

QUÍMICA ORGÂNICA

I – LIGAÇÃO QUÍMICA

Conceitos básicos da estrutura do átomo.

Tipos básicos de interações atômicas e moleculares.

Momento de dipolo e hibridação – o átomo de carbono

CCl_4 ; CH_4 ; BeH_2 ; $BH_3 \rightarrow \mu = 0 \therefore CH_3Cl \rightarrow \mu = 1,87D \therefore H_2O$ e NH_3

Os átomos que formam os compostos orgânicos

Esqueleto básico – C, H

Caracterizam funções – O, N, S, halogênios

Átomo	Número de ligações que forma	Designação
C	4	Tetravalente
H	1	Monovalente
O	2	Divalente
N*	3	Trivalente
S	2 a 6	Divalente a Hexavalente
Halogênios	1	Monovalentes

O nitrogênio pode apresentar quatro ligações no caso de sais de amônio quaternário.

II – ALCANOS (C_nH_{2n+2})

II.1. **Ocorrência** – como se constituem no esqueleto básico de todos os compostos orgânicos, sua presença é generalizada em todos os seres vivos.

II.2. **Grupo funcional** – parte que determina as propriedades químicas de um composto, no caso, o esqueleto da cadeia constituído por átomos de carbono e hidrogênio.

O alcano mais simples é o metano (CH_4), um gás encontrado em jazidas de petróleo, pântanos e minas de carvão, seguido do etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e do butano (C_4H_{10}) todos presentes na fração gasosa de jazidas de petróleo, conhecidos como GLP (gás liquefeito de petróleo). A partir de cinco átomos de carbono, os hidrocarbonetos são líquidos à temperatura ambiente, tendo sua viscosidade gradativamente aumentada à medida que a massa molar aumenta. A Tabela II.1 apresenta a família dos alcanos alifáticos, ou seja lineares.

Tabela II.1 – Família dos alcanos

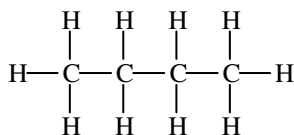
estrutura	Ponto de ebulição (°C)	Aplicações
C_1-C_4	<20	gás natural, gás engarrafado, indústria petroquímica
C_5-C_6	20-60	éter de petróleo, solventes
C_6-C_7	60-100	ligroína, solventes
C_8-C_{10}	40-200	gasolina
$C_{12}-C_{18}$	175-325	querosene, combustível de jatos
$>C_{12}$	250-400	gasóleo, óleo combustível, óleo diesel
$>C_{20}$	líquidos não voláteis	óleo mineral refinado, óleo lubrificante, graxas
$>C_{20}$	sólidos não voláteis	parafina, asfalto, alcatrão
C_{700} a C_{8000}	sólidos não voláteis	polietileno de baixa massa molar
C_{8000} a C_{80000}	sólidos não voláteis	polietileno de alta massa molar

II.3. **Nomenclatura** – Em parte já mostrada no item anterior, a partir de cinco átomos de carbono, emprega-se prefixos numéricos gregos com a terminação ano, e.g. pentano, hexano, heptano, etc. Ao final da apostila está um quadro com a maioria dos números gregos para a nomenclatura orgânica.

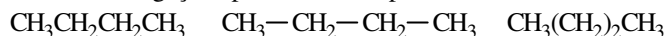
II.4. **Representação** – existem quatro tipos básicos de representação, a saber:

Fórmula mínima – contém os elementos constituintes representados uma só vez com sub-índices indicando sua quantidade na molécula – ex. C_4H_{10}

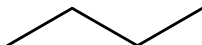
Fórmula de traço – representa a fórmula completa com todos os elementos grafados na sua quantidade real com todas as ligações presentes.



Fórmula condensada – uma mistura das duas anteriores, onde emprega-se a grafia dos grupamentos CH_3 , CH_2 e CH além do uso de parênteses. As ligações podem estar representadas ou não.



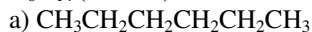
Fórmula de linha – nesse caso empregam-se linhas formando ângulos (zig-zag) ou figuras geométricas, onde cada ângulo ou extremidade representa um átomo de carbono.



II.5. Os grupamentos substituintes e a isomeria estrutural

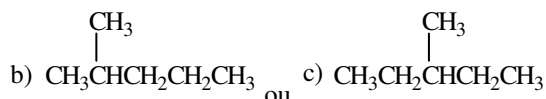
A tetravalência do carbono permite que mais de um carbono ligue-se a outro átomo de carbono, gerando estruturas diversas que apresentam o que se chama de ramificação. Nesse caso, haverá um encadeamento de átomos de carbono que será o mais comprido e este será chamado de cadeia principal. Os átomos de carbono restantes (que não fazem parte da cadeia principal) serão chamados de ramificações.

Como exemplo, toma-se o composto C_6H_{14} (hexano). Sendo ele linear, sua representação será:



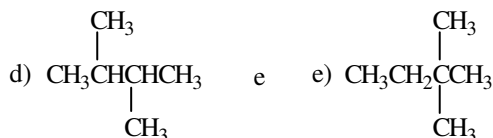
e seu nome será n-hexano.

Mudando o posicionamento de alguns carbonos, pode-se representar a estrutura:



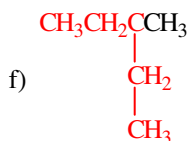
Observa-se que em ambos os casos, o número de átomos de carbono e de hidrogênio não se alterou, comparativamente à estrutura linear. As duas estruturas, agora, não possuem mais cadeia principal com seis átomos de carbono e sim com cinco, sendo, o átomo de carbono restante, a ramificação da cadeia.

Teoricamente, não há limites para o número de ramificações que um hidrocarboneto possa ter. Para o hidrocarboneto em questão, é possível obter-se duas ramificações:



e a cadeia principal, no caso, possuirá quatro átomos de carbono e haverá dois carbonos como ramificação. Os compostos a, b, c, d e e, possuindo a mesma fórmula mínima, são chamados de isômeros estruturais.

As ramificações podem ter quantos átomos de carbono for possível, de forma que uma ramificação com 2, 3, 4 ou mais átomos de carbono é perfeitamente plausível mas, no caso em questão, não há possibilidade de uma estrutura com uma ramificação possuindo dois átomos de carbono.



Observa-se que, uma vez que a cadeia principal deverá possuir o maior número de átomos de carbono em sequência linear, o composto f, supostamente com uma ramificação com dois átomos de carbono, na verdade é o composto c. Isto se deve ao fato de que existe rotação livre entre as ligações simples, o que faz com que a cadeia possa assumir um número grande de conformações. A isso se dá o nome de isomeria conformacional. Tomando-se como exemplo o n-Hexano, tem-se:

Em fórmula condensada		Em fórmula de linha	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $		
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $		

A possibilidade da ocorrência de estruturas isômeras aumenta a quantidade de compostos orgânicos, pois cada um deles possui propriedades físicas distintas, tal como pode ser visto na Tabela II.2. A isomeria estrutural começa a aparecer a partir do alcano com 4 átomos de carbono e o número de compostos isômeros estruturais aumenta exponencialmente com o aumento no número de átomos de carbono, como pode ser visto na Tabela II.3.

Tabela II.2 – Algumas propriedades de isômeros estruturais

Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-95	68,7
	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	-153,7	60,3
	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-118	63,3
	CH ₃ CH(CH ₂)CH(CH ₂)CH ₃	-128,8	58
	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	-98	49,7

Tabela II.3. Número de isômeros possíveis para alguns compostos

Fórmula molecular	Isômeros	Fórmula molecular	Isômeros
C ₄ H ₁₀	2	C ₈ H ₁₈	35
C ₅ H ₁₂	3	C ₉ H ₂₀	75
C ₆ H ₁₄	5	C ₁₀ H ₂₂	4.347
C ₇ H ₁₆	18	C ₄₀ H ₈₂	62.481.801.147.341

II.5.1. Nomenclatura com ramificações

A partir do momento em que uma estrutura apresente ramificações, deverá escolher-se a cadeia mais comprida para ser a cadeia principal e o restante da molécula constituirá as ramificações. A nomenclatura das ramificações faz-se substituindo a terminação ano pela terminação ila, de modo que uma ramificação —CH₃ passa a se chamar metila. Na Tabela II.4 podem ser observados os primeiros cinco alcanos lineares e sua nomenclatura no caso de estarem na condição de ramificação.

Tabela II.4. Nomes de alcanos lineares e seus grupamentos

Fórmula Geral – C _n H _{2n+2}		Alcanos			
Alcanos		Grupamentos alquila			
Fórmula	Nome	Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
CH ₄	Metano	– CH ₃ (Me)	Metila		
C ₂ H ₆	Etano	–CH ₂ CH ₃ (Et)	Etila		
C ₃ H ₈	Propano	–CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Pro)	n-Propila	CH ₃ CH ₂ CH ₃ (iPro)	Isopropila, sec-Propila ou 2-Propila
C ₄ H ₁₀	Butano	–CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Bu) CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ —CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₃	n-Butila ou 1-butila sec-Butila ou 2-butila Isobutila	CH ₃ CHCH ₃ CH ₃	terc-Butila
C ₅ H ₁₂	Pentano	–CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ — CH ₃	n-Pentila 2-Pentila 3-Pentila Isopentila	CH ₃ CHCH ₃ CH ₃ —CHCH ₂ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CCH ₂ CH ₃ CH ₃	Isopent-3-ila ou 2-Metil-3-butila Isopent-1-ila ou 2-Metil-1-butila terc-Butila ou 2-Metil-2-butila

II.5.2. As regras de enumeração

Na ocorrência de uma cadeia ramificada, deve-se proceder segundo regras básicas estabelecidas pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) que definem o localizador, o prefixo do substituinte e a cadeia principal.

- Localizar a cadeia de átomos mais comprida.
- A enumeração da cadeia começa próxima ao substituinte.
- Use os números obtidos para designar a localização do grupo substituinte.
- Com dois ou mais substituintes, escolha a enumeração cuja soma seja menor.
- Com dois substituintes no mesmo átomo, use o número por duas vezes.
- Com dois ou mais substituintes idênticos, usa-se di-, tri-, etc.
- Quando duas cadeias de comprimento igual competem pela seleção como cadeia principal, escolha a que tiver o maior número de substituintes. 2,3,5-trimetil-4-propileptano.

Como exemplo, serão nomeadas as três estruturas abaixo e na Tabela II.4 está a representação de alguns isômeros dos hidrocarbonetos entre 4 e 7 átomos de carbono..

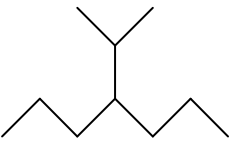
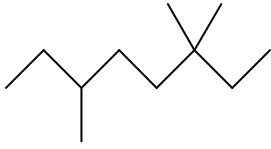
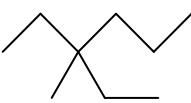
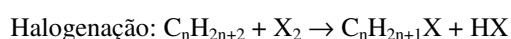
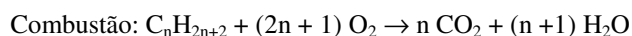
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>ou</p> 	<p>Fazendo-se passo a passo, inicialmente a cadeia principal é escolhida e, no caso, a mais comprida possui 7 átomos de carbono → heptano.</p> <p>A ramificação está na posição 4 da cadeia principal → 4-...ila.</p> <p>A estrutura da ramificação é de um propano com faltância no segundo carbono → isopropila ou 2-propila.</p> <p>O nome do composto leva, inicialmente, o nome de todas as ramificações presentes e, por último, o nome da cadeia principal.</p> <p style="text-align: center;">4-Isopropilheptano ou 4-(2-propil)-heptano</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>ou</p> 	<p>A cadeia principal, com maior número de átomos de carbono em sequência, possui oito átomos → octano.</p> <p>As ramificações são em número de três e todas iguais, com um carbono cada uma → metila.</p> <p>O posicionamento, dependerá da escolha feita para enumerar as ramificações. Começando pela esquerda, as metilas estarão nas posições 3, 6, 6, cuja soma fornece 15. Partindo da direita, as posições são 3, 3, 6, cuja soma é 12. Portanto, o ponto de partida será à direita da cadeia e o compostos se chamará:</p> <p style="text-align: center;">3,3,6-trimetiloctano</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ <p>ou</p> 	<p>Na escolha da cadeia principal, duas sequências competem entre si, a que está em linha horizontal e a que faz uma quebra para baixo.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ <p>Observa-se que em ambos os casos, a cadeia possui duas ramificações e estas são iguais, de modo que ambas as cadeias podem ser escolhidas que não fará diferença alguma → hexano.</p> <p>As ramificações são uma metila e uma etila, ambas ligadas ao mesmo carbono, cuja posição, começando a enumeração pelo lado direito (mais próximo das ramificações) é 3, de modo que o composto chamará:</p> <p style="text-align: center;">3-etil-3-metilhexano</p>

Tabela II.4. Algumas estruturas isoméricas para alcanos entre C₄ e C₇

Fórmula mínima	Estruturas	Nome	Estruturas	Nome
C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-Butano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilpropano ou Isobutano
C ₅ H ₁₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n-Pentano Metilbutano ou Isopentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Dimetilpropano ou Neopentano
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n-Hexano 2-Metilpentano ou Isohexano 3-Metilpentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-Dimetilbutano 2,3-Dimetilbutano
C ₇ H ₁₆	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	n-Heptano 2-Metilhexano ou Isoheptano 3-Metilhexano 2,2-Dimetilpentano 2,3-Dimetilpentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,4-Dimetilpentano 3,3-Dimetilpentano 2,2,3-Trimetilbutano

Os alcanos são compostos bastante inertes e com baixa constante dielétrica. As reações mais notáveis desses compostos são:



III – ALCENOS (C_nH_{2n})

Alcenos são compostos constituídos basicamente de carbono e hidrogênio, mas que possuem ao menos uma ligação dupla entre dois átomos de carbono consecutivos. Como uma ligação dupla incorre na ausência de dois átomos de hidrogênio, relativamente ao alcano parente, sua fórmula geral é C_nH_{2n}. Comparativamente aos alcanos, os alcenos são mais leves e geralmente possuem pontos de fusão e de ebulição menores que os alcanos. Como exemplo, tomemos o pentano, que é líquido à temperatura ambiente, enquanto que o penteno é gasoso. A Tabela III.1 exemplifica alguns casos.

Tabela III.1. Comparação das propriedades físicas de alguns alcanos e alcenos

Composto	PF (°C)	PE (°C)	Composto	PF (°C)	PE (°C)
Etano	- 181,76	- 89,0	Etileno	- 169,2	- 103,7
Propano	- 188,0	- 42,0	Propileno	- 185,3	- 47,7

A presença de uma ligação dupla entre átomos de carbono costuma ser designada também por *insaturação*. Dessa forma, os alcanos são designados como *compostos saturados*.

O primeiro membro da família possui dois átomos de carbono e chama-se *Eteno* (ou etileno). Com um átomo de carbono somente existe o grupamento substituinte (quando for o caso) *metileno*. A Tabela III.2 Apresenta alguns alcenos e seus grupamentos substituintes.

Para nomear um composto insaturado, pode-se seguir os passos a seguir:

1. Determine o nome ao selecionar a maior cadeia que contém a ligação dupla e troque o sufixo *ano* por *eno* ou *ileno*.
2. Enumere a cadeia pela extremidade próxima à ligação dupla e localize a dupla com o número do primeiro átomo que a possui.
3. Em seguida enumere os substituintes.
4. Os cicloalcanos (em capítulo posterior) são enumerados de modo a que os átomos de carbono da ligação dupla fiquem nas posições 1 e 2 e os substituintes tenham os menores números (1-metilciclopenteno; 3,5-dimetilciclohexeno).

A partir do buteno, os HC insaturados exibem isomeria estrutural, onde a ligação dupla pode ocupar mais de uma posição na molécula, como pode ser visto na Tabela III.3.

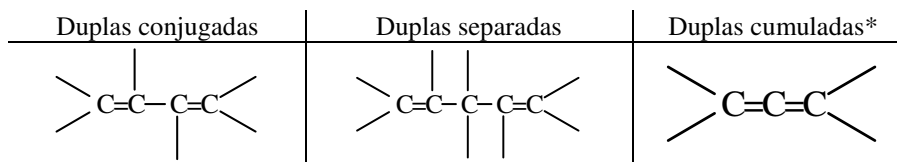
Tabela III.2. Nomenclatura de alcenos e substituintes insaturados

Alcenos		Grupamentos alcenila	
Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
		=CH ₂	Metileno
		=CHCH ₃	Etilideno
C ₂ H ₄	Eteno	-CH=CH ₂	Etenila ou vinila
C ₃ H ₆	Propeno	-CH ₂ CH=CH ₂	3-Propenila ou Alila
		CH ₃ C=CH ₂	Isopropenila, sec-Propenila ou 2-Propenila
		CH ₃ CH=CH	Propenila

Tabela III.3. Isomeria estrutural em alcenos

Alcenos		Grupamentos alcenila	
CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃	1-Buteno	CH ₃ CH ₂ CH=CH	but-1-en-1-ila
		CH ₃ CH ₂ C=CH ₂	but-1-en-2-ila
		CH ₃ CHCH=CH ₂	but-1-en-3-ila
		CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	but-1-en-4-ila
CH ₃ CH=CHCH ₃	2-Buteno	CH ₃ CH=CHCH ₂	but-2-en-1-ila
		CH ₃ CH=CCH ₃	but-2-en-2-ila

Os alcenos podem apresentar mais de uma ligação dupla em sua cadeia e são conhecidos como alcadienos, alcatrienos, etc. Dependendo da posição das ligações duplas, podem ser classificados em três categorias.



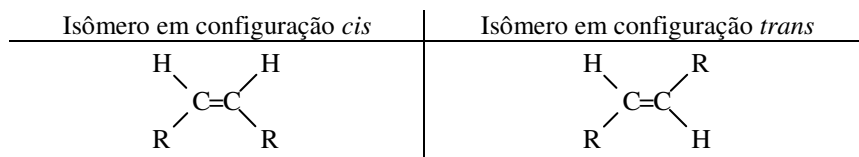
* São conhecidos como cumulenos.

Na Tabela III.4 podem ser observados alguns polienos e sua nomenclatura.

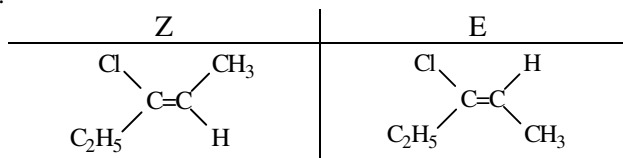
Tabela III.4. Nomenclatura de alguns polienos

Estrutura	Nome	Estrutura	Nome
H ₂ C=C=CH ₂	Propadieno ou Aleno	H ₂ C=CH-CH=CH ₂	1,3-Butadieno
H ₂ C=C=CHCH ₃	1,2-Butadieno	H ₂ C=CHCH=CHCH=CH ₂	1,3,5-Hexatrieno

Como a ligação dupla não permite o giro livre entre os átomos de carbono, a posição dos substituintes com relação à ligação dupla, gera o que é chamado de isomeria configuracional.



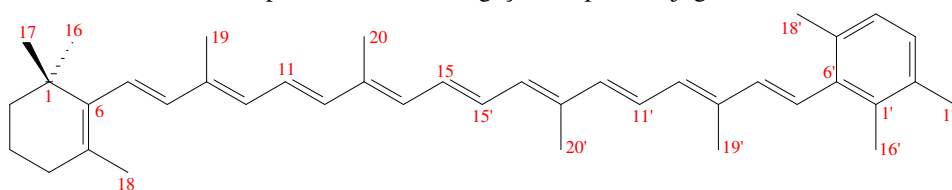
Uma vez que esse tipo de composto é um caso particular de uma variedade de compostos muito maior, por vezes fica difícil caracterizar um composto como *cis* ou *trans* uma vez que pode ter mais de dois substituintes. Nesse caso, verifica-se a natureza dos átomos substituintes em cada carbono e avalia-se a sua massa atômica. Se os substituintes mais pesados estiverem do mesmo lado, relativamente ao plano da ligação dupla, classifica-se como *Z* (do alemão Zusammen = junto) caso contrário, designa-se como *E* (do alemão Entgegen = separado), como pode ser observado no exemplo abaixo.



No primeiro carbono, o cloro é o mais pesado e no segundo carbono é a metila.

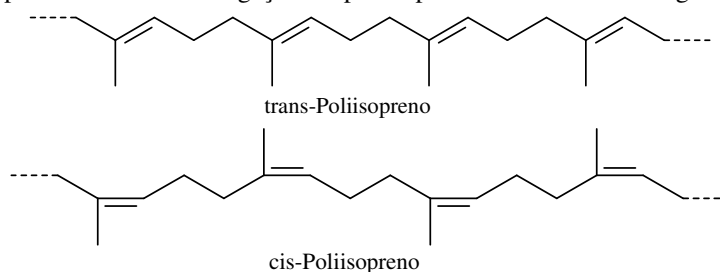
Quando as ligações duplas alternam-se na cadeia, o composto é chamado de *conjugado* e isto confere certas particularidades à substância, tais como coloração ou condutividade elétrica. Na sequência, alguns exemplos de compostos naturais poliinsaturados.

Composto natural com ligações duplas conjugadas

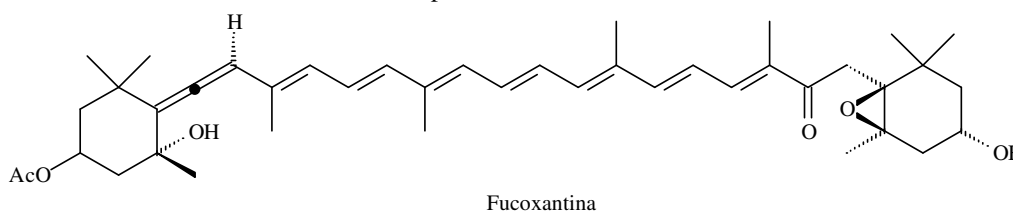


β,ϕ -Caroteno

Compostos naturais com ligações duplas separadas e isomeria configuracional



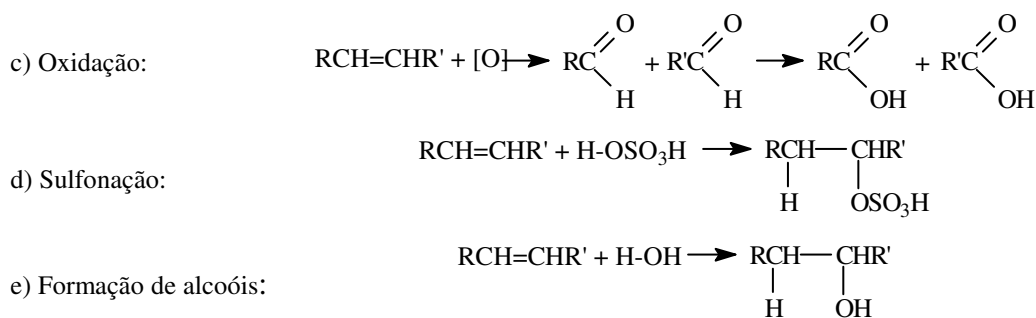
Composto alênico natural



Principais reações

As principais reações desses compostos derivam da presença da ligação dupla na cadeia. Dentre as notáveis temos:





IV – ALCINOS (C_nH_{2n-2})

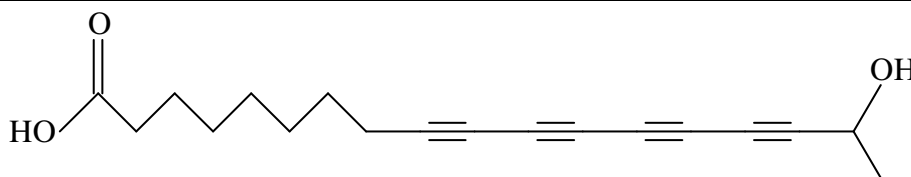
Alcinos são compostos que possuem, em sua cadeia, ligações triplas entre dois carbonos consecutivos. O sistema apresenta-se como se fossem duas ligações duplas entre os mesmos carbonos, o que implica na ausência de 4 átomos de hidrogênio, relativamente ao alcano parente, de tal forma que a fórmula mínima fica C_nH_{2n-2}.

O primeiro elemento da família é o Etino, também conhecido como acetileno e a regra para a nomenclatura desses compostos é semelhante à dos alcenos, sendo que a terminação, no caso, é *ino*. A Tabela IV.1 fornece alguns exemplos desses compostos.

Alcino		Grupamentos alcinila	
Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
HC≡CH	Etino ou Acetileno	HC≡C—	Etinila
HC≡C-CH ₃	Propino	—C≡C-CH ₃	Propin-1-ila ou Prop-1-in-1-ila
HC≡CCH ₂ CH ₃	1-Butino	—C≡CCH ₂ CH ₃	Butin-1-ila
		HC≡CCHCH ₃ 	Butin-3-ila
		HC≡CCH ₂ CH ₂ —	Butin-4-ila
H ₃ CC≡CCH ₃	2-Butino	HCC≡CCH ₃ 	But-2-in-1-ila

Até há algumas décadas, praticamente desconhecidos, hoje conhecem-se muitos produtos naturais com ligações triplas e que encontram utilidade terapêutica. A maioria provém de organismos marinhos.

Na sequência, são apresentadas algumas estruturas acetilênicas encontradas na natureza.



Nome: Ácido Minquartinóico
 IUPAC: ácido (17S)-17-hidroxi-9,11,13,15-octadecatetraínóico
 CAS: 123154-43-8
 Fórmula molecular: C₁₈H₂₀O₃
 Classe química: Acetilênico
 Fonte: *Ochanostachys amentácea* – Família *Olacaceae*, do sudeste asiático.
 Possui atividade antitumoral.



V – HIDROCARBONETOS CÍCLICOS

Os cicloalcanos, também chamados de *cicloparafinas* ou *ciclanos*, são hidrocarbonetos cíclicos que possuem pelo menos uma cadeia carbônica fechada. Sua nomenclatura é precedida da palavra ciclo. Na indústria do petróleo, os cicloalcanos são chamados de hidrocarbonetos naftênicos.

Para hidrocarbonetos cíclicos, a fórmula geral é semelhante à dos alcenos, uma vez que o fechamento de um anel equivale à perda de dois hidrogênios, como em uma ligação dupla.

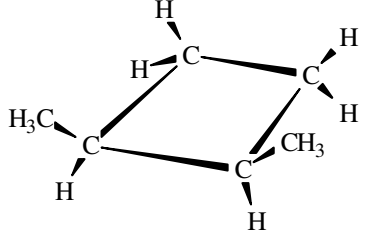
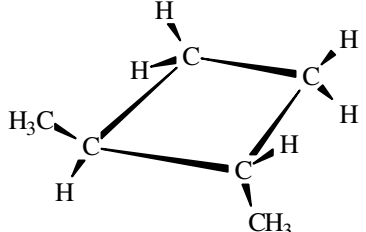
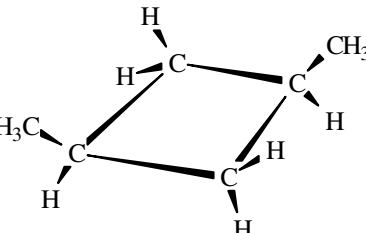
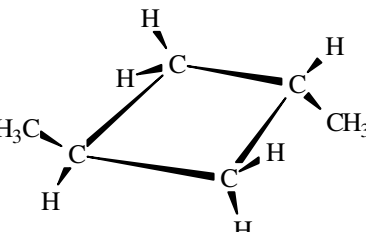
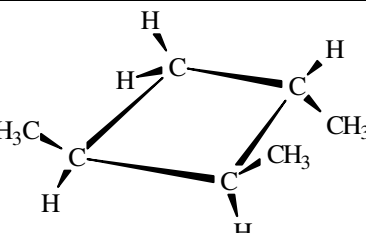
A nomenclatura para anéis simples emprega a nomenclatura dos hidrocarbonetos alifáticos precedida da palavra “ciclo”, como no exemplo abaixo.

Nome	Estrutura	Nome	Estrutura
Ciclopropano		Ciclobutano	
Ciclopentano		Ciclohexano	

Como os anéis possuem rigidez, no sentido em que não há rotação para os átomos de carbono do anel, o posicionamento de substituintes pode gerar isômeros configuracionais, como nos alcenos. No caso de mais de dois substituintes, usa-se a regra Z e E.

Tabela V.1. Nomenclatura para substituintes em anéis de ciclopropano

Estrutura	Nome
	trans-1,2-dimetilciclopropano
	cis-1,2-dimetilciclopropano
	Z-1,2-dimetil-1-etilciclopropano

Estrutura	Nome
	cis-1,2-dimetilciclobutano
	trans-1,2-dimetilciclobutano
	cis-1,3-dimetilciclobutano
	trans-1,2-dimetilciclobutano
	cis,trans-1,2,3-trimetilciclobutano

No caso do ciclohexano e anéis maiores, devido à disposição tetraédrica das ligações do carbono, ocorrem conformações diferentes no anel, de acordo com os substituintes presentes e a estabilidade termodinâmica do sistema, conforme figura V.1.

Como pode ser visto na Figura V.2, os hidrogênios podem estar em posição perpendicular ao plano do anel e são designados como “axiais”, enquanto que os átomos de hidrogênio no plano do anel são chamados de “equatoriais”.

Para verificar a isomeria configuracional nesse caso, deve-se observar se os grupos substituintes estão acima ou abaixo do plano do anel, não importando se são axiais ou equatoriais. O composto apresenta três ligações axiais e três equatoriais acima do plano do anel e o mesmo abaixo do anel (Figura V.3).

Figura V.1. Estabilidade térmica das várias conformações do Ciclohexano

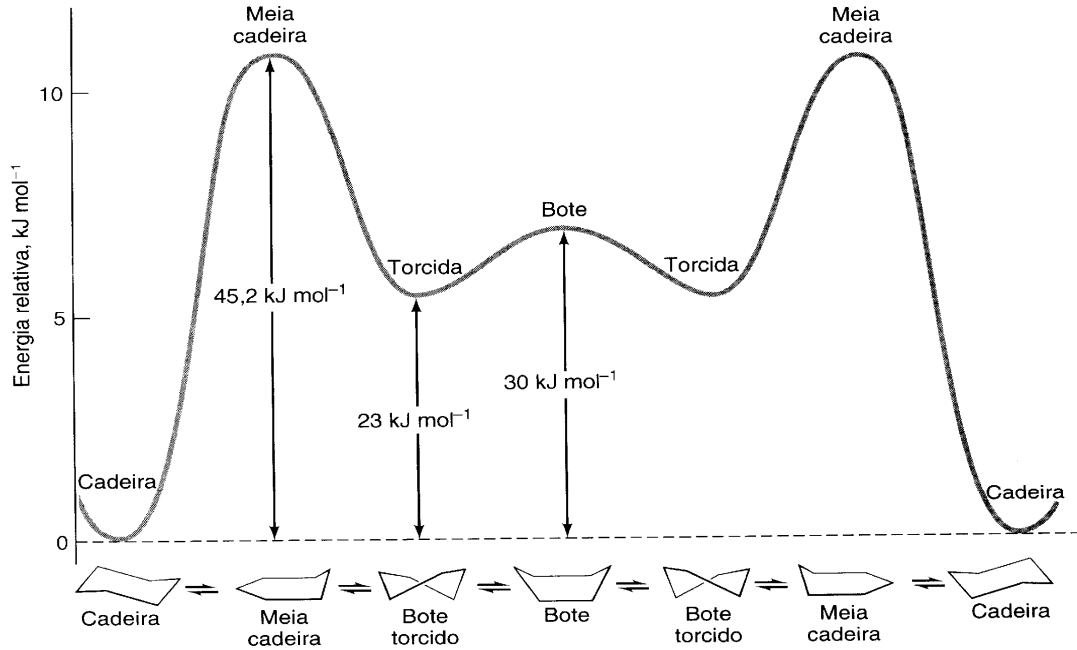


Figura V.2. Posicionamento dos hidrogênios ao longo do anel de Ciclohexano

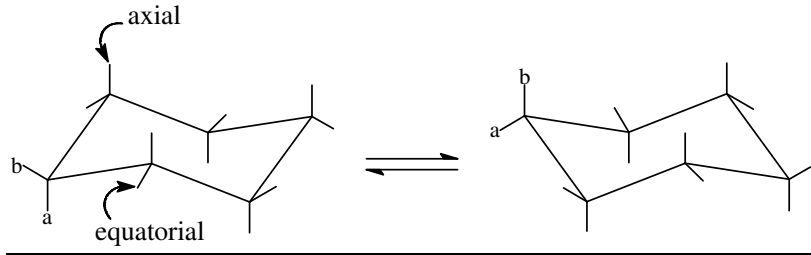
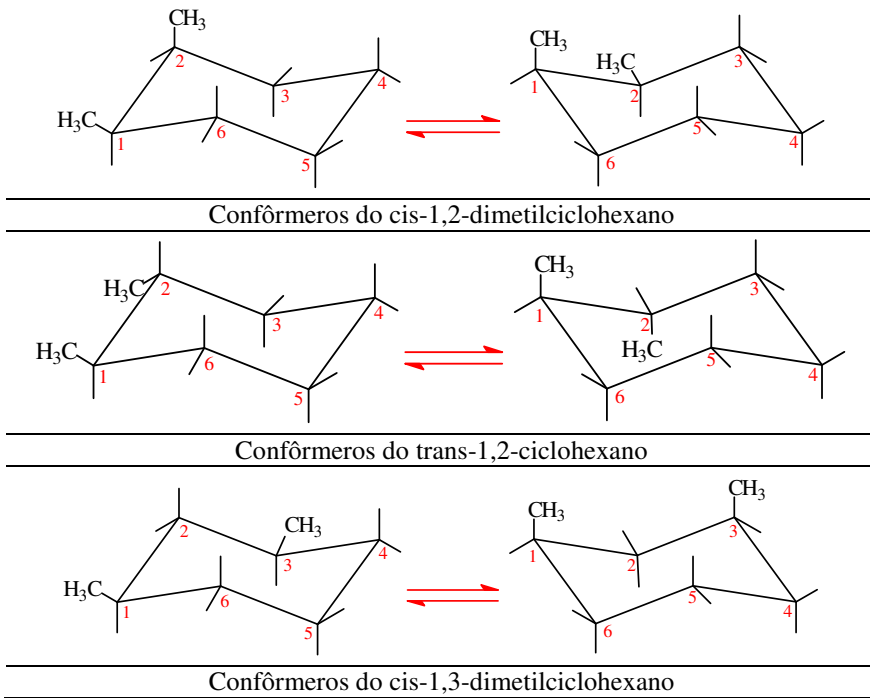
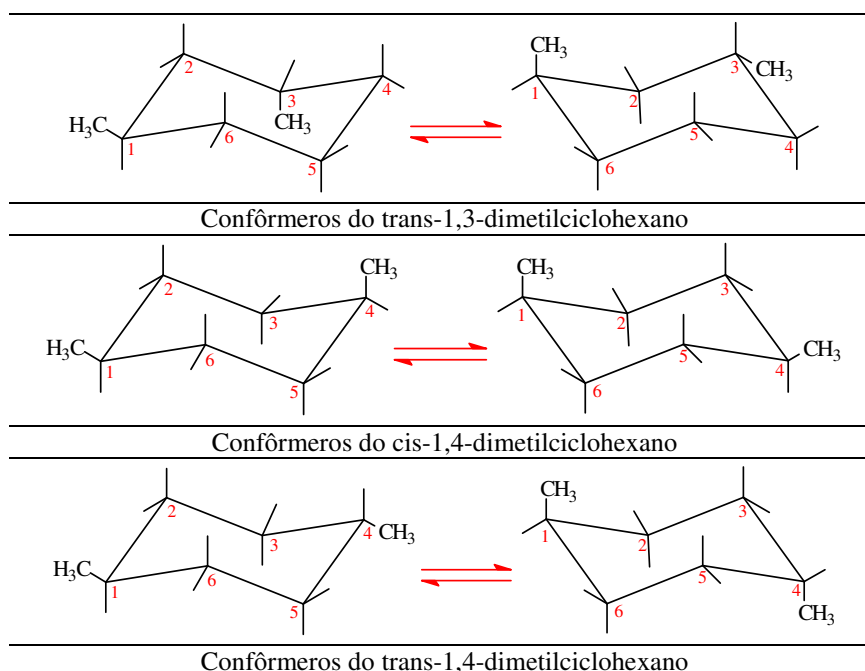


Figura V.3. Confôrmers do Dimetilciclohexano





O anel de seis membros é o mais comum na natureza devido a oferecer, em algumas conformações, praticamente nenhuma tensão nas ligações do anel, enquanto que outros anéis já apresentam tensão interna, desfavorecendo sua síntese. A Tabela V.3. exemplifica o fenômeno.

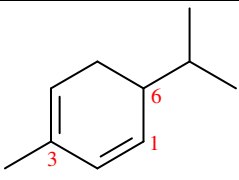
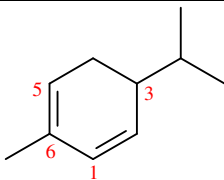
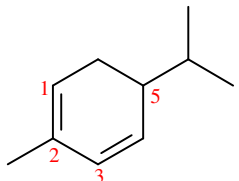
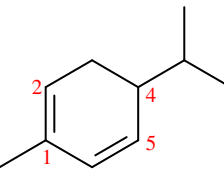
composto	tensão no anel (kJ/mol)	composto	tensão no anel (kJ/mol)
Ciclopropano	115	Ciclooctano	42
Ciclobutano	109	Ciclononano	54
Ciclopentano	27	Ciclododecano	50
Ciclohexano	0	Ciclopentadecano	6
cicloheptano	27		

Compostos cíclicos insaturados

Muitas substâncias naturais apresentam cadeia cíclica insaturada. Geralmente, a nomenclatura desses compostos leva em consideração que a cadeia principal é o anel e que a insaturação é a função que iniciará a numeração do composto. Havendo mais de uma insaturação, deverá escolher-se a que fornecer a menor soma numérica (considerando os números que marcam as insaturações e as substituições). As estruturas abaixo fornecem exemplos de enumeração em anéis insaturados.

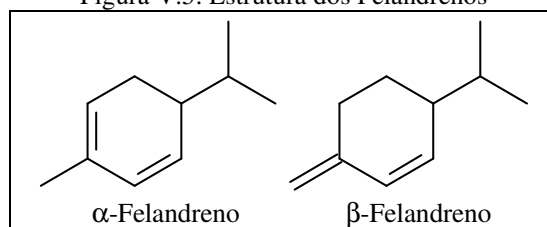
Figura V.4. Enumeração em anéis insaturados

Ciclohexeno	1,3-Ciclohexadieno	1,4-Ciclohexadieno
$1 + 4 + 6 = 11 \therefore$ incorreto	$1 + 3 + 4 = 8 \therefore$ correto	

	
$1 + 3 + 3 + 6 = 13 \therefore$ incorreto	$1 + 3 + 5 + 6 = 15 \therefore$ incorreto
	
$1 + 2 + 3 + 5 = 11 \therefore$ possivelmente é o correto	$1 + 1 + 4 + 5 = 11$

A isomeria estrutural também está presente nesses compostos. Um exemplo está nos Felandrenos. Os felandrenos α e β diferem pelo posicionamento das ligações duplas no anel. Em um deles, as ligações duplas são endo (dentro do anel) enquanto que no outro, uma delas é exo (fora do anel). Os felandrenos são extraídos do óleo de *Eucalyptus radiata* (antiga *Eucalyptus phellandra*) e também do bálsamo-do-canadá.

Figura V.5. Estrutura dos Felandrenos

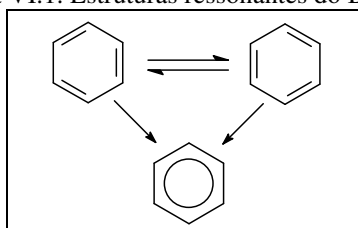


VI. COMPOSTOS AROMÁTICOS

Compostos poliinsaturados que apresentam fragrância e apresentam deslocalização dos elétrons sobre o plano da molécula. Além disso, seguem a regra que diz que compostos verdadeiramente aromáticos possuem $4n + 2$ elétrons deslocalizados ao longo do anel (n é um numero inteiro qualquer), além de serem planos.

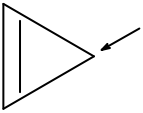
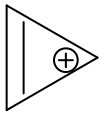



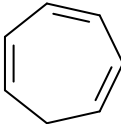
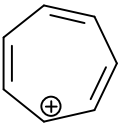
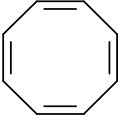
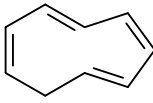
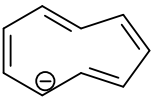
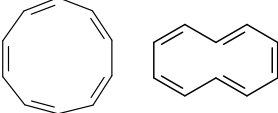
O benzeno apresenta seis elétrons sobre o plano do anel, pertencentes às ligações duplas que aparecem alternadamente. Esta disposição permite uma deslocalização dos pares de elétrons no anel que é conhecida como ressonância. Isto resulta numa figura híbrida, que resume ambas as estruturas ressonantes (Figura VI.1).

Figura VI.1. Estruturas ressonantes do Benzeno



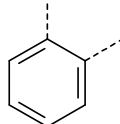
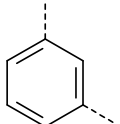
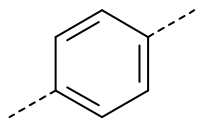
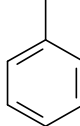
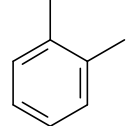
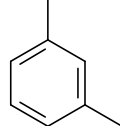
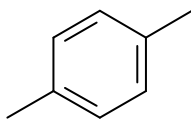
Uma das visualizações que se faz é a de dois anéis de campo eletromagnético acima e abaixo do plano do anel, que contém os elétrons deslocalizados.

Outras substâncias cíclicas insaturadas podem pertencer a classe aromática.

 <p>Aqui é um CH₂ que não participa da ressonância</p>	 <p>é aromático</p>		
<p>O ciclopropeno, apesar de obedecer à regra $4n + 2$, o grupamento CH₂ não permite deslocalização dos elétrons no anel.</p>		<p>O cátion ciclopropenila, não tendo uma ligação CH, possui trânsito livre para os elétrons da ligação dupla se deslocalizarem no anel.</p>	
 <p>não é aromático</p>	 <p>não é aromático</p>	 <p>é aromático</p>	
 <p>não é aromático</p>	 <p>é aromático</p>	 <p>não é aromático</p>	
 <p>não é aromático</p>	 <p>é aromático</p>		
		<p>Ambos os compostos são aromáticos. O da esquerda possui todas as duplas em Z enquanto que o da direita possui três em Z e duas em E.</p>	

Dos compostos aromáticos, o benzeno é de longe o mais importante, estando presente em várias classes de compostos naturais, como os fenóis, fenilpropanóides, lignanos, cumarinas, flavonóides, taninos, floroglucínóis, aminoácidos, etc. Seus derivados, caracterizam-se pela substituição diretamente no anel, substituindo um ou mais hidrogênios por grupamentos quaisquer. Dessa forma, podemos ter benzenos alquilados, nitrobenzenos, halobenzenos, aminobenzenos, etc.

Quando o anel benzênico possui mais de um substituinte, pode-se usar a numeração, partindo do grupamento mais importante (considerando que seja uma função) ou então empregando uma terminologia própria para os anéis aromáticos, que emprega a palavra *orto* quando os grupamentos são vizinhos; *meta* quando estão separados por um carbono; e *para* quando estão em posições opostas no anel.

			
Substituição em <i>orto</i>	Substituição em <i>meta</i>	Substituição em <i>para</i>	
			
Tolueno ou Metilbenzeno	1,2-Dimetilbenzeno 2-Metiltolueno, o-Metiltolueno ou o-Xileno	1,3-Dimetilbenzeno, 3-Metiltolueno, m-Metiltolueno ou m-Xileno	1,4-Dimetilbenzeno 4-Metiltolueno, p-Metiltolueno ou p-Xileno

Por vezes, grupamentos contendo anéis aromáticos são considerados ramificações de cadeias bem maiores, tomadas como cadeia principal. Nesse caso, os grupamentos aromáticos recebem uma designação característica.

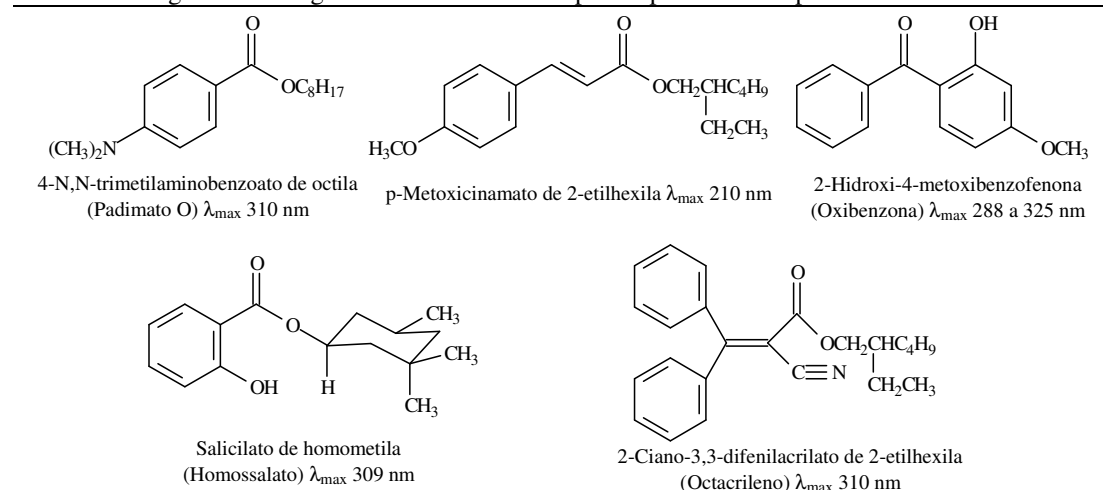
Fenila	Benzila	o-Tolila ou o-Metilfenila	m-Tolila ou m-Metilfenila
p-Tolila ou p-Metilfenila	2-Feniletila	1-Feniletila	

Muitos compostos aromáticos estão presentes em produtos comerciais como os filtros solares que protegem contra a radiação UV (no DNA o UV pode gerar dímeros mutantes). Os compostos aromáticos absorvem a radiação UV, os elétrons π e os não ligantes são promovidos a níveis energéticos mais elevados, depois esses elétrons voltam ao nível fundamental liberando a energia sob a forma de calor (IV).

No espectro da radiação ultravioleta, UV-A – entre 320 e 400 nm e UV-B – entre 280 e 320 nm, são responsáveis pelo bronzeamento e queimaduras além da maioria dos casos de câncer de pele; UV-C – entre 100 e 280 nm, as mais perigosas, são absorvidos pela camada de ozônio.

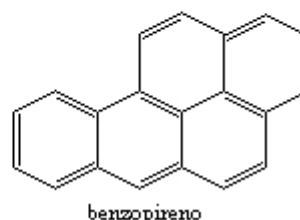
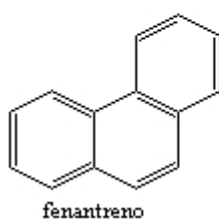
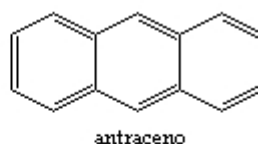
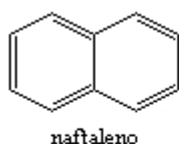
A faixa de proteção depende da estrutura. A maioria possui ácido p-aminobenzóico, ácido cinâmico (ác. 3 fenilpropionico), benzofenona e ácido salicílico (ác. o-hidroxibenzoico), como pode ser visto na Figura VI.1.

Figura VI.1. Algumas estruturas de compostos presentes em protetores solares



Aromáticos polinucleares

São compostos que apresentam anéis aromáticos fundidos uns aos outros, como nos exemplos abaixo.



A maioria são agentes cancerígenos. O benzopireno é formado pela combustão incompleta do tabaco, hulha e óleo e também está presente na carne muito grelhada sobre carvão, em peixe defumado e na poluição atmosférica.

Principais reações


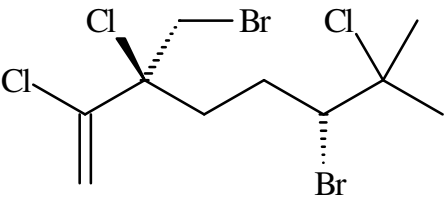

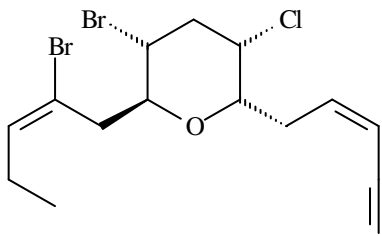

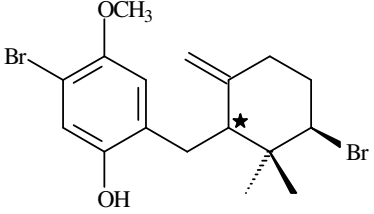
Entre as reações mais notáveis dos compostos aromáticos, podem ser citadas:

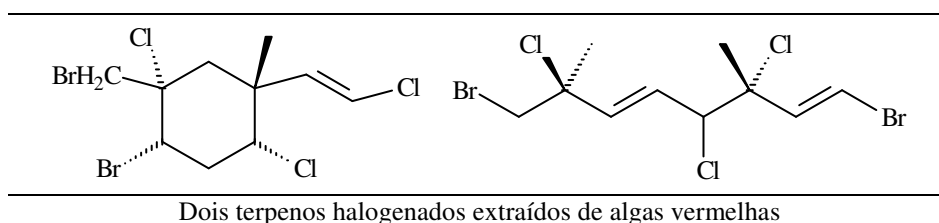
- a) Halogenação: $C_6H_6 + X_2 \rightarrow C_6H_5X + HX$
- b) Sulfonação: $C_6H_6 + HOSO_3H \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$
- c) Alquilação: $C_6H_6 + RCl \rightarrow C_6H_5R + HCl$
- d) Acilação: $C_6H_6 + RCOCl \rightarrow C_6H_5COR + HCl$

VII. COMPOSTOS HALOGENADOS

Haletos de alquila

Compostos com fórmula geral R-X onde R representa um grupamento alquila ou arila. Não são compostos comuns em espécies terrestres, mas no mar encontram-se espécies que incorporam em seu metabolismo halogênios como o cloro e o bromo (a concentração de halogênios no mar é $\approx 0,5$ M em cloretos, 1 mM em brometos e 1 μ M em iodetos). A maioria dos compostos sintetizados são mecanismos de defesa desses animais e esses compostos são promissores como agentes terapêuticos. O halomon (extraído da alga verde *Portieria hornemannii*), devido à sua citotoxicidade seletiva, está sendo estudado como agente antitumoral e também inibe a enzima DNA metiltransferase. O dactilino (extraído da lebre do mar *Aplysia dactylomela*) é inibidor do metabolismo do pentobarbital. Os enantiômeros do ciclocimopol (extraídos da alga verde *Cymopolia barbata*) apresentam efeito agonístico ou antagonístico sobre o receptor da progesterona humana, dependendo de qual enantiômero for usado.

	
<p><i>Portieria hornemannii</i></p>	<p>Halomon</p>
	
<p><i>Aplysia dactylomela</i></p>	<p>Dactilino</p>
	
<p><i>Cymopolia barbata</i></p>	<p>ciclocimopol</p>



Atualmente, são conhecidos diversos compostos naturais que possuem átomos de halogênios em sua estrutura, principalmente em compostos extraídos de organismos marinhos.

Púrpura-tíria, extraída dos caramujos <i>Haustellum brandaris</i> e <i>Hexaplex trunculus</i>	Convalutamina-F, extraída do briozóario <i>Amathia convoluta</i>
S-Tiroxina, um hormônio da tireóide	Haterumalídeo, um macrolídeo halogenado, extraído da esponja do gênero <i>Ircinia</i>

É de se esperar que os organismos incorporem, em seu metabolismo, os elementos presentes em sua biosfera, daí a alta incidência de compostos halogenados nos organismos marinhos.

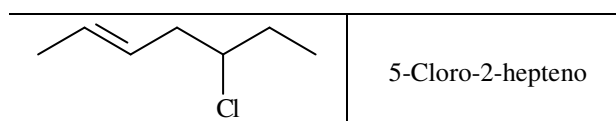
Sua utilidade geralmente está associada à defesa e à cor (mimetismo), seja tornando o seu produtor venenoso ou com um gosto ruim ou permitindo, junto com outras substâncias, que o organismo altere sua cor para confundi-lo com o ambiente. Farmacologicamente, esses compostos são estudados para verificar sua ação como antibióticos, anticancerígenos, antivirais, enfim, como remédios em potencial, geralmente com maior poder de ação que os já existentes.

A nomenclatura desses compostos é simples. Quando o halogênio é a principal função, emprega-se a palavra halogeneto de ... (cloreto de etila, brometo de vinila, etc.). No caso de serem um entre várias funções presentes, emprega-se a numeração de posição como no caso do Halomon, cujo nome oficial é: (3S,6R)-6-Bromo-3-(bromometil)-2,3,7-tricloro-7-metil-1-octeno.

Haletos de alquênica

Não menos importantes, os halogenetos de compostos insaturados (vide a Púrpura-tíria) estão amplamente espalhados na natureza e, industrialmente, temos um dos plásticos mais produzidos no mundo, proveniente do cloreto de vinila, que é o PVC.

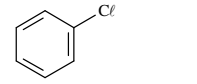
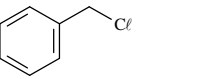
Sua nomenclatura, como no caso do Halomon, parte do princípio que a insaturação comanda como função, portanto, parte dela a numeração para posicionamento dos grupos. A nomenclatura segue a dos alcenos com os halogênios indicados por seu número na cadeia principal.



Haleto de arila

A Convalutamina é um exemplo de um haleto de arila natural. A presença desses compostos está cada vez maior, na medida em que as técnicas de análise se aprimoram e o homem vai cada vez mais fundo nos oceanos e com maior assiduidade.

Geralmente, a nomenclatura desses compostos segue a dos hidrocarbonetos aromáticos com a numeração no anel para posicionar os grupamentos substituintes.

	Clorobenzeno ou Cloreto de fenila
	Clorometilbenzeno ou Cloreto de benzila

VIII – ISOMERIA

Isomeria é o nome dado ao fenômeno que envolve substâncias com a mesma fórmula mínima porém, devido a diferenças estruturais, apresentam diferentes propriedades físicas e químicas. São conhecidos os seguintes tipos de isomeria:

a – isomeria conformacional – que envolve diferentes conformações da molécula levando em conta o giro livre entre as ligações carbono-carbono e o posicionamento aleatório de cada grupamento dentro da sequência da cadeia.

b – isomeria estrutural (envolve a isomeria de cadeia e a de posição) – onde compostos lineares, ramificados ou cíclicos apresentam a mesma fórmula mínima.

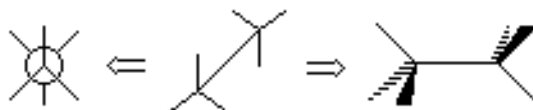
c – isomeria configuracional (ou geométrica) – está relacionada a compostos que, devido a um impedimento rotacional entre uma ligação carbono-carbono, exibem diferentes estruturas devido ao diferente posicionamento dos substituintes nesses átomos de carbono.

d – isomeria funcional – exibem-na os compostos que, possuindo a mesma fórmula mínima, pertencem a funções químicas diferentes.

e – isomeria ótica (ou espacial) – os compostos que exibem esse tipo de isomeria possuem ao menos um átomo de carbono com quatro substituintes diferentes, de modo que a mudança no posicionamento dos substituintes pode gerar estruturas diferentes.

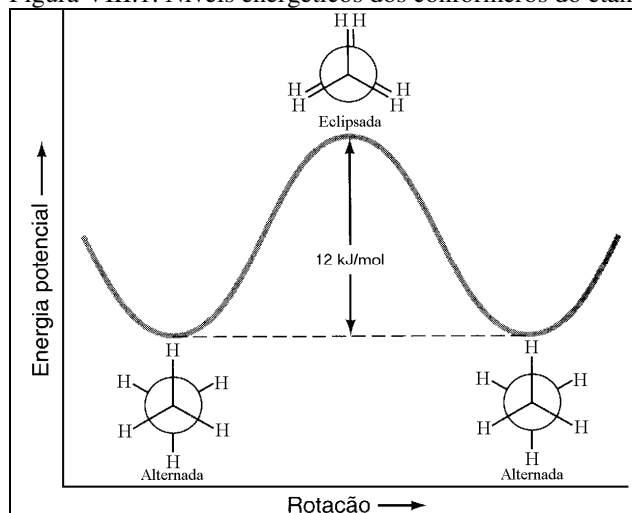
Isomeria conformacional

Fenômeno associado ao giro livre que os átomos de carbono possuem ao longo das ligações simples que os unem. Para estudar-se as conformações que uma molécula pode assumir, deve-se ter uma visão espacial dela. No caso do etano, a estrutura pode ser vista como no caso abaixo.



O giro que cada CH₃ possui em relação ao outro, gera um sem número de conformações para uma mesma molécula que, em termos de níveis de energia, pode ser ilustrada na Figura VIII.1.

Figura VIII.1. Níveis energéticos dos confôrmeros do etano



Exemplificando para o n-Butano, os máximos e mínimos relativos aos níveis energéticos das conformações nos fornecem sete estruturas, como pode ser visto na Figura VIII.2. Estas conformações vão se tornando mais complexas e variadas na medida em que o número de átomos de carbono na cadeia aumenta. Um caso já visto é o do Ciclohexano.

Moléculas pequenas não costumam ser influenciadas pela conformação de suas cadeias, mas, no caso de moléculas gigantes, como os polímeros, onde é possível encontrar-se mais de 10.000 átomos de carbono na cadeia principal, a forma que a molécula assume pode afetar grandemente suas propriedades físicas, como a transparência, cristalinidade e mecânicas como as resistências ao impacto e à tração.

Na Figura VIII.3 estão representados os dois extremos conformacionais de uma cadeia de polietileno. A completamente estendida (linear) e a completamente enovelada. Entre elas, um sem número de conformações são possíveis, passando por estruturas tipo bastão, elipsóide prolato (tipo charuto), elipsóide oblato (tipo lentilha), oval, esfera, etc, como pode ser visto na Figura VIII.4.

Figura VIII.2. Níveis energéticos dos confôrmeros do n-Butano

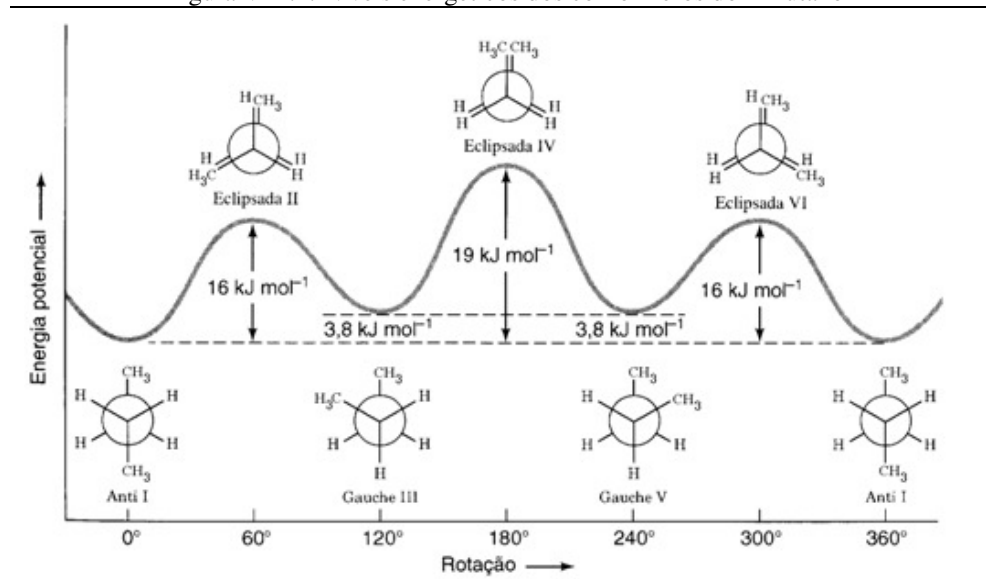
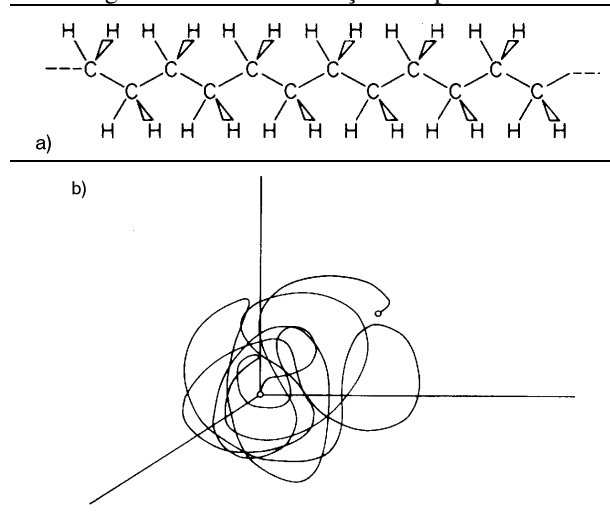


Figura VIII.3. Conformações do polietileno



Isomeria estrutural

Situação já vista, onde substâncias diferentes, possuindo a mesma função química, apresentam a mesma fórmula mínima. Pode ser exemplificado com o n-Butano e o Metilpropano (isomeria de cadeia), que possuem a fórmula C₄H₁₀, ou entre o 2-Metilpentano e 3-Metilpentano (isomeria de posição), que se diferenciam pela posição do grupamento metila na molécula. No caso, o posicionamento deferente pode ser também de um grupamento funcional (1-Butanol e 2-Butanol) ou de uma ligação dupla (1-Buteno e 2-Buteno).

Isomeria funcional

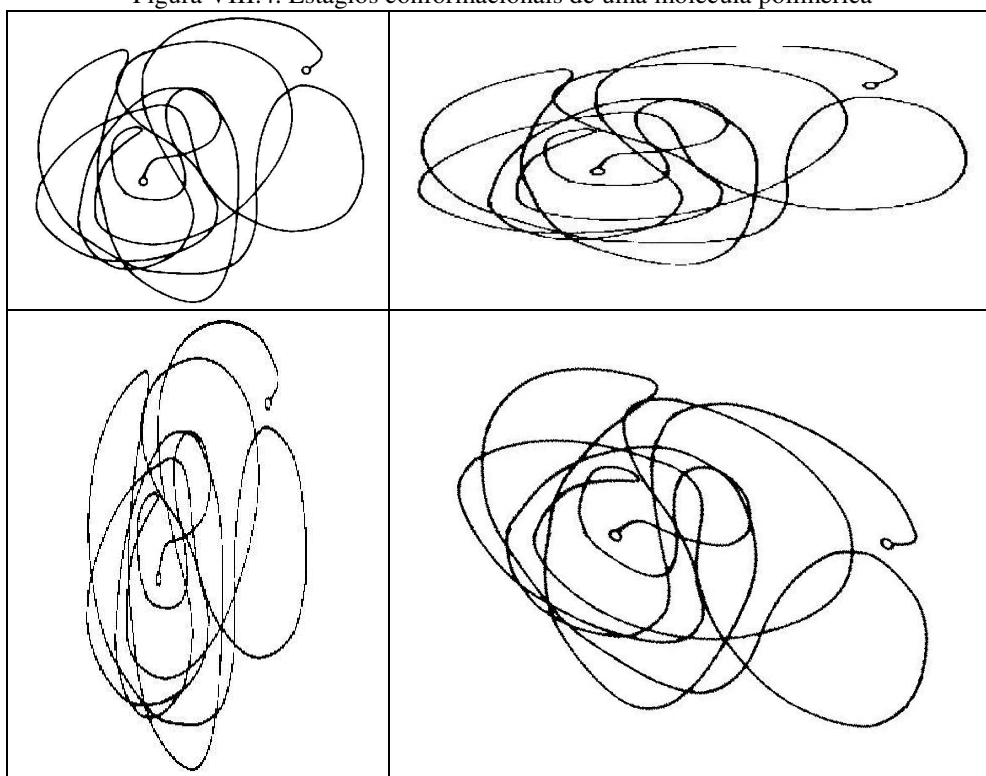
Caso onde substâncias apresentam a mesma fórmula mínima, porém pertencem a diferentes funções químicas. Como exemplo podemos citar os compostos com fórmula C_3H_6 Propeno (um alceno) e o Ciclopropano (um cicloalcano) ou o etanol (CH_3CH_2OH) e o éter metílico (CH_3OCH_3). Outros casos serão vistos mais adiante.

Isomeria espacial (estereoisomeria)

Isomeria configuracional (geométrica)

Esse caso envolve o posicionamento de grupos ligados a átomos de carbono que não possuem giro livre entre si, como é o caso de ligações duplas e anéis, que restringem a rotação. Tal é o caso de isômeros cis-trans ou Z-E.

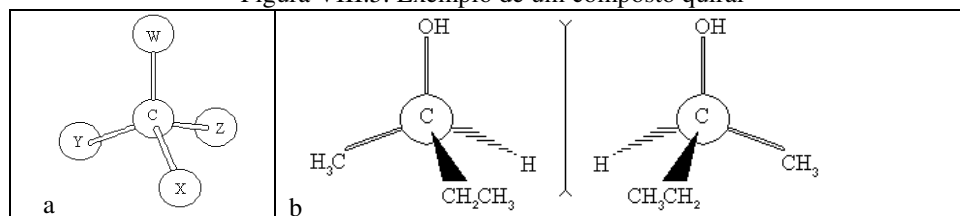
Figura VIII.4. Estágios conformacionais de uma molécula polimérica



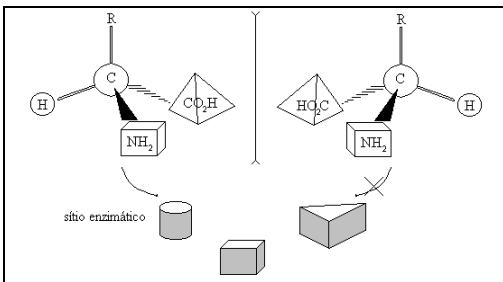
Isomeria ótica

A isomeria ótica depende essencialmente da presença de um átomo de carbono com quatro substituintes diferentes (Figura VIII.5a). Este tipo de átomo de carbono é chamado de carbono *assimétrico* ou *quiral*.

Figura VIII.5. Exemplo de um composto quiral



Essa qualidade faz com que a mudança de posição entre dois grupamentos no átomo de carbono gere uma substância que é a imagem especular da anterior (Figura VIII.5b). Essa nova substância possui as mesmas propriedades físicas da anterior com exceção da atividade biológica, pois os sítios enzimáticos diferenciam essas duas substâncias. O único meio físico para diferenciá-los é através de um polarímetro, pois, cada um deles desvia o plano da luz polarizada para um lado. Por isso, são chamados também de isômeros óticos.

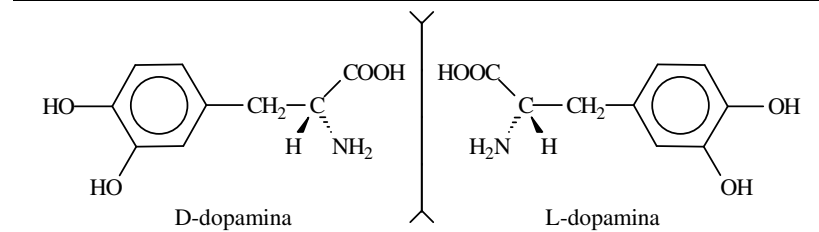


Os isômeros espaciais quando entram na categoria de imagens especulares, são chamados de *enantiômeros*. Se são isômeros geométricos, porém não são imagem um do outro, são chamados de *diastereômeros*.

São conhecidos casos na medicina onde um dos isômeros é ativo e o outro ou é inativo (caso da D-Dopamina) ou produz reações secundárias indesejáveis (como o caso da Talidomida).

Tendo em vista essa propriedade, já é possível sintetizar-se em laboratório compostos enantioméricos que atuam como fármacos, como a Dopamina (Figura VIII.6), cujo isômero D não possui atividade biológica, enquanto o L apresenta atividade contra o parkinsonismo.

Figura VIII.6. Estruturas enantiômeras da Dopamina



Natureza da luz

A luz propaga-se em feixes de onda perpendiculares entre si (direção do campo elétrico e do campo magnético), como pode ser visto na Figura VIII.7. Ao passar-se um feixe de luz por um polarímetro contendo um prisma especial (prisma de Nicol), uma das componentes desaparece, criando-se a *luz polarizada*. Ao passar-se esta luz por uma solução contendo uma substância opticamente ativa, haverá um desvio do plano de polarização para a direita ou para a esquerda, considerando-se o movimento dos ponteiros de um relógio (Figura VIII.8).

Figura VIII.7. Propagação da luz normal

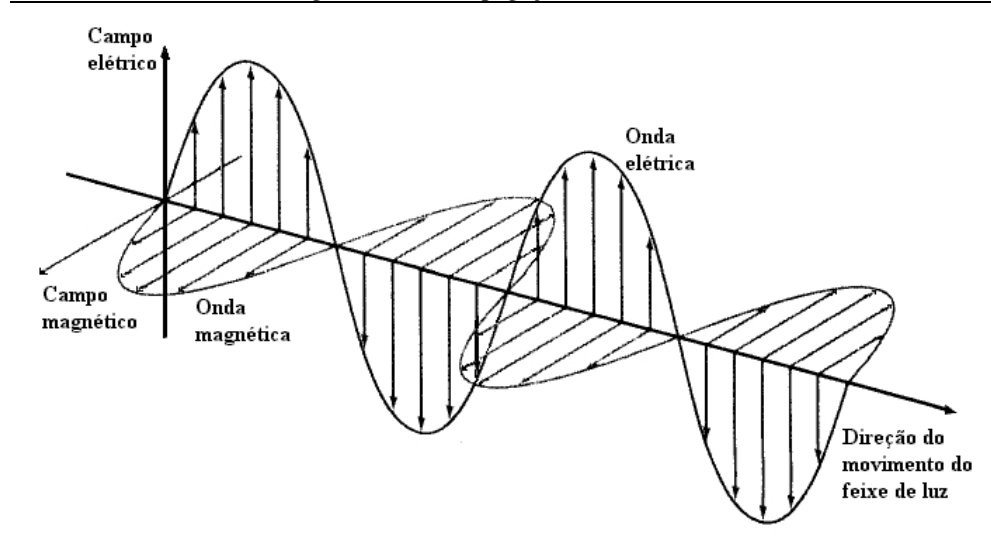
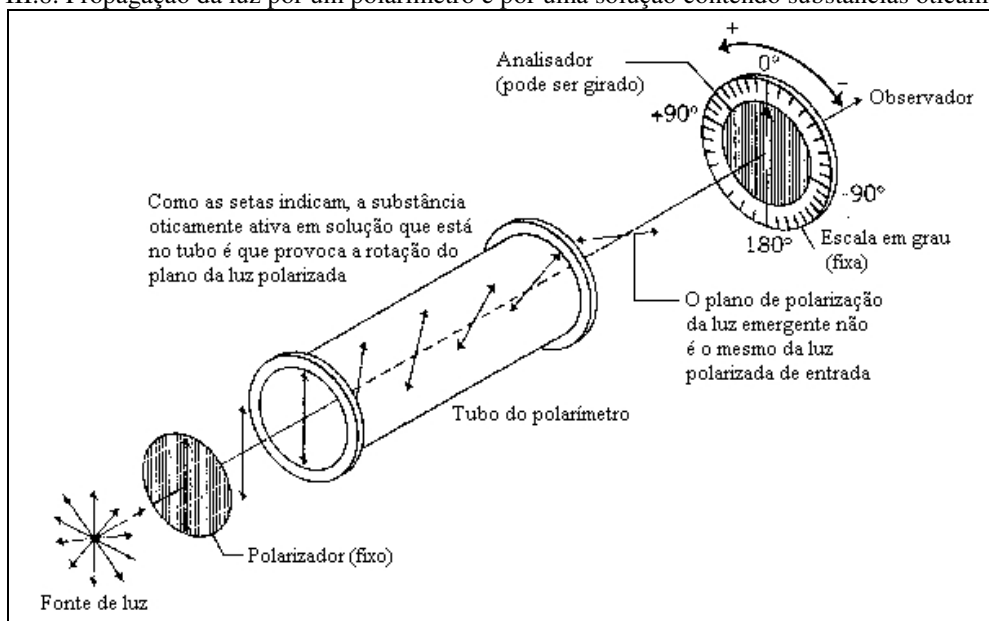
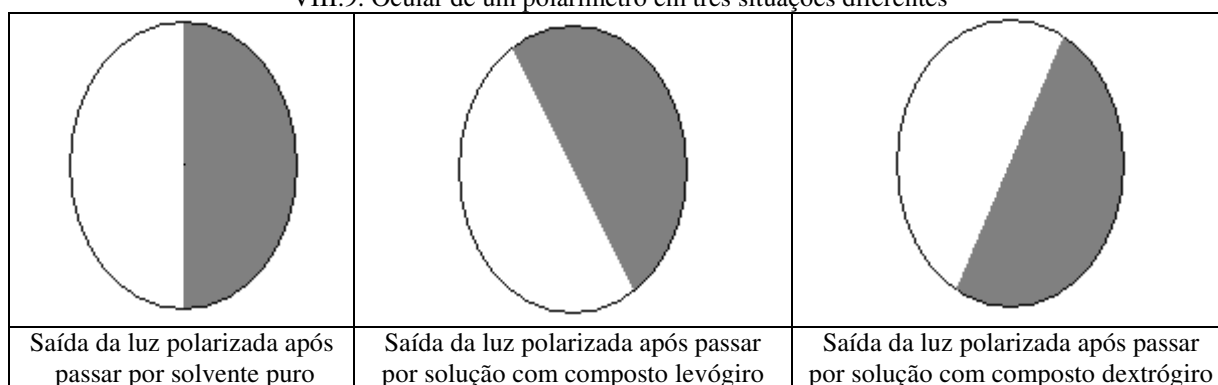


Figura VIII.8. Propagação da luz por um polarímetro e por uma solução contendo substâncias opticamente ativas



Se o plano da luz for desviado para a direita, diz-se que a substância é *dextrógira* (+), caso contrário será *levógira* (-). A Figura VIII.9 ilustra o que se observa na ocular de um polarímetro após a luz polarizada passar através de uma solução contendo alguma substância quiral.

VIII.9. Ocular de um polarímetro em três situações diferentes



Mede-se o ângulo de rotação α no polarímetro e a rotação específica $[\alpha]$ é obtida através da equação:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

onde c é a concentração da solução em g/ml e l é o comprimento do tubo em dm.

Além disso, a rotação depende da temperatura e do comprimento de onda da luz empregada. Ao escrever-se $[\alpha]_D^{25} = +3,12^\circ$, significa que a rotação específica observada a 25°C com a linha D de uma lâmpada de sódio ($\lambda = 589,6 \text{ nm}$) é de 3,12 graus para a direita.

Alguns exemplos da especificidade dos compostos quirais está no fato de que a (+) glicose é metabolizada enquanto que a (-) glicose não; a (+) efedrina não age como remédio além de atrapalhar seu enantiômeros. O mecanismo do olfato muito se assemelha ao de um sítio enzimático, daí a (-) carvona possuir o odor característico da hortelã enquanto que a (+) carvona é a essência de alcaravia (cominho-romano).

Moléculas com mais de um estereocentro

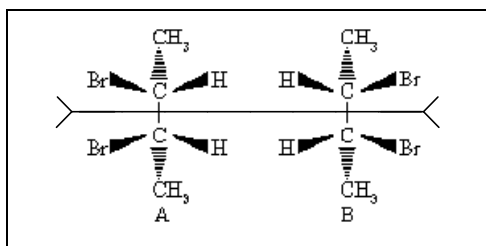
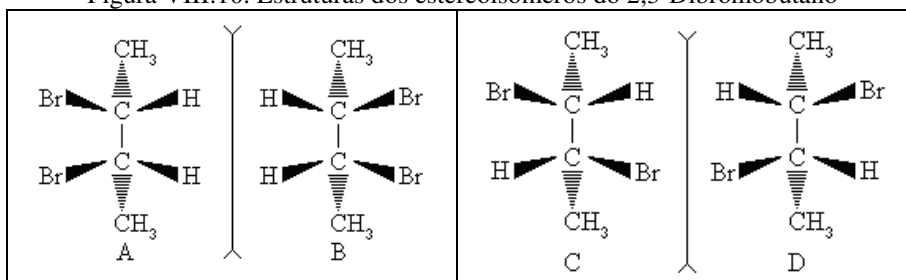
Muitos compostos biologicamente ativos possuem mais de um carbono assimétrico. O colesterol possui oito.

Para cada molécula, o número total de estereoisômeros será 2^n , onde n é o número de carbonos assimétricos. Exceção feita a compostos que tenham plano de simetria intramolecular.

Como exemplo temos o 2,3-Dibromobutano (Figura VIII.10). Observa-se que o sistema possui dois estereocentros (carbonos assimétricos). Esses carbonos assimétricos permitirão criar uma série de compostos diferentes

dependendo da posição em que os átomos de bromo estiverem na molécula. O composto possui dois pares de enantiômeros (imagens especulares um do outro) A, B e C, D. A e B têm as mesmas propriedades físicas, assim como C e D, mas A e C embora sejam estereoisômeros, não são imagens especulares um do outro, portanto, são *diastereoisômeros* e possuem diferentes propriedades físicas.

Figura VIII.10. Estruturas dos estereoisômeros do 2,3-Dibromobutano



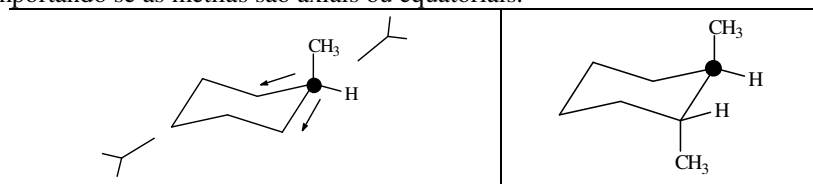
Nos dois primeiros compostos, pode-se observar que ambos permitem que seja passado um plano perpendicular ao eixo que contém a cadeia principal, o que caracteriza compostos *meso*, sem atividade ótica, embora possuam carbonos assimétricos. Os outros dois compostos (C e D), não permitem nenhum plano de simetria, o que lhes confere atividade ótica.

Resumindo temos:

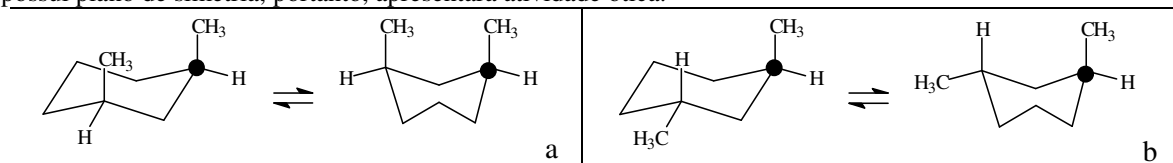
A e B, C e D	}	diferem no arranjo de seus átomos no espaço → estereoisômeros
		são imagens especulares → enantiômeros
		cada par possui as mesmas propriedades físicas
A e C, A e D, B e C, B e D	}	são estereoisômeros
		não são imagens especulares → diastereômeros
		cada par possui diferentes propriedades físicas

Estereoisômeros de compostos cíclicos

A assimetria pode estar presente em compostos cíclicos, como p.e. no 1,2-Dimetilciclohexano. O Metilciclohexano não apresenta carbono assimétrico, uma vez que a molécula apresenta um plano de simetria e dois substituintes iguais. A figura abaixo permite observar o plano de simetria no Metilciclohexano, enquanto que no composto ao lado, os quatro substituintes são diferentes, o que gera uma substância opticamente ativa com dois estereocentros, não importando se as metilas são axiais ou equatoriais.



Para o 1,3-Dimetil ciclohexano, ocorre uma singularidade. No caso do composto a (cis), embora ambos os carbonos substituídos sejam assimétricos, não importando se estejam ambos axiais ou equatoriais, a molécula sempre apresentará um plano de simetria. Isto fará com que não haja atividade ótica e o composto é chamado de *meso*. Portanto, um composto meso é aquele que possui carbono assimétrico, mas não possui atividade ótica. Já o composto b (trans), não possui plano de simetria, portanto, apresentará atividade ótica.



No caso do 1,4-Dimetilciclohexano, ambas as formas cis e trans apresentam plano de simetria, o que caracteriza um composto sem atividade ótica. A Figura VIII.11. sintetiza o fenômeno para os derivados do ciclohexano.

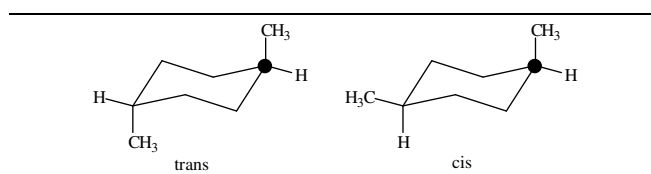
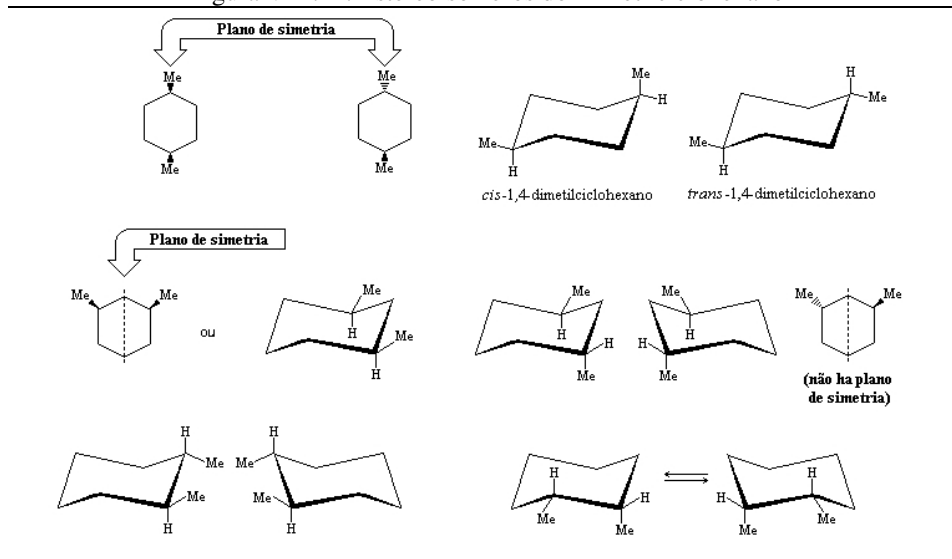


Figura VIII.11. Estereoisômeros do Dimetilciclohexano



IX – ALCOÓIS E ÉTERES (SULFETOS E TIÓIS)

Alcoóis

Alcoóis são compostos que apresentam, pelo menos, um grupamento OH na molécula. Sua nomenclatura inicialmente segue a nomenclatura dos alcanos, seguida da terminação *ol*, como p.e. etano→etanol; propano→propanol. Em casos de estruturas mais complexas, onde a nomenclatura trivial não é possível, emprega-se o posicionamento por numeração, e.g. 2,5-Dihidroxiheptano. A Tabela IX.1 exemplifica a nomenclatura para alguns alcoóis.

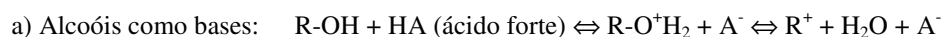
Tabela IX.1. Nomenclatura para alguns alcoóis até 5 átomos de carbono

Fórmula	IUPAC	nome sistemático	outros nomes
CH ₃ OH	Metanol	Álcool metílico	Hidroximetano, Carbinol
	Etanol	Álcool etílico	Espírito do vinho
	Propan-1-ol	n-Propanol	Álcool n-propílico
	Propan-2-ol	Isopropanol	Álcool isopropílico
	Butan-1-ol	Álcool n-butílico	
	2-Metil-1-Propanol	Álcool isobutílico	Isobutanol
	2-Butanol	Álcool sec-butílico	sec-Butanol
	2-Metil-2-propanol	Álcool terc-butílico	terc-Butanol
	Pentan-1-ol	Álcool n-pentílico	Álcool amílico
	3-Metil-1-butanol	Álcool isopentílico	

	2-Metil-1-butanol		Álcool amílico ativo
	2,2-Dimetil-1-propanol	Álcool neopentílico	Butil carbinol terciário
	2-Pentanol		Metilpropilcarbinol
	3-Pentanol		Dietilcarbinol
	3-Metil-2-butanol		Metilisopropilcarbinol
	2-Metil-2-butanol	Álcool amílico terciário	Dimetiletilcarbinol

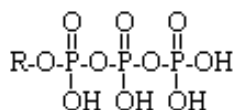
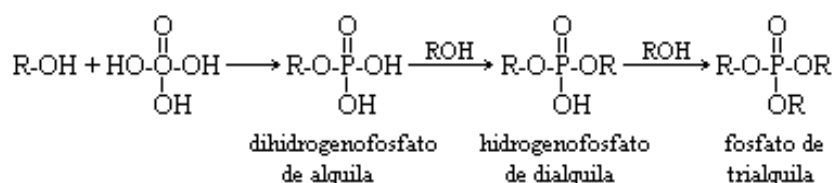
Quando o composto possui mais de uma hidroxila, estas são geralmente posicionadas por números e a terminação *ol* é precedida pelo prefixo numérico relativo à quantidade delas, e.g, triol, tetrol, etc. Dois polióis são bastante conhecidos e possuem nomes vulgares bem difundidos. Um deles é o etilenoglicol ou glicol etilênico ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) e o outro é o glicerol, ou glicerina ($\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$).

Principais reações



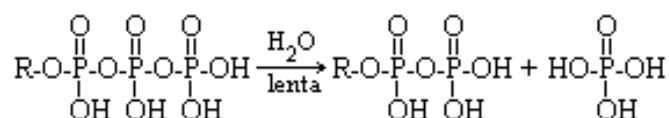
c) Esterificação:

i) Fosfatos de alquila

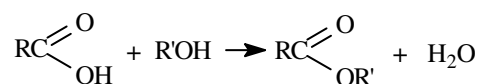


Trifosfatos perto de $\text{pH} = 7$ existem como íons -1 , o que os torna pouco suscetíveis ao ataque nucleofílico e estáveis em meio aquoso.

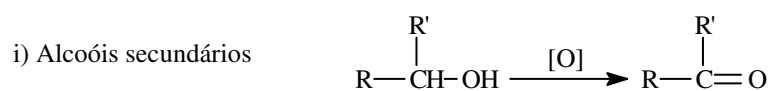
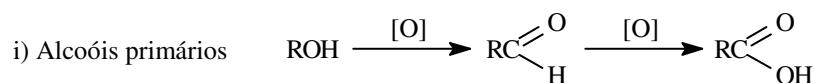
Sua hidrólise é exotérmica porém lenta, as enzimas catalisam esta hidrólise para aproveitar a energia.



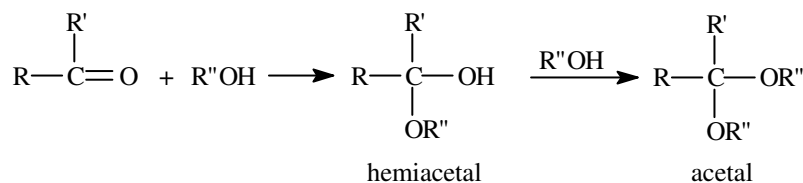
ii) com ácidos carboxílicos



d) Oxidação:



e) Formação de acetais:



Éteres

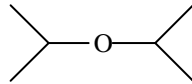
Substâncias orgânicas caracterizadas pela presença de um átomo de oxigênio ligado entre e a dois átomos de carbono. Podem ser lineares ou cíclicos.

Sua fórmula mínima pode dar origem a compostos que não são da mesma função, como p.e. os alcoóis. Tal é o caso do composto $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, que tanto pode ser o Etanol como o Éter metílico. Essa característica chama-se isomeria funcional.

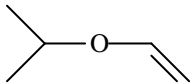
Os éteres têm solubilidade em água semelhante ao álcool de mesmo peso molecular só não possuem o mesmo ponto de ebulição por não fazerem pontes de hidrogênio.

composto	PE (°C)	solubilidade de água (% m/v)
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$	- 24,9	
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	10,8	
$\text{H}_3\text{CCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	34,6	8,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	117,7	8,3





No caso dos éteres simples, se o composto apresentar o mesmo número de átomos de carbono e a mesma estrutura de cada lado do átomo de oxigênio, a nomenclatura emprega o nome do grupamento ligado ao átomo de oxigênio.

$\text{H}_3\text{CCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	
Dietileter ou Éter etílico	Diisopropileter ou éter isopropílico

Caso o éter possua diferentes grupamentos ligados a ele, o nome irá conter a nomenclatura dos diferentes grupamentos presentes.

$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	
Metileter ou Éter metilético	Isopropilvinileter ou Éter isopropilvinílico

No caso dos éteres cíclicos, usa-se o termo óxido de..., ou oxa... seguido da nomenclatura do hidrocarboneto que compõe o restante do anel.

			
Oxaciclopropano ou óxido de etileno	2-Metiloxaciclobutano	Oxaciclopentano ou Tetrahydrofurano	1,4-Dioxaciclohexano

Em estruturas complexas, os éteres podem aparecer como grupamentos substituintes em moléculas maiores. Nesse caso, eles são tratados como grupamentos substituintes e tomam a nomenclatura do substituinte alquila seguido da palavra *oxi*.

—OCH ₃	—OC ₂ H ₅	—OCH(CH ₃) ₂
—OMe	—OEt	—O- <i>i</i> Pro
Metóxido	Etóxido	Isopropóxido

No metabolismo dos seres vivos, é comum a presença do grupamento metóxido (-OCH₃) em muitos metabólitos. O grupamento, em comparação à hidroxila, possui menor constante dielétrica. Além disso, é comum a presença de éteres cíclicos em moléculas complexas como os alcalóides tubocurarina e a cantaridina (Figura IX.2).

A formação de bicíclo com grupamentos R-O-R é muito comum nos compostos naturais. Nesses casos, em meio ao nome do composto, emprega-se o termo *epóxi* com a localização numérica de ligação do átomo de oxigênio.

Figura IX.2. Estrutura da Cantaridina

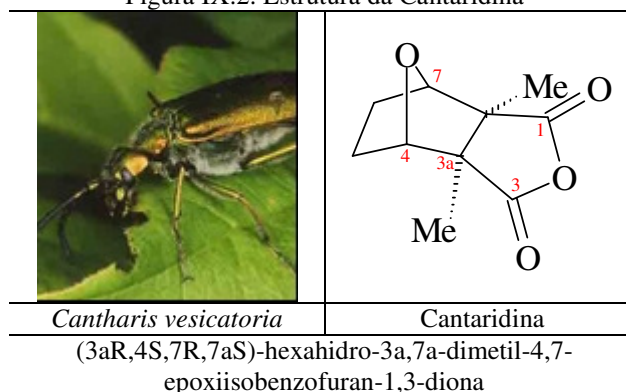
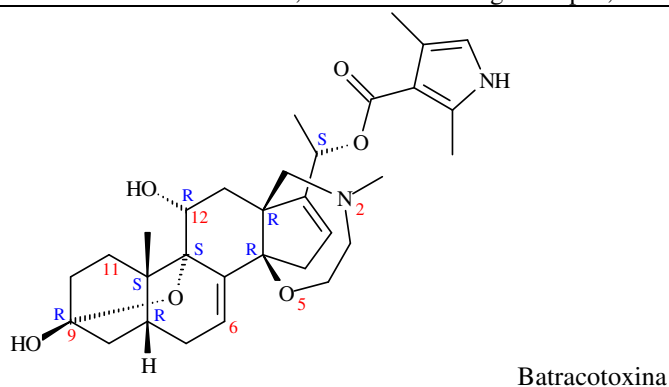


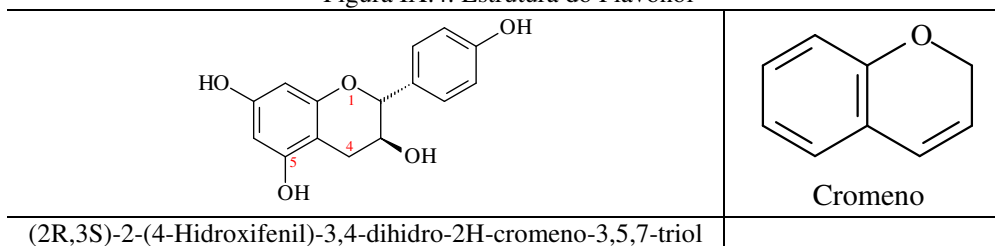
Figura IX.3. Estrutura da Batracotoxina, encontrada em alguns sapos, insetos e pássaros



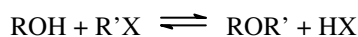
2,4-dimetil-1H-pirrólo-3-carboxilato de (1S)-1-[(5aR,7aR,9R,11aS,11bS,12R,13aR)-1,2,3,4,7a,8,9,10,11,11a,12,13-dodecahidro-9,12-dihidroxi-2,11a-dimetil-7H-9,11b-epoxi-13a,5a-propenofenantro[2,1-f][1,4]oxazepin-14-il]etila

Abaixo um exemplo de éter cíclico. A substância é um flavanol (classe dos flavonóides – Figura IX.4) e a nomenclatura foi baseada no composto parente, o Cromeno, onde, nas posições 3 e 4, não aparece a ligação dupla, ou seja, é como se ela estivesse hidrogenada, daí a designação *3,4-dihidro* para aquela posição.

Figura IX.4. Estrutura do Flavanol



As principais reações para os éteres são a síntese e a clivagem.



Compostos sulfurados

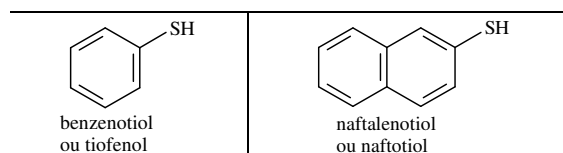
Os compostos contendo enxofre estão largamente distribuídos na natureza e em várias classes. Algumas delas estão na Tabela IX.2.

Tabela IX.2. Estrutura básica de compostos organossulfurados

R-SH	R-S-R'	ArSH	R-S-S-R'
tióis	sulfetos	tiofenóis	dissulfetos
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{R}' \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
sulfóxidos	sulfonas	tioacetonas	ácidos sulfônicos
			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
			organossulfatos

Entre os compostos sulfurados naturais, notabilizam-se o 3-Metil-1-butanotiol – presente no líquido emitido pelos gambás; o 1-Propanotiol, encontrado nas cebolas frescas; a Alicina e Aliína presentes no alho; a Cisteína, um aminoácido não essencial e o Ácido lipólico, um co-fator em oxidações biológicas (ver Figura IX.5).

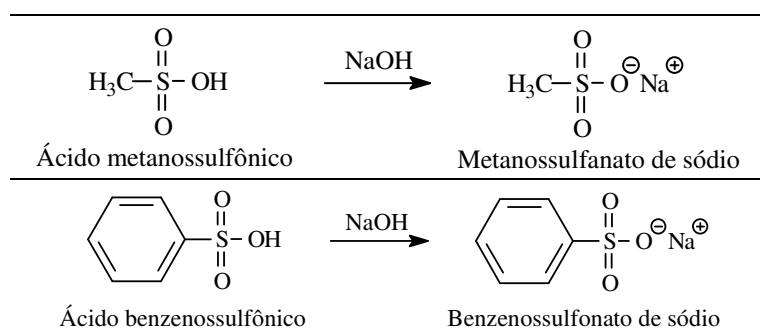
Em termos de nomenclatura, dependendo se o grupamento contendo o enxofre for o principal ou não, a regra é variada. Para os tióis, também conhecidos como mercaptanos, a nomenclatura é simples. Toma-se o nome do álcool correspondente e insere-se o termo *tio*. Como p.e., $\text{CH}_3\text{SH} \rightarrow$ metanotiol. Entre os tióis aromáticos, a regra é a mesma.



Eventualmente, pode aparecer uma nomenclatura diferente onde é empregada a palavra *mercaptano*. Nos casos citados, teríamos o Metilmercaptano e Fenilmercaptano.

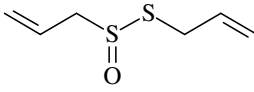
Os ácidos sulfônicos, muito empregados na fabricação de detergentes e também presentes em alguns polissacarídeos, são nomeados empregando-se inicialmente a palavra ácido, seguida do nome do grupamento orgânico ao qual está ligado o grupamento ácido e finalmente o termo *sulfônico*.

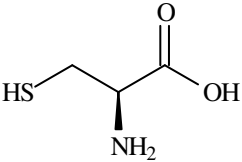
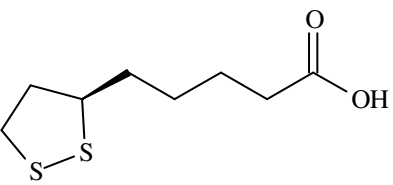
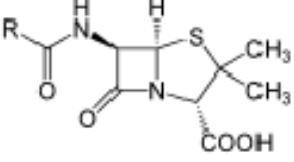
Esses ácidos, geralmente estão na forma salina (sal de sódio ou potássio) e a regra de nomenclatura é a mesma empregada para os sais inorgânicos, ou seja, *sulfônico* \rightarrow *sulfonato*.



Os sulfetos orgânicos (R-S-R), também denominados tio éteres, seguem uma regra simples. O emprego da palavra sulfeto seguida do nome dos grupamentos ligados ao átomo de enxofre. $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3 \rightarrow$ Sulfeto de dimetila; $\phi\text{-S-CH}_3 \rightarrow$ Sulfeto de fenilmetila.

Figura IX.5. Alguns compostos naturais contendo enxofre

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>3-Metil-1-butanotiol</p>	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH}$ <p>1-Propanotiol</p>	 <p>2-Propeno-1-sulfinato de S-alila</p>
Presente no líquido expelido pelos gambás	Presente em cebolas frescas	Alicina – presente no alho

 <p>Cisteína</p>		 <p>Penicilina</p>
Um aminoácido não essencial	Co-fator em oxidações biológicas	Antibiótico

X – FENÓIS E DERIVADOS

Fenóis simples

Fenóis são alcoóis aromáticos com ampla distribuição na natureza podem ser encontrados mais comumente nas classes terpênic, lignânica, floroglucínica, quinônica, alguns alcalóides além dos compostos relativos à sua própria classe. A Figura X.1 exemplifica sua distribuição entre os produtos naturais.

São compostos mais ácidos que os alcoóis, ocorrem geralmente em óleos essenciais, agentes vessicantes, hormônios, aminoácidos e tanino. Industrialmente são empregados na fabricação de corantes, antibióticos e polímeros. São empregados também em assepsia bucal (Eugenol) e em desinfetantes (creolina)

Principais reações

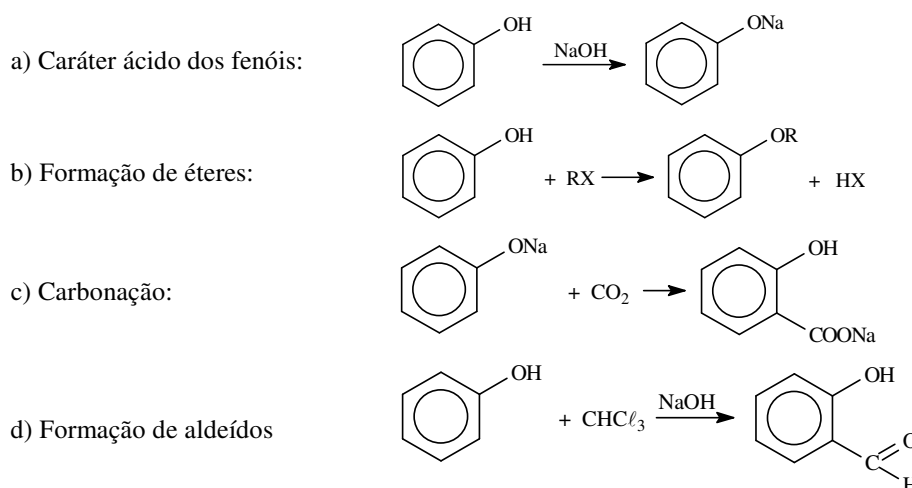
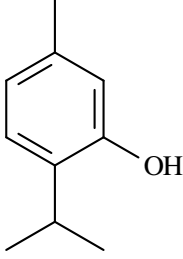
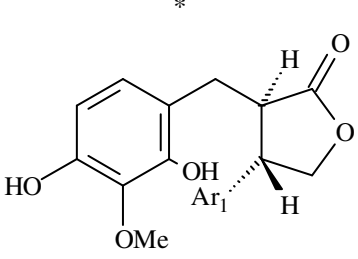
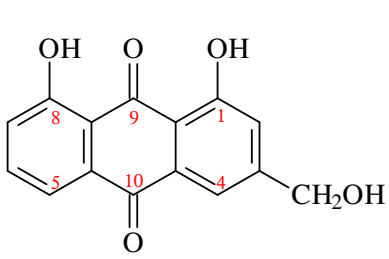
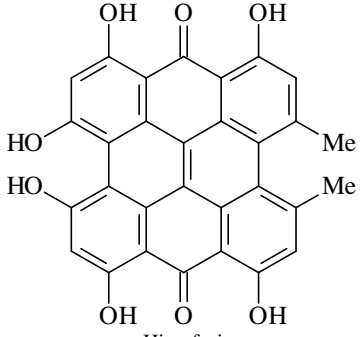
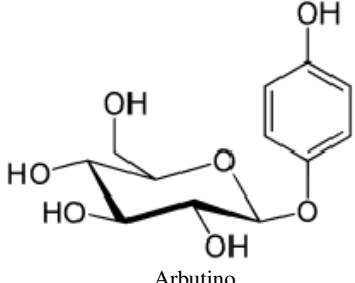
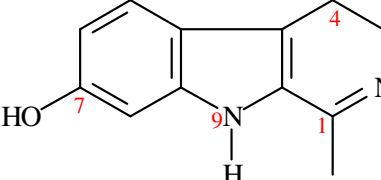


Figura X.1. Alguns fenóis de ocorrência natural

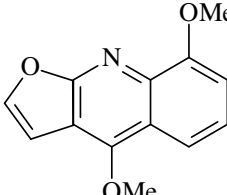
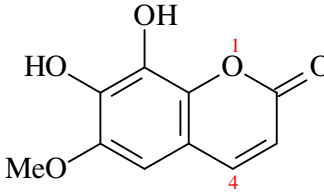
 <p>Timol</p>	 <p>Gnidifolina</p>	 <p>Aloé-emodol</p>
Um monoterpeno extraído do Tomilho	Um lignano	Uma quinona

 <p>Hiperforina</p>	 <p>Arbutino</p>	 <p>Harmalol</p>
Um floroglucinol	Derivado fenólico	Um alcalóide

* Na estrutura, Ar₁ significa 4-hidroxi-3-metoxifenil, também conhecido como Vanilil.

Fenóis polihidroxilados

Também bastante difundidos na natureza, na maioria das vezes, a hidroxila fenólica ou encontra-se na forma salina ou então metilada, principalmente entre as cumarinas.

 <p>Fagarina</p>	 <p>Fraxetina</p>
Um alcalóide	Uma cumarina

XI – ALDEIDOS E CETONAS

Esses compostos possuem em comum o grupamento *carbonila* (C=O). Ambos são provenientes da oxidação de alcoóis. Os aldeídos provêm de alcoóis primários e as cetonas de alcoóis secundários. Alcoóis terciários não produzem nenhum dos dois. Os aldeídos geralmente são intermediários metabólicos, embora estejam presentes nos óleos essenciais de muitas plantas. A Figura XI.1 apresenta a estrutura de alguns aldeídos naturais.

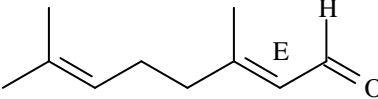
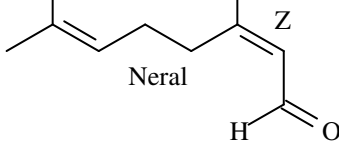
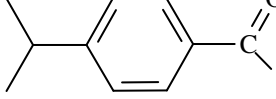
O grupamento >C=O possui momento de dipolo permanente, de modo que com massa molar semelhante, o aldeído possui ponto de ebulição intermediário entre o hidrocarboneto e o álcool correspondente.

$$PE_{\text{hidrocarboneto}} < PE_{\text{aldeído ou cetona}} < PE_{\text{álcool}}$$

$$C_4H_{10} \text{ (PE = -0,5}^\circ\text{C)} \therefore C_2H_5CHO \text{ (PE = 49}^\circ\text{C)} \therefore CH_3COCH_3 \text{ (PE = 56,1}^\circ\text{C)} \therefore C_3H_7OH \text{ (PE = 97,2}^\circ\text{C)}$$

Aldeídos costumam ser intermediários nas reações metabólicas, no entanto, em alguns casos, aparecem em óleos essenciais como é o caso do citral (usado em perfumaria – vide terpenos), do citronelal (óleo de citronela) e o cumaldeído (canela, mirra, eucalipto e cássia). O grupamento cetônico está amplamente distribuído na natureza e como exemplo podem ser citadas as cetoses, as quinonas, os floroglucínóis, as tetraciclínas os flavonóides e alguns alcalóides.

Figura XI.1. Alguns aldeídos naturais

 <p>Geranial</p>	 <p>Neral</p>	 <p>Cumaldeído</p>
---	---	---

A nomenclatura desses compostos baseia-se no emprego da terminação *al* precedida do nome do hidrocarboneto ligado ao grupamento aldeído. Essa nomenclatura é a oficial adotada primeiramente pela IUPAC embora seja aceita a que emprega o nome do parente ácido, e.g., ácido fórmico → formaldeído ou aldeído fórmico;

ácido benzóico → benzaldeído ou aldeído benzóico. Na Tabela XI.1 podem ser vistos os nomes IUPAC, sistemático e vulgar de alguns aldeídos.

Estrutura	IUPAC	Nome sistemático	Outros nomes
	Metanal	Formaldeído ou Aldeído fórmico	Formalina, formol
	Etanal	Acetaldeído ou Aldeído acético	Aldeído etílico
	Pentanal	Valeraldeído ou Aldeído valérico	Pentanaldeído
	Benzaldeído		Benzenocarbaldeído, Fenilmetanal

A terminação *al* é mais comumente empregada quando o aldeído não possui parente natural, nesse caso emprega-se o nome do hidrocarboneto seguido da terminação *al*. Possuindo parente, como foi visto no caso dos ácidos, pode-se aplicar a mesma regra para outras funções, e.g., no caso dos alcoóis, existe o Geraniol, portanto, seu aldeído correspondente será o Geranial.

As cetonas, também possuindo um grupamento carbonila, porém, não terminal, geralmente estão associadas a substâncias odoríferas, como as Iononas, conhecidas como cetonas de rosas, a Jasmona, Carvona (Cominho-romano, etc., pertencentes à classe terpênica (Figura XI.2).

Além disso, podem ser citadas as cetoses, os floroglucínóis, as flavonas, alguns macrolídeos e alcalóides.

Sua nomenclatura oficial, de acordo com a IUPAC, é feita trocando-se o sufixo *ano* do alcano parente pelo sufixo *-anona*. Para as cetonas mais importantes, ainda emprega-se a nomenclatura tradicional, como acetona e benzofenona. Para cetonas com mais de 4 átomos de carbono, a posição da carbonila é designada numericamente (Figura XI.3).

Embora não muito freqüente, o termo *oxo* é usado para designar o grupamento funcional cetônico, assim como o próprio termo *cetona* designa o grupamento funcional.

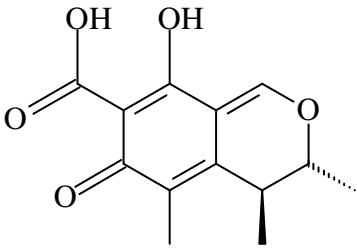
Figura XI.2. Algumas cetonas naturais

α -Ionona	β -Ionona	Jasmona	Carvona

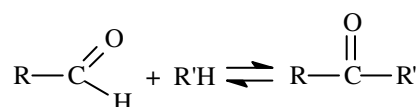
Figura XI.3. Nomenclatura para cetonas

Propanona ou Acetona	Butanona ou Metiletilcetona	Oxaloacetato	Difenilmetanona ou Benzofenona ou Difenilcetona

Com emprego do termo *oxo*, tem-se o alcalóide abaixo.

				
Nome Citrinina	CAS 518-75-2	Fórmula C ₁₃ H ₁₄ O ₅	Fonte <i>Penicillium citrinum</i>	Classe Alcalóide
IUPAC				
Ácido (3R-trans)-4,6-dihidro-8-hidroxi-3,4,5-trimetil-6-oxo-3H-2-benzopirano-7-carboxílico				

Entre as reações mais comuns temos a formação de acetais (vide alcoóis), oxidação, redução e interconversão entre aldeídos e cetonas por reação tipo Friedel Crafts.



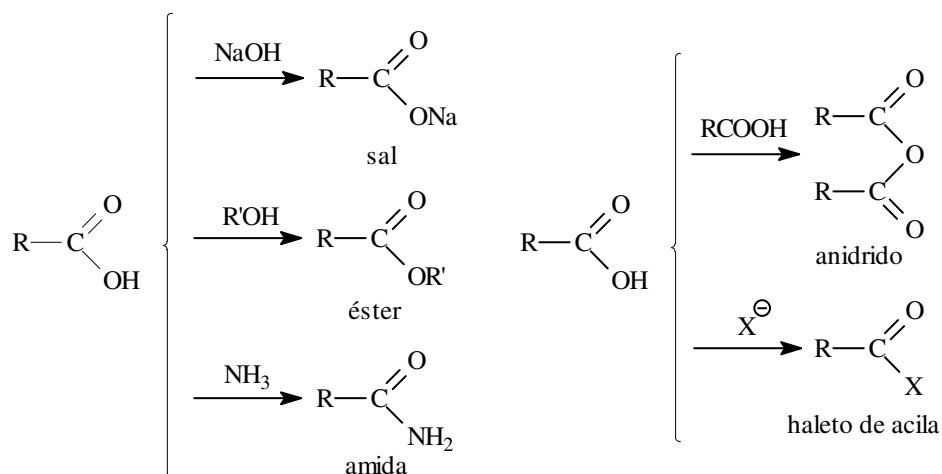
XII – ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E SEUS DERIVADOS

Ácidos monocarboxílicos saturados

Estão entre as substâncias orgânicas mais antigas conhecidas e devido a isso, sua nomenclatura, por vezes muito antiga, é adotada atualmente como nomenclatura oficial. Como exemplo, tem-se o ácido acético, descrito no século III A.C. como modificador de metais. Como sua produção derivava da fermentação do vinho, produzindo o vinagre, um líquido azedo (acetum em latim), muitos produtos feitos com o vinagre, como o *verdegris* (uma mistura de sais de cobre para pintura), recebiam a terminologia do acetum. O verdegris era chamado de *acetum cupricum*. No século XV era sabido que as formigas exalavam vapores ácidos e o composto principal, foi extraído de formigas vermelhas no século XVII, tomando o nome da espécie da qual foi separado (*Formica rufibarbis*). O ácido butírico identificado no século XIX. O ácido nonanóico, também conhecido como pelargônico, e encontrado em plantas do gênero pelargônio, da família *Geraniaceae*. Como a maioria dos ácidos carboxílicos é de ocorrência natural, seu nome costuma estar invariavelmente associado à sua fonte.

A nomenclatura oficial para eles emprega inicialmente a palavra *ácido*, seguido do nome do *alcano parente* com a terminação *óico*, embora a nomenclatura mais antiga, baseada nas fontes, seja também aceita e muito mais adotada. A Tabela XII.1 apresenta os principais ácidos carboxílicos até 20 átomos de carbono.

Seus derivados geralmente provêm de reações da hidroxila ácida com outras substâncias, como pode ser visto no esquema a seguir.



Além das possíveis reações com a hidroxila ácida, ainda é possível obter-se derivados ácidos por reações na cadeia principal do composto obtendo-se, por exemplo, hidroxiaácidos, cetoácidos, haloácidos, di-, tri-... poliaácidos.

Tabela XII.1. Ácidos carboxílicos lineares saturados

ácido	nome IUPAC	nome vulgar	origem	PF (°C)
HCOOH	metanóico	fórmico	fórmica - formiga	8
2C	etanóico	acético	acetum - vinagre	16,6
3C	propanóico	propiónico		- 21
4C	butanóico	butírico	butyrum - manteiga	- 6
5C	pentanóico	valérico	<i>Valeriana officinalis</i> – erva perene	- 34
6C	hexanóico	capróico	caper – cabra	- 3
8C	octanóico	caprílico	caper – cabra; óleo de coco	16
10C	decanóico	cáprico	caper – cabra; óleo de dendê	31
12C	dodecanóico	láurico	laurum – louro	44
14C	tetradecanóico	mirístico	Miristacéa – noz moscada; óleo de gerânio e de coco	59
16C	hexadecanóico	palmítico	palmitina – éster palmítico do glicerol	63
18C	octadecanóico	esteárico	do grego stear – sebo	70
20C	icosanóico	araquídico	óleos de linhaça e amendoim	77

Ácidos monocarboxílicos insaturados

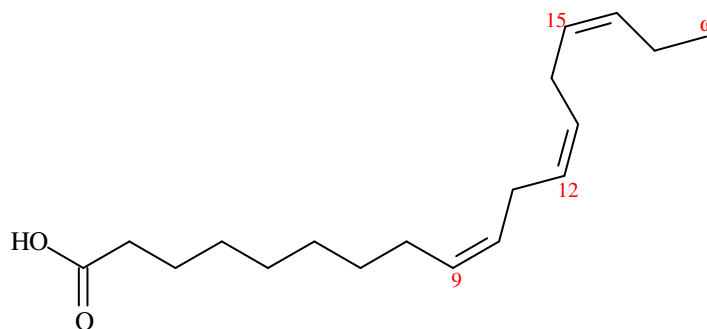
A presença de insaturações, como nos alcenos, produz uma queda nos pontos de fusão e ebulição desses compostos. Além disso, uma particularidade deve ser observada, a de que não são sintetizados, metabolicamente, insaturações *trans* nos ácidos carboxílicos, uma vez que o composto com configuração *trans* (ou **E**) possui uma tendência maior a cristalizar-se, comparativamente ao composto *cis*. Ácidos graxos com insaturações *trans*, presentes em óleos e gorduras, tendem a aumentar a taxa de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e diminuem as de alta densidade (HDL). O LDL auxilia a formação de depósitos de colesterol nas paredes arteriais. As gorduras saturadas aumentam os níveis de LDL.

Na Tabela XII.2. podem ser vistos alguns ácidos lineares insaturados.

Tabela XII.2. Ácidos lineares insaturados

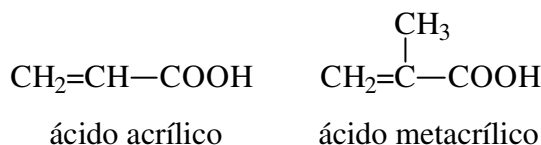
ácido	nome IUPAC	nome vulgar	origem	PF (°C)
9cis; 16C	hexadecenóico	palmitoléico		32
9cis; 18C	octadecenóico	oléico	azeitona (oliva)	16
9,12cis; 18C	octadecadienóico	linoléico	óleo de linhaça (das sementes do linho)	- 5
9,12,15cis; 18C	octadecatrienóico	linolênico	“ “	- 11
5,8,11,14cis; 20C	icosatetradienóico	araquidônico	tecido animal e óleos de linhaça e amendoim	

Uma curiosidade referente ao que se vê atualmente na mídia, com relação a alimentos que reduzem o nível dos depósitos de colesterol nas artérias, está nos chamados alimentos com ω -3 e ω -6 que, na verdade, são ácidos graxos com ω -3 ou ω -6, ou seja, possuem uma ligação dupla no terceiro ou no sexto carbono a partir da extremidade oposta à carboxila. Um exemplo pode ser dado com o ácido linolênico.



Como mostrado na estrutura, a partir do último átomo de carbono (ω), existe uma ligação dupla no 3º (ω -3), 6º (ω -6) e 9º (ω -9) carbonos a partir do ω .

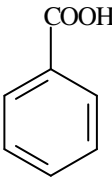
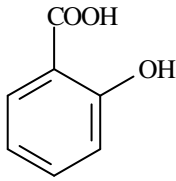
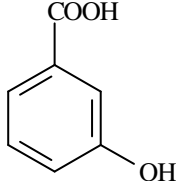
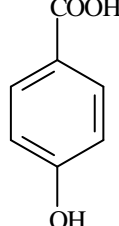
Nesta subclasse, ainda destacam-se os ácidos acrílico, metacrílico e araquidônico (Tabela XII.2). Os dois primeiros estão envolvidos na produção de tintas e vernizes acrílicos e na produção de poli(metacrilato de metila), também conhecido como *acrílico*, do qual se produzem as fibras óticas. O ácido araquidônico está envolvido na síntese de vários lipídios, como as prostaglandinas, prostaciclina, leucotrienos e tromboxanos.



Ácidos monocarboxílicos aromáticos

O principal composto da família é o *ácido benzóico*, extraído originariamente da casca de árvores do gênero *Styrax* (benjoeiro), que produzem uma substância chamada de goma benzina ou resina styrax. Entre suas aplicações estão a de plastificantes para indústria de plásticos, estabilizantes na indústria alimentícia e está presente na pomada de Whitfield, usada no tratamento de dermatofitoses plantares crônicas, com hiperpigmentação. Destaca-se também o ácido salicílico (ác. *o*-hidroxibenzoico), derivado da Salicina, um β-glicosídeo presente em plantas do gênero *Salix* (salgueiro) que possui ação analgésica e antipirética. O ácido salicílico é um fitormônio fenólico e entre os produtos comercializados que o possuem, destacam-se a pomada de Whitfield e a Aspirina.

Os outros isômeros do ácido salicílico, ou seja, o ácido *m*-hidroxibenzoico (3-hidroxibenzoico) e o *p*-hidroxibenzoico (4-hidroxibenzoico), possuem ocorrência natural. O primeiro ocorre no *Castóreo*, uma secreção oleosa glandular do castor, que esse animal usa para se impermeabilizar. Tem emprego na medicina, perfumaria e indústria de alimentos. O outro isômero possui várias fontes, entre elas as raízes da *Picea abis* (Abeto-falso), está presente na estrutura da Violadelfin, uma antocianina encontrada em flores azul-púrpura da *Aconitum chinense* e flores azuis da *Delphinium hybridum* e plantas do gênero *Campanula* e também é produzido pela bactéria *Cryptanaerobacter phenolicus*. Pode ainda ser encontrado no coco-da-bahia, no vinho e no extrato de baunilha. O composto é base para preparação de estabilizantes em cosméticos e soluções oftálmicas.

			
ácido benzóico	ác. <i>o</i> -hidroxibenzoico	ác. <i>m</i> -hidrozibenzoico	ác. <i>p</i> -hidroxibenzoico

Ácidos dicarboxílicos

São compostos orgânicos que possuem duas carboxilas na molécula. Sua fórmula geral é HOOC-R-COOH, onde R pode ser um hidrocarboneto linear, ramificado, cíclico ou aromático. A Tabela XII.3. apresenta os principais ácidos dicarboxílicos com sua nomenclatura e ocorrência, assim como os insaturados mais comuns.

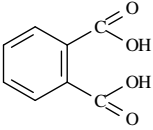
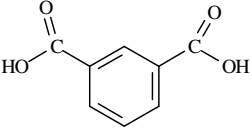
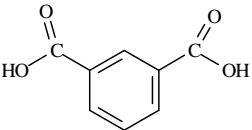
Tabela XII.3. Ácidos dicarboxílicos

ácido	nome IUPAC	nome vulgar	origem	PF (°C)
2C	etanodióico	oxálico	azedinha (<i>Oxalis acetosella</i>), planta hortaliça de gosto ácido – sal de azedas; ruibarbo	189 dec.
3C	propanodióico	malônico	beterraba-sacarina	136
4C	butanodióico	succínico	succinum – âmbar amarelo	187
5C	pentanodióico	glutárico		98
6C	hexanodióico	adípico	adipis – gordura	153
7C	heptanodióico	pimélico	oxidação do óleo de mamona	103-105
8C	octanodióico	subérico	obtido da Suberina, presente na cortiça (<i>Quercus súber</i>)	141-144
9C	nonanodióico	azeláico	centeio, cevada e trigo	109-111
10C	decanodióico	sebácico	óleo de mamona	131-134,5
cis; 4C	<i>cis</i> -butanodióico	maleico		130,5
trans; 4C	<i>trans</i> -butanodióico	fumárico	Fumarias (<i>Fumaria officinalis</i>), Boletos (<i>Boletus fomentarius</i> var. <i>pseudo-igniarius</i>), liquens e Musgo-da-islândia (<i>Cetraria islandica</i>).	302

Uma regra mnemônica simples para lembrar a nomenclatura dos seis primeiros ácidos dicarboxílicos é: “**O**h **m**y, **s**uch **g**reat **a**pple **p**ie” (oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico). Na sequência “**S**weet **a**s **s**ugar” (subérico, azeláico e sebáico).

Ácidos dicarboxílicos também estão presentes entre os aromáticos, como pode ser visto na Tabela XII.4.

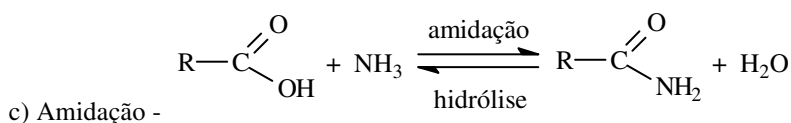
Tabela XII.4. Ácidos carboxílicos aromáticos

Ácido	Nome IUPAC	Nome vulgar	Estrutura	PF (°C)
8C	benzeno-1,2-dicarboxílico <i>o</i> -Ftálico	Ftálico		191-230
8C	Benzeno-1,3-dicarboxílico <i>m</i> -Ftálico	Isoftálico		341-343
8C	Benzeno-1,4-dicarboxílico <i>p</i> -Ftálico	Tereftálico		300 (em tubo fechado)

Principais reações

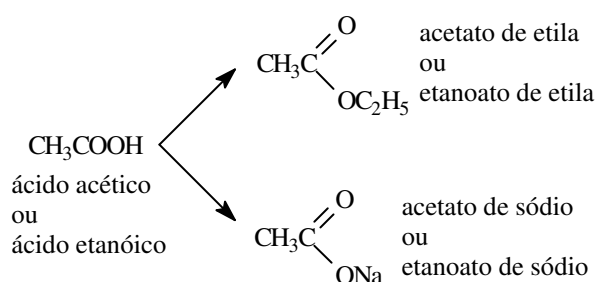
a) Formação de sais – $\text{RCOOH} + \text{XOH} \rightarrow \text{RCOOX} + \text{H}_2\text{O}$ (onde X pode ser qualquer metal ou NH_4^+)

b) Esterificação – $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$



Ésteres e sais

São compostos originados da substituição do hidrogênio ácido por um cátion metálico (sais) ou por um grupamento alquila (éster). A nomenclatura para ambos é a mesma ficando, o composto ácido com a terminação *ato*.



Os sais de ácidos carboxílicos geralmente possuem solubilidade maior em água do que o ácido e muitos encontram aplicações na indústria alimentícia, como pode ser visto na Tabela XII.5.

Tabela XII.5. Aplicações industriais de sais de ácidos carboxílicos

composto	sal	aplicação
ácido benzóico	benzoato de sódio	conservante para pães (inibe leveduras e bactérias)
ácido cítrico	citrato de sódio	anticoagulante
ácido acético	acetato de sódio	conservante de alimentos
ácido salicílico	salicilato de sódio	antipirético e analgésico

Na natureza, os ácidos carboxílicos de cadeia longa, também conhecidos como ácidos graxos, geralmente estão na forma esterificada, seja com o glicerol (glicerina), formando os triacilgliceróis (triglicerídeos) ou gorduras e óleos ou com alcoóis de alta massa molar (Álcool cerílico, Linalol, etc) formando as ceras. A Tabela XII.6. apresenta a composição dos principais óleos e gorduras encontrados no mercado.

Observa-se que, com exceção dos óleos encontrados em animais marinhos, nos animais terrestres, a grande maioria dos ácidos carboxílicos são saturados e esse material é conhecido como gordura saturada. São as gorduras geralmente sólidas à temperatura ambiente, contrariamente às gorduras vegetais, que apresentam, em sua constituição, uma grande porcentagem de ácidos graxos insaturados. Essas gorduras insaturadas, são líquidas à temperatura ambiente e por isso, são conhecidas como óleos.

Tabela XII.6. Composição média em ácidos graxos das gorduras e óleos mais comuns

gordura ou óleo	ácidos graxos na composição média (% molar)											
	saturados								insaturados			
	4C	6C	8C	10C	12C	14C	16C	18C	16C	18C	di 18C	tri 18C
Gorduras animais												
manteiga	3-4	1-2	0-1	2-3	2-5	8-15	25-29	9-12	4-6	18-33	2-4	
toucinho						1-2	25-30	12-18	4-6	48-60	6-12	0-1
sebo de boi						2-5	24-34	15-30		35-45	1-3	0-1
Óleos vegetais												
oliva						0-1	5-15	1-4		67-84	8-12	
linhaça						0-2	5-9	4-7		9-29	8-29	45-67
amendoim							7-12	2-6		30-60	20-38	
milho						1-2	7-11	3-4	1-2	25-35	50-60	
algodão						1-2	18-25	1-2	1-3	17-38	45-55	
soja						1-2	6-10	2-4		20-30	50-58	5-10
linhaça							4-7	2-4		14-30	14-25	45-60
coco		0-1	5-7	7-9	40-50	15-20	9-12	2-4	0-1	6-9	0-1	
Produtos do mar												
figado de bacalhau						5-7	8-10	0-1	18-22	27-33	27-32	

Muitos ésteres fornecem essências, como pode ser visto na Tabela XII.7. Possuem constante dielétrica menor que os ácidos correspondentes e não formam pontes de hidrogênio daí, possuem pontos de ebulição menores do que os ácidos.

Tabela XII.7. Essências constituídas por ésteres

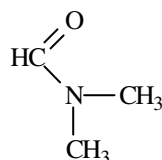
composto	aplicação	composto	aplicação
Acetato de amila	essência art. de banana	butirato de amila	damasco
Acetato de isopentenila	pêra	valerato de isopentenila	maçã
Acetato de octila	laranja	benzoato de metila	odor de feno novo
Formiato de etila	rum	salicilato de metila	óleo de gualtéria, linimento contra dor
Formiato de isobutila	framboesa	ácido acetilsalicílico	aspirina (inibe as prostaglandinas)
Butirato de etila	abacaxi		

O ácido salicílico agindo como álcool pode ser esterificado a ácido acetilsalicílico e agindo como ácido esterifica o metanol a salicilato de metila.

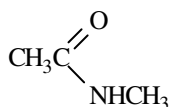
Amidas

Compostos provenientes da substituição da hidroxila do grupamento ácido por um grupamento $-NH_2$. A nomenclatura mais empregada é a que usa o nome sistemático do ácido com a terminação *amida*, e.g. ácido acético \rightarrow acetamida, ácido butírico \rightarrow butiramida.

Quando ocorre de haver grupamentos substituintes no átomo de nitrogênio, os grupamentos, com a terminação *ila*, são precedidos da letra N.



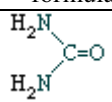
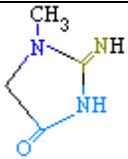
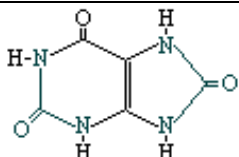
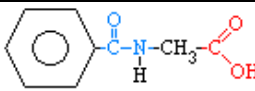
N,N-dimetilformamida
ou DMF



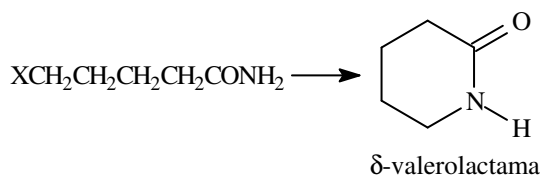
N-metilacetamida

Entre as amidas mais conhecidas, estão a Uréia [(NH₂)₂C=O] – produto final da degradação de moléculas nitrogenadas no organismo, a *p*-Hidroxiacetanilida – Acetaminofen (Tylenol) e as Sulfonamidas – aminas condensadas com ácidos sulfônicos (sulfas). Podem ser citadas também algumas amidas presentes na urina, como a Creatinina e o ácido úrico, como pode ser visto na Tabela XII.8.

Tabela XII.8. Algumas amidas excretadas na urina

composto	fórmula	Procedência
Uréia		Degradação das proteínas
Creatinina		Metabolismo da creatina (é uma medida da massa muscular)
Ácido úrico		Degradação das purinas (gota, leucemia, policitemia e hepatite aumentam sua quantidade)
Ácido hipúrico (Benzoilglicina)		Modo de excretar o ácido benzóico

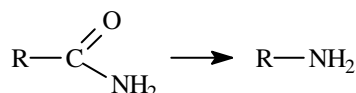
Amidas hidroxiladas ou halogenadas podem também ciclizar, formando compostos chamados de *lactamas*.



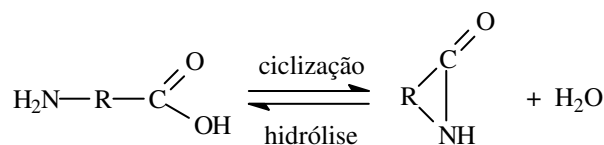
Principais reações

a) Hidrólise: vide ácidos carboxílicos

b) Conversão em aminas:



c) Formação de lactamas: aminoácidos de cadeia longa podem ciclizar (bite the tail) formando as lactamas.



Ácidos policarboxílicos

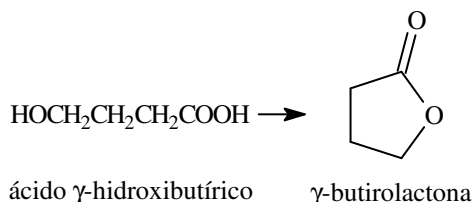
Com maior importância metabólica, estão os ácidos di- e tricarboxílicos. Muitos deles participam de rotas metabólicas importantes como o Ciclo de Krebs. Entre eles podem ser citados os ácidos Succínico, Fumárico e Oxálico. Todos possuem nomenclatura sistemática, que é a mais empregada, mas, a nomenclatura oficial emprega primeiramente a palavra *ácido*, seguida do nome do *hidrocarboneto parente* e o sufixo *dióico* (ver Tabela XII.9).

Hidroxiácidos

Entre os mais importantes podem ser citados os ácidos Málico, Cítrico (tricarboxilado), Lático e β -Hidroxiabutírico. A nomenclatura oficial é basicamente a mesma para os ácidos normais. Sendo que a substituição na cadeia é indicada por numeração, que começa a partir da carboxila. Ou então, empregam-se letras gregas para designar a posição do grupamento ficando, a letra α , para o primeiro carbono após a carboxila (ver Tabela XII.9).

Estrutura	IUPAC	Sistemática	Outras
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ácido 2-hidroxietanóico, Ácido α -hidroxietanóico	Ácido 2-hidroxiacético Ácido α -hidroxiacético	Ácido láctico, Ácido do leite
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ácido 3-hidroxibutanóico, Ácido β -hidroxibutanóico	Ácido 3-hidroxibutírico Ácido β -hidroxibutírico	-

Um derivado importante dos hidroxiácidos são as chamadas lactonas, que são produzidas pela ciclização do hidroxiácido, ou seja, pela reação da carboxila com a hidroxila de sua própria cadeia.



Cetoácidos

Também com ocorrência em muitos metabolismos, podem ser citados os ácidos Pirúvico, α -Cetoglutárico e Acetoacético. Sua nomenclatura é semelhante aos casos anteriores, empregando-se números ou letras gregas para o posicionamento do grupamento cetônico (ver Tabela XII.9).

Estrutura	IUPAC	Sistemático	Outros
CH_3COCO	Ácido 2-cetopropanóico, Ácido α -cetopropanóico	Ácido 2-cetopropiônico, Ácido α -cetopropiônico	Ácido pirúvico
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCO}$	Ácido 2-cetopentanodióico, Ácido α -cetopentanodióico	Ácido 2-cetoglutárico, Ácido α -cetoglutárico	-
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}$	Ácido 3-cetobutanóico, Ácido β -cetobutanóico	Ácido 3-cetobutírico, Ácido β -cetobutírico	Ácido acetoacético

Aldoácidos

De ocorrência pouco comum, o membro mais simples da família é o ácido etanalóico ou ácido glioxílico, encontrado em algumas frutas verdes. Sua estrutura é: $\text{HOC}-\text{COOH}$.

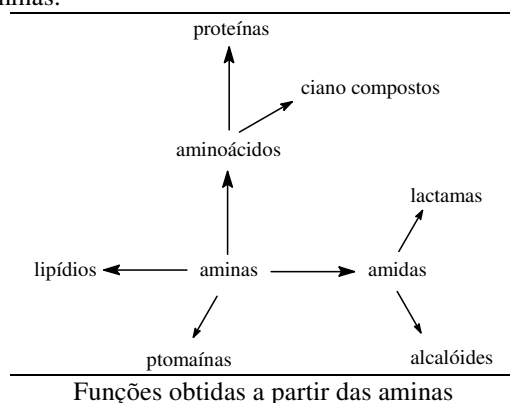
Tabela XII.9. Ácidos presentes no sangue de animais superiores

composto	fórmula	ocorrência
ácido láctico		Quando do esforço muscular e no leite azedo
ácido cítrico		Nas frutas e atua na degradação dos açúcares
ácido pirúvico		Produtos da degradação de açúcares
ácido α cetoglutárico		
ácido succínico		
ácido β hidroxibutírico		Ocorre junto com acetona em grandes quantidades no sangue de pessoas que ingerem ou degradam gorduras demasiadamente
ácido acetoacético		

XIII – AMINAS

Aminas são compostos nitrogenados cujo grupamento funcional possui um nitrogênio básico. São derivadas da amônia, onde os átomos de hidrogênio foram substituídos por grupamentos alquila ou arila. Uma amina alifática não possui anel aromático ligado a ela enquanto que as aminas aromáticas o anel está diretamente ligado a elas, como no caso das anilinas. O anel aromático decresce a alcalinidade da amina (dependendo de seus substituintes). A presença do grupamento amina no anel aromático aumenta a sua reatividade.

Entre as aminas biologicamente importantes, podem ser citados alguns neurotransmissores como a adrenalina e a acetilcolina, alcalóides como a Mescalina e a Tubocurarina e os aminoácidos. O quadro abaixo fornece uma visão das várias funções obtidas através de aminas.

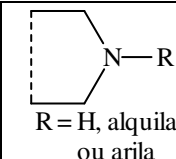


Classificação

As aminas podem ser classificadas em quatro subcategorias. As primárias, secundárias, terciárias e cíclicas.

As aminas primárias possuem somente um grupamento orgânico ligado ao átomo de nitrogênio. As secundárias dois grupamentos e as terciárias, três, sejam alifáticos ou aromáticos. As aminas cíclicas são, geralmente, classificadas em outro grupo, o dos heterocíclicos, comumente associados aos alcalóides e podem ser tanto secundárias quanto terciárias.

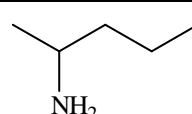
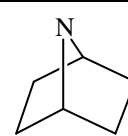
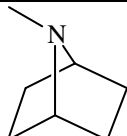
É possível, ainda, adicionar um quarto grupamento orgânico no átomo de nitrogênio. Tal composto não é considerado uma amina, mas sim um sal de amônio quaternário, possuindo um átomo de nitrogênio carregado positivamente.

$R-NH_2$	$\begin{array}{c} R-NH \\ \\ R' \end{array}$	$\begin{array}{c} R-N-R'' \\ \\ R' \end{array}$	 R = H, alquila ou arila	$\left[\begin{array}{c} R' \\ \\ R-N^+-R'' \\ \\ R' \end{array} \right] X^-$
amina primária	amina secundária	amina terciária	amina cíclica	sal de amônio quaternário

Nomenclatura

A nomenclatura das aminas alifáticas geralmente é feita antepondo-se o prefixo *amino-* ou o sufixo *-amina* ao hidrocarboneto. Aminas simples recebem o sufixo, as mais complexas, o prefixo. Aminas substituídas podem ser indicadas por numeração ou pela indicação de substituição no átomo de nitrogênio, como N-metil, N-etil, etc. A presença de mais de um grupamento amina implica no emprego dos prefixos *diamino*, *triamino*, etc.

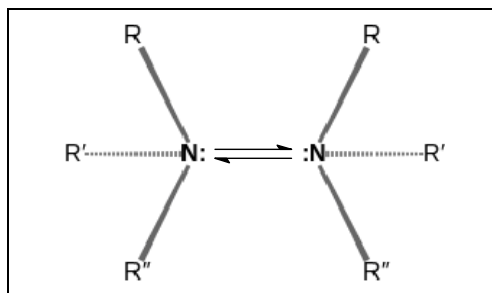
Em certos casos, como em compostos bicíclicos, a posição do nitrogênio é feita por numeração e com o prefixo *aza* (de azoto), indicando a sua presença.

H_2N-CH_3			
Metilamina	2-Aminopentano*	7-Azabicyclo[2.2.1]heptano	N-Metil-7-azabicyclo[2.2.1]heptano

* Às vezes, pent-2-ilamina

Isomeria ótica

Aminas podem apresentar quiralidade quando forem do tipo NHRR' e NRR'R''. No caso, considera-se o nitrogênio tetrassubstituído, contando-se o par eletrônico isolado. Como a energia para inversão do estereocentro é baixa, essas aminas não podem ser resolvidas em compostos opticamente ativos. Somente quando houver impedimento à inversão, em estruturas heterocíclicas, ou em sais de amônio quaternário com quatro grupamentos distintos, os enantiômeros podem ser resolvidos.



Aminas aromáticas

Uma amina aromática possui o grupamento -NH_2 ligado a um anel aromático. Sua variedade estrutural pode envolver tanto substituições no átomo de nitrogênio quanto a presença de aromáticos polianelares. A anilina é o exemplo mais simples da família.

As aminas aromáticas, quando protonadas, possuem pKa's menores do que seus análogos não aromáticos, devido à deslocalização do par de elétrons do átomo de nitrogênio no anel aromático.

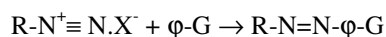
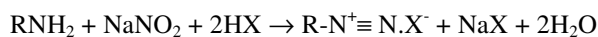
No quadro a seguir podem ser vistos alguns exemplos de aminas aromáticas.

Anilina	<i>o</i> -Toluidina	N-Metilnilina
Anisidina	2,4,6-Trimeilanilina	3-Trifluorometilanilina (intermediário de herbicidas)

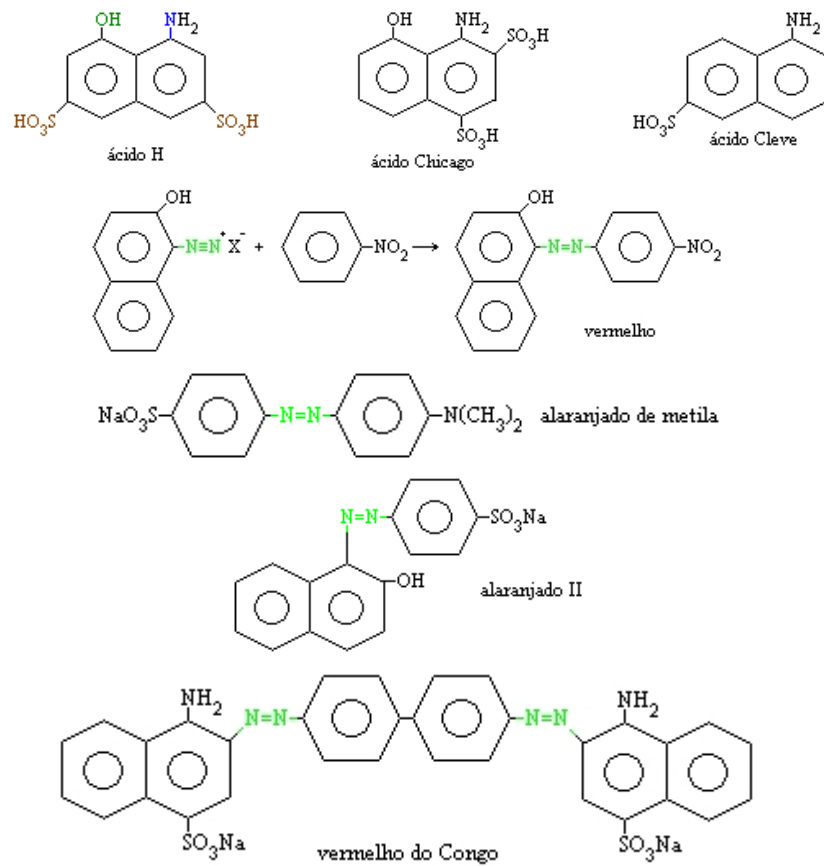
A população em geral está exposta a aminas aromáticas no seu dia-a-dia através da dieta (e.g. pesticidas), drogas (e.g. Prilocaina), corantes para cabelo, fumo, escape de motores diesel assim como exposição ocupacional no trabalho (e.g. indústrias de borracha, têxteis, corantes, etc.).

Principais reações

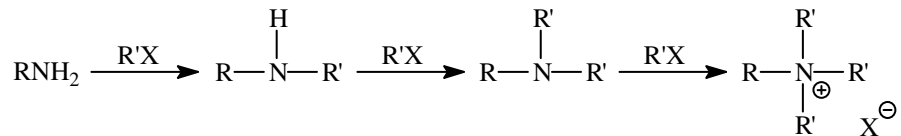
- Obtenção de corantes (sais de diazônio)
- Geralmente são compostos derivados de reações de aminas gerando azocompostos.



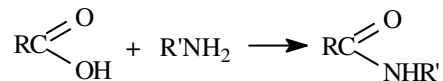
Alguns exemplos de aminas usadas industrialmente



c) Alquilação:

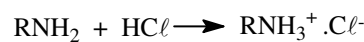


d) Formação de amidas:



e) Formação de cloridratos:

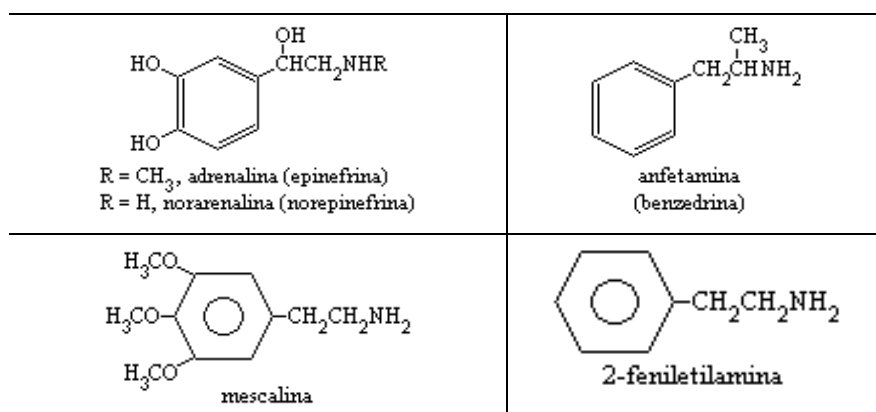
Quando aminas reagem com um ácido, como o HCl, são produzidos sais de amônio quaternário, também conhecidos como cloridratos. Comumente, alguns medicamentos são administrados na forma de cloridratos, uma vez que são mais solúveis em água, o que acelera sua absorção.



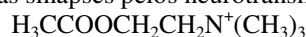
Aminas biologicamente ativas

Muitas aminas possuem importância biológica. Muitos são derivados da 2-feniletilamina como a adrenalina e a noradrenalina, que são secretadas pela medula da glândula supra-renal (via tirosina). A anfetamina é um poderoso estimulante e a Mescalina (mescal) é um alucinógeno. Alguns aminoácidos sofrem descarboxilação por ação de bactérias produzindo aminas tóxicas chamadas *ptomaínas*.

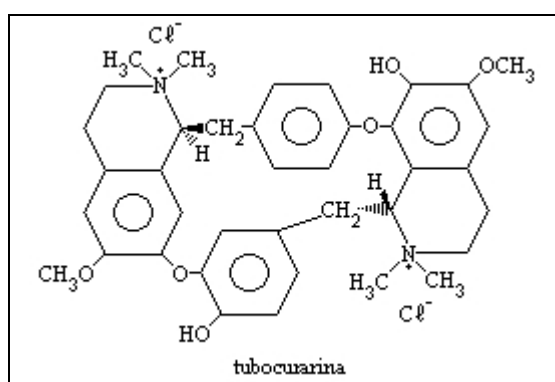
Lisina → Cadaverina ∴ Ornitina → Putrescina ∴ Tirosina → Tiramina ∴ Histidina → Histamina



As células nervosas interagem entre si ou com os músculos através de junções denominadas sinapses. Os impulsos nervosos são transmitidos através das sinapses pelos neurotransmissores como a acetilcolina.



O receptor da acetilcolina na membrana pós-sináptica dos músculos é o sítio de ataque de algumas neurotoxinas como a Tubocurarina (curare) e a Tetrodotoxina (baiaçu).



XIV – COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

São compostos cíclicos em que ao menos um dos carbonos foi substituído por um outro átomo, geralmente O, N ou S. Para a sua nomenclatura, a IUPAC recomenda a nomenclatura de Hantzsch-Widman para heterociclos até 10 átomos, que emprega primeiramente um prefixo relativo ao heteroátomo presente no anel e a nomenclatura básica que indica tanto o número total de átomos e a presença ou ausência de insaturações. O nome pode incluir mais de um prefixo, conforme tenha mais de um heteroátomo presente. Um prefixo multiplicativo para vários heteroátomos iguais e números para sua localização. Havendo, também, combinação com outros aspectos da nomenclatura orgânica, indicando substituição, anéis fundidos, etc.

O prefixo indica o tipo de heteroátomo presente no anel. Existe uma prioridade, se houver mais de um tipo de heteroátomo no sistema, prevalece a ordem alfabética contrária, e.g., o prefixo “oxa” (para o oxigênio), sempre vira antes do prefixo “aza” (para o nitrogênio).

Elemento	Prefixo	Elemento	Prefixo	Elemento	Prefixo
Fluor	fluora	Telúrio	telura	Germânio	germana
Cloro	clora	Nitrogênio	aza	Estanho	stana
Bromo	broma	Fósforo	fosfa	Chumbo	plumba
Iodo	ioda	Arsênio	arsa	Boro	bora
Oxigênio	oxa	Antimônio	stiba	Mercúrio	mercura
Enxofre	thia	Bismuto	bisma		
Selênio	selena	Silício	silica		

Para a cadeia principal, a escolha é por vezes complicada e não completamente padronizada. Os principais critérios são:

- O número total de átomos no anel, tanto carbonos quanto heteroátomos.
- A presença de insaturações.
- A natureza dos heteroátomos.

A prioridade dos heteroátomos cresce na sequência: F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Tl, Hg.

A seguir os nomes dos anéis conforme o número de átomos presentes (nomes entre parênteses indicam presença de nitrogênio).

Anel	Saturado	Insaturado	Anel	Saturado	Insaturado
3	-irano (-iridino)	-ireno (-irino)	6C (P)	-inano	-inino
4	-etano (-etidino)	-eto	7	-epano	-epino
5	-olano (-olidino)	-olo	8	-ocano	-ocino
6A (O,S)	-ano	-ino	9	-onano	-onino
6B (N)	-inano	-ino	10	-ecano	-ecino

Classificação baseada na estrutura eletrônica

Os compostos heterocíclicos podem ser classificados baseado em sua estrutura eletrônica. Os compostos heterocíclicos saturados comportam-se como seus derivados acíclicos. Portanto, a Piperidina e o Tetrahydrofurano são aminas e éteres convencionais com um perfil estrutural modificado. Porém, o estudo dos compostos heterocíclicos foca especialmente os derivados insaturados e a preponderância dos trabalhos e aplicações envolve anéis de 5 e 6 membros. Nestes, estão incluídos a Piridina, o Tiofeno, o Pirrol e o Furano. Outra grande classe de heterocíclicos são os que apresentam anéis aromáticos fundidos a si. Para a Piridina, Tiofeno, Pirrol e Furano são, respectivamente, Quinolina, Benzotiofeno, Indol e Benzofurano. A presença de mais um anel benzênico origina a terceira grande família de compostos, respectivamente, a Acridina, Dibenzotiofeno, Carbazol e Dibenzofurano. Os anéis insaturados podem ser classificados conforme a participação do heteroátomo no sistema- π .

Anéis de três membros

Os heterociclos com três átomos mais comuns são:

Heteroátomo	Saturado	Insaturado
Nitrogênio	Aziridina	Azirina
Oxigênio	Oxirano (óxido de etileno, epóxidos)	Oxireno
Enxofre	Tiirano (epissulfetos)	Tiireno

Anéis com quatro membros

Contendo um heteroátomo:

Heteroátomo	Saturado	Insaturado
Nitrogênio	Azetidina	Azeto
Oxigênio	Oxetano	Oxeto
Enxofre	Tietano	Tieto

Anéis com cinco membros

Nos heterociclos de cinco membros, os compostos insaturados geralmente são mais estáveis pois existe a possibilidade de aromaticidade.

Os anéis com um heteroátomo são:

Heteroátomo	Saturado	Insaturado
Nitrogênio	Pirrolidina	Pirrol
Oxigênio	Tetrahydrofurano	Furano
Enxofre	Tiolano	Tiofeno
Fósforo	Fosfolano	Fosfol

Os anéis de cinco membros contendo dois heteroátomos onde ao menos um deles é um nitrogênio são chamados de "azóis". Tiazóis e Isotiazóis possuem um átomo de enxofre e um de nitrogênio no anel. Ditiolanos possuem dois átomos de enxofre.

Heteroátomo	Saturado	Insaturado (e parcialmente insaturado)
N/N	Imidazolidina	Imidazol (Imidazolina)
	Pirazolidina	Pirazol (Pirazolina)
N/O	Oxazolidina	Oxazol (Oxazolina)
	Isoxazolidina	Isoxazol
N/S	Tiazolidina	Tiazol (Tiazolina)
	Isotiazolidina	Isotiazol

O/O	Dioxolano	
S/S	Ditiolano	

Anéis com seis membros

Anéis com um heteroátomo somente:

Heteroátomo	Saturado	Insaturado
Nitrogênio	Piperidina	Piridina
Oxigênio	Oxano	Pirano
Enxofre	Tiano	Tiopirano
Fósforo	Fosfinano	Fosfinina

Com dois heteroátomos na cadeia:

Heteroátomo	Saturado	Insaturado
N/N	Piperazina	Diazina
O/N	Morfolina	Oxazina
S/N	Tiomorfolina	Tiazina
O/O	Dioxano	Dioxina
S/S	Ditiano	Ditiina

Anéis com sete membros

Entre esses compostos, podem ser citados:

Com um heteroátomo

Heteroátomo	Saturado	Insaturado
Nitrogênio	Azepano	Azepina
Oxigênio	Oxepano	Oxepina
Enxofre	Tiepano	Tiepina

Com dois heteroátomos

Heteroátomo	Saturado	Insaturado
N/N	Homopiperazina	Diazepina
N/S		Tiazepina

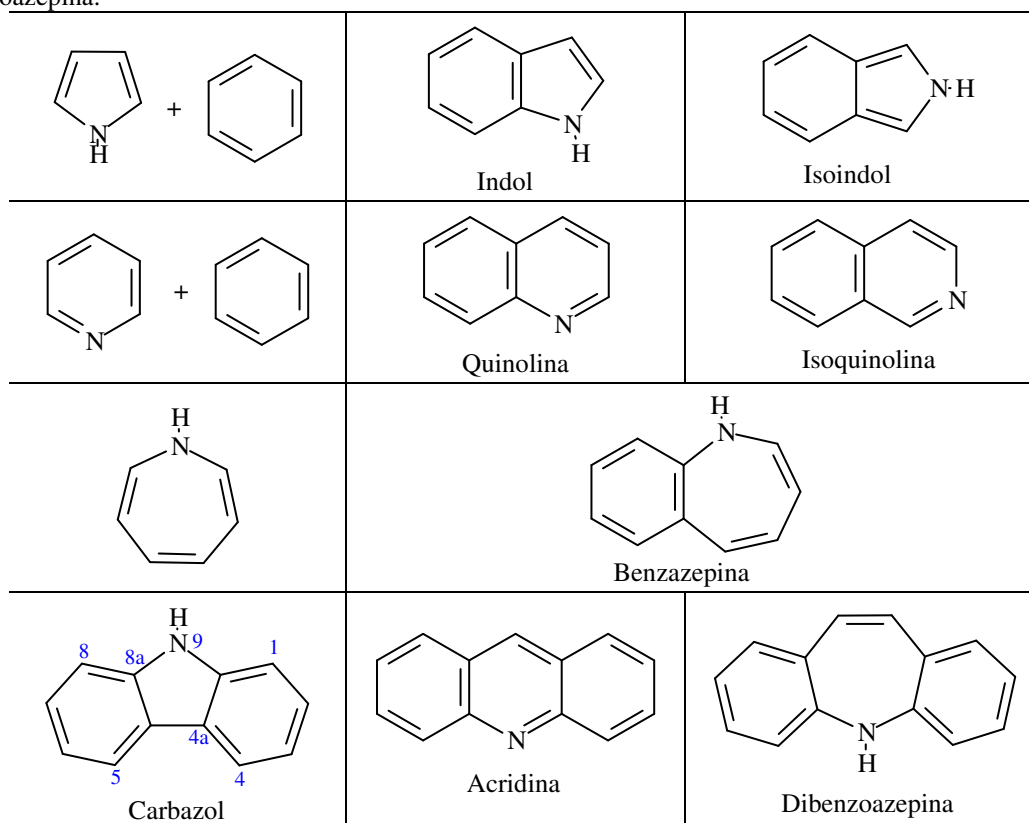
Na sequência, as estruturas de diversos compostos heterocíclicos.

	Saturados			Insaturados		
Anéis de três membros						
Heteroátomo	N	O	S	N	O	S
Nome	Aziridina	Oxirano	Tiirano	Azirina	Oxireno	Tiireno
Estrutura						
Anéis de quatro membros						
Nome	Azetidina	Oxetano	Tietano	Azeto	Oxeto	Tieto
Estrutura						
Anéis de cinco membros						
Nome	Pirrolidina	Oxolano	Tiolano	Pirrol	Furano	Tiofeno
Estrutura						
Anéis de seis membros						
Nome	Piperidina	Oxano	Tiano	Piridina	Pirano	Tiopirano
Estrutura						
Anéis de sete membros						
Nome	Azepano	Oxepano	Tiepano	Azepina	Oxepina	Tiepina
Estrutura						

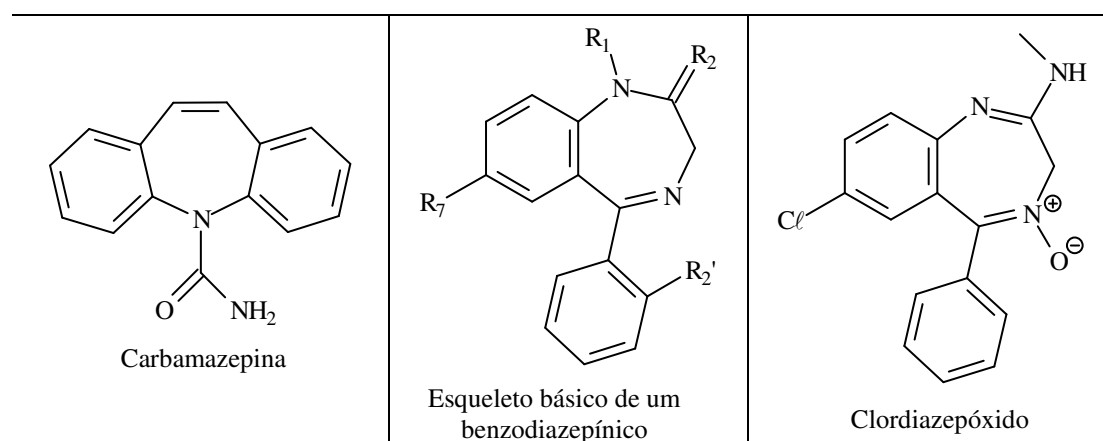
Anéis fundidos

Os compostos heterocíclicos provenientes da fusão de dois ou mais anéis possuem uma variedade de nomes comuns e sistemáticos. Por exemplo, o Pirrol, unido a um anel benzênico, fornece o Indol ou Isoindol, dependendo da

orientação. Os análogos da Piridina chamam-se Quinolina e Isoquinolina. Para a Azepina, o nome preferido é Benzazepina. Além disso, com dois anéis fundidos a um heterocíclico central podem ser citados o Carbazol, a Acridina e a Dibenzoazepina.



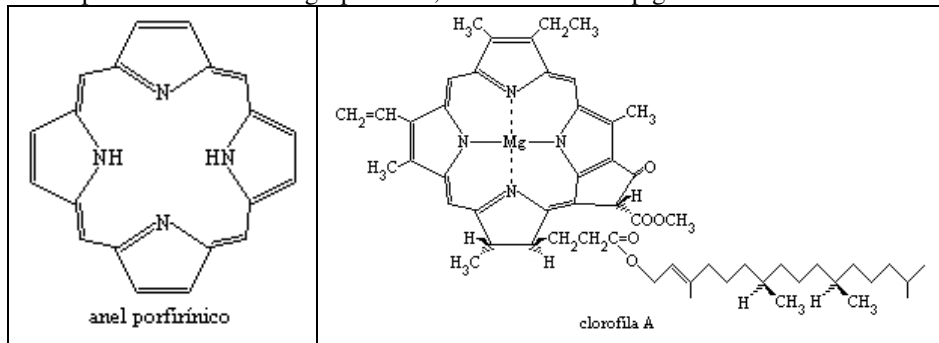
Como exemplos comerciais, podem ser citados o anticonvulsivo Carbamazepina, usado no tratamento de distúrbios bipolares e epilepsia e a droga psicoativa Benzodiazepina. O primeiro composto benzodiazepínico comercializado foi o Clordiazepóxido (Librium, Diazepan).



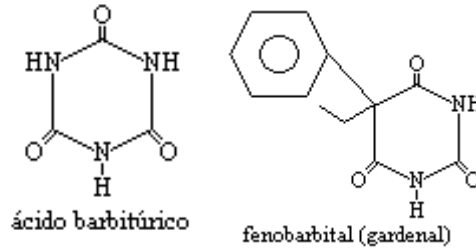
A presença dessas estruturas nos produtos naturais é imensa, principalmente na classe dos alcalóides. Como exemplos, podem ser citados:

- Pirrol – A hemoglobina e a clorofila são constituídas por anéis porfíricos (4 pirróis interligados)*.
- Imidazol – Está presente no aminoácido histidina.
- Purina e Pirimidina – presentes nos ácidos nucleicos.
- Indol e Escatol – Provenientes da degradação do triptofano, são responsáveis pelo odor das fezes, quando em grande quantidade. Em pequenas quantidades são responsáveis pelo aroma de alguns perfumes.
- Piridina – Presente no ácido nicotínico (vitamina B), é fator antipelagra.
- Piperidina e Piperadina – Vermífugos (oxiúros e nematelmintos).

* As porfirinas incluem o grupo hemo, as clorofilas e os pigmentos biliares.



Heterocíclicos sintéticos



XV – POLÍMEROS

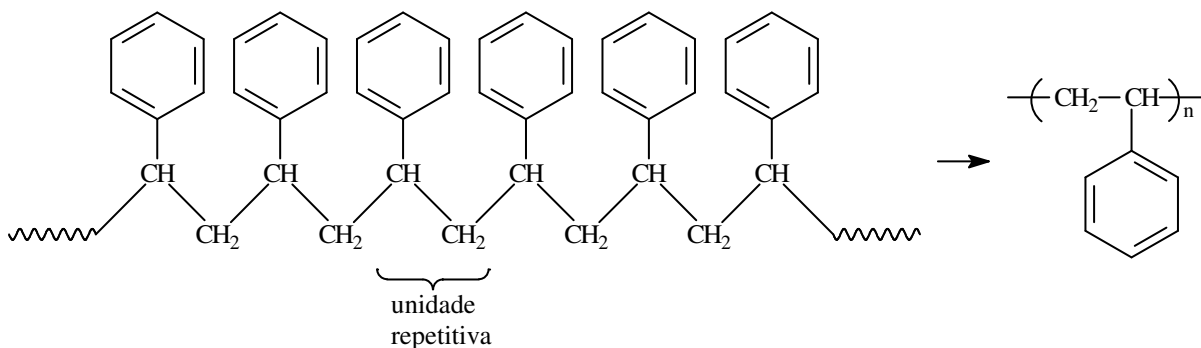
Estrutura e propriedades

Muitas das estruturas de importância biológica são formadas por átomos leves (C, H, N, etc.) e possuem massa molar elevada, ou seja, são moléculas gigantes, ($MM > 500$), conhecidas como *macromoléculas*. Entre elas podem ser citadas as enzimas, polipeptídios, polissacarídeos, algumas toxinas e alcalóides, macrolídeos, entre outros (Figura XV.1).

Os polímeros constituem-se em uma subclasse das macromoléculas, eles possuem como característica básica, a repetição de uma unidade estrutural ao longo da cadeia. Na Figura XV.1, todas as estruturas são macromoleculares porém, somente a amilose é um polímero, uma vez que é constituída por unidades de Glicose que se encadeiam formando por ligações covalentes, formando o polímero.

Essas estruturas podem ocorrer naturalmente (polissacarídeos, borracha) ou podem ser sintetizadas em laboratório (PVC, teflon). Podem ser classificados conforme sua origem (naturais ou sintéticos) ou conforme a função química à qual pertencem. Praticamente todas as funções orgânicas podem fornecer polímeros, de modo que na função éster ocorrem os poliésteres, na função amida, as poliamidas, na função uretana, as poliuretanas e daí por diante.

Sua representação estrutural envolve a unidade repetitiva da cadeia (mero) entre parênteses, como exemplificado para o poliestireno a seguir.



Sua obtenção geralmente se dá por uma reação chamada de polimerização, onde, no primeiro caso, uma substância de baixa massa molar (monômero), sofre um ataque químico iniciando o crescimento de uma cadeia polimérica adicionando-se a outro monômero que, por sua vez, adiciona-se a outro e assim por diante, aumentando gradativamente o tamanho da molécula como no esquema a seguir exemplificado para o PVC.

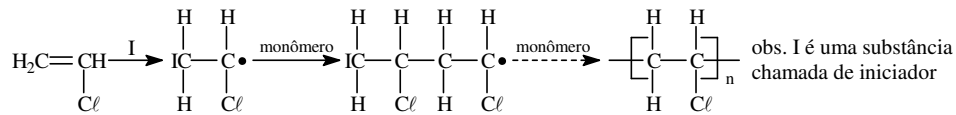
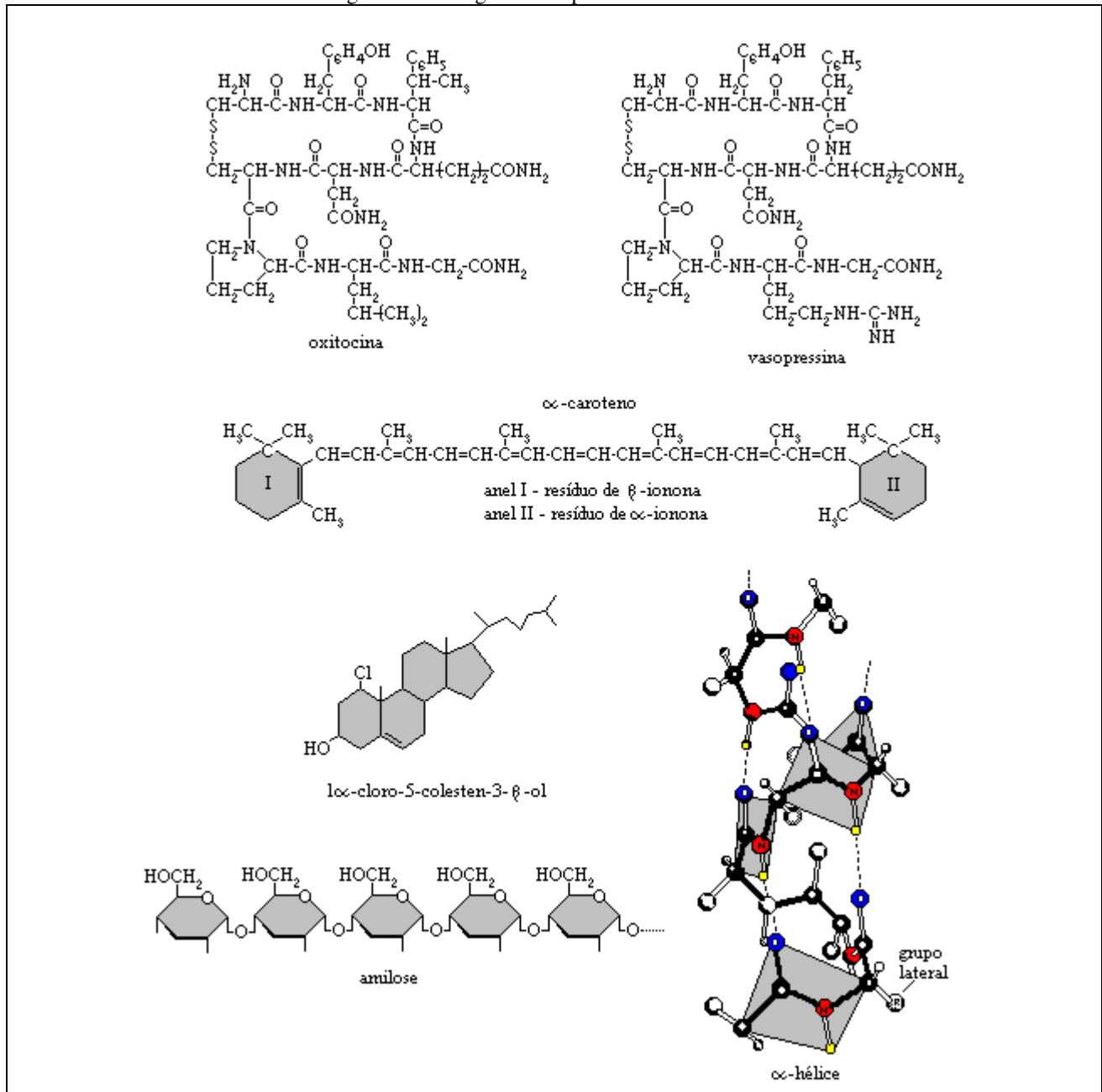
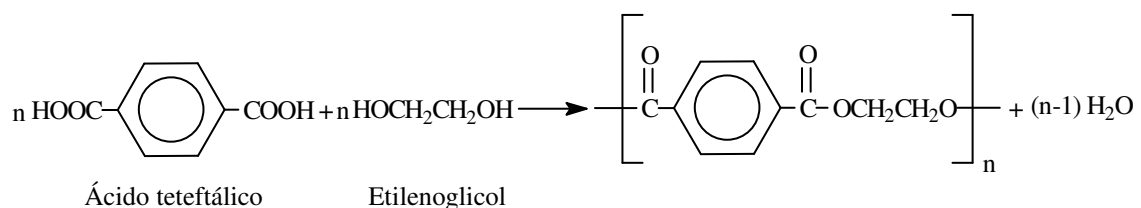


Figura XV.1. Alguns exemplos de macromoléculas



No segundo caso, duas substâncias bifuncionais reagem entre si para produzir o polímero sem necessidade de um iniciador, como é o caso de um diácido e um diol produzindo um poliéster, ou de um diácido e uma diamina produzindo uma poliamida. A reação se dá por condensação sucessiva dos reagentes dois a dois gerando dímeros, tetrâmeros, e assim por diante. O exemplo a seguir ilustra o caso para o PET.



O primeiro tipo de reação chama-se *poliadição* e o segundo tipo, *policondensação*.

A nomenclatura mais empregada para essas substâncias é a vulgar e a sistemática, embora haja a nomenclatura oficial para todos. No caso dos polímeros obtidos por poliadicação, não há alteração no número de átomos entre o monômero e o mero, de modo que basta tomar o nome do monômero e acrescentar a palavra *poli* no início. A Tabela XV.1 fornece exemplos de nomenclatura para alguns polímeros obtidos por poliadicação.

Tabela XV.1. Nomenclatura de alguns polímeros

Monômero	IUPAC	Sistemática	Vulgar
Eteno	Polietileno	Polietileno	varia conforme a indústria
Etenilbenzeno	Poli(etenoilbenzeno)	Poliestireno	Isopor
Cloreto de etenoila	Poli(cloreto de etenoila)	Poli(cloreto de vinila)	PVC
Tetrafluoreteno	Politetrafluoreteno	Politetrafluoreteno	Teflon

Para o caso dos polímeros obtidos por policondensação, a reação geralmente produz uma substância com uma composição diferente daquelas dos monômeros e com subprodutos. No caso citado, um diácido reage com um diol produzindo um poliéster e água, de forma que a nomenclatura deverá seguir a nomenclatura de ésteres. Dessa forma, o polímero oficialmente terá o nome de Poli(tereftalato de eteno) e o nome vulgar de PET, Tergal, ou Mylar, conforme o produto industrializado e a fábrica que o produz.

Os exemplos dados até agora envolveram somente um monômero na estrutura ou então uma mesma unidade repetitiva ao longo da cadeia, porém, é possível produzir-se polímeros com mais de um monômero. A essas estruturas dá-se o nome de *copolímeros*, enquanto que estruturas com uma unidade repetitiva somente são chamados de *homopolímeros*. A Tabela XV.2 apresenta os vários tipos de copolímeros que podem ser produzidos tanto sinteticamente quanto naturalmente.

Tabela XV.2. Estruturas básicas de homopolímeros e copolímeros

Monômero	Exemplos	Estrutura	Classificação
A	Polietileno, PVC,	$\sim\sim\sim A-A-A-A-A-A \sim\sim\sim$	Homopolímero
B	Poliestireno, borracha natural, Amilose	$\sim\sim\sim B-B-B-B-B-B \sim\sim\sim$	Homopolímero
A	Borracha sintética, algumas resinas ABS	$\sim\sim\sim A-B-B-A-B-A-A-A \sim\sim\sim$	Copolímero estatístico
	Algumas resinas ABS, Ácido hialurônico	$\sim\sim\sim A-B-A-B-A-B-A-B \sim\sim\sim$	Copolímero alternado
+	Algumas poliuretanas, Goma guar	$\sim\sim\sim (A)_x-(B)_y \sim\sim\sim$	Copolímero em bloco
B	Alguns poliésteres, Poliestireno de alto impacto, Amilopectina, Glicogênio	$\sim\sim\sim B-B-B-B-B-B \sim\sim\sim$ $A-A-A \sim\sim\sim$	Copolímero graftizado

O emprego desses materiais industrialmente provém de algumas propriedades características que somente são encontradas nos polímeros. O tamanho molecular dessas substâncias está ligado diretamente às suas propriedades mecânicas. O encadeamento molecular em ligações covalentes das unidades repetitivas, aliado ao emaranhado molecular e as interações intermoleculares podem produzir resistências mecânicas altíssimas nesses materiais, como é o caso do náilon e algumas fibras de poliéster. Essa propriedade não é encontrada em moléculas de baixa massa molar.

Outra característica dessas estruturas é a redução do volume molar total, ou seja, se duas unidades monoméricas ocupam um volume V_1 , o dímero (união covalente entre dois monômeros) ocupará um volume $V_2 < V_1$, de forma que um polímero que tenha 1.000 unidades monoméricas na cadeia, possuirá um volume total menor do que se essas unidades monoméricas não estivessem ligadas umas às outras. Essa propriedade é explorada pela natureza, no sentido em que é possível inserir-se muito mais moléculas de monossacarídeos dentro de uma célula se essas moléculas estiverem ligadas covalentemente umas às outras.

Como exemplo, tome-se o estireno e o poliestireno. O estireno possui densidade de $0,9060 \text{ g/cm}^3$ e massa molar de 104 g/mol e suponha-se um poliestireno cristalino com densidade $1,111 \text{ g/cm}^3$ e massa molar de $500,032$, o que corresponde a 4.808 unidades de estireno por molécula. Por simples regra de três, determina-se que 1 cm^3 de estireno possui $5,247 \cdot 10^{21}$ moléculas e que o volume de uma molécula é de $190,6 \text{ \AA}^3$. No caso do poliestireno, 1 cm^3 terá $1,3 \cdot 10^{18}$ moléculas do polímero e que uma molécula desse polímero ocupará um volume de 747.000 \AA^3 . Dividindo-se esse valor pelo número de meros na cadeia, obtém-se o valor 155 \AA^3 , que é o volume ocupado pelo mero do poliestireno. Isso representa 81 % do volume do monômero.

Tomando como comparação as densidades do monômero e do polímero, a densidade da D-Glicose é $1,5620 \text{ g/cm}^3$ e da Amilose $1,591 \text{ g/cm}^3$, pode-se chegar à mesma conclusão.

Bioplásticos

Bioplástico é um termo genérico empregado para designar materiais poliméricos, geralmente derivados de vegetais, que produzem materiais termoplásticos biodegradáveis quando processados adequadamente. Existem quatro tipos básicos de bioplásticos; a) os derivados de amido; b) derivados do ácido láctico; c) os produzidos por microorganismos e d) a poliamida-11¹.

Bioplásticos derivados de amido

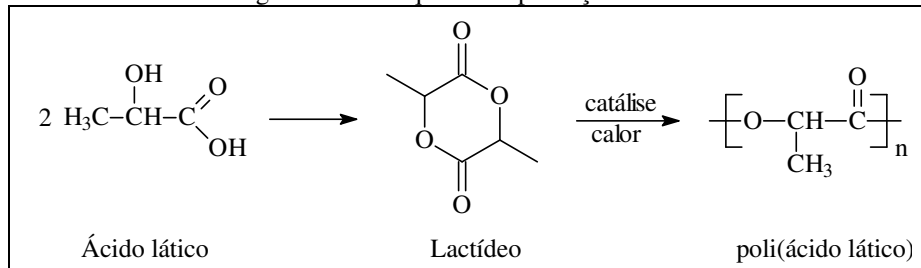
É um dos mais usados e representa 50% do mercado mundial de bioplásticos. O amido hidratado é plastificado com sorbitol ou glicerina e o produto é processado como um termoplástico e, dependendo da composição da mistura, pode-se direcionar as propriedades para o uso desejado.

Bioplásticos derivados do ácido láctico

O poli(ácido láctico) (PLA), também é produzido por fontes naturais e pode ser processado na forma de fibras e filmes.

O material é produzido, inicialmente, por fermentação de amido das mais variadas fontes, que produz o ácido láctico. Em seguida, o ácido láctico é separado e dimerizado cataliticamente para formar o lactídeo (monômero da polimerização). Esse lactídeo é então transformado no polímero através de aquecimento e catalise^{2,3} (Figura XV.2). Esse polímero encontra aplicação nas áreas médica, têxtil e de embalagens.

Figura XV.2. Esquema da produção do PLA



Bioplásticos produzidos por microorganismos

Bioplásticos bacterianos são polímeros das mais variadas classes, produzidos por bactérias. Em 2004, foi publicado um artigo em jornal onde falava-se que cientistas irlandeses do University College of Dublin haviam isolado uma bactéria que usava Estireno como alimento e produzia um Polihidroxialcanoato, conhecido como PHA. Esses cientistas teriam utilizado uma bactéria comum no solo, a *Pseudomona pútrida*, que pode viver em Estireno e a puseram em um biorreator com Estireno como única fonte de carbono e energia. Seus esforços deram resultado quando conseguiram isolar uma mutação da bactéria original, que converte o estireno em PHA. O PHA é um poliéster linear com um grande potencial de aplicações industriais. Este é um dos muitos trabalhos que vêm sendo feitos há mais de duas décadas na tentativa de conseguir dar um destino ao lixo industrial, urbano e rural produzido no mundo. A produção de bioplásticos é somente uma peça neste imenso quebra-cabeças.

O tipo de polímero (ou copolímero) vai depender do substrato, bactéria e condições de fermentação. As aplicações podem ser as mais diversas, levando-se em conta a biodegradabilidade e a biocompatibilidade de tais compostos. Os polímeros mais representativos dessa classe são o poli(3-hidroxialcanoato), (PHA) e o poli(beta-malato). O PHA consiste de uma grande variedade de unidades repetitivas, incluindo as que contêm grupos funcionais como ramificação, que podem ser sintetizados por microorganismos que crescem em substratos orgânicos não naturais. Além disso, se o monômero possui quiralidade, o biopolímero poderá ser um sínton quiral.

Industrialmente, tem-se produzido o poli(3-hidroxiobutirato) (poli3HB) e o poli(3-hidroxiobutirato-co-3-valerato) (poli3HB-co-3HV ou PHBV). Mais de 100 outros tipos já foram caracterizados. Os monômeros possuem de 6 a 14 átomos de carbono e geralmente estão unidos covalentemente pela hidroxila do C-3 por ligações éster, porém, podem ocorrer hidroxilas nas posições 2-, 4-, 5- ou 6-. A maioria desses compostos foram produzidos somente em laboratório, mas já estão sendo feitas plantas piloto para produzi-los em larga escala.

O PHB pode ser produzido pela cultura do *Alcaligenes eutrophus* ou *Nacillus megaterium* alimentado com os substratos adequados até que a população atinja um nível considerável, quando o substrato é mudado para forçar o microorganismo a produzir PHB, cujo rendimento pode ir de 30% a 80% do peso seco dos microorganismos.

Atualmente, é usado em embalagens. Foi primeiramente identificado em 1925 por um microbiologista francês e, aparentemente, é uma resposta a condições fisiológicas de estresse.

O polímero é primeiramente um produto da assimilação de átomos de carbono do substrato e empregado pelos microorganismos como uma forma de guardar energia, para ser metabolizado quando as fontes comuns de energia não estiverem disponíveis. A síntese microbiana começa com a condensação de duas moléculas de acetil-CoA para produzir acetoacetil-CoA, que é subsequentemente reduzido a hidroxibutiril-CoA. Este é usado para produzir o PHB (Figura XV.3).

Além do PHB, podem ser citados o poli(4-hidroxibutirato) (P4HB), o poli(3-hidroxivalerato) (PHV), o poli(3-hidroxihexanoato) (PHH), o poli(3-hidroxioctanoato) (PHO) e seus copolímeros (Figura XV.4).

Figura XV.3. Biogênese do monômero do PHB

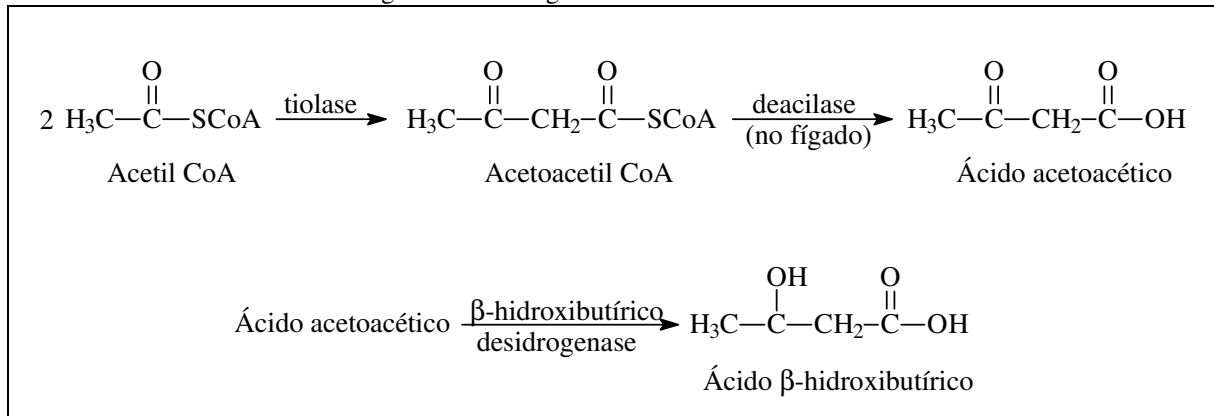
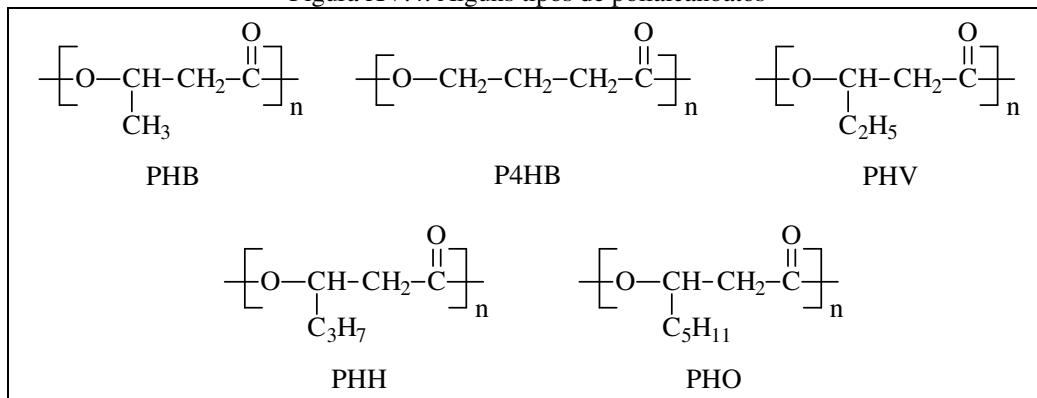


Figura XV.4. Alguns tipos de polialcanoatos



Bioplásticos derivados da poliamida-11

O Náilon-11 (Poliamida-11), conhecido como Rilsan, provém do Ácido ω -aminoundecanóico, um ω -aminoácido obtido a partir do óleo de rícino por um processo que envolve seis etapas, incluindo uma pirólise entre 450 e 500°C⁹. O polímero não é biodegradável.

XVI – CARBOIDRATOS

Carboidratos são as biomoléculas mais abundantes na natureza, constituídas principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, podendo ainda conter fósforo, nitrogênio ou enxofre em sua composição.

Dentre as diversas funções atribuídas aos carboidratos, a principal é a energética. Também atuam como elementos estruturais e de proteção na parede celular das bactérias, fungos e vegetais, bem como em tecidos conjuntivos e envoltório celular de animais. Agem como lubrificantes das articulações do esqueleto e fornecem coesão entre as células. Podem funcionar como sinalizadores celulares. Alguns carboidratos, como a Ribose e a Desoxirribose, fazem parte da estrutura de nucleotídeos e dos ácidos nucleicos.

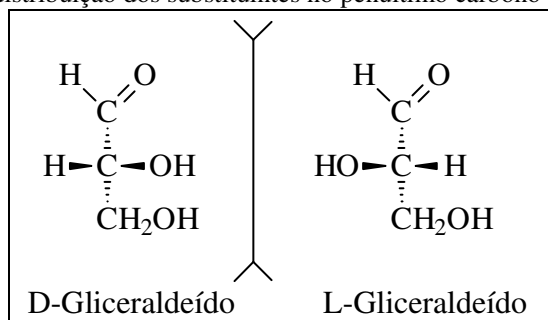
Conforme o tamanho, os carboidratos podem ser classificados em monossacarídeos, dissacarídeos, trissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Os monossacarídeos ainda podem ser, conforme o número de átomos na cadeia, trioses, tetroses, pentoses, etc.

Funcionalmente, os carboidratos possuem ao menos duas funções na mesma molécula. Ou possuem as funções aldeído e álcool ou as funções cetona e álcool. No primeiro caso, são conhecidos como aldoses e no segundo como cetoses.

Monossacarídeos

Aldoses

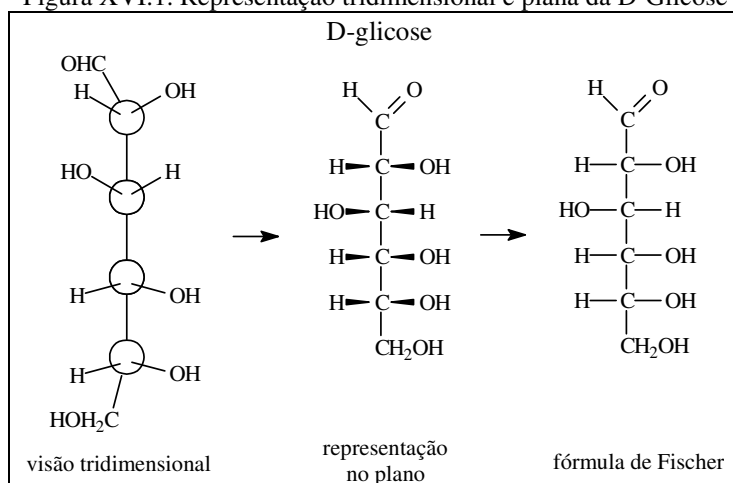
A aldose mais simples é o gliceraldeído, $\text{HOCH}_2\text{CHOHCHO}$, cuja estrutura, representada abaixo, pode ser tanto D quanto L, a depender da distribuição dos substituintes no penúltimo carbono do composto.



Na sequência, são encontradas as aldoses com 4, 5, 6 ou mais átomos de carbono. O Quadro XVI.1 apresenta a família de aldoses D, até 6 átomos de carbono.

A forma em que estão representadas as estruturas dos carboidratos no quadro XVI.1 deriva de uma convenção, onde, conforme o posicionamento dos grupamentos HCOH em uma visão tridimensional do composto, planifica-se a estrutura gerando o que se conhece como *fórmula de Fischer*. Tomando como exemplo a D-Glicose, sua estrutura tridimensional pode ser vista na conformação à esquerda na Figura XVI.1.

Figura XVI.1. Representação tridimensional e plana da D-Glicose



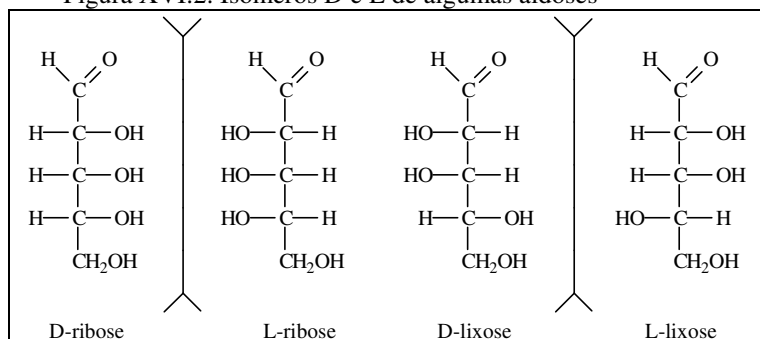
Nessa figura, a primeira estrutura mostra que todos os hidrogênios e hidroxilas dos carbonos intermediários estão posicionados para fora do plano do papel, o que gera a estrutura intermediária onde o símbolo convencionaliza que o grupamento no lado direito da ligação se projeta para cima do papel, enquanto que o símbolo significa que o grupamento no lado direito da ligação se projeta para baixo do plano do papel.

Uma vez que todos os grupamentos ligados aos carbonos intermediários estão posicionados para cima do plano do papel, desenha-se a estrutura planificada como no lado direito da figura, que é a estrutura de Fischer.

Outro detalhe a ser observado é que todas as estruturas pertencem à família D, que são as estruturas mais comumente encontradas nos animais e plantas superiores. O átomo que caracteriza esta designação possui isomeria D (ou R) e será sempre o penúltimo átomo de carbono do carboidrato (observa-se que em todas as estruturas a hidroxila está à direita do penúltimo átomo de carbono).

Para obter-se o isômero L de qualquer dos carboidratos representados no Quadro XVI.1 basta representar sua imagem especular, como pode ser visto na Figura XV.2. Os isômeros D e L de um carboidrato qualquer serão chamados de *enantiômeros*.

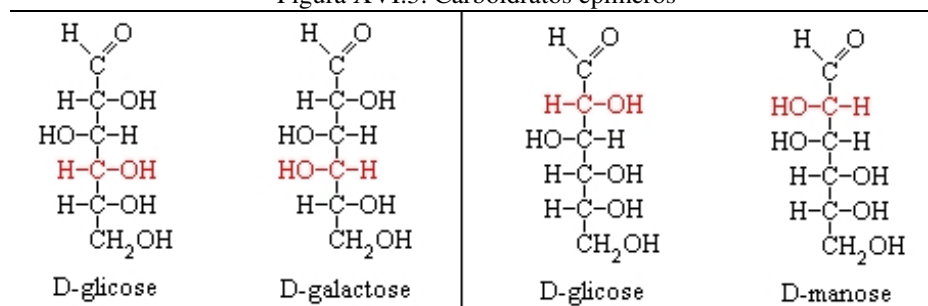
Figura XVI.2. Isômeros D e L de algumas aldoses



Esteroisômeros que não são imagens especulares são *diastereômeros* – D-ribose e L-lixose assim como D-lixose e L-ribose.

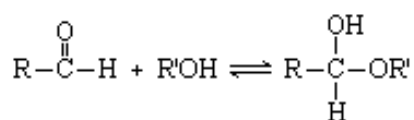
No caso onde ocorre diferença em apenas um carbono quiral, os pares são chamados de epímeros, como é o caso da glicose e da galactose no carbono 4, e da glicose e da manose no carbono 2, como pode ser visto na Figura XVI.3.

Figura XVI.3. Carboidratos epímeros



Ciclização das aldoses

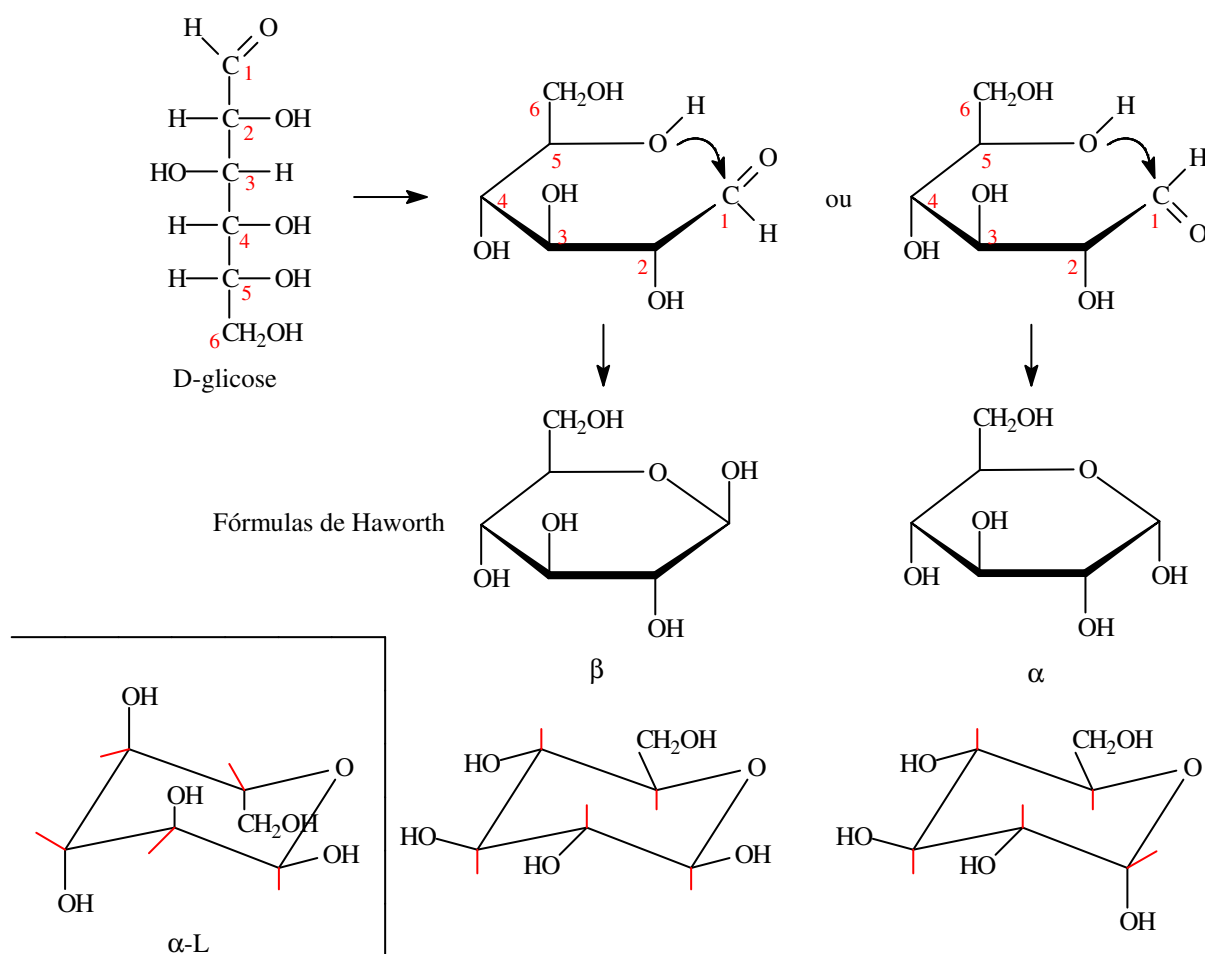
No capítulo de alcoóis (também no de aldeídos), uma das reações citadas para esses compostos é a de formação de hemiacetais e acetais. A reação envolve adição de um grupamento álcool a um aldeído formando, primeiramente, um hemiacetal.



formação de um hemiacetal

Como as aldoses são compostos bifuncionais (aldeído e álcool), pode-se esperar que haja reação intramolecular desses grupamentos, fornecendo compostos cíclicos. Os anéis formados podem ser dos mais variados tamanhos sendo, os de 5 e 6 membros, os mais comuns. A Figura XV.4 apresenta um exemplo de ciclização da D-Glicose em um anel de 6 membros. Primeiramente forma-se uma ligação entre o Oxigênio do carbono 5 (carbono D) e o Carbono 1 (aldeído) com formação de uma hidroxila no carbono 1 ($=\text{O} \rightarrow -\text{OH}$). As hidroxilas dos carbonos 2, 3 e 4 seguirão a regra: OH para a direita no composto original, OH para baixo no anel. OH para a esquerda no composto original, OH para cima no anel. O posicionamento do carbono 6 será sempre para cima se a família for D e para baixo se for L. Conforme o posicionamento da carbonila podem ocorrer dois isômeros diferentes, um onde a hidroxila está na mesma direção do carbono 6 (chamado β) e o outro, a hidroxila está em direção oposta ao carbono 6 (chamado α). As estruturas resultantes são conhecidas como *fórmulas de Haworth*.

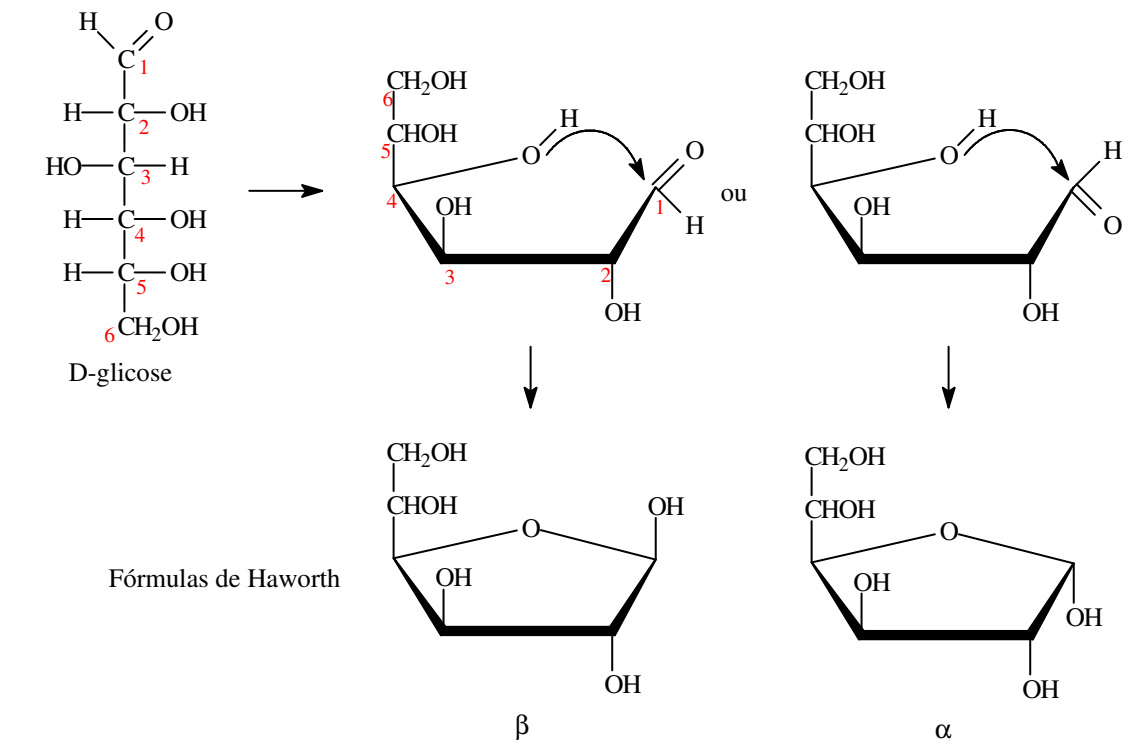
Figura XVI.4. Ciclização da D-Glicose em anéis de 6 membros



Esses anéis de 6 membros possuem um heteroátomo (oxigênio) e são estruturalmente semelhantes ao Pirano (ver heterocíclicos), de onde emprestam o nome para a sua nomenclatura, de forma que a nomenclatura da estrutura ciclizada em β fica: β -D-Glicopiranoose, enquanto que a estrutura em α será chamada de α -D-Glicopiranoose.

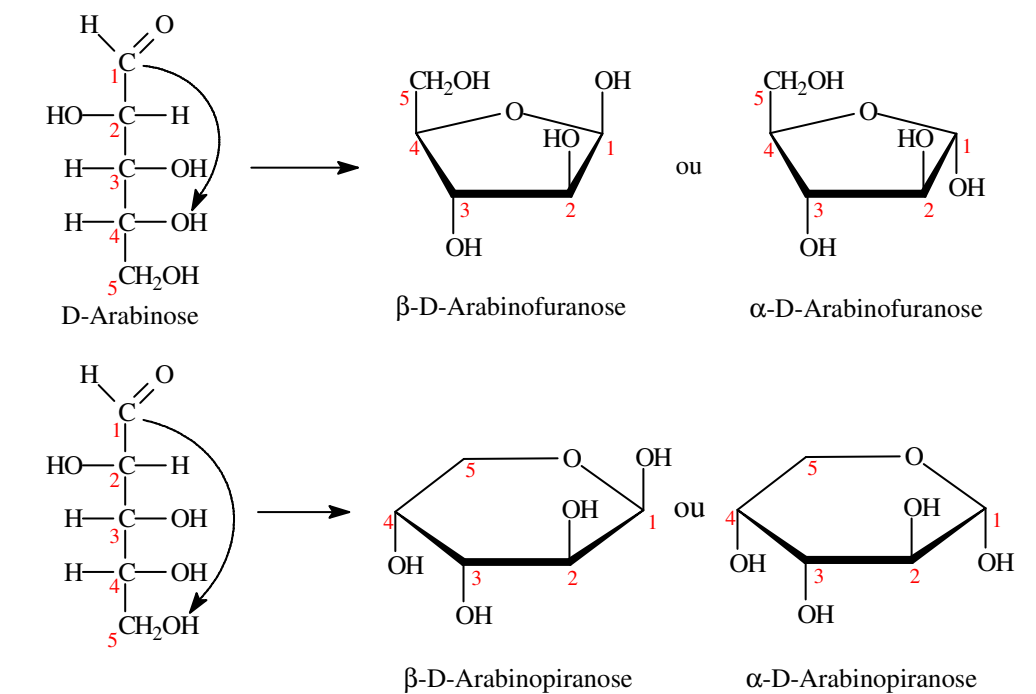
Menos comum, mas também possível, é a ciclização de uma hexose (carboidrato de 6 átomos de carbono) em anel de 5 membros. A Figura XVI.5 exemplifica o caso para a D-Glicose, onde a hidroxila que reage é a que está ligada ao carbono 4. No caso, o composto heterocíclico estruturalmente semelhante ao anel obtido é o Furanó, de modo que a nomenclatura do carboidrato ciclizado em β fica: β -D-Glicofuranose.

Figura XVI.6. Ciclização da D-Glicose em anel de 5 membros



As Aldopentoses também podem ser ciclizadas tanto em anéis de 5 como de 6 membros. No primeiro caso, a estrutura é semelhante à glicofuranose e no segundo caso, a estrutura não exibe átomos de carbono substituintes na posição 5. A Figura XVI.7 exemplifica ambos os casos para a D-Arabinose.

Figura XVI.7. Ciclização da D-Arabinose em anéis de 5 e 6 membros

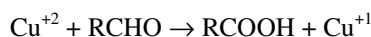


Reações das aldoses

a) Oxidação

O átomo mais reativo nos carboidratos é o carbono 1, também chamado de carbono anomérico. Açúcares que possuem o carbono anomérico livre são facilmente oxidados a ácidos aldônicos (glicônico, galactônico, etc.) e são conhecidos também como *açúcares redutores*.

Os testes mais empregados para identificação de açúcares redutores são os testes de Benedict e de Tollens. No teste de Benedict, o açúcar, se estiver ciclizado, tem seu anel rompido na ligação C-O e a carbonila é oxidada a COOH enquanto que o Cu^{+2} (azul) do reagente é reduzido a Cu^{+1} (tijolo).



No teste de Tollens, o aldeído reduz o Ag^{+1} de uma solução amoniacal a prata metálica, enquanto que o aldeído é oxidado a ácido. O teste, quando bem conduzido, produz um espelho de prata na parte interna do tubo de ensaio.



Pode ocorrer também a oxidação do último carbono do açúcar, seja em condições especiais de laboratório ou enzimaticamente, fornecendo os ácidos urônicos (glicurônico, galacturônico, etc.), como no caso de uma hexose abaixo.



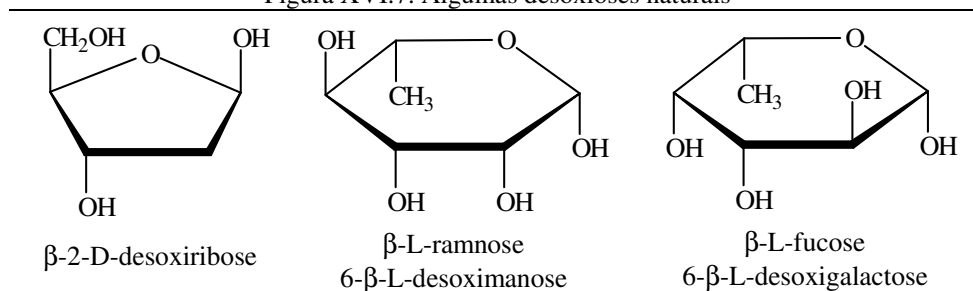
b) Desoxioses

A retirada de hidroxilas, catalisada enzimaticamente, dá origem às chamadas desoxioses. A Figura XVI.7 apresenta algumas desoxioses.

A β -L-Fucose tem seu nome derivado do *Fucus*, um gênero da alga parda onde esse açúcar é abundante. Apesar de ser estruturalmente igual à galactose sem a hidroxila na posição 6, sua biossíntese nos seres vivos se dá pela GDP-Manose (Guanosinadifosfatomanose).

A β -L-Ramnose pode ser extraída de plantas do gênero *Rhamnus* (família *Rhamnaceae*) e, embora seja estruturalmente semelhante à Manose sem a hidroxila na posição 6, sua biossíntese ocorre via TDP-Glicose (Timidinadifosfatoglicose).

Figura XVI.7. Algumas desoxioses naturais



c) Aminoação, acetilação e sulfonação

Entre as várias reações de substituição encontradas nos carboidratos, destacam-se:

- aminoação – substituição de uma hidroxila por um grupamento amina.
- acetilação – substituição de um hidrogênio de hidroxila ou de amina por um grupamento acetila.
- sulfonação – substituição de um hidrogênio hidroxílico por um grupamento sulfônico.

d) Desidratação

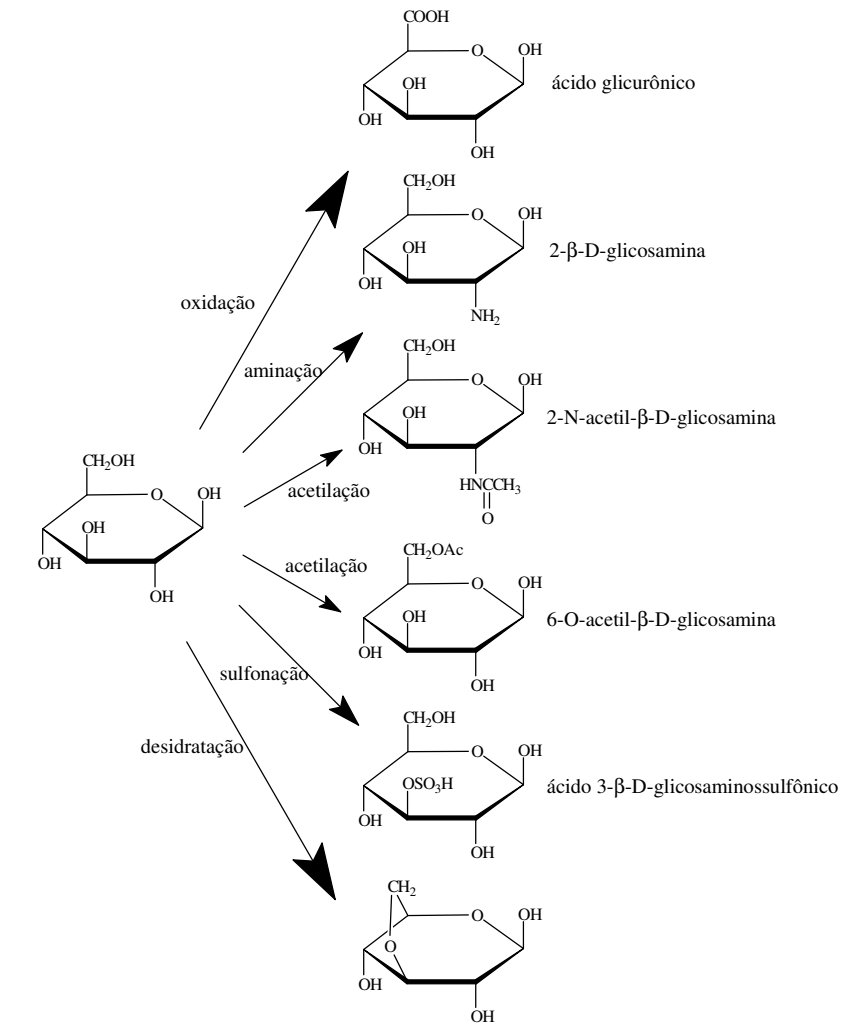
Retirada intramolecular de H_2O formando um composto bicíclico.

Algumas das principais reações citadas estão esquematizadas no Quadro XVI.2.

Cetoses

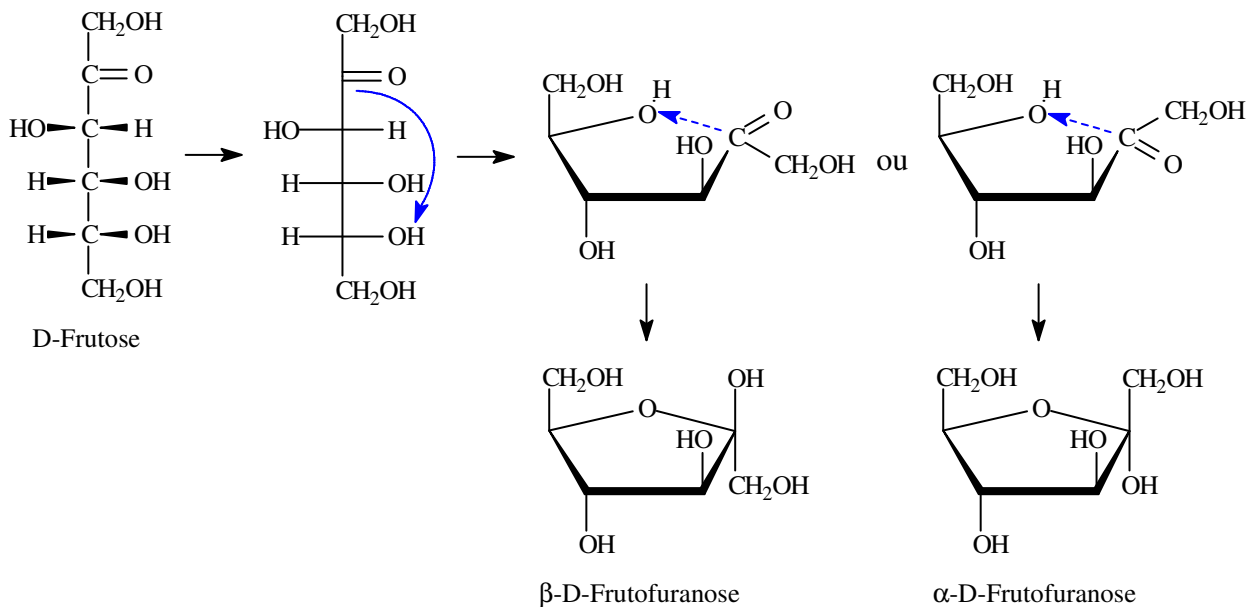
A cetose mais simples é a Eritrulose (ou Glicerotetrulose), que possui quatro átomos de carbono, um grupamento cetônico e três hidroxilas. Sua estrutura possui um carbono assimétrico, de modo que há somente dois isômeros para o composto, a D- e a L-Eritrulose.

Quadro XVI.2. Principais reações em carboidratos



O Quadro XVI.3 apresenta a família das D-cetoses até 6 átomos de carbono. A ciclização desses compostos se dá de modo semelhante às aldoses, com fechamento em anéis de 5 e 6 membros, preferencialmente. A Figura XVI.8a e XVI.8b apresentam o caso para a frutose.

Figura XVI.8a. Ciclização da D-Frutose em anéis de 5 membros



Quadro XVI.3. Família das cetoses D

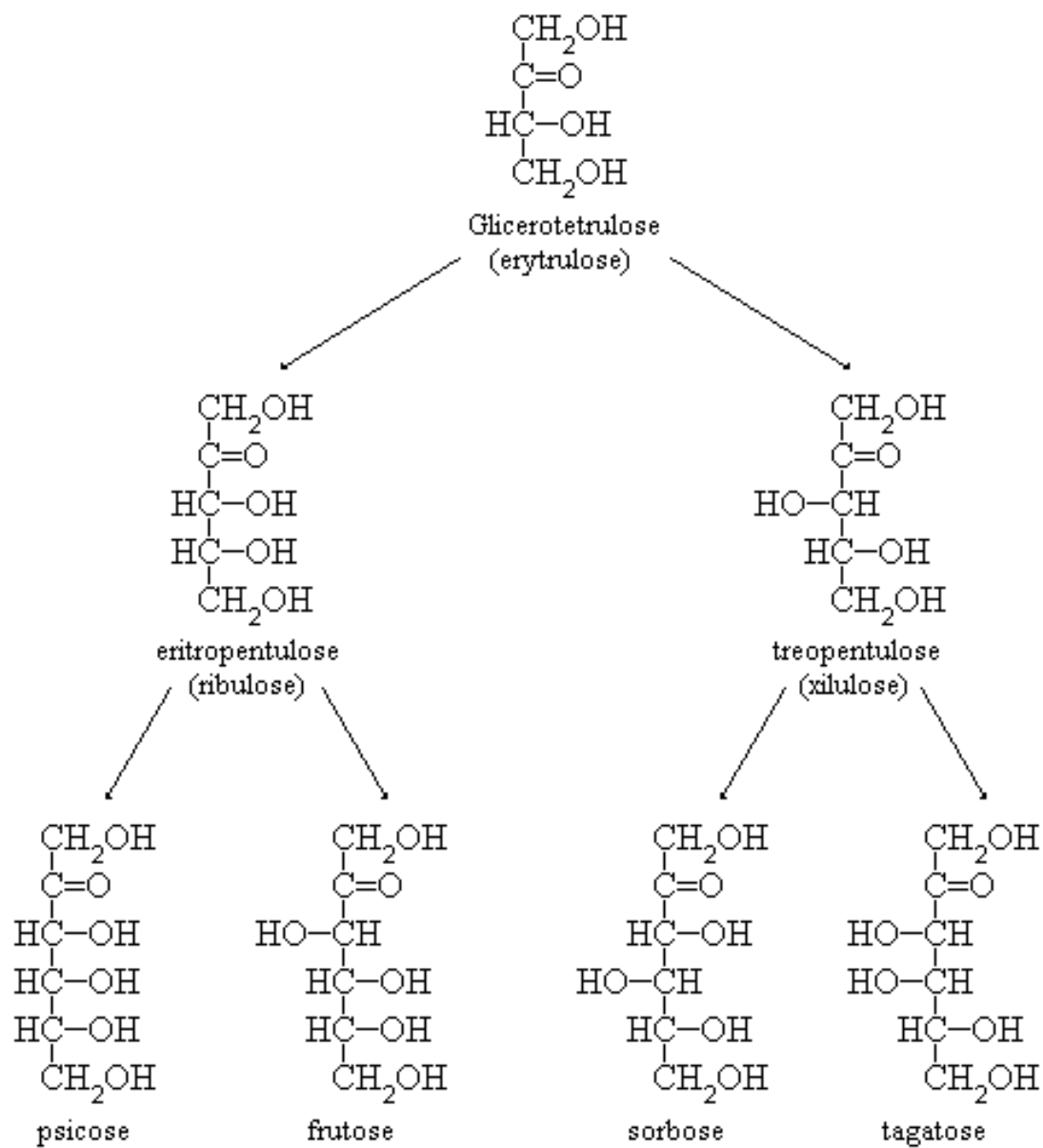
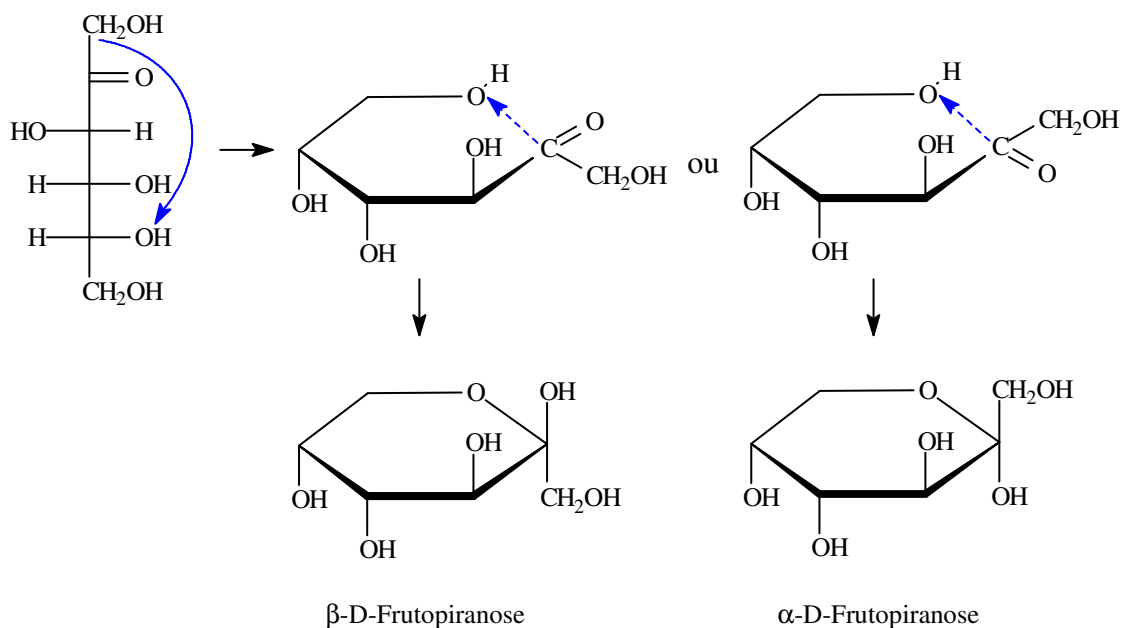
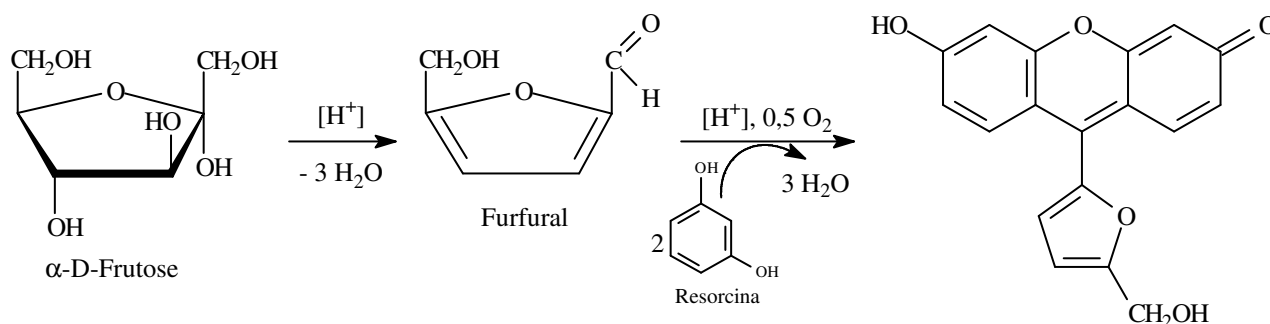


Figura XVI.8b. Ciclização da D-Frutose em anéis de 6 membros



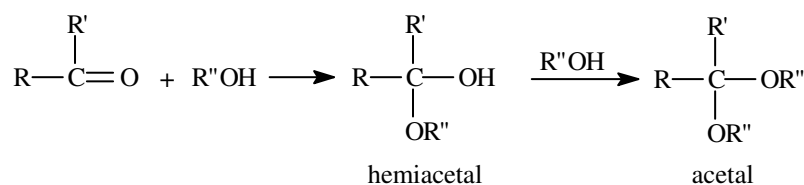
Semelhantemente às aldoses, as reações químicas nas cetoses são praticamente as mesmas com exceção de duas reações, que são usadas como teste para distinguir entre aldoses e cetoses. O primeiro teste, conhecido como *reação de Seliwanoff*, baseia-se na reação em meio ácido do açúcar com resorcina. As cetoses reagem mais rapidamente do que as aldoses, desidratando-se, formando o furfural que, em seguida, reage com a resorcina produzindo uma coloração vermelho escura, enquanto que as aldoses demoram mais para reagir e produzem uma coloração mais clara (Figura XVI.9). O segundo teste, já citado, é a reação de Tollens (espelho de prata), que fornece teste positivo para aldeídos.

Figura XVI.9. Reação de Seliwanoff para a Frutose



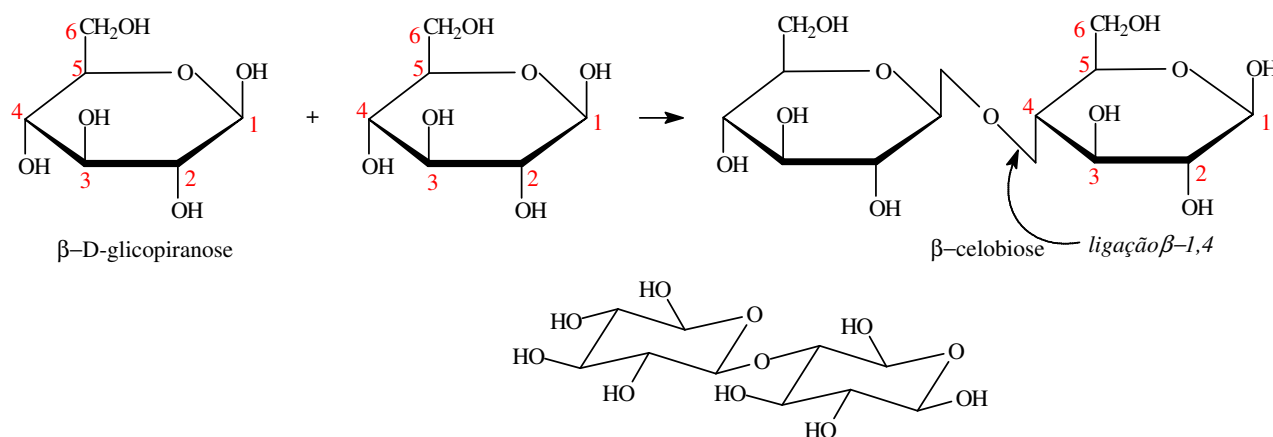
Dissacarídeos

Já foi visto que aldeídos e cetonas reagem com alcoóis formando hemiacetais e acetais segundo o esquema abaixo.



A ciclização de um monossacarídeo é exatamente a formação de um hemiacetal pela reação da carbonila com qualquer das hidroxilas do açúcar formando um composto cíclico. A possibilidade do carbono carbonílico reagir mais uma vez com uma hidroxila formando o acetal, permite que dois monossacarídeos se juntem formando um dissacarídeo. Portanto, o carbono anomérico livre de um monossacarídeo pode reagir com qualquer hidroxila de um outro açúcar, produzindo junções 1,1; 1,2; 1,3; etc. no caso das aldoses e junções 2,1; 2,2; 2,3; etc. no caso das cetoses. O exemplo da Figura XVI.10 ilustra o caso para a β -D-Glicose.

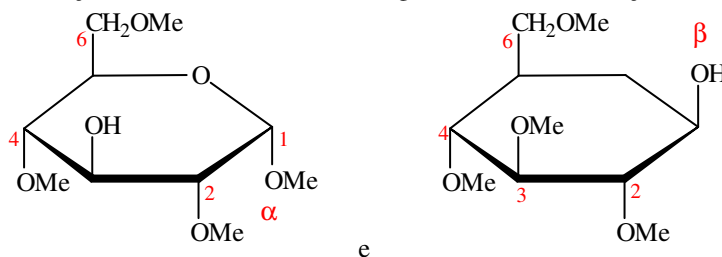
Figura XVI.10. Formação da Celobiose



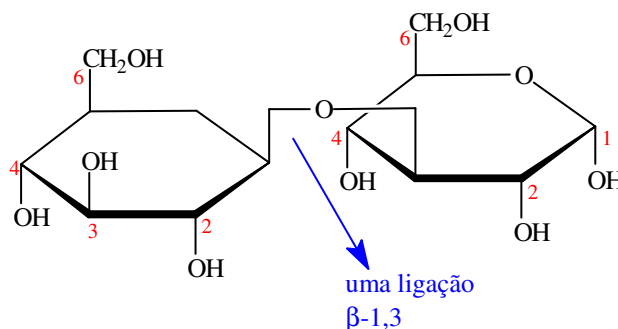
A análise desses materiais exige paciência, algumas reações químicas, cromatografia líquida e em placa fina e ressonância magnética. Primeiramente procede-se à hidrólise do composto, separação por cromatografia e identificação por ressonância. Em seguida a amostra é metilada, hidrolisada e submetida novamente à ressonância. O resultado seria, para o caso da Celobiose, primeiramente a identificação da β -D glicose como único constituinte da Celobiose. A metilação seguida de hidrólise e ressonância revelaria a presença de 2,3,4,6-Tetra-O-metil- β -D-glicopirranose e 1,2,3,6-Tetra-O-metil- β -D-glicopirranose. Pelas posições não metiladas, deduz-se quais as hidroxilas envolvidas na ligação glicosídica.

Exemplo: Um dissacarídeo foi hidrolisado e a sua análise revelou haver somente Glicose. A metilação seguida de hidrólise produziu, após análise, α -D-1,2,4,6-Tetra-O-metilglicopirranose e β -D-2,3,4,6-Tetra-O-metilglicopirranose.

De posse dessa informação, desenha-se a estrutura da glicose nas duas situações metiladas acima.



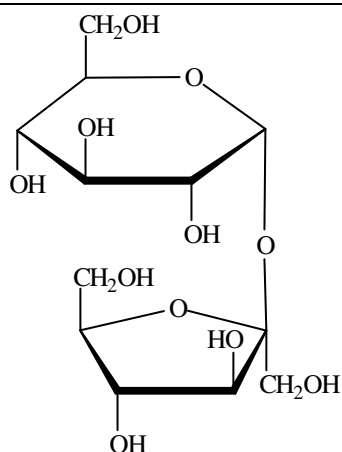
Portanto, percebe-se que as hidroxilas não metiladas (3 e 1) são aquelas envolvidas na formação do dissacarídeo, e a estrutura final fica:



A nomenclatura de um dissacarídeo, a menos que possua um nome vulgar, baseia-se no nome dos monossacarídeos que o constituem. No caso acima, um dos açúcares é escolhido como cadeia principal (e.g. o da direita) ficando, o da esquerda como ramificação. O açúcar considerado como cadeia principal manterá a terminação *ose* em seu nome, enquanto que a ramificação tomará a terminação *il*. Portanto, seguindo a regra de nomenclatura, teremos: β -D-Glicopiranosil-1,3- α -D-glicopirranose. No exemplo da Figura XV.10, o dissacarídeo possui um nome vulgar, *Celobiose*, mas pode-se aplicar-lhe a nomenclatura sistemática, ficando: β -D-Glicopiranosil-1,4- β -D Glicopirranose.

Um dos dissacarídeos mais comuns e mais empregados na alimentação é a Sacarose. Em sua estrutura encontram-se os monossacarídeos α -D-Glicose e β -D-Frutose unidos por ligação 1,2 (Figura XVI.11). Como a ligação entre os monossacarídeos envolve ambas as extremidades anoméricas (carbono 1 da Glicose e 2 da Frutose), esse açúcar não fornece teste positivo no ensaio de Benedict, de modo que é classificado como açúcar não redutor.

Figura XVI.11. Estrutura da Sacarose



A pureza da sacarose é medida por um polarímetro, através do desvio do plano da luz polarizada. A rotação específica da Sacarose a 20°C com uma luz de sódio (589 nm) é de + 66,47°. Amostras comerciais do produto são analisadas por esse parâmetro.

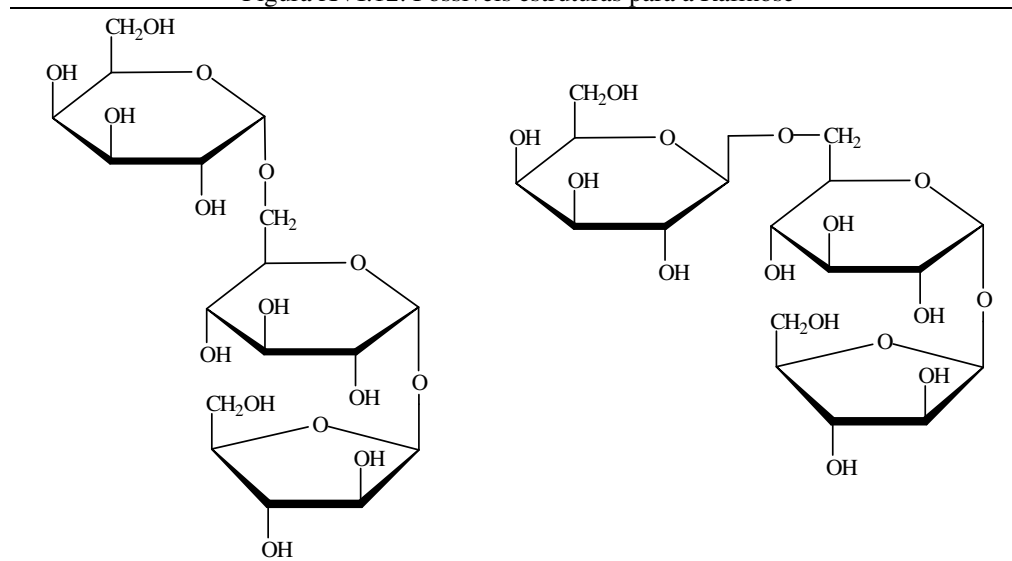
Pode ser hidrolisada com grande facilidade em ácidos diluídos, fornecendo o que se conhece por *açúcar invertido*, ou seja, uma mistura equimolar de D-Glicose e D-Frutose, que desvia o plano da luz polarizada para a esquerda (levógira), uma vez que a Frutose possui rotação específica negativa (- 92,4°) mais alta do que a da Glicose (+ 52,7°). Essa inversão pode ser também realizada enzimaticamente através da *Invertase*, que cinde os β-frutósídeos e as α-Glicosídeses.

Trissacarídeos

Trissacarídeos, como o nome sugere, são constituídos por três monossacarídeos unidos quimicamente.

O procedimento para a análise de um trissacarídeo é similar ao método já citado, e.g., no caso da (+) Rafinose (C₁₈H₃₂O₁₆), um trissacarídeo extraído da beterraba, sua hidrólise produz D-Frutose, D-Galactose e D-Glicose. Seu tratamento com α-Galactosidase produz D-Galactose e Sacarose. Com invertase produz Frutose e Melibiose. A metilação seguida de hidrólise produz 1,3,4,6-Tetra-O-metil-D-frutose, 2,3,4,6-Tetra-O-metil-D-galactose e 2,3,4-Tri-O-metil-D-glicose. A estrutura da Sacarose já é conhecida e, a menos que se conheça a estrutura da Melibiose, encontra-se duas possíveis estruturas para o trissacarídeo (Figura XVI.12), uma vez que não há informação sobre a posição α ou β das hidroxilas anoméricas.

Figura XVI.12. Possíveis estruturas para a Rafinose



Polissacarídeos

Como o nome já diz, são polímeros constituídos por unidades monoméricas de um ou mais monossacarídeos encadeando-se homopoliméricamente ou copoliméricamente nas estruturas alternada, bloco ou graftizada. A natureza não produz copolímeros estatísticos.

Os polissacarídeos naturais provêm tanto de fontes vegetais quanto de animais terrestres, marinhos e bactérias. Na sequência, são citados alguns exemplos de polissacarídeos naturais.

	ácido alginico (constituído de ácidos manurônico e gulurônico)
	agar - agar (galactana sulfatada)
	amido { amilose [poli(1,4 - α - D - glicose)]
	{ amilopectina (amilose grafitizada com ligações α - 1,6)
	carragenanas (galactana sulfatada)
	celulose [poli(1,4 - β - D - glicos e)]
	fucoïdana (fucose sulfatada e galactose)
	fucogalactana (galactose sulfatada e fucose)
Vegetais	goma arábica (constituída por galactose, arabinose, rhamnose e ácido glicurônico)
	goma caraia (galactose, ácido glicurônico e rhamnose)
	goma ghatti (galactose, ácido glicurônico, manose, xilose e arabinose)
	goma guar
	goma tragacnato (arabinose, xilose e ácido galacturônico)
	inulina [poli(2,1 - β - D - frutose)]
	pectina (a base de ácido D - galacturônico)
	xilanos [poli(1,4 - β - D - xilose)]
	ácido hialurônico [poli(1,4 - β - D - N - acetilglicosamina - alt - 1,3 - β - D - ácido glicurônico)]
	alginato bacteriano (constituído de ácidos manurônico e gulurônico com algumas unidades acetiladas)
	dextrana
	glicogênio (como a amilopectina porém mais ramificado)
	goma diutana
	goma gelana (glicose, rhamnose e ácido glicurônico)
	goma velana (semelhante à galana)
Animais	goma xantana
	heparina (ácido idurônico, galactose sulfatada, ácido glicurônico e glicosamina sulfatada)
	quitina [poli(1,4 - β - D - N - acetilglicosamina)]
	quitosana (quitina parcialmente desacetilada)
	sulfato de condroitina [poli(1,3 - β - D - N - acetil - 4 - sulfogalactosamina - alt - 1,4 - β - D - ácido glicurônico)]
	sulfato de dermatano [(poli(1,3 - β - D - N - acetil - 4 - sulfogalactosamina - alt - 1,4 - β - L - ácido idurônico)]

Polissacarídeos de origem vegetal

Alguns polissacarídeos vegetais são chamados de gomas. As gomas são hidrocolóides vegetais naturais que podem ser classificados como polissacarídeos aniônicos, não iônicos ou como sais de polissacarídeos. São substâncias translúcidas e amorfas freqüentemente produzidas pelas plantas superiores como proteção depois de uma agressão. Portanto, são produtos patológicos. Muitas plantas que crescem em condições semi-áridas produzem exsudatos gomosos em grandes quantidades quando seu córtex é agredido; isso serve para vedar o corte e evitar a desidratação.

As gomas têm uma composição heterogênea. Após hidrólise, os componentes mais freqüentemente observados são a Arabinose, a Galactose, a Glicose, a Manose, a Xilose e vários ácidos urônicos. Estes últimos podem formar sais com cálcio, magnésio e outros cátions; as substituições com éter metílico e éster sulfato modificam ainda mais as propriedades hidrófilas de alguns polissacarídeos naturais. As gomas são ingredientes de adesivos dentais e outros, bem como de laxativos avolumantes. São úteis também como ligantes de comprimidos, emulsificantes, geleificantes, suspensores, estabilizadores e espessantes, amplamente usados pela indústria de medicamentos.

Tentou-se fazer a distinção entre mucilagens e gomas com base no fato de que as gomas se dissolvem rapidamente em água, ao passo que as mucilagens formam massas viscosas. A distinção entre elas também pode ser feita com base no fato de que as mucilagens são produtos fisiológicos, enquanto que as gomas são produtos patológicos.

As gomas constituídas por polímeros lineares são menos solúveis que as constituídas por polímeros ramificados; elas produzem soluções mais viscosas porque têm maior possibilidade de alinhamento devido a ligações

entre as moléculas lineares. Quando os polímeros lineares contêm resíduos de ácido urônico, a repulsão reduz as associações intermoleculares e confere mais estabilidade às soluções.

Em concentrações maiores, os hidrocolóides ramificados formam géis, e não soluções viscosas. Tendem a ser pegajosos quando úmidos (o que é vantagem quando a finalidade é aderência) e a reidratar-se mais depressa do que os colóides lineares.

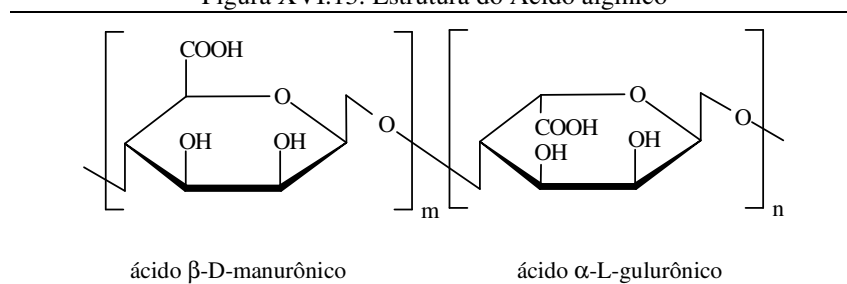
Ácido algínico e alginato de sódio

O Alginato de sódio, ou Algina, é o carboidrato purificado extraído de vegetais marítimos pelo uso de uma diluição alcalina. É extraído sobretudo da alga *Macrocystispyrifera*. A Algina é encontrada em todas as espécies de sargaços (Classe *Phaeophyceae*), e é possível fazer uso comercial de espécies de *Ascophyllum (nodosum)*, *Emonia*, *Laminaria (hyperborea e digitata)* e *Nereocystis*, entre outras. A *Macrocystis pyrifera* é colhida em várias zonas temperadas do oceano Pacífico: nos Estados Unidos, a área do sul da Califórnia é a principal produtora.

A Algina é constituída principalmente pelo sal sódico do Ácido algínico, polímero linear do ácido α -L-Gulurônico e do ácido β -D-Manurônico. Este último é o principal componente, mas há alguma variação, dependendo da alga de origem. A molécula de Ácido algínico é um copolímero de unidades de Ácido manopiranosilurônico com ligação 1,4, de unidades de Ácido gulopiranosilurônico com ligação 1,4 e de segmentos em que esses ácidos urônicos se alternam com ligações 1,4 (Figura XVI.13).

O Alginato de sódio ocorre como pó fino ou grosso quase inodoro e insípido, de cor branco-amarelada. É bastante hidrossolúvel, formando uma solução coloidal viscosa. Trata-se de um agente suspensor. É usado na indústria alimentícia (sorvete, leite com chocolate, molhos de salada, glacês, confeitaria), para cosméticos em suspensão, como goma e como ligante e espessante em comprimidos. Os sais de vários cátions polivalentes e o Ácido algínico têm propriedades úteis para formação de géis. O alginato de cálcio tem aplicação na geleificação para vários fins, entre os quais a formação de um gel firme para a preparação de moldes dentários (para fazer dentaduras e outras próteses).

Figura XVI.13. Estrutura do Ácido algínico



Agar-agar

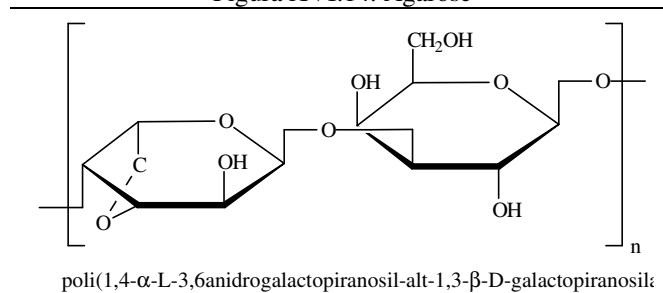
O Ágar é a substância coloidal hidrófila e dessecada que se extrai de algas como *Gelidium cartilagineum*, *Gracilaria confervoides* e outras da classe *Rhodophyceae* (às vezes é conhecido como cola japonesa). Essas algas proliferam ao longo da costa oriental da Ásia e das costas da América do Norte e da Europa. A maior parte do mercado é abastecida pelo Japão, pela Espanha, por Portugal e pelo Marrocos. O Ágar geralmente ocorre em feixes constituídos por tiras membranosas, finas e aglutinadas ou em flocos granulados. Pode ter cor laranja de tom amarelado, cinzento-amarelado, amarelo-clara ou pode ser incolor.

Pode ser dividido em duas frações principais, Agarose e Agarpectina. A maior parte dos resíduos da Galactose da Agarpectina tem um grupamento éster sulfato, mas a Agarose caracteriza-se pelo baixo teor de sulfato e consiste, principalmente, de uma cadeia linear de seqüências alternadas de (1,3)- β -D-Galactopiranosila ligadas a unidades (1,4)-3,6-Anidro- α -L-galactopiranosila. Além de substituintes sulfatos, foram observados piruvatos, uronatos e grupamentos metóxido.

Quando o Ágar se hidrata forma um volume liso e não irritante que favorece o peristaltismo normal, sendo usado como laxativo. Também é usado como agente suspensor, emulsificante, geleificante para supositórios, lubrificante cirúrgico e como excipiente e desintegrante de comprimidos. É muito usado como gel em culturas bacteriológicas (placas de Petri) e como auxiliar no processamento de alimentos e em outras técnicas industriais.

A Agarose também tem aplicação especial no diagnóstico clínico. É usada como matriz na imunodifusão, na separação de globulina e de outras proteínas por eletroforese e nas técnicas em que é preciso usar filtração ou cromatografia com gel.

Figura XVI.14. Agarose

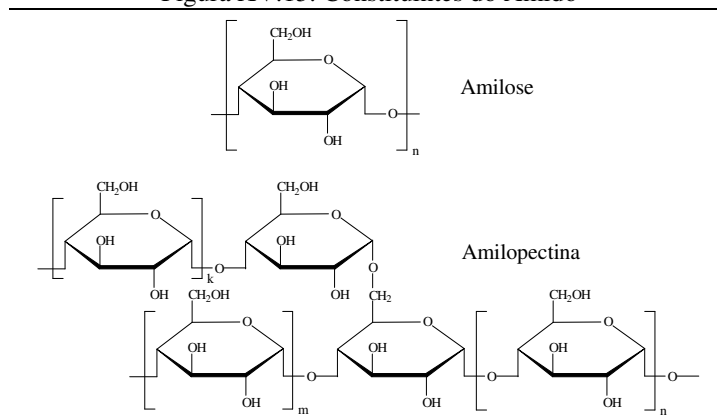


A Agaropectina (ou melhor, as Agaropectinas), possuem um baixo poder de hidratação. Até o presente momento, não foi proposta uma estrutura para esse polissacarídeo, mas sabe-se que suas unidades básicas são a D- e a L-Galactose, e que ela contém praticamente todos os grupos polares do Ágar. Nos produtos da hidrólise da Agaropectina, foram identificados os açúcares: L-Galactose, D-Galactose, 3,6-Anidro-L-galactose, Ácido glicurônico, L-Galactose-6-sulfato*, D-Galactose-4-sulfato* e 4,6-O-(1-Carboxietilideno)-D-galactose (* estão em maior quantidade). A quantidade de cada um no polímero dependerá da espécie de alga, origem, época de colheita e do tratamento empregado durante o processo de separação. Estas diferenças possibilitam a existência de diferentes substituições e grupos substituintes, além dos variados arranjos moleculares, o que resulta em uma infinita gama de estruturas poliméricas.

Amido

Um dos polissacarídeos mais antigos conhecidos pelo homem. Provavelmente dele foi manufaturado o primeiro alimento. Assim como o Ágar, ele é composto de duas estruturas diferentes, ou seja, um homopolímero linear constituído por unidades de Glicose unidas por ligações 1,4, conhecido como Amilose e um copolímero de Amilose graftizado com Amilose por ligações 1,6, conforme a Figura XV.15.

Figura XV.15. Constituintes do Amido



Carragenanas

As Carragenanas (irlandês *carrageenan*) designam hidrocolóides muito similares entre si, extraídos de várias algas vermelhas ou sargaços. Essas plantas são encontradas ao longo da costa noroeste da França, das Ilhas Britânicas e da Nova Escócia.

Os hidrocolóides da Carragenana são galactanas com ésteres sulfato; fisicamente, assemelham-se ao Ágar. Diferem quimicamente deste por terem maior teor de éster sulfato.

As Carragenanas são muito usadas para formar géis e para dar estabilidade a emulsões e suspensões. A firme textura e a boa enxaguabilidade desses hidrocolóides são muito úteis nas fórmulas de creme dental. Também são usadas como demulcificantes, laxativos avolumantes e como ingrediente em muitos produtos alimentares.

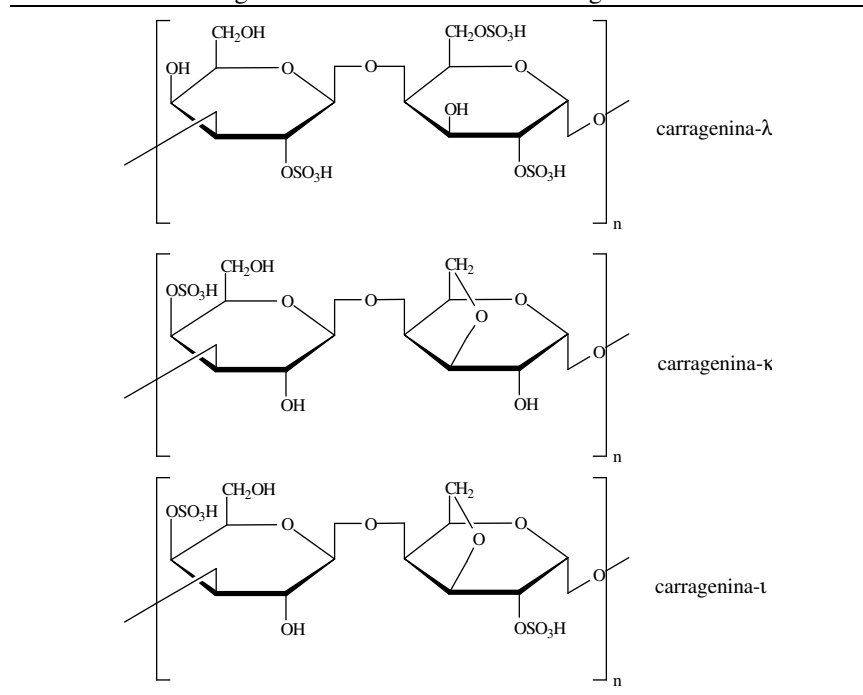
A estrutura de todas as Carragenanas consiste basicamente de unidades alternadas de 1,4- α -D-Galactopiranosila e 1,3- β -D-Galactopiranosila (Figura XVI.16). Conhecem-se três tipos de Carragenanas:

Carragenana- λ - uma galactana sulfatada não gelificante, extraída de algas vermelhas (*Gigartina stellata* e *Chondrus crispus*). Nesse tipo, a unidade α é sulfatada na posição 2,6 e a unidade β , na posição 2 (Figura 6).

Carragenana- κ - uma galactana sulfatada gelificante, extraída também das espécies já citadas. A estrutura desse tipo apresenta a unidade α com um grupo 3,6-anidro e a unidade β sulfatada na posição 4 (Figura 6).

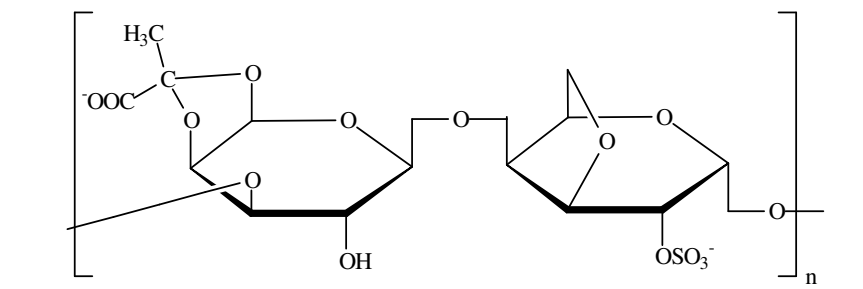
Carragenana- ι - também uma galactana sulfatada gelificante extraída das mesmas espécies anteriores, mas a unidade α possui grupamentos 3,6-anidro e 2-sulfato e a unidade β é sulfatada na posição 4, (Figura 6). Essa unidade repetitiva é conhecida como 2,4'-Dissulfato de carrabiose.

Figura XVI.16. Estrutura das Carragenanas



Na carragenana- ι , também foram encontrados indícios de uma outra unidade repetitiva em menor proporção, onde a unidade α possui um grupo 3,6-anidro e a unidade β possui um grupamento 4,6-O-(1-carboxietilideno). A unidade repetitiva é chamada de 4',6'-O-(1-Carboxietilideno) carrabiose (Figura XI.17).

Figura XVI.17. Unidade repetitiva de Carragenana- ι , presente em menor quantidade.

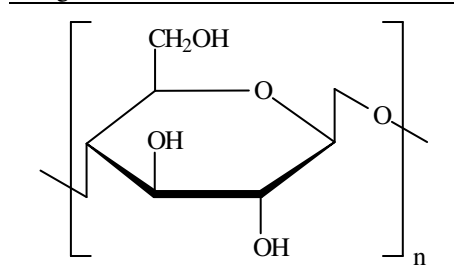


Celulose

A madeira é um dos materiais conjugados mais antigos trabalhados pelo homem. É constituída por Celulose e Lignina. Em sua constituição está presente somente β -D-Glicose com encadeamento 1,4 (Figura XVI.18). Esse encadeamento β -1,4, contrariamente ao Amido, que possui conformação enovelada (amorfo), faz com que a Celulose possua cadeias mais estendidas, facilitando o empacotamento molecular e, conseqüentemente, um maior arranjo estrutural das cadeias. Isto permite que haja maior cristalinidade nas fibras de Celulose, maior interação intermolecular, o que causa uma maior resistência mecânica por parte desse material.

Junto com o Amido, é um dos polissacarídeos mais industrializados. Na forma de papel, ou modificado quimicamente através de acetilação (Acetato de celulose) ou nitração (Nitrocelulose). O Acetato de celulose é empregado na indústria têxtil e na fabricação de filtros e a Nitrocelulose é usada como seladora de madeira, na obtenção do filme de celulóide e em explosivos.

Figura XVI.18. Estrutura da Celulose



Fucoidanas

As Fucoidanas são Fucanas sulfatadas com peso molecular por volta de 20.000, encontradas em algas marinhas pardas (*Phaeophyta*, *Ascophyllum nodosum* e *Laminaria digitata*), e apresentam atividade anticoagulante. Sua estrutura consiste basicamente de unidades de sulfato de L-Fucose com encadeamento α -1,4 e α -1,2, embora exista a ocorrência de galactose e ácido glicurônico na cadeia. Alguns animais marinhos, como o pepino do mar, também sintetizam esse polissacarídeo.

As pesquisas são, na maior parte das vezes, centradas em duas principais formas de Fucoidanas; a Fucoidana-F, que contém mais de 95% de ésteres sulfatados de Fucose e a Fucoidana-U, que tem aproximadamente 20% de Ácido glicurônico.

A Figura XVI.19 apresenta as estruturas mais comuns encontradas nessas substâncias. Na espécie *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus* e *Fucus evanescens* é comum a estrutura (a), um polímero alternado de unidades 1,4- α -L-(2,3)-Dissulfato de fucose e 1,3- α -L-(2)-Sulfato de fucose. Na espécie *Ecklonia kurome*, a estrutura (b) é preponderante, ou seja, um homopolímero de unidades 1,3- α -L-(4)-Sulfato de fucose e a estrutura (c), encontrada na espécie *Chorda filum*, uma estrutura mista envolvendo substituintes sulfatados, acetilados e glicosados. Essas substituições, presentes em todas as Fucoidanas, aumentam consideravelmente sua heterogeneidade.

As Fucoidanas apresentam um largo espectro de atividade biológica. Além de suas bem conhecidas propriedades anticoagulantes e antitrombóticas, elas atuam no sistema imunológico e como antiinflamatórias, possuem efeito antiproliferativo e antiadesivo nas células, protegem-nas contra ataque viral e podem interferir nos mecanismos que envolvem a fertilização.

Muitos estudos empregam preparações comerciais de Fucoidanas de *F. vesiculosus*, que apresentaram outros heteropolissacarídeos, além dos predominantes com sulfato e Fucana.

Estudos recentes mostraram que a Fucoidana-F pode induzir a apoptose em células humanas de linfoma, além de inibir a hiperplasia em coelhos.

Fucogalactana

A Fucogalactana (Figura XVI.20) é um polissacarídeo isolado da alga parda *Undaria pinnatifida*. É constituído por Galactose sulfatada (ou não) e Fucose na razão de 4,12:1 e pode ser encontrada em uma faixa de massas molares que vão de 25.000 a 2.000.000. As pesquisas terapêuticas envolvendo esse polissacarídeo incluem o combate ao câncer de mama, vírus da herpes simplex, HIV, citomegalovírus, vírus influenza e varicela.

Goma arábica

A Goma arábica é um exudato de acácias (*Acácia senegal*, *Acácia laetia*, etc.). É um polissacarídeo graftizado, com uma cadeia principal constituída por unidades de 1,3- β -D-Galactopiranosila (em bactérias, ocorre como α -L-Galactofuranosila) e ramificações 1,3- β -D-Galactopiranosila, ligadas à cadeia principal por ligações 1,6 (assim como na Amilopectina). As ramificações possuem grau de polimerização de 2 a 5. Tanto as ramificações como a cadeia principal possuem unidades de α -L-Arabinofuranosila, α -L-Ramnopiranosila, β -D-Glicopiranosila e 4-O-Metil- β -D-glicopiranosila ou glicurônico.

Sua estrutura é muito complexa e pouco conhecida, devido à variabilidade estrutural conforme a espécie vegetal e o grande número de arranjos entre os açúcares que a compõem. A Goma arábica é muito usada na indústria de alimentos como antioxidante (vinhos e cervejas) e como espessante em caramelos.

Figura XVI.19, Estruturas polissacarídicas presentes nas Fucoidanas

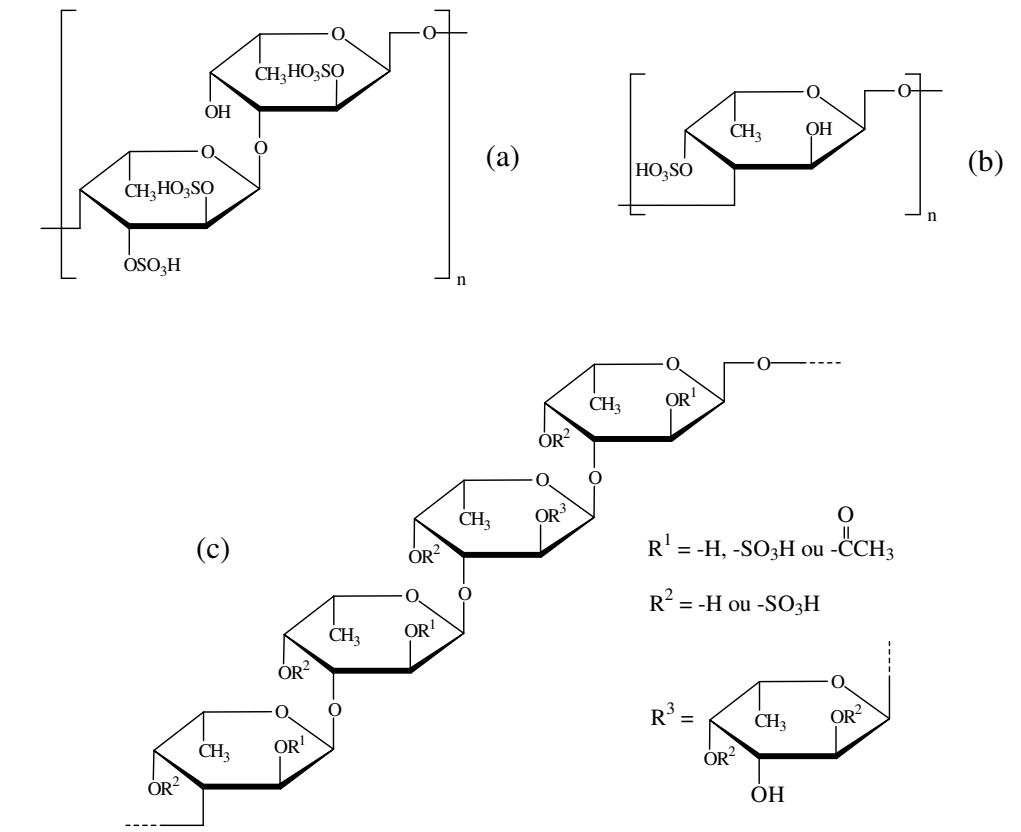
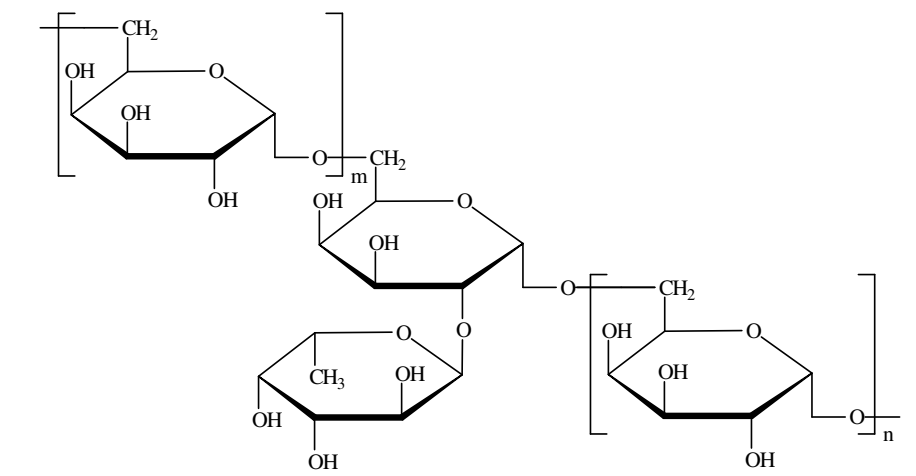


Figura XVI.20. Estrutura de uma Fucogalactana neutra

Goma caraia

A Goma caraia é obtida da *Streculia urens*, uma árvore arbustiva das regiões secas do norte da Índia. É uma das gomas menos solúveis. Devido à sua grande capacidade de inchamento com água, é usada como laxante, agente de formação de emulsões e suspensões e adesivo de dentadura. É muito usada em soluções para ajustar a viscosidade e em loções para a pele, nas indústrias têxteis e gráficas, na preparação de alimentos e na de materiais de construção. Sua estrutura consiste de unidades acetiladas de ácido 1,4-D-Galacturônico e 1,2-L-Ramnose na cadeia principal e ramificações curtas de ácido D-Glicurônico, mas a estrutura detalhada ainda não foi completamente elucidada.

Goma ghatti

Essa goma é extraída de árvores da espécie *Anogeissus latifolia*, encontrada na Índia e no Sri Lanka. Suas aplicações são similares às da goma arábica na indústria alimentícia e farmacêutica, onde é usada como agente emulsificante. O polissacarídeo possui uma estrutura muito complexa cadeia de unidades L-Arabinopiranosila, 1,6-β-D Galactopiranosila, 1,2-D-Manopiranosila, Xilofuranosila, com algumas unidades de ácido 1,4-D-Glicopiranosilurônico

na proporção molar de 48:29:10:5:10 e com < 1% de Ramnose, ocorrendo como grupo terminal não-redutor. Estudos recentes apontam uma maior porcentagem de Ramnose em grupos substituintes.

Goma guar

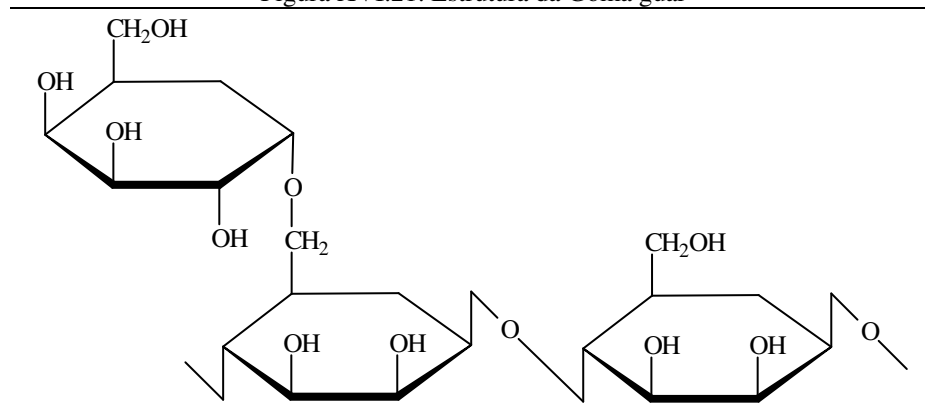
A Goma guar é uma Galactomanana extraída das sementes da leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus* (L.) Taub. composta por unidades de Manose e Galactose na razão de 2:1.

A estrutura da molécula possui uma cadeia principal de β -D-Manopiranosose com ramificações de α -D-Galactopiranosose na posição 6-O da cadeia principal. Na maior parte da estrutura, as ramificações aparecem a cada duas unidades de Manose (Figura XVI.21).

Possuindo um potencial de absorção de água oito vezes maior do que a farinha de milho, a Goma guar é econômica devido a uma menor necessidade de material para obter-se uma boa viscosidade, o que permite sua utilização em formulações multi-fase; como emulsificante e/ou estabilizante de emulsões e suspensões.

A goma encontra aplicações nas indústrias têxtil, de papel, explosivos, cosméticos, mineração, alimentícia e na medicina.

Figura XVI.21. Estrutura da Goma guar



Goma tragacanto

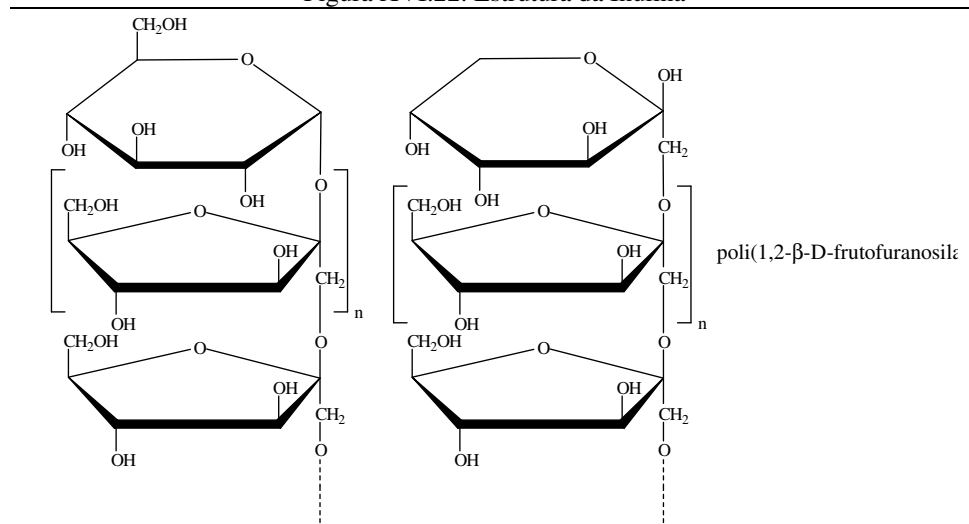
Exudato de árvores da espécie *Astragalus* (e.g. *Astragalus gummifer*), encontradas no Irã e na Turquia. Ela é empregada na indústria alimentícia e farmacêutica como agente emulsificante e espessante, na fabricação de papel, colas, tintas e recentemente observou-se que estimula o sistema imunológico e suprime tumores.. A goma é um sal ligeiramente ácido constituído por duas frações, uma aquossolúvel e uma fração ácida, chamada de bassorina, que gelifica em água. A fração solúvel foi identificada como uma Arabinogalactana ramificada e Ácido tragacântico. A cadeia principal consiste de β -Arabinofuranose, Arabinopiranosose e 1,4- α -D-Galactopiranosose, com e a fração insolúvel como uma cadeia de ácido 1,4- α -D-Galacturônico (ver pectina), sendo algumas substituídas na posição O-3 e O-2 com unidades β -D-Xilopiranosila e, algumas dessas, terminadas com galactose ou fucose. Foram ainda identificadas ramificações do tipo maltotriose, maltotetose, maltopentose e seqüências contendo Arabinofuranose, Galactopiranosose e Glicopiranosose nos mais variados encadeamentos.

Inulina

A Inulina é um carboidrato não digerível. É encontrada em muitos vegetais e faz parte da dieta humana há muitos séculos. Está presente tanto em frutas, hortaliças e cereais. Industrialmente, a Inulina é extraída das raízes da chicória e empregada na indústria alimentícia como aditivo. Ela aumenta as características organolépticas do alimento, aumenta a estabilidade de espumas e emulsões e comporta-se semelhantemente às gorduras quando na forma de gel. Conseqüentemente, a substituição de carboidratos e gorduras por Inulina oferece a vantagem de não comprometer o gosto e a textura do alimento, enquanto propicia benefícios nutricionais adicionais.

Sua estrutura contém, basicamente, unidades de Frutofuranosila em encadeamento 2,1 (Figura XVI.22), podendo apresentar grupos terminais Glicopiranosila ou Frutopiranosila.

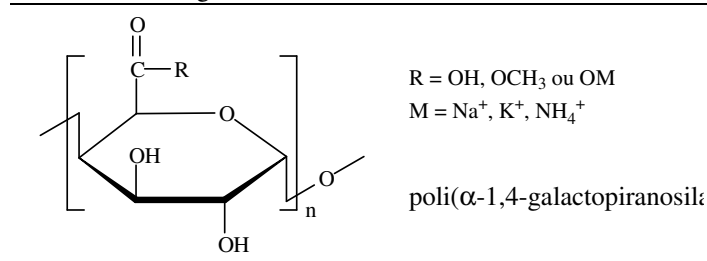
Figura XVI.22. Estrutura da Inulina



Pectina

O principal constituinte da Pectina é o ácido D-Galacturônico com encadeamento α -1,4 (Figura XVI.23). O polímero é parcialmente esterificado com grupamentos metila e os grupos ácidos podem estar parcialmente neutralizados com íons sódio, potássio ou amônio. A taxa de esterificação vai influenciar as propriedades finais do produto, especialmente quanto à solubilidade e formação de gel.

Figura XVI.23. Estrutura da Pectina



Além da estrutura predominante, podem ocorrer cadeias com encadeamento alternado de α -L-Ramnopiranosila-1,4- α -D-Galacturonosila contendo ramificações neutras constituídas principalmente por L-Arabinose e D-Galactose (1 a 20 resíduos), conhecido como Ramnogalacturonana I e ramificações contendo D-Xilose, L-Fucose, Ácido D-glicurônico, D-Apiose, Ácido 3-deoxi-D-mano-2-octulosônico (Kdo) e Ácido 3-deoxi-D-lixo-2-heptulosônico (Dha), ligadas ao Ácido galacturônico da cadeia principal, conhecido como Ramnogalacturonana II. A quantidade relativa entre as estruturas e os açúcares constituintes vai depender da planta que serve como fonte.

A Pectina está presente nas paredes celulares de plantas que produzem sementes. Esse polissacarídeo funciona em combinação com a Celulose e Hemicelulose, como material de cimentação intercelular. O seu poder gelificante depende do número de unidades de Ácido galacturônico na molécula.

Grande parte da Pectina comercializada é extraída como subproduto da indústria de frutos cítricos enlatados. A casca desses frutos é grande fonte de pectina, e sua quantidade varia segundo a estação e a variedade do fruto.

É classificada como agente protetor e suspensor, e está presente em muitas fórmulas antidiarreicas. Seu colóide tem a propriedade de conjugar toxinas e de intensificar as funções do trato intestinal.

Xilanas

As Xilanas são polímeros cuja cadeia principal é constituída por Xilopiranosose com encadeamento β -1,4, parcialmente acetilada ou não, com as mais diversas ramificações. Um exemplo são as Xilanas extraídas da polpa da madeira, um dos mais importantes constituintes da Hemicelulose. Na fração mais rígida da madeira, as unidades de Xilopiranosose, parcialmente acetiladas, encontram-se encadeadas por ligações β -1,4 com ramificações de Ácido α -1,2-(4-O-metil)glicurônico, enquanto que na fração de madeira mais macia, praticamente não há unidades acetiladas e, além da ramificação já citada, acrescenta-se a α -1,3-L-Arabinofuranose (Figura XVI.24).

Um outro exemplo são as Arabinoxilanas, obtidas do farelo de gramíneas. Sua estrutura consiste de unidades de α -L-Arabinofuranose ramificadas a uma cadeia principal composta por β -1,4-D-Xilopirranose (Figura XVI.25). As ramificações partem das posições 2, 3 ou 2 e 3. Podem ocorrer resíduos de Arabinose ligados a outros grupos como Ácido glicurônico e reticulação com Ácido ferúlico.

Figura XVI.24. Estrutura da Xilana presente na Hemicelulose; A) polpa rígida e B) polpa macia

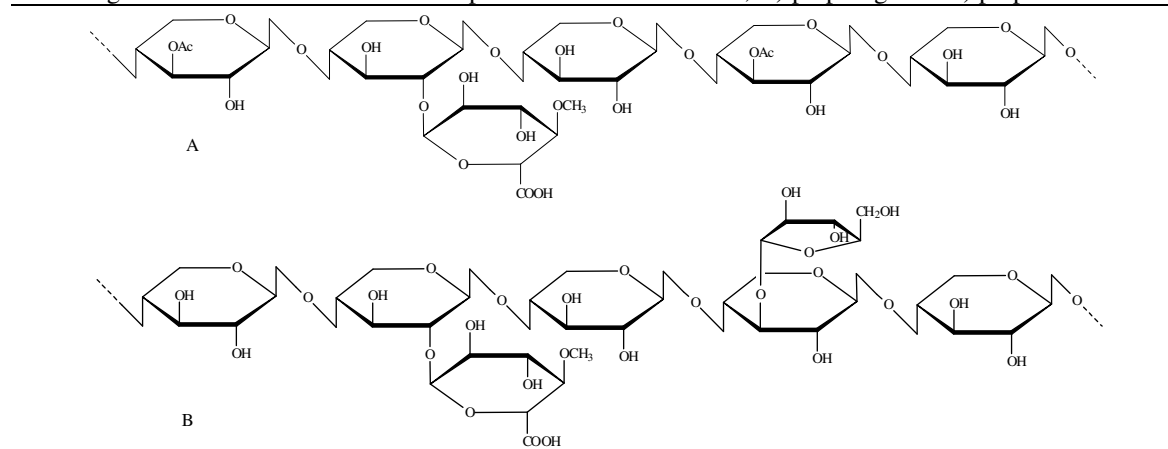
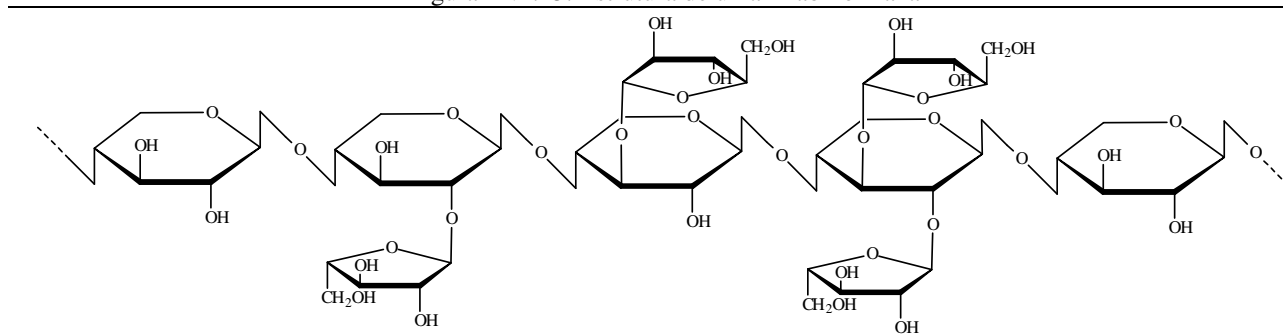


Figura XVI.25. Estrutura de uma Arabinoxilana



As Arabinoxilanas presentes nas farinhas de trigo e centeio são constituintes importantes no preparo de alimentos, pois afetam a absorção de água e a reologia da massa. Eles também protegem a retenção de gases na massa devido à influência na viscosidade dos filmes de glutem-amido.

Polissacarídeos de origem animal

Neste item, serão abordados alguns polissacarídeos encontrados em organismos animais e bactérias.

Ácido hialurônico

Ácido hialurônico ou Hialuronana é uma Glicosaminoglicana não sulfatada encontrada nos tecidos conectivo, epitelial e nervoso. É um dos principais componentes da matriz extracelular (por exemplo, é um dos principais componentes do líquido sinovial) e contribui significativamente para a proliferação e migração celulares e pode estar envolvido na progressão de alguns tumores malignos. Uma pessoa com aproximadamente 70 kg possui uns 15 gramas dessa substância no seu corpo, dos quais um terço é degradado diariamente.

O composto encontra aplicações médicas na cirurgia oftálmica (transplantes de córnea, glaucoma, catarata e descolamento de retina). Além disso, é usado no tratamento da osteoartrite do joelho e na cicatrização pós-operatória e no tratamento de rugas faciais.

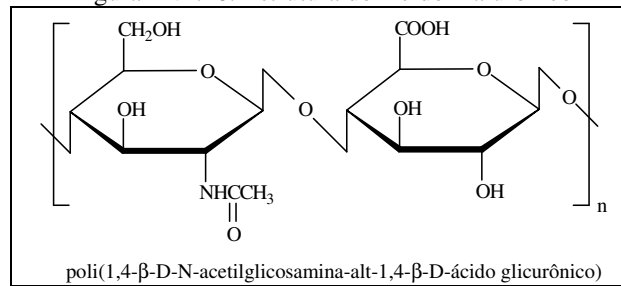
Sua estrutura consiste de um copolímero alternado de 1,4- β -D-N-Acetilglicosamina com 1,3- β -D-Ácido glicurônico (Figura XVI.26).

Alginato bacteriano

Esse composto tem estrutura semelhante ao alginato vegetal, ou seja, blocos de Ácido manurônico (poli M) e de Ácido gulurônico (poli G) alternados com blocos de dissacarídeos formados pelos dois (poli MG), com a diferença que são acetilados nas posições 2 e/ou 3 do Ácido manurônico. O Polímero é obtido pela fermentação do *Azobacter*

vinelandii ou *Pseudomonas mendocina* e pode também ser obtido pela acetilação dos alginatos de algas pelo emprego da O-acetilase bacteriana, o que aumenta sua hidrofiliçidade.

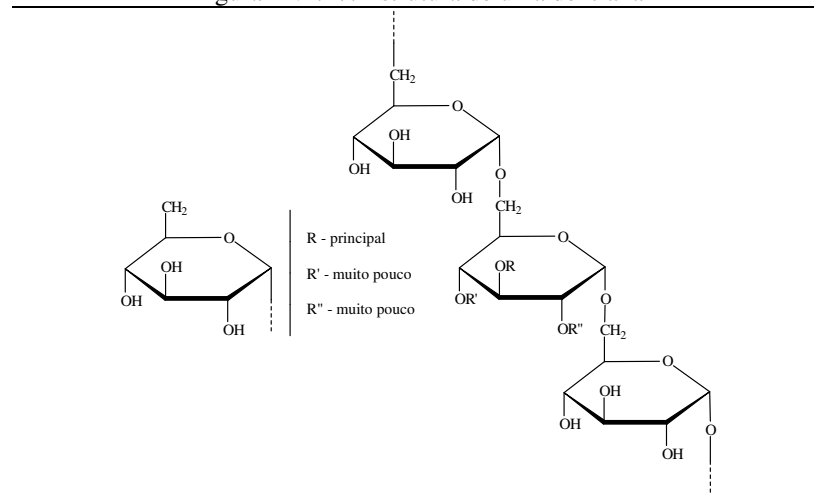
Figura XVI.26. Estrutura do Ácido hialurônico



Dextrana

Dextranas são polímeros complexos constituídos por moléculas de Glicose. A cadeia principal é composta por unidades de 1,6-α-D-Glicopiranosila e as ramificações possuem ligações α-1,3, em sua maioria, com algumas ligações α-1,2 e α-1,4 (Figura XVI.27). Ela é sintetizada a partir da acarose pelo *Leuconostoc mesenteroides streptococcus* e *Streptococcus mutans* e também por bactérias e leveduras (a placa dentária é rica em dextranas).

Figura XVI.27. Estrutura de uma dextrana



Essa substância encontra emprego em micro cirurgia para diminuir a trombose vascular, em soluções intravenosas, fornecendo um fluido osmoticamente neutro que, uma vez no organismo, é convertido em glicose e água. Também é empregado em laboratório para cromatografia em coluna (sephadex).

Glicogênio

Polímero grafitizado constituído por unidades de Glicose. Sua estrutura é idêntica à Amilopectina, com a diferença de ser muito mais ramificado. É sintetizado pelos organismos vivos como reserva de energia.

Goma diutana

A Goma diutana é um polissacarídeo aniônico desenvolvido especificamente para uso em materiais aglutinantes e com superplastificantes, tem comportamento pseudoplástico. Ele permite melhorar o desempenho de materiais endurecidos através do controle de fluxo, segregação, sedimentação e a exudação.

O polissacarídeo é produzido por fermentação aeróbica de variedades mutantes de *Sphingomonas elodea* e sua estrutura compreende uma unidade repetitiva de um tetrassacarídeo com uma ramificação dissacarídica. A cadeia principal possui duas unidades de D-Glicopiranosose, uma unidade de L-Ramnopiranosose e uma de Ácido D-glicurônico e a ramificação é um dissacarídeo formado por duas unidades de L-Ramnopiranosose (Figura XVI.28).

Goma gelana

A Goma gelana é um polissacarídeo microbiano produzido pelos *Pseudomonas elodea*, cujo gel possui propriedades similares ao Agar.

Sua estrutura molecular caracteriza-se por uma cadeia linear de unidades repetitivas de Glicose, Ramnose e Ácido glicurônico com substituição acetila e glicerila. Ambos os substituintes aparecem na mesma unidade de Glicose e, em média, existe um glicerato por unidade repetitiva e um acetato por cada duas unidades repetitivas (Figura XVI.29). A forma original (acilada) produz géis macios, elásticos e não quebradiços, enquanto que a forma não acilada, produz géis firmes, sem elasticidade e quebradiços.

A goma é usada como aditivo na indústria de alimentos e age como espessante ou agente gelificante, produzindo texturas no alimento que podem ir da rigidez à fluidez. Entre os alimentos que recebem esse aditivo temos os recheios de doces, confeitos, produtos lácteos, géis, sorvetes, glacês, geléias, gelatinas, pastas magras, alimentos para microondas, pudins, molhos, alimentos semi-prontos e coberturas.

Além disso, pode ser usada em loções e cremes, maquiagem, máscaras faciais, produtos para o cabelo, pastas de dente e géis refrescantes, além de aditivo para comida enlatada para animais.

Figura XVI.28. Estrutura da Goma diutana

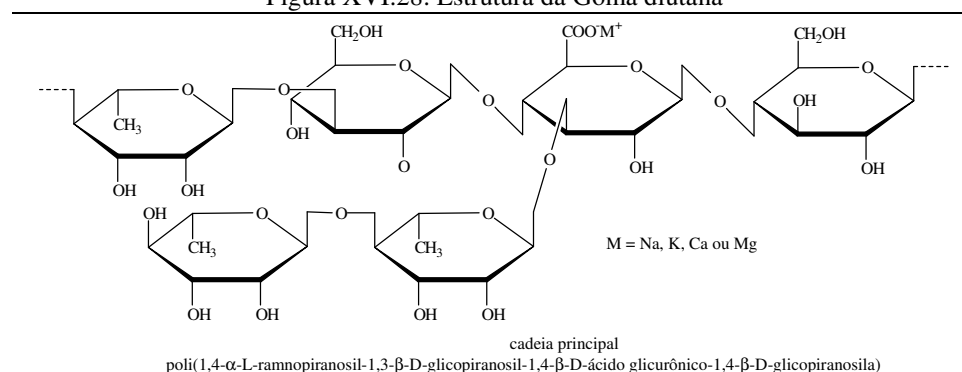
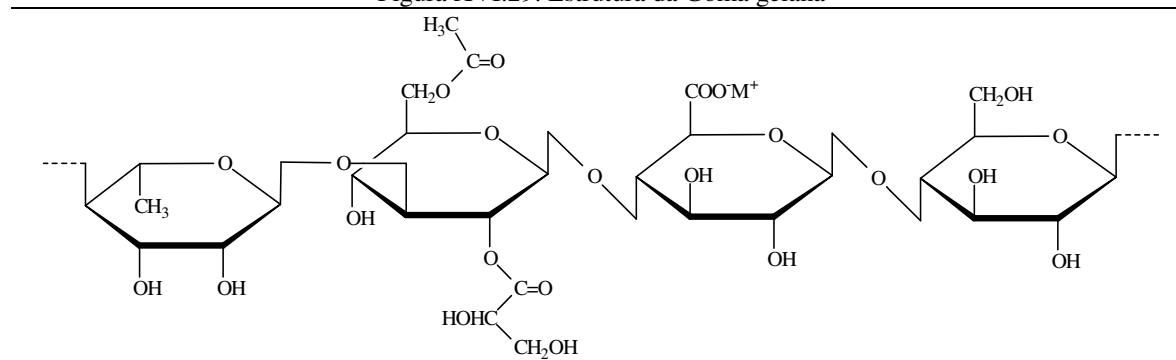


Figura XVI.29. Estrutura da Goma gelana



Goma velana

Essa goma é um polissacarídeo aniônico produzido por bactérias gram-positivas do gênero *Alcaligenes* e possui propriedades reológicas interessantes para uso em óleos e na agroindústria. A estrutura é similar à gelana, na sua cadeia principal, possuindo ramificações ou de α -L-Ramnopiranosila ou α -L-Manopiranosila com encadeamento 1,3 na posição 3-O da β -D-Glicopiranosila da cadeia principal (Figura XVI.30), porém, sem os grupos acila.

Ela encontra, ainda, aplicações como seladora de pneus, recobrimento de forjas, líquidos descongelantes e suspensões pigmentadas para concreto.

Goma xantana

Essa goma é produzida pela ação da *Xanthomonas campestris* em açúcares adequados e suas propriedades reológicas fazem com que seja muito utilizada na indústria alimentícia e de óleos. Ela é usada em farmácia por suas excelentes propriedades emulsificantes e suspensoras. Suas propriedades pseudoplásticas permitem que os cremes dentais e as pomadas se espalhem facilmente.

Sua estrutura consiste basicamente de uma cadeia principal de β -D-Glicose com encadeamento 1,4 contendo uma ramificação trissacarídica contendo α -D-Manose, ácido β -D-Gulurônico e β -D-Manose, com encadeamentos 3,1-; 2,1- e 4,1-, respectivamente, ligada a cada segunda unidade de glicose. As unidades terminais da ramificação são

geralmente Manose e Manose piruvilada nas posições 4 e 6 e a maioria das outras unidades de Manose na ramificação estão acetiladas na posição 6 (Figura XVI.31).

Figura XVI.30. Ramificações da goma velana

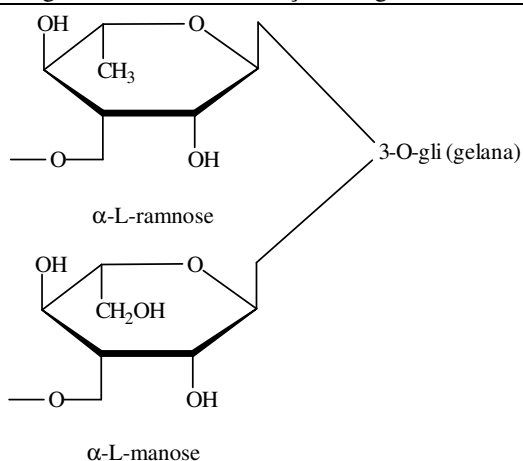
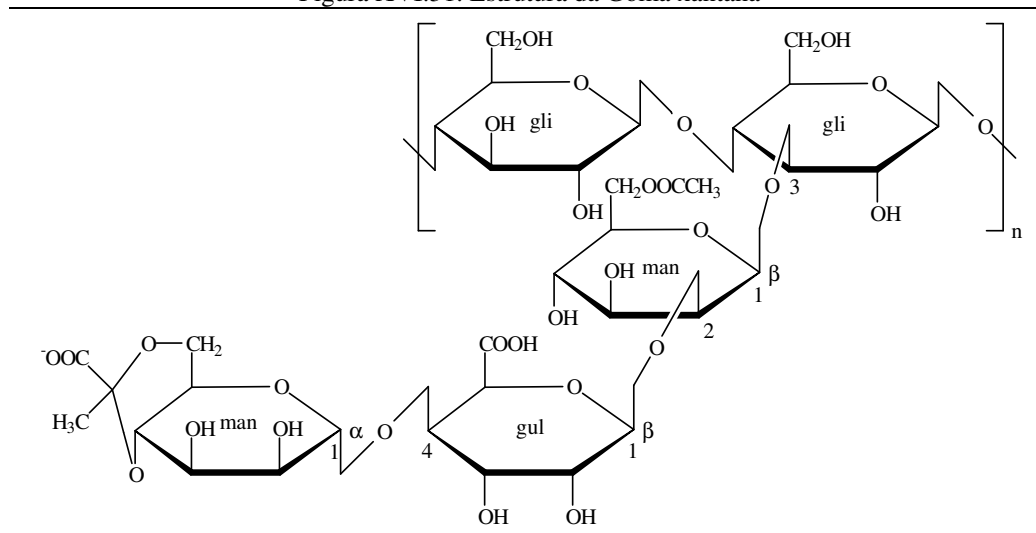


Figura XVI.31. Estrutura da Goma xantana



Heparina

Uma glicosaminoglicana que ocorre em muitos tecidos de mamíferos com propriedades anticoagulantes e trombolíticas. Sua estrutura consiste de variadas unidades repetitivas dissacarídicas sulfatadas. As principais unidades estão mostradas na Figura XVI.32. A unidade mais comum é composta por Ácido idurônico sulfatado na posição 2-O e Glicosamina sulfatada na posição 6-O e 2-N (IduA(2S)-GliNS(6S)). Além das unidades mostradas, ainda ocorre, porém raramente, unidades de Glicosamina sulfatadas na posição 3-O (GliNS(3S,6S)) ou um grupo amina livre (GliNH₃⁺). Em condições fisiológicas os grupos éster sulfato e sulfamida estão desprotonados e atraem contra-íons positivamente carregados, formando sais de Heparina. É nessa forma que a Heparina é administrada como anticoagulante nas condições de síndrome coronária aguda, infarto do miocárdio, fibrilação atrial, trombose venosa e embolia pulmonar.

O gel de Heparina pode ser usado em tratamento de contusões. Sabe-se que a forma diprotonada da histamina liga-se especificamente à Heparina. A liberação de histamina pelos mastócitos (células do tecido conjuntivo intersticial) em local de ferida contribui para uma resposta inflamatória no local. A razão por trás do uso tópico de Heparina seria o bloqueio da atividade da Histamina liberada, reduzindo a inflamação.

Quitina

A Quitina é um material rígido e semitransparente e constitui-se no componente principal da parede celular dos fungos e do exoesqueleto dos artrópodes, como os crustáceos e os insetos. Esse polissacarídeo tem sido usado para várias aplicações médicas e industriais.

Sua estrutura consiste de um homopolímero linear de unidades β -D-N-Acetilglicosamina com encadeamento 1,4 (Figura XVI;33).

Figura XVI.32. Estruturas dissacarídicas que compõem a Heparina

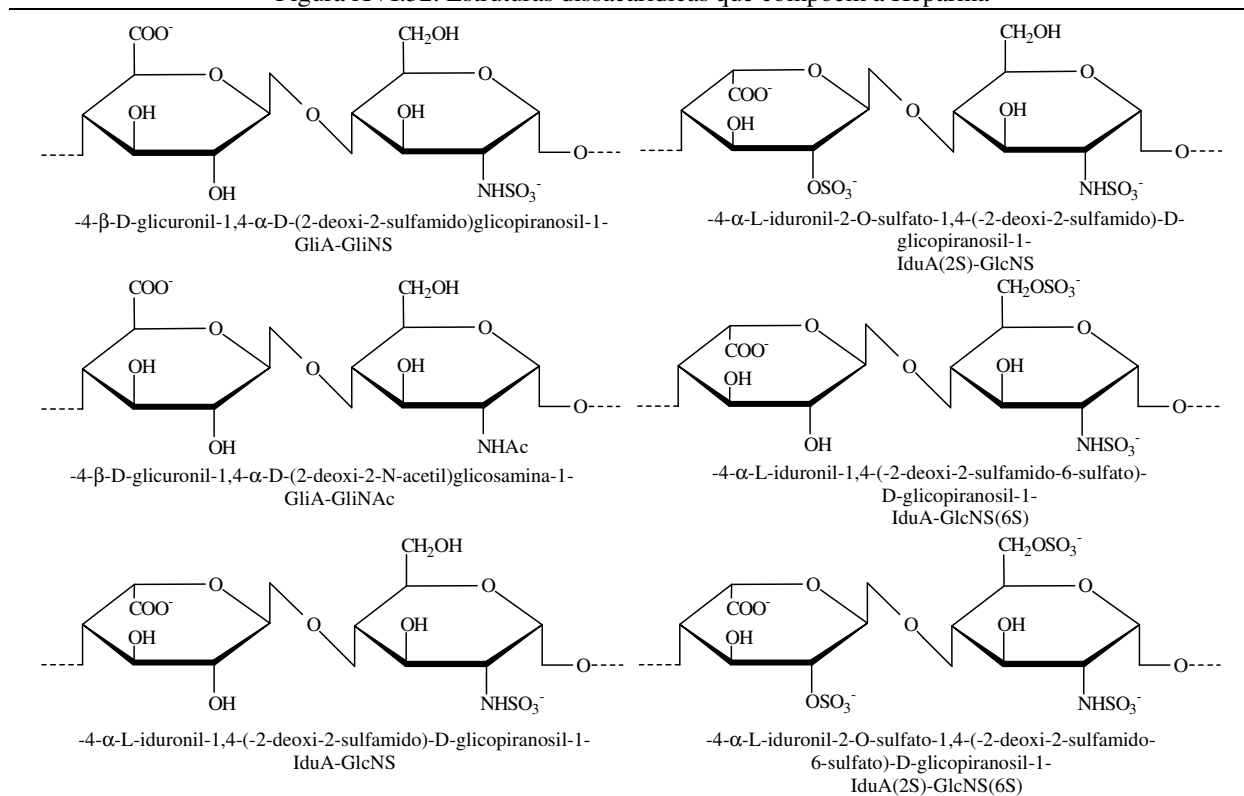
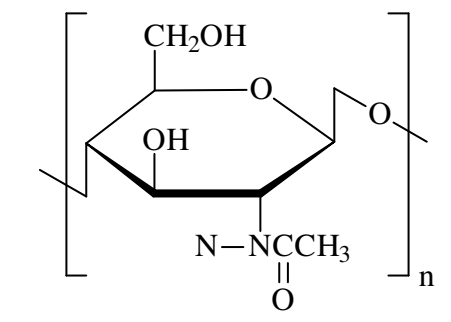


Figura XVI.33. Estrutura da Quitina



Quitosana

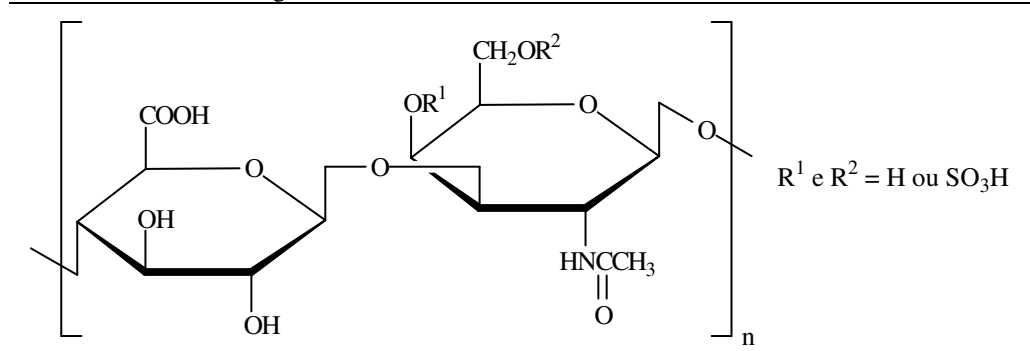
A Quitosana é um polissacarídeo obtido por desacetilação da quitina. O grau de desacetilação da Quitosana comercial pode variar entre 60 a 100%.

O grupamento amina da Quitosana possui $pK_a \approx 6,5$, de modo que, em soluções ácidas e neutras, ele está positivamente carregado e é solúvel, a Quitosana se comporta como um bioadesivo e liga-se facilmente a superfícies negativamente carregadas, como as membranas das mucosas. Além disso, aumenta o transporte de drogas polares através de superfícies epiteliais, é biocompatível e biodegradável. Derivados trimetilados [$N^+(CH_3)_3$] mostraram-se eficientes no combate às células cancerosas de mama.

Sulfato de condroitina

Esse polissacarídeo é um dos mais abundantes nos tecidos de animais superiores, ocorrendo tanto no tecido ósseo quanto no conectivo macio. Sua estrutura consiste de uma unidade repetitiva dissacarídica contendo Sulfato de β -D-N-acetilgalactosamina e Ácido β -D-glicurônico com encadeamento 1,4- e 1,3-, respectivamente (Figura XVI.34). A sulfatação pode dar-se nas posições 4O- ou 6O- da Galactosamina. Algumas unidades do Ácido glicurônico podem estar epimerizadas na forma de Ácido L-idurônico; o dissacarídeo resultante é chamado de Sulfato de dermatano.

Figura XVI.34. Estrutura do Sulfato de condroitina



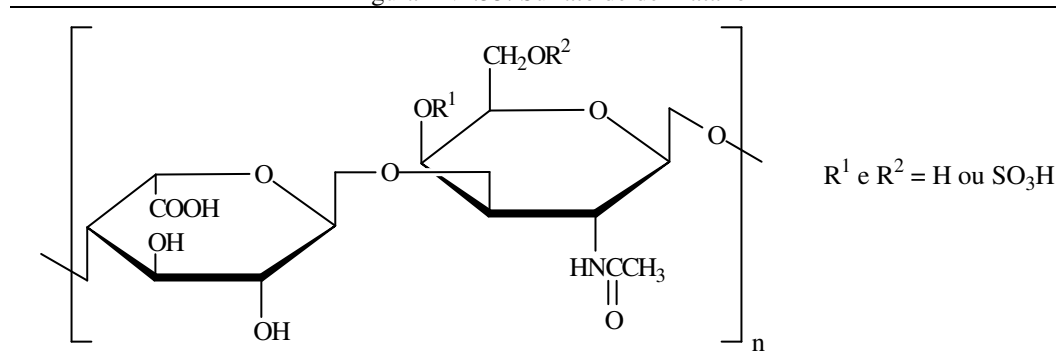
O Sulfato de condroitina é um importante componente estrutural da cartilagem e confere a maior parte de sua resistência à compressão. Junto com a Glicosamina, é usado amplamente como suplemento alimentar para o tratamento da osteoartrite.

Sulfato de dermatano

O Sulfato de dermatano é encontrado na pele, veias, artérias, válvulas cardíacas, tendões, baço e cérebro e é geralmente isolado da pele de porco ou de bofe. A unidade repetitiva dissacarídica é composta por Ácido L-idurônico e N-Acetilgalactosamina sulfatada (Figura XVI.35). Existem, ainda, pequenas quantidades de Ácido D-glicurônico.

Pesquisas ainda estão sendo feitas com esse material, mas sabe-se que atua na coagulação, doenças cardiovasculares, carcinogênese, infecções, cicatrização e fibroses, além de ter um acúmulo anormal em casos de distúrbios de mucopolisacaridose.

Figura XVI.35. Sulfato de dermatano



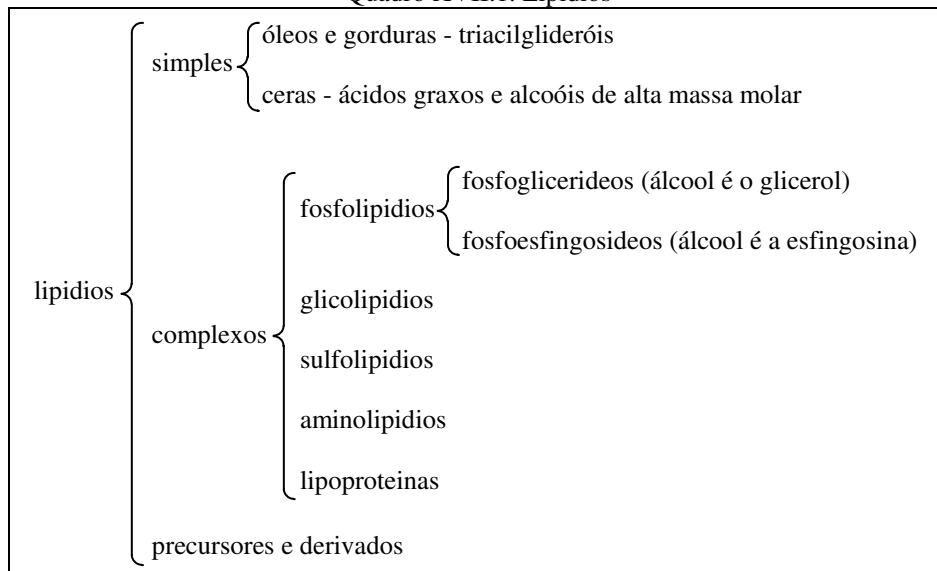
XVII – LIPÍDIOS

Lipídios ou gorduras são biomoléculas constituídas por átomos leves (C, H, N, O, P e S). São insolúveis em água, ou seja, possuem baixa constante dielétrica, de modo que são solúveis em solventes orgânicos tais como éter de petróleo, hexano, clorofórmio, éter etílico, etc.

Os lipídios possuem quatro funções básicas nos organismos: a) fornecimento de energia para a células; b) composição das membranas celulares (barreira hidrofóbica seletiva); c) atuam como isolantes térmicos e d) facilitar determinadas reações metabólicas (e.g. hormônios sexuais, vitaminas lipossolúveis e prostaglandinas).

Na extração de produtos naturais, seja de origem vegetal ou animal, a fração lipídica de uma amostra geralmente é extraída com solventes de baixa constante dielétrica como o éter de petróleo ou o hexano. Nessa fração, não somente estão presentes as gorduras, mas também alguns compostos de outras famílias de produtos naturais como alguns alcalóides, terpenos (esteróides) e ceras. O Quadro XVII.1 sintetiza a maioria dos compostos presentes na fração lipídica de um extrato.

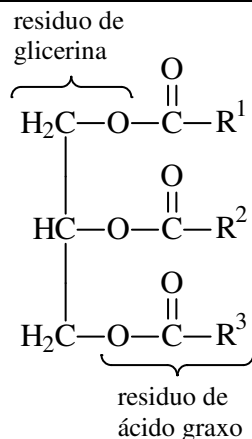
Quadro XVII.1. Lipídios



Triacilgliceróis

Também conhecidos como triglicerídeos, são ésteres de ácidos graxos de cadeia longa com glicerina (um triol). Sua diversidade é muito grande, uma vez que sua estrutura pode conter um ou mais tipos de ácido graxo conforme as Tabelas XII.1, 2 e 6. Sua estrutura pode ser vista na Figura XVII.2 onde o grupamento R pode ser qualquer cadeia hidrocarbônica encontrada nas tabelas citadas.

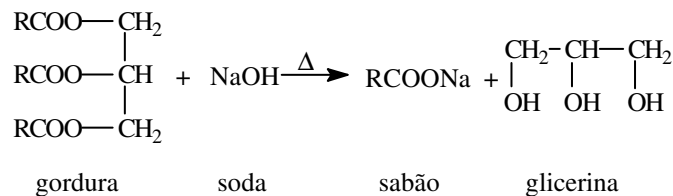
Figura XVII.2. Estrutura de um triglicerídeo



Os triglicerídeos tem principalmente a função de reserva alimentar nos organismos vivos.

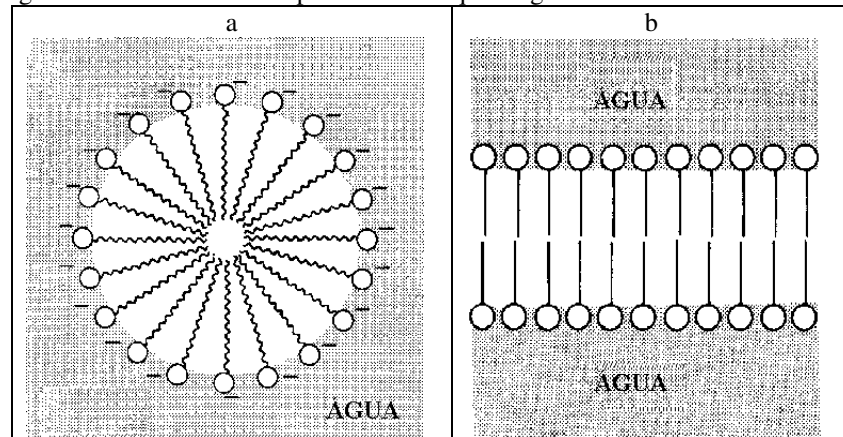
Esses compostos podem ser hidrolisados liberando ácidos graxos e glicerol. Se essa reação for conduzida em meio alcalino, formam-se sais de ácidos graxos, também conhecidos como sabões. Os primeiros sabões foram obtidos a partir de gordura animal aquecida em presença de uma lixívia de soda ou potassa, que era produzida a partir de cinzas de madeira queimada, a qual era adicionada a água, fervida e depois filtrada, gerando uma solução alcalina.

A reação global é exemplificada no esquema a seguir.



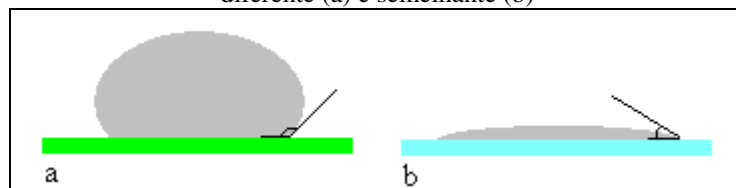
O efeito observado nos sabões quando da lavagem de roupas ou no banho é a formação de emulsões. O sal de ácido graxo, possuindo uma cadeia de baixa constante dielétrica (hidrocarboneto) e uma extremidade de alta constante dielétrica (carboxila salinizada), apresenta a capacidade de interagir com óleos e outras substâncias apolares pela sua parte hidrofóbica (hidrocarboneto) e também de interagir com a água pela sua contraparte hidrofílica (extremidade salina), formando o que se chama de micela anfipática (Figura XVII.3a), onde as cadeias hidrocarbônicas se aglutinam junto com os óleos e a sujeira no centro de uma esfera cuja superfície possui grande quantidade de grupos hidrofílicos, que interagem com a água do meio. A estrutura tem muita semelhança com o que se observa na constituição de uma membrana celular ou plasmática (Figura XVII.3b).

Figura XVII.3a. Micela anfipática e 3b. Esquema geral de uma membrana celular



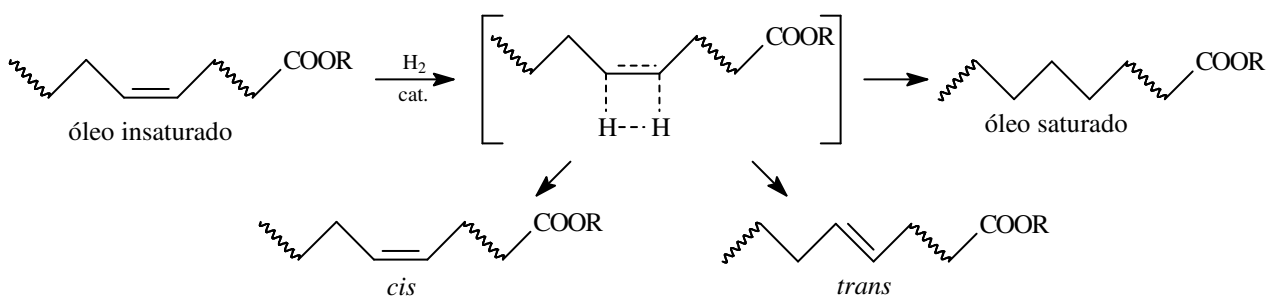
Os sabões, também chamados de agentes tensoativos, interagem com a água diminuindo sua tensão superficial, permitindo que haja uma maior interação da água com materiais de baixa constante dielétrica. Na ausência do agente tensoativo, uma gota de água sobre uma superfície apolar, exibe um perfil de baixa molhabilidade, ou seja, não há um contato amplo entre a água e a superfície, como no caso de uma gota de água sobre uma folha vegetal (Fig. XVII.4a). No caso, o ângulo de contato entre as substâncias é maior que 90° . Contrariamente, o contato entre materiais com constante dielétrica semelhante permite uma maior interação entre eles, possibilitando uma maior molhabilidade, como no caso entre o vidro e a água (Fig. XVII.4b), onde o ângulo de contato é menor que 90° . A adição de pequenas quantidades de sabão à água permite que haja uma maior molhabilidade da água sobre folhas vegetais, o que se conhece como *dispersante foliar*.

Figura XVII.4. ângulos de contato entre materiais de constante dielétrica diferente (a) e semelhante (b)



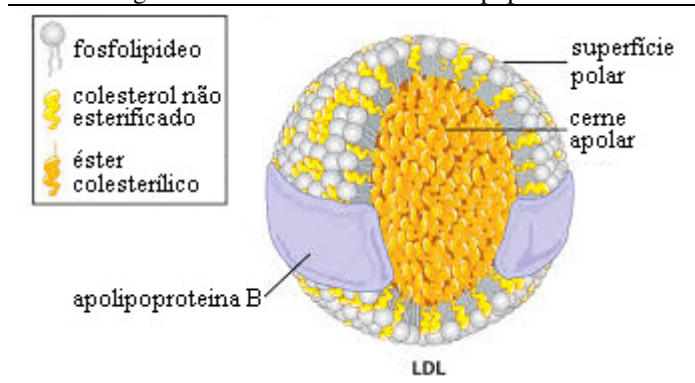
Os triglicerídeos de origem animal possuem, em sua estrutura, uma grande porcentagem de ácidos graxos saturados, o que lhes confere uma consistência mais rígida, ou seja, um maior ponto de fusão, comparados às gorduras vegetais, que possuem alta porcentagem de ácidos graxos insaturados e, conseqüentemente, pontos de fusão mais baixos. As gorduras vegetais são comumente chamadas de óleos e as insaturações em sua estrutura são sempre em configuração *cis* (ou Z), pois nessa configuração, o composto possui baixa tendência a cristalizar-se, contrariamente aos compostos lineares com configuração *trans*, que possuem cadeia mais estendida, com maior possibilidade de cristalização.

A presença de configuração *trans* em produtos comerciais advém do processo de síntese do produto, que envolve uma reação de hidrogenação em óleos vegetais para torná-los mais consistentes. Durante a reação, que possui reversibilidade, algumas ligações duplas atacadas reverterem ao seu estado inicial, porém com 50 % de probabilidade de configuração *cis* e o mesmo para a *trans*, como no esquema abaixo, o que resulta em um produto contendo algumas insaturações indesejadas.



As gorduras parcialmente hidrogenadas contendo isômeros *trans* aumentam a taxa de lipoproteínas (LP) de baixa densidade (LDL) e diminuem a de alta densidade (HDL). O LDL auxilia a formação de depósitos de colesterol nas paredes arteriais. As gorduras saturadas aumentam os níveis de LDL.

Figura XVII.4. Estrutura de uma lipoproteína



HDL e LDL estão entre os cinco maiores grupos de lipoproteínas, que são as Quilomicrons, as lipoproteínas de muito baixa densidade (VLDL), as de média densidade (IDL), as de baixa densidade (LDL) e as de alta densidade (HDL).

Estruturalmente são complexas. A parte externa é constituída por uma camada hidrofílica de apolipoproteínas, fosfolípidios e colesterol (Figura XVII.4), enquanto que o centro é composto por ésteres colesterílicos, triglicerídeos, ácidos graxos e vitaminas lipossolúveis, como a Vitamina E.

As partículas desses compostos possuem diâmetro entre 10 e 1.000 nm. As maiores possuem 1/10 do tamanho de uma célula sanguínea. Sua densidade aumenta na proporção da sua razão entre proteínas e lipídios. Em geral, à medida que a densidade de uma lipoproteína aumenta, seu tamanho diminui. O Quadro XVII.2 sumariza algumas das diferenças encontradas entre a LDL e a HDL.

Na LDL, a Apolipoproteína-B100 faz com que as partículas de LP se unam aos receptores específicos-LDL na superfície de muitas células. Essas partículas são engolfadas e o Colesterol nas partículas LDL é usado como componente estrutural de membranas celulares ou convertido a hormônios esteroidais. O HDL tem como função remover o Colesterol sem uso ou em excesso e transportá-lo ao fígado para ser metabolizado.

Quadro XVII.2. Algumas diferenças entre LDL e HDL

LDL	20-22% de proteínas, 10-15% de triglicerídeos, 20-28% de fosfolípidios, 37-48% de ésteres colesterílicos, 8-10% de Colesterol Apolipoproteína B100 (apo-B100) – LP em maior quantidade em todas elas, exceto na HDL Densidade 1,04 g/cm ³
HDL	55% de proteínas, 3-15% de triglicerídeos, 24-46% de fosfolípidios, 15-30% de ésteres colesterílicos, 2-10% de Colesterol apo-AI, apo-CI, apo-CII, apo-D, apo-E Densidade 1,12 g/cm ³

Ceras

Ceras são compostos orgânicos naturais constituídos por ésteres provenientes de ácidos graxos e alcoóis de cadeia longa. Podem ser produzidos tanto por animais quanto vegetais.

No reino animal, a cera mais conhecida é a produzida pelas abelhas, cujo principal constituinte é o Palmitato de miricila ($C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$). Podem ser citados ainda a lanolina, que é uma cera que protege a lã do carneiro e contém, principalmente, ésteres de um esteróide (Lanosterol) e do Álcool cerílico ($C_{26}H_{53}OH$) e a cera de ouvido, que é uma mistura complexa contendo, entre outras substâncias, ésteres do Colesterol e ceramidas.

No reino vegetal, plantas produzem ceras para controle de evaporação, hidratação e ainda como agente protetor contra a energia cinética das gotas de água da chuva. Comercialmente, a cera vegetal mais importante é a proveniente da Carnaúba brasileira (*Copernicia prunifera*) cujo principal componente é o Cerotato de miricila ($C_{25}H_{31}COOC_{30}H_{61}$). Interessante citar é o óleo extraído da Jojoba (*Simmondsia chinensis*) que, apesar de ser líquido, não possui triglicerídeos, mas uma mistura de ésteres graxos, principalmente dos Ácidos 11-eicosenóico (Ácido gôndico) e 13,16-docosadienóico.

Fosfolípidios

São moléculas anfipáticas constituídas por uma extremidade hidrofílica (grupo fosfato e o álcool ligado a esse grupo) e uma parte hidrofóbica, constituída por ácidos graxos de cadeia longa. Há duas classes de fosfolípidios, os que possuem o Glicerol como álcool (fosfoglicerídeos) e os que possuem o álcool Esfingosina (fosfoesfingosídeos).

Entre os fosfoglicerídeos, destacam-se as lecitinas, as cefalinas e os plasmalógenos. As lecitinas são constituídas por Glicerol ao qual estão ligados ácidos graxos nos carbonos 1 e 2 e no carbono 3 um grupo altamente polar, nitrogenado (Colina), liga-se por uma ligação fosfodiéster (Fig. XVII.5a). A Fosfatidilcolina é um dos

Figura XVII.6. Estruturas de esfingolípídios

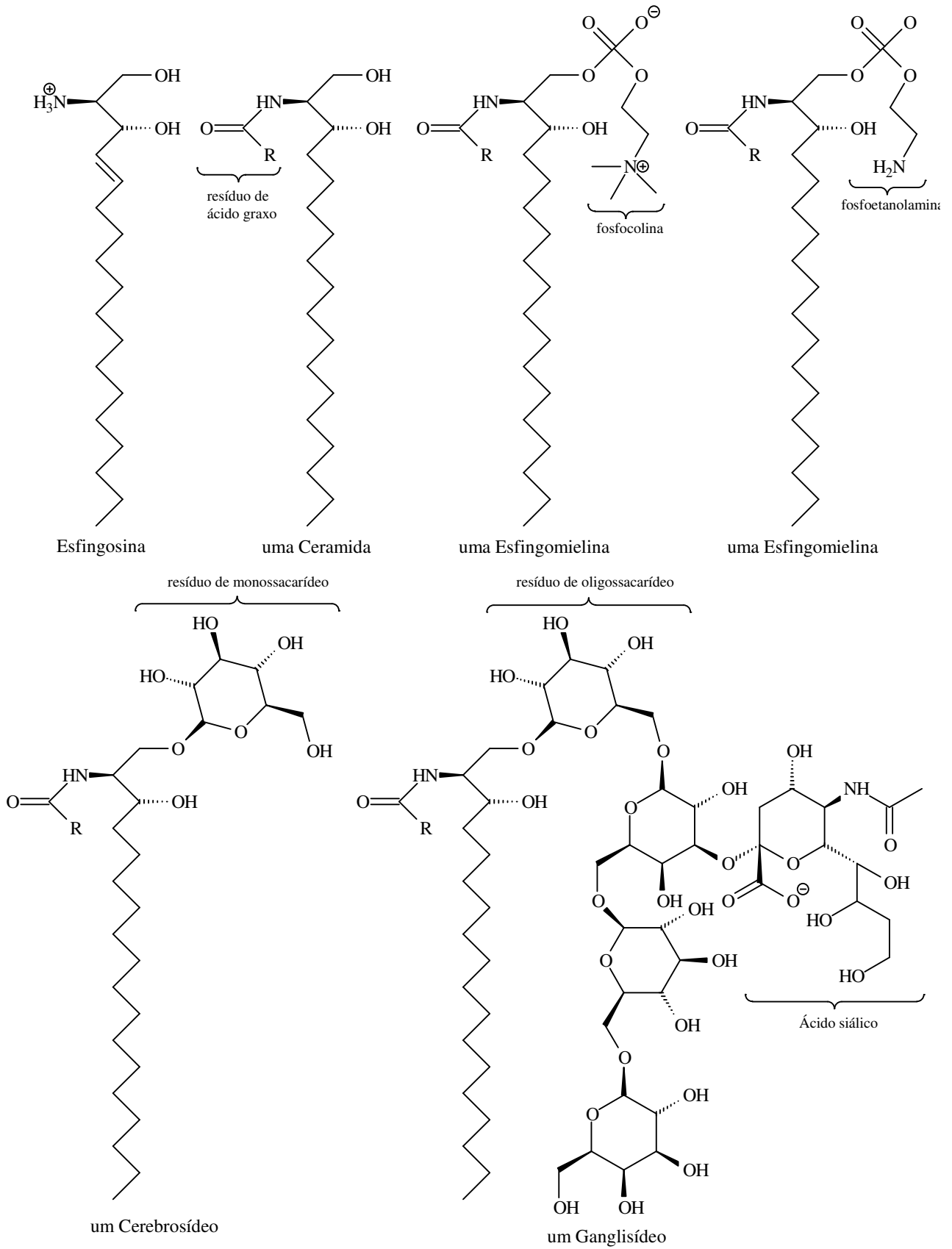


Figura XVII.7. Prostaglandinas e Ácido araquidônico

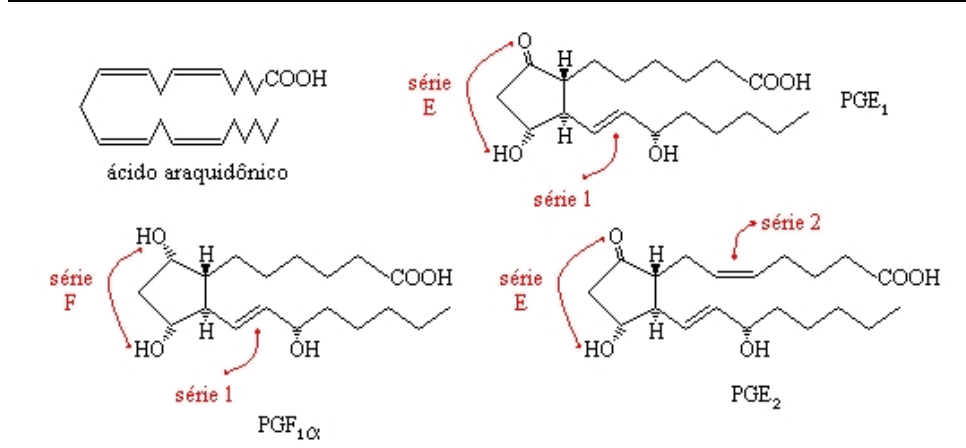
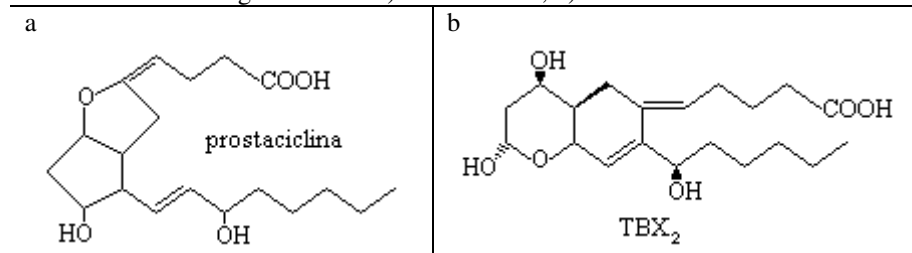


Figura XVII.8.a) Prostaciclina; b) Tromboxano

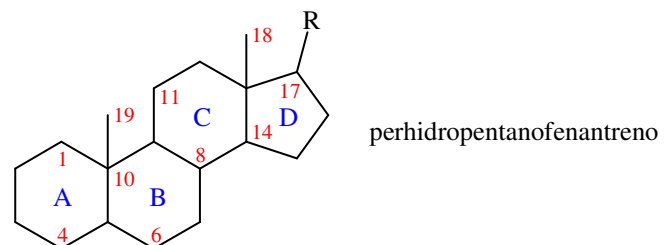


Esteróides

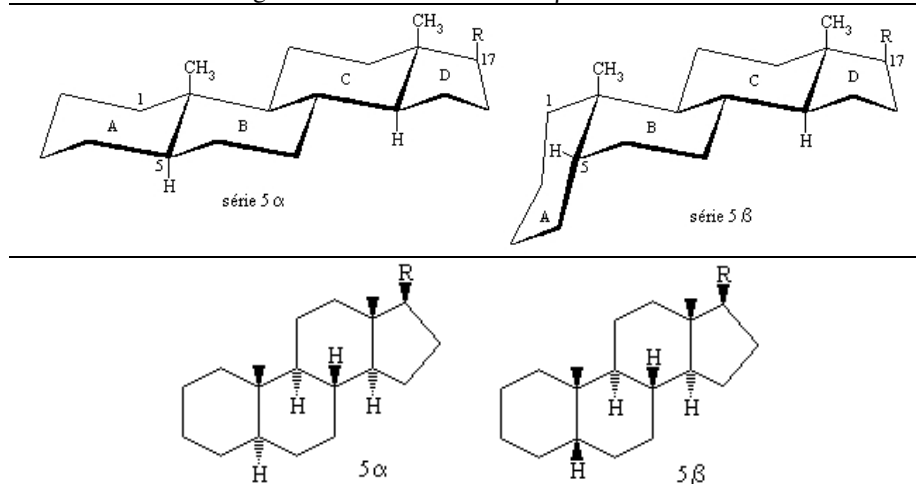
Embora não sejam gorduras, os esteróides são encontrados nas frações lipídicas extraídas de animais e vegetais. São reguladores biológicos tais como os hormônios adrenocorticais, Vitamina D e ácidos biliares.

Na figura ao lado, está a estrutura básica de um esteróide, com a enumeração de seus átomos de carbono, conforme regulamentação da IUPAC e a designação de cada anel da estrutura.

Na maioria dos esteróides, as ligações entre os anéis B-C e C-D são *trans*, mas entre A-B pode ser tanto *cis* quanto *trans*, o que gera dois grupos de esteróides.



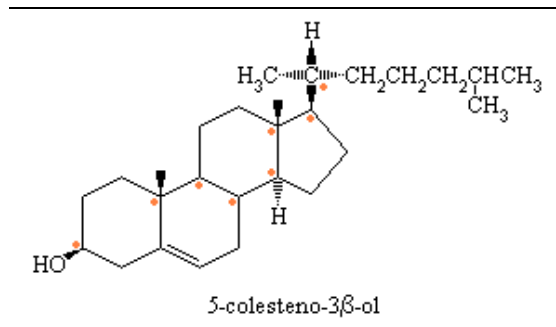
Os substituintes nos carbonos 5 e 10 no mesmo lado m relação ao plano da estrutura (*cis*) pertencem à série β e os substituintes em posição *trans* em relação ao plano da estrutura pertencem à série α . Essas estruturas podem ser vistas na Figura XVII.9.

Figura XVII.9. Estruturas α e β de esteróides

Geralmente o substituinte na posição 17 costuma dar o nome ao composto e este nome está diretamente ligado à função biológica do esteróide.

R = -H (Androstano); R = -H e metila na posição 10 por -H (Estrano); R = etila (Pregnano); R = 2-pentila (Colano); R = 6-metil-2-heptila (Colestano)

O Colesterol figura ao lado) possui oito estereocentros, o que permite $2^8 = 256$ estruturas diferentes. É intermediário na biossíntese de todos os esteróides do corpo.



A Figura XVII.10 apresenta as estruturas de alguns esteróides importantes.

XVIII – FEROMÔNIOS

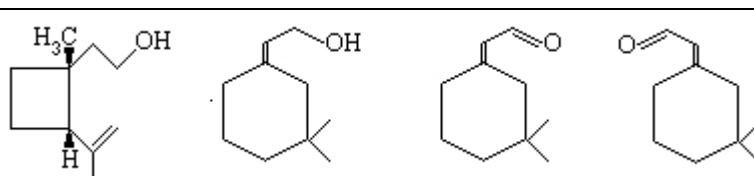
Feromônios são substâncias secretadas por animais e que, quando captadas por animais da mesma espécie, permitem o reconhecimento mútuo e sexual dos indivíduos. Essas substâncias são capazes de suscitar reações específicas fisiológicas ou comportamentais nos indivíduos de uma determinada espécie que estejam em um determinado raio de alcance da substância expelida pelo excretor. Existem vários tipos de feromônios, tais como os sexuais, de agregação, de alarme, entre outros.

Nos animais superiores, os feromônios são percebidos pelo olfato, sentido ligado diretamente ao hipotálamo e a quantidade de substância percebida por um animal está diretamente ligada ao tamanho de seu hipotálamo. Por vezes são necessárias grandes quantidades de substância para haver reconhecimento entre certas espécies, como é o caso dos alces. Contrariamente, nos insetos, a quantidade de substância percebida é muito pouca, por vezes alguns ppm no ar já são suficientes. Isto indica que o mecanismo de percepção desses animais não é olfativo, mas sim algum mecanismo particular em suas antenas deve estar programado especificamente para uma determinada substância ou grupo de substâncias que somente aquela espécie produz.

As antenas desses insetos não somente devem detectar a substância em particular, mas também a sua quantidade, pois, uma vez exalada, no ar, a substância se espalha e dilui. Durante o voo, um inseto ao detectar um feromônio de sua espécie, passa a desenvolver um voo errático, como que a perseguir um aumento da quantidade daquela substância até sua fonte, onde a concentração é máxima.

Um exemplo de que a quantidade percebida pelos insetos é muito pequena está no fato de que somente 30 moléculas são suficientes para excitar o macho da barata e a mariposa do bicho-da-seda (*Bombix mori* L.) pode ser atraída até 40 km de distância.

Atualmente, com o desenvolvimento das pesquisas, já se pode adquirir, no mercado, feromônios para controle de pragas. Tal é o caso para o caruncho, cujo feromônio sexual possui quatro constituintes (figura ao lado).



Na Tabela XVII.2. podem ser vistos alguns feromônios de insetos.

Tabela XVII.2. Alguns feromônios de insetos

Espécie	Nome sistemático	Nome vulgar	Estrutura
Feromônio sexual da mariposa cigana (<i>Lymantria díspar</i> L.)	(+)-E-7,8-Epoxi -2-metiloctadecano	Dispalure	
Feromônio sexual da mariposa do bicho-da-seda	Hexadeca-10E, 12Z-dienol	Bombicol	
Feromônio sexual da mariposa da amêndoa (<i>Cadra cautella</i>)	Acetato de tetra-9Z,11E-dienila	Prodlure	
Feromônio sexual da mariposa da fruta asiática (<i>Grapholitha molesta</i>)	Acetato de doeca-8Z-enila	Orfralure	
Feromônio sexual da traça das uvas	Acetato de 9Z-dodecenila	Sonolure	
Feromônio sexual da traça dos gomos do pinheiro	Acetato de 9E-dodecenila		
Feromônio sexual de besouros (família <i>Scolytinae</i>)	5-Etil-2,4-dimetil-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octano	Mulistriatina	
Feromônio de agregação da barata	Undecano		$C_{11}H_{24}$
Feromônio sexual da mosca vulgar	9Z-Tricoseno	Muscalure	$C_{13}H_{27}CH=CHC_8H_{17}$
Feromônio sexual da Mosa Tse-tsé (<i>Glossina morsitans</i>)	Mistura de isômeros do Dimetilheptatriacontano		

XVIII – AMINOÁCIDOS E PROTEÍNAS

Aminoácidos

Um aminoácido (AA) é uma molécula orgânica formada por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, e nitrogênio unidos entre si de maneira característica. Alguns aminoácidos também podem conter enxofre. Os aminoácidos são divididos em quatro partes: o grupo amina (NH₂), grupo carboxílico (COOH), hidrogênio, carbono alfa (todas partes se ligam a ele), e um radical característico de cada aminoácido. Os aminoácidos se unem através de ligações peptídicas, formando as proteínas. Para que as células possam produzir suas proteínas, elas precisam de aminoácidos, que podem ser obtidos a partir da alimentação ou serem fabricados pelo próprio organismo.

Os aminoácidos podem ser classificados nutricionalmente, quanto ao radical e quanto ao seu destino.

Aminoácidos não-essenciais – São aqueles os quais o corpo humano pode sintetizar. São eles: Alanina, Asparagina, Cisteína, Glicina, Glutamina, Prolina, Serina, Tirosina, Ácido aspártico e Ácido glutâmico.

Aminoácidos essenciais – Os AA essenciais são aqueles que não podem ser produzidos pelo corpo humano. Dessa forma, são somente adquiridos pela ingestão de alimentos, vegetais ou animais. São eles: Arginina, Fenilalanina, Isoleucina, Leucina, Lisina, Metionina, Treonina, Triptofano, Histidina e Valina.

A classificação quanto ao radical pode ser feita em:

Aminoácidos apolares (ou de baixa constante dielétrica): Apresentam radicais de hidrocarbonetos apolares ou hidrocarbonetos modificados, exceto a Glicina. São radicais hidrofóbicos. Alanina: **CH₃-CH(NH₂)-COOH**; Leucina: **CH₃(CH₂)₃-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Valina: **CH₃-CH(CH₃)-CH(NH₂)-COOH**; Isoleucina: **CH₃-CH₂-CH(CH₃)-CH(NH₂)-COOH**; Prolina: **-CH₂-CH₂-CH₂-** ligando o grupamento amina ao carbono alfa; Fenilalanina: **C₆H₅-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Triptofano: **R aromático-CH(NH₂)-COOH**; Metionina: **CH₃-S-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-COOH**.

Aminoácidos polares neutros (média constante dielétrica): Apresentam grupos que tendem a formar pontes de hidrogênio. Glicina: **H-CH(NH₂)-COOH**; Serina: **OH-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Treonina: **OH-CH(CH₃)-CH(NH₂)-COOH**; Cisteína: **SH-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Tirosina: **OH-C₆H₄-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Asparagina: **NH₂-CO-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Glutamina: **NH₂-CO-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-COOH**.

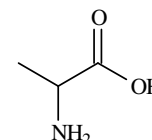
Aminoácidos ácidos (alta constante dielétrica): Apresentam grupamentos carboxilados. São hidrofílicos. Ácido aspártico: **HCOO-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Ácido glutâmico: **HCOO-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-COOH**.

Aminoácidos básicos (alta constante dielétrica): Apresentam grupamentos amina. São hidrofílicos Arginina: **HN=C(NH₂)-NH-CH₂-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Lisina: **NH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-COOH**; Histidina: **H-(C₃H₂N₂)-CH₂-CH(NH₂)-COOH**.

Na nomenclatura dos aminoácidos, a numeração dos carbonos da cadeia principal é iniciada a partir do carbono da carboxila. A Tabela XVIII.1 apresenta os principais aminoácidos com sua nomenclatura e abreviações.

Alanina

A Alanina é um dos AA codificados pelo código genético sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. É um AA não essencial. Ambos os enantiômeros D-Alanina e L-Alanina ocorrem naturalmente, embora a D-Alanina se encontre somente na parede celular de algumas bactérias.



Arginina

A Arginina é um dos AA codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Em mamíferos, a arginina pode ou não ser considerada como AA essencial, dependendo do estágio do desenvolvimento do indivíduo ou do seu estado de saúde.

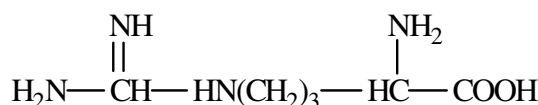


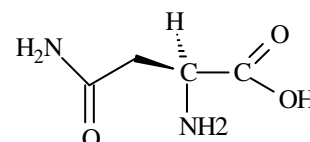
Tabela XVIII.1. Principais aminoácidos, sua nomenclatura e abreviações

Nome	Símbolo	Abrev.	Nomenclatura
Glicina ou Glicocola	Gly, Gli	G	Ácido 2-aminoacético
Alanina	Ala	A	Ácido 2-aminopropiônico
Leucina	Leu	L	Ácido 2-aminoisocapróico
Valina	Val	Va	Ácido 2-amino-3-metil-butírico
Isoleucina	Ile	I	Ácido 2-amino-3-metil-n-valérico
Prolina	Pro	P	Ácido pirrolidino-2-carboxílico
Fenilalanina	Phe, Fen	F	Ácido 2-amino-3-fenil-propionico
Serina	Ser	S	Ácido 2-amino-3-hidroxi-propionico
Treonina	Thr, The	T	Ácido 2-amino-3-hidroxi-n-butírico
Cisteína	Cys, Cis	C	Ácido 2-amino-3-sulfanilpropionico
Cistina (dímero da Cisteína)			Ácido 2-bis-(2-amino-propionico)-3-dissulfeto
Tirosina	Tyr, Tir	Y	Ácido 2-amino-3-(p-hidroxifenil)propionico ou paraidroxifenilalanina
Asparagina	Asn	N	Ácido 2-amino-3-carbamoilpropionico
Glutamina	Gln	Q	Ácido 2-amino-4-carbamoilbutírico
Aspartato ou Ácido spártico	Asp	D	Ácido 2-aminossuccínico
Glutamato ou Ácido glutâmico	Glu	E	Ácido 2-aminoglutárico
Arginina	Arg	R	Ácido 2-amino-5-guanidino-n-valérico
Lisina	Lys, Lis	K	Ácido 2,6-diaminocapróico
Histidina	His	H	Ácido 2-amino-3-imidazolpropionico
Triptofano	Trp, Tri	W	Ácido 2-amino-3-indolpropionico
Metionina	Met	M	Ácido 2-amino-4-metiltio-n-butírico

Observação: A numeração dos carbonos da cadeia principal pode ser substituída por letras gregas a partir do carbono 2 (α). Exemplo: Ácido 2-amino-3-metilvalérico = Ácido α -amino- β -metilvalérico.

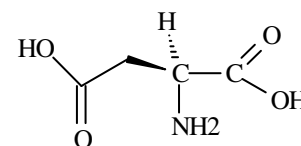
Asparagina

A Asparagina é um dos 20 AA mais comuns na natureza. É codificado pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos.



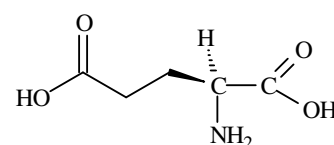
Ácido aspártico

O Ácido aspártico ou Aspartato é um dos AA codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. É um AA não essencial em mamíferos, tendo uma possível função de neurotransmissor excitatório no cérebro. Como tal, existem indicações que o Ácido aspártico possa conferir resistência à fadiga. É também um metabólito do ciclo da uréia e participa na gliconeogênese.



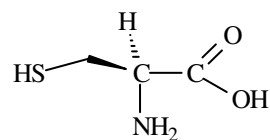
Ácido glutâmico

O Ácido glutâmico ou Glutamato é um dos AA codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. É um AA não essencial.



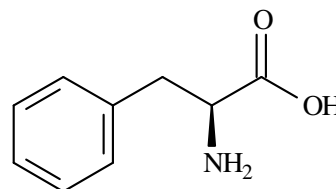
Cisteína

A Cisteína é um dos AA codificados pelo código genético, sendo encontrado em proteínas e no tripeptídeo Glutaciona. Tem papel fundamental na manutenção da estrutura terciária das proteínas. É um AA não essencial



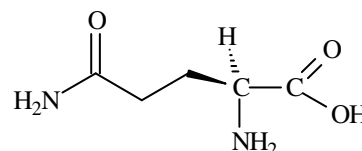
Fenilalanina

É um composto natural que está presente em todas as proteínas (vegetais ou animais). O corpo humano necessita da Fenilalanina, pois é uma parte integral de todas as proteínas do nosso corpo. Os humanos não conseguem sintetizar a Fenilalanina, logo é um componente essencial da nossa dieta diária, sem ela o corpo não consegue funcionar. A Fenilalanina é encontrada no aspartame, um adoçante, substituto do açúcar e muito utilizado em bebidas, principalmente refrigerantes.



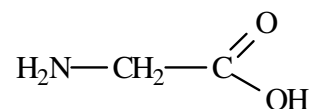
Glutamina

A Glutamina é um dos AA codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. A glutamina é o AA não essencial livre mais abundante no tecido muscular. Além de atuar como nutriente (energético) para as células imunológicas, a glutamina apresenta uma importante função anabólica promovendo o crescimento muscular. Este efeito pode estar associado à sua capacidade de captar água para o meio intracelular, o que estimula assim a síntese protéica.



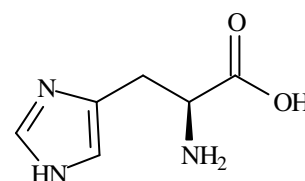
Glicina

Devido à sua simplicidade estrutural, esse AA tende a ser conservado evolucionariamente em proteínas como o Citocromo *c*, a Mioglobina e a hemoglobina. A Glicina é o único AA que não apresenta atividade ótica. A maioria das proteínas possui pequenas quantidades de Glicina: o Colágeno é uma exceção de nota, constituindo a glicina cerca de um terço da sua estrutura primária. A presença de glicina inibe a formação de hélices alfa, mas facilita a formação de voltas beta na estrutura secundária de proteínas, por ser um AA que apresenta um alto grau de flexibilidade quando integrado numa cadeia polipeptídica.



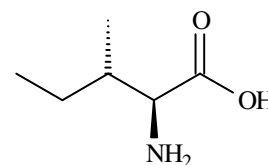
Histidina

A Histidina é um dos AA codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. E tem muita importância nas proteínas básicas, e é encontrado na hemoglobina. Além disso a Histidina é importante na ligação do centro ativo de proteínas com os seus substratos e, portanto pode ser encontrada na maioria dos sítios ativos de enzimas.



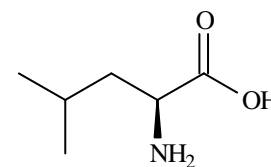
Isoleucina

Com uma cadeia lateral hidrocarbônica, a Isoleucina é um AA essencial hidrofóbico. Junto com a Treonina, é um dos AA que possui cadeia lateral quiral. São possíveis quatro estereoisômeros da Isoleucina, inclusive dois diastereômeros da L-Isoleucina. Porém, a forma encontrada na natureza é a 2S,3S.



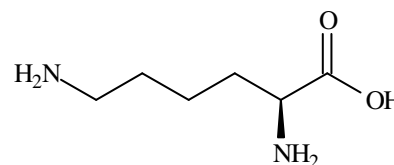
Leucina

A Leucina é um dos 20 AA que as células do corpo humano utilizam para sintetizar proteínas, porém o mesmo não a produz. Desempenha funções importantes no aumento das proteínas e atua com fonte de energia durante os exercícios físicos, aumentando a resistência e reduzindo a fadiga. É encontrado de maneira abundante em carnes e leguminosas (soja e feijão), com uma concentração média de 1g/100g e de 3g/100g, respectivamente.



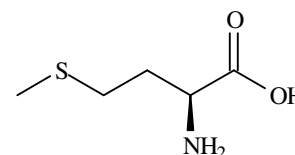
Lisina

A Lisina é um AA essencial com cadeia lateral de alta constante dielétrica, que a torna altamente hidrofílica. A Lisina tem carga positiva em pH neutro. As cadeias laterais da Lisina e da Arginina são as mais longas no conjunto dos vinte aminoácidos. A Lisina ajuda no crescimento ósseo, auxiliando na formação de Colágeno, além disso, ela é um dos componentes de ossos, cartilagens e outros tecidos conectivos.



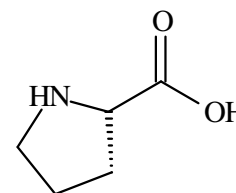
Metionina

A Metionina é um dos AA essenciais codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. É um códon de iniciação na síntese protéica. Para se formar uma proteína, este códon do DNA é lido em primeiro lugar pela célula, marcando o ponto de início da síntese.



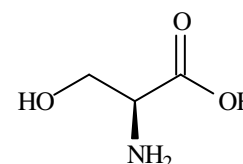
Prolina

A **prolina** é um dos AA codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Diferencia-se dos demais aminoácidos devido ao fato de possuir uma estrutura quimicamente coesa e rígida, sendo mesmo o aminoácido mais rígido dos vinte que são codificados geneticamente. A sua estrutura anelar confere-lhe ainda a classificação de iminoácido, já que a sua estrutura resulta da ligação do terminal alfa-amina (NH₂) à cadeia variável alifática.



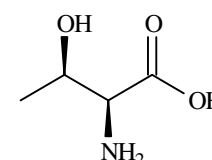
Serina

A Serina é um dos AA não essenciais codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Ela faz parte da composição da maioria dos glicolipídios das células animais. Ela foi primeiramente obtida da proteína da seda (*sericum*). Em virtude do grupamento hidroxila, é classificada como polar.



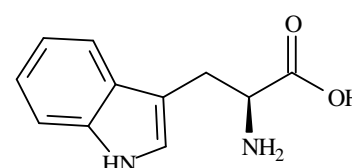
Treonina

A Treonina é um dos aminoácidos essenciais codificados pelo código genético sendo, portanto, um dos componentes das proteínas dos seres vivos. A Treonina possui dois centros assimétricos, nos carbonos 2 e 3. A configuração do carbono 2 é S e do carbono 3 é R.



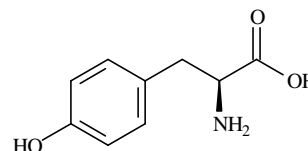
Triptofano

É um AA aromático essencial para a nutrição humana. Ele é um dos vinte aminoácidos no código genético (códon *UGG*). Apenas o L-estereoisômero aparece em proteínas estruturais ou enzimáticas. O isômero D é encontrado em organismos marinhos, como parte de cadeias peptídicas (e.g. o veneno contryphan).



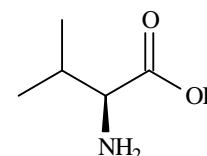
Tirosina

A Tirosina, (do grego *tyros*: queijo), é um dos AA não essenciais codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Foi primeiramente isolado da caseína do queijo.



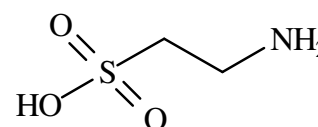
Valina

A Valina é um dos AA essenciais codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Junto com a Leucina e a Isoleucina, é classificada como AA ramificado. Seu nome deriva da planta Valeriana



Taurina

A Taurina, ou Ácido 2-aminoetanossulfônico é um ácido orgânico, contendo enxofre, encontrado na bÍlis. É um dos AA não essenciais mais abundantes do nosso organismo, especialmente no sistema nervoso central, nos músculos esqueléticos, no coração e no cérebro (bem como nos intestinos e ossos esqueléticos). É um AA essencial para os gatos.



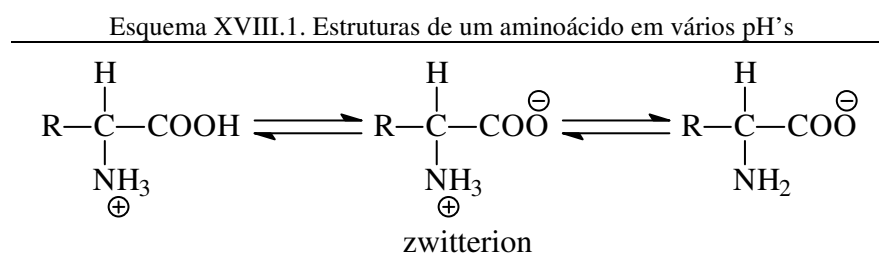
Age com a glicina e o Ácido α -aminobutírico como um transmissor neuroinibidor. É sintetizado, no fÍgado e no cérebro, a partir da Metionina e Cisteína, juntamente com a vitamina B6. É o único ácido sulfônico conhecido a ser produzido por meios naturais.

Atua como emulsificante dos lipídios, no intestino delgado, promovendo a sua absorção intestinal, já que é um dos ácidos mais abundantes da bÍlis (junto com o Ácido quenodesoxicólico). A Taurina age ainda como transmissor metabólico e fortalece as contrações cardíacas.

É usada em bebidas energéticas devido ao seu efeito desintoxicador, facilitando a excreção de substâncias que não são mais importantes para o corpo pelo fÍgado. Intensifica os efeitos da Insulina, sendo responsável por um melhor funcionamento do metabolismo da Glicose e aminoácidos, podendo auxiliar o anabolismo. Não é incorporada em enzimas e proteínas, mas possui um papel importante no metabolismo dos ácidos da bÍlis.

Titulação de aminoácidos

Os aminoácidos são compostos anfóteros, ou seja, podem atuar tanto como ácidos ou como bases. Em meio ácido, os grupamentos característicos estão protonados ($-\text{COOH}$; $-\text{NH}_3^+$) enquanto que em meio alcalino, desprotonados ($-\text{COO}^-$; $-\text{NH}_2$). Intermediariamente, entre as duas situações, ocorre, em um determinado pH, uma situação onde a molécula se neutraliza, ou seja, onde a carboxila está desprotonada e a amina protonada. Nesta situação, ocorre o ponto de neutralidade, ou equivalência do aminoácido. Nessa situação, o composto é chamado de *zwitterion* (do alemão *zwitter* = duplo), quer dizer, a molécula está com os dois grupamentos carregados e estes se anulam, em termos de carga. No esquema XVIII.1 as três situações são mostradas. Na esquerda um aminoácido em meio ácido, à direita, em meio alcalino e ao centro, a estrutura neutra.

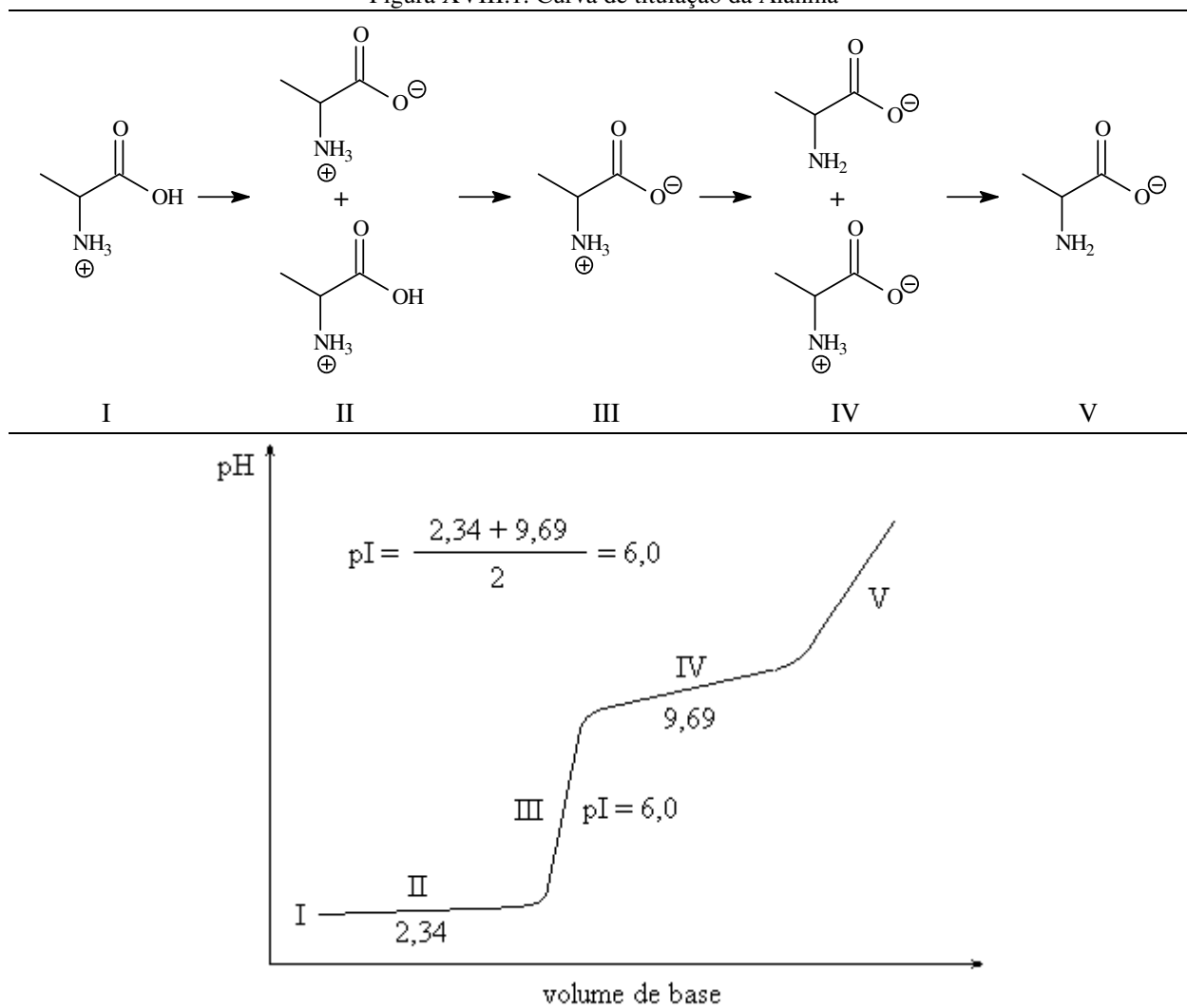


É muito comum o uso da titulação através da adição ou remoção de prótons para se descobrir características dos compostos. Tal é o fato, também, para os aminoácidos. A curva de titulação varia para cada aminoácido, porém, existem algumas características em comum.

Supondo-se um aminoácido como o do Esquema XVIII.1. Inicialmente, em pH ácido, os grupamentos estão totalmente protonados. Adicionando-se, então, gradativamente, uma solução alcalina ao meio, a carboxila libera seus prótons até que haja uma equivalência entre a estrutura protonada e a desprotonada. Este ponto é chamado de pK_1 . Seguido com a adição de base, a curva projeta-se para cima gerando um ponto de inflexão. No meio dessa subida, encontra-se a neutralidade elétrica entre os grupamentos, ou seja, todos os grupamentos amina estão protonados e todos os grupamentos carboxila estão desprotonados alcançando a forma zwitteriônica. Este ponto é chamado de *ponto isoelétrico* (pI). Prosseguindo com a adição, o grupamento amina vai perdendo gradativamente seu próton até o ponto em que ocorre a equivalência entre a espécie zwitteriônica e a espécie desprotonada. Esse é o segundo ponto de equivalência do aminoácido (pK_2). O ponto isoelétrico pode ser determinado através de uma média simples entre os dois pK 's. A Figura XVIII.1 apresenta a curva de titulação para a Alanina.

Nessa figura, como já descrito, observa-se que no pK_1 , 50 % da estrutura está na forma zwitteriônica, enquanto que 50 % está na forma protonada. No pK_2 a situação é similar, ou seja, 50 % da estrutura está na forma zwitteriônica e 50 % na forma desprotonada.

Figura XVIII.1. Curva de titulação da Alanina

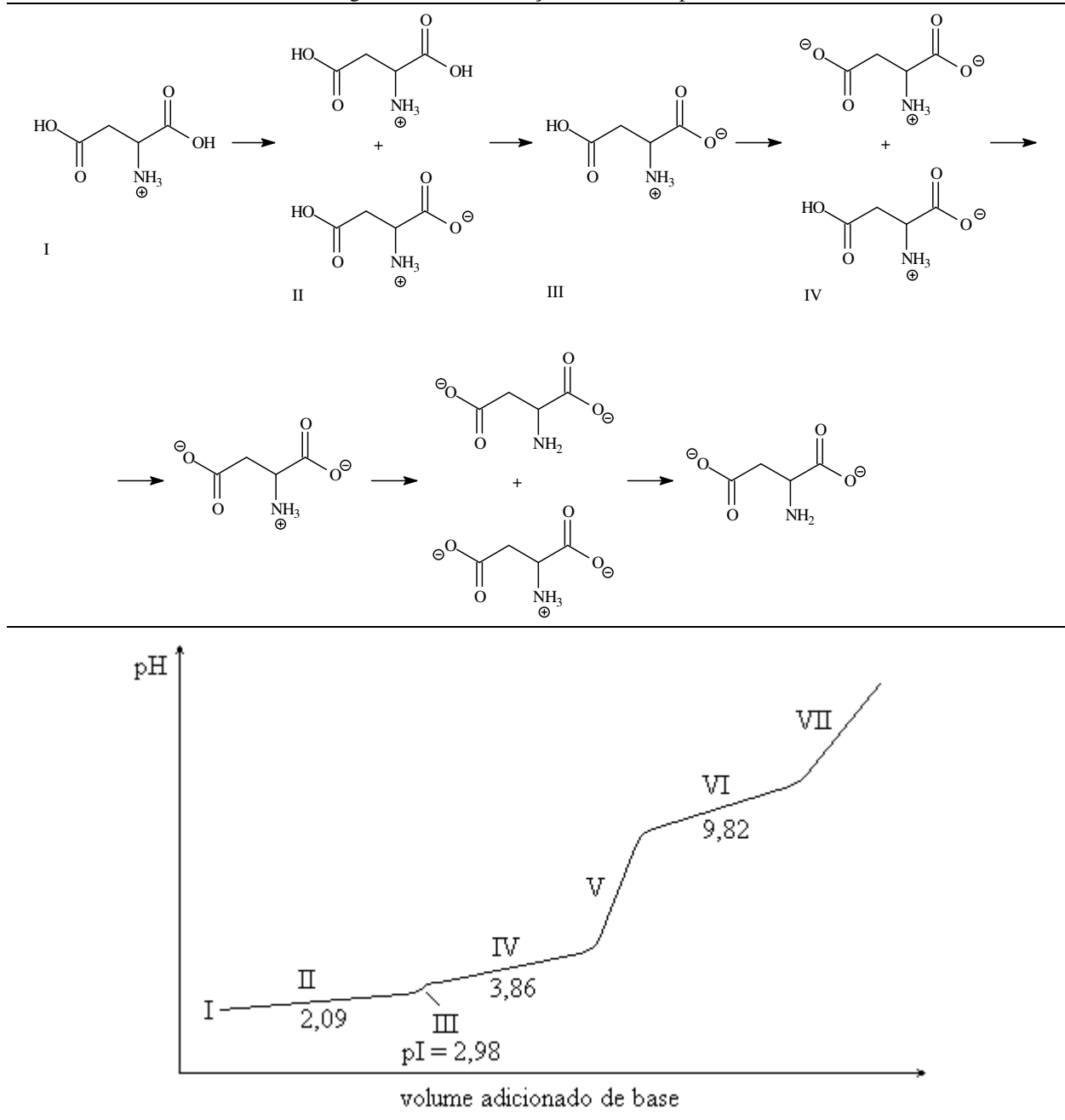


Quando o aminoácido apresenta grupamentos laterais carregáveis (-COOH, -NH₂, -NH-, -OH, -SH, etc.), estes também sofrem ação do meio e podem ser protonados ou desprotonados, gerando uma curva de titulação mais complexa, onde ocorrem mais de 2 pK 's e mais de uma inflexão. Tomando o Ácido aspártico como exemplo (Figura XVIII.2), inicialmente todas as carboxilas estão protonadas, assim como o grupamento amina. A adição de base remove prótons primeiramente da carboxila vizinha ao grupamento amina até que se alcança a forma zwitteriônica do composto, passando pelo primeiro pK . Em seguida, a segunda carboxila é desprotonada, passando-se pelo segundo pK até alcançar-se o ponto onde todas as carboxilas estão desprotonadas. Daí por diante, inicia-se a remoção do próton da amina carregada, passa-se pelo terceiro pK e chega-se ao final da titulação (estrutura VII).

Para aminoácidos que possuem mais de um grupamento nitrogenado, como o caso da Arginina (Figura XVIII.3), o comportamento é semelhante ao do Ácido aspártico, ressaltando-se que, após a carboxila, a primeira amina

atacada será a vizinha ao grupamento carboxila, de modo que no ponto isoelétrico, o grupamento amina carregado será o secundário, afastado da carboxila pois este será o último grupamento a ser atacado.

Figura XVIII.2. Titulação do ácido Aspártico



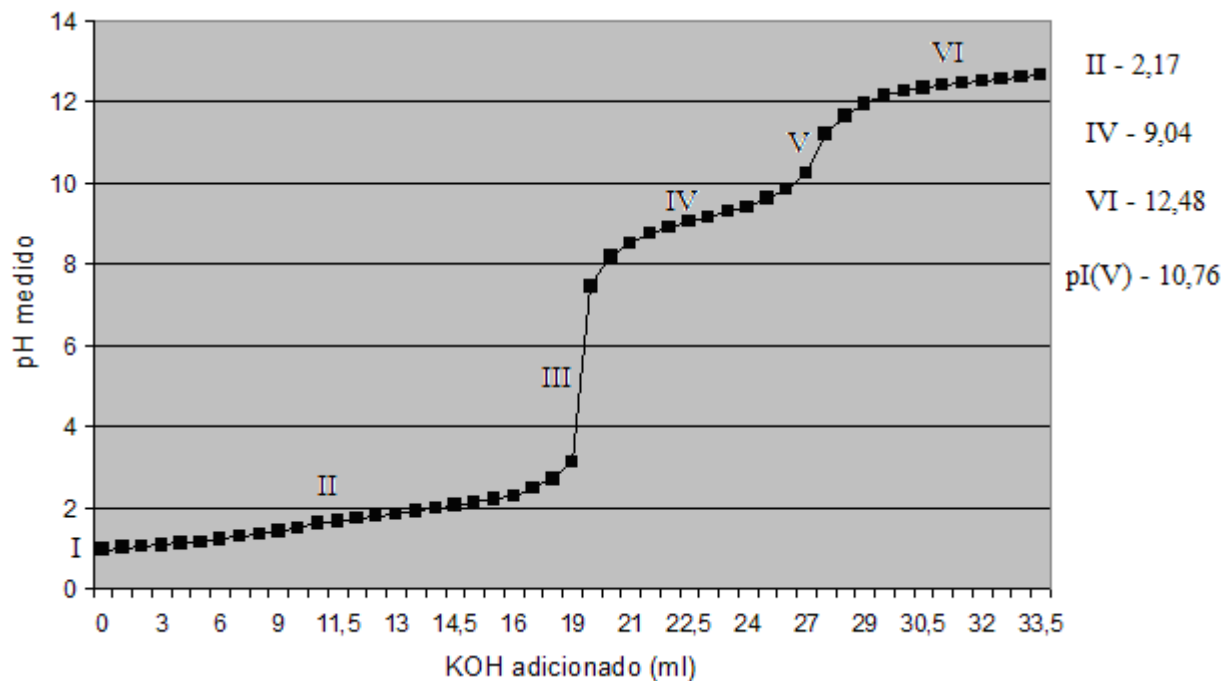
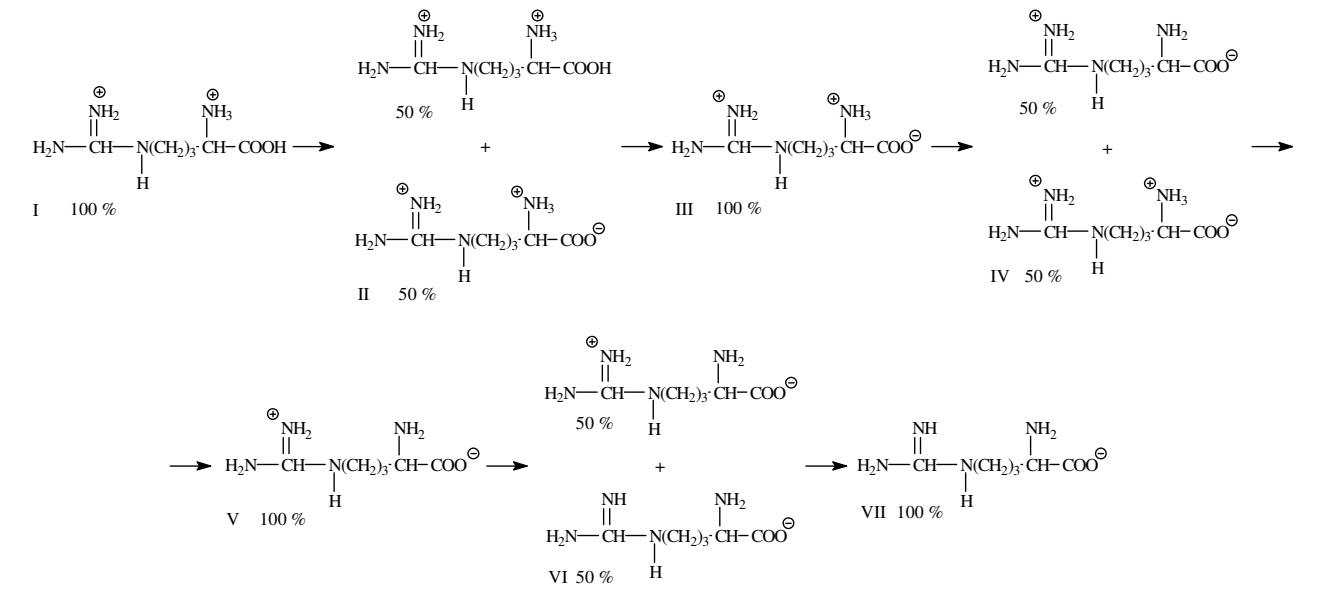
Peptídeos

Os peptídeos são biomoléculas formadas pela ligação de dois ou mais aminoácidos através de ligações do tipo amida. Este tipo de ligação entre dois aminoácidos é comumente chamada de ligação peptídica. Os peptídeos são resultantes do processamento de proteínas e podem conter 2 ou mais aminoácidos.

São divididos em:

- 2 aminoácidos: Dipeptídeo
- 3 aminoácidos: Tripeptídeo
- 4 a 10 aminoácidos: Oligopeptídeo
- 10 a 100 aminoácidos: Polipeptídeo
- mais de 100 aminoácidos: Proteína

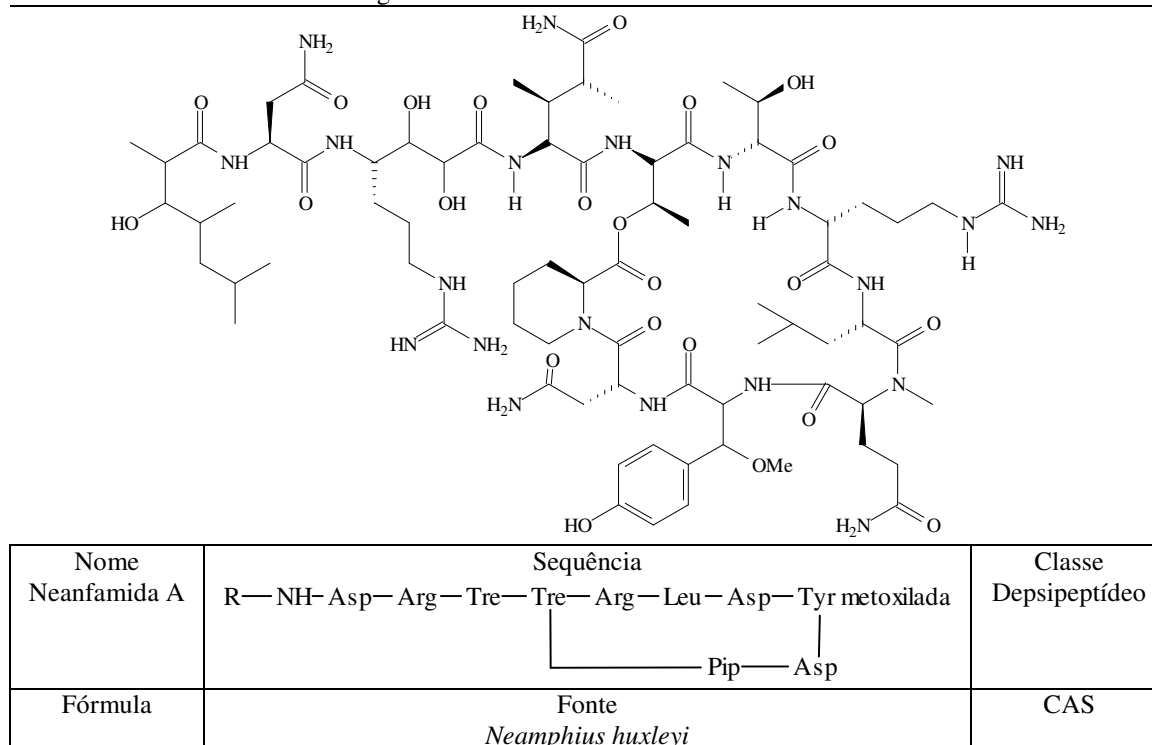
Figura XVIII.3. Titulação da Arginina



A estrutura e o tamanho desses compostos é muito variada, assim como sua origem. Podem ser produzidos tanto por organismos superiores animais e vegetais assim como por microorganismos. A diversificação de estruturas, origem assim como função biológica e aplicação industrial e farmacêutica torna muito difícil sua classificação. Um mesmo composto pode ser classificado de várias maneiras, conforme sua origem ou biogênese (bioquímica e química), sua função biológica (medicina e biologia) ou seus efeitos farmacológicos (farmácia-bioquímica).

As Figuras XVIII.4 a 7 apresentam algumas estruturas de polipeptídeos naturais das mais variadas origens. Na primeira figura, uma das toxinas presentes nos venenos de cobras, a Toxina-K, descoberta primeiramente em anêmonas marinhas da espécie *Strichodactyla helianthus*, a segunda figura mostra a Neurocinina-A, um peptídeo neurotransmissor no organismo humano. Na terceira figura a Microcolina-A, um peptídeo imunossupressor extraído da alga cianófito *Lyngbya majuscula* e por fim a Neanfamida-A, um depsipeptídeo extraído de uma esponja marinha do gênero *Neamphius*, tem a propriedade de inibir a replicação do vírus HIV.

Figura XVIII.7. Estrutura da Neanfamida A



Proteínas

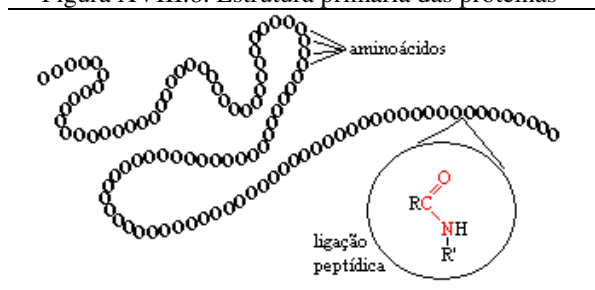
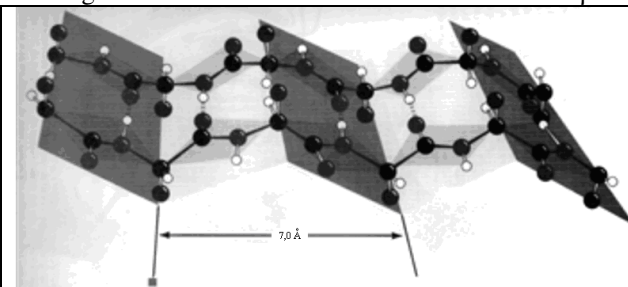
Proteínas são compostos seqüenciados de aminoácidos (> 100 AA) que possuem alta massa molar e estrutura globular ou fibrosa, facilitando uma determinada função biológica. As proteínas são as estruturas, sob o foco da química, de maior complexidade e mais sofisticadas funcionalmente que se conhece. O corpo humano produz cerca de 100.000 proteínas, com cada proteína tendo algumas centenas de aminoácidos em sua estrutura.

O encadeamento dos aminoácidos se dá por ligação covalente amídica, também chamada de ligação peptídica. A essa seqüência se dá o nome de *estrutura primária* (Figura XVIII.7). Alguns exemplos a mais podem ser vistos nas Figuras XVIII.5 a 7, no seqüenciamento dos aminoácidos nos peptídeos.

Os aminoácidos, possuindo carbonilas e grupamentos $-NH$, são passíveis de formar pontes de hidrogênio intra- e intermolecularmente. Esta interação produz dobras na cadeia, gerando o que se conhece por *estrutura secundária*. Os arranjos secundários das proteínas são de três tipos: lâmina pregueada (configuração β), hélices e conformação espiralada.

A configuração β , encontrada na Fibroína da seda, envolve o dobramento da cadeia em um ponto e o emparelhamento das unidades de AA lado a lado formando pontes de hidrogênio (Figura XVIII.9).

Figura XVIII.8. Estrutura primária das proteínas

Figura XVIII.9. Estrutura secundária em lâmina- β 

Os aminoácidos em uma α -hélice podem estar direcionados tanto em rotação direita (L-AA) quanto esquerda (D-AA) onde entre cada AA existe um ângulo de 100° e uma distância vertical (medida ao longo do eixo da hélice) de $1,5 \text{ \AA}$. Isto faz com que para cada volta completa, percorra-se $5,4 \text{ \AA}$ verticalmente ao longo do eixo da hélice (passo de hélice). Para cada volta, encontram-se 3,6 AA e cada AA faz ponte de hidrogênio com um outro AA três resíduos adiante (Figura XVIII.10).

É reconhecida ainda um terceiro tipo de estrutura secundária chamada de conformação espiralada (Figura XVIII.11), onde ocorrem dobramentos na cadeia polipeptídica porém sem pontes de dissulfeto ou interações de longa distância. A conformação não é aleatória mas difícil de descrever.

Figura XVIII.10. Vistas lateral e superior de uma sequência peptídica formada por resíduos de alanina

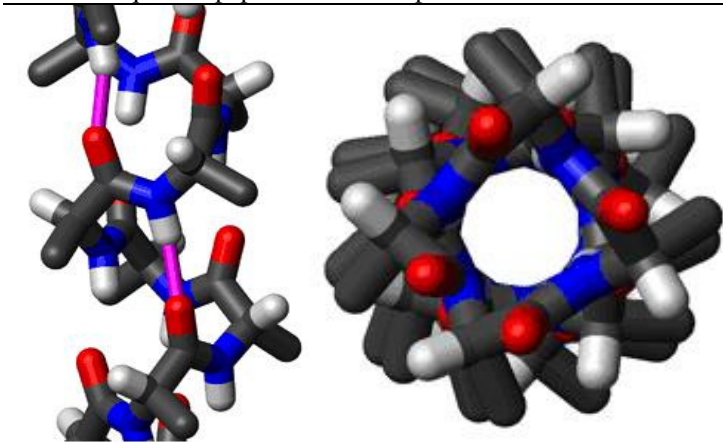
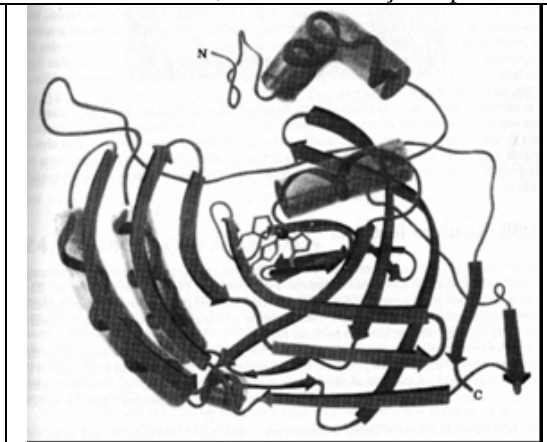
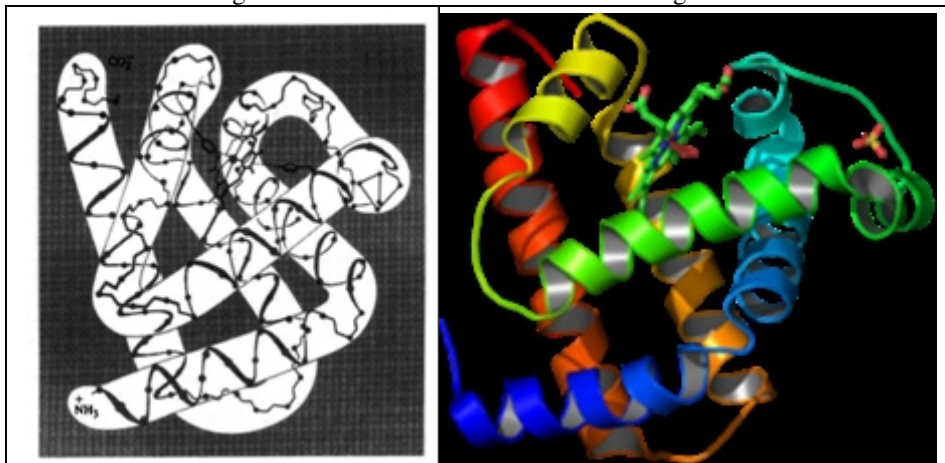


Figura XVIII.11. Representação esquemática da anidrase carbônica humana, com conformação espiralada



As conformações adquiridas por dobramento de estruturas secundárias envolvendo pontes de dissulfeto e interações dos resíduos laterais com o meio, interações de longa distância entre aminoácidos, denominadas interações hidrofóbicas e pelas interações eletrostáticas geram o que se conhece por *estrutura terciária*. A Figura XVIII.12 apresenta a estrutura terciária da Mioglobina. Algumas pontes de dissulfeto podem ser vistas na Figura XVIII.4.

Figura XVIII.12. Estrutura terciária da Mioglobina



Finalmente, algumas proteínas podem ter duas ou mais cadeias polipeptídicas. Essa transformação das proteínas em estruturas tridimensionais é a chamada *estrutura quaternária*, que são guiadas e estabilizadas pelas mesmas interações da terciária. Um dos principais exemplos é a hemoglobina. Sua estrutura é formada por quatro cadeias polipeptídicas (Figura XVIII.13). Um outro exemplo mostrando o grau de complexidade que atingem essas estruturas, são as proteasomas (Figura XVIII.14), um complexo protéico presente no núcleo e citoplasma de células eucariontes e arqueias, cuja função é degradar proteínas desnecessárias ou danificadas.

Figura XVIII.13. Exemplo de estrutura quaternária em proteínas.

Estrutura da Hemoglobina

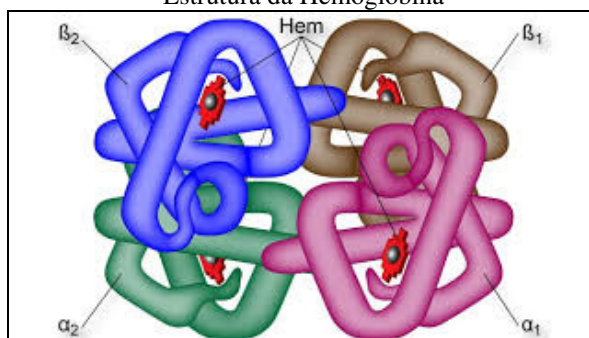


Figura XVIII.14. Estrutura de uma proteasoma

