

## BLOQUE I.

### TEMA 3: GLÚCIDOS

- 3.1. Concepto y clasificación.
- 3.2. Monosacáridos: estructura y funciones.
- 3.3. Enlace glucosídico. Disacáridos y polisacáridos.

#### 3.1. CONCEPTO Y CLASIFICACIÓN.

Los **HIDRATOS DE CARBONO** o **CARBOHIDRATOS** son **compuestos químicos** que deben estos nombres a una forma errónea de expresar su fórmula general, que responde a  $C_nH_{2n}O_n$ . Si se realiza una simplificación (como las que se llevan a cabo en química inorgánica) se llega a  $C_n(H_2O)_n$ . Pero esta expresión no tiene nada que ver con la realidad y por lo tanto el apelativo es incorrecto.

No obstante, en este y en otros muchos casos, el nombre se mantiene por razones históricas, siendo preferible el **término de GLÚCIDOS** (de glicos=dulce). El **apelativo de AZÚCARES** (dulce), también se emplea, pero referido sobre todo a glúcidos sencillos, que son de entre todos los glúcidos los que presentan sabor dulce.

Químicamente son POLIALCOHOLES con un grupo ALDEHIDO o CETONA, o dicho de otra forma, son aldehídos o cetonas polihidroxilados.

Los glúcidos más simples se denominan **monosacáridos**.

Estos, constituyen las unidades básicas de glúcidos más complejos, los **disacáridos**, los **trisacáridos**... **polisacáridos**.

Los glúcidos compuestos pueden hidrolizarse, es decir, ser separados en sus monosacáridos constituyentes con intervención de moléculas de agua (agua reaccionante).

Por eso puede definirse a **los monosacáridos como glúcidos no hidrolizables**.

-A los monosacáridos también se les llama OSAS (glucosa, ribosa, hexosa, pentosa...)

-Los glúcidos compuestos pueden ser más o menos complejos, se denominan en general **ÓSIDOS**, habiendo diferentes tipos:

**1- Holósidos.** Son glúcidos compuestos por dos o más monosacáridos, sin intervención de cualquier otro tipo de molécula. Diferenciamos dos grupos:

**1.1. Oligosacáridos.** Constan de dos a diez monosacáridos. (2 a 10)

**1.2. Polisacáridos.** Están formados por más de diez y, en general, contiene cientos de ellos cada molécula. Dentro de estos a su vez hay dos tipos:

**a) Homopolisacáridos:** formados por repetición del mismo monosacárido, como por ejemplo el almidón.

**b) Heteropolisacáridos:** formados por más de un tipo de monosacárido, como por ejemplo los componentes de la pared bacteriana.

**2- Heterósidos.** Están formados por monosacáridos y por otros compuestos no glucídicos. Por ejemplo, los nucleótidos que forman parte de los ácidos nucleicos.

Las funciones generales de los glúcidos son dos: **energética**, siendo empleados como combustibles celulares, y **estructural** formando parte de esqueletos vegetales o de los ácidos nucleicos.

### 3.2. MONOSACÁRIDOS: ESTRUCTURA Y FUNCIONES.

Los monosacáridos son compuestos sólidos, de color blanco, solubles en agua, en muchos casos son de sabor dulce y cristalizables.

Químicamente son polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas.

En el primer caso cuentan con un grupo carbonilo ( $=O$ ) en un extremo, aldehído, por tanto, y se denominan **aldosas**. En el segundo, lo presentan en el segundo carbono de la cadena, cetona, y se denominan **cetosas**.

Según el número de carbonos presente en la molécula se denominan **triosas** (3), **tetrosas** (4), **pentosas** (5), **hexosas** (6), o **heptosas** (7), no apareciendo con menor o mayor nº de carbonos que los mencionados.

(Según el grupo que posean, aldehído o cetona, serán por ejemplo aldohexosas o cetoheptosas, etc.). **Los más abundantes son pentosas y hexosas.**

Los monosacáridos más importantes y a la vez más abundantes en la materia viva son: **glucosa, fructosa, galactosa** (hexosas), **ribosa y desoxirribosa** (pentosas).

La **glucosa, la fructosa y la galactosa tienen funciones energéticas** y, en ocasiones, estructurales en combinación con lípidos o proteínas.

**La ribosa y la desoxirribosa tienen función estructural al formar parte de los ácidos nucleicos.**

Todos los monosacáridos pueden ser sintetizados por el organismo a partir de otras moléculas, por lo que **no son nutrientes esenciales.**

Lo cual no quiere decir que no sean fundamentales en nuestra dieta.

### **Estructura de los monosacáridos.**

Los monosacáridos más frecuentes en la naturaleza son la **glucosa** (una aldohexosa) y la **fructosa** (una cetohexosa). La **representación clásica con estructura lineal** de la cadena se denomina representación o **fórmula de Fischer**.

Los monosacáridos en disolución acuosa sufren una reacción entre átomos de la misma molécula, que la obliga a ciclarse (la interacción de los dipolos del agua fuerza a la molécula a “protegerse” de ella).

La **glucosa** forma un anillo por reacción entre su grupo aldehído y el carbono nº 5 (el que confiere la forma D o L). Esta molécula de glucosa recuerda a un compuesto ciclado llamado PIRANO. Por esta razón a esta forma se la conoce con el nombre de **glucopiranos**.

La **fructosa**, una cetosa, forma un anillo por reacción entre el grupo cetona y el carbono nº 5, denominándose **fructofuranosa** por semejanza al anillo de una molécula orgánica llamada FURANO.

Dada la rigidez de los enlaces y teniendo en cuenta que las moléculas son tridimensionales, se recurre a la **representación de Haworth** para hacernos una mejor idea de la configuración de los átomos en el espacio, en la que el anillo se dibuja con una cierta perspectiva (una parte en trazo grueso) y, **por convenio, los grupos que quedaban a la derecha en la fórmula de Fischer, ahora se representan por debajo del anillo y los de la izquierda por encima.**

En la ciclación, el doble enlace entre el carbono y el oxígeno del grupo aldehído o cetona se rompe, enlazándose ahora ese oxígeno al carbono nº 5, que se desprenderá de su grupo –OH. Este grupo se unirá a su vez a la valencia que ha quedado libre en el carbono del grupo aldehído o cetona. (Con esquemas es muy fácil de entender). Aquí surge una complicación, ya que según cuál sea el enlace roto entre oxígeno y carbono nos pueden aparecer dos nuevos isómeros.

Estos hechos demuestran que diferencias insignificantes en apariencia tienen una gran importancia para los seres vivos: podemos digerir el almidón (formado por alfa glucosas) sin embargo somos incapaces de descomponer la celulosa (formada por beta glucosas).

[Aunque existen miles de moléculas orgánicas diferentes, con sus formas D y L, alfa y beta... los seres vivos parece que “prefieren” sólo unas pocas de entre todas].

## **DERIVADOS DE LOS MONOSACÁRIDOS.**

Por sustitución de algunos átomos por otros diferentes o por ciertos grupos funcionales o bien por reacciones entre los mismos, pueden encontrarse algunos monosacáridos especiales.

Algunos ejemplos importantes son:

a) **Desoxirribosa.** Se forma por pérdida de un oxígeno de un grupo hidroxilo (del carbono 2) en la ribosa (pentosa). Tanto este como aquel monosacárido tienen función estructural al formar parte de los ácidos nucleicos.

b) **Ácido glucurónico.** Deriva de la glucosa, conteniendo un grupo ácido carboxílico en el carbono nº 6. Forma parte de las paredes bacterianas.

c) **N-glucosamina.** Deriva de la glucosa, presentando un grupo amino en el lugar de un hidroxilo en el carbono nº 2. Forma parte de la sustancia intercelular.

d) **N-acetil glucosamina.** Es como el anterior, pero lleva, además, unido al grupo amino un radical acetilo (ácido acético unido por el carbono carboxílico, ver esquema). El polisacárido resultante de la unión de estos monosacáridos constituye la **quitina**, materia básica del exoesqueleto de los artrópodos. **¡No confundir la quitina con la queratina!**

## **OLIGOSACÁRIDOS.**

Los más frecuentes de entre estos glúcidos formados por **2 a 10** monosacáridos, son los **disacáridos**. Los de mayor número de unidades suelen proceder de la descomposición (hidrólisis) parcial de polisacáridos.

La unión entre monosacáridos se realiza mediante el enlace llamado **O-glucosídico** (= O-glicosídico).

Este enlace se realiza entre el carbono carbonílico de un monosacárido (el carbono nº 1 en una aldosa y el carbono 2 de una cetosa. También lo llamamos carbono **anomérico**) y uno de los carbonos con grupo  $-OH$  de otro monosacárido.

La reacción de unión provoca el **desprendimiento de una molécula de agua** y por ello para deshacerlo se necesita una molécula de agua para "HIDROLIZARLO".

Este enlace se denominará  **$\alpha$  o  $\beta$  glucosídico** según se trate de un monosacárido de la forma  $\alpha$  o  $\beta$ , es decir, según el  $-OH$  del carbono anomérico esté situado.

Pueden, además, darse dos posibilidades de unión:

## **Disacáridos más frecuentes:**

### **SACAROSA.**

Es el azúcar de consumo habitual; es muy dulce e industrialmente se extrae de la caña de azúcar y de la remolacha azucarera. Lo poseen muchos frutos y órganos vegetales.

Está formado por la unión de  $\alpha$ -D-glucopiranososa y  $\beta$ -D-fructofuranosa. Se trata de un enlace dicarbonílico (entre el carbono 1 de la glucosa y el 2 de la fructosa).

Este disacárido se expresa correctamente de la siguiente manera:

$\alpha$ -D-glucopiranosil (1 $\rightarrow$ 2)  $\beta$ -D-fructofuranósido Esquema.

### **MALTOSA.**

Es un disacárido que se obtiene por hidrólisis del almidón (que es un polisacárido de reserva energética). De forma natural, los cereales al germinar realizan esa reacción, obteniéndose la malta.

Está formada por la unión de dos moléculas de  $\alpha$ -D-glucopiranososa según el enlace  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4). El compuesto recibe el nombre sistemático de:

$\alpha$ -D-glucopiranosil (1 $\rightarrow$ 4)  $\alpha$ -D-glucopiranosido Esquema.

### **ISOMALTOSA.**

Está formada por la unión de dos moléculas de  $\alpha$ -D-glucopiranososa, pero el enlace es  $\alpha$ (1 $\rightarrow$ 6).

Procede de la hidrólisis de la Amilopectina, que es un componente del almidón y de la hidrólisis del glucógeno.

$\alpha$ -D-glucopiranosil (1 $\rightarrow$ 6)  $\alpha$ -D-glucopiranosido Esquema.

**CELOBIOSA.** Se obtiene por hidrólisis de la celulosa. Es la unión de dos moléculas de  $\beta$ -D-glucopiranososa mediante un enlace  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4).

$\beta$ -D-glucopiranosil (1 $\rightarrow$ 4)  $\beta$ -D-glucopiranosido Esquema.

### **LACTOSA.**

Es el azúcar de la leche, resulta de la unión de  $\beta$ -D-galactopiranososa con  $\alpha$ -D-glucopiranososa, según el enlace  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4).

$\beta$ -D-galactopiranosil (1 $\rightarrow$ 4)  $\alpha$ -D-glucopiranosido Esquema.

## **Polisacáridos.**

Son glúcidos formados por la unión, mediante enlaces O-glucosídicos, de más de diez monosacáridos, aunque casi siempre hay que contar con centenares y aun miles de ellos.

Sus características generales son su elevado peso molecular, su alta insolubilidad en agua, el hecho de no ser cristalizables y no tener sabor dulce.

En cuanto a sus funciones biológicas, los tenemos energéticos a largo plazo (previa hidrólisis a monosacáridos) y estructurales.

Se pueden establecer dos tipos: homopolisacáridos, si están formados por repetición del mismo monosacárido y heteropolisacáridos si contienen monómeros de más de un tipo.

### **Homopolisacáridos:**

Hay tres muy frecuentes en la naturaleza, almidón y glucógeno con función de reserva energética y celulosa con función estructural. Los tres están constituidos por unidades de glucosa.

### **ALMIDÓN.**

Constituye la reserva energética de los vegetales, siendo almacenado en distintos órganos como raíces (zanahoria), tallos subterráneos (patata) y semillas (cereales). Es un componente fundamental de la dieta humana.

Cada molécula de almidón está constituida por cientos de moléculas de  $\alpha$ -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) y  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6).

El almidón se encuentra en dos formas que coexisten (dos tipos de moléculas) y que son la  **$\alpha$ -amilosa** y la **amilopectina**.

La  **$\alpha$ -amilosa** está formada por largas cadenas no ramificadas de  $\alpha$ -D-glucopiranosas unidas por enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) todas ellas.

Su peso molecular varía en función del nº de glucosas, pudiendo oscilar entre varios miles y medio millón. Es una molécula insoluble pero capaz de originar pequeñas micelas hidratadas (una especie de disolución coloidal).

La cadena no es recta, sino que está retorcida formando una hélice con seis moléculas de glucosa por vuelta.

La **amilopectina** es una molécula muy ramificada, en la que cada una de sus cadenas contiene unas 25 a 30 glucosas. Éstas, se hallan unidas mediante enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4), pero a su vez, las diferentes cadenas se unen unas a otras empleando un enlace  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6).

La amilopectina puede alcanzar un peso molecular de hasta 100 millones y es insoluble en agua. Esquemas.

El almidón es sintetizado por las plantas y supone un almacenamiento de energía que deberá ser hidrolizado para poder ser utilizado (son las glucosas las que se metabolizan para la obtención de energía).

La razón biológica de fabricar este polisacárido para luego tener que hidrolizarlo si queremos utilizarlo en vez de mantener una reserva de moléculas de glucosa es la de no alterar la presión osmótica celular. Recuerda que el fenómeno osmótico es una propiedad (coligativa) que no depende de la naturaleza de los solutos sino del número total de partículas (átomos, iones o moléculas) y así, una sola molécula de almidón hidrolizada en sus glucosas crearía una alta presión osmótica que causaría serios problemas a la célula.

[El almidón es hidrolizado en los seres vivos por dos enzimas: la  $\alpha$ -amilasa, que rompe las moléculas de  $\alpha$ -amilosa en maltosa. Esta enzima está presente en la malta (granos de cereales en germinación), en la saliva y en el intestino delgado de los humanos. También hidroliza parcialmente la amilopectina, pero no puede separar los monosacáridos de las ramificaciones por poseer otro tipo de enlace. Estas moléculas parcialmente hidrolizadas se denominan **dextrinas**. Las dextrinas son hidrolizadas por la enzima  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) glucosidasa, que rompe el enlace  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) de las ramificaciones. Esta enzima se fabrica en el intestino delgado a partir de unos dos años de vida. Por eso, para facilitar la digestión, los cereales que toman los recién nacidos están “dextrinados”] [Buscar características de la patata transgénica patentada por la compañía BASF].

### GLUCÓGENO.

Es el polisacárido de reserva energética de los animales y los hongos. En los animales se localiza en el hígado y en los músculos.

Está formado por cadenas ramificadas de glucosas que recuerdan a las de la amilopectina, conteniendo hasta 30.000 monosacáridos y alcanzando un peso molecular 500.000.

Los enlaces son  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) para las cadenas y  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) para las ramificaciones. Las ramificaciones tienen lugar cada 8 a 12 glucosas (en la amilopectina era cada 25 aproximadamente). La función es la misma que la del almidón en los vegetales y su hidrólisis es llevada a cabo por las enzimas ya vistas. Esquema.

### CELULOSA.

Tiene un origen vegetal; forma la pared celular de las células vegetales, siendo por lo tanto un componente mayoritario de estos organismos. Su función es exclusivamente estructural y está compuesta, como en los casos anteriores, por unidades de glucosa. Cada molécula contiene entre 300 y 15.000 monosacáridos y no presenta ramificaciones.

Las distintas moléculas de celulosa tienden a unirse entre sí por puentes de hidrógeno formando **microfibrillas**, que a su vez se unen para formar **microfibras** y estas últimas se agrupan dando **fibras** de celulosa. Su papel estructural viene dado por la rigidez e insolubilidad de las fibras. Esquema.

Las moléculas de glucosa son del tipo  $\beta$ -D-glucopiranososa y el enlace que se establece es del tipo  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Una hidrólisis parcial de la celulosa (por ejemplo, tratando con ácidos fuertes) origina el disacárido celobiosa y una hidrólisis total, como es lógico, rendirá glucosas. Esquema. La mayor parte de los animales no sintetizamos la  $\beta$ -amilasa o celulasa, por lo que no tenemos la capacidad de hidrolizar (digerir) la celulosa.

En el caso de los humanos, la celulosa atraviesa todo el tubo digestivo sin ser descompuesta y aprovechada como nutriente. Es lo que conocemos como fibra vegetal y sí que representa una sustancia útil al favorecer el peristaltismo intestinal y prevenir el cáncer de colon.

Sólo algunos organismos dentro de los grupos de bacterias, hongos y protozoos sintetizan la celulosa. Todos aquellos “animales superiores” que se alimentan de hierba (herbívoros) o madera (xilófagos) tienen alojados en sus tubos digestivos algunos de los organismos antes mencionados en régimen de simbiosis (desde caballos y vacas a cucarachas y termitas).

### **Otros Homopolisacáridos:**

#### **QUITINA:**

forma el exoesqueleto de los artrópodos y las paredes celulares de los hongos. Está constituida por cadenas de N-acetil glucosamina, un monosacárido ya estudiado, unidas por enlaces  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4).

No se debe confundir la quitina -un glúcido- con la queratina, -una proteína- que forma las uñas y el pelo de los mamíferos.

### **Heteropolisacáridos:**

Como ya se ha dicho, son aquellos polisacáridos formados por más de un tipo de monosacárido. A modo de ejemplo se comentan dos de estas sustancias.

**HEMICELULOSA:** es un componente importante de la madera, está formada por la unión de unidades de diferentes monosacáridos como la xilosa, la glucosa y la galactosa.

**PECTINAS:** formadas por unión de moléculas de ácido galacturónico, un derivado de la galactosa. Estas cadenas de moléculas presentan intercaladas otras de ramnosa. Por ello se consideran heteropolisacáridos. Son componentes de las paredes celulares de células vegetales. Se usan mucho como espesante (“relleno barato”) de mermeladas.

**AGAR-AGAR,** procedente de algas rojas y muy empleado como medio de cultivo bacteriano.

**GOMAS** vegetales (goma arábiga, por ejemplo).

**MUCÍLAGOS** (recuerda la textura de un caqui maduro).

**MUCOPOLISACÁRIDOS (hoy denominados GLUCOSAMINAGLUCANOS):** están formados por repetición de los monosacáridos ácido glucurónico y N-acetil glucosamina (pero contienen más componentes). **Forman parte de la sustancia intercelular de tejidos conectivos animales.** Algunos de entre ellos son:

El **ÁCIDO HIALURÓNICO**, que se encuentra en el líquido sinovial, en el humor vítreo del ojo y en otros órganos, la **HEPARINA**, que es una sustancia anticoagulante, la **CONDROITINA**, que se localiza en la córnea y en cartílago y hueso.

#### **Heterósidos:**

Están formados por monosacáridos unidos a otras moléculas no glucídicas. Algunos ejemplos con sus funciones respectivas son:

**GLUCOLÍPIDOS:** asociación con lípidos; **forman parte de las membranas citoplasmáticas.**

**GLUCOPROTEÍNAS:** resultan de la unión de un monosacárido con proteínas. **Hay varios tipos:**

**PEPTIDOGLUCANOS:** son un componente esencial de las paredes bacterianas.

**MUCOPROTEÍNAS:** funcionan como lubricante y también retienen partículas. Vulgarmente llamado moco o mucosidad (aparecen desde en el moco de los caracoles a la mucosidad nasal, del tubo digestivo, vaginal, del aparato respiratorio, etc.).

Otras glucoproteínas son las **protrombinas** (intervienen en la coagulación sanguínea) y las **inmunoglobulinas** sanguíneas (son los anticuerpos)

Algunos de los principios activos de medicamentos son heterósidos de origen vegetal. Por ejemplo, **cardiotónicos** como la digitalina, taninos astringentes (antidiarréicos)...