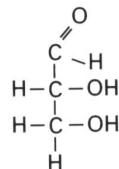
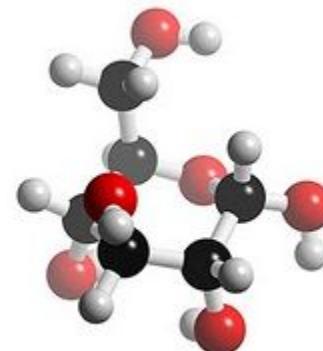
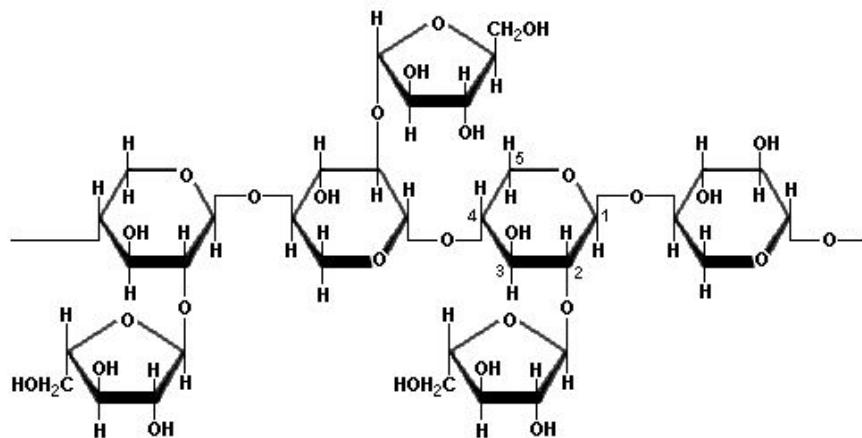


Unidad 2

Los glúcidos



1. Concepto de glúcido y clasificación
2. Monosacáridos
3. Disacáridos
4. Oligosacáridos
5. Polisacáridos
6. Funciones biológicas de los glúcidos



1. Concepto de glúcido y clasificación

Son **polihidroxialdeídos** (*) O **polihidroxicetonas** (*) (o sustancias que producen tales compuestos por hidrólisis), aunque esta definición no es del todo exacta en ciertos casos que veremos más adelante (formación de hemiacetal y hemicetal).

Formados por C, H y O

Fórmula empírica: $C_n(H_2O)_n$ de ahí el nombre de “**hidratos de carbono**” (nombre en realidad poco apropiado, ya que no se trata de moléculas de agua hidratadas). También denominados “**azúcares**” y “**glúcidos**” (del gr, glykós, dulce), aunque muchos de ellos no tienen sabor dulce.

Clasificación:

- **Monosacáridos** → Son los más sencillos. De 3 a 7 átomos de C
- **Disacáridos** → Formados por la unión de dos monosacáridos
- **Oligosacáridos** → Formados por la unión de pocos monosacáridos (3 – 15)
- **Polisacáridos** → Formados por la unión de muchos monosacáridos

(*) Poli = mucho

Hidroxi = con grupos hidroxilo (- OH) o alcohol

Aldehído = con grupo aldehído (- CHO)

Cetona = con grupo (- CO -).

También puede decirse que los glúcidos son polialcoholes con grupos aldehído o cetona.

Algunos grupos funcionales

Grupo hidroxilo o alcohol: $-OH$

Grupo aldehido: $-C\begin{matrix} H \\ \parallel \\ O \end{matrix}$

Grupo cetona: $>C=O$

Grupo carboxilo o ácido: $>C\begin{matrix} \diagup \\ OH \end{matrix}=O$

Grupo amino: $-NH_2$

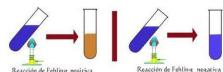
2. Monosacáridos

Definición:

- Son los glúcidos más sencillos, no pudiendo descomponerse en otros glúcidos más pequeños.
- Son **POLIALCOHOLES** con un grupo **ALDEHÍDO** o bien un grupo **CETONA**.

Propiedades:

- Sabor dulce
- Solubles en agua
- Cristalizables (cristales blancos que pueden oscurecer al calor: caramelización)
- Se reconocen mediante las pruebas de Fehling y Benedict (por reducción de Cu²⁺ a Cu⁺)



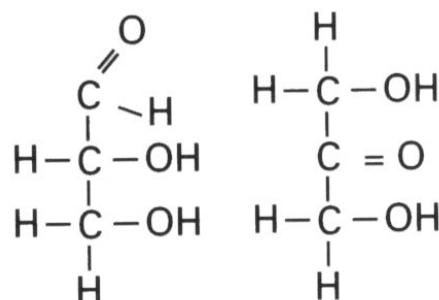
Funciones:

- Energética
- Forman parte de nucleótidos (como los del ADN y ARN y también otros nucleótidos).

Estructura química:

- Generalmente de 3 a 7 átomos de C, nombrándose con el sufijo -osa añadido a un prefijo que indica el número de átomos de C. Así, se habla de **TRIOSAS** (3C), **TETROSAS** (4C), **PENTOSAS** (5C), **HEXOSAS** (6C) Y **HEPTOSAS** (7C).
- También se clasifican, de acuerdo con el grupo funcional en:
 - ALDOSAS** (con grupo funcional aldehído)
 - CETOSAS** (con grupo funcional cetona)

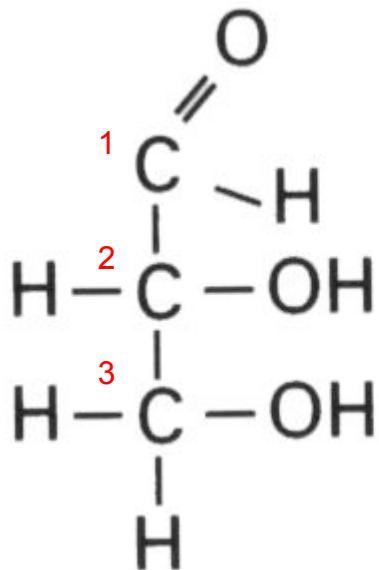
La denominación puede concretarse más anteponiendo al nombre ya citado el prefijo que hace referencia al grupo funcional distintivo:



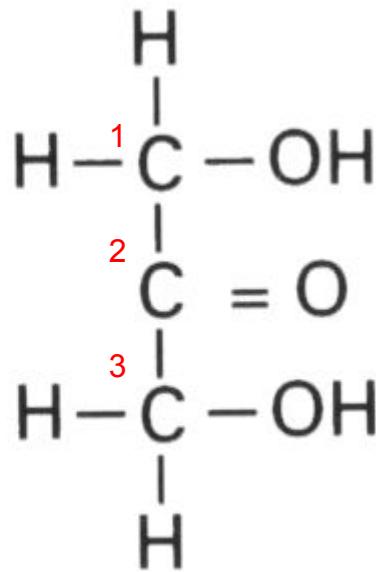
Ejemplos: **ALDOTRIOSA** **CETOTRIOSA**

2. Monosacáridos

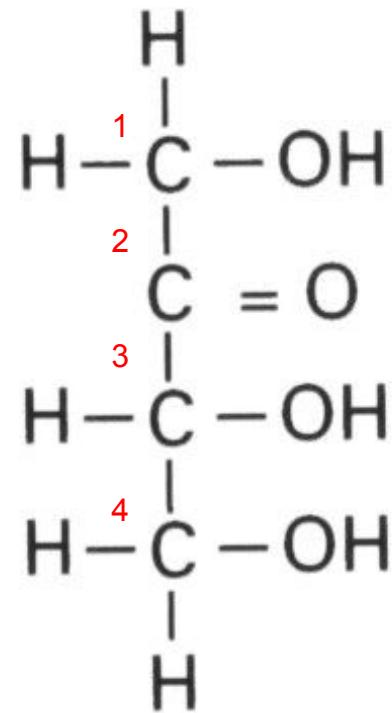
En una molécula de monosacárido, los carbonos se numeran comenzando por el C del grupo aldehído o bien por el C terminal más próximo al grupo cetona:



ALDOTRIOSA



CETOTRIOSA



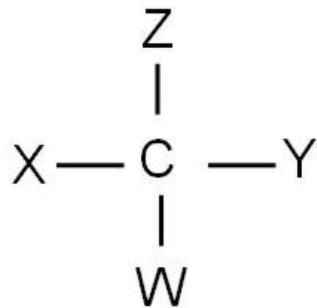
CETOTETROSA

- El grupo aldehído siempre en el C₁
- El grupo cetona siempre en el C₂

2. Monosacáridos

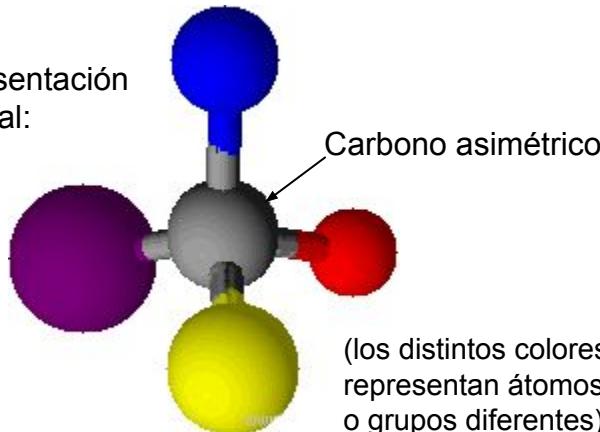
Al igual que algunas otras moléculas orgánicas, los monosacáridos poseen uno o más **CARBONOS ASIMÉTRICOS** (1), lo que da lugar a un tipo de **ESTEREOISOMERÍA** (2).

(1) Se dice que un C es **asimétrico** cuando está unido a cuatro elementos o bien grupos funcionales diferentes:

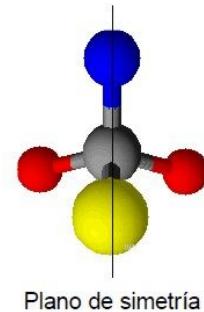


(X, Y, Z y W representan átomos o grupos diferentes)

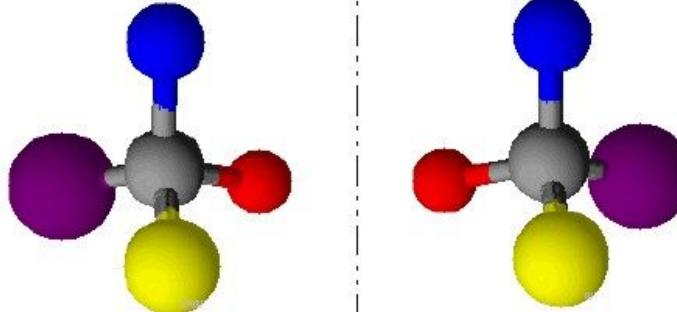
Representación espacial:



Carbono simétrico:



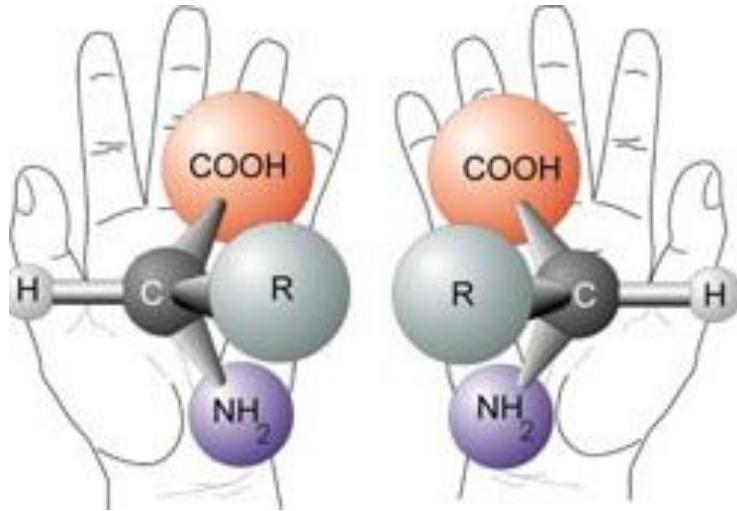
(2) Se dice que dos compuestos son **estereoisómeros** entre sí cuando tienen la misma fórmula general o empírica y, sin embargo, distinta fórmula espacial (es decir, distinta estructura en el espacio).



Estos dos compuestos, aunque sean muy parecidos, son diferentes (tienen distintas propiedades fisicoquímicas). Son estereoisómeros entre ellos.

2. Monosacáridos

Ya vimos el concepto de estereoisomería en el tema anterior.



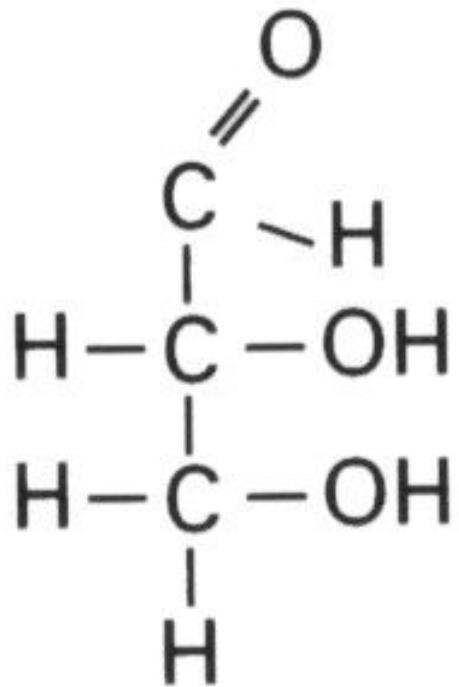
Dos aminoácidos estereoisómeros entre sí.

Podemos comparar esto con nuestras dos manos:
una es como la imagen especular de la otra

Regresemos a los monosacáridos...

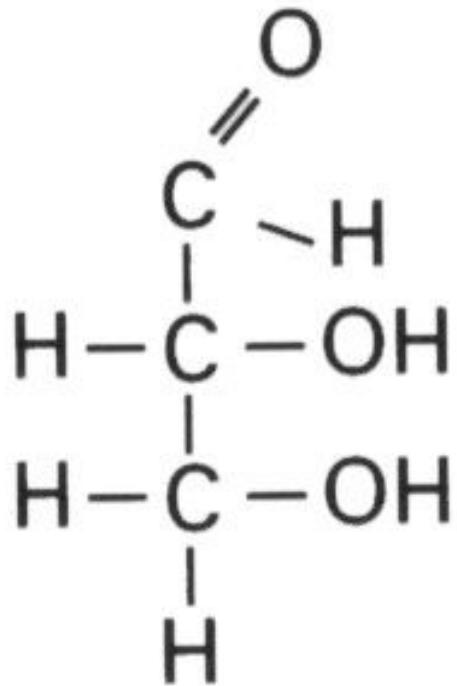
2. Monosacáridos

¿Qué podrías decir de esta molécula?



2. Monosacáridos

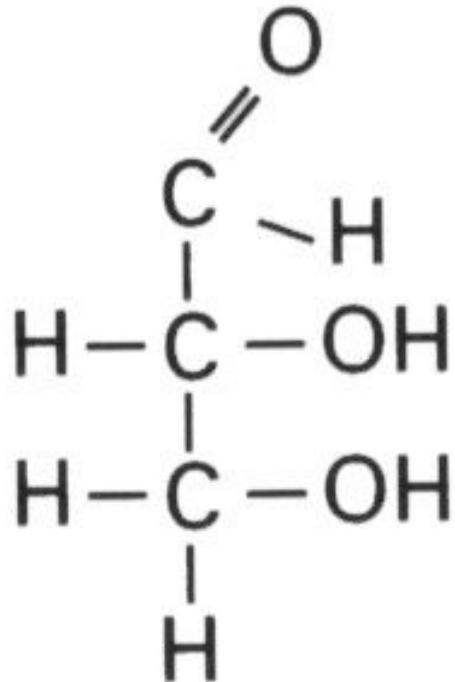
¿Qué podrías decir de esta molécula?



Se trata de un glúcido, un monosacárido, una triosa, una aldosa => una aldotriosa

2. Monosacáridos

¿Qué podrías decir de esta molécula?

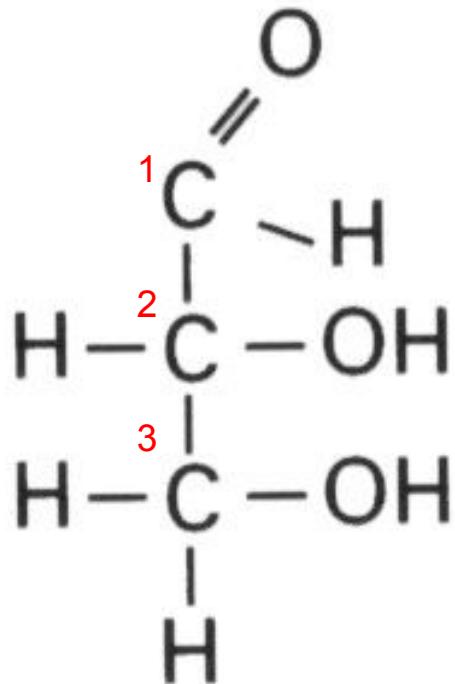


Se trata de un glúcido, un monosacárido, una triosa, una aldosa => una aldotriosa

¿Tiene algún carbono asimétrico?

2. Monosacáridos

¿Qué podrías decir de esta molécula?



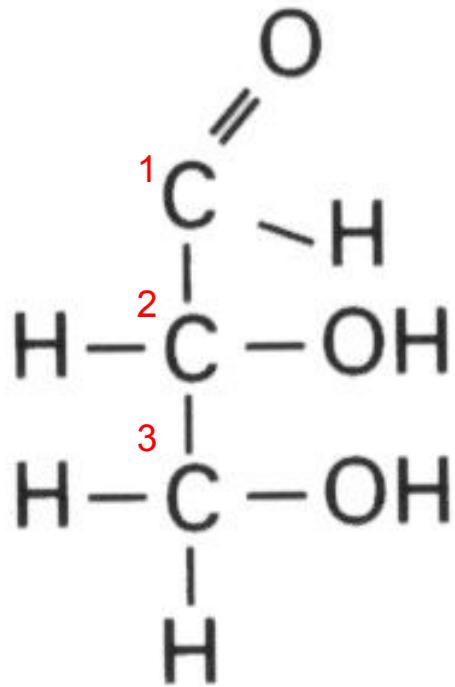
Se trata de un glúcido, un monosacárido, una triosa, una aldosa => una aldotriosa

¿Tiene algún carbono asimétrico?

Sí, el C₂

2. Monosacáridos

¿Qué podrías decir de esta molécula?



Se trata de un glúcido, un monosacárido, una triosa, una aldosa => una aldotriosa

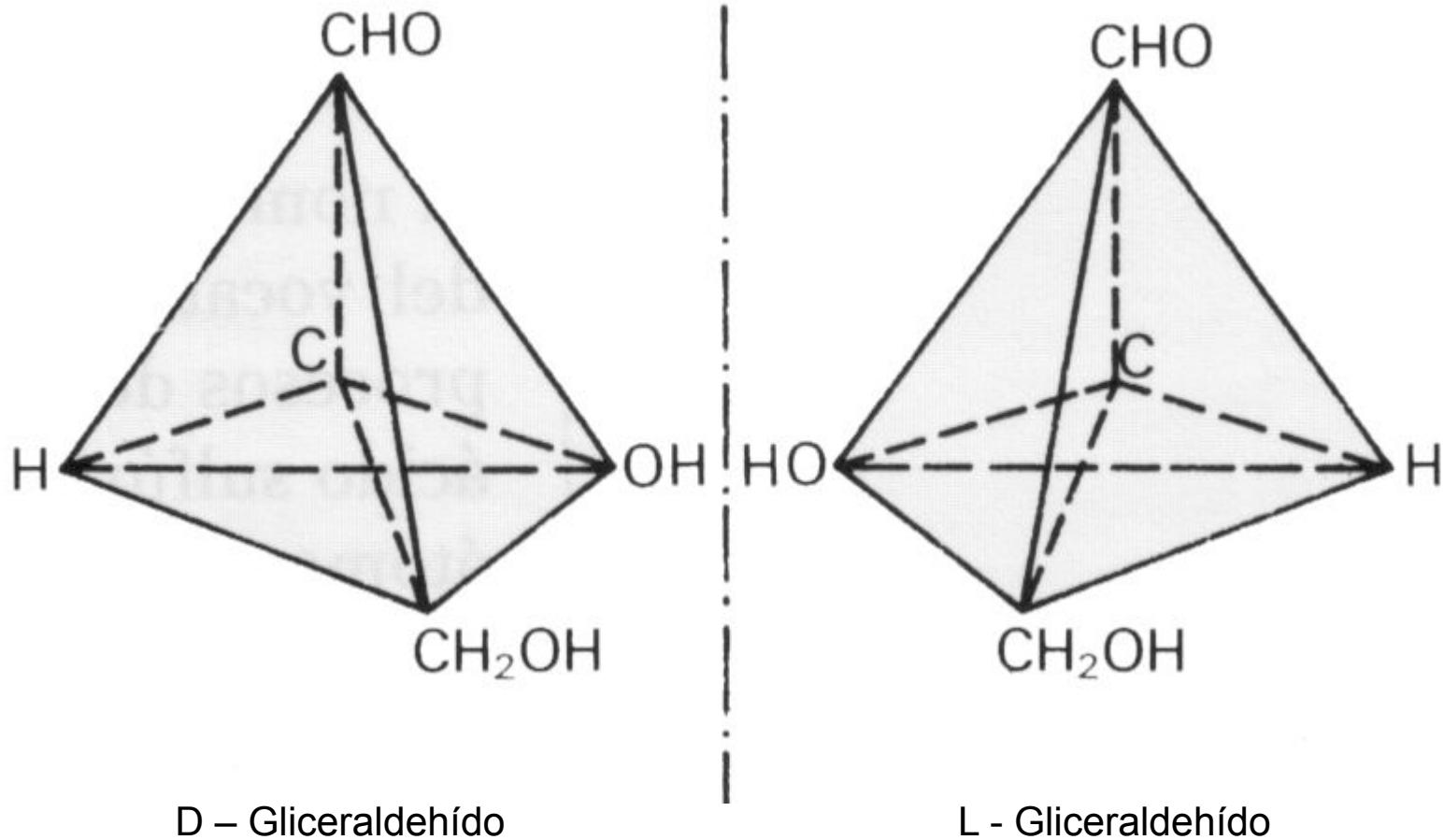
¿Tiene algún carbono asimétrico?

Sí, el C₂

¿Habrá entonces estereoisomería?

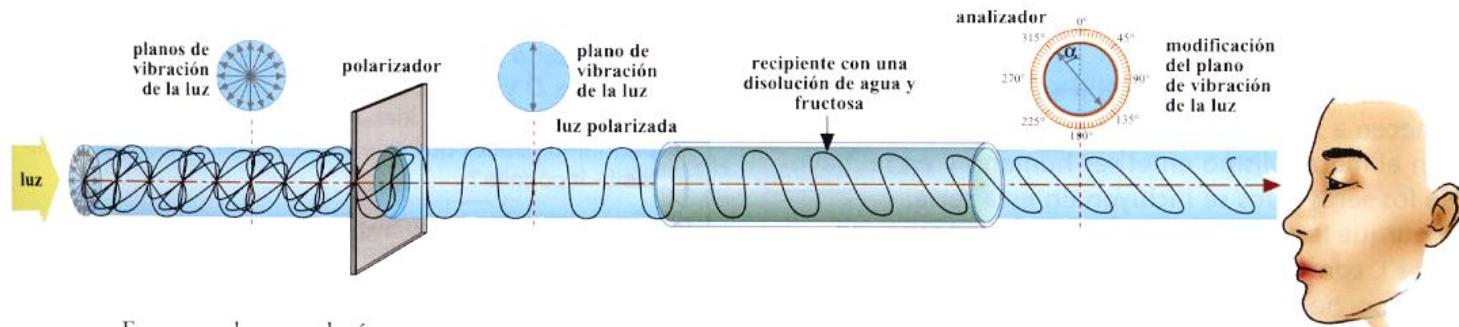
Sí. Veámoslo...

2. Monosacáridos



Estos dos compuestos son un tipo de **estereoisómeros** que se denominan **enantiómeros** o **enantiomorfos** y sólo se diferencian por su estructura espacial y por su comportamiento respecto a la luz polarizada.

2. Monosacáridos



Esquema de un polarímetro.

Actividad óptica:

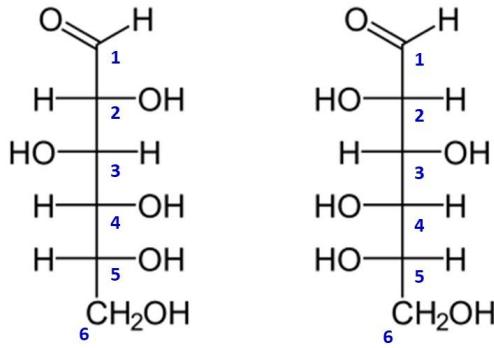
Cuando un rayo de luz polarizada pasa a través de un enantiómero, el plano de polarización gira. Los enantiómeros separados hacen girar el plano de luz polarizada en cantidades iguales pero en direcciones opuestas.

Compuestos **dextrógiros**: desvían el plano de polarización de la luz a la derecha: signo +

Compuestos **levógiros**: desvían el plano de polarización de la luz a la izquierda: signo -

2. Monosacáridos

Todos los estereoisómeros de un monosacárido cuyo –OH del carbono asimétrico más alejado del grupo aldehído o cetona queda a la derecha se dice que son de la **serie D**, y aquellos estereoisómeros cuyo –OH del carbono asimétrico más alejado del grupo aldehído o cetona queda a la izquierda, se dice que son de la **serie L**



D-Glucosa

L-Glucosa

D-glucosa

L-glucosa

Los enantiómeros de la glucosa

2. Monosacáridos

Triosas	Tetrosas	Pentosas			Hexosas			
ALDOSAS	D-gliceraldehido	D-eritrosa	D-ribosa	desoxirribosa	D-xilosa	D-glucosa	D-manosa	D-galactosa
CETOSAS	Dihidroxicetona	D-eritrulosa		D-ribulosa		D-fructosa		
 D-gliceraldehido	 D-eritrosa	 D-ribosa	 desoxirribosa	 D-xilosa	 D-glucosa	 D-manosa	 D-galactosa	
 Dihidroxicetona	 D-eritrulosa		 D-ribulosa		 D-fructosa			

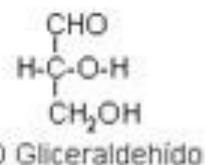
Fig. 2.5. Fórmulas lineales de los principales monosacáridos de la serie D. Los carbonos asimétricos se muestran en color rojo y en color negro los que no lo son.

2. Monosacáridos

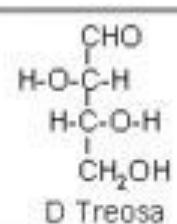
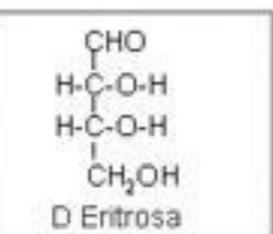
Triosas	Tetrosas	Pentosas			Hexosas			
ALDOSAS	D-gliceraldehido	D-eritrosa	D-ribosa	desoxirribosa	D-xilosa	D-glucosa	D-manosa	D-galactosa
CETOSAS	Dihidroxicetona	D-eritrulosa		D-ribulosa		D-fructosa		
 D-gliceraldehido	 D-eritrosa	 D-ribosa	 desoxirribosa	 D-xilosa	 D-glucosa	 D-manosa	 D-galactosa	
 Dihidroxicetona	 D-eritrulosa		 D-ribulosa		 D-fructosa			

Fig. 2.5. Fórmulas lineales de los principales monosacáridos de la serie D. Los carbonos asimétricos se muestran en color rojo y en color negro los que no lo son.

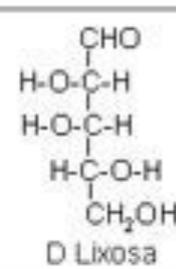
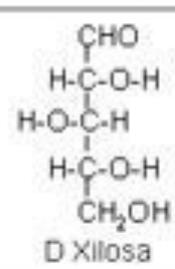
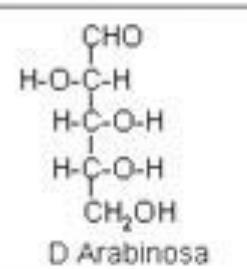
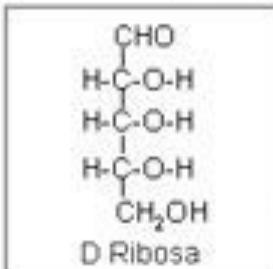
TRIOSAS



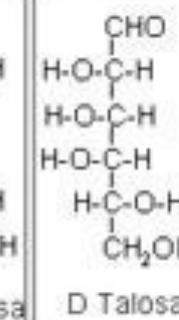
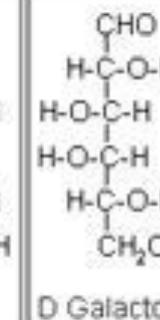
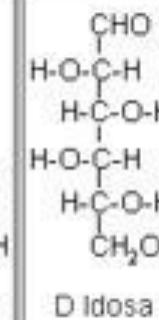
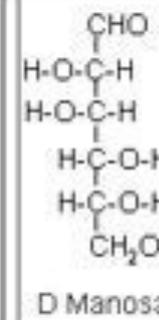
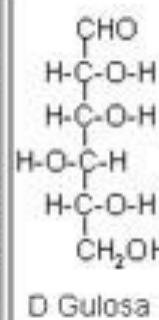
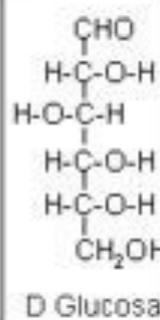
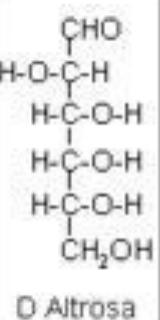
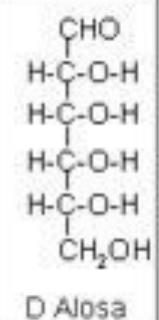
TETROSAS

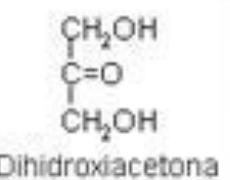
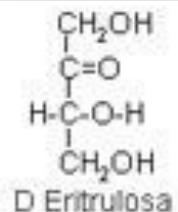
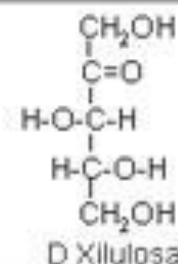
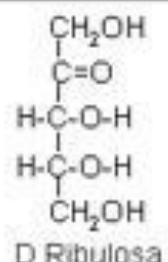
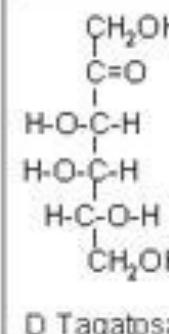
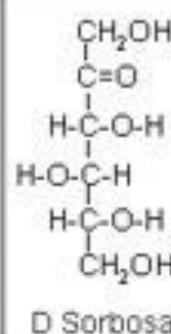
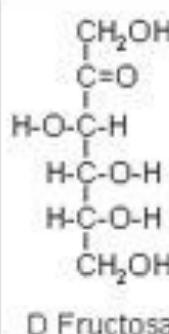
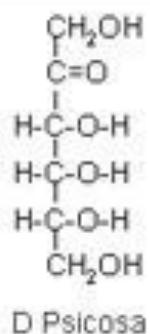


PENTOSAS



HEXOSAS



TRIOSAS**TETROSAS****PENTOSAS****HEXOSAS**

2. Monosacáridos

Muchos monosacáridos tienen más de un carbono asimétrico.

El número de estereoisómeros será de 2^n siendo n el número de carbonos asimétricos.

Los enantiómeros se denominan con el mismo nombre cambiando solamente la letra D ó L (por ejemplo D-glucosa y L-glucosa).

El hecho de que los monosacáridos sean dextrógiros (+) o levógiros (-) es independiente de que pertenezcan a la serie D ó L

En la naturaleza, los monosacáridos más frecuentes son los de la serie D

2. Monosacáridos

Formas cílicas

En medio acuoso, los aldehídos y cetonas reaccionan con los grupos –OH dando hemiacetales y hemicetales.

Si la longitud de la cadena de un monosacárido es lo suficientemente larga (5 C ó más), se forma un hemiacetal o bien un hemicetal intramolecular, originando una estructura cíclica del monosacárido => se forman anillos pentagonales o hexagonales.

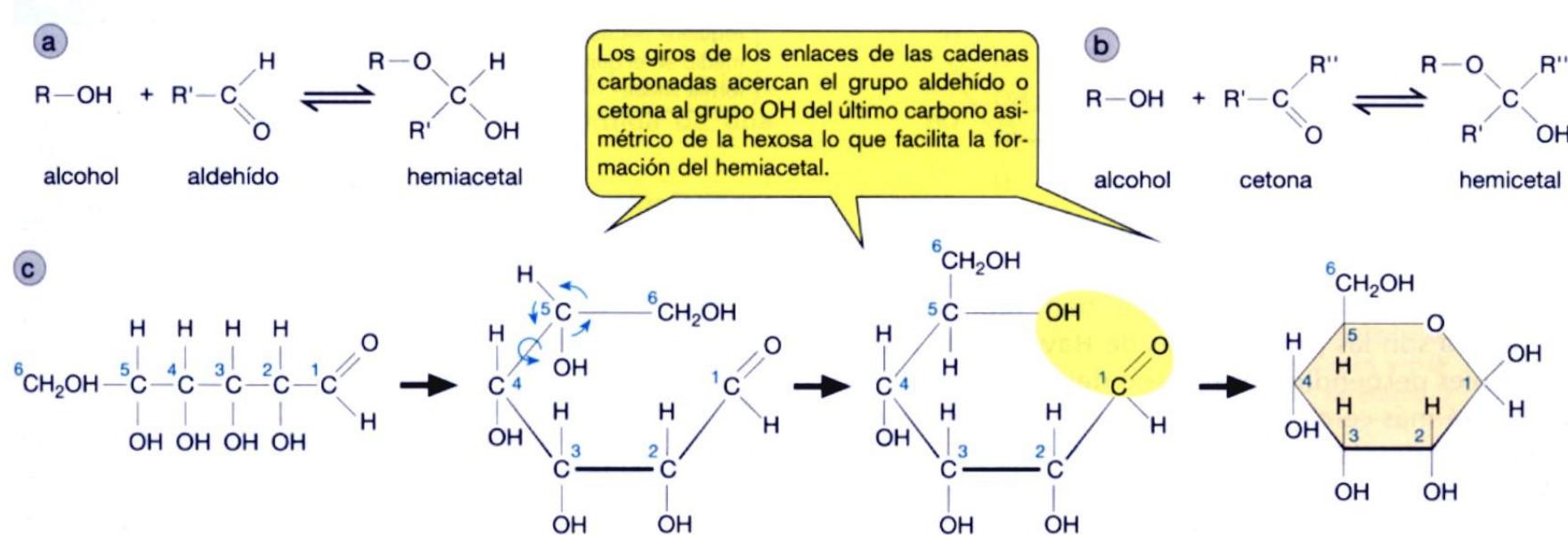


Fig. 2.6. a) Formación de un hemiacetal; b) Formación de un hemicetal; c) Ciclado de una hexosa por formación de un hemiacetal.

2. Monosacáridos

Los anillos pentagonales se denominan **furanósicos** por su semejanza con el furano, y los hexagonales **piránósicos** por su parecido con el pirano.

De ahí los nombres **fructofuranosa** y **glucopiranosa**:

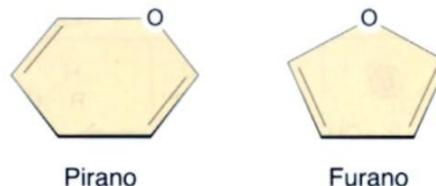
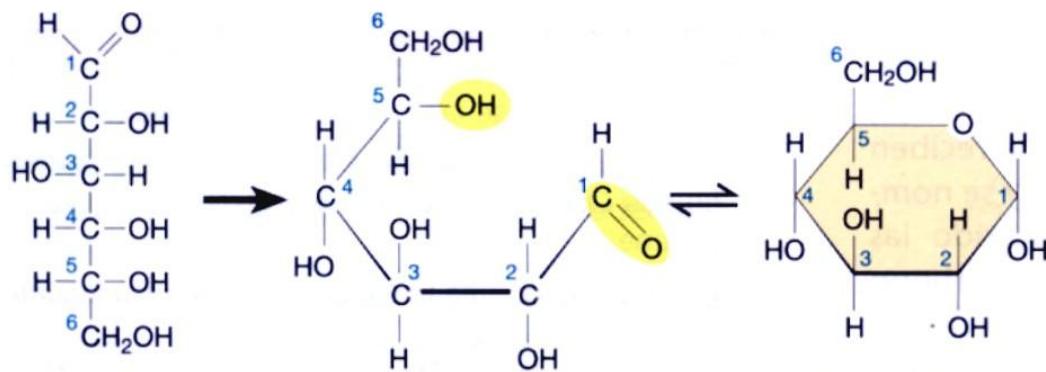
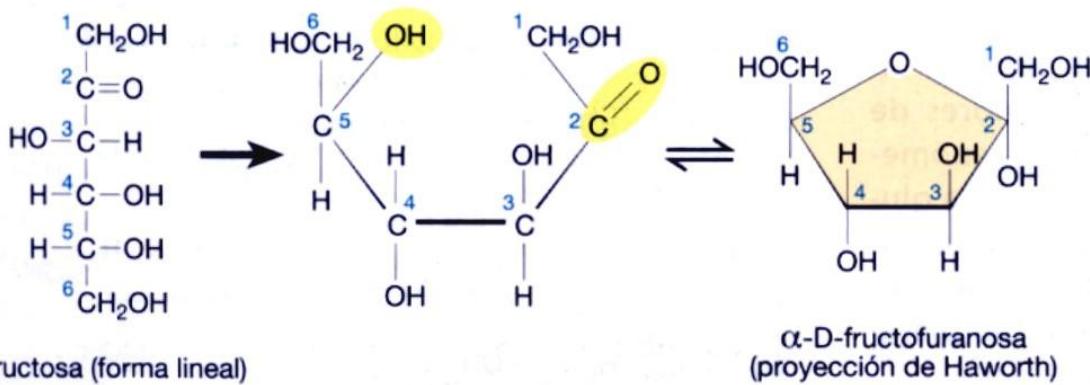


Fig. 2.8. Fórmulas estructurales del furano y del pirano.



La formación de un **hemiacetal** en la glucosa produce una molécula hexagonal (piranosa).



La formación de un **hemiacetal** en la fructosa produce una molécula pentagonal (furanosa).

Fig. 2.7. Formación de las estructuras cíclicas de la D-glucosa y la D-fructosa.

2. Monosacáridos

Estas representaciones de las estructuras cíclicas son las

PROYECCIONES DE HAWORTH:

Plano del anillo perpendicular al papel (línea gruesa más cerca del espectador).

Serie D => -CH₂OH arriba

Formas anoméricas

Al ciclarse => nuevo carbono asimétrico (C₁) => el -OH puede quedar arriba o abajo

En disolución acuosa, se produce una mutarrotación:

En el caso de la glucosa:

Forma lineal: 1 %

Forma alfa: 36,4 %

Forma beta: 63,6 %

Rotación luz polarizada = +52,7 %

Las formas cíclicas son las más comunes en la naturaleza.

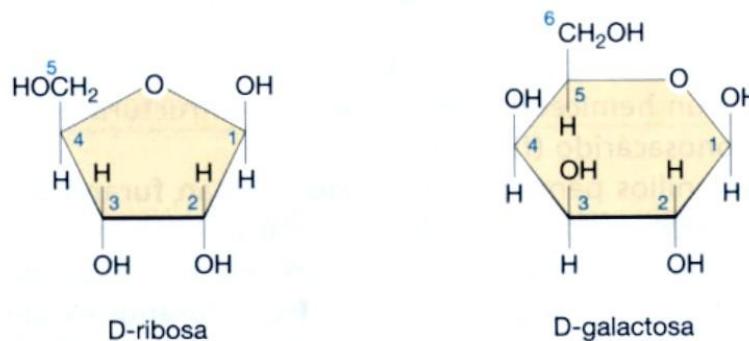


Fig. 2.9. Estructura cíclica de la D-ribosa y la D-galactosa.

La interconversión $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (mutarrotación) requiere necesariamente un estadio intermedio en el que el glúcido se encuentra en forma lineal.

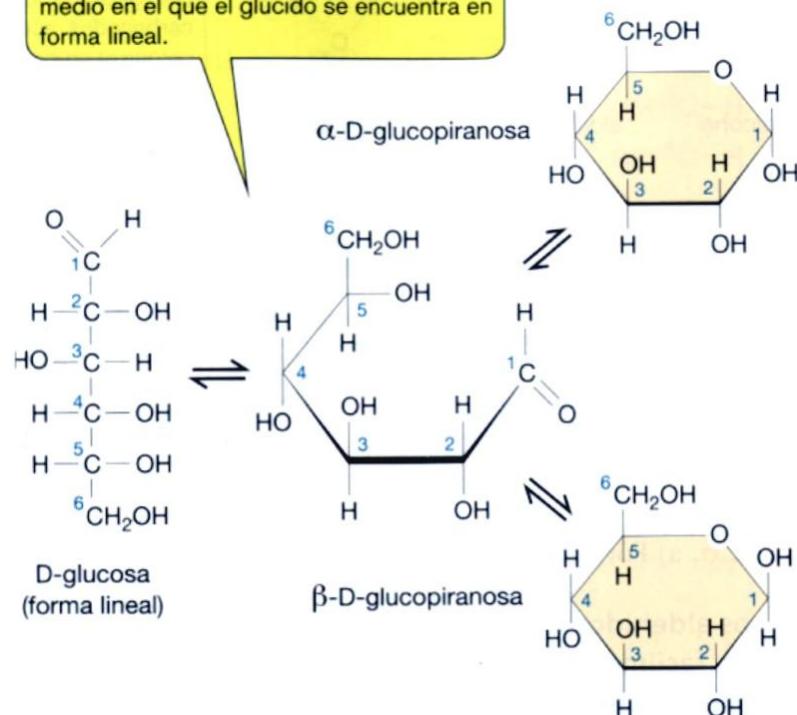


Fig. 2.10. Formación de la α -D-glucopyranosa y la β -D-glucopyranosa.

3. Disacáridos

Constituidos por dos monosacáridos unidos mediante un **enlace O-glicosídico**, con pérdida de una molécula de H_2O

Mismas propiedades que monosacáridos:

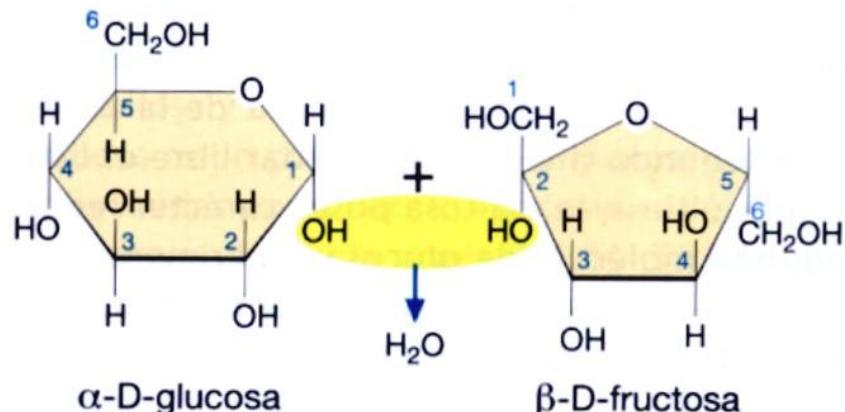
- Dulces
- Solubles en agua
- Cristalizables. Se caramelizan

Pueden **hidrolizarse** (romperse por adición de una molécula de H_2O), dando los dos monosacáridos componentes. **Hidrólisis** mediante medio ácido caliente o por la acción de enzimas específicas.

¿Cómo se nombran?:

- Nombres propios (ej, sacarosa, lactosa...)
- Nomenclatura química:

Primer monosacárido con sufijo –il
Paréntesis con C implicados en el enlace
Segundo monosacárido con sufijo –ósido
(si interviene el C anomérico) o bien –osa (si interviene un solo C anomérico y el otro queda libre)



Formación de la sacarosa mediante la unión α -D-glucosa y β -D-fructosa con un enlace O-glicosídico.

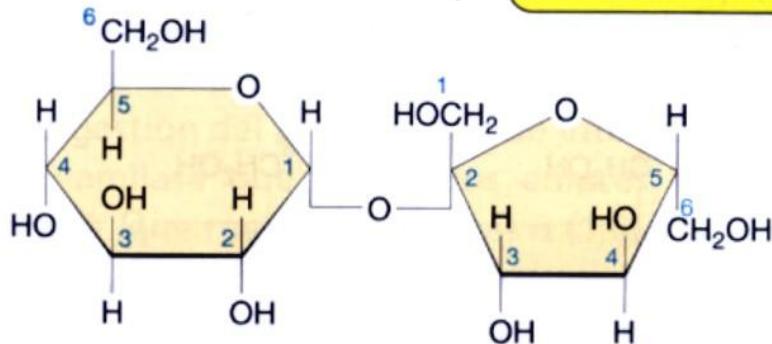
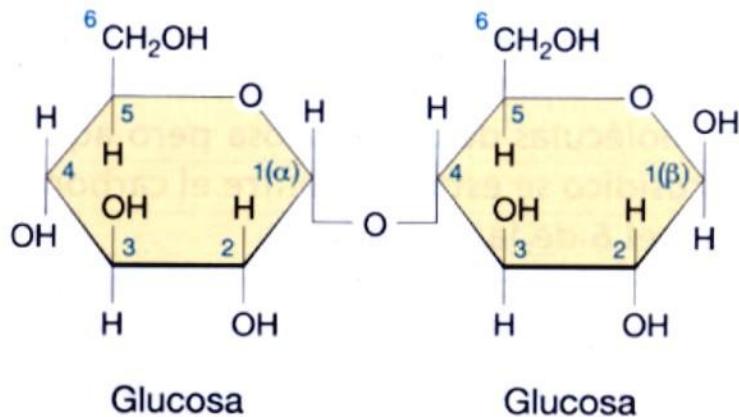
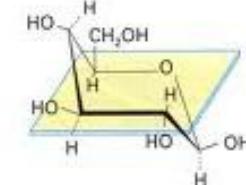
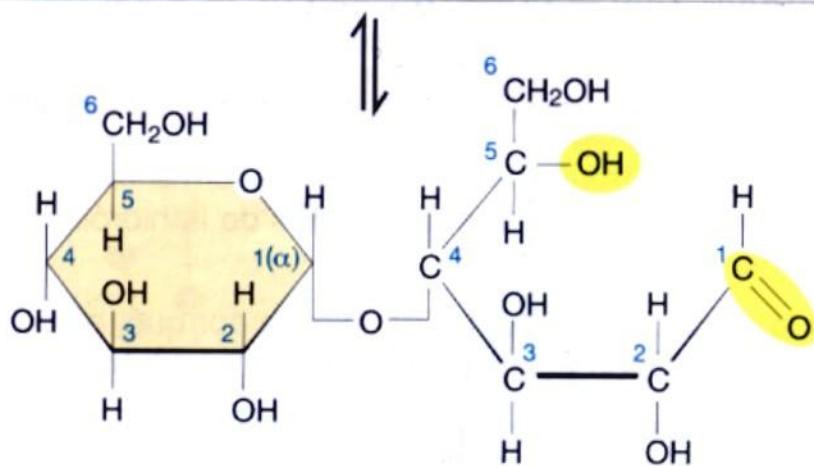


Fig. 3.1. Formación de la sacarosa mediante la unión de la α -D-glucosa y la β -D-fructosa

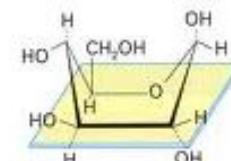
3. Disacáridos



Maltosa (forma β): α-D-glucopiranosa-(1→4)-β-D-glucopiranosa



β-D-glucopiranosa en estructura de "silla".
Los extremos de la molécula están en diferentes lados respecto al plano.



β-D-glucopiranosa en estructura de "nave".
Los extremos de la molécula están en el mismo lado. Es una forma muy inestable.

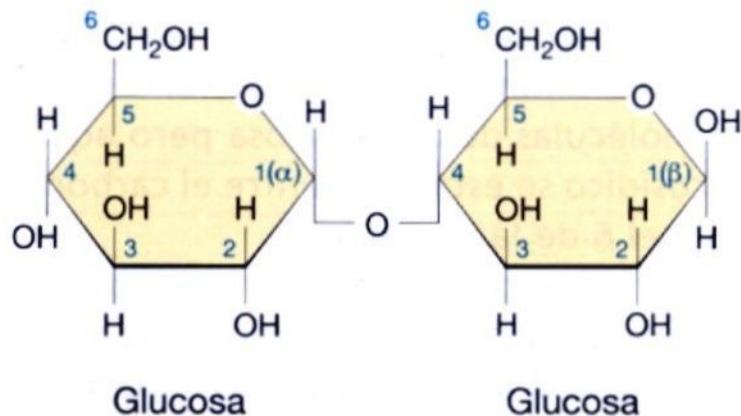
(Tomado de Biología 2 - Santillana)

Fig. 3.2. Maltosa. a) Estructura; b) Proceso de mutarrotación.

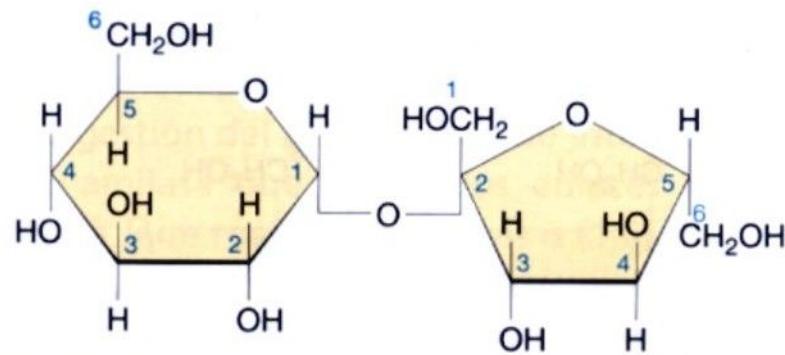
3. Disacáridos

Principales disacáridos

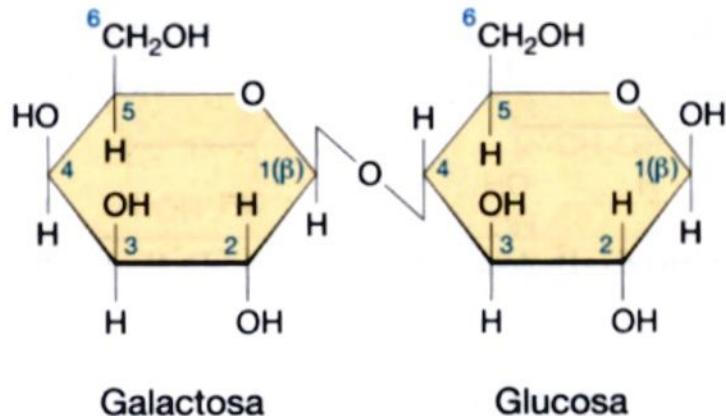
- Sacarosa
- Lactosa
- Maltosa e isomaltosa
- Cellobiosa



Maltosa (forma β): α -D- glucopiranósil- (1→4)- β -D- glucopiranosa



Sacarosa: α -D-glucopiranósil- (1→2)- β -D- fructofuranósido



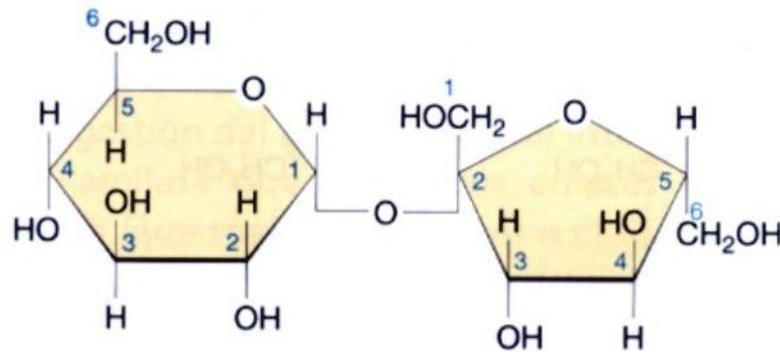
Lactosa (forma β): β - D- galactopiranósil- (1→4)- β - D- glucopiranosa

3. Disacáridos

Sacarosa

“Azúcar común o de mesa”, muy empleado como edulcorante, obteniéndose de la remolacha o la caña de azúcar, aunque presente en muchos otros vegetales.

- No es reductora
- Dextrógira (+), pero al hidrolizarse se vuelve levógira (-) y se denomina “azúcar invertido”, como ocurre en la miel.

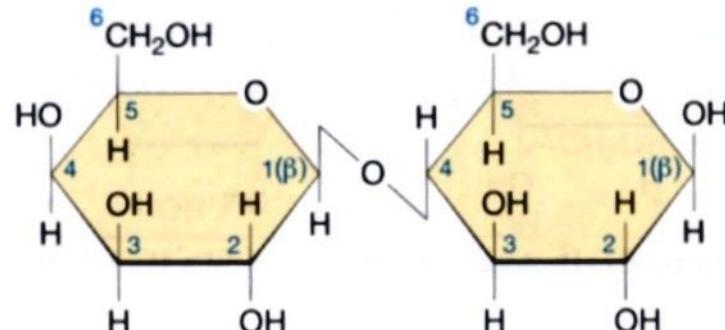


Sacarosa: α -D-glucopyranosil- (1 \rightarrow 2)- β -D- fructofuranósido

Lactosa

“Azúcar de la leche” de los mamíferos

- Reductora



Galactosa

Glucosa

Lactosa (forma β): β - D- galactopyranosil- (1 \rightarrow 4)- β - D- glucopyranosa

3. Disacáridos

Maltosa

“Azúcar de malta” (cebada germinada).
Se forma al hidrolizarse los polisacáridos almidón y glucógeno.

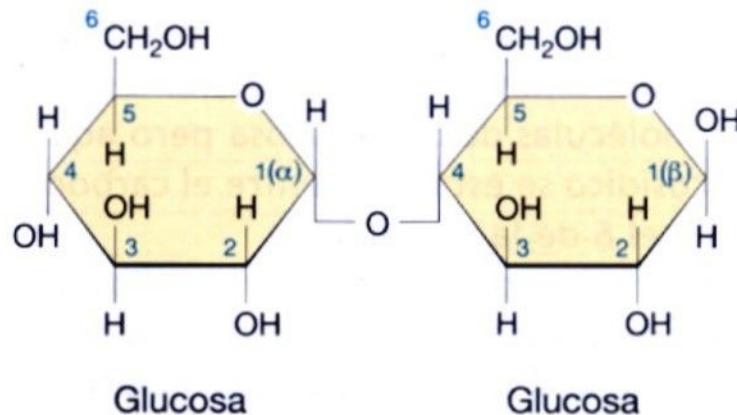
- Reductora

Isomaltosa

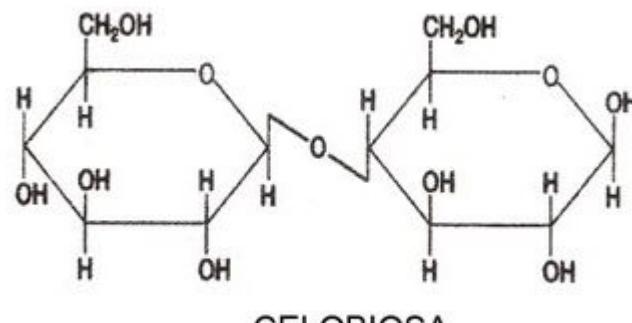
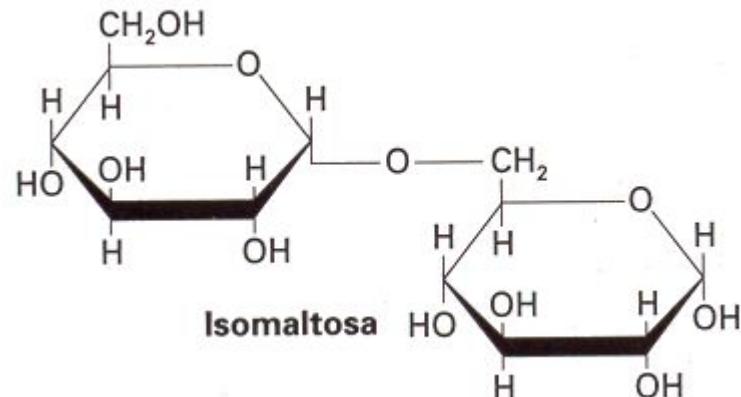
Semejante a la maltosa, pero con enlace 1 → 6 en vez de 1 → 4
Se forma al hidrolizarse los polisacáridos almidón y glucógeno.

Cellobiosa

Formada por la hidrólisis del polisacárido celulosa



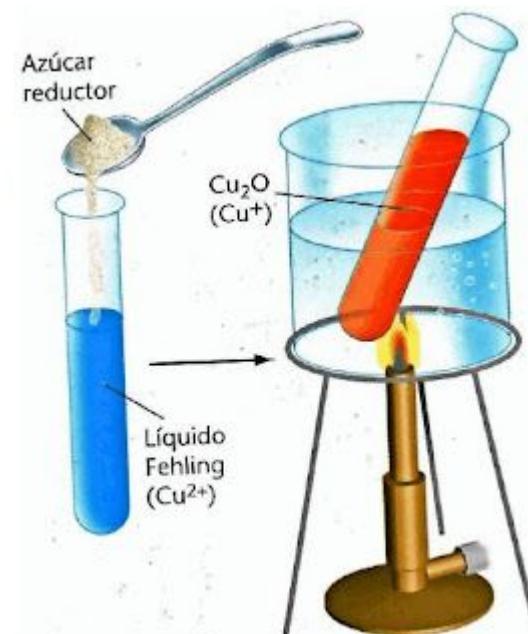
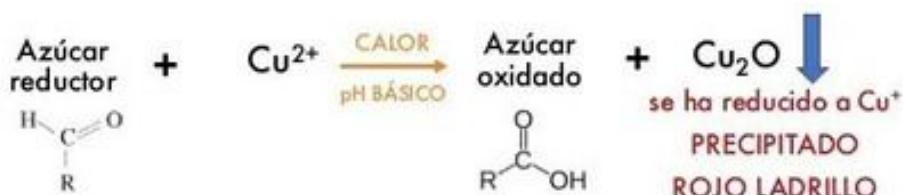
Maltosa (forma β): α -D- glucopiranosil- (1→4)- β -D- glucopiranosa



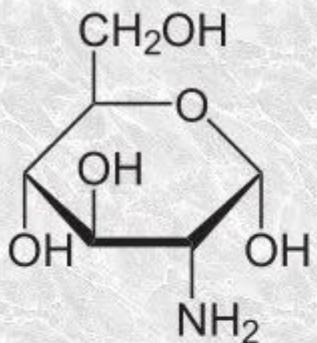
O- β -D-glucopiranosil (1- 4)- β -D-glucopiranosa



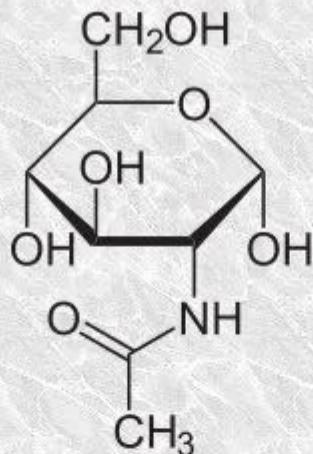
Detección de azúcares reductores (REACCIÓN DE FEHLING)



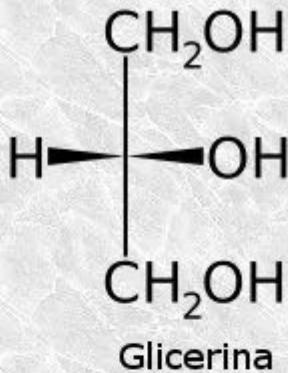
Derivados de los monosacáridos



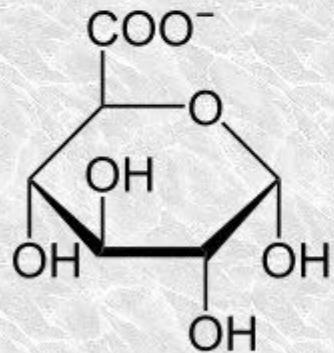
D-glucosamina



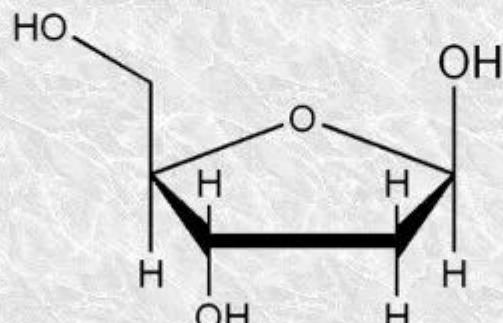
N-acetyl-D-glucosamina



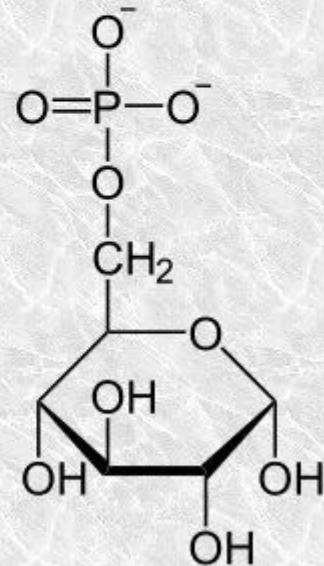
Glicerina



D-glucuronato



D-desoxirribosa



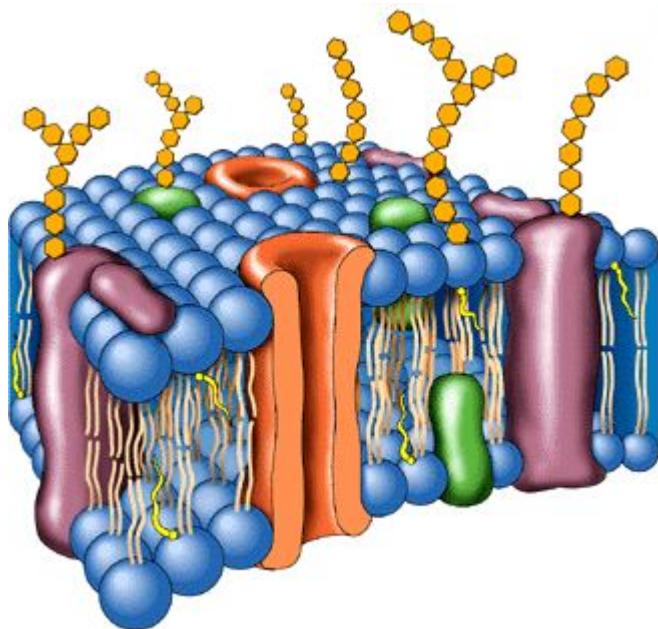
D-glucosa-6-fosfato

Figura 7.8

4. Oligosacáridos

Formados por la unión de 3 a 15 monosacáridos, unidos por enlaces O-glicosídicos.
Se encuentran principalmente en la superficie externa de la membrana celular.
Gran diversidad => pueden almacenar información

La gran diversidad se explica porque pueden formarse enlaces O-glicosídicos muy variados...



Membrana celular

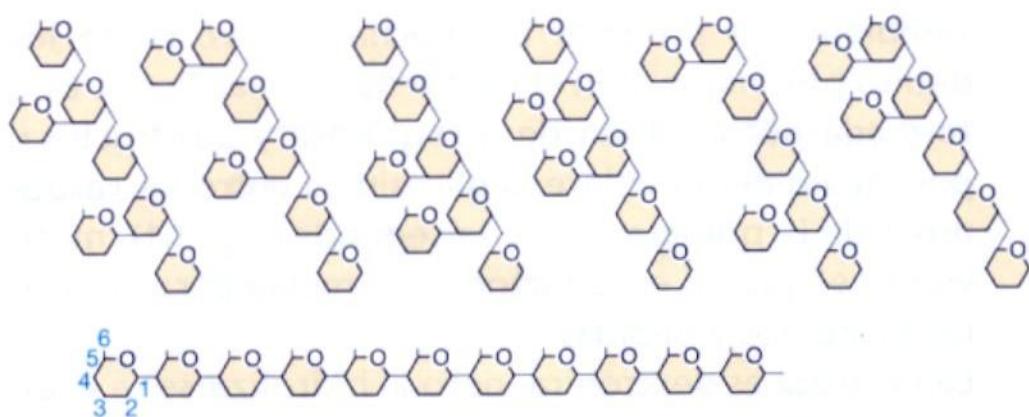


Fig. 4.1. Muestra de las posibles combinaciones, por la gran variedad de uniones, entre los monómeros en los oligosacáridos

5. Polisacáridos

Formados por la unión de muchos monosacáridos mediante enlaces O-glicosídicos (con pérdida de una molécula de H_2O por cada enlace): entre unos cientos y varios miles, dando lugar a cadenas muy largas y de elevado peso molecular.

Propiedades:

- No son dulces
- No son cristalizables
- No solubles en agua, aunque algunos forman soluciones coloidales (engrudo de almidón).
- No reductores

Clasificación:

-HOMOPOLISACÁRIDOS: Formados por la unión de un solo tipo de monosacárido. Ej. Almidón (mezcla de amilosa y amilopectina), celulosa, quitina y pectina.

-HETEROPOLISACÁRIDOS: Formados por la unión de más de un tipo de monosacárido. Ej. hemicelulosa, agar-agar, gomas y mucopolisacáridos.

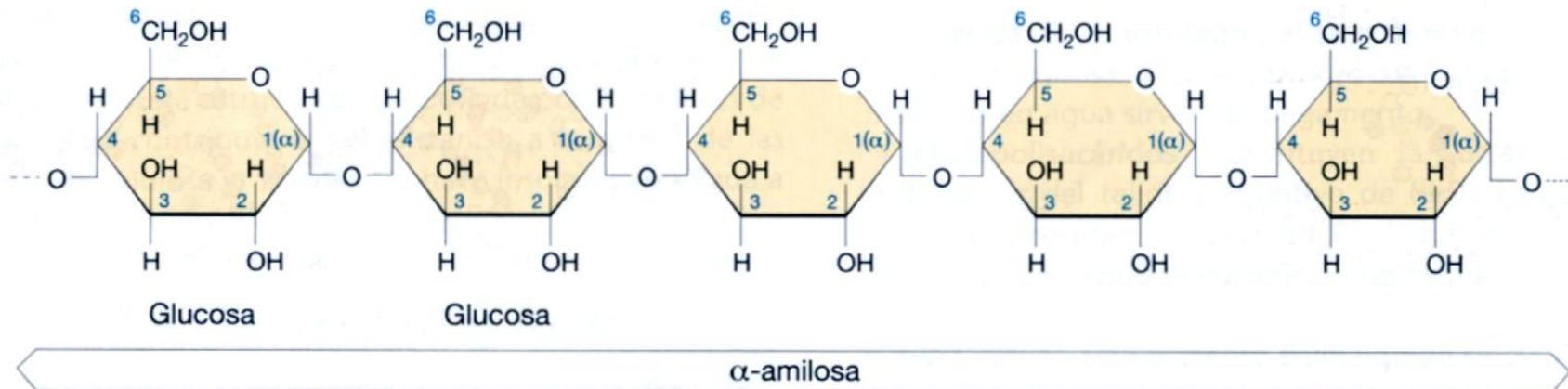


Fig. 5.1. Estructura química de la amilosa.

5. Polisacáridos

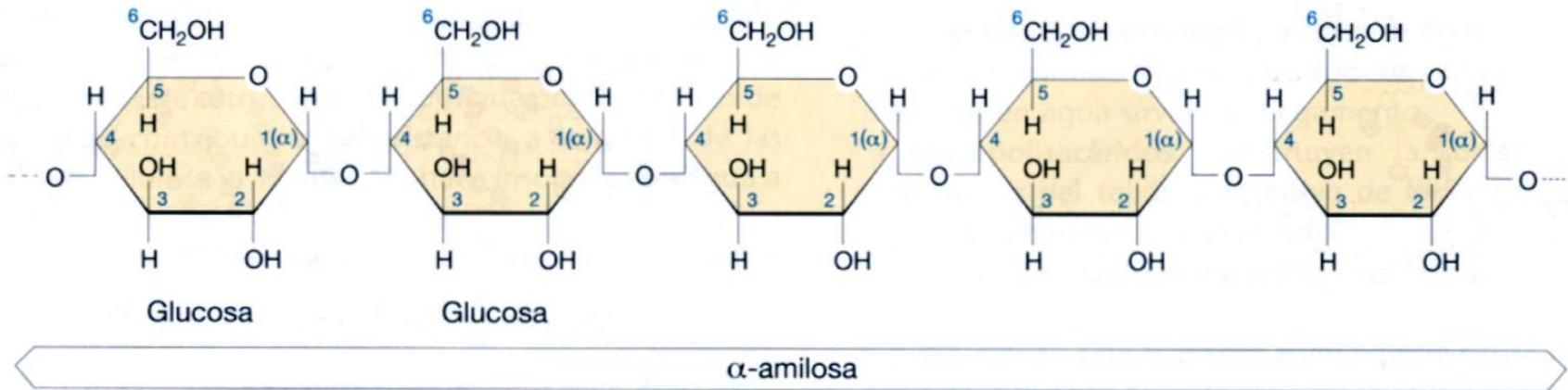


Fig. 5.1. Estructura química de la amilosa.

Almidón

Principal reserva alimenticia de las plantas.

Mezcla de amilosa y amilopectina

En la digestión del almidón intervienen dos enzimas: alfa-amilasa y alfa-dextrinasa, que rompen respectivamente los enlaces alfa (1->4) y alfa (1->6).

En el proceso digestivo van apareciendo dextrina, maltosa, isomaltosa y finalmente glucosa.

La amilopectina es similar a la amilosa, pero con ramificaciones debidas a enlaces 1->6 cada 20 ó 30 moléculas de glucosa. Una molécula de amilopectina contiene alrededor de 10^6 moléculas de glucosa.

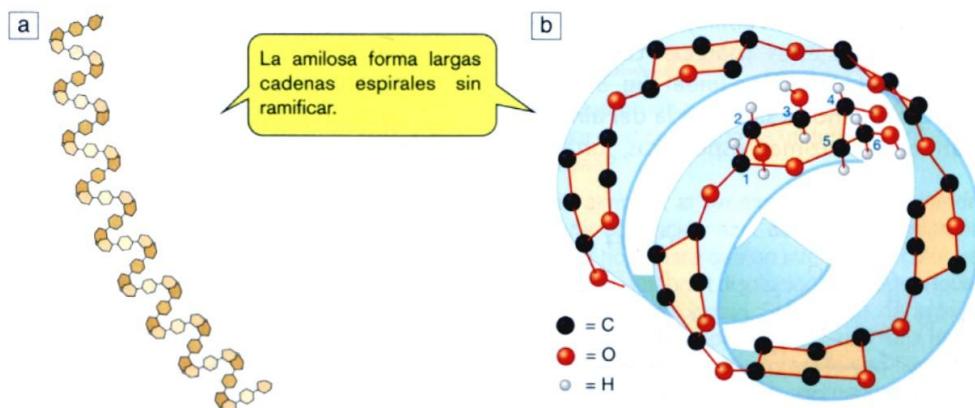


Fig. 5.2. Disposición helicoidal de la molécula de amilosa. a) aspecto general de la cadena; b) detalle de la misma.

5. Polisacáridos

Glucógeno

“Almidón animal”. Se acumula especialmente en células musculares y hepáticas. Similar a la amilopectina, pero con ramificaciones cada 8 ó 10 moléculas de glucosa de la cadena lineal.

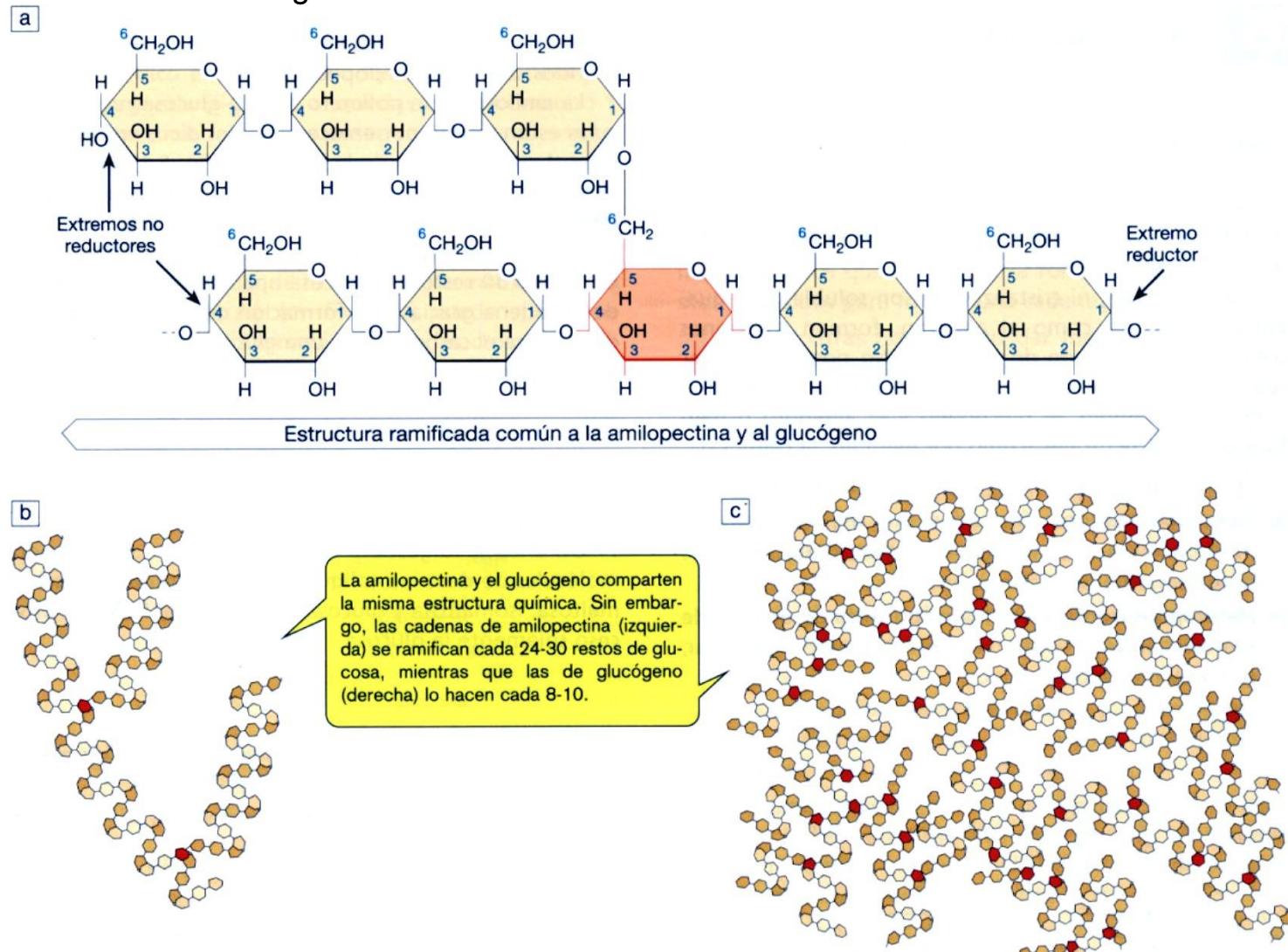


Fig. 5.4. a) Estructura ramificada común de la amilopectina y del glucógeno; b) cadena de amilopectina y c) cadena de glucógeno.

5. Polisacáridos

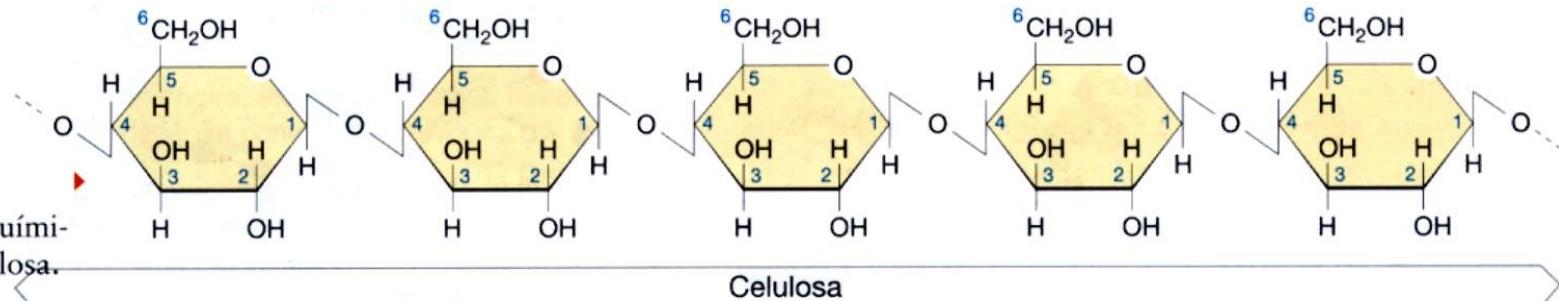
Celulosa



La biomolécula orgánica más abundante del planeta, pues forma parte de la pared celular vegetal. 15000 moléculas de glucosa unidas por enlaces O-glicosídicos beta (1->4) en cadenas lineales no ramificadas. El enlace beta (1->4) le otorga gran resistencia frente a la presión osmótica.

Fig. 5.5.

Estructura química de la celulosa.



Insoluble en agua pero muy hidrófila, por los puentes de hidrógeno.

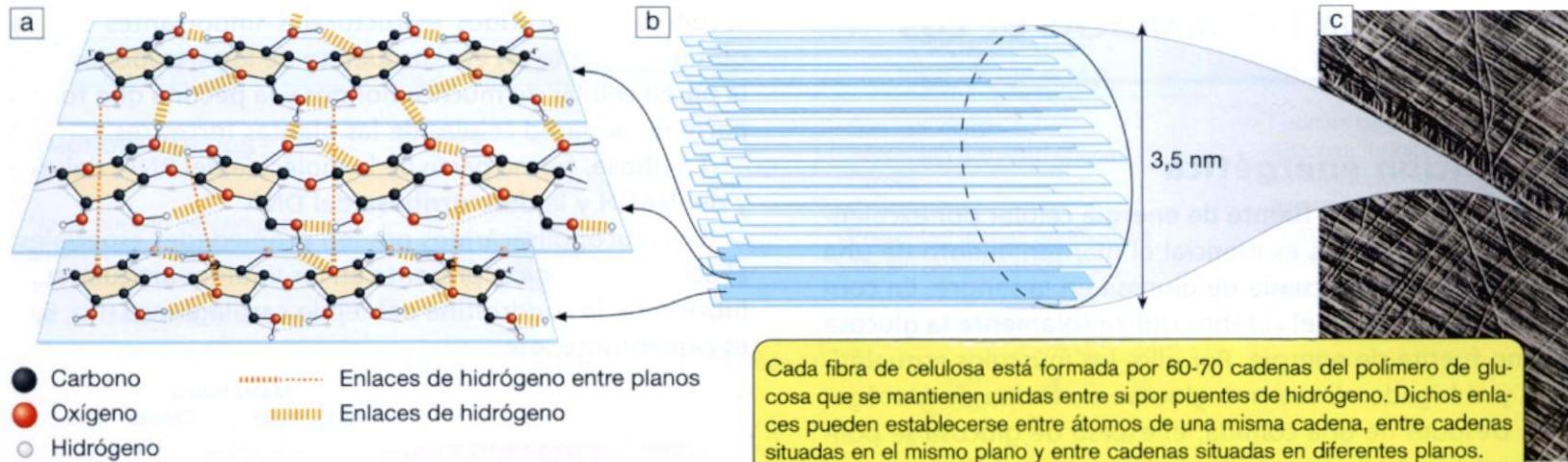


Fig. 5.6. Celulosa: a) Asociación de moléculas; b) Ultraestructura; c) Micrografía electrónica de fibras de celulosa.



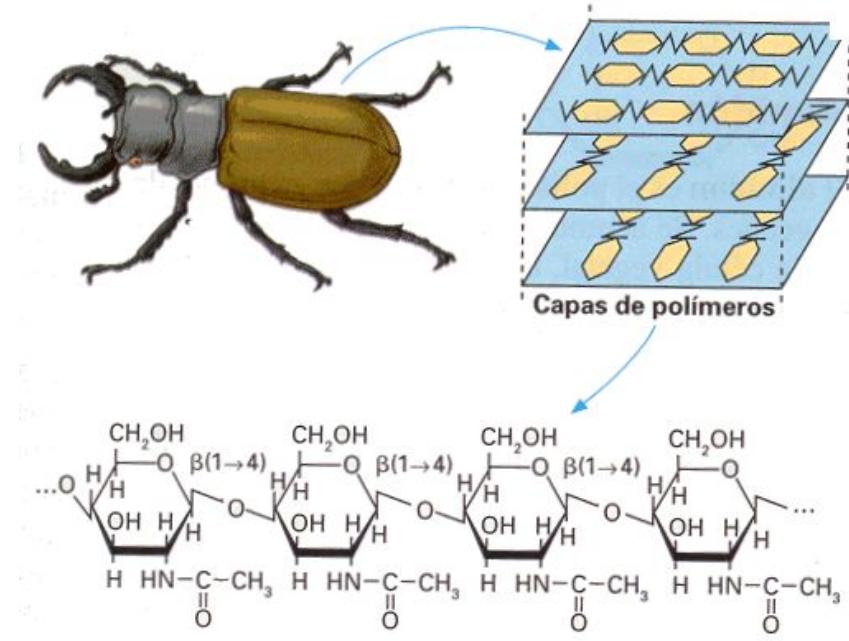
La mayoría de los animales no pueden digerir la celulosa por carecer de enzimas capaces de romper el enlace beta (1->4). No obstante, los herbívoros (especialmente los rumiantes y termitas) poseen bacterias y protozoos simbiontes en su tubo digestivo capaces de hidrolizar dicho enlace.

5. Polisacáridos

Quitina

Presente en el exoesqueleto de los artrópodos y en la pared celular de muchos hongos.

Se forma por la polimerización de un derivado de la glucosa: la N-acetil-D-glucosamina, unidas por enlaces O-glucosídicos beta (1->4), resultando una estructura muy similar a la de la celulosa, con láminas paralelas unidas por puentes de hidrógeno.



Pectina

Presente en la pared celular vegetal, al igual que la celulosa.

Es un polímero de un derivado de la galactosa.

Gran capacidad gelificante => componente fundamental de las mermeladas.



5. Polisacáridos

HETEROPOLISACÁRIDOS

HEMICELULOSA

Componente de la P.C. vegetal (junto con celulosa y pectina). Es un polímero de xilosa, arabinosa y otros monosacáridos.

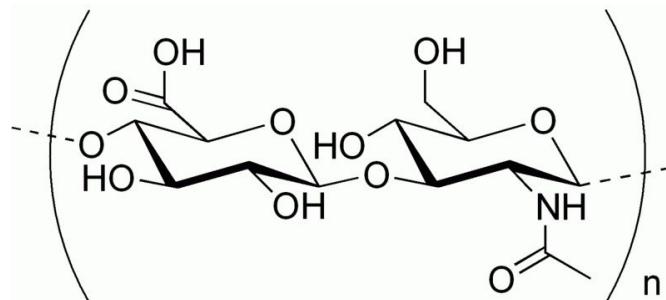
GOMAS VEGETALES

Ej. Goma arábiga (disuelta en agua -> pegamento)
Son exudados vegetales que cicatrizan heridas.



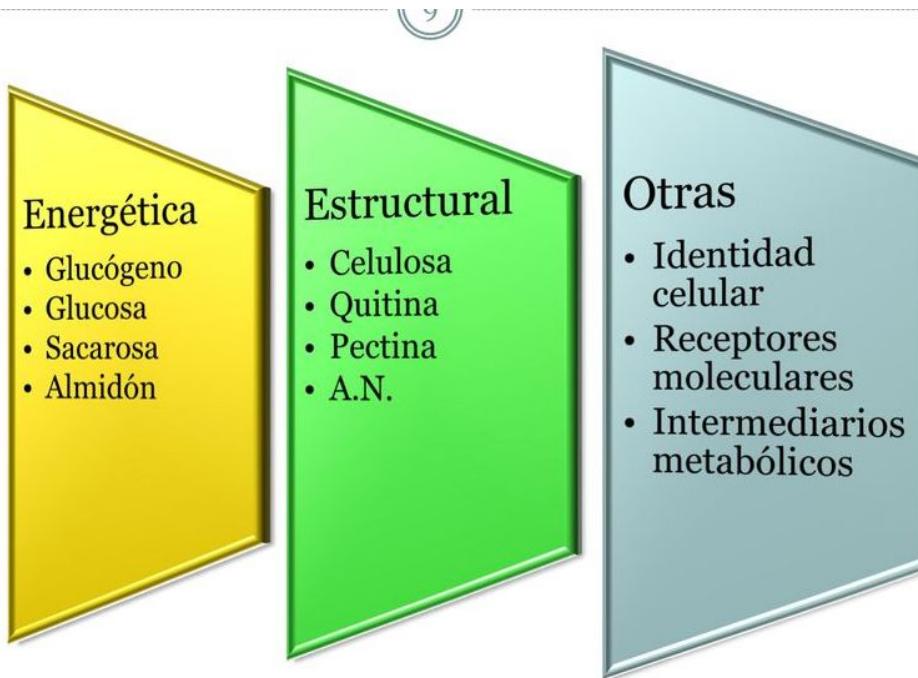
MUCOPOLISACÁRIDOS

Da elasticidad y viscosidad al tejido conjuntivo de los animales.
Ej. Ácido hialurónico, condroitina, heparina...



6. Funciones biológicas de los glúcidos

- Función energética
- Función estructural y mecánica
- Función informativa
- Otras funciones



6. Funciones biológicas de los glúcidos

→ Función energética

Glucosa: principal fuente de energía celular en los ss.vv. (“combustible universal”).

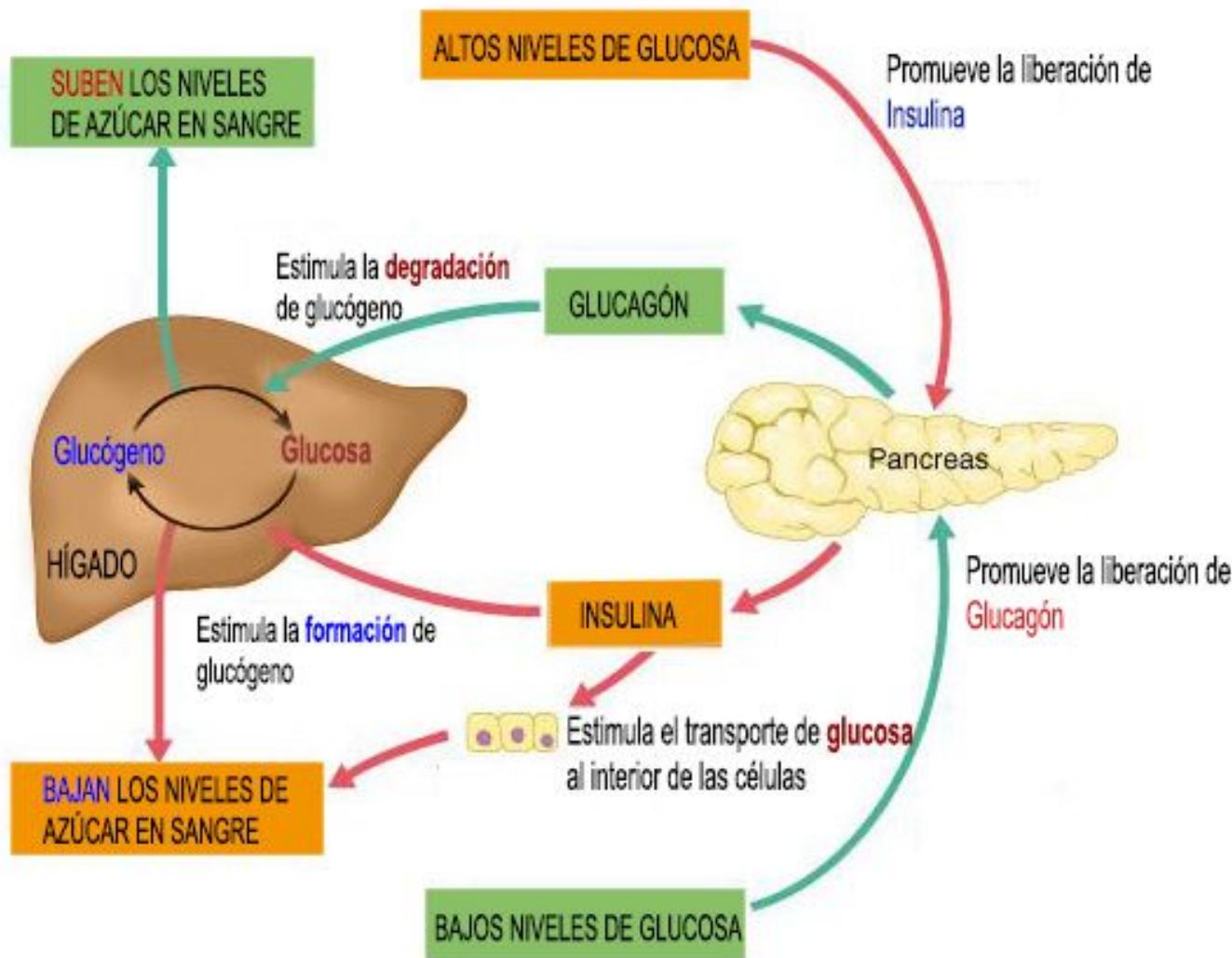
En animales, es esencial el mantenimiento de una concentración adecuada. Tras la digestión, el exceso de glucosa se almacena en forma de glucógeno en hígado y músculos.

Glucógeno muscular: utilizado para la contracción muscular

Glucógeno hepático: utilizado para mantener nivel de glucosa en sangre. Se agota en 24 h => es una reserva a corto plazo (lípidos=> a largo plazo)

Sacarosa: principal azúcar del sistema circulatorio de vegetales.

Almidón: principal reserva de vegetales



6. Funciones biológicas de los glúcidos

→ Función estructural y mecánica

Celulosa: es la biomolécula orgánica más abundante de la Biosfera.

Forma parte de la pared celular vegetal

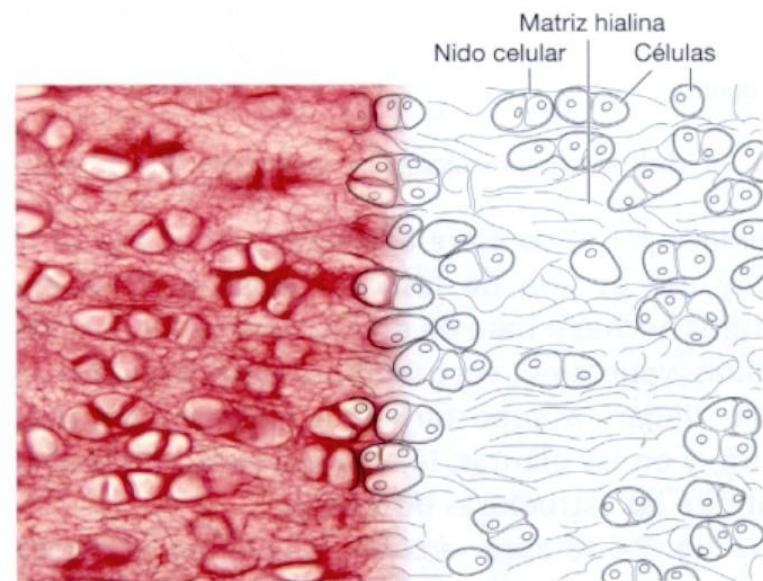
No puede ser digerida por animales, aunque sí por enzimas de algunas bacterias y protozoos que viven en simbiosis con rumiantes y con termitas.

Quitina: del exoesqueleto de artrópodos

Pectina: forma parte de la pared celular de células vegetales.

Ribosa y desoxirribosa: forman parte de las moléculas de ARN y ADN respectivamente.

Mucopolisacáridos: ácido hialurónico (líquidos de articulaciones), condroitina del tejido cartilaginoso, etc.



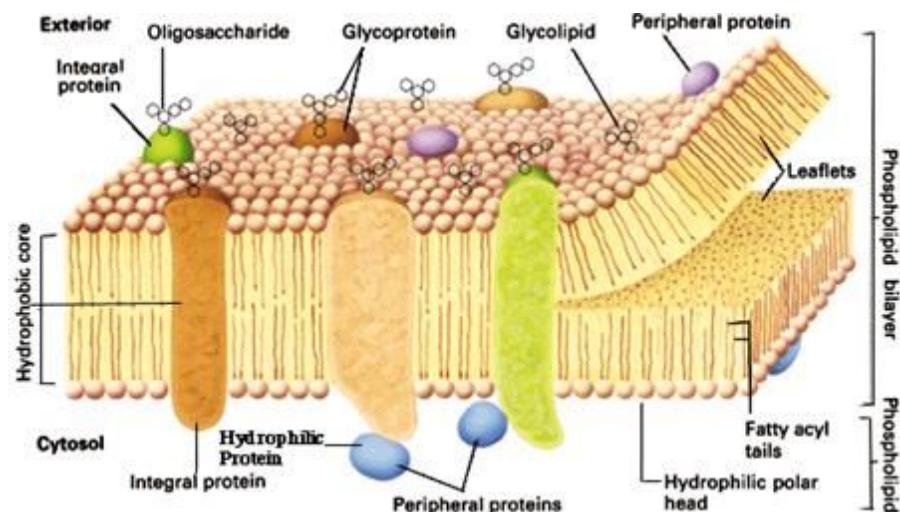
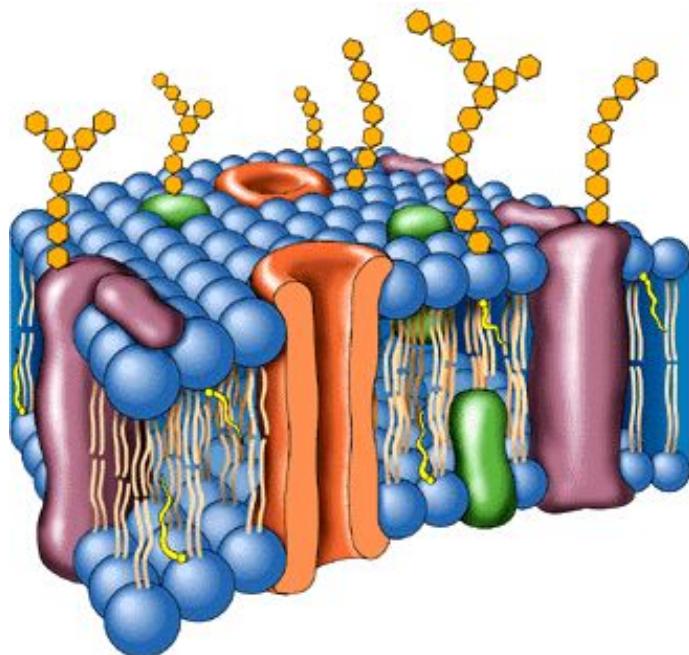
▲ **Fig. 6.1.** La condroitina abunda en la matriz del tejido cartilaginoso.

6. Funciones biológicas de los glúcidos

→ Función informativa

En la membrana plasmática los oligosacáridos combinados con lípidos y proteínas forman glicolípidos y glicoproteínas:

- receptores de hormonas, anticuerpos, virus, etc
- grupos sanguíneos
- identidad celular



6. Funciones biológicas de los glúcidos

→ Otras funciones

D-gliceraldehído y dihidroxiacetona: importantes metabolitos intermediarios

D-ribulosa: esencial para la fijación del CO₂ en el Ciclo de Calvin
(Fotosíntesis)