

# **Carbo-hidratos**

**(ou carboidratos ou hidratos de carbono)**

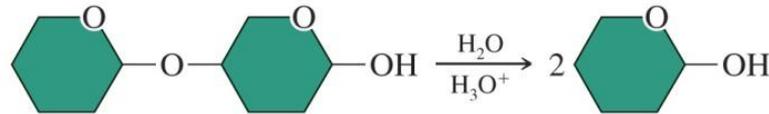


**Aula 17**

# ◆ Introdução

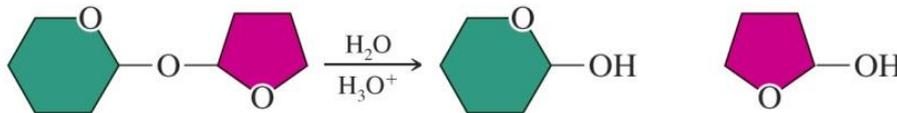
## ● Classificação de Carboidratos

- Carboidratos têm a fórmula geral  $C_x(H_2O)_y$
- Carboidratos são definidos como poli-hidroxi aldeídos ou cetonas, ou substâncias que hidrolisam para dar como poli-hidroxi aldeídos ou poli-hidroxi cetonas
- **Monossacarídeos** são carboidratos que não podem ser hidrolisados para carboidratos simples
  - ☞ Dissacarídeos podem ser hidrolisados para dois monossacarídeos
  - ☞ Oligossacarídeos fornecem de 2 a 10 monossacarídeos
  - ☞ Polissacarídeos dão >10 monossacarídeos



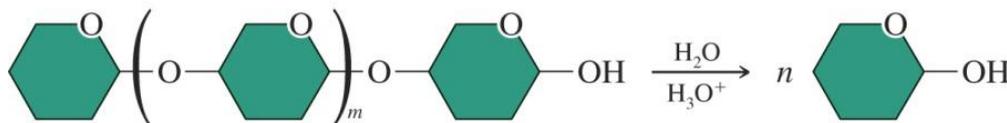
1 mol of maltose  
A disaccharide

2 mol of glucose  
A monosaccharide



1 mol of sucrose  
A disaccharide

1 mol of glucose + 1 mol of fructose  
Monosaccharides



1 mol of starch or  
1 mol of cellulose  
Polysaccharides

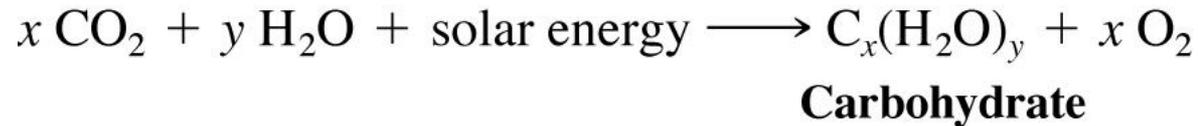
many moles of glucose  
Monosaccharides

Açúcar comum

## ● **Fotossíntese e Metabolismo de Carboidrato**

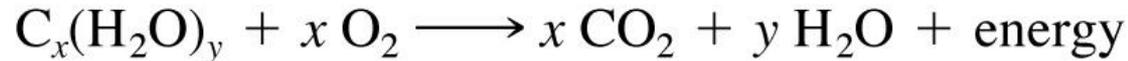
→ **Carboidratos são sintetizados em plantas pela fotossíntese**

- ☞ **Luz do sol é absorvida pela clorofila e é convertida em energia necessária para biossintetizar carboidratos**



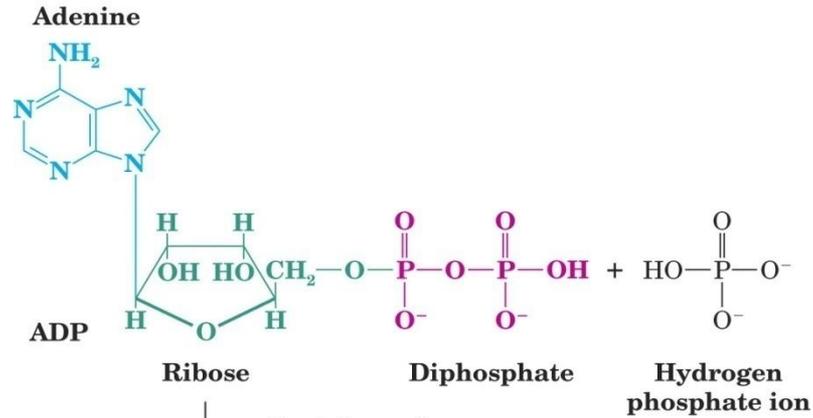
→ **Carboidratos agem como um depósito de energia solar**

- ☞ **A energia é liberada quando animais ou plantas metabolizam carboidratos**

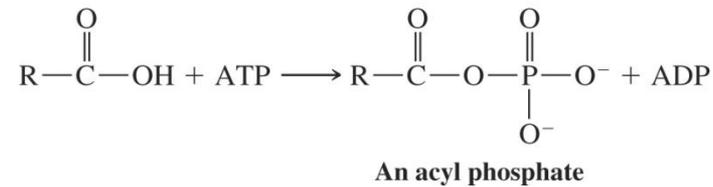
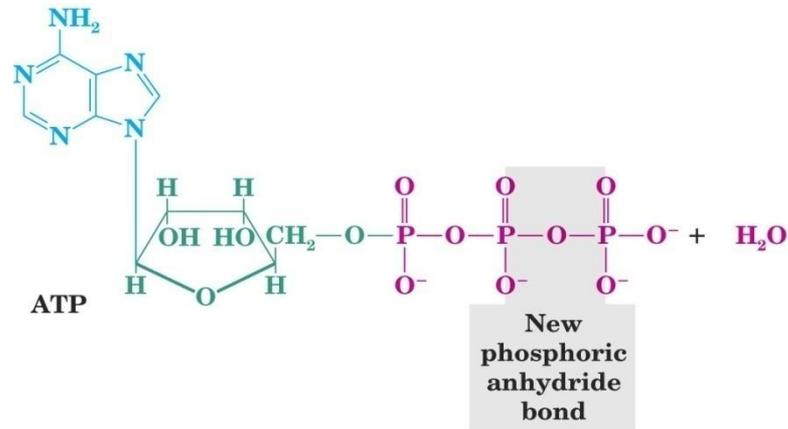


→ **Muita da energia liberada pela oxidação da glucose é interceptada pela molécula da adenosina trifosfato (ATP)**

- ☞ **A ligação do anidrido fosfórico formado quando adenosina difosfato (ADP) é fosforilada para dar ATP, é depósito desta energia**
- ☞ **Esta energia química é liberada quando ATP é hidrolisado ou uma nova ligação anidrido é criada**



Chemical energy from oxidation reactions

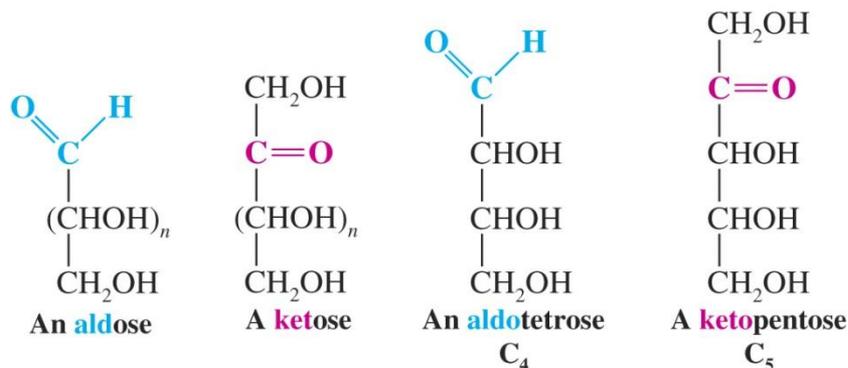


# ◆ Monossacarídeos

## ● Classificação dos Monossacarídeos

→ Monossacarídeos são assim classificados:

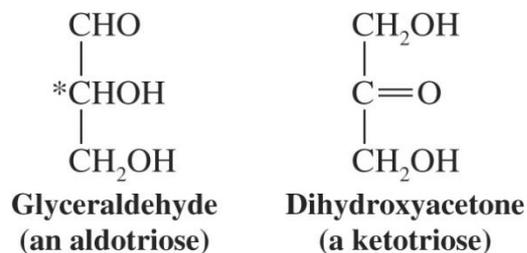
- ☞ (1) O número de átomos de carbono presentes na molécula e
- ☞ (2) quando tiverem um grupo aldeído ou cetona

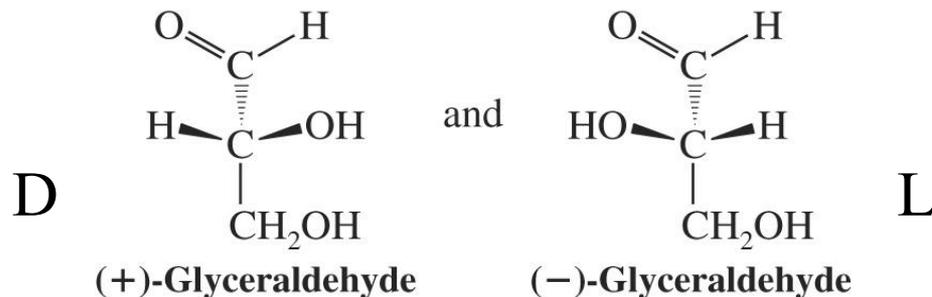


## ● Designações D e L dos Monossacarídeos

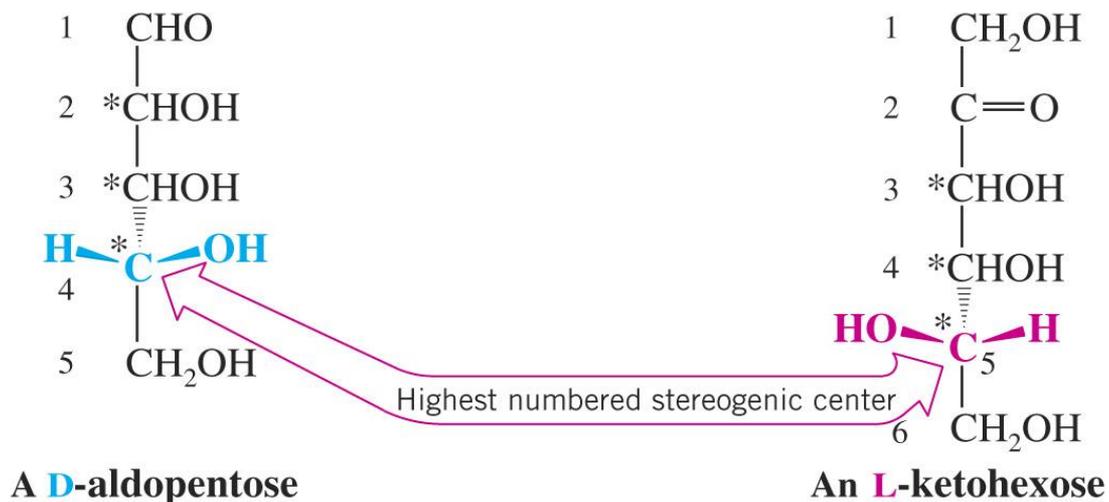
→ Os carboidratos mais simples são gliceraldeído, que é quiral, e a di-hidroxiacetona, que é aquiral

- ☞ Gliceraldeído existe como dois enantiômeros



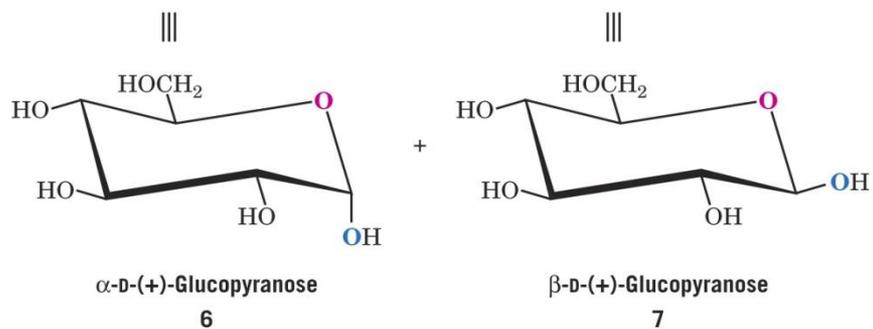
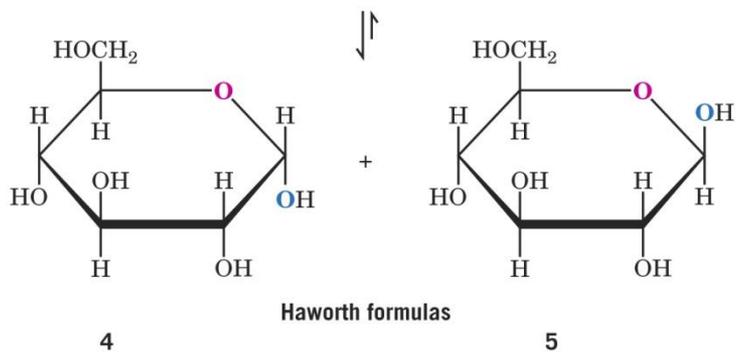
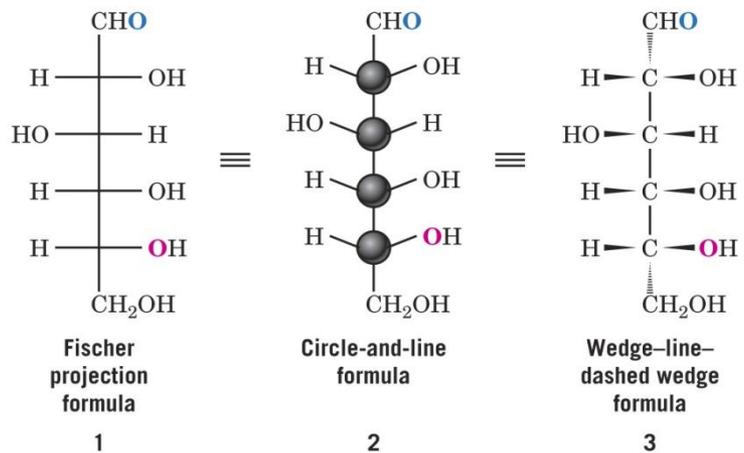


- No começo do século 20, ao (+)-gliceraldeído foi dado a designação estereoquímica (D) e ao (-)-gliceraldeído foi dado arbitrariamente a designação (L)
- Um monossacarídeo cujo maior numero do centro estereogênico tiver a mesma configuração que a do D-(+)-gliceraldeído é um açúcar D
- Um monossacarídeo cujo maior do centro estereogênico tiver a mesma configuração que a do L-(-)-gliceraldeído é um açúcar L



## ● Fórmulas Estruturais para Monossacarídeos

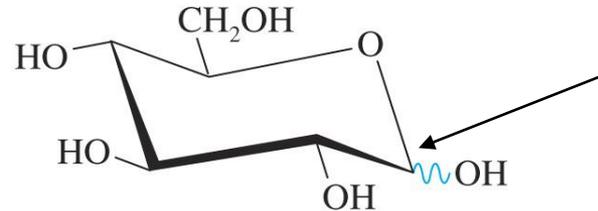
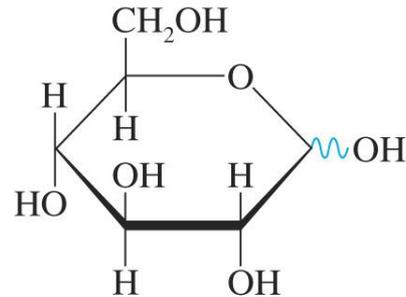
- São usadas projeções de Fischer para representar a estereoquímica de carboidratos
- As linhas horizontais das projeções de Fischer são entendidas para projetar para fora do plano no sentido do leitor (pra frente) e as linhas verticais entendidas como projetar para traz do plano
  - ☞ Uma projeção Fischer não pode ser removida do plano do papel ou girada de 90° e ainda representar acuradamente a molécula
- Glucose existe primeiramente em duas formas cíclicas hemiacetal que são diastereoisômeras entre si
  - ☞ As formas cíclicas hemiacetal se interconvertem através da forma de cadeia aberta
  - ☞ As formas cíclicas hemiacetal diferem apenas na configuração do C1 e são chamadas anômeros
  - ☞ O carbono no qual suas configurações diferem é chamado de carbono anomérico
  - ☞ O  $\alpha$ -anômero tem a hidroxila C1 trans ao grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$
  - ☞ O  $\beta$ -anômero tem a hidroxila C1 cis ao grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$
- A representação cíclica plana de carboidratos é chamada de fórmula Haworth
  - ☞ A glicose cíclica existe na realidade na forma cadeira



α

β

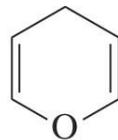
- No  $\beta$ -anômero da glucose todos os grupos -OH em torno do anel são equatoriais
- A configuração do carbono anomérico do carbono de um carboidrato cíclico pode deixar de ser especificado usando uma ligação tipo onda



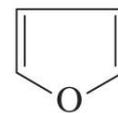
Carbono anomérico

$\sim$  indicates  $\alpha$  or  $\beta$  (three-dimensional view not specified)

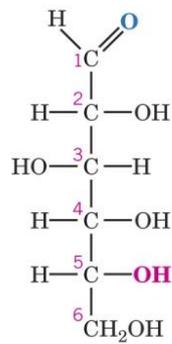
- Projeções Fischer e fórmulas de Haworth podem facilmente ser interconvertidas (próximo slide)
- Um monossacarídeo contendo anel de 6 membros é designado uma piranose, i.e., glucose nesta forma é uma glucopiranose
- Um monossacarídeo contendo anel de cinco membros é designado uma furanose,



A pyran  
Um pirano

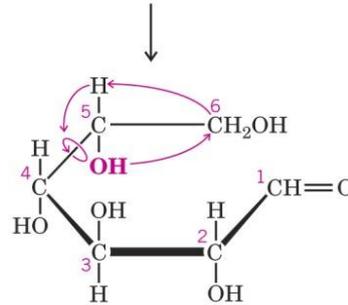


Furan  
furano



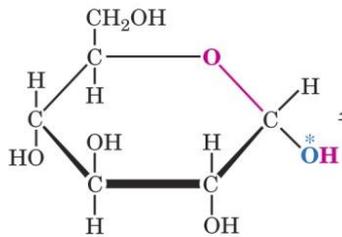
**Glucose**

(plane projection formula)  
When a model of this is made  
it will coil as follows:

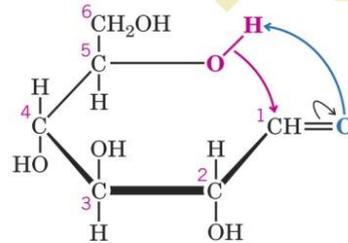


If the group attached to C4 is pivoted as the arrows indicate, we have the structure below.

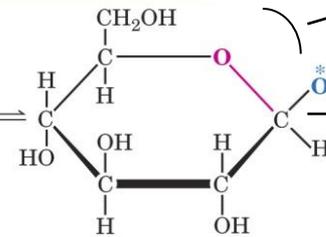
This —OH group adds across the  $>\text{C}=\text{O}$  to close a ring of six atoms and make a cyclic hemiacetal.



$\alpha$   
 **$\alpha$ -D-(+)-Glucopyranose**  
(Starred —OH is the hemiacetal —OH, which in  $\alpha$ -glucose is on the *opposite* side of the ring from the —CH<sub>2</sub>OH group at C5.)



**Open-chain form of D-Glucose**  
(The proton transfer step occurs between separate molecules. It is not intramolecular or concerted.)



$\beta$   
 **$\beta$ -D-(+)-Glucopyranose**  
(Starred —OH is the hemiacetal —OH, which in  $\beta$ -glucose is on the *same* side of the ring as the —CH<sub>2</sub>OH group at C5.)

semiacetal

Carbono anomérico

# ◆ Mutarotação

→ As  $\alpha$ - e  $\beta$ -formas da glucose podem ser isoladas separadamente

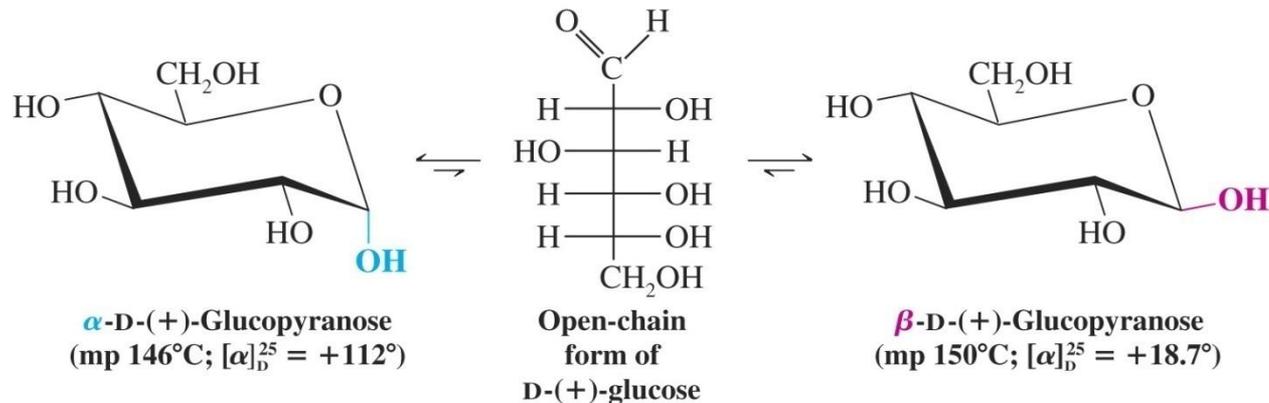
☞  $\alpha$ -glucose pura tem uma rotação específica de  $+112^\circ$

☞  $\beta$ -glucose pura tem uma rotação específica de  $+18.7^\circ$

→ Quando ambas as formas de glicose são deixadas em solução aquosa, a rotação específica lentamente muda para  $+52.7^\circ$

☞ Não importa se inicia com  $\alpha$ - or  $\beta$ -glucose puras

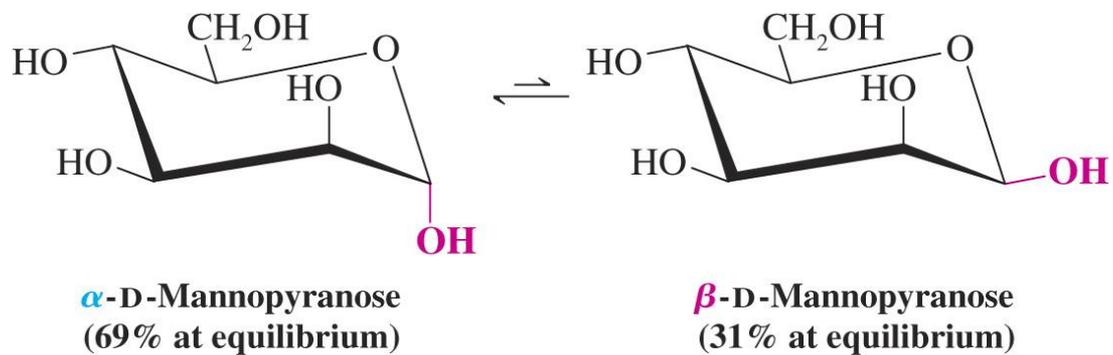
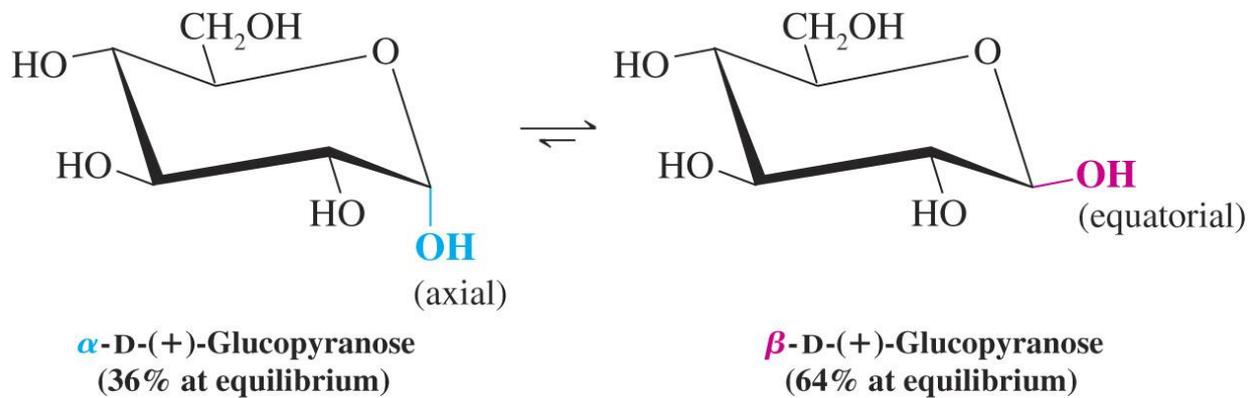
→ Mutarotação é a mudança na rotação ótica quando estabelece uma mistura de formas anômeras



→ Mutarotação da glucose resulta em um mistura em equilíbrio de 36%  $\alpha$ -glucose e 64%  $\beta$ -glucose

☞ A mais forma estável  $\beta$ -glucose predomina

☞ Uma muito pequena quantidade de forma cadeia aberta existe neste equilíbrio



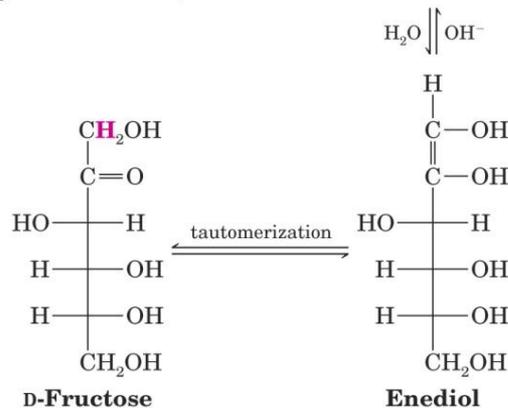
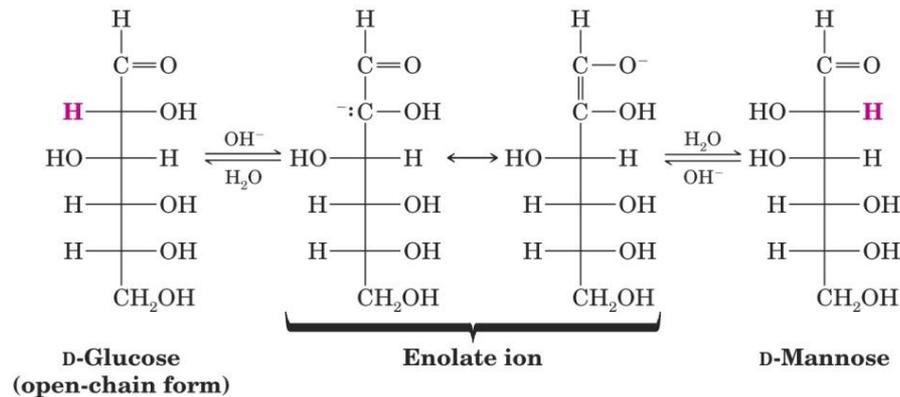
# ◆ Outras Reações de Monossacarídeos

## ● Enolização, Tautomerização and Isomerização

→ Monossacarídeos dissolvidos em base aquosa sofrem isomerização para uma série de ceto-enol tautomerizações

☞ Uma solução de D-glucose contendo hidróxido de cálcio formará vários produtos, incluindo D-fructose e D-mannose

→ Um monossacarídeo pode ser protegido de tautomerização ceto-enol pela conversão para um glicosídeo



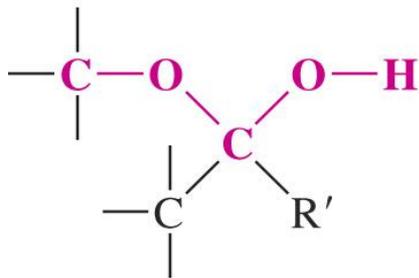
→ Carboidratos com ligações hemiacetal são *açúcares redutores* pois eles reagirão com reagentes de Tollens e de Benedict

☞ A forma hemiacetal está em equilíbrio com uma pequena quantidade de aldeído ou cetona, as quais podem reagir com reagentes de Tollens e de Benedict

→ Carboidratos com apenas grupos acetal (ligações glicosídicas) não reagem com estes reagentes e são chamados *açúcares não-redutores*

☞ Acetais não estão em equilíbrio com aldeído ou cetona e portanto não podem reagir com estes reagentes

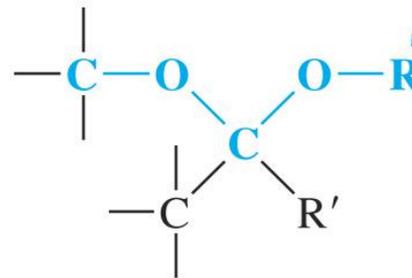
### Reducing Sugar



**Hemiacetal** ( $R' = H$   
or  $= CH_2OH$ )  
(gives positive Tollens'  
or Benedict's test)

Açúcar  
reductor

### Nonreducing Sugar



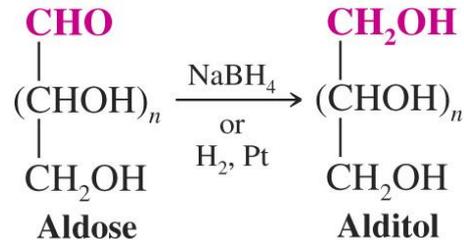
**Acetal** ( $R' = H$   
or  $= CH_2OH$ )  
(does not give a  
positive Tollens' or  
Benedict's test)

Alkyl group or  
another sugar

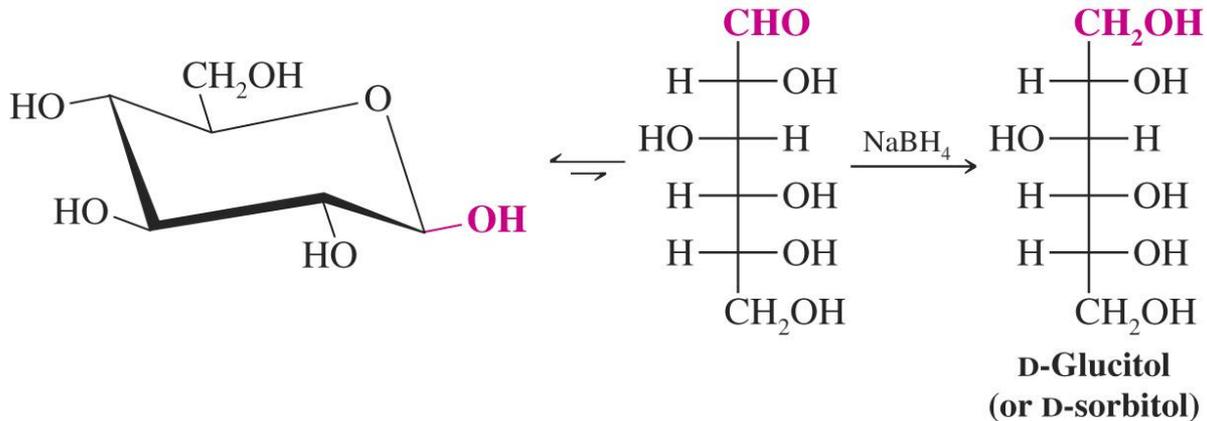
Açúcar não  
reductor

# ◆ Redução de Monossacarídeos: Alditóis

→ Aldoses e cetoses podem ser reduzidas para alditóis



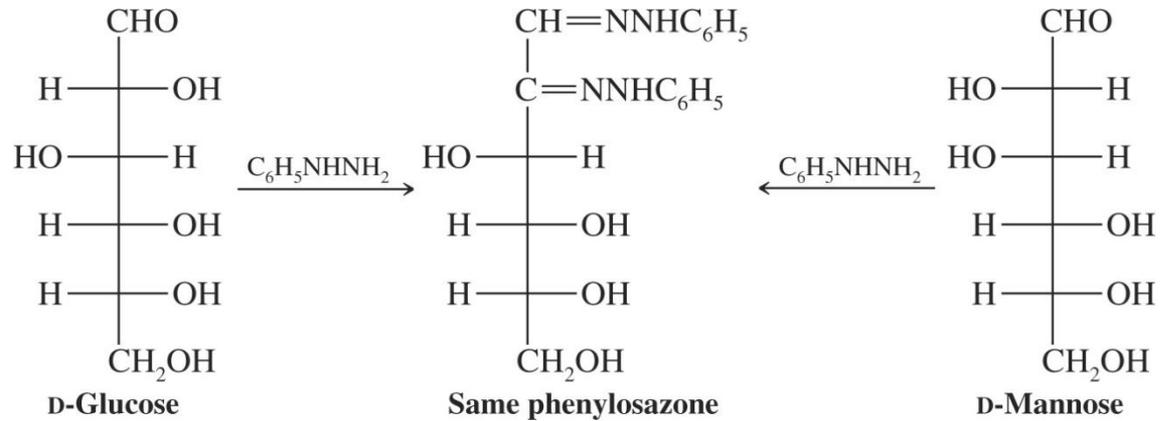
Um poliol





→ **Reação de D-Glucose ou D-Mannose com excesso de fenilhidrazina dá a mesma fenilosazona**

- ☞ **Contudo, D-glucose e D-mannose diferem na configuração apenas no C2**
- ☞ **Compostos que diferem na configuração de apenas um centro estereogênico são chamados epímeros**

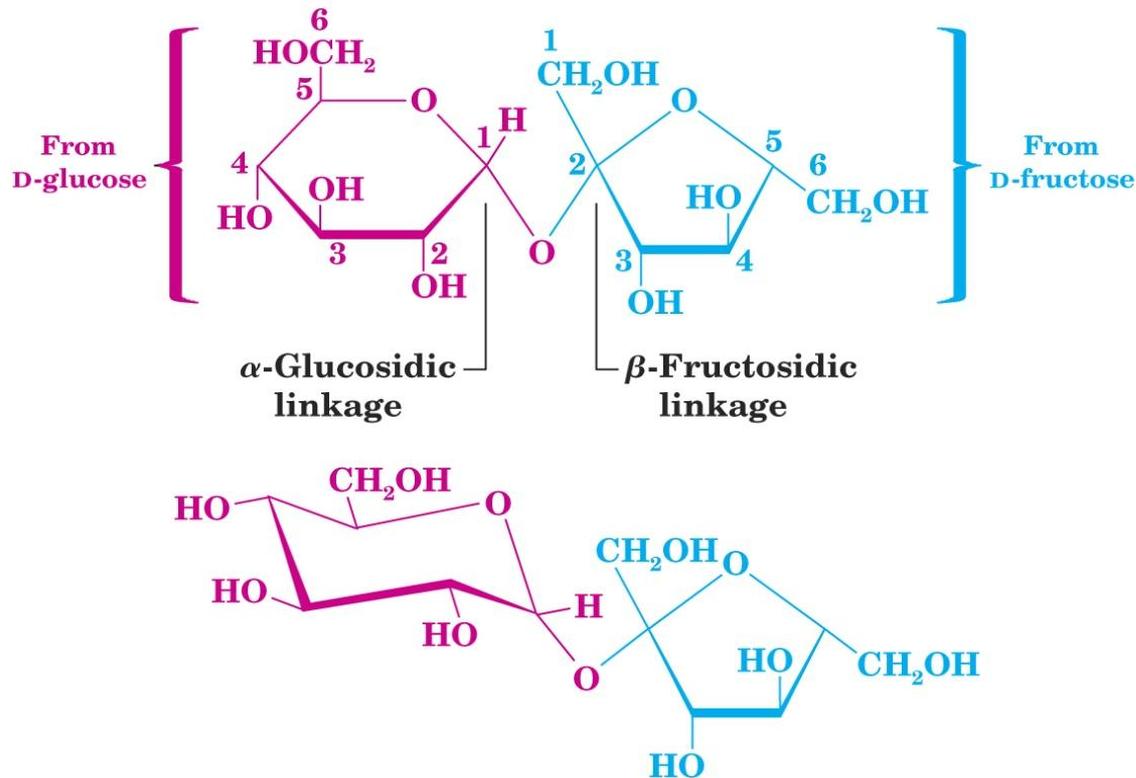


## ◆ Dissacarídeos

### ● Sucrose ou sacarose (açúcar de mesa)

→ Sucrose é um dissacarídeo formado a partir da D-glucose e D-frutose

- ✎ A ligação glicosídica está entre o C1 da glucose e o C2 da frutose
- ✎ Sucrose é um açúcar não redutor devido à sua ligação acetal



## ● Maltose

→ Maltose é o dissacarídeo da D-glucose tendo uma  $\alpha$ -ligação

→ Maltose resulta da hidrólise de amido pela enzima diastase

- ☞ Maltose tem um grupo hemiacetal em uma pedação glucose; é um açúcar redutor
- ☞ As duas unidades glucose da maltose estão unidas por uma ligação  $\alpha$ -glucosídica

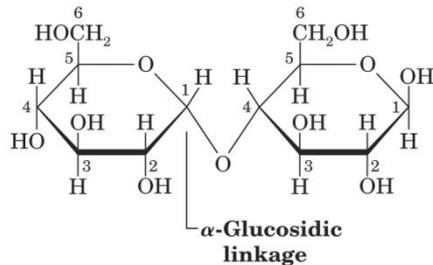
## ● Celobiose

→ Celobiose é o dissacarídeo da D-glucose tendo uma  $\beta$ -ligação

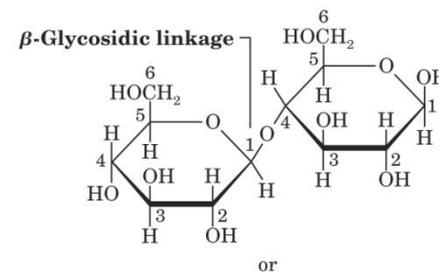
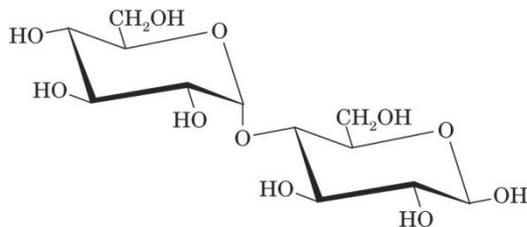
→ Celobiose resulta da hidrólise parcial da celulose

- ☞ Celobiose tem um grupo hemiacetal em uma metade glucose; é um açúcar redutor
- ☞ As duas unidade glucose estão conectadas por uma  $\beta$ -glucosídica

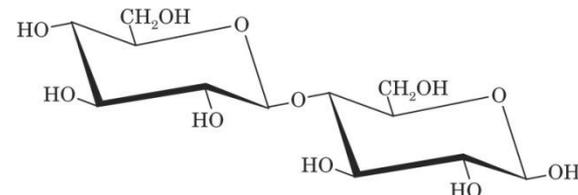
maltose



or



or



celobiose

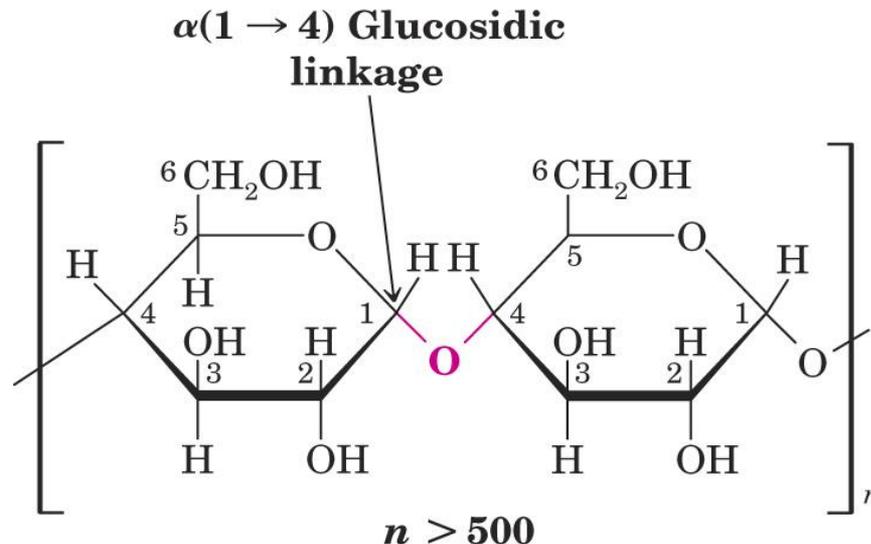
# ◆ Polissacarídeos

→ Homopolissacarídeos são polímeros de um único monossacarídeo enquanto heteropolissacarídeos contêm mais do que um tipo de monossacarídeo

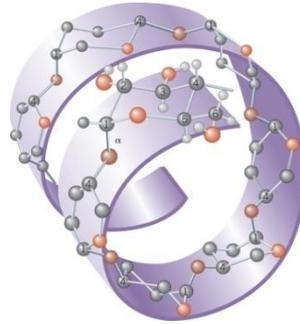
- ☞ Um polissacarídeo é feito de apenas unidades glucose e chamados um glucano
- ☞ Três importantes glucanos são amido, glicogênio e celulose

## ● Amido

- A forma de armazenamento da glucose nas plantas é chamada amido
- As duas formas de amido são amilose e amilopectina
- Amilose consiste tipicamente de mais de 1000 unidades D-glucopiranosídeo conectadas por  $\alpha$  ligações entre C1 de uma unidade e one C4 da próxima

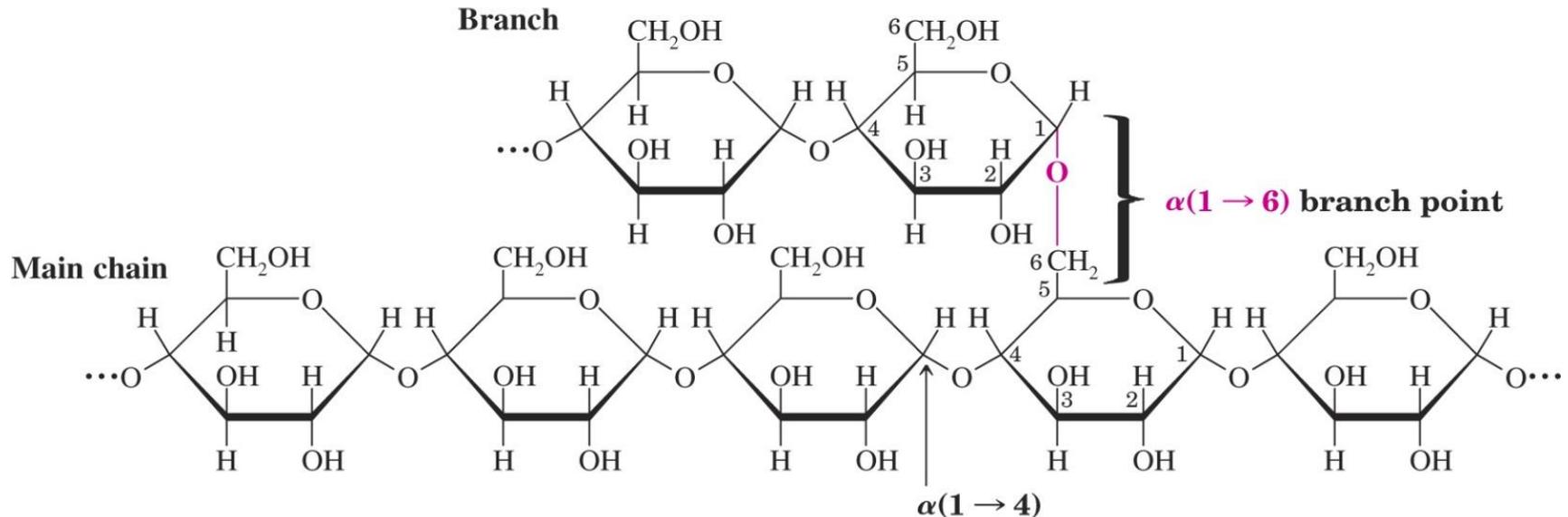


→ Amilose adota um rearranjo tipo hélice muito compacto



→ Amilopectina é similar a amilose mas tem pontos de ramificações a cada 20-25 unidades glucose

↳ Ramificações ocorrem entre C1 de uma unidade glucose e outra no C6



## ● Glicogênio

→ Glicogênio é outro carboidrato de armazenamento em animais

→ Glicogênio é similar a amilopectina excepto que glicogênio tem muito mais ramificações

↳ Ramificações ocorrem a cada 10-12 unidade de glucose no glycogênio

→ Glicogênio è um polissacarídeo muito grande

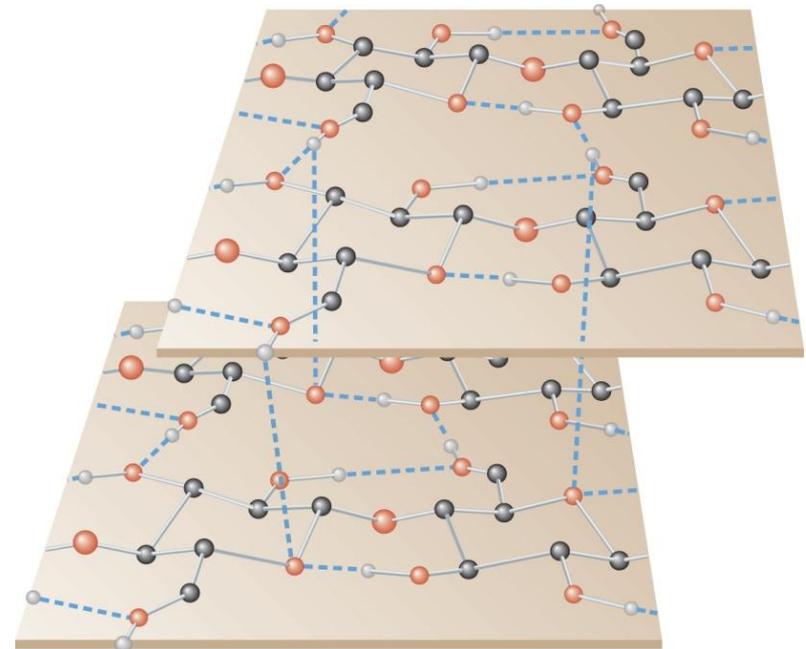
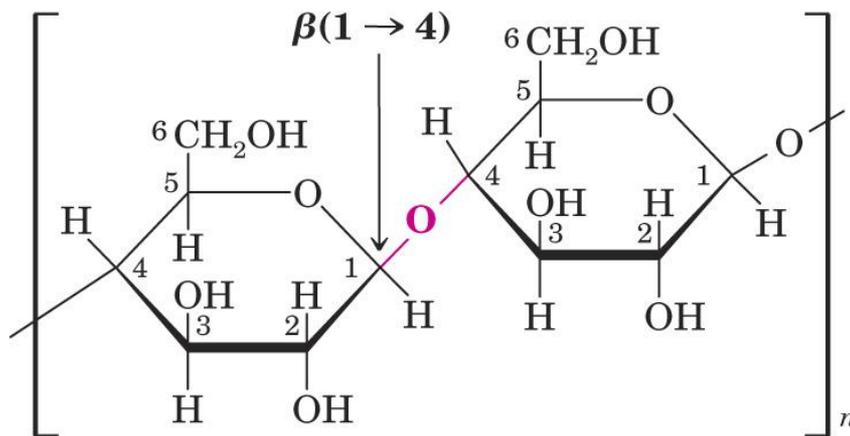
↳ O enorme tamanho do glicogênio o previne de deixar a célula onde está estocado

→ Glucose é a fonte de “energia pronta” para uso pelo corpo

↳ Cadeias longas de ácidos graxos de triacilgliceróis são usado para estocagem de energia por longos períodos

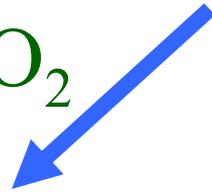
## ● Celulose

- Na cellulose, unidades de glucose estão unidas por ligações  $\beta$ -glicosídicas
- Cadeias de celulose são relativamente lineares
- As cadeias lineares de celulose formam ligação hidrogênio entre elas para dar a rigidez das fibras insolúveis das paredes celulares das plantas
  - ☞ As fitas resultantes ficam aderidas uma em cima da outra
- Humanos não tem enzimas para clivar as ligações  $\beta$  da celulose e portanto, não podem usar a celulose como fonte de glucose

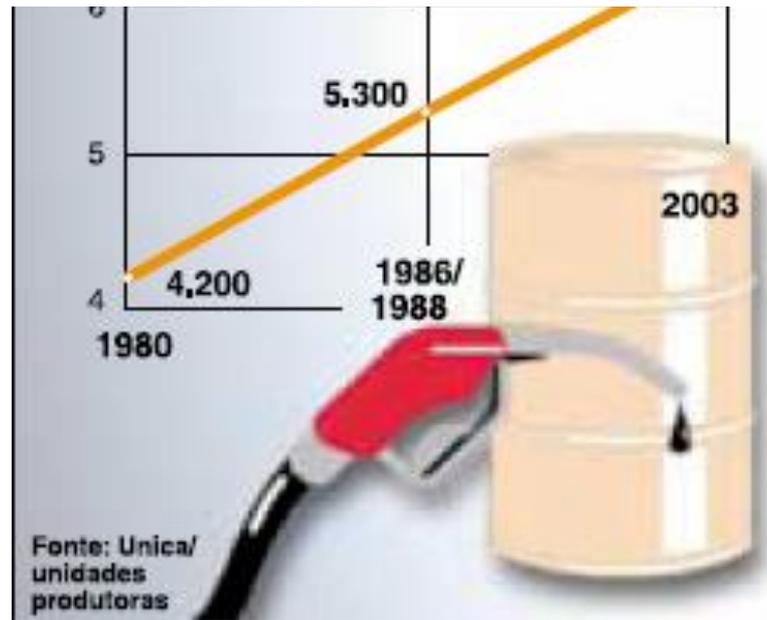


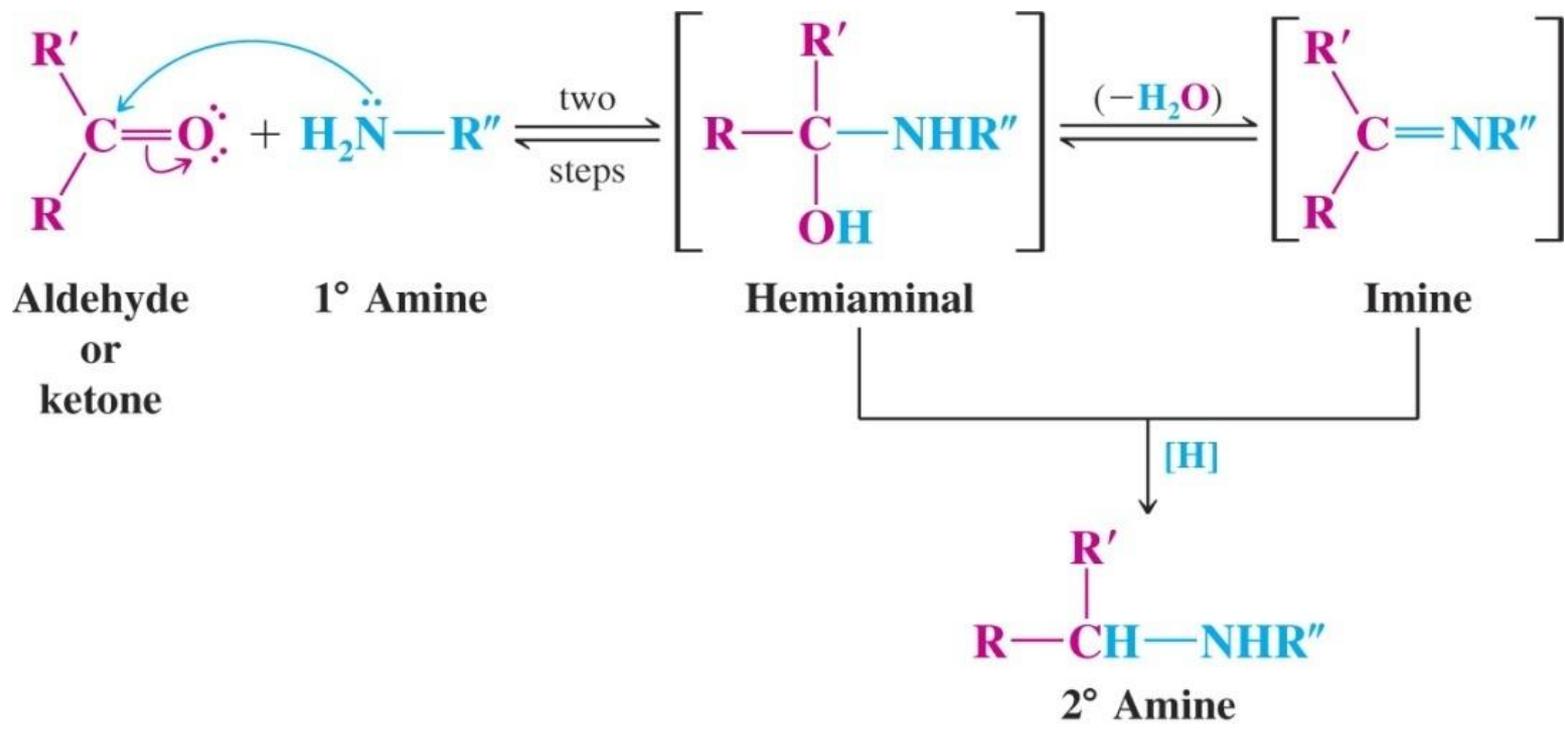
A celulose constitue as fibras nos alimentos.

CO<sub>2</sub>



?

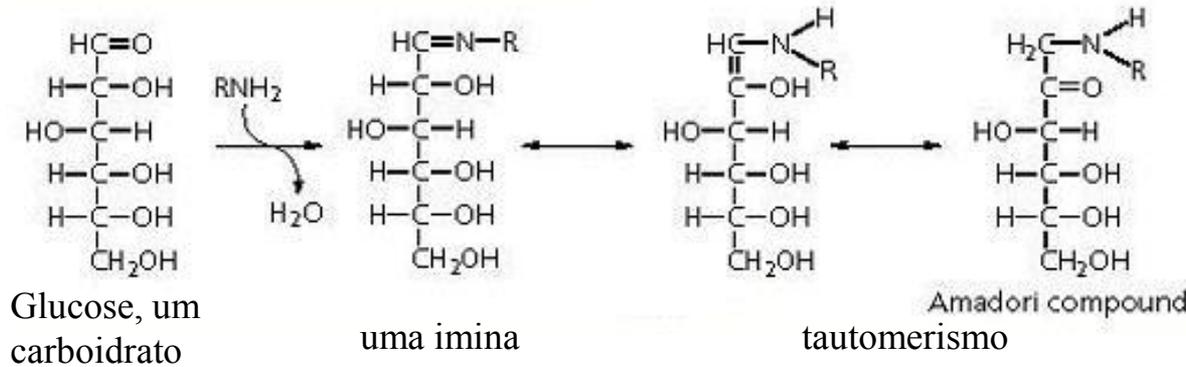




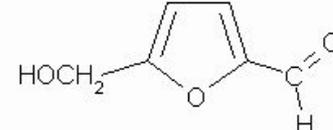
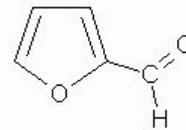
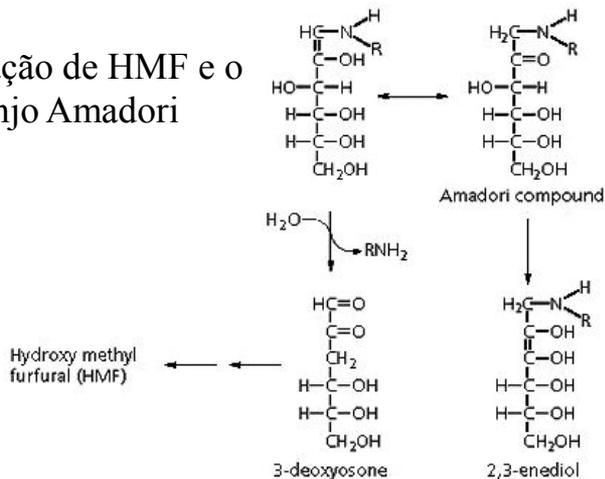
A **Reação Maillard** não é apenas uma simples reação, mas uma série de reações complexas entre aminoácidos e açúcares redutores, que usualmente é acelerada pelo aumento da temperatura. Com a caramelização, ela faz o escurecimento (não-enzimático) de açúcares. O browning (escurecimento) é formado por pigmentos de elevada massa molecular chamados de melanoidinas (presentes no café, pão, cerveja, destilados, etc.).



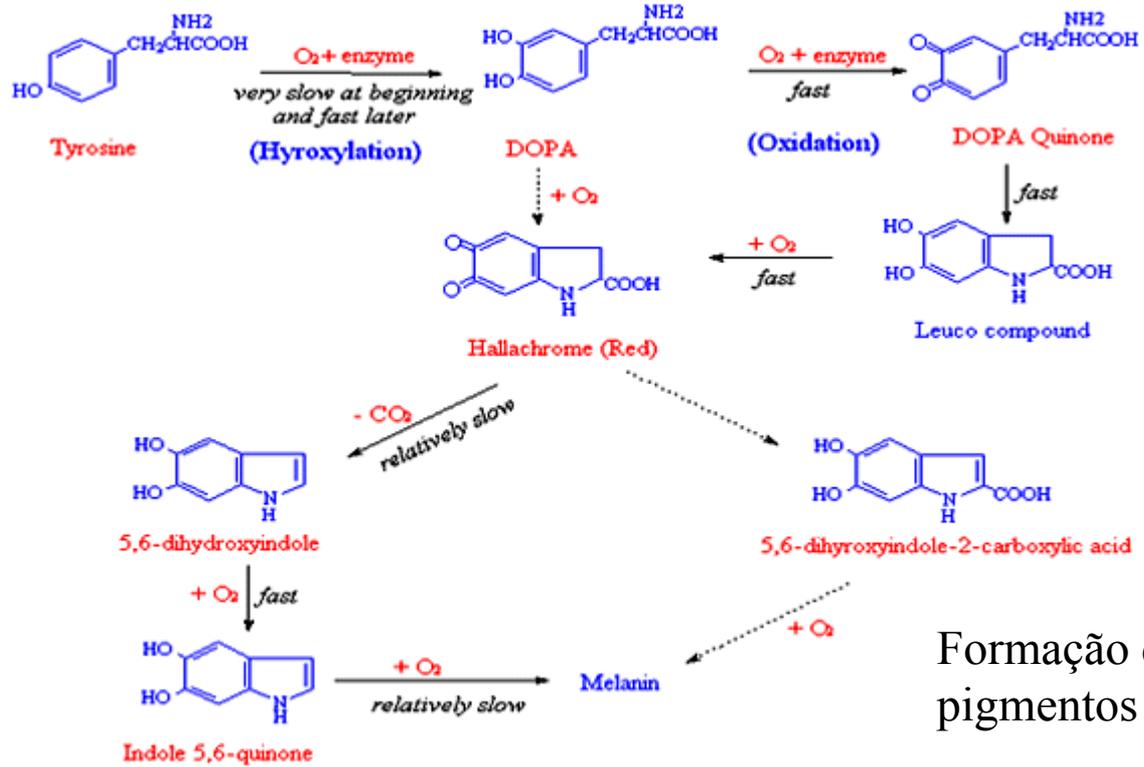
R-NH<sub>2</sub> = aminoácido



Formação de HMF e o rearranjo Amadori



Furfural e hidroximetilfurfural são compostos que dão os sabores característicos aos doces, e aos produtos amiláceos, etc. Furfural é resultado da reação (decomposição) de um açúcar pentose (como a ribose). HMF (5-hidroximetilfurfural) é resultado da reação de uma hexose (glucose, sacarose)



Formação de outros pigmentos nos alimentos

Scheme of Oxidation of Tyrosine by Phenolase and the Formation of Melanin Pigments



Dependendo dos tipos de proteínas e açúcares que compõem o alimento, o processo produz resultados diferentes quanto ao aspecto, cor e sabor. Estas características são diferentes entre um bolo assado e um frango assado, por exemplo.

A reação que ocorre no processo de Maillard é diferente do processo de tostamento e de caramelização.

No *tostamento* ocorre uma reação de pirólise do carboidrato (desidratação térmica) e na *caramelização* ocorre uma desidratação, condensação e polimerização do carboidrato. Em nenhum dos dois casos ocorre o envolvimento das proteínas. Acredita-se que a reação de Maillard é um dos fatores responsáveis pelo envelhecimento do nosso organismo. Medicamentos estão sendo criados para retardar o processo.

A coloração marrom da carne assada é gerada pela reação de Maillard



## **Reação de Maillard**

A reação de Maillard ocorre quando as proteínas desnaturadas (proteínas decompostas parcialmente pelo calor durante o cozimento) da superfície da carne recombina-se com os açúcares presentes. A combinação cria o sabor inconfundível da carne e modifica a cor, e por esta razão, também é chamada de reação de escurecimento. A reação de Maillard ocorre mais prontamente ao redor de 150° a 250°C. Quando a carne está cozida, o exterior alcança uma temperatura mais alta que o interior, alavancando a reação de Maillard e criando um forte sabor na superfície. Nos primórdios do século vinte, Louis Camille Maillard chegou até o que ficou conhecido como reação de Maillard quando ele estava tentando imaginar como os aminoácidos se ligam para formar proteínas. Ele descobriu que quando ele aquecia açúcares e aminoácidos juntos, a mistura dourava lentamente.