

## 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)

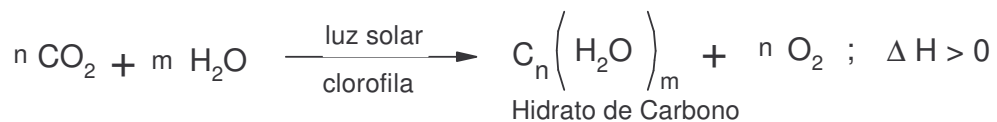
$n = m$ : Monosacáridos

$n \neq m$ : 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:



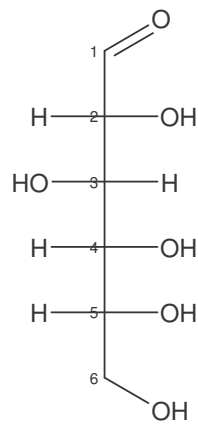
El proceso inverso, en cuanto a la Entalpía ( $\Delta H < 0$ ) se produce cuando los animales consumen Hidratos de Carbono.

### Estructura y Derivados:

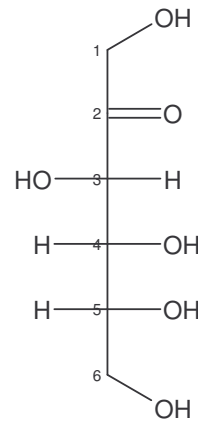
Glucosa: hexanopentol al o nombre IUPAC: 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal

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

Fórmulas de proyección de Fischer:



D-Glucosa

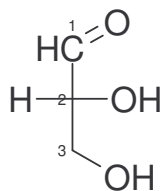


D-Fructosa

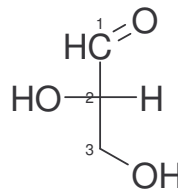
Aldosas de la serie D y L

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 C<sub>5</sub> está a la derecha del grupo terminal –CH<sub>2</sub>OH, 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**.



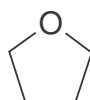
D-(+)-Gliceraldehido



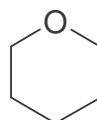
L-(-)-Gliceraldehido

Estructuras Piranósicas:

Los grupos OH sobre los C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub> (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)



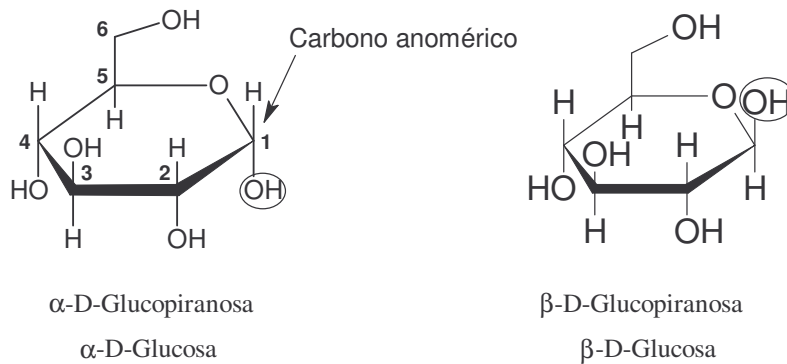
Furano



Pirano

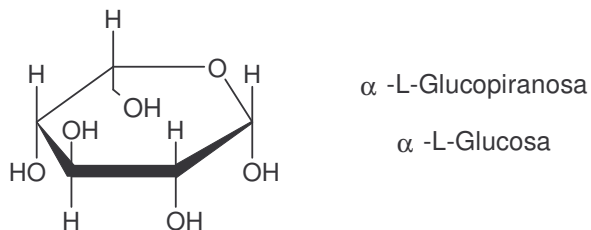
**Apuntes Biomoléculas – Profesor: Carlos Silva Pradel**

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  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\text{C}_6$ ) está colocado hacia arriba es serie D y si está hacia abajo es serie L:

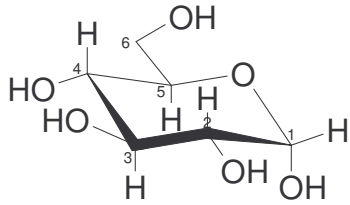


**Capacidad edulcorante de los principales azúcares y de sus alcoholes** (en soluciones al 10% p/v)

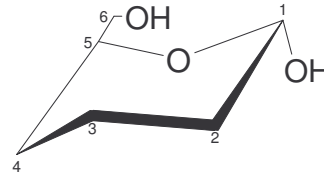
D-Fructosa	114	D-Galactosa	63
Xilitol (*)	102	D-Manosa	59
<b>Sacarosa</b>	100	D-Sorbitol (*)	51
Azúcar invertido	95	Maltosa	46
D-Glucosa	69	Lactosa	16
D-Manitol (*)	69	Rafinosa	12
D-Xilosa	67		

(\*): Alcoholes derivados de azúcar.

Conformaciones de “silla” para Glucosa:



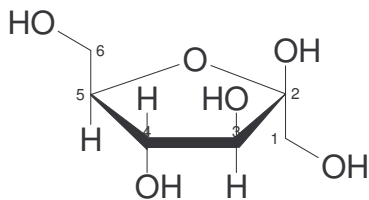
$\alpha$ -D-Glucosa Confórmero C1



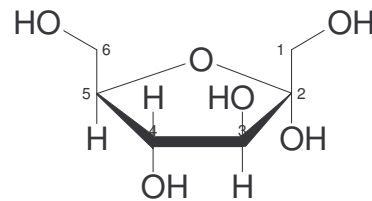
$\alpha$ -D-Glucosa Confórmero 1C

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:

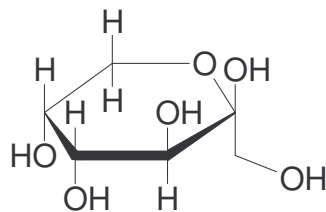


$\beta$ -D-Fructofuranosa



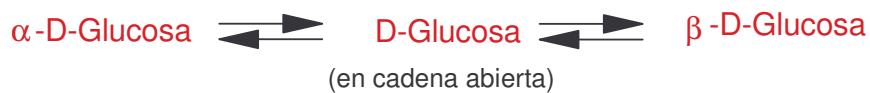
$\alpha$ -D-Fructofuranosa

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

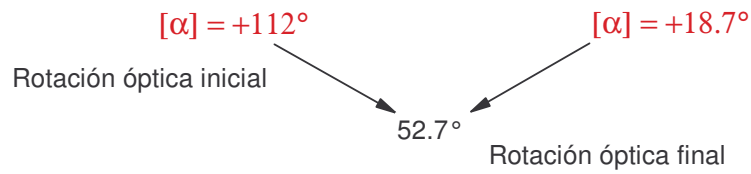


$\beta$ -D-Fructopiranososa

**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.



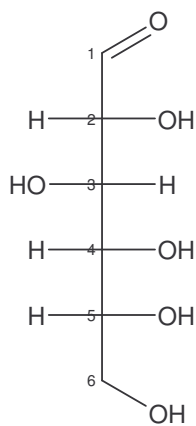
## Apuntes Biomoléculas – Profesor: Carlos Silva Pradel



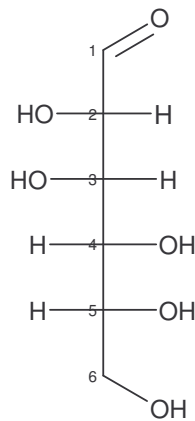
La “mezcla de equilibrio” está constituida por 63,6% del anómero  $\beta$ , 36,38% del anómero  $\alpha$  y sólo 0,02% de la glucosa de cadena abierta.

**Epímeros:** par de isómeros ópticos que contienen dos o más carbonos asimétricos y que difieren sólo en la configuración de uno de los carbonos asimétricos.

**Ejemplos de Epímeros:**



**D-Glucosa**

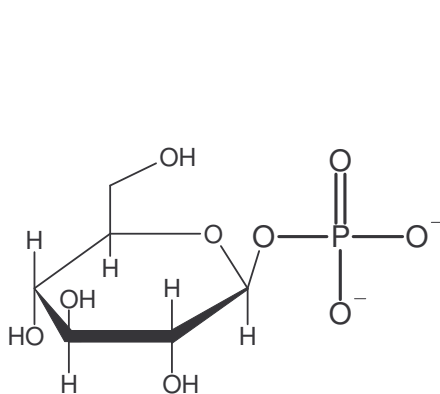


**D-Manosa**

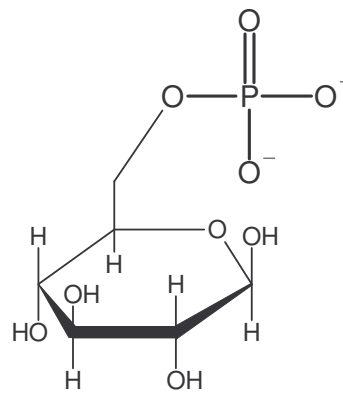
4 carbonos asimétricos

**Derivados de monosacáridos** algunos de los más conocidos:

**Ésteres fosfato:**

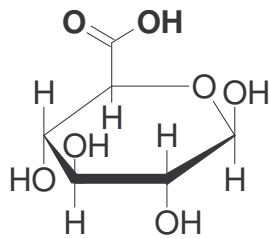


**$\beta$ -D-Glucosa-1-Fostato**

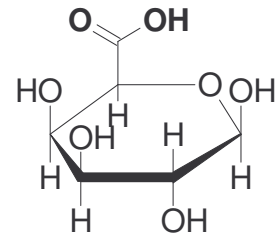


**$\beta$ -D-Glucosa-6-Fosfato**

Ácidos:

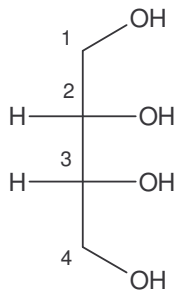


ácido- $\beta$ -D-Glucurónico

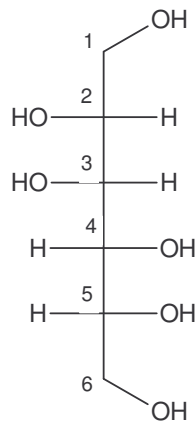


ácido- $\beta$ -D-Galacturónico

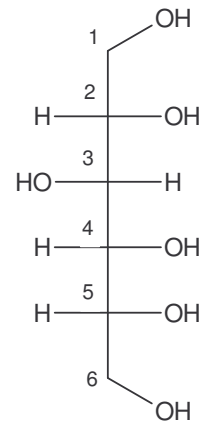
Alditales (alcoholes de azúcares):



Eritritol

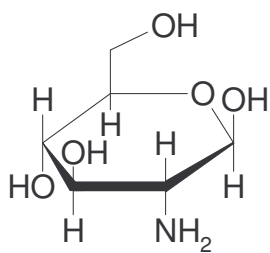


D-Manitol

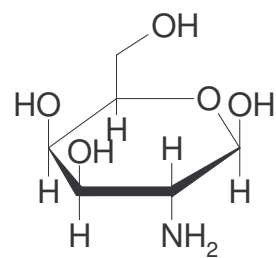


D-Glucitol  
(Sorbitol)

Aminoazúcares:



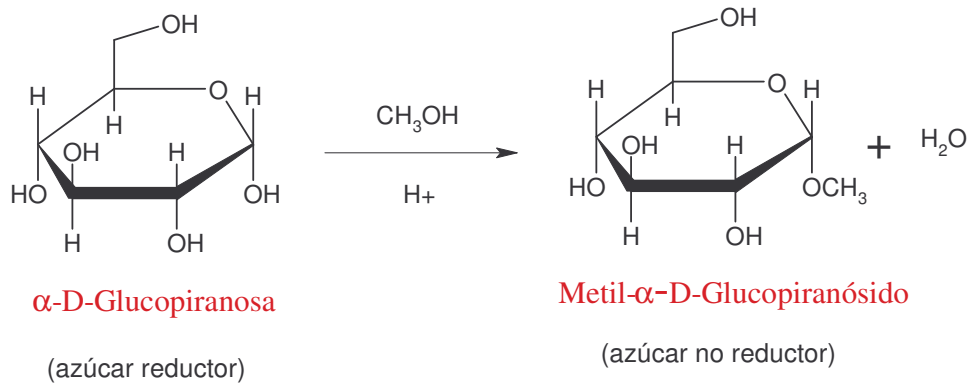
$\beta$ -D-Glucosamina



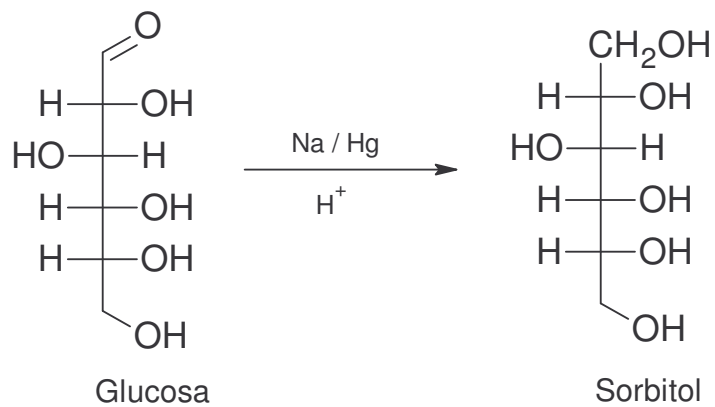
$\beta$ -D-Galactosamina

## Reacciones de Monosacáridos

### 1) Formación de Glicósidos (Acetales):

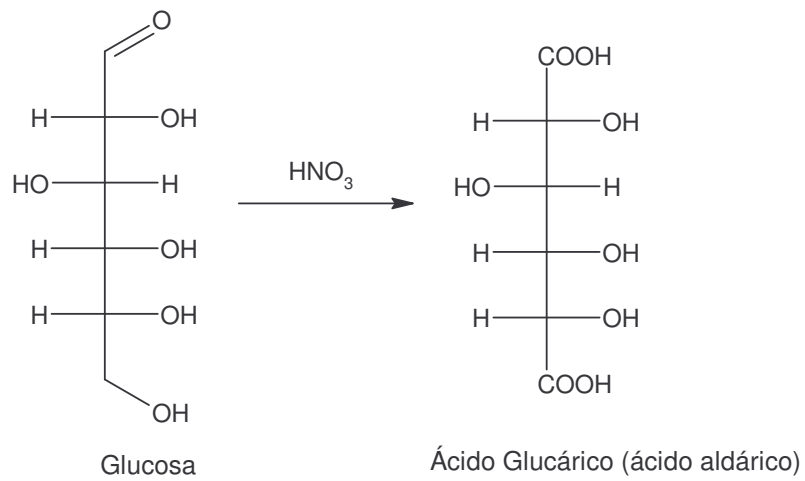
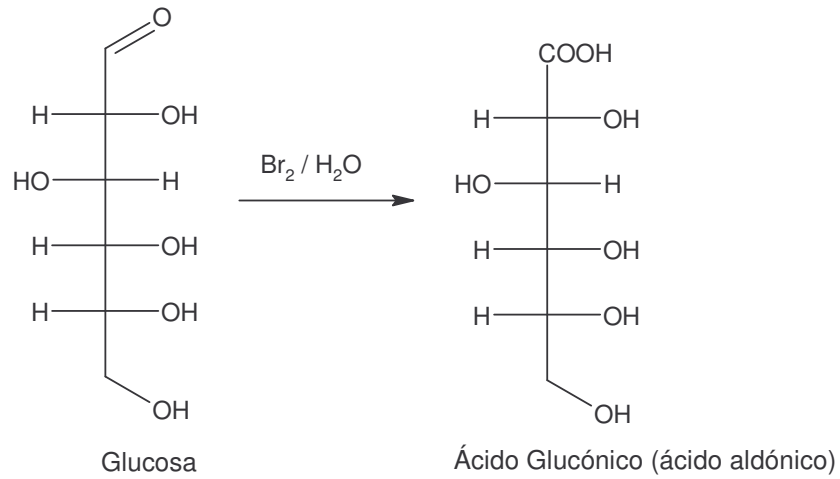


### 2) Reducción del grupo C=O

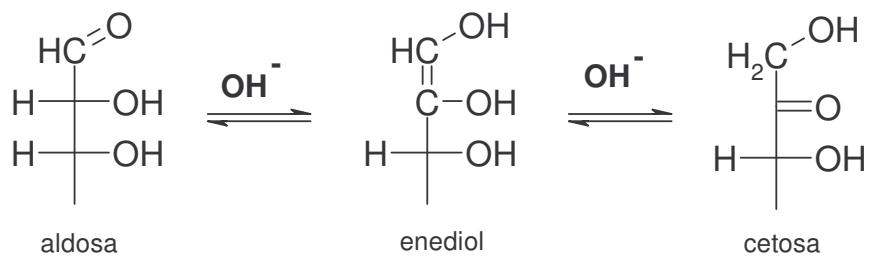




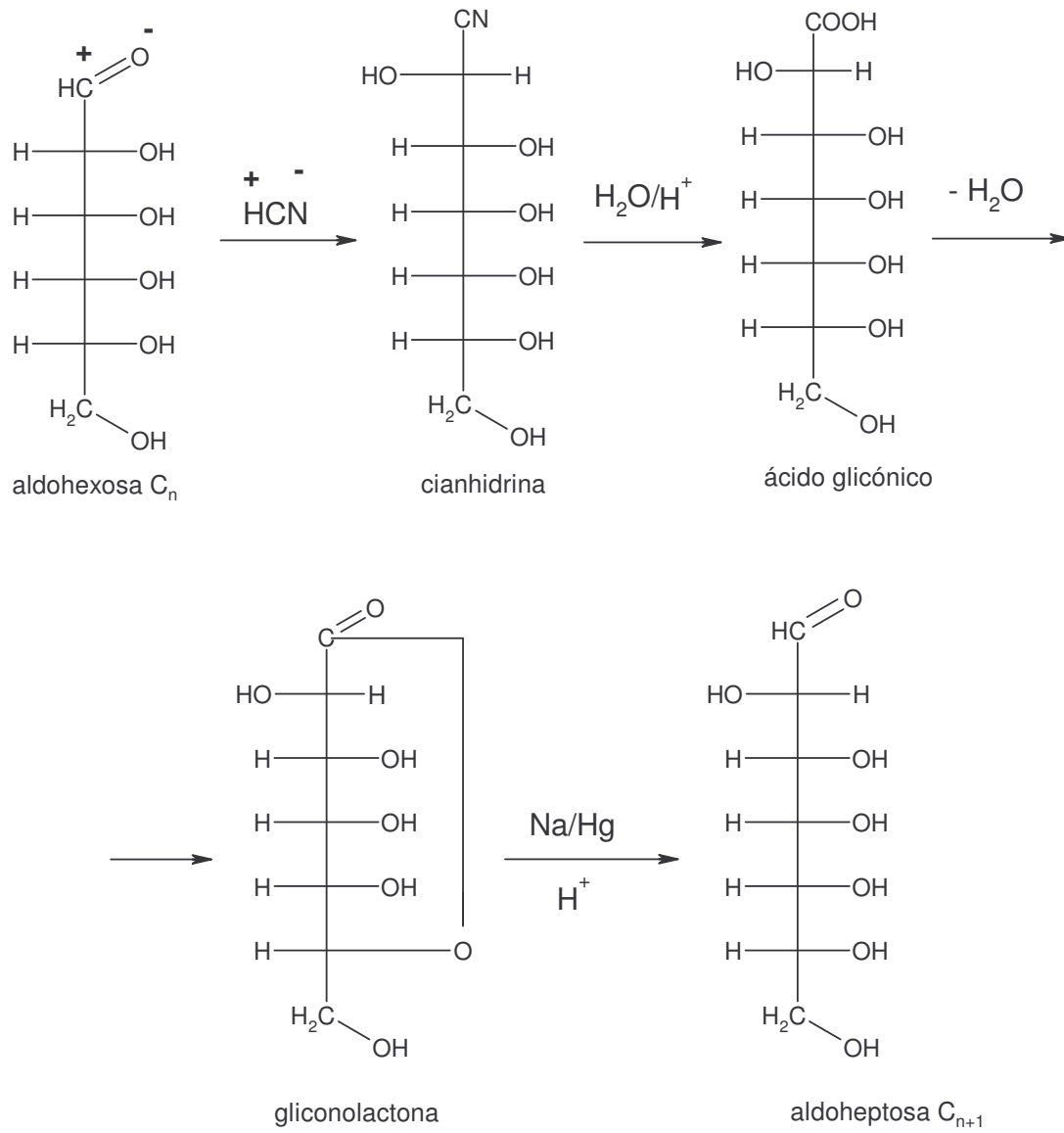
3) Oxidación a ácidos aldónicos y aldáricos



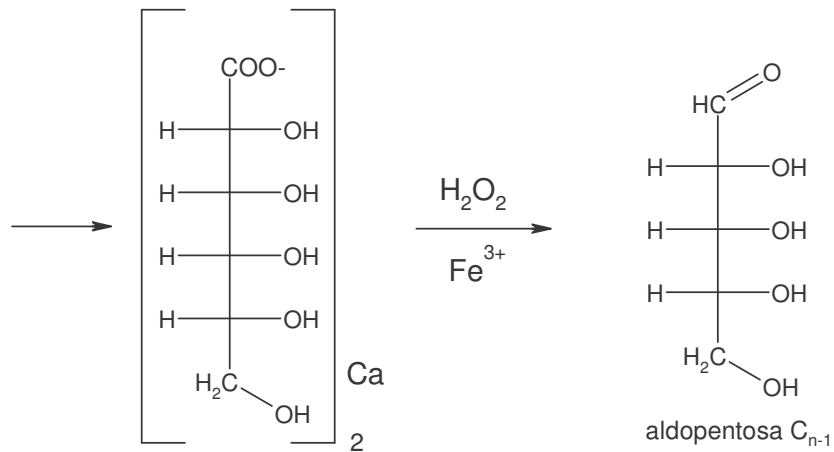
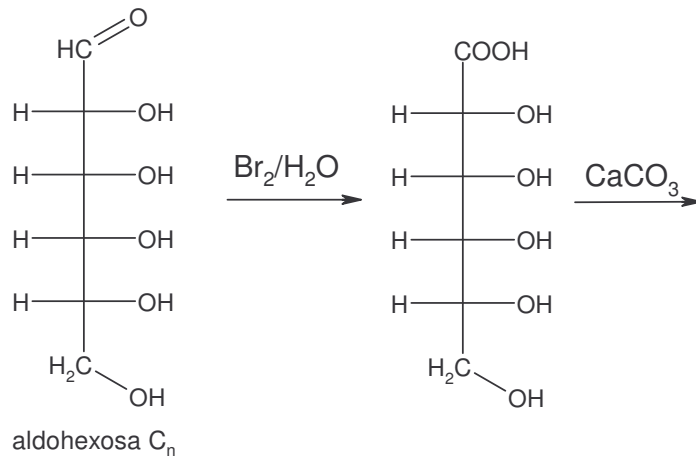
4) Reacción en medio básico



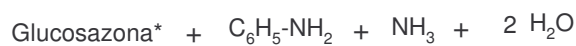
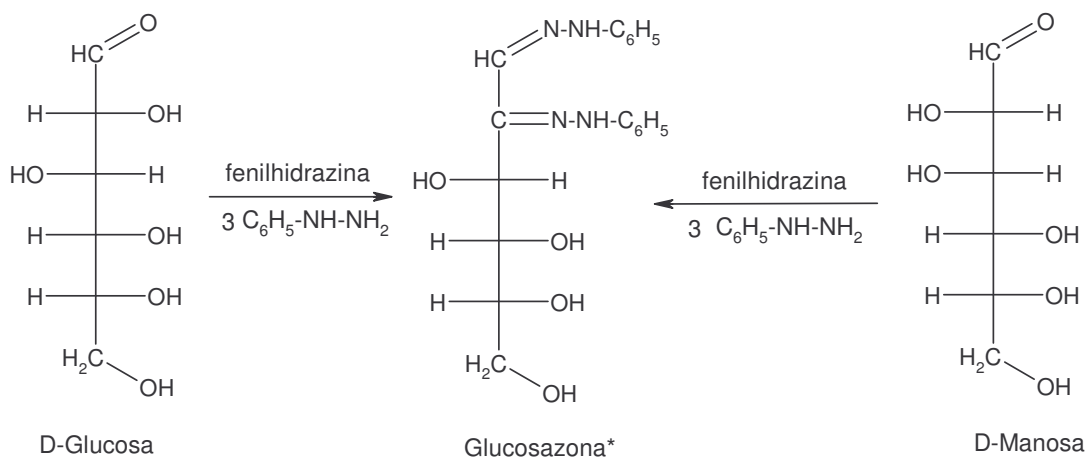
5) Alargamiento de la cadena de carbono: Método de Kiliani-Fisher.



6) Degradación de Ruff.

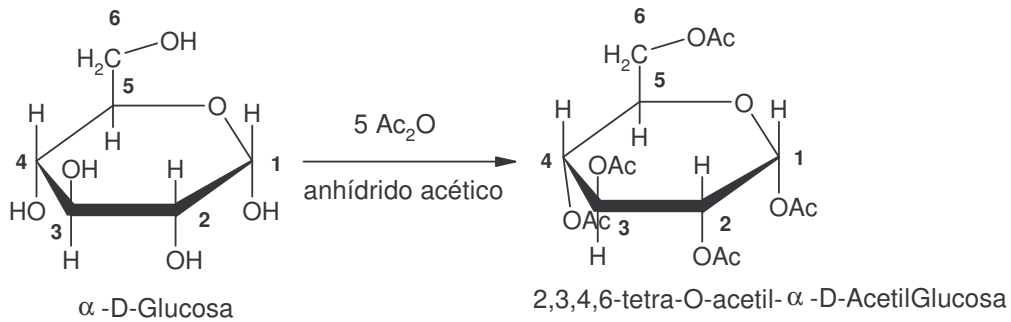


7) Formación de Osazonas.

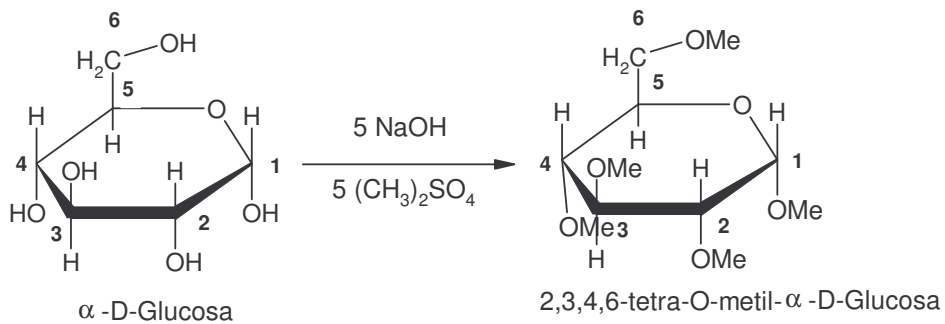


Los epímeros originan la misma osazona, es un precipitado de color característico.

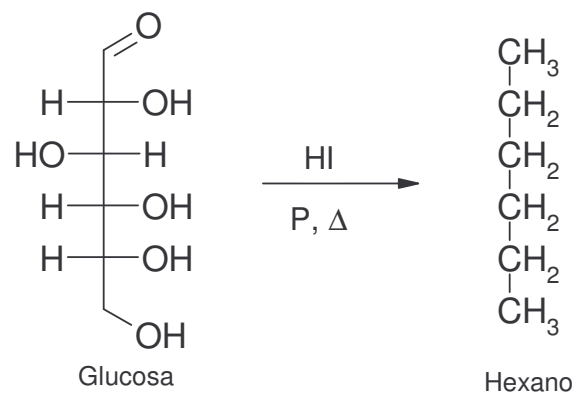
8) Esterificación.



9) Eteres (formación)

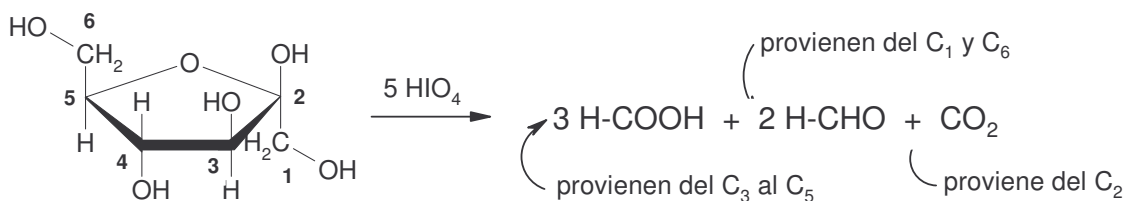
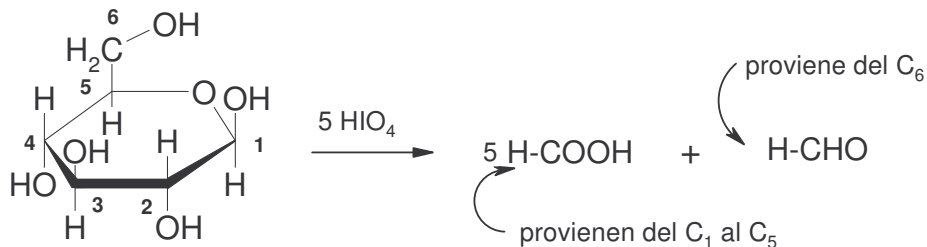


10) Reducción del grupo OH y CHO



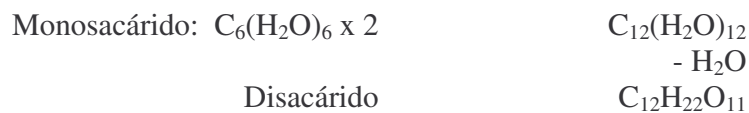
11) Reducción destructiva con  $\text{HIO}_4$  (Reacción de Malaprade):

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  $\text{H}_2\text{O}$ . Las unidades de monosacáridos quedan unidas por puentes de oxígeno llamados **enlaces glicosídicos**.

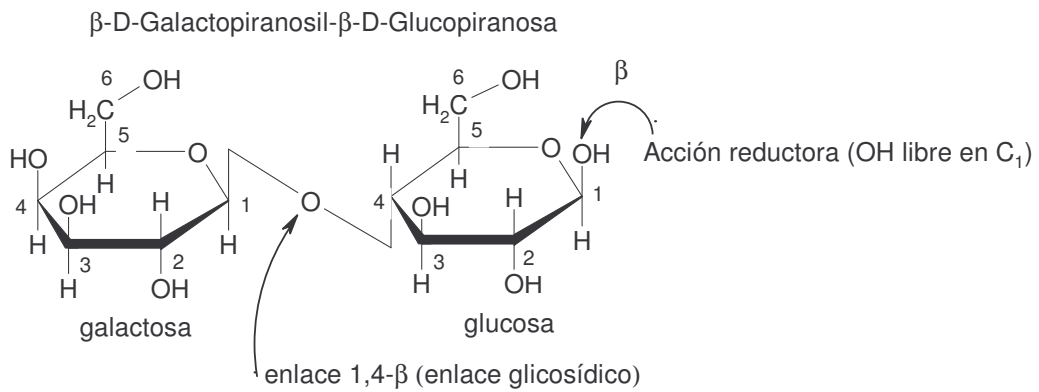
Ejemplo:



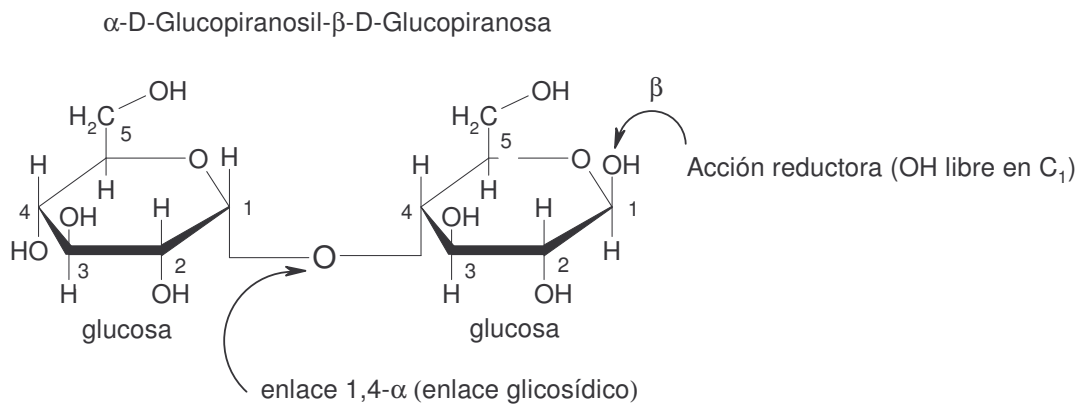
Ejemplos de disacáridos:

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	→	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
D-Galactosa		D-Glucosa		Lactosa		
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	→	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
D-Glucosa		D-Glucosa		Maltosa		
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	→	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
D-Glucosa		D-Glucosa		Celobiosa		
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	→	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
D-Glucosa		D-Fructosa		Sacarosa		azúcar corriente

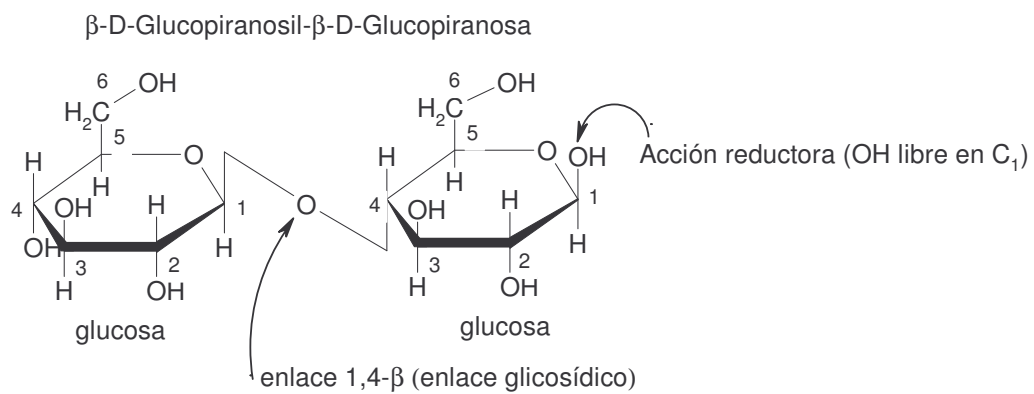
**Lactosa.**



**Maltosa.**

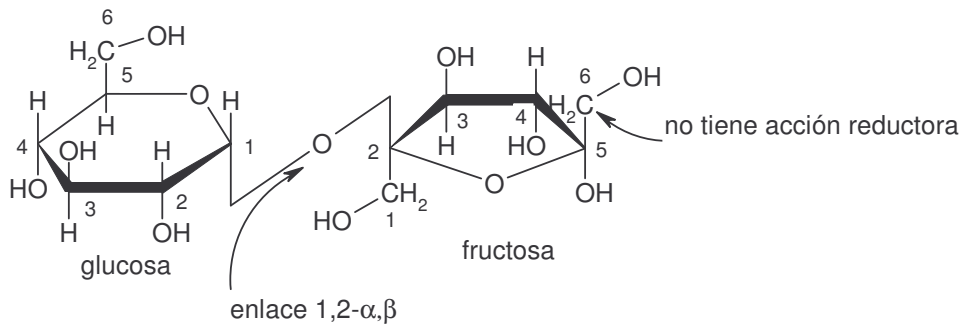


**Celobiosa.**

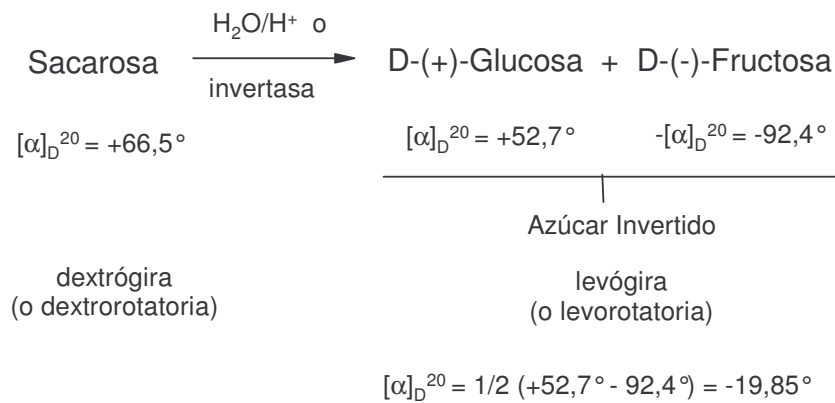


**Sacarosa.**

$\alpha$ -D-Glucopiranosil- $\beta$ -D-Fructofuranosa



**Hidrólisis de la Sacarosa (Inversión de la sacarosa):**



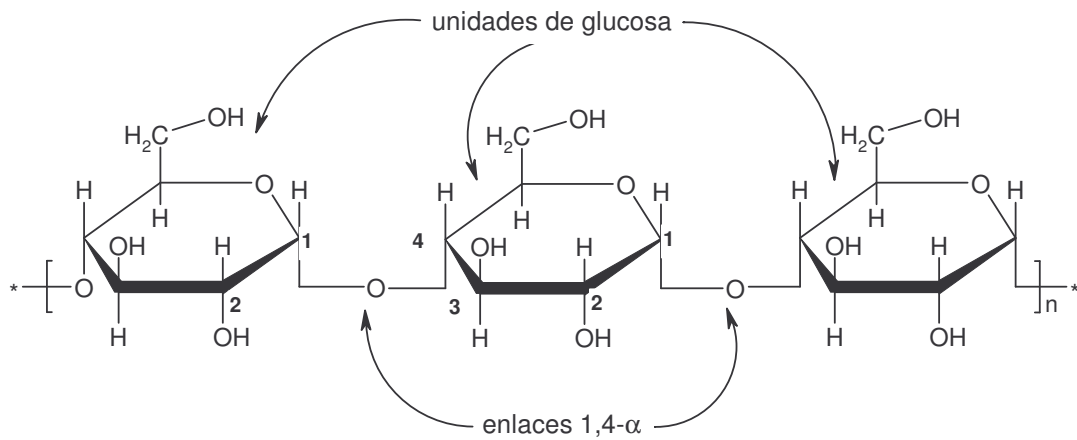
Posteriormente hay **mutarrotación** en los componentes del azúcar invertido quedando finalmente:

- $\alpha$ -D-Glucopiranososa (18%)
- $\beta$ -D-Glucopiranososa (32%)
- $\beta$ -D-Fructofuranosa (16%)
- $\beta$ -D-Fructopiranososa (34%)

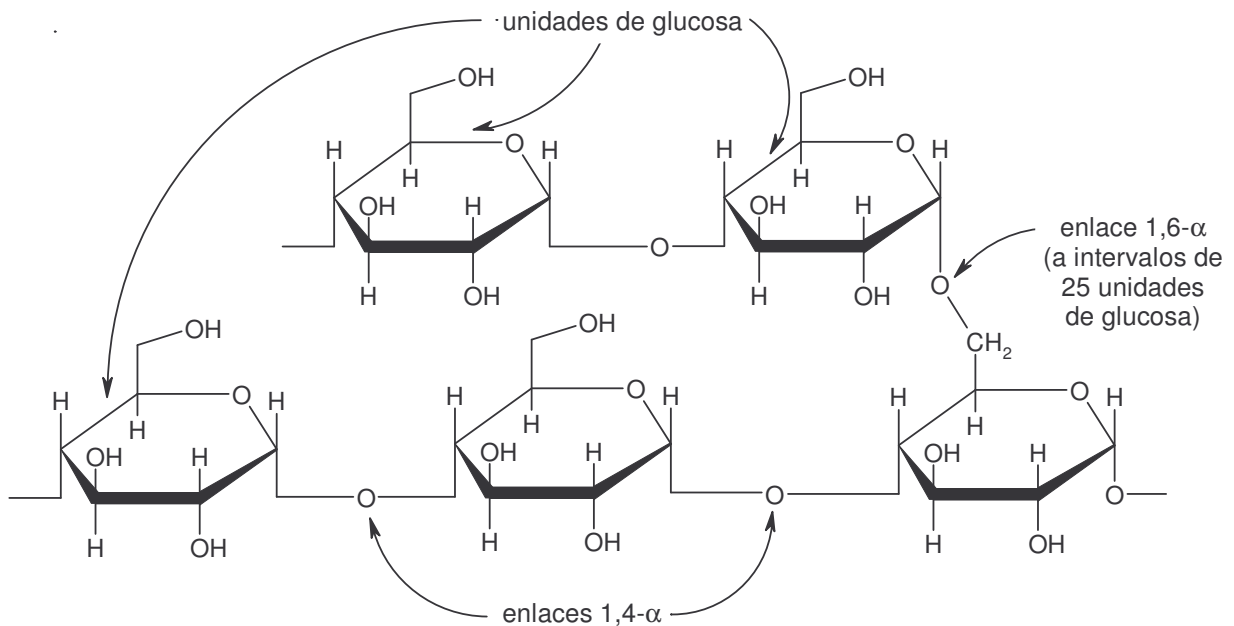
**Almidón:** Es material de reserva en muchos vegetales y está compuesto de dos **polisacáridos** que se separan con agua caliente y se llaman **Amilosa** y **Amilopectina**.

- |                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Amilosa (15-25%)      | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ soluble en agua y es la porción lineal.</li> <li>▪ responsable por color azul en reacción con <math>\text{I}_2/\text{KI}</math> (Iugol).</li> <li>▪ tiene 60-300 unidades de Glucosa/molécula y Peso Molecular = 10.000 – 50.000</li> </ul> |
| Almidón               |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Amilopectina (75-85%) | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ insoluble en agua y es la porción ramificada (la más grande)</li> <li>▪ tiene 300-6000 unidades de Glucosa/molécula y Peso Molecular = 10.000 – 1.000.000</li> </ul>                                                                        |

### Amilosa.



### Amilopectina.

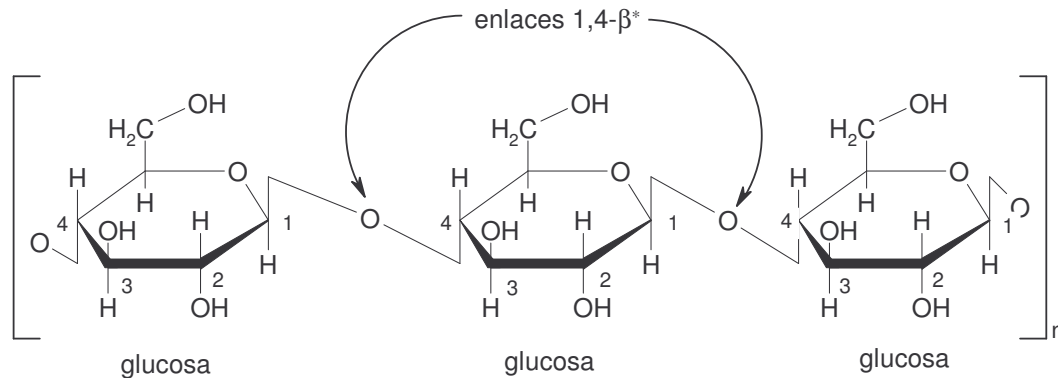


### Celulosa.

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



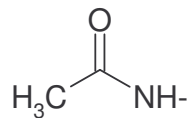
**Estructura de la celulosa (unidades de  $\beta$ -D-Glucopiranososa):**



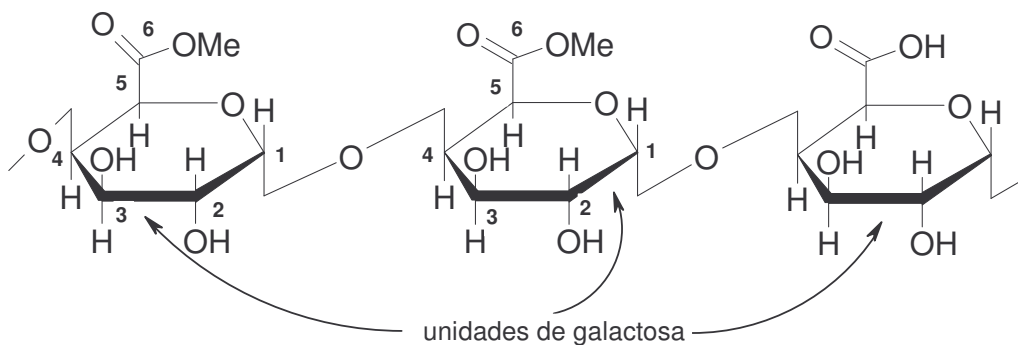
\*: Los seres humanos no son capaces de romper estos enlaces, **por no tener las enzimas** necesarias

**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.