

## Estructura de Glúcidos

María de la Luz Velázquez Monroy & Miguel Ángel Ordorica Vargas

### Introducción

Los **Glúcidos** son los principios inmediatos mejor conocidos. La facilidad de aislamiento y purificación, permitió su análisis químico desde hace mucho tiempo. Por otra parte, el estudio de la fermentación de Glúcidos marcó el inicio del desarrollo de la Bioquímica moderna.

A pesar de la profundidad alcanzada en el conocimiento de su estructura y metabolismo, los descubrimientos recientes respecto de su papel en los fenómenos de reconocimiento celular y sus aplicaciones en catálisis química, han reavivado el interés por el estudio de su estructura y propiedades.

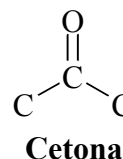
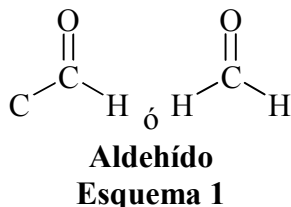
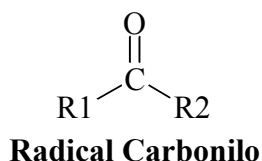
Estos compuestos se denominan indistintamente *Glúcidos*, *Glicidos*, *Azúcares*, *Sacáridos*, *Carbohidratos* e *Hidratos de carbono*. Los primeros cuatro nombres hacen referencia al sabor dulce que tienen los miembros más comunes de esta familia. *Glúcido* y *Glicido* derivan del griego *glycos*, que significa dulce. *Sacáridos* es una generalización del nombre del Glúcido más popular, el azúcar de mesa o **Sacarosa**, que su vez proviene del latín *sacaros* que significa dulce. También *azúcar* proviene de la palabra árabe para dulce.

Los nombres de *Carbohidratos* o *Hidratos de Carbono* hacen referencia a la composición elemental de los Glúcidos más simples que es  $C_n(H_2O)_n$ .

### Definición

Desde el punto de vista químico, los Glúcidos se definen como **derivados carbonílicos de polialcoholes, y compuestos relacionados con ellos**. Algunos autores añaden la condición de que los *Glúcidos verdaderos* **deben tener al menos un carbono quiral**. Pero esta condición no es aceptada por todos los autores.

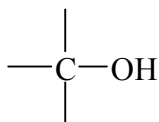
El radical carbonilo está formado por un átomo de Carbono que tiene un doble enlace con uno de Oxígeno (Esquema 1). Cuando uno de los radicales R1 o R2, o ambos, son átomos de Hidrógeno, el carbonilo es un **Aldehído**. Cuando ambos radicales son átomos de Carbono, entonces el carbonilo es una **Cetona**.



Las propiedades de ambos tipos de compuestos son muy semejantes y por ello se agrupan como **Carbonilos**.

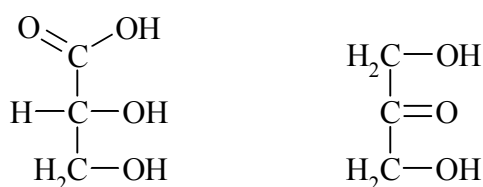
### Estructura de Glúcidos

Además de un carbonilo, los Glúcidos son polialcoholes, en el caso más simple, esto significa que hay al menos dos radicales hidroxilo.



### Radical Hidroxilo

Para acomodar un radical carbonilo y al menos dos hidroxilos, una molécula debe tener cuando menos tres átomos de carbono. Por lo tanto, las moléculas de Glúcido más pequeñas son de tres átomos de Carbono, como los que se muestran en la Figura 1.



### Gliceraldehído

### Dihidroxiacetona

**Figura 1.** Estructura de las moléculas de Glúcido más pequeñas

Sí añadimos la condición de poseer al menos un carbono quiral, sólo el **Gliceraldehído** puede considerarse Glúcido verdadero porque ninguno de los átomos de Carbono de la **Dihidroxiacetona** es quiral. Sin embargo, se considera dentro de los Glúcidos porque es un intermediario importante en el metabolismo de estos y además, la definición de Glúcido abarca los compuestos relacionados con ellos.

En todos los Glúcidos los grupos  $-\text{OH}$  de los carbonos extremos son alcoholes primarios y los del interior de la cadena son secundarios. Por ejemplo, en el Gliceraldehído de la Figura 1, el grupo  $-\text{OH}$  del Carbono 3, el inferior, es un alcohol primario y el del 2, el intermedio, es un alcohol secundario. En la Dihidroxiacetona, ambos  $-\text{OH}$  son alcoholes primarios, porque están en los carbonos extremos.

### Funciones

En los seres vivos, los Glúcidos cumplen funciones muy variadas:

**Fuente de energía.** Junto con los Lípidos, los Glúcidos son las principales fuentes de energía metabólica. En condiciones aeróbicas, la mayoría de las células utilizan los ácidos grasos como fuente de energía, pero cuando el metabolismo es anaeróbico, como en los eritrocitos, los Glúcidos son la única fuente de energía. Además, las neuronas usan casi exclusivamente Glúcidos como fuente de energía, aunque tiene metabolismo únicamente aeróbico.

**Reserva de energía.** El Glúcido de reserva en los animales es el **Glucógeno**, que constituye la reserva de movilización rápida, pues se almacena en todos los tejidos, aunque en pequeñas cantidades, por lo que se agotan rápidamente y cuando la necesidad de energía es sostenida, no la pue-

### *Estructura de Glúcidos*

den mantener. El principal almacén de Glucógeno se encuentra en el Hígado, donde su metabolismo obedece al nivel de la Glicemia.

En los vegetales, los Glúcidos se almacenan principalmente como **Almidón** en las semillas de muchas plantas; de especial importancia económica y nutricional son los cereales. El Almidón constituye la principal fuente de Glúcidos en la dieta de los seres humanos.

**Estructura.** El Glúcido más importante de este grupo es la **Celulosa**, que forma el esqueleto leñoso de los vegetales y como tal, es el compuesto orgánico más abundante en la Biosfera. La Celulosa es un material de propiedades notables y múltiples aplicaciones, la podemos encontrar en forma de madera, capaz de mantener la estructura de árboles de más de 100 m de altura, y ampliamente usada en construcción; transformada, forma el papel, que aún constituye la base de los métodos de comunicación humana; el algodón que usamos en telas y otros materiales, es casi 100% celulosa.

En los animales también existen Glúcidos estructurales como la **Quitina**, que forma parte del exoesqueleto de insectos y moluscos; los **Mucopolisacáridos** que recubren la superficie externa de muchos tejidos y en las bacterias, la pared celular tiene un componente de Glúcidos.

En los humanos, las inmunoglobulinas que se producen como respuesta específica a la presencia de sustancias antigénicas, son glicoproteínas y los Glúcidos que forman parte de su estructura les permiten moverse en las zonas donde estén localizados para que la inmunoglobulina se acople al antígeno.

**Reconocimiento.** La presencia de complejos de Glúcidos con proteínas (glicoproteínas) o lípidos (glicolípidos) en las membranas celulares confieren a estas, propiedades que se manifiestan como fenómenos de reconocimiento celular por ejemplo, en la fertilización, el espermatozoide se une a un Glúcido específico de la superficie del óvulo. Los tipos de sangre del grupo ABO, se diferencian entre sí por la presencia de Glúcidos diferentes en la superficie de los glóbulos rojos.

En la relación hospedero-parásito la especificidad, está determinada por receptores en la superficie de las células del hospedero que son complementarios con moléculas en la superficie de los parásitos, por ejemplo el virus que infecta a la planta de tabaco, no infecta a los humanos. Aun en el caso de animales de la misma especie, se presenta especificidad de los parásitos por algunos sujetos con alguna característica que los identifique, como sucede con la bacteria *Helicobacter pylori* que infecta en mayor proporción a las personas con tipo de sangre O.

En el caso de patógenos muy resistentes a antibióticos, para tratar de eliminarlos de las personas que infectan, se les ha inyectado algunos Glúcidos específicos de los receptores donde se unen los patógenos, de esta manera estos receptores quedan bloqueados y los patógenos ya no se pueden unir y por tanto ya no infectan al hospedero.

### **Nomenclatura y clasificación**

La clasificación más común de los Glúcidos se hace en función del tamaño. Según este criterio, los Glúcidos pueden ser **Monosacáridos**, **Oligosacáridos** ó **Polisacáridos**.

### *Estructura de Glúcidos*

**Monosacáridos.** Se conocen como azúcares simples. Se dice que un monosacárido es una **molécula que no se puede hidrolizar, sin que pierda las propiedades de Glúcido**. Este sería el grupo de los azúcares verdaderos, ya que son los que cumplen con los requisitos estructurales de la definición, contienen un grupo carbonilo, varios grupos alcohol y al menos un carbono quiral. Los nombres de los monosacáridos se caracterizan por tener la terminación **osa**.

Los monosacáridos sirven principalmente como fuentes de energía, pero también tienen funciones estructurales en los ácidos nucleicos y las coenzimas.

**Oligosacáridos.** Se definen como **moléculas que por hidrólisis liberan pocas moléculas de monosacáridos**. Por convención se consideran de 2 a 10 monosacáridos.

Los oligosacáridos tienen varias funciones. Sirven como formas de transporte de Glúcidos; son parte de la estructura de varias moléculas, formando complejos como glicoproteínas y glicolípidos; finalmente, también participan en funciones de reconocimiento, como en los grupos sanguíneos.

**Polisacáridos.** También llamados **Glicanos**, son **macromoléculas que al hidrolizarse liberan muchos monosacáridos**. Aunque según la definición de oligosacárido, se consideraría polisacárido a partir de 11 monosacáridos, en realidad los polisacáridos están formados por cientos y hasta millones de monosacáridos. Los polisacáridos son las macromoléculas más grandes de las células, los gránulos de Glucógeno o Almidón tienen peso molecular mayor que el de cualquier proteína o ácido nucleico. Según la naturaleza de los monosacáridos a que dan origen por hidrólisis, en ocasiones se les designa como **hexosanos** o **pentosanos**.

Los polisacáridos cumplen principalmente funciones de reserva, como Glucógeno y Almidón, o estructurales como Celulosa, Quitina y mucopolisacáridos.

### *Monosacáridos*

#### **Clasificación**

Los monosacáridos se clasifican tomando en cuenta su estructura química y su tamaño.

**Clasificación según la Estructura Química.** Las moléculas de monosacárido cuyo grupo carbonilo es una **cetona** se llaman **ketosas** y las que contienen un grupo **aldehído** son **aldosas**. La aldosa más pequeña es el Gliceraldehído y la cetosa más pequeña es la Dihidroxiacetona (Figura 1).

**Clasificación según el Tamaño.** El tamaño de los monosacáridos está definido por el número de átomos de Carbono que los forman. Como ya se explicó, los monosacáridos más pequeños tienen sólo **tres** átomos de carbono y recibe el nombre general de **triosas**, los que tienen **cuatro** átomos se llaman **tetrosas**, los de **cinco** son **pentosas** y los de **seis** son **hexosas**. Monosacáridos más grandes, de 7 y 8 átomos de carbono, llamados **heptosas** y **octosas** respectivamente, son poco comunes.

Al clasificar un monosacárido, es costumbre utilizar ambos criterios simultáneamente, se dice entonces que el Gliceraldehído es una **aldotriosa**, porque tienen un radical aldehído y tres carbonos y la Dihidroxiacetona es una **cetotriosa** por ser una cetona de tres carbonos. La **Glucosa** el monosacárido más importante, es una **aldohexosa** porque tiene seis átomos de carbono y un radical aldehído.

### Propiedades físicas y químicas

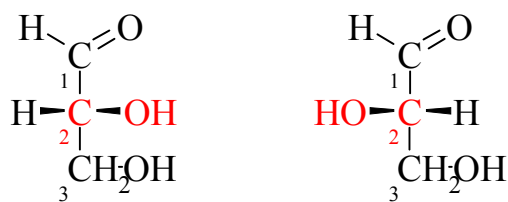
La mayoría de los monosacáridos son **sólidos cristalinos**, excepto la Dihidroxiacetona y el Gliceraldehído que son líquidos. Todos los monosacáridos son **solubles en agua** y varios de ellos tienen **sabor dulce**. Con excepción de la Dihidroxiacetona, todos los monosacáridos tienen **actividad óptica** y a partir de las pentosas, presentan el fenómeno de **mutarrotación**. Además, **todos los monosacáridos reducen los iones metálicos** debido a la presencia del grupo carbonilo.

### Actividad Óptica e Isomería

Como ya lo mencionamos, con excepción de la Dihidroxiacetona, todos los monosacáridos, tienen al menos un carbono quiral, y por lo tanto al igual que los aminoácidos, presentan **actividad óptica** y también **isomería óptica**. Se llama **actividad óptica** a la capacidad que presentan las soluciones de algunas sustancias, de rotar el plano de vibración de la luz polarizada. Las sustancias que rotan el plano en el **sentido de las manecillas** del reloj se conocen como **dextrógiras** y a su rotación se le asigna el signo **positivo** y las sustancias que desvían el plano en el **sentido contrario de las manecillas** del reloj se conocen como **levógiras** y su rotación tiene signo **negativo**. Las moléculas que presentan la misma fórmula condensada y la misma fórmula desarrollada, pero diferente actividad óptica se denominan **isómeros ópticos**. Los pares de isómeros ópticos que rotan la luz en igual magnitud pero en sentido contrario se llaman **enantiómeros**.

Los Glúcidos pueden tener actividad óptica porque tienen en su estructura **carbonos quirales**. Los carbonos quirales, antes llamados asimétricos, son aquellos que tienen sus cuatro valencias ocupadas por cuatro sustituyentes diferentes. En estas condiciones, los sustituyentes pueden ordenarse únicamente en dos formas diferentes, a las que se denomina **configuraciones**, que guardan entre sí la misma relación que un objeto y su imagen en el espejo, como las manos derecha e izquierda. El nombre quiral proviene del griego *kiros*, que significa mano. La isomería óptica de los monosacáridos se presenta a partir de la aldosa más pequeña, el Gliceraldehído. Como se observa en la Figura 2, el **carbono 2** es un carbono quiral y las configuraciones que puede adoptar se denominan **L** y **D**, o **R** y **S**, según se use la nomenclatura **relativa** o **absoluta** respectivamente. Las propiedades físicas y químicas de ambas configuraciones son prácticamente idénticas, **con excepción** de la forma de sus cristales, que son imágenes en el espejo uno del otro y la **actividad óptica**, que tienen la misma magnitud pero signo contrario. Para designar la configuración relativa de los Glúcidos, se toma como referencia el Gliceraldehído, por razones históricas, porque es el Glúcido verdadero más pequeño, y porque todos los otros monosacáridos se pueden obtener a partir de él.

Estructura de Glúcidos



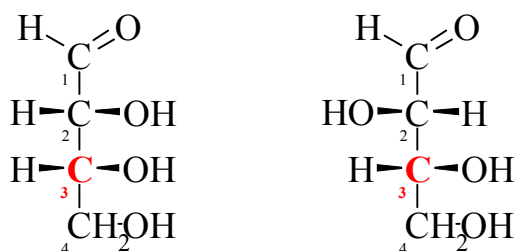
D-(+)-Gliceraldehído    L-(-)-Gliceraldehído

**Figura 2.** Estructura de los isómeros del Gliceraldehído

Las dos configuraciones del Gliceraldehído fueron designadas como **D** y **L** por Emil Fischer, basándose en su actividad óptica, el isómero **D** es *dextrógiro*, y el **L** es *levógiro*. Esta equivalencia se abandonó pronto porque la relación entre la configuración y la actividad óptica no es simple; existen compuestos que tienen configuración relativa **D** y son levógiros y otros dextrógiros que son **L**. Hoy en día las letras **L** y **D** que se aplican a las moléculas designan su configuración en relación al Gliceraldehído y no su actividad óptica. Por ello además de describir la configuración del compuesto, también se debe incluir en el nombre, el signo de la actividad óptica, (+) para los compuestos dextrógiros y (-) para los levógiros. Debido a que el Gliceraldehído tiene un solo carbono quiral, sus formas **D** y **L** son ejemplo de **enantiómeros**, porque guardan entre sí la misma relación que un objeto y su imagen en el espejo. Los monosacáridos importantes en el metabolismo son derivados del enantiómero **D** del Gliceraldehído.

### La Familia de Aldosas D

Aplicando la síntesis de Kiliani y Fischer, se puede convertir el D-Gliceraldehído en dos aldosas de cuatro carbonos o aldotetrosas llamadas **Eritrosa** y **Treosa** (Figura 3) cuya única diferencia es la configuración del nuevo carbono quiral, el carbono 2, que debido a la forma como se realiza la reacción, es el carbono quiral más próximo al grupo aldehído.



D-(+)-Eritrosa (+1)    D-(-)-Treosa (-12.3)

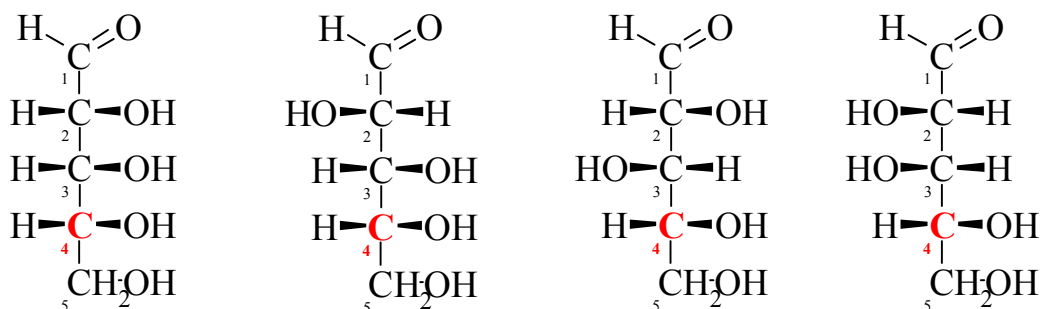
**Figura 3.** Estructura de las aldotetrosas derivadas de D - (+) - Gliceraldehído

Estos dos monosacáridos son **D** porque conservan el carbono quiral del D-Gliceraldehído, que ahora está en la posición 3, y es el carbono quiral más alejado del aldehído. Estas aldotetrosas, son isómeros ópticos porque tienen la misma fórmula condensada y la misma fórmula desarrollada, pero diferente valor de la actividad óptica. Sin embargo, no son enantiómeros, porque no son imágenes en el espejo uno del otro. Los isómeros ópticos que no son enantiómeros se llaman **diastereoisómeros** o **diastereómeros**. Por otro lado, la única diferencia entre los dos es la configuración del nuevo carbono quiral, el carbono 2, los diastereómeros que sólo difieren en la configuración de un carbono quiral, se llaman **epímeros**. La D-Eritrosa y la D-Treosa son epímeros en el

*Estructura de Glúcidos*

carbono 2. Así como el enantiómero del D-Gliceraldeído es el L-Gliceraldeído, los enantiómeros de las tetrasas D son compuestos con configuración relativa L, la L-Eritrosa y la L-Treosa.

Al aplicar la misma síntesis de Killinai y Fischer a las aldotetrasas se obtiene cuatro aldopentosas D que se muestran en la Figura 4, cada una de ellas con enantiómero en la serie L.

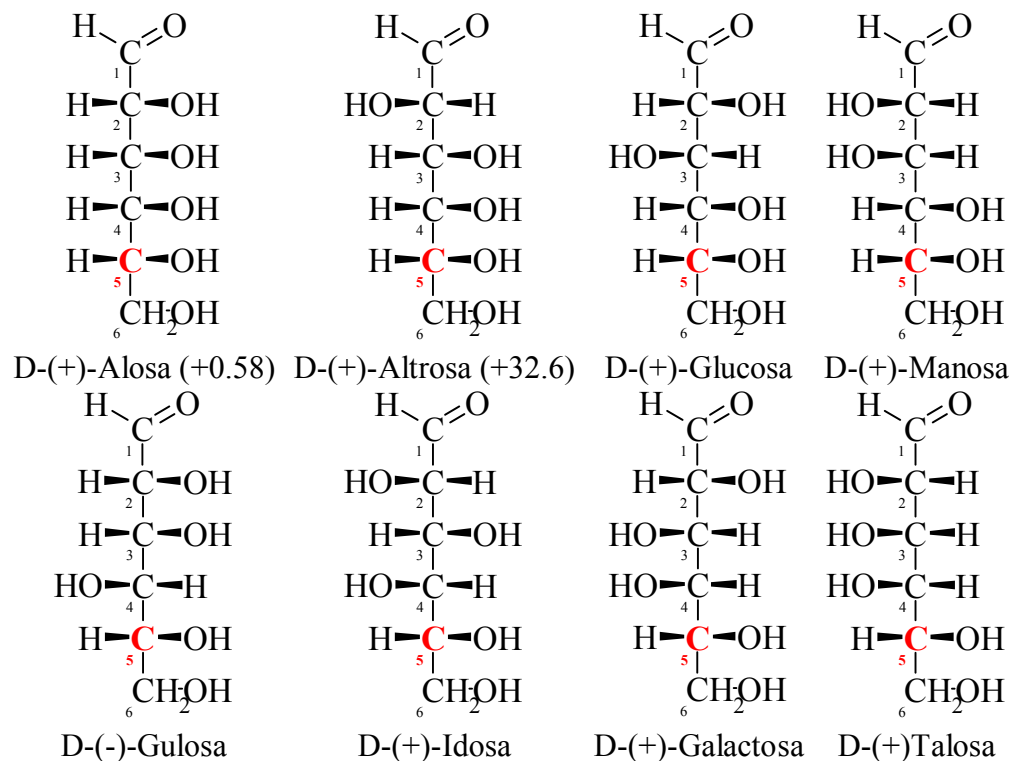


D-(-)-Ribosa (-25) D-(-)-Arabinosa (-173) D-(+)-Xilosa (+92) D-(+)-Lixosa (+5.5)

**Figura 4.** Estructura de las cuatro aldopentosas de la serie D

Las cuatro aldopentosas son diastereómeros entre si. Ribosa y Arabinosa derivan de la Eritrosa y son epímeros en el carbono 2, lo mismo que Xilosa y Lixosa que derivan de la Treosa. Además, Ribosa y Xilosa son epímeros en el carbono 3 al igual que Arabinosa y Lixosa.

Aplicando la síntesis de Killiani y Fisher a estas cuatro moléculas se obtienen las ocho aldohexosas de la serie D (Figura 5).



**Figura 5.** Hexosas de la serie D

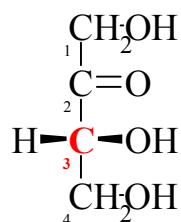
### Estructura de Glúcidos

Alosa y Altrosa son derivados de Ribosa; Glucosa y Manosa se derivan de Arabinosa; Gulosa e Idosa derivan de Xilosa; y Galactosa y Talosa de Lixosa. Todos estos pares de monosacáridos son epímeros en dos. Otra relación epimérica que vale la pena recordar es que Glucosa y Galactosa son epímeros en el carbono cuatro.

Como se puede notar, existe una relación entre el número de carbonos quirales de una molécula y el número de isómeros ópticos. Cada carbono quiral tiene dos configuraciones diferentes por lo tanto, hay 2 isómeros del Gliceraldehído, que tiene un sólo carbono quiral. Con dos carbonos quirales hay  $2 \times 2 = 2^2 = 4$  aldotetrosa distintas, y en general, una molécula con N carbonos quirales tendrá  $2^N$  isómeros ópticos.

**La Familia de Cetosas D.** Con un método de semejante a la síntesis de Killiani y Fischer, se obtiene una serie de cetosas derivados de la Dihidroxiacetona. Para nombrar a las cetosas se acostumbra cambiar la terminación *osa* del nombre de la aldosa correspondiente por *ulosa*. Este método no se usa para las cetohexosas, ya que cada una tiene un nombre particular y ninguno termina en *ulosa*.

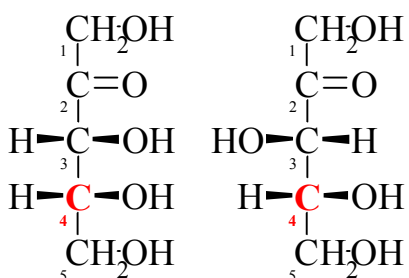
El primer derivado es la D-Eritrulosa (Figura 6) que ya tiene un carbono quiral, el 3, y por lo tanto puede tener dos formas que son enantioméricas la D, que es biológicamente importante, y la L que no lo es.



D-(-)-Eritrulosa

**Figura 6.** D-Eritrulosa, primera cetosa de la serie D

Existen dos cetopentosas derivadas de la D-Eritrulosa que se llaman **Ribulosa** y **Xilulosa** (Figura 7) Estas moléculas son epímeros en el carbono 3.



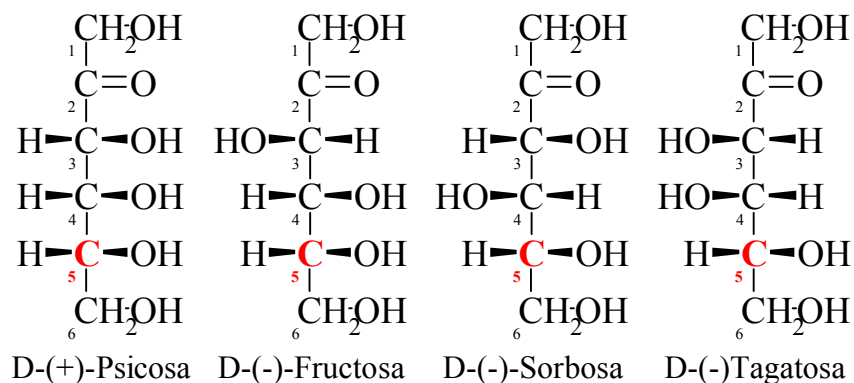
D-(-)-Ribulosa    D-(-)-Xilulosa

**Figura 7.** Cetopentosas de la serie D

Las cetohexosas sólo tienen tres átomos de carbono quirales y por tanto existen en 8 formas isoméricas, 4 en la serie D (Figura 8) y sus cuatro enantiómeros en la serie L.

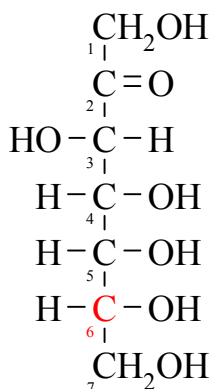


*Estructura de Glúcidos*



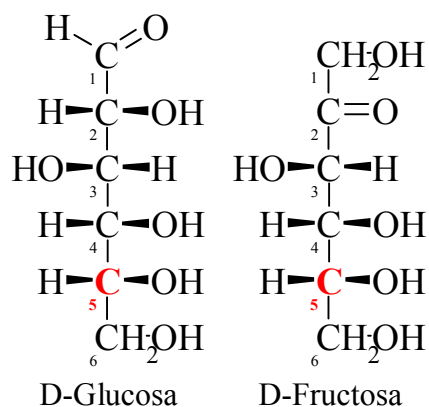
**Figura 8.** *Cetohexosas de la serie D*

De las 16 cetohexosas posibles ( $2^4$ ), la única importante es la D-Sedoheptulosa, que se presenta en la Figura 9. No hay cetooctosas importantes



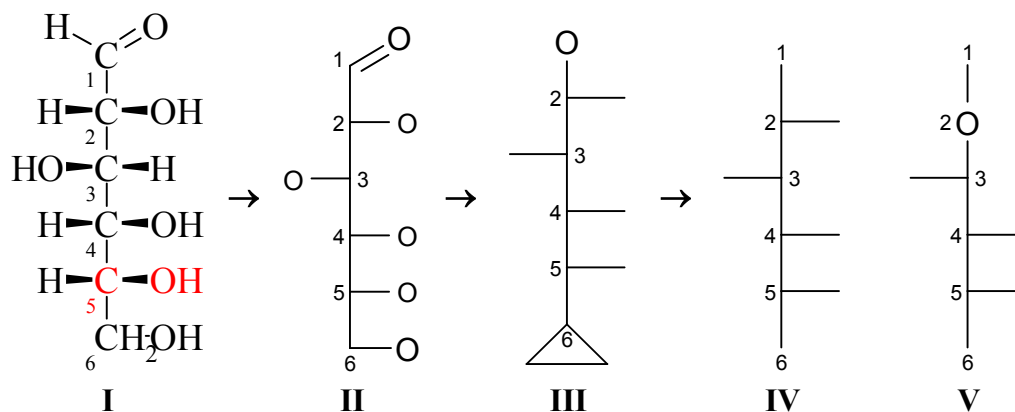
**Figura 9.** *D-(+)-Sedoheptulosa*

**Isomería estructural.** Las aldosas y cetosas con el mismo número de átomos de Carbono son isómeros estructurales porque tienen la **misma fórmula condensada y diferente fórmula desarrollada**, difieren en el tipo de radical. Un ejemplo importante es el de la Glucosa que es una aldohexosa y la Fructosa, que es una cetohexosa (Figura 10).



**Figura 10.** *D-Glucosa y D-Fructosa, ejemplo de isómeros estructurales*

**Representación abreviada.** Algunas convenciones de Química Orgánica, se emplean para representar la estructura de los Glúcidos en forma simplificada. Por ejemplo, la D-Glucosa (I en el Esquema 2) se transforma en la representación II, al aplicar dos convenciones: (1) los átomos de Carbono se representan como vértices o cruces entre dos enlaces y (2) todas las valencias que no se indican, se consideran saturadas con átomos Hidrógeno.



Esquema 2. Representación simplificada de la D-Glucosa

Para el caso específico de los Glúcidos podemos obtener una representación más simplificada considerando: (3) los enlaces horizontales representan los grupos OH, sin indicar los átomos de Oxígeno, (2) el grupo aldehído se representa con un Oxígeno, porque este átomo es la característica del radical, y (3) el Carbono 6 se representa como un triángulo para enfatizar que no es quiral. Mediante estas consideraciones se llega a la representación III.

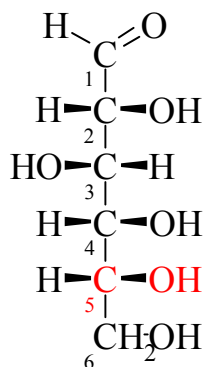
Finalmente, cuando ya sabemos que el carbono 1 es aldehído y siempre se dibuja en la parte superior, y el carbono 6 no es quiral, aunque tiene hidroxilo, podemos usar la forma IV, para representar la Glucosa. En estas condiciones las cetosas se representan usando un Oxígeno para representar el carbono 2 que es la cetona, de modo que la representación simplificada de la D-Fructosa sería la V.

Esta forma simplificada de representación tiene la ventaja de que hace énfasis en la configuración de los carbonos quirales y por ello es más fácil reconocer los compuestos, como puede verse para la familia D de Glúcidos del Apéndice, al final de este documento.

### Estructura Cíclica.

**Fórmula de Fischer.** Emil Fischer determinó la estructura lineal de la D-Glucosa (Figura 11) al definir la configuración de sus cuatro centros quirales.

### Estructura de Glúcidos



**Figura 11.** Estructura lineal de la D-Glucosa

Esta determinación la realizó mediante pruebas químicas, a partir de la suposición de que el Gliceraldehído dextrógiro tenía la configuración D. Sin embargo, la estructura lineal determinada por Fischer no explica algunas propiedades conocidas de la Glucosa: (1) al ser un aldehído, la Glucosa debería reaccionar con alcoholes formando acetales y no sólo hemiacetales como sucede en la práctica; (2) mediante diferentes métodos de cristalización, se pueden obtener dos formas cristalinas de la Glucosa y no sólo una como lo predice la fórmula lineal; (3), al disolver los dos tipos de cristales de Glucosa en agua, estos presentan diferente actividad óptica ( $112.2^\circ$  y  $18.7^\circ$ ) además, (3) la actividad óptica cambia en forma espontánea, hasta un valor igual para ambos ( $52.7^\circ$ ). El cambio espontáneo de la actividad óptica se conoce como **mutarrotación**. Ante esta evidencia se hizo claro que la fórmula de Fischer no representaba completamente la estructura real de la Glucosa y se propuso que en la naturaleza, la Glucosa y otros monosacáridos existen en forma cíclica.

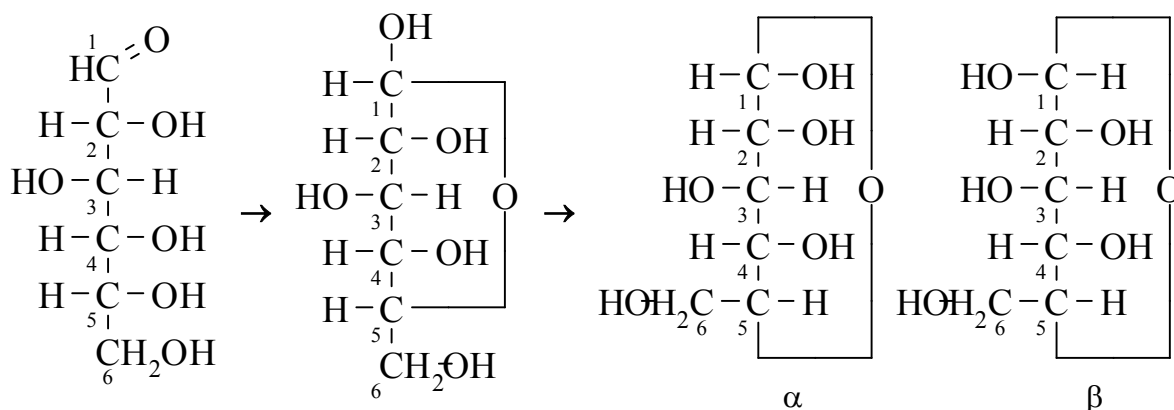
La forma cíclica de los monosacáridos se forma cuando el carbono carbonílico reacciona con uno de los grupos alcohol de la misma molécula, formando un **hemiacetal**, en las aldosas, o un **hemiacetal**, en las cetosas. Los dos átomos de Carbono de la molécula quedan unidos a través de un átomo de Oxígeno (C-O-C) esta unión recibe el nombre de **Puente oxídico**. Por lo general, el grupo carbonilo reacciona con el último ó penúltimo grupo hidroxilo, formando anillos de 5 ó 6 elementos.

Las aldotetrosas son los monosacáridos más pequeños que podrían formar ciclos de 5 elementos, por reacción entre el aldehído del Carbono 1 y el alcohol primario del Carbono 4, pero dichas formas cíclicas no se encuentran en la naturaleza. Las cetopentosas también podrían formar anillos de 5 elementos por reacción entre el grupo cetona del Carbono 2 y el alcohol primario del Carbono 5, pero tampoco se encuentran así en la naturaleza. Monosacáridos más pequeños que estos únicamente podrían formar anillos de 4 o menos elementos, que son demasiado inestables y no se encuentran en las formas cíclicas naturales de los monosacáridos.

Las aldopentosas y las cetohexosas, pueden formar anillos de 6 elementos (reaccionan C1 con C5 en aldopentosas y C2 con C6 en cetohexosas) que son muy estables, pero en la naturaleza se encuentran como ciclos de 5 elementos (reaccionan C1 con C4 en aldopentosas y C2 con C5 en cetohexosas) que son menos estables. Las aldohexosas naturales forman anillos de 6 elementos cuando reaccionan el aldehído con el alcohol secundario del Carbono 5. Prácticamente todos los

monosacáridos de más de seis Carbonos con forma cíclica conocida, forman anillos de 6 elementos.

**Fórmula de Tollens.** Es una representación de la forma cíclica de los monosacáridos, en la cual se indica el enlace que forman el hidroxilo del Carbono 5 y el aldehído del Carbono 1, dando lugar a un hemiacetal interno (Esquema 3).

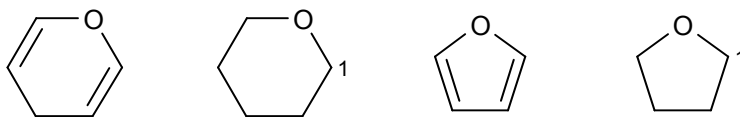


Esquema 3

Al formarse el hemiacetal interno, el Carbono 1 se vuelve quiral pues como puede verse en la segunda fórmula del esquema 3, tiene cuatro sustituyentes diferentes. Las dos configuraciones del Carbono 1, explican las dos formas cristalinas de la Glucosa; la que tiene el hidroxilo del carbono 1 a la derecha se designa como forma **alfa** ( $\alpha$ ) y la que lo tiene a la izquierda como **beta** ( $\beta$ ). La forma  $\alpha$  tiene actividad óptica de  $112.2^\circ$  y la  $\beta$   $18.7^\circ$ . Además, como está ocupado en el hemiacetal interno, el aldehído sólo puede reaccionar con un equivalente de algún alcohol externo, para formar lo que parecería un hemiacetal, pero que en realidad es el acetal completo. Al convertirse en hemiacetal interno el Carbono 1 conserva una reactividad mayor que la de los restantes, de ahí que se designe como el carbono principal o **anomérico**, y por lo tanto, las formas  $\alpha$  y  $\beta$ , cuya única diferencia es la configuración del Carbono anomérico se les designa como **anómeros**. El mayor defecto de la fórmula de Tollens es que hace una distinción artificial entre los enlaces, al dibujar los enlaces Carbono-Oxígeno en una forma que no existe por lo que se hace necesaria una representación mejor de la forma cíclica de los monosacáridos.

**Fórmula de Haworth.** En esta forma de representación se describe la forma cíclica dibujando todos los enlaces del mismo tamaño, con lo cual los ciclos adquieren la forma de figuras geométricas regulares, siendo las más comunes las de cinco y seis lados, denominadas como **furanósica** y **piranósica** respectivamente (Figura 12). El nombre de piranósica deriva del heterociclo **Pirano** de seis átomos y el de furanósica deriva del heterociclo **Furano** de cinco átomos. Por una convención aceptada por la mayoría de los bioquímicos, el vértice de la extrema derecha del hexágono o pentágono corresponde al Carbono anomérico.

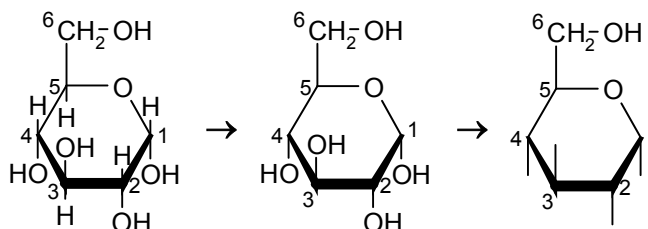
Estructura de Glúcidos



**Pirano    Forma Piranósica    Furano    Forma Furanósica**

**Figura 12.** Forma cíclica de los monosacáridos

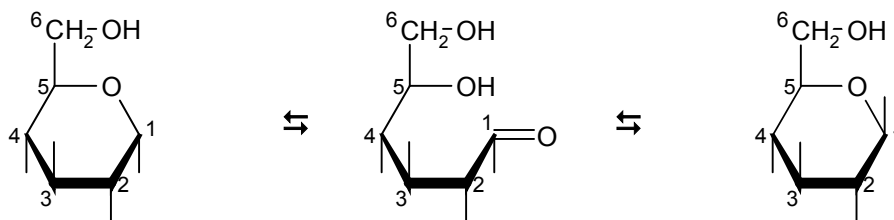
Con objeto de simplificar la fórmula, ambos anillos se dibujan planos, pero se considera que están insertados en forma perpendicular al plano de representación, con el borde superior alejado del observador, por lo que se dibuja con línea sencilla, y el borde inferior dirigido hacia el observador y por lo tanto se dibuja con línea gruesa como puede verse en el Esquema 4 para la forma piranósica  $\alpha$  de la Glucosa.



**Esquema 4**

En esta representación, los sustituyentes se colocan hacia arriba y hacia abajo del plano del anillo. Comparando esta representación de la Glucosa, con las fórmulas lineal y de Tollens de los Esquemas 2 y 3, se puede concluir que los grupos sustituyentes que en estas fórmulas están a la derecha (1, 2 y 4), en la forma de Haworth se deben dibujar hacia abajo, mientras que los que están a la izquierda (3 y 5), se deben dibujar hacia arriba.

La forma cíclica de la Glucosa también explica la mutarrotación. Cuando el anómero  $\alpha$  ó el  $\beta$ , se disuelven en agua, inicialmente presentan su actividad óptica característica pero al estar en solución, comienzan a convertirse uno en el otro, pasando transitoriamente por la forma de cadena abierta (Esquema 5) con lo cual la actividad óptica cambia, hasta alcanzar el equilibrio, en el que la actividad óptica es de  $+52.7^\circ$ , que corresponde a una mezcla con  $2/3$  del anómero  $\beta$  y  $1/3$  del  $\alpha$ .



Anómero  $\alpha$  ( $+112.2^\circ$ )

Cadena abierta

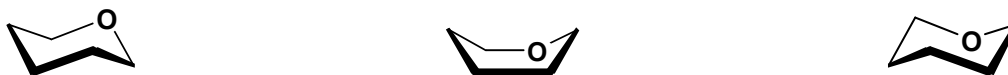
Anómero  $\beta$  ( $+18.7^\circ$ )

**Esquema 5**

**Fórmula conformacional.** En este caso se trata de representar la forma tridimensional que tienen las moléculas, que no es plana, debido a los  $107.5^\circ$  de los ángulos de enlace del Carbono con

### Estructura de Glúcidos

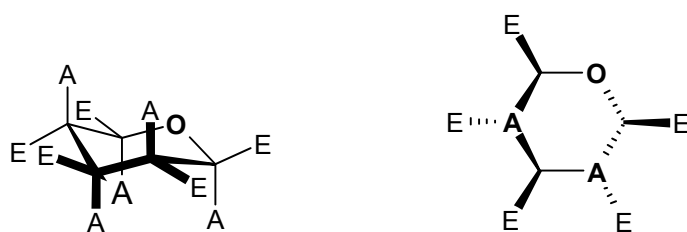
hibridación  $sp_3$ . Los ciclos están formados únicamente por enlaces simples y pueden cambiar de forma obteniéndose dos conformaciones, una en forma de silla y la otra en forma de lancha.



A. Conformación de silla C1 B. Conformación de bote o lancha B C. Conformación de silla 1C

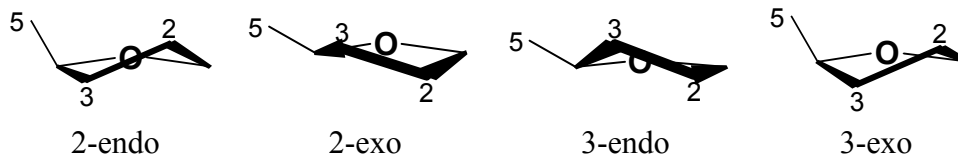
**Esquema 6.** Fórmulas conformacionales del anillo piranósico

La forma de silla C1, que se muestra en el esquema 6A, es la que presentan la mayoría de los monosacáridos naturales. En esta conformación los sustituyentes pueden quedar colocados arriba o abajo del anillo en las posiciones que se llaman **Axiales** (A en el Esquema 7) o bien hacia fuera del anillo en posición **Ecuatorial** (E en el Esquema 7)



A. Posiciones Axiales (A) y Ecuatoriales (E). Vista lateral B. Posiciones Axiales (A) y Ecuatoriales (E). Vista superior  
**Esquema 7** Posiciones de los sustituyentes en la forma piranósica

La conformación de los anillos furanósicos es más complicada porque en ella uno o más de los átomos pueden quedar fuera del plano del anillo, hacia arriba o hacia abajo. Cuando están hacia arriba, del mismo lado que el carbono 5, se dice que está en posición *endo*, y cuando están hacia abajo, del lado contrario, se dice que está en posición *exo*. Cualquiera de los átomos puede tener estas posiciones, pero las configuraciones naturales más importantes son las que forman el átomo de Oxígeno y los Carbono 2 y 3 que se muestran en el Esquema 8.



**Esquema 8** Fórmulas conformacionales del anillo furanósico

### Monosacáridos de interés.

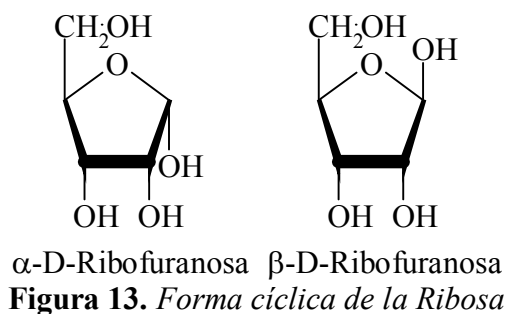
**D-Gliceraldehído.** Es el Glúcido verdadero más pequeño (Figura 2). Su nombre significa “aldehído dulce”, haciendo referencia a su sabor. Por su tamaño, no puede adquirir ninguna forma cíclica estable. En forma de Gliceraldehído-3-fosfato, participa como intermediario en la Glicólisis.

**Dihidroxiacetona.** Es el único monosacárido que no tiene actividad óptica (Figura 2). Aunque por definición **no es un Glúcido verdadero**, en forma de Dihidroxiacetonafofosfato, es intermediario en la Glicólisis, y también precursor del Glicerol para la síntesis de Lípidos.

### Estructura de Glúcidos

**D-Eritrosa.** Aldotetrosa (Figura 3) intermediario metabólico en la Vía de las Pentosas; es abundante en los eritrocitos porque en estas células la vía mencionada es muy activa. La Eritrosa puede formar ciclos de cinco elementos, pero también es estable en forma de cadena abierta.

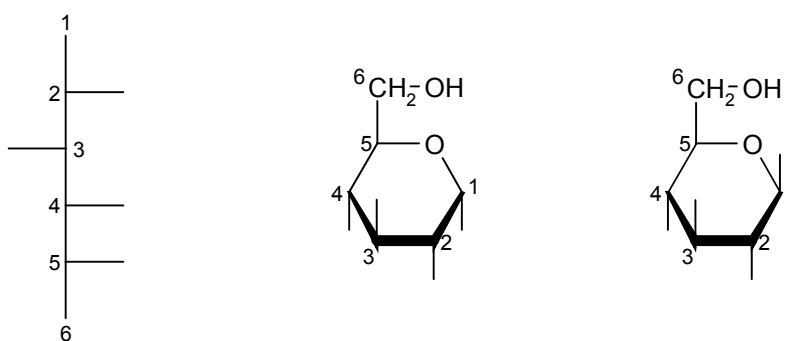
**D-Ribosa.** Aldopentosa que se encuentra presente en todas las células de los organismos vivos. Se forma en la Vía de las Pentosas y se usa en la síntesis de nucleótidos y coenzimas. Aunque puede existir en forma de cadena abierta (Figura 4), en la naturaleza se encuentra en forma furanósica, como la que se muestra en la Figura 13.



**D-Ribulosa.** Como D-Ribulosa-5-fosfato, participa como intermediario de la Vía de las Pentosas.

**D-Xilulosa.** Como D-Xilulosa-5-fosfato, participa como intermediario en la Vía de las Pentosas.

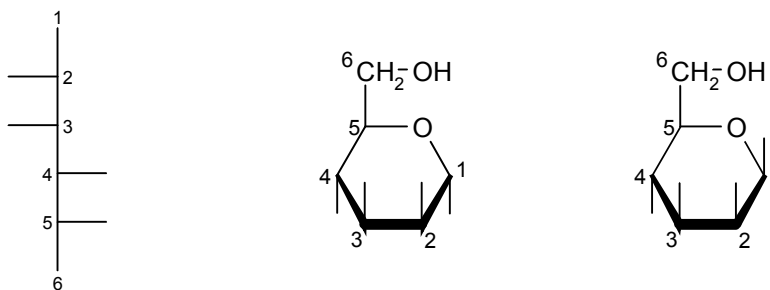
**D-Glucosa.** Es el monosacárido más importante por su abundancia y porque es ampliamente usado en el metabolismo. En la naturaleza se encuentra en forma de Glucopiranososa. De los dos anómeros de la Glucopiranososa, el  $\beta$  es el más abundante. La Glucosa también se conoce como **Dextrosa** debido a su actividad óptica.



**Figura 14.** Estructura de la Glucosa

**D-Manosa.** Esta aldohexosa es epímero de la Glucosa en el carbono 2. Se encuentra como parte de polisacáridos de las plantas y de las glucoproteínas de los animales. Para metabolizarse se fosforila a Manosa-6-fosfato y luego es convertida en Fructosa-6-fosfato, para entrar a la Glicólisis. Su forma principal es de Manopiranososa y ambos anómeros son casi igual de abundantes.

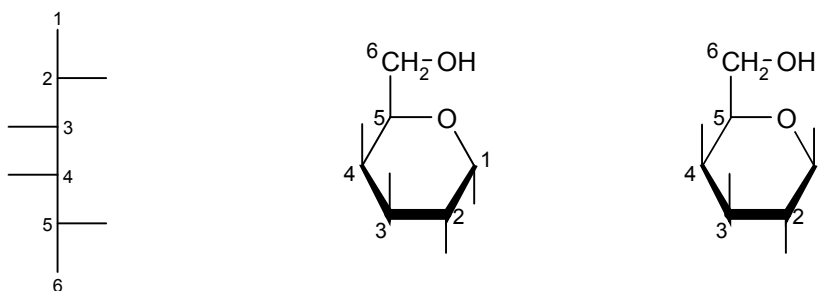
Estructura de Glúcidos



D-Manosa en forma lineal  $\alpha$ -D-(+)-Manopiranososa  $\beta$ -D-(+)-Manopiranososa

**Figura 15.** Estructura de la Manosa

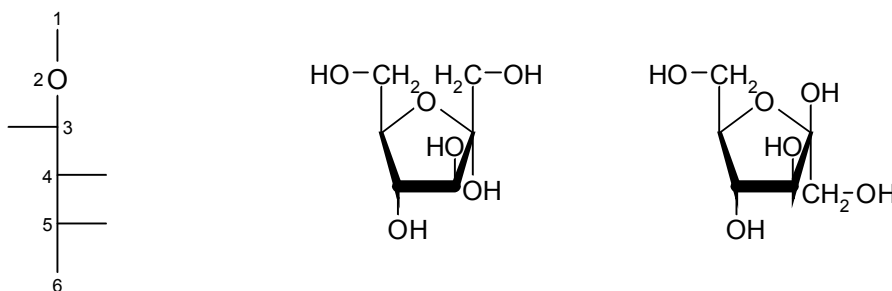
**D-Galactosa.** Es epímero de la Glucosa en el carbono 4. Forma parte de la Lactosa de la leche y como tal es fuente importante de energía durante la lactancia. Se metaboliza en una vía diferente a la Glicólisis, fosforilándose a Galactosa-1-fosfato. En la naturaleza, se encuentra como Galactopiranososa y el anómero más abundante es el  $\beta$ .



D-Galactosa en forma lineal  $\alpha$ -D-(+)-Galactopiranososa  $\beta$ -D-(+)-Galactopiranososa

**Figura 16.** Estructura de la Galactosa

**D-Fructosa.** Esta es la cetohexosa más importante. Es el azúcar natural más dulce y se encuentra en grandes cantidades en la miel de abeja. Es isómero estructural de la Glucosa, y que tiene la misma configuración que esta en los carbono 3, 4 y 5. Forma parte de la Sacarosa, Glúcido muy importante en la dieta de los humanos. Es intermediario de la Glicólisis, en forma de Fructosa-6-fosfato y Fructosa-1,6-bisfosfato. Se puede metabolizar en la Glicólisis, ingresando a nivel de Fructosa-6-fosfato, pero también tiene una vía metabólica específica, que se inicia con la Fructosa-1-fosfato. Puede formar anillo de 5 o 6 elementos pero la forma importante en la naturaleza es la  $\beta$ -D-Fructofuranosa.



D-Fructosa en forma lineal  $\alpha$ -D-(-)-Fructofuranosa  $\beta$ -D-(-)-Fructofuranosa

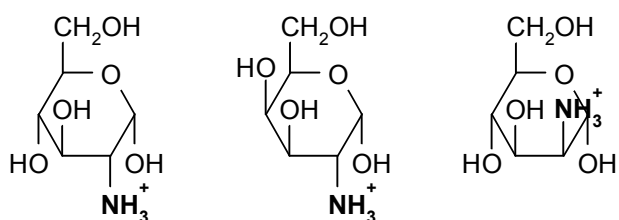
**Figura 17.** Estructura de la Fructosa



**D-Sedoheptulosa.** Esta cetoheptosa es el monósacárido de más de seis carbonos más importante en la naturaleza, por su participación en la Vía de las Pentosas.

### Derivados de Monosacáridos

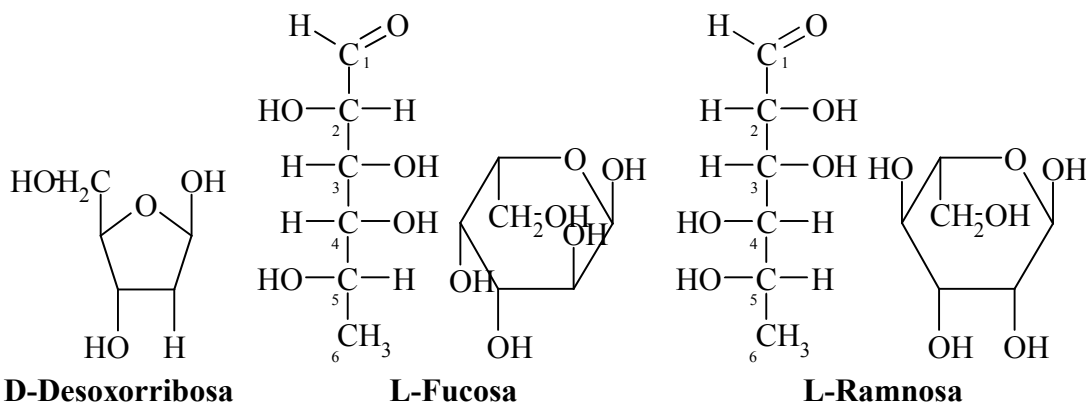
**Aminoazúcares.** En estos compuestos, uno de los grupos OH es sustituido por un NH<sub>2</sub>. Como el grupo amino es más básico, en solución adquiere carga positiva y se hidrata, por ello encontramos aminoazúcares en los mucopolisacáridos. Aunque la sustitución se puede efectuar en cualquier átomo, lo más común es que sea en el Carbono 2 de ahí que el nombre de aminoazúcares se reserve para los compuestos que tienen el amino en 2, cuando la sustitución es en cualquier otra posición, se debe indicar el número. Los aminoazúcares más abundantes son la Glucosamina y la Galactosamina, cuyas estructuras se presentan en la Figura 18.



**Glucosamina Galactosamina Manosamina**

**Figura 18.** Estructura de los aminoazúcares más abundantes

**Desoxiazúcares.** Se forman cuando se reduce alguno de los carbonos del monosacárido, perdiendo el grupo OH. Los desoxiazucars tienen un papel estructural muy importante. La desoxirribosa participa en la estructura del DNA. Los L-desoxiazucars Fucosa y Ramnosa, se encuentran formando parte de la estructura de mucopolisacáridos y antígenos.



**D-Desoxorribosa**

**L-Fucosa**

**L-Ramnosa**

**Figura 19.** Estructura de los desoxiazúcares más importantes

**Alditales.** También son llamados **polialcoholes**. Se forman cuando se reduce el carbonilo de un monosacárido. Biológicamente el más importante es el **Glicerol**, que se forma por reducción de la dihidroxiacetona producida en la Glicólisis. El Glicerol forma parte de la estructura de los lípidos de reserva y de membrana. También de interés es el **Ribitol**, derivado de la Ribosa, que es componente de la vitamina **Riboflavina**, indispensable para la producción de energía. Otro polialcohol de las membranas es el *myo*-**Inositol**, un polialcohol cíclico, que se encuentra en los fos-

Estructura de Glúcidos

folípidos y que en forma de **Inositol trifosfato**, sirve como **segundo mensajero hormonal**. Otros alditoles de interés en Medicina son el **Sorbitol** y el **Manitol**, el primero, derivado de la Glucosa, se utiliza como edulcorante para diabéticos ya que no participa en los efectos nocivos de la hiperglicemia; el segundo que se deriva de la **Manosa**, también se usa como edulcorante para dieta y como diurético osmótico.

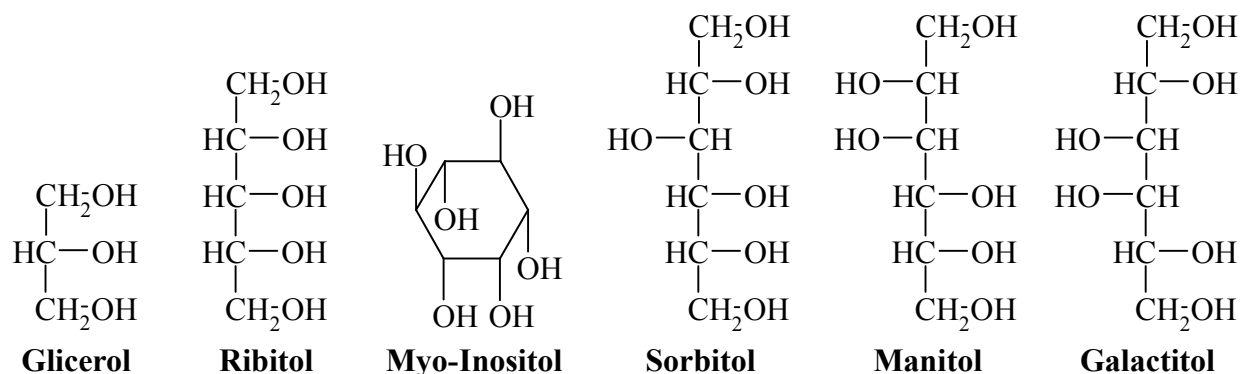


Figura 20. Estructura de algunos Poliacolholes

La reducción del aldehído de los monosacáridos, hace desaparecer la quiralidad en algunos alditoles; por ejemplo, el **Galactitol** derivado de la Galactosa, no es quiral porque tiene un plano de simetría entre los carbonos 3 y 4. El **Ribitol** tampoco es quiral porque también tiene un plano de simetría que pasa por el carbono 3.

**Azúcares ácidos.** La oxidación del grupo aldehído de las aldosas, genera los **ácidos aldónicos**, de los cuales el más importante es el ácido **Glucónico** que en forma fosforilada, es intermediario en la Vía de las Pentosas; también su forma de éster interno, la **Gluconolactona** participa en esta vía. En el metabolismo, el alcohol primario de los monosacáridos es oxidado mediante enzimas para formar los **ácidos aldurónicos**, de los cuales los más representativos son los ácidos **Glucurónico** y **Galacturónico**, que se encuentran en la estructura de mucopolisacáridos y también se usan para conjugarse con moléculas que se deben eliminar en orina, de ahí el sufijo *urónico*. Cuando se oxidan los dos carbonos extremos, se obtienen los ácidos **aldáricos**, que no tienen mucha importancia biológica, pero si analítica, ejemplo de estos es el **ácido Glucárico**.

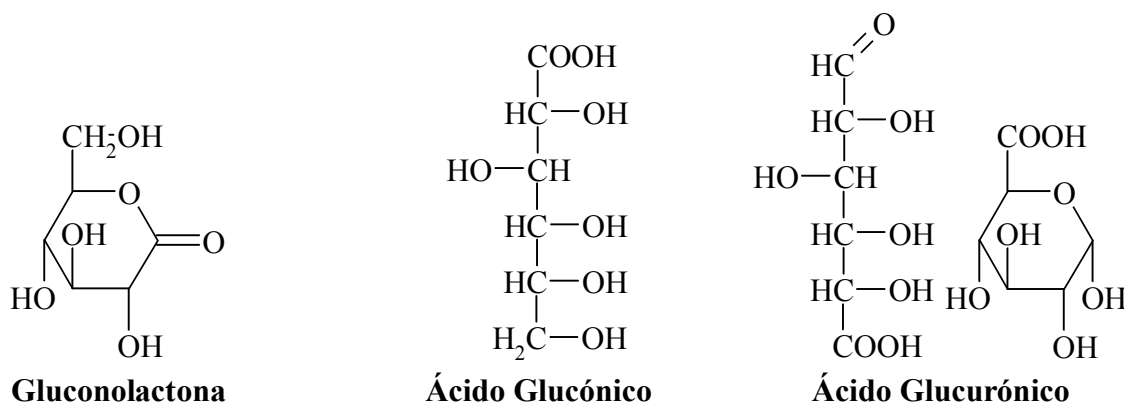


Figura 21. Ejemplos de azúcares ácidos

Estructura de Glúcidos

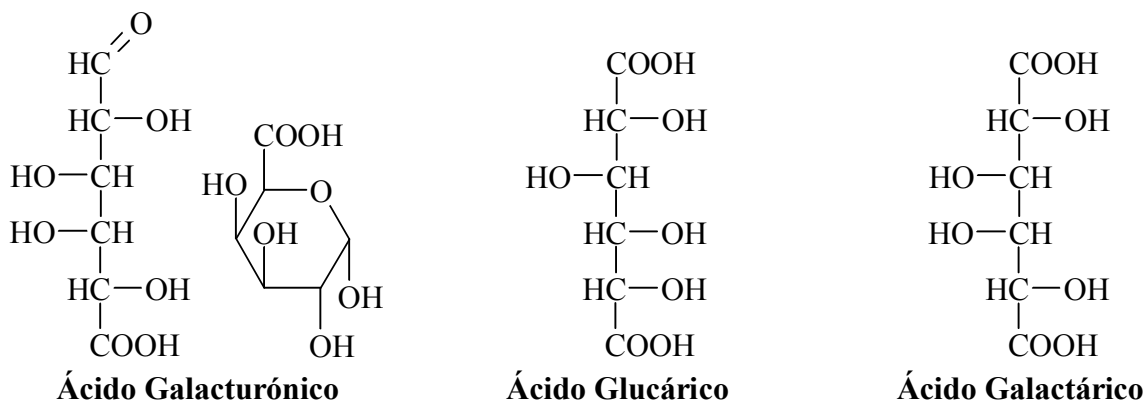


Figura 22. Otros ejemplos de azúcares ácidos

Igual que los alditoles, algunos ácidos aldáricos pierden la quiralidad y la actividad óptica al igualarse ambos extremos, como en el caso del **ácido Galactárico**.

**Ésteres.** Los grupos OH de los monosacáridos, como todos los alcoholes, pueden reaccionar con ácidos para formar ésteres. En la naturaleza los más importantes son los ésteres de fosfato y sulfato. Los primeros son llamados “azúcares activos”, porque los azúcares participan fosforilados en el metabolismo. Los segundos son importantes en polisacáridos estructurales.

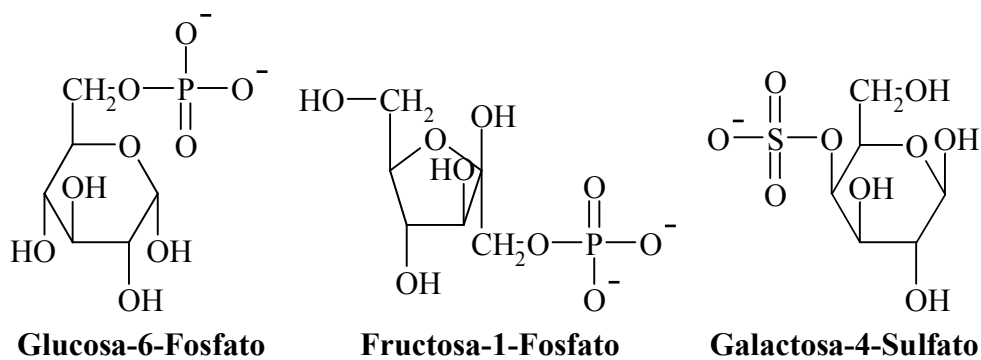
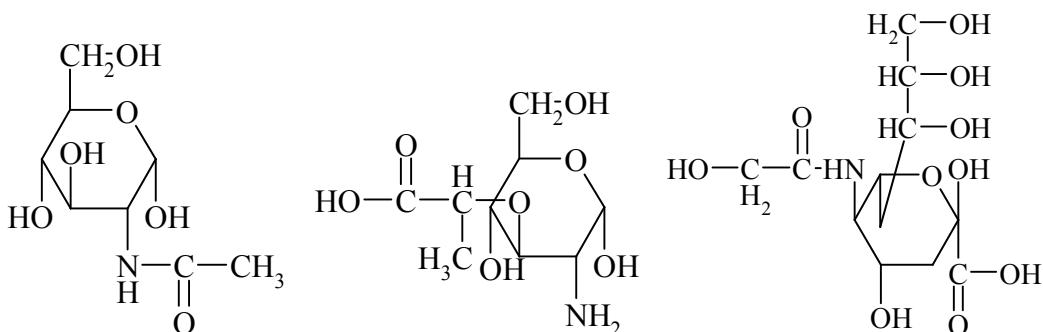


Figura 23. Ejemplos de ésteres de Monosacáridos importantes

**Derivados mixtos.** Existen derivados de monosacáridos que tienen más de un tipo de modificación en su molécula y que también son de interés biológico. La **N-acetilglucosamina** es la unidad básica del polisacárido estructural **Quitina** que forma parte del exoesqueleto de insectos y moluscos. El ácido murámico que se encuentra en la pared celular de microorganismos, es derivado de la Glucosamina, sustituido en el carbono 4 con ácido propiónico. El ácido N-acetilneuramínico uno de los ácidos siálicos, se encuentran en polisacáridos estructurales y de reconocimiento y es un desoxi-aminoazúcar ácido, sustituido con acetato.

Estructura de Glúcidos

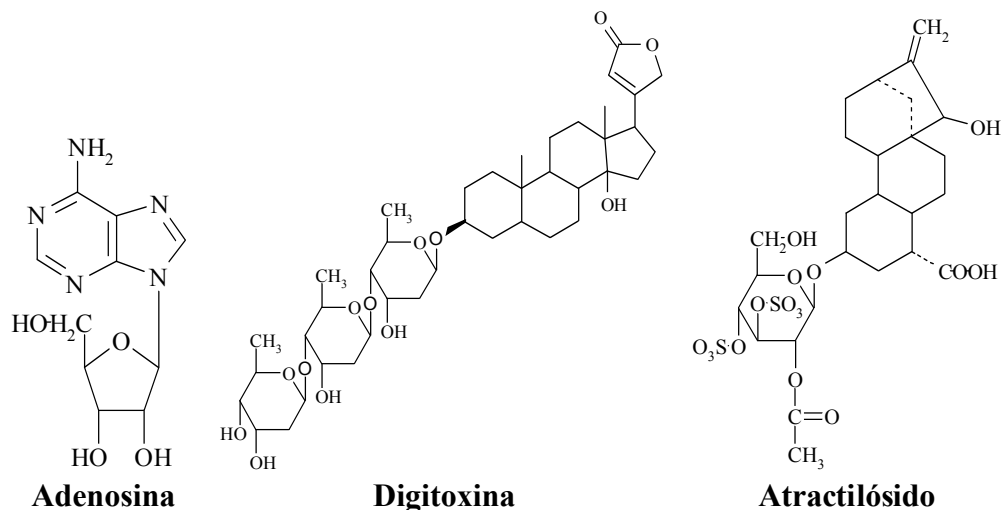


**N-acetilglucosamina**      **Ácido Murámico**      **Ácido N-Acetilneuramínico**

**Figura 24.** Algunos derivados mixtos de monosacáridos, de interés.

**Glicósidos.** Se llaman Glicósidos a los derivados de monosacáridos que se forman cuando el grupo  $-OH$  del carbono anomérico, reacciona con un hidroxilo o amino de otra molécula para formar un acetal o un cetal mixto. El enlace resultante se denomina **Enlace glicosídico**. El enlace glicosídico puede tener conformación  $\alpha$  ó  $\beta$ , según la que presente el carbono anomérico que participa en el enlace. Cuando un monosacárido forma un glucósido con otra molécula que no es Glúcido, esta última recibe el nombre de **aglicón** o **aglicona**.

Entre los glicósidos más importantes se encuentran los **nucleósidos** que se forman cuando un monosacárido reacciona con una base nitrogenada. Estos compuestos se encuentran en la estructura de los ácidos nucleicos, coenzimas, reguladores metabólicos y neurotransmisores. La **Adenosina** es un ejemplo de nucleósido formado por  $\beta$ -D-Ribofuranosa unida a la base **Adenina**. Otro ejemplo interesante es la **Digitoxina**, uno de los **glicósidos cardiacos**, sustancias producidas en plantas y animales, con actividad cardiotónica, que se emplea en medicina en el tratamiento de la insuficiencia cardiaca congestiva desde hace más de 200 años. Tiene como aglicón la **Digitoxigenina**, unida al oligosacárido de **Digitoxosa**. Los glicósidos cardiacos por lo general contienen di o trisacáridos formados por 6-desoxi y 2,6-didesoxialdosas. Otro glicósido de interés es el **Atractilósido**, que inhibe el intercambio de nucleótidos en la mitocondria, formado por un hidrocarburo policíclico unido la 3,4-disulfuro-2-O-acetil- $\beta$ -D-Glucosa.



**Adenosina**

**Digitoxina**

**Atractilósido**

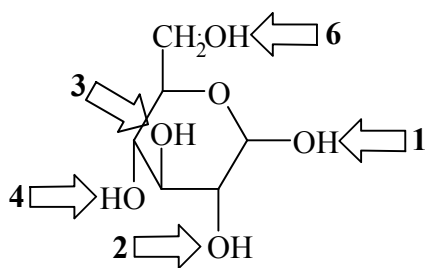
**Figura 25.** Ejemplos de Glicósidos importantes.

En general, se acepta que en los glicósidos, los Glúcidos contribuye a la solubilidad en agua de los aglicones, pero también se sabe que participan en el reconocimiento y unión a sus receptores. Cuando la segunda molécula del glicósido, es otro monosacárido, se forma un oligosacárido.

### ***Oligosacáridos***

#### **Estructura e isomería**

Los oligosacáridos se forman cuando el carbono anomérico de un monosacárido, el **sustituyente**, reacciona con cualquiera de los grupos  $-OH$  de otro glúcido, el **aceptor**, sustituyendo el hidrógeno del  $-OH$  y liberando una molécula de  $H_2O$ . En el enlace glicósidico puede participar cualquiera de los  $-OH$  del aceptor, incluso el carbono anomérico. Esta propiedad provoca una gran variabilidad estructural en los oligosacáridos, mayor incluso que en los péptidos. Con un par de aminoácidos diferentes, se pueden formar 2 péptidos distintos, dependiendo de cual ocupe el extremo amino terminal. Por otro lado, dos hexosas pueden formar en teoría 12 isómeros diferentes. Por ejemplo, en el **Esquema 9** se muestran las 5 posiciones en que se puede formar un enlace glicósidico en la Glucopiranososa. En cada una de estas posiciones, el Carbono anomérico del monosacárido sustituyente puede formar enlace en configuración  $\alpha$  ó  $\beta$ , entonces se pueden formar 8 isómeros diferentes en las cuatro posiciones de 2 a 6. Además, existen cuatro configuraciones de enlace glicosidico entre dos monosacáridos diferentes, si ambos participan con su carbono anomérico ( $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\alpha$ ). Cuando ambos monosacáridos son iguales  $\alpha$ - $\beta$  y  $\beta$ - $\alpha$  son iguales, y sólo existen 11 isómeros. En estas mismas condiciones, hay 120 estructuras diferentes para un oligosacárido formado por 3 hexosas distintas. En los oligosacáridos naturales, los enlaces más frecuentes se hacen en las posiciones 3, 4 y 6, y no todas las configuraciones son posibles.



**Esquema 9.** *Posiciones de sustitución en la Glucosa.*

Cuando el monosacárido aceptor no participa en el enlace con su carbono anomérico, conserva su capacidad de reducir los iones metálicos. En este caso el oligosacárido es asimétrico, el extremo de la molécula donde se encuentra el monosacárido aceptor es reductor, porque tiene la capacidad de reducir los iones metálicos y el extremo del sustituyente es no reductor.

#### **Clasificación**

La clasificación más importante de los oligosacáridos se hace en función de su tamaño. Otra clasificación importante se basa en la capacidad de reducir los iones metálicos.

**Clasificación por tamaño.** El tamaño de los oligosacáridos se define según el número de monosacáridos que los forman y la clasificación se hace anteponiendo el prefijo numeral latino al nombre de **sacárido**. Así, los oligosacáridos formados por dos monosacáridos se denominan **Disacáridos**, los formados por tres son **Trisacáridos**, los de cuatro **Tetrasacáridos** y así hasta los **Decasacáridos** que están formados por diez monosacáridos.

**Clasificación según el poder reductor.** Los oligosacáridos pueden ser **Reductores**, si tienen cuando menos un carbono anomérico que no forma enlace glicosídico, o **No Reductores**, cuando todos los carbonos anoméricos están ocupados formando enlaces glicosídicos.

### Propiedades físicas y químicas

Los oligosacáridos son **sólidos cristalinos**, **solubles en agua** y varios de ellos tienen **sabor dulce**. Todos los oligosacáridos tienen **actividad óptica** y muchos de ellos presentan el fenómeno de **mutarrotación**. Como ya se dijo pueden o no, ser **reductores de iones metálicos**. Los oligosacáridos que presentan mutarrotación también son reductores, porque ambas propiedades dependen de la presencia de un carbono anomérico libre.

### Oligosacárido de importancia

Todos los oligosacáridos de interés tienen en su estructura al menos una molécula de Glucosa.

**Maltosa.** Este es un disacárido formado por dos moléculas de glucosa unidas por un enlace de configuración  $\alpha$ , entre el carbono 1 del sustituyente y el 4 del aceptor. Se obtiene durante la degradación enzimática del almidón y es una fuente importante de carbohidratos en la dieta. Como tiene un carbono anomérico libre es reductor y puede existir en dos configuraciones denominadas  $\alpha$ -Maltosa y  $\beta$ -Maltosa. Presenta mutarrotación por el cambio espontáneo de configuración.

El nombre químico de la Maltosa se forma describiendo primero la posición de sustitución, después el radical sustituyente y finalmente el aceptor: **4-O-( $\alpha$ -D-Glucopiranosil)-D-Glucopiranososa**. En Bioquímica se acostumbra hacer énfasis en la configuración del enlace con una nomenclatura en la que se describe primero el radical sustituyente, después el enlace y por último el aceptor: **D-Glucopiranosil- $\alpha$ (1-4)-D-Glucopiranososa**. En forma abreviada se emplea el mismo formato pero únicamente con el nombre del monosacárido: **Glucosa- $\alpha$ (1-4)-Glucosa**, ó con las abreviaciones de 3 letras de los nombres de los monosacáridos: **Glc- $\alpha$ (1-4)-Glc**.

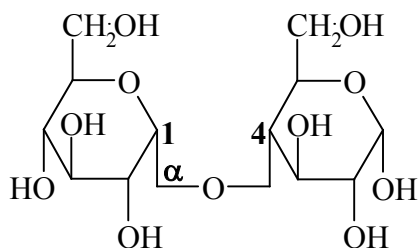
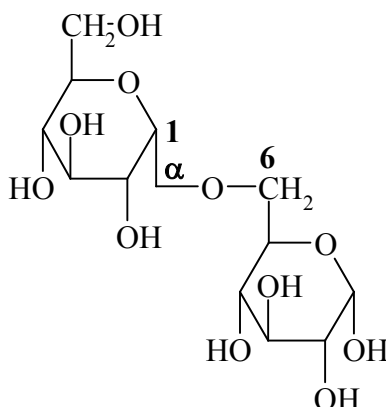


Figura 26. Estructura de la Maltosa.

### Estructura de Glúcidos

**Isomaltosa.** Isómero de posición de la Maltosa, también se obtiene por degradación del Almidón y del Glucógeno, pero en menor cantidad que la Maltosa. Cada molécula de Isomaltosa representa un punto de ramificación en la estructura de estas moléculas. Al igual que la Maltosa, es reductor y presenta mutarrotación, porque tiene dos configuraciones distintas.

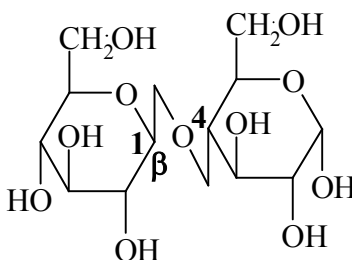
Los nombres empleados para describir su estructura son: **6-O-( $\alpha$ -D-Glucopiranosil)-D- Glucopiranososa**, **D-Glucopiranosil- $\alpha$ (1-6)-D-Glucopiranososa**, **Glucosa- $\alpha$ (1-6)-Glucosa** y **Glc- $\alpha$ (1-6)-Glc**.



**Figura 27.** Estructura de la Isomaltosa.

**Celobiosa.** Disacárido derivado de la Celulosa, es isómero de configuración de enlace de la Maltosa. El enlace glicosídico  $\beta$  de la Celobiosa no es hidrolizado por ningún organismo superior. Los animales que digieren celulosa depende para ello de los microorganismos que viven en simbiosis en su intestino. Es reductor, puede existir en forma  $\alpha$  ó  $\beta$  y por lo tanto, presenta mutarrotación.

Los nombres empleados para describir su estructura son: **4-O-( $\beta$ -D-Glucopiranosil)-D- Glucopiranososa**, **D-Glucopiranosil- $\beta$ (1-4)-D-Glucopiranososa**, **Glucosa- $\beta$ (1-4)-Glucosa** y **Glc- $\beta$ (1-4)-Glc**.

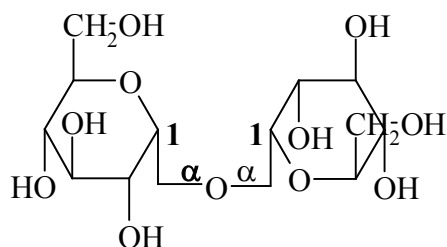


**Figura 28.** Estructura de la Celobiosa.

**Trealosa.** Este disacárido no es reductor porque las dos moléculas de Glucosa que lo forman, participan con su carbono anomérico, de configuración  $\alpha$ , formando un enlace 1-1. Se encuentra en plantas que viven en climas secos y parece ayudar a conservar la integridad celular cuando las plantas se secan o congelan. No es reductor ni presenta mutarrotación.

### Estructura de Glúcidos

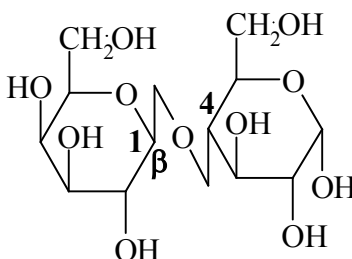
El nombre químico y el bioquímico largo, describen el hecho de que ambas moléculas son radicales: **1-O-( $\alpha$ -D-Glucopiranosil)- $\alpha$ -D-Glucopiranosido**, **D-Glucopiranosil- $\alpha$ (1-1) $\alpha$ -D-Glucopiranosido**; pero en los cortos no es así: **Glucosa- $\alpha$ (1-1) $\alpha$ -Glucosa** y **Glc- $\alpha$ (1-1) $\alpha$ -Glc**.



**Figura 29.** Estructura de la Trealosa.

**Lactosa.** Es el azúcar de la leche de los mamíferos, importante como fuente de energía durante la lactancia. Esta formada por Galactosa unida con un enlace  $\beta$  al carbono 4 de la Glucosa. Es un oligosacárido reductor, puede existir en las dos formas anoméricas y presenta mutarrotación.

Su nombre químico es: **4-O-( $\beta$ -D-Galactopiranosil)-D-Glucopiranososa**. El bioquímico se: **D-Galactopiranosil- $\beta$ (1-4)-D-Glucopiranososa**, y se abrevia como: **Galactosa- $\beta$ (1-4)-Glucosa** ó **Gal- $\beta$ (1-4)-Glc**.



**Figura 30.** Estructura de la Lactosa.

**Sacarosa.** Es el oligosacárido mejor conocido, su principal uso en la dieta es como edulcorante y aunque como tal se toma muy en cuenta como contribuyente de calorías en la dieta, en este aspecto su importancia, es menor que la del Almidón. Es de gran importancia económica pues se producen millones de toneladas al año, principalmente a partir de la caña de azúcar y de la remolacha azucarera. Está formado por una molécula de Glucosa y otra de Fructosa unidas por sus carbono anoméricos, por lo tanto no es reductor ni presenta mutarrotación.

En su nomenclatura se puede considerar sustituyente a cualquiera de los dos monosacáridos por lo tanto su nombre químico puede ser: **2-O-( $\alpha$ -D-Glucopiranosil)- $\beta$ -D-Fructofuranósido** ó **1-O-( $\beta$ -D-Fructofuranosil)- $\alpha$ -D-Glucopiranosido**. Lo mismo sucede con todas las formas de nomenclatura bioquímica: **D-Glucopiranosil- $\alpha$ (1-2) $\beta$ -D-Fructofuranosa** ó **D-Fructofuranosa- $\beta$ (2-1) $\alpha$ -D-Glucopiranosil**, **Glucosa- $\alpha$ (1-2) $\beta$ -Fructosa** ó **Fructosa- $\beta$ (2-1) $\alpha$ -Glucosa**, y **Glc- $\alpha$ (1-2) $\beta$ -Fru** ó **Fru- $\beta$ (2-1) $\alpha$ -Glc**.



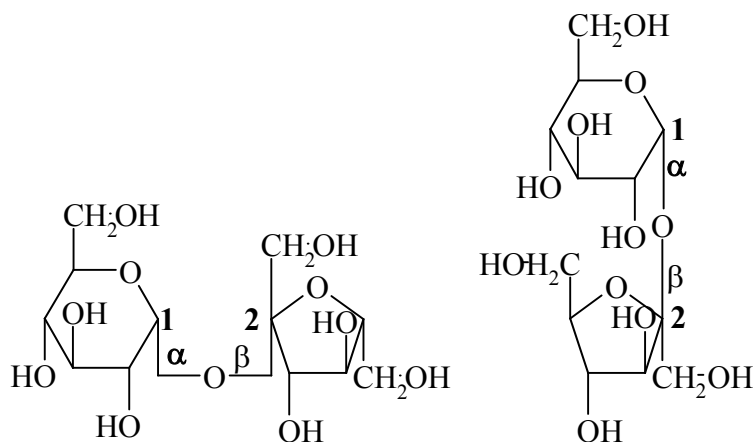


Figura 31. Dos formas de representar la Sacarosa.

**Antígenos ABO.** Este es un grupo de oligosacáridos, que se encuentran unidos a los lípidos y proteínas de membrana de todas las células de los animales superiores. También se conocen como **Grupos sanguíneos**, debido a que en 1901 *Karl Landsteiner* los descubrió en la sangre, cuando trataba de explicar porque algunas transfusiones sanguíneas funcionaban y otras no.

La estructura de las moléculas está formada por un pentasacárido básico conocido como **Antígeno H** cuya estructura es: **L- Fucopiranosil- $\beta$ (1-2)-D-Galactopiranosil- $\beta$ (1-3)-N- Acetilglucosamino-sil- $\beta$ (1-3)-Galactopiranosil- $\beta$ (1-4)-N-Acetilglucopinasa** (Figura 32).

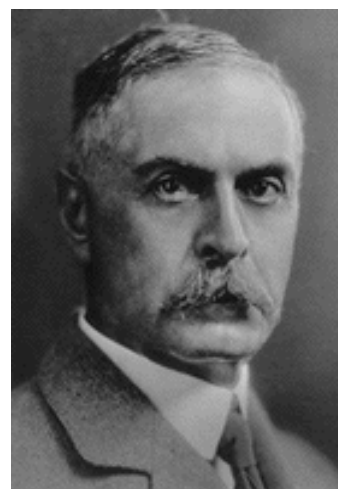


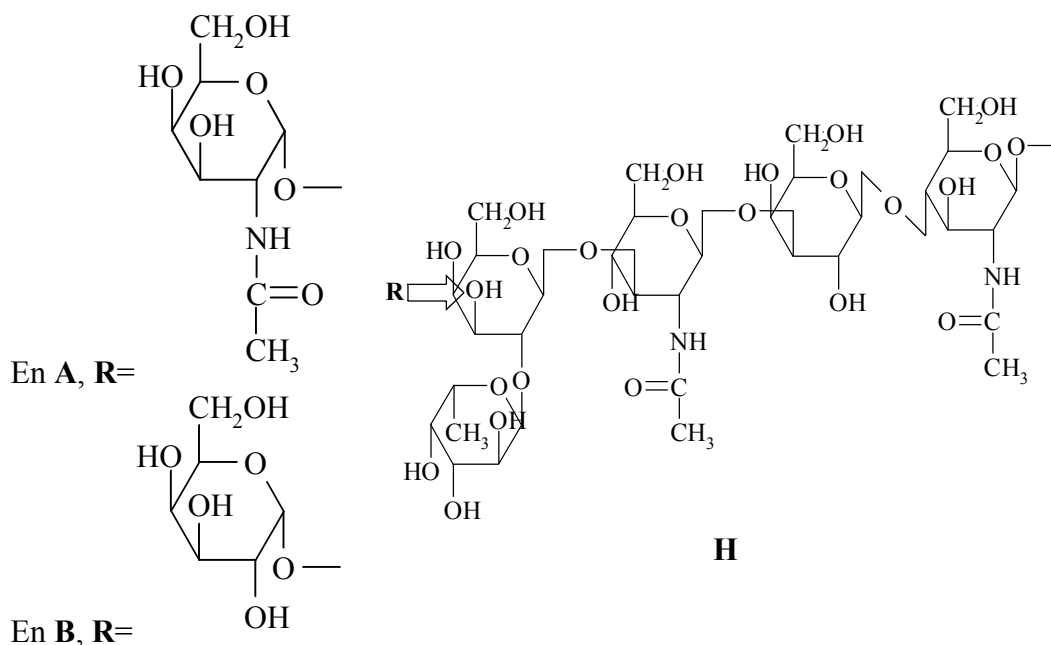
Figura 32. *Karl Landsteiner*

Este antígeno se encuentra presente en los individuos de tipo sanguíneo **O**. El antígeno H se convierte en antígeno de **tipo A**, cuando el OH del carbono 3 de la Galactosa próxima al extremo no reductor, a la que está unida la Fucosa, es sustituido con  **$\alpha$ -N-Acetilgalactosamina**. Esta transformación es catalizada por una enzimas transferasa, que está ausente en los individuos de tipo O.

El antígeno **tipo B** tiene  **$\alpha$ -Galactosa** en la misma posición del antígeno H y su formación depende de una transferasa diferente, que tampoco poseen los individuos de tipo O. Los individuos de **tipo sanguíneo AB**, tiene ambos tipos de antígenos en sus membranas, porque en ellos se expresan las dos transferasas.

**Ciclodextrinas.** Son oligosacáridos artificiales que se preparan con el propósito de atrapar cosas en su interior, desde reactivos químicos, para acelerar una reacción, hasta fármacos para facilitar el transporte. Las más comunes se preparan con Glucosa, de ahí el nombre de dextrinas, desde 6 hasta 12.

### Estructura de Glúcidos



**Figura 33.** Estructura del antígeno H y los sustituyentes específicos de los antígenos A y B.

### Polisacáridos

Son macromoléculas constituidas por varios miles o millones de unidades de monosacáridos, unidas entre sí por enlaces glicosídicos. También se denominan genéricamente **glicanos**.

#### Clasificación

Los polisacáridos se clasifican principalmente, siguiendo tres criterios composición, función y origen. Menos extendido es el uso de la estructura.

**Clasificación según su composición.** Los polisacáridos formados por un sólo tipo de monosacárido se denominan **Homopolisacáridos** y los que contienen en su composición más de un tipo de monosacárido son **Heteropolisacáridos**.

**Clasificación según su función.** Con base en su función los polisacáridos se dividen en **Estructurales** y de **Reserva**.

**Clasificación según su origen.** Pueden ser de origen **Animal** o **Vegetal**.

**Clasificación según su estructura.** Las moléculas de polisacárido pueden ser cadenas **Lineales** o **Ramificadas**.

**Propiedades Físicas y Químicas.** Los polisacáridos son **sólidos amorfos**, como el Almidón, o **semicristalinos** como la Celulosa. Son **insolubles en agua**, pero con la capacidad de formar **coloides** como el Almidón y los mucopolisacáridos. Generalmente son **insípidos** y **no tienen poder reductor**. Como no se disuelven en agua, no es posible medir su actividad óptica con precisión, pero algunos de ellos tienen estructuras que pueden contribuir a esta propiedad.

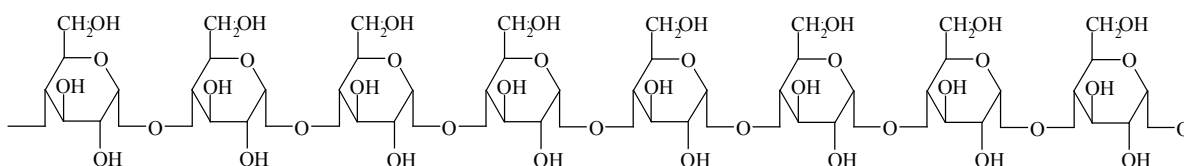
## Polisacáridos de reserva

Todos los polisacáridos de reserva son homopolisacáridos. Los más importantes son el **Almidón** de origen vegetal y el **Glucógeno** animal, ambos formados únicamente por Glucosa.

**Almidón.** El Almidón es en realidad una mezcla en proporción variable de dos polisacáridos la **Amilosa** lineal y la **Amilopectina** ramificada. Se encuentra en las semillas de las plantas y tubérculos como papas y legumbres. Se deposita en las células de estos vegetales formando gránulos cuya forma y tamaño varía según el vegetal de origen. De importancia especial son las semillas de los cereales, que constituyen la fuente principal de carbohidratos en la dieta humana.

En promedio, el Almidón contiene alrededor de 20% de Amilosa y el resto es Amilopectina. El Almidón no tiene capacidad reductora, el enlace glicosídico entre las unidades de Glucosa bloquea las funciones aldehído potencial.

**Amilosa.** Es un polímero lineal formado por moléculas de glucosa unidas por enlaces  $\alpha(1-4)$ . Las cadenas adquieren forma de una hélice que gira en el sentido de las manecillas del reloj, y es estabilizada por enlaces por puente de Hidrógeno entre los grupos  $-OH$ . Hay **6 moléculas de Glucosa en cada vuelta de la hélice**. Los grupos OH que no participan en puentes de Hidrógeno se orientan al exterior, lo cual deja al interior relativamente hidrófobo. Las Hélices de Amilosa forman complejos de color azul intenso con yoduro. En agua las moléculas de Amilosa tienden a asociarse y precipitar, razón por la cual no forman soluciones estables.

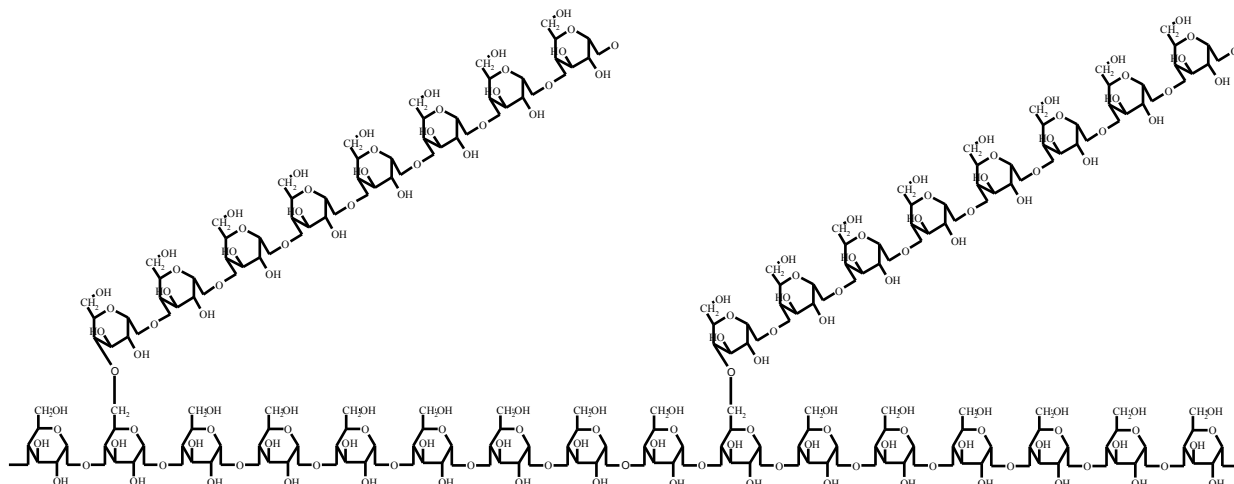


**Figura 34.** Estructura de la Amilosa.

**Amilopectina.** Es un polisacárido ramificado constituido por una cadena principal lineal, de moléculas de Glucosa unidas por enlaces  $\alpha(1-4)$ . Las ramificaciones se presentan cada 10 a 12 moléculas de Glucosa, unidas a la cadena principal por enlaces  $\alpha(1-6)$  y son a su vez cadenas lineales de 24 a 26 moléculas de Glucosa, unidas entre sí por enlaces  $\alpha(1-4)$ . La Amilopectina es de mayor peso molecular que la Amilosa, puede contener hasta 6 000 000 de moléculas de Glucosa. La estructura ramificada de la Amilopectina permite fijar gran cantidad de agua por lo que puede formar geles. Las ramificaciones de la Amilopectina, impiden la formación de hélices estables y por lo tanto no puede formar complejos con Yoduro.

**Glucógeno.** Es el polímero de reserva en los animales. Se almacena en todos los tejidos pero en especial en músculo e hígado. Es ramificado, con estructura semejante a la de Amilopectina, pero con ramificaciones más próximas, cada 4 a 8 moléculas de Glucosa, por lo tanto, las ramificaciones secundarias, terciarias y cuaternarias, son más numerosas. La estructura del Glucógeno es más compacta que la de Amilopectina, debido a que las ramificaciones están más próximas, y no forma geles, pues no queda mucho espacio para retener agua, pero si se hidrata por puentes de Hidrógeno. Tampoco da positiva la reacción con Yoduro.

### Estructura de Glúcidos



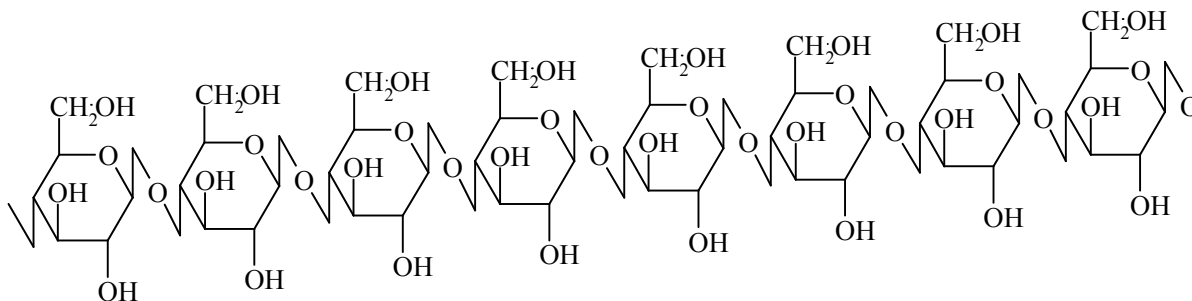
**Figura 35.** Estructura básica de Amilosa y Glucógeno.

**Inulina.** Polisacárido de reserva que se almacena en tubérculos y raíces de dalias, alcachofas y diente de león. Es un **polímero lineal de moléculas de Fructosa unidas por enlace  $\beta(2-1)$** .

#### Polisacáridos estructurales.

Los polisacáridos estructurales pueden ser homo- o heteropolisacáridos, lineales o ramificados. Los más importantes son la Celulosa en los Vegetales, y la Quitina y los Mucopolisacáridos en los animales.

**Celulosa.** Es un **homopolímero lineal**. Forma las paredes celulares de los vegetales. La pulpa de madera contiene un alto porcentaje de Celulosa y el Algodón es prácticamente celulosa pura. Es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza. Está constituida por más de 10 000 moléculas de **Glucosa unidas por enlaces  $\beta(1-4)$** . No forma hélices, su cadena es más ó menos rectilínea. Los organismos superiores no poseen enzimas capaces de catalizar la hidrólisis de las uniones glicosídicas  $\beta$  y por esta razón no pueden utilizar la celulosa como alimento.



**Figura 36.** Estructura de la Celulosa

**Quitina.** **Homopolisacárido lineal.** Constituye el exoesqueleto de artrópodos como insectos y crustáceos. Está formado por moléculas de **N-Acetilglucosamina unidas por enlaces  $\beta(1-4)$** .

Estructura de Glúcidos

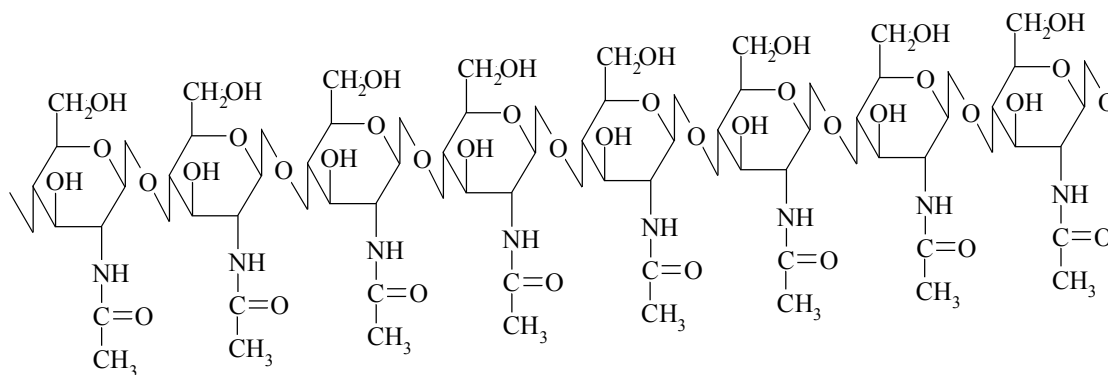


Figura 37. Estructura de la Quitina.

**Glicosaminoglicanos.** También llamados Mucopolisacáridos. Son **heteropolímeros lineales** formados por la **repetición de unidades de di- o trisacáridos**, constituidos por **un ácido urónico y una hexosamina con grupos fosfatos**. Los grupos ionizables de ácido urónico ( $\text{COO}^-$ ) y sulfatos ( $\text{SO}_3^-$ ) forma moléculas polianiónicas. Algunos de los más representativos son el Ácido Hialurónico y el Sulfato de Condroitina. Se encuentran en la sustancia fundamental de tejidos conjuntivos, en donde por su alto grado de hidratación tiene funciones de protección.

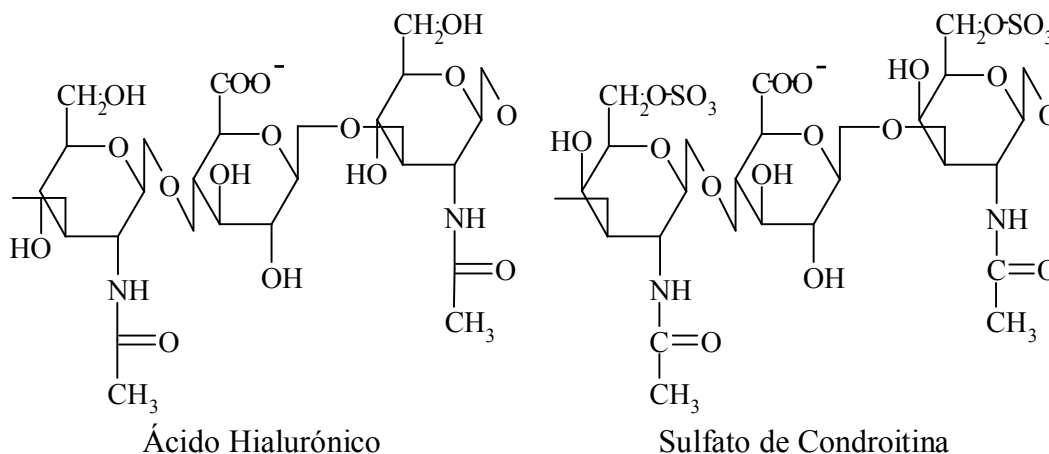


Figura 38. Ejemplo de unidades estructurales de Mucopolisacáridos.

**Heparina.** Está formado por la repetición de una unidad estructural de **disacárido** formado por ácido **Glucurónico y Glucosamina unidos por enlaces  $\beta$  1-4 y  $\alpha$  1-4 alternados**. Muchos de los grupos amino de la Glucosamina se encuentran acetilados, también se encuentran sulfatos en el carbono 6 de la Glucosamina y el carbono 2 del ácido Glucurónico. La presencia de tantos restos de grupos sulfatos otorga a este compuesto carácter fuertemente ácido.

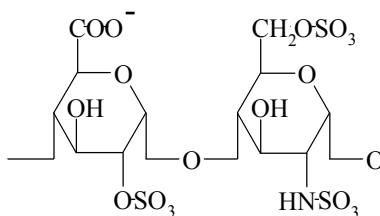
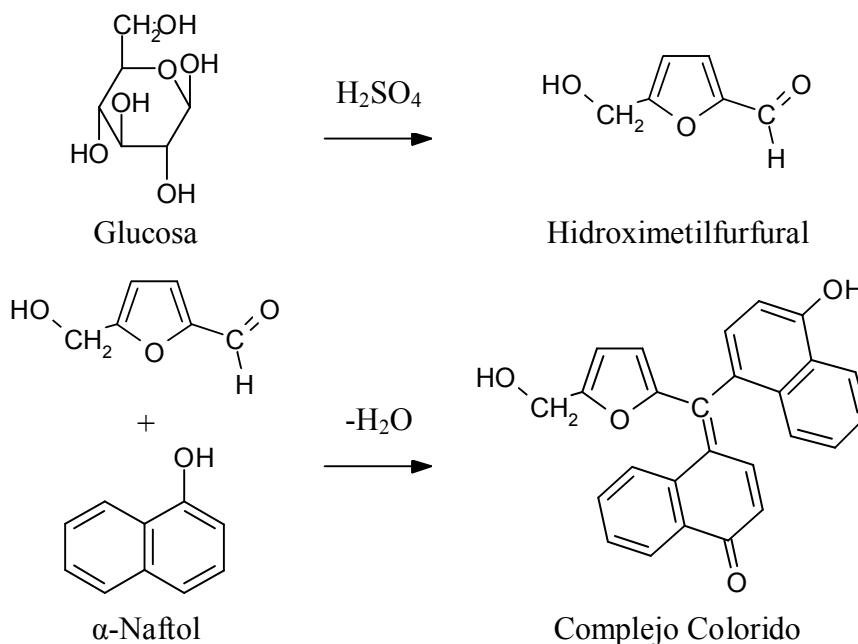


Figura 39. Unidad estructural de la Heparina.

## Análisis Cualitativo de Glúcidos

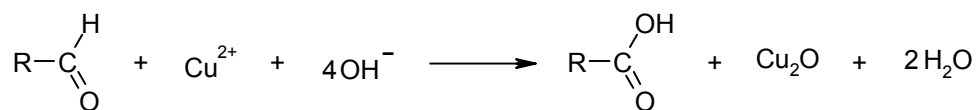
**Reacción de Molisch-Udransky.** En la reacción de Molisch-Udransky se hace reaccionar la solución de prueba, con ácido sulfúrico concentrado en presencia de  $\alpha$ -Naftol. Los Glúcidos, al reaccionar con ácidos fuertes como el sulfúrico concentrado, se deshidratan formando Furfural si son pentosas o Hidroximetilfurfural si son hexosas, que por condensación con  $\alpha$ -Naftol producen complejos de color púrpura-violeta.

Debido a la diferencia de densidad, el ácido sulfúrico y la solución de prueba forman dos fases. La presencia de Glúcidos se pone de manifiesto por la formación de un anillo de color púrpura-violeta en la interfase.



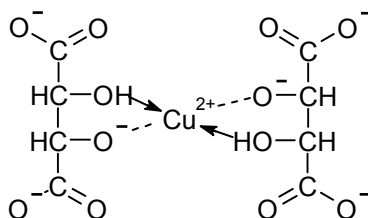
La reacción entre el ácido sulfúrico y el  $\alpha$ -Naftol forma un anillo de color verde claramente visible cuando no hay Glúcidos. Cuando la concentración de glúcidos es alta, se forma un precipitado rojo que al disolverse, colorea la solución. La reacción de Molisch-Udransky es considerada como una prueba general para identificación de Glúcidos y un resultado negativo excluye la presencia de estos.

**Reacción de Fehling.** La prueba de Fehling se basa en el poder reductor de los aldehídos y se usa con mucha frecuencia en la química de carbohidratos debido a que el grupo aldehído de las aldosas es reductor. La prueba consiste en la reducción en medio alcalino, del ión cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) que es un agente oxidante débil. Al reducir al cobre, las aldosas se convierten en ácidos carboxílicos.



### Estructura de Glúcidos

El reactivo de Fehling contiene Hidróxido de Sodio y Tartrato como agente quelante, para que el  $\text{Cu}^{2+}$  no se precipite como Hidróxido Cúprico.



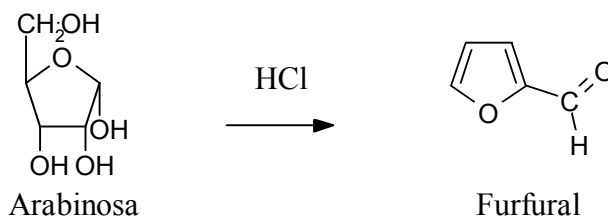
El tartrato no puede formar complejos con el ión cuproso ( $\text{Cu}^+$ ) de manera que la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ , al reaccionar con los Glúcidos, provoca la formación de un precipitado rojo-naranja de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) cuando la reacción es positiva.

Las cetosas también dan positiva la reacción de Fehling, en parte porque existen en equilibrio ce-to-enólico con su forma aldosa, y en parte porque en el medio alcalino del reactivo de Fehling, se descomponen formando productos reductores.

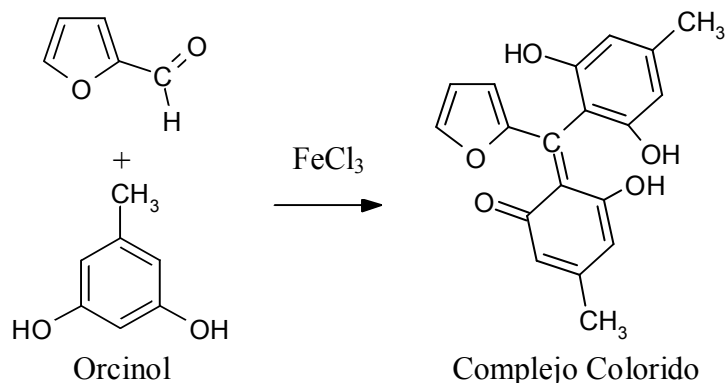
Casi todos los disacáridos son reductores y dan positiva la reacción de Fehling, dos excepciones notables son Sacarosa y Trealosa porque en ellas los carbonos anoméricos de ambos monosacáridos están ocupados en el enlace glicosídico y no pueden adquirir la forma de aldehído.

**Reacción de Barfoerd.** Al igual que la prueba de Fehling, la reacción de Barfoed también detecta el poder reductor de los Glúcidos, pero se realiza en condiciones diferentes, lo que permite diferenciar los monosacáridos de los disacáridos. El reactivo de Barfoed está compuesto por acetato de cobre en ácido acético diluido y por lo tanto, la reacción de óxido-reducción se lleva a cabo en medio ligeramente ácido. En estas condiciones, los monosacáridos reaccionan en 3 minutos o menos, formando el precipitado rojo-naranja de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que se produce al reducir el ión cúprico, mientras que los disacáridos reaccionan después de 10 minutos o más. Debido al medio ácido, al menos parte de los disacáridos no reductores puede hidrolizarse y dar positiva la reacción pero después de más de 30 minutos.

**Reacción de Bial.** La prueba de Bial sirve para diferenciar entre pentosas y hexosas. El reactivo de Bial está formado por Orcinol,  $\text{HCl}$  y  $\text{FeCl}_3$ . En estas condiciones, las pentosas se deshidratan más rápidamente que las hexosas para dar Furfural, que reacciona con el Orcinol para dar compuestos de color verde-azulado en presencia del  $\text{FeCl}_3$ , en un lapso de 2 a 5 minutos.

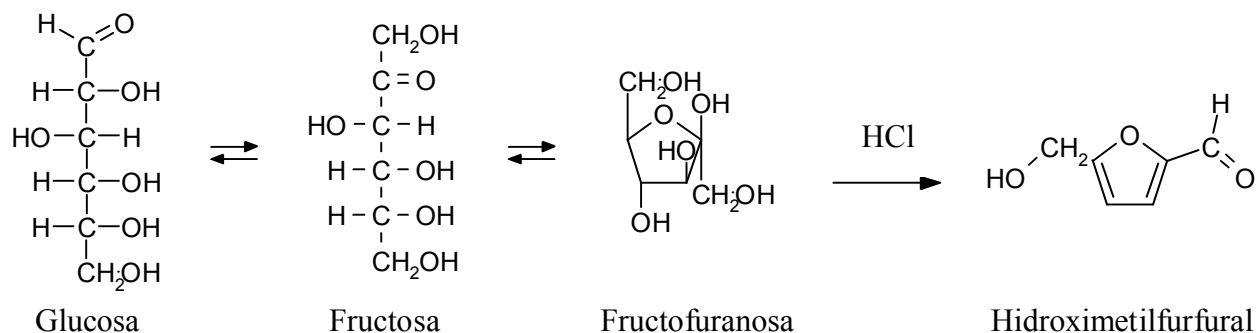


*Estructura de Glúcidos*

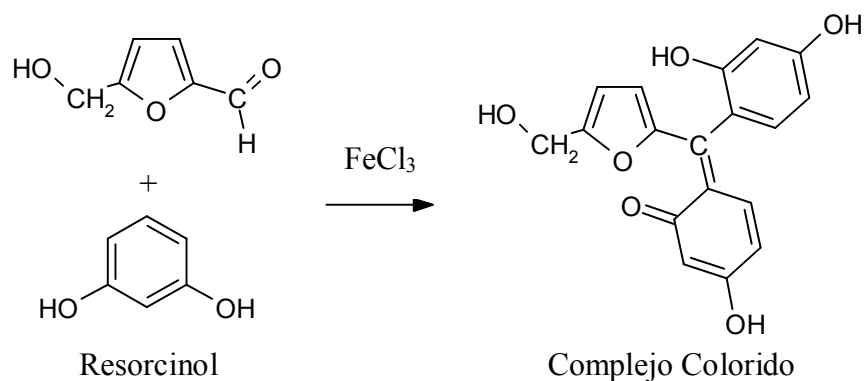


En lugar de furfural, las hexosas producen Hidroximetilfurfural y más lentamente, también reaccionan más lentamente con el Orcinol formando un color rojizo en lugar de azul. Los disacáridos también pueden dar la reacción de Bial porque en medio ácido se hidrolizan, pero reaccionan aún más lentamente.

**Reacción de Seliwanoff.** Esta prueba permite diferenciar entre aldohexosas y cetoheptosas, con base en la diferencia en la velocidad de deshidratación. El reactivo está formado por Resorcinol al 0.05% en HCl 3M. En estas condiciones el ácido clorhídrico deshidrata más rápidamente las cetoheptosas que las aldohexosas, porque estas deben isomerizarse a aquellas, para formar el Hidroximetilfurfural por deshidratación.



El Hidroximetilfurfural reacciona con el Resorcinol para dar un producto de color rojo intenso.





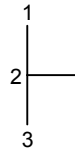
### *Estructura de Glúcidos*

Las cetohechosas dan color rojo en 2 minutos o menos, las aldohexosas reaccionan más lentamente, hasta en 5 minutos. Los disacáridos se pueden hidrolizar en medio ácido y dar positiva la reacción, pero tardan más tiempo. Las pentosas no dan positiva la reacción porque no pueden formar Hidroximetilfurfural.

**Reacción de Benedict.** Esta es otra prueba para azúcares reductores, como la de Fehling, y al igual que esta se basa en la formación del óxido cuproso por reducción del ión cúprico. La diferencia principal está en que el reactivo de Benedict se usa como quelante el Citrato y el medio se hace alcalino usando carbonato de sodio. La prueba es positiva cuando se forma el precipitado rojo-naranja de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Reacción de Yodo.** La prueba de Lugol permite distinguir Almidón y Glucógeno de otros polisacáridos. La prueba se basa en la capacidad del yoduro del reactivo, para formar complejos helicoidales con las cadenas Glucosa de Amilosa y Amilopectina, produciendo una coloración azul. El Glucógeno es ramificado, como la Amilopectina, pero sus ramificaciones son más cortas y por ello los complejos con yodo son de menor tamaño, y el color que aparece es café-rojizo. Otros polisacáridos o Glúcidos más pequeños, no dan color y la solución adquiere el color amarillo del Lugol. El reactivo está formado por una solución 0.01 M de Yodo en Yoduro de Potasio 0.12 M.

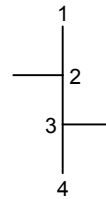
Apéndice I. Familia de Aldosas D



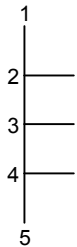
Gliceraldehído  
Gle



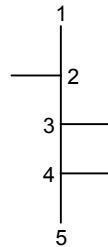
Eritrosa  
Eri



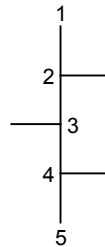
Treosa  
Tre



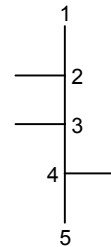
Ribosa  
Rib



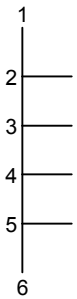
Arabinosa  
Ara



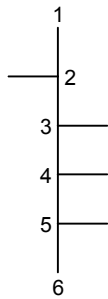
Xilosa  
Xil



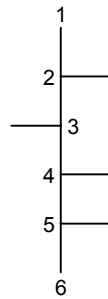
Lixosa  
Lix



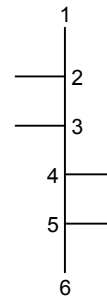
Alosa  
Alo



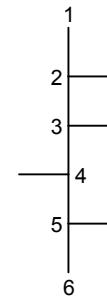
Altrosa  
Alt



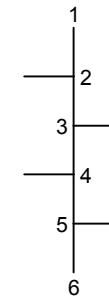
Glucosa  
Glc



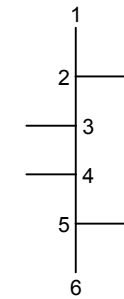
Manosa  
Man



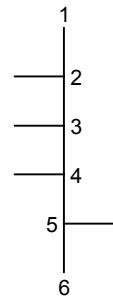
Gulosa  
Gul



Idosa  
Ido

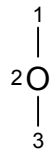


Galactosa  
Gal



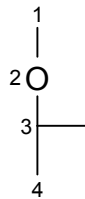
Talosa  
Tal

Apéndice II. Familia de Cetosas D



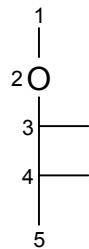
Dihidroxicetona

Dha



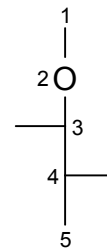
Eritrulosa

Eru



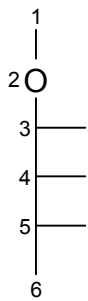
Ribulosa

Rul



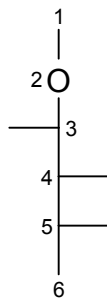
Xilulosa

Xul



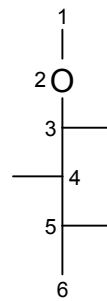
Psicosa

Psi



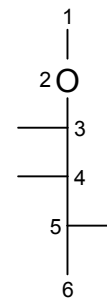
D-Fructosa

Fru



D-Sorbosa

Sor



D-Tagatosa

Tag