

2 - LOS GLÚCIDOS

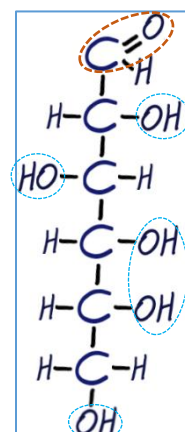
1. CARACTERÍSTICAS GENERALES Y CLASIFICACIÓN

-Son compuestos formados por C, H y O en la proporción $(CH_2O)_n \rightarrow$ hidratos de carbono.

-Químicamente son polialcoholes (C unidos a grupos $-OH$) con un grupo carbonilo $C=O$. Si el carbonilo está en un C terminal \rightarrow aldehído $-CHO$; en un C interior \rightarrow cetona $-CO$

Son **polihidroxialdehídos** o **polihidroxicetonas** (o uniones de estos).

-Algunos contienen N, S, P...



-**CLASIFICACIÓN:** Según su grado de complejidad.

[Los grupos de clasificación más importantes son los recuadrados]

Osas o Monosacáridos No hidrolizables Entre 3 y 9 Carbonos	Aldosas Carbonilo es un Aldehído		Aldotriosas	Gliceraldehído
			Aldotetrasas	Eritrosa
			Aldopentosas	Ribosa
			Aldohexosas	Glucosa
	Cetosas Carbonilo es una Cetona		Cetotriosas	Dihidroxiacetona
			Cetotetrasas	Eritrulosa
			Cetopentosas	Ribulosa
			Cetohexosas	Fructosa
			Cetoheptosas	Pseudoheptulosa
	Ósidos Hidrolizables por rotura de enlace O-glucosídico en monómeros	Holósidos Sólo sustancias glucídicas	Oligosacáridos 2-10 monosacá.	Disacáridos
			Trisacáridos	Rafinosa
		Polisacáridos +10 monosacá.	Homopolisacáridos 1 sólo monosacárido	Almidón
Heteropolisacáridos 2 ó más monómeros □			Hemicelulosa	
Heterósidos (Glucoconjugados) Monosacáridos + otra sustancia no glucídica			Glucolípidos	Cerebrósidos
			Glucoproteínas	Peptidoglicanos

2. LOS MONOSACÁRIDOS - OSAS

-Son monómeros, no se pueden descomponer en otros más sencillos.

2.1. NOMENCLATURA Y REPRESENTACIÓN

-**NOMENCLATURA.** La general hace referencia al tipo de monosacárido:

[aldo- o ceto-] + [nº de C] + [-osa]

Ej. aldotriosas, cetopentosas, aldohexosas, cetohexosas...

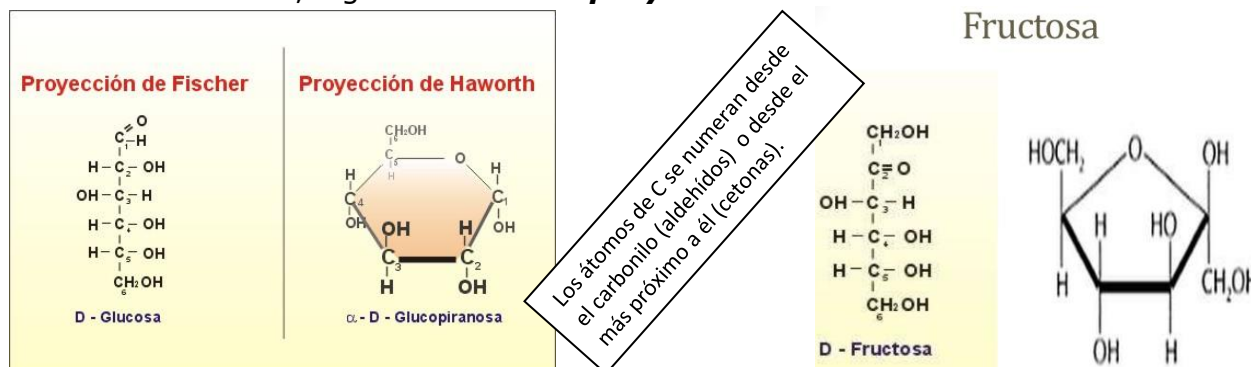
Además, hay una nomenclatura específica, con nombres propios.

Ej. glucosa, fructosa, galactosa, ribosa...

-REPRESENTACIÓN:

1. Fórmulas moleculares: Indican el número de átomos de cada clase en la molécula, como en **C₆H₁₂O₆**. Pero esta fórmula vale para glucosa, galactosa (aldohexosas), fructosa (cetohexosa)... Por ello se usan las fórmulas estructurales.

2. Fórmulas estructurales: Muestran cómo están unidos los átomos. En la **proyección de Fischer**, el grupo funcional principal -carbonilo- se representa en la parte superior, hidroxilos e hidrógenos a izquierda o derecha, según corresponda. En disolución acuosa, algunos se ciclan -**proyección de Haworth**-.



2.2. PROPIEDADES

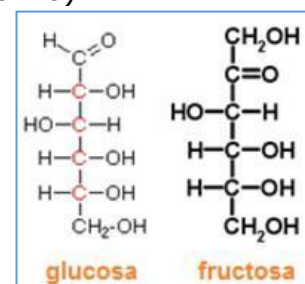
-Sólidos, incoloros, estructura cristalina y solubles en agua (por tener grupos OH polares). Reductores (pueden ceder electrones de sus grupos carbonilo).

-Mayoría sabor dulce.

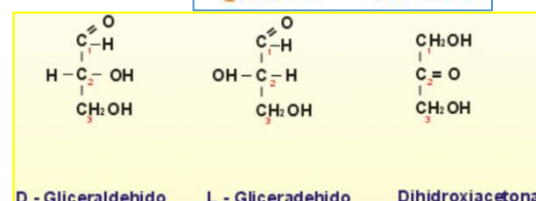
-Tienen isomería.

-ISOMERÍA

-Isómeros: compuestos diferentes con igual fórmula molecular (distinta estructural). Ej. glucosa, fructosa, galactosa → C₆H₁₂O₆.

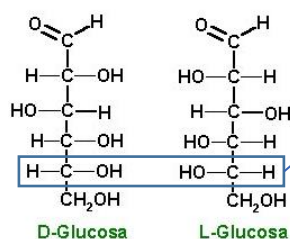


-Isómeros de función: se diferencian en su grupo funcional (aldehído x cetona). Glucosa x Fructosa. Dihidroxiacetona x Gliceraldehído.



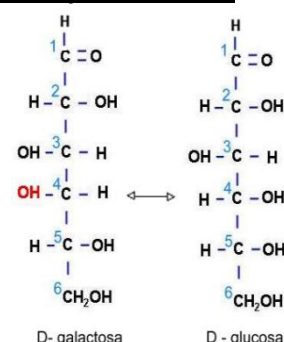
-**Estereoisómeros**: isómeros con la misma secuencia de átomos y grupos funcionales enlazados, que se diferencian en la orientación espacial de esos grupos funcionales. Ej. D-glucosa, L-glucosa y D-galactosa son estereoisómeros. Aparecen cuando hay algún *carbono asimétrico*.

-Carbono asimétrico: que va unido a 4 sustituyentes diferentes -sus 4 enlaces covalentes se unen con 4 "cosas" distintas- (ej. en la glucosa son asimétricos 4 de sus 6 C, todos menos el 1 y el 6). **Si hay n carbonos asimétricos, habrá 2ⁿ estereoisómeros posibles**. Hay carbonos asimétricos en todos los monosacáridos excepto la dihidroxiacetona.



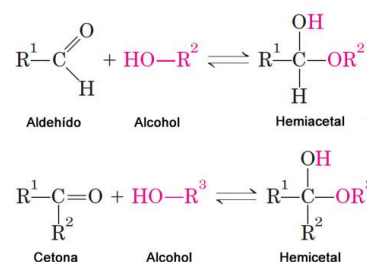
-**Enantiómeros**: Dos monosacáridos son enantiómeros si tienen distinta posición de todos los OH de los C asimétricos (uno es imagen especular del otro) → hay dos series de monosacáridos: serie D, **OH del último carbono asimétrico** a la derecha; serie L, a la izquierda. Ej. D y L glucosa.

-**Epímeros**: Diferente conformación de uno solo de los C asimétricos. Ej. D-galactosa y D-glucosa.



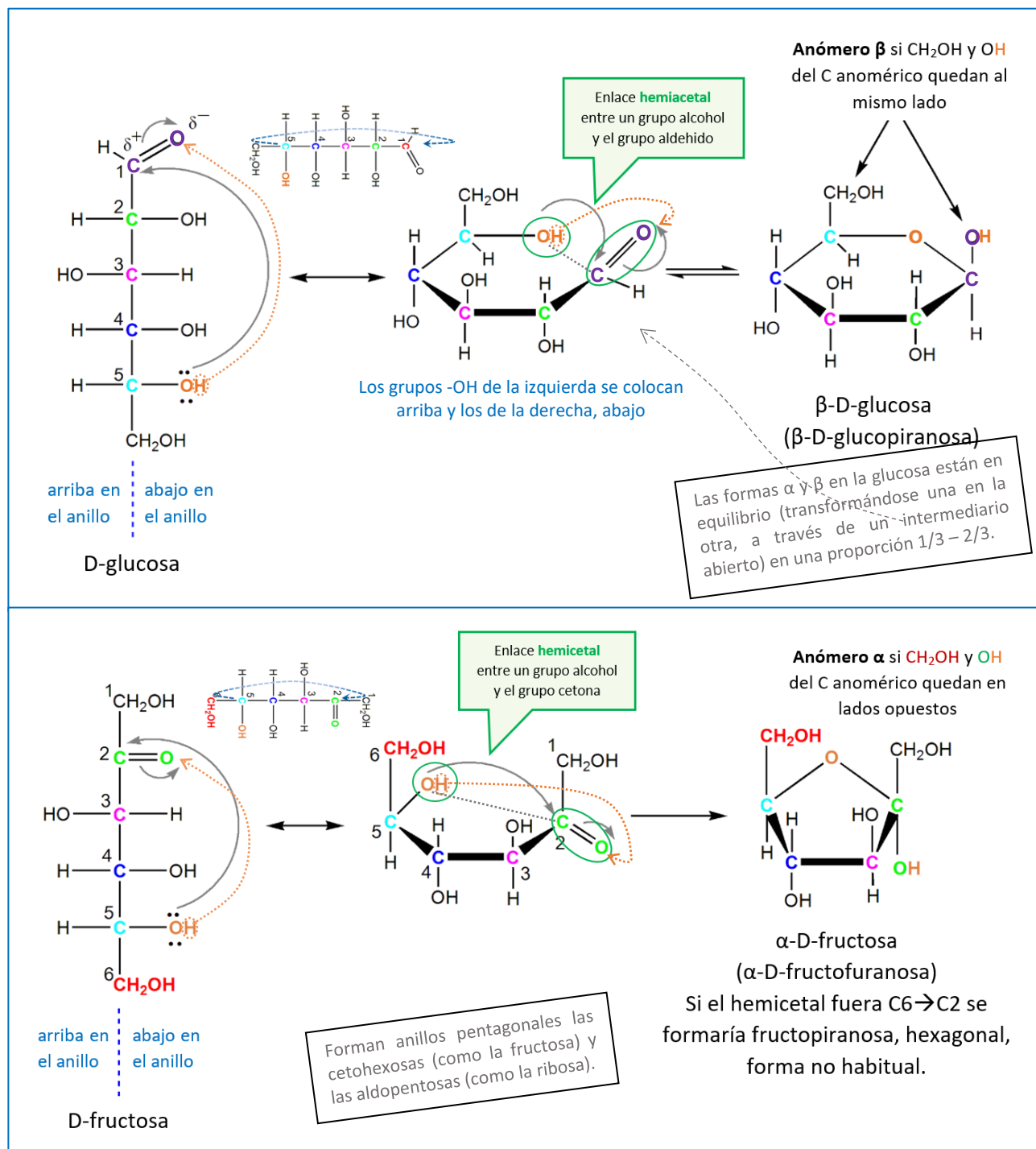
2.3. ESTRUCTURA

-En disolución acuosa, los de 5C o más se ciclan al establecerse un enlace *hemiacetal* o *hemiacetal* intramolecular, entre el carbonilo C=O y un -OH de otro C (generalmente, el C asimétrico más alejado) → aparece un C asimétrico nuevo (el del carbonilo, que antes no lo era): **C anomérico**. → dos nuevos estereoisómeros: **anómeros α y β**.



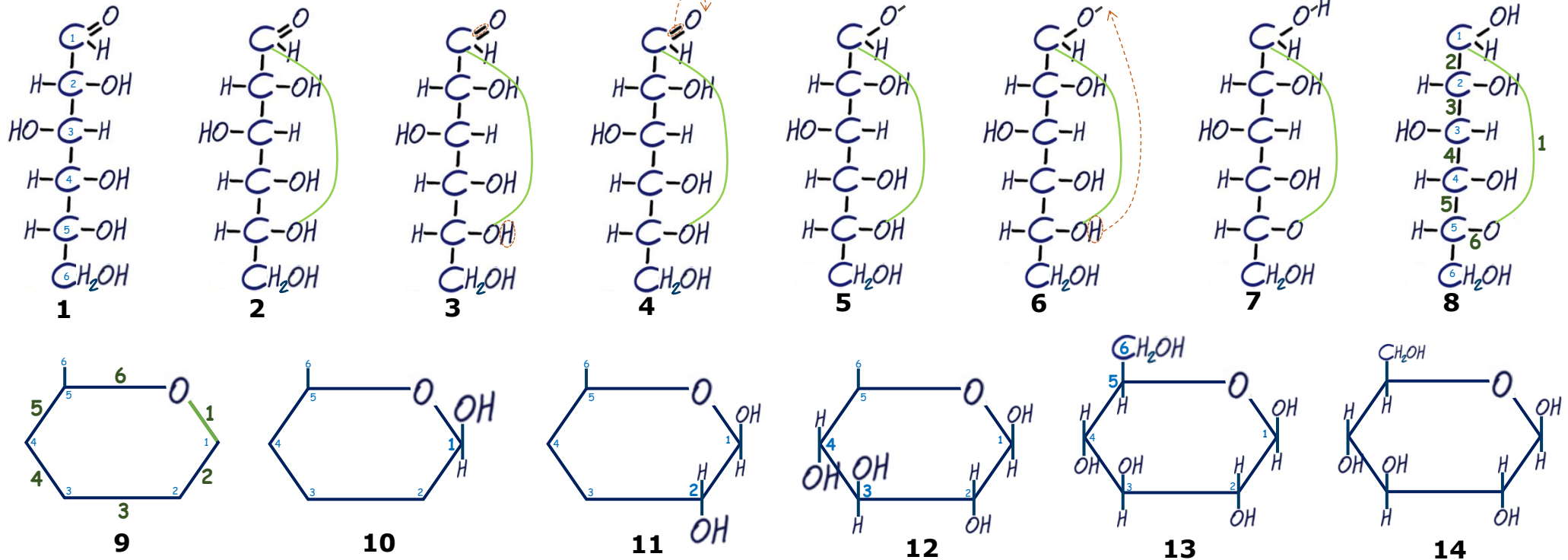
-**β**: -OH del C anomérico al mismo lado que el CH₂OH (hacia arriba). **α**: -OH al lado contrario que el CH₂OH (hacia abajo).

-Se pueden formar dos tipos de anillos: piranósico: hexagonal (vértices ocupados por 5 átomos de c + 1 átomo de o); furanósico: pentagonal (4 átomos de c + 1 de o).



Imágenes modificadas de khanacademy.org

EJEMPLO PRÁCTICO DE LA CICLACIÓN DE LA GLUCOSA



- 1: Partimos de la forma lineal de la D-glucosa, con sus carbonos numerados del 1 al 6.
- 2: **Se une el C carbonilo** (en este caso el 1) **con el O de un OH de otro C**, en este caso el del C5.
- 3: El C1 y el O del OH tienen ahora, ambos, un enlace de más. Sobran, por tanto, el enlace y el H señalados en la figura.
- 4: **Un enlace del C=O del carbonilo se separa del C.**
- 5: Ahora, ese C ya tiene 4 enlaces en vez de 5.
- 6: **El H del OH se separa de su O y pasa a unirse al nuevo enlace del O del carbonilo** (así, el O del C5 ya tiene 2 enlaces en vez de 3).
- 7: Ya tenemos la molécula cíclica definitiva. Solo queda representarla en su forma final: pentagonal o hexagonal.
- 8: Para saber si se forma un pentágono o un hexágono, **contamos los enlaces del anillo** formado. En este caso hay 6 enlaces (numerados en verde), por lo que se forma un hexágono.

- 9: **Representamos la forma hexagonal, con el oxígeno en el vértice superior derecho.** El nuevo enlace formado (en verde) une al oxígeno del C5 con el C anomérico (C1).
- 10: **Vamos poniendo, en la forma hexagonal, lo que hay en cada C** de la figura 8, **a partir del O**: El C1 está unido ahora a un nuevo OH y a un H (el OH lo pondremos arriba o abajo, según corresponda al anómero α o al β ; aquí representamos, como ejemplo, el β).
- 11: Lo mismo para el C2. Como su OH está, en la forma lineal, a la derecha, lo colocamos abajo en la forma cíclica.
- 12: Igual para el C3 y el C4.
- 13: El C5 está unido a un H, al O y al grupo CH_2OH del C6, que se coloca arriba.
- 14: Como habíamos colocado el OH del C anomérico (en este caso, el C1) arriba, tendremos el anómero β : **β -D-glucosa**. Si lo colocáramos abajo, tendríamos el anómero α .

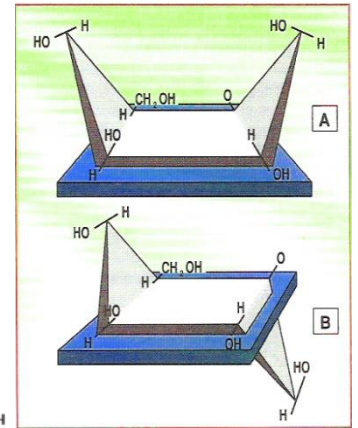
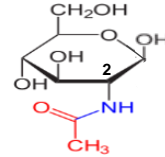
-El anillo de piranosa no es plano y puede adoptar dos conformaciones: *cis* (A) y *trans* (B).

2.4. DERIVADOS DE MONOSACÁRIDOS

-Se originan por reducción, oxidación o sustitución.

-**Reducción** → desoxiazúcares (pierden un O en algún C).
Desoxirribosa del ADN.

-**Sustitución** → aminoazúcares. N-acetil-glucosamina en la quitina y en la mureína de la pared bacteriana.



2.5. MONOSACÁRIDOS DE INTERÉS BIOLÓGICO

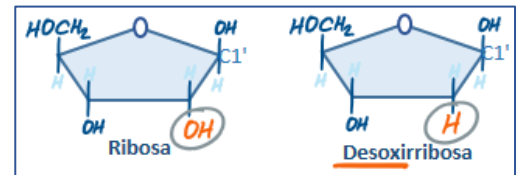
-TRIOSAS

-**Gliceraldehído** y **dihidroxiacetona** participan en el metabolismo de la glucosa y de las grasas.

-PENTOSAS

-**Ribosa** en ARN y ATP, **desoxirribosa** en ADN.

-**Ribulosa** actúa como sustrato para la fijación del CO₂ en la fotosíntesis.



-HEXOSAS

-**Glucosa** en frutas y sangre en forma libre; formando polisacáridos de reserva (en almidón y glucógeno) o estructurales (celulosa). **Principal combustible metabólico celular** y principal almacén de la energía solar captada en la fotosíntesis.

-**Fructosa** en estado libre en frutas, miel y líquido seminal. En la sacarosa.

-**Galactosa** en la lactosa.

3. LOS ÓSIDOS

-Polímeros con dos o más osas unidas por enlaces O-glucosídicos.

3.1. EL ENLACE O-GLUCOSÍDICO

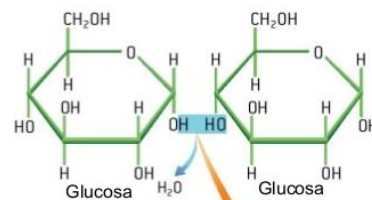
-Es el que se establece entre dos -OH de dos monosacáridos, con desprendimiento de 1H₂O. Los monosacáridos quedan unidos mediante un puente de oxígeno.

-α o β-glucosídico: según la posición (α o β) del -OH de la primera osa.

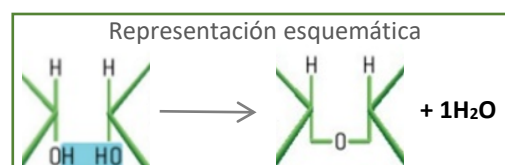
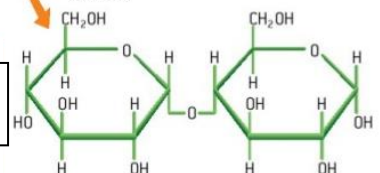
-Monocarbonílico: Canomérico - Cno anomérico.

-Dicarbonílico: Canomérico - Canomérico.

Se establece entre dos grupos hidroxilos (OH) de diferentes monosacáridos, en esta unión se pierde una molécula de agua.



Maltosa
Enlace α (1→4)



3.2. LOS HOLÓSIDOS: OLIGOSACÁRIDOS

- Cadenas cortas (de 2 a 10 osas) por enlaces O-glucosídicos.
- Hidrolizables, sabor dulce, cristalizables, solubles en agua.
- Disacáridos** los más abundantes. De tres o más suelen unirse a lípidos o proteínas.

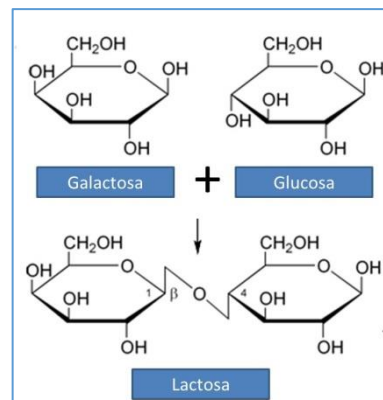
-**DISACÁRIDOS**

- Unión de dos osas por enlace O-glucosídico.

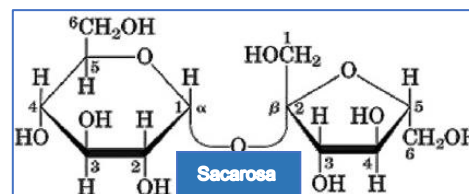
-**Lactosa** en la leche de mamíferos.

Galactosa → Glucosa $\beta(1 \rightarrow 4)$.

-**Sacarosa**, azúcar común. En la caña de azúcar, remolacha, néctar de las flores y miel. Enlace dicarbonílico → se pierde el carácter reductor.
Glu → Fru



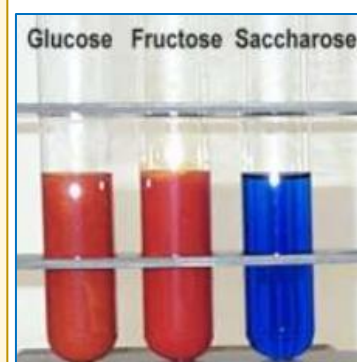
-**Maltosa**, es el azúcar de malta. Por hidrólisis del almidón y del glucógeno.
2Glu $\alpha(1 \rightarrow 4)$.



AZÚCARES REDUCTORES

Son aquellos azúcares (monosacáridos o disacáridos) que tienen algún grupo carbonilo intacto (no formando parte de un enlace) y, por tanto, pueden actuar como reductores (ceder electrones). Son reductores todos los monosacáridos y la mayoría de los disacáridos (los que tienen un carbonilo libre porque no forma parte del enlace O-glucosídico -monocarbonílico-). El poder reductor recae realmente sobre el -OH del carbono anomérico (-OH hemiacetalico, el adyacente al enlace del oxígeno) libre. En realidad, de los monosacáridos son reductores las aldosas, cuyo C carbonílico -COH se oxida a ácido carboxílico -COOH, mientras que las cetosas lo son porque se transforman fácilmente en aldosas.

Esta propiedad permite, por ejemplo, determinar la concentración de glucosa en sangre o en orina para detectar la diabetes (se utilizan los reactivos de Fehling o de Benedict, que forman precipitados rojizos visibles al ser reducidos



3.3. LOS HOLÓSIDOS: POLISACÁRIDOS

- Unión, por enlaces O-glucosídicos, de once a varios miles de monosacáridos o derivados.
- Mayoría insolubles en agua, no cristalizables y sin sabor dulce.
- Función estructural o de reserva.

-HOMOPOLISACÁRIDOS

-Formados por un único tipo de monosacáridos unidos por enlaces O-glucosídicos.

1. Con función de reserva: forma en que las células almacenan moléculas de glucosa como reserva energética. Almidón y glucógeno.

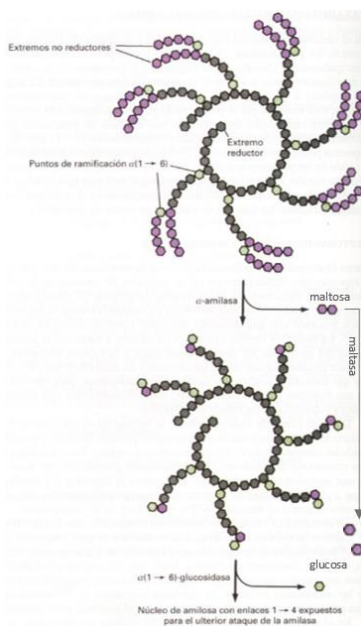
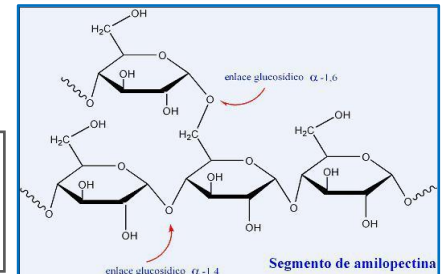
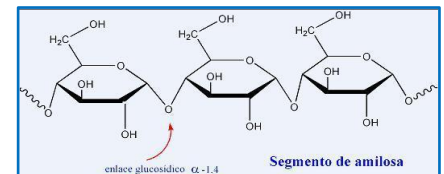
-**Almidón** en células vegetales, sintetizado en la fotosíntesis. Mezcla de dos polímeros de glucosa diferentes:

Amilosa: unidades de glucosa, **enlaces** O-glucosídicos α (1 \rightarrow 4). Disposición lineal helicoidal. 20 %.

Amilopectina: amilosa con ramificaciones por **enlaces** α (1 \rightarrow 6) cada 25-30 unidades de glucosa. 80 %.

Hidrólisis del almidón (cuando la célula necesita glucosa)

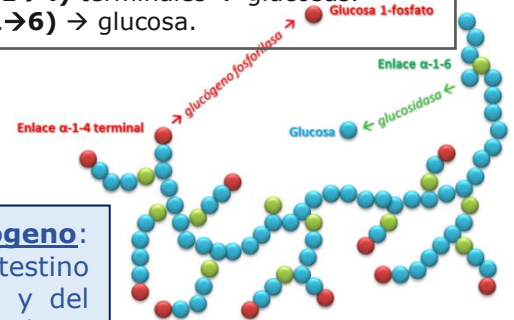
- Amilasa: actúa sobre los enlaces α (1 \rightarrow 4) \rightarrow maltosas.
- Maltasa: sobre maltosa \rightarrow glucosas.
- α (1 \rightarrow 6) glucosidasa: sobre α (1 \rightarrow 6) \rightarrow glucosa.



-**Glucógeno** en células animales (almacenado en hígado y tejido muscular en vertebrados). Cadenas ramificadas de glucosa: **enlaces** α (1 \rightarrow 4) con ramificaciones por **enlaces** α (1 \rightarrow 6) cada 8-12 unidades de glucosa (más ramificado que la amilopectina).

Hidrólisis del glucógeno (cuando la célula necesita glucosa)

- Glucógeno-fosforilasa: sobre α (1 \rightarrow 4) terminales \rightarrow glucosas.
- α (1 \rightarrow 6) glucosidasa: sobre α (1 \rightarrow 6) \rightarrow glucosa.



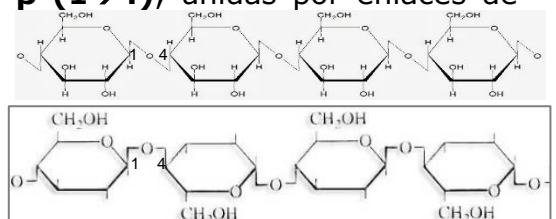
Digestión del almidón y del glucógeno:

Empieza en la boca y continua en el intestino delgado, con la amilasa de la saliva y del páncreas, liberando maltosas, que la maltasa hidroliza a glucosa. La α (1 \rightarrow 6) Glucosidasa actúa en los enlaces α (1 \rightarrow 6) de las ramificaciones de amilopectina y glucógeno.

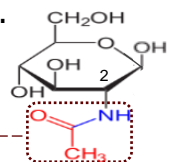
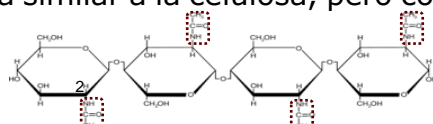
Las moléculas de glucosa se almacenan en forma de polisacáridos porque la glucosa libre podría alterar la presión osmótica, al influir en la concentración del medio celular.

2. Con función estructural:

-**Celulosa** en las paredes celulares de las células vegetales. Cadenas lineales no ramificadas de β -D-glucopiranososa por **enlaces** β (1 \rightarrow 4), unidas por enlaces de hidrógeno \rightarrow microfibrillas \rightarrow fibrillas \rightarrow fibras de celulosa. Bajo valor alimenticio para la mayoría de animales, que no la pueden utilizar como fuente de energía, ya que no tienen enzimas digestivos (celulasas) que ataquen el enlace β (1 \rightarrow 4), aunque en la dieta humana facilita el tránsito y expulsión de las heces al absorber agua. Animales herbívoros, como los rumiantes y las termitas, tienen en sus aparatos digestivos microorganismos (bacterias, hongos o protozoos) que producen celulasas que la degradan.



-**Quitina** en el exoesqueleto de los artrópodos y paredes celulares de los hongos. Estructura similar a la celulosa, pero con N-acetil-glucosamina.



-HETEROPOLISACÁRIDOS

-Formados por dos o más tipos de monosacáridos unidos por enlaces O-glucosídicos.

-**Hemicelulosas** en la pared celular vegetal, junto a la celulosa. Glucosa y galactosa entre sus componentes.

-**Pectinas** en la pared celular vegetal y en su lámina media.

AMPLIACIÓN EBAU

-**Agar-agar** en algas rojas. D y L-galactosa. Espesante alimentario y medio de cultivo de microorganismos.

3.4. LOS HETERÓSIDOS

-Parte **glucídica** más parte no glucídica (**aglucón**). También clasificados como lípidos y como proteínas.

-GLUCOLÍPIDOS

-El aglucón es un lípido. **Cerebrósidos** y **gangliósidos** en las membranas celulares del tejido nervioso. También clasificados como lípidos.

-GLUCOPROTEÍNAS

-La fracción no glucídica es una proteína.

-**Anticuerpos** o inmunoglobulinas.

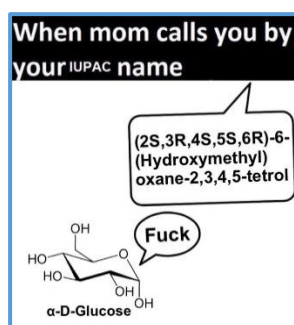
AMPLIACIÓN EBAU

-**Antígenos A y B** de los glóbulos rojos y las **glucoproteínas estructurales de la membrana** plasmática.

-**Peptidoglucano o mureína** en la pared bacteriana.

-**Mucoproteínas o mucinas** en vías respiratorias, digestivas y urogenitales, donde lubrican y protegen de infecciones bacterianas.

Khan Academy - Carbohidratos



GLÚCIDOS

Polialcoholes (C-OH) con un grupo carbonilo (C=O), aldehído o cetona (o uniones de estos).

-MONOSACÁRIDOS - OSAS: Monómeros, sólidos, incoloros, estructura cristalina, solubles en agua, sabor dulce, reductores.

· Los de 5C o más se ciclan en disolución acuosa → enlace hemiacetal o hemicetal entre el carbonilo C=O y un OH de otro C → 2 **anómeros**, α (OH anomérico abajo) y β (OH anomérico arriba).

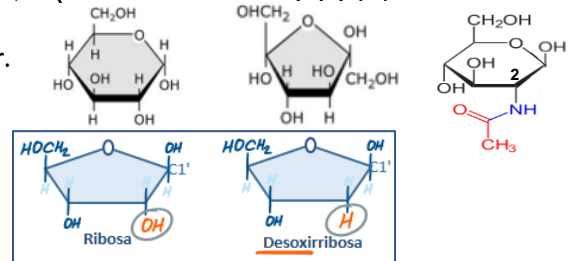
· **Glucosa:** Principal combustible metabólico celular.

· **Fructosa:** En frutas y sacarosa.

· **Desoxirribosa:** en ADN.

· **Ribosa:** En ARN y ATP.

· **N-acetil-glucosamina:** En quitina y mureína.



ISÓMEROS

Compuestos diferentes, con la misma fórmula molecular pero diferente fórmula estructural.

Glu - Gal - Fru

ESTEREOISÓMEROS

Isómeros con la misma secuencia de grupos funcionales enlazados pero diferente orientación de esos grupos.

Glu - Gal

Un monosacárido puede presentar 2ⁿ estereoisómeros n = n° de **C asimétricos** (C unido a 4 sustituyentes diferentes).

· **Enantiómeros:** Difieren en la posición de todos los OH de los C asimétricos. Ej. D y L-Glu

· **Epímeros:** Difieren en la conformación de uno solo de los C asimétricos. Ej. D-Glu y D-Galactosa



-ENLACE O-GLUCOSÍDICO: Entre dos -OH de dos monosacáridos, con desprendimiento de 1H₂O.



-DISACÁRIDOS: Unión de dos monosacáridos por enlace O-Glucosídico. Hidrolizables, sabor dulce, cristalizables, solubles en agua.

· **Lactosa:** Galactosa + Glucosa. En leche de mamíferos.

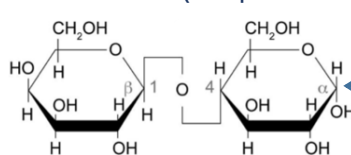
· **Sacarosa:** Glu + Fru. Azúcar, en remolacha y caña de azúcar.

· **Maltosa:** 2Glu. Por hidrólisis de almidón y glucógeno.

AZÚCAR REDUCTOR

Monosacárido o disacárido con algún grupo carbonilo intacto, sin formar enlace O-Glucosídico.

· Todos los monosacáridos y mayoría de disacáridos (los que tienen un carbonilo libre).



-POLISACÁRIDOS: Unión de once a miles de monosacáridos por enlaces O-Glucosídicos. Insolubles en agua, no cristalizables, sin sabor dulce.

·**Funciones:** Estructural o de reserva.

·**Almidón:** Almacén de glucosa como reserva energética, en células vegetales.

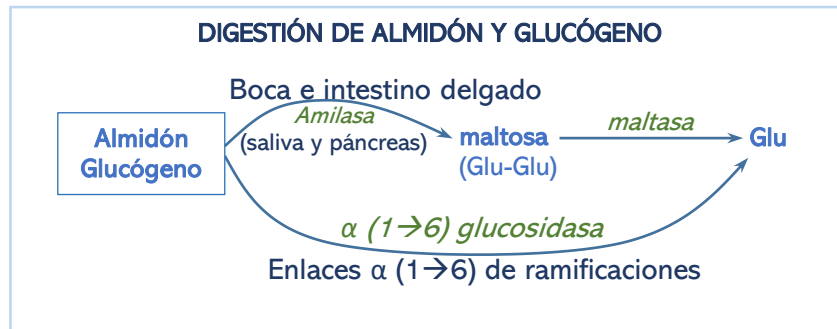
Amilosa: Unidades de Glu unidas por enlaces α (1 \rightarrow 4) – 20 %.

Amilopectina: Amilosa con ramificaciones por enlaces α (1 \rightarrow 6) cada 25-30 – 80 %.

·**Glucógeno:** Almacén de glucosa como reserva energética, en células animales.

Glu unidas por enlaces α (1 \rightarrow 4) con ramificaciones por enlaces α (1 \rightarrow 6) cada 8-12.

De reserva



·**Celulosa:** Pared celular de células vegetales.

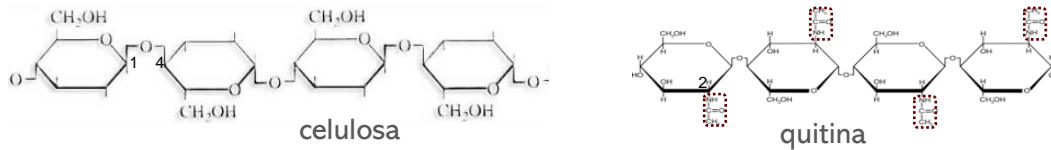
β -D-Glu unidas por enlaces β (1 \rightarrow 4), sin ramificaciones.

Cadenas unidas por puentes de H.

·**Quitina:** Pared celular de hongos y exoesqueleto de artrópodos.

Cadenas similares a la celulosa, pero con N-acetil-glucosamina.

Estructurales



-GLUCOPROTEÍNAS: Glúcidos con fracción no glucídica proteica (o proteínas con componente glucídico).

·Peptidoglucano o mureína: Pared bacteriana.

·Anticuerpos.

·Glucoproteínas de la membrana plasmática.