

## TEMA 2

## HIDRATOS DE CARBONO

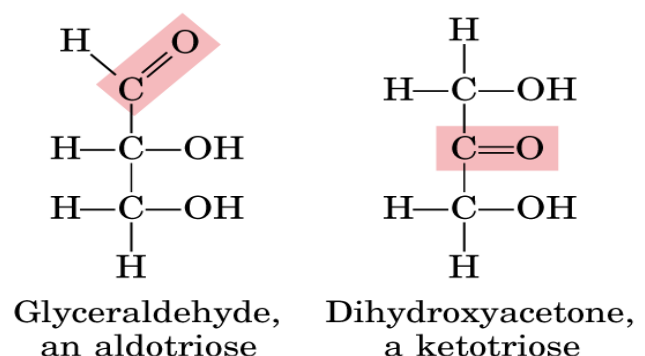
1. Definición y clasificación
2. Estructura tridimensional de los monosacáridos
3. Reacciones de ciclación de los monosacáridos
4. Reacciones de oxidación-reducción
5. Reacción de formación de enlaces O-glucosídicos
6. Disacáridos
7. Polisacáridos
8. Funciones fisiológicas de los carbohidratos

## 1. Definición y clasificación

Los **carbohidratos** o **sacáridos** (del griego: *sakcharón*, azúcar) son compuestos esenciales de los organismos vivos y son la clase más abundante de moléculas biológicas. El nombre *carbohidratos* significa literalmente *hidratos de carbono* y proviene de su composición química, que para muchos de ellos es  $(C \cdot H_2O)_n$ , donde  $n \geq 3$ . Es decir, son compuestos en los que  $n$  átomos de carbono parecen estar hidratados con  $n$  moléculas de agua. En realidad se trata de *polihidroxialdehidos* y *polihidroxicetonas* (y algunos derivados de éstos), cadenas de carbono que contienen un grupo aldehído o cetónico y varios grupos hidroxilos (Figura 1).

Figura 1.

**Estructura química básica de los carbohidratos.** Polihidroxi-aldehído (gliceraldehído, izquierda) y polihidroxicetona (dihidroxi-acetona, derecha).



Las unidades básicas de los carbohidratos son los **monosacáridos**, no hidrolizables en unidades más pequeñas. La glucosa es el monosacárido más abundante; tiene 6 átomos de carbono y es el combustible principal para la mayoría de los organismos. Los **oligosacáridos** contienen de dos a diez unidades de monosacáridos unidas covalentemente. Por su parte, los **polisacáridos** están constituidos por gran número de unidades de monosacáridos unidos covalentemente, alcanzando pesos moleculares de hasta  $10^6$  dalton (g/mol). Los polisacáridos desempeñan dos funciones biológicas principales: algunos almacenan energía metabólica y otros sirven de elementos estructurales a la célula.

Los monosacáridos se forman en la naturaleza por reducción del carbono atmosférico gracias a la "fijación" del  $\text{CO}_2$  que realizan los organismos fotosintéticos. El ciclo del carbono se completa con la oxidación de los carbohidratos hasta  $\text{CO}_2$  realizada por el metabolismo oxidativo de plantas y animales (Figura 2).

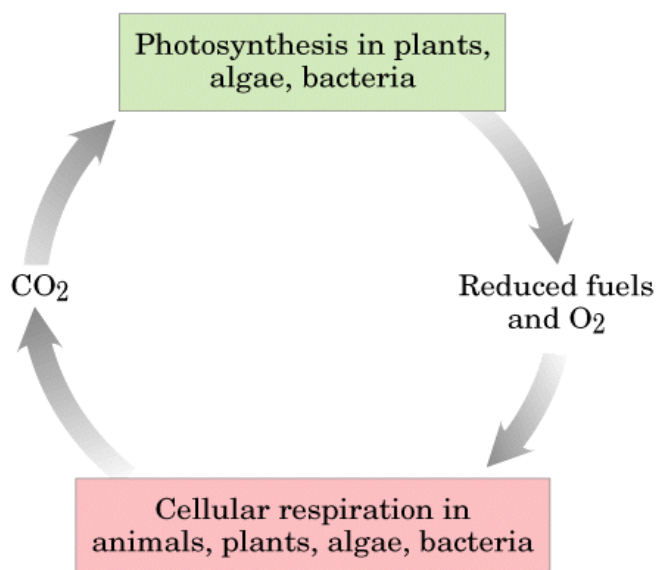


Figura 2.

**Ciclo del carbono en la naturaleza.** Procesos de fijación fotosintética de  $\text{CO}_2$  y respiración oxidativa para liberar  $\text{CO}_2$ .

## 2. Monosacáridos

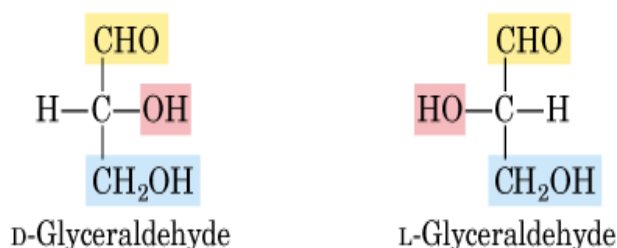
Los monosacáridos se clasifican según la naturaleza química de su grupo carbonilo y del número de átomos de carbono que poseen.

Atendiendo a la naturaleza química del grupo funcional carbonílico, si éste es aldehído el monosacárido recibe el nombre genérico de **aldosa**, y si es cetónico el monosacárido

se le designa como **cetosa**. Dependiendo del número de átomos de carbono de la molécula, los monosacáridos se denominan **triosas**, **tetrosas**, **pentosas**, **hexosas**, etc. cuando contienen tres, cuatro, cinco, seis, etc. átomos de carbono. Se conocen en la naturaleza monosacáridos de hasta 8 átomos de carbono.

La combinación de ambas nomenclaturas anteriores permite denominar con el término **aldohexosa** a un azúcar (**-osa**) de seis átomos de carbono (**-hex-**), cuyo carbono carbonílico es una aldosa (**aldo-**). Por ejemplo, la glucosa.

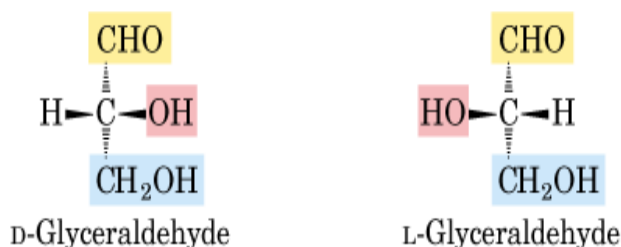
**El gliceraldehído** es la aldosa más simple. Está formado por tres átomos de carbono, el primero contiene el grupo aldehído, el segundo tiene unido un hidrógeno y un grupo hidroxilo, mientras que el tercero posee dos hidrógenos y un hidroxilo. De los tres carbonos, el segundo (C-2) posee los cuatro sustituyentes distintos y por esta característica recibe el nombre de carbono **asimétrico o quiral**. Este hecho hace que el gliceraldehído exista en dos estructuras espaciales que se diferencian por cierta propiedad física (*actividad óptica*): una tiene el hidroxilo del C-2 hacia la derecha (D-gliceraldehído) y la otra posee el hidroxilo del C-2 hacia la izquierda (L-gliceraldehído).



### Fischer projection formulas

Figura 3.

**Estructura espacial de gliceraldehído.** Proyecciones de Fischer y en perspectiva de la molécula de gliceraldehído.



### Perspective formulas

Las moléculas que aún teniendo la misma composición química tienen diferentes propiedades se denominan **isómeros**. A isómeros que se diferencian por la disposición espacial de los grupos sustituyentes de un centro quiral se les conoce con el nombre de **isómeros ópticos o estereoisómeros**. Dichos isómeros ópticos presentan una propiedad física denominada **actividad óptica**. La actividad óptica es la capacidad que tienen las moléculas quirales, en disolución, de desviar el plano de un haz de luz polarizada. Si lo hacen en el sentido de las manecillas del reloj, se designan con el símbolo (+) y si lo hacen en sentido contrario se designan con (-). Así, el enantiómero D- del gliceraldehído es (+) y el L- es (-). Esto no quiere decir que todos los monosacáridos de la serie D tengan que ser (+). Por un lado está la posición del grupo hidroxilo (-OH) respecto a su carbono quiral, que es un aspecto puramente estructural, y por otro el efecto de la estructura de la molécula sobre el haz de luz polarizada, que es producido por la interacción de los rayos de luz polarizada con la red cristalina de la molécula en disolución. Por la configuración de los sustituyentes de los carbonos quirales no es posible asignar a un carbohidrato actividad óptica (+) ó (-).

Cuando los isómeros ópticos son imágenes especulares no superponibles se denominan **enantiómeros**, como es el caso del D y L gliceraldehído (Figura 4). Aquellos isómeros ópticos que se diferencian solo en la configuración de uno de sus carbonos quirales se denominan **epímeros**. El resto de isómeros ópticos que no son enantiómeros ni epímeros se denominan **diastereómeros**.

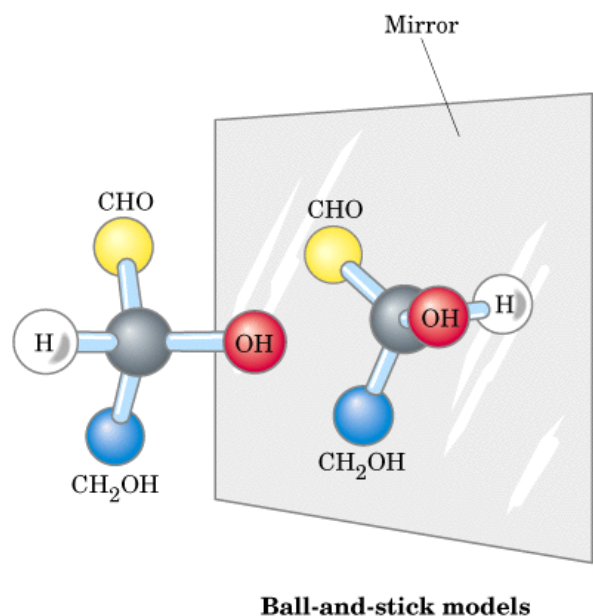


Figura 4.

**Enantiómero del gliceraldehído.** Imágenes especulares no superponibles de la molécula de gliceraldehído.

Los monosacáridos se clasifican en la **serie D-** o en la **serie L-** de acuerdo con la configuración del carbono quiral más alejado del grupo carbonilo. Así, si dicho carbono posee la misma configuración que el carbono quiral del D-gliceraldehído, pertenece a la serie D-.

En la Figura 5 se recogen las aldosas de la serie D-. Como se observa podemos construirlas adicionando unidades de H-C-OH ó de HO-C-H inmediatamente por debajo del carbono carbonílico. Lógicamente existirá otra familia de la serie L- con las imágenes especulares de las aldosas de esta Figura. En total tendremos 2 aldotriosas, 4 aldotetrosas, 8 aldopentosas y 16 aldohexosas.

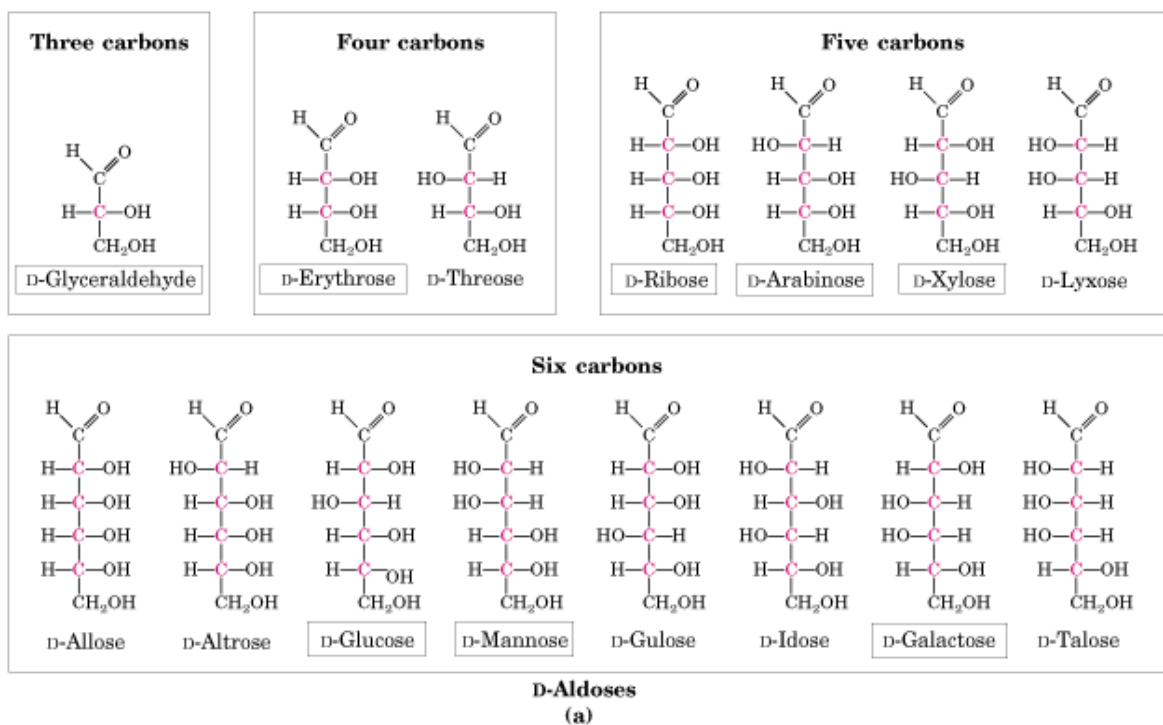
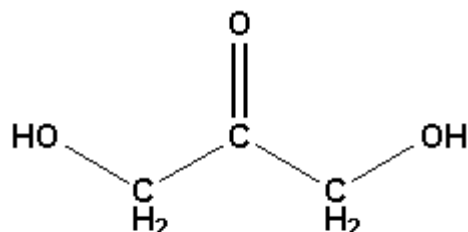


Figura 5.

**D-Aldosas.** Fórmulas de todas las aldosas pertenecientes a la serie D, hasta los monosacáridos de 6 átomos de carbono..

En las cetosas el grupo carbonilo ocupa la posición 2 en la cadena carbonada. La cetosa más pequeña es la **dihidroxiacetona**:



**Dihydroxyacetone**

Lo primero que salta a la vista es que esta cetosa carece de carbono quiral, luego, a diferencia de las aldosas, sólo existe una cetotriosa y carece de actividad óptica. De ella se continúa la familia con la Eritrulosa, la cual sí posee enantiómeros D- y L-, ya que el carbono 3 es quiral (posee 4 sustituyentes distintos). La [Figura 6](#) muestra las cetosas de la serie D-. Existen 1 cetotriosa, 2 cetotetrosas, 4 cetopentosas y 8 cetohexosas. De todas ellas la cetosa más común es la D-fructosa, cuyo nombre se le asignó antes de conocer su estructura; el resto de cetosas se aislaron o sintetizaron a partir de las aldosas y se las denominan basándose en el nombre de su aldosa de origen. Así, la D-fructosa, debería llamarse D-arabinohexulosa, ya que posee el esqueleto base de la D-arabinosa.

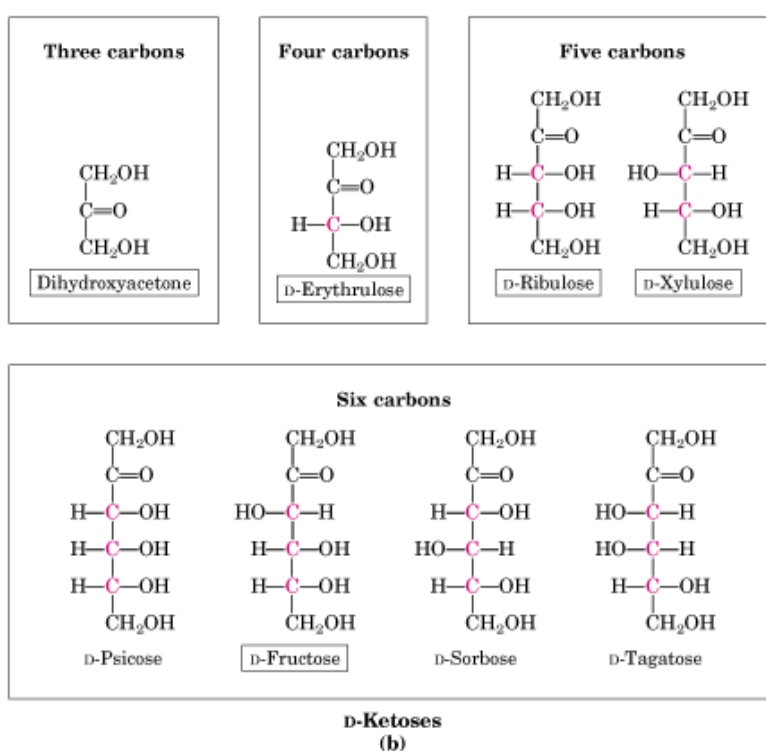


Figura 6.

**D-cetosas.** Fórmulas de todas las cetosas pertenecientes a la serie D, hasta los monosacáridos de 6 átomos de carbono.

### 3. Reacciones de ciclación de los monosacáridos

La presencia de cinco o de seis carbonos en la cadena proporciona a estos compuestos la posibilidad de formar estructuras de anillo muy estables mediante la formación de un enlace **hemiacetal** interno, en el caso de las aldosas, o un **hemicetal** interno si son cetosas.. La formación de la estructura cíclica se produce de la misma manera que los alcoholes reaccionan con los grupos carbonilo de aldehídos o las cetonas.

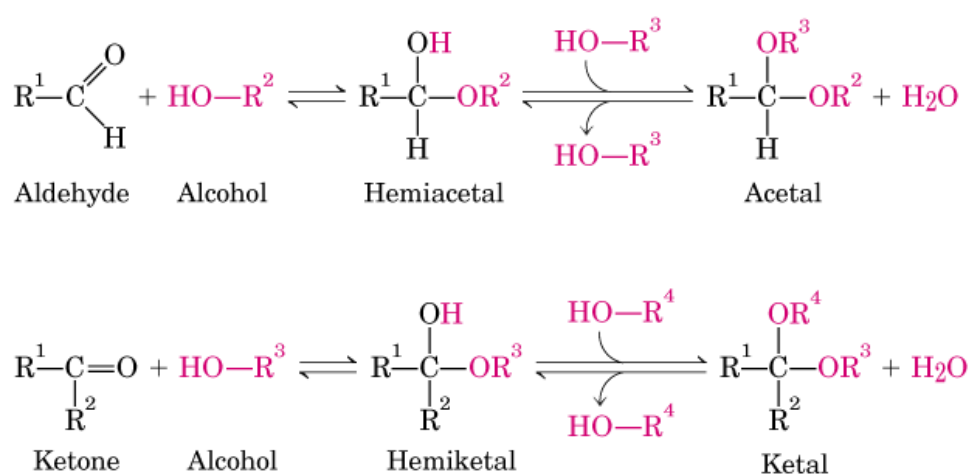


Figura 7.

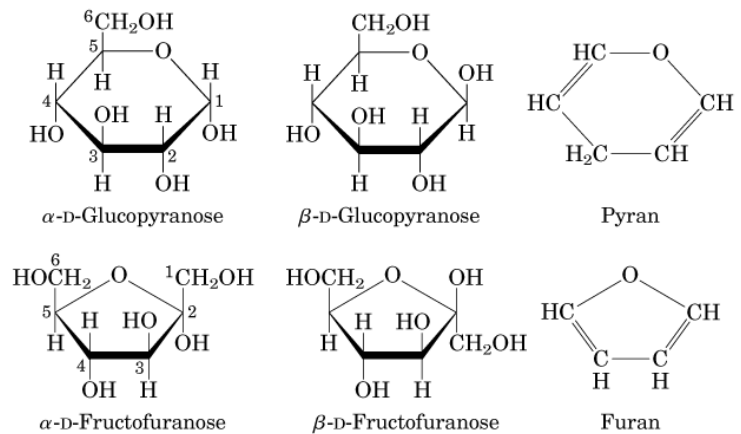
#### Formación de estructuras cíclicas de los monosacáridos.

Se producen por la formación de hemiacetales y hemicetales, reacciones intramoleculares de un hidroxilo con el grupo carbonilo de la propia aldosa o cetosa, respectivamente.

El grupo hidroxilo de un monosacárido puede reaccionar con su correspondiente grupo carbonilo (aldo- o ceto-) para dar lugar a hemiacetales o hemicetales cíclicos. Este tipo de procesos se puede representar mediante las fórmulas de proyección de Haworth. Las proyecciones derivadas de aldosas de seis carbonos dan lugar a anillos derivados de **pirano** y las derivadas de cetosas de seis carbonos originan anillos derivados de **furano** (Figura 8).

Figura 8.

**Formación de estructuras cíclicas de los monosacáridos.** Las aldohexosas generan anillos de pirano y las cetohexosas anillos de furano.



Así, por ejemplo, la D-Glucosa se cicla por reacción del hidroxilo del carbono 5 (C-5) con el grupo carbonilo del aldehído, dando lugar a un anillo hexagonal de **piranosa**, por similitud con el anillo de pirano (Figura 9).

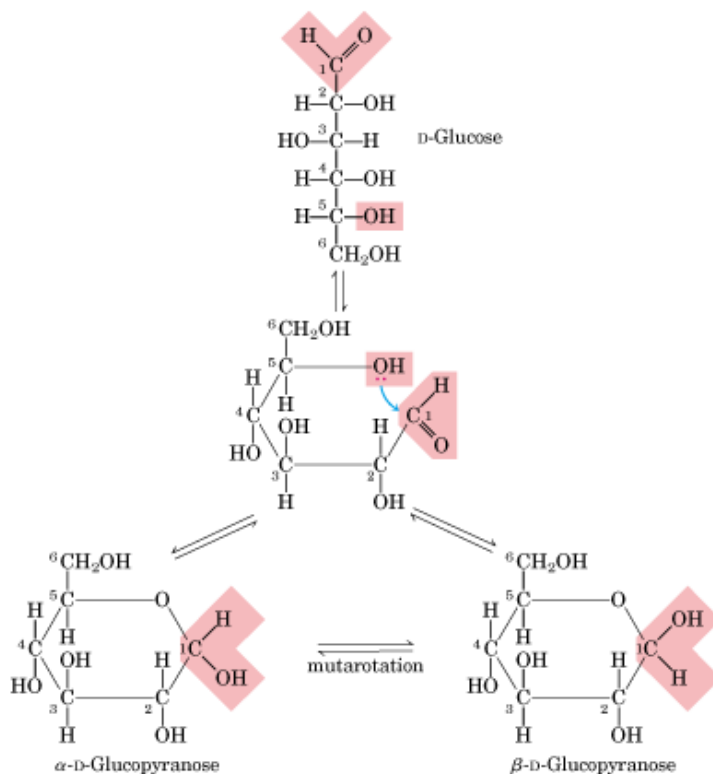
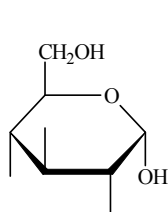
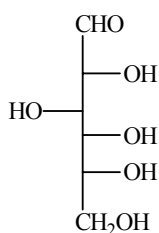


Figura 9.

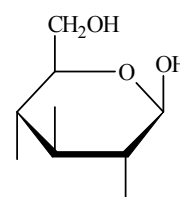
**Ciclación de la glucosa.** La glucosa se cicla en un anillo de piranosa.



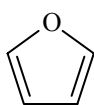
Un aspecto importante del proceso es que al formarse el correspondiente hemiacetal, el C-1 de la glucosa (que inicialmente era no quiral) se transforma en un carbono quiral (con 4 sustituyentes distintos). Este nuevo carbono quiral recibe el nombre de **anomérico (\*)**, y da lugar a dos estructuras denominadas **anómeros**, uno con el grupo hidroxilo del C-1 por debajo del anillo, **anómero  $\alpha$** , y el otro con el grupo hidroxilo por encima del anillo, **anómero  $\beta$** . Así, por ciclación de la D-glucosa obtenemos los hemiacetales  $\alpha$ -D-glucopiranososa y la  $\beta$ -D-glucopiranososa.

 $\alpha$ -D-glucopiranososa

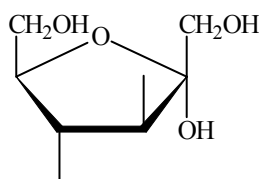
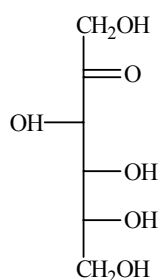
D-glucosa

 $\beta$ -D-glucopiranososa

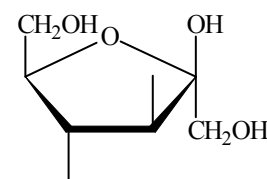
De la misma manera la D-fructosa se cicla por reacción del hidroxilo del carbono 5, con el carbonilo que ocupa la posición 2, dando lugar, en este caso, a un anillo de **furanosa** (por similitud con el anillo de furano), con dos anómeros; uno sería la  $\alpha$ -D-fructofuranosa y el otro la  $\beta$ -D-fructofuranosa.



anillo de furano

 $\alpha$ -D-fructofuranosa

D-fructosa

 $\beta$ -D-fructofuranosa.

En general, las hexosas y las pentosas pueden adoptar la forma de pirano o furano dependiendo de la naturaleza del azúcar. Es importante indicar que en disolución

acuosa existe un equilibrio entre la forma abierta y los anillos ciclados. De tal manera que la D-glucosa se presentaría en equilibrio entre su anómeros  $\alpha$  y  $\beta$ .

#### 4. Reacciones de oxidación-reducción

La oxidación de los monosacáridos puede producirse de diversas formas, según el agente oxidante utilizado. Así, la oxidación suave de una aldosa con Cu (II) produce los ácidos aldónicos, como en el ejemplo recogido en la [Figura 10](#).

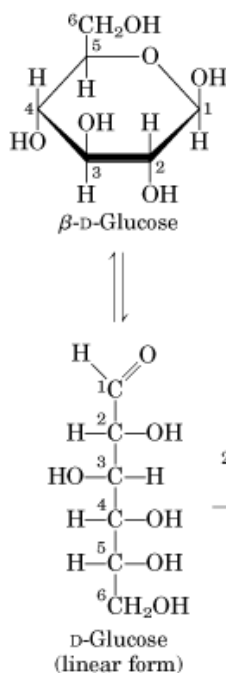
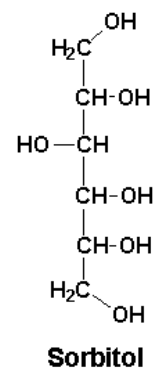


Figura 10.

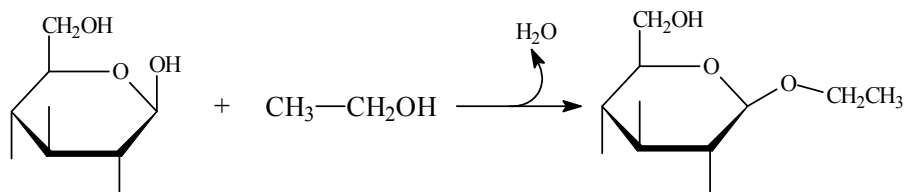
**Oxidación y reducción de la glucosa.** La glucosa se oxida en condiciones suaves para producir ácido glucónico. Su reducción da lugar al sorbitol (glucitol).



La reducción de aldosas en atmósfera de hidrógeno produce alditoles (polialcoholes). Así, la reducción de la glucosa conlleva la reducción del grupo carbonilo de naturaleza aldehídica para rendir un polialcohol conocido como **sorbitol**.

#### 5. Reacción de formación de enlaces O-glucosídicos

Una de las reacciones más importantes de los monosacáridos es la reacción del carbono anomérico (del anillo de piranosa o furanosa) con un alcohol para producir un **glucósido**. El nuevo enlace que se forma recibe el nombre de **enlace glucosídico**. Así, la  $\beta$ -D-glucopiranososa puede reaccionar con el etanol para dar el siguiente glucósido:



que recibe el nombre de  $\beta$ -D-metil-glucopiranosido (se cambia la terminación -osa por -ósido).

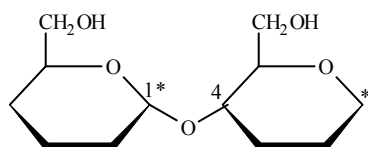
La importancia de este proceso radica en que el enlace glucosídico se forma también por reacción del hidroxilo del carbono anomérico de un monosacárido con un grupo hidroxilo de otro monosacárido, dando lugar a un **disacárido**. Los oligosacáridos y los polisacáridos son el resultado de la unión de monosacáridos mediante este tipo de enlace.

En general este tipo de compuestos se conocen con el nombre de **O-glucósidos** (el oxígeno hace de puente en el enlace). Además existen otros glucósidos, de gran importancia en la naturaleza: se trata de los **N-glucósidos**, en los que el C anomérico reacciona con una amina. Tiene gran importancia en la formación de nucleósidos, entre ellos la **adenosina** es el más abundante, que forma parte del trifosfato de adenosina (ATP), y de los ácidos ribonucleicos.

## 6. Los Disacáridos

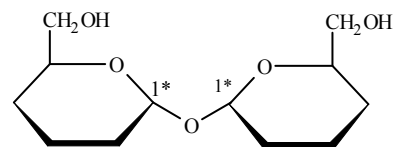
Son dímeros formados por dos moléculas de monosacáridos, iguales o diferentes, unidas mediante enlace glucosídico. Este enlace puede realizarse de dos formas distintas; tomemos como ejemplo la glucosa.

i)



*Enlace  $\alpha(1,4)$*

ii)



*Enlace  $\alpha(1,1)\alpha$*

En el primer caso, i), los dos monosacáridos están unidos mediante enlace O-glucosídico del tipo  $\alpha(1-4)$ ; como se puede apreciar, el disacárido formado presenta un carbono anomérico (\*) libre (en el anillo segundo). En el caso ii) la unión se establece a través de los carbonos anoméricos de ambos monosacáridos; en este caso, el enlace glucosídico es del tipo  $\alpha(1-1)$ , bloqueando los dos carbonos anoméricos (\*).

La Figura 11 muestra algunos disacáridos abundantes, la **sacarosa**, la **lactosa**, la **maltosa** y la **trehalosa**. Vamos a analizar químicamente la lactosa y la sacarosa. La lactosa es el  **$\beta$ -D-galactopiranosil-(1-4)- $\beta$ -D-glucopiranosido**, y la sacarosa es el  **$\alpha$ -D-glucopiranosil-(1-2)- $\beta$ -D-fructofuranosido**. La lactosa posee un enlace glucosídico  $\beta$ -(1-4), mientras que en la sacarosa es del tipo  $\alpha$ (1-2) $\beta$ . Este aspecto es muy importante si se analizan sus propiedades químicas. Así, la lactosa al poseer un carbono anomérico libre (el C-1 de la glucosa), en disolución, puede abrirse y poner de manifiesto la naturaleza reductora de este disacárido. Por su parte la sacarosa, no posee carbono anomérico libre, los dos están formando parte del enlace glucosídico, ninguno de los anillos puede abrirse y pierde su capacidad reductora. Por esta razón se dice que la lactosa es un azúcar reductor y la sacarosa no.

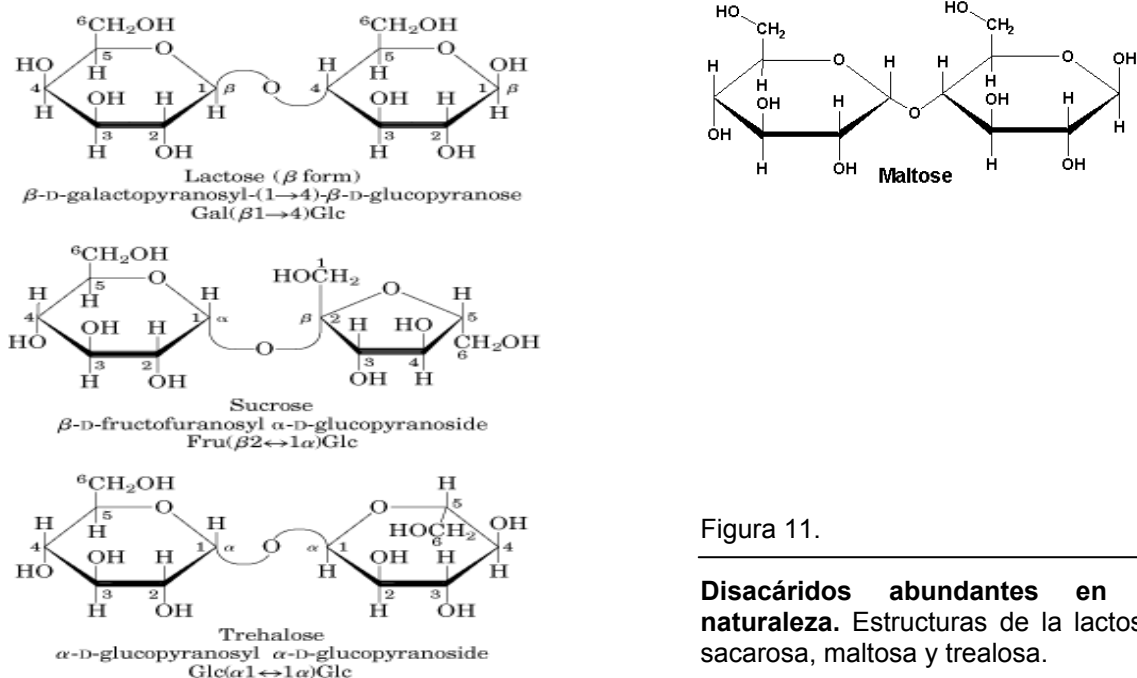


Figura 11.

**Disacáridos abundantes en la naturaleza.** Estructuras de la lactosa, sacarosa, maltosa y trehalosa.

## 7. Polisacáridos

Son polímeros de monosacáridos unidos por enlace *O-glucosídico*. Entre los polímeros naturales, algunos de los más abundantes y de mayor significado biológico son el **almidón**, el **glucógeno** y la **celulosa**. Los tres están formados por moléculas de D-glucosa y sólo se diferencian en el tipo de enlace glucosídico, constituyendo estructuras espaciales diferentes.

### • El almidón

Es la principal reserva de hidratos de carbono que sintetizan las plantas y es también la principal fuente de glucosa para la alimentación de los animales. Está formado por una mezcla de dos polisacáridos, la **amilosa** (en un 20 %) y la **amilopectina** (en un 80 %). La amilosa es un polímero lineal de D-glucosa con uniones  $\alpha$ -(1-4) glucosídicas (Figura 12), que le permite adoptar una disposición tridimensional de tipo helicoidal (Figura 13).

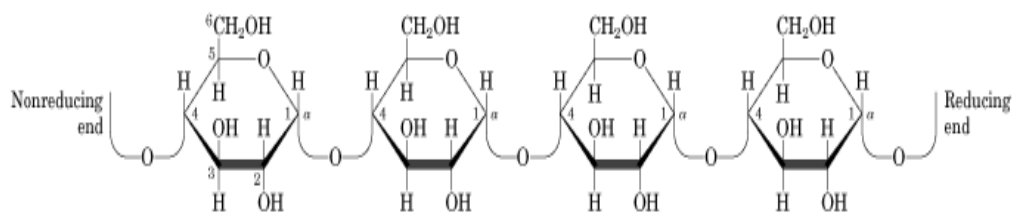


Figura 12.

**Estructura de la amilosa.**  
Epolisacárido formado por monómeros de glucosa en enlaces  $\alpha$ (1-4).

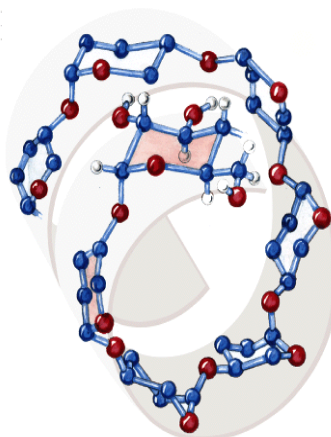
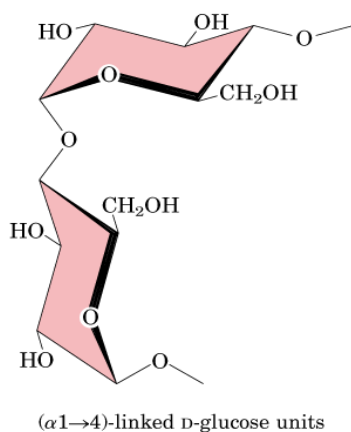


Figura 13.

**Estructura tridimensional de la amilosa.** El enlace  $\alpha$ (1-4) produce el curvamiento helicoidal del polímero.

Por su parte, la amilopectina está constituida por restos de D-glucosa unidos por enlace  $\alpha$ -(1-4), pero presenta también ramificaciones cada 24-30 unidades de glucosa, mediante enlaces  $\alpha$ -(1-6) (Figura 14).

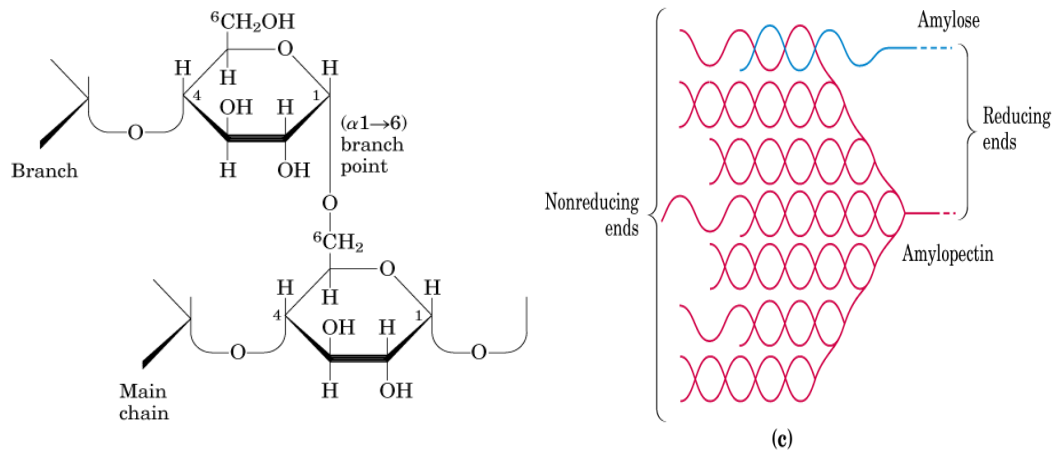


Figura 14.

**Estructura tridimensional de la amilopectina** El enlace  $\alpha$ (1-6) produce ramificaciones responsables de la estructura abierta de la hélice de almidón.

### • El Glucógeno

El glucógeno es el polisacárido de reserva de glucosa en los animales y constituye el equivalente al almidón en las células vegetales. Se halla presente en todas las células, aunque preferentemente se acumula en los músculos esqueléticos y especialmente en el hígado (10 % en peso), en cuyas células el glucógeno aparece en forma de grandes gránulos. La estructura principal del glucógeno se parece a la amilopectina, posee una cadena líneal con uniones  $\alpha$ -(1-4) y ramificaciones  $\alpha$ -(1-6), aunque en este caso aparecen cada 8 ó 12 unidades de glucosa (Figura 15). El glucógeno (al igual que el almidón) se hidroliza con facilidad por la acción de las  $\alpha$ -amilasas (proteínas especializadas en la rotura del enlace  $\alpha$ -glucosídico).

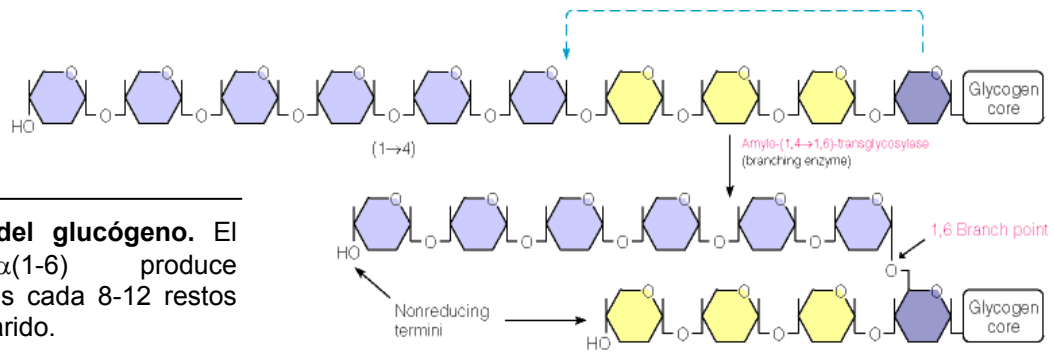


Figura 15.

**Estructura del glucógeno.** El enlace  $\alpha(1-6)$  produce ramificaciones cada 8-12 restos de monosacárido.

• La celulosa

La celulosa, componente estructural primario de las paredes de las células vegetales, es un polímero lineal de glucosa unido por enlaces  $\beta(1-4)$  glucosídicos (Figura 16). A diferencia de la amilosa (helicoidal y con uniones  $\alpha$ ), el enlace  $\beta$  impide que la molécula se enrolle, de forma que las cadenas de celulosa pueden adoptar una conformación plenamente extendida permitiendo que se empaqueten con facilidad mediante puentes de hidrógeno, lo que explica su resistencia y su insolubilidad en agua. A diferencia de los casos anteriores, los vertebrados no poseen enzimas capaces de hidrolizar el enlace  $\beta(1-4)$ , sólo los herbívoros poseen microorganismos simbióticos con una enzima (**celulasa**) que permite hidrolizar los enlaces  $\beta(1-4)$  glucosídicos.

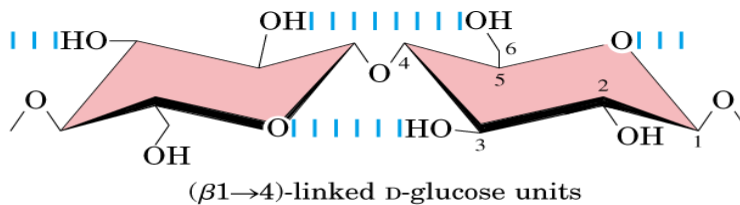
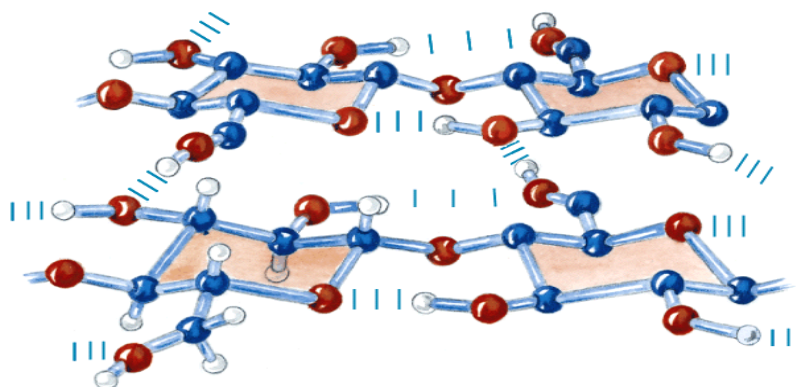


Figura 16.

**Estructura lineal de la celulosa y estabilidad por puentes de hidrógeno entre cadenas paralelas.**



Otro polisacárido de gran abundancia en la naturaleza es la **quitina**, que es el principal componente estructural de los esqueletos de los invertebrados. La quitina es un polímero constituido por restos *N*-acetil-D-glucosamina unidos por enlace  $\beta$ -(1-4). Se diferencia de la celulosa sólo en el sustituyente del C-2, que posee, en lugar de un -OH, una acetamida. De relevancia son también otros polisacáridos como la heparina, polisacárido heterogéneo natural compuesto por D-iduronato-2-sulfato unidos por enlace glucosídico  $\alpha$ -(1-4) a *N*-sulfo-D-glucosamina-6-sulfato (Figura 17). Se utiliza en medicina por su poder anticoagulante. El ácido hialurónico es otro heteropolímero constituido por dímeros de ácido glucurónico y *N*-acetilglucosamina (Figura 18). Está presente en los fluidos sinoviales de las articulaciones donde desempeña su función protectora contra golpes, basada en su valor lubricante y su alta viscosidad.

Figura 17.

Estructura de la unidad dimérica básica constituyente de la heparina.

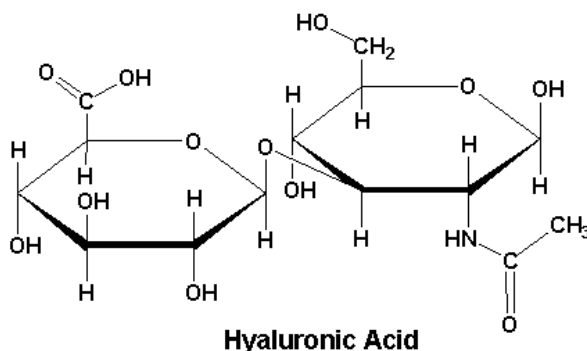
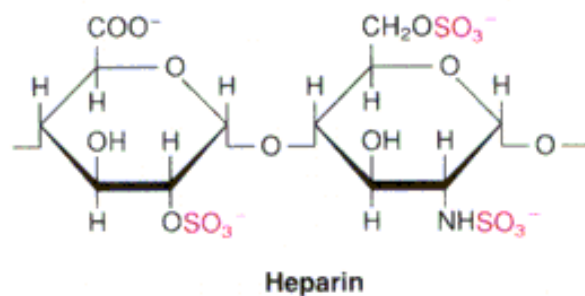


Figura 18.

Estructura de la unidad dimérica básica constituyente del ácido hialurónico.

## 8. Funciones fisiológicas de los carbohidratos

Algunos monosacáridos como la glucosa y sus derivados, son piezas fundamentales de muchas rutas metabólicas esenciales para la obtención de energía. La glucosa actúa en el organismo como combustible energético de uso rápido, mientras polisacáridos o



grasas son reservas energéticas que deben ser procesadas antes de su utilización. Algunos monosacáridos y disacáridos como la fructosa o la sacarosa son responsables del sabor dulce de muchos frutos, con lo que se hacen más atractivos a los agentes dispersantes de las semillas.

Los oligosacáridos, pequeñas cadenas poliméricas conteniendo entre 2 y 10 monosacáridos, aparecen normalmente formando parte de las glicoproteínas que ejercen importantes funciones reguladoras o de reconocimiento celular.

Los polisacáridos como almidón o glucógeno tienen funciones de reserva energética en plantas y animales, respectivamente. Otros polisacáridos tienen funciones estructurales. Ya hemos citado el caso de la celulosa, principal componente de las paredes celulares vegetales, que supone la mayor parte de la masa de la madera y el algodón en casi pura celulosa; y la quitina, principal componente del exoesqueleto de muchos artrópodos. También tienen gran importancia estructural el heteropolímero de residuos alternados de N-acetilglucosamina y N-acetilmurámico unidos por enlaces  $\beta(1-4)$ , que constituyen el componente principal de las paredes celulares bacterianas; estos heteropolímeros se unen a proteínas formando peptidoglucanos.

---