

Sobre a Nomenclatura de Carboidratos

por Ricardo B. de Alencastro*
e Fabrício Bracht

Data de publicação na Web: 28 de Agosto de 2011
Recebido em 5 de Agosto de 2011
Aceito para publicação em 17 de Agosto de 2011

Este trabalho não procura discutir em detalhes as Recomendações 1996, Nomenclatura de Carboidratos®, da IUPAC, disponível (impresso) em *Pure&Applied Chemistry*, Vol 68, No. 10, pp 1919-2008, 1996 e, eletronicamente, em www.chem.qmul.ac.uk/iupac/2carb/. O interesse principal é chamar a atenção para alguns aspectos históricos e alguns detalhes da nomenclatura, originalmente na língua inglesa, que podem causar dificuldades quando transpostas para o Português. Existe uma versão recente (2010) publicada em Portugal por B. J. Herold e colaboradores.¹ Dada a variedade e a complexidade das estruturas que formam a classe dos carboidratos, a tarefa de organizar aquelas Recomendações estendeu-se por treze anos (1983-1996) e envolveu Comissões da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e da International Union of Biochemistry and Molecular Biology (IUBMB), além de uma Comissão de Especialistas e duas Comissões de Nomenclatura da American Chemical Society (ACS).²

As Recomendações 1996 substituem várias Recomendações anteriores, listadas naquele documento. Outras Recomendações relevantes incluem a nomenclatura de ciclitolis,^{3,4} a numeração dos átomos no myo-inositol,⁵ os símbolos usados para especificar a conformação das cadeias de polissacarídeos,^{6,7} a nomenclatura

de glicoproteínas, glicopeptídeos e peptidoglicanos⁶ e a nomenclatura de glicolipídeos.^{8,9} Elas suplementam as Regras Definitivas da Nomenclatura da Química Orgânica em aspectos não cobertos por elas.^{10,11}

Aspectos Históricos¹²

Os açúcares são conhecidos pela Humanidade desde tempos imemoriais. Frutas e mel fazem parte da dieta humana desde a época dos homídeos. O que chamamos comumente de açúcar, a sacarose, tem uma história mais recente. A cana-de-açúcar, de onde ela é extraída, é originária do sul e sudeste da Ásia e era originalmente mastigada. Os indianos, durante a dinastia Gupta, no Século IV D.C., desenvolveram uma metodologia de cristalização da sacarose que rapidamente se espalhou pela Ásia.¹³

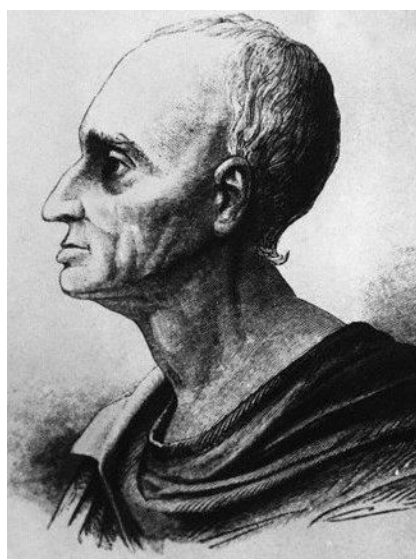


Figura 1. Andreas Sigismund Marggraf

Esta metodologia envolvia moer a cana para extrair o caldo que era, a seguir, aquecido à ebulição para eliminar o solvente ou seco ao sol. O resultado era um sólido parecido com areia.



Figura 2. Hermann Emil Fischer

A glicose só foi isolada por Andreas Marggraf, em 1747, a partir de uvas, cujo sumo contém um grande número de diferentes açúcares. Ele obteve um pó branco, que mais tarde passou a ser conhecido como glicose. Marggraf reconheceu ter isolado um material quase tão doce como o açúcar de mesa. No mesmo ano, anunciou a descoberta da sacarose na beterraba e desenvolveu um método de extraí-la. O termo glicose foi cunhado mais tarde pelo químico francês Jean Baptiste Andre Dumas, em 1838, a partir da palavra grega "glycos", que significa "doce". O "y" grego original, traduzia-se em francês

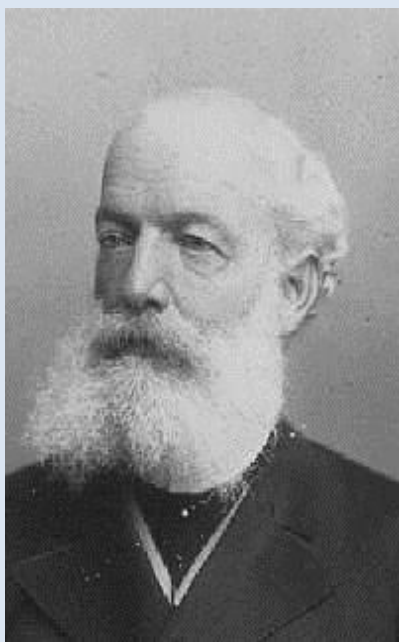


Figura 3. Friedrich August Kekulé von Stradonit (esquerda) e Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (direita)

por "u" (daí "glucose" em francês, com um som entre "i" e "u". A tradução do termo para o inglês foi dúbia, ora "glucose" ora "glycose" com o som também intermediário entre "i" e "u", confusão que persistiu até o século XX, mas finalmente resolvida como "glucose", reservando-se o "gly" para certas situações especiais. Em português, o "y" grego tornou-se "i" porque não temos o som intermediário, daí porque deve-se usar "glicose" e a raiz "glico" para todos os nomes derivados, inclusive glicano e glicosano, e não "glucose" como ainda acontece com certa frequência. O nome do aminoácido glicina tem a mesma raiz e ninguém escreve "glucina".

Andreas Sigismund Marggraf (Figura 1) nasceu em 1709, em Berlim, filho do farmacêutico Henning Christian Marggraf, o que levou o jovem Andreas a tomar contato com a química muito cedo. Ele estudou medicina a partir de 1725 em Berlim onde estudou com Caspar Neuman. Viajou muito pela Alemanha mas continuou o trabalho de seu pai em Berlim e, mais tarde na vida,

ajudou a reorganizar a Academia Prussiana de Ciências, da qual foi diretor em 1760. Ele aposentou-se em 1781 e morreu no ano seguinte, ainda em Berlim.

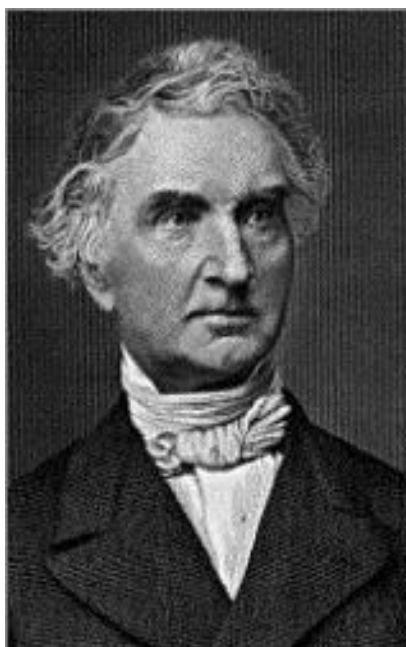


Figura 4. Justus von Liebig

O próximo grande nome na química de açúcares foi Hermann Emil Fischer (Figura 2). Nascido em Euskirchen, uma pequena cidade perto de Colônia, na Prússia, em 1852. Filho de um homem de

negócios, queria deixar o Bonn Gymnasium - uma instituição universitária - em 1869, pois seu desejo era estudar matemática e física. Mas seu pai o compeliu a trabalhar nos negócios da família. Ficou logo evidente que ele não tinha nenhuma queda para os negócios e a família o liberou para estudar na Universidade de Bonn (1872), com Friedrich August Kekulé Von Stradonit (Figura 3), de onde se transferiu, no mesmo ano, para a Universidade de Estrasburgo que passara a integrar a Alemanha após a guerra franco-prussiana de 1870-1871 e a unificação que se seguiu. Em Estrasburgo, Fischer trabalhou com Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (Figura 4), com quem iniciou seus estudos na química orgânica, disciplina em que trabalharia o resto da vida. Obteve o doutorado em 1874, com Baeyer.

No ano seguinte, Baeyer foi convidado a substituir Justus von Liebig (Figura 4) na Universidade de Munique, capital da então monarquia austro-húngara e Fischer o seguiu como assistente. Tornou-se livre-docente ("Privatdozent") pela Universidade de Munique em 1878 e tornou-se Professor Associado de Química Analítica da mesma Universidade em 1879. Recusou, no mesmo ano, a oferta da Cátedra de Química na Universidade de Aachen. Em 1882, passou a Professor de Química na Universidade de Erlangen e em 1885 a Professor na Universidade de Würzburg, onde permaneceu até 1892. Sete anos depois, sucedeu August Wilhelm Hofmann como professor de química na Universidade de Berlim, onde permaneceu até sua morte, por suicídio, em 15 de julho de 1919.

Fischer era um experimentalista convicto e devotou sua vida ao desenvolvimento da química orgânica. Deu especial ênfase à estereoquímica dos compostos



Figura 5. Joseph Achille Le Bel



Figura 6. Jacobus Henricus van't Hoff

orgânicos. Concentrou-se entre 1882 e 1906 no desenvolvimento da química das purinas e dos açúcares. Seu trabalho no

estabelecimento da estrutura da glicose é descrito hoje nos livros-texto como exemplo de intuição química aliada ao raciocínio estrutural. O conceito de estereoquímica fora desenvolvido por Joseph Achille Le Bel e Jacobus Henricus van't Hoff (Figuras 5 e 6) a partir de 1874, e finalmente aceito não sem resistências de químicos mais tradicionais.

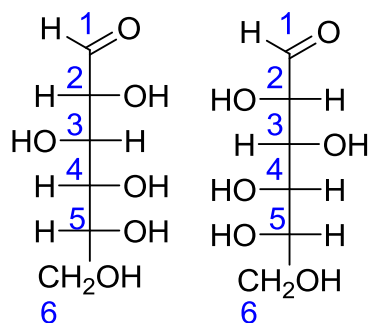


Figura 7. Projeções de Fischer para a D-glicopirranose (esquerda) e L-glicopirranose (direita)

O conceito de estereoquímica teve grande importância na química de açúcares porque

explicava a isomeria. Fischer introduziu as clássicas fórmulas de projeção e sua orientação padrão, com a carbonila no alto de uma cadeia de carbonos vertical.

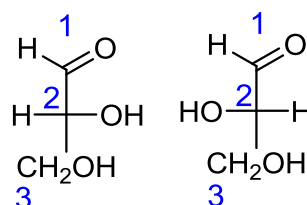


Figura 8. Projeções de Fischer para o D-gliceraldeído (esquerda) e L-gliceraldeído (direita)

Ele estabeleceu, de forma arbitrária, que a hidroxila em C5 da glicose dextrorrotatória apontava para a direita e assim automaticamente definiu a posição dos outros grupos hidroxila. Ele sabia perfeitamente que tinha 50% de chances de estar certo. Somente em 1951, Johannes Martin Bijvoet (Figura 9), um químico e cristalógrafo holandês, trabalhando no Laboratório van 't Hoff da Universidade de Utrecht provou que Fischer estava correto no sentido absoluto. Martin André Rosanoff (Figura 10), um químico russo, trabalhando com Fischer

propôs o uso dos enantiômeros dos gliceraldeídos para determinar as séries D e L dos açúcares, a chamada convenção Fischer-Rosanoff, aceita até hoje.

No fim do Século XIX já se sabia que os açúcares livres existiam na forma de hemiacetais ou hemicetais cíclicos. Fischer sugeriu que a forma cíclica poderia ser um anel de cinco átomos ou de seis átomos, designados por Bernhard Christian Gottfried Tollens (Figura 12), um químico agrícola alemão, nascido em Hamburgo, em 1841, e Professor Honorário da Universidade de Göttingen, pelos símbolos <1,4> e <1,5>. Tollens, que desenvolveu o teste que leva seu nome, adaptou as projeções de Fischer para representar as formas cíclicas. Estas representações, conhecidas como fórmulas de Tollens, são ainda usadas, apesar de impróprias, em alguns livros-texto.

Fischer começou a trabalhar com proteínas a partir de 1899. Descobriu alguns amino-ácidos naturais como a prolina e a hidróxi-prolina, descobriu a ligação peptídica e dedicou-se à síntese de proteínas, obtendo amino-ácidos opticamente ativos e ligando-os em dipeptídeos, tripeptídeos e polipeptídeos.

Este trabalho estabeleceu as bases para o desenvolvimento posterior da química das proteínas. Fischer estudou as enzimas e substâncias químicas de líquens que recolhia em seus passeios pela Floresta Negra. Em 1890, propôs o mecanismo da "chave e fechadura" para a atividade enzimática, que persistiu durante mais de cinquenta anos. Ganhou o Prêmio Nobel de Química de 1902, por seu trabalho nos carboidratos e nas purinas.

Durante a Primeira Guerra Mundial contribuiu enormemente para o esforço de guerra com suas pesquisas em carvão, borracha,

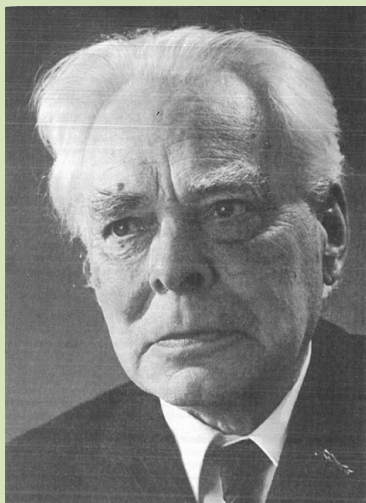


Figura 9. Johannes Martin Bijvoet



Figura 10. Martin André Rosanoff

óleos, gorduras, taninos, alimentos, etc., mas não escondia sua oposição à guerra, o que muito o prejudicou.

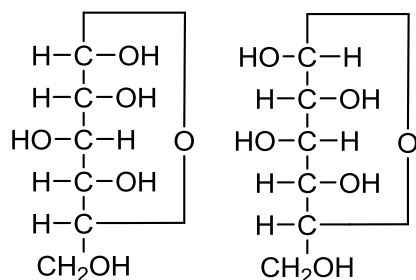


Figura 11. Projeções de Tollens para a α -D-glicopiranosose (esquerda) e a β -D-glicopiranosose (direita)

Dentre outras distinções, Fischer tornou-se um Geheimrat (Excelência) da Prússia e recebeu vários doutorados honorários das Universidades de Christiana, na Dinamarca, Cambridge e Manchester (Inglaterra) e Bruxelas (Bélgica). Recebeu, também, a Ordem do Mérito da Prússia e a importante Ordem de Maximiliano para as Artes e Ciências da Bavária. Receberam, também, esta última comenda Alexander von Humboldt, Justus von Liebig, Friedrich Wöhler e Hermann Helmholtz, antes dele, bem como

Max Planck, Richard Willstätter e Arnold Sommerfeld, dentre outros, após sua morte. No ano em que morreu, a Sociedade Alemã de Química estabeleceu a Medalha em Memória de Emil Fischer. Em 2009 a "European Carbohydrate Organization" (ECO) estabeleceu o prêmio de Carboidratos Emil Fischer, concedido no Simpósio Europeu de Carboidratos que acontece a cada dois anos, para o químico que mais se destaca na área.



Figura 12. Bernhard Christian Gottfried Tollens

Alguns Comentários Sobre as Recomendações de 1996

Sir Walter Norman Haworth (Figura 18), professor em Birmingham, na Inglaterra, compartilhou o Prêmio Nobel de Química de 1937 com o químico suíço Paul Karrer (Figura 19), recebido por suas pesquisas em açúcares e na vitamina C. Karrer obteve seu doutorado com Alfred Werner, em Zurich em 1911 e especializou-se em vitaminas. Haworth propôs, nos anos 1920 os termos "furanose" e "piranosose" para os hemiacetais cíclicos dos ácidos e introduziu fórmulas estruturais que levam em conta a estereoquímica, conhecidas como fórmulas de Haworth, que rapidamente substituíram as fórmulas de Tollens e são ainda usadas em livros-texto. Nestas fórmulas a hidroxila ligada ao carbono 1 determina a forma α e β e a posição relativa da mesma é gerada na reação de ciclização. Em solução aquosa, a glicose está em equilíbrio com 65% na forma β -D-glicopiranosose e 35% como α -D-glicopiranosose. Estas fórmulas, que tem a numeração dos carbonos importada das estruturas abertas, foram modernamente substituídas pelas estruturas "em cadeira", que levam em conta a forma tetraédrica dos átomos de carbono e oxigênio.

A seção 2-Carb-1 apresenta as definições e convenções usadas no documento. Vale registrar aqui que a definição do termo genérico "carboidrato" inclui monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos, além de substâncias derivadas por redução da carboxila, por oxidação de um ou mais grupos hidroxila ou substituição desses grupos por átomos de hidrogênio, grupos amino, tiol ou outros heteroátomos. Ciclitóis não são

considerados como carboidratos e têm nomenclatura própria.

Uma definição tão ampla leva naturalmente a uma grande variedade de estruturas, o que complica a nomenclatura dos carboidratos, que se traduz nas 89 páginas de Regras que compõem as Recomendações de 1996 e justifica os treze anos necessários para sua compilação a partir de Regras pré-existentis.

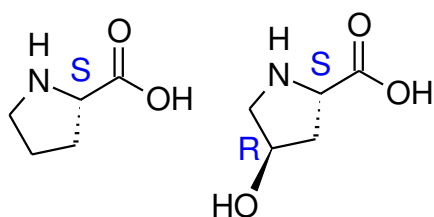


Figura 13. Estrutura da prolina (esquerda) e da hidroxiprolina (direita)

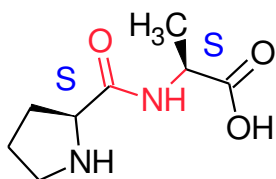


Figura 14. Ligação peptídica entre a prolina e a alanina

As Seções 2-Carb-2 a 2-Carb-5 apresentam as regras para a

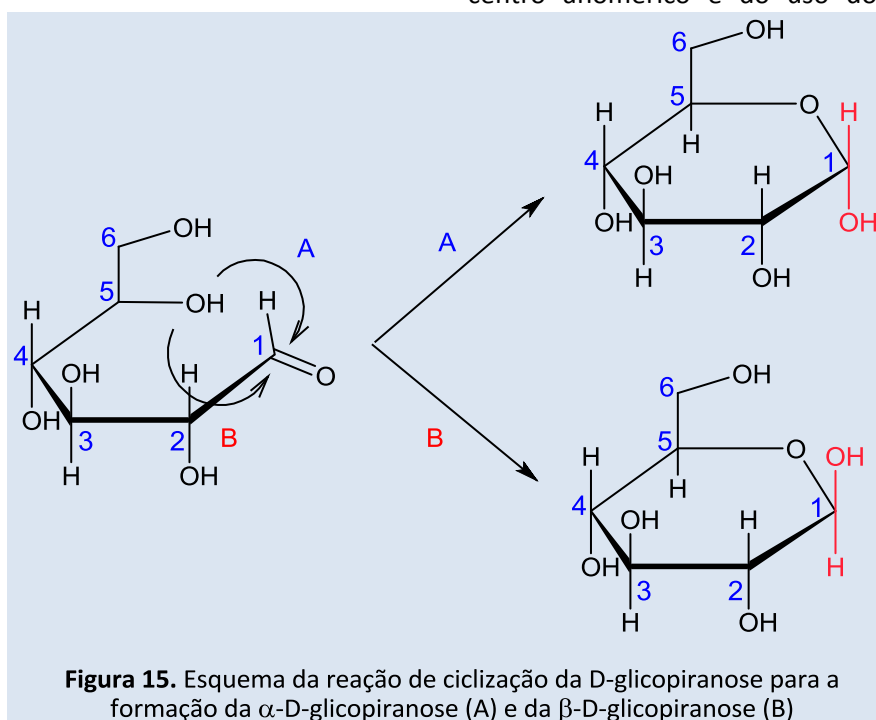


Figura 15. Esquema da reação de ciclização da D-glicopiranosose para a formação da α -D-glicopiranosose (A) e da β -D-glicopiranosose (B)

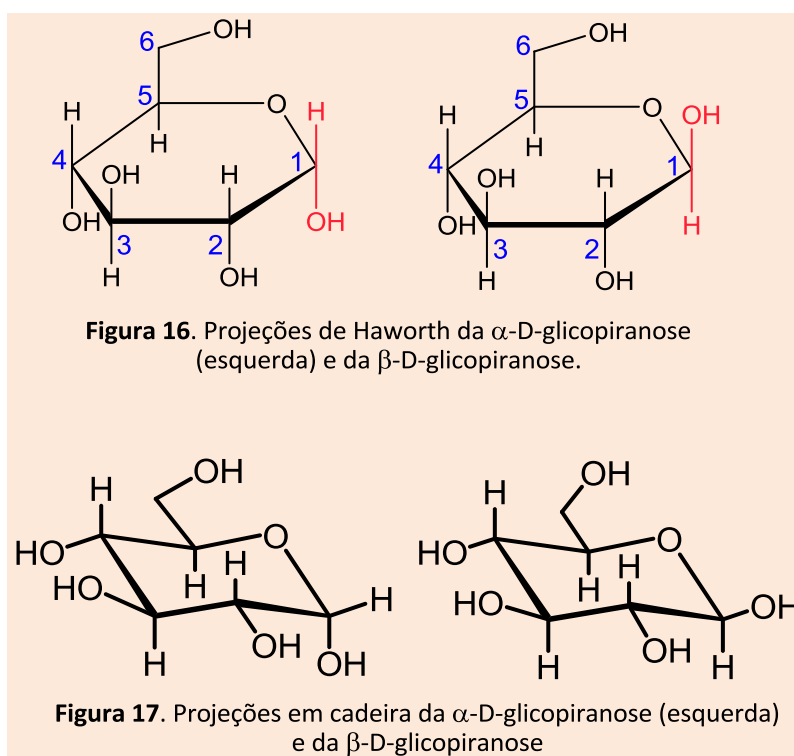


Figura 16. Projeções de Haworth da α -D-glicopiranosose (esquerda) e da β -D-glicopiranosose.

Figura 17. Projeções em cadeira da α -D-glicopiranosose (esquerda) e da β -D-glicopiranosose

determinação da estrutura principal quando mais de um monossacarídeo faz parte da molécula, além das normas para a numeração dos átomos da estrutura principal e sua nomenclatura. Nestas seções são descritos também o uso correto das fórmulas de Fischer e de Haworth, bem como da fórmula de Mills e da representação em cadeira.

A Seção 2-Carb-6 trata do centro anomérico e do uso dos

indicadores de estereoquímica α e β . A Seção 2-Carb-7 descreve a notação do descritor conformacional e as Seções seguintes de 2-Carb-8 a 2-Carb-35 descrevem a nomenclatura das diversas classes de monossacarídeos. As Seções 2-Carb-36 a 2-Carb-39 descrevem a nomenclatura dos dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos.

Conclusão

A história do desenvolvimento da linguagem química, muito mais do que uma simples coleção de regras de nomenclatura e de procedimentos gráficos para representar estruturas, evoluídos no decorrer do tempo para representar o "estado-da-arte", é uma leitura fascinante de como a ciência da química desenvolveu-se a partir da observação de propriedades físicas, químicas e biológicas de materiais naturais, aparentemente não relacionadas. A história e a nomenclatura dos açúcares obviamente seguiu o mesmo caminho. Do uso, como condimento, de um material de composição desconhecida até o isolamento e purificação dos



Figura 18. Walter Norman Haworth

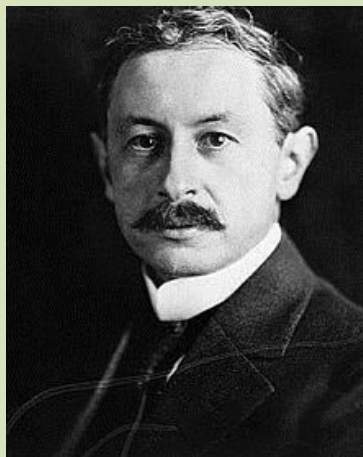


Figura 19. Paul Karrer

primeiros carboidratos, o isolamento de estruturas naturais mais complexas, a síntese dos primeiros monossacarídeos e, depois, de outros materiais relacionados, lemos uma bela história do engenho humano.

Referências Bibliográficas

¹ Rauter, A. P.; Herold, B. J.; da Silva, A. M.; Relva, A.; Figueiredo, J. A.; Rodrigues, J. A. R.; Bento, L.; Caldeira, M.; Coimbra, M.; Ismael, M. I.; *Nomenclatura de Hidratos de Carbono*, Edições Lidel, 2010 [ISBN 978-972-757-577-0].

² O único participante de língua portuguesa foi a Professora Maria Auxiliadora C. Kaplan, Professora Emérita da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

³ IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (CBN) *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 3347. [PubMed]

⁴ IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (CBN) *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1517. [CrossRef]

⁵ Nomenclature Committee of IUB (NC-IUB) *Biochem. J.* **1976**, *153*, 23. [PubMed]

⁶ IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN) *Eur. J. Biochem.* **1983**, *131*, 5. [CrossRef]

⁷ IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN) *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1269. [CrossRef]

⁸ IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN) *Eur. J. Biochem.* **1986**, *159*, 1. [CrossRef] [PubMed]

⁹ IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN) **2010**, em preparação.

¹⁰ *IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F and H*, Edition Pergamon Press, Oxford, UK, 1979.

¹¹ Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993 Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1993.

¹² As fontes utilizadas para a elaboração desta seção foram: Moore, F. J. *A History of Chemistry* McGraw-Hill: New York, 1939 e www.wikipedia.org/, acessado em 01/08/2011

¹³ Adas, M. *Agricultural and Pastoral Societies in Ancient and Classical History*. Temple University Press, Philadelphia, EUA, 2001. [ISBN 1-56639-831-2]