

## Hidratos de Carbono

### Generalidades

São as mais abundantes biomoléculas da Terra sendo produtos da fotossíntese, uma condensação endotérmica redutora do  $\text{CO}_2$  que necessita de energia luminosa e do pigmento clorofila:



A oxidação dos hidratos de carbono é a principal via de produção de energia na maioria das células não fotossintéticas.

Os polímeros de hidratos de carbono insolúveis servem como elementos protectores nas paredes celulares das células de bactérias e plantas.

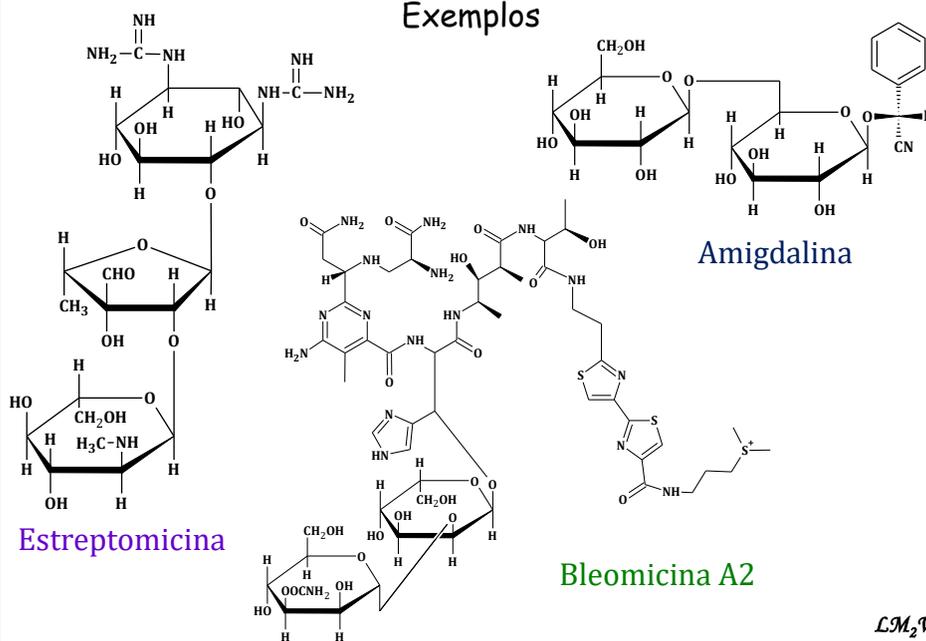
Outros polímeros lubrificam as junções esqueléticas e participam no reconhecimento e adesão entre células.

Complexos poliméricos de hidratos de carbono ligam-se covalentemente a proteínas e lípidos agindo como sinais que determinam a localização celular ou destino metabólico destas moléculas híbridas.

LSM<sub>2</sub>V

## Hidratos de Carbono

### Exemplos



LSM<sub>2</sub>V

## Hidratos de Carbono

### Definições

São **poli-hidroxialdeídos** ou **poli-hidroxicetonas**, ou compostos que por hidrólise se podem transformar nestes.

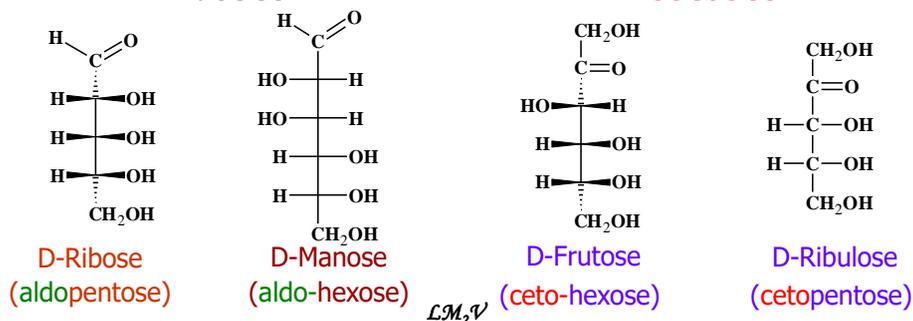
Os açúcares simples tem a fórmula empírica  $C_n(H_2O)_n$  com  $n$  a variar entre 3 e 7.

Alguns podem conter N, P ou S.

São divididos em 2 grandes famílias:

#### Aldoses

#### Cetoses

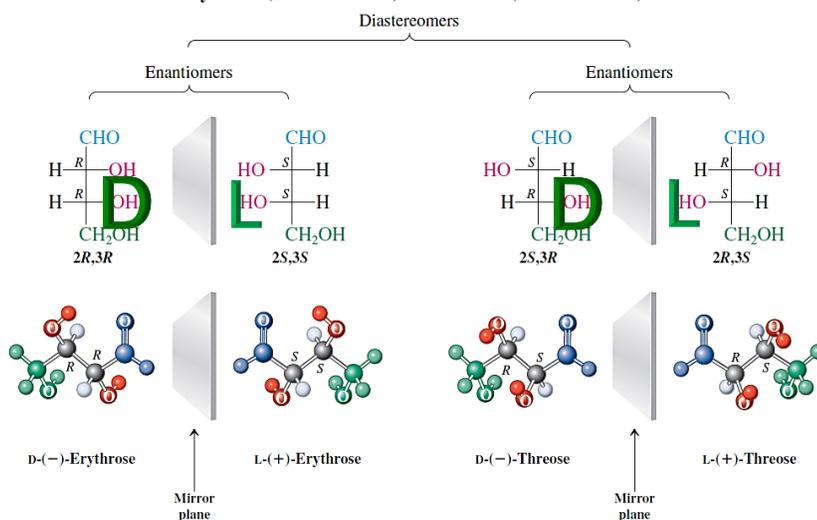


LM<sub>2</sub>V

## Hidratos de Carbono

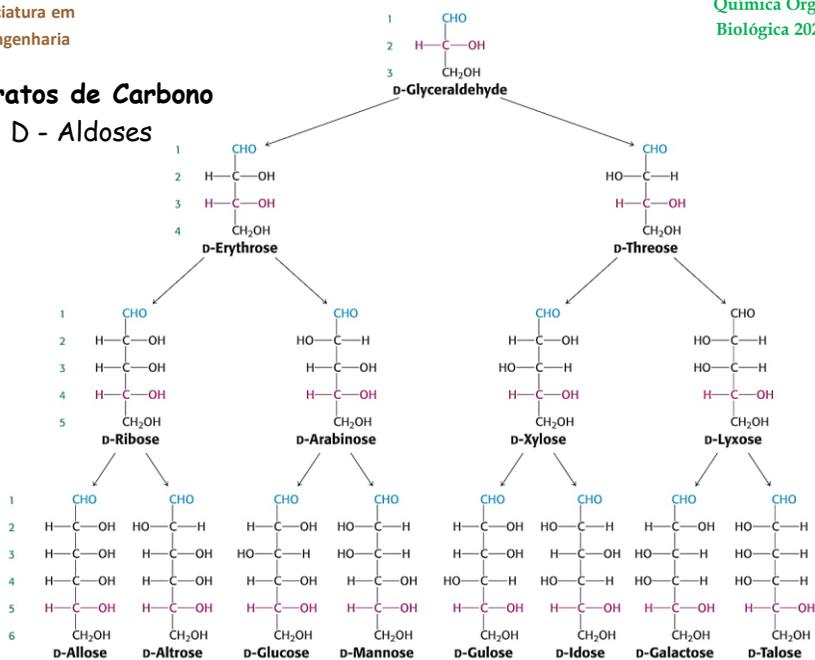
### Designação dos monossacáridos

Diastereomeric 2,3,4-Trihydroxybutanals:  
Erythrose (2 Enantiomers) and Threose (2 Enantiomers)





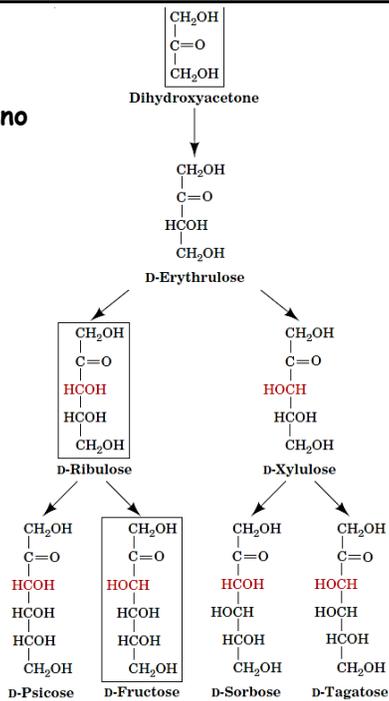
## Hidratos de Carbono D - Aldoses



Stryer, Biochemistry, 5th Ed

LM<sub>2</sub>V

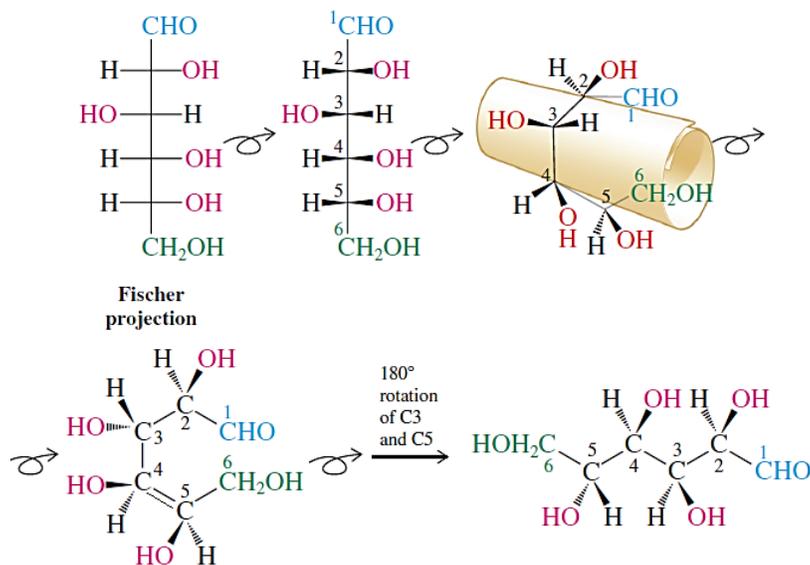
## Hidratos de Carbono D - Cetoses



Voet, Voet, Pratt. Fundamentals of Biochemistry, 5th Ed

LM<sub>2</sub>V

## Hidratos de Carbono Representação Estrutural

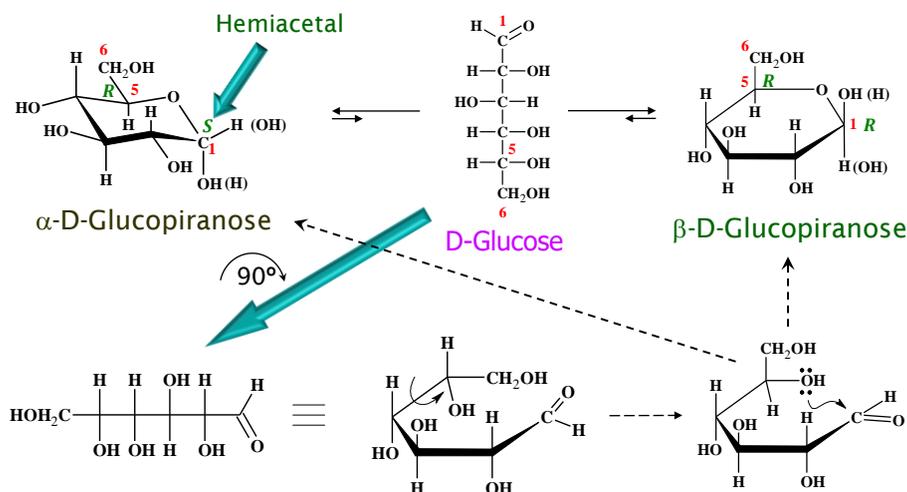


Volhardt, Organic Chemistry, 6th Ed

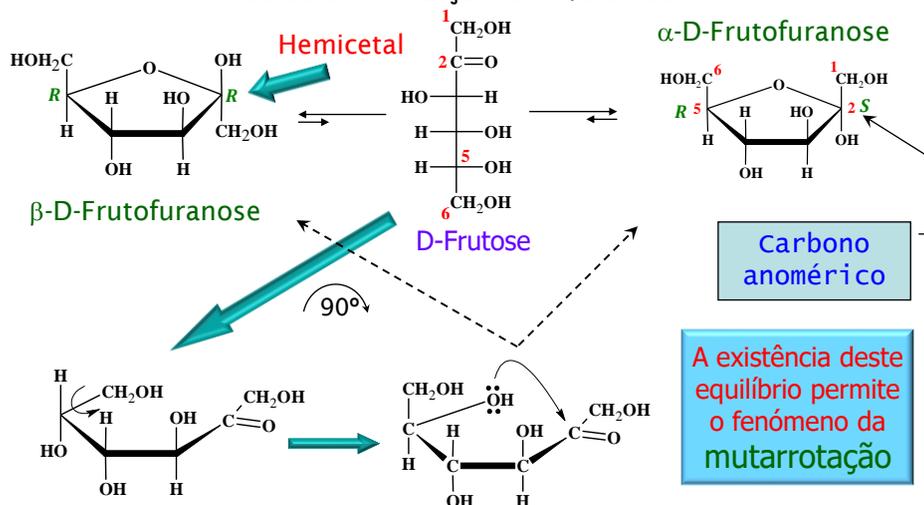
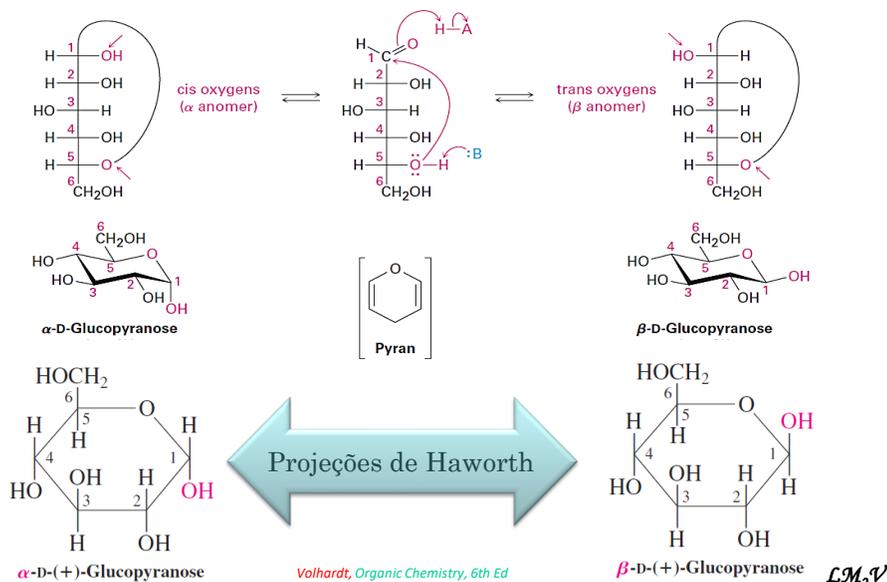
LM<sub>2</sub>V

## Hidratos de Carbono Aldoses - Ciclização

Os H.C. ciclizam por formação de hemiacetais e hemiacetais cíclicos



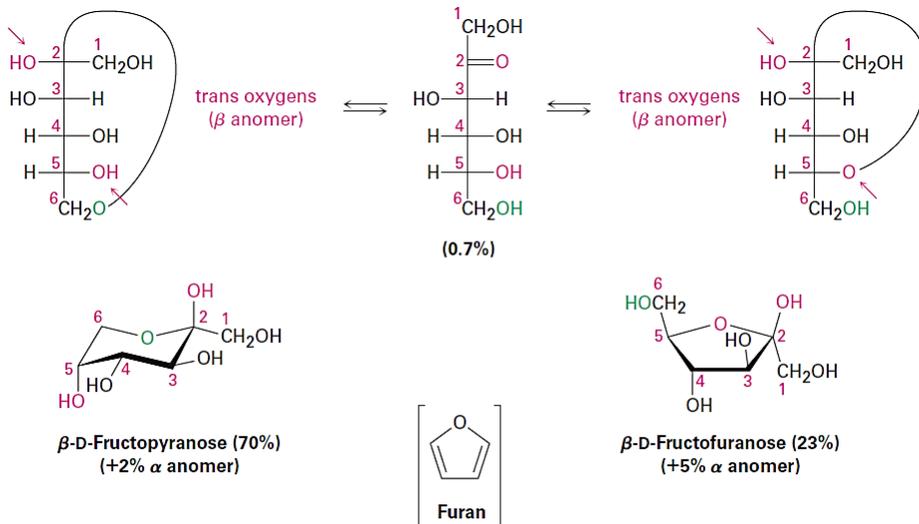
LM<sub>2</sub>V



As formas cíclicas ( $\alpha$  e  $\beta$ ) e aberta existem num equilíbrio que se encontra muito deslocado no sentido das formas cíclicas

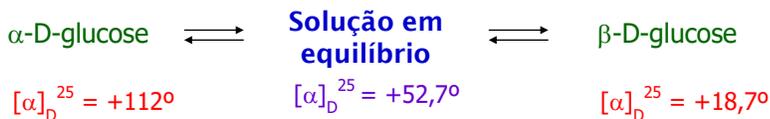
## Hidratos de Carbono

### Representação Estrutural



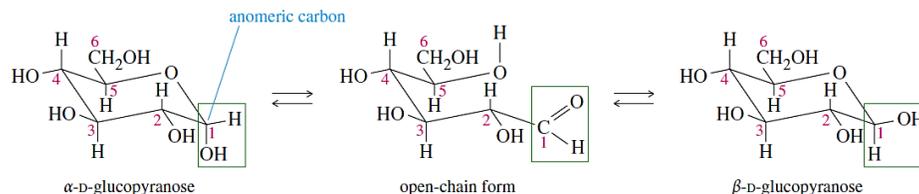
## Hidratos de Carbono

### Mutarrotação



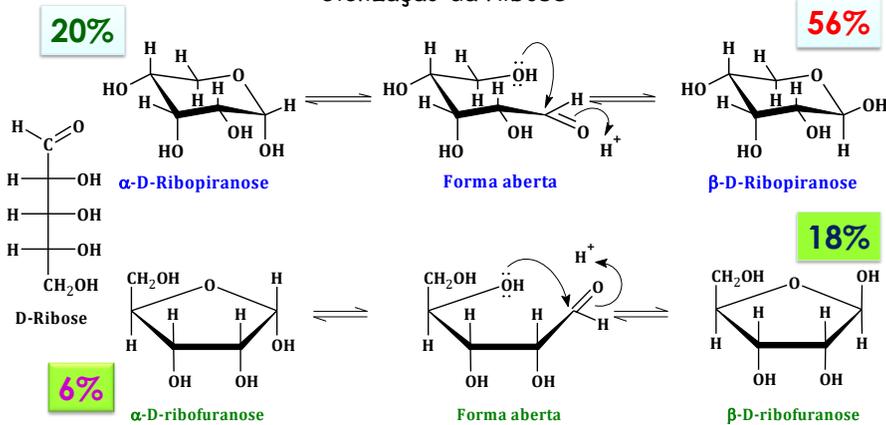
36,4%  $\alpha$  + 0,003% aldeído livre + 63,6%  $\beta$

Por serem **hemiacetais** os anômeros  $\alpha$ -D-glucose e  $\beta$ -D-glucose, em solução aquosa, podem-se transformar numa mistura em equilíbrio - através da forma aberta - que contém ambos os isômeros cíclicos.



## Hidratos de Carbono

### Ciclização da Ribose



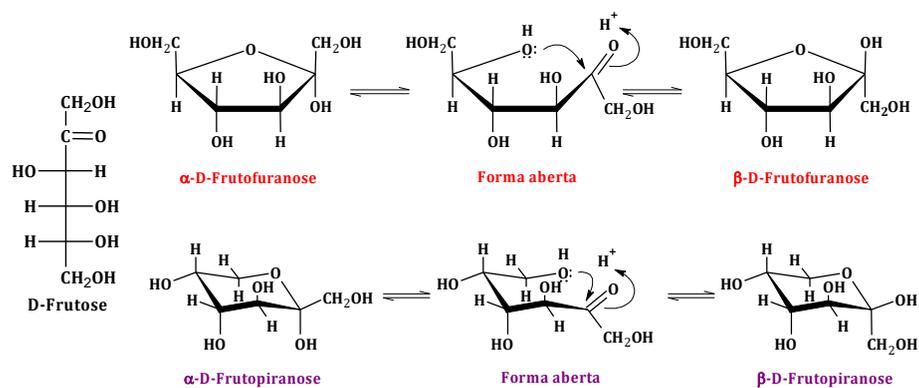
Em solução encontra-se cerca de 76% na forma piranósica.

Em nucleótidos encontra-se principalmente na forma furanósica.

LM<sub>2</sub>V

## Hidratos de Carbono

### Ciclização da Frutose



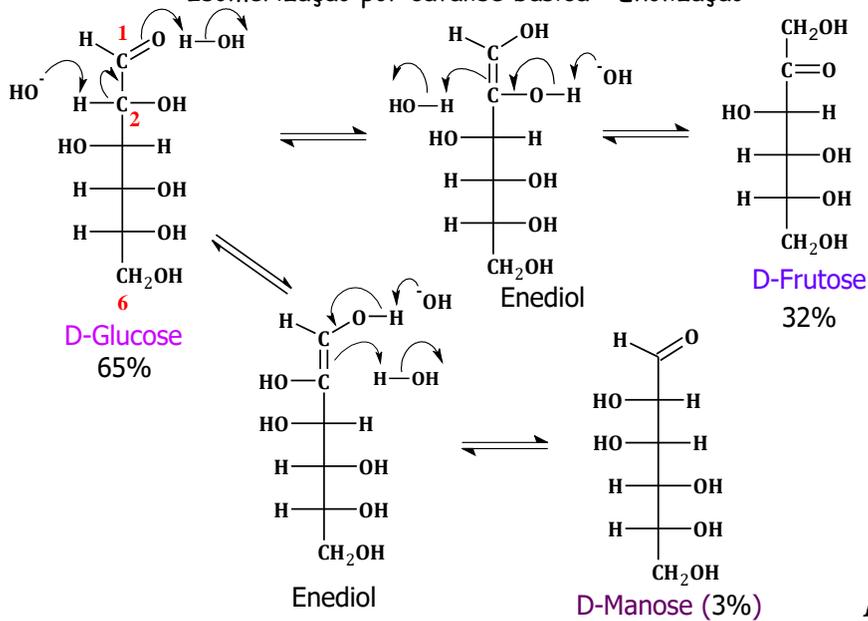
Em solução encontra-se cerca de 72% na forma piranósica.

Quando combinada encontra-se principalmente na forma furanósica.

LM<sub>2</sub>V

## Hidratos de Carbono

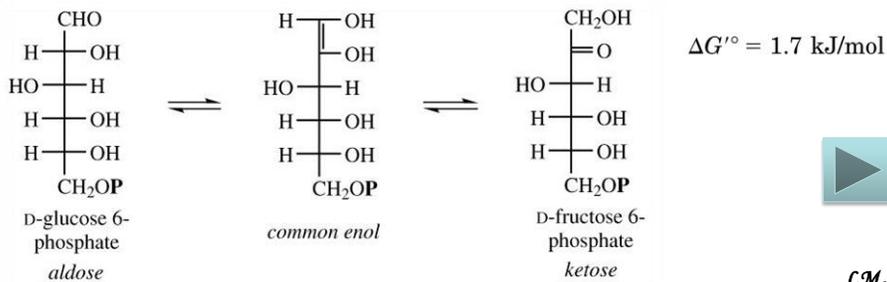
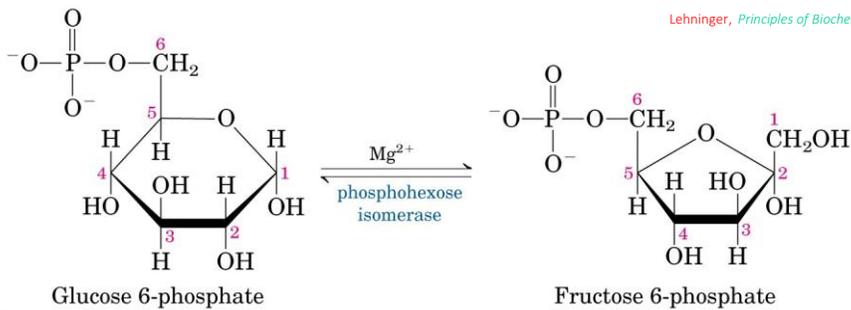
Isomerização por catálise básica - Enolização



## Hidratos de Carbono

Enolização / Isomerização - Ex. na Glicólise

Lehninger, Principles of Biochemistry



## Hidratos de Carbono

### Definições - Oxidação-Redução

Como nos aldeídos mais simples, o grupo aldeído das aldoses pode ser oxidado e reduzido.

### Açúcares Redutores e Não Redutores

Que reduzem o reagente de Fehling, Benedict ou Tollens

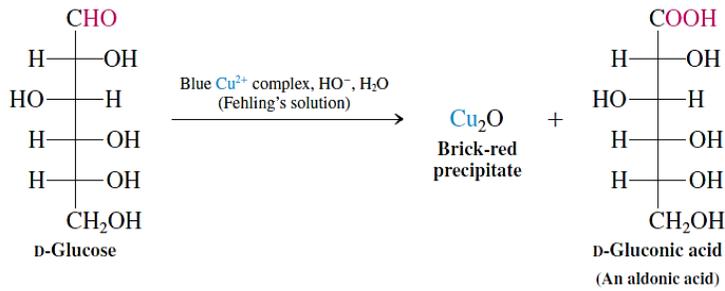
Alguns dissacáridos, como a **sacarose**

Todos os monossacáridos e a maioria dos dissacáridos.

LM<sub>2</sub>V

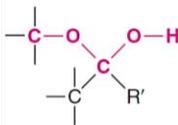
## Hidratos de Carbono

### Definições - Oxidação-Redução



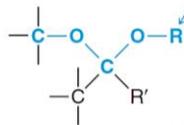
Volhardt, Organic Chemistry, 6th Ed

#### Reducing Sugar



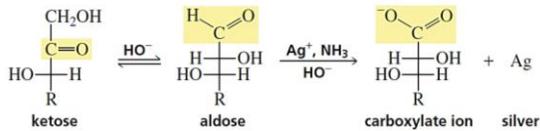
**Hemiacetal** (R' = H or CH<sub>2</sub>OH)  
(gives positive Tollens' or Benedict's test)

#### Nonreducing Sugar



**Acetal** (R' = H or CH<sub>2</sub>OH)  
(does not give a positive Tollens' or Benedict's test)

Alkyl group or another sugar



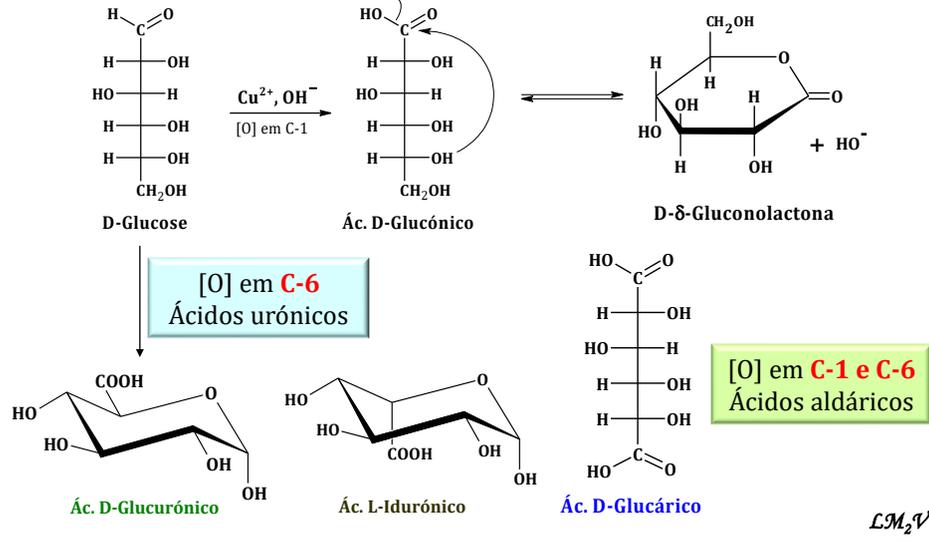
Paula Bruice Organic Chemistry, 8th Ed

LM<sub>2</sub>V

## Hidratos de Carbono

### Derivados de monossacáridos - Açúcares Ácidos

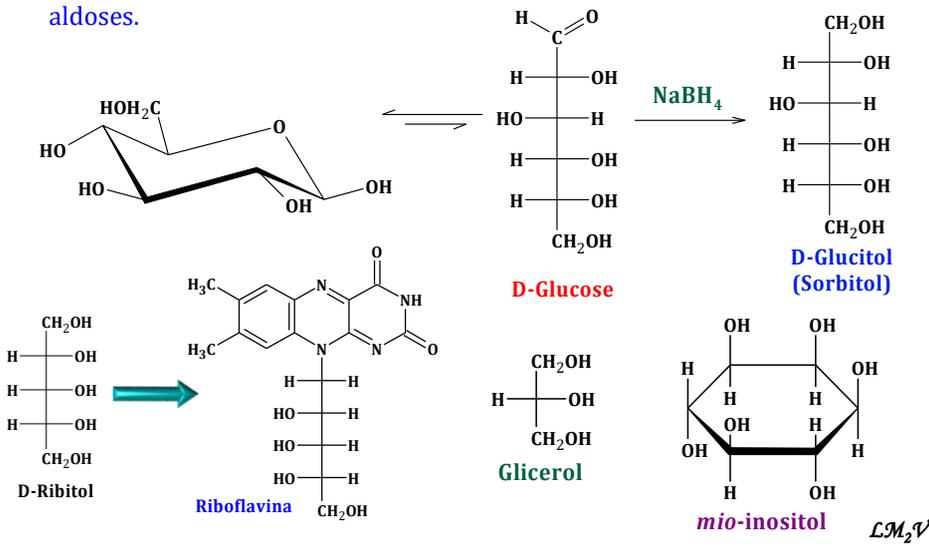
Os açúcares com carbonos anoméricos livres reduzirão agentes oxidantes como peróxidos e alguns metais (Cu e Ag) dando **ác. aldônicos**.



## Hidratos de Carbono

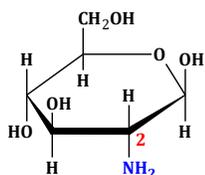
### Derivados de monossacárideos - Açúcares álcoois

Reduções suaves do grupo carbonilo de **aldoses** e **cetoses** dão os açúcares álcoois ou **alditóis**, que são lineares e não ciclizam como as aldoses.

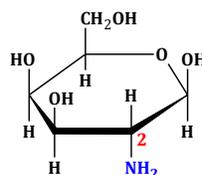


Derivados de monossacáridos - Amino açúcares

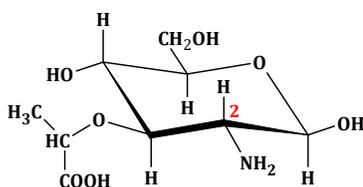
Os amino açúcares contêm um grupo amino  
(e não um grupo hidroxilo) na posição 2.



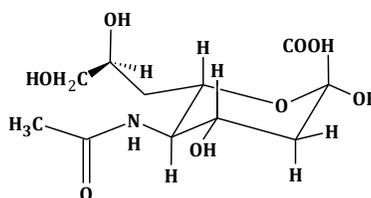
D-Glucosamina



D-Galactosamina



Ácido murâmico

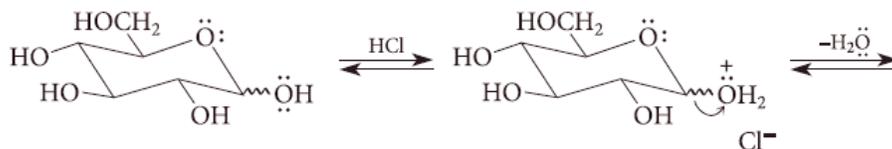


Ácido N-acetil-D-neurâmico

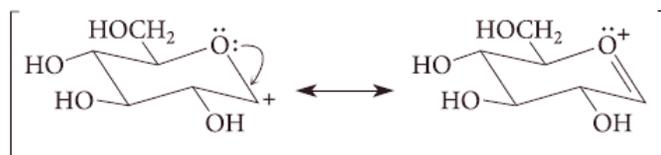
LM<sub>2</sub>V

Glucósidos - Síntese

D-glucose



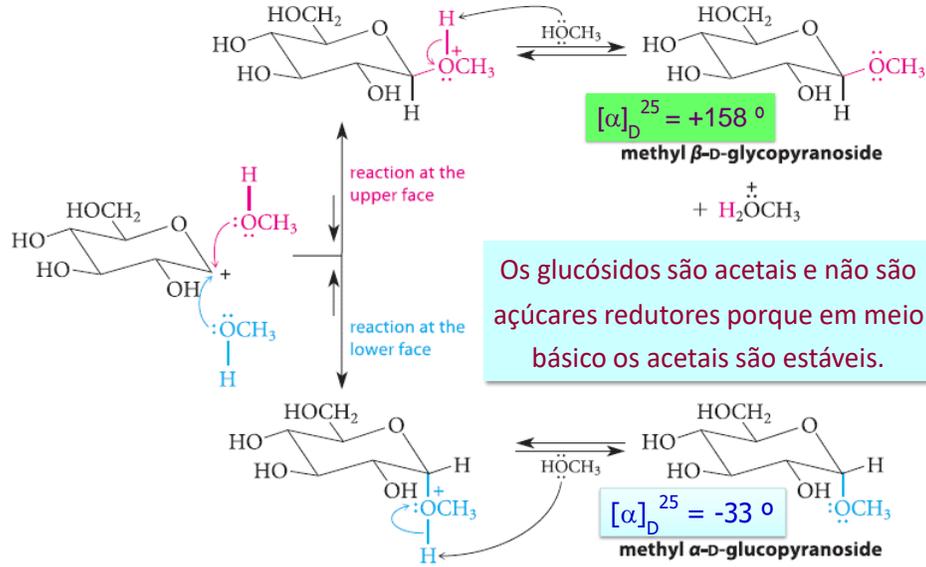
Anômeros  $\alpha$  e  $\beta$



**Carbocatião  $\alpha$ -alcóxido**

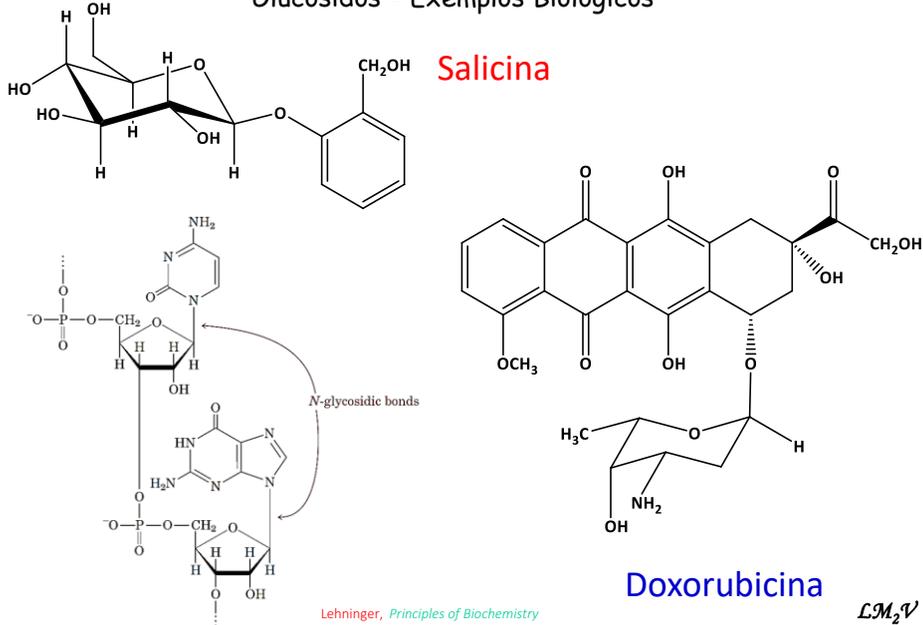
## Hidratos de Carbono

### Glucósidos - Síntese

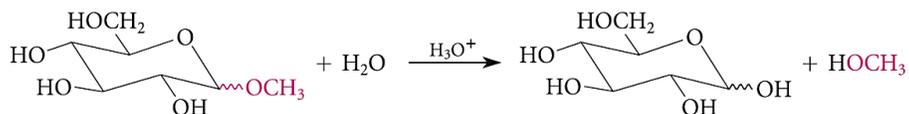


## Hidratos de Carbono

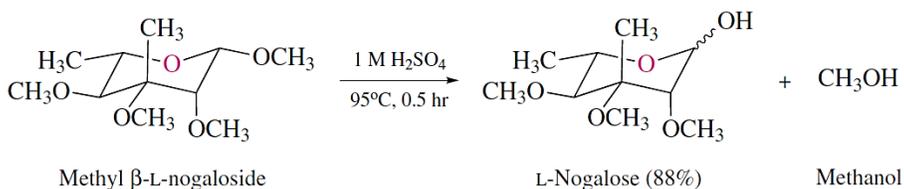
### Glucósidos - Exemplos Biológicos



Como os outros acetais, os glicosídeos são estáveis em meio básico mas são hidrolisados em meio aquoso ácido diluído

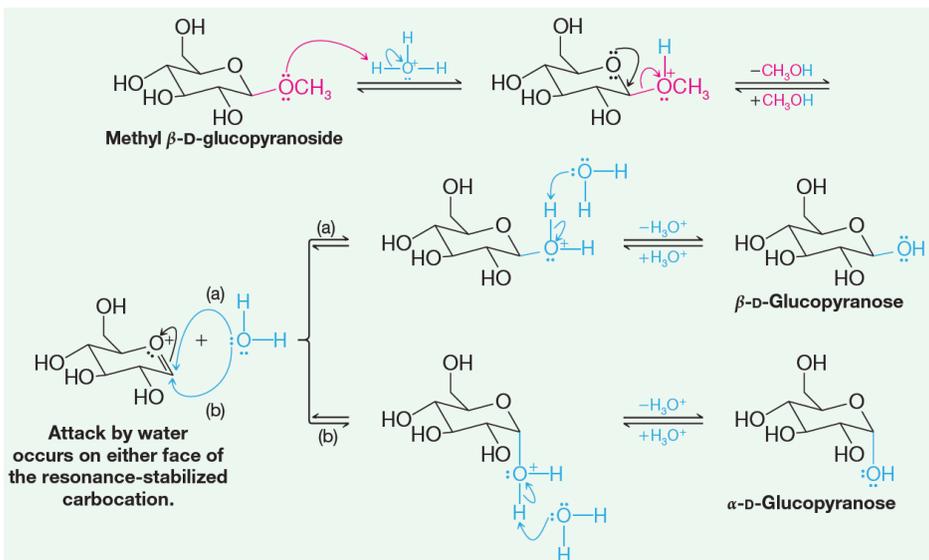


Marc Loudon, Jim Parise, *Organic Chemistry, 6th Ed*



John McMurry, *Organic Chemistry, 9th Ed*

LM<sub>2</sub>V

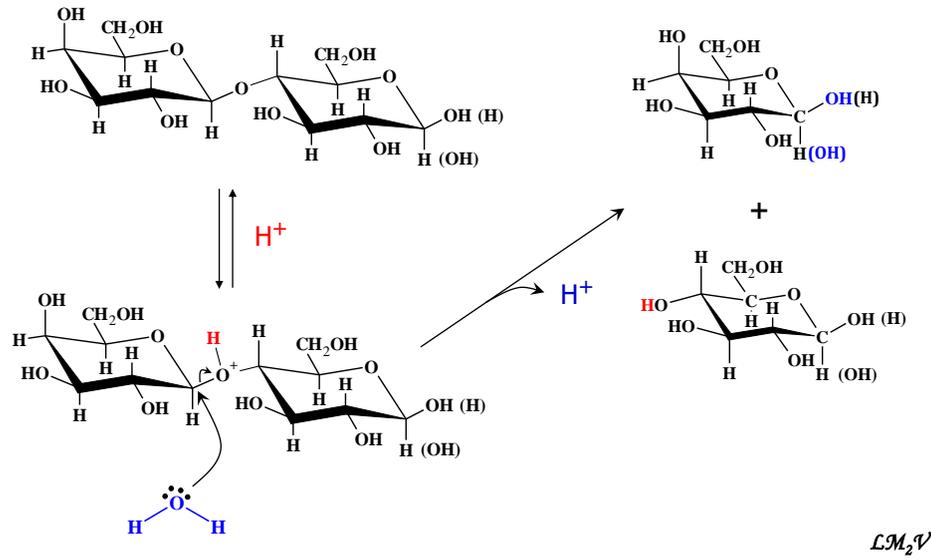


Solomons, Fryhle, Snyder, *Organic Chemistry, 12th Ed*

LM<sub>2</sub>V

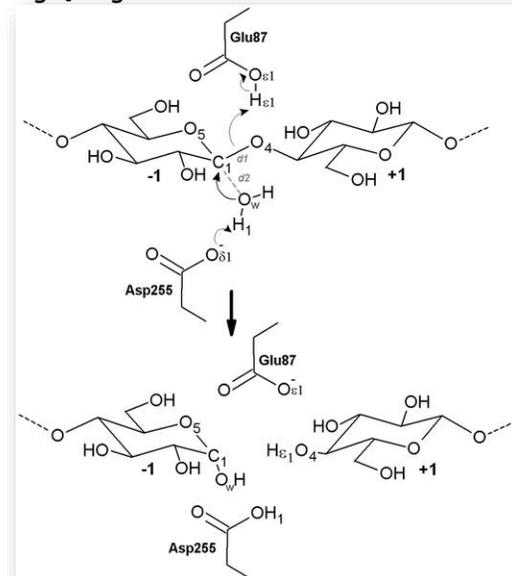
## Hidratos de Carbono

### Ligação glicosídica - Hidrólise



## Hidratos de Carbono

### Ligação glicosídica - Hidrólise enzimática



Schematic representation mechanism in CelS for hydrolysis of glycosidic bond C1-O4.