

GLÚCIDOS

INTRODUCCIÓN

Los glúcidos son biomoléculas muy abundantes en la naturaleza, y de todos los compuestos orgánicos que existen en la biosfera un glúcido, la celulosa, es el que acumula la mitad de todo el carbono orgánico del planeta.

Son moléculas denominadas glúcidos, glícidos o azúcares por su sabor dulce, y también hidratos de carbono por la proporción en que aparecen sus tres átomos mayoritarios $C_n (H_2O)_n$, aunque se ha de puntualizar que ni dicha fórmula engloba a la totalidad de este grupo, ni muchos de estos compuestos presentan sabor dulce.

Desarrollan una amplia gama de funciones debido a la enorme diversidad de moléculas que hay. Las más relevantes serían:

- 1) Función energética:** Constituyen una fuente de energía tanto a corto plazo, o de uso inmediato, como un material energético de reserva que acumulado en determinadas células pueda ser utilizado en el momento oportuno. La oxidación de los glúcidos es un mecanismo general en las células heterótrofas para la obtención de energía.
- 2) Función estructural o arquitectónica:** Forman parte de la pared externa de las células vegetales, de la matriz extracelular de algunos tejidos como el conectivo, cartilaginoso y óseo; sirven también como elementos de adhesión entre las células; o bien se integran como una pieza más en la construcción de otras biomoléculas, glucoproteínas o glucolípidos que son un componente de las membranas celulares, o como un elemento más en los ácidos nucleicos.

El organismo humano requiere un aporte adecuado de glúcidos en la dieta, ya que aunque ninguno es indispensable, su utilización es muy amplia y los requerimientos calóricos de una alimentación equilibrada deben provenir en un porcentaje importante de estas moléculas.

CLASIFICACIÓN

Atendiendo a sus propiedades químicas y a su tamaño, pueden describirse los siguientes grupos:

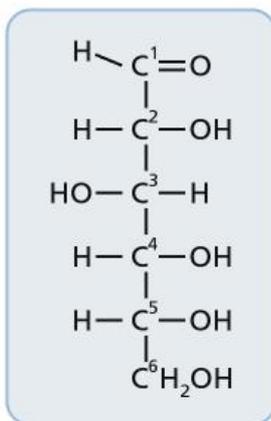
- 1)** Monosacáridos o glúcidos simples.
- 2)** Oligosacáridos o cadenas cortas de monosacáridos, los más abundantes son los disacáridos.
- 3)** Polisacáridos o cadenas largas de monosacáridos.

El sufijo sacaro proviene del término griego *sakkar* que significa dulce.

1. MONOSACÁRIDOS

Son los glúcidos más sencillos. Se definen como polialcoholes con un grupo oxo o carbonilo que dependiendo de su ubicación en la molécula permite una primera clasificación de estos compuestos en aldosas y cetosas. El número de átomos de carbono permite a su vez denominarlos con un prefijo y la terminación común -osa, si son tres los átomos de carbono el compuesto se denomina tri-osa, si cuatro tetr-osa, si cinco pent-osa, etc. Anteponiendo el prefijo de aldo o ceto queda aún más caracterizada la estructura química del monosacárido.

Son sólidos blancos, cristalinos, solubles en agua y de sabor dulce. Son compuestos reductores, ya que pueden ser oxidados por compuestos oxidantes suaves como el ión cúprico (Cu^{2+}). Y presentan isomería óptica, por la existencia de átomos de carbono asimétricos o quirales formando parte de sus moléculas.



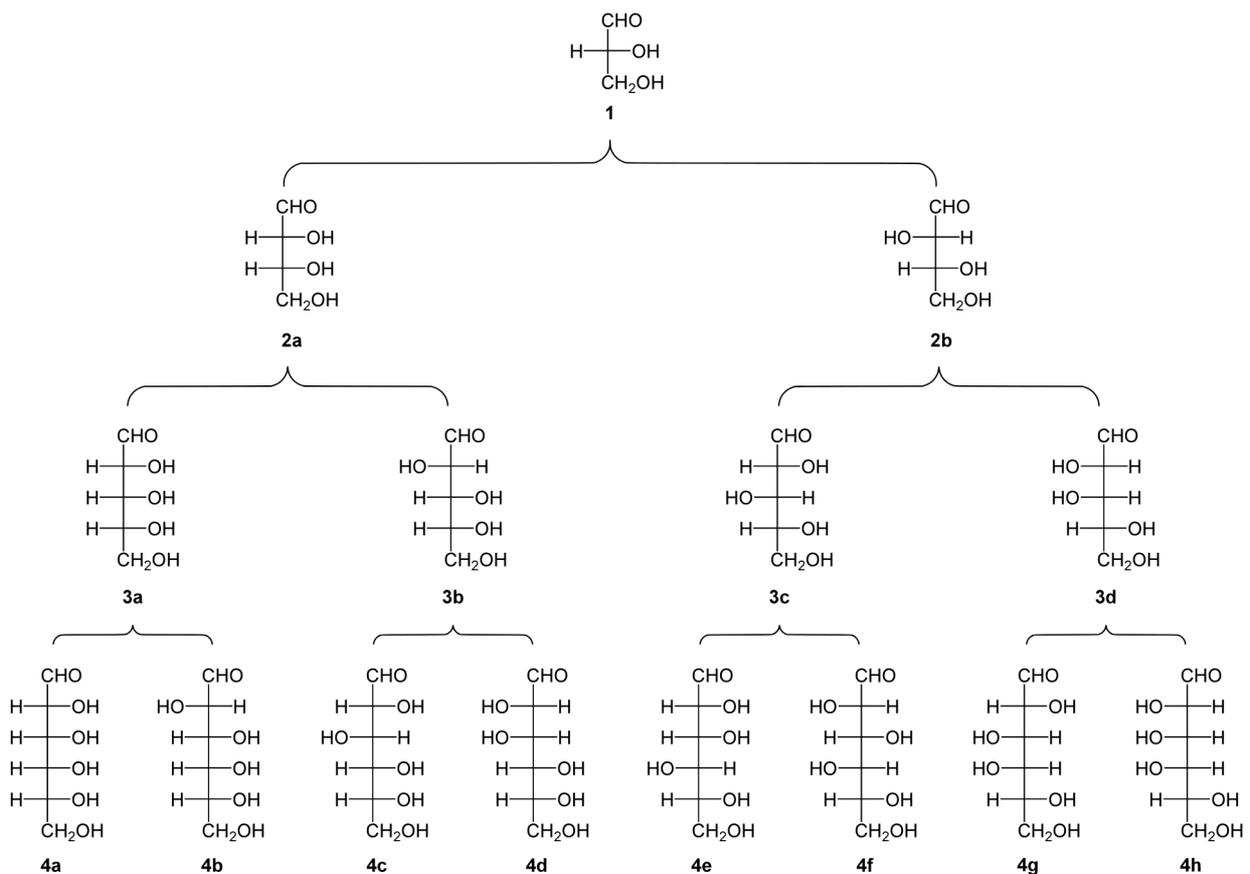
Esta última propiedad aparece en los compuestos orgánicos, como los aminoácidos, cuando el átomo de carbono presenta cuatro sustituyentes diferentes. El ejemplo más sencillo es la aldotriosa gliceraldehído, con un único átomo de carbono asimétrico unido a los siguientes grupos de átomos: -H, -OH, CHO y CH_2OH . Estos se disponen espacialmente ocupando los vértices de un tetraedro y determina que la aldotriosa carezca de un plano de simetría. Así la molécula es asimétrica y dispone de dos estereoisómeros o isómeros especulares (imágenes en el espejo como la mano derecha e izquierda). La denominación adoptada de forma arbitraria es D- para el que presenta el grupo OH a la derecha del átomo de carbono asimétrico y L- para el que lo presenta situado a la izquierda, según la representación de Fischer.

Por similitud, se mantiene el mismo tipo de denominación D y L para el resto de monosacáridos, atendiendo a la posición del grupo OH en el último átomo de carbono asimétrico. El número de isómeros que pueden existir para un grupo de monosacáridos depende del número de átomos de carbono asimétrico que posean, en el caso del gliceraldehído al disponer de sólo un átomo de carbono asimétrico da lugar a dos isómeros, si fuesen dos los átomos de carbono asimétricos serían cuatro los isómeros y si fuesen tres ocho; en general una molécula con n átomos de carbono asimétricos presenta 2^n isómeros.

Partiendo del L-gliceraldehído se obtendrían las aldosas de la serie L, y dentro de las cetosas a partir de la dihidroxiacetona, que no presenta isomería, se derivarían las correspondientes a la serie D y L, con un número de estereoisómeros inferior, ya que a igualdad de número de átomos de carbono, las cetosas poseen un átomo de carbono asimétrico menos que las aldosas.

Los estereoisómeros que tienen todos sus átomos de carbono asimétricos con configuración opuesta se denominan enantiómeros y los que sólo presentan diferente un átomo de carbono asimétrico se denominan epímeros, como la D-glucosa y la D-galactosa que tan sólo se diferencian en el carbono 4.

La propiedad que diferencia entre sí a los estereoisómeros es una propiedad óptica, denominada poder rotatorio o capacidad de girar el plano de la luz polarizada que pase a través de una disolución del correspondiente isómero; así los que desvían el plano de la luz polarizada hacia la derecha se les denomina dextrógiros (+) y los que lo hacen hacia la izquierda, levógiros (-). Ha de puntualizarse que la denominación D y L no guarda correspondencia con la propiedad de giro, para determinar si un isómero D o L es dextrógiro o levógiro se ha de realizar la medida en el polarímetro.

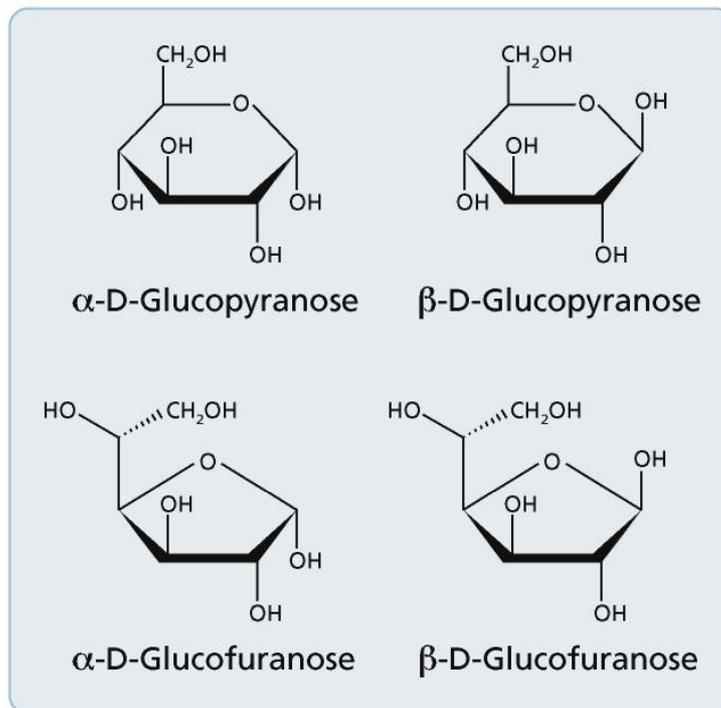


Family tree aldoses (©Yikrazuul).

La mayor parte de monosacáridos presentes en los seres vivos pertenece a la serie D, siendo los más abundantes entre las pentosas la ribosa y entre las hexosas, la glucosa, galactosa y fructosa.

Ciclación de las moléculas monosacáridicas

Cuando los monosacáridos son disueltos en agua, no permanecen con la estructura descrita anteriormente o de cadena abierta, sino que experimentan una reacción interna, entre un grupo hidroxilo (OH) y un grupo carbonilo (=O) formando un hemiacetal interno, o puente de oxígeno, para dar una estructura ciclada bien hexagonal que se denomina piranósido, o bien pentagonal, recibiendo en este caso el nombre de furanósido, por similitud respectivamente con los hidrocarburos cíclicos pirano y furano.



Esta reacción es posible siempre que los dos átomos de carbono que intervienen estén separados por dos o más átomos de carbono intermedios, por ello la mayor parte de monosacáridos con estructura cíclica son pentosas y hexosas.

La ciclación da lugar a que aparezca un nuevo átomo de carbono asimétrico (el carbono del grupo carbonilo) y por lo tanto dos nuevos isómeros, al nuevo carbono asimétrico se le denomina carbono anomérico y a los dos nuevos isómeros anómeros, denominándoseles por convenio α y β según que el grupo OH esté situado a la derecha o a la izquierda continuando con la representación de Fischer.

Para obtener una representación más ajustada a la realidad, ya que los enlaces del oxígeno según la representación de Fischer son demasiado largos, Haworth diseñó las fórmulas planas en perspectiva, que se obtienen situando en uno de los vértices del anillo el átomo de oxígeno. El resto de los átomos de carbono que forman los restantes vértices no se muestran, a excepción del último que se sitúa por encima del plano del anillo, y, por último, los grupos sustituyentes se representan hacia arriba del plano del anillo si están a la izquierda en la representación de

Fischer y hacia abajo si quedan a la derecha. El plano del anillo estaría situado perpendicularmente al plano del papel correspondiendo los trazos gruesos a la zona del anillo próxima al lector y los finos a la zona más alejada. Otra forma de representación gráfica atiende al hecho de que todos los vértices del anillo no se sitúan en el mismo plano, pudiendo adoptar dos conformaciones denominadas de silla o de barco, siendo más abundante la conformación en silla.

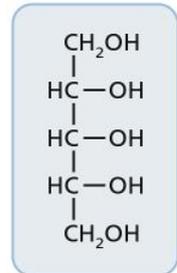
Cada uno de estos anómeros presenta una actividad óptica o poder rotatorio distinto de la molécula lineal de la que proceden y diferentes entre sí, y cuando se introduce un anómero en disolución acuosa experimenta una interconversión entre ambas formas anoméricas con un cambio en su rotación óptica que se denomina mutarrotaación. En el equilibrio, en el caso de la D-glucosa la forma abierta es minoritaria, inferior al 1%, encontrándose un tercio como α -D-glucopiranososa y dos tercios como β -D-glucopiranososa.

Moléculas derivadas de los monosacáridos

Los monosacáridos pueden ser transformados químicamente, modificando alguno de sus grupos y permitiendo la aparición de otras moléculas, las cuales, sin responder a la fórmula general de estos glúcidos simples tienen su origen en ellos.

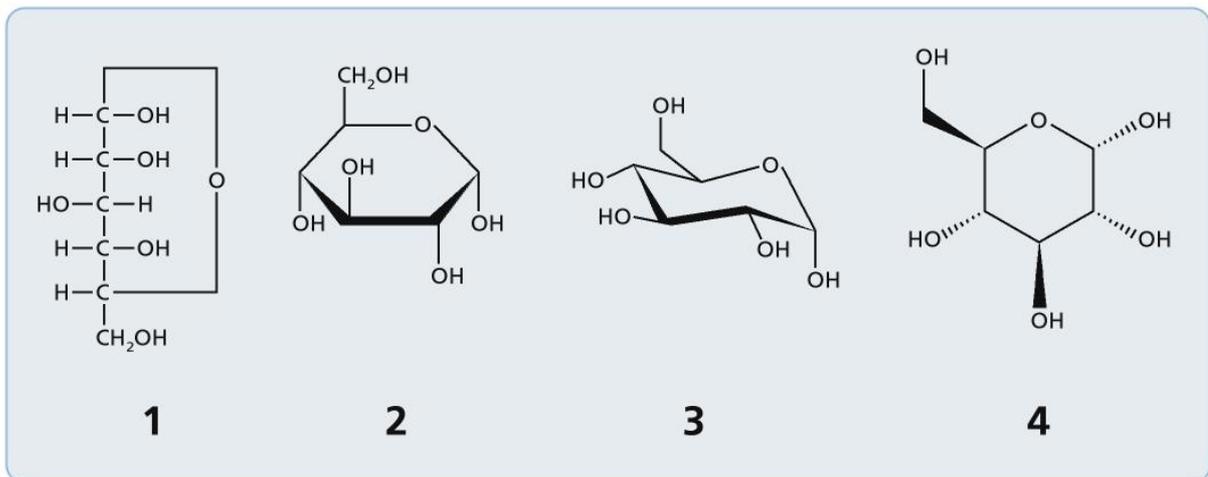
1) A través de reacciones de reducción se obtienen:

Los alditoles o azúcares-alcohol y los desoxiazúcares. La reducción del grupo carbonilo a hidroxilo o alcohol da lugar a la primera variedad, el compuesto resultante en general mantiene el nombre del monosacárido como prefijo cambiando la terminación a -ol, así de la ribosa se obtendría el ribitol. La pérdida de O de uno de los grupos hidroxilo de la molécula da lugar a los desoxiazúcares, como la molécula de 2-desoxirribosa.



2) A través de reacciones de oxidación: Los azúcares ácidos se obtienen mediante oxidación de los átomos de carbono situados en los extremos de la molécula. Existen tres variedades:

a. Los ácidos urónicos, en los que la oxidación se desarrolla en el último átomo de la cadena. El más relevante es el derivado de la D-glucosa, o ácido D-glucurónico que unido a determinadas sustancias tóxicas facilita su eliminación a través de la vía urinaria, mediante el aumento de su solubilidad.



b. Los ácidos aldónicos, la oxidación tiene lugar en el primer átomo de carbono, en el caso de la D-glucosa da lugar al ácido D-glucónico.

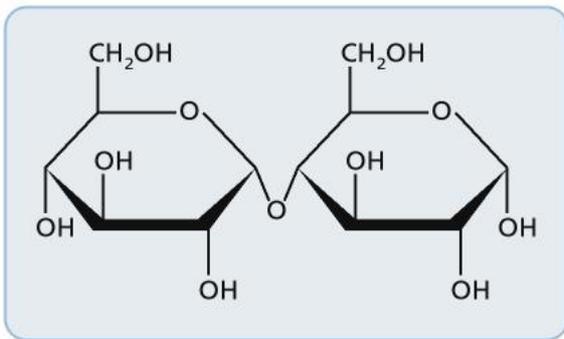
c. Los ácidos aldáricos, la oxidación se produce en los dos extremos de la cadena, son los menos abundantes, como el ácido D-glucárico.

3) A través de reacciones de sustitución: Los aminoazúcares constituyen en esta modalidad el grupo más abundante, en ellos se sustituye un grupo hidroxilo por un grupo amino, como la glucosamina.

- 4) A través de reacciones de esterificación: Los azúcares fosfato se forman mediante la formación de un enlace éster entre un grupo hidroxilo del monosacárido y el ácido fosfórico. Desarrollan funciones importantes en las rutas metabólicas.

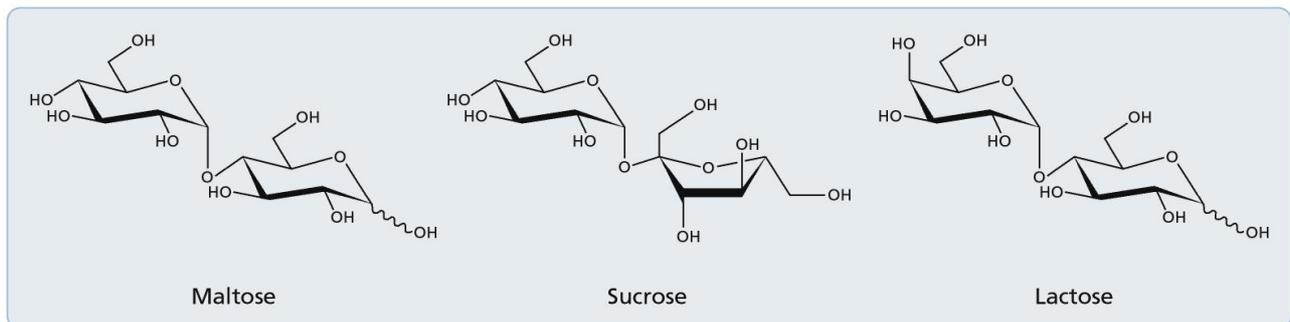
2. DISACÁRIDOS

Dentro del grupo de los oligosacáridos, los únicos que tienen interés son los disacáridos, siendo los más abundantes la maltosa o azúcar de malta, la lactosa o azúcar de leche y la sacarosa o azúcar común. Por hidrólisis dan lugar a dos moléculas de monosacáridos, que se encuentran unidas mediante un enlace denominado glicosídico, que se establece entre sus grupos hidroxilo.



Este tipo de enlace permite la unión de múltiples unidades monosacáridicas dando lugar a los oligosacáridos y a los polisacáridos. Por otro lado, este tipo de enlace puede desarrollarse de forma genérica entre un monosacárido y un alcohol dando lugar a un tipo de moléculas denominadas O-glicósidos; o bien cuando el enlace se establece con una amina el compuesto recibe el nombre de N-glicósido.

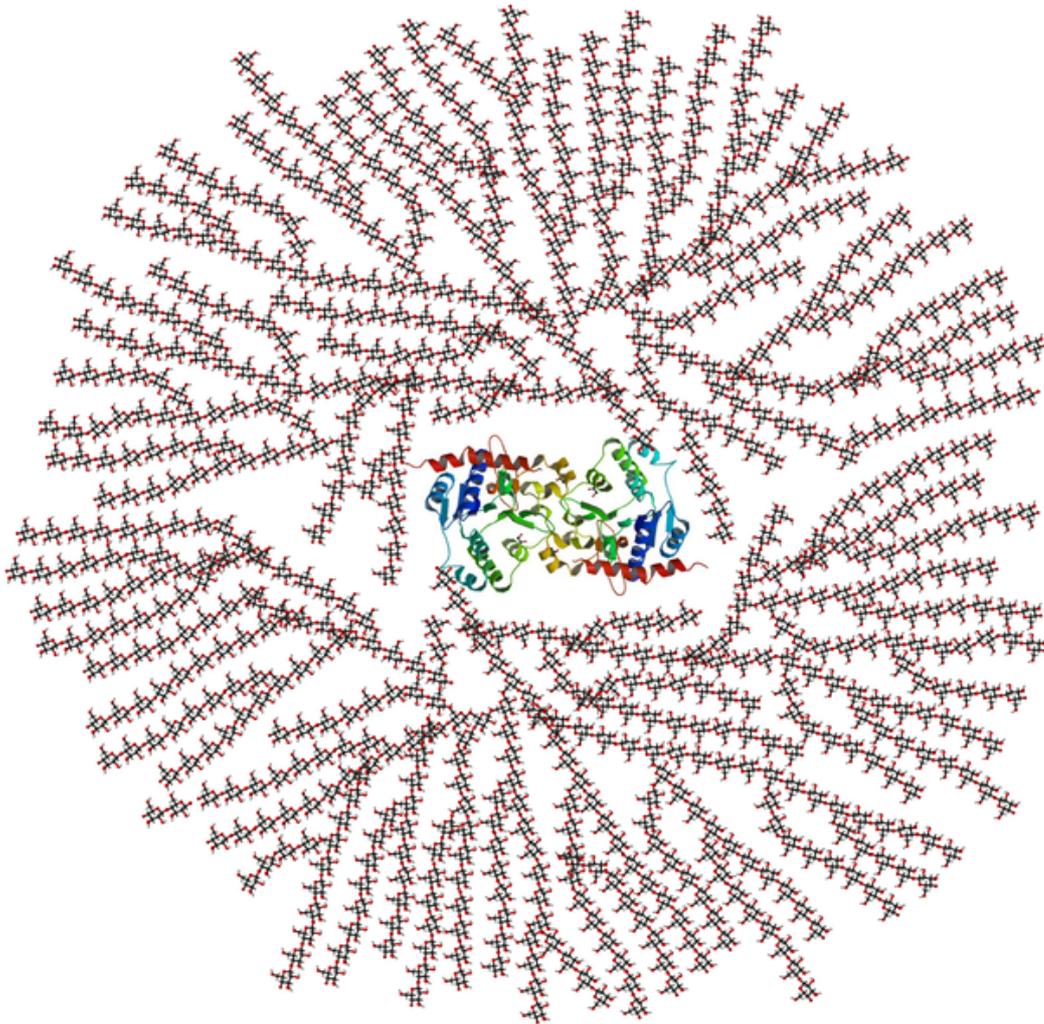
Si el grupo hidroxilo del monosacárido que interviene en el enlace es el del carbono anomérico, el enlace glicosídico puede aparecer con dos configuraciones distintas, denominándosele enlace α o enlace β .



Las propiedades de los disacáridos no difieren mucho de las propiedades de los monosacáridos que les dan origen, les hay con anomería y mutarrotación, con poder reductor, etc.

3. POLISACÁRIDOS

La mayoría de los glúcidos en la naturaleza se encuentran en forma de polisacáridos, polímeros contruidos con la unión de múltiples unidades de monosacáridos, formando largas cadenas, con un alto peso molecular. Las uniones entre los monosacáridos se realizan de la misma forma que para la construcción de los disacáridos, a través de enlaces glicosídicos.



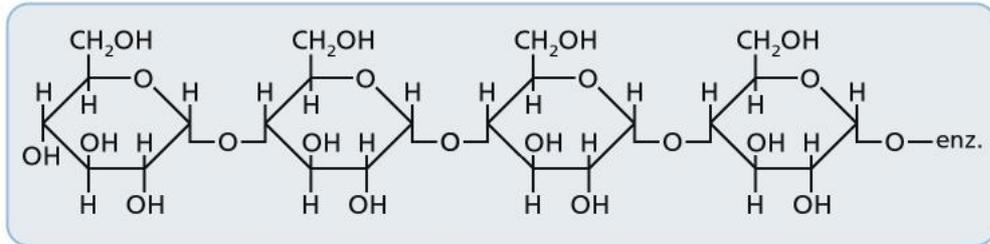
Glycogen_structure (©Mikael Häggström).

Estas macromoléculas, denominadas también glucanos o glicanos, se diferencian entre sí en el tipo de monosacárido que sirve de monómero de construcción, en la longitud de las cadenas, y en que éstas sean lineales o presenten ramificaciones. Según que el tipo de monosacárido sea siempre el mismo o exista más de un tipo se les clasifica en homopolisacáridos y heteropolisacáridos respectivamente; dentro de los primeros se encuentran los polisacáridos almidón y glucógeno, que constituyen depósitos de reserva de combustible para las células vegetales y animales, también la celulosa y la quitina que desarrollan una función arquitectónica y estructural para las células vegetales y para el esqueleto externo de los artrópodos. Los heteropolisacáridos son mucho más variados y desarrollan funciones más diversas.

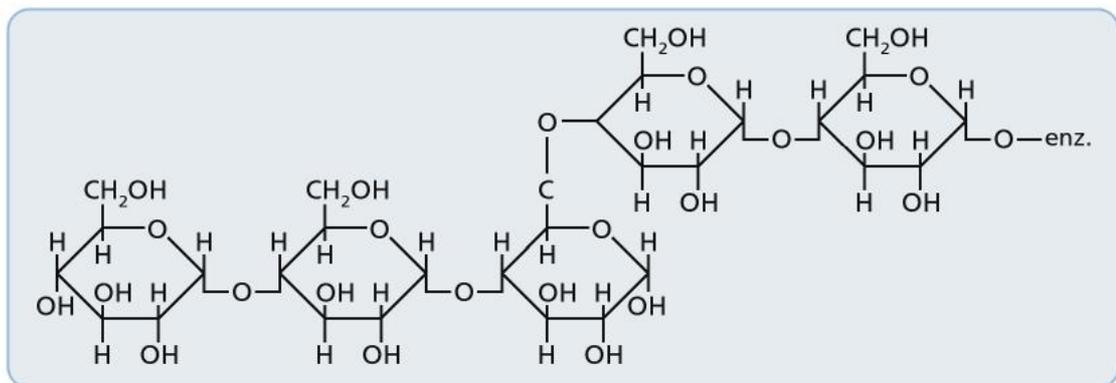
Homopolisacáridos

1) **Almidón:** Dependiendo de su origen el almidón está formado por dos tipos de polímeros de glucosa:

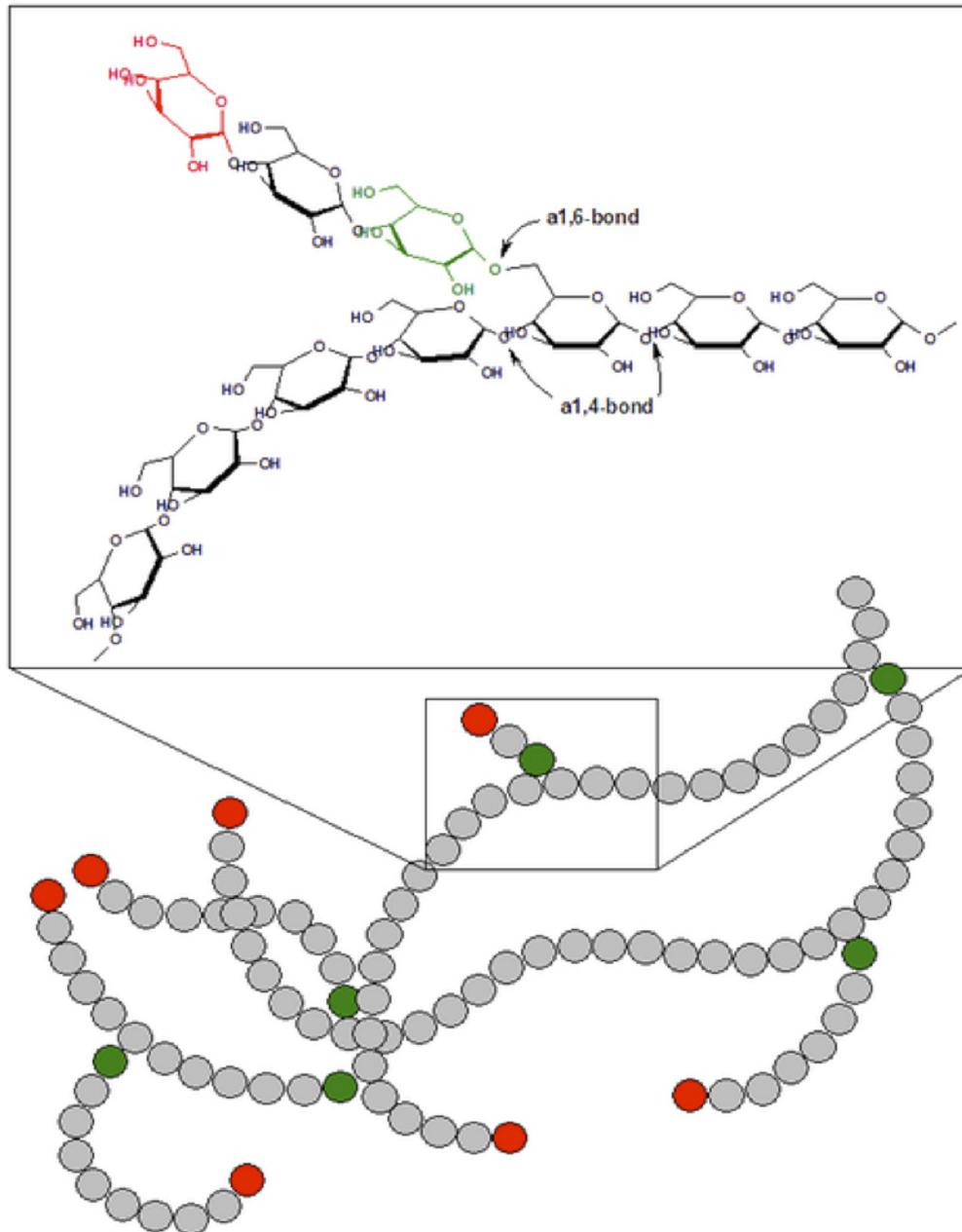
a. **Amilosa**, formada por largas cadenas lineales de D-glucosa conectadas por enlaces de tipo $\alpha(1\rightarrow4)$ que tienden a enroscarse formando una espiral. El número de unidades de glucosa que pueden entrar a formar parte de una de estas moléculas oscila de 200 a 300.



b. **Amilopectina**, formada por cadenas ramificadas de D-glucosa, en las cadenas lineales están unidas al igual que en la amilosa por enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ y en los puntos de ramificación que aparecen cada 30 restos de glucosa por enlaces $\alpha(1\rightarrow6)$. El número de glucosas presente en este polímero puede alcanzar varios miles.



- 2) **Glucógeno:** Constituye el polisacárido de reserva energética en las células animales, su estructura es similar a la amilopectina con la diferencia de que el nivel de ramificación es mayor y las ramas se originan cada 8 a 12 restos de glucosa, esto permite formar moléculas de mayor peso molecular y más compactas que se encuentran formando gránulos en el citoplasma de hígado y de músculo.



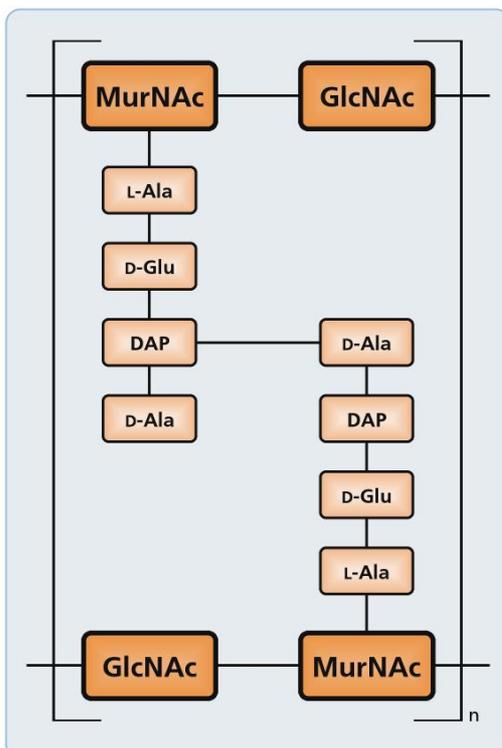
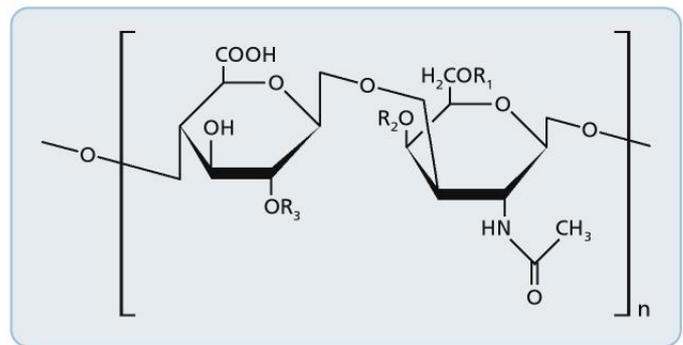
Glycogen (©Maksim).

Heteropolisacáridos

Las unidades monosacáridicas que forman esta variedad de macromoléculas suelen ser derivados de monosacáridos, principalmente aminoazúcares y ácidos urónicos. La presencia del aminoazúcar les proporciona otra denominación como es la de glicosaminoglicanos. Entre los más representativos cabe destacar:

1) Hialuronato o ácido hialurónico: formado por una unidad repetitiva que es un disacárido compuesto de ácido D-glucurónico y N-acetil-D-glucosamina enlazados entre sí mediante uniones β (1 \rightarrow 3) y con el resto de disacáridos mediante uniones β (1 \rightarrow 4). Se encuentra en el líquido sinovial, mucosas, matriz extracelular.

2) Condroitín-sulfatos: Muy parecido al anterior se caracteriza porque el aminoazúcar es la N-acetil-D-galactosamina y lleva bien sobre el átomo de carbono 4 ó 6 un radical sulfato. Juntamente con otras variedades más complejas como los dermatán-sulfatos, los queratán-sulfatos o heparán sulfatos, forman parte de las matrices extracelulares del tejido conectivo, cartilaginoso y óseo. Además de las funciones estructurales que desarrollan estos polímeros, algunas de estas moléculas como, por ejemplo, la heparina y sus derivados sulfatados tienen otras propiedades como son sus acciones anticoagulantes.



Los proteoglicanos son proteínas extracelulares que contienen cadenas de heteropolisacáridos unidos a ellas fuertemente, mediante enlaces covalentes, formando grandes agregados en los que el componente glucídico supone el 95 % de la estructura. Los espacios extracelulares están rellenos de una sustancia denominada matriz extracelular, que es una solución con consistencia de gel que mantiene unidas a las células, y es suficientemente permeable para la difusión de nutrientes, uno de los componentes de esta matriz son los proteoglicanos que proporcionan unas propiedades de resistencia y capacidad de deformación a las matrices extracelulares. Además en tejidos como el conectivo o el cartilaginoso, la presencia de proteoglicanos y glicosaminoglicanos aporta resistencia a la tensión y elasticidad a estos tejidos y su viscosidad permite que actúen como lubricantes en las articulaciones de los vertebrados.