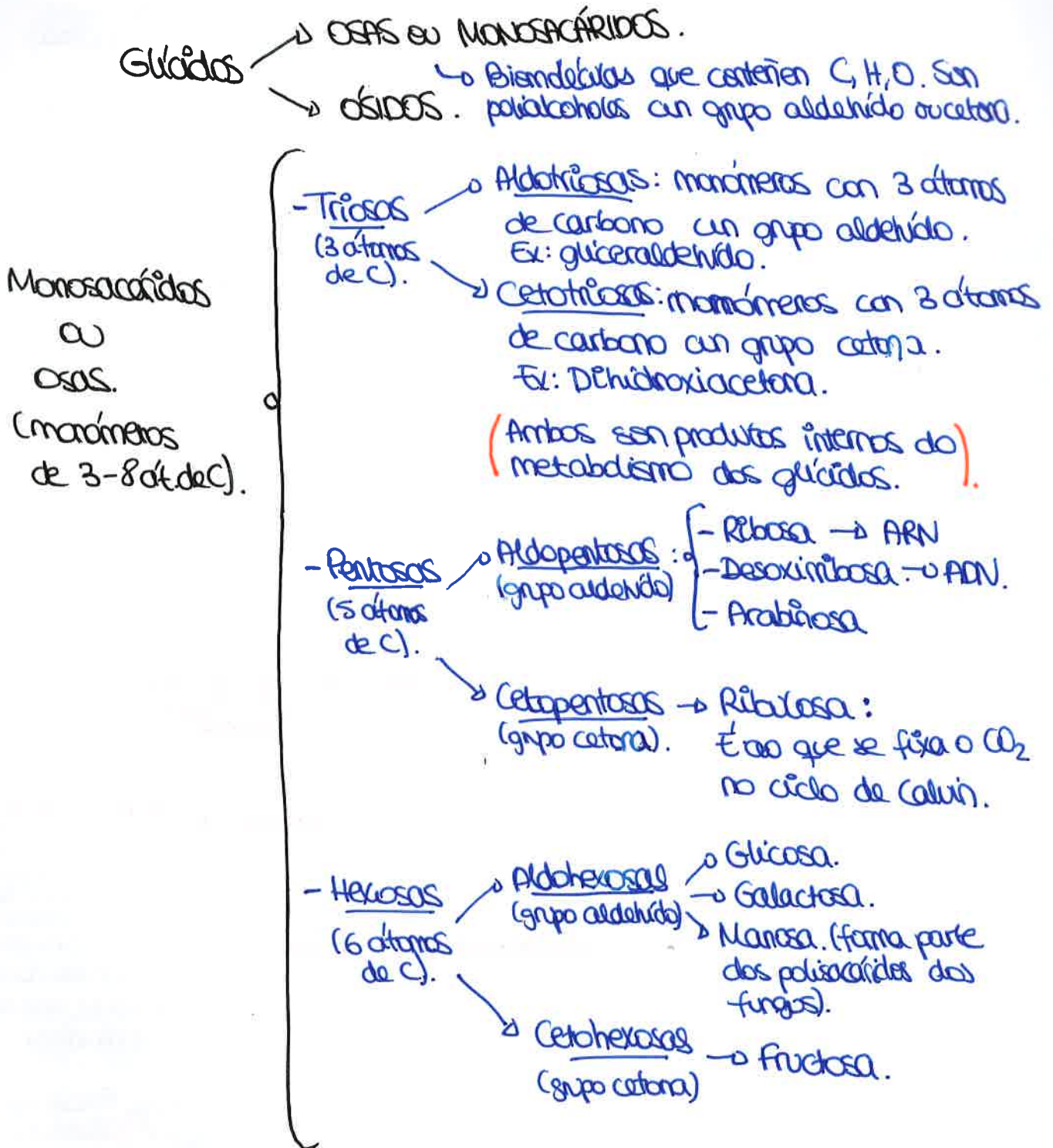


Tema 3: Glúcidos.

1. Clasificación dos glúcidos.



OSIDOS
(asociación de osas o monosacáridos)

- Holósidos
(unión só de monosacáridos).

- Oligosacáridos: contienen de 2 a 10 monosacáridos.

↳ Disacáridos (2 monosacáridos):

- ↳ lactosa (glucosa + galactosa).
- ↳ sacarosa (glucosa + fructosa)
- ↳ maltosa (glucosa + glucosa).

- Polisacáridos: más de 10 monosacáridos.

↳ Homopolisacáridos: repiten o mesmo monosacárido.

de reserva: estructurais:

- glicógeno
- amilón.
- quitina
- celulosa.

↳ Heteropolisacáridos: non se repite o mesmo monosacárido.

- Gomas.
- Pectina.
- Hemicelulosa.
- Áger-áger.

• MUCOPOLISACÁRIDOS
+ AC. HIALURÓNICO
+ CONOCHITINA
+ HEPARINA

- Glúcidos formados por PARTE GLUCÍDICA e NON GLUCÍDICA

!! NON SON HOLÓSIDOS !!

- Peptidoglicanos → mureína (parede bacteriana).
aminoácidos ⊕ glúcidos.

PROTEOGUCANOS da MATRIZ EXTRACELULAR

- Proteoglicanos → Ácido hialurónico: tec. conjuntivo, líquido sinovial.
proteínas ⊕ glúcidos. ↳ Heparina: anticoagulante natural que se atopou no sangue.
↳ Condrotina: subs. de recheo do tec. cartilaxinoso.

- Heterósidos → Antocianosídeos: responsable da cor dos pétalos.
glúcido + osídeo. ↳ Digitalina → fármaco, trat. corazóns.
↳ Estreptomicina: antibiótico.

- Glicolípidos → Cerebrósidos } Están nos células nerviosas.
glúcido ⊕ lípidos ↳ Gangliosídeos.

- Glicoproteínas → Glicoproteínas da membrana (glicocalix).
glúcido ⊕ proteínas ↳ Mucinas de secreción.

⊕ imp. a parte proteica. ↳ Hormonas gonadotrópicas (FSH, LH).
↳ Glicoproteínas sanguíneas (fibrinóxeno): coagulación do sangue.

2. Os monosacáridos.

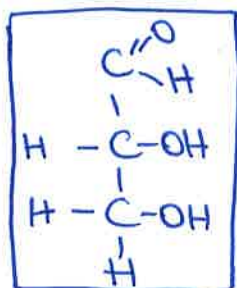
Os monosacáridos son moléculas de fórmula empírica $(CH_2O)_n$, onde n é un número abrangido entre 3 e 8. Denomínanse segundo o ~~seu~~ número de átomos de C e a terminación -osa.

Teñen importancia por si mesmos porque constitúen as unidades, os monómeros, dos que derivan os demais glúcidos.

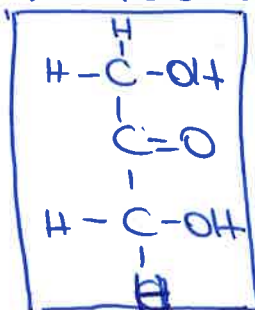
2.1. Estrutura química dos monosacáridos.

Pódense definir como polialcoholes con función ou ben aldehído (co que se chaman aldosas) ou cetona (co que se chaman cetosas).

Os monosacáridos máis simples son as triosas: Aldehído



gliceraldehído



dihidroxiacetona

2.2. Propiedades físicas.

Os monosacáridos son sólidos cristalinos de cor branca, sabor doce e hidrosolubles, debido a que teñen ou ben un grupo aldehído ou cetona, que son compostos non ionizables neutros.

Non son hidrolizables, porque non se rompen.

2.3. Principais monosacáridos.

- Triosas: hai dúas triosas, o gliceraldehído (aldosa) e a dihidroxiacetona (cetosa), que están presentes na degradación metabólica de glicosa, e' dicir, no catabolismo da glicosa.

Glicólise

- Pentosas: destacan a desoxirribosa, ~~que é~~ e a ribosa, que son os monosacáridos que forman parte do ADN e ARN, respectivamente (son aldosas) e tamén a ribulosa (cetosa), que incorpora ao CO_2 no ciclo de Calvin na fotosíntese.
- Hexosas: destacan:
 - Glicosa, que é unha aldosa. É o monosacárido máis utilizado polos seres vivos para realizar a respiración celular e obter enerxía para realizar as actividades celulares do organismo.
 - Fructosa, que é unha cetosa. Atópase no mel e nas froitas e é máis doce que a glicosa. Tamén se atopa no semente, que actúa como nutriente dos espermatozoides. Forma xunto a glicosa o disacárido sacarosa.
 - Galactosa, que é unha aldosa. Non se atopa de forma libre na natureza. É un isómero da glicosa e con esta, forma o disacárido lactosa.

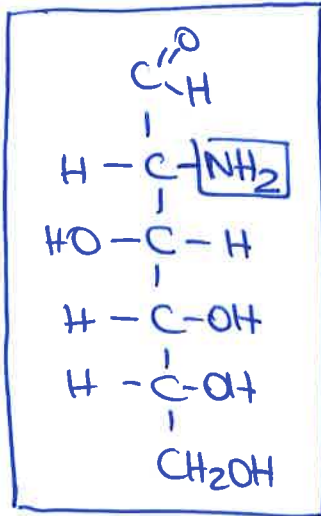
2.4. Funcións dos monosacáridos. ← (selectividade)

- función enerxética: constitúen as principais moléculas das que se obtéñen enerxía.
- función estrutural: constitúen estruturas biolóxicas, como a parede celular das células vexetais.
- función de comunicación intracelular: actúan como lugares de recoñecemento e marcadores biolóxicos.

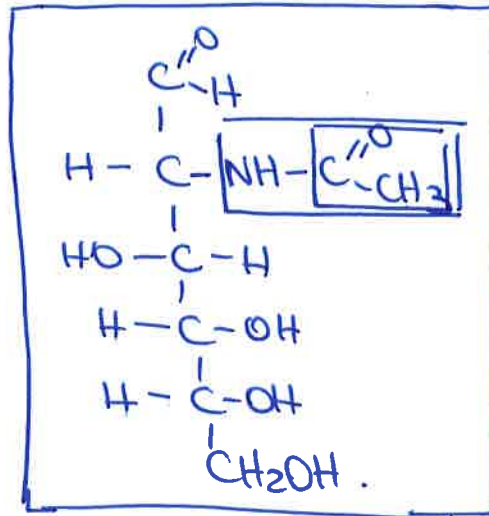
2.5. Derivados dos monosacáridos.

Algunhas moléculas de interese biolóxico, pola súa estrutura química, pódense considerar ~~é~~ derivados dos monosacáridos. Resultando da substitución de $-\text{OH}$ por outros grupos funcionais como aminaes ou carboxilos.

- Aminocazúcos: destacan a D-glucosamina, que se forma pola sustitución dun grupo hidroxilo (R-OH) por un grupo amina no carbono 2, e a N-acetilglucosamina, que se forma pola adición dun grupo acetilo (R-COCH₃) á amina da glucosamina. Forma parte do polisacárido quitina.

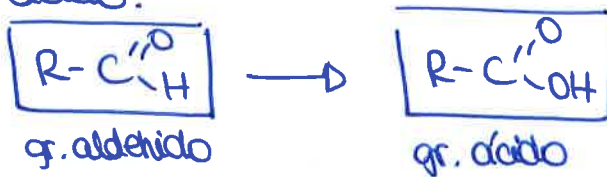


D-glucosamina



N-acetilglucosamina.

- Glicocidos: monosacáridos que teñen o grupo aldehído oxidado a grupo ácido.



Exemplo: vitamina C (ácido ascórbico).

3. Isomería nos monosacáridos.

Dois compostos son isómeros cando presentan a mesma fórmula molecular pero diferentes propiedades físicas e/ou químicas.

Nos monosacáridos salienta:

ISOMERÍA
NOS MONOSACÁRIDOS

- Estereoisomería
↳ Enantiómeros
 - ↳ Formas D: presenta a forma D cando o R-OH do penúltimo carbono está á dereita.
 - ↳ Formas L: presenta forma L cando o R-OH do penúltimo carbono está á esquerda.
- Isomería óptica
↳ Isómeros ópticos
 - ↳ Dextrógiros (+): unha disolución do monosacárido desvía o plano de luz polarizada á dereita.
 - ↳ Levógiros (-): unha disolución do monosacárido desvía o plano de luz polarizada á esquerda.
- Isomería cíclica
↳ Anómeros
 - ↳ Formas α : posición TRANS.
 - ↳ Formas β : posición CIS.

4. Cíclación dos monosacáridos.

Estudando o comportamento dos monosacáridos a partir das fórmulas lineais de Fischer, comprobouse que as reaccións químicas non se corresponden coas que eran de esperar supoñendo que a súa estrutura era de cadea aberta. Por exemplo, averígnose que o grupo aldehído (R-CHO) actuaba de forma inusualmente estable. Este feito suxiriu a existencia dunha forma cíclica que "enmascaraba" a reactividade do grupo aldehído.

Temos dois tipos de ciclación nos monossacáridos:

① Ciclación de todas as aldohexosas → mediante un anel pirano

Oxídate ao reaccionar o grupo aldehído

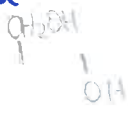


($R-C(=O)H$) situado no carbono 1 ~~con~~ co grupo

hidroxilo ($R-OH$) do carbono 5, dando lugar a un enlace

"hemiacetal intramolecular". Segundo a posición do $R-OH$ do carbono 1 (carbono anómérico), distínguense dúas novas estruturas chamadas anómeros: α ou β .

x Un anómero é α cando o grupo hidroxilo ($R-OH$) está situado en posición TRANS, é dicir, está ao outro lado do plano onde está situado o último CH_2OH .



x Un anómero é β cando o grupo hidroxilo ($R-OH$) e o CH_2OH último están en posición CIS, isto é, ao mesmo lado do plano.



② Ciclación das aldopentosas e da cetohexosa fructosa (só ela) → mediante anel furano



Nas aldopentosas, reacciona o grupo aldehído ($R-C(=O)H$) do carbono 1 co grupo hidroxilo ($R-OH$) do carbono 4, para formar o enlace "hemiacetal intramolecular".

Na fructosa, o grupo cetona ($R-C(=O)-R'$) do carbono 2, reacciona co hidroxilo ($R-OH$) do carbono 5 para formar o enlace "hemiacetal intramolecular".

Tamén se distínguen os anómeros α e β .

Dúas regras para ciclar:

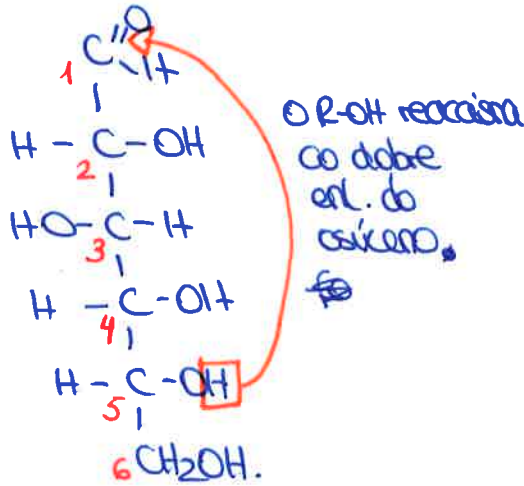
a) Os grupos hidroxilo ($R-OH$) situados á dereita nas formas planas, sitúanse no anel cara abaixo, e os que están á esquerda, cara arriba.

b) O último CH_2OH é sempre cara arriba.

Veremos ejemplos de ciclación de aldohexosas:

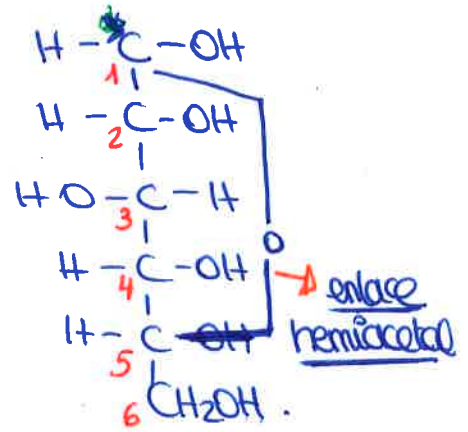
① Cíclala una D-glicosa para que adquiera estructura de α -D-glicopiranososa.

① → fórmula a forma lineal.



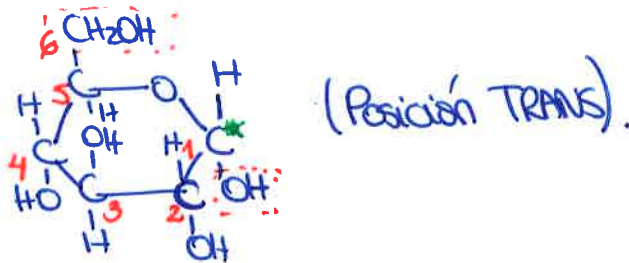
D-glicosa

②



*C → carbono asimétrico.
Éd porq̄e está O R-OH a derecha, se fore β , estaría a izquierda.

③ → Escribe la molécula ciclada.

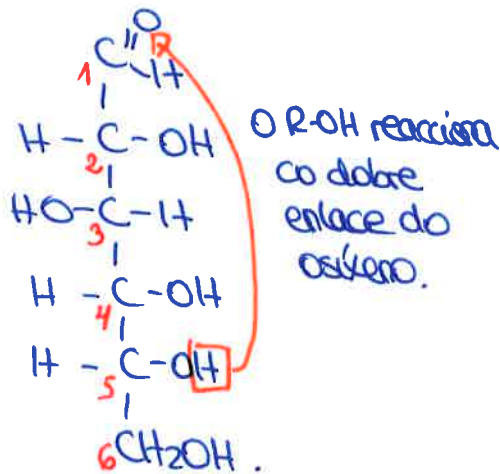


Fórmula: α -D-glicopiranososa.

↓ Anómero α . ↓ ciclo pirano.
Posición TRANS.

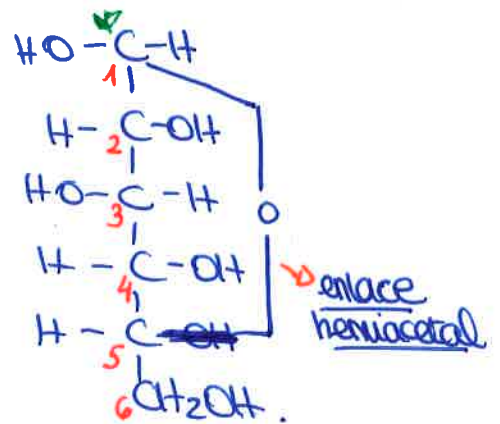
② Cíclala unha D-glicosa para que adquire a estrutura de β-D-glicopiranososa.

① -> fórmula a forma lineal.



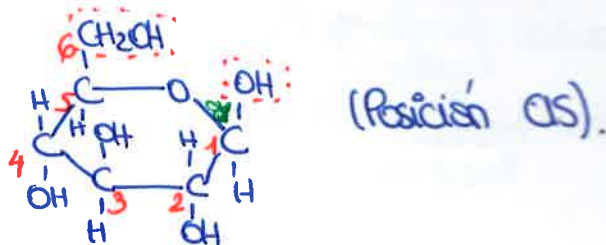
D-glicosa

②



→ C → carbono anomérico. como é a forma β, situándoo á esquerda.

③ -> Escribo a molécula ciclada.



Fórmula: β-D-glicopiranososa.

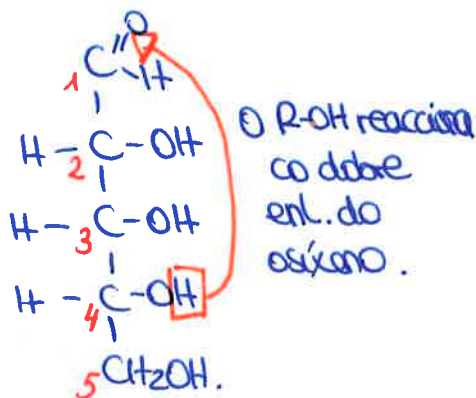
Anómero β.
Posición α.

Ciclo pirano.

Vejamos agora exemplos de ciclación de aldopentosas:

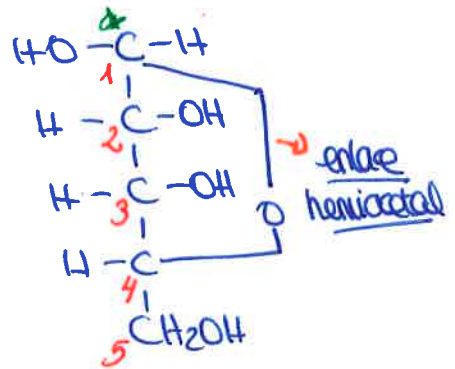
① Cicle uma D-ribose para que adquira estrutura de β -D-ribofuranose.

① → fórmula a forma linear.



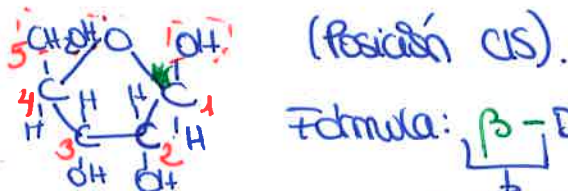
D-ribose

②



→ C → carbono anomérico.
Como é forma β , situa-se a esq.

③ escrevo a molécula ciclada.

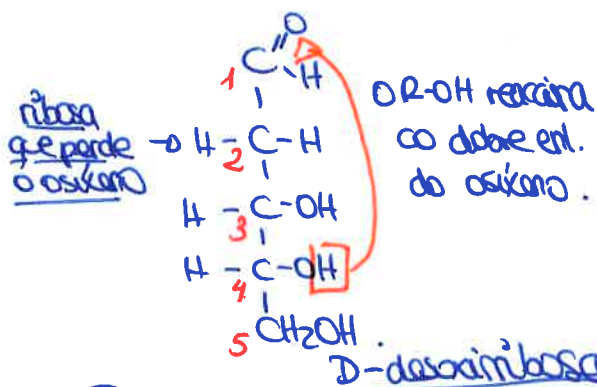


Fórmula: β -D-ribofuranose
Anomero β . Posición cis. Círculo furano.

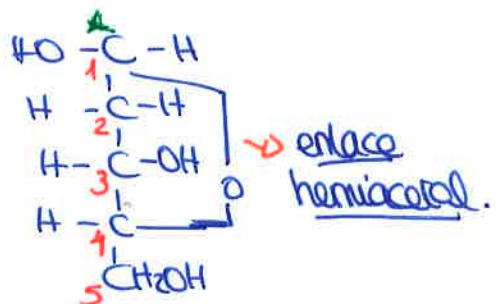
② Cicle uma D-desoxirribose para que adquira est. de β -D-desoxirribofuranose.

① → fórmula linear.

②

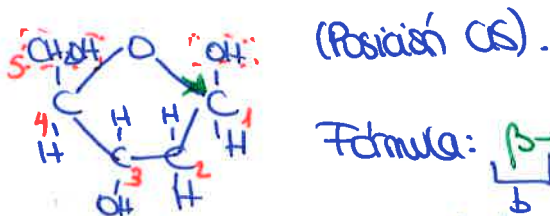


D-desoxirribose



→ C → carbono anomérico.
Como é forma β , situa-se a' esq.

③ escrevo a molécula ciclada.

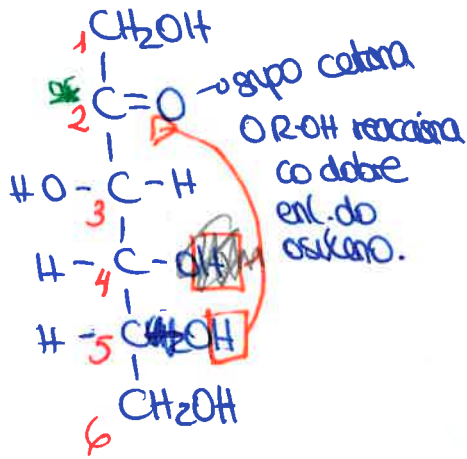


Fórmula: β -D-desoxirribofuranose
Anomero β . Posición cis. D-ribose sem O. Círculo furano.

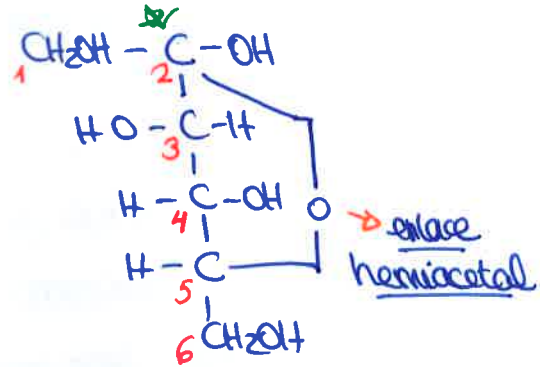
Vejamos como se cicla a cetohexosa fructosa:

① Cicla uma D-fructosa para que adquira estrutura de ~~β~~
 α -D-fructofuranosa.

① → fórmula linear.



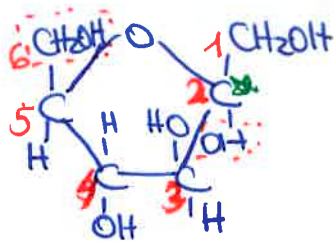
②



* C → carbono anomérico.

~~Como é forma α~~ , o R-OH situa-se à direita.

③ → Escrevo a molécula ciclada.



(forma TRANS)

Fórmula: α -D-fructofuranosa.
 Anomero α . Ciclo furano.
 Posição TRANS.

5. Os disacáridos.

Os disacáridos son moléculas disacacáridos, isto é, son a unión de monosacáridos ou osas de 2 a 8, neste caso 2.

Como grupo, os disacacáridos están presentes na membrana celular realizando funcións de recoñecemento intracelular.

5.1. Enlace O-glicosídico.

O enlace O-glicosídico é un enlace covalente (forte) que une dous monosacáridos, formando un disacárido.

Consiste na unión dos grupos hidroxilo (R-OH) de 2 monosacáridos, nos que se desprende H_2O , e quedan 2 monosacáridos unidos covalentemente polo osíxeno formando un disacárido.

Un enlace O-glicosídico, se o 1º monosacárido é α , ou o enlace tamén será α e se é β , o enlace será β .

Pode ser:

- Monocarbónico: o enlace prodúcese entre o carbono asimétrico do primeiro carbono e outro calquera do segundo. Nomeáase co 1º monosacárido rematado en -osil e o 2º, en -osa.
- Dicarbónico: o enlace prodúcese entre ambos carbonos asimétricos dos dous monosacáridos. O exemplo é a sacarosa. Nomeáase co 1º monosacárido rematado en -osil e o 2º, en -ósido.

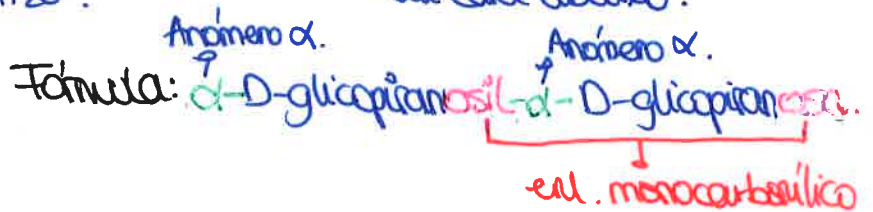
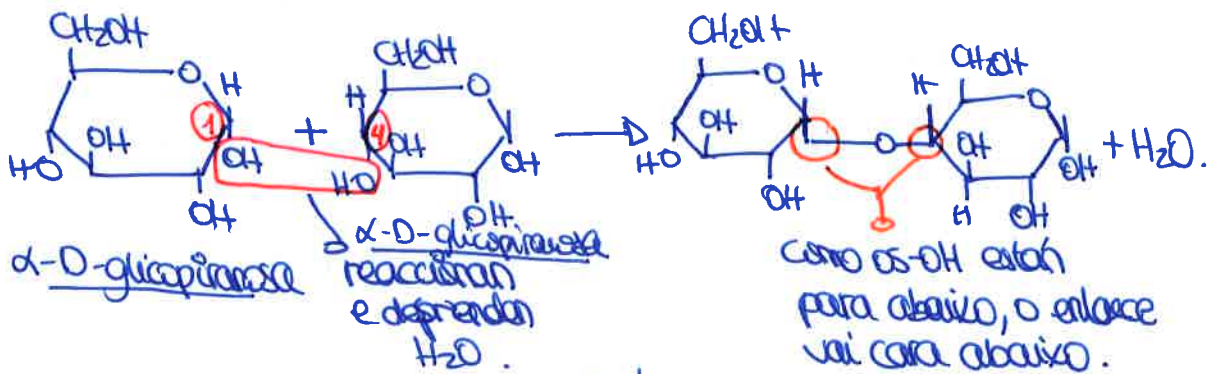
5.2. Propiedades dos disacáridos.

Son sólidos cristalinos de cor branca, sabor doce e hidrosolubles, (debida)

Ademais, son hidrolizables, xa que con enzimas pódense romper en 2 monosacáridos.

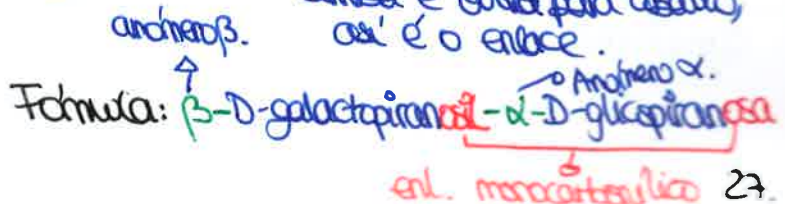
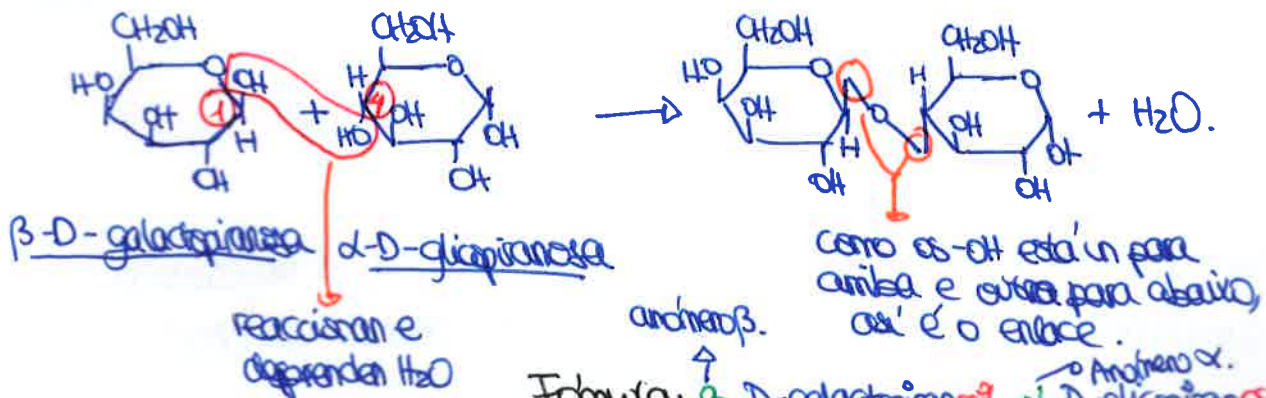
5.3. Principais disacáridos e as suas fórmulas.

- **Maltosa**: está constituída pola unión de dúas α -D-glicopiranosas glicosas, donde a primeira ten que ser unha α e a segunda α ou β . O enlace que se establece é $\alpha(1 \rightarrow 4)$, establécese entre o carbono 1 da 1ª glicosa co carbono 4 da segunda. É un produto intermedio na degradación do amido. Monocarbónico.
 Como se formula? Ex: Sabendo que a maltosa está formada por 2 α -D-glicopiranosas, mediante un enlace $\alpha(1 \rightarrow 4)$, formula e nomea o disacárido.



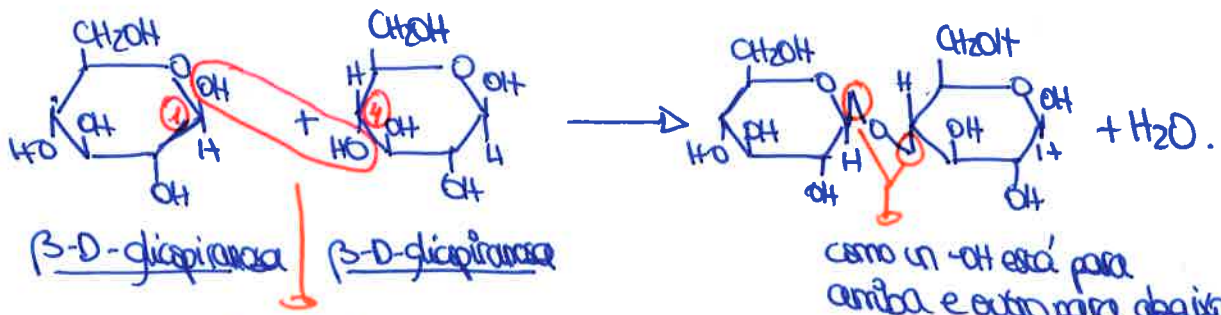
- **Lactosa**: resulta da unión dunha β -D-galactopiranososa e unha molécula de glicosa, xa sexa α ou β . A lactosa está presente no leite de todos os mamíferos. Monocarbónico.

Como se formula? Ex: Sabendo que a lactosa está formada por unha β -D-galactopiranososa e unha α -D-glicopiranososa, mediante un enlace $\beta(1 \rightarrow 4)$, formula e nomea o disacárido.



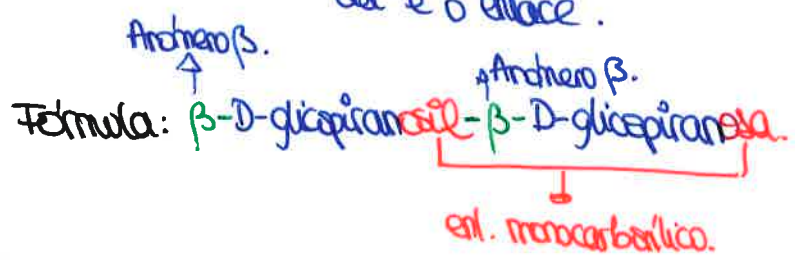
- Celobiosa: não se atopa libre na natureza e obtense por hidrólise da celulosa. Está constituída pola unión de dúas β -D-glicopiranosas mediante enlace $\beta(1\rightarrow4)$. Monocarbanílico

Como se formula? Ex: Sabendo que a celobiosa está formada por 2 β -D-glicopiranosas mediante $\beta(1\rightarrow4)$, formula e nomea este disacárido.



reaccionan e desprenden H_2O

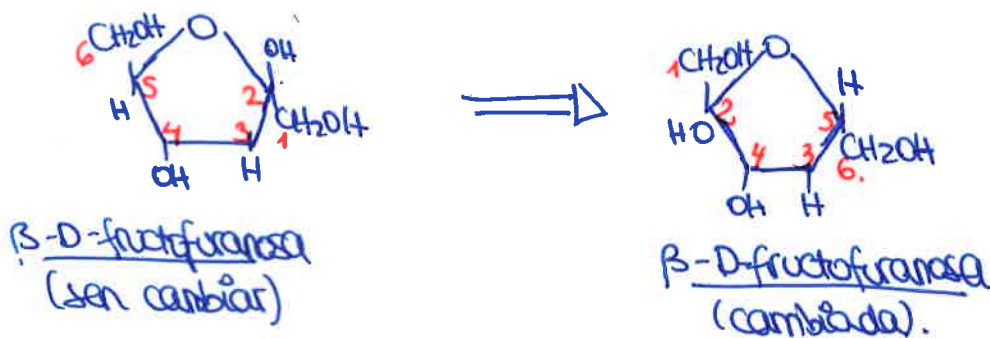
como un -OH está para arriba e outro para abaixo, así é o enlace.



- Sacarosa: fórmase pola unión dunha α -D-glicopiranosas cunha β -D-fructofuranosa, mediante un enlace dicarbanílico $\alpha(1\rightarrow2)$.

É o principal disacárido dos vexetais.

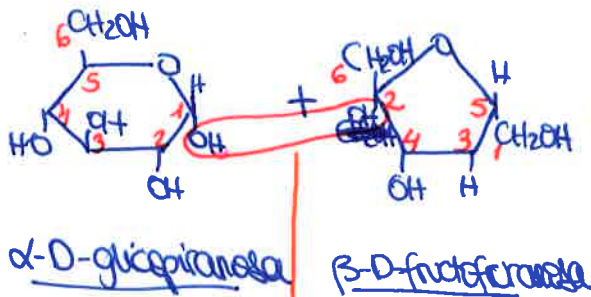
Como se formula? Para formula-la, debemos realizar un pequeno cambio na β -fructofuranosa ao ser un enlace ~~β~~ $\alpha(1\rightarrow2)$.



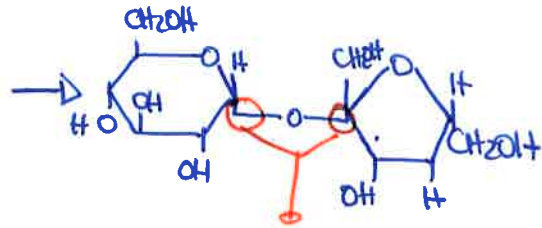
Que fago? Cambiamos de posición o C-2 ao C-5, e ao cambiá-lo, cambiamos de posición aos substituíntes de ambos carbonos.

Una vez hecho el cambio en β -fructofuranosa, fago el enlace O-glicosídico.

Recordamos: α -D-glucopiranososa + β -D-fructofuranosa $\alpha(1 \rightarrow 2)$



Reaccionan ambos -OH hemiacetálicos, produciendo H_2O

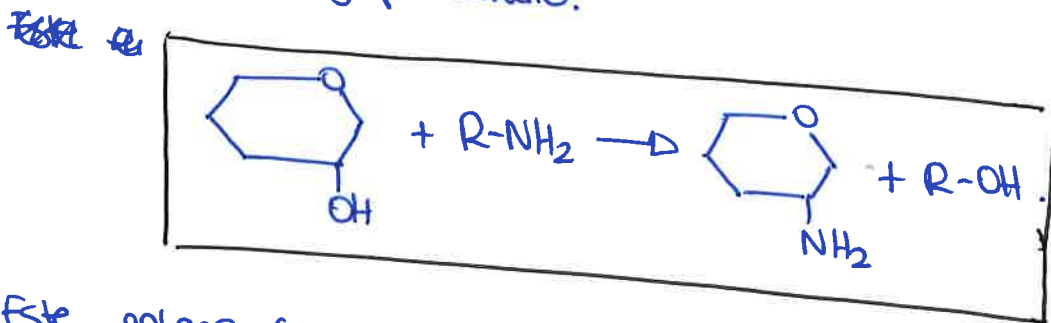


Os-OH están cara abajo, lo que el enlace también.

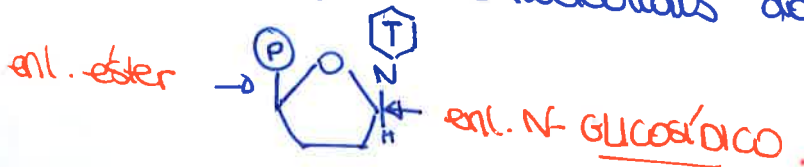
Ánimo α
 Fórmula: α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranosido.
 Anímio β .
 Enl. dicarbanílico.

5.4. Enlace N-glicosídico.

Este ~~enlace~~ enlace se forma entre un monosacárido y un compuesto aminado, que contiene un grupo amino ($R-NH_2$). Da lugar a una molécula en la que el grupo hidroxilo ($R-OH$) del monosacárido se substituye por el grupo amino.



Este enlace forma parte de los nucleótidos de los ácidos nucleicos.



6. Os polisacáridos.

Os polisacáridos son ~~(líquidos)~~ macromoléculas formadas pola unión de numerosas moléculas de monosacáridos mediante enlaces O-glicosídicos. Son, polo xeral, insolubles en auga.

Distinguímos dous tipos de polisacáridos, homopolisacáridos e heteropolisacáridos.

6.1. Homopolisacáridos: polisacáridos de reserva.

Os seres vivos obténen enerxía pola oxidación da glicosa, polo que os seres vivos deberán almacenar, e almacenar en forma de polisacáridos de reserva.

Os máis importantes son o amido e o glicóxeno.

-o Amido :

É o principal polisacárido de reserva dos vexetais e está formado por millóns de moléculas de α -D-glicopiranosas. Atópanse en sementes e máis en tubérculos, nunhas plastos chamados amiloplastos. Está constituído por dous tipos diferentes de polímeros:

- Amilose: representa un 30% do amido. Encóntrase na parte interior e está formada por α -D-glicopiranosas unidas por enlaces $\alpha(1-4)$. Adopta forma de hélice con 6 moléculas de glicosa por volta.
- Amilopectina: representa un 70% do amido e encóntrase na parte exterior. Está formado por moléculas de glicosa que se unen mediante enlaces $\alpha(1-4)$ e por ramificacións continuas, que se unen por enlaces $\alpha(1-6)$.

A dixestión deste polisacárido nos animais segue este proceso:



(Hidrólise do amido).

Nota: os enlaces das ramificacións $\alpha(1-6)$ hidrolízanse coa enzima $\alpha(1-6)$ glucosidasa.

Nos vexetais, as sementes conteñen un enzima diferente que os animais, o β -amilasa, que hidroliza o amidoñ ata a maltosa.

• Glicóxeno :

É o polisacárido de reserva nos animais. As súas moléculas son longas cadeas de glicosa unidas por enlaces $\alpha(1-4)$, que presentan tamén ramificacións con enlaces $\alpha(1-6)$. A súa estrutura é semellante a da amilopectina, pero máis ramificada.

Na hidrólise do glicóxeno interveñen os mesmas enzimas que no amidoñ, e seguindo o mesmo proceso.

Almascénase en forma de gránulos no citoplasma das células animais, principalmente no fígado e nos músculos.

Os animais, en definitiva, transforman o amidoñ que ~~se~~ inxiren en glicóxeno, transformándoo todo en glicosa e logo, formando o glicóxeno.

6.2. Homopolisacáridos: polisacáridos estruturais.

Os polisacáridos estruturais, que son a celulosa e máis a quitina, forman parte da parede celular vexetal e do exoesqueleto dos artrópodos.

A característica común deste tipo de polisacárido é que os monómeros teñen estrutura β e non α , o que lles dá unha maior resistencia á molécula.

• Celulosa:

É un homopolisacárido formado exclusivamente por moléculas de β -D-glicopiranosas unidas por enlace $\beta(1\rightarrow4)$, que contén desde varios centos a milleiros de moléculas. É insoluble en auga. Ten función estrutural e constitúe o principal compoñente da parede das células vexetais. É a biomolécula máis abundante.

Na celulosa hai longas cadeas de β -D-glicopiranosas e as cadeas únense entre si ^(por pontes de H) constituíndo as microfibrilas, que a súa vez se unen formando fibrilas e que a súa vez se agrupan dando orixe ás fibras de celulosa. Esta estrutura fai que as fibras sexan moi rixidas e insolubles na auga, o que explica a súa función nas plantas.

Os animais non poden utilizar a celulosa como fonte enerxética xa que non posúen a enzima celulasa, que rompe os enlaces $\beta(1\rightarrow4)$. Non obstante, é importante na dieta xa que estimula ao intestino e facilita a defecación.

Esta enzima está presente en moitas bacterias que viven en simbiose no estómago dos herbívoros.

• Quitina:

É o principal compoñente do exoesqueleto dos artrópodos e das paredes celulares nos fungos. Trátase dun polímero de unidades de N-acetilglicosamina, derivado aminorado da glicosa que contén un resto acetilo. Están unidas mediante enlace $\beta(1\rightarrow4)$.

Ten unha estrutura semellante á da celulosa, pero establece uns enlaces ponte de H máis fortes debido á presenza do grupo N-acetil.

6.3. Heteropolisacáridos.

Son polisacáridos en cuya estructura alternan 2 ou máis monosacáridos distintos. Os principais son:

- Pectinas: Componentes das paredes vexetais, xa que forman unha matriz onde se localizan os fibras de celulosa.
- Hemicelulosas: facilitan a entrada de fibras de celulosa na matriz de pectinas.
- Gomas: Desempeñan unha función defensiva ao taponar feridas das plantas.
- Ágar-ágar: atópase nas algas vermellas e úsase como espesante na industria alimentaria e como medio de cultivo en microbioloxía.

PREGUNTAS DE SELECTIVIDADE

- x Que é un glúcido? ~~En~~
- x Que é un monosacárido desde o punto de vista biolóxico e químico?
- x Isomería dos monosacáridos.
- x Conceptos de: carbono asimétrico, carbono anomérico, hidroxilo hemiacetalico, enlace hemiacetalico, piranosecudar, enantiómeros D e L, destroxiros e leuóiros, anómeros α e β .
- x Citación de monosacáridos. Ciclo pirano e furano.
- x DISACÁRIDOS:
 - enlace N-glicosídico.
 - enlace O-glicosídico. $\left\{ \begin{array}{l} - \alpha \text{ e } \beta. \\ - \text{monocarbonílico e dicarbonílico.} \end{array} \right.$

- Principais disacáridos, saber a sua composição, tipo de enlace que apresentam, formular e nomear.

x POLISACÁRIDOS:

- Homopolisacáridos (mais importante)
 - função energética → amido
glicógeno.
Saber função, estrutura, enzimas que o hidrolizam.
 - função estrutural → celulosa
quitrina.
Saber estrutura e função.

- Heteropolisacáridos: nomear algum dizendo a sua função biológica.

x Glicídios associados a molécula non glicídica: nomear algum.

x Reactivo de Fehling.

x Adsorção do lugol no amido.