



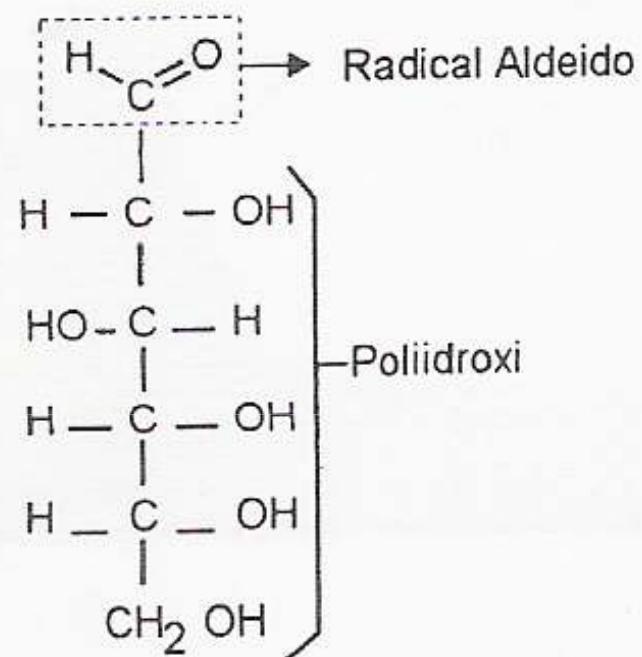
CARACTERIZAÇÃO DOS CARBOIDRATOS

Profa Alessandra Barone

www.profbio.com.br

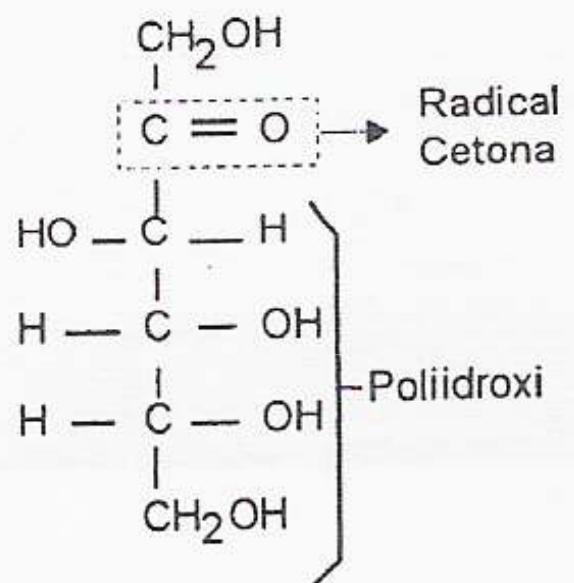
Caracterização dos carboidratos

- 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 cetonas (cetona)

Caracterização dos carboidratos

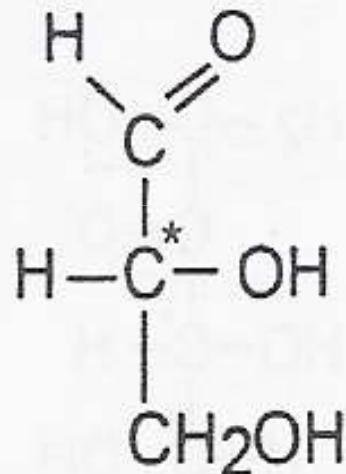
| Fórmulas | N. Carbonos | Aldoses | Cetose |
|----------------|-------------|----------------|-----------------|
| $C_3H_6O_3$ | Triose | Gliceroaldeído | Diidroxiacetona |
| $C_4H_8O_4$ | Tetrose | Eritrose | Eritrulose |
| $C_5H_{10}O_5$ | Pentose | Ribose | Ribulose |
| $C_6H_{12}O_6$ | Hexose |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

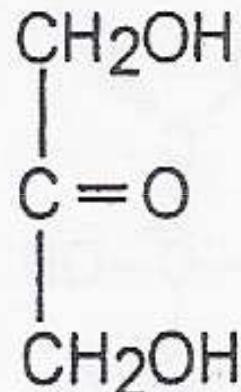
Caracterização dos carboidratos

Aldo-triose



Gliceraldeído

Ceto-triose

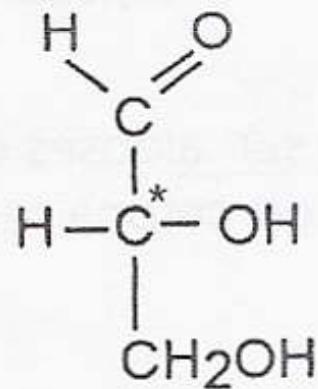


Diidroxiacetona

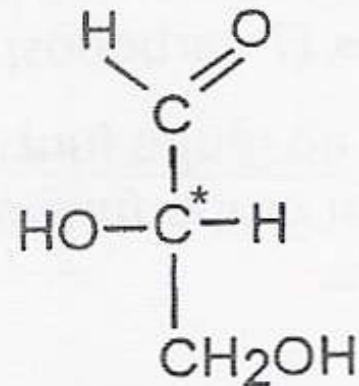
- Forma 2 isômeros
- Não forma isômeros

Caracterização dos carboidratos

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



D-Gliceroaldeído

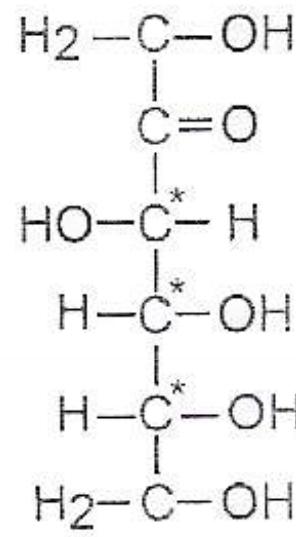
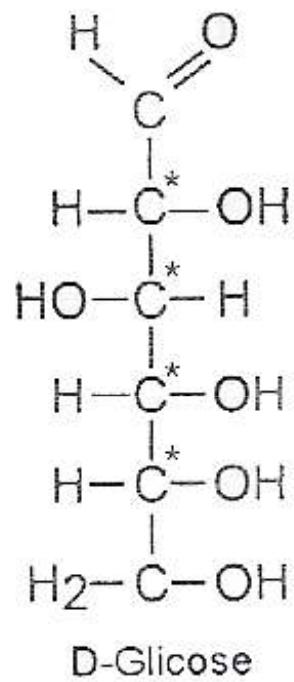


L-Gliceroaldeído

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

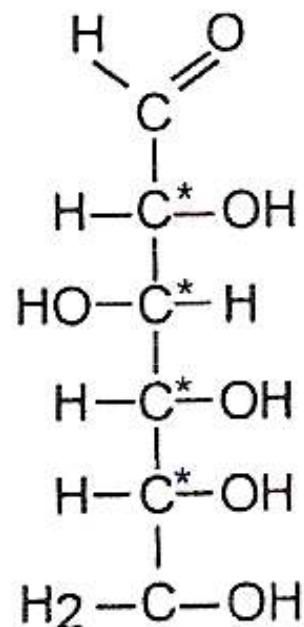
- Modelo de Fisher:

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

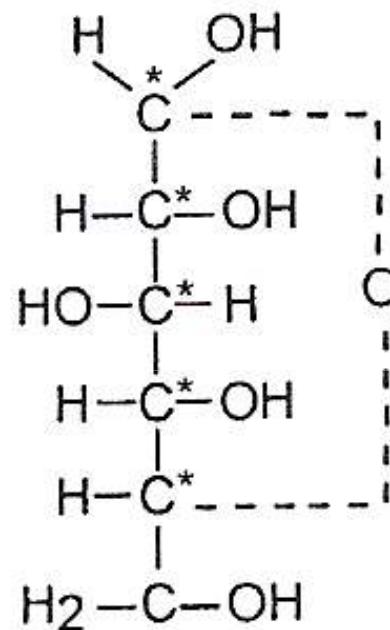
Caracterização dos carboidratos

- 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)



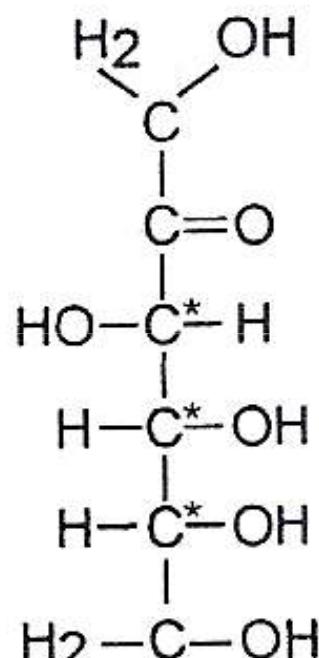
D-Glicose
(Tollens)

- hemiacetal

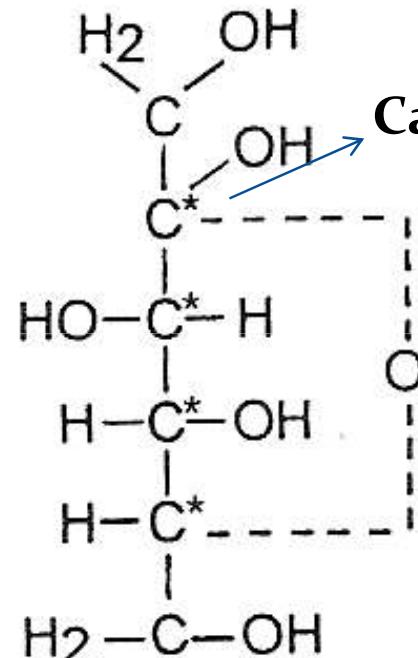
Caracterização dos carboidratos

- **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)

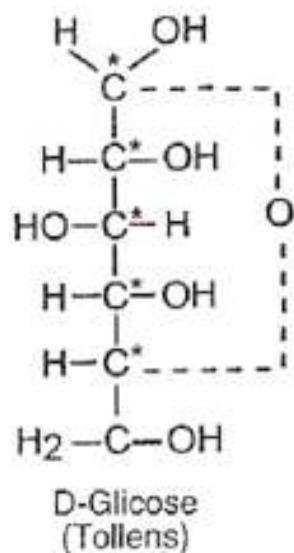
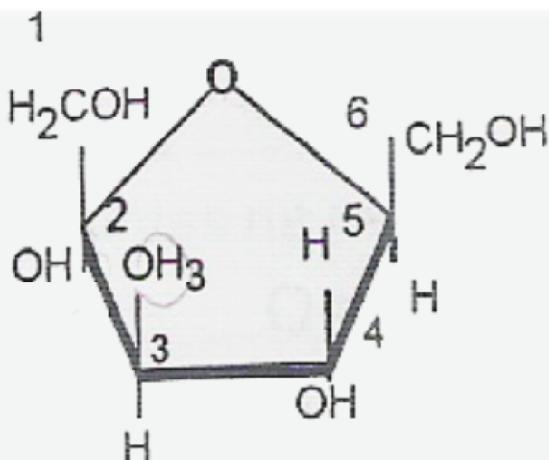
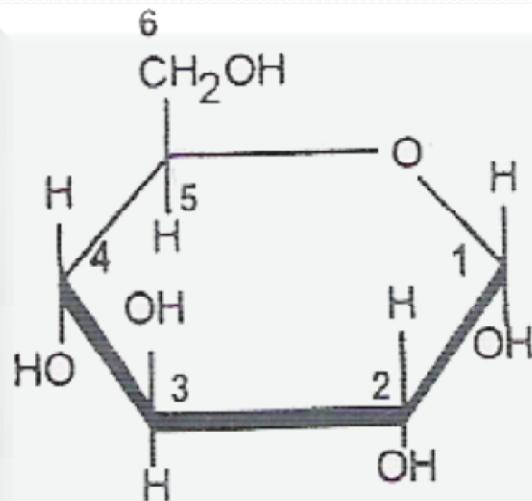


D-Fructose
(Tollens)

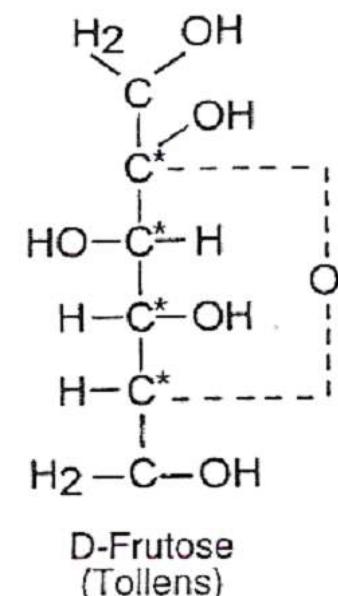
Caracterização dos carboidratos

- 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



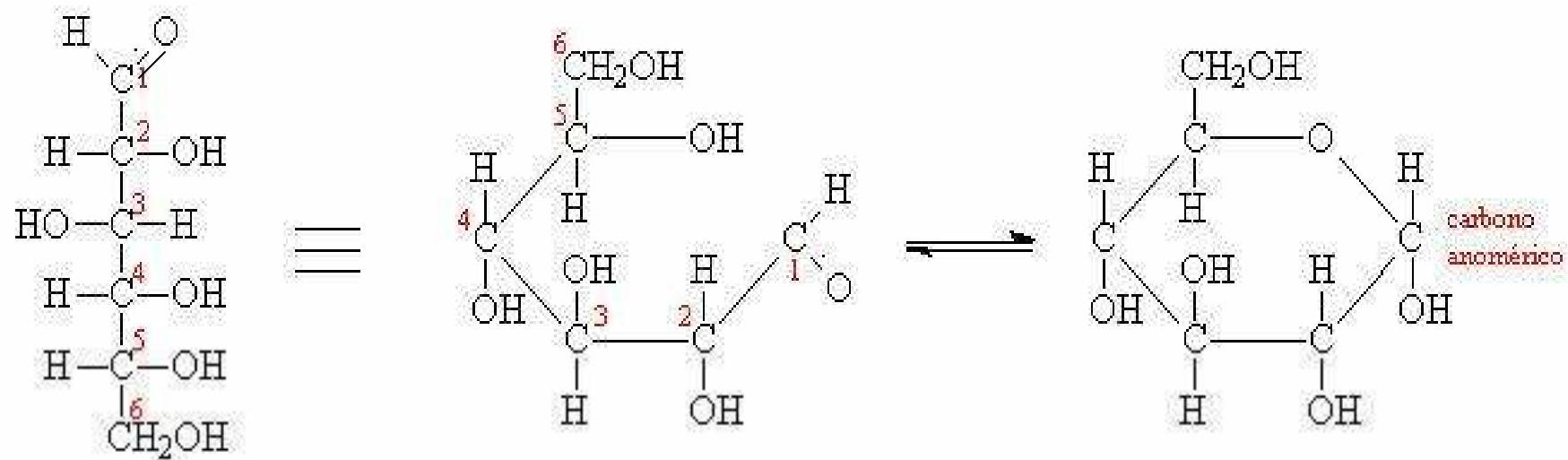
α D-Glucose
 α (D-Glicopiranose)

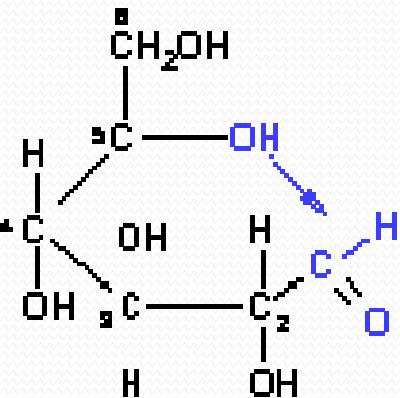
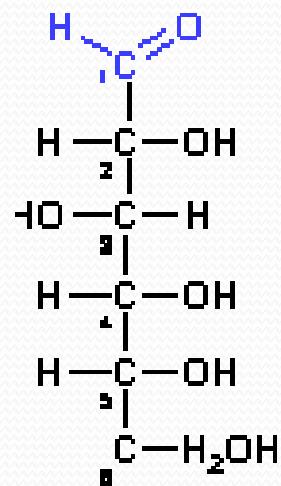


α D-Fructose
 α (D-Frutofuranose)

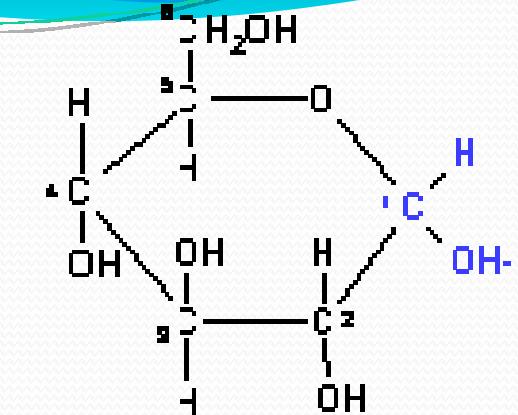
D-Glucose
(Tollens)

D-Fructose
(Tollens)

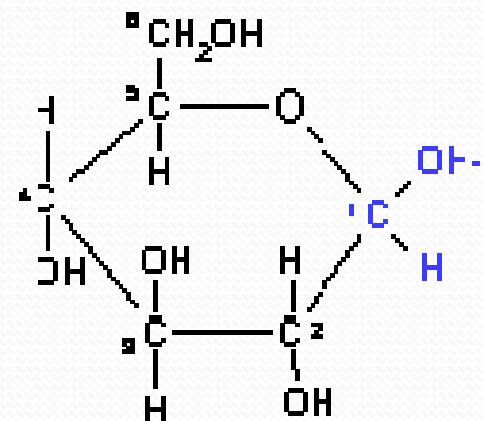




Estrutura Cílica da D-glicose



α -D-glicopyranose



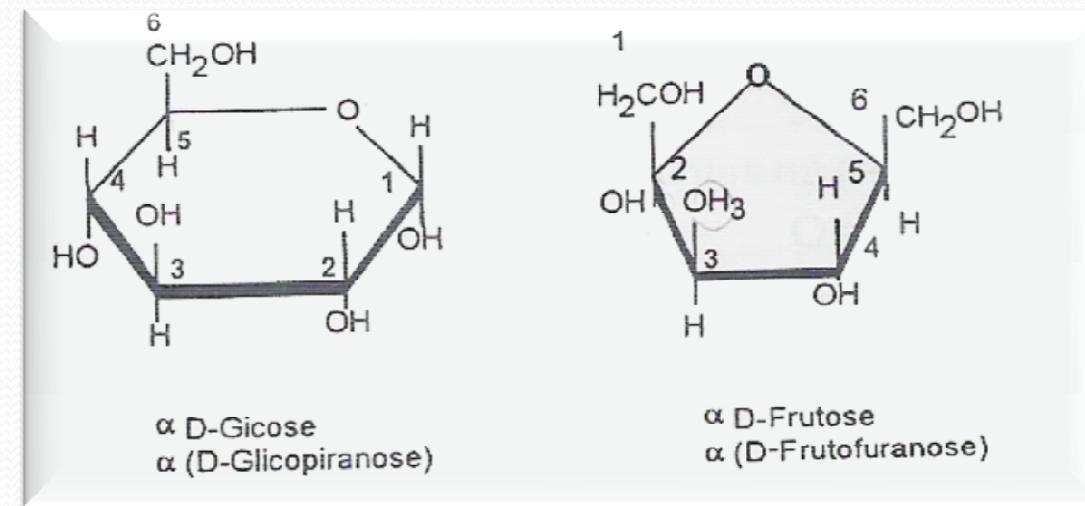
β -D-glicopyranose

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



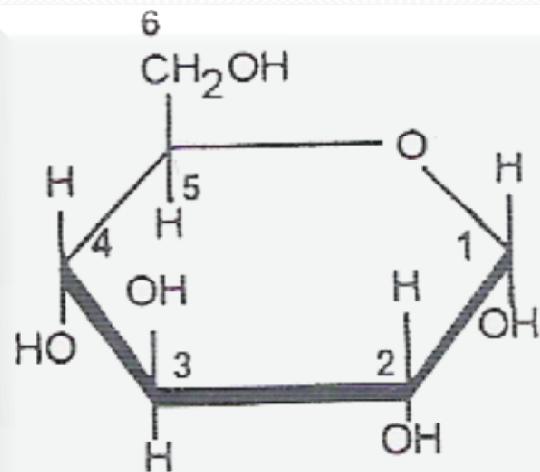
D : C6 voltado para cima

L : C6 voltado para baixo

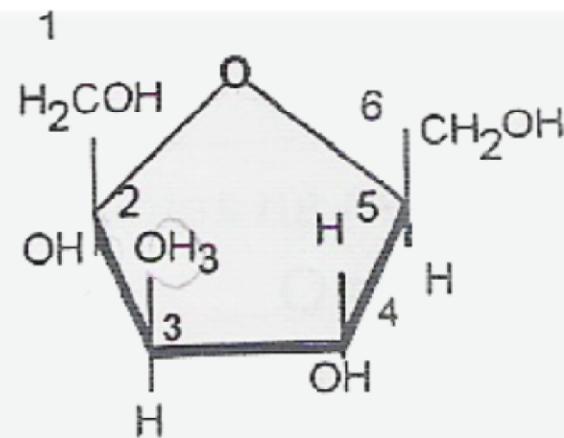
Caracterização dos carboidratos

- 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

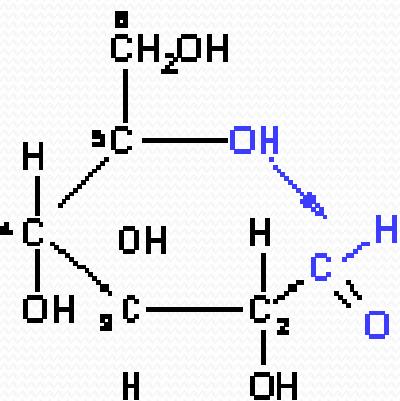
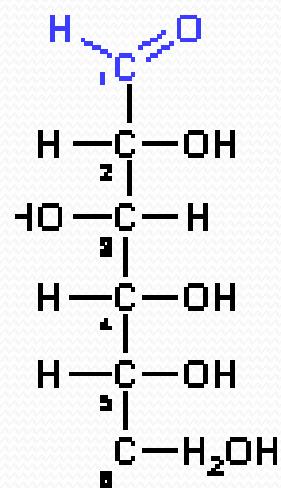
Caracterização dos carboidratos



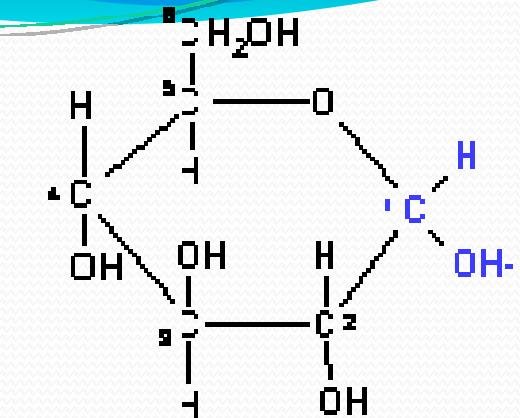
α D-Glucose
 α (D-Glicopiranose)



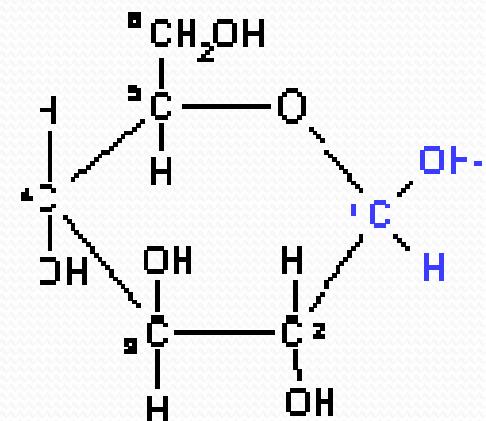
α D-Fructose
 α (D-Frutofuranose)



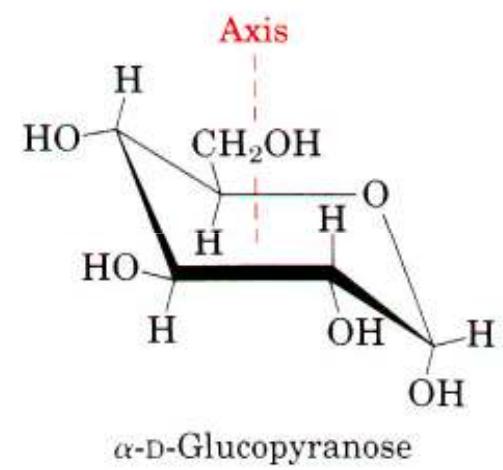
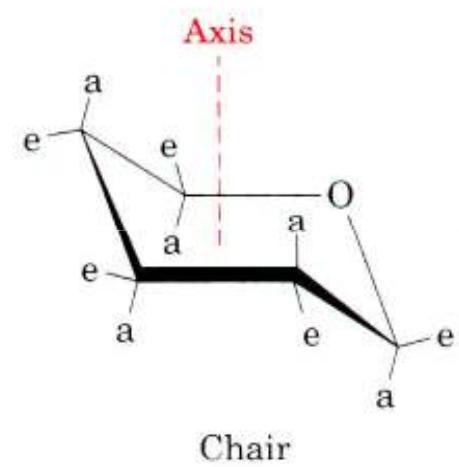
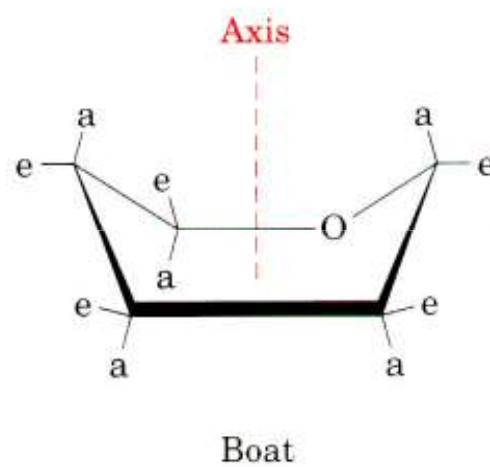
Estrutura Cíclica da D-glicose



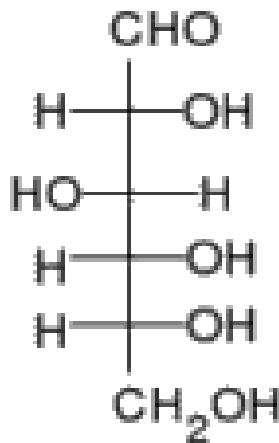
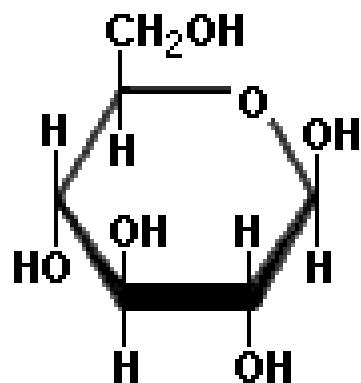
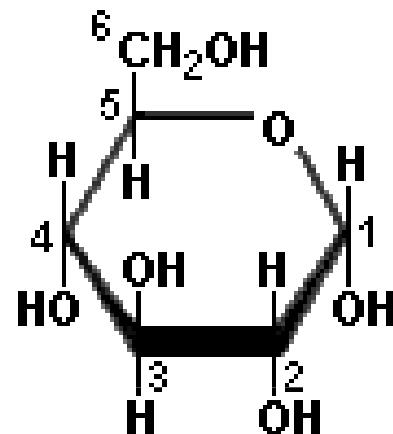
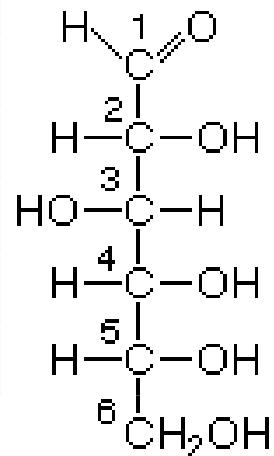
α -D-glicopyranose



β -D-glicopyranose



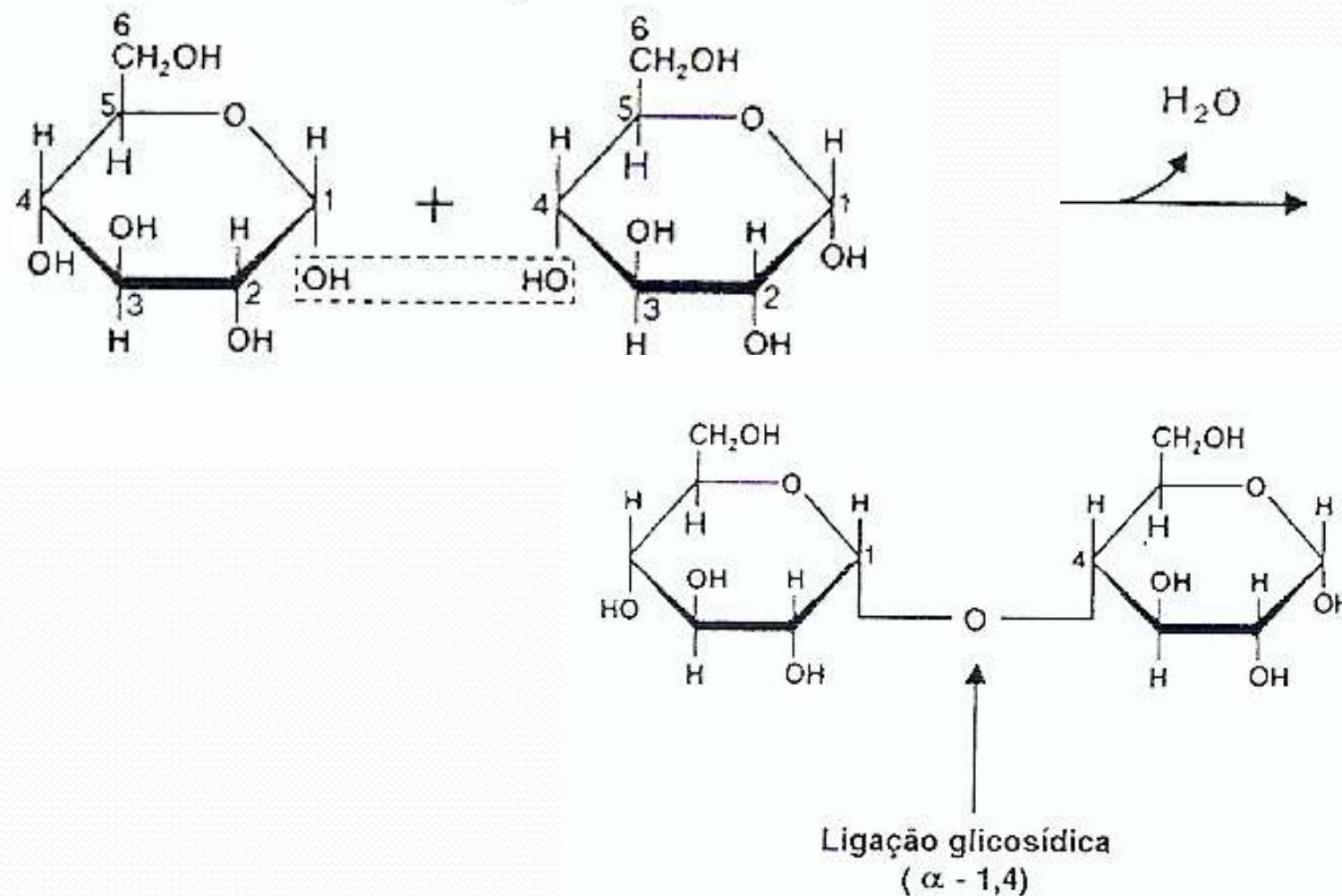
Caracterização dos Carboidratos



Ligaçāo glicosídica

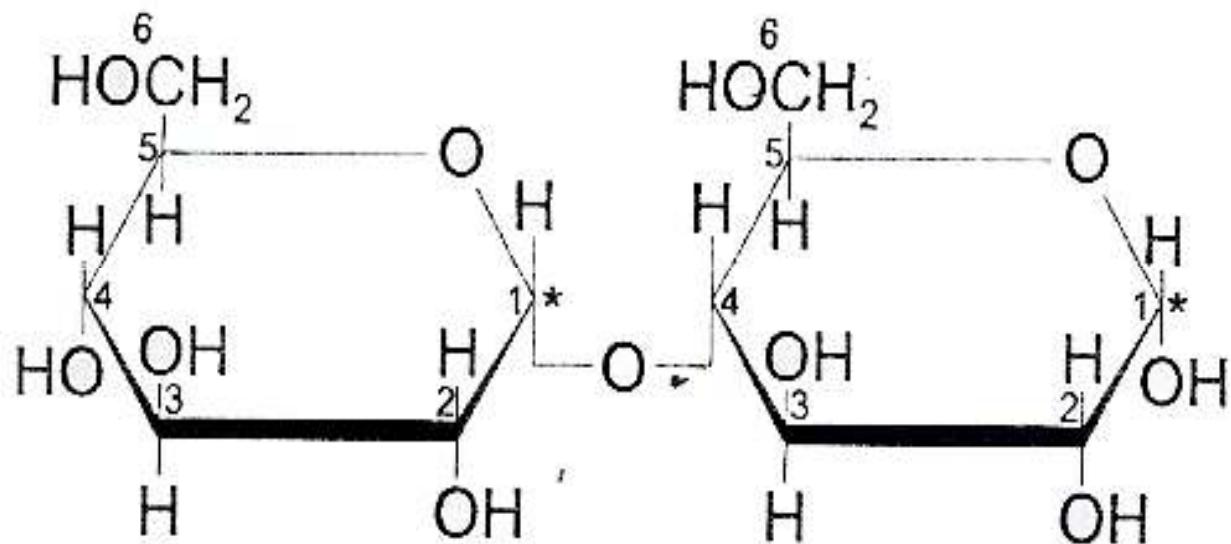
- Ligação entre os açúcares para forma di, oligo e polissacarídeos.
- Realizada entre a OH de dois açúcares com saída de uma molécula de água.
- Uma das OHs de um dos açúcares tem que ser a OH anomérica.

Ligaçāo glicosídica



Ligaçāo glicosídica

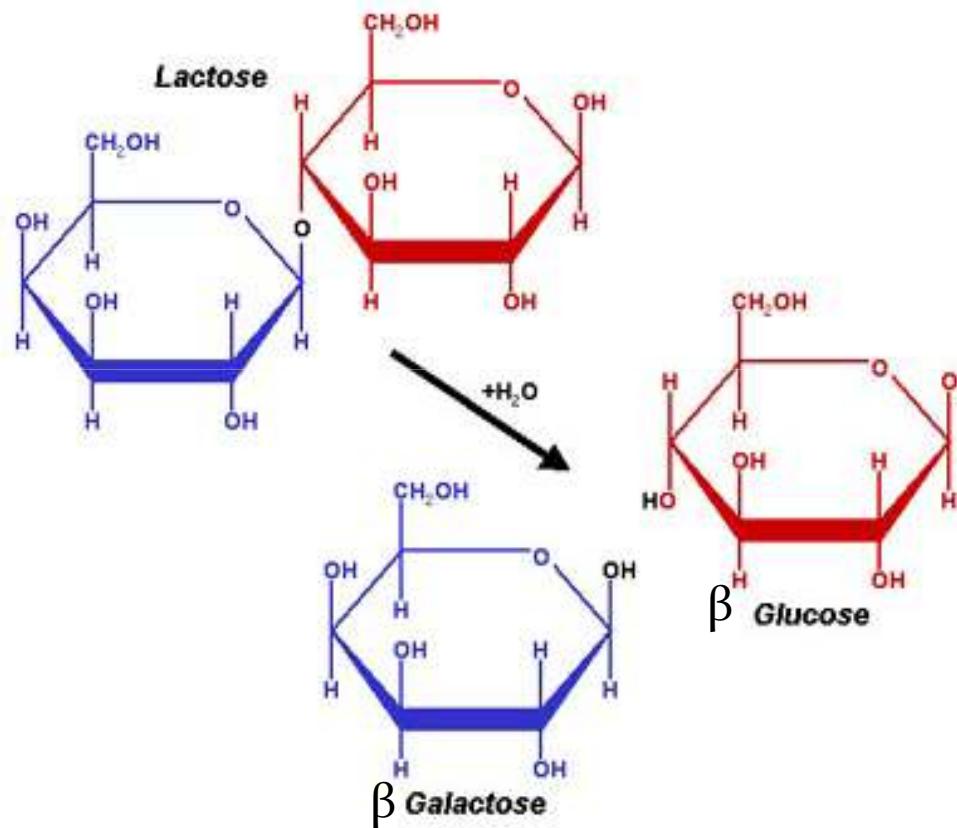
Maltose



α - D - Glicopiranosil (1 → 4) - α - D - Glicopiranose

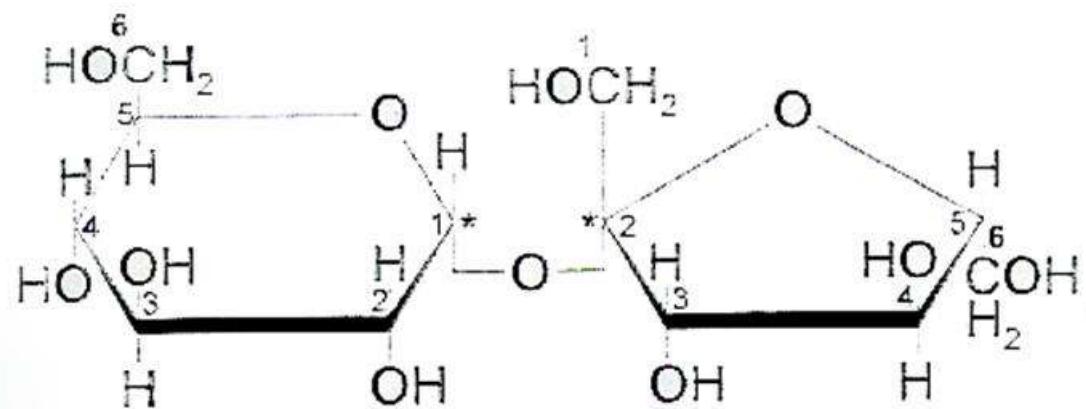
Gli α (1,4)

Lactose



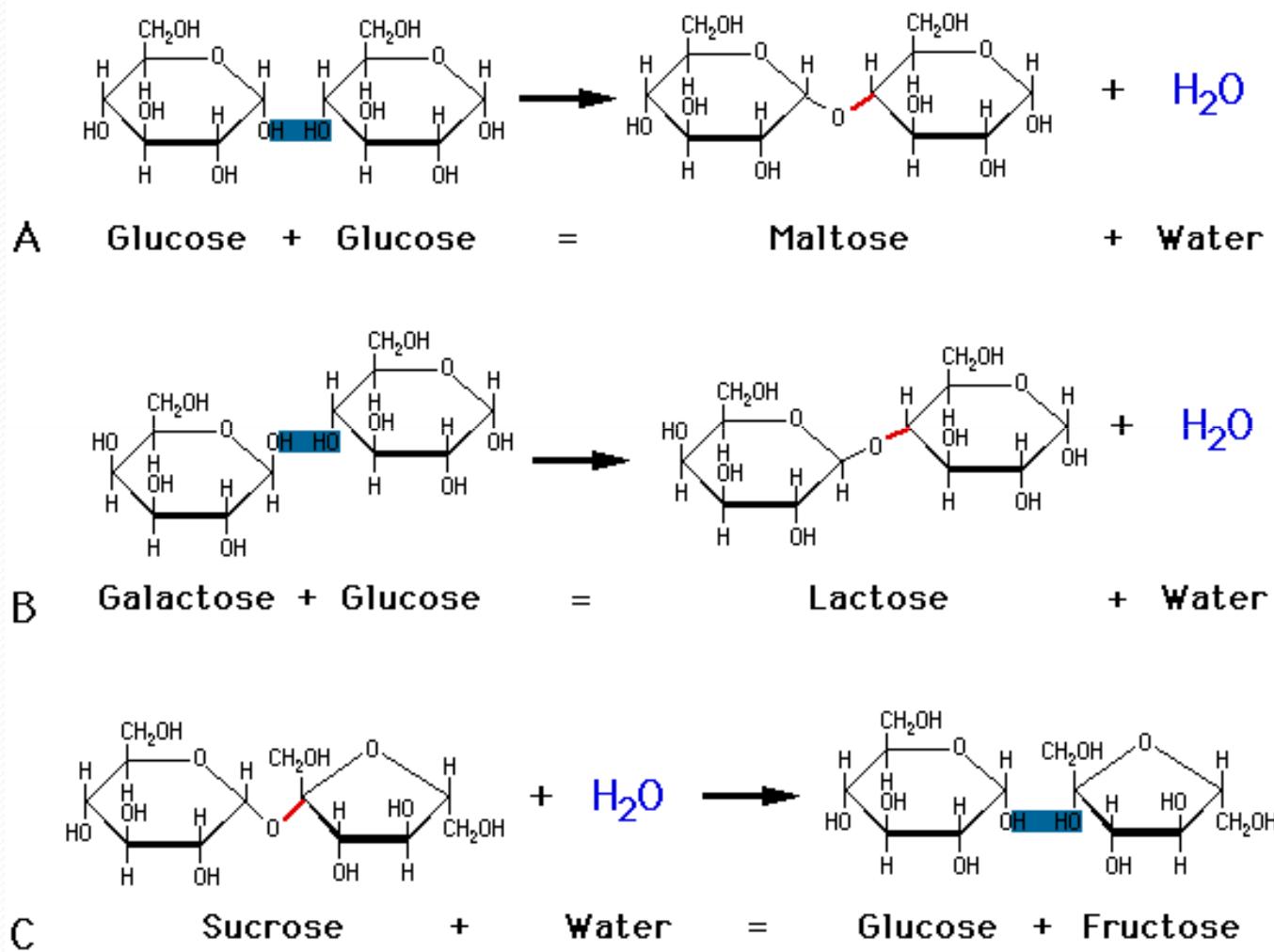
ligação β 1-4

Sacarose



α - D - Glicopiranosil (1 → 2) - β - D - Frutofuranose

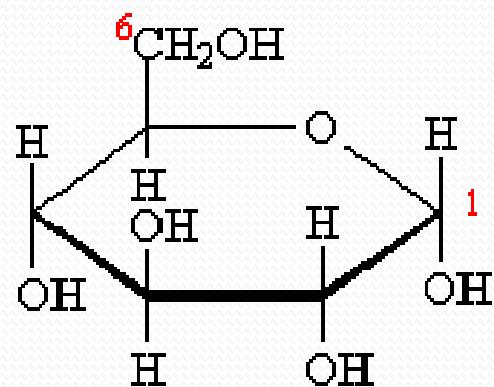
Ligaç \tilde{a} o α - β (1,2)
Gli α (1,2)- β Fru



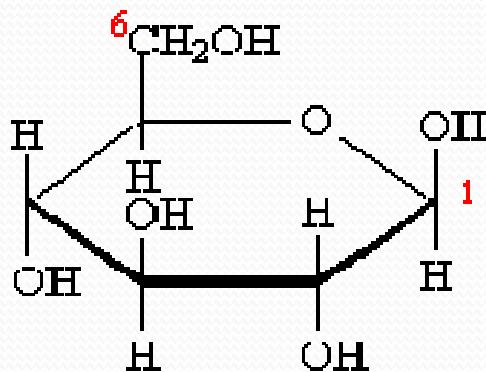
Exercício

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



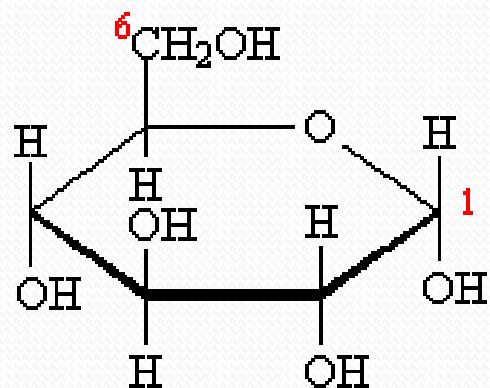
B



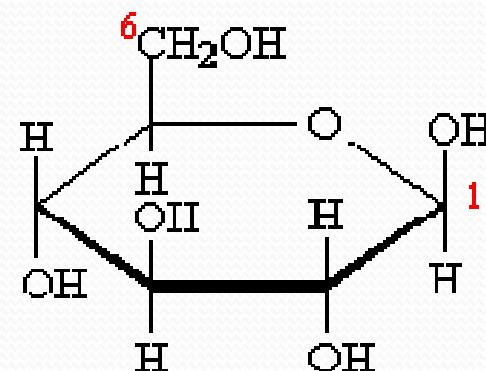
Exercício

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-Glucopiranose

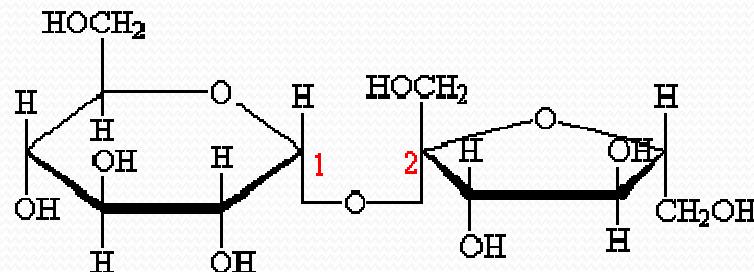


Beta-D-Glucopiranose

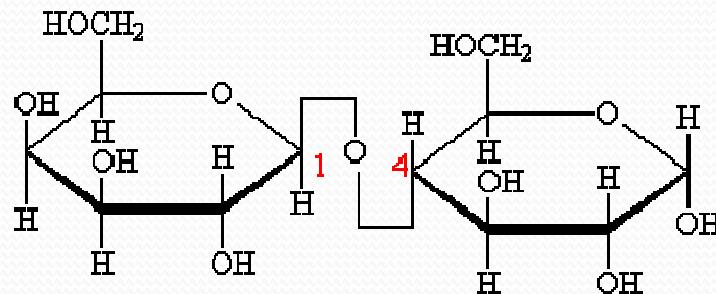


Classifique quanto ao tipo de ligações glicosídicas

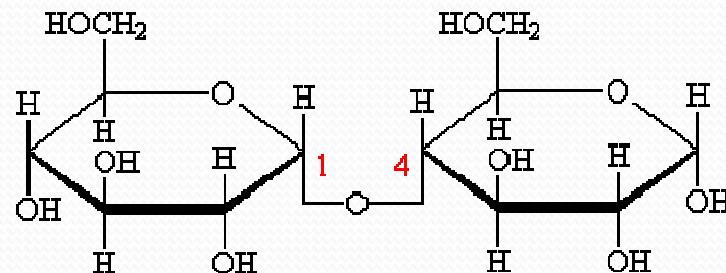
Gli + Fru



Gal + Gli

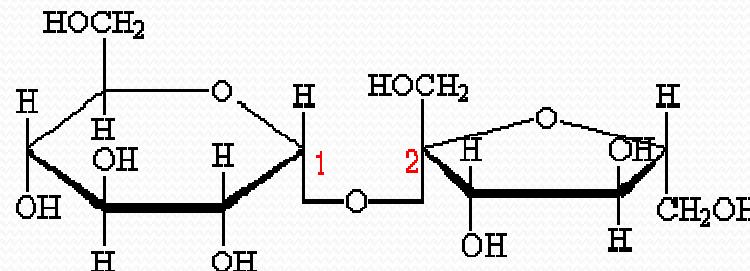


Gli + Gli



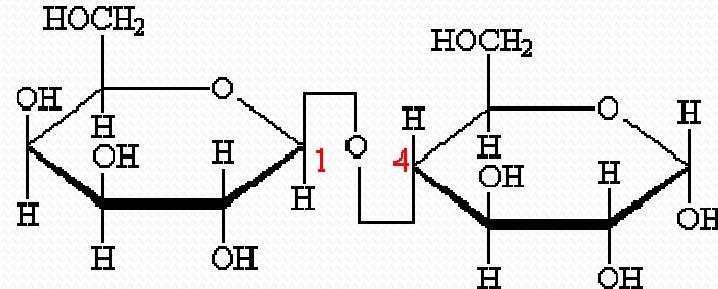
Classifique quanto ao tipo de ligações glicosídicas

Gli + Fru



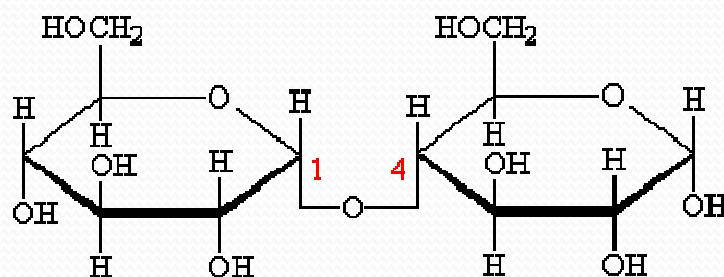
α, β (1 - 2)

Gal + Gli



β (1 - 4)

Gli + Gli

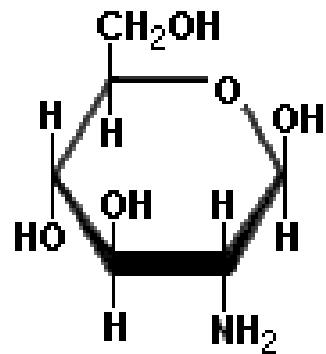


α (1 - 4)

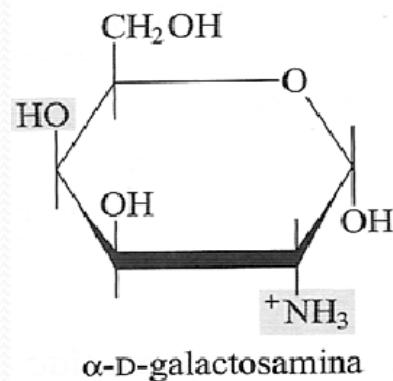
Derivados de monossacarídeos

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

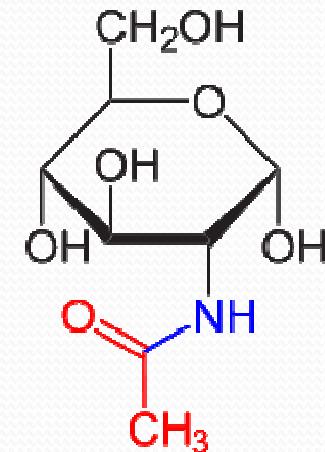
Glicosamina



Galactosamina



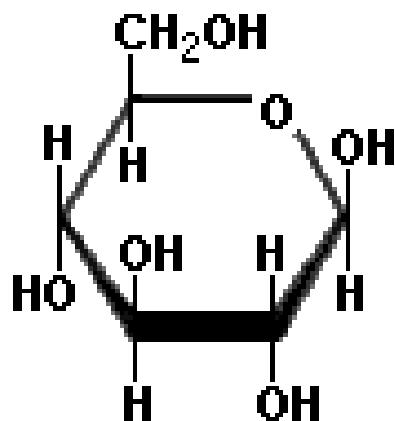
N-acetilglicosamina



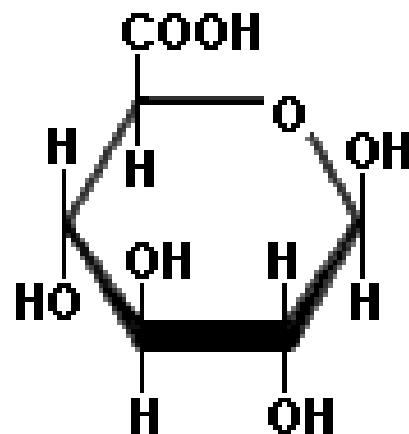
Derivados de monossacarídeos

- Ácidos urônicos:

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



glicose



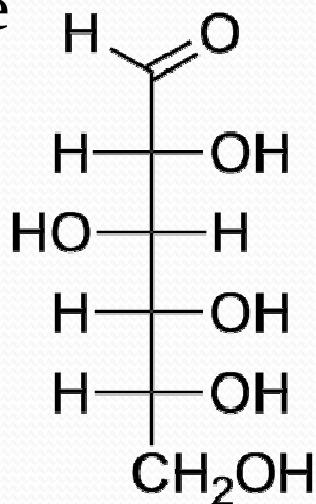
ácido α -D-glicurônico

Derivados de monossacarídeos

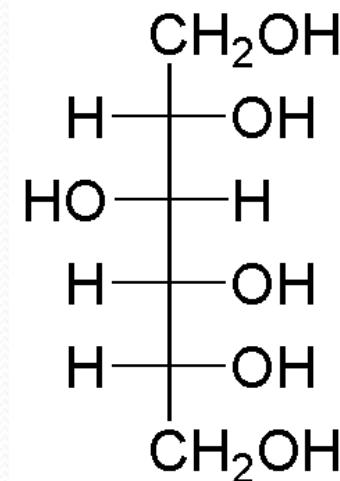
- Polióis:

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

glicose

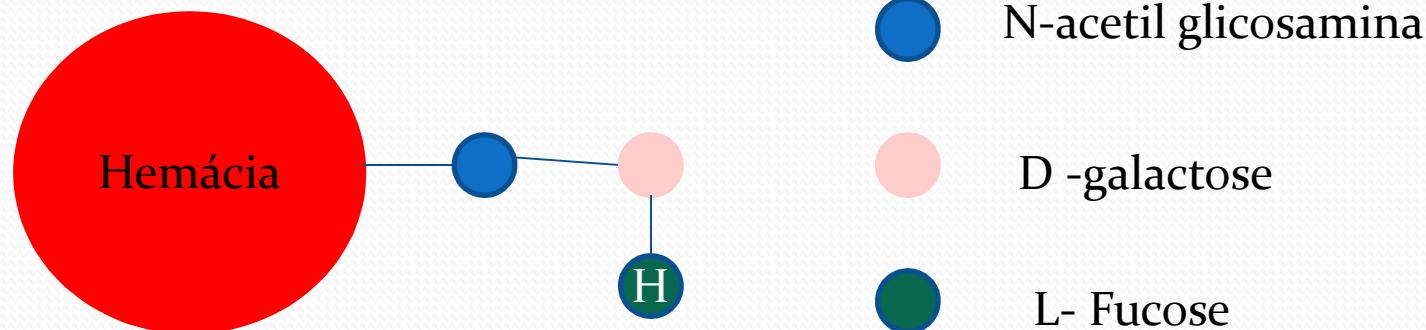


sorbitol



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

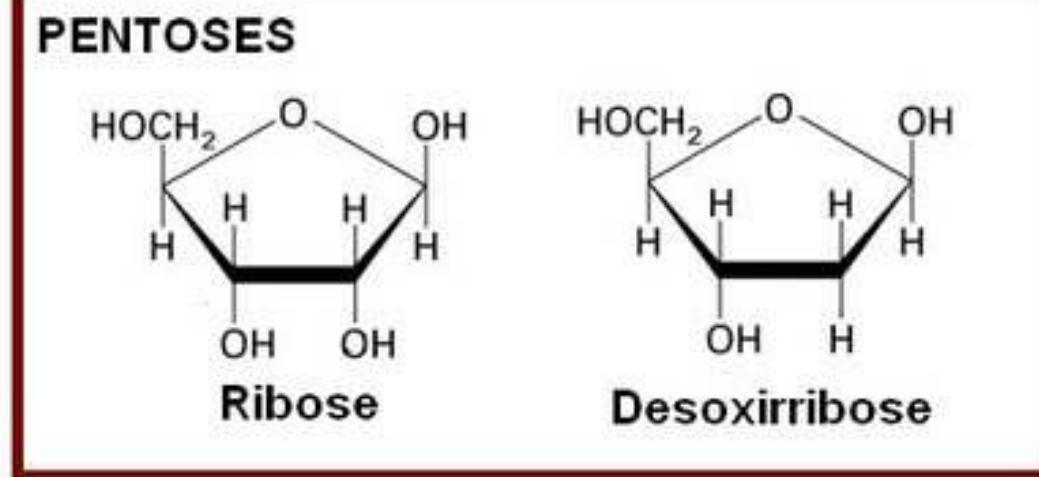


Ilustração disponível em http://bioblogbiologia.blogspot.com/2009_10_01_archive.html

Estrutura química do DNA

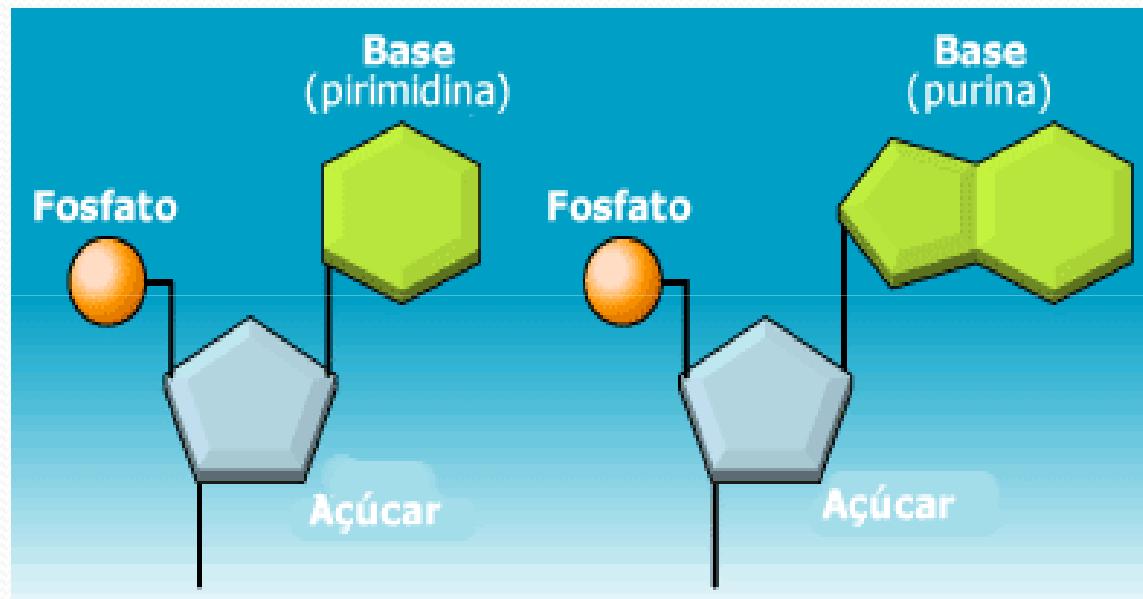
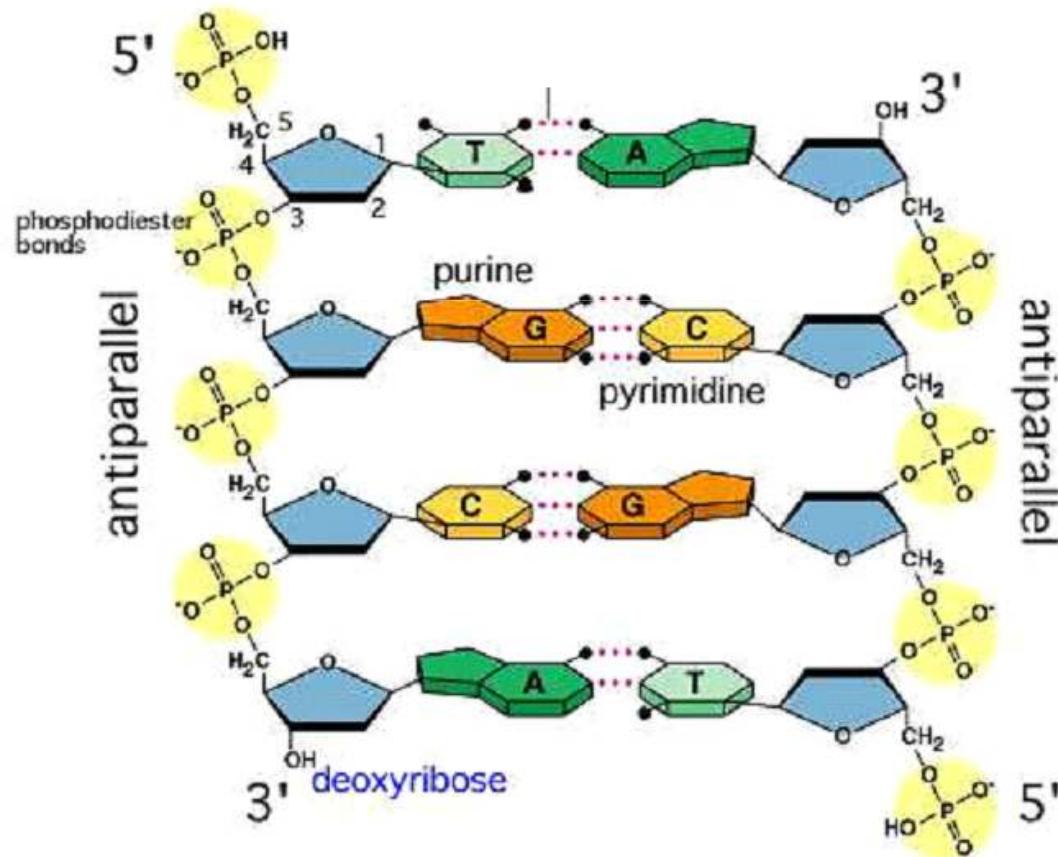


Ilustração disponível em <http://biologiatual.spaceblog.com.br/1363579/DNA/>

Estrutura química do DNA

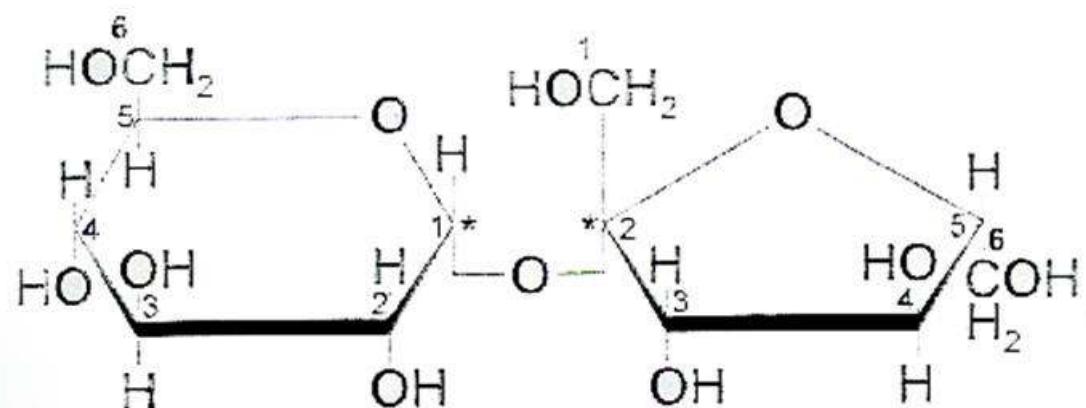


Poder redutor

- 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 - Glicopyranosil (1 \rightarrow 2) - β - D - Frutofuranose

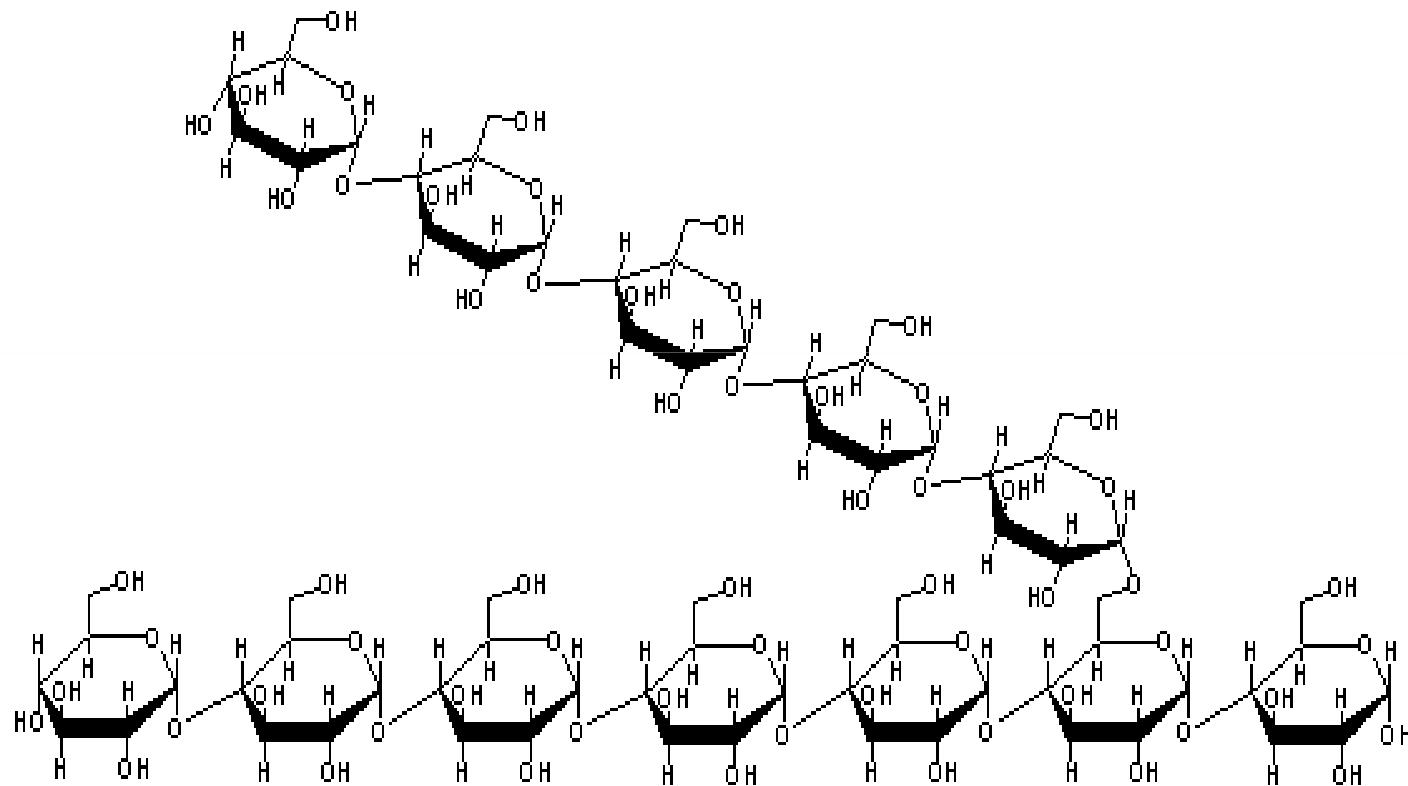
Polissacarídeos

- 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

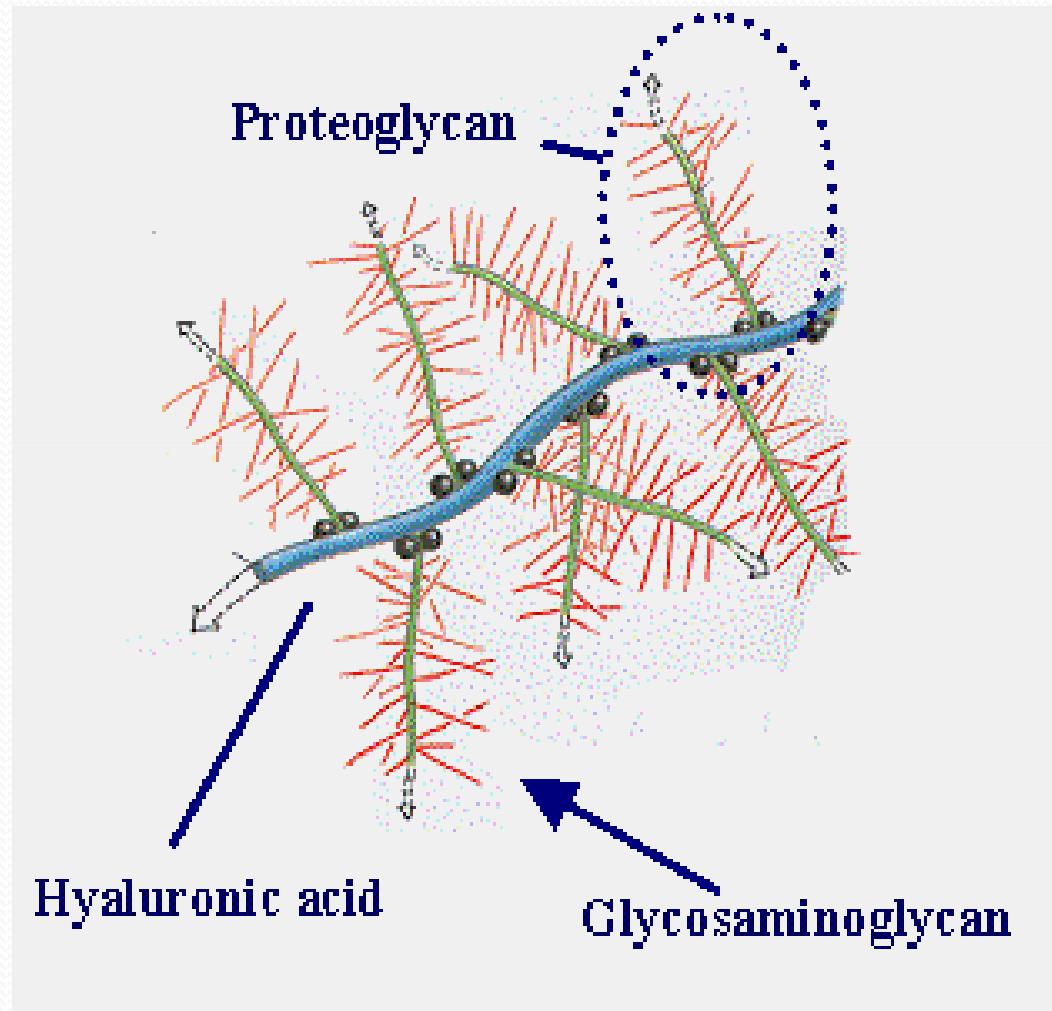
- Glicosaminoglicanos
 - Polissacarídeos lineares
 - Formados principalmente por ácido D-glicurônico, N acetilglicosamina ou N-acetilgalactosamina
 - Componentes da matriz extracelular
 - EX: hialuronato, sulfato de condroitina, etc.

Polissacarídeos - heteropolissacarídeos

- 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.



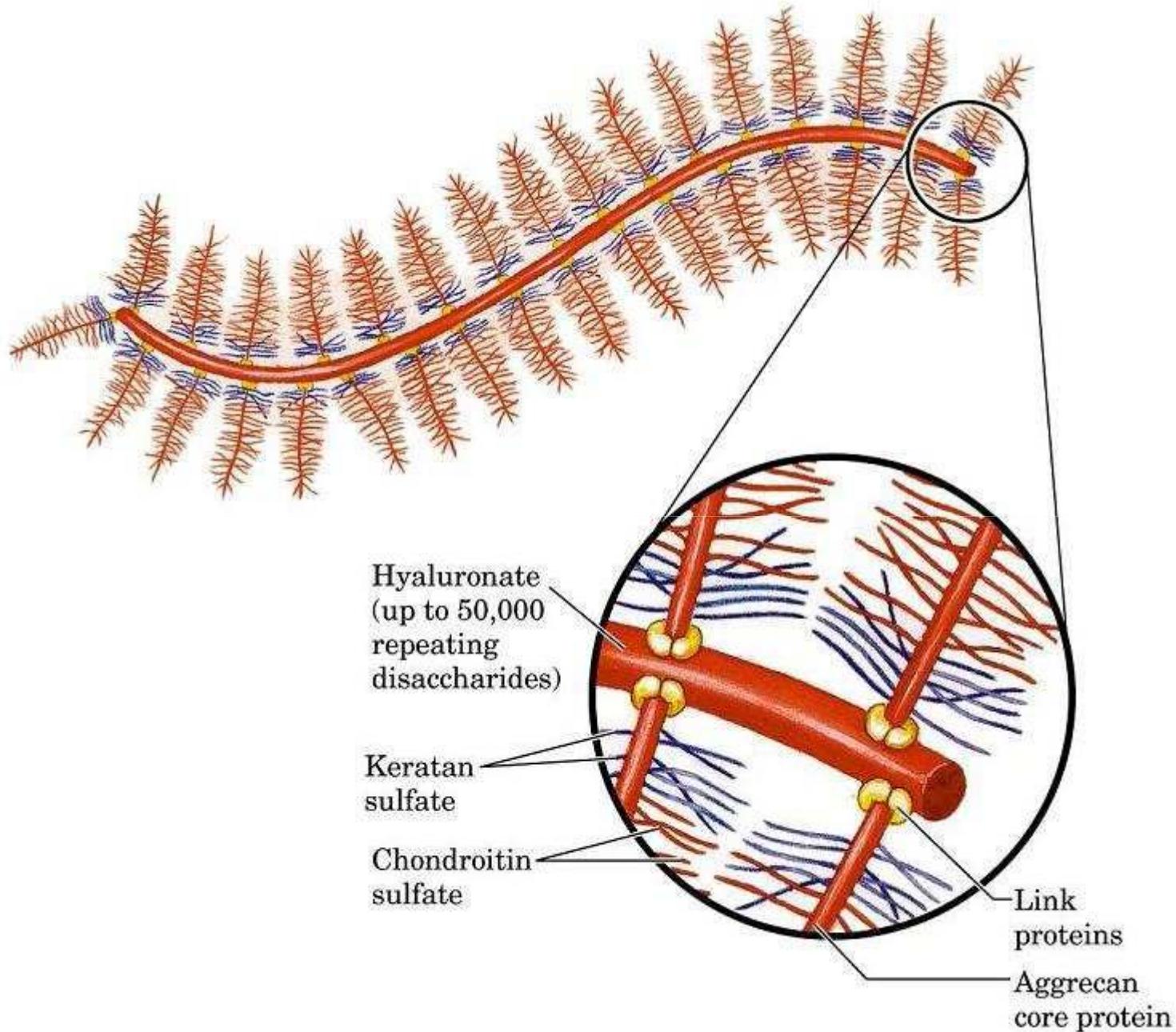
Polissacarídeos - heteropolissacarídeos

- 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. 6^a Ed.Rio do Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
- <http://www.scielo.br/pdf/aob/v13n5/ao5v13n5.pdf>
- <http://www.embrafarma.com.br/produtos/CondroitinaSulfato.pdf>
- http://www.ibb.unesp.br/departamentos/Morfologia/material_idiatico/Profa_Patricia/Aula_cartilagem_09.pdf