

BT35A

Metabolismo de hidratos de carbono

Prof. Oriana Salazar

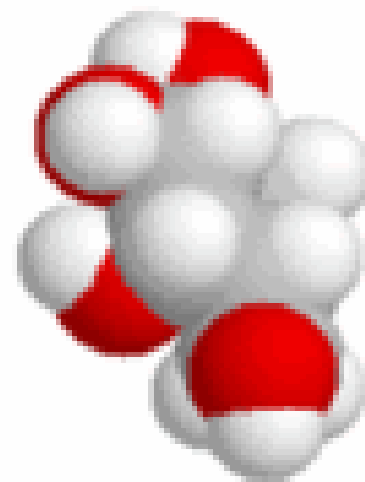
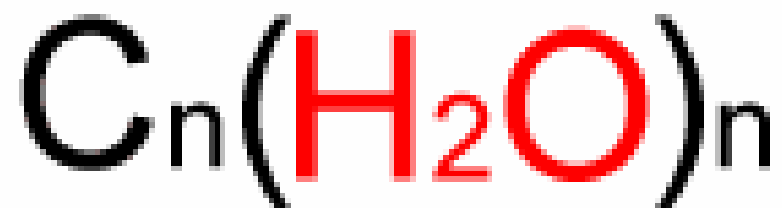
Septiembre 2004

Carbohidratos

- Son las moléculas más abundantes en la naturaleza.
- Por fotosíntesis, cada año 100 millones de toneladas métricas de CO_2 y H_2O son convertidas en celulosa y otros productos vegetales.
- Ciertos carbohidratos (azúcar y almidón) son fundamentales en la dieta humana.
- La oxidación de carbohidratos es el paso central productor de energía en la mayor parte de las células no-fotosintéticas.
- Polímeros insolubles de H. de C. Sirven como elementos protectores y estructurales en bacterias, plantas, y en tejido conectivo de superficies celulares de los animales.
- Otros H de C. lubrican uniones del citoesqueleto.

Carbohidratos son compuestos orgánicos
consistentes de carbono, hidrogeno y oxígeno.

Carbohydrate = Carbon + Water



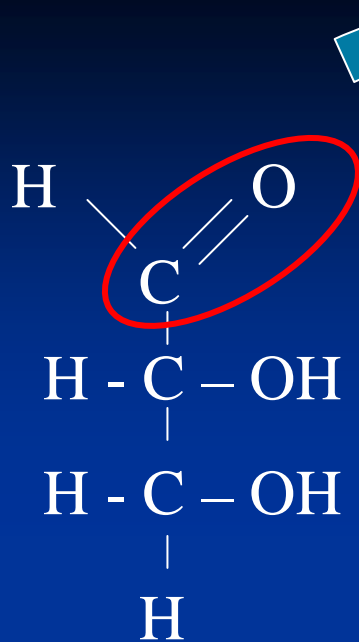
Son polihidroxi aldehídos y polihidroxi
cetonas y sus derivados

Clases de carbohidratos

- Monosacáridos: Ej glucosa
- Oligosacáridos: Disacáridos (Sacarosa), Trisacáridos, etc
- Polisacáridos: Almidón, celulosa, etc.

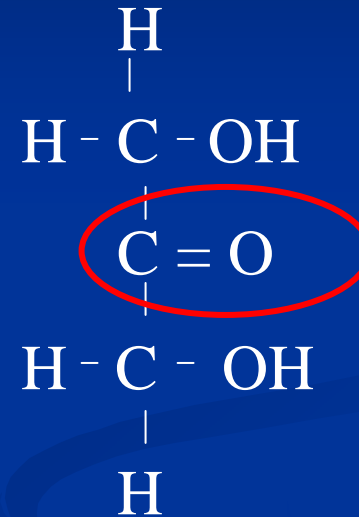
Monosacáridos

- Son los carbohidratos mas simples. Uno de los átomos de carbono está unido a un oxígeno por un doble enlace, formando un grupo carbonílico ($C=O$). El resto de los carbonos está unido a un grupo hidroxilo ($C-OH$).
- Pueden ser aldehídos o cetonas, dependiendo de la posición del grupo carbonílico.
- Nomenclatura: nombre de los carbohidratos terminados en “osa”.
 - Si son aldehídos, **ALDOSAS**
 - Si son cetonas, **CETOSAS**



Gliceraldehido
una aldosa

Grupo carbonílico

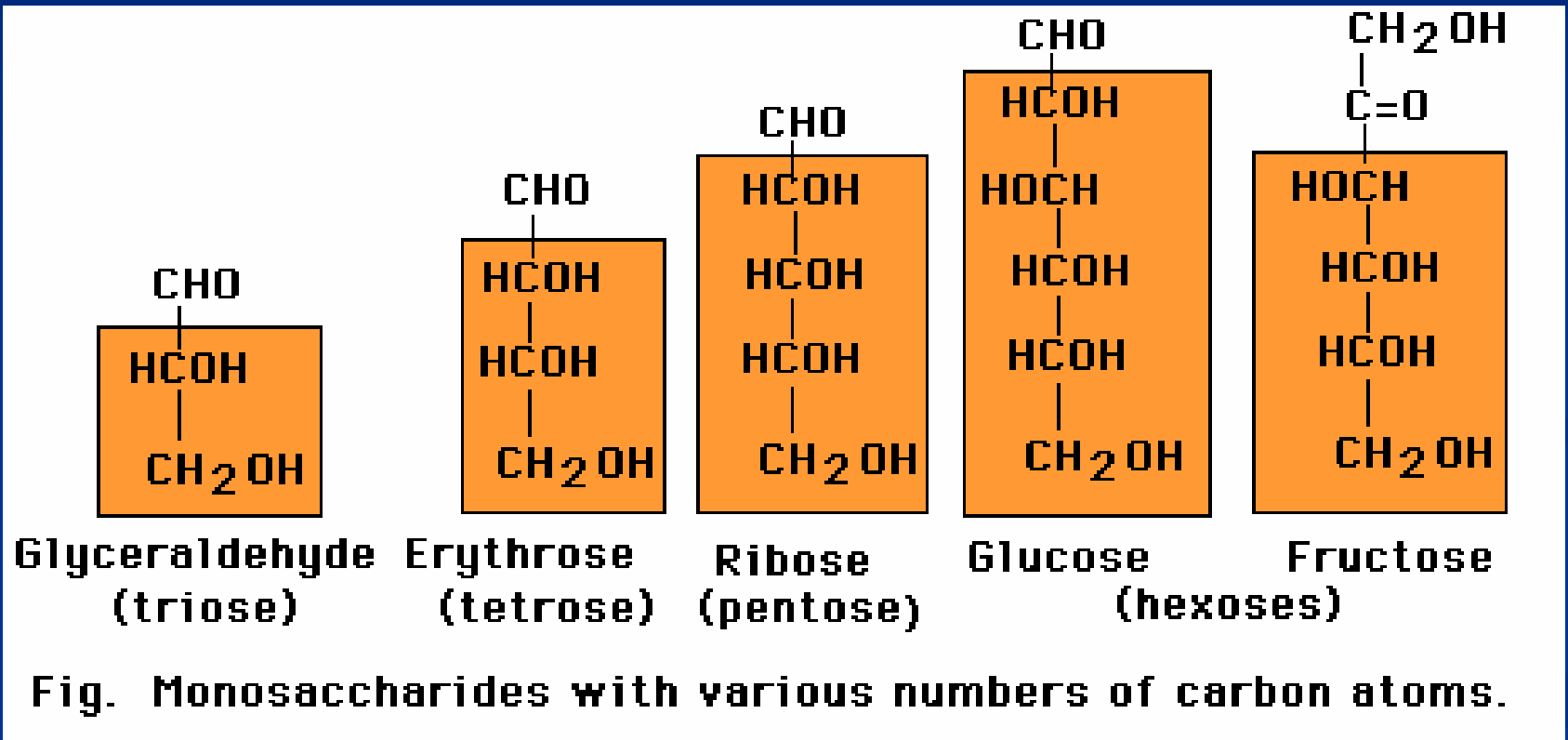


Dihidroxiacetona
una cetosa

Monosacáridos

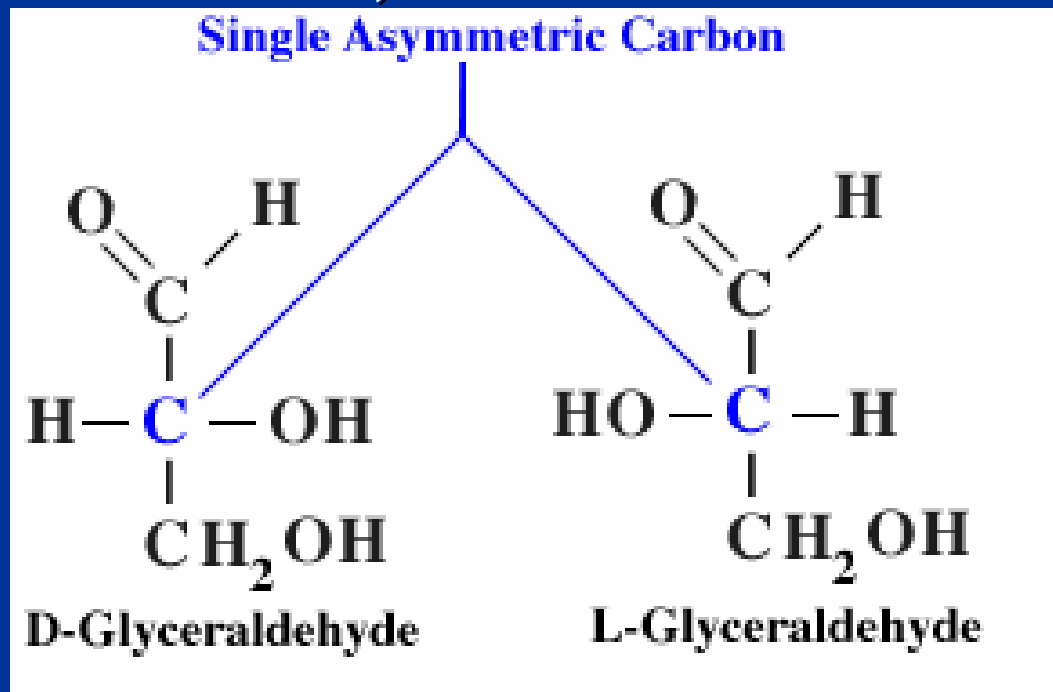
- Dependiendo del número de carbonos pueden ser triosas, tetrosas, pentosas, hexosas, o heptosas.
- ALDOTETROSAS ____ CETOTETROSAS
- ALDOPENTOSAS ____ CETOPENTOSAS
- ALDOHEXOSAS ____ CETOHEXOSAS

Monosacáridos



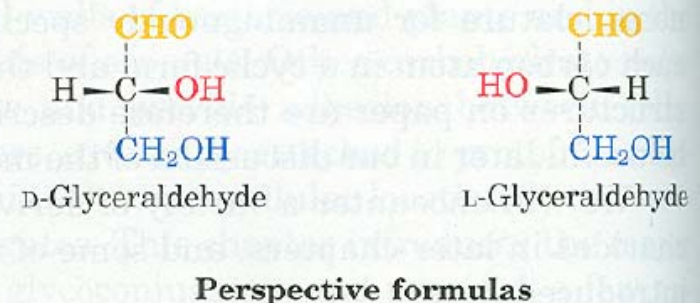
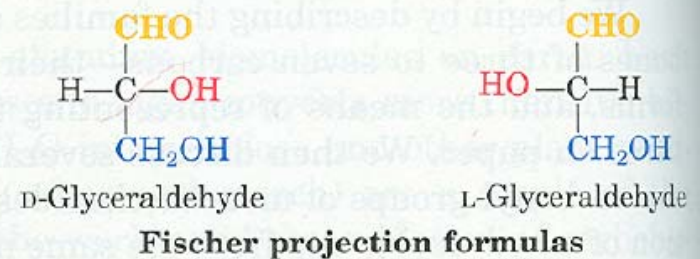
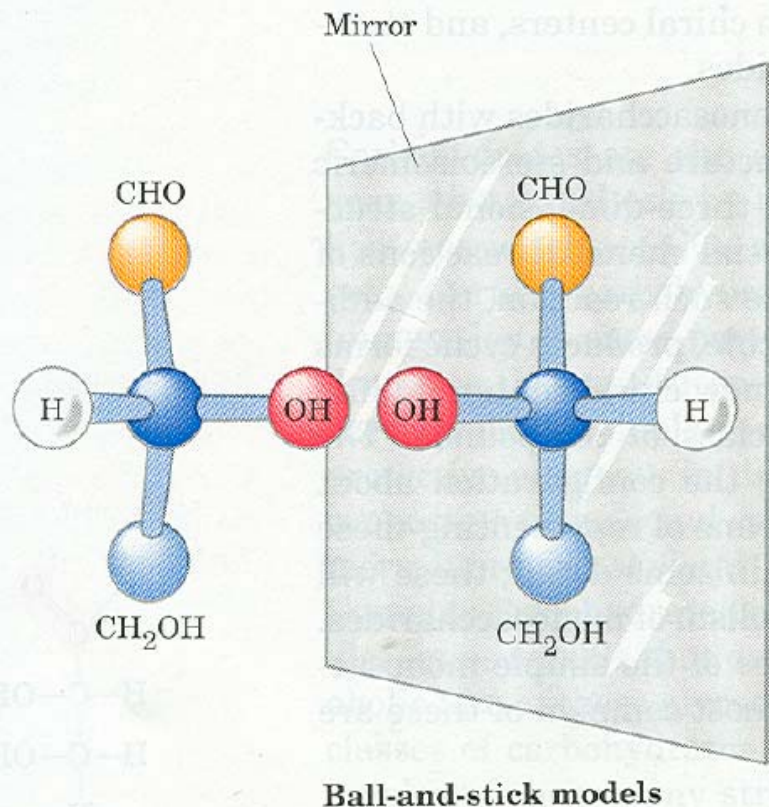
Monosacáridos tienen centros asimétricos o quirales

- Recordar que los cuatro grupos ligados a un átomo simple de carbono se ubican en los vértices del tetraedro. Si los cuatro grupos son diferentes entre sí, el carbono central se llama **asimétrico** o **quiral** (del griego *keirós* = mano).



Monosacáridos tienen centros asimétricos o quirales

- Estas dos moléculas son enantiómeros si no se superponen una con otra, sin importar cuanto se roten en el espacio.
- Isómeros ópticos: en general, una molécula con N centros quirales tiene 2^N estereoisómeros

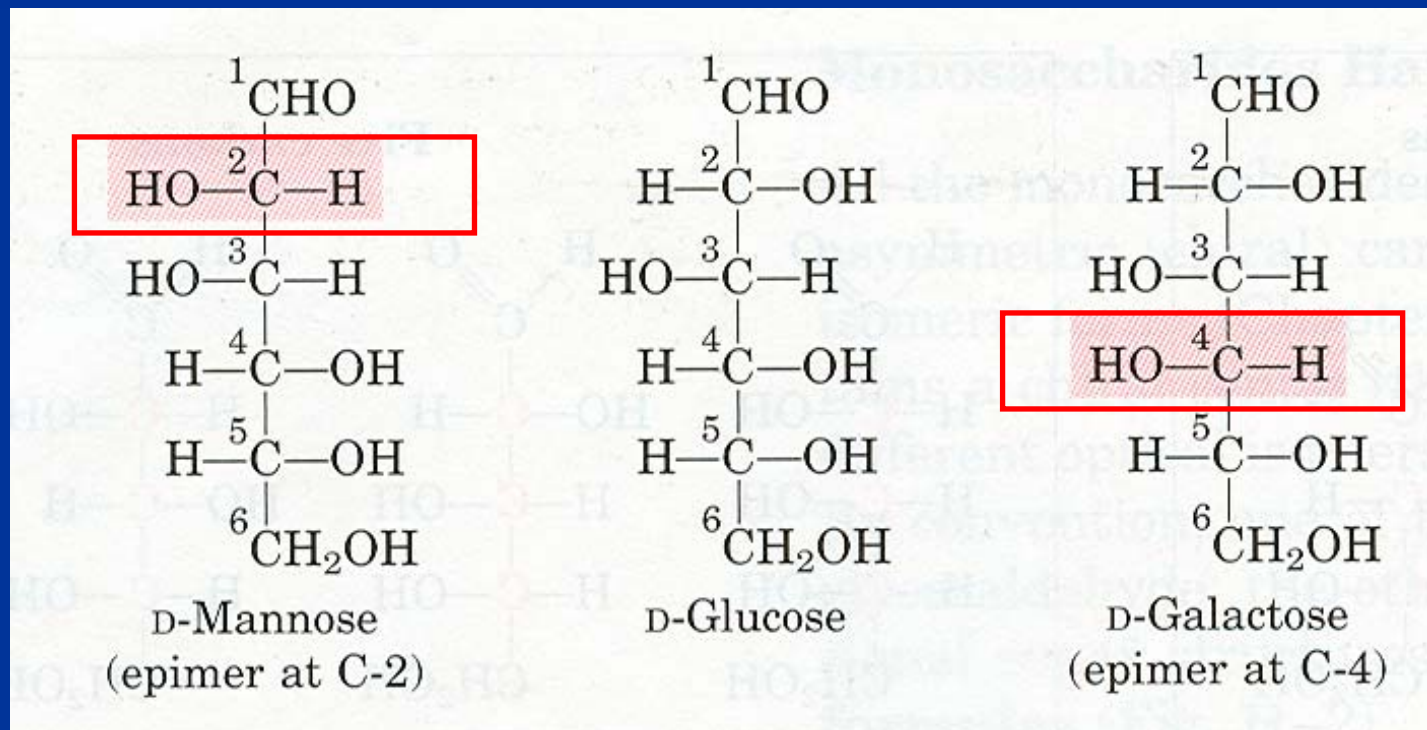


“D” o “L” ?

- Por convención, al isómero de gliceraldehído que tiene el grupo OH del carbono asimétrico al lado derecho se llama isómero “D” y al lado izquierdo, “L”.
- El resto se nombra usando gliceraldehído como referencia, siguiendo la configuración del grupo OH que está en el **carbono asimétrico o quiral mas alejado del carbono carbonílico**.
- La mayor parte de las hexosas encontradas en los organismos vivientes son isómeros “D”.

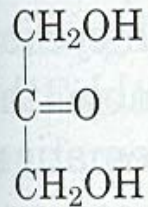
Epímeros

- Son epímeros los azúcares que difieren en la configuración de un solo carbono.



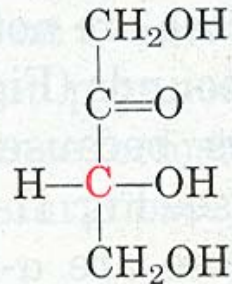
Cetosas

Three carbons



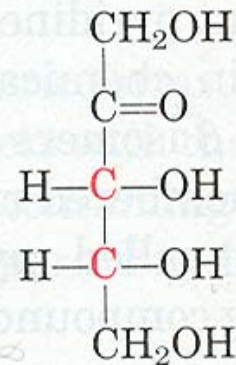
Dihydroxyacetone

Four carbons

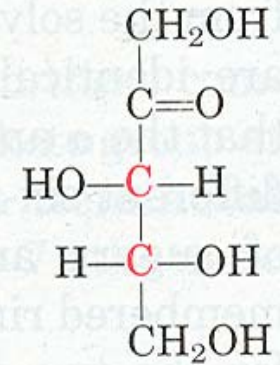


D-Erythrulose

Five carbons

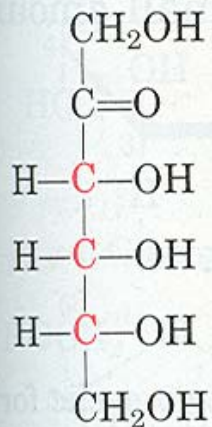


D-Ribulose

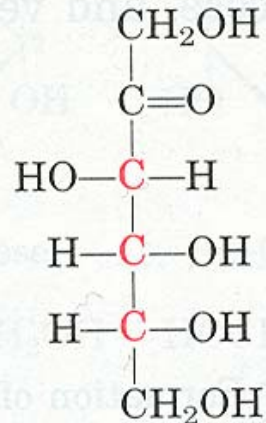


D-Xylulose

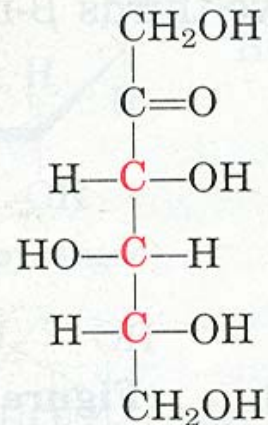
Six carbons



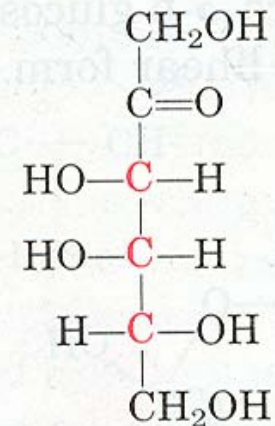
D-Psicose



D-Fructose



D-Sorbose

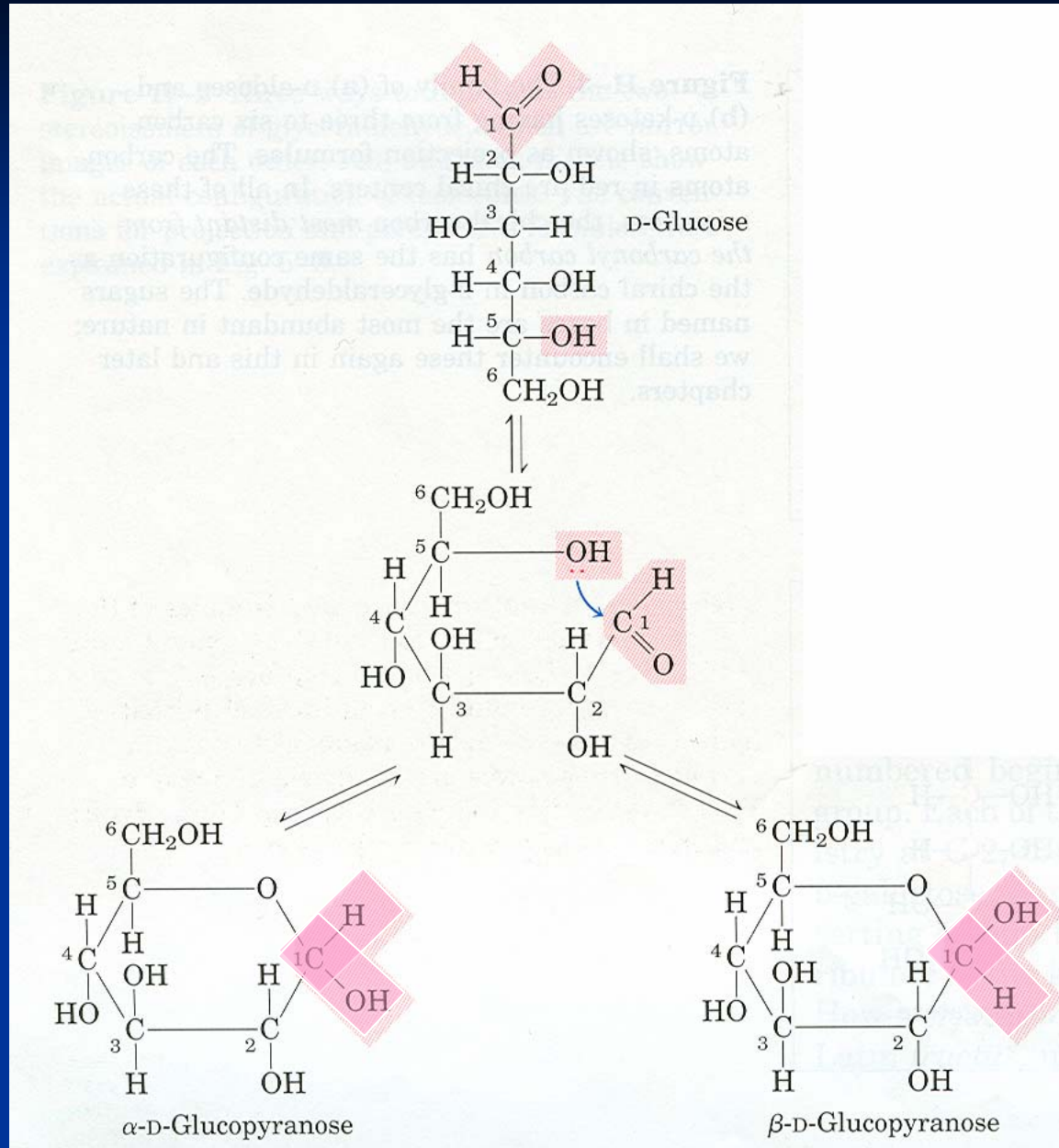


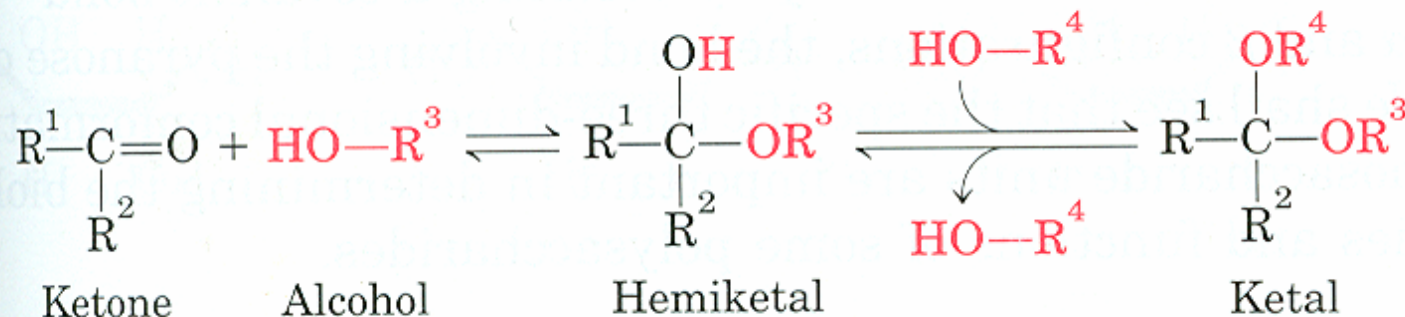
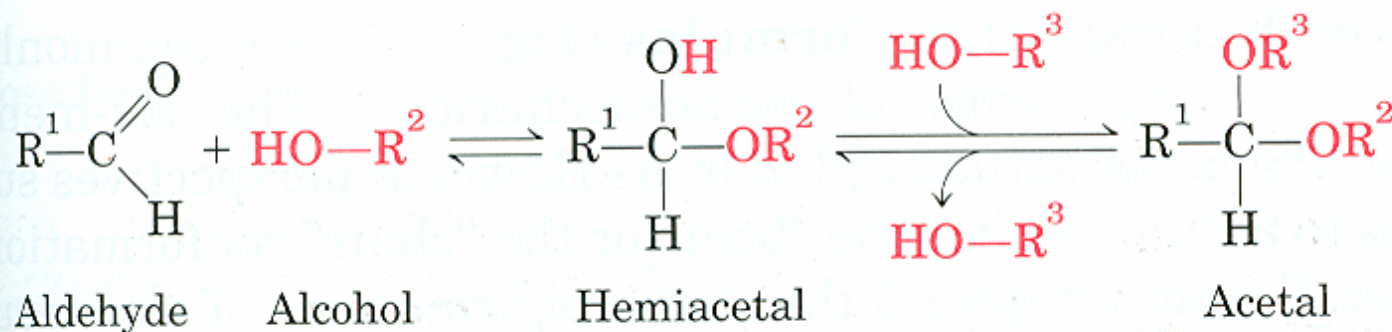
D-Tagatose

➤ **Monosacáridos de 5 o 6 carbonos se encuentran en forma cíclica, generando dos nuevos isómeros ópticos, α y β .**

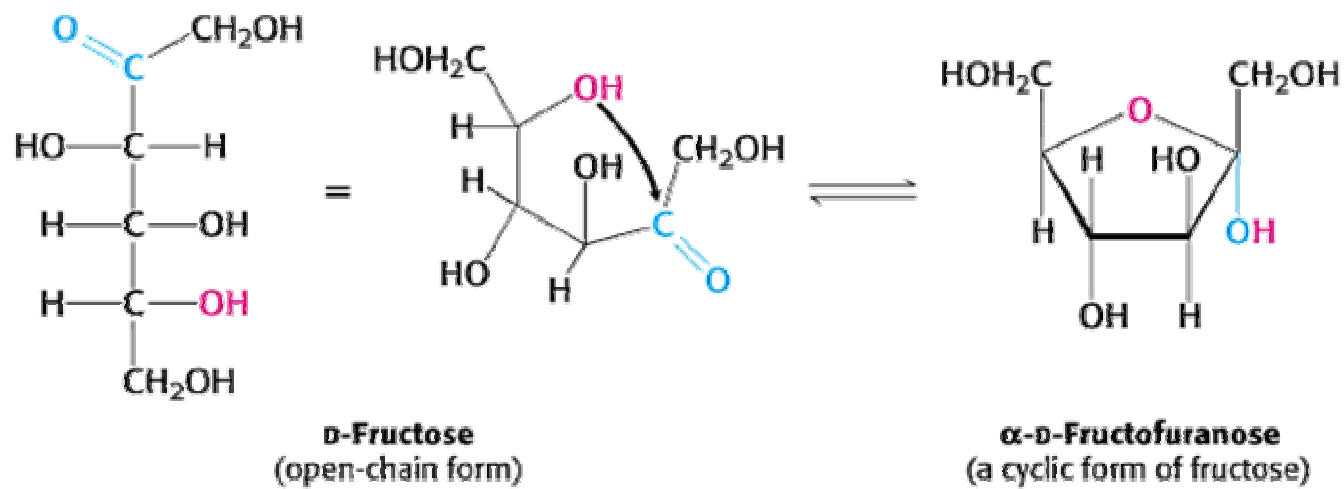
➤ **Anómeros:** isómeros que difieren sólo en la configuración del carbono carbonílico (1)

➤ **Mutarrotación:** proceso mediante el cual dos esteroisómeros se interconvierten en solución acuosa






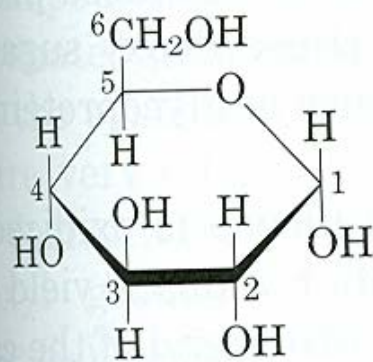
Un aldehído o cetona puede reaccionar con un alcohol generando un nuevo carbono asimétrico



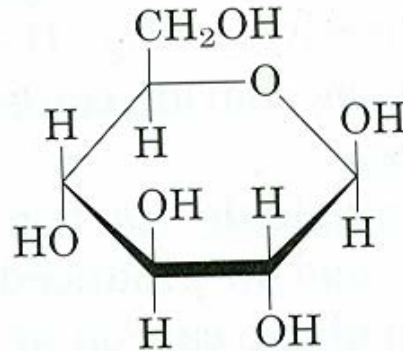
ciclación

Aldosas  **Estructuras tipo Pirano**  **Piranosas**

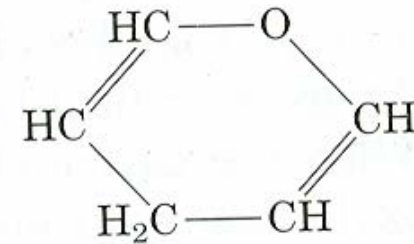
Cetosas  **Estructuras tipo Furano**  **Furanosas**



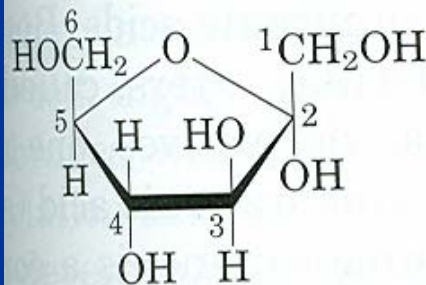
α -D-Glucopyranose



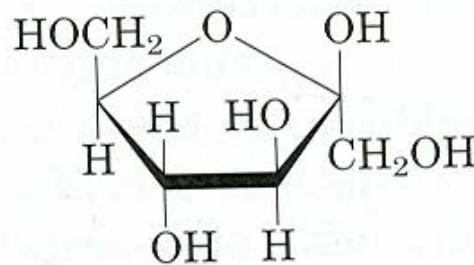
β -D-Glucopyranose



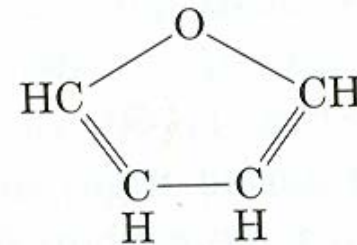
Pyran



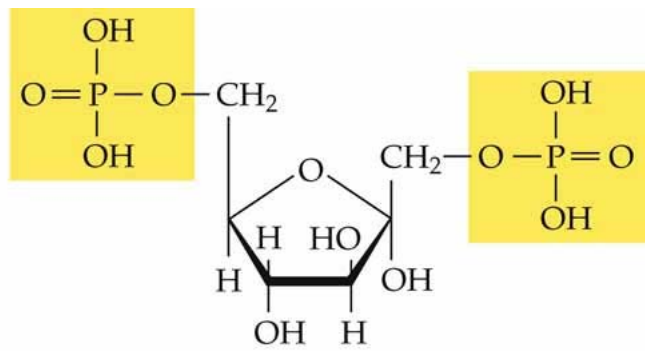
α -D-Fructofuranose



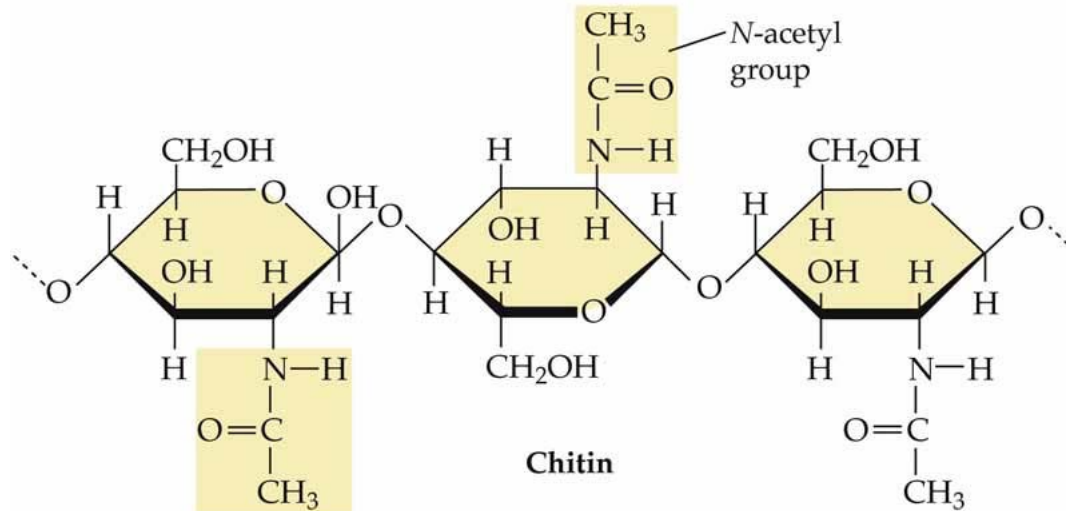
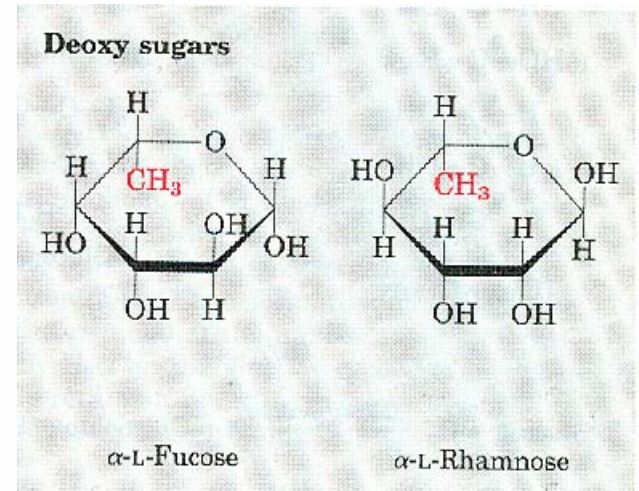
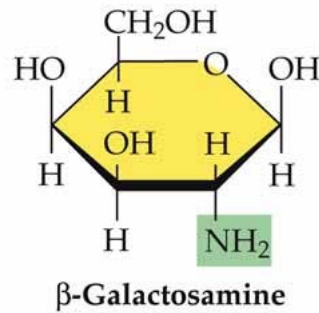
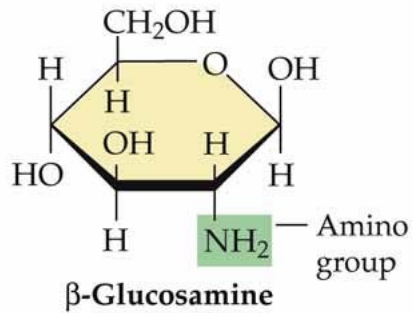
β -D-Fructofuranose



Furan



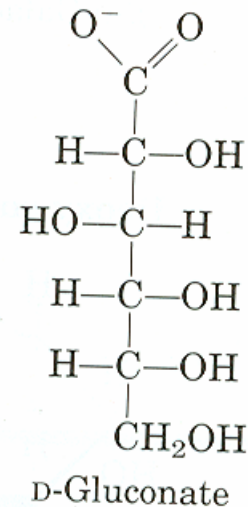
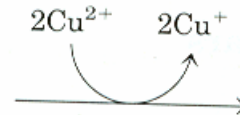
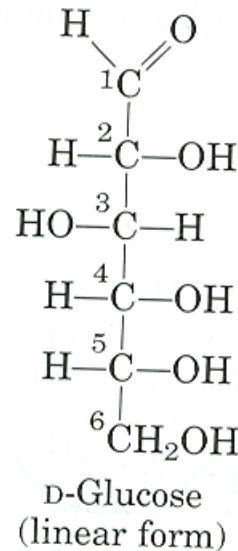
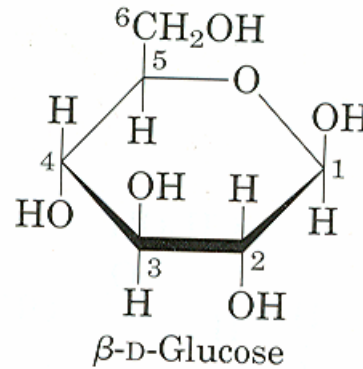
Fructose 1,6-bisphosphate



3.13 Derivative Carbohydrates

Monosacáridos simples son agentes reductores. El carbono carbonílico se oxida a ácido carboxílico.

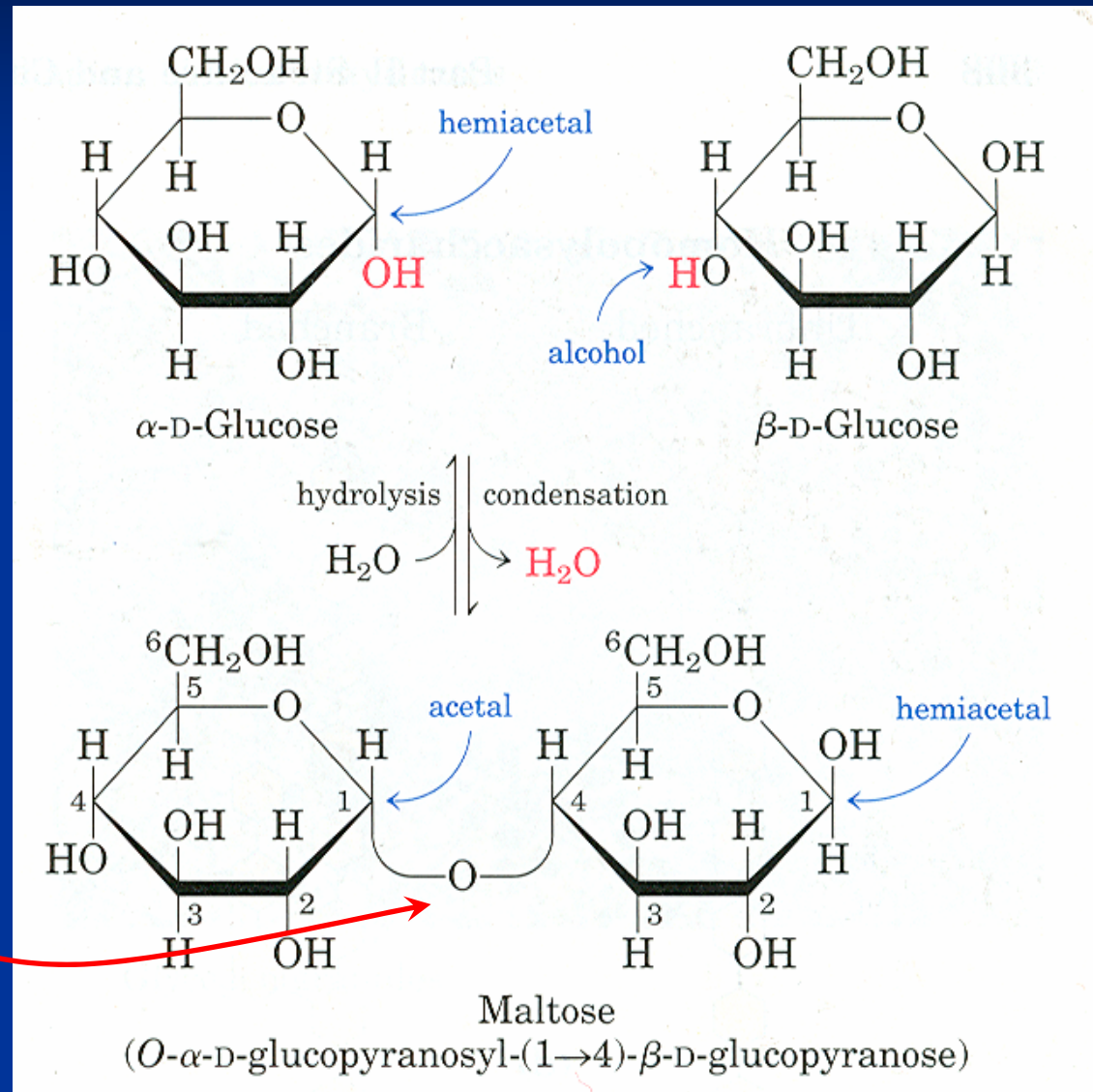
Oxidación de carbono anomérico de la glucosa (y otros azúcares) es la base de la reacción de Fehling



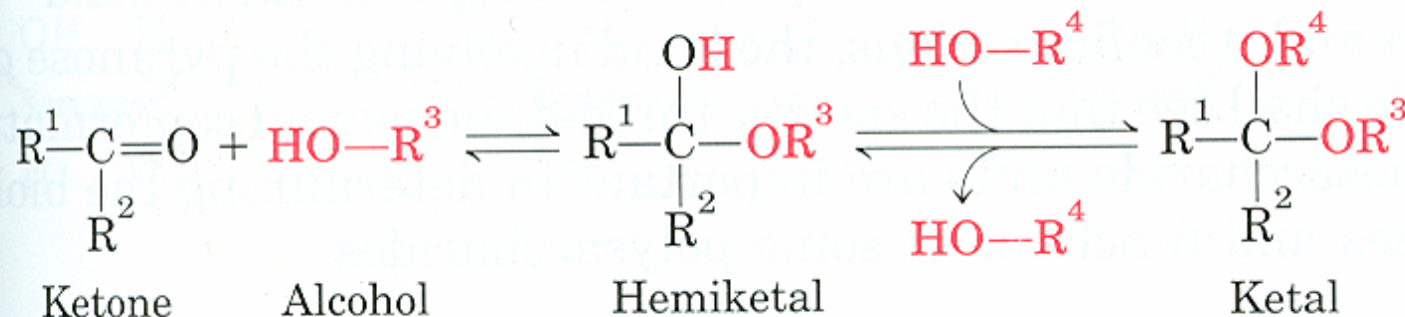
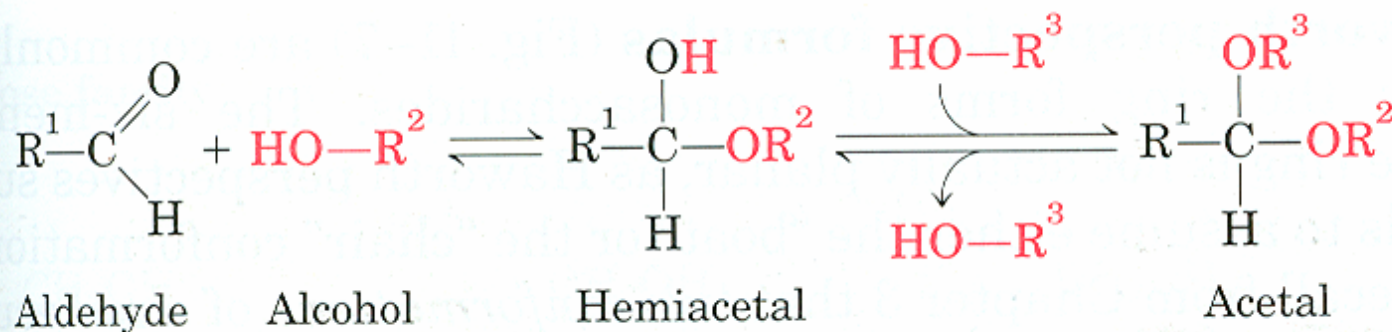
(a)



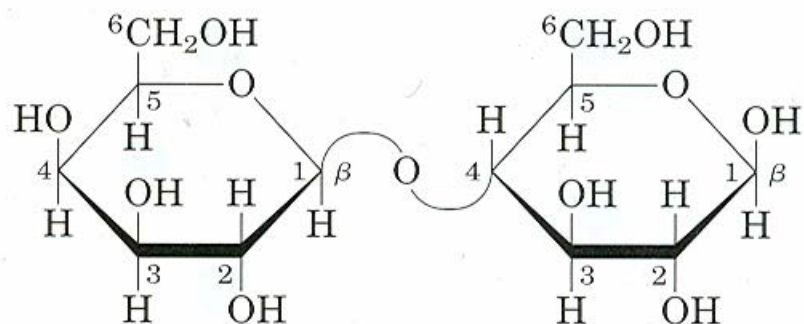
Formación de un **enlace glicosídico**



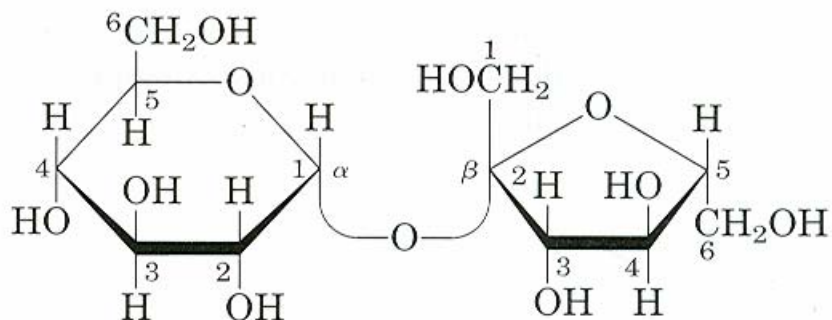
Enlace O- glicosídico



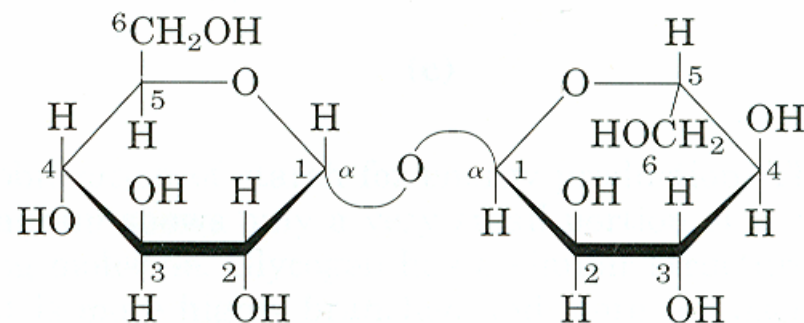
Un aldehído o cetona puede reaccionar con un alcohol generando un nuevo carbono asimétrico



Lactose (β form)
 (*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose)
 (Gal(β 1 \rightarrow 4)Glc)

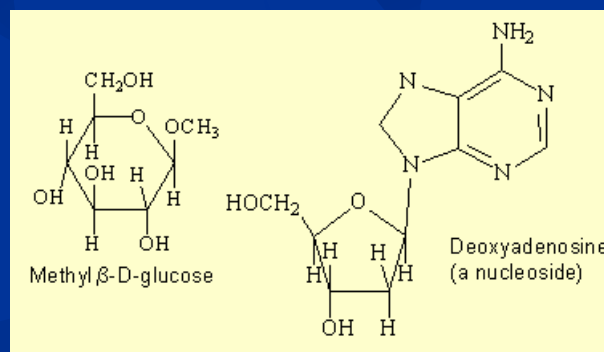


Sucrose
 (*O*- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside)
 (Glc(α 1 \rightarrow 2)Fru)



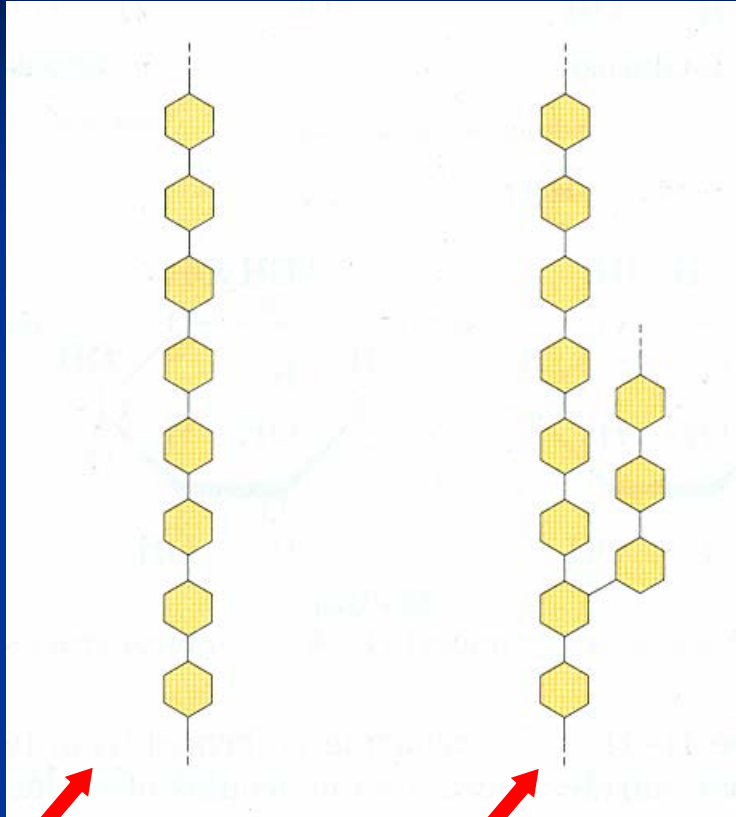
Trehalose
 (*O*- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1)- α -D-glucopyranose)
 (Glc(α 1 \rightarrow α 1)Glc)

Disacáridos comunes



Azucres no reductores

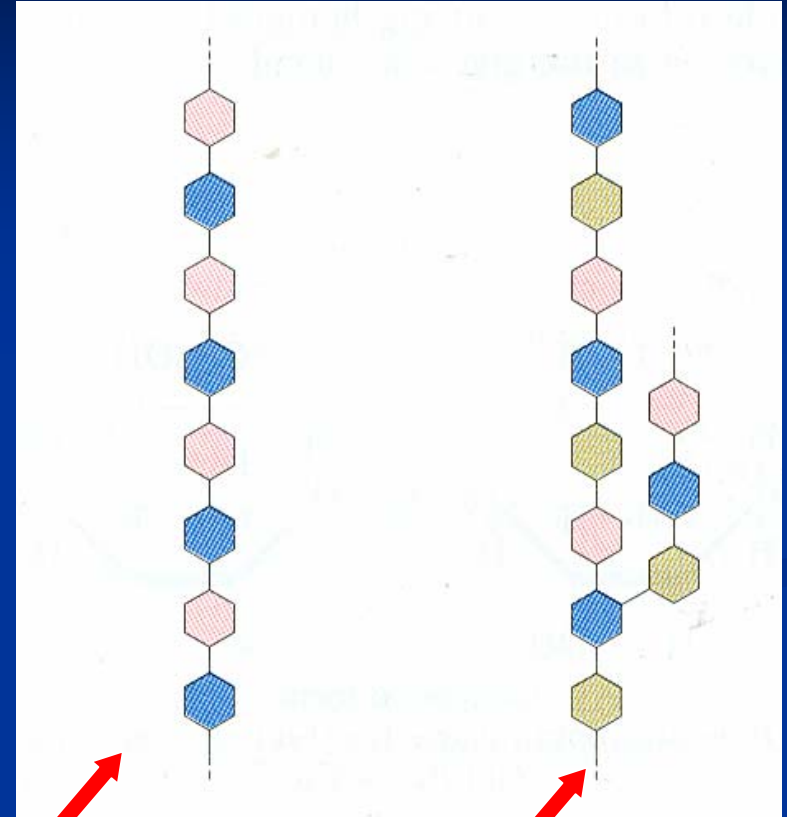
Homopolisacárido



**No Ramificado
(Lineal)**

Ramificado

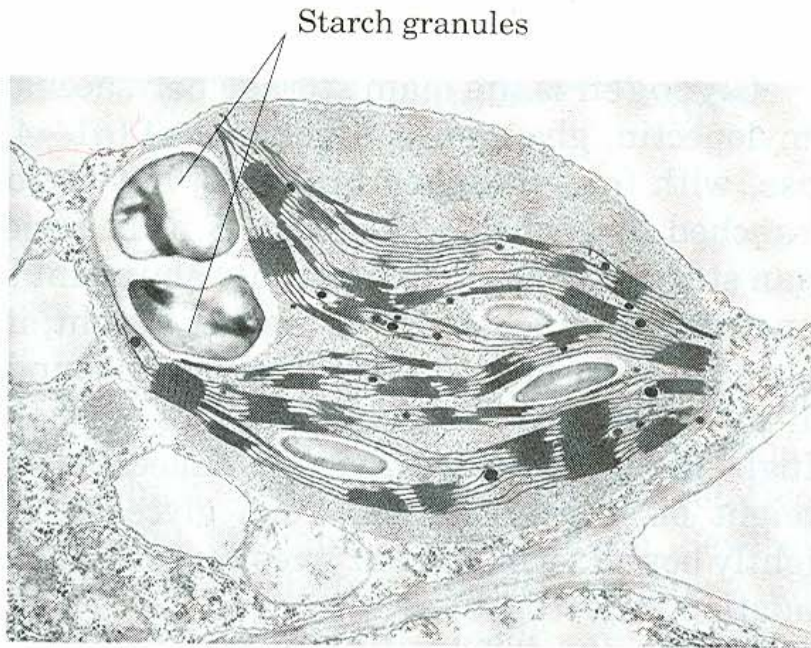
Heteropolisacárido



**No Ramificado
(Lineal)**

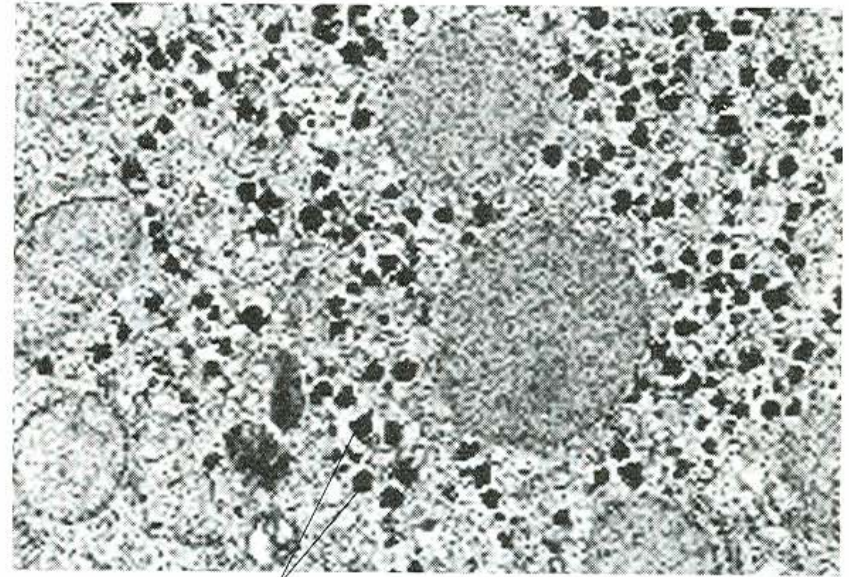
Ramificado

Gránulos de almidón



(a)

Gránulos de glicógeno



(b)

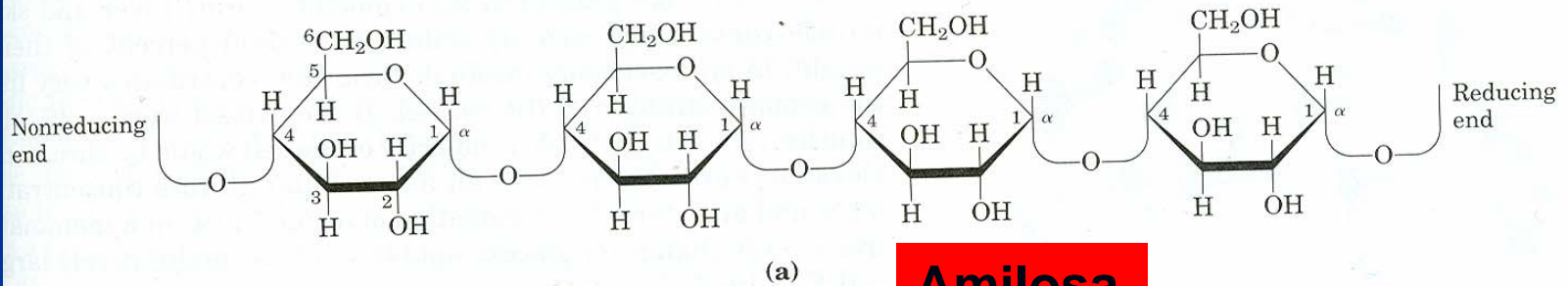
Figure 11–14 Electron micrographs of starch and glycogen granules. (a) Large starch granules in a single chloroplast. Starch is made from D-glucose formed photosynthetically.

(b) Glycogen granules in a hepatocyte. These granules are much smaller ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) than the starch granules ($\sim 1.0 \mu\text{m}$).

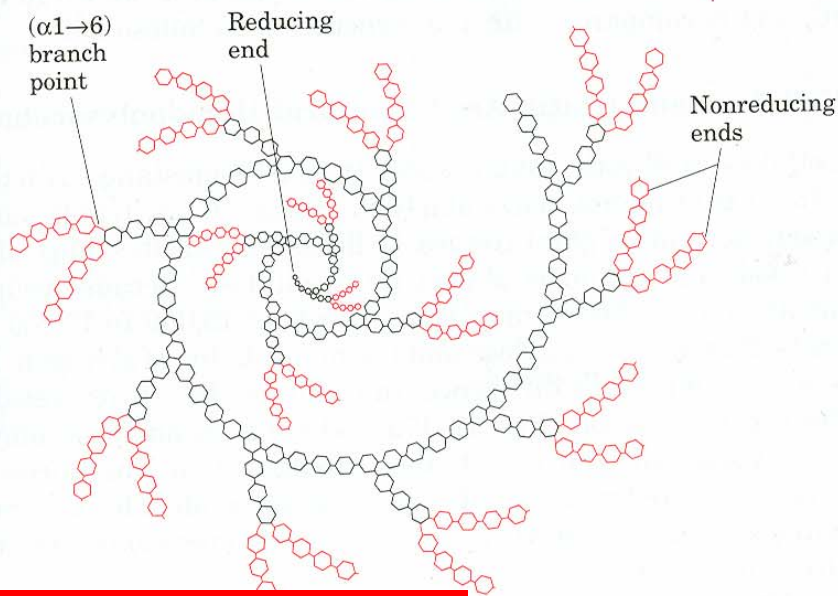
Polisacáridos

- Almidón
 - Amilosa PM 150.000 $\alpha(1\rightarrow4)$
 - Amilopectina PM 500.000 $\alpha(1\rightarrow4)$ y $\alpha(1\rightarrow6)$
- Glicógeno $\alpha(1\rightarrow4)$ y $\alpha(1\rightarrow6)$,
mas ramificado
- Celulosa $\beta(1\rightarrow4)$ 10.000 a 15.000 unidades de glucosa
- Pectinas: Arabinosa, galactosa, y ácido
galacturónico + azúcar > jaleas
- Agar-agar: éster sulfúrico de D y L galactosa y ácido
algínico
- Goma arábica: D galactosa y ácido glucorónico, arabinosa
y ramnosa.

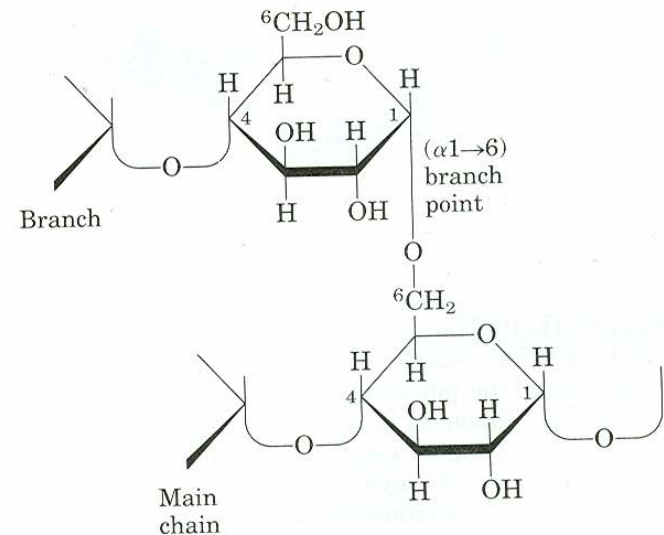
El almidón contiene dos clases de polímeros de glucosa: amilosa y amilopectina.



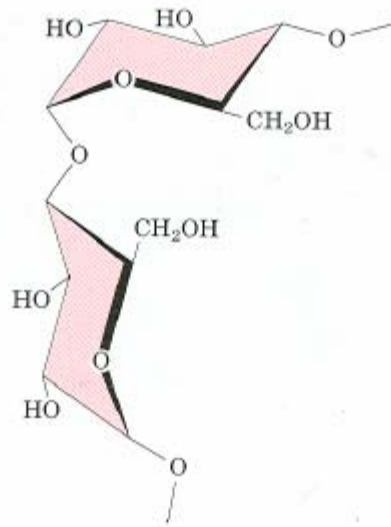
Amilosa



amilopectina



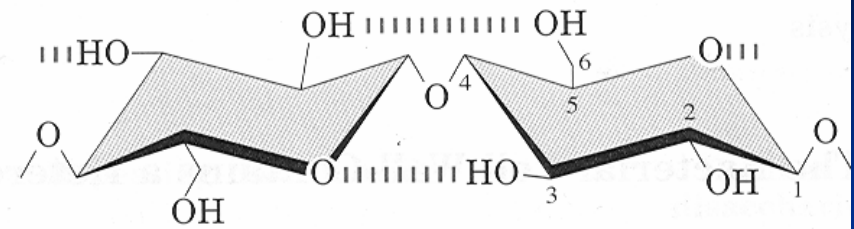
(c)



$(\alpha 1 \rightarrow 4)$ -linked D-glucose units

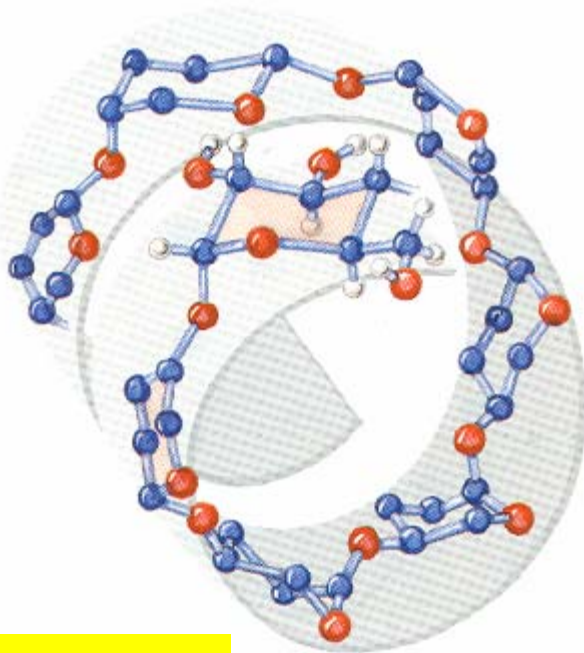
(a)

Celulosa



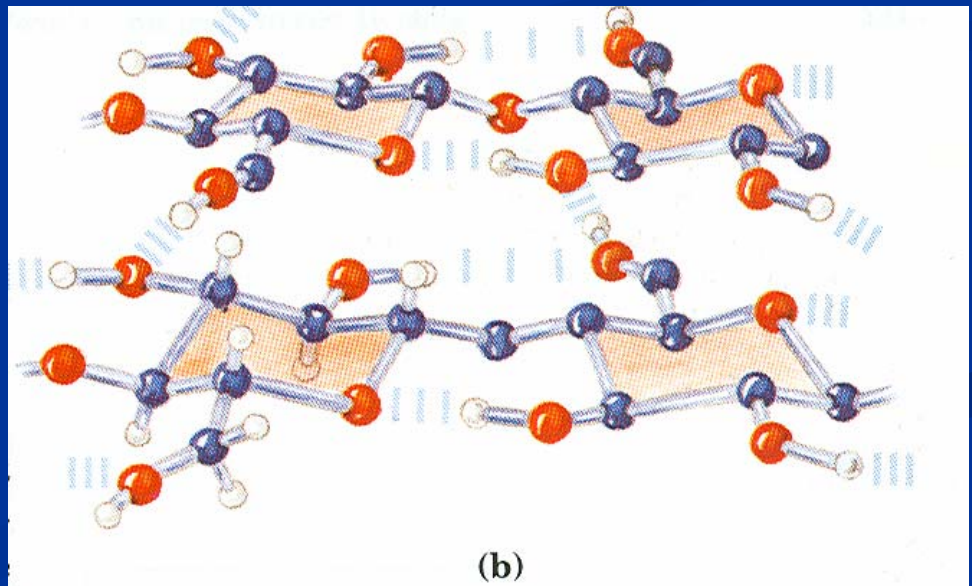
$(\beta 1 \rightarrow 4)$ -linked D-glucose units

(a)



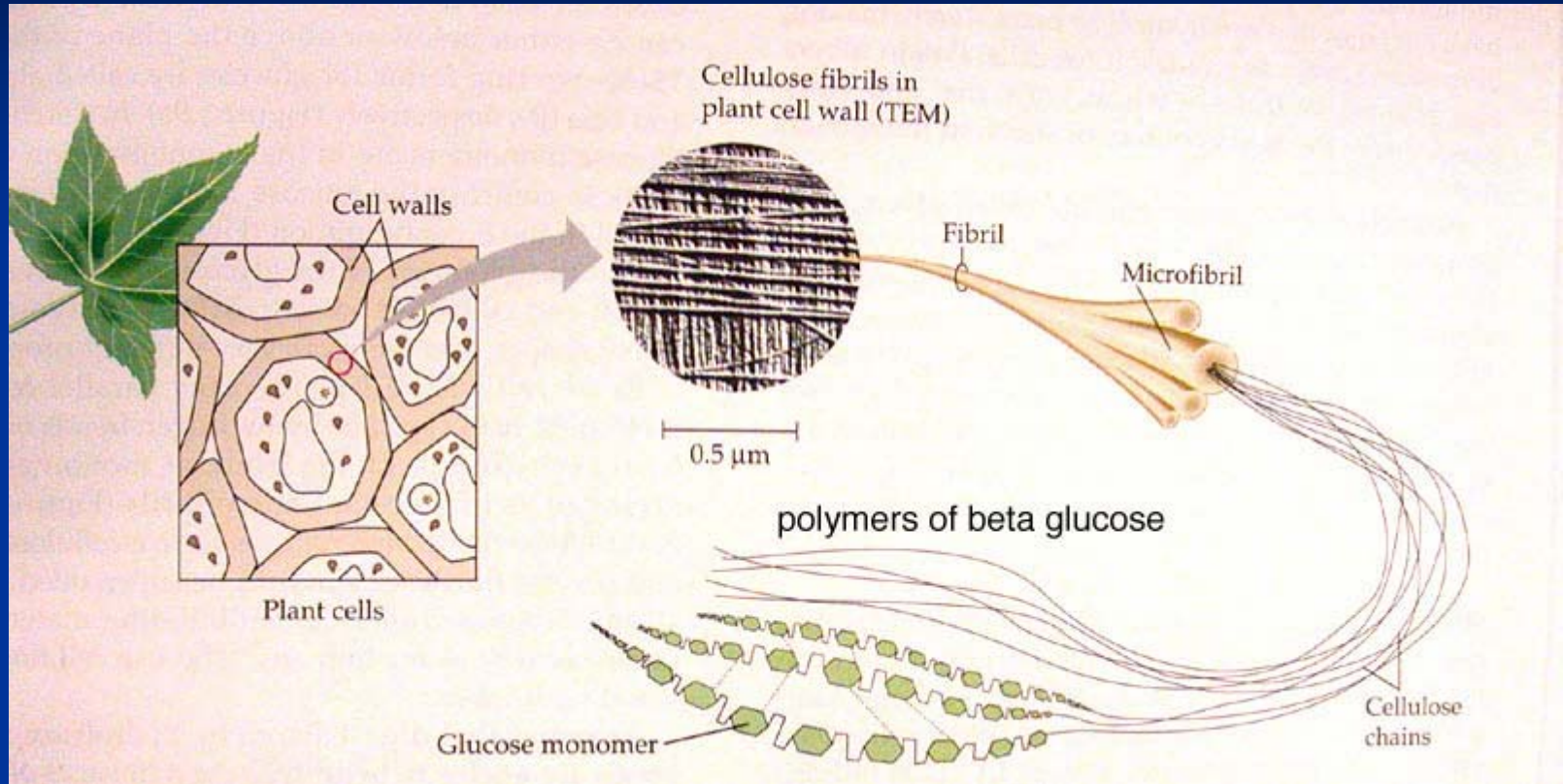
(b)

Amylase

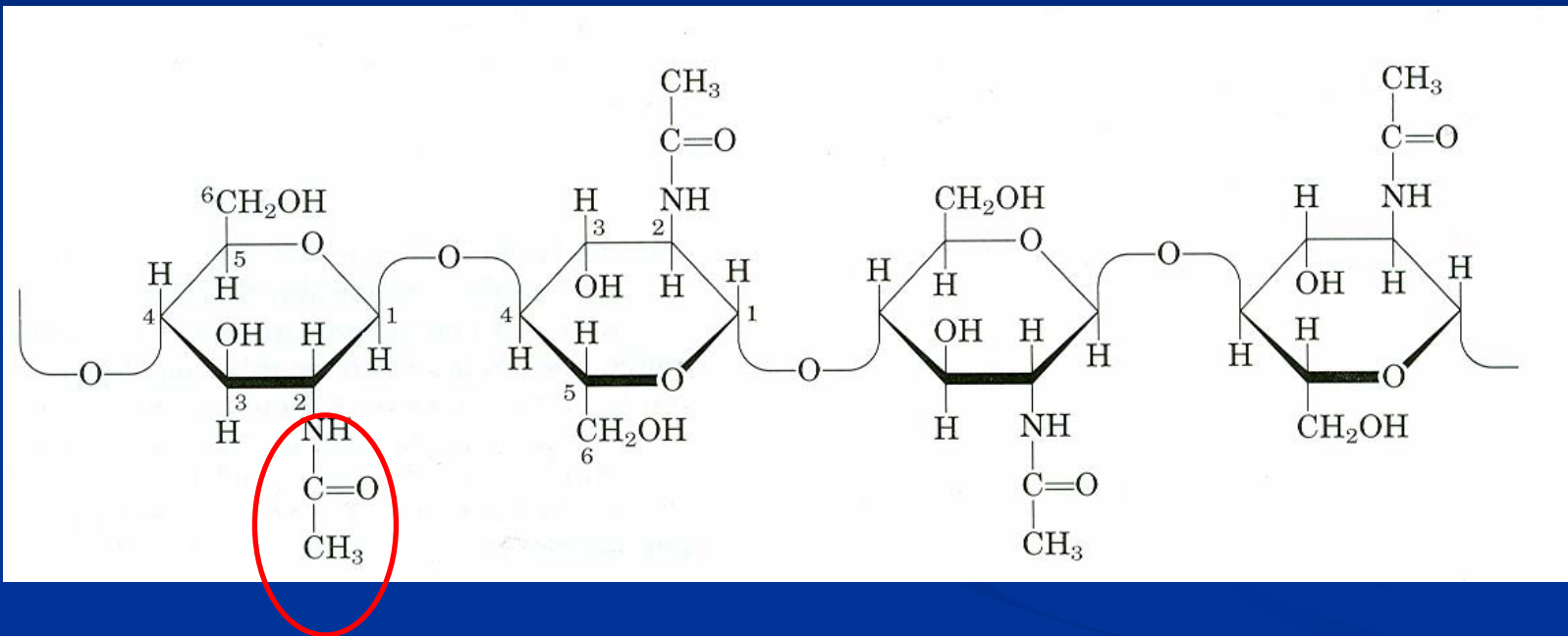


(b)

Fibras de celulosa en la pared de las células de plantas

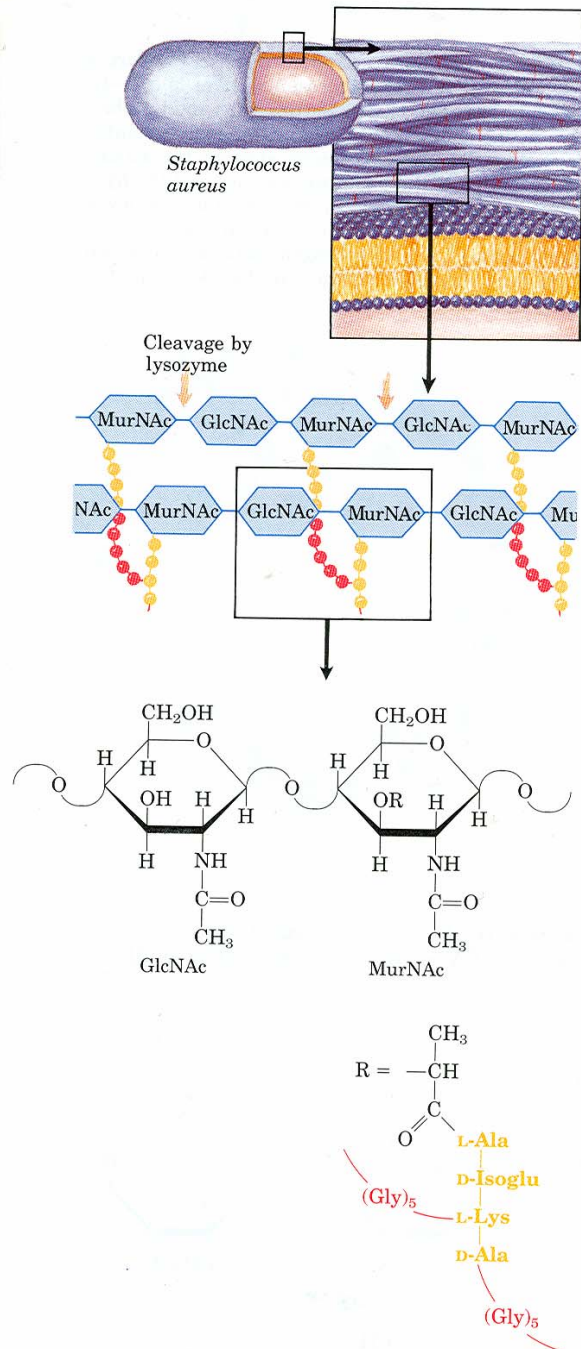


Quitina: un homopolisacárido lineal compuesto de N-acetil-D-glucosamina con uniones $\beta(1\rightarrow4)$.



Componente principal de exoesqueletos de artrópodos (insectos, crustáceos y langostas). Segundo polisacárido mas abundante después de celulosa

Peptidoglicán de la pared celular de la bacteria Gram positiva *Staphylococcus aureus*



Glicosaminoglicanos

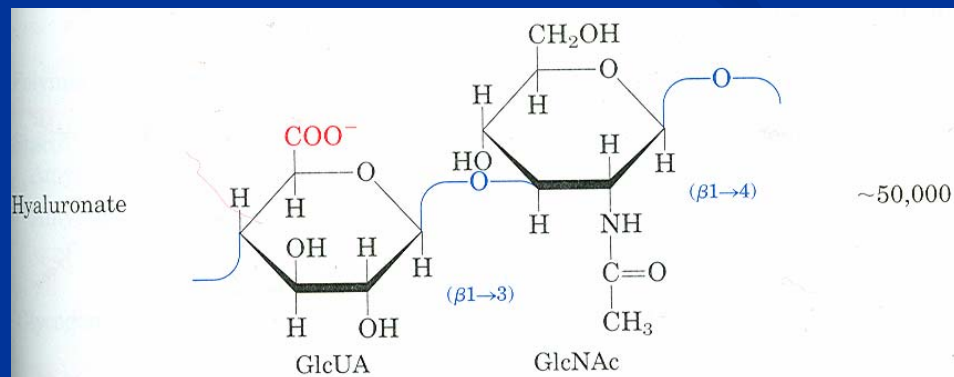
- Heteropolisacáridos, componentes de la matriz extracelular.
- Formados por unidades de disacáridos que se repiten. Uno de éstos es siempre N-acetil glucosamina, o N-acetil galactosamina. El otro generalmente es ácido glucurónico. A veces los grupos OH del azúcar están formando un éster con sulfatos, los que les confiere alta carga negativa.
- Glicosaminoglicanos se asocian a proteínas extracelulares y forman los **proteoglicanos**

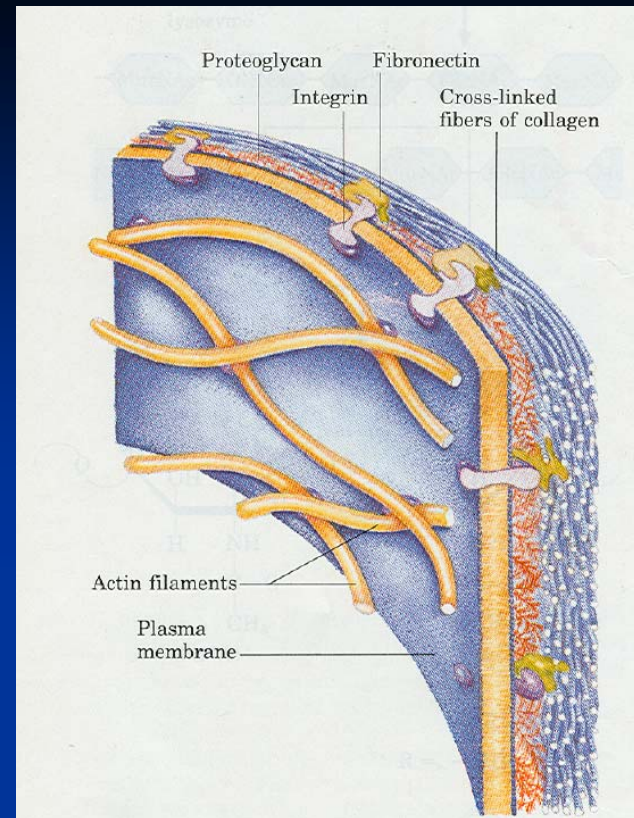
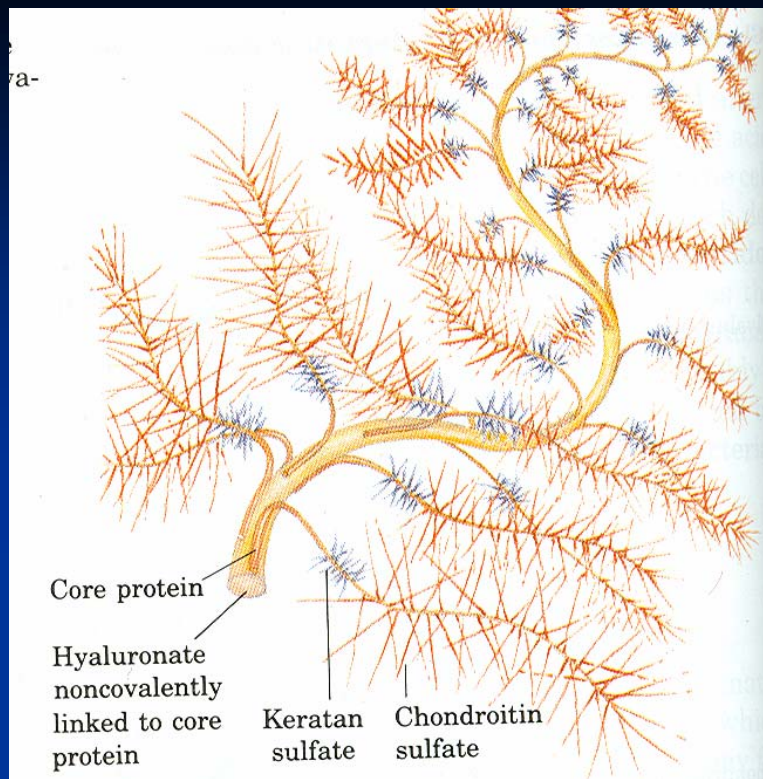
Proteoglicanos

Cumplen diversas funciones en tejidos de células animales, tales como:

- Regulan el tráfico de moléculas desde y hacia la célula
- Controlan la actividad de factores de crecimiento
- Inmovilización de moléculas secretadas, cerca del lugar donde se necesitan

Ácido hialurónico (un Glicosaminoglicano)





Proteoglicanos están compuestos de una cadena larga de ácido hialurónico, un glicosaminoglicano, que se asocia no covalentemente a proteínas, que a su vez están unidas a otros glicosaminoglicanos de cadena mas corta (condroitín sulfato, queratán sulfato, heparán sulfato). Este gran conglomerado está asociado a proteínas de la matriz extracelular, como colágeno y elastina.

Table 11-2 Summary: Structure and role of some polysaccharides and glycoconjugates

Polymer	Type*	Repeating unit	Size (number of monosaccharide units)	Roles
Starch	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, linear	A few thousand to 500,000	Energy storage: in plants
Amylose	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, with ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc branches every 24–30 residues	Up to 10^6	Energy storage: in plants
Amylopectin	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, with ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc branches every 8–12 residues	Varies (several million)	Energy storage: in bacteria, animal cells
Glycogen	Homo-	($\beta 1 \rightarrow 4$)Glc	Up to 15,000	Structural: gives rigidity, strength to plant cell walls
Cellulose	Homo-	($\beta 1 \rightarrow 4$)GlcNAc	Very large	Structural: gives rigidity, strength to exoskeletons of insects, spiders, crustaceans
Chitin	Hetero-, with peptides attached	MurNAc($\beta 1 \rightarrow 4$)GlcNAc	Very large	Structural: gives rigidity, strength to bacterial cell envelope
Peptidoglycan	Hetero-, acidic	GlcUA($\beta 1 \rightarrow 3$)GlcNAc	Varies ($>10^6$)	Structural: extracellular matrix in skin, connective tissue; viscosity, lubrication in joints of vertebrates
Glycosaminoglycan (hyaluronate)	Hetero-, with protein attached; largely carbohydrate	Uronic acid ($\beta 1 \rightarrow 3$)-linked with sulfated hexosamine	Varies	Structural: resilience, viscosity, lubrication in joints of vertebrates
Proteoglycans				

* Each polymer is classified as a homopolysaccharide (homo-) or heteropolysaccharide (hetero-).

Enlaces glicosídicos de cadenas de oligosacáridos a proteínas

Unión a O de aminoácidos

NeuNAc(α 2 \rightarrow 6) GalNAc(α)Thr/Ser

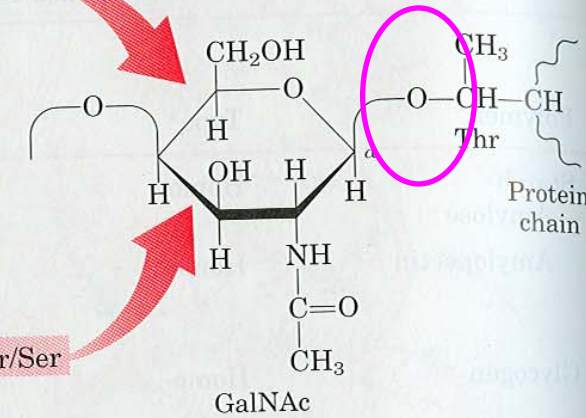
GalNAc(α 1 \rightarrow 3)

Fuc(α 1 \rightarrow 2)

Gal(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1 \rightarrow 3)Gal(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1 \rightarrow 3)Gal(β 1 \rightarrow 3)

Fuc(α 1 \rightarrow 2)Gal(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1 \rightarrow 6)

GalNAc(α)Thr/Ser



O-linked to Ser or Thr residue in protein

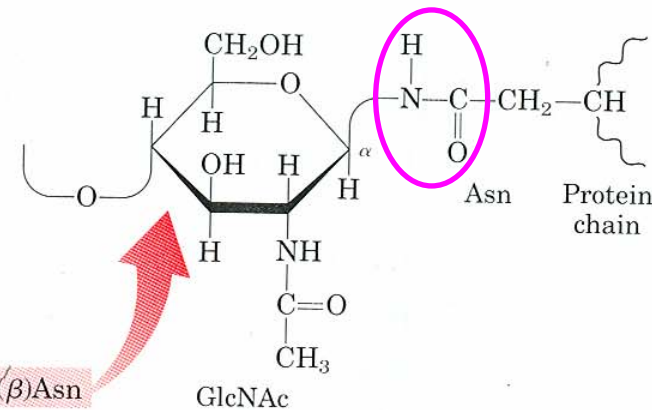
Unión a N de aminoácidos

NeuNAc(α 2 \rightarrow 3)Gal(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1 \rightarrow 2)Man(α 1 \rightarrow 6)

NeuNAc(α 2 \rightarrow 6)Gal(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1 \rightarrow 2)

NeuNAc(α 2 \rightarrow 3)Gal(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1 \rightarrow 4)

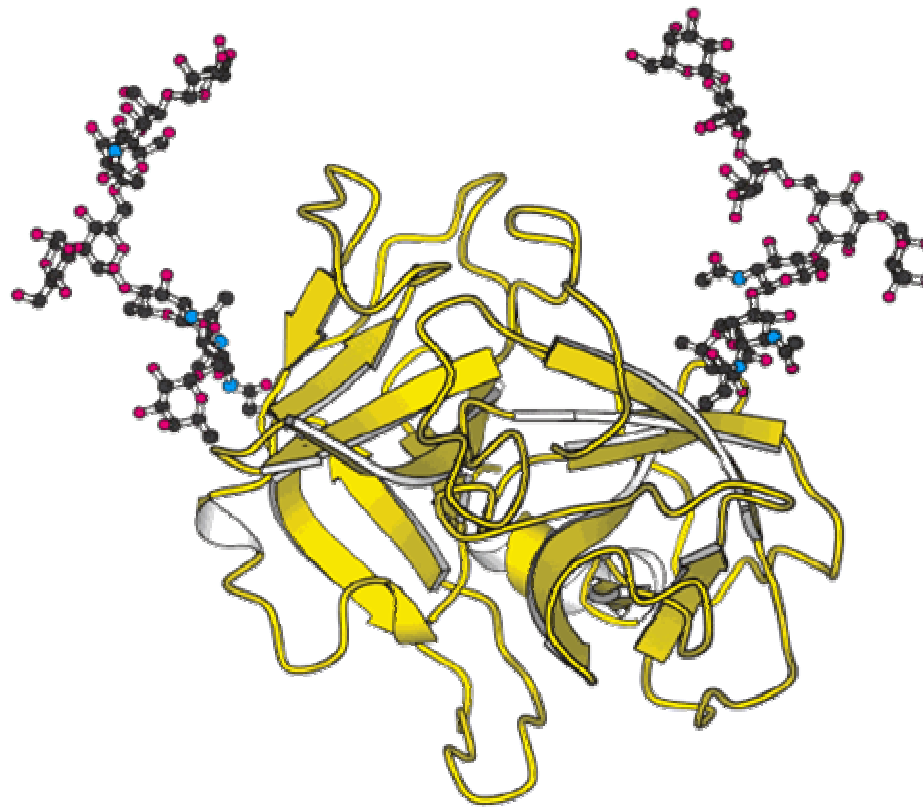
Man(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1 \rightarrow 4) GlcNAc(β)Asn



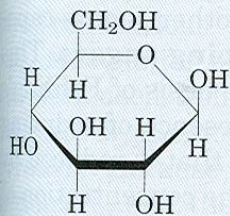
N-linked to Asn residue in protein

(b)

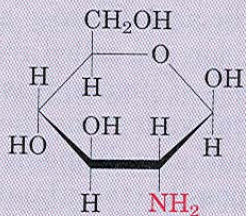
Glicoproteínas



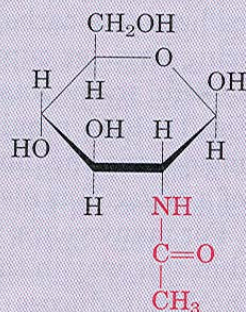
Glucose family



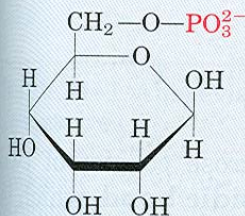
β -D-Glucose



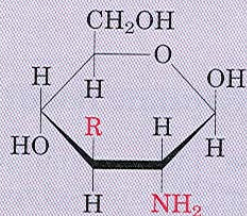
β -D-Glucosamine



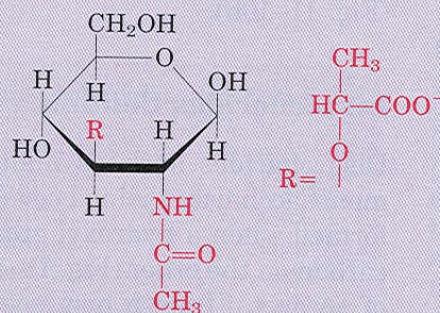
N-Acetyl- β -D-glucosamine



D-Glucose-6-phosphate

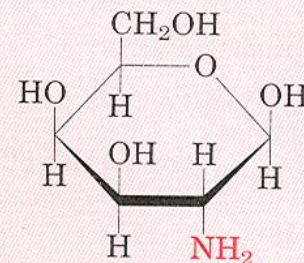


Muramic acid

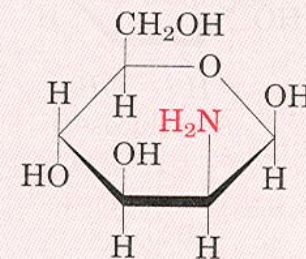


N-Acetylmuramic acid

Amino sugars

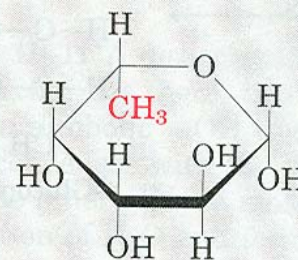


β -D-Galactosamine

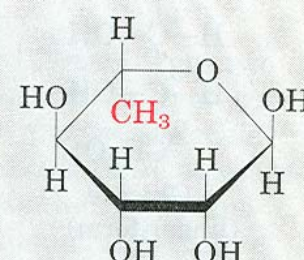


β -D-Mannosamine

Deoxy sugars

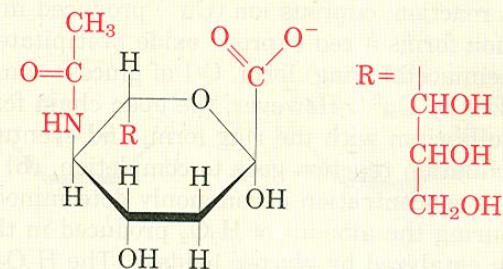


α -L-Fucose

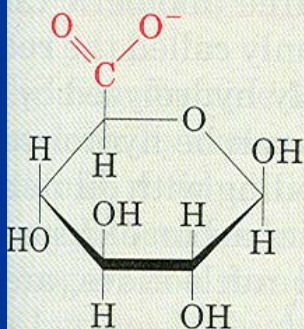


α -L-Rhamnose

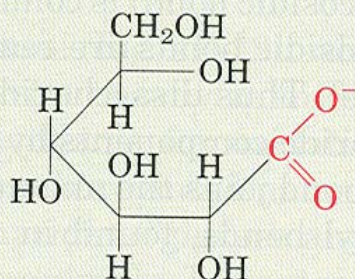
Acidic sugars



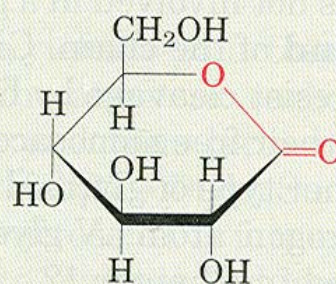
N-Acetylneuraminic acid
(sialic acid)



β -D-Glucuronate



D-Gluconate



D-Glucono- δ -lactone