

OS GLÍCIDOS

- 1. Características xerais
 - 2. Clasificación
 - 3. Os monosacáridos
 - 3.1. Características físicas e químicas
 - 3.2. Clasificación
 - 3.3. Isomería
 - 3.4. Actividade óptica
 - 3.5. Formas cíclicas
 - 4. Os disacáridos
 - 5. Os polisacáridos
 - 5.1. Homopolisacáridos de reserva
 - 5.2. Homopolisacáridos estruturais
 - 5.3. Heteropolisacáridos
 - 6. Os heterósidos
 - 7. Funcións biolóxicas dos glúcidos
- Repaso PAU

1. CARACTERÍSTICAS XERAIS

Os glúcidos son biomoléculas orgánicas formadas por carbono (C), hidróxeno (H) e osíxeno (O), aínda que algúns tamén conteñen fósforo (P), nitróxeno (N) e xofre (S). A súa estrutura está formada por cadeas de átomos de carbono unidos a radicaís alcohol ou hidroxilo (-OH) e a radicaís hidróxeno (-H) e sempre aparece un grupo carbonilo de tipo aldehído (-COH) ou un grupo cetónico (-CO-); por iso se definen como polihidroxiáldehidos ou polihidroxicetonas.

2. CLASIFICACIÓN

Segundo o número de unidades moleculares que posúen, os glúcidos clasifícanse nos seguintes grupos:

- Monosacáridos ou osas: constituídos por unha soa cadea polihidroxiáldehídica ou polihidroxicetónica.
- Ósidos (asociación de monosacáridos):
 - Holósidos: constituídos unicamente por monosacáridos.
 - Oligosacáridos: formados pola unión de dous a dez monosacáridos. Os máis importantes son os disacáridos (formados pola unión de dous monosacáridos).
 - Polisacáridos: formados pola unión de numerosos monosacáridos.
 - Heterósidos: constituídos pola unión de monosacáridos e outras substancias que non son glúcidos, como proteínas, lípidos, etc.

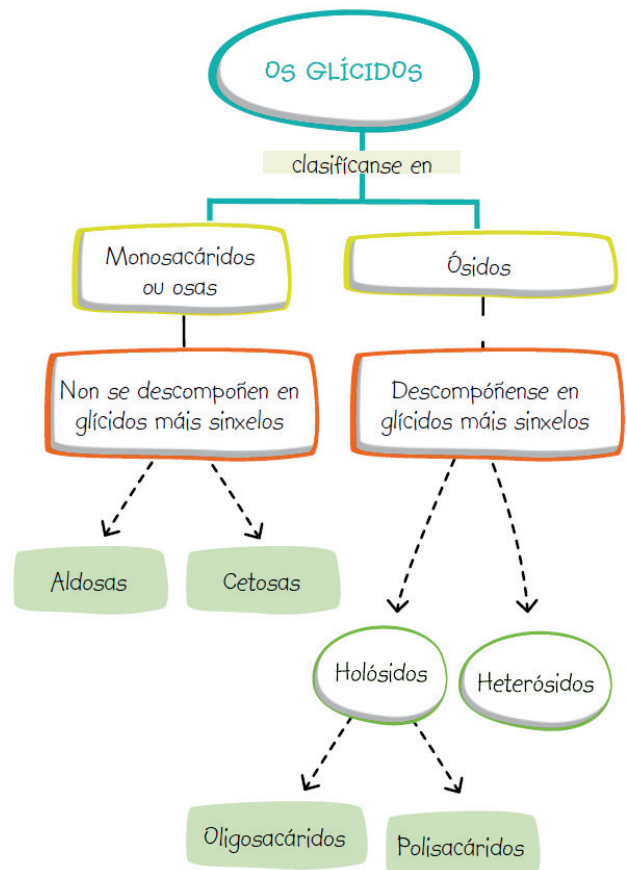


Figura 1. Esquema de clasificación dos glúcidos

3. OS MONOSACÁRIDOS

3.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS

Características físicas

Son sólidos cristalinos, de cor branca, solubles en auga (debido á presenza de múltiples grupos hidroxilo na súa estrutura) e de sabor doce.

Características químicas

- Son redutores debido á presenza do grupo carbonilo (aldehído ou cetona) que, fronte a determinadas substancias, poden oxidarse, dando lugar a ácidos.

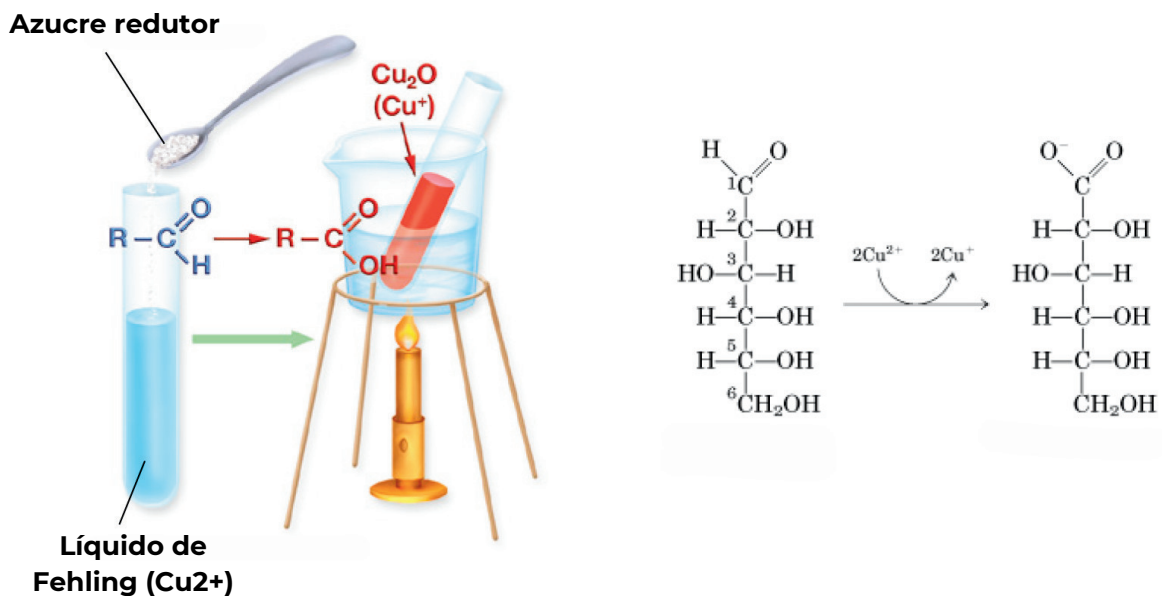


Figura 2. (esquerda) Reacción de Fehling. O líquido de Fehling consta dunha solución A, que aporta sulfato de cobre, e unha solución B, que constitúe o medio alcalino necesario para que se verifique a reacción. No medio alcalino e en presenza dun azucre redutor, o CuSO_4 (Cu^{2+}), de cor azul, redúcese formando Cu_2O (Cu^+), de cor vermello ladrillo. **(dereita)** Reducción da glicosa. O grupo aldehído transfórmase nun grupo carboxilo, o que provoca a formación do ácido glicónico.

- Poden formar enlaces hemiacetálicos entre o grupo carbonilo con outros grupos da mesma molécula.
- Poden formar enlaces glicosídicos entre o grupo carbonilo dun monosacárido e outros grupos doutro monosacárido.
- Poden formar enlaces éster-fosfóricos entre un grupo alcol ($-\text{OH}$) do monosacárido e outro grupo alcol dun ácido.

3.2. CLASIFICACIÓN

Segundo o grupo funcional que posúan:

- Aldosas: teñen un grupo aldehído (-CHO) unido ó primeiro carbono.
- Cetosas: teñen un grupo cetona (-CO) unido ó segundo carbono.

Segundo o número de carbonos: triosas (3C), tetrasas (4C), pentosas (5C), hexosas (6C), heptosas (7C).

Combinando ámbalas dúas características existen aldotriosas, aldohexosas, cetopentosas, cento hesoxas, etc.

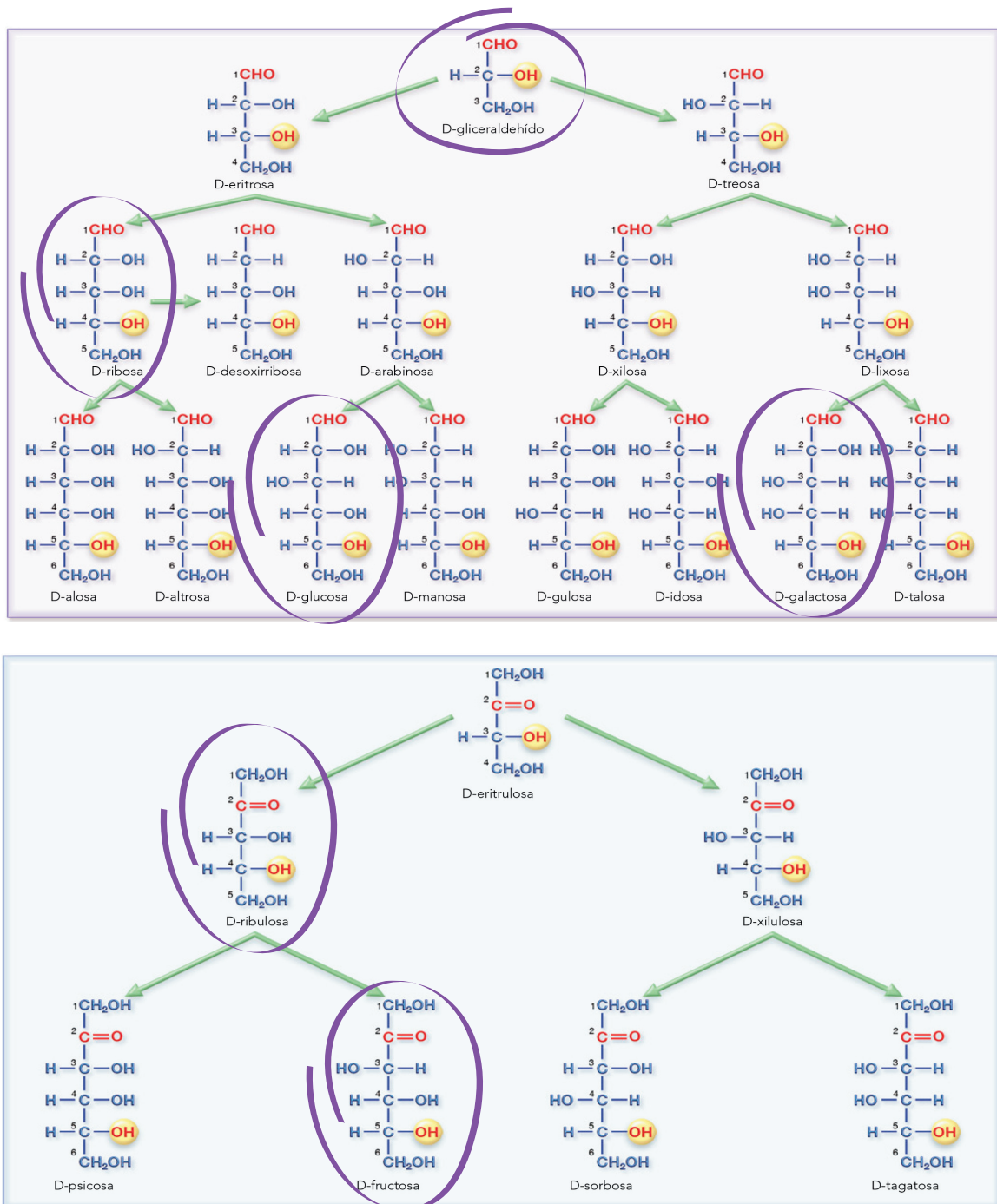


Figura 3. Serie das D-aldeosas (**arriba**) e das D-cetosos (**abaixo**).
Sinálanse os monosacáridos de maior interese biolóxico.

3.3. ISOMERÍA

A isomería é unha característica de moitos compostos que, sendo diferentes na súa conformación espacial, teñen a mesma fórmula molecular. Os monosacáridos presentan con frecuencia esta característica.

Existen distintos tipos de isomería:

- **Isomería de función.** Preséntana os compostos que, como as aldosas e as cetosas, posúen idéntica fórmula molecular, pero son diferentes por teren grupos funcionais distintos. É o caso do gliceraldehído e a dihidroxiacetona, cuxa fórmula molecular é $C_3H_6O_3$.
- **Isomería espacial ou estereoisomería.** Preséntana moléculas aparentemente iguais, pero con diferentes propiedades porque os seus átomos teñen diferente disposición espacial. Débese a presenza de carbonos asimétricos (carbonos unidos a catro radicais diferentes entre si). Entre os estereoisómeros distínguense:
 - **Enantiómeros:** a posición de todos os $-OH$ dos carbonos asimétricos varía. Por tanto, unha molécula é a imaxe especular do seu enantiómero. A posición do grupo $-OH$ do carbono asimétrico máis afastado do grupo carbonilo permite diferenciar ambas moléculas:
 - A forma D, cando o $-OH$ está á dereita.
 - A forma L, se o $-OH$ queda á esquerda.

Na natureza, salvo raras excepcións, os monosacáridos teñen a forma D.

- **Epímeros:** varían a posición do grupo $-OH$ dun único carbono asimétrico.

O número de estereoisómeros dunha molécula será 2^n , sendo n = número de carbonos asimétricos.

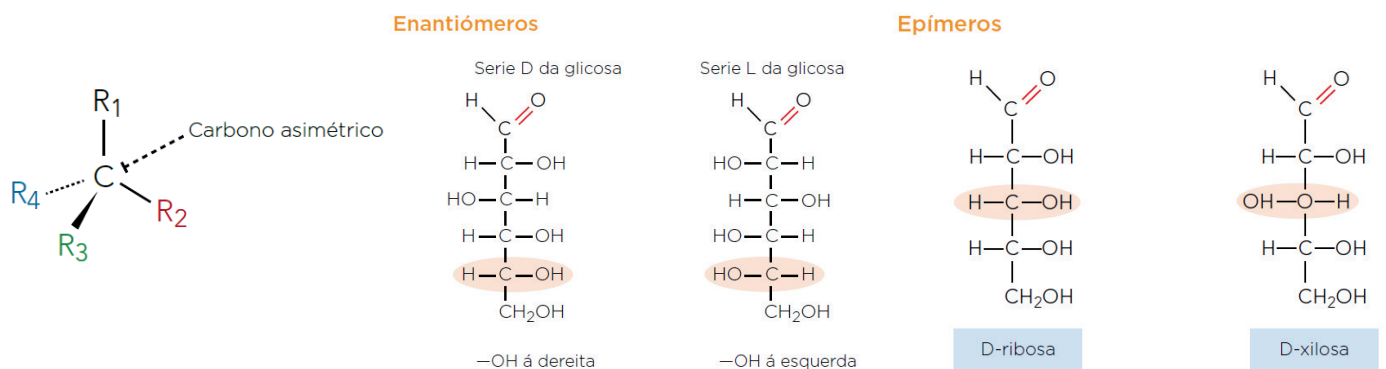


Figura 4. (esquerda) Representación dun carbono asimétrico con catro radicais diferentes. **(medio)** Enantiómeros da glicosa, nos que se observa como representan imaxes especulares, coas posicións de todos os carbonos asimétricos sendo opostas. **(dereita)** Epímeros. O cambio de posición nos radicais hidronio ($-H$) e hidroxilo ($-OH$) da ribosa, dá lugar a un composto diferente, a xilosa.

3.4. ACTIVIDADE ÓPTICA

É a capacidade que posúen as moléculas con carbonos asimétricos para desviar o plano de luz polarizada que atravesa a disolución. Cada molécula efectúa unha rotación do plano de polarización, un ángulo concreto cara á dereita ou cara á esquerda. Cando a rotación é no sentido das agullas do reloxo, os monosacáridos denomínanse dextroiros ou (+). Cando a rotación é contraria ás agullas do reloxo, son levoxiros ou (-).

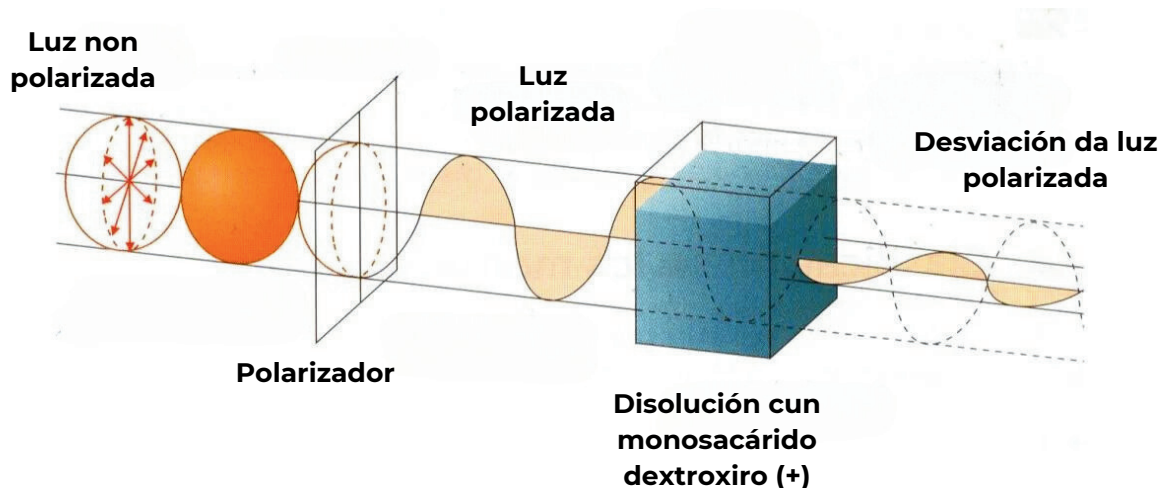


Figura 5. A luz polarizada vibra en infinitos planos, pero cando atravesa un polarizador, convértese en luz polarizada, que vibra nun único plano. Se a luz polarizada atravesa unha disolución dun azucre ópticamente activo, o plano desta luz polarizada desvíase, neste caso, cara á dereita, porque o monosacárido é dextroiro.

3.5. FORMAS CÍCLICAS

Os monosacáridos en estado cristalino presentan forma liñal, e a devandita forma chámasele representación de Fischer. Pero cando os monosacáridos de 5 ou máis átomos de carbono se atopan en disolución adoptan estruturas cíclicas de forma pentagonal ou hexagonal, coñecidas como proxeccións de Haworth.

A formación do ciclo realízase mediante un enlace hemiacetal, que supón un enlace covalente entre o grupo aldehído e un alcol (no caso das aldosas) ou un enlace hemiacetal entre o grupo cetona e un alcohol (no caso das cetosas). O grupo -OH que reacciona é sempre o do carbono asimétrico máis alonxado do grupo carbonilo.

O carbono carbonílico correspondente aos aldehído e cetona desígnase na fórmula cíclica como carbono anomérico, que será agora un novo carbono asimétrico; e o grupo -OH que presenta (chamado hidroxilo hemi(a)cetalico) determina un novo tipo de estereoisomería chamada anomería. Existen dúas formas anoméricas:

- Anómero α : o -OH do carbono anomérico queda por baixo do plano.
- Anómero β : o -OH do carbono anomérico queda por enriba do plano.

Se o ciclo resultante ten forma hexagonal, o monosacárido chámase piranosa, se ten forma pentagonal chámase furanosa. En forma de piranosa aparecen as aldohexosas e en forma furanosa aparecen as aldopentosas e as cetoheptosas.

A representación de Haworth non é totalmente correcta, pois o ciclo en realidade non é plano e hai 2 posibles conformacións espaciais, denominadas “cadeira” ou forma trans e “nave” ou forma cis

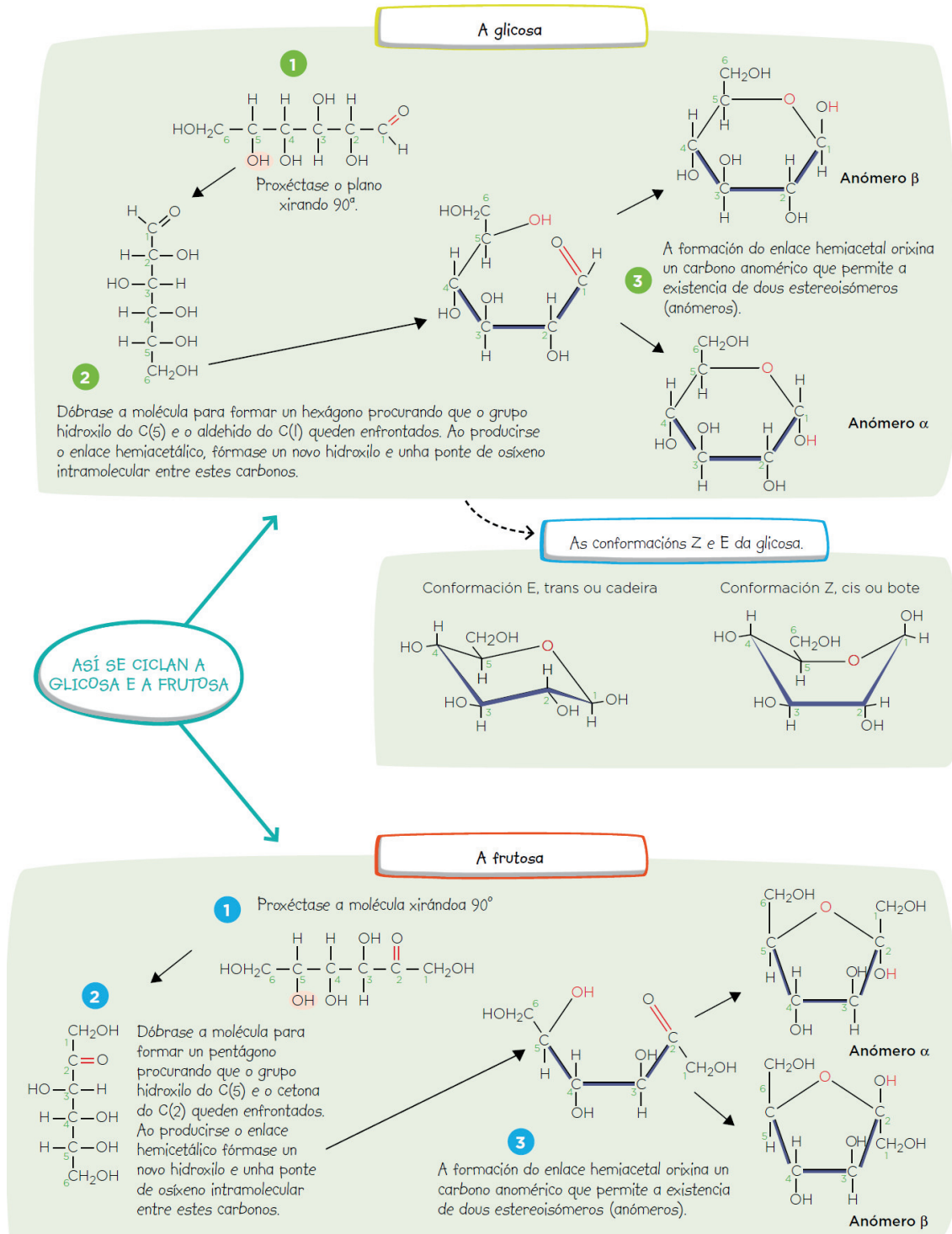


Figura 6. (esquerda) Ciclación paso a paso da glicosa (aldohexosa), que dá lugar a unha piranosa, e da frutosa (cetoheptosa), que orixina unha furanosa. En ámbolos dous casos existen dous anómeros, α e β, segundo a posición do grupo OH unido ó carbono anomérico.

NOMENCLATURA

1º Tipo de anómero (α ou β).

2º Tipo de enantiomorfo (D ou L).

3º Nome da molécula (glicosa, galactosa, etc.)

4º Tipo de estrutura cíclica (furanosa ou piranosa).

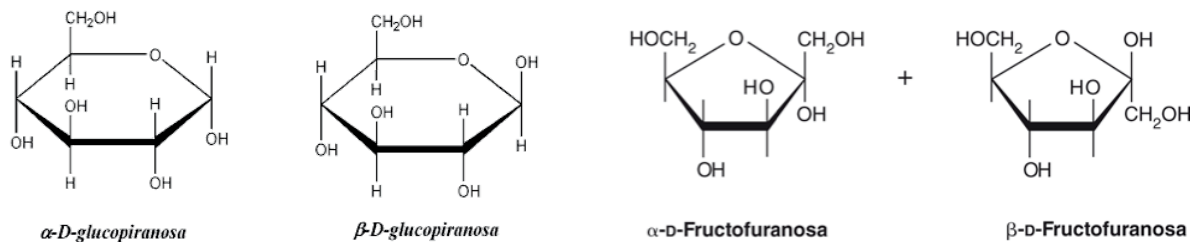


Figura 7. Exemplos de nomenclatura de varios monosacáridos ciclados

4. OS DISACÁRIDOS

Fórmanse pola unión de dous monosacáridos mediante enlace O-glicosídico. Neste enlace interaccionan 2 grupos –OH de dúas moléculas distintas, libérase unha molécula de H₂O e prodúcese a unión dos dous monosacáridos polo osíxeno dun dos 2 grupos hidroxilo implicados. O enlace O-glicosídico pode ser:

- Monocarbonílico: Intervén o hidroxilo do carbono anomérico do primeiro monosacárido e outro grupo alcohol que non sexa o do carbono anomérico do segundo.

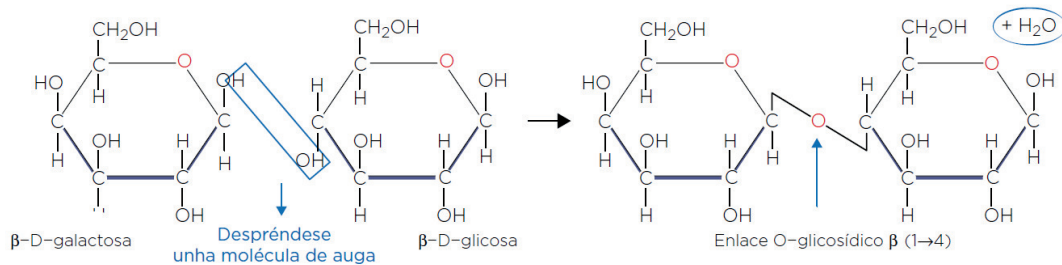


Figura 8. Formación dun enlace O-glicosídico monocarbonílico entre a galactosa e a glicosa para formar sacarosa.

- Dicarbonílico: interveñen os grupos hidroxilo dos carbonos anoméricos dos dous monosacáridos. Non posúen poder redutor, xa que están implicados os grupos carbonílicos dos dous monosacáridos.

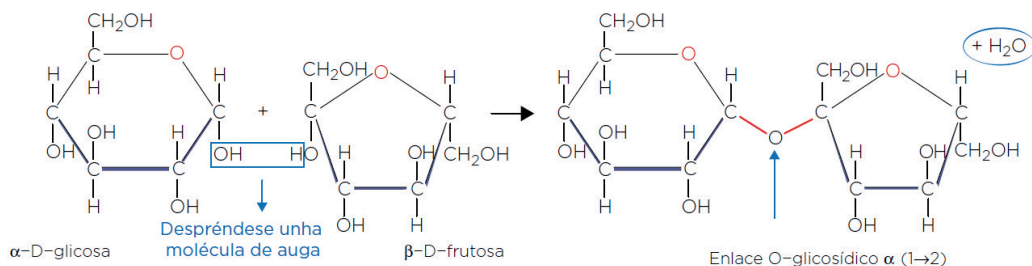


Figura 9. Formación dun enlace O-glicosídico dicarbonílico entre unha molécula de glicosa e outra de frutosa para formar lactosa

NOMENCLATURA

1º Monosacárido (o que aporta o –OH do carbono anomérico) coa terminación –osil.

2º Tipo de enlace: α se o primeiro monosacárido é α , e β se o primeiro monosacárido é β .

3º Monosacárido coa terminación –osa (se o enlace é monocarbonílico) ou –ósido (se o enlace é dicarbonílico).

Por exemplo, o disacárido da figura 8 sería D-galactopiranosil- β (1 $\rightarrow$ 4)-D-glicopiranososa, mentres que o disacárido da figura 9 sería D-glicopiranosil- α (1 $\rightarrow$ 2)-D-frutofuranósido.

PROPIEDADES

Presentan as mesmas propiedades que os monosacáridos: son solubles en auga, cristalizables e de sabor doce. A súa capacidade redutora está condicionada pola existencia dun grupo anomérico libre.

PRINCIPAIS DISACÁRIDOS

- **MALTOSA:** Chamado azucre de malte. Aparece durante a xerminación da cebada, que se emprega na fabricación da cervexa e, unha vez torrada, úsase como substitutivo do café (malte). É produto da hidrólise do amidón ou do glicóxeno. Formado pola unión de dúas moléculas de α -D-glicopiranosas unidas mediante enlace monocarbonílico α (1 $\rightarrow$ 4). A segunda molécula de glicosa tamén pode ser β .
- **LACTOSA:** Atópase no leite. Está formada pola unión monocarbonílica β (1 $\rightarrow$ 4) de β -D-galactopiranososa e α ó β -D-glicopiranososa. Posúe carácter redutor.
- **SACAROSA:** É o azucre de mesa. Encóntrase na cana de azucre e na remolacha azucreira. Está formada pola unión dicarbonílica α (1 $\rightarrow$ 2) de α -D-glicopiranososa e β -D-frutofuranosa. É o único disacárido dos citados que non ten carácter redutor sobre o licor de Fehling.
- **CELOBIOSA:** Aparece na hidrólise da celulosa. Está formada por dúas moléculas de β -D-glicopiranosas unidas con enlace β (1 $\rightarrow$ 4) monocarbonílico.
- **ISOMALTOSA:** É igual á maltosa pero o enlace é (1 $\rightarrow$ 6). Obtense por hidrólise da amilopectina (un compoñente do amidón) e do glicóxeno. Proven dos puntos de ramificación destes polisacáridos.

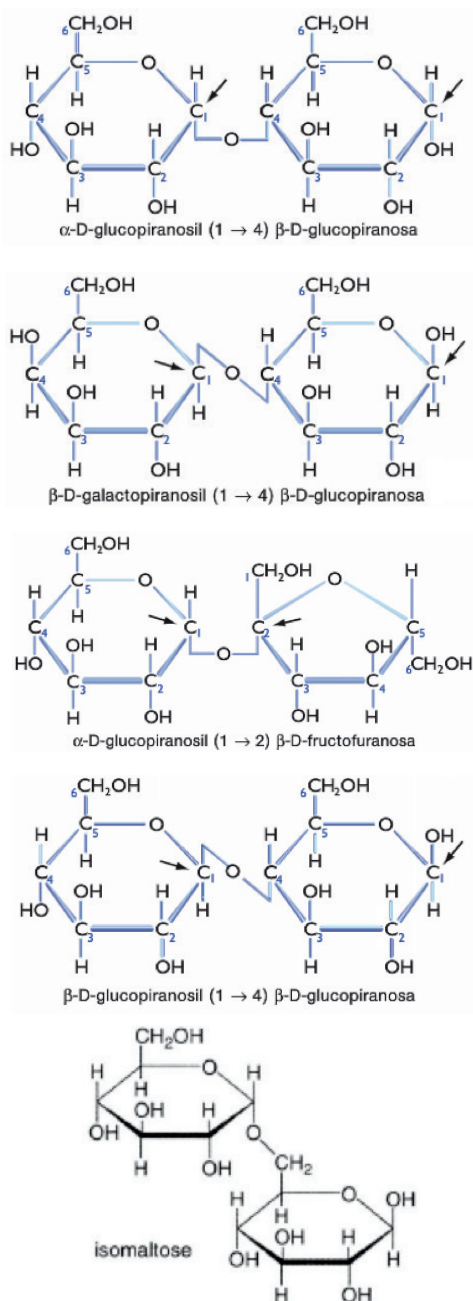


Figura 10. Estrutura dos principais disacáridos. De arriba a abaixo: maltosa, lactosa, sacarosa, celobiosa e isomaltosa.

5. OS POLISACÁRIDOS

Son polímeros formados pola unión de moitos monosacáridos, teñen peso molecular elevado, non son doces, nin cristalinos e son insolubles en auga, aínda que a presenza de múltiples grupos hidroxilo (-OH) na súa estrutura permite que reteñan e adsorban auga. Non posúen carácter redutor debido a que maioría dos hidroxilos hemiacetálicos están formando enlaces O-glicosídicos e non están libres.

Presentan dúas funcións biolóxicas características, ben como substancias de reserva enerxética (por exemplo, o glicóxeno e o amidón) ou ben como moléculas estruturais (por exemplo, a celulosa).

Os polisacáridos que realizan unha función enerxética presentan enlaces α -glicosídicos, que se caracterizan por ser enlaces débiles, que se rompen e se forman con facilidade; pola contra, aqueles polisacáridos que levan a cabo unha función estrutural presentan enlaces β -glicosídicos, moito máis estables e resistentes.

Distínguense dous grandes tipos de polisacáridos:

- Homopolisacáridos: fórmanse pola repetición dun só tipo de monosacárido.
- Heteropolisacáridos: formados por máis dun tipo de monosacáridos.

5.1. HOMOPOLISACÁRIDOS DE RESERVA

AMIDÓN

É o polisacárido de reserva dos vexetais por excelencia. Ten unha conformación helicoidal e trátase, en realidade, dunha mestura de polímeros de glicosa: amilosa e amilopectina.

- Amilosa: Longa cadea helicoidal sen ramificar, formada por α -D-glicosas unidas por enlaces (1 $\rightarrow$ 4). Existen seis moléculas de glicosa (tres maltosas) por volta de hélice.
- Amilopectina: Presenta unha estrutura ramificada. Posúe glicosas unidas mediante enlaces (1 $\rightarrow$ 4) dispostas helicoidalmente con 6 moléculas por volta e puntos de ramificación que se producen por enlaces (1 $\rightarrow$ 6). As ramificacións aparecen cada 15 ou 30 moléculas de glicosa e cada rama ten ao redor de 12 glicosas.

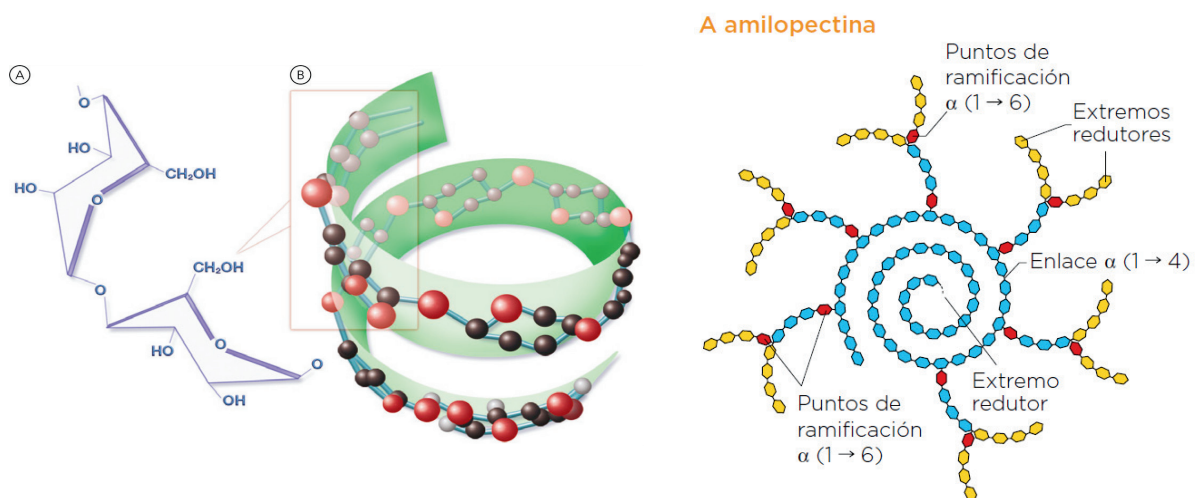


Figura 11. Estructuras da amilosa (esquerda) e da amilopectina (dereita) que conforman o amidón.

O amidón é abundante na dieta de numerosos seres vivos e constitúe a base da dieta da maior parte da humanidade (millo, trigo, patacas, legumes, etc.). O amidón hidrólízase por encimas específicas chamadas amilases, que se sintetizan na maioría dos organismos, e renden glicosa, maltosa e fragmentos que conteñen os puntos de ramificación en $\alpha(1\rightarrow6)$. Os fragmentos que conteñen as ramificacións requiren de encimas desramificadoras capaces de hidrolizar o enlace $\alpha(1\rightarrow6)$.

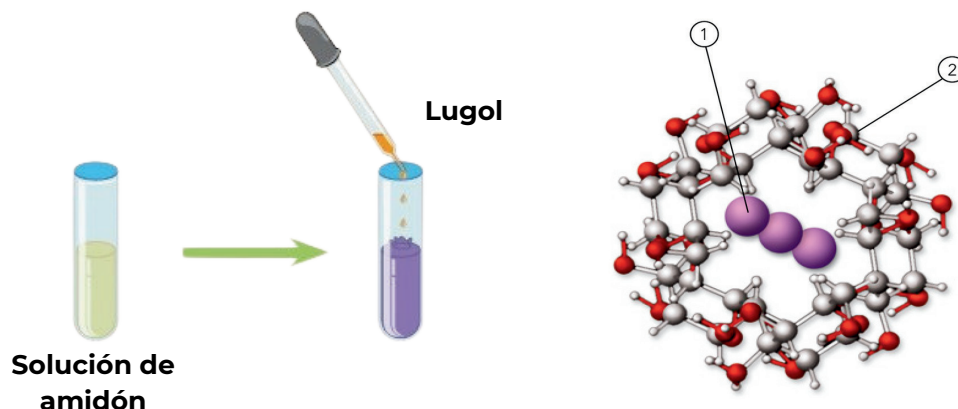


Figura 12. O colorante Lugol está formado por unha solución de iodo (I_2) con ioduro potásico (KI) en auga destilada. A amilosa do amidón adopta unha conformación helicoidal e en cada volta de espiral encaixa un ión triioduro (I_3^-) do colorante Lugol. Esta unión modifica a estrutura física da amilosa, que pasa a visualizarse nunha cor azul-violeta escura.

GLICÓXENO

É o polisacárido de reserva máis importante nas células animais. Está constituído por unha cadea semellante á amilopectina, con enlaces $(1\rightarrow4)$, aínda que posúe máis ramificacións pois os enlaces $\alpha(1\rightarrow6)$ prodúcense cada 8 ó 10 moléculas de glicosa. O glicóxeno hidrólízase facilmente e rende gran cantidade de glicosa cando se require.

5.2. HOMOPOLISACÁRIDOS ESTRUCTURAIS

A función dos homopolisacáridos estruturais é proporcionar soporte e protección a diversas estruturas e organismos.

CELULOSA

É un polisacárido estrutural que constitúe o principal compoñente da parede das células vexetais. É un polímero lineal de β -D-glicosas unidas mediante enlaces $\beta(1\rightarrow4)$. Entre as moléculas de glicosa dunha mesma cadea establécense enlaces de hidróxeno intracatenarios. Ademais, as cadeas lineais dispóñense en paralelo, e mantéñense estreitamente unidas unhas con outras mediante pontes de hidróxeno intercatenarios. Esta configuración confire á celulosa unha estrutura de gran resistencia. A unión dunhas 60 ou 70 cadeas de celulosa forma a chamada micela de celulosa. Á súa vez, a asociación de 20 ó 30 micelas dá lugar a unha microfibrilla que se pode unir con outras para orixinar

fibras de diferente grosor, que forman capas ou láminas en dirección alternante e constitúen o armazón esencial da parede celular vexetal.

O enlace $\beta(1\rightarrow4)$ que une as glicosas é inatacable polas encimas dixestivas dos animais, por iso é polo que non ten interese para o home dende o punto de vista enerxético e nutritivo, con todo, é importante na regulación da defecación. Con todo, os herbívoros conteñen no seu tubo dixestivo bacterias ou protozoos que posúen a encima celulasa, capaz de hidrolizar devandito enlace.

Celulosa

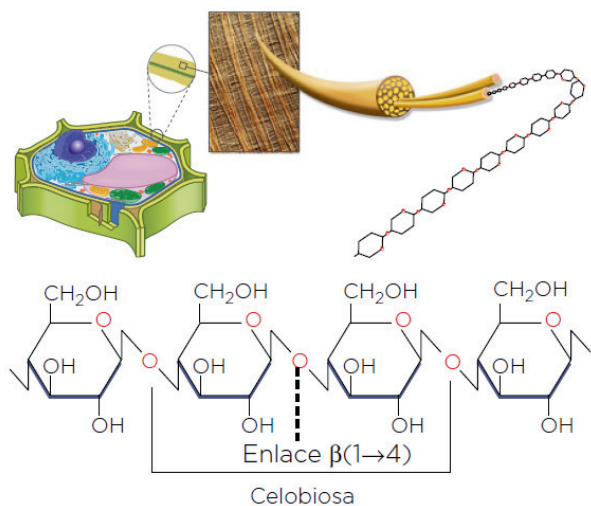


Figura 12. Estrutura da celulosa

QUITINA

É un polisacárido que está presente no exoesqueleto dos artrópodos e na parede celular de moitos fungos. Fórmase por repetición dun derivado da glicosa: a N-acetil-D-glicosamina, cuxas moléculas se unen mediante enlaces $\beta(1\rightarrow4)$.

Quitina

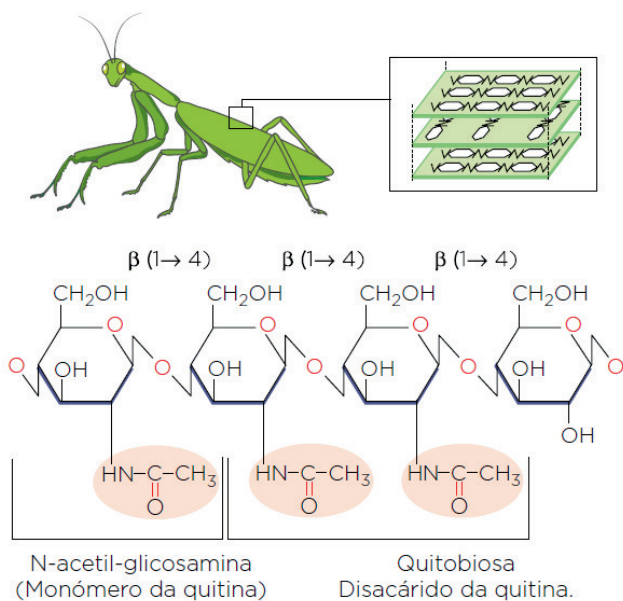


Figura 13. Estrutura da quitina

5.3. HETEROPOLISACÁRIDOS

Na súa composición interveñen distintos tipos de monosacáridos.

Heteropolisacáridos de orixe vexetal:

- Pectina e Hemicelulosa: son, xunto coa celulosa, os polisacáridos compoñentes da parede celular dos vexetais.
- Agar-agar: presente nas algas vermellas. Utilízase como medio de cultivo de microorganismos.

Heteropolisacáridos de orixe animal:

- Heparina: substancia anticoagulante.
- Ácido hialurónico: forma a matriz extracelular de tecidos conxuntivos, cartilaxinosos e óseos.

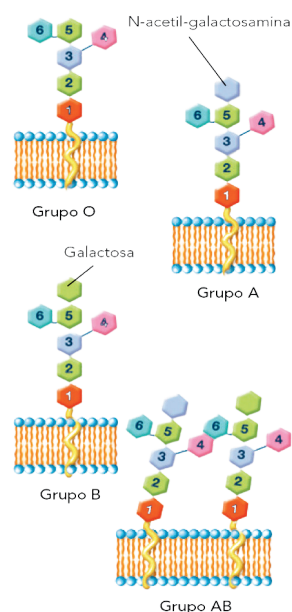
6. OS HETERÓSIDOS

Son substancias formadas por unha parte glicídica e outra non glicídica (aglicona). Se a aglicona é de natureza lipídica denomínanse glicolípidos e se é de natureza proteica glicoproteínas. Forman parte da superficie externa da membrana plasmática, proporcionandolles ás células as súas marcas de identidade. Nestas biomoléculas, os glúcidos actúan como mensaxes nas que o tipo e a orde dos monosacáridos que as conforman conteñen distinta información. A glucómica é a subdisciplina da bioloxía molecular que se adica ó estudo do papel informativo que teñen os glúcidos nos procesos de recoñecemento e comunicación celular.

OBSERVA

Os grupos sanguíneos do sistema AB0 veñen determinados por antíxenos específicos da superficie da membrana dos eritrocitos, e estes antíxenos están formados por diferentes oligosacáridos unidos a proteínas de membrana, conformando distintas glicoproteínas:

- Grupo O: posúen a secuencia glicosa (1), galactosa (2), N-acetil-galactosamina (3), ácido siálico (4), galactosa (5) e fucosa (6).
- Grupo A: teñen N-acetil-glicosamina unido á galactosa (5).
- Grupo B: teñen outra molécula de galactosa unida á última galactosa (5).
- Grupo AB: teñen os dous polisacáridos presentes nos grupos A e B.



7. FUNCIÓNS BIOLÓXICAS DOS GLÍCIDOS

- Función enerxética: son o material enerxético de uso inmediato para os seres vivos. A glicosa é o azucre máis utilizado como fonte de enerxía polas células, e a súa oxidación libera a enerxía que utilizan os seres vivos. Tamén poden acumularse como material de reserva, este sería o caso do amidón e o glicóxeno.
- Función estrutural: destacan a celulosa nos vexetais; a quitina nos artrópodos e fungos; a ribosa e desoxirribosa nos ácidos nucleicos de todos os seres vivos ...
 - a celulosa e hemicelulosa forma parte das paredes celulares dos vexetais
 - a quitina é compoñente do exoesqueleto dos artrópodos e, xunto coas manoproteínas (unión de proteínas con polímeros da manosa) das paredes celulares dos fungos.
 - os peptidoglicanos ou mureínas son constituíntes das paredes bacterianas
 - a condroitina e o ácido hialurónico forman parte de ósos e cartílagos.
- Outras funcións:
 - a heparina é a substancia anticoagulante do sangue
 - as glicoproteínas e glicolípidos funcionan como antíxenos
 - algúns azucres derivados da glicosa, como o ácido glucurónico, empréganse na detoxificación, pois forman combinacións con substancias tóxicas pouco solubles en auga para aumentar a súa solubilidade e facilitar a súa excreción.
 - a estreptomicina é un antibiótico
 - as hormonas gonadotropas son glicoproteínas
 - forman ribonucleases con actividade encimática