

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias Veterinarias
Cátedra de Bioquímica

Bioquímica



UNIDAD 4.
ESTRUCTURA Y METABOLISMO
DE LOS CARBOHIDRATOS
Profa. Milagro León

I n t r o d u c c i ó n

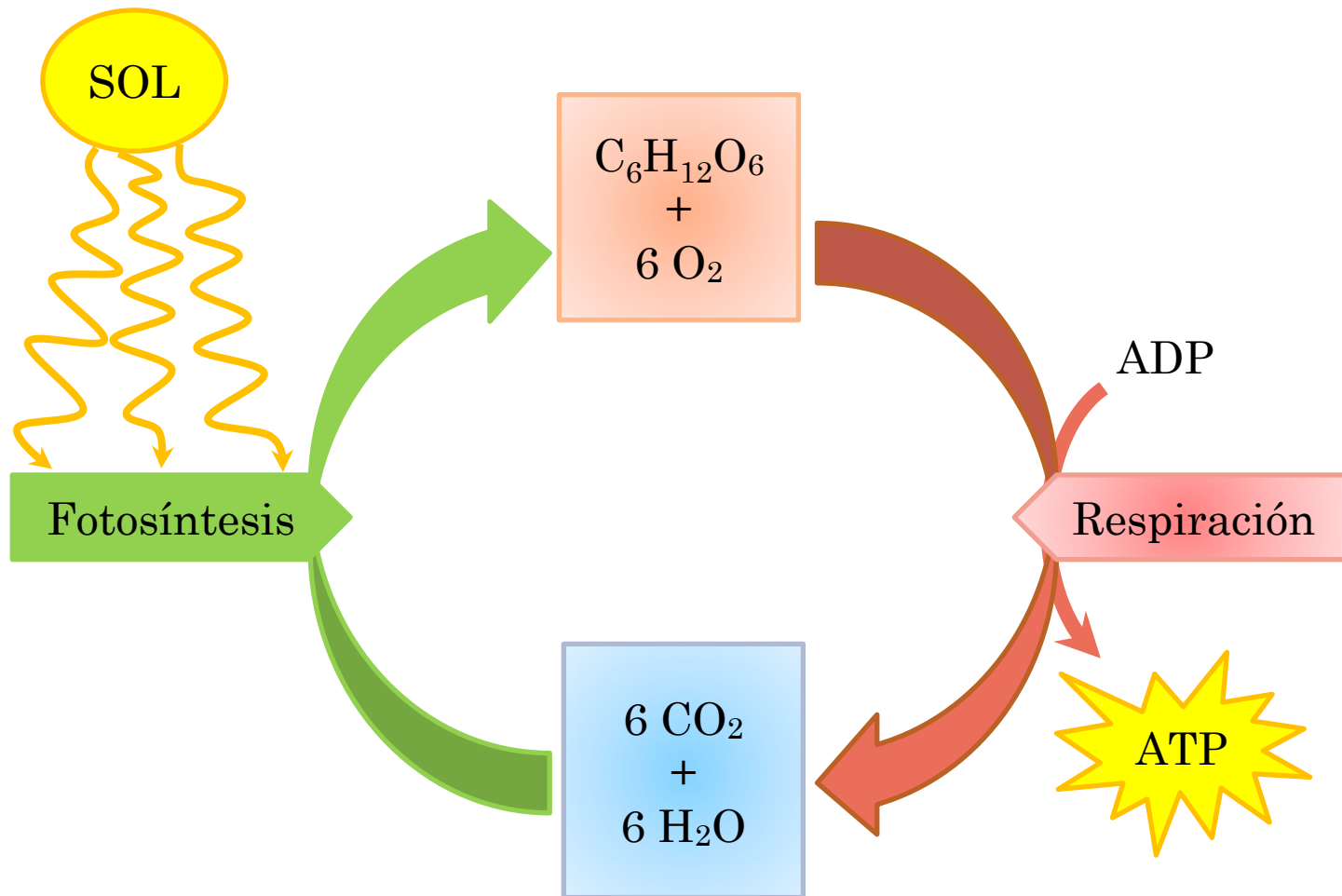


OBJETIVO ESPECÍFICO 1.

DESCRIBIR LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y FUNCIONALES DE LOS CARBOHIDRATOS DE INTERÉS BIOLÓGICO.



Ciclo del Carbono



Funciones biológicas:

- ✓ Función energética
- ✓ Biosíntesis de ácidos grasos
- ✓ Constitución de moléculas complejas como: glicolípidos, glicoproteínas, ácidos nucleicos, glicosfingolípidos.
- ✓ Aporte de fibra en la dieta (celulosa, lignina, Agar, gomas)
- ✓ Forman parte de las paredes celulares bacterianas
- ✓ Intervienen en los procesos de comunicación celular (sacáridos unidos a lípidos o proteínas de la superficie celular)



Carbohidratos o Hidratos de Carbonos

son derivados aldehídicos o cetónicos de alcoholes polihidroxilados.

Clasificación:

1. Monosacáridos
2. Disacáridos
3. Oligosacáridos
4. Polisacáridos o glucanos
 - a. Homopolisacáridos
 - b. Heteropolisacáridos



Monosacáridos o azúcares simples:

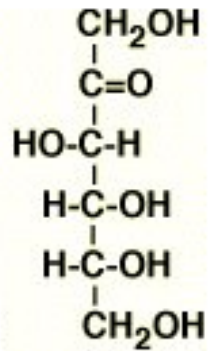
Son derivados aldehídicos o cetónicos de alcoholes polihidroxilados de cadena lineal que contienen al menos 3 átomos de carbono.

Son los azúcares más simples, las unidades monoméricas de los hidratos de carbono

Responden a la fórmula estructural $(\text{CH}_2\text{O})_n$, encontrándose n en un rango de 3 a 7



Monosacáridos o azúcares simples:



Cetosa

Hexosa

Cetohexosa

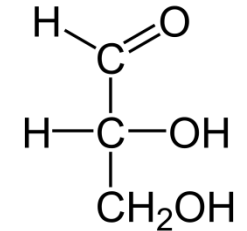
Clasificación:

1. De acuerdo a la naturaleza del grupo carbonilo:

a. Aldosas: cuando el grupo carbonilo es un aldehído

→ Aldosa

b. Cetosas: cuando el grupo carbonilo es una cetona



Triosa

Aldotriosa

2. De acuerdo al número de átomos de carbono:

a. Triosa: monosacárido de 3 átomos de carbono

b. Tetrosa: monosacárido de 4 átomos de carbono

c. Pentosa: monosacárido de 5 átomos de carbono

d. Hexosa: monosacárido de 6 átomos de carbono

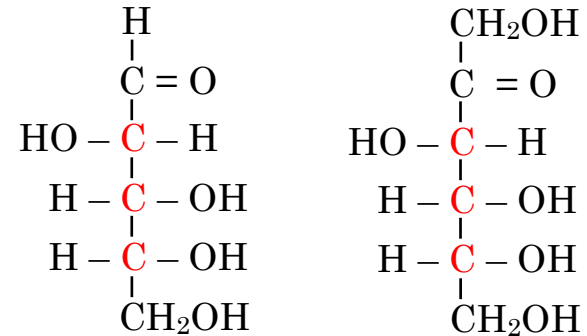
e. Heptosa: monosacárido de 7 átomos de carbono



Representación de los carbohidratos

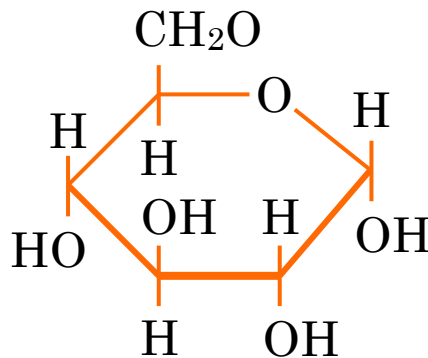
Proyección de Fischer:

El esqueleto hidrocarbonado se dibuja verticalmente, con el carbono más oxidado en la parte superior

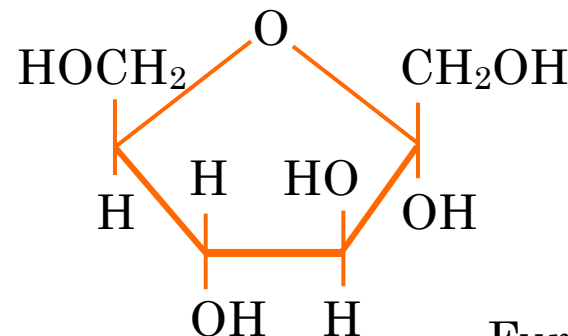


Proyección de Haworth:

Es la representación de la forma más estable de los monosacáridos de 5 ó más carbonos.



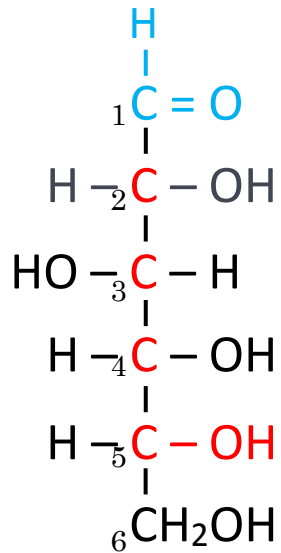
Piranosa



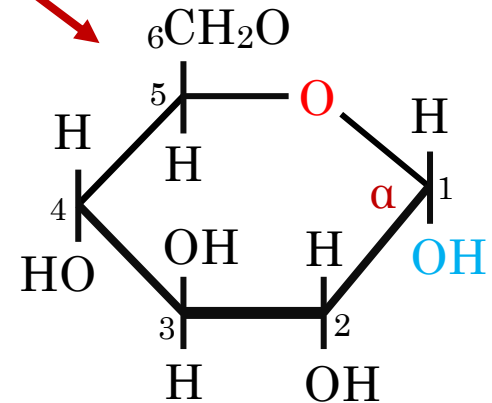
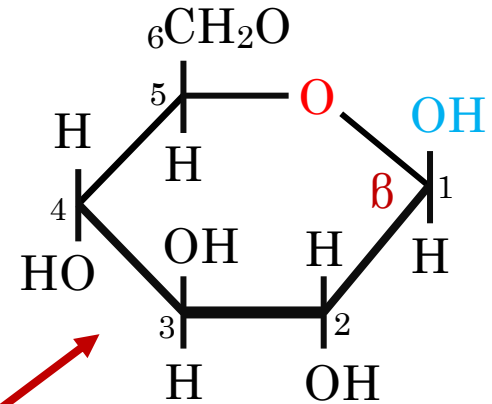
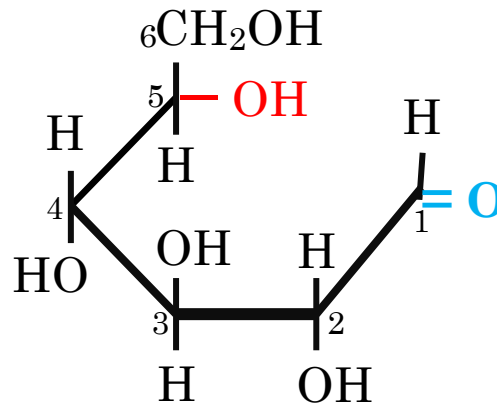
Furanosa



Formación de moléculas cicladas de las hexosas

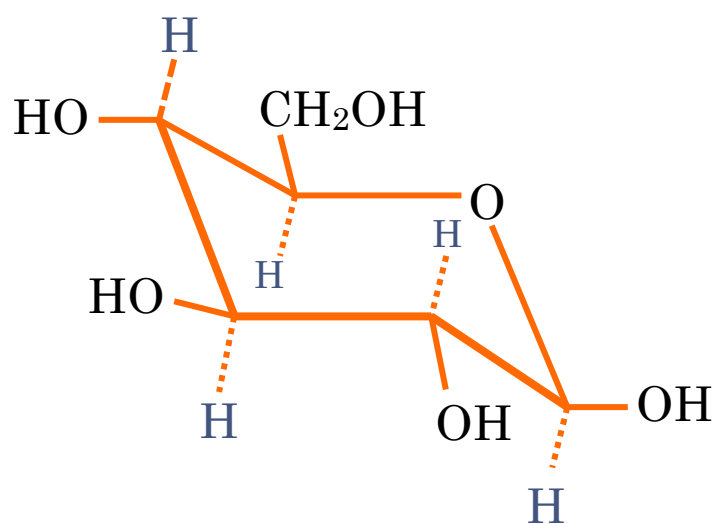


≡

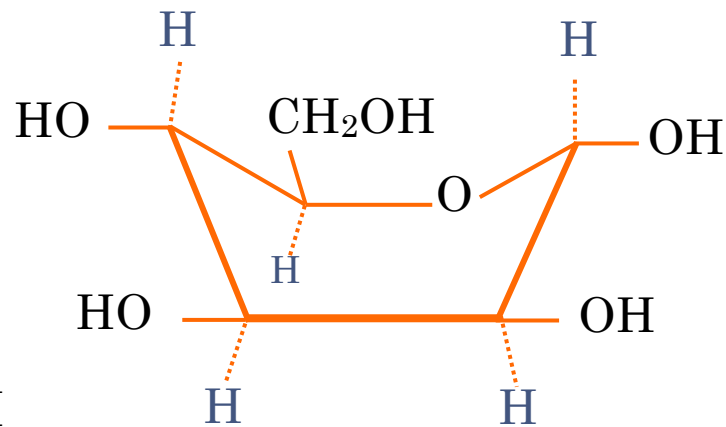


Fórmulas conformacionales:

Son representaciones más exactas de los monosacáridos, debido a que toma en cuenta los ángulos de enlace



Silla



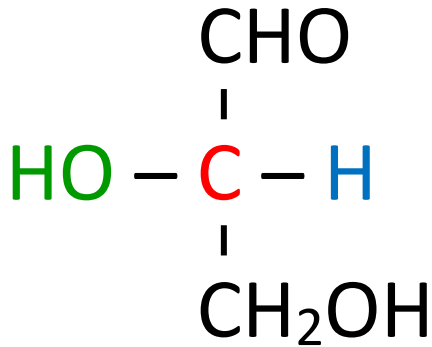
Bote



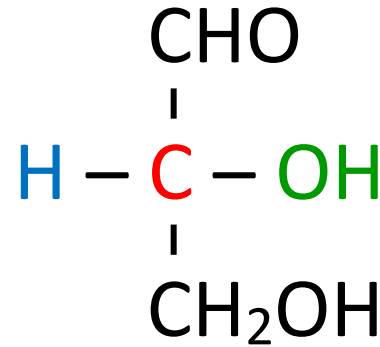
Esteroisómeros

a. Isómeros ópticos ó enantiómeros

Isómeros que son imágenes especulares no superponibles, como ocurre con nuestras manos



L- Gliceraldehído

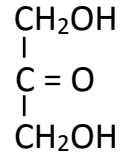


D- Gliceraldehído

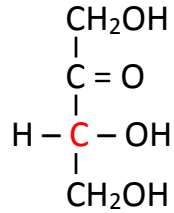
Sólo los enantiómeros D de los monosacáridos, son reconocidos por las enzimas que metabolizan a los carbohidratos



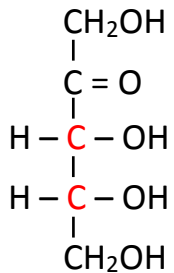
Cetosas



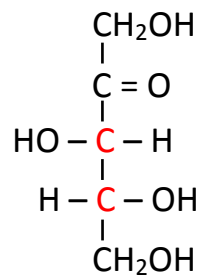
Dihidroxiacetona



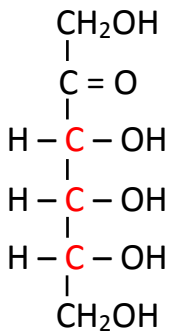
D-eritrososa



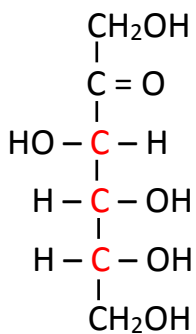
D-ribulosa



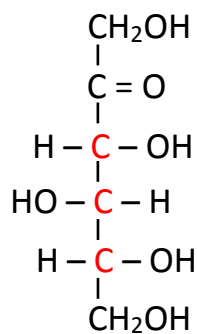
D-xilulosa



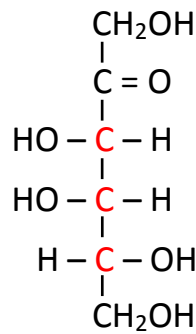
D-Psicosa



D-fructosa



D-sorbosa

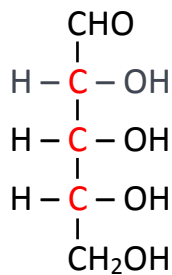


D-tagatosa

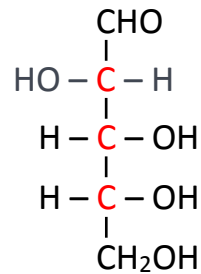
Esteroisómeros

b. Diastereoisómeros

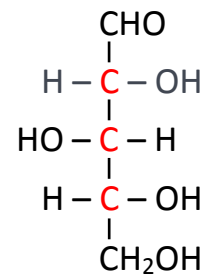
Son isómeros que no son imágenes especulares una de la otra, ni pueden superponerse



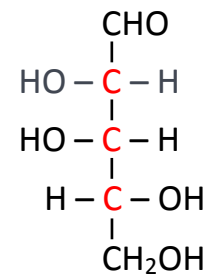
D-ribosa



D-arabinosa



D-xilosa



D-lixosa

Epímeros: son diastereoisómeros se diferencian en la disposición de uno solo de sus centros quirales.

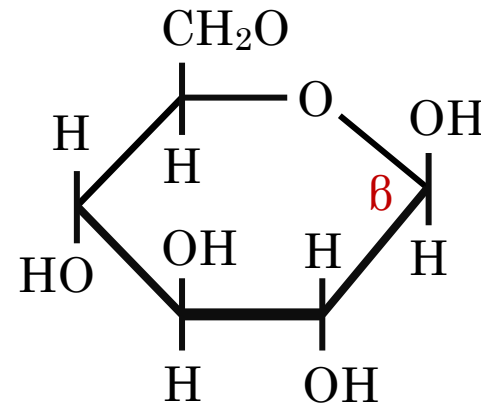
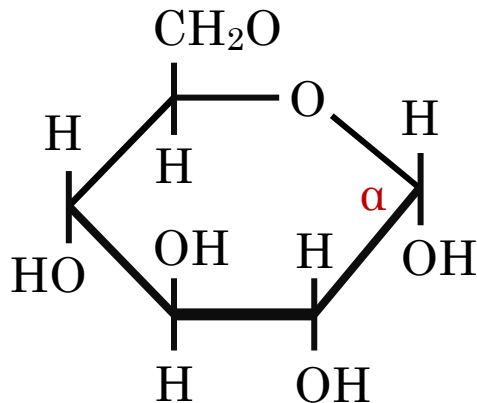
D-arabinosa es el epímero de la ribosa en el C₂

D-xilosa es el epímero de la ribosa en el C₃



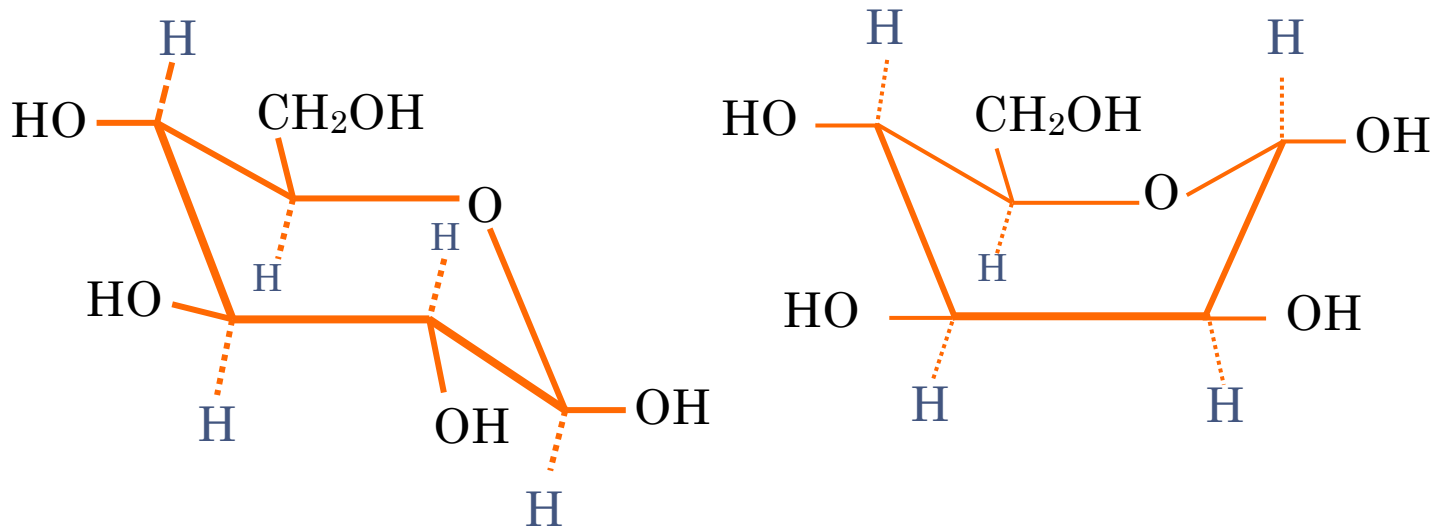
Anómeros

Isómeros que difieren en la configuración del carbono anomérico, el cual se forma cuando se produce la ciclación de la molécula de monosacárido de 5 ó 6 átomos de carbono



Isómeros conformacionales

Son moléculas con la misma fórmula estequímica pero que difieren en su conformación tridimensional. Existen dos clases de conformaciones de piranosas para los azúcares de 6 carbonos, la forma de silla (más estable) y la forma de bote



Pentosas de importancia fisiológica

Azúcar	Fuente	Importancia bioquímica y clínica
D-Ribosa	Ácidos Nucleicos e intermediarios metabólicos	Componente estructural de ácidos nucleicos y coenzimas (ATP, NAD(P) ⁺ , FAD)
D-Ribulosa	Intermediario metabólico	Intermediario en la vía de la pentosa fosfato
D-Arabinosa	Gomas vegetales	Constituyente de las glucoproteínas
D-Xilosa	Gomas vegetales, proteoglucanos, glucosaminoglucanos	Constituyente de las glucoproteínas
L-Xilulosa	Intermediario metabólico	Se excreta en la orina en la pentosuria esencial

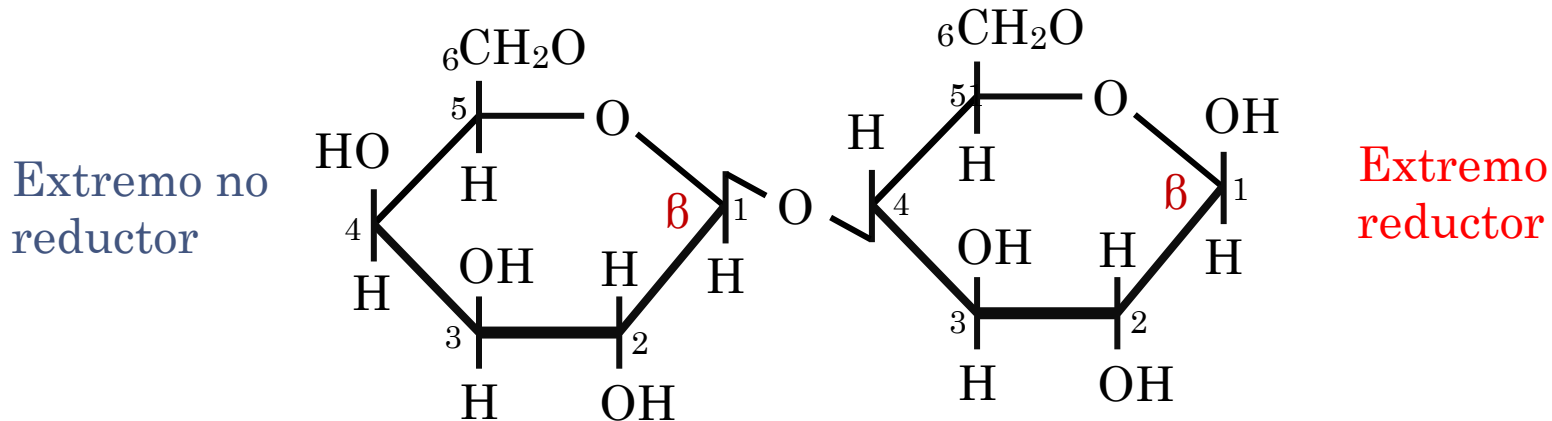
Hexosas de importancia fisiológica

Azúcar	Fuente	Importancia bioquímica y clínica
D-Glucosa	Jugos de frutas, hidrólisis de: almidón, azúcar de caña o de remolacha, maltosa y lactosa	Principal combustible metabólico para las células <i>Se excreta en la orina como resultado de la hiperglucemia en la Diabetes Mellitus mal controlada</i>
D-Fructosa	Jugos de frutas, hidrólisis de: azúcar de caña o de remolacha, y de inulina; Isomerización enzimática de jarabes de glucosa para manufactura de alimentos	Se metaboliza con facilidad por medio de la isomerización a glucosa o de modo directo <i>La intolerancia hereditaria a la fructosa conduce a la acumulación de fructosa e hipoglucemia</i>
D-Galactosa	Hidrólisis de lactosa	Se metaboliza con facilidad hacia glucosa, se sintetiza en la glándula mamaria para la síntesis de lactosa. Constituyente de glucolípidos y glucoproteínas <i>Galactosemia hereditaria produce cataratas</i>
D-Manosa	Hidrólisis de gomas manano vegetales	Constituyente de glucoproteínas

Disacáridos de importancia fisiológica

Lactosa:

O- β -D-galactopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopiranososa



Fuente: azúcar de la leche y en ciertas preparaciones farmacéuticas como relleno

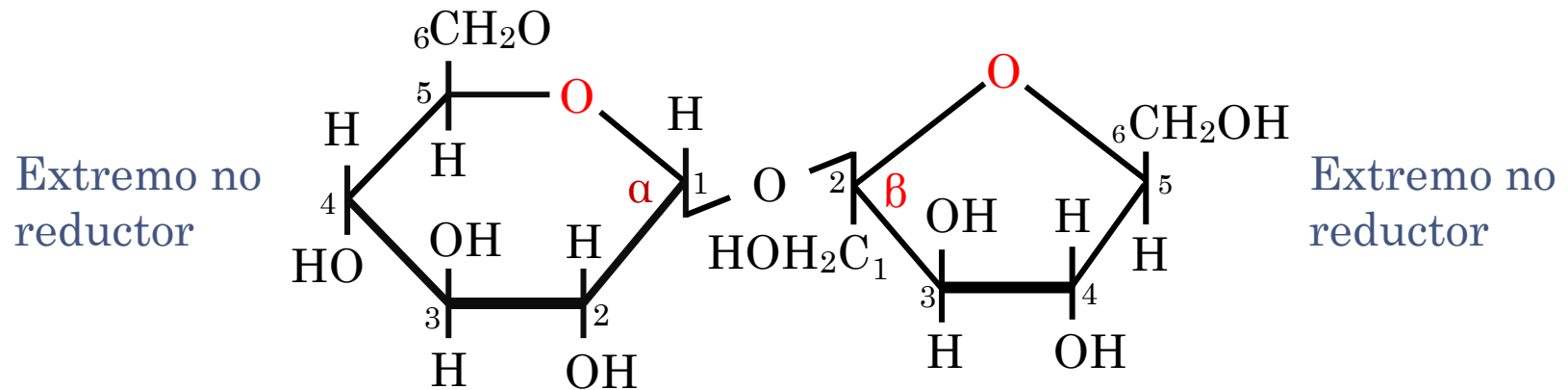
La falta de lactasa, conlleva a intolerancia a la lactosa (diarrea y flatulencia); puede excretarse en la orina durante el embarazo



Disacáridos de importancia fisiológica

Sacarosa:

O- α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranósida



Fuente: azúcar de caña y de remolacha, sorgo y algunas frutas y verduras

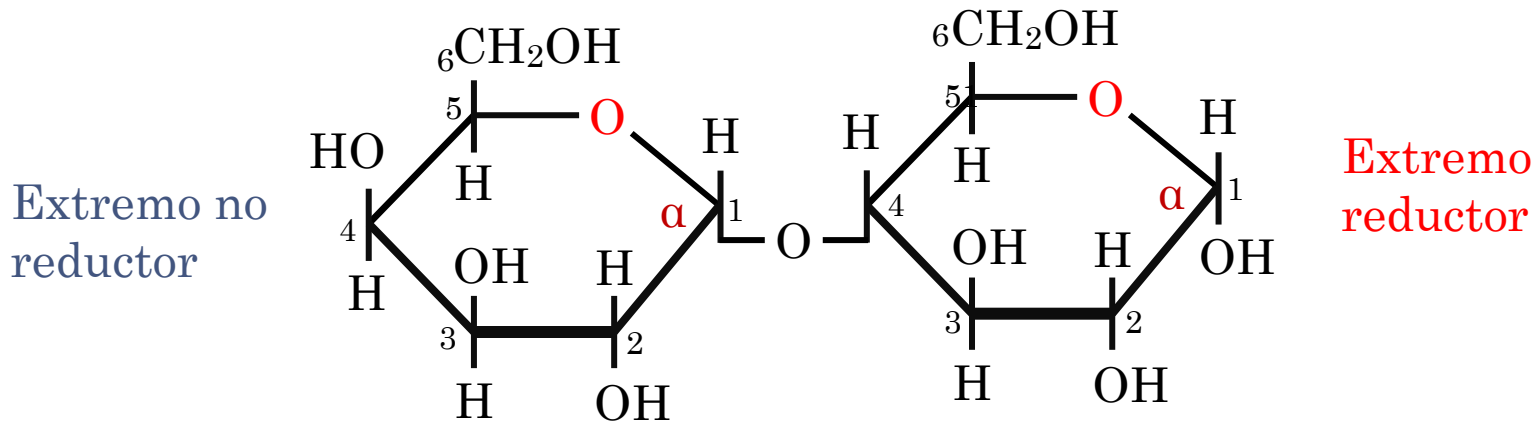
La falta de sucrasa de origen genético, que es rara, lleva a intolerancia a la sacarosa (diarrea y flatulencia)



Disacáridos de importancia fisiológica

Maltosa:

O- α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopiranososa



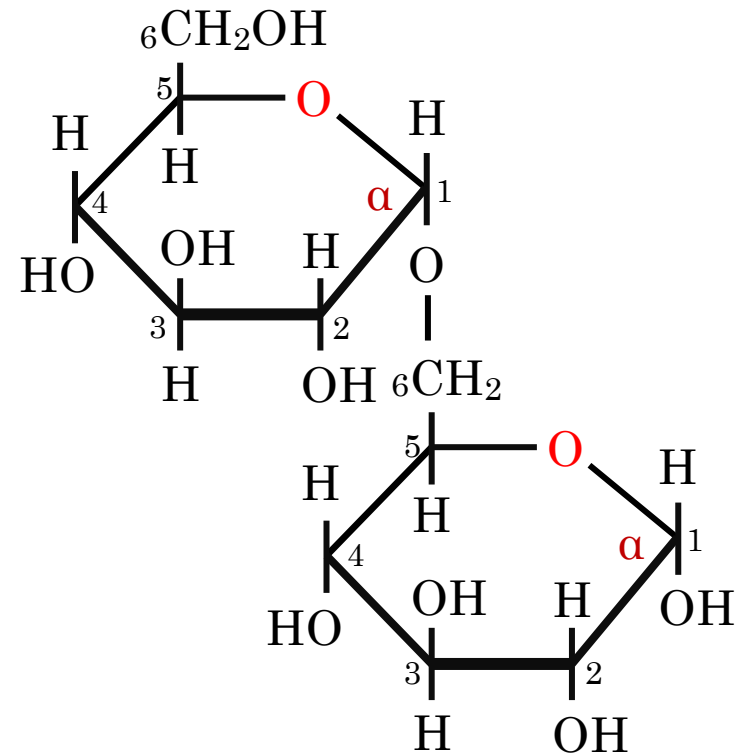
Fuente: Hidrólisis enzimática del almidón (amilosa); cereales germinados y malta



Disacáridos de importancia fisiológica

Isomaltosa:

O- α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 6)- α -D-glucopiranososa.

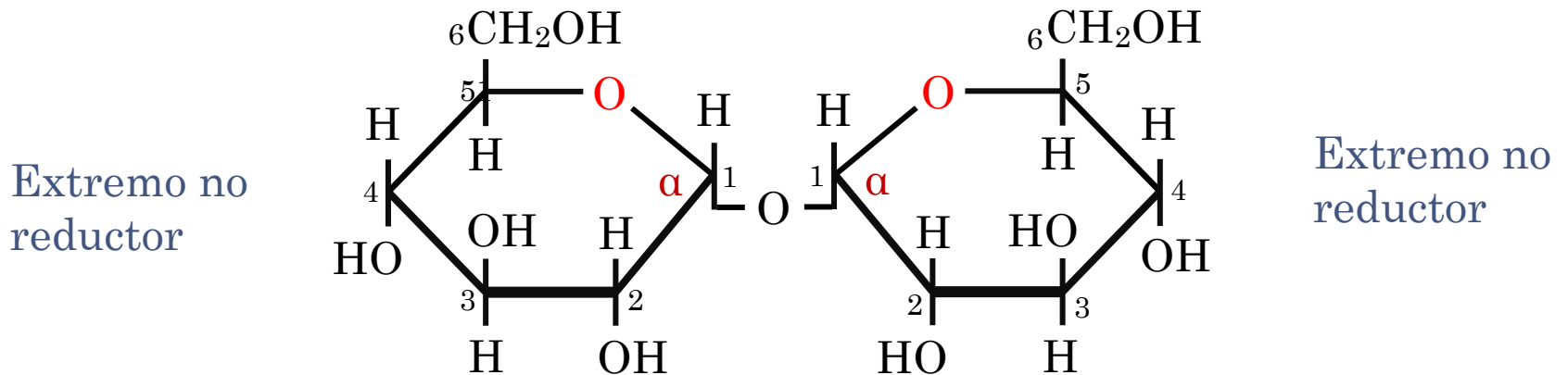


Fuente: hidrólisis enzimática del almidón (puntos de ramificación en la amilopectina)



Trehalosa:

O- α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 1)- α -D-glucopiranosida.



Fuente: levaduras y hongos, principal azúcar de la hemolinfa de los insectos





Homopolisacáridos de reserva:

Son polímeros de α -D-glucopiranososa

ALMIDÓN { Amilosa: enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$
Amilopectina: enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ y enlaces $\alpha(1\rightarrow6)$

GLUCÓGENO Enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ y enlaces $\alpha(1\rightarrow6)$

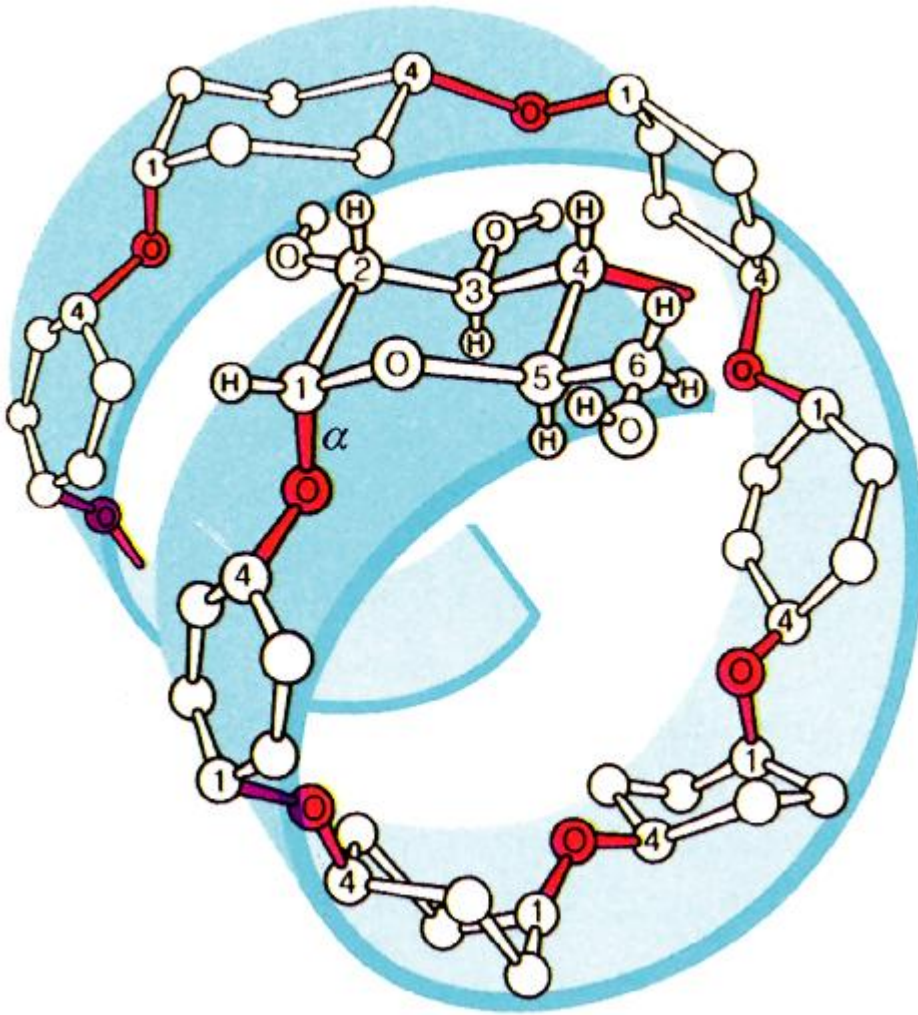
DEXTRANOS Enlaces en la cadena principal: $\alpha(1\rightarrow6)$

INULINA Unidades de D-fructofuranosa por enlaces $\beta(2\rightarrow1)$



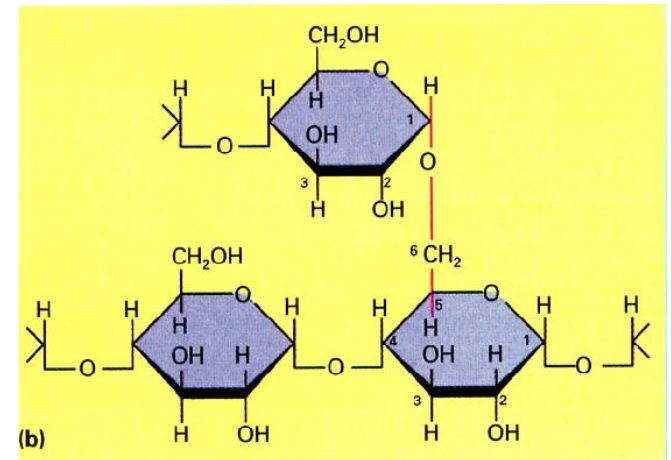
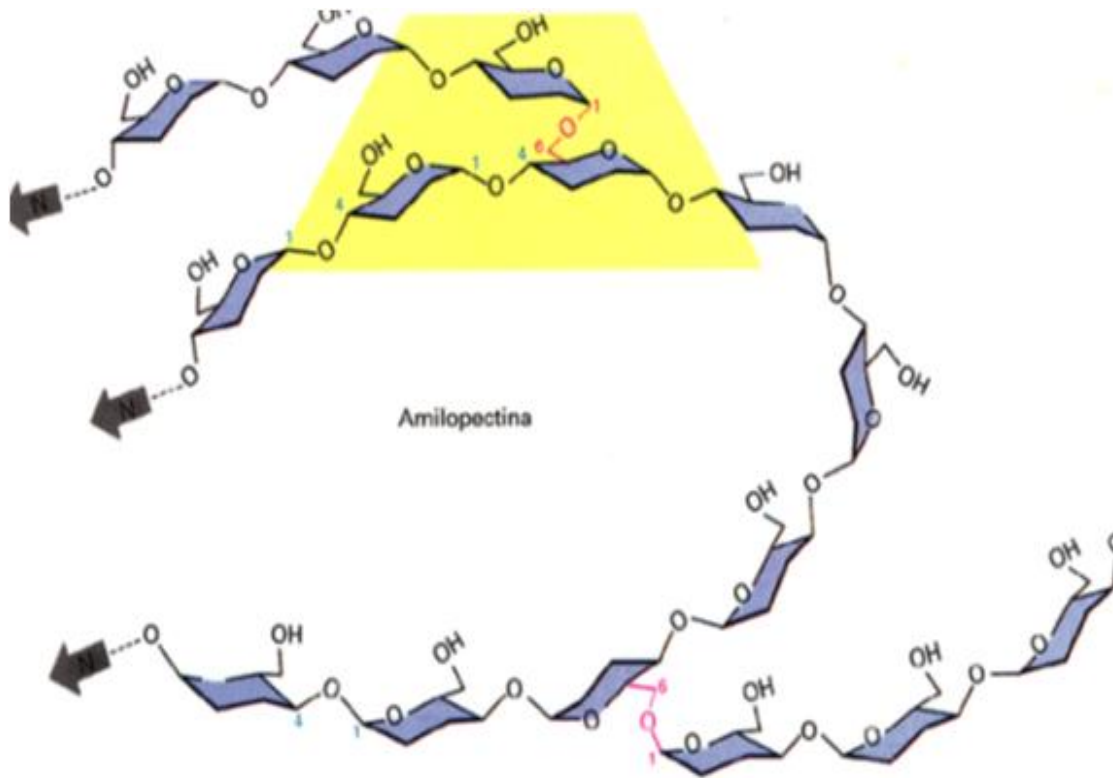
Amilosa

La orientación de los residuos sucesivos de glucosa, unidos por enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ favorece la generación de la hélice.



Amilopectina

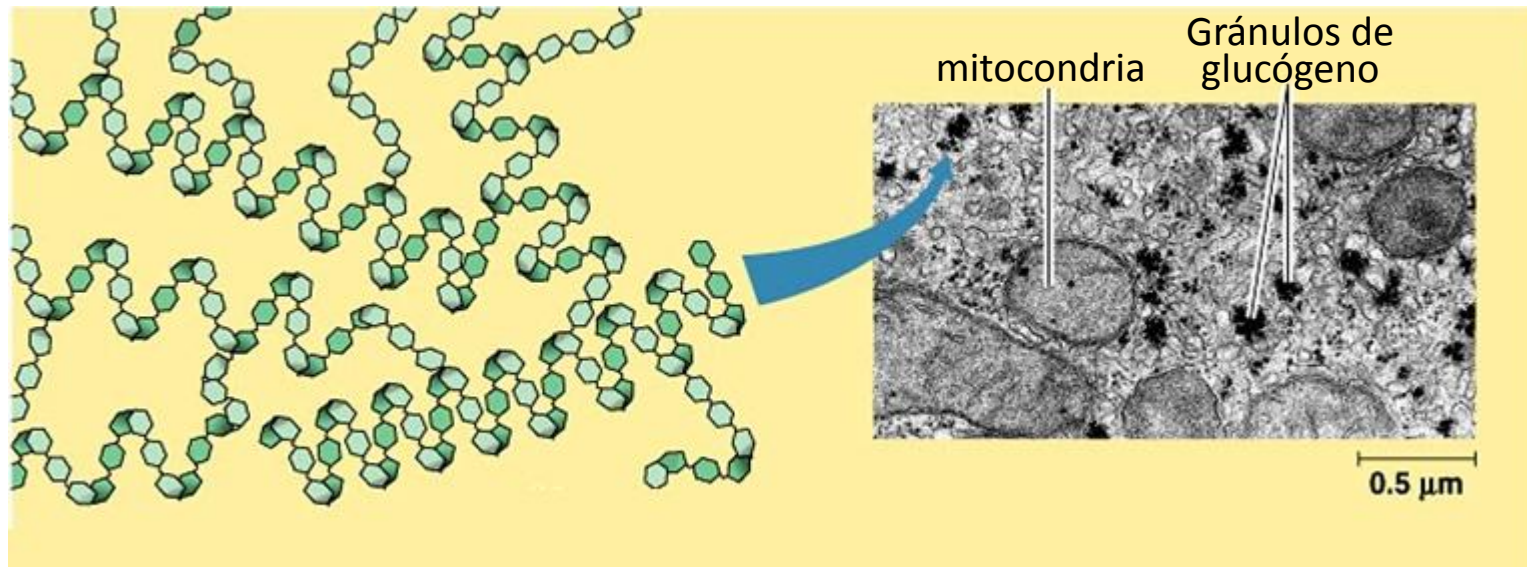
Polímero ramificado de α -D-glucosa que además de los enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ contiene enlaces $\alpha(1\rightarrow6)$ en los puntos de ramificación.



Glucógeno

Es el polisacárido de almacenamiento de las células animales y microbianas.

En los animales el glucógeno se almacena dentro de las células del hígado, que actúa como órgano central de almacenamiento de energía. También se almacena en el tejido muscular, para las necesidades energéticas del mismo.



Homopolisacáridos Estructurales:

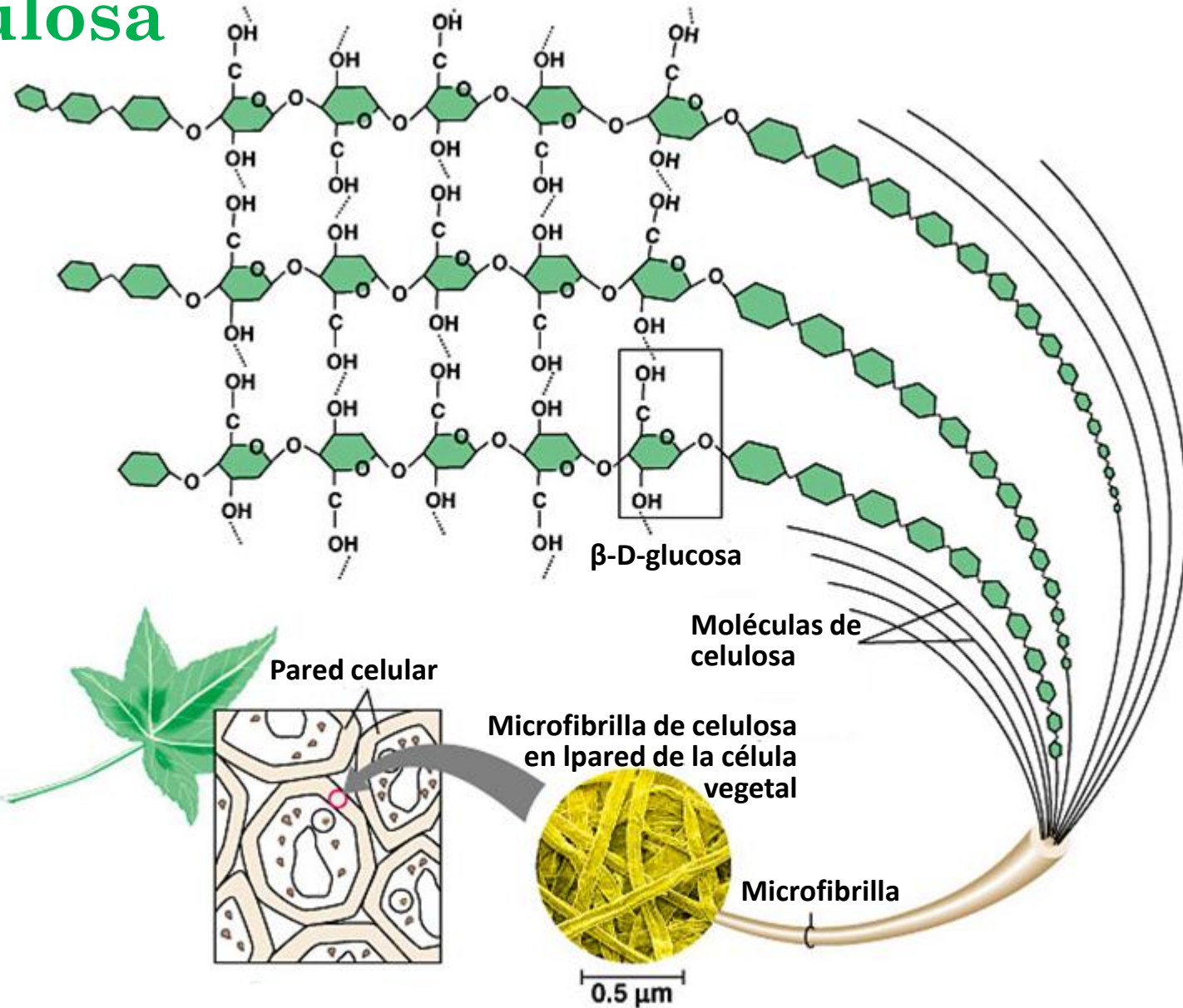
CELULOSA polímeros de β -D-glucopiranososa con enlaces $\beta(1\rightarrow4)$, son cadenas ampliamente extendidas que pueden formar cintas que se empaquetan de lado a lado entrelazadas por puentes de hidrógeno intracatenarios

QUITINA Elemento estructural del exoesqueleto de insectos y crustáceos.
Polímero lineal de N-acetil-glucosamina
enlaces $\beta(1\rightarrow4)$

LIGNINA Confiere resistencia a la pared celular polímero de alcoholes aromáticos



Celulosa



Heteropolisacáridos no nitrogenados:

XILANOS Polímeros de β -D-xilopiranososa
enlaces $\beta(1-4)$

hemicelulosa

GLUCOMANANOS Polímeros de β D-glucopiranososa
 β -D-manopiranososa y β -D-galactopiranososa
enlaces $\beta(1-4)$

AGAR Polisacáridos de D y L-galactosa
Presentes en algas marinas



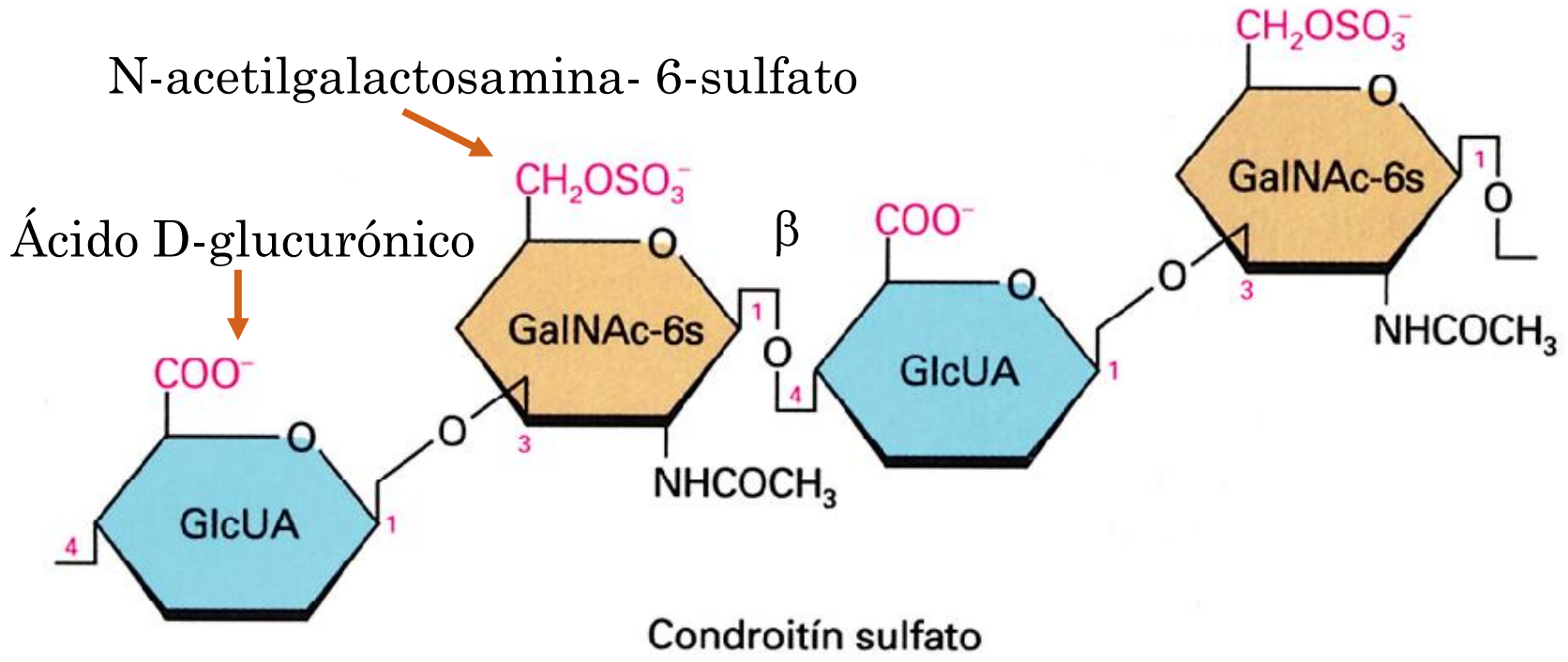
Heteropolisacáridos nitrogenados:

GLUCOSAMINOGLUCANOS:

Anteriormente llamados mucopolisacáridos

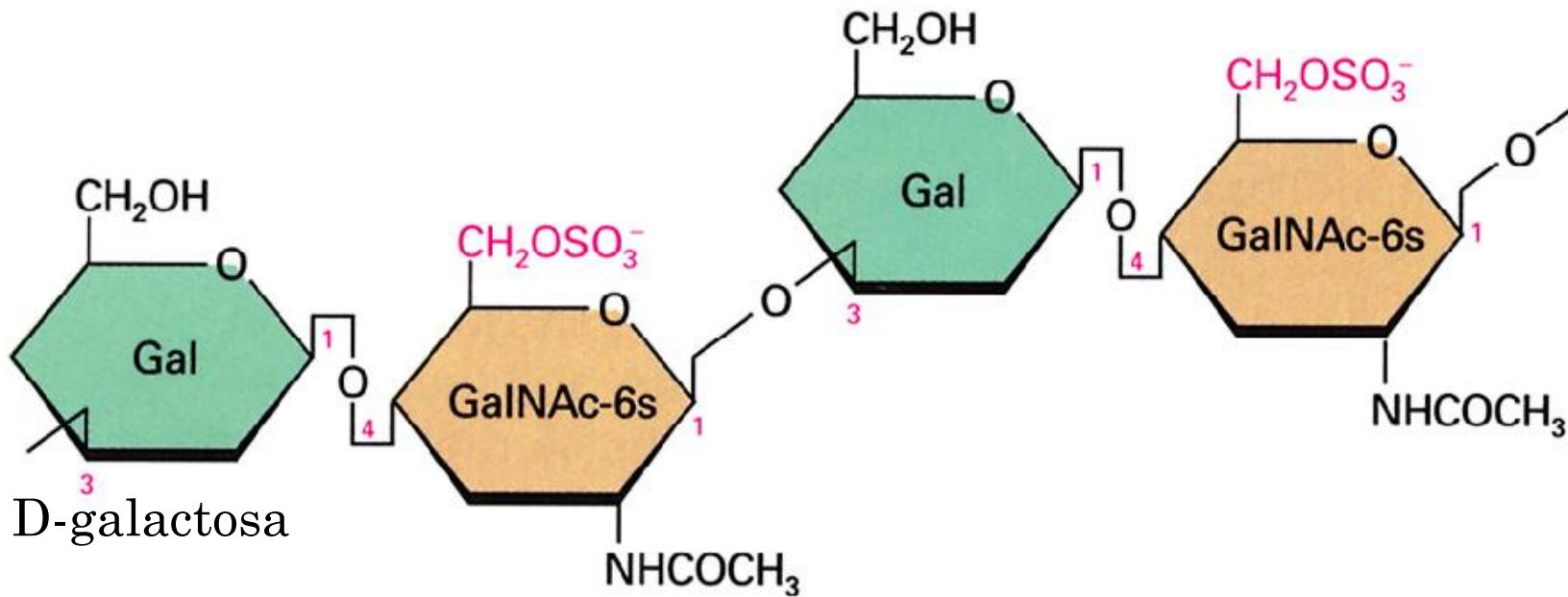
Polisacáridos no ramificados formado por unidades de disacáridos repetidas, constituidas generalmente por una molécula de hexosamina, portadora o no de grupos sulfatos y una molécula de ácido hexurónico





El tipo C: Es abundante en el cartílago, cordón umbilical y tendones



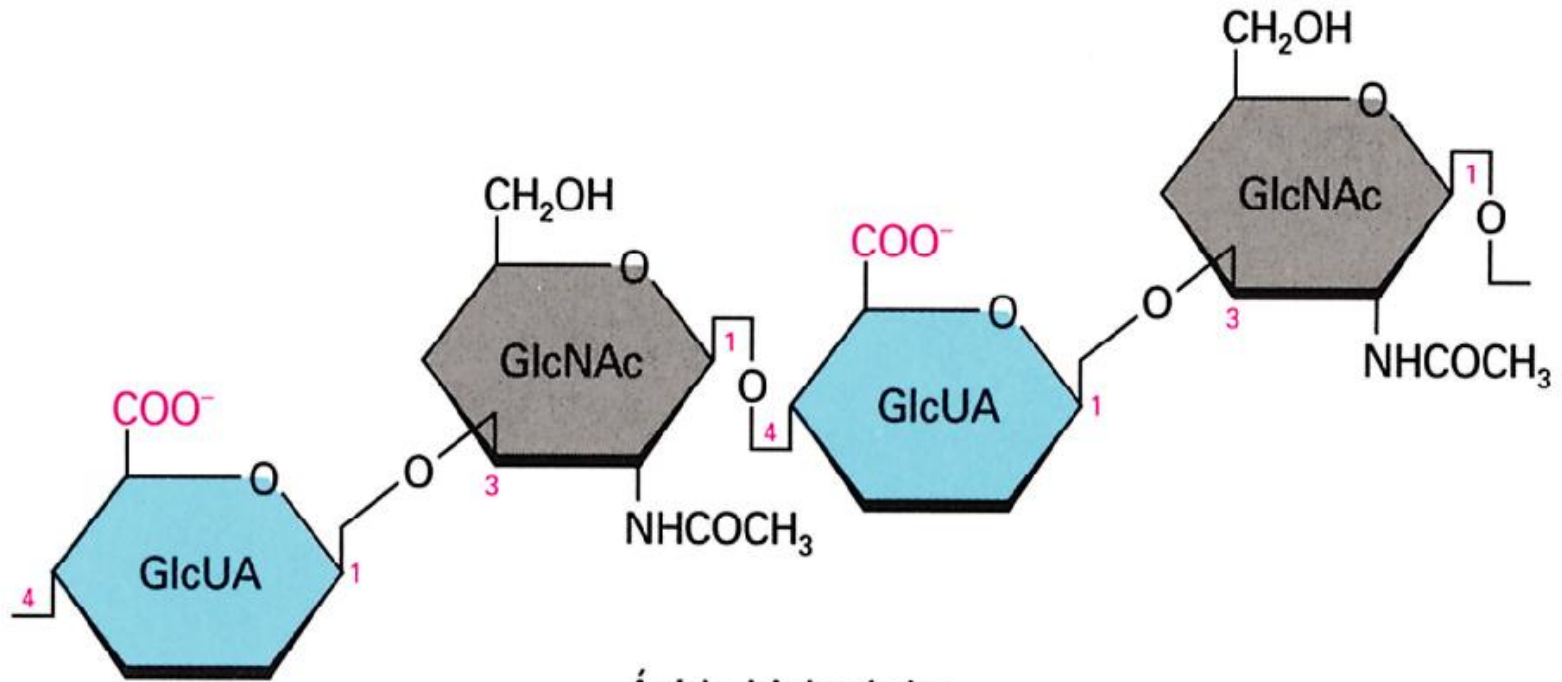


Queratán sulfato

Presente en: cartílago, córnea, hueso y núcleo pulposo de los discos intervertebrales ●

Cadena no ramificada de unidades de disacárido repetidas que contiene:

N-acetil-glucosamina



Ácido D-glucurónico

Ácido hialurónico

No es sulfatado



Funciones de los glicosaminoglucanos estructurales

- ✓ Absorción de presión en el cartílago
- ✓ Cemento intermolecular
- ✓ Desarrollo de estructuras fibrosas extracelulares
- ✓ Fijación de agua y cationes (Ca^{+2})
- ✓ Lubricantes



Digestión de los carbohidratos:

Es un proceso químico complejo en el cual enzimas hidrolíticas catalizan la degradación de grandes moléculas de alimento en otras más simples, suficientemente pequeñas como para atravesar fácilmente las membranas de las células e incorporarse a los tejidos

Rumiantes *vs* No Rumiantes



NO RUMIANTES:

La digestión de los carbohidratos se inicia en la boca, con una muy pequeña hidrólisis de los carbohidratos

Glándulas salivales:
 α -amilasa salival

Almidón y glucógeno

pH óptimo: 6,7



Maltosa, maltotriosa y oligosacáridos

Estómago: No ocurre digestión de carbohidratos

Intestino delgado: El duodeno recibe secreciones pancreáticas que contienen α -amilasa pancreática

Almidón y glucógeno

pH óptimo: 7,1



Maltosa, maltotriosa y oligosacáridos



Intestino delgado:

En el borde en cepillo de las células de la mucosa intestinal (principalmente yeyuno e íleon) se encuentran hidrolasas que actúan sobre los oligosacáridos

Maltosa, maltotriosa y
oligosacáridos

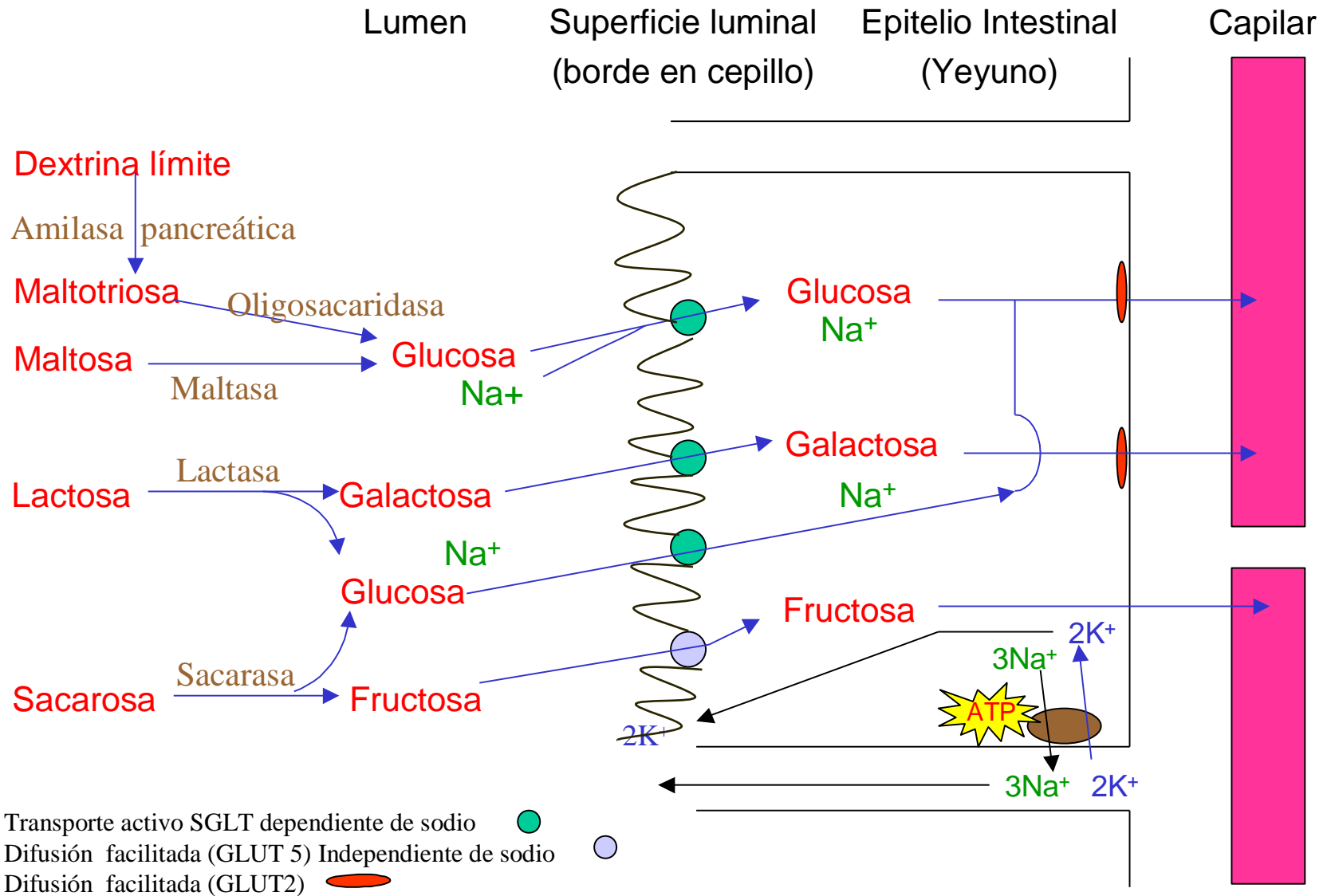


glucosa

Mecanismos de absorción de la glucosa

- Difusión pasiva
- Difusión facilitada
- Transporte activo





Mecanismos de transporte intestinal de monosacáridos

RUMIANTES:

No poseen amilasa salival

En el rumen:

Enzimas segregadas por los microorganismos provocan hidrólisis extracelular de los polisacáridos:

Celulosa, hemicelulosa, pectina



celobiosa, maltosa

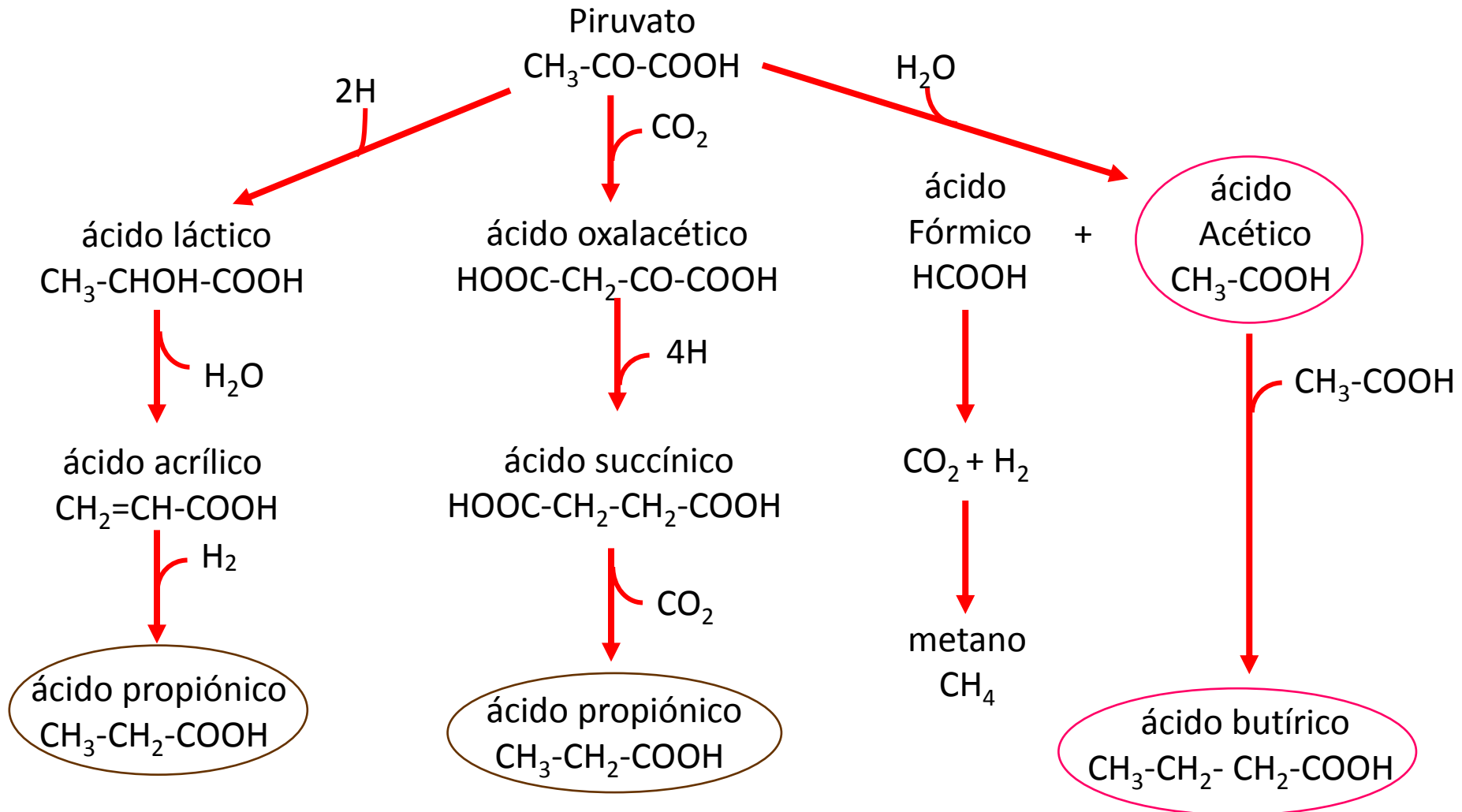


glucosa

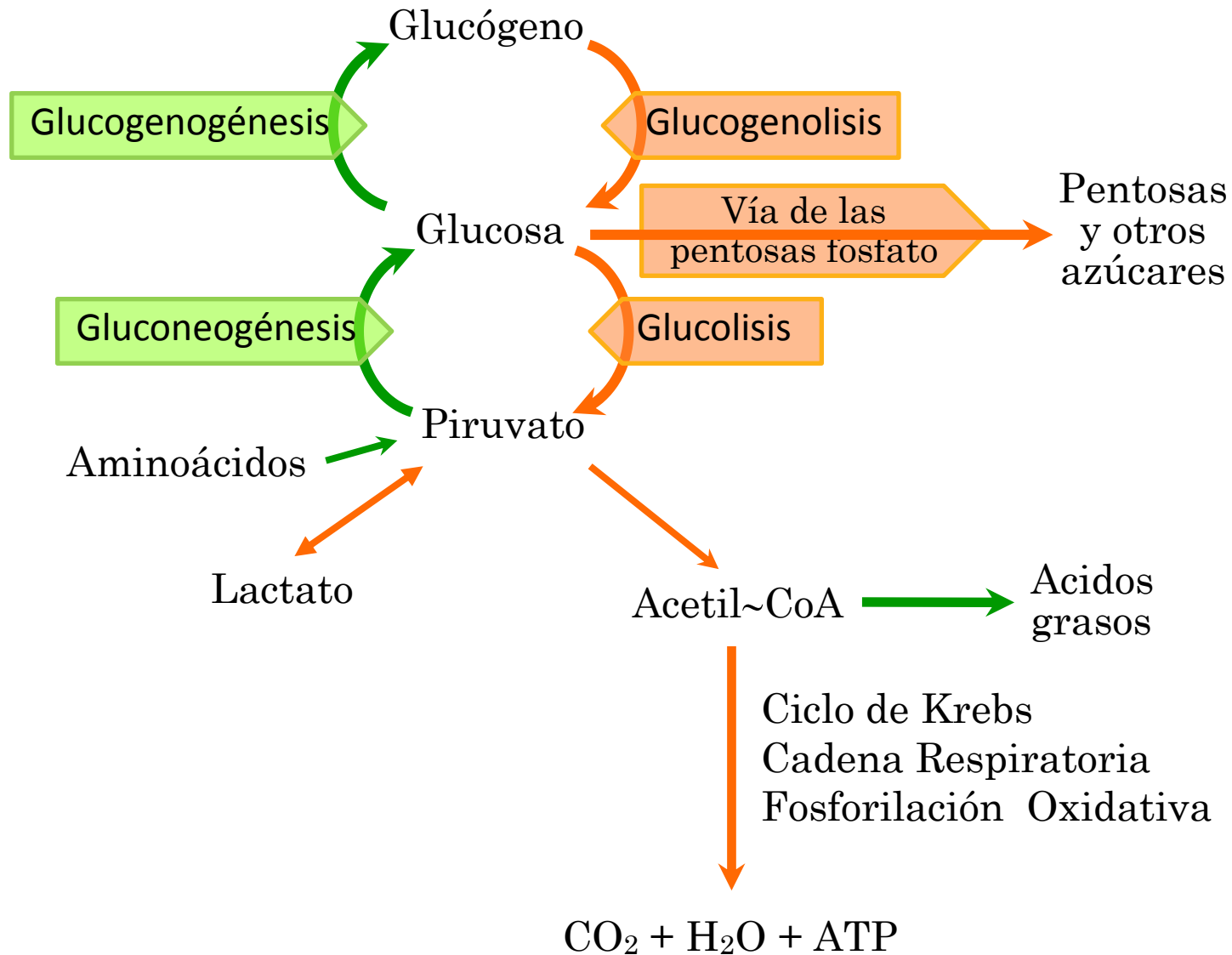
Enzimas intracelulares de los microorganismos degradan la glucosa hasta piruvato



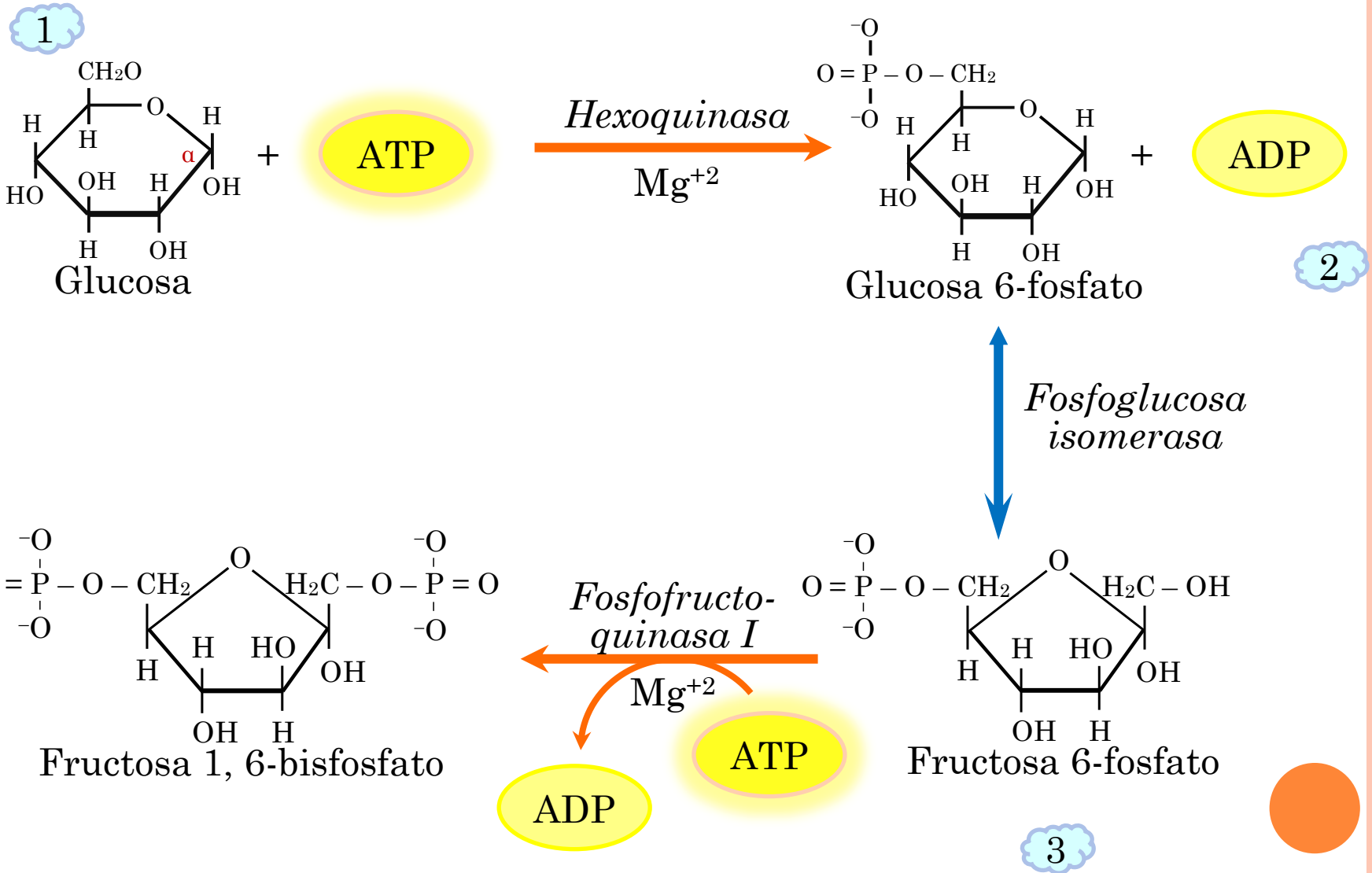
Los microorganismos degradan el piruvato hasta Ácidos Grasos Volátiles (AGV):



Principales rutas del metabolismo de los carbohidratos

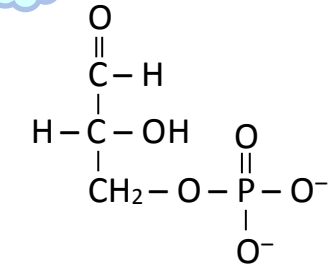


Glucólisis



2

6

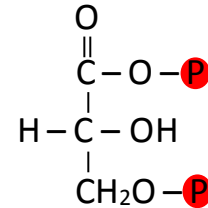


Gliceraldehído
3-fosfato

*Gliceraldehído
3-fosfato
deshidrogenasa*



NADH + H⁺



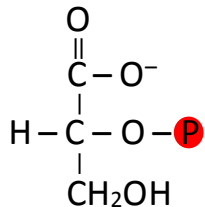
1,3-bisfosfoglicerato

7

ADP

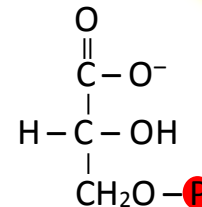
*Fosfoglicerato
quinasa*

ATP



2-Fosfoglicerato

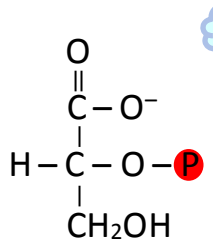
*Fosfoglicerato
mutasa*



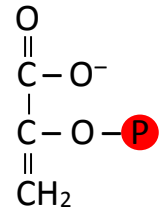
3-Fosfoglicerato

8

2

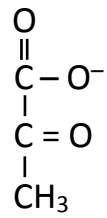
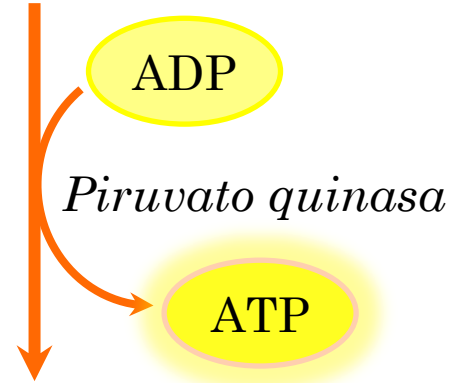


2-Fosfoglicerato



Fosfoenolpiruvato

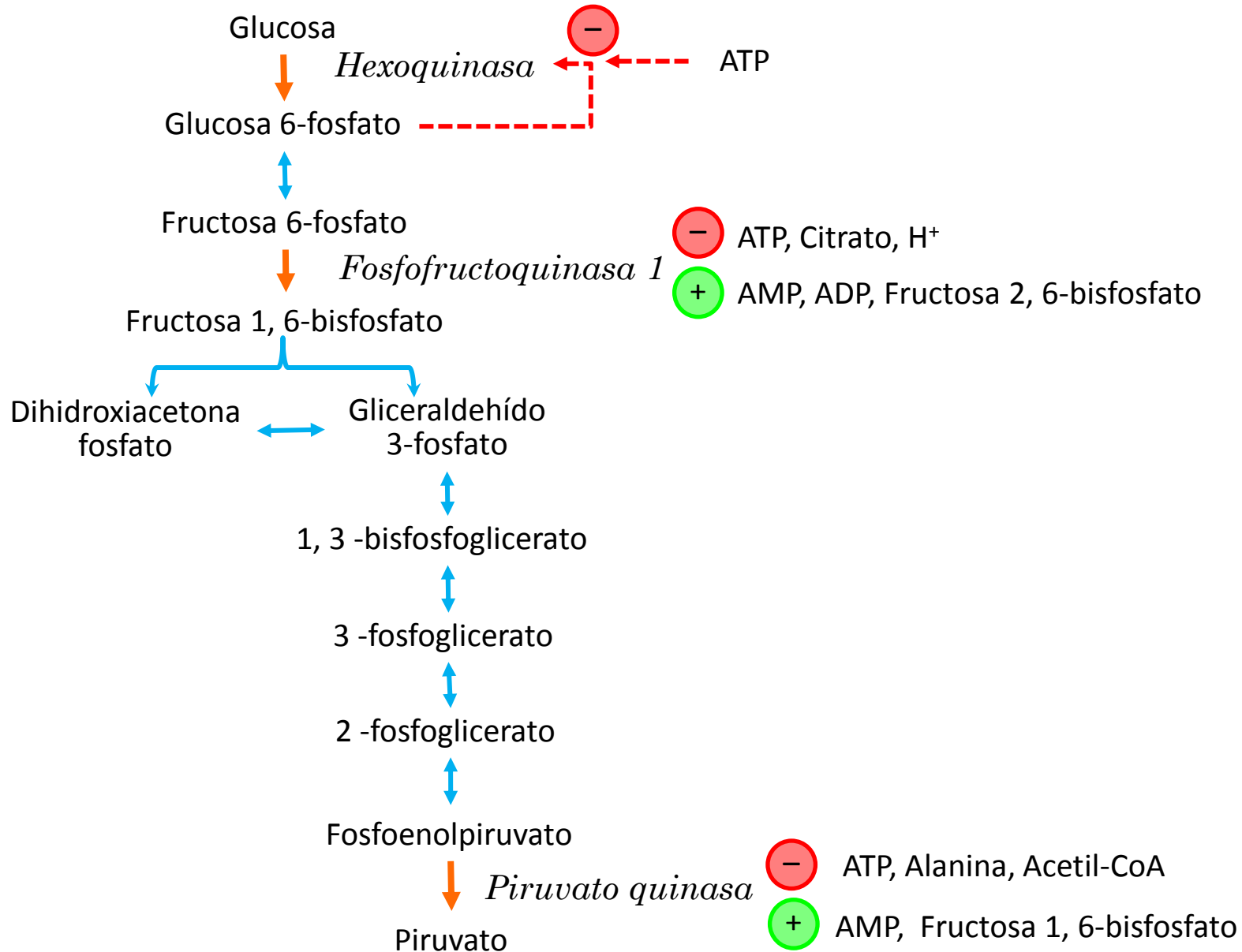
10



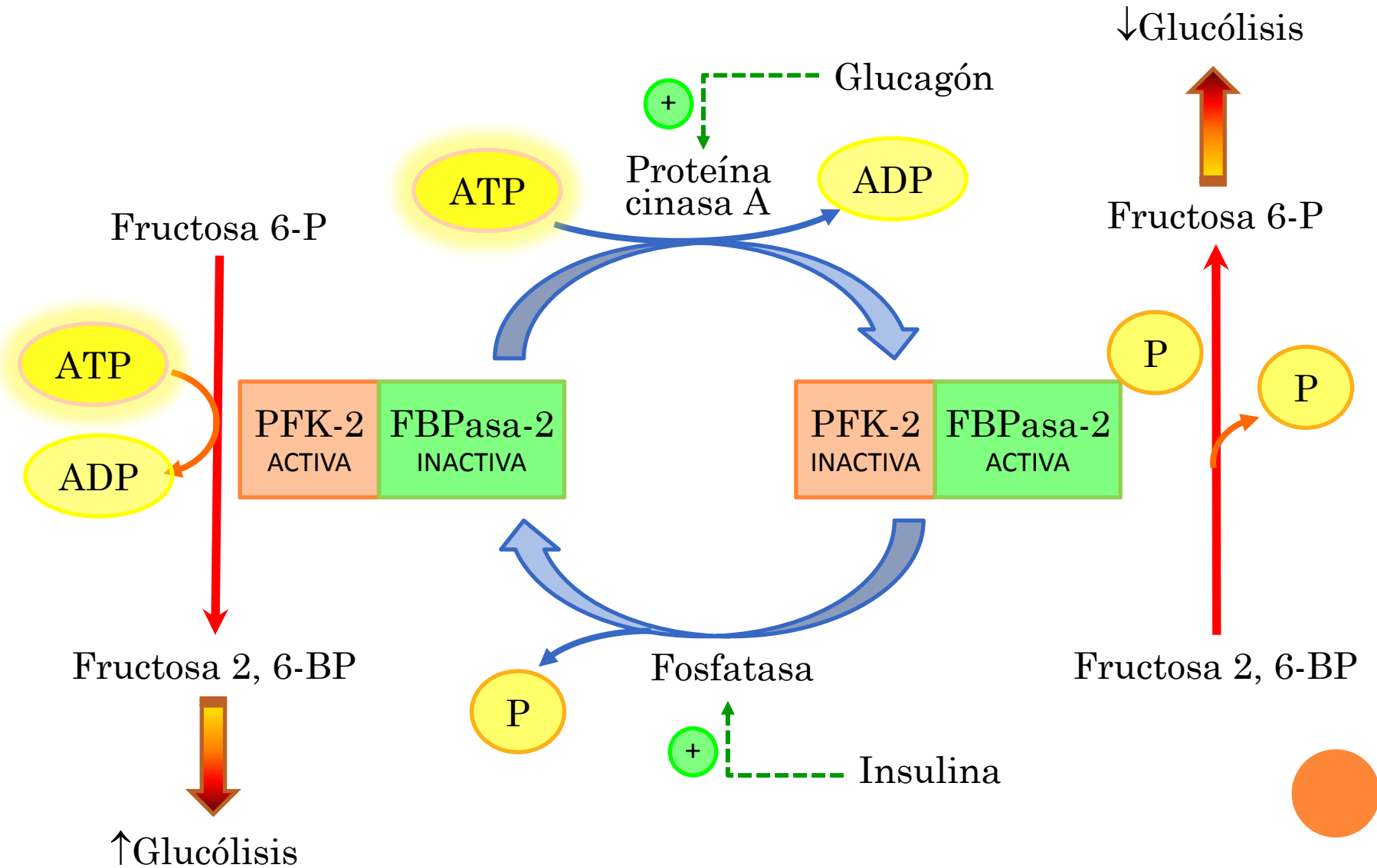
Piruvato



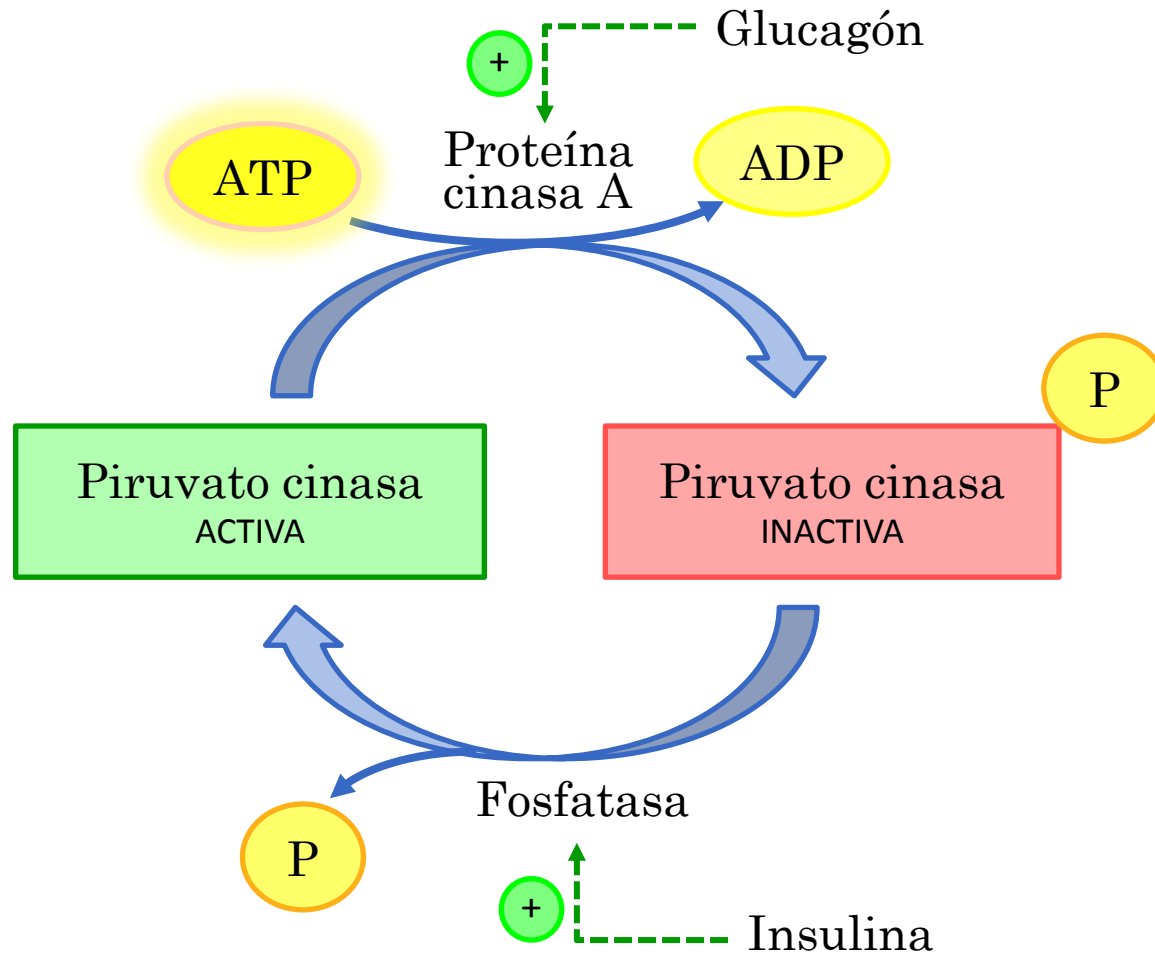
Regulación de la Glucólisis



Regulación de las concentraciones de Fructosa 2, 6 bisfosfato

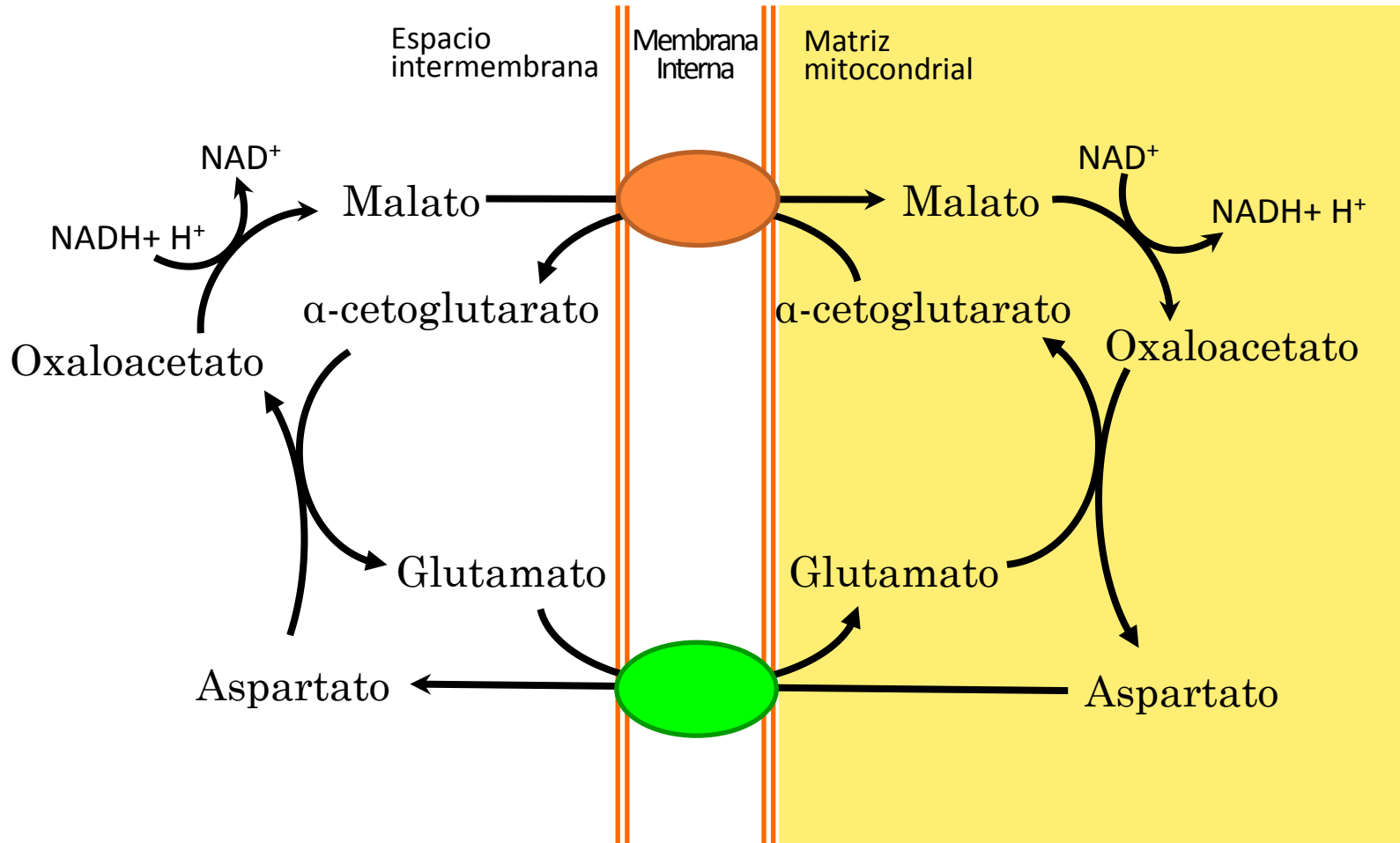


Regulación de la Piruvato Cinasa por modificación covalente



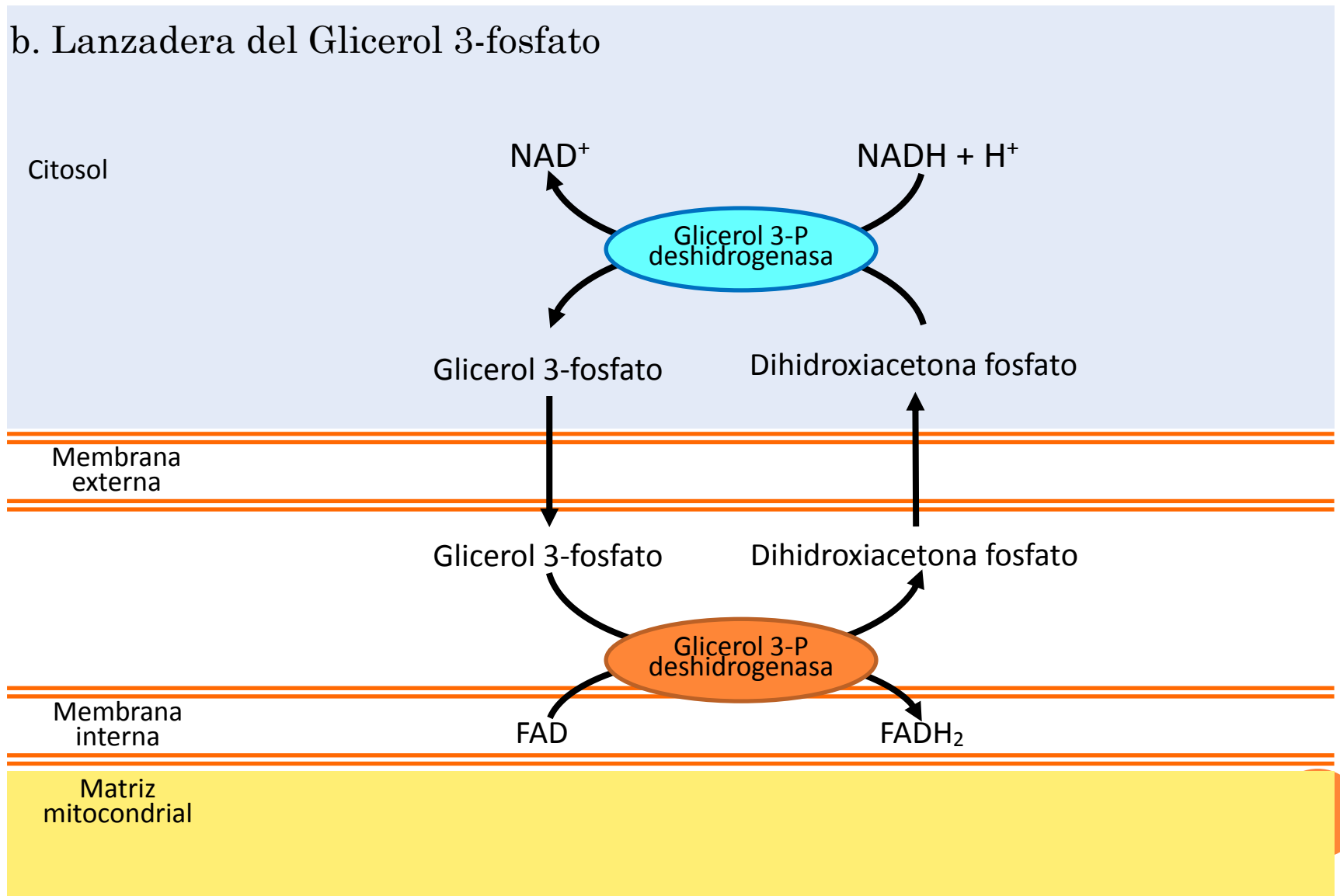
Sistema de transporte de los $\text{NADH} + \text{H}^+$ a la matriz mitocondrial

a. Lanzadera Malato-Aspartato



Sistema de transporte de los $\text{NADH} + \text{H}^+$ a la matriz mitocondrial

b. Lanzadera del Glicerol 3-fosfato



Balance energético de la Glucólisis Aerobia



a. Usando la lanzadera Malato-Aspartato para los $\text{NADH} + \text{H}^+$:

Fase preparatoria o de inversión de energía:



Fase de beneficio o de rendimiento de energía:



Se producen dos $\text{NADH} + \text{H}^+$
que al oxidarse en la CR generan la energía
para producir en la FO 3 ATP cada uno

Rendimiento Neto: + 8 ATP



Balance energético de la Glucólisis Aerobia



b. Usando la lanzadera Glicerol 3-fosfato para los $\text{NADH} + \text{H}^+$:

Fase preparatoria o de inversión de energía:

Glucosa \rightarrow Glucosa 6-P - 1 ATP

Fructosa 6-P \rightarrow Fructosa 1, 6-BP - 1 ATP

Fase de beneficio o de rendimiento de energía:

1, 3-Bisfosfoglicerato \rightarrow 3-Fosfoglicerato + 2 ATP

Fosfoenolpiruvato \rightarrow Piruvato + 2 ATP

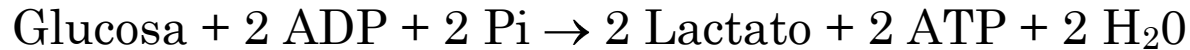
Gliceraldehído 3-P \rightarrow 1,3-Bisfosfoglicerato
Se producen dos $\text{NADH} + \text{H}^+$ + 4 ATP

que al oxidarse en la CR generan la energía
para producir en la FO 2 ATP cada uno

Rendimiento Neto: + 6 ATP



Balance energético de la Glucólisis Anaerobia



Fase preparatoria o de inversión de energía:



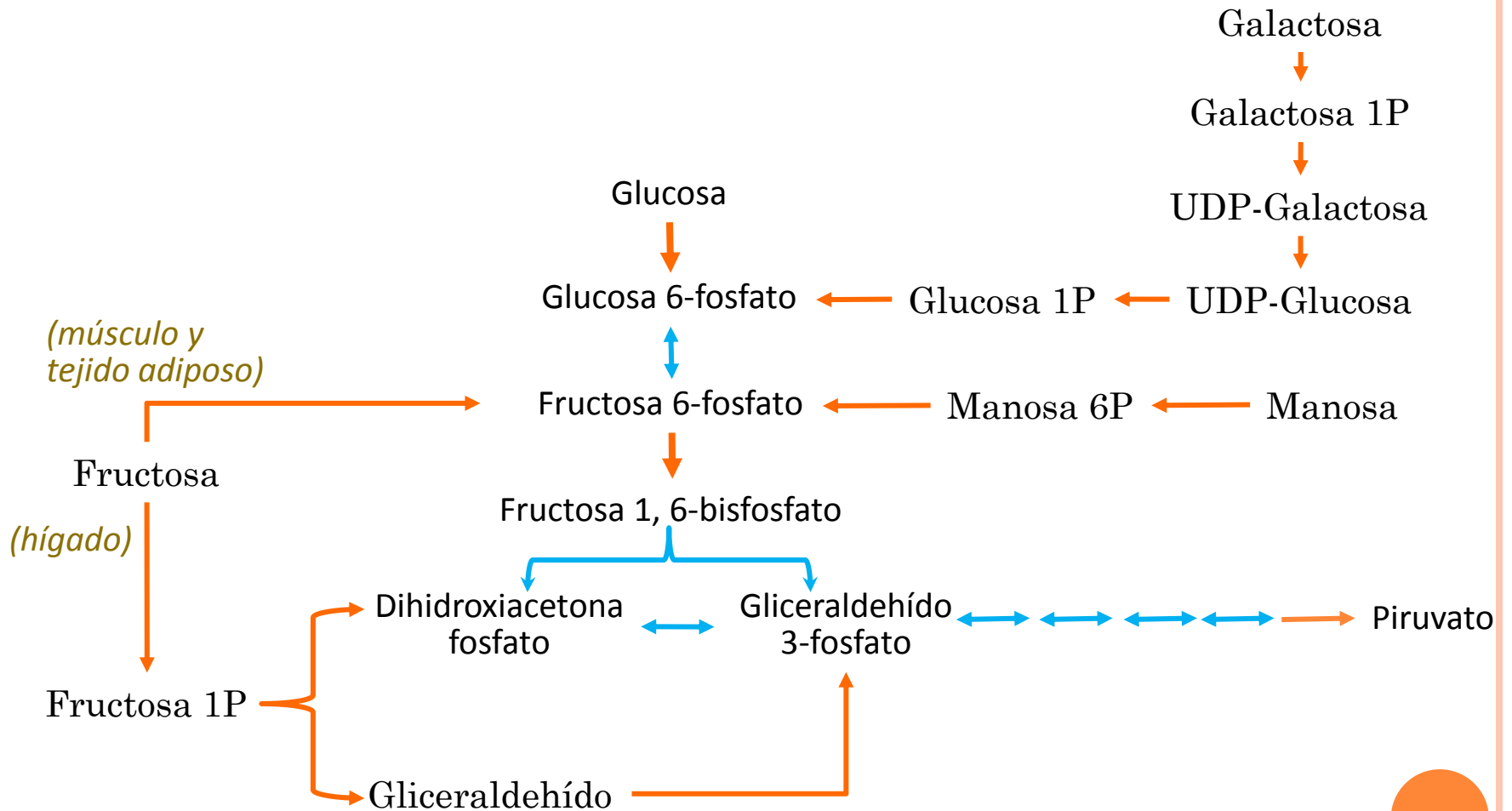
Fase de beneficio o de rendimiento de energía:



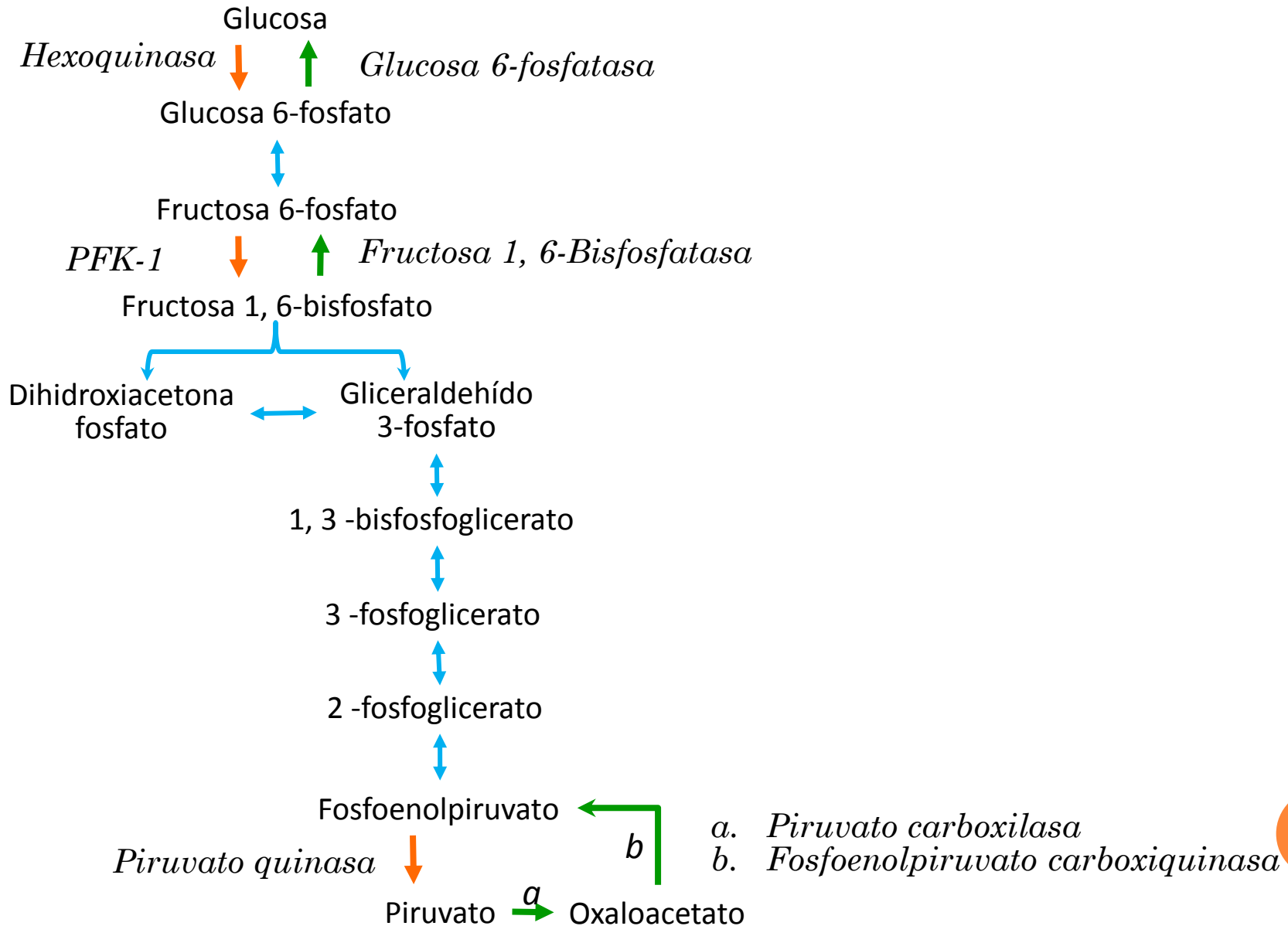
Rendimiento Neto: + 2 ATP



Entrada de otros monosacáridos a la Glucólisis

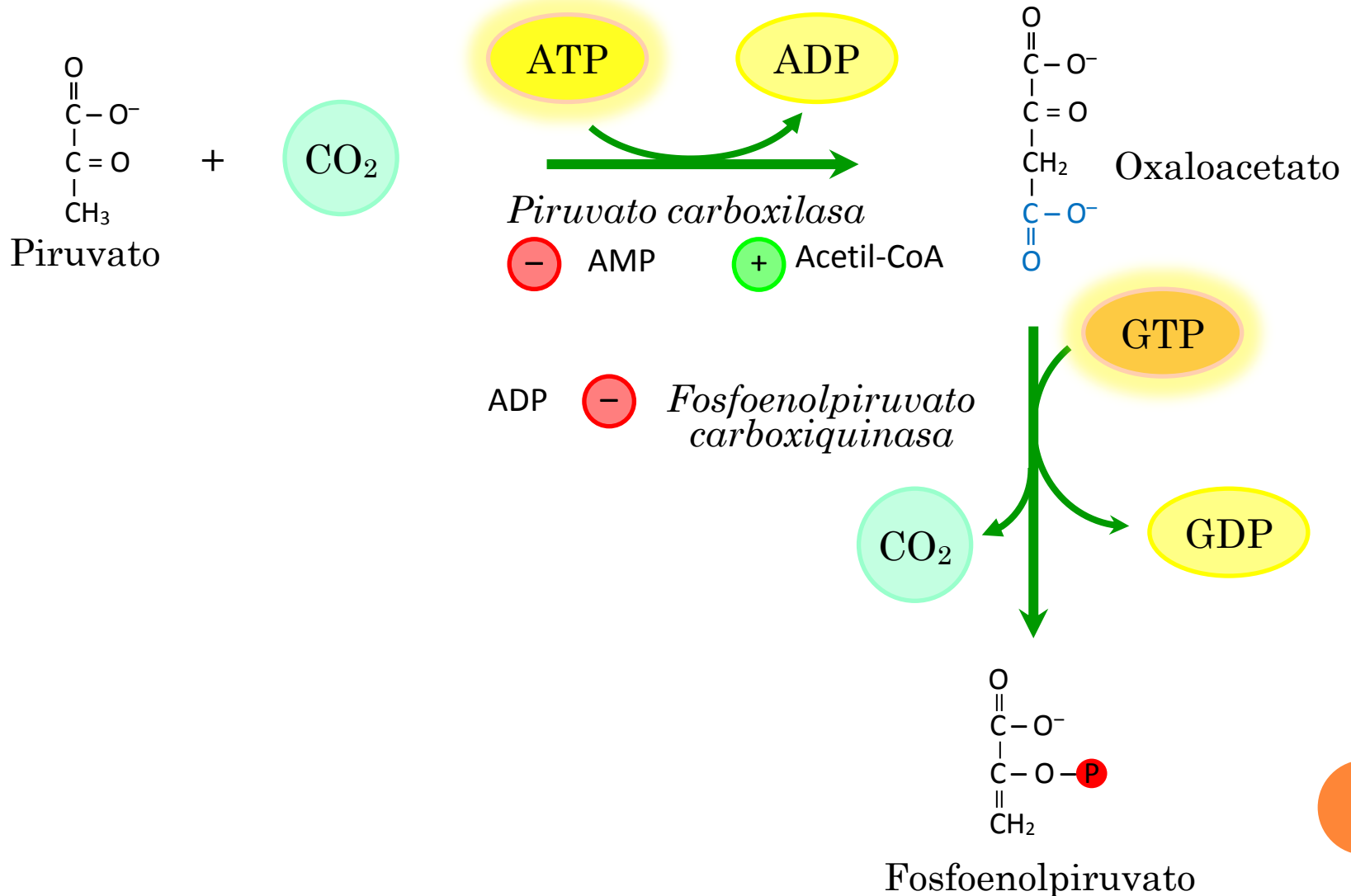


Gluconeogénesis ó Neoglucogénesis



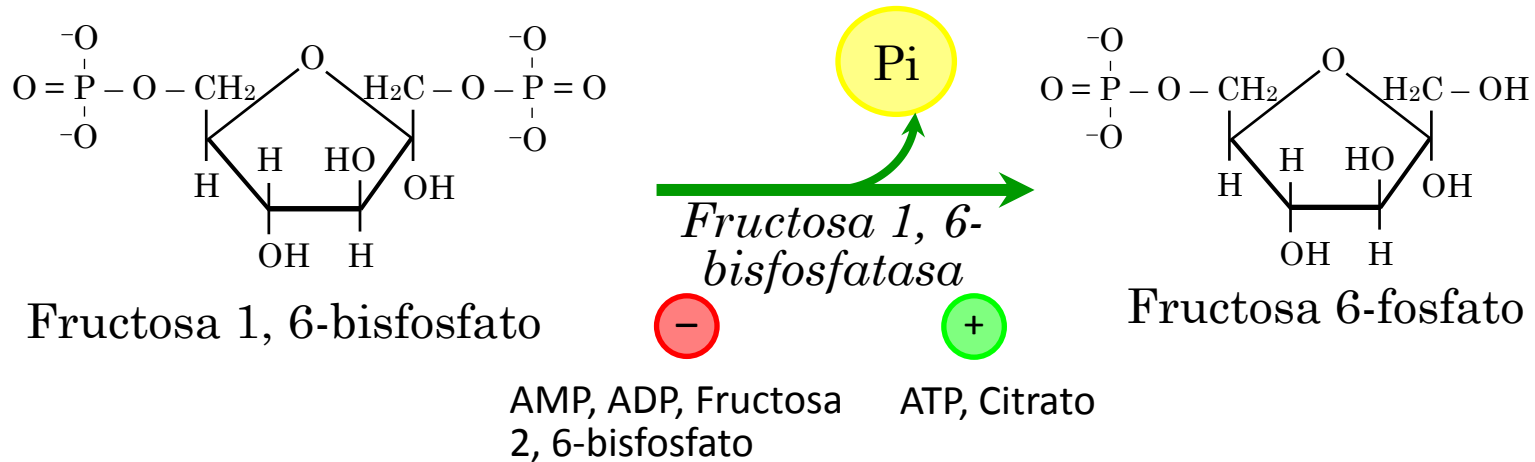
Gluconeogénesis ó Neoglucogénesis

1. Síntesis de fosfoenolpiruvato:



Gluconeogénesis ó Neoglucogénesis

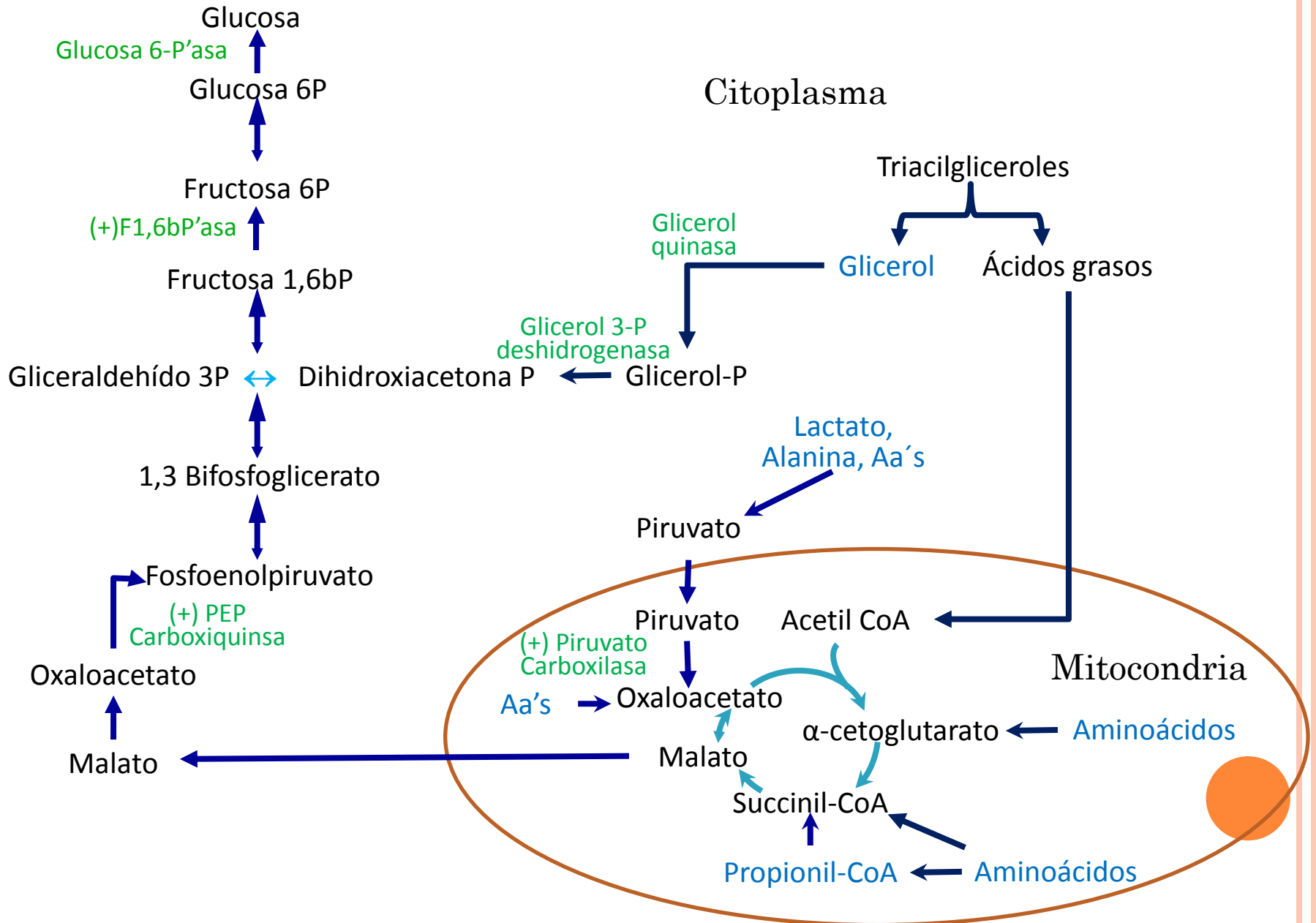
2. Conversión de Fructosa 1, 6-bisfosfato en Fructosa 6-Fosfato :



3. Conversión de Glucosa 6-fosfato en Glucosa:



Entrada de sustratos a la gluconeogénesis



Vía de las Pentosas Fosfato

Es una ruta alternativa para el metabolismo de la glucosa

Actúa como ruta alterna para la oxidación de la glucosa, en la cual no se produce energía en la forma de ATP. Sus principales productos son:

$\text{NADPH} + \text{H}^+$ agente reductor requerido en varios procesos anabólicos

Ribosa 5-P componente estructural de los nucleótidos que conforman ácidos nucleicos y coenzimas



Vía de las Pentosas Fosfato

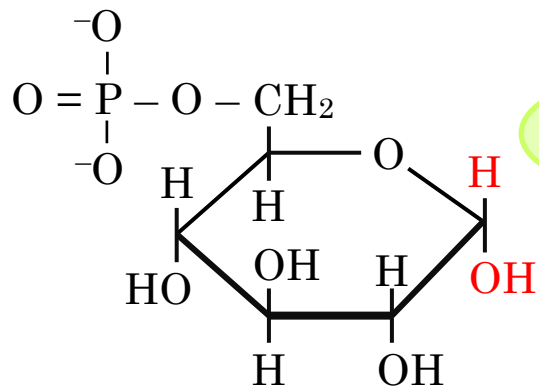
Es activa en hígado, tejido adiposo, corteza suprarrenal, tiroides, eritrocitos, testículos y glándula mamaria en lactancia.

Ocurre en el citoplasma en dos fases:

- a. Fase oxidativa irreversible: genera $\text{NADPH} + \text{H}^+$ y Ribulosa 5-fosfato
- b. Fase no oxidativa reversible: donde se generan diversos monosacáridos

Estas fases son independiente una de la otra





Glucosa 6-fosfato

NADP⁺

NADPH+H⁺

-

NADPH + H⁺

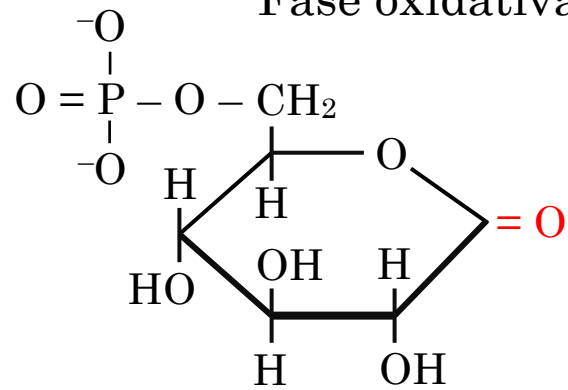
+

Glucosa 6-P,
Glutation oxidado



*Glucosa 6-fosfato
deshidrogenasa*

Fase oxidativa



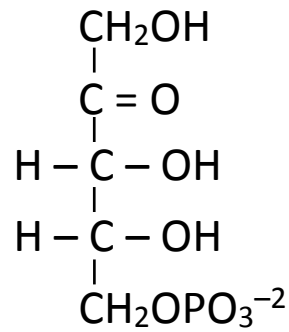
6-fosfogluconolactona

H₂O

H⁺



6-fosfogluconolactonasa



Ribulosa 5-fosfato

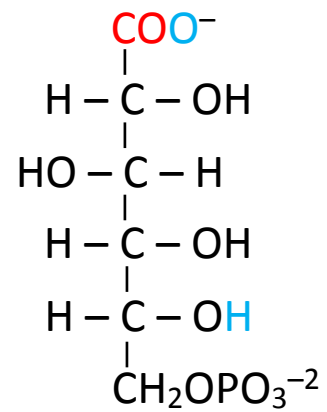
NADPH

NADP⁺

CO₂



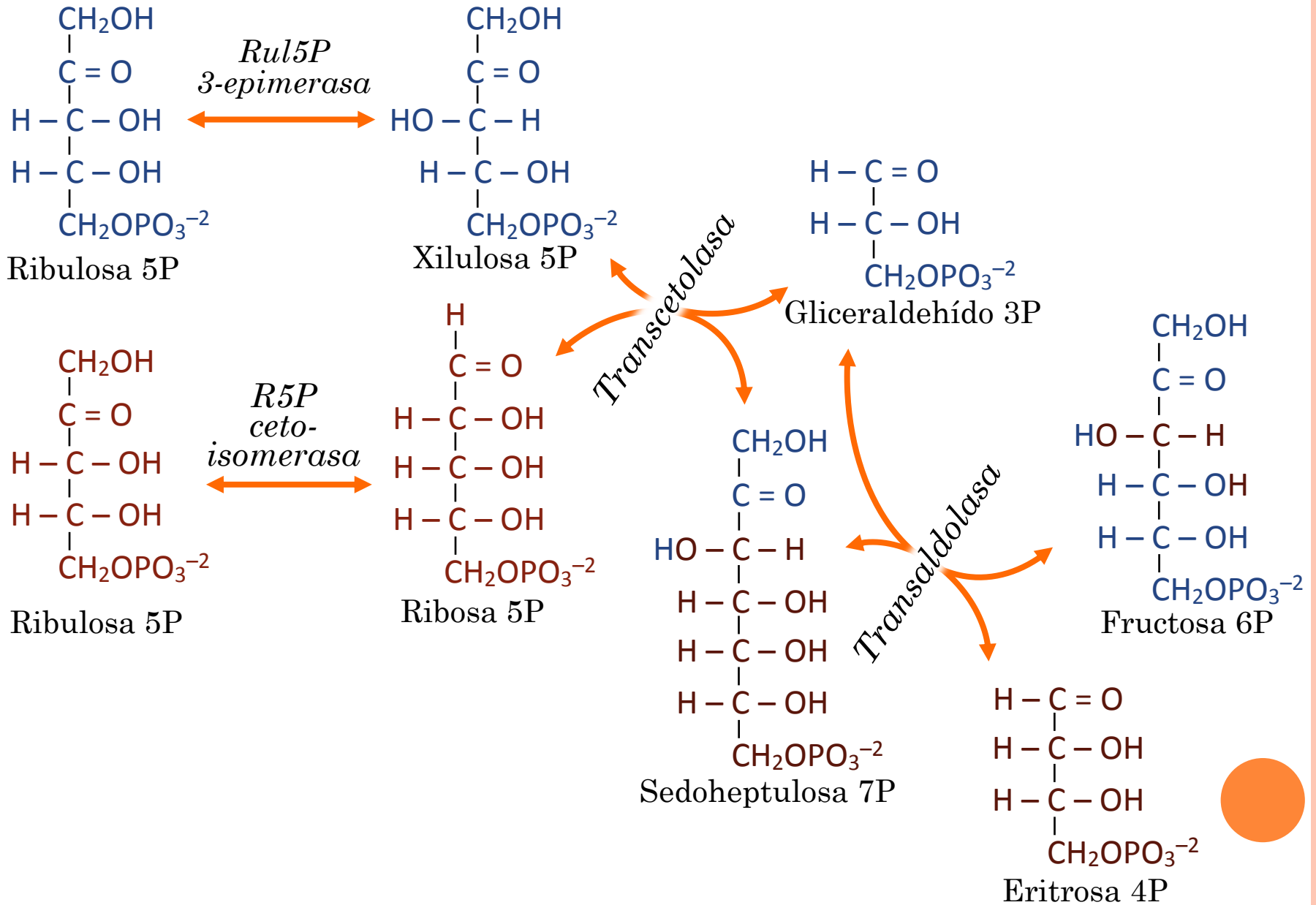
*6-fosfogluconato
deshidrogenasa*



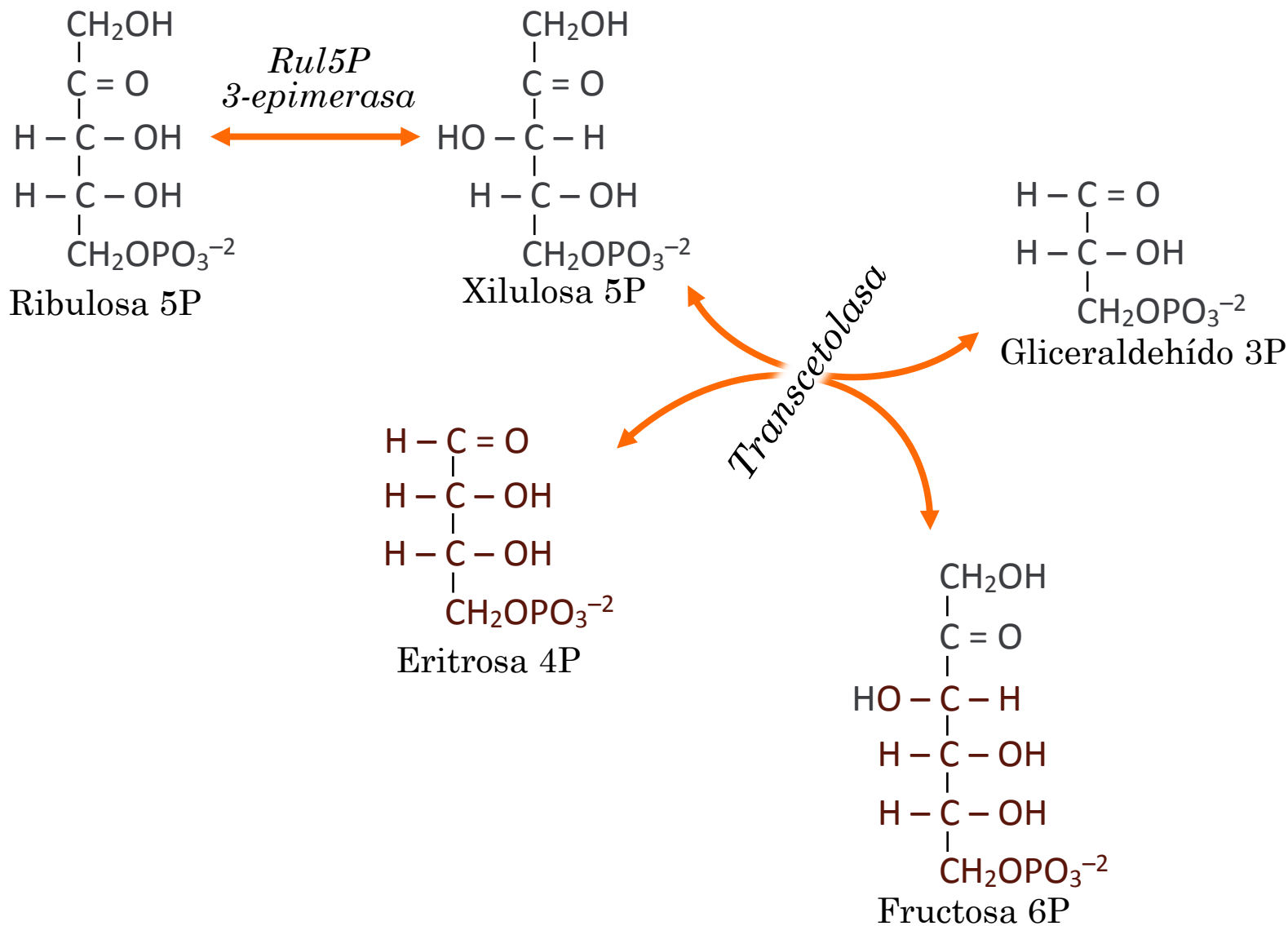
6-fosfogluconato



Fase no oxidativa



Fase no oxidativa




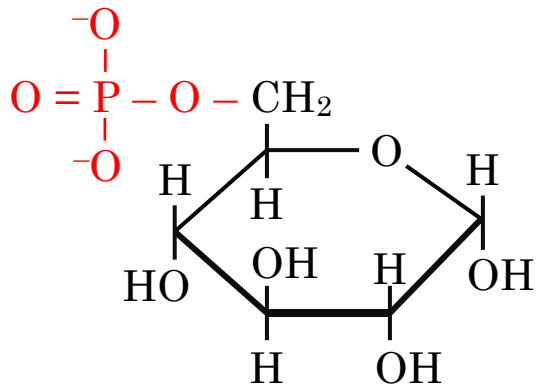
Glucogenogénesis

El glucógeno es el polímero de reserva de los animales, conformado por una gran cantidad de moléculas de glucosa y presenta una estructura ramificada.

La síntesis de glucógeno se presenta normalmente después de la ingestión de alimentos, cuando existe una gran cantidad de glucosa en sangre procedente de la dieta.

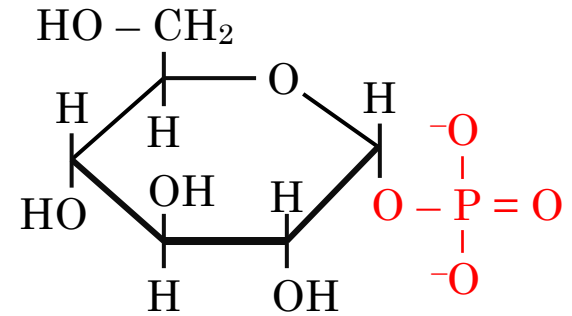
La síntesis de glucógeno requiere:

- a. Una molécula preexistente de glucógeno o un cebador como la Glucogenina.
 - b. Moléculas de UDP-Glucosa
 - c. La enzima Glucógeno sintetasa, que se encarga de alargar las cadenas por adiciones de moléculas de glucosas mediante enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$
 - d. Una enzima ramificante que crea puntos de ramificación a través de la formación de un enlace $\alpha(1\rightarrow6)$
- 



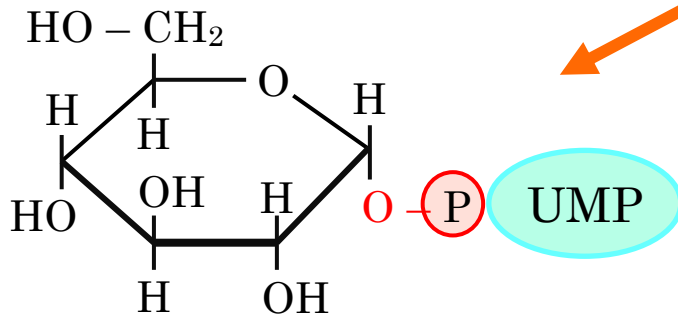
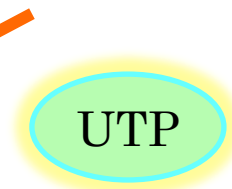
Glucosa 6-Fosfato

Fosfoglucomutasa



Glucosa 1-Fosfato

*UDP-glucosa
pirofosforilasa*

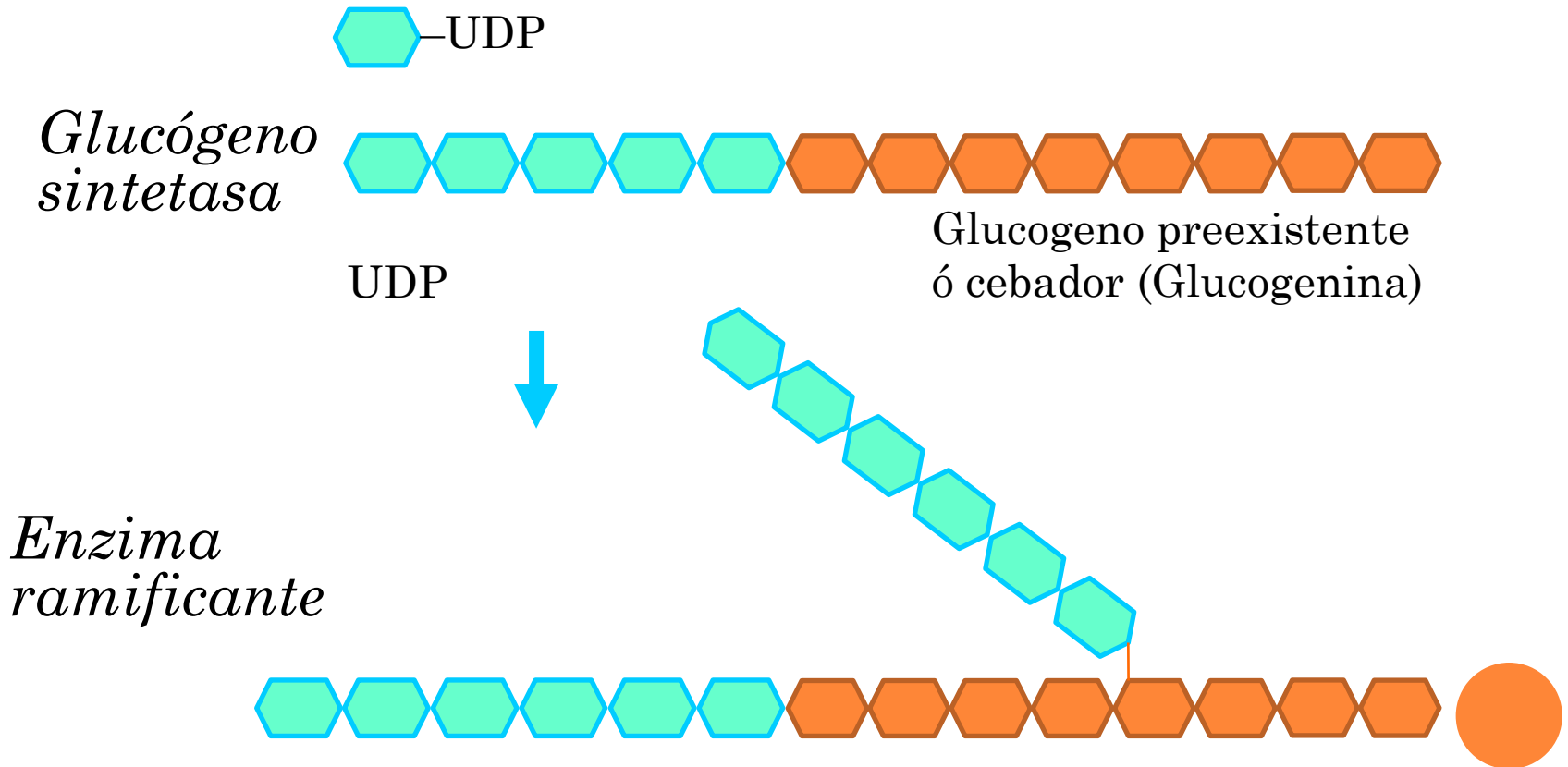


UDP-Glucosa



Glucogenogénesis

La glucógeno sintetasa cataliza la formación de enlaces glucosídicos entre el C1 de la UDP-glucosa y el C4 de un residuo de glucosa terminal de Glucógeno, liberándose UDP



Glucogenólisis

La degradación del glucógeno hepático normalmente se produce horas después de las comidas, cuando haya descendido los niveles de glucosa en sangre. Mientras que la degradación del glucógeno del tejido muscular tendrá lugar cuando se realice un mayor gasto energético que no pueda ser cubierto por el aporte de glucosa desde la sangre (ejercicio intenso)

La degradación de glucógeno requiere dos enzimas:

- a. Glucógeno fosforilasa, cuya función es romper los enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ de los extremo no reductores de la molécula de glucógeno, liberando Glucosa 1-fosfato.
- b. Enzima des-ramificante, cuyo papel es eliminar los puntos de ramificación, mediante la transferencia de cadenas de glucosas con enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ a una cadena central, dejando únicamente la glucosa que tiene el enlace $\alpha(1\rightarrow6)$, la cual se libera como glucosa



Glucogenolisis

La glucógeno fosforilasa cataliza la ruptura de enlaces glucosídicos del extremo no reductor del Glucógeno, liberándose Glucosa 1-P

