

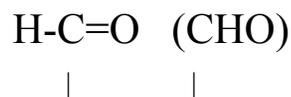
GLÚCIDOS

DEFINICIÓN

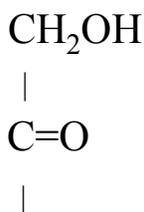
Se llaman también glúcidos, **hidratos de carbono** o **azúcares**. Se llaman hidratos de carbono porque tienen el hidrógeno y el oxígeno en la misma proporción que el agua (aunque es un nombre incorrecto, porque no son compuestos de carbono hidratados). Se les llama azúcares porque muchos son de sabor dulce.

Desde el punto de vista químico los glúcidos son polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas, es decir, se caracterizan por tener un grupo **carbonilo** (aldehído o cetona) y varios grupos **alcohol**.

grupo carbonilo CO

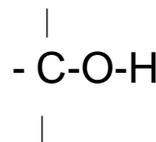


Aldehído



Cetona

grupo alcohol C-OH



En un aldehído, el grupo carbonilo va al principio de cadena. En cambio, en una cetona, el grupo carbonilo va en mitad de la cadena. Generalmente, en el caso de los glúcidos, en el C2.

En general, se llaman **aldosas** si poseen un grupo aldehído y **cetosas** si poseen un grupo cetona.

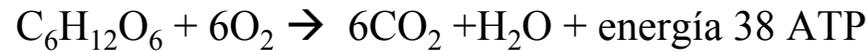
CLASIFICACIÓN

Se clasifican atendiendo al número de cadenas hidrocarbonadas que poseen.

- a) **Monosacáridos**: poseen una sola cadena hidrocarbonada. No se pueden hidrolizar.
- b) **Disacáridos**: son un caso particular de los **oligosacárido**, que están formados por 2 cadenas hidrocarbonadas o por 2 restos de monosacáridos. Por hidrólisis dan 2 monosacáridos.
- c) **Polisacáridos**: formados por varios restos de monosacáridos. Pueden ser lineales o ramificados. Si los monosacáridos que los contienen son iguales se denominan *holósidos* y si son diferentes se denominan *heterósidos*.

FUNCIONES DE LOS GLÚCIDOS

-Función energética: los monosacáridos producen energía cuando se oxidan hasta H₂O y dióxido de carbono CO₂.



- Función estructural: la **ribosa** (RNA) y la **desoxirribosa** (DNA) y la **celulosa** (que forma la pared de las células vegetales), poseen esta función.

-Función de reserva de energía: como por ejemplo el almidón y el glucógeno, que son reserva de glucosa. El **almidón** es la reserva de glucosa en los vegetales y el **glucógeno** es la reserva de glucosa en los animales.

- Función de reconocimiento celular. Algunas glucoproteínas de la membrana plásmática son receptores de determinadas señales.

MONOSACÁRIDOS

No pueden descomponerse por hidrólisis en moléculas más sencillas. Son casi todas lineales. Se nombran con la terminación **-osa** para las aldosas y con la terminación **-ulosa** para las cetosas. La fórmula general de los monosacáridos es $(\text{CH}_2\text{O})_n$, siendo $n \geq 3$

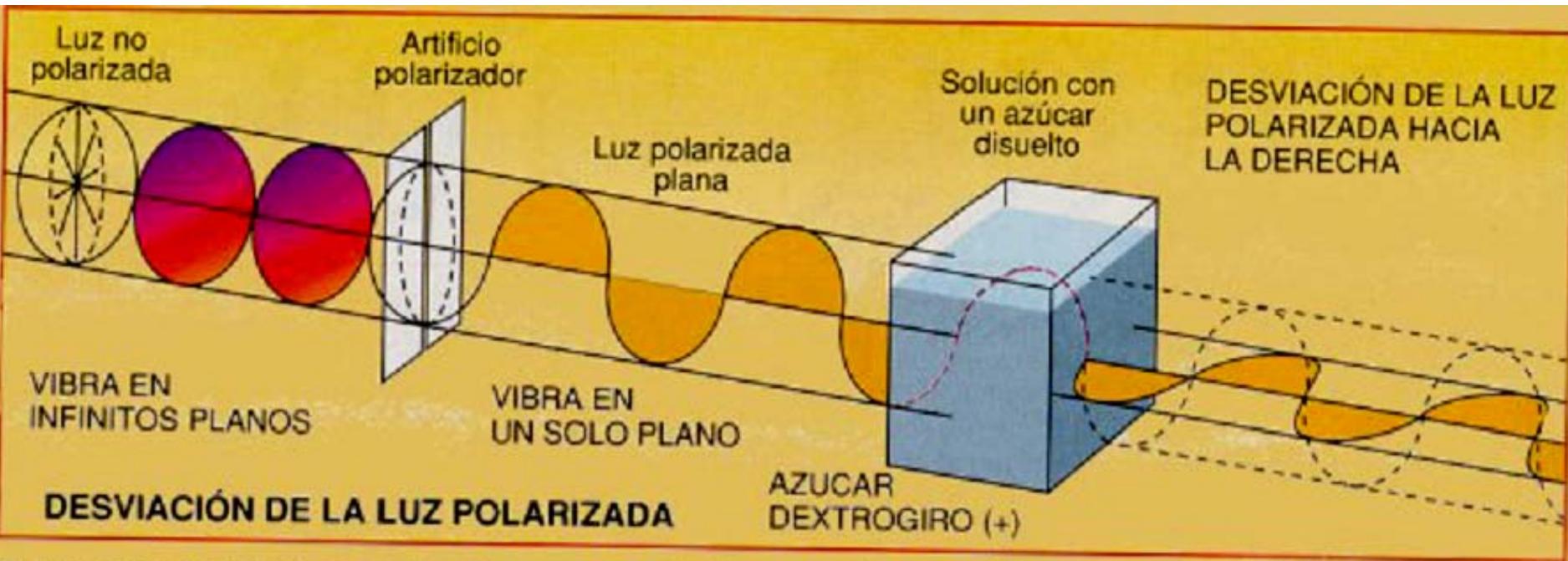
PROPIEDADES FÍSICAS:

- a) cristalizan con facilidad
- b) son de sabor dulce
- c) son solubles en agua
- d) son de color blanco
- e) presentan isomería óptica

ISOMERÍA ÓPTICA

Los isómeros ópticos son compuestos que tienen iguales propiedades físicas, pero varían en sus propiedades ópticas.

Todos los monosacáridos, excepto la dihidroxiacetona, **son capaces de desviar un cierto número de grados el plano de vibración de la luz polarizada**, cuando están en disolución. Unos monosacáridos, **dextrorrotatorios**, desvían el plano de vibración un cierto número de grados hacia la derecha y otros la desvían hacia la izquierda y reciben el nombre de **levorrotatorios**.



El plano de luz polarizada se desvía al atravesar una solución que contiene un azúcar.

Los **isómeros ópticos** poseen **igual poder rotatorio en valor absoluto, pero tienen distinto signo.**

Si uno desvía el plano de vibración de luz polarizada hacia la derecha, el otro lo hace hacia la izquierda.

No se sabe muy bien cómo se produce esta propiedad pero sí se sabe que **es debida a la presencia en la molécula de uno o más carbonos asimétricos.** Un carbono asimétrico (o **centro quiral**) es aquel que tiene sus cuatro valencias saturadas con radicales distintos.

Los isómeros ópticos o estereoisómeros o enantiómeros son como un objeto y su imagen en el espejo (no superponibles). La mezcla de de enantiómeros, compuesta por partes iguales de cada uno de ellos recibe el nombre de **mezcla racémica.**

Por convenio, para distinguirlos, se toma como referencia la aldotriosa (gliceraldehído). Se coloca el grupo aldehído en la parte superior del papel. Cuando el carbono asimétrico más alejado del grupo aldehído tiene el grupo OH a la derecha del papel, le llamamos forma D. Si lo tiene a la izquierda es la forma L.

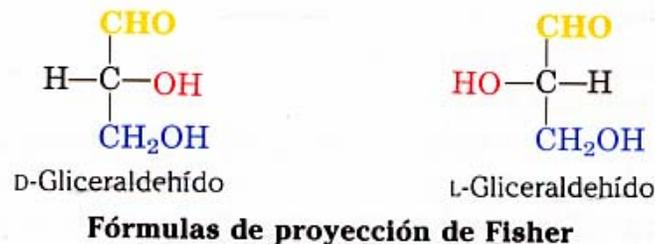
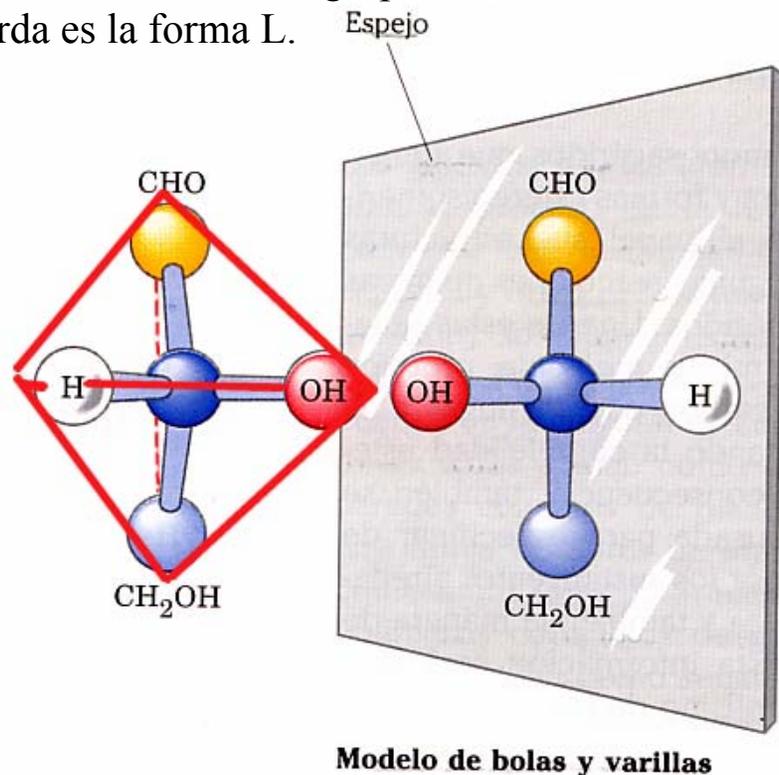
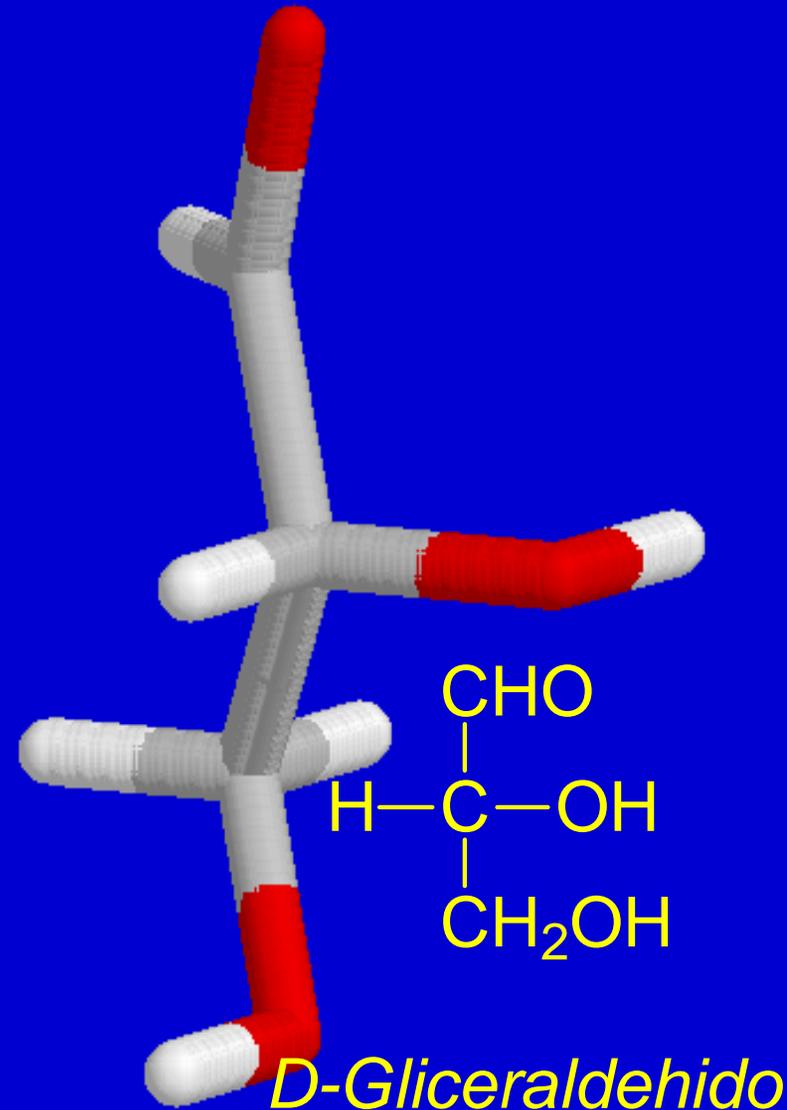
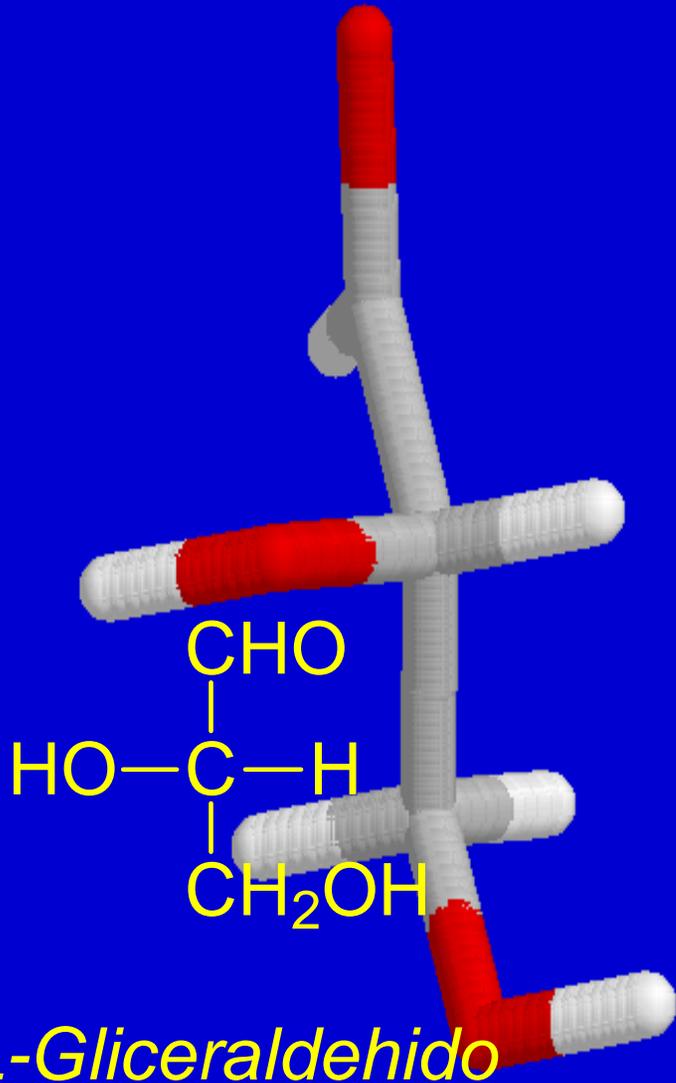
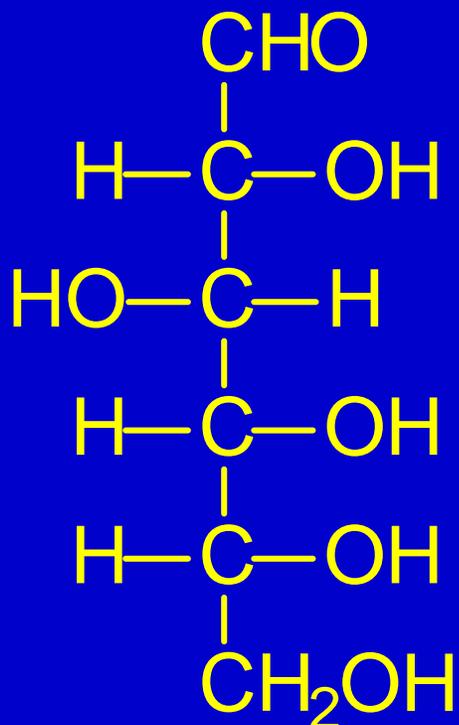


Figura 11-2 Tres modos de representar los dos estereoisómeros del gliceraldehído, de los que cada uno es la imagen especular del otro. Los modelos de bolas y varillas muestran la configuración real de las moléculas. En la Figura 5-3 se explicaron las convenciones de las fórmulas de proyección y perspectiva.

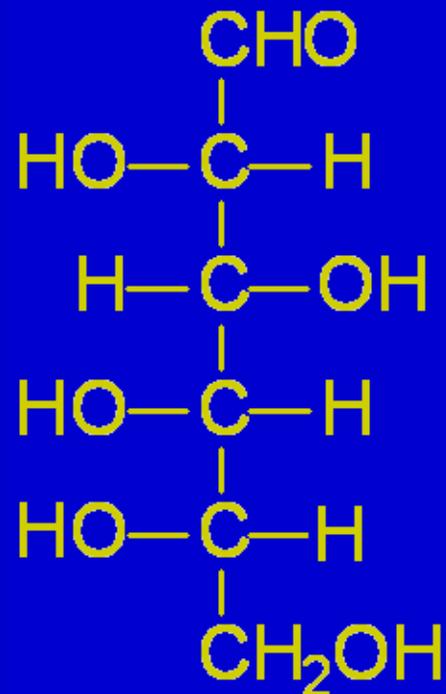
Pero esto no quiere decir que la forma D sea dextrorrotatoria y la forma L sea levorrotatoria. En la naturaleza, todos los glúcidos son forma D; unos son dextrorrotatorios y otros son levorrotatorios

Configuración absoluta: disposición 3D en el gliceraldehido





D-Glucosa



L-Glucosa

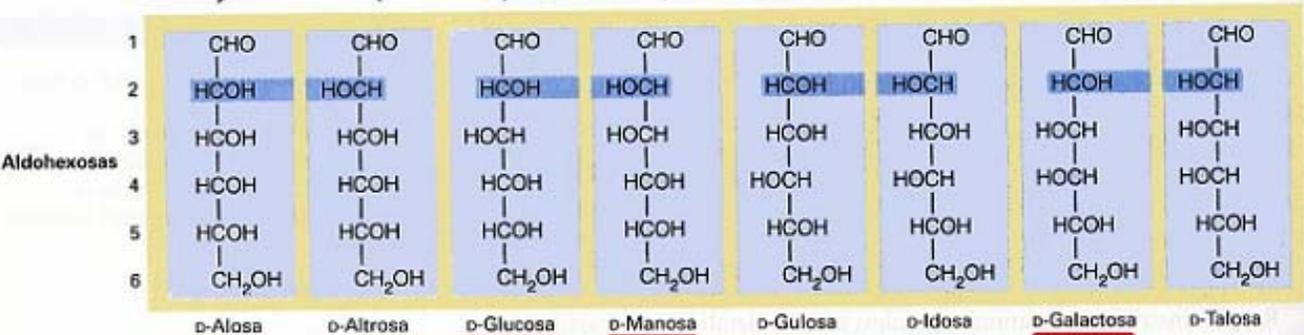
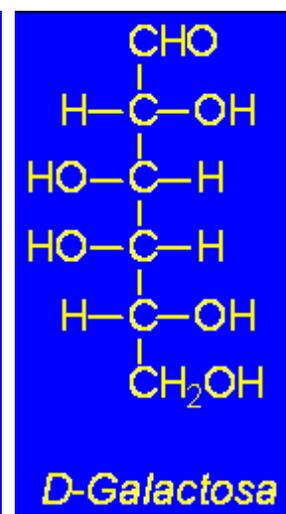
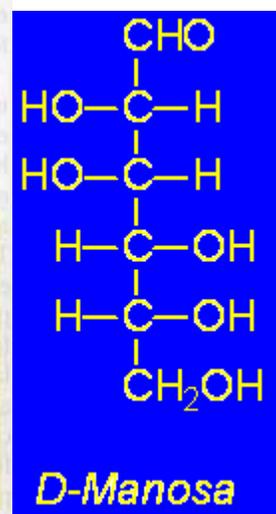
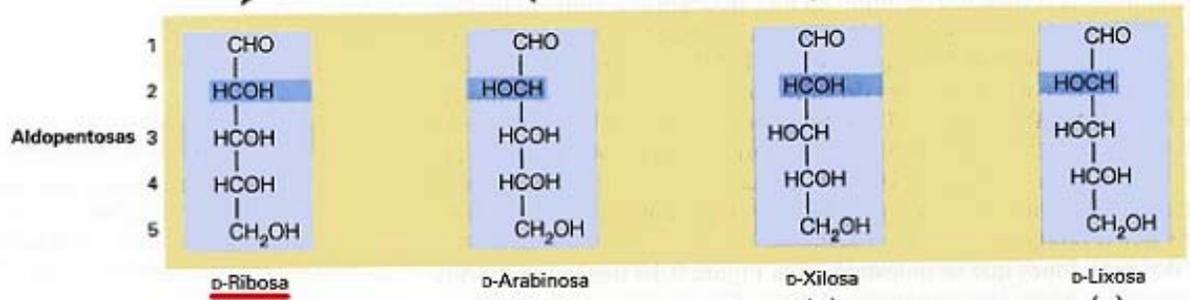
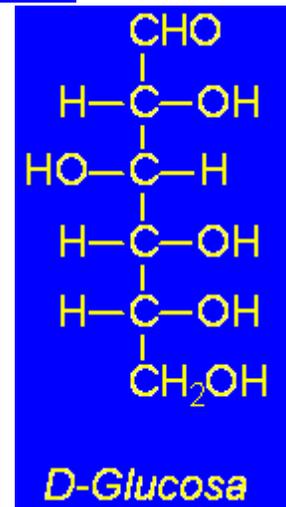
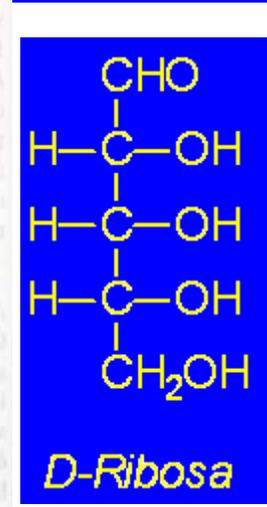
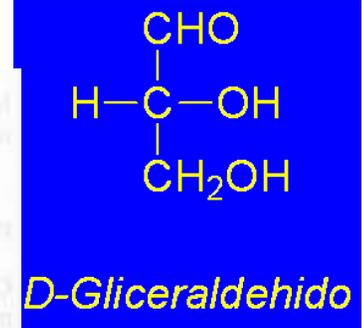
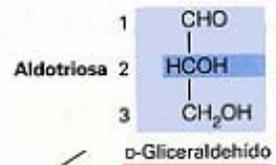
Enantiómeros (imagen especular)

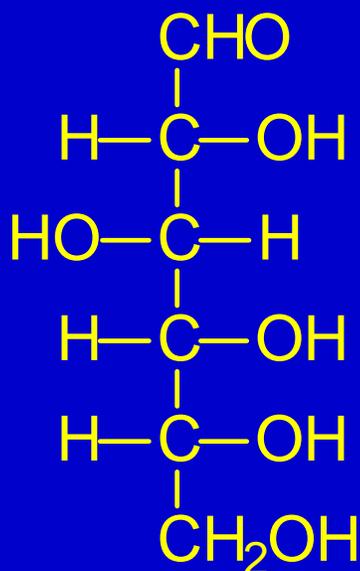
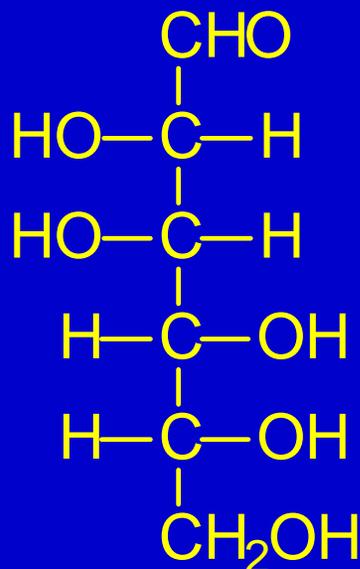
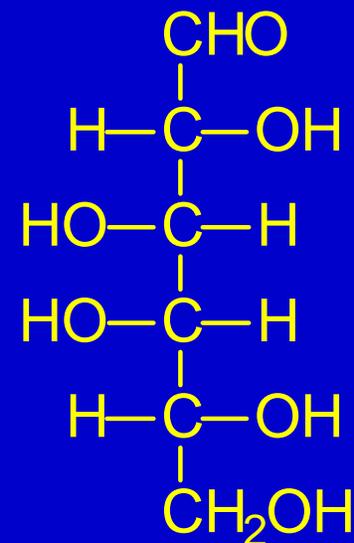
En los monosacáridos, a partir del **gliceraldehído** se obtiene la **serie de las aldosas**.

Como hemos dicho antes su fórmula global es $(CH_2O)_n$, siendo $n \geq 3$. Dependiendo del número de carbonos se denominan con la terminación “**osa**” precedida de una partícula que indica el nº de átomos de C:

3 = **triosas** 4 = **tetrosas** 5 = **pentosas** 6 = **hexosas**

Cuando escribimos la fórmula desarrollada de los monosacáridos y los hacemos derivar del gliceraldehído o de la dihidroxiacetona, nos van apareciendo por pares de **epímeros**. Los epímeros se diferencian en la posición de los sustituyentes en un carbono asimétrico distinto al que utilizamos para saber si son formas D o L.



*D-Glucosa**D-Manosa**D-Galactosa*

Epímeros: difieren en un solo carbono asimétrico:

- D-Manosa es el 2-epímero de la D-Glucosa
- D-Galactosa es el 4-epímero de la D-Glucosa

D-Glucosa

El monosacárido más abundante de la naturaleza

- Libre: suero sanguíneo y medio extracelular (5 mM)
zumo de uva
- Como monómero se presenta en una gran cantidad de oligosacáridos y polisacáridos

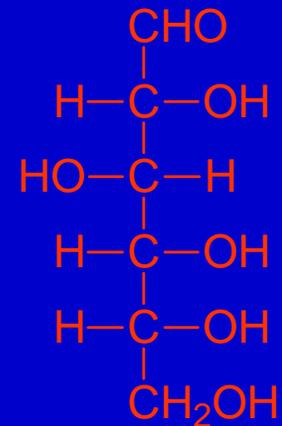
La práctica totalidad de las células vivientes son capaces de obtener energía a partir de glucosa. Hay células que únicamente pueden consumir glucosa, y no otras moléculas, p.e.: hematíes y neuronas.

Composición química: $C_6H_{12}O_6$

Peso molecular: 180

Constitución química:

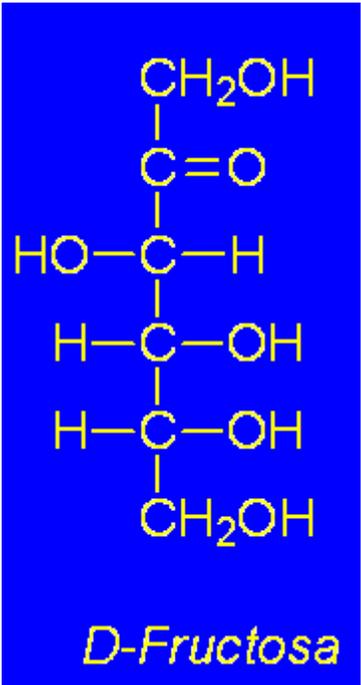
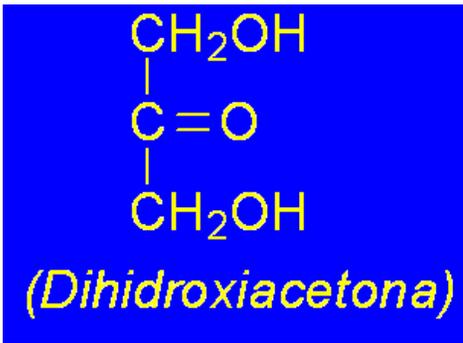
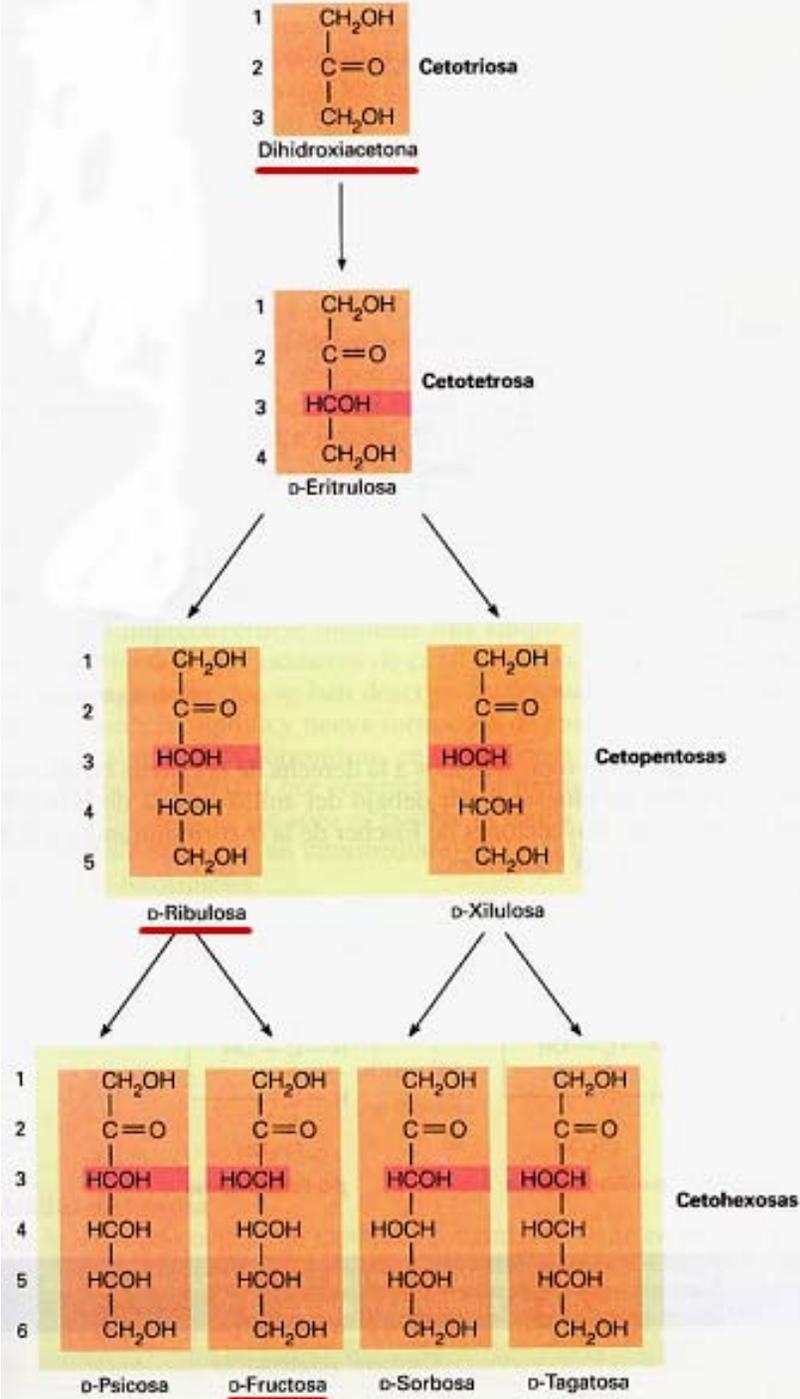
- Un grupo aldehído, -CHO
- Cuatro alcoholes secundarios, -CHOH-
- Un alcohol primario, -CH₂OH:



D-Glucosa

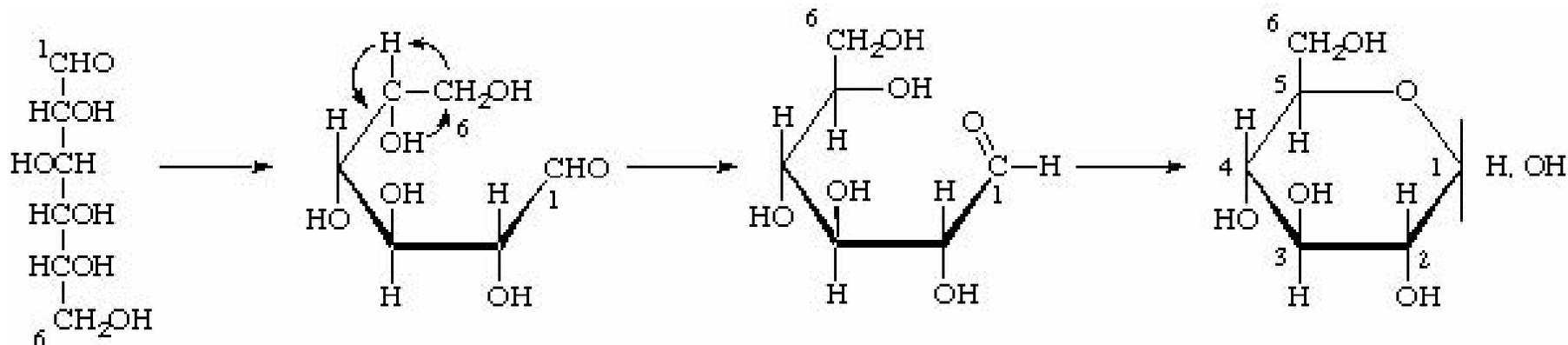
Serie de las cetosas

Igualmente podemos obtener la serie de las **cetosas** a partir de la **dihidroxiacetona (DHA)**.



ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS MONOSACÁRIDOS (FORMAS CÍCLICAS)

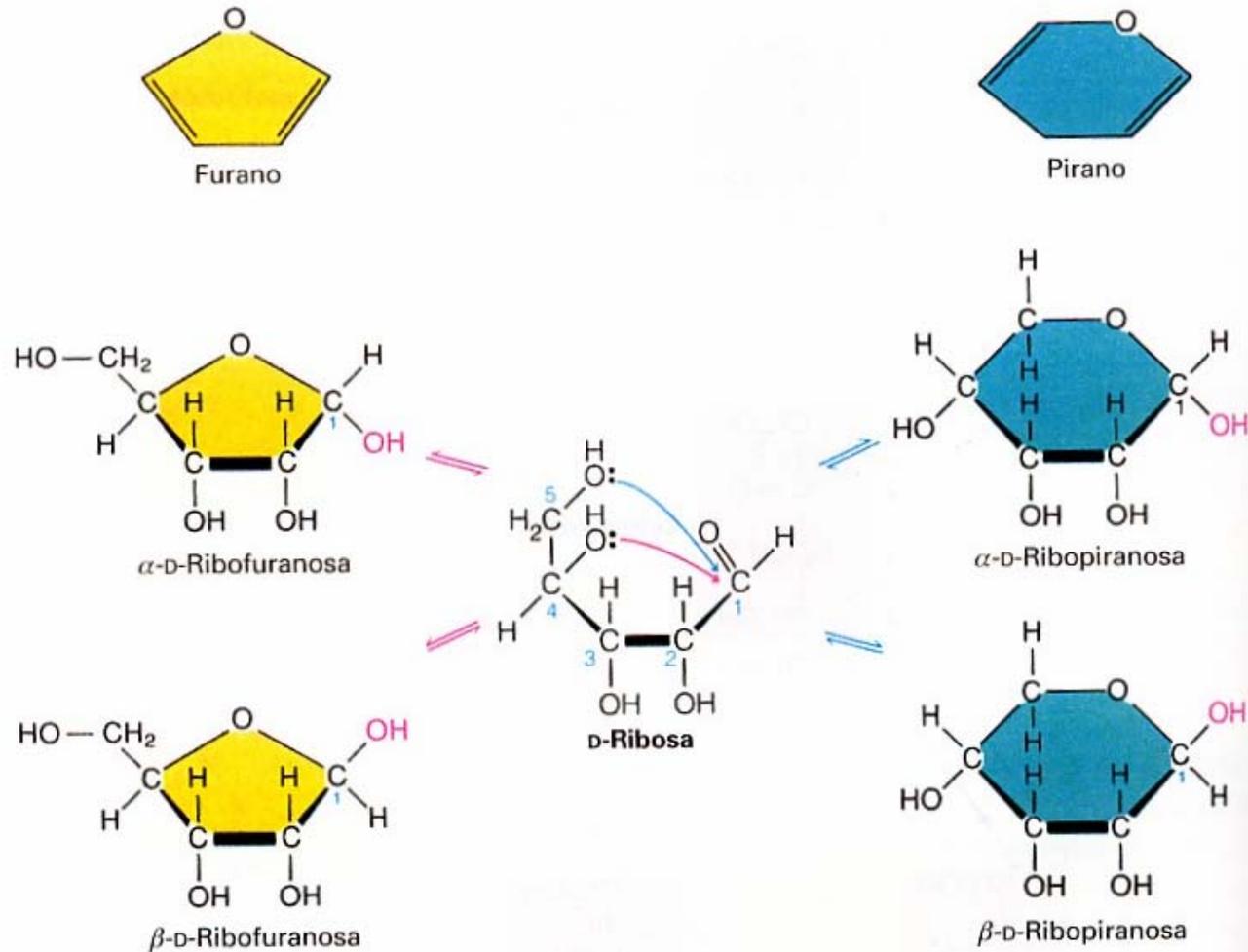
Muchos monosacáridos se comportan en disolución acuosa como si poseyeran un carbono asimétrico más de los que les corresponde por sus fórmulas estructurales de cadena abierta que acabamos de ver. Esto es debido a que cuando están en disolución se encuentran **formando un ciclo** que se produce por una reacción entre el **grupo carbonilo** (aldehído o cetona) y **otro radical de la cadena**. Generalmente el carbono asimétrico más alejado en la cadena del grupo carbonilo. Esta reacción intramolecular que se produce recibe el nombre de reacción de **hemiacetal**.

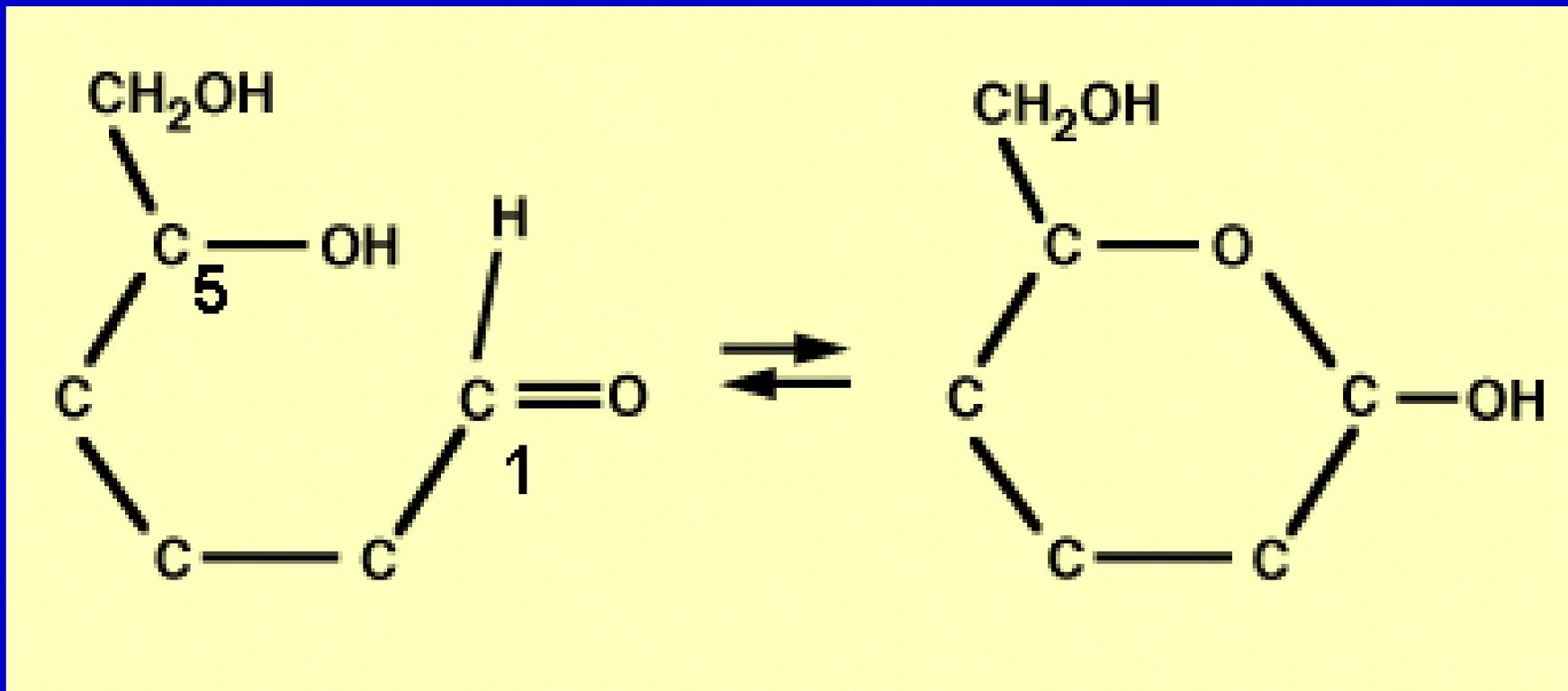


Se llaman **piranosas** a los anillos de 6 eslabones y **furanosas** a los anillos de 5 eslabones.
D. glucopiranososa.

FIGURA 9.10

Formación de estructuras de anillo por las pentosas. El ejemplo que se muestra aquí es el de la D-ribosa, que puede formar un anillo de furanosa de cinco eslabones o un anillo de piranosa de seis eslabones. Las reacciones comportan la formación de hemiacetales a partir del grupo aldehído. En cada caso, son posibles dos formas anoméricas, α y β . (Los anómeros difieren en su conformación tan sólo en el carbono 1.)





En este esquema puede apreciarse como se cierra la molécula de un monosacárido, en este caso una hexosa. El grupo carbonilo del C1 queda próximo al C5 y entre ellos reaccionan sus radicales en una reacción intramolecular entre un grupo aldehído (el del C1) y un grupo alcohol (el del C5), formándose un hemiacetal. Ambos carbonos quedarán unidos mediante un átomo de oxígeno. El C1 se denomina Carbono anomérico y posee un grupo -OH llamado hemiacetálico y según la posición de este grupo, se originan dos anómeros (alfa y beta).

El estudio de la ciclación fue realizado por Haworth y se conoce con el nombre de proyección de Haworth.

Estas fórmulas cíclicas se representan mediante las **fórmulas de proyección de Haworth**. Se escriben con trazos gruesos los enlaces que se encuentran por delante del papel, y con trazos finos los de atrás. No se suelen escribir los átomos de carbono (a veces no se escriben ni los hidrógenos, solo los OH).

Al ciclarse la molécula se origina un nuevo carbono asimétrico (el 1° para las aldosas, el 2° para las cetosas). A este carbono se le llama **carbono anomérico** y da origen a 2 nuevos isómeros llamados **anómeros**, que se diferencian por la posición del OH en el carbono 1 (en las aldosas) ó 2 (en las cetosas).

Tienen propiedades similares, **pero su poder rotatorio es diferente en valor absoluto y/o en signo**. A una de ellos, al que tiene el OH hacia arriba, se le llama **forma β** y al otro se le llama **forma α** .

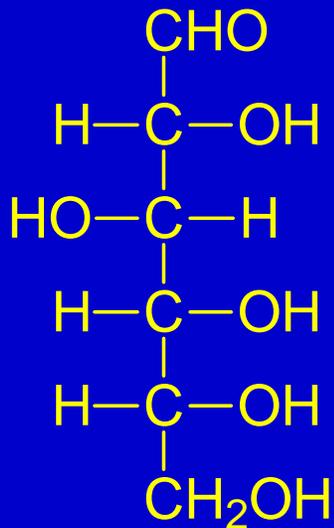
En disolución, ambas formas se encuentran en equilibrio y pasan de una a otra continuamente a través de la forma abierta. **La forma α de la glucosa tiene un poder rotatorio de +112,2° y la forma β tiene un poder rotatorio de +18,7°.**

Una disolución en equilibrio de glucosa tiene 2/3 de la forma β y 1/3 de la forma α y su poder rotatorio es de +52,7°.

Se llama **mutarrota**ción al cambio en el poder rotatorio que se produce cuando se disuelve una de las dos formas hasta que se alcanza el punto de equilibrio. Este fenómeno se produce por el paso de la forma β a la forma α (y viceversa) a través de la forma de cadena abierta. Así que por extensión se le llama también mutarrota

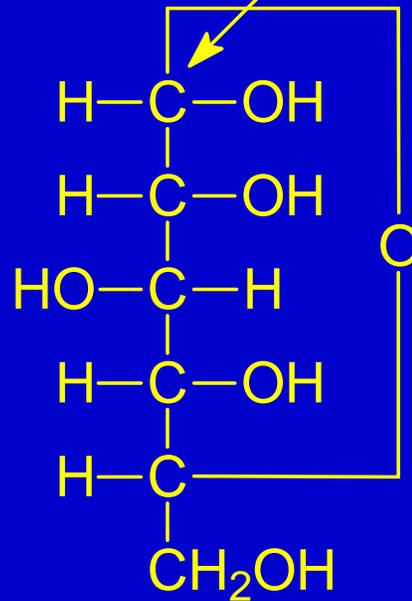
Formas cíclicas:
Formación de hemiacetal interno

Forma abierta

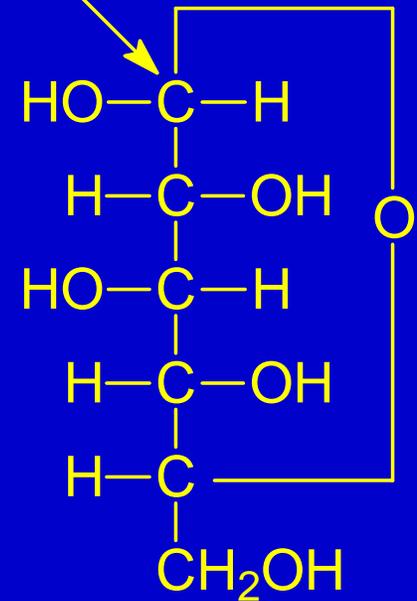


Carbono anomérico

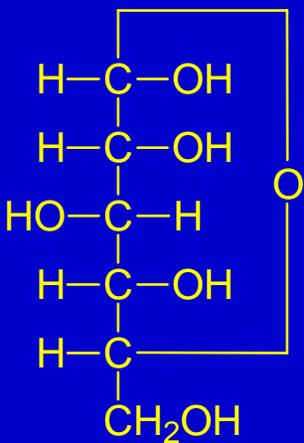
Forma α



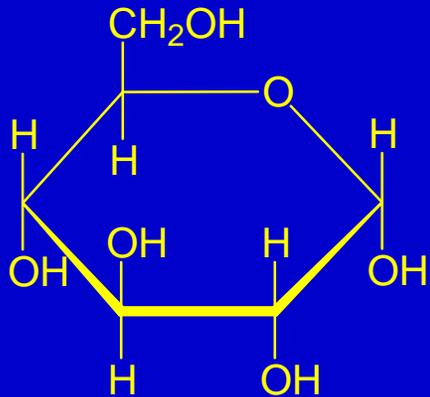
Forma β



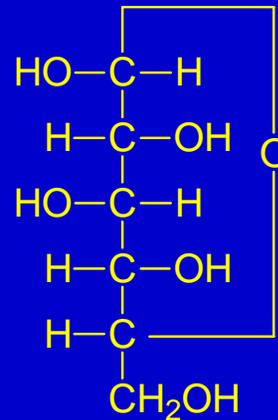
*Nuevo centro de asimetría
en la D-Glucosa al formarse el ciclo*



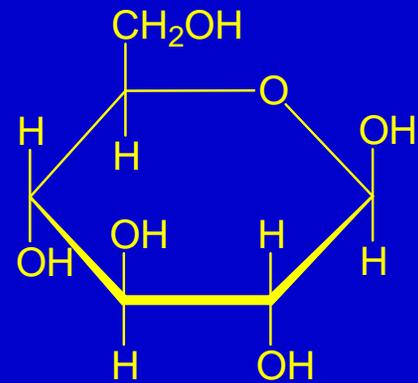
Proyección de Fischer



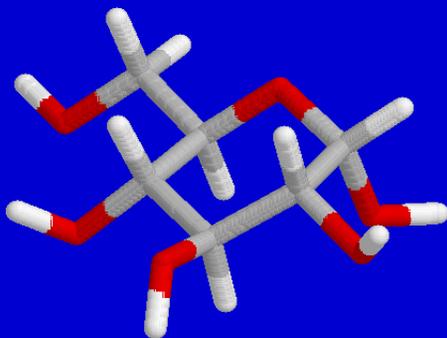
Proyección de Haworth



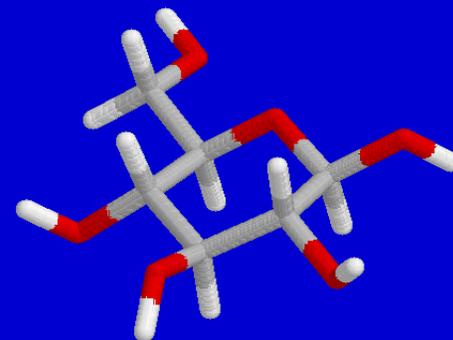
Proyección de Fischer



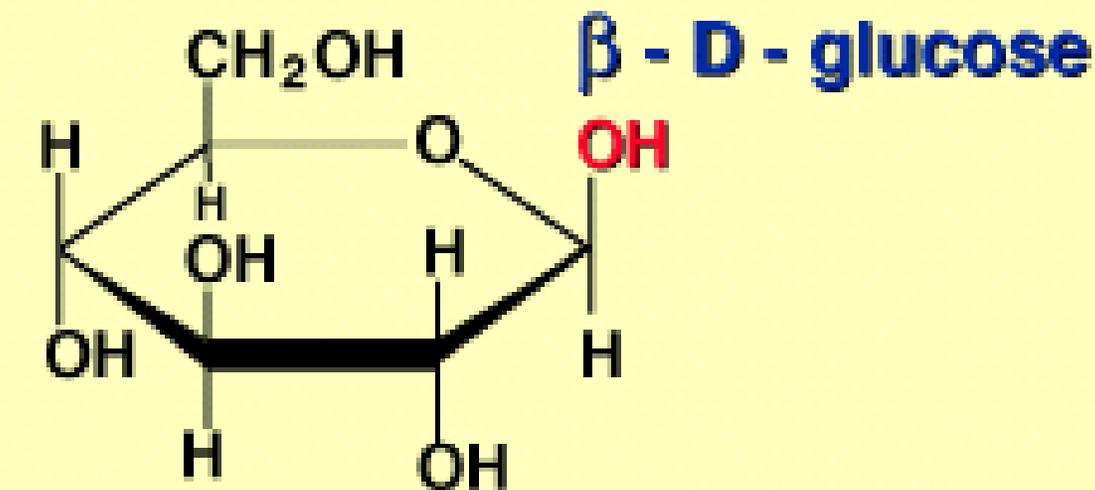
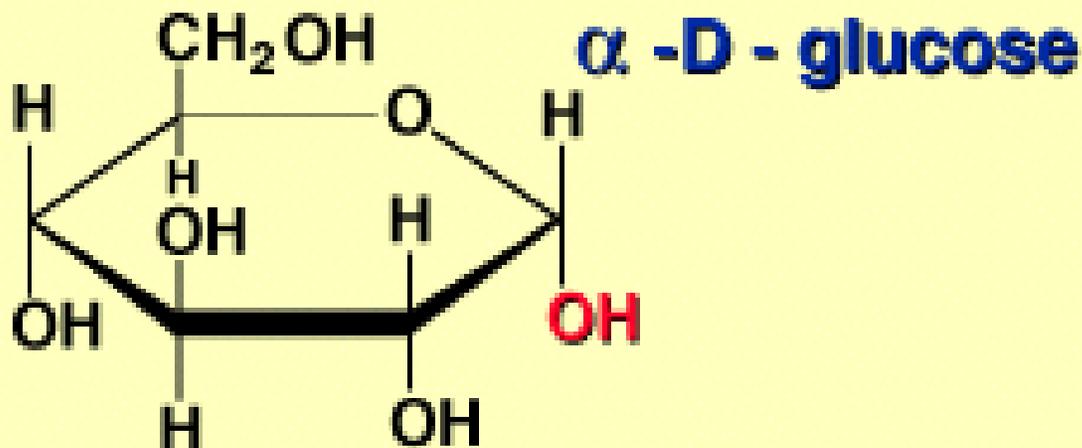
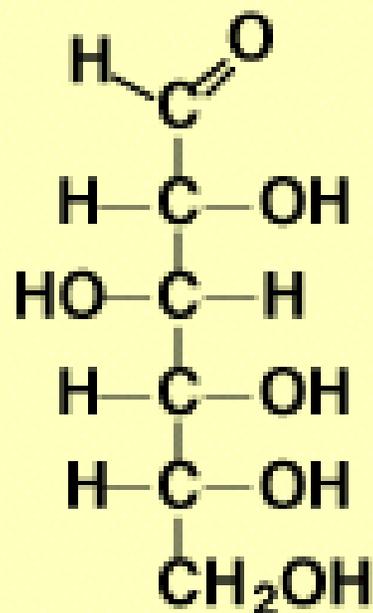
Proyección de Haworth



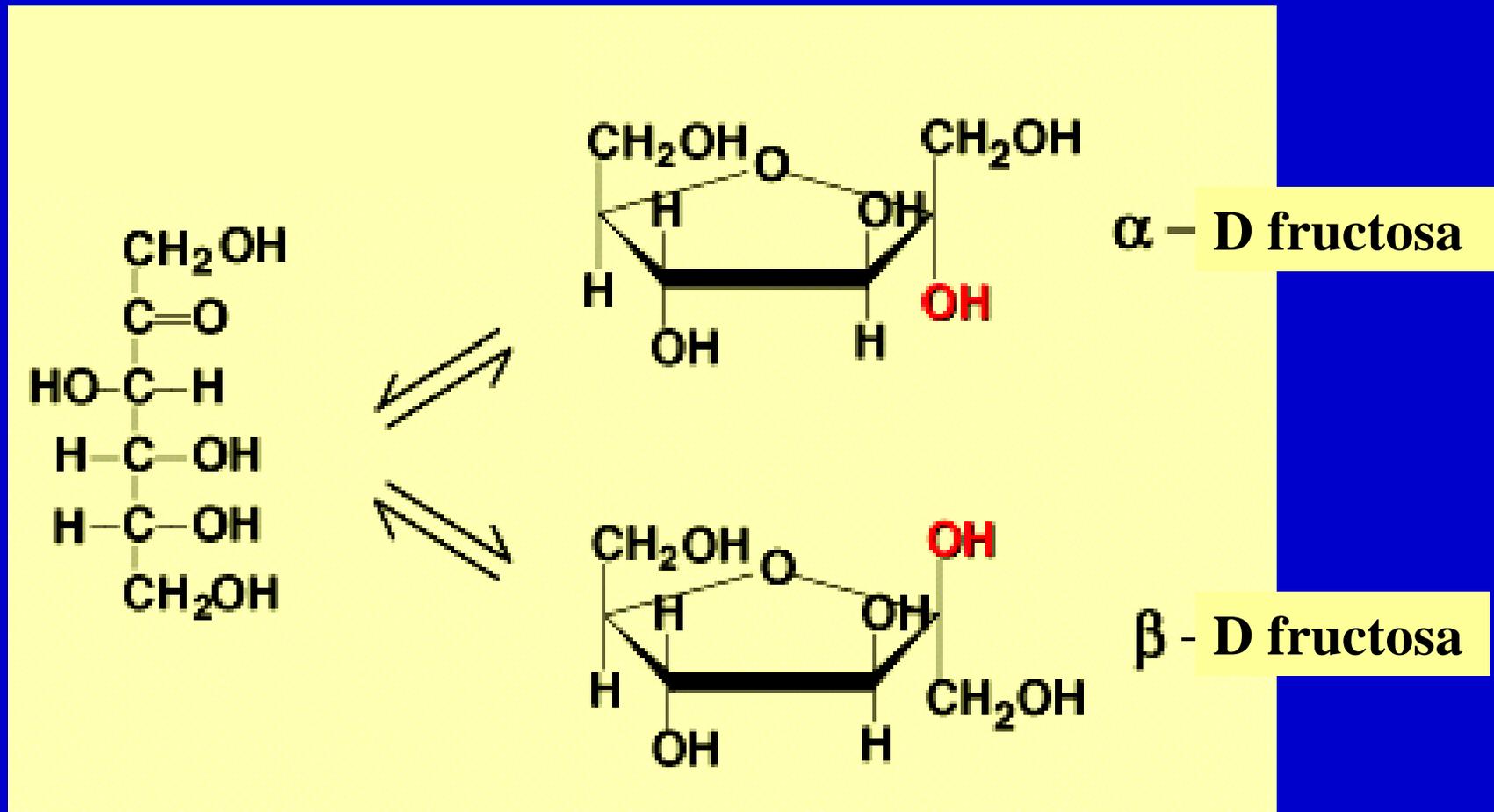
α -D-Glucopiranososa



β -D-Glucopiranososa

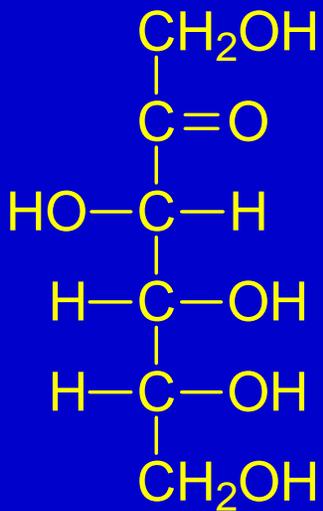


Estas fórmulas representan a la **glucosa** en su forma lineal y cíclica, en este caso el anillo formado tiene 6 lados y corresponde al esqueleto pirano. Es el glúcido más abundante, llamado azúcar de uva; en la sangre se encuentra en concentraciones de un gramo por litro. Al polimerizarse da lugar a polisacáridos con función energética (almidón y glucógeno) o con función estructural, como la celulosa de las plantas.

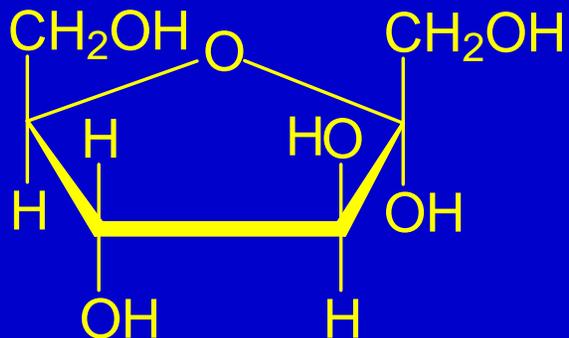


Aquí está representada la fórmula lineal y cíclica de la **fructosa**, formando un anillo de cinco lados que corresponde al furano. Al cerrarse la molécula el grupo -OH (marcado en rojo), puede ocupar dos posiciones, respecto al grupo -CH₂OH del C5. Son dos nuevos isómeros, denominados anómeros alfa (en posición *trans*) y beta (en posición *cis*)

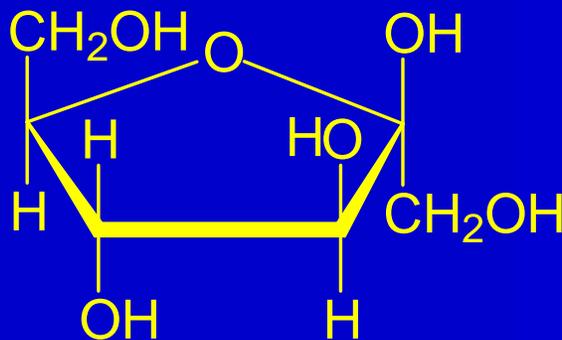
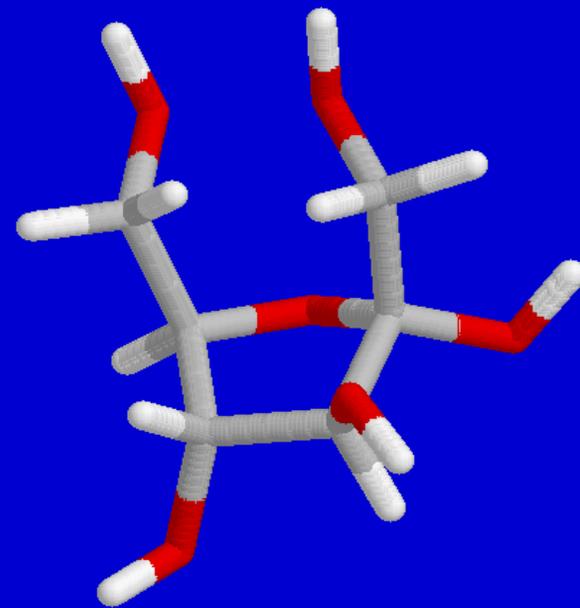
Cetohehexosas: D-Fructosa



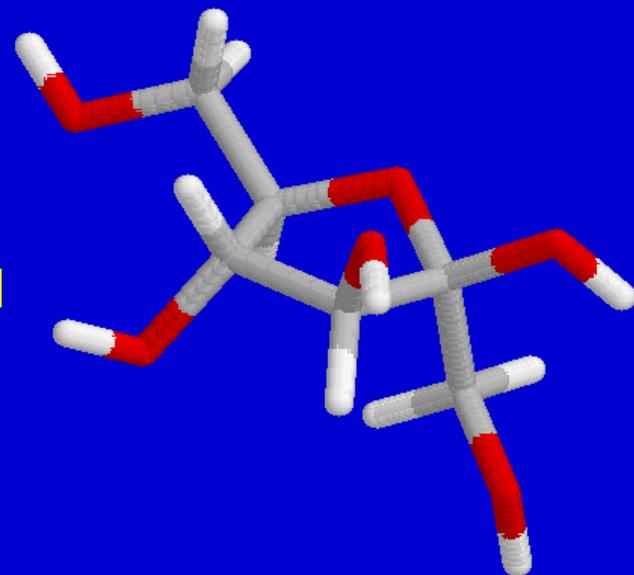
D-Fructosa



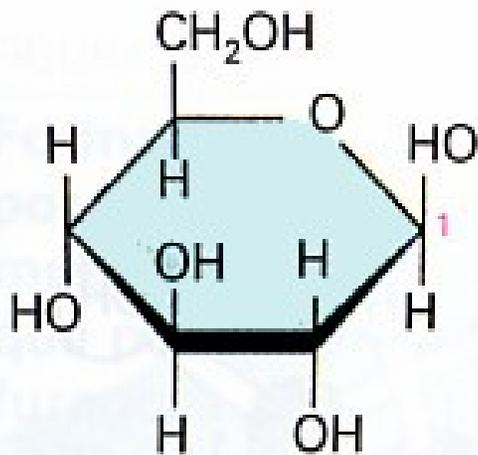
α-D-Fructofuranosa



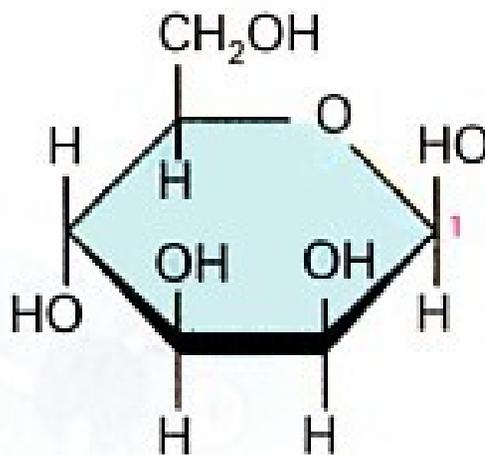
β-D-Fructofuranosa



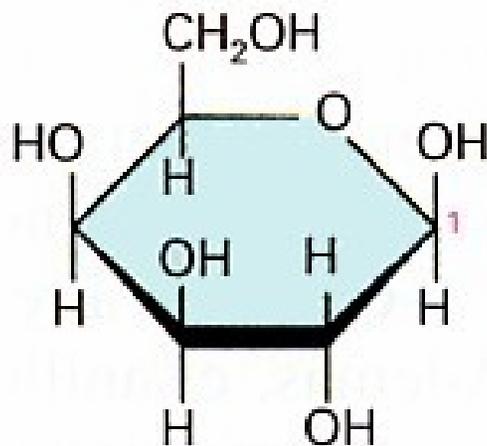
HEXOSAS CÍCLICAS



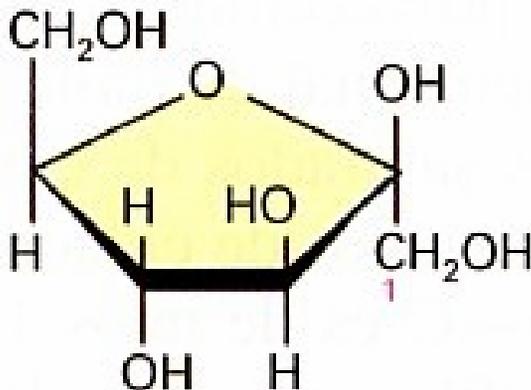
***β*-D-Glucopiranososa**



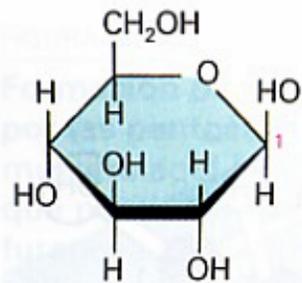
***β*-D-Manopiranososa**



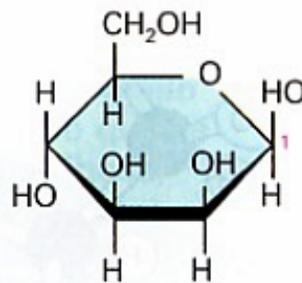
***β*-D-Galactopiranososa**



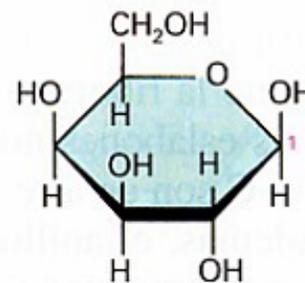
***β*-D-Fructofuranosa**



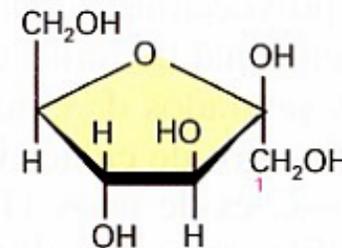
β -D-Glucopiranososa



β -D-Manopiranososa



β -D-Galactopiranososa

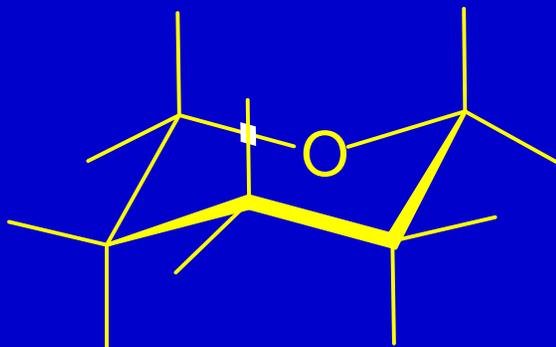


β -D-Fructofuranosa

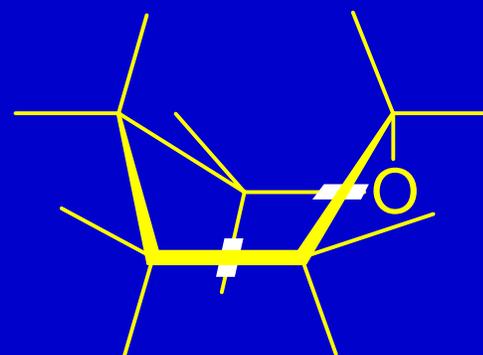
¿De qué
glúcidos
se trata?

FIGURA 9.12

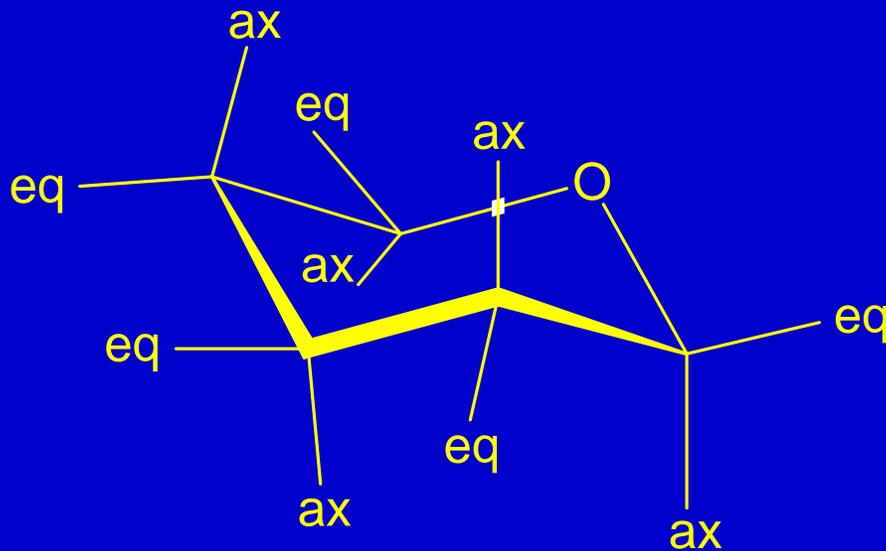
Anillos de hexosa. Estas proyecciones de Haworth corresponden a los enantiómeros D de las cuatro hexosas más frecuentes. Tan sólo se muestran los anómeros β .



Conformación silla



Conformación bote o nave



Sustituyentes:

- Axiales
- Ecuatoriales

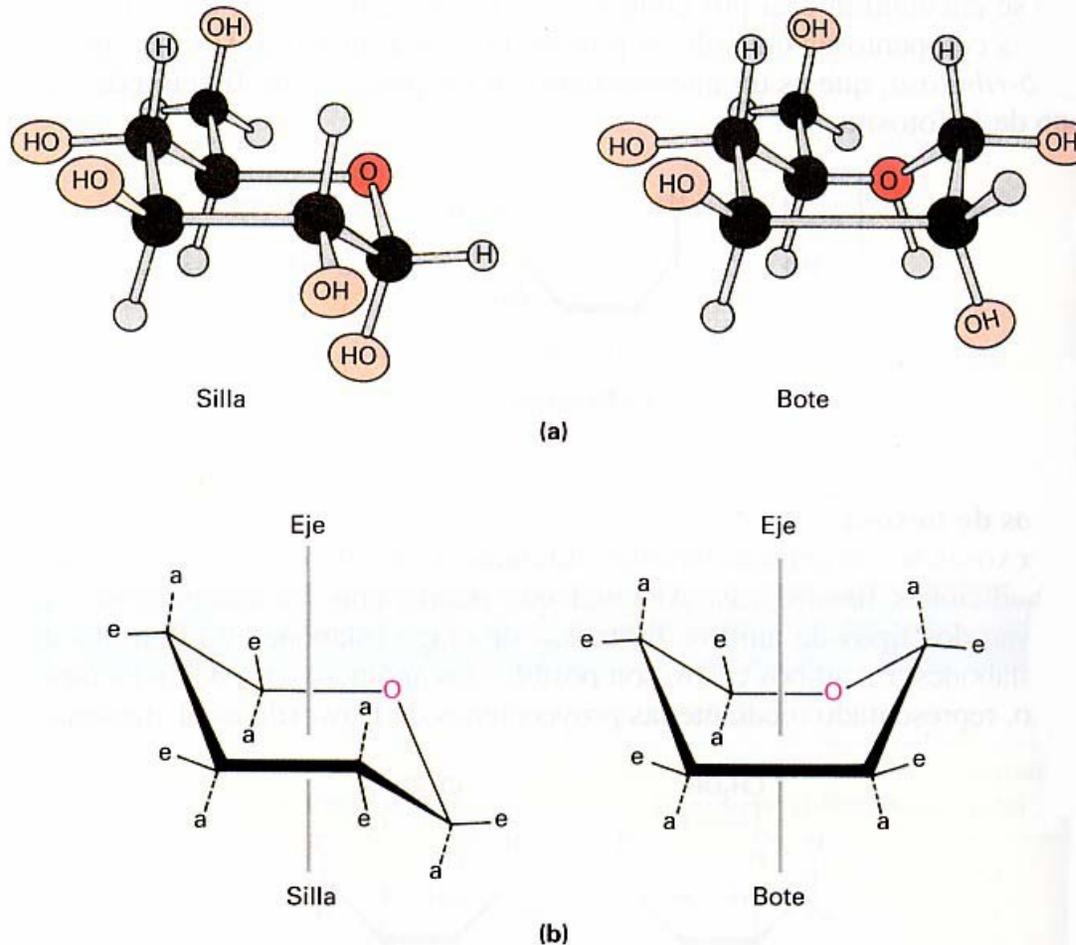
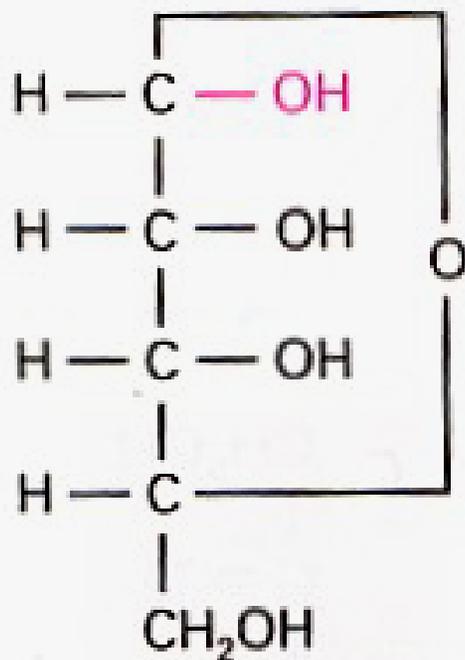
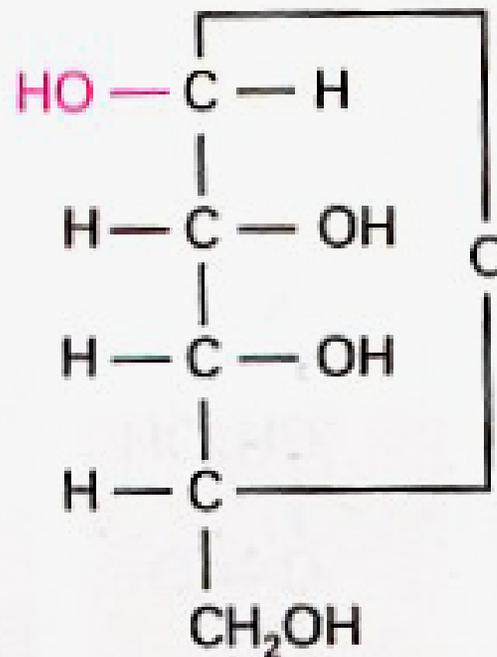


FIGURA 9.13

El anillo de piranosa en las conformaciones de silla y de bote. Representaciones tridimensionales de la α -D-glucopiranosica en la forma de silla (izquierda) y de bote (derecha). (a) Modelos de bolas y bastones. (b) Diagramas de los enlaces. Se indican los enlaces axiales (a) y los ecuatoriales (e).

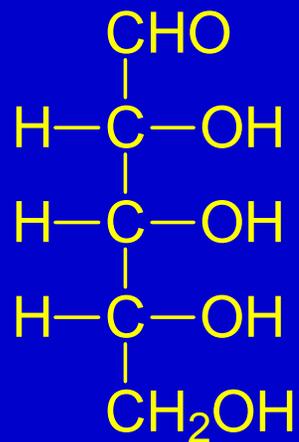


α -D-Ribofuranosa

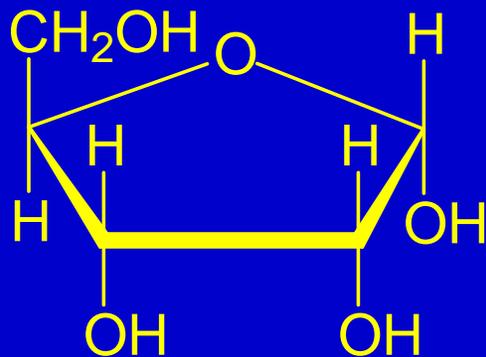


β -D-Ribofuranosa

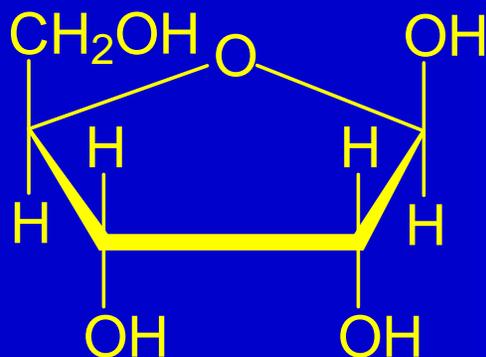
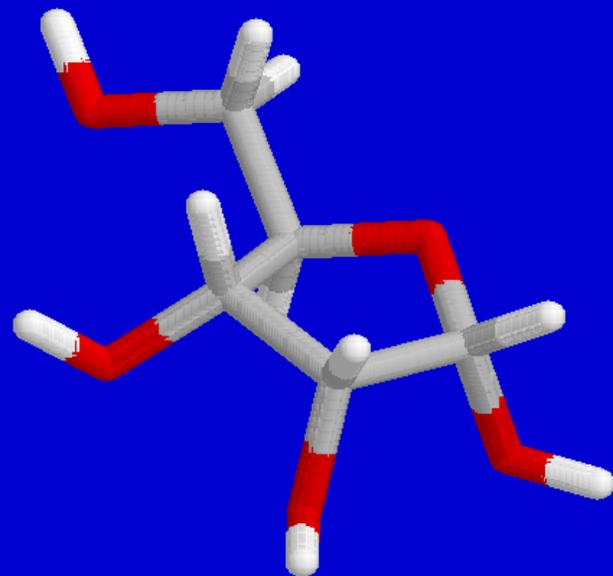
Formas cíclicas de la D-Ribosa



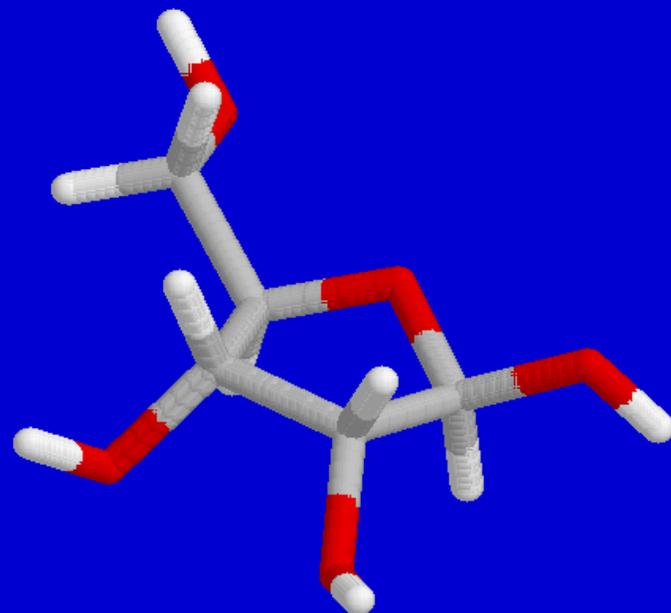
D-Ribosa
(forma abierta)



α-D-Ribofuranosa



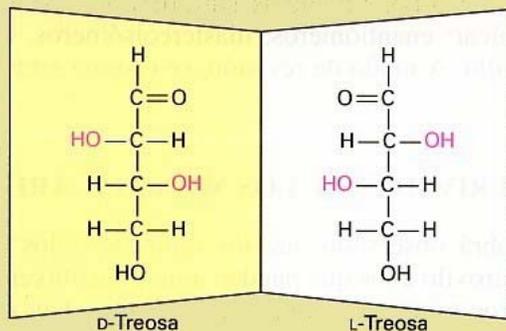
β-D-Ribofuranosa



Isómeros de configuración

Enantiómeros

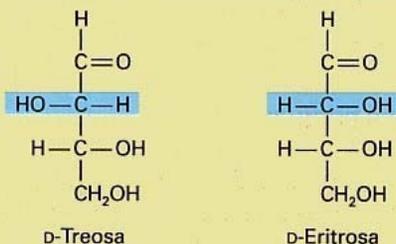
Estereoisómeros que son imágenes especulares uno del otro



Diastereoisómeros

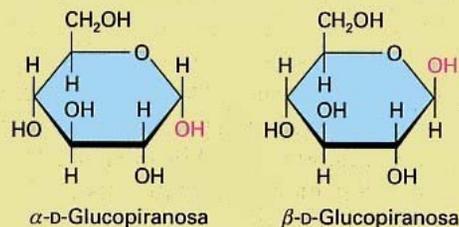
Estereoisómeros que no son imágenes especulares uno del otro

Epímeros



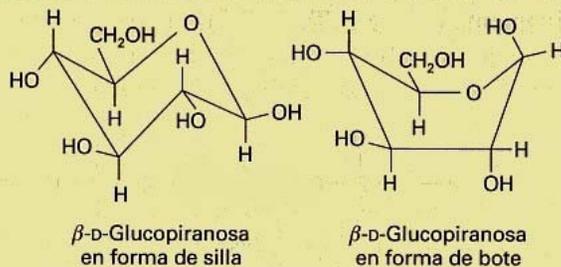
Anómeros

Estereoisómeros que difieren en la configuración del carbono anomérico



Isómeros conformacionales

Moléculas con la misma configuración estereoquímica pero que difieren en su conformación tridimensional



TIPOS DE ISÓMEROS RESUMEN

FIGURA 9.14

Terminología que describe la estructura de las moléculas de azúcar.

Muchos monosacáridos son cuerpos **reductores** (oxidación es pérdida de electrones), ya que **el grupo carbonilo** (aldehído o cetona) **puede oxidarse a ácido**, y al hacerlo reducen iones metálicos.

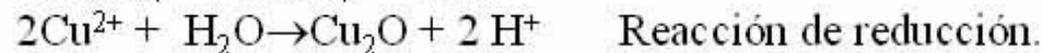
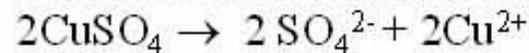
Por ejemplo, **el reactivo de Fehling** contiene CuSO_4 , es decir, el cobre en forma cúprica Cu^{2+} . Cuando se pone en contacto con una disolución de un monosacárido o disacárido reductor, se forma óxido cuproso (Cu_2O), en el que el Cu está en estado cuproso, es decir Cu^+ . Esto quiere decir que ha aceptado un e^- , y por lo tanto se ha reducido. El Cu_2O es una sustancia insoluble de color rojo, por lo tanto la disolución **vira de azul a rojo**.

El **Fehling A** contiene el CuSO_4 mientras que el **Fehling B** contiene **catalizadores** (proporciona un medio alcalino).

También podríamos utilizar otras disoluciones que contengan nitrato de plata (AgNO_3), en las que la plata está en forma de Ag^+ y que pasa a Ag^0 cuando se pone en contacto con un monosacárido reductor.

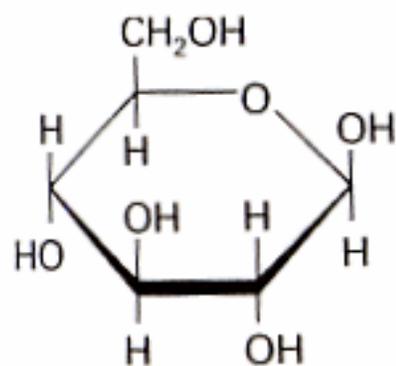
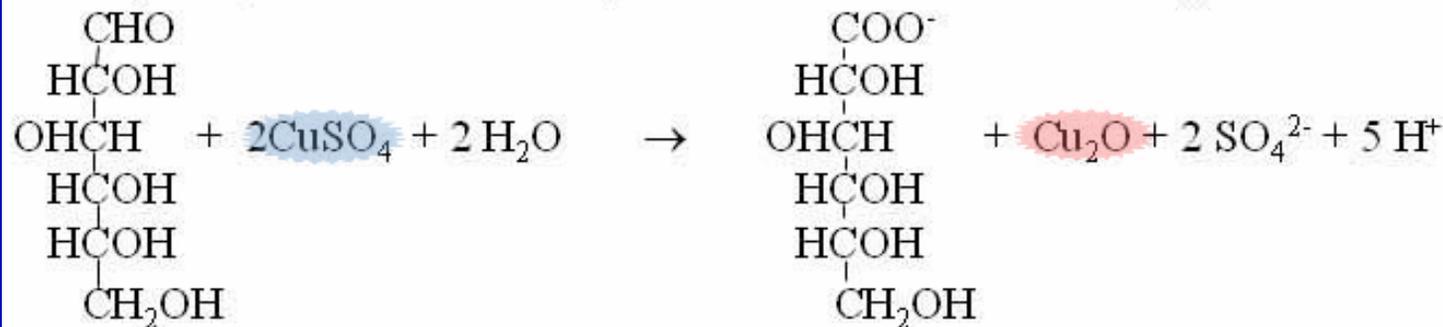
Para que una sustancia presente esta propiedad (que sea reductora, porque el grupo aldehído o cetona se oxiden a ácido), **es necesario que el monosacárido pueda pasar a la forma de cadena abierta**, es decir, que el carbono anómero esté libre.

Las reacciones que se producen son las siguientes:

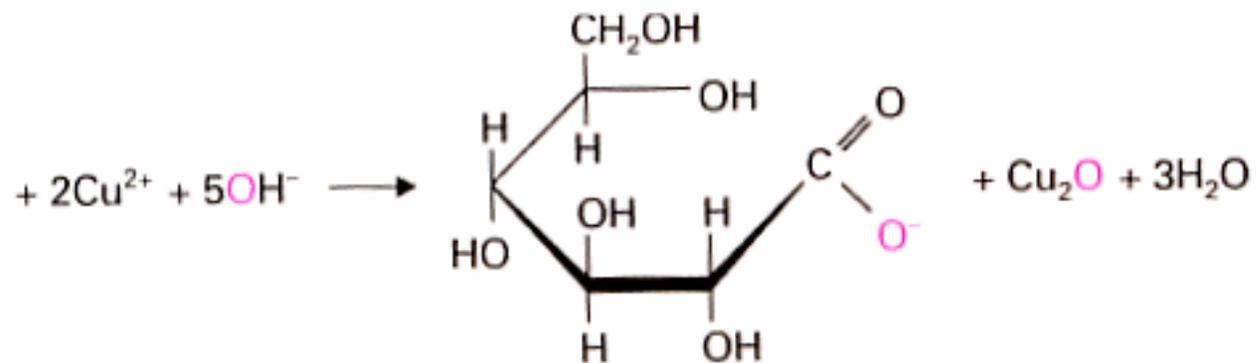


$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7 + 3\text{H}^+$ Reacción de oxidación. en esta reacción el grupo carboxilo está disociado, por eso la glucosa solo tiene un O de más y en cambio hay tres protones.

En conjunto, las dos reacciones que ocurren simultáneamente se podrían resumir así:

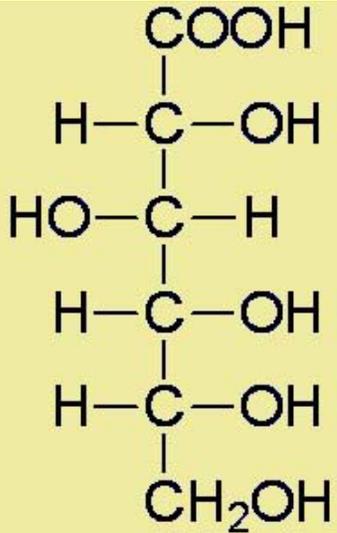


β -D-Glucopiranososa

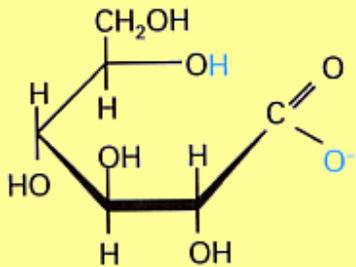


Ácido D-glucónico

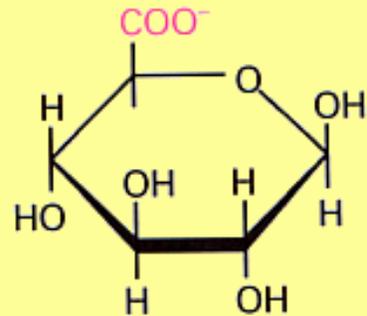
DERIVADOS DE LOS MONOSACÁRIDOS



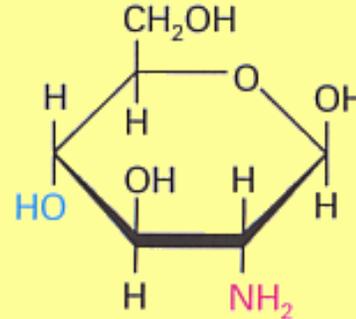
Ácido Glucónico



Ácido D-glucónico



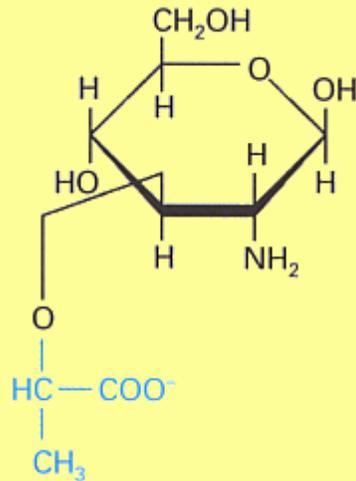
Ácido β -D-glucurónico



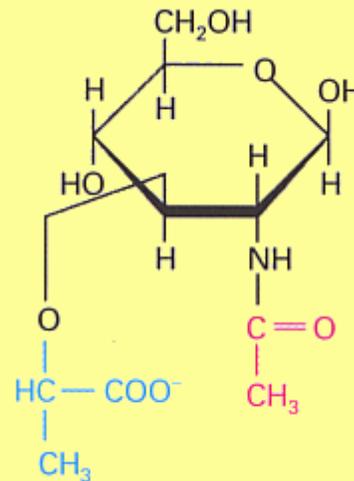
β -D-Glucosamina



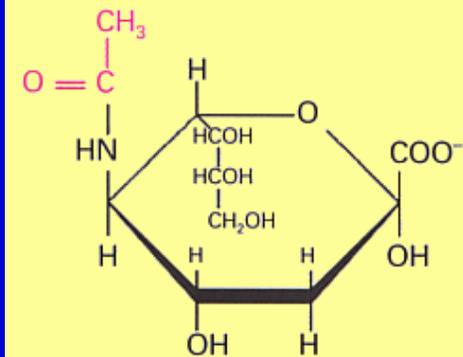
β -D-N-Acetilglucosamina



Ácido murámico

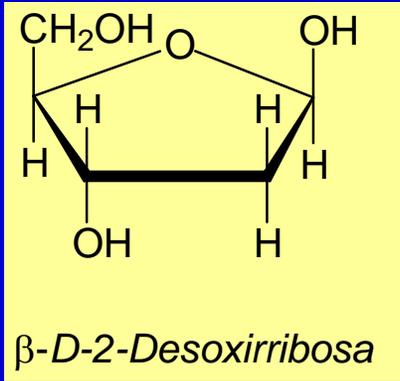


Ácido N-acetilmurámico



Ácido N-acetilneuramínico
(ácido siálico)

Forma parte del
DNA →



Molécula aceptora de
CO² en la fase
luminosa de la
fotosíntesis. ↓

Moléculas intermediarias
en la glucólisis. →

↓

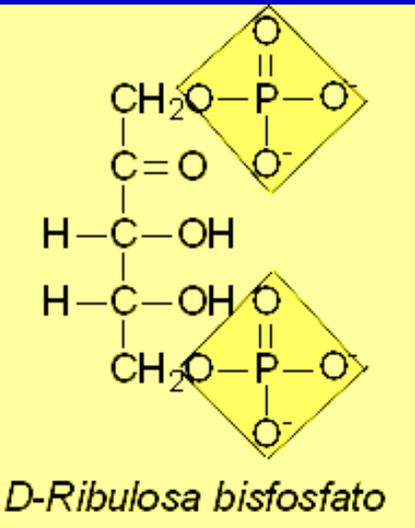
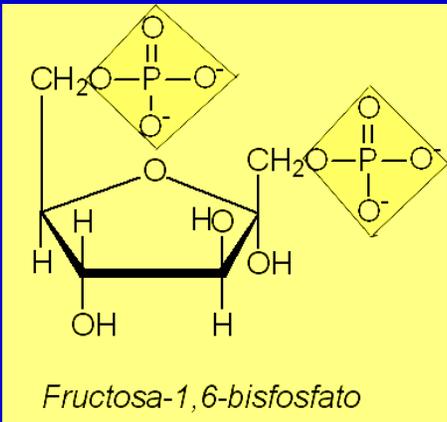


TABLA 9.3. Algunos ésteres fosfato de monosacáridos importantes desde el punto de vista bioquímico

Nombre	Estructura	$\Delta G^{o'a}$ (kJ/mol)	pK_{a1}	pK_{a2}
D-Gliceraldehído-3-fosfato		-12	2.10	6.75
β -D-Glucosa-1-fosfato		-20.9	1.10	6.13
β -D-Glucosa-6-fosfato		-13.8	0.94	6.11
α -D-Fructosa-6-fosfato		-13.8	0.97	6.11

^a Energía libre de hidrólisis a pH 7.0.