

LOS GLÚCIDOS

1. LOS GLÚCIDOS

1. Concepto de glúcido

Biomoléculas formadas básicamente por **carbono**, **hidrógeno** y **oxígeno** en proporción $C_nH_{2n}O_n$. Se les suele llamar hidratos de carbono, nombre poco apropiado porque los carbonos están unidos a radicales - OH y - H.

En todos los glúcidos siempre hay un **grupo carbonilo**, que puede ser el aldehído (- CHO), que da lugar a polihidroxialdehídos ; o el cetónico (- CO -) que da lugar a polihidroxicetonas.

Algunos pueden contener nitrógeno, azufre y fósforo.

2. Clasificación de los glúcidos

- **Monosacáridos** : 3-8 átomos de carbono.
- **Oligosacáridos** : 2-10 monosacáridos. Los más importantes son los disacáridos.
- **Polisacáridos** : > 10 monosacáridos.

2. LOS MONOSACÁRIDOS

Son glúcidos constituidos por una sola cadena polihidroxialdehídica o polihidroxicetónica. No pueden descomponerse mediante hidrólisis. Se nombran añadiendo **-osa** al número de carbonos (triosa, tetrosa...)

- **Propiedades físicas** : sólidos cristalinos, blancos, hidrosolubles y dulces.
- **Propiedades químicas** : capaces de oxidarse y de reducir el reactivo de Fehling (lo cambian de color azul a rojo). También son capaces de asociarse a grupos amino.

1. Triosas

Tres átomos de carbono. La aldotriosa se llama gliceraldehído y la cetotriosa dihidroxiacetona.

Los **gliceraldehídos** tienen **actividad óptica** gracias a su carbono asimétrico (al incidir sobre ellas un rayo de luz polarizada este se desvía de su plano). Si desvían el plano hacia la derecha se llaman **dextrógiras** y si lo hacen hacia la izquierda **levógiras**. No hay relación entre tener estructura D y ser dextrógira. La forma (+) y la (-) se denominan **isómeros ópticos** y desvían el plano de polarización con el mismo ángulo pero en sentido contrario.

La dihidroxiacetona no presenta ningún carbono asimétrico por lo que no tiene actividad óptica.

Las estructuras enantiomorfas difieren entre sí en la posición de todos sus radicales -OH de los carbonos asimétricos y tienen las mismas propiedades, excepto la actividad óptica.

2. Tetrasas

Cuatro átomos de carbono. Tienen dos carbonos asimétricos.

Epímeros : dos glúcidos que sólo se diferencian en la posición del grupo hidroxilo en un carbono asimétrico distinto al tomado como referencia para la serie D o L, y que no sean imágenes especulares.

3. Pentosas

Cinco átomos de carbono.

En las aldopentosas hay tres carbonos asimétricos por lo que aparecen ocho posibles estructuras moleculares. Entre las cuatro formadas en la naturaleza se encuentran la **D-ribosa**, en el ARN, y la **D-2-desoxirribosa**, en el ADN.

Entre las cetopentosas está la **D-ribulosa**, que desempeña un importante papel en el fotosíntesis.

4. Hexosas

Seis átomos de carbono. Las aldohexosas tienen cuatro carbonos asimétricos, como la **glucosa**, la **galactosa** y la **fructosa**.

En disolución, la estructura lineal generalmente se cierra formando un hexágono, parecido al de una molécula llamada **pirano**, o un pentágono, parecido al de una molécula llamada **furano**.

- **Glucosa**

Es el glúcido más abundante. Polimerizada da lugar a polisacáridos con función de reserva energética (almidón y glucógeno), o con función estructural (celulosa). En la naturaleza se encuentra la D-(+)-glucosa, llamada también **dextrosa**.

Al disolverse en agua se hidrata (el grupo carbonilo capta una molécula de agua). El grupo carbonilo queda próximo al quinto carbono, y entre ellos reaccionan sus radicales liberándose una molécula de agua y quedando ambos unidos por una molécula de oxígeno. Así adquiere forma de hexágono, por lo que se le llama **glucopiranos**. Se ha formado un **hemiacetal** (unión de un aldehído con un alcohol) **intramolecular**. El grupo -OH que ahora tiene el carbono 1 se denomina hidroxilo hemiacetalico. Este carbono es ahora asimétrico y se denomina **carbono anomérico**. Según la posición de su grupo -OH a un lado del plano u otro, se distinguen dos nuevas estructuras denominadas **anómeros**.

El anómero es α cuando el -OH del C1 está en posición **trans**, es decir, al otro lado del plano donde está situado el CH₂OH portado por el C5. El anómero es β cuando estos dos radicales están en posición **cis**, es decir, en el mismo lado del plano.

La ciclación puede adoptar también la estructura pentagonal del furano, como en la ribosa y en la desoxirribosa, llamadas ribofuranosa y desoxirribofuranosa. Triosas y tetrasas siempre tienen estructuras abiertas. El resto de monosacáridos, cuando se disuelven, presentan un equilibrio entre la forma cíclica y la forma abierta (Ej. : glucosa \rightarrow 5% estructura lineal).

- **Galactosa**

Se encuentra en la orina de los animales en forma de β -D-galactosa. Junto con la D-glucosa forma el disacárido lactosa, propio de la leche.

- **Fructosa**

Cetohexosa. Se halla en forma de β -D-fructofuranosa. Se asocia con la glucosa formando la sacarosa. En el hígado se transforma en glucosa. El anómero es α cuando el -OH del C2 está en posición trans respecto al CH₂OH del C5.

3. LOS ENLACES N-GLUCOSÍDICO Y O-GLUCOSÍDICO

El enlace **N-glucosídico** se establece entre un -OH y un compuesto aminado y el **O-glucosídico** entre dos -OH de dos monosacáridos, y es α -glucosídico si el primer monosacárido es α , y β -glucosídico si el primer monosacárido es β .

4. SUSTANCIAS DERIVADAS DE LOS MONOSACÁRIDOS

Las más importantes son los **aminoglúcidos**, que provienen de la sustitución de un grupo alcohólico por uno amino (ej. : glucosamina). Otras son los **polialcoholes** (ej. : sorbitol).

5. LOS DISACÁRIDOS

Unión de dos monosacáridos :

- Mediante **enlace monocarbonílico**, entre el carbono anomérico del primer monosacárido y un carbono cualquiera no anomérico del segundo. Al quedar un carbono anomérico con el hemiacetal libre, sigue teniendo la capacidad de reducir al reactivo de Fehling. La terminación del nombre del primer monosacárido es **-osil** y la del segundo **-osa**.

- Mediante **enlace dicarbonílico**, si se establece entre los dos carbonos anoméricos de los dos monosacáridos, con lo que pierde la capacidad de reducir al licor de Fehling. Las terminaciones son **-osil** y **-ósido**.

Principales disacáridos :

- **Maltosa** : Dos moléculas de D-glucopiranosas unidas mediante enlace $\alpha(1\rightarrow4)$.
- **Sacarosa** : Una molécula de α -D-glucopiranososa y otra de β -D-fructofuranosa unidas con un enlace $\alpha(1\rightarrow2)$. El enlace se realiza entre el -OH del carbono anomérico del primer monosacárido y el -OH del carbono anomérico del segundo. No tiene poder reductor sobre el licor de Fehling. Es dextrógira, pero si se hidroliza queda levógira. Es lo que pasa en la miel debido a las enzimas sacarasas de la saliva de las abejas. A esta hidrólisis se le llama inversión.
- **Isomaltosa** : Dos moléculas de D-glucopiranosas unidas mediante enlace $\alpha(1\rightarrow6)$. No se encuentra libre en la naturaleza. Se obtiene por hidrólisis de la amilopectina y del glucógeno.
- **Celobiosa** : β -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -glucopiranososa.
- **Lactosa** : β -D-galactopiranosil-(1 \rightarrow 4)- α -glucopiranososa.

6. LOS POLISACÁRIDOS

Unión de muchos monosacáridos mediante enlace O-glucosídico.

Tienen pesos moleculares muy elevados. No tienen sabor dulce. No son capaces de reducir el reactivo de Fehling. Los que realizan función estructural presentan enlace β (más fuerte) y para la función de reserva energética se usa el α .

Homopolisacáridos		Heteropolisacáridos
Mediante enlace α	Mediante enlace β	Presentan enlace α
Almidón	Celulosa	Pectina
Glucógeno	Quitina	Agar-agar
		Goma arábica

Homopolisacáridos : un solo tipo de monosacárido. Heteropolisacáridos : más de un tipo de monosacárido.

1. Almidón

Polisacárido de reserva propio de los vegetales. Se acumula en los plastos de la célula vegetal. Constituye una gran reserva ocupando poco volumen. Se encuentra en las semillas y en los tubérculos. A partir de él, las plantas pueden obtener energía sin necesidad de luz. Está integrado por dos tipos de polímeros : la amilosa en un 30% en peso, y la amilopectina en un 70%.

- **Amilosa** : polímero de **maltosas** unidas mediante **enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$** . Su estructura es helicoidal con seis moléculas de glucosa por vuelta. Es soluble en agua. Con el yodo se tiñe de color azul negrozco. Por hidrólisis o por la acción de la enzima α -amilasa (saliva y jugo pancreático) o de la β -amilasa (semillas) da lugar primero a dextrina y luego a maltosa. La α -amilasa actúa sobre cualquier punto separando maltosas, mientras que la β -amilasa sólo separa maltosas, una a una, a partir del extremo no reductor. Luego la maltosa, mediante la acción de la enzima maltasa pasa a glucosa.
- **Amilopectina** : polímero de **maltosas** unidas mediante **enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$** , con ramificaciones en posición **$\alpha(1\rightarrow6)$** . Cada doce glucosas, aproximadamente, aparece una ramificación de unas doce glucosas. Es menos soluble en agua que la amilosa. Con yodo se tiñe de rojo oscuro. Por hidrólisis con la α -amilasa o la β -amilasa aparecen moléculas de maltosa. La enzima R-desramificante actúa sobre los núcleos de ramificación (1 \rightarrow 6) o dextrinas límite, ya que no pueden ser atacadas por las amilasas. Luego actúa la maltasa obteniéndose glucosa.

2. Glucógeno

Polisacárido propio de los animales. Se encuentra en el hígado y los músculos.

También es un polímero de **maltosas** unidas mediante **enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$** , con ramificaciones en posición **$\alpha(1\rightarrow6)$** , pero con **mayor abundancia de ramas** (aparecen cada 8 ó 10 glucosas). Su peso molecular es mayor. Con el yodo se tiñe de rojo oscuro. Para transformarlo en glucosas se sigue el mismo procedimiento que para la amilopectina.

3. Celulosa

Polisacárido con función esquelética de los vegetales. Se encuentra en la pared celular, y persiste tras la muerte de la célula. Es muy abundante en las fibras vegetales y en el interior del tronco de los árboles.

Es un polímero de **β -D-glucopiranosas** unidas mediante **enlaces $\beta(1\rightarrow4)$** . Dos de ellas forman una celobiosa. Estos polímeros forman cadenas moleculares no ramificadas que se pueden disponer paralelamente formando puentes de hidrógeno. Este conjunto se llama micelas, que se unen formando microfibrillas, que a su vez se agrupan para formar macrofibrillas. Finalmente, éstas se unen formando **fibras** de algodón.

El enlace β hace a la celulosa inatacable por las enzimas digestivas humanas. Algunos animales, como los rumiantes, poseen en su tracto digestivo microorganismos que producen celulasas.

4. Quitina

Polímero de N-acetil-D-glucosamina unido mediante enlaces $\beta(1\rightarrow4)$. Es el componente esencial del exoesqueleto de los artrópodos.

5. Heteropolisacáridos

Por hidrólisis dan lugar a distintos tipos de monosacáridos.

- **Pectina** : abunda en las frutas y al poseer una gran capacidad gelificante, se aprovecha para fabricar mermeladas.
- **Agar-agar** : se extrae de las algas para prepara medios de cultivo.
- **Goma arábica**.

7. GLÚCIDOS ASOCIADOS A OTROS TIPOS DE MOLÉCULAS

1. Heterósidos

Unión de un monosacárido con una molécula o varias no glucídicas denominadas aglucón, como por ejemplo los nucleótidos.

2. Peptidoglucanos

Unión de cadenas de heteropolisacáridos mediante pequeños oligopéptidos (proteínas) de 5 aminoácidos.

3. Proteoglucanos

Una gran fracción de polisacáridos (80%) y una pequeña fracción proteica (20%).

- **Glucosaminglucanos estructurales** : ácido hialurónico, que abunda en el líquido sinovial y en el humor vítreo.
- **Glucosaminglucanos de secreción** : heparina, que impide la coagulación de la sangre.

4. Glucoproteínas

Una fracción glucídica (40%) y una gran fracción proteica (protrombina e inmunoglobulinas).

5. Glucolípidos

Monosacáridos unidos a lípidos. Se encuentran en la membrana celular. Se distinguen cerebrósidos y gangliósidos.

8. FUNCIONES GENERALES DE LOS GLÚCIDOS

- **Función energética** : el glúcido más importante es la glucosa, que puede atravesar la membrana plasmática. El almidón, el glucógeno, etc. son formas de almacenar glucosas.
- **Función estructural**. Es muy importante el enlace β , que impide la degradación de las moléculas. Algunos glúcidos con función estructural son la celulosa, la quitina, la ribosa y la desoxirribosa.

Otras funciones son la de antibiótico, vitamina, anticoagulante, hormonal, enzimática e inmunológica.