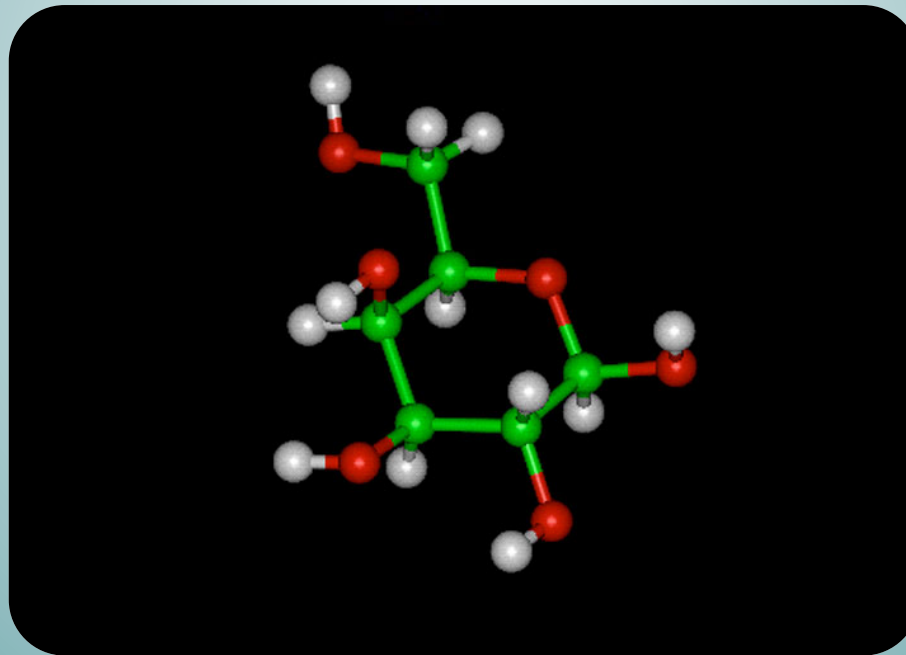


Bioquímica Estructural y Metabólica

TEMA 6. Glúcidos



TEMA 6. Glúcidos.

Funciones biológicas de los glúcidos. Clasificación. Estructura de monosacáridos, aldosas y cetosas. Estereoisomería. Representaciones estructurales. Derivados de monosacáridos: aminoazúcares, desoxiazúcares, azúcares acídicos, azúcares fosforilados. El enlace glucosídico. Tipos principales de disacáridos: sacarosa, lactosa, maltosa. Glucoproteínas y glucolípidos. Polisacáridos. Funciones: de reserva, estructurales, etc. Estructura de homopolisacáridos: glucógeno, almidón y celulosa. Heteropolisacáridos: glucosaminoglucanos y proteoglucanos.

Funciones biológicas

- **GLÚCIDOS = HIDRATOS DE CARBONO = AZÚCARES = CARBOHIDRATOS**
- **Constituyen la mayor parte de la materia orgánica de la naturaleza debido a sus muchas funciones:**

ALMACENES DE ENERGÍA

Ej.: almidón en plantas, glucógeno en animales.

INTERMEDIARIOS METABÓLICOS

Ej.: glucosa, fructosa, gliceraldehido, dihidroxiacetona, etc.

Son intermediarios del metabolismo glucídico.

ELEMENTOS ESTRUCTURALES

Ej.: paredes de bacterias, plantas (celulosa), exoesqueleto de artrópodos.

COMPONENTES DE MOLÉCULAS COMO:

ATP; NAD, FAD;

RNA (ribosa); DNA (desoxiribosa).

FORMACIÓN DE GLUCOCONJUGADOS

GLUCOPROTEÍNAS (componentes de las membranas, etc.).

GLUCOLÍPIDOS (componentes de las membranas).

PROTEOGLUCANOS (componentes de la matriz extracelular).

Tipos de glúcidos

Monosacáridos: una unidad de azúcar.

Ej.: glucosa.

Oligosacáridos: cadenas cortas de unidades de azúcar (<20 uds).

- Disacáridos. Ej.: maltosa (glucosa-glucosa).

- 3 ó mas: se suelen encontrar unidos a proteínas o lípidos.

Polisacáridos: cadenas muy largas de centenares o miles unidades.

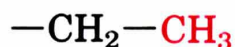
Ej.: glucógeno (glucosa)_n.

Estructura

Aldehidos o cetonas con múltiples grupos hidroxilo = polihidroxi-aldehidos o -cetonas.

Estados de oxidación del Carbono:

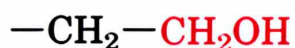
Más reducido



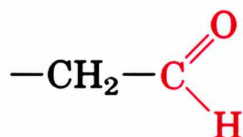
Alcano



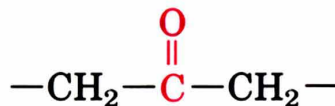
Alqueno



Alcohol (Hidroxilo)

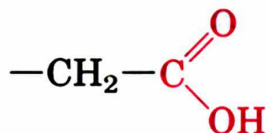


Aldehído



Cetona

(Carbonilo)



Ácido carboxílico (Carboxilo)



Dióxido de carbono

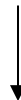
Más oxidado

Monosacáridos

- Sólidos, incoloros, muy solubles en agua, insolubles en disolventes no polares.
- Una unidad de azúcar. Cadena carbonada sencilla, carbonos unidos por enlaces simples, sin ramificaciones. Un grupo carbonilo, varios grupos hidroxilo.

Triosas	3 átomos de C
Tetrosas	4C
Pentosas	5C
Hexosas	6C
Heptosas	7C

Para cada una de ellas puede haber una aldosa y una cetosa.

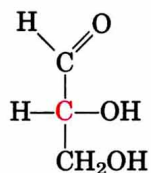


Aldosa	Grupo aldehido.
Cetosa	Grupo cetona.

Los más importantes
están señalados con una
flecha.

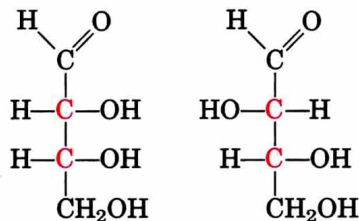
Monosacáridos D-aldosas

Tres carbonos



D-Gliceraldehído

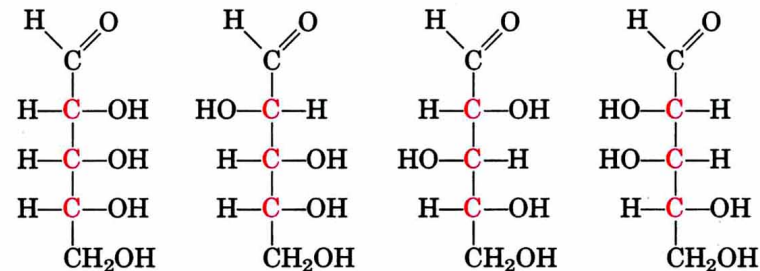
Cuatro carbonos



D-Eritrosa

D-Treosa

Cinco carbonos



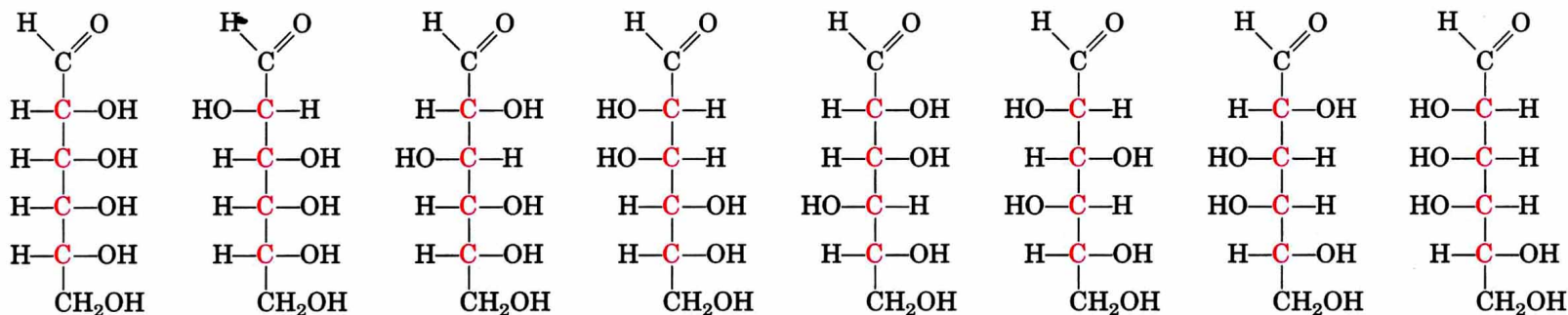
D-Ribosa

D-Arabinosa

D-Xilosa

D-Lixosa

Seis carbonos



D-Alosa

D-Altrosa

D-Glucosa

D-Manosa

D-Gulosa

D-Idosa

D-Galactosa

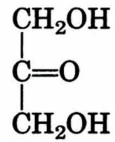
D-Talosa

**D-Aldosas
(a)**

Lehninger Principles of Biochemistry.
5e. Freeman 2009.

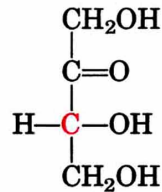
Monosacáridos D-cetosas

Tres carbonos



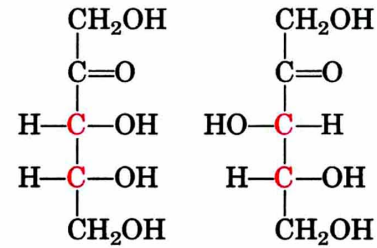
Dihidroxiacetona

Cuatro carbonos



D-Eritrulosa

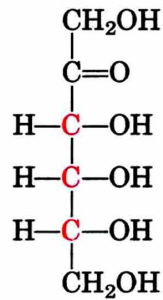
Cinco carbonos



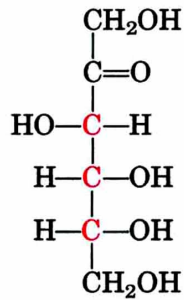
D-Ribulosa

D-Xilulosa

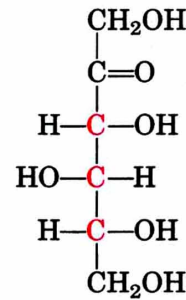
Seis carbonos



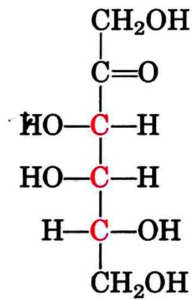
D-Psicosa



D-Fructosa



D-Sorbosa



D-Tagatosa

Isomería

Dos especies químicas son isómeras cuando tienen la misma composición centesimal y peso molecular pero difieren en ciertas propiedades.

- 1) ISOMERIA ESTRUCTURAL:** distinto encadenamiento de sus átomos. Distinta estructura y acusadas diferencias en las propiedades químicas y físicas.
Ej.: glucosa (aldosa) y fructosa (cetosa).
- 2) ISOMERIA ESPACIAL O ESTEREOISOMERIA:** el encadenamiento de los átomos es igual pero la disposición en el espacio es distinta. Las diferencias en las propiedades no son tan acusadas. Ej.: D-glucosa y L-glucosa.

Isómeros ópticos: surgen por la existencia de átomos de carbono asimétricos o centro quiral.
Número de isómeros ópticos: 2^n (n = número de centros quirales).

a) Enantiómeros: imágenes en el espejo (formas D y L).

b) Epímeros: solo se diferencian en un carbono asimétrico.

Ej.: Glucosa y galactosa son epímeros en C-4.

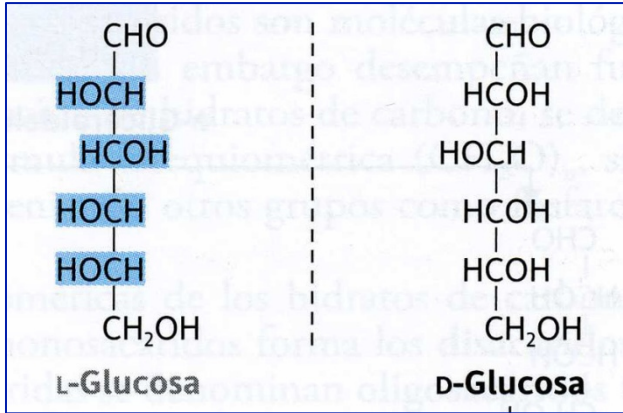
c) Anómeros (en piranosas y furanosas): difieren en la posición del -OH alrededor del carbono anomérico.

Ej.: α -D-glucopiranososa y β -D-glucopiranososa.

Enantiómeros

Enantiómeros = imágenes en el espejo.

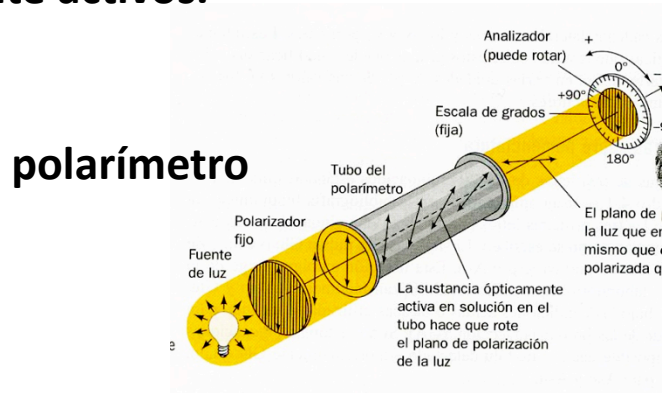
Ej.: D-glucosa y L-glucosa.



Feduchi y cols. Bioquímica: conceptos esenciales. Panamericana 2011.

Idénticos en su comportamiento químico, solo se diferencian en su capacidad de hacer girar el plano de la luz polarizada hacia la derecha (dextrógiros o dextrorrotatorio) o hacia la izquierda (levógiros o levorotatorio).

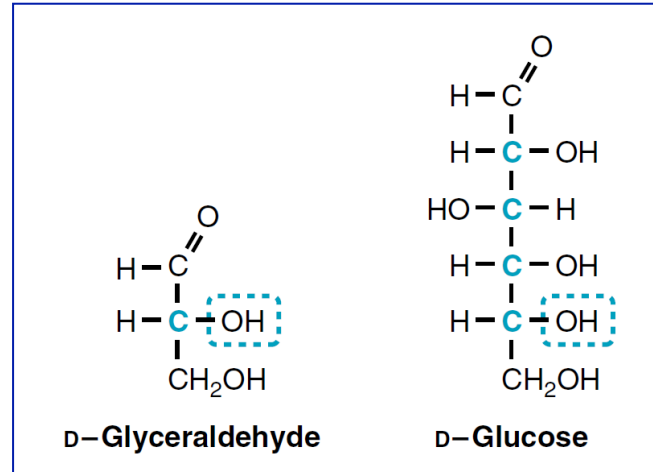
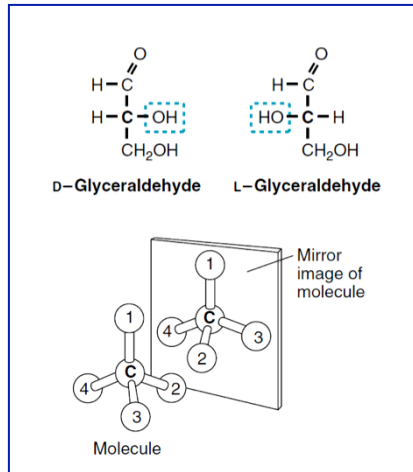
Es decir, son ópticamente activos.



¡OJO!
No confundir D y L con dextrógiro y levógiro.

Enantiómeros

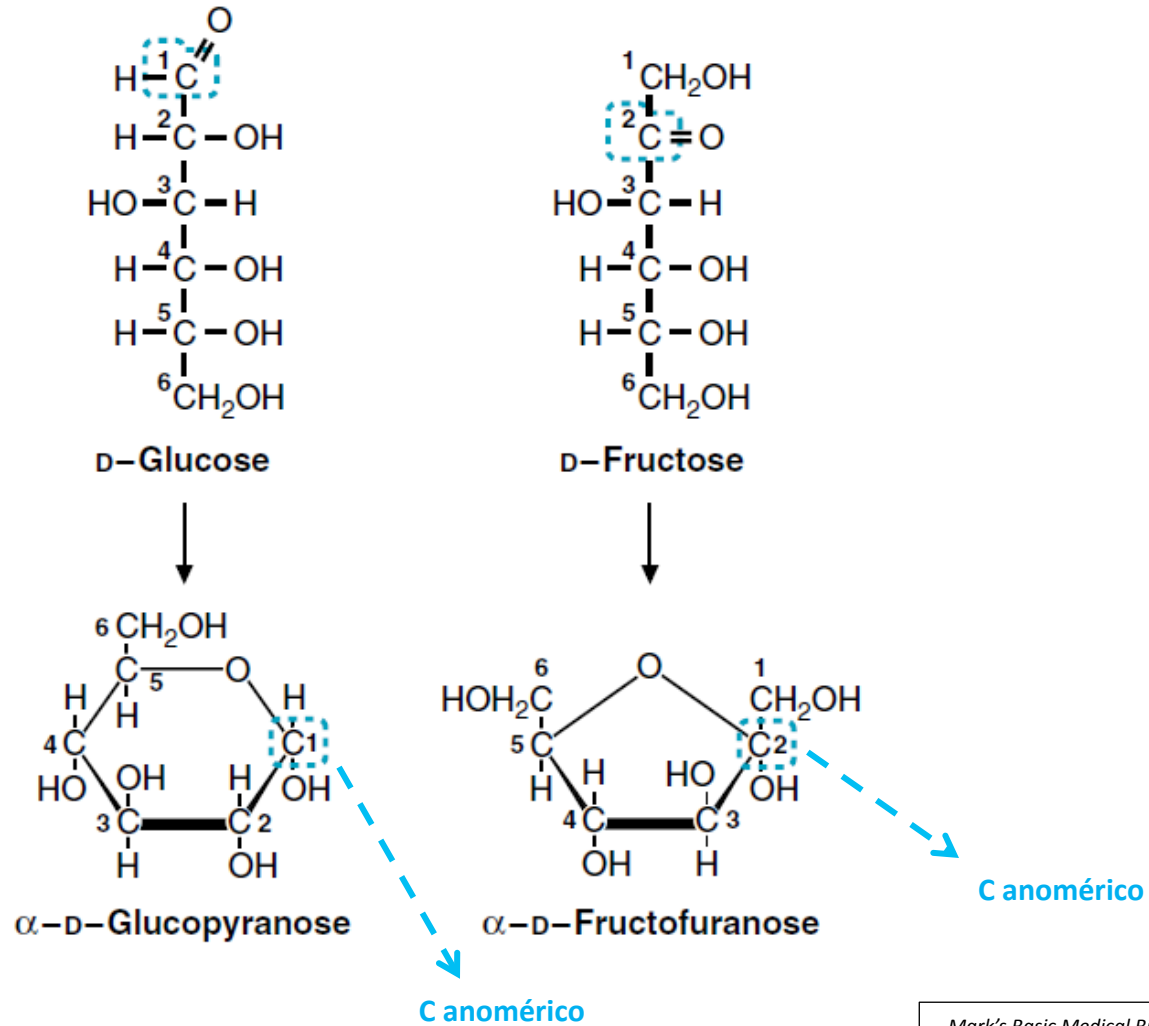
- Se clasifican en D o L, tomando como referencia al D-gliceraldehído.



Mark's Basic Medical Biochemistry . A clinical approach. 3e. LWW. 2008.

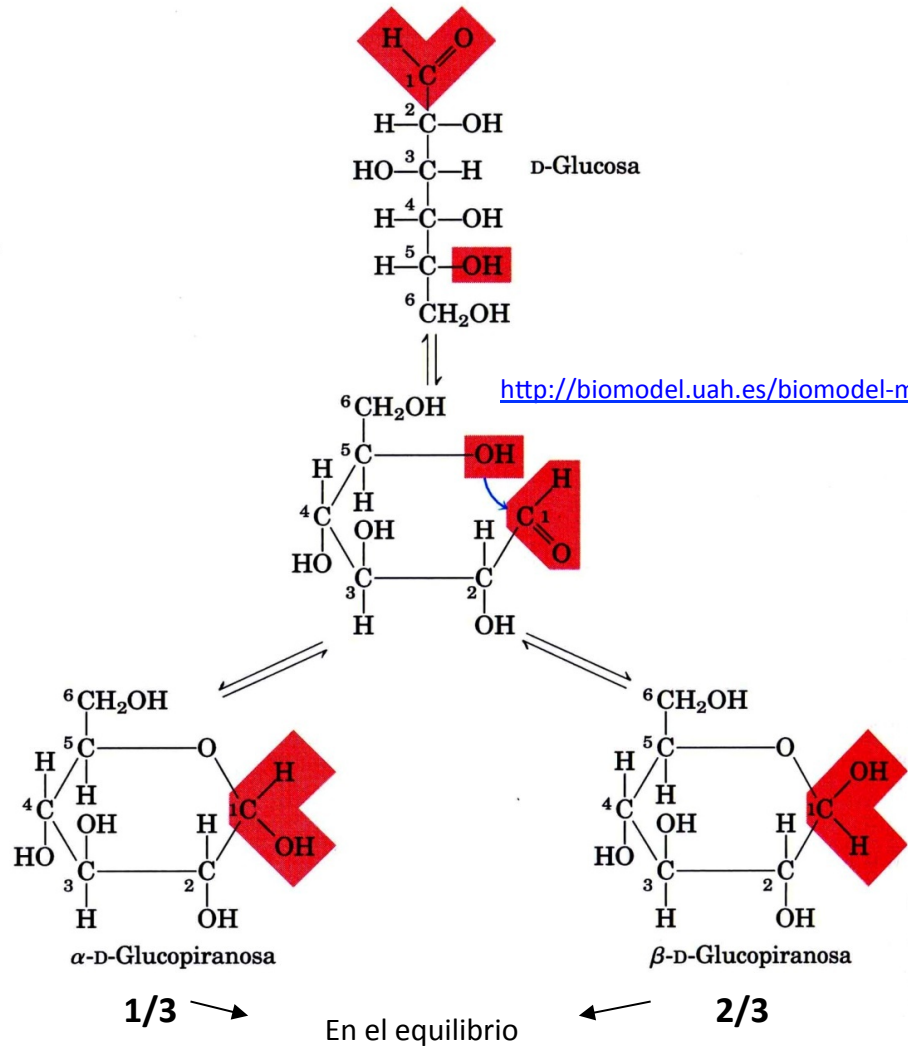
- El carbono asimétrico mas alejado del grupo carbonilo indica si el compuesto es D o L.
- Los azúcares de la naturaleza son en su mayoría de tipo –D (a diferencia de los aminoácidos que son de tipo –L).

Formas cíclicas de monosacáridos: piranosas y furanosas



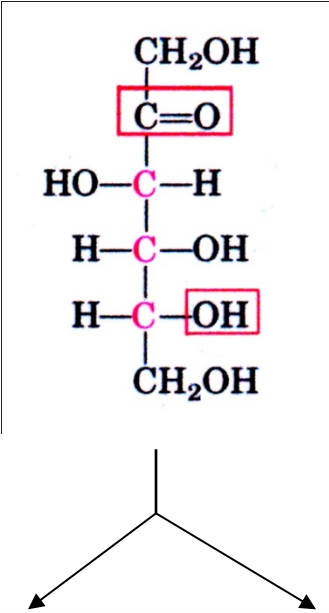
Mark's Basic Medical Biochemistry . A clinical approach. 3e. LWW. 2008.

Formas cíclicas de la glucosa

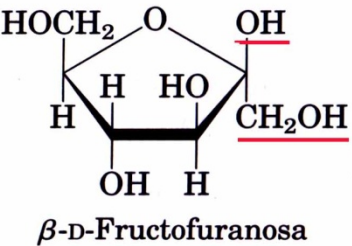
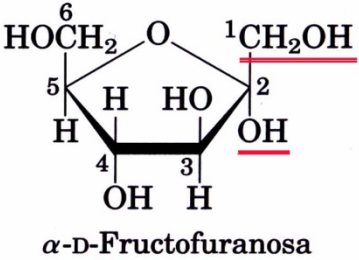
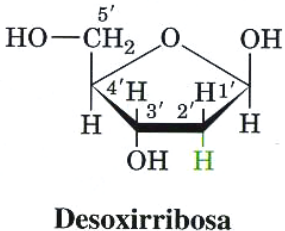
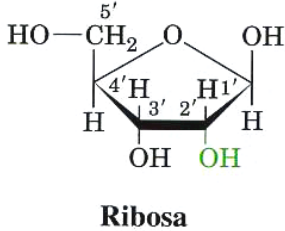


Lehninger Principles of Biochemistry.
5e. Freeman 2009.

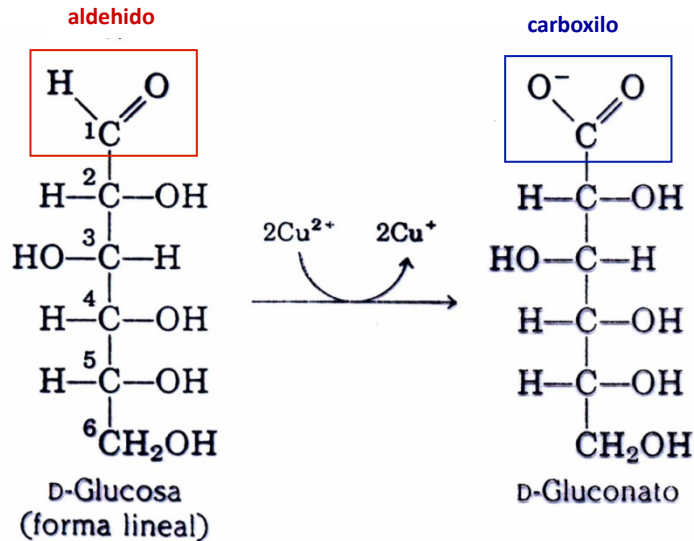
Formas cíclicas de monosacáridos: piranosas y furanosas



Las pentosas como RIBOSA y DESOXIRIBOSA en el RNA Y DNA están en forma FURANOSA.

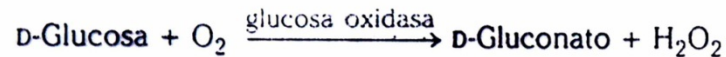


Los monosacáridos son agentes reductores



Los monosacáridos deben su carácter reductor al carbono carbonílico.

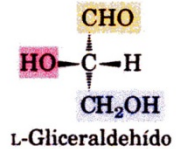
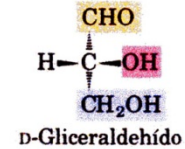
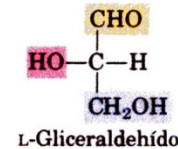
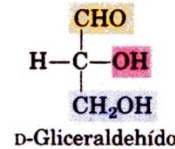
La **reacción de Fehling** se ha utilizado durante años para determinar los niveles de glucosa en sangre.



En la actualidad, se determina por el método enzimático de la **glucosa oxidasa**.

Representaciones estructurales

REPRESENTACIÓN DE FISCHER:

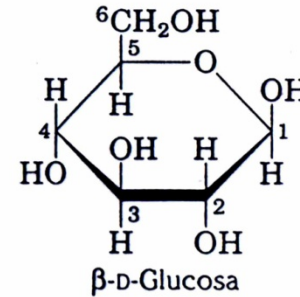


Fórmulas de proyección de Fischer

Fórmulas de perspectiva

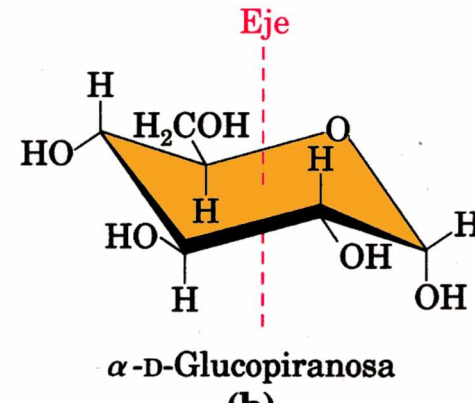
FÓRMULAS DE PROYECCIÓN DE HAWORTH:

Para anillos piranosas y furanosas. No se muestran explícitamente los átomos de Carbono en el anillo.



FÓRMULAS DE CONFORMACIÓN:

Formas tridimensionales. Los monosacáridos adoptan conformación espacial de "silla" o "nave".



Derivados de los monosacáridos

- **Azúcares sustituidos:**

- **Fosforilados.** Ej.: GLUCOSA-6-P, Gliceraldehido 3-P (importantes en el metabolismo).
- **Aminoazúcares.** Ej.: C2 de la glucosa OH---NH₂ GLUCOSAMINA.

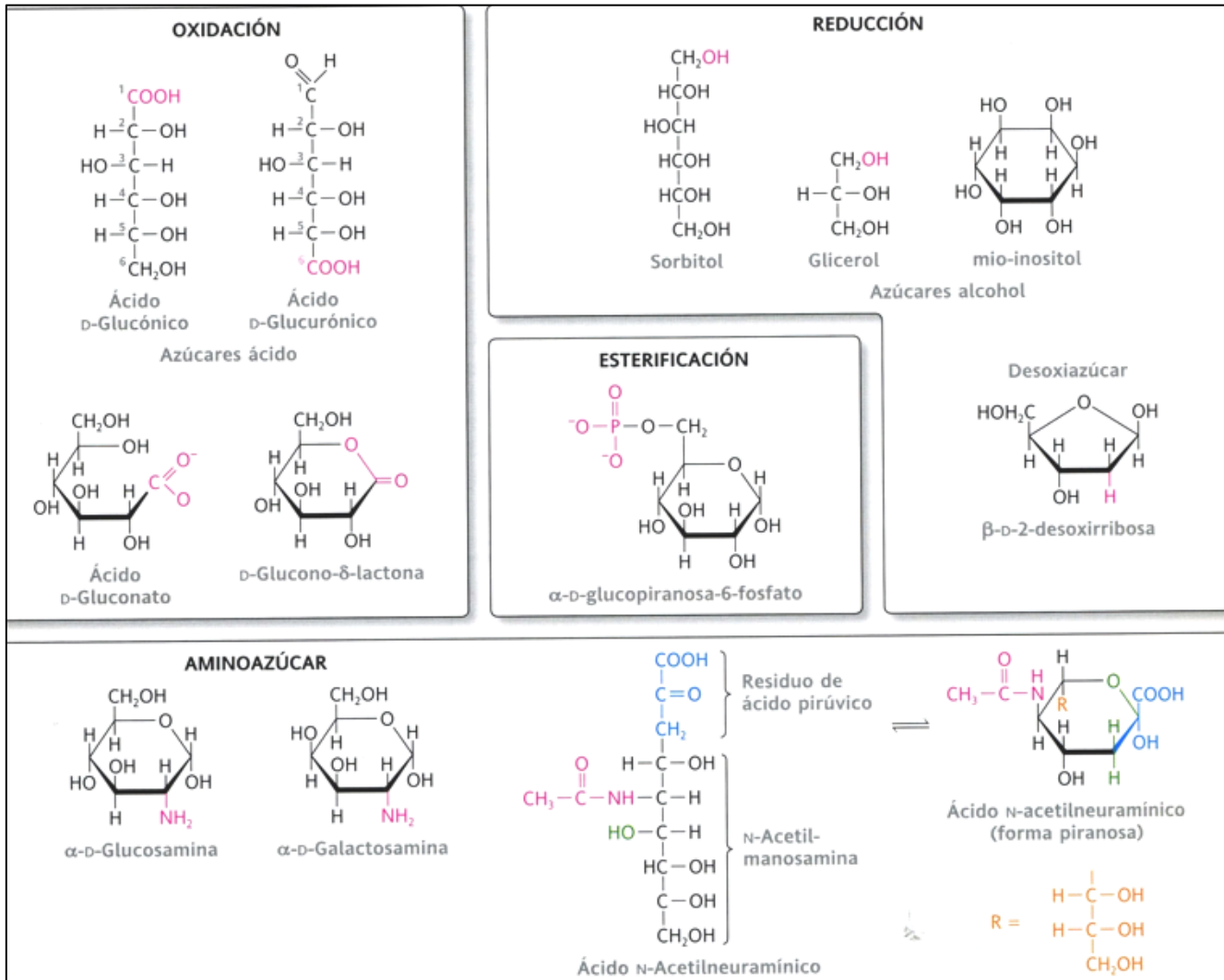
- **Reducidos:**

- **Desoxiazúcares.** Ej.: DESOXIRIBOSA, reducción de la ribosa.

- **Oxidados:**

- **Oxidación del carbono aldehídico.** Ej.: C1 de la glucosa GLUCONATO.
- **Oxidación del carbono C6.** Ej.: C6 de la glucosa GLUCURONATO.

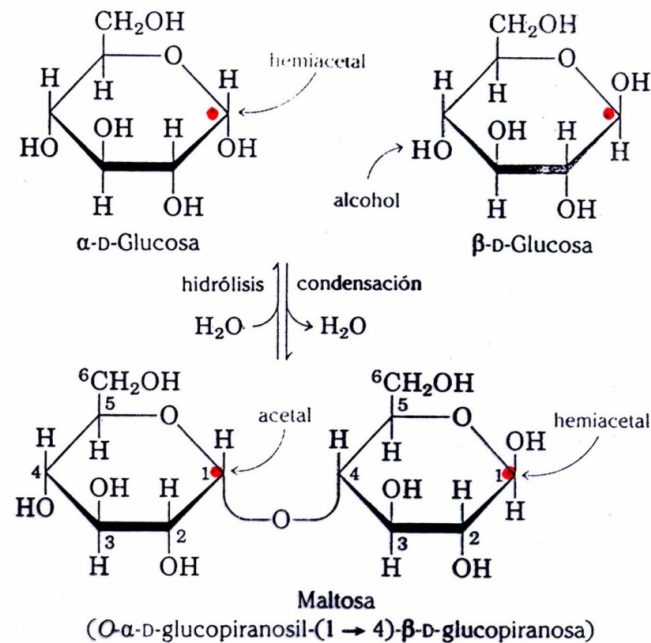
Algunos derivados de monosacáridos



Disacáridos

- Los monosacáridos se enlazan unos a otros mediante enlaces **O-glucosídicos** para formar oligo- y poli-sacáridos.
- (Enlace N-glucosídico. Ej.: unión de pentosas a las bases del DNA y RNA).

Enlace **O-glucosídico**: reacción entre el –OH del Carbono anomérico de un monosacárido y el hidroxilo de otro monosacárido.



Lehninger Principles of Biochemistry.
5e. Freeman 2009.

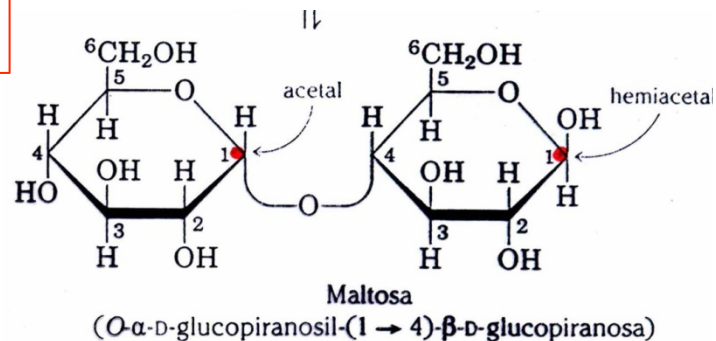
Disacáridos

3 disacáridos importantes:

(1) MALTOSA (hidrolisis del almidón) glucosa.

($\alpha 1 \rightarrow 4$) glucosa.

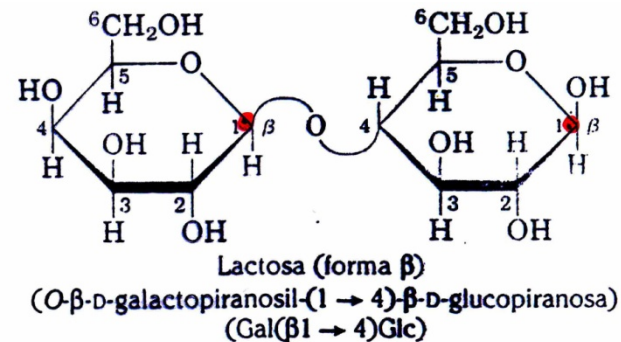
Hidrolizado por la *maltasa*.



(2) LACTOSA (disacárido de la leche) galactosa.

($\beta 1 \rightarrow 4$) glucosa.

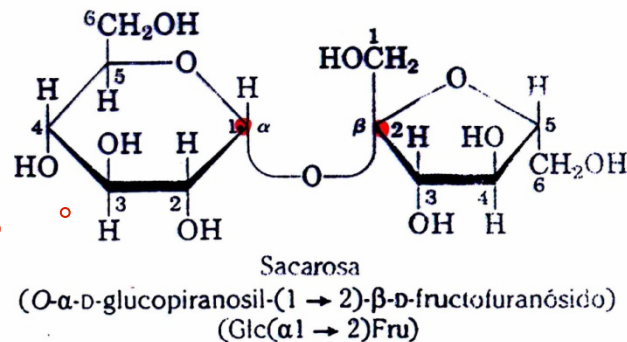
Hidrolizado por la *lactasa*.



(3) SACAROSA (azúcar de mesa).

glucosa ($\alpha 1 \rightarrow 2$) fructosa.

Hidrolizado por la *sacarasa*.



Ojo! Unión por el
carbono anomérico: NO
REDUCTOR.

Polisacáridos**HOMOPOLISACÁRIDOS****DE RESERVA:**

- **GLUCÓGENO** (animales) glucosa ($\alpha 1 \rightarrow 4$) y ($\alpha 1 \rightarrow 6$).
- **ALMIDÓN** (plantas).
 - AMILOSA** glucosa ($\alpha 1 \rightarrow 4$).
 - AMILOPECTINA** glucosa ($\alpha 1 \rightarrow 4$) y ($\alpha 1 \rightarrow 6$).

ESTRUCTURALES:

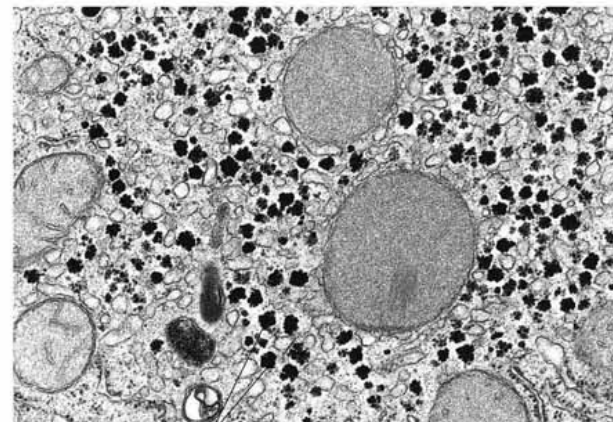
- **CELULOSA** (plantas) glucosa ($\beta 1 \rightarrow 4$).
- **QUITINA** (artrópodos) N-acetil-D-glucosamina ($\beta 1 \rightarrow 4$).

HETEROPOLISACÁRIDOS

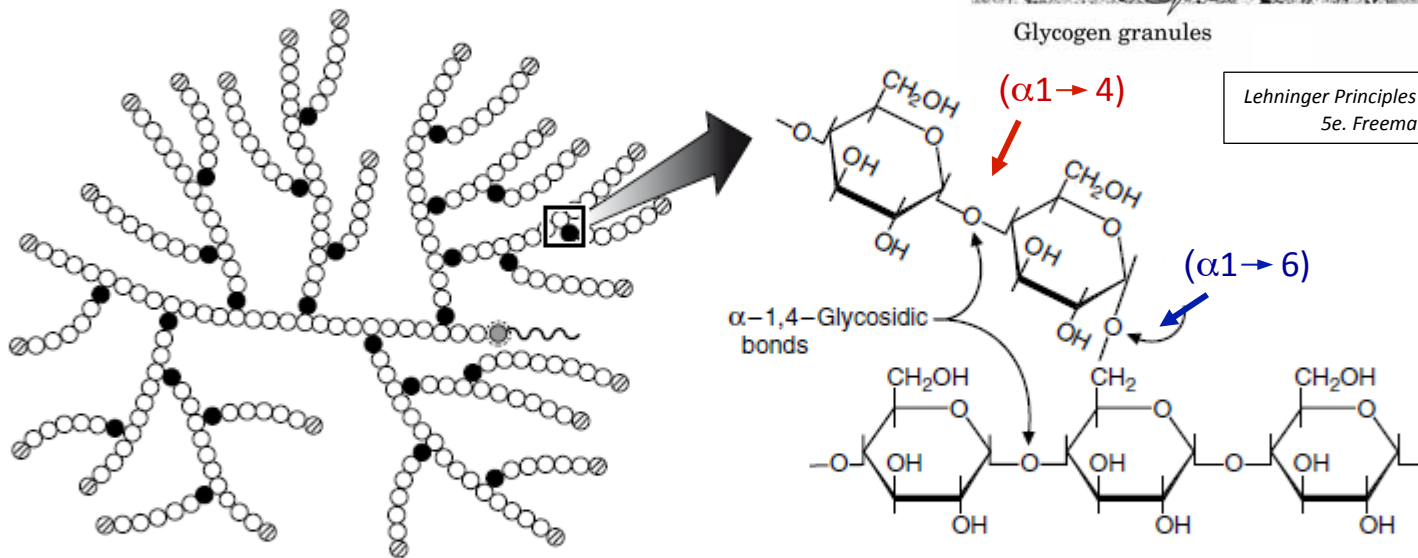
- **PÉPTIDOGLUCANO** (pared bacteriana).
- **GLUCOSAMINOGLUCANOS**. Se unen a proteínas formando **PROTEOGLUCANOS**, importantes componentes de la matriz extracelular.

Glucógeno

- Reserva (animales).
- Glucosa ($\alpha 1 \rightarrow 4$) con ramificaciones ($\alpha 1 \rightarrow 6$).
- Muy ramificado: 1 ramificación cada 10 residuos.



Glycogen granules



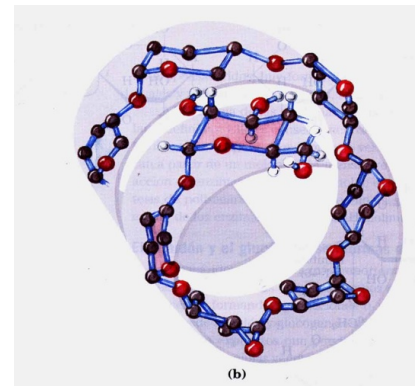
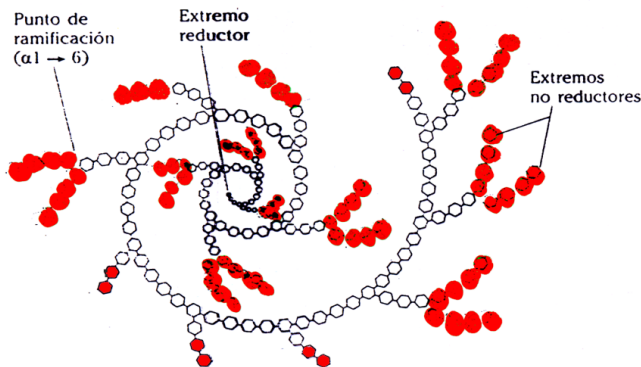
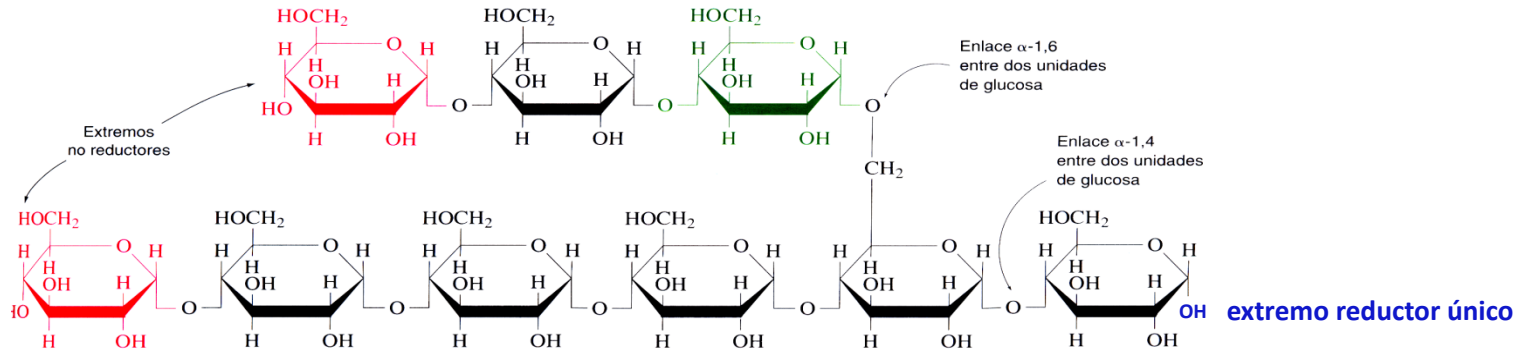
Lehninger Principles of Biochemistry.
5e. Freeman 2009.

- Glucose residue linked $\alpha-1,4$
- Glucose residue linked $\alpha-1,6$
- ⊙ Reducing end attached to glycogenin
- ⊗ Nonreducing ends

Mark's Basic Medical Biochemistry. A
clinical approach. 3e. LWW. 2008.

Almidón

- Reserva en plantas (50% de los glúcidos ingeridos por el hombre).
- AMILOSA Glucosa ($\alpha 1 \rightarrow 4$).
- AMILOPECTINA Glucosa ($\alpha 1 \rightarrow 4$) con ramificaciones ($\alpha 1 \rightarrow 6$) (1/30 residuos).



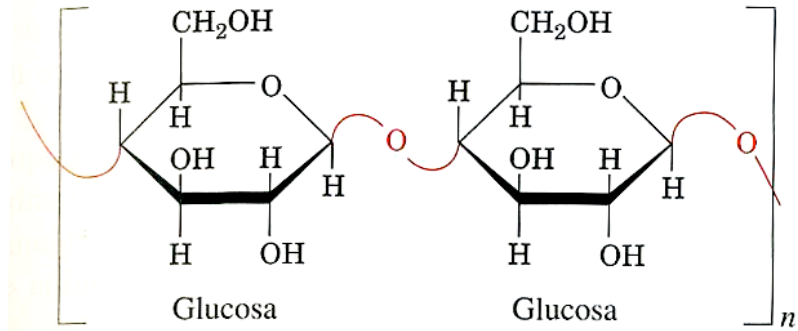
AMILOSA

Lehninger Principles of Biochemistry.
5e. Freeman 2009.

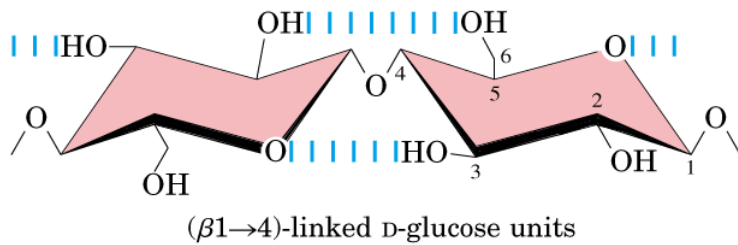
Celulosa



Figura 8-8 Microfotografía electrónica de la pared celular de una planta. Las fibras de celulosa en esta muestra de pared celular del alga *Chaetomorpha* están acomodadas en capas. (Biophoto Associates/Photo Researchers.)

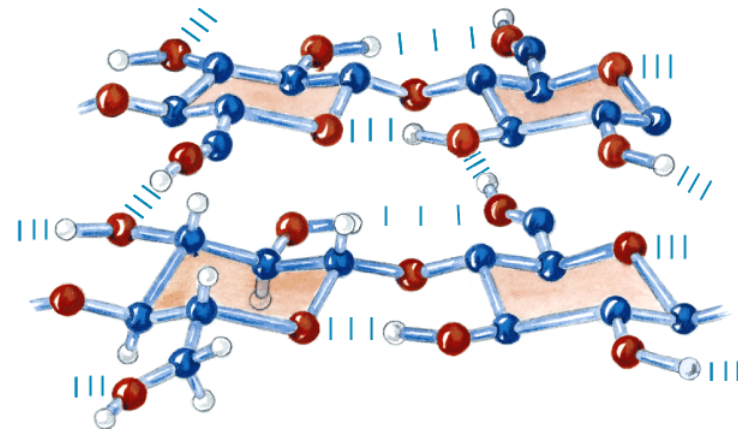


D-glucosa ($\beta 1 \rightarrow 4$)



(a)

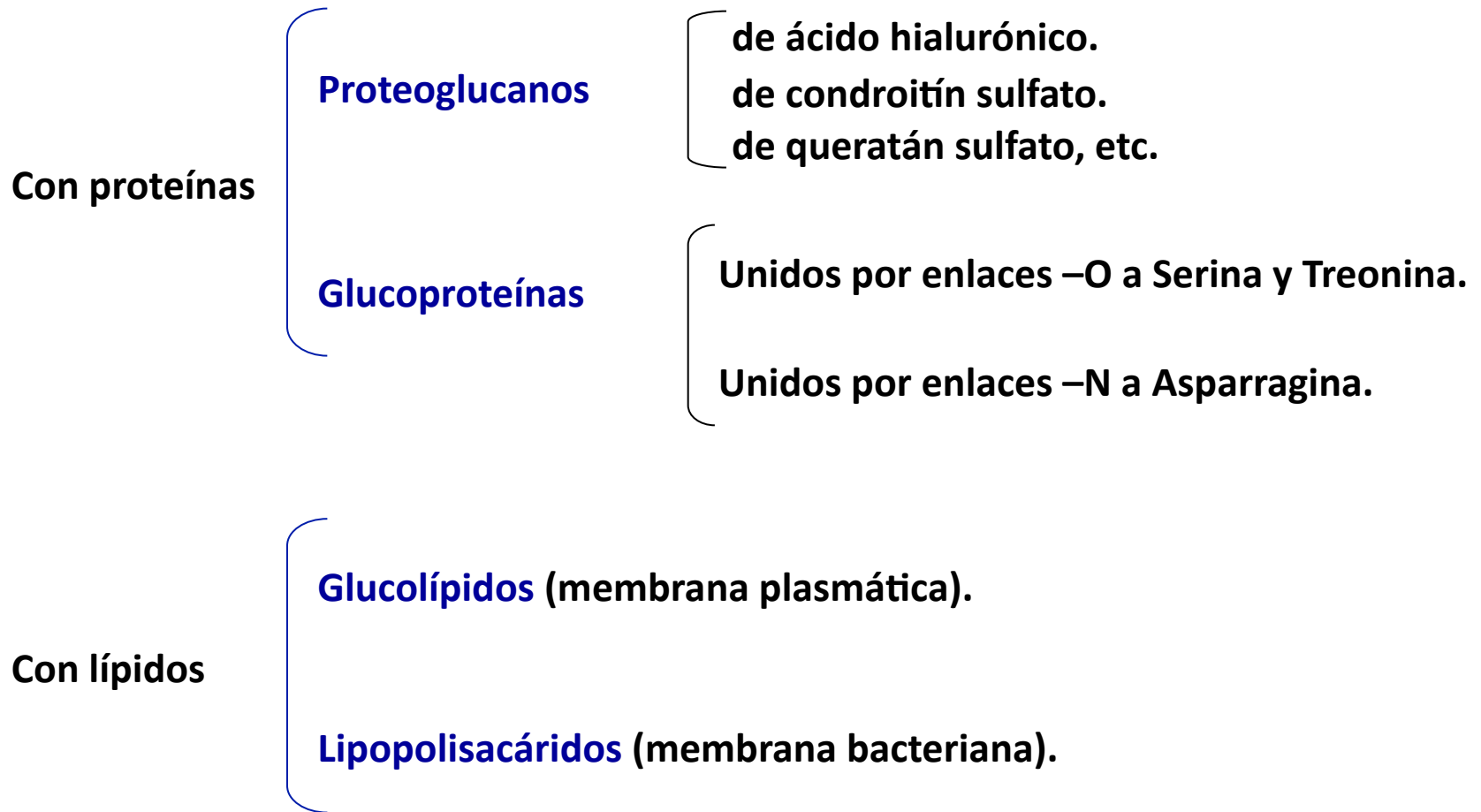
Estructura de la celulosa (giro 180°).



(b)

Lehninger Principles of Biochemistry, 5e. Freeman 2009.

Glucoconjugados

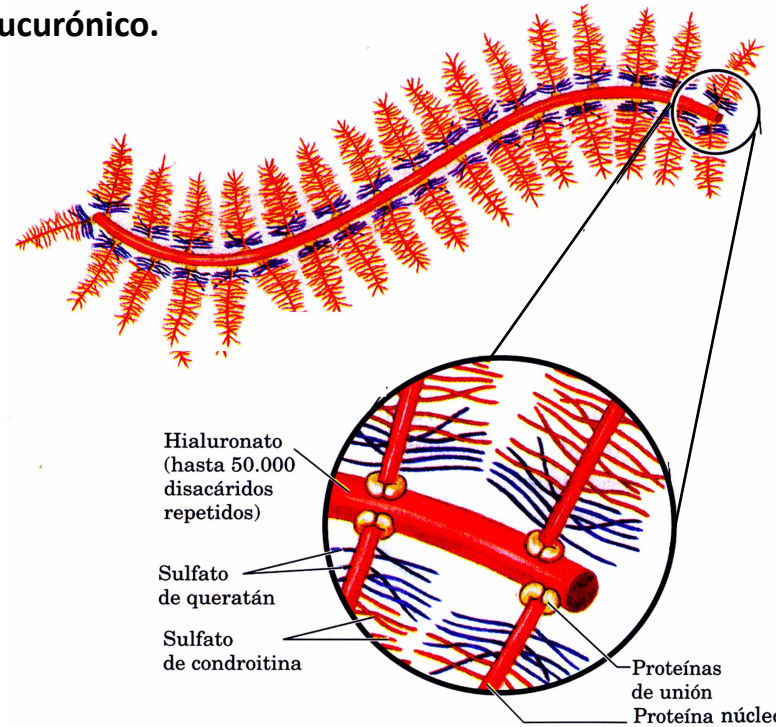
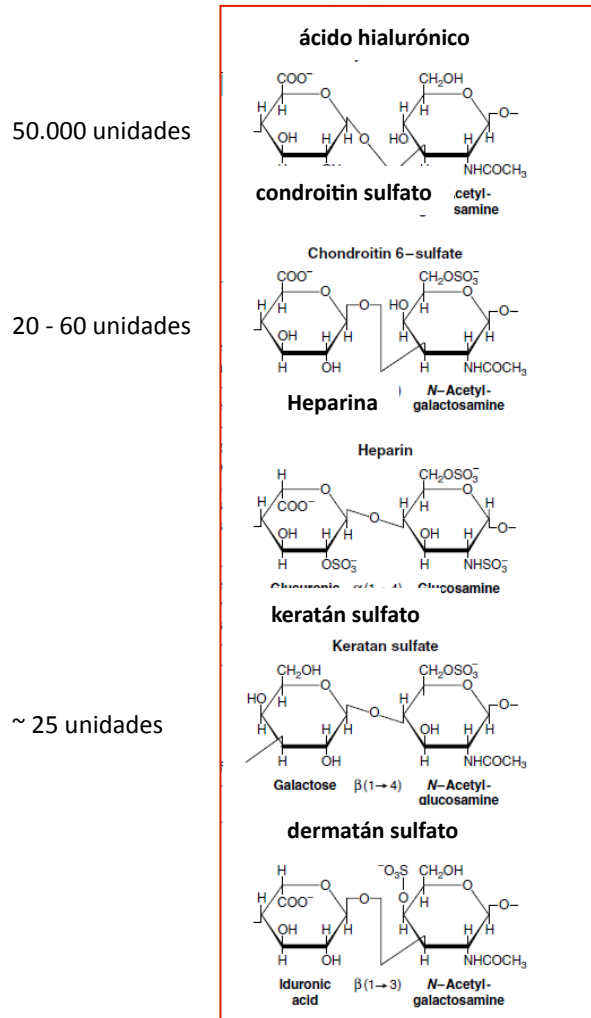


GLUCOSAMINOGLUCANOS:

Unidades repetitivas de dos monosacáridos:

N-acetil glucosamina ó N-acetil galactosamina + ácido glucurónico.

Unidos a proteínas para formar
PROTEOGLUCANOS

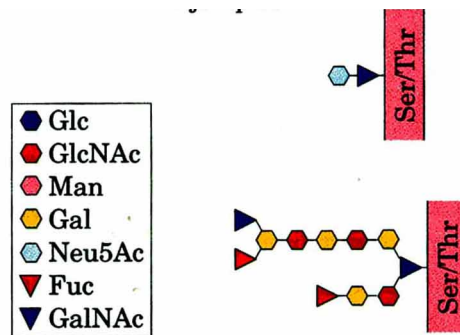


- Enormes agregados en los que la mayor parte (95%) corresponde a polisacáridos.
- Componentes de la matriz extracelular: compleja red de heteropolisacáridos y proteínas fibrosas.
- Hueso, cartílago, córnea, etc.

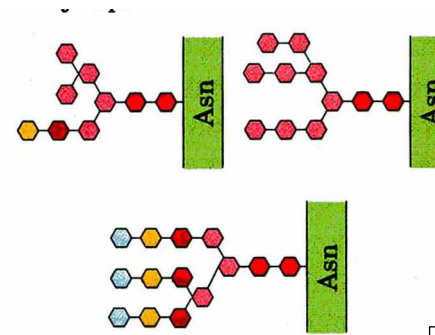
*Lehninger Principles of Biochemistry.
5e. Freeman 2009.*

Glucoproteínas

Unidos por enlaces –O a
Serina y Treonina.



Unidos por enlaces –N a
Asparagina.



*Lehninger Principles of Biochemistry.
5e. Freeman 2009.*

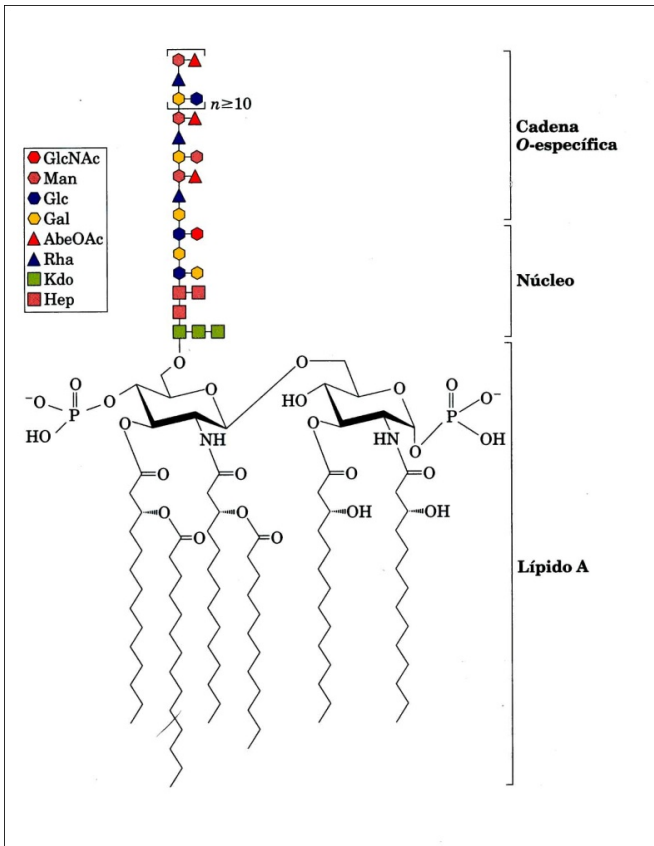
Proteínas glucosiladas:

- Muchas proteínas de membrana. Ej.: glicoforina.
- Muchas proteínas secretadas. Ej.: anticuerpos.
- Hormonas proteicas.
- Hemoglobina.
- Factores de la coagulación.
- Proteínas transportadoras de metales. Ej.: transferrina (Fe).
- Muchos enzimas.

Glucoconjugados con lípidos

Lipopolisacárido de membrana bacteriana

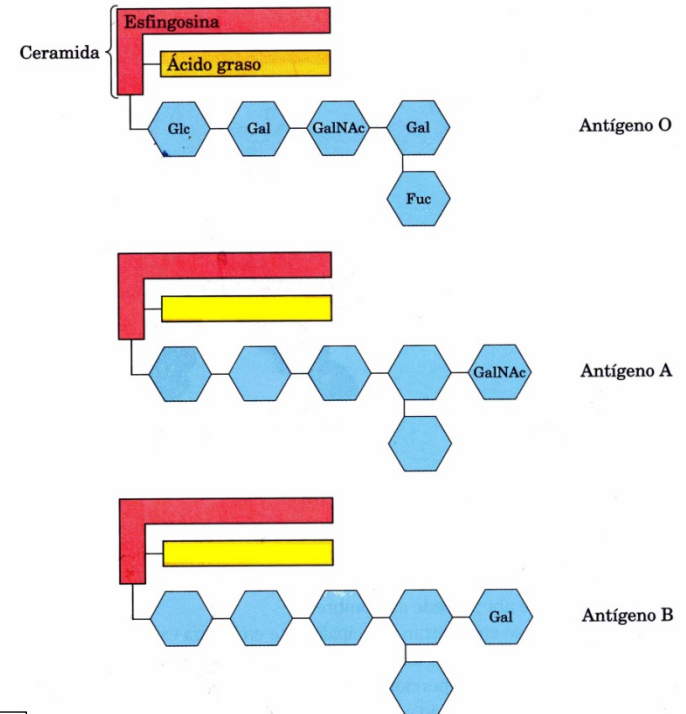
Son dianas de los anticuerpos producidos por el sistema inmunitario en respuesta a infección bacteriana.



Glucolípidos

Presentes en la cara externa de la membrana plasmática.

Ej.: Antígenos sanguíneos.



Lehninger Principles of Biochemistry.
5e. Freeman 2009.

BIBLIOGRAFÍA

- *Lehninger Principles of Biochemistry*. 5ª ed. Freeman, 2009. Cap 7.
- *Mark's Basic Medical Biochemistry. A clinical approach*. 3ª ed. LWW., 2008. Caps 5, 28, 49.
- Feduchi y cols. *Bioquímica: conceptos esenciales*. Panamericana, 2011. Cap 23.
- Berg, Tymoczko and Stryer. *Biochemistry*. 7ª ed. WH. Freeman, 2011. Cap 11.
- Voet and Voet. *Biochemistry*. 4ª ed. Wiley, 2011. Cap 11.
- Baynes and Dominiczak. *Bioquímica Médica*. 3ª ed. Elsevier, 2011. Cap 3.
- Garrett and Grisham. *Biochemistry*. 4ª ed. 2009. Cap 7.
- <http://biomodel.uah.es> (esquemas animados).