

TEMA 1.2: LOS GLÚCIDOS

- 1- CARACTERÍSTICAS GENERALES Y CLASIFICACIÓN
 - 2- MONOSACÁRIDOS
 - 3- DISACÁRIDOS
 - 4- POLISACÁRIDOS
 - 5- FUNCIONES DE LOS GLÚCIDOS
-



Los alimentos del grupo 4 (pan, cereales, bollería) son abundantes en glúcidos.

1-CARACTERÍSTICAS GENERALES

Los glúcidos (del griego *glykys*: dulce), también denominados azúcares por su sabor dulce, son biomoléculas con C, H y O en su composición y con fórmula general $C_nH_{2n}O_n$. Esta última también se puede expresar como $C_n(H_2O)_n$, lo que hace que se denominen (no muy correctamente) hidratos de carbono o carbohidratos.

Químicamente, los glúcidos son polialcoholes (cadenas carbonadas que poseen grupos hidroxilo en cada átomo de carbono) con un grupo carbonilo (aldehído o cetona). Se clasifican en los siguientes grupos:

1. **Monosacáridos u osas**: son los monómeros o unidades de polimerización. Poseen de 3 a 7 átomos de carbono.
2. **Ósidos**: son los polímeros procedentes de la unión de varios monosacáridos. Son por tanto hidrolizables. Pueden ser:
 - **Holósidos**: formados exclusivamente por monosacáridos. Por su número pueden ser **disacáridos** (2) **oligosacáridos** (hasta 10) o **polisacáridos** (más de 10).
 - **Heterósidos**: poseen también una fracción no glucídica (llamada aglucona).

2- MONOSACÁRIDOS

Son glúcidos que constan de una sola cadena polihidroxialdehído o polihidroxiacetona y son las unidades o monómeros del resto de glúcidos. Poseen de 3 a 7 átomos de carbono y al que posee el grupo carbonilo se le da la numeración más baja. Se nombran en función de:

- El tipo de carbonilo: **aldosas** (aldehído) o **cetosas** (cetona).
- El número de carbonos, aplicando los correspondientes prefijos numerales: triosas, tetrasas, pentosas, hexosas y heptosas.

Y terminan en **-osa**. Ejemplos: aldohexosa, cetopentosa.

Propiedades de los monosacáridos:

1. **Físicas**: sólidos cristalinos, de color blanco, solubles en agua (por la presencia de grupos hidroxilo de carácter polar) y de sabor dulce.
2. **Químicas**: poseen poder reductor, gracias a que el grupo carbonilo se oxida, es decir, pierde electrones. Estos son cedidos a otras sustancias que se reducen y así liberan energía.

Prueba de Fehling:

Los monosacáridos y demás glúcidos con poder reductor reducen el Cu^{+2} del reactivo de Fehling (procedente del $CuSO_4$ disuelto, de color azul) a Cu^+ , por lo que se forma un precipitado rojizo de Cu_2O . Esto se debe a que el grupo carbonilo se oxida a carboxilo y los electrones son cedidos al catión Cu^{+2} .

Esto constituye una prueba cualitativa y cuantitativa de la presencia de glúcidos.

Isomería en los monosacáridos:

Dos monosacáridos son **isómeros** entre sí cuando tienen la misma fórmula empírica, pero distinta fórmula estructural. Podemos distinguir entre los **isómeros estructurales** de función (como entre las aldosas y cetosas con mismo número de átomos de carbono, que tienen el carbonilo en un extremo o en dentro de la cadena respectivamente) y los isómeros espaciales o **estereoisómeros**, que se diferencian en la disposición espacial de los grupos funcionales. Algunos de estos últimos presentan actividad óptica debido a la presencia de carbonos asimétricos.

Todos los monosacáridos (a excepción de la dihidroxiacetona) poseen al menos un **carbono asimétrico** o **quiral**, definido como aquel que tiene sus cuatro valencias unidas a radicales distintos. Esto hace que se definan moléculas que son **enantiómeros** entre sí y cuyas fórmulas estructurales formen imágenes especulares no superponibles (como pasa con las manos: no coinciden la imagen al espejo de la mano izquierda superpuesta a la mano derecha). En este caso, la posición de los grupos hidroxilo en la fórmula lineal de Fischer serán distintas en cada una de ellas.

Si dos enantiómeros sólo se diferencian en la posición de sólo un grupo OH de un carbono asimétrico, pasan a denominarse **epímeros**. Además, si consideramos el carbono asimétrico más alejado del grupo carbonilo, se definen las formas D y L:

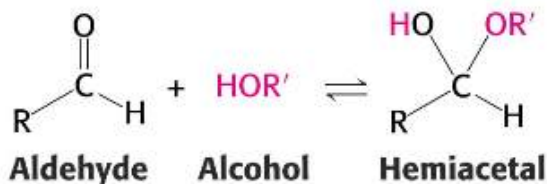
- Con el - OH a la izquierda (forma L).
- Con el - OH a la derecha (forma D).



La presencia de carbonos asimétricos en monosacáridos les confiere actividad óptica, consistente en el desvío del plano de la luz polarizada, al atravesar una disolución acuosa de monosacáridos, por lo que existen dos patrones de desviación: **dextrógira** (+, desvío a la derecha) y **levógira** (-, desvío a la izquierda). Por ejemplo, la D-glucosa es dextrógira, mientras que la D-fructosa es levógira.

Formas cíclicas de los monosacáridos:

Los monosacáridos en estado sólido poseen una estructura lineal (tal como muestra la representación de Fischer). Sin embargo, las hexosas y las aldopentosas en estado disuelto (el estado fisiológico habitual) presentan una estructura cíclica como consecuencia de la formación de un enlace intramolecular entre el grupo carbonilo y el grupo hidroxilo del carbono asimétrico más alejado.



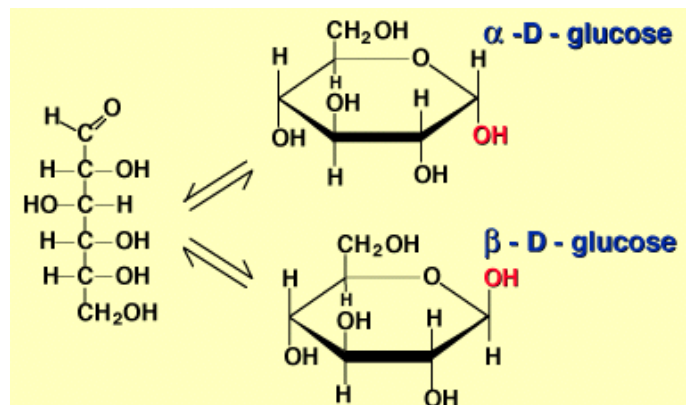
Este enlace recibe el nombre de:

1. Hemiacetalico en el caso de las aldosas (con grupo aldehído)
2. Hemicetalico en el caso de las cetosas (con grupo cetona).

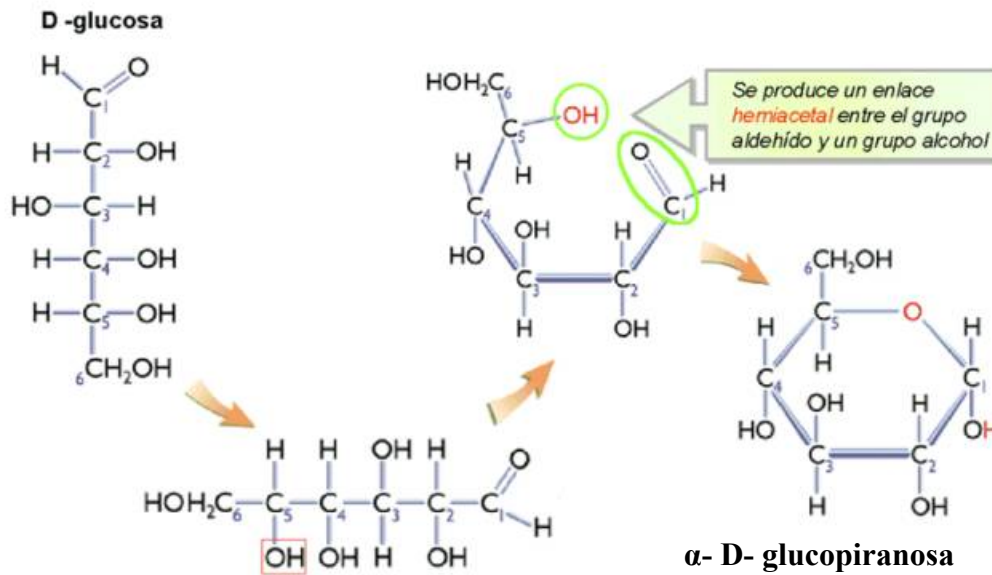
De este modo, se forma un puente de oxígeno que cierra la molécula y genera una estructura en anillos representada en la proyección de Haworth. Si hay cinco átomos en el anillo se llaman **furanos** (forma de pentágono) y si hay seis átomos reciben el nombre de **piranos** (forma hexagonal). El carbono carbonilo se transforma así en un carbono asimétrico (el carbono **anomérico**), que genera a su vez dos nuevos isómeros o **anómeros**:

1. **Forma α** con el grupo - OH hacia abajo, en posición *trans* con respecto al CH₂OH del C₅, es decir, en distinto lado del plano.
2. **Forma β** con el grupo carbonilo hacia arriba, en posición *cis*.

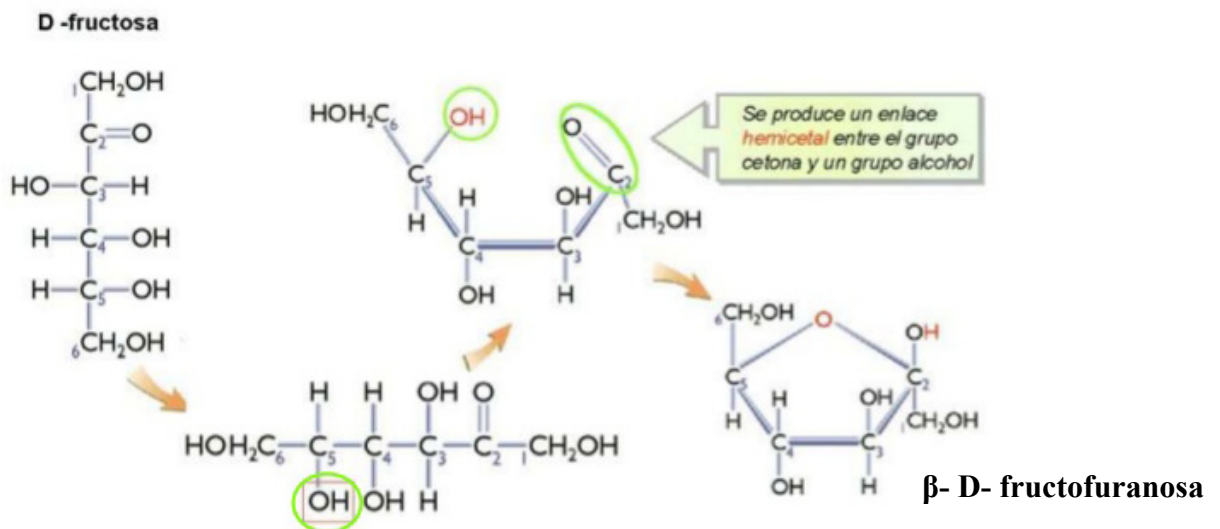
En condiciones biológicas hay una mezcla de anómeros y formas lineales en equilibrio, existiendo una **mutarrotación** o interconversión entre anómeros α y β.



Ciclación de una aldosa (glucosa):

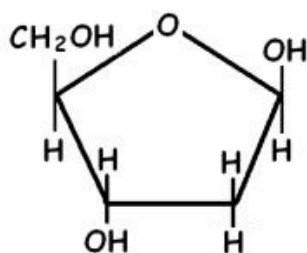


Ciclación de una cetosa (fructosa):

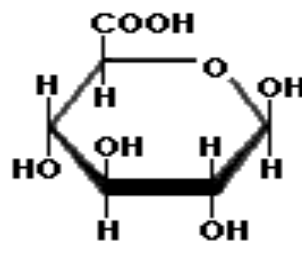


Derivados de monosacáridos, provenientes de la sustitución de grupos funcionales:

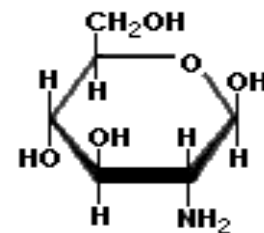
1. **Desoxiazúcares:** por reducción, se produce la pérdida de un hidroxilo en algún carbono. Un ejemplo es la 2-Desoxirribosa presente el ADN.
2. **Azúcares ácidos:** por oxidación de un grupo hidroxilo, que se convierte en carboxilo. Por ejemplo, el ácido glucurónico (glc con un COOH terminal).
3. **Aminoazúcares:** sustitución de un hidroxilo por un grupo amino. Ej: glucosamina (amino en C- 2), N – acetilglucosamina y ácido N – acetilmurámico.



2- desoxirribosa



ácido glucurónico



B- D- glucosamina

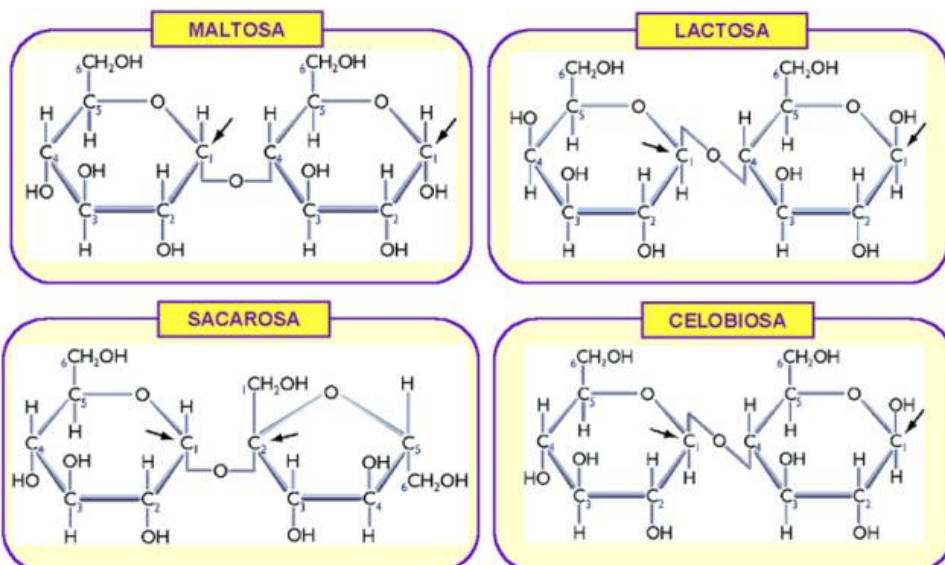
3- DISACÁRIDOS

Los **oligosacáridos** se forman a partir de la unión de dos a diez monosacáridos mediante **enlaces O – glucosídicos**. Se trata de un puente de oxígeno formado entre dos grupos – OH de los dos monosacáridos que se enlazan, con la liberación de una molécula de agua (se trata por tanto de un enlace hidrolizable). Uno de los dos carbonos que se enlazan ha de ser el anomérico. En virtud de los átomos de carbono que se unen, los enlaces pueden ser $1 \rightarrow 4$, $1 \rightarrow 6$ y $1 \rightarrow 2$ y se definen como α o β dependiendo de la posición del – OH del primer monosacárido. Existen dos tipos de enlace O-glucosídico:

- **Monocarbonílico:** se establece entre el carbono anomérico del primer monosacárido y un carbono no anomérico cualquiera del otro. Los glúcidos resultantes mantienen el poder reductor, puesto que todavía un grupo carbonilo está libre,
- **Dicarbonílico:** consistente en la unión entre los carbonos anoméricos de ambos monosacáridos. En este caso, los glúcidos pierden el poder reductor al no quedar ningún carbonilo libre.

Los oligosacáridos más importantes son los **disacáridos**, que son los constituidos por dos monosacáridos. Son sólidos blancos y cristalinos, dulces y solubles en agua. Su poder reductor depende de la presencia de grupos hemiacetálicos. La nomenclatura sistemática (poco utilizada) es: 1er monosacárido + -osil ($n_1 \rightarrow n_2$) 2º monosacárido + -osa (monocarbonílico) u –ósido (dicarbonílico). Los de más interés biológico son:

1. **Sacarosa:** α D – Glucosa y β D – fructosa unidos por un enlace $1 \rightarrow 2$ que, como no deja ningún carbono anomérico libre, hace que el disacárido no tenga poder reductor. Es el azúcar común de mesa (de caña y remolacha, también de la miel).
2. **Lactosa:** β D – Galactosa y β D – Glucosa unidos por un enlace $1 \rightarrow 4$. Sí que conserva el poder reductor. Es el azúcar de la leche de los mamíferos.
3. **Maltosa:** dos α D – Glucosa unidos por un enlace $1 \rightarrow 4$. Se obtiene de la hidrólisis de almidón y glucógeno (por ejemplo, en la germinación de la cebada para la obtención de cerveza y malta).
4. **Celobiosa:** dos β D – Glucosa unidos por un enlace $1 \rightarrow 4$. Se obtiene de la degradación de la celulosa.
5. **Isomaltosa:** dos α D – Glucosa unidos por un enlace $1 \rightarrow 6$. Procede de la hidrólisis de la amilopectina.



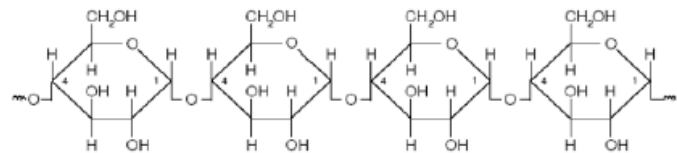
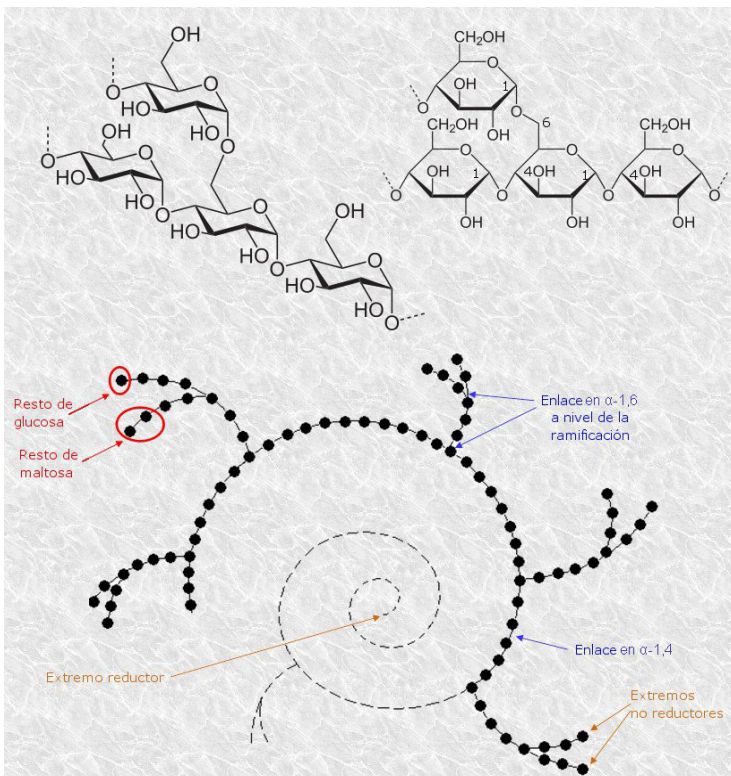
4- LOS POLISACÁRIDOS

Son glúcidos constituidos por más de diez monosacáridos (pueden llegar a ser hasta varios miles) unidos entre sí por enlaces O – glucosídicos. No tienen sabor dulce y tampoco son cristalinos ni tienen poder reductor (prácticamente todos los carbonos anoméricos están implicados en los enlaces). Debido a su gran tamaño molecular, no son solubles en agua como la celulosa o forman coloides, como en el caso del almidón (los grupos hidroxilo permiten la adsorción de moléculas de agua, con los que establecen puentes de H). Existen dos grupos de polisacáridos: **homopolisacáridos**, constituidos por un sólo tipo de monosacárido, y **heteropolisacáridos**, que constan de varios tipos de monosacáridos o de sus derivados.

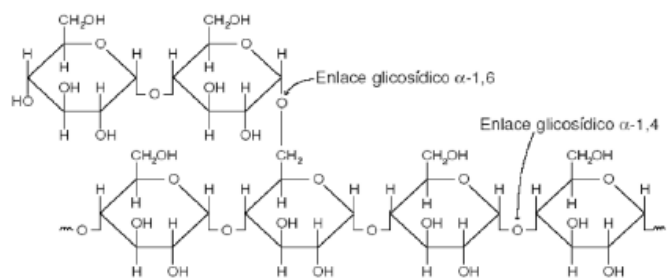
4.1 LOS HOMOPOLISACÁRIDOS

4. **Almidón:** es el polisacárido de reserva en organismos vegetales y forma gránulos en el citoplasma o se acumula en los plastos, especialmente en semillas, tubérculos y la zona medular de tallo y raíz. Constituye una forma eficaz de almacenamiento de monosacáridos, puesto que no afecta a la presión osmótica y ocupa poco volumen. Resulta de la unión de alto número de moléculas de α - D glucopiranososa, unidos por enlaces $1 \rightarrow 4$ y $1 \rightarrow 6$. Consta de dos partes:

- **Amilosa:** se sitúa en el interior de los granos de almidón y es una molécula lineal de 200 a 300 glucosas unidas por enlaces α ($1 \rightarrow 4$), razón por lo que no presenta ramificaciones. Se dispone helicoidalmente (6 glucosas por vuelta) y en el agua forma dispersiones coloidales. La degradación de la amilosa la realiza la enzima α -amilasa, que rompe los enlaces $1 \rightarrow 4$, liberando moléculas de maltosa.
- **Amilopectina;** se sitúa en la parte externa de los granos de almidón. Las glucosas se unen por enlaces α ($1 \rightarrow 4$) y α ($1 \rightarrow 6$), por lo que presenta ramificaciones cada 10 a 20 monómeros. Su mayor tamaño molecular hace que sea menos soluble en agua. La α glucosidasa degrada los enlaces $1 \rightarrow 6$.

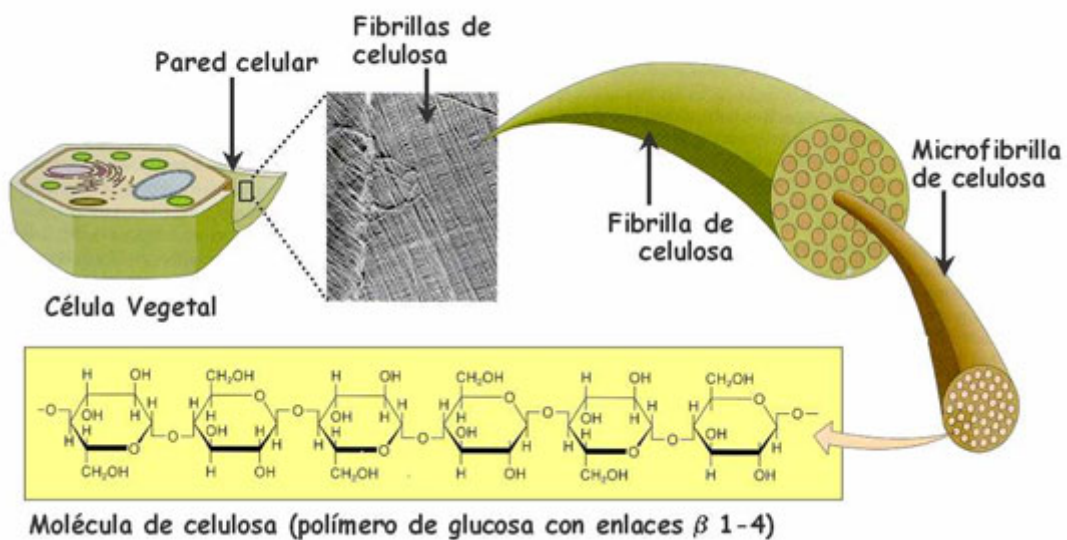


Amilosa



Amilopectina

5. **Glucógeno:** es el polisacárido de reserva en hongos y animales (en éstos se acumula en el hígado y en las fibras musculares). Consta de una cadena muy larga de moléculas de α - D glucopiranosas (hasta 30.000), con ramificaciones cada 8 o 10 unidades. La degradación la realizan la glucógeno fosforilasa y la glucosidasa.
6. **Celulosa:** es el polisacárido estructural componente de la pared celular de los vegetales. Consta de cadenas lineales de 300 a 10.000 unidades de β - D glucopiranosas, unidos por enlaces 1 \rightarrow 4, por lo que no presenta ramificaciones, y posee una disposición helicoidal (4 glucosas / vuelta). Las cadenas se disponen paralelamente y se unen entre sí mediante enlaces de puente de H para dar lugar a micelas, que, a su vez, se unen entre sí para dar lugar a microfibrillas. Es una macromolécula insoluble en agua y se degrada por acción de la celulasa (dando celobiosa y glucosa), presente sólo en algunos microorganismos y algunos invertebrados (los insectos xilófagos y los rumiantes tienen simbiosis en su tracto digestivo).



7. **Quitina:** es un polímero no ramificado de N – acetilglucosaminas unidas mediante enlaces β (1 \rightarrow 4). Sus cadenas se disponen unas junto a otras en sentidos contrarios, lo que incrementa aún más la resistencia e insolubilidad. Forma parte de la pared celular de hongos y del exoesqueleto de artrópodos.

4.2 LOS HETEROPOLISACÁRIDOS

1. **Pectina:** formada por ácido D galacturónico y ésteres metilados unidos por enlaces α (1 \rightarrow 4). Presente en la pared celular vegetal y de gran poder gelificante.
2. **Agar:** formado por galactosa y éster sulfúricos, presente en algas rodofíceas. Utilizado como medio de cultivo en microbiología y en alimentos industriales.
3. **Goma arábiga:** formada por la unión de unidades de galactosa, arabinosa y ácido glucurónico. Sintetizada por las plantas para cerrar sus heridas, es utilizada para elaborar pinturas y pegamentos.

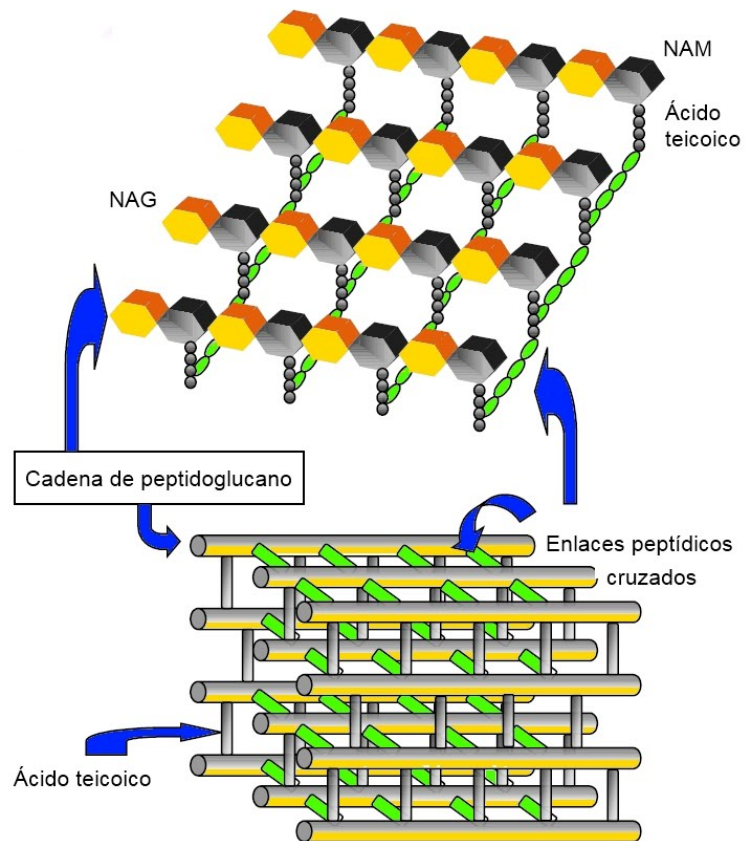
5- LOS HETERÓSIDOS

Los **heterósidos** son el resultado de la asociación de un glúcido (**holósido**) con una parte no glucídica (llamada aglucona). Entre ellos destacan los siguientes:

- 1- Los **proteoglucanos** están formados por un 80 % de glúcidos y un 20 % de proteínas. Se denominan mucopolisacáridos y pueden ser estructurales (como la condroitina y

ácido hialurónico, presentes en la sustancia intercelular de los tejidos cartilaginoso, óseo y conjuntivo) o de secreción (como la heparina, un anticoagulante).

- 2- Las **glucoproteínas** tienen una pequeña fracción glucídica unida a una proteína. En este grupo están la mucina de las mucosas, las inmunoglobulinas, la protrombina, las hormonas gonadotropas (FSH, LH), etc.
- 3- Los **glucolípidos**: son glúcidos con una fracción lipídica que suelen estar en la membrana plasmática como los cerebrósidos y los gangliósidos.
- 4- El **peptidoglucano** (o mureína) forma parte de la pared bacteriana. Está formado por largas cadenas originadas por la repetición del disacárido formado por la unión mediante un enlace β (1 \rightarrow 4) de la N – acetilglucosamina (NAG) y el ácido N – acetilmurámico (NAM). Estas cadenas se unen entre sí por un tetrapéptido.



6- FUNCIONES DE LOS GLÚCIDOS

La proporción de glúcidos es mayor en plantas que en animales, ya que en éstos se acumulan más grasas (de mayor poder calorífico), lo que les permite almacenar más energía con el mínimo peso. Las funciones de los glúcidos son las siguientes:

1. **Energética**: los monosacáridos (y entre ellos fundamentalmente la **glucosa**) se utilizan como fuente de energía metabólica mediante el catabolismo (rinde 4,1 Kcal/g). También se utilizan como fuente de carbono para las demás biomoléculas.
2. **Reserva energética**: algunos polisacáridos almacenan glucosa para que sean movilizados por hidrólisis en el momento en que se requieran. Constituye una forma eficaz de almacenamiento de monosacáridos, puesto que no afecta a la presión osmótica y ocupa poco volumen. El **almidón** en vegetales y el **glucógeno** en animales cumplen esa función, pues los enlaces entre anómeros α son más débiles que entre los β , por lo que se pueden destruir y formar con más facilidad.
3. **Estructural**: forman parte de estructuras moleculares estables gracias a los enlaces β , más difíciles de romper al carecer la mayoría de los organismos de las enzimas hidrolíticas que las rompen. Es el caso de la celulosa, la quitina, el peptidoglucano, la condroitina y los mucopolisacáridos.
4. **Específica**: funciones concretas como anticoagulante (heparina), inmunológica (inmunoglobulinas y glucoproteínas de membrana), hormonal (hormonas gonadotropas), antibiótica (estreptomycin), etc.