



CAPÍTULO

Monosacáridos

Los monosacáridos forman parte del grupo de los carbohidratos o glúcidos, algunos de sus componentes son dulces y de ahí el término sacárido, que deriva del término latino *saccharum* (dulce). Los monosacáridos son los componentes más sencillos de los glúcidos que comprenden además a oligosacáridos y polisacáridos.

Los monosacáridos cumplen múltiples funciones: son energéticos, cofactores y precursores de muchas biomoléculas. Como se puede inferir de sus nombres, la unidad estructural de los oligo y polisacáridos son los monosacáridos.

Puede existir gran variedad de monosacáridos, sin embargo, durante el período evolutivo, sólo unos cuantos quedaron formando parte de los organismos vivos.

A partir de los monosacáridos, mediante la formación de enlaces covalentes, se constituyen los oligo y polisacáridos, según el número de unidades que se condensan.

Estudiaremos los monosacáridos más abundantes y los que forman los polisacáridos.

Concepto y clasificación

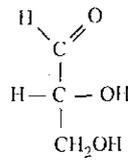
Los monosacáridos son polihidroxialdehídos y polihidroxiacetonas, así como sus derivados. De aquí que pueden clasificarse en monosacáridos simples y derivados.

Monosacáridos simples

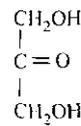
Los monosacáridos simples son compuestos que poseen un grupo carbonilo y una cadena carbonada polihidroxilada. El grupo carbonilo puede ser aldehído o cetona, en dependencia de la posición que ocupe en la cadena carbonada; aldehído, si el grupo carbonilo está en el carbono primario, y cetona si lo posee en el carbono secundario.

Clasificación de los monosacáridos simples

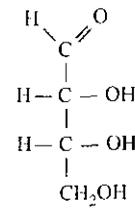
De la estructura de los siguientes monosacáridos simples, podemos clasificarlos de diferentes formas.



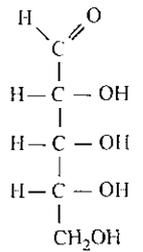
(1)



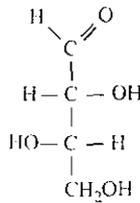
(2)



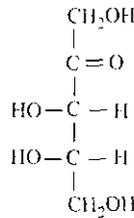
(3)



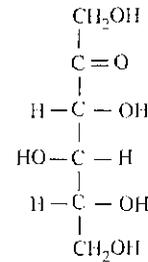
(4)



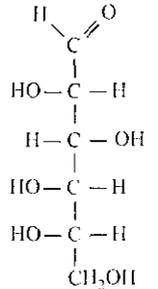
(5)



(6)



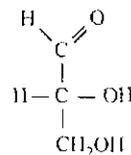
(7)



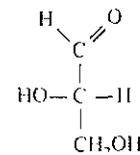
(8)

- Según su función carbonilo. Se clasifican en aldosas si poseen el grupo aldehído (los compuestos 1, 3, 4, 5 y 8 de las estructuras anteriores y en cetosas si tienen el grupo cetona (los compuestos 2, 6 y 7 de las estructuras anteriores).
- Según el número de carbonos. En la figura anterior podemos ver que el número de carbonos de la cadena carbonada varía: pueden ser triosas (3 carbonos), tetrosas (4), pentosas (5), hexosas (6) o de mayor número de carbonos, pero los más frecuentes son los mencionados. Considerando la función y el número de carbonos, los monosacáridos simples podrán ser aldotriosas o cetotriosas, aldotetrosas o cetotetrosas y así sucesivamente.
- Por la disposición del grupo hidroxilo, unido al carbono asimétrico, más alejado del grupo carbonilo, se clasifican en las series D y L.

En el año 1891, *Emil Fischer* escogió al gliceraldehído como referencia para la representación de las series estereoquímicas D y L.



D-gliceraldehído
(+) dextrógiro



L-gliceraldehído
(-) levógiro

Cada uno de estos compuestos es la imagen especular del otro, son isómeros ópticos o enantiomorfos y tienen un sólo carbono asimétrico, el central. Ambos tienen iguales propiedades físicas y químicas, con la excepción de que giran el plano de vibración de la luz polarizada, en el polarímetro, con igual número de grados, pero uno en sentido contrario al otro; uno es dextrógiro (+) y el otro levógiro (-). Al dextrógiro, *Fischer* lo representó en el plano con el hidroxilo a la derecha y lo designó D-gliceraldehído, y al levógiro, con el grupo hidroxilo a la izquierda, lo denominó L-gliceraldehído.

A partir de éstos, designaron como monosacáridos de la serie D a los que tienen hacia la derecha la disposición del grupo hidroxilo, unido al carbono asimétrico, más

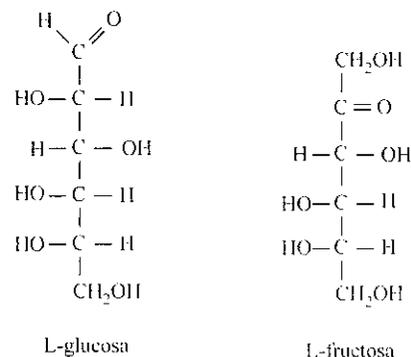
alejado del grupo carbonilo y son los compuestos representados anteriormente marcados con los números 1, 3, 4 y 7; así como de la serie L, si lo tienen hacia la izquierda, representados con los números 5, 6 y 8. Sin embargo, ya no coincide que los de la serie D sean dextrógiros y los de la L sean levógiros, pues en las tetrasas, pentosas y hexosas vamos a encontrar más de un carbono asimétrico; esto hace que el poder rotatorio neto de cada monosacárido sea el resultado del poder rotatorio de cada uno de los carbonos asimétricos que ese compuesto contenga.

En las figuras 7.1 y 7.2 están representadas respectivamente, las aldosas y cetosas de la serie D. El antípoda óptico o enantiomorfo de cada uno de los compuestos en estas 2 figuras estaría representado en las series L de las aldosas y cetosas que no se muestran. Por ejemplo, los antípodas ópticos de la D glucosa y la D fructosa serían la L-glucosa y la L-fructosa.

Como se ha visto hay gran diversidad de monosacáridos simples, y pueden existir con 7, 8 ó más carbonos. Sin embargo, en los sistemas vivos prevalecen los de la serie D de los cuales sólo abundan algunos de ellos. Las hexosas más abundantes son D-glucosa, D-manosa, D-galactosa y D-fructosa (Figs. 7.1 y 7.2).

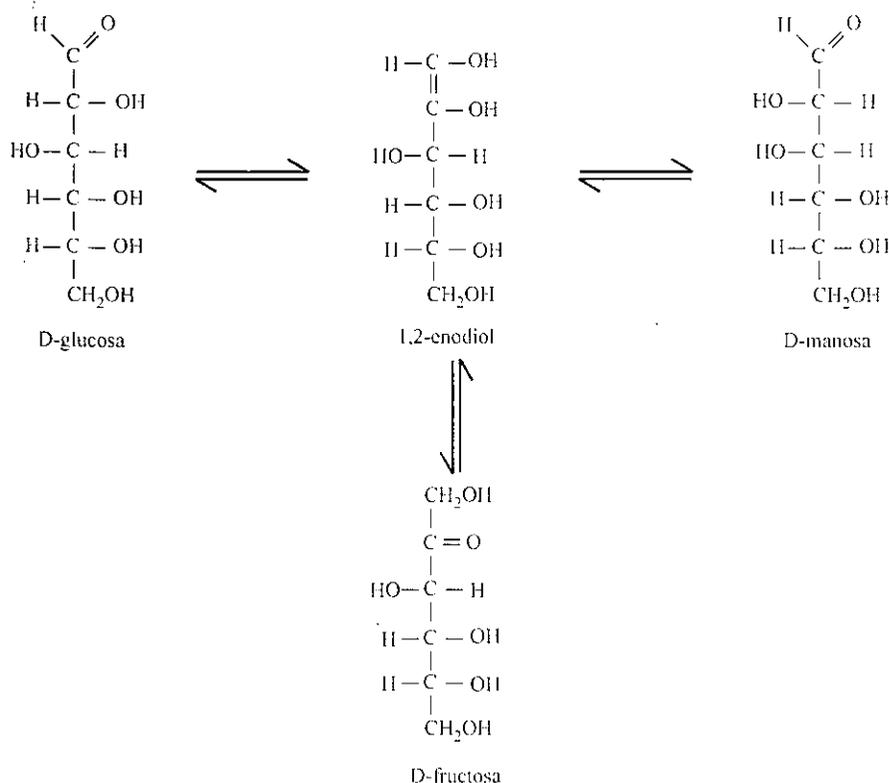
Los monosacáridos se diferencian también por la disposición espacial de los hidroxilos. Son diastereoisómeros (capítulo 5): glucosa, manosa y galactosa.

Son epímeros (capítulo 5): la D-glucosa de la D-manosa en el carbono 2 y la D-glucosa de la D-galactosa en el carbono 4. La D-glucosa y la D-gulosa son diferentes en la posición de 2 de sus hidroxilos, por lo que no pueden ser epímeros, son diastereoisómeros.



Interconversiones entre aldosas y cetosas

Las aldosas se pueden interconvertir en cetosas y viceversa, siempre que los 2 monosacáridos posean igual número de carbonos e igual disposición espacial de los grupos hidroxilos de los carbonos 3 en adelante. En estas reacciones de isomerización se forma un compuesto intermediario, el enediol. Las D-glucosa y D-manosa pueden ambas isomerizarse a D-fructosa.



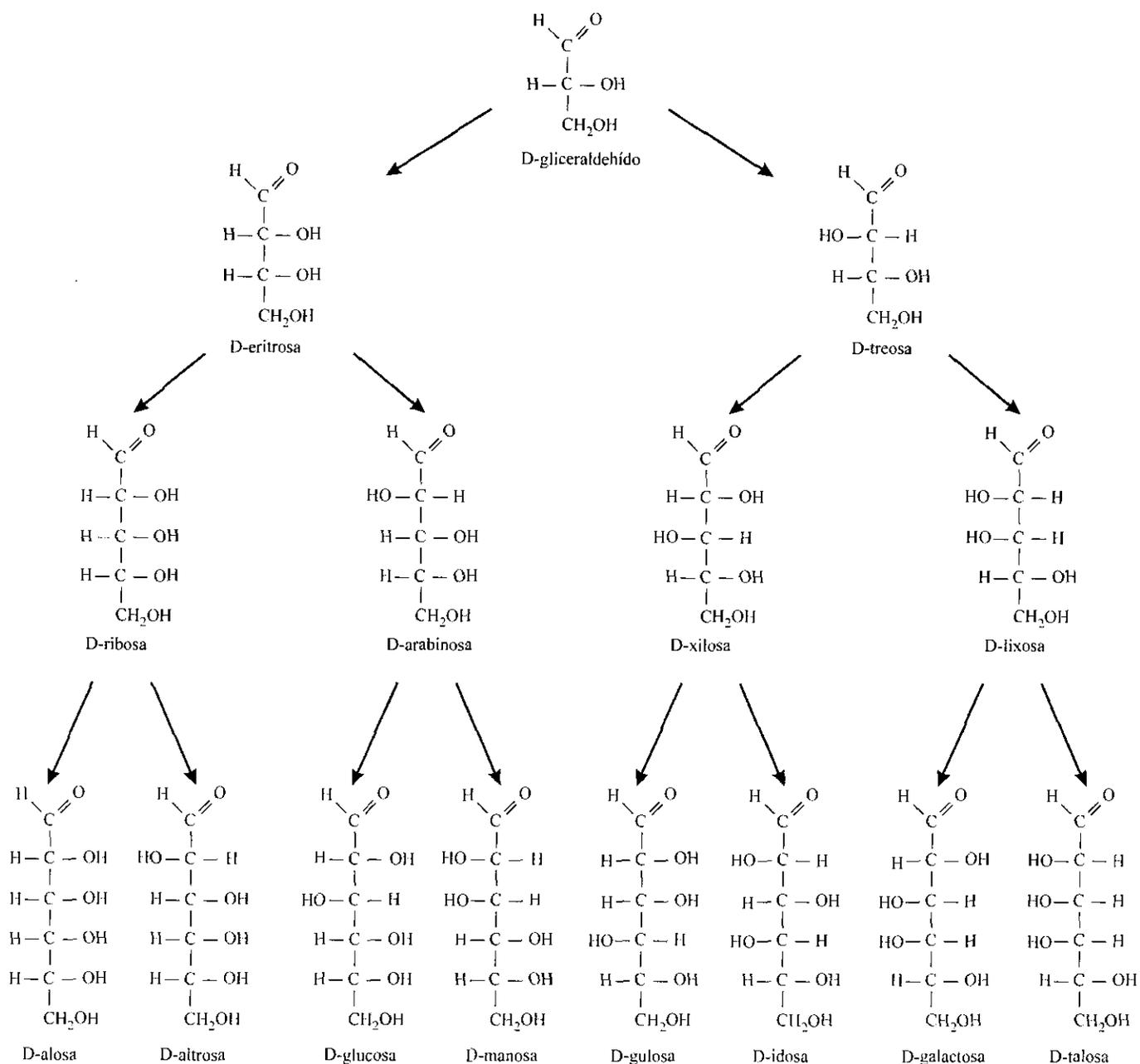


Fig.7.1. Representación de las aldosas de la serie D (de 3 a 6 carbonos). Observe que las triosas tienen un carbono asimétrico, las tetrasas 2, las pentosas 3, respondiendo a la fórmula: No. de carbonos asimétricos = No. de carbonos - 2.

Formas cíclicas de los monosacáridos: el hemiacetal

Los monosacáridos de 5 o más carbonos se encuentran en forma cíclica. Esto se debe a los ángulos de enlace que forman los carbonos de la cadena, lo que favorece la interacción entre el grupo carbonilo y un grupo hidroxilo alejado a 3 ó 4 carbonos de aquél (Fig. 7.3).

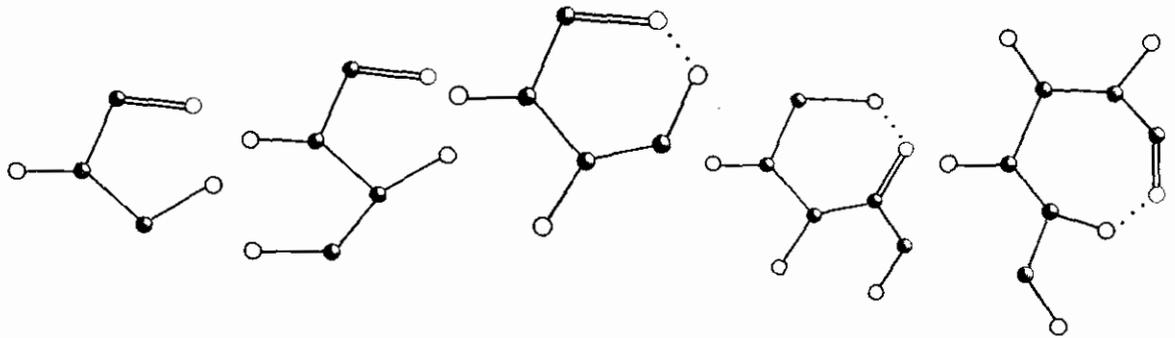
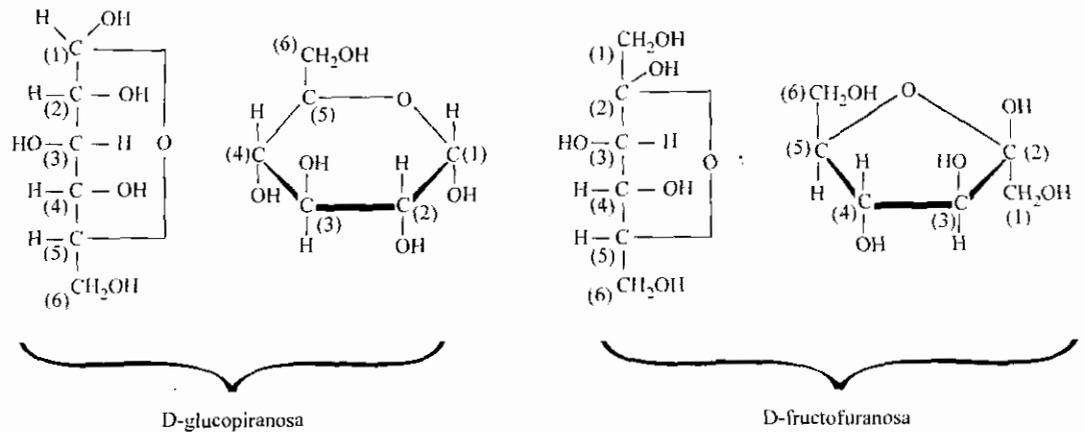


Fig. 7.3. Esquema de algunas cadenas de 3, 4, 5 y 6 átomos de carbono con sus ángulos de enlace entre ellos. Se representan los carbonos en negro, los hidroxilos—○ y el carbono carbonílico ●. Las líneas punteadas representan posibles interacciones entre carbonilos e hidroxilos.

La forma piranósica está favorecida de forma termodinámica en las aldohexosas; sin embargo, en las cetohechosas y aldopentosas la más favorecida es la furanósica. Debido a esta representación la D-glucosa estaría en su forma piranósica y a la D-fructosa en su forma furanósica.



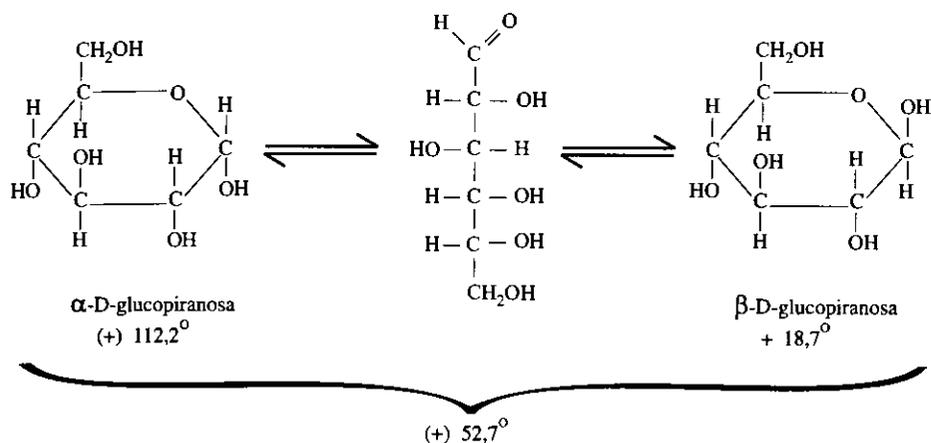
Haworth representó los anillos como si estuvieran perpendiculares al plano del papel, por lo que se dibujan en trazos más gruesos aquella parte del anillo que estaría más cerca del lector. Los grupos hidroxilos que se encuentran en la representación lineal hacia la derecha, en el anillo se representan hacia abajo; los hidroxilos a la izquierda en la forma lineal, en el anillo se representan hacia arriba. Si el último grupo $-CH_2OH$ se representa hacia arriba del anillo, esto significa que el compuesto es de la serie D, y si se representa hacia abajo, es de la serie L.

Anómeros alfa y beta

Un nuevo carbono asimétrico aparece al formarse el enlace hemiacetal. El carbono que antes era el carbonílico, y que no era asimétrico en la estructura lineal, ahora sí lo es,

al quedar con 4 sustituyentes diferentes. Esto hace que se formen 2 nuevos estereoisómeros que giran el plano de la luz polarizada en diferentes números de grados y se les denomina anómeros alfa y beta. Al carbono que corresponde este nuevo centro de asimetría se le denomina carbono anomérico, y al hidroxilo unido a éste se le llama hidroxilo anomérico. En la representación de Haworth, el anómero alfa se representa con el hidroxilo anomérico hacia abajo del plano del anillo, y el beta con éste hacia arriba.

Veamos cómo se representa el equilibrio entre las formas α y β de la D-glucopiranososa, cuando se encuentran en una solución.



Cuando los 2 anómeros de un monosacárido se encuentran disueltos en agua, ellos se encuentran en equilibrio mediante su forma lineal. En este equilibrio se observa que el poder óptico no es del anómero alfa ni del anómero beta.

En el caso representado de la D-glucosa, el poder rotatorio de la mezcla de sus 2 anómeros en equilibrio es de 52,7°. El equilibrio de este estado depende de la estabilidad de cada anómero. En este caso la β -D-glucosa es la más estable, y por ello existe 63 % de ésta en solución, la alfa es menos estable y existe de ella 37 %, y una mínima cantidad de la forma lineal. Los anómeros de la D-glucosa tienen propiedades físicas diferentes (tabla 7.1).

Tabla 7.1. Propiedades físicas de los anómeros de la D-glucosa

Forma	Poder rotatorio	Punto de fusión (°C)	Solubilidad (g/100)
Alfa	(+) 112,2°	146	82,5
Beta	(+) 18,7°	150	178

A continuación representamos los 2 anómeros de la D-fructosa, y también una representación más simplificada que utilizaremos de aquí en adelante. En el vértice de los ángulos están los carbonos cuyo símbolo se omite. Cada carbono tiene como siempre 4 sustituyentes, sin embargo, no se representa al hidrógeno. El grupo hidroxilo está representado por un trazo que parte del carbono. El resto de los grupos se presenta con todos sus elementos.

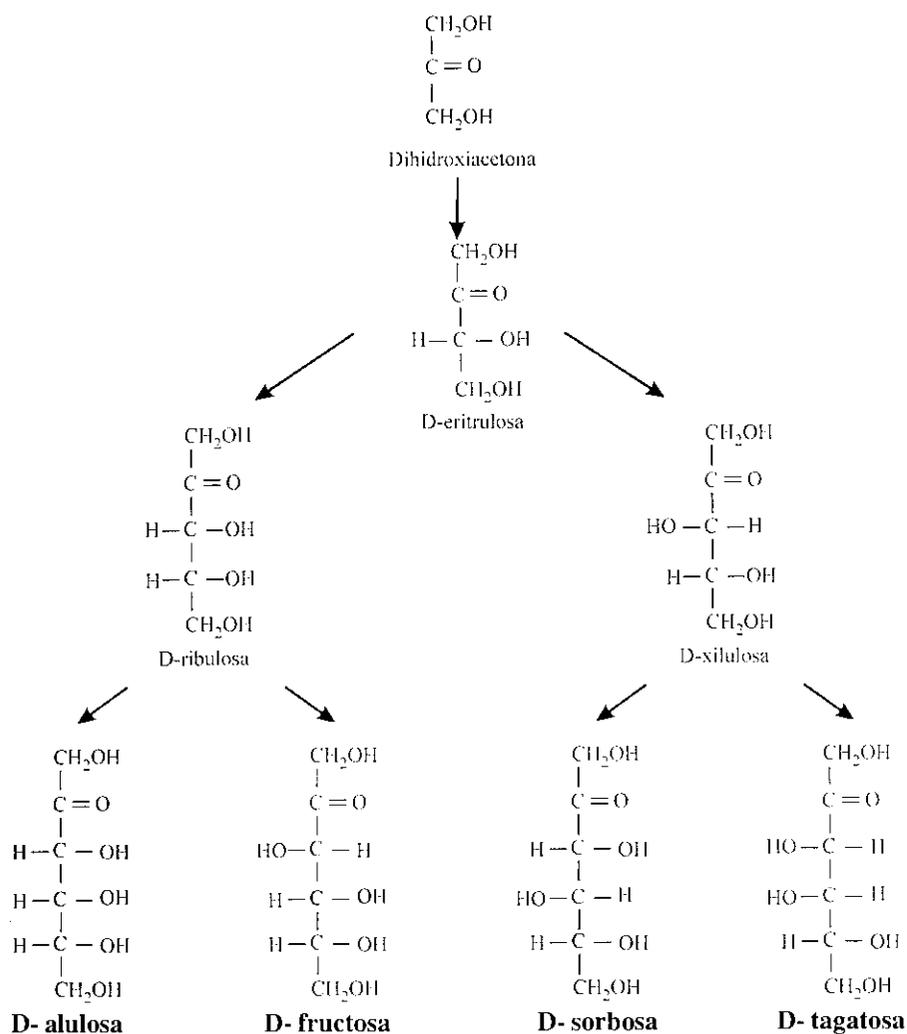
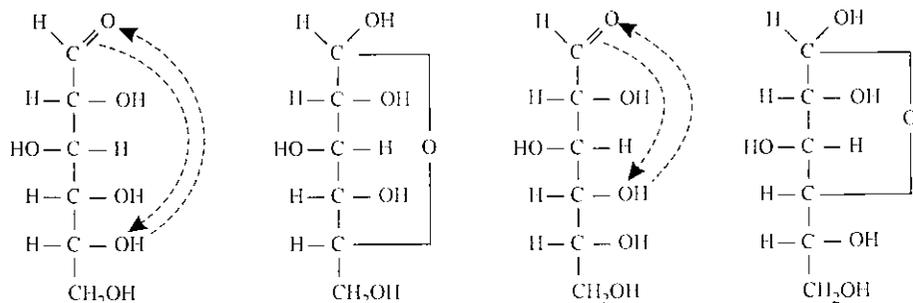
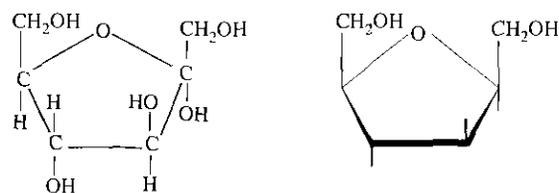


Fig. 7.2 Representación de las cetosas de la serie D (de 3 a 6 carbonos). Observe que la triosa no tiene carbono asimétrico. Las tetrasas tienen 1, las pentosas tienen 2, y las hexosas 5, respondiendo a la fórmula: No. de carbonos asimétricos = No. de carbonos - 3.

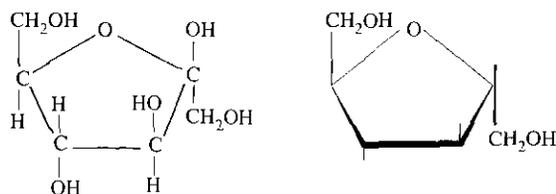
El enlace que se forma al reaccionar el grupo carbonilo con el hidroxilo se le denomina enlace hemiacetal (capítulo 5). A continuación se representan 2 hemiacetales posibles de la D-glucosa.



W. M. Haworth en 1926 hizo otra representación en el plano de estos ciclos, una que se acercaba más a la realidad, la que denominó de acuerdo con su parecido al pirano (anillo de 5 carbonos y 1 oxígeno) y al furano (4 carbonos y 1 oxígeno) (capítulo 5).



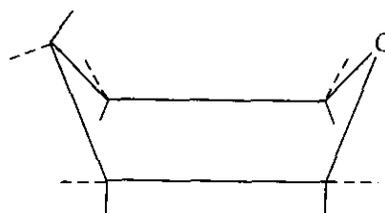
α -D-fructofuranosa



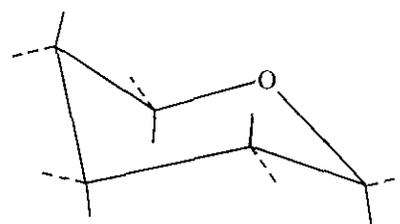
β -D-fructofuranosa

En su forma cíclica, los monosacáridos son polihidroxiacetales en vez de polihidroxialdehídos y polihidroxicetales en vez de polihidroxicetonas.

En realidad, los elementos que componen los anillos furanósicos, y en mayor medida los piranósicos, no se encuentran en un plano. En el espacio, los piranósicos tienen 2 formas: de silla, más rígida y estable, y de bote. En cada vértice se encuentran los sustituyentes del carbono en las posiciones espaciales como se indica en la figura 7.4.



Bote



Silla

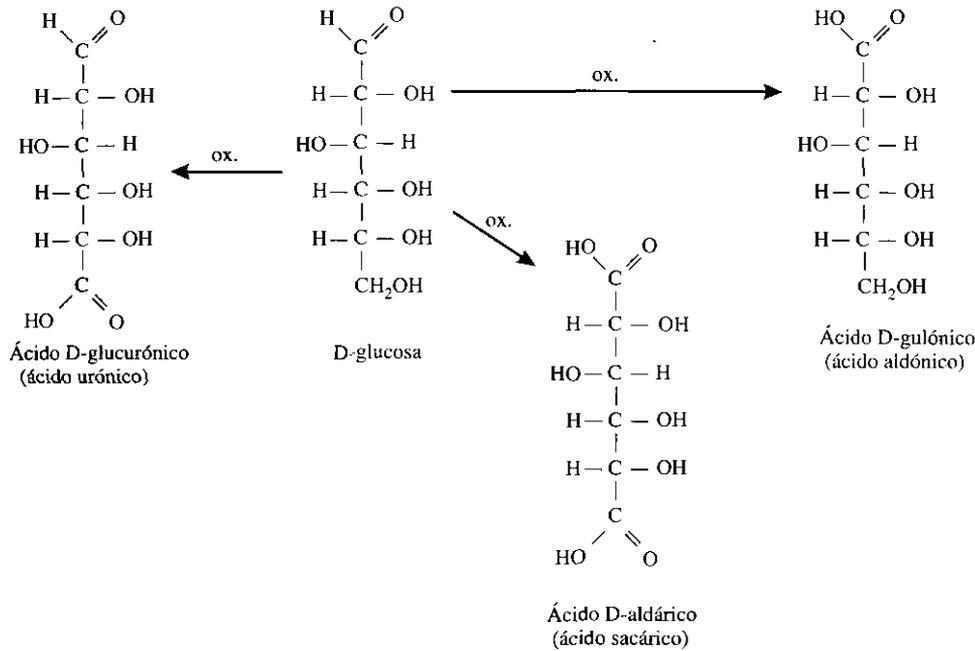
Fig. 7.4 Representación en silla y bote de las aldohexosas. En cada vértice, el carbono se encuentra en el ángulo, y sus cuatro enlaces parten de él, en diferentes direcciones, ocupando las posiciones más estables en cada configuración. Los sustituyentes en las fórmulas de Haworth se representaban hacia arriba o hacia abajo, no respondiendo a la realidad. En estas estructuras, las posiciones de los sustituyentes son de tipo axiales— y ecuatoriales- - -, y se asemejan más a la realidad, aunque se representen en el plano.

Monosacáridos derivados

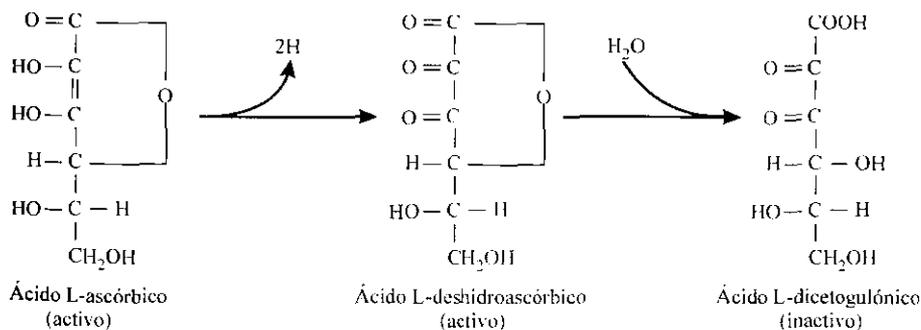
Se llaman monosacáridos derivados a los monosacáridos que han sufrido transformaciones en sus grupos funcionales. Estas transformaciones pueden ser por oxidación, reducción y sustitución.

Monosacáridos ácidos

Son aquellos monosacáridos que tienen alguno de sus grupos funcionales oxidados. Casi siempre los monosacáridos ácidos se encuentran oxidados en su función carbonilo o en la función hidroxilo que se ubica en su último carbono; así se forman los ácidos aldónicos, ácidos urónicos y ácidos aldáricos. Los ácidos aldónicos tienen, en vez del grupo aldehído, un grupo carboxilo; los ácidos urónicos tienen en el último carbono un grupo carboxilo en vez del hidroxilo terminal, y los ácidos aldáricos presentan un grupo carboxilo en cada extremo.



Algunos de estos azúcares ácidos, aparte de formar oligosacáridos y polisacáridos, tienen funciones especiales. La vitamina C se relaciona con los ácidos aldónicos. Esta vitamina o ácido L-ascórbico puede deshidrogenarse y formar el ácido L-deshidroascórbico. Estas 2 formas son activas, pero si este último se hidrata y se transforma en el ácido L-dicetogulónico, pierde su actividad.



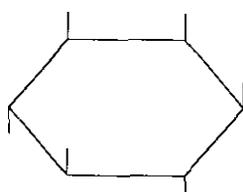
Esta vitamina o ácido L-deshidroascórbico no se sintetiza en algunos animales como en el cobayo, el mono y el hombre, por lo que hay que ingerirla con los alimentos; su carencia ocasiona una enfermedad llamada escorbuto (capítulo 73).

Entre los ácidos urónicos debemos señalar al ácido glucurónico; éste se une a diversos productos catabólicos que son poco solubles en solventes acuosos, unidos a

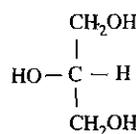
este compuesto son solubles en la sangre y pueden ser eliminados del organismo con facilidad mediante la orina; ejemplo de ello es la bilirrubina, que es insoluble en la sangre, sin embargo, como diglucuronato de bilirrubina puede ser eliminada por la orina a través del riñón. Asimismo ocurre con diversos productos catabólicos de algunas hormonas esteroideas o de ciertas sustancias de origen exógeno. La conjugación de estos compuestos con el ácido glucurónico son parte de los procesos de detoxificación.

Polialcoholes

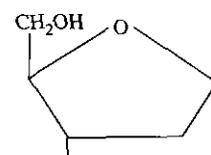
Se forman por la reducción del grupo carbonilo de los monosacáridos, como consecuencia se forman los polialcoholes; uno de ellos es el mioinositol, que forma parte de moléculas lipídicas. Un derivado de éste, el trifosfato de inositol interviene en algunos mecanismos de transmisión de señales que provocan algunas hormonas. Otro polialcohol es el glicerol, derivado del gliceraldehído; como producto de la reducción de la ribosa en el carbono 2, se forma la desoxirribosa.



Mioinositol



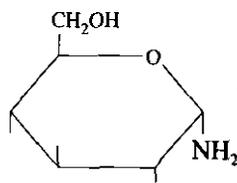
Glicerol



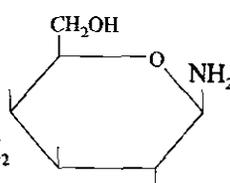
β -D, 2-desoxirribosa

Azúcares aminados

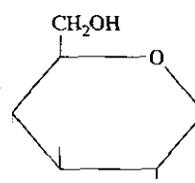
Se forman por la reacción de los monosacáridos con el amoníaco; los más abundantes son los derivados aminados de la glucosa y de la galactosa; la sustitución del hidroxilo anomérico da lugar a la glucosilamina o a la galactosilamina; si la sustitución ocurre en cualquier otro hidroxilo se forman compuestos como la glucosamina o la galactosamina.



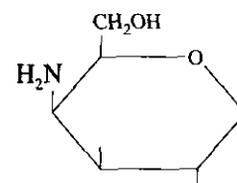
α -D-glucosilamina



β -D-galactosilamina



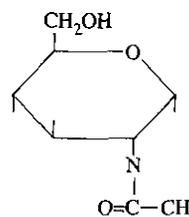
β -D, 2 - glucosamina



α -D, 4-galactosamina

De estos compuestos los 2 últimos son componentes frecuentes de los oligo y polisacáridos.

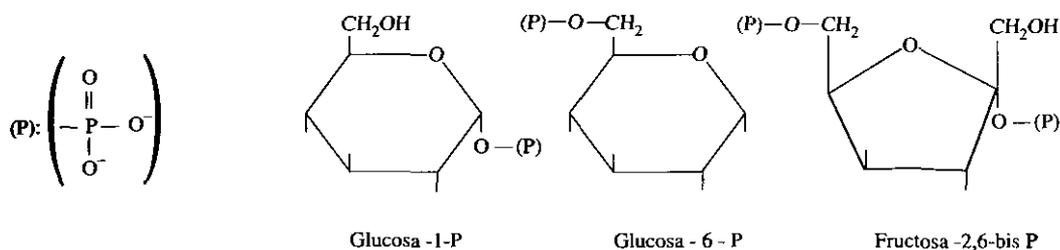
A su vez el grupo amino puede acetilarse y se forman los N-acetil monosacáridos.



α -D-2N-acetil glucosamina

Ésteres fosfóricos de los monosacáridos

Éstos se forman al reaccionar el ácido fosfórico con algunos de los hidroxilos de los monosacáridos.



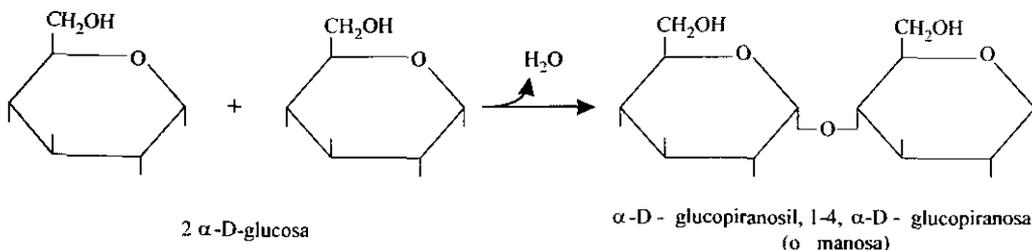
Es en forma de ésteres fosfóricos como los monosacáridos se metabolizan dentro de la célula. La primera transformación que sufre cualquier monosacárido, al entrar a la célula, es su conversión en éster fosfórico; así es como lo reconocen las enzimas para ser utilizados en sus diversas funciones.

Derivados glicosídicos

La reacción que experimenta el hidroxilo anomérico con otro hidroxilo de cualquier compuesto da lugar a un acetal, y si este hidroxilo pertenece a otro monosacárido, el enlace acetálico toma el nombre de enlace glicosídico, al cual debemos prestarle atención por ser el que une los monosacáridos simples o derivados entre sí y da origen a los disacáridos (2 monosacáridos unidos entre sí), los oligosacáridos (unión de 10 o menos monosacáridos) y a los polisacáridos.

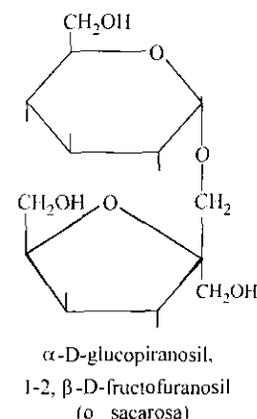
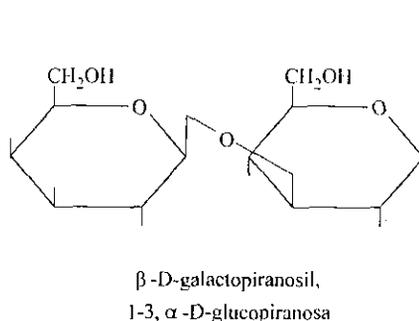
La nomenclatura del disacárido se conforma de la manera siguiente:

1. Se nombra primero, con la terminación piranosil o furanosil, al monosacárido que aporta el hidroxilo anomérico.
2. Se señala ordenadamente, el número de los 2 carbonos que intervienen en el enlace, separados por un guión.
3. El segundo monosacárido, si no interviene su carbono anomérico en el enlace, no cambia su nombre; pero si además, interviene en el enlace, también su terminación es piranosil o furanosil.



Se pueden formar diversos tipos de enlace glicosídicos en dependencia de que el OH anomérico sea α o β y de la posición del carbono donde se encuentre el hidroxilo

que va a formar parte del enlace. Así se tienen enlaces alfa 1-3, α 1- β 2 y otros.



Carácter reductor

Cuando se interconvierten las aldosas en cetosas y viceversa, en medio alcalino, se forma un compuesto intermedio, el enediol; esta sustancia es reductora. Los azúcares que pueden formar enodios reducen a los iones de Cu^{2+} en medio alcalino; esta propiedad se utiliza en algunas reacciones para identificarlos y cuantificarlos. Sobre esta base se fundamenta la reacción con el reactivo de Benedict, cuyos iones Cu^{2+} resultan reducidos a Cu^{1+} en presencia de un azúcar reductor. La reacción de Benedict es muy utilizada por los diabéticos para conocer sus niveles de glucosa en orina y saber las cantidades de insulina que deben inyectarse y qué alimentos deben ingerir en el día.

Estos compuestos pierden su carácter reductor cuando el OH del carbono anomérico se encuentra sustituido o comprometido en un enlace, como es el caso del enlace glicosídico.

Funciones de los monosacáridos

En los organismos vivos, los monosacáridos cumplen diversas funciones: se utilizan como fuente de energía, pues en su oxidación completa hasta $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ se forman cantidades apreciables de ATP. Durante este proceso oxidativo se forman compuestos no glucídicos y cuando existen excesos de glúcidos de la dieta, estos compuestos pueden ser transformados en lípidos, que se almacenan en el tejido adiposo, o en aminoácidos. Pueden formar parte de otras estructuras más complejas (glicoproteínas, glicolípidos y nucleótidos) y son los precursores de los oligo y polisacáridos.

Como cada monosacárido puede realizar diversas funciones en el organismo, se dice que estos compuestos cumplen con el principio de multiplicidad de utilización.

Resumen

Los monosacáridos son los glúcidos más simples, y a su vez las unidades estructurales de los demás componentes de los glúcidos: oligosacáridos y polisacáridos. Los monosacáridos se clasifican en simples y derivados.

Los monosacáridos simples son polihidroxialdehídos o polihidroxiacetonas, pueden tener 3 o más unidades carbonadas. Los más abundantes en los organismos

vivos tienen 3, 4, 5 y 6 átomos de carbono y pertenecen a la serie D. Poseen carbonos asimétricos, por lo que desvían el plano de luz polarizada; los de igual número de carbonos y función carbonilo son estereoisómeros entre sí.

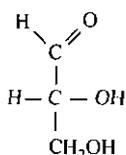
Los monosacáridos simples forman ciclos cuando constituyen un hemiacetal interno; esto genera un nuevo centro de asimetría, y se forman los anómeros alfa y beta.

Los monosacáridos derivados son los que se forman por la oxidación de sus grupos funcionales (monosacáridos ácidos), por la reducción de sus grupos carbonilos (polialcoholes), por sustituciones de sus grupos funcionales en grupos aminos (azúcares aminados) y por adición de grupos fosfatos mediante enlaces ésteres (azúcares fosfatados). Los monosacáridos pueden reaccionar entre sí y formar el enlace glicosídico que originan los oligo y polisacáridos.

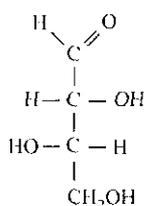
Los monosacáridos cumplen con el principio de multiplicidad de utilización; al oxidarse brindan energía, pueden formar parte de otros compuestos más complejos, parte de su cadena puede transformarse en compuestos no glucídicos, como lípidos y aminoácidos, así como constituyen los precursores de los oligo y polisacáridos.

Ejercicios

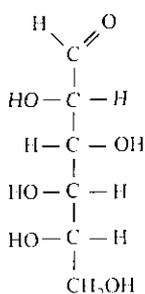
1. ¿Qué relación existe entre monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos?
2. ¿Qué características estructurales tienen los monosacáridos simples?
3. ¿Cuáles son las fuentes de variación que permiten clasificar a los monosacáridos simples? Atendiendo a estas fuentes de variación describa cómo se clasifican estas biomoléculas.
4. ¿A qué serie estereoquímica pertenecen los monosacáridos presentes en mayor abundancia en la naturaleza?
5. ¿Cuáles de los siguientes monosacáridos pertenecen a la serie D?



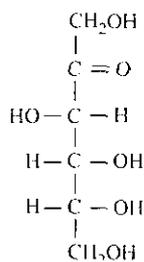
(1)



(2)



(3)



(4)

6. Represente 2 diastereoisómeros y 2 epímeros de la D-gulosa.
7. Represente la isomerización de la D-sorbosa en D-idosa y D-gulosa.
8. Transforme la D-galactosa y la D-ribulosa a su forma cíclica.
9. Represente los anómeros alfa y beta de la D-manosa.
10. Diga qué se entiende por monosacáridos derivados y cite ejemplos particulares de cada tipo.
11. Forme el enlace glicosídico β -1-4 entre la D-galactosa y la D-glucosa; y el α -1- β -2, entre la D-glucosa y la D-fructosa.
12. Fundamente por qué los monosacáridos cumplen con el principio de multiplicidad funcional.