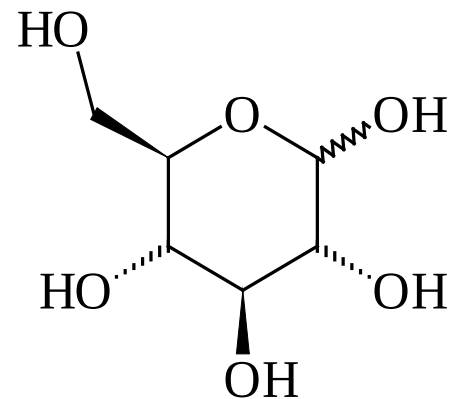
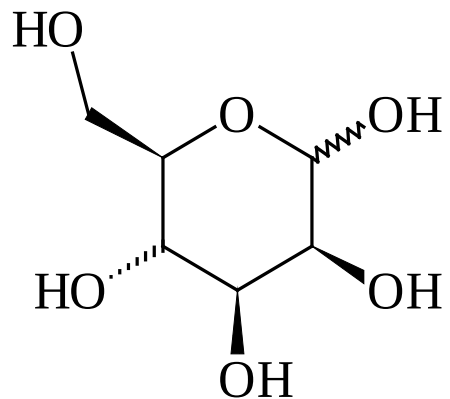




# Tema 11

## Química de carbohidratos





# Hidratos de carbono

Son biosintetizados por las plantas por conversión de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en **glucosa** y  $\text{O}_2$

Sus polímeros incluyen el **almidón** y la **celulosa**

El **almidón** es energía solar almacenada.

La mayoría presentan la fórmula  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  
“hidrato de carbono”



# Clasificación de los hidratos de carbono

**Monosacáridos** ó azúcares sencillos:

Aldosas (polihidroxialdehidos)

Cetosas (polihidroxicetonas)

**Disacáridos:** pueden hidrolizarse a dos monosacáridos. Ej. La **sacarosa**.

**Polisacáridos:** pueden hidrolizarse a muchas unidades de monosacárido. Ej. El **almidón** y la **celulosa** tienen  $> 1000$  unidades de glucosa.

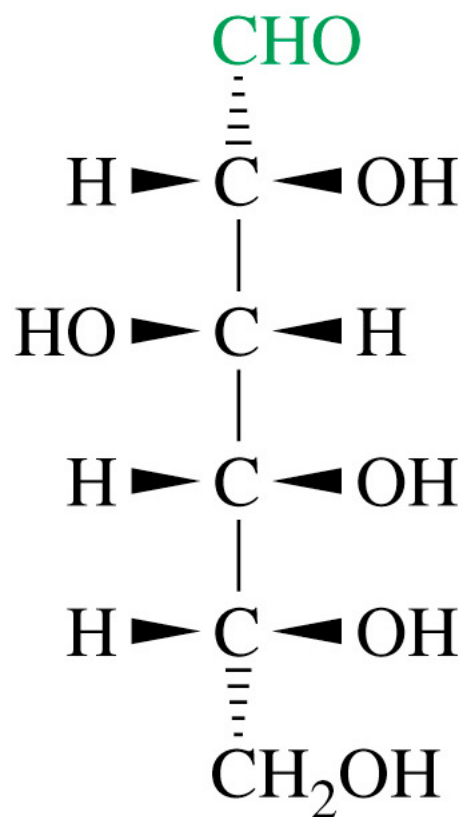


# Los monosacáridos

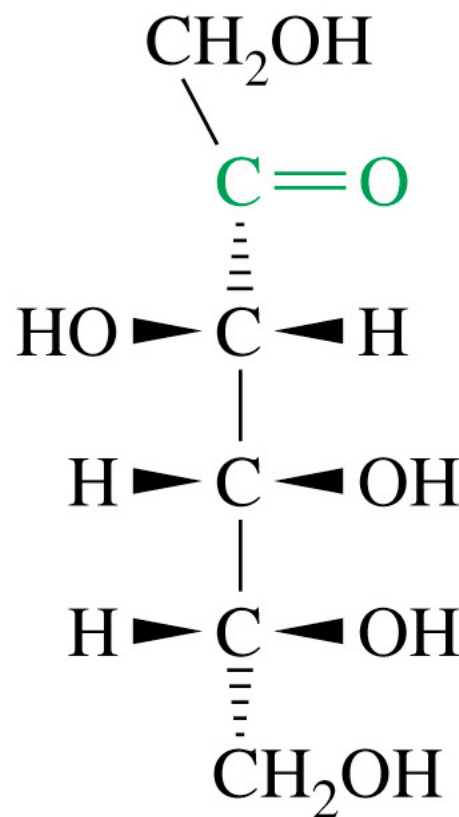
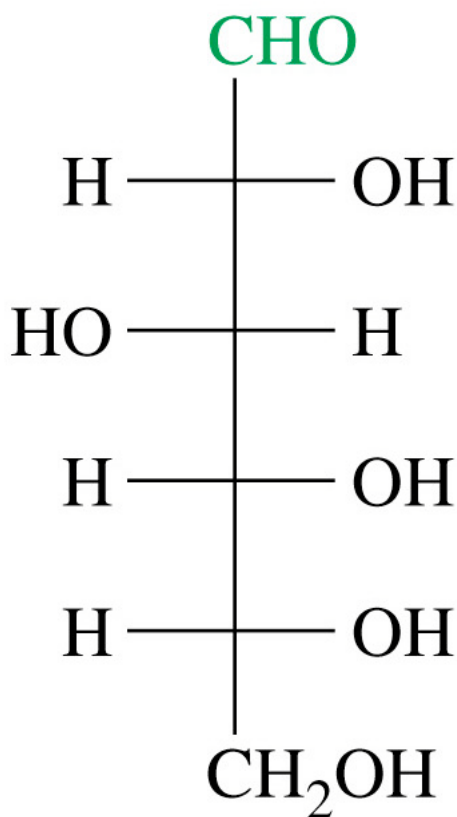
**Se clasifican según:**

- \* Sean aldosas ó cetosas**
- \* N° de carbonos en la cadena**
- \* Configuración del carbono quiral más alejado del grupo carbonilo**

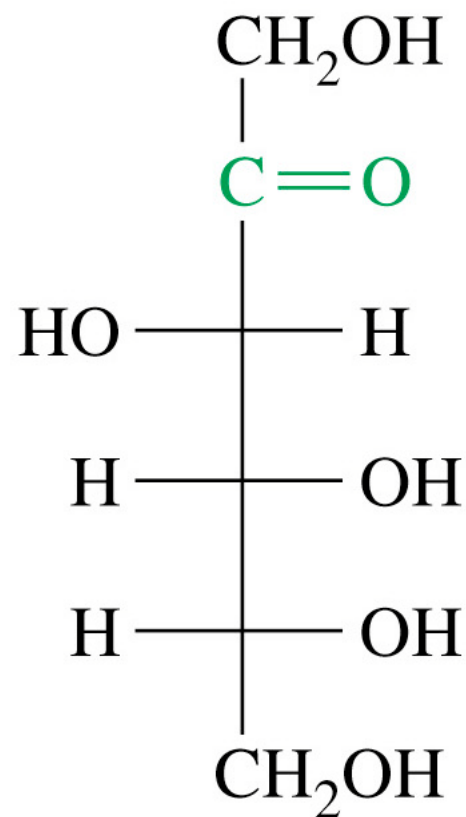
# Monosacáridos



Glucosa, una D-aldohexosa

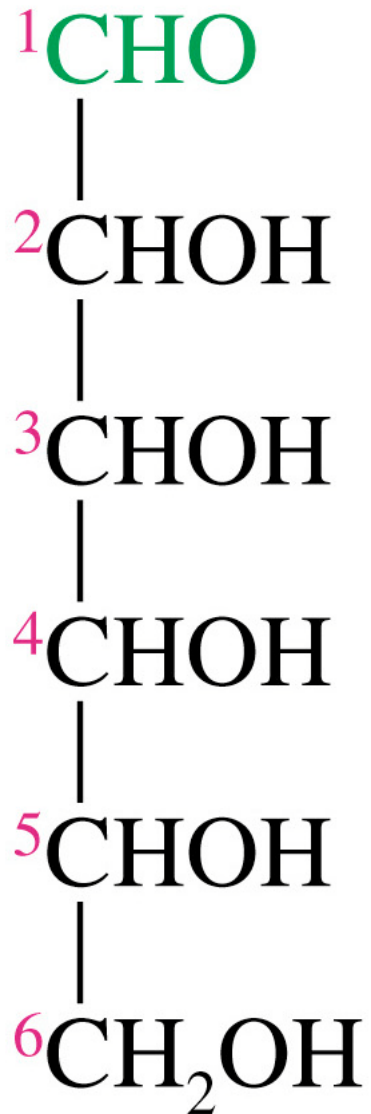


Fructosa, una D-cetohehexosa

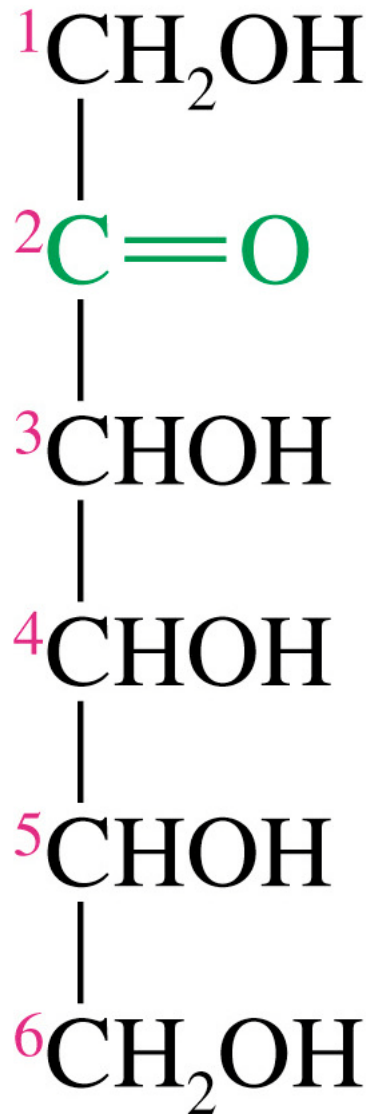




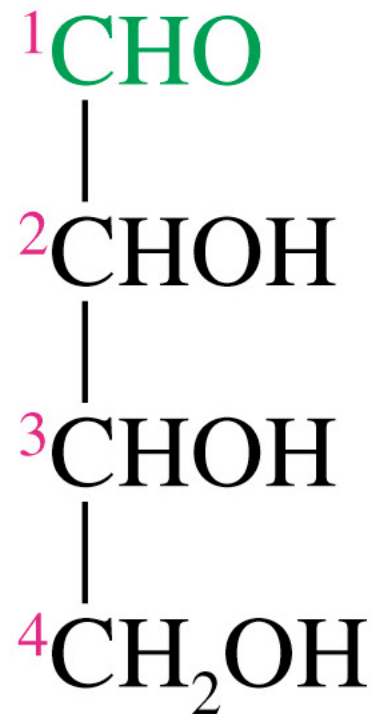
# Monosacáridos



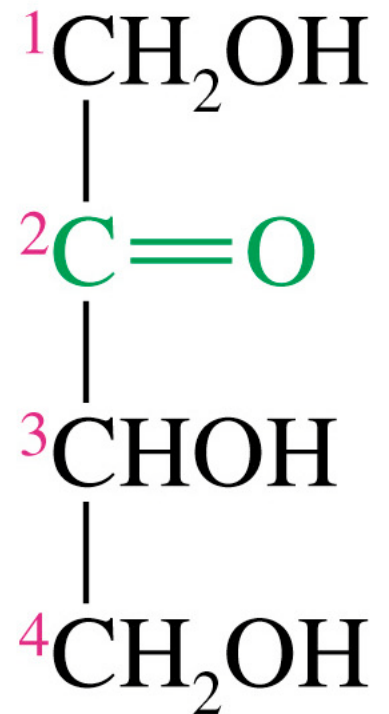
Aldohexosa



Cetohexosa

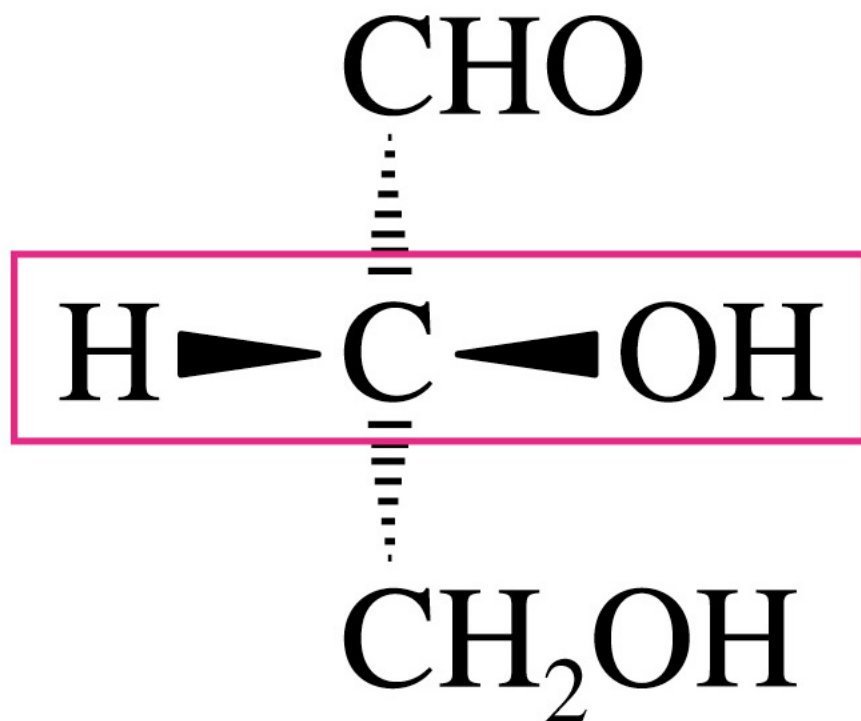


Aldotetrosa



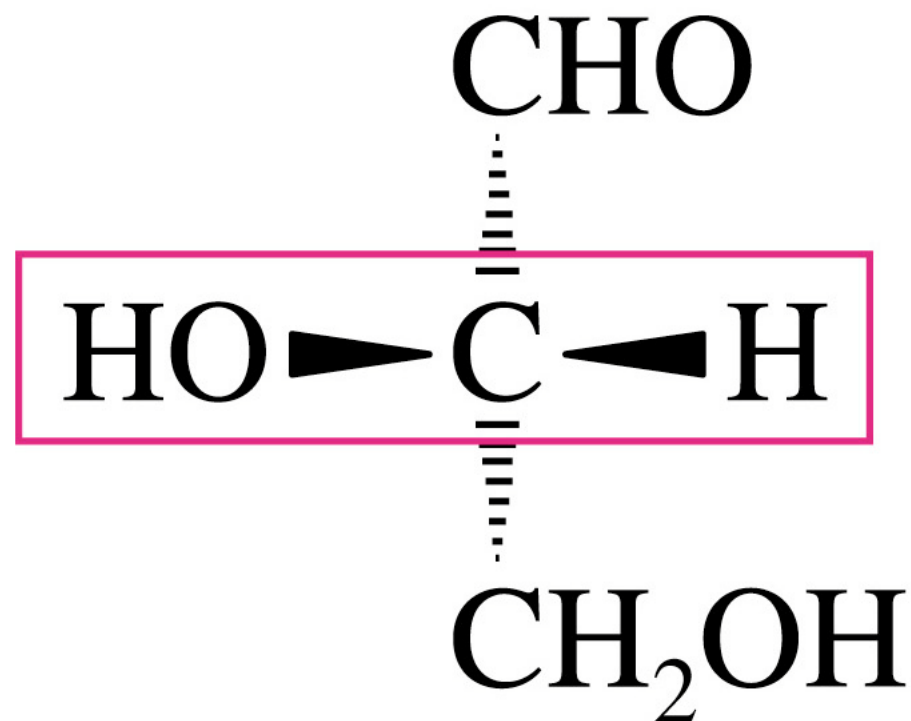
Cetotetrosa

# Los azúcares D y L



**D-(+)-gliceraldehido**

Azúcares de la serie D

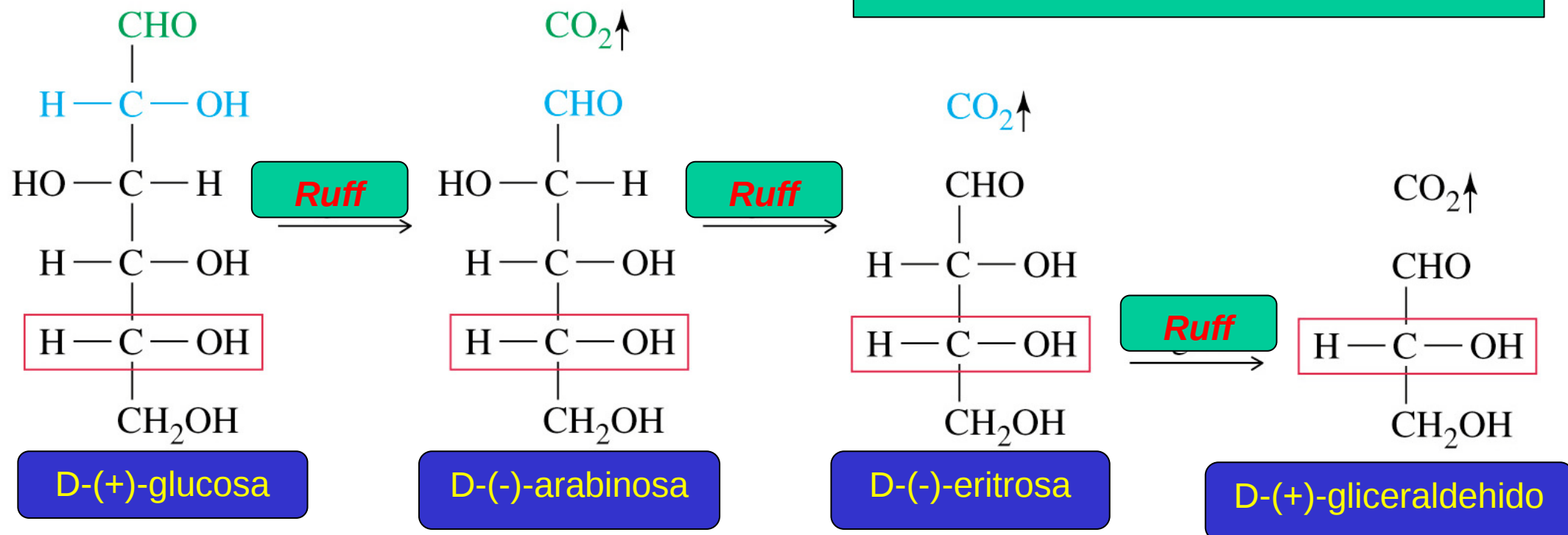


**L-(-)-gliceraldehido**

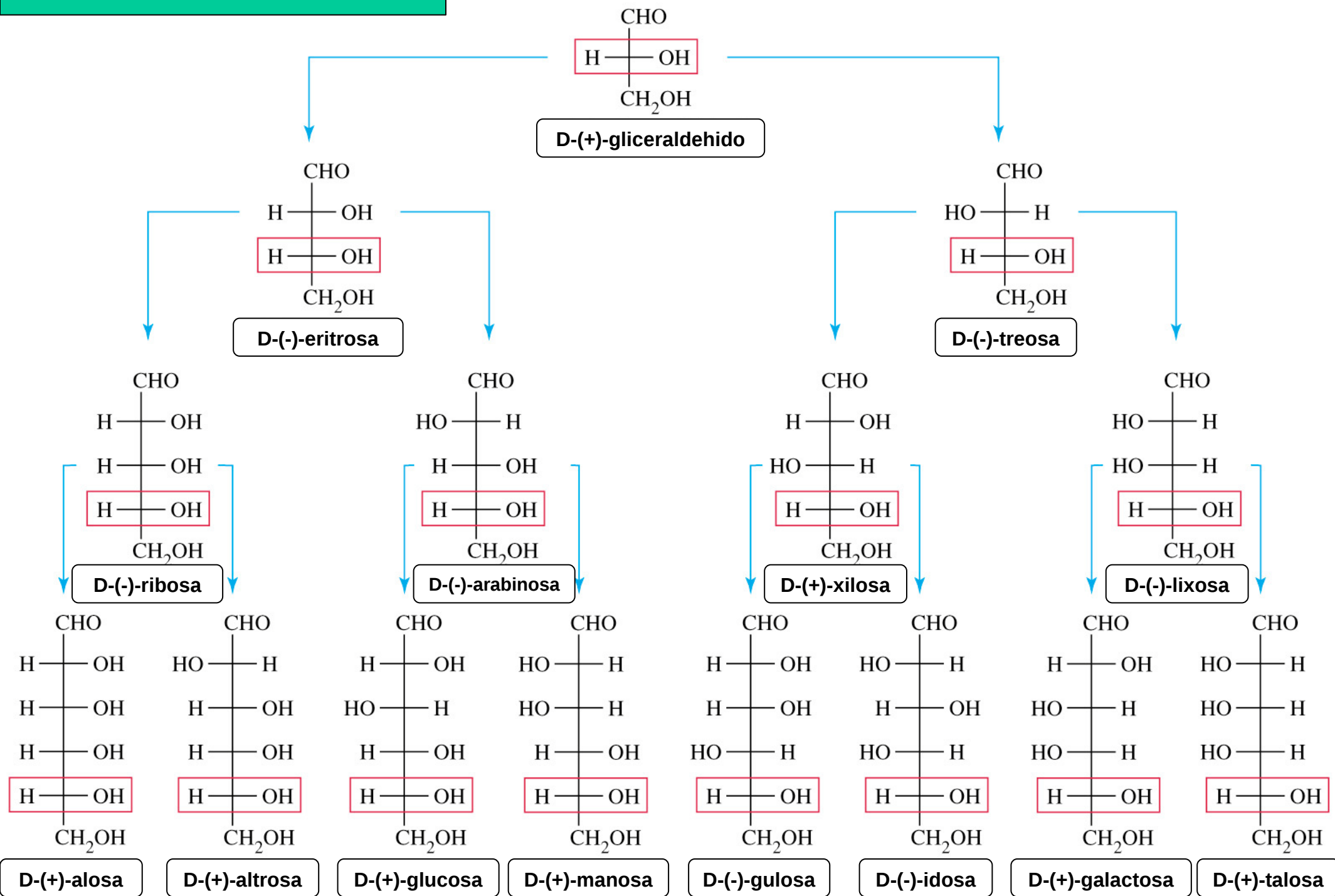
Azúcares de la serie L

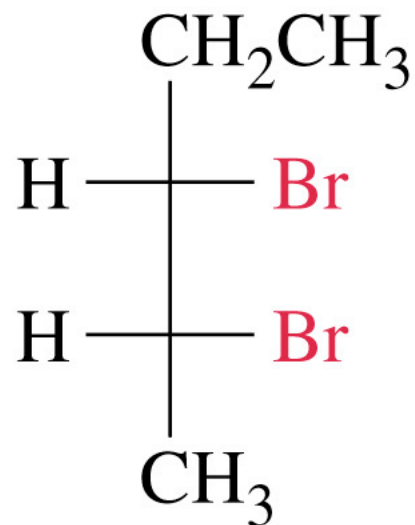


- Degradación de **Ruff**:  
1)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

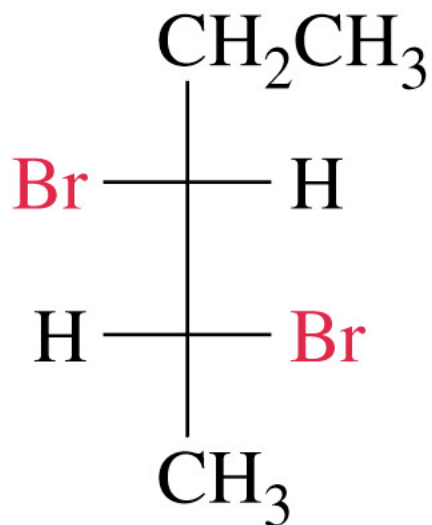


# Las D-aldosas



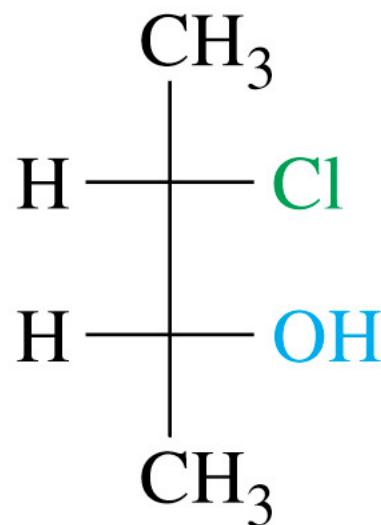


**Eritro**

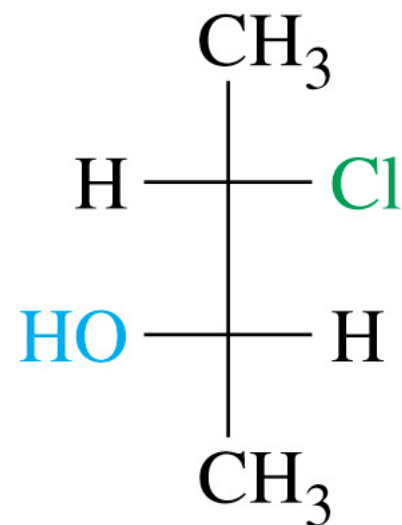


**Treo**

**2,3-dibromopentano**

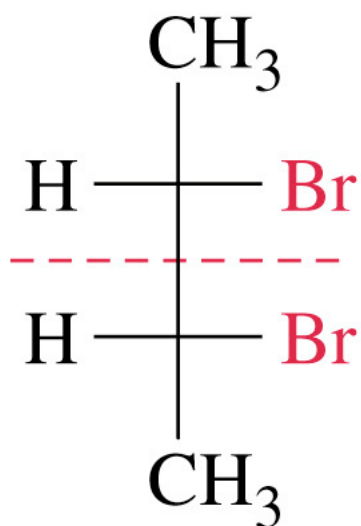


**Eritro**



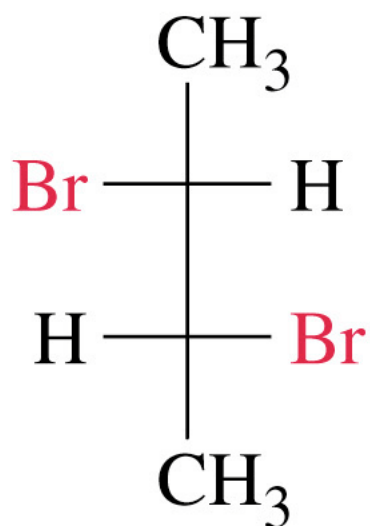
**Treo**

**3-cloro-2-butanol**

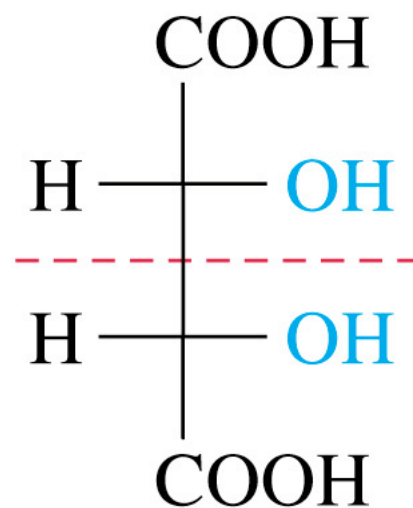


**Meso**

**2,3-dibromobutano**

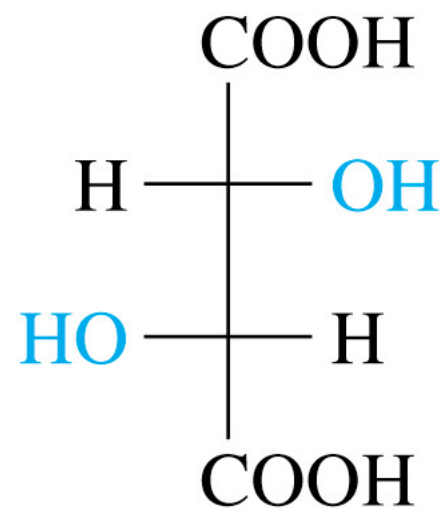


**(d,l)**

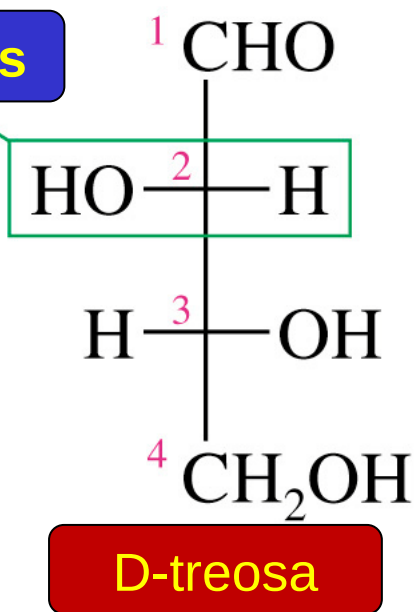
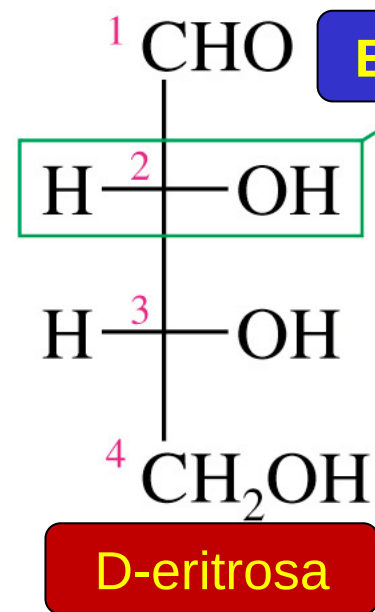
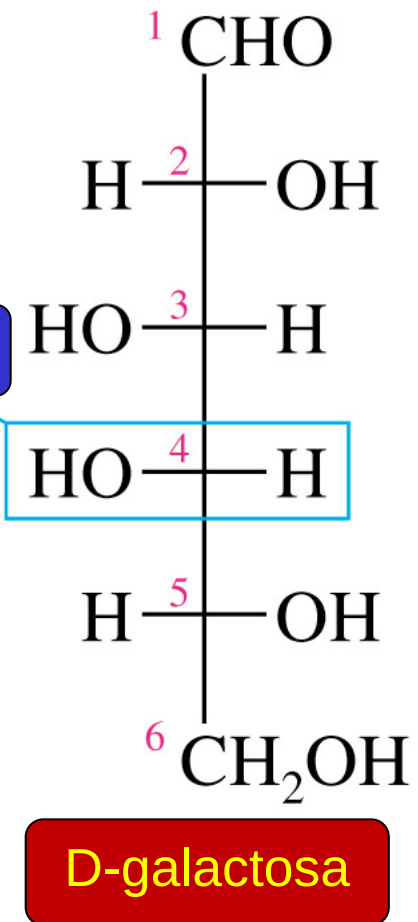
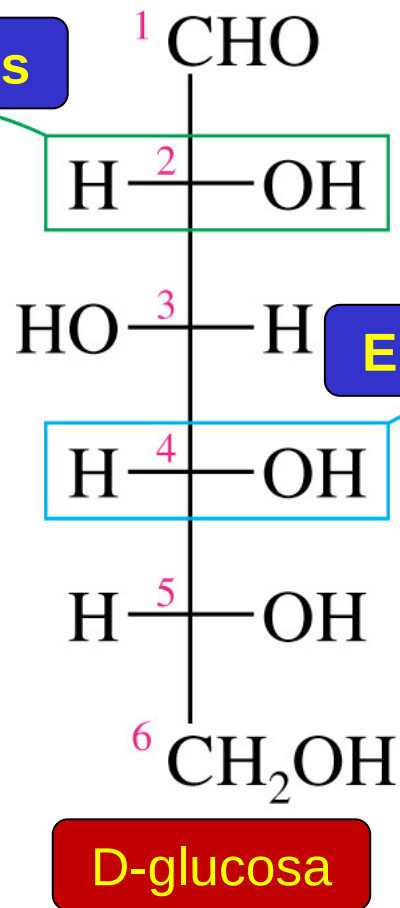
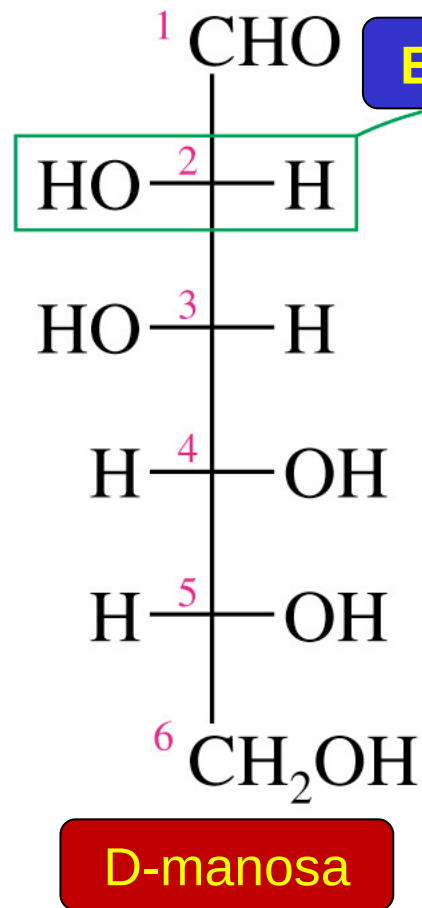


**Meso**

**Ácido tartárico**

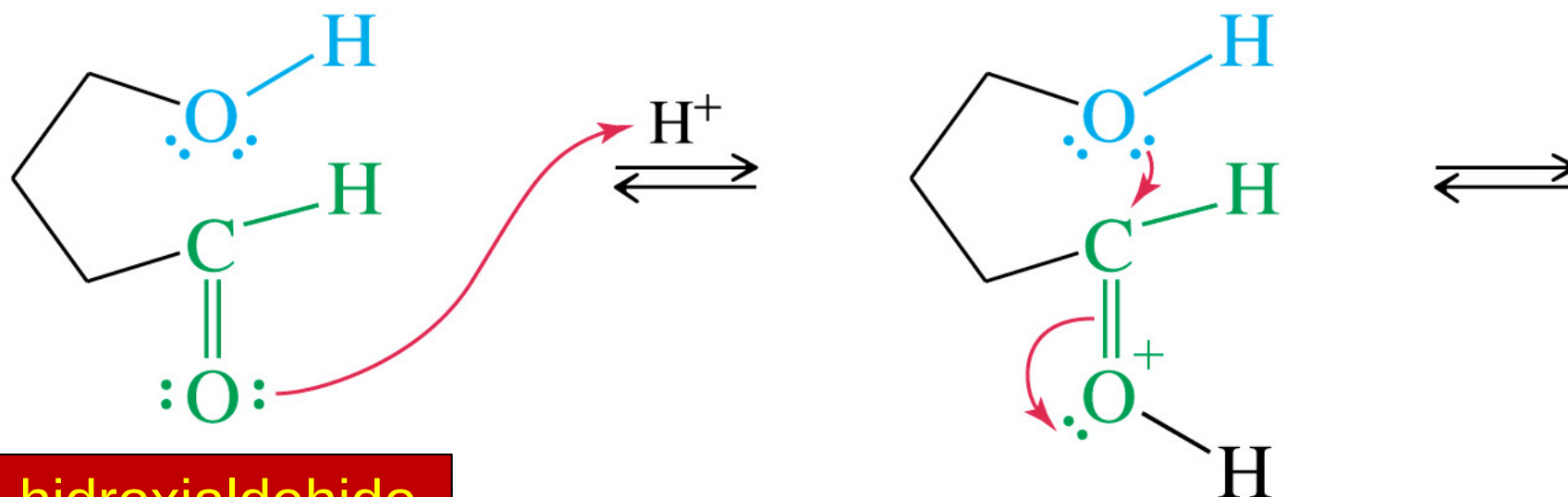


**(d,l)**

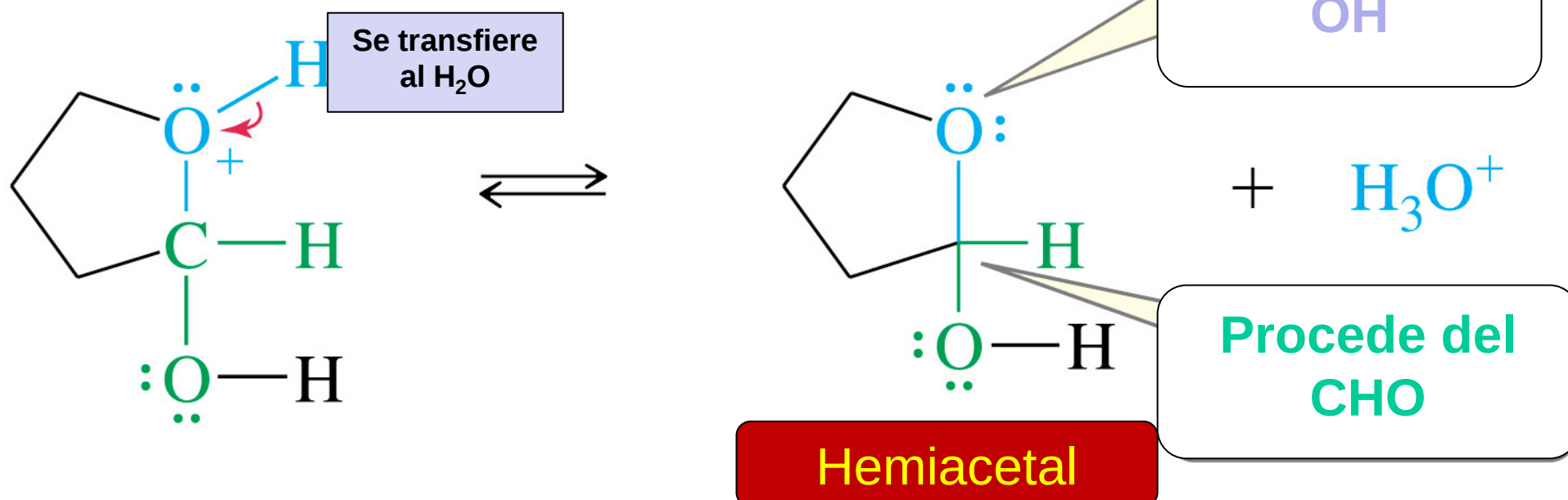


**Epímeros:**  
Azúcares que  
difieren en la  
estereoquímica de  
un solo carbono

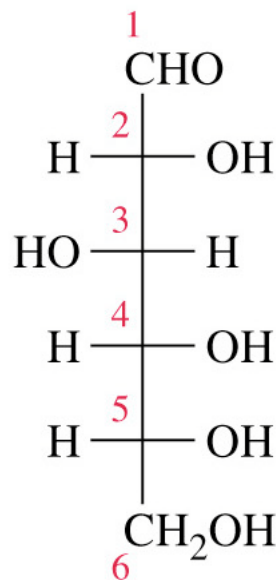
# Protonación y adición nucleofílica



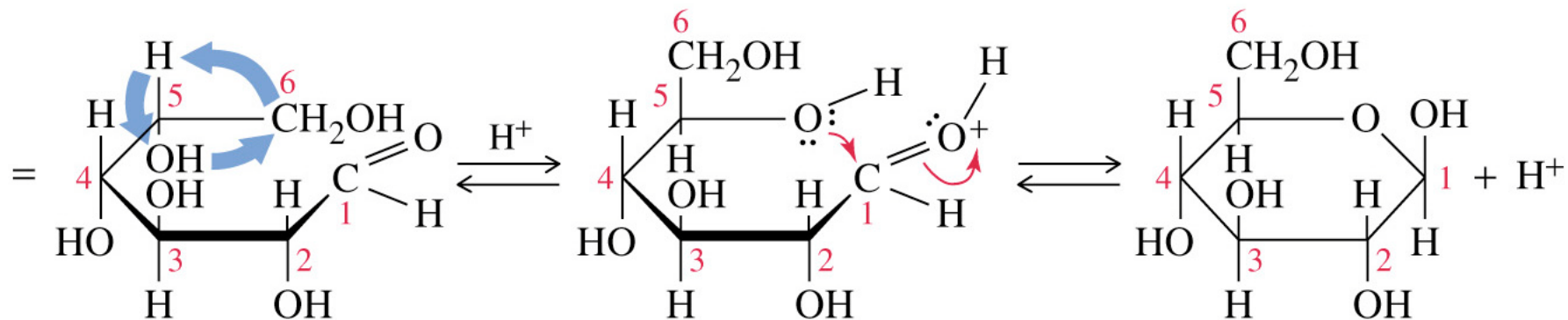
## Deprotonación



# Estructura cíclica de la glucosa: piranosas



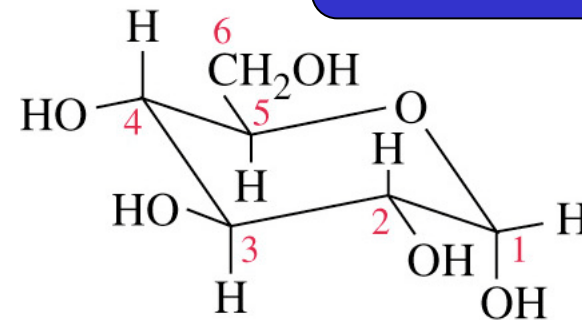
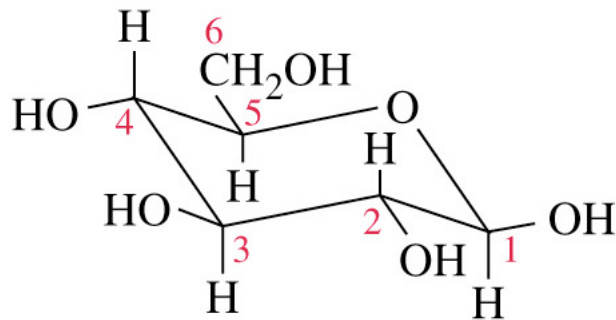
Hemiacetal cíclico de la glucosa formado por reacción del  $-\text{CHO}$  con el  $-\text{OH}$  en C5



Glucosa en un plano

Rotada según 4-5

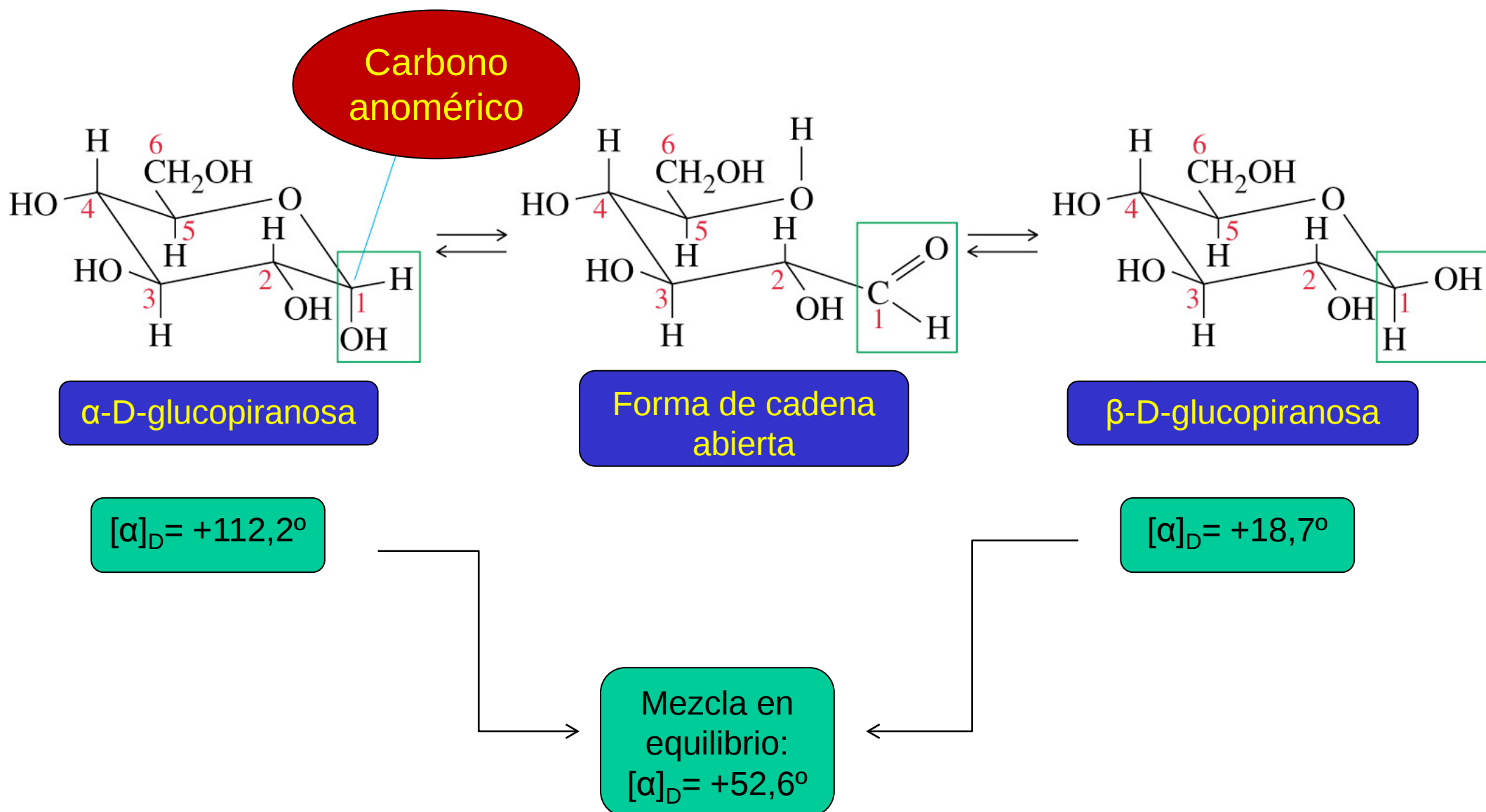
Hemiacetal  
(proyección de **Haworth**)



**Anómero  $\beta$** : todos los sustituyentes son ecuatoriales

**Anómero  $\alpha$** : OH en C1 es axial

# El equilibrio anomérico: mutarrotación

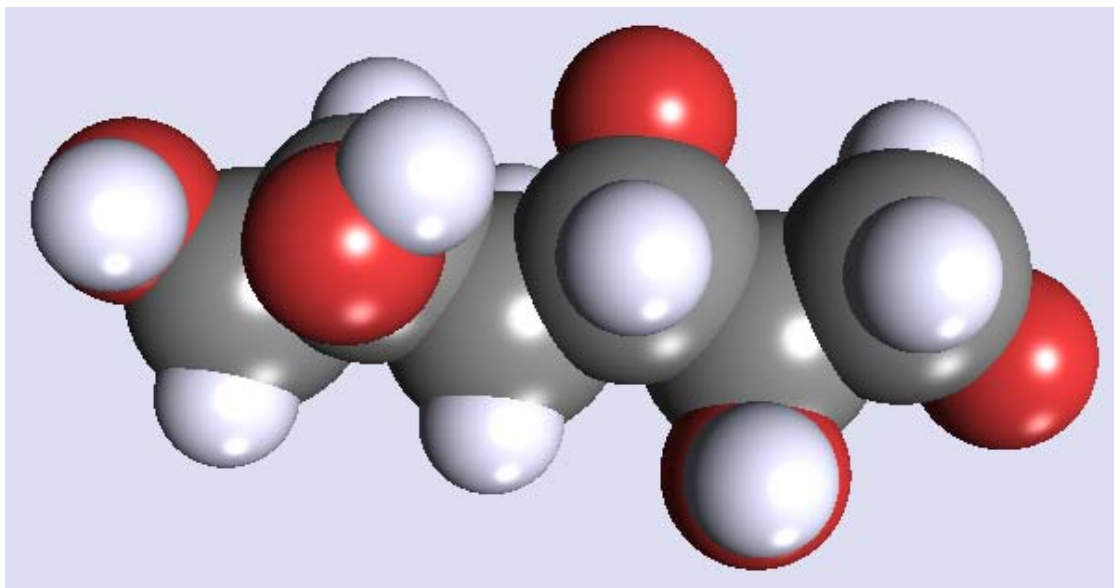
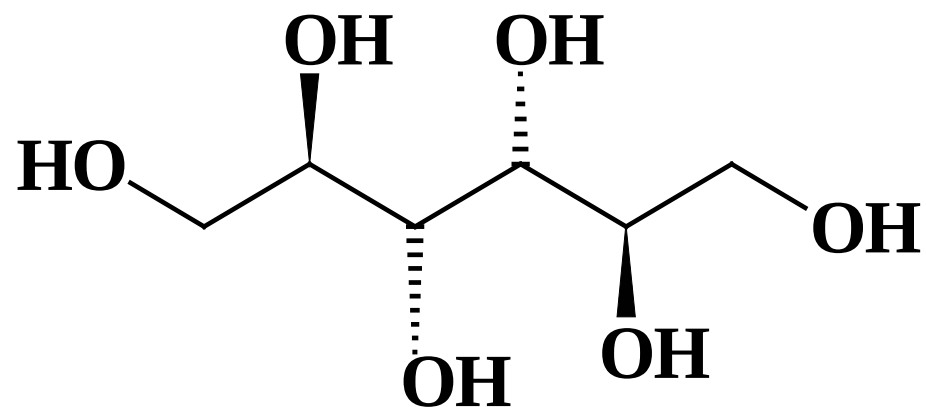




# Reducción de los monosacáridos

- El  $C=O$  de aldosas y cetosas se reduce a  $CH-OH$  con  $NaBH_4$  ó  $H_2$ /Catalizador.
- El nombre del azúcar-alcohol se deduce añadiendo *–itol* al nombre raíz del azúcar.
- La reducción de la D-glucosa produce el D-glucitol (D-sorbitol).
- La reducción de la D-manosa produce el D-manitol
- La reducción de la D-fructosa produce una mezcla del D-glucitol y el D-manitol.

# D-Manitol

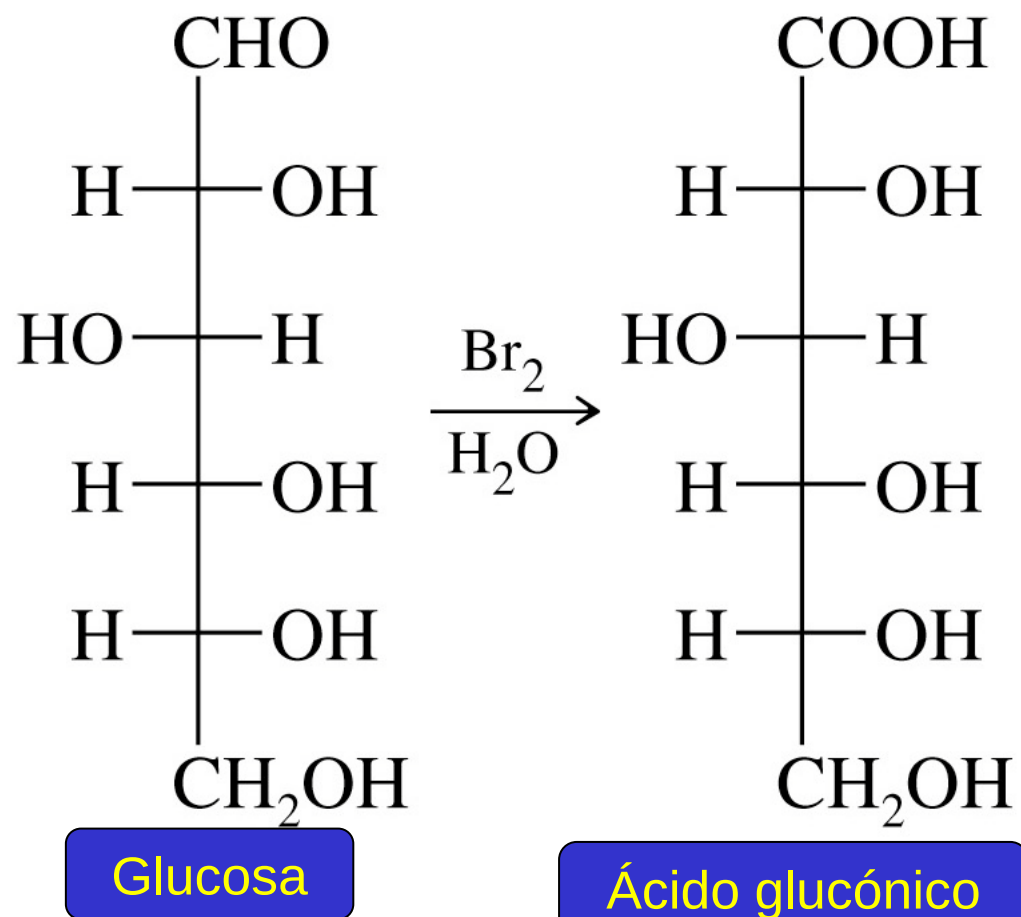
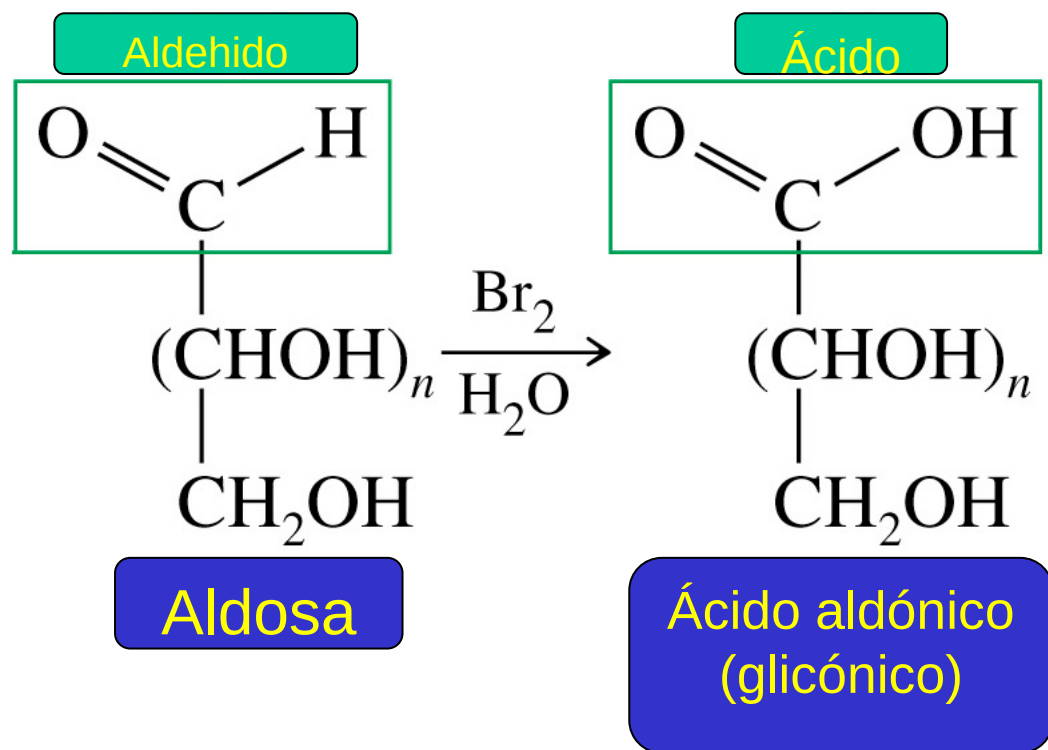


(2R,3R,4R,5R)-Hexan-1,2,3,4,5,6-hexol

# Oxidación con bromo

El agua de bromo oxida los aldehidos, pero no las cetonas ni los alcoholes; forma ácidos aldónicos.

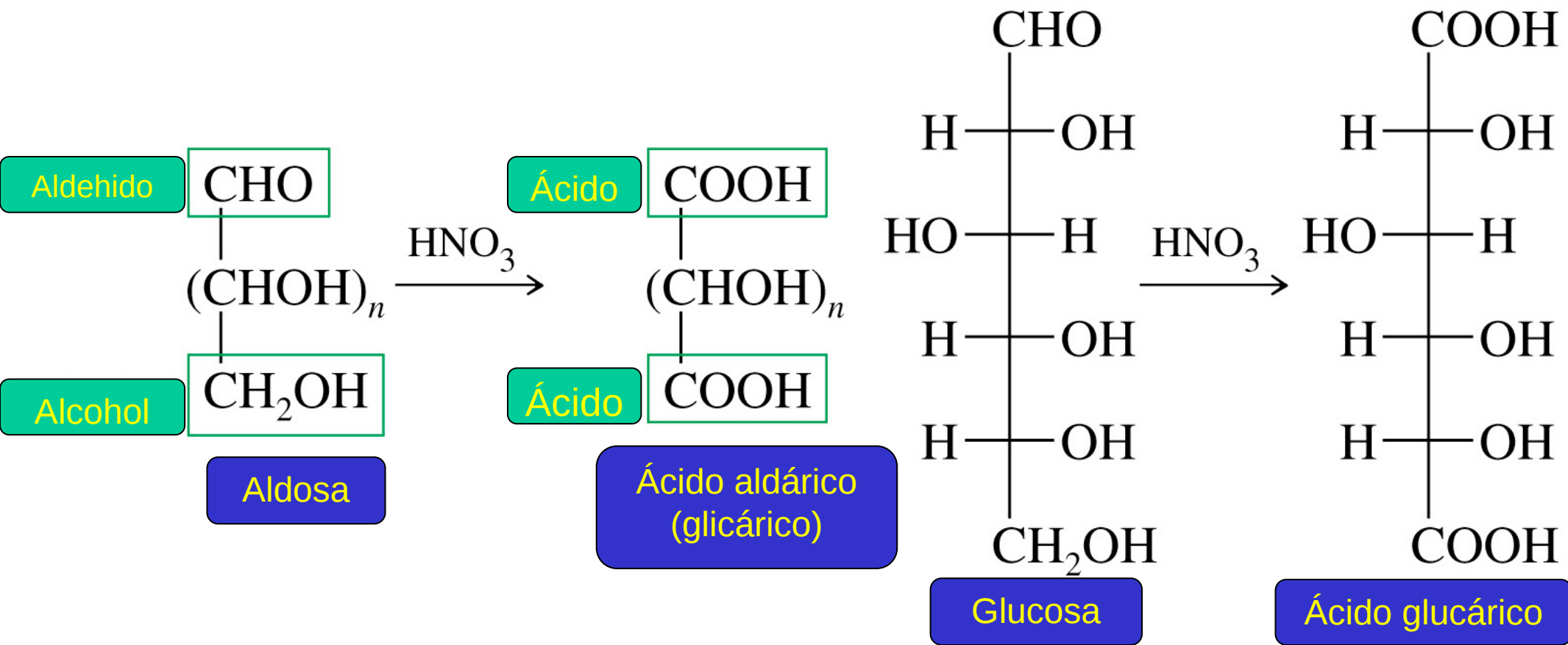
Ejemplo:



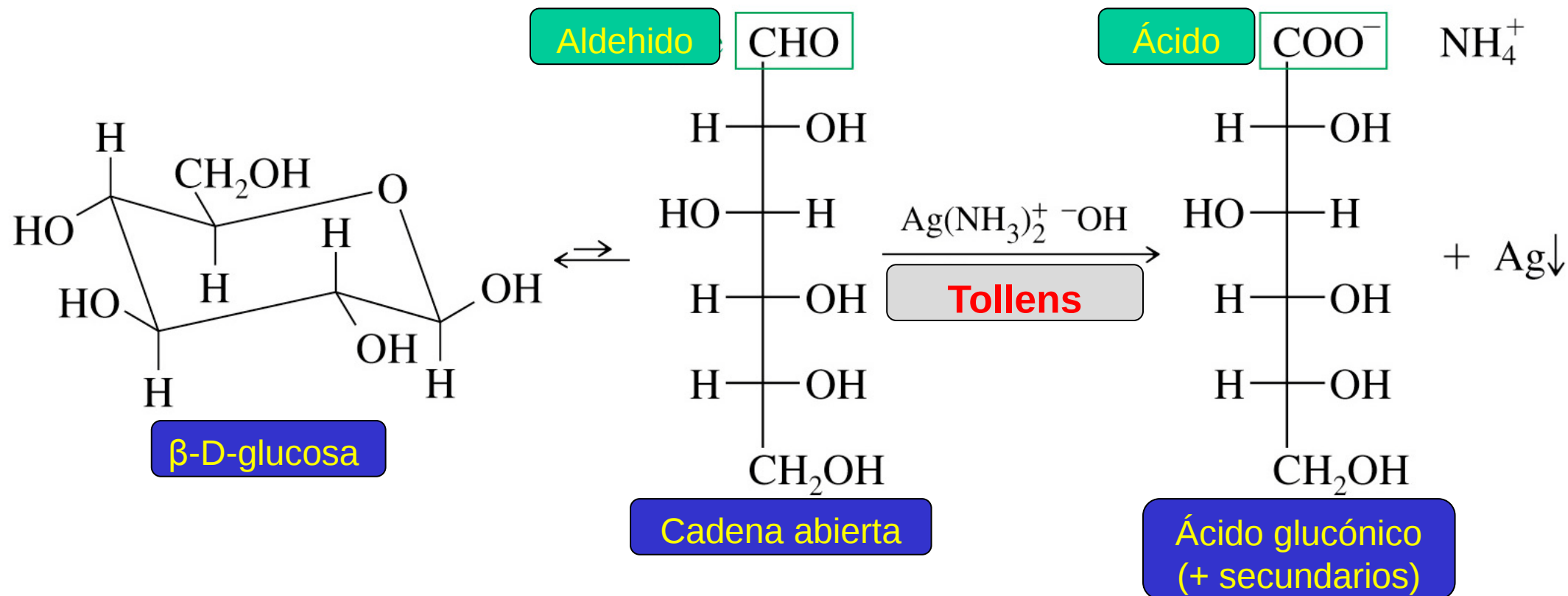
# Oxidación con ácido nítrico

El ácido nítrico oxida el aldehído y el alcohol terminal; forma ácidos aldáricos.

Ejemplo:

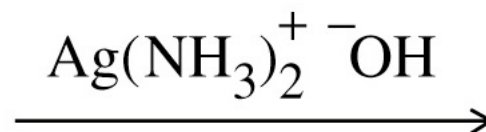
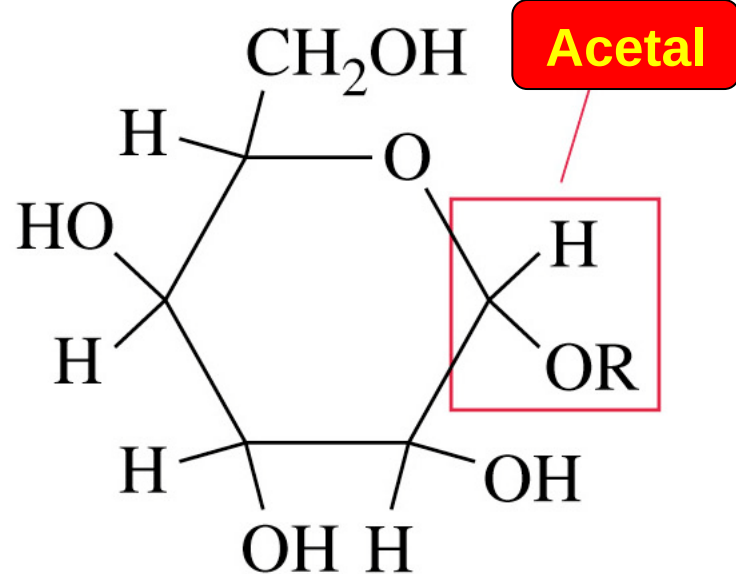


# Oxidación con el reactivo de Tollens: Azúcares reductores



\* El reactivo de **Tollens** reacciona con los aldehidos, pero la base provoca el reagrupamiento endiol, así que las cetosas también reaccionan.

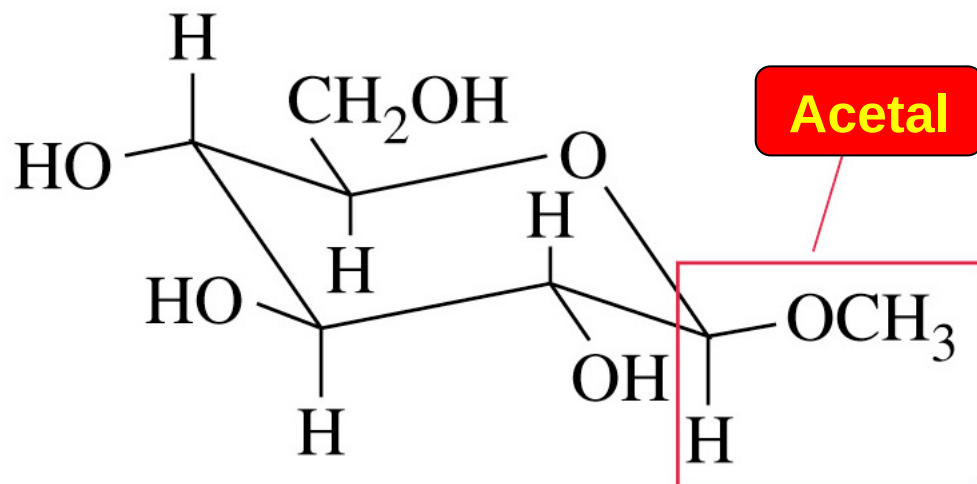
\* Reactivos de **Fehling** y **Benedict**:  $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  rojo.



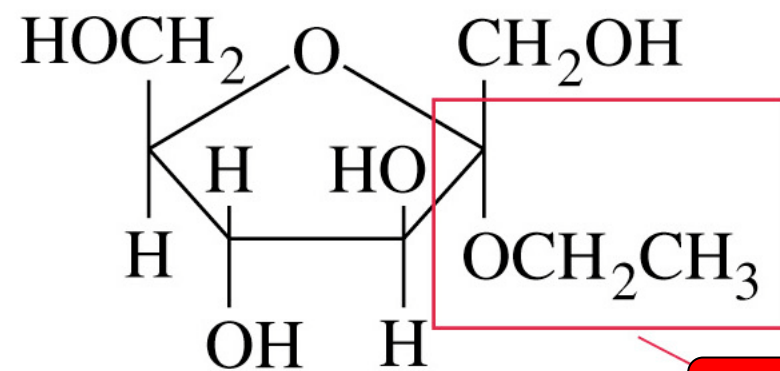
No reacción

Un glicósido

Ejemplos de azúcares no reductores:

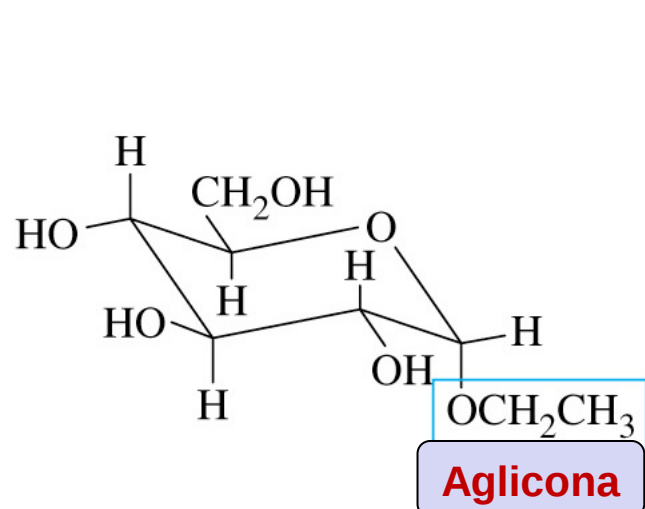


$\beta$ -D-glucopiranosido de metilo  
(ó  $\beta$ -D-glucósido de metilo)

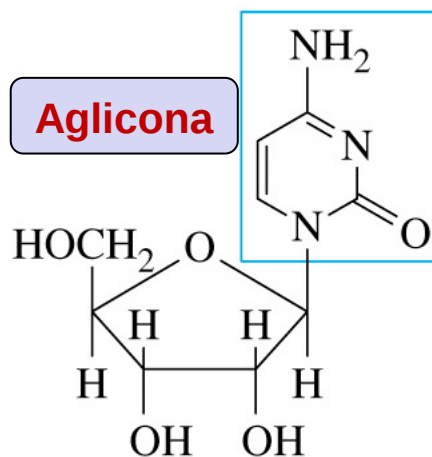


$\alpha$ -D-fructofuranosido de etilo  
(ó  $\alpha$ -D-fructósido de etilo)

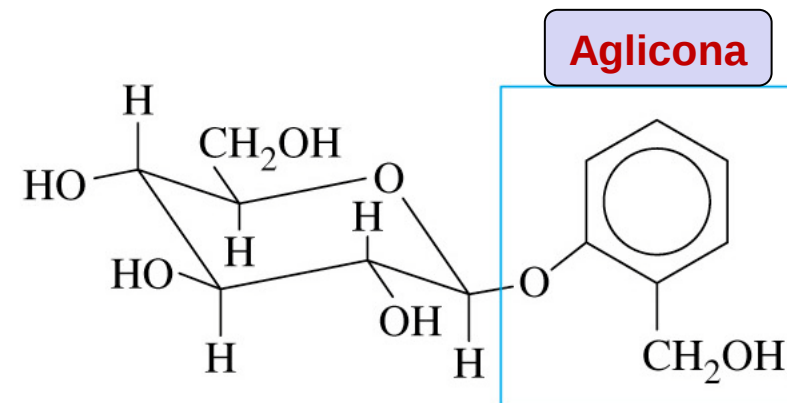
# Formación de glicósidos



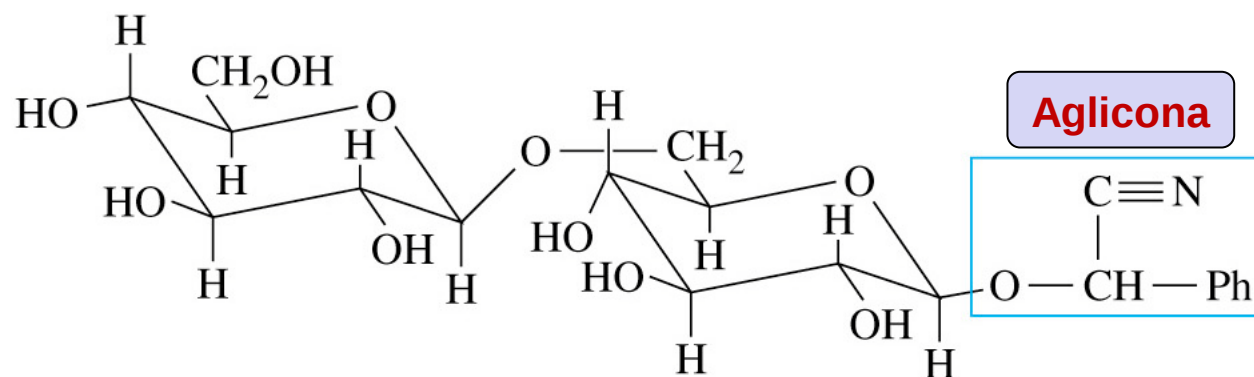
$\alpha$ -D-glucopiranosido de etilo



Citidina, un nucleósido del RNA



Salicina, de la corteza del sauce

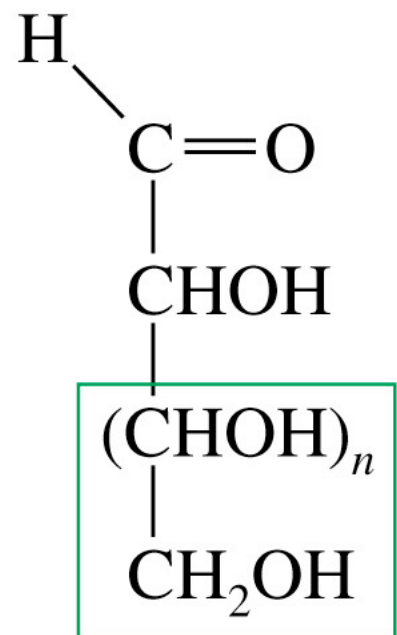


Amigdalina, del hueso del albaricoque,  
(controversial drug for cancer)

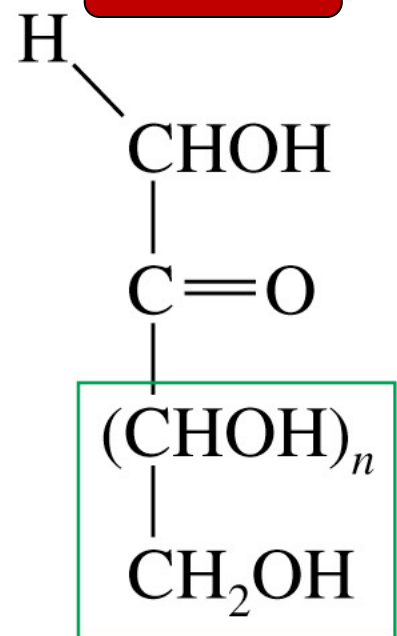
Los glicósidos son productos naturales que contienen una **aglicona** enlazada al carbono anomérico de un azúcar.



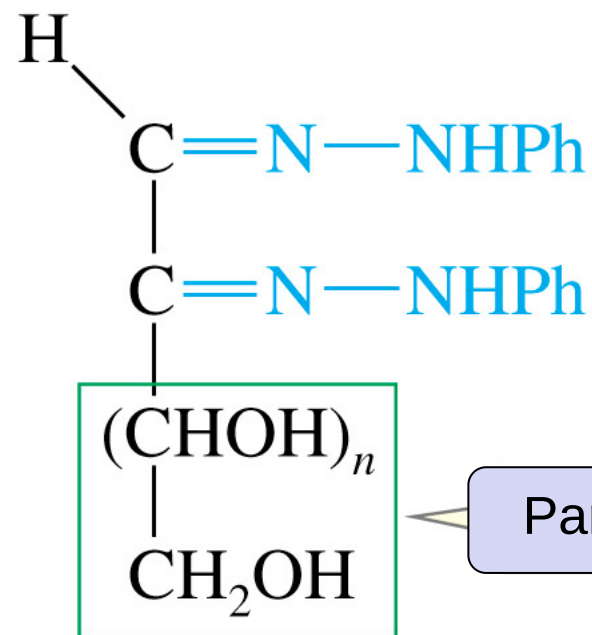
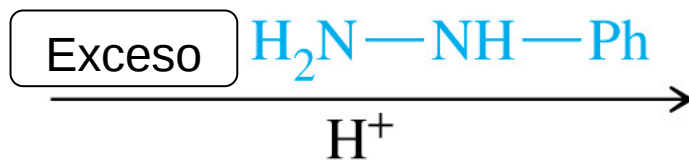
## Preparación de derivados: **osazonas**



**Aldosa**

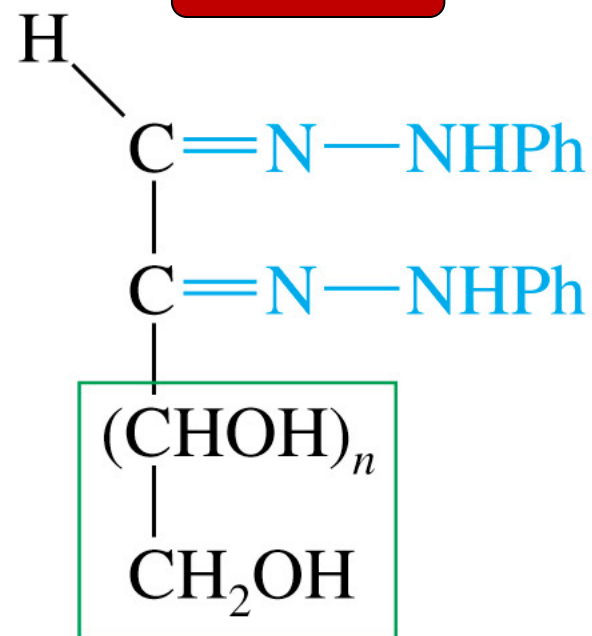
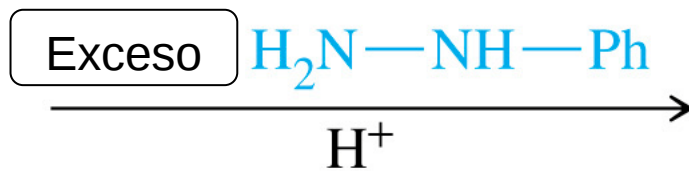


**Cetosa**



Parte no afectada

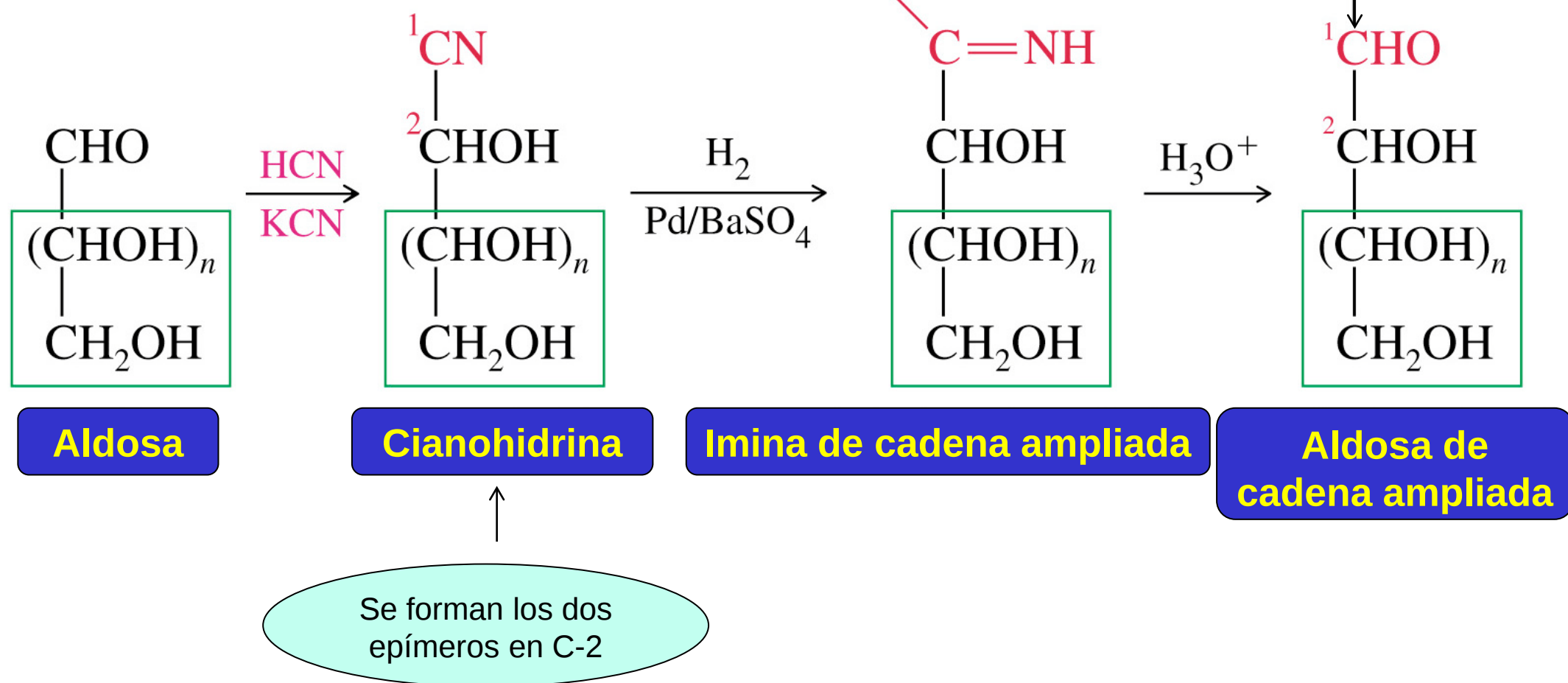
**Osazona**



**Osazona**

# Alargamiento de la cadena hidrocarbonada

La síntesis de **Kiliani-Fischer**:



# Los disacáridos

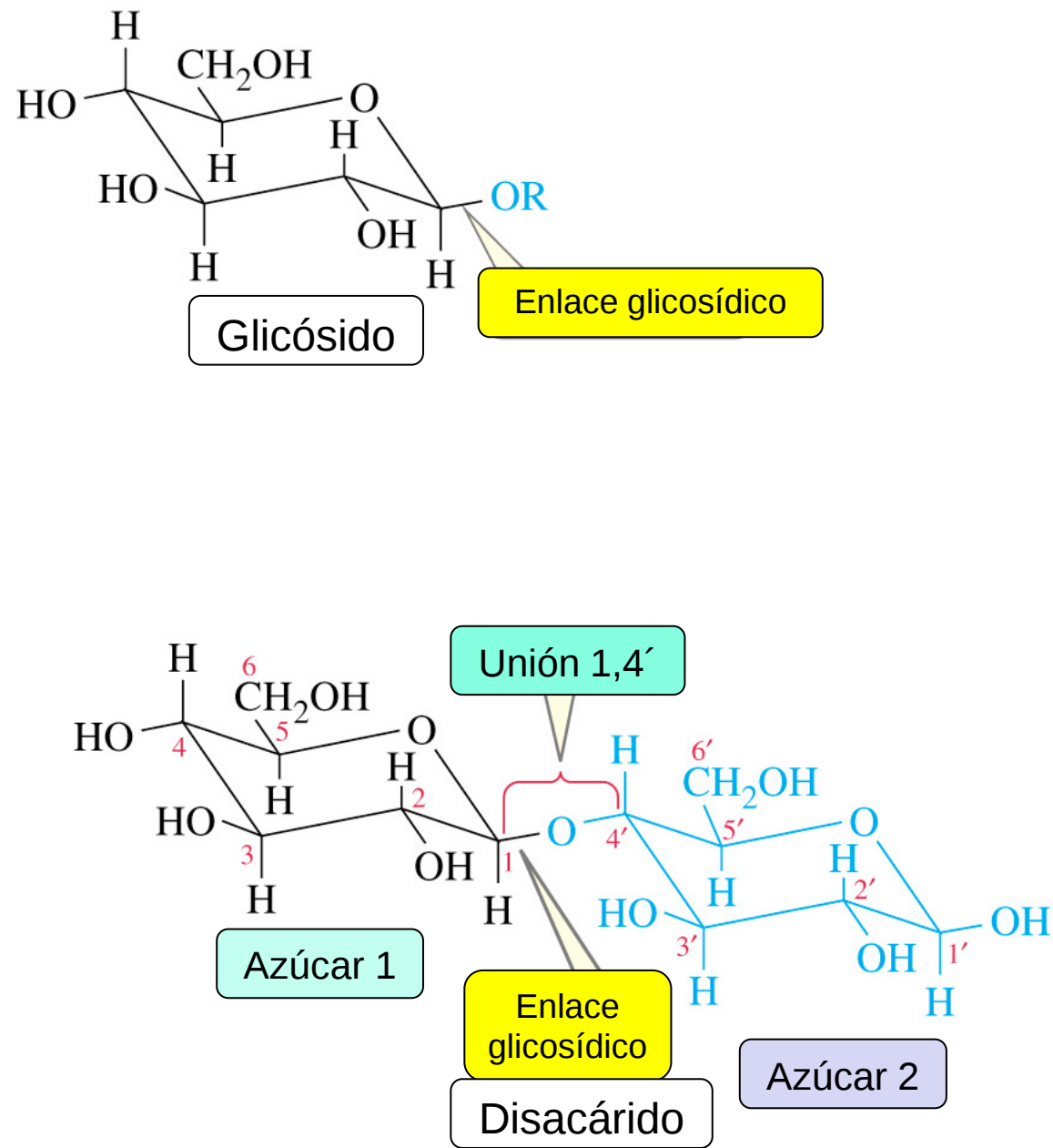
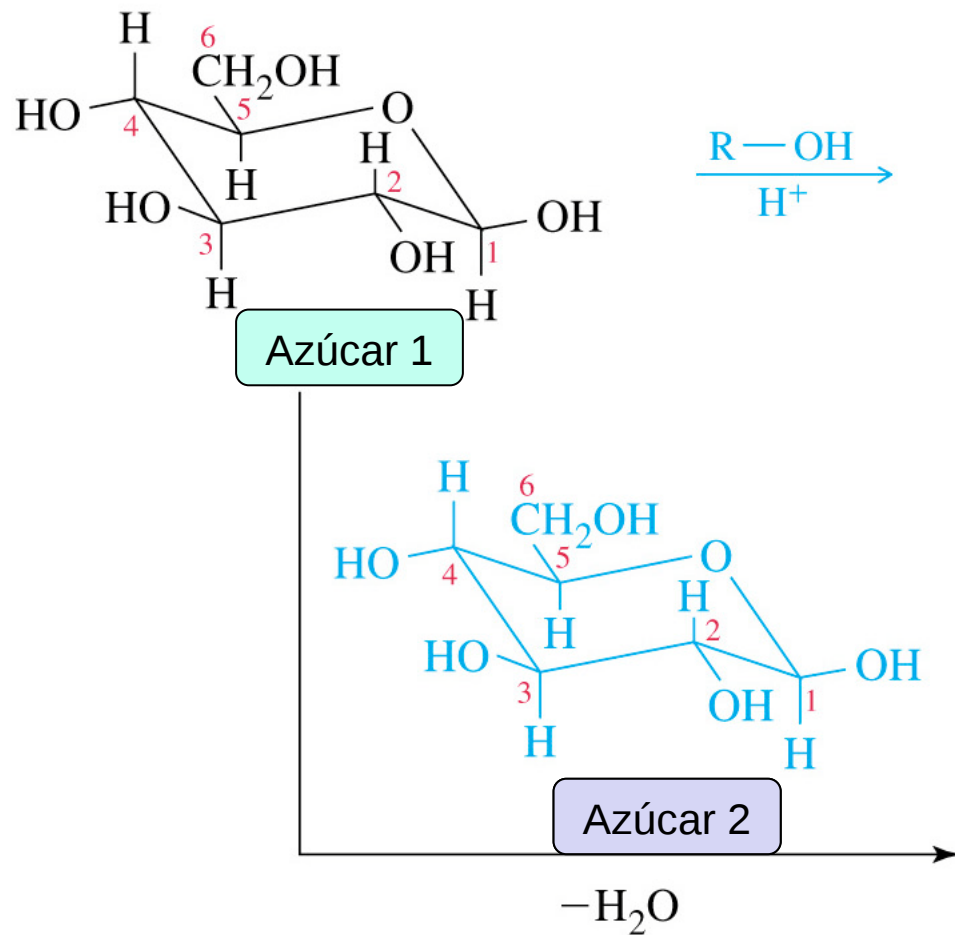
En la naturaleza se observan tres uniones glicosídicas:

\* **Unión 1-4'**: El carbono anomérico se enlaza al oxígeno en C4 del segundo azúcar. Ej. **Celobiosa**.

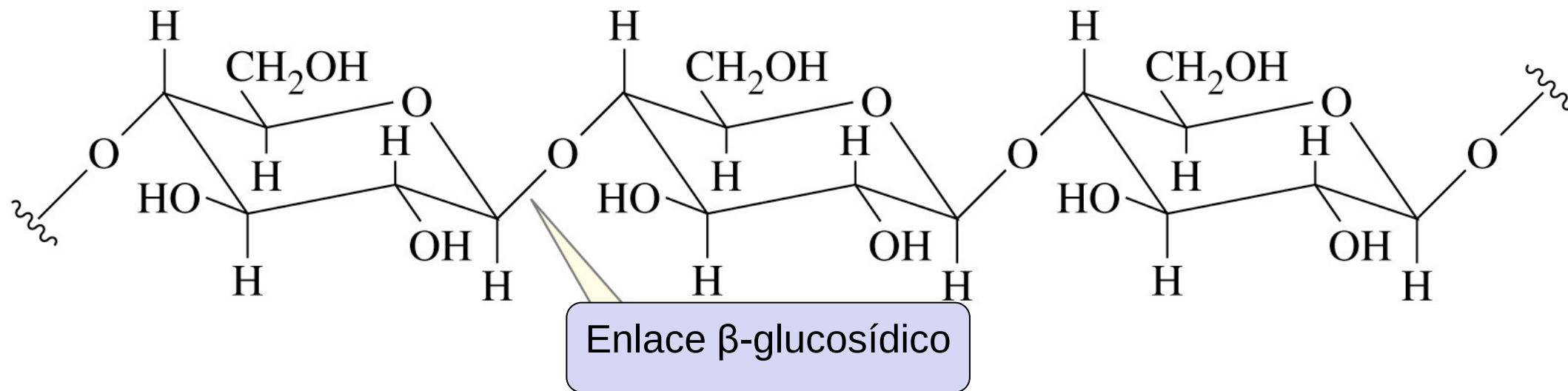
\* **Unión 1-6'**: El carbono anomérico se enlaza al oxígeno en C6 del segundo azúcar. Ej. **Gentiobiosa**.

\* **Unión 1-1'**: Los carbonos anoméricos de los dos azúcares se enlazan a través de un oxígeno. Ej. **Sacarosa**.

# Formación de glicósidos

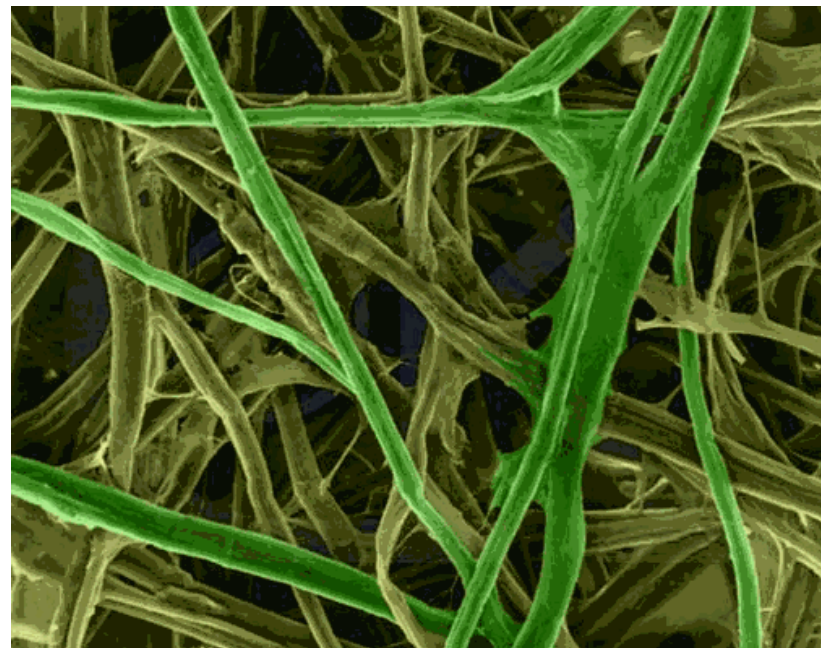


# Celulosa

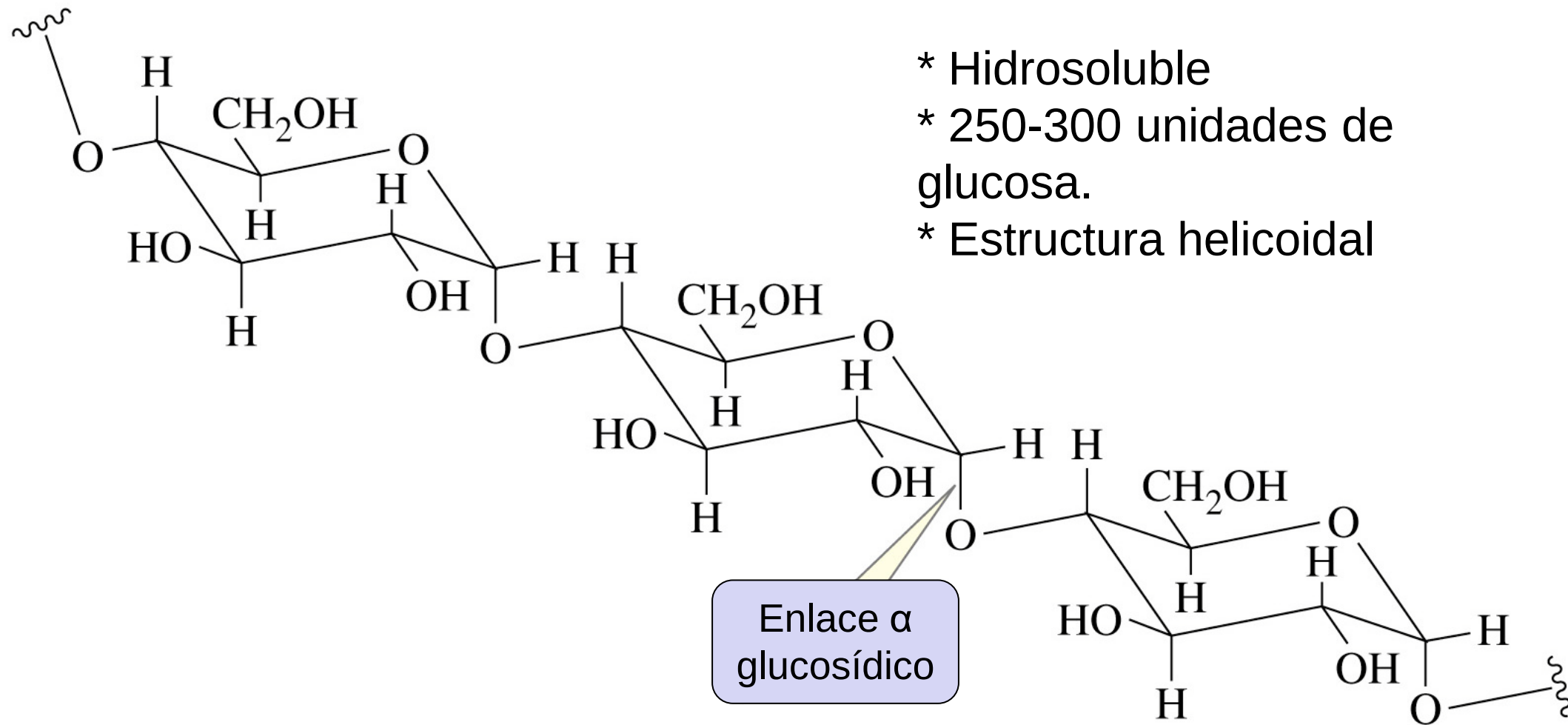


Poli-(1,4'-O- $\beta$ -D-glucopiranosido)

Fibras vegetales



# Amilosa

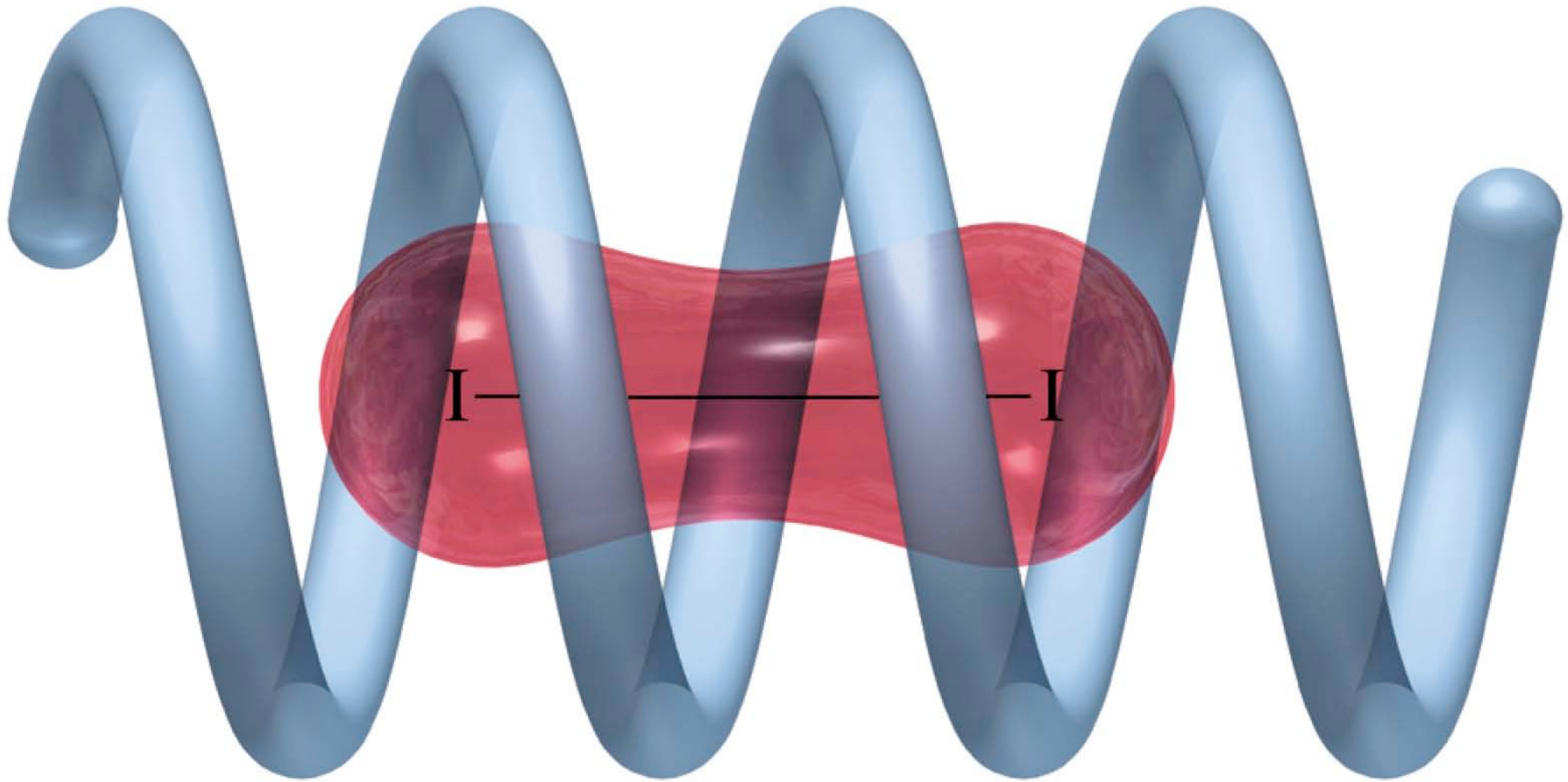


- \* Hidrosoluble
- \* 250-300 unidades de glucosa.
- \* Estructura helicoidal

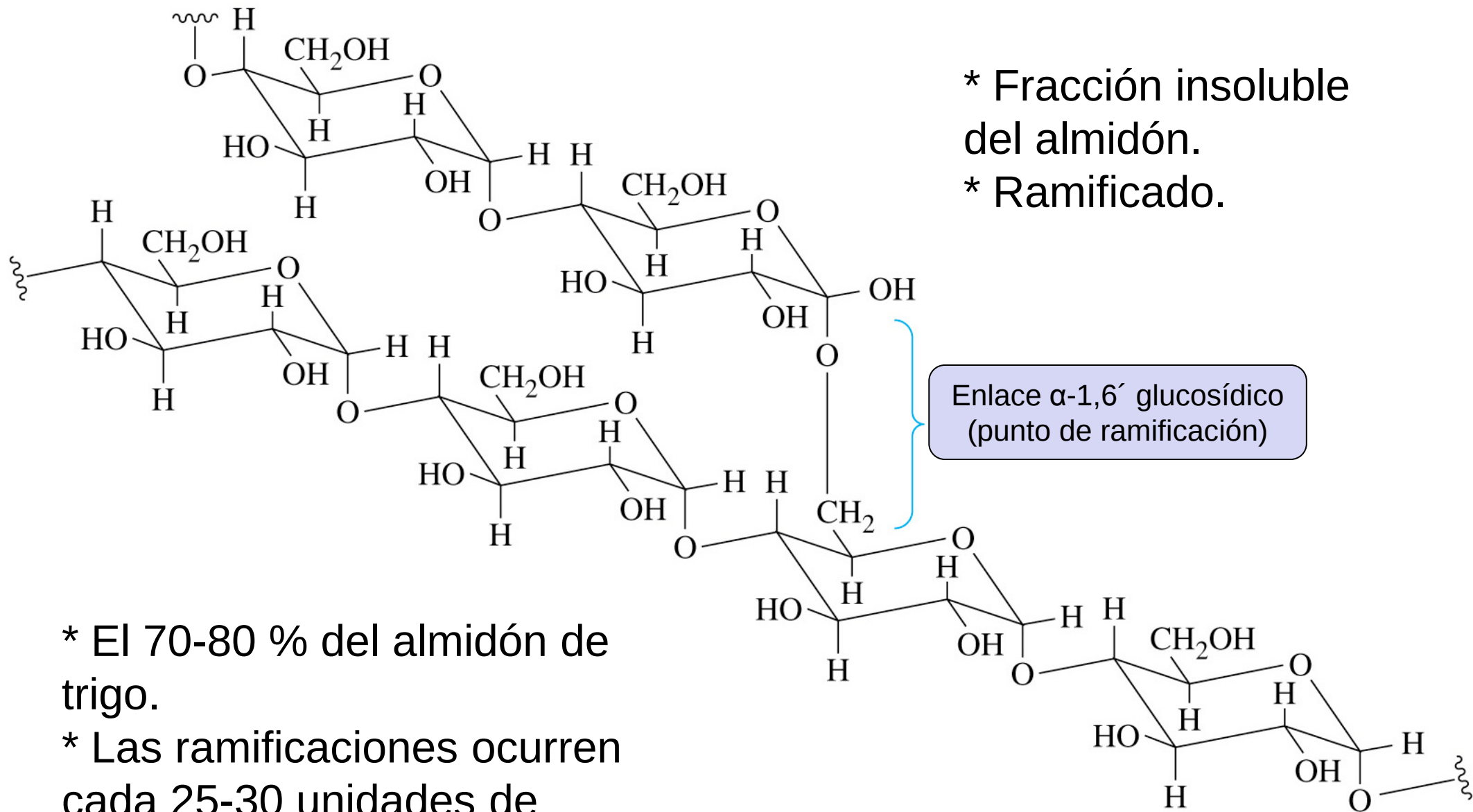
- \* Poli-(1,4'-O- $\alpha$ -D-glucopiranósido)
- \* El 20-30% del almidón de trigo

# Complejo almidón - iodo

Azul oscuro



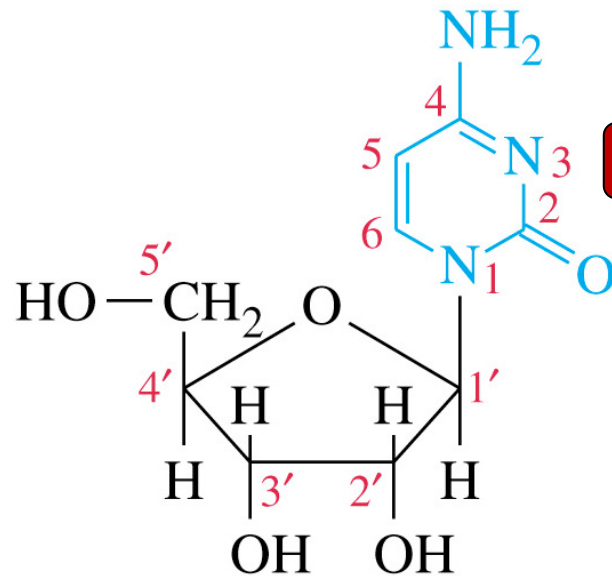
# Amilopectina



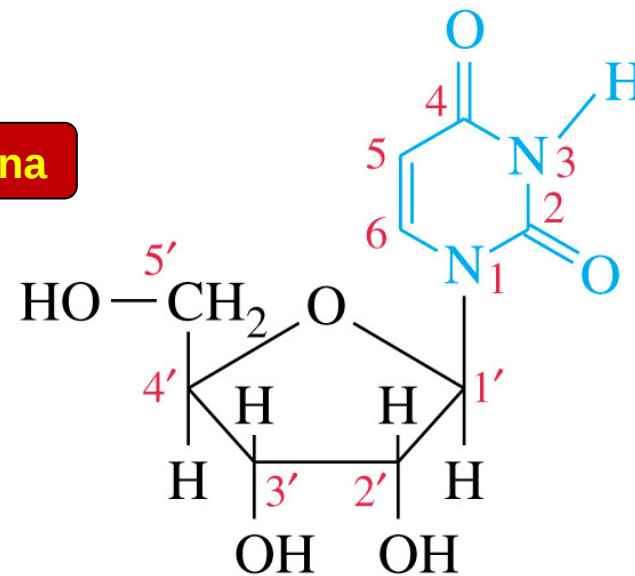
\* El 70-80 % del almidón de trigo.

\* Las ramificaciones ocurren cada 25-30 unidades de glucosa.

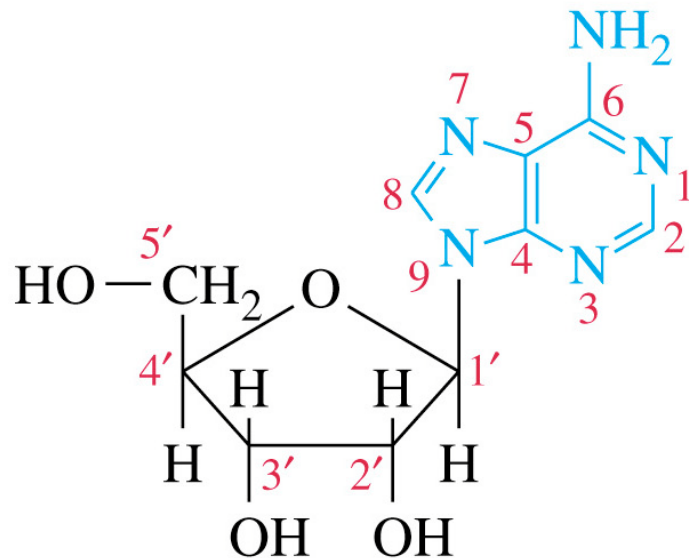
# Los ribonucleósidos



**Citidina (C)**

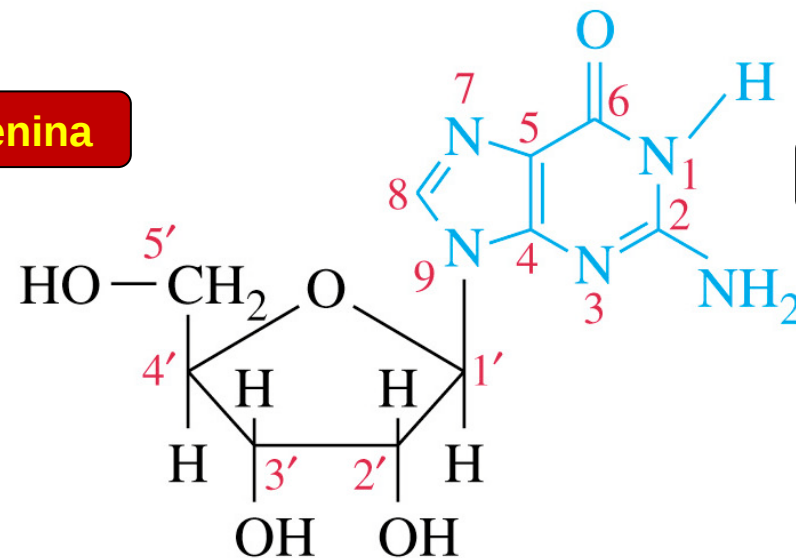


**Uridina (U)**



**Adenosina (A)**

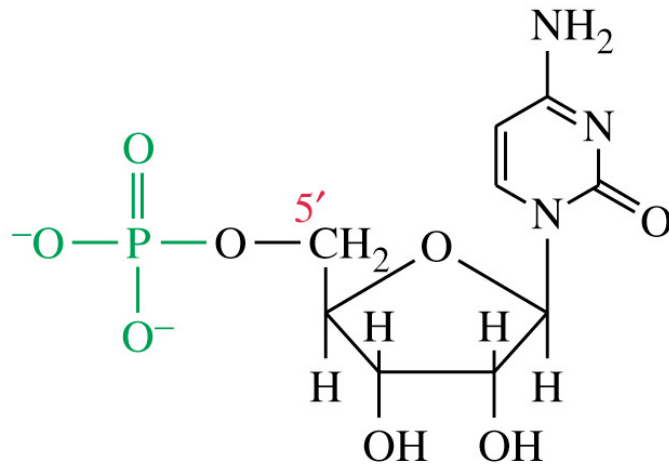
**Adenina**



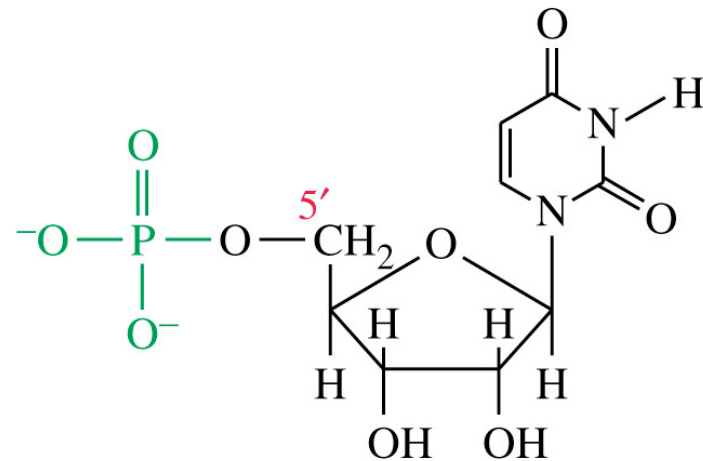
**Guanosina (G)**

**Guanina**

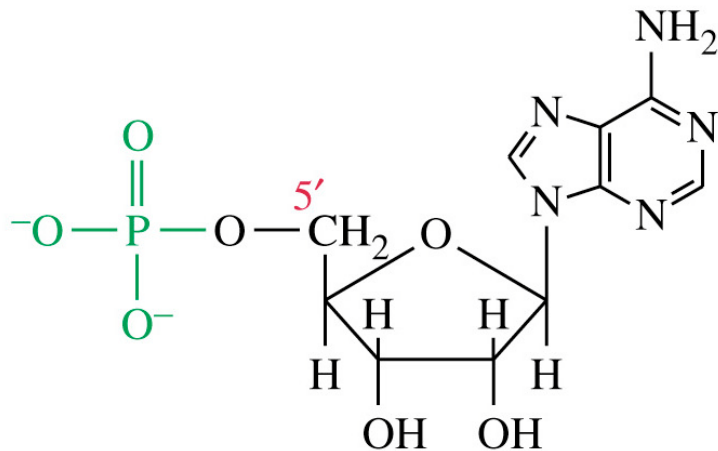
# Los ribonucleótidos



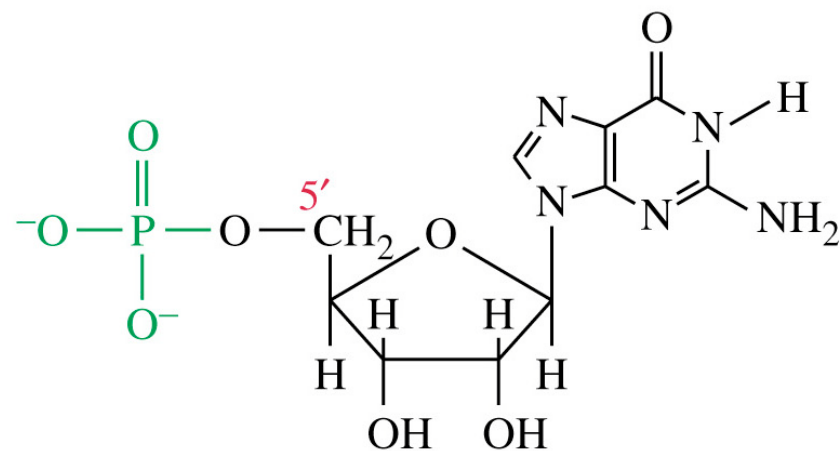
**Monofosfato de citidina,  
CMP**



**Monofosfato de uridina,  
UMP**

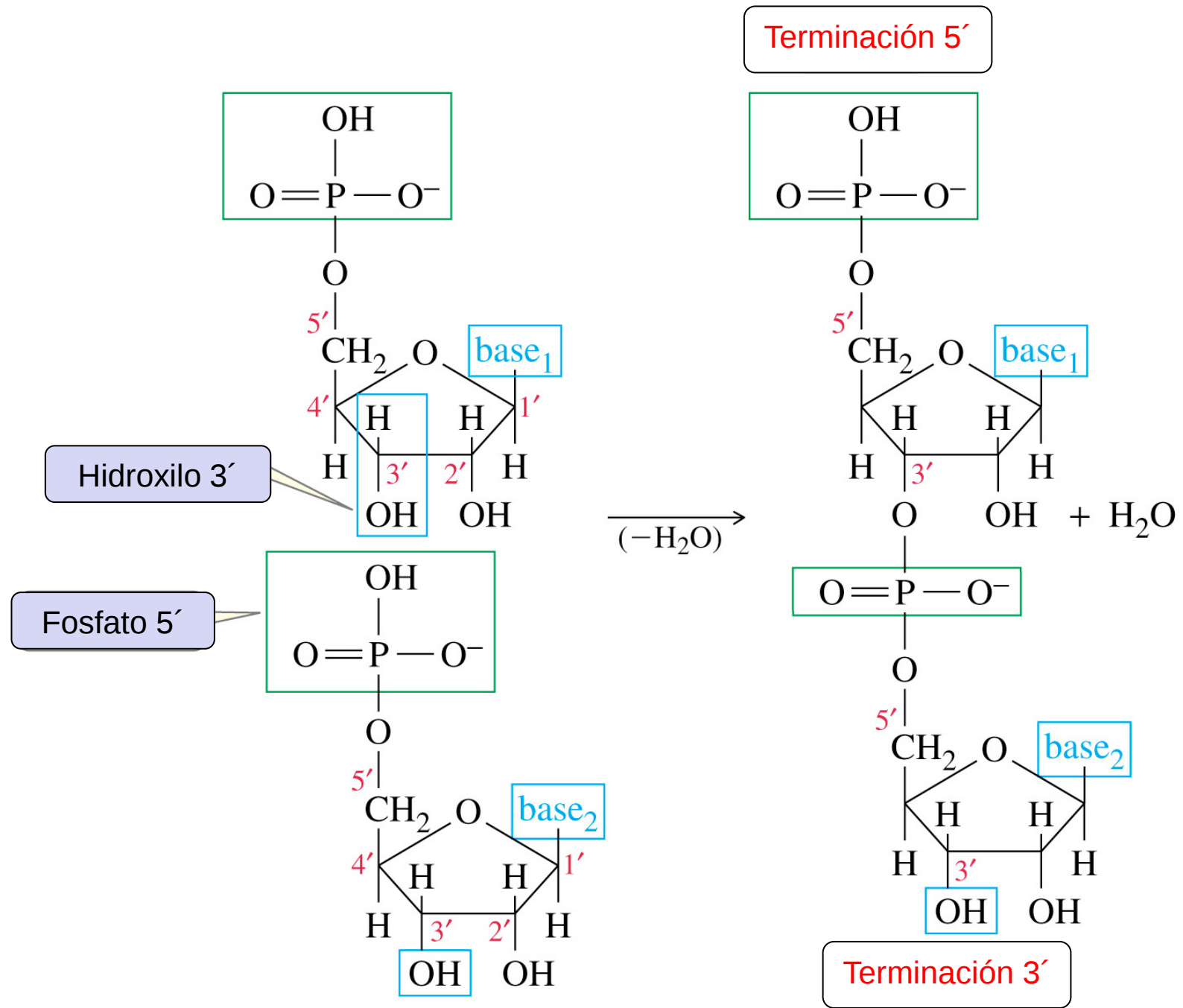


**Monofosfato de adenosina,  
AMP**



**Monofosfato de guanosina,  
GMP**

# Estructura del RNA: unión de nucleótidos



# El DNA

El ácido  
desoxirribonucleico (DNA)  
se puede construir gracias  
a un azúcar, la  
**D-2-deoxiribofuranosa**

