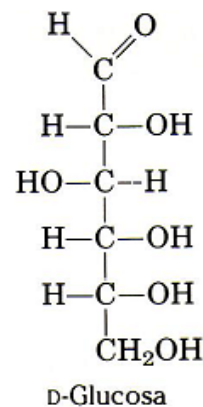
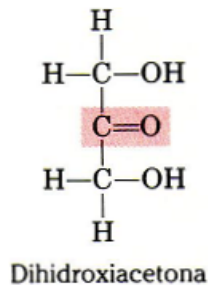


## Introducción

- ⇒ Una molécula, para ser glúcido, tiene que tener un grupo carbonilo y un grupo alcohol, normalmente tantos alcoholes como carbonos, excepto el que contenga el grupo carbonilo.
- ⇒  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6(H_2O)_6$  por lo que se les llamaba **carbohidratos**.
- ⇒ En muchos seres vivos, poseen funciones:
  - ⇒ **Función estructural**
    - ⇒ Polímero de glucosas  $\beta \rightarrow$  la *celulosa*, presente en vegetales.
    - ⇒ *Mucopolisacáridos* en animales
  - ⇒ **Reserva energética**
    - ⇒ *Almidón*, polímero energético en vegetales.
    - ⇒ *Glucógeno*, polímero energético en animales.
  - ⇒ **Composición de otras moléculas**
    - ⇒ *Ácidos nucleicos* (nucleótidos)
    - ⇒ Proteínas (*glicoproteínas*)
      - ⇒ Aumentan la vida media de la proteína
      - ⇒ Forman receptores para sustancias.
    - ⇒ *Glicolípidos* (membrana plasmática)

## Tipos

- ⇒ **Azúcares sencillos** (-osas): no se puede descomponer. Su descomposición conlleva a la pérdida molecular del azúcar y dejan de ser glúcidos.
  - ⇒ **Ejemplo:**
    - ⇒ **Gr. Aldehído** (en el carbono 1)  $\rightarrow$  ordenados por el número de carbonos: diosa (2C), triosa (3C), tetrosa (4C), pentosa (5C)...
    - ⇒ **Gr. Cetona** (del carbono 2 en adelante)  $\rightarrow$  ordenado por el número de carbonos: diosa (2C), triosa (3C), tetrosa (4C), pentosa (5C)...

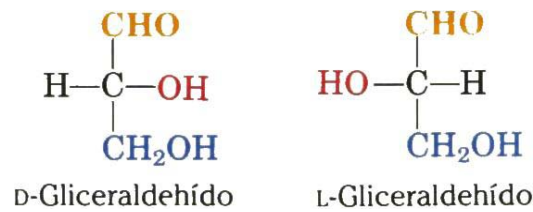


- ⇒ **Azúcares complejos** (-ósidos): al hidrolizarse aparecen azúcares sencillos, se descompone la molécula que los contiene.
  - ⇒ Azúcar + azúcar + azúcar + [otras moléculas]
  - ⇒ **Holósidos**: compuesto totalmente de azúcares
    - ⇒ **Oligosacáridos** (10 restos de azúcar mínimo): P. Ej. Sacarosa.
    - ⇒ **Polisacáridos**: almidón, celulosa, glucógeno...
  - ⇒ **Heterósidos**: azúcares unidos a otras moléculas: P. Ej. Nucleótidos.

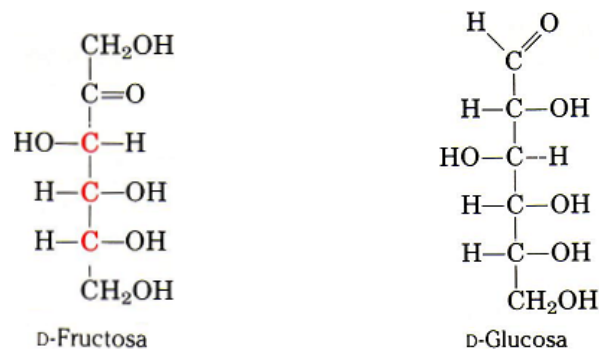
## Azúcares simples

- ⇒ **Numeración de carbonos**
- ⇒ **Grupo carbonilo** (aldehído o cetona)
- ⇒ **Actividad óptica**
  - ⇒ **Levógira** (-) o **dextrógira** (+). Se indican con L o D respectivamente.

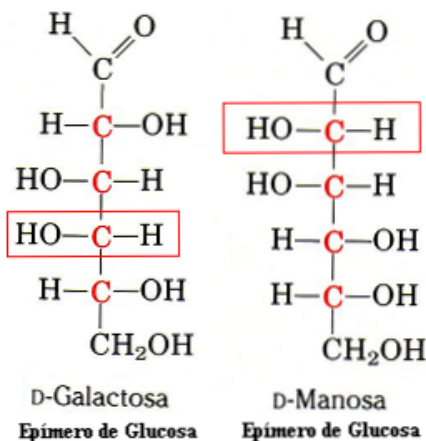
- ⇒ La actividad no depende de que el azúcar sea L o D, depende de la acción global de todos los sustituyentes de los carbonos asimétricos.
- ⇒ **ACTIVIDAD ÓPTICA**: capacidad de una molécula disuelta en agua de desviar un haz de luz polarizada.
- ⇒ Los azúcares naturales están en forma D.



- ⇒ En azúcares con muchos centros de asimetría (P. Ej. Glucosa) para determinar si es D o L se fija en el último carbono asimétrico.

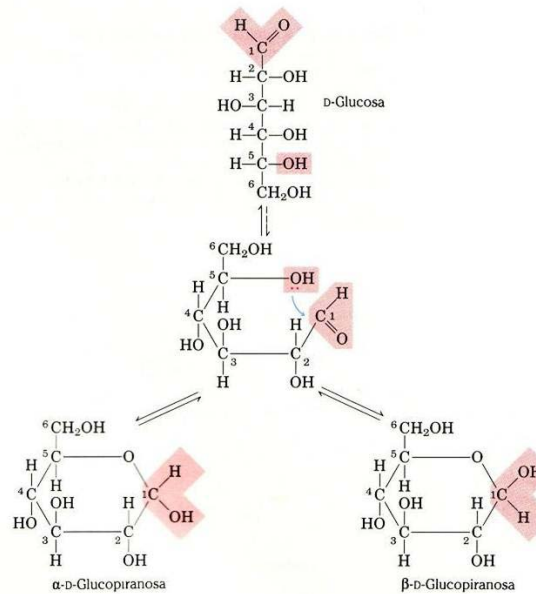


- ⇒ Debido a la presencia de carbonos isométricos las moléculas poseen diferentes isómeros.
  - ⇒ La cantidad de isómeros viene determinada por la expresión  $2^n$  donde n es el número de carbonos asimétricos de la molécula.
    - ⇒ P. Ej. La glucosa posee  $2^4(n=4) = 16$  isómeros.
- ⇒ **Epímeros**: se diferencian uno de otro en la disposición de uno de los carbonos que no sea el carbono anomérico.

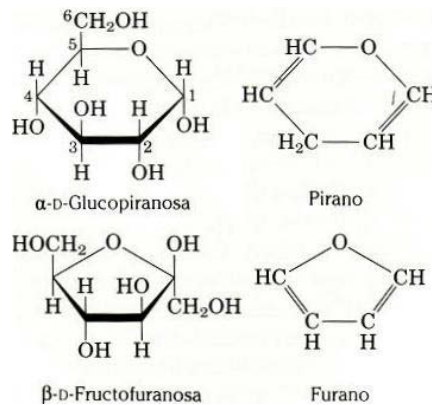


- ⇒ **INTERCONVERSIÓN**: pasar de una aldosa a una cetosa o de una cetosa a una aldosa del mismo número de carbonos.
  - ⇒ Reacciones de oxido-reducción intramolecular. Emigración de hidrógenos dentro de la propia estructura molecular.
- ⇒ El sufijo -UL significa "cetosa": ribulosa (cetopentosa), heptulosa (cetoheptosa), levulosa (fructosa = cetoheptosa).
- ⇒ Por otra parte, dextrosa es la misma sustancia que la D-glucosa.

⇒ Ciclo de los azúcares simples



- ⇒ Sólo el 2% de los azúcares simples se presentan en su conformación abierta.
- ⇒ Tienen tendencia (los azúcares de 5C en adelante) a reaccionar internamente y ciclarse.
- ⇒ Una molécula de azúcar ciclado puede presentar dos formas:
  - ⇒ Forma ciclada del pirano → se denominarán piranosas
  - ⇒ Forma ciclada del furano → se denominarán furanosas



- ⇒ Tras el ciclo aparece un C anomérico. Aparecen pues otros isómeros denominados anómeros que pueden ser:
  - ⇒ **Tipo α**: con el -OH del carbono anomérico por debajo del plano.
  - ⇒ **Tipo β**: con el -OH del carbono anomérico por encima del plano.
- ⇒ El estado de la glucosa más importante es la **α-D-glucosapiranososa**.
- ⇒ El estado de la fructosa más importante es la **β-D-fructofuranosa**

## Dieta y propiedades físico-químicas

- ⇒ En la dieta se ingieren mayoritariamente polímeros de azúcares.
  - ⇒ Compuestos un 80% de glucosa y un 20% de galactosa y fructosa. El resto de azúcares son minoritarios.
- ⇒ Los azúcares se absorben en el intestino y pasan a la célula donde pueden tener diferentes destinos metabólicos.
  - ⇒ **Glucólisis**
  - ⇒ **Vía de las pentosas fosfato**

- ⇒ Las formas anoméricas  $\alpha$  y  $\beta$  determinan la forma de los derivados y por tanto condiciona la posibilidad de ser metabolizados o no por las enzimas de alguna parte del organismo o por distintos animales.
- ⇒ **Propiedades físicas**
  - ⇒ Cristalizan
  - ⇒ Son solubles en agua debido a la cantidad de grupos  $-\text{OH}$ .
  - ⇒ Poseen sabor dulce.
  - ⇒ Tienen actividad óptica.
- ⇒ **Propiedades químicas**
  - ⇒ El carbonilo es más activo de toda la molécula (carbono primario)
  - ⇒ Poseen poder reductor.
- ⇒ Los azúcares más importantes para el organismo son:
  - ⇒ **5 carbonos**
    - ⇒  $\beta$ -D-ribofuranosa (forma más frecuente de la ribosa; ARN).
    - ⇒  $\beta$ -D-desoxirribofuranosa (más frecuente de la desoxirribosa; ADN).
  - ⇒ **6 carbonos**
    - ⇒  $\alpha$ -D-glucopiranososa
    - ⇒  $\alpha$ -D-manopiranososa
    - ⇒  $\alpha$ -D-galactopiranososa
    - ⇒  $\beta$ -D-fructofuranosa
  - ⇒ **7 carbonos**
    - ⇒ **Heptulosas**: compuestos que forman parte de la fase no oxidativa de las vía de las pentosas fosfato.

## Polialcoholes derivados de azúcares

- ⇒ Los azúcares pueden originar alcoholes derivados
  - ⇒ **Glucitol** → alcohol derivado del azúcar
  - ⇒ **Manitol** → alcohol derivado de la manosa
  - ⇒ **Xilitol** → alcohol derivado de la xilosa
- ⇒ **Aplicaciones de los polialcoholes**
  - ⇒ Siguen teniendo sabor dulce
  - ⇒ No se reconoce por las proteínas transportadoras celulares
    - ⇒ Pueden servir como edulcorantes artificiales con 0 Kcal/g
  - ⇒ **Inconveniente**: pueden producir diarreas debido a la retención osmótica de agua por la acción de los grupos alcohol. Las bacterias intestinales, como *E. Coli* pueden generar gases y retortijones.
  - ⇒ **MANITOL**: utilizado para la pérdida de líquidos en paciente con retención de líquidos, potente diurético intravenoso.
    - ⇒ Se utiliza mucho en cuidados intensivos.
    - ⇒ Este polialcohol filtra por los glomérulos renales y lleva consigo grandes cantidades de agua.

## Oxidación de azúcares

- ⇒ **Ácidos aldónicos**:
  - ⇒ P. Ej. Glucónico (se encuentra en la parte oxidativa de la vía de las pentosas fosfato) y galactónico.

COOH

|

⇒ Ácidos urónicos

⇒ P. Ej. Glucurónico.

⇒ Si se añade todo el derivado urónico de la glucosa en moléculas orgánicas aumenta mucho la solubilidad.

⇒ Mecanismo para facilitar la eliminación de fármacos insolubles (Hh. Esteroides, bilirrubina...)

COOH-X

COOH

⇒ Ácidos aldéricos

⇒ P. Ej. Glucárico

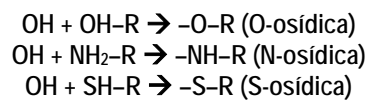
COOH

COOH

## Reacciones de condensación

⇒ Dos azúcares simples pueden unirse y formar disacáridos y polisacáridos mediante reacciones de condensación

⇒ UNIÓN OSÍDICA: unión covalente de azúcares con otras moléculas con liberación de una molécula de agua.



⇒ Formación de ésteres

⇒  $\text{HNO}_3$ : éster nítrico de un polialcohol de las triosas

⇒ Glicerol (gliceraldehído) → nitroglicerina (vasodilatadora) → se fabrica el NO.

⇒  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Mucopolisacáridos.

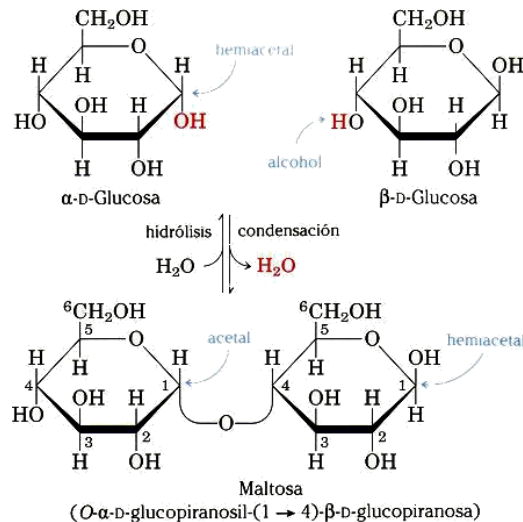
⇒ **Condroitín sulfato**

⇒ **Heparina**

⇒ **Dermatán sulfato**

⇒  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : células, intermediarios metabólicos del metabolismo de los azúcares. Evita la salida del glúcido desde la célula al líquido extracelular.

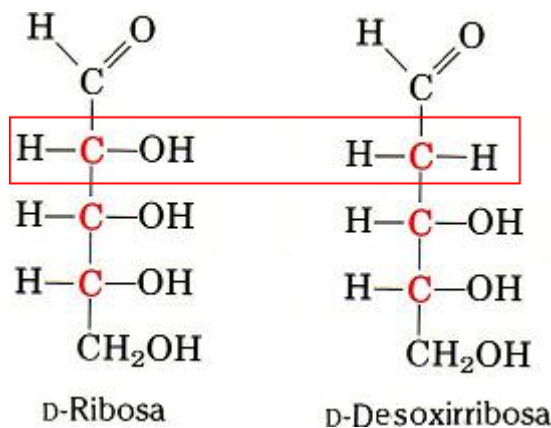
⇒ Disacáridos:



## Tipos especiales de azúcares

⇒ Desoxiazúcares

⇒ Pérdida de uno de los OH de un carbono por ganancia de un hidrógeno.



⇒ Si se pierde un -OH del último carbono se forma un **metilglícido**.

⇒ **Ejemplo:** la **fucosa** es la 6-desoxigalactosa que está presente en la leche humana y actúa en el crecimiento de la flora intestinal del bebé.

⇒ **Aminoglicidos**

⇒ Azúcares derivados en el que uno de los -OH es sustituido por un grupo  $NH_2$ , los más importantes son los representantes de las aldosas más importantes.

⇒ **Glucosamina**

⇒ **Manosamina**

⇒ **Galactosamina**

⇒ La unión del **ácido pirúvico** con dos **manosaminas** forma **ácido neuramínico**.

⇒ Está presente en el tejido nervioso.

⇒ Aparece modificado con 1 o más acetilos añadidos (unidos al grupo amino)

⇒ El N-acetil neuramínico (NANA) es el más habitual.

⇒ **Derivados del ácido neuramínico**

⇒ **Ácidos xiálicos**

⇒ Se encontró en la saliva.

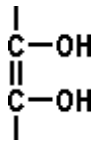
⇒ Forma parte de las glicoproteínas salivares.

⇒ Si una glicoproteína pierde la cadena o uno de sus fragmentos la proteína deja de ser reconocida por virus, hormonas, etc.

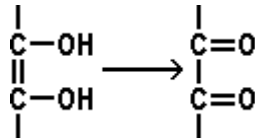
⇒ **Ácido murámico**

⇒ Forma parte de la **mureína**.

- ⇒ Presente en la pared bacteriana, de la que deriva la patogenicidad bacteriana.
- ⇒ Formado por **ácido láctico** y **glucosamina**.
  - ⇒ Forma la pared un derivado del murámico (**N-acetil murámico**) y el murámico polimerizados.
  - ⇒ Las cadenas de ácido murámico se unen entre sí a través de pequeños péptidos.
    - ⇒ **Péptido glucano**
  - ⇒ **Inmunología**: rotura de las paredes gracias a enzimas que rompen los enlaces peptídicos entre las cadenas ácidas de murámico. **Ejemplo**: la lisozima, presente en la saliva, conduce a la lisis bacteriana.
  - ⇒ La **penicilina** evita la síntesis de péptidos que unen las cadenas del péptido glucano.
- ⇒ **Ácido ascórbico (vitamina C)**
  - ⇒ Derivado de un azúcar. Hidrosoluble.
  - ⇒ Tiene en su estructura grupos endiol, lo que le permite funciones como antioxidante.



- ⇒ El grupo endiol se oxida reduciendo otras moléculas



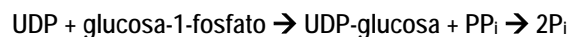
- ⇒ **Participa** en el **metabolismo**: modifica las prolinas y la glicina, hidroxilándolos.
  - ⇒ Para hidroxilar se utilizan Hidrolasas que oxidan un grupo e hidroxilan otro.



- ⇒ La vitamina C también participa en el metabolismo de la tirosina.
- ⇒ Participa en la Hidroxilación de esteroides y producción de cortisol.
- ⇒ Reduce el ácido fólico a tetrahidrofólico (THF).
- ⇒ Es un buen antioxidante que protege
  - ⇒ Las LDL y las HDL: que aumentan su peligrosidad cuando están oxidadas.
  - ⇒ Los ácidos nucleicos.
- ⇒ Actuará en medios **hidrosolubles**, por lo que su acción está limitada.
- ⇒ **Ácido L ascórbico** (deriva de la L-glucosa) → **ácido cetogulónico**.

## Derivados de los azúcares para el metabolismo

- ⇒ Para utilizarse en reacciones metabólicas (unirse a otras moléculas), los azúcares se tienen que unir a nucleósidos (UDP).



- ⇒ Solubilidad y eliminación.
- ⇒ Activa los azúcares.
- ⇒ La epimerización, isomerización y otras reacciones se realizan sobre las UDP-glucosa.
- ⇒ Los más importantes son: UDP-manosa, UDP-glucurónico, UDP-glicerol, CMP-NANA...

## OLIGOSACÁRIDOS

- ⇒ **Propiedades generales**
  - ⇒ Enlace o-glicosídico.
  - ⇒ Estables debido al enlace. Existen dos tipos de enlaces  $\alpha$  y  $\beta$ .
- ⇒ **Disacáridos**

- ⇒ **Propiedades físico-químicas**
  - ⇒ Son dulces
  - ⇒ Solubles en agua
  - ⇒ Forman cristales
  - ⇒ Pueden hidrolizarse
  - ⇒ Se caramelizan con el calor
  - ⇒ Son reductores siempre y cuando no tengan el carbono anomérico enlazado mediante enlace O-glicosídico.
- ⇒ Sacarosa: glucosa + fructosa → deja de ser reductora, queda fijada por una unión  $\alpha$ - $\beta$ . Se rompe por la **sacarasa** o **invertasa** (invierte la actividad óptica de la disolución al hidrolizarla).
- ⇒ Lactosa: glucosa + galactosa → azúcar natural de la leche. Unión del C<sub>6</sub> de la  $\beta$ -galactosa con el C4' de la  $\alpha$ -glucosa.
- ⇒ Maltosa: glucosa + glucosa → unión del C<sub>6</sub> de la  $\alpha$ -glucosa con el C4' de la  $\alpha$ -glucosa.
- ⇒ **Trisacáridos**
  - ⇒ Galactosa + sacarosa: **rafinosa** (en la obtención de sacarosa de la remolacha).
  - ⇒ Lactosa humana: desarrollo de la flora saprófita (*Lactobacillus bifidus*)
  - ⇒ Sangre y orina:
    - ⇒ Fragmentos procedentes de la degradación de las glicoproteínas.
    - ⇒ Trozos pequeños y solubles. Unidos a la proteína desempeñan un papel importante para el reconocimiento celular.
      - ⇒ P. Ej. Oligosacáridos que indican el tipo de grupo sanguíneo (A, B, AB, O, Rh+ o Rh-)
  - ⇒ Antibióticos: base de su estructura. Aminoglucósidos → **oligosacáridos**
    - ⇒ **Kanamicina**
    - ⇒ **Eritromicina**
    - ⇒ **Neomicina**
    - ⇒ **Estreptomicina**

## Polisacáridos

- ⇒ **Características generales**
  - ⇒ 10 o más restos de glúcidos
  - ⇒ Generalmente un azúcar como monómero o una pareja.
  - ⇒ Acabados en -ano o -ana.
  - ⇒ Polisacáridos:
    - ⇒ **Homogéneos**: una molécula.
    - ⇒ **Heterogéneos**: 2 o más moléculas.
  - ⇒ No son reductores
- ⇒ **Polisacáridos homogéneos**
  - ⇒ **Glucanos**
    - ⇒ Derivados de la glucosa
    - ⇒ **Almidón**: reserva energética en vegetales. Unión  $\alpha$ -1-4 de glucosa. Compuesto por:
      - ⇒ **Amilosa**: cadena lineal
      - ⇒ **Amilopectina**: ramificaciones de la amilosa que aparece cada 10 – 12 restos. Unión  $\alpha$ -1-6. Con unos 10 – 12 restos.
    - ⇒ **Glucógeno**
      - ⇒ Reserva energética en animales.
      - ⇒ Con la glucosa de más, en esos momentos, se sintetiza glucógeno que se almacena en músculo e hígado.
      - ⇒ Son polímeros ramificados cada 5 o 6 restos, donde aparece una rama con unión  $\alpha$ -1-6.
      - ⇒ Las enzimas actúan sobre los extremos no reductores. Cuantos más extremos tenga la molécula, más activa será metabólicamente. Facilita la velocidad del metabolismo.
      - ⇒ La **glucógeno sintetasa** forma el glucógeno; la **glucógeno fosforilasa** rompe los enlaces entre sacáridos utilizando fosfato.
    - ⇒ **Dextranos**: polímeros con uniones  $\alpha$ -1-6 lineales (la amilopectina es una dextrina)



- ⇒ Los fabrican las bacterias bucales que utilizan fructosa para obtener energía y se depositan en los dientes produciendo la placa dental.
- ⇒ Sustitutivo de la albúmina, razonablemente. Son grandes (20 KDa) para no ser filtrados por el riñón.
- ⇒ **Celulosa**: molécula lineal unida por enlaces  $\beta$ -1-4. Es muy grande, del orden de MDa.
  - ⇒ Polímero estructural, no podemos digerirlo en nuestro tubo digestivo → **fibra vegetal**.
  - ⇒ El tubo digestivo no puede degradar los enlaces, sin embargo, algunas de nuestras bacterias lo degradan.
  - ⇒ Condiciona y mejora la absorción y digestión de otras moléculas (grasas, azúcares...)
  - ⇒ **FIBRA**: compuestos no digeribles por nuestro organismo. Aportan unas 1 - 2 Kcal/g.
- ⇒ **Levanos**
  - ⇒ Derivados de la levulosa. Fabricados por bacterias bucales que degradan glucosa y forman polímeros de fructosa → **PLACA DENTAL**.
  - ⇒ Compañeros de los dextranos en la formación de esta placa dental.
- ⇒ **Polisacáridos heterogéneos**
  - ⇒ **Péptido glucano**: pared bacteriana
  - ⇒ **En vegetales**
    - ⇒ **Pectinas**: mermeladas (agentes espesantes)
    - ⇒ **Goma Guar**: galactosas y manosas. Suplemento de la fibra en las farmacias.
    - ⇒ **Agar-agar**: base de medios de cultivo.
  - ⇒ **Estructurales**
    - ⇒ Ácido hialurónico
    - ⇒ Condroitín sulfato
    - ⇒ Dermatán sulfato
    - ⇒ Polisacáridos heterogéneos que suelen resultar de la polimerización de una unidad básica y sulfatos (excepto el ácido hialurónico).
      - ⇒ Normalmente los polisacáridos estructurales poseen enlaces tipo **beta** debido a que las enzimas tardan mucho más en degradarlos. Los no estructurales poseen enlaces **alfa** ya que las enzimas degradan rápidamente estas estructuras.
      - ⇒ **Glucosamiglucanos**: también **glucoglicurónglicanos** (polianiones). Molécula hidrosoluble, deformables a la presión: **MUELLES MOLECULARES**. A mayor longitud mayor viscosidad.
        - ⇒ La carga negativa proporciona la capacidad de unirse a proteínas con carga positiva. La unión se refuerza por una unión covalente.
        - ⇒ Si no se puede conectar mediante carga se utiliza un **trisacárido de conexión**.

## Ácido hialurónico

- ⇒ Es el mucopolisacárido estructural más grande del cuerpo-
- ⇒ Formado por [-D-glucurónico + glucosamina - N - acetilada-]
- ⇒ Está presente en el **tejido conjuntivo**. Participa en la organización de órganos y tejidos. Se sitúa intercelularmente. Lo fabrican las células del tejido conjuntivo: **fibroblastos**.
- ⇒ Une células de distinto tipo, permitiéndoles el intercambio con el medio y el paso de vías sanguíneas, constituyendo órganos.
- ⇒ Da viscosidad al líquido sinovial y el humor vítreo.
- ⇒ Degradación: llevada a cabo por la **hialuronidasa**
  - ⇒ Se aplica en **adipocitos**: pierden ácido hialurónico y volumen. Se utiliza para adelgazar. No sirve para nada, al dejar el tratamiento se recupera el volumen. Después no se podrá adelgazar debido a la ruptura de las vías sanguíneas y la incapacidad de las hormonas de llegar a las células.
  - ⇒ Existen microorganismos con hialuronidasa que degradan el tejido conjuntivo y se abren paso a través de él.
  - ⇒ **Absceso**: localizado y aislado, si se aplica el antibiótico con hialuronidasa presenta mayor penetración.
  - ⇒ **Espermatozoides** tienen actividad hialuronidásica, así pueden entrar en el óvulo.

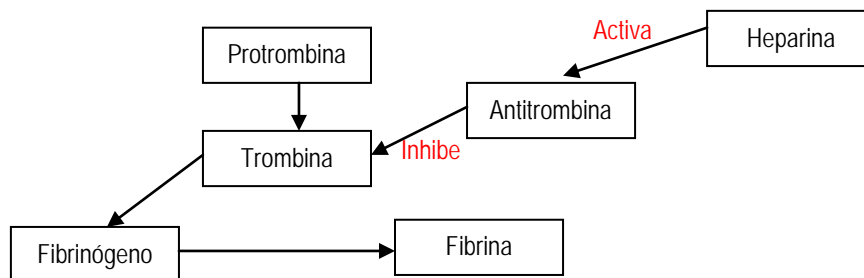
- ⇒ Se realiza un test de ácido hialurónico para determinar la fertilidad del hombre.
- ⇒ Se estructura mediante una gran fibra de mucopolisacárido (4 – 5 MDa)
  - ⇒ Unas proteínas se colocan perpendicularmente a la fibra uniendo células.
  - ⇒ A estas proteínas se colocan perpendicularmente y paralelamente a la fibra de mucopolisacáridos otros polisacáridos (Condroitín, queratán y dermatán sulfatos).

## Condroitín dermatán y queratán sulfato

- ⇒ **Condroitín sulfato**
  - ⇒ Polisacáridos cortos, unidos por enlaces tipo **beta**. Abundante en el tejido cartilaginoso (*condros*) y poseen  $SO_4^{2-}$ .
  - ⇒ Compuesto por:
    - ⇒ [-D-glucurónico + Galactosamina – N – acetilada -]
- ⇒ **Dermatán sulfato**
  - ⇒ Compuesto por:
    - ⇒ [- ácido idurónico + N-acetil-galactosamina-sulfato-]
  - ⇒ Se acumulan en la **enfermedad de Hurler y Hunter**.
- ⇒ **Queratán sulfato**
  - ⇒ Compuesto por:
    - ⇒ [-galactosa + N-acetil-glucosamina-sulfato-]
  - ⇒ Se acumulan en la **enfermedad de Marfan y Morquio**.
- ⇒ Las concentraciones de estos polisacáridos aumentan debido a que la actividad enzimática de degradación disminuye, por lo que se acumulan y producen enfermedades.

## Polisacáridos de secreción

- ⇒ **Heparina**: anticoagulante. Se produce en los mastocitos o células cebadas. Posee enlaces **alfa**.
  - ⇒ Es un polianión de unos 15 – 16 KDa.
  - ⇒ Activa la **antitrombina**



- ⇒ **Antídoto** para la heparina por exceso de efecto → **protamina**.
  - ⇒ **Factor clarificante del suero** → activa la **lipoproteín lipasa** que degrada las grasas.
- ⇒ **Mucoitín-sulfatos**
  - ⇒ **Origen**: células intestinales y respiratorias.
  - ⇒ **Función**: viscosidad del moco.

## Proteoglicanos, peptidoglicanos, glicopéptidos y glicoproteínas.

- ⇒ **Proteoglicanos y glicoproteínas**
  - ⇒ Asociaciones covalentes
  - ⇒ Cardiotónicos y laxantes (utilizados en farmacología)