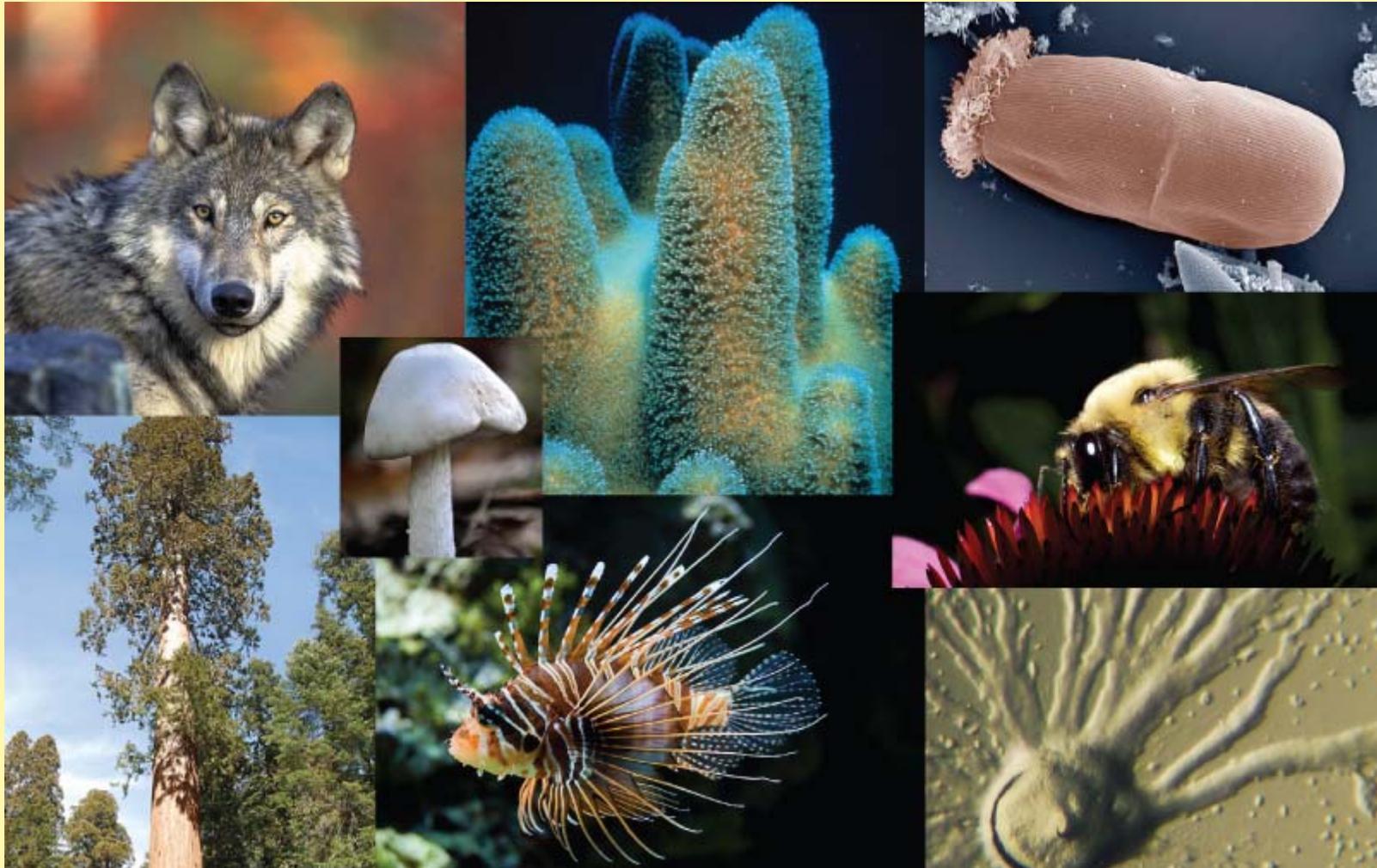


O carbono e a diversidade química da vida





Bio- moléculas simples:

- ◆ Açúcares
- ◆ Ácidos gordos
- ◆ Amino ácidos
- ◆ Nucleótidos

As moléculas orgânicas simples podem unir-se para formar moléculas complexas- as **macromoléculas**.



Açúcares

Polissacáridos

Ácidos gordos

Lípidos

Amino ácidos

Proteínas

Nucleótidos

Ácidos nucleicos



Glúcidos:

Os glúcidos são bio- moléculas formadas basicamente por carbono (C), hidrogénio (H) e oxigénio (O), com fórmula estrutural $C_x(H_2O)_y$.

Os glúcidos estão presentes em toda a nossa vida:

- No nosso próprio organismo
- Nas coisas que usamos ou comemos (papel, algodão, alimentos, etc)



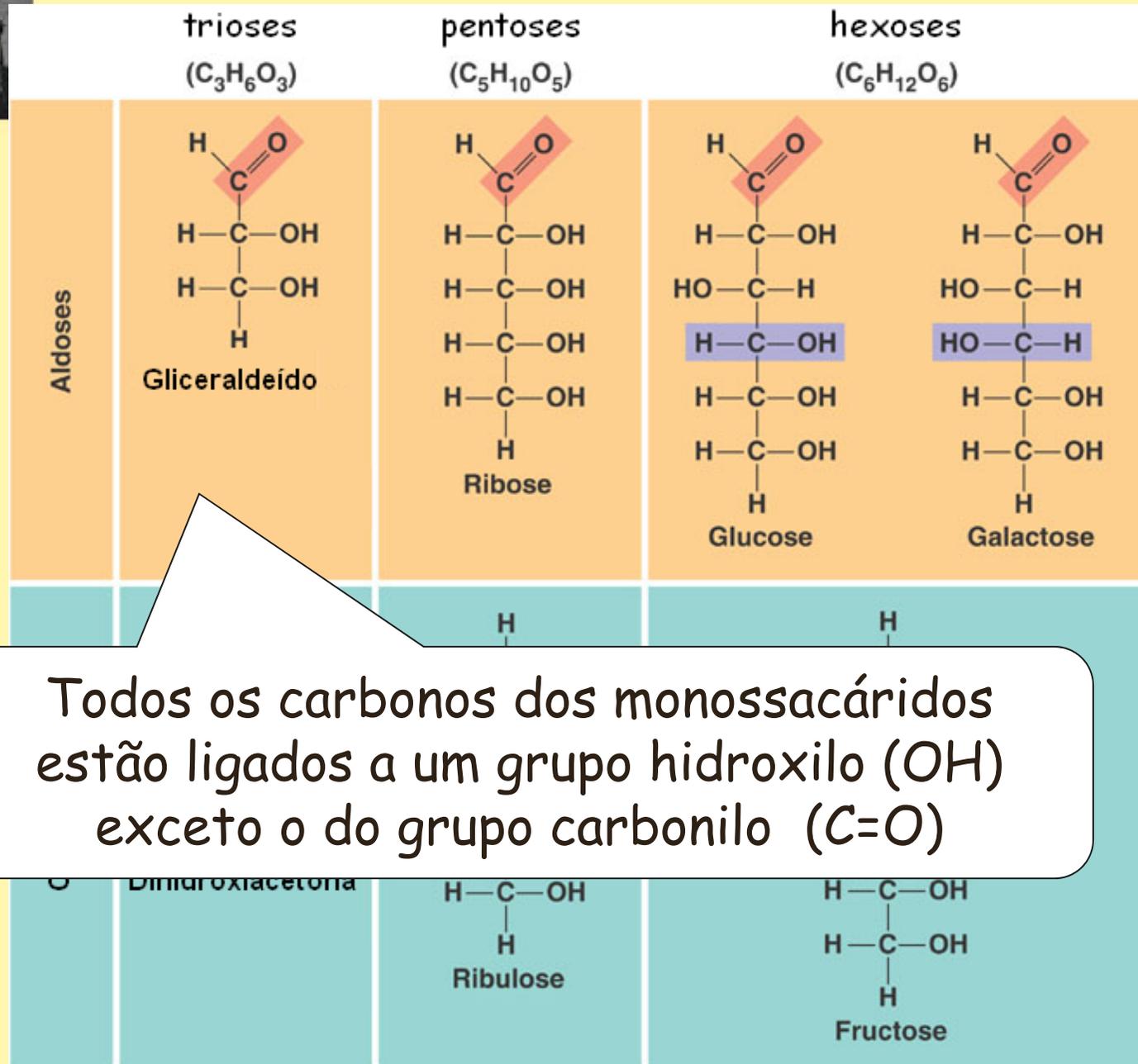
Nos glúcidos os átomos de carbono estão unidos a grupos alcoól (OH), e a átomos de hidrogénio (H). Existe também sempre um **grupo carbonilo**, ou seja um carbono unido a um oxigénio através de uma dupla ligação (C=O).



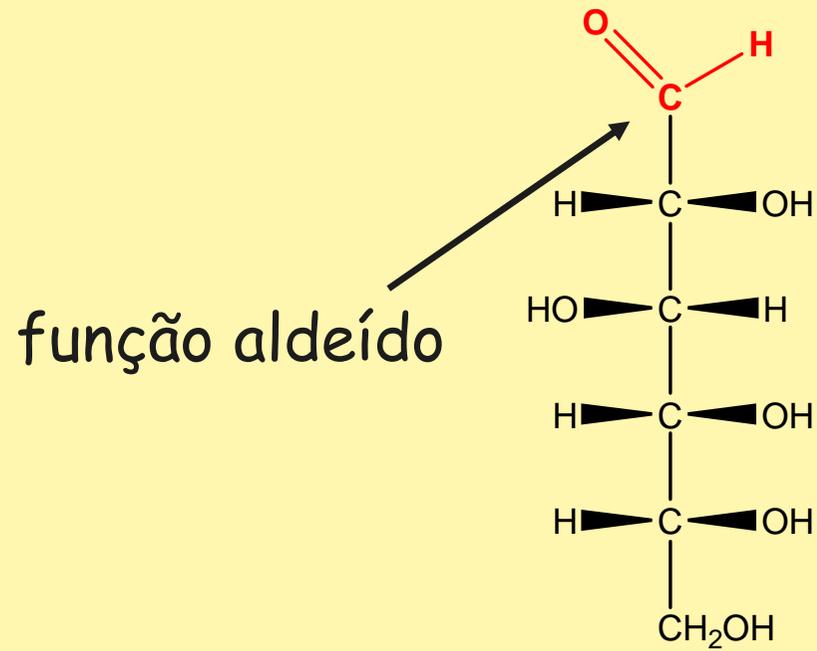
	trioses (C ₃ H ₆ O ₃)	pentoses (C ₅ H ₁₀ O ₅)	hexoses (C ₆ H ₁₂ O ₆)	
Aldoses	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Gliceraldeído	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Ribose	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Glucose	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Galactose
Cetoses	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Dihidroxiacetona	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Ribulose	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Fructose	

Fórmula básica:
(CH₂O)_n

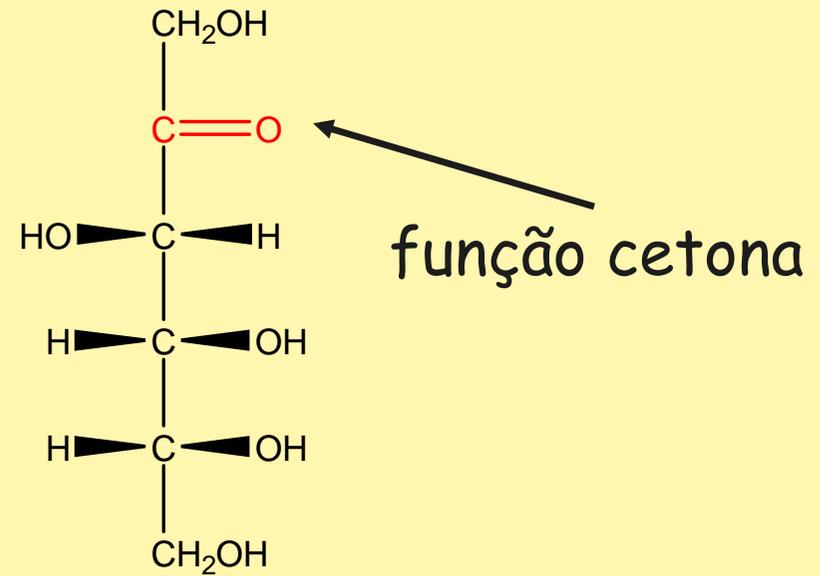
"Carbo" (C)
"Hidrato" (H₂O)



Todos os carbonos dos monossacáridos estão ligados a um grupo hidroxilo (OH) exceto o do grupo carbonilo (C=O)



Aldose



Cetose



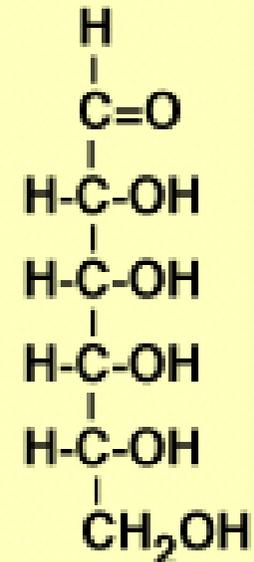
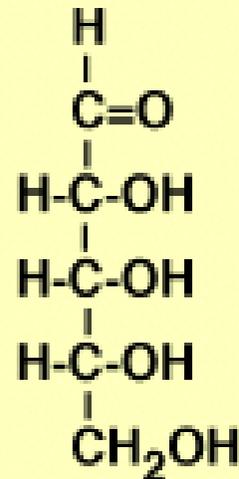
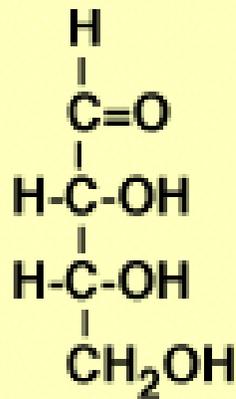
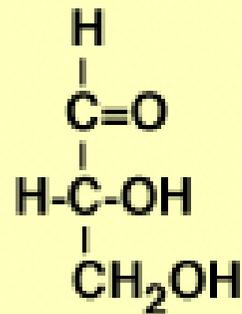
Classificação dos glúcidos:

- ◆ Monossacáridos ou oses (3 a 8 átomos de C)
- ◆ Ósidos (associação de monossacáridos por ligação glicosídica)
 - ◆ Holósidos
 - ♠ Oligossacáridos (2 a 10 unidades monossacáridas)
 - ♠ Polissacáridos (mais de 10 unidades monossacáridas)
 - ◆ Glucoconjugados (formados por um glúcido e outras substâncias não glucídicas)



Monossacáridos ou oses

Os glúcidos mais simples designam-se por monossacáridos (oses ou açúcares)





- ◆ As **trioses** (3 carbonos), são abundantes no interior da célula, já que são metabolitos intermediários da degradação da glucose.
- ◆ As **pentoses**, são glúcidos de 5 carbonos e entre eles encontra-se a **ribose** e **desoxirribose** e a **ribulose**.

Ribose:

- ◆ na forma de éster fosfórico participa na fotossíntese e é constituinte do ATP, NAD⁺, NADP⁺, FAD e coenzima A. Na forma de ésteres 3,5 - fosfórico, entra na constituição da molécula de RNA.

Ribulose: participa na fotossíntese

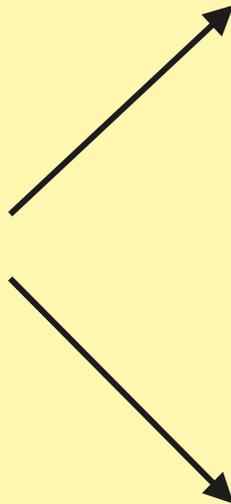


As **hexoses** , são glúcidos com 6 átomos de carbono. A **glucose** (frutos e outros órgãos vegetais, mel, sangue, linfa etc) e a **frutose** (frutos, flores, mel, etc) são os mais importantes e abundantes.



Muitos monossacáridos só diferem entre si nos arranjos geométricos a volta dos átomos- **estereoisómeros**

Monossacáridos simples



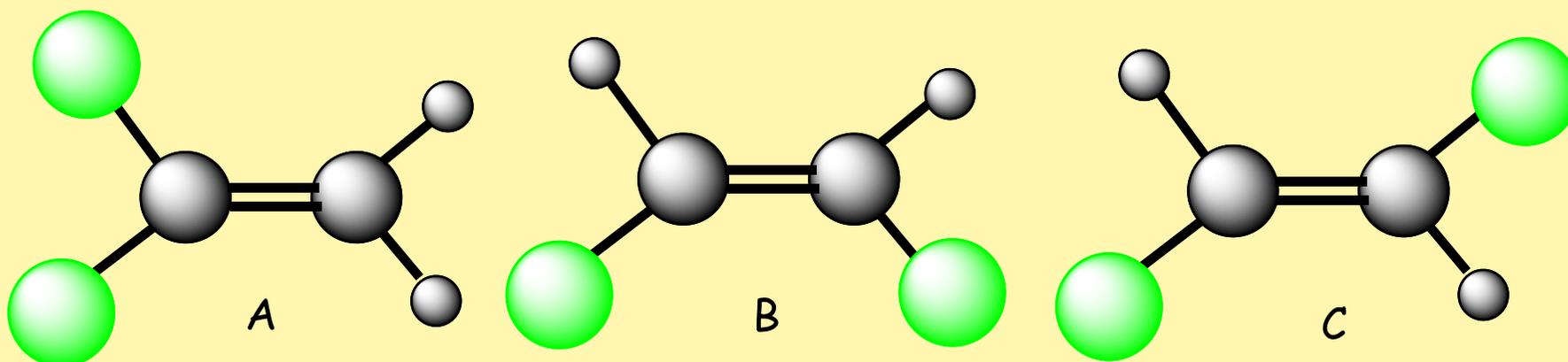
	trioses ($C_3H_6O_3$)	pentoses ($C_5H_{10}O_5$)	hexoses ($C_6H_{12}O_6$)
Aldoses	<p>Gliceraldeído</p>	<p>Ribose</p>	
Ketoses	<p>Dihidroxiacetona</p>	<p>Ribulose</p>	<p>Fructose</p>

Note os carbonos quirais



Monossacáridos: estereoisômeros

Isômeros: compostos com a mesma fórmula empírica e fórmulas de estrutura \neq s (A e B; A e C) ou fórmulas esteroquímicas \neq s (B e C)



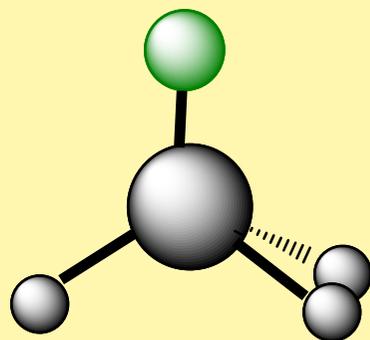
Conformação: arranjo espacial dos átomos em torno de um outro átomo

Centro quiral: carbono assimétrico, *i.e.* carbonos com quatro substituintes diferentes

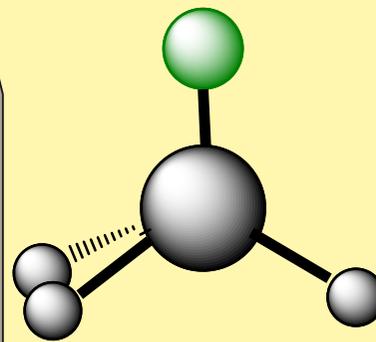
Enantiômeros: moléculas que são imagens no espelho, e que não são sobreponíveis.

Sobreponibilidade de moléculas

CH_3Cl
Não-quiral

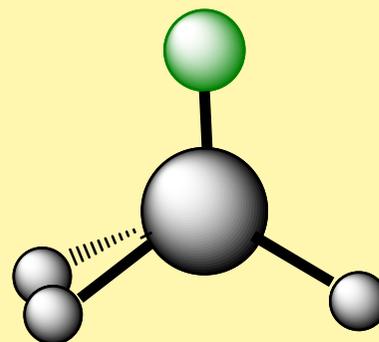
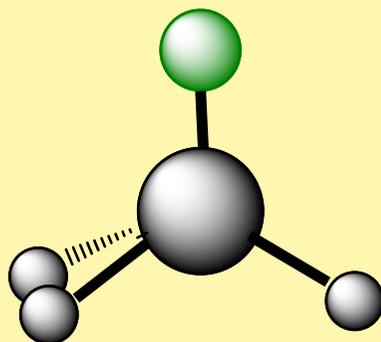


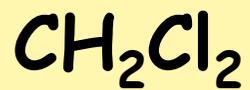
Objeto



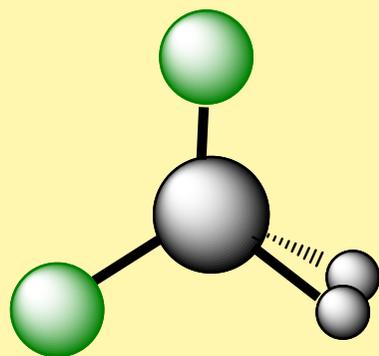
Imagem

As estruturas são sobreponíveis:

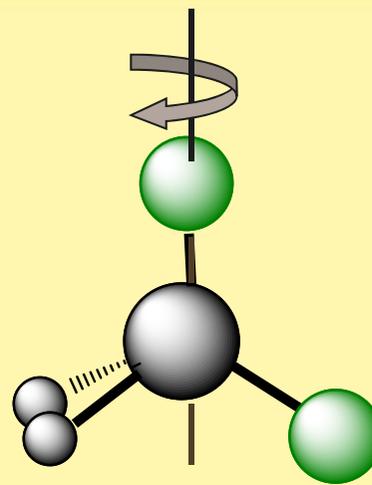




Não-quiral

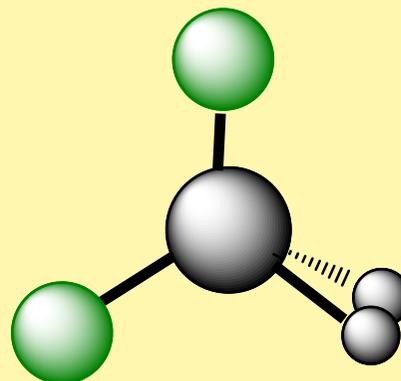
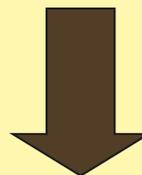


Objeto

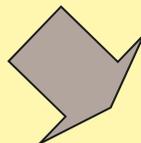


Imagem

Rodar a
molécula
 180°

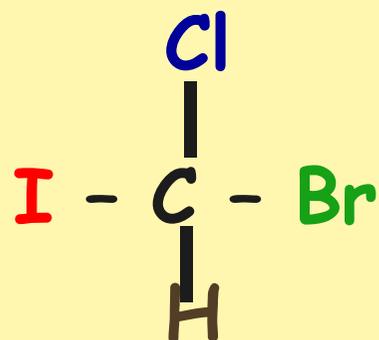


Estruturas
sobreponíveis

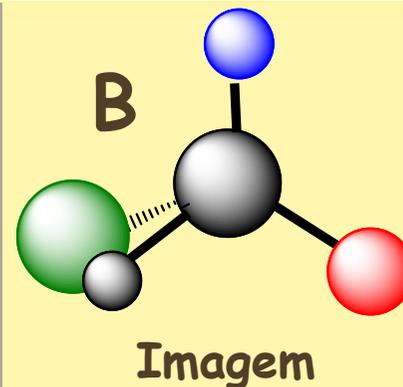
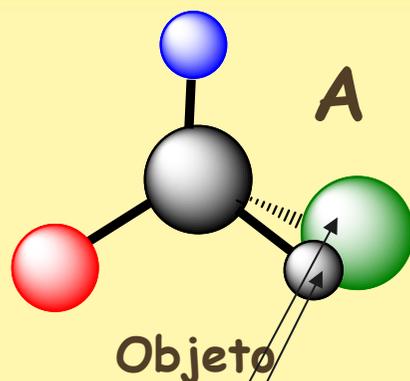




Carbonos **quirais** (ou **assimétricos**) têm quatro substituintes diferentes à sua volta e dão origem a **enantiómeros**

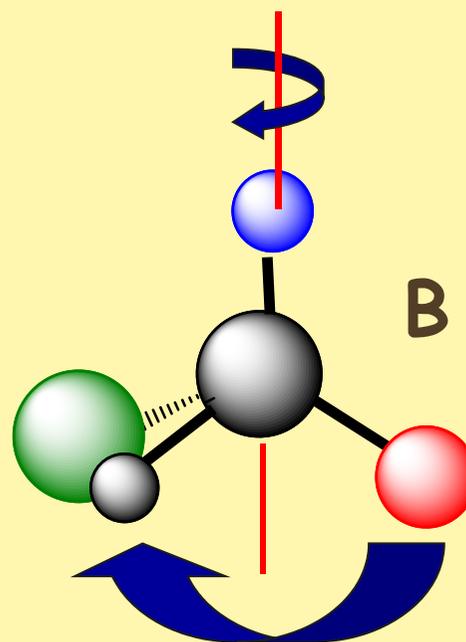
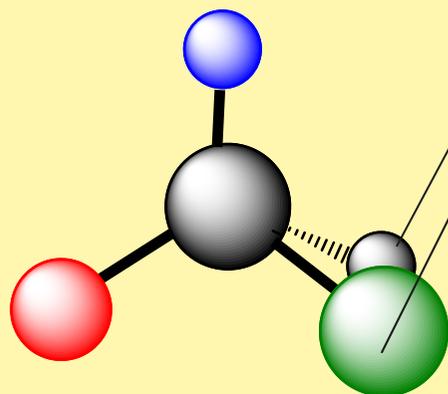


Quiral



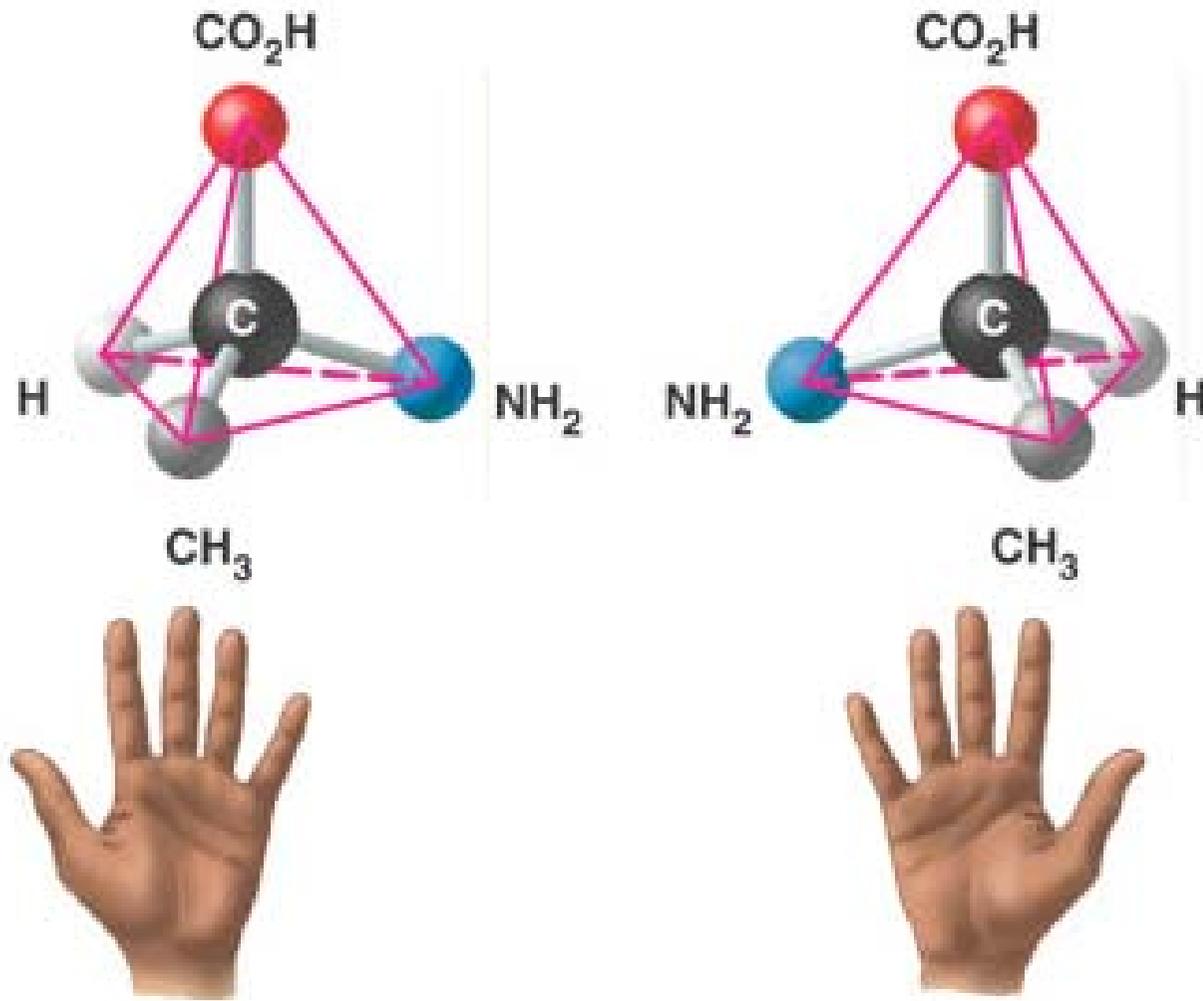
Br e H trocados.
A e B não-
sobreponíveis

Rodar
180°



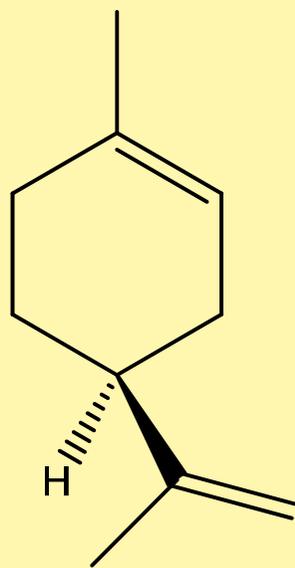


Enantiómeros: têm a mesma geometria e arranjos espaciais diferentes

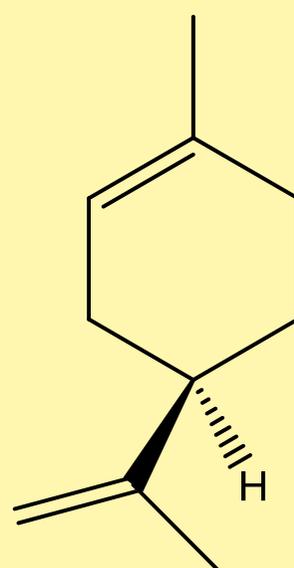




A quiralidade determina as propriedades de algumas moléculas



(R) Limoneno

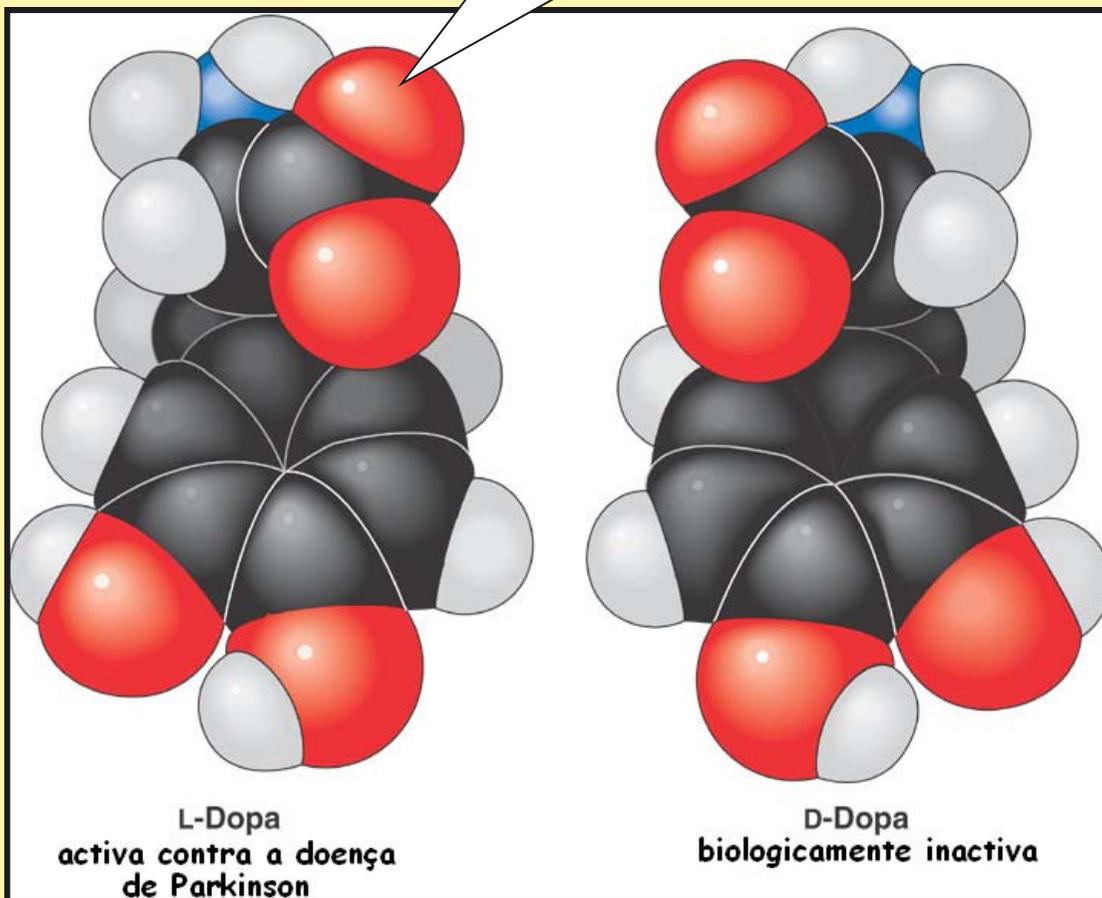


(S) Limoneno



Enantiómeros e bioatividade

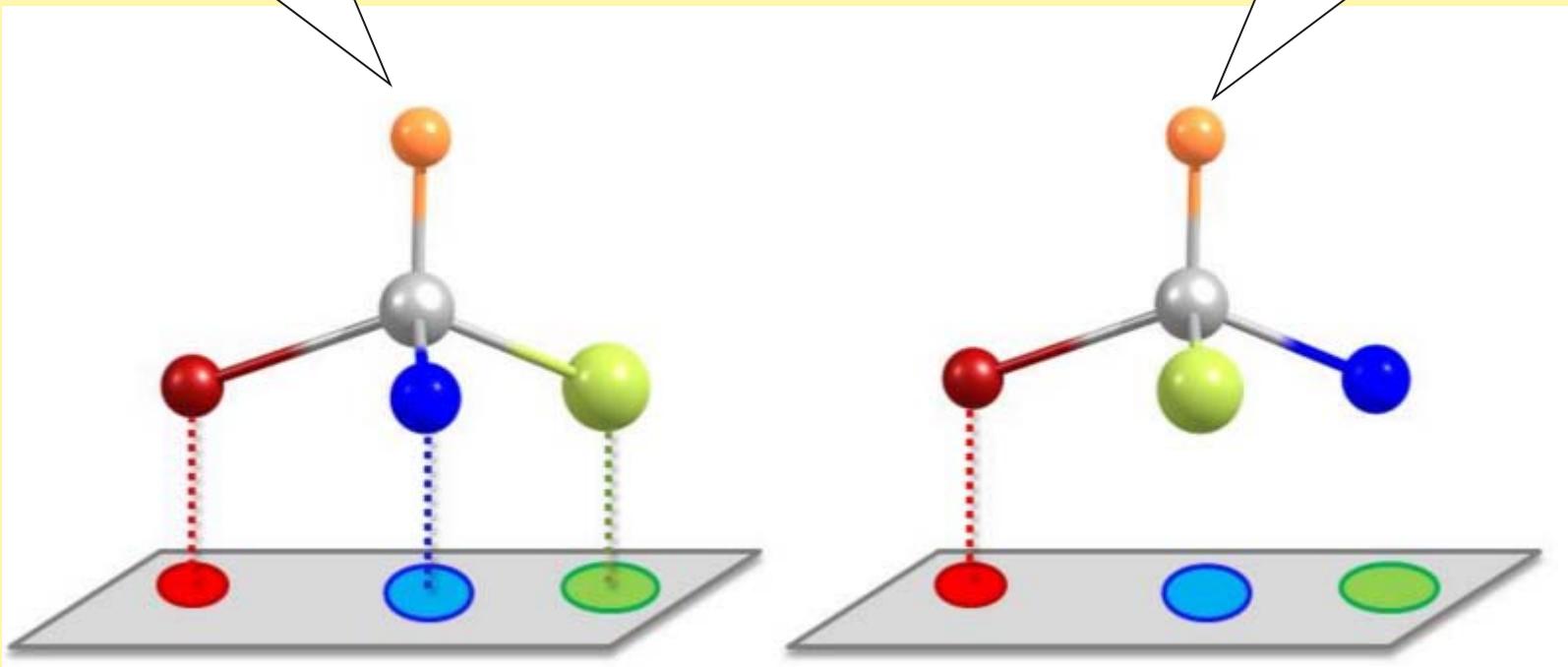
Molécula bioactiva





Molécula bioativa

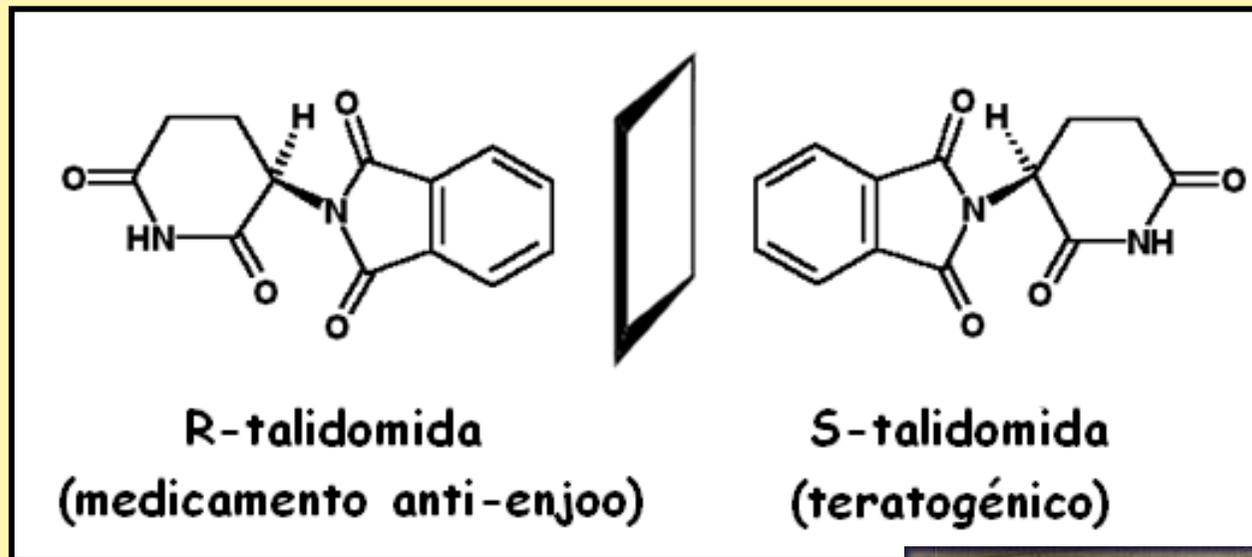
Molécula inativa

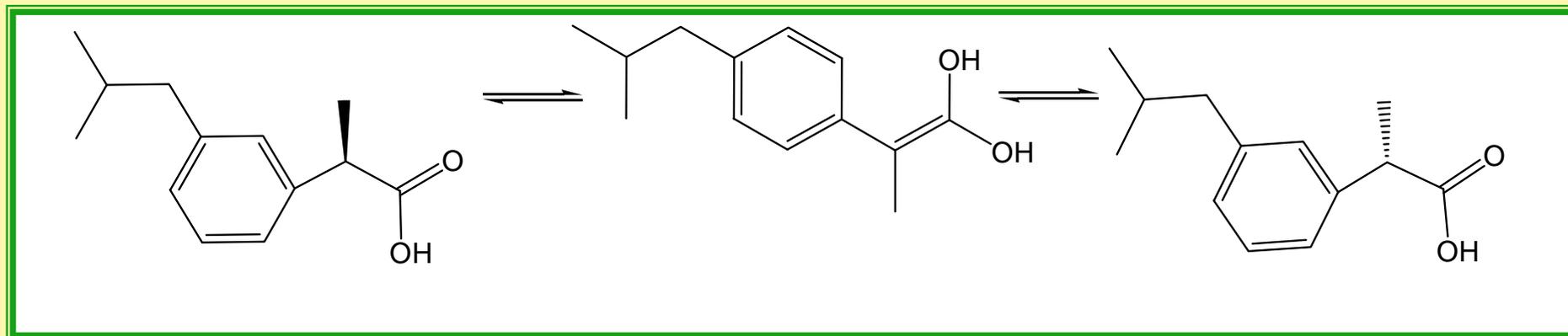


Recetor quiral



O "efeito talidomida" é o caso de um medicamento em que "quiralidade errada" provocou milhares de crianças deficientes



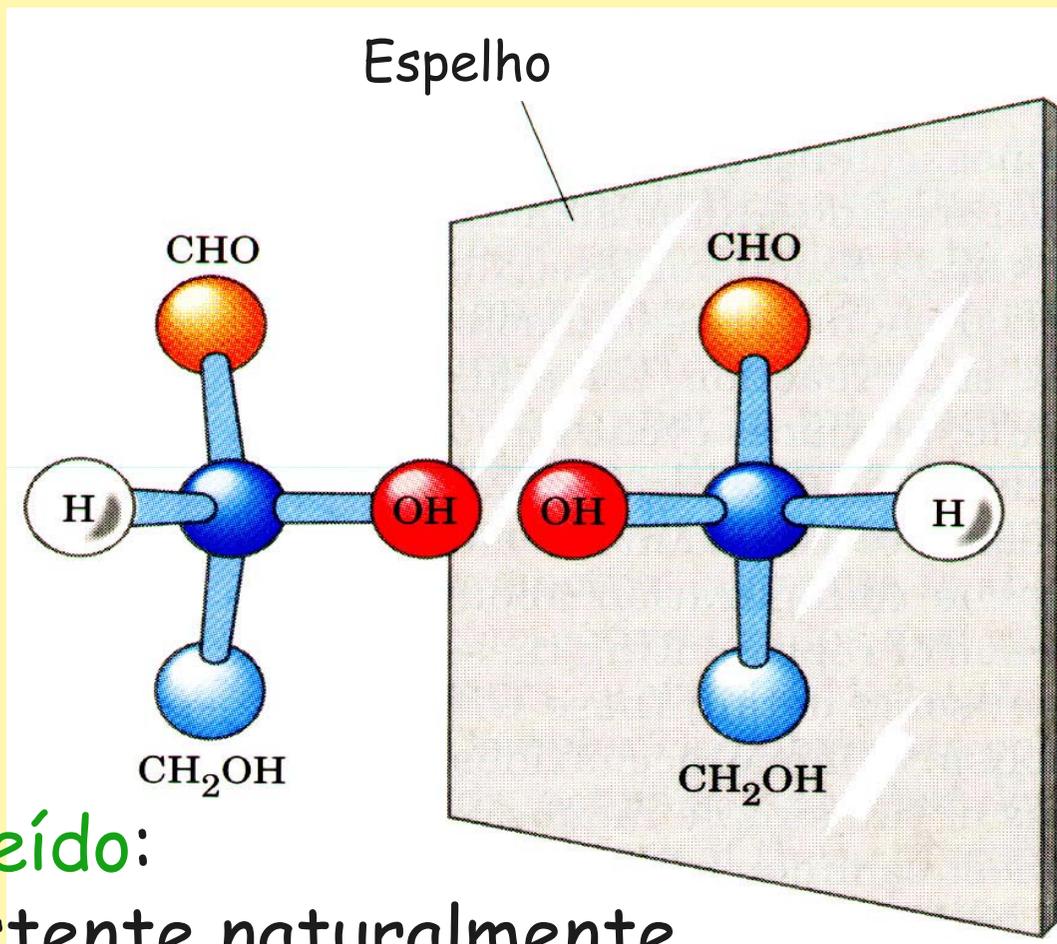


Isómero (R) do ibuprofeno
biologicamente inativo

Isómero (S) do ibuprofeno
biologicamente ativo

O gliceraldeído é um exemplo de um composto quiral

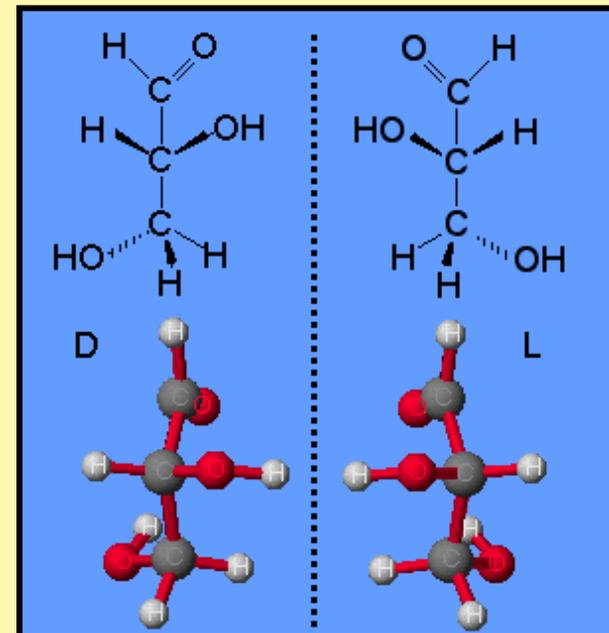
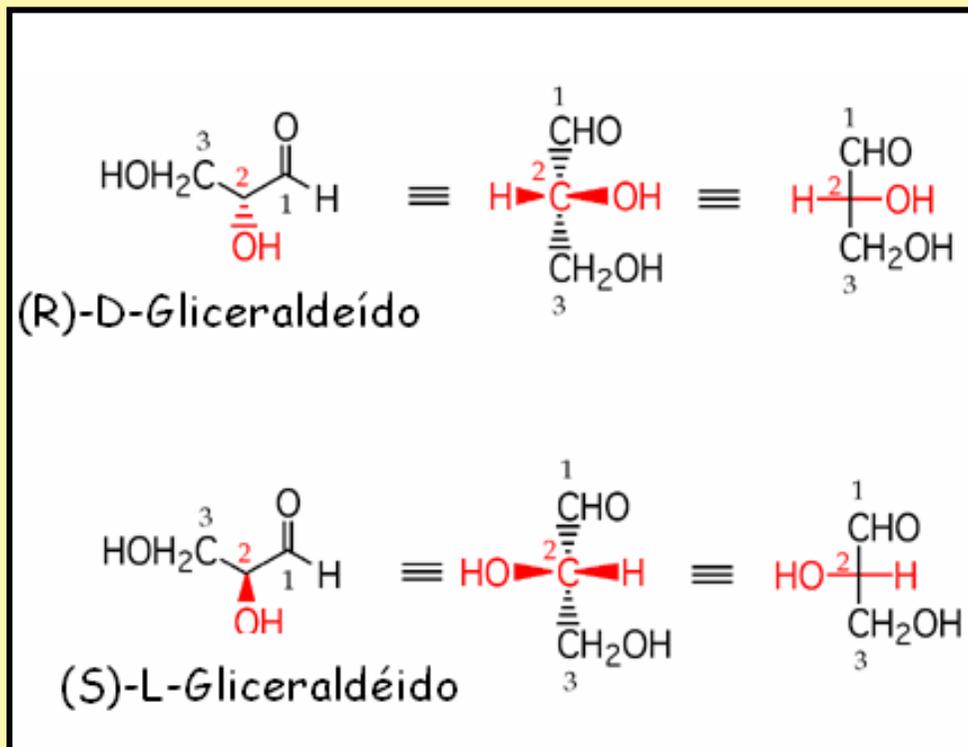
A ose mais simples, o gliceraldeído tem um carbono quiral e por isso pode existir em duas estruturas enantioméricas



D-gliceraldeído:
o único existente naturalmente



O gliceraldeído pode existir em duas configurações, dependendo da posição do grupo hidroxilo ligado ao carbono assimétrico.





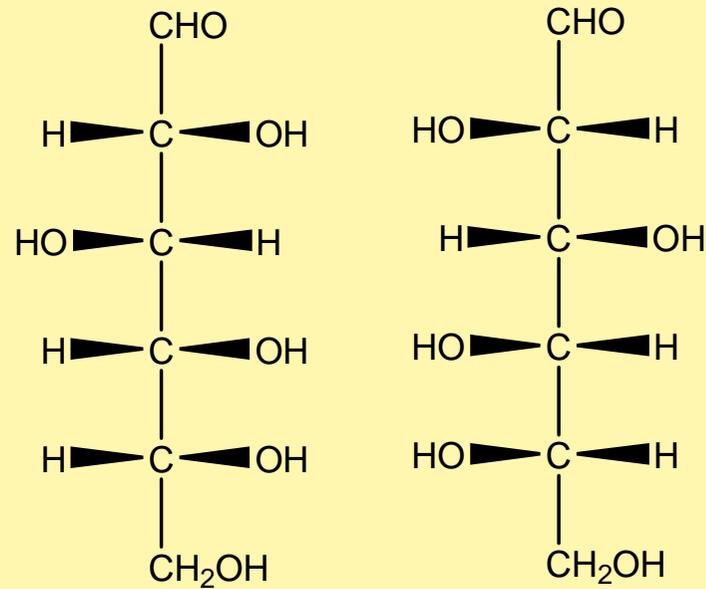
A Natureza é essencialmente quiral:

Normalmente um mesmo organismo não sintetiza moléculas dos dois enantiómeros possíveis de uma determinada estrutura. Os amino-ácidos e os glúcidos por exemplo, existem apenas numa das duas formas enantioméricas possíveis.

Os sistemas enzimáticos apenas estão adaptados a um determinado enantiómero



Os monossacáridos que tenham a mesma configuração que o D-gliceraldeído no carbono assimétrico com numeração mais elevada são designados **D**. Os de configuração contrária são designados **L**



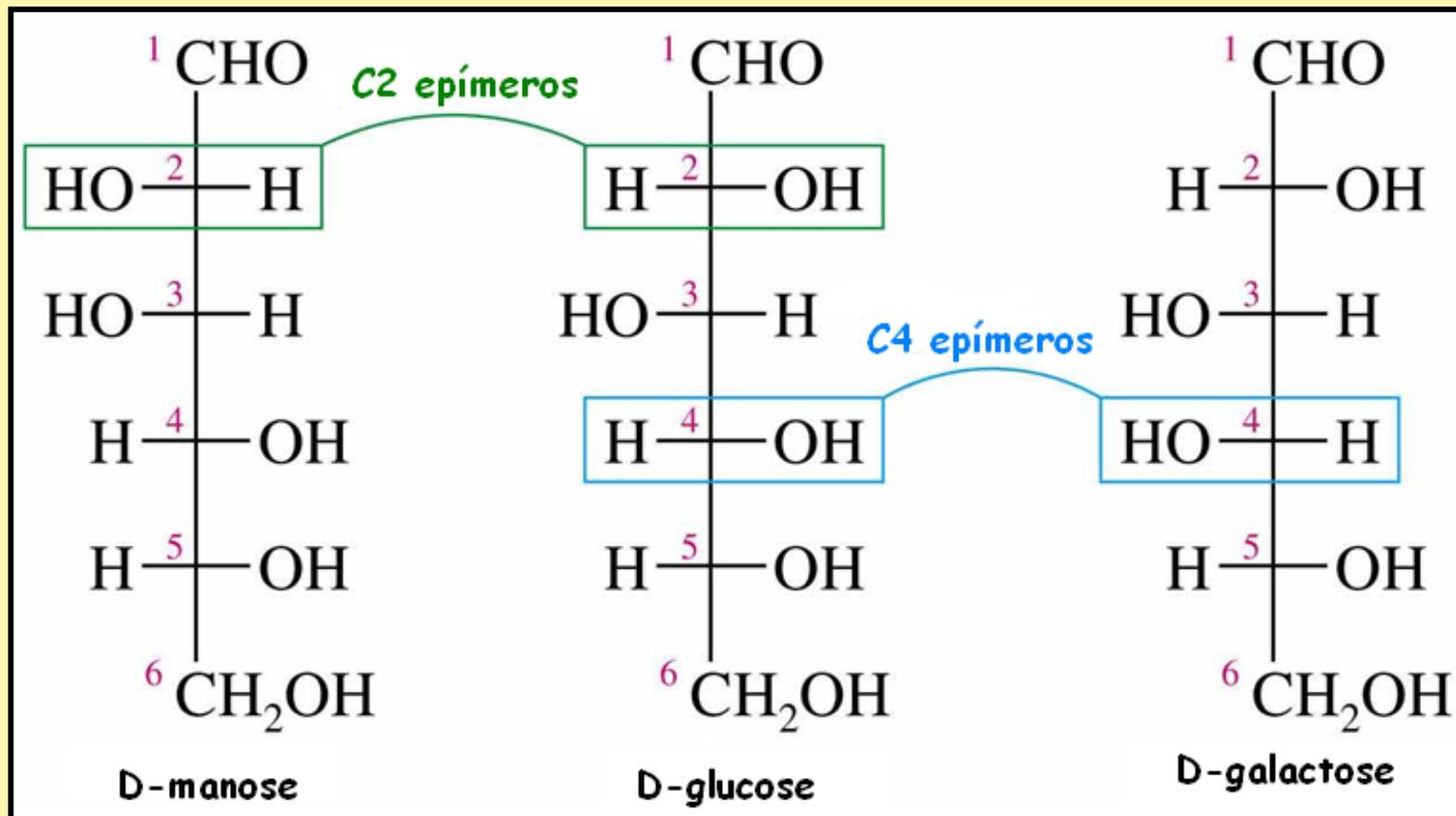
D- glucose

L- glucose



Epímeros

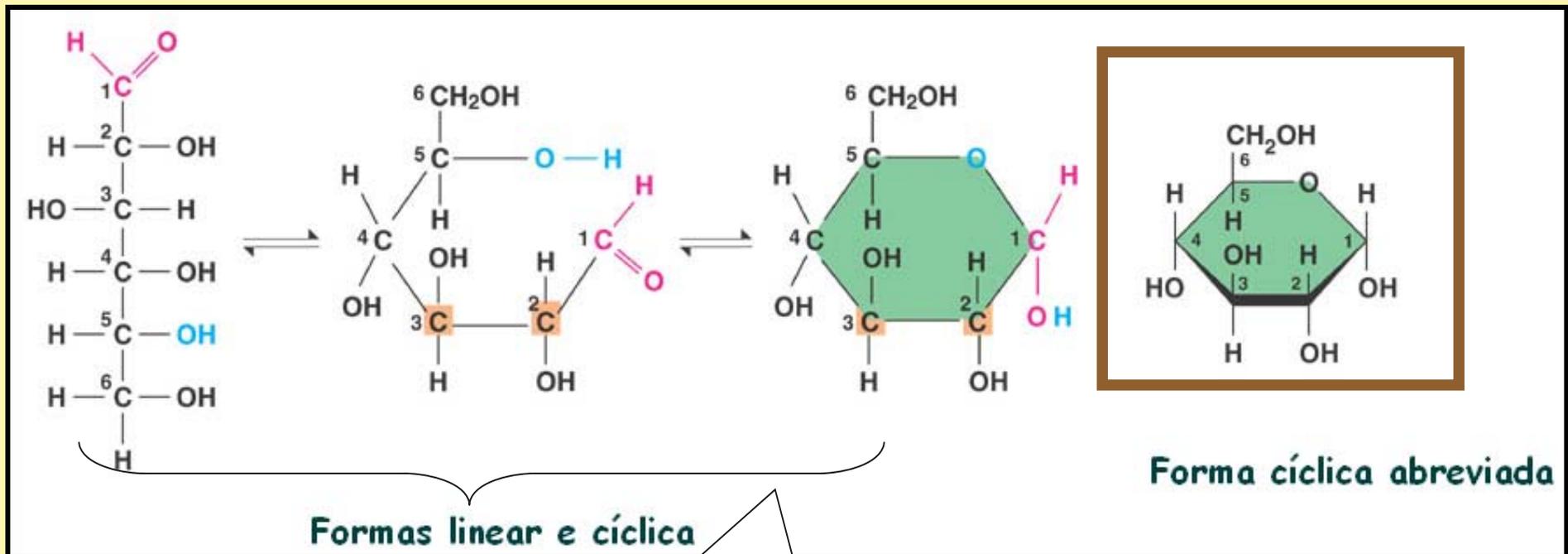
Os açúcares podem diferir apenas na estereoquímica à volta de um único carbono.





Estrutura cíclica da glucose

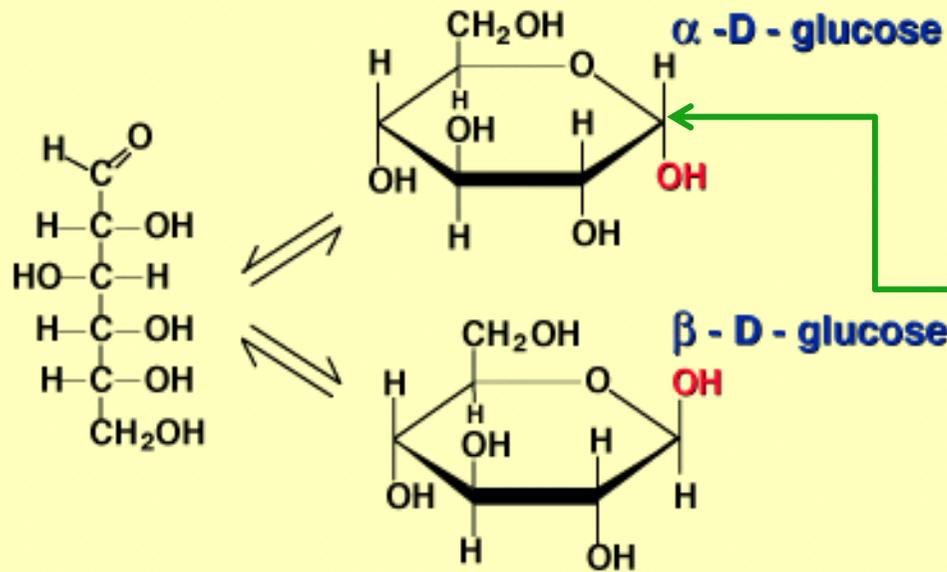
Em solução aquosa, os monossacáridos ciclizam formando anéis de 5 ou 6 lados (*furanos e piranos* respet.)



Todas as estruturas são
glucose



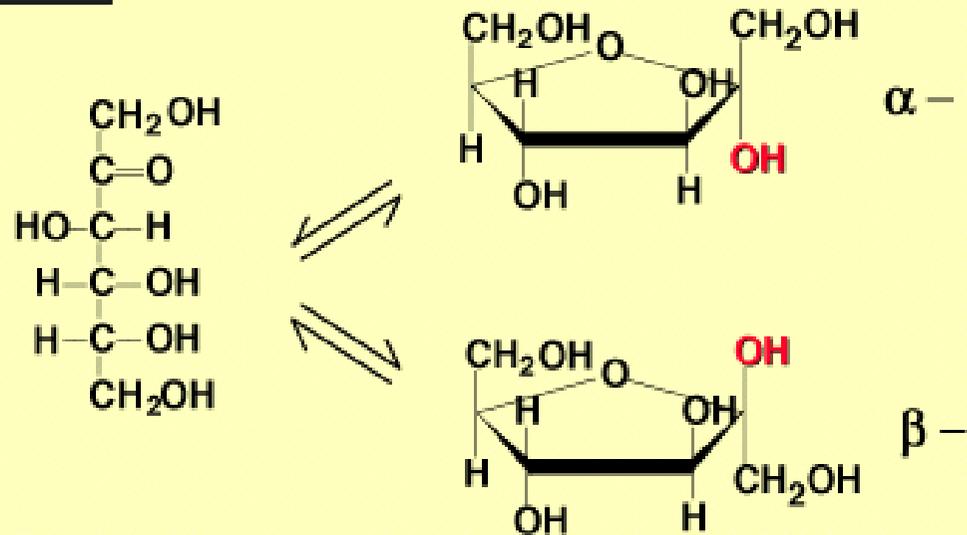
Anómero α - OH para baixo do plano do anel
Anómero β - OH para cima do plano do anel



Formas linear e cíclica da glucose

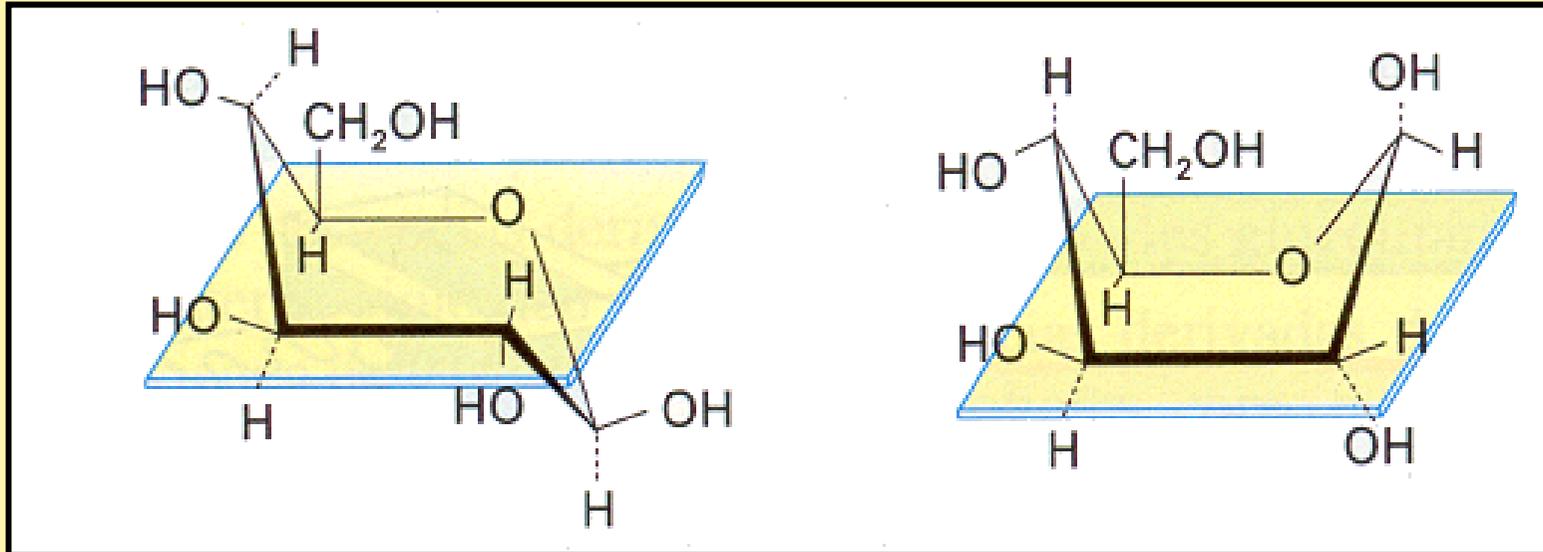
Carbonos anoméricos

Formas linear e cíclica da frutose \longrightarrow





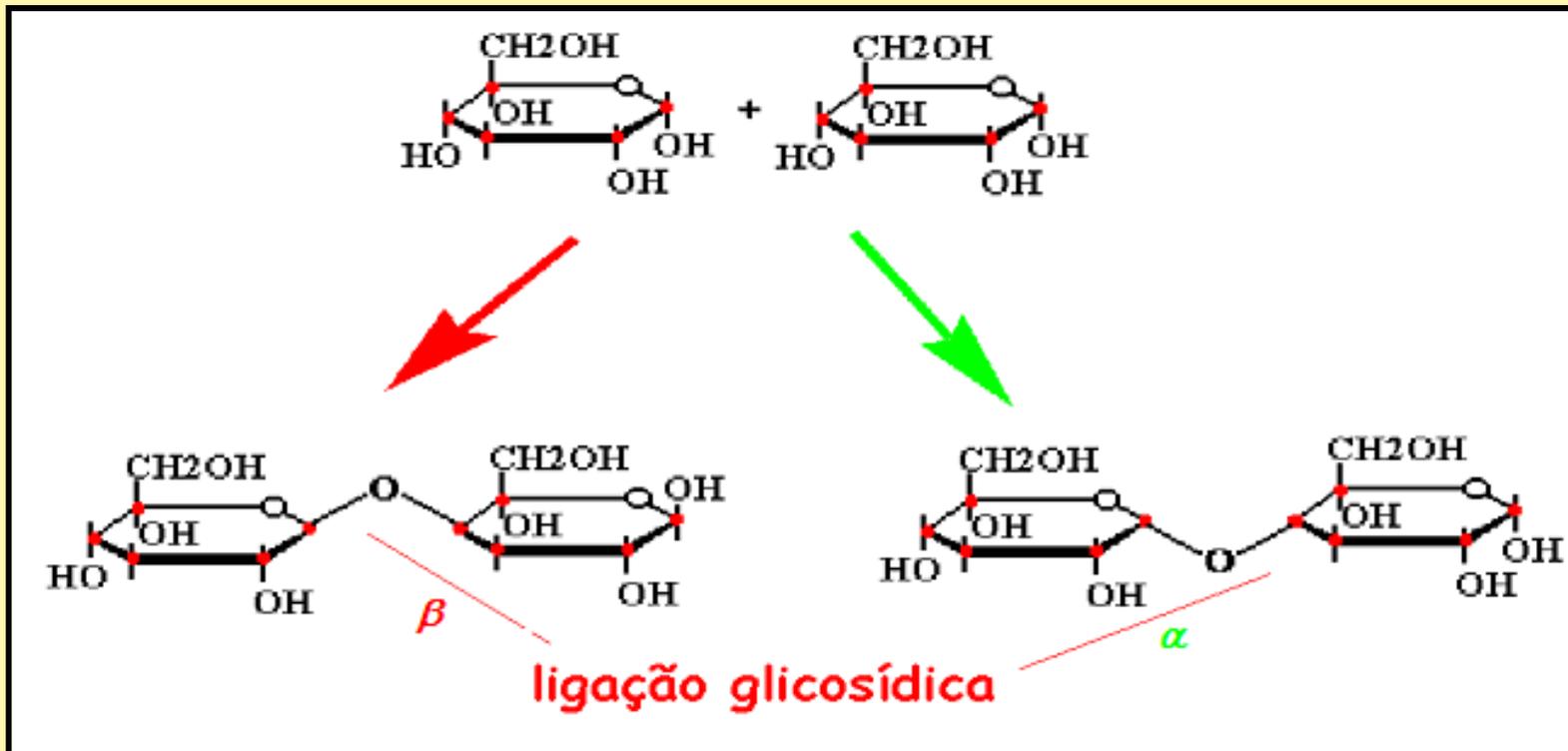
Os anéis não são planos: adotam conformações que podem ser em **barco** ou em **cadeira**



As células retiram glucose do sangue e transformam-na em energia. As células cerebrais e os glóbulos vermelhos só utilizam glucose como combustível energético, embora nas crianças e em períodos de fome possam ser utilizados outros combustíveis.

Ósidos

Dissacáridos- Os monossacáridos podem unir-se de diferentes modos para formar os **dissacáridos**. A sacarose é um dissacárido

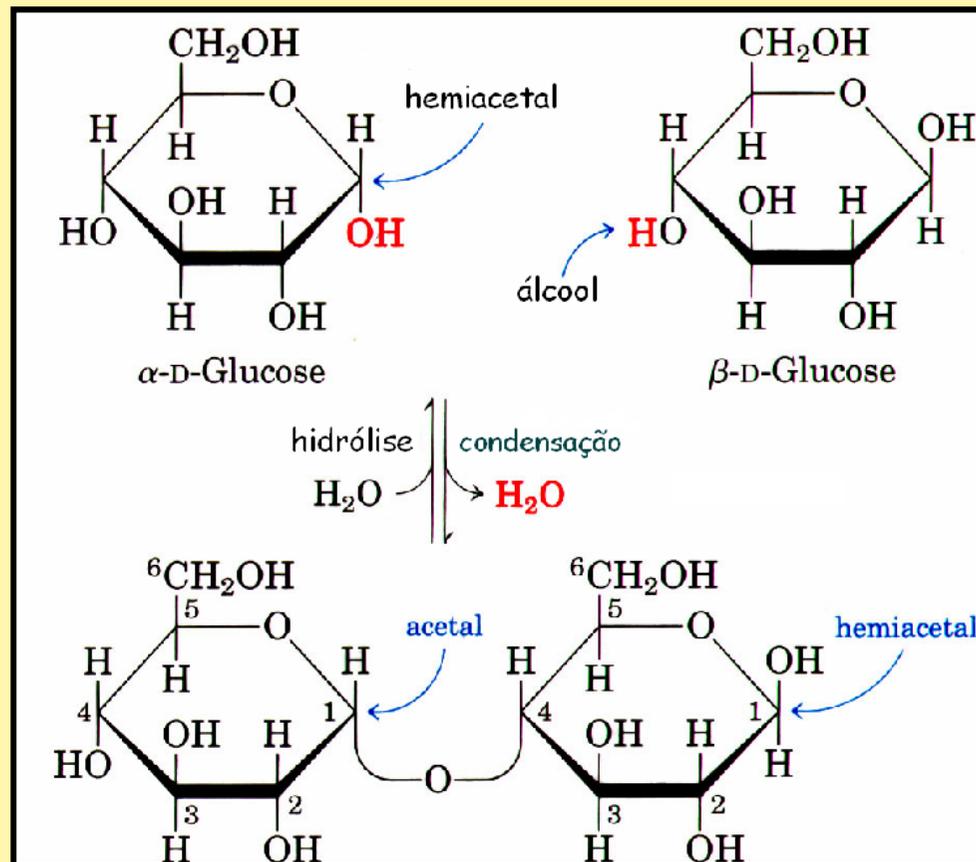




No processo de formação de um dissacárido é libertada uma molécula de água- **reação de condensação**.

No processo de degradação de um dissacárido é introduzida uma molécula de água- **reação de hidrólise**

Maltose





Ligação Glicosídica

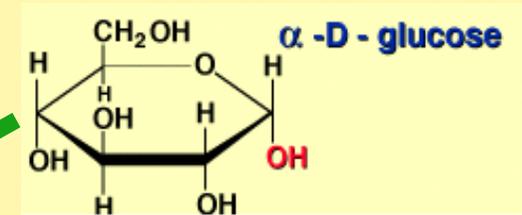
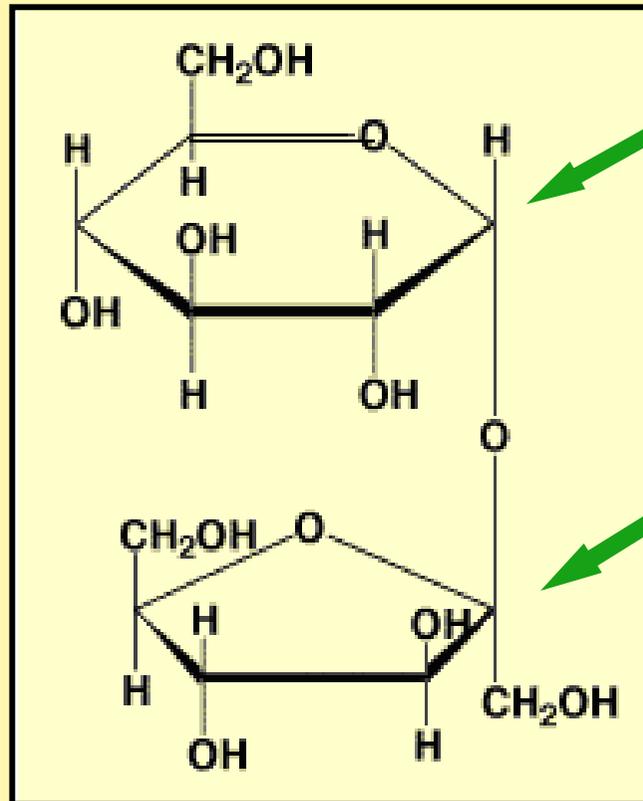
A **Ligação Glicosídica** ocorre entre o carbono anomérico de um monossacárido e qualquer outro carbono do monossacárido seguinte com a saída de uma molécula de água.

O tipo de ligação glicosídica é definido pelos carbonos envolvidos e pelas configurações dos seus hidroxilos. Podem ter-se ligações α ou β glicosídicas

Os dissacáridos obtidos por estes dois tipos de ligação têm propriedades químicas diferentes.

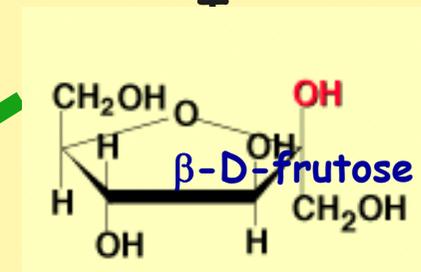


Na sacarose a ligação é Glu α (1,2) β Fru



+

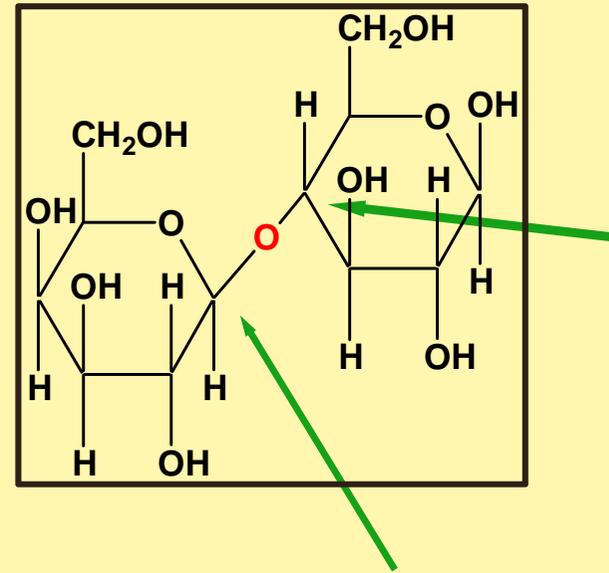
+



É o açúcar mais comum nas plantas (cerca de 20% da massa de cana do açúcar ou beterraba).



Na lactose a ligação é Gal β (1,4) Glu



Os jovens mamíferos possuem o enzima lactase (β -galactosidase), capaz de hidrolisar ligações de tipo β (nos adultos, este enzima pode faltar). É comum a ausência deste enzima em africanos e orientais (90%) , com a consequente intolerância à lactose.



Galactosemia - distúrbio genético do metabolismo da galactose que leva á acumulação de galactose-1-fosfato no fígado danificando-o. Concentrações elevadas de galactose no sangue podem levar ao aparecimento de cataratas. Pode resultar em grave atraso mental



**Polissacáridos (ou glicanos)- + de 10
10 unidades de monossacáridos:**

- De um único monossacárido
homopolissacáridos
- De mais do que um tipo de monossacáridos-
heteropolissacáridos
- O amido, o glicogénio e a celulose são
homopolissacáridos

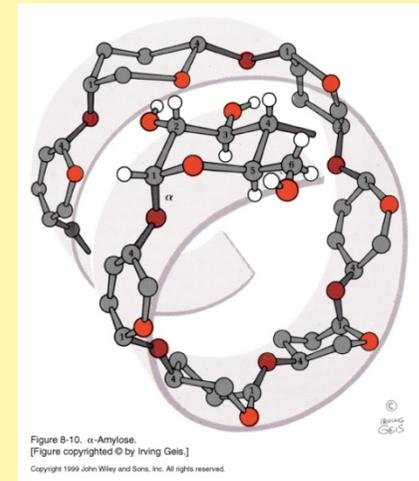
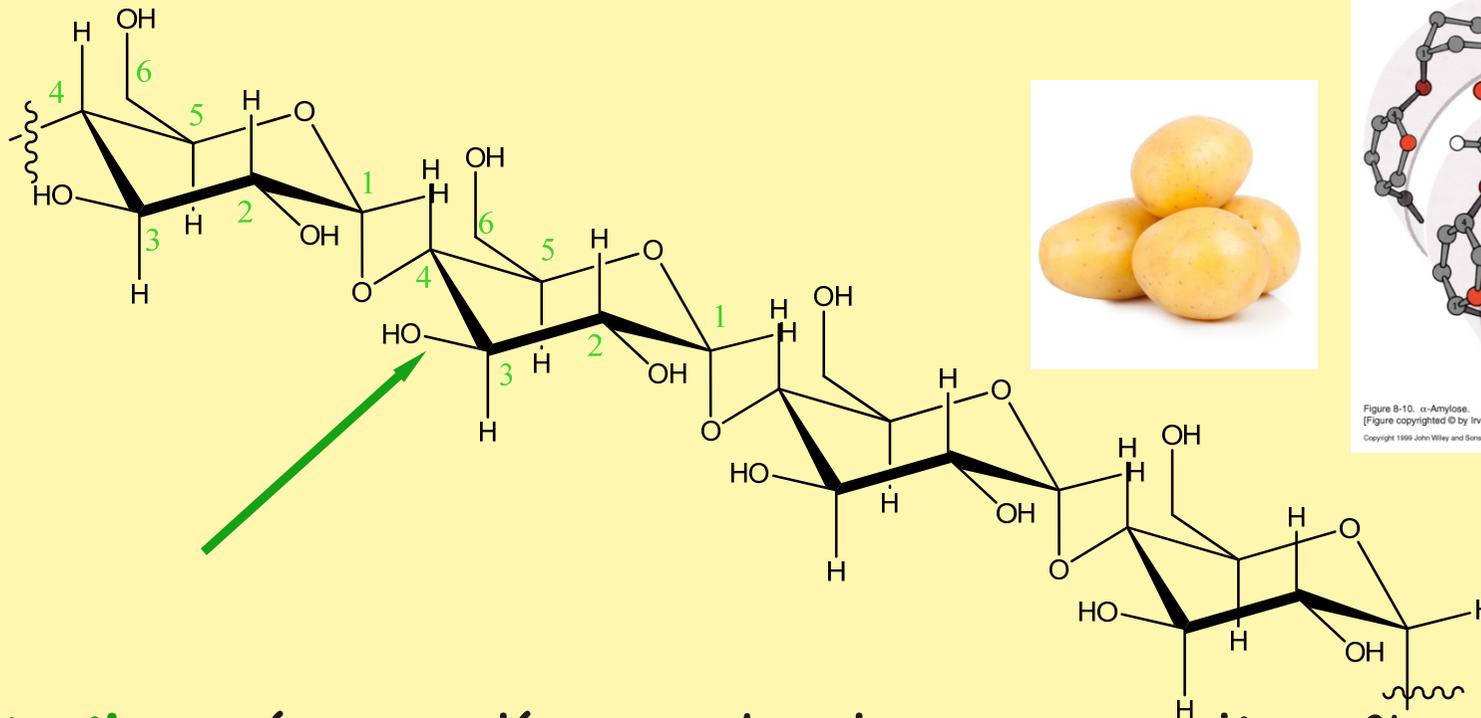
Funções:

- reserva energética
- funções estruturais



As plantas acumulam glucose na forma de **amilose** e **amilopectina**..

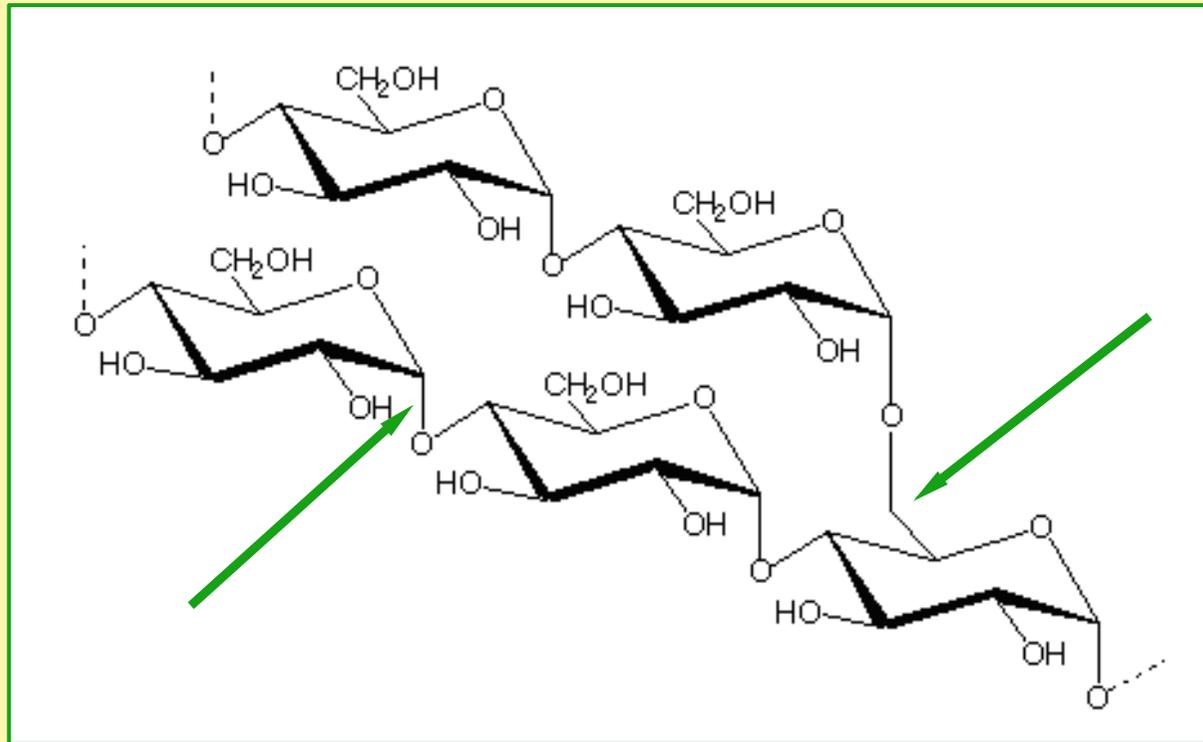
➤ **Amido** quimicamente é uma mistura de dois polímeros, a **amilose**- um polissacárido essencialmente linear, e a **amilopectina**- um polissacárido altamente ramificado



Amilose é um polímero de glucose com ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$.



Amilopectina é um polímero de glucose com cadeias com ligações $\alpha(1\rightarrow4)$, e ramificações com ligações $\alpha(1\rightarrow6)$.

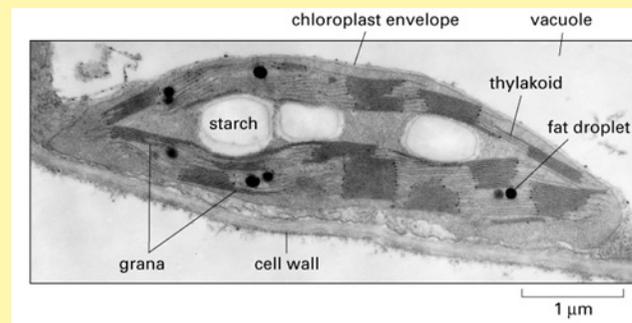




A principal função do amido é a de reserva energética nos organismos vegetais.

As ramificações produzem uma estrutura compacta e fornecem múltiplos finais de cadeia onde pode haver clivagem.

O tipo de ligação glicosídica (α 1 \rightarrow 4) entre as unidades de glucose da amilose e da amilopectina faz com que os nossos enzimas digestivos a possam degradar.

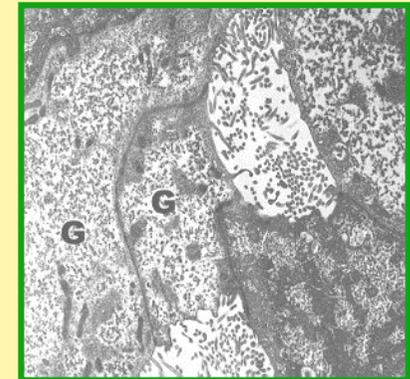
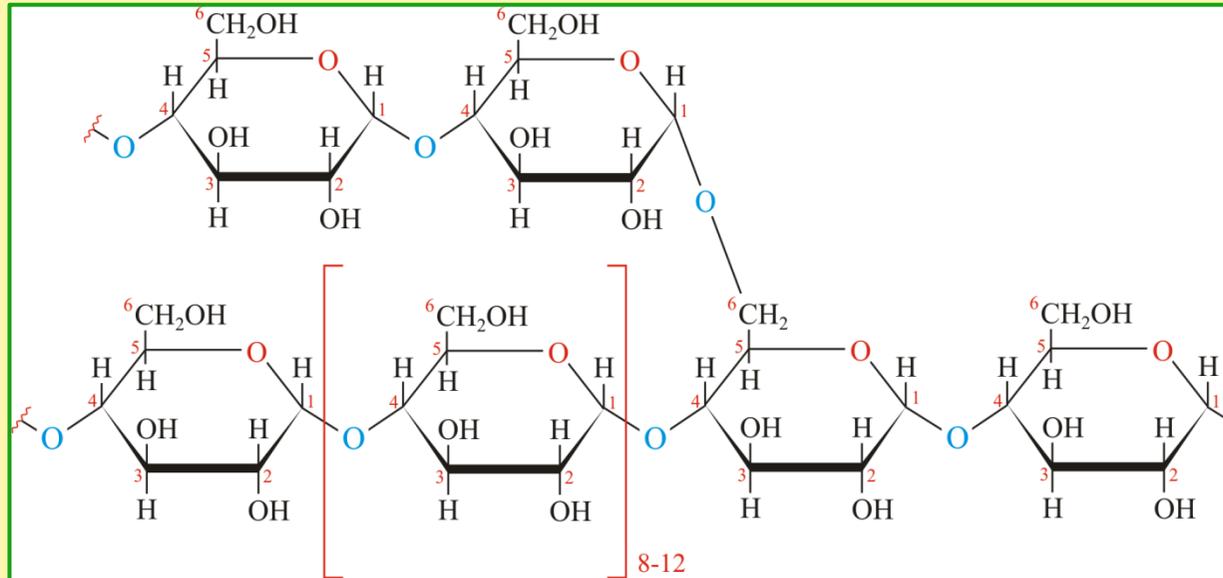


cloropasto mostrando amido e gordura



Glicogénio

Polissacárido existente nos animais. Encontra-se abundantemente no fígado e nos músculos. É um polímero ramificado de unidades de glucose.



Similar à amilopectina (ligações $\alpha(1\rightarrow4)$), e ramificações com ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ mas mais densamente ramificado: 1 ramo a cada 8-12 resíduos. Fígado: 7% do peso húmido.



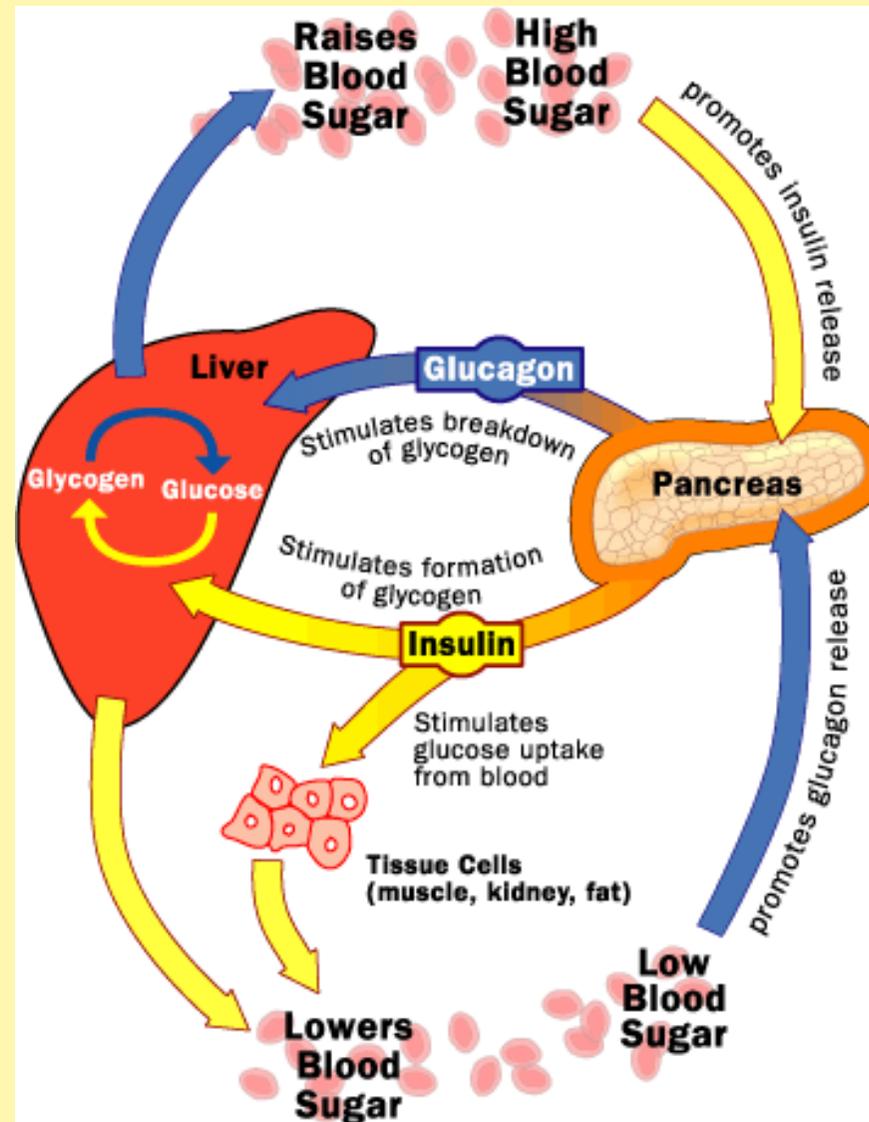
Funções:

Reserva rápida de energia:

é demasiado grande para se difundir através das células, permanecendo aí como reserva energética (está facilmente acessível e é hidrossolúvel)

- Sempre que o organismo necessita de glucose, enzimas específicos libertam uma molécula de glucose (quebram uma ligação glicosídica a 1→4), que atravessa a célula e vai para onde é precisa.
- Sempre que o organismo tem excesso de glucose, esta atravessa a célula e aí enzimas específicos ligam-na ao glicogénio já existente (formam uma nova ligação glicosídica).

Metabolismo do Glicogénio

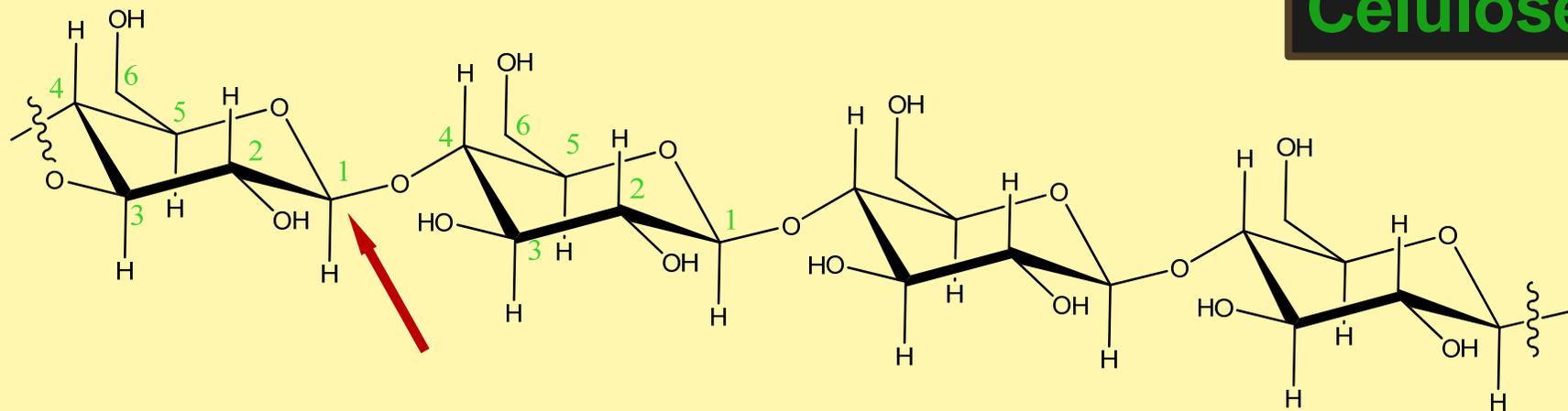




β -Glucanos: polissacáridos de D-glucose ligados por ligações glicosídicas β

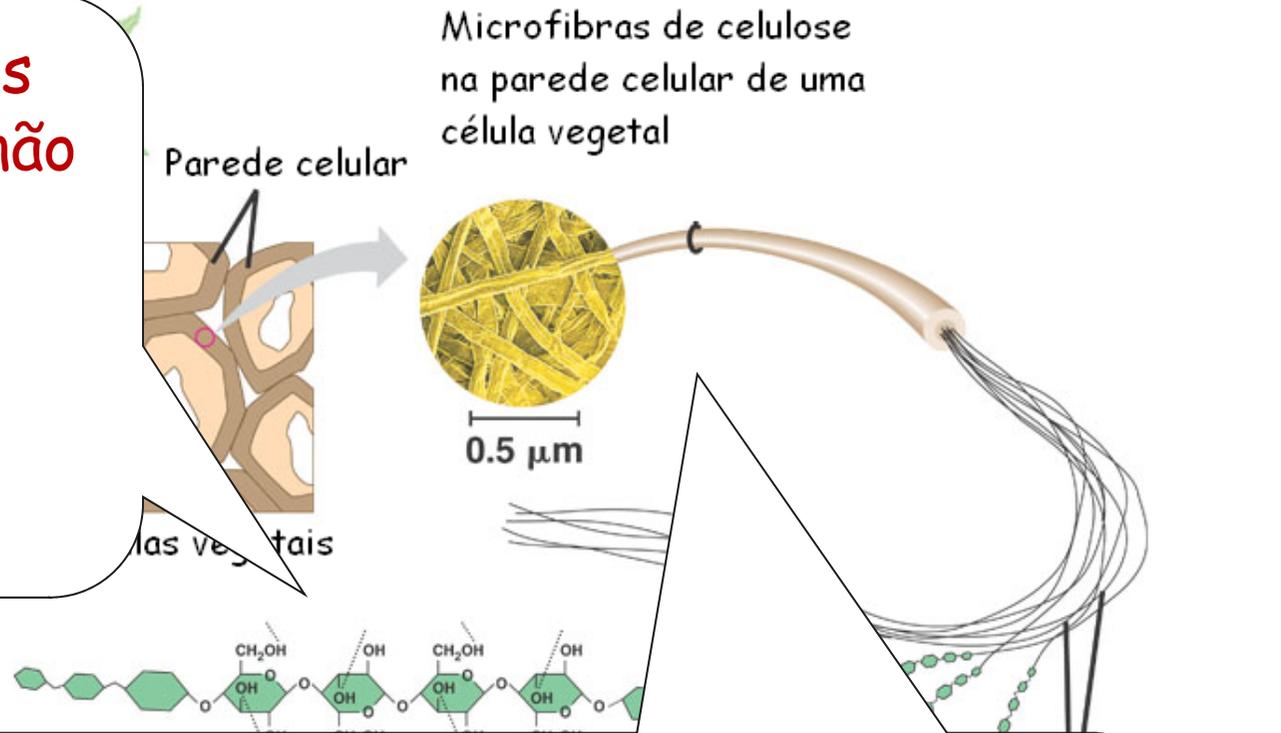
É um dos componentes orgânicos mais abundantes: é o componente principal da parede das células vegetais-tem função estrutural

É um polímero linear de unidades β -D- glucose unidos por ligações glicosídicas β 1 \rightarrow 4 \Rightarrow é essencialmente linear



Celulose

A maioria dos organismos não consegue digerir a celulose (hidrólise β 1 \rightarrow 4)

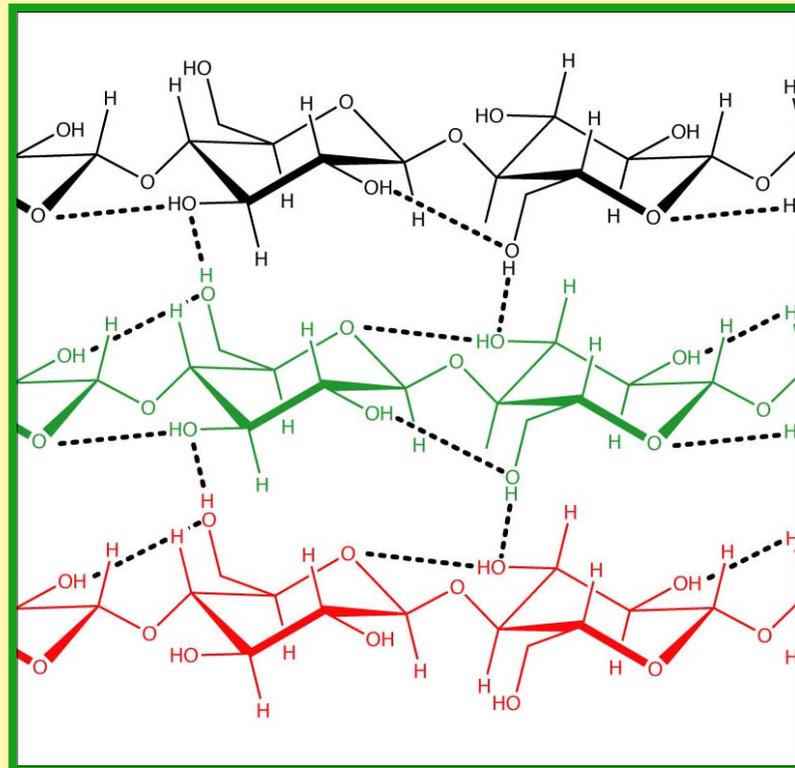


Os herbívoros e as térmitas podem alimentar-se de celulose devido às bactérias simbióticas que vivem no seu aparelho digestivo.



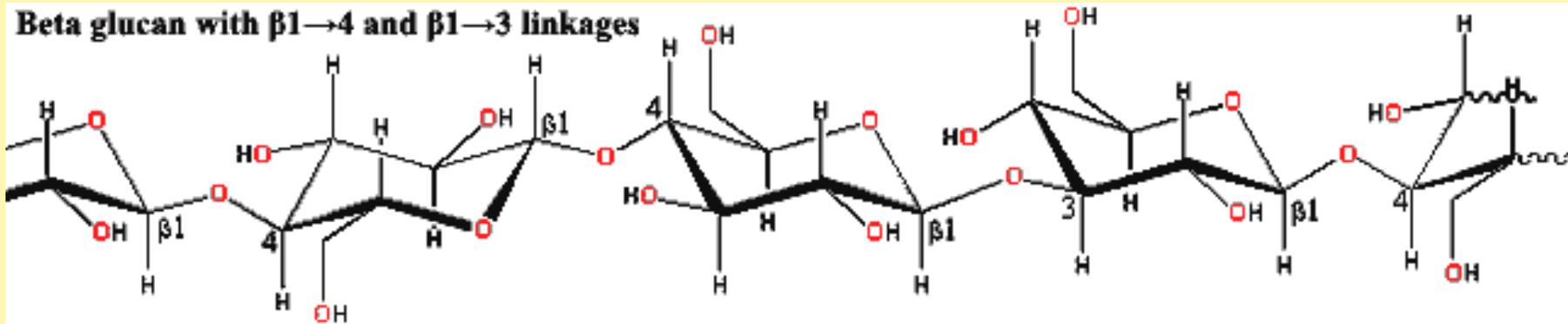
A linearidade da celulose determina as suas propriedades

Uma fibra de celulose pode conter até 40 camadas de moléculas de glucose na conformação cadeia unidas por ligações por ponte de hidrogénio.





Beta glucan with $\beta 1 \rightarrow 4$ and $\beta 1 \rightarrow 3$ linkages



ligações glicosídicas $\beta 1 \rightarrow 3$ e $\beta 1 \rightarrow 4$

Aveia, centeio, cevada, arroz integral, leveduras, tais como a levedura de cerveja, alguns cogumelos etc

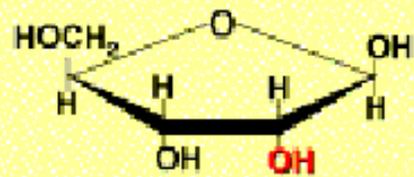




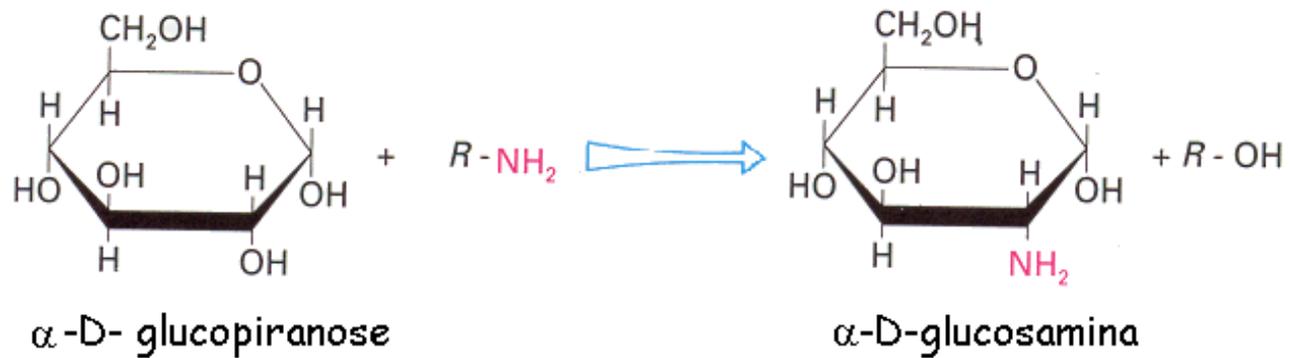
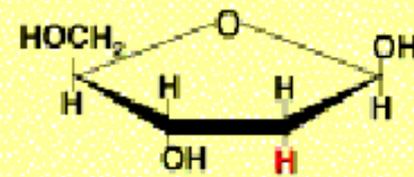
- Existem outro tipo de unidades monoméricas glucídicas:
- Os **ácidos urónicos** : o CH_2OH (C-6) foi transformado em CO_2H
- Os **desoxiaçúcares**: um OH foi substituído por H- a desoxiribose é o mais importante (existe no DNA)
- As **glucosaminas**: um grupo OH foi substituído por um grupo amina



ribose

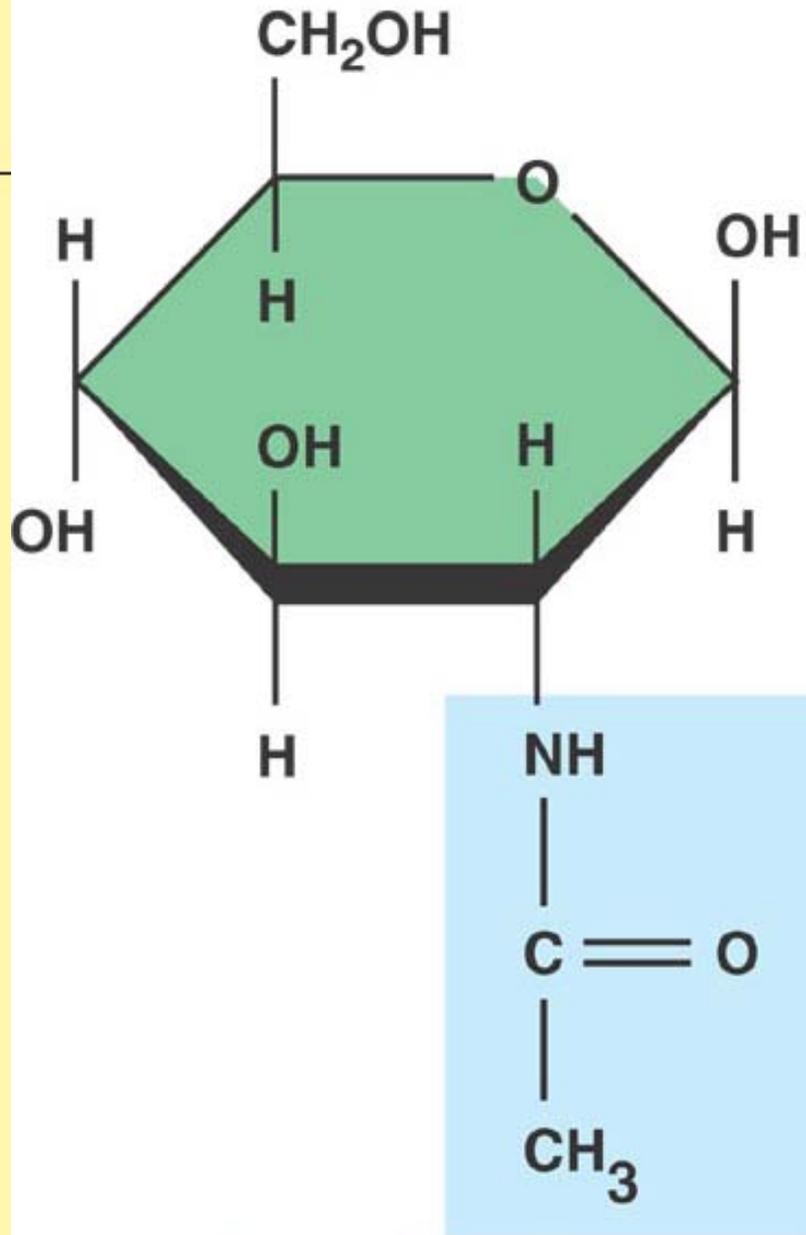


desoxirribose





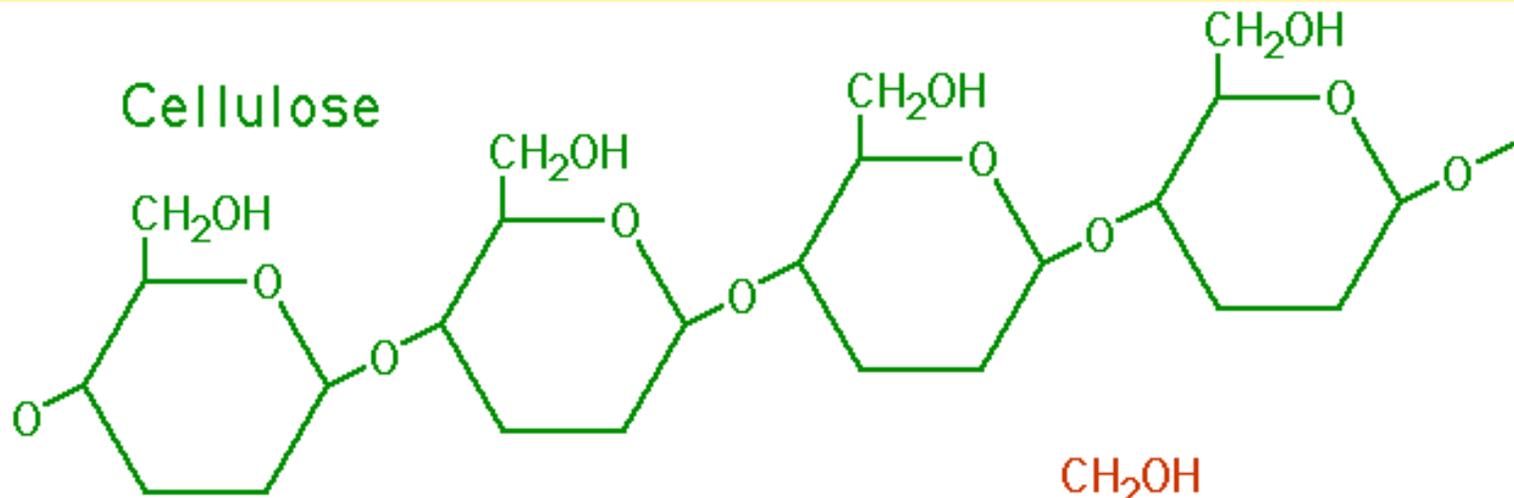
Quitina



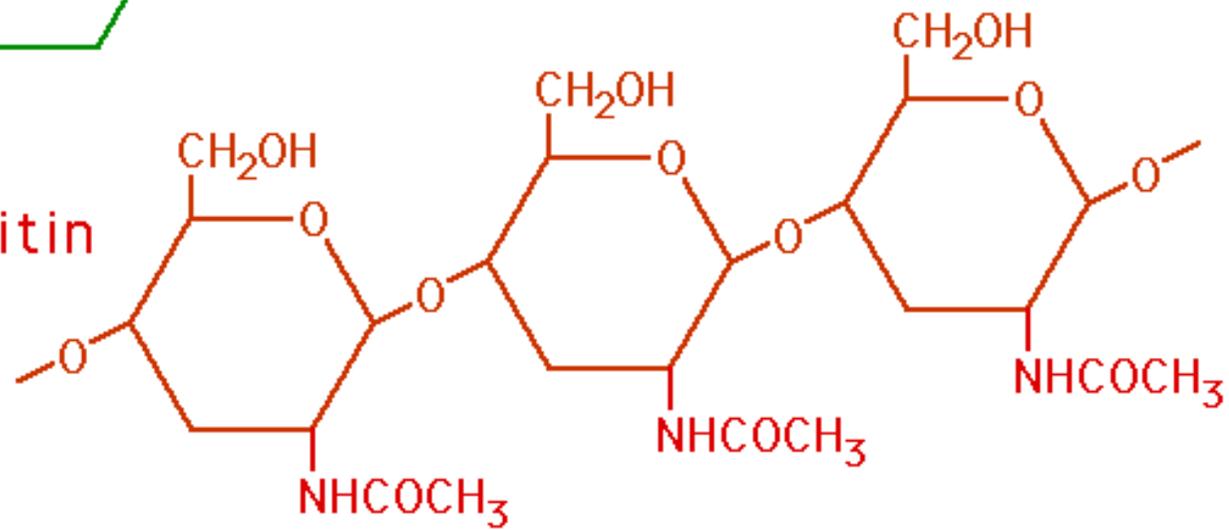
Monómero de quitina



Cellulose



Chitin



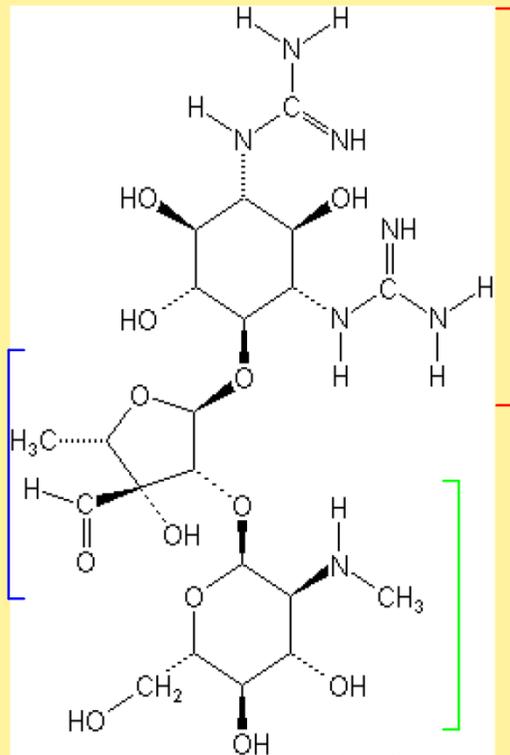


A quitina é um exemplo de um hidrato de carbono estrutural. Encontra-se nos exoqueletos de insectos, aranhas e crustáceos.

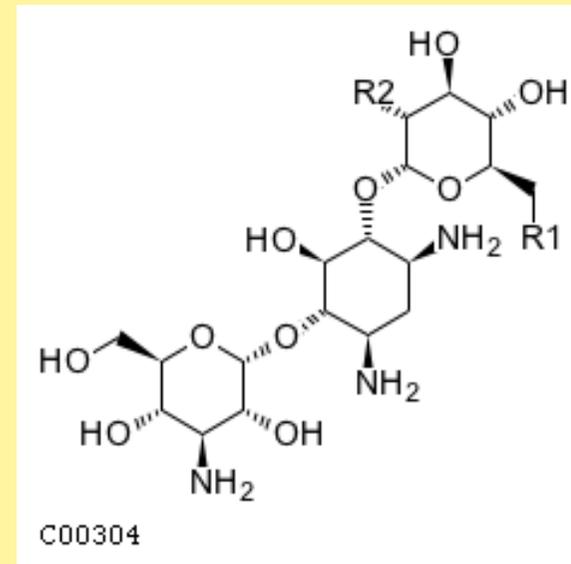




Alguns antibióticos (fármacos naturais produzidos por fungos) como a estreptomicina e a canamicina são glicosaminas.



estreptomicina



canamicina



Glicoconjugados- formados por monossacáridos ou ósidos e outras substâncias não glucídicas, por exemplo lípidos ou proteínas: **glicolípidos** e **glicoproteínas**

Glicolípidos e **glicoproteínas**- agentes através dos quais as células interactuam umas com as outras ou com vírus e bactérias invasoras.

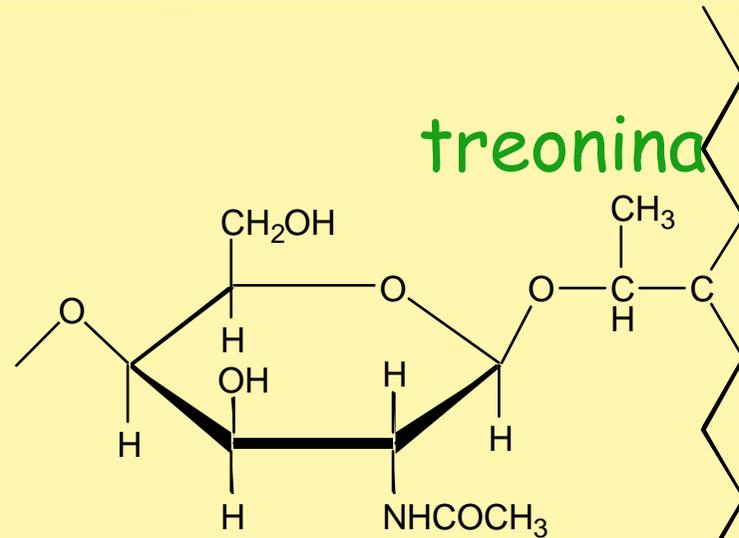


Glicoproteínas

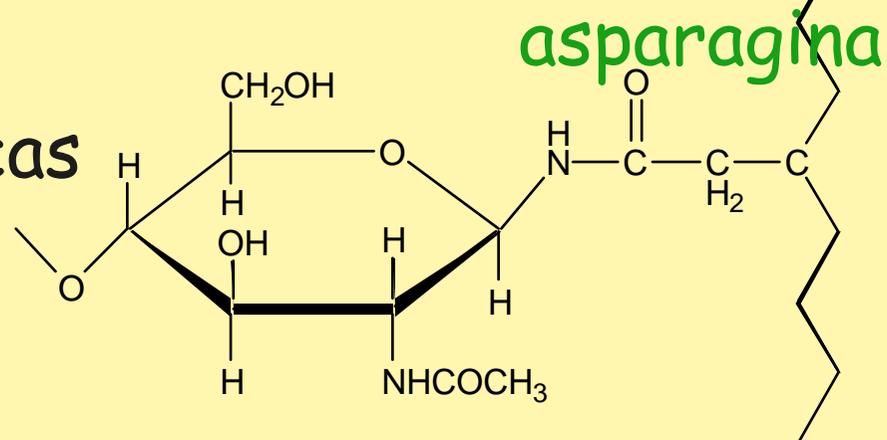
- Proteínas ligadas covalentemente a unidades de carboidratos.
- Têm muitas funções biológicas:
 - Proteção imunológica
 - Reconhecimento celular
 - Coagulação sanguínea
 - Interação hóspede-patogénio

Estrutura de Glicoproteína

- Ligações O-glicosídicas



- Ligações C-glicosídicas



Cadeia polipeptídica

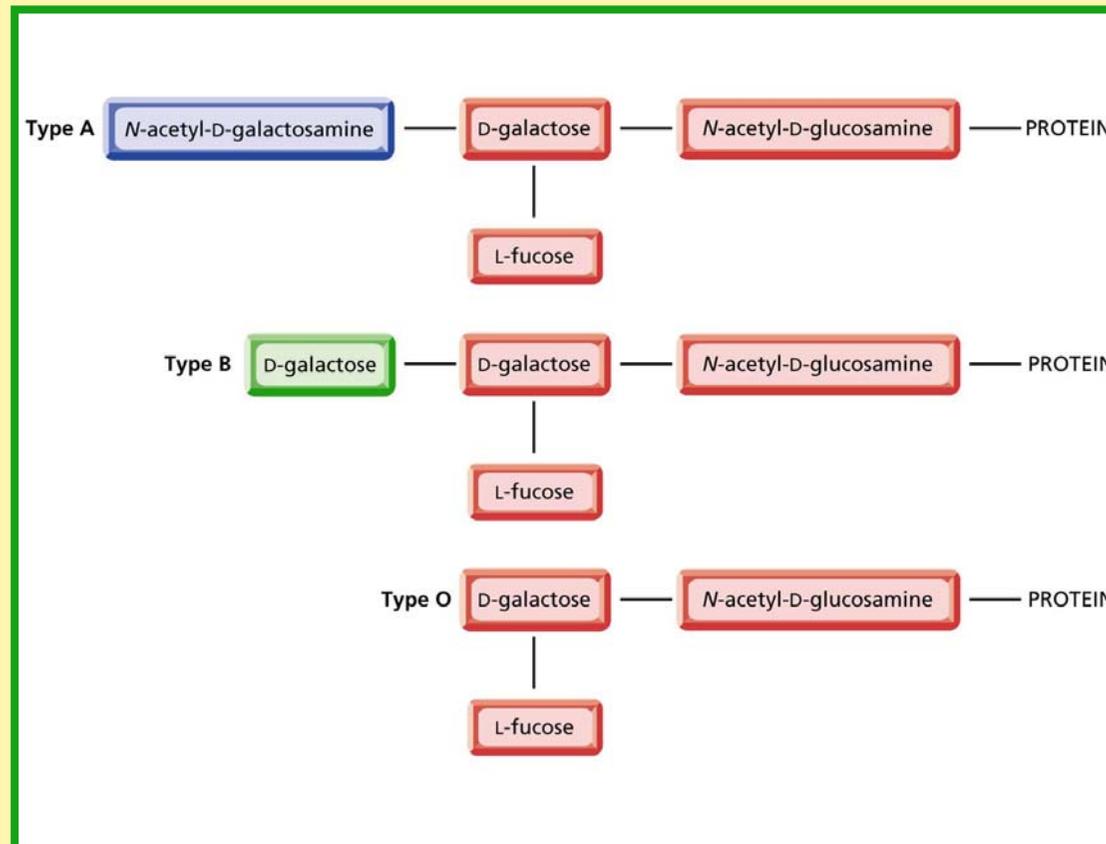


Substâncias do Grupo Sanguíneo

- Membranas das células plasmáticas do animal tem grande número de carboidratos relativamente pequenos ligados a eles:
- estas membrana ligads aos carboidratos agem como determinantes antigénicos;
- no sistema ABO, os indivíduos são classificados de acordo com 4 tipos sanguíneos: A, B, AB e O;
- a nível celular, a base bioquímica para esta classificação está num grupo de carboidratos relativamente pequenos ligados a membrana.



Os diversos tipos sanguíneos diferenciam-se pela porção oligossacárida das glicoproteínas na superfície dos eritrócitos, que actuam como determinantes antigénicos. Em todos os tipos sanguíneos o açúcar L-fucose está presente.





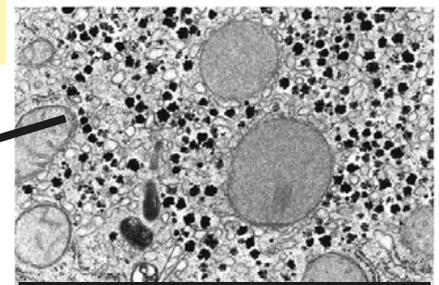
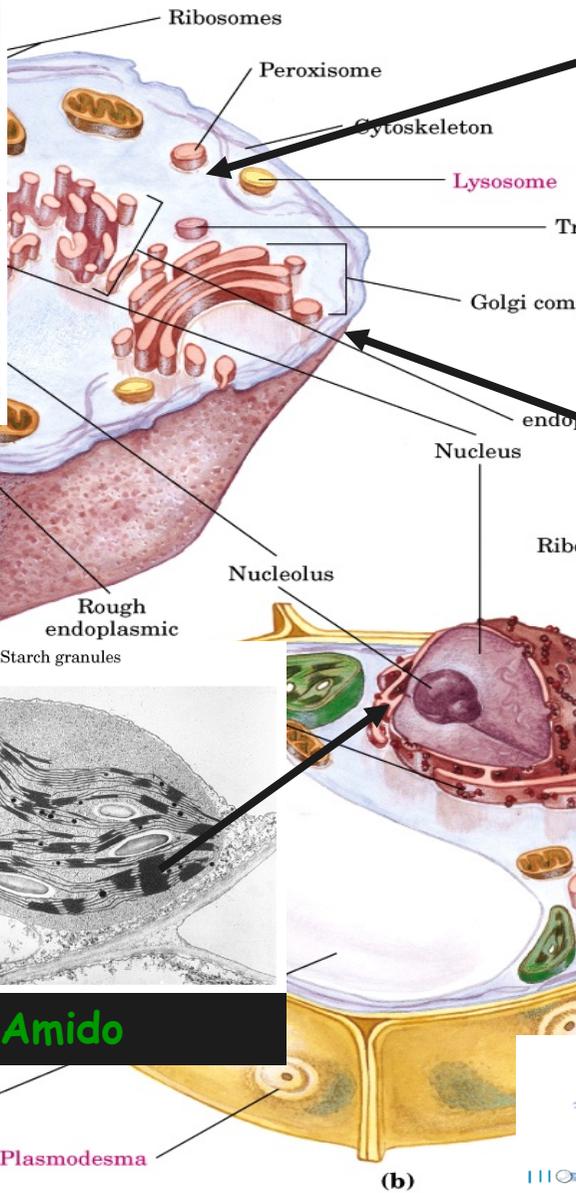
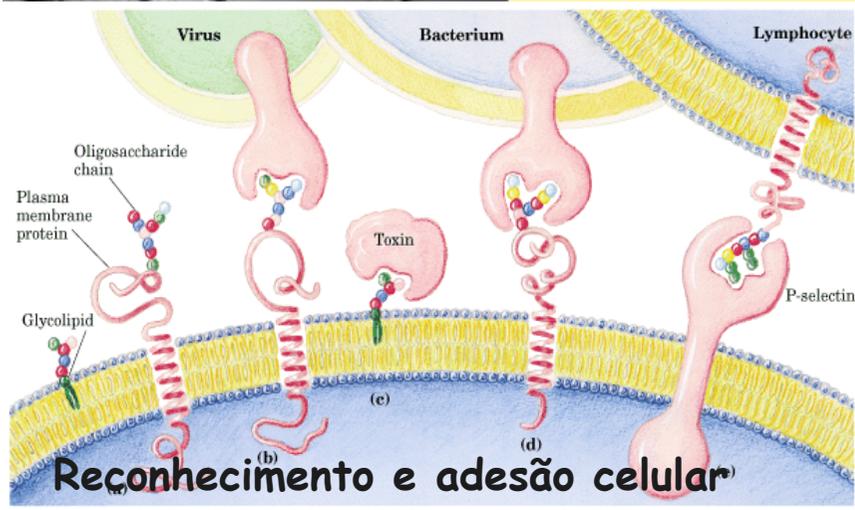
	Group A	Group B	Group AB	Group O
Red blood cell type				
Antibodies present			None	
Antigens present	A antigen	B antigen	A and B antigens	None

TABLE 5.3 COMPATIBILITY OF BLOOD GROUPS

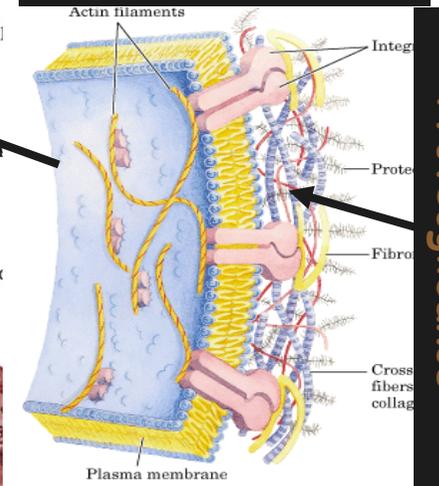
Blood Group	Can Receive Blood Types	Cannot Receive Blood Types
A	A, O	B, AB
B	B, O	A, AB
AB ^a	A, B, AB, O	Can receive all blood types
O ^b	O	A, B, AB

^aAB universal acceptor.

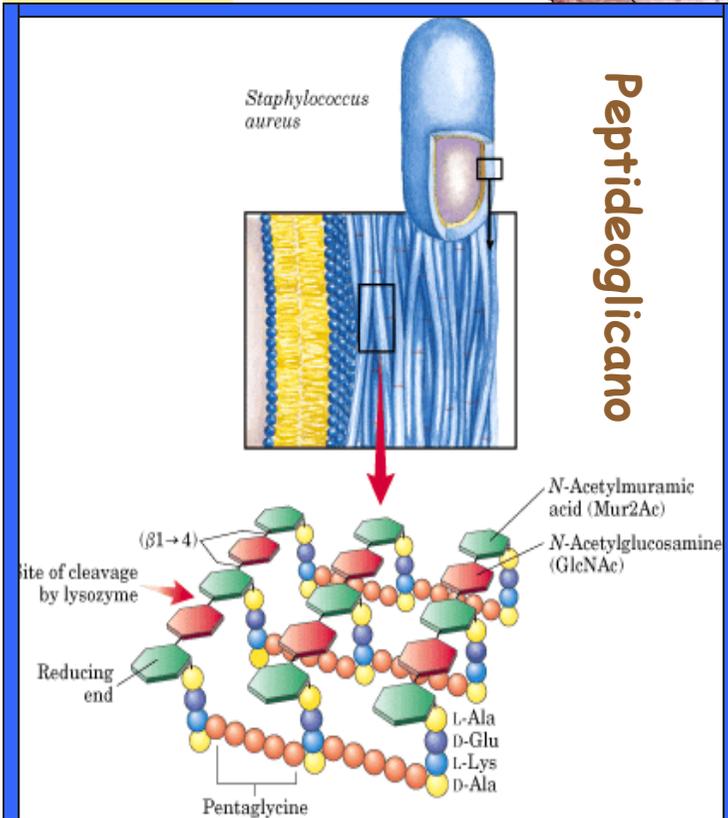
^bO universal donor.



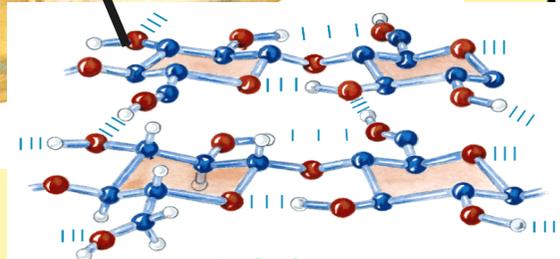
Glicogênio



Proteoglicanos



Amido



Celulose