

# GLUCIDOS

Los glúcidos son las biomoléculas más abundantes en la naturaleza y sus unidades básicas son los **monosacáridos**.

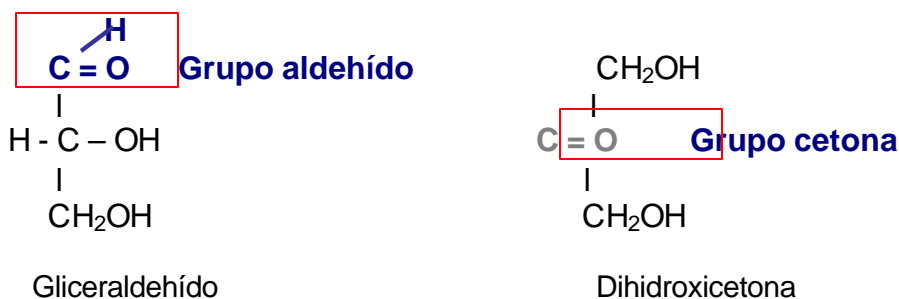
La condensación covalente de monosacáridos permite obtener moléculas de mayor tamaño, los **oligosacáridos** que están formados por 2-20 monosacáridos y los **polisacáridos** con más de 20 monosacáridos que poseen una masa molecular de alrededor de millones de daltons (macromoléculas).

## Monosacáridos

Los monosacáridos son polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas.

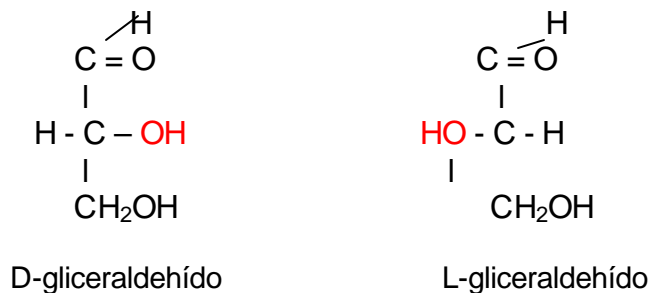
De acuerdo a la naturaleza química del grupo carbonilo pueden clasificarse en aldosas o cetosas y según el número de átomos de carbono en triosas, tetrosas, pentosas, hexosas y heptosas.

Una aldosa tiene un grupo carbonilo en un extremo de la cadena carbonada. Si el carbonilo se encuentra en otra posición, el monosacárido es una cetosa.



Todos los monosacáridos, excepto la cetotriosa, contienen uno o más átomos de carbono asimétricos o centros quirales. Un C asimétrico es aquel que lleva cuatro sustituyentes diferentes y por lo tanto no puede superponerse a su propia imagen especular.

La aldosa más simple, el gliceraldehído, contiene un C asimétrico y tiene dos isómeros ópticos, el D y el L.

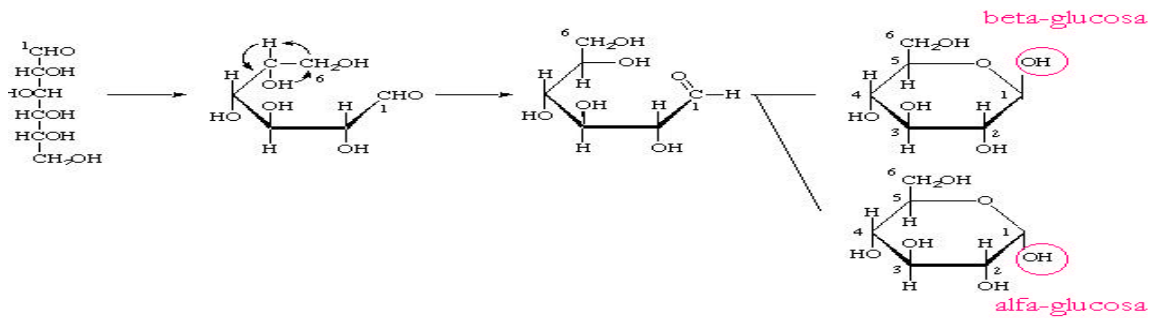


Los glúcidos con configuración D son los más abundantes en la naturaleza.

- **Las hexosas: monosacáridos de 6C**

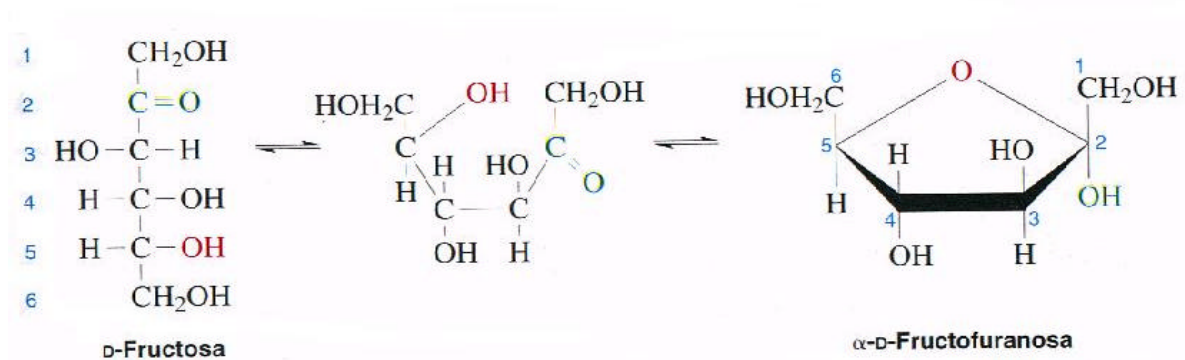
La D-**glucosa** es la única aldosa comúnmente presente en la naturaleza como monosacárido.

Material elaborado por F. Agius, O. Borsani, P. Díaz, S. Gonnet, P. Irisarri, F. Milnitsky y J. Monza. Bioquímica. Facultad de Agronomía. En solución acuosa los monosacáridos con cinco o más átomos de C en su cadena se encuentran predominantemente en forma cíclica (en anillo). La ciclación ocurre como consecuencia de un enlace covalente intramolecular entre el grupo carbonilo y el oxígeno de un grupo OH. El enlace resultante se conoce generalmente como hemiacetal.



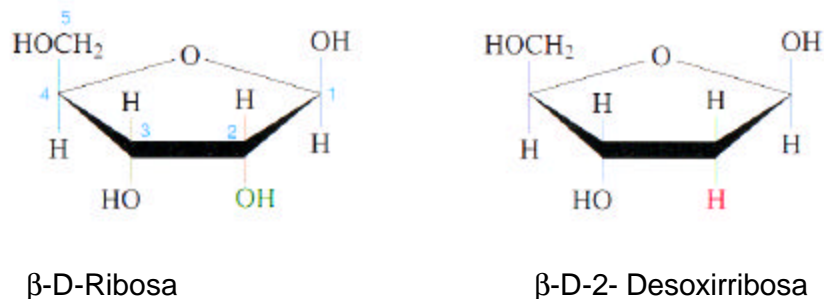
Como consecuencia de la ciclación se genera un átomo de carbono asimétrico adicional en la glucosa, el C1 que se llama anomérico y 2 estereoisómeros,  $\alpha$  y  $\beta$  de la D-glucosa. Esta forma cíclica se denomina piranosa porque es similar al pirano, compuesto cíclico con 6 átomos en el anillo.

La **fructosa**, cetoheptosa abundante en las frutas y con alto poder edulcorante, casi el doble que el azúcar de mesa, se cicla en forma similar al furano (anillo de 5 miembros) y se denomina furanosa.



- **Las pentosas: monosacáridos con 5 C**

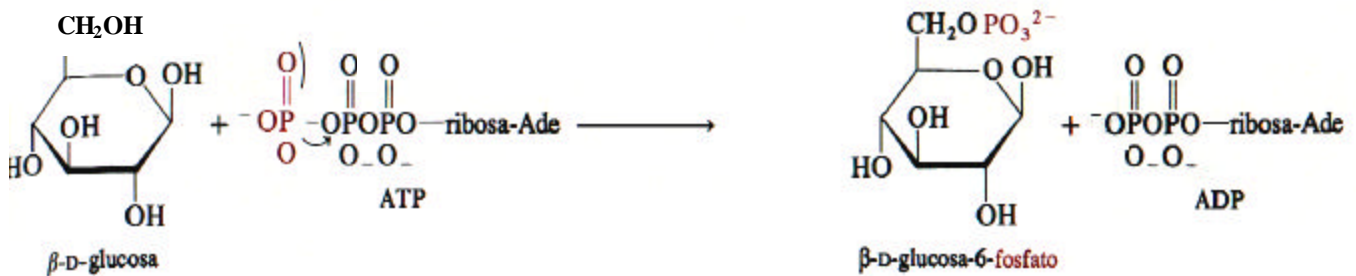
Las aldopentosas ribosa y 2-desoxi-ribosa son componentes de los nucleótidos y los ácidos nucleicos. Observe que la molécula representada tiene forma cíclica con 5 vértices.



Material elaborado por F. Agius, O. Borsani, P. Díaz, S. Gonnet, P. Irisarri, F. Milnitsky y J. Monza. Bioquímica. Facultad de Agronomía. Si bien en estas representaciones figuran los -OH y los -H, comúnmente se omiten y la presencia de barra significa un -OH y la ausencia, un -H. Recuerde que en cada vértice hay un C. Observe que la diferencia entre estas dos pentosas está en el carbono 2.

- **Las células fosforilan los monosacáridos**

En el metabolismo de glúcidos, los intermediarios son derivados fosforilados de los mismos. La condensación del ácido fosfórico con un -OH da lugar a un éster fosfato. Por ejemplo en la figura se observa como la glucosa se transforma en glucosa-6-fosfato.



- **Los monosacáridos son agentes reductores**

Los monosacáridos pueden ser oxidados por agentes oxidantes suaves como Fe<sup>+3</sup> o Cu<sup>+2</sup>. En estas reacciones el carbonilo se oxida a ácido carboxílico. Esta propiedad es la base de la reacción de Fehling, ensayo que se usa para determinar la presencia o no de **glúcidos reductores**.

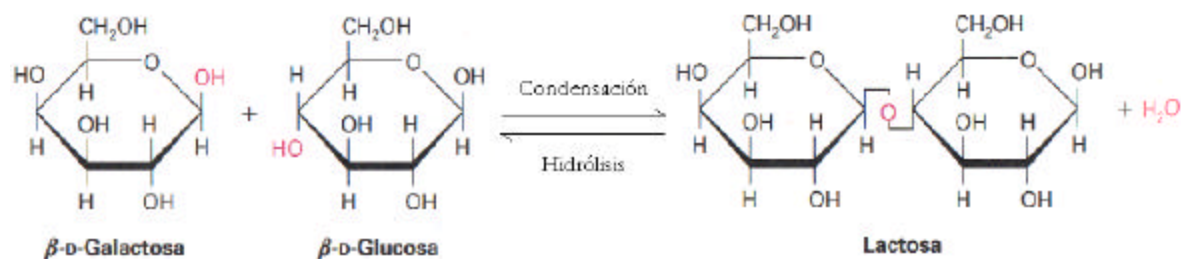
## **Oligosacáridos**

Los oligosacáridos más sencillos y más representativos desde el punto de vista biológico, son los disacáridos.

- **Los disacáridos contienen un enlace glucosídico**

Los disacáridos se forman por la unión de dos monosacáridos a través de un enlace covalente: el enlace glucosídico. Este enlace se da entre un hemiacetal y un alcohol (grupo hidroxilo de un segundo monosacárido).

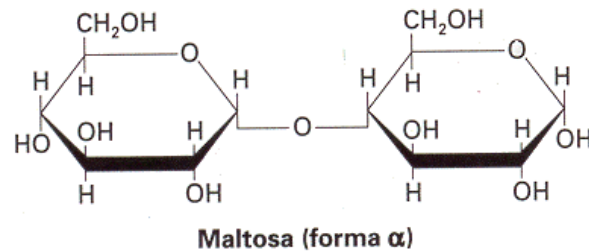
Los disacáridos pueden hidrolizarse por acción de ácidos o enzimas y rinden los monosacáridos componentes.



Material elaborado por F. Agius, O. Borsani, P. Díaz, S. Gonnet, P. Irisarri, F. Milnitsky y J. Monza. Bioquímica. Facultad de Agronomía  
Cuando un C anomérico forma parte de un enlace glicosídico, ya no puede actuar como reductor. Así los disacáridos que tienen un C anomérico libre son reductores y los que tienen los dos C anoméricos formando el enlace glucosídico no son reductores.

- **La maltosa: un glúcido abundante durante la germinación de algunas semillas**

La maltosa por hidrólisis rinde dos moléculas de glucosa. En este disacárido las glucosas están unidas por enlace **á 1- 4**. La maltosa es un glúcido reductor, ya que el C anomérico libre (del segundo residuo de glucosa) puede oxidarse.



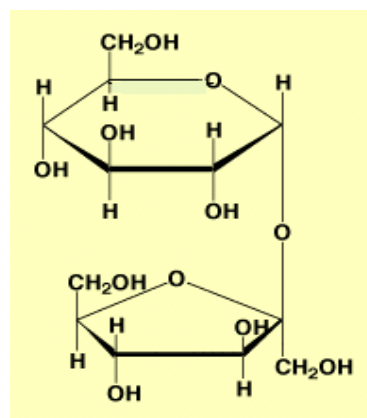
- **La lactosa es un disacárido exclusivo de la leche**

El disacárido lactosa rinde por hidrólisis galactosa y glucosa. Como se puede deducir observando su fórmula, se trata de un disacárido reductor.

- **Sacarosa: el azúcar de mesa**

La sacarosa es un disacárido formado por glucosa y fructosa que se sintetiza en plantas. Sus dos C anoméricos se encuentran formando el enlace glucosídico, por lo tanto, no es un glúcido reductor.

La sacarosa es el principal fotosintato translocado al grano en cereales. En el maíz dulce, el contenido de sacarosa en el grano es 2 a 4 veces mayor durante el desarrollo del grano que en otros tipos de maíz.



- Los vegetales han desarrollado un sistema de defensa frente a la invasión de bacterias y hongos, que se inicia con la ruptura de un fragmento del polímero de la pared celular que está siendo atacada: los **oligosacáridos** u oligosacarinas. Su producción inicia la transcripción de un antibiótico. Las oligosacarinas también ayudan a controlar los niveles de hormonas en las plantas, como las auxinas.
- Los biólogos están estudiando el papel de los diferentes oligosacáridos en el reconocimiento celular. En un organismo multicelular, las células están marcadas en su superficie para interactuar con otras células o moléculas y hacer posible que un organismo pueda reconocer sus propias células como inmunológicamente distintas de las células extrañas. Para que los oligosacáridos actúen como señales de reconocimiento debe haber proteínas que se unan a ellos de manera específica. Un grupo de proteínas que se unen a los oligosacáridos son las lectinas.
- ¿Por qué los oligosacáridos desempeñan con frecuencia el papel de marcadores celulares? Esto se debería a que pueden presentar una notable variedad de estructuras en cadenas relativamente cortas (distintos monómeros, que pueden estar modificados, con enlaces y ramificaciones diferentes).

## **Polisacáridos**

La mayoría de los glúcidos naturales son polisacáridos o polímeros de alto peso molecular. Estas moléculas pueden ser hidrolizadas totalmente por ácido o enzimas y rendir monosacáridos.

El extremo de la cadena polisacáridica que contiene el C anomérico libre (que no forma parte de un enlace glucosídico) se conoce como extremo reductor. De todas formas, los polisacáridos **no son reductores** si bien presentan ese extremo libre con capacidad reductora. La razón es que un grupo reductor cada cientos de moléculas (vea la fórmula del almidón por ejemplo) no es suficiente para ser visualizado a través de las técnicas como Fehling o Tollens usadas para determinar poder reductor.

### • **¿Por qué las células deben producir polisacáridos?**

El almacenamiento de grandes cantidades de moléculas pequeñas como los monosacáridos produciría una entrada de agua a la célula que podría hacerla entrar en choque osmótico.

Los polisacáridos no tienen una masa molecular específica sino que muestran una gama de pesos moleculares relativos muy distintos, porque la cantidad de monosacáridos que los componen varía.

Los distintos polisacáridos difieren en la cantidad, naturaleza de sus unidades repetitivas, en los tipos de enlace entre las unidades y en su grado de ramificación.

Los polisacáridos formados por un solo tipo de monosacárido, se denominan homopolisacáridos y los formados por dos o más tipos, heteropolisacáridos. La posibilidad de más de un enlace glicosídico por monosacárido, permite que se produzcan estructuras ramificadas.

Las funciones biológicas de los polisacáridos son: estructurales, de almacenamiento de energía y de reconocimiento.

- **Polisacáridos de almacenamiento o reserva**

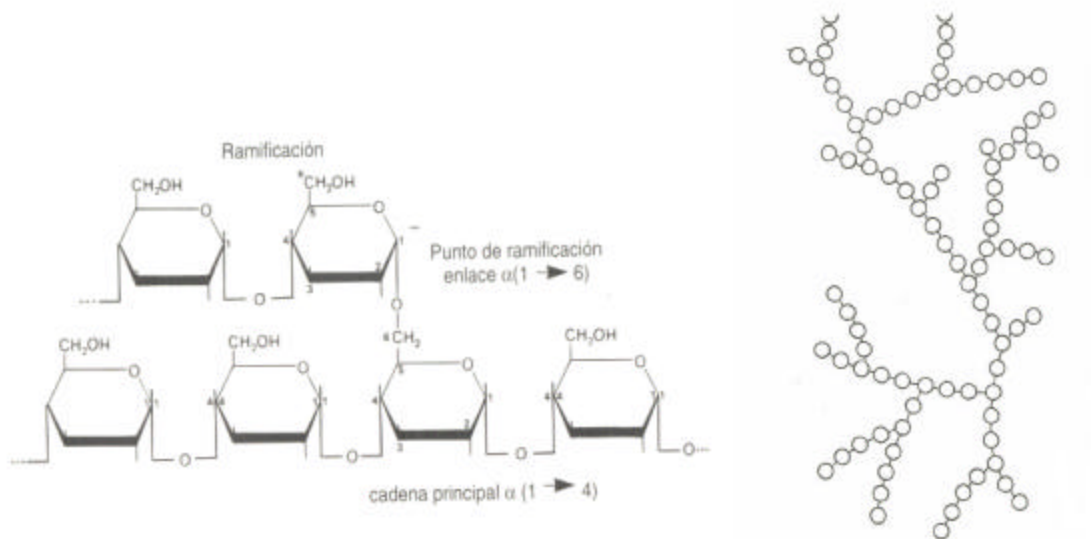
Son moléculas ricas en energía química potencial que se libera con facilidad.

Cuando hay abundancia de glúcidos a nivel celular o por lo tanto de energía (ATP), se sintetizan polisacáridos de reserva. En caso contrario, cuando el ATP celular disminuye, los polisacáridos se degradan y las moléculas resultantes son llevadas a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y ATP. Los polisacáridos de reserva forman parte de la región intracelular (en el citoplasma y organelos).

Las bacterias, hongos y células de mamíferos almacenan glucógeno como polisacárido, a diferencia de los vegetales que acumulan almidón.

### Glucógeno

La molécula de glucógeno está formada por 8 a 12 glucosas unidas por enlace á 1- 4 con ramificaciones á 1- 6. En los mamíferos el glucógeno es acumulado en el citoplasma de células del hígado y del músculo como reserva de C y energía. Si bien las moléculas son iguales funcionalmente, el glucógeno hepático contribuye en el mantenimiento de la glicemia (concentración de glucosa en sangre) mientras que el muscular es para uso exclusivo del músculo.

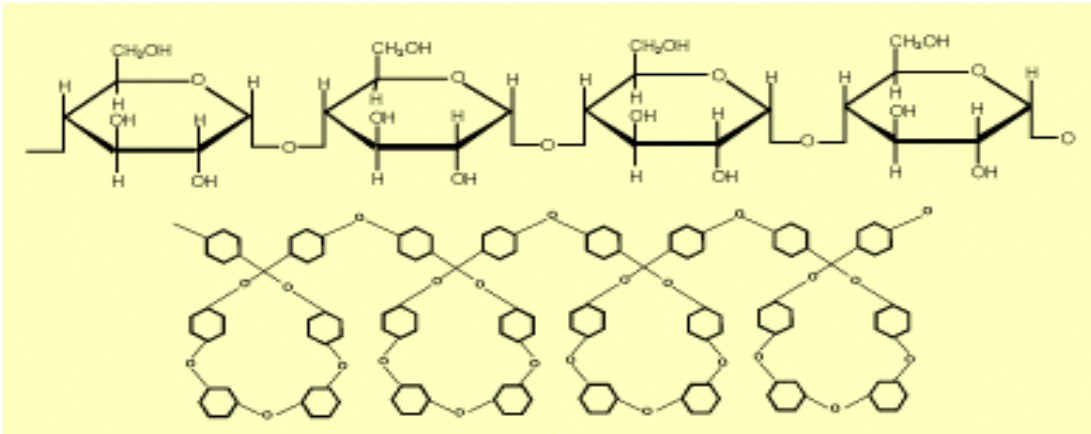


glucógeno

### Los almidones están formadas por dos tipos de moléculas; la amilosa y la amilopectina

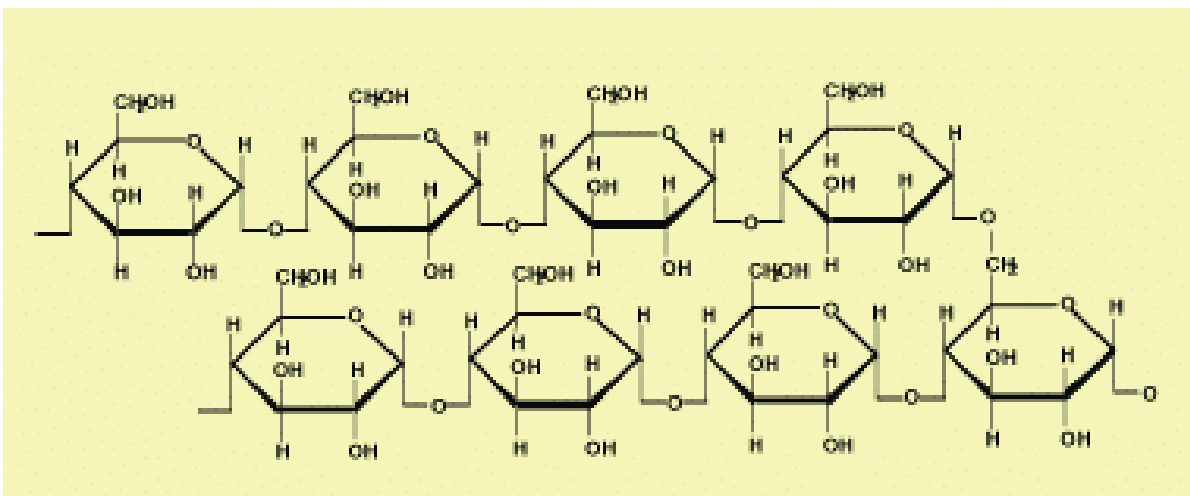
El almidón constituye alrededor del 65% de la materia seca de los granos de cereales y es muy abundante en tubérculos como la papa. La mayoría de los almidones contienen de 20 a 30% de **amilosa** y de 70 a 80% de **amilopectina** y se almacenan dentro de los cloroplastos, reserva a corto plazo, o en amiloplastos, reserva a largo plazo, en forma de gránulos.

La amilosa está formada por 1000-4000 glucosas unidas por enlace á 1-4 en cadenas lineales que forman una hélice. El yodo se ubica en el centro de la hélice que forma la amilosa y esa disposición es responsable del color azul intenso de la reacción de Lugol.



Amilosa

La amilopectina consta de residuos de glucosa unidos por enlaces glucosídicos á 1-4 y á 1-6. En este sentido es similar al glucógeno, si bien difiere la frecuencia de las ramificaciones (cada 24-30 unidades) y la longitud de las mismas.



### Algunas aplicaciones industriales del almidón

La extracción del almidón a partir de los gránulos se llama gelatinización. El procedimiento consiste en calentar suspensiones de gránulos hasta que se rompen e hidratan. La temperatura de gelatinización es característica para cada cereal.

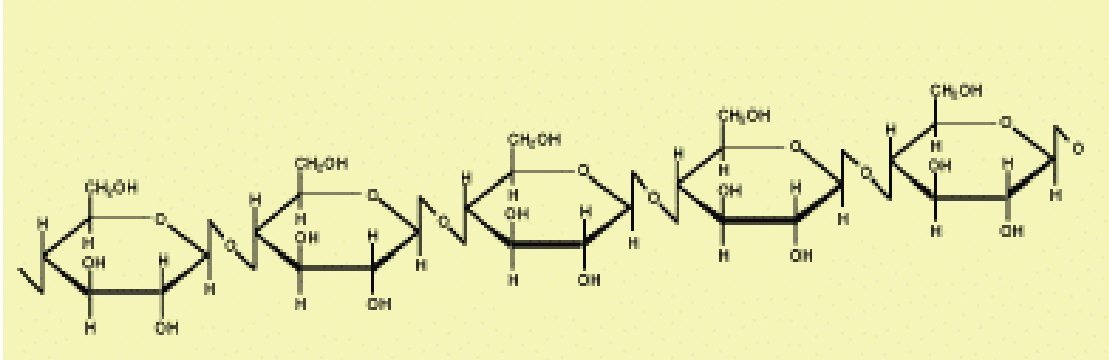
El almidón se emplea como adherente de papeles y telas, como espesante y formador de geles en la industria alimentaria, para adhesivos y tintas para impresión, como ligante, etc.

Los productos de su hidrólisis se emplean en la industria alimentaria. La hidrólisis ácida del almidón produce jarabes que contienen glucosa, maltosa y oligosacáridos. El jarabe de maíz con alto contenido de fructosa se produce transformando enzimáticamente parte de glucosa en fructosa y se usa como endulzante. De hecho, su capacidad edulcorante es 70% mayor que la de la sacarosa, por lo que se usa menor cantidad para endulzar los alimentos y por lo tanto se ingieren menos calorías.

- **Polisacáridos estructurales: moléculas para protección y sostén**

## Celulosa

Es el compuesto carbonado más abundante en la naturaleza. Se encuentra en las paredes celulares vegetales donde contribuye a la estructura física del organismo. Al carecer de un esqueleto, las plantas superiores descansan sobre sus paredes celulares para soportar su propio peso. El esqueleto resistente y rígido en la madera, o flexible en brotes, depende de la cantidad de celulosa depositada y de su interacción con otros polisacáridos, las hemicelulosas y pectinas, polímeros no glucídicos como la lignina y proteínas como la extensina.



Celulosa

Aunque celulosa y amilosa son poliglucanos unidos por enlaces 1-4, sus funciones son muy distintas. Las diferencias funcionales son consecuencia de las unidades constitutivas de los polímeros: la  $\alpha$  glucosa en la amilosa y  $\beta$  glucosa en la celulosa.

La celulosa no puede utilizarse como fuente de energía en la mayoría de los animales, porque estos no poseen enzimas que hidrolicen los enlaces  $\beta$  1-4. Sin embargo, los rumiantes pueden utilizar la celulosa por la participación de microorganismos presentes en el rumen que fermentan este polisacárido. Las termitas digieren la celulosa de la madera porque en su tracto gastrointestinal se aloja un microorganismo simbiótico que secreta celulasa.

## Quitina

La quitina es también un polisacárido estructural que constituye el exoesqueleto de los artrópodos y es uno de los componentes principales de las paredes celulares de los hongos. Esta molécula, no ramificada, está formada por residuos de N-acetil glucosamina unidos por enlace  $\alpha$  1-4.