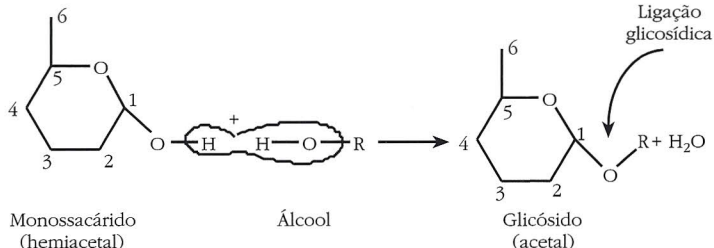


**ligação glicosídica** — BIOQ. É assim denominada a ligação covalente que se estabelece entre o átomo de carbono anomérico de um monossacárido (ou de um resíduo de monossacárido) e qualquer outro grupo químico ou molécula com o qual constitua um glicósido. Por outras palavras, trata-se de uma ligação acetal que envolve a condensação do átomo de carbono anomérico de um monossacárido (na configuração  $\alpha$  ou  $\beta$ ) com um grupo álcool (O-glicósidos), amina (N-glicósidos) ou tiol (S-glicósidos). Qualquer composto contendo, pelo menos, uma L. G. recebe a designação de  $\mathcal{N}$ glicósido. Podem assim considerar-se O-glicósidos, N-glicósidos ou S-glicósidos e L. G.  $\alpha$  ou  $\beta$ .



O carbono anomérico dos monossacáridos pode ocorrer nas configurações  $\alpha$  ou  $\beta$ . Em solução, estas formas encontram-se em equilíbrio, via uma estrutura de cadeia aberta (mutarrotação). O estabelecimento da L. G. fixa o carbono anomérico que participa na ligação numa dada configuração, bloqueando o fenómeno da mutarrotação. Isto resulta da mutarrotação requerer que, na forma intermediária (estrutura em cadeia aberta), o carbono anomérico adopte a estrutura de carbonilo, o que não é possível num glicósido. São conhecidos numerosos tipos de L. G., muitas das quais envolvem a manose, a N-acetilglucosamina, o ácido N-acetilmurâmico, a glucose, a fucose (6-desoxigalactose), a galactose, o ácido N-acetilneuramínico (ácido siálico), a N-acetilgalactosamina, a xilose, a arabinose, o ácido glucurónico, o ácido galacturónico e o ácido manurónico. Além de ocorrer nos oligossacáridos e nos polissacáridos, a L. G. está também presente em lípidos (glicoesfingolípido), proteínas (glicoproteínas), nucleótidos e ácidos nucleicos e muitos outros tipos de moléculas.

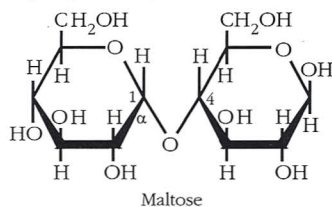
A formação de uma L. G. é um processo endergónico, requerendo, sob condições fisiológicas, um *input* de energia da ordem de  $\Delta G^0 = +16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , o que equivale a uma constante de equilíbrio para a reacção de síntese de  $c. 1,57 \times 10^{-3}$ . Pelo menos no caso da síntese dos oligo e polissacáridos, esta energia é adquirida por conversão das unidades monossacáridicas em açúcar-nucleótido. A presença de um nucleótido no carbono anomérico de um monossacárido facilita a formação de uma L. G. com um segundo monossacárido, via reacções catalisadas pelas enzimas glicosil-transferases. Os nucleótidos que participam na transferência de monossacáridos são a UDP, a GDP e a CMP.

A hidrólise das L. G. é catalisada por enzimas genericamente denominadas glicosidases, as quais diferem em especificidade relativamente à identidade e configuração anomérica do gli-

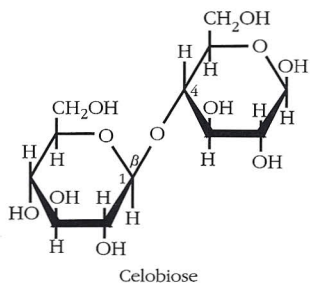
cósido, sendo consideravelmente insensíveis à natureza do resíduo alcoólico (ou outro). Na ausência de glicosidases, as L. G. são bastante estáveis sob condições neutras ou básicas, de tal modo que os glicósidos não sofrem mutarrotação. Contudo, elas são prontamente hidrolisadas em soluções ácidas.

A L. G. ocorre primariamente em todos os oligossacáridos, os quais podem ser considerados, por isso, O-glicósidos. Relativamente aos hidratos de carbono, é a ligação equivalente à ligação peptídica das proteínas. A L. G. pode, pois, considerar-se como uma «ponte de oxigénio», que se origina entre o oxidrilo do carbono hemiacetal de um monossacárido (aldose ou cetose) e o oxidrilo de outro composto:

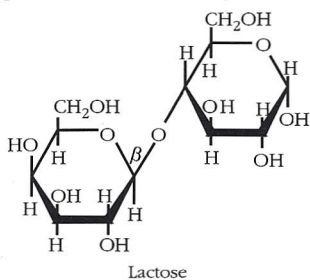
A substância formada, um acetal, recebe a designação de glicósido, podendo ou não ser um oligo ou um polissacárido consoante a natureza do radical R. Num dissacárido, p. ex., o carbono anomérico do primeiro monossacárido pode reagir com um de vários grupos oxidrilo do segundo monossacárido. Deste modo, ao considerar a estrutura de um oligossacárido, é importante notar não só os tipos de monossacáridos presentes, como também quais dos seus átomos estão envolvidos nas L. G. Na designação dos oligossacáridos é, por isso, importante referir os átomos envolvidos na L. G., a configuração da L. G. ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) e o nome de cada monossacárido presente. P. ex., a maltose, ou  $\alpha$ -D-glucopiranosil-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopiranosose, é um dissacárido composto por dois resíduos de D-glucose unidos por uma L. G. do tipo  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4), que se estabelece entre o átomo de carbono 1 da primeira glucose e o grupo oxidrilo ligado ao carbono 4 da segunda glucose. O carbono anomérico do primeiro monossacárido, que participa na L. G., encontra-se fixado na configuração  $\alpha$  (daí a L. G. ser do tipo  $\alpha$ ), enquanto que o do segundo monossacárido se encontra livre, ocorrendo em equilíbrio entre as configurações  $\alpha$ ,  $\beta$  e cadeia aberta.



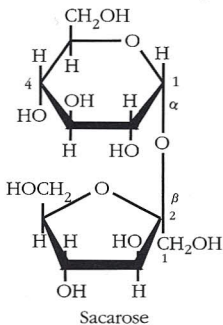
A celobiose, ou  $\beta$ -D-glucopiranosil-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopiranosose, é um dissacárido constituído por dois resíduos de D-glucose unidos por uma L. G. do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4).



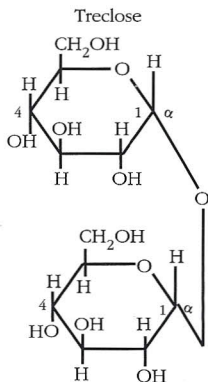
A lactose, ou  $\beta$ -D-galactopiranosil-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-glicopiranosose, é um dissacárido formado por um resíduo de D-galactose e um de D-glucose unidos por uma L. G. do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4).



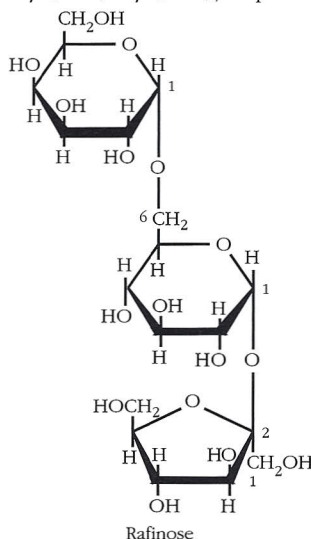
A sacarose, ou  $\alpha$ -D-glicopiranosil-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-frutofuranósido, é um dissacárido que consiste num resíduo de D-glucose ligado a um resíduo de D-frutose por uma L. G. do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2).



A trealose, ou  $\alpha$ -D-glicopiranosilo-(1 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-glicopiranosósido, é um dissacárido constituído por dois resíduos de D-glucose unidos por uma L. G. do tipo  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 1).



A rafinose ou  $\alpha$ -D-galactopiranosilo-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -D-glicopiranosilo-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-frutofuranósido, é um trissacárido composto por resíduos de D-galactose, D-glucose e D-frutose, unidos por L. G. dos tipos  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6) e  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2), respectivamente.

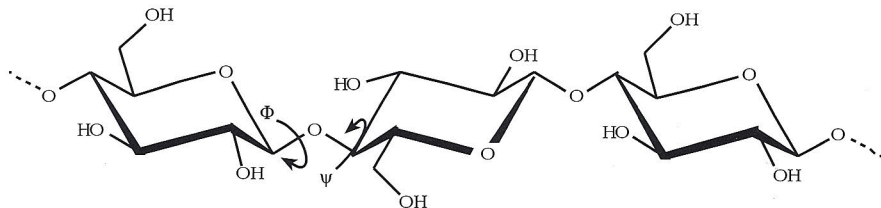


No que diz respeito aos polissacáridos, o amido e o glicogénio são polímeros de unidades de  $\alpha$ -D-glucose unidas por ligações do tipo  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) nas cadeias lineares e por ligações do tipo  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) nos pontos de ramificação. A celulose é também um polímero de unidades de  $\alpha$ -D-glucose, mas unidas por L. G. do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4).

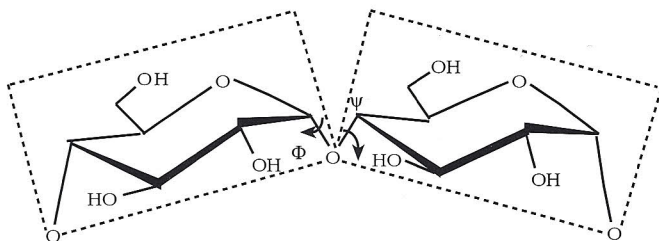
É bastante curioso que tanto o principal polissacárido de reserva como o principal polissacárido com funções estruturais da natureza sejam polímeros de unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosose unidas por ligações (1 $\rightarrow$ 4). A diferença fundamental reside apenas na configuração do carbono anomérico, que é  $\alpha$  no amido e  $\beta$  na celulose. De modo semelhante à ligação peptídica dos péptidos e proteínas, é possível falar dos ângulos  $\phi$  e  $\psi$  para a rotação em torno das duas ligações covalentes que constituem uma L. G. Na celulose, apenas as L. G.  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) têm a capacidade de estabelecer cadeias de glucose lineares com uma estrutura planar — forma-se uma cadeia rectilínea pela rotação de 180° de cada monómero de glucose relativamente aos dois resíduos adjacentes, o que possibilita a existência de cadeias polissacáridicas totalmente distintas características da estrutura da celulose.

Contrariamente, a união de monómeros de glucose por L. G. do tipo  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) induz um certo grau de curvatura na cadeia, o que origina a conformação helicoidal característica da amilose. A quitina é um polímero de unidades de N-acetil-D-glucosamina unidas por ligações do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Nas peptidoglicanas, o principal componente da parede celular bacteriana, a glicana, é um polímero constituído por unidades alternadas de N-acetilglucosamina e ácido N-acetilmurâmico unidas por L. G. do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). As dextranas são polímeros de D-glucose produzidos por certas espécies de bactérias,

**Liga** ligação glicosídica



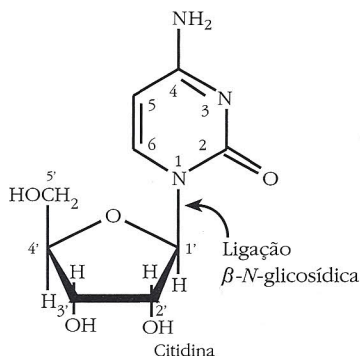
Monômeros de  $\alpha$ -D-glucopirranose unidos por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1→4)



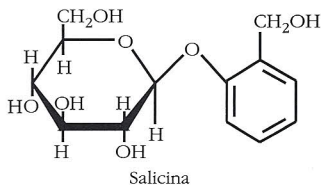
Monômeros de  $\alpha$ -D-glucopirranose unidos por ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$ -(1→4)

com L. G. dos tipos  $\alpha$ -(1→6),  $\alpha$ -(1→4) e  $\alpha$ -(1→3). A calose dos tubos crivosos, outro polímero de D-glucose, possui L. G. do tipo  $\alpha$ -(1→3), tal como o dissacárido laminaribiose. A laminarina, o polissacárido de reserva das algas castanhas, é um polímero de D-glucose com L. G. do tipo  $\beta$ -(1→6). O amido florídeo, o polissacárido de reserva das algas vermelhas, difere do amido por conter, além das ligações  $\alpha$ -(1→4) e  $\alpha$ -(1→6), também L. G.  $\alpha$ -(1→3) (tal como no dissacárido nigerose). As inulinas são frutanas com L. G. do tipo  $\beta$ -(2→1), ao passo que as fleanas são frutanas com L. G. do tipo  $\beta$ -(2→6) e as levanas são frutanas com ligações  $\beta$ -(2→1) e  $\beta$ -(2→6). As xilanas são polissacáridos formados principalmente por D-xilose em L. G. do tipo  $\beta$ -(1→4).

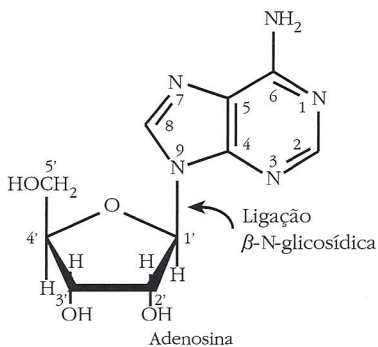
Um outro tipo de glicósidos de ocorrência universal são os nucleósidos (constituintes dos nucleótidos e, por isso, dos ácidos nucleicos), em que um resíduo de  $\beta$ -D-ribofuranose ou  $\beta$ -D-desoxirribofuranose se encontra unido por uma L. G. a um grupo amina secundário de uma purina ou pirimidina. Mais precisamente, o átomo de carbono anomérico do açúcar na configuração  $\beta$  liga-se ao N-1 da pirimidina ou ao N-9 da purina por uma ligação  $\beta$ -N-glicosídica.



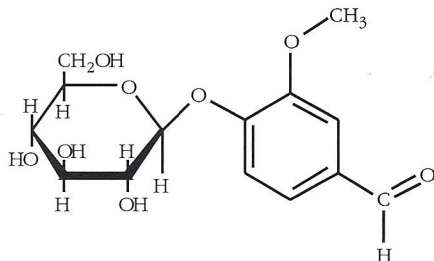
de D-glucose liga-se a um álcool hidrobenzílico, a cianina, o pigmento responsável pela cor vermelha de rosas e outras flores (dois resíduos de D-glucose ligam-se à cianina), e o glucósido de vanilina, a essência natural presente no extracto de baunilha (um resíduo de D-glucose liga-se à vanilina).



Salicina



Adenosina

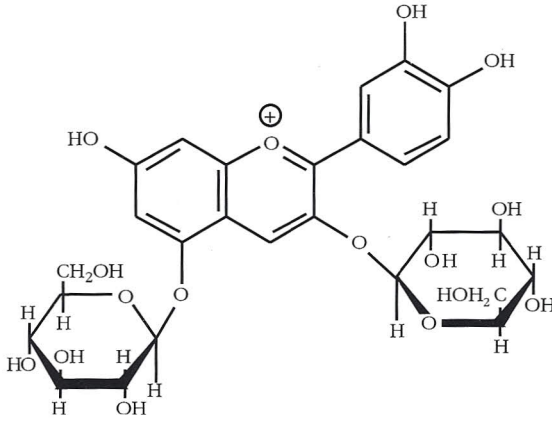


Vanilina- $\beta$ -D-glucósido

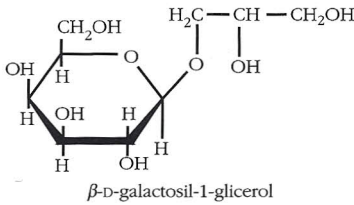
Outros exemplos de glicósidos de ocorrência natural são a salicina, um composto extraído da casca de algumas árvores e que foi usado no tratamento de dores de cabeça (um resíduo

Outros glicósidos de ocorrência natural incluem os  $\beta$ -galactósidos.

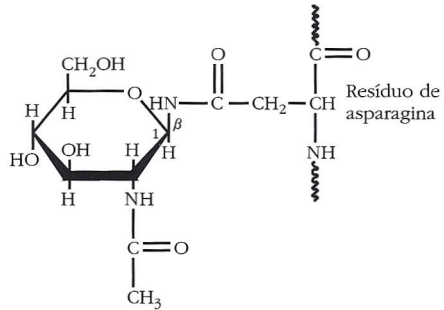




Cianina

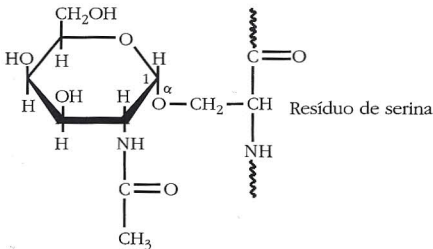


$\beta$ -D-galactosil-1-glicerol



Ligação *N*-glicosídica (é uma ligação do tipo  $\beta$ )

As  $\mathcal{N}$ glicoproteínas podem subdividir-se em três classes principais com base no tipo de ligação que se estabelece entre a cadeia polipeptídica e a cadeia oligossacáridica. Nas *O*-glicoproteínas (ligação *O*-glicosídica ou do tipo II), o C-1 de um resíduo de *N*-acetilgalactosamina (ou, menos frequentemente, outro monossacárido como, p. ex., a arabinose, galactose, manose ou xilose) encontra-se ligado por uma ligação *O*-glicosídica ao grupo oxidrilo da cadeia lateral de um resíduo de serina ou treonina (abreviatura: GalNAc-Ser/Thr). Ligações de ocorrência menos comuns podem também estabelecer-se com a 5-hidroxilisina (ligação do tipo III), a 4-hidroxiprolina (ligação do tipo IV), o grupo tiólico da cisteína (ligação do tipo V) ou o grupo  $\alpha$ -amina do terminal N de uma cadeia polipeptídica (ligação do tipo VI).



Ligação *O*-glicosídica (é uma ligação do tipo  $\alpha$ )

Nas *N*-glicoproteínas (ligação *N*-glicosídica ou do tipo I), o C-1 de um resíduo de *N*-acetilglucosamina ocorre unido ao azoto amídico de um resíduo de asparagina (na sequência Asn-X-Ser ou Asn-X-Thr, em que X é qualquer resíduo de aminoácido excepto Pro e Asp) por uma ligação *N*-glicosídica (abreviatura: GlcNAc-Asn).

Uma mesma glicoproteína pode conter na sua molécula ligações do tipo *N* e *O*; a glicoforina

A, p. ex., um constituinte principal da membrana dos eritrócitos humanos, contém 15 *O*-oligossacáridos e um *N*-oligossacárido.

Nas glicoproteínas fosfatidilinositol-glicana, o polipéptido está ligado ao oligossacárido via a fosfatidiletanolamina. Um resíduo de glucosamina do oligossacárido está unido ao fosfatidilinositol que, por sua vez, está esterificado a duas cadeias de ácidos gordos, os quais ancoram a glicoproteína à membrana plasmática (ver figura na p. s.).

R. BOAVIDA FERREIRA

**ligação de hidrogénio — BIOQ.** A L. H., por vezes também referida por ligação hidrogénio e ligação por hidrogénio, é uma ligação química que se estabelece em resultado da associação de um átomo de hidrogénio, que se encontra ligado a um átomo electronegativo, com outro átomo electronegativo (e. g., flúor, oxigénio, azoto ou enxofre). O átomo de hidrogénio covalentemente ligado a um átomo electronegativo é partilhado com um segundo átomo electronegativo. O átomo electronegativo ao qual o hidrogénio se encontra ligado covalentemente designa-se por átomo dador do hidrogénio; o outro átomo electronegativo com o qual o hidrogénio é partilhado é denominado átomo aceitador do hidrogénio. Pode então dizer-se que a L. H. se forma entre um átomo de hidrogénio ligado covalentemente a um grupo dador (como, p. ex., -OH ou

