

# CARACTERIZAÇÃO DOS CARBOIDRATOS

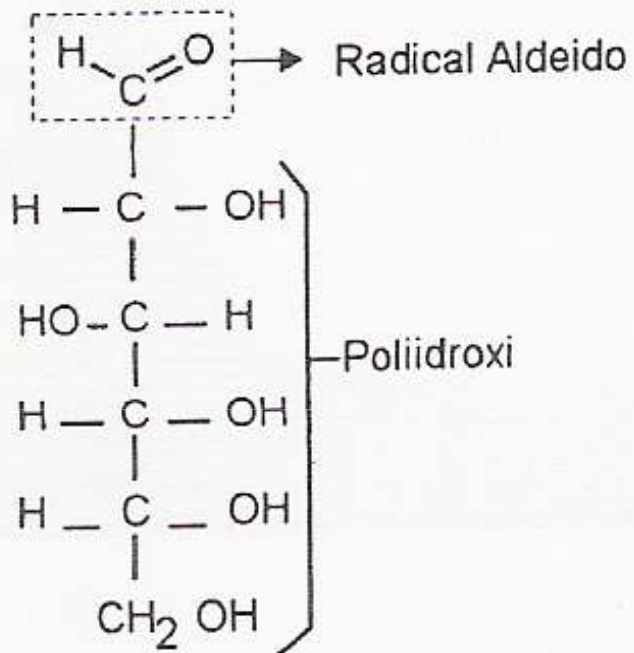
Profa Alessandra Barone

[www.profbio.com.br](http://www.profbio.com.br)



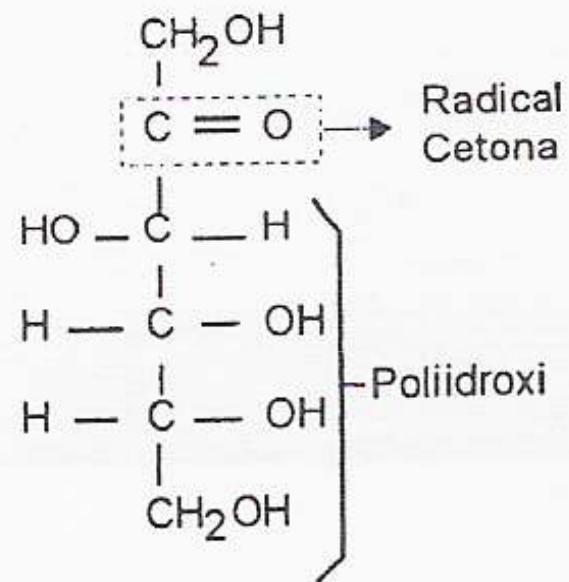
# Caracterização dos carboidratos

- 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)

O=C[C@@H](O)CO
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

Four Fischer projections of hexoses are shown, each with a central vertical chain of four carbons (C2, C3, C4, C5) and a CH<sub>2</sub>OH group at the bottom. The top group is either an aldehyde (H-C=O) or a ketone (C=O). The structures are:

- Structure 1: H-C=O at the top. C2 has H on the left and OH on the right. C3 has H on the left and OH on the right. C4 has H on the left and OH on the right. CH<sub>2</sub>OH at the bottom.
- Structure 2: H-C=O at the top. C2 has HO on the left and H on the right. C3 has H on the left and OH on the right. C4 has H on the left and OH on the right. CH<sub>2</sub>OH at the bottom.
- Structure 3: H-C=O at the top. C2 has H on the left and OH on the right. C3 has HO on the left and H on the right. C4 has H on the left and OH on the right. CH<sub>2</sub>OH at the bottom.
- Structure 4: H-C=O at the top. C2 has HO on the left and H on the right. C3 has HO on the left and H on the right. C4 has H on the left and OH on the right. CH<sub>2</sub>OH at the bottom.

Diagram illustrating the Fischer projections of eight hexoses (sugars with six carbon atoms):

- D-Glucose (leftmost)
- D-Mannose
- D-Glucose
- D-Galactose
- D-Glucose
- D-Fructose
- D-Glucose
- D-Glucose (rightmost)

**D-Talose**

# Caracterização dos carboidratos

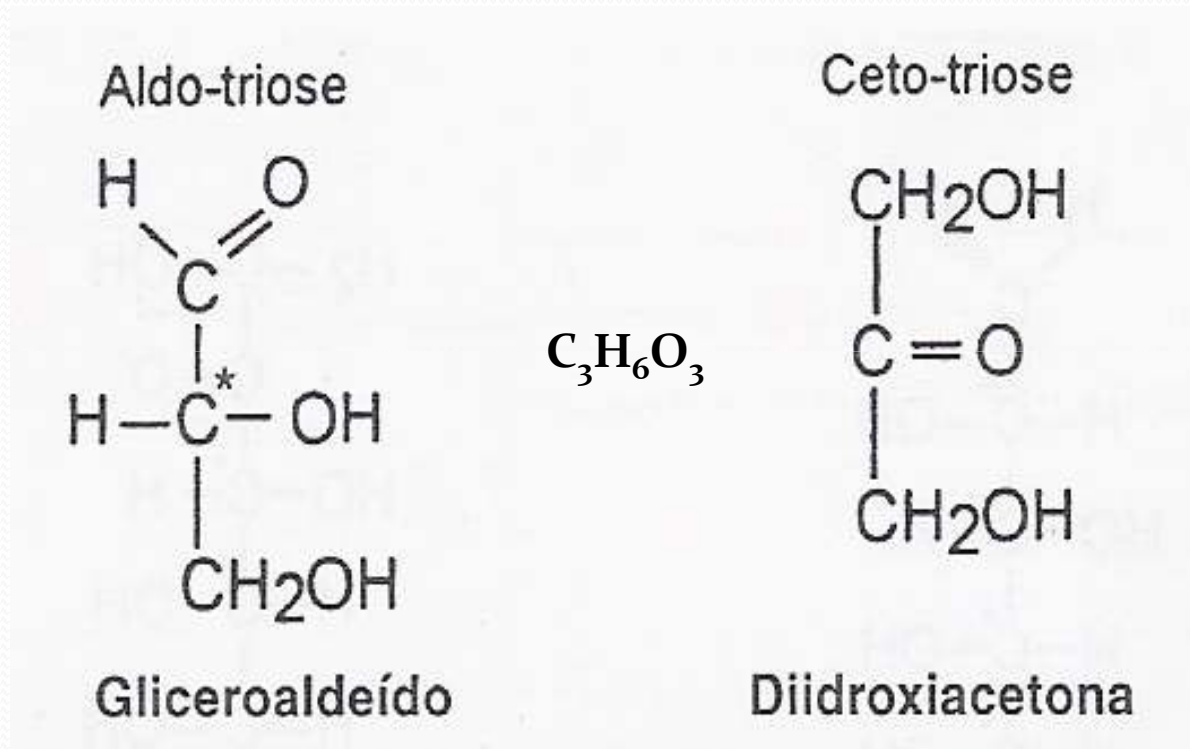
Fórmulas	N. Carbonos	Aldoses	Cetose
$C_3H_6O_3$	Triose	Gliceroaldeído	Diidroxiacetona
$C_4H_8O_4$	Tetrose	Eritrose	Eritrulose
$C_5H_{10}O_5$	Pentose	Ribose	Ribulose
$C_6H_{12}O_6$	Hexose	Glicose	Frutose

# 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

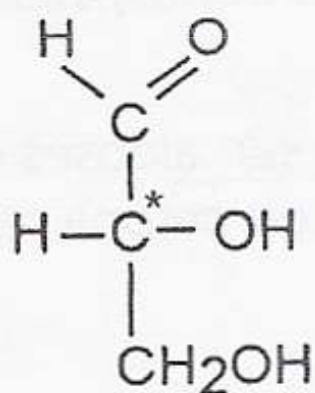


- Forma 2 isômeros

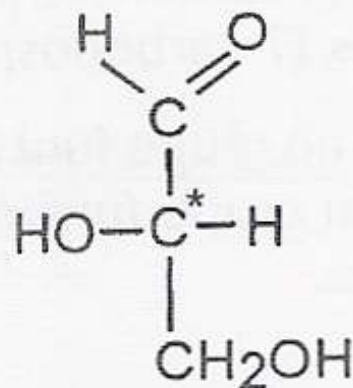
- Não forma isômeros

# Caracterização dos carboidratos

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



D-Gliceroaldeído

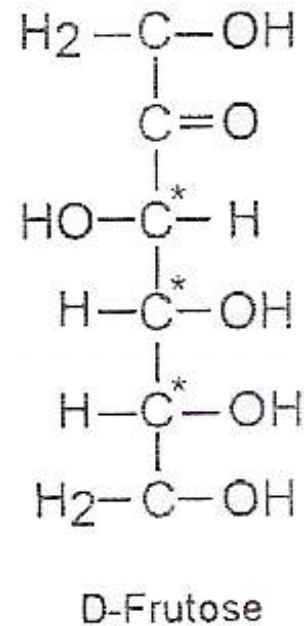
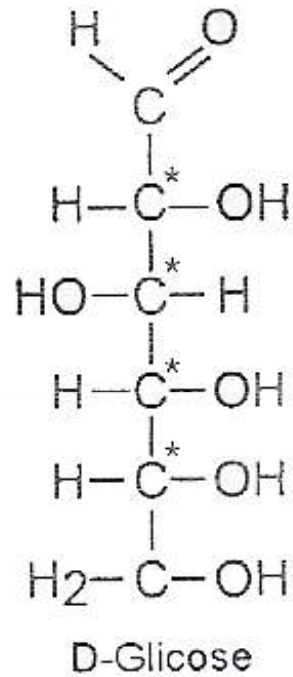


L-Gliceroaldeído

# 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)

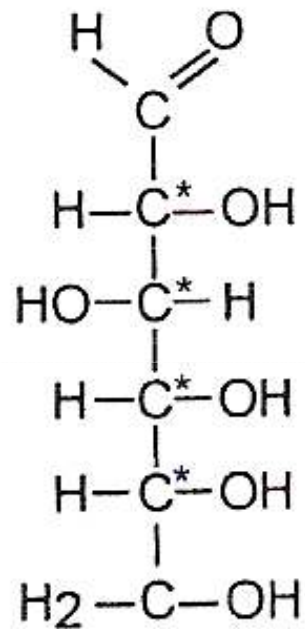
# Caracterização dos carboidratos

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

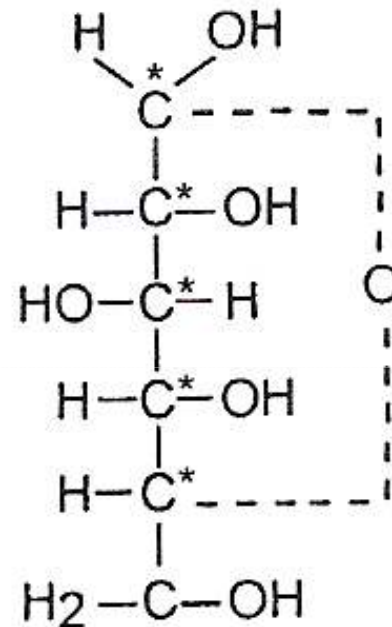
# Caracterização dos carboidratos

- 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)

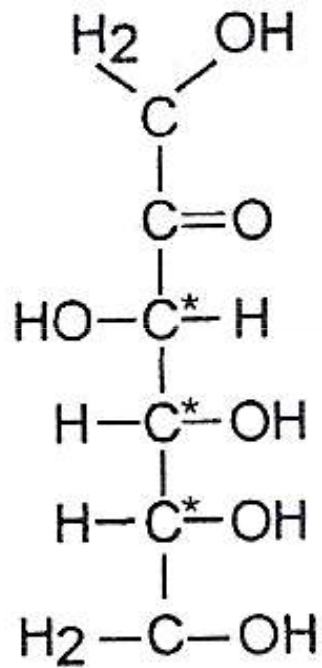
- hemiacetal

# Caracterização dos carboidratos

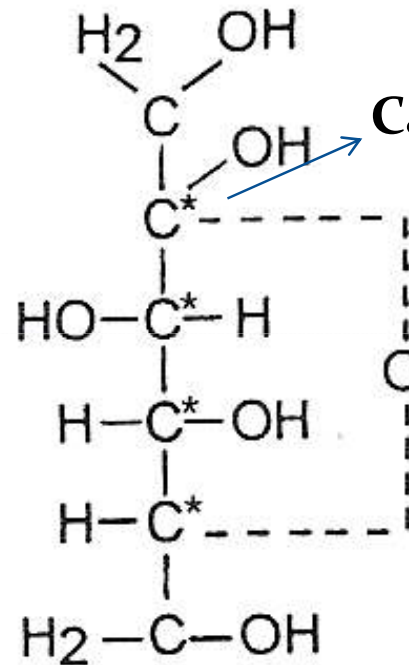
- **Hemiacetais:** produtos das reações entre um aldeído e álcool ou cetona e álcool de carbonos distantes.
- A ligação existente entre eles é chamada de **ligação hemiacetal**.
- A ligação hemiacetal leva a formação de um novo carbono assimétrico, chamado de **carbono anomérico**, criando a possibilidade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



# Caracterização dos carboidratos



D-Fructose  
(Fischer)



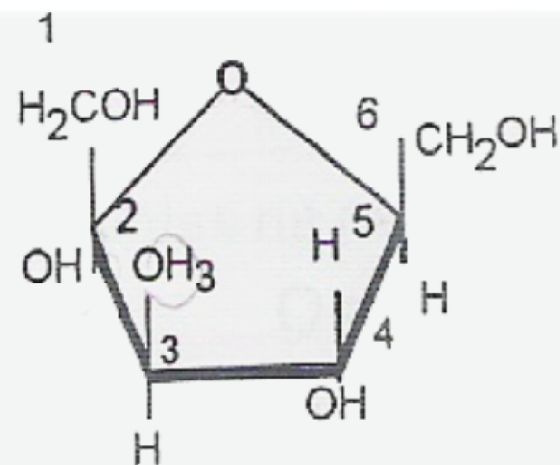
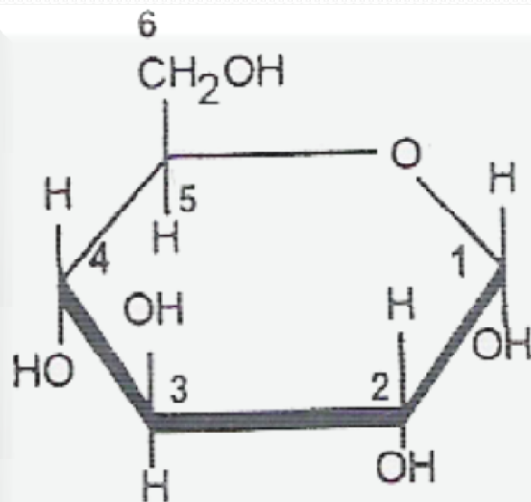
D-Fructose  
(Tollens)

Carbano anomérico

# Caracterização dos carboidratos

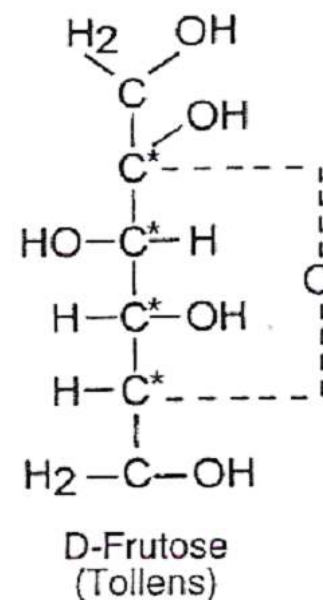
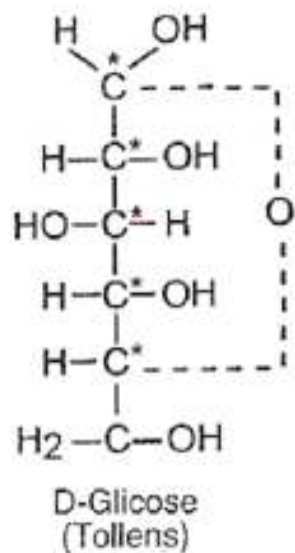
- Modelo de Haworth:
  - Modelo mais estável – pirano e furano
  - Baseado no Modelo de Tollens
  - Explica a capacidade de reduzir certos reagentes
  - Explica a formação de polímeros
  - Classifica os CH em série **D** e **L** , forma  $\alpha$  e  $\beta$ .

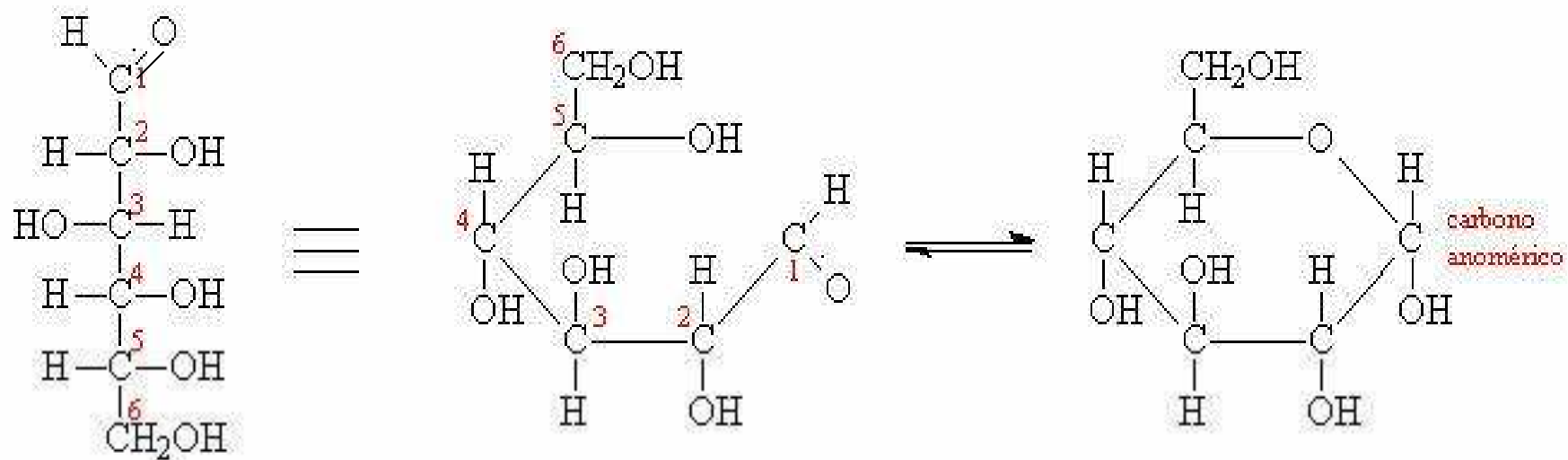
# Caracterização dos carboidratos

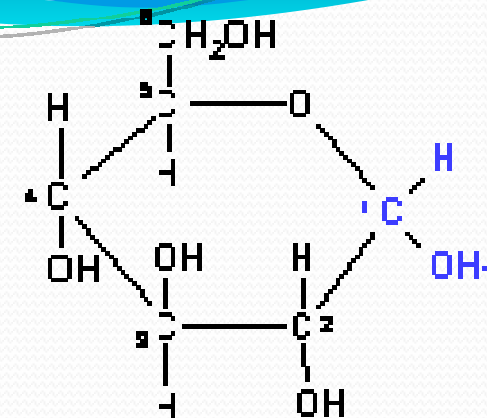
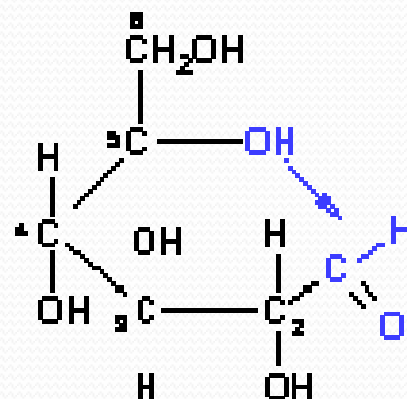
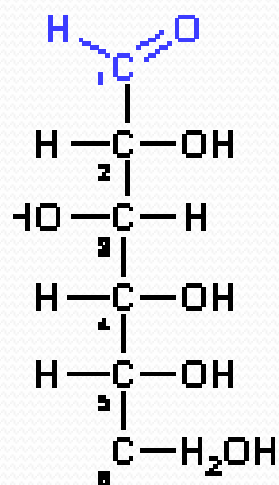


$\alpha$  D-Glucose  
 $\alpha$  (D-Glicopiranose)

$\alpha$  D-Fructose  
 $\alpha$  (D-Frutfuranose)

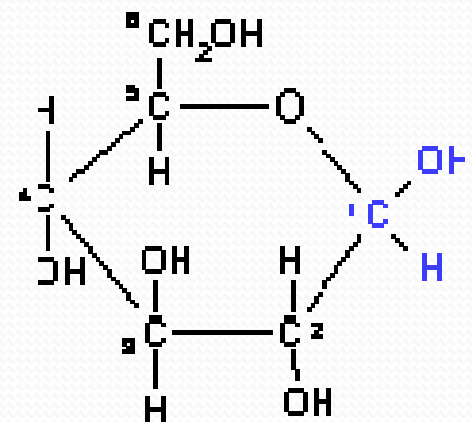
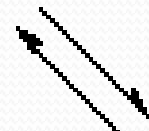






$\alpha$ -D-glicopiranosse

Estrutura Cíclica da D-glicose



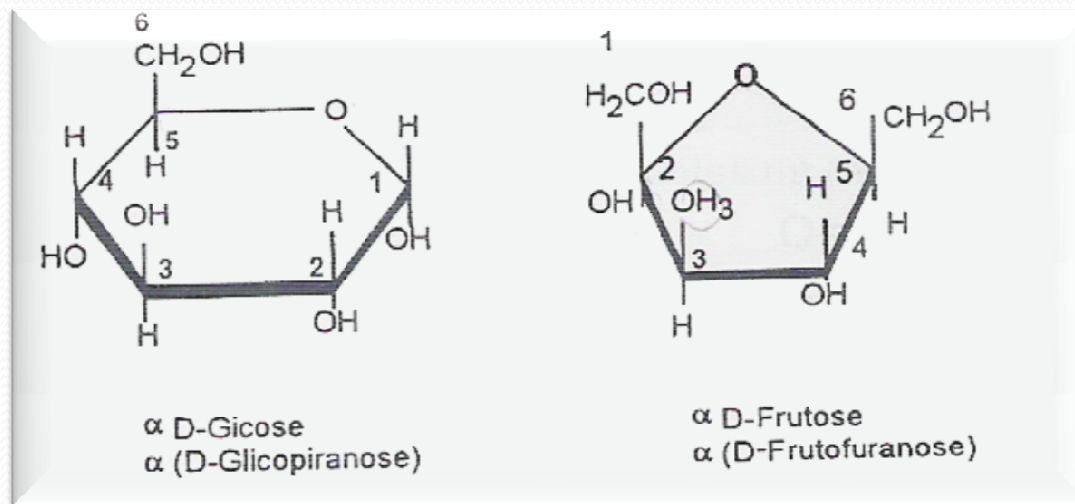
$\beta$ -D-glicopiranosse

# 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  $\text{CH}_2\text{OH}$ , 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

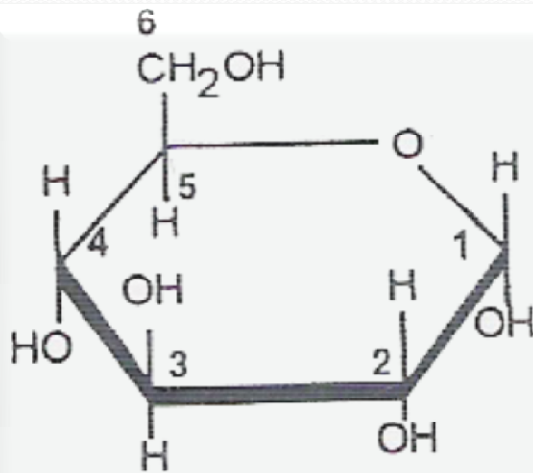
L : C6 voltado para baixo

# Caracterização dos carboidratos

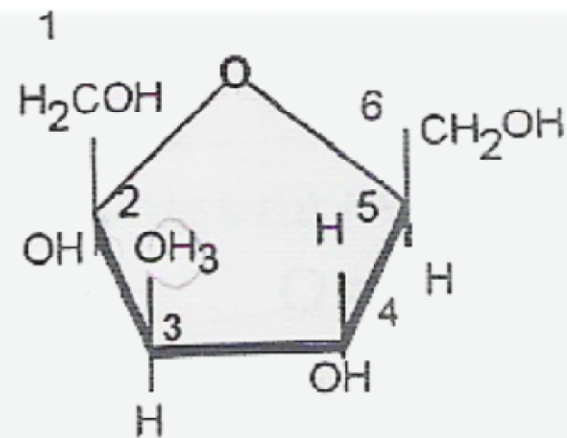
- Forma  $\alpha$  (trans) ou  $\beta$ (cis): segundo a posição da OH anomérica
  - $\beta$  (**cis**): quando a OH anomérica estiver na mesma posição do último C fora da ciclização ou estiver apontada para cima na série D
  - $\alpha$  (**trans**) : quando a OH anomérica estiver na posição contrária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



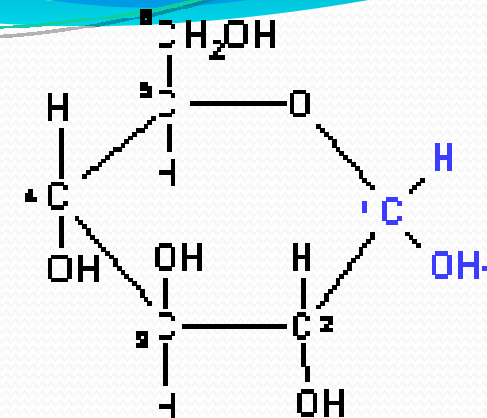
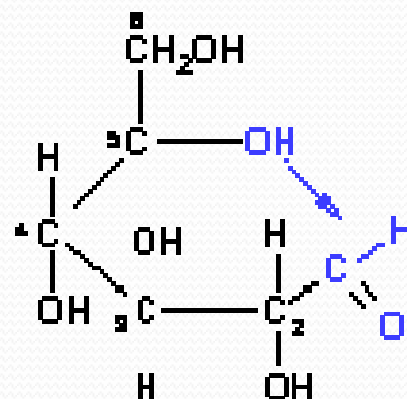
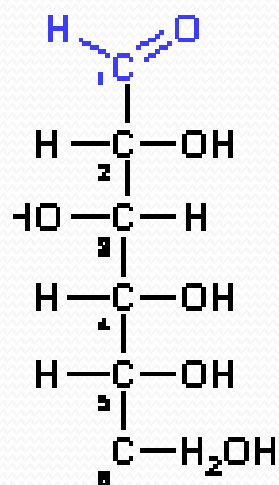
# Caracterização dos carboidratos



$\alpha$  D-Glucose  
 $\alpha$  (D-Glicopiranosose)

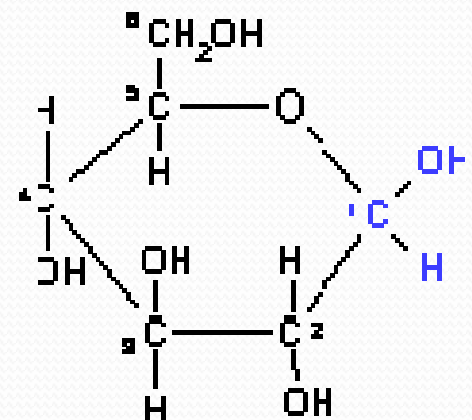
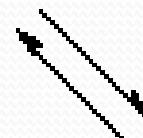


$\alpha$  D-Fructose  
 $\alpha$  (D-Frutofuranose)

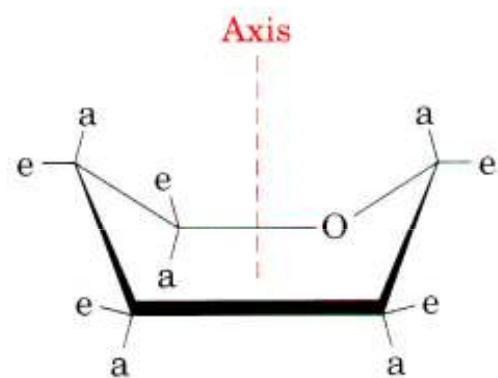


$\alpha$ -D-glicopiranosse

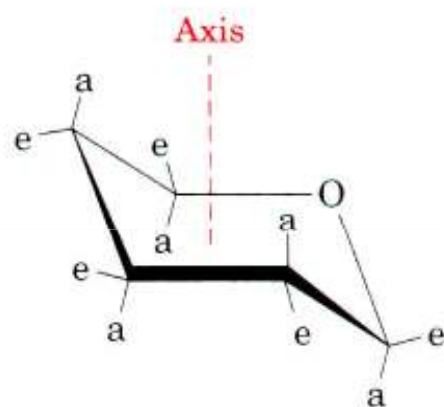
Estrutura Cíclica da D-glicose



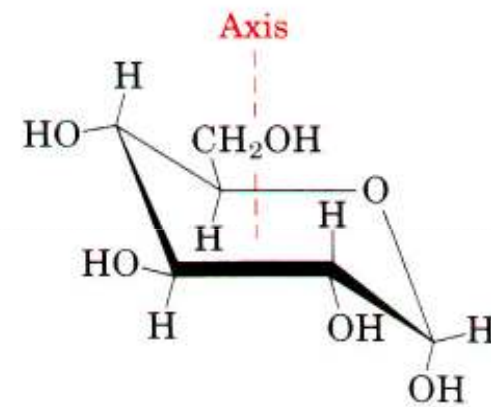
$\beta$ -D-glicopiranosse



Boat

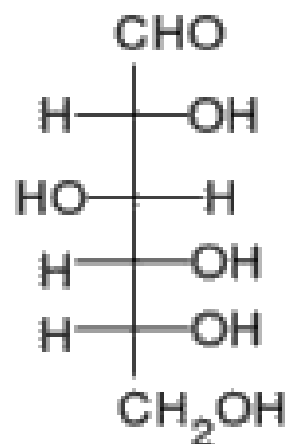
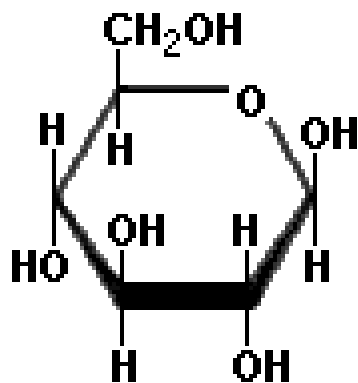
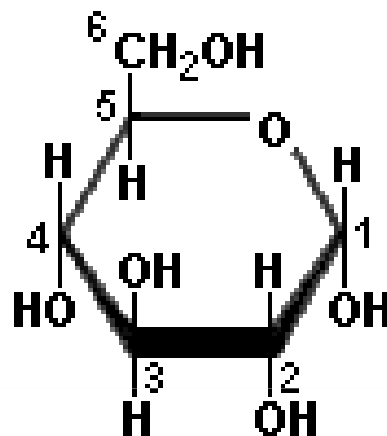
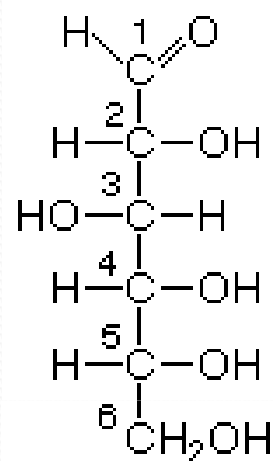


Chair



$\alpha$ -D-Glucopyranose

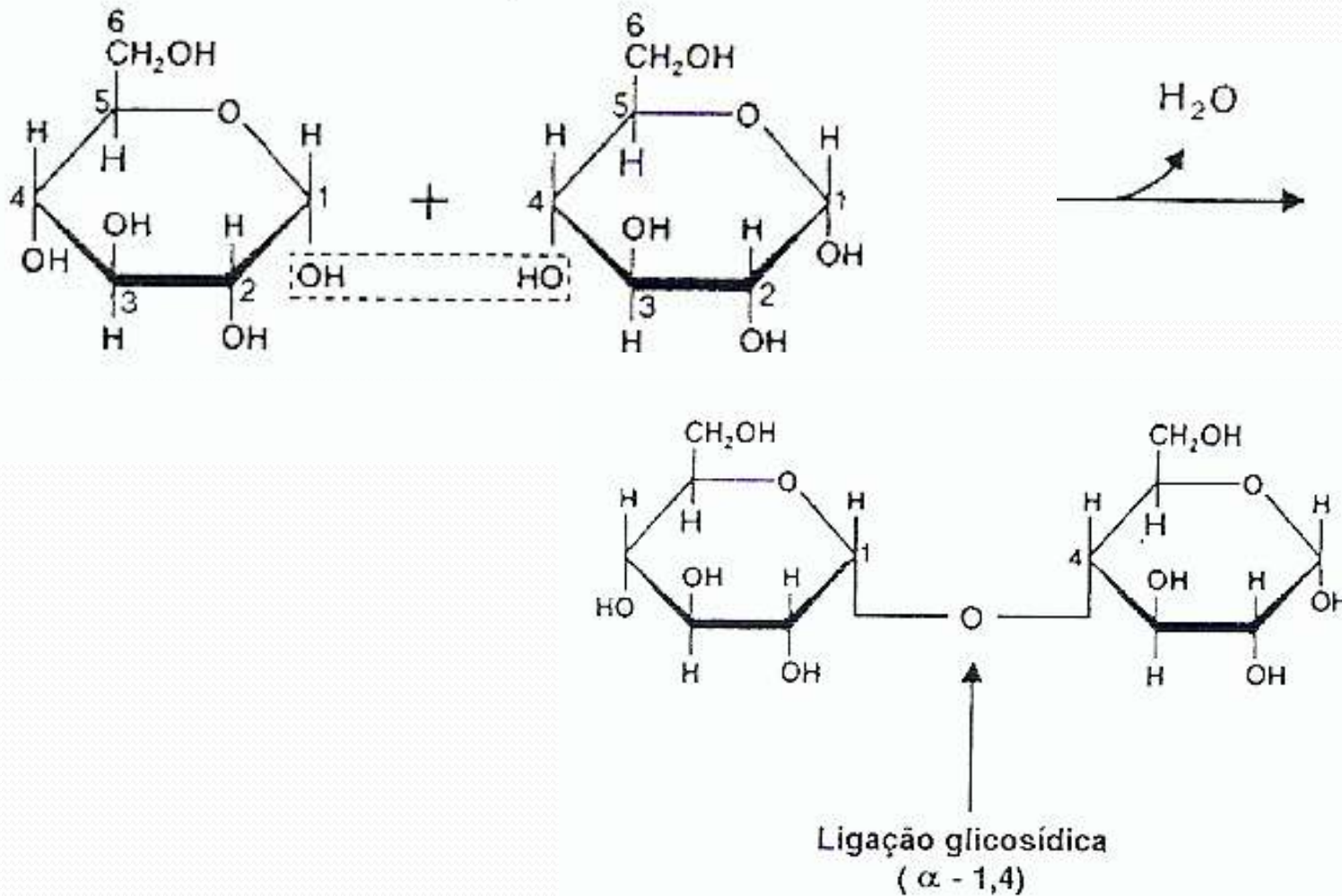
# Caracterização dos Carboidratos



# Ligação glicosídica

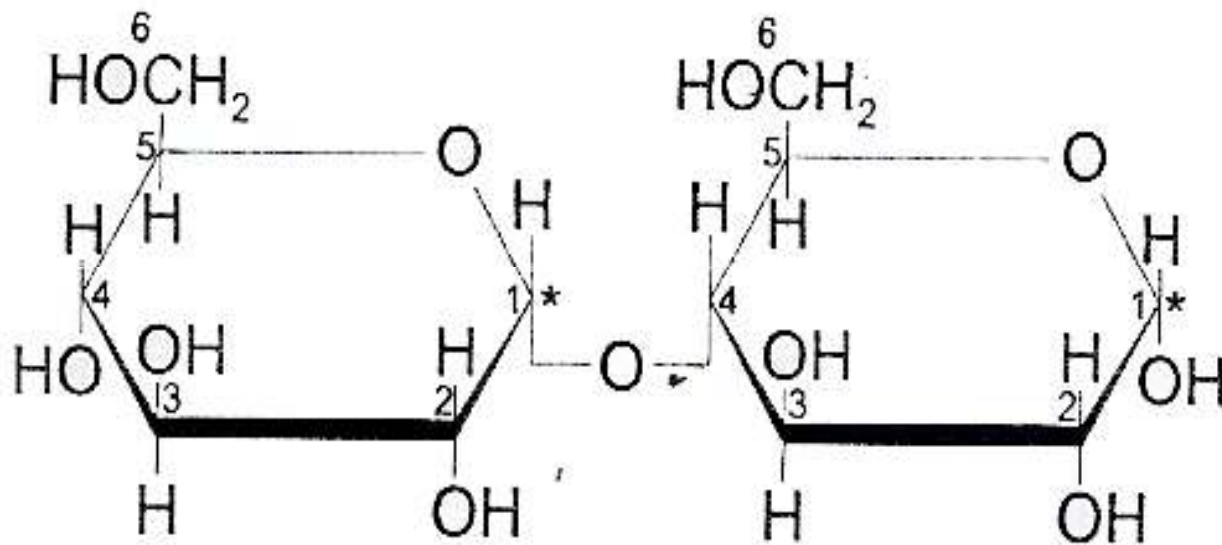
- Ligação entre os açúcares para forma di, oligo e polissacarídeos.
- Realizada entre a OH de dois açúcares com saída de uma molécula de água.
- Uma das OHs de um dos açúcares tem que ser a OH anomérica.

# Ligação glicosídica



# Ligação glicosídica

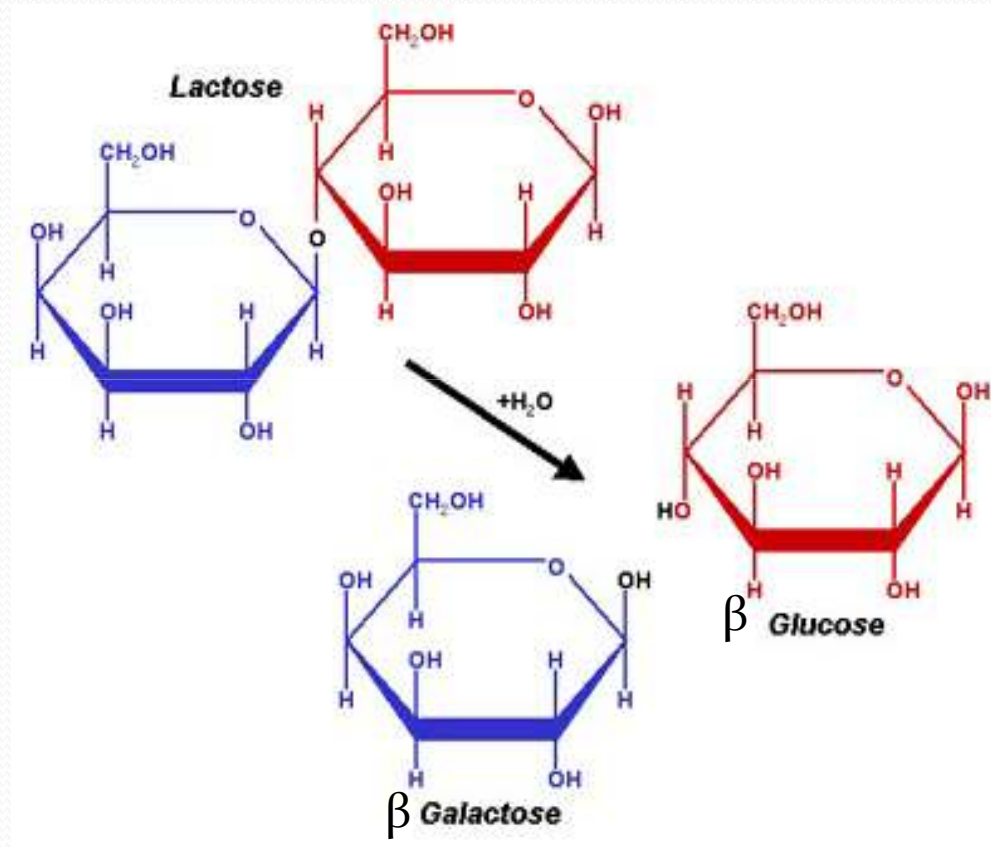
## Maltose



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

**Gli  $\alpha$  (1,4)**

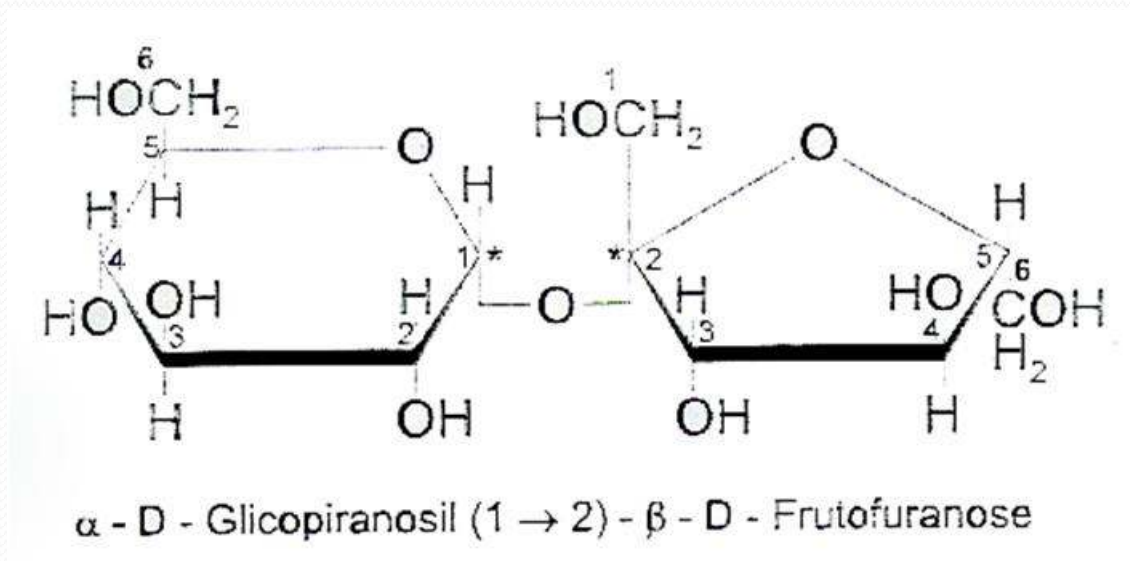
# Lactose



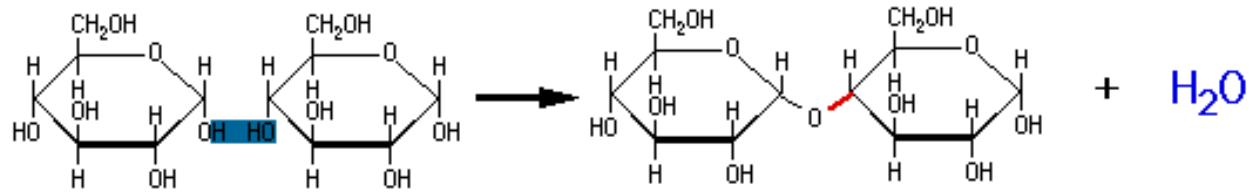
ligação  $\beta$  1-4



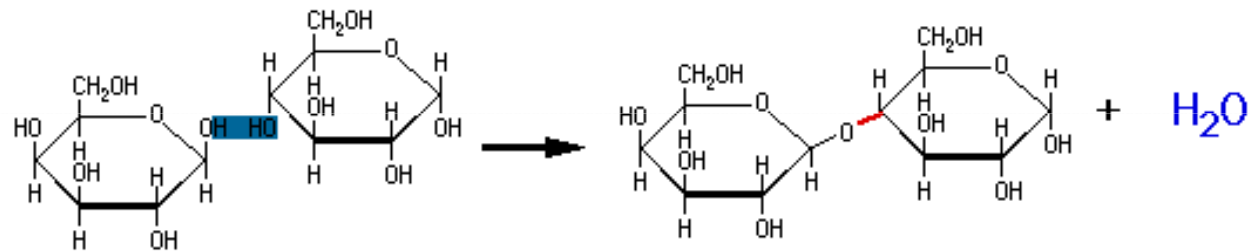
# Sacarose



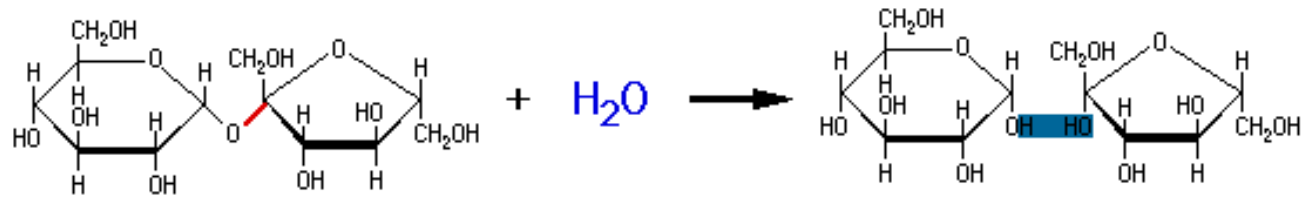
Ligação  $\alpha$ - $\beta$  (1,2)  
Gli  $\alpha$  (1,2)- $\beta$  Fru



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



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

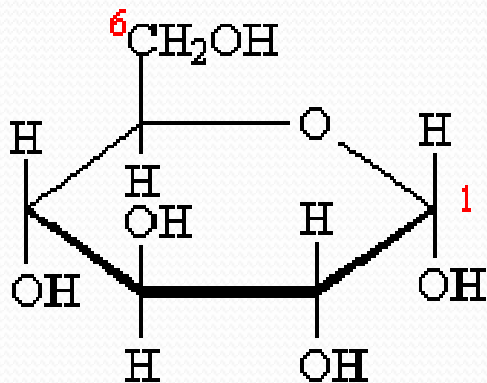


**C**    Sucrose + Water = Glucose + Fructose

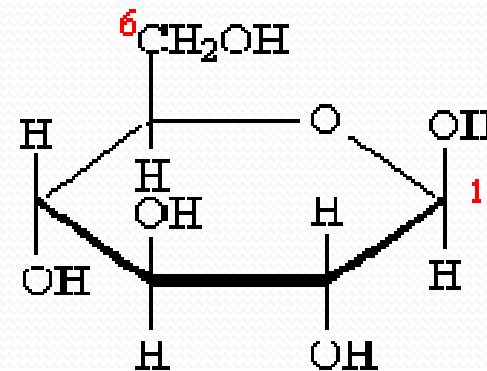
# Exercício

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



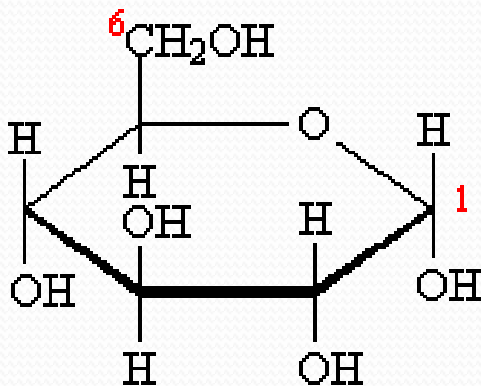
B



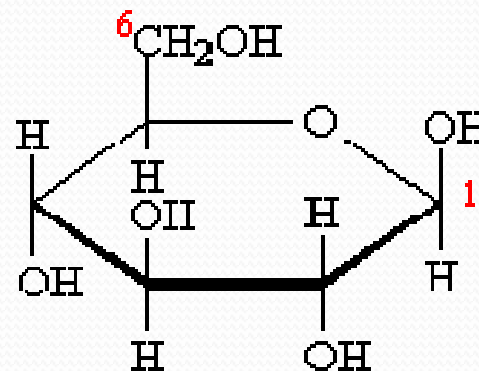
# Exercício

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**

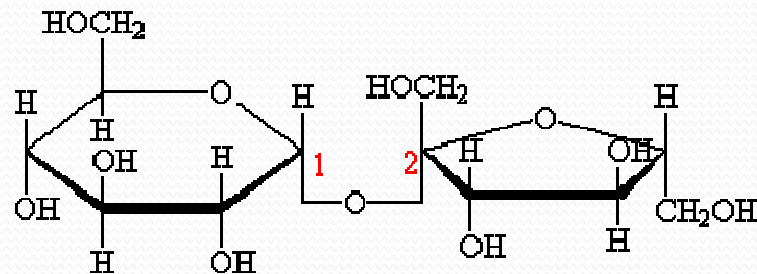


**Beta-D-Glucopirranose**

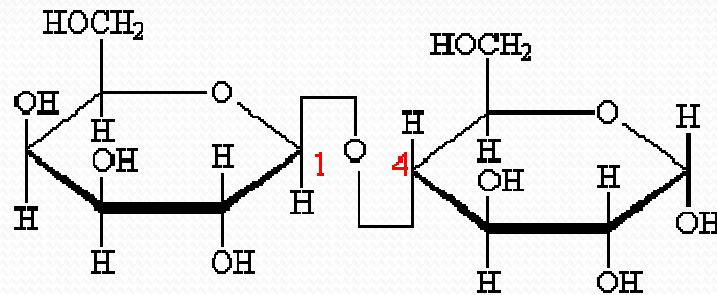


# Classifique quanto ao tipo de ligações glicosídicas

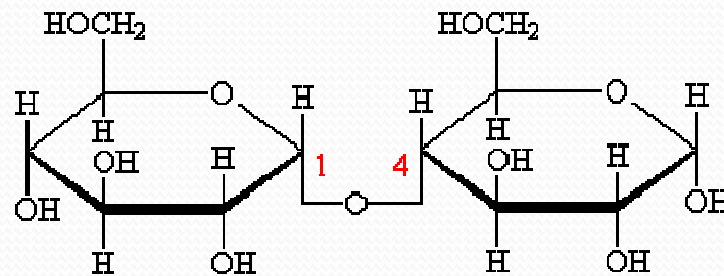
Gli + Fru



Gal+ Gli

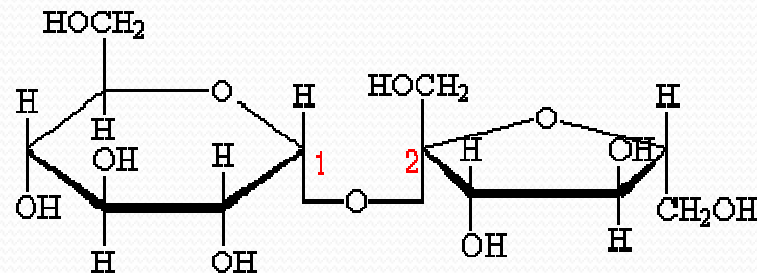


Gli + Gli



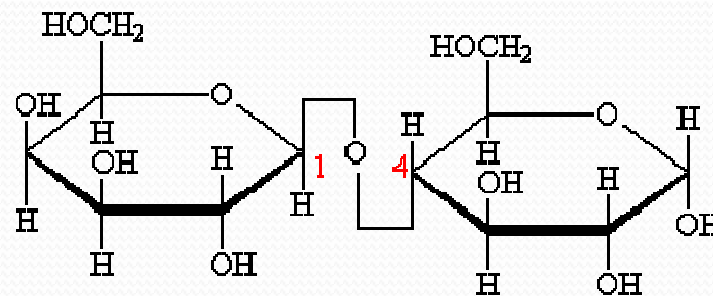
# Classifique quanto ao tipo de ligações glicosídicas

Gli + Fru



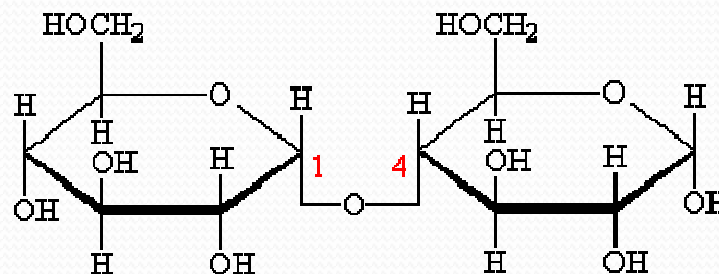
$\alpha, \beta$  (1 - 2)

Gal+ Gli



$\beta$  (1 - 4)

Gli + Gli

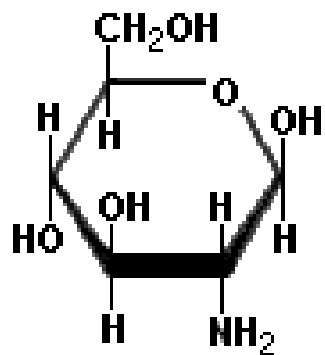


$\alpha$  (1 - 4)

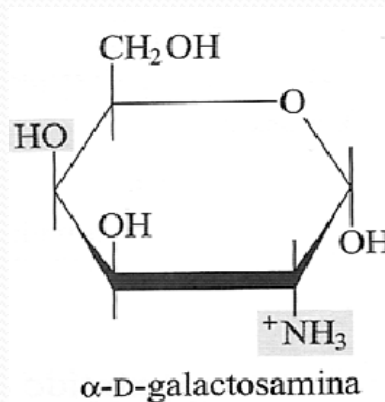
# Derivados de monossacarídeos

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

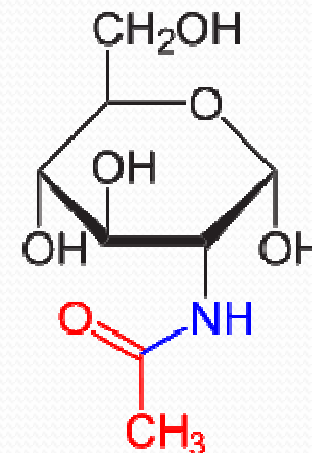
Glicosamina



Galactosamina

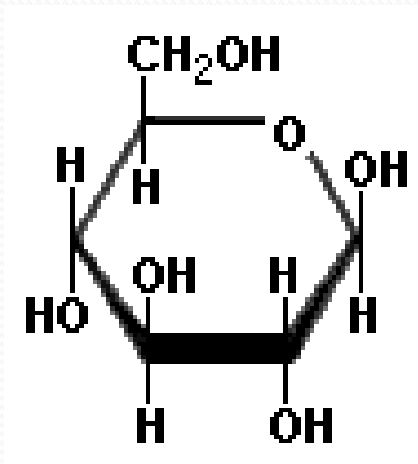


N-acetilglicosamina

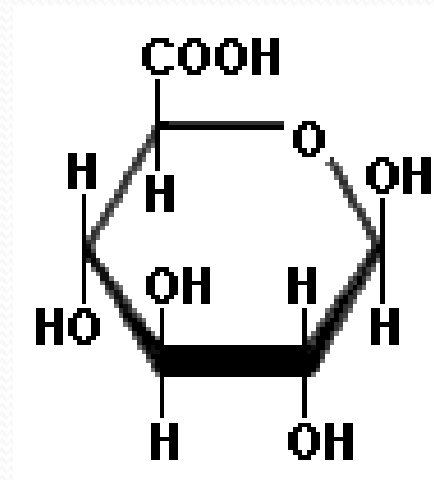


# Derivados de monossacarídeos

- Ácidos urônicos:
  - Formados pela oxidação do grupo terminal  $\text{CH}_2\text{OH}$
  - Ex: ácido  $\alpha$ -D-glicurônico



glicose



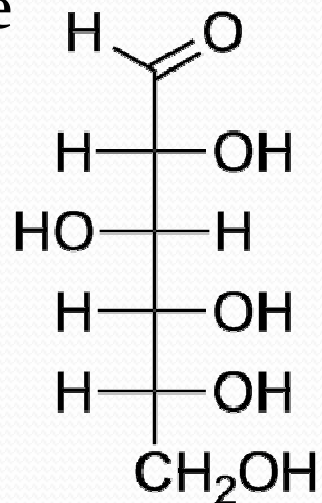
ácido  $\alpha$ -D-glicurônico



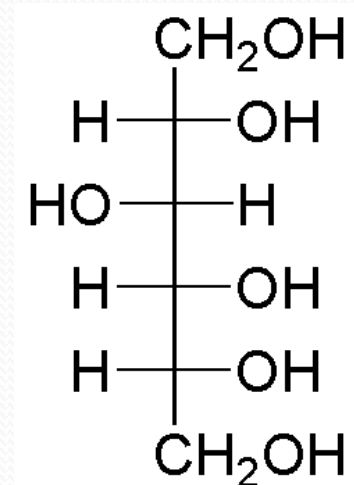
# Derivados de monossacarídeos

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

glicose

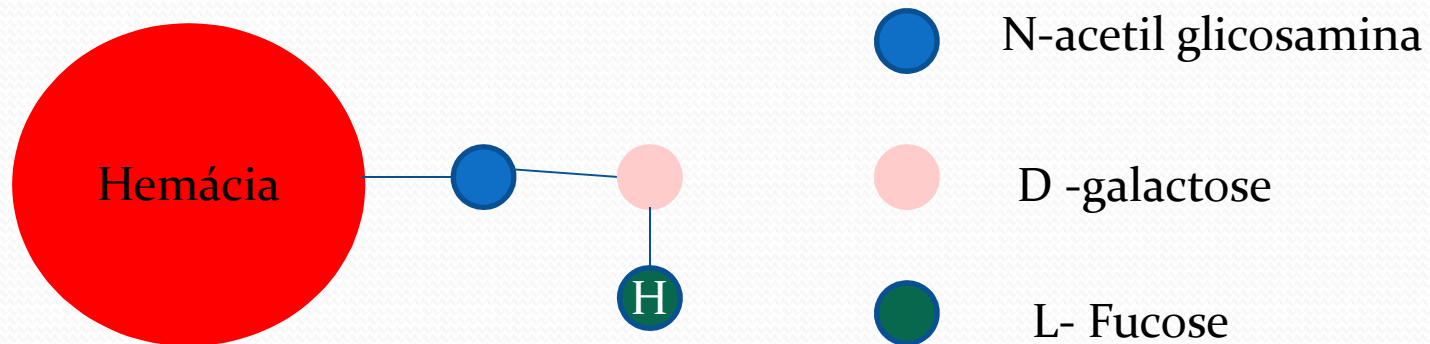


sorbitol



# 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

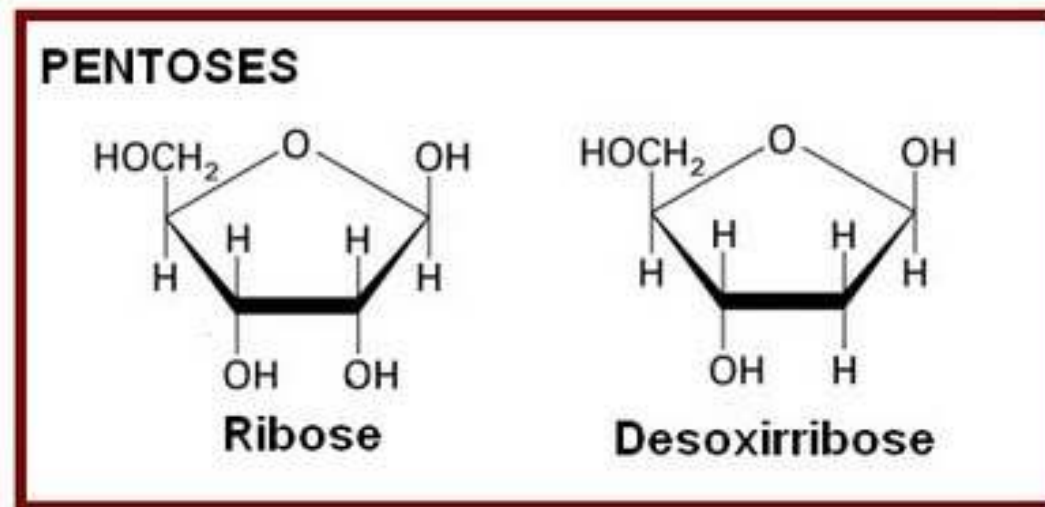


Ilustração disponível em [http://bioblogbiologia.blogspot.com/2009\\_10\\_01\\_archive.html](http://bioblogbiologia.blogspot.com/2009_10_01_archive.html)

# Estrutura química do DNA

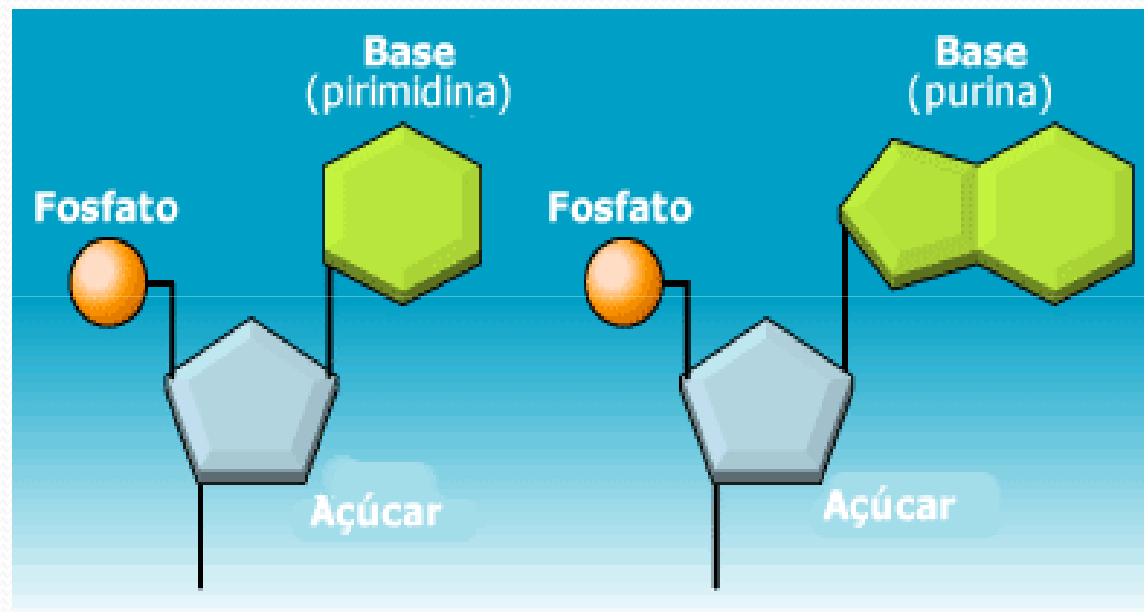
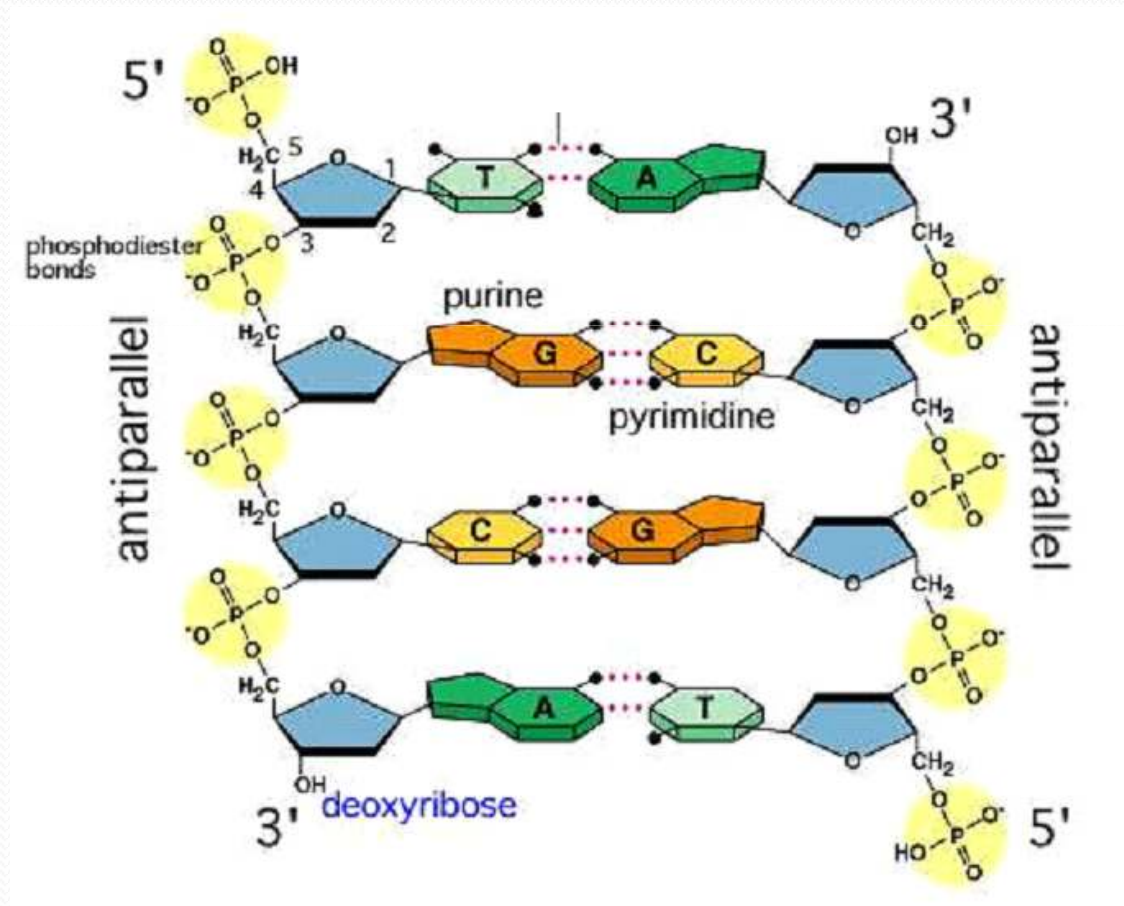


Ilustração disponível em <http://biologiatual.spaceblog.com.br/1363579/DNA/>

# Estrutura química do DNA

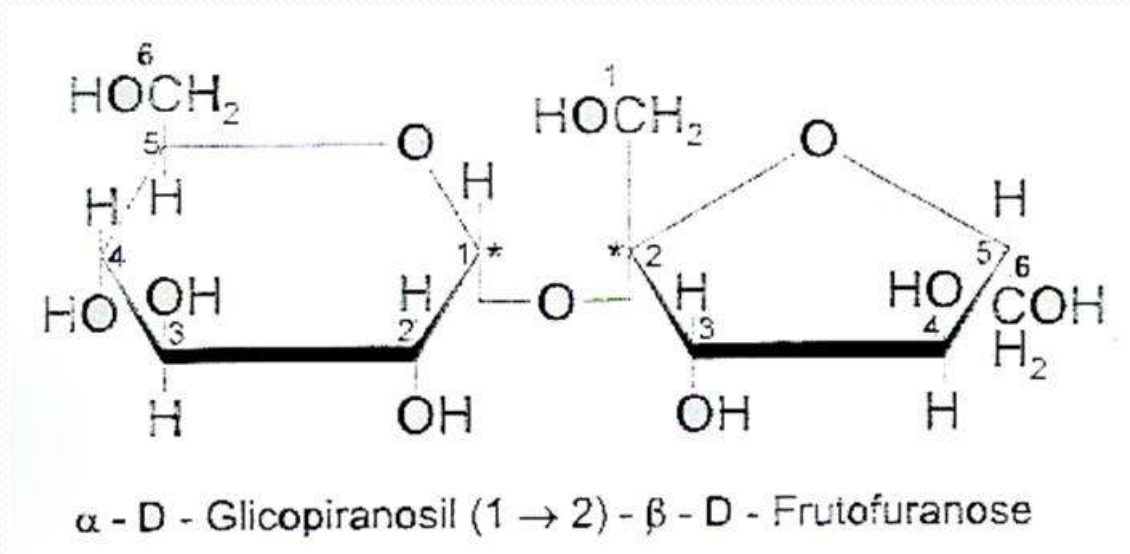


# Poder redutor

- 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





# Polissacarídeos

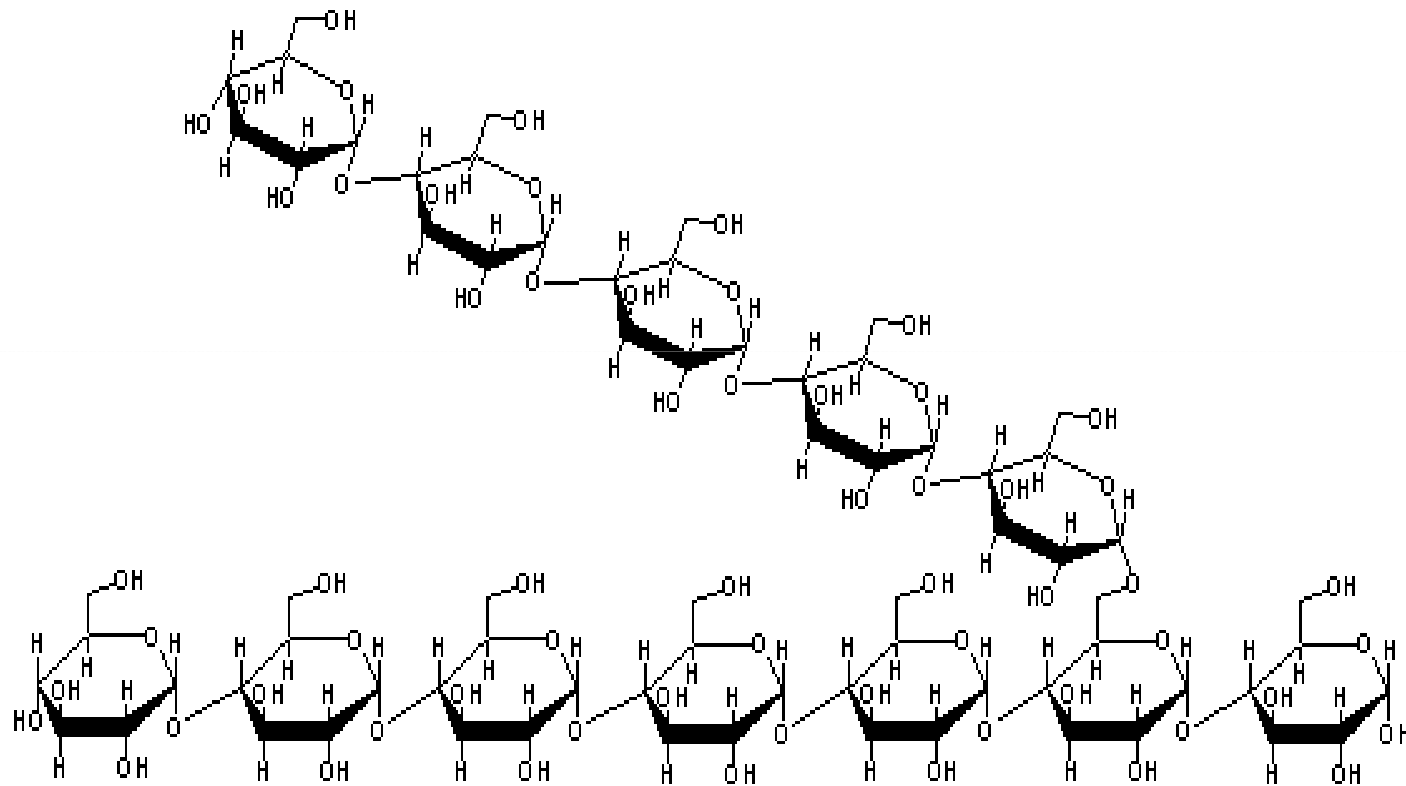
- Formados por longas cadeias de monossacarídeos
- Insolúveis em água
- Classificados como homopolissacarídeos e heteropolissacarídeos
- Ausência de poder redutor



# Polissacarídeos - homopolissacarídeos

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



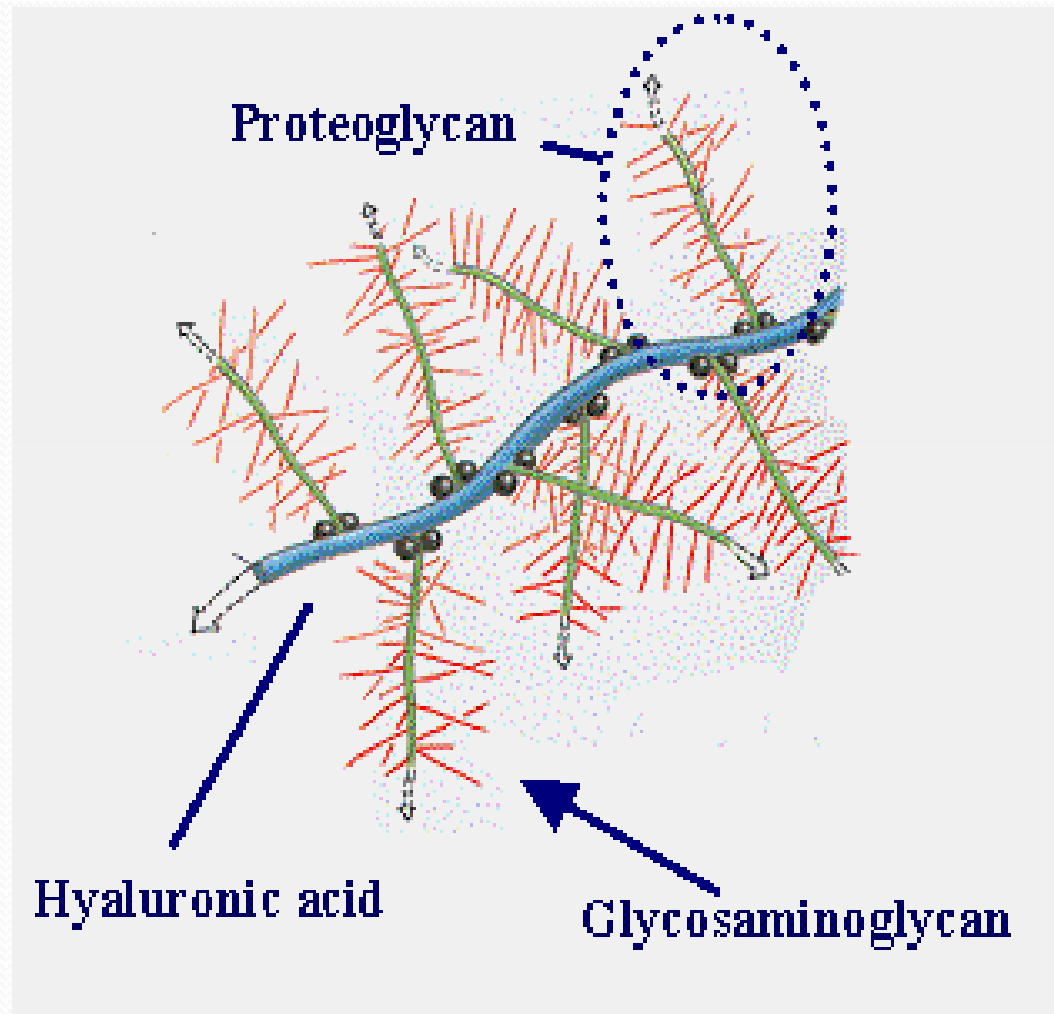
# Polissacarídeos - heteropolissacarídeos

- Ácido hialurônico
  - Formados por D-glicorunato e N-acetilglicosamina
  - Componente da matriz extracelular da pele, tecido conjuntivo e tecido cartilaginoso.
  - Natureza viscosa
  - Atua como lubrificante e amortecedor de choques no líquido sinovial das articulações.



# Polissacarídeos - heteropolissacarídeos

- Sulfato de condroitina
  - Formadas por D-glicorunato , N-acetilgalactosamina e apresentam um éster sulfato na posição 4 ou 6.
  - Polissacarídeo sulfatado: possuem carga negativa devido a presença de enxofre e capturam as moléculas de água.
  - É o maior constituinte da cartilagem, promovendo estrutura, retenção de água e nutrientes
  - Essencial para o crescimento e reparo da cartilagem.





# Polissacarídeos - heteropolissacarídeos

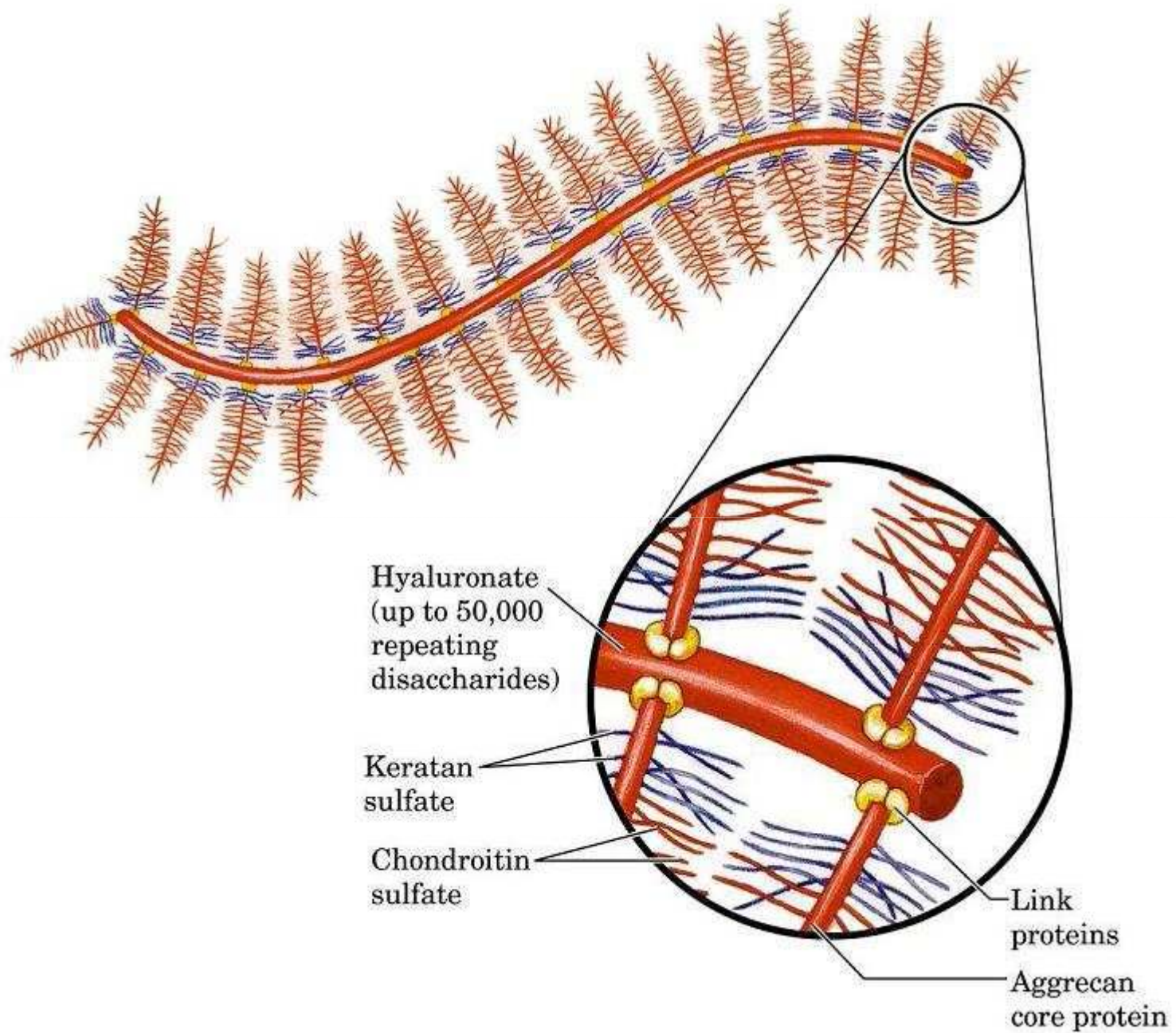
- Peptídeoglicano
  - Polissacarídeos lineares
  - Macromoléculas de cadeias polissacarídicas e polipeptídicas
  - Formados principalmente por cadeias lineares de N-acetil-D-glicosamina e ácido N-acetil murâmico
  - Constituintes das paredes celulares das bactérias gram positivas e gram negativas





# Proteoglicanos

- Moléculas altamente complexas
- Formados a partir de proteínas e glicosaminoglicanos unidos entre si por ligações covalentes e não-covalentes.
- São constituintes da matriz extracelular e atuam como lubrificantes nas articulações.





# 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](http://www.ibb.unesp.br/departamentos/Morfologia/materialdidatico/Profa_Patricia/Aula_cartilagem_09.pdf)