

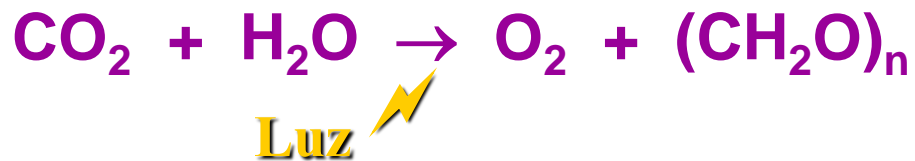
Carboidratos:

estrutura e função

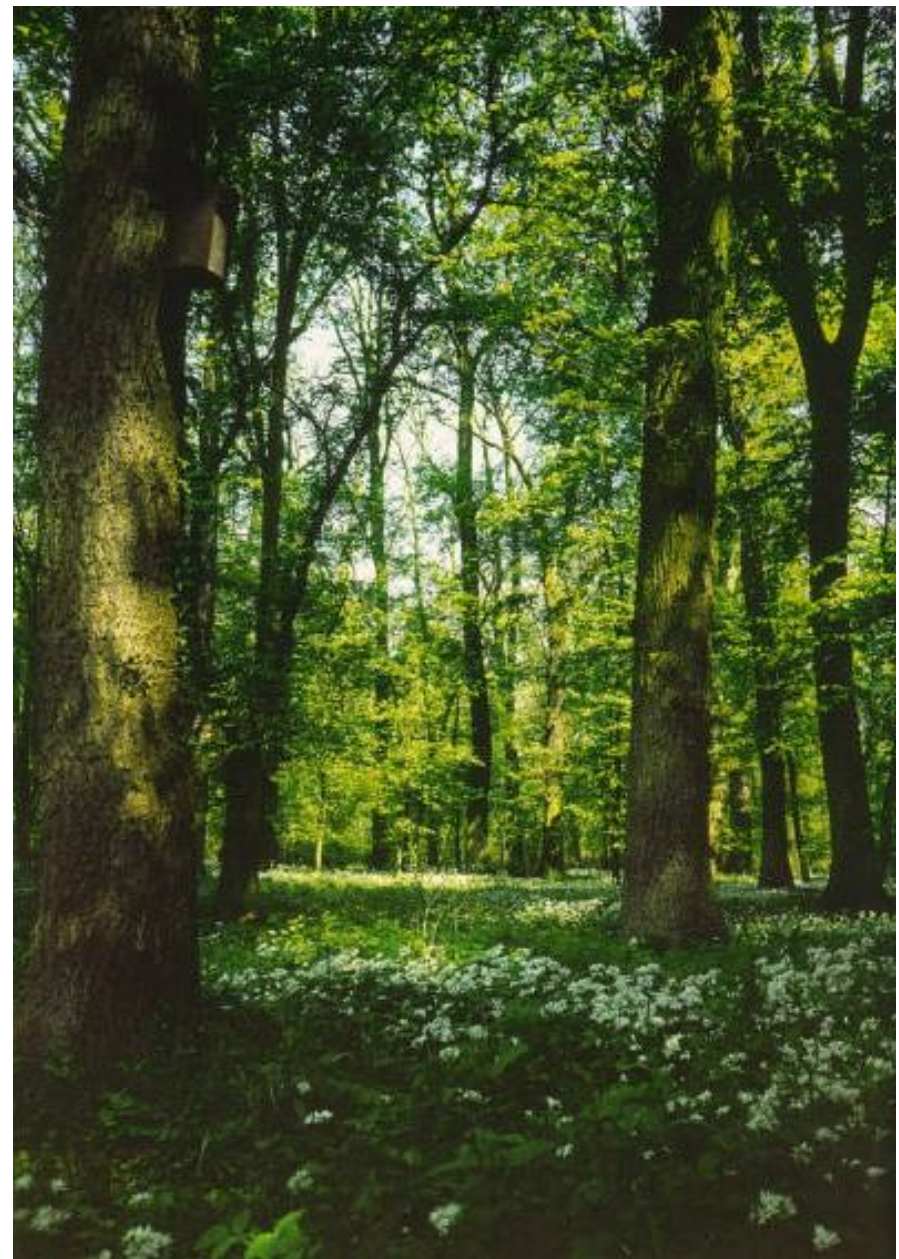


Biomoléculas mais abundantes Terra

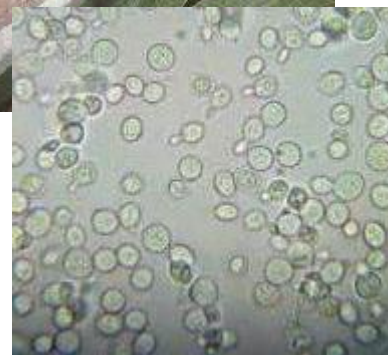
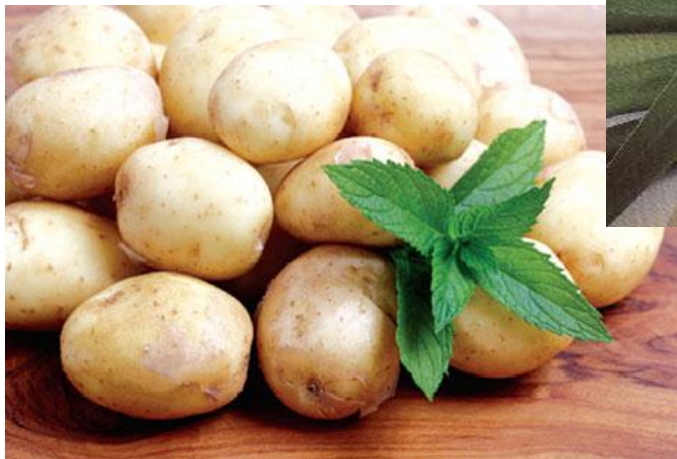
A cada ano mais de 100 bilhões de toneladas de CO_2 e H_2O são transformados em carboidratos pelo processo fotossintético



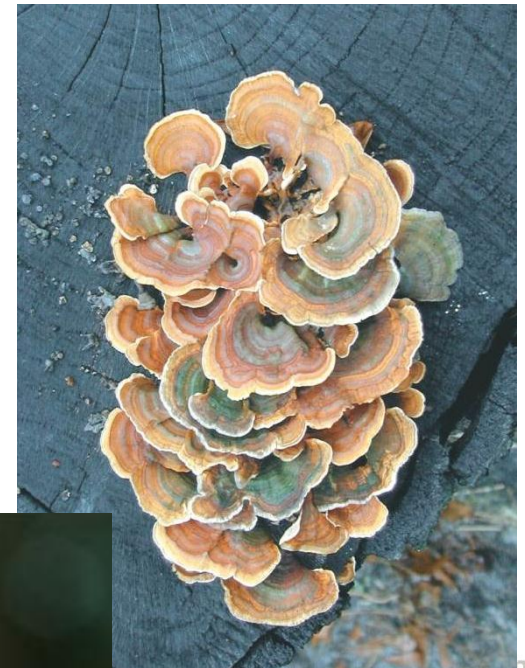
Moléculas com formula geral $(\text{CH}_2\text{O})_n$



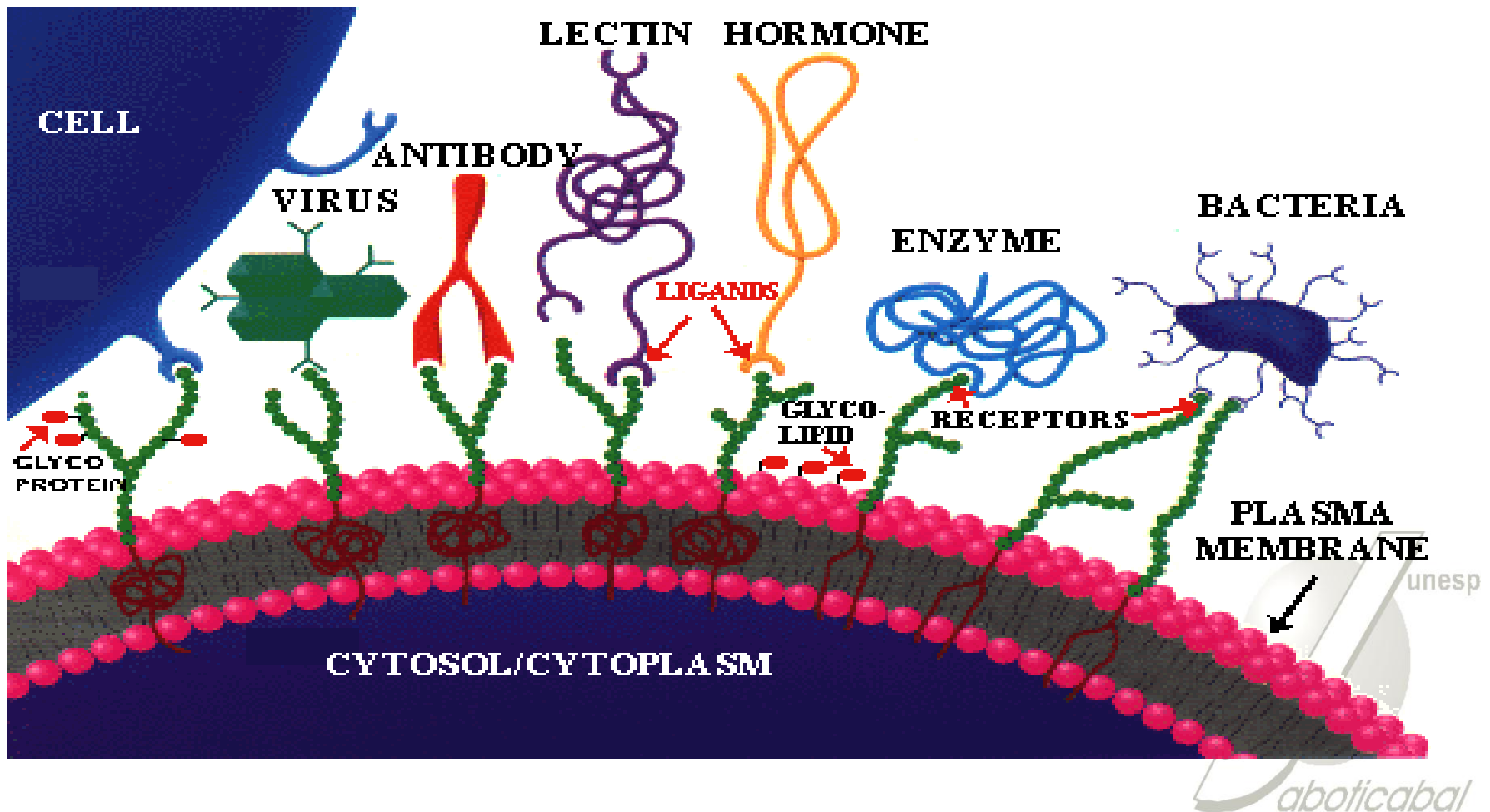
■ Fonte de energia (amido e açúcar comum) base da dieta na maior parte dos organismos do mundo, a oxidação dos carboidratos é uma das principais vias fornecedora de energia nas células não-fotossintéticas



■ **Estrutural** – polímeros insolúveis de carboidratos participam como elementos estruturais e de proteção da parede celular de bactérias, fungos e vegetais, exoesqueleto insetos e do material de coesão entre as células animais.



■ Sinais – conjugados a proteínas e lipídeos podem funcionar como sinais que determinam a localização ou destino metabólico de muitas moléculas



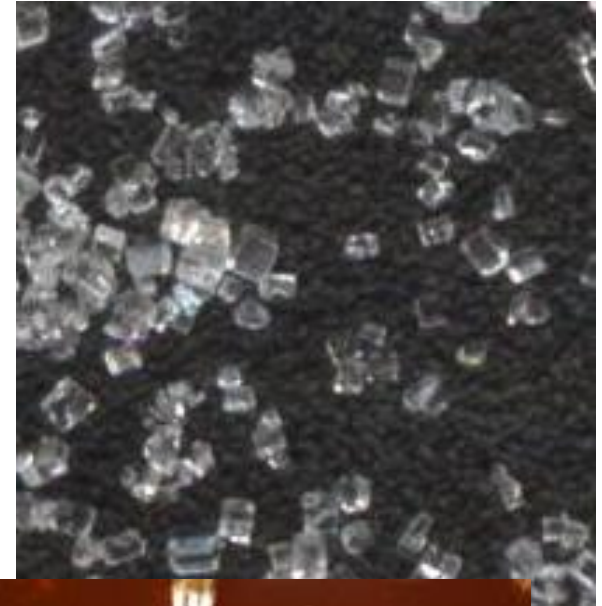
Classificação de acordo com o número de unidades

- ▶ Monossacarídeos – unidades mais simples (glicose, frutose, ribose ...)
- ▶ Oligossacarídeos – cadeias pequenas de monossacarídeos (2 a 20 unidades) unidos por ligação glicosídica - (di, tri, tetrassacarídeo)
- ▶ Polissacarídeos – polímero com mais que 20 unidades ligadas por ligações glicosídicas formando cadeias lineares ou ramificadas



Monossacarídeos

- Carboidratos mais simples (unidades)
- Compostos incolores, sólidos cristalinos, solúveis em água e insolúveis em solventes não polares, maioria tem sabor adocicado

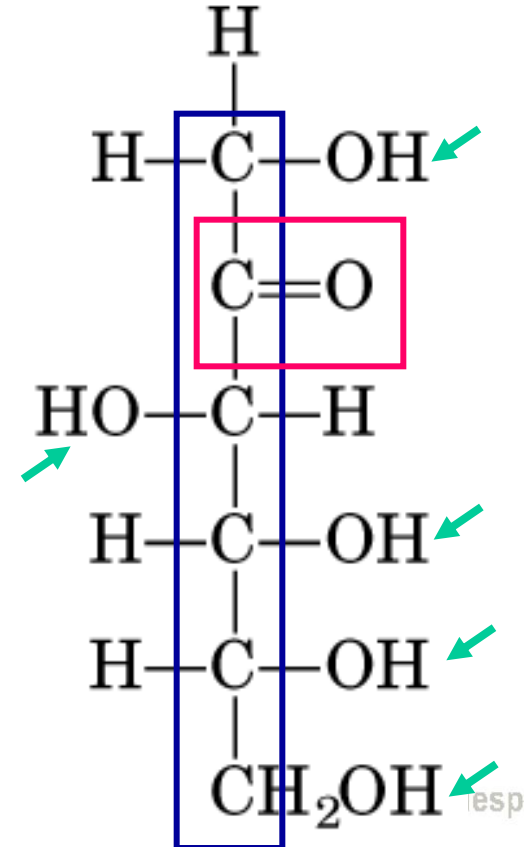
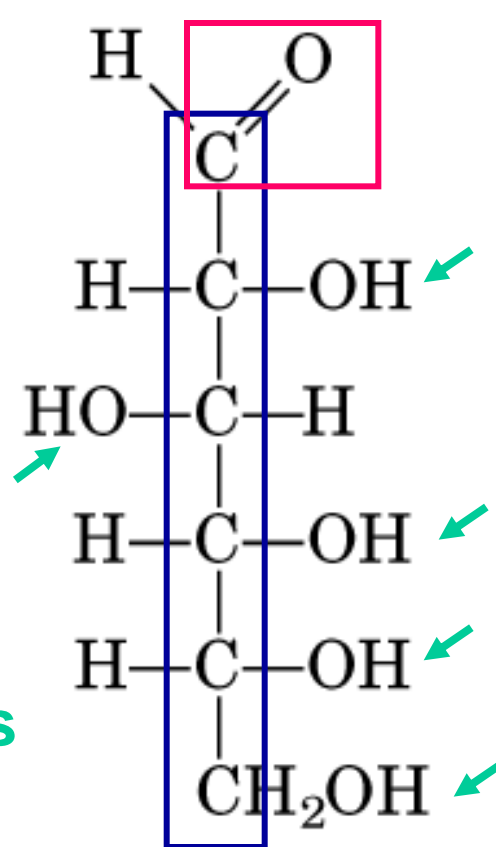


Como é a sua estrutura química????

□ Cadeia carbônica não ramificada, com os átomos de carbono unidos por ligações covalentes simples

□ Um dos carbonos é ligado por dupla ligação a um oxigênio (carbonila) formando um aldeído ou uma cetona

□ Cada um dos outros carbonos possuem uma hidroxila



Duas famílias de monossacarídeos - Aldoses e Cetoses



Monossacarídeos são caracterizados pelo número de átomos de carbono de sua cadeia

Denominação – quantidade de C + ose

Mais simples – 3 C - trioses

4C – tetroses

5C – pentoses

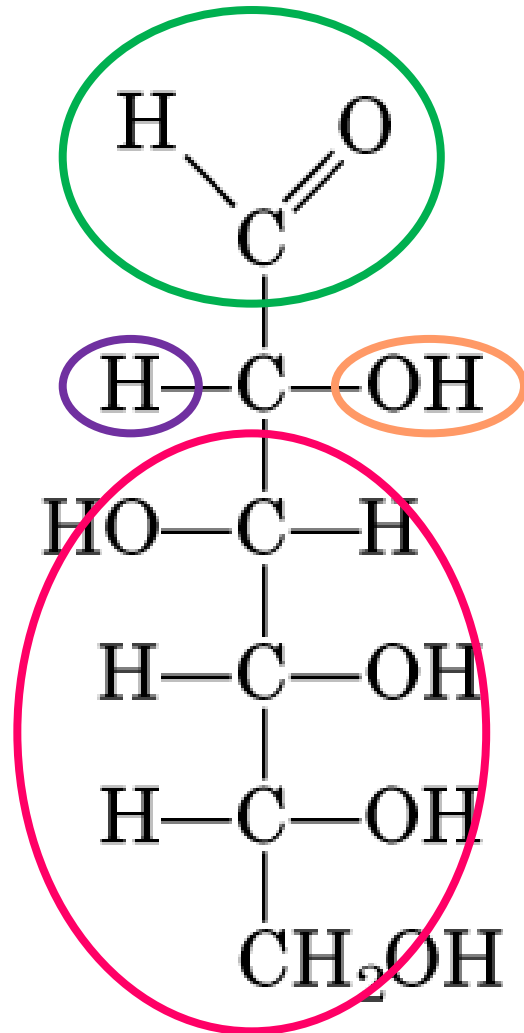
6C – hexoses

7C – heptoses

Além disso,.....



O que se observa nos átomos de C onde as hidroxilas estão ligadas????



Os átomos de carbono onde as hidroxilas estão ligadas são centros quirais – possuem 4 ligantes diferentes

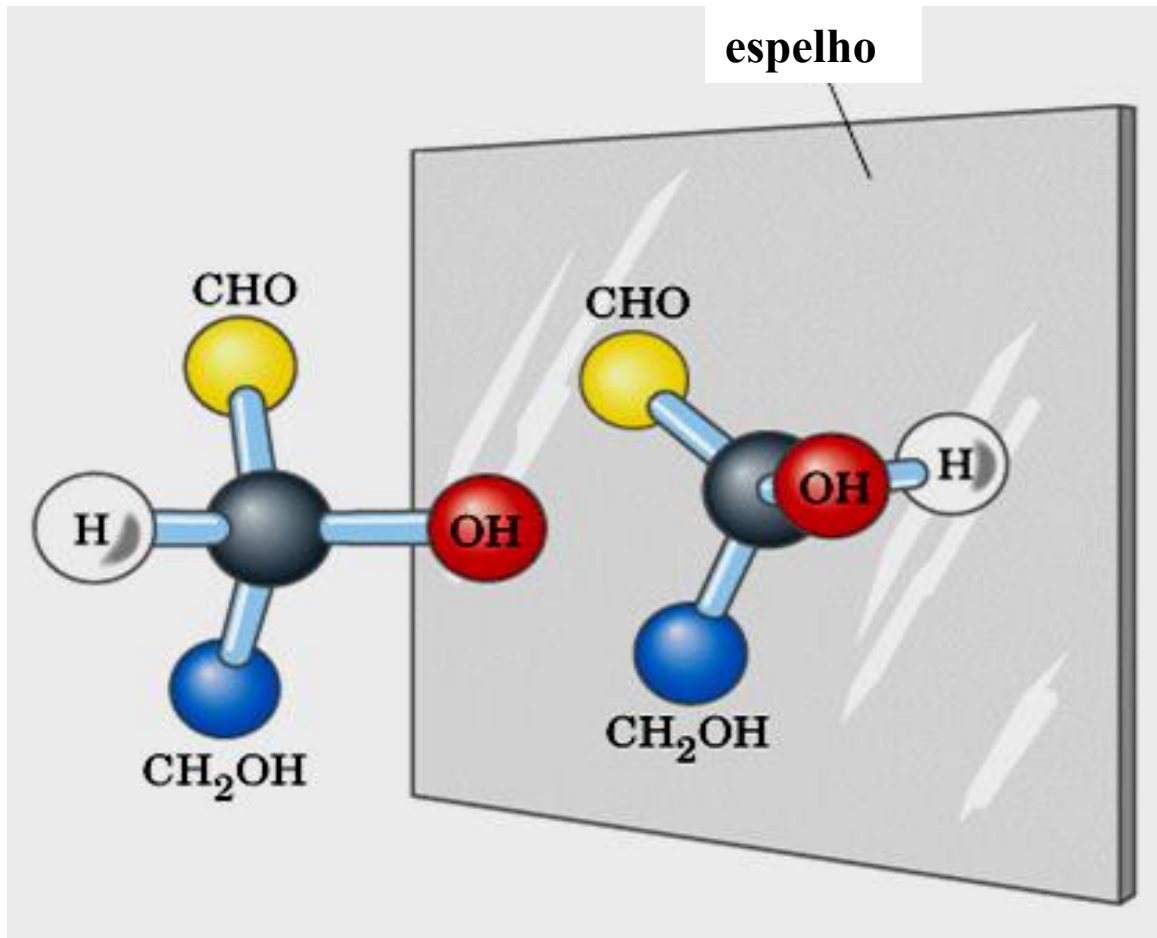
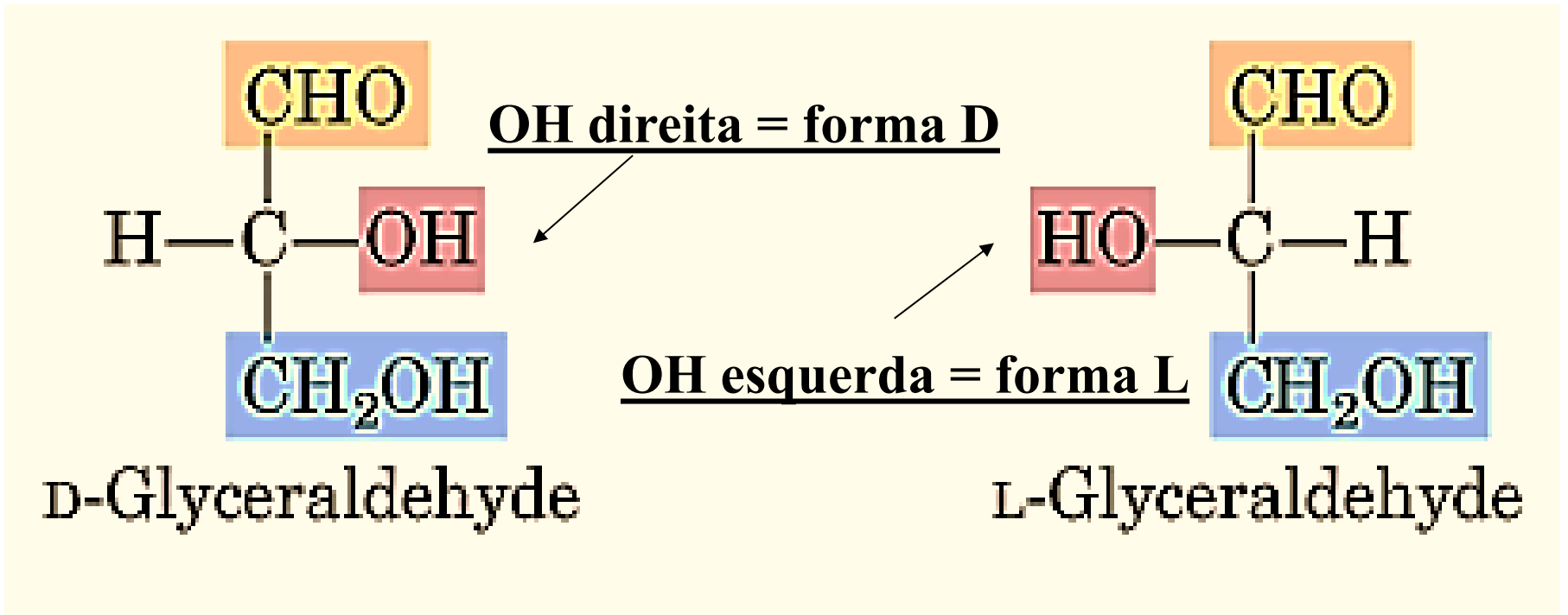


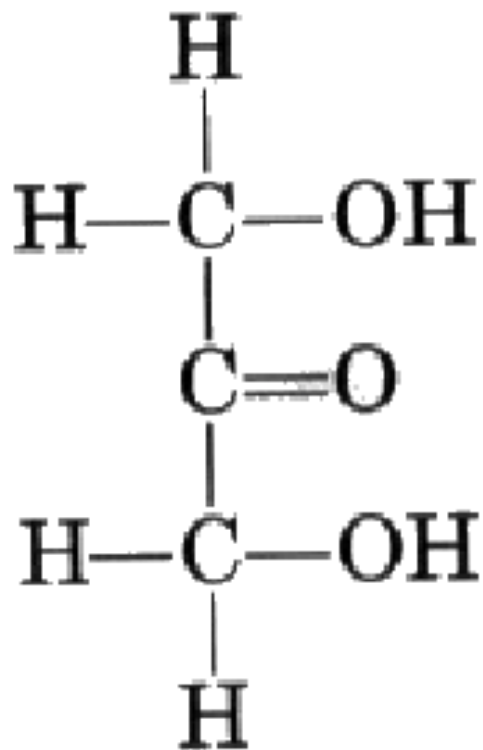
Imagem especular não pode ser sobreposta à molécula ∴ os monossacarídeos tem isômeros

Monossacarídeos podem existir com duas formas isoméricas opticamente ativas – D e L



Nos seres vivos a forma dos principais açúcares é a D

Que forma da dihidroxicetona é essa?



Cetose com 3 carbonos

Ela tem carbono quiral?

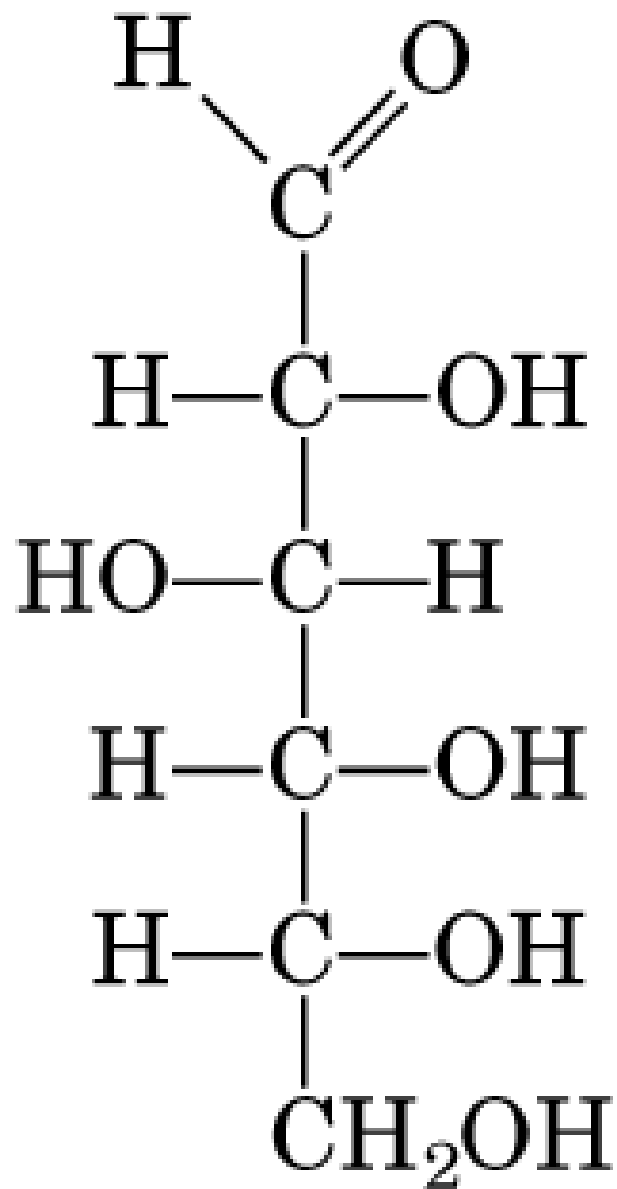
Quantas formas isoméricas
essa molécula tem?



Aldohexose

Que isômero é esse?

D ou L ?



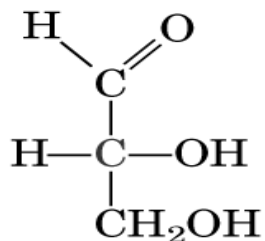
Cada monossacarídeo pode ter mais que um isômero quando tem mais que um centro quiral

n centros quirais $\Rightarrow 2^n$ isômeros

D ou L determinado pela posição da OH do átomo de carbono mais distante da carbonila (aldeído ou cetona)

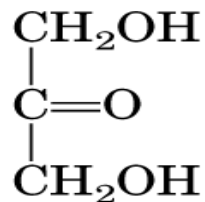


**Three carbons
Aldose**



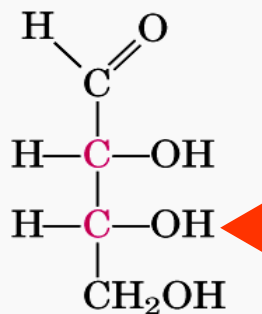
D-Glyceraldehyde

**Three carbons
Cetose**

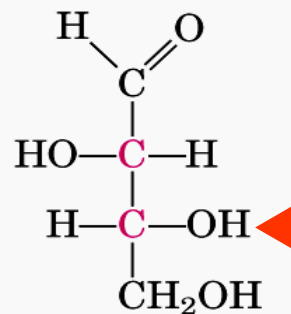


Dihydroxyacetone

**Four carbons
Aldose**

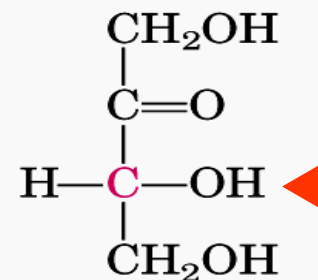


D-Erythrose



D-Threose

**Four carbons
Cetose**

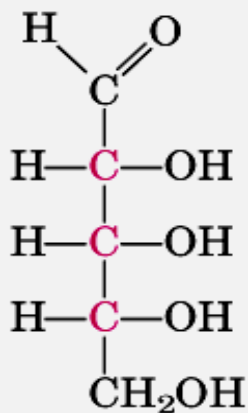


D-Erythrulose

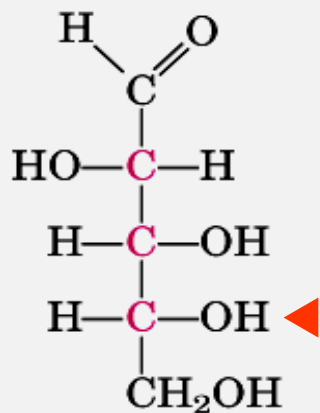
sp

7/

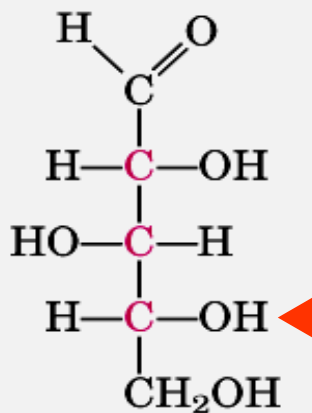
Five carbons



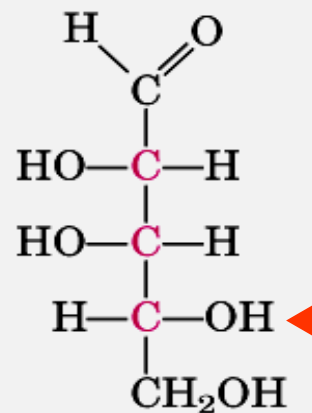
D-Ribose



D-Arabinose



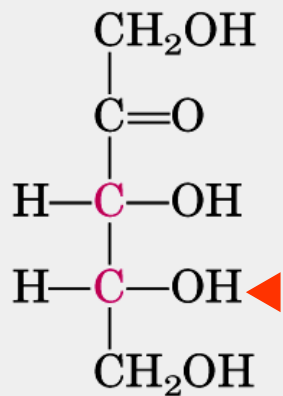
D-Xylose



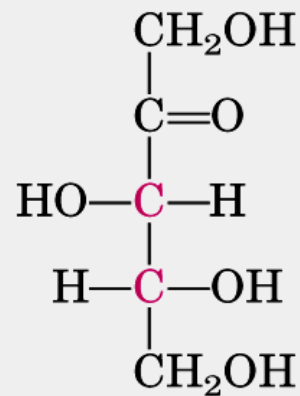
D-Lyxose

Aldose

Five carbons



D-Ribulose

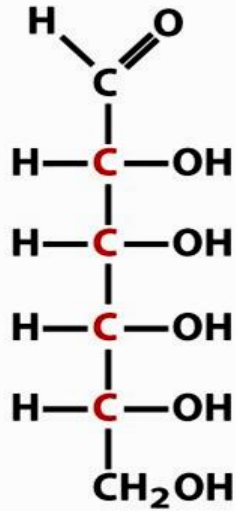


D-Xylulose

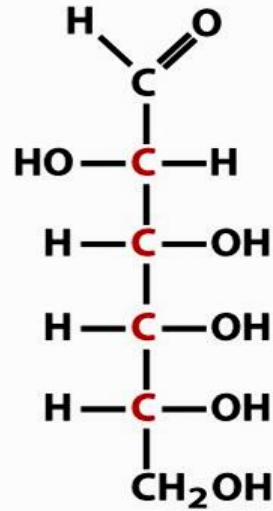
Cetose



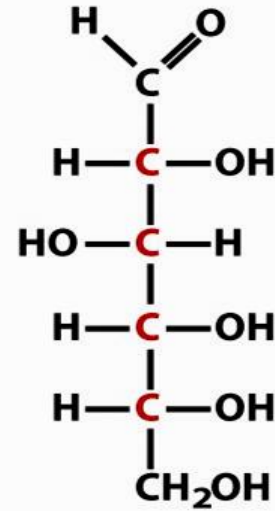
Six carbons Aldose



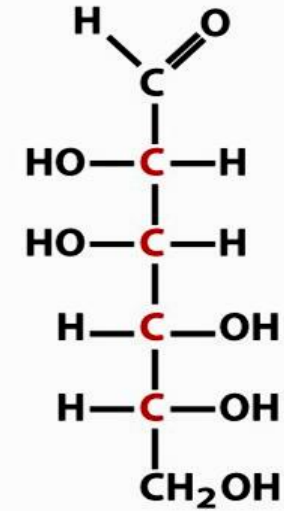
D-Allose



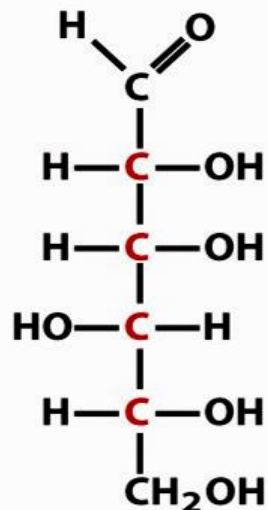
D-Altrose



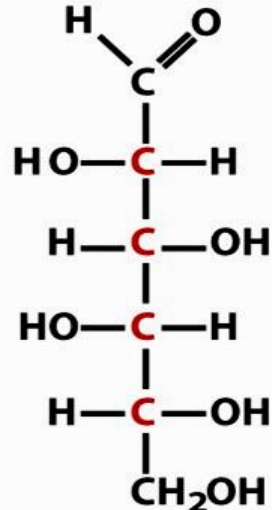
D-Glucose



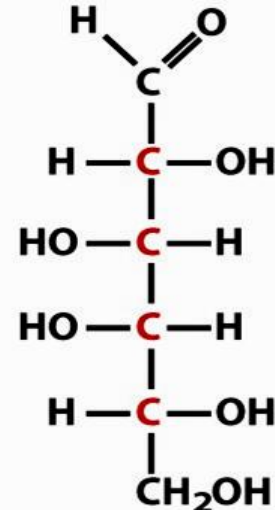
D-Mannose



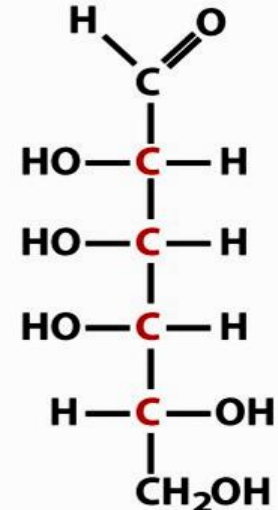
D-Gulose



D-Idose

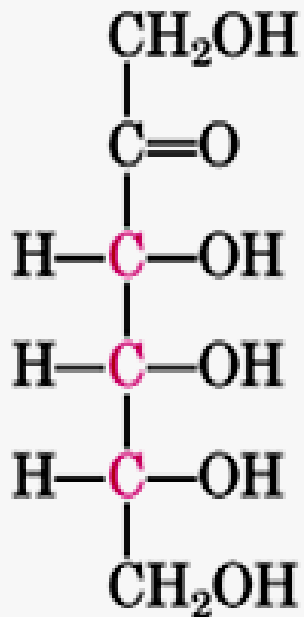


D-Galactose

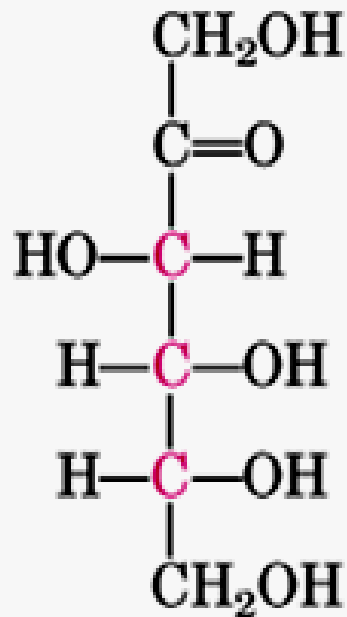


D-Talose

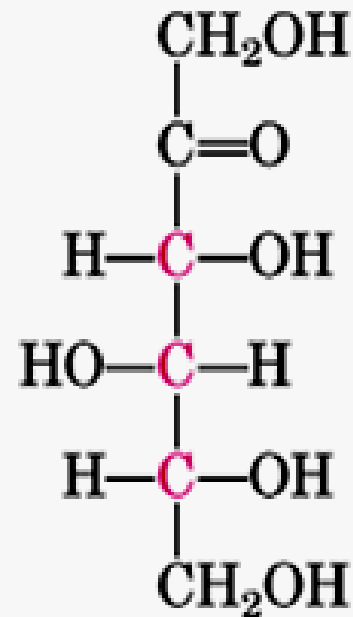
Six carbons Cetose



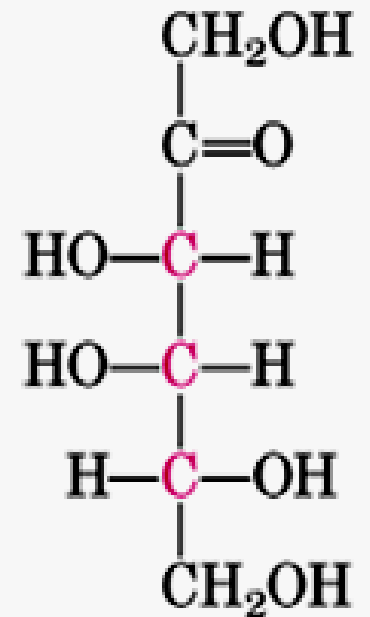
D-**Psicose**



D-**Fructose**



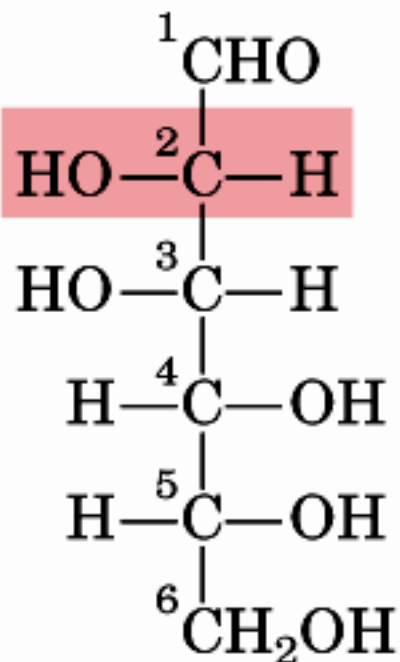
D-**Sorbose**



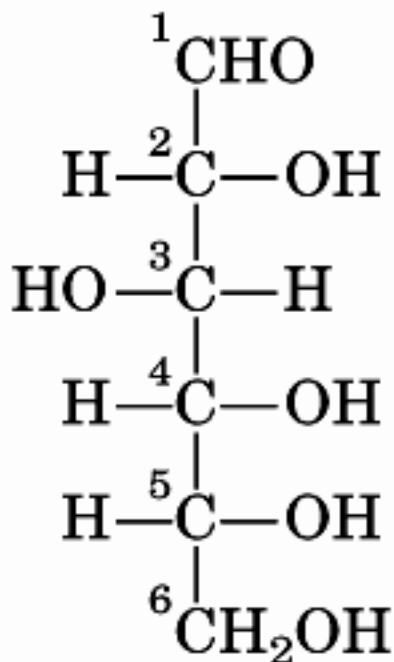
D-**Tagatose**



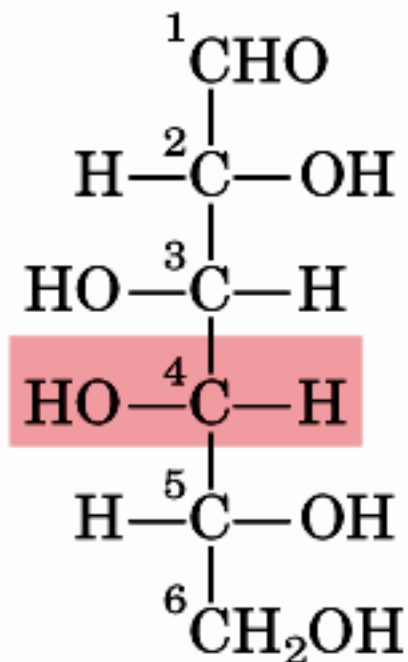
Dentre os diferentes isômeros existem moléculas com apenas 1 carbono com configuração diferente



D-Mannose
(epimer at C-2)



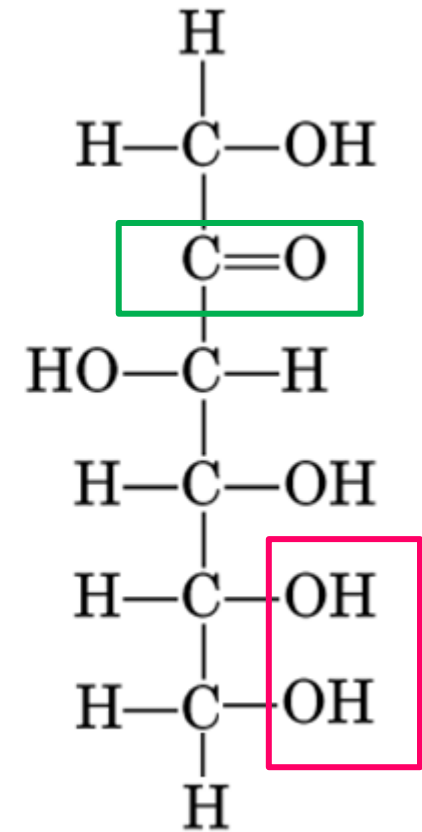
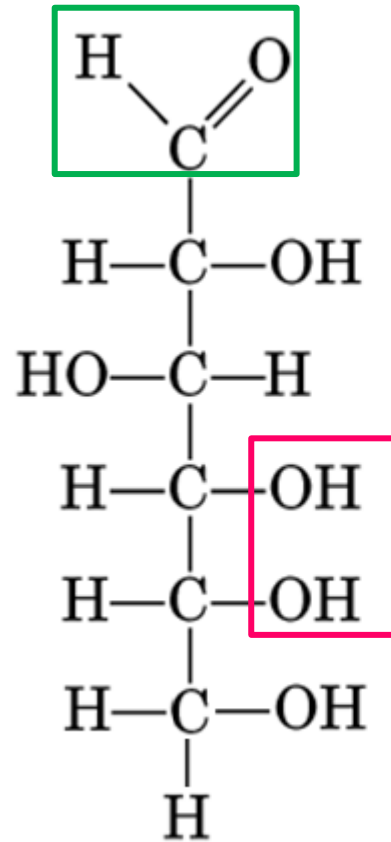
D-Glucose



D-Galactose
(epimer at C-4)

Epímeros

Monossacarídeos possuem grupos cetona / aldeído e hidroxilas, esses grupos podem reagir dentro da molécula

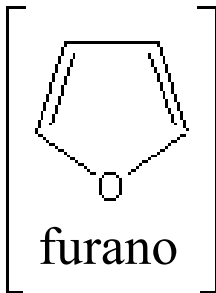
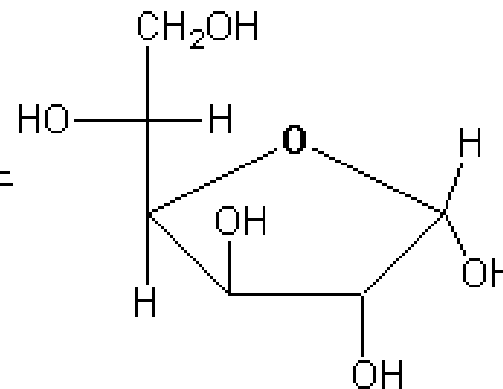
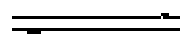
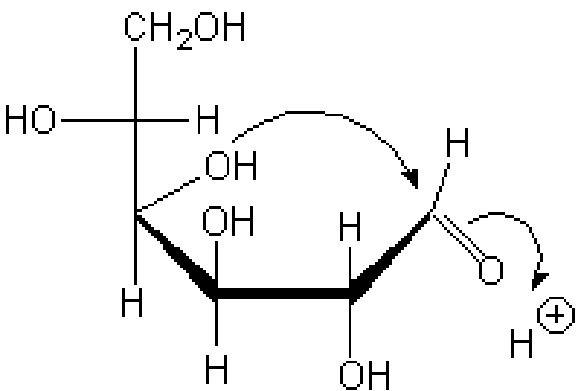
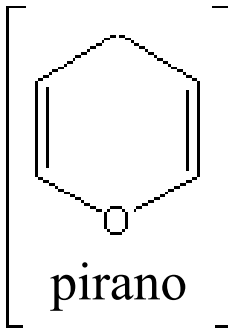
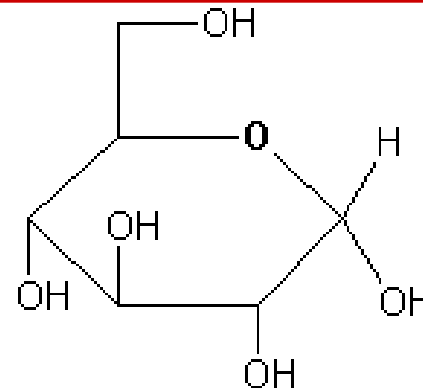
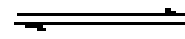
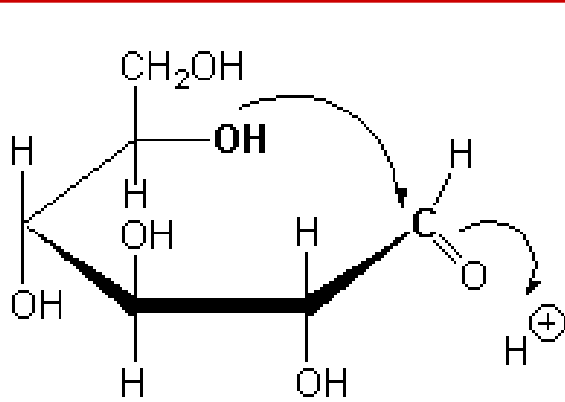


Aldotetroses e os carboidratos com cinco ou mais carbonos em solução aquosa existem em uma forma cíclica decorrente da reação entre

C1 (Aldeído) ou C2(cetona) reagem com a hidroxila do C4, C5 ou C6



– origina formas cíclicas diferentes de moléculas –
anéis com 5 ou 6 vértices (furano ou pirano)

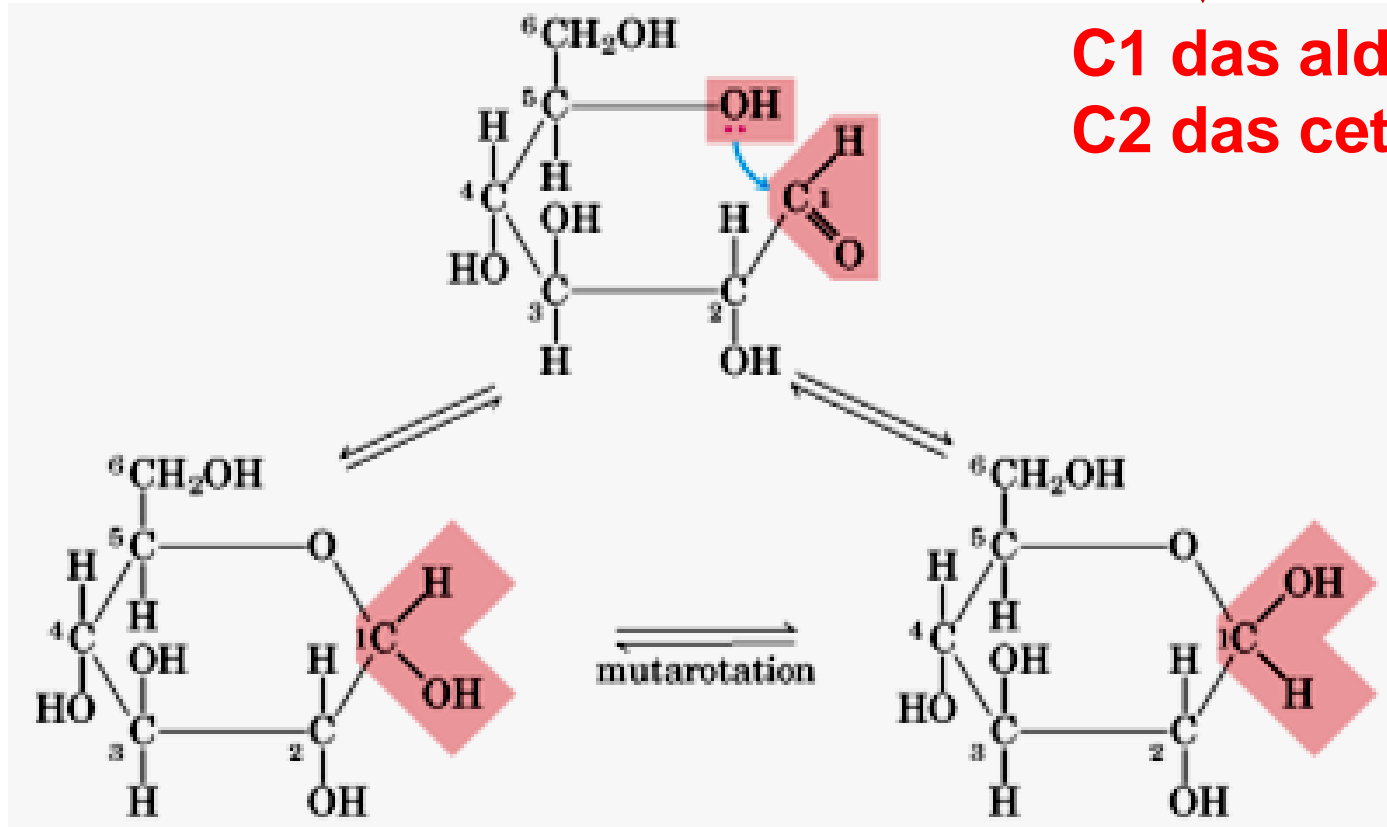


Nomeadas de piranose ou furanose

Após a formação da estrutura cíclica aparece na molécula um novo C assimétrico (C da carbonila ou C anomérico)

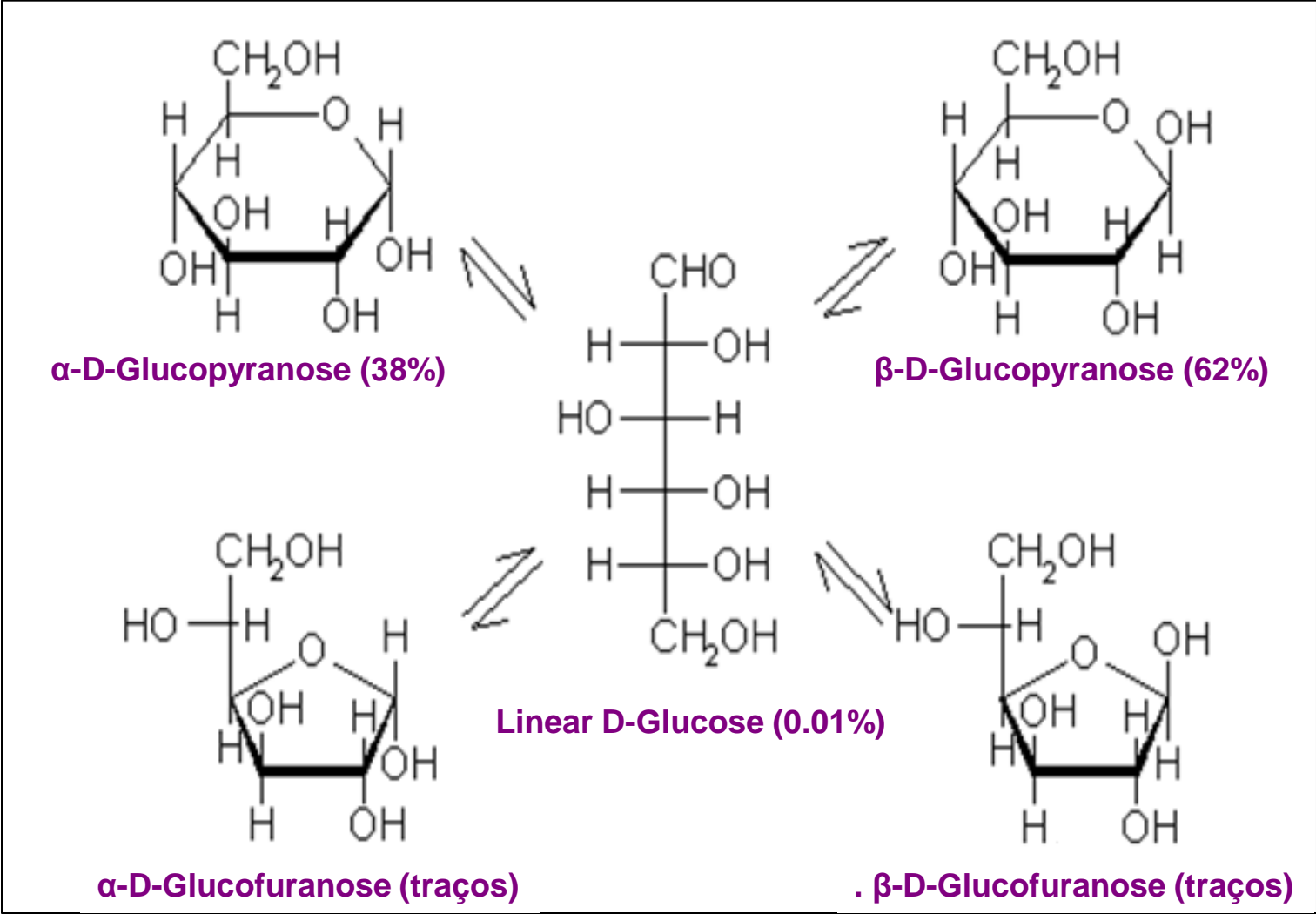


C1 das aldoses
C2 das cetoses



Formação de dois isômeros que diferem apenas na configuração do C envolvido na reação - formas α e β - formas anoméricas

Formas anoméricas ficam em equilíbrio na solução e a fração da molécula na forma aberta é muito pequena



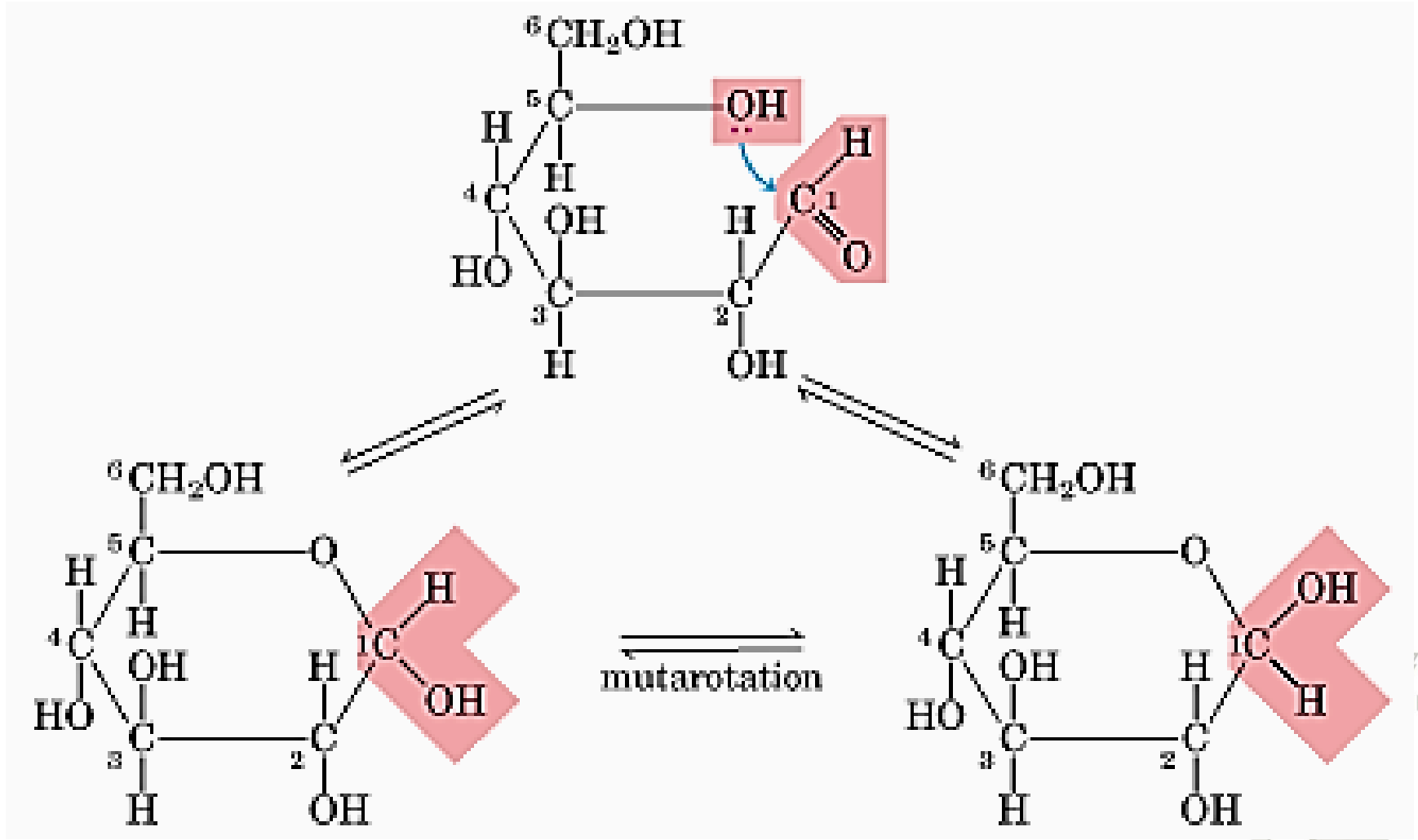
**Duas reações são importantes
com relação aos monossacarídeos**

Reação de redução - quali e quantitativa

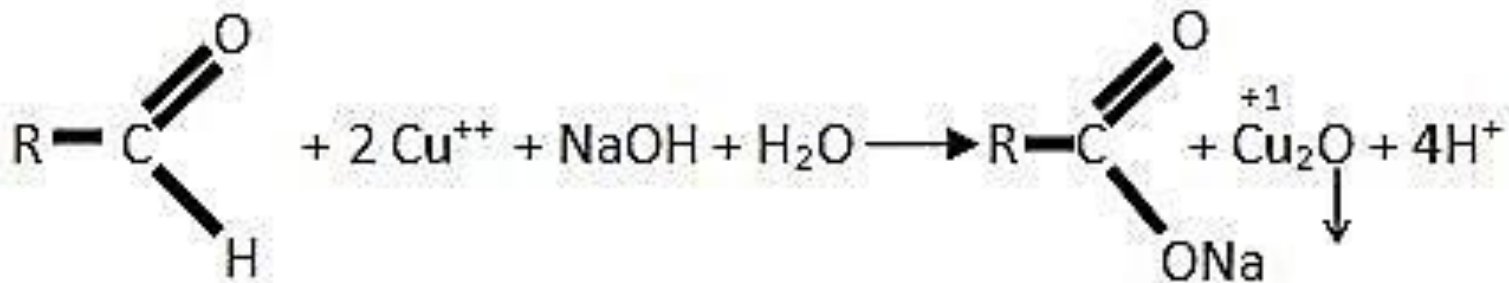
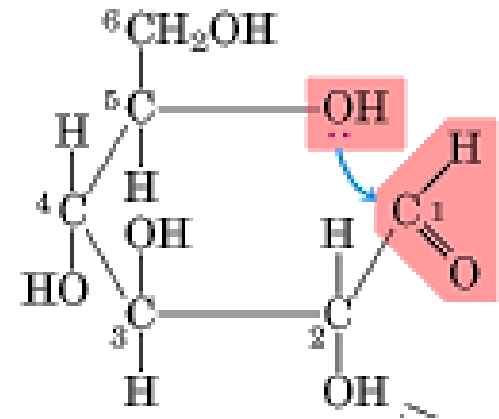
Reação glicosídica - polimerização



Os monossacarídeos em solução ficam alternando suas formas anoméricas (mutarrotação).

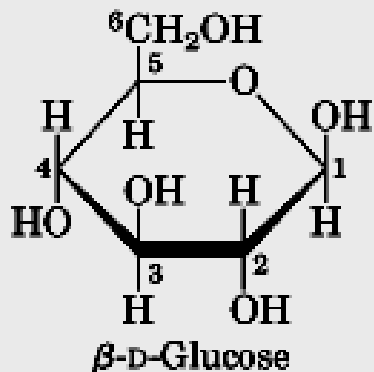


Moléculas com o carbono anomérico livre (forma aberta) apresentam poder redutor (em meio alcalino a quente) sobre o íons de cobre, a prata, o ferro e/ou outras substâncias, produzindo complexos coloridos, ou precipitados que podem ser quantificados

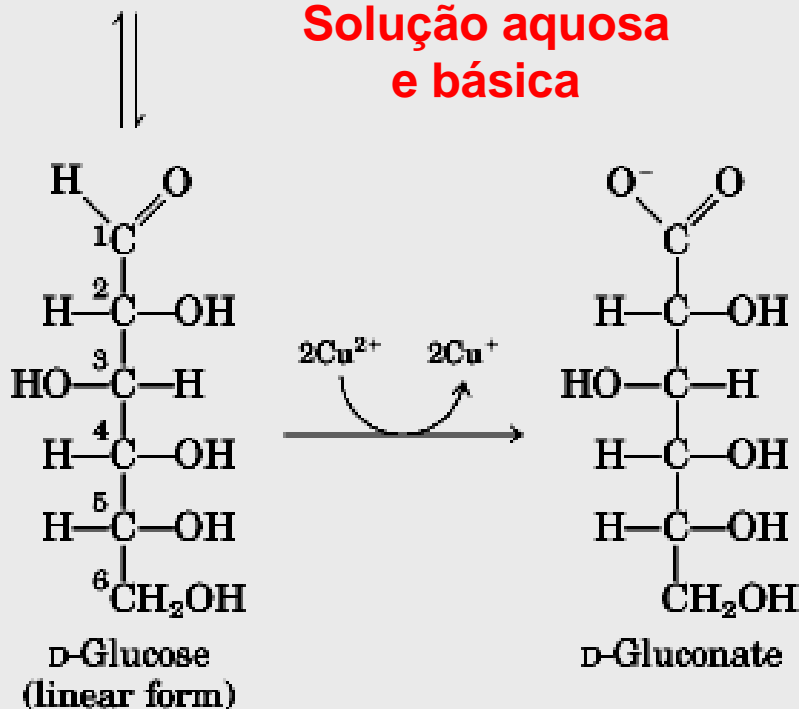


Alguns açúcares são agentes redutores

Alguns açúcares são agentes redutores



Solução aquosa
e básica

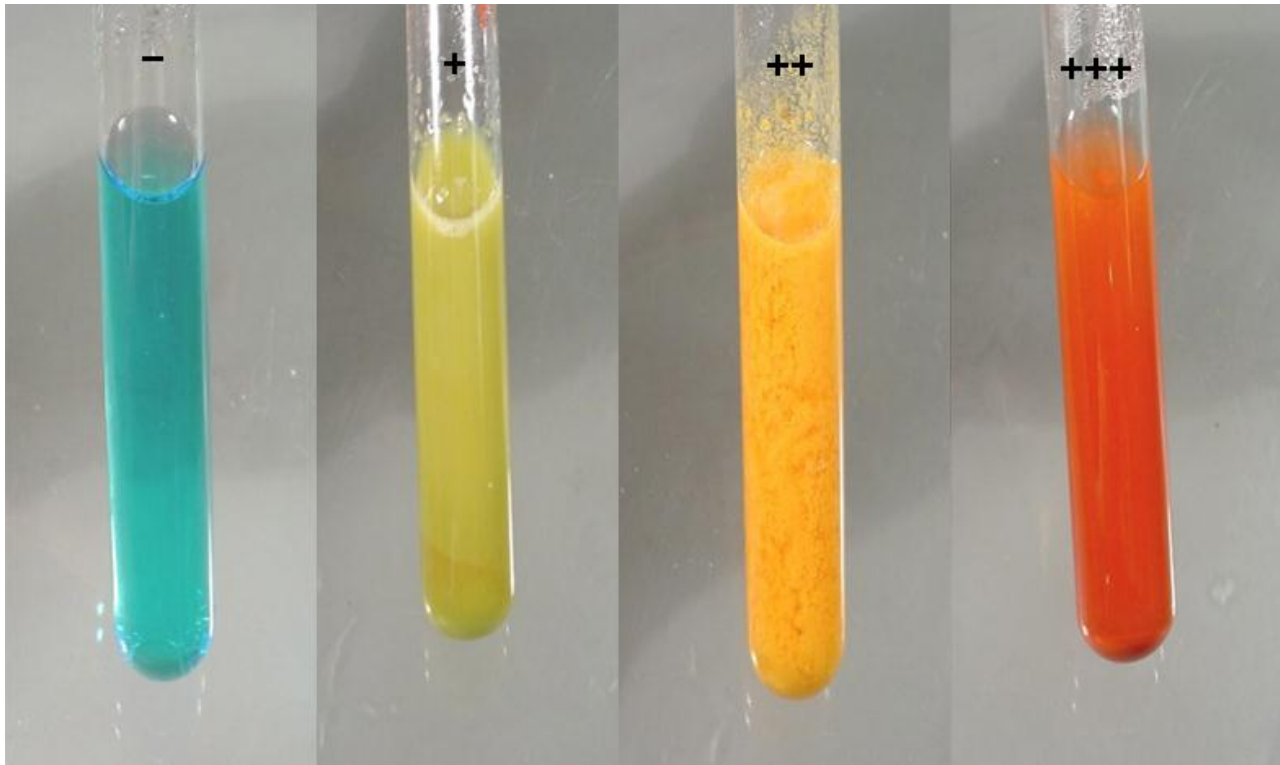


A oxidação do C anomérico da glicose é a base da reação de Fehling e Benedict: o íon cuproso (Cu^+) produzido em condições alcalinas forma o óxido cuproso que é um ppt vermelho.

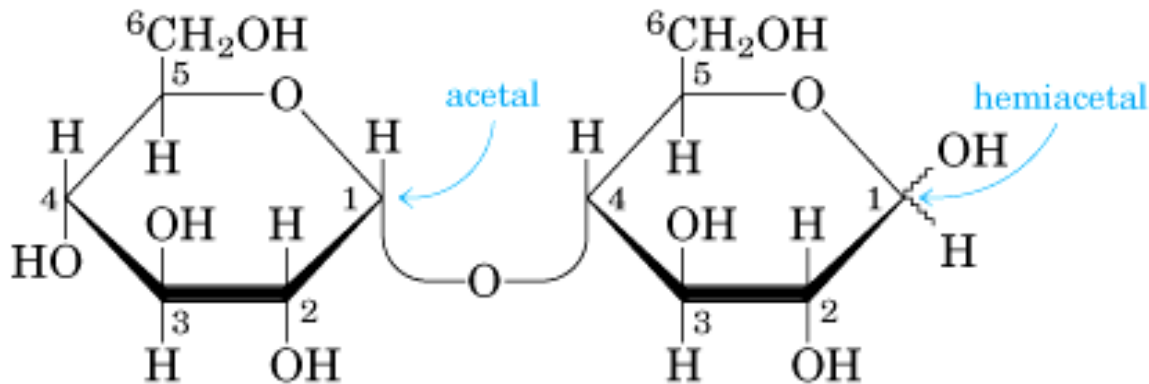
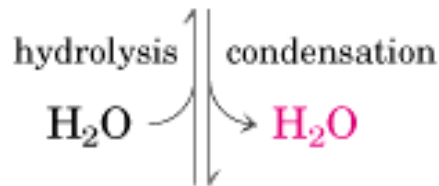
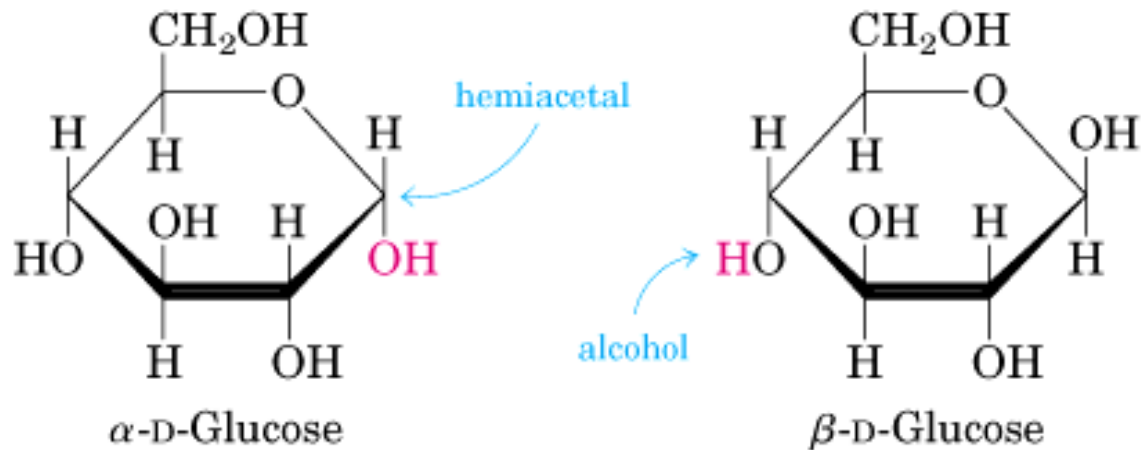
Na forma cíclica o C-1 da glicose não pode ser oxidado pelo Cu^{2+} .

Entretanto, a forma aberta que está em equilíbrio com a forma em anel pode ser oxidada.

Diferentes concentrações de açúcar redutor podem dar colorações diferentes (mistura de cores)



Reação glicosídica



Grupo hidroxila de um monossacarídeo reage por condensação com o OH do carbono anomérico de outro monossacarídeo



Dissacarídeo
Trissacarídeo
Oligossacarídeo
Polissacarídeo

Dissacarídeos

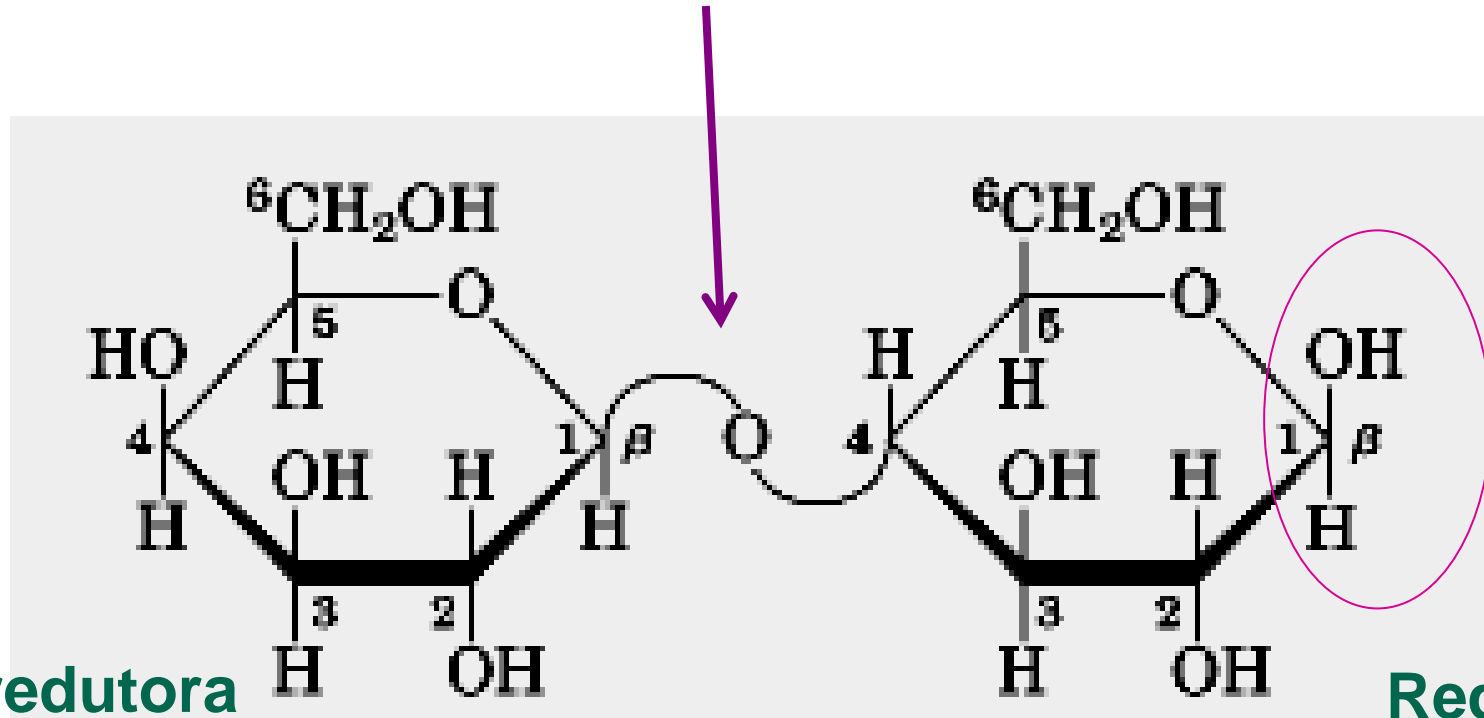
Moléculas com dois monossacarídeos ligados por uma ligação glicosídica e facilmente hidrolisáveis liberando seus componentes (transporte de açúcar)

Características podem ser aplicadas a outros oligossacarídeos/polissacarídeos (3, 4, 5 ou n monossacarídeos)

Dissacarídeos tem nomes comuns e sistemáticos (principal fonte / descrição da molécula)

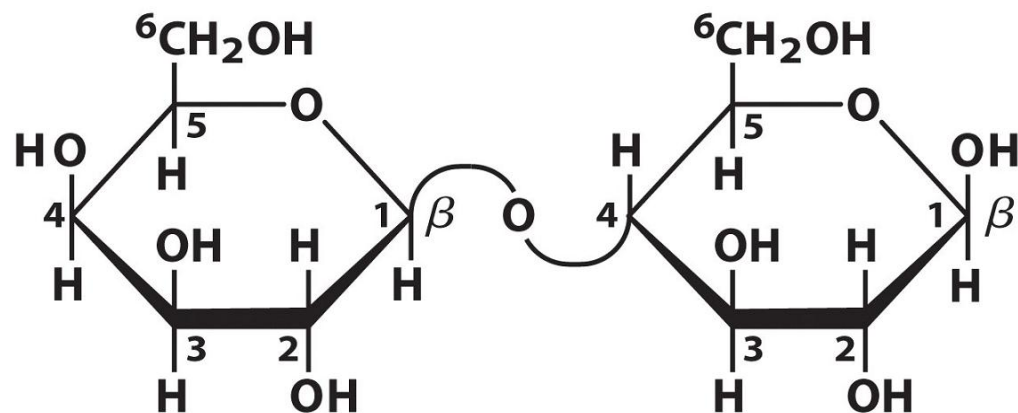


O carbono anomérico que participa de uma ligação glicosídica perde a capacidade de existir na forma linear e portanto não tem mais capacidade redutora.



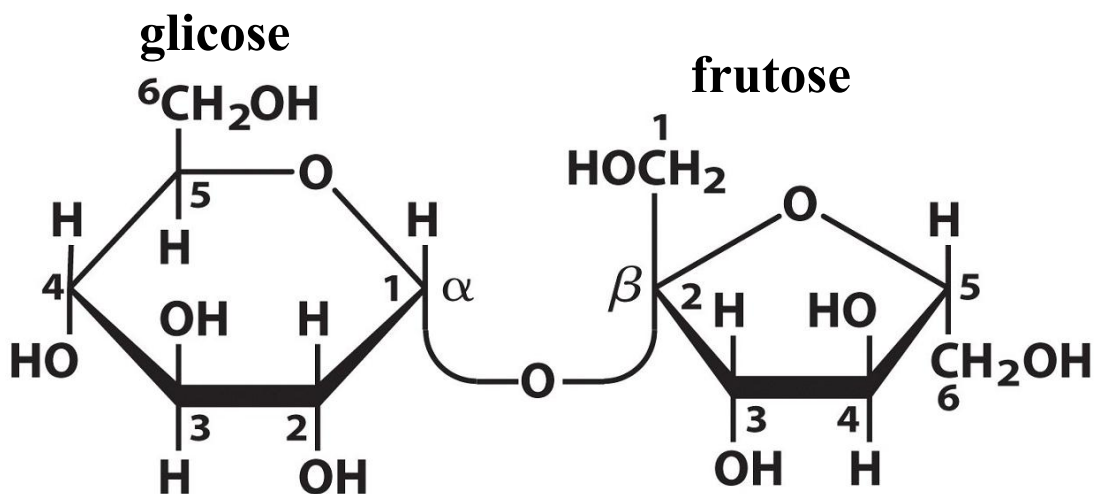
Mas a extremidade que tem o carbono anomérico livre continua sendo redutora, portanto nessas moléculas existe um terminal redutor e um não redutor.

Lactose - é o principal açúcar encontrado no leite. Não existe em vegetais e está limitada quase exclusivamente às glândulas mamárias de animais



Lactose

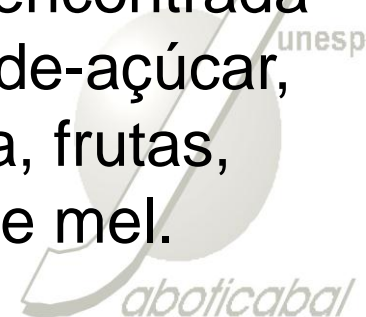
β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose
Gal(β 1 \rightarrow 4)Glc

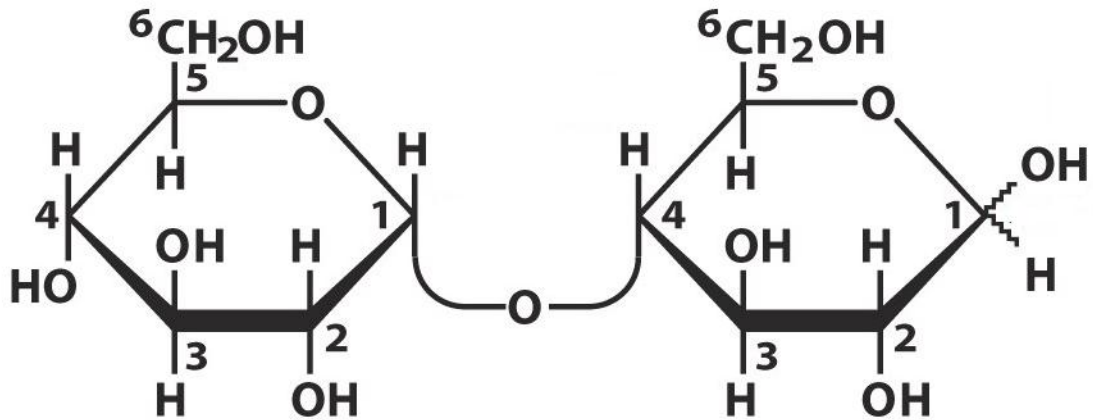


Sucrose

α -D-glucopyranosyl β -D-fructofuranoside
Glc(α 1 \leftrightarrow 2 β)Fru

Sacarose - é o açúcar de uso comum, encontrada na cana-de-açúcar, beterraba, frutas, vegetais e mel.





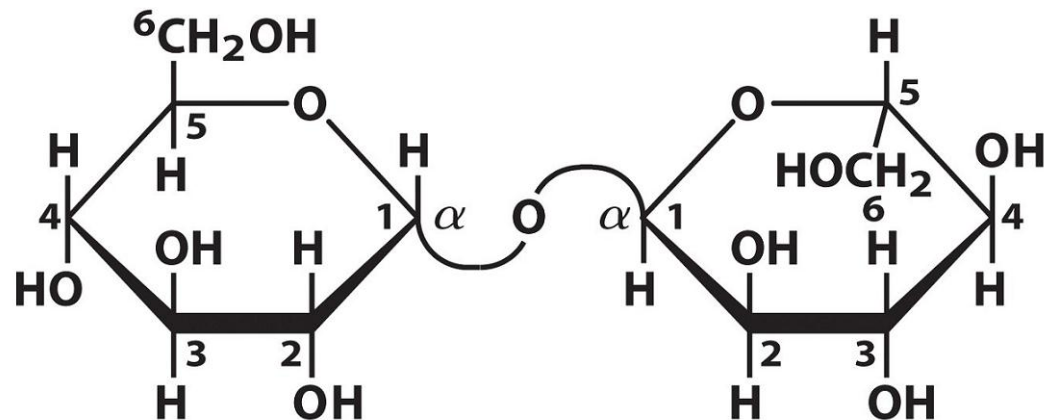
Maltose

α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose

Glc(α 1 \rightarrow 4)Glc

Maltose - Produto da degradação do amido e reserva energética dos vegetais (germinação = malte)

Trehalose - principal constituinte da hemolinfa (fluido circulante dos insetos) energético



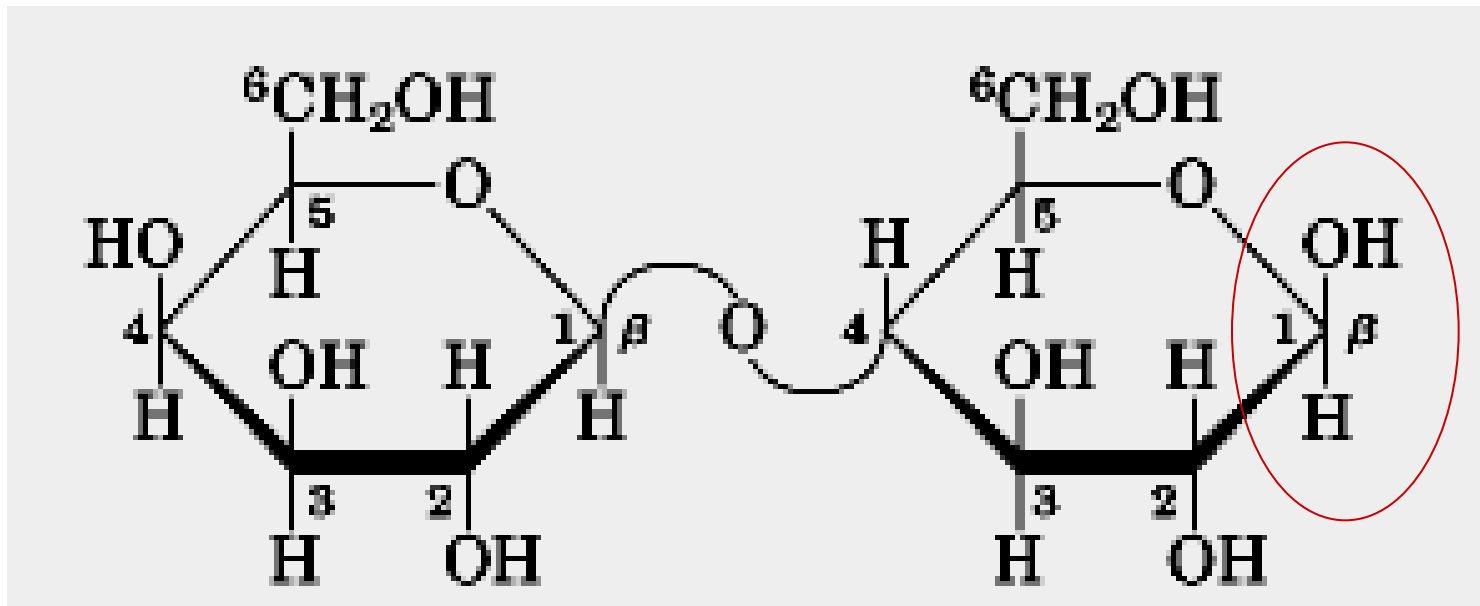
Trehalose

α -D-glucopyranosyl α -D-glucopyranoside

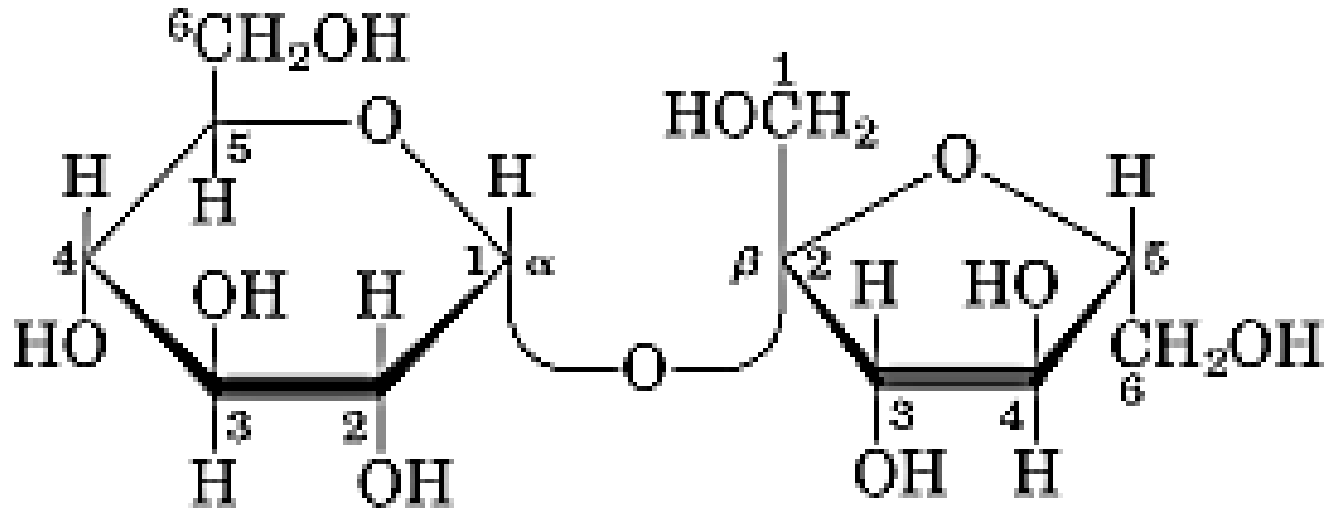
Glc(α 1 \leftrightarrow 1 α)Glc



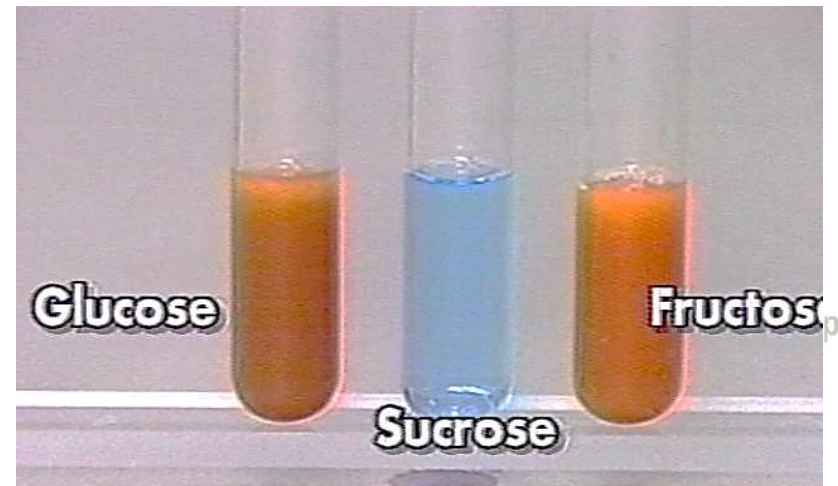
O carbono anomérico que participa de uma ligação glicosídica perde a capacidade de existir na forma linear e portanto não tem mais capacidade redutora.



Lactose – constituída de uma galactose unida pelo C anomérico ao C4 de uma glicose \therefore a lactose é um açúcar redutor, ela tem um C anomérico livre.

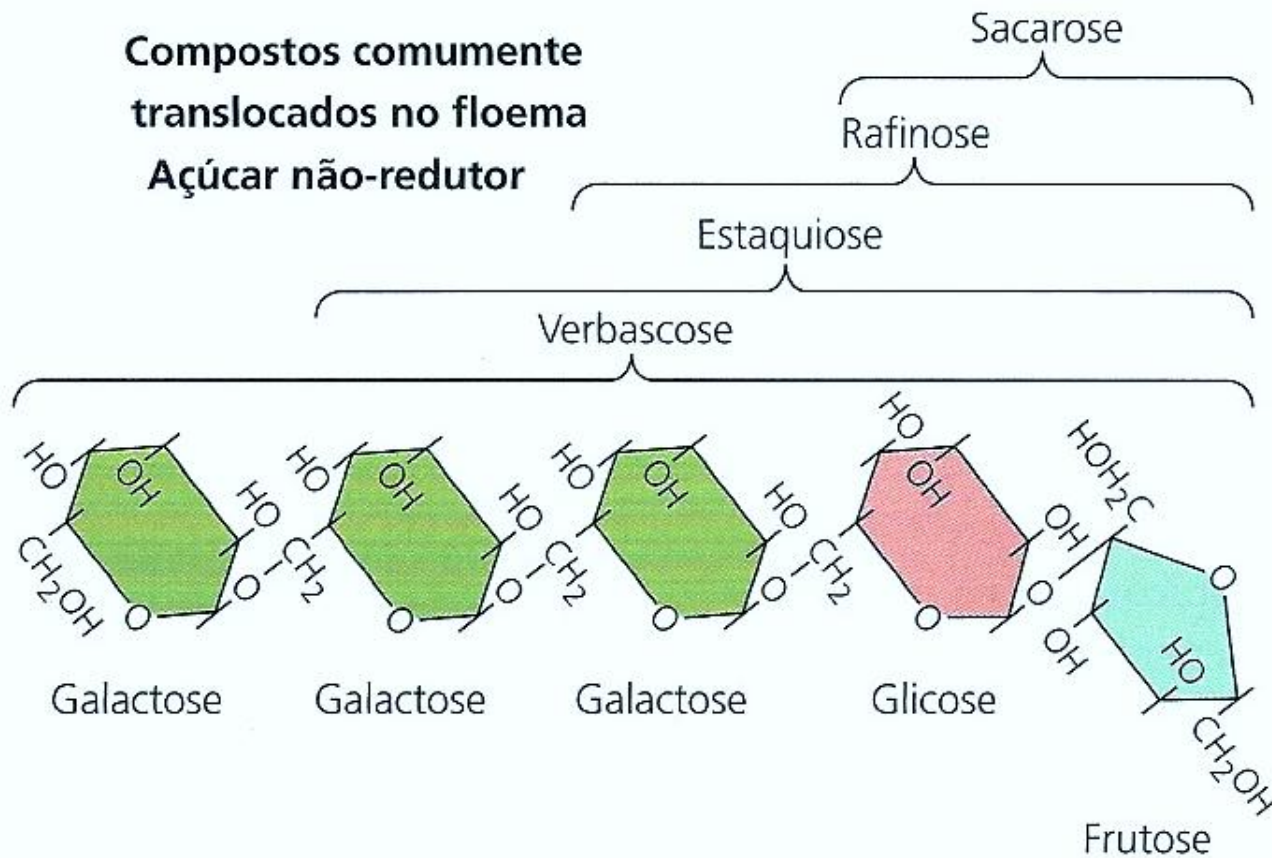


Sacarose – constituída de uma glicose unida pelo C anomérico ao C anomérico de uma frutose \therefore a sacarose não é um açúcar redutor (importante na seiva dos vegetais)



Seiva – carboidratos são transportados como açúcares não-redutores porque eles são menos reativos que os redutores

Sacarose é o principal açúcar não-redutor transportado pelas plantas, além disso outros carboidratos móveis contêm a sacarose ligada a um número variado de moléculas de galactose e que podem ser translocados pelos vegetais.



Pesquisa – responder e entregar na próxima aula

1 - A cana-de-açúcar é paga aos produtores a partir do teor de açúcar redutor que ela tem. O principal açúcar da cana é a sacarose que não é um açúcar redutor. Procure e descreva resumidamente qual metodologia de dosagem de açúcar redutor é usada no pagamento da cana e como isso indica o teor de sacarose da mesma.

2 – Explique o que é um açúcar invertido e como ele pode ser conseguido.

