

HIDRATOS DE CARBONO (CARBOHIDRATOS) = GLÚCIDOS = AZÚCARES

“Se definen como polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas o compuestos que pueden ser hidrolizados a ellos”.

Clasificación

De acuerdo al número de unidades de monosacáridos que se originan cuando se hidrolizan.

1. Monosacáridos: no se descomponen en compuestos más simples cuando se hidrolizan.

- Triosas: $C_3H_6O_3 = C_3(H_2O)_3$, Ejemplo: Gliceraldehído.
- Tetrasas: $C_4H_8O_4 = C_4(H_2O)_4$, Ejemplos: Eritrosa, Treosa.
- Pentosas: $C_5H_{10}O_5 = C_5(H_2O)_5$, Ejemplos: Arabinosa, Ribosa, Xilosa
- Hexosas: $C_6H_{12}O_6 = C_6(H_2O)_6$, Ejemplos: **Glucosa**, Fructosa, Galactosa, Manosa
- Heptosas: $C_7H_{14}O_7 = C_7(H_2O)_7$, Ejemplo: Seudoheptulosa
- Octosas: $C_8H_{16}O_8 = C_8(H_2O)_8$, Ejemplo: D-Glicero-D-manooctulosa

2. Oligosacáridos: originan 2 a 9 unidades de monosacáridos cuando se hidrolizan.

Si son monosacáridos hexosas se tienen los siguientes ejemplos:

- Disacáridos: $C_{12}H_{22}O_{11}$; Ejemplos: Sacarosa, Maltosa, Lactosa.
- Trisacáridos: $C_{18}H_{32}O_{16}$; Ejemplo: Rafinosa.
- Tetrasacáridos: $C_{24}H_{42}O_{21}$; Ejemplo: Estaquirosa.

También podrían haber oligosacáridos derivados de tetrasas o pentosas.

3. Polisacáridos: originan varias unidades de monosacáridos cuando se hidrolizan. Ejemplos:

Almidón	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Celulosa	
Glucógeno	
Quitina	
Pectina	

Otras Clasificaciones:

Los Monosacáridos también se clasifican:

- Si tienen un grupo aldehído se llaman **aldosas**.
- Si tienen un grupo cetona se llaman **cetosas**.
- Si además del número de carbonos se indica la función:
Aldohexosa: monosacárido de 6 carbonos que contiene un grupo $-CHO$
Cetopentosa: monosacárido de 5 carbonos que contiene un grupo $C=O$

Los Hidratos de Carbono que reducen el reactivo Fehling o Tollens, se llaman **azúcares reductores** y los que no lo reducen se llaman **azúcares no-reductores**.

Apuntes Biomoléculas – Profesor: Carlos Silva Pradel

Fórmula General de Carbohidratos: $C_n(H_2O)_m$, (es una simplificación excesiva)

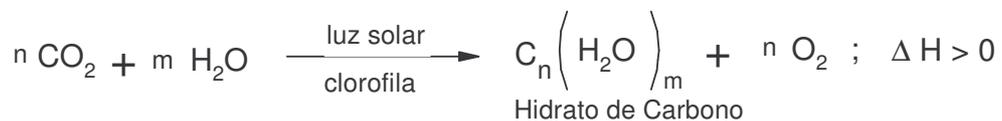
$n = m$: Monosacáridos

$n \neq m$: en los demás

Ejemplos:

$C_5H_{10}O_5$	$C_5(H_2O)_5$	Monosacáridos
$C_6H_{12}O_6$	$C_6(H_2O)_6$	
$C_7H_{14}O_7$	$C_7(H_2O)_7$	
$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_{12}(H_2O)_{11}$	Disacáridos
$C_{18}H_{32}O_{16}$	$C_{18}(H_2O)_{16}$	Trisacáridos
$C_{24}H_{42}O_{21}$	$C_{24}(H_2O)_{21}$	Tetrasacáridos
$(C_6H_{10}O_5)_n$	$[C_6(H_2O)_5]_n$	Almidón o Celulosa

Fotosíntesis: proceso que tiene lugar en las plantas verdes donde se convierte dióxido de carbono en hidrato de carbono por reacción de dióxido de carbono con agua y la presencia de luz y clorofila:



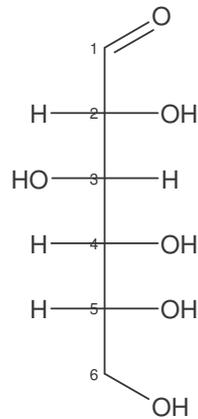
El proceso inverso, en cuanto a la Entalpía ($\Delta H < 0$) se produce cuando los animales consumen Hidratos de Carbono.

Estructura y Derivados:

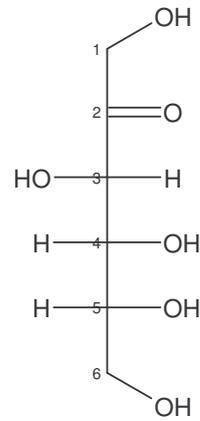
Glucosa: hexanopentol al o nombre IUPAC: 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal

Fructosa: hexanopentol ona o nombre IUPAC: 1,3,4,5,6-pentahidroxí-2-hexanona

Fórmulas de proyección de Fischer:



D-Glucosa

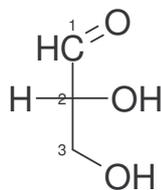


D-Fructosa

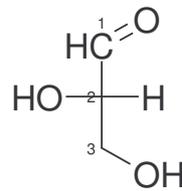
Aldosas de la serie D y L

La letra D indica la ubicación del OH en el carbono asimétrico más lejano del grupo –CHO. Se dice que tienen configuración D porque el grupo OH del C₅ está a la derecha del grupo terminal –CH₂OH, en forma análoga al D-Gliceraldehído que se considera sustancia de referencia.

La mayoría de los azúcares que se encuentran en la naturaleza son de la **serie D**. Sustancia de referencia: es una **triosa**.



D-(+)-Gliceraldehido



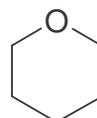
L-(-)-Gliceraldehido

Estructuras Piranósicas:

Los grupos OH sobre los C₄ o C₅ (en la estructura abierta de la Glucosa) pueden reaccionar con el grupo –CHO para formar **hemiacetales cíclicos** que tienen 5 o 6 átomos a semejanza del Furano o Pirano (en nuestro ejemplo)



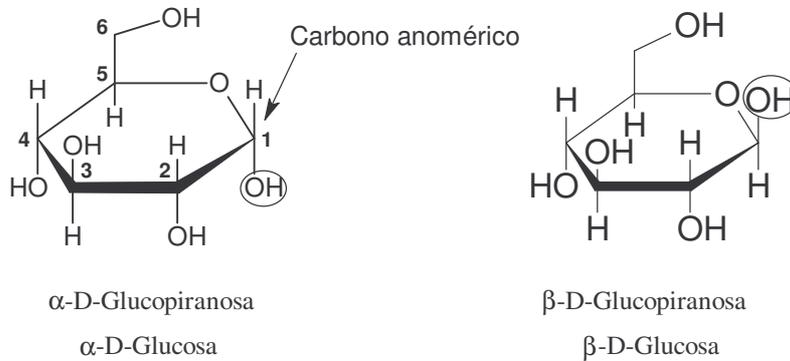
Furano



Pirano

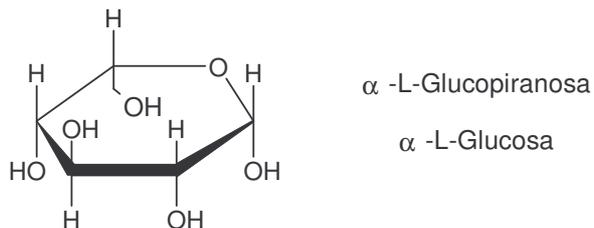
Apuntes Biomoléculas – Profesor: Carlos Silva Pradel

Se colocan por debajo del anillo los OH que en la forma hemiacetálica abierta están hacia la derecha y hacia arriba los OH que están hacia la izquierda.



Estas fórmulas se llaman **Fórmulas de Haworth**.

En la fórmula cíclica si el grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ (C_6) está colocado hacia arriba es serie D y si está hacia abajo es serie L:

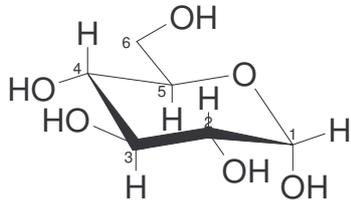


Capacidad edulcorante de los principales azúcares y de sus alcoholes (en soluciones al 10% p/v)

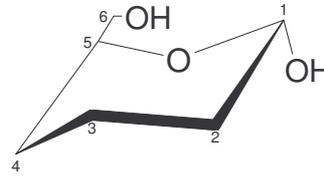
D-Fructosa	114	D-Galactosa	63
Xilitol (*)	102	D-Manosa	59
Sacarosa	100	D-Sorbitol (*)	51
Azúcar invertido	95	Maltosa	46
D-Glucosa	69	Lactosa	16
D-Manitol (*)	69	Rafinosa	12
D-Xilosa	67		

(*): Alcoholes derivados de azúcar.

Conformaciones de “silla” para Glucosa:



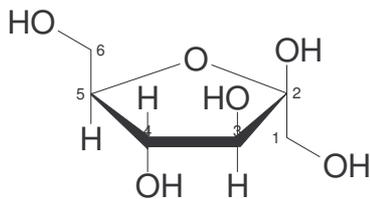
α -D-Glucosa Confórmero C1



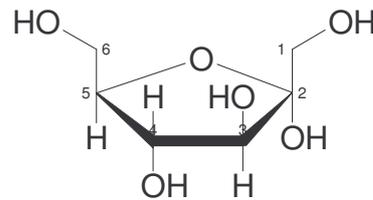
α -D-Glucosa Confórmero 1C

Estos confórmeros no pueden superponerse pero **C1** puede convertirse en **1C** por rotación de los enlaces, pasando por una conformación de bote en el proceso.

Estructura furanósica de la fructosa:

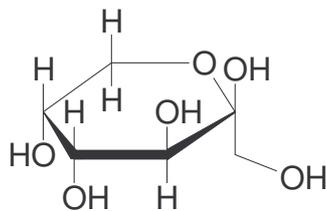


β -D-Fructofuranosa



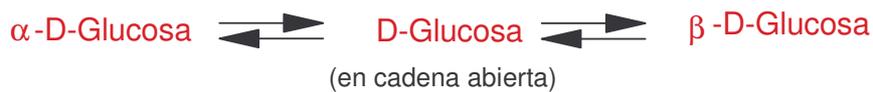
α -D-Fructofuranosa

La fructosa también puede tener una forma piranósica pero es menos común:

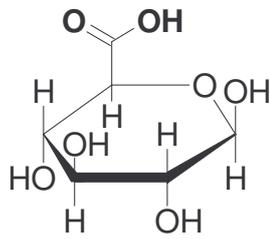


β -D-Fructopiranososa

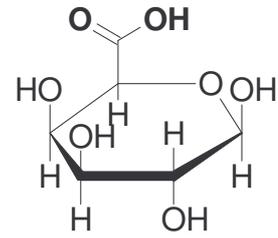
Mutarrotación: “cambio gradual de rotación óptica hasta llegar a un punto de equilibrio que se produce cuando se disuelve un anómero de azúcar puro”. En otras palabras el poder rotatorio de una solución se modifica en el sentido dextrógiro (+) o en sentido levógiro (-) debido a la interconversión de los hemiacetales cíclicos a través de la glucosa de cadena abierta.



Ácidos:

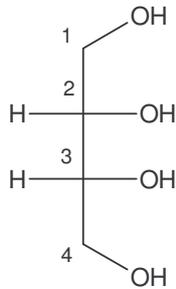


ácido- β -D-Glucurónico

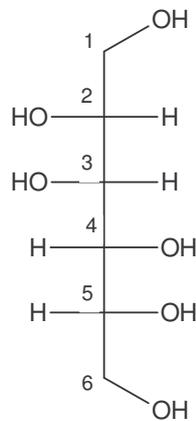


ácido- β -D-Galacturónico

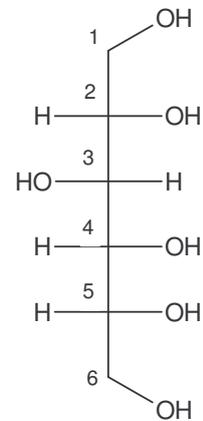
Alditales (alcoholes de azúcares):



Eritritol

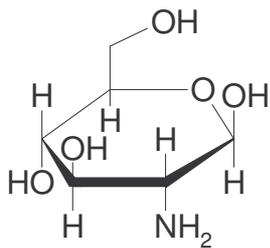


D-Manitol

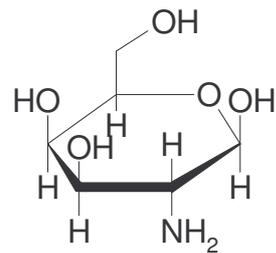


D-Glucitol
(Sorbitol)

Aminoazúcares:



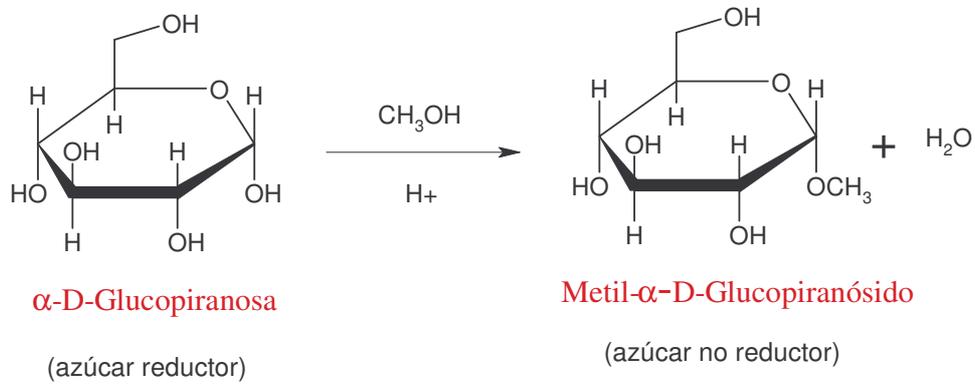
β -D-Glucosamina



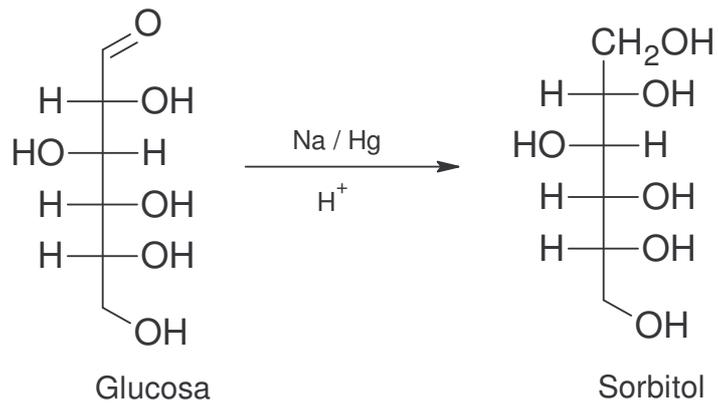
β -D-Galactosamina

Reacciones de Monosacáridos

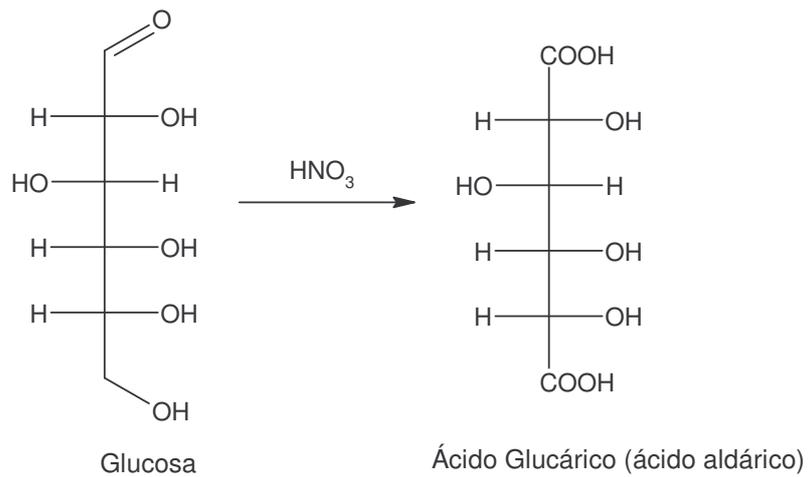
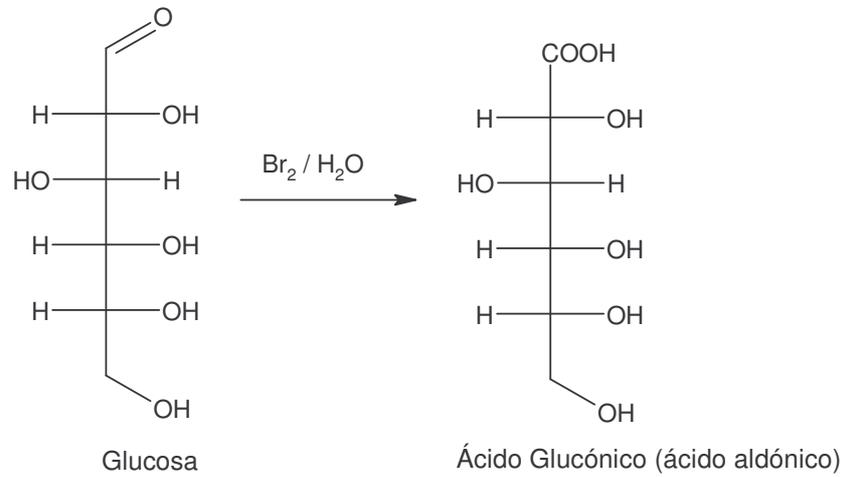
1) Formación de Glicósidos (Acetales):



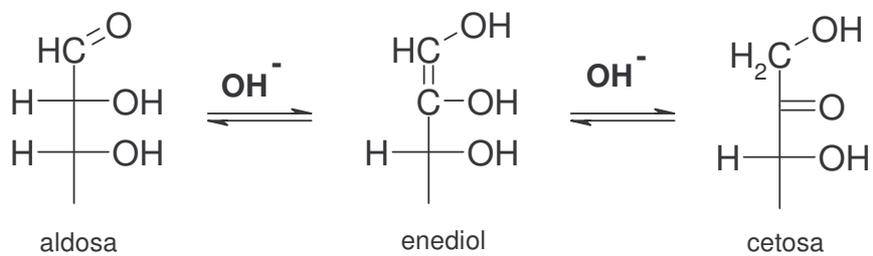
2) Reducción del grupo C=O



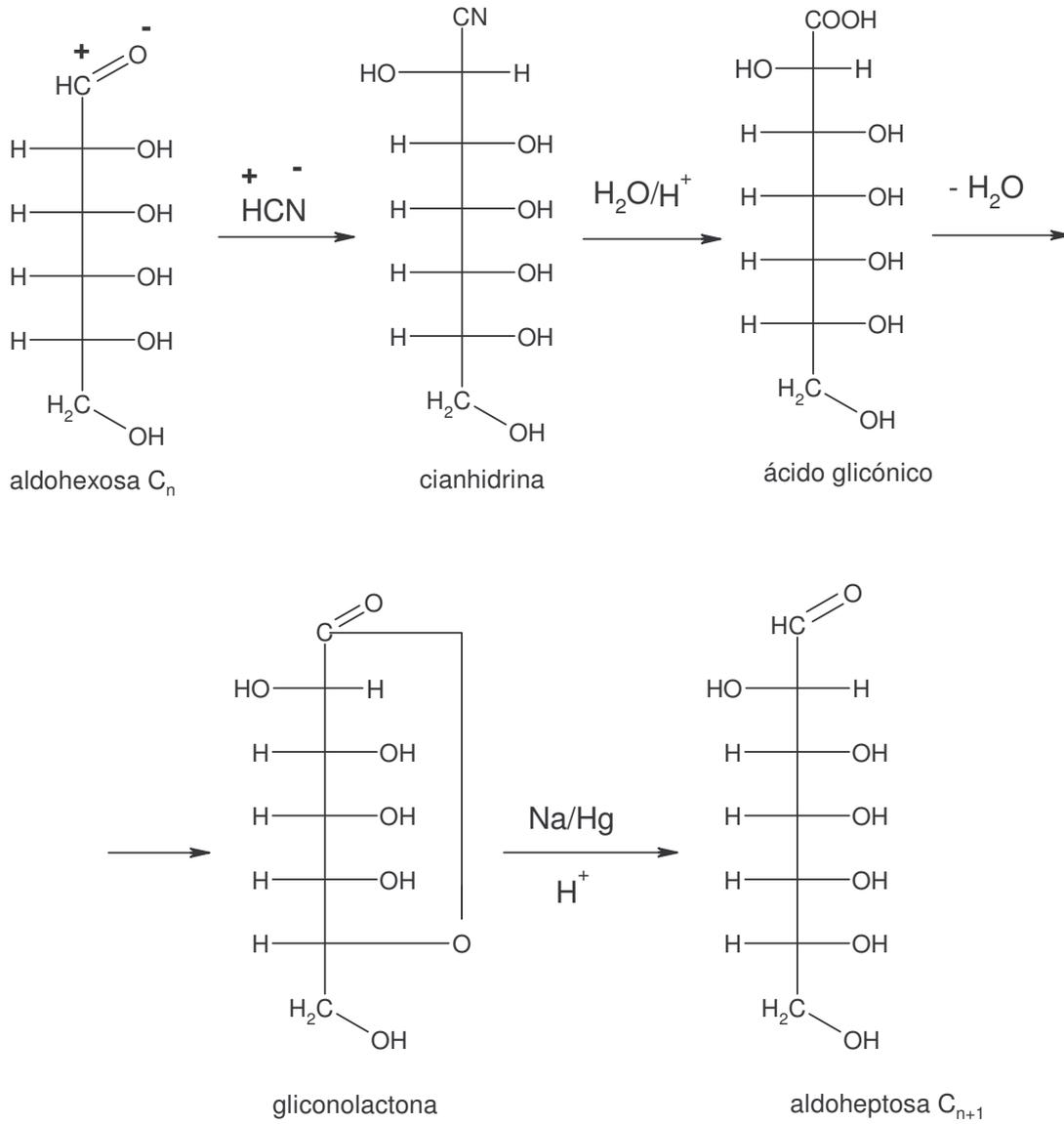
3) Oxidación a ácidos aldónicos y aldáricos



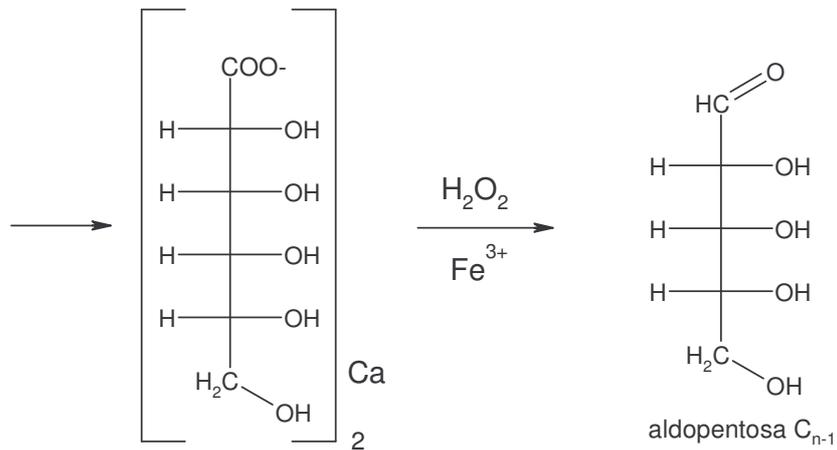
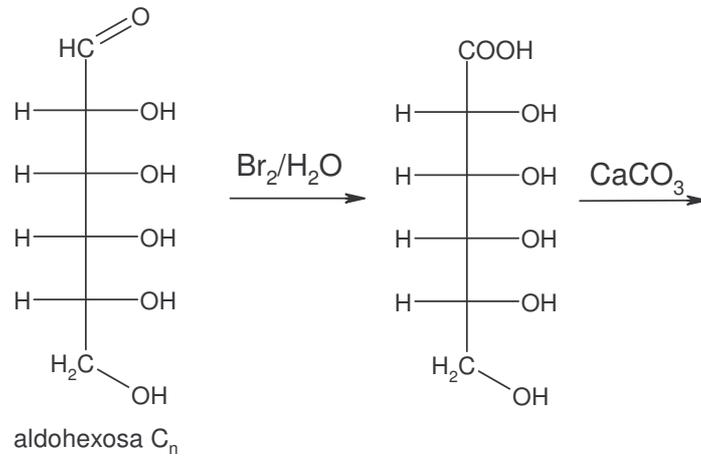
4) Reacción en medio básico



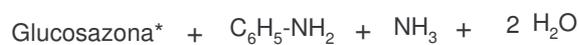
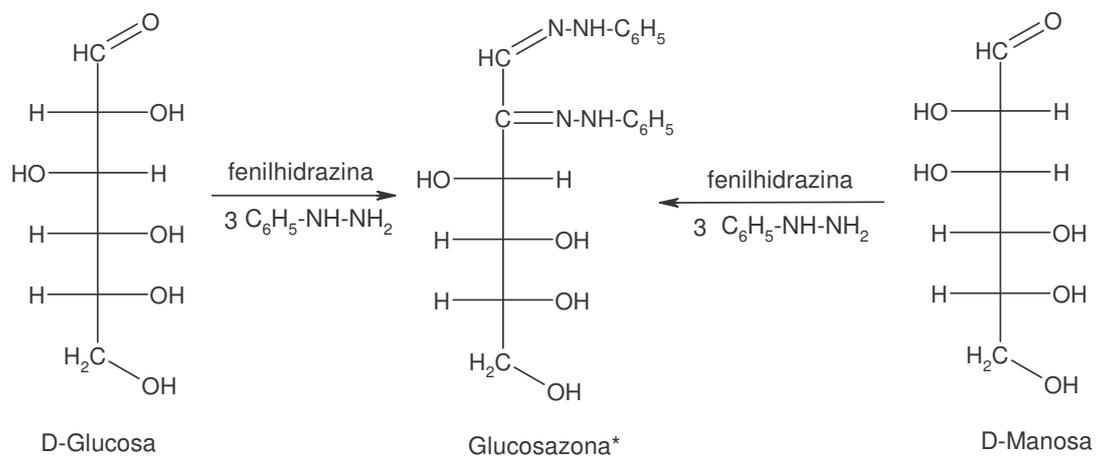
5) Alargamiento de la cadena de carbono: Método de Kiliani-Fisher.



6) Degradación de Ruff.

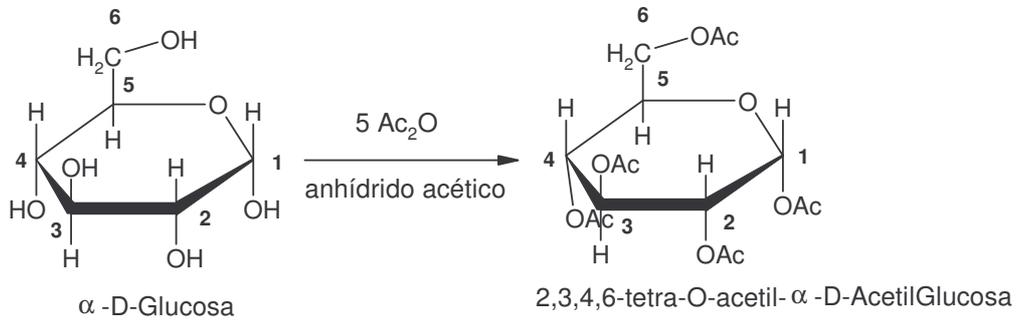


7) Formación de Osazonas.

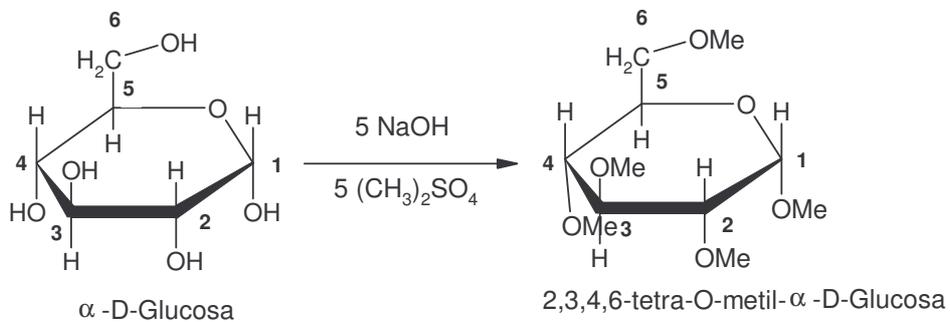


Los epímeros originan la misma osazona, es un precipitado de color característico.

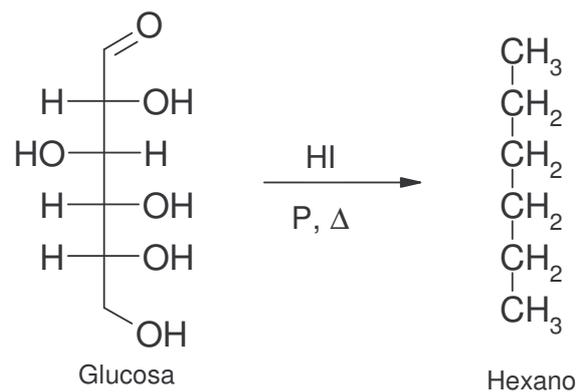
8) Esterificación.



9) Eteres (formación)

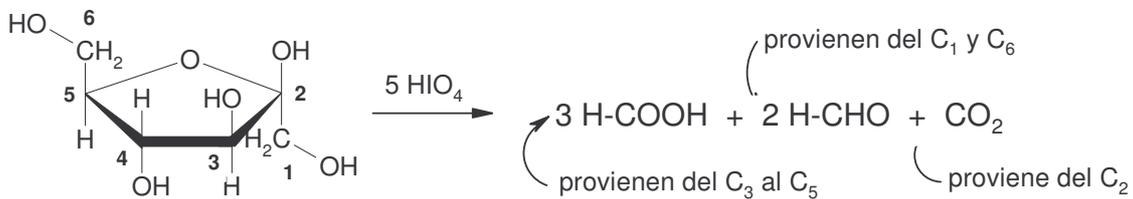
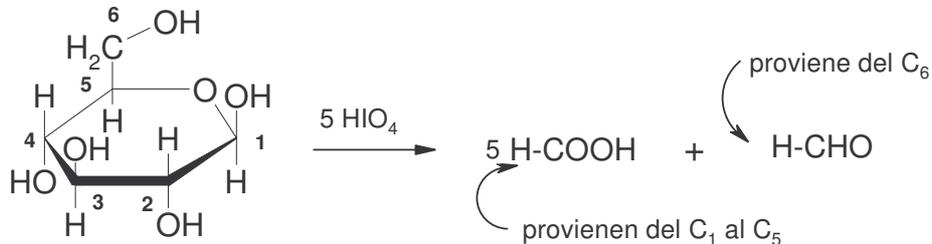


10) Reducción del grupo OH y CHO



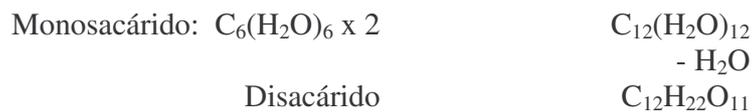
11) Reducción destructiva con HIO_4 (Reacción de Malaprade):

Se rompen enlaces C-C en **dioles vecinales** y se forma un enlace C=O en cada carbono. Por cada enlace C-C roto se forma un enlace C-O en cada carbono.



Disacáridos: Se forman por la condensación de dos unidades de monosacáridos con la pérdida de un mol de H_2O . Las unidades de monosacáridos quedan unidas por puentes de oxígeno llamados **enlaces glicosídicos**.

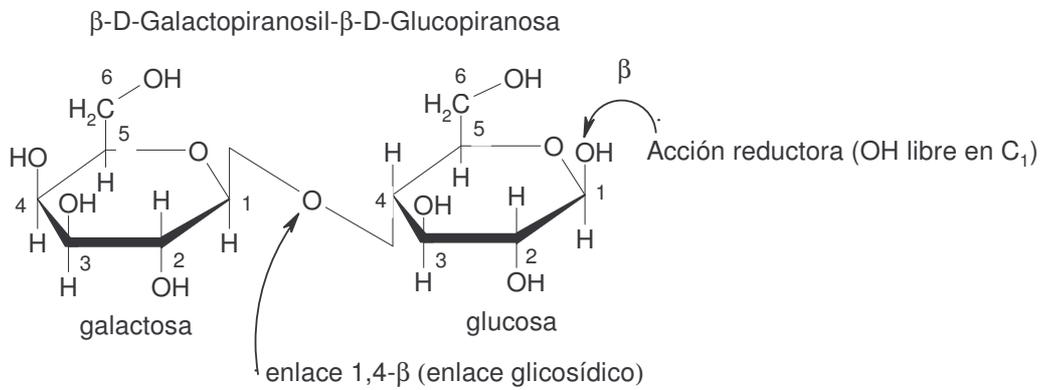
Ejemplo:



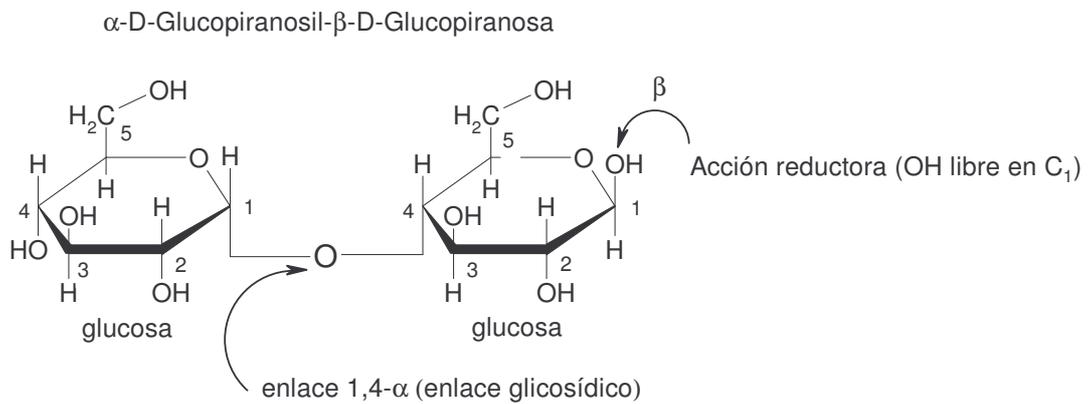
Ejemplos de disacáridos:

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	→	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+	H_2O
D-Galactosa		D-Glucosa		Lactosa		
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	→	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+	H_2O
D-Glucosa		D-Glucosa		Maltosa		
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	→	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+	H_2O
D-Glucosa		D-Glucosa		Celobiosa		
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	→	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+	H_2O
D-Glucosa		D-Fructosa		Sacarosa		azúcar corriente

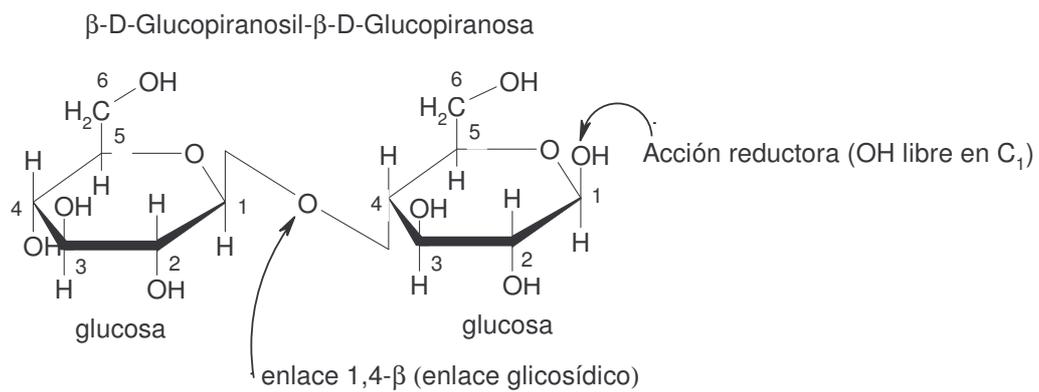
Lactosa.



Maltosa.

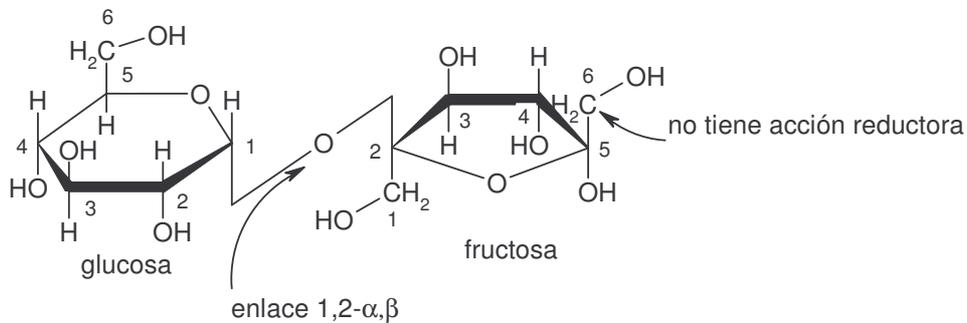


Celobiosa.

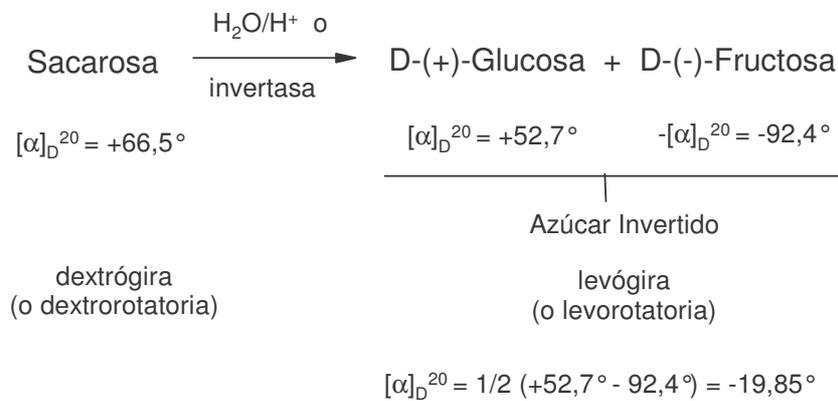


Sacarosa.

α -D-Glucopiranosil- β -D-Fructofuranosa



Hidrólisis de la Sacarosa (Inversión de la sacarosa):



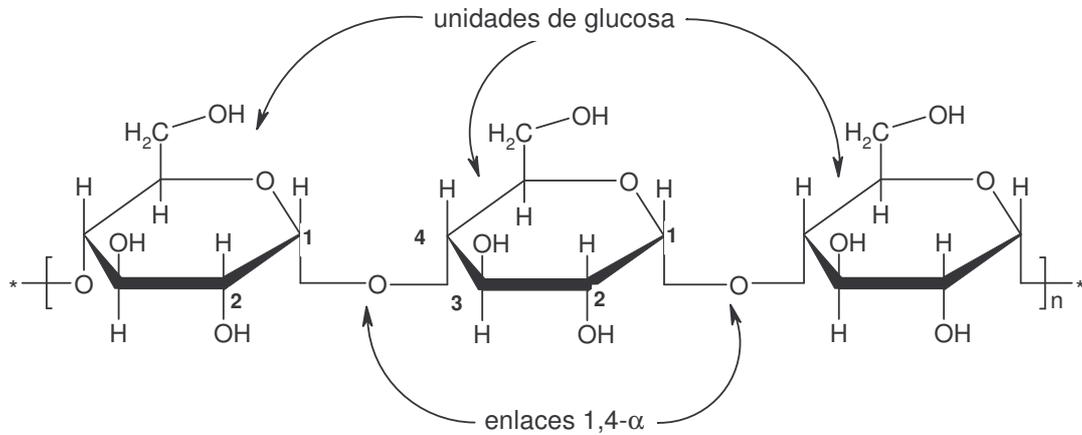
Posteriormente hay **mutarrotación** en los componentes del azúcar invertido quedando finalmente:

- α -D-Glucopiranososa (18%)
- β -D-Glucopiranososa (32%)
- β -D-Fructofuranosa (16%)
- β -D-Fructopiranososa (34%)

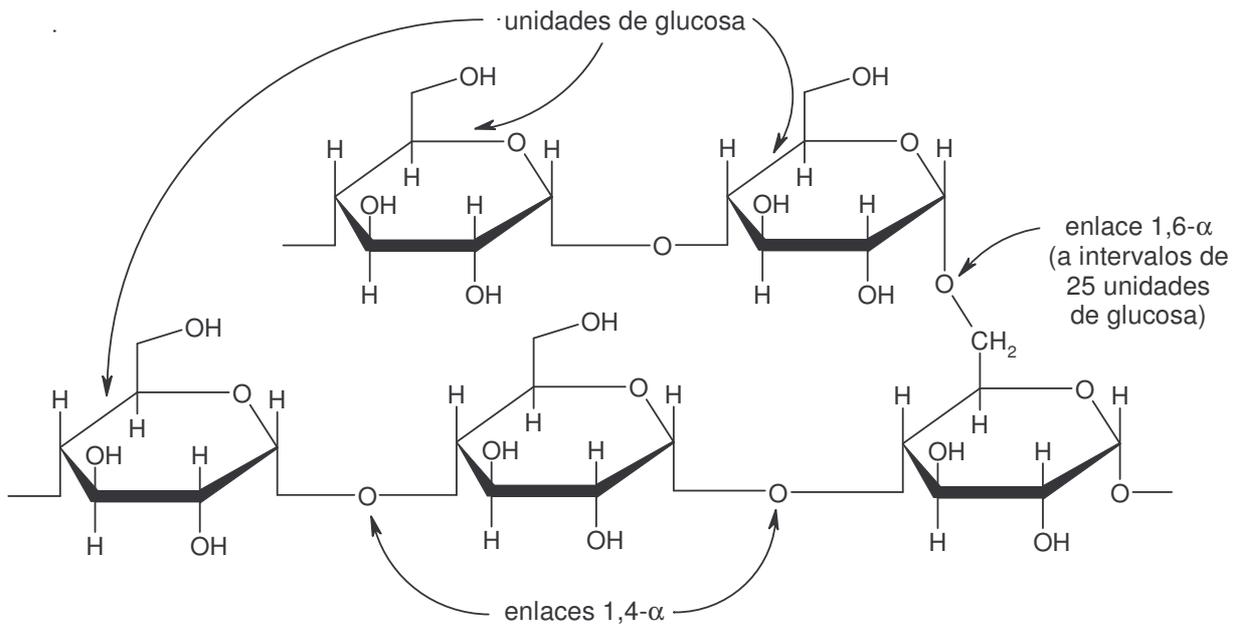
Almidón: Es material de reserva en muchos vegetales y está compuesto de dos **polisacáridos** que se separan con agua caliente y se llaman **Amilosa** y **Amilopectina**.

- | | |
|-----------------------|--|
| Amilosa (15-25%) | <ul style="list-style-type: none"> ▪ soluble en agua y es la porción lineal. ▪ responsable por color azul en reacción con I_2/KI (Iugol). ▪ tiene 60-300 unidades de Glucosa/molécula y Peso Molecular = 10.000 – 50.000 |
| Almidón | |
| Amilopectina (75-85%) | <ul style="list-style-type: none"> ▪ insoluble en agua y es la porción ramificada (la más grande) ▪ tiene 300-6000 unidades de Glucosa/molécula y Peso Molecular = 10.000 – 1.000.000 |

Amilosa.



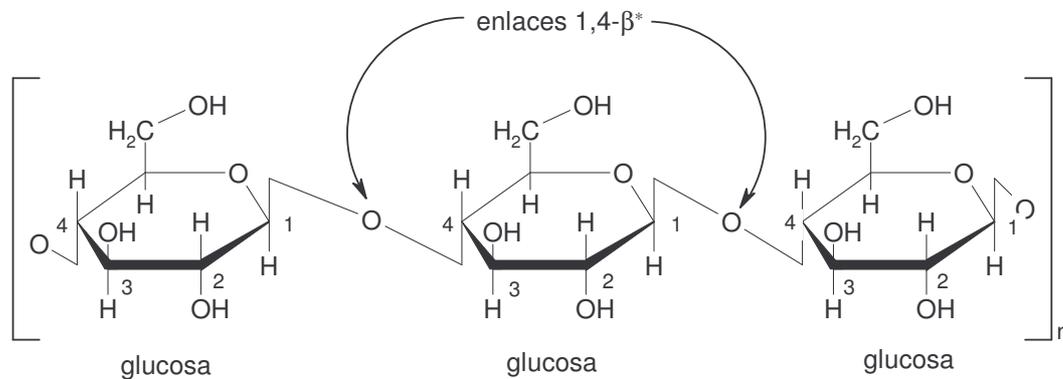
Amilopectina.



Celulosa.

- Es el principal constituyente de las paredes celulares de las plantas.
- Su **hidrólisis parcial** produce **celobios** y su **hidrólisis total** produce **glucosa**.
- Contiene 1800 – 3700 unidades Glucosa/molécula y Peso Molecular = 300.000 – 600.000
- Sólo tiene **enlaces 1,4- β** (en lugar de 1,4- α) y no hay cadenas ramificadas

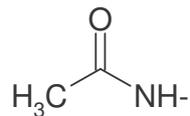
Estructura de la celulosa (unidades de β -D-Glucopiranososa):



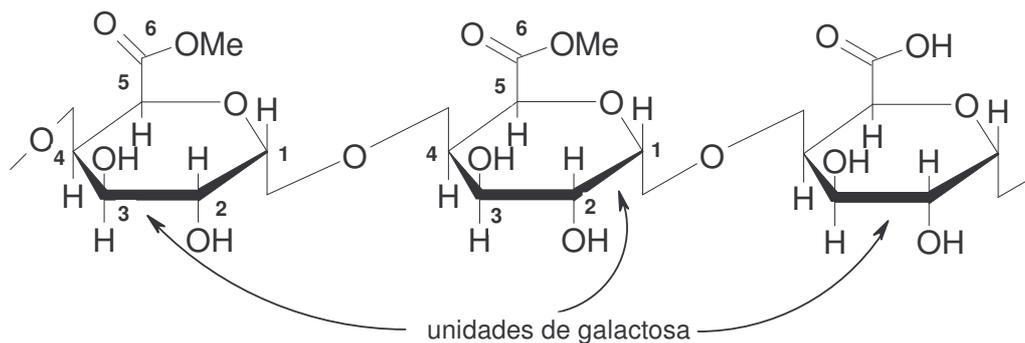
*: Los seres humanos no son capaces de romper estos enlaces, **por no tener las enzimas** necesarias

Otros Polisacáridos.

Quitina: es la estructura que forma la concha de crustáceos y exoesqueleto de insectos. Es semejante a la celulosa excepto que el grupo $-\text{OH}$ del C2 de cada glucosa está sustituido por el grupo acetilamino.



Pectina: está presente en frutas y bayas. Son polímeros lineales del ácido **D-galacturónico** unido por **enlaces 1,4-a**. Es la misma estructura que la **D-galactosa** a excepción del $-\text{CH}_2\text{OH}$ en el C6. Hay un grupo $-\text{COOH}$ y también grupos $-\text{COOCH}_3$ (esterificación*).



(*) La cantidad de grupos $-\text{COOCH}_3$ se conoce como **Grado de Esterificación (DE)** y en las frutas cuando maduran disminuye.