

Carboidratos

⇒ Poliidroxialdeídos e Poliidroxicetonas com as seguintes características

1. No mínimo três átomos de carbono;
2. Grupos funcionais aldeído ou cetona
3. Obedecer a seguinte fórmula: $(CH_2O)_n$

Carboidratos assumem diferentes funções na célula:

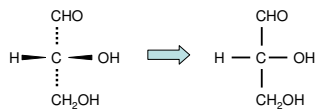
1. Fonte de energia
2. Reserva de energia
3. Componentes estruturais (paredes celulares, superfícies celulares, componentes estruturais do DNA, receptores, etc.)

Carboidratos ocorrem na forma de monômeros e de polímeros:

1. Oligossacarídeos: polissacarídeos com entre 2 e 20 monômeros
2. Polissacarídeos: carboidratos com mais de 20 monômeros

Carboidratos: Nomenclatura

Projeção de Fischer:



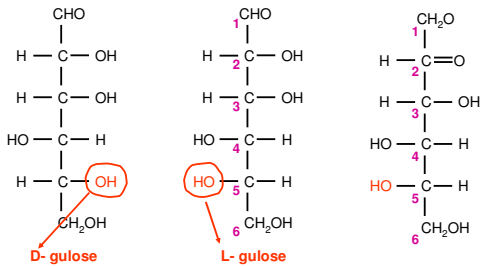
D- gliceraldeído

- Ligações com o carbono orientadas para fora e para cima do plano imaginário do carbono são representadas por linhas horizontais.
- Ligações com o carbono orientadas para fora e para trás do plano imaginário do carbono são representadas por linhas verticais.

⇒ Seres biológicos sintetizam principalmente as formas D de açúcares.

Carboidratos: Nomenclatura

Como é definida a conformação L ou D de um açúcar com múltiplos centros quirais? Configuração absoluta do carbono quiral mais distante dos grupos aldeído ou cetona.



A numeração dos átomos de carbono em uma molécula de açúcar se inicia sempre pela extremidade mais próxima do carbono com o grupo ceto ou aldeído.

Carboidratos: Diversidade estrutural

A variação da posição relativa das hidroxilas nos diferentes carbonos de uma molécula de açúcar permite gerar uma diversidade enorme de moléculas com a mesma estrutura básica:

Diaestereômeros:
isômeros de uma molécula com vários centros quirais

Enantiômeros:
isômeros de uma molécula que representam reflexões especulares uma da outra

Epímero:
Molécula com múltiplos centros quirais onde a configuração de um único centro quiral foi alterada

A interconversão entre diaestereômeros é um processo enzimático!

Não é digerível, deve ser convertida em D-glicose!

Carboidratos: Diversidade estrutural

Número de carbonos	Nome genérico	Exemplos
3	Triose	Gliceraldeído, Dihidroxiacetona
4	Tetrose	Eritrose
5	Pentose	Ribose, Xilose, Deoxiribose
6	Hexos	Glicose, Manose, Galactose, Fructose
7	Heptose	Sedoheptulose
8	Nonose	Ácido neuramídico ou siálico

KETOSE

CC(=O)CO
Dihydroxyacetone

ALDOSE

OCC(=O)CO
L-Glyceraldehyde

OCC(=O)CO
D-Glyceraldehyde

Carboidratos: Diversidade estrutural

Ciclização

A forma mais estável de muitos carboidratos com mais de 5 carbonos em solução é a forma cíclica (formação de anel intramolecular)

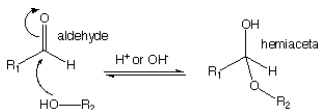
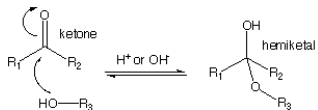
Piranoose

Furanose

Carboidratos: Diversidade estrutural

Ciclização

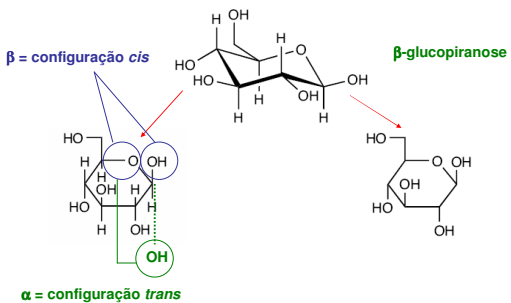
A ciclização pode ocorrer tanto pela reação intramolecular entre grupos cetona e álcool como entre aldeído e álcool



Carboidratos: Diversidade estrutural

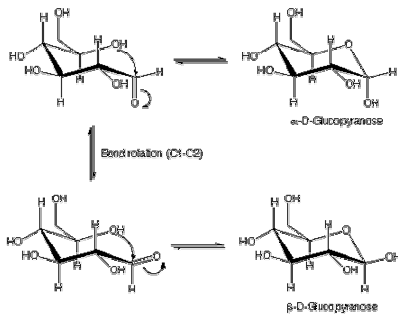
Ciclização: α e β açúcares

Projeção de Haworth



Carboidratos: Diversidade estrutural

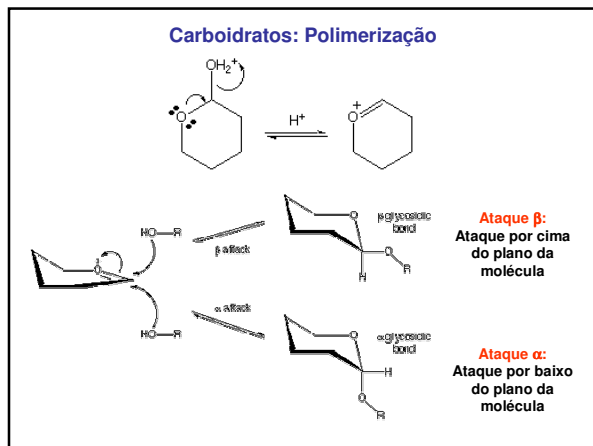
Ciclização $\Rightarrow$ Anômeros

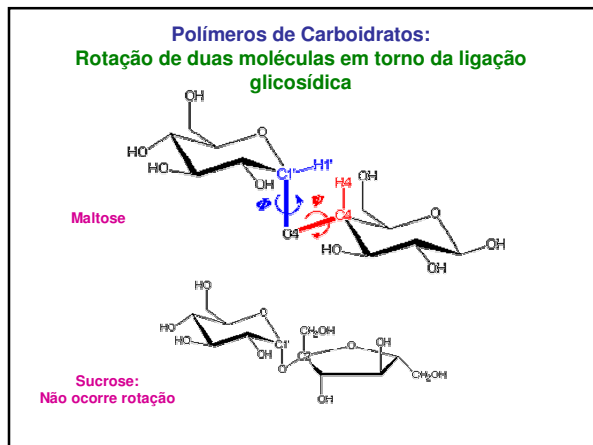


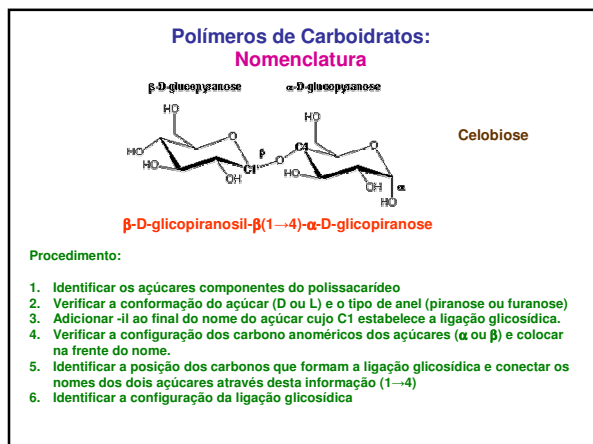
Anômeros: α (hidroxila carbono 1 em posição *trans* relativo ao carbono 6)
 β (hidroxila carbono 1 em posição *cis* relativo ao carbono 6)



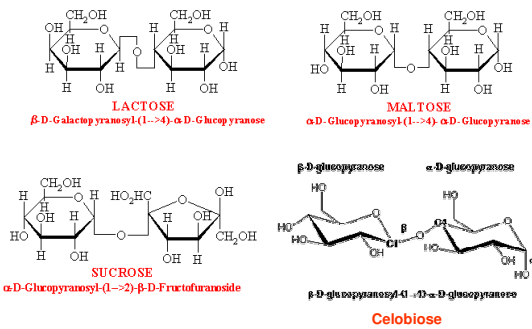




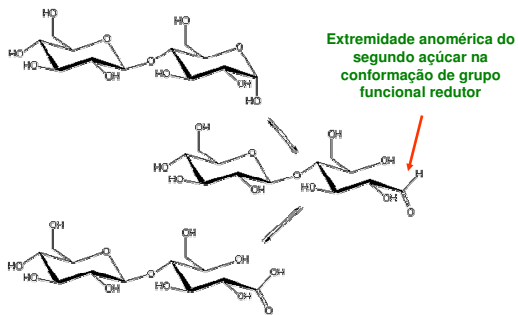




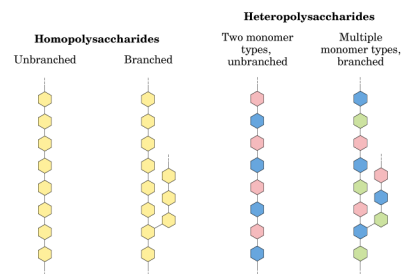
Dissacarídeos importantes



Polissacarídeos: extremidades reductoras



Polissacarídeos: diversidade

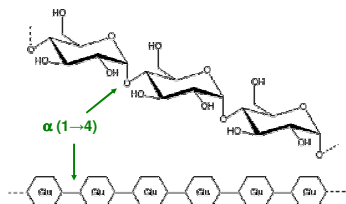


Polissacarídeos: Reservatórios de energia metabólica

Porque armazenar energia metabólica na forma de polímeros e não de monômeros?

- Pressão osmótica é proporcional ao número de moléculas. 1000 moléculas de glicose gerariam uma pressão osmótica 1000 vezes maior do que 1 polissacarídeo com 1000 monômeros de glicose.
- O armazenamento de energia metabólica na forma de um grande número de moléculas individuais dificultaria muito a regulação metabólica.
- Monômeros de glicose são mobilizados através da ação de enzimas (amilases), que separam os monômeros a partir da extremidade não-redutora.

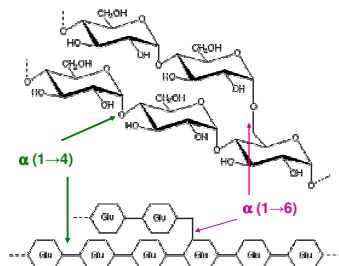
Polissacarídeos de Reserva ligações sacarídicas $\alpha(1\rightarrow4)$



Amilose:

Molécula linear de armazenamento de glicose em plantas (mandioca, trigo, milho, etc.), 1 dos componentes do amido
1000 a 500.000 moléculas de glicose

Polissacarídeos de Reserva ligações sacarídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$



Amilopectina:

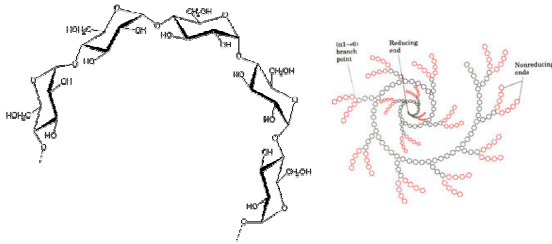
Molécula ramificada (1 ramificação a cada 25 a 30 monômeros) de armazenamento de glicose em plantas (mandioca, trigo, milho, etc.), 1 dos componentes do amido.

Glicogênio:

Molécula ramificada de armazenamento de glicose em animais. Tem a mesma estrutura da amilopectina, mas com ramificações mais frequentes (1 ramificação a cada 10 a 12 monômeros)

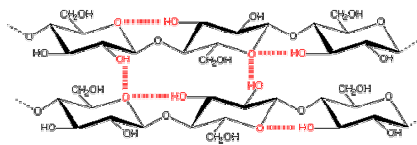
Polissacarídeos de Reserva ligações sacarídicas α (1 $\rightarrow$ 4) ou α (1 $\rightarrow$ 6)

Consequência importante das ligações α entre as moléculas de glicose em polímeros utilizados como reservas energéticas: o polímero adota uma conformação helicoidal, o que aumenta a sua solubilidade e, portanto, o acesso a enzimas degradadoras.



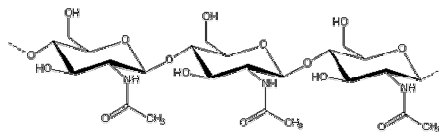
Polissacarídeos Estruturais ligações sacarídicas ou β (1 $\rightarrow$ 6)

Celulose: polímero linear de glicose



A linearidade da molécula e a complementaridade estrutural permite a formação de fibras, que são estabilizadas por numerosas pontes de hidrogênio, que conferem estabilidade mecânica à celulose e excluem água por entre os polímeros.

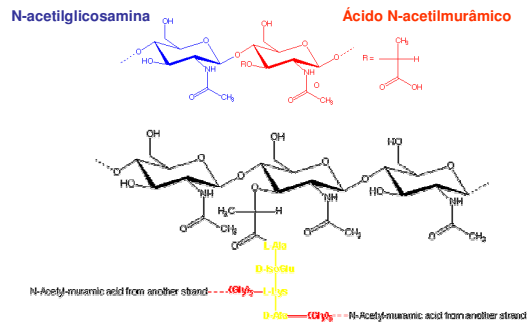
Polissacarídeos Estruturais ligações sacarídicas ou β (1 $\rightarrow$ 6)



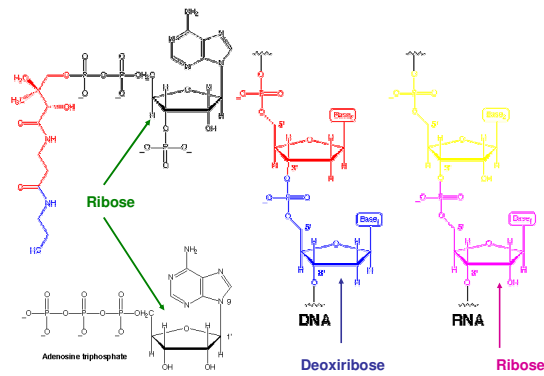
Quitina:

Polímero linear de glicose com modificações de acetamida no C2, o que torna a molécula ainda menos suscetível à água do que a celulose. Principal componente estrutural das carapaças de insetos e de crustáceos.

Outros Sacarídeos: Peptidoglicana Principal polímero estrutural da parede celular de bactérias



Outros Sacarídeos: Nucleotídeos e derivados



Heteropolissacarídeos Estruturais e Funcionais

