

Tema 3: COMPOSICIÓN QUÍMICA DOS SERES VIVOS II: GLÚCIDOS

Son biomoléculas orgánicas formadas por C, H, O.

□ Osas / monosacáridos

$(CH_2O)_n$; sendo n entre 3 e 8.

* ESTRUTURA QUÍMICA: polialcolol que pode ser cetona ou aldeído.

* PROPIEDADES FÍSICAS: son sólidos cristalinos brancos, de sabor doce e solubles en auga (ao ser os seus grupos funcionais polares). Non son hidrolizables: non se poden romper, ao ser monómeros. Son compostos redutores.

poder redutor

Unha reacción propia dos monosacáridos é a capacidade para reducir o licor de Fehling (mestura de substancias, entre as que se atopa o sulfato cúprico). Cando se engade un monosacárido e se quenta obsérvase un precipitado vermello de óxido cuproso. O cobre redúcese pasando de valencia +2 a valencia +1; é dicir, hai unha reacción redox; todos os monosacáridos teñen un grupo aldeído ou cetona susceptible de oxidarse e pasar a grupo ácido.

* FUNCIÓNS: deles obtense enerxía e participan en procesos esenciais relacionados coa comunicación intercelular (lugares de recoñecemento e marcadores biolóxicos).

* ISOMERÍA:

- Estereoisomería / isomería espacial: debido á presenza dun carbono asimétrico (ten saturadas as súas 4 valencias por grupos distintos).

Dá lugar a enantiómeros, que son imaxes especulares e non superponíbles.

- Formas D: o OH do penúltimo carbono atópase á dereita.

- Formas L: o OH do penúltimo carbono atópase á esquerda.

- Isomería óptica: debida tamén a carbonos asimétricos.

- Dextróxiros (+): desprata a luz polarizada á dereita.

- Levóxiros (-): desprata a luz polarizada á esquerda.

- Isomería cíclica: dá lugar a anómeros. O carbono anomérico é un carbono asimétrico e, dependendo da posición do seu hidroxilo anomérico distinguimos compostos:

- Trans (α): teñen o hidroxilo anomérico en distinto plano do último CH_2OH .

- Cis (β): teñen o hidroxilo anomérico no mesmo plano do último CH_2OH .

* TIPOS DE MONOSACÁRIDOS:

• TRIOSAS (3C):

- Aldotriosa \rightarrow gliceraldehído

- Cetotriosa \rightarrow dihidroxiacetona

} intermediarios na degradación metabólica da glicosa

• PENTOSAS (5C):

- Aldopentosas

- ribosa: ARN

- desoxirribosa: ADN

- arabinosa: goma arábiga

- Cetopentosa → ribulosa: fixação de CO_2 na fotossíntese.

• HEXOSAS (6 C):

- Aldohexosas }
 - glicosa: molécul. energética mais importante
 - galactosa
 - raunosa: paredes bacterianas
- Cetohexosa → frutose: mel, fruta, semente.

• DERIVADOS DE MONOSACÁRIDOS:

- Aminoglicoses: A D-glicosamina forma-se pela substituição dum OH por NH_2 no carbono 2. Origina a N-acetilglicosamina, que forma a quitina.
- Glicoácidos: monosacárido co grupo CHO oxidado a grupo COOH. P. ex. vitamina C.
- Policaróis: provêm da redução do grupo CHO a grupo OH; p. ex. sorbitol.

ciclação de monosacáridos

Estudando o comportamento dos monosacáridos a partir das fórmulas lineais de Fischer comprovouse que as reacções químicas não se correspondiam coas que eram de escada aberta.

Por exemplo, descobriuse que o grupo CHO actuaba de forma inusualmente estável; isto sugeriu a existência duma forma cíclica que enmascaraba a reactividade do grupo CHO.

* REGRAS DE CICLAÇÃO:

- Os grupos OH a direita nas fórmulas planas cara amba.
- O último CH_2OH sempre está cara amba.

* TIPOS DE CICLACIÓN:

- Ciclación de aldohexosas:

Todas ciclau como o pirano.

Reacciona o grupo CHO do carbono 1 co grupo OH do carbono 5, dando lugar a un enlace hemiacetal intramolecular.

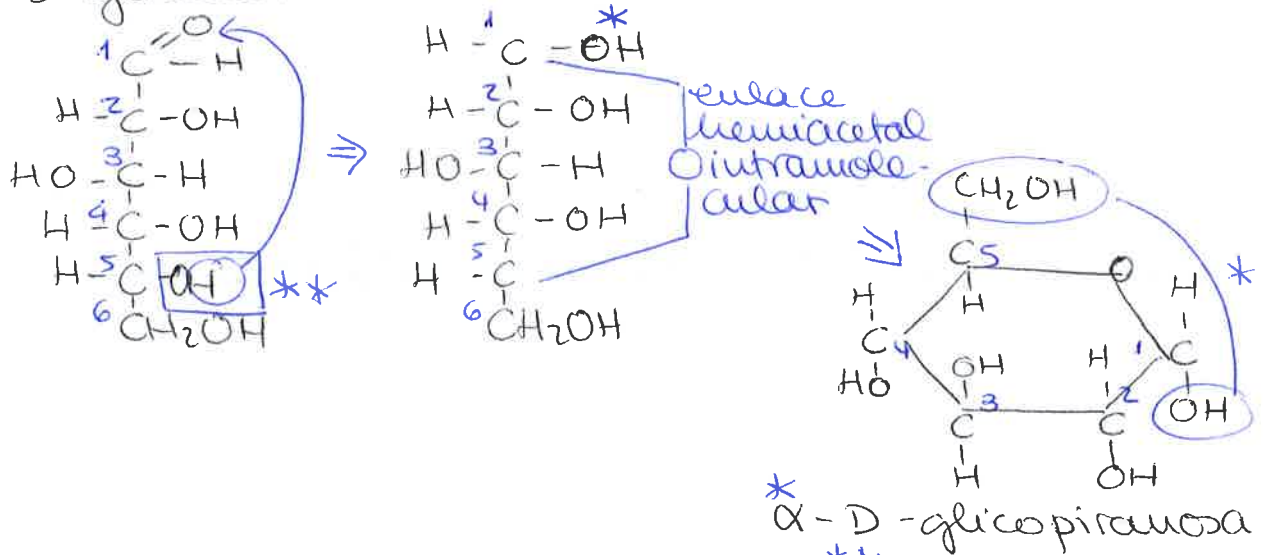
- Ciclación de aldopentosas e frutosa:

Todas ciclau como o furano.

Reacciona o grupo CHO do carbono 1 co grupo OH do carbono 4; na frutosa reacciona o grupo CO do carbono 2 co grupo OH do carbono 5. En ambos casos fórbase un enlace hemiacetal intramolecular.

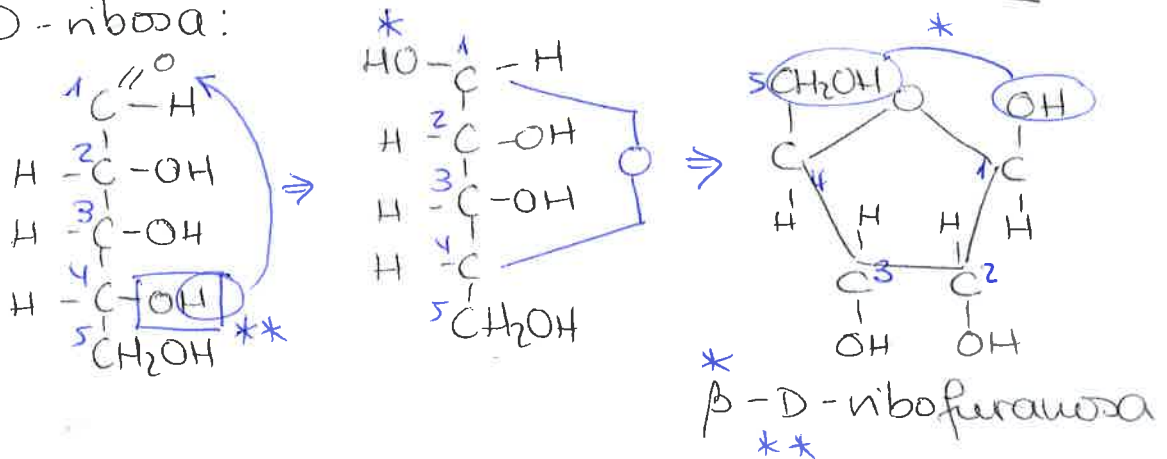
CICLACIÓN DA D-GLICOSA (ALDOHEXOSA):

D-glicosa:



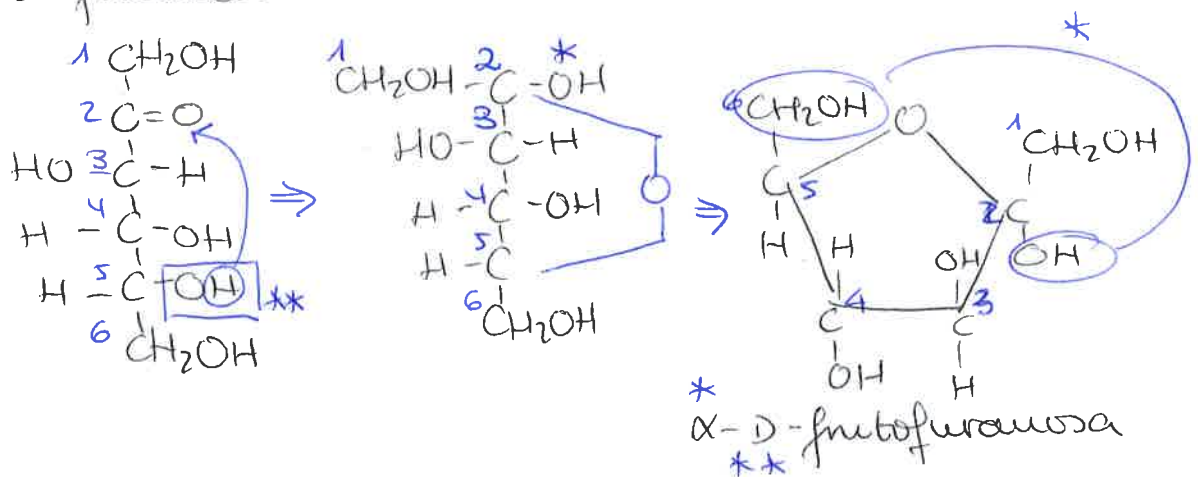
CICLACIÓN DA D-RIBOSA (ALDOPENTOSA):

D-ribosa:



CICLACIÓN DA D-FRUTOSA (CETOHEXOSA):

D-frutosa:



□ Ósideo

Oligosacáridos. Disacáridos:

Os oligosacáridos son polímeros que conteñen entre 2 e 10 moléculas de monosacáridos.

*ENLACE O-GLUCOSÍDICO:

é un enlace covalente entre dous monosacáridos e que dá lugar a un disacárido. Fórmase por reacción do OH dun monosacárido e o OH doutro (despréndese H_2O). Este tipo de reacción chámase síntese de condensación.

- Monocarbónico: o enlace é entre o carbono anomérico dun monosacárido e un carbono calquera do outro. Os disacáridos resultantes son redutores, e nomeáuse co nome do 1º monosacárido rematado en -osil e o 2º rematado en -osa.

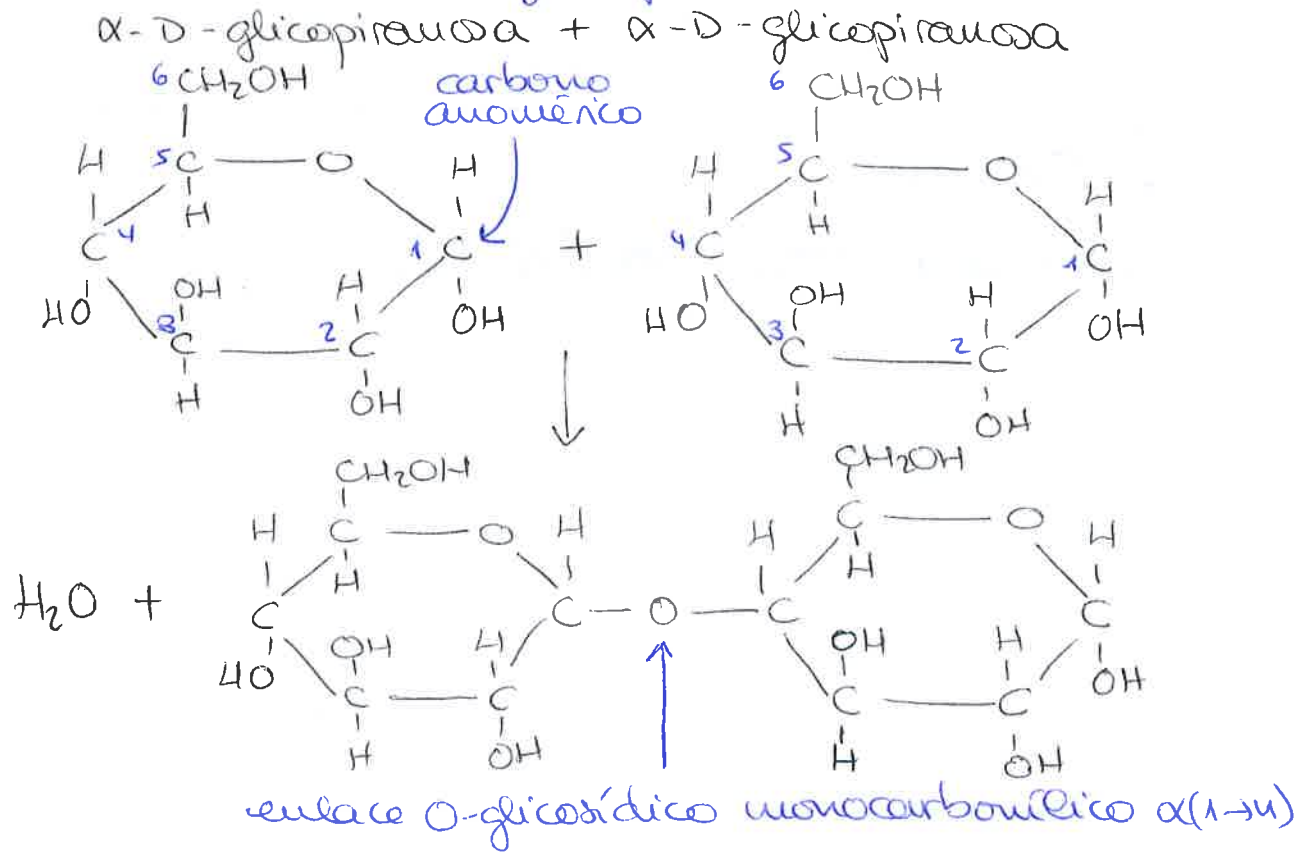
- Dicarbónico: o enlace é entre os dous carbonos anoméricos, e dá lugar a compostos non redutores. Nomeáuse co nome do 1º monosacárido rematado en -osil e o 2º rematado en -ósido.

* PROPIEDADES DOS DISACÁRIDOS:

Son solubles en auga, teñen sabor doce, poden cristalizar, son hidrolizables e son reductores (menos a sacarosa, que ten un enlace O-glicosídico dicarbónico).

* TIPOS DE DISACÁRIDOS:

- Maltosa: α -D-glicopiranosil $\alpha(1 \rightarrow 4)$
 β -D-glicopiranosil / α -D-glicopiranosil
 $\alpha(1 \rightarrow 4)$ α -D-glicopiranosil.

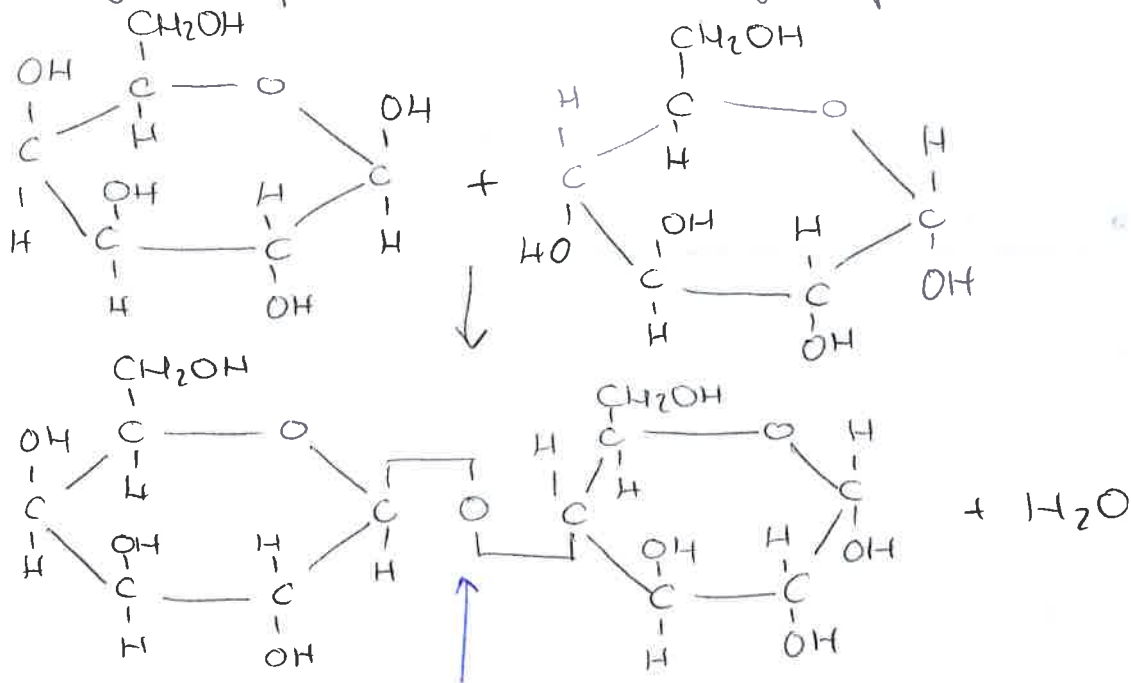


- Isonaltosa: α -D-glicopiranosil $\alpha(1 \rightarrow 6)$
 β -D-glicopiranosil.

- Celobiosa: β -D-glicopiranosil $\beta(1 \rightarrow 4)$
 β -D-glicopiranosil.

- Lactosa: β -D-galactopiranosil $\beta(1 \rightarrow 4)$
 β -D-glicopiranosil / β -D-galactopiranosil
 $\beta(1 \rightarrow 4)$ α -D-glicopiranosil.

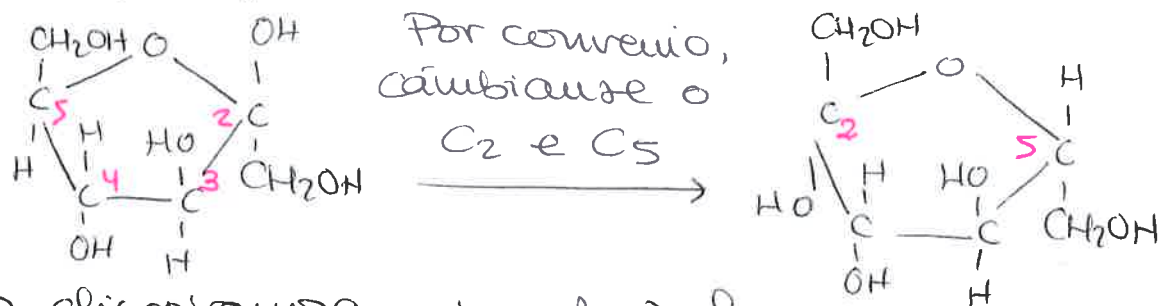
β -D-galactopiranososa + α -D-glicopiranososa



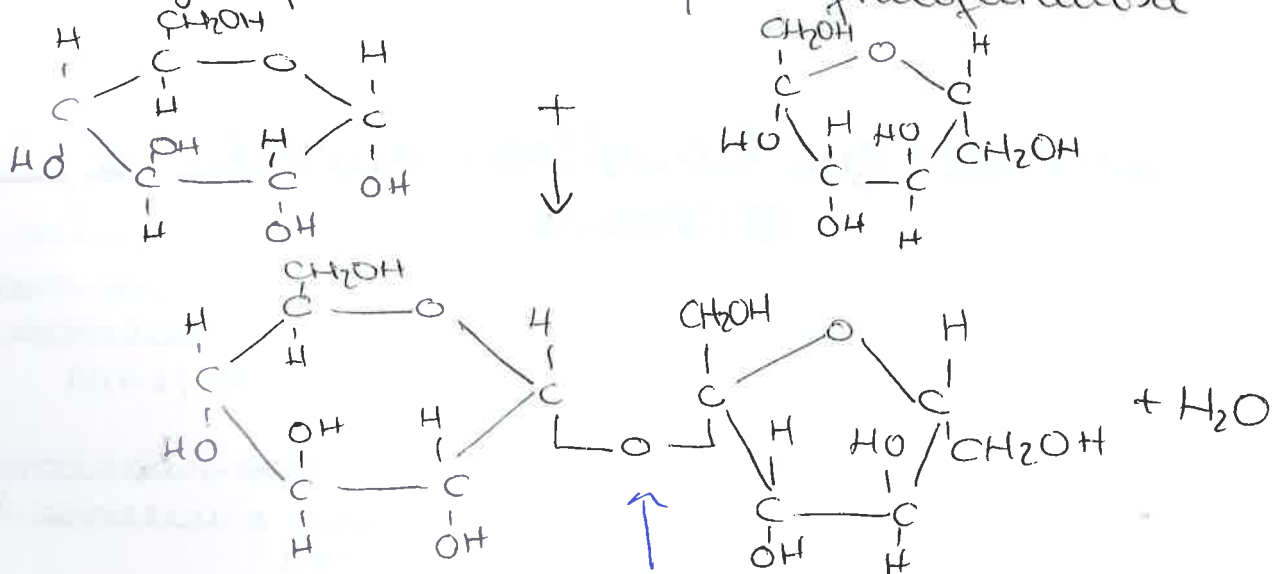
enlace O-glicosídico monocarboílico $\beta(1 \rightarrow 4)$

• Sacarosa: α -D-glicopiranosil $\alpha(1 \rightarrow 2)$
 β -D-frutofuranósido.

β -D-frutofuranosa:



α -D-glicopiranososa



enlace O-glicosídico dicarboílico $\alpha(1 \rightarrow 2)$

Polisacáridos

Formados pela união de mais de 10 monossacáridos mediante enlaces O-glicosídicos. Son insolúveis en auga.

• HOMOPOLISACÁRIDOS:

Formados por un único tipo de monossacárido.

• DE RESERVA: as células obtiven enerxía mediante a oxidación da glicosa almacenada nestes polisacáridos.

- Amidón: é o ppal. polisacárido de reserva vegetal, formado por miles de moléculas de glicosa. É moi abundante en sementes e tubérculos, e é almacenado nos amiloplastos. Está constituído por 2 tipos de polímeros:

- Amilosa (30%): α -D-glicopiranosas unidas con enlaces $\alpha(1 \rightarrow 4)$, sen ramificacións e en forma de hélice.

- Amilopectina (70%): α -D-glicopiranosas unidas con enlaces $\alpha(1 \rightarrow 4)$ e con ramificacións $\alpha(1 \rightarrow 6)$.

- Glicóxeno: polisacárido de reserva propio das células animais. Son longas cadeas de α -D-glicopiranosas unidas con enlaces $\alpha(1 \rightarrow 4)$ con ramificacións cada 10 glicosas. Atópase nas células musculares e do fígado, e a súa degradación produce numerosas moléculas de glicosa.

— enzimas que hidrolizan amidón e glicóxeno —

amidón } amilosa $\rightarrow \alpha$ -amilase \rightarrow dextranos $\rightarrow \alpha$ -amilase \rightarrow maltosa
 } amilopectina \rightarrow 2 glicosas \leftarrow maltase \leftarrow
 } ramificacións (1 \rightarrow 6) $\rightarrow \alpha$ -glicosidase (1 \rightarrow 6)

glicóxeno $\rightarrow \alpha$ -amilase \rightarrow dextranos $\rightarrow \alpha$ -amilase \rightarrow maltosa
 \downarrow ramificacións (1 \rightarrow 6) \rightarrow 2 glicosas \leftarrow maltase \leftarrow
 $\rightarrow \alpha$ -glicosidase (1 \rightarrow 6)

- Inulina: glicídio prebiótico.

• ESTRUTURALS: são lineares e têm enlaces O-glicosídicos de tipo β .

- Celulosa: as cadeias de β -D-glicopiranosas com enlaces $\beta(1\rightarrow4)$ unem-se entre si por pontes de hidróxeno e constituem microfibrillas; estas unem-se formando fibrillas que, à sua vez aglutinam-se em fibras. As β -D-glicopiranosas estão unidas formando o dissacarídeo celobiosa, monômero da celulosa.

É o componente ppal. das paredes celulares vegetais.

- Quitina: formada por N-acetil- β -D-glicosaminas unidas por enlaces $\beta(1\rightarrow4)$.

É o componente do exoesqueleto dos artrópodos e das paredes celulares dos fungos.

• HETEROPOLISACÁRIDOS:

• PECTINAS: componentes da parede vegetal.

• HEMICELULOSAS: componentes da parede vegetal.

• GOMAS: tapam feridas das plantas.

• AGAR-AGAR: atópase nas algas vermelhas e usam-se na indústria alimentaria e como medio de cultivo em microbiologia.

• MUCOPOLISACÁRIDOS:

- Ác. hialurônico: forma parte do tecido conjuntivo.

- Condroitina: presente nas cartilaxes.

- Heparina: anticoagulante presente no plasma sanguíneo.

□ Glicídios associados a outras moléculas

- PEPTIDOGLICANOS:
 - Mureína: parede celular bacteriana.
- PROTEOGLICANOS:
 - Os da matriz extracelular.
 - Mucinas: mucus.
- HETERÓSIDOS:
 - Streptomicina: antibiótico.
 - Antocianinas: dá cor a flores e frutos.
 - Digitalina: fármaco para tratar enfermidades cardiovasculares.
- GLICOLÍPIDOS: atópase na cara externa da membrana plasmática.
 - Cerebrósidos
 - Gangliosidos
- GLICOPROTEÍNAS:
 - Proteínas sanguíneas; p. ex. fibrinógeno.
 - Inmoglobulinas: anticorpos.
 - Hormonas gonadotrópicas: FSH, LH.
 - As da cara externa da membrana plasmática.
- IMPORTANCIA DAS GLICOPROTEÍNAS:

Constituem a cobertura celular ou glicocalix.
Permite ao sistema imuno-lógico reconhecer e atacar selectivamente organismos e células cancerosas.



□ Glicídios associados a outras moléculas

- PEPTIDOGLICANOS:
 - Mureína: parede celular bacteriana.
- PROTEOGLICANOS:
 - Os da matriç extracelular.
 - Mucinas: mucus.
- HETERÓSIDOS:
 - Streptomiciua: antibiótico.
 - Antocianinas: dá cor a flores e frutos.
 - Digitalina: fármaco para tratar enfermidades cardiovasculares.
- GLICOLÍPIDOS: atópase na cara externa da membrana plasmática.
 - Cerebrósidos
 - Gangliósidos
- GLICOPROTEÍNAS:
 - Proteínas sanguíneas; p. ex. fibrinógeno.
 - Inmoglobulinas: anticorpos.
 - Hormonas gonadotrópicas: FSH, LH.
 - As da cara externa da membrana plasmática.
- ⊛ IMPORTANCIA DAS GLICOPROTEÍNAS:
Constituem a cobertura celular ou glicocalix.
Permite ao sistema imuno-lógico reconhecer e atacar selectivamente organismos e células cancerosas.