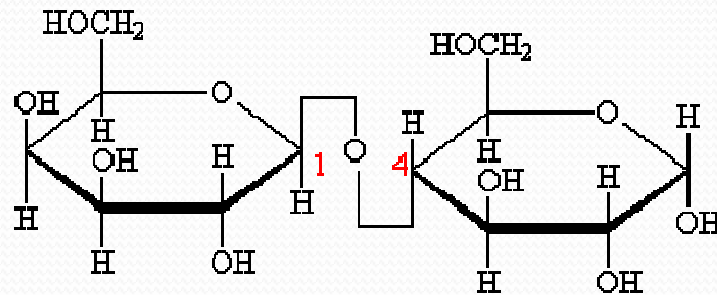


Classifique quanto ao tipo de ligações glicosídicas

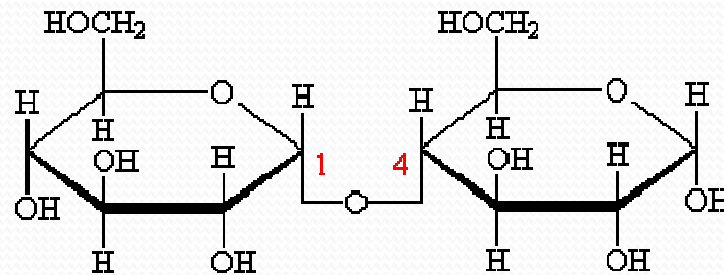
Gli + Fru



Gal+ Gli

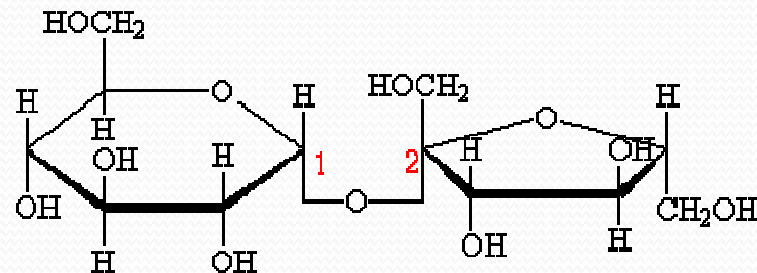


Gli + Gli



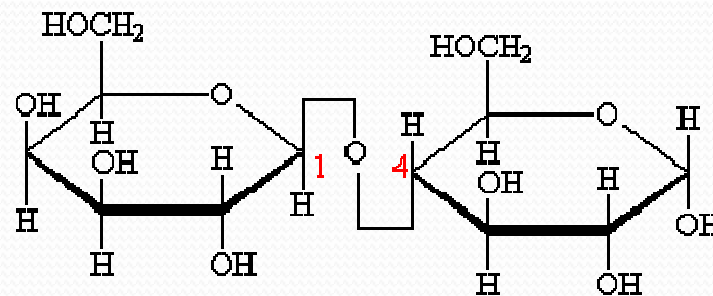
Classifique quanto ao tipo de ligações glicosídicas

Gli + Fru



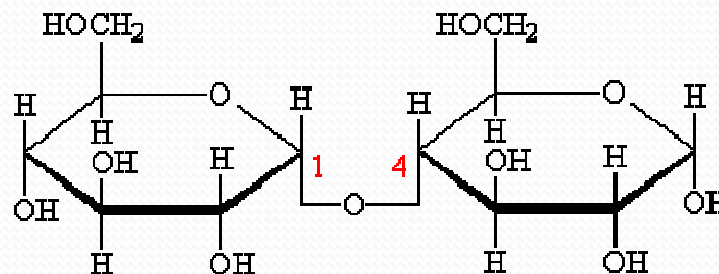
α, β (1 - 2)

Gal + Gli



β (1 - 4)

Gli + Gli

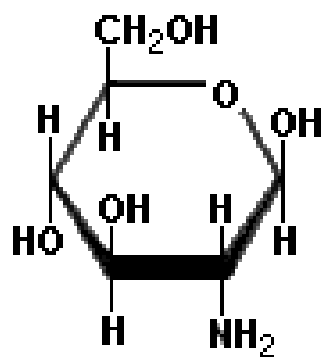


α (1 - 4)

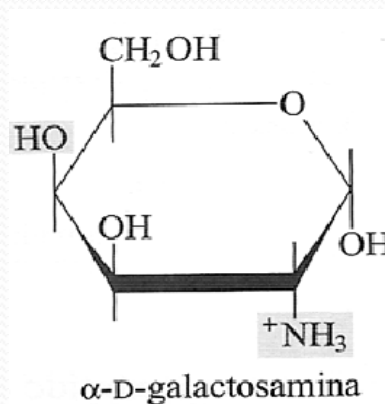
Derivados de monossacarídeos

- Açúcares aminados:
 - Formados a partir da substituição do grupo hidroxila por um grupamento amino.
 - Esses açúcares compõem os glicosaminoglicanos

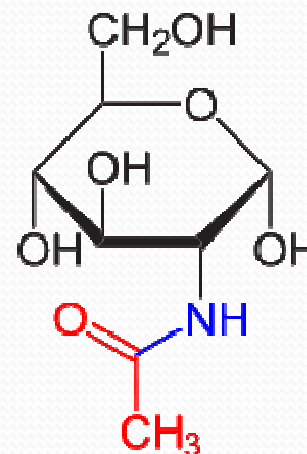
Glicosamina



Galactosamina

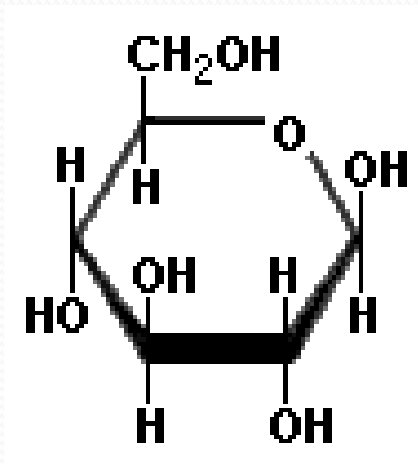


N-acetilglicosamina

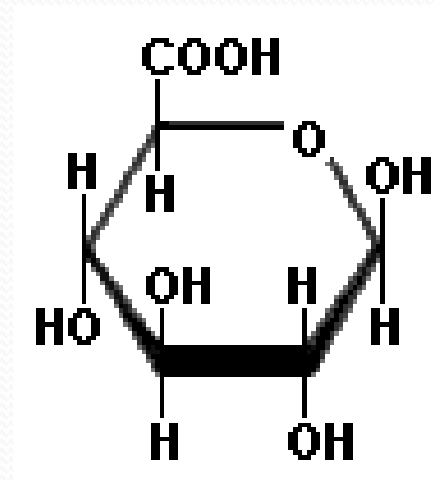


Derivados de monossacarídeos

- Ácidos urônicos:
 - Formados pela oxidação do grupo terminal CH_2OH
 - Ex: ácido α -D-glicurônico



glicose

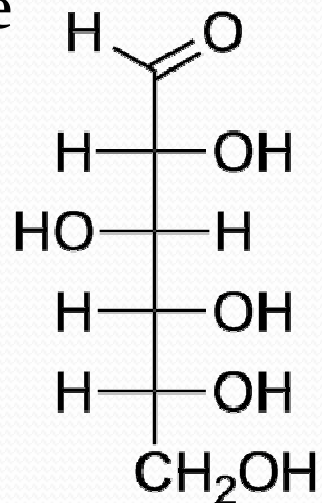


ácido α -D-glicurônico

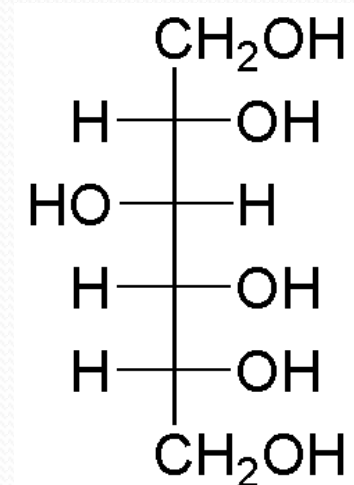
Derivados de monossacarídeos

- Polióis:
 - São formados pela redução do grupo aldeído ou cetona dos açúcares
 - Glicose e frutose são reduzidas a sorbitol

glicose

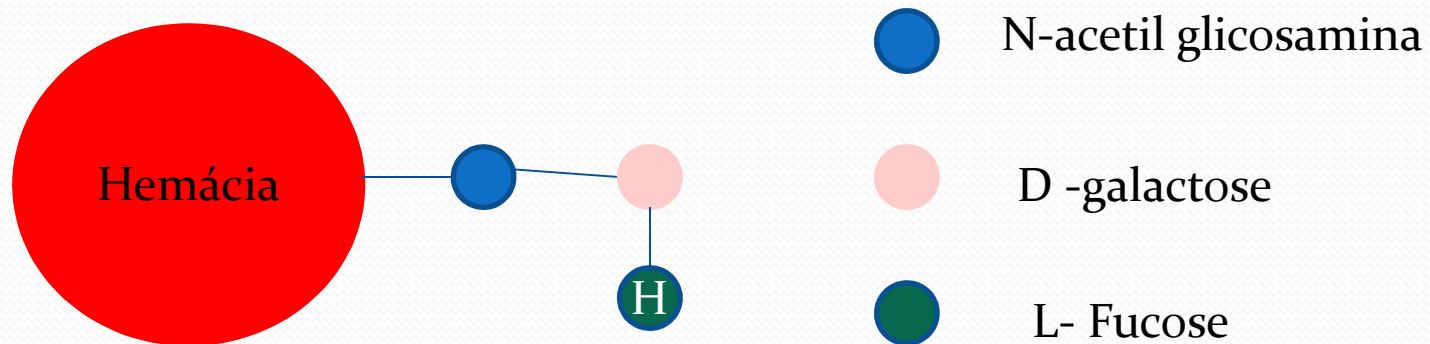


sorbitol



Derivados de monossacarídeos

- Desoxiaçúcares
 - Formados a partir da substituição do grupo OH por H
 - Ex:
 - L-fucose – antígeno eritrocitário



Derivados de monossacarídeos

- Desoxiaçúcares
 - composição de nucleotídeos estruturais:
 - Ex: DNA e RNA presente no núcleo das células

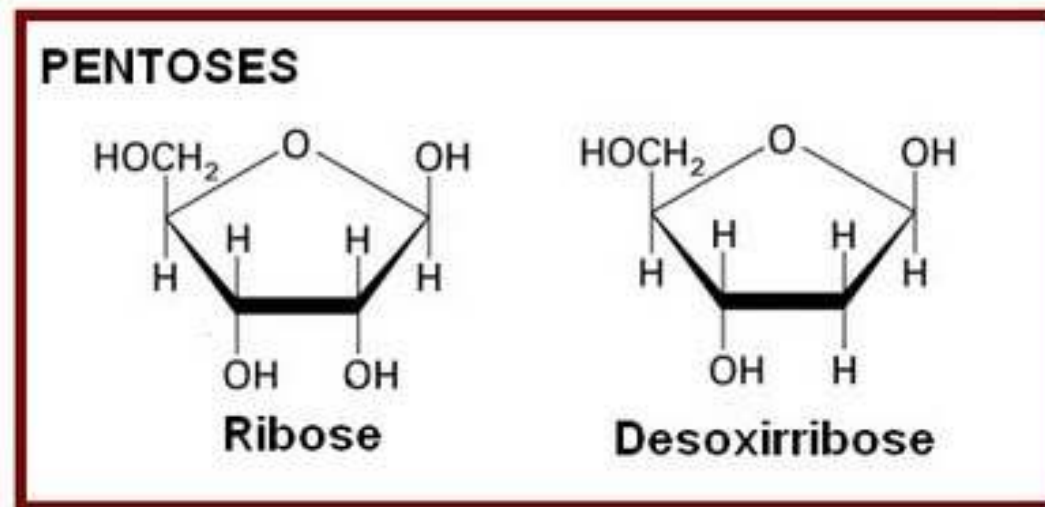


Ilustração disponível em http://bioblogbiologia.blogspot.com/2009_10_01_archive.html

Estrutura química do DNA

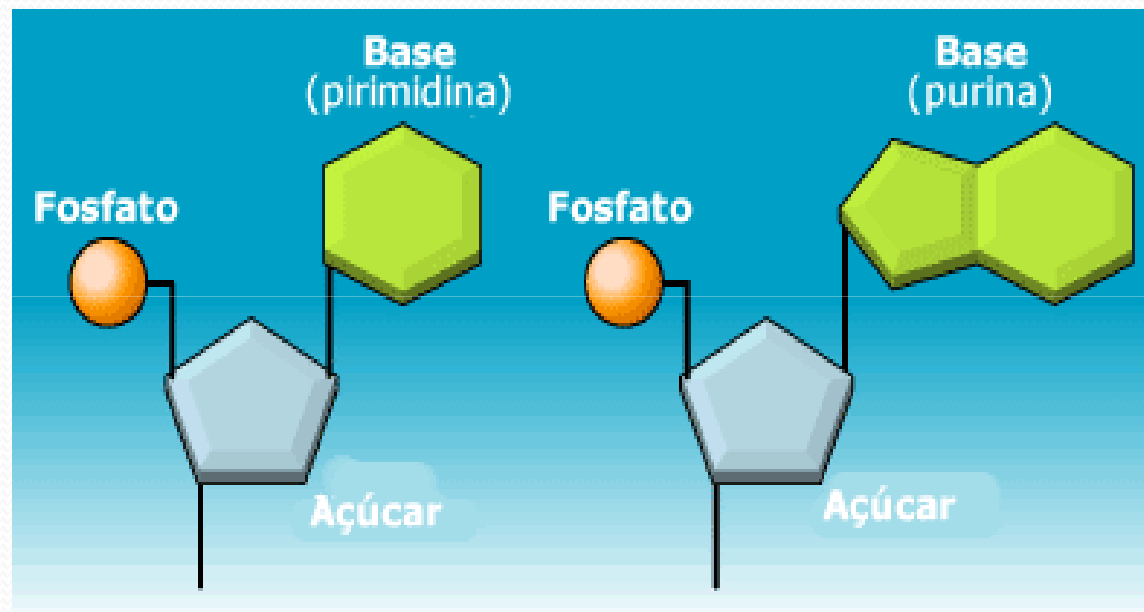
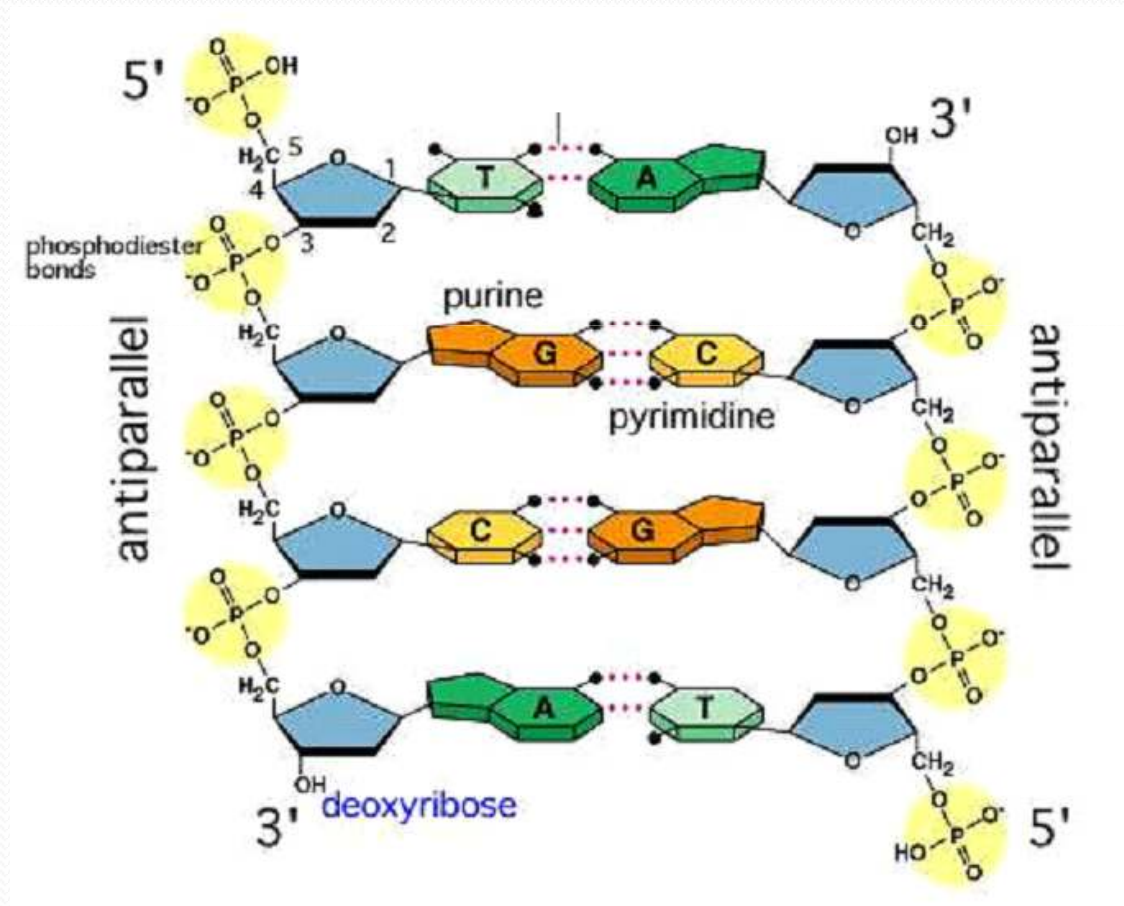


Ilustração disponível em <http://biologiatual.spaceblog.com.br/1363579/DNA/>

Estrutura química do DNA

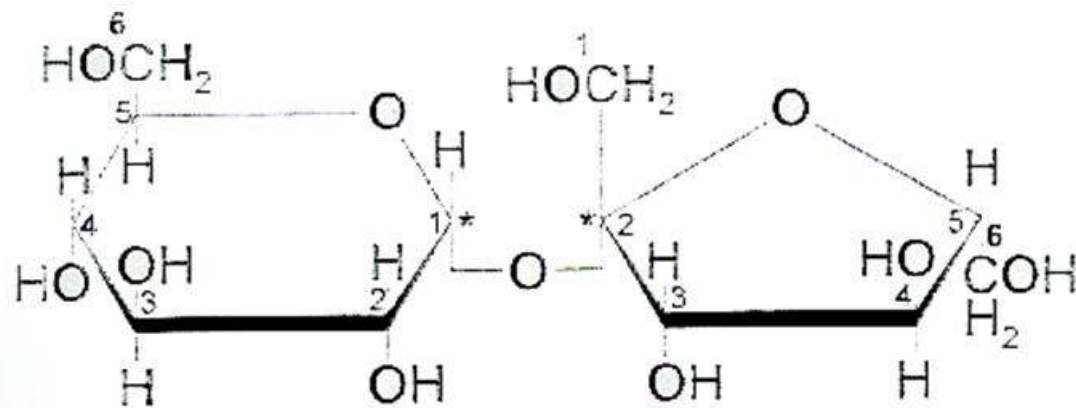


Poder redutor

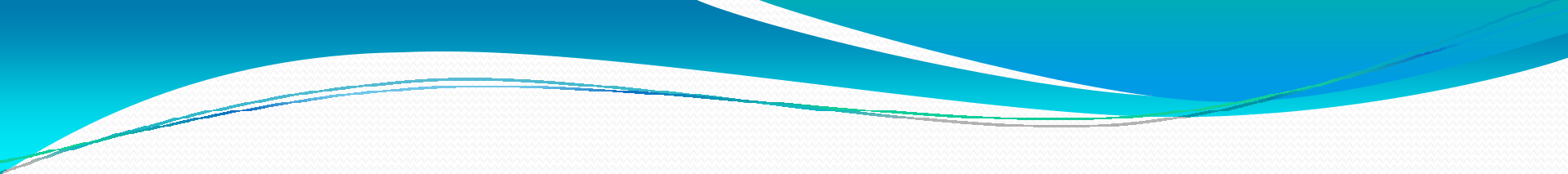
- É a capacidade que a hidroxila anomérica tem, por ser altamente instável, de ceder juntamente com o H^+ , o seu elétron.
- Em presença de álcalis, a ligação hemiacetal se rompe, formando cadeia aberta, expondo o grupamento aldeído que é facilmente oxidável a grupamento carboxílico

Açúcares redutores

- Todos os monossacarídeos são redutores
- A sacarose (glicose + frutose) é um açúcar não-redutor



α - D - Glicopiranosil (1 $\rightarrow$ 2) - β - D - Frutofuranose



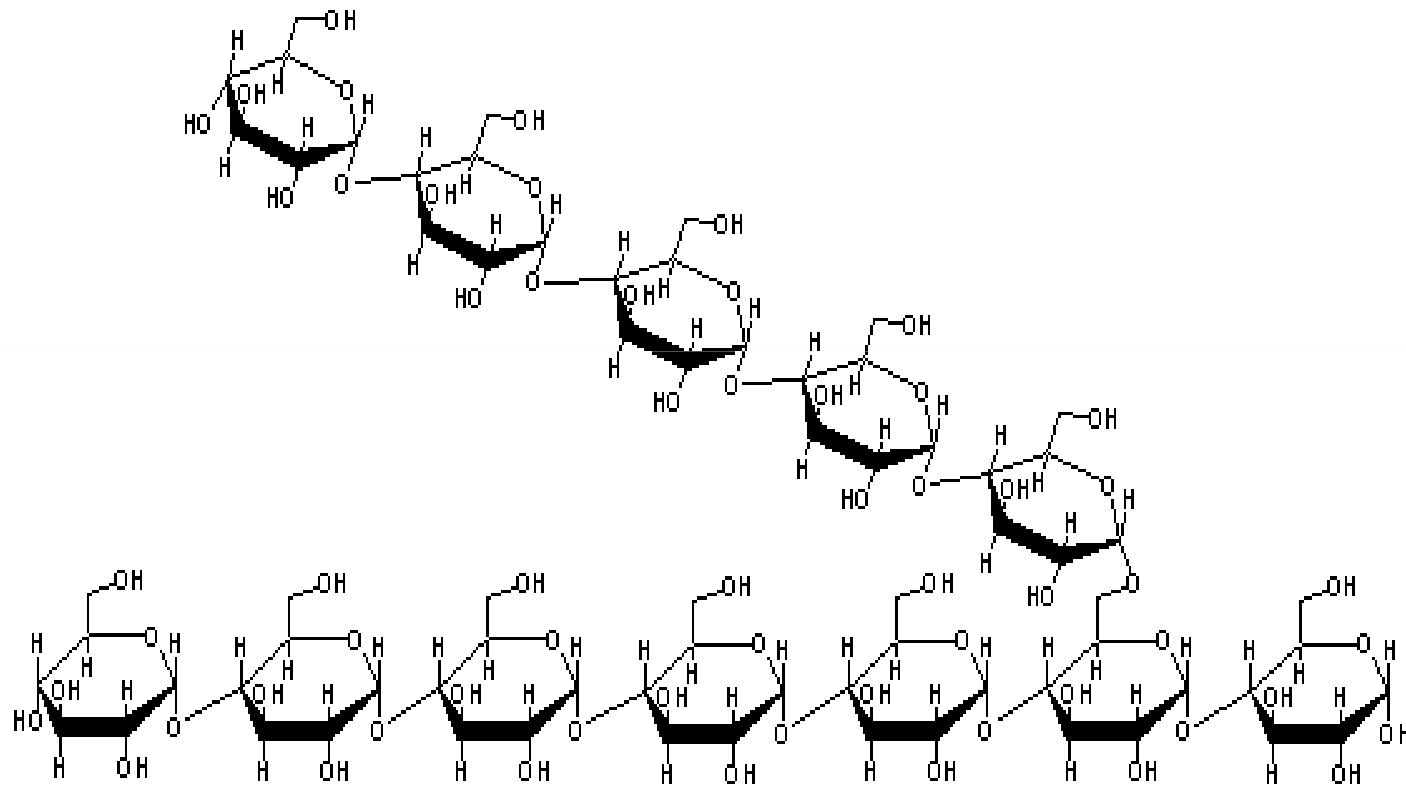
Polissacarídeos

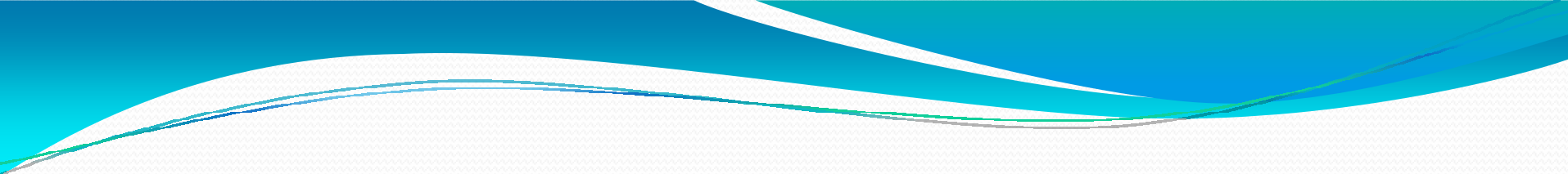
- Formados por longas cadeias de monossacarídeos
- Insolúveis em água
- Classificados como homopolissacarídeos e heteropolissacarídeos
- Ausência de poder redutor

Polissacarídeos - homopolissacarídeos

- **Amido:** formados por moléculas de α -D-glicose, ligadas por ligações glicosídicas α 1,4 e ramificações α 1,6 a cada 24 a 30 unidades
- **Glicogênio:** formadas por moléculas de α - D- glicose, com ligações glicosídicas α 1,4 e ramificações α 1,6 a cada 8 a 12 unidades.
- **Celulose:** constituídos por uma sequencia linear de β -D-glicose, com ligações β (1,4)

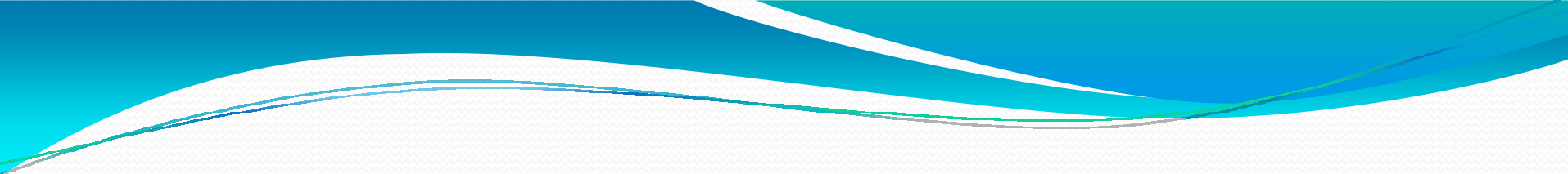
Glicogênio





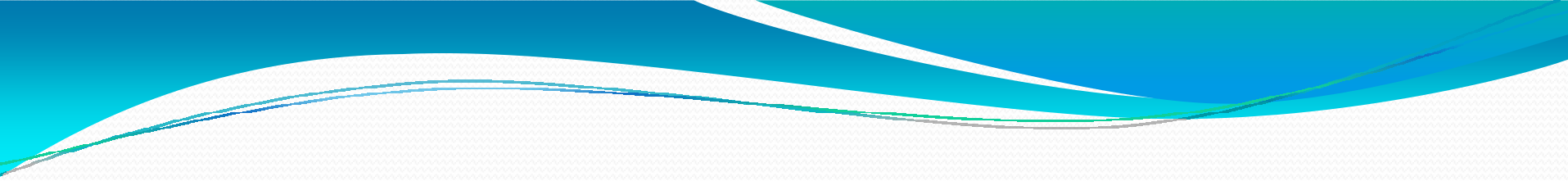
Polissacarídeos - heteropolissacarídeos

- Formados a partir da ligação entre dois ou mais carboidratos diferentes.
- EX:
 - Glicosaminoglicanos
 - Peptídeoglicanos



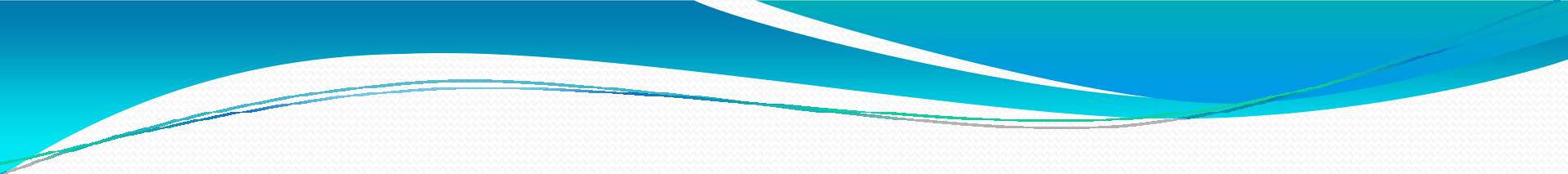
Polissacarídeos - heteropolissacarídeos

- Glicosaminoglicanos
 - Polissacarídeos lineares
 - Formados principalmente por ácido D-glicurônico, N acetilglicosamina ou N-acetilgalactosamina
 - Componentes da matriz extracelular
 - EX: hialuronato, sulfato de condroitina, etc.



Polissacarídeos - heteropolissacarídeos

- Peptídeoglicano
 - Polissacarídeos lineares
 - Macromoléculas de cadeias polissacarídicas e polipeptídicas
 - Formados principalmente por cadeias lineares de N-acetil-D-glicosamina e ácido N-acetil murâmico
 - Constituintes das paredes celulares das bactérias gram positivas e gram negativas



Referência bibliográfica

- FERREIRA, Carlos Parada; JARROUGE, Márcio Georges; MARTIN, Núncio Francisco. Bioquímica Básica. 9.Ed. São Paulo:Editora MNP, 2010. 356 p.
- MOTTA, Valter T. Bioquímica. 2.Ed. Rio de Janeiro: MedBook, 2001. 488p.
- STRYER, L. Bioquímica. 6ª Ed. Rio do Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
- <http://www.scielo.br/pdf/aob/v13n5/a05v13n5.pdf>
- <http://www.embrafarma.com.br/produtos/CondroitinaSulfato.pdf>
- http://www.ibb.unesp.br/departamentos/Morfologia/materialdidatico/Profa_Patricia/Aula_cartilagem_09.pdf