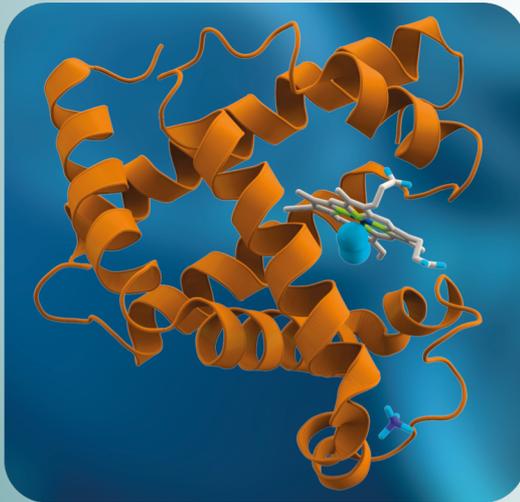


Bioquímica Estructural y Metabólica

TEMA 2: GLÚCIDOS



Magdalena María Foltman

DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA MOLECULAR

Este material se publica bajo la siguiente licencia:

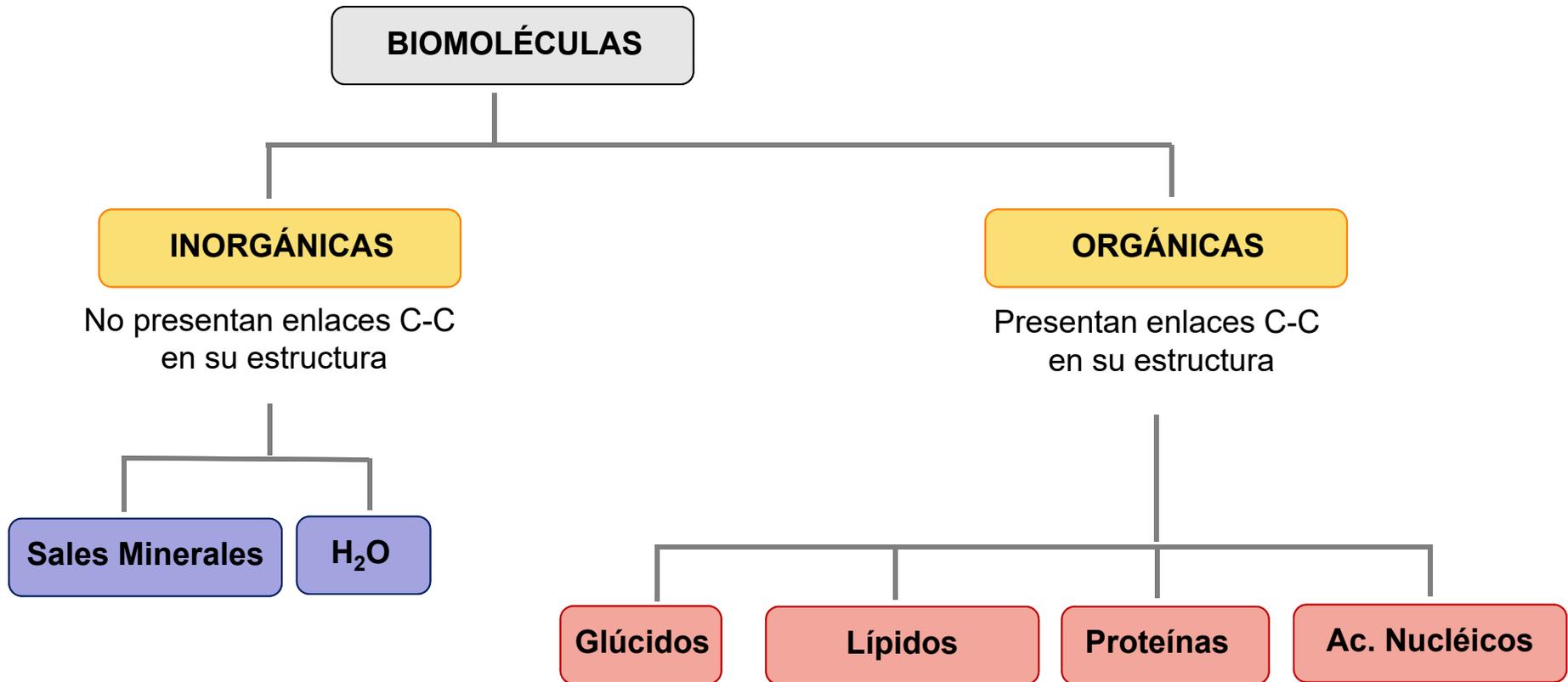
[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



TEMA 2 . Glúcidos

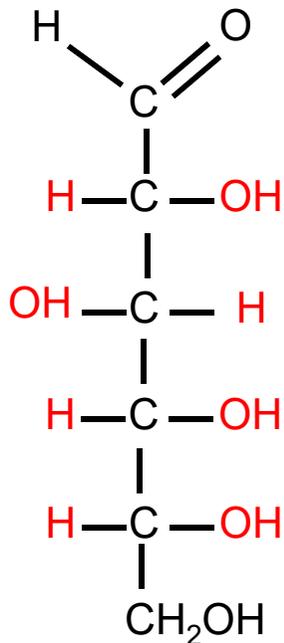
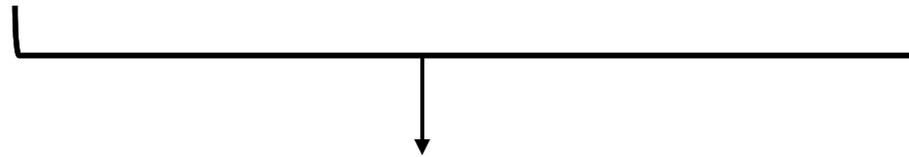
Funciones biológicas. Monosacáridos. Derivados de monosacáridos. Pentosas y hexosas. Disacáridos. Enlace glucosídico. Polisacáridos de reserva: glucógeno y almidón. Polisacáridos estructurales: proteoglucanos. Glucoproteínas y glucolípidos.

BIOMOLÉCULAS



GLÚCIDOS. GENERALIDADES.

SACÁRIDOS (ζάχαρη= Záchari)= **CARBOHIDRATOS= HIDRATOS DE CARBONO**



D-GLUCOSA

Debido a la proporción relativa de átomos de hidrógeno y oxígeno $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$.

La fórmula de la glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, se puede interpretar como $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$

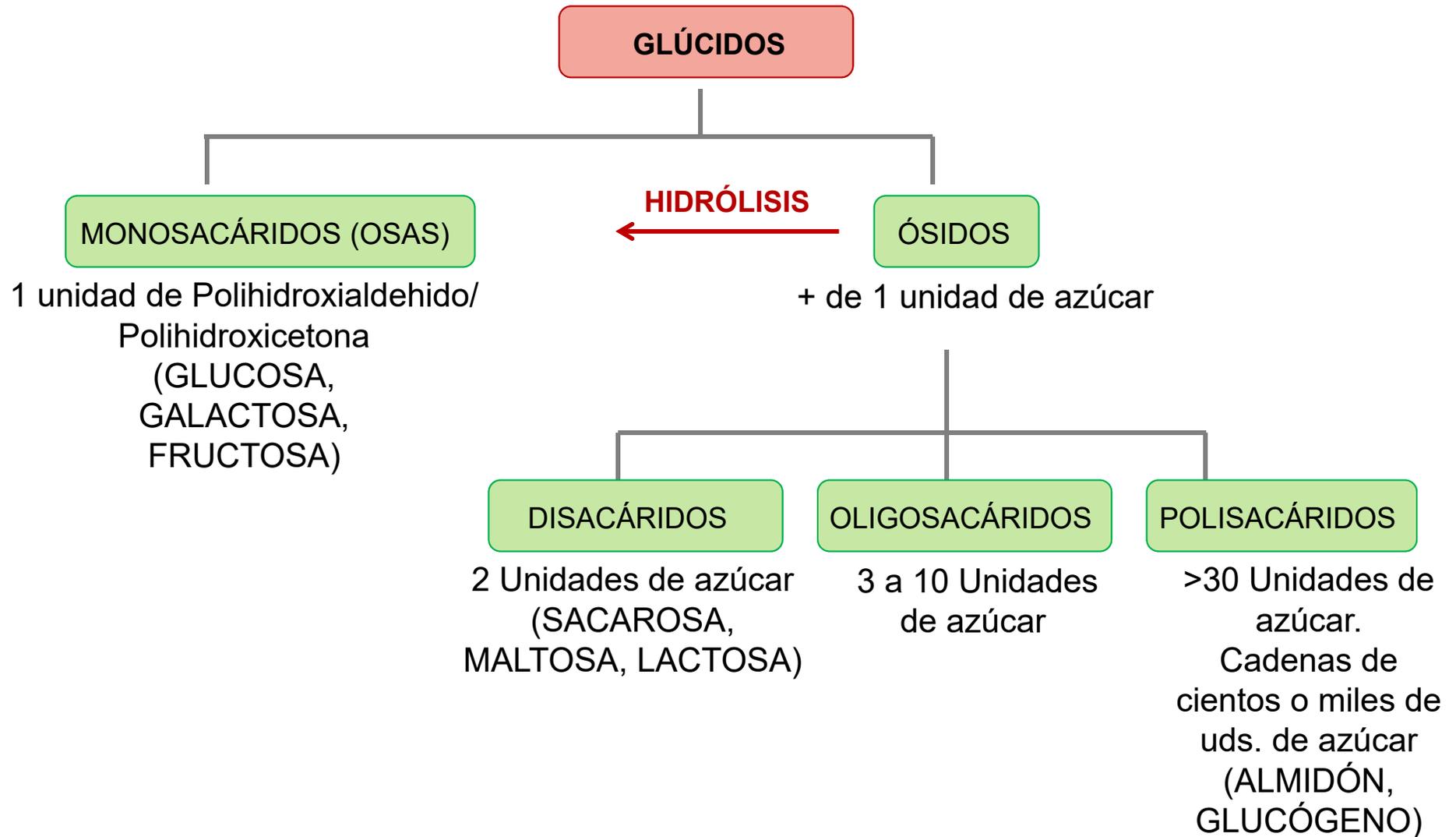
Componentes fundamentales : C, H y O, en ocasiones P, S y N.

Desde el punto de vista químico **son cadenas carbonadas con múltiples grupos hidroxilo (polihidroxialdehidos o polihidroxicetonas)**, o bien sustancias cuya hidrólisis da lugar a estos compuestos.

IMPORTANCIA DE LOS GLÚCIDOS. FUNCIONES BIOLÓGICAS

- **IMPORTANTES ELEMENTOS ESTRUCTURALES.** (Celulosa de la pared vegetal, la quitina del exoesqueleto de artrópodos y hongos superiores, polisacáridos de la pared celular bacteriana).
- **FUENTE DE ENERGÍA.** La oxidación de glúcidos es la principal ruta de obtención de energía en la mayoría de las células no fotosintéticas.
- **ALMACENES DE ENERGÍA.** (Almidón, glucógeno). Rápidamente movilizables para producir energía.
- **CONSTITUYENTES ESTRUCTURALES DE MOLÉCULAS DE GRAN IMPORTANCIA BIOLÓGICA** (ATP, NAD, FAD, DNA/Desoxirribosa, RNA/Ribosa, etc.).
- **LIGADOS A DIFERENTES LÍPIDOS Y PROTEINAS (Glucoconjugados)** desempeñan papeles muy importantes, por ejemplo, en la Interacción y reconocimiento celular.

GLÚCIDOS. CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE LAS UNIDADES DE AZÚCAR.



MONOSACÁRIDOS. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES

MONOSACÁRIDOS (OSAS)

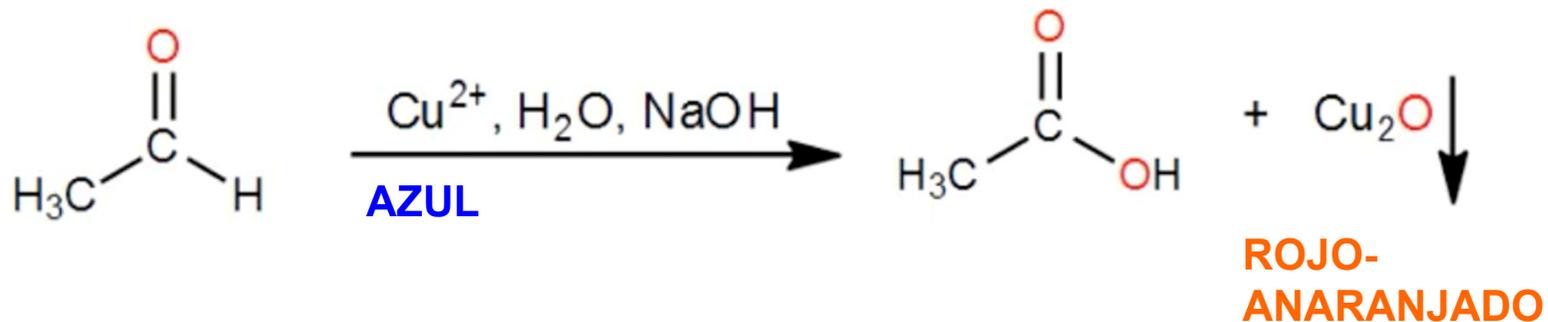
- Las OSAS **NO** son hidrolizables en azúcares más pequeños.
 - Se encuentran en estado libre en la naturaleza.
- Su cadena carbonada tiene normalmente entre 3 y 6 átomos de Carbono (existen excepciones-Sedoheptulosa) y son cadenas carbonadas **SIN RAMIFICACIONES.**
 - Sólidos cristalinos de color blanco y sabor dulce
- Solubles en agua (disolvente polar) e insolubles en disolventes no polares (éter, cloroformo,etc.).
 - **Tienen poder reductor.**

PODER REDUCTOR DE LOS MONOSACÁRIDOS

Gracias a la presencia del **grupo carbonilo**, los monosacáridos (y algunos disacáridos) tienen un importante **poder reductor** por el que son fácilmente identificables.

REACCIÓN DE FEHLING. Usada para la detección de **AZÚCARES REDUCTORES**.
(ej. detección de azúcares en suero, plasma u orina).

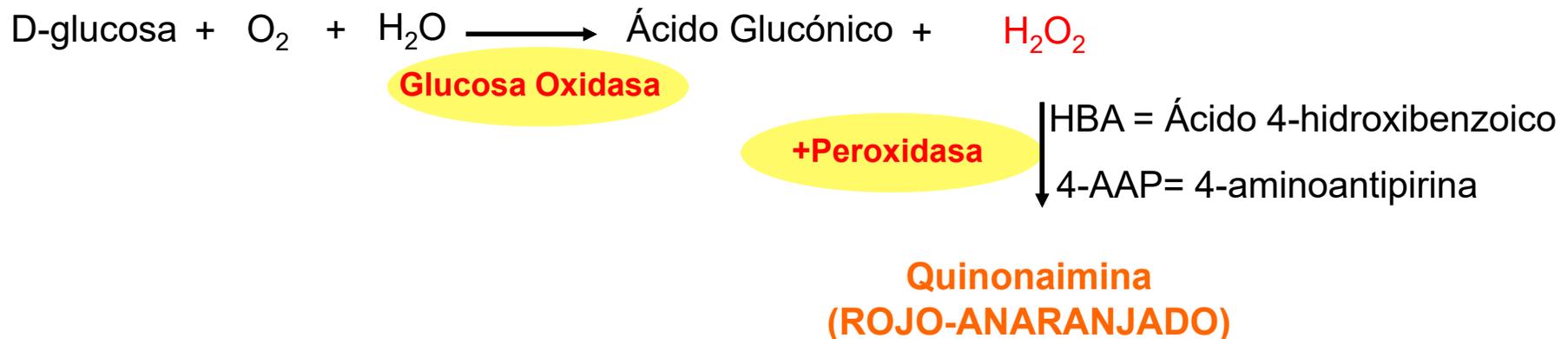
Un glúcido con poder reductor se oxidará, en medio alcalino (EN PRESENCIA DE NaOH) dando lugar a la reducción del sulfato de cobre (AZUL) a **Óxido de cobre (ROJO)**.



PODER REDUCTOR DE LOS MONOSACÁRIDOS

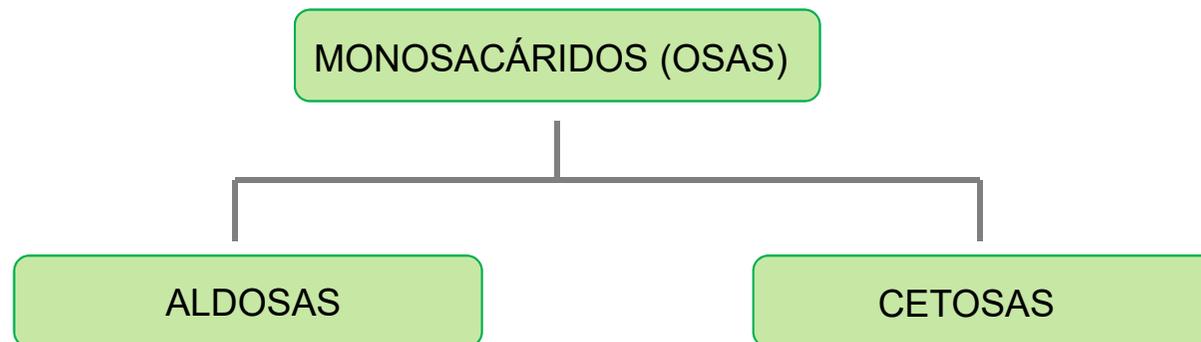
REACCIÓN DE LA GLUCOSA OXIDASA/PEROXIDASA. Es específica para la DETERMINACIÓN ENZIMÁTICA DE LA GLUCOSA en suero, plasma u orina, etc.

1. La glucosa se oxida por acción de la **glucosa oxidasa** para dar **ácido glucónico** y **peróxido de hidrógeno**.
2. El **peróxido de hidrógeno** reacciona en presencia de peroxidasa con HBA y con 4-AAP para dar lugar a un tinte de quinonaimina rojo.



La intensidad del color es proporcional a la concentración de glucosa y se puede medir espectrofotométricamente a una longitud de onda de entre 460 y 560 nm.

MONOSACARIDOS. CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO



3 átomos de carbono. **Aldo**TRIOSAS
4 átomos de carbono. **Aldo**TETROSAS
5 átomos de carbono. **Aldo**PENTOSAS
6 átomos de carbono. **Aldo**HEXOSAS

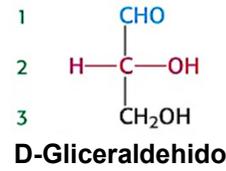
.....

3 átomos de carbono. **Ceto**TRIOSAS
4 átomos de carbono. **Ceto**TETROSAS
5 átomos de carbono. **Ceto**PENTOSAS
6 átomos de carbono. **Ceto**HEXOSAS

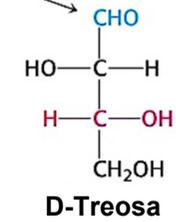
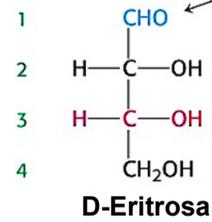
.....

GLÚCIDOS. CLASIFICACIÓN. ALDOSAS.

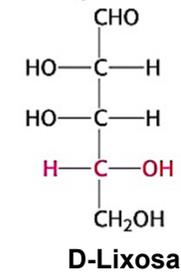
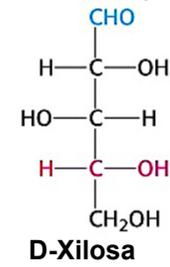
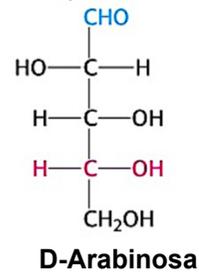
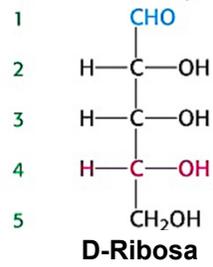
ALDOTRIOSAS



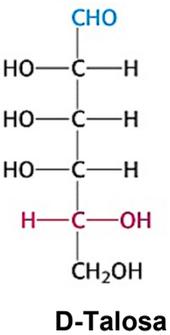
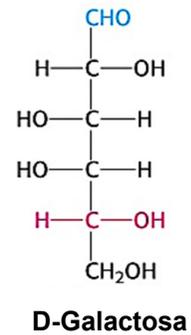
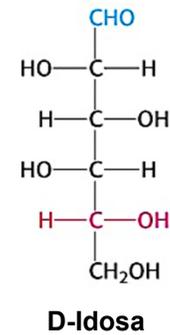
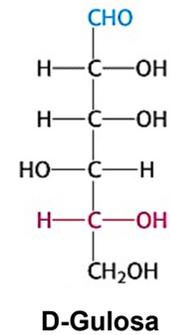
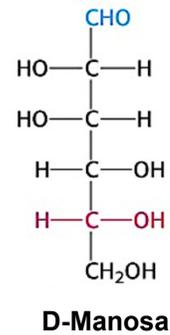
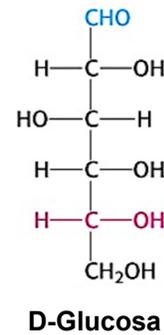
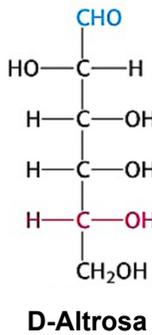
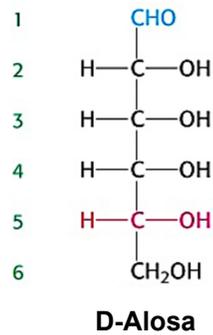
ALDOTETRASAS



ALDOPENTOSAS

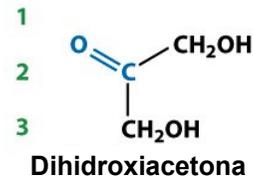


ALDOHEXOSAS

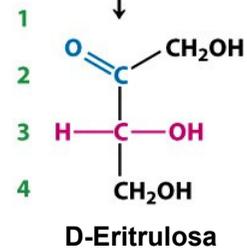


GLÚCIDOS. CLASIFICACIÓN. CETOSAS

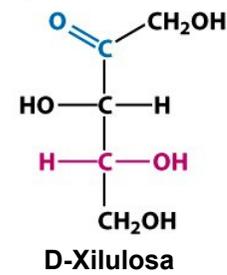
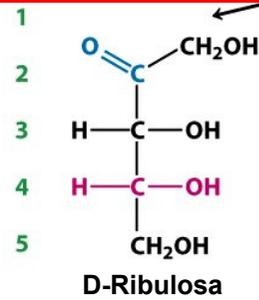
CETOTRIOSAS



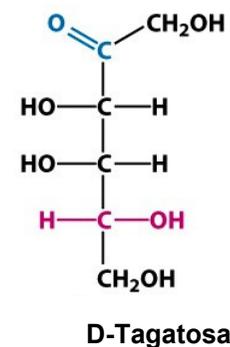
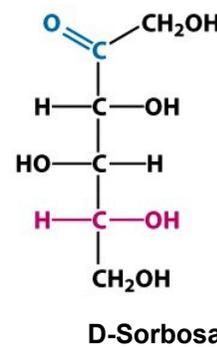
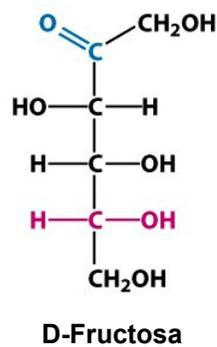
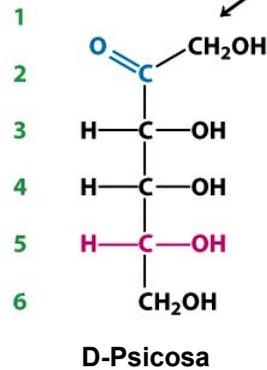
CETOTETROSAS



CETOPENTOSAS

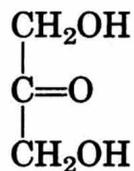


CETOHEXOSAS



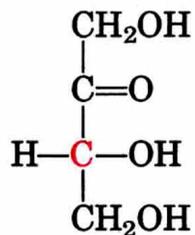
MONOSACÁRIDOS D-CETOSAS

Tres carbonos



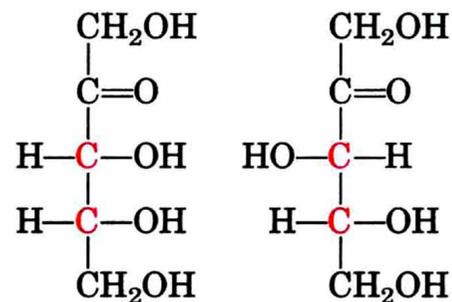
Dihidroxiacetona

Cuatro carbonos



D-Eritrulosa

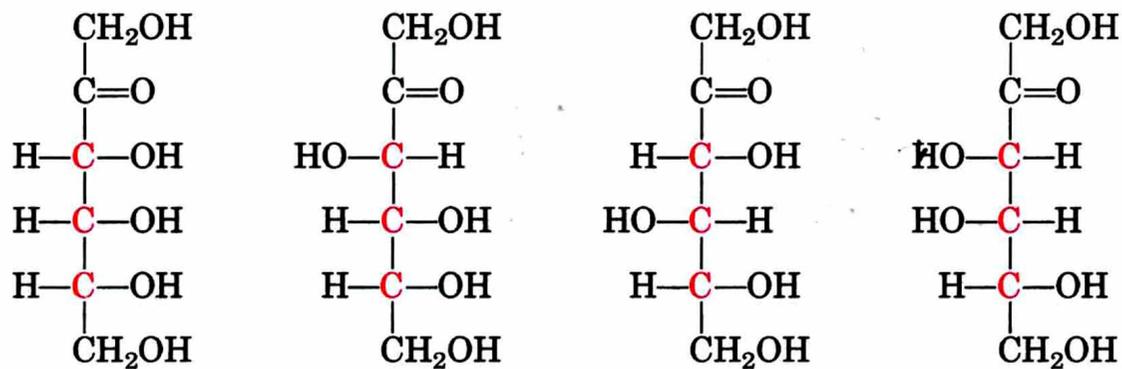
Cinco carbonos



D-Ribulosa

D-Xilulosa

Seis carbonos



D-Psicosa

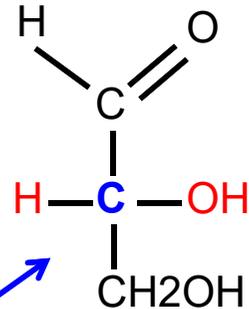
D-Fructosa

D-Sorbosa

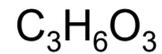
D-Tagatosa

MONOSACARIDOS. CLASIFICACIÓN. QUIRALIDAD.

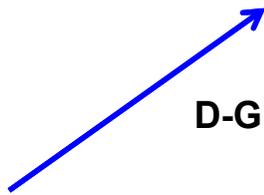
ALDOSATRIOSIA



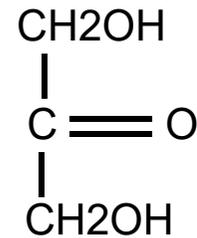
D-GLICERALDEHIDO



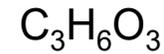
**CARBONO ASIMÉTRICO
(QUIRAL)**



CETOTRIOSIA



DIHIDROXIACETONA



TODOS LOS MONOSACÁRIDOS, A EXCEPCIÓN DE LA DIHIDROXIACETONA SON COMPUESTOS QUIRALES, ES DECIR, POSEEN UNO O MÁS ÁTOMOS DE CARBONO ASIMÉTRICOS (UNIDOS A CUATRO SUSTITUYENTES DISTINTOS).

CONCEPTO DE ISOMERÍA.TIPOS DE ISOMERÍA.

ISÓMEROS.

COMPUESTOS QUÍMICOS CON LA MISMA FÓRMULA MOLECULAR.
PERO CON DISTINTAS ESTRUCTURAS MOLECULARES

CONCEPTO DE ISOMERÍA. TIPOS DE ISOMERÍA.



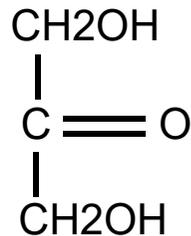
CONCEPTO DE ISOMERÍA. TIPOS DE ISOMERÍA.

ISÓMEROS.

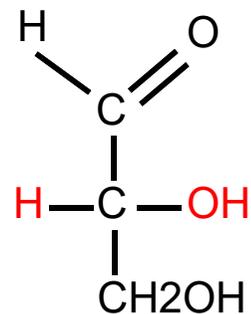
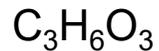
COMPUESTOS QUÍMICOS CON LA MISMA FÓRMULA MOLECULAR.
PERO CON DISTINTAS ESTRUCTURAS MOLECULARES

**ISOMERÍA ESTRUCTURAL (o
Isomería de Función).**

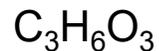
Distinto encadenamiento de sus
átomos. Distinta estructura básica y
**acusadas diferencias en las
propiedades físicas y químicas.**



DIHIDROXIACETONA



D-GLICERALDEHIDO



**ISOMERÍA ESPACIAL O
ESTEREOISOMERÍA.**

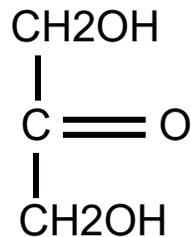
CONCEPTO DE ISOMERÍA. TIPOS DE ISOMERÍA.

ISÓMEROS.

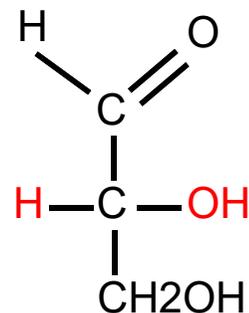
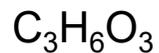
COMPUESTOS QUÍMICOS CON LA MISMA FÓRMULA MOLECULAR.
PERO CON DISTINTAS ESTRUCTURAS MOLECULARES

ISOMERÍA ESTRUCTURAL (o Isomería de Función).

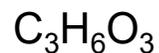
Distinto encadenamiento de sus átomos. Distinta estructura básica y **acusadas diferencias en las propiedades físicas y químicas.**



DIHIDROXIACETONA

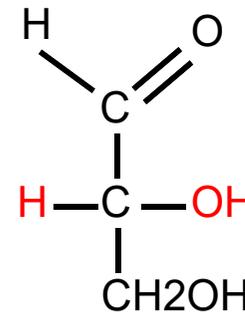


D-GLICERALDEHIDO

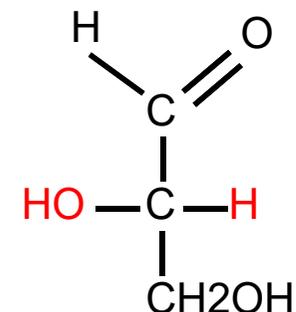
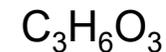


ISOMERÍA ESPACIAL O ESTEREOISOMERÍA.

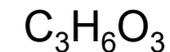
Mismo encadenamiento de sus átomos, pero diferente disposición espacial. **Diferencias en las propiedades menos acusadas. (ISÓMEROS D y L)**



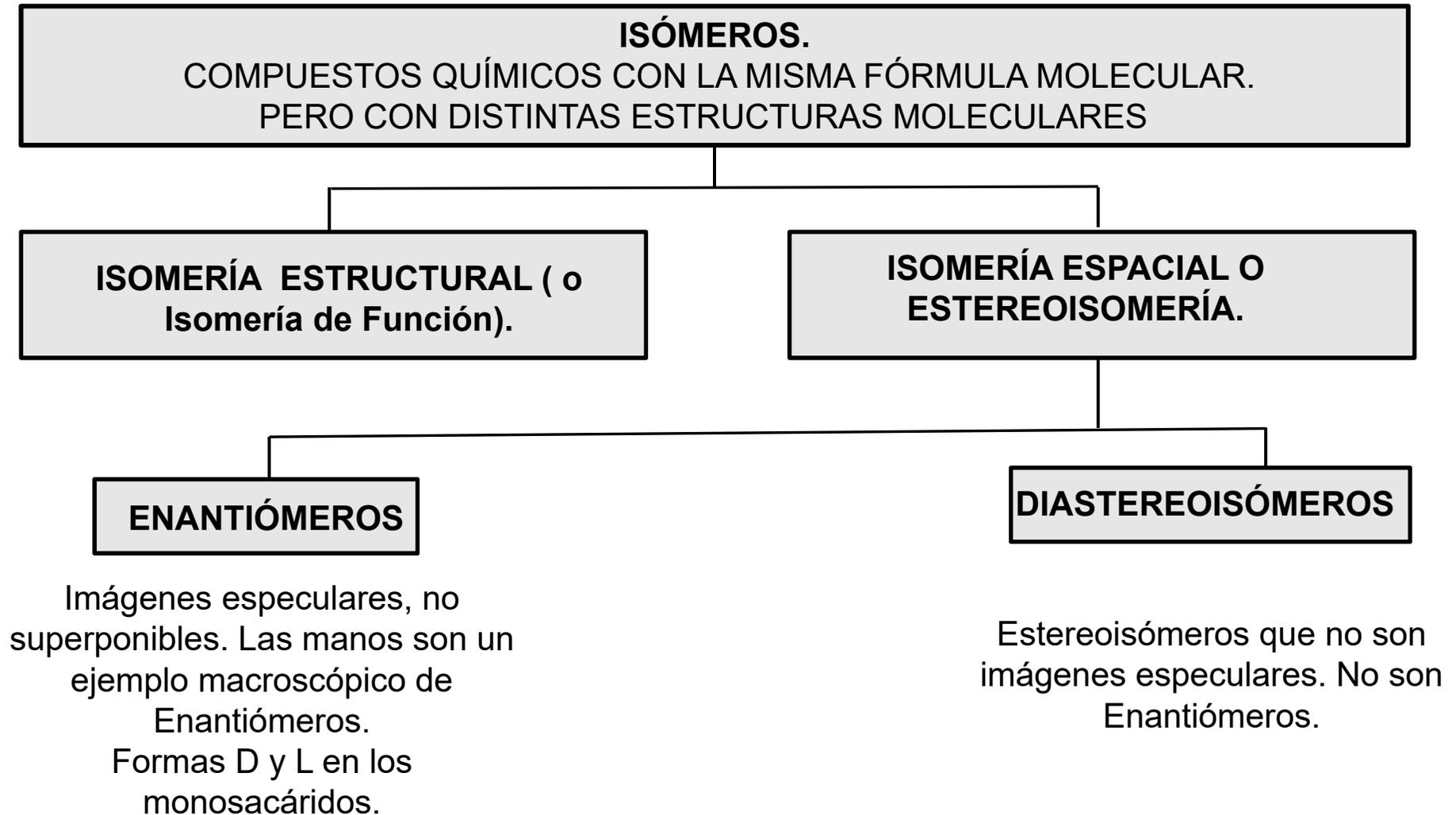
D-GLICERALDEHIDO



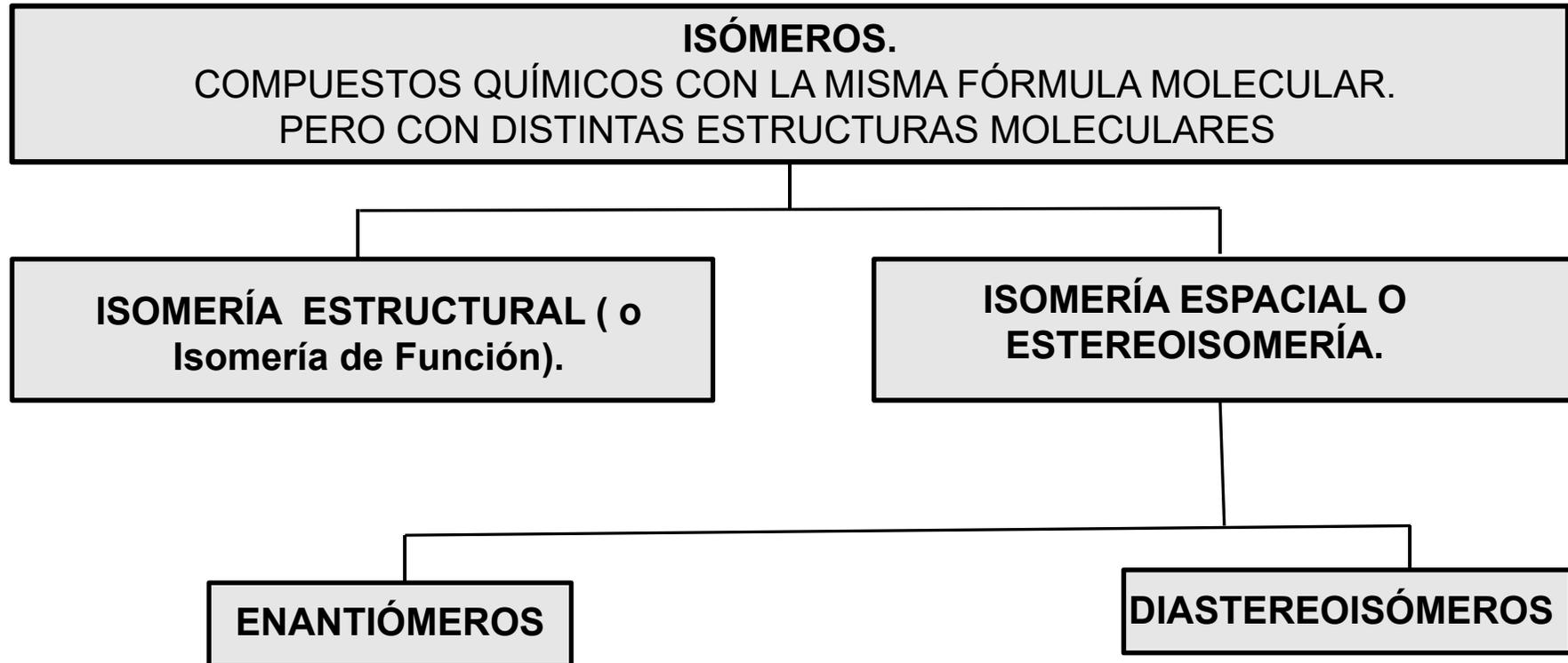
L-GLICERALDEHIDO



CONCEPTO DE ISOMERÍA. TIPOS DE ISOMERÍA.



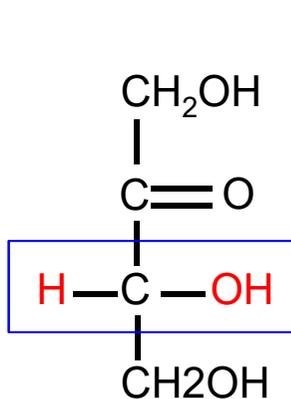
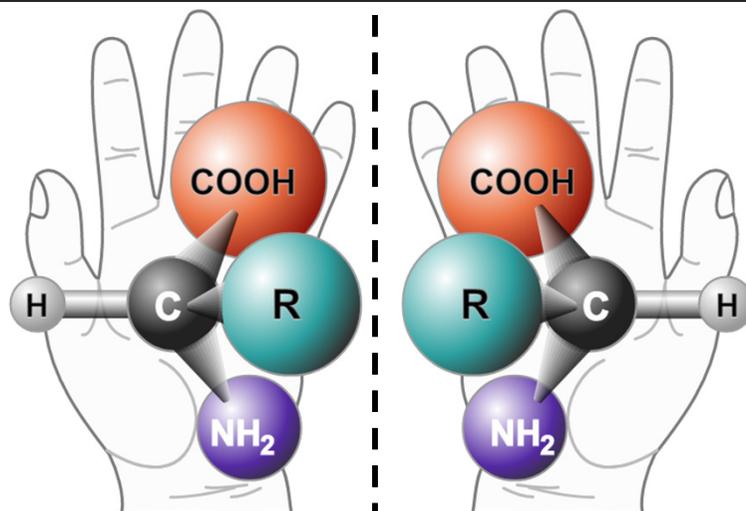
CONCEPTO DE ISOMERÍA. TIPOS DE ISOMERÍA.



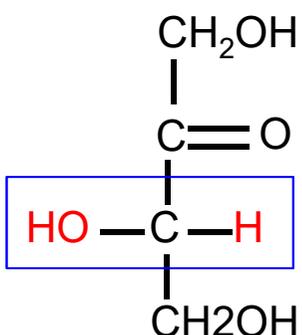
Los estereoisómeros se nombran actualmente en su mayoría con la nomenclatura R (RECTUS) y S (SYNISTER), pero para el caso de los monosacáridos se conserva la nomenclatura D y L.

LAS FORMAS D O L SE DISTINGUEN POR LA CONFORMACIÓN DEL CARBONO QUIRAL MAS ALEJADO DEL SITIO FUNCIONAL

ISOMERÍA. ENANTIÓMEROS

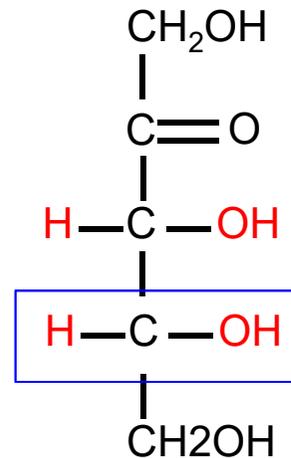


D-ERITRULOSA

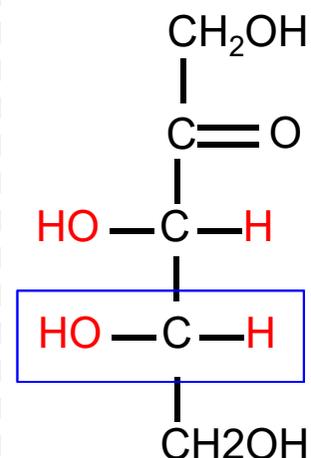


L-ERITRULOSA

CETOSA



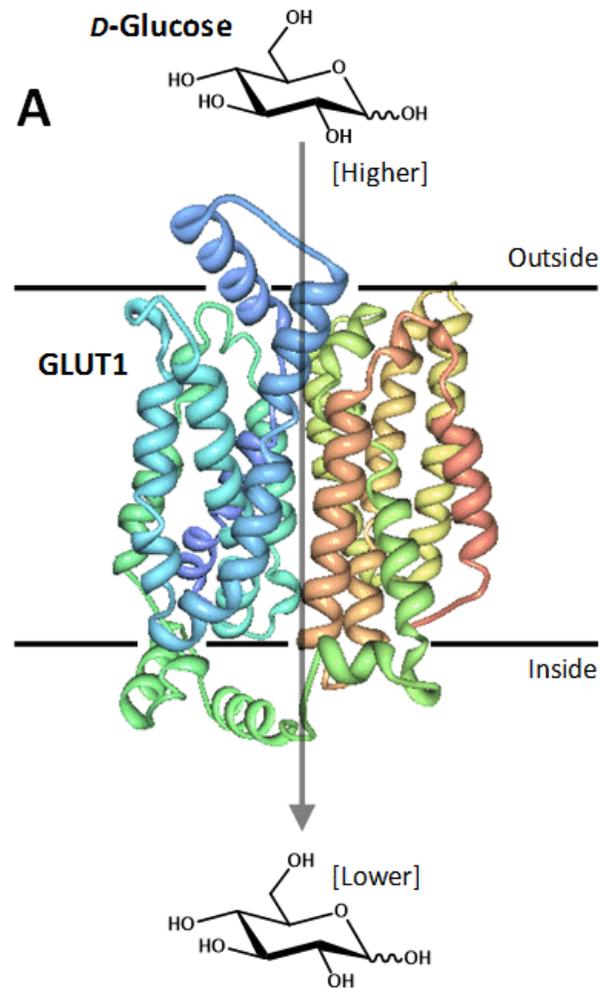
D-RIBULOSA



L-RIBULOSA

CETOSA

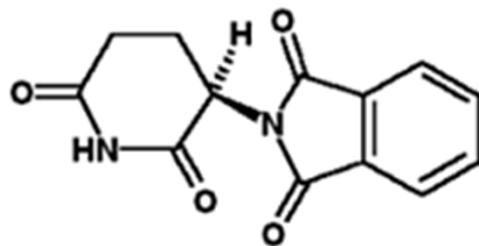
MONOSACARIDOS. CLASIFICACIÓN. QUIRALIDAD.



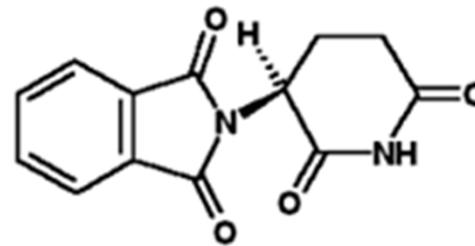
Las interacciones entre moléculas son **ESTEREOESPECÍFICAS**, es decir, se van a producir únicamente cuando dichas moléculas tienen una configuración especial de sus átomos determinada.

IMPORTANCIA DE LA ISOMERÍA. TALIDOMIDA.

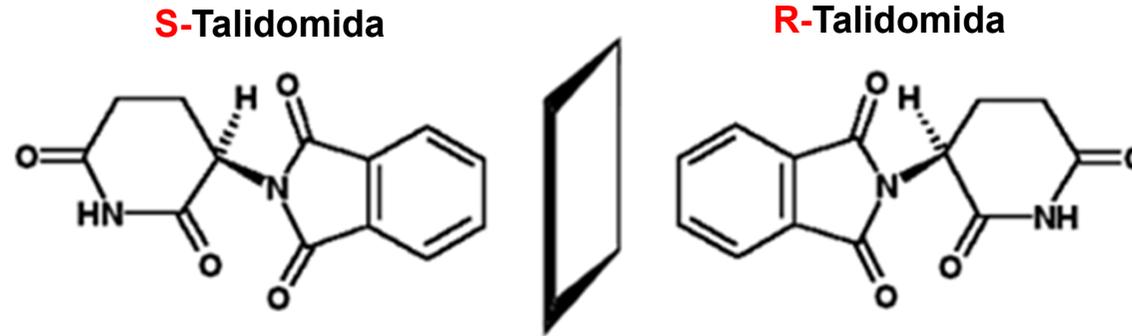
S-Talidomida



R-Talidomida

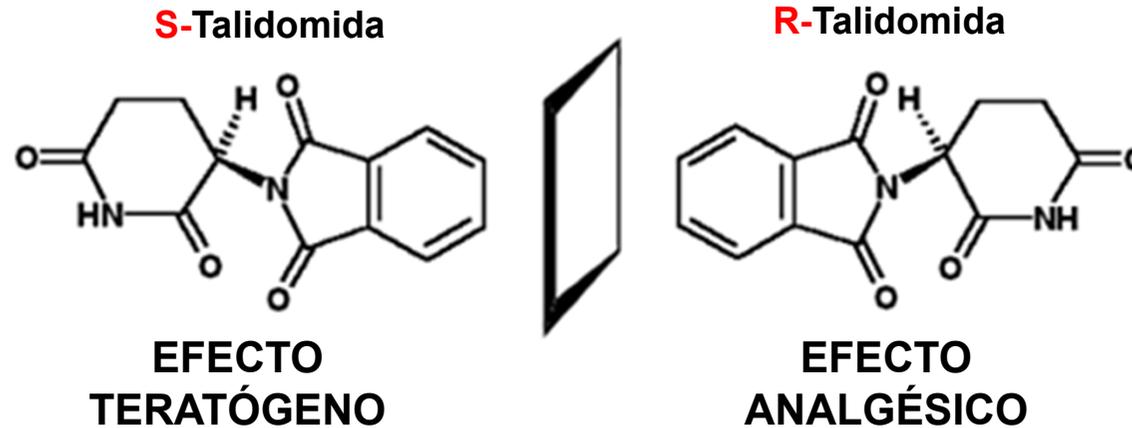


IMPORTANCIA DE LA ISOMERÍA. TALIDOMIDA.



Niños afectados de **FOCOMELIA** (malformación congénita caracterizada por la ausencia o acortamiento marcado de la porción proximal a media de una extremidad superior, mientras que la mano es normal o prácticamente normal).

IMPORTANCIA DE LA ISOMERÍA. TALIDOMIDA.

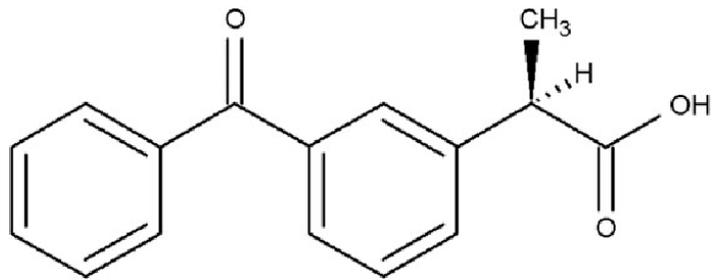


El producto comercializado en los años 50 era una mezcla de los isómeros S y R. Dando lugar a la aparición de múltiples casos de bebés con malformaciones congénitas.



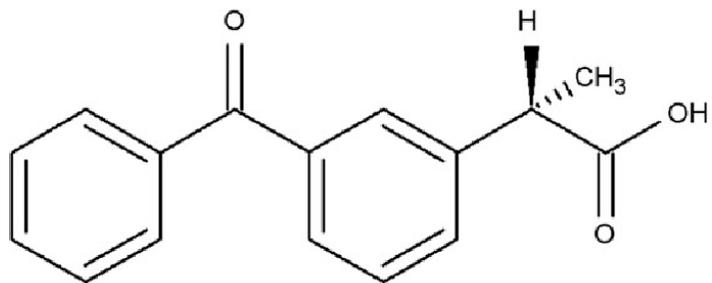
Niños afectados de **FOCOMELIA**

IMPORTANCIA DE LA ISOMERÍA. KETOPROFENO



(R)-Ketoprofen

R-KETOPROFENO
NO TIENE EFECTO



(S)-Ketoprofen

S-KETOPROFENO
EFECTO
ANALGÉSICO



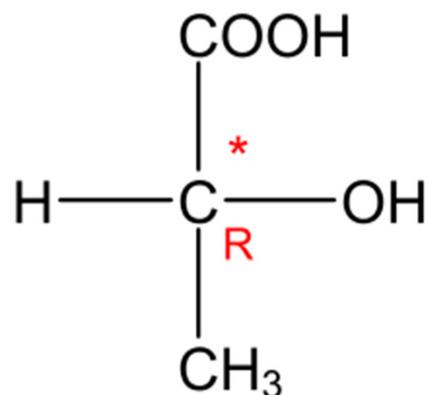
ISOMERÍA. ENANTIÓMEROS

LA PRESENCIA DE CARBONOS QUIRALES DOTAA A LOS MONOSACÁRIDOS DE ACTIVIDAD ÓPTICA.

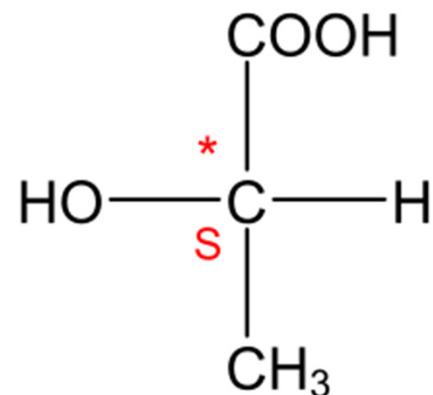
Los compuestos ópticamente activos pueden desviar un haz de luz polarizada hacia la derecha (dextrógiros) (+) o hacia la izquierda (levógiros) (-).

IMPORTANTE: LA PROPIEDAD PARA DESVIAR EL PLANO DE LA LUZ POLARIZADA HACIA LA DERECHA (+) O HACIA LA IZQUIERDA (-), **NO ESTÁ RELACIONADA CON LA FORMA ESTEREOISOMÉRICA:** Un ESTEREOISÓMERO puede ser L-dextrógiro o L-levógiro o un D-dextrogiro o D-levógiro.

Ej. El ácido Láctico o ácido 2-hidroxipropanoico

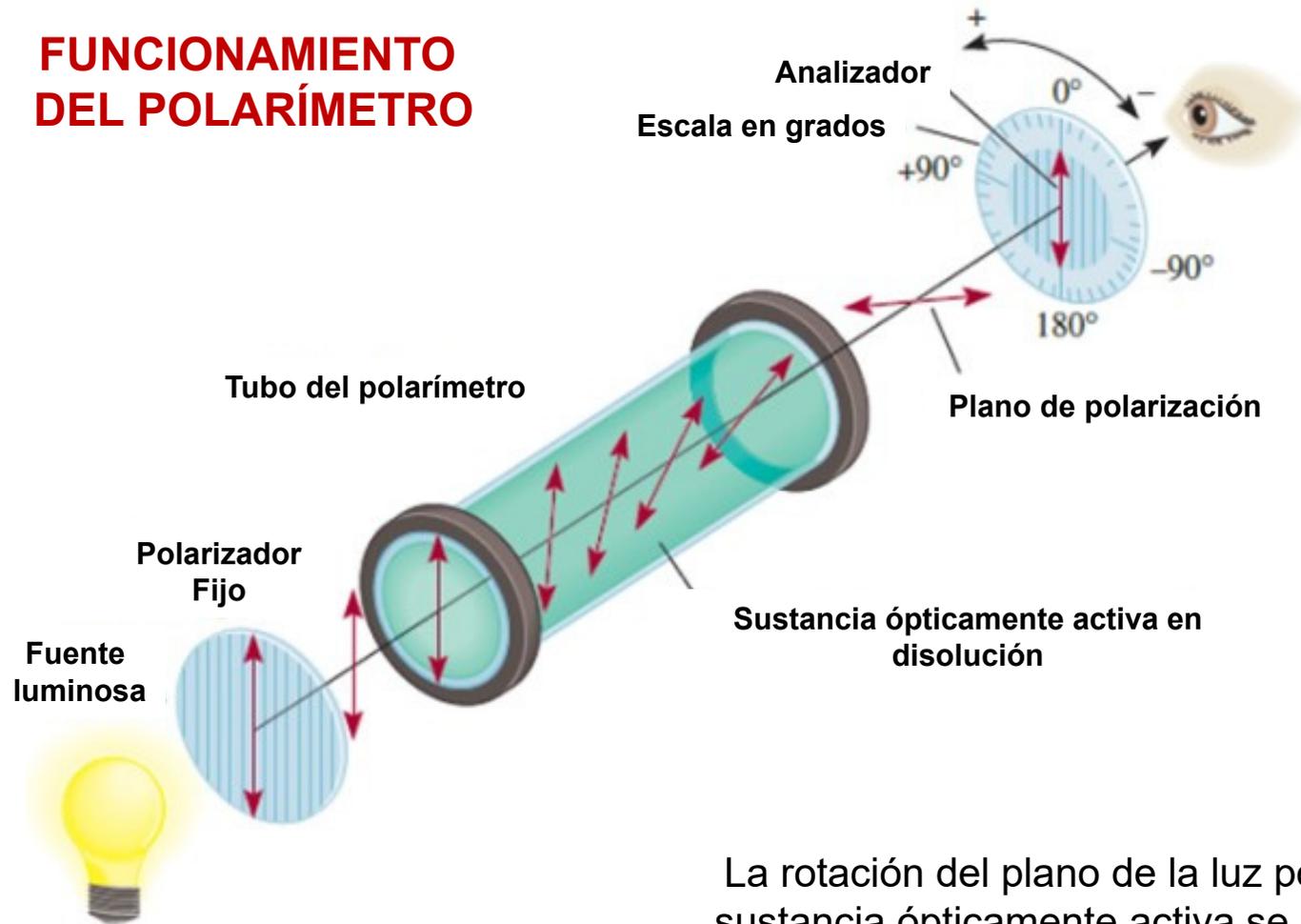


D(-)-ácido 2-hidroxi-propanoico



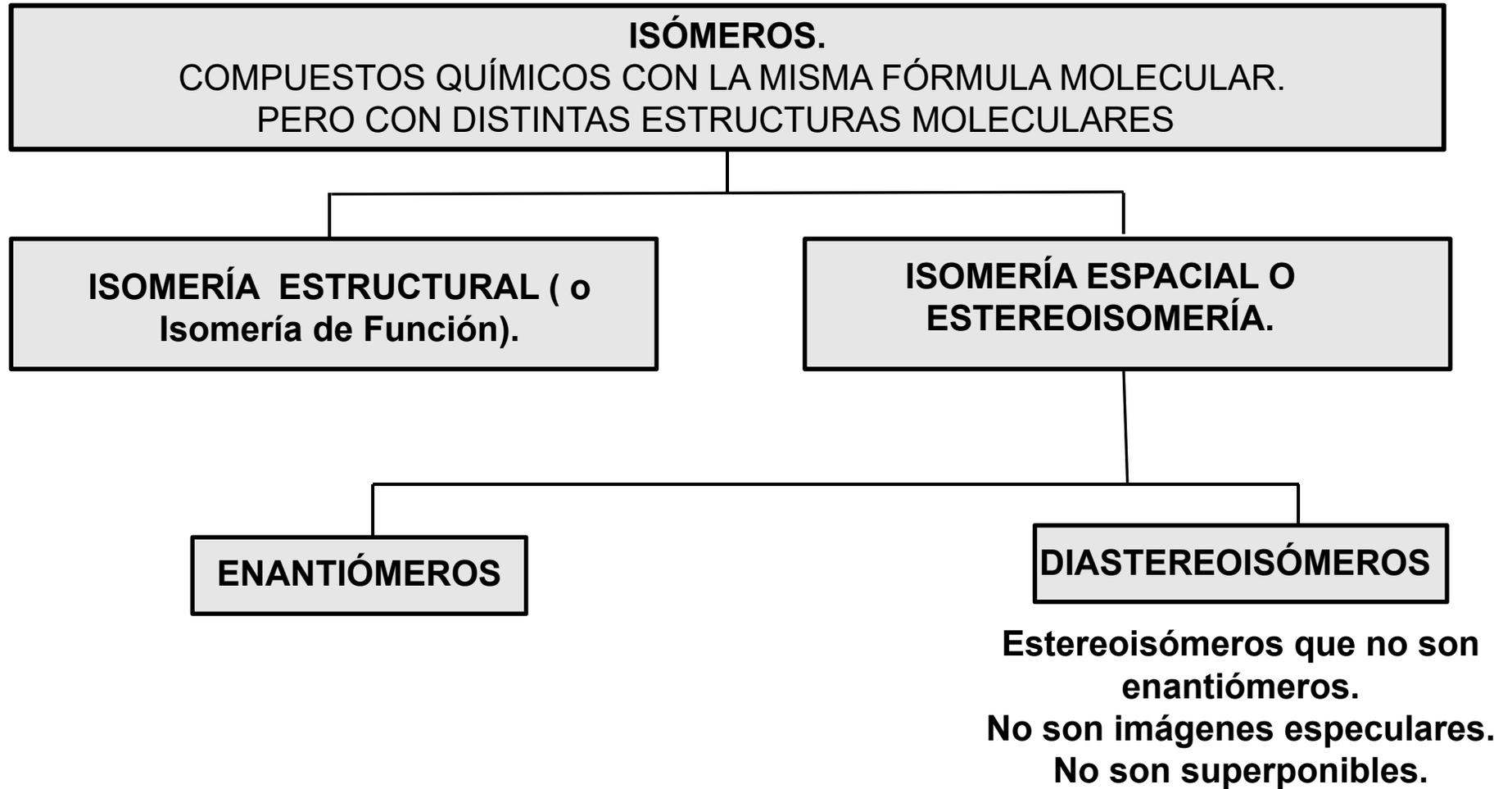
L(+)-ácido 2-hidroxi-propanoico

FUNCIONAMIENTO DEL POLARÍMETRO



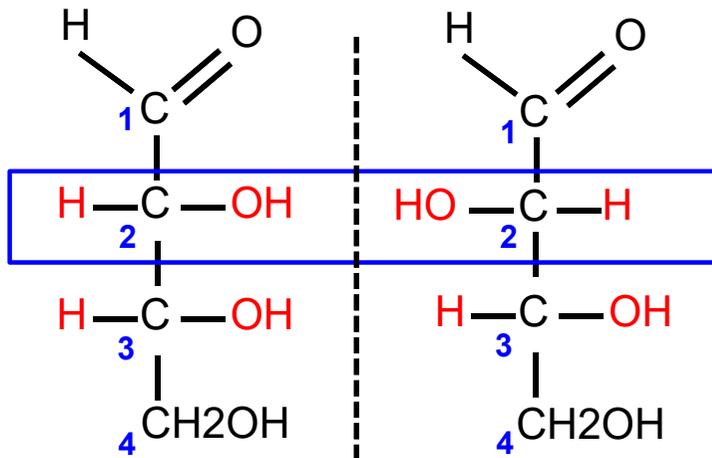
La rotación del plano de la luz polarizada por una sustancia ópticamente activa se detecta y se mide en un Instrumento que se denomina **POLARÍMETRO**

CONCEPTO DE ISOMERÍA. TIPOS DE ISOMERÍA.



ISOMERÍA. DIASTEREISÓMEROS

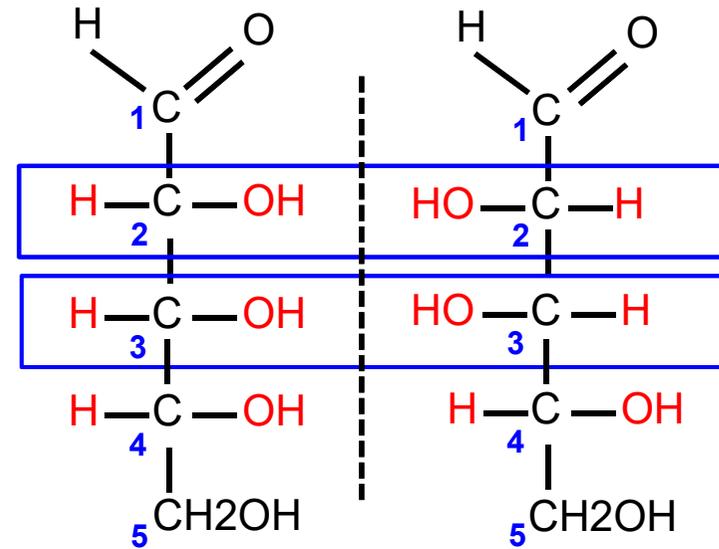
DIASTEREISÓMEROS



D-ERITROSA

D-TREOSA

ALDOTETROSAS

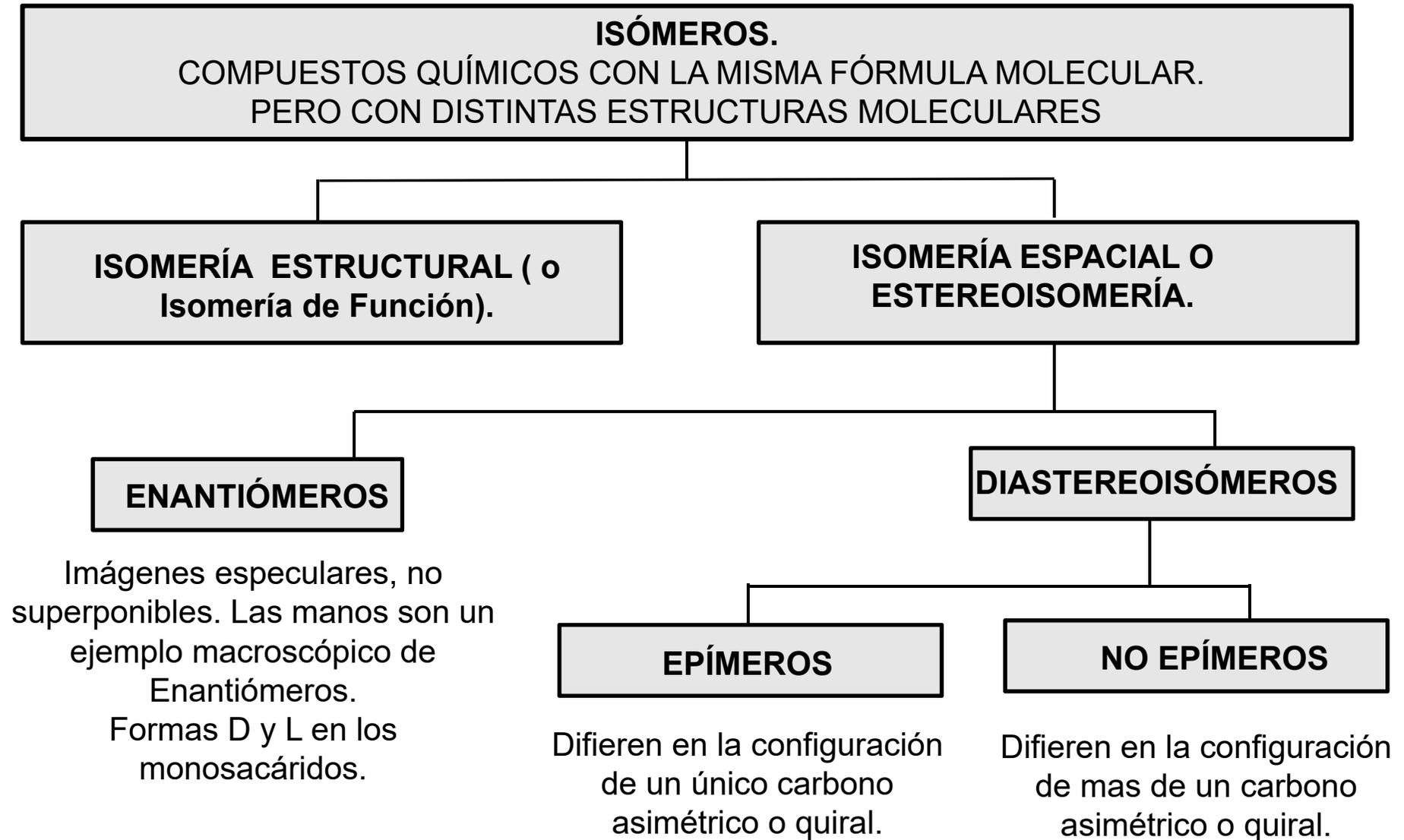


D-RIBOSA

D-LIXOSA

ALDOPENTOSAS

CONCEPTO DE ISOMERÍA. TIPOS DE ISOMERÍA.



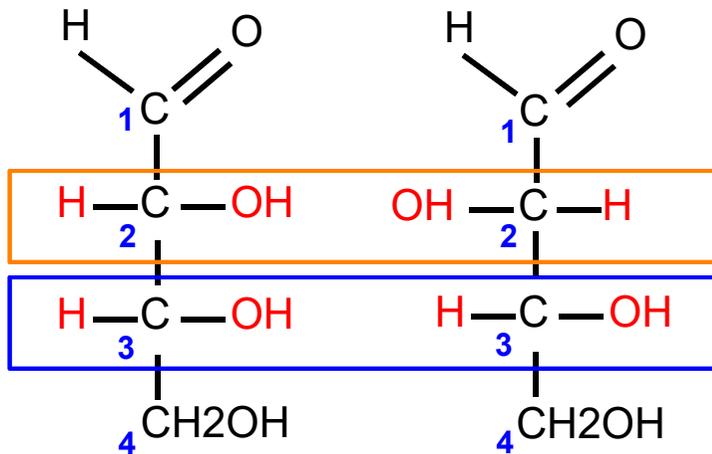
ISOMERÍA. DIASTEREISÓMEROS. EPÍMEROS

DIASTEREISÓMEROS EPÍMEROS:

Diastereoisómeros que difieren en la configuración de **un solo carbono asimétrico (quiral)**.

No son superponibles.

No son imágenes especulares.



Diferente conformación en C2. EPÍMEROS en C2.

Conformación "D". Conformación del carbono Asimétrico (quiral) más alejado del grupo Aldehído/cetona

D-ERITROSA

D-TREOSA

ALDOTETROSAS

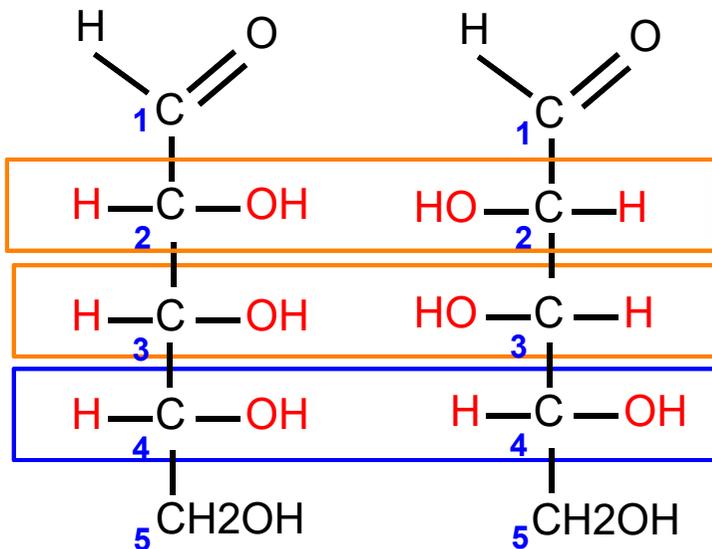
ISOMERÍA. DIASTEREISÓMEROS. EPÍMEROS

DIASTEREISÓMEROS NO EPÍMEROS:

Diastereoisómeros que difieren en la configuración de **mas de un carbono asimétrico** (quiral).

No son superponibles.

No son imágenes especulares.



Diferente conformación en C2 Y C3.

Conformación "D". Conformación del carbono Asimétrico (quiral) más alejado del grupo Aldehído/cetona

D-RIBOSA

D-LIXOSA

DIASTEREISÓMEROS NO EPIMEROS

ISOMERÍA EN LOS MONOSACÁRIDOS

PRESENCIA DE ÁTOMOS DE CARBONO QUIRALES



EXISTENCIA DE ESTEREOISÓMEROS

EL NÚMERO DE FORMAS ESTEREOISOMÉRICAS DE UNA MOLÉCULA DEPENDE DEL NÚMERO DE CARBONOS ASIMÉTRICOS (CENTROS QUIRALES).

2^n (siendo n el número de Carbonos quirales).

TRIOSA = $2^1=2$ estereoisómeros (1 FORMA D Y 1 FORMA L)

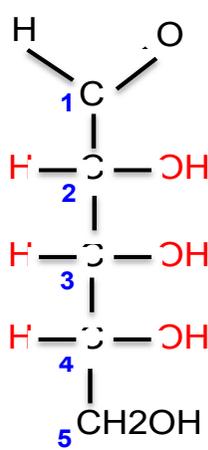
TETROSA = $2^2=4$ estereoisómeros (2 FORMAS D Y 2 FORMAS L)

PENTOSA = $2^3=8$ estereoisómeros (4 FORMAS D Y 4 FORMAS L)

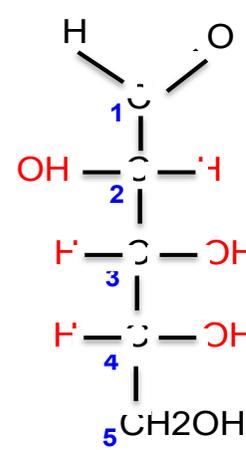
ISOMERÍA. DIASTEREISÓMEROS

PENTOSA = $2^3=8$ estereoisómeros (4 FORMAS D Y 4 FORMAS L)

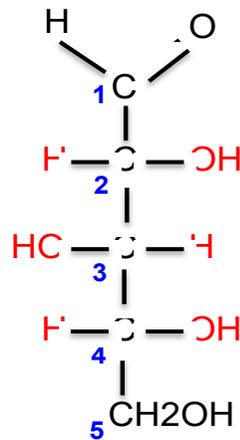
¡¡¡ATENCIÓN A LA NUMERACIÓN DE LOS CARBONOS!!!



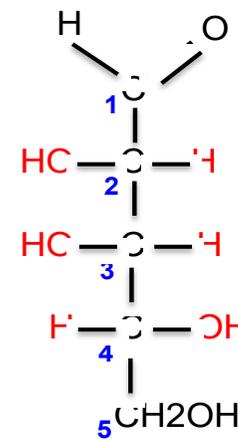
D-RIBOSA



D-ARABINOSA



D-XILOSA

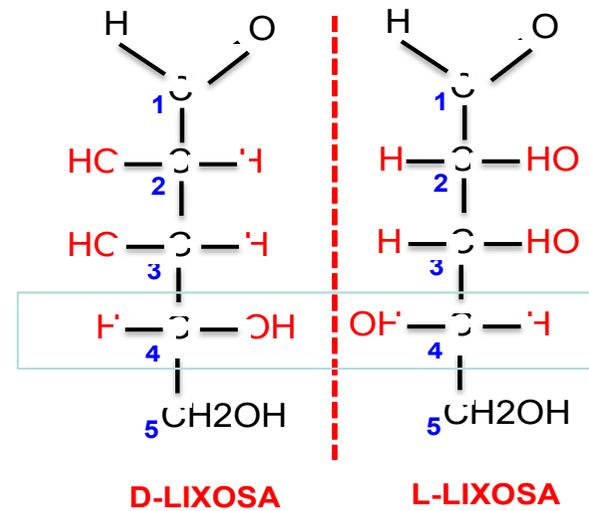
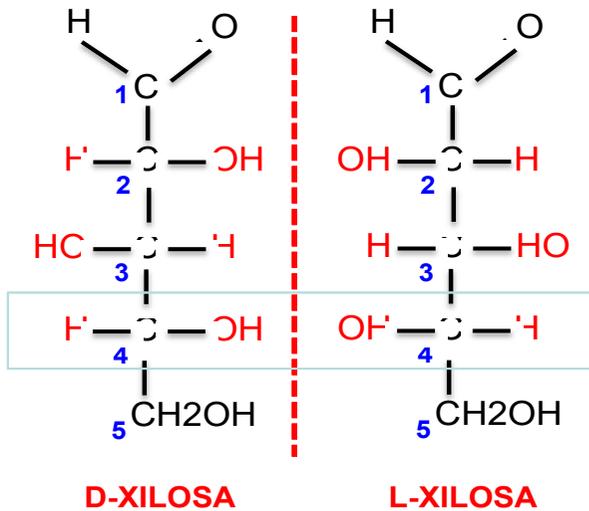
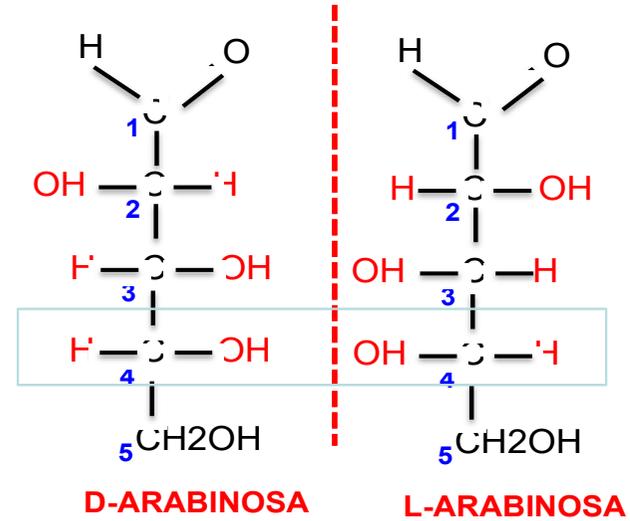
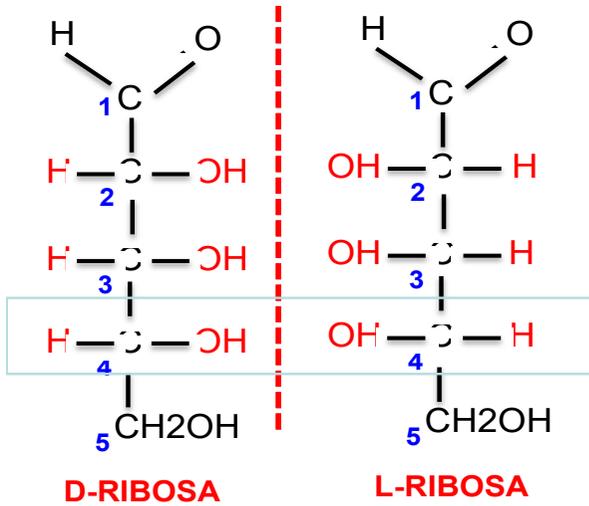


D-LIXOSA

ISOMERÍA. DIASTEREISÓMEROS

PENTOSA = $2^3=8$ estereoisómeros (4 FORMAS D Y 4 FORMAS L)

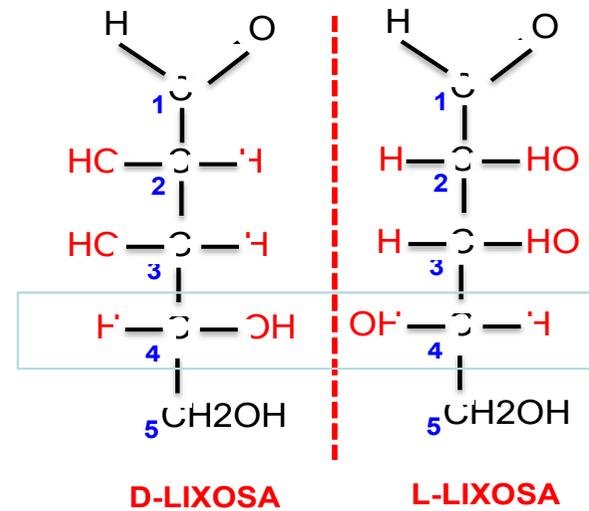
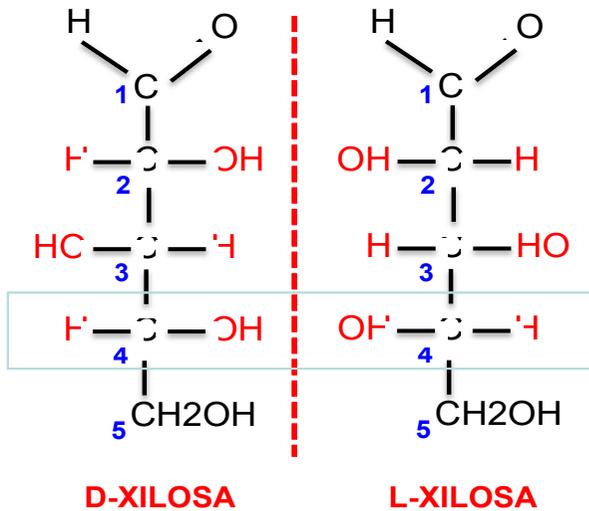
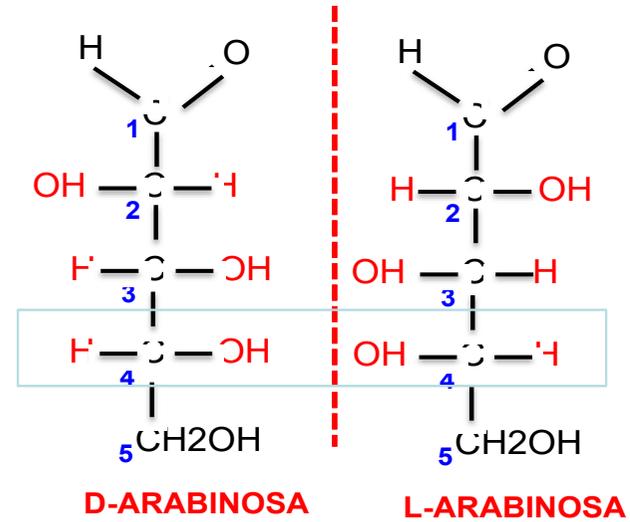
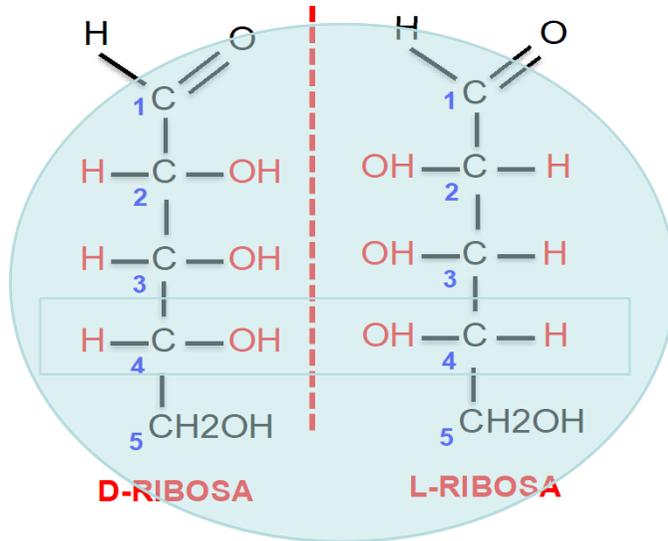
¡¡¡ATENCIÓN A LA NUMERACIÓN DE LOS CARBONOS!!!



ISOMERÍA. DIASTEREISÓMEROS

PENTOSA = $2^3=8$ estereoisómeros (4 FORMAS D Y 4 FORMAS L)

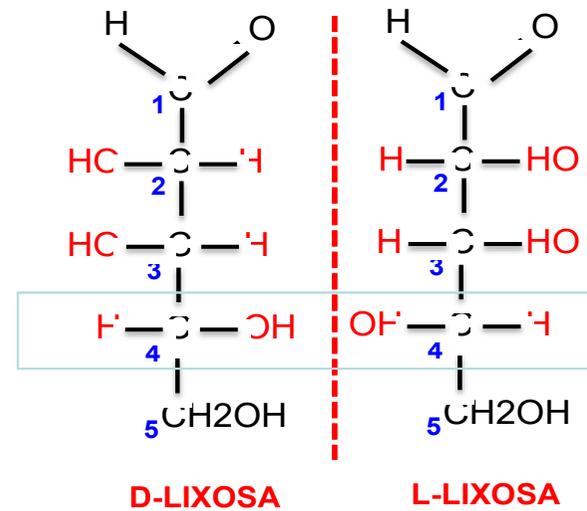
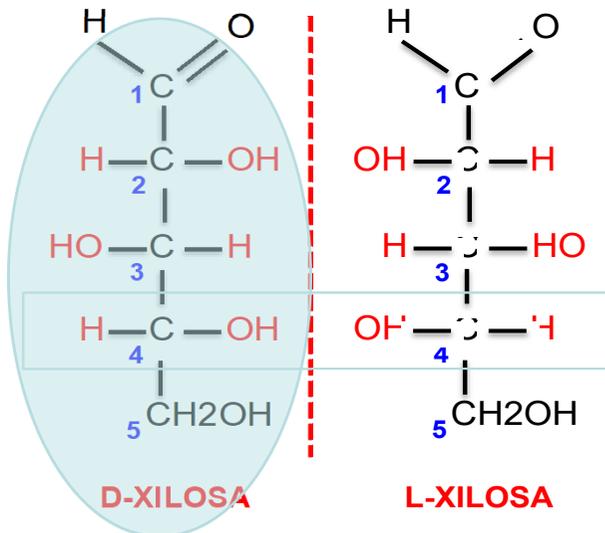
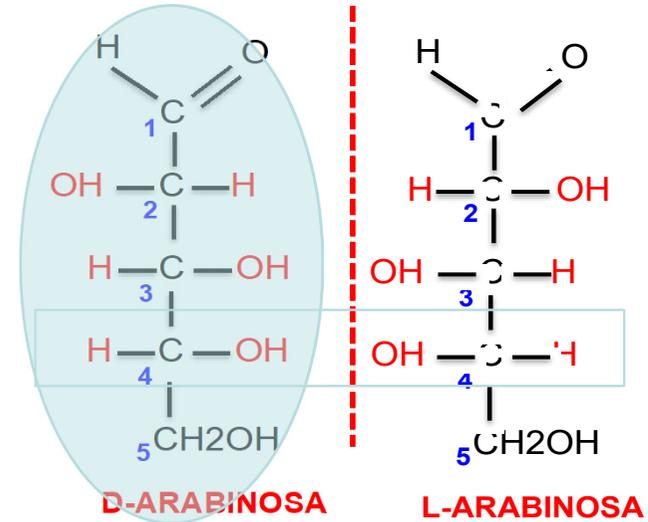
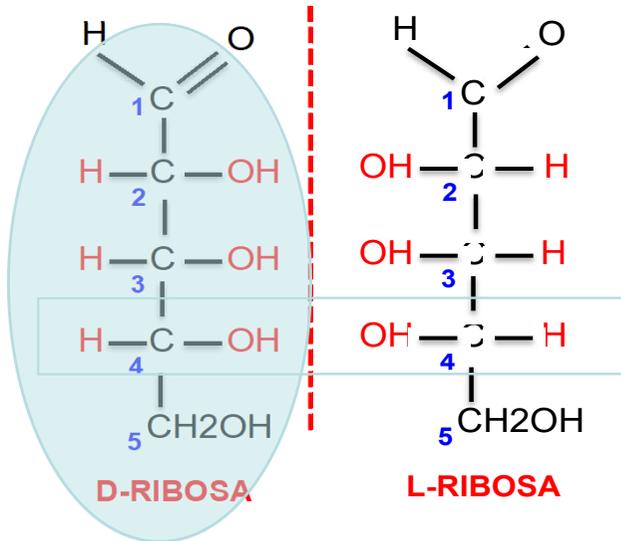
¡¡¡ATENCIÓN A LA NUMERACIÓN DE LOS CARBONOS!!!



ISOMERÍA. DIASTEREISÓMEROS

PENTOSA = $2^3=8$ estereoisómeros (4 FORMAS D Y 4 FORMAS L)

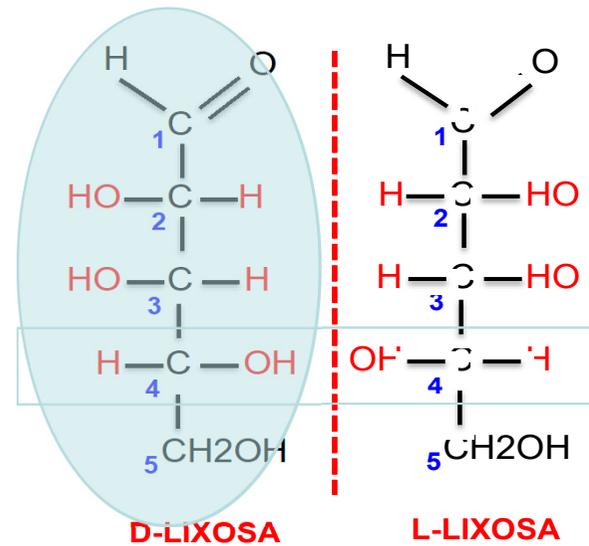
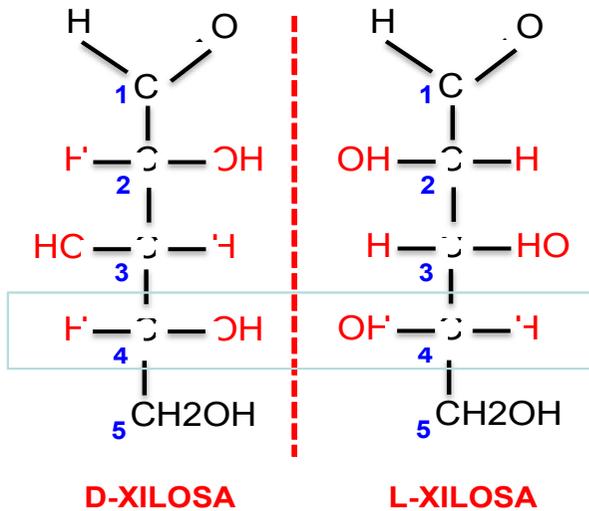
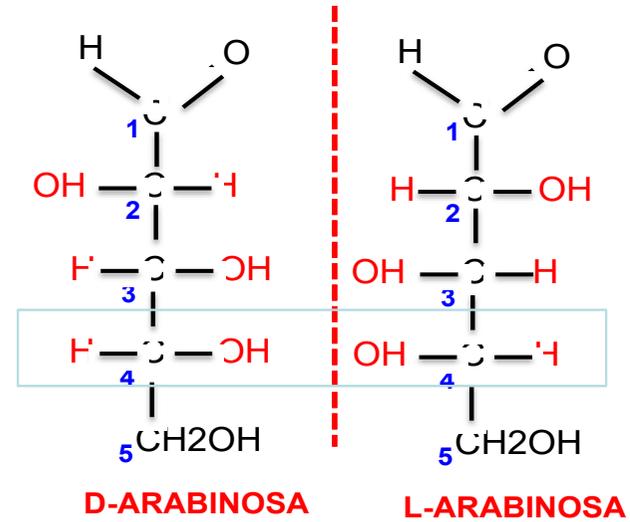
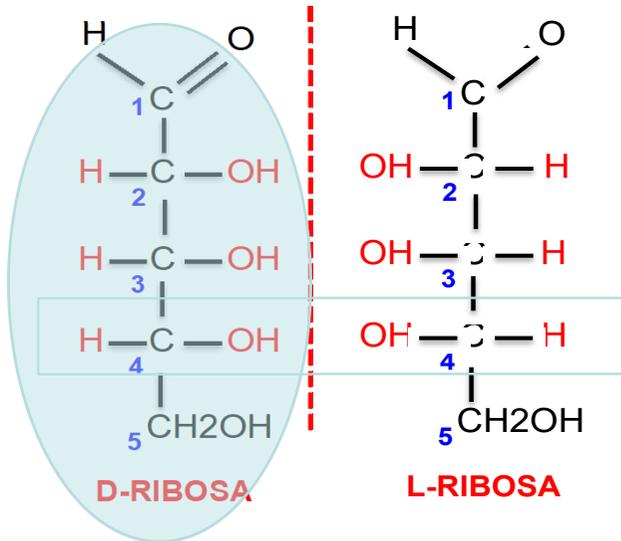
¡¡¡ATENCIÓN A LA NUMERACIÓN DE LOS CARBONOS!!!



ISOMERÍA. DIASTEREISÓMEROS

PENTOSA = $2^3=8$ estereoisómeros (4 FORMAS D Y 4 FORMAS L)

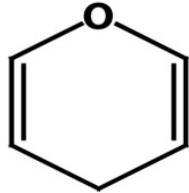
¡¡¡ATENCIÓN A LA NUMERACIÓN DE LOS CARBONOS!!!



GLÚCIDOS. CICLACIÓN DE PENTOSAS Y HEXOSAS

El grupo aldehído de las aldosas se encuentra enmascarado y no está accesible. ¿Por qué?

LOS MONOSACÁRIDOS EXISTEN EN SOLUCIÓN PREDOMINANTEMENTE COMO ANILLOS Y NO COMO CADENAS ABIERTAS, EN PROPORCIÓN APROX. 1% cadena abierta- 99% anillo.



PIRANO
PIRANOSAS



FURANO
FURANOSAS

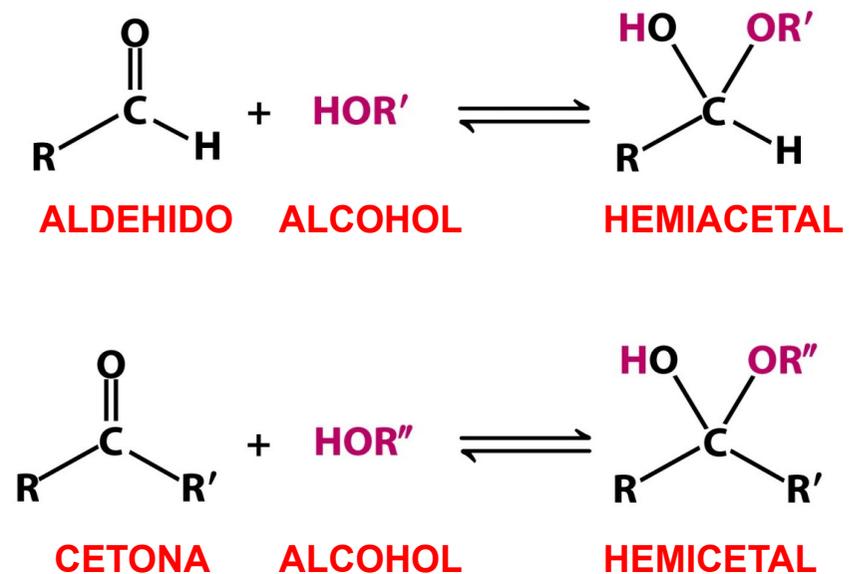
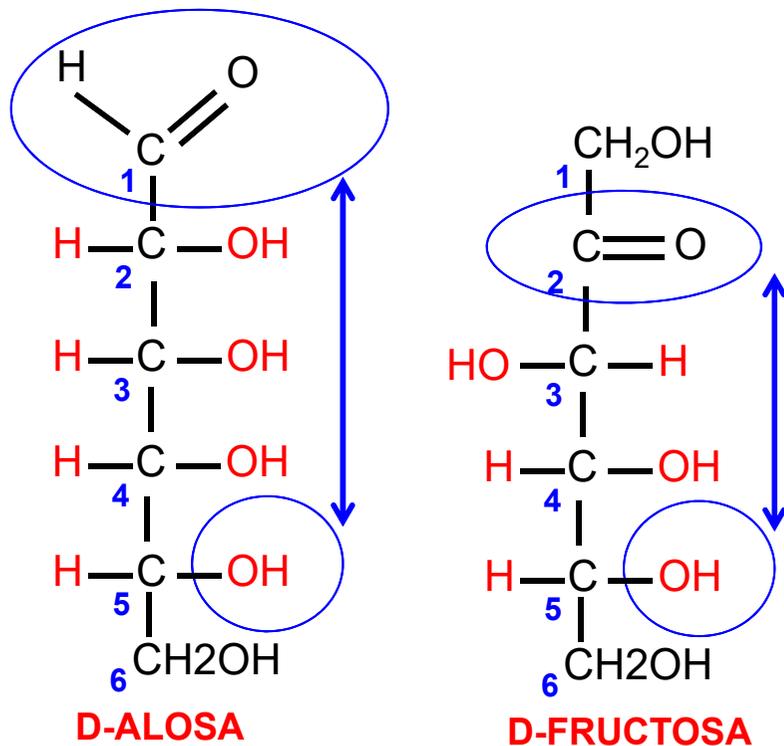
Los **monosacáridos de 3 y 4 átomos de carbono** se encuentran siempre en forma **de cadena abierta**, mientras que los **de 5 o más carbonos tienden a formar anillos** de piranosa (6 CARBONOS) o furanosa (5 CARBONOS) en función de cual de ellos sea más estable en cada caso.

GLÚCIDOS. CICLACIÓN DE PENTOSAS Y HEXOSAS

FORMACIÓN DE HEMIACETALES/HEMICETALES INTRAMOLECULARES.

El grupo Aldehído (C1) reacciona con un grupo alcohol para producir un **HEMIACETAL**

El grupo Cetona (C2) reacciona con un grupo alcohol para producir un **HEMICETAL**

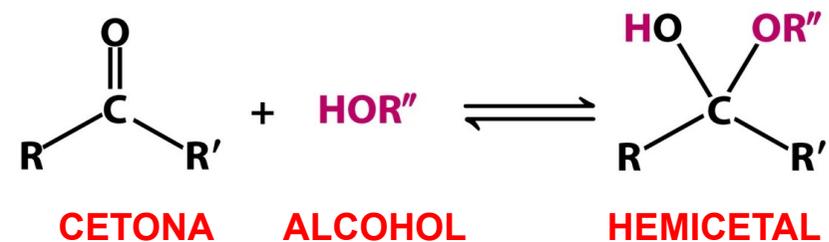
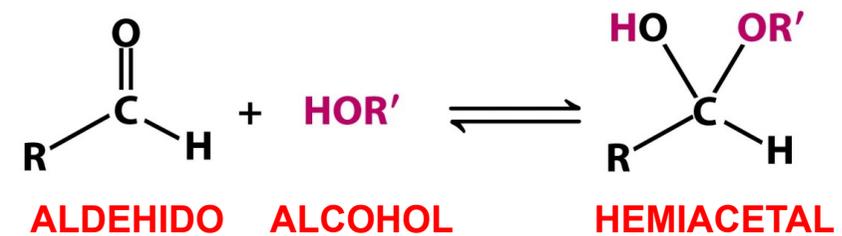
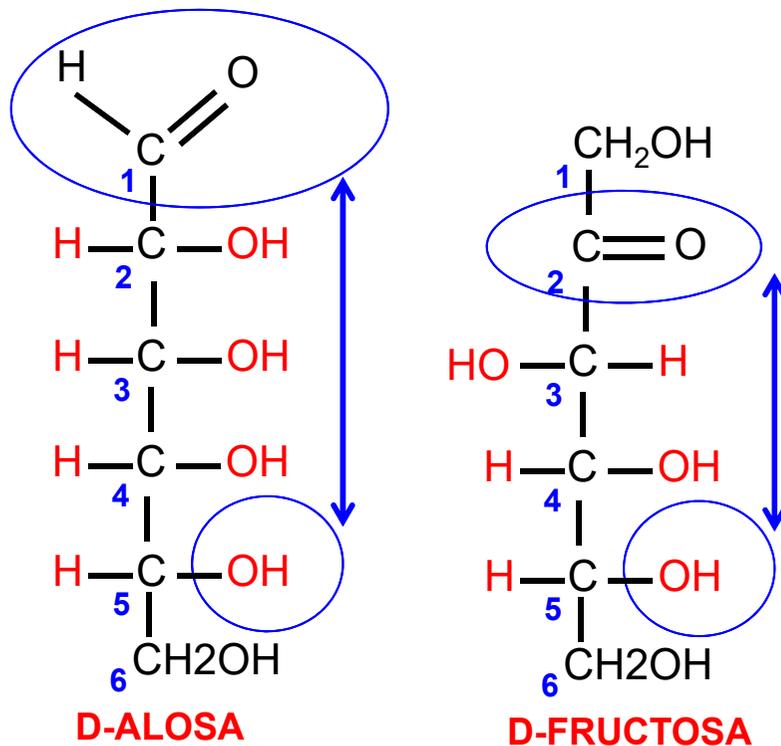


GLÚCIDOS. CICLACIÓN DE PENTOSAS Y HEXOSAS

FORMACIÓN DE HEMIAETALES/HEMICETALES INTRAMOLECULARES.

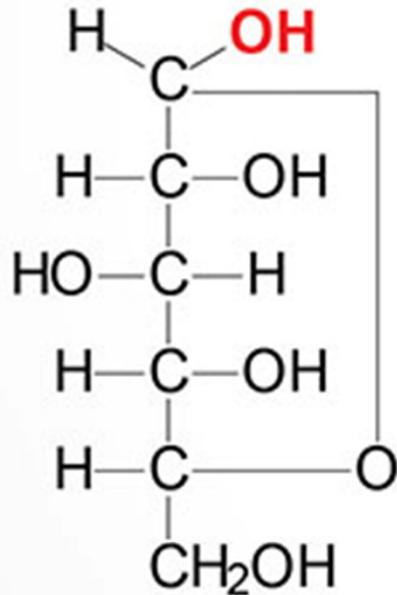
El grupo Aldehído (C1) reacciona con un grupo alcohol para producir un **HEMIAETAL**

El grupo Cetona (C2) reacciona con un grupo alcohol para producir un **HEMICETAL**



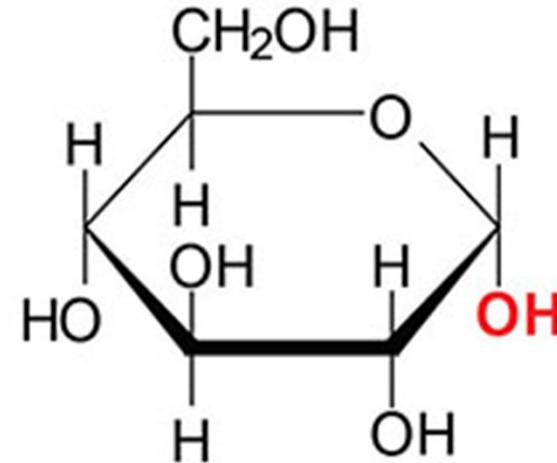
La conformación cíclica, es inerte y menos reactiva con proteínas, **mucho mas estable que la forma abierta.**

CONFORMACIÓN DE LOS ANILLOS.



α -D-Glucosa

REPRESENTACIÓN DE FISCHER



α -D-Glucopiranososa

**FÓRMULAS DE PROYECCIÓN
DE HAWORTH:**

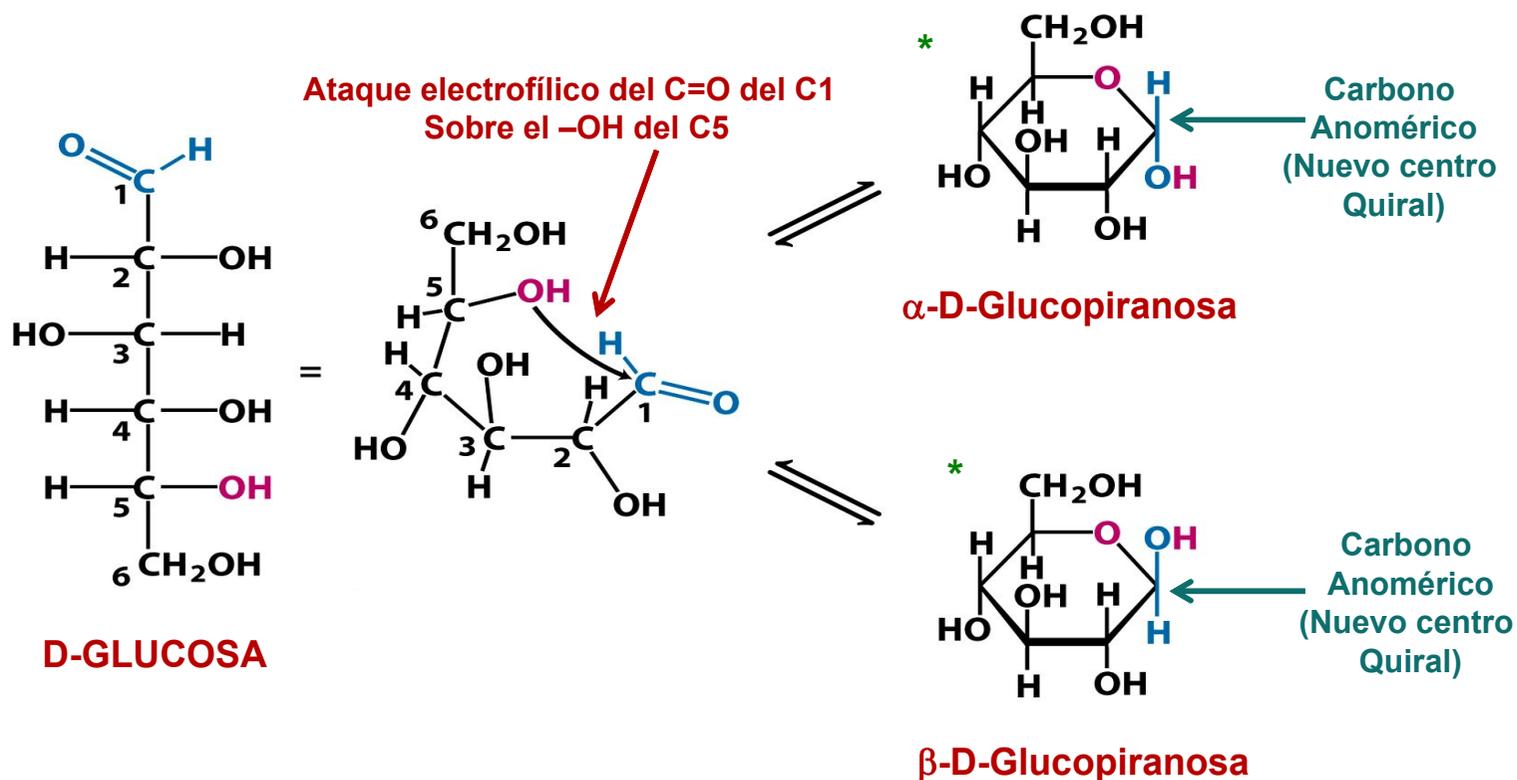
**Usada para representar las
formas cíclicas de los
monosacáridos.**

**No se muestran explícitamente
los átomos de carbono en el
anillo.**

GLÚCIDOS. CICLACIÓN DE ALDOSAS

CICLACIÓN DE LAS ALDOSAS (ej, D-Glucosa) (*Proyecciones de Haworth)

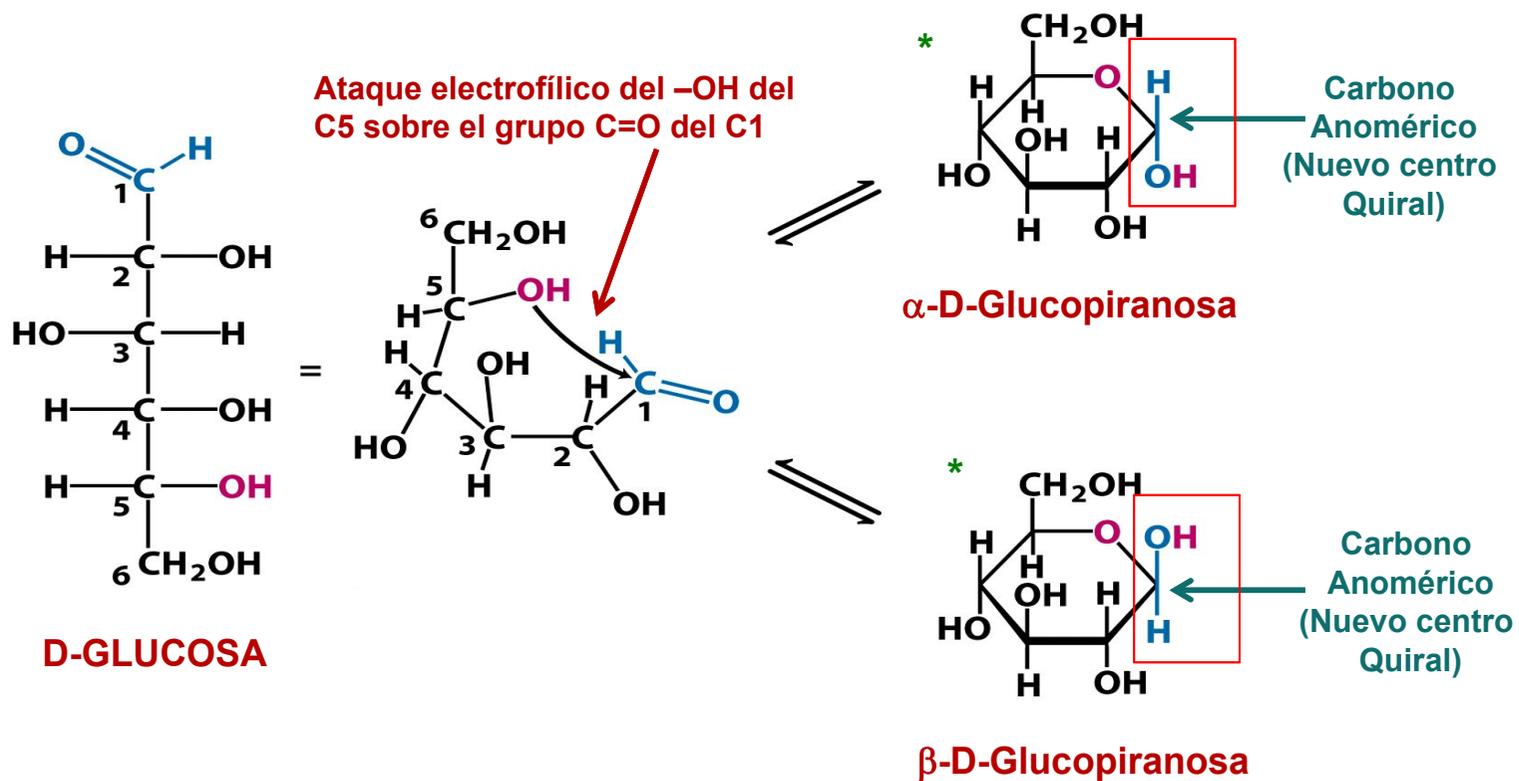
El grupo aldehído en C1 de la cadena abierta reacciona con el grupo hidroxilo del C5 formando un hemiacetal intramolecular. La molécula resultante se denomina piranosa por su semejanza con el pirano.



GLÚCIDOS. CICLACIÓN DE ALDOSAS

CICLACIÓN DE LAS ALDOSAS (ej, D-Glucosa) (*Proyecciones de Haworth)

El grupo aldehído en C1 de la cadena abierta reacciona con el grupo hidroxilo del C5 formando un hemiacetal intramolecular. La molécula resultante se denomina piranosa por su semejanza con el pirano.

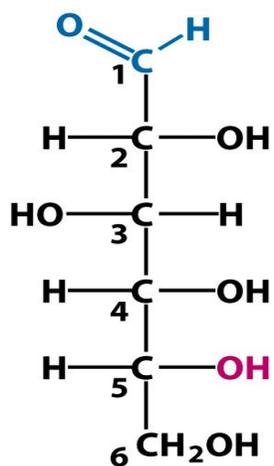


Configuración preferida de la D-Glucosa

β -D-Glucopiranososa

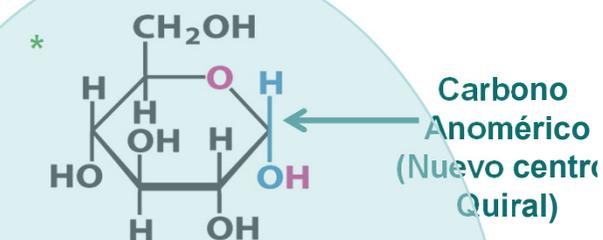
GLÚCIDOS. CICLACIÓN DE ALDOSAS

El isómero de un monosacárido de mas de cinco átomos de carbono que ha formado un hemiacetal intramolecular, dando lugar a una estructura cíclica. El carbono carbonílico, al ciclar la molécula, se ha transformado en un nuevo carbono asimétrico o centro quiral.

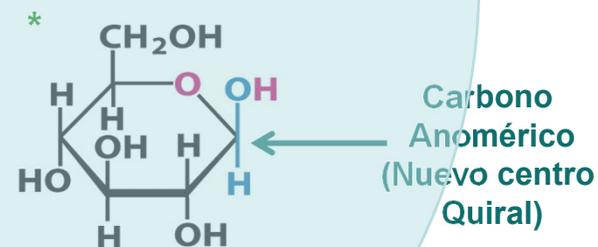


D-GLUCOSA

ANOMEROS



α -D-Glucopiranososa



β -D-Glucopiranososa

MUTARROTACIÓN

En solución, los monosacáridos pueden cambiar espontáneamente entre las formas α Y β .
ESTE PROCESO SE CONOCE COMO
MUTARROTACIÓN.



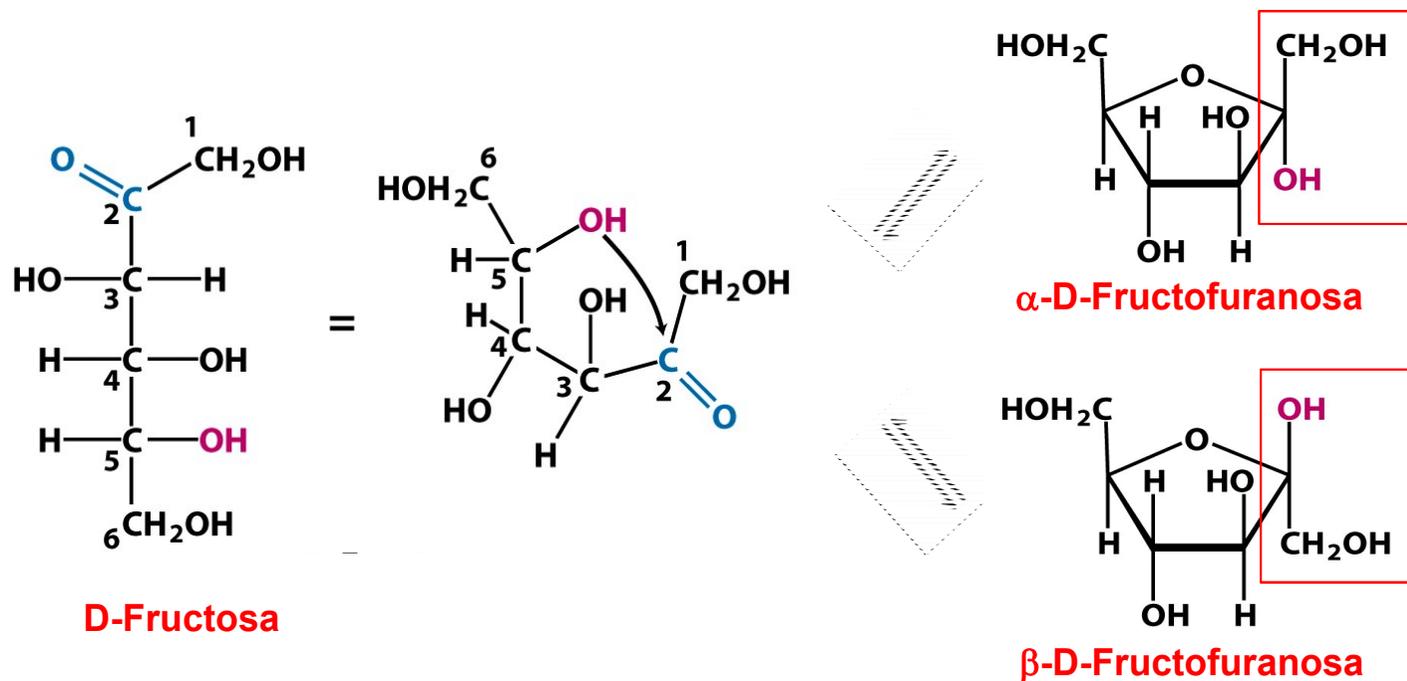
CUANDO SE PREPARA UN DISOLUCIÓN DE GLUCOSA,
AL CABO DE UNOS MINUTOS SE ALCANZA UN EQUILIBRIO
FORMADO POR **2/3 DE β -D-GLUCOSA Y 1/3 DE α -D-GLUCOSA.**

GLÚCIDOS. CICLACIÓN DE CETOSAS

CICLACIÓN DE LAS CETOSAS (ej. Fructosa)

El C2 del grupo ceto de la cadena abierta reacciona con el grupo hidroxilo del C5 para formar un hemiacetal intramolecular.

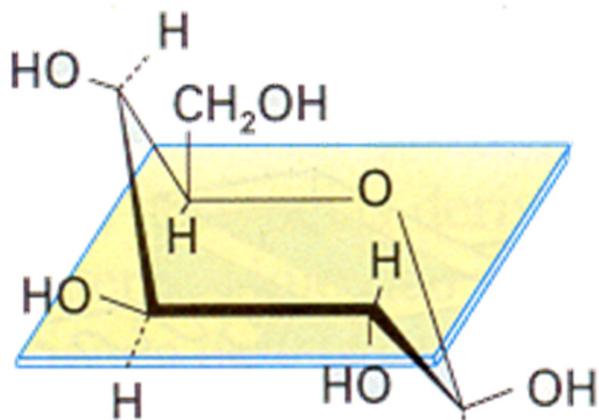
La molécula resultante se denomina furanosa por su semejanza con el furano.



La glucosa también puede dar lugar a anillos furanósicos al reaccionar el carbono carbonílico (C1) con el C4, **pero esta conformación es menos estable** que el anillo piranósico.

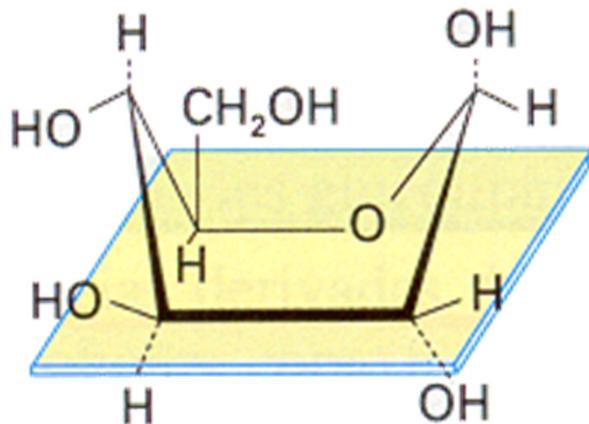
CONFORMACIÓN DE LOS ANILLOS.

LOS ANILLOS DE PIRANOSA Y FURANOSA NO SON PLANOS. PARA REPRESENTAR ESTO SE UTILIZAN LAS FÓRMULAS DE CONFORMACIÓN



β -D-GLUCOPIRANOSA EN ESTRUCTURA DE SILLA

Los extremos de la molécula están en diferentes lados respecto del plano.



β -D-GLUCOPIRANOSA EN ESTRUCTURA DE NAVE

Los extremos de la molécula están en el mismo lado respecto del plano.

ES UNA FORMA MUY INESTABLE.

Piranos.

Se favorece la disposición en silla por razones estéricas.

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

AZÚCARES REDUCIDOS

Desoxiazúcares Ej. DESOXIRIBOSA, reducción de la ribosa

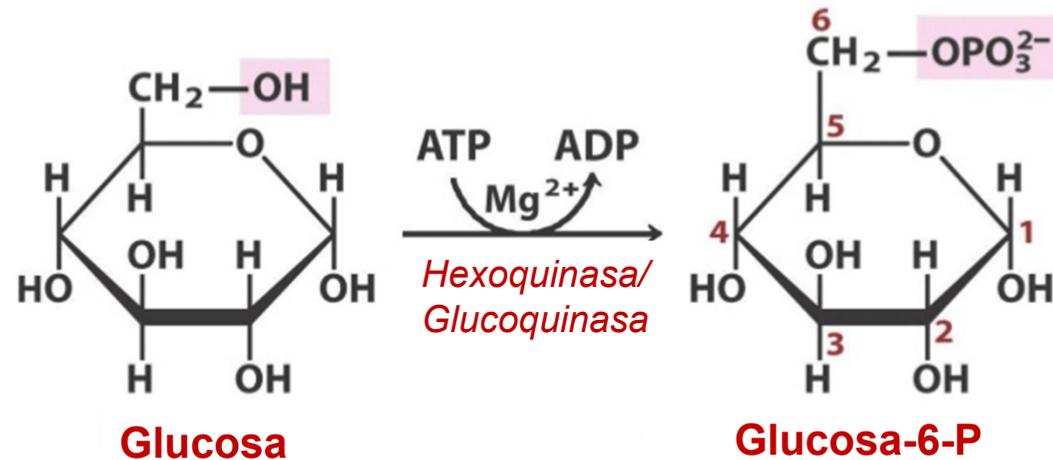
AZÚCARES OXIDADOS (AZÚCARES ÁCIDOS).

OCURRE EN LAS ALDOSAS Y POR ELLOS SE LLAMAN **ÁCIDOS ALDÓNICOS.**

AZÚCARES SUSTITUIDOS. AZÚCARES FOSFORILADOS.

Azúcares sustituidos

AZÚCARES FOSFATO O AZÚCARES FOSFORILADOS. Ej. GLUCOSA-6-P,
Gliceraldehído 3-P (importantes en el metabolismo)



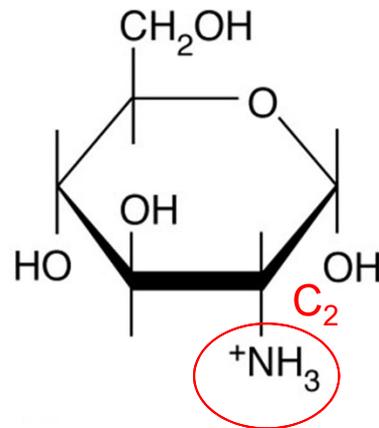
Se produce por la fosforilación de la Glucosa en el C6, proceso que requiere el gasto de una molécula de ATP. Previene la salida de la glucosa de la célula. Una vez fosforilada esta molécula presenta multitud de destinos en la célula:

- **GLUCOLISIS** (Obtención de energía).
- **RUTA DE LAS PENTOSAS FOSFATO** (Obtención de NADPH y/o ribosa)
- **ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA** (glucógeno).

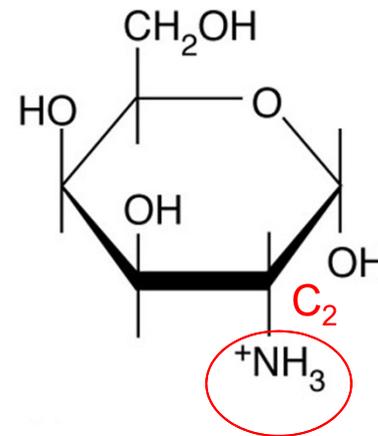
AZÚCARES SUSTITUIDOS. AMINOAZÚCARES.

Azúcares sustituidos

AMINOAZÚCARES. Ej. C2 de la glucosa OH---NH₂ GLUCOSAMINA



α-D-Glucosamina



α-D-Galactosamina

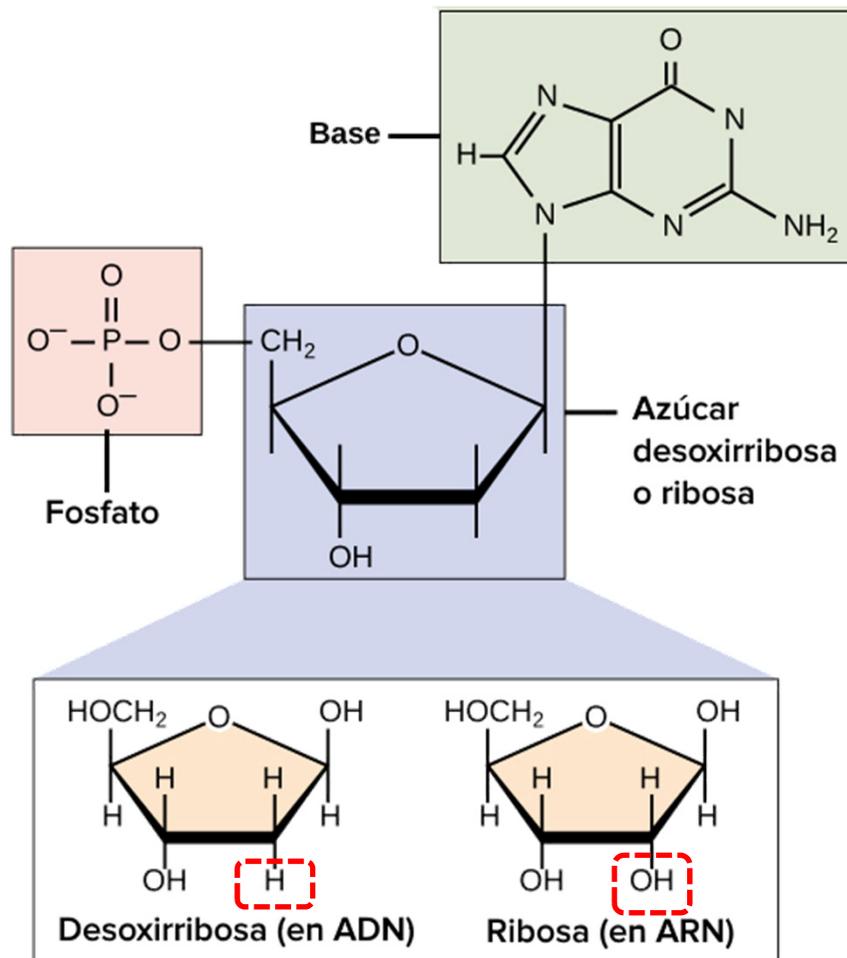
Un grupo hidroxilo es sustituido por un grupo amino (glucosamina, galactosamina). Además, el grupo amino puede condensarse con ácido acético dando lugar a N-acetil-glucosamina o N-acetil-galactosamina (componentes fundamentales de los proteoglicanos)

Generalmente el sustituyente se une al C-2

DERIVADOS DE LOS MONOSACÁRIDOS

Azúcares Reducidos

DESOXIAZÚCARES. Ej. DESOXIRIBOSA, reducción de la ribosa.
sustitución del grupo hidroxilo por un hidrógeno.



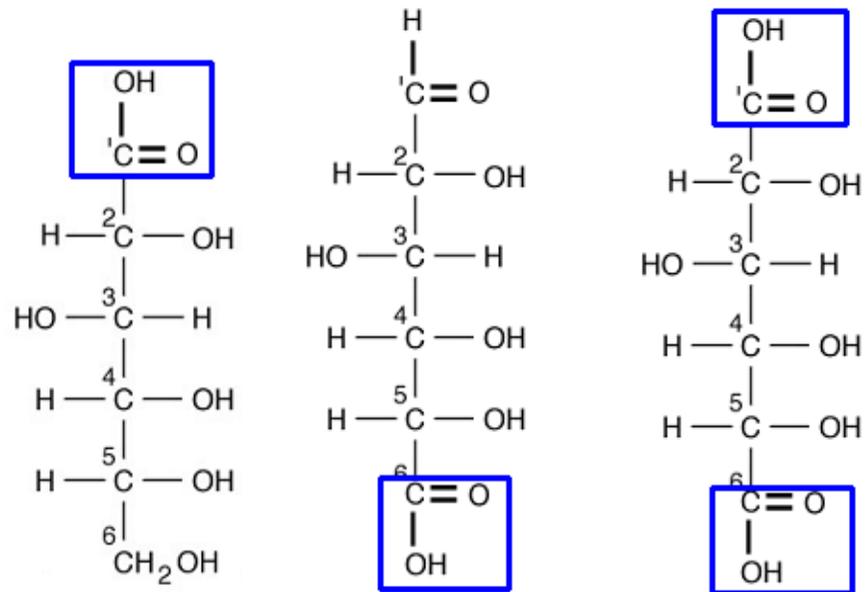
Un azúcar reducido muy importante es la desoxirribosa, formada por la reducción de la ribosa. Este azúcar forma parte de la estructura del ADN.

La reducción de la ribosa tiene lugar a nivel de carbono 2 (C2)

GLÚCIDOS.MONOSACÁRIDOS DIGESTIÓN Y ABSORCIÓN.

AZÚCARES OXIDADOS (AZÚCARES ÁCIDOS).

Ocurre generalmente en las aldosas, dando lugar a azúcares oxidados que reciben el nombre de **ÁCIDOS ALDÓNICOS**.



ÁCIDO: Glucónico

Glucurónico

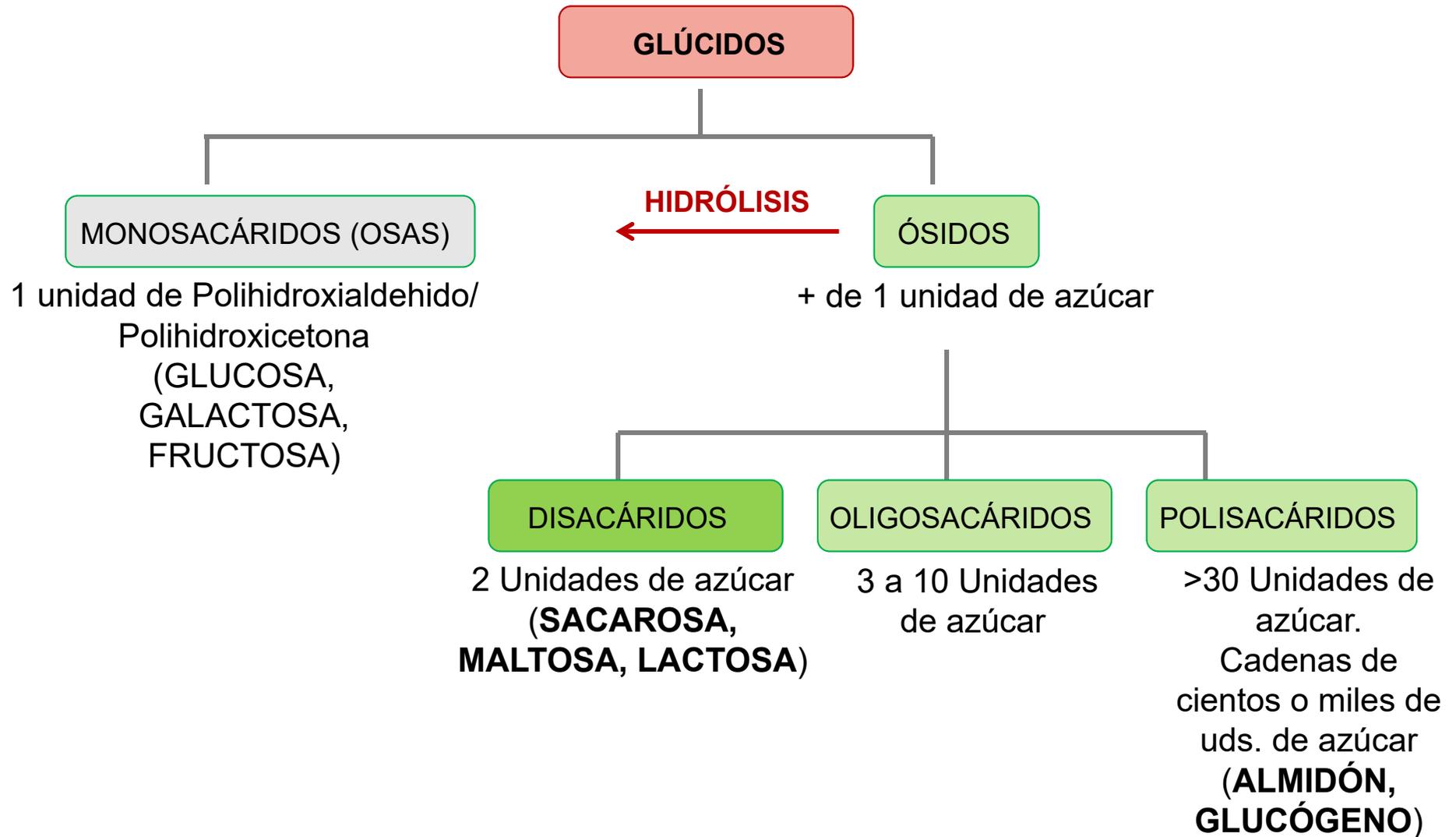
Glucárico

Oxidación del carbono C1 de la glucosa - **ACIDO D-GLUCÓNICO**

Oxidación del carbono C6 de la glucosa - **GLUCURONATO O ÁCIDO D-GLUCURÓNICO.**

Oxidación de los carbonos C6 y C1 de la glucosa - **ÁCIDO D-GLUCÁRICO**

GLÚCIDOS. CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE LAS UNIDADES DE AZÚCAR.



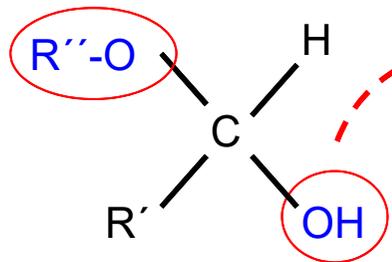
GLÚCIDOS. ENLACE O-GLUCOSÍDICO

ENLACE GLUCOSÍDICO: Enlace covalente que forma un glúcido con otra molécula (glucídica o no)

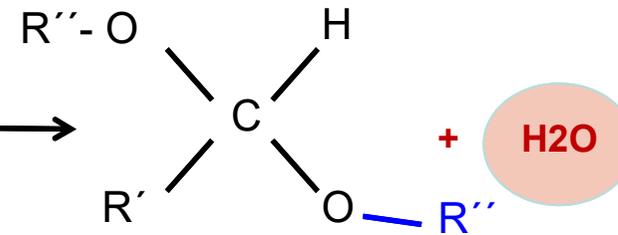
ES LA CONDENSACIÓN DE UN HEMIACETAL/HEMICETAL Y UN ALCOHOL ORIGINANDO UN ACETAL/CETAL

LA FORMACIÓN DEL ENLACE **REQUIERE ENERGIA** Y **SE LIBERA UNA MOLÉCULA DE H₂O**

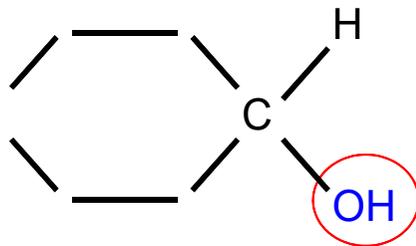
Residuo Alcóxido (R''O)



HEMIACETAL

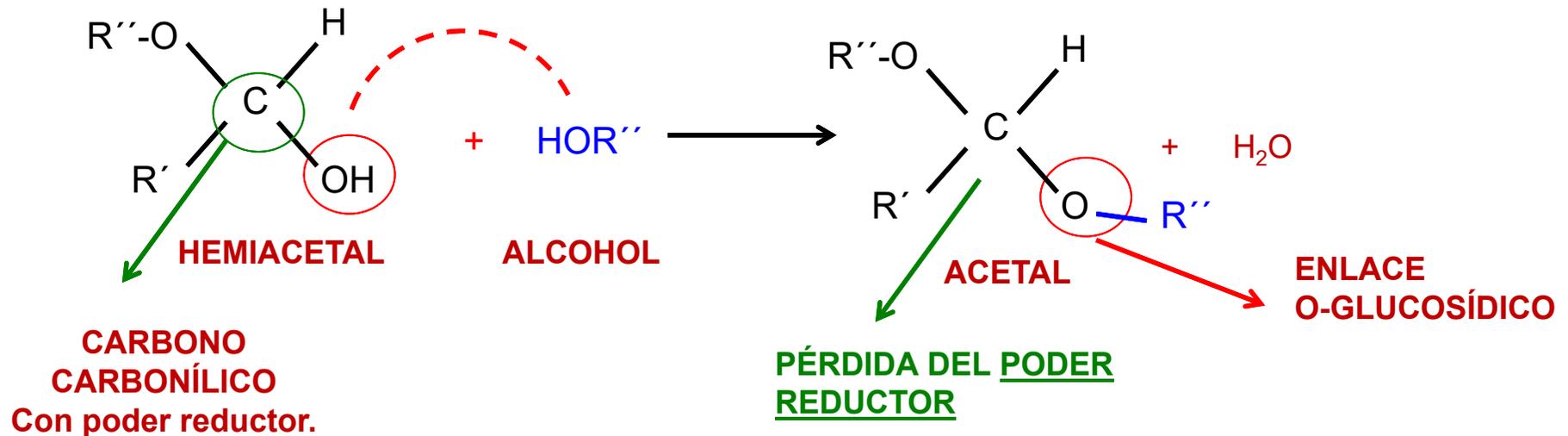


ACETAL



GLÚCIDOS. ENLACE GLUCOSÍDICO

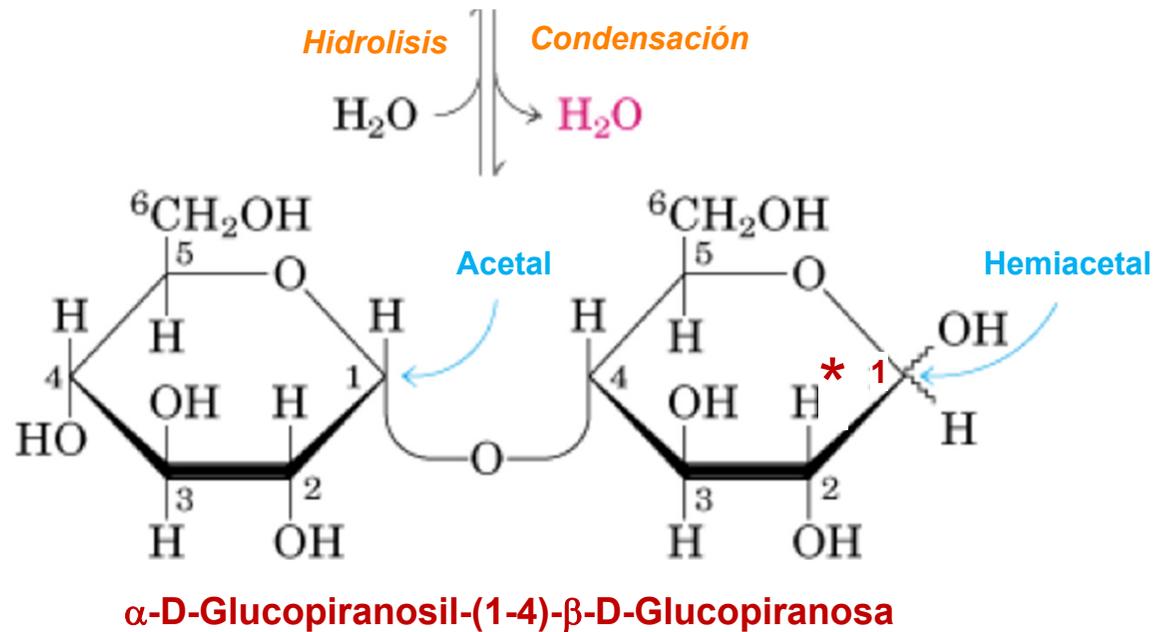
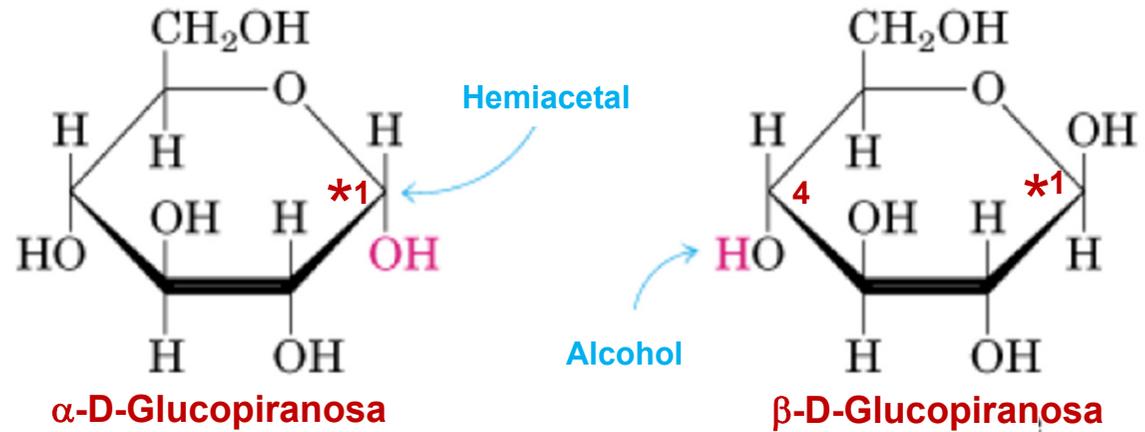
La formación del enlace O-glucosídico involucra al carbono anomérico en el que reside el poder reductor, lo que da lugar a una pérdida de dicho poder reductor.



**Los grupos hemiacetal/hemicetal
tienen poder reductor!!!!**

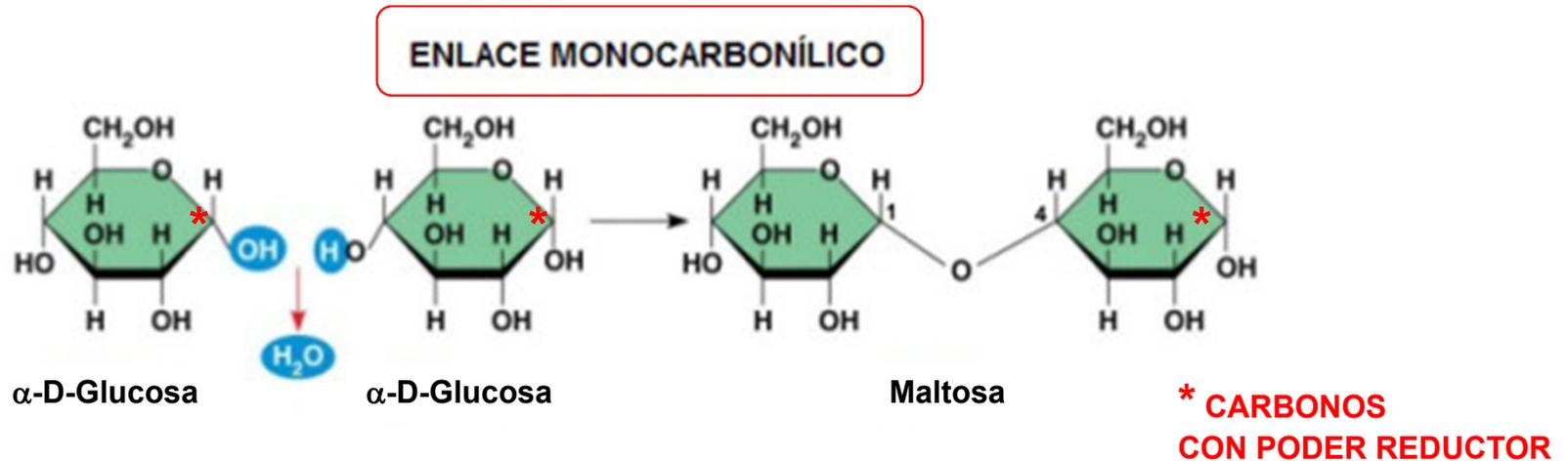
GLÚCIDOS. ENLACE O-GLUCOSÍDICO

*= Carbono anomérico



ENLACE O-GLUCOSÍDICO MONOCARBONÍLICO Y DICARBONÍLICO.

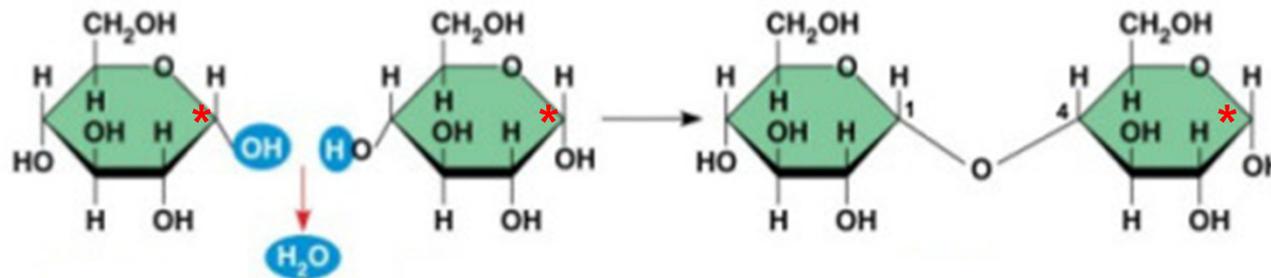
El enlace O-glucosídico puede ser **monocarbonílico** o **dicarbonílico** dependiendo de si involucra a un grupo carbonilo de un azúcar o a los grupos carbonilos de los dos azúcares que se unen en el enlace.



GLÚCIDOS. ÓSIDOS. ENLACE O-GLUCOSÍDICO

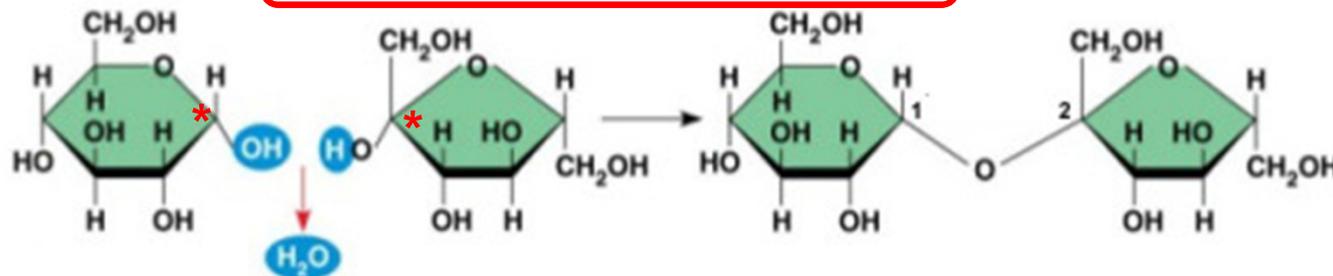
El enlace O-glucosídico puede ser **monocarbonílico** o **dicarbonílico** dependiendo de si involucra a un grupo carbonilo de un azúcar o a los grupos carbonilos de los dos azúcares que se unen en el enlace.

ENLACE MONOCARBONÍLICO



* CARBONOS
CON PODER REDUCTOR

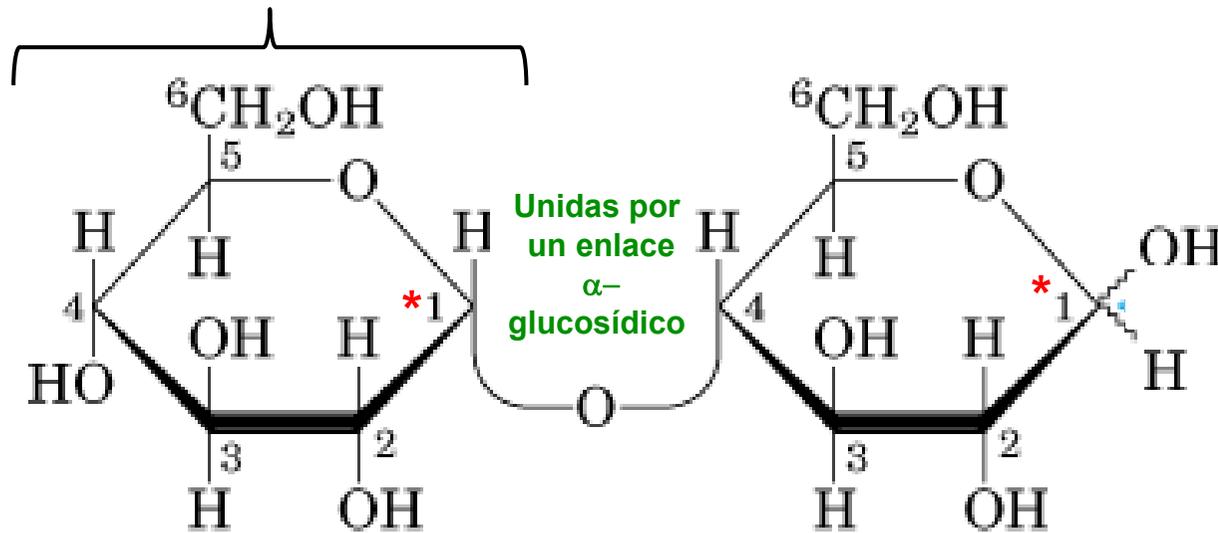
ENLACE DICARBONÍLICO



LA FORMACIÓN DEL ENLACE DICARBONÍLICO SIGNIFICA QUE EL DISACÁRIDO RESULTANTE NO TIENE PODER REDUCTOR.

DISACÁRIDOS. NOMENCLATURA

1) Extremo no reductor a la izquierda

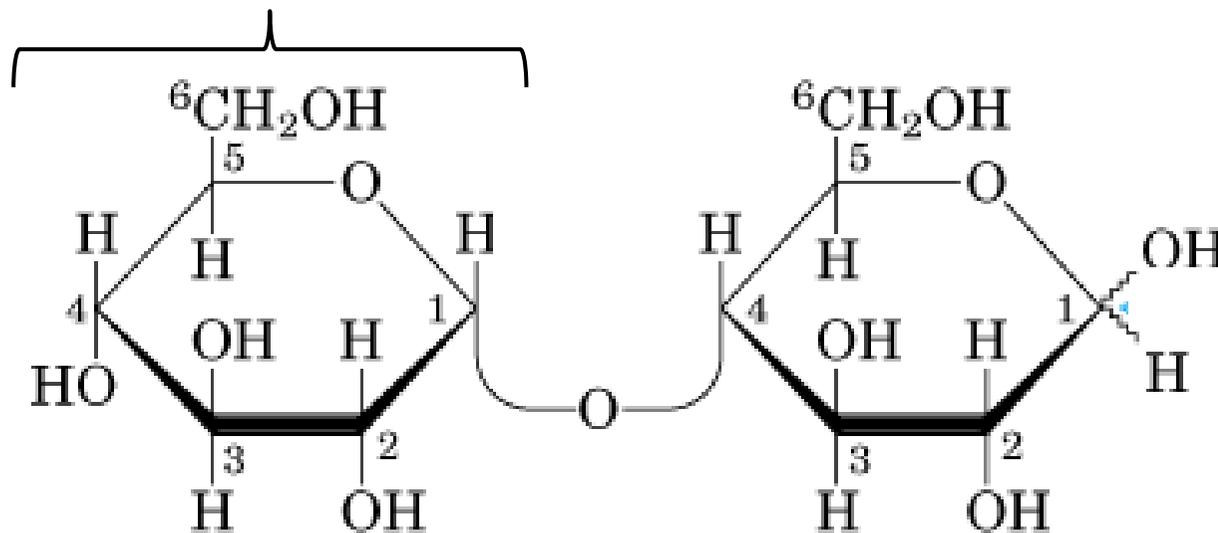


α -D-Glucopiranososa + β -D-Glucopiranososa

α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-Glucopiranososa

DISACÁRIDOS. NOMENCLATURA

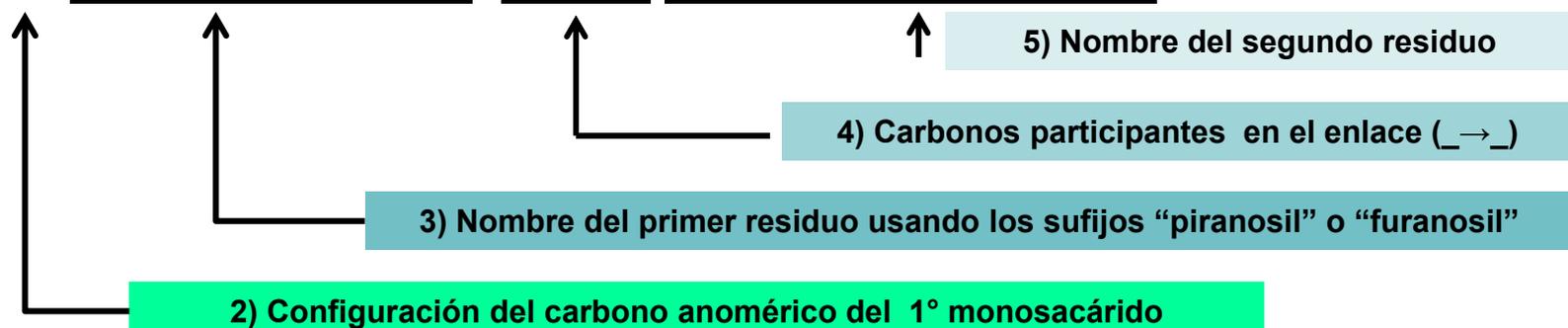
1) Extremo no reductor a la izquierda



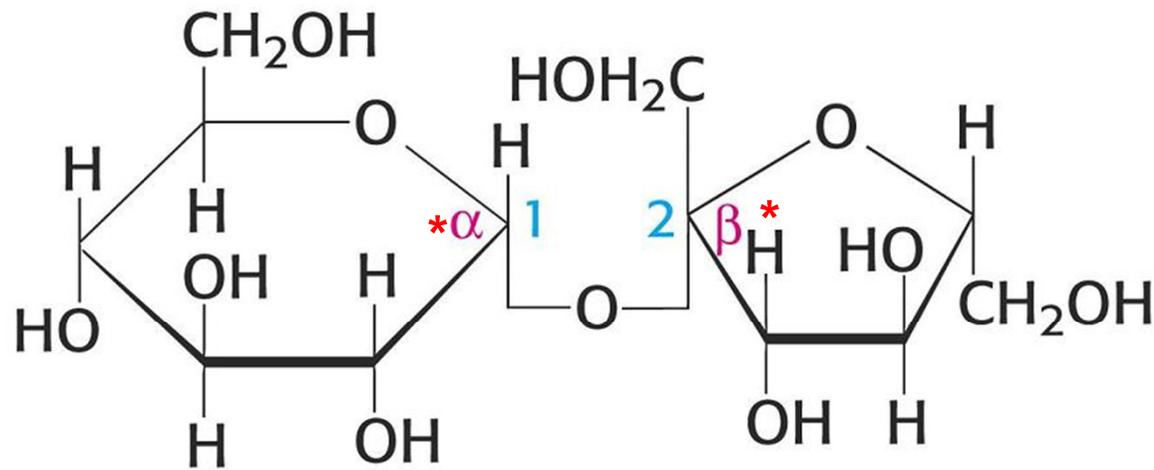
α -D-Glucopiranososa + β -D-Glucopiranososa

Terminación "ósa"
Indica que el disacárido
Formado SI tiene de
poder reductor.

α -D-Glucopiranosil-(α 1 \rightarrow 4)- β -D-Glucopiranososa



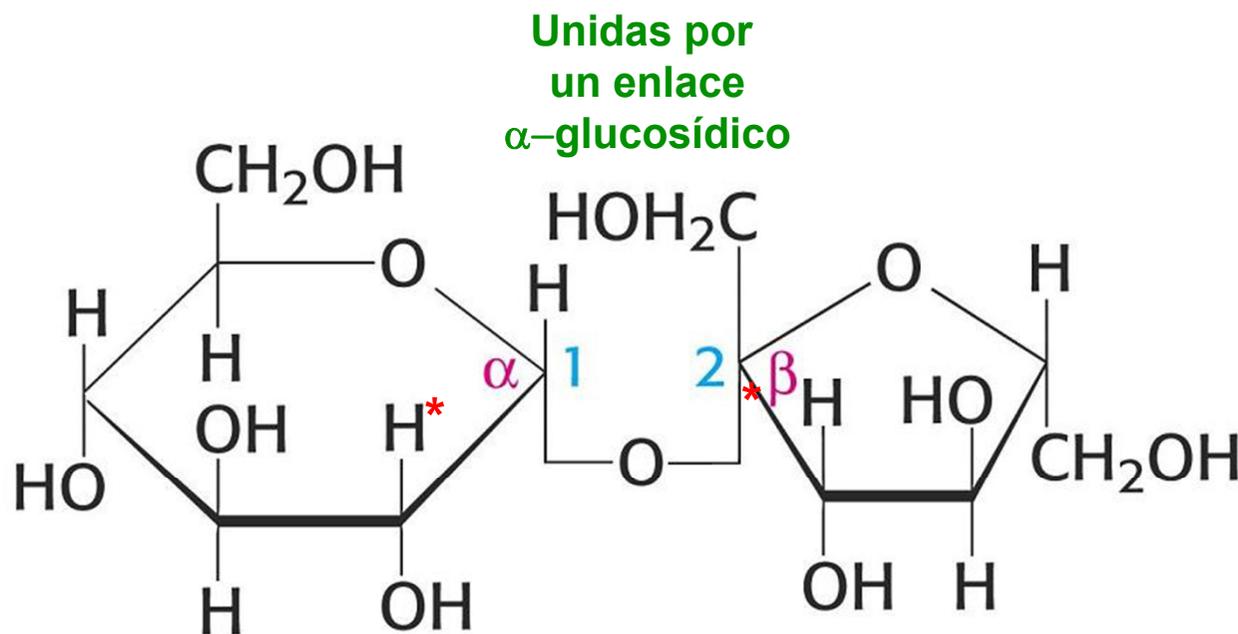
DISACÁRIDOS. NOMENCLATURA



* CARBONOS
CON PODER REDUCTOR

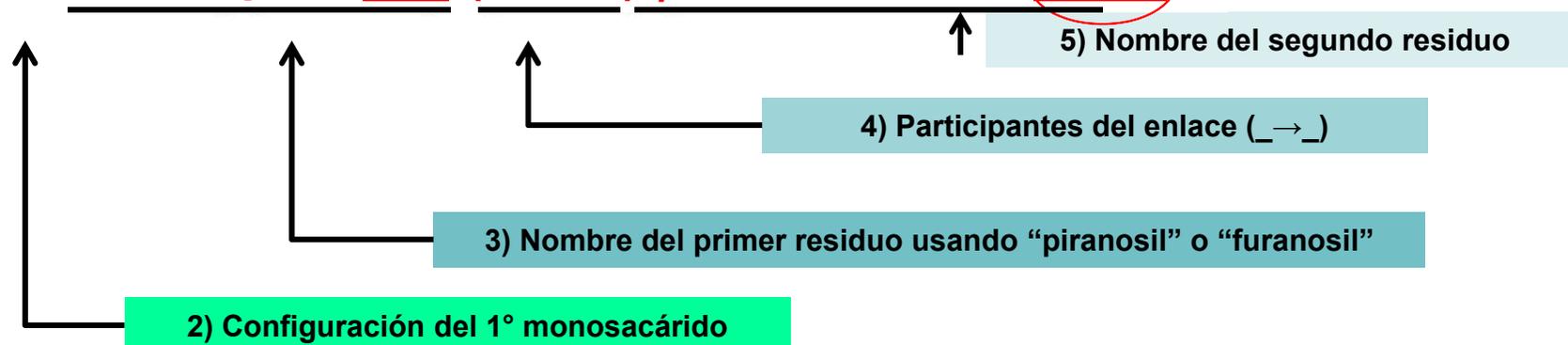
α-D-Glucopiranososa + β-D-Fructofuranosa

DISACÁRIDOS. NOMENCLATURA



α -D-Glucopiranososa + β -D-Fructofuranosa

α -D-Glucopiranosil-($\alpha 1 \rightarrow 2$)- β -D-Fructofuranósido



GLÚCIDOS. ÓSIDOS. DISACÁRIDOS.

ÓSIDOS. DISACÁRIDOS

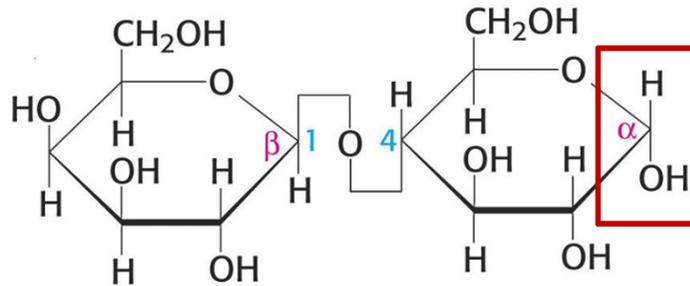
- Hidrolizables dando lugar a monosacáridos.
- Propiedades físicas similares a los monosacáridos. Sólidos cristalinos de color blanco.
- Solubles en disolventes polares (agua) e insolubles en disolventes no polares (éter, etc.).
- **Pueden conservar el poder reductor de los monosacáridos
(DAN POSITIVO EN LA REACCIÓN DE FEHLING).
ESTO NO SE APLICA A TODOS LOS DISACÁRIDOS.**

GLÚCIDOS. DISACÁRIDOS. DISACÁRIDOS DE IMPORTANCIA FISIOLÓGICA

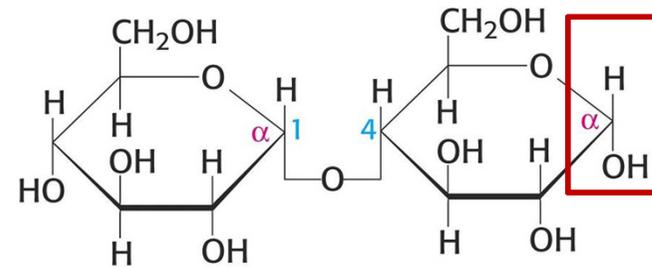
*Disacáridos sin poder reductor

AZÚCAR	COMPOSICIÓN	FUENTE	IMPORTANCIA CLÍNICA
SACAROSA*	α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 2)- β -D-Fructofuranosido	Azúcar de origen vegetal: caña de azúcar y de la remolacha, sorgo y algunas frutas y verduras.	La falta de sacarasa de origen genético (rara) lleva a intolerancia a la sacarosa.
LACTOSA	β -D-Galactopiranosil-(1 \rightarrow 4)- α -D-Glucopiranososa	Leche.	Usado habitualmente como excipiente en numerosos medicamentos. El déficit de lactasa (alactasia) conduce a la intolerancia a la lactosa.
MALTOSA	α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 4)- α -D-Glucopiranososa	Hidrólisis enzimática parcial del almidón, cereales germinados y malta.	Tiene un elevado índice glucémico.
ISOMALTOSA	α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 6)- α -D-Glucopiranososa	Hidrólisis enzimática del almidón (los puntos de ramificación en la amilopectina).	
LACTULOSA	α -D-Galactopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fructofuranososa	Leche, calentada (pequeñas cantidades). Es principalmente sintética.	Las enzimas intestinales no la hidrolizan, pero las bacterias intestinales la fermentan; se usa como laxante osmótico débil.
TREHALOSA*	α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 1)- α -D-Glucopiranosido	Levaduras y hongos. El principal azúcar de la hemolinfa de los insectos.	

GLÚCIDOS. DISACÁRIDOS.



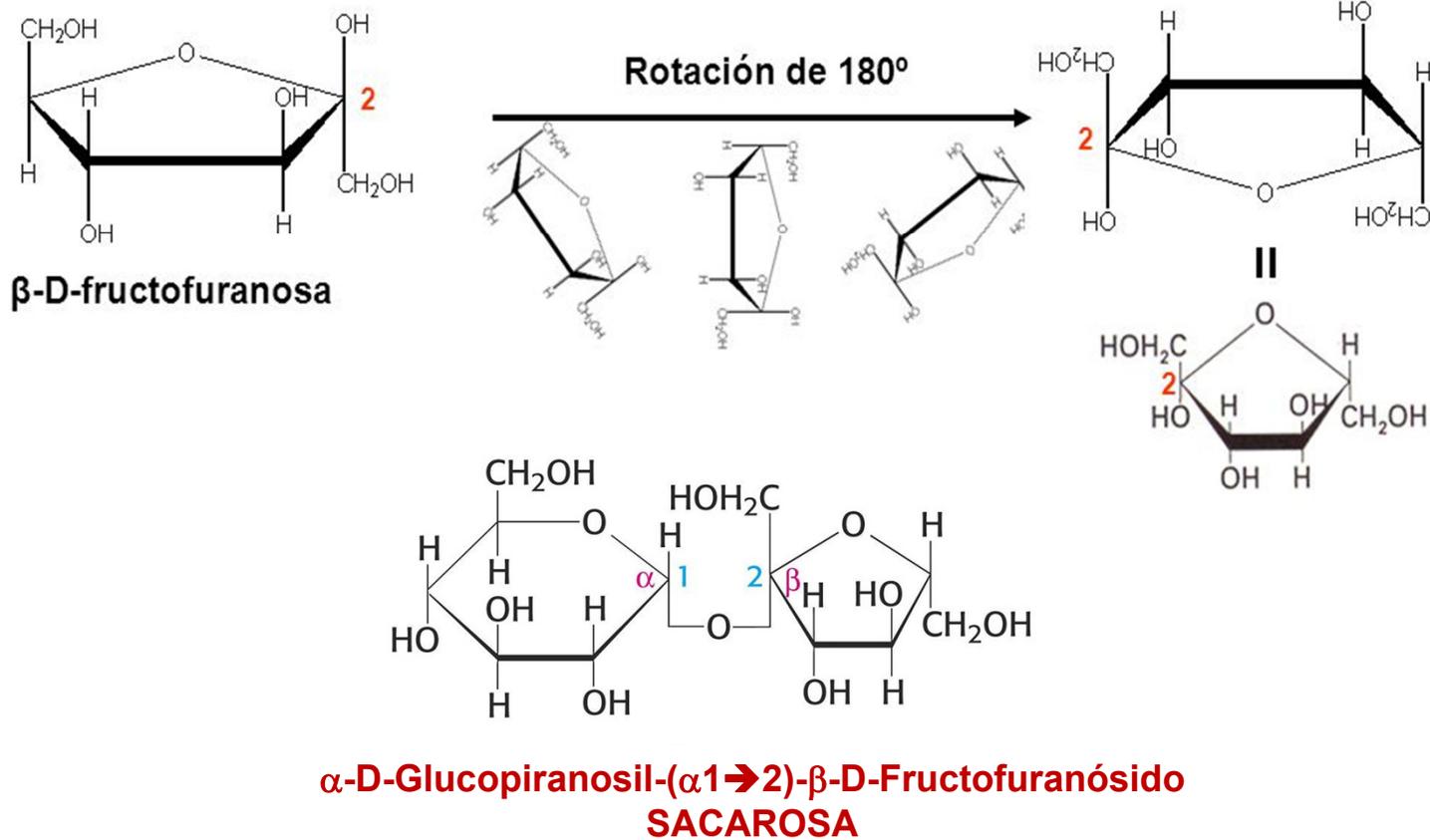
β -D-Galactopiranosil-(β 1 \rightarrow 4)- α -D-Glucopiranososa
LACTOSA



α -D-Glucopiranosil-(α 1 \rightarrow 4)- α -D-Glucopiranososa
MALTOSA

- enlace O-glucosídico monocarbonílico.
- tienen un carbono carbonílico libre y por lo tanto **conservan su poder reductor. dan positivo en la reacción de Fehling.**
- la presencia de un carbono anomérico da lugar a la existencia de anómeros α y β .

GLÚCIDOS. DISACÁRIDOS.



- un residuo de glucopiranososa y un residuo de fructofuranosa se unen por un **enlace O-glucosídico dicarbonílico**.
- no tiene un carbono carbonílico libre y por lo tanto **ha perdido su poder reductor**.
 - **da negativo en la reacción de Fehling**

GLÚCIDOS. DIGESTIÓN Y ABSORCIÓN.

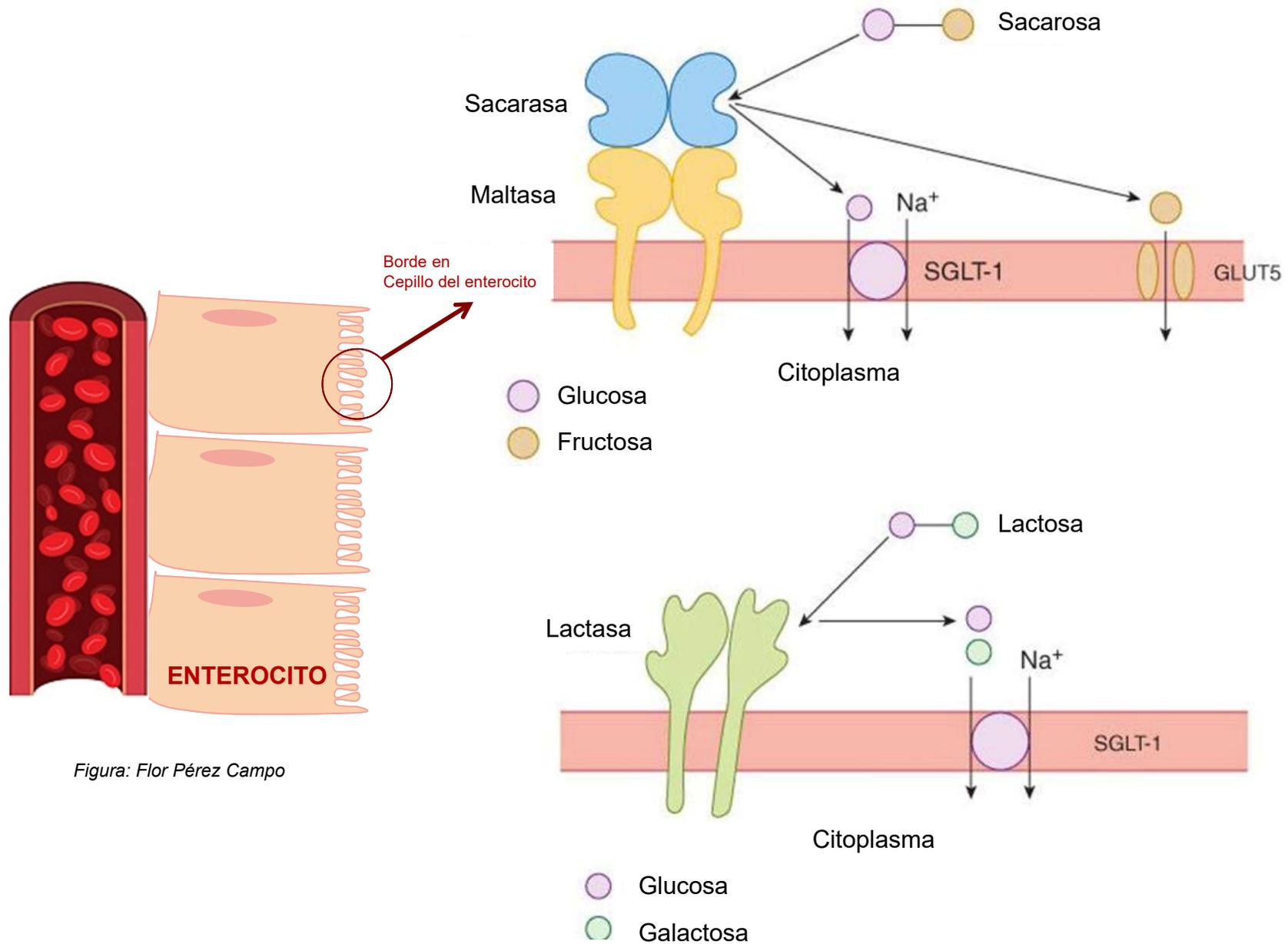
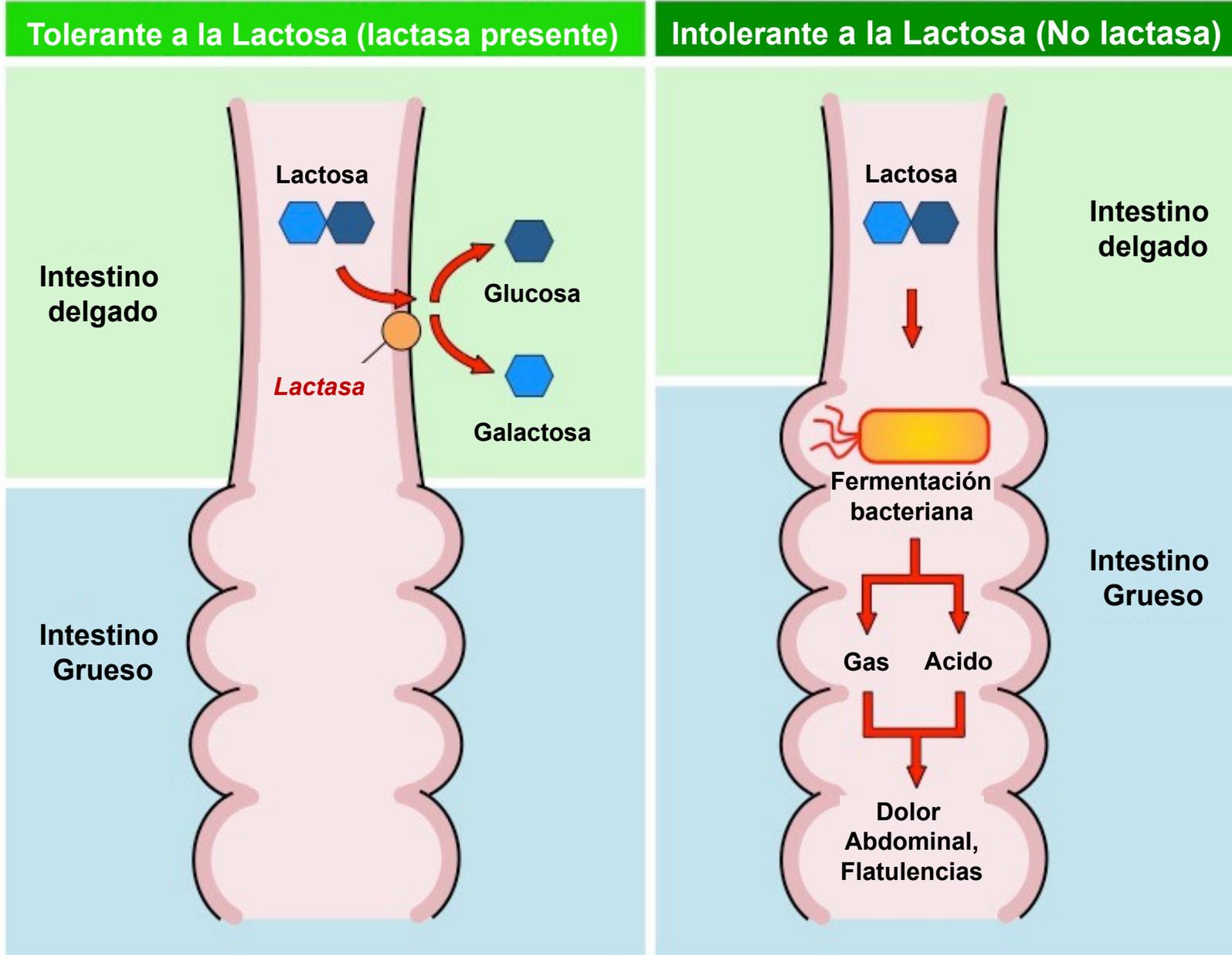
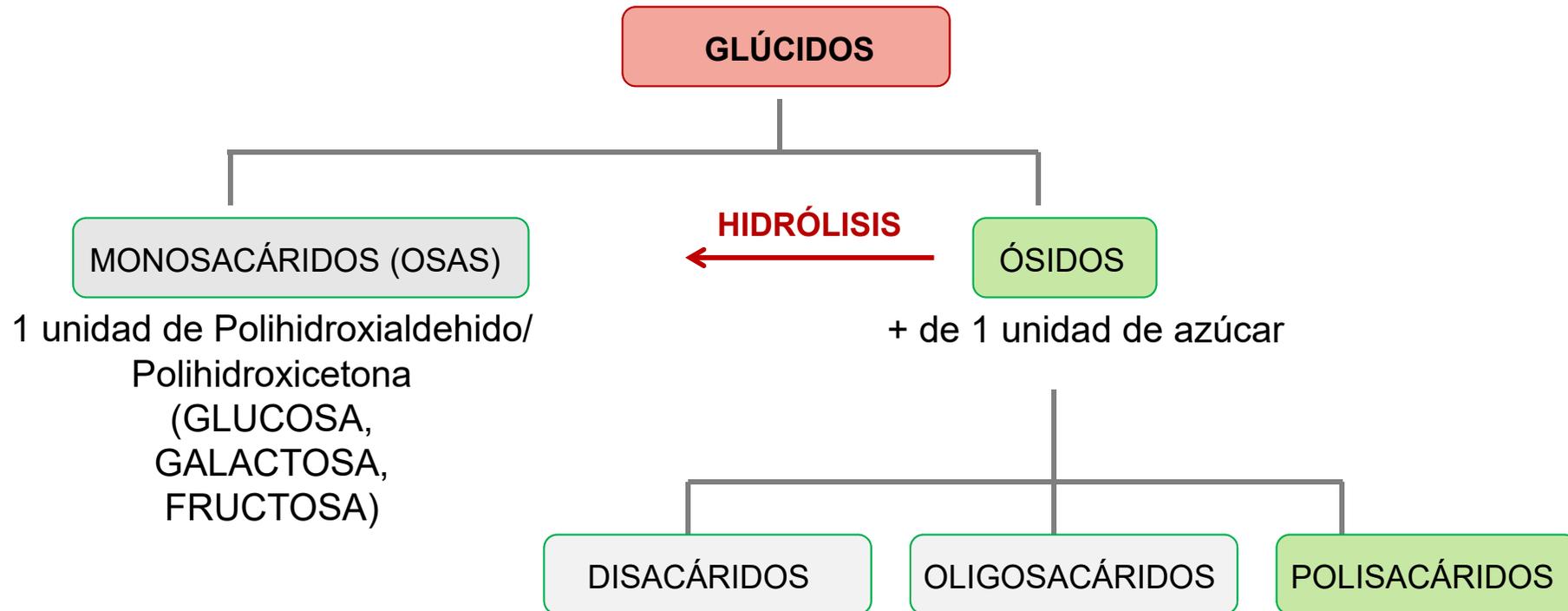


Figura: Flor Pérez Campo

GLÚCIDOS. DIGESTIÓN Y ABSORCIÓN. INTOLERANCIA A LA LACTOSA. ALACTASIA

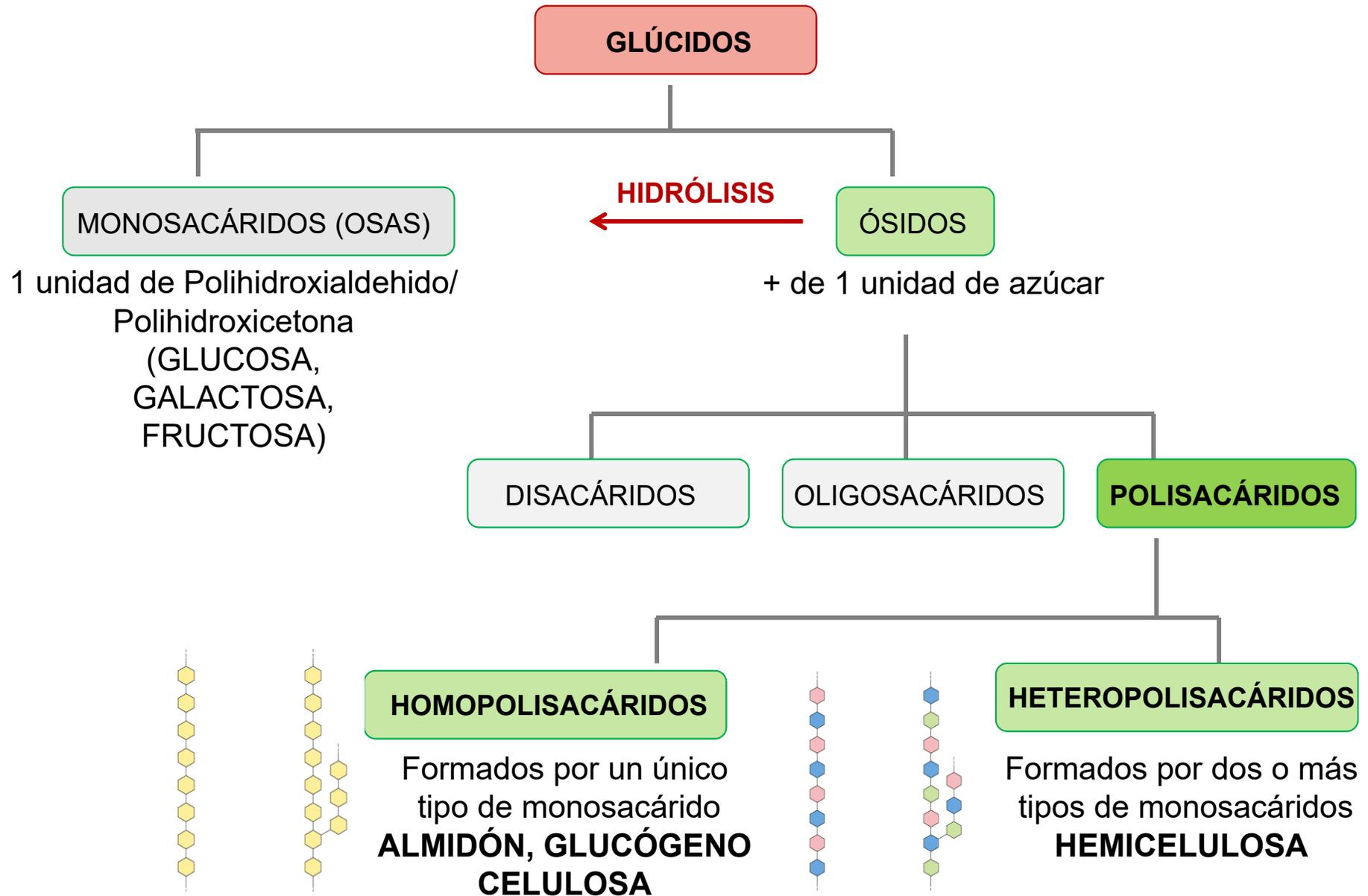


GLÚCIDOS. CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE LAS UNIDADES DE AZÚCAR.



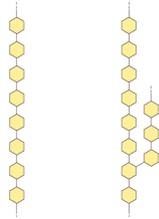
- Macromoléculas de elevado peso molecular.
- No cristalizan.
- No tienen sabor dulce
- **Carecen, EN SU MAYORÍA, de poder reductor.**
- Aunque son sustancias hidrofílicas son poco solubles en agua debido a su elevado peso molecular.

GLÚCIDOS. CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE LAS UNIDADES DE AZÚCAR.



ÓSIDOS. POLISACÁRIDOS.

HOMOPOLISACÁRIDOS



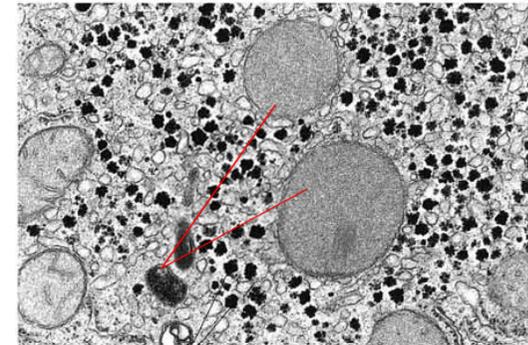
FORMADOS POR UN ÚNICO TIPO DE MONOSACÁRIDO.

Los **GLUCANOS** SON LOS HOMOPOLISACÁRIDOS DE LA GLUCOSA y son los más abundantes en la naturaleza y los que tienen una mayor importancia biológica.

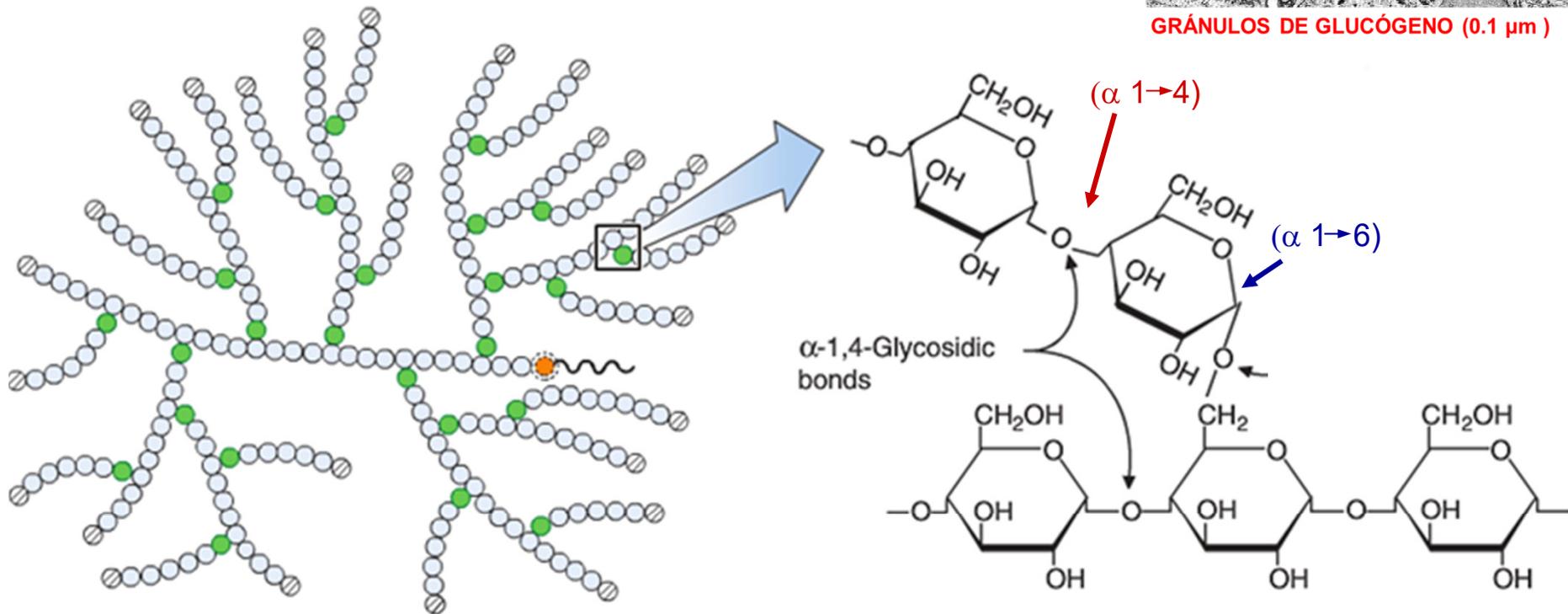
- **Glucanos formados por residuos de Glucosa unidos por ENLACES ALFA.**
DESEMPEÑAN IMPORTANTES FUNCIONES DE **ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA:**
ALMIDÓN (Plantas), **GLUCÓGENO** (Animales).
- **Glucanos formados por residuos de Glucosa unidos por ENLACES BETA.**
TIENEN IMPORTANTES **FUNCIONES ESTRUCTURALES:** **QUITINA** (Artrópodos y hongos superiores), **CELULOSA** (Plantas).

GLUCÓGENO

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

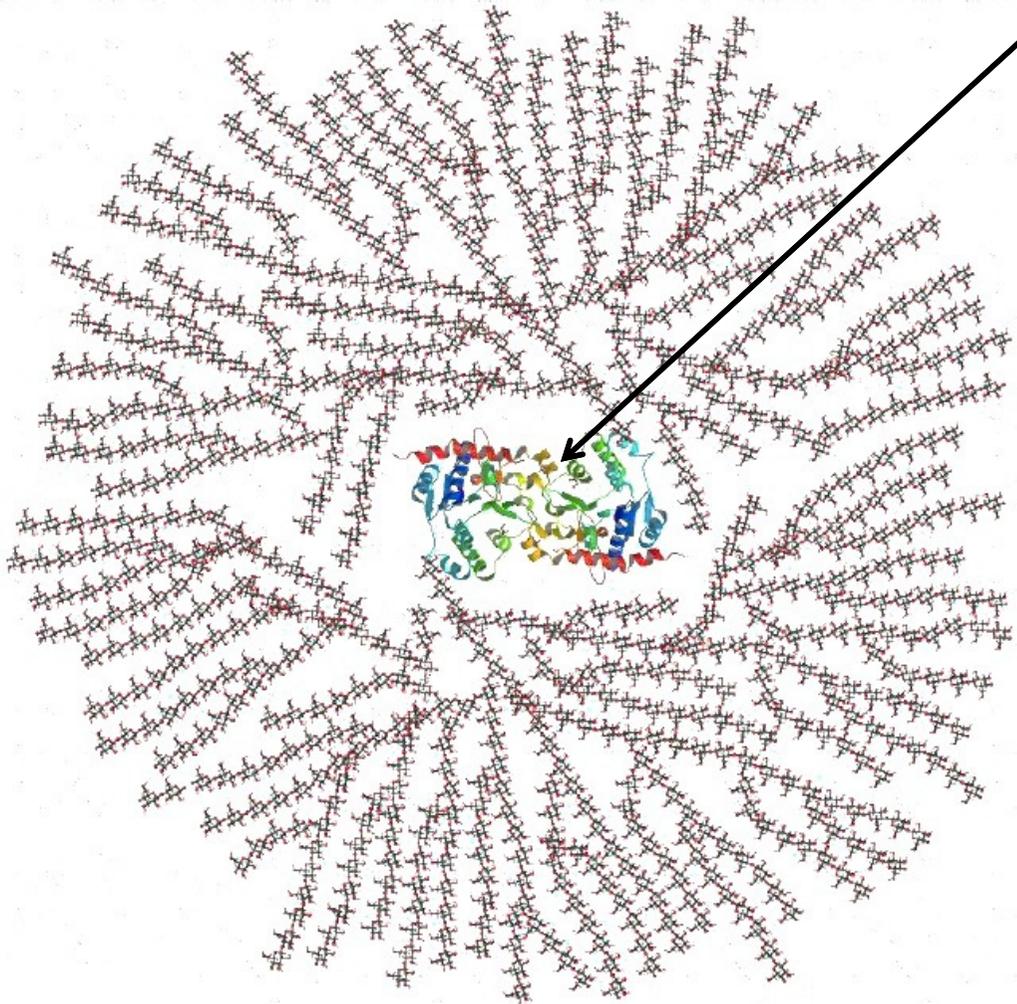


GRÁNULOS DE GLUCÓGENO (0.1 μm)



- Glc unida por enlaces $\alpha(1-4)$
- Extremo reductor unido a la Glucogenina
- Glc unida por enlaces $\alpha(1-6)$
- ⊗ Extremos no reductores

GLUCÓGENO



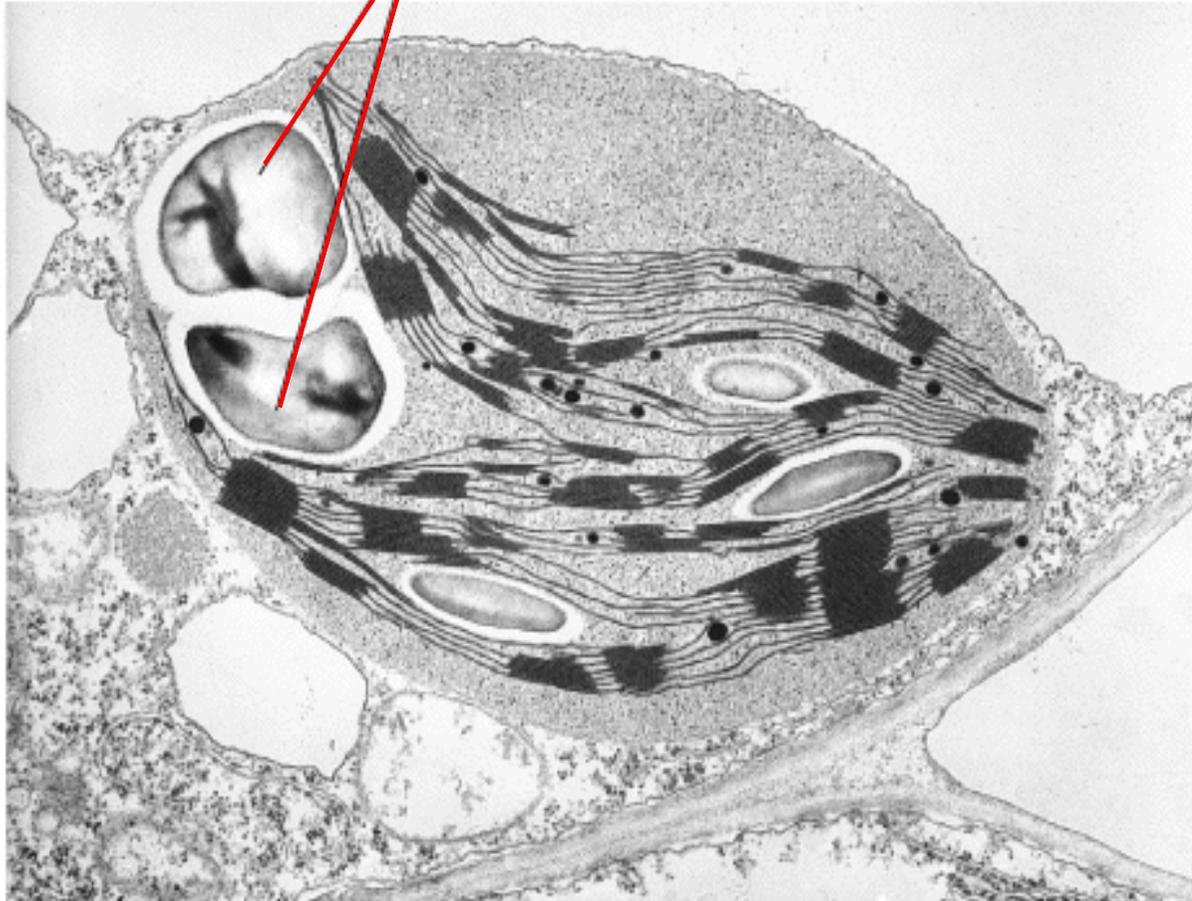
GLUCOGENINA (Núcleo proteico)

Cataliza la unión glucosídica de las primeras moléculas (10-13 residuos).

Estas moléculas iniciales de glucosa constituirán el inicio de las cadenas de glucógeno, que se formarán por la adición de otros residuos de glucosa mediante la acción de la glucógeno sintasa.

GLÚCIDOS. HOMOPOLISACÁRIDOS. ALMIDÓN.

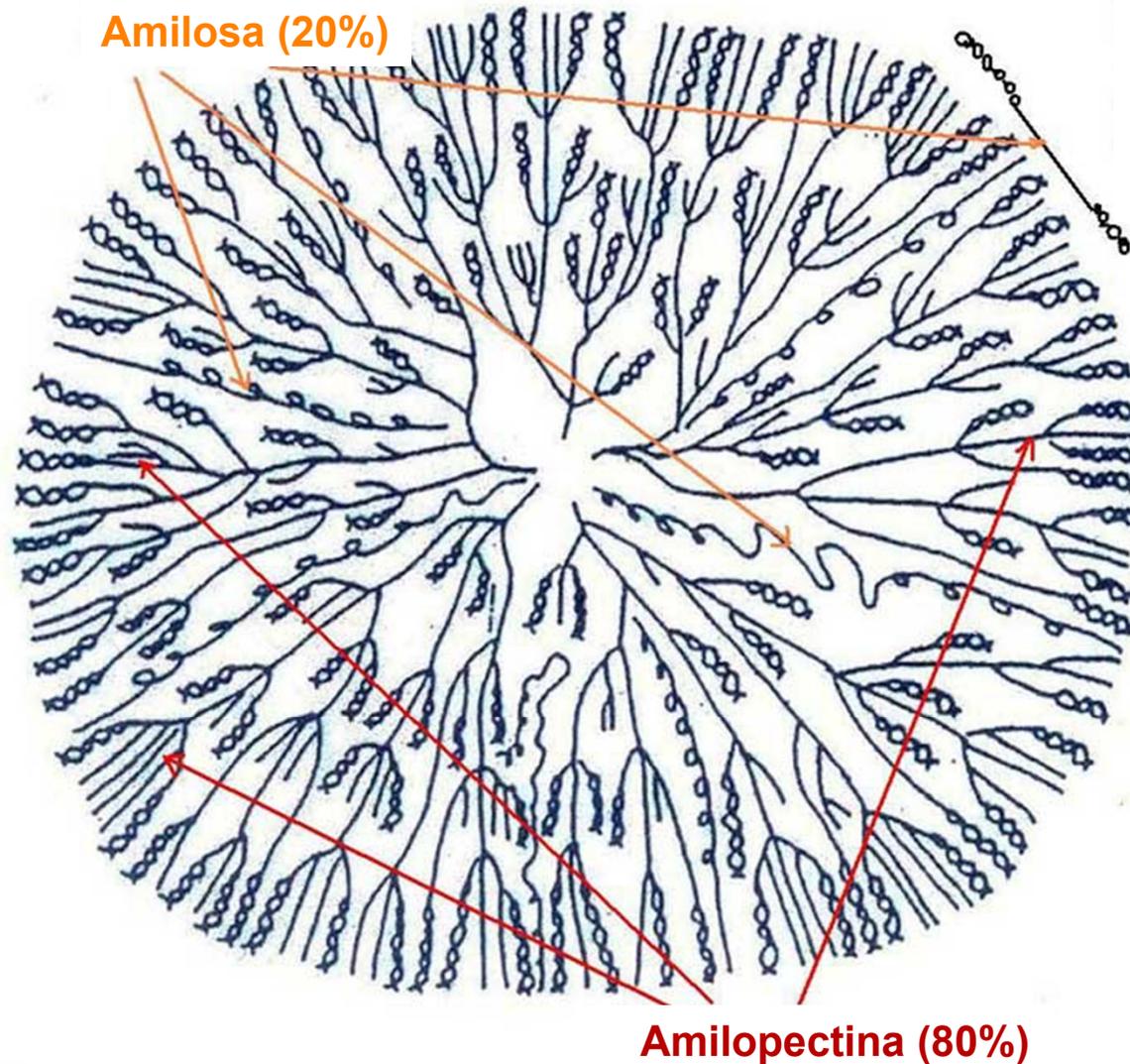
GRÁNULOS DE ALMIDÓN (1 μm)



Tomado de cienciadelux.wordpress.com.

El almacenamiento de almidón ocurre en todas las células vegetales, en una estructura denominada **AMILOPLASTO**, siendo especialmente abundante en las células de semillas y de tubérculos.

GLÚCIDOS. HOMOPOLISACÁRIDOS. ALMIDÓN.



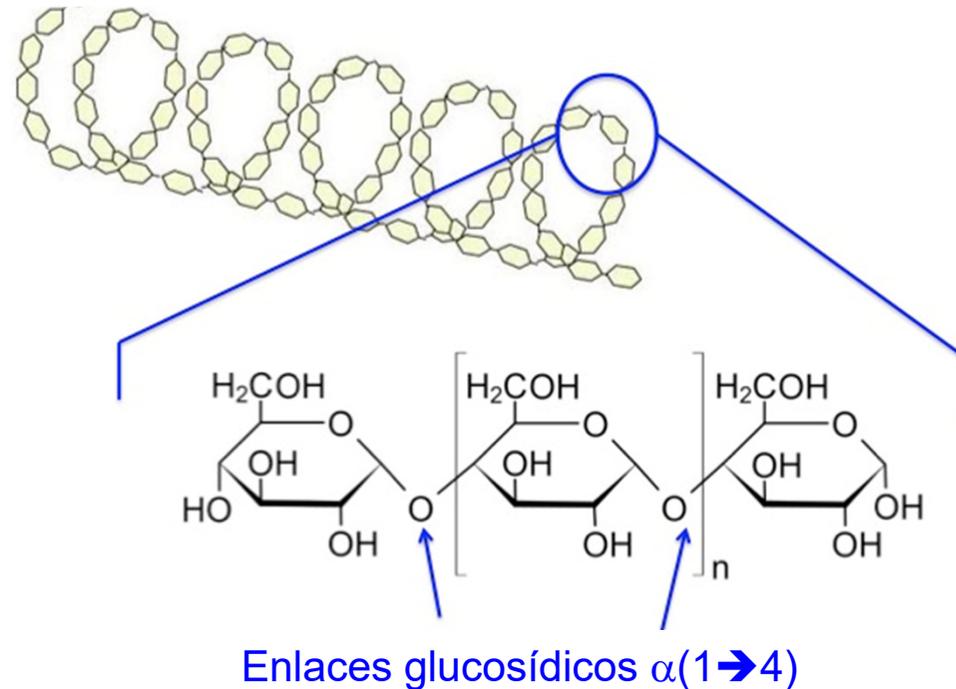
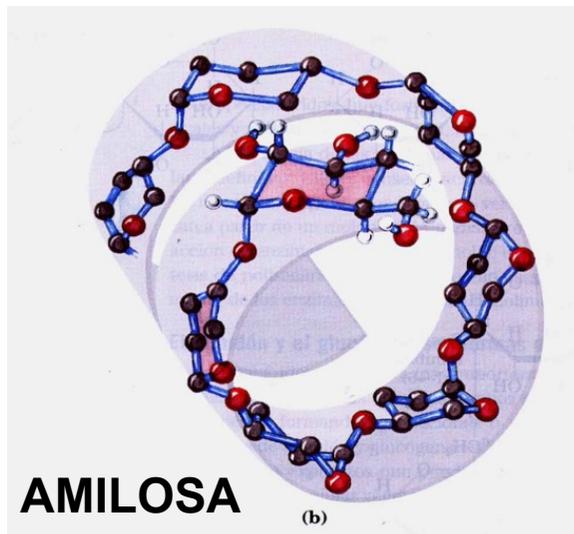
Lo que conocemos con el nombre de **almidón** no es realmente un único polisacárido. **El almidón está constituido por dos polisacáridos con diferente estructura, la amilosa (20%) y la amilopectina (80%).**

La amilosa tiende a situarse mayormente en la periferia gránulo de almidón.

GLÚCIDOS. HOMOPOLISACÁRIDOS. ALMIDÓN.

AMILOSA:

Homopolímero lineal **NO RAMIFICADO** de α -D-glucosa en el que las unidades de glucosa están unidas por uniones α (1 \rightarrow 4). Constituye el 20% de la estructura del almidón. Las cadenas de Amilosa tienen desde cientos a 500.000 unidades.

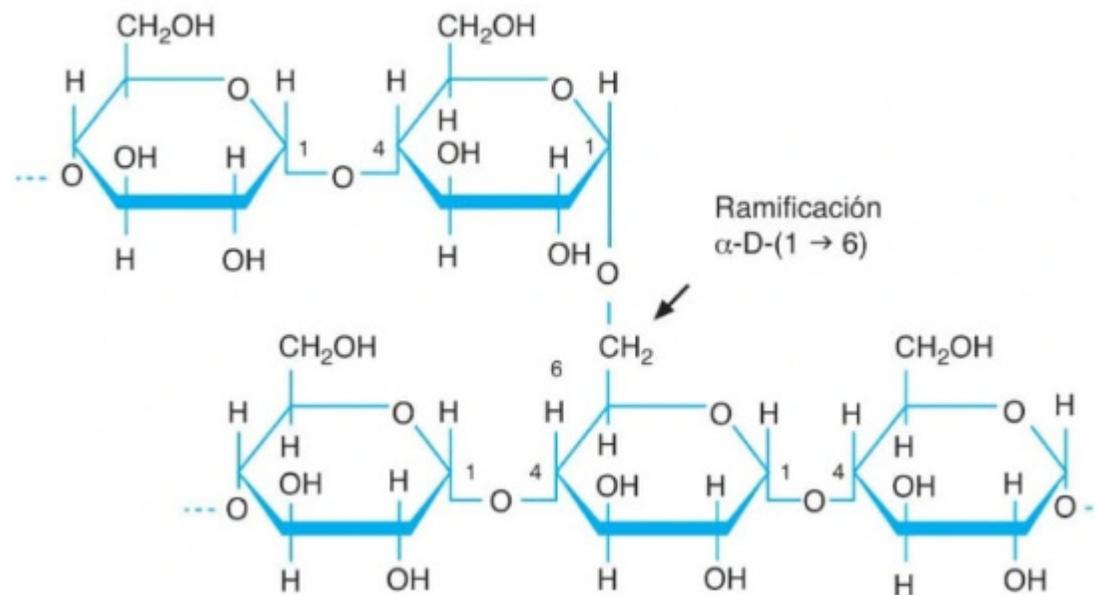


Las uniones α 1 \rightarrow 4 generan tensión y hacen que la amilosa tienda a curvarse sobre sí misma adoptando una forma de hélice.

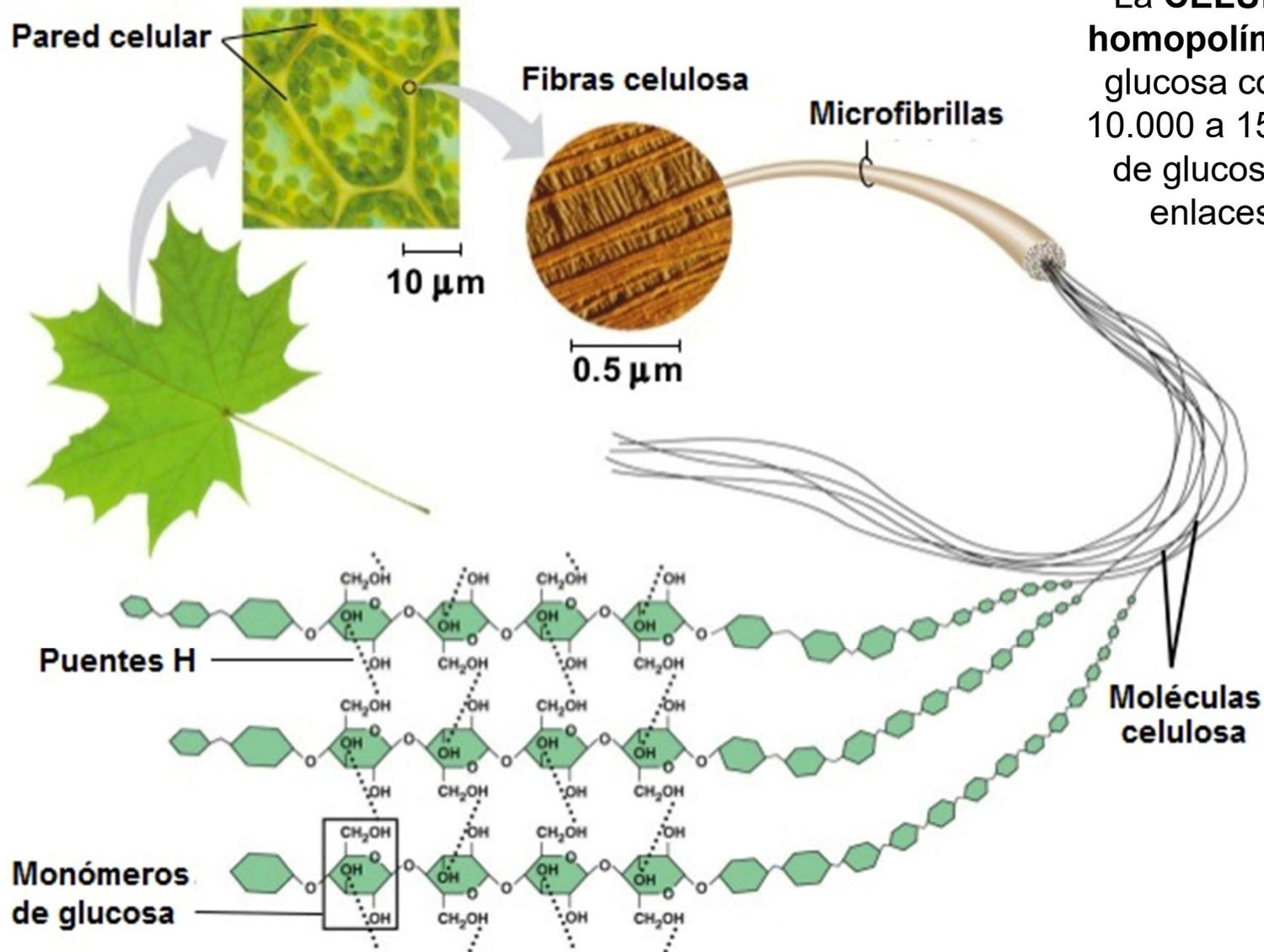
GLÚCIDOS. HOMOPOLISACÁRIDOS. ALMIDÓN. AMILOPECTINA

AMILOPECTINA:

Homopolímero **MUY RAMIFICADO** de α -D-glucosa constituido por cadenas de 24-30 residuos de glucosa con uniones α (1 \rightarrow 4) que se unen a otra cadena a través de una unión α (1 \rightarrow 6). Los carbonos anoméricos de cada cadena están bloqueados por la unión α (1 \rightarrow 6) por lo que la amilopectina y el almidón en general no tienen poder reductor.



GLÚCIDOS. HOMOPOLISACÁRIDOS. CELULOSA.

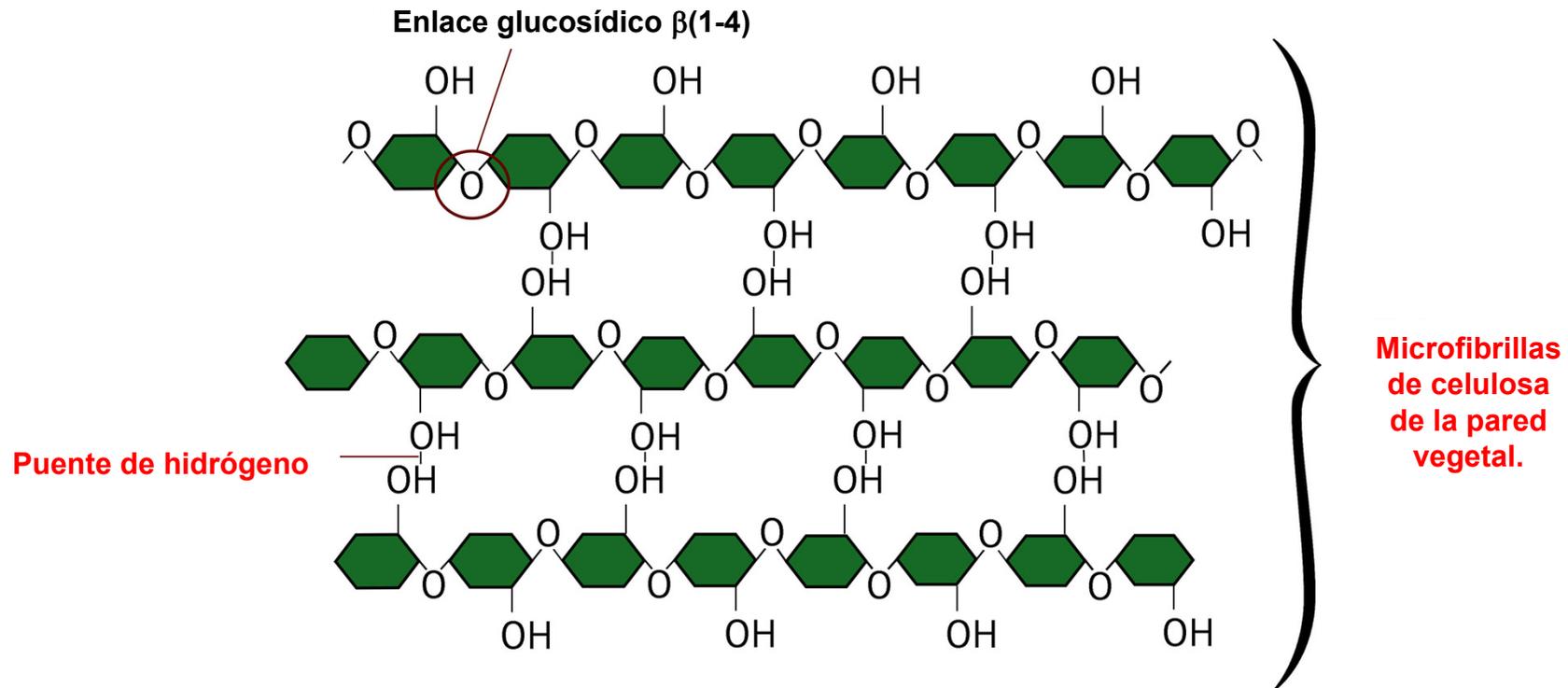


La **CELULOSA** es un homopolímero lineal de glucosa constituido por 10.000 a 15.000 residuos de glucosa unidas por enlaces $\beta(1\rightarrow4)$.

GLÚCIDOS. HOMOPOLISACÁRIDOS. CELULOSA.

Debido a las conformaciones de sus enlaces glucosídicos adoptan conformaciones muy extendidas que **favorecen la formación de puentes de hidrógeno** entre los grupos OH de una misma cadena o de cadenas vecinas, confiriendo a este polímero **una gran rigidez y su insolubilidad en agua**

Los animales no pueden degradar la celulosa y esta se convierte en la fibra alimentaria.

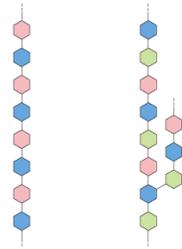


HOMOPOLISACÁRIDOS DE LA D-GLUCOSA (GLUCANOS)

AZÚCAR	COMPOSICIÓN	FUENTE	ENZIMAS QUE LO HIDROLIZAN
ALMIDÓN	Polímero ramificado de α -D-Glucopiranosas Unidas por enlaces (1 \rightarrow 4) y con ramificaciones en (1 \rightarrow 6). Ramificaciones cada 20-30 residuos.	Polisacárido (Homopolisacárido) de reserva vegetal. Se origina gracias a la fotosíntesis y se almacena en estructuras denominadas amiloplastos.	α -Amilasas Rompen α - (1 \rightarrow 4) α -Glucosidasa. Rompe α - (1 \rightarrow 6) Maltasa Isomaltasa
GLUCÓGENO	Polímero ramificado de α -D-Glucopiranosas Unidas por enlaces (1 \rightarrow 4) y con ramificaciones en (1 \rightarrow 6). Ramificaciones cada 8-10 residuos de glucosa.	Polisacárido de reserva animal. Abunda en el hígado y en el músculo esquelético. Se almacena formando gránulos de almidón.	Enzimas que participan en el proceso de la glucogenólisis (p.e. glucógeno fosforilasa)
CELULOSA	Polímero lineal de la celobiosa (disacárido β -D-Glucopiranosil (1 \rightarrow 4) β -D-Glucopiranososa)	Polisacárido estructural vegetal. Procede de la fotosíntesis y se almacena en los amiloplastos.	No digerible por enzimas animales. Constituye la fibra alimenticia.

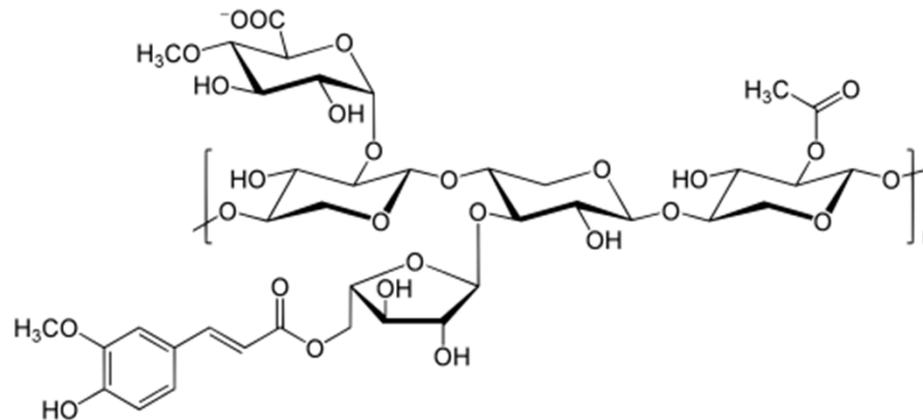
ÓSIDOS. POLISACÁRIDOS. HETEROPOLISACÁRIDOS

HETEROPOLISACÁRIDOS

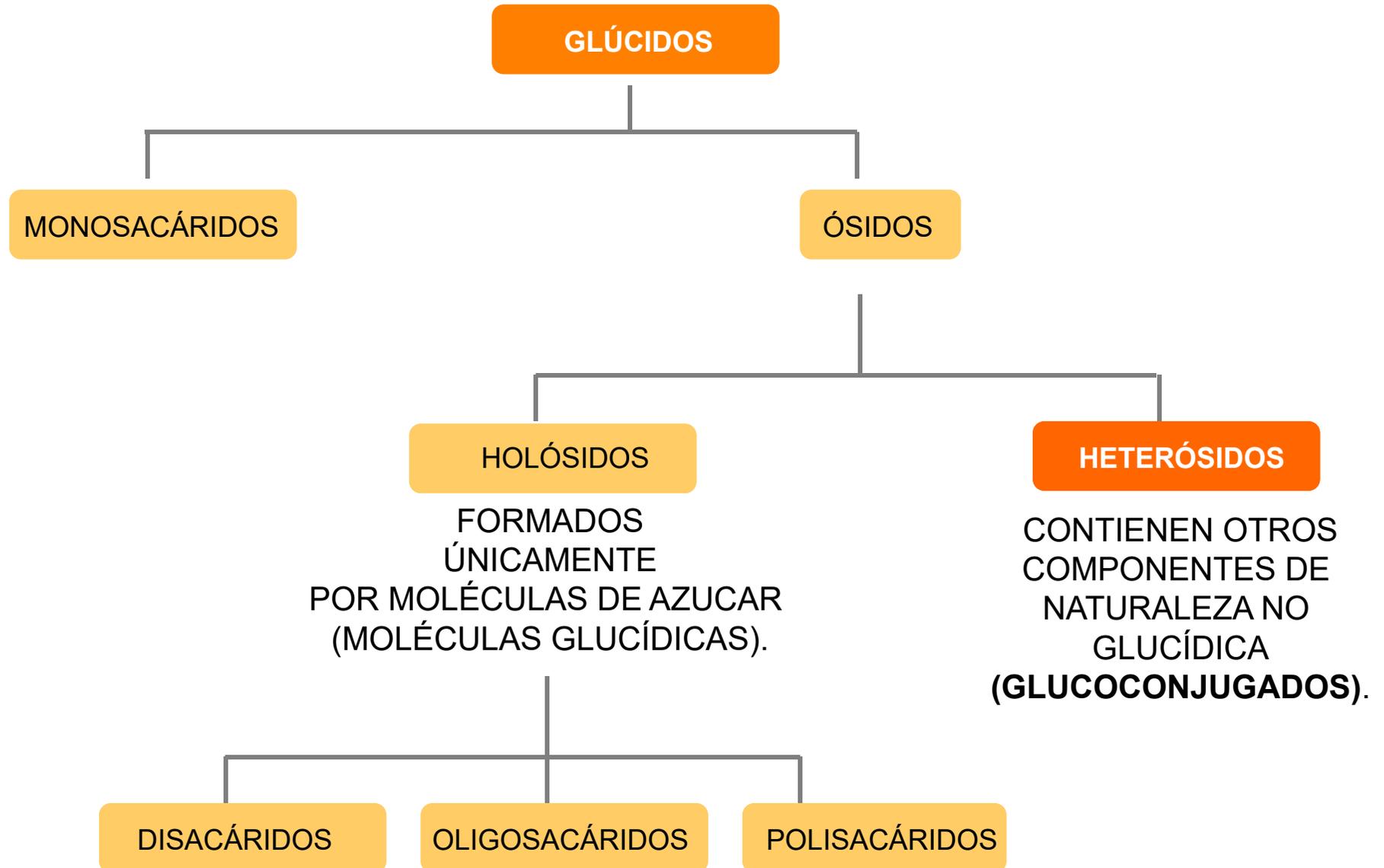


Formados por dos o más tipos de monosacáridos.

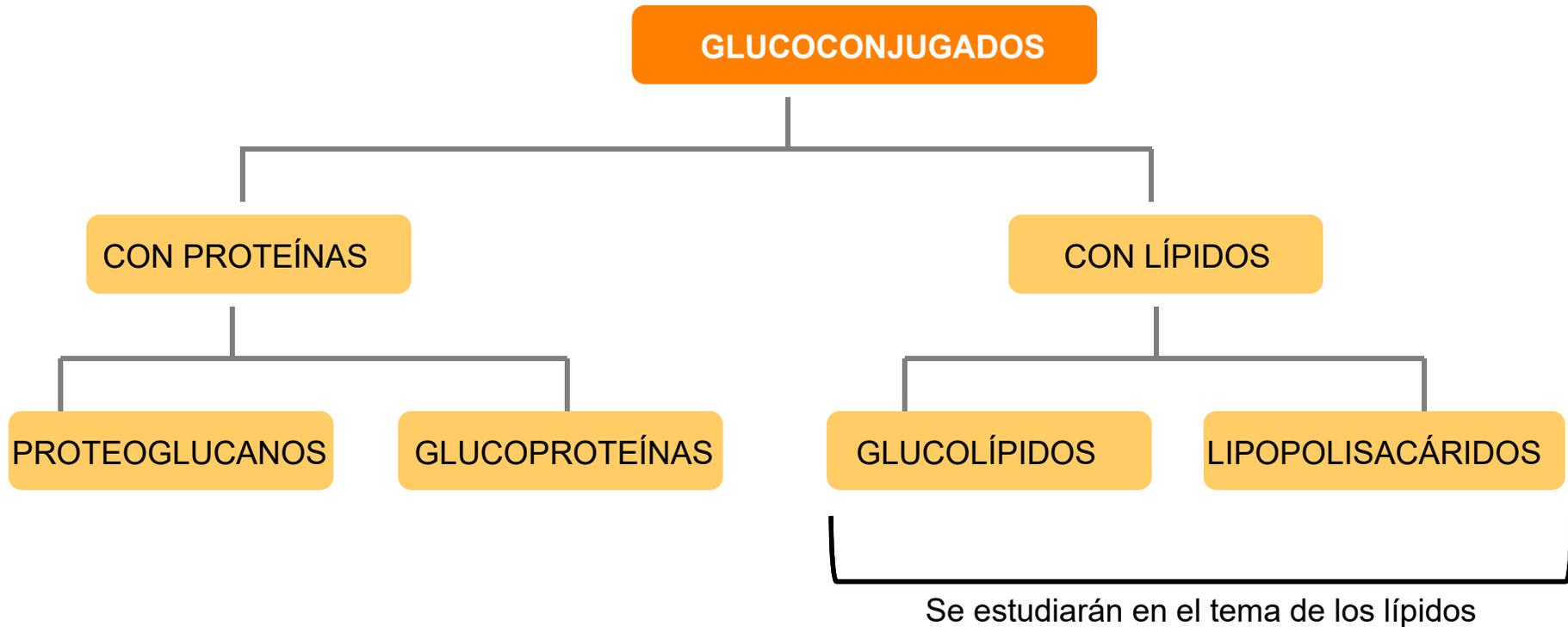
HEMICELULOSA es un término empleado para designar a un grupo muy diverso de polisacáridos presentes en las paredes celulares. Estos polisacáridos están compuestos por diferentes glucanos unidos por enlaces β -1,4.



GLÚCIDOS. OLIGOSACÁRIDOS. CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE SU COMPOSICIÓN.



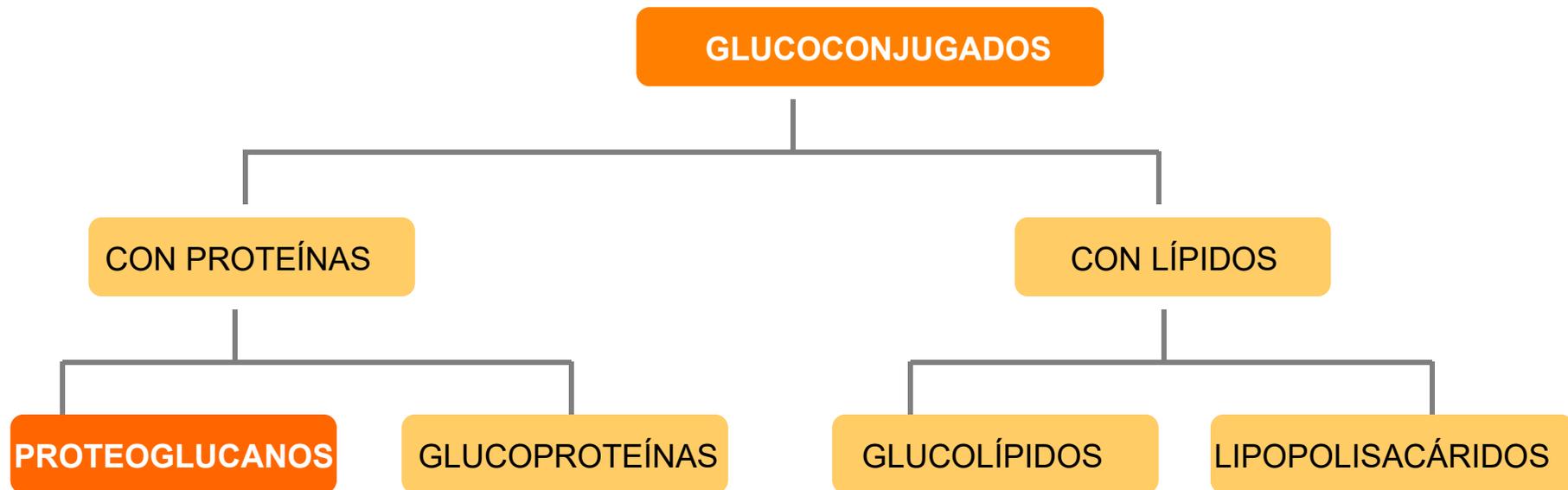
GLÚCIDOS. GLUCOCONJUGADOS.



Los **GLUCOCONJUGADOS** MAS IMPORTANTES se encuentran en la **MEMBRANA PLASMÁTICA** de la célula y **CUMPLEN FUNCIONES DIVERSAS:**

- ✓ Soporte extracelular. Componentes importantes de la Matriz Extracelular (MEC)
- ✓ Señalización de lugares de anclaje a la membrana de proteínas u otras células.
 - ✓ Determinar la duración de la vida de las células.
 - ✓ Marcadores para el **reconocimiento celular**
 - ✓ **Hidratación de los tejidos.**

GLÚCIDOS. GLUCOCONJUGADOS.



PROTEOGLUCANOS:

Redes complejas formadas por un **NÚCLEO PROTÉICO** que se encuentra **UNIDO COVALENTEMENTE** a cadenas de **POLISACÁRIDOS** denominadas **GLUCOSAMINOGLUCANOS (GAGs)**

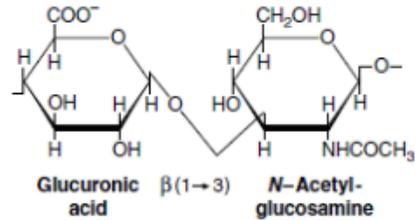
LOS GAGs son **CADENAS LARGAS NO RAMIFICADAS** formadas por la repetición de un disacárido compuesto de un **AZÚCAR ÁCIDO (Ac. Glucurónico)** **Y UN AMINOAZUCAR.**

GLUCOSAMINOGLUCANOS (GAGs)

N.º de disacáridos por cadena

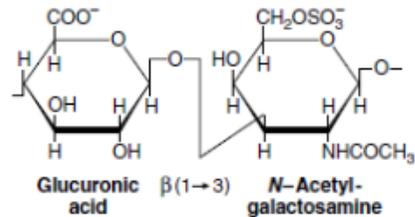
~50.000

Ácido hialurónico



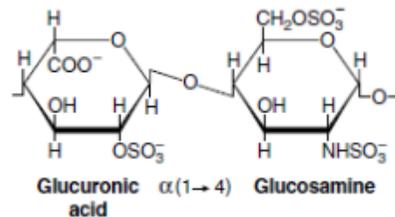
20 - 60

Condroitin sulfato



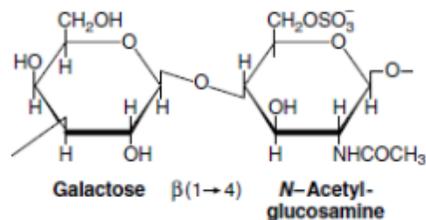
~ 25

Heparina



15- 90

Queratán sulfato



GLUCOSAMINOGLUCANOS (GAGs)

Unidades repetitivas de disacáridos:

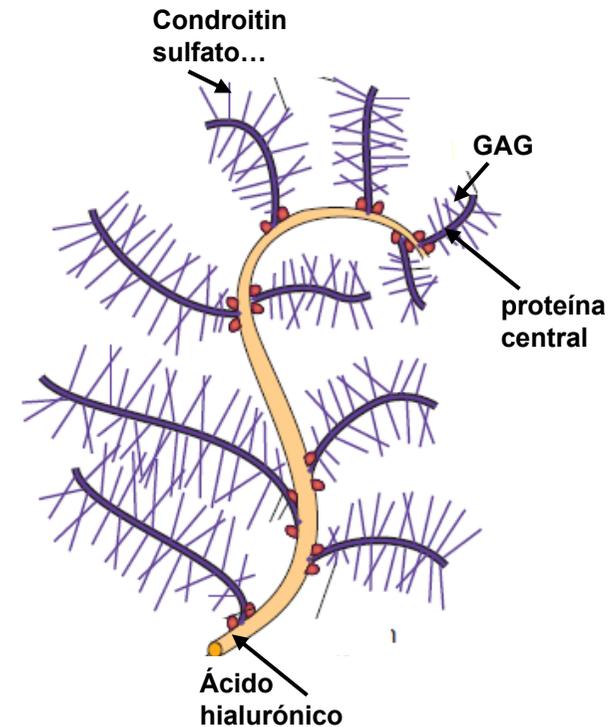
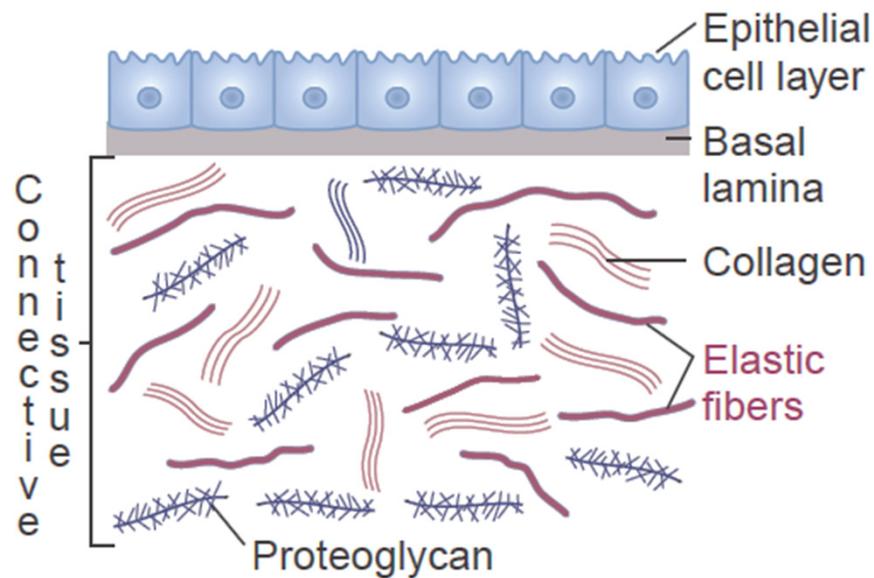
N-acetil glucosamina o N-acetil galactosamina + ácido glucurónico.

- Los GAG están modificados por adición de grupos sulfato o $-\text{COO}^-$ cargados negativamente.
- Forman puentes de H con moléculas de agua atrapadas, creando un gel hidratado. Actúan como lubricantes.
- Debido a las cargas negativas, se repelen entre ellos.
- **Ácido hialurónico: el único GAG que es una larga cadena polisacárida y no está sulfatado.**

Unidos a proteínas para formar **PROTEOGLUCANOS**

GLÚCIDOS. GLUCOCONJUGADOS. TIPOS DE GLUCOSAMINOGLUCANOS

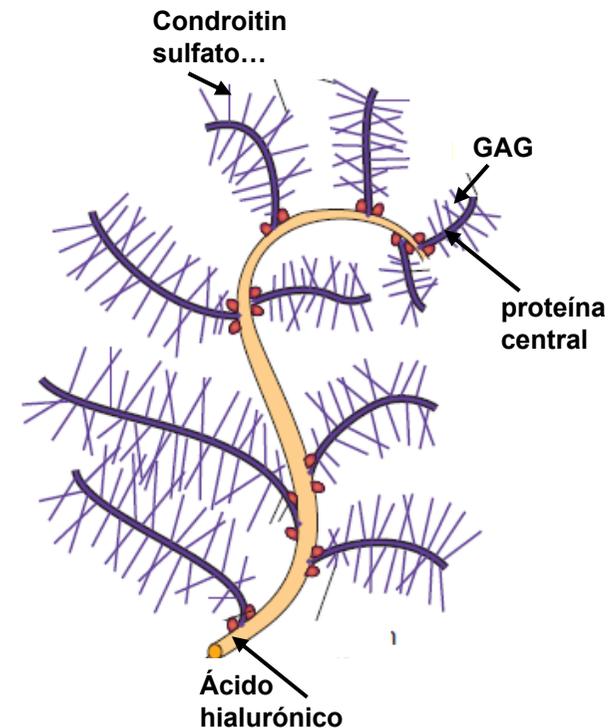
LOS PROTEOGLUCANOS SON COMPONENTES ESENCIALES DE LA MATRIZ EXTRACELULAR (MEC) principalmente la de tejidos como el cartílago, el tendón, las paredes de los vasos sanguíneos y la piel. En estos tejidos las fibras de colágeno y elastina se encuentran inmersas en una matriz compuesta por **PROTEOGLUCANOS**.



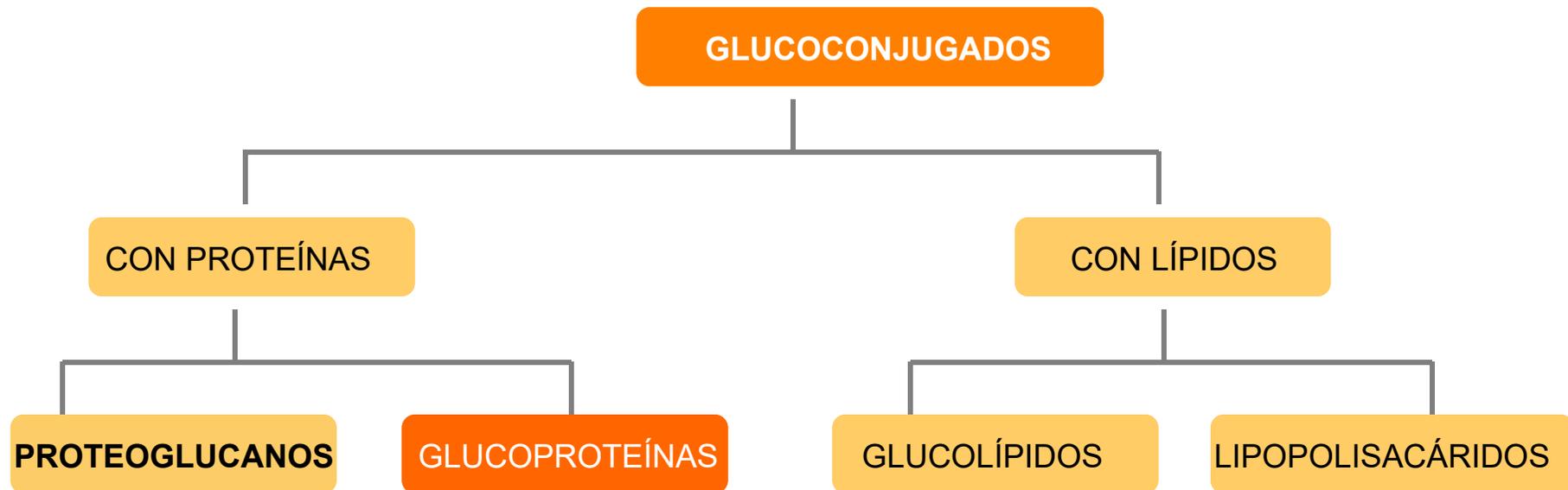
GLÚCIDOS. GLUCOCONJUGADOS. TIPOS DE GLUCOSAMINOGLUCANOS

LOS PROTEOGLUCANOS SON COMPONENTES ESENCIALES DE LA MATRIZ EXTRACELULAR (MEC) principalmente la de tejidos como el cartílago, el tendón, las paredes de los vasos sanguíneos y la piel. En estos tejidos las fibras de colágeno y elastina se encuentran inmersas en una matriz compuesta por **PROTEOGLUCANOS.**

- Enormes agregados en los que la mayor parte (95%) corresponde a polisacárido.
- Muchas cadenas de GAG se extienden desde la proteína central.
- Agregados unidos de forma no covalente al ácido hialurónico.



GLÚCIDOS. GLUCOCONJUGADOS.



GLUCOPROTEÍNAS

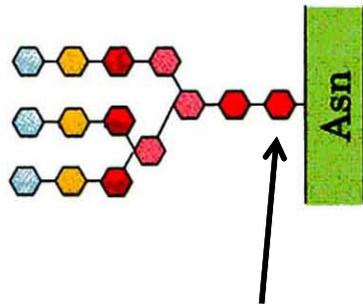
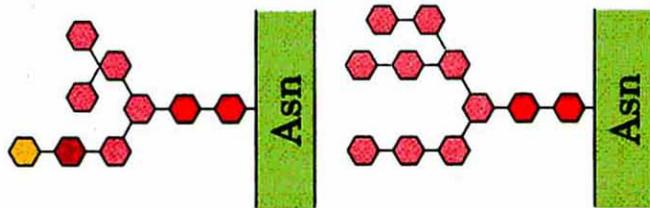
Formadas por un **EJE PROTÉICO CENTRAL** y una parte glucídica formada por **CADENAS DE AZÚCARES CORTAS y MUY RAMIFICADAS** (hasta 20 uds.) pero lo habitual es que contengan entre 3 y 10 uds. de azúcar (**OLIGOSACÁRIDOS**).

GLÚCIDOS. GLUCOCONJUGADOS. GLUCOPROTEÍNAS.

GLUCOPROTEÍNAS

Unidas por enlaces:

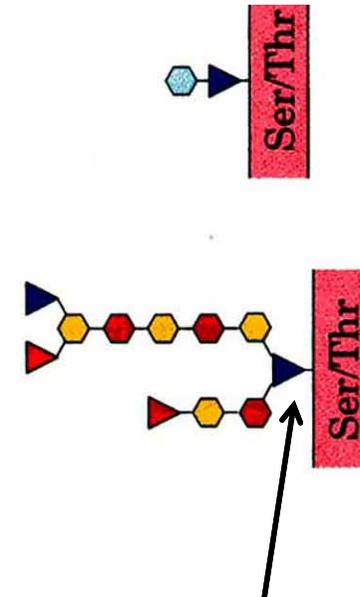
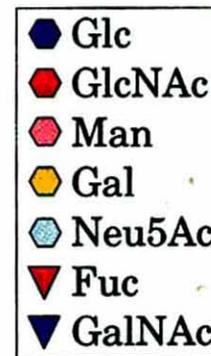
–N-glucosídicos a **Asparagina**



N-acetilglucosamina

Unidas por enlaces:

–O-glucosídicos a **Serina y Treonina**



N-acetilgalactosamina

GLÚCIDOS. GLUCOCONJUGADOS. GLUCOPROTEÍNAS.

GLUCOPROTEÍNAS

- ✓ Generalmente contienen **AMINOAZUCARES** (N-acetilglucosamina o N-acetilgalactosamina), **AZÚCARES NEUTROS** (D-galactosa, D-manosa, etc) y un azúcar ácido llamado **ÁCIDO SIÁLICO** (o ácido N-acetilneuramínico- o NANA).
- ✓ Al contrario que los Proteoglucanos, las **GLUCOPROTEÍNAS NO CONTINEN ÁCIDO GLUCURÓNICO.**
- ✓ La mayoría de las proteínas de membrana de la superficie celular, que funcionan como **receptores para hormonas** o participan en otros procesos importantes asociados con la membrana como **las interacciones célula-célula**, son glucoproteínas.

GLUCOPROTEÍNAS. IMPORTANCIA BIOLÓGICA

- **Proteínas de Membrana ej.glicoforinas** (Proteína transmembrana, altamente glicosilada, presente en los eritrocitos. Forma una envoltura hidrofílica alrededor del eritrocito, impidiendo que este se adhiera a otras células o a las paredes de los vasos).
- **Algunas Hormonas proteicas son glucoproteínas** (Hormona estimuladora de los folículos o la Hormona estimuladora del tiroides. La gonadotropina coriónica, etc.)
- **Muchas proteínas plasmáticas son glucoproteínas** (factores de coagulación, inmunoglobulinas, etc.).
- **Muchos enzimas son glucoproteínas.**