

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

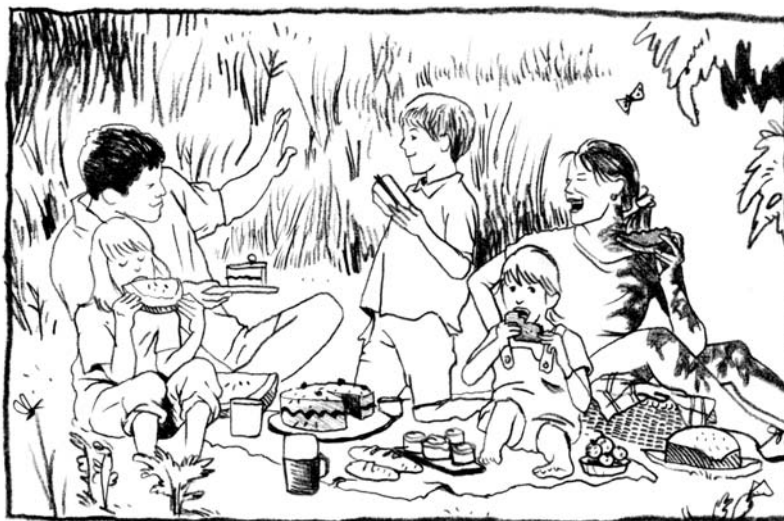
- Conhecer a importância e a distribuição dos glicídeos na natureza.
- Comentar sobre o papel fundamental que os glicídeos desempenham na vida dos animais, vegetais e microorganismos.
- Classificar os glicídeos.
- Conhecer as características dos monossacarídeos, um dos tipos de glicídeos.

Pré-requisitos

Conhecimentos básicos sobre algumas das funções orgânicas tais como álcool, aldeído e cetonas. Tais conhecimentos podem ser obtidos nos livros de Química Orgânica utilizados no segundo grau. Relembre: álcoois são as substâncias orgânicas que apresentam uma **hidroxila** como grupamento funcional, aldeídos são aquelas que apresentam a **carbonila aldeídica** como grupamento funcional e cetonas são as substâncias orgânicas que apresentam a **carbonila cetônica** como grupamento funcional. Alguns exemplos destes compostos, destacando-se os grupamentos funcionais de cada função, são apresentados na tabela 32.1.

OBSERVE A FIGURA

Que tal estudarmos glicídeos pensando em um belo piquenique?



CELULOSE

é o carboidrato mais abundante na natureza. Ela é o glicídeo estrutural dos vegetais.

AMIDO

é o glicídeo de reserva dos vegetais.

GLICÍDEOS

SIMPLES são substâncias que apresentam uma única unidade monossacarídica. Você aprenderá ainda nesta aula o significado desta terminologia.

GLICÍDEOS COMPLEXOS

apresentam mais do que uma unidade monossacarídica.

IMPORTÂNCIA DOS GLICÍDEOS

A figura acima nos dá uma visão da larga distribuição e importância dos glicídios: desde a celulose presente nas árvores que nos oferecem sombras, aos açúcares empregados como fonte de energia para o nosso organismo ou para um pássaro ou inseto bater suas asas.

Os glicídios e seus derivados são as moléculas mais abundantes na Terra e desempenham papel fundamental na vida dos animais, dos vegetais e dos microorganismos. As plantas convertem anualmente, por fotossíntese, mais do que 100 bilhões de toneladas de CO₂ e água em **CELULOSE** e outros produtos. Certos carboidratos, como o **AMIDO**, são largamente utilizados como alimentos na maior parte do mundo. A oxidação do amido é a via central de produção de energia na maioria das células não fotossintéticas.

Os **GLICÍDIOS MAIS SIMPLES** são utilizados para obtenção de energia por vários organismos nos diferentes reinos e também, na síntese de compostos não glicídicos como ácidos nucleicos, e de outros co-fatores requeridos pelo metabolismo celular.

Os **GLICÍDIOS MAIS COMPLEXOS** são os principais componentes das paredes celulares de plantas, microorganismos e bactérias, desempenhando um papel estrutural e de proteção. Fazem parte do tecido conjuntivo além de também funcionar como material de reserva.

Os derivados de glicídios como as glicoproteínas e os glicopeptídeos são encontrados em membranas celulares podendo atuar como sinais que determinam a localização celular. Outros glicídeos poliméricos lubrificam as juntas esqueléticas e fornecem adesões entre as células.

Destacamos algumas substâncias que fazem parte do nosso dia-a-dia, algumas com sabor doce, solúveis em água e outras resistentes, com função de sustentação para as plantas, e insolúveis em água.

Que características são comuns entre estas substâncias e por que as chamamos de glicídios, açúcares ou carboidratos?

CONCEITOS E CLASSIFICAÇÃO

Os glicídios podem ser definidos como **POLIHIDROXIALDEÍDOS** ou **POLIHIDROCETONAS** (figura 32.1), ou como substâncias que, por hidrólise, produzem um destes compostos. Podem ser classificados em quatro grupos: monossacarídeos, dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos.

POLIHIDROXIALDEÍDOS

apresentam várias hidroxilas e uma carbonila aldeídica.

POLIHIDROCETONAS

apresentam várias hidroxilas e uma carbonila cetônica.

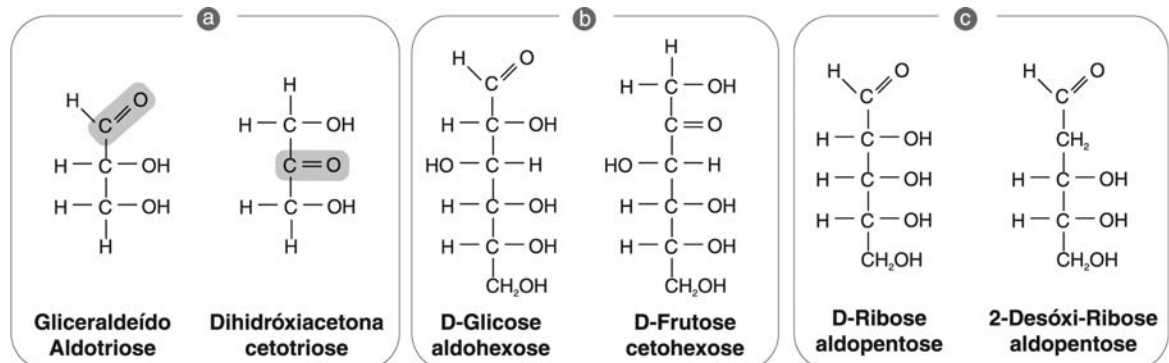


Figura 32.1: Monossacarídeos representativos. a) Duas trioses, uma aldose e uma cetose. O grupamento carbonílico de cada uma encontra-se evidenciado; b) Duas hexoses comuns; c) Pentoses formadores dos ácidos nucleicos; D-Ribose, componente do ácido ribonucleico (RNA) e 2-desoxirribose componente do ácido desóxi-ribonucleico (DNA).

1. Monossacarídeos: são glicídios simples, não hidrolisáveis, hidrossolúveis e de sabor doce. Eles têm como **fórmula geral** $(CH_2O)_n$, onde o menor valor de n é três. Eles podem ser subdivididos em **trioses**, **tetroses**, **pentoses**, **hexoses**, **heptoses** ou **octoses**, dependendo do número de carbonos que possuem. Podem ser classificados em aldoses e cetoses dependendo se um grupo **aldeído** ou **cetona** estiver presente.

Alguns glicídeos são denominados de **carboidratos** ou de **hidratos de carbono** por apresentarem $(\text{CH}_2\text{O})_n$, como fórmula geral

A **figura 32.3** destaca alguns monossacarídeos da série das aldoses e das cetoses. Nas **tabelas 32.1 e 32.2** são apresentados exemplos de pentoses e hexoses bem como de suas funções.

2. Dissacarídeos: fornecem duas moléculas de monossacarídeos quando hidrolisados. Exemplos: maltose – produz duas moléculas de glicose; sacarose – produz uma molécula de glicose e uma de frutose.

3. Oligossacarídeos: são compostos hidrossolúveis, sólidos e de sabor doce que produzem de 3 a 10 moléculas de monossacarídeos por hidrólise. A maltotriose é um exemplo.

4. Polissacarídeos: são compostos que produzem mais de dez moléculas de monossacarídeos por hidrólise. São pouco ou insolúveis em água, sem gosto e possuem elevado peso molecular. Ex. amido, glicogênio e celulose.

Fique atento

Nesta aula, falaremos somente sobre as propriedades e características dos monossacarídeos. Os outros glicídeos serão estudados na próxima aula.

OCORRÊNCIA BIOLÓGICA

Os monossacarídeos mais abundantes nos alimentos, principalmente em sucos de frutas, são D-glicose e D-frutose; outros como D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose e D-ribose são também encontrados, porém, em menores quantidades. A glicose, o monossacarídeo mais importante, é encontrada em muitas variedades de plantas e no sangue de animais.

CARACTERÍSTICAS DOS GLICÍDEOS

Isomeria – carbono assimétrico

Nos glicídios são encontradas isomeria de função e estereoisomeria ótica. A D-glicose e a D-frutose são exemplos de **ISÔMEROS** de função, pois apresentam a mesma fórmula molecular e diferentes grupos funcionais (grupos aldeído e cetona, respectivamente).

Os isômeros óticos são de dois tipos: enantiômeros e diastereoisômeros. A presença de **CARBONO ASSIMÉTRICO** na molécula é fundamental para que existam os estereoisômeros. O número de isômeros

ISÔMEROS

São todas aquelas substâncias que apresentam a mesma fórmula geral.

A isomeria pode ser dividida em isomeria estrutural e estereoisomeria. A isomeria estrutural pode ser de função, de cadeia, de posição. A estereoisomeria pode ser ótica ou geométrica.

CARBONO ASSIMÉTRICO

É um carbono ligado a quatro átomos ou grupos diferentes.

possíveis na molécula depende do número de carbonos assimétricos (n) e é igual a 2^n . Assim, uma aldohexose como a glicose, com seus quatro carbonos assimétricos ($n = 4$), apresenta 16 isômeros. Veremos mais tarde que este número de estereoisômeros pode aumentar, se levarmos em conta a estrutura cíclica da molécula de glicose.

Os tipos mais importantes de isomeria apresentados por estas moléculas são:

A **D-** e **L-** isomerismo - **Isômeros enantiômeros** são aqueles que apresentam as mesmas propriedades químicas e físicas (ponto de fusão, ebulição, solubilidade em água, etc).

A designação de um isômero de açúcar como sendo da série D ou L é determinada pela orientação dos grupos H- e OH em torno do átomo de carbono assimétrico mais afastado da carbonila (carbono cinco na molécula de glicose). Quando o **grupo OH** deste carbono estiver **do lado direito**, o açúcar será da **série D**, (figura 32.2) e, quando a **hidroxila** estiver **do lado esquerdo**, será da **série L** (figura 32.3). A maioria dos monossacarídeos, presentes em mamíferos, apresenta configuração D, e as enzimas responsáveis por seu metabolismo reconhecem somente este tipo de configuração.

A presença do carbono assimétrico também confere atividade ótica a estes compostos. Quando um feixe de **luz plano-polarizada** passa através de uma solução de um isômero ótico, ele poderá sofrer um **desvio para a direita**. Neste caso dizemos que a molécula é **dextrógira** e atribuímos o **sinal (+)**. Quando o desvio apresentado é **para o lado esquerdo** dizemos que a substância é **levógira** e atribuímos o **sinal (-)**.

Assim, a partir da fórmula estrutural da molécula podemos dizer se o isômero é da série D ou da série L. No entanto, para sabermos se um composto é levógiro ou dextrógiro necessitamos de um dado experimental. Concluímos então que um composto pode ser designado **D(-)**, **D(+)**, **L(-)** ou **L(+)**.

Ressaltamos ainda que, se o isômero da série D desviar a luz plano polarizada para a esquerda, o isômero da série L obrigatoriamente desviará para a direita. Por exemplo, a frutose, um isômero presente em grande parte dos alimentos que ingerimos, é da série, **D(-)**, ou seja é uma molécula da série D e levógira.

Quando quantidades iguais de isômeros da série D e L estão presentes, a mistura resultante não apresenta atividade ótica, uma vez que a atividade de cada isômero cancela a do outro. Tais misturas são denominadas **misturas racêmicas** ou **DL-misturas**. Compostos produzidos sinteticamente são normalmente racêmicos, pois as oportunidades de formação de cada isômero ótico são idênticas.

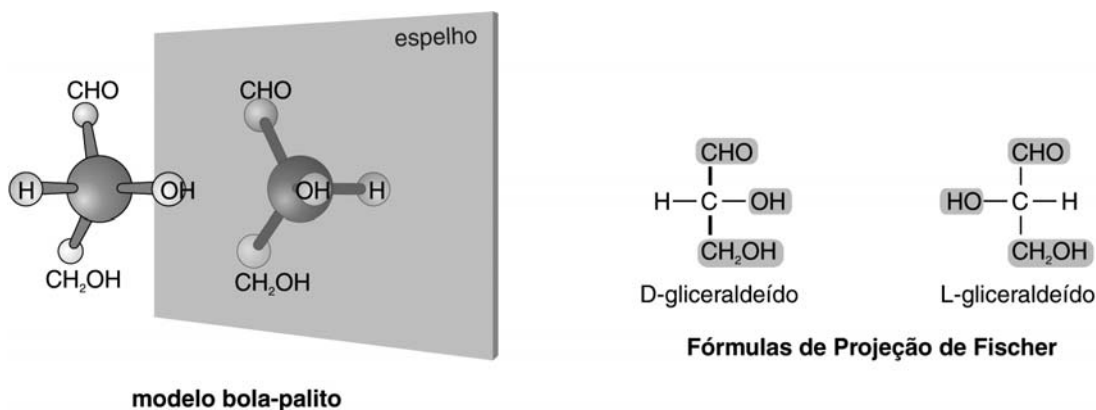
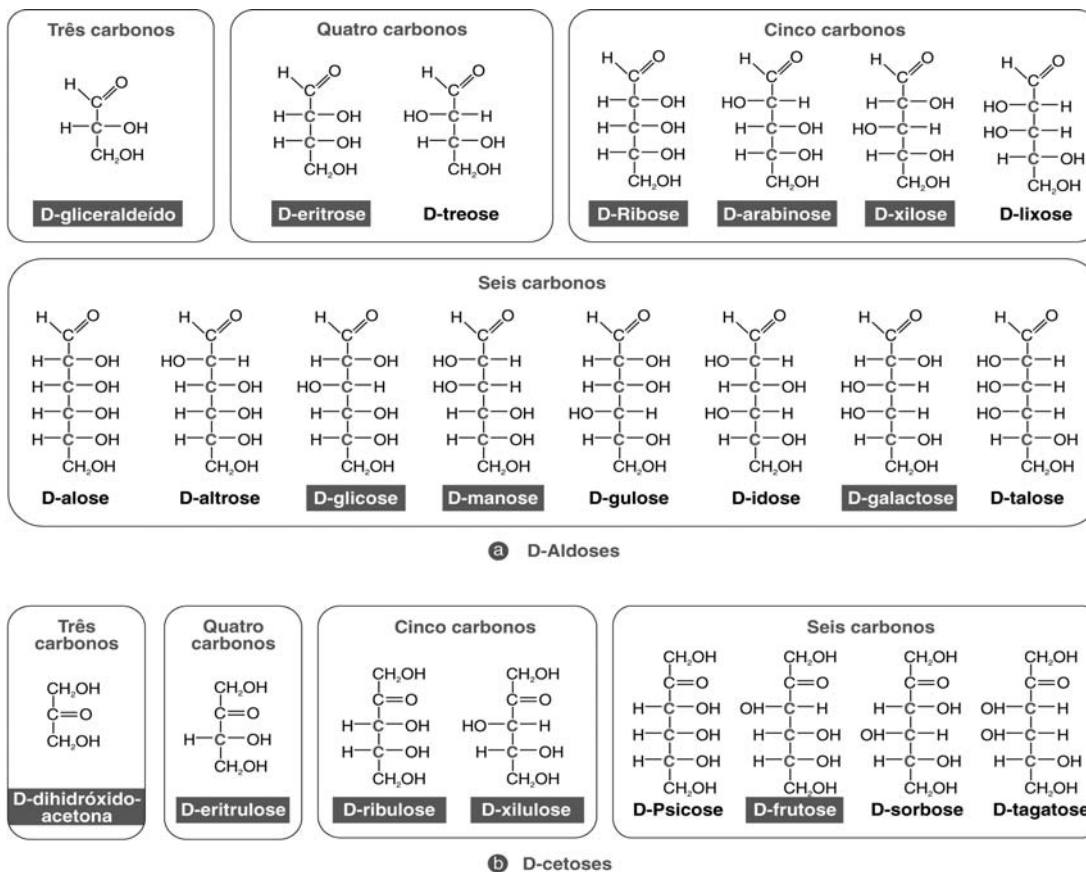


Figura 32.2: Duas formas de representar os dois estereoisômeros do gliceraldeído. Os estereoisômeros são imagens especulares um do outro. O modelo bola-palito mostra a configuração real da molécula. Por convenção, nas fórmulas de projeção de Fisher, ligações horizontais projetam-se para fora do plano do papel. Frente para o leitor. Ligações verticais projetam-se para trás do plano do papel.



B Epímeros são moléculas que diferem na configuração de uma das hidroxilas. Alguns exemplos são os isômeros que diferem na configuração das hidroxilas dos átomos de carbono 2, 3 e 4 da glicose. Os epímeros da glicose mais importantes são a manose (diferença na configuração da hidroxila do carbono 2) e a galactose (diferença na configuração da hidroxila do carbono 4). As estruturas destes epímeros são apresentadas na **figura 32.4**.

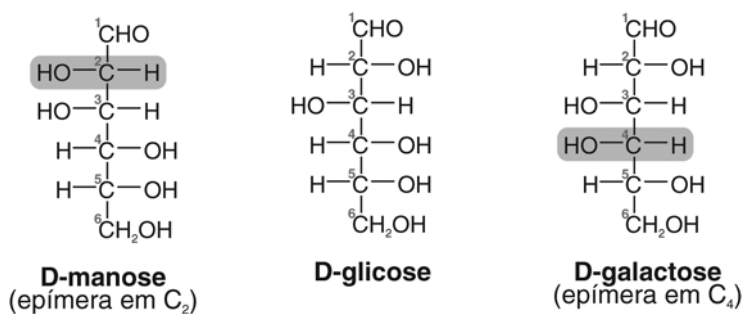


Figura 32. 4: Epímeros. A D-glicose e dois de seus epímeros são mostrados por fórmulas de projeção. Cada epímero difere da D-glicose na configuração do centro quiral em destaque.

Estruturas cíclicas Piranose e Furanose

Algumas características dos glicídeos não poderiam ser explicadas se somente estruturas abertas, conforme estudamos até aqui, existissem na natureza. Procurando entender algumas destas características, dois pesquisadores Fisher e Haworth fizeram uma série de abordagens experimentais e demonstraram que as formas cíclicas são as mais abundantes na natureza. Um exemplo é a glicose, onde para cada uma molécula com estrutura aberta existem mil moléculas com estruturas cíclicas.

As estruturas cíclicas mais estáveis para as moléculas glicídicas são a formação de anéis pirano ou furano. Estas estruturas em forma de anéis são apresentadas na **figura 32.5**.

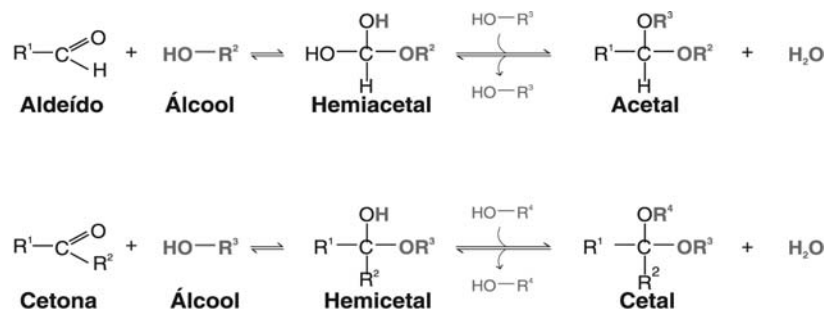


Figura 32.5: Formação de Hemiacetais e Hemicetais. Um aldeído ou uma cetona pode reagir com um álcool numa relação de 1:1 para produzir um hemiacetal ou hemicetal, respectivamente, criando um novo centro quiral no carbono carbonílico.

Mais de 99% da molécula de glicose, quando em solução, encontra-se na forma de piranose. O nome correto da glicose seria “glicopiranose”. Cetoses também podem formar anéis, por ex. a frutose na forma cíclica e a D-frutofuranose. As estruturas destas moléculas são apresentadas na **figura 32.6**.

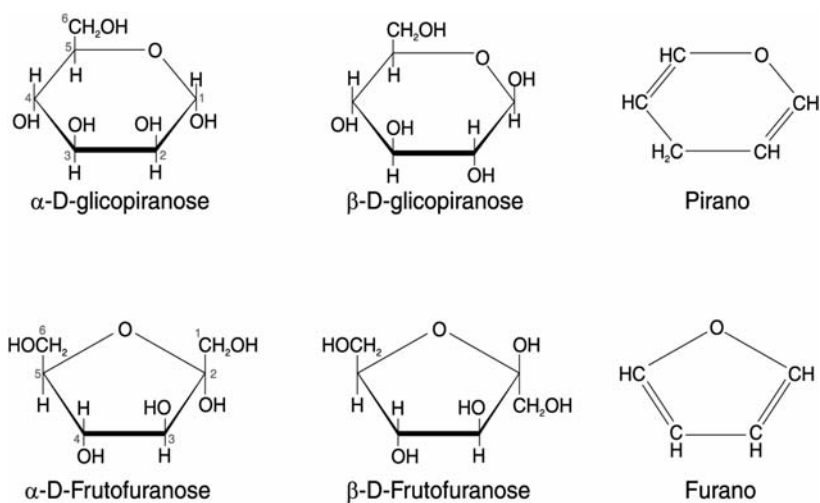


Figura 32.6: Piranoses e Furanoses. A forma piranose da D-glicose e a forma D-furanose da D-frutose são mostradas nas fórmulas em perspectivas de Haworth.

Ao analisarmos a estrutura cíclica observamos a presença de mais um carbono assimétrico e, portanto, mais um par de isômeros: anômeros alfa (a) e beta (b). Vamos a uma explicação sobre eles.

A estrutura cíclica de uma aldose é um hemiacetal, uma vez que ela é formada pela combinação de um aldeído e uma hidroxila e a estrutura cíclica de uma cetose é um hemicetal, uma vez que ela é formada pela

combinação de uma **cetose** e uma **hidroxila**. Quando a estrutura cíclica é formada surge um novo carbono assimétrico (C=O aldeídico ou cetônico) e, assim, mais um par de isômeros poderá ocorrer. Este átomo de carbono é denominado **átomo de carbono anomérico** (p.ex. carbono 1 na molécula de glicose e carbono 2 na molécula de frutose).

Para identificarmos então os isômeros α e β basta analisarmos a posição da hidroxila do carbono anomérico. O isômero que possui a hidroxila voltada para baixo do plano é o isômero α e aquele que possui a hidroxila voltada para cima do plano é o isômero β . A formação do hemiacetal, do hemicetal e a representação dos isômeros α e β podem ser visualizadas na **figura 32.7**.

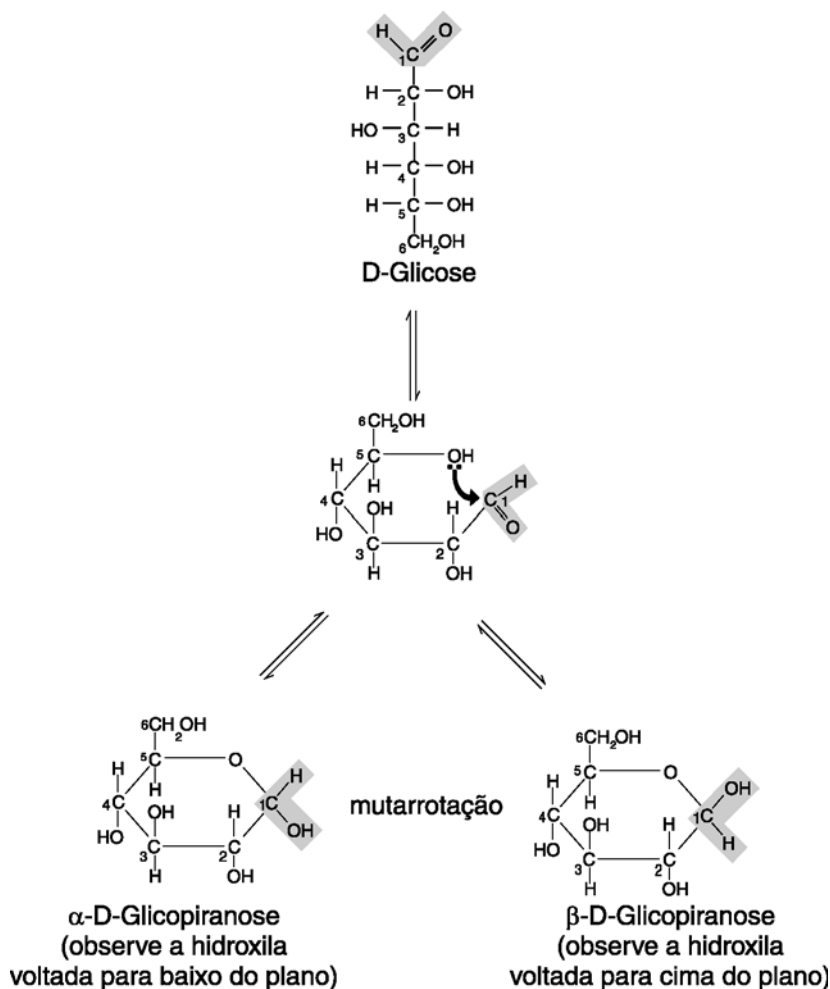


Figura 32.7: Formação de duas fórmulas cíclicas da glicose. A reação entre o grupamento aldeído de C-1 e a hidroxila do C-5 forma uma ligação hemiacetal, produzindo dois estereoisômeros, o anômero α e β , que diferem somente na estereoquímica do carbono hemiacetalítico. A interconversão dos anômeros α e β é chamada de mutarotação.

Tabela 32. 1: Pentoses de importância fisiológica.

Açúcar	Fonte e importância Bioquímica
D-ribose	Elementos estruturais dos ácidos nucleicos e coenzimas.
D-ribulose	Formada nos processos metabólicos.
D-arabinose	Goma arábica. Goma da ameixa e da cereja.
D-xilose	Gomas de madeiras, proteoglicanas e glicosaminoiglicanas.
D-lixose	Constituinte de uma lixoflavina isolada de músculo cardíaco humano.
L-xilulose	Intermediário da via do ácido urônico (em algumas doenças renais pode ser encontrado na urina).

Tabela 32.2: Hexoses de importância fisiológica.

Açúcar	Fonte e importância Bioquímica
D-glicose	Sucos de frutas. Hidrólise do amido, açúcar da cana, da maltose e da lactose. É o "açúcar" do organismo e está presente na urina de indivíduos diabéticos.
D-frutose	Sucos de fruta, mel, hidrólise do açúcar da cana.
D-galactose	Hidrólise da lactose. Pode ser transformada em glicose no fígado. É sintetizada na glândula mamária para formar a lactose do leite.
D-manose	Hidrólise de mamas e gomas vegetais.

RESUMO

Nesta aula você aprendeu que os monossacarídeos são moléculas de polihidroxiáldeídos ou de polihidroxicetonas. Todos os monossacarídeos estudados até este ponto puderam também ser definidos como carboidratos ou hidratos de carbono, pois sua fórmula molecular era $C(H_2O)_n$. Você viu que as hexoses mais abundantes na natureza eram glicose, galactose, manose e frutose. As três primeiras são aldoses e, por diferirem na posição das hidroxilas, eram estereoisômeras. A frutose é uma cetose e, portanto, um isômero de função das outras hexoses. Os monossacarídeos são solúveis em água e serão usados para a formação dos di, oligo e polissacarídeos.

EXERCÍCIOS

1) Enumere as funções que os glicídeos podem apresentar.

2) Como podemos classificar os glicídeos?

a) Com relação ao número de unidades polihidroxi aldeídicas ou polihidroxicetônicas?

b) Com relação ao número de carbonos, se for um monossacarídeo.

c) Com relação à presença de uma carbonila aldeídica ou uma carbonila cetônica

3) Todas as moléculas que apresentam fórmula molecular $C_n(H_2O)_n$ são açúcares?

4) O que acontece quando a molécula de glicose forma um anel?

a) A molécula perde a carbonila.

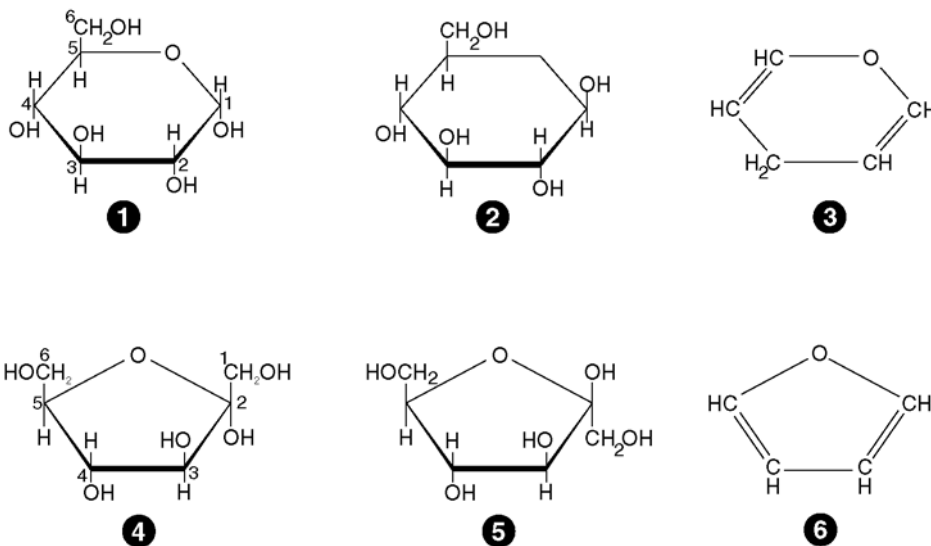
b) A molécula perde um átomo de oxigênio.

c) O sexto carbono liga-se ao primeiro carbono.

d) b e c estão corretas.

e) a e c estão corretas.

5) Qual número indica o açúcar que é o principal combustível do corpo humano?



Até este ponto aprendemos as características e propriedades de monossacarídeos simples. Na próxima aula estudaremos as características dos glicídios modificados. Veremos, ainda, o mecanismo pelo qual as moléculas de monossacarídeos se unem para formar os dissacarídeos e quais são as características dos mesmos.