Universidade Federal de Pelotas
Instituto de Química e Geociências
Departamento de Bioquímica

BIOQUÍMICA BÁSICA EM IMAGENS

- um guia para a sala de aula

Glicídeos

1. Introdução

- Sinonímia
- Generalidades
- Conceito
- Funções

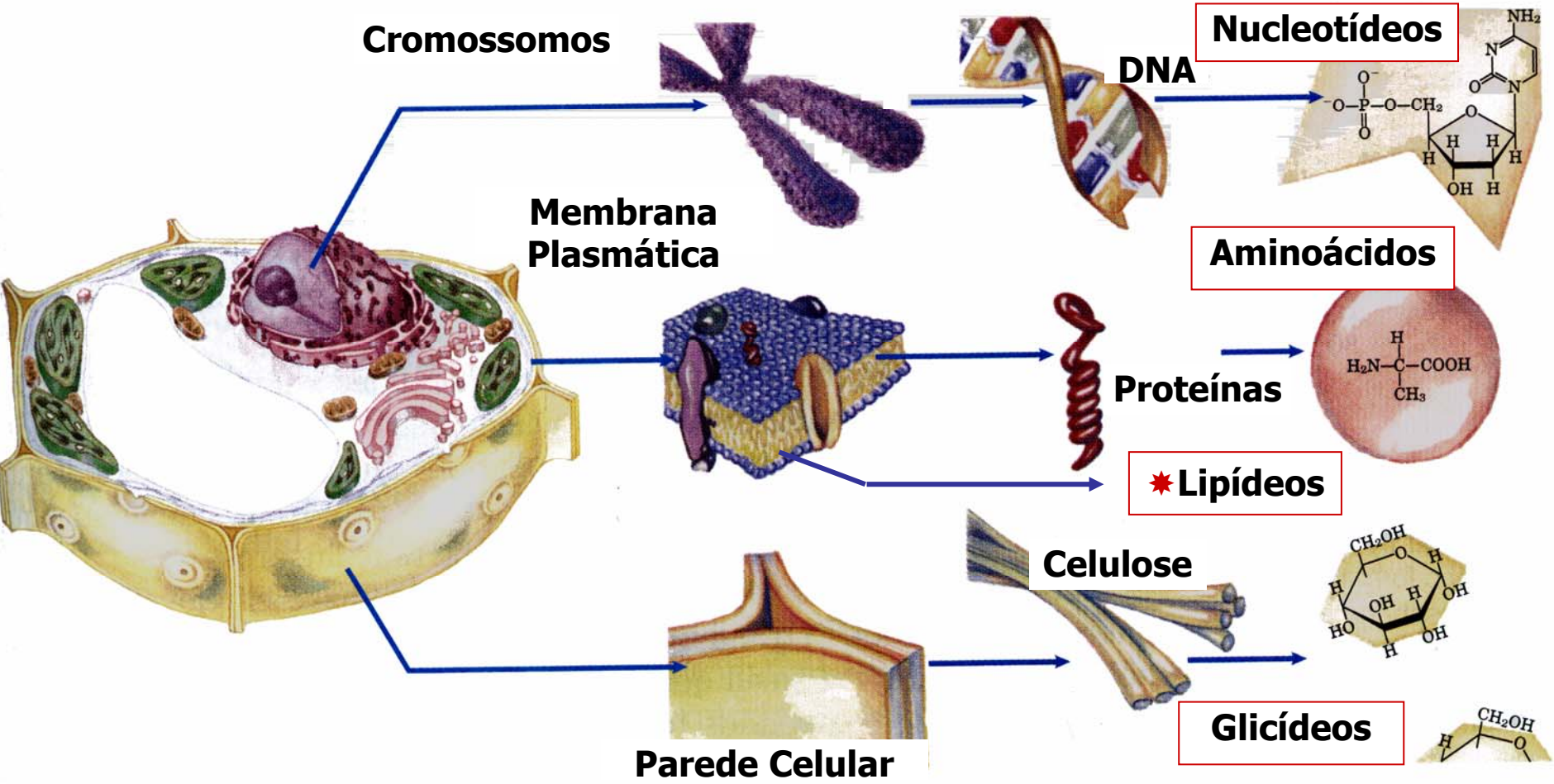
Hierarquia estrutural na organização molecular das células

Nível 4: Célula e organelas

Nível 3: Complexos Supramoleculares

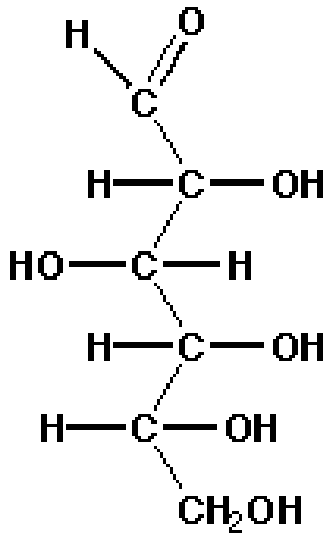
Nível 2: Macromoléculas

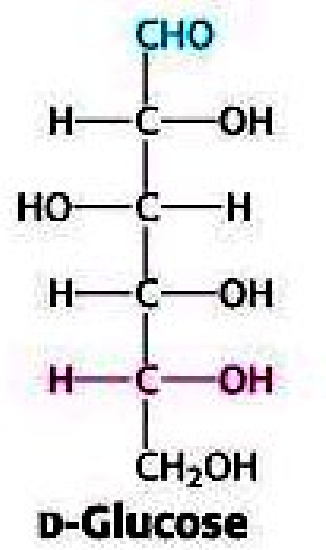
Nível 1: Unidades Monoméricas



- <u>Fórmula geral empírica</u>

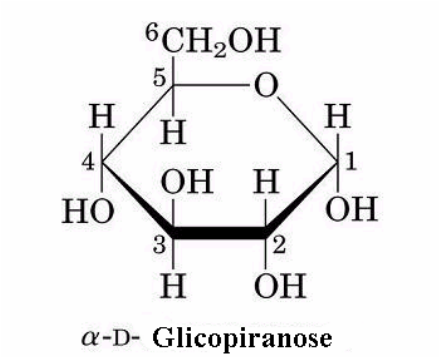
- $Cn(H_2O)n$
- C, H, O, N, S
- Ex.: glicose → $C_6H_{12}O_6$ ou $(CH_2O)_6$ ou $C_6(H_2O)_6$





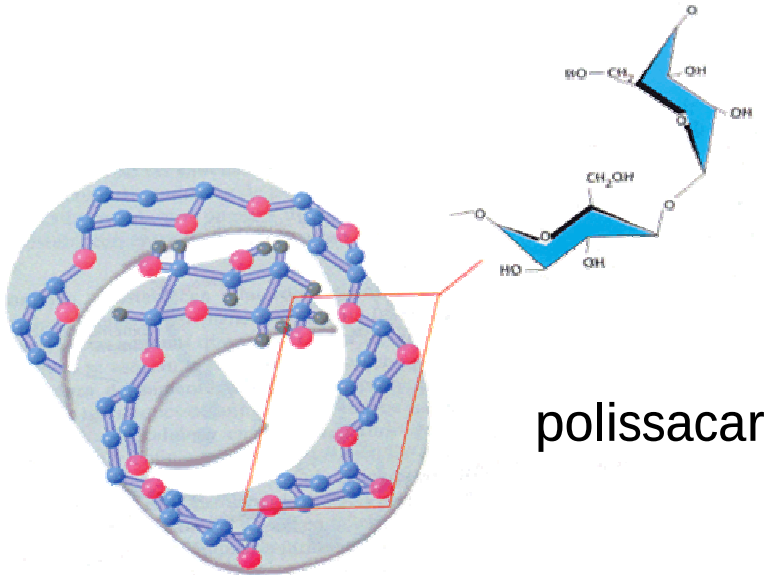
- Classes principais

monossacarídeos



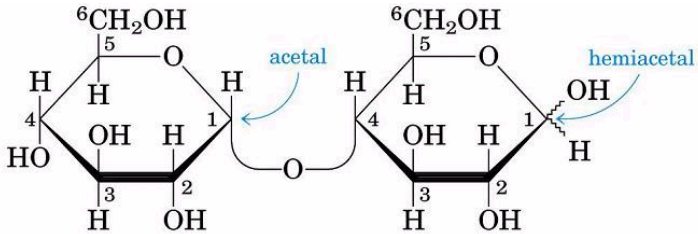
α-D- Glicopiranose

amido



polissacarídeos

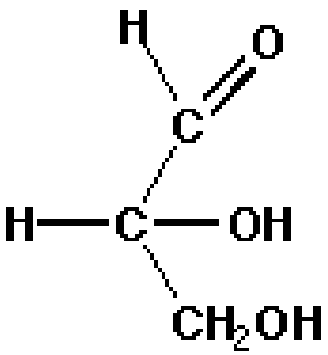
oligossacarídeos



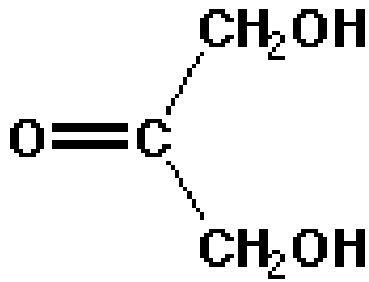
Maltose
α-D-glucopyranosyl-(1→4)-D-glucopyranose

2. Monossacarídeos

- Conceito
- Moléculas básicas



- D - gliceraldeído

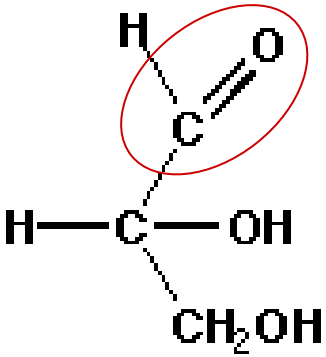


- dihidroxiacetona

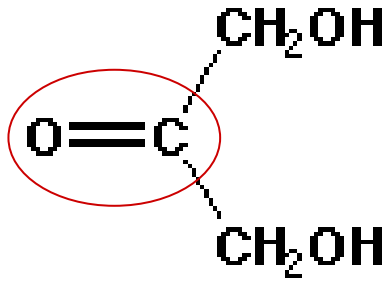
- Características estruturais
  - Cadeia não- ramificada
  - C unidos por ligações –
  - 1 ou + C* { (saturado, 4 ligantes diferentes) → exceção
    atividade ótica

2.1. Classificação

a) Quanto ao grupo funcional: aldoses e cetoses



- D - gliceraldeído



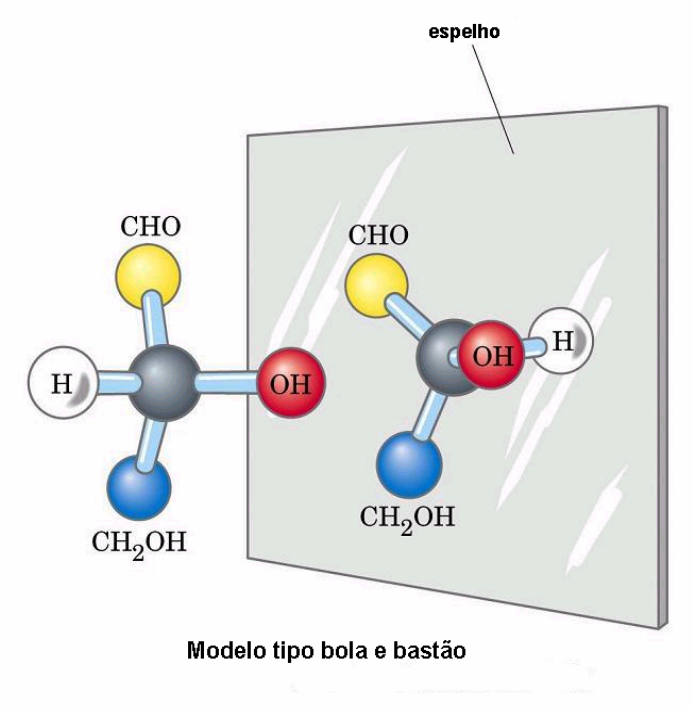
- dihidroxiacetona

b) Quanto ao n° de C

- trioses: 3 C
- tetroses: 4 C
- pentoses: 5 C
- hexoses: 6 C
- heptoses: 7 C

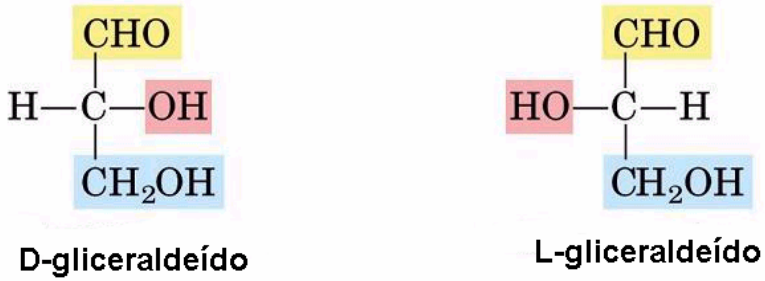
2.2. Isomeria

- Estereoisomeria → **Séries D e L**



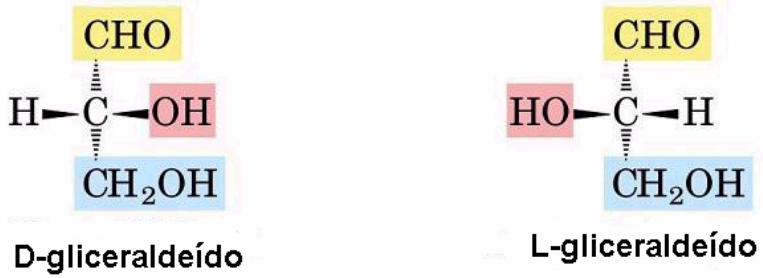
Modelo tipo bola e bastão

2^n estereoisômeros



D-gliceraldeído L-gliceraldeído

Fórmulas de projeção de Fisher

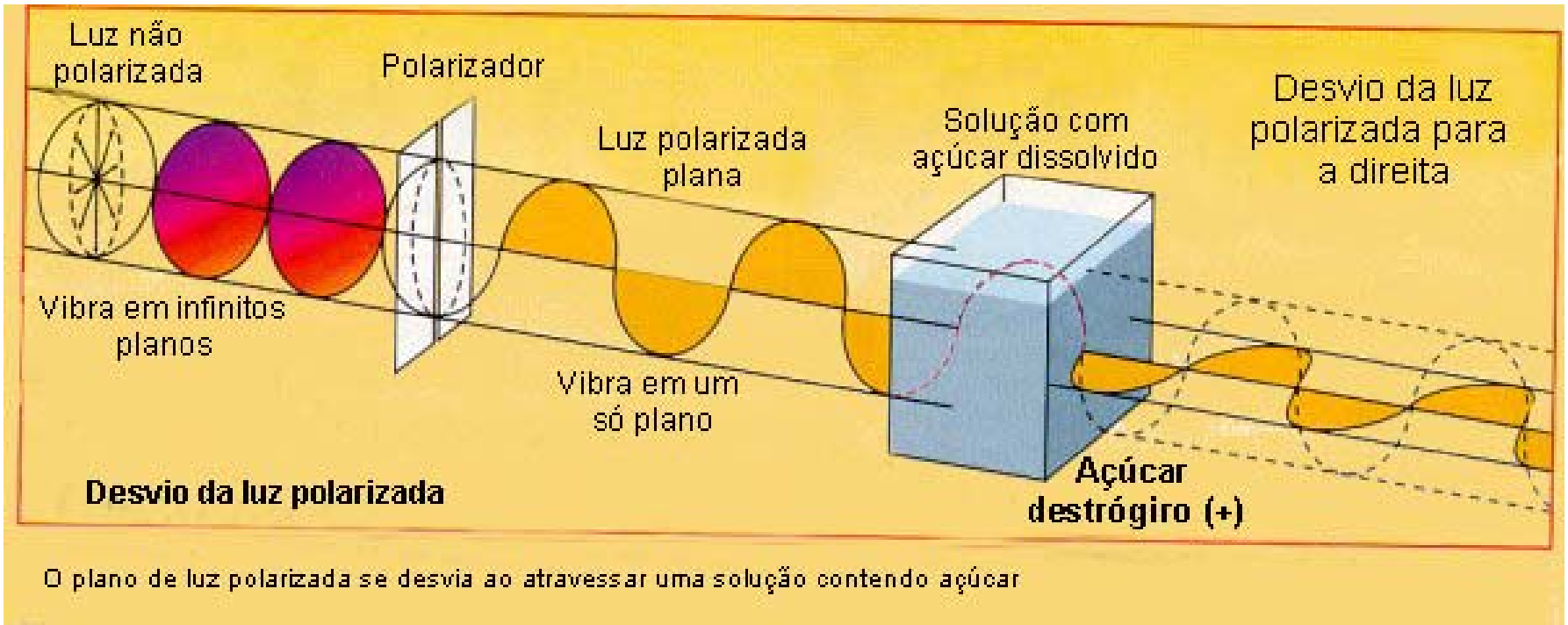


D-gliceraldeído L-gliceraldeído

Fórmulas de perspectiva

- Isomeria ótica → **destrógiros(+) e levógiros (-)**

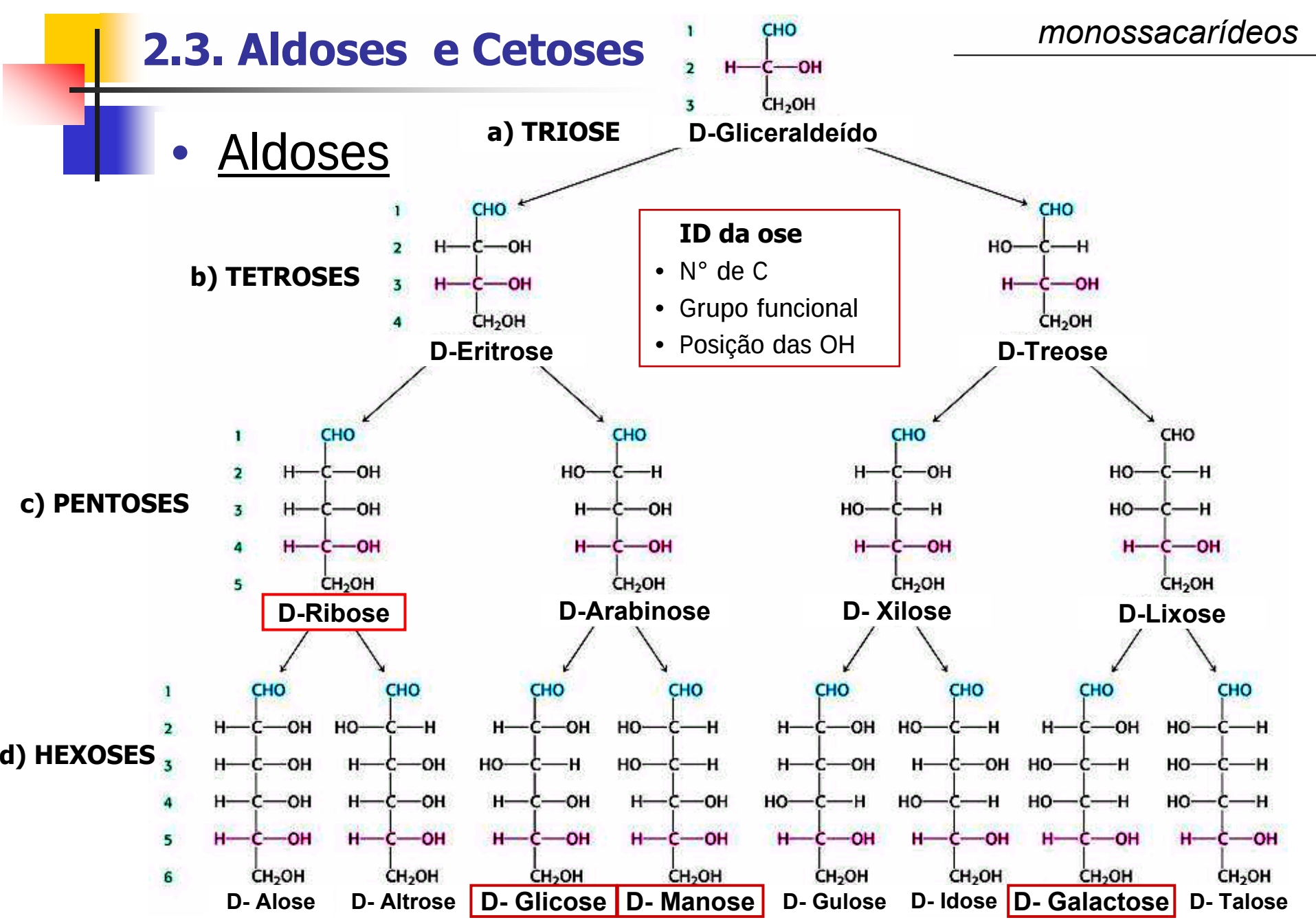
C*: centros de assimetria



D-Glicose +54° D-Frutose -92°

2.3. Aldoses e Cetoses

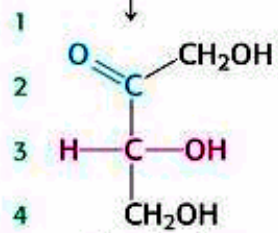
- Aldoses



- Cetoses

a) TRIOSE

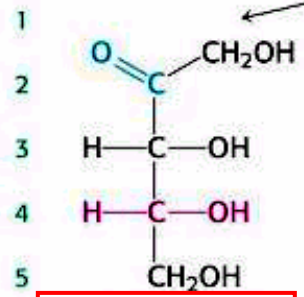
Dihidroxiacetona



b) TETROSE

D-Eritrulose

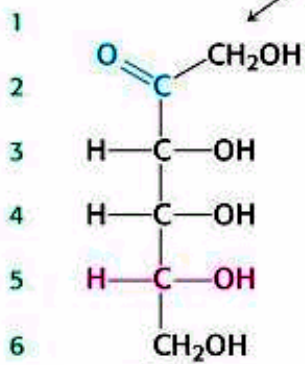
c) PENTOSES



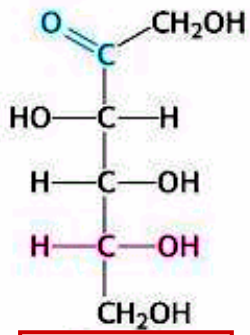
D-Ribulose

D- Xilulose

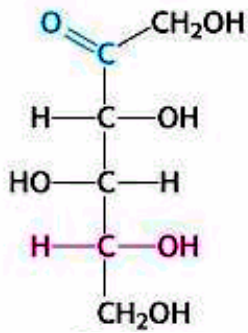
d) HEXOSES



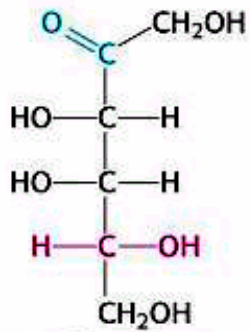
D- Psicose



D- Frutose



D- Sorbose



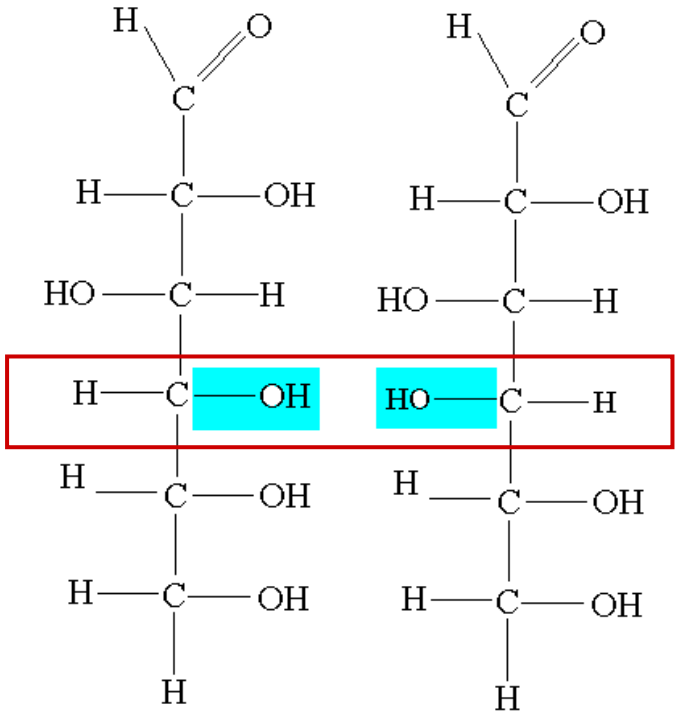
D- Tagatose

ID da ose

- N° de C
- Grupo funcional
- Posição das OH

- Epímeros

monossacarídios que diferem quanto à posição de 1 C*



D- Glicose D- Galactose

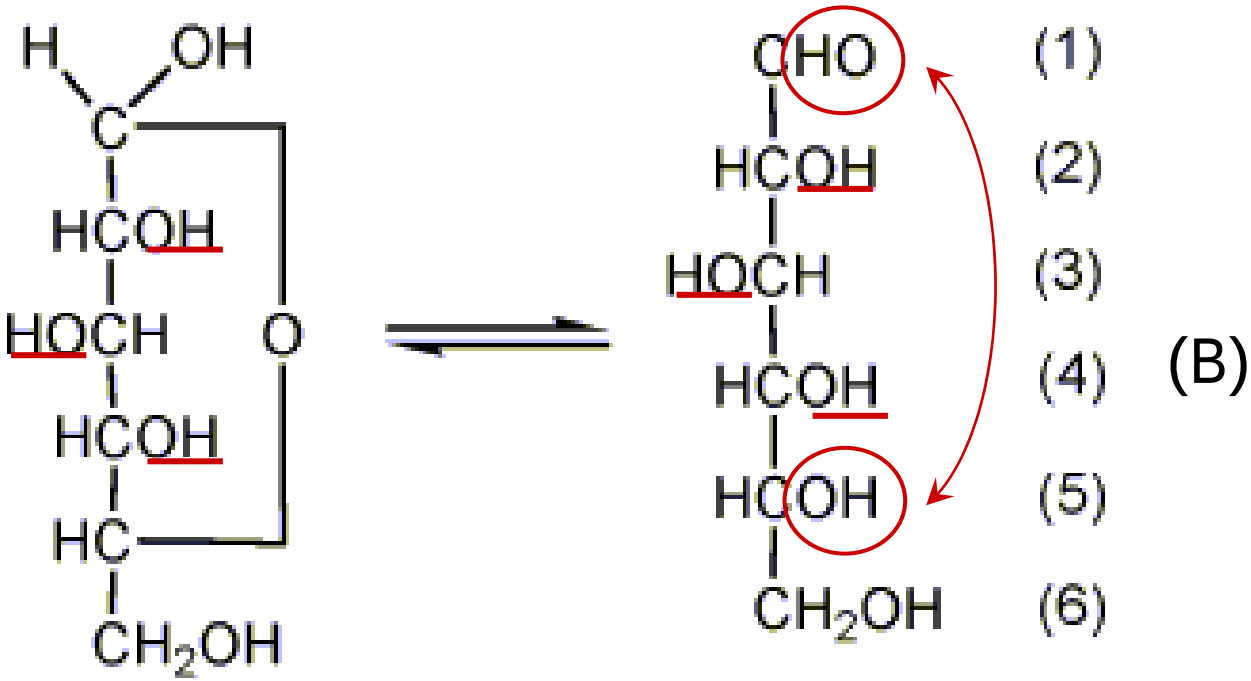
2.4. Formas cíclicas

Monossacarídeos (5C ou +) na natureza

2 formas

- Cadeia aberta ou acíclica - 1%
- Cadeia fechada ou cíclica

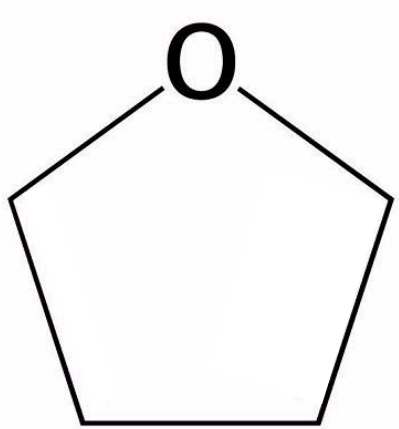
(A)



(B)

- Ciclização da D–glicose (Fischer)

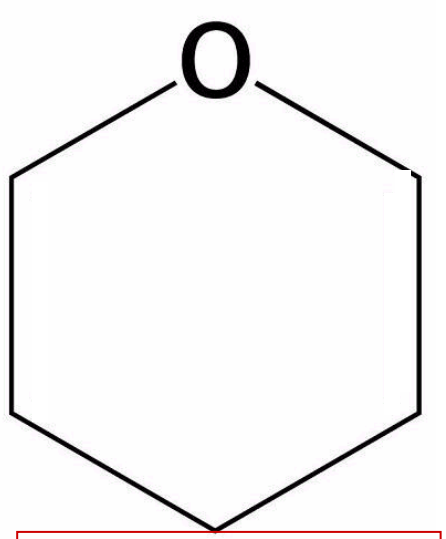
a) Anel Furanosídico



5 átomos { 4 C, 1 O

furanoses

b) Anel Piranosídico

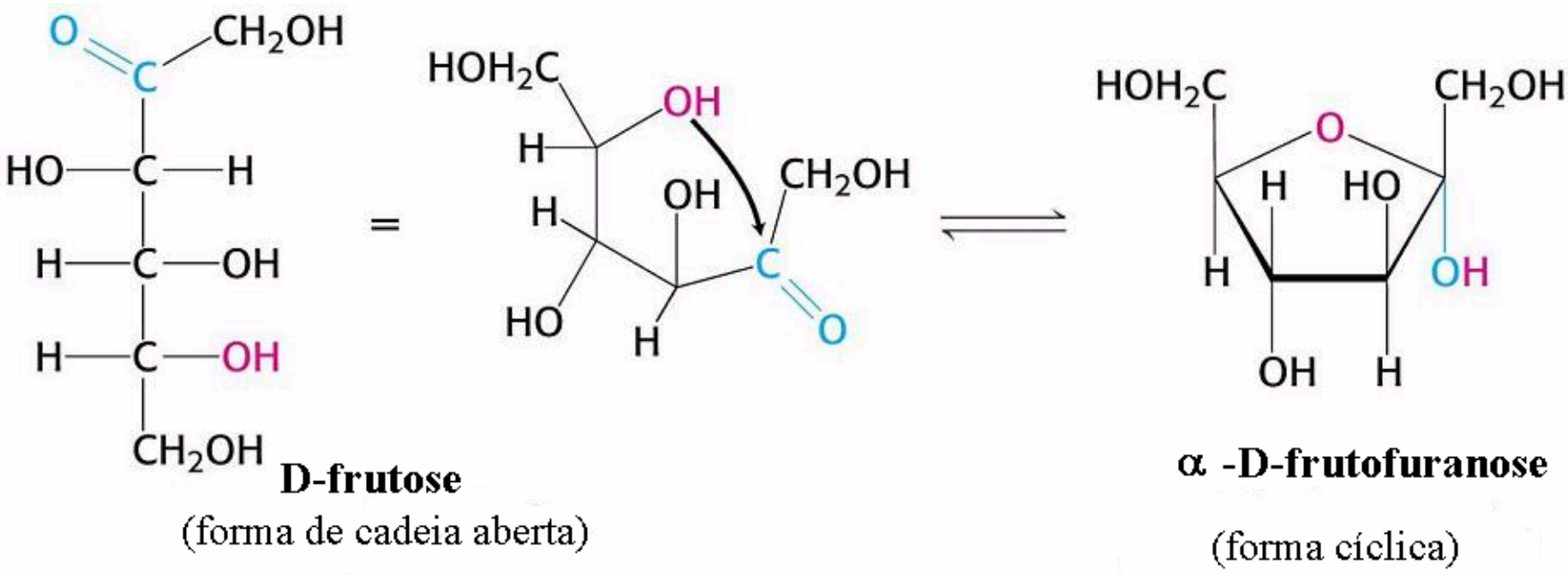


6 átomos { 5 C, 1 O

piranoses

a) Anel Furanosídico

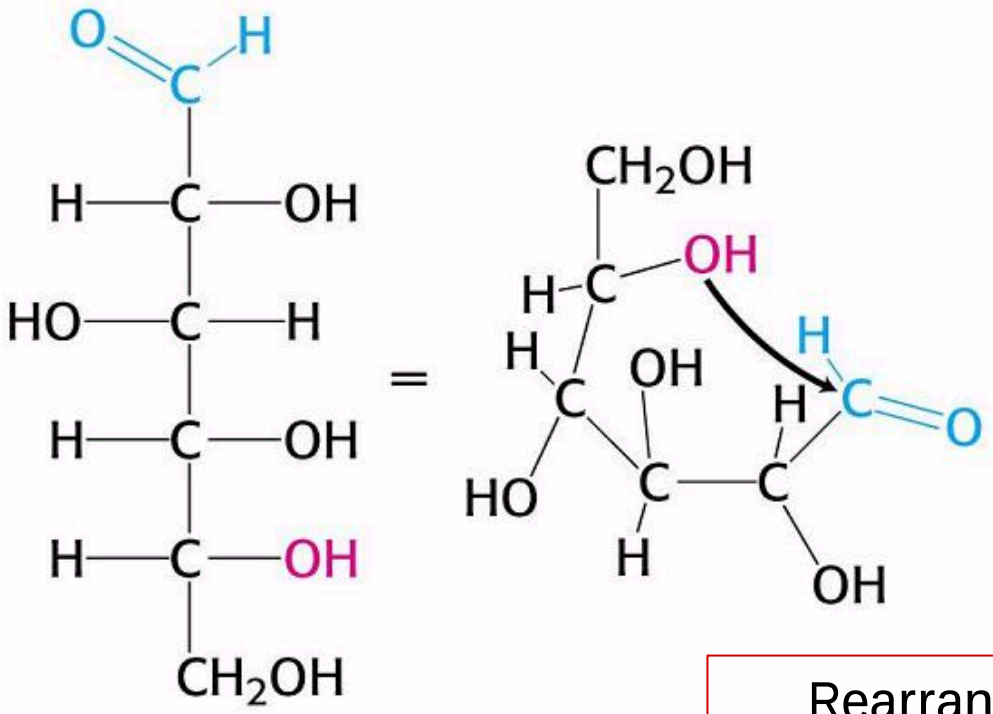
- Ciclização da da D-frutose (Haworth)



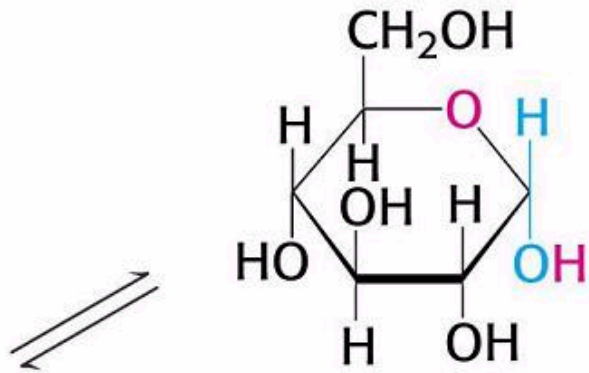
Rearranjo intramolecular: a carbonila passa a estabelecer uma ligação covalente com uma OH ao longo da cadeia

b) Anel Piranosídico

- Ciclização da D–glicose (Haworth)



D-glicose
(cadeia aberta)



α– D-glicopiranose

Rearranjo intramolecular: a carbonila passa a estabelecer uma ligação covalente com uma OH ao longo da cadeia

- Terminologia

C Anomérico ➡ é aquele que passa a ser assimétrico em decorrência da ciclização da molécula.

Formas Anoméricas ou Anômeros

⬇

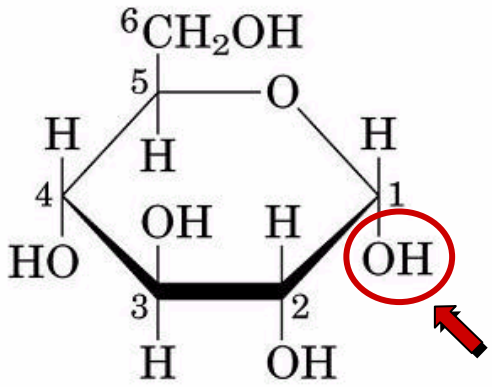
diferem quanto à posição da formação da OH

- α : abaixo do plano (à direita)
- β : acima do plano (à esquerda)

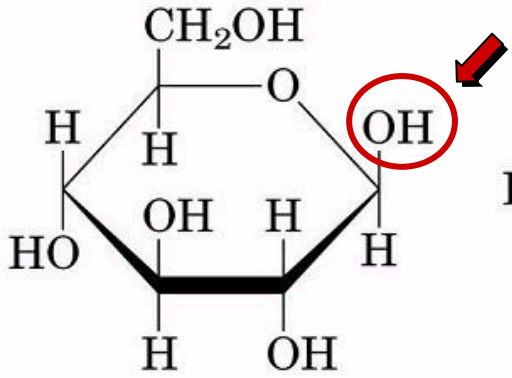
Nomenclatura ➡

* α ou β
* D ou L
* posição das OH e n° de C (ID da ose)
* sufixo piranose ou furanose

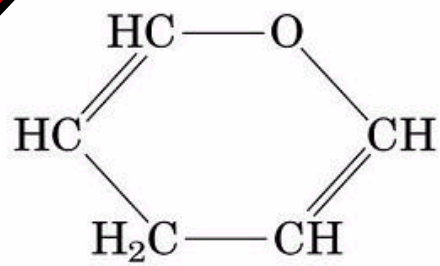
- Projeções de Haworth



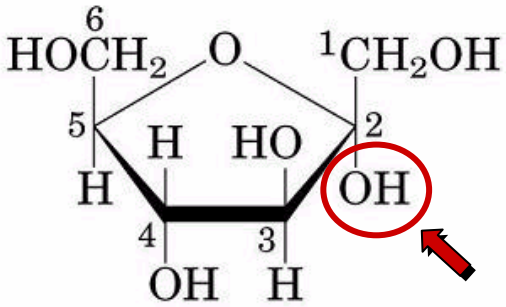
α-D- Glicopiranose



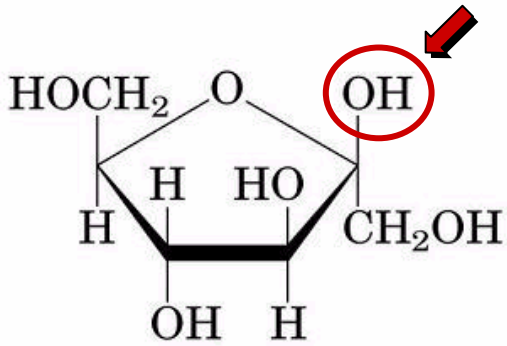
β-D- Glicopiranose



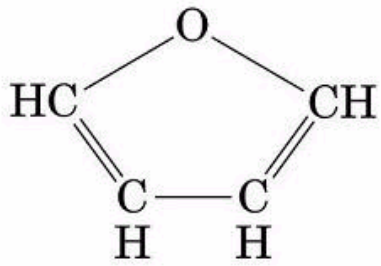
Pirano



α-D- Frutofuranose

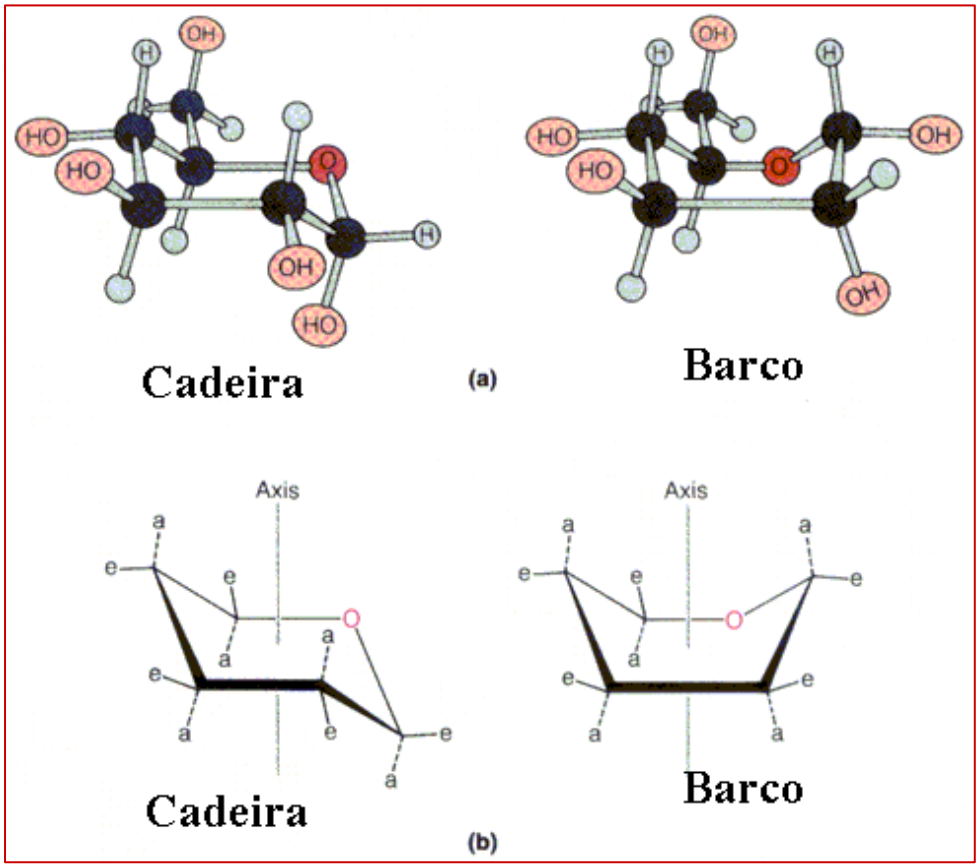


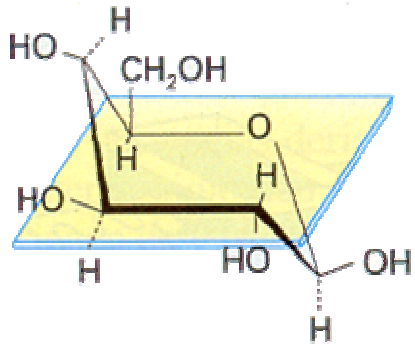
β-D- Frutofuranose



Furano

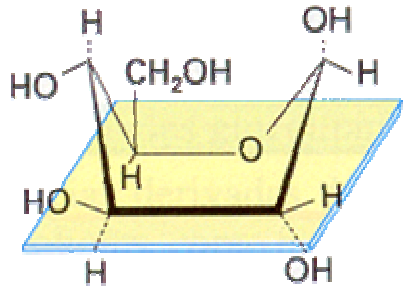
- Conformação espacial (tridimensional)





β-D-glicopiranose em estrutura de cadeira

Extremidades em diferentes lados em relação ao plano



β-D-glicopiranose em estrutura de barco

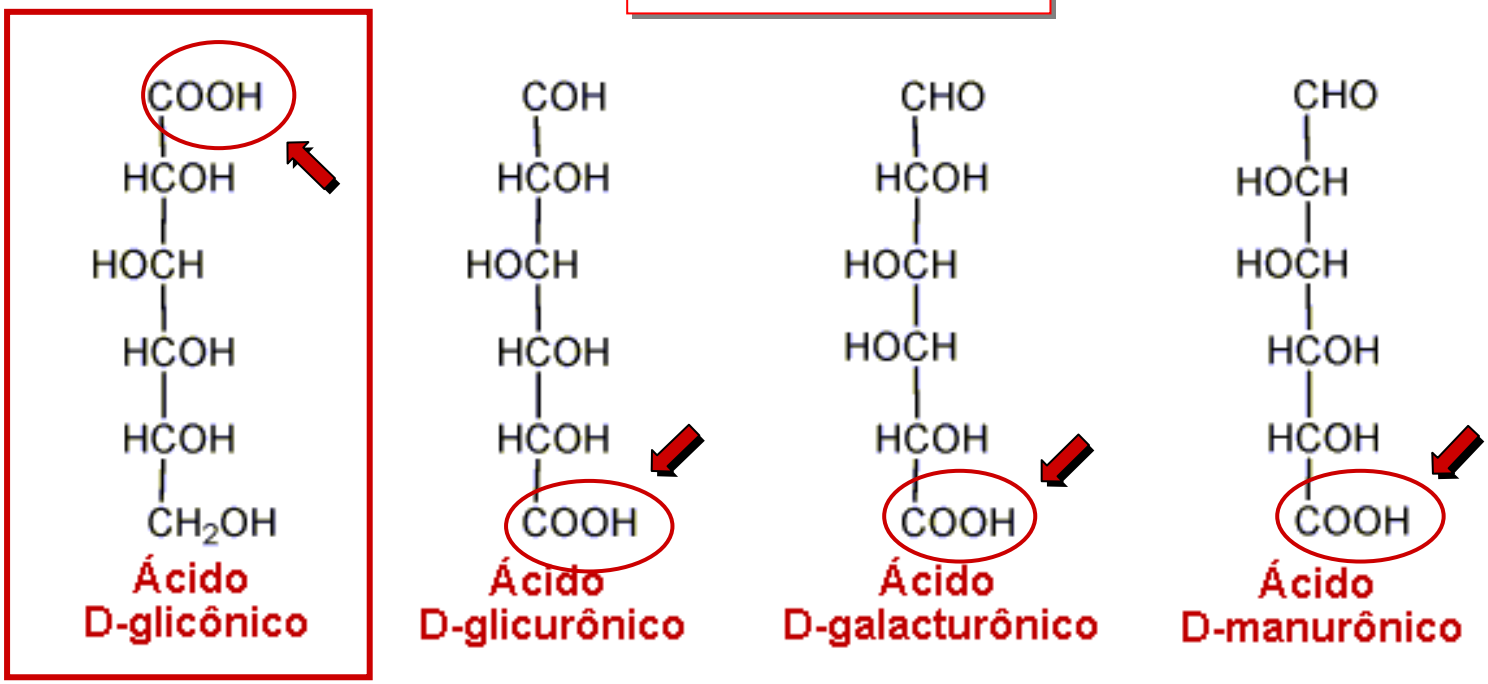
Extremidades no mesmo lado do plano; forma muito instável

(Tomado de Biologia 2 -Santillana)

2.5 Derivados de oses (Propriedades químicas)

a) por oxidação

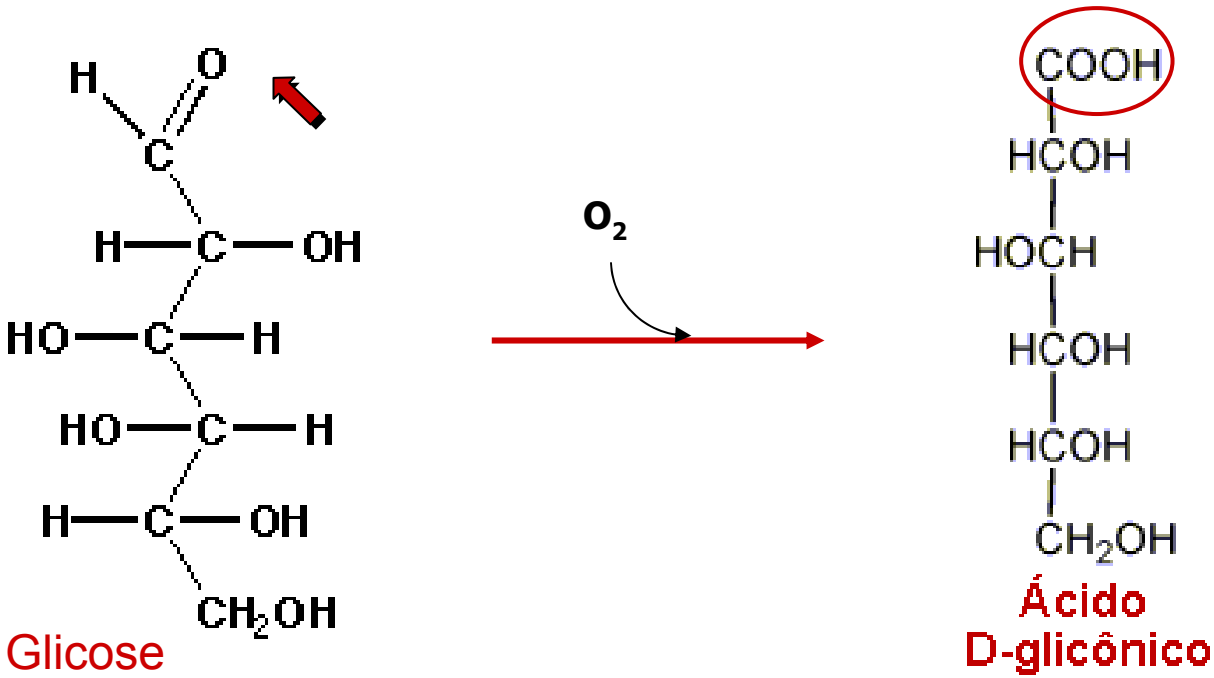
Ácidos



Em C1: ácidos aldônicos
Exs: glicônico
galactônico

Em C6: ácidos urônicos
Exs: glicurônico
galacturônico

Ácidos (oxidação da molécula)



D- Glicose

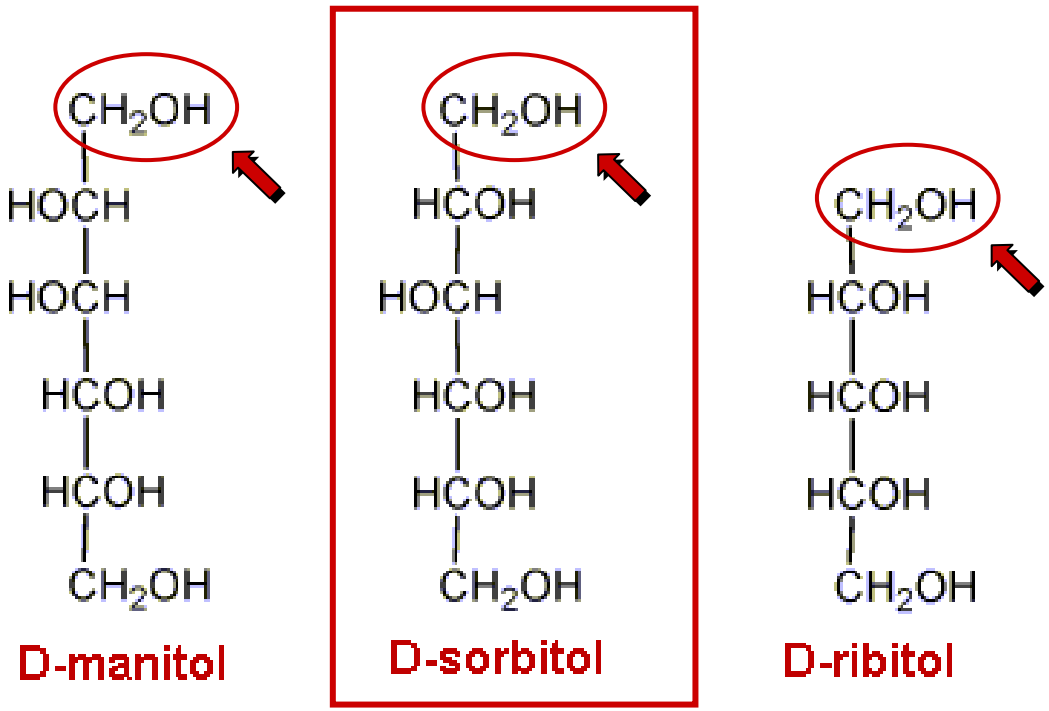
Ácido D-glicônico

Em C1: ácidos aldônicos
Exs: glicônico
galactônico

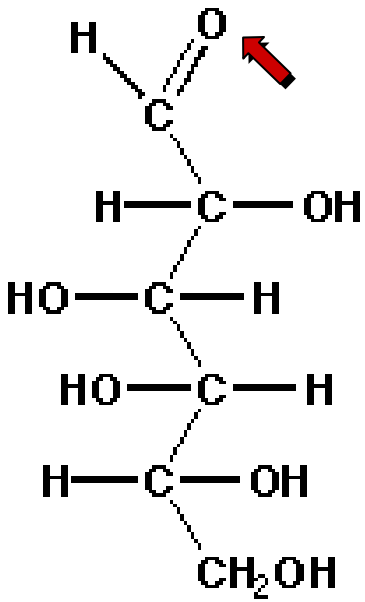
Em C6: ácidos urônicos
Exs: glicurônico
galacturônico

b) por redução

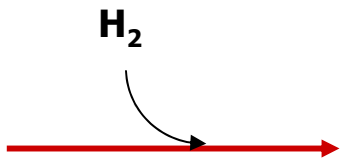
Álcoois (redução da molécula)

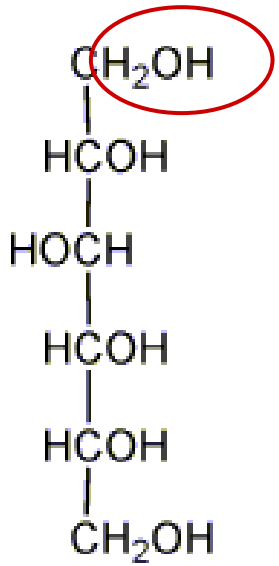


Álcoois (redução da molécula)



D- Glicose

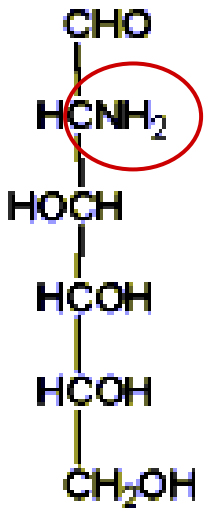




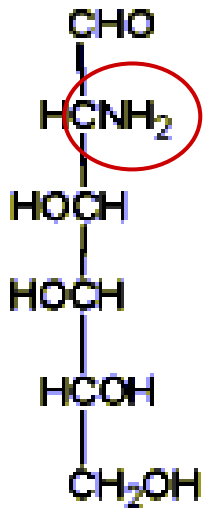
D-sorbitol

c) por substituição de grupos

Açúcares aminados (adição de NH_2)

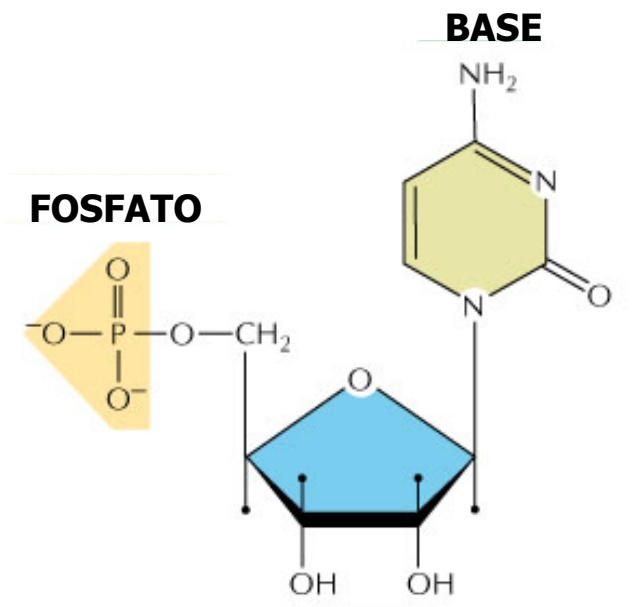


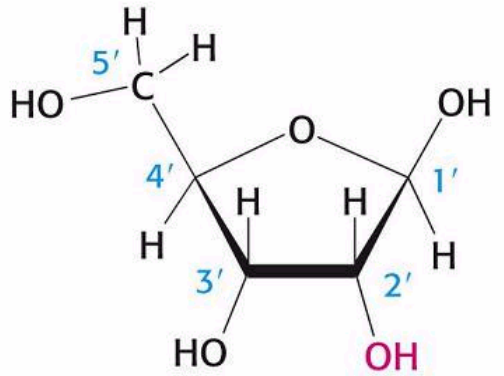
D-glicosamina

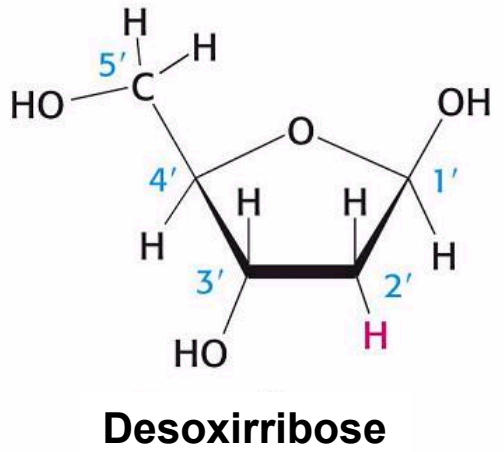


D-galactosamina

Desoxi açúcares (remoção de OH)



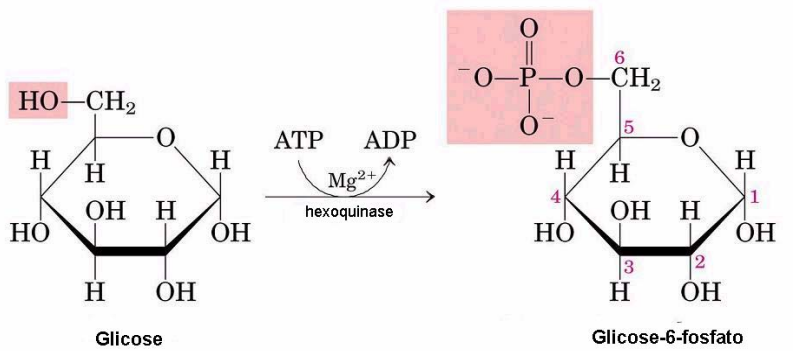


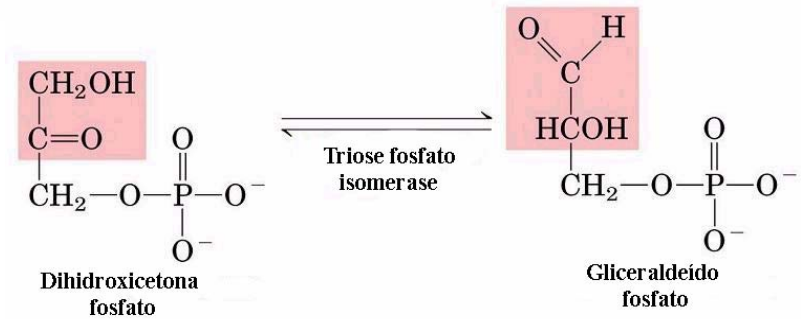


d) por fosforilação

Açúcares fosfatados

Condensação de PO_4^- com 1 dos grupos OH, no C 1 ou C 6



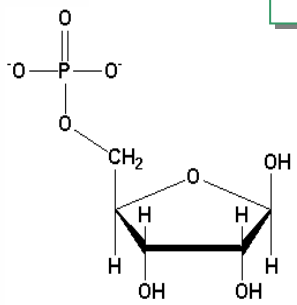


Importância metabólica

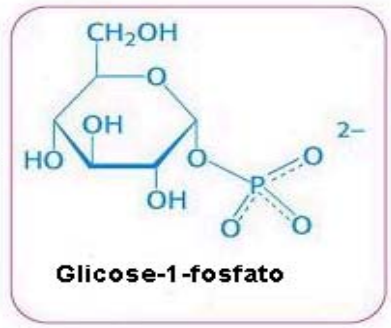
Fosforilação impede difusão p/ fora da célula

moléculas carregadas (-)

não atravessam membranas sem o auxílio de um sistema de transporte adequado

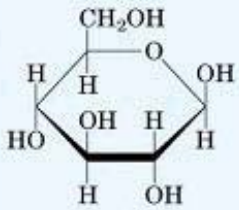


D- Ribose-5-fosfato

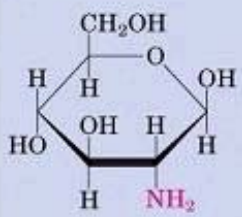


2.5.1. Família da glicose

Família da glicose

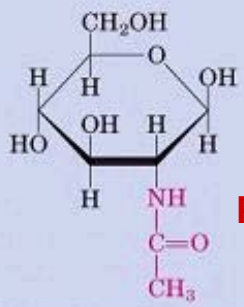


β-D-glicose



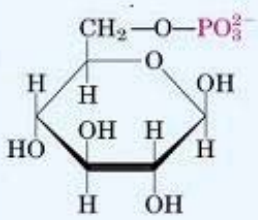
GL/GP

β-D-glicosamina



PC bact.

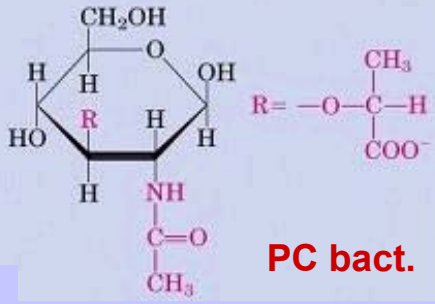
N-Acetil-β-D-glicosamina



IM

β-D-glicose 6-fosfato

Ácido-acetilmurâmico



PC bact.

Ácido N-acetilmurâmico

Açúcares Aminados

β-d-galactosamina

GL/GP

β-d-manosamina

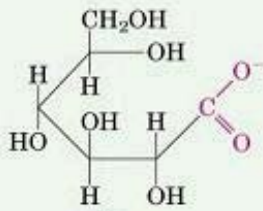
Desoxi Açucares

GL/GP

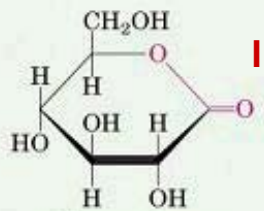
β-L-fucose

α-L-ramnose

β-D-glucuronato



D-gluconato

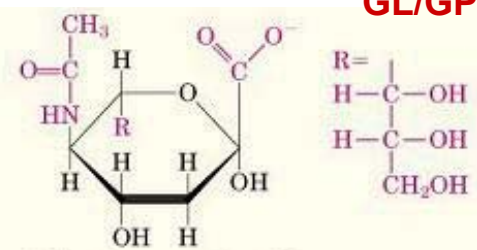


IM

D-glucano-δ-lactona

Açucares Ácidos

GL/GP



N-Ácido acetilneuramínico

(ácido siálico)

2.6. Açúcares redutores

- Conceito

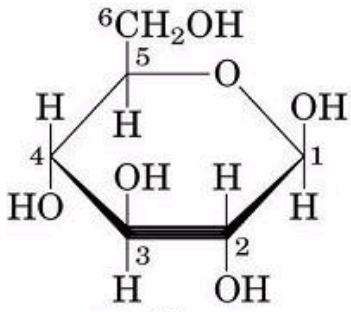
Poder redutor

↓

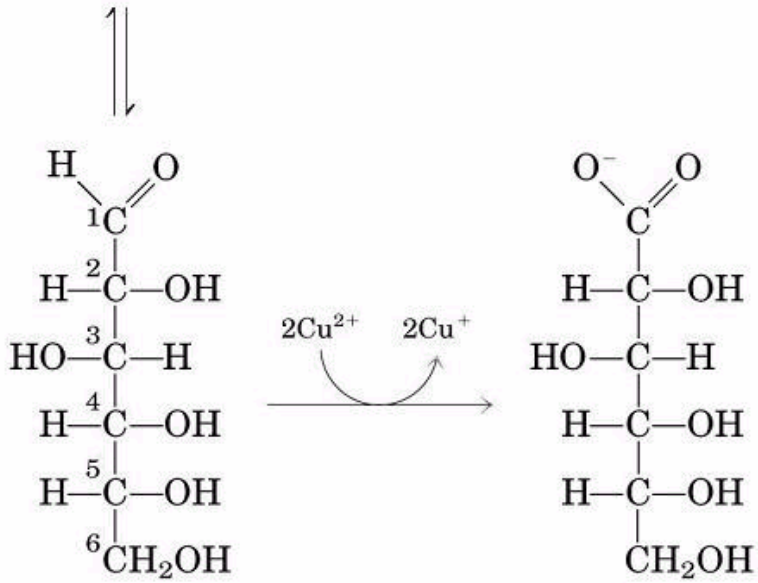
Poder de reduzir os sais de Cu^{++}

↓

OH hemiacetálica livre



β-D-glicose



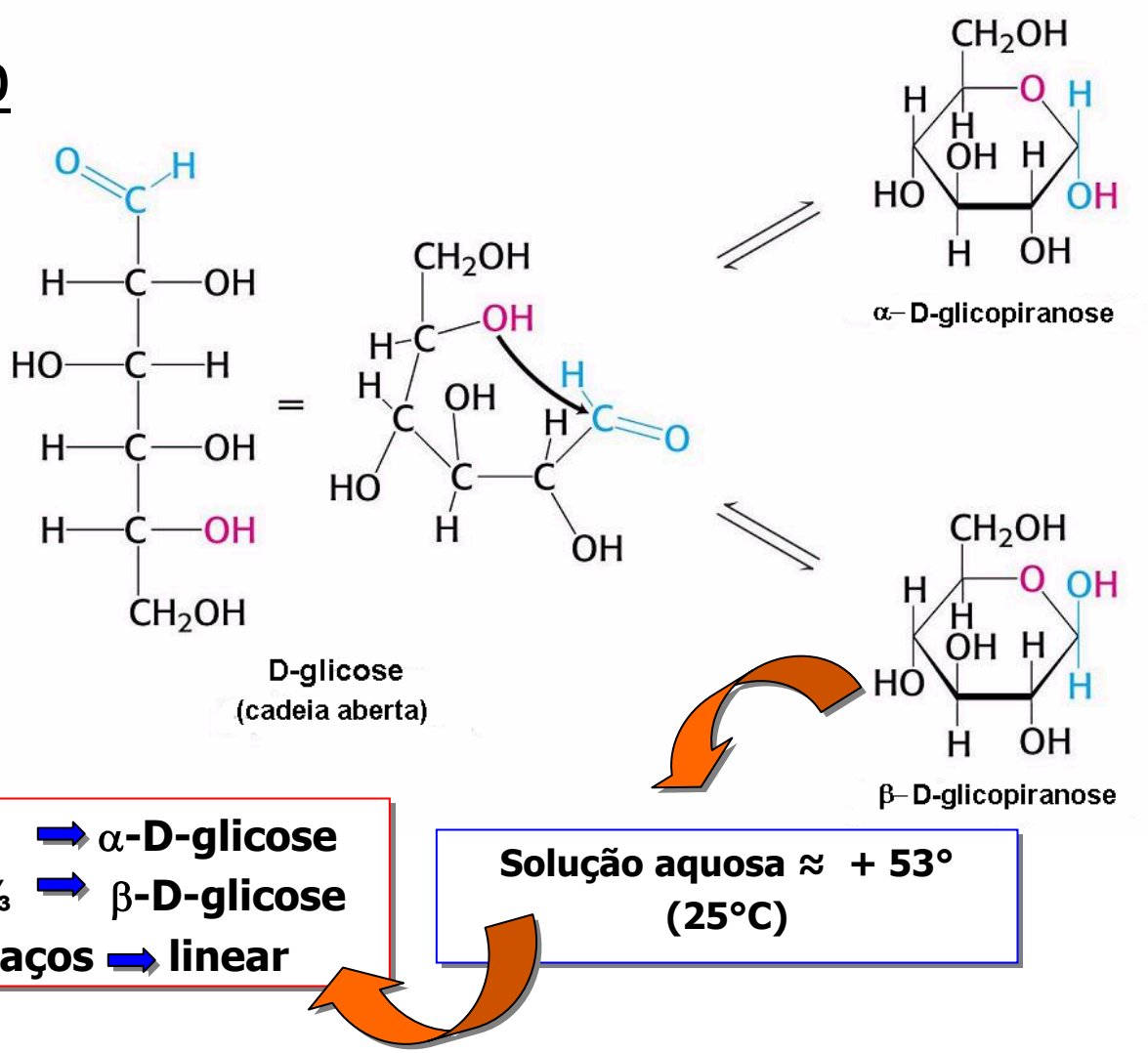
D-glicose

forma linear

D-gliconato

2.7. Mutarrotação

- Conceito

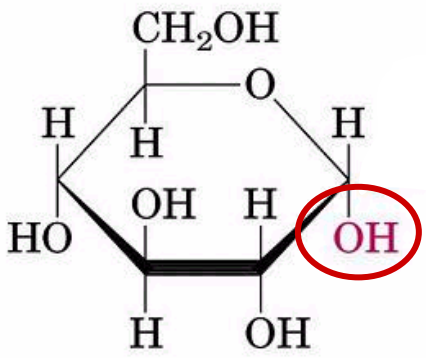


3. Oligossacarídeos

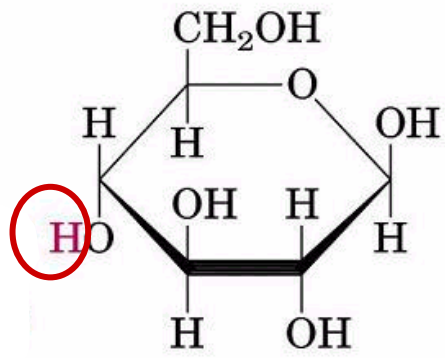
- Conceito

- Ligação

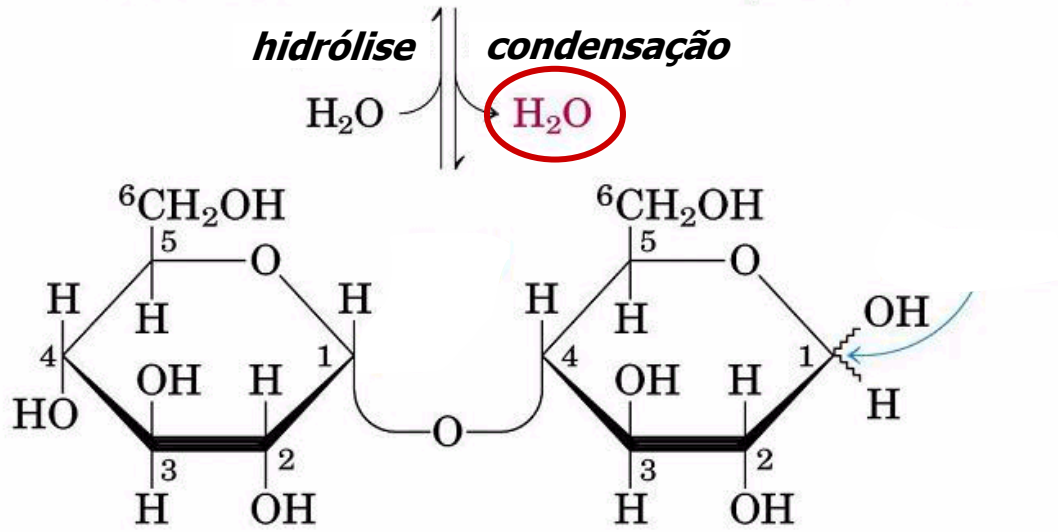
  O - glicosídica



α-D-glicose



β-D-glicose



Maltose

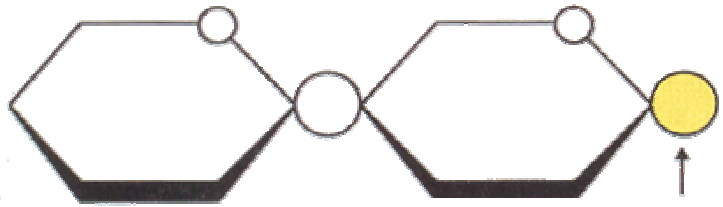
α-D-glicopiranosil-(1→4)-D-glicopiranose

3.1. Dissacarídeos

- Conceito

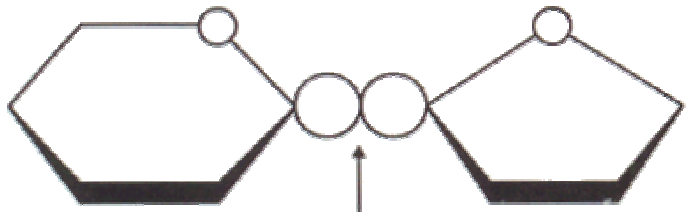
- Poder redutor

DISSACARÍDIO REDUTOR



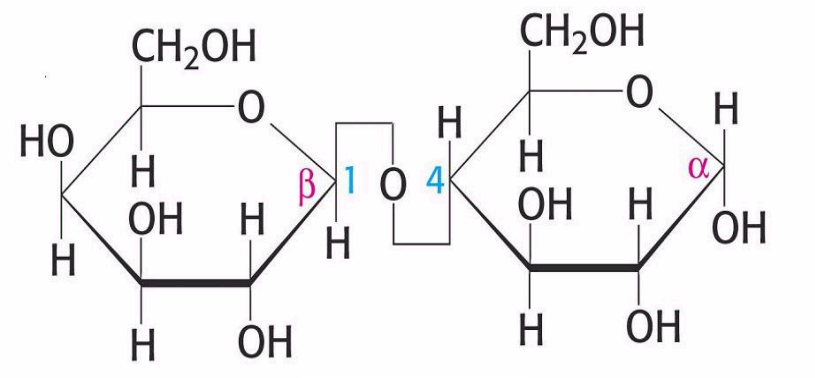
OH hemiacetálica livre

DISSACARÍDIO NÃO REDUTOR



OH hemiacetálica comprometida na ligação glicosídica

- Exemplos



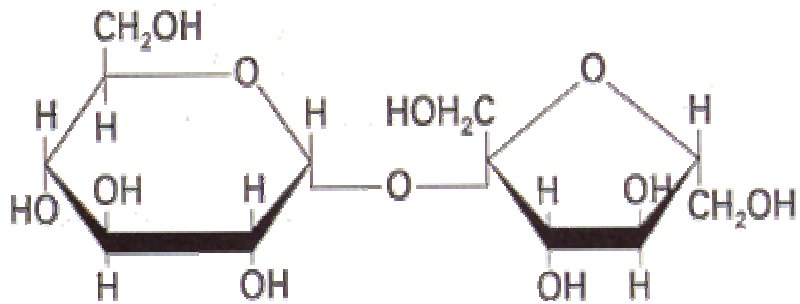
Lactose

***O*-β-D-galactopiranosil -(1→4)- α-D-glicopiranose**

Galactose (β 1→ 4) glicose

- **açúcar do leite**
- **4-5% (vaca)**
- **redutor**
- **ligações β 1-4, β 1-3**
  α 1-6, α 1-4, α 1-2, α 1-1

- **Vegetais (> parte do C fixado por FS → sacarose)**
- **principal forma de transporte de CH**
- **não - redutor**

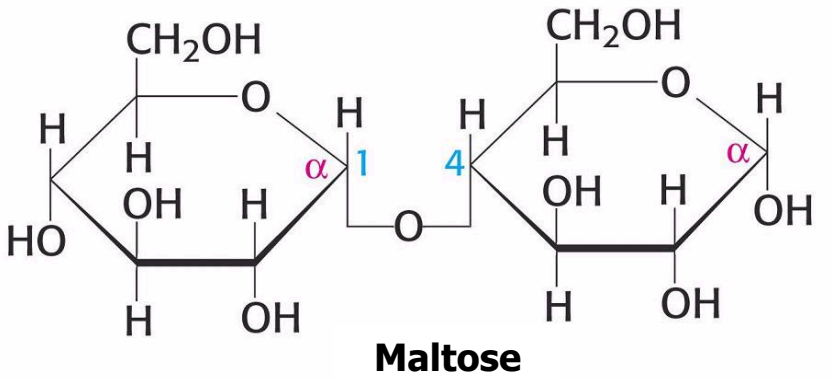


Sacarose

***O*-α-D-glicopiranosil- (1-2)- β-D-frutofuranose**

Glicose (α 1→2) frutose OU Frutose (β 2→1) glicose

- Exemplos

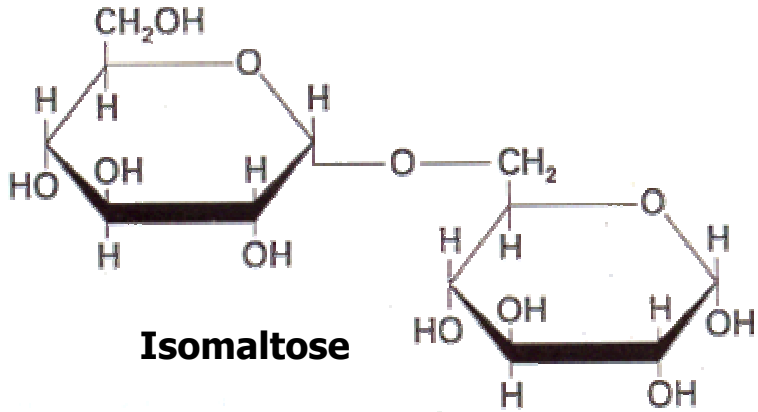


Maltose

***O*-α-D-glicopiranosil -(1→4)- α-D-glicopiranose**

Glicose (α 1→ 4) glicose

- **hidrólise do amido e do glicogênio**
- **malte da cevada**
- **redutor**



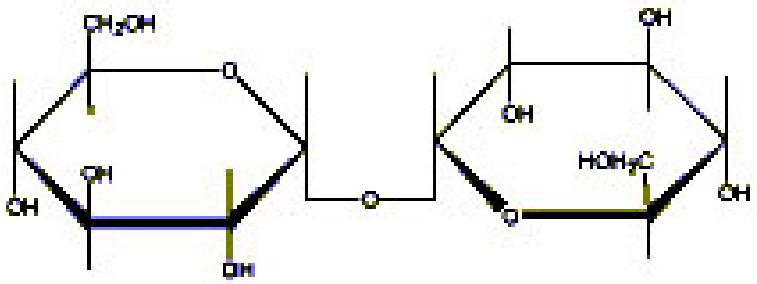
Isomaltose

***O*-α-D-glicopiranosil -(1→6)- α-D-glicopiranose**

Glicose (α 1→ 6) glicose

- **hidrólise do amido e do glicogênio**
- **poder redutor ?**

- Exemplos



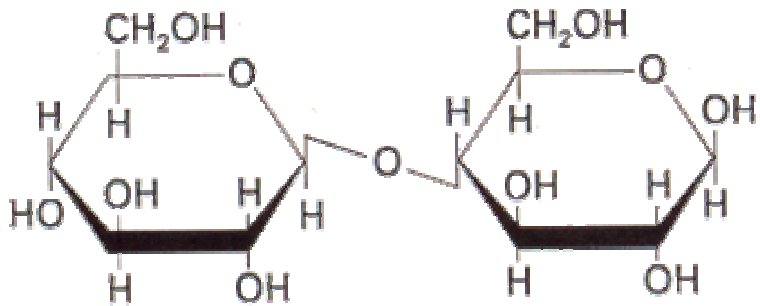
Trealose

***O*-α-D-glicopiranosil -(1→1)- α-D-glicopiranose**

Glicose (α 1→ 1) glicose

- **hemolinfa de insetos**
- **reserva de energia**
- **poder redutor ?**

- **hidrólise da celulose**
- **não existe livre na natureza**
- **poder redutor ?**



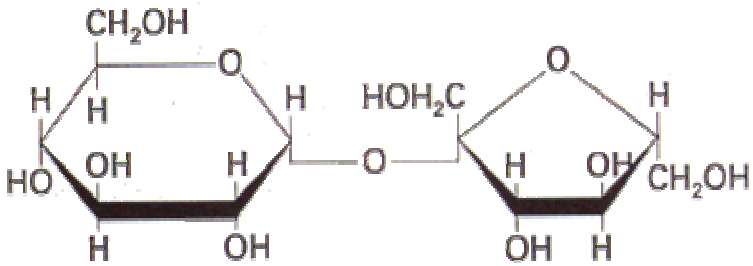
Celobiose

***O*-β-D-glicopiranosil -(1→4)- β-D-glicopiranose**

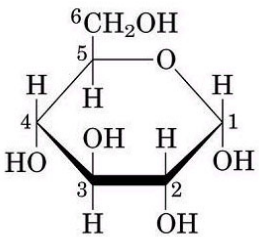
Glicose (β 1→ 4) glicose

3.2. Açúcar invertido

- Conceito
- Exemplo

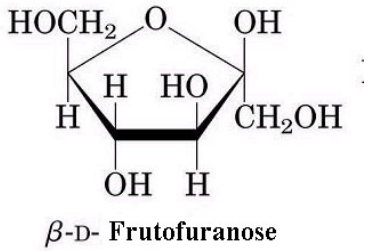


Sacarose



α-D- Glicopiranose

Invertase



β-D- Frutofuranose

Glicose (+ 53°)

Frutose (- 92°)

Sacarose + 66° (solução aquosa)

↓

Hidrólise (invertase)

↓

Inversão do poder rotatório

↓

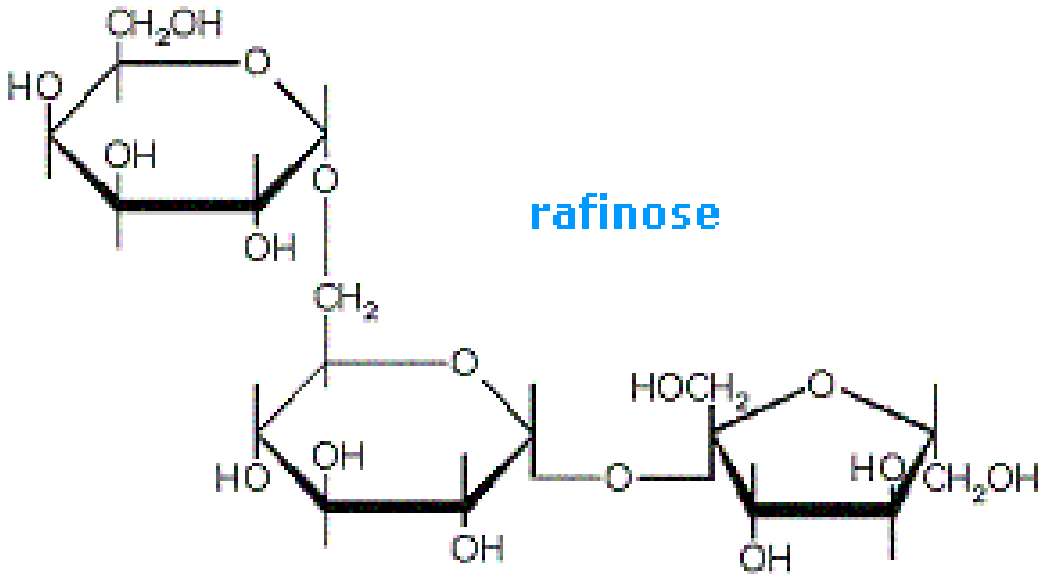
Indústria alimentícia

3.3. Demais oligossacarídeos

- Exemplos

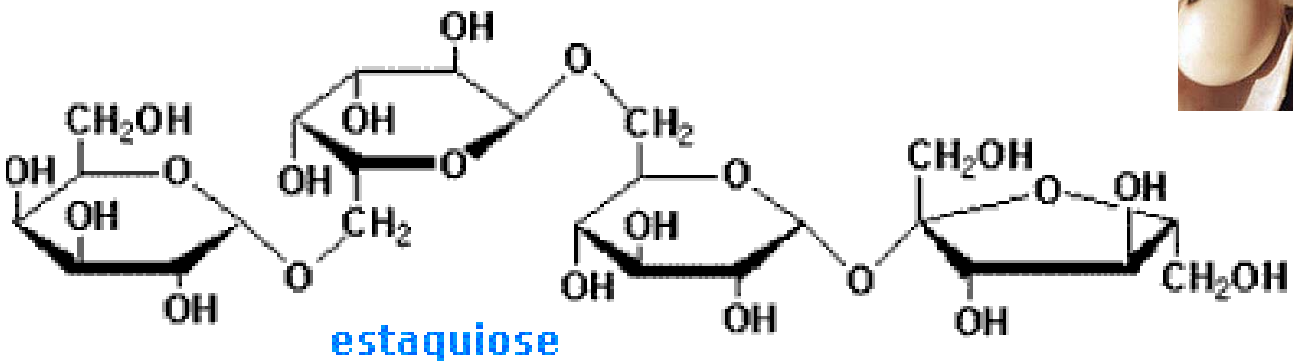
a) Rafinose

α galactose (1→ 6) α glicose (1→2) β frutose

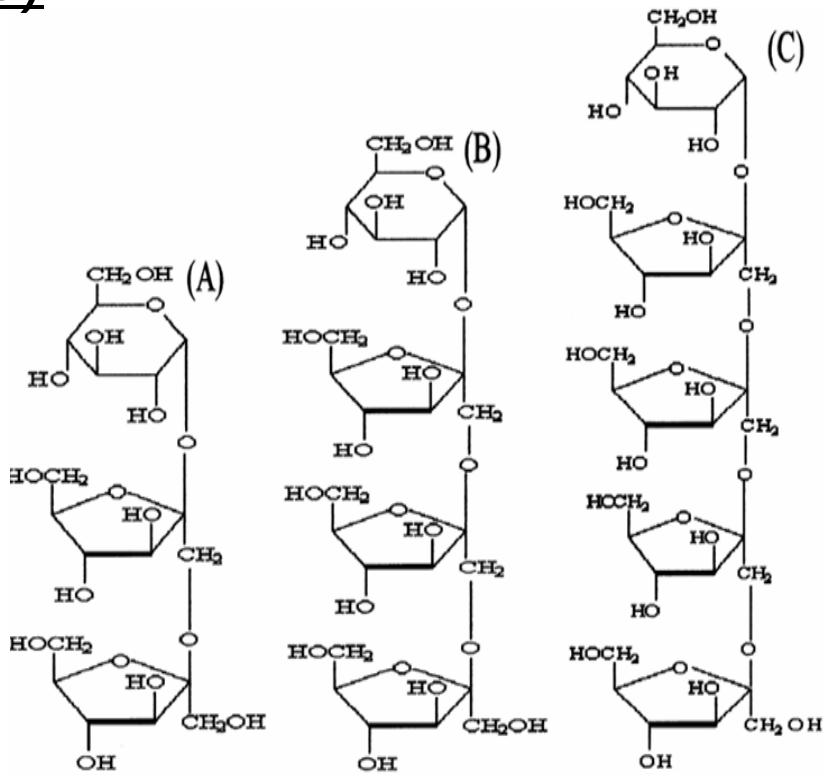


b) Estaquiose

α galactose (1→ 6) α galactose (1→6) α glicose (1→2) β frutose



c) Frutooligossacarídios (FOS)

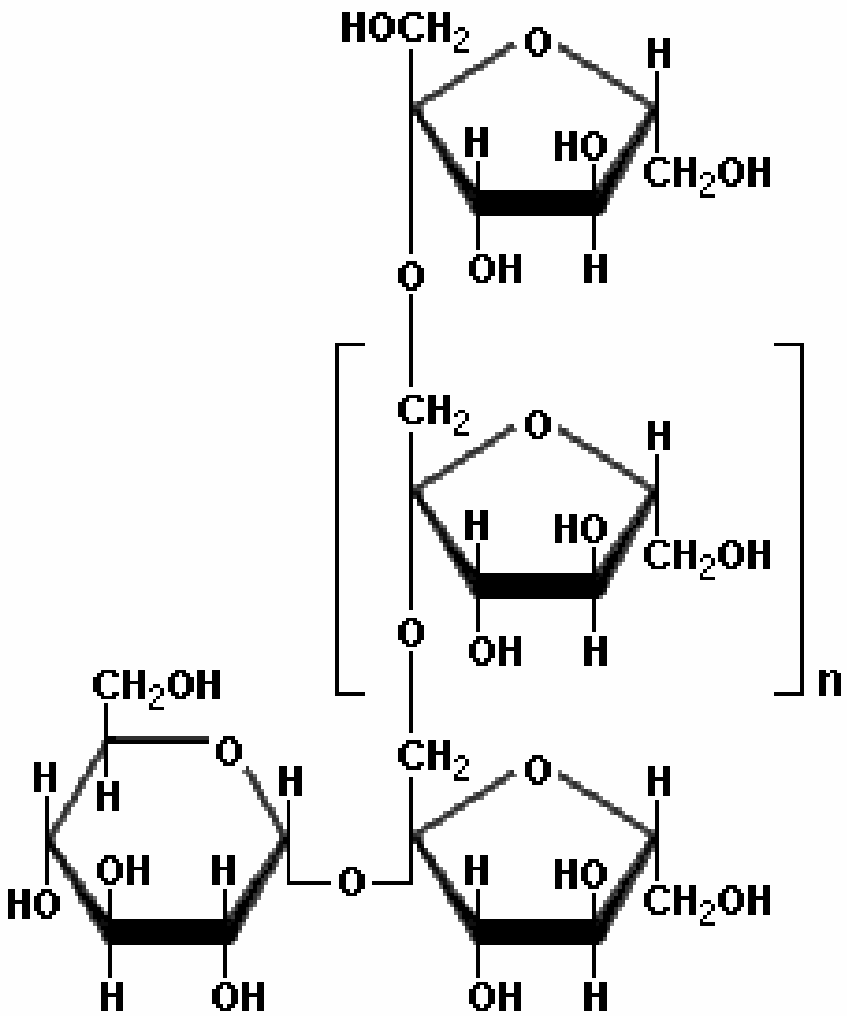


(a)1-cestose (b) nistose (c) frutofuranosil nistose

d) Galactooligossacarídios (GOS)

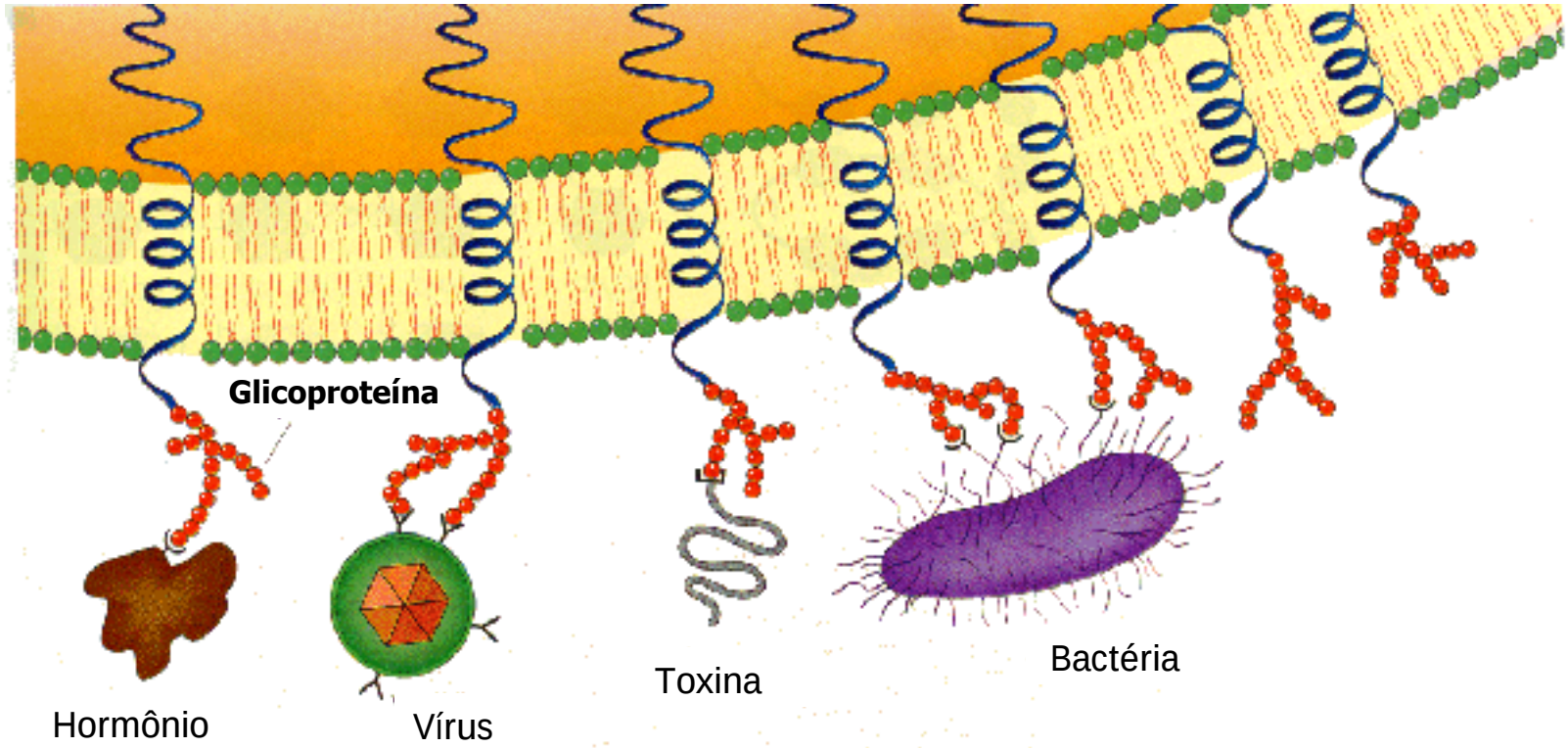
- Próbioticos x prébioticos

d) Inulina



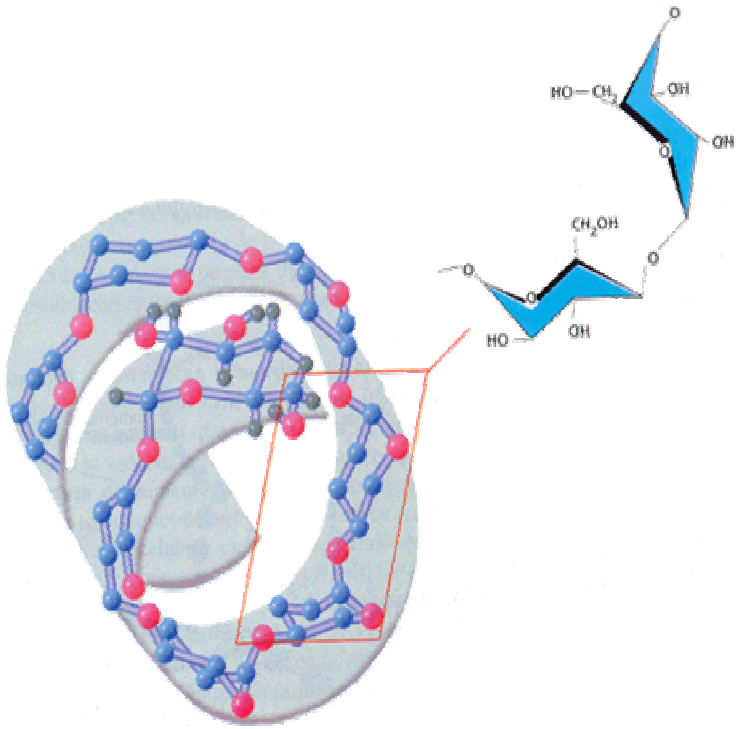
- Próbioticos x prébioticos

- Sinalização celular



4. Polissacarídeos

- Conceito
- ID
- Características
- Funções

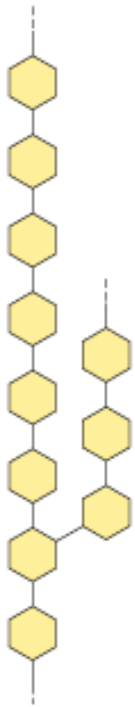


4.1. Classificação

a) Homopolissacarídeos

Não ramificado

Ramificado



b) Heteropolissacarídeos

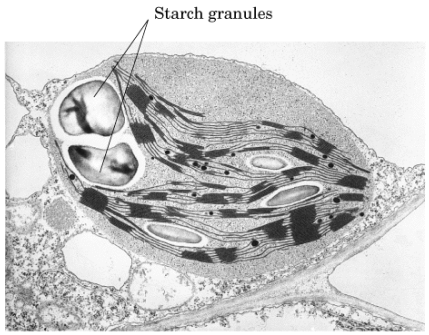
2 tipos de monômeros, não ramificado

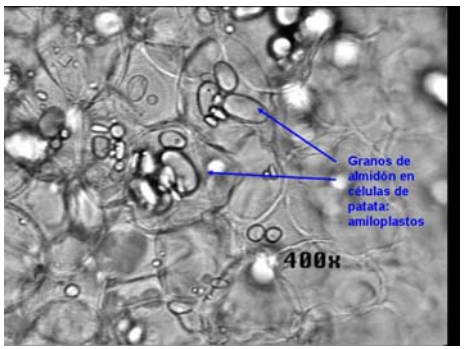
Múltiplos tipos de monômeros, ramificado

4.1.1. Homopolissacarídeos

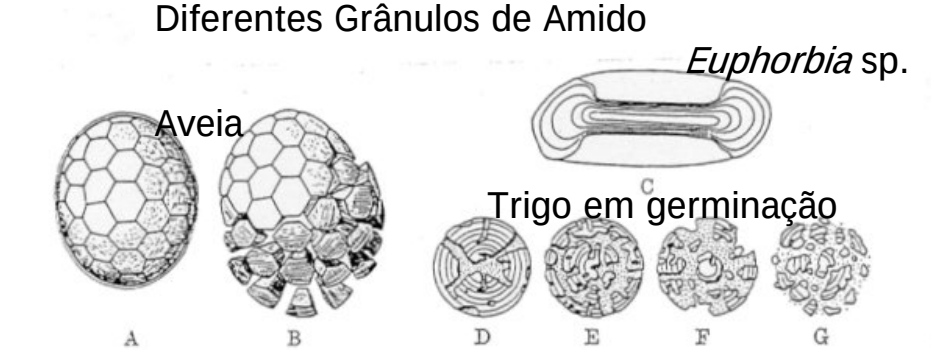
a) Amido

- Grânulos de Amido

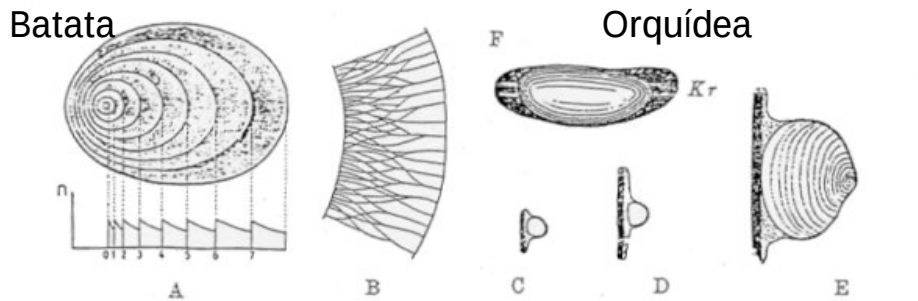




Diferentes Grânulos de Amido



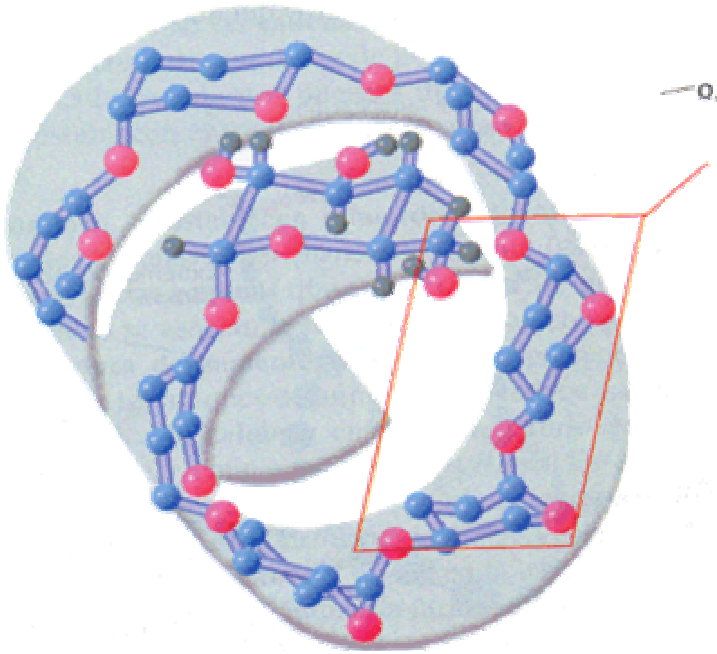
A y *B*) grandes granos compuestos de almidón de la avena; *C*) grano de almidón halteriforme del látex de *Euphorbia splendens* (se aprecia el tenue contorno del leucoplasto, con aspecto de vesícula); *D-G*) corrosión de un grano de almidón del endosperma de una cariopsis de trigo en germinación. (*D-G*, según Noll, modificado.)

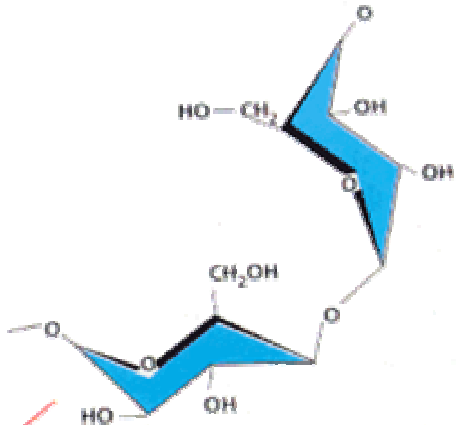


. *A* grano de almidón de patata con estratificación excéntrica. Debajo, representación gráfica de los índices de refracción de los distintos estratos; dicho índice empieza en cada estrato con un valor elevado y desciende progresivamente hasta el estrato siguiente. *B* representación esquemática de la estructura submicroscópica de un estrato aislado. En el lado izquierdo, disposición densa de las moléculas ramificadas de almidón; a la derecha, mayor proporción de agua (intervalos blancos). *C-F* crecimiento del almidón en los leucoplastos del tubérculo de la orquídea *Phajus*; *C*, *D*, *E* en visión lateral; *F* visto desde arriba. *Kr* cristaloide proteínico. (*A* × 400, *C-F* × 540, según Strasburger.)

Amido (Amilose)

A amilose é um polissacarídeo não ramificado que apresenta configuração helicoidal

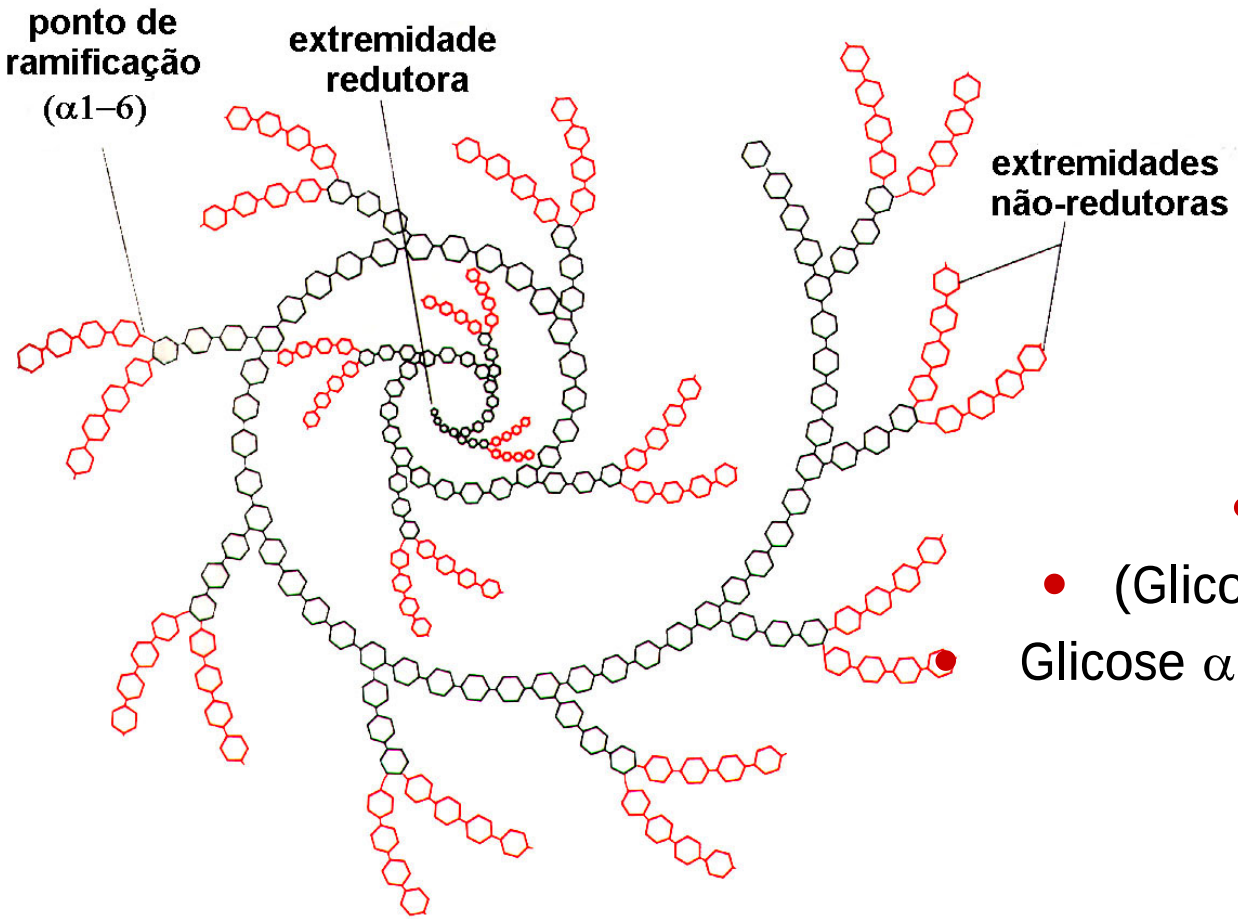




maltose

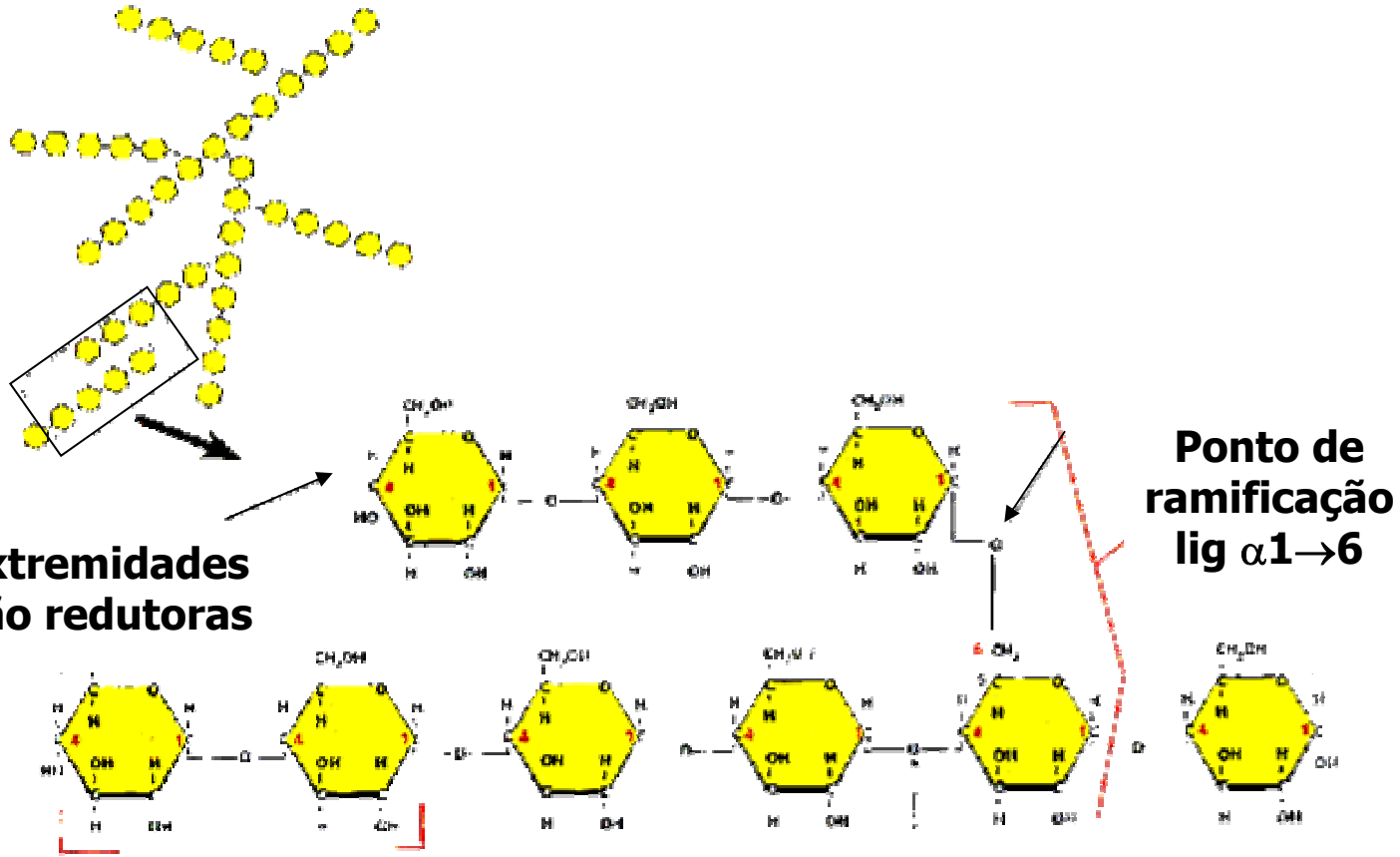
- Cadeias longas não ramificadas
- (Glicose α 1$\rightarrow$4)n – 600 a 8.000
- 15-20%
- PM até 500.000

- Amido (Amilopectina)

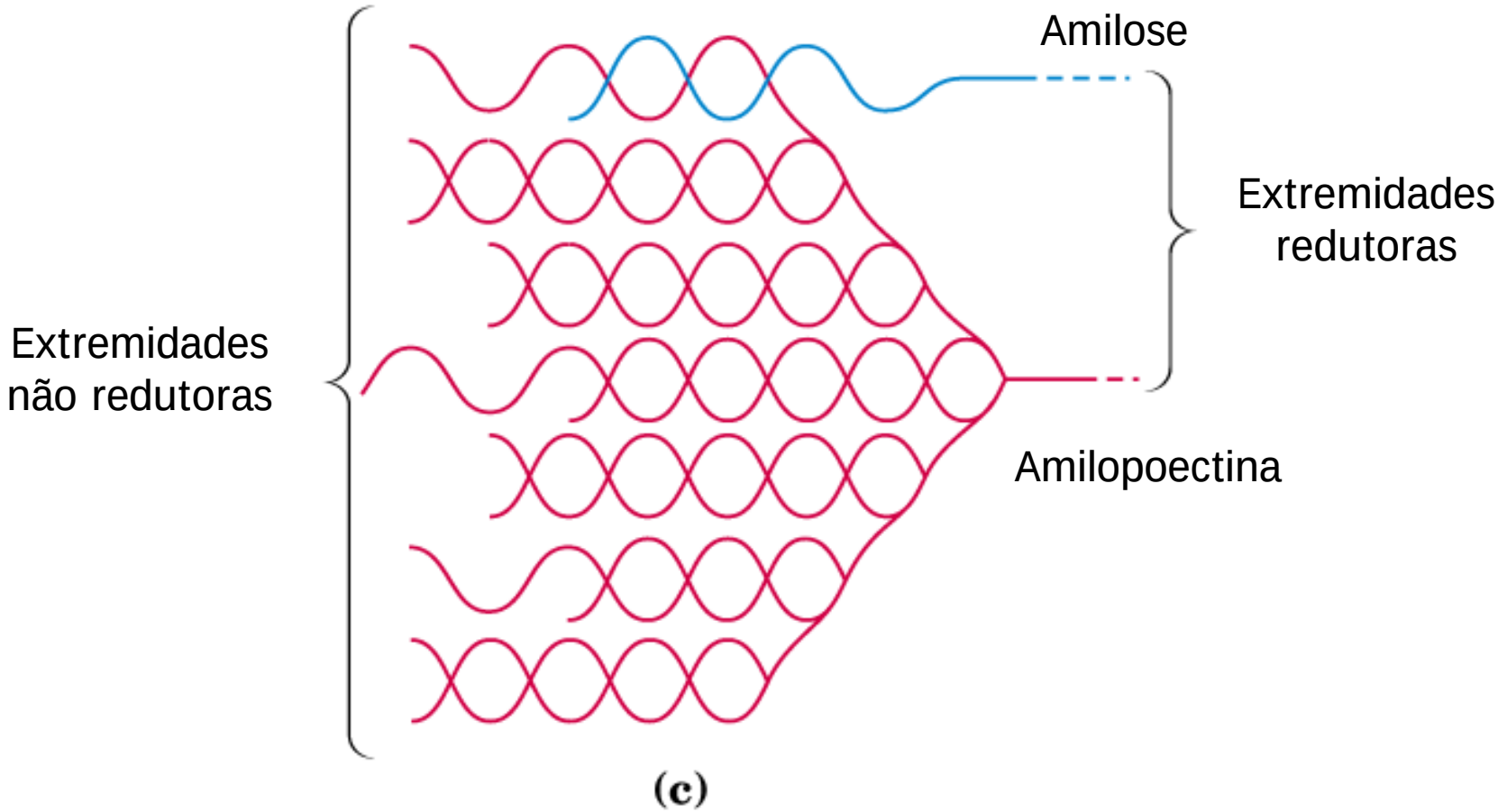


- alto PM
- muito ramificada
- (Glicose α1→4)n (linear)
- Glicose α1→6 (ramificações) (24-30 resíduos)
- 80-85%
- α- amilases

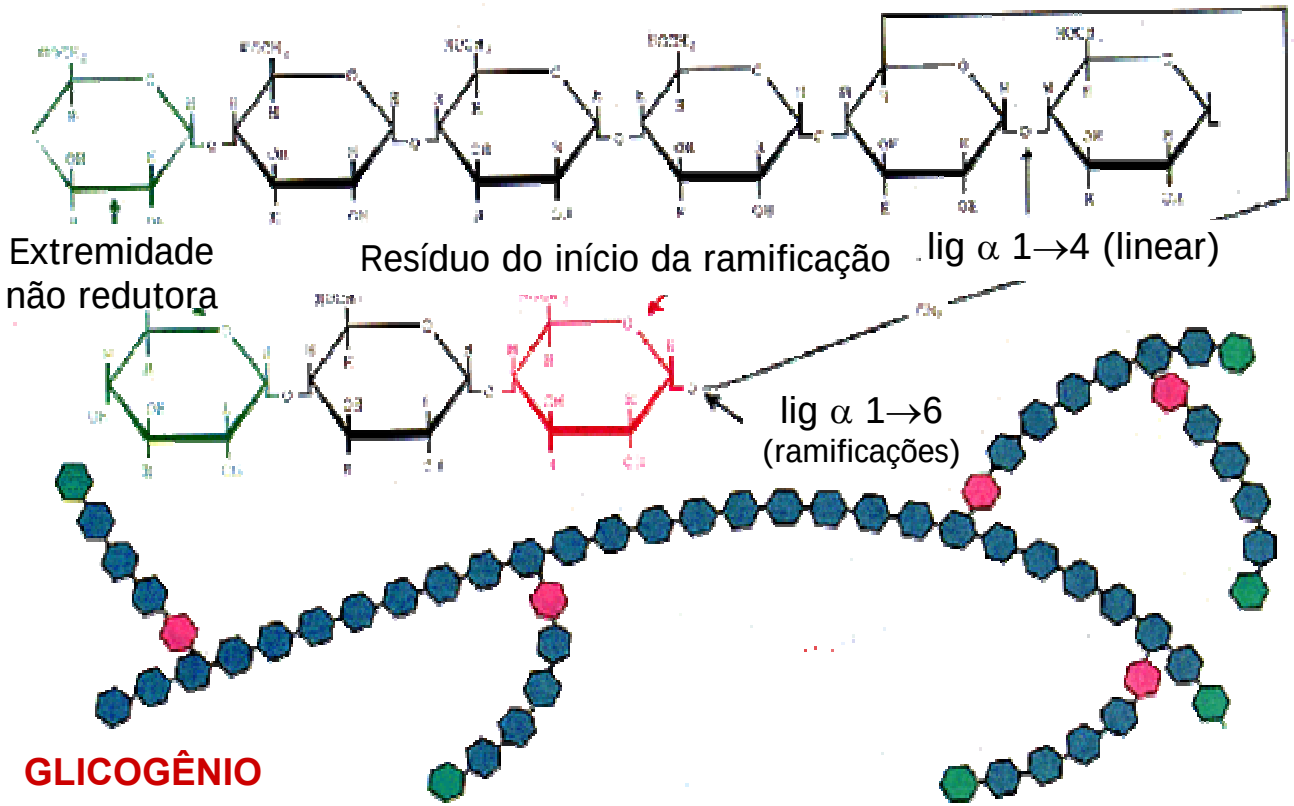
- Amido (Amilopectina)



- Amido



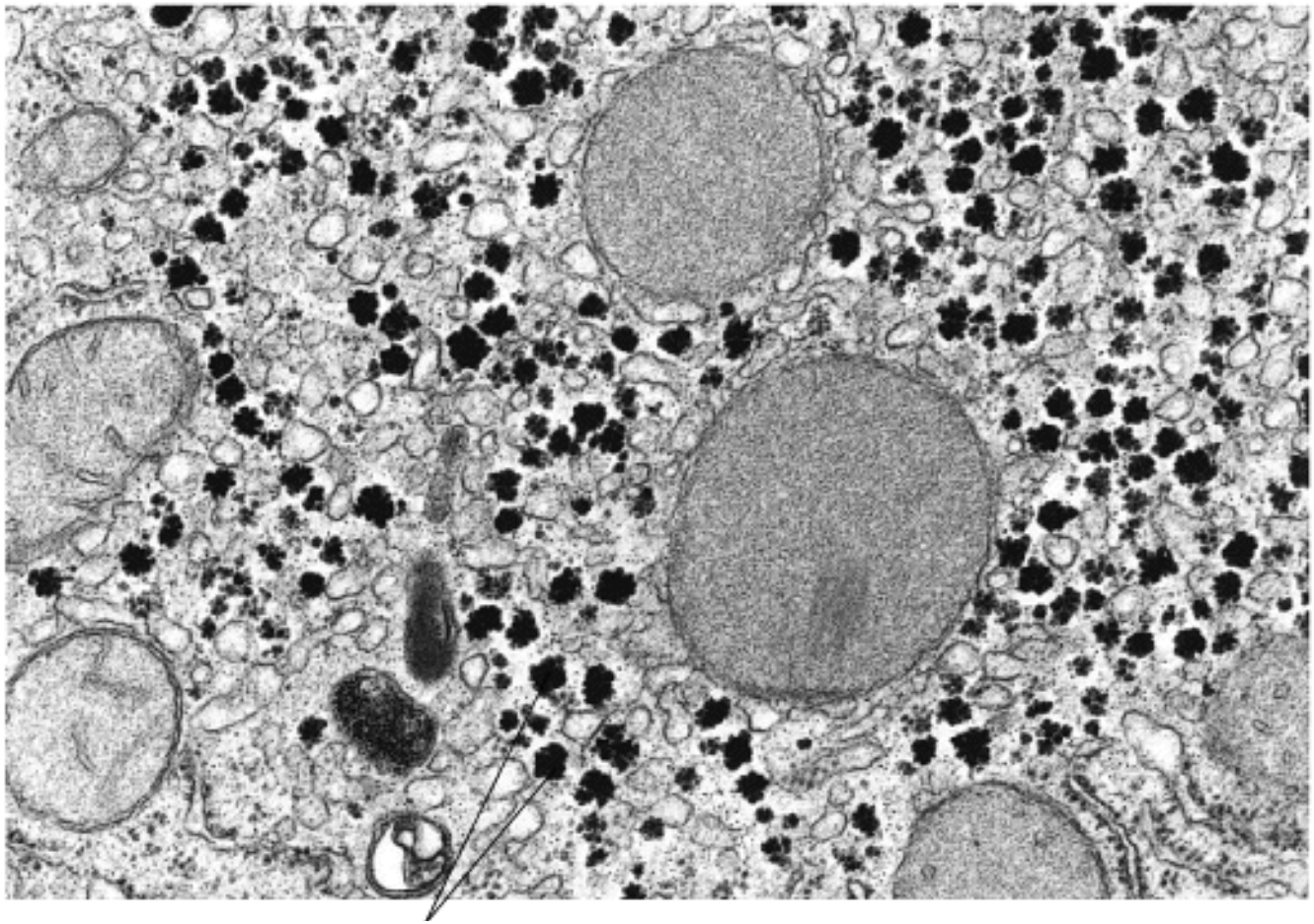
b) Glicogênio



- principal PS de reserva animal
- alto PM
- fígado (maior qtdade) e músculos

- (Glicose a1→4) n (linear)
- (Glicose α1→6 (ramificações)
- (8-12 resíduos)

- Glicogênio

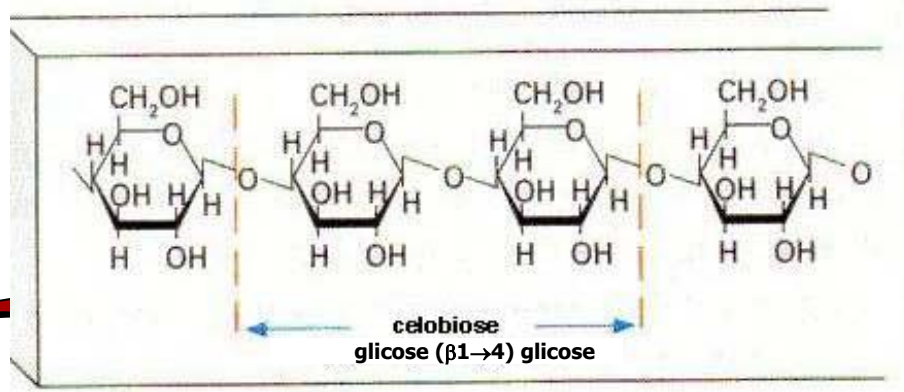


(b)

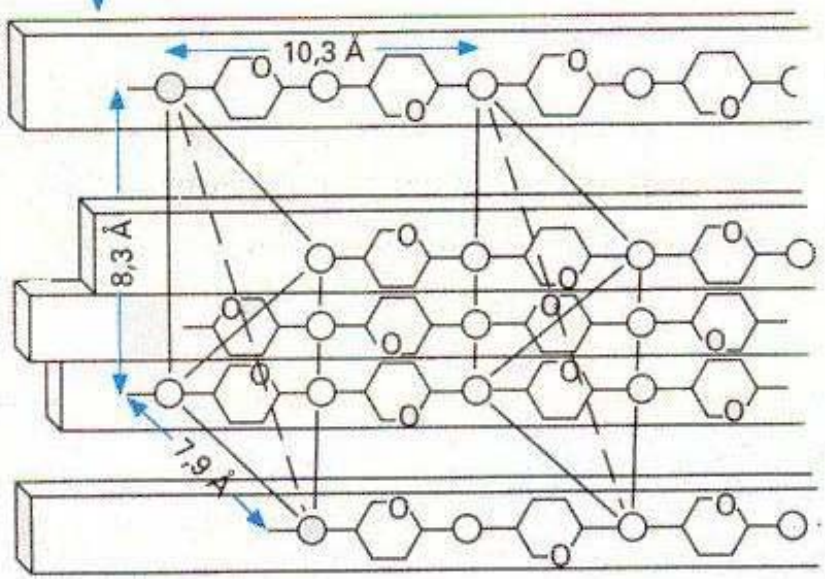
c) Celulose

≈150 cadeias associadas por pontes de H

Microfibrilas: elevada força tênsil

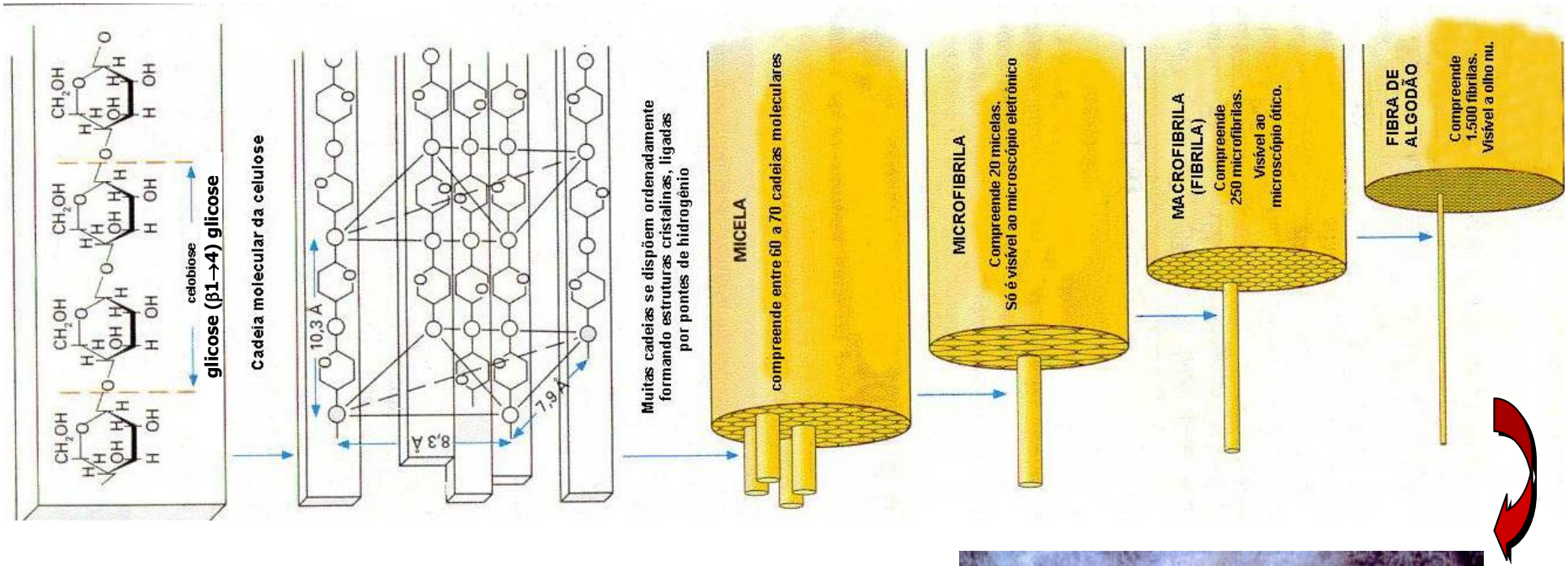


Cadeia molecular da celulose



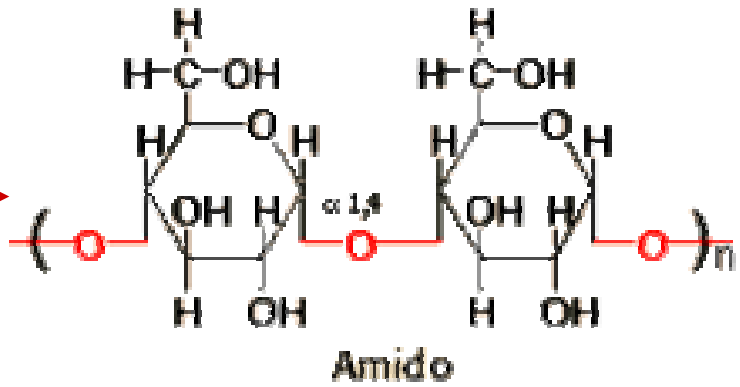
Muitas cadeias se dispõem ordenadamente formando estruturas cristalinas, ligadas

- Celulose

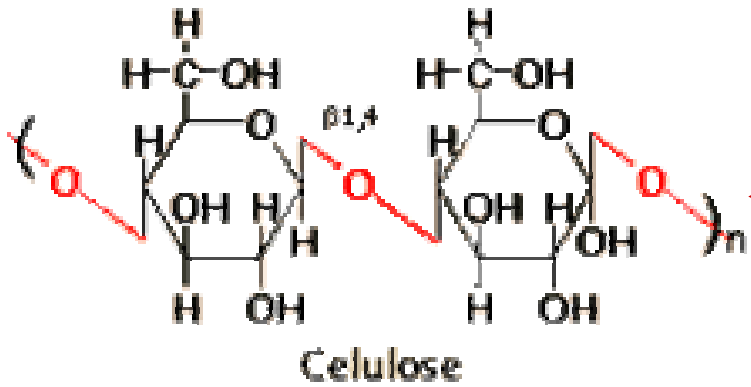


- Amido x Celulose

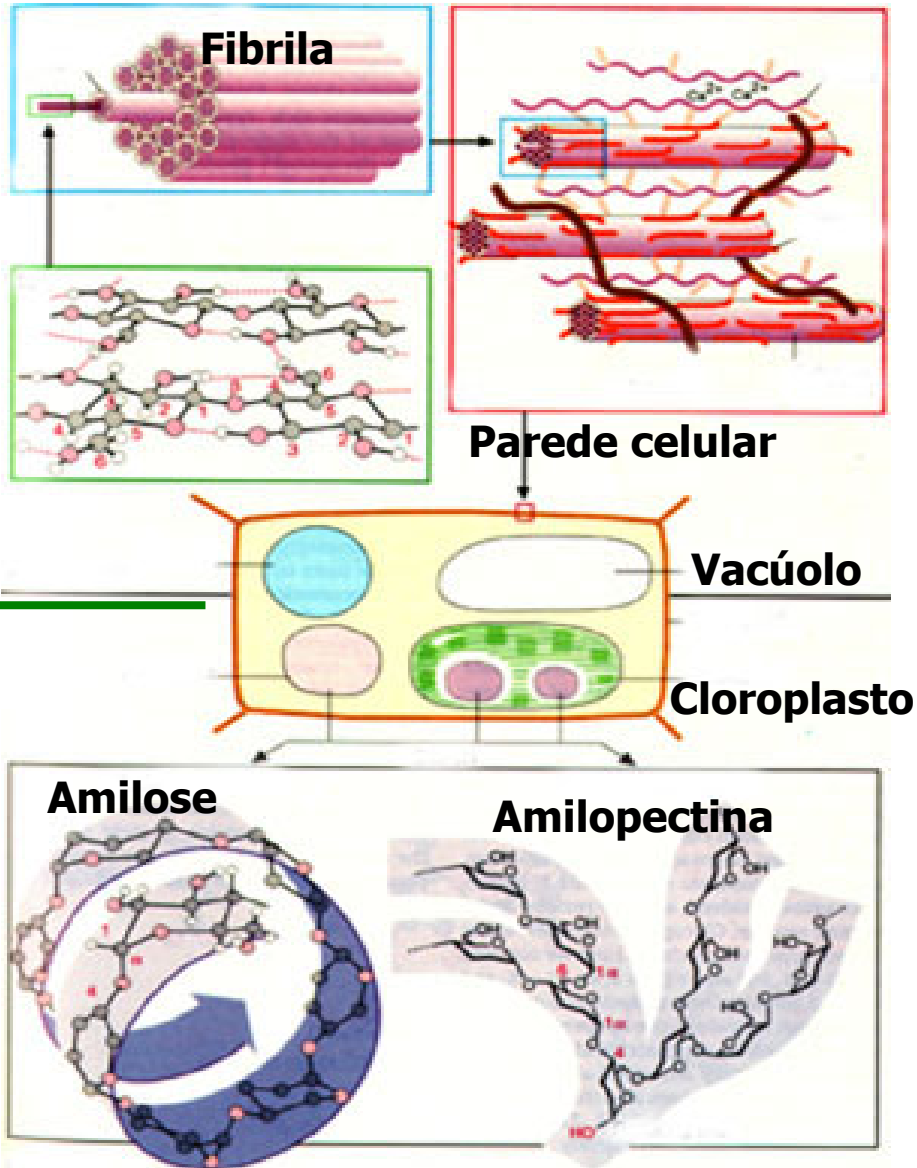
amido (glicose $\alpha 1 \rightarrow 4$)n



celulose (glicose $\beta 1 \rightarrow 4$)n



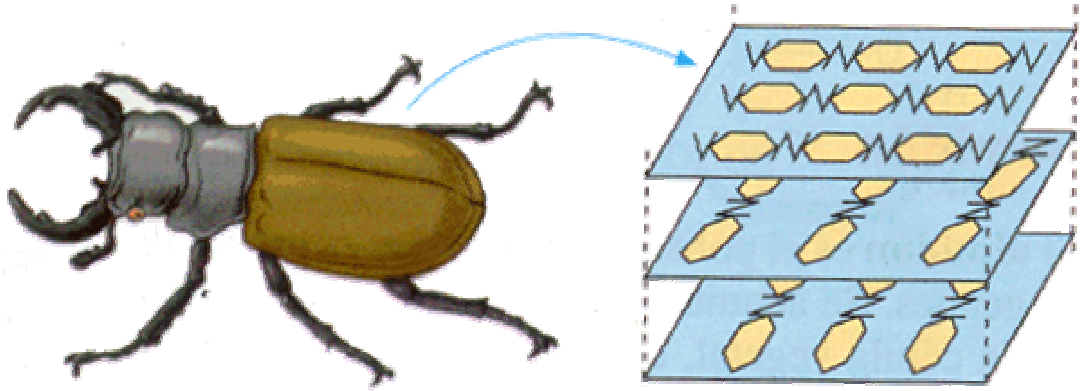
• Amido x Celulose



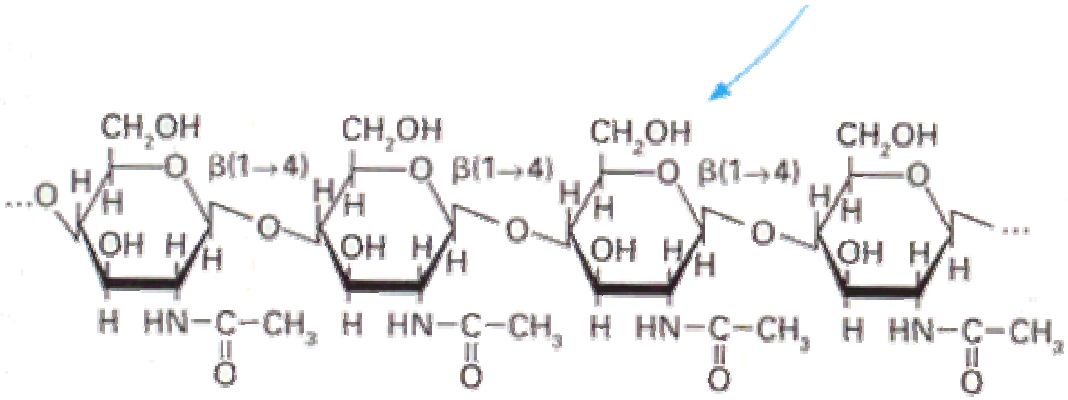
- **arranjo espacial retilíneo, moléculas justapostas**
- **função estrutural**

- **arranjo espacial helicoidal**
- **função reserva energética**

d) Quitina



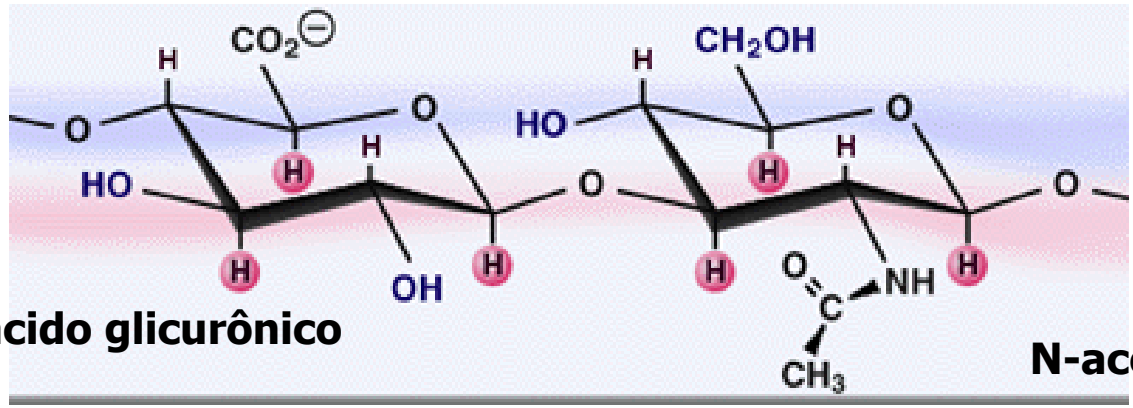
Camadas de polímeros



- **(N-acetil glicosamina)n**
- **exoesqueleto artrópodes**
- **não digerível por vertebrados**

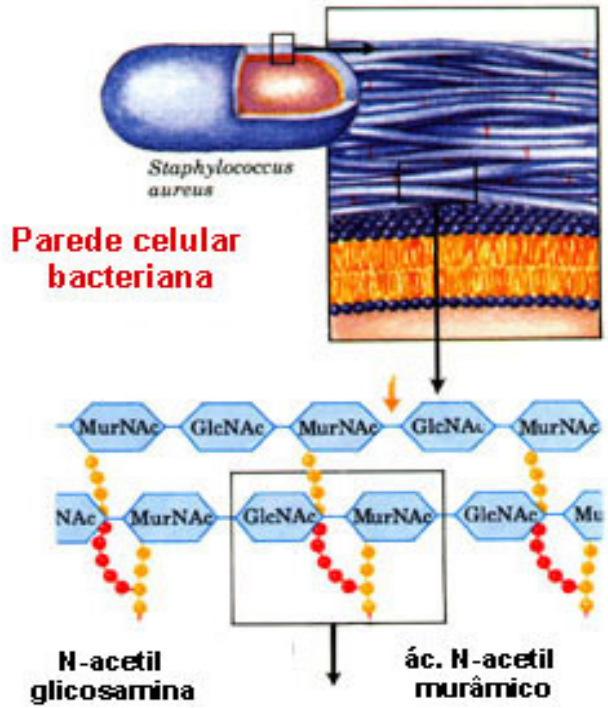
4.1.3. Heteropolissacarídeos

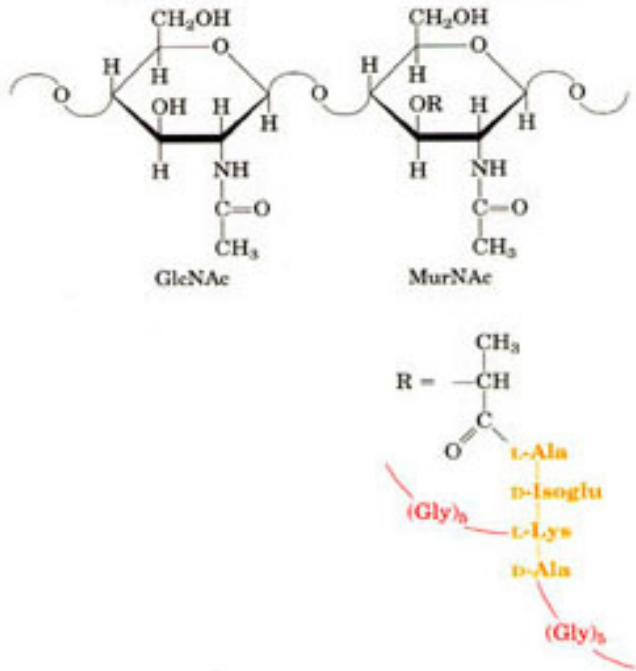
a) Acido hialurônico (GAG)



- ácido glicurônico ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-acetil glicosamina
- polissacarídio ácido
- alta densidade e viscosidade
- matriz extracelular
- funções: lubrificantes articulações (fluidos sinoviais)
  tendões e cartilagens (elasticidade e resistência)
  tecido conjuntivo (mucosas)

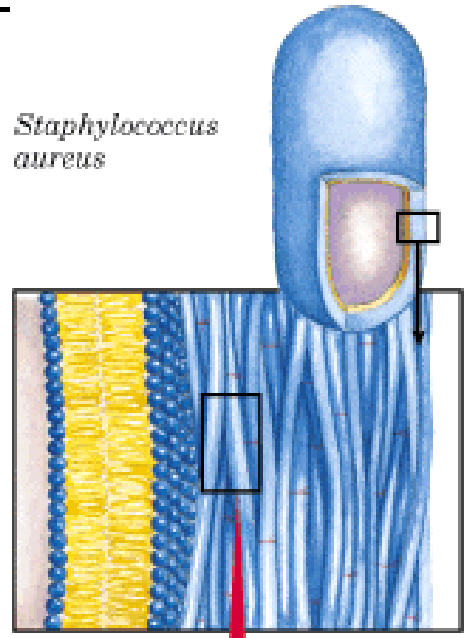
b) Peptideoglicano

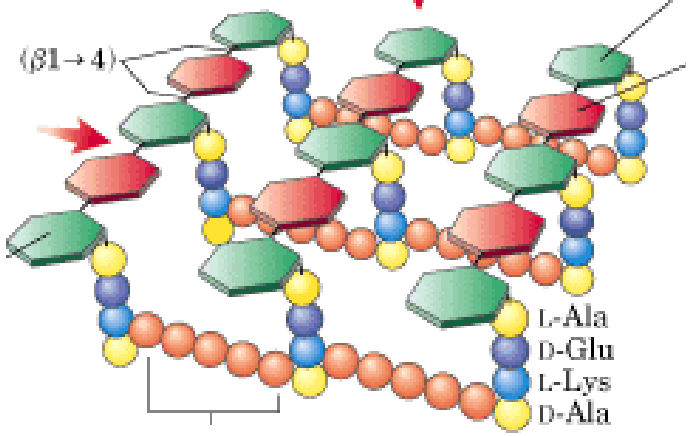




- N-acetil glicosamina ($\beta 1 \rightarrow 4$) ácido N-acetil murâmico
- paredes celulares bacterianas
- cadeias justapostas e entrecruzadas por peptídios
- função estrutural
- degradado por lisozima (enzima)

- Peptideoglicano





ácido N-acetil murâmico

N-acetil glicosamina

Sitio de clivagem por lisozima

Extremidade redutora

Pentaglicina