

Química de Biomoléculas

André Luís Bacelar Silva Barreiros
Marizeth Libório Barreiros



São Cristóvão/SE
2012

Química de Biomoléculas

Elaboração de Conteúdo

André Luís Bacelar Silva Barreiros

Marizeth Libório Barreiros

Projeto Gráfico

Neverton Correia da Silva

Nycolas Menezes Melo

Capa

Hermeson Alves de Menezes

Diagramação

Neverton Correia da Silva

Copyright © 2012, Universidade Federal de Sergipe / CESAD.

Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização por escrito da UFS.

Presidente da República

Dilma Vana Rousseff

Chefe de Gabinete

Ednalva Freire Caetano

Ministro da Educação

Fernando Haddad

Coordenador Geral da UAB/UFS**Diretor do CESAD**

Antônio Ponciano Bezerra

Reitor

Josué Modesto dos Passos Subrinho

Vice-coordenador da UAB/UFS**Vice-diretor do CESAD**

Fábio Alves dos Santos

Vice-Reitor

Angelo Roberto Antonioli

Diretoria Pedagógica

Clotildes Farias de Sousa (Diretora)

Núcleo de Serviços Gráficos e Audiovisuais

Giselda dos Santos Barros

Diretoria Administrativa e Financeira

Edélio Alves Costa Júnior (Diretor)

Sylvia Helena de Almeida Soares

Valter Siqueira Alves

Núcleo de Tecnologia da Informação

João Eduardo Batista de Deus Anselmo

Marcel da Conceição Souza

Raimundo Araujo de Almeida Júnior

Coordenação de Cursos

Djalma Andrade (Coordenadora)

Assessoria de Comunicação

Edvar Freire Caetano

Guilherme Borba Gouy

Núcleo de Formação Continuada

Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)

Núcleo de Avaliação

Hérica dos Santos Matos (Coordenadora)

Carlos Alberto Vasconcelos

Coordenadores de Curso

Denis Menezes (Letras Português)

Eduardo Farias (Administração)

Haroldo Dorea (Química)

Hassan Sherafat (Matemática)

Hélio Mario Araújo (Geografia)

Lourival Santana (História)

Marcelo Macedo (Física)

Silmara Pantaleão (Ciências Biológicas)

Coordenadores de Tutoria

Edvan dos Santos Sousa (Física)

Geraldo Ferreira Souza Júnior (Matemática)

Ayslan Jorge Santos de Araujo (Administração)

Carolina Nunes Goes (História)

Rafael de Jesus Santana (Química)

Gleise Campos Pinto Santana (Geografia)

Trícia C. P. de Sant'ana (Ciências Biológicas)

Vanessa Santos Góes (Letras Português)

Lívia Carvalho Santos (Presencial)

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Menezes (Coordenador)

Marcio Roberto de Oliveira Mendoça

Neverton Correia da Silva

Nycolas Menezes Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"

Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze

CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE

Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

Sumário

AULA 1	
Carboidratos	07
AULA 2	
Carboidratos Experimental	35
AULA 3	
Aminoácidos	57
AULA 4	
Peptídeos e Proteínas	75
AULA 5	
Aminoácidos, Peptídeos e Proteínas Experimental	121
AULA 6	
Catálise Enzimas	137
AULA 7	
Coenzimas e Vitaminas	159
AULA 8	
Enzimas Coenzimas e Vitaminas Experimental	197
AULA 9	
Lípidios	209
AULA 10	
Lípídios Experimental	239
AULA 11	
Metabolismo de Carboidratos	251
AULA 12	
Metabolismo de Lipídios	297
AULA 13	
Metabolismo de Aminoácidos	323
AULA 14	
Ácidos nucleicos	345
AULA 15	
Ácidos Nucléicos Experimental	363

Aula 1

CARBOIDRATOS

META

Introduzir o aluno ao estudo dos carboidratos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Saber definir, classificar e dar o nome a um carboidrato.

Conhecer as reações dos carboidratos e seus mecanismos.

PRÉ-REQUISITOS

Nomenclatura e função dos compostos Orgânicos. Estereoquímica e reações dos compostos orgânicos.

André Luís Bacelar Silva Barreiros
Marizeth Libório Barreiros

INTRODUÇÃO

Olá, hoje é nossa primeira aula, vamos começar com o estudo dos carboidratos, a classe de substâncias mais abundante do mundo biológico, totalizando mais de 50% do peso seco da biomassa da Terra. O termo carboidratos surgiu da semelhança das fórmulas moleculares, que faziam se parecer a hidratos de carbono, $C_n(H_2O)_n$. Mais tarde estudos estruturais revelaram que essas substâncias não eram hidratos, porque não continham moléculas de água intactas, mais o termo carboidrato persiste. Quimicamente carboidratos são definidos como poli-hidroxialdeídos (aldoses) como a D-glicose ou poli-hidroxicetonas (cetoses) como a D-frutose e outras substâncias que podem ser hidrolisadas a poli-hidroxialdeídos ou poli-hidroxicetonas como a sacarose, celulose e o amido (Figura 2). Os carboidratos são os constituintes orgânicos mais abundantes dos vegetais e são de grande importância para todos os organismos vivos. Eles servem não só como importante fonte de energia química para os organismos vivos, mas também nos vegetais e em alguns animais eles servem como constituintes importantes dos tecidos de suporte, como por exemplo, a celulose encontrada na madeira, algodão e fibra de linha.

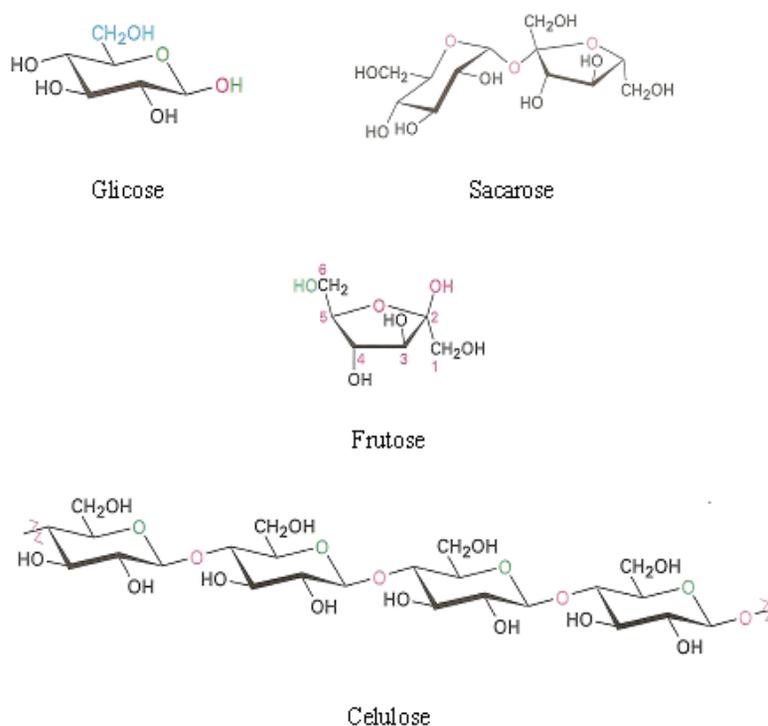


Figura 2 - Estrutura dos carboidratos: glicose, frutose, sacarose e celulose.
 Fonte: Mc MURRY, Química Orgânica, v.2/Combo, 7ª. Ed., 2011, pg. 919, 932-933.

CLASSIFICAÇÃO DOS CARBOIDRATOS

Os carboidratos podem ser classificados em duas classes: Os carboidratos simples e carboidratos complexos. Os carboidratos simples são os monossacarídeos, ou seja, são aqueles que não podem ser hidrolisados em carboidratos menores. Os carboidratos simples também são conhecidos como açúcares ou sacarídeos (do latim, *saccharum*, açúcar). Já os carboidratos complexos são aqueles formados por duas ou mais unidades de açúcar interligadas. Nesta classe estão os dissacarídeos, constituídos por duas subunidades de açúcar interligadas, os oligossacarídeos que têm de três a dez subunidades de açúcar interligadas e os polissacarídeos formados por mais de dez subunidades de açúcar interligadas. Os dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos podem ser quebrados em subunidades de monossacarídeos através da hidrólise (Figura 3). Um dissacarídeo quando hidrolisado é clivado em dois monossacarídeos, que podem ser iguais ou diferentes. A sacarose, o açúcar comum de mesa, é um dissacarídeo que ao ser hidrolizado produz uma molécula de glicose e uma de frutose. Um oligossacarídeo quando hidrolisado produz de três a dez monossacarídeos, enquanto os polissacarídeos são hidrolisados em muitos monossacarídeos.

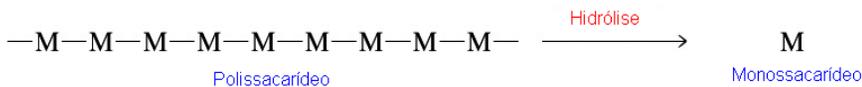


Figura 3 - Hidrólise de polissacarídeos.
 Fonte: Bruice, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.336.

MONOSSACARÍDEOS

Os monossacarídeos, ou açúcares simples, são constituídos por uma única unidade de poli-hidroxialdeído ou poli-hidroxicetona. Os monossacarídeos são sólidos cristalinos e incolores, são solúveis em água e a maioria tem sabor adocicado. O monossacarídeo que contém grupo aldeído é chamado de aldose (ald de aldeído; ose sufixo de açúcar), enquanto aquele que contém o grupo cetona, é chamado de cetose (Figura 4).

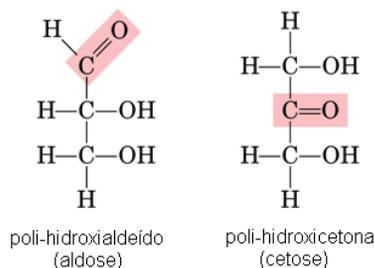


Figura 4 - Legenda: Estrutura de um poli-hidroxialdeído (aldose) e uma poli-hidroxicetona (cetose).
 Fonte: NELSON, D. L.; COX, M.M. Princípios de Bioquímica de Lehninger, 5ª. Ed, 2011, pg.236.

CLASSIFICAÇÃO DOS MONOSSACARÍDEOS

Os monossacarídeos são classificados de acordo com o número de átomos de carbonos presentes na molécula em:

- Triose, monossacarídeo com três átomos de carbono ($C_3H_6O_3$)
- Tetrose, monossacarídeo com quatro átomos de carbono ($C_4H_8O_4$)
- Pentose, monossacarídeo com cinco átomos de carbono ($C_5H_{10}O_5$)
- Hexose, monossacarídeo com seis átomos de carbono ($C_6H_{12}O_6$)
- Heptose, monossacarídeo com sete átomos de carbono ($C_7H_{14}O_7$)

Assim um poli-hidroxialdeído com seis carbonos, como a D-glicose é uma aldo-hexose, enquanto uma poli-hidroxicetona com seis carbonos, como a D-frutose é uma ceto-hexose.

PROJEÇÕES DE FISCHER E NOTAÇÕES D E L DOS MONOSSACARÍDEOS

Agora vamos aprender a estereoquímica dos carboidratos. As designações D e L são usadas para descrever as configurações de carboidratos e aminoácidos e são semelhantes às designações R e S, uma vez que elas não estão necessariamente relacionadas às rotações ópticas dos açúcares. Para representar a estereoquímica dos carboidratos vamos utilizar as projeções de Fischer. Nas projeções de Fischer, por convenção, as linhas horizontais projetam-se em direção ao leitor, ou seja, para frente do plano e as linhas verticais projetam-se para trás do plano da página. No entanto, quando utilizamos as projeções de Fischer, não devemos removê-las do plano da página e não devemos girá-las de 90° . Nas projeções de Fischer de monossacarídeos, o grupo carbonila é sempre colocado no topo (no caso de aldoses) ou mais próximo do topo possível (no caso das cetoses) como na figura 5.



Figura 5 - Estrutura do (D)-gliceraldeído e do (L)-gliceraldeído.
Fonte: Bruice, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.337.

As designações D e L indicam a configuração do carbono assimétrico mais distante da carbonila. As notações D e L são dadas em função do carbono que é o segundo de baixo para cima, assim se o grupo hidroxila (OH) ligado ao carbono assimétrico estiver à direita, a substância é um açúcar da série D. Se o grupo OH estiver à esquerda, então a substância é um açúcar da série L. Por exemplo, o gliceraldeído tem um carbono assimétrico, ele existe como um par de enantiômeros o D-gliceraldeído e o L-gliceraldeído (Figura 5). A galactose um açúcar com quatro carbonos assimétricos tem uma configuração D e sua imagem especular tem configuração L (Figura 6). Quase todos os açúcares encontrados na natureza são da série D. Mas lembre que a imagem especular de um açúcar D é um açúcar L.



Figura 6 - Estrutura da (D)-galactose e da (L)-galactose.
 Fonte: Bruice, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.338.

CONFIGURAÇÃO DAS ALDOSES

A aldose mais simples é o gliceraldeído, uma aldotriose. Como ela possui apenas um carbono assimétrico, existe em duas formas estereoisoméricas ($2^1 = 2$); os enantiômeros D e L. As aldotetroses possuem quatro carbonos com dois carbonos assimétricos, existem quatro estereoisômeros possíveis ($2^2 = 4$), ou dois pares de enantiômeros. Dois dos estereoisômeros são açúcares D e dois são açúcares L, esses açúcares são chamados de eritrose e treose. As aldopentoses possuem cinco carbonos com três carbonos assimétricos e, portanto oito estereoisômeros ($2^3 = 8$), ou seja, quatro pares de enantiômeros. Quatro dos estereoisômeros são açúcares D e quatro são açúcares L. Esses quatro pares de enantiômeros são chamados de ribose, arabinose, xilose e lixose. Por último temos as aldo-hexoses que possuem seis carbonos, sendo quatro carbonos assimétricos, o que nos dá dezesseis estereoisômeros possíveis ($2^4 = 16$), ou oito pares de enantiômeros. O nome dos oito são alose, altrose, glicose, manose, gulose, idose, galactose e talose. As projeções de Fischer das aldoses D são apresentadas na figura 7.

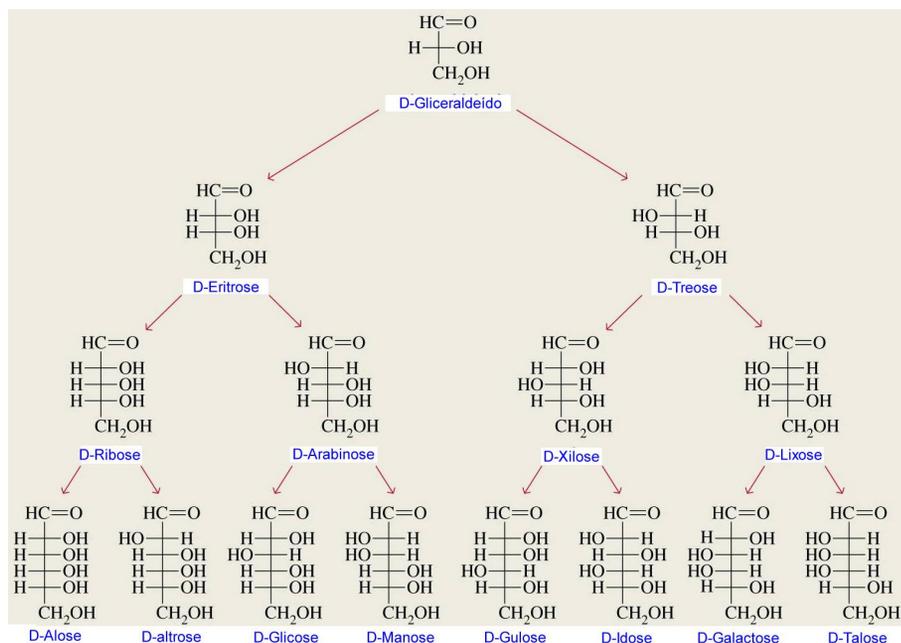


Figura 7 - Estrutura das D-aldoses.
 Bruice, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.339.

Das aldopentoses, a D-ribose é a mais importante porque faz parte de muitas substâncias, como da estrutura do ácido ribonucléico (RNA). A D-xilose é muito abundante e é obtida pela hidrólise dos polissacarídeos presentes no sabugo de milho e na madeira das árvores.

As aldo-hexoses são as mais abundantes da natureza, e a D-glicose, a D-manose e a D-galactose são as mais comuns em sistemas biológicos. A D(+)-glicose é a mais conhecida, a mais importante e a mais abundante, é encontrada no mel e em algumas frutas. A glicose é um dos principais produtos da fotossíntese. A D(+)-galactose é um constituinte de inúmeros polissacarídeos, e é obtida pela hidrólise ácida da lactose (açúcar do leite), um dissacarídeo de D-glicose e D-galactose. A D(+)-manose é obtida principalmente da hidrólise do polissacarídeo do marfim vegetal, uma semente grande semelhante a uma noz, obtida de uma palmeira nativa da América do Sul.

EPÍMEROS

Epímeros são diastereoisômeros que diferem na configuração de somente um carbono assimétrico. Assim, dois açúcares que diferem apenas na configuração de um carbono são chamados de epímeros. Só para lembrar, diastereoisômeros são estereoisômeros que não são a imagem especular um do outro. Por exemplo, a D-ribose e a D-arabinose são epímeros em C-2, elas diferem somente na configuração de C-2, e a D-idose e a D-talose são

epímeros em C-3 (Figura 8). A D-glicose é epímero da D-galactose em C-4 e epímero da D-manose em C-2 (Figura 9).

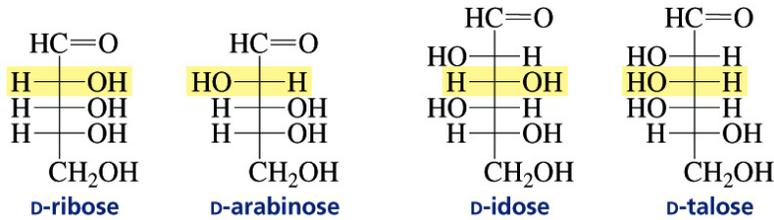


Figura 8 - Estrutura do epímero da D-ribose e do epímero da D-idose.
 Fonte: Bruice, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.339.

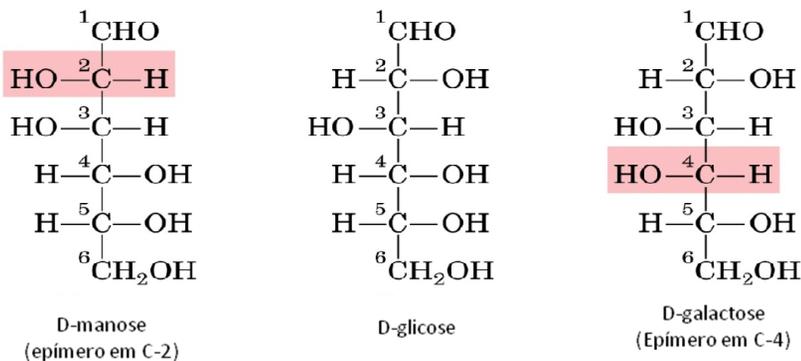


Figura 9 - Estrutura dos epímeros da D-glicose.
 Fonte: NELSON, D. L.; COX, M.M. Princípios de Bioquímica de Lehninger, 5ª. Ed, 2011, pg.238.

CONFIGURAÇÃO DAS CETOSSES

Uma cetose tem um carbono assimétrico a menos que uma aldose com o mesmo número de átomos de carbono. Portanto, uma cetose tem somente a metade dos estereoisômeros de uma aldose com o mesmo número de carbonos. As cetoses de ocorrência natural têm o grupo cetona na posição C-2. As projeções de Fischer das D-2-cetoses são mostradas na figura 10.

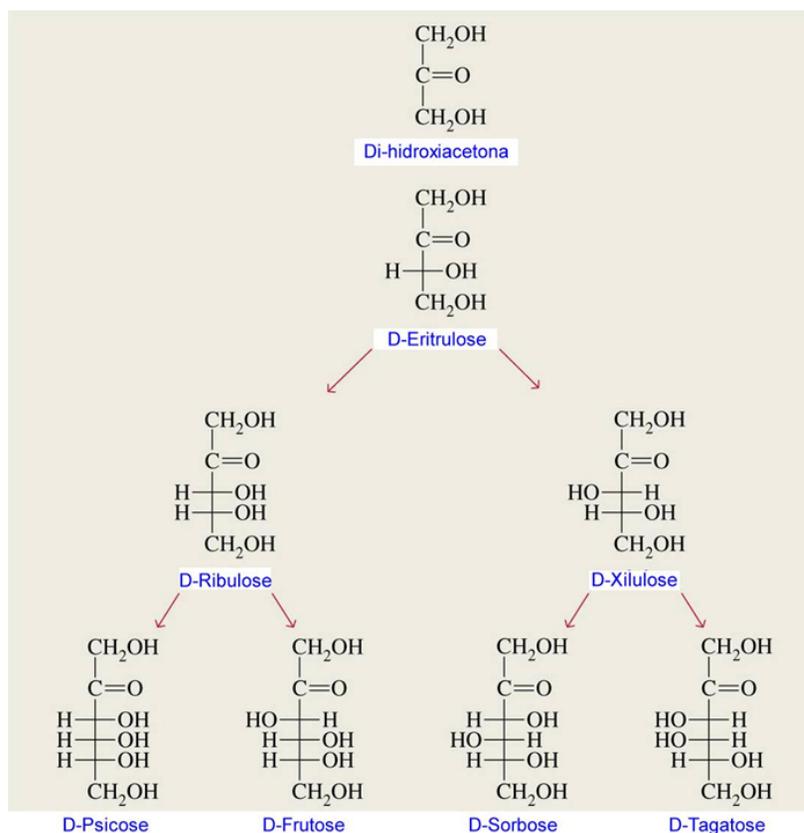


Figura 10 - Estrutura das D-cetoses.

Fonte: Bruice, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.340.

Das cetoses a D-frutose é a mais abundante. A D-frutose, uma cetohexose, é conhecida como o açúcar das frutas (do latim *fructus*, “fruto”, frutas são uma das fontes deste açúcar). A frutose também é encontrada em cereais, vegetais e no mel.

FORMAS CÍCLICAS DOS MONOSSACARÍDEOS

Como vimos em Química dos Compostos Orgânicos II, os aldeídos e cetonas reagem com álcool através de uma reação de adição nucleofílica para formar hemiacetais. E como acabamos de ver, um monossacarídeo tem um grupo aldeído ou um grupo cetônico, então sofre as mesmas reações de aldeídos e cetonas. Por exemplo, a D-glicose, um monossacarídeo que tem um grupo aldeído e cinco grupos álcool. O grupo álcool ligado em C-5 da D-glicose reage intramolecularmente com o aldeído, formando um anel hemiacetal de seis membros (Figura 11). A ciclização cria um novo centro assimétrico em C-1 (carbono que foi o carbono carbonílico na forma de cadeia aberta) e este estereocentro explica como duas formas cíclicas são possíveis. Estas duas formas cíclicas são diastereoisômeros que

diferem entre si apenas na configuração do C-1. Na química dos carboidratos, os diastereoisômeros deste tipo são chamados de anômeros, e o átomo de carbono hemiacetal (C-1) é chamado de carbono anomérico. O composto com seu novo grupo (OH) gerado no C-1 *cis* ao (OH) C-5 no centro de quiralidade mais abaixo em uma projeção de Fischer é chamado de anômero α . O composto com seu novo grupo (OH) gerado no C-1 *trans* ao (OH) C-5 no centro de quiralidade mais abaixo em uma projeção de Fischer é chamado de anômero β (Figura 12). Assim, a D-glicose existe em duas formas cíclicas, a α -D-glicose e a β -D-glicose, as quais são anômeros. Estas duas formas cíclicas são diferentes porque têm propriedades físicas diferentes: α -D-glicose funde-se a 146° e tem uma rotação específica de $+112,2^\circ$, enquanto que, a β -D-glicose funde-se a 150° e tem uma rotação específica de $+18,7^\circ$. Se o anel monossacarídeo é de seis membros, o composto é chamado de piranose; se o anel é de cinco membros o composto é designado de furanose.

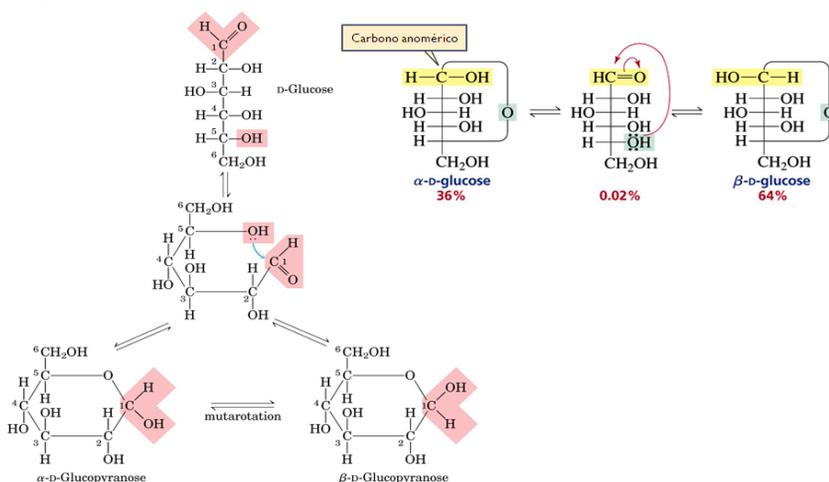


Figura 11 - Mecanismo de formação de hemiacetal.

Fonte: NELSON, D. L.; COX, M.M. Princípios de Bioquímica de Lehninger, 5ª. Ed, 2011, pg.238/ Bruice, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.348.

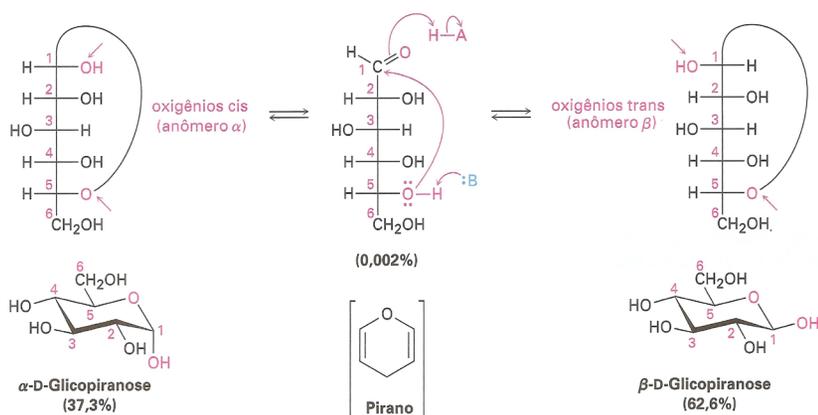


Figura 12 - Estrutura dos anômeros da D-glicose.

Fonte: Mc MURRY, Química Orgânica, v.2/Combo, 7ª. Ed., 2011, pg. 919.

As projeções de Fischer não são as melhores formas de mostrar a estrutura de um açúcar cíclico, uma representação mais satisfatória é dada pelas projeções de Haworth. Nas projeções de Haworth de uma D-piranoose, o anel de seis membros é representado como uma superfície na horizontal. O oxigênio do anel é sempre colocado no canto direito da parte posterior do anel, com o carbono anomérico C-1 no lado direito e o grupo álcool primário desenhado para cima, a partir do canto esquerdo da parte posterior do anel C-5. Grupos à direita em uma projeção de Fischer estão para baixo em uma projeção de Howorth, enquanto grupos à esquerda em uma projeção de Fischer estão para cima em uma projeção de Howorth conforme mostrado na figura 13.

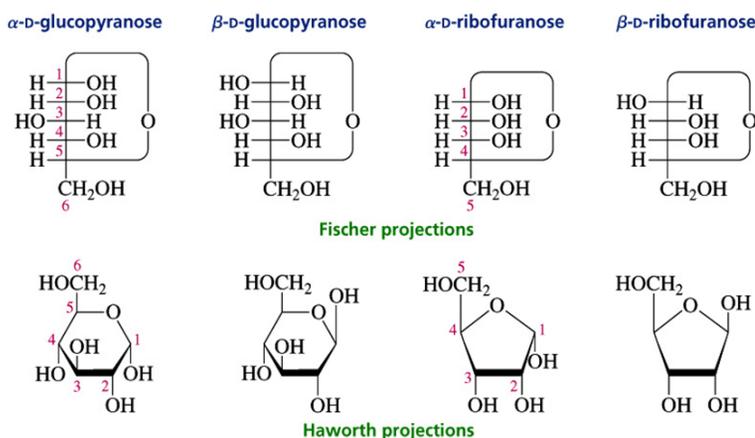


Figura 13 - Projeções de Fischer e de Haworth para monossacarídeos de 5 e 6 carbonos.
 Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.349.

MUTARROTAÇÃO

Mutarrotação é um processo pelo qual compostos anoméricos puros, quando em solução, se interconvertem em uma mistura em equilíbrio. Por exemplo, a α -D-glicose pura no estado sólido tem uma rotação específica $[\alpha]_D = +112,2^\circ$, entretanto quando é dissolvida em água, a rotação óptica muda lentamente e no final alcança o valor constante de $+52,6^\circ$. Isto é, a rotação específica da solução do anômero α diminui de $+112,2^\circ$ para $+52,6^\circ$, enquanto a rotação da solução do anômero β aumenta de $+18,7^\circ$ para $+52,6^\circ$. Essa mudança na rotação óptica ocorre por causa da abertura reversível do anel de cada anômero para o aldeído de cadeia aberta, seguido por um novo fechamento (Figura 14).

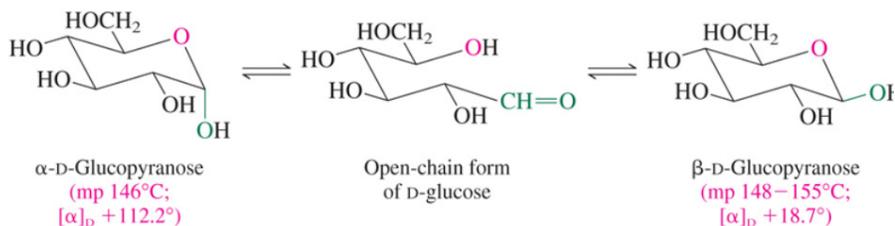


Figura 14 - Mutarotação da D-glicose.

Fonte: CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1064.

REAÇÕES DE MONOSSACARÍDEOS

FORMAÇÃO DE GLICOSÍDEOS

Glicosídeo é um acetal, no qual o grupo (-OH) anomérico do hemiacetal foi substituído por (RO-). O glicosídeo é formado por uma reação de um hemiacetal de monossacarídeo com um álcool e um catalisador ácido. O mecanismo da formação do glicosídeo segue o mesmo mecanismo de formação do acetal conforme figura 15.

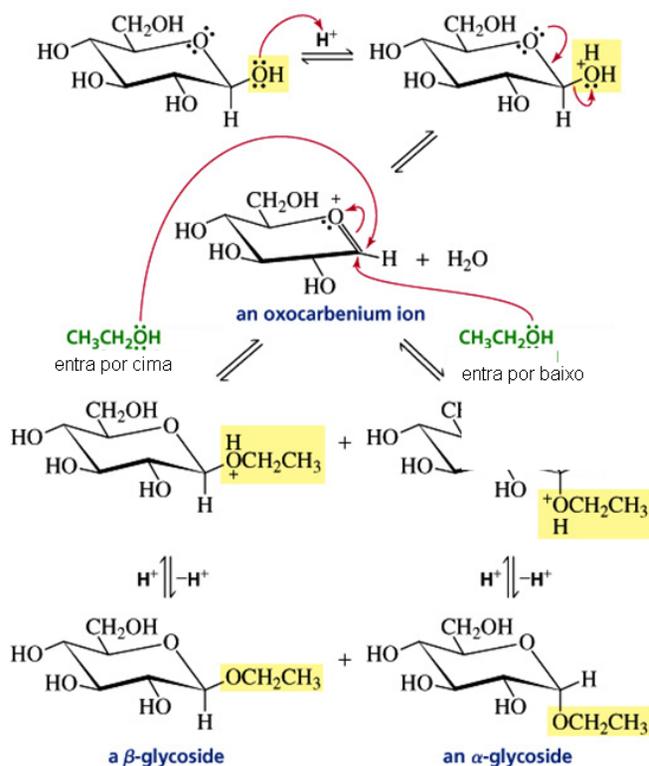


Figura 15 - Mecanismo de formação do glicosídeo.

Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.353.

Um acetal de glicose é chamado de glicosídeo. Os acetais da manose são chamados de manosídeos e os acetais da frutose são chamados de frutosídeos, e assim por diante.

FORMAÇÃO DE ÉTERES E ÉSTERES

Os monossacarídeos são convertidos em éteres por meio de uma reação de um haleto de alquila com uma base (Figura 16). O mecanismo é o mesmo da formação de éteres (Síntese de Williamson) que vocês estudaram na Química dos Compostos Orgânicos I.

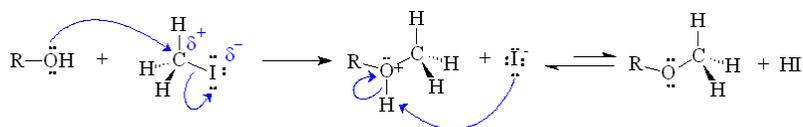
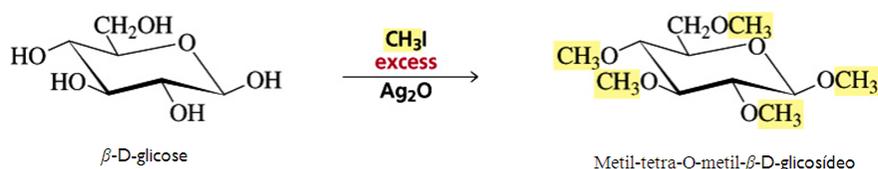


Figura 16 - Formação de éteres.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.352.

Para a formação dos ésteres, reage-se o açúcar com excesso de anidrido acético ou cloreto de ácido na presença de uma base (Figura 17). O mecanismo é o da esterificação, o mesmo que vocês viram nas reações de ácidos carboxílicos e derivados na Química dos compostos Orgânicos II.

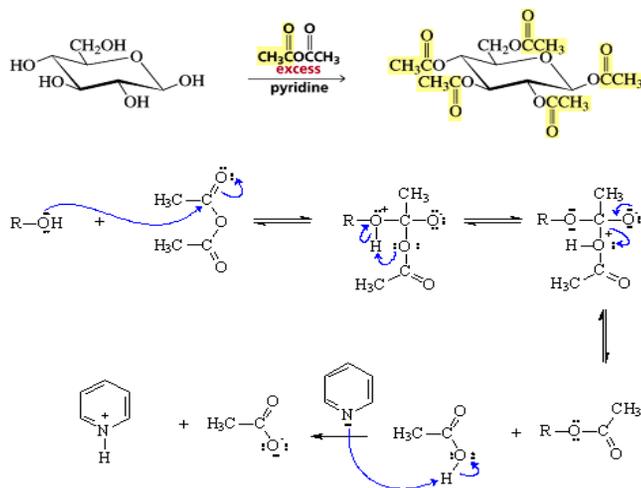


Figura 17 - Formação de ésteres.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.352.

REDUÇÕES

O grupo carbonila das aldoses e cetoses pode ser reduzido por agentes redutores usuais do grupo carbonila como NaBH_4 ou H_2/Pt , levando a formação de um poliálcool chamado de alditol (Figura 18). O D-glicitol ou D-sorbitol, alditol formado da reação da D-glicose, é uma substância natural presente em muitas frutas como ameixas, peras, cerejas, amoras, morango e etc. O D-glicitol é cerca de 60% mais doce que a sacarose, e é usado como substituto do açúcar na produção de balas. O D-manitol, alditol formado pela redução da D-manose, é encontrado em mariscos, azeitonas e cebolas.

A redução de cetoses leva à formação de dois alditóis ao invés de um, pois é criado um novo carbono assimétrico. Por exemplo, a redução da D-frutose leva a formação dos dois alditóis: D-manitol e D-sorbitol, epímeros em C-2 (Figura 19).

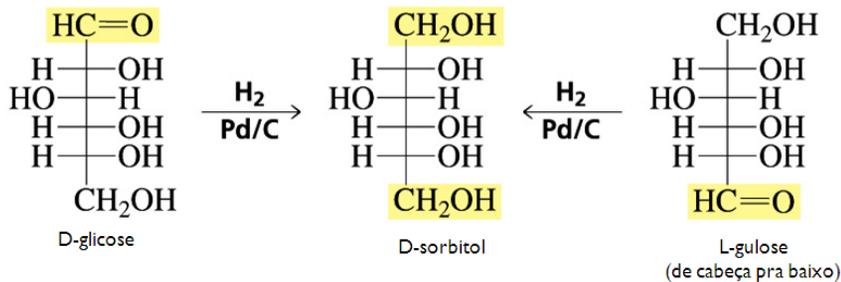


Figura 18 - Redução da D-glicose e da L-gulose para o alditol.
 Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.341.

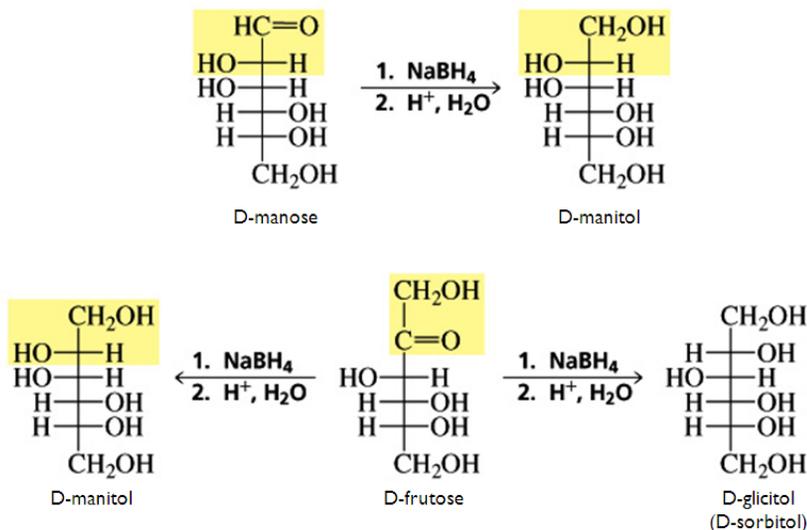


Figura 19 - Redução da D-manose e da D-grutose.
 Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.341.

OXIDAÇÃO

Os monossacarídeos são oxidados a ácidos carboxílicos. A oxidação do grupo aldeído (CH=O) resulta em um ácido aldônico, a oxidação do álcool primário (CH₂OH) produz um ácido urônico, e a oxidação de ambos resulta em um ácido aldárico (Figura 20).

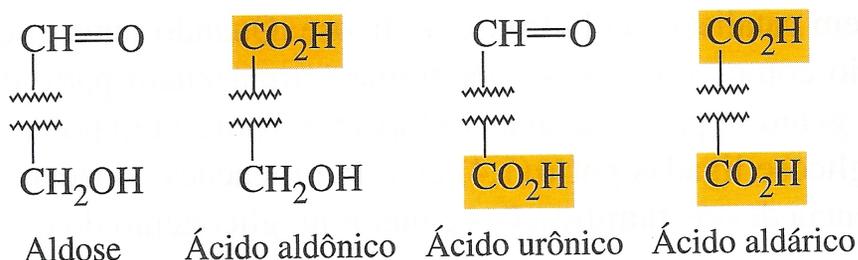


Figura 20 - Estrutura dos ácidos aldônico, urônico e aldárico.
 CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1076.

Vários reagentes oxidantes são utilizados, os mais importantes são: reagente de Benedict ou Tollens, reagente de Fehling, água de bromo, ácido nítrico e ácido periódico. Cada um destes reagentes produz um efeito diferente. Os três primeiros reagentes servem como teste químico para açúcares redutores.

Aldoses e cetoses são oxidadas a ácidos aldônicos pelo reagente de Tollens, por isso esse reagente não serve para diferenciar aldoses de cetoses. As aldoses também são oxidadas a ácidos aldônicos por um agente oxidante mais brando, como a água de bromo conforme figura 21.

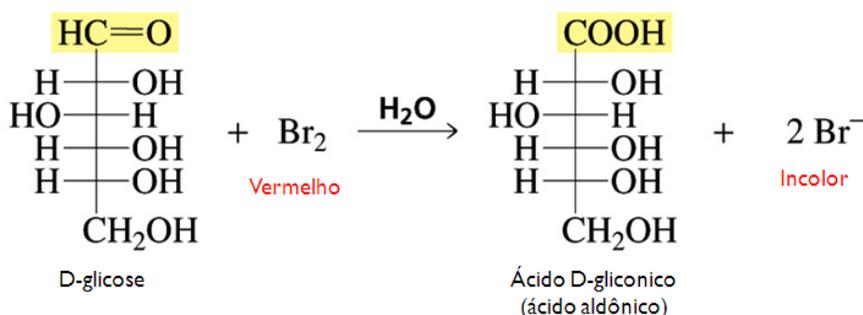


Figura 21 - Oxidação da D-glicose com água de bromo.
 Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.342.

Se um reagente oxidante mais poderoso, como o HNO₃ for utilizado, uma aldose é oxidada a um ácido dicarboxílico chamado de ácido aldárico (Figura 22).

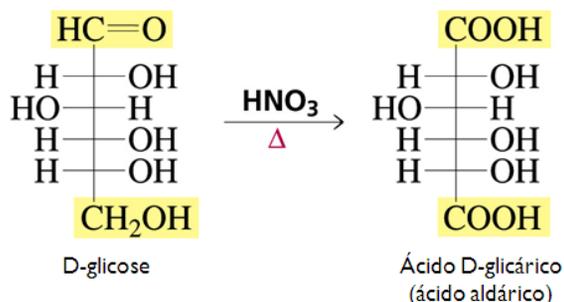


Figura 22 - Oxidação da D-glicose com HNO_3 .
Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.343.

Quando compostos que contêm grupos hidroxilas vicinais são tratados com ácido periódico, as ligações carbono-carbono são quebradas levando a formação de compostos carbonílicos como aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos (Figura 23).

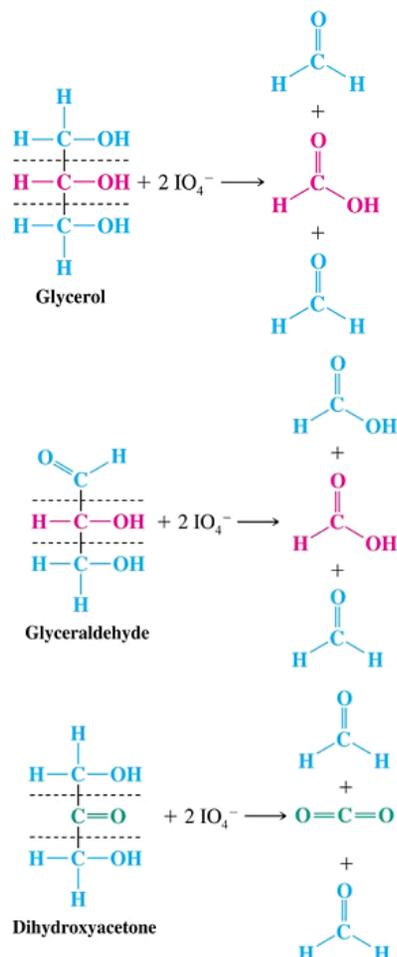


Figura 23 - Oxidação do Glicerol e do Gliceraleído com ácido periódico.
Fonte: SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg.338-339.

Os ácidos urônicos são preparados enzimaticamente.

FORMAÇÃO DE OSAZONAS

Aldoses e cetoses reagem com três equivalentes de fenilhidrazina, formando fenilosazonas (Figura 24).

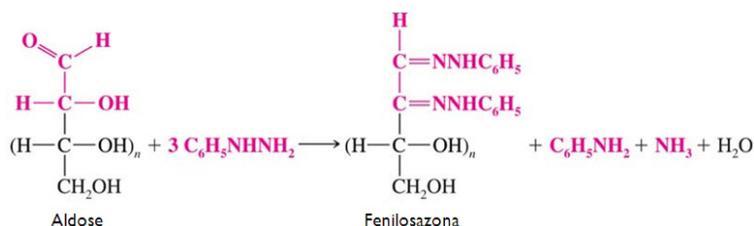


Figura 24 - Reação de monossacarídeos com fenilhidrazina.

Fonte: SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg.340.

Por exemplo, quando a D-glicose reage com três equivalentes de fenilhidrazina é formada a osazona da D-glicose (Figura 25).

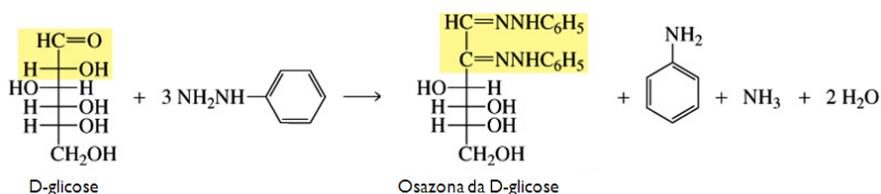


Figura 25 - Reação da D-glicose com fenilhidrazina.

Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.343.

AUMENTO DA CADEIA: SÍNTESE DE KILIANI-FISCHER

Na síntese de Kiliani-Fischer, a cadeia de carbono de uma aldose pode ser aumentada por um átomo de carbono. Podemos ver como exemplo, a síntese da D-ribose e da D-arabinose (aldopentoses) a partir da D-eritrose (uma aldotetrose) na figura 26.

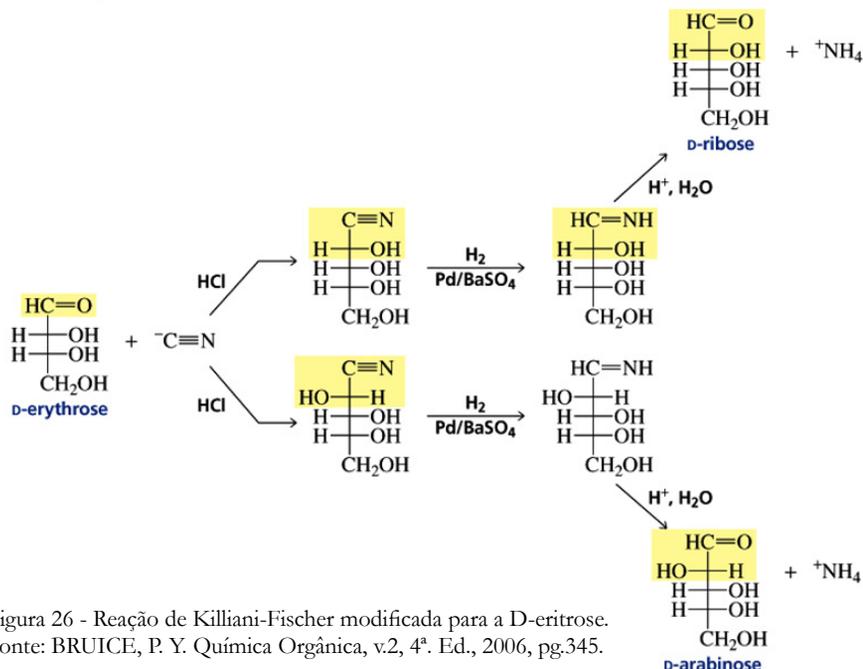


Figura 26 - Reação de Killiani-Fischer modificada para a D-eritrose.
 Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.345.

Observe que essa síntese leva a um par de epímeros em C-2 porque a primeira etapa da reação converte um carbono carbonílico do material de partida em um carbono assimétrico. Portanto, o grupo OH ligado ao C-2 no produto pode estar à direita ou à esquerda na projeção de Fischer. No entanto, esses dois epímeros não são formados em quantidades iguais.

REDUÇÃO DO TAMANHO DA CADEIA: A DEGRADAÇÃO DE RUFF

A degradação de Ruff é o oposto da síntese de Kiliani Fischer. A degradação de Ruff diminui a cadeia de uma aldose em um carbono. A degradação de Ruff envolve a oxidação da aldose a um ácido aldônico e a descarboxilação oxidativa do ácido aldônico à aldose mais baixa. A D-ribose, por exemplo, pode ser degradada em D-eritrose (Figura 27).

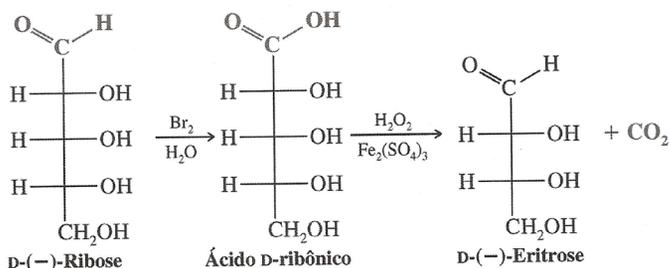


Figura 27 - Degradação de Ruff da D-(-)-Ribose.

Fonte: SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg.343.

DISSACARÍDEOS

Dissacarídeos são substâncias formadas por duas subunidades de monossacarídeos unidas por uma ligação glicosídica (acetal). Por exemplo, a sacarose, o dissacarídeo mais abundante, é encontrada em todos os vegetais fotossintetizantes e é obtida comercialmente da cana de açúcar. É formada por uma unidade de glicose e outra de frutose, unidas por uma ligação acetal (Figura 28).

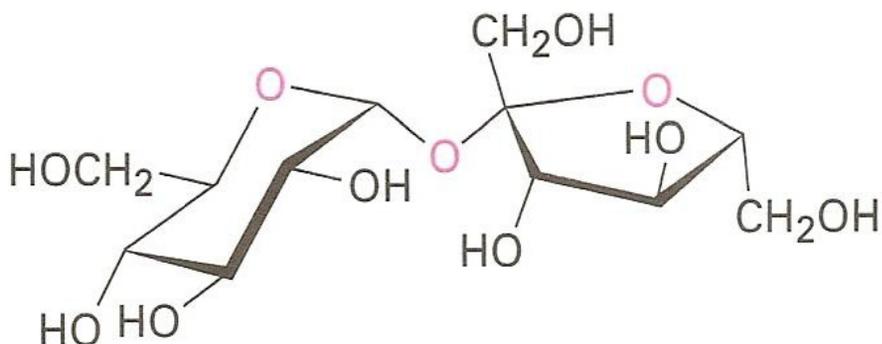


Figura 28 - Estrutura da sacarose.

Fonte: Mc MURRY, Química Orgânica, v.2/Combo, 7ª. Ed., 2011, pg. 932.

Outros exemplos de dissacarídeos são a maltose, a lactose e a celobiose. A maltose é um dissacarídeo obtido da hidrólise do amido, é formada por duas unidades de glicose unidas por uma ligação acetal chamada de ligação α -1,4'-glicosídica (Figura 29).

A lactose é um dissacarídeo encontrado no leite, é formada por uma unidade de lactose e uma de glicose, unidas por uma ligação acetal chamada de ligação β -1,4'-glicosídica (Figura 30).

A celobiose é um dissacarídeo obtido da hidrólise da celulose e também contém duas subunidades de glicose. A celobiose difere da maltose pelo fato de as duas subunidades de glicose serem unidas por uma ligação β -1,4'-glicosídica (Figura 31).

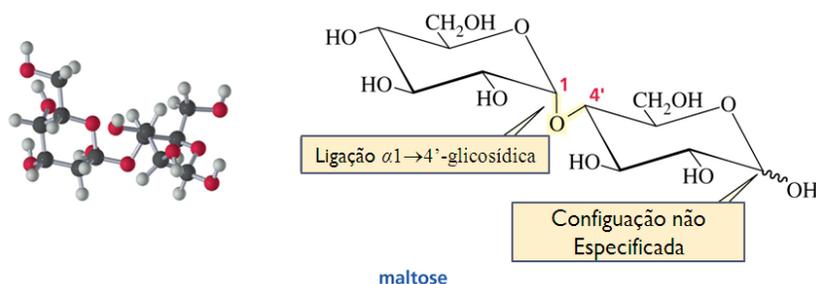


Figura 29 - Estrutura da maltose.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.357.

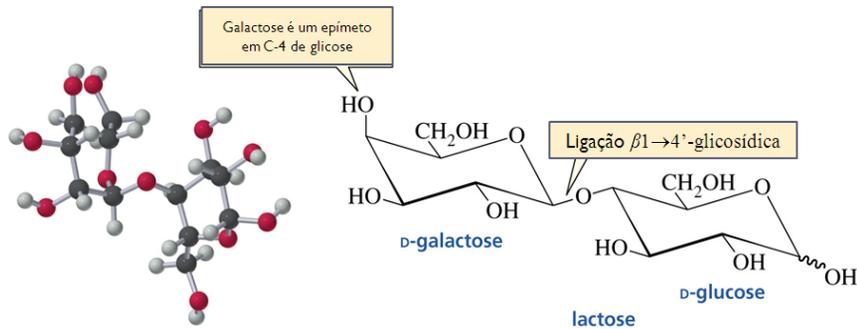


Figura 30 - Estrutura da lactose.

Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.357.

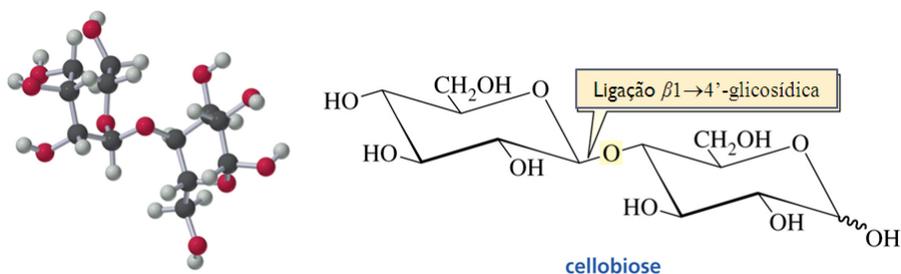


Figura 31 - Estrutura da celobiose.

Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.357.

POLISSACARÍDEOS

Os polissacarídeos são carboidratos complexos formados por mais de dez e até milhares de subunidades de açúcares simples (monossacarídeos). Esses açúcares simples são unidos por meio de ligações glicosídicas. Os polissacarídeos, que são polímeros de um único monossacarídeo são chamados de homopolissacarídeos, aqueles formados por mais de um tipo de monossacarídeo são chamados heteropolissacarídeos. Os homopolissacarídeos são também classificados com base nas suas unidades de monossacarídeo. Assim, um homopolissacarídeo consistindo em unidades monoméricas de glicose, é chamado de glicânio, aquele que consiste de unidades de galactose é um galactânio e assim por diante.

Os polissacarídeos mais importantes são o amido, o glicogênio e a celulose, todos eles glicânios. O amido é a principal reserva de alimento nos vegetais, é o maior componente de batatas, trigo, milho, feijões, ervilhas, arroz e farinha. O amido é uma mistura de dois polissacarídeos diferentes: amilose (20%) e amilpectina (80%). A amilose é constituída de cadeias não-ramificadas de unidades de D-glicose formada por ligações $\alpha 1 \rightarrow 4'$ -glicosídicas (Figura 32). A amilpectina é um polímero ramificado, também é constituída por unidades de D-glicose unidas por ligações $\alpha 1 \rightarrow 4'$ -

glicosídicas. Mas diferente da amilose, a amilopectina contém também ligações $\alpha 1 \rightarrow 6'$ -glicosídicas formando ramificações a cada 24 à 30 unidades de glicose na cadeia principal (Figura 33).

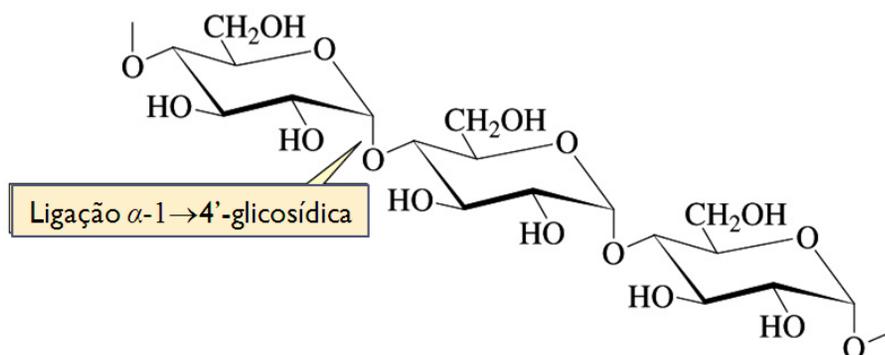
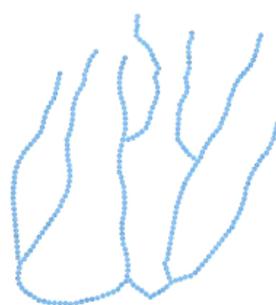
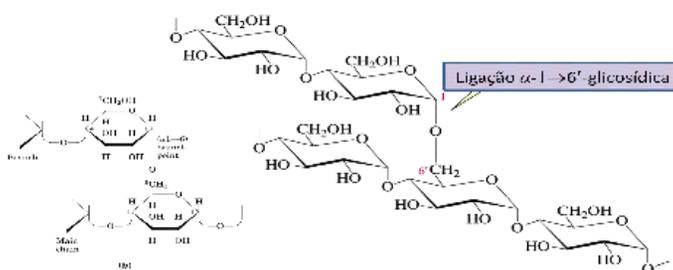


Figura 32 - Estrutura da amilose.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.360.



amilopectina

Figura 33 - Estrutura da amilopectina.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.360.

As cadeias das unidades de D-glicose com as ligações α -glicosídicas, como as da amilose, tendem a assumir um arranjo helicoidal (Figura 34).

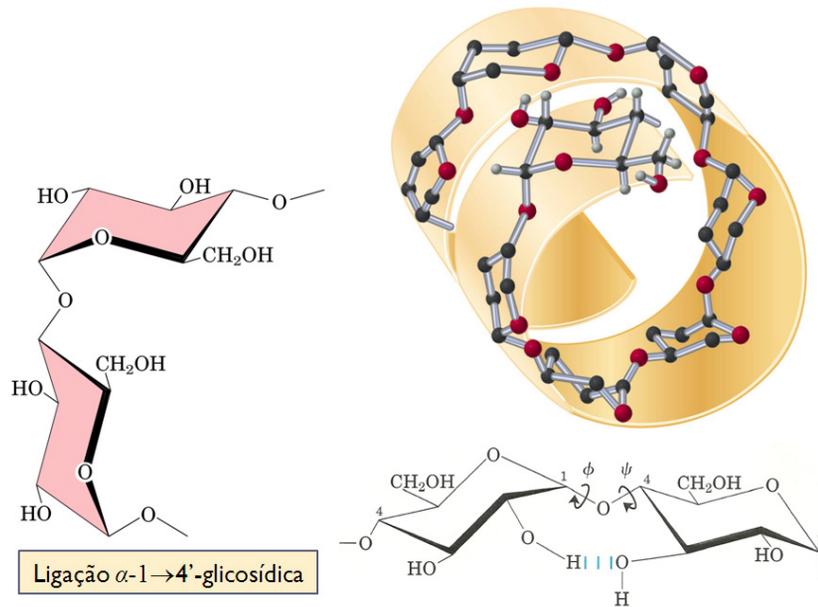
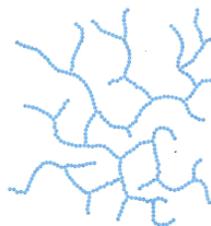
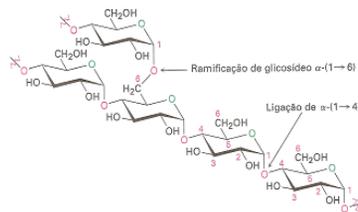


Figura 34 - Forma helicoidal da amilose.

Fonte: SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg.352.

O glicogênio, um polímero de glicose, é a principal reserva de energia nos animais, assim como o amido é nos vegetais. O glicogênio possui uma estrutura muito semelhante a da amilopectina, contudo no glicogênio as cadeias são muito mais ramificadas, a cada 8 a 12 resíduos de glicose (Figura 35).

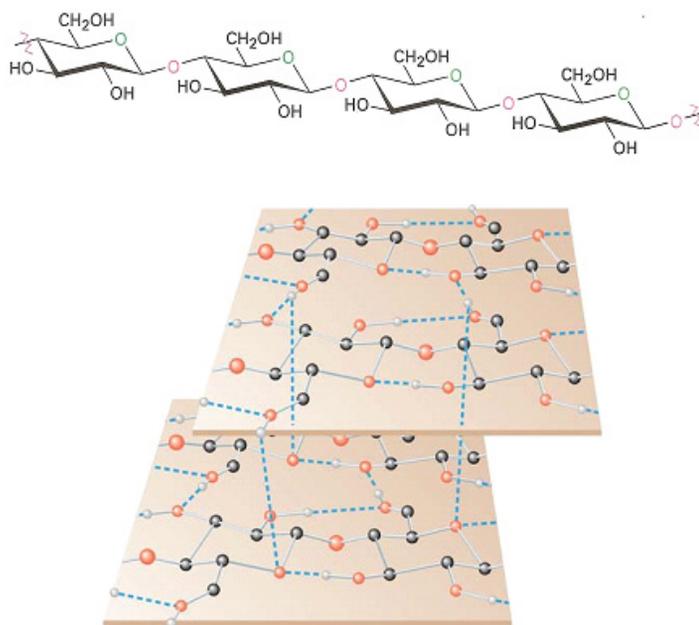


glicogênio

Figura 35 - Estrutura do glicogênio.

Fonte: Mc MURRY, Química Orgânica, v.2/Combo, 7ª. Ed., 2011, pg. 934.

Celulose é o componente estrutural de plantas superiores. A madeira contém aproximadamente 50% de celulose e o algodão tem mais de 90%. A celulose é formada também por unidades de D-glicose unidas por ligações β -1 \rightarrow 4'-glicosídicas, em cadeias não ramificadas muito longas (Figura 36). Esta conformação dos átomos de carbono anoméricos da celulose, faz com que ela não se enrole em estruturas helicoidais, como em polímeros de glicose quando são ligados num modo α -1 \rightarrow 4, mas sim se arranje em fibras lineares, que se entrelaçam.



Celulose

Figura 36 - Estrutura da celulose.

Fonte: BRUCE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.361/ SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg.352.

CONCLUSÃO

Nesta aula vimos que os carboidratos são a classe de substância mais importante do mundo biológico. Eles são importante fonte de energia tanto para os vegetais quanto para os animais. Eles têm várias funções, como nos vegetais e em alguns animais eles servem como constituinte importante dos tecidos de suporte, por exemplo, a celulose encontrada na madeira. Encontramos os carboidratos em qualquer passo da nossa vida cotidiana, como no papel que estamos escrevendo, na cadeira que estamos sentados, na roupa que estamos usando. Vimos também que a D-glicose é o carboidrato mais abundante da natureza.

Além disso, aprendemos que os carboidratos sofrem reações químicas características de aldeídos, cetonas e álcoois.

RESUMO

Nesta aula estudamos os carboidratos que são poli-hidroxi aldeídos ou poli-hidroxi cetonas. São classificados em carboidratos simples e carboidratos complexos. Os carboidratos simples são os monossacarídeos e os complexos são os dissacarídeos, oligossacarídeos e os polissacarídeos. Os monossacarídeos que contêm um grupo aldeído são chamados de aldoses, enquanto aqueles que contêm o grupo cetona são chamados de cetoses. São classificados de acordo com o número de átomos de carbono que contêm em triose, tetrose, pentose, hexose e heptose. As notações D e L descrevem a configuração do carbono assimétrico mais distante do grupo carbonila de um monossacarídeo. A estereoquímica dos carboidratos é representada por projeções de Fischer, que representam um centro de quiralidade como a intersecção de duas linhas cruzadas. Epímeros são substâncias que diferem na configuração de somente um carbono assimétrico: como a D-manose é epímero em C-2 da D-glicose.

Os monossacarídeos normalmente existem como hemiacetais cíclicos, e não como aldeídos ou cetonas de cadeia aberta. O hemiacetal cíclico com cinco membros é chamado de furanose, enquanto o hemiacetal de seis membros é chamado de piranose. A ciclização ocorre por uma reação intramolecular e leva à formação de um novo centro de quiralidade e a produção de dois hemiacetais diastereoisoméricos, chamados de anômeros α e β .

Os grupos hidroxila dos carboidratos reagem com haletos de alquila na presença de ácido para formar éteres e com cloretos de ácidos ou anidrido de ácidos para formar ésteres. As aldoses e cetoses são reduzidas com NaBH_4 à alditóis. As aldoses e cetoses são oxidadas pelo reagente de Tollens, Benedict e Fehling. Aldoses são oxidadas à ácidos aldônicos, aldáricos ou urônicos. Aldoses e cetoses reagem com três equivalentes de fenil-hidrazina, formando osazonas. A síntese de Kiliani Fischer aumenta por um carbono a cadeia carbônica de uma aldose. A degradação de Ruff reduz por um carbono o tamanho da cadeia de uma aldose.

Dissacarídeos são carboidratos complexos formados por duas subunidades de monossacarídeos unidas por uma ligação acetal. Polissacarídeos são formados por mais de dez unidades de monossacarídeos. Os polissacarídeos mais importantes são o amido, a celulose e o glicogênio.



ATIVIDADES

1. Desenhe uma estrutura de Fischer para o enantiômero da D-frutose: Lembre-se que enantiômeros são estereoisômeros que são imagens espaciais um do outro, que não se superpõem.

2. A D-manose difere da D-glicose em sua estereoquímica no C-2. Desenhe a D-manose em sua forma mais estável de piranose do tipo cadeia:

3. Escreva a fórmula de Haworth para a D-xilose:

4. As aldoses A e B formam a mesma osazona. A aldose A é oxidada pelo ácido nítrico a um ácido aldárico opticamente ativo. A aldohexose B é oxidada a um ácido aldárico opticamente inativo. A degradação de Ruff de A e de B forma a aldopentose C, que é oxidada pelo ácido nítrico a um ácido aldárico opticamente ativo. A degradação de Ruff de C forma D, que é oxidada pelo ácido nítrico a um ácido aldárico opticamente ativo. A degradação de Ruff de D forma o (+)-gliceraldeído. Identifique A, B, C e D:

COMENTÁRIOS SOBRE AS ATIVIDADES

1. Como a L-frutose é o enantiômero da D-frutose, apenas olhe para a estrutura da D-frutose e reverta a configuração em cada centro de quiralidade conforme figura 37.

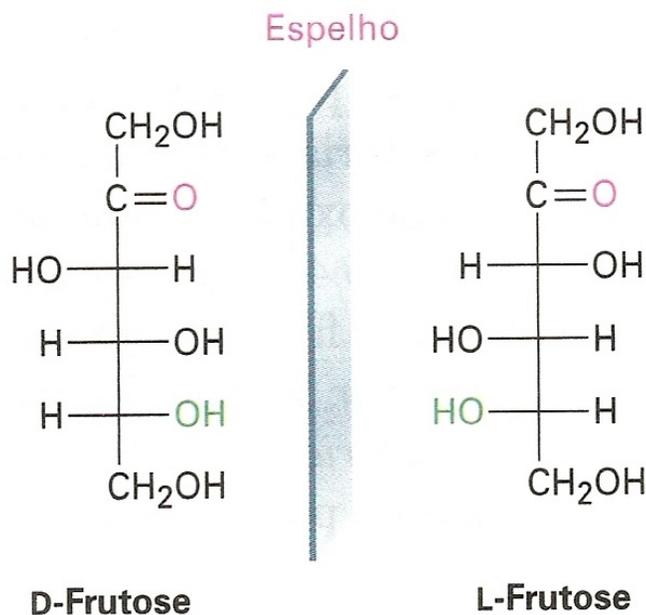


Figura 37 - Projeção de Fischer para a D-frutose e L-frutose.
 Fonte: Mc MURRY, Química Orgânica, v.2/Combo, 7ª. Ed., 2011, pg. 917.

2. Primeiro desenhe uma projeção de Fischer da D-manose. Depois, coloque-a de lado e enrole-a para que o grupo $-\text{CHO}$ (C1) fique à frente e à direita, enquanto o grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ (C6) fique na direção de trás, à esquerda. Agora, conecte o $-\text{OH}$ do C5 ao grupo carbonila C1 para formar o anel de piranose. Na conformação cadeira, levante o carbono mais à esquerda (C4) e abaixe o carbono mais à direita (C1) conforme mostrado na figura 38.

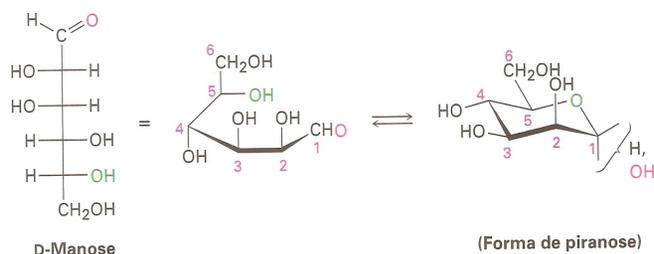


Figura 38 - Como desenhar a conformação cadeira da D-manose.
Fonte: Mc MURRY, Química Orgânica, v.2/Combo, 7ª. Ed., 2011, pg. 920.

3. Primeiro desenhe a projeção de Fischer para a D-xilose. Depois, coloque-a de lado e enrole-a para que o grupo $-\text{CHO}$ (C1) fique à frente e à direita, enquanto o grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ (C6) fique na direção de trás, à esquerda. Agora, gire o C4 no sentido anti-horário para colocar o grupo hidroxila em sua orientação adequada para a formação do anel furanose. Depois, conecte o $-\text{OH}$ do C4 ao grupo carbonila C1 para formar o anel de furanose conforme figura 39.

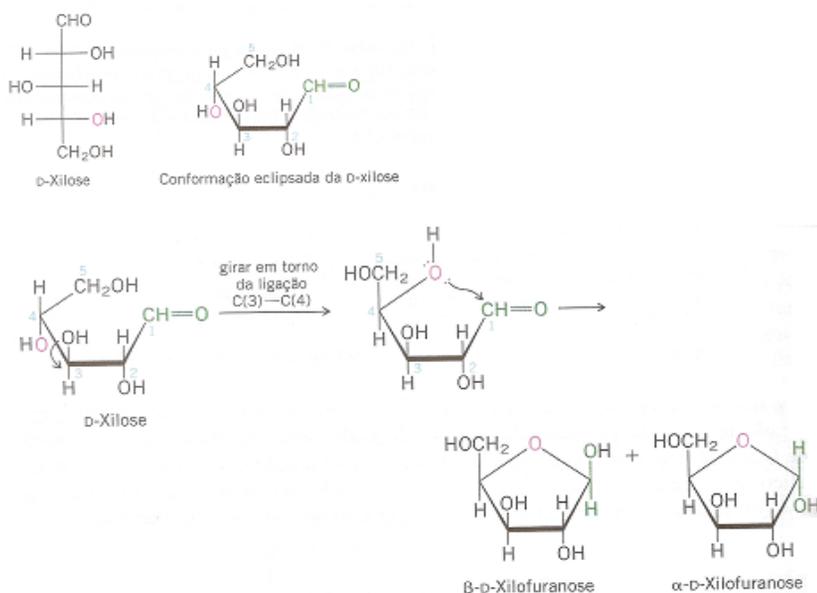


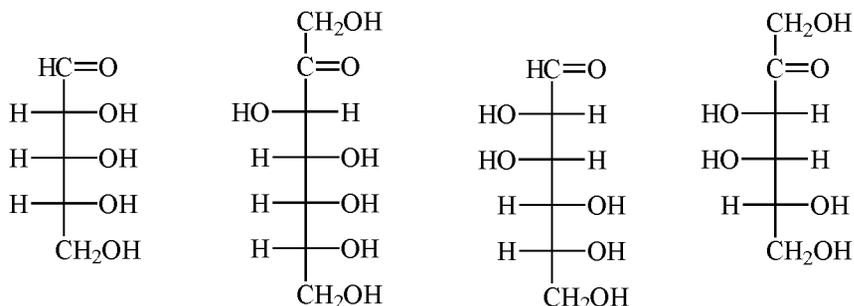
Figura 39 - Como desenhar a fórmula de Haworth para a D-xilose.
Fonte: CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed., 2011, pg.1060.

4. Este problema deve ser resolvido de trás para frente. Como o composto D é degradado ao (+)-gliceraldeído que tem configuração D, ou seja, o grupo hidroxila à direita, logo o carbono assimétrico mais inferior do composto D deve ter o grupo OH à direita. Então, D deve ser a D-treose, uma vez que D é oxidada a um ácido aldárico opticamente ativo. Os dois carbonos assimétricos mais inferiores em C e D têm a mesma configuração, já que C é degradado formando D. O composto C deve ser a D-xilose, uma vez que esta é oxidada a um ácido aldárico opticamente ativo. A e B, portanto, devem ser a D-galactose e a D-talose. Uma vez que A é oxidada a um ácido aldárico opticamente ativo, ela deve ser a D-talose e B deve ser a D-galactose.



AUTO-AVALIAÇÃO

1- Classifique os monossacarídeos a seguir em aldoses e cetoses:



- 2- Desenhe as projeções de Fischer da L-glicose e L-sorbose.
- 3- A D-eritrose e a L-eritrose são anantiômeros ou diastereoisômeros?
- 4- A L-eritrose e a L-treose são enantiômeros ou diastereoisômeros?
- 5- Qual açúcar é o epímero em C-3 da D-xilose?
- 6- Qual açúcar é epímero em C-3 da D-frutose?
- 7- Qual açúcar é epímero em C-5 da D-alose?
- 8- Desenhe projeções de Haworth para os seguintes açúcares:
 - a) β -D-galactopiranosose
 - b) α -L-glicopiranosose
- 9- Quais produtos são obtidos da redução com NaBH_4 de:
 - a) D-idose
 - b) D-sorbose

10- Quais produtos você esperaria que fossem formados quando cada um dos seguintes compostos é tratado com uma quantidade apropriada de ácido periódico?

a) Butano-2,3-diol

b) Butano-1,2,3-triol

11- Qual ácido aldárico você esperaria obter da oxidação de ácido nítrico da D-manose?

12- Qual produto você esperaria obter da oxidação da D-lactose pela água de bromo?

13- O tratamento com NaBH_4 converte a aldose A em um alditol opticamente inativo. Degradação de Ruff de A forma B, cujo alditol é opticamente inativo. A degradação de Ruff de B forma o D-gliceraldeído. Identifique A e B.

14- Quais produtos são esperados em uma reação de Kiliani Fischer da D-ribose?

15- Qual a principal diferença estrutural entre amilose e amilopectina?



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula vamos ter a aula experimental de carboidratos. Aprender a extrair e caracterizar carboidratos por testes simples como Molish, Fehling e Benedict.

REFERÊNCIAS

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**, 4ª. Ed., v. 2, São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2006.

CAREY, F. A. **Química Orgânica**, 7ª. Ed., v.2, Porto Alegre, Boockman, 2011.

Mc MURRY, J. **Química Orgânica**, 7ª. Ed., v.2, São Paulo, Cengage, 2011.

NELSON, D. L., COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**, 5ª. Ed., Porto Alegre, Artmed, 2011.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**, 9ª. Ed., v.2, São Paulo, Gen/LTC, 2009.