

I-3

GLÚCIDOS

CONCEPTO, CARACTERÍSTICAS Y FUNCIONES GENERALES DE LOS GLÚCIDOS

Los glúcidos son compuestos orgánicos constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno; en algunos casos pueden tener además otros elementos químicos como nitrógeno o azufre.

Se les ha llamado hidratos de carbono porque algunos responden a la fórmula general $C_n(H_2O)_m$ y azúcares por su sabor dulce, aunque sólo los de baja masa molecular lo tienen.

Concepto: Químicamente son polihidroxialdehídos, polihidroxicetonas, sus derivados o sus polímeros (más adelante se explicarán estos conceptos).

Algunos son moléculas de relativamente baja masa molecular; la glucosa tiene una $M_m=180$ da. Otros, como el almidón, tienen masas moleculares de más de 100 000 da y son grandes moléculas, **macromoléculas**.

Sus propiedades físicas y químicas son muy variadas. Y en cuanto a sus funciones biológicas:

-La glucosa, sacarosa, glucógeno y almidón son sustancias energéticas. Los seres vivos obtienen energía de ellas o las usan para almacenar energía. Esta energía está contenida en determinados enlaces que unen los átomos de estas moléculas.

-Celulosa y quitina son estructurales. Forman parte de las paredes de las células vegetales (celulosa) o de la cubierta de ciertos animales (quitina).

-Ribosa y desoxirribosa forman parte de los ácidos nucleicos.

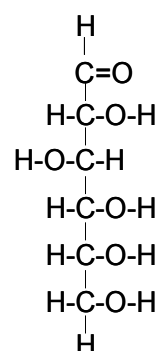


Fig. 1 Fórmula lineal de la D-glucosa.

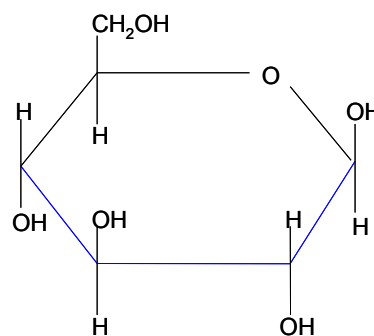


Fig. 2 Fórmula cíclica de la D-glucosa.

Estos son sólo algunos ejemplos que nos pueden ilustrar sobre las funciones que cumplen los glúcidos.

CLASIFICACIÓN DE LOS GLÚCIDOS

Atendiendo a su complejidad se clasifican en:

- A) **Monosacáridos u osas:** Son los más sencillos. No son hidrolizables; esto es, no se pueden descomponer por hidrólisis en otros glúcidos más simples. Constituyen los monómeros a partir de los cuales se forman los demás glúcidos.
- B) **Ósidos:** Formados por la unión de varios monosacáridos mediante enlaces "O-glicosídicos", pudiendo poseer en su molécula otros compuestos diferentes de los glúcidos. Son hidrolizables, descomponiéndose en los monosacáridos y demás compuestos que los constituyen. Se dividen en:
- * **Holósidos.** Son aquellos que están constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno, exclusivamente. A su vez se subclasifican en:
 - Oligosacáridos, formados por entre 2 y 10 monosacáridos unidos.
 - Polisacáridos, formados por un gran número de monosacáridos.
 - * **Heterósidos.** Formados por osas y otros compuestos que no son glúcidos. Por lo tanto, además de carbono, hidrógeno y oxígeno, contienen otros elementos químicos.

LOS MONOSACÁRIDOS

CONCEPTO Y NATURALEZA QUÍMICA

Concepto: Químicamente son polihidroxialdehídos, polihidroxicetonas o sus derivados. Se caracterizan por no ser hidrolizables.

Un polihidroxialdehído es un compuesto orgánico que tiene una función aldehído en el primer carbono y en los restantes carbonos una función alcohol. Las polihidroxicetonas en lugar de una función aldehído tienen una función cetona, normalmente en el carbono 2. Los monosacáridos que tienen función aldehído se llaman **aldosas** y **cetosas** los que tienen una función cetona.

Los monosacáridos responden a la fórmula empírica $C_n(H_2O)_n$, de aquí proviene el nombre de hidratos de carbono. El valor de n normalmente está comprendido entre 3 y 7.

Según el número de átomos de carbono se clasifican en :

- Triosas.....n=3
- Tetrosas.....n=4
- Pentosas.....n=5
- Hexosas.....n=6
- Heptosas.....n=7

Así, un monosacárido con 6 átomos de carbono y con la función aldehído será una **aldohexosa**; si tiene cuatro átomos de carbono y una función cetona, será una **cetotetrosa**, y así sucesivamente.

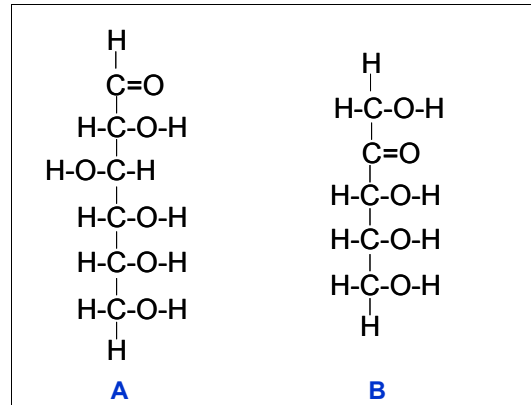
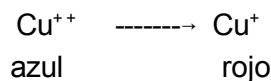


Fig. 3 A) La glucosa, una aldohexosa; B) la ribulosa, una cetopentosa.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS MONOSACÁRIDOS

- **Propiedades físicas:** Los monosacáridos son sólidos, cristalinos, incoloros o blancos, de sabor dulce. Como los grupos hidroxilo son polares, los monosacáridos son muy solubles en agua, pues se establecen enlaces polares con las moléculas de agua.
- **Propiedades químicas:** El grupo carbonilo reduce fácilmente los compuestos de cobre (licor Fehling) y de plata oxidándose y pasando a grupo ácido. Esta propiedad es característica de estas sustancias y permite reconocer su presencia, pues la reducción de las sales cúpricas del licor de Fehling a cuprosas hace virar el reactivo del azul al rojo ladrillo.



FÓRMULA LINEAL DE LOS MONOSACÁRIDOS

DIASTEREOISOMERÍA

Las fórmulas lineales de los monosacáridos se escriben con el carbono 1, el carbono que lleva la función aldehído o el carbono más próximo a la función cetona, en la parte superior y el resto de los carbonos en

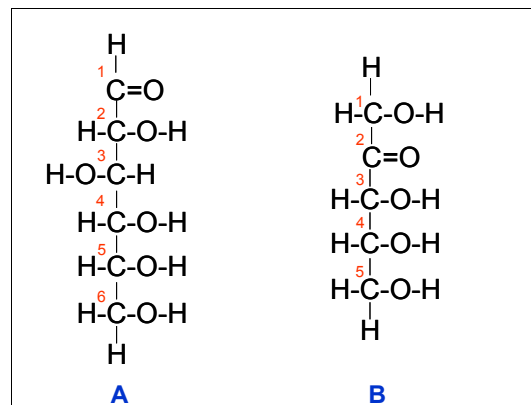


Fig. 4 Numeración de los átomos de carbono en A) una aldosa y en B) una cetosa.

orden descendente.

Los monosacáridos tienen átomos de carbono asimétricos (carbonos que tienen 4 sustituyentes diferentes) por lo que presentan **diastereoisomería** (isómeros ópticos). Los diastereoisómeros se diferencian en su formulación en la colocación de los H y OH de cada carbono asimétrico a un lado u otro del esqueleto carbonado de la molécula.

El número de isómeros ópticos, para un monosacárido dado, es de 2^n , siendo n el número de átomos de carbono asimétricos que tenga. La glucosa con cuatro átomos de carbono asimétricos tendrá $2^4=16$ isómeros ópticos. De los 2^n isómeros posibles de un monosacárido, la mitad pertenecen a la serie D, y la otra mitad son sus imágenes especulares y pertenecen a la serie L. Los monosacáridos que tienen el OH del último átomo de carbono asimétrico a la derecha pertenecen a la serie D, los de la serie L lo tienen a la izquierda. En los seres vivos normalmente sólo aparece una de las formas. Por convenio, se ha decidido que esta forma es la D.

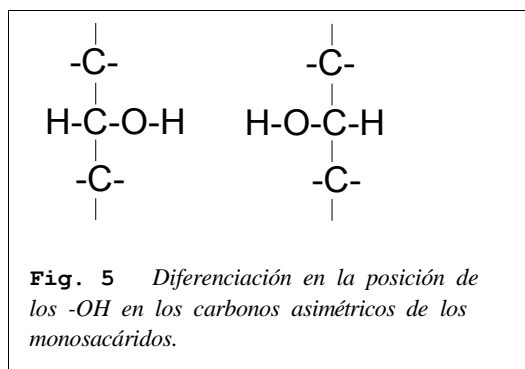


Fig. 5 Diferenciación en la posición de los -OH en los carbonos asimétricos de los monosacáridos.

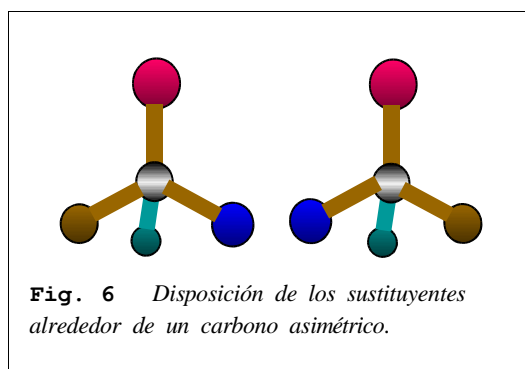


Fig. 6 Disposición de los sustituyentes alrededor de un carbono asimétrico.

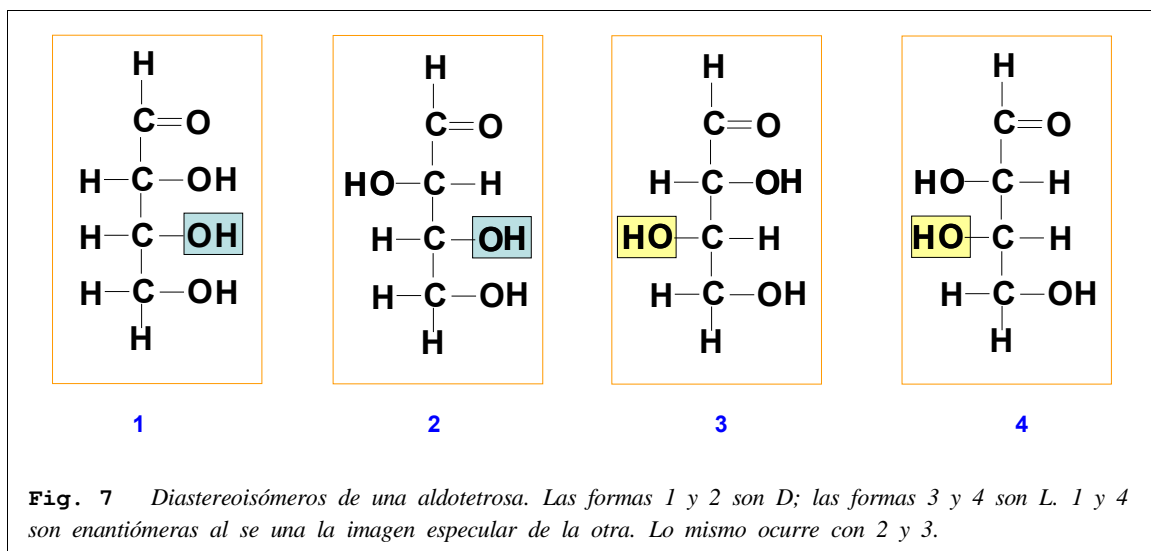


Fig. 7 Diastereoisómeros de una aldotetrosa. Las formas 1 y 2 son D; las formas 3 y 4 son L. 1 y 4 son enantiómeros al ser una la imagen especular de la otra. Lo mismo ocurre con 2 y 3.

EL HEMIA CETAL INTRAMOLECULAR. CICLACIÓN DE LA MOLÉCULA

Si las aldopentosas y las hexosas se disuelven en agua, o si forman parte de los disacáridos o polisacáridos, el grupo carbonilo (-C=O) reacciona con el grupo hidroxilo (-C-O-H) del carbono 4, en las aldopentosas, o del carbono 5, en las hexosas, formándose un **hemiacetal** (reacción entre un alcohol y un aldehído) o un **hemicetal** (reacción entre un alcohol y una cetona) y la molécula forma un ciclo.

Las fórmulas cíclicas de la hexosas se representan, según la **proyección de Haworth**, con el plano del anillo perpendicular al plano de escritura, los carbonos 2 y 3 dirigidos hacia delante, el carbono 5 y el oxígeno del anillo hacia detrás.

Los OH que en la fórmula lineal estaban a la derecha se ponen por debajo del plano y los que estaban a la izquierda se ponen hacia arriba. En la formas D el -CH₂OH se pone por encima y en las L por debajo.

Si las fórmulas cíclicas forman un anillo pentagonal reciben el nombre de **furanosas**, mientras que si éste es hexagonal se denominan **piranosas**. En éstas últimas, a su vez, el anillo puede adoptar dos disposiciones diferentes: de **silla**, si el carbono 1 y el 4 están a ambos lados del plano formado por los carbonos 2, 3 y 5, y de **bote** o **nave** si están a un mismo lado.

FORMAS α y β

Cuando se produce la ciclación de la molécula aparece un nuevo átomo de carbono asimétrico, el carbono 1 en las aldosas o el 2 en las cetosas. Este carbono recibe el nombre de carbono **anomérico**. El OH de este carbono, -OH **hemiacetálico**, puede estar a uno u otro lado del plano de la molécula originándose dos nuevos isómeros ópticos. Cada uno de estos isómeros se distingue mediante los símbolos α y β (formas α y β).

La forma α se representa situando el OH hemiacetálico por debajo del plano de la molécula; en la forma β se sitúa por encima. Las formas α y β de un monosacárido reciben el nombre de formas **anómeras**¹.

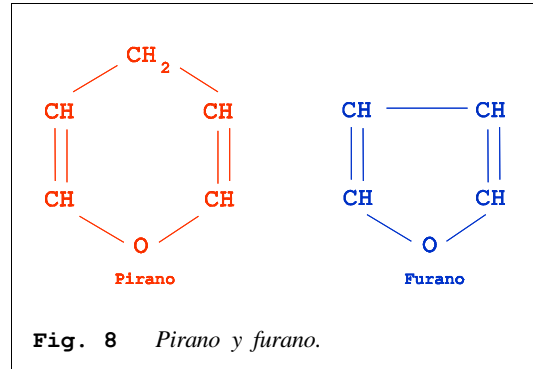


Fig. 8 Pirano y furano.

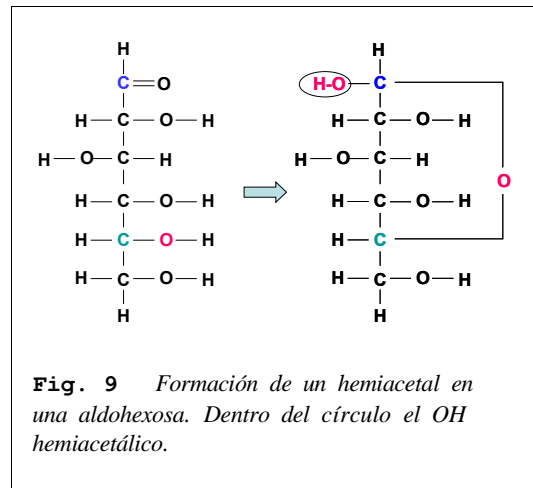


Fig. 9 Formación de un hemiacetal en una aldohexosa. Dentro del círculo el OH hemiacetálico.

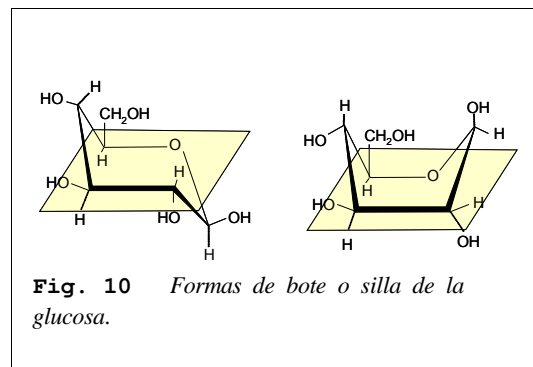


Fig. 10 Formas de bote o silla de la glucosa.

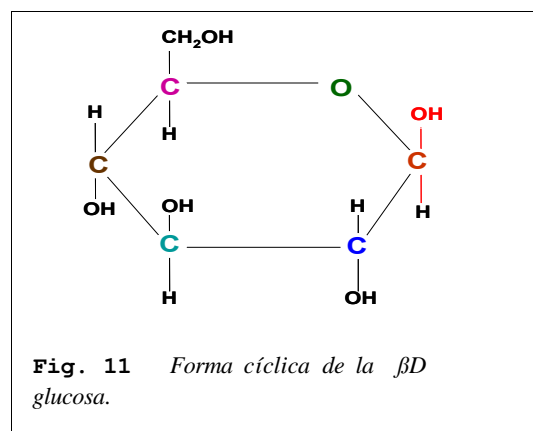
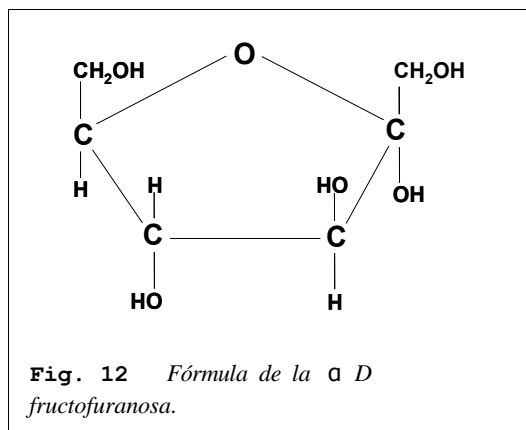


Fig. 11 Forma cíclica de la β D glucosa.

¹ *Curiosidad:* Al aparecer un nuevo átomo de carbono asimétrico cambia el ángulo con el que el monosacárido desvía el plano de la luz polarizada. Por ejemplo:

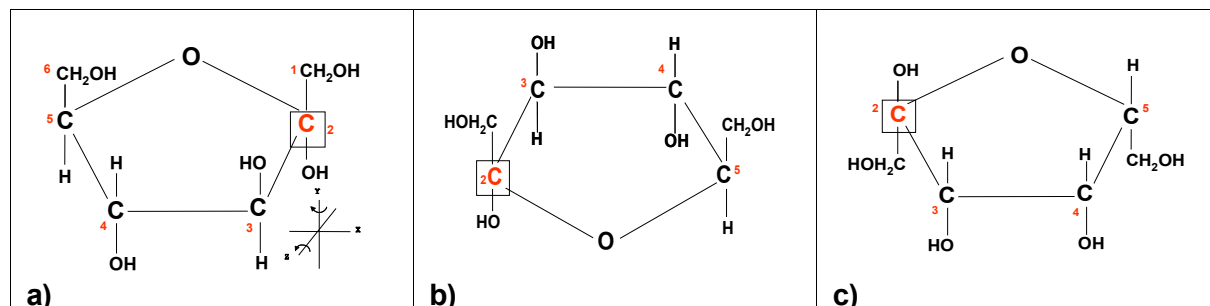
NOMENCLATURA DE LAS FORMAS CÍCLICAS

Para nombrar la forma cíclica de un monosacárido, se indica en primer lugar si es α o β , a continuación, si es D o L y, por último, el nombre del monosacárido y el tipo de anillo. Por ejemplo: α -D-glucopiranososa, β -D-fructofuranosa



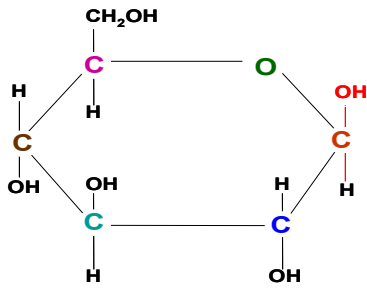
ORIENTACIÓN DE LAS FÓRMULAS CÍCLICAS DE LOS MONOSACÁRIDOS

Normalmente, las fórmulas cíclicas de los monosacáridos se representan con el carbono anomérico hacia la derecha, el resto de los carbonos del ciclo por orden en el sentido de las agujas del reloj. No obstante, la molécula puede representarse bien **girada** (giro de 180° según el eje Y) o **volteada** (giro de 180° según el eje Z). En los esquemas se ha representado la α -D-fructofuranosa en posición normal (a), girada (b) y volteada (c).

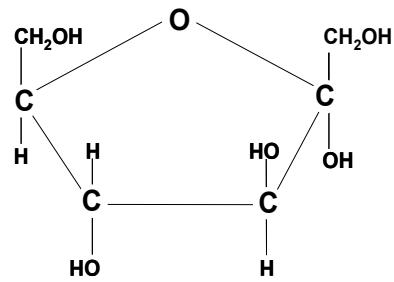


α D-glucosa a 20°C	desvía el plano	+112.2°
β D-glucosa a 20°C	"	+18.7°
La mezcla de α y β	"	+52.7°

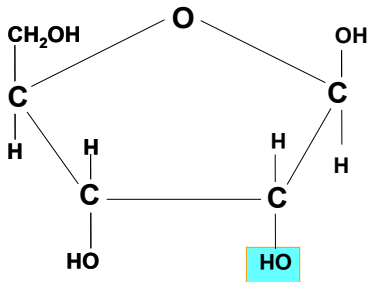
EJEMPLOS DE MONOSACÁRIDOS DE INTERÉS BIOLÓGICO



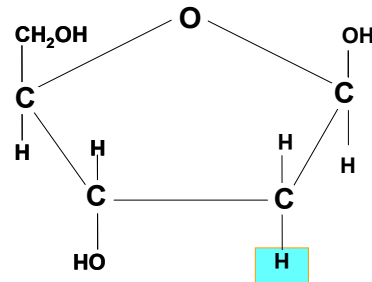
Glucosa: Sustancia muy difundida tanto entre los vegetales (uvas) como entre los animales. Forma parte de muchos disacáridos y polisacáridos. Importante fuente de energía de las células. En la sangre hay un uno por mil de glucosa procedente de la digestión.



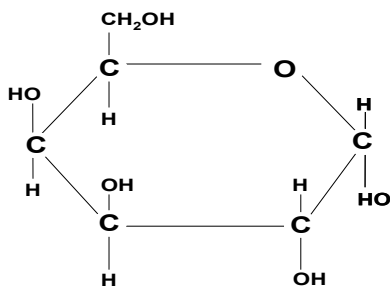
Fructosa: Cetohehexosa. Sustancia muy difundida entre las plantas, sobre todo en sus frutos, y en la miel. En el hígado se transforma en glucosa. Junto con la glucosa forma el disacárido sacarosa.



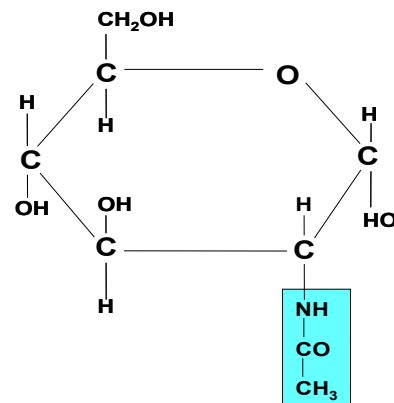
Ribosa: Aldopentosa. Forma parte de muchas sustancias orgánicas de gran interés biológico, como el ATP o el ARN.



Desoxirribosa: Derivada de la ribosa. Le falta el grupo alcohol en el carbono 2. Forma parte del ADN.



Galactosa: Junto con la glucosa forma la lactosa, disacárido de la leche.

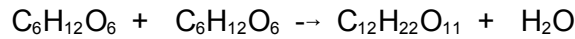


N-acetilglucosamina: Derivado de la glucosa. Se encuentra en las paredes de las bacterias y es también el monómero que forma el polisacárido quitina presente en el exoesqueleto de los insectos y las paredes celulares de muchos hongos.

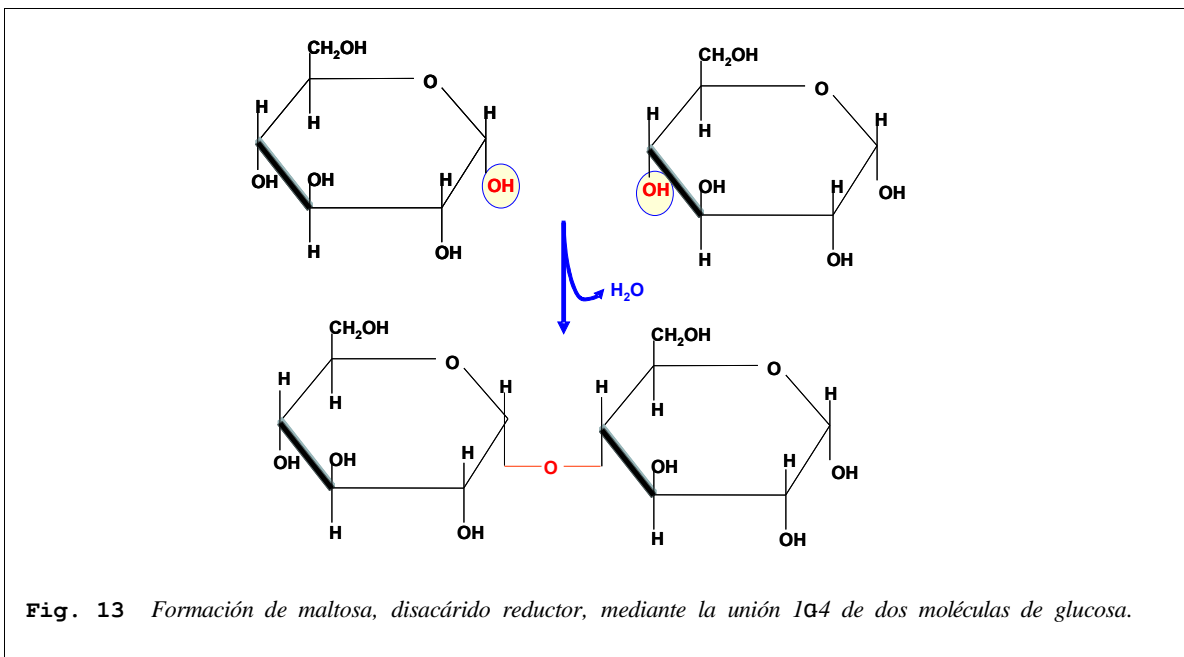
LOS OLIGOSACÁRIDOS. EL ENLACE O-GLICOSÍDICO.

Los oligosacáridos están formados por la unión de 10 o menos de 10 monosacáridos mediante un enlace **O-glicosídico**.

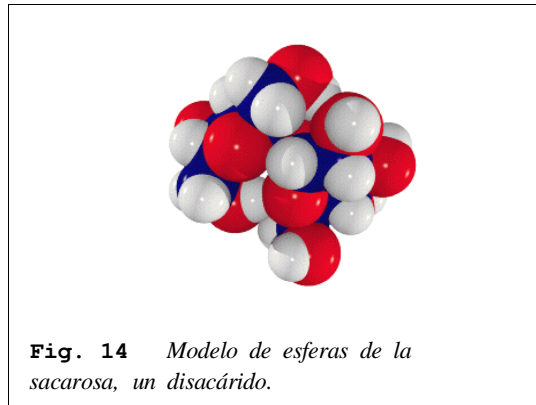
Así, si reaccionan el -OH hemiacetálico de un monosacárido con otro -OH, hemiacetálico o no, de otro monosacárido, ambas sustancias quedarán unidas mediante un enlace **O-glicosídico**. Como consecuencia de la unión se forman un **disacárido** y una molécula de agua.



El -OH o los -OHs que intervienen en la unión pueden encontrarse bien en forma α o β , lo que dará lugar a sustancias diferentes.

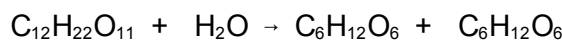


Los disacáridos son sustancias de propiedades similares a las de los monosacáridos. Ahora bien, si los -OH hemiacetálicos de ambos monosacáridos intervienen en el enlace glicosídico, **enlace dicarbonílico**, el disacárido no será reductor pues no tiene ningún OH hemiacetálico libre y es este OH el que les da las propiedades reductoras. Los disacáridos por hidrólisis se descomponen en los monosacáridos que los forman.

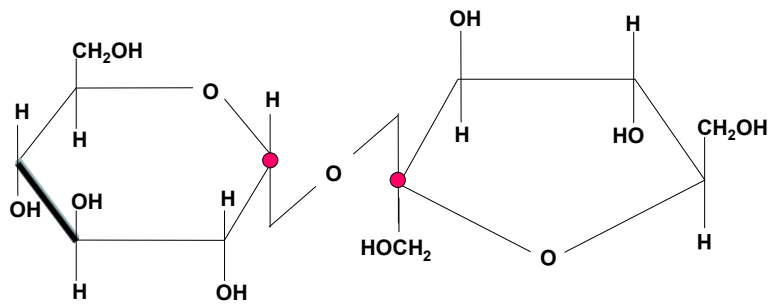


Los oligosacáridos se encuentran, junto a lípidos y proteínas, en la membrana plasmática donde actúan como **receptores** de muchas sustancias y como moléculas que sirven para que las células se reconozcan entre sí.

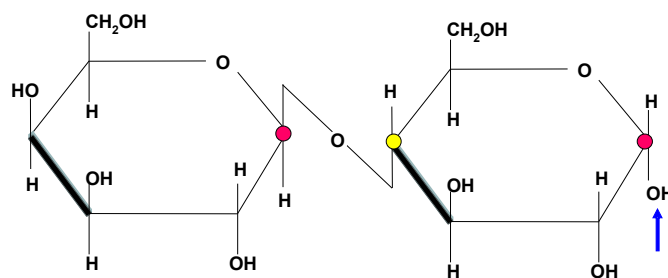
La hidrólisis de los oligosacáridos proporciona los correspondientes monosacáridos:



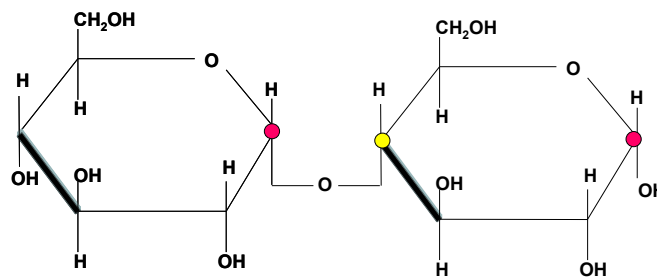
EJEMPLOS DE DISACÁRIDOS DE INTERÉS BIOLÓGICO



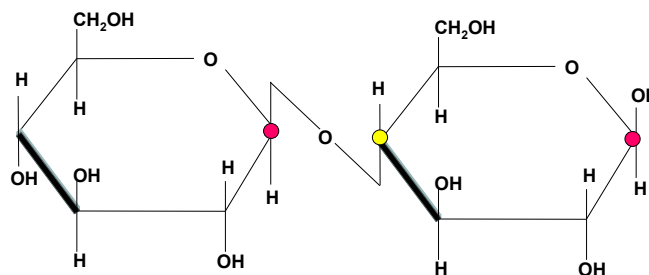
Sacarosa: Formada por α -D-glucosa y β -D-fructosa (enlace $1\alpha-2\beta$), ambas unidas por sus OH hemiacetálicos y por lo tanto no reductor. Es el azúcar de mesa. Se encuentra en la caña de azúcar y en la remolacha.



Lactosa: Formada por β -D-galactosa y D-glucosa, unidas $1\beta-4$. Reductor. Se encuentra en la leche de los mamíferos.



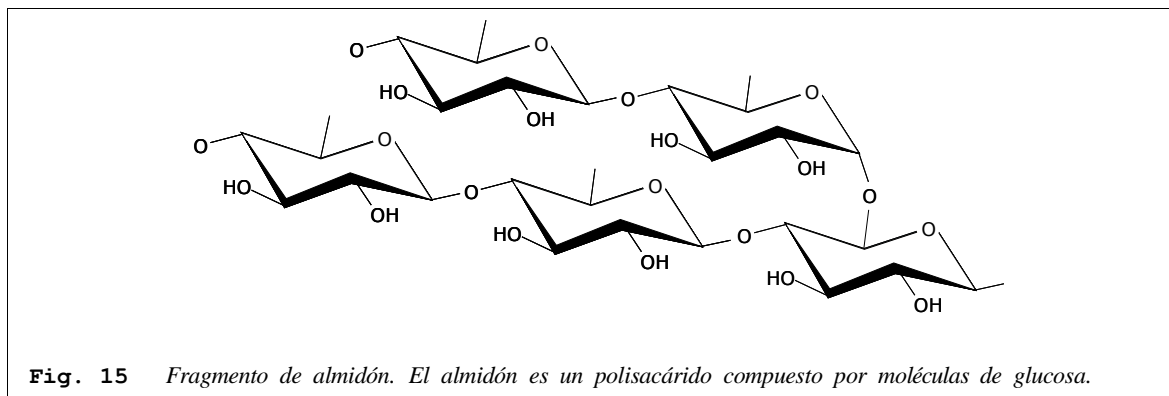
Maltosa: Formada por dos D-glucosas unidas por un enlace $1\alpha-4$. Reductor. Se obtiene por hidrólisis del almidón y del glucógeno. Aparece en la germinación de la cebada empleada en la fabricación de la cerveza. Tostada se emplea como sucedáneo del café (malta).



Celobiosa: Formada por dos D-glucosas unidas por un enlace $1\beta-4$. Reductor. Se obtiene por hidrólisis de la celulosa.

POLISACÁRIDOS

Uno de los monosacáridos de la maltosa presenta libre su OH hemiacetálico y podrá unirse mediante un nuevo enlace O-glicosídico al OH alcohólico de otro monosacárido. Este proceso puede repetirse y formarse un compuesto constituido por la unión de muchos monosacáridos al que llamaremos **polisacárido**.



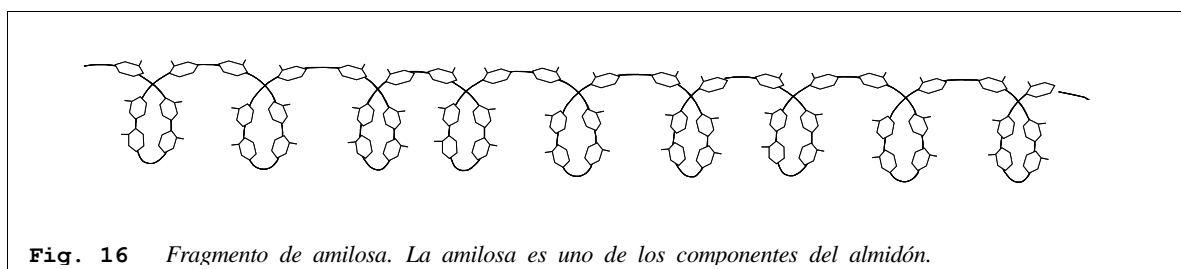
Los polisacáridos son sustancias insípidas, amorfas e insolubles en agua, algunos, como el almidón, pueden formar dispersiones coloidales.

Aunque los polisacáridos podrían estar constituidos por diferentes monosacáridos, lo normal es que sea un sólo monosacárido el que forma la molécula. Los polisacáridos son **macromoléculas**, moléculas de elevada masa molecular, miles o centenares de miles de daltons. Por ejemplo, cada molécula de celulosa, polisacárido vegetal, contiene de 300 a 3 000 moléculas de glucosa y tiene un peso molecular que oscila entre 54 000 y 540 000 da. Algunos polisacáridos presentan ramificaciones.

Es de destacar que los polisacáridos, al tener un sólo -OH hemiacetálico por molécula libre, presentan un carácter reductor tan pequeño que se puede considerar como que no son reductores.

POLISACÁRIDOS DE INTERÉS BIOLÓGICO

Los polisacáridos de mayor importancia biológica están formados por un sólo tipo de monosacárido. Se trata, por lo tanto de **homopolisacáridos**. Veamos algunos ejemplos:



El **almidón**: polisacárido con función energética. Es sintetizado por los vegetales. Está formado por miles de moléculas de glucosa en unión $1\alpha \rightarrow 4$. La molécula adopta una

disposición en hélice, dando una vuelta por cada 6 moléculas de glucosa, además, cada 12 glucosas, presenta ramificaciones por uniones $1\alpha \rightarrow 6$. El almidón se reconoce fácilmente por teñirse de violeta con disoluciones de yodo (solución de Lugol).

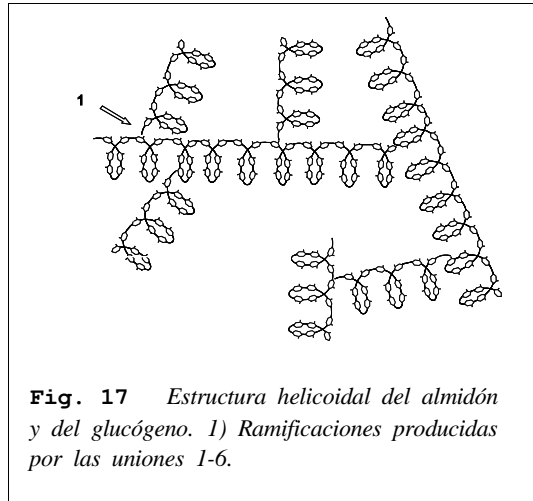


Fig. 17 Estructura helicoidal del almidón y del glucógeno. 1) Ramificaciones producidas por las uniones 1-6.

El **glucógeno**: Polisacárido de reserva energética en los animales. Se encuentra en el hígado y en los músculos donde se hidroliza transformándose en glucosa. Su estructura es similar a la del almidón, aunque más ramificado y su masa molecular es mucho mayor.

La **celulosa**: Sintetizada por los vegetales, tiene función estructural, formando parte importante de la pared celular. Está formada por la unión $1\beta \rightarrow 4$ de varios millares de moléculas de glucosa. Debido al tipo de enlace cada molécula de glucosa está girada 180° respecto a la anterior, lo que le da a la celulosa una estructura lineal pero "retorcida". Esta disposición permite que se formen gran cantidad de puentes de hidrógeno entre cadenas yuxtapuestas, lo que produce muy fibras resistentes.

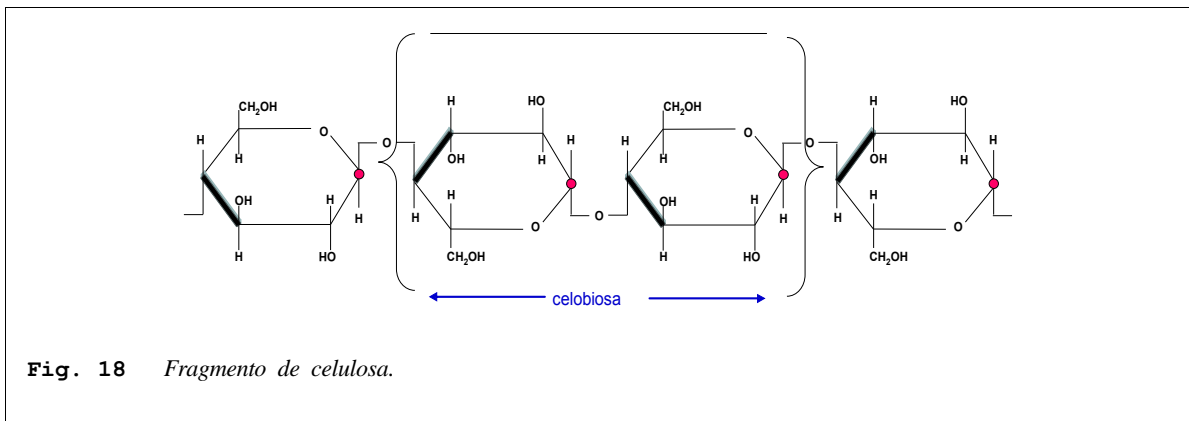


Fig. 18 Fragmento de celulosa.

La **quitina**. Formada por un derivado nitrogenado de la glucosa: la N-acetilglucosamina). Constituye los exoesqueletos de los artrópodos.

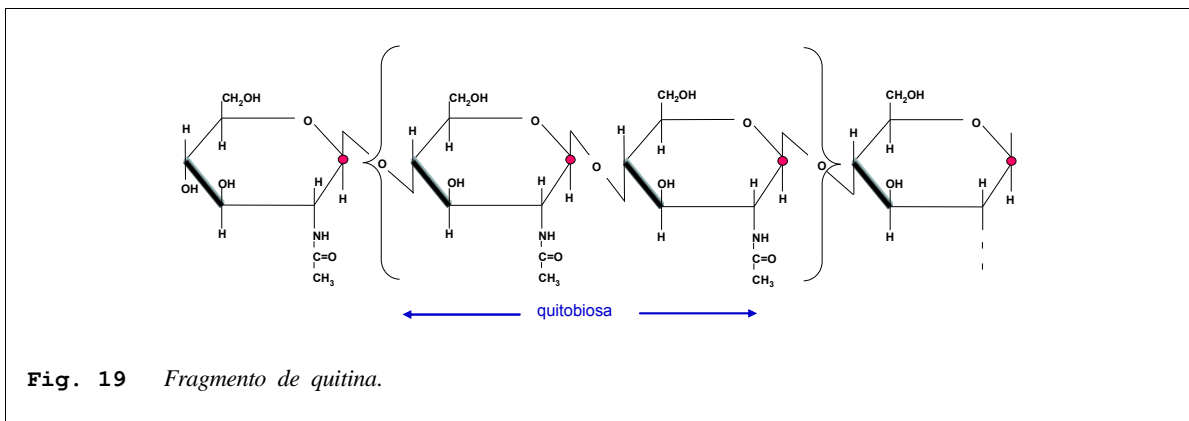


Fig. 19 Fragmento de quitina.

También podemos encontrar en los seres vivos otros polisacáridos más complejos.

Por ejemplo:

- Las **pectinas**, de las paredes celulósicas de los vegetales, formadas por la polimerización del ácido galacturónico, un derivado ácido de la galactosa
- Los **péptidoglucanos** de las paredes bacterianas, formados por polisacáridos asociados a cadenas peptídicas.

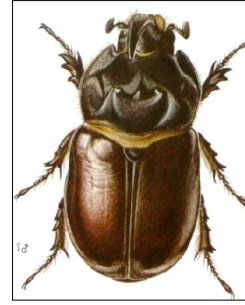


Fig. 20 *Los exoesqueletos de los artrópodos están formados por quitina y otras sustancias.*