

2-Carb-5. Formas cíclicas e sua representação

2-Carb-5.1. Tamanho do anel

A maior parte dos monossacáridos (*bras.* monossacarídeos) existe como hemiacetais ou hemicetais cíclicos. As formas cíclicas com um anel de três membros são chamadas oxiroses, com um anel de quatro membros oxetoses, com um anel de cinco membros furanoses, com um anel de seis membros piranoses, com um anel de sete membros septanoses, com um anel de oito membros octanoses, etc. Para evitar ambiguidades, podem ser citados localizadores correspondentes às posições de fecho do anel; o localizador do grupo carbonilo (*bras.* carbonila) é sempre citado em primeiro lugar, o do grupo hidroxilo (*bras.* hidroxila) em segundo (ver exemplos relevantes em 2-Carb-6.4). A não inclusão da especificação do tamanho do anel não tem qualquer implicação.

Nota. O "o" de oxirose, oxetose, e octanose não sofre elisão depois de um prefixo que termine em "o".

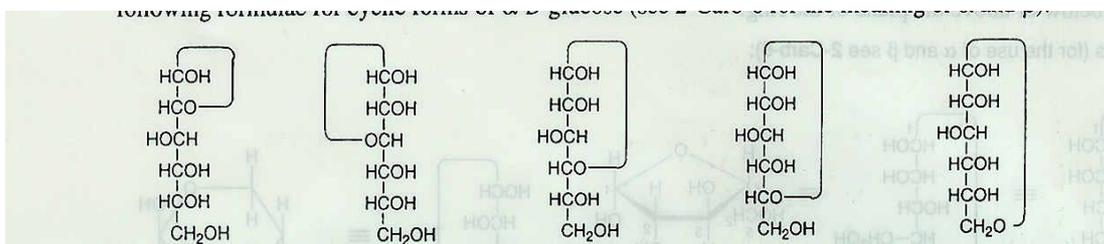
Exemplo:

Nonooctanose e não nonooctanose

Ao querer acentuar que se está a considerar uma forma de cadeia aberta de uma aldose, pode ser usado o prefixo "*aldeído-*". Para as cetoses, o prefixo é "*ceto-*".

2-Carb-5.2. A projecção de Fischer

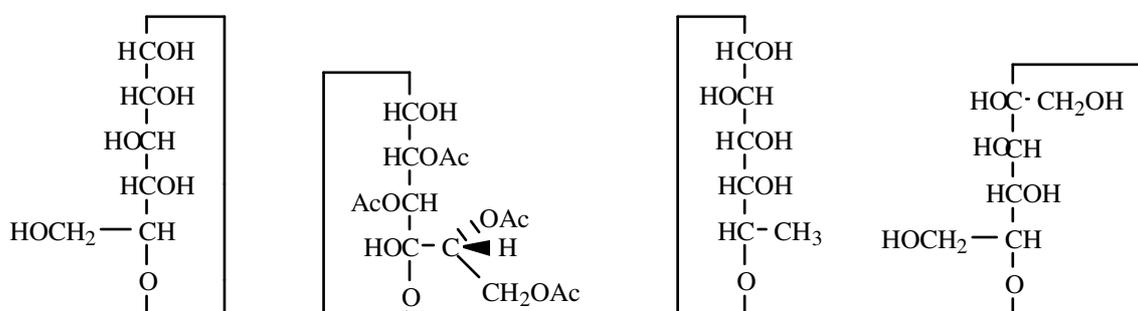
Ao representar uma forma cíclica de um açúcar em projecção de Fischer, pode-se desenhar uma ligação longa entre o oxigénio (*bras.* oxigênio) envolvido na formação do anel e o átomo de carbono [anomérico (*bras.* anomérico)] ao qual ele está ligado, tal como se exemplifica nas fórmulas seguintes para formas cíclicas da α -D-glucose (ver o significado de α e β em 2-Carb-6):



α -D-Glucooxirose α -D-Glucooxetose α -D-Glucofuranose α -D-Glucopiranose α -D-Glucoseptanose

2-Carb-5.3. Projecção de Fischer modificada

Para esclarecer as relações estéreas nas formas cíclicas, pode ser usada uma projecção de Fischer modificada. O átomo de carbono ligado ao grupo hidroxilo (*bras.* hidroxila) que estabelece o anel, C-*n* (C-5 para a glucopirranose), é rodado em torno da sua ligação ao C-(*n*-1) (C-4 para a glucopirranose) de modo a trazer todos os átomos do anel [incluindo o oxigénio (*bras.* oxigénio)] para a mesma linha vertical. A ponte de oxigénio (*bras.* oxigénio) é então representada por uma ligação longa, imaginada como estando por trás do plano do papel. Em seguida são dados alguns exemplos.



α -D-Glucopirranose 2,3,5,6-Tetra-*O*-acetil- α -D-galactofuranose β -L-Fucopirranose β -D-Frutofuranose

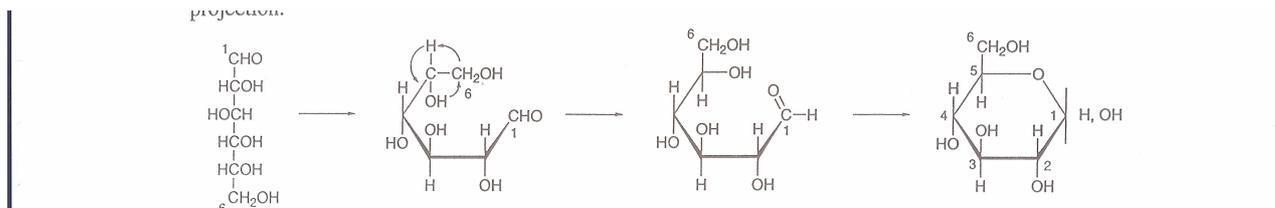
Assim, mostra-se claramente a relação *trans* entre o grupo hidroximetilo (*bras.* hidroximetila) e o grupo hidroxilo (*bras.* hidroxila) de C-1 na α -D-glucopirranose, e a relação *cis* entre o grupo metilo (*bras.* metila) e o grupo hidroxilo (*bras.* hidroxila) de C-1 na β -L-fucopirranose. Note-se que a representação de cetoses pode exigir uma modificação diferente da projecção de Fischer, como exemplificado acima com a frutofuranose. Neste caso o C-2 é rodado em torno da ligação com C-3 a fim de acomodar a ligação longa entre C-2 e o oxigénio (*bras.* oxigénio) em C-5.

2-Carb-5.4. A Representação de Haworth

Esta representação é uma perspectiva de um modelo simplificado. O anel está orientado quase perpendicularmente ao plano do papel, mas é visto ligeiramente por cima, de tal modo que os lados mais próximos do observador são desenhados abaixo dos lados mais afastados, ficando

o átomo de oxigênio (*bras.* oxigênio) do ciclo para trás e do lado direito e o C-1 na extremidade à direita. Para definir a perspectiva, as ligações do anel mais próximas do observador são geralmente representadas com traço grosso.

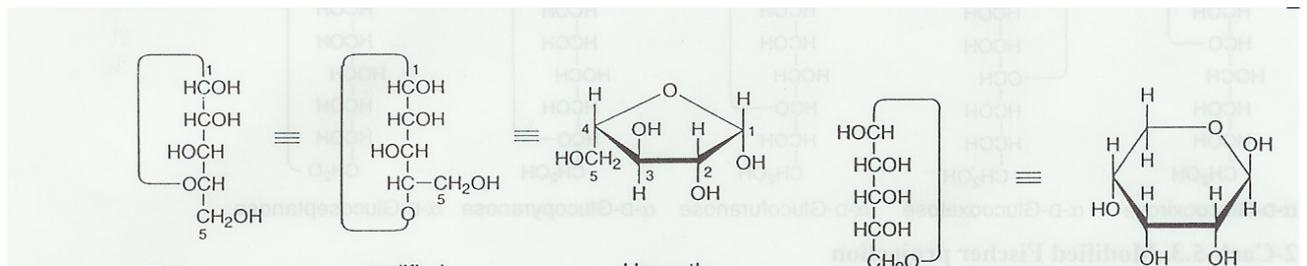
A seguinte representação esquemática do fecho de um anel de piranose na D-glucose mostra a re-orientação em C-5 necessária para permitir a formação do anel. Este processo corresponde à transformação de uma projecção de Fischer numa projecção modificada de Fischer.



Representação de Haworth de D-glucopiranosose

Da orientação do modelo acima descrito resulta uma numeração dos átomos do anel no sentido do movimento dos ponteiros de um relógio. Os grupos, que numa projecção modificada de Fischer estão à direita, aparecem abaixo do plano do anel; aqueles que estão à esquerda aparecem acima do plano. Na representação de Haworth da forma piranose das D-aldo-hexoses normalmente utilizada, o C-6 está acima do plano. Geralmente, a configuração no centro que está ligado ao átomo de oxigênio (*bras.* oxigênio) do anel, determina se a parte restante da cadeia de átomos de carbono está abaixo ou acima do plano do anel.

Exemplos (para a utilização de α e β , ver 2-Carb-6):



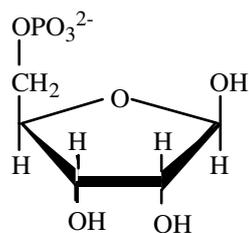
Fischer

Fischer modificada

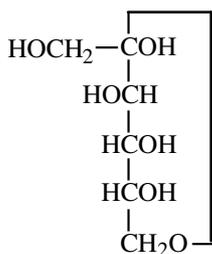
Haworth

β -D-Ribopiranosose

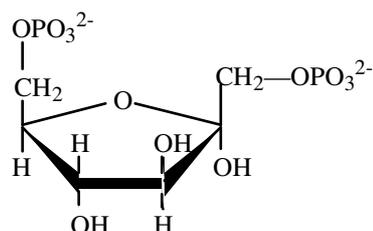
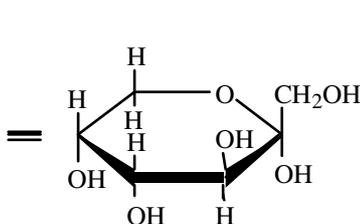
Representações de β -L-arabinofuranose



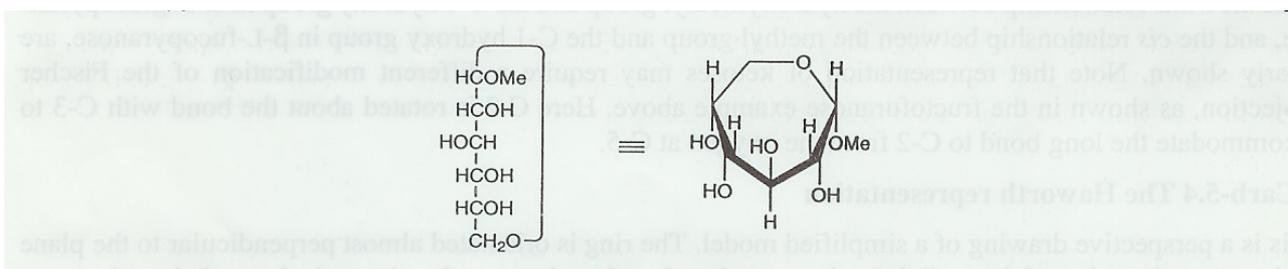
5-Fosfato de β -D-ribofuranose



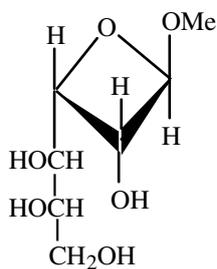
α -D-Frutopirranose



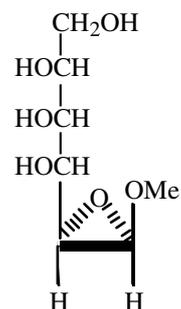
1,6-Bifosfato de α -D-frutofuranose



α -D-Glucosseptanósido de metilo (*bras.* metila)



α -L-Altrooxetósido de metilo

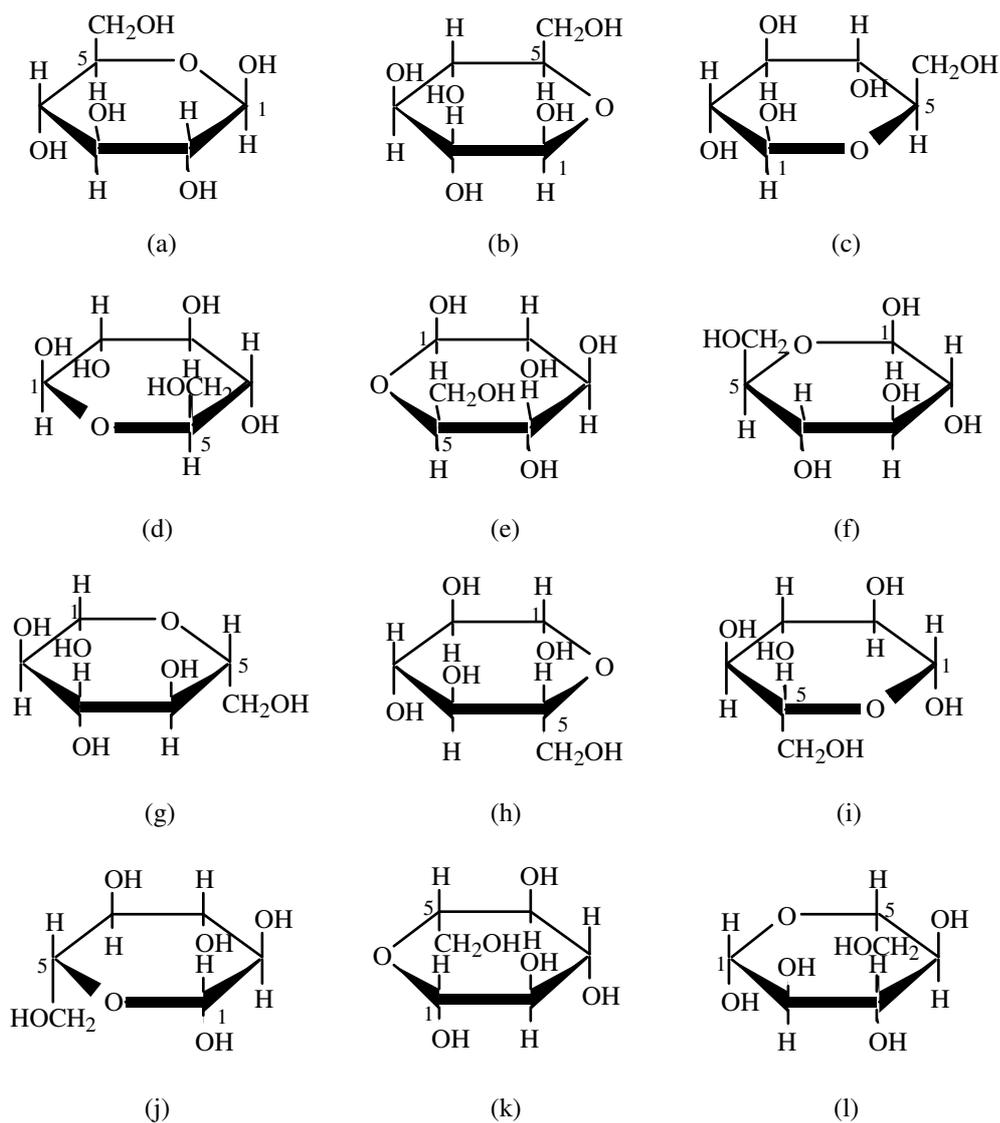


β -D-Alooxirósido de metilo

Nota. Quando se escrevem fórmulas de Haworth, omitem-se muitas vezes os átomos de H ligados aos átomos de carbono do anel, para evitar uma grande acumulação de letras junto ao anel. Neste documento, para maior clareza, é preferida a forma com os átomos de H representados explicitamente.

2-Carb-5.5. Representações de Haworth não-convencionais

É por vezes necessário desenhar as fórmulas de Haworth com orientações diversas do anel (ver Quadro II), como por exemplo quando se têm que representar substituintes volumosos ou quando se têm que evidenciar ligações em oligo- e polissacáridos (*bras.* polissacarídeos). Se o anel estiver invertido [como em (g)-(l)], a numeração é feita no sentido inverso ao movimento dos ponteiros do relógio.

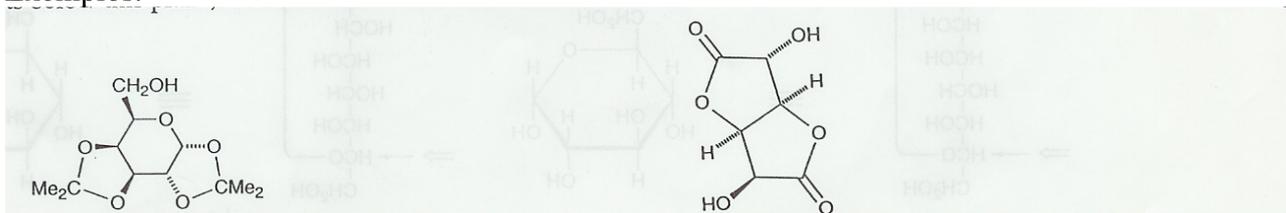


Quadro II. Doze representações de Haworth possíveis para a β-D-glucopiranosose [os átomos de hidrogénio (*bras.* hidrogênio) são omitidos frequentemente].

2-Carb-5.6. A Representação de Mills

Em alguns casos, particularmente quando estiverem presentes anéis adicionais, a leitura das fórmulas estruturais pode ser facilitada pela representação de Mills. Nesta o anel hemiacetal é desenhado no plano do papel. As ligações a tracejado representam substituintes abaixo desse plano e as ligações em cunha indicam os que estão acima do plano.

Exemplos:

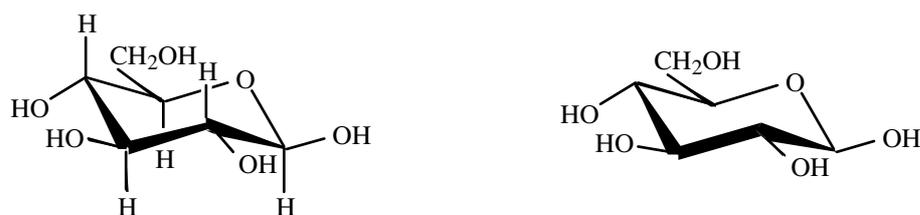


1,2:3,4-Di-*O*-isopropilideno- α -D-galactopiranosose

D-Glucaro-1,4:6,3-dilactona

2-Carb-5.7. Visualização da conformação

A representação de Haworth usa um anel plano. No entanto, os monossacáridos (*bras.* monossacarídeos) apresentam-se em conformações em que o anel não é plano. Estas podem ser representadas por fórmulas conformacionais de Haworth. A nomenclatura das conformações é descrita em 2-Carb-7. Por exemplo, β -D-glucopiranosose existe numa conformação-cadeira:



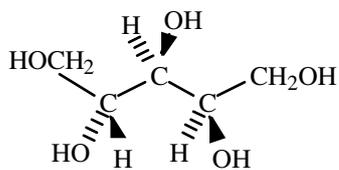
Conformação-cadeira de β -D-glucopiranosose

Nota. Os átomos de hidrogénio (*bras.* hidrogênio) ligados a átomos de carbono são frequentemente omitidos, mas pode tornar-se necessária a sua inclusão para acentuar algum aspecto estereoquímico.

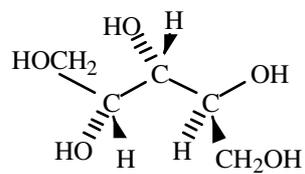
2-Carb-5.8. Conformações das cadeias acíclicas

As fórmulas conformacionais de cadeias acíclicas de açúcares são convenientemente desenhadas, colocando certos átomos no plano do papel e orientando os restantes átomos ou grupos para cima e para baixo desse plano, tal como está indicado para D-arabinitol e para

xilitol (deve ser notado que a conformação preferida na realidade não tem necessariamente todos os átomos de carbono no mesmo plano):



D-Arabinitol



Xilitol