

# CARBOHIDRATOS

# HIDRATOS DE CARBONO

$$C_n(H_2O)_n$$


# CARBOHIDRATOS

Fotosíntesis:

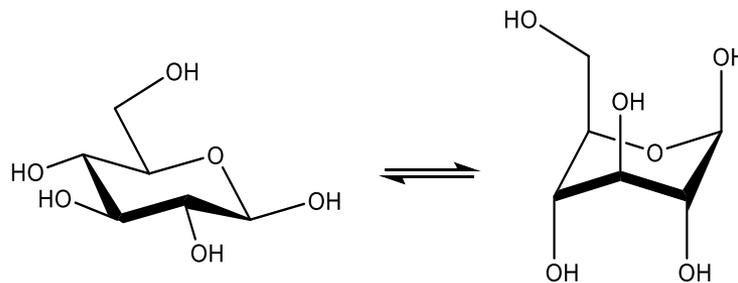


Metabolismo:



# Carbohidratos

- Fórmula general:  $C_x(H_2O)_y$
- 70-80% cubren las necesidades de energía en los humanos (~50%)
- Son más del >90% de materia seca en las plantas
- Forman monómeros y polímeros
- Propiedades funcionales
  - Poder edulcorante
  - Reactividad química
  - Funcionalidad de los Polímeros

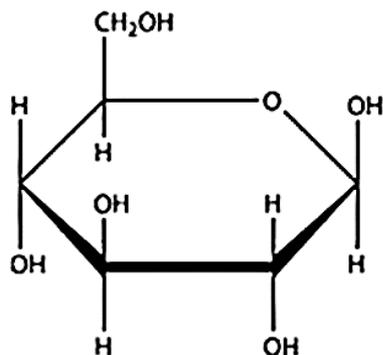




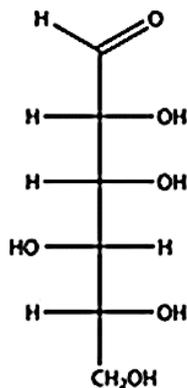
Sir Walter Norman  
Haworth  
(1883] –1950)

La proyección de Haworth se nombra por el Químico ingles Norman Haworth.

### FÓRMULA DE HAWORTH

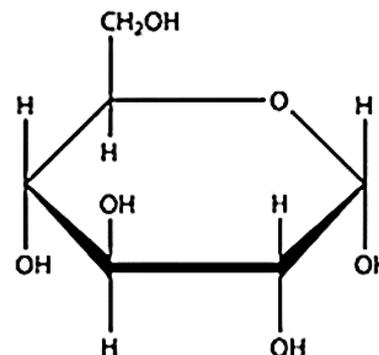


$\beta$ - D-GLUCÓSA  
 $\beta$ - D-GLUCOPIRANÓSIDO



D-GLUCOSA

### FÓRMULA DE HAWORTH



$\alpha$ -D-GLUCÓSA  
 $\alpha$ -D-GLUCÓPIRANÓSIDO



1747



## Andreas Sigismund Marggraf (1709 - 1782)

Marggraf anunció el descubrimiento de sacarosa de la remolacha azucarera y diseñó un método que utilizaba alcohol para extraerla.

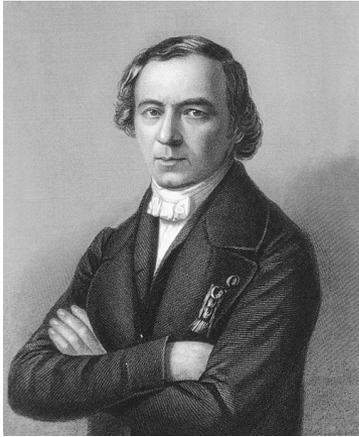


Aisló la glucosa por primera vez a partir de uvas pasas.

No dio el nombre de este azúcar aislado, sino que simplemente se refirió a ésta en sus notas como "eine Art Zucke", lo que significa, "un tipo de azúcar".



1838



Jean Baptiste Andre Dumas (1800-1884)

**GLUCOSA**



Del griego *gleukos* = dulce

Terminación genérica para todos los azúcares



1844



**Carl Ernst Heinrich Schmidt**

(1822 –1894)

Químico alemán-báltico

Propone el nombre de carbohidratos





Caña de azúcar



Azúcar de remolacha



(+)-*arabinosa* de la goma arábica (estabilizador de alimentos y bebidas). En cosméticos



(+)-*eritrosa* de un líquen (*erith* significa rojo en griego, por lo que la eritrosa viene de un líquen, una planta roja).

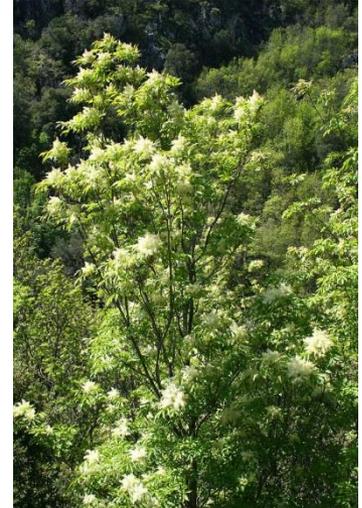




(+)-*xilosa* de la madera (xilofono, del griego ξύλον *xylon* madera y φωνή *phōnē* voz)

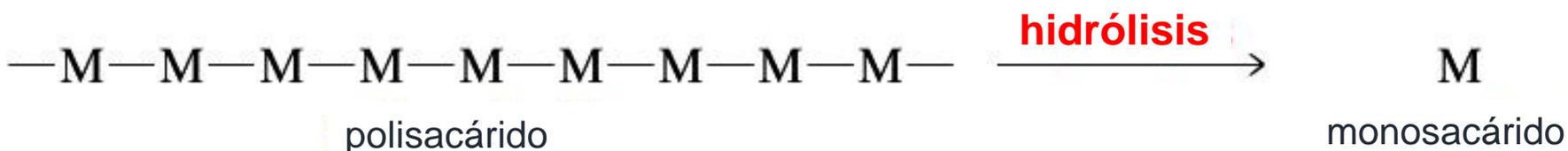


**(+)-manitol** de maná, corteza del árbol ***Fraxinus ornus***  
(ceniza maná o fresno de flor Europeo del Sur)



# Azúcares Simples

- Ya no se pueden degradar (romper) por medio de una hidrólisis ácida bajo condiciones suaves

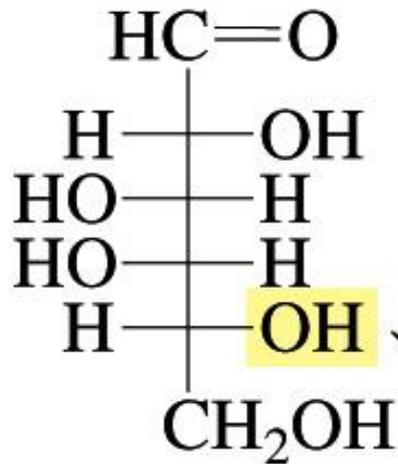


- Polialcoholes con un grupo funcional de aldehído o cetona

**ALDOSAS - polihidroxi aldehídos**

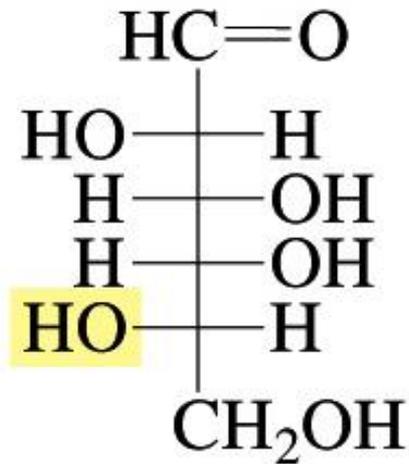
**CETOSAS - polihidroxi cetonas**

- Muchos son compuestos quirales



D-galactosa

El grupo OH está a la derecha

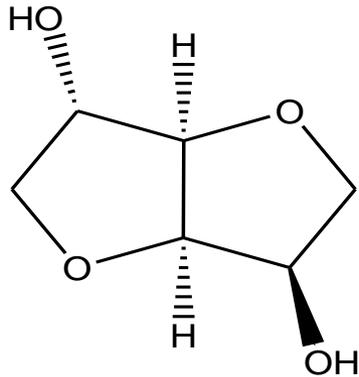


L-galactosa

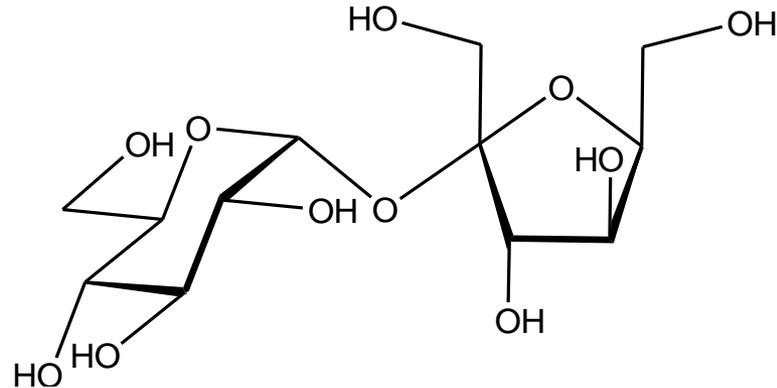
Imagen especular de la D-galactosa



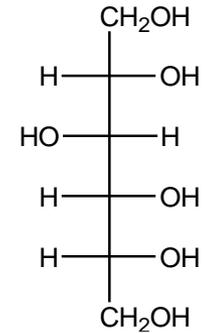
# Algunos “carbohidratos”



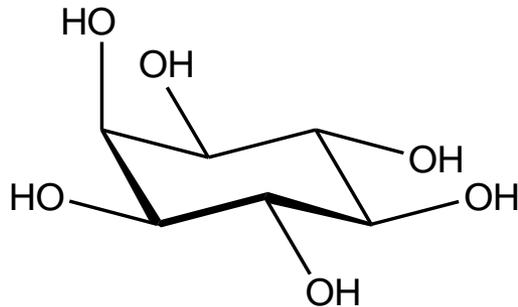
**Isosorbide**



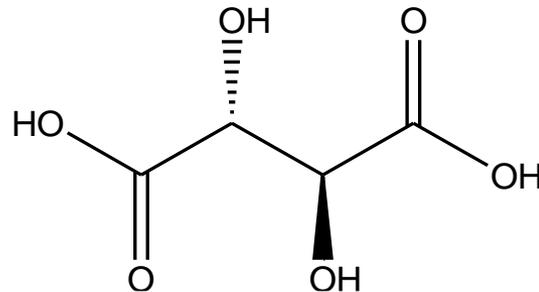
**Sucrosa (azúcar de caña)**



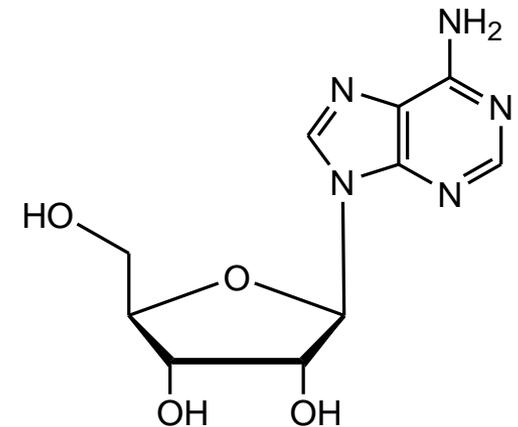
**sorbitol**



***mio*-Inositol**

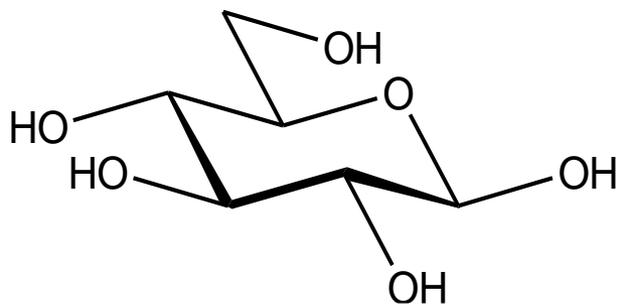


**Ácido *meso*-tartárico**



**Adenosina**





## Glucosa (dulce)

Hidratos de carbono:

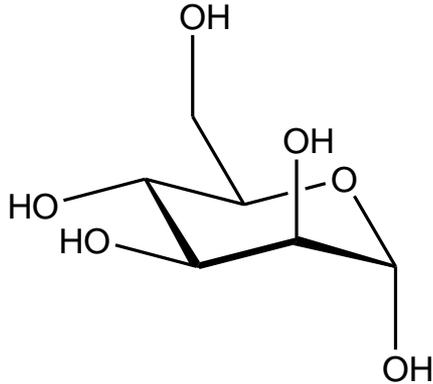
Se encuentran en cereales, pan, arroz, pasta, papas, vegetales, frutas, azúcar, yogurt y leche. Nuestros cuerpos cambian el 100 % de los carbohidratos que ingerimos por glucosa. Esto afecta nuestros niveles de azúcar en la sangre rápidamente, dentro de una o dos horas después de comer



# Monosacáridos “Comunes”

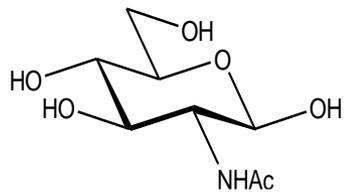
## Manosa

es una hexosa o monosacárido fermentable e isómero de glucosa del maná, la ceniza *Fraxinus ornus* y plantas relacionadas



Maná (hebreo: מן mán, griego: μάννα; árabe: المن, persa: گزانیگین), a veces maná deletreado arcaicamente, es una sustancia comestible que, según la Biblia y el Corán, Dios proveyó para el Israelitas durante sus viajes en el desierto durante el período de cuarenta años que siguió al Éxodo y antes de la conquista de Canaán.

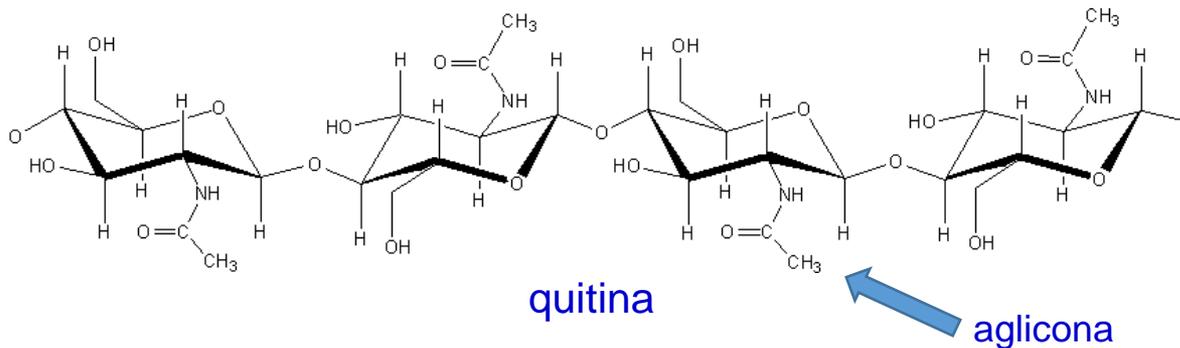
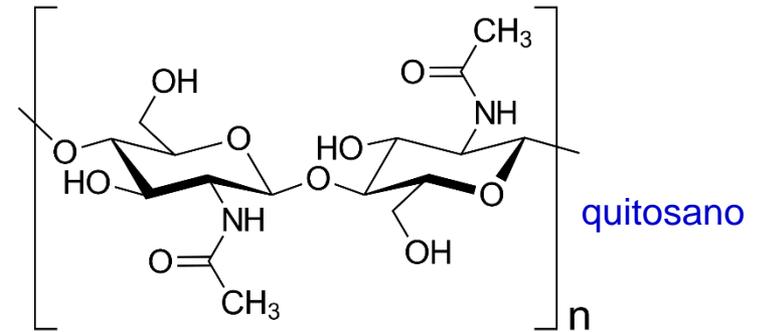




2-Acetamido-2-desoxiglucosa  
Glucosamina

es un amino azúcar y un precursor prominente en la síntesis bioquímica de proteínas y lípidos glicosilados.

La glucosamina es parte de la estructura de los polisacáridos quitosano y quitina, que componen los exoesqueletos de crustáceos y otros artrópodos, así como las paredes celulares de hongos y muchos organismos superiores. como el maíz o el trigo.

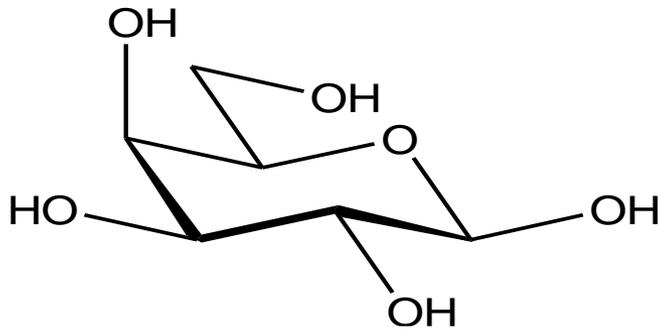


quitina

aglicona

La glucosamina es uno de los monosacáridos más abundantes. Se produce comercialmente mediante la hidrólisis de exoesqueletos de crustáceos o, menos comúnmente, mediante la fermentación de un grano



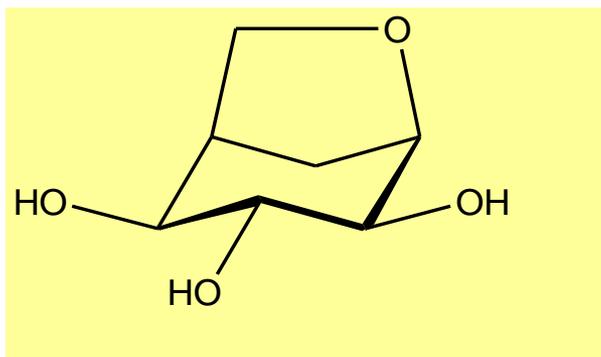


Galactosa (galacto- + -osa, "azúcar de la leche"), a veces abreviada Gal, es un azúcar monosacárido que es casi tan dulce como la glucosa y aproximadamente 30% tan dulce como la sacarosa. Es un epímero C-4 de glucosa.

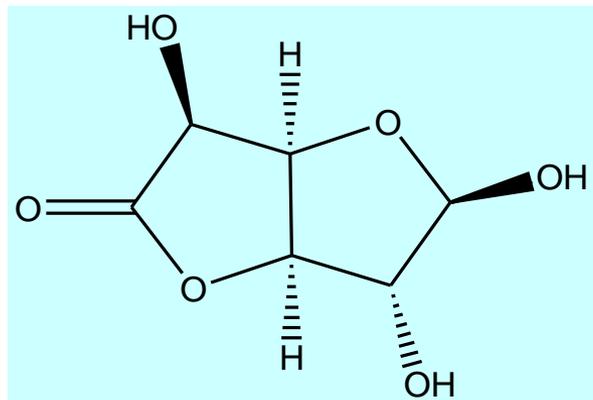
## Galactosa



# Algunos azúcares forman anhídridos o lactonas...



1,6-anhidro-β-D-idopiranososa



β-D-glucofuranurono-6,3-lactona  
(se usa en algunas bebidas energéticas)



... y algunas pocas tienen más de una función aldehído o cetona



# Azúcar Invertida



$$[\alpha]_{\text{D}} = +66^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = +53^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = -92^{\circ}$$

Más dulce que la sucrosa

Más difícil de cristalizar (e.g. se usa como endulzante, en el chocolate, etc.)

Glucosa (“azúcar de uva”) también se conoce como *dextrosa*

Fructosa (“azúcar de la fruta”) también se conoce como *levulosa*



# CLASIFICACIÓN

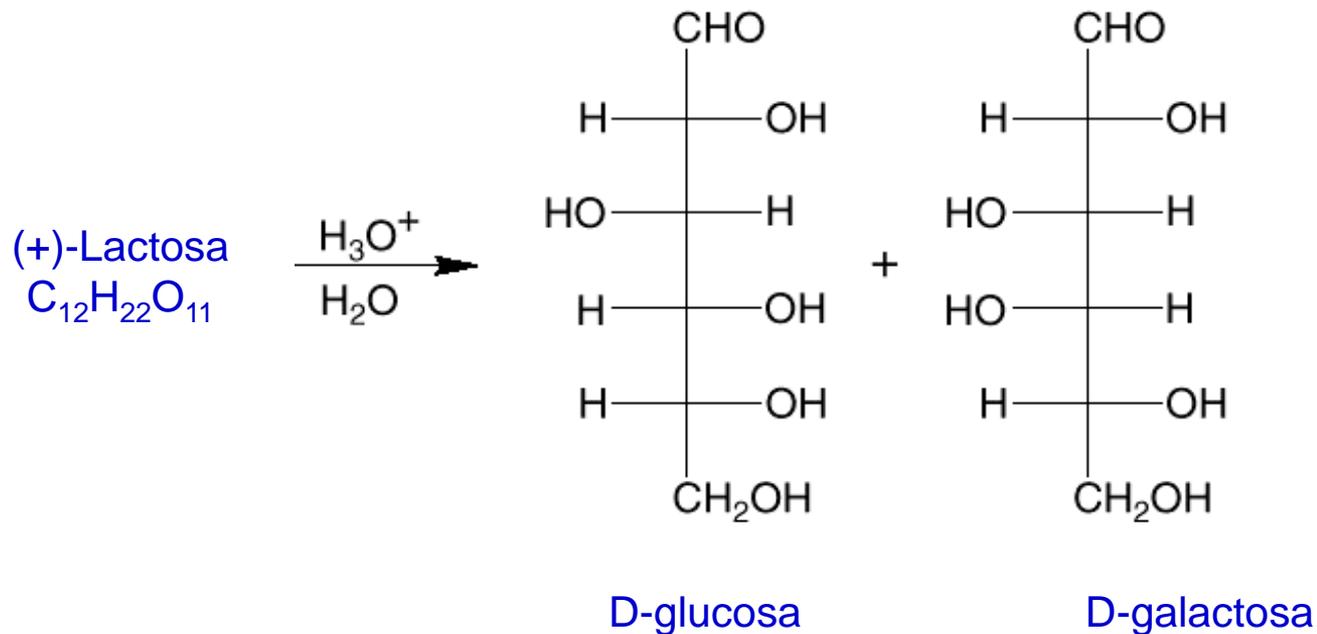
Carbohidratos

Simple: monosacáridos  
(azúcares)

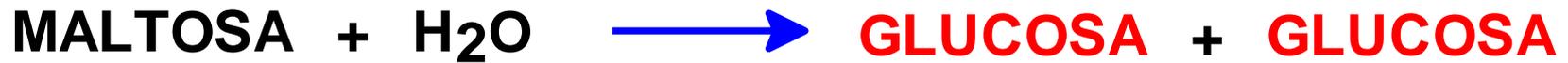
Complejos  
disacáridos, oligosacáridos  
y polisacáridos



## ¿QUE ES LA (+)-LACTOSA, SI SU HIDRÓLISIS ÁCIDO DA LOS SIGUIENTES PRODUCTOS?

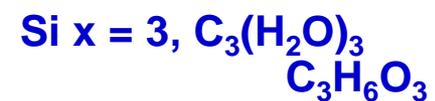
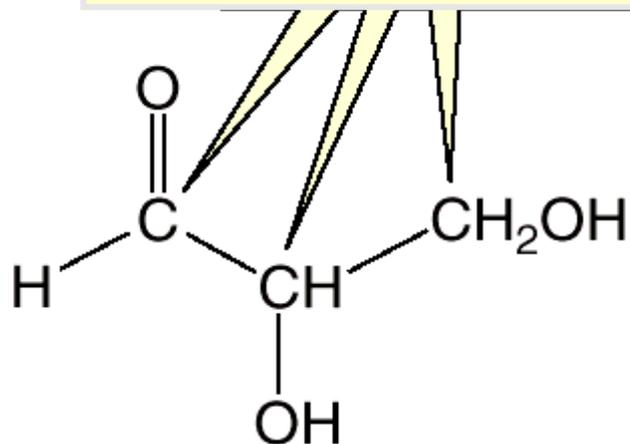


- Un disacárido consiste de dos monosacáridos



|               |  |  |   |  |      |
|---------------|--|--|---|--|------|
| <b>Tamaño</b> | <b>Tetrosa</b><br>Azúcares<br>con C <sub>4</sub> | <b>Pentosa</b><br>Azúcares<br>con C <sub>5</sub> | <b>Hexosa</b><br>Azúcares<br>con C <sub>6</sub> | <b>Heptosa</b><br>Azúcares<br>con C <sub>7</sub> | etc. |
|---------------|--|--|---|--|------|

**Tres carbonos: una triosa**



**Por el  
grupo  
funcional  
C=O**

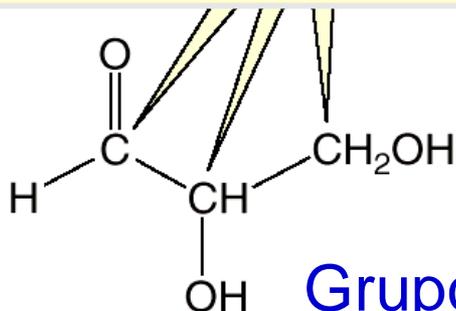
## **Aldosa**

Azúcares que tienen la función aldehído o un equivalente a un acetal

## **Cetosa**

Azúcares que tienen la función cetona o un equivalente a un cetal

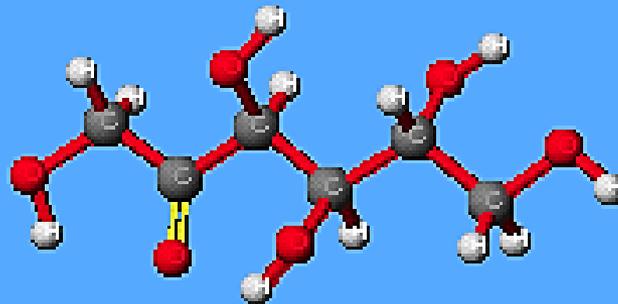
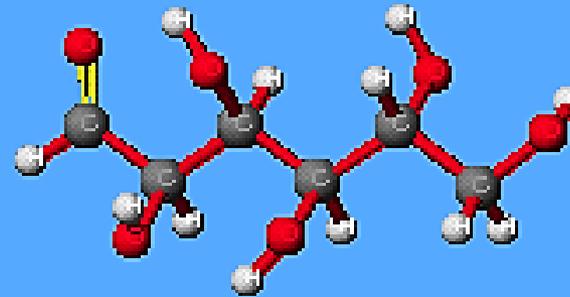
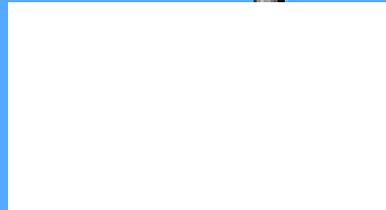
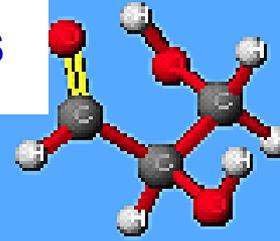
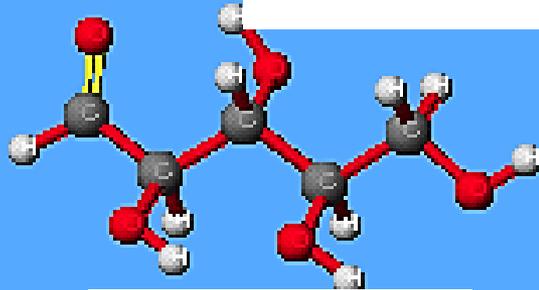
**Tres carbonos: una triosa**



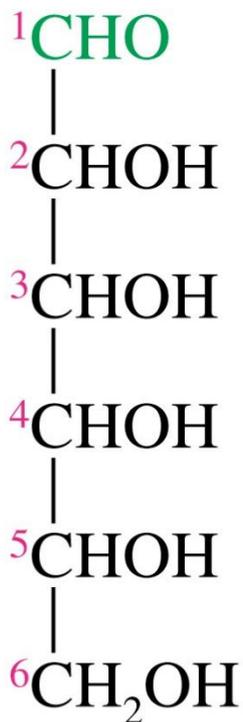
**Grupo ALDEHÍDO: UNA ALDOTRIOSAS**



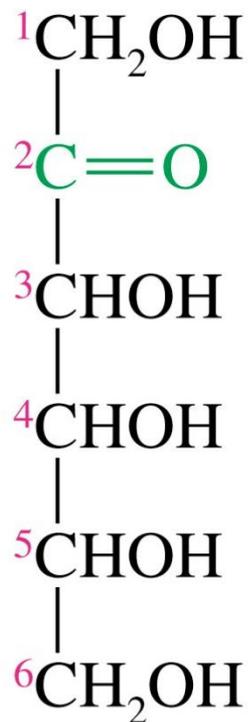
# CLASIFICACIÓN DE LOS CARBOHIDRATOS



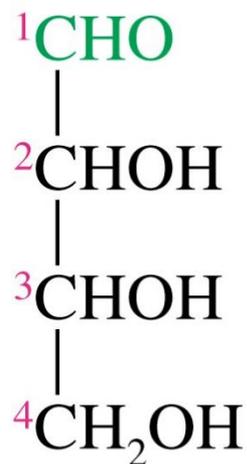
# CLASIFICACIÓN DE AZÚCARES



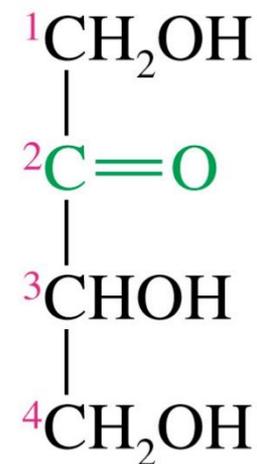
Una aldohexosa



Una cetohehexosa



Una aldotetrosa



Una cetotetrosa



## Reactividad

### Azúcares **Reductores**

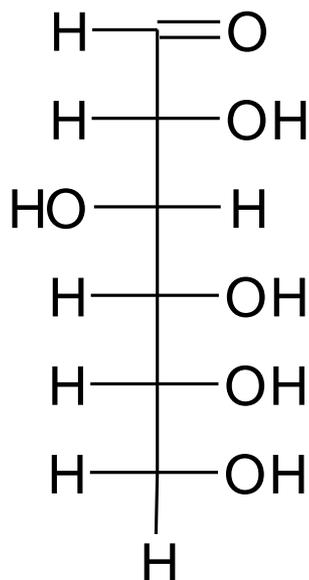
Son azúcares que **son oxidados** por el reactivo de Tollens (o por los reactivos Benedict o Fehling).

### Azúcares **No Reductores**

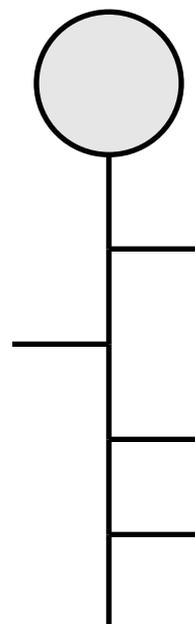
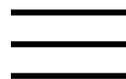
Son azúcares que **no son oxidados** por el reactivo de Tollens u otros reactivos oxidantes



# La proyección de Rosanoff



D-glucosa



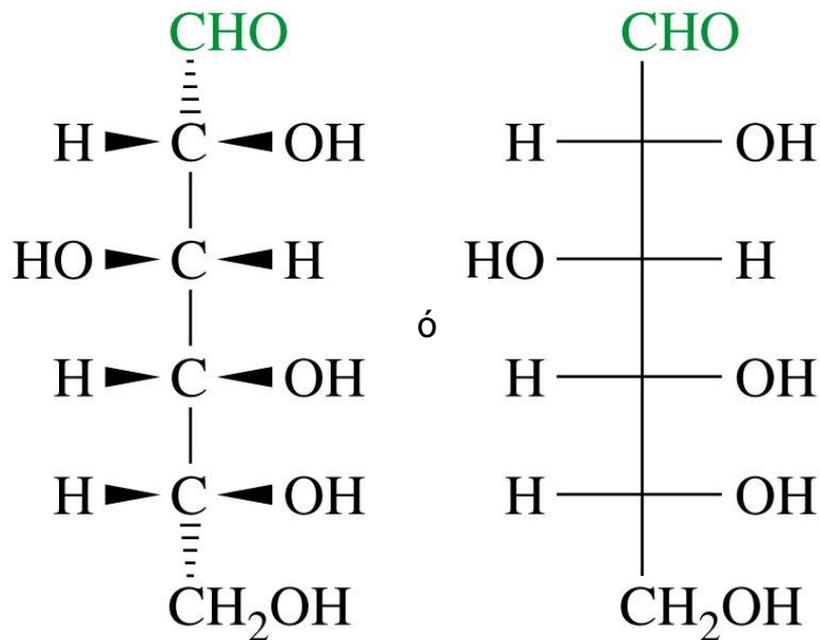
D-glucosa

M. A. Rosanoff

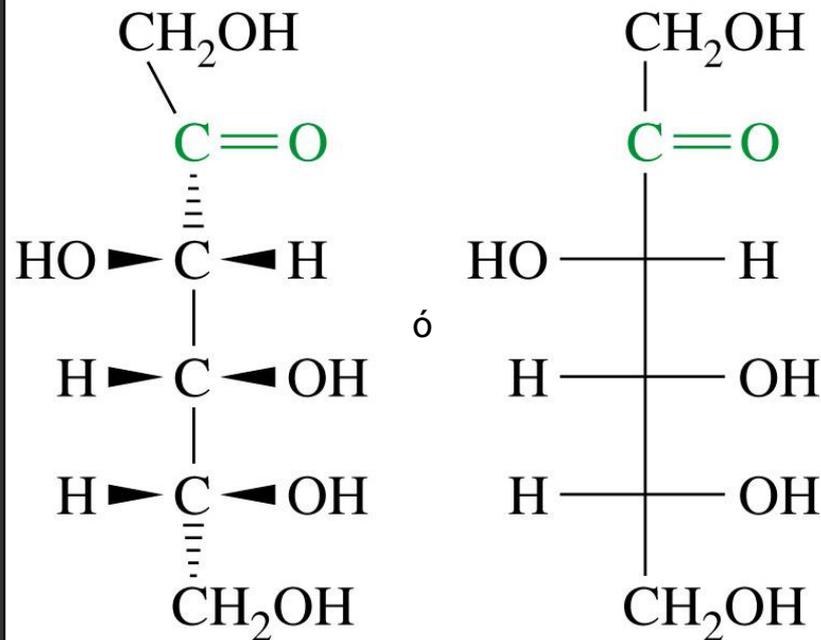
*J. Am. Chem. Soc.*, **1906**, 28, 114



# ESTRUCTURAS DE LA GLUCOSA Y DE LA FRUCTOSA



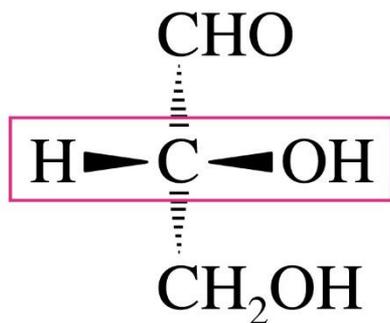
glucosa



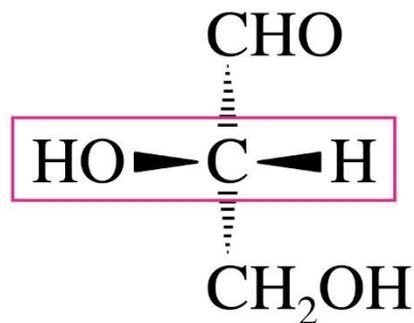
fructosa



# SERIES D Y L DE AZÚCARES CONFIGURACIÓN RELATIVA



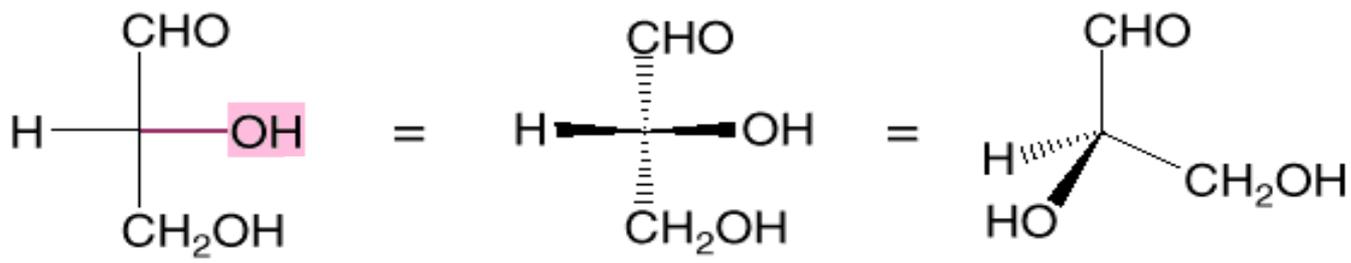
**(+)-Gliceraldehído**  
**Serie D de azúcares**



**(-)-Gliceraldehído**  
**Serie L de azúcares**



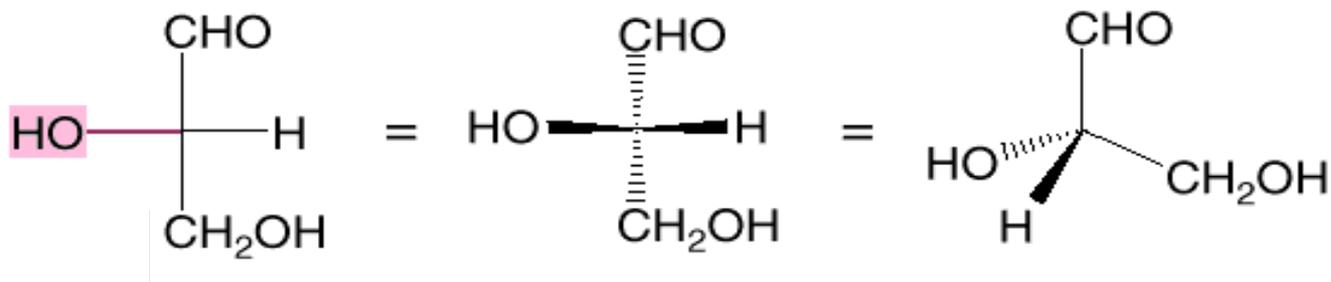
# CONFIGURACIÓN RELATIVA Y CONFIGURACIÓN ABSOLUTA



D-Gliceraldehído

=

(*R*)-Gliceraldehído

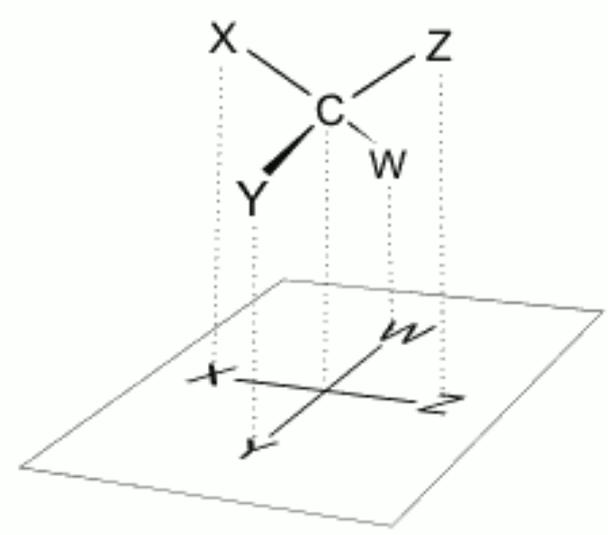
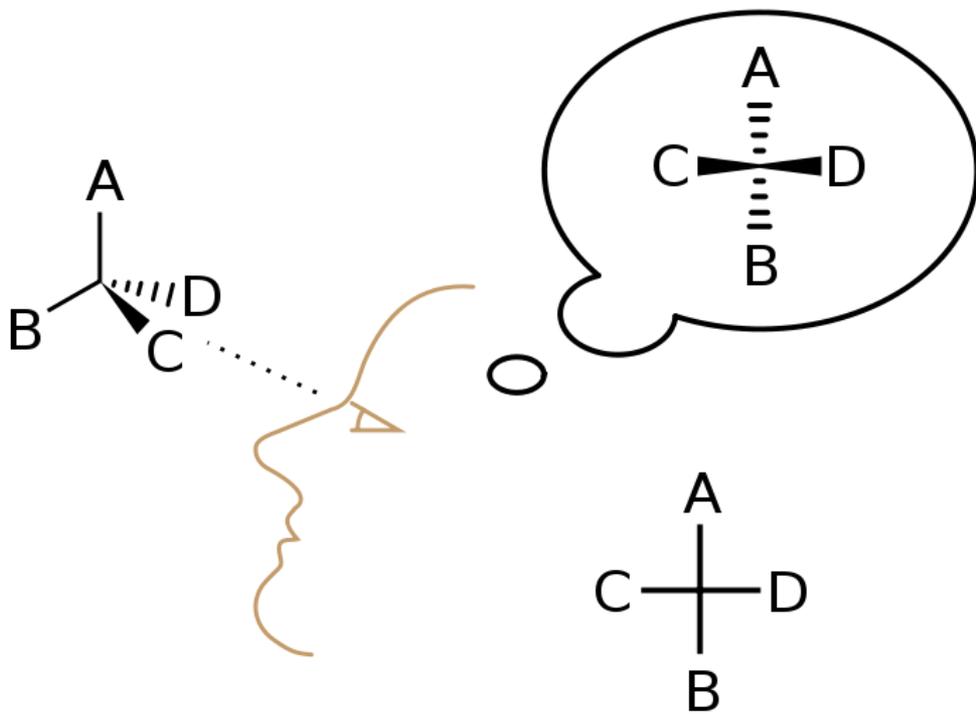


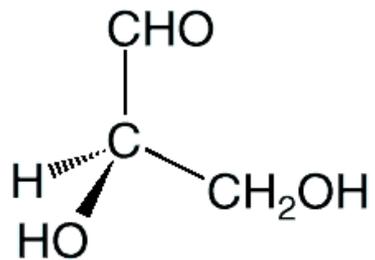
L-Gliceraldehído

=

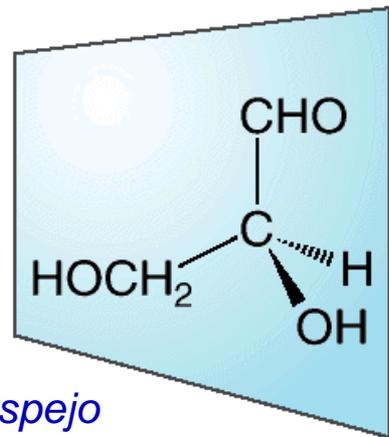
(*S*)-Gliceraldehído







(R)-Gliceraldehído



(S)-Gliceraldehído

**Los dos enantiómeros del azúcar más simple: el gliceraldehído**



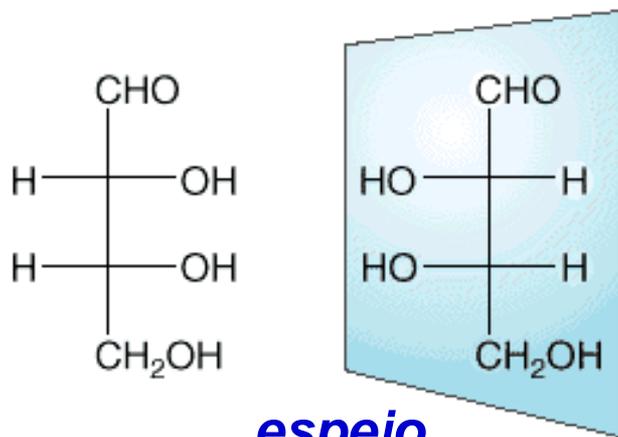
# No hay relación entre los descriptores D y L y el signo de la rotación óptica, (+) y (-)



*espejo*

**D-(+)-Gliceraldehído**

**L-(-)-Gliceraldehído**



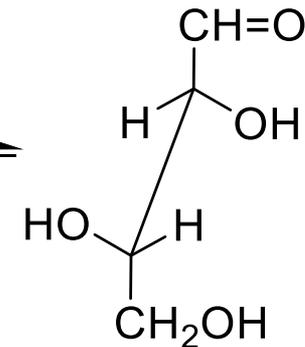
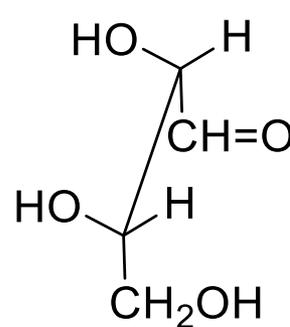
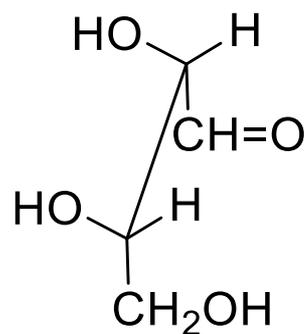
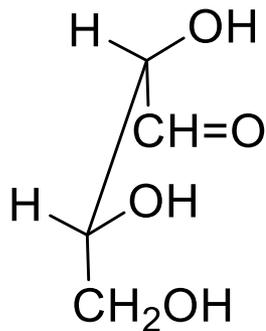
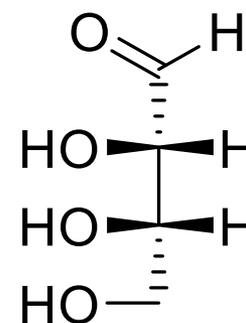
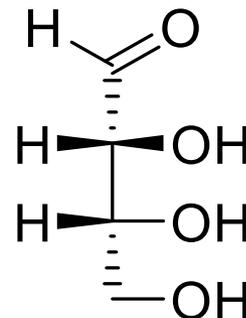
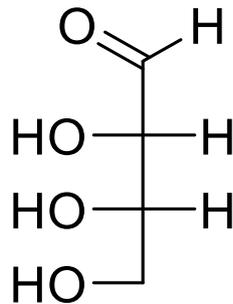
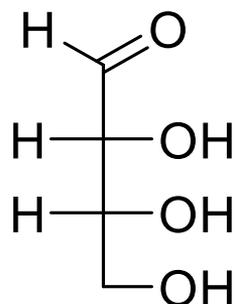
*espejo*

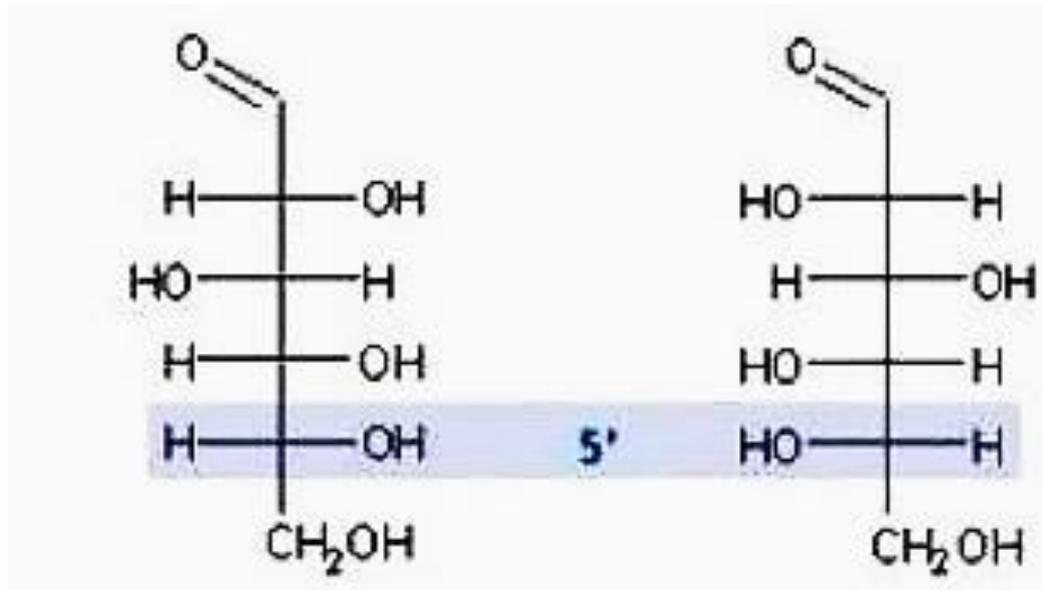
**D-(-)-Eritrosa**

**L-(+)-Eritrosa**



## ¿Qué conformero representa la proyección de Fisher?

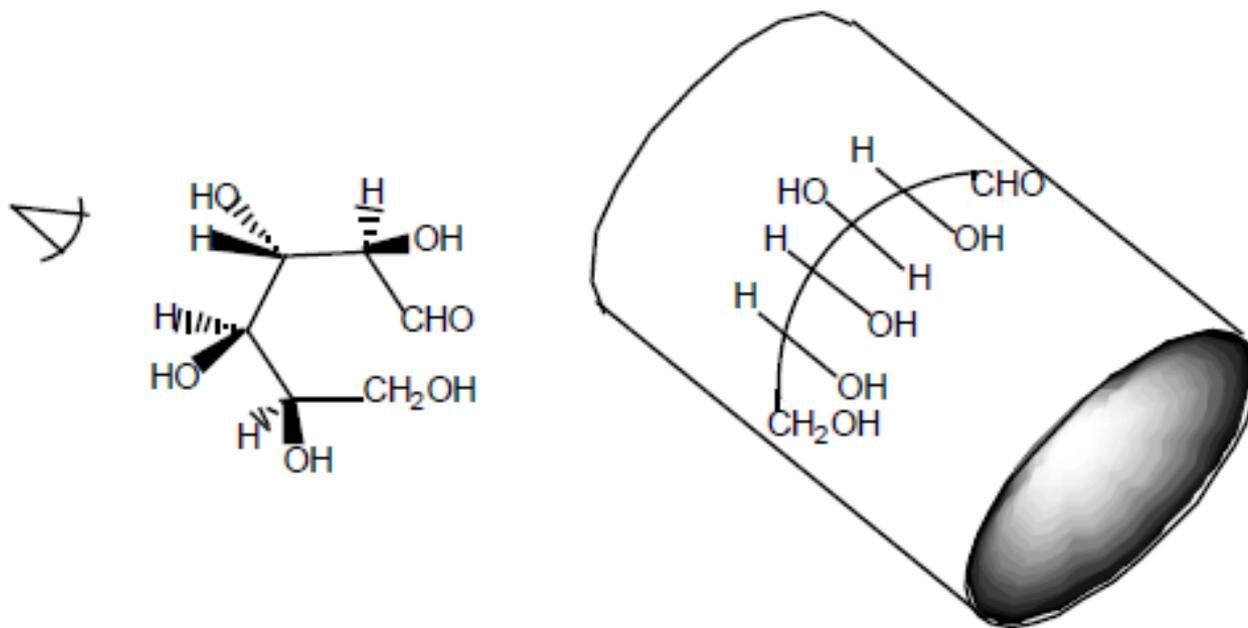
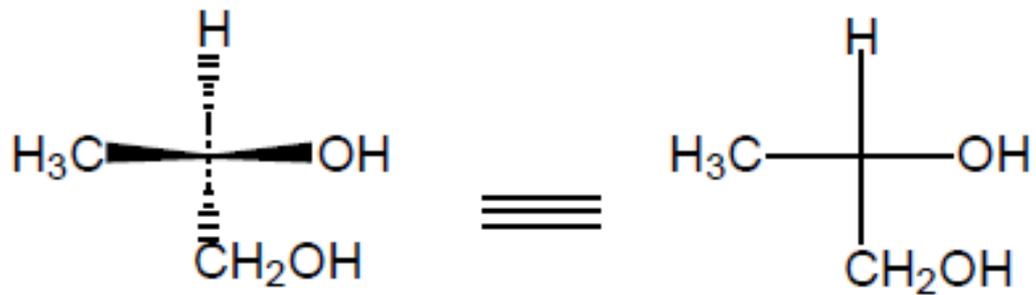


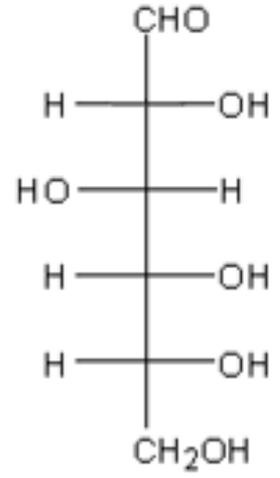
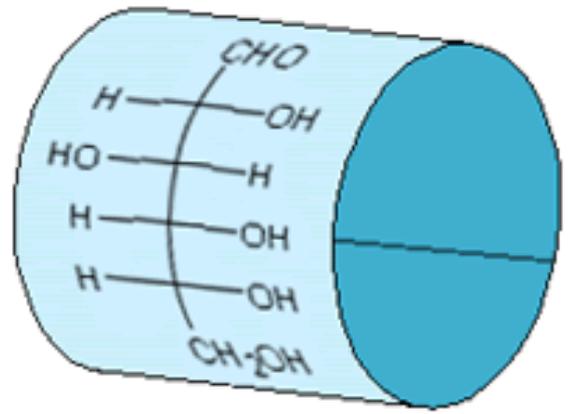
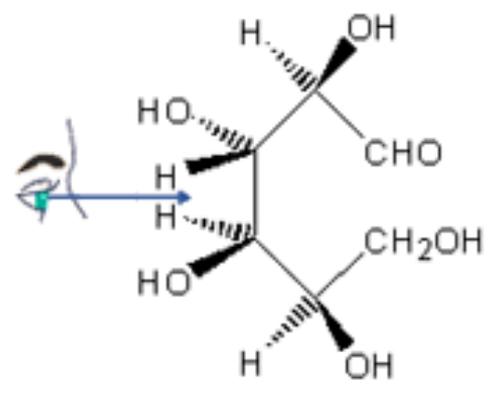
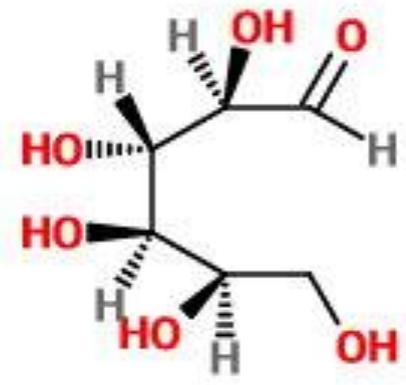


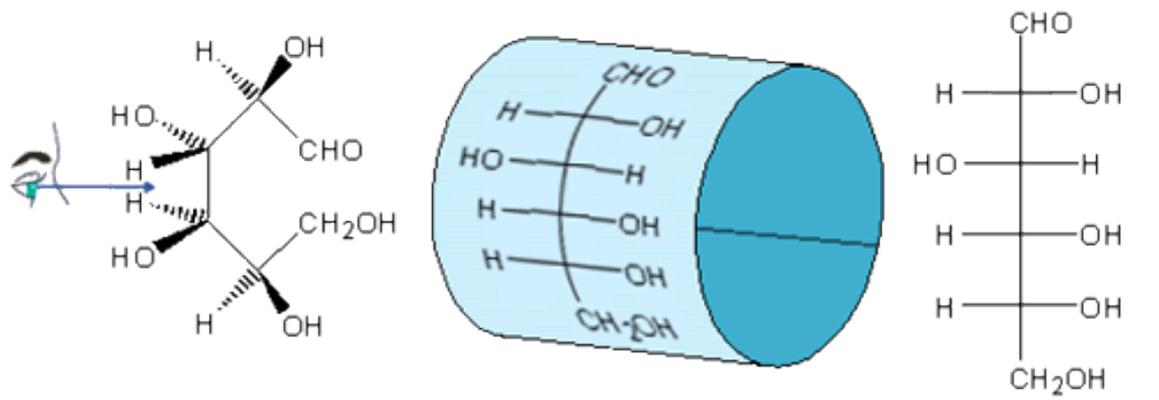
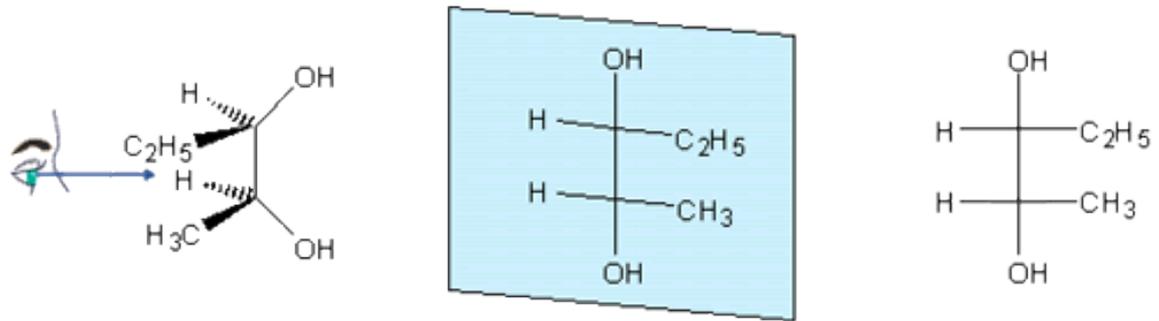
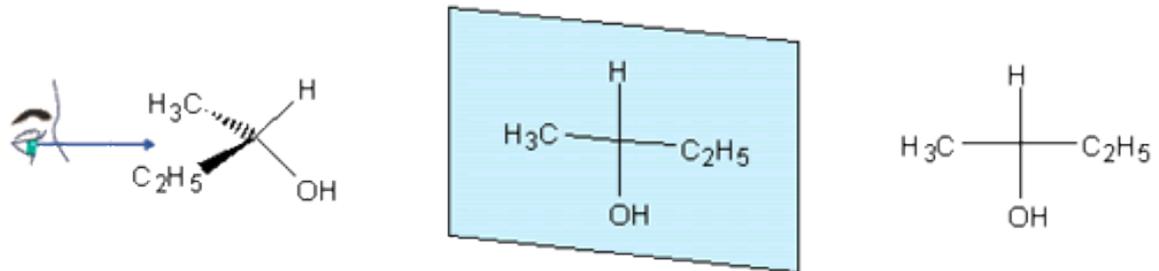
**D-Glucosa**

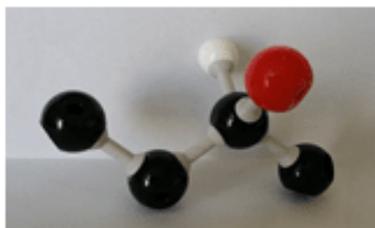
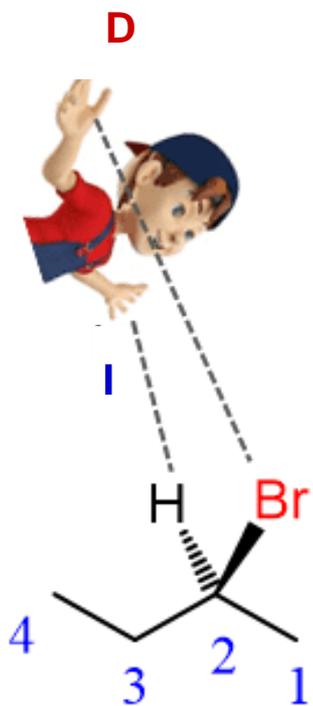
**L-Glucosa**



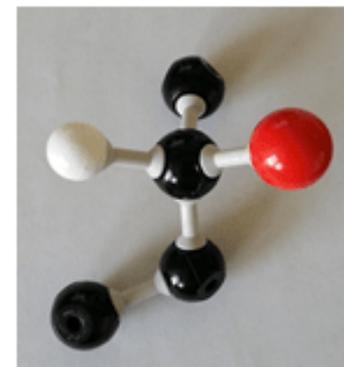
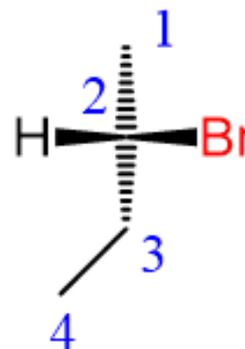




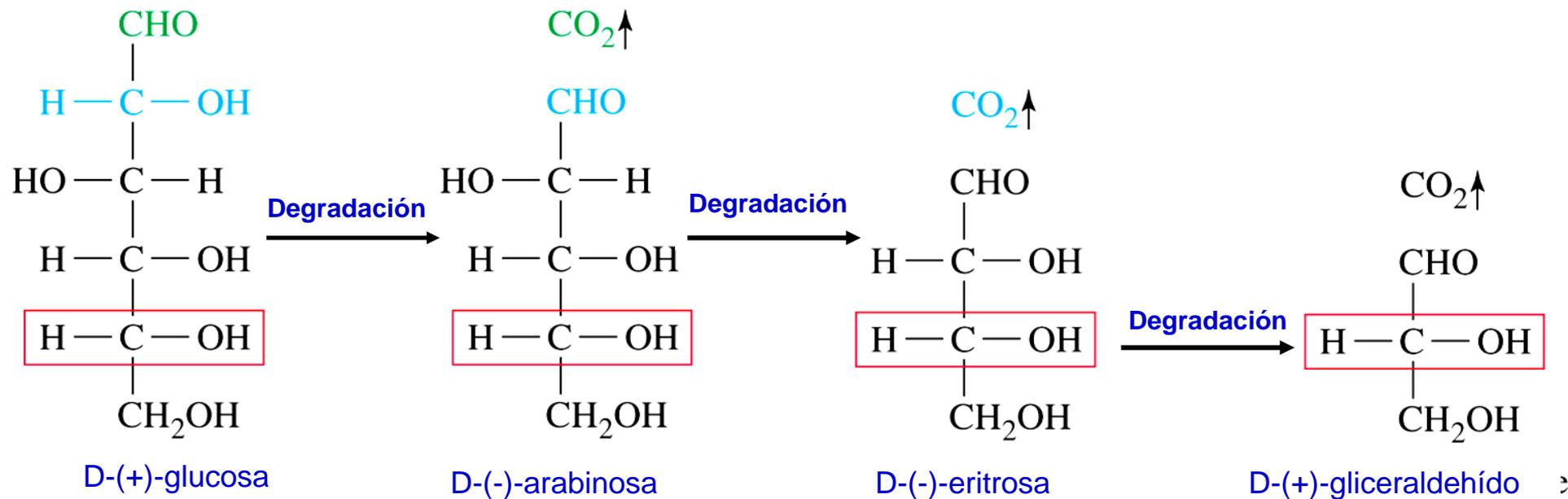




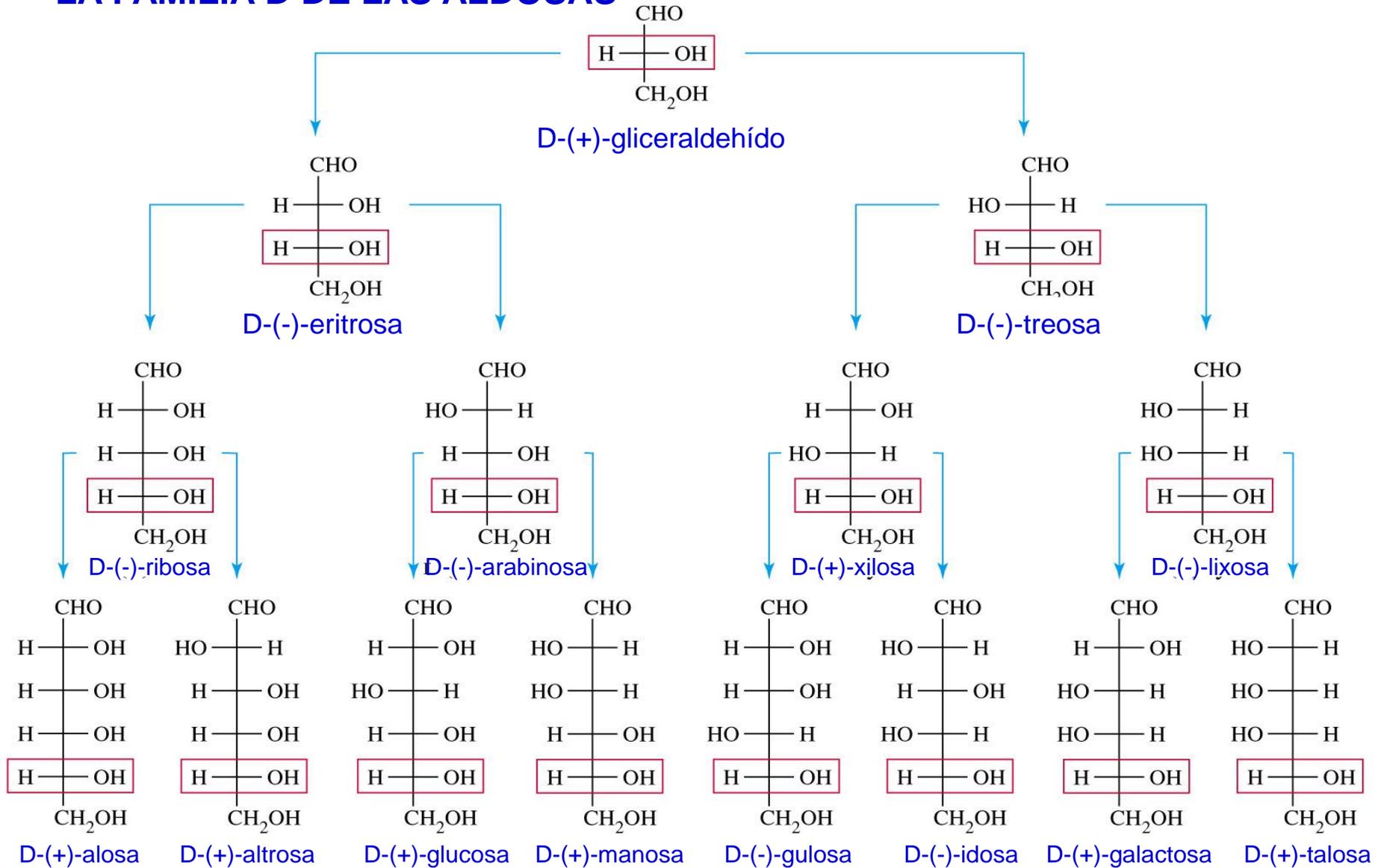
**IZQUIERDA DERECHA**

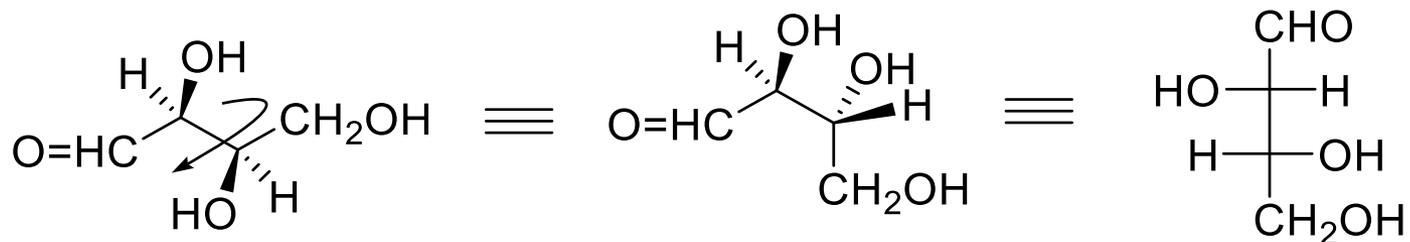


# DEGRADACIÓN DE ALDOPENTOSAS



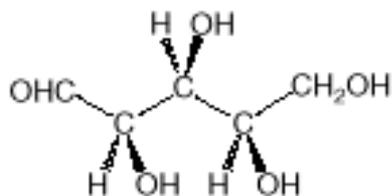
# LA FAMILIA D DE LAS ALDOSAS



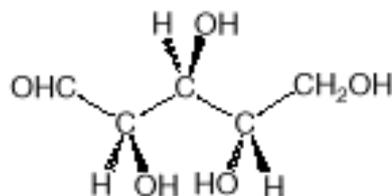


Escriba las proyecciones de Fischer para las siguientes moléculas

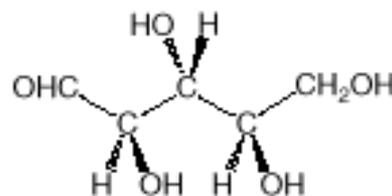
(a)



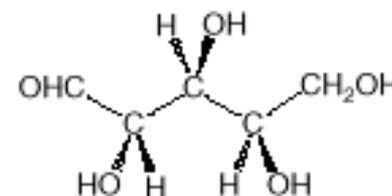
(b)



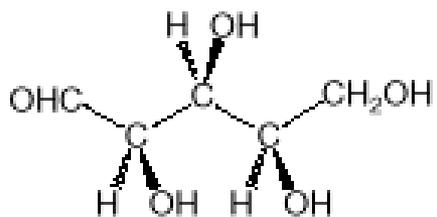
(c)



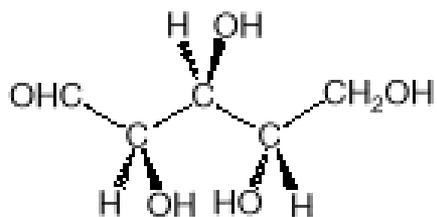
(d)



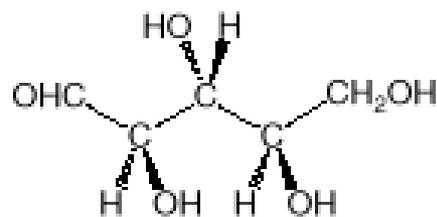
(a)



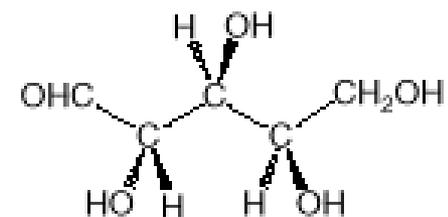
(b)



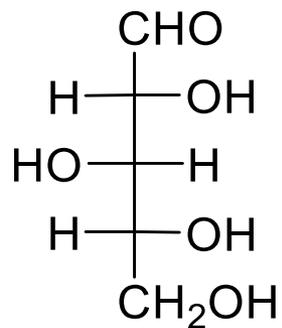
(c)



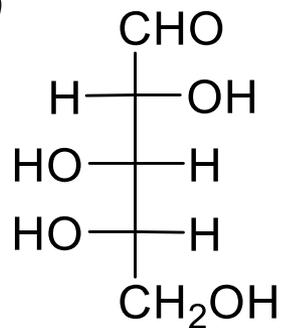
(d)



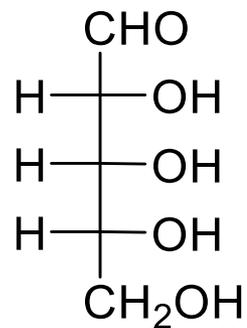
a)



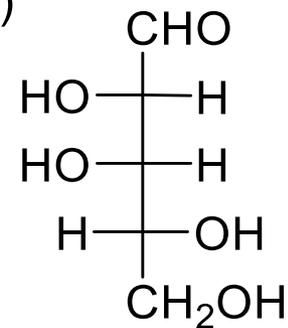
b)



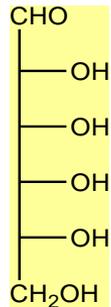
c)



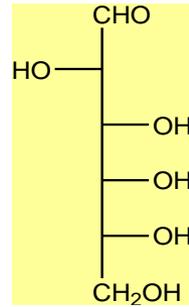
d)



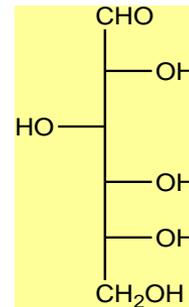
All altruists gladly make gum in gallon tanks  
Todos los altruistas con gusto hacen chicles en tanques de un galón



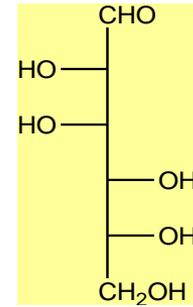
**Allose**  
Alosa



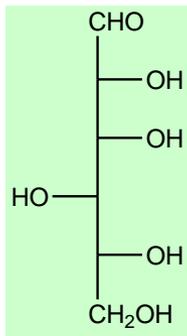
**Altrose**  
Altrosa



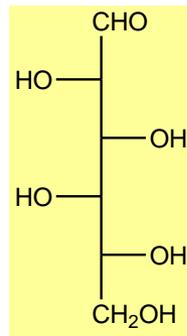
**Glucose**  
glucosa



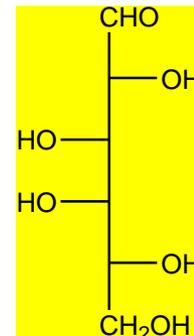
**Mannose**  
manosa



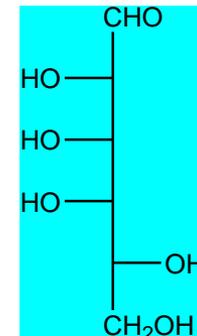
**Gulose**  
Gulosa



**Idose**  
Idosa



**Galactose**  
galactosa



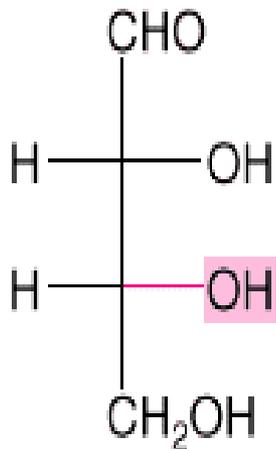
**Talose**  
Talosa



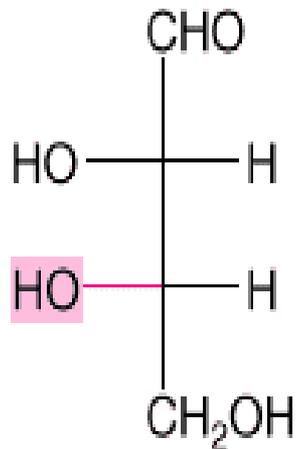
# LAS CUATRO D-ALDOTETROSAS

2<sup>2</sup> estereoisómeros

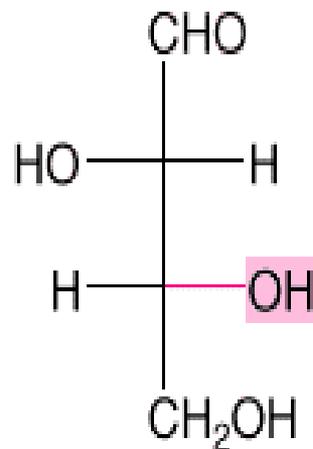
Se muestran los isómeros D y L



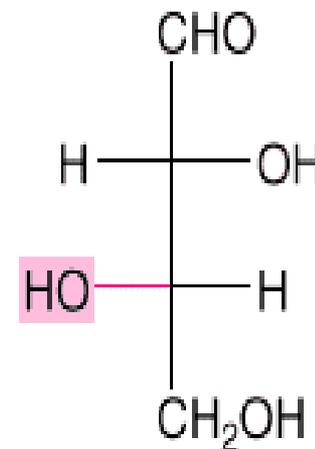
D-(-)-eritrosa



L-(+)-eritrosa



D-(-)-treosa



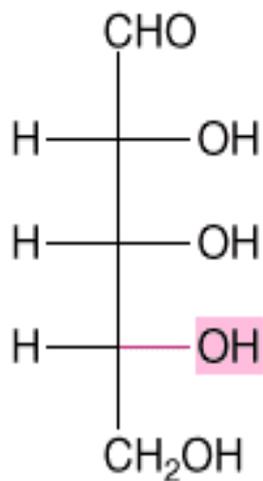
L-(+)-treosa



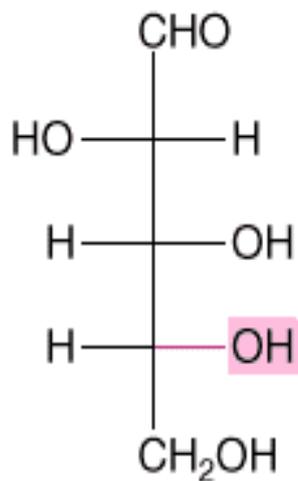
**2<sup>3</sup> estereoisómeros**

**Solo se muestran los diastereoisómeros D**

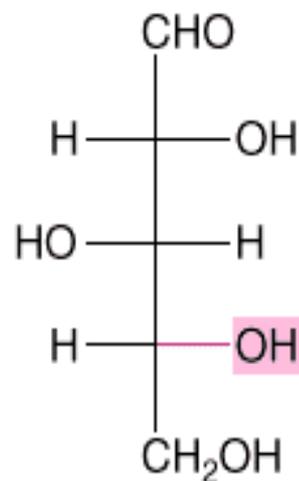
## Las 4 D-aldopentosas



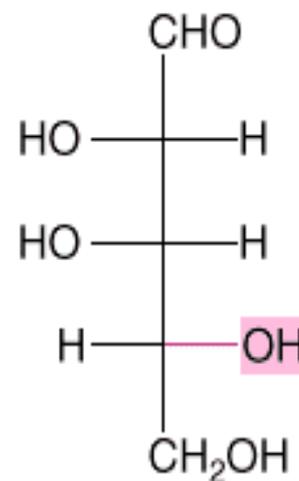
D-(-)-ribosa



D-(-)-arabinosa



D-(+)-xilosa



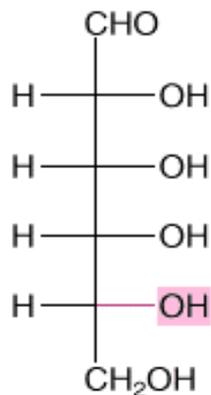
D-(-)-lixosa



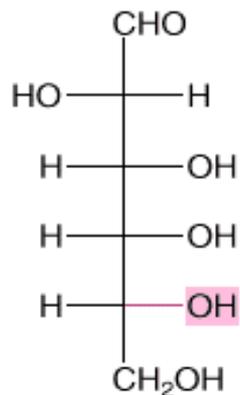
## 2<sup>4</sup> estereoisómeros

Solo de muestran los diastereoisómeros D

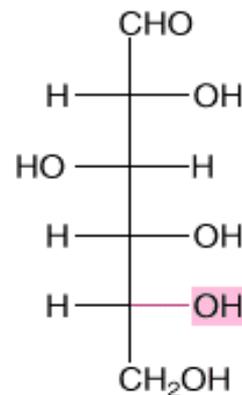
## 8 D-aldohexosas



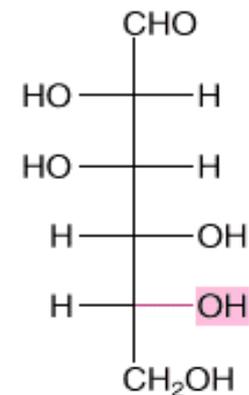
D-(+)-alosa



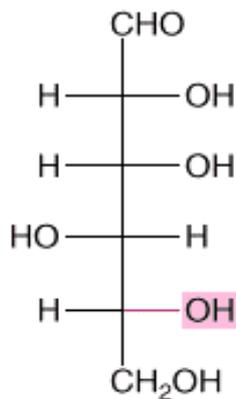
D-(+)-altrosa



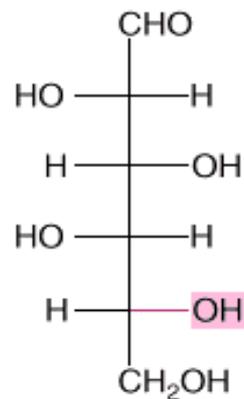
D-(+)-glucosa



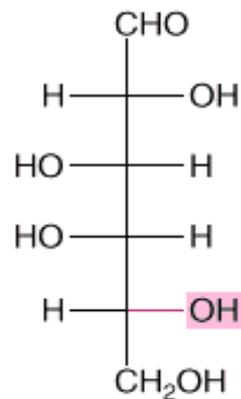
D-(+)-manosa



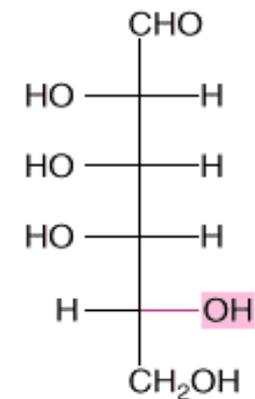
D-(-)-gulosa



D-(-)-idosa



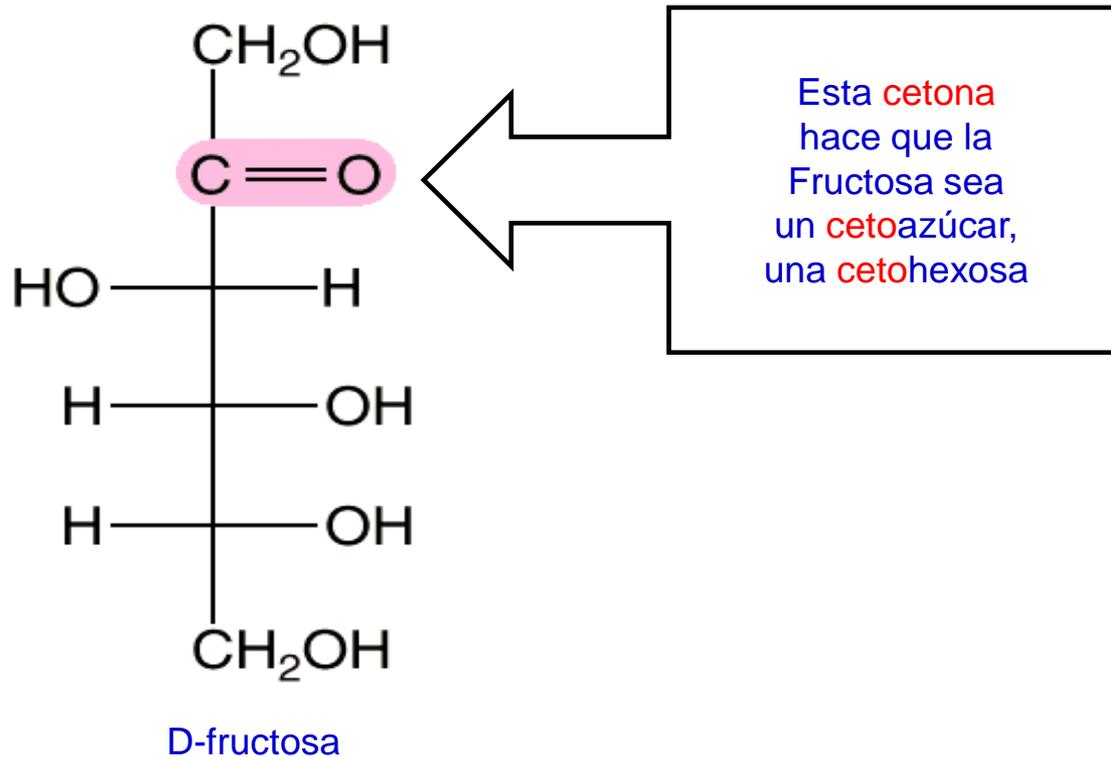
D-(+)-galactosa



D-(+)-talosa

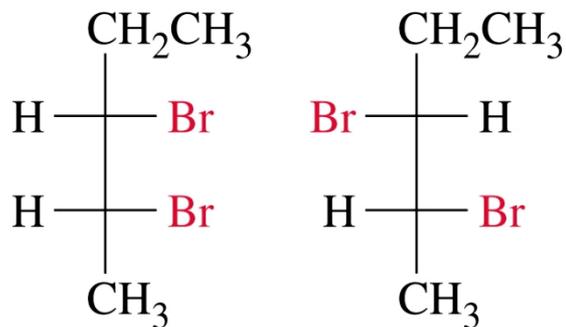


## D-Fructosa, una cetohehexosa común (azúcar de la fruta)



# MOLÉCULAS DISIMÉTRICAS

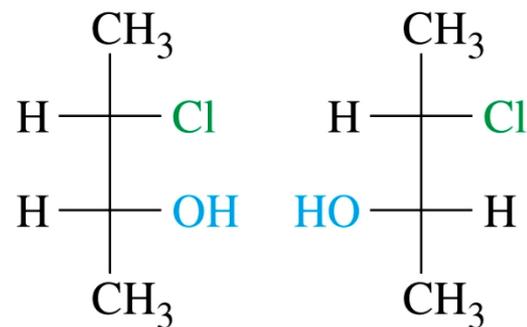
(tienen un eje de simetría pero no un plano de simetría)



*eritro*

*treo*

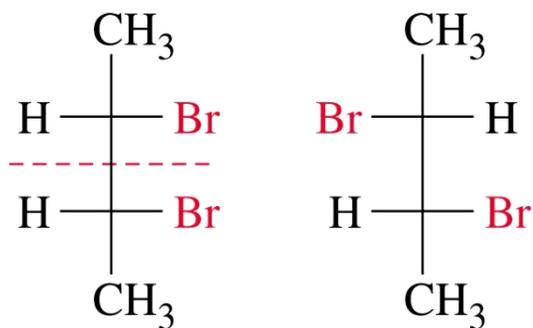
2,3-dibromopentano



*eritro*

*treo*

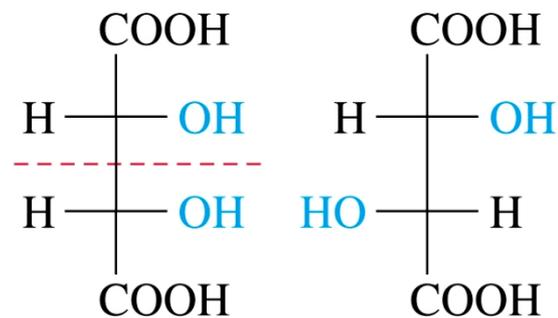
3-cloro-2-butanol



*meso*

*(d,l)*

2,3-dibromobutano



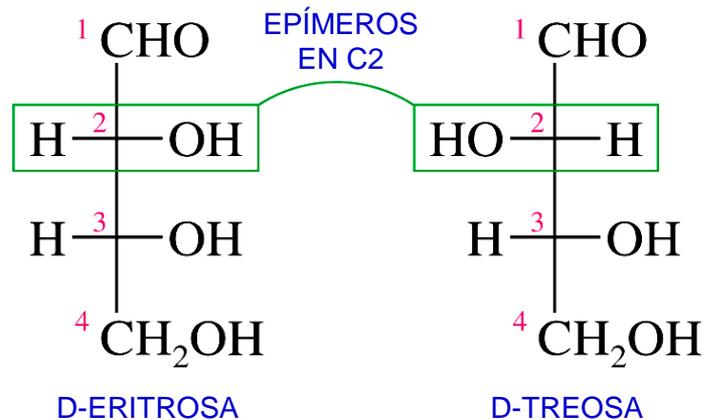
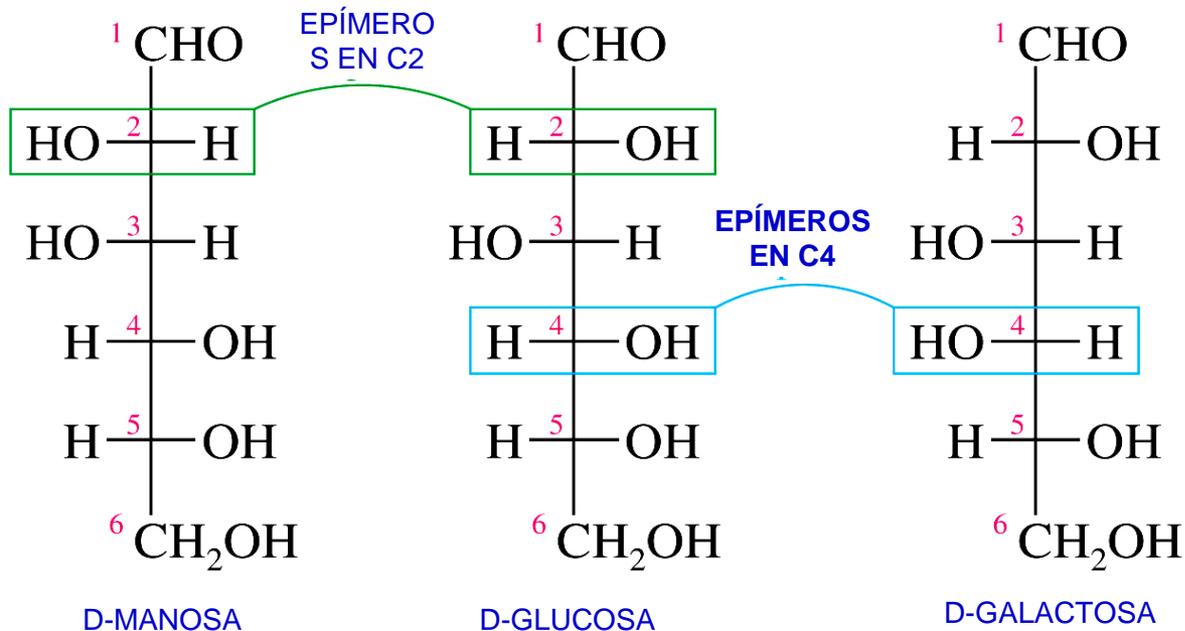
*meso*

*(d,l)*

Ácido tartárico



# EPÍMEROS



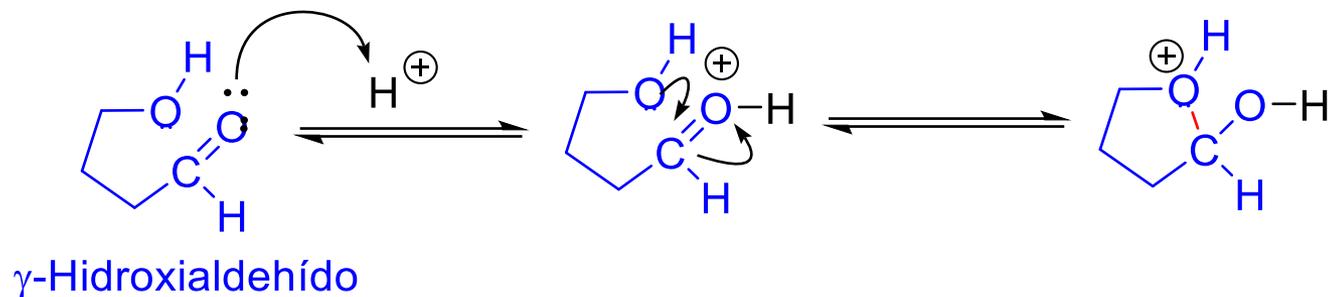
# Formación de anillos

- ▶ Reacción Intramolecular entre un alcohol y un grupo carbonilo para formar un anillo
  - ▶ Anillos de 6-miembros son **piranosas**
  - ▶ Anillos de 5-miembros son **furanosas**
- ▶ Se genera un nuevo carbono quiral y anómeros adicionales ( $\alpha$ - y  $\beta$ -)

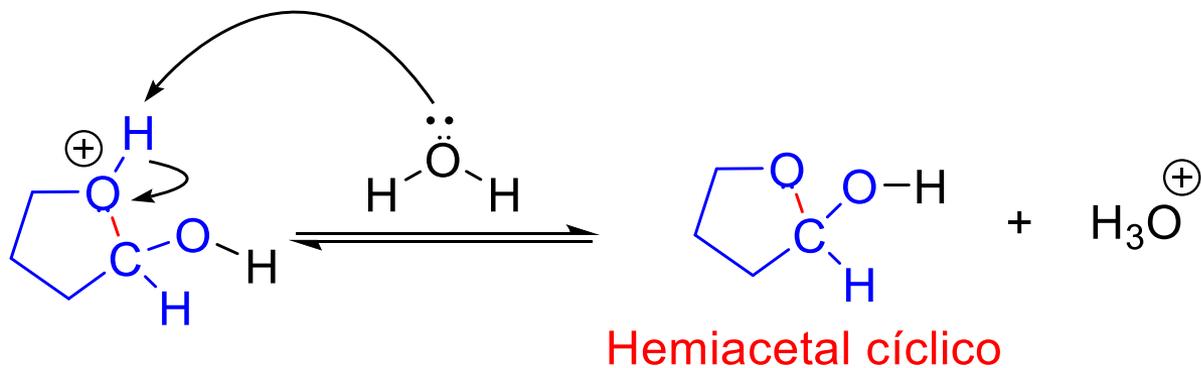


# MECANISMO DE LA FORMACIÓN DEL CETAL CÍCLICO

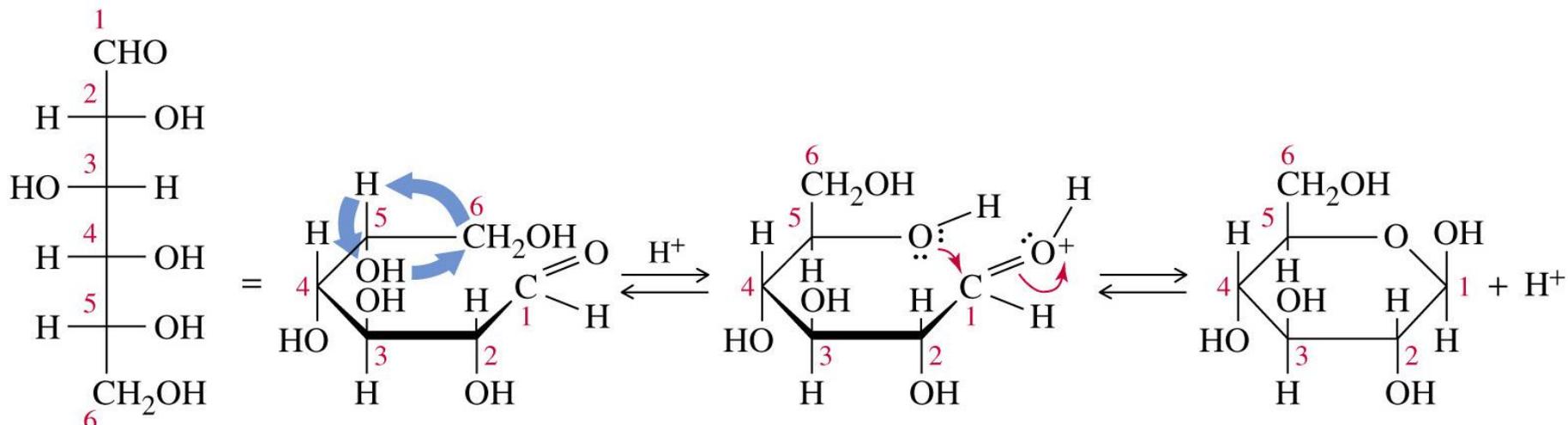
PASO 1. PROTONACIÓN PASO 2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA INTRAMOLECULAR



PASO 3. DESPROTONACIÓN



# CONFÓRMEROS DE LA D-GLUCOSA

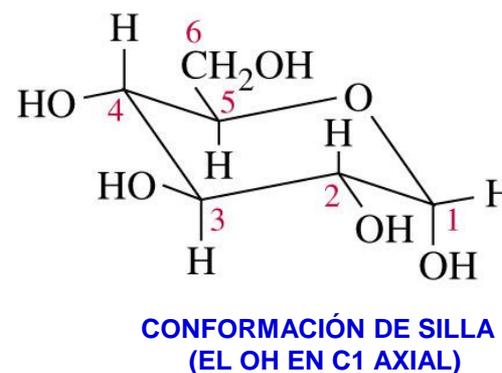


PROYECCIÓN DE FISCHER

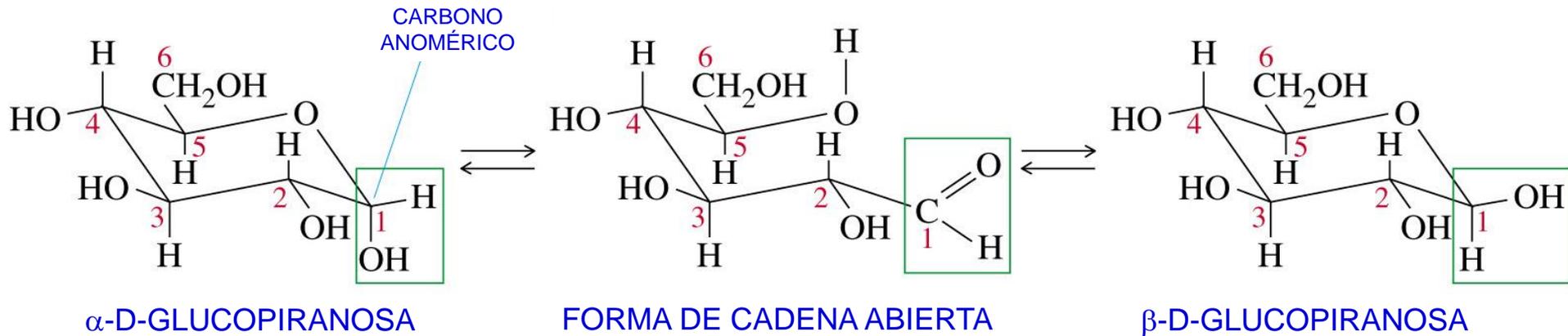
GIRO POR EL LADO DERECHO

CONFÓRMERO YA ROTADO

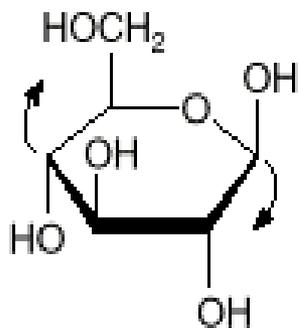
PROYECCIÓN DE HAWORTH



# ANÓMEROS DE LA D-GLUCOSA

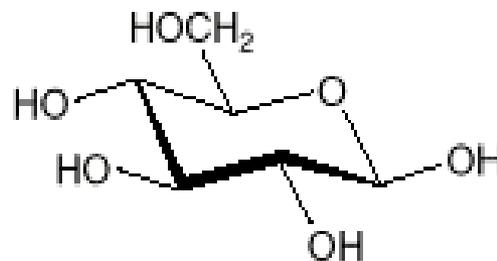


Hacia arriba



$\beta$ -D-GLUCOPIRANOSA

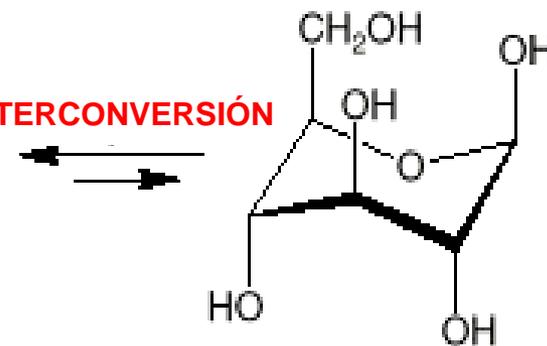
Hacia abajo



$\beta$ -D-GLUCOPIRANOSA

SILLA MÁS ESTABLE

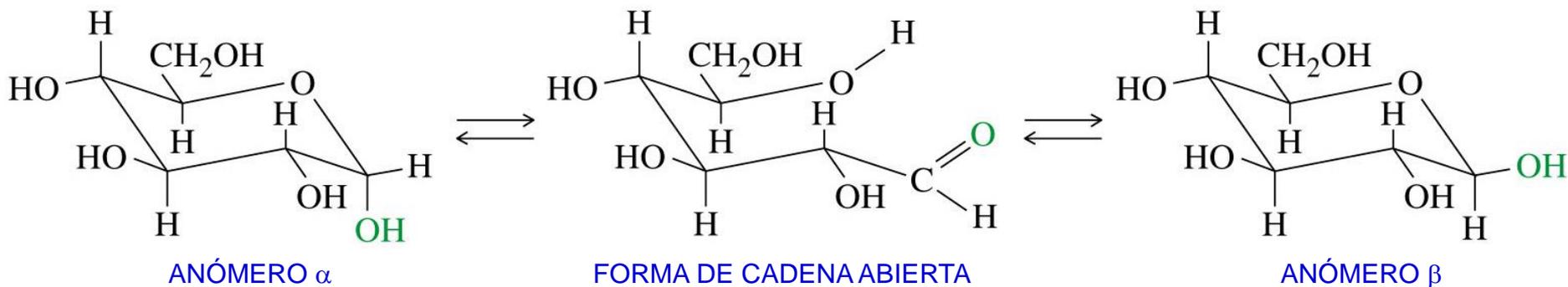
INTERCONVERSIÓN



SILLA MENOS ESTABLE



# MUTARROTACIÓN



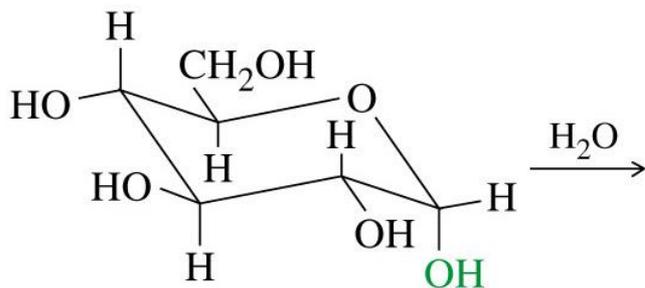
Cristaliza

por debajo de  
98 °C

Equilibrio en solución

Cristaliza

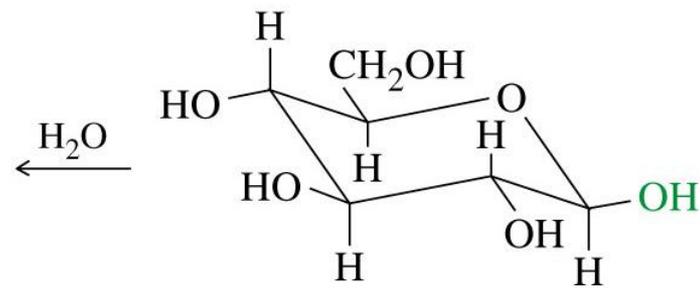
por arriba de  
98 °C



ANÓMERO  $\alpha$  PURO

pf 146 °C,  $[\alpha] = +112.2^\circ$

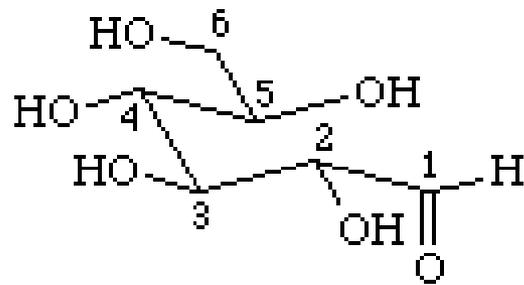
MEZCLA EN EQUILIBRIO  
DE  $\alpha$  Y  $\beta$   
 $[\alpha] = +52.6^\circ$



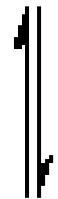
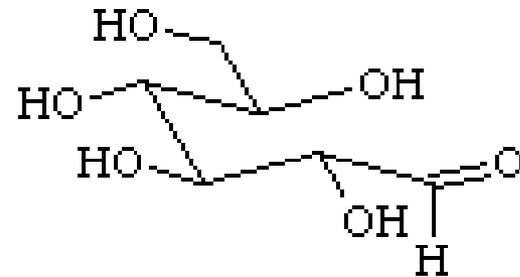
ANÓMERO  $\beta$  PURO

pf 150 °C,  $[\alpha] = +18.7^\circ$

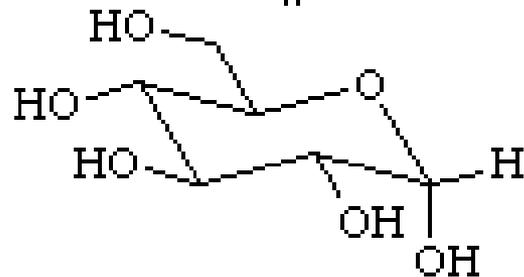




Rotación alrededor  
del enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>

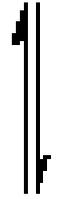


C5-OH se  
adiciona a C<sub>1</sub>

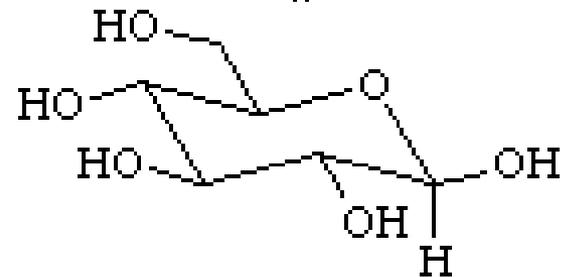


$\alpha$ -D-(+)-glucopiranososa

$$[\alpha]_D^{25} = +112^\circ$$



C5-OH se  
adiciona a C<sub>1</sub>



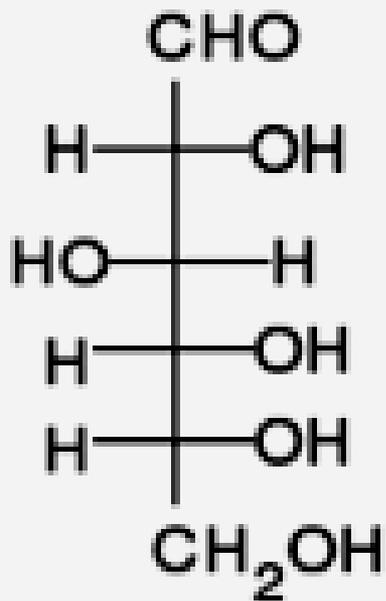
$\beta$ -D-(+)-glucopiranososa

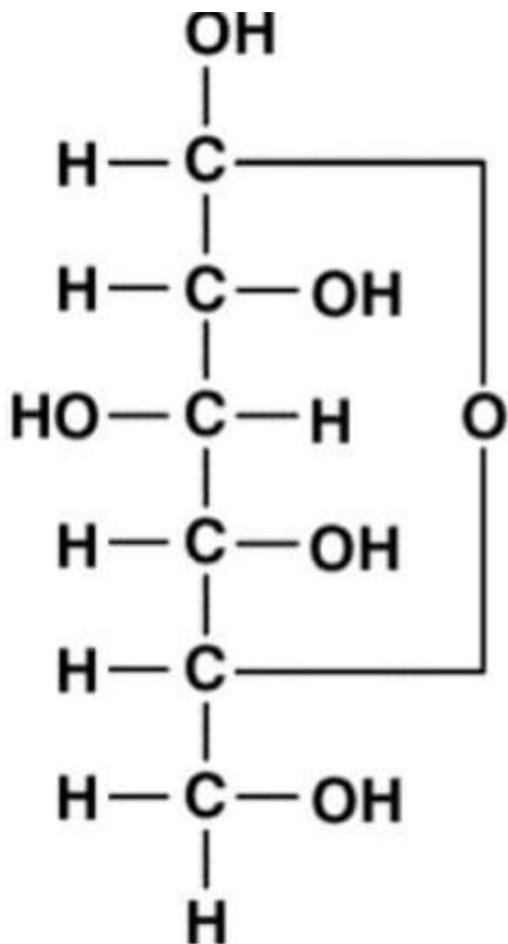
$$[\alpha]_D^{25} = +18.7^\circ$$



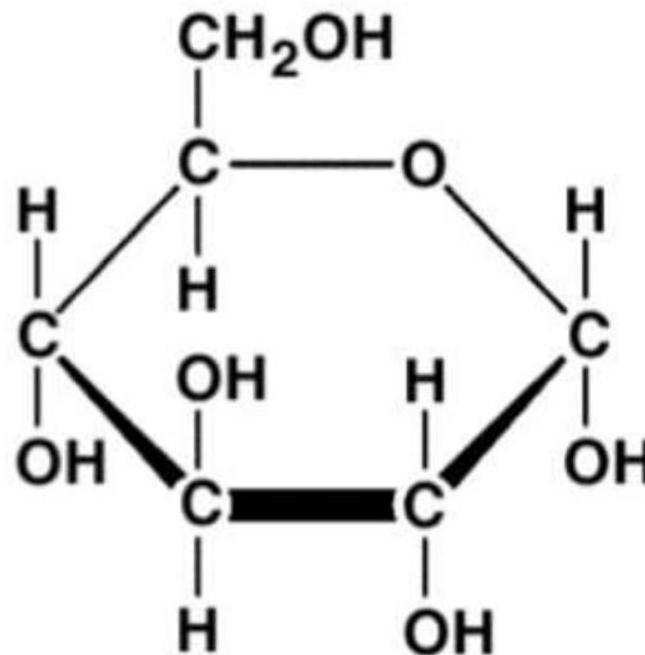
## ANIMACIÓN

### PROYECCIÓN DE FISCHER A PROYECCIÓN DE HAWORTH





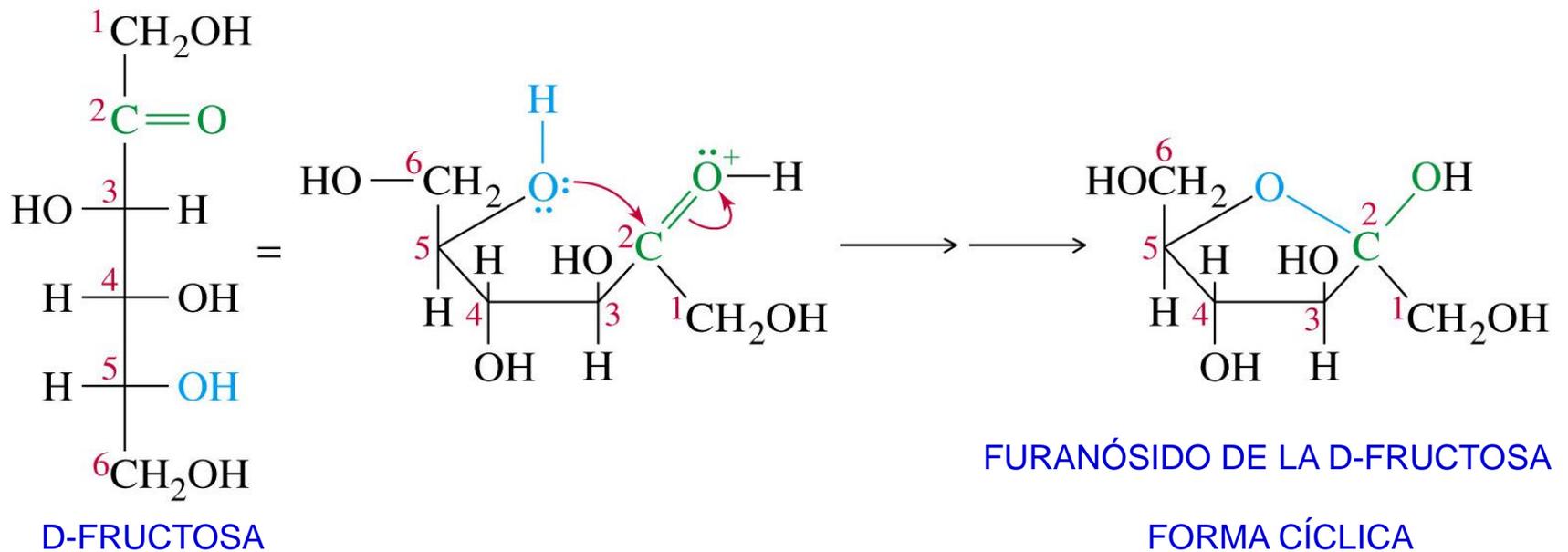
REPRESENTACIÓN DE FISHER



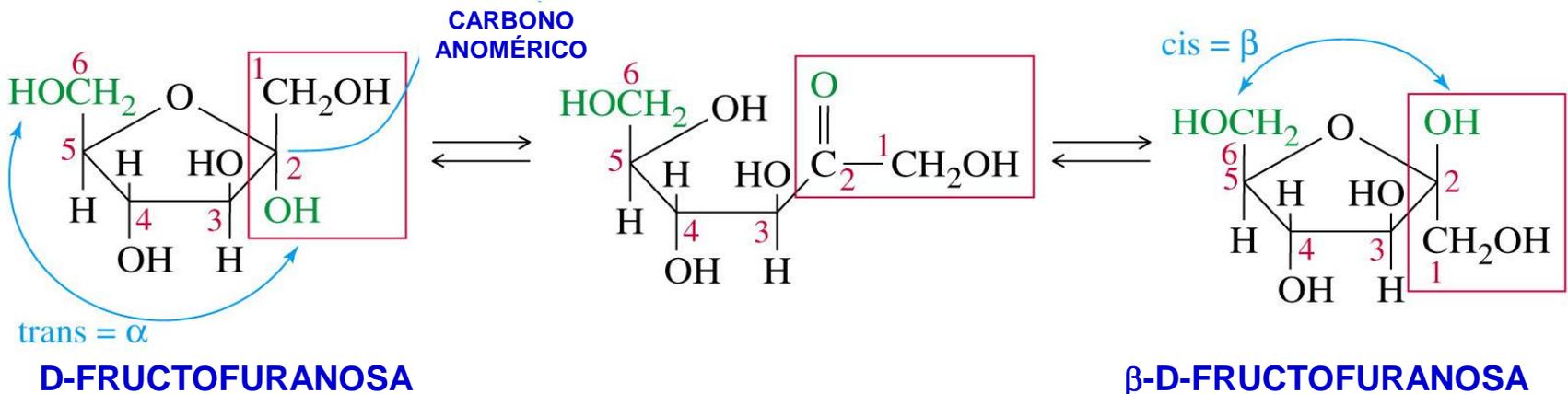
REPRESENTACIÓN DE HAWORTH



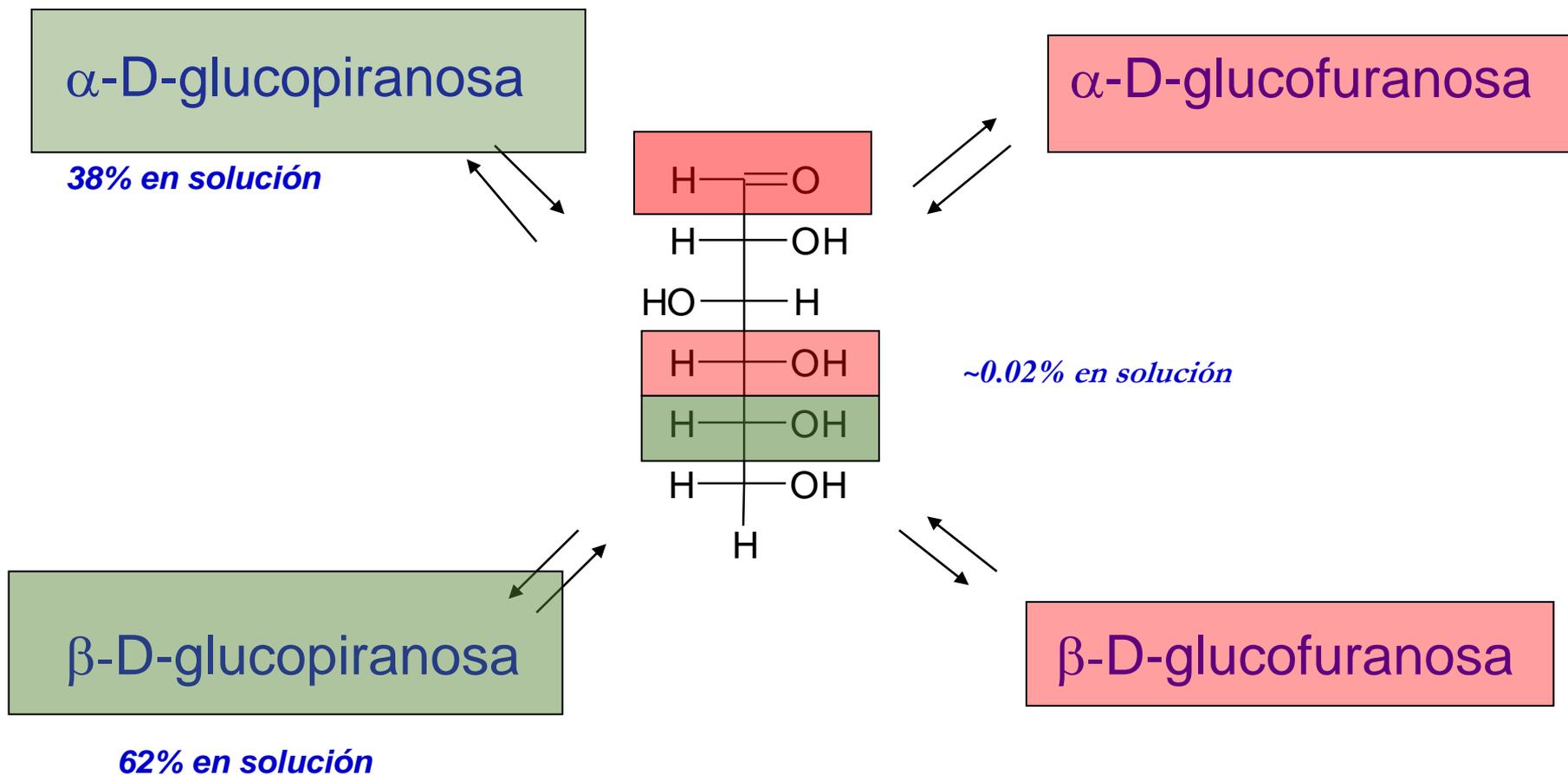
# CONFÓRMEROS DE LA D-FRUCTOSA



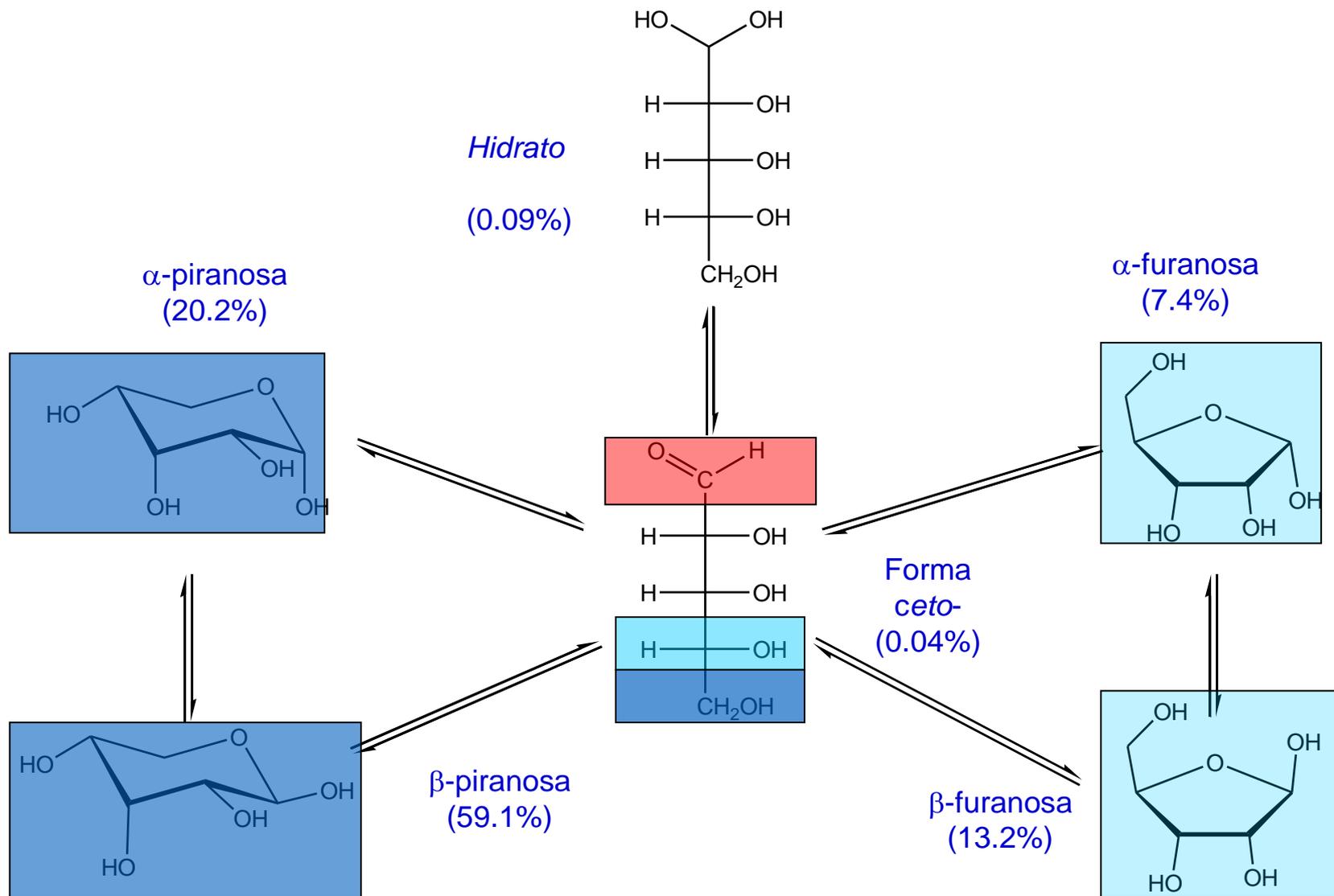
# ANÓMEROS DE LA D-FRUCTOSA



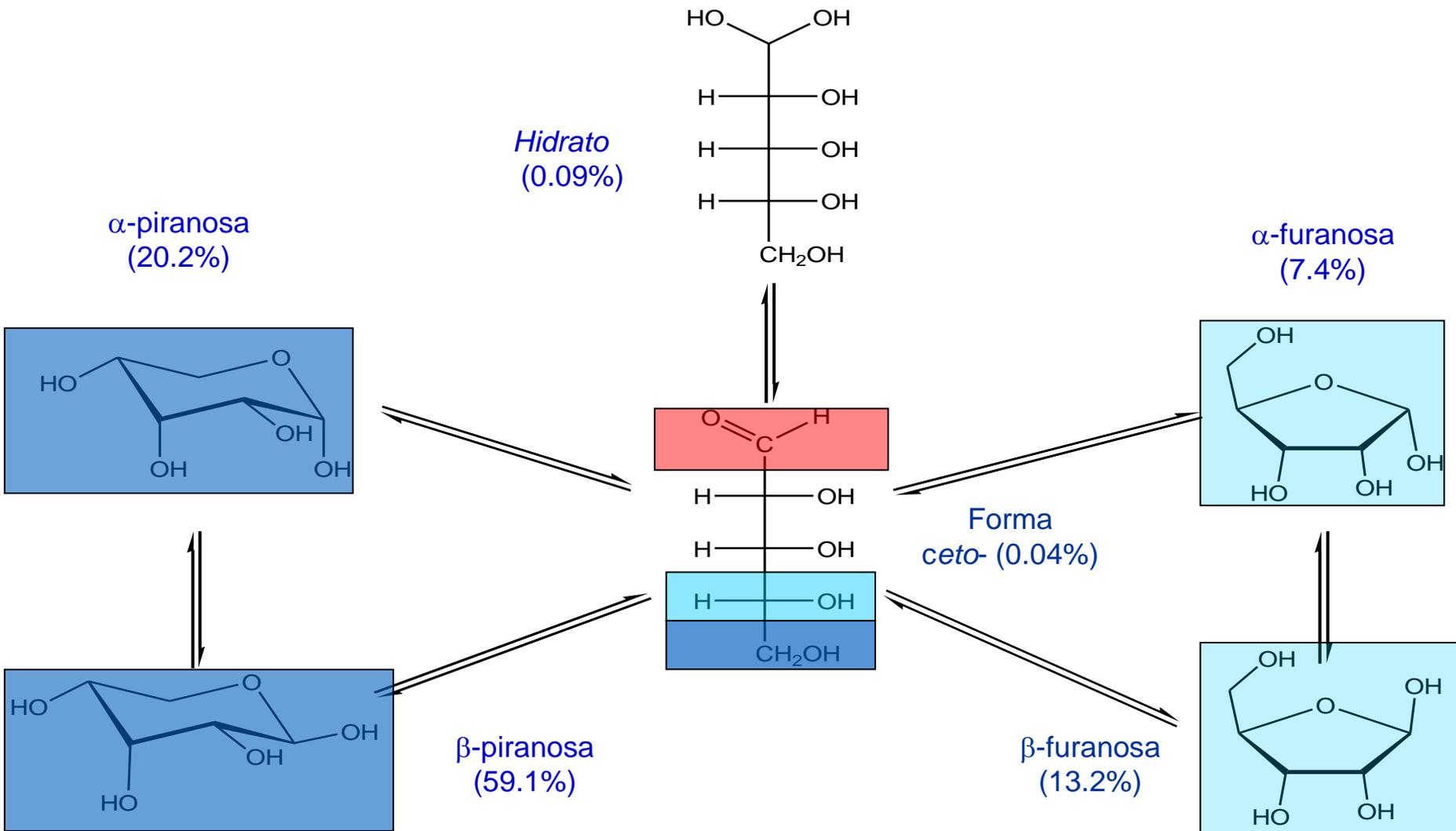
# Glucosa Acíclica y Cíclica

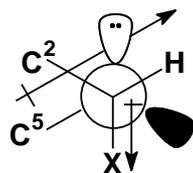
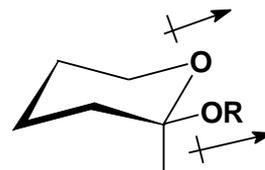
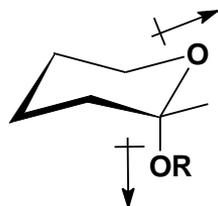
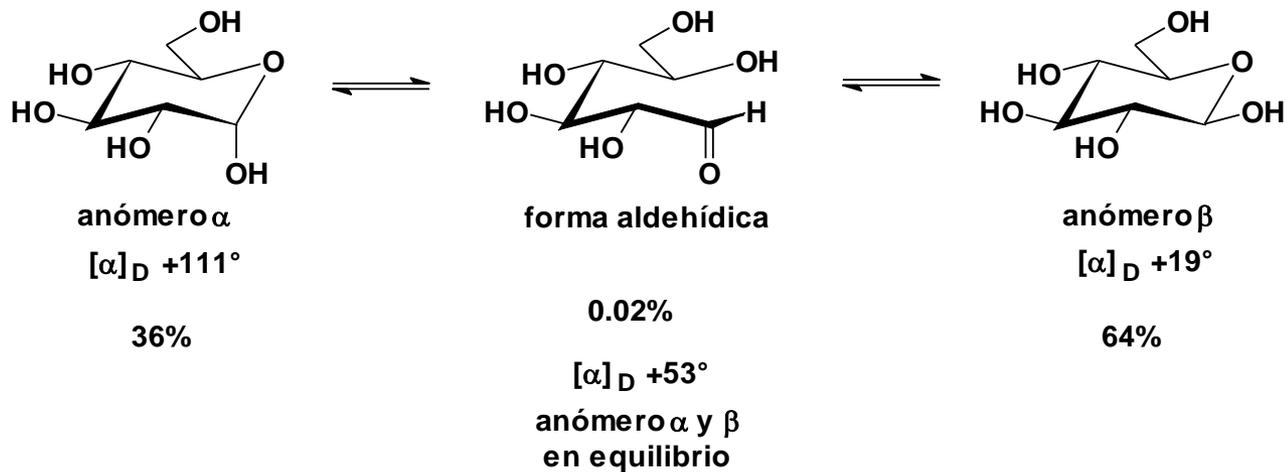


# Mutarrotación de la ribosa

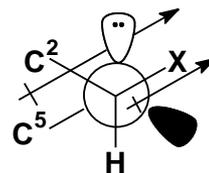


# Mutarrotación de la ribosa





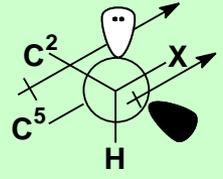
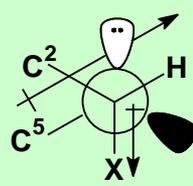
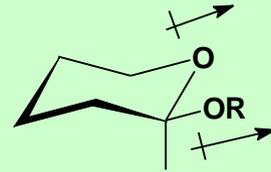
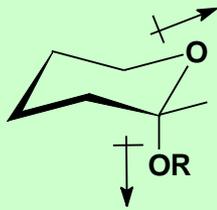
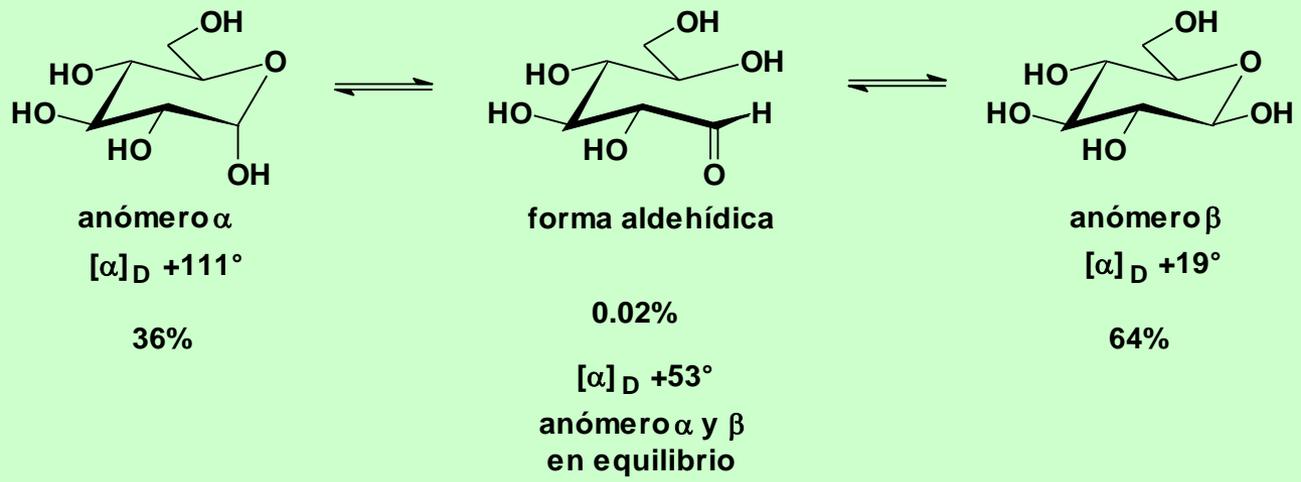
**anómero  $\alpha$**   
**X-axial**



**anómero  $\beta$**   
**X-ecuatorial**

**(+ Estable)**





anómero  $\alpha$   
 X-axial

anómero  $\beta$   
 X-ecuatorial

(+ Estable)



## TAREA: REVISAR EL SIGUIENTE ARTÍCULO (AMYD TEMA 4)

### NMR and the structure of D-glucose

Jerome E. Gurst, *J. Chem. Educ.*, 1991,68,1003

DOI: 10.1021/ed068p1003



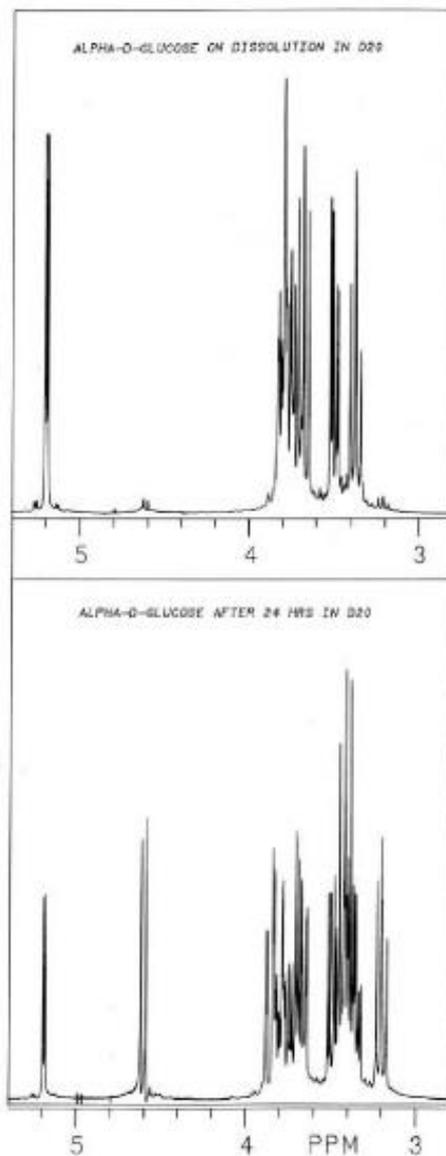


Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\alpha$ -D-glucose. Upon dissolution in  $\text{D}_2\text{O}$  (top). After 24 hours (bottom).

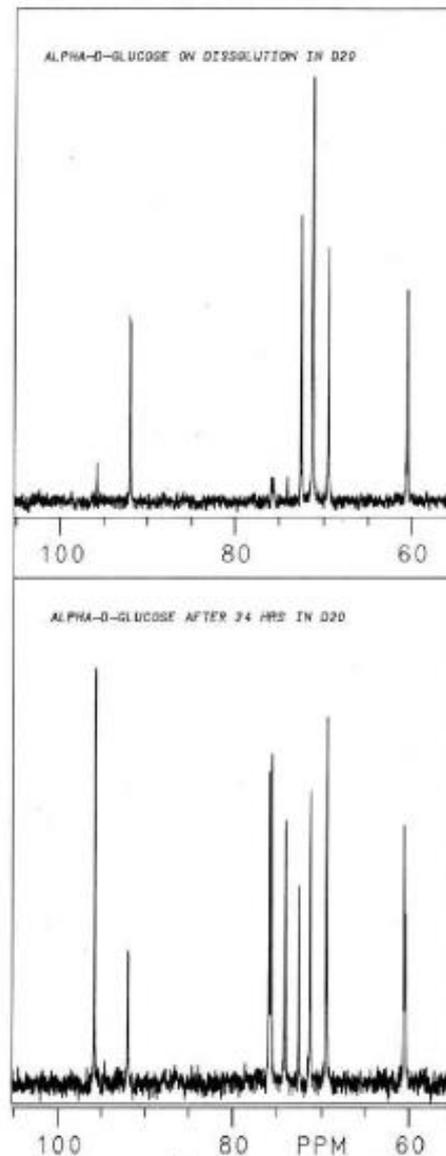
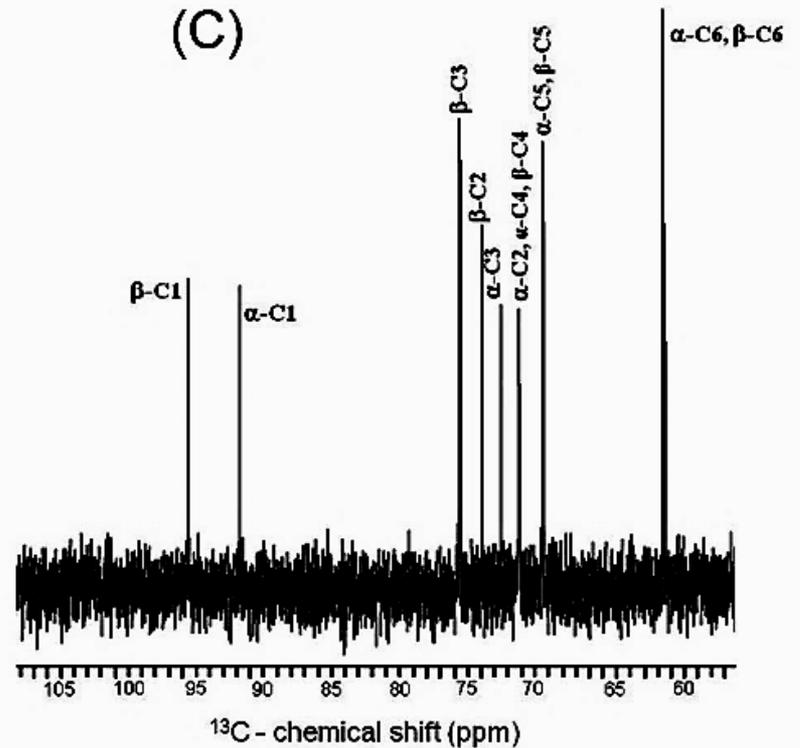
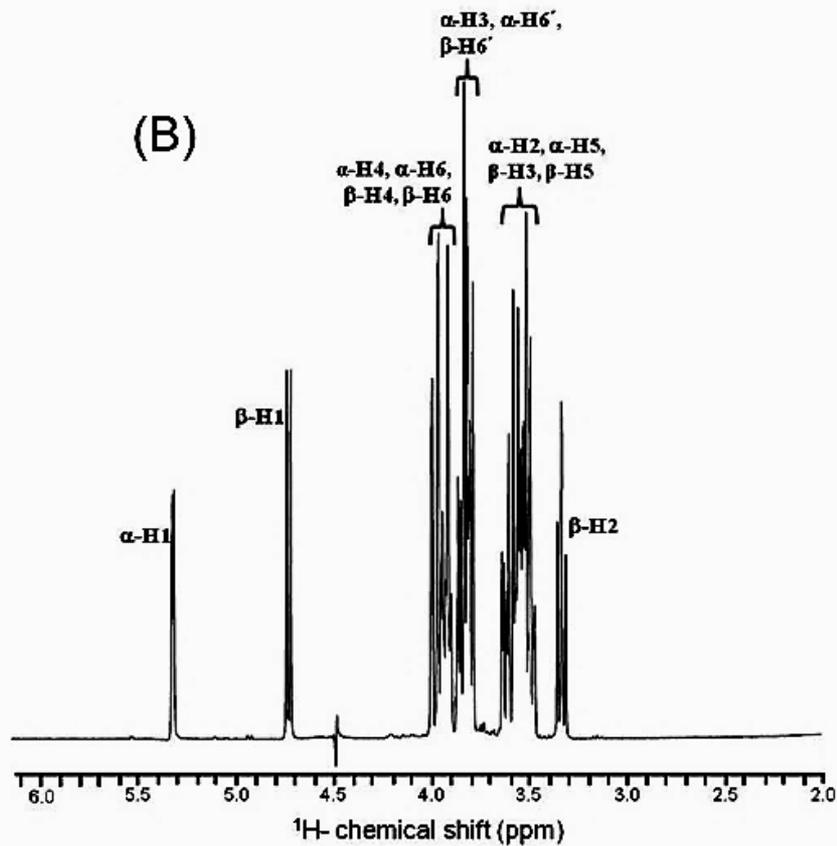
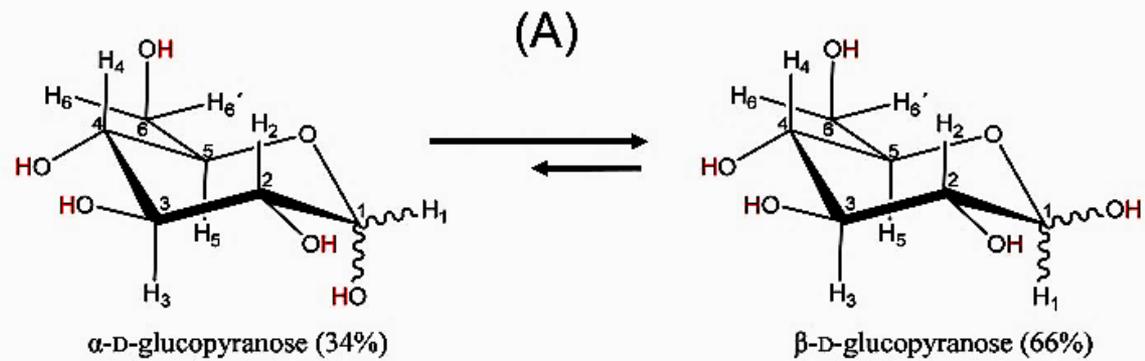
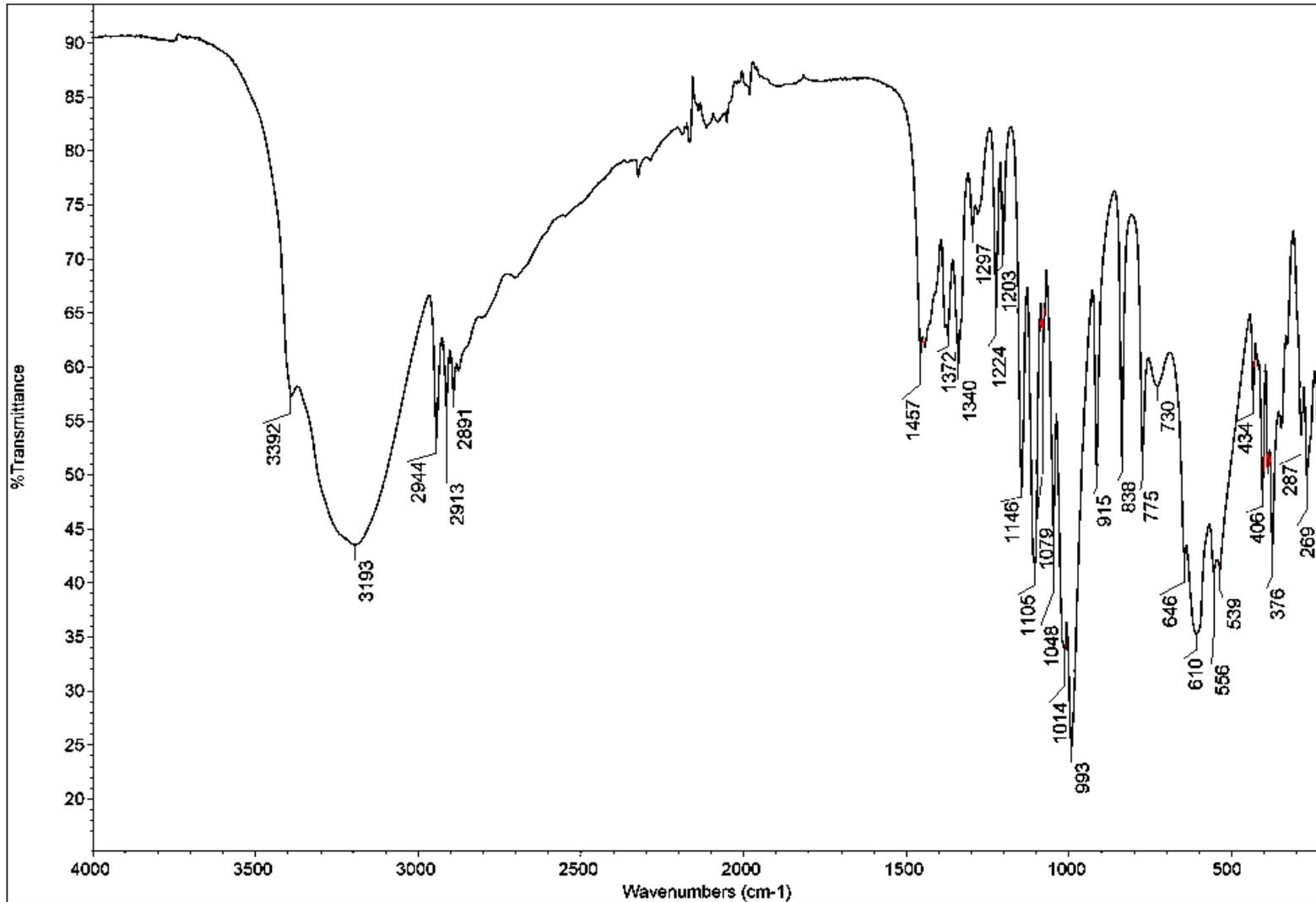


Figure 3. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $\alpha$ -D-glucose. Upon dissolution in  $\text{D}_2\text{O}$  (top). After 24 hours (bottom).





# Espectro IR de la D-glucosa



[http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/wp-content/uploads/2015/12/D-Glucose.png](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/wp-content/uploads/2015/12/D-Glucose.png)



## Composición porcentual de las aldosas en solución acuosa en equilibrio a 40°. Determinado por GLC

| Aldosa             | $\alpha$ - Piranosa | $\beta$ - Piranosa | $\alpha$ - Furanosa | $\beta$ - Furanosa |
|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Ribosa             | 20                  | 56                 | 6                   | 18                 |
| Arabinosa          | 63                  | 34                 |                     | 3                  |
| Xilosa             | 33                  | 67                 |                     | <1                 |
| Lixosa             | 71                  | 29                 |                     | <1                 |
| Alosa              | 18                  | 70                 | 5                   | 7                  |
| Altrosa            | 27                  | 40                 | 20                  | 13                 |
| Glucosa            | 36                  | 64                 |                     | <1                 |
| Manosa             | 67                  | 33                 |                     | <1                 |
| Gulosa             | <22                 | >78                |                     | <1                 |
| Idosa <sup>a</sup> | 31                  | 37                 | 16                  | 16                 |
| Galactosa          | 27                  | 73                 |                     | <1                 |
| Talosa             | 40                  | 29                 | 20                  | 11                 |

<sup>a</sup> a 60 °C



# REACCIONES



# Rearreglo Lobry de Bruyn–Alberda–van Ekenstein

Fue descubierto en 1885 por los investigadores  
Cornelis Adriaan Lobry van Troostenburg de Bruyn y Willem Alberda van Ekenstein.



Cornelis Adriaan Lobry van  
Troostenburg de Bruyn  
Químico de los países bajos  
1857-1904

[https://en.wikipedia.org/wiki/Cornelis\\_Adriaan\\_Lobry\\_van\\_Troostenburg\\_de\\_Bruyn#/media/File:Bruyn.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Cornelis_Adriaan_Lobry_van_Troostenburg_de_Bruyn#/media/File:Bruyn.jpg)

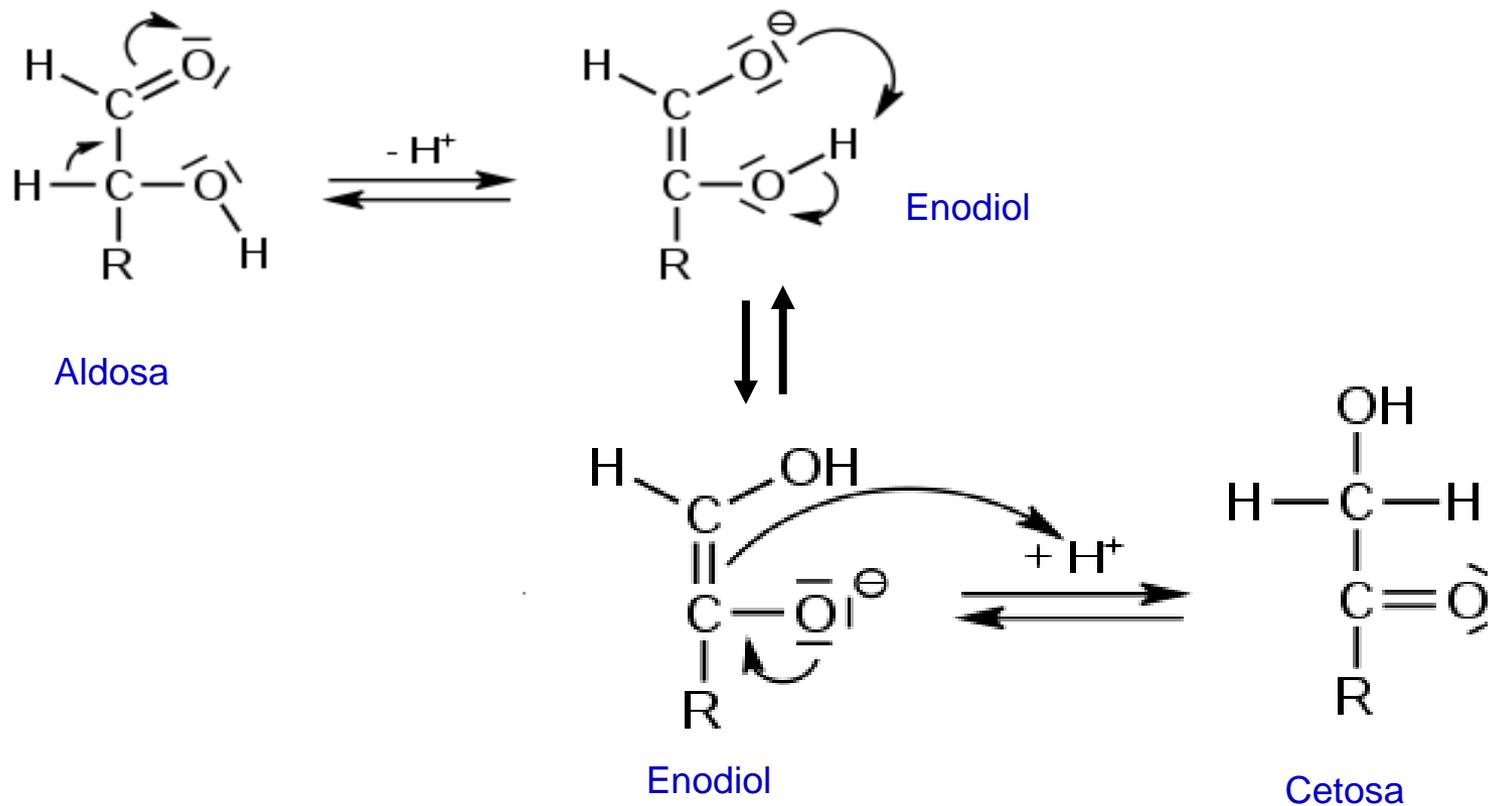


Willem Carel Antoon Alberda van  
Ekenstein  
Químico alemán  
1858-1937

[https://nl.wikipedia.org/wiki/Willem\\_Carel\\_Anton\\_Alberda\\_van\\_Ekenstein](https://nl.wikipedia.org/wiki/Willem_Carel_Anton_Alberda_van_Ekenstein)



# Rearreglo Lobry de Bruyn–Alberda–van Ekenstein

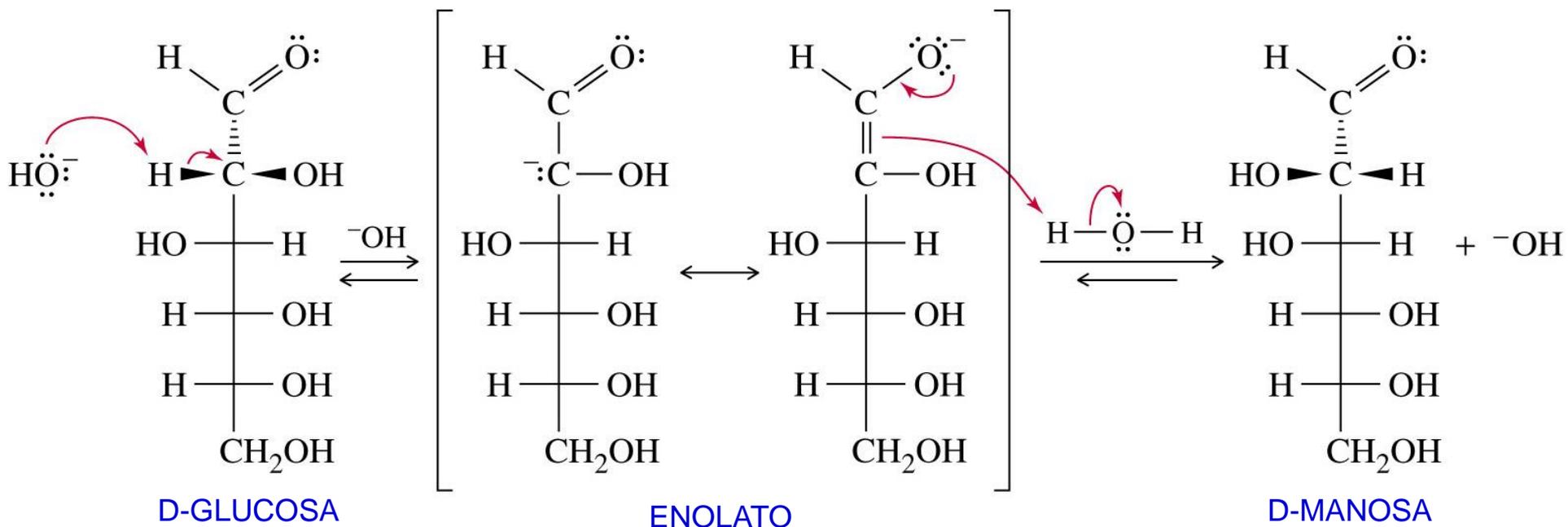


# REACCIONES DE LOS CARBOHIDRATOS

## TRANSPOSICIÓN LOBRY de BRUYN-van EKENSTEIN

Abstracción del protón en el C  $\alpha$

Reprotonación

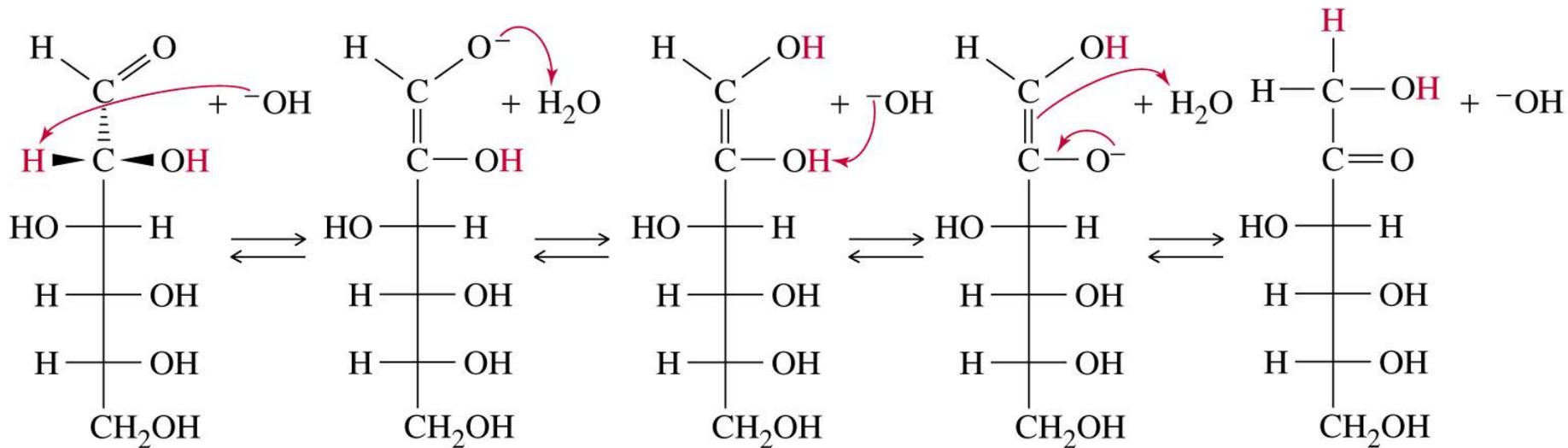


Paso. 1  
Abstracción del  
protón en el C  $\alpha$

Paso. 2  
Reprotonación  
en el O

Paso. 3  
Desprotonación  
del O en C2

Paso. 4  
Reprotonar en C1



D-GLUCOSA

ENOLATO

ENODIOL

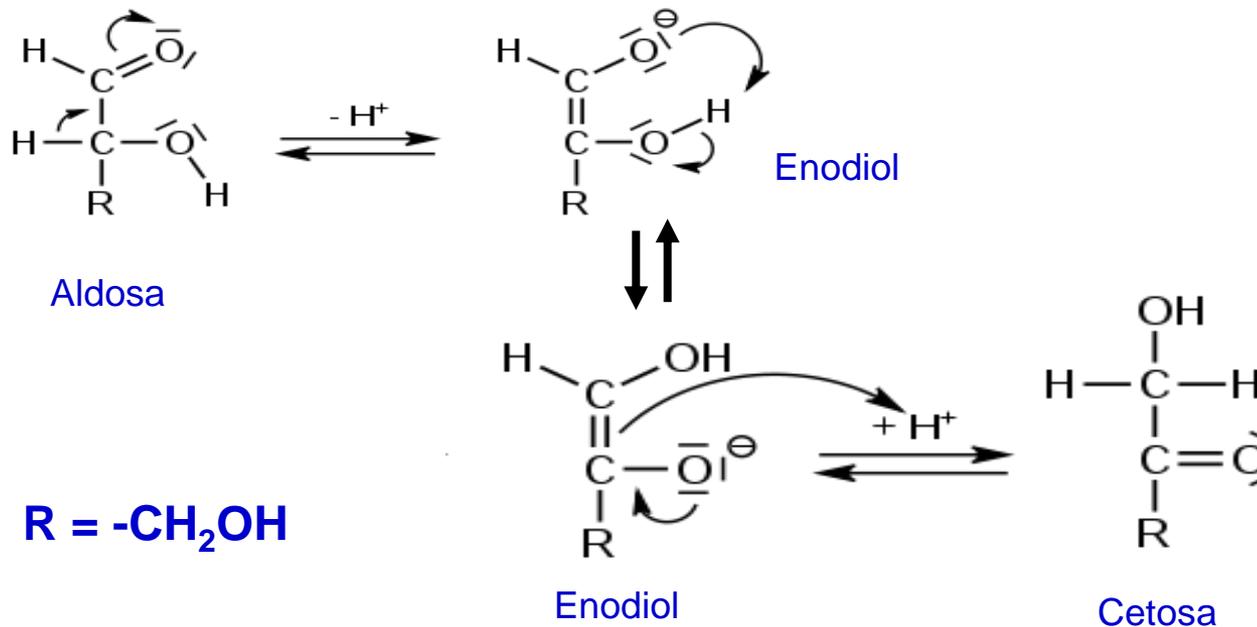
ENOLATO

D-FRUCTOSA



Estas reacciones se llevan a cabo bajo catalisis básica, pero también se han descrito bajo catálisis ácida o en medio neutro.

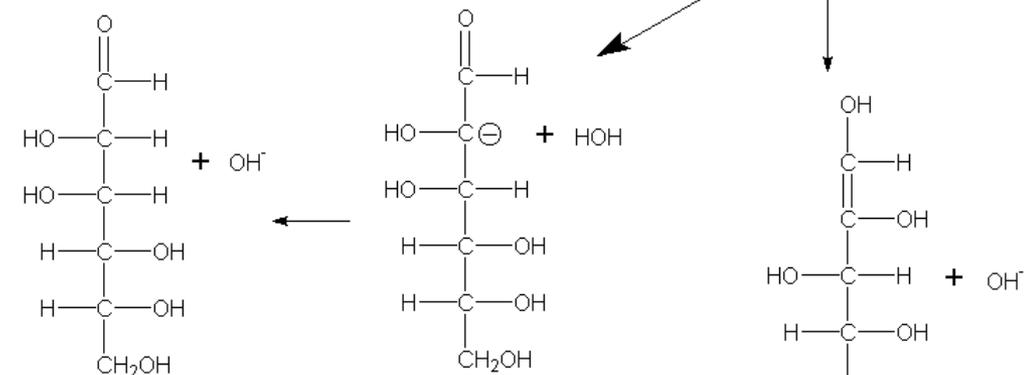
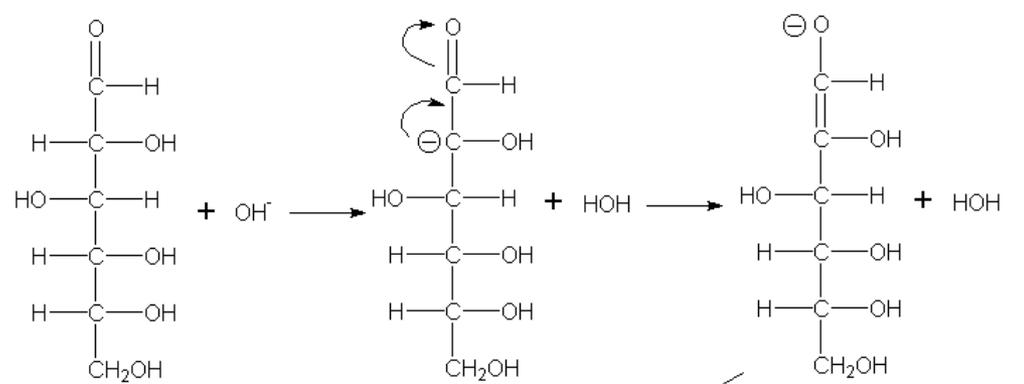
Una reacción de rearrreglo típica es entre la aldotriosa gliceraldehído y la cetotriosa dihidroxiacetona en un equilibrio químico



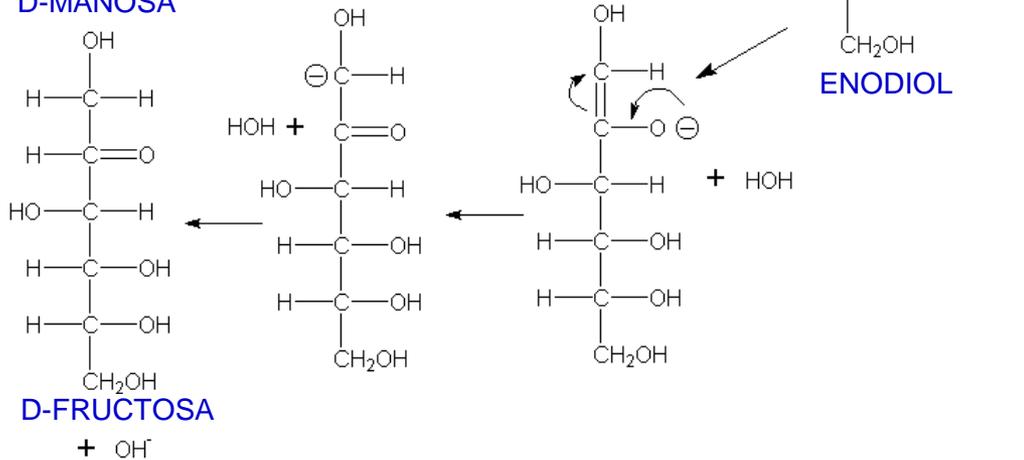
Momcilo Miljkovic *Carbohydrates: Synthesis, Mechanisms, and Stereoelectronic Effects* 2009



## D-GLUCOSA



## D-MANOSA

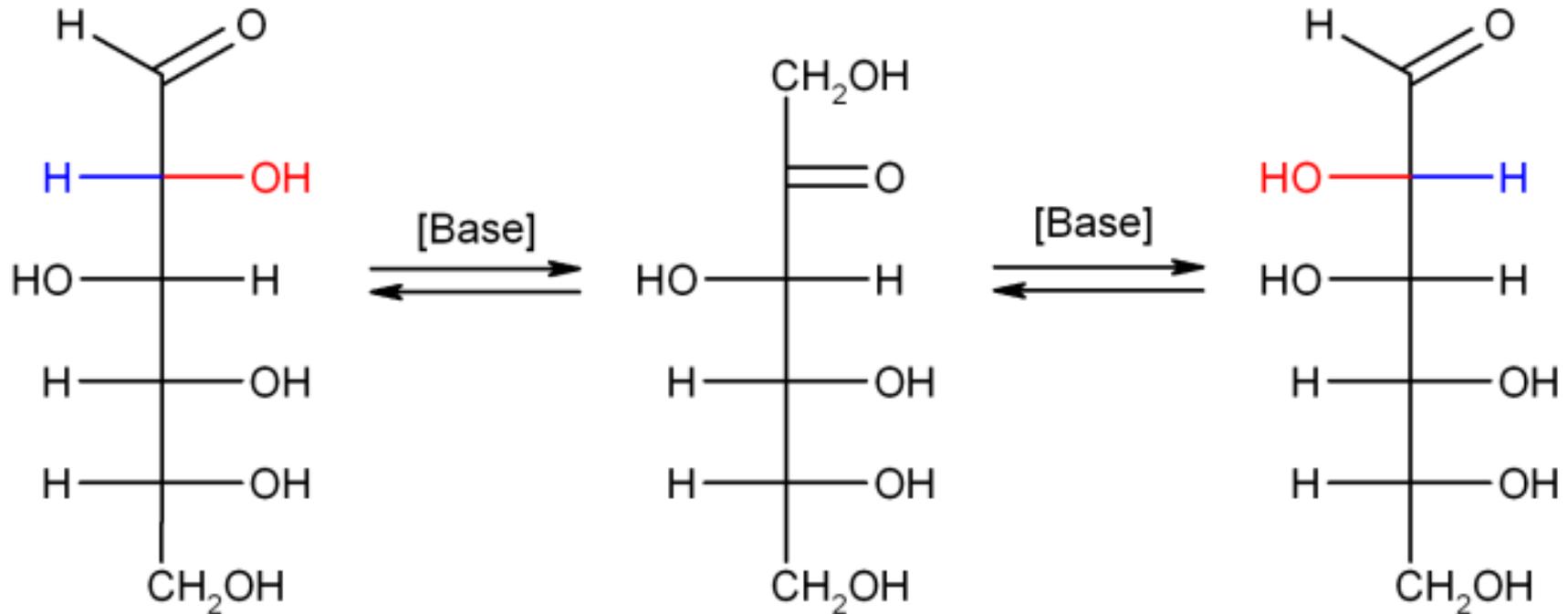


## D-FRUCTOSA

## ENODIOL



## REACCIÓN DE EPIMERIZACIÓN



D-GLUCOSA

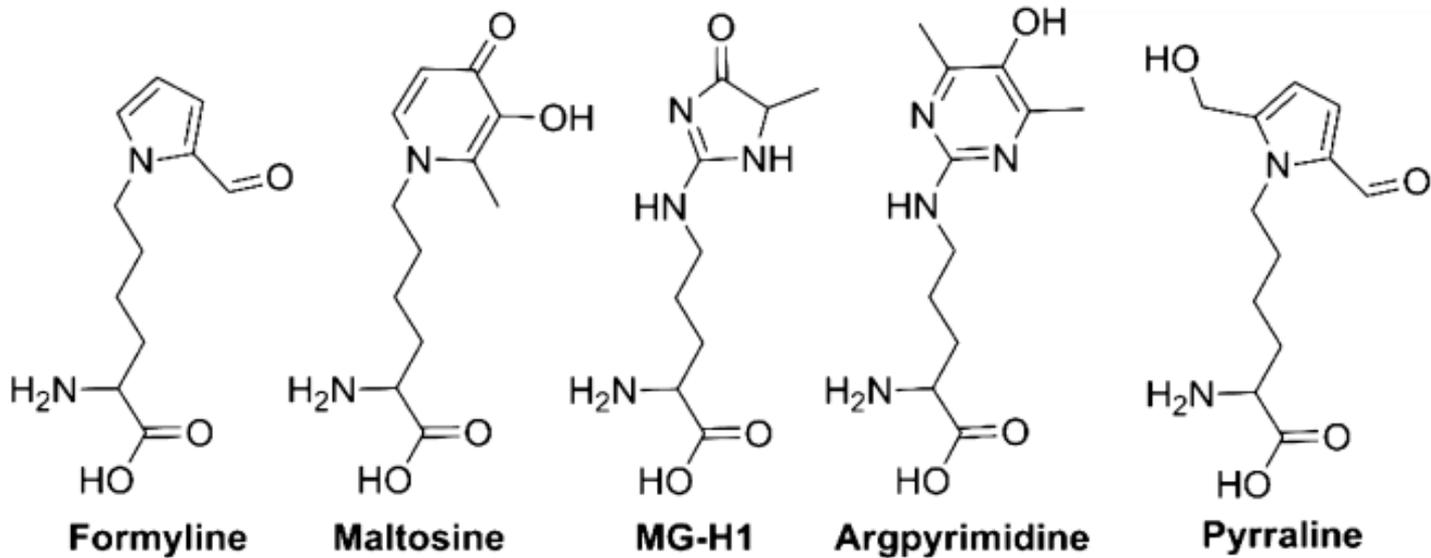
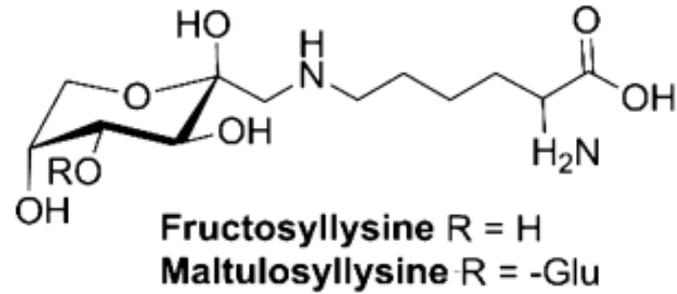
D-FRUCTOSA

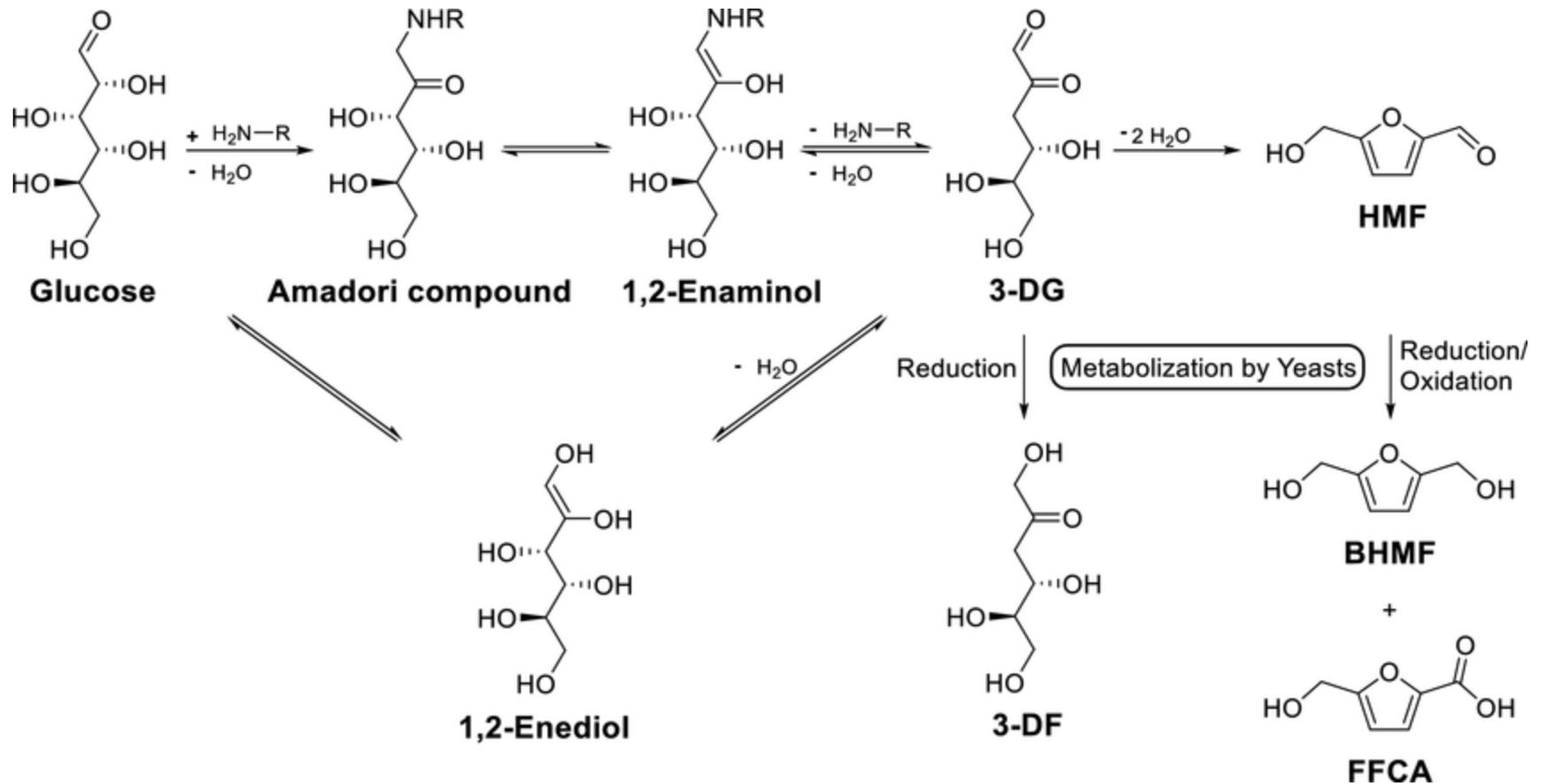
D-MANOSA

[https://en.wikipedia.org/wiki/Lobry\\_de\\_Bruyn%E2%80%93van\\_Ekenstein\\_transformation#/media/File:Glucose\\_Fructose\\_Mannose\\_Gleichgewicht.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Lobry_de_Bruyn%E2%80%93van_Ekenstein_transformation#/media/File:Glucose_Fructose_Mannose_Gleichgewicht.png)



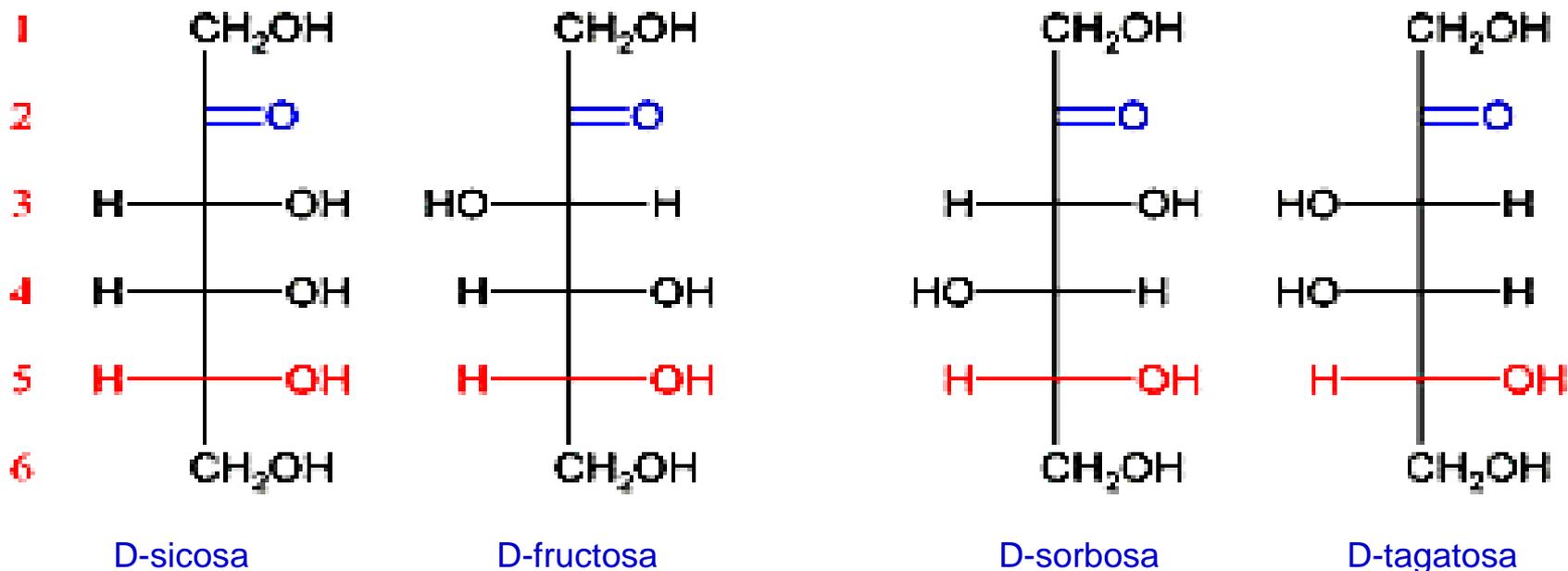
# PRODUCTOS DE MAILLARD EN LA PRODUCCIÓN DE CERVEZA



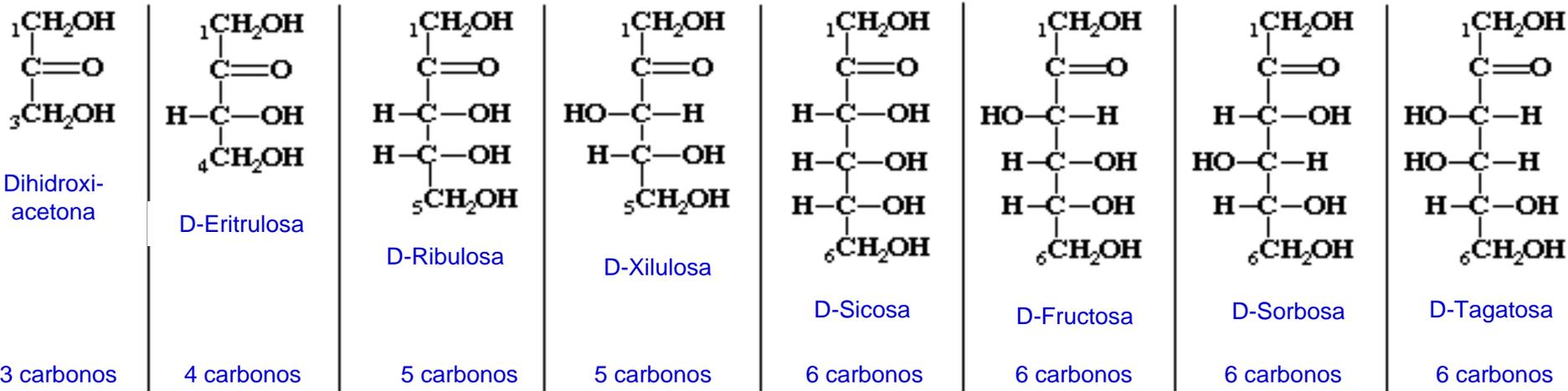


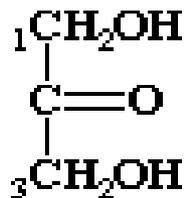


## 2-cetohecosas



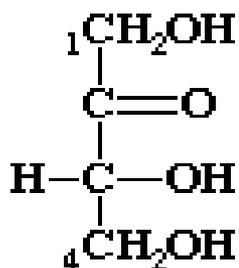
# 2-cetosas





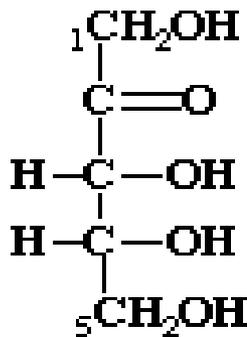
Dihidroxiacetona  
acetone

3 carbonos



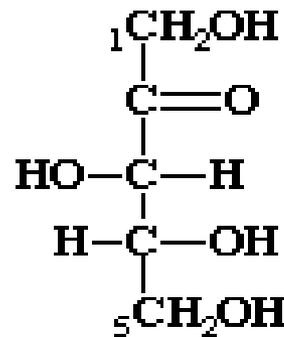
D-Eritulosa

4 carbonos



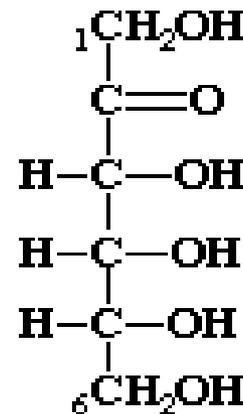
D-Ribulosa

5 carbonos



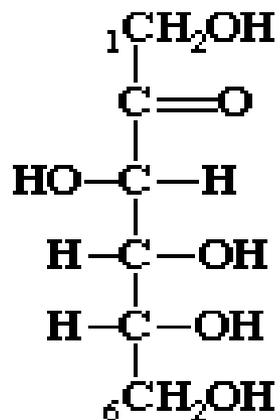
D-Xilulosa

5 carbonos



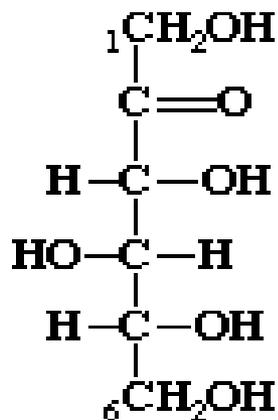
D-Sicosa

6 carbonos



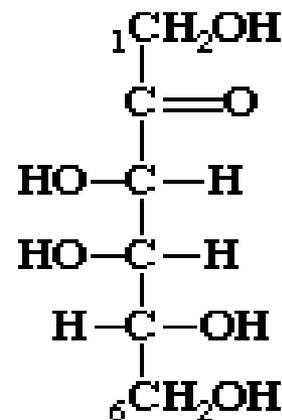
D-Fructosa

6 carbonos



D-Sorbosa

6 carbonos

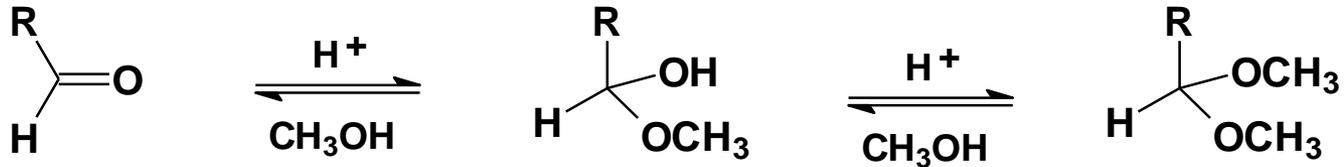


D-Tagatosa

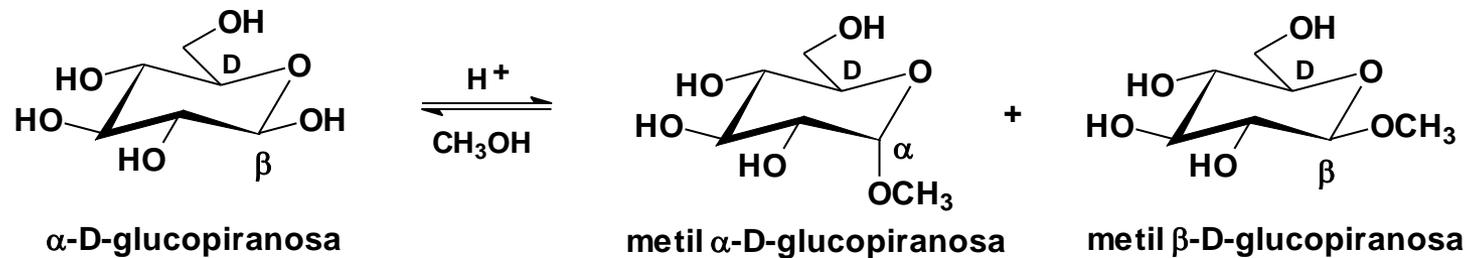
6 carbonos

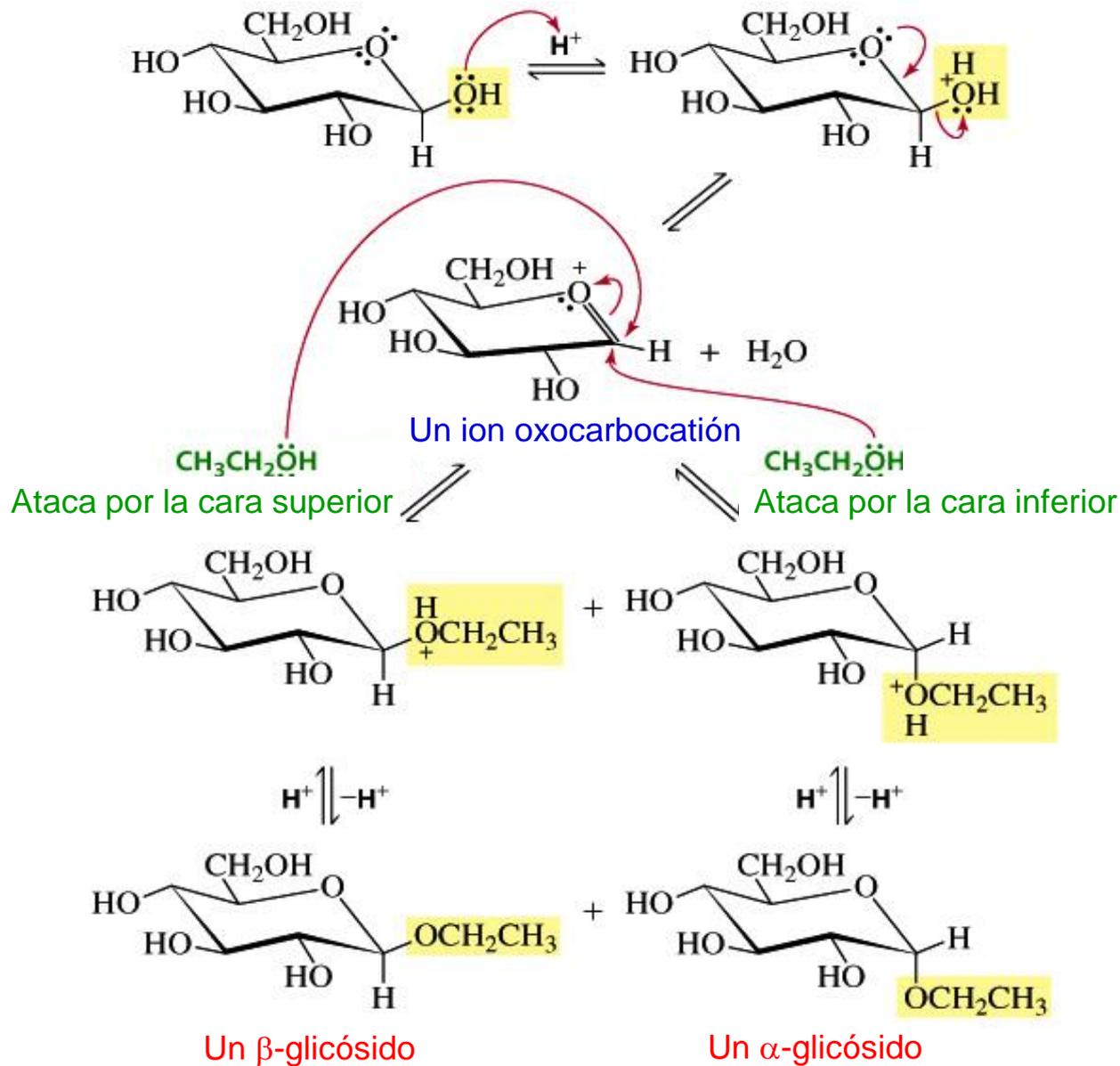


## Obtención de acetales y cetales



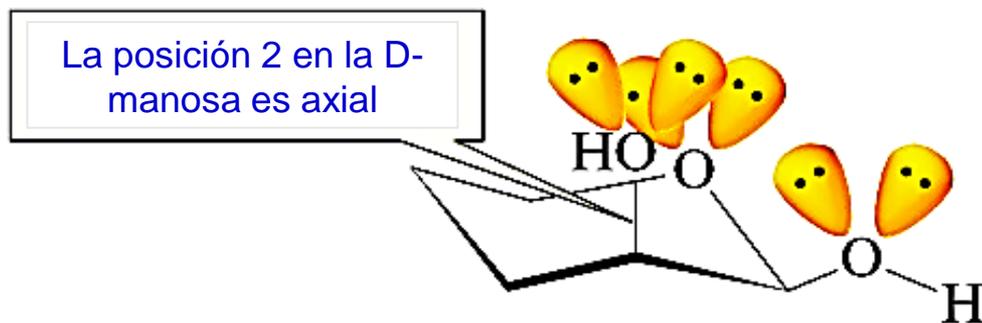
## Obtención de glicósidos (acetales).



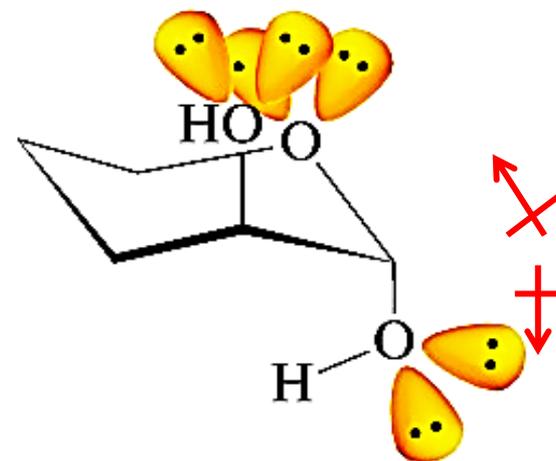


# Efecto Anomérico

La formación de un glicósido favorece el producto  $\alpha$ -glucosido: efecto anomérico



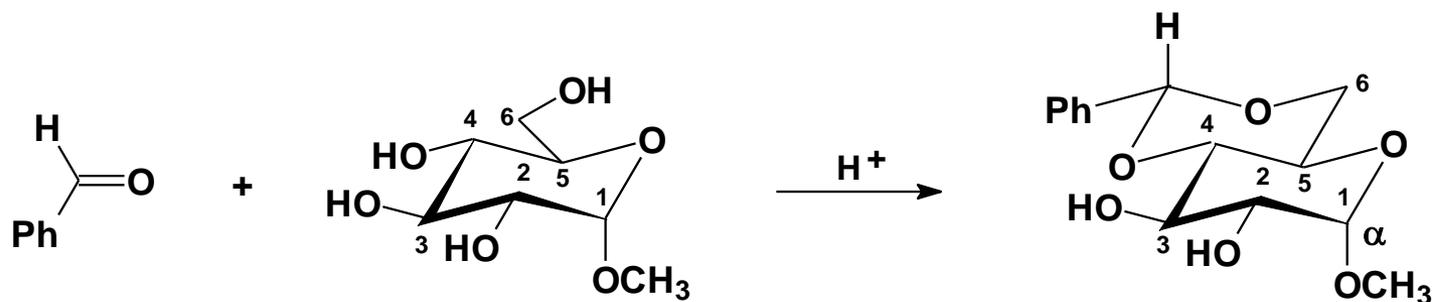
Menos estable



Mas estable



## Obtención de acetales.



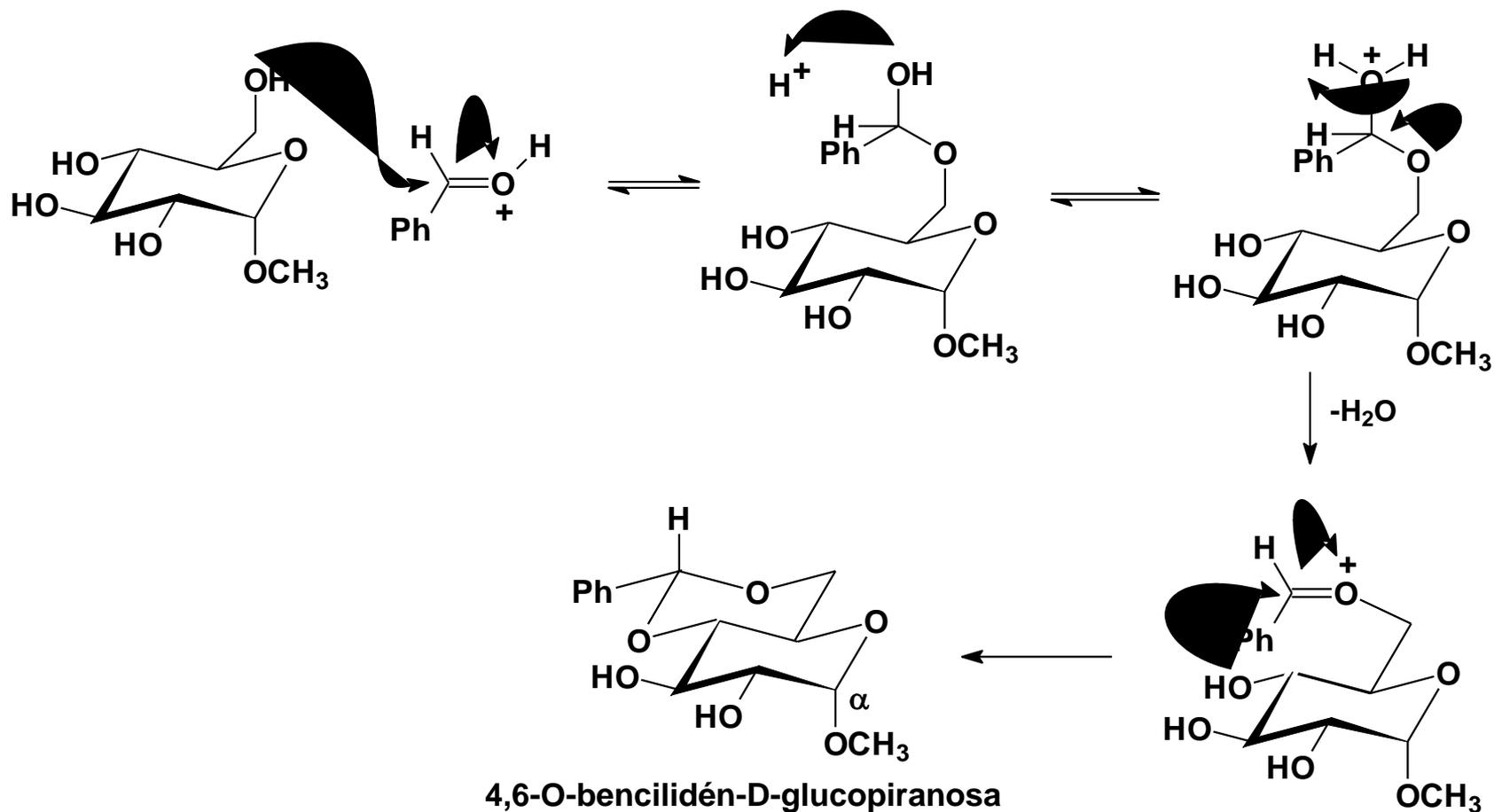
Benzaldehído

Metil  $\alpha$ -D-Glucopiranos

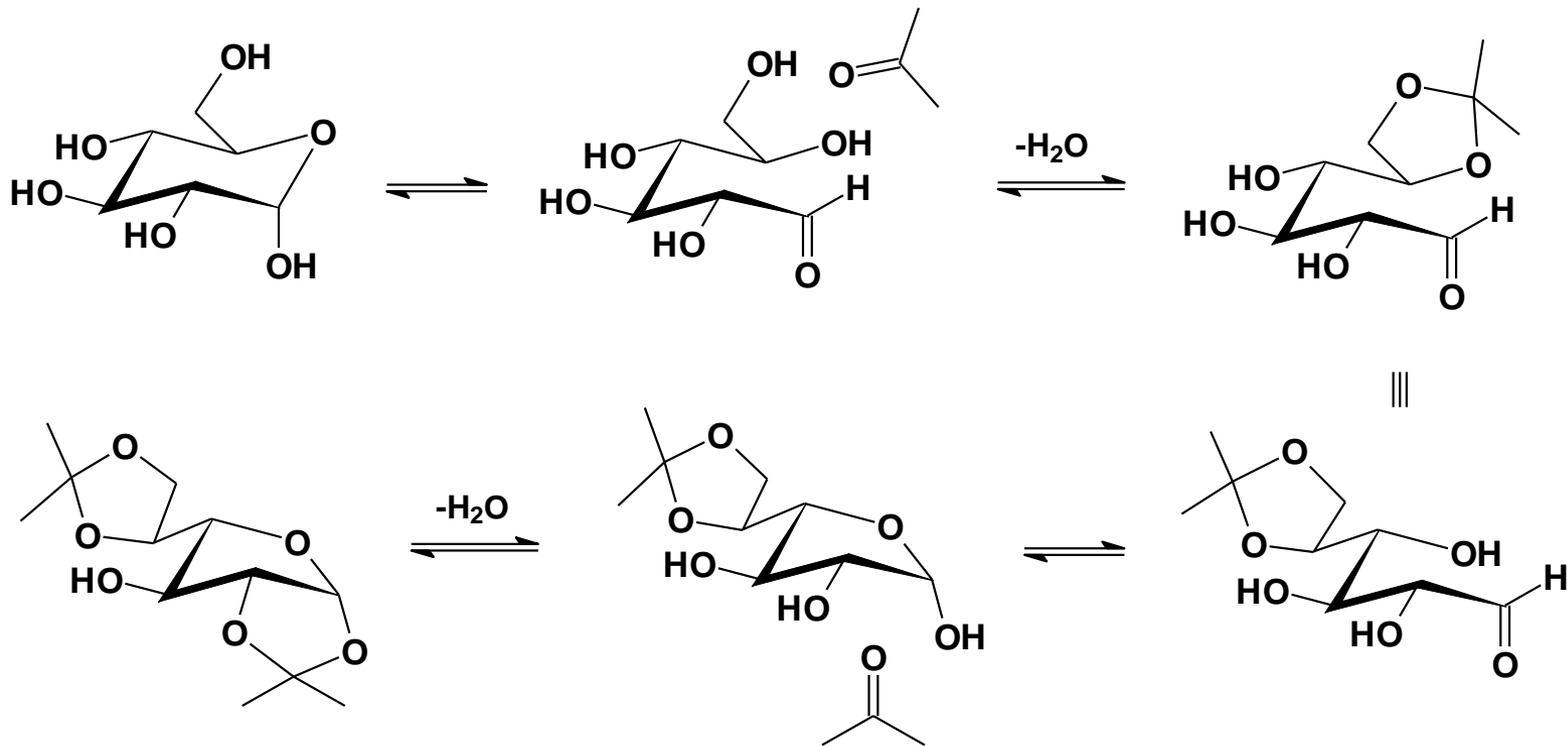
4,6-O-Bencilidén-D-glucopiranos



# Mecanismo de reacción para la obtención de acetales.

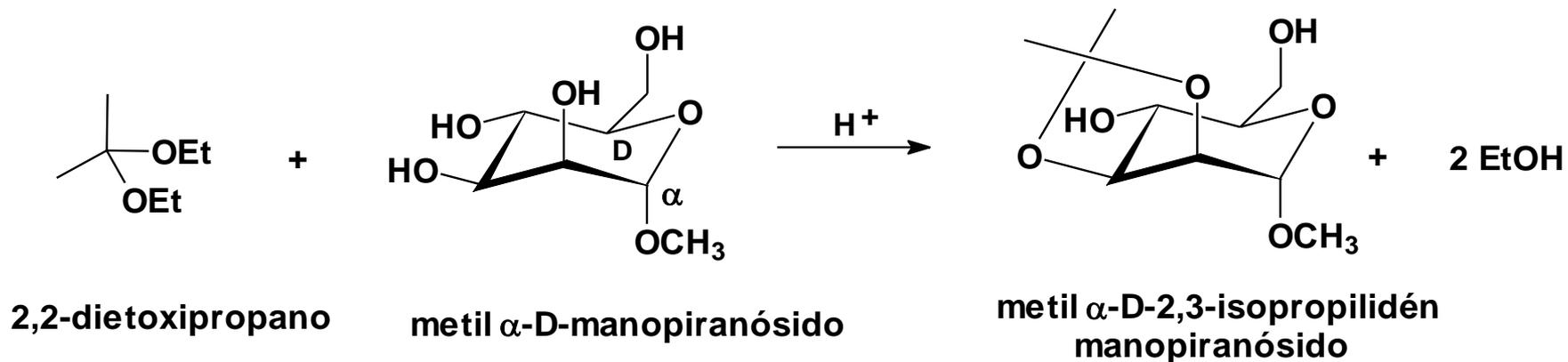
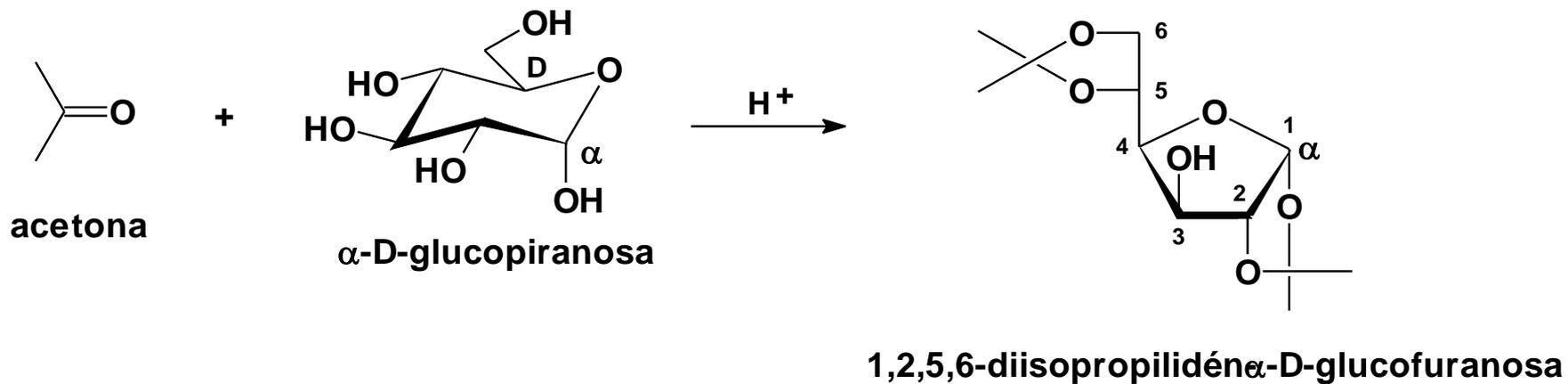


# Obtención de cetales.

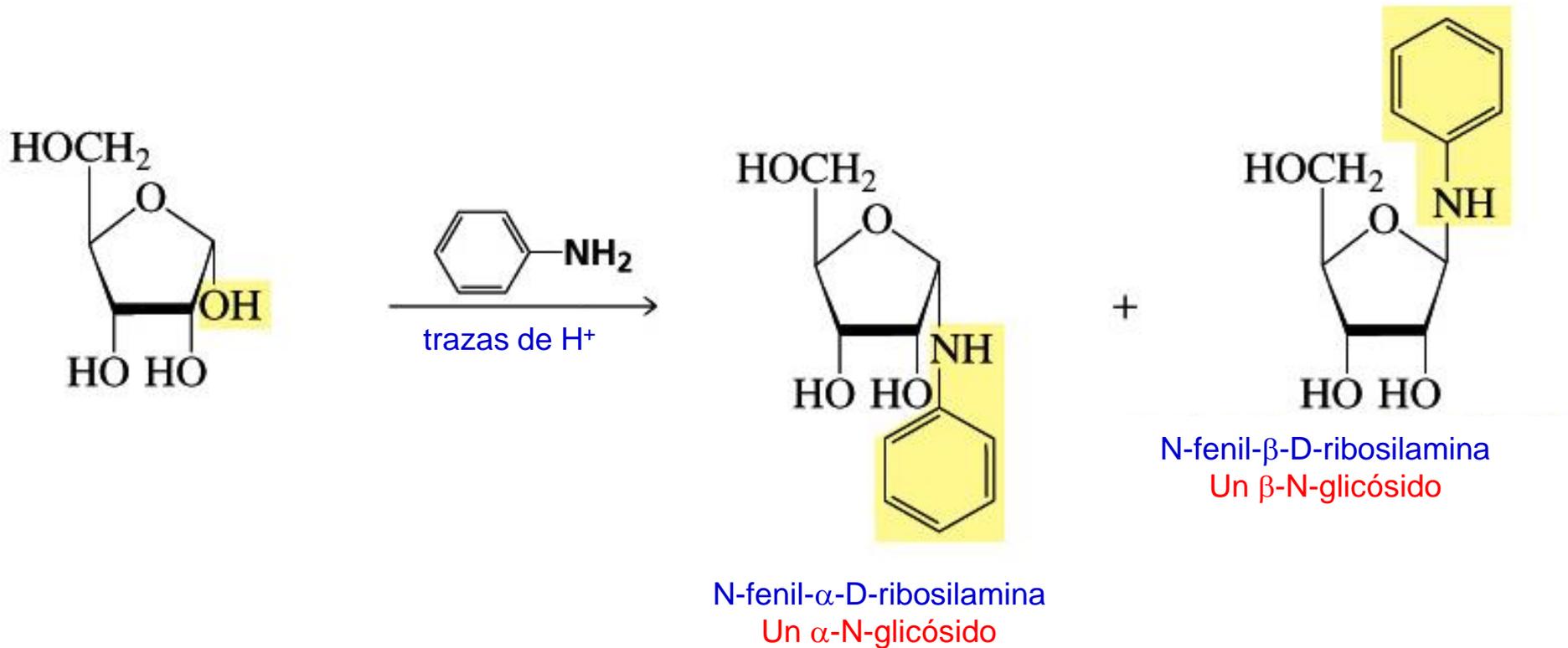


1,2,5,6-diisopropilidén- $\alpha$ -D-glucopiranososa

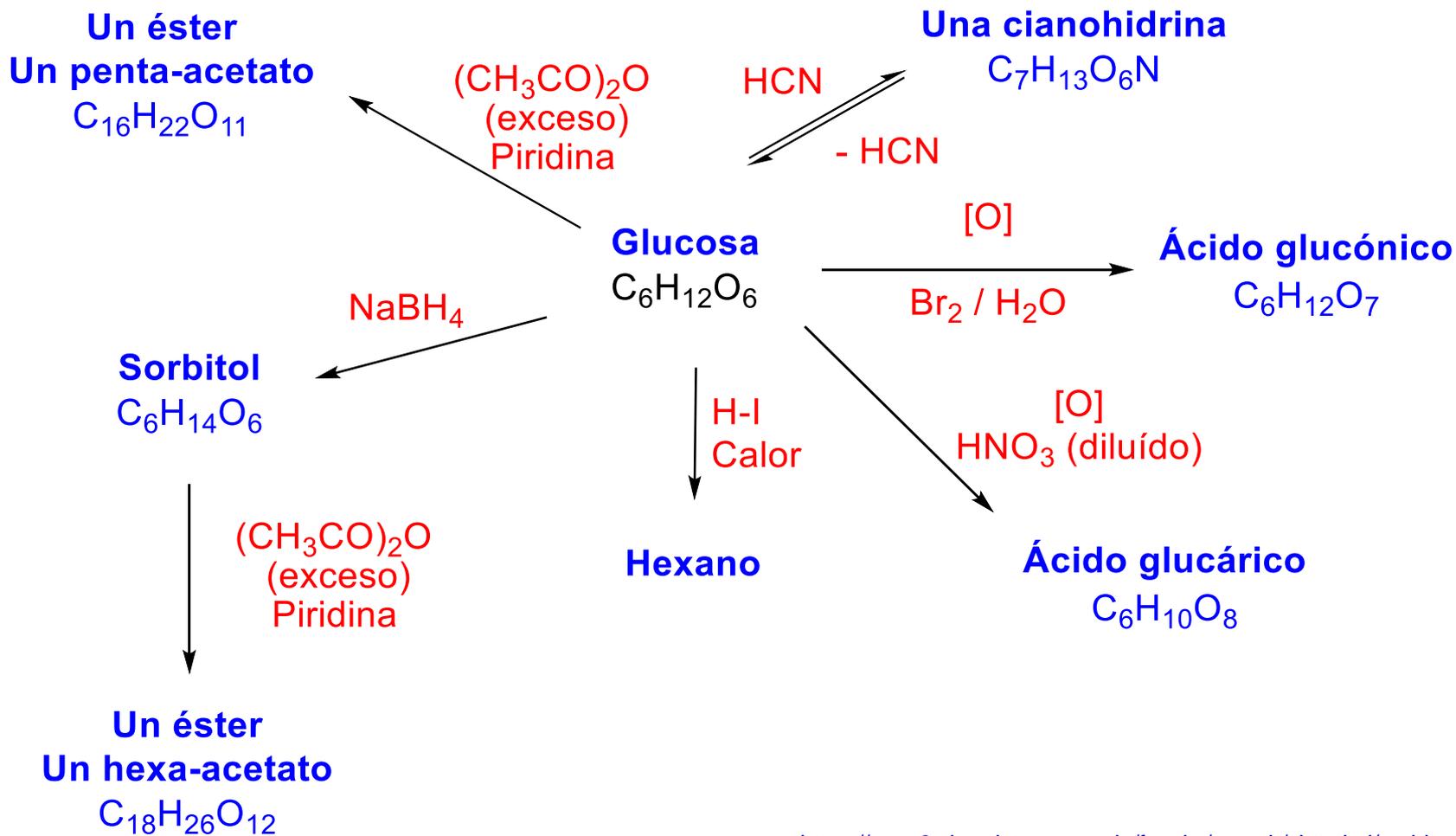




# Formación de un *N*-Glicósido

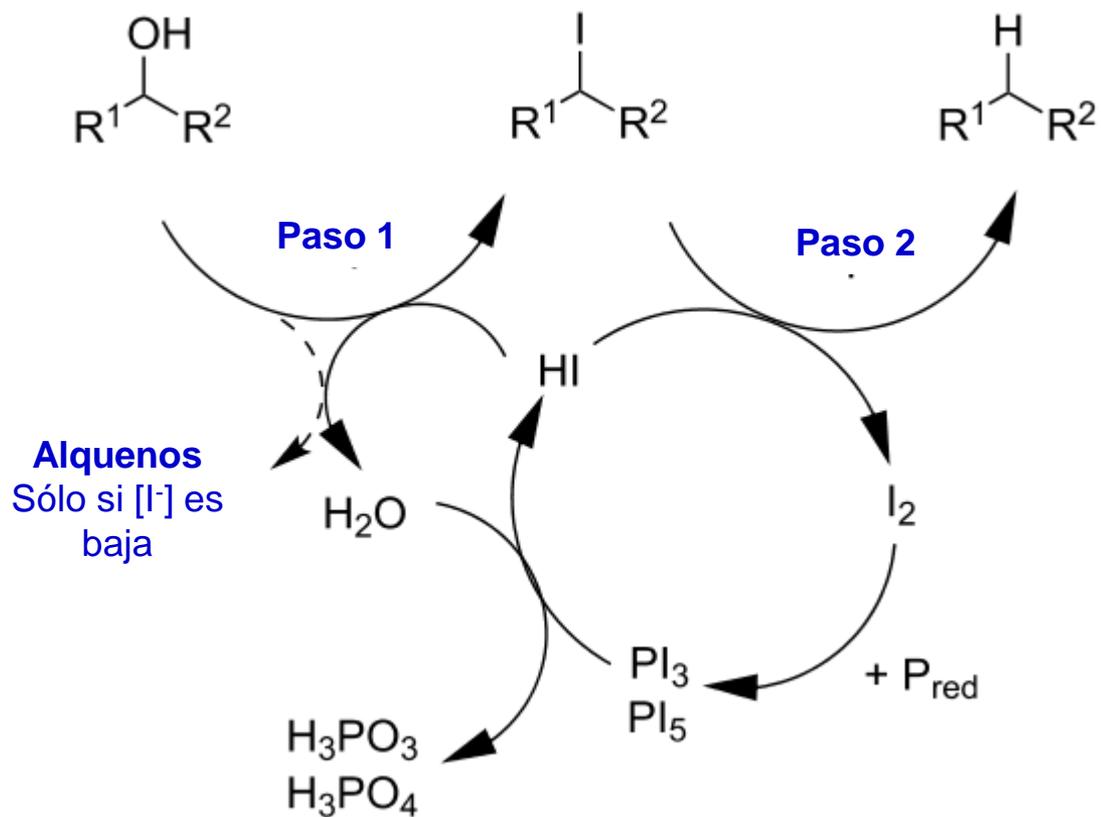
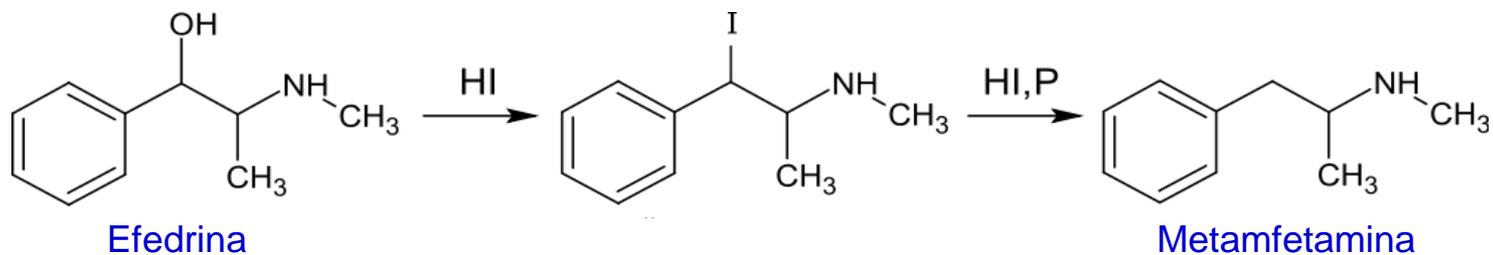


# REACCIONES



<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/carbhyd.htm>



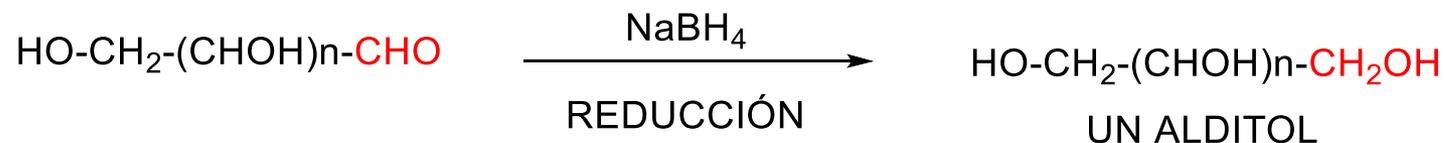


<https://chemistry.stackexchange.com/questions/15586/hi-p-reduction-mechanism>

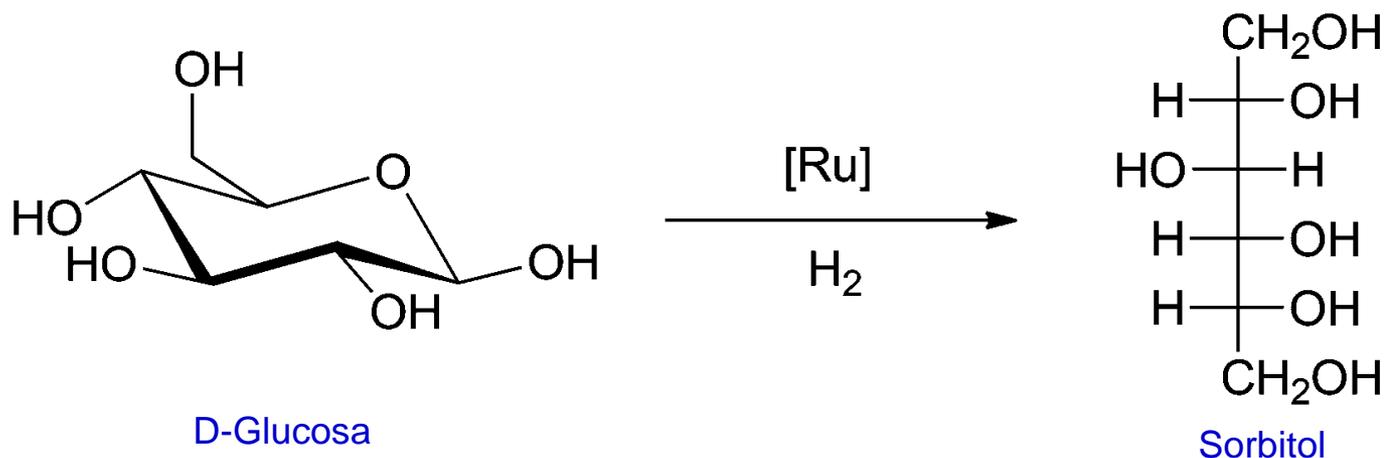


# REACCIONES DE OXIDACIÓN DE UNA ALDOSA

## RESUMEN DE REACCIONES



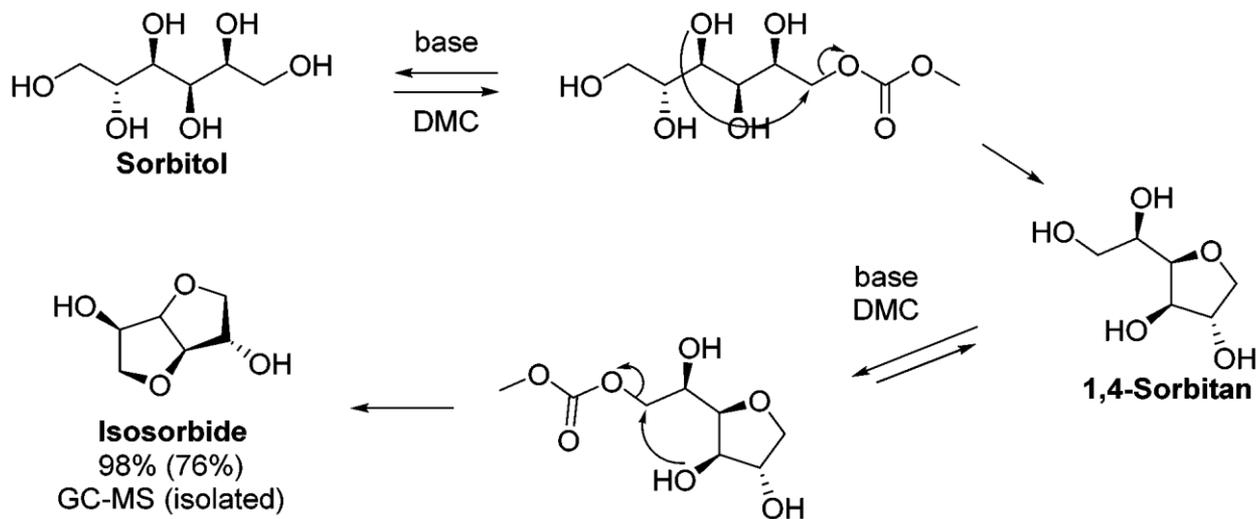
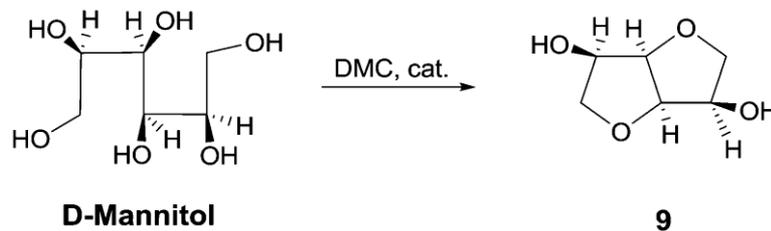
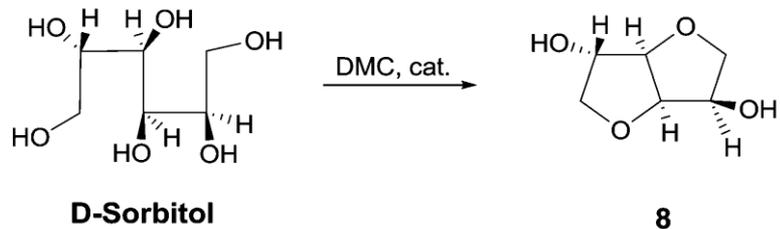
# Reducción catalítica de D-Glucosa



Chemical conversion pathways for carbohydrates  
Chandrani Chatterjee, Frances Pong and Ayusman Sen

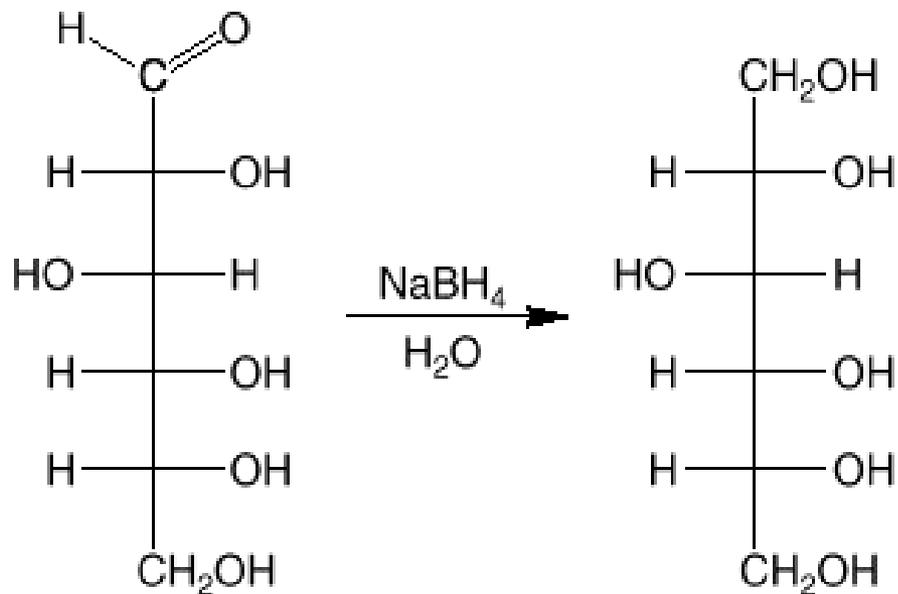
Green Chem., 2015, 17, 40 Received 9th  
[www.rsc.org/greenchem](http://www.rsc.org/greenchem)





# Reacción de reducción:

Con  $\text{NaBH}_4$  da D-glucitol (sorbitol),  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ .

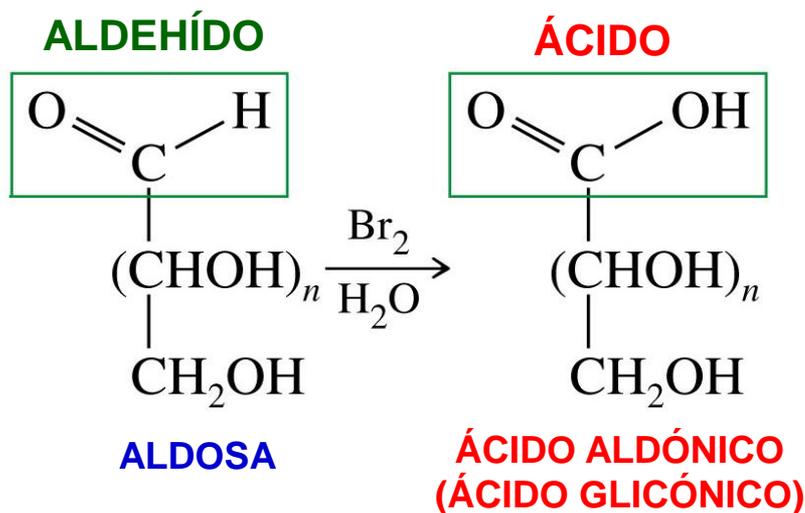


D-glucosa

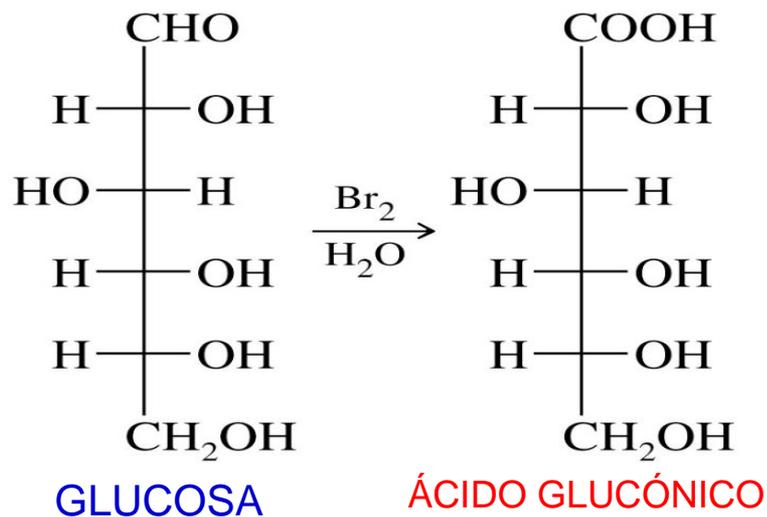
D-glucitol  
(65 %)

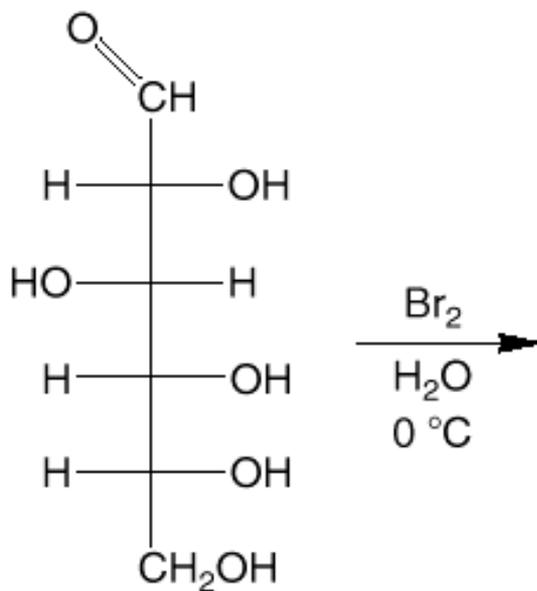


# OXIDACIÓN DE ALDOSAS CON AGUA DE BROMO

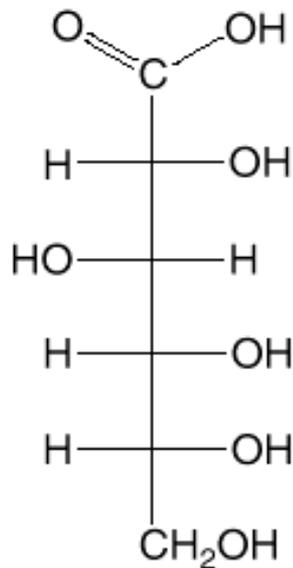


## EJEMPLO





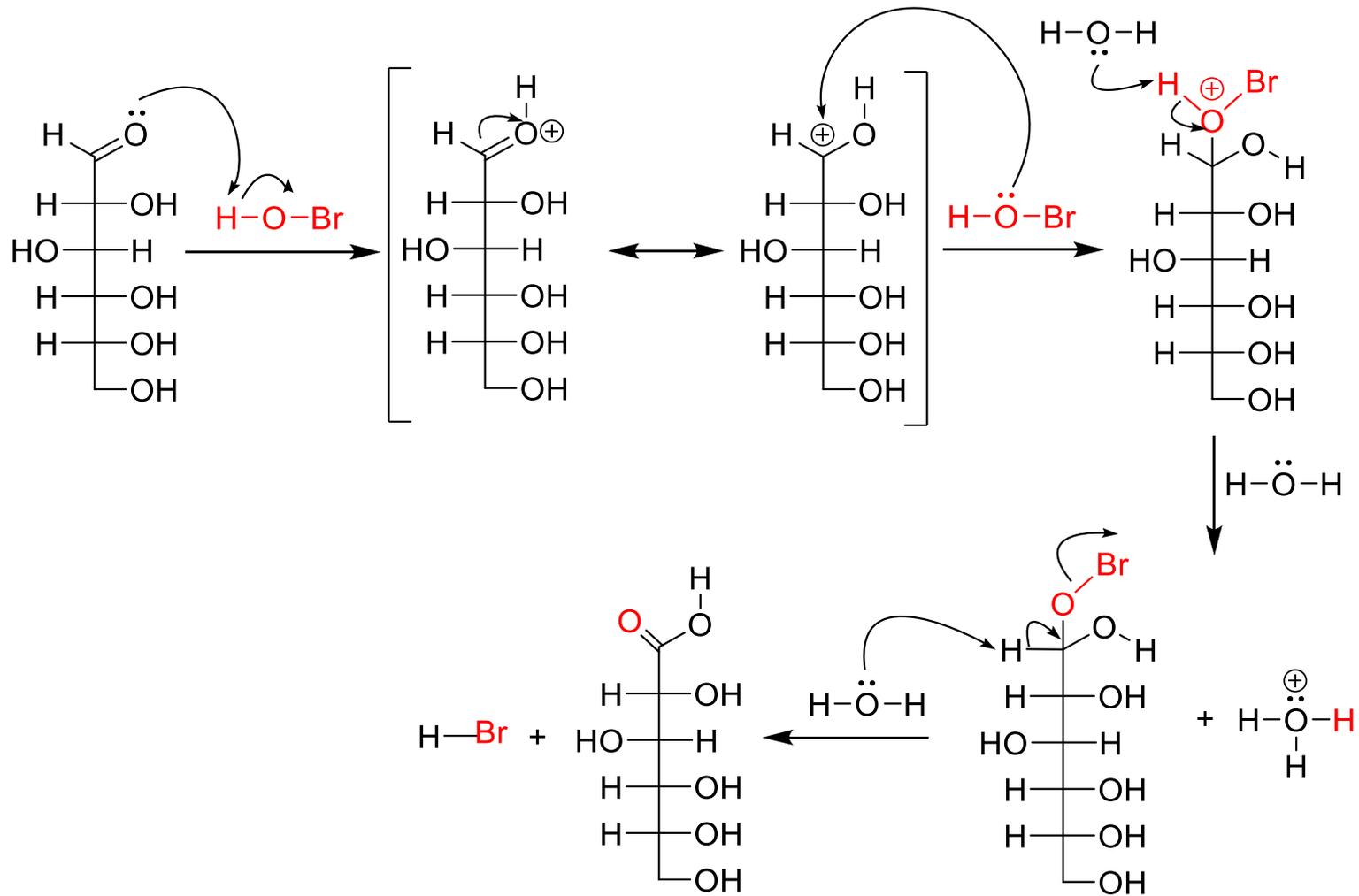
**D-GLUCOSA**  
**FORMA ABIERTA**



**ÁCIDO D-GLUCÓNICO**  
**(96 %)**

EN UN ÁCIDO  
ALDÓNICO LOS  
GRUPOS EN  
LOS EXTREMOS  
SON DIFERENTES

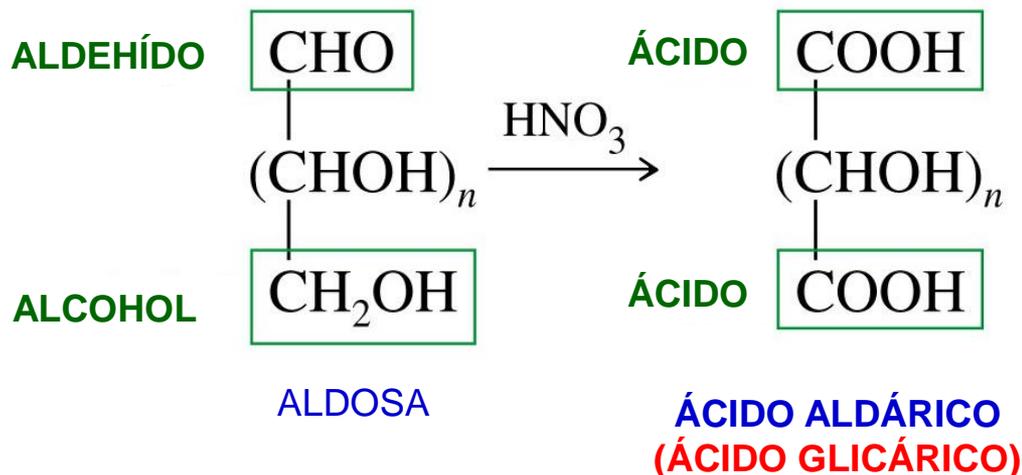




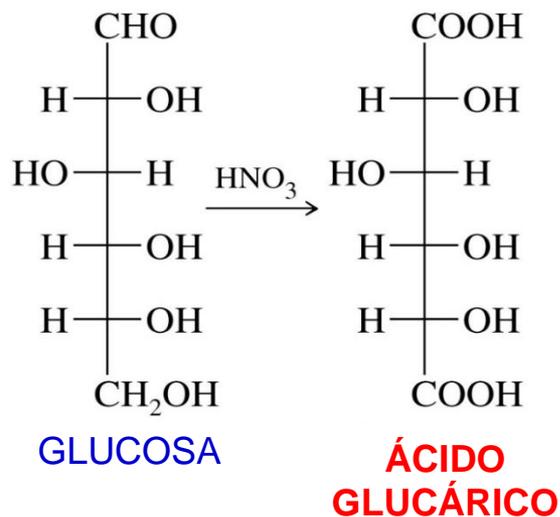
Ácido glucónico

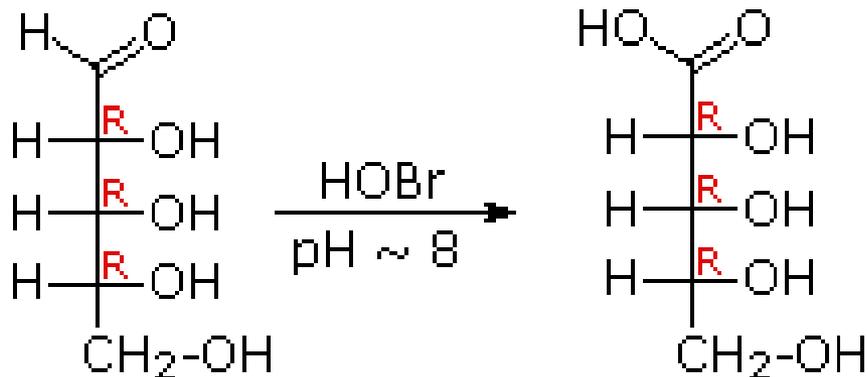


# OXIDACIÓN DE ALDOSAS CON ÁCIDO NÍTRICO



## EJEMPLO

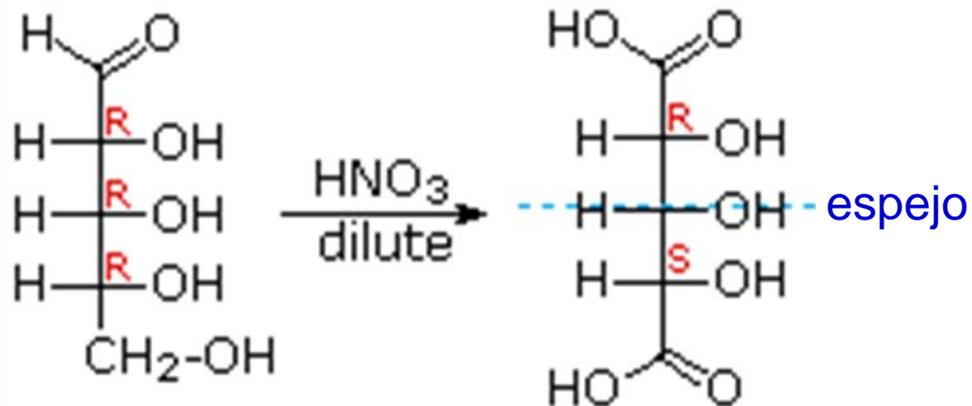




Este ácido aldónico es quiral y es ópticamente activo

D-(-)-ribosa

Ácido D-ribónico

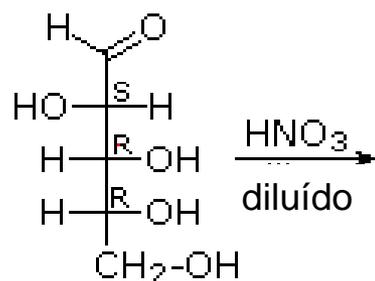


Este ácido aldérico es aquiral y es ópticamente inactivo

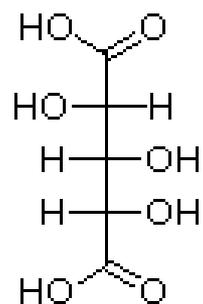
D-(-)-ribosa

Ácido D-ribárico (aquiral)

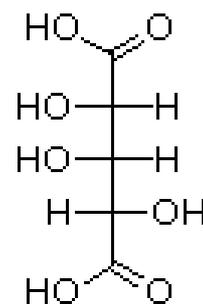




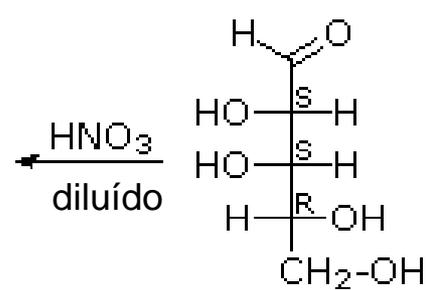
D-(-)-arabinosa



Ácido D-arabinárico



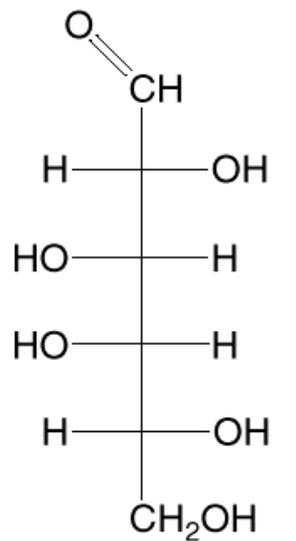
Ácido D-lixárico



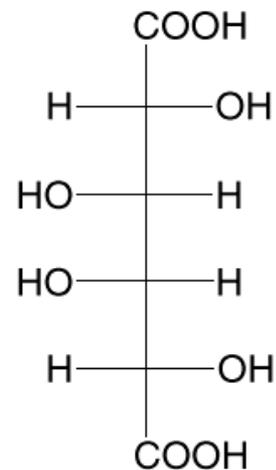
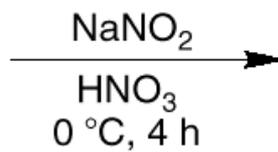
D-(-)-lixosa



## EJEMPLO

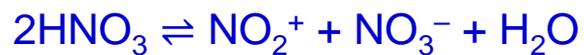
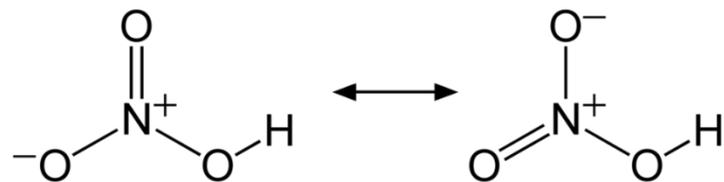


D-GALACTOSA  
FORMA ABIERTA

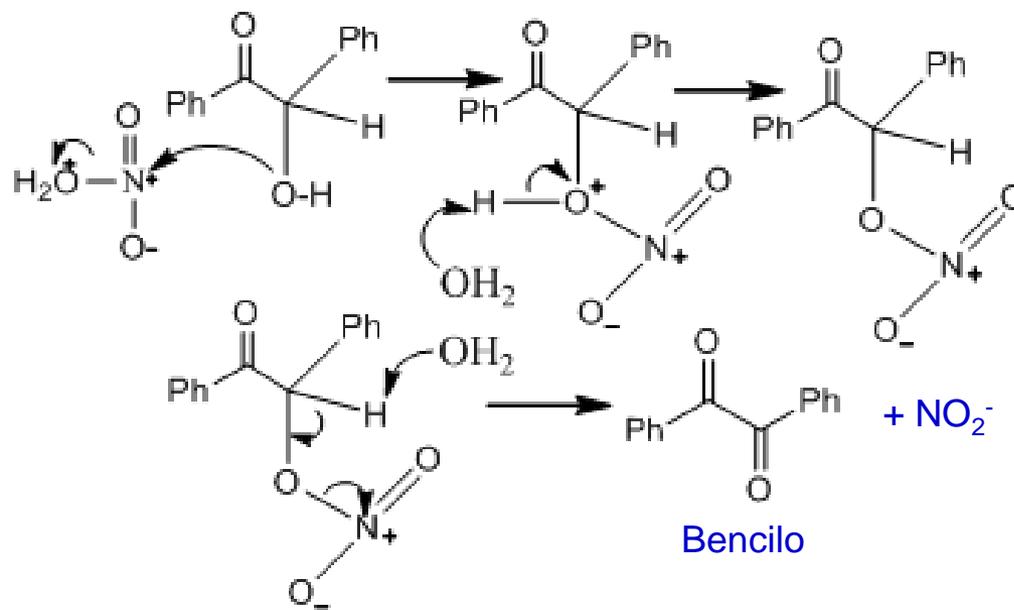


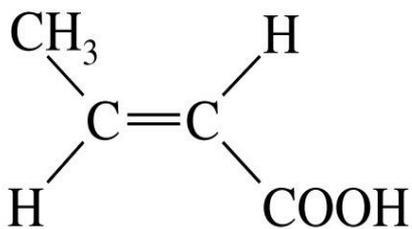
ÁCIDO D-GALACTÁRICO  
(89 %)



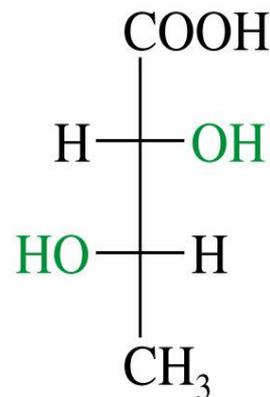


## Benzoína

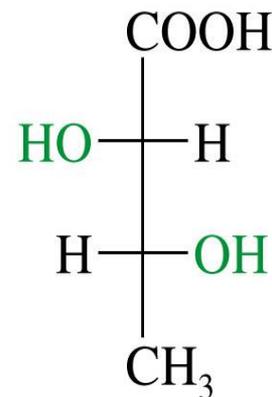




Ácido *trans*-crotónico

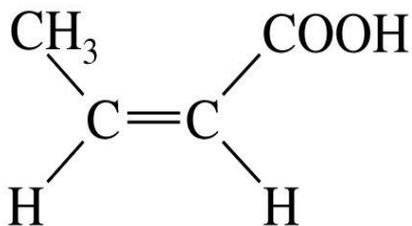


(2*R*,3*S*)

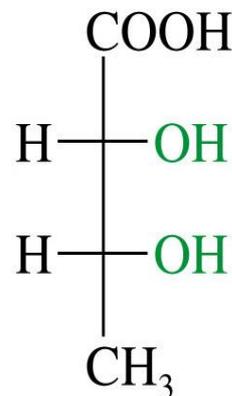


(2*S*,3*R*)

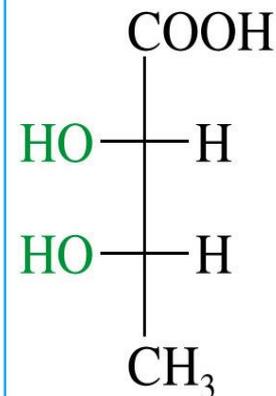
Ácido *threo*-2,3-dihidroxitanoico



Ácido *cis*-crotónico



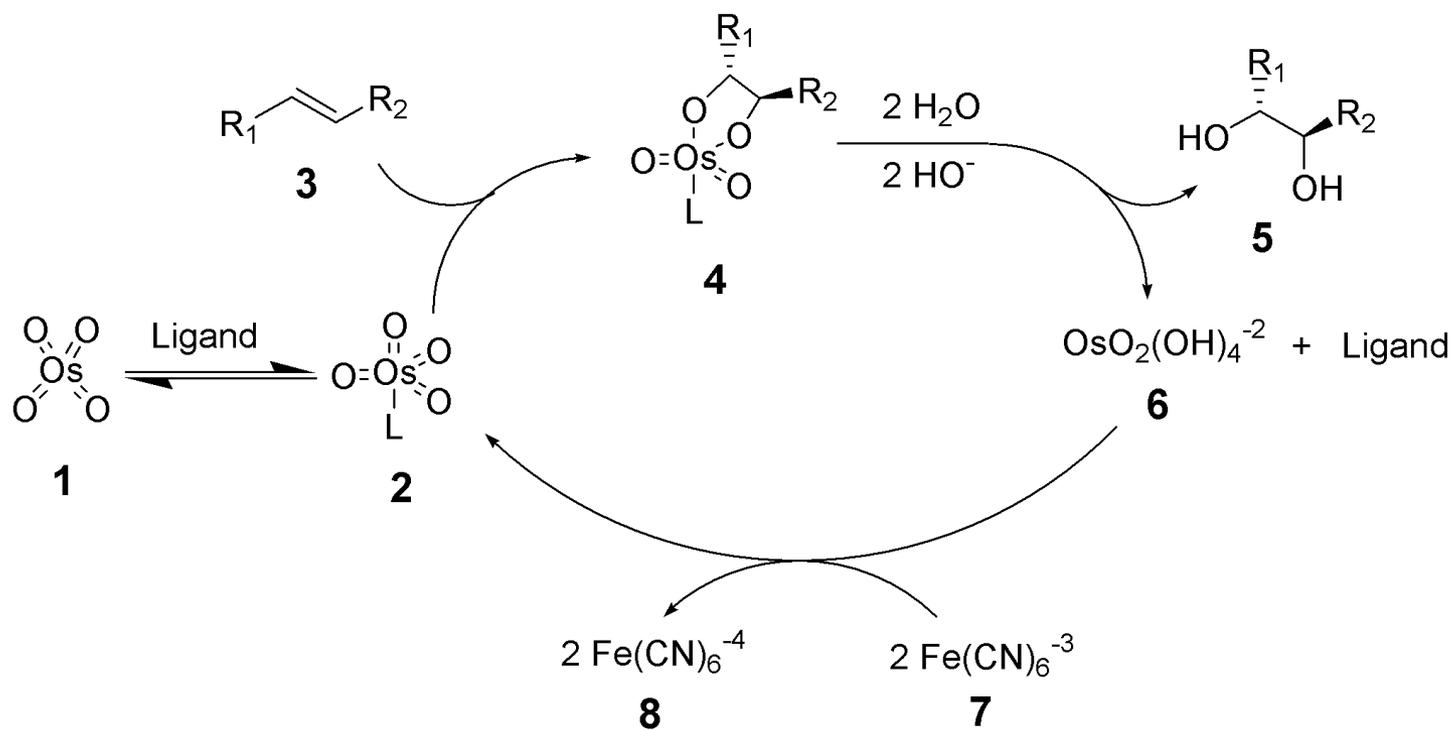
(2*R*,3*R*)

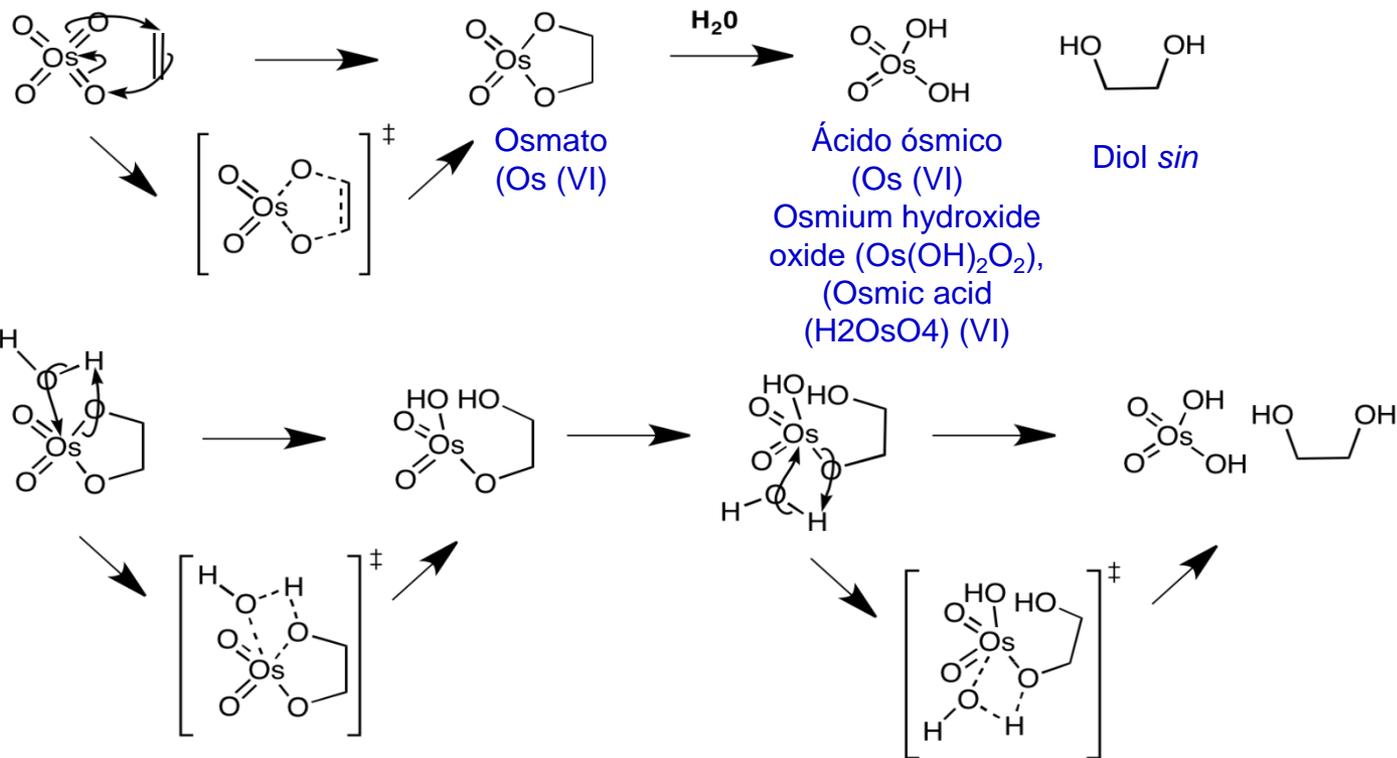
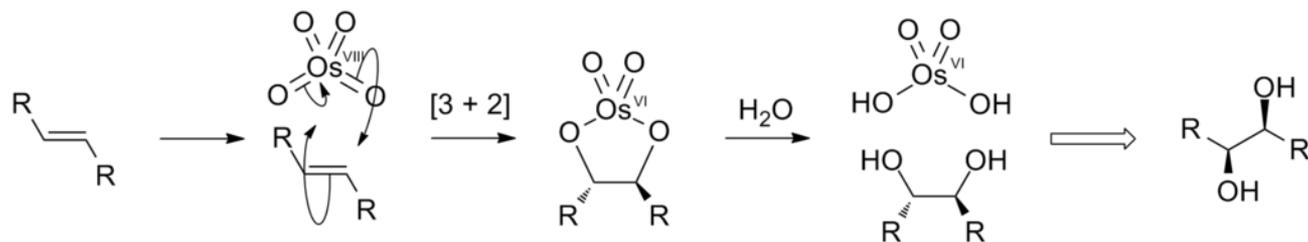


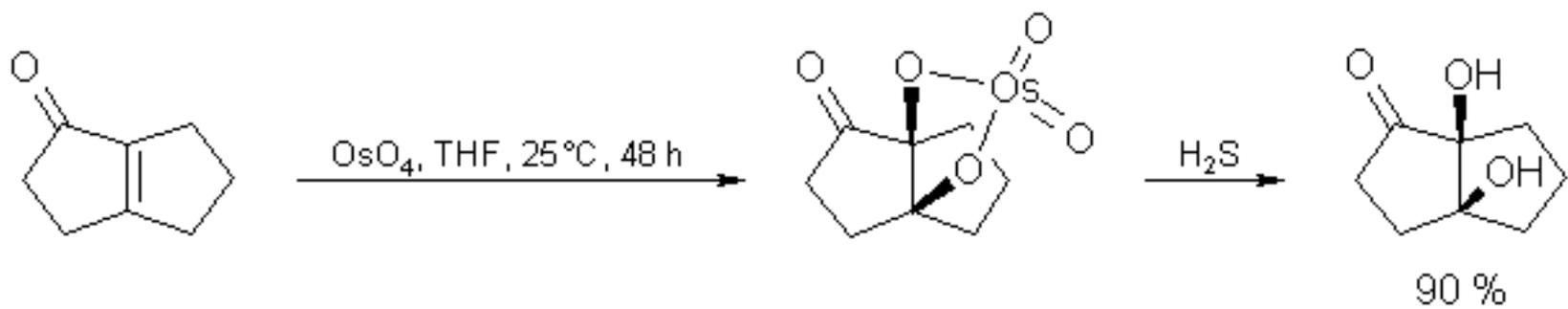
(2*S*,3*S*)

Ácido *eritro*-2,3-dihidroxitanoico









# AZÚCARES REDUCTORES



# OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE TOLLENS

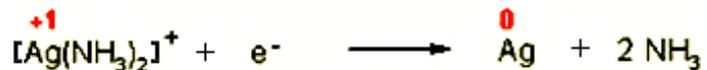
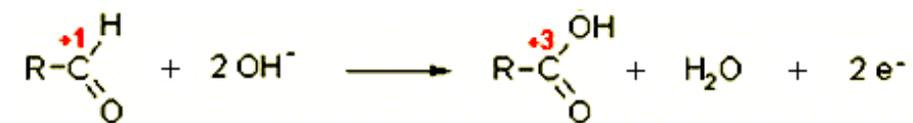
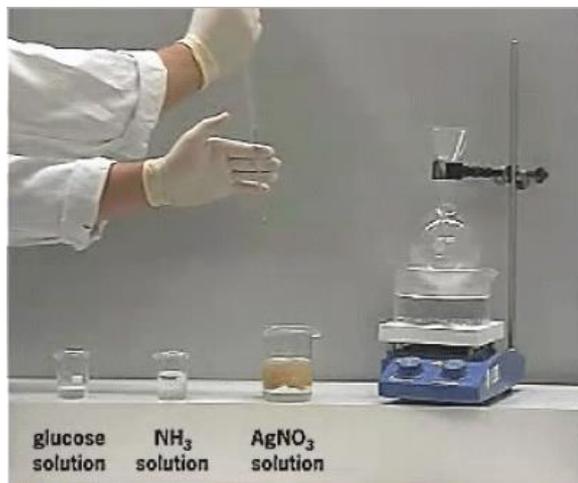




**Bernhard Tollens**  
Químico alemán  
(1841 – 1918)

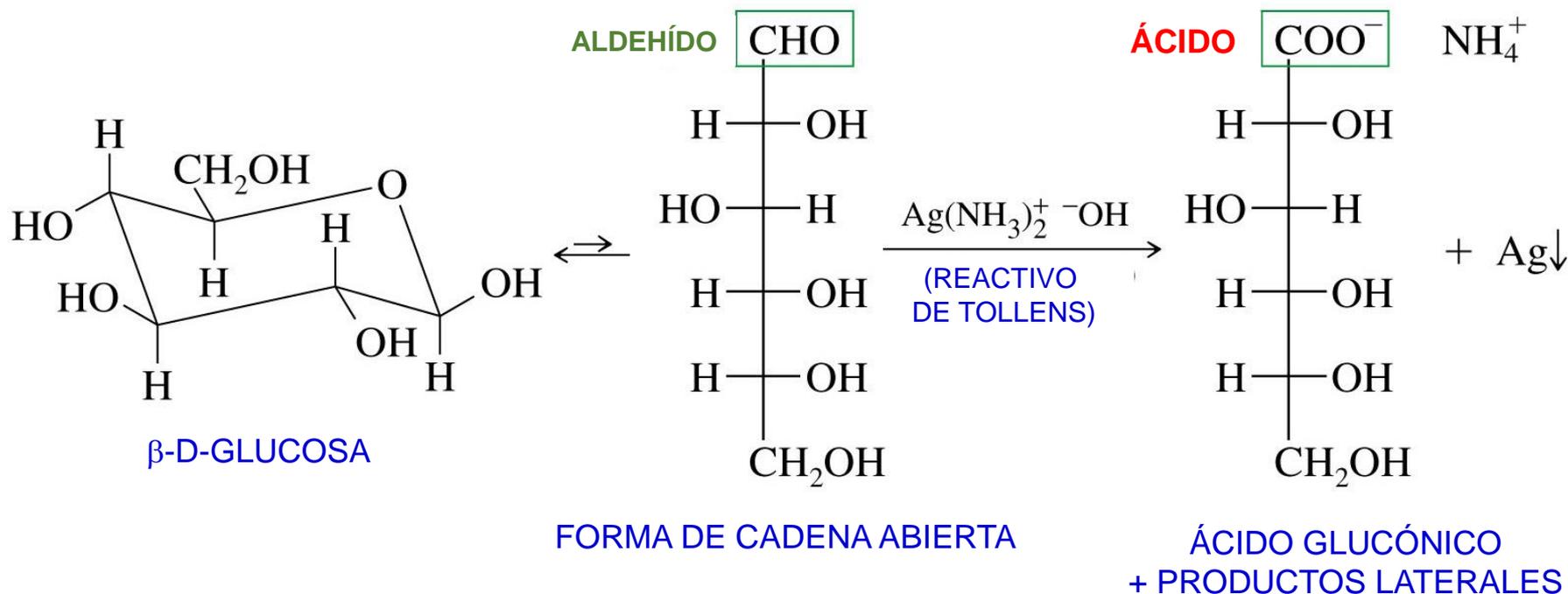


# REACTIVO DE TOLLENS



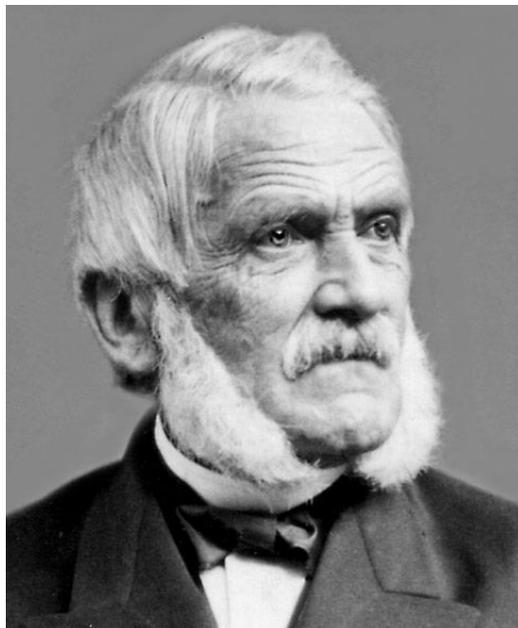
# OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE TOLLENS

## EJEMPLO



# OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE FEHLING





**Hermann von Fehling**  
Químico alemán  
(1812 - 1885)

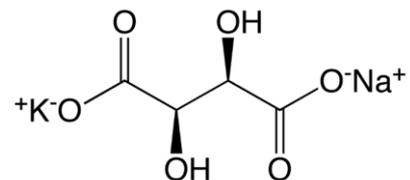


## Fehling I

7 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ )

## Fehling II

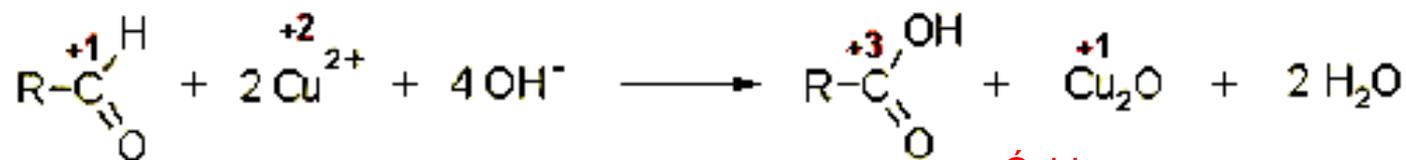
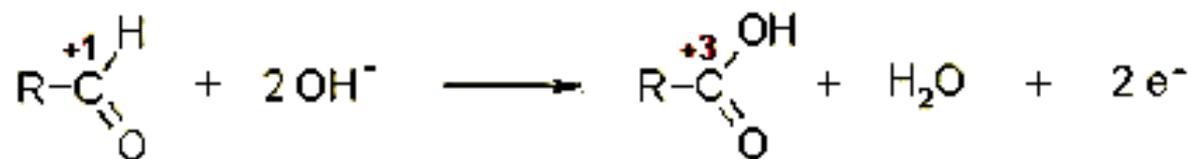
35 g sal de Rochelle (tartrato doble de potasio y sodio)



10 g  $\text{NaOH}$  (100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ )

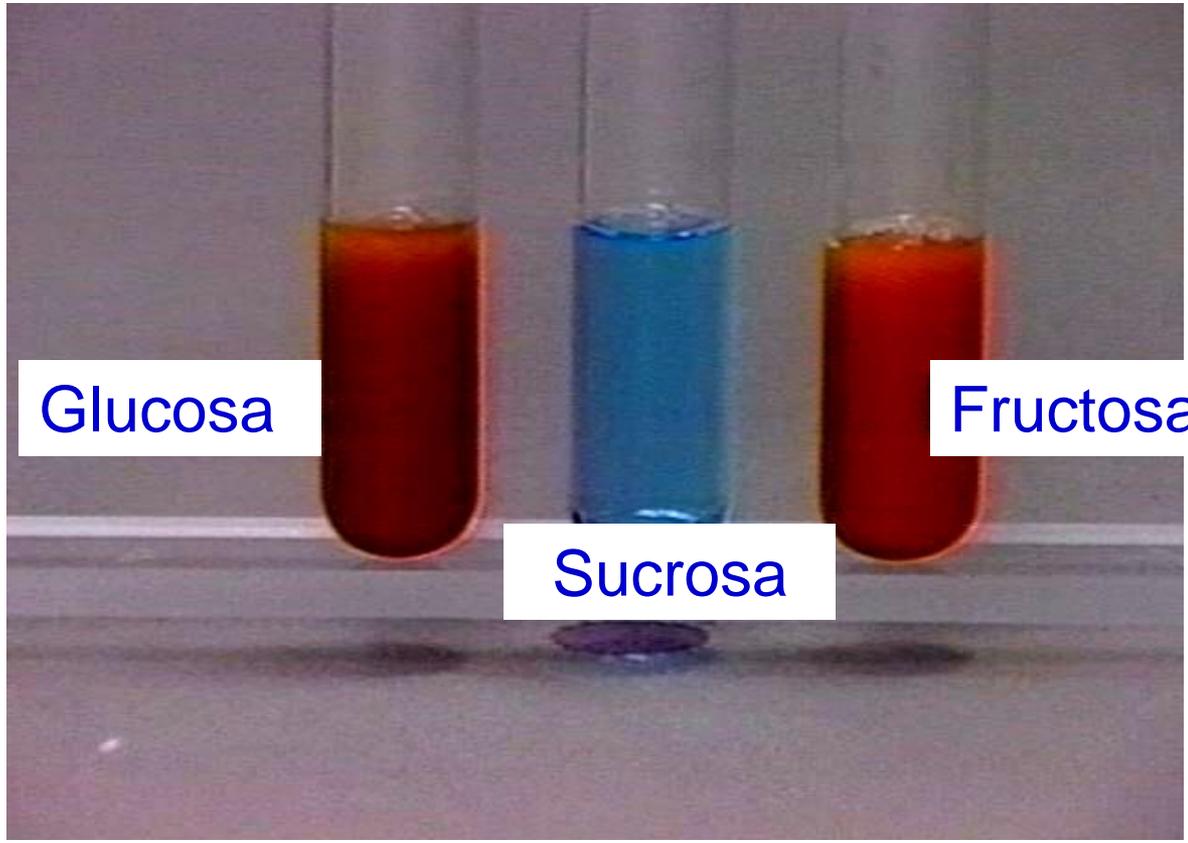


Reactivo de **Fehling**: se mezcla volúmenes iguales de la solución de Fehling I y Fehling II para formar una solución azul intenso



Óxido cuproso  
(rojo)





# OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE BENEDICT



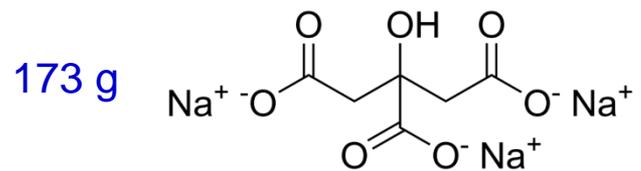


**Stanley Rossiter Benedict**  
Químico estadounidense  
(1884 - 1936)



## Reactivo de Benedict:

100 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



17.3 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$



## Reactivo de Benedict

carbonato de sodio + citrato de sodio + sulfato de cobre (II)



1: Reactivo de Benedict y agua (Control negativo)

2: Reacción del reactivo de Benedict + Compuesto desconocido 1

3: Reacción del reactivo de Benedict + Compuesto desconocido 2

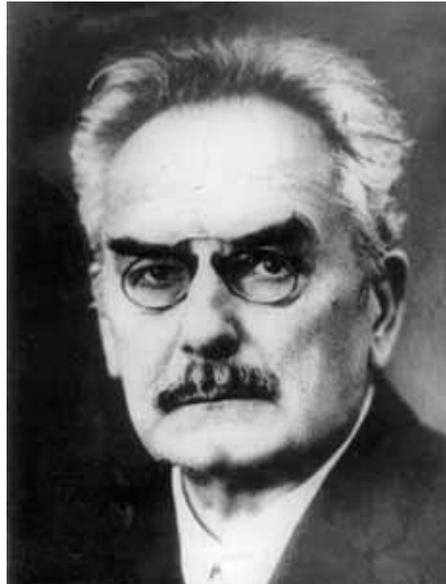
4: Reacción del reactivo de Benedict + solución de Glucosa (Control positivo).



# DESHIDRATACIÓN DE AZÚCARES (FORMACIÓN DE DERIVADOS DEL FURANO)

## PRUEBA DE MOLISCH



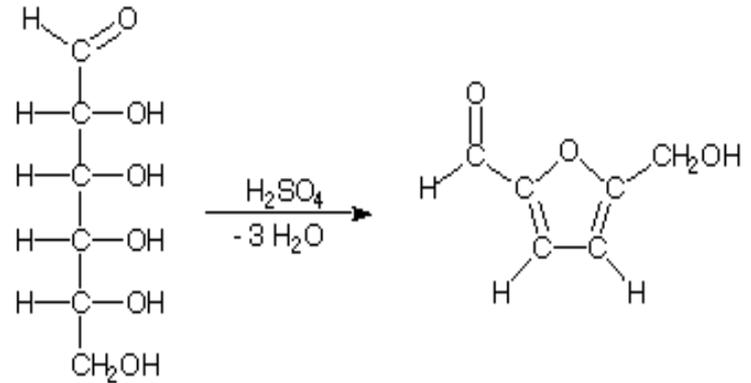


**Hans Molisch**  
Botánico Checo-austriaco  
(1856 - 1937)



# Prueba de Molisch

- Aldopentosas forman furfural
- Aldohexosas forman 5-hidroximetilfurfural



- Identificación por reacción con  $\alpha$ -naftol

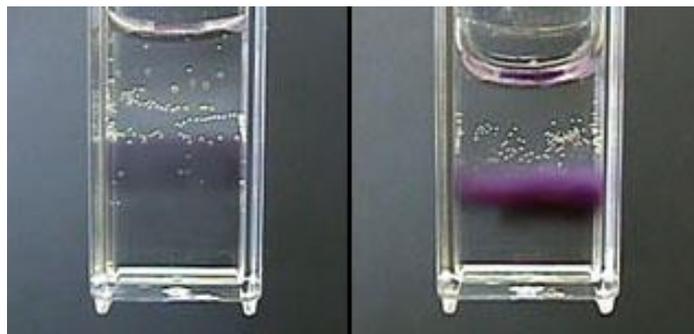


# Identificación de monosacáridos

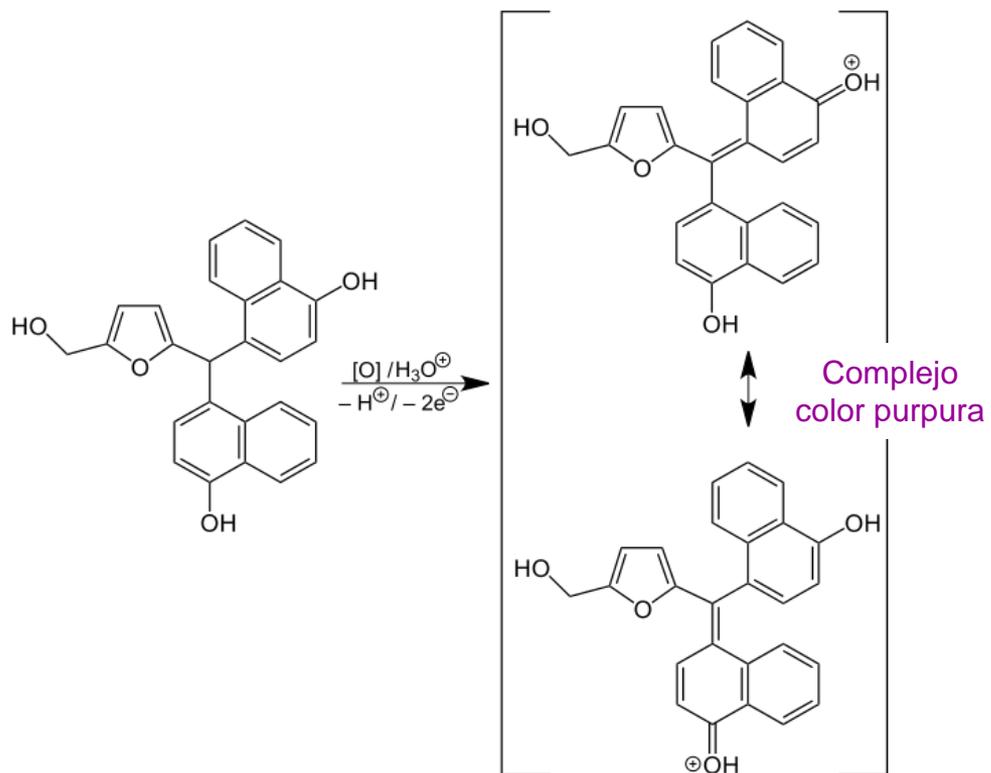
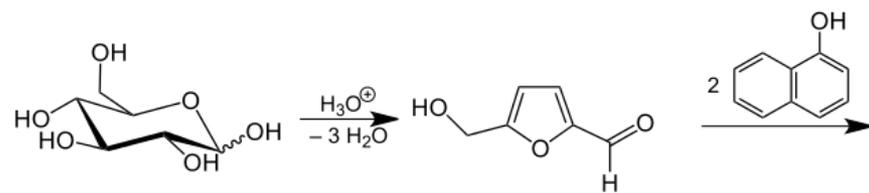
## Prueba de Molisch

### Método:

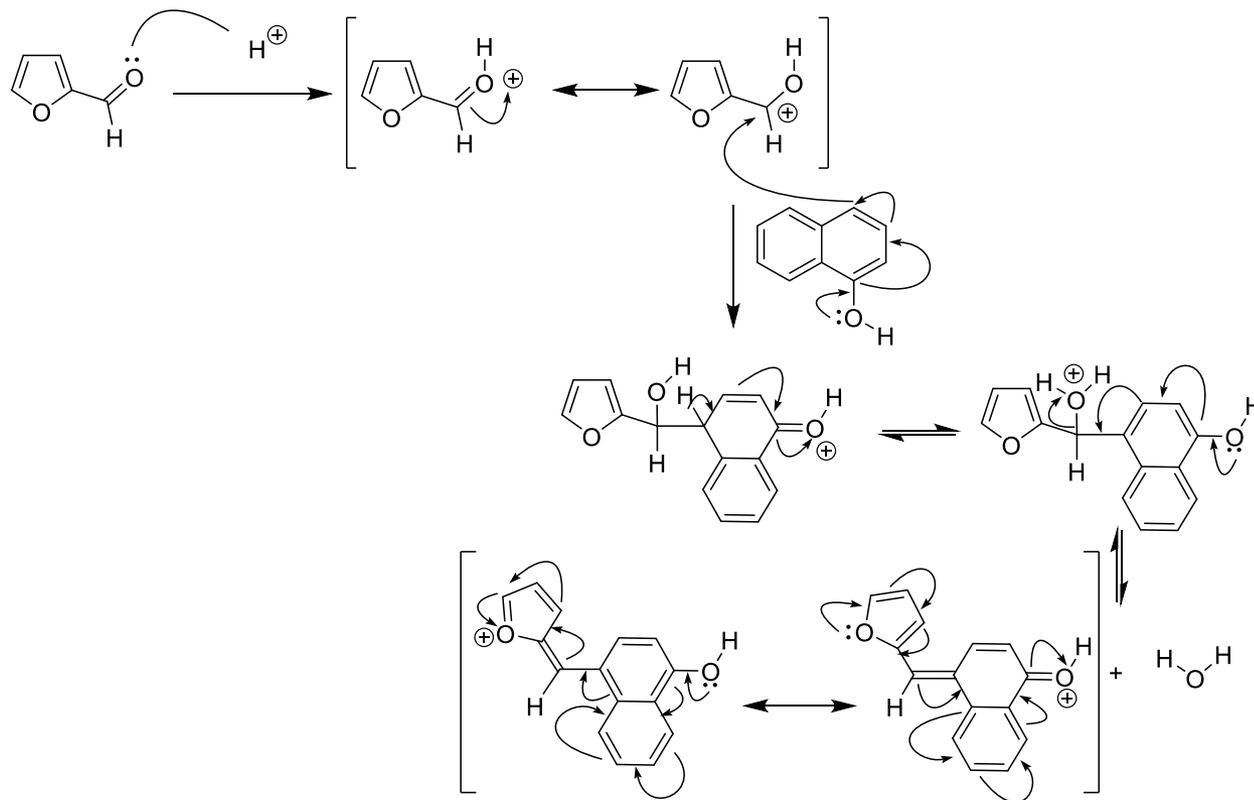
- 1 mL disolución a probar + 2 gotas de una disolución  $\alpha$ -naftol
- Mezclar bien
- Adicionar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado hacia la parte inferior del tubo, para formar un anillo en la interfase de las dos capas



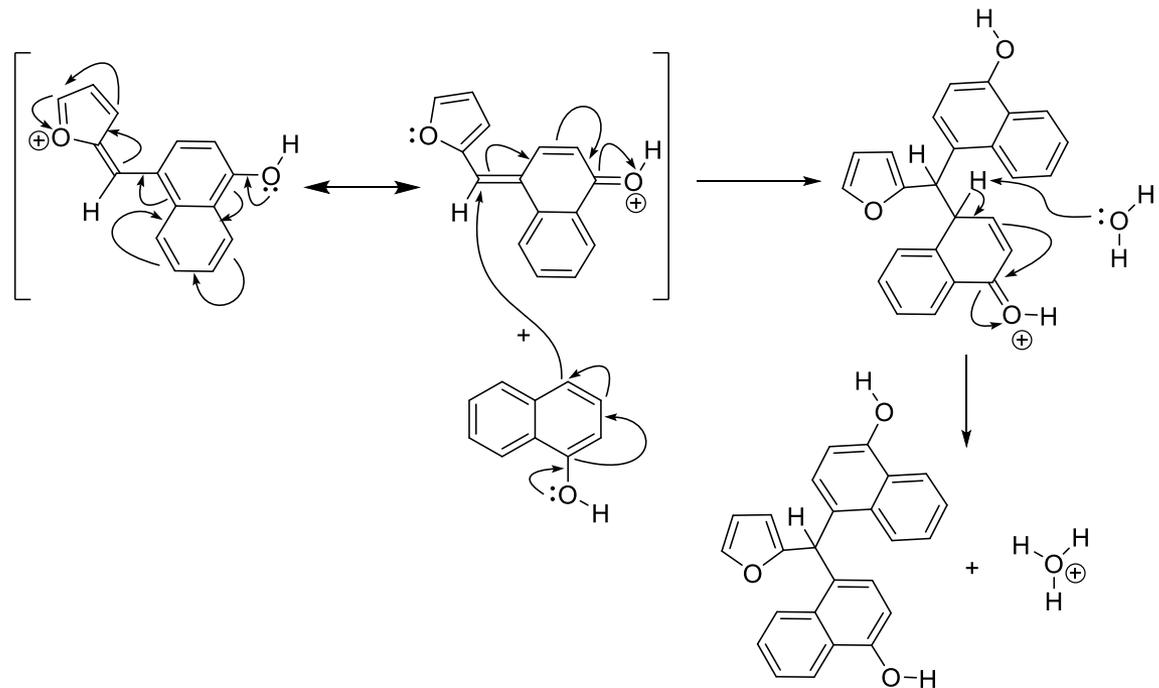




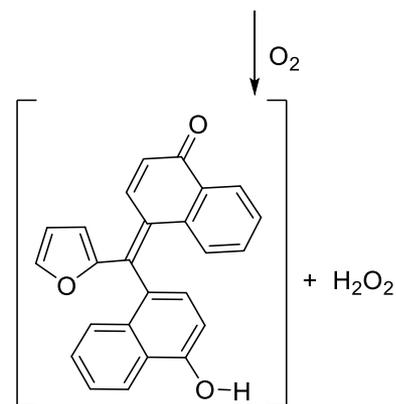
# 1ª parte. Mecanismo de SEAr:



2ª parte.  
Mecanismo de SEA



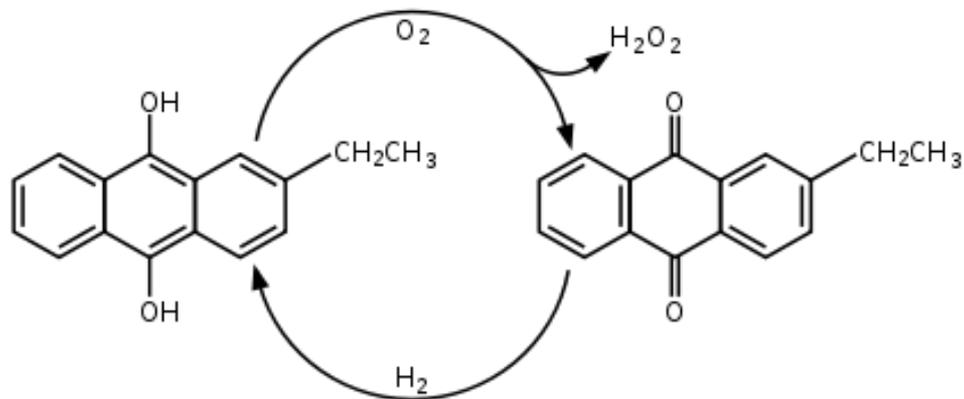
3ª. Parte.  
Reacción de [O]



Complejo  
color  
purpura



$\text{H}_2\text{O}_2$  se fabrica por el proceso de la antraquinona:



Jose M. Campos-Martin, Gema Blanco-Brieva, Jose L. G. Fierro "Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process". *Angewandte Chemie International Edition*, 2006.45 (42): 6962–6984  
H. Riedl and G. Pfeleiderer, U.S. Patent 2,158,525 (2 October 1936 in USA, and 10 October 1935 in Germany) to I. G. Farbenindustrie, Germany



# DESHIDRATACIÓN DE AZÚCARES (FORMACIÓN DE DERIVADOS DEL FURANO)

## PRUEBA DE SELIWANOFF

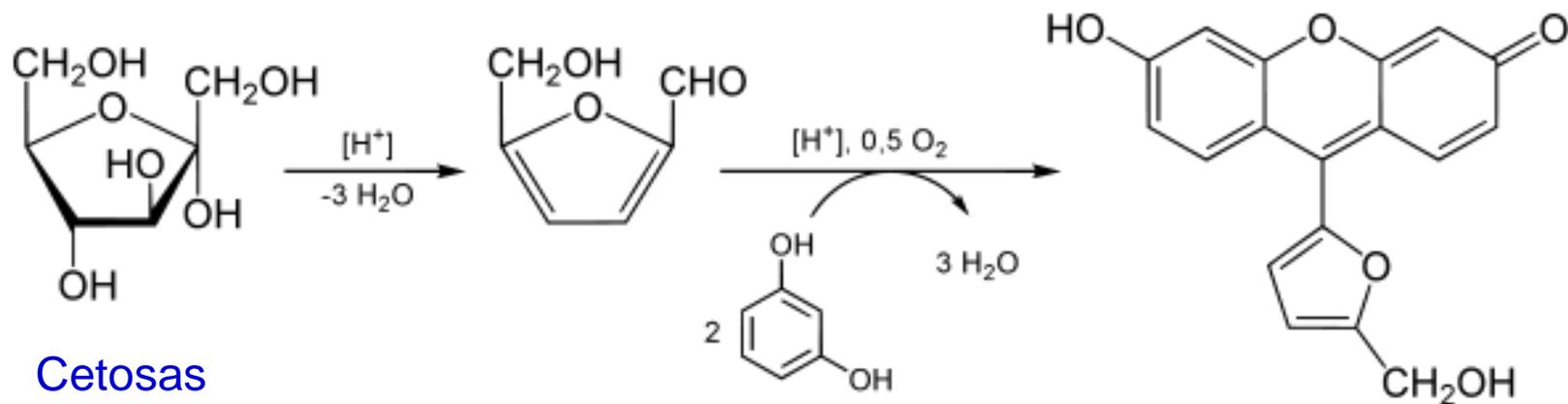


**Theodor Seliwanoff**

Químico ruso  
(1859 –1921)



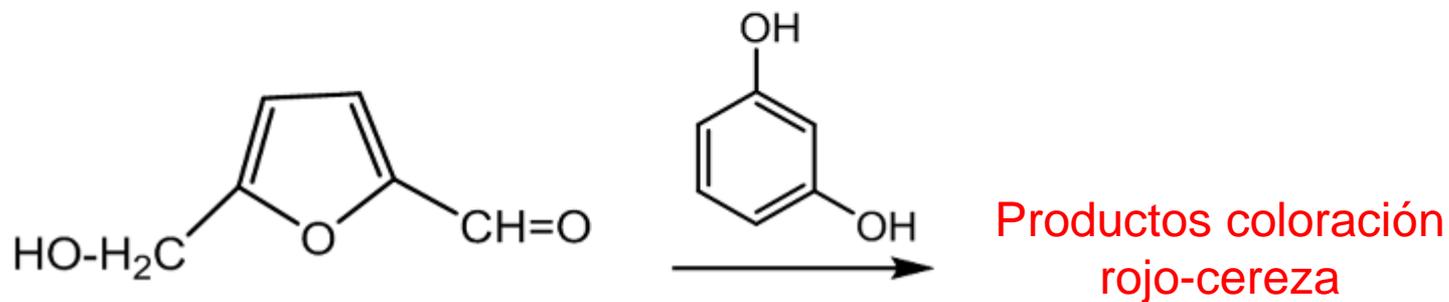
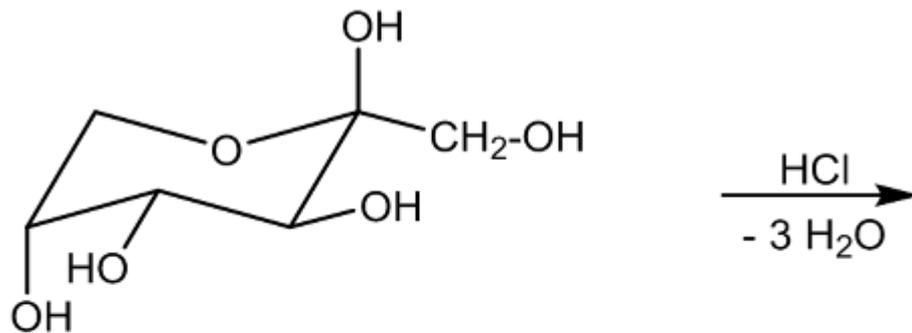
# Prueba de Seliwanoff

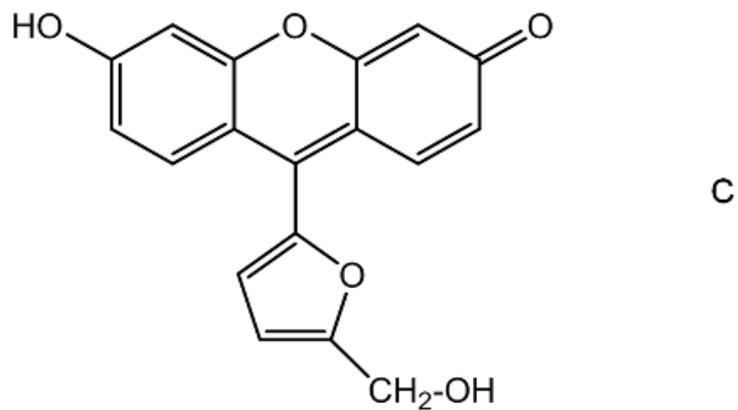
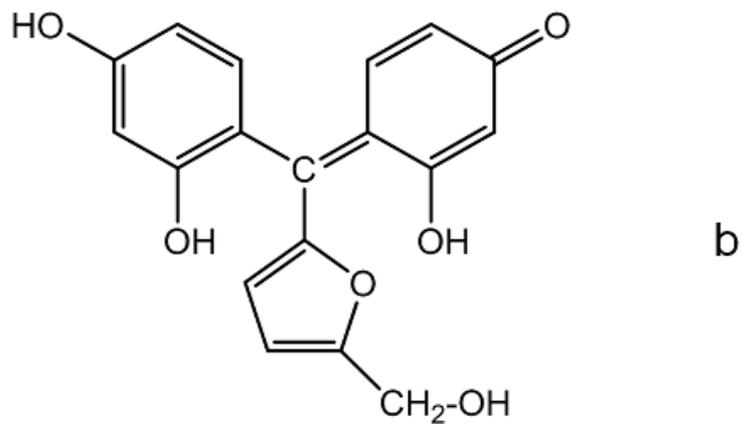
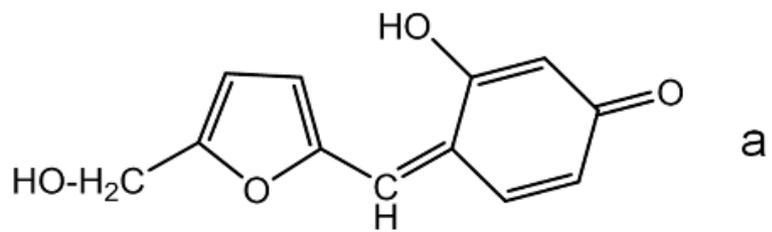


Cetosas

Las cetosas se deshidratan con mayor rapidez que las aldosas

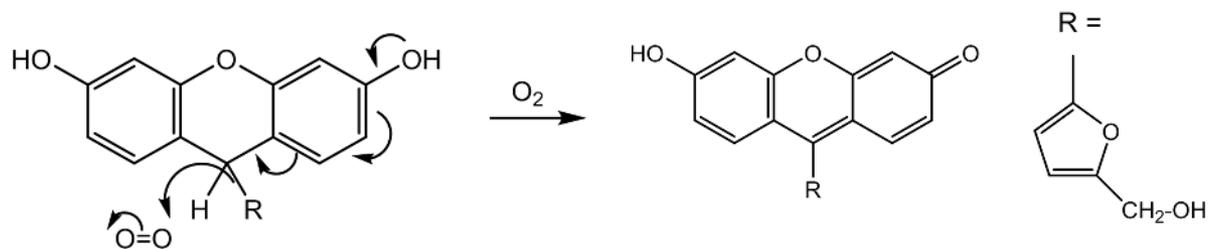
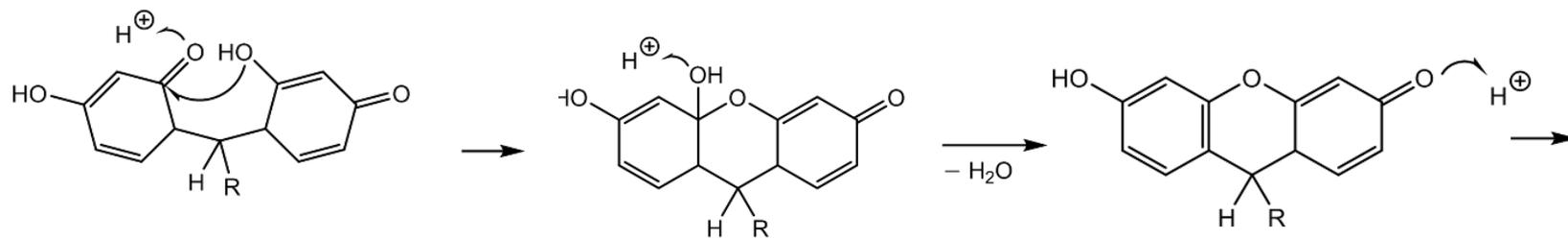


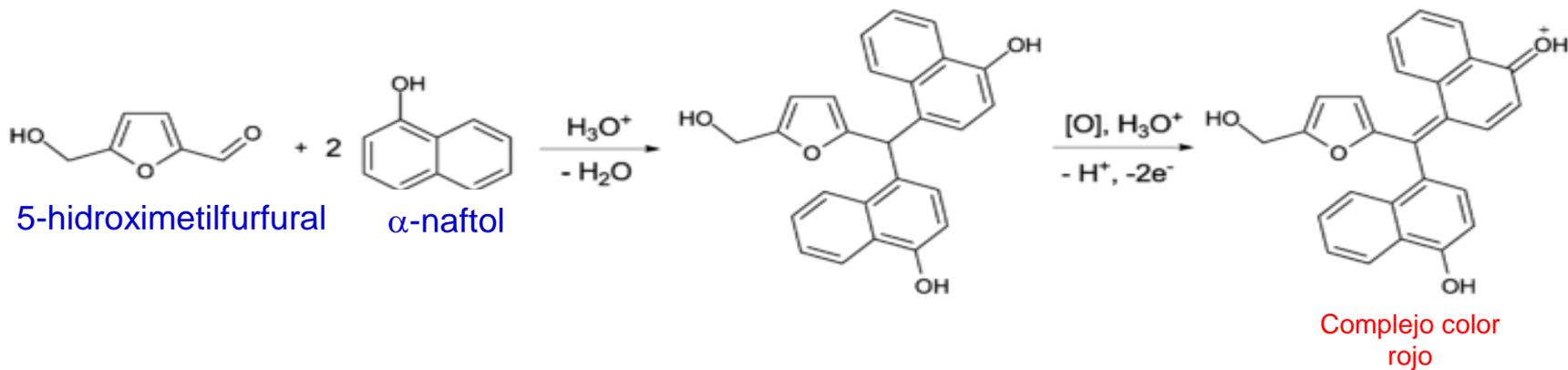
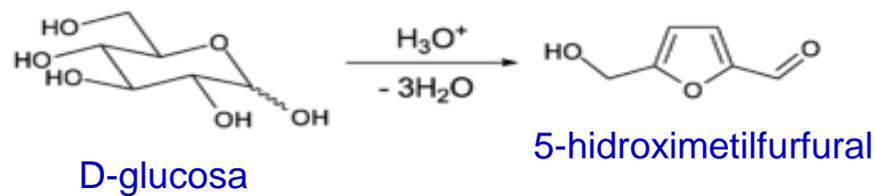
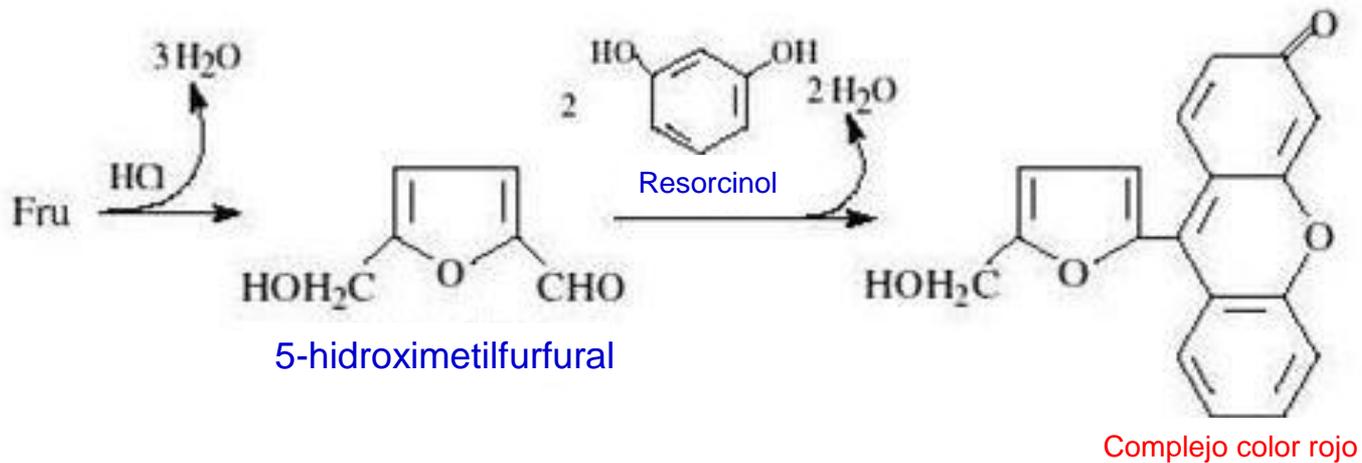


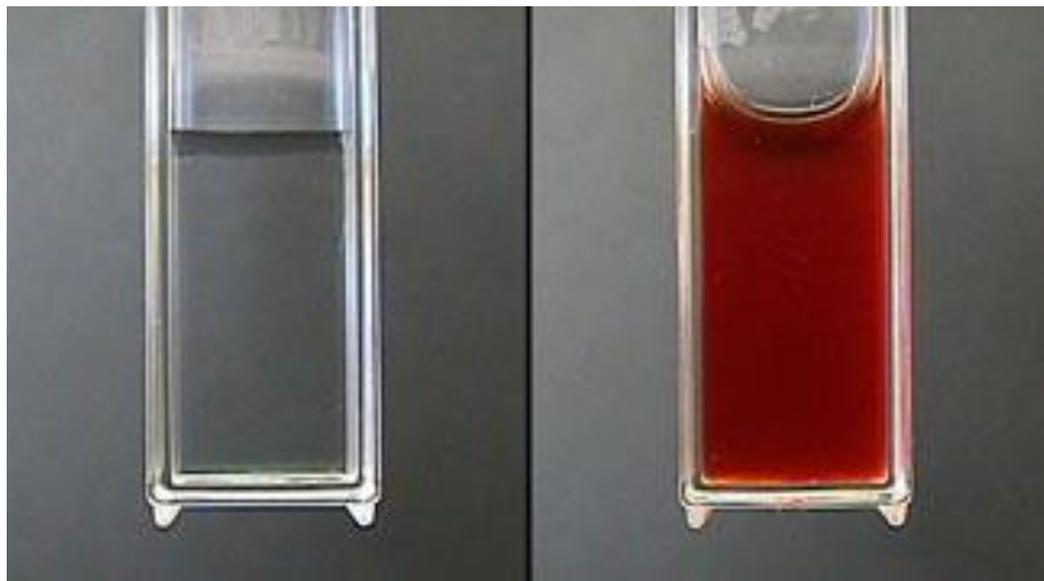


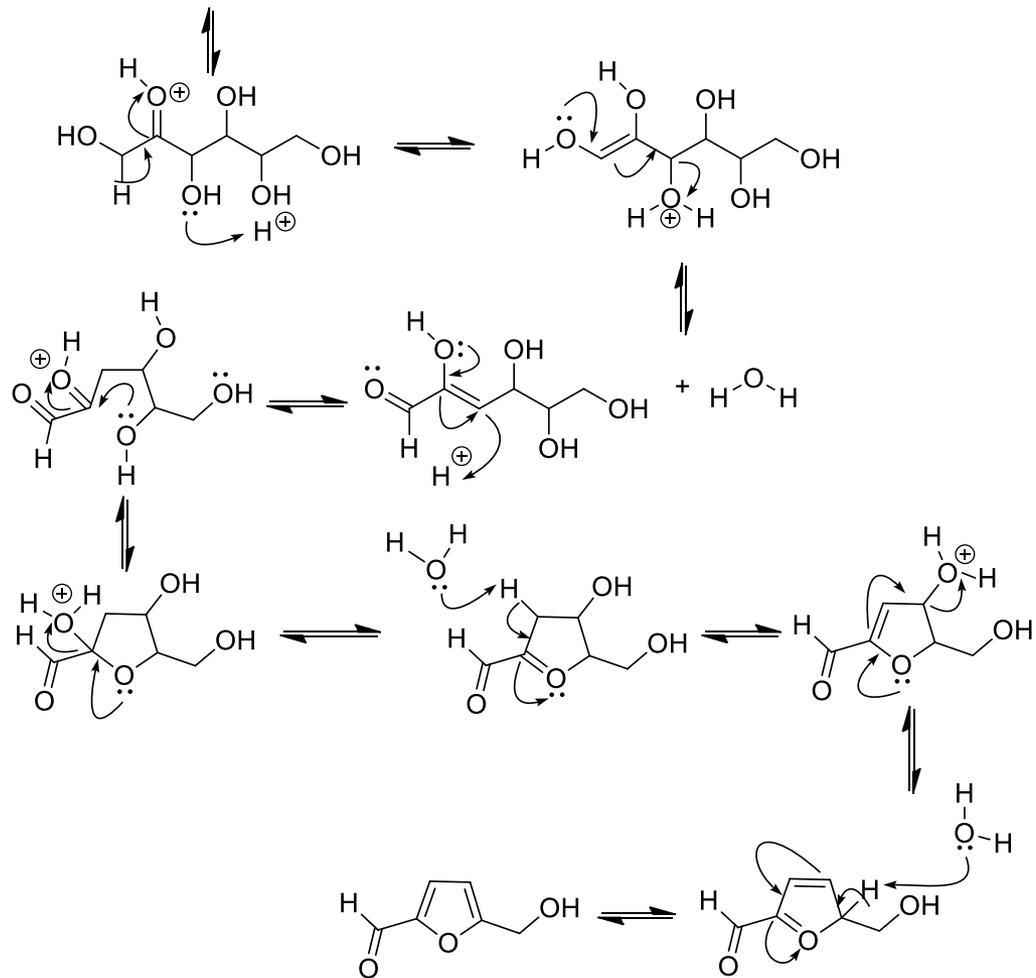
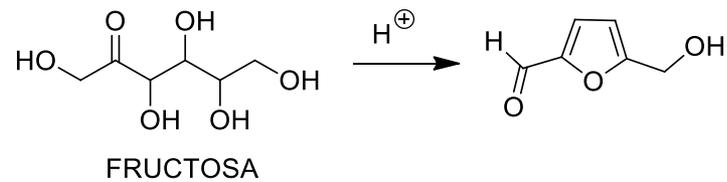
Productos coloración  
rojo-cereza



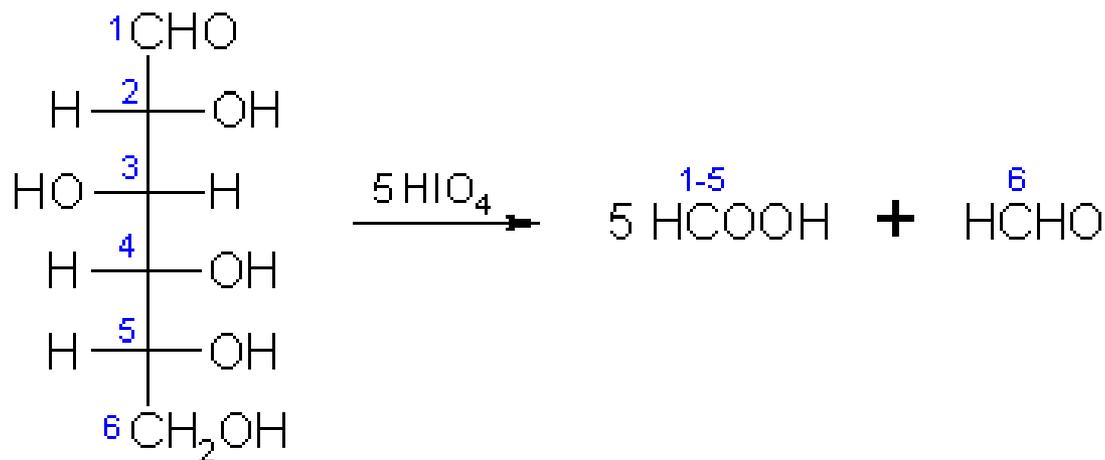
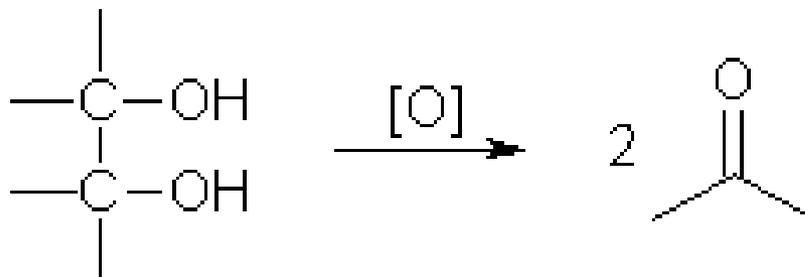






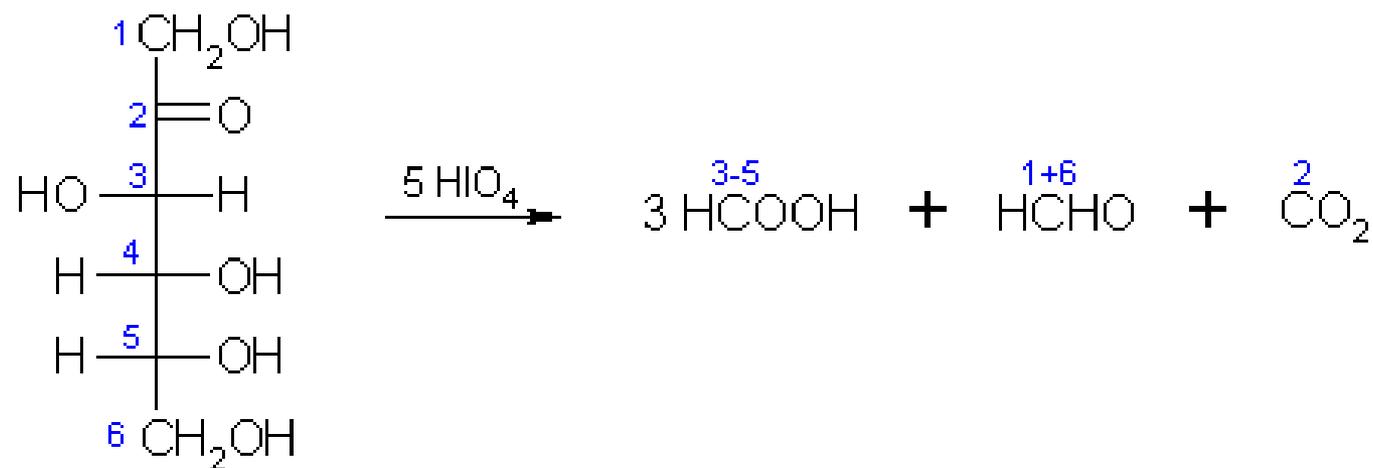


# Ruptura Oxidativa de dioles vecinales con $\text{HIO}_4$

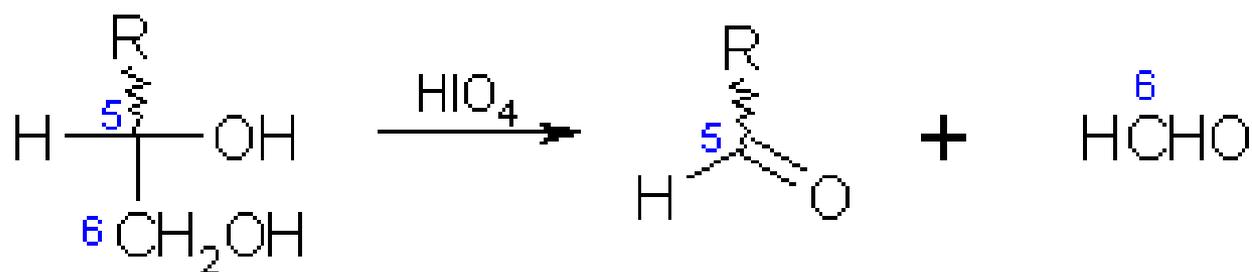


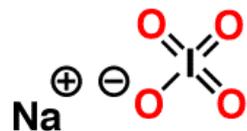
D-glucosa



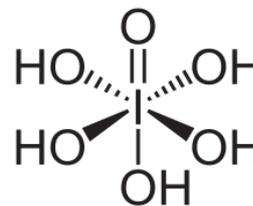


D-FRUCTOSA

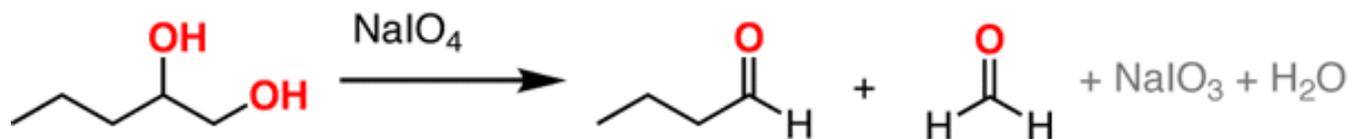
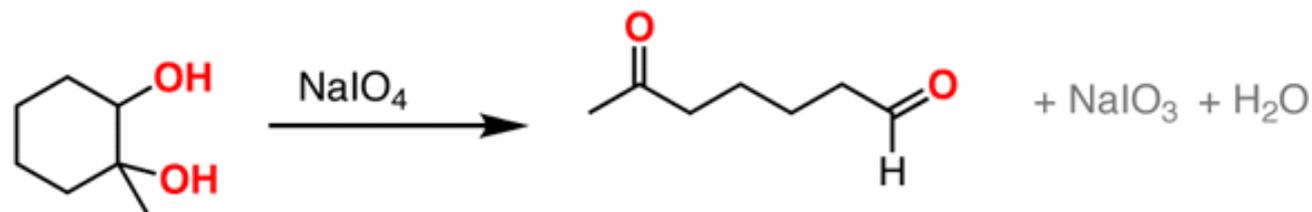




Peryodato de sodio



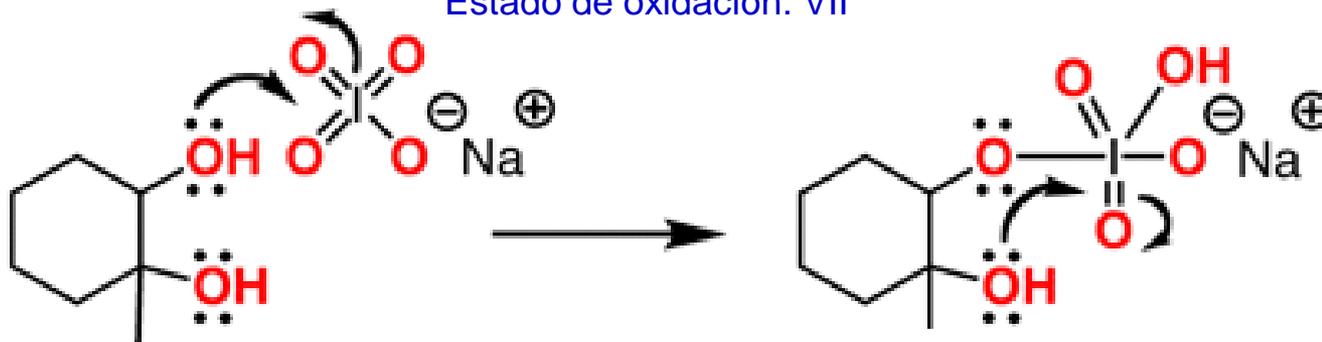
Ácido peryodico



<https://s11452.pcdn.co/wp-content/uploads/2011/10/1-NaIO4.png>

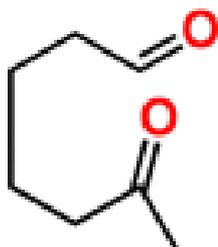


Estado de oxidación: VII

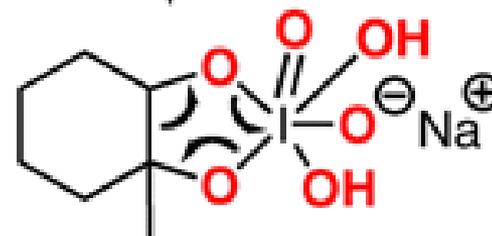


Estado de oxidación: VII

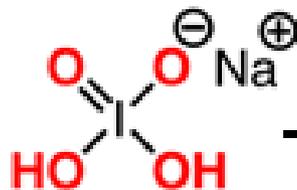
Después de un equilibrio ácido-base



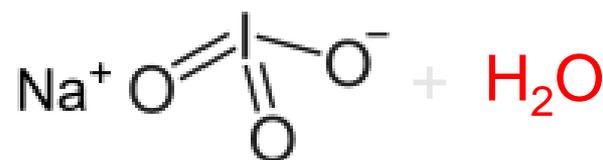
Después de un equilibrio ácido-base



Estado de oxidación: VII

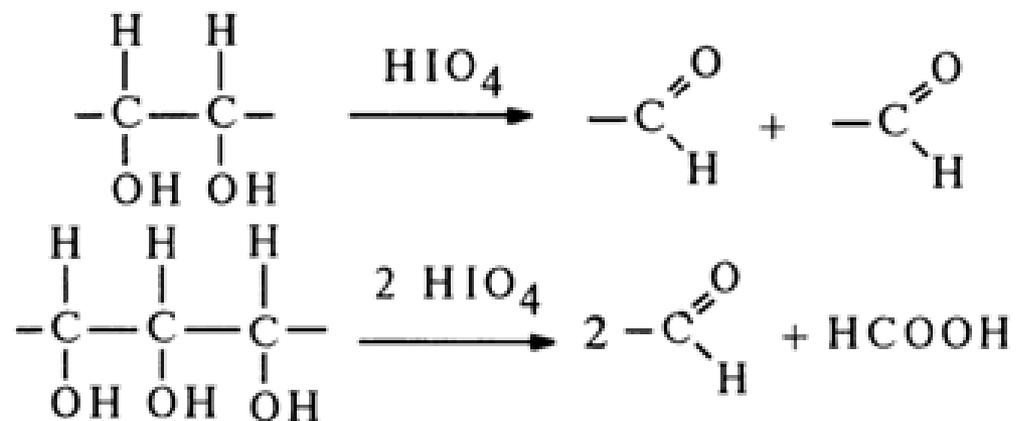


Estado de oxidación: V

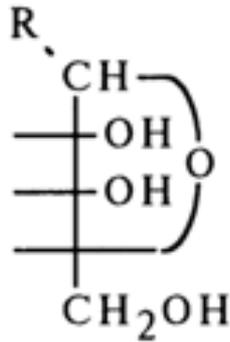


Yodato de sodio  
Estado de oxidación: V

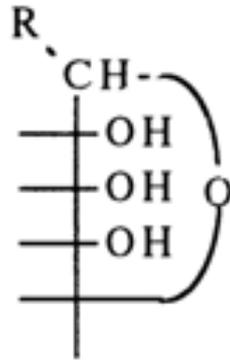




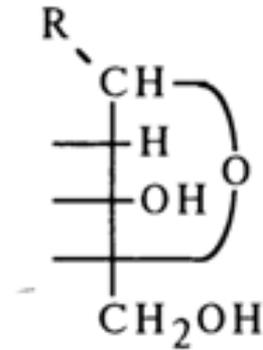
## Determinación del tamaño del anillo



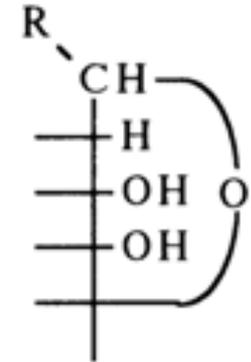
D-Ribofuranósido



D-Ribopiranósido



Desoxi-D-  
Ribofuranósido

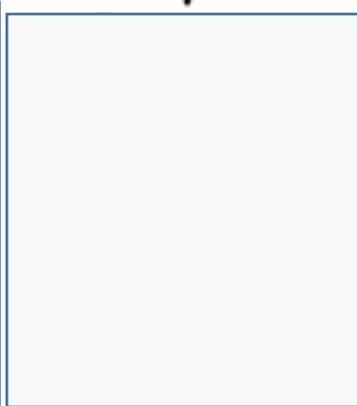


Desoxi-D-  
Ribopiranósido

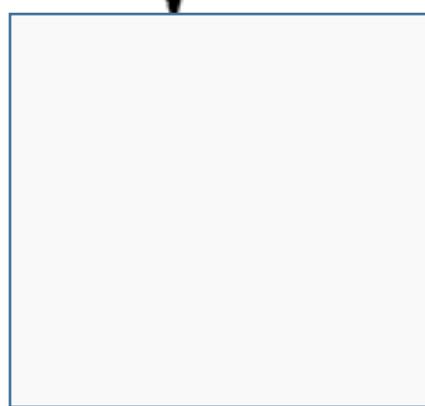
HIO<sub>4</sub>  
1moles



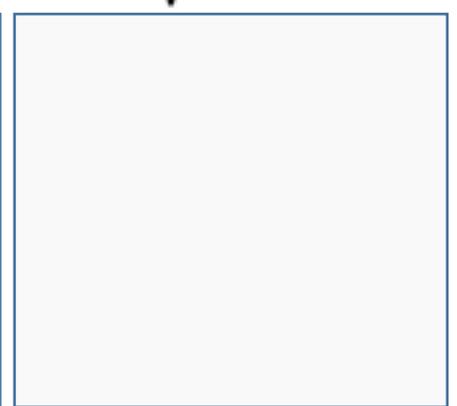
HIO<sub>4</sub>  
2moles



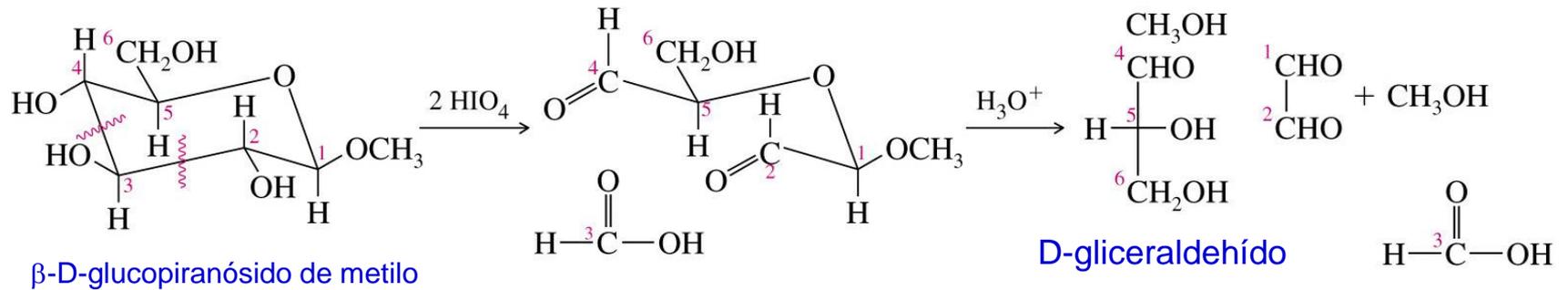
HIO<sub>4</sub>



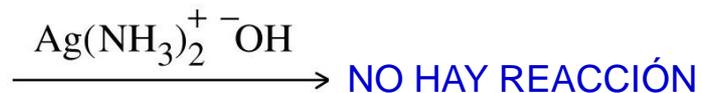
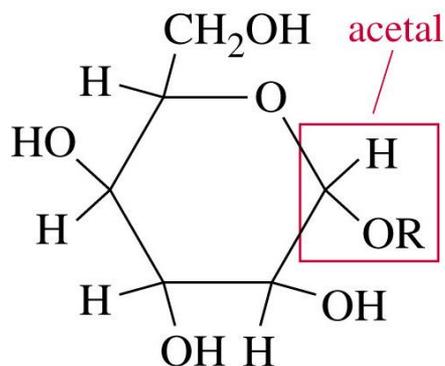
HIO<sub>4</sub>  
1mole



# RUPTURA DE CARBOHIDRATOS CON HIO<sub>4</sub>

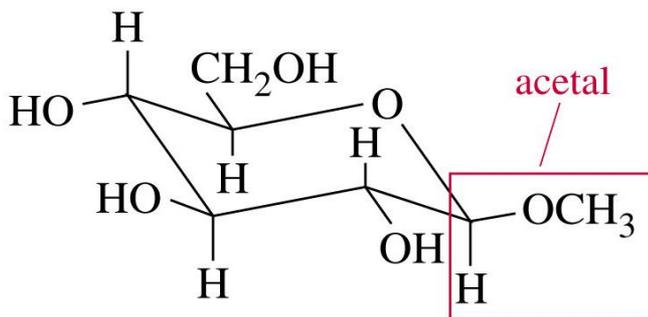


# AZÚCARES NO REDUCTORES

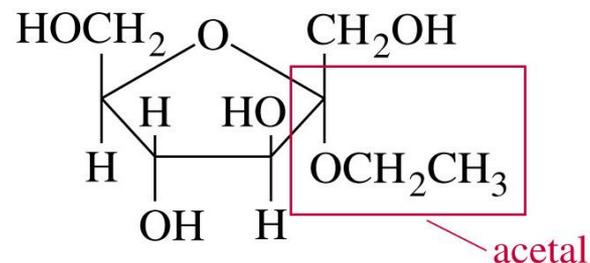


UN GLICÓSIDO

## EJEMPLOS DE AZÚCARES NO REDUCTORES



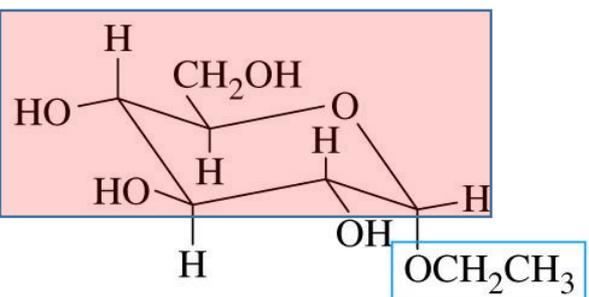
$\beta$ -D-GLUCOPIRANÓSIDO DE METILO  
(O UN  $\beta$ -D-GLUCÓSIDO DE METILO)



$\alpha$ -D-FRUCTOFURANÓSIDO DE ETILO  
(O UN  $\alpha$ -D-FRUCTÓSIDO DE ETILO)



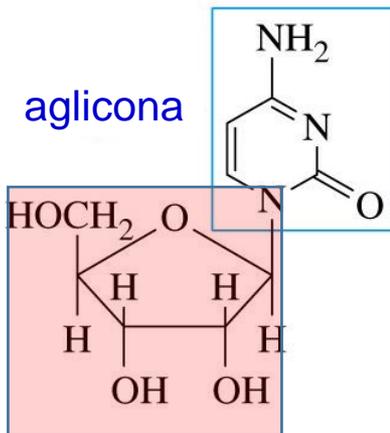
# AGLICONAS



aglicona

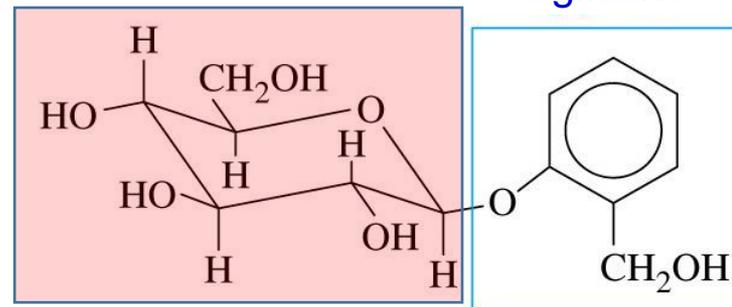
$\beta$ -D-GLUCOPIRANÓSIDO DE ETILO

aglicona



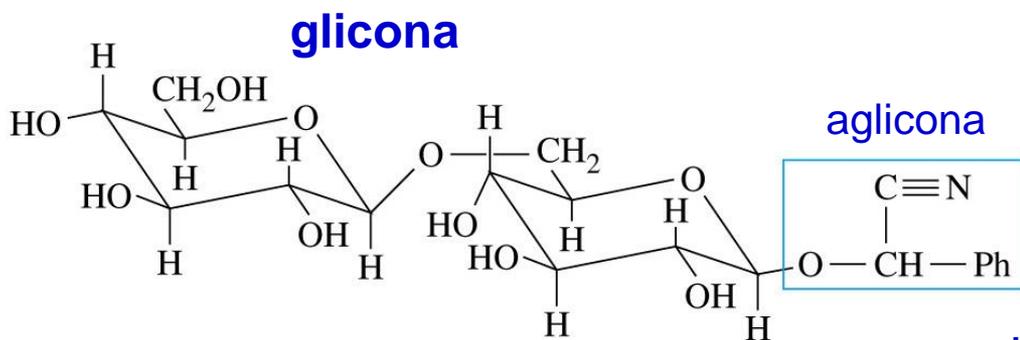
CITIDINA (UN NUCLEÓSIDO)

aglicona

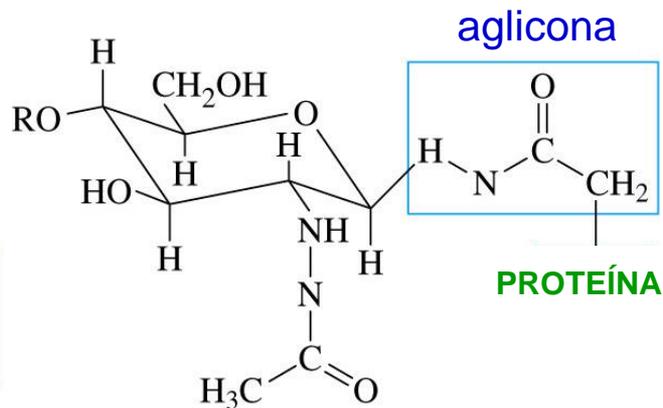


SALICINA (DE LA CORTEZA DEL SAUCE)





**AMIGDALINA**  
**UN COMPONENTE DEL LAETRILO,**  
**UNA CONTROVERTIDA DROGA CONTRA EL CÁNCER**



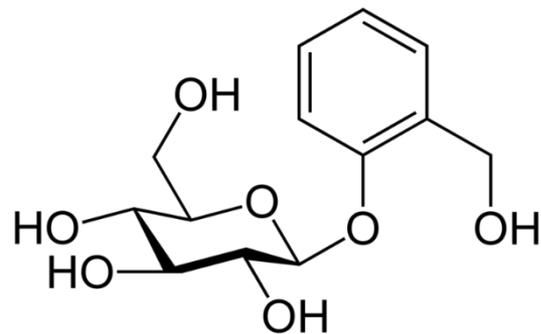
**UN N-GLICÓSIDO DE UNA GLICOPROTEÍNA**  
**(SE MUESTRA LA UNIÓN DEL**  
**CARBOHIDRATO CON LA PROTEÍNA)**



# EJEMPLOS DE AGLICONAS



Salicina es un agente anti-inflamatorio que se obtiene de la corteza de sauce

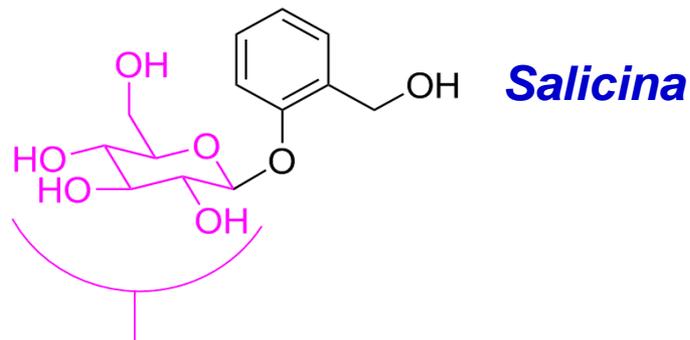




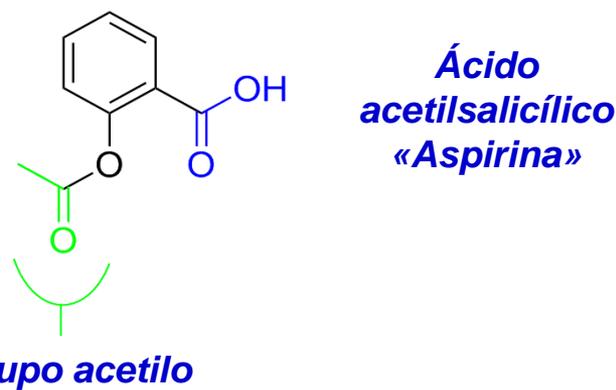
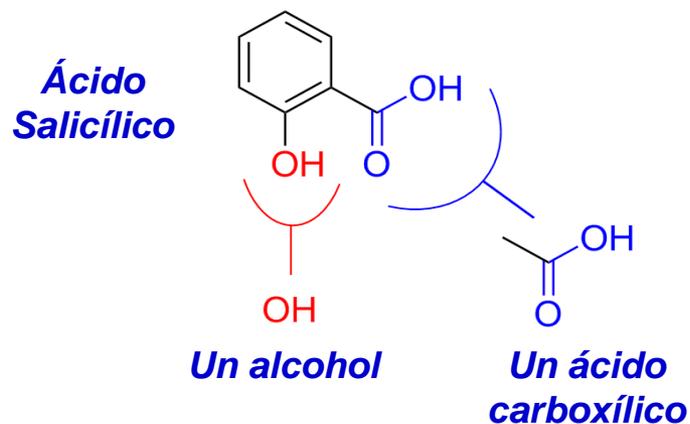
**Felix Hoffmann**

(1868 - 1946)

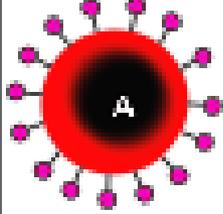
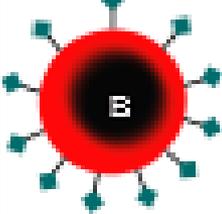
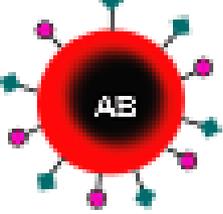
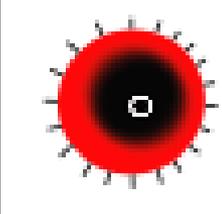
Farmacéutico alemán que en 1897 obtuvo de forma pura el ácido acetilsalicílico



**Azúcar: glucosa**



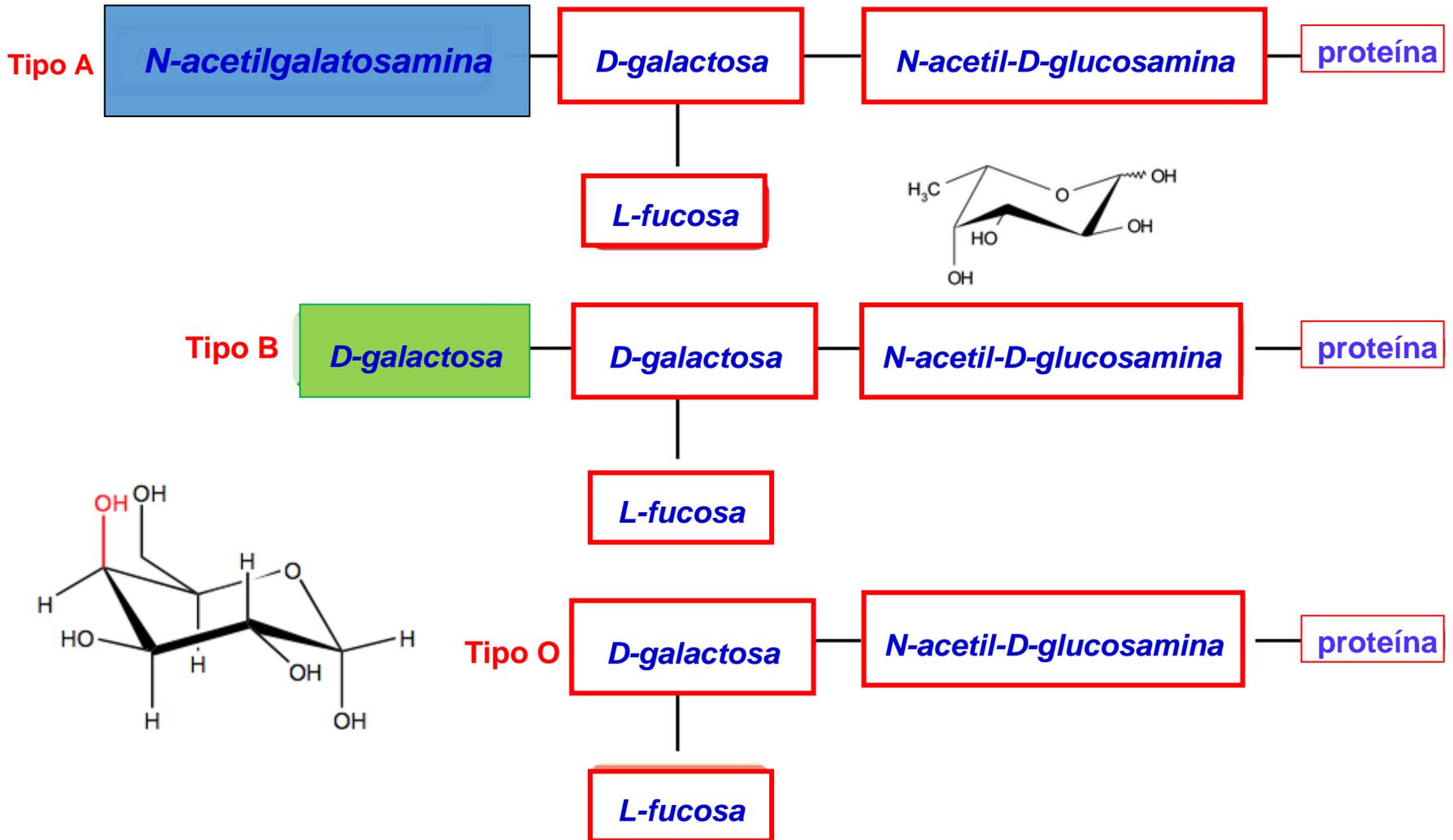
# Tipos de sangre

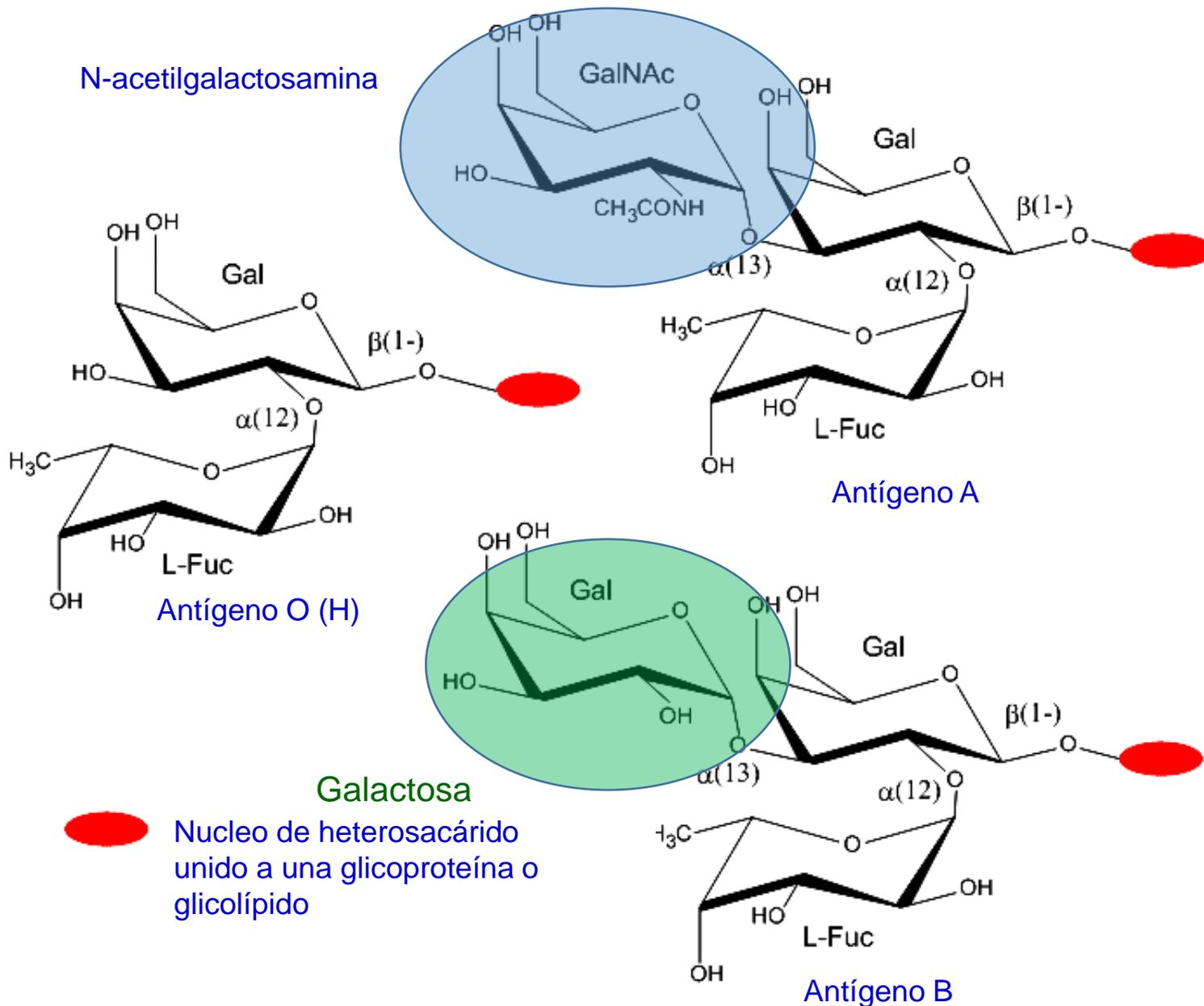
|                                 | Grupo A   | Grupo B   | Grupo AB   | Grupo O  |
|---------------------------------|---|---|--|--|
| Eritrocito                      |                |               |                     |                     |
| Anticuerpos en plasma sanguíneo | <br>Anti-B     | <br>Anti-A    | Ninguna  | <br>Anti-A y Anti-B |
| Antígenos en los eritrocitos    | <br>Antígeno A | <br>Antígeno B | <br>Antígenos A y B | Ninguna  |

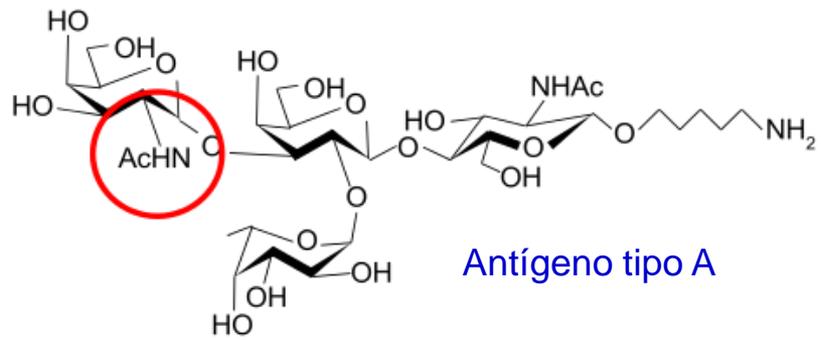
[https://es.wikipedia.org/wiki/Grupo\\_sangu%C3%ADneo](https://es.wikipedia.org/wiki/Grupo_sangu%C3%ADneo)



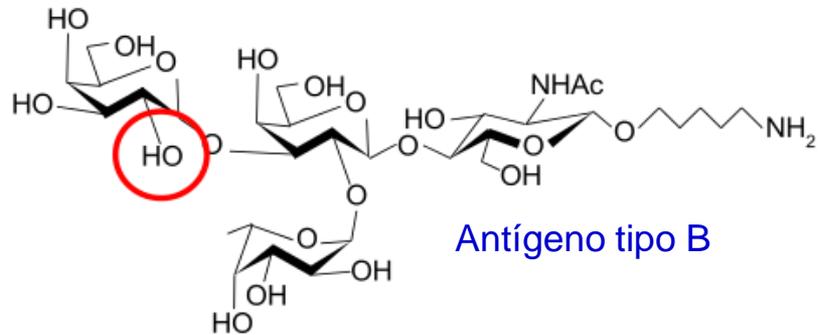
# El tipo de la sangre esta determinado por la naturaleza del azúcar unido a la proteína en la superficie de las células de la sangre



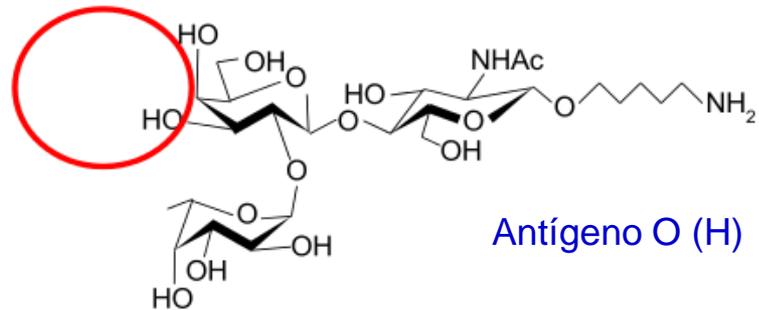




Antígeno tipo A



Antígeno tipo B



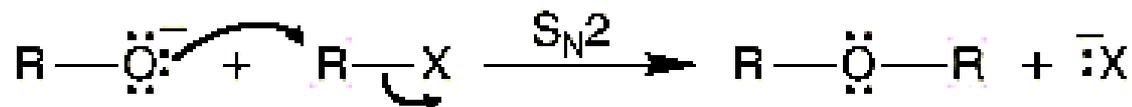
Antígeno O (H)

[https://en.wikipedia.org/wiki/ABO\\_blood\\_group\\_system#/media/File:AP-Biology\\_Final\\_Project.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/ABO_blood_group_system#/media/File:AP-Biology_Final_Project.svg)

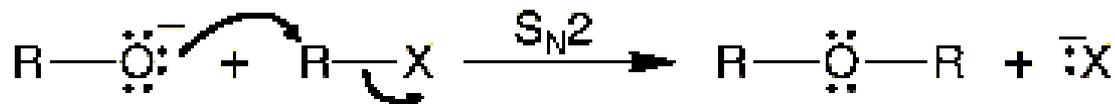


## Formación de éteres (Williamson)

### Reacción general



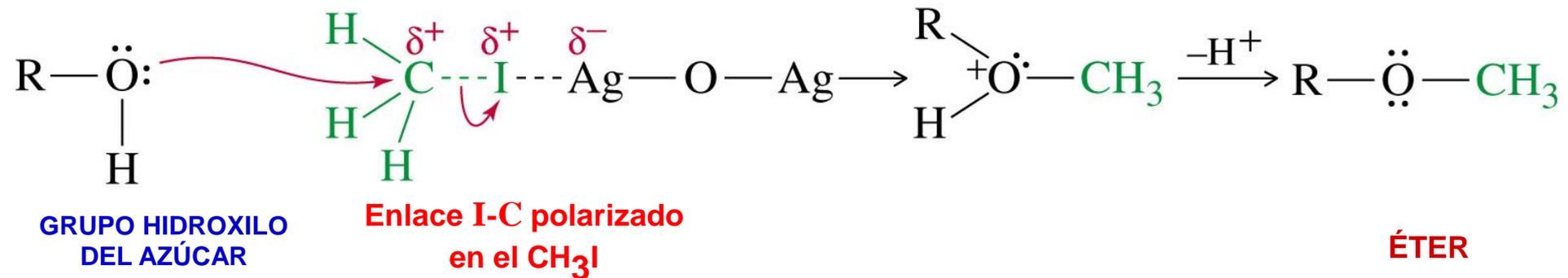
Formación de éteres  
por un mecanismo  
 $\text{S}_{\text{N}}2$



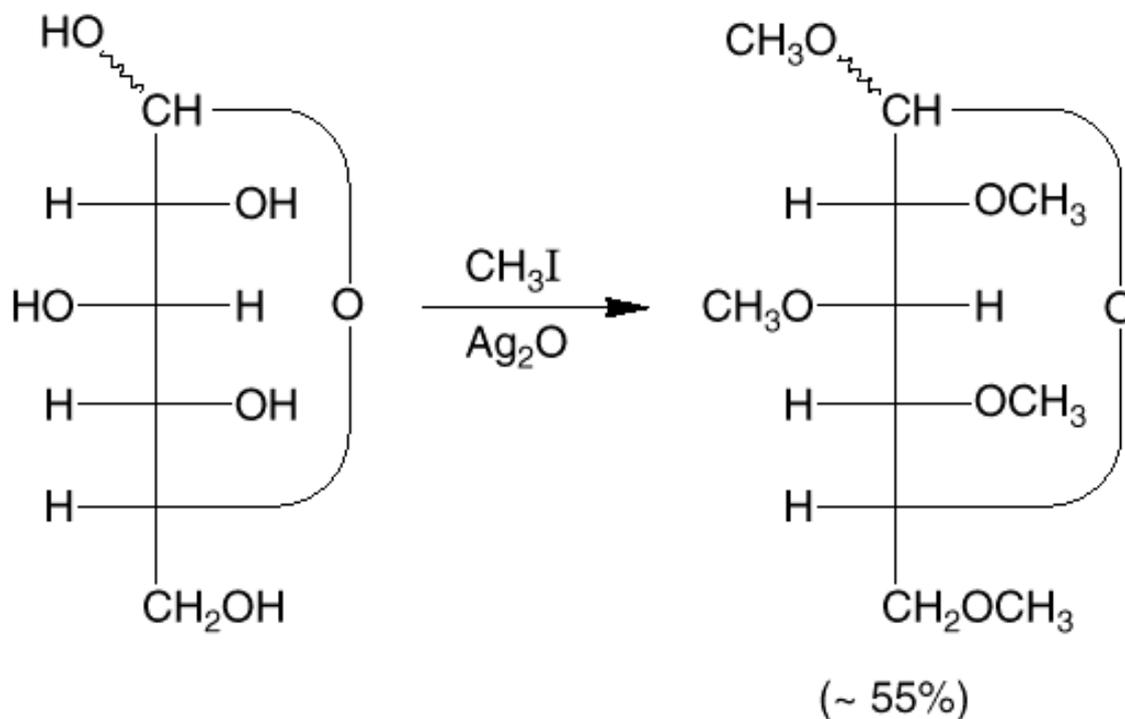
Los alcóxidos pueden desplazar a los halogenuros por una reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  para formar éteres (síntesis de éteres de Williamson)



# FORMACIÓN DE ÉTERES



Cuando se trata un azúcar con yoduro de metilo y óxido de plata, ocurre una metilación en todos los grupos –OH libres de la molécula

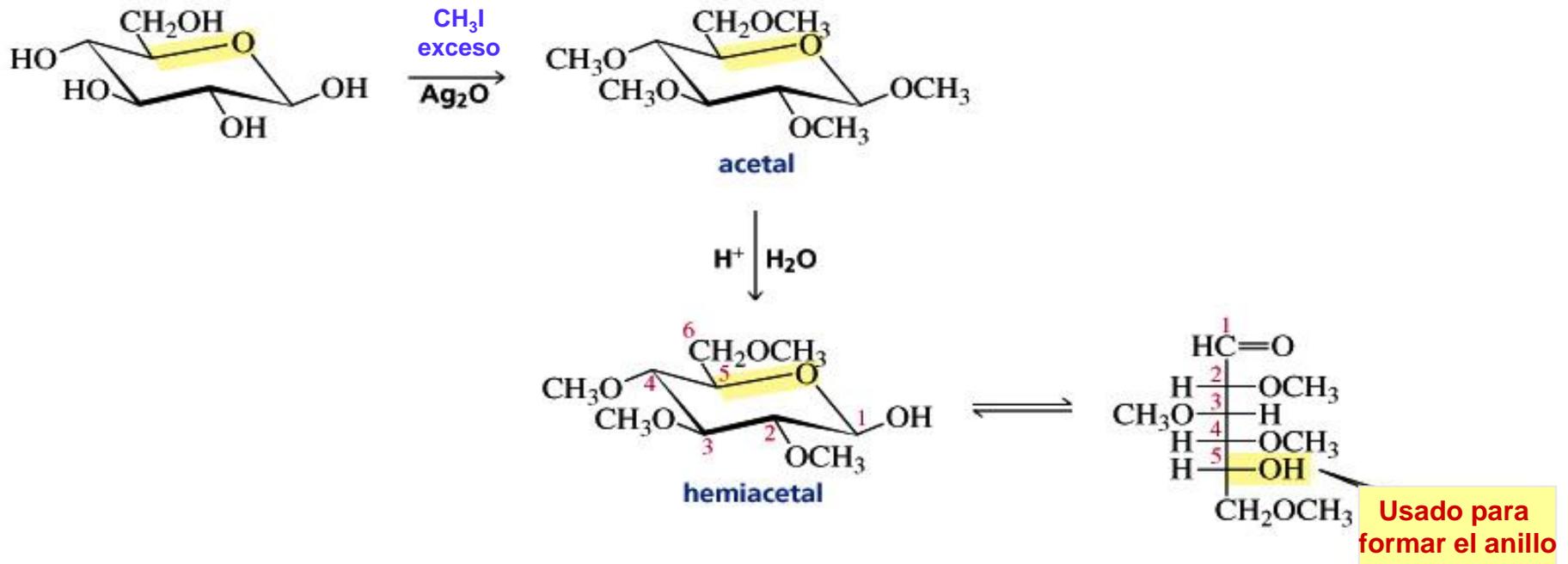


D-GLUCOPIRANOSA

1,2,3,4,6-PENTA-O-METIL-D-GLUCOPIRANÓSIDO



# Determinación del tamaño del anillo (1a aproximación)

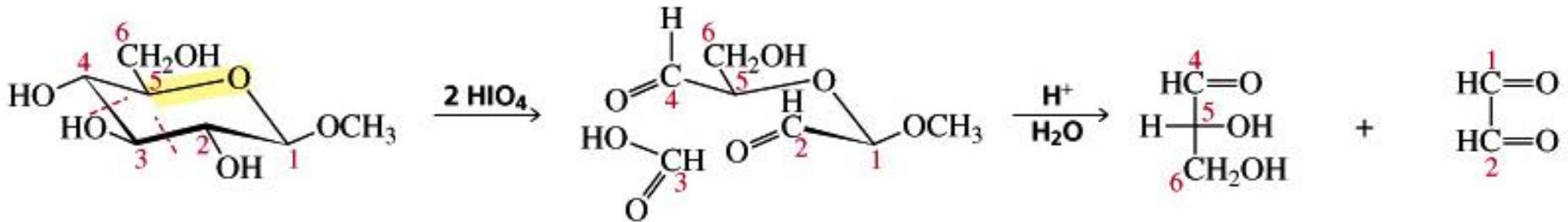


El tamaño del anillo se puede determinar a partir de la estructura de la forma de cadena abierta



# Determinación del tamaño del anillo (2a aproximación)

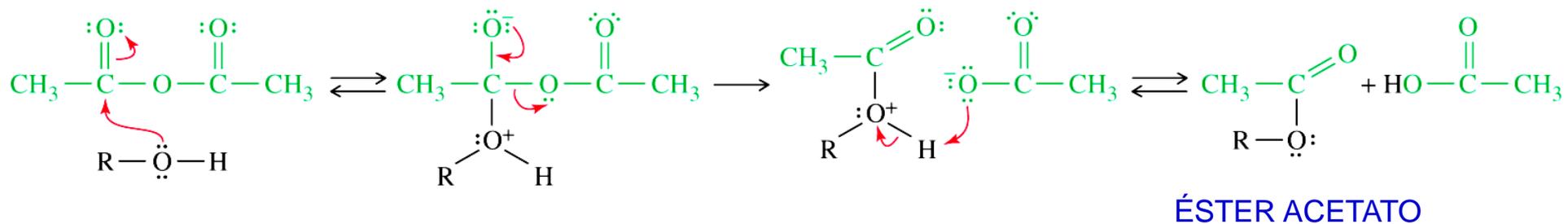
El acetal del monosacárido se oxida con un exceso de  $\text{HIO}_4$

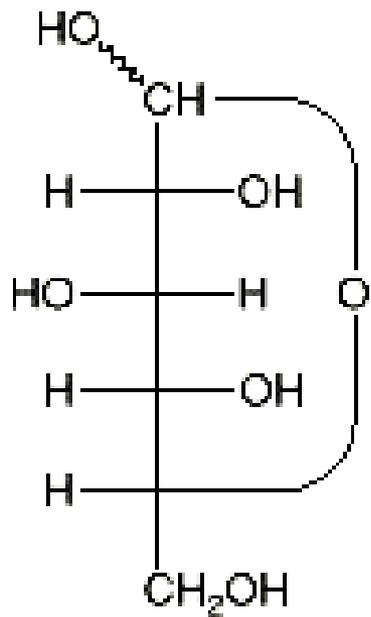


Se forma un  $\alpha$ -hidroxialdehído a partir de la oxidación con  $\text{HIO}_4$ , el cual es a su vez oxidado a ácido fórmico y otro aldehído



# FORMACIÓN DE ÉSTERES

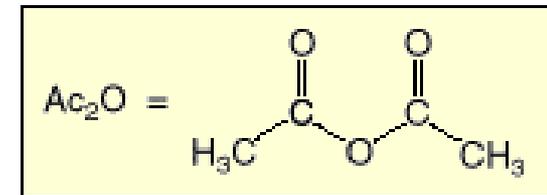
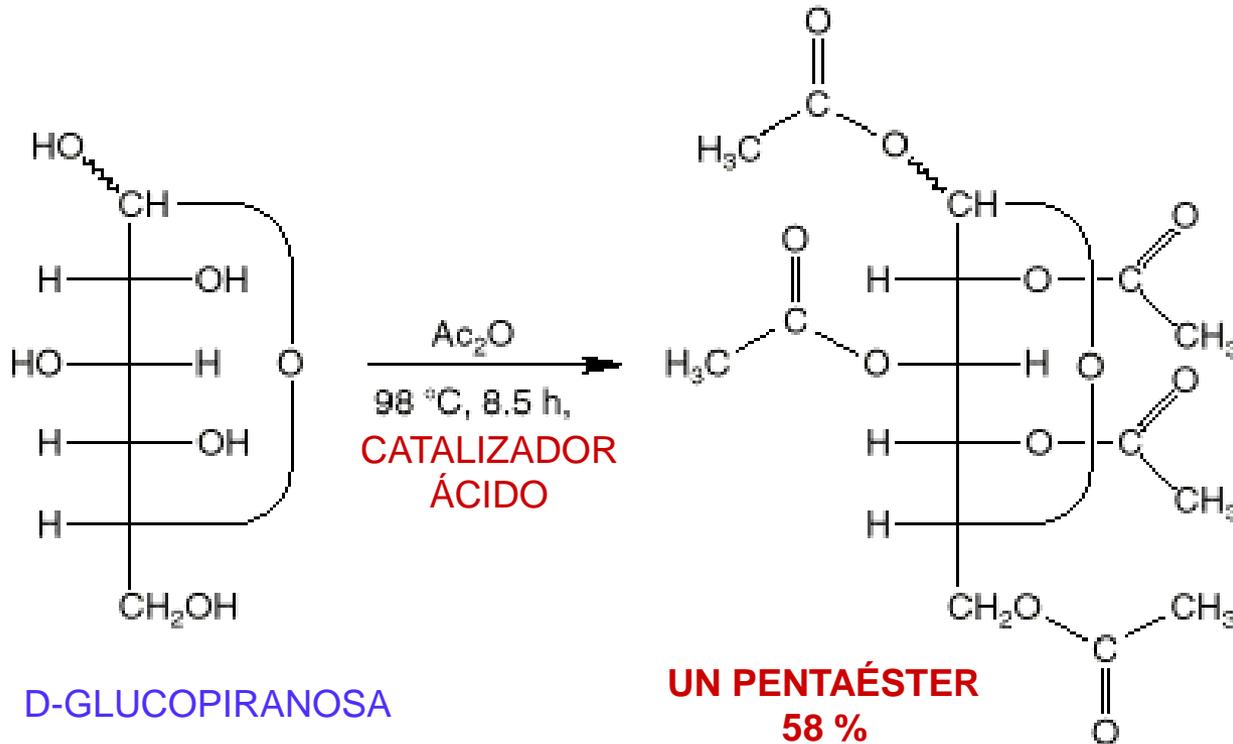




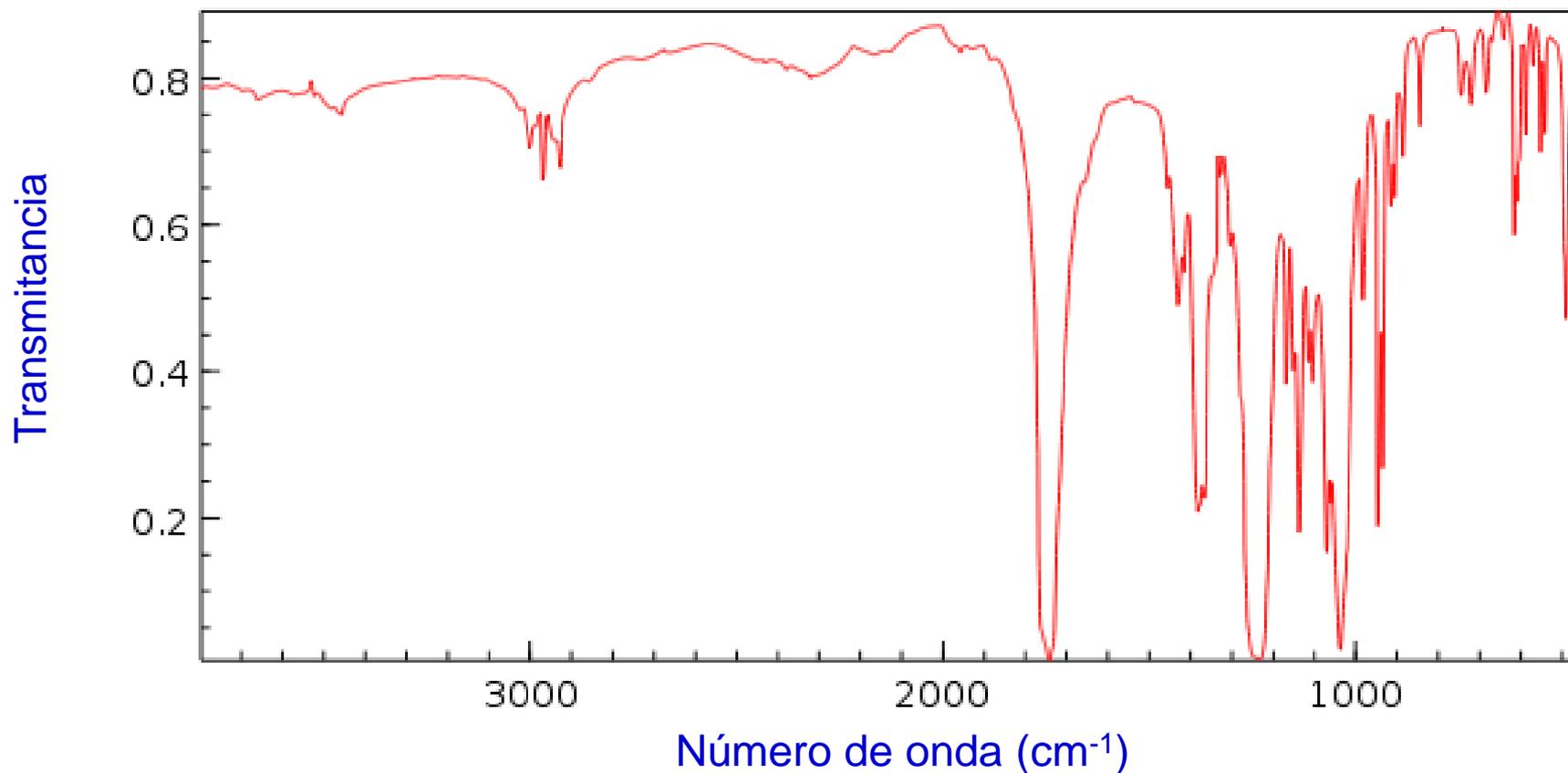
D-GLUCOPIRANOSA



Todos los grupos –OH se pueden esterificar con anhídrido acético

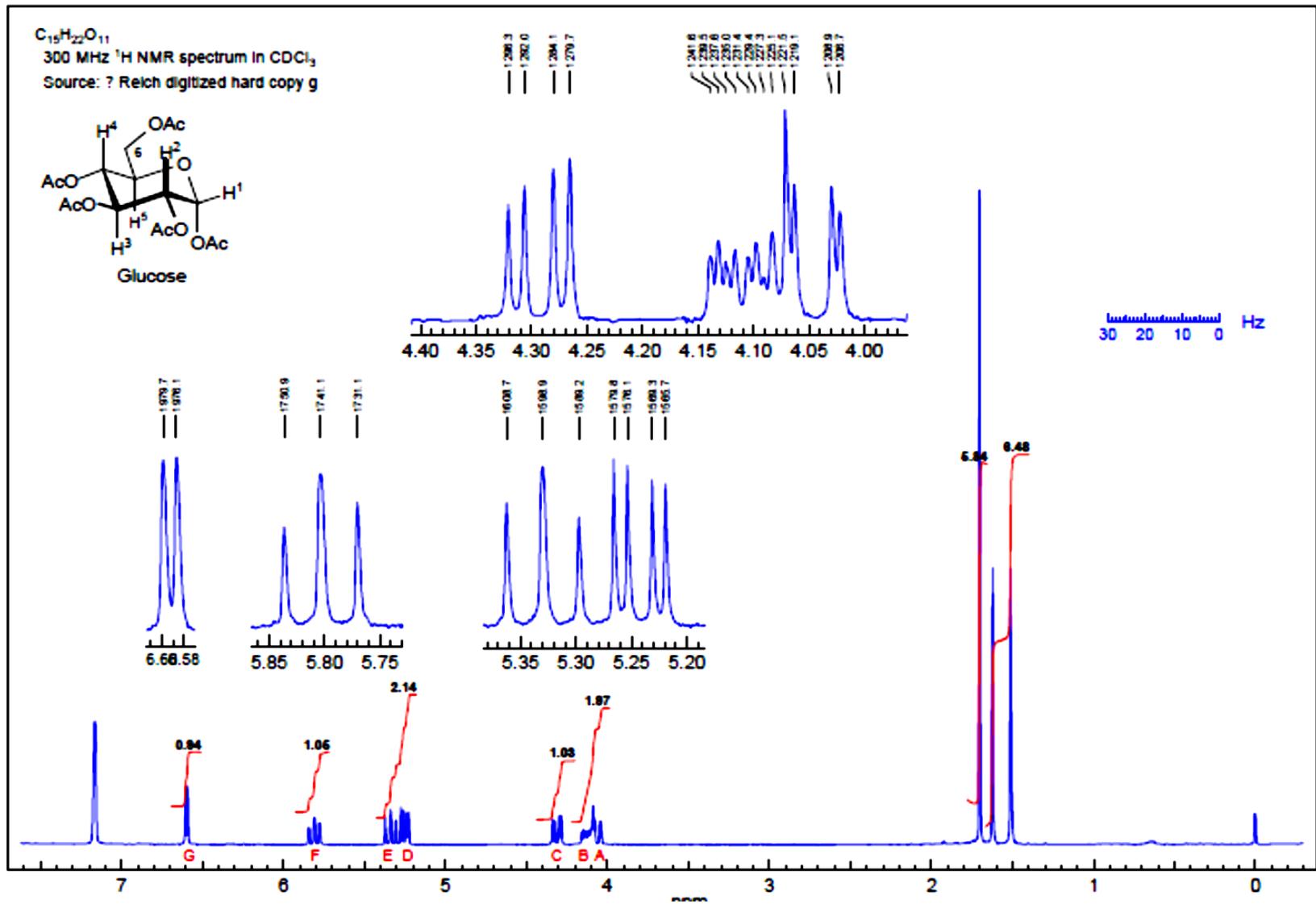


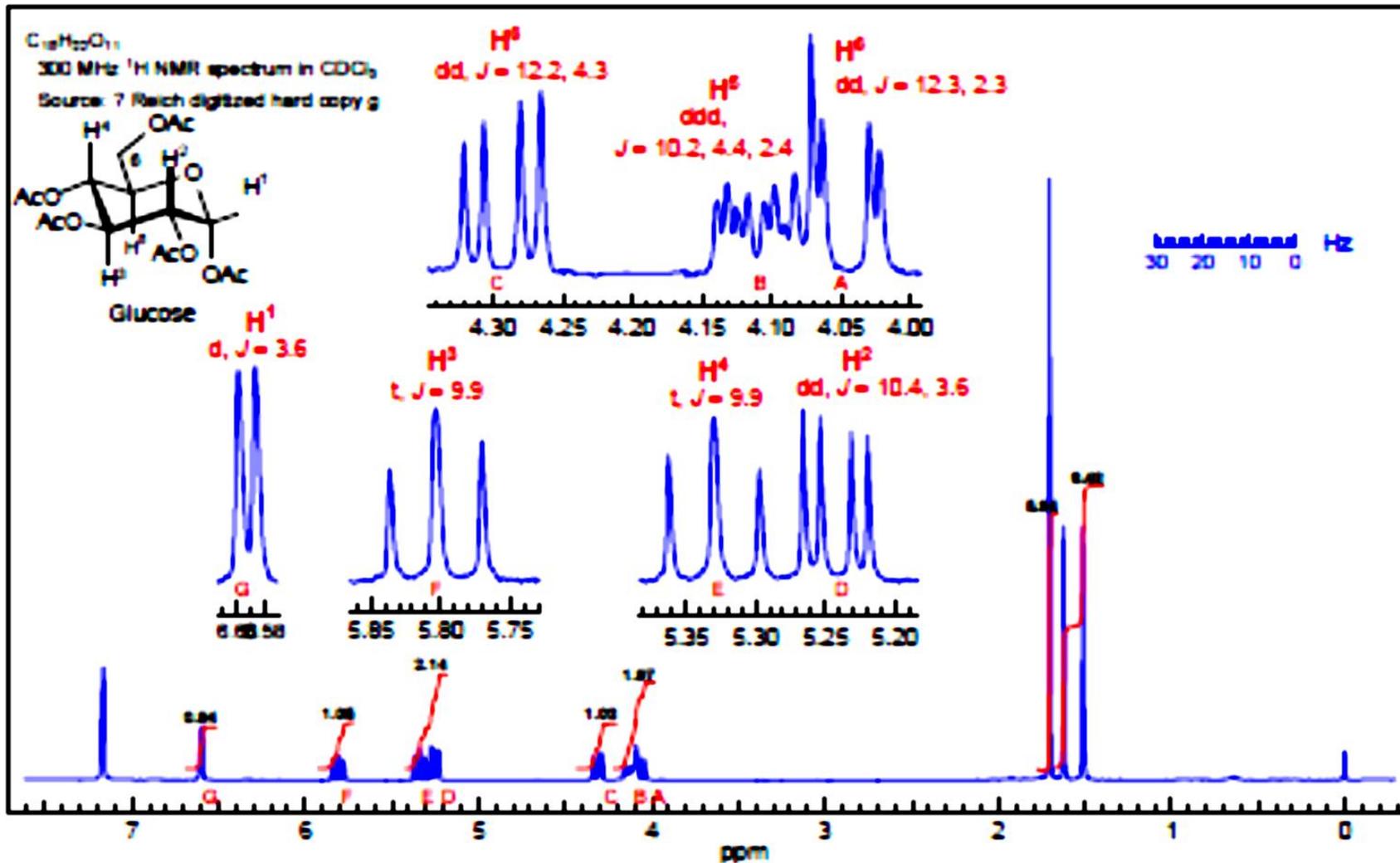
## Espectro de infrarrojo Penta-acetato de $\alpha$ -D-Glucosa



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)





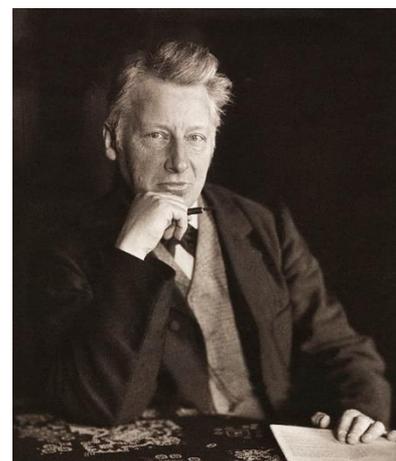


Hermann Emil Fischer  
El Premio Nobel de Química en 1902  
Fue el segundo premio nobel.



**HERMANN EMILE FISCHER**  
Químico alemán  
(1852-1919)

El 1er. Premio Nobel de Química (1901)  
se le otorgó a Van't Hoff por sus trabajos  
en fisicoquímica



**Jacobus Henricus van 't Hoff**  
(1852 - 1911)  
Químico holandés

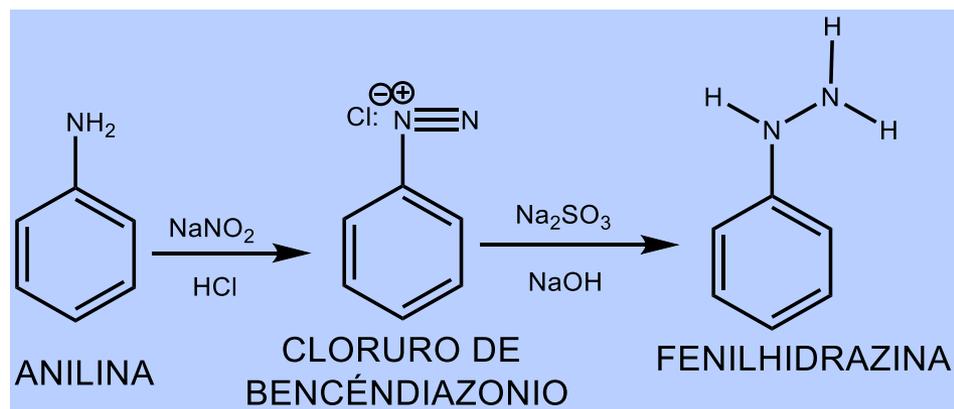




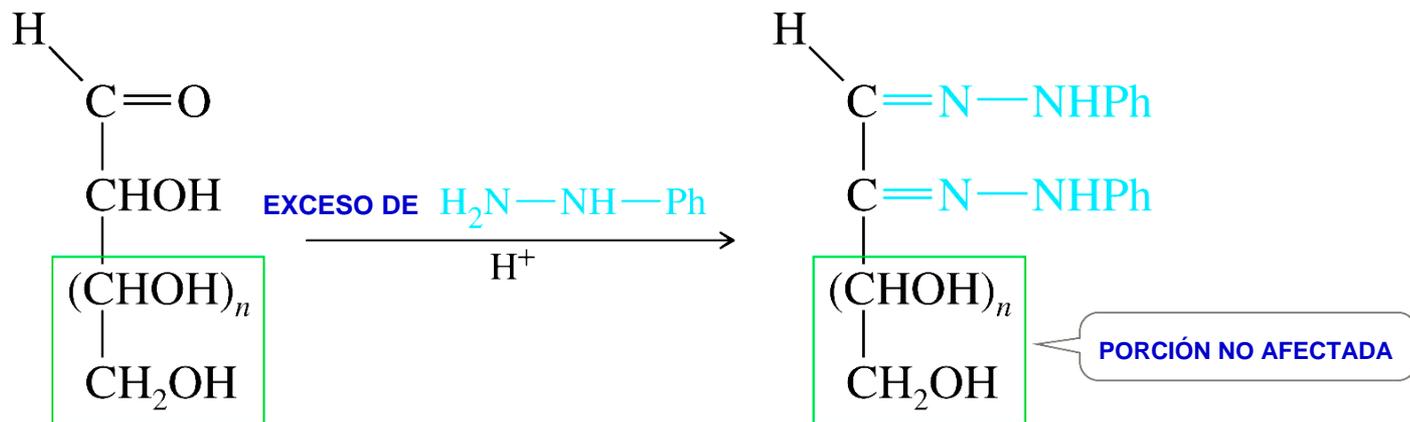
Emile Fischer en su laboratorio en la  
Universidad de Berlín



# Descubrimiento de Hermann Emile Fischer: FENILHIDRAZINA

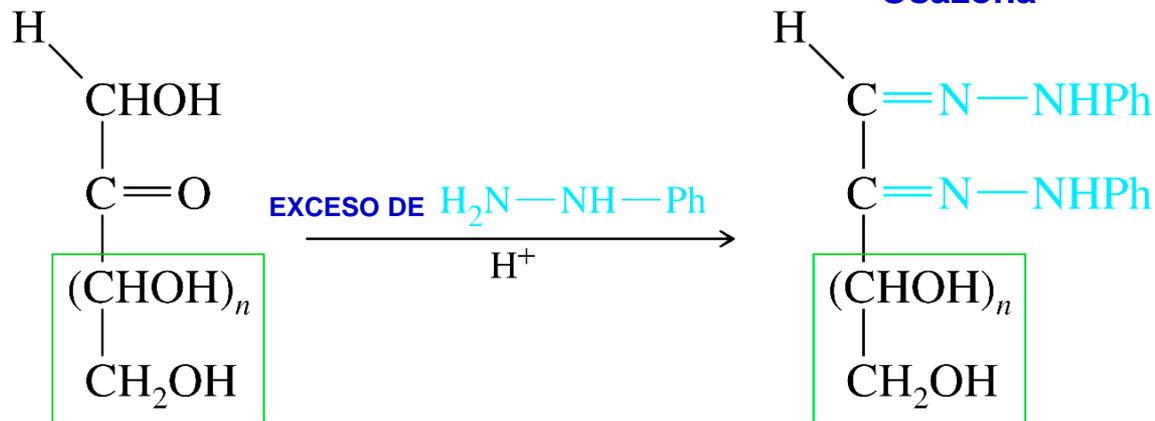


# FORMACIÓN DE OSAZONAS



Aldosa

Osazona



Cetosa

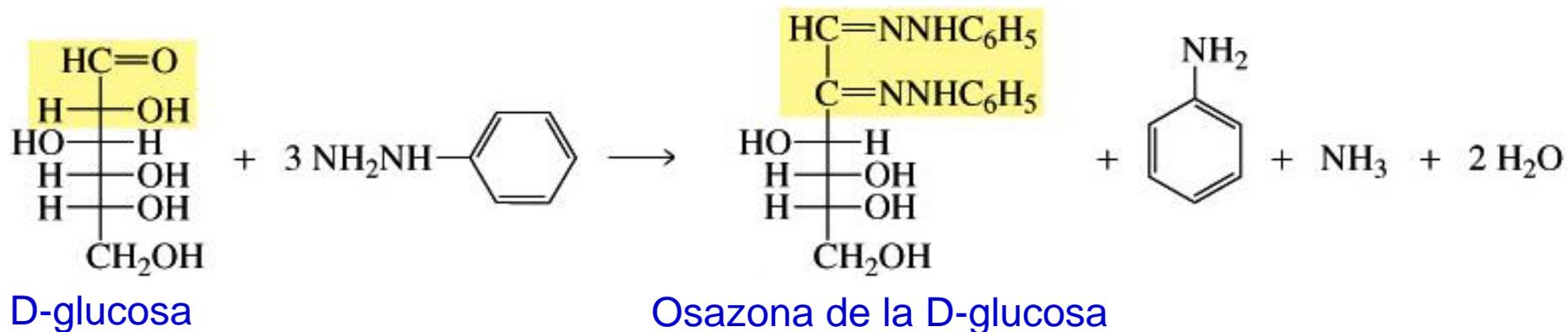
Osazona

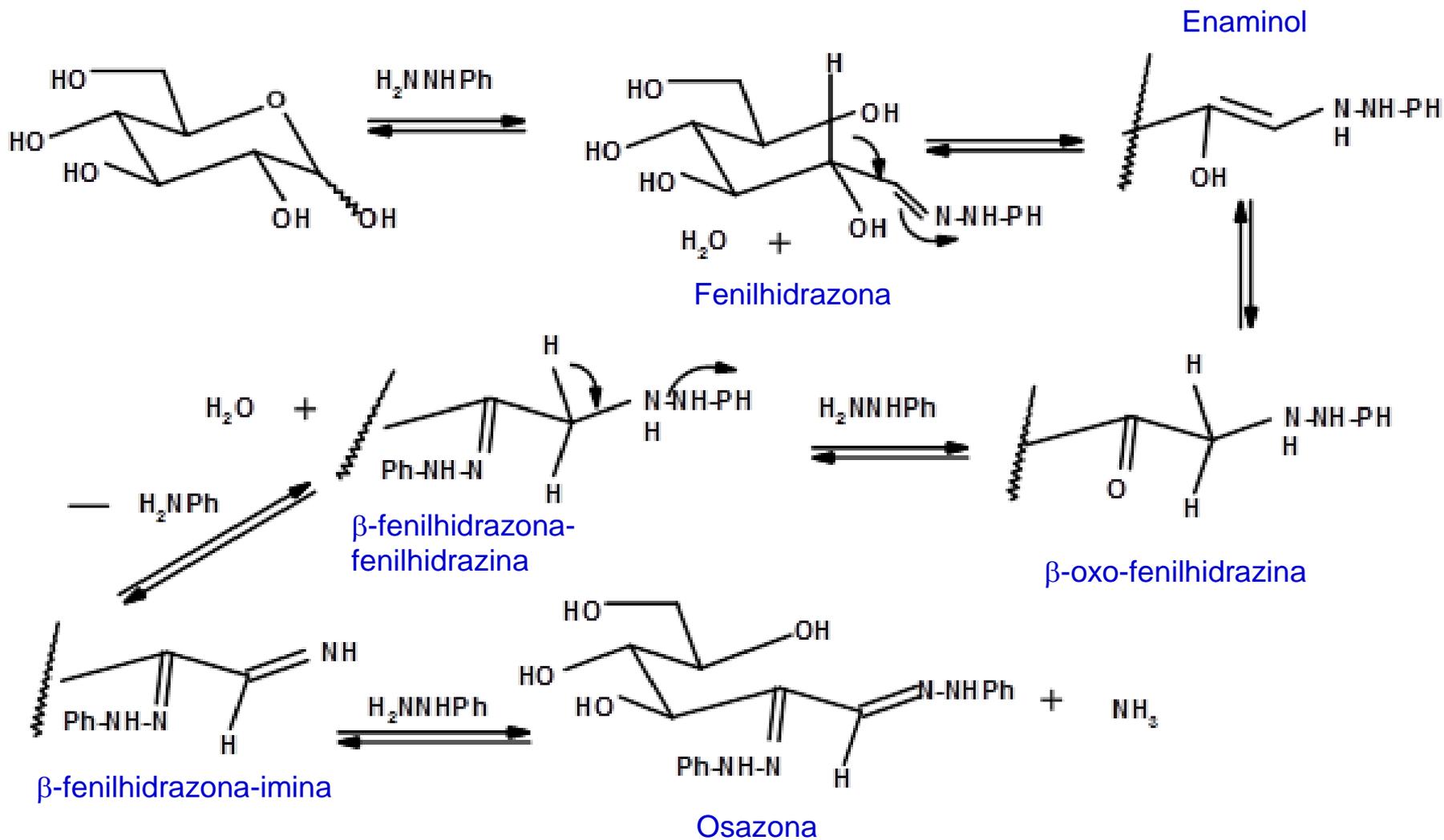


## Las aldosas que son C-2 epímeros forman osazonas idénticas



## Reacción balanceada formación de la osazona de la glucosa (glucosazona)

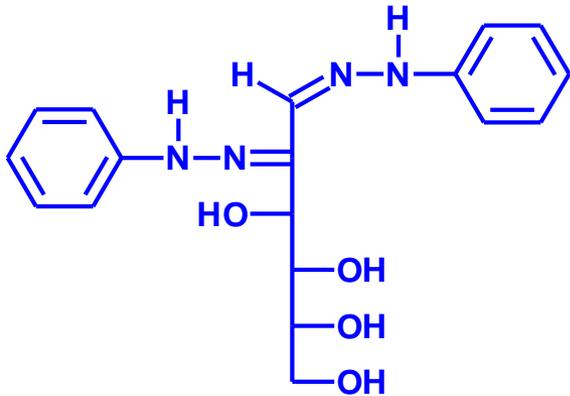




# FORMACIÓN DE OZASONAS



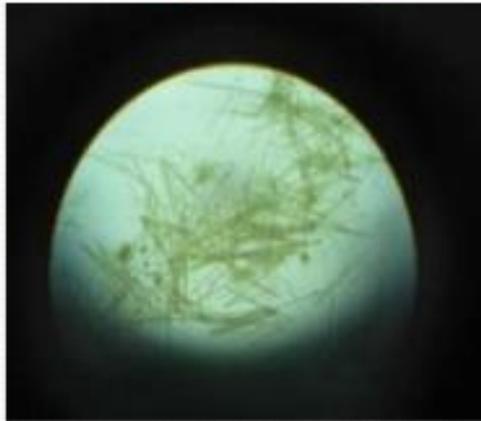
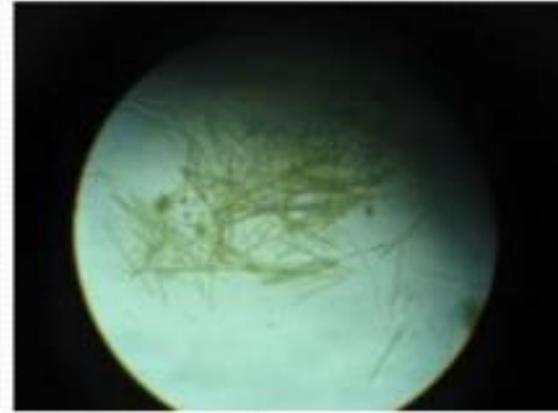
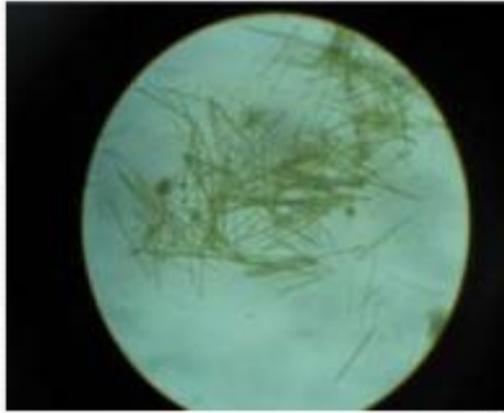
# FORMACIÓN DE OZASONAS

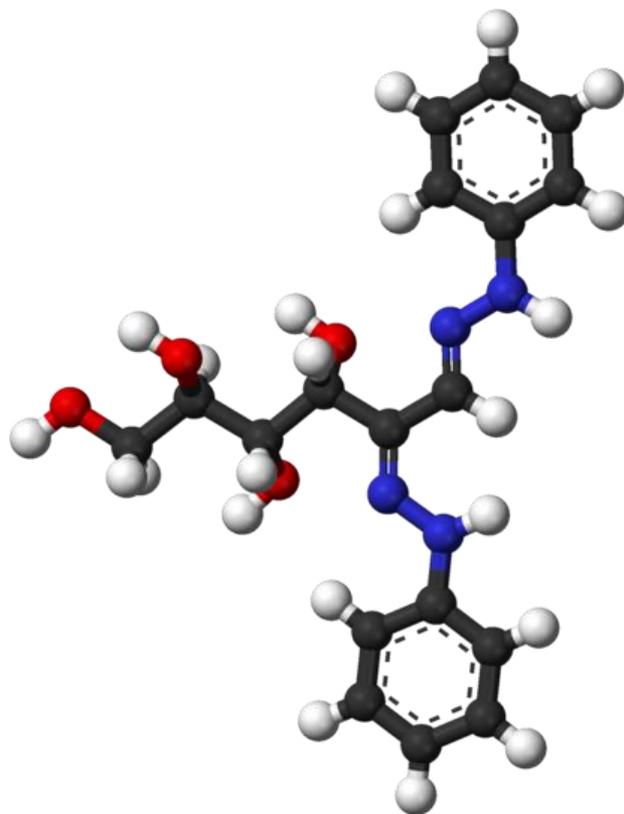


Glucosazona



## Glucosazona



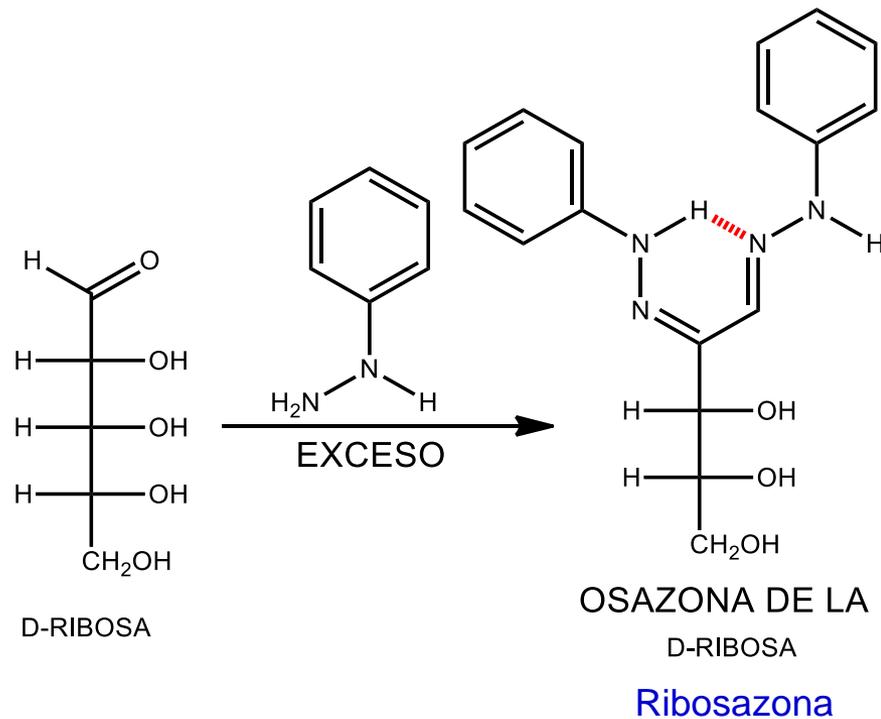


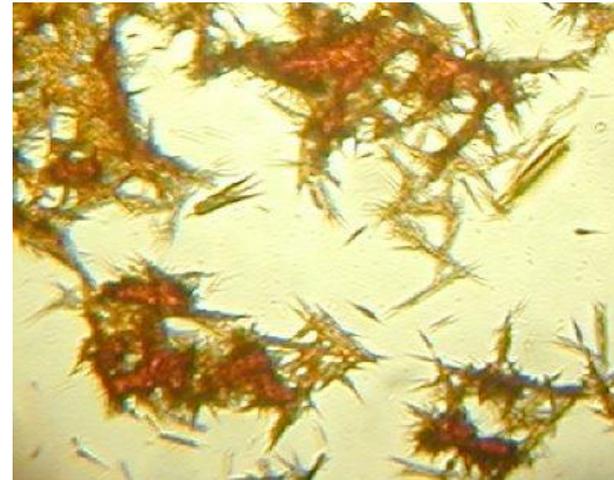
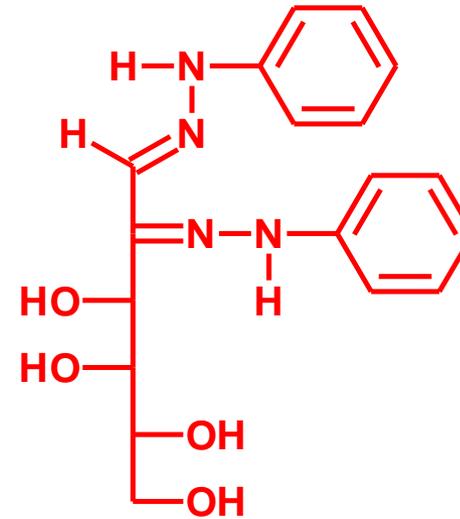
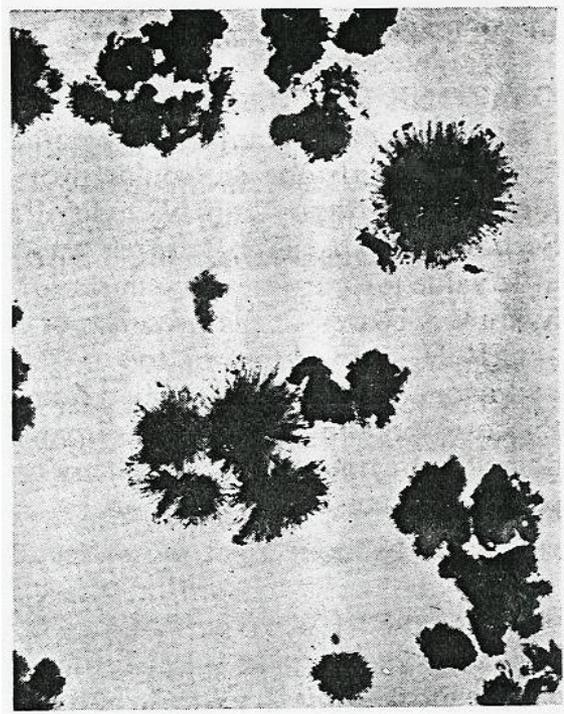
Glucosazona



# FORMACIÓN DE OZASONAS

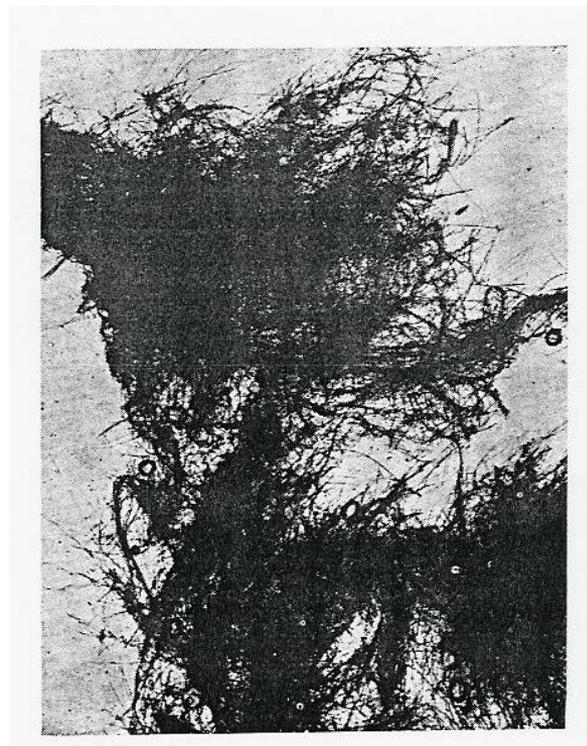
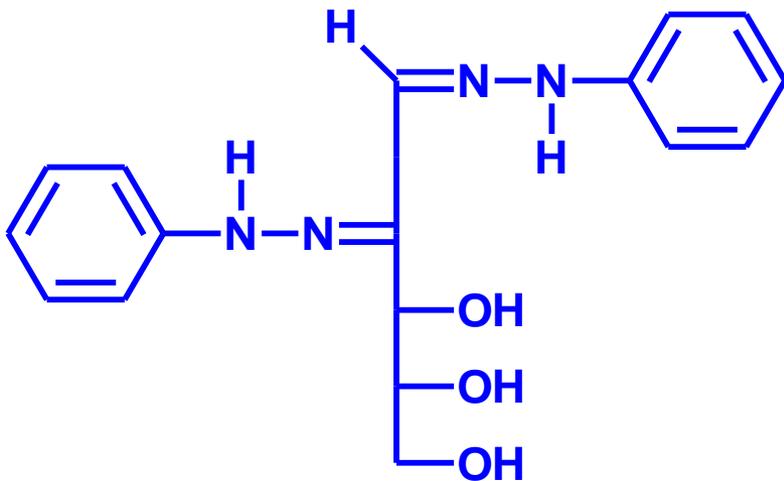
## ESTABILIDAD DE LAS OZASONAS





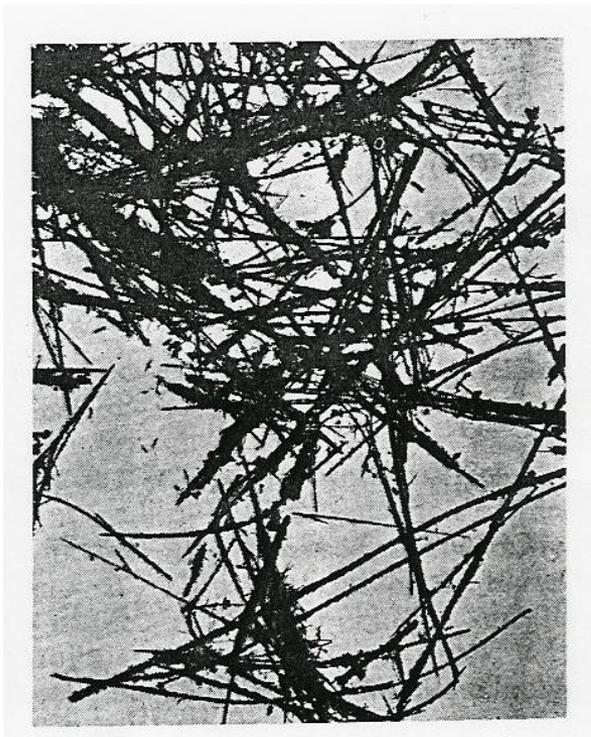
Galactosazon

# FORMACIÓN DE OZASONAS

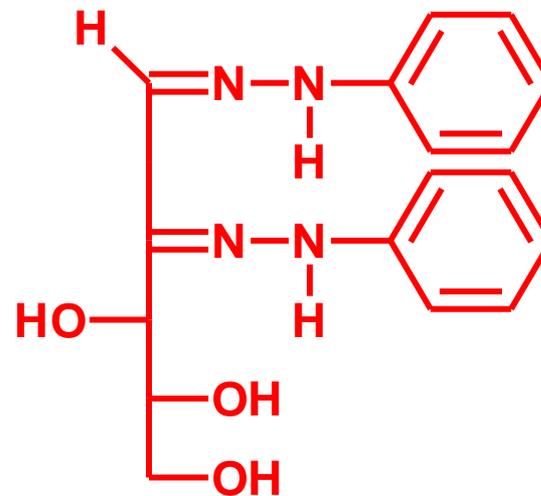


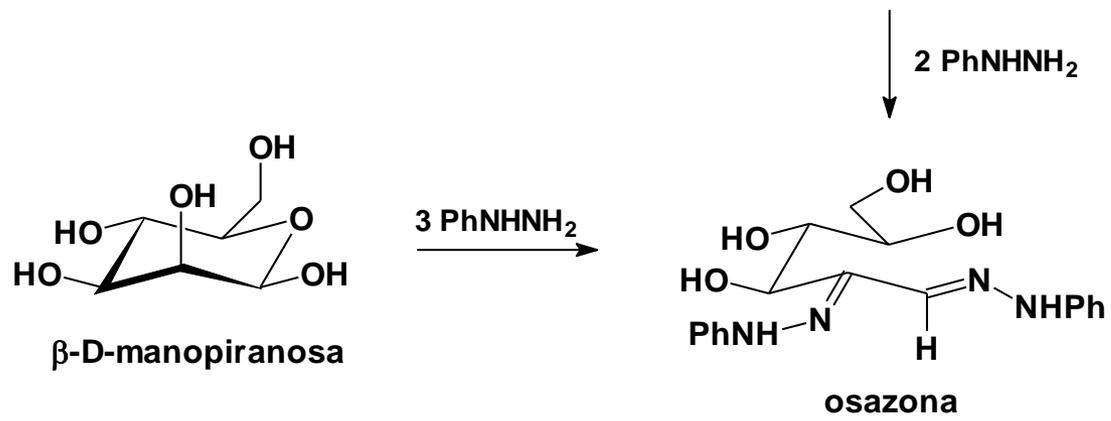
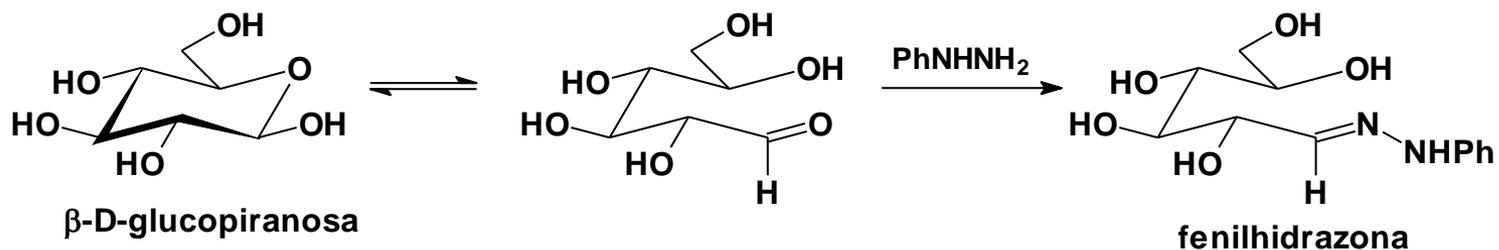
Arabinosazona



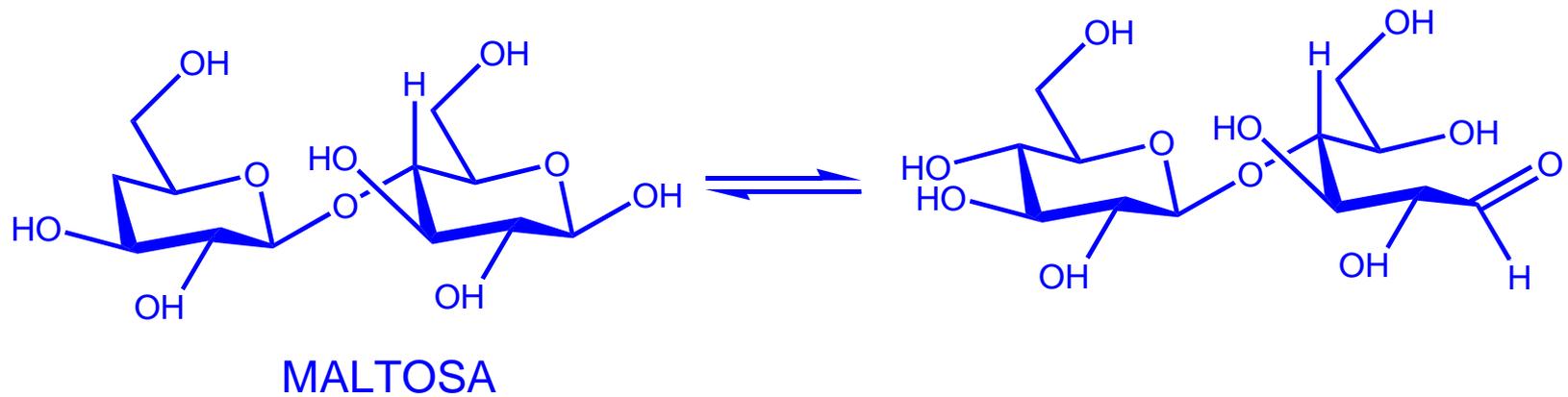


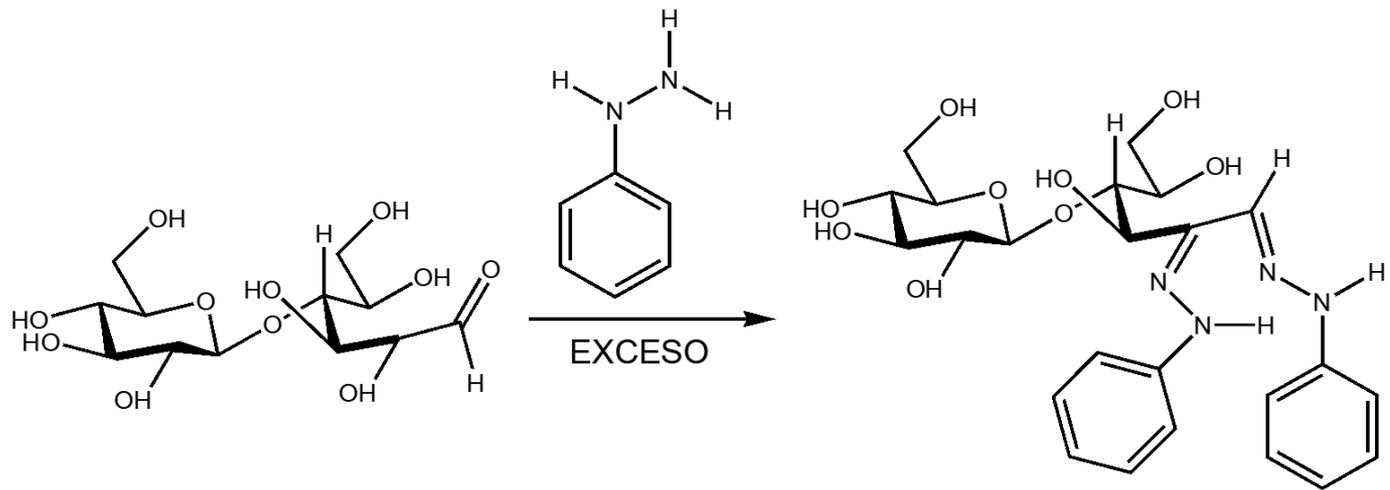
**Xilosazona**





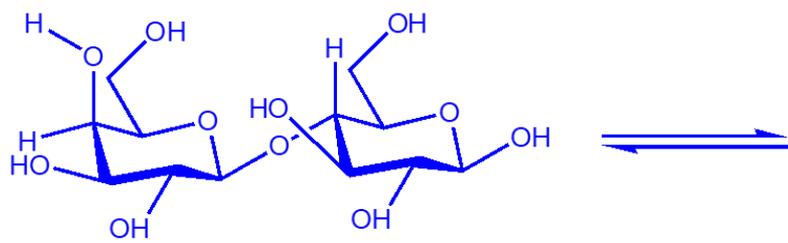
## FORMACIÓN DE OZASONAS



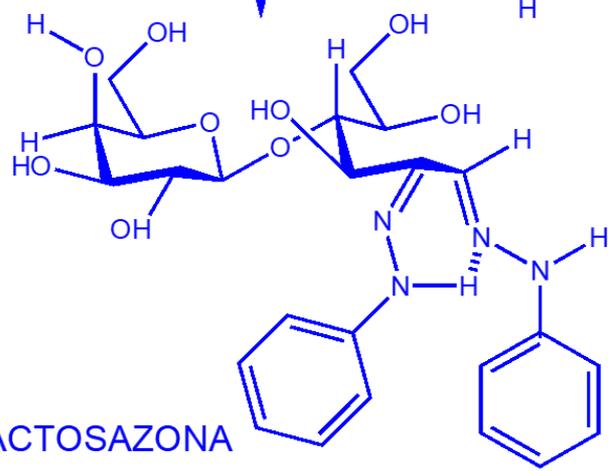
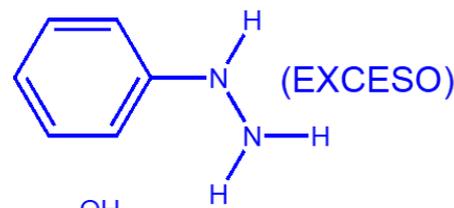
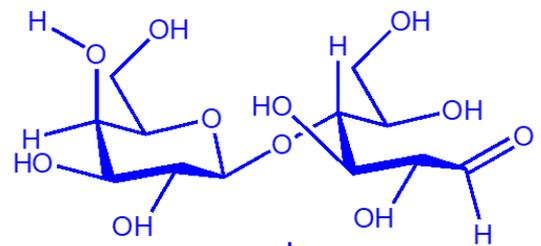


MALTOSAZONA



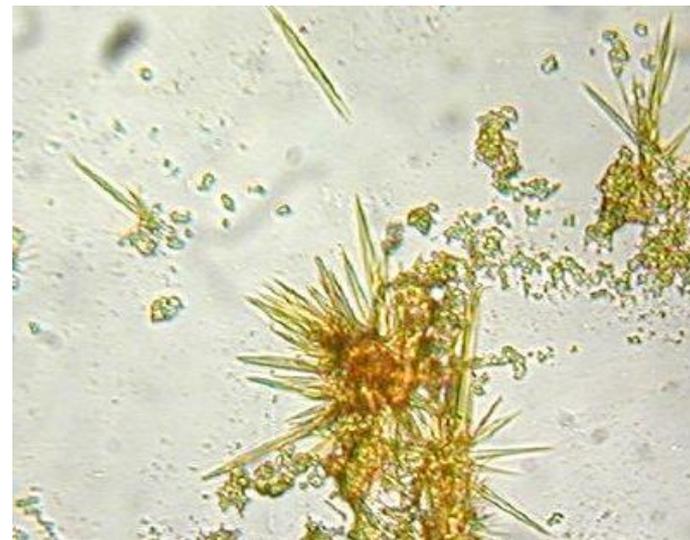
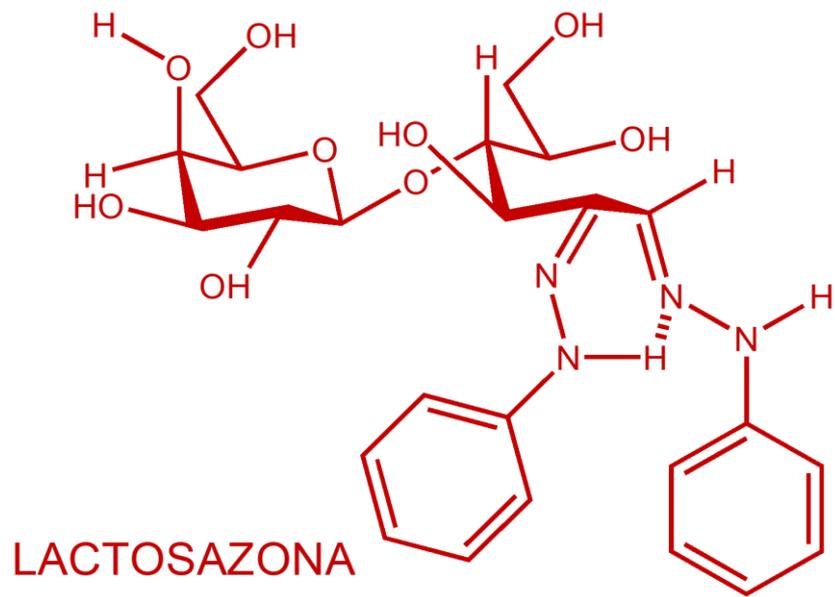


LACTOSA



LACTOSAZONA

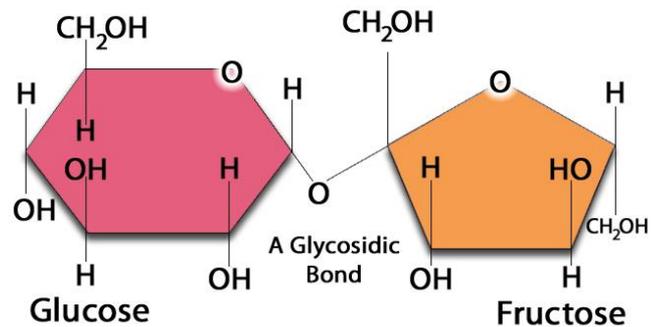




# SUCROSAZONA



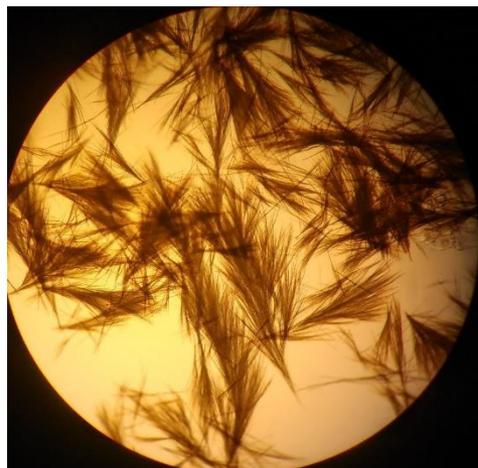
## Sucrose



©Nutrientsreview.com



# Reacción de cetosas con fenilhidrazina



# Tiempo de reacción. Formación osazonas

Dependiendo del tiempo requerido para formar la osazona correspondiente, los diferentes azúcares se pueden clasificar de la siguiente manera:

Manosa: 1-5 min

Fructosa: 2 min

Glucosa: 5 min

Xilosa: 7 min

Arabinosa: 10 min

Galactosa: 20 min

Sucrosa: 30 min

La osazona de la Maltosa es soluble en agua caliente



### Possible Carbohydrates

| Test                                       | Glucose | Fructose | Galactose | Sucrose | Maltose | Lactose | Starch | Dextrin | Cellulose |
|--|---------|----------|-----------|---------|---------|---------|--------|---------|-----------|
| Water Solubility                           | +       | +        | +         | +       | +       | +       | sp     | sp      | -         |
| Ether Solubility                           | -       | -        | -         | -       | -       | -       | -      | -       | -         |
| Charring (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | +       | +        | +         | +       | +       | +       | +      | +       | +         |
| Melting Point (°C)                         | 80-90   | 103-105  | 168-170   | 160-186 | 100-100 | 200-220 | -      | -       | -         |
| Benedict's                                 | +       | +        | +         | -       | +       | +       | -      | -       | -         |
| Seliwanoff's                               | -       | +        | -         | -       | -       | -       | -      | -       | -         |
| Osazone (mp)                               | 216-217 | 216-217  | 201       | 216-217 | 206     | 200     | -      | -       | -         |
| time (min)                                 | 4-5     | 2        | 15        | 30      | >2 hrs  | >2 hrs  | >2hrs  | -       | -         |

sp = sparingly soluble



# SÍNTESIS DE CARBOHIDRATOS



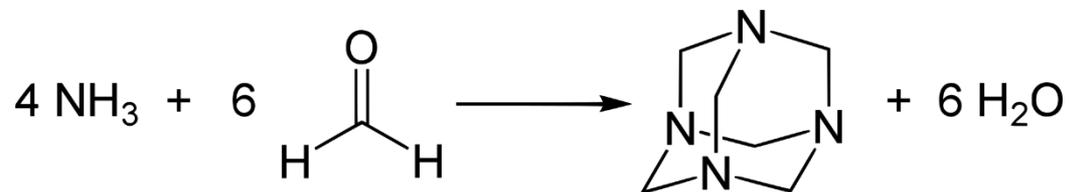


**Alexander Mikhaylovich  
Butlerov**  
(1828 –1886)  
Químico ruso

Alexander Mikhaylovich Butlerov fue un químico ruso,

- 1) uno de los principales creadores de la teoría de la estructura química (1857-1861)
- 2) el primero en incorporar dobles enlaces en fórmulas estructurales
- 3) el descubridor de la hexamina (1859)
- 4) el descubridor del formaldehído (1859)
- 5) el descubridor de la **reacción formosa** (1861).





## Hexamina (1859)

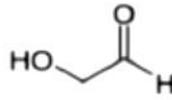
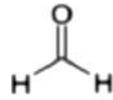
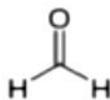
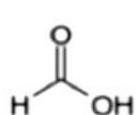
[https://en.wikipedia.org/wiki/Hexamethylenetetramine#/media/File:Synthesis\\_Hexamine.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Hexamethylenetetramine#/media/File:Synthesis_Hexamine.svg)



Una visión clásica de la reacción de formosa. Cuando se calientan en condiciones alcalinas, las soluciones de formaldehído se vuelven de color amarillo. Este color amarillamiento se debe a la producción de azúcares y su posterior polimerización y deshidratación en especies cromóforas. La reacción de Cannizzaro, que ocurre al mismo tiempo, pero esta no produce un cambio de color.

### Cannizzaro Reaction

+ H<sub>3</sub>C-OH



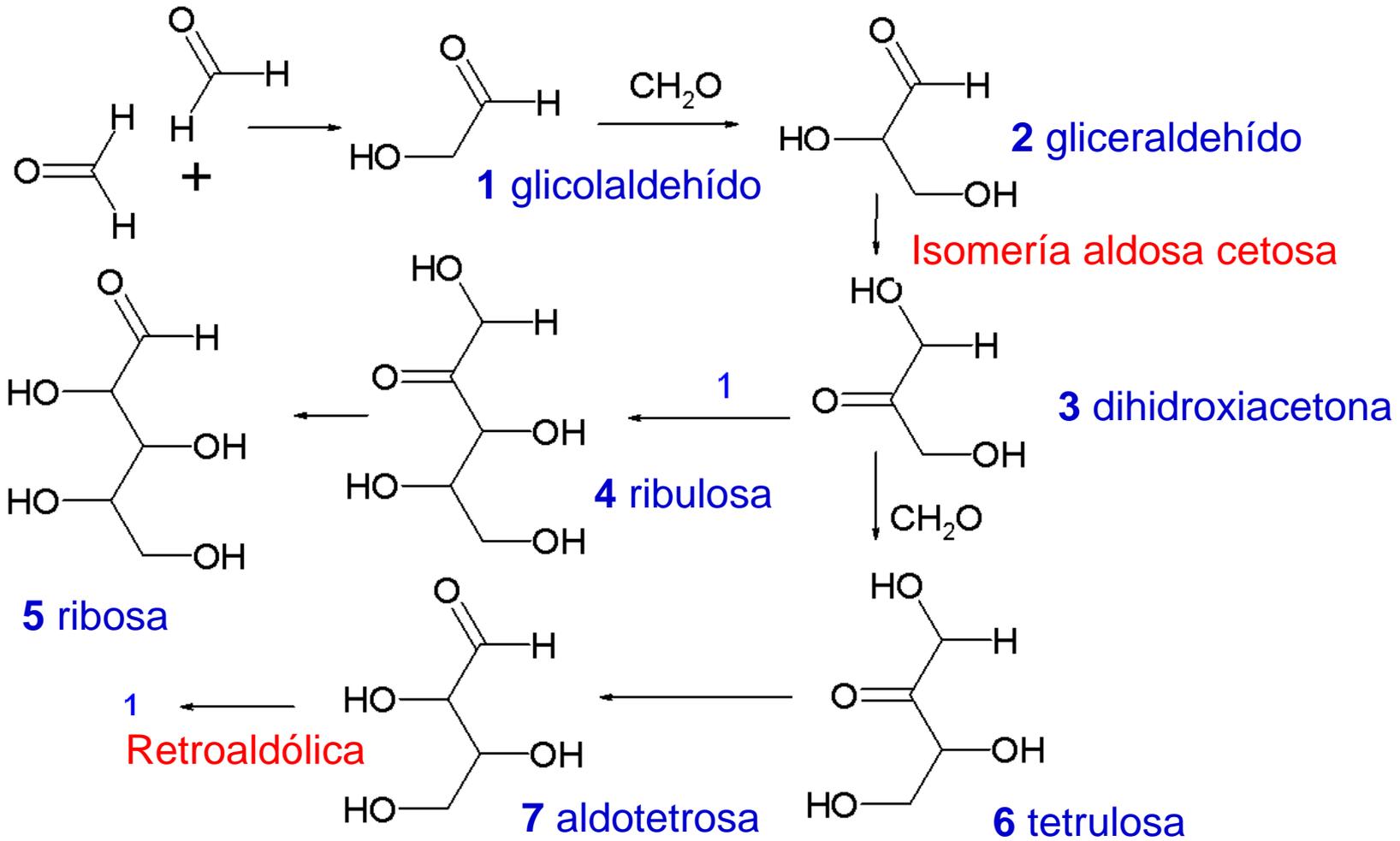
Higher Weight  
Sugars

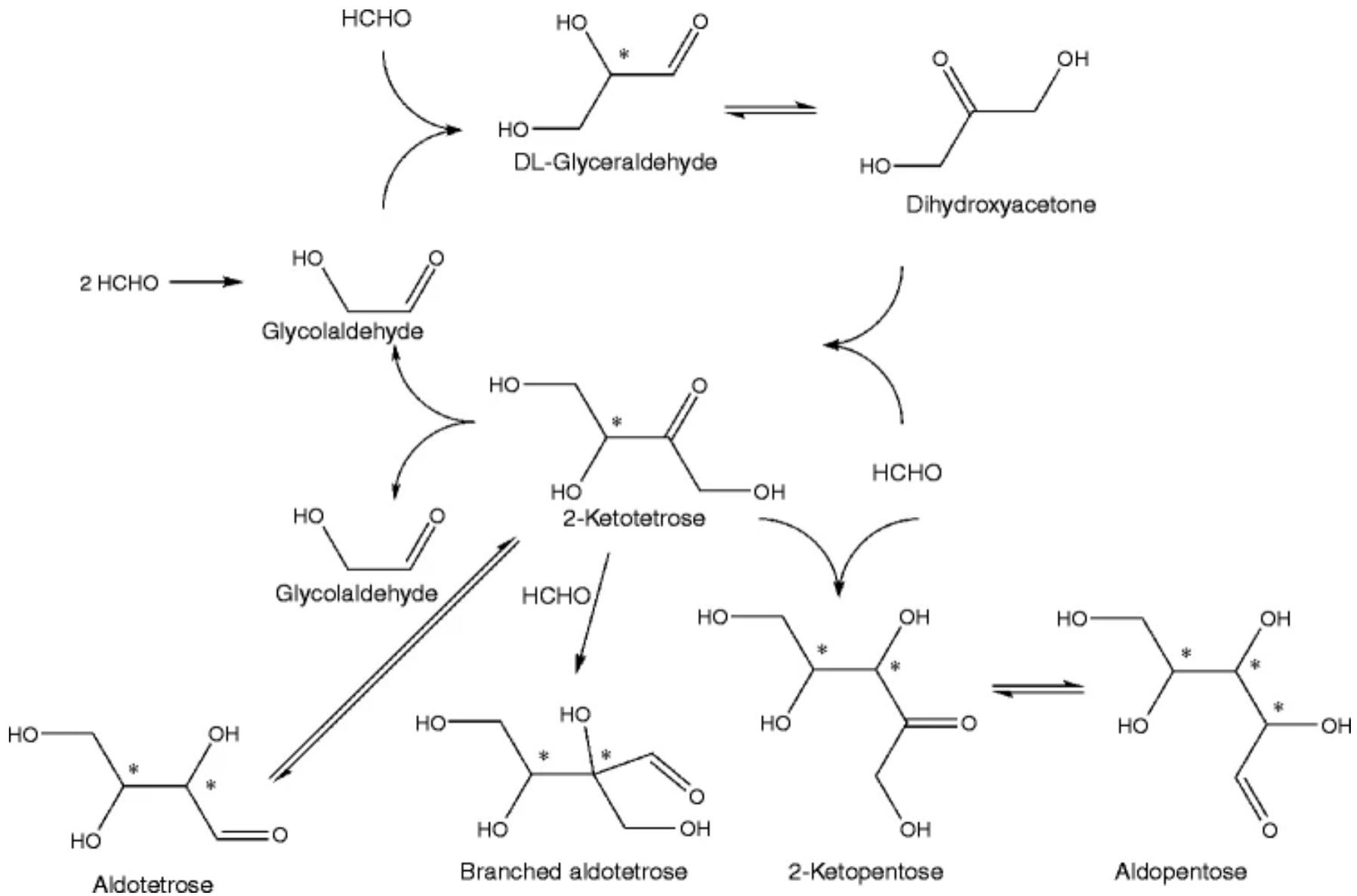


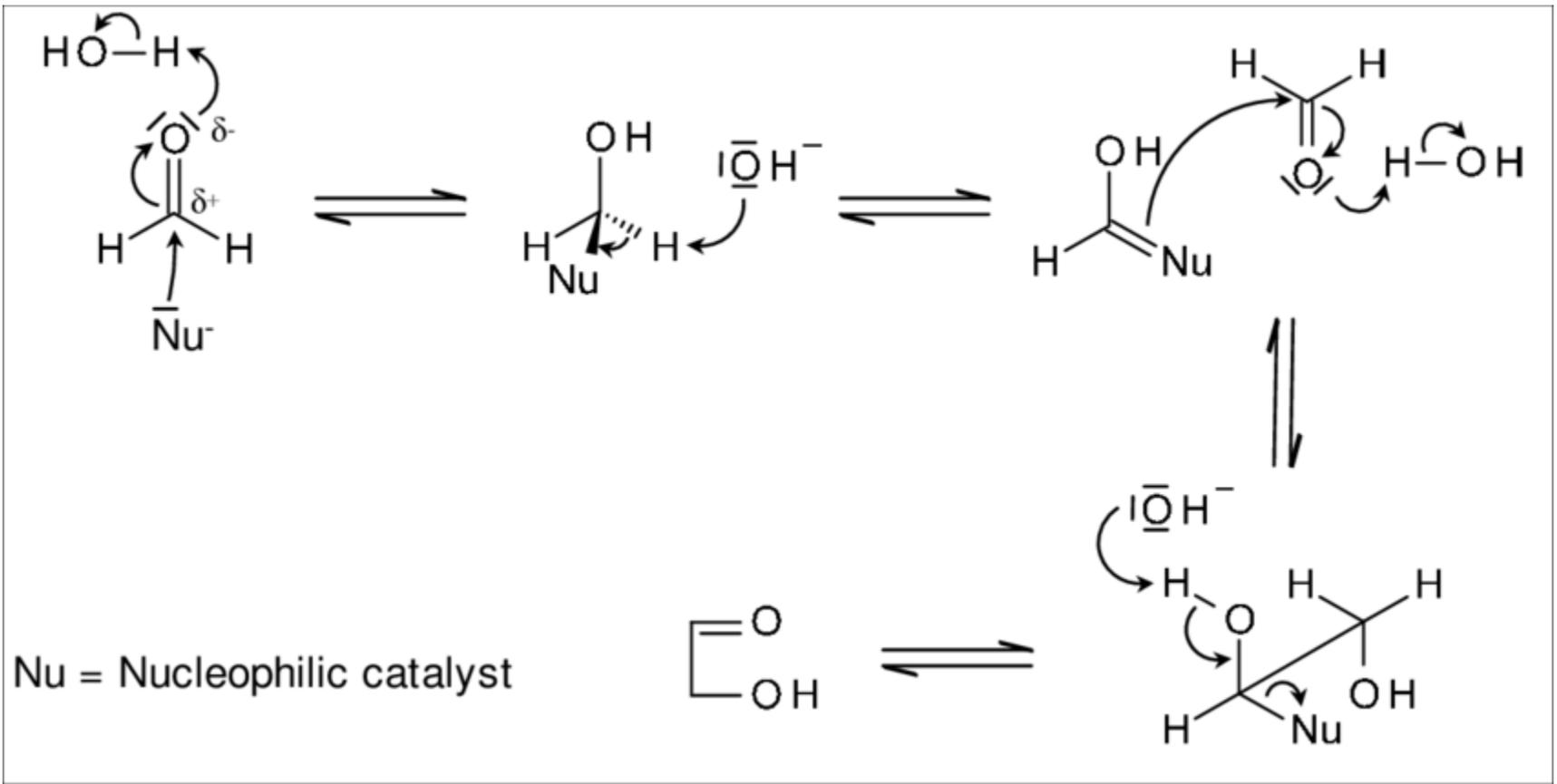
Tar

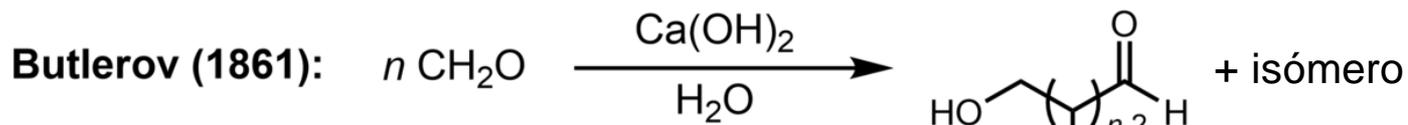
### Formose Reaction





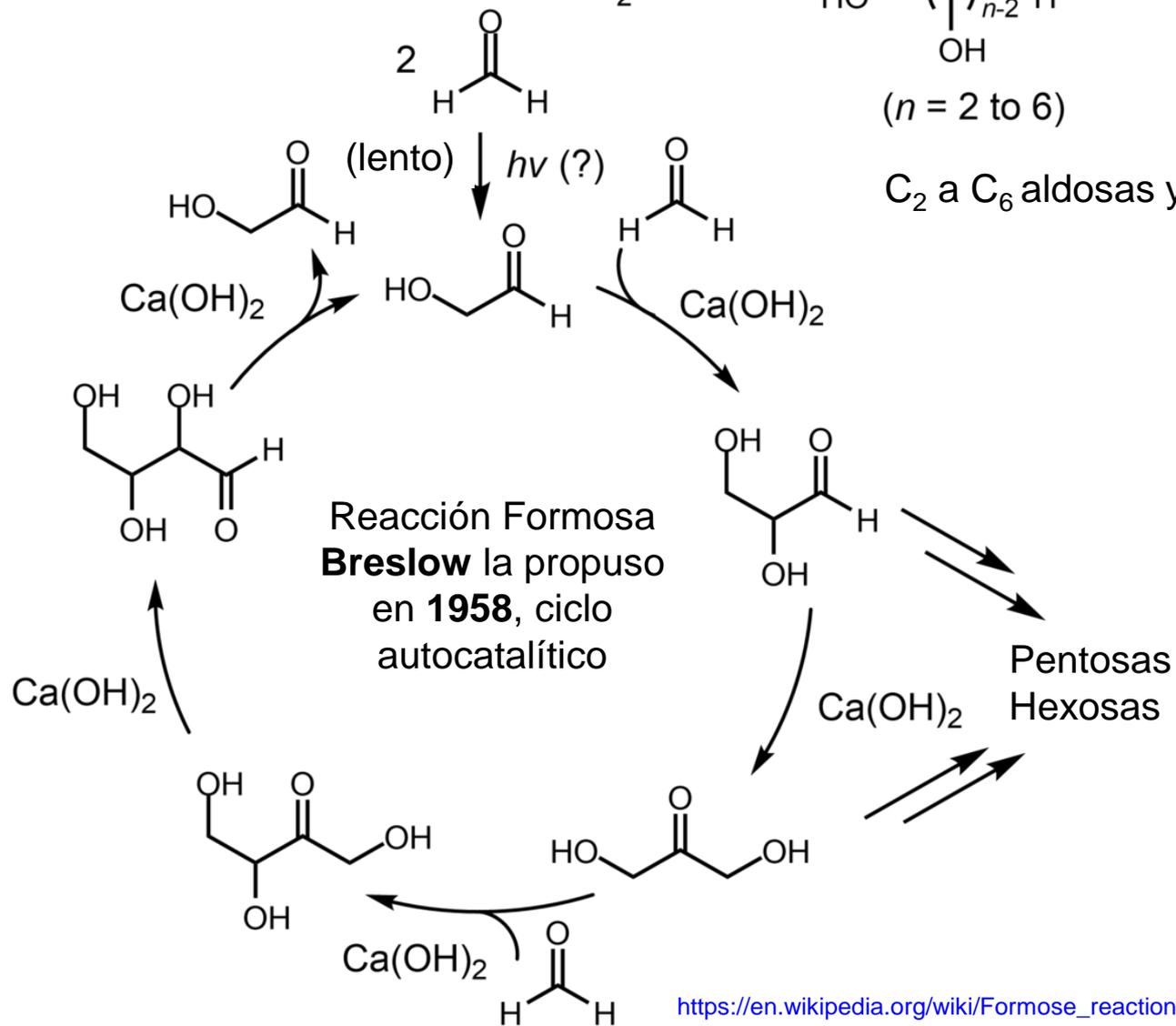






( $n = 2$  to 6)

$\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  aldosas y cetosas



[https://en.wikipedia.org/wiki/Formose\\_reaction#/media/File:Formose.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Formose_reaction#/media/File:Formose.png)





**Heinrich Kiliani**  
Químico alemán  
(1855 - 1945)

[https://de.wikipedia.org/wiki/Heinrich\\_Kiliani](https://de.wikipedia.org/wiki/Heinrich_Kiliani)



1880

Heinrich Kiliani

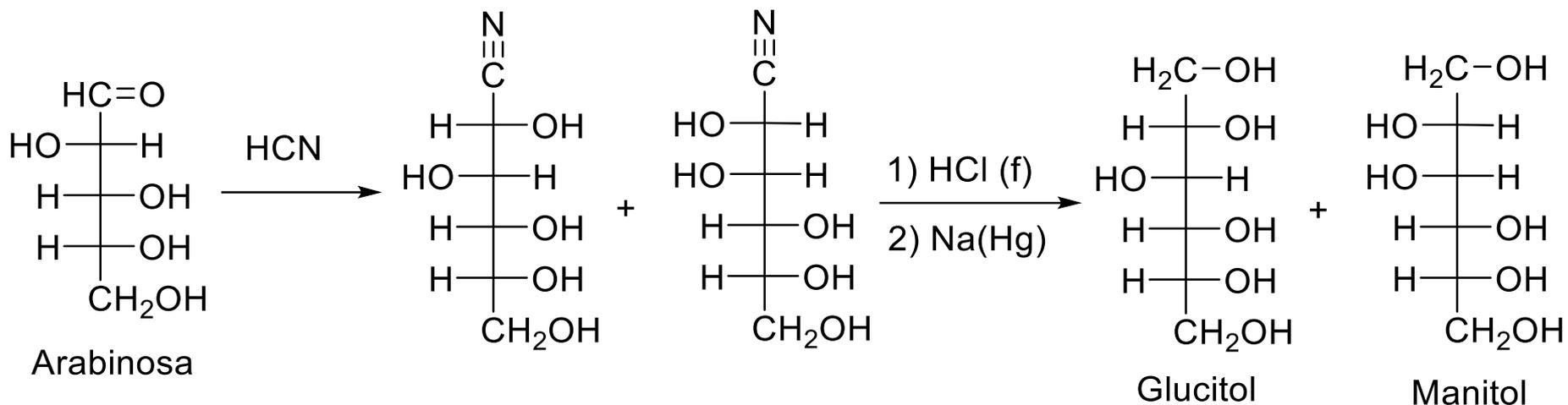


*Kiliani*

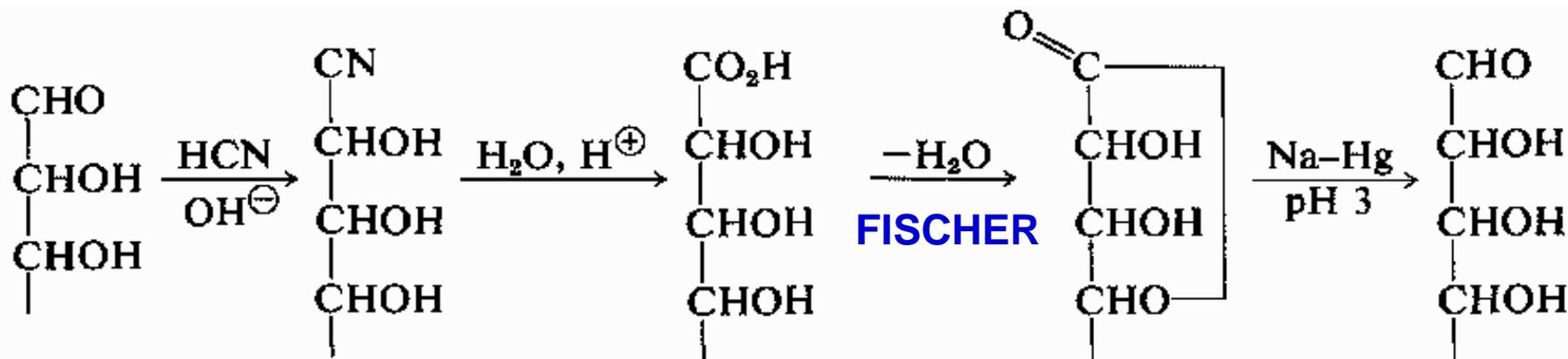
**Heinrich Kiliani**  
**Químico alemán**  
(1855 -1945)



# SÍNTESIS DE KILIANI



# SÍNTESIS DE KILIANI-FISCHER

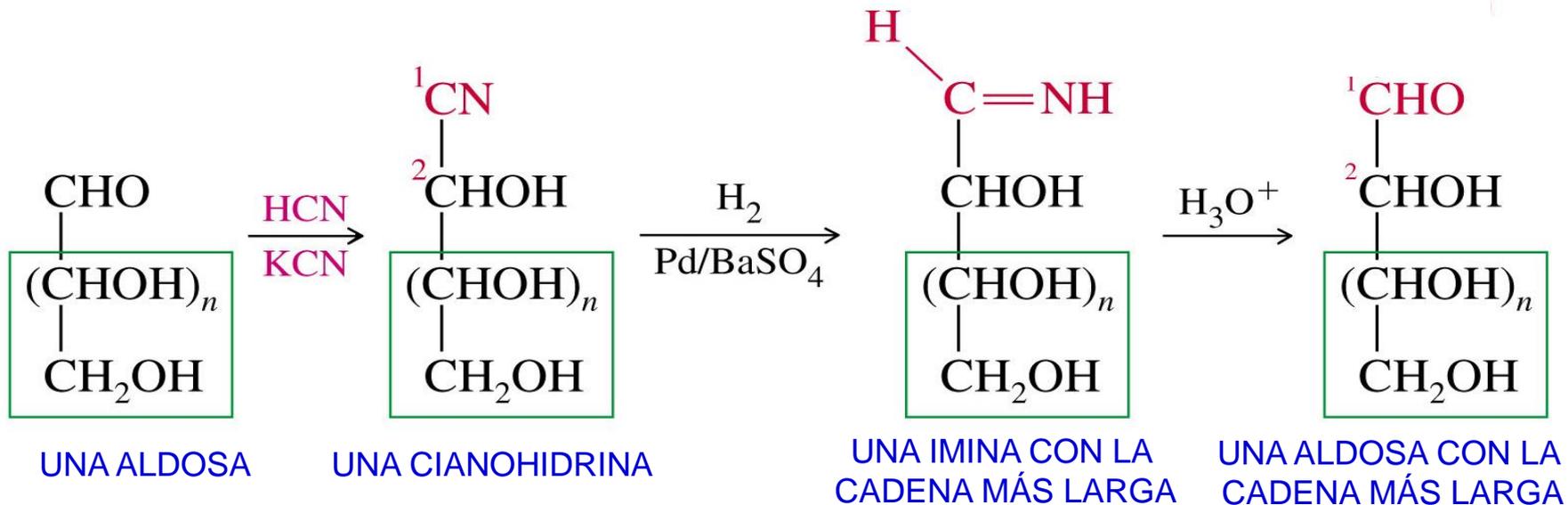


Lactona

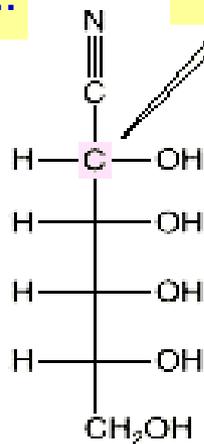
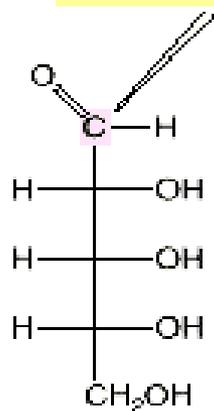
Lactol  
forma  
abierta



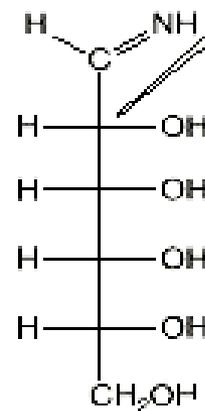
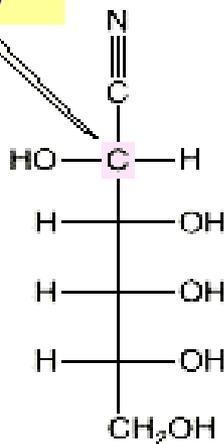
# SÍNTESIS DE KILIANI-FISCHER



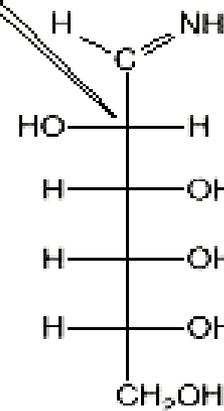
C(1) se convierte en...



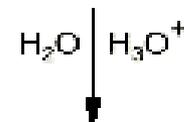
...C(2)



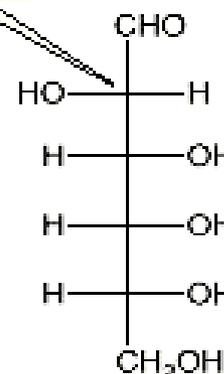
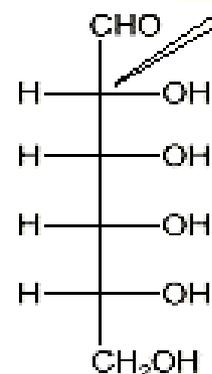
...C(2)



NO SE AISLA



...C(2)

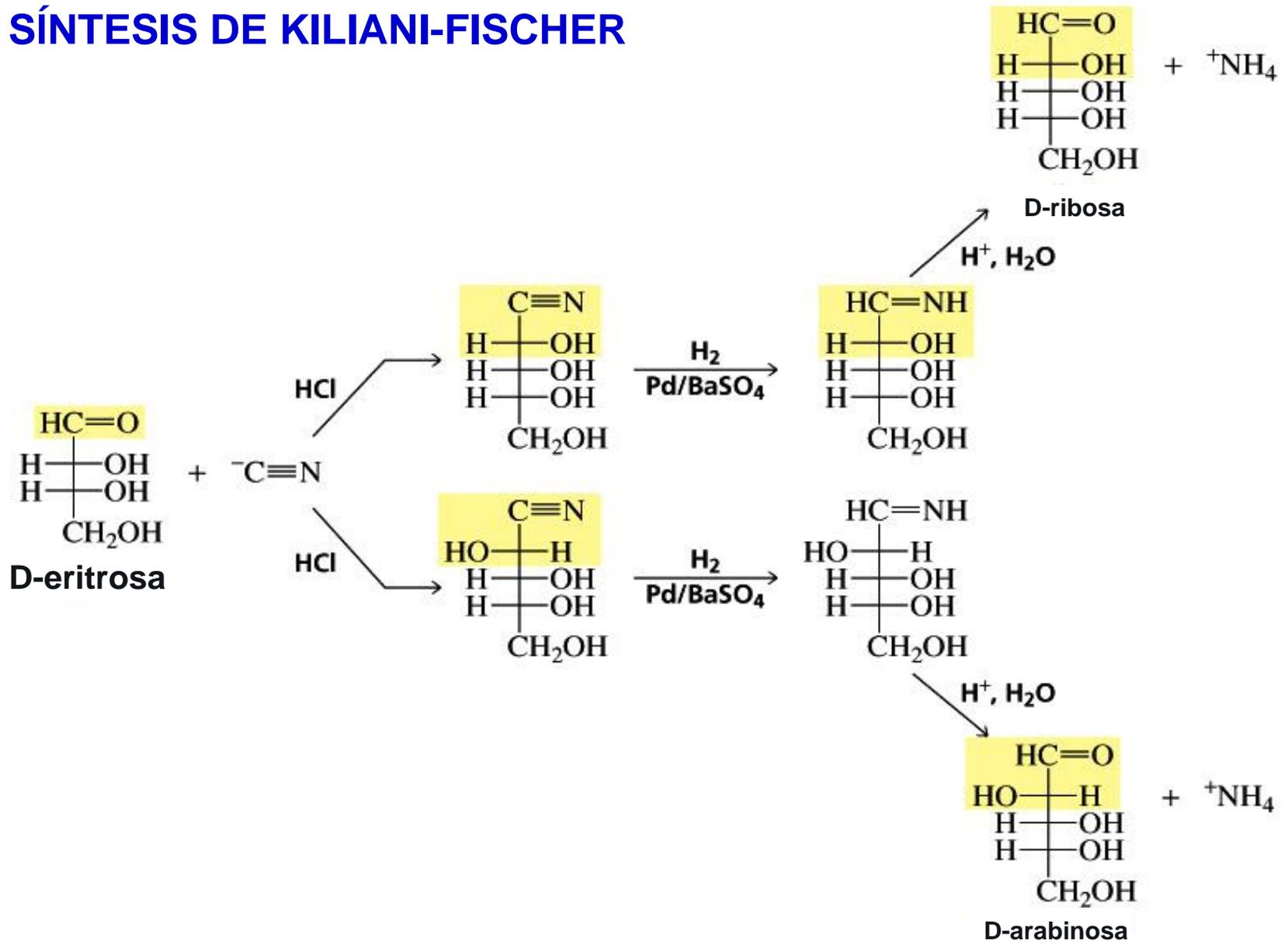


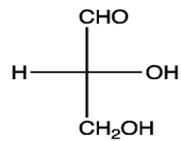
RENDIMIENTO GLOBAL 70 – 80 %

Una versión moderna de la Síntesis de Kiliani-Fischer genera dos nuevos azúcares, cada uno con la cadena más larga por un átomo de carbono

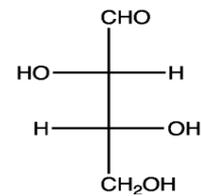
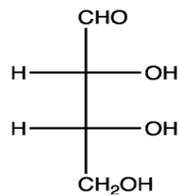
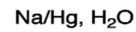
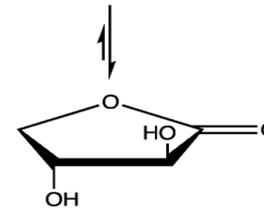
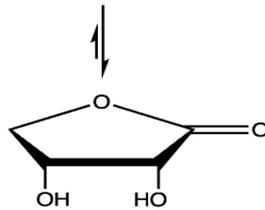
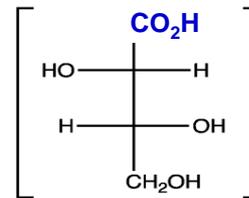
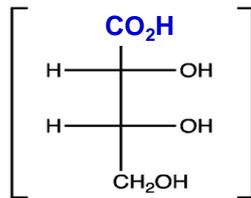
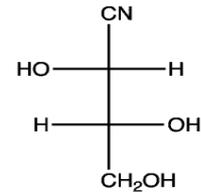
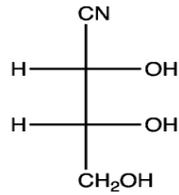


# SÍNTESIS DE KILIANI-FISCHER





**D-gliceraldehído**

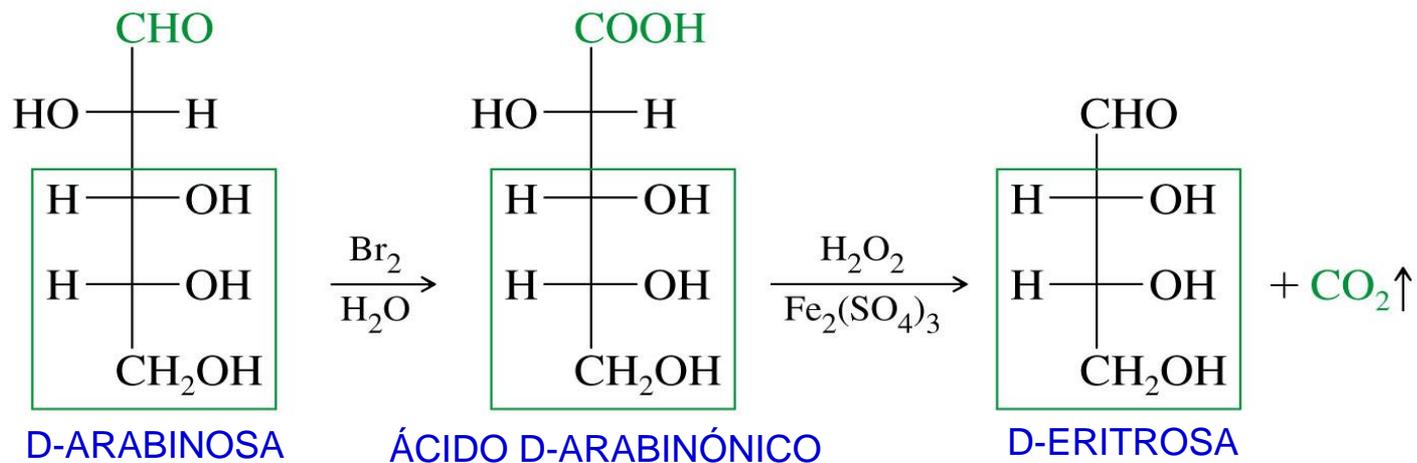
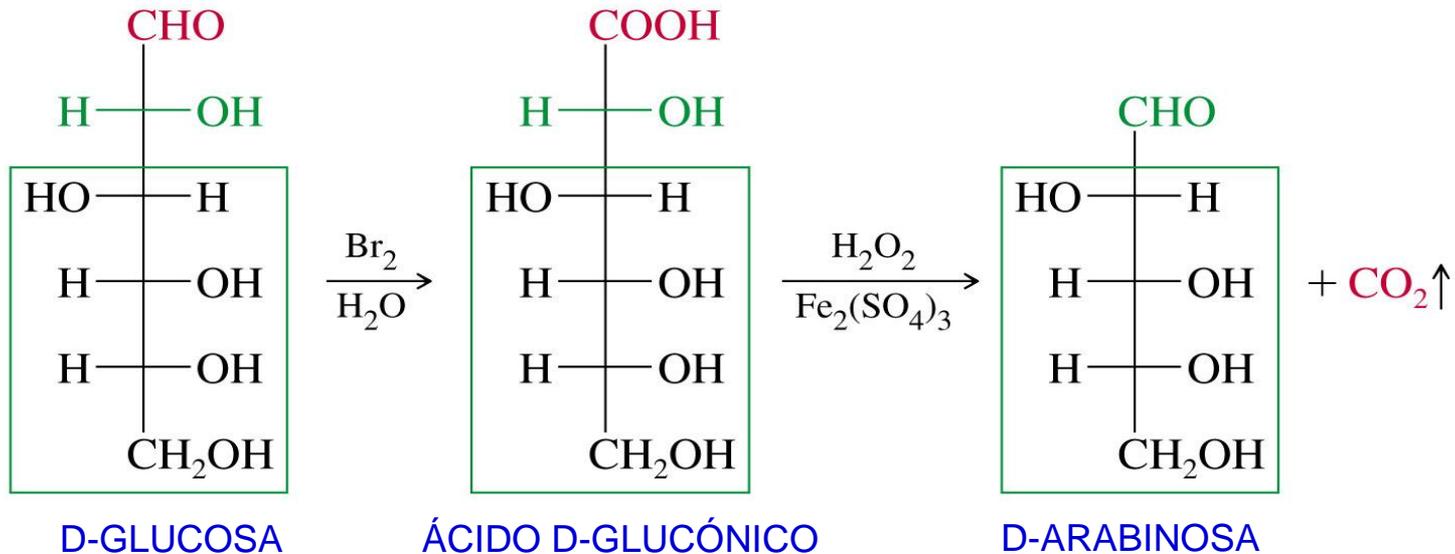


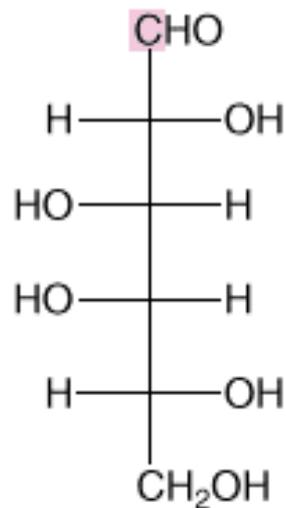
**D-eritrosa**

**D-treosa**

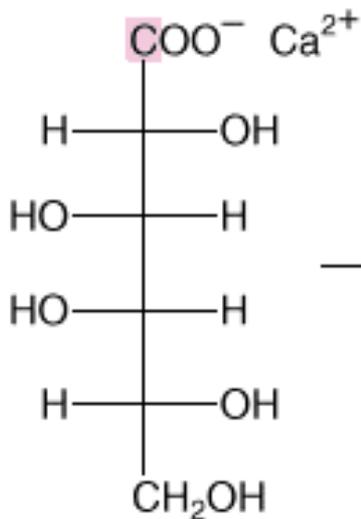
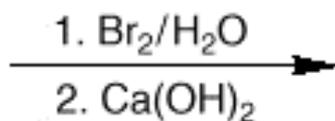


# DEGRADACIÓN DE RUFF

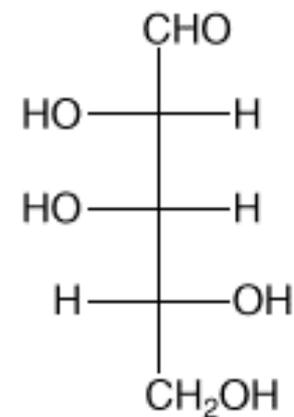
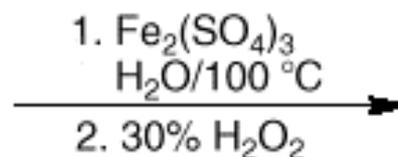




D-GALACTOSA  
FORMA ABIERTA



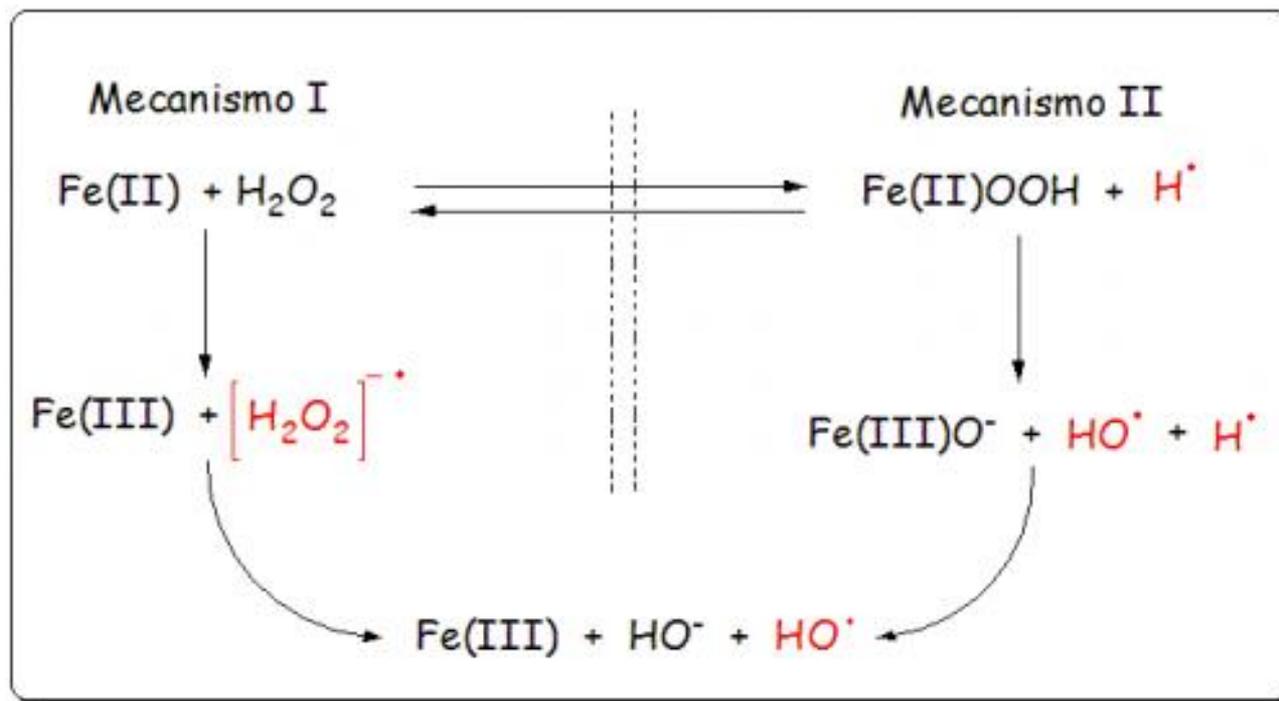
D-GALACTONATO  
DE CALCIO



D-LIXOSA  
(41 %)

**Reactivo de Fenton**  
(Henry John Horstman Fenton, 1894)

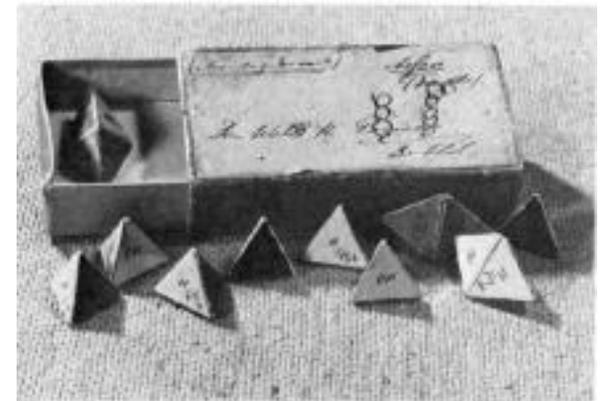
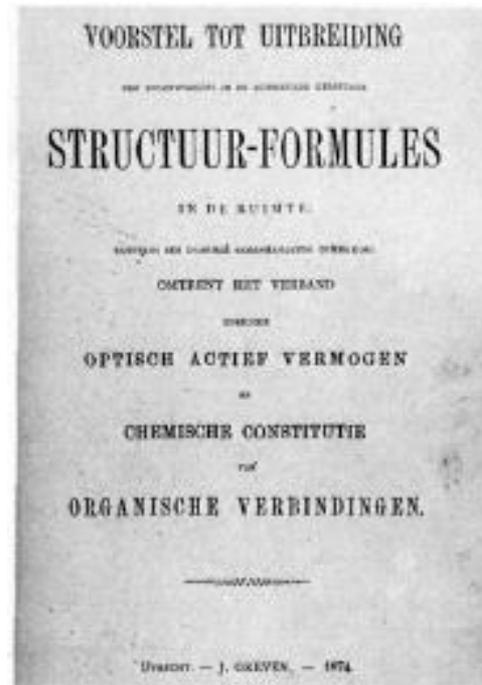




# DETERMINACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN DE LA (D)-GLUCOSA POR FISCHER

1874

Jacobus Henricus van't Hoff propuso el carbono asimétrico





**Jacobus Henricus van 't Hoff**  
Químico-físico alemán  
(1852 – 1911)

Le otorgaron el 1er. Premio Nobel en Química por su trabajo pionero el cual ayudó a fundar la teoría moderna de la afinidad química, el equilibrio químico, la cinética química y la termodinámica química.

En 1874, van 't Hoff explicó el fenómeno de la actividad óptica al asumir que los enlaces químicos entre los átomos de carbono y sus vecinos se dirigían hacia las esquinas de un tetraedro regular.



Die Lagerung der Atome im Raume  
(The Arrangement of Atoms in Space)

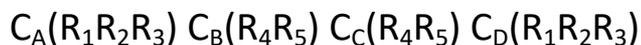
J. H. van't Hoff (1874)

Translated by F. Herrmann

1877

pg. 11

Here van't Hoff considers the symmetrical formula:



There are four asymmetric carbons (A, B, C, and D) and there are  $2^4 = 16$  possible isomers.

|          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           |           |           |           |           |           |           |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>A</b> | +        | +        | +        | +        | +        | +        | +        | +        | -        | -         | -         | -         | -         | -         | -         | -         |
| <b>B</b> | +        | +        | +        | +        | -        | -        | -        | -        | +        | +         | +         | +         | -         | -         | -         | -         |
| <b>C</b> | +        | +        | -        | -        | +        | +        | -        | -        | +        | +         | -         | -         | +         | +         | -         | -         |
| <b>D</b> | +        | -        | +        | -        | +        | -        | +        | -        | +        | -         | +         | -         | +         | -         | +         | -         |
|          | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> | <b>5</b> | <b>6</b> | <b>7</b> | <b>8</b> | <b>9</b> | <b>10</b> | <b>11</b> | <b>12</b> | <b>13</b> | <b>14</b> | <b>15</b> | <b>16</b> |

For carbon A he assigns: 8 +, 8 -.

For carbon B: 4 +, 4 -, 4 +, 4 -.

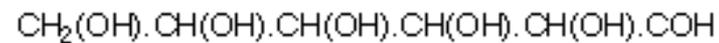
For carbon C: 2 +, 2-, 2+, 2-, 2+, 2-, 2+, 2-

For carbon D: 8 x (1 +, 1 -)



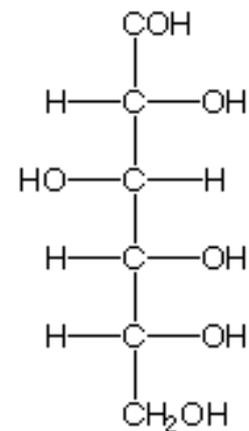
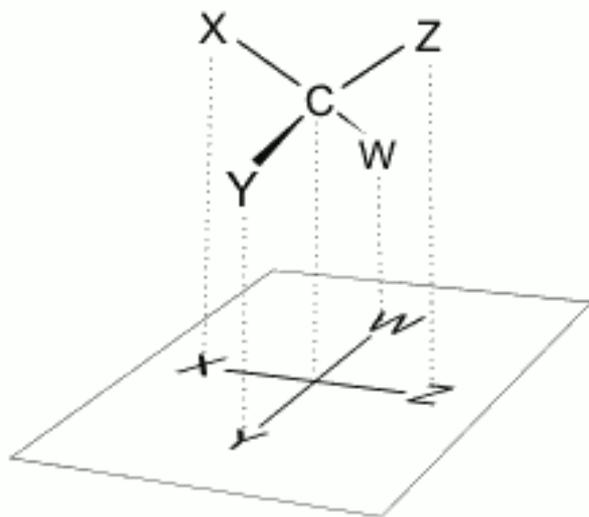
# Fischer

## Propone sus proyecciones de Fischer



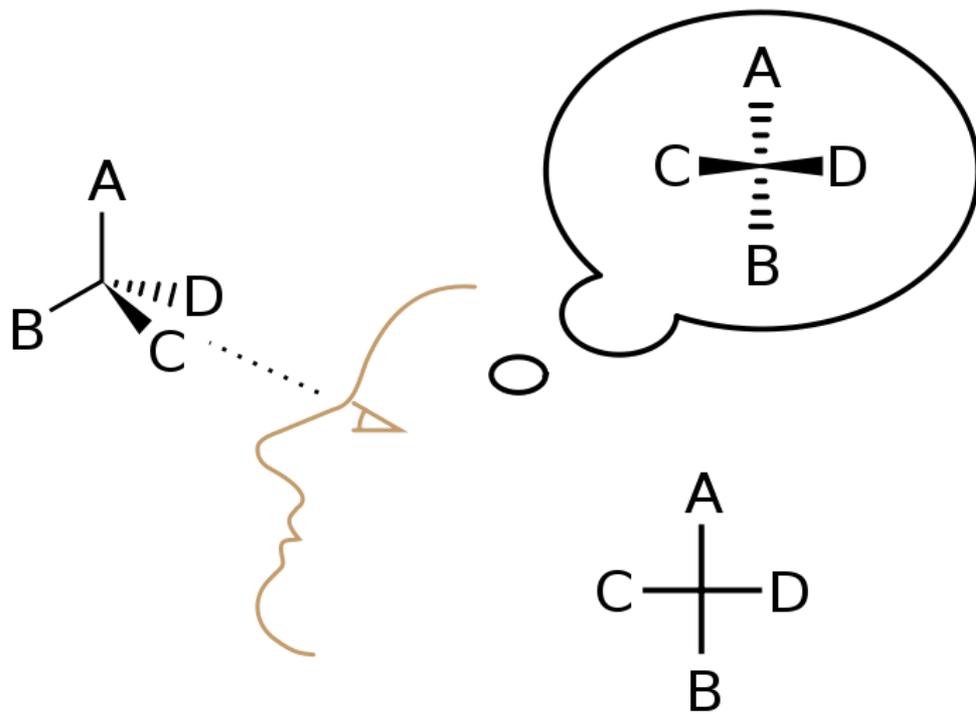
+ + + -

Estructura de la Glucosa de acuerdo a la convención de van't Hoff



Proyección de Fischer de la glucosa





1906

M. A. Rosanoff

*J. Am. Chem. Soc.*, 1906, 28, 114.



1884

TÉCNICAS ANALÍTICAS:

- Análisis por combustión
- Punto de fusión
- Rotación óptica
- Razonamiento

## MONOSACÁRIDOS CONOCIDOS

Sucrosa: azúcar de la caña de azúcar

(+)-glucosa (dextrosa; por su signo en la rotación)

(-)-fructosa (levulosa; por su signo en la rotación)

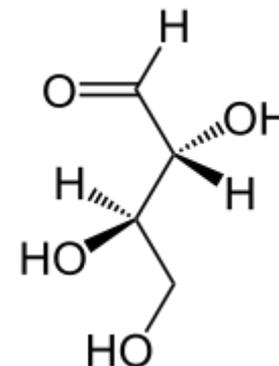
(+)-lactosa de la leche

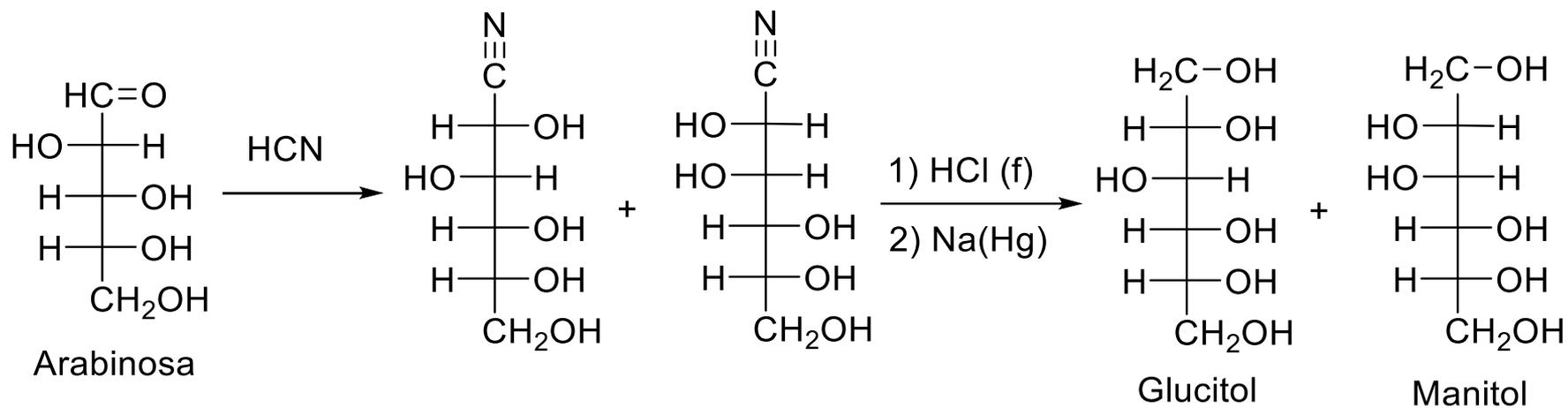
(+)-galactosa

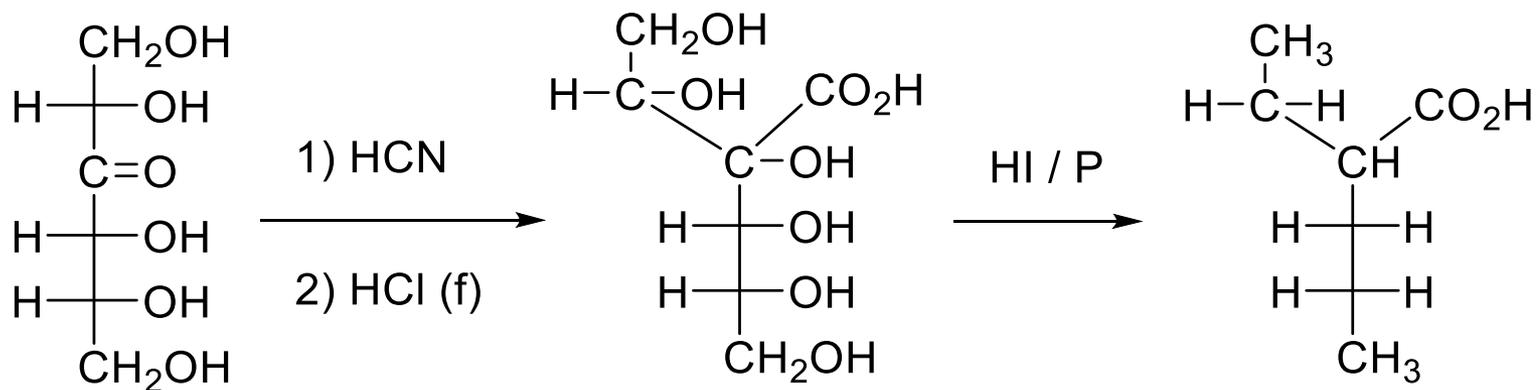
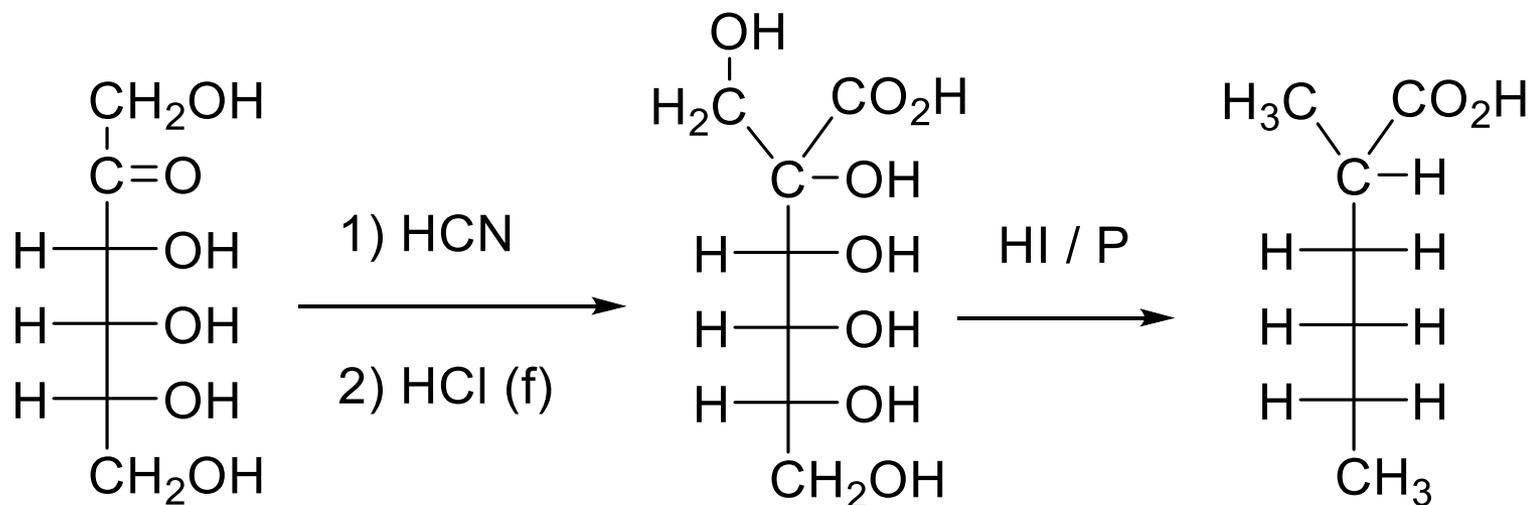
(+)-arabinosa

(+)-eritrosa

(+)-xilosa







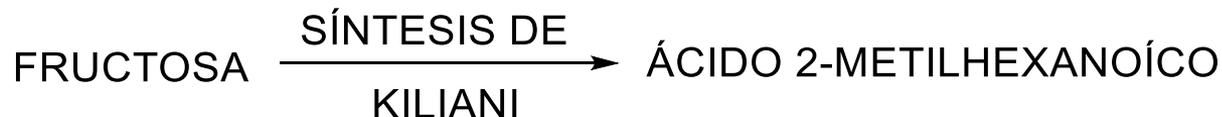
## DATOS EXPERIMENTALES



### ARABINOSA – UNA ALDOPENTOSA



### GLUCOSA - UNA ALDOHEXOSA



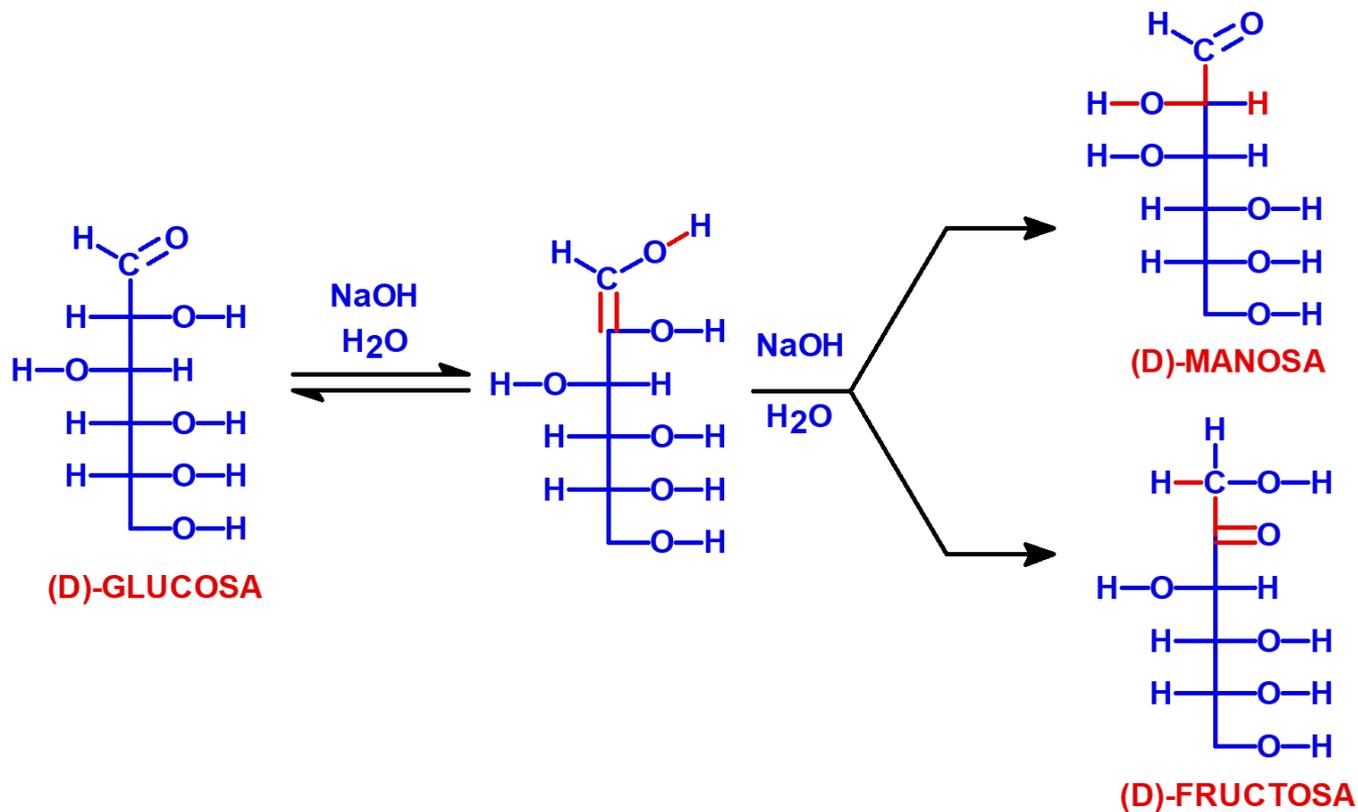
### FRUCTOSA – UNA 2-CETOHEXOSA



# Fischer

Fue capaz de preparar una nueva aldohexosa:

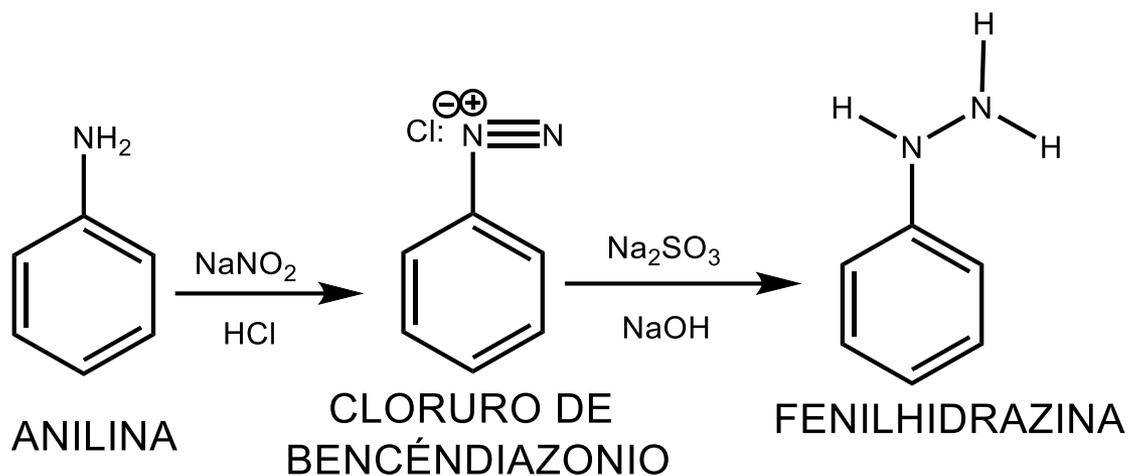
(+)-Manosa a partir (+)-Glucosa



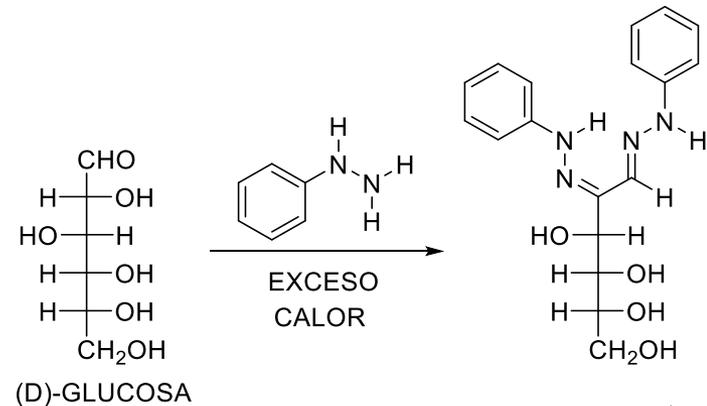
1875

## Emile Fischer

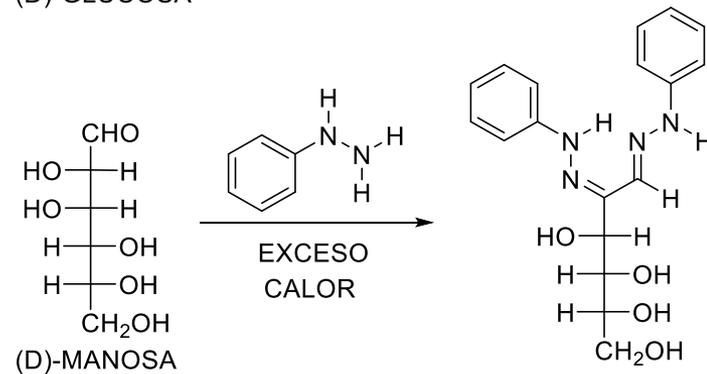
A la edad de 23 años publicó un artículo sobre la formación de la fenilhidrazina:



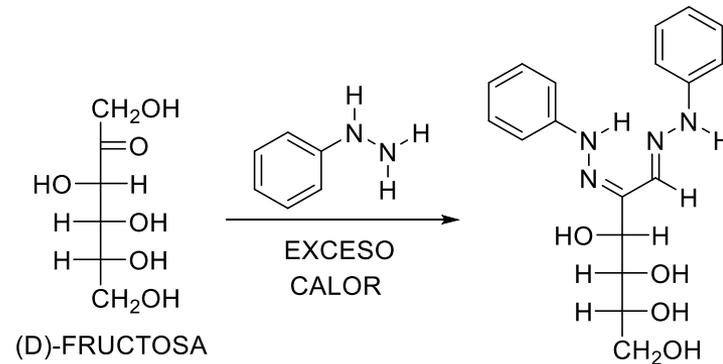
# FORMACIÓN DE OSAZONA



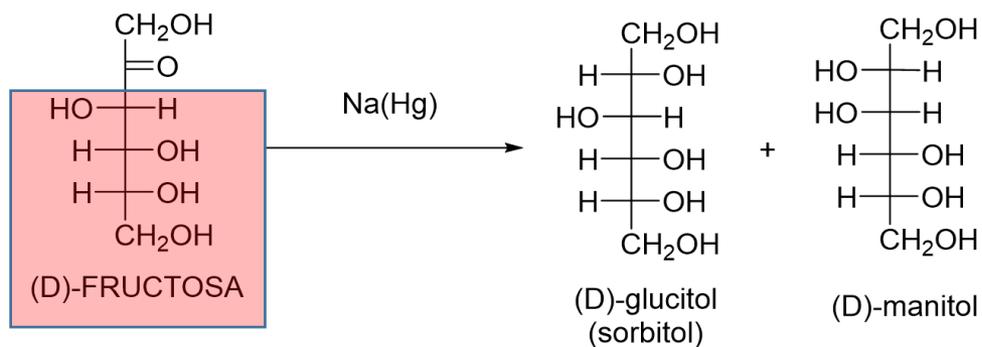
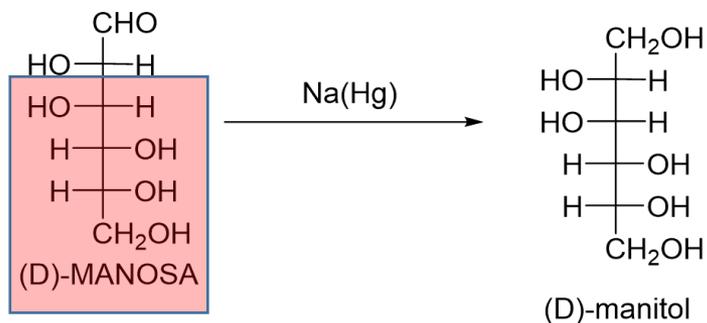
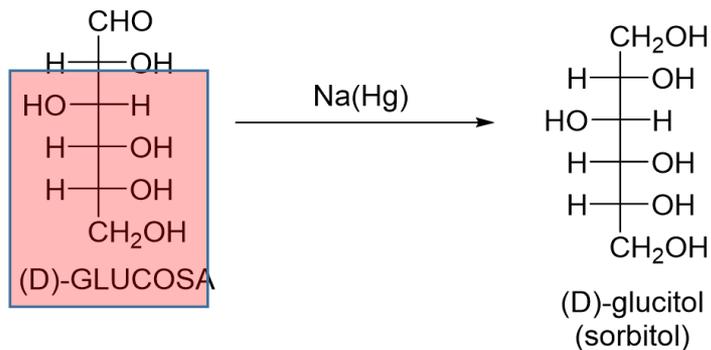
El proceso de formación de la osazona es una oxidación que destruye la estereoquímica en C<sub>2</sub>



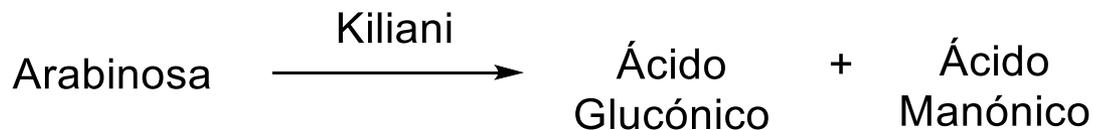
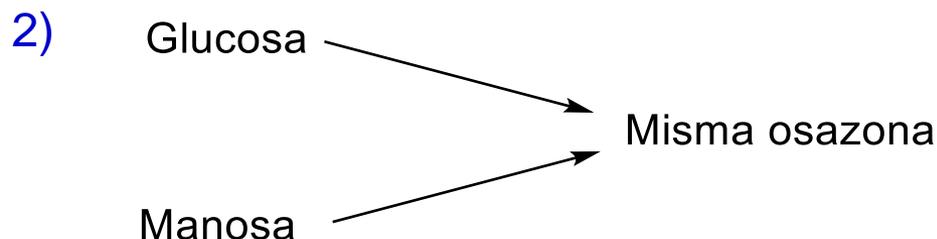
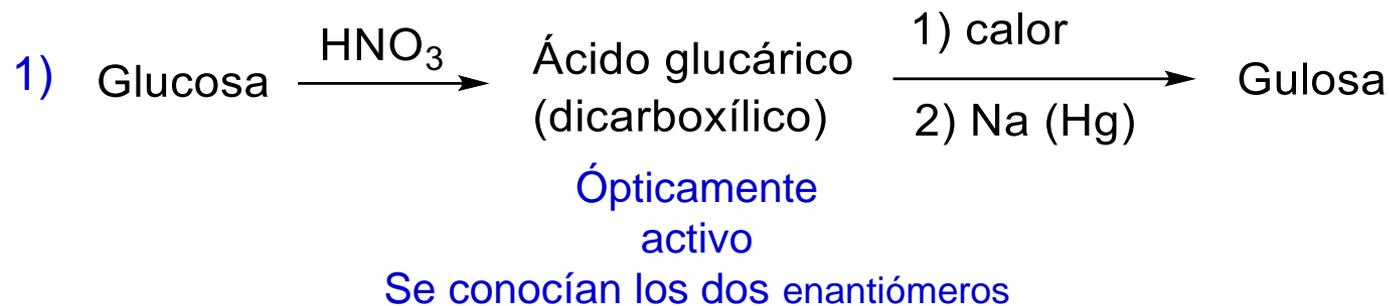
Estableció que la (D)-glucosa y la (D)-manosa eran epímeros en C-2

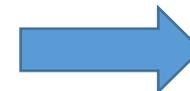
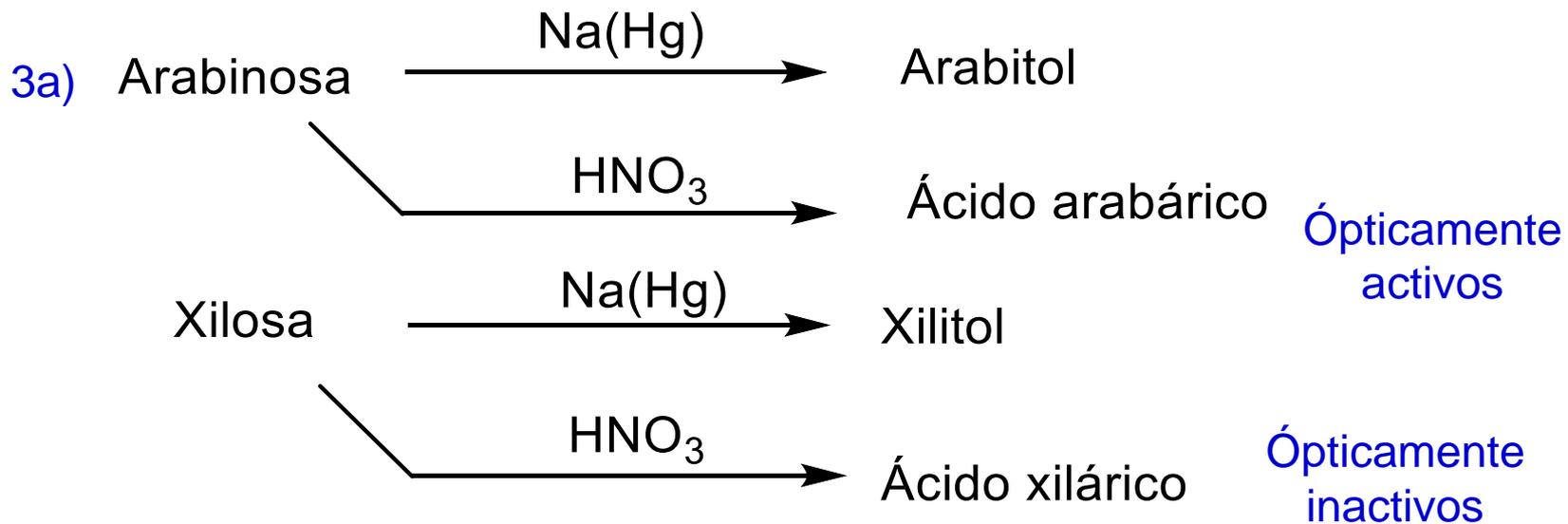
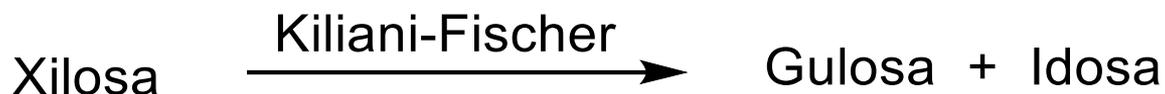
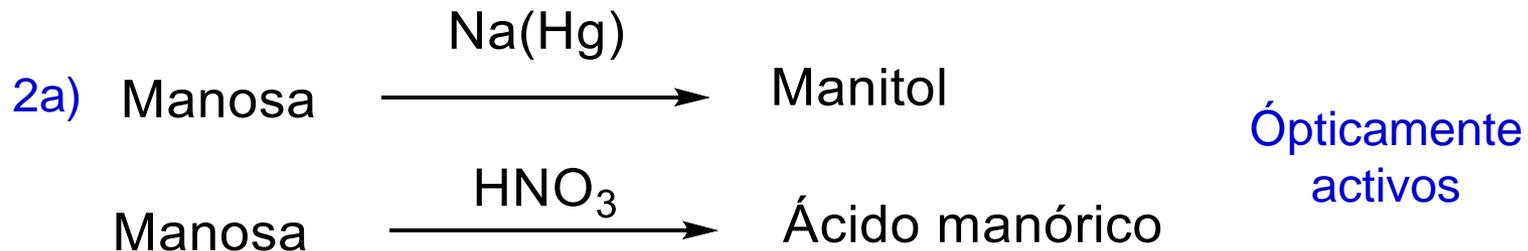


La configuración absoluta en C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, y C<sub>5</sub> debe ser la misma en los 3 monosacáridos

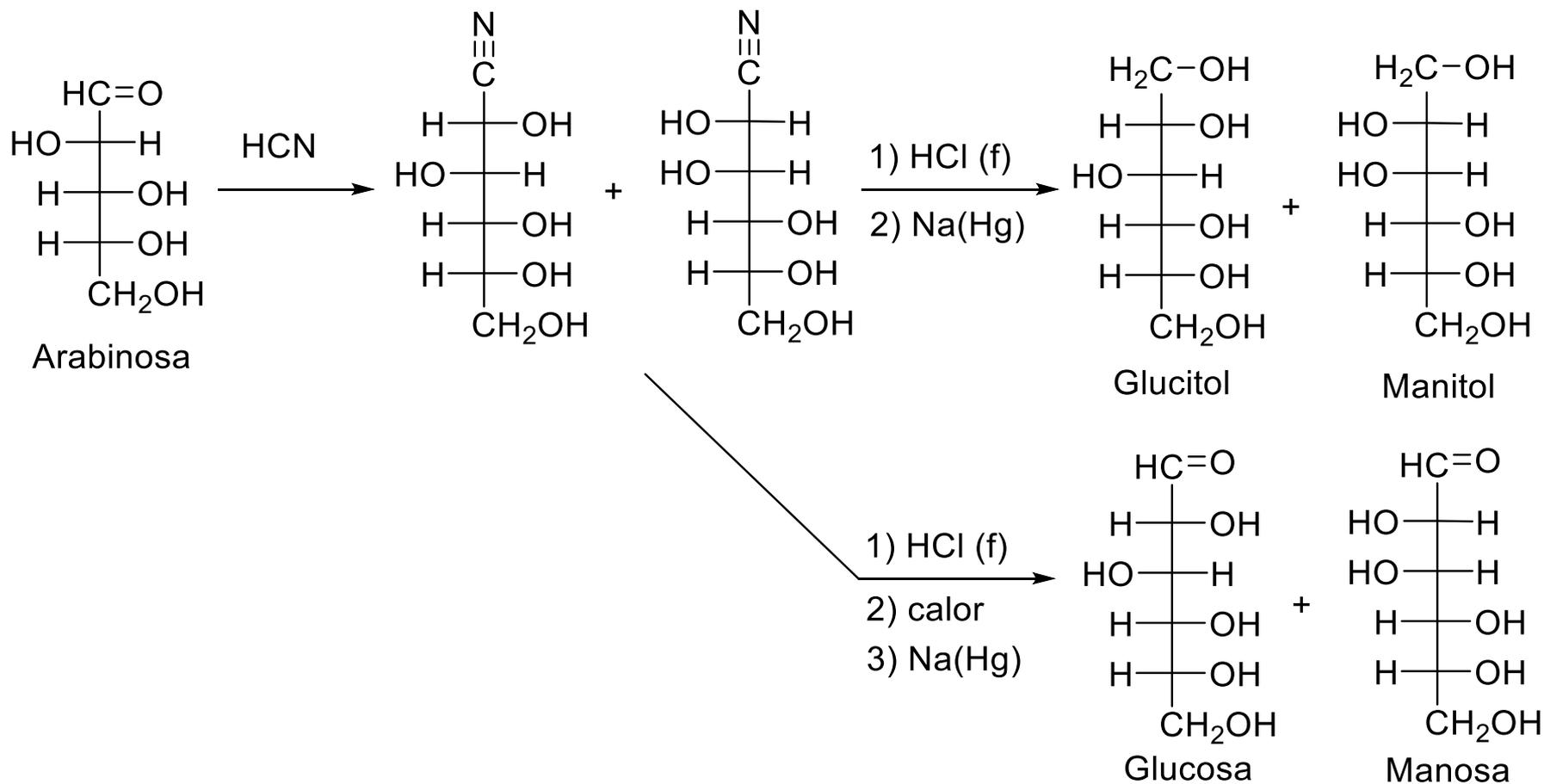


## Tres evidencias:

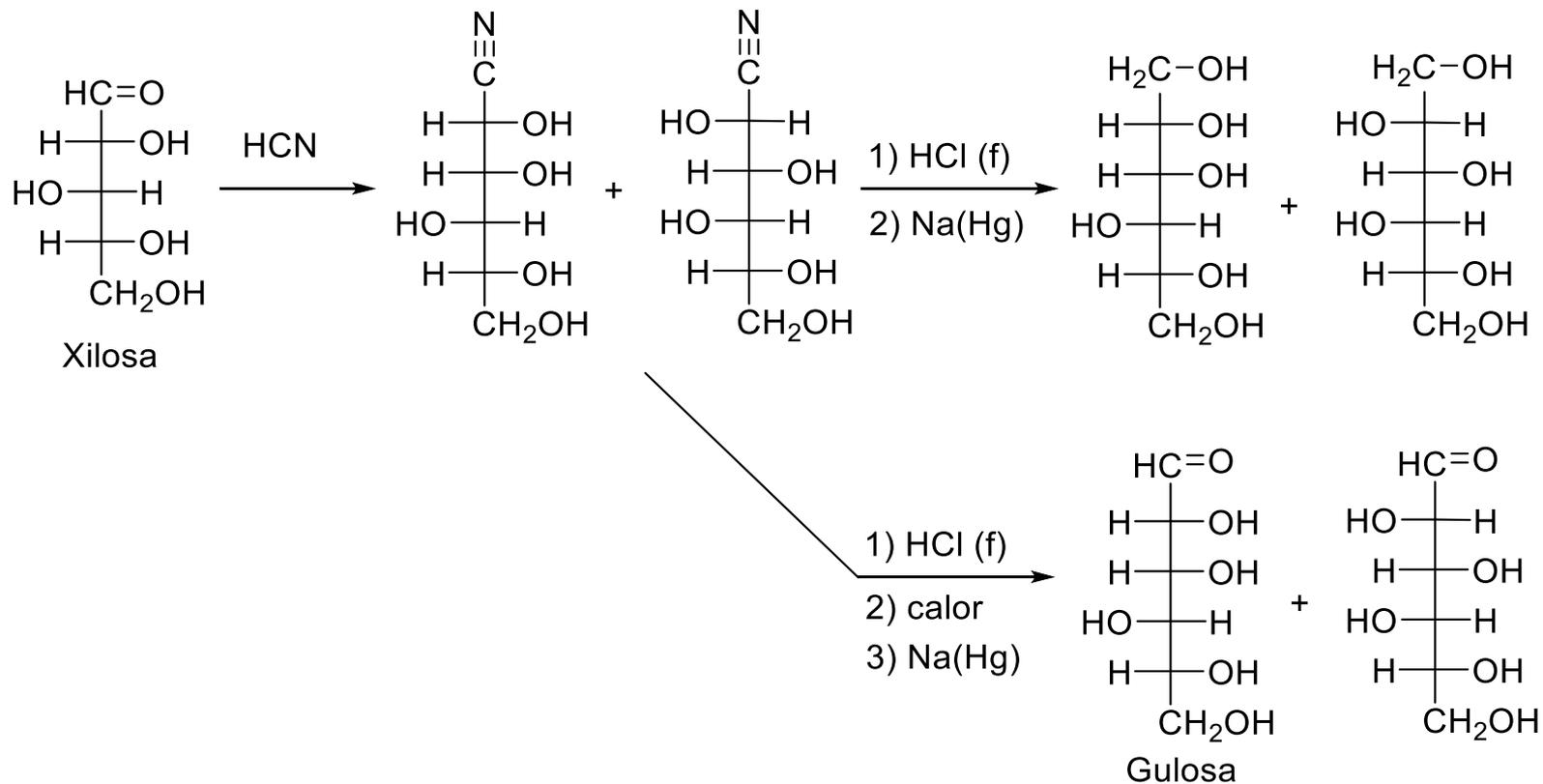




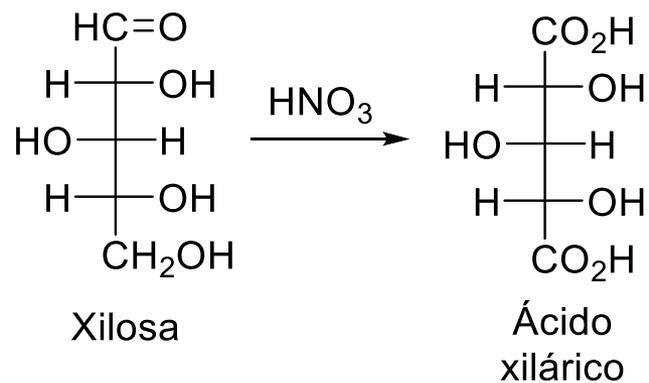
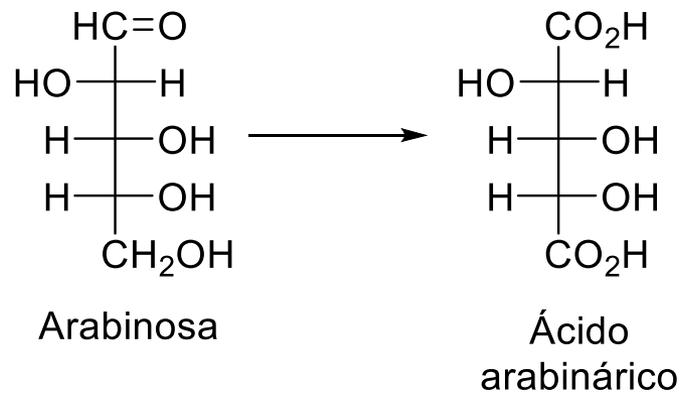
# Arabinosa



# Xilosa



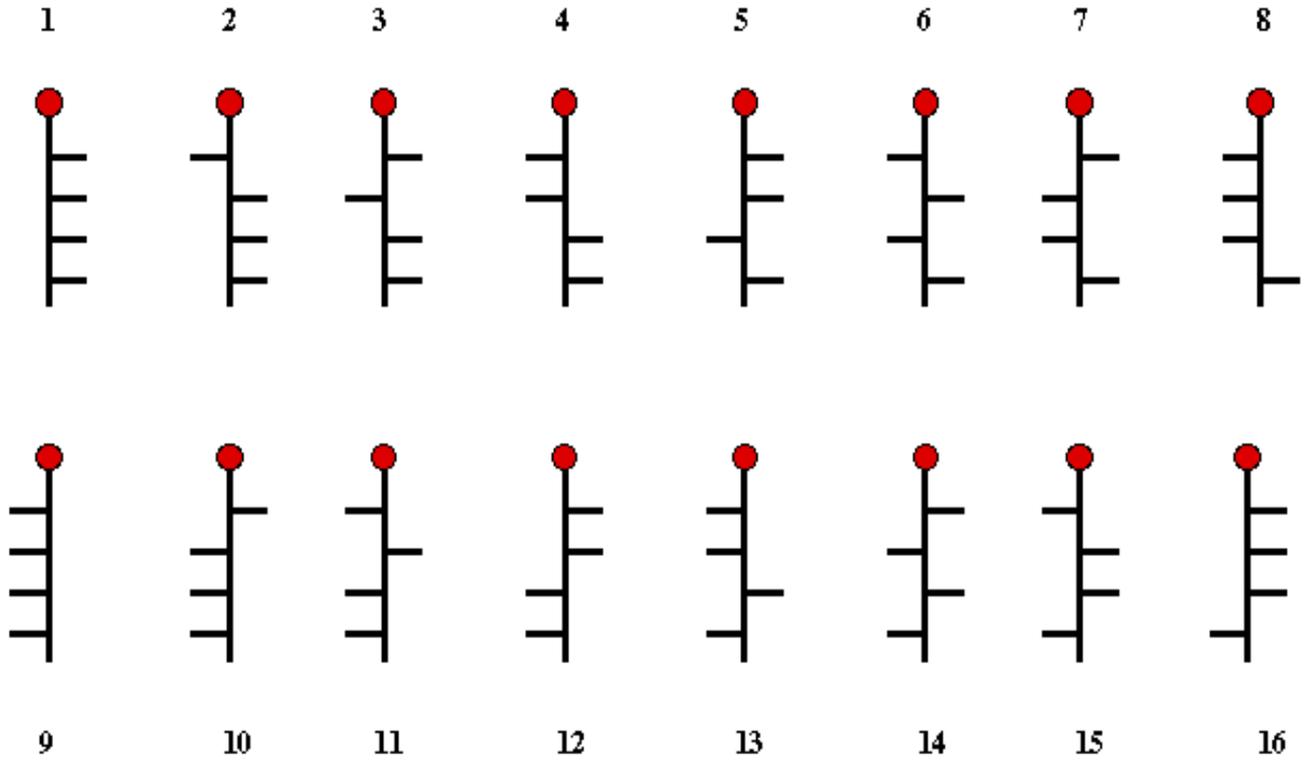
## Simetrización arabinosa y xilosa



# Fischer

Siguiendo el razonamiento de van't Hoff, estableció que al tener 4 centros estereogénicos, la (+)-glucosa tendría que ser una de 16 posibles estructuras

## $2^4 = 16$ posibles estereoisómeros



¿Cuáles son enantiómeros?

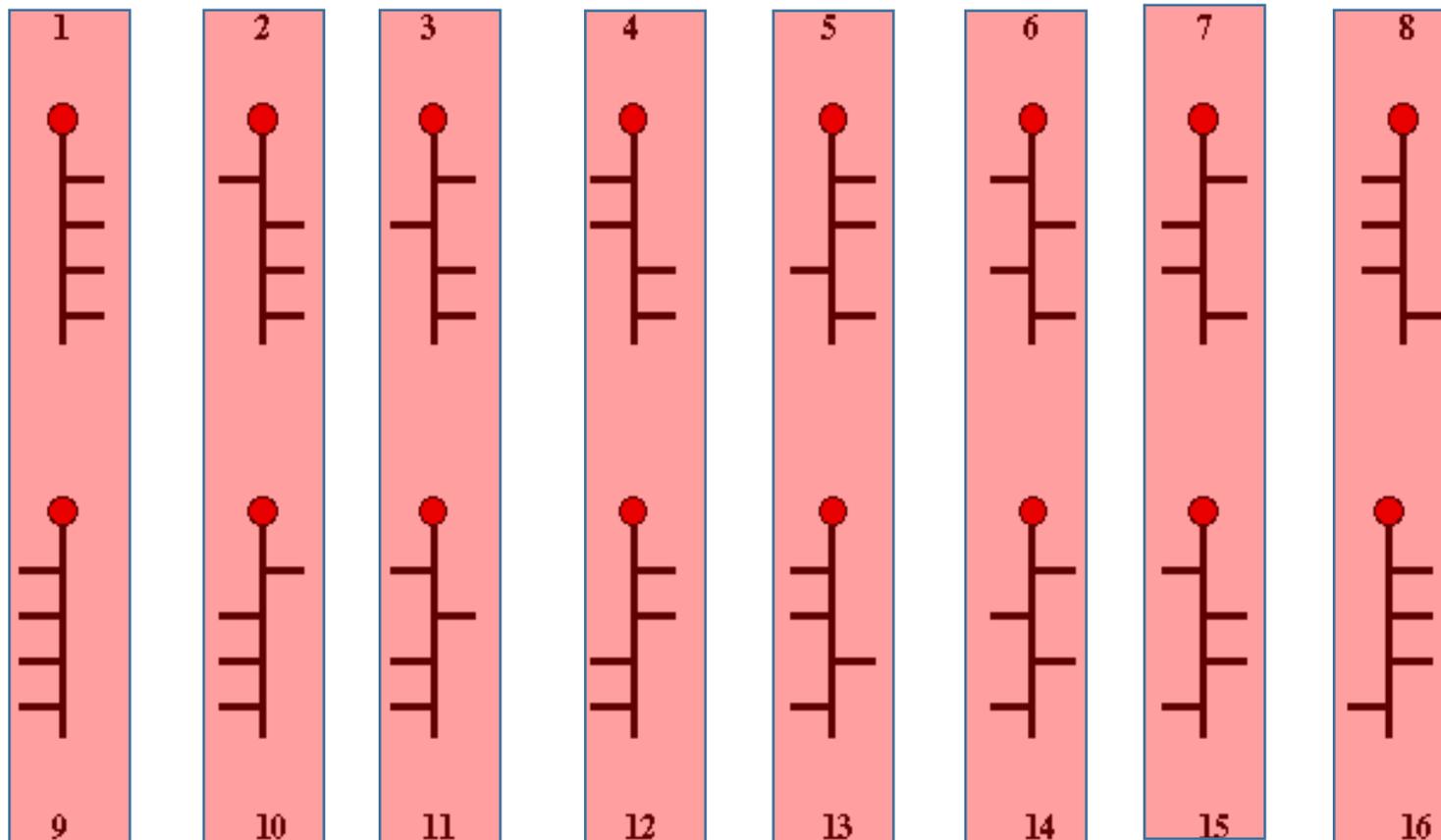
¿Cuáles son epímeros?



# Fischer

Siguiendo el razonamiento de van't Hoff, estableció que al tener 4 centros estereogénicos, la (+)-glucosa tendría que ser una de 16 posibles estructuras

$2^4 = 16$  posibles estereoisómeros



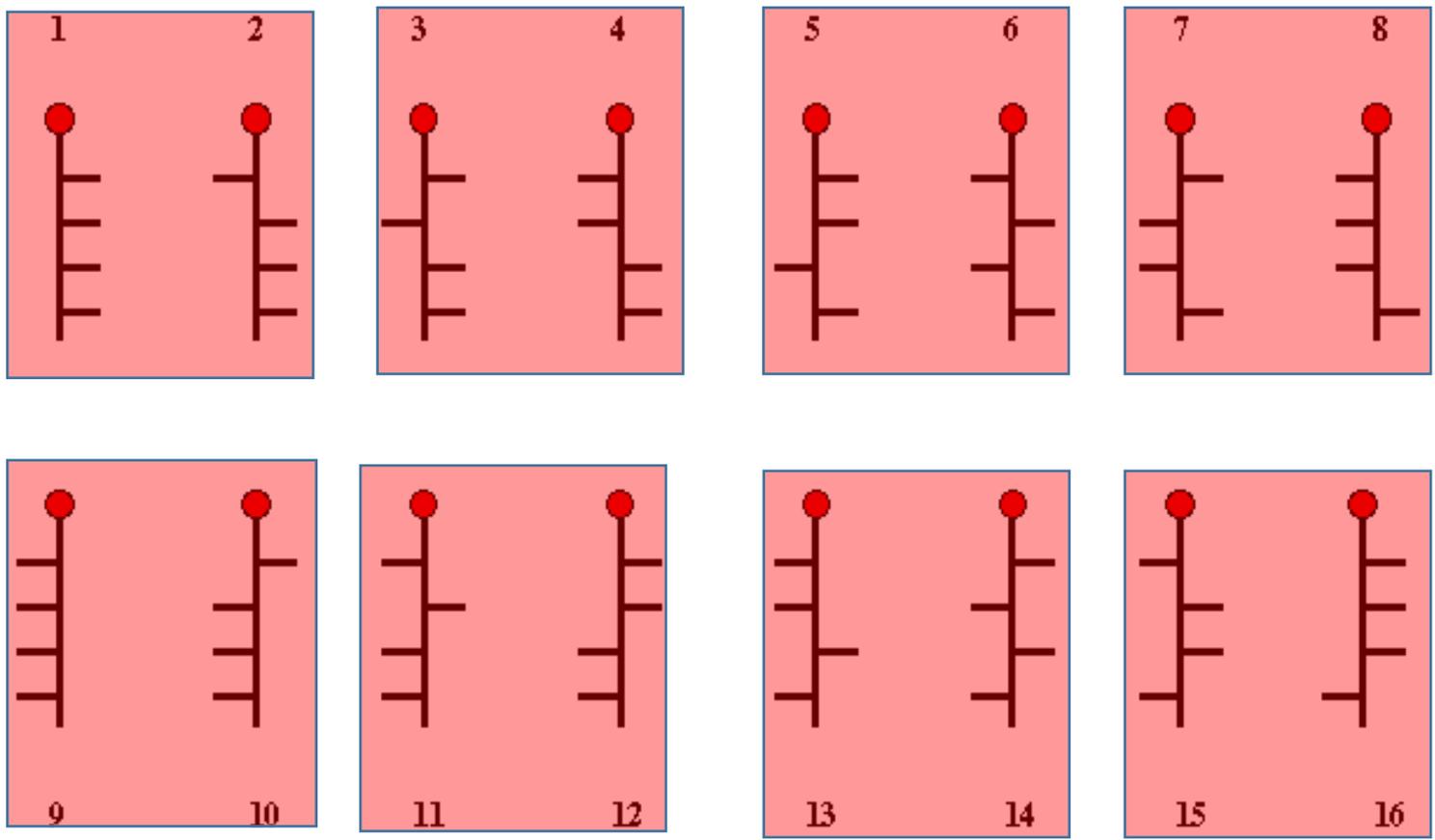
**ENANTIÓMEROS**



# Fischer

Siguiendo el razonamiento de van't Hoff, estableció que al tener 4 centros estereogénicos, la (+)-glucosa tendría que ser una de 16 posibles estructuras

**$2^4 = 16$  posibles esteroisómeros**



## EPÍMEROS



# Fischer

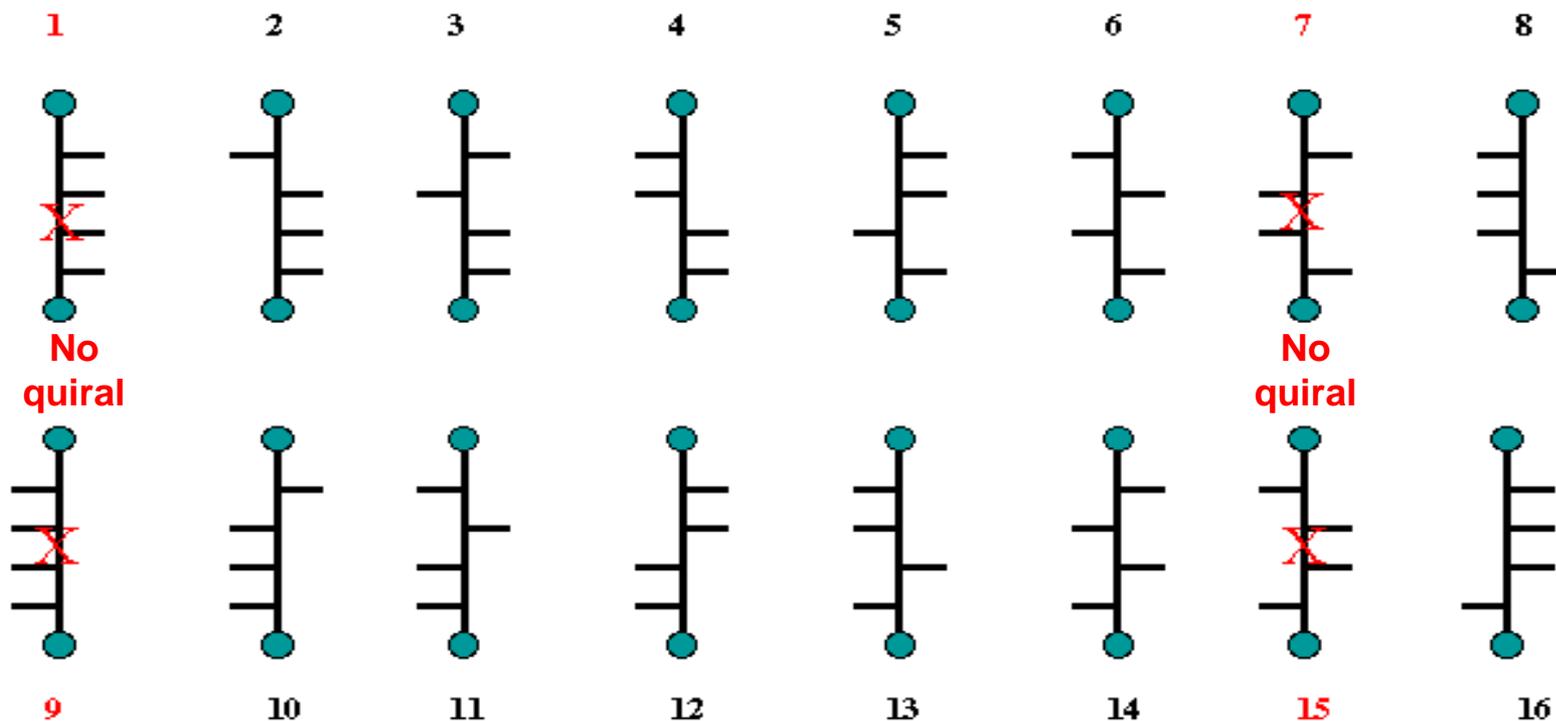
Redujo el número de posibilidades para la posible estructura de la (+)-glucosa:

## ópticamente activos

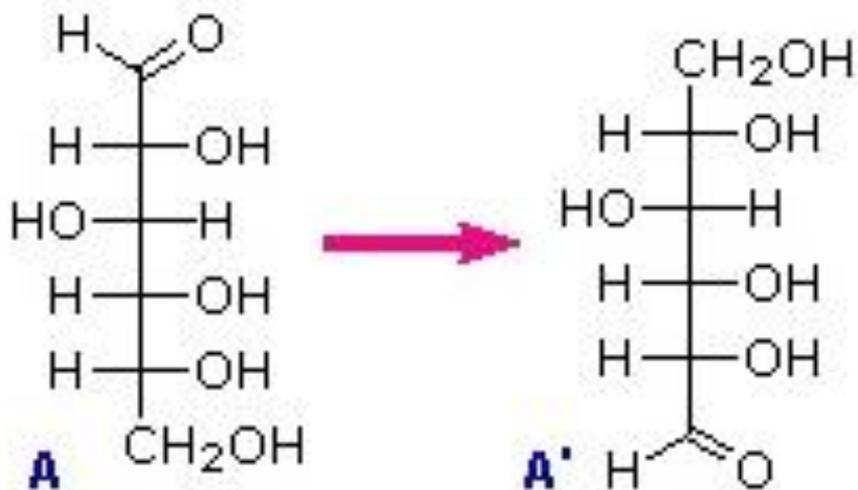
(+)-glucosa:

**OXIDACIÓN** Ácido glucarico ( $C_1 = C_6 = CO_2H$ )

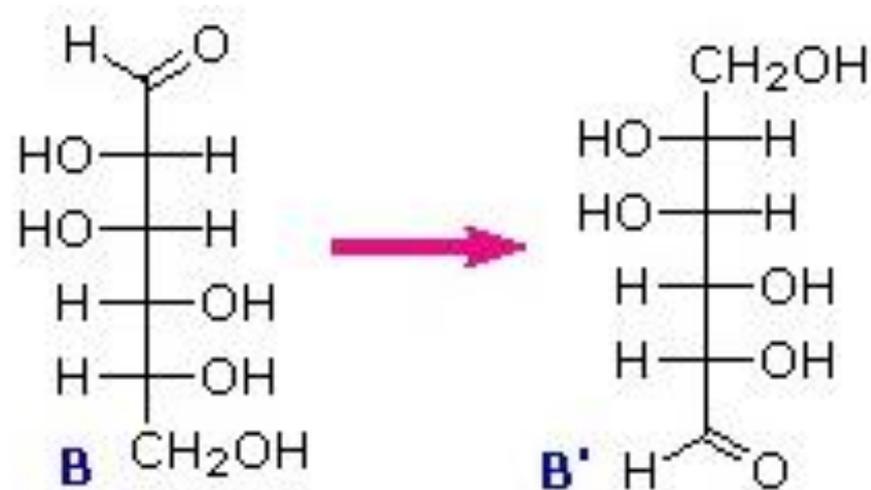
**REDUCCIÓN** Glucitol (sorbitol, un alditol (glicitol),  $C_1 = C_6 = CH_2OH$ )



# Intercambio funcional de los extremos de una cadena de aldosa



Compuestos diferentes



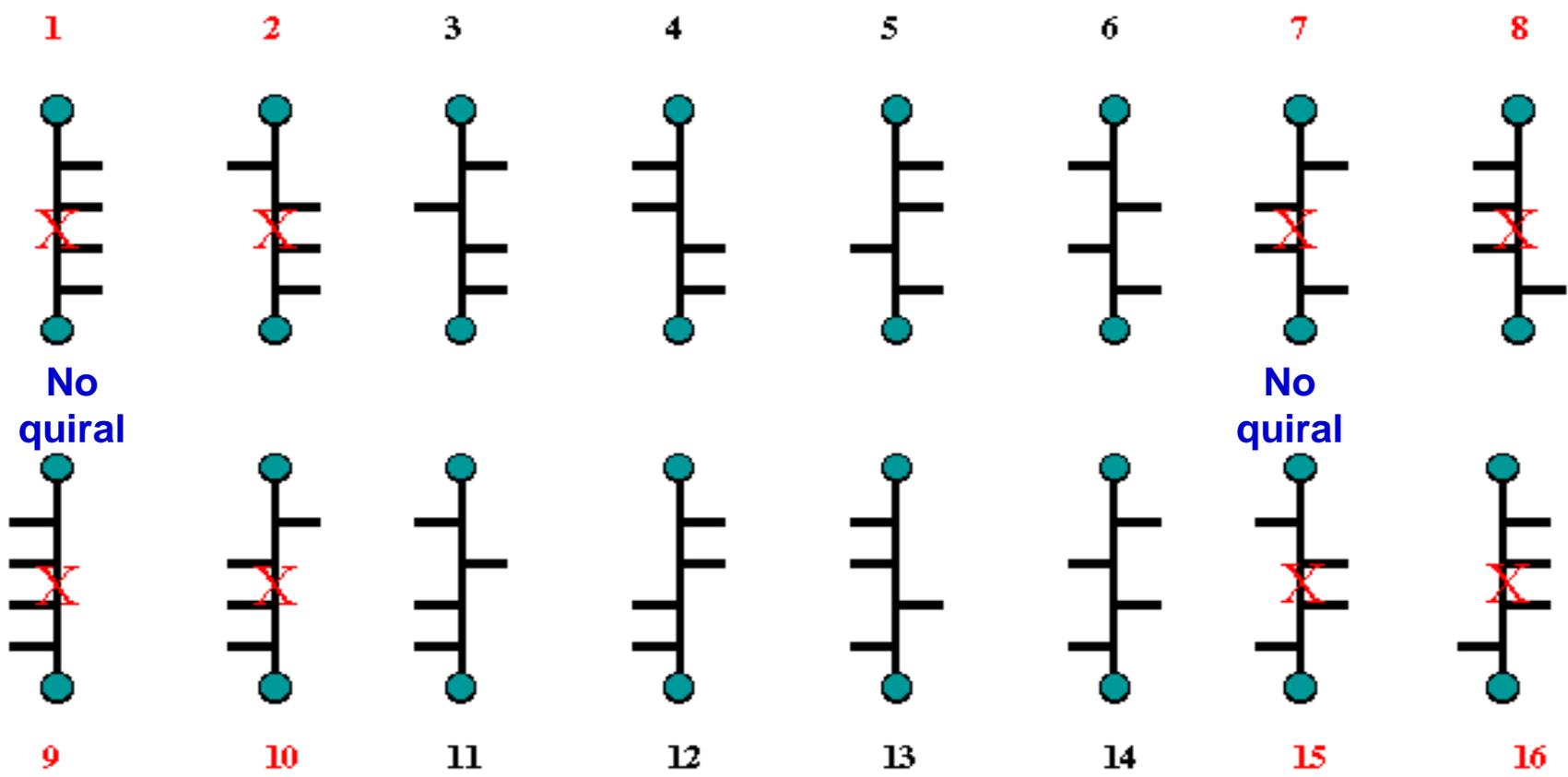
Mismo compuesto



**MANOSA**

**OXIDACIÓN** Ácido manárico ( $C_1 = C_6 = CO_2H$ )  
**REDUCCIÓN** Manitol ( $C_1 = C_6 = CH_2OH$ )

ópticamente activos



**(+)-arabinosa**  
(obtenida de la pulpa de remolacha)

Síntesis de  
Kiliani

Síntesis de  
Kiliani

Ácido glucónico

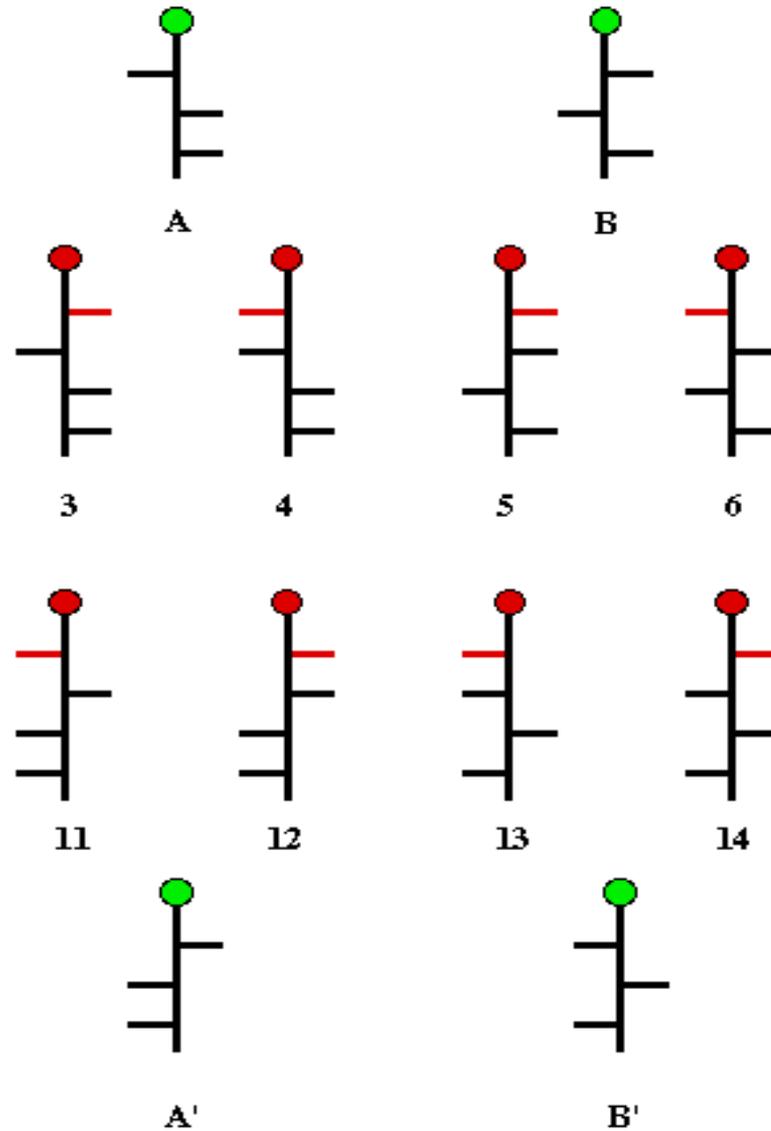
Ácido manónico

[H]

[H]

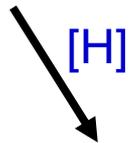
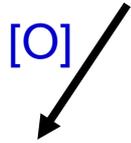
(-)-Glucosa

(-)-Manosa



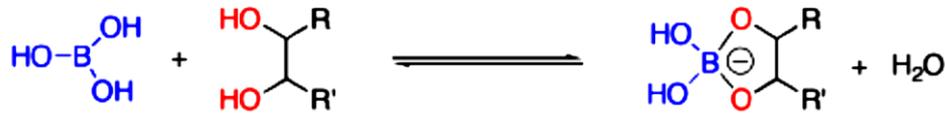
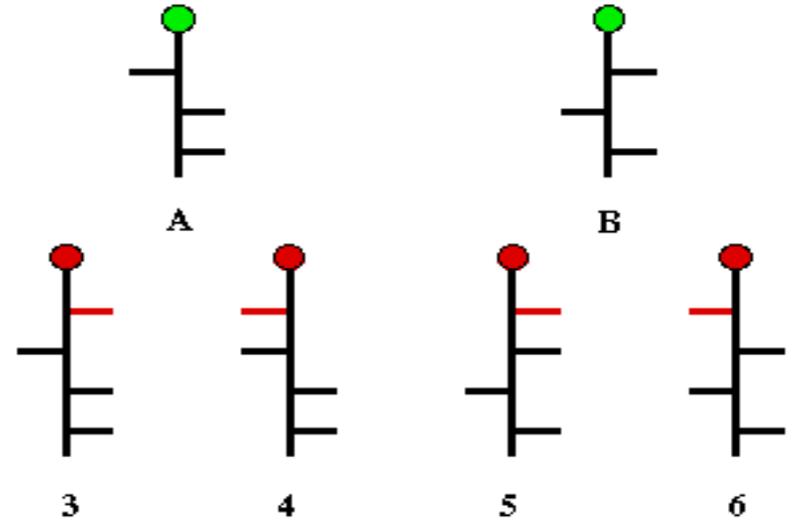
# Fischer

(+)-arabinosa



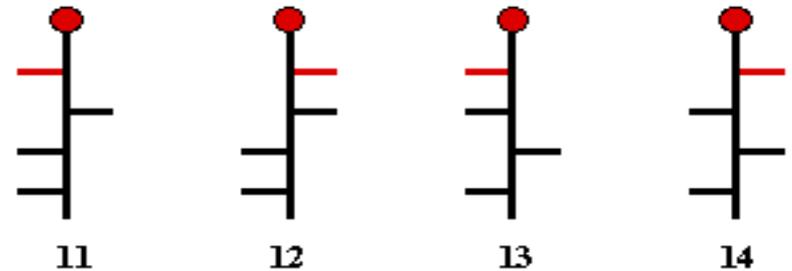
Ácido arabinarico  
Ópticamente activo

Arabitol  
Aparentemente  
Ópticamente inactivo

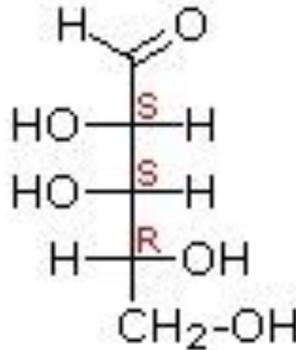
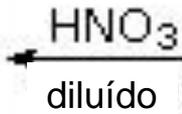
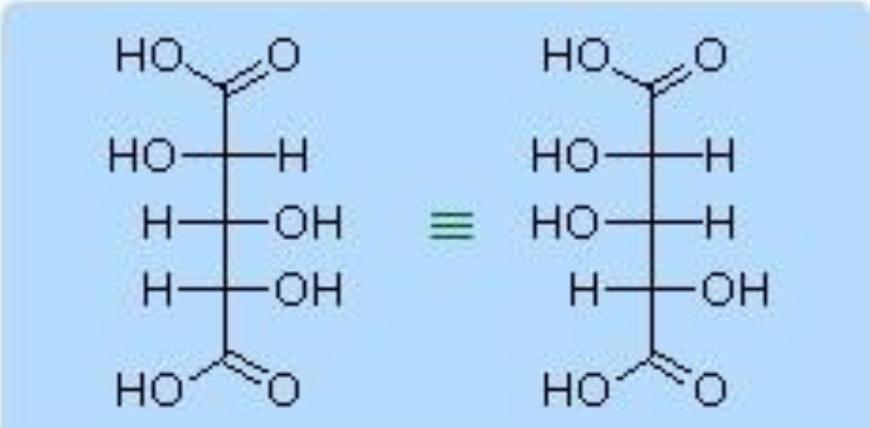
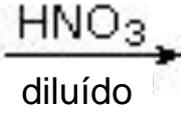
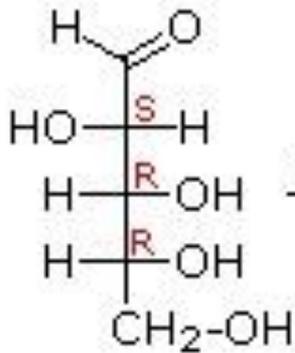


Ácido  
bórico

Arabitol  
Ópticamente  
inactivo



# Arabinosa



D-(-)-arabinosa

Ácido D-arabinárico

Ácido D-lixárico

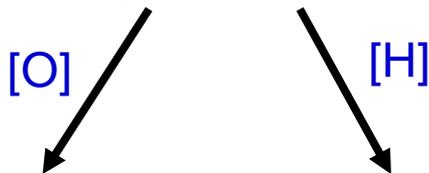
D-(-)-lixosa



1886

Se descubrió una nueva pentosa:

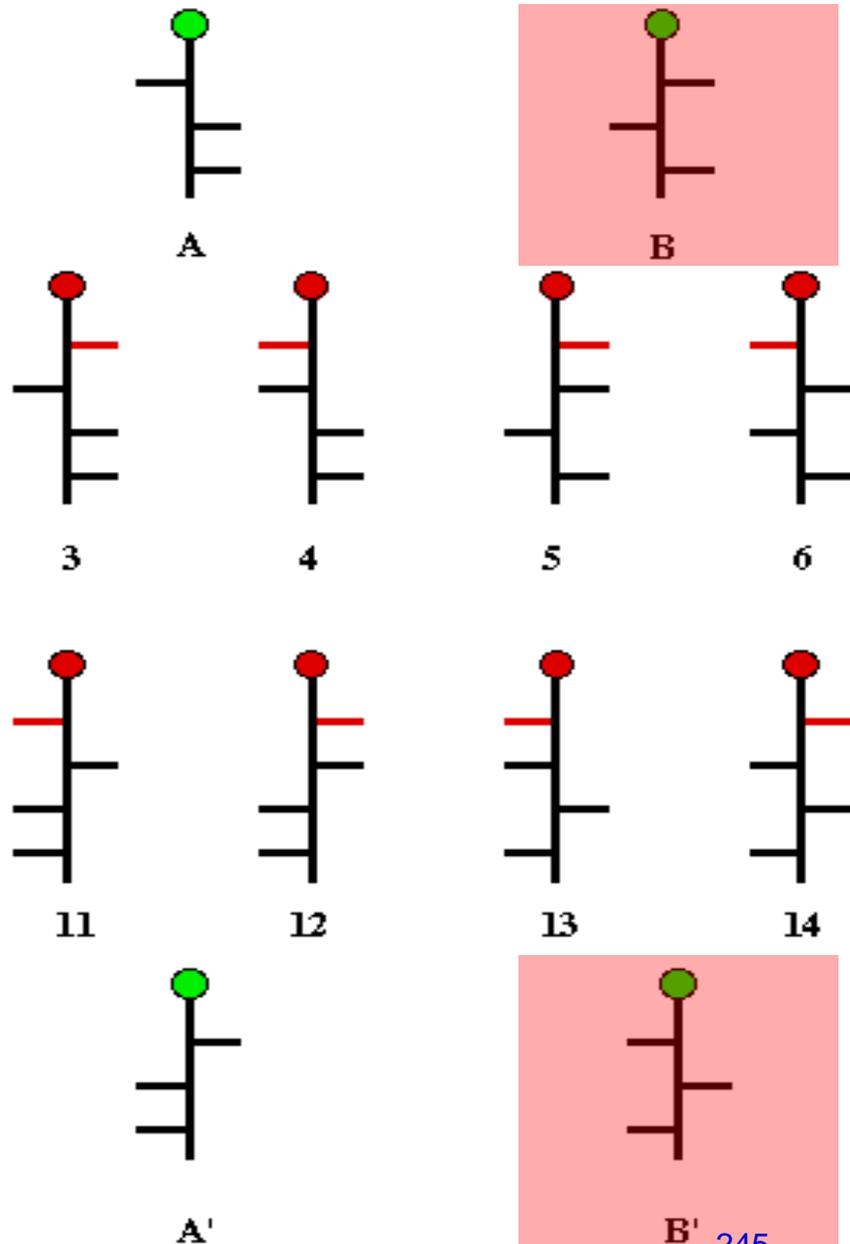
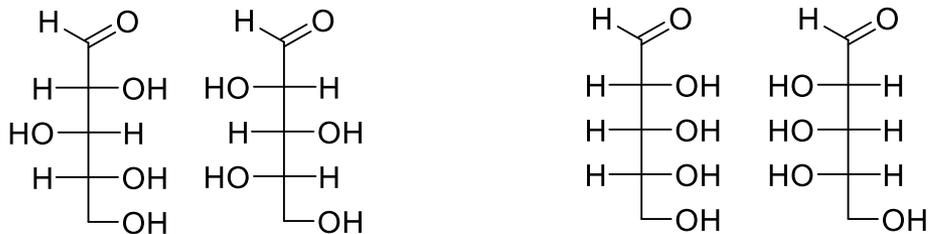
**(+)-xilosa  
(de la madera)**

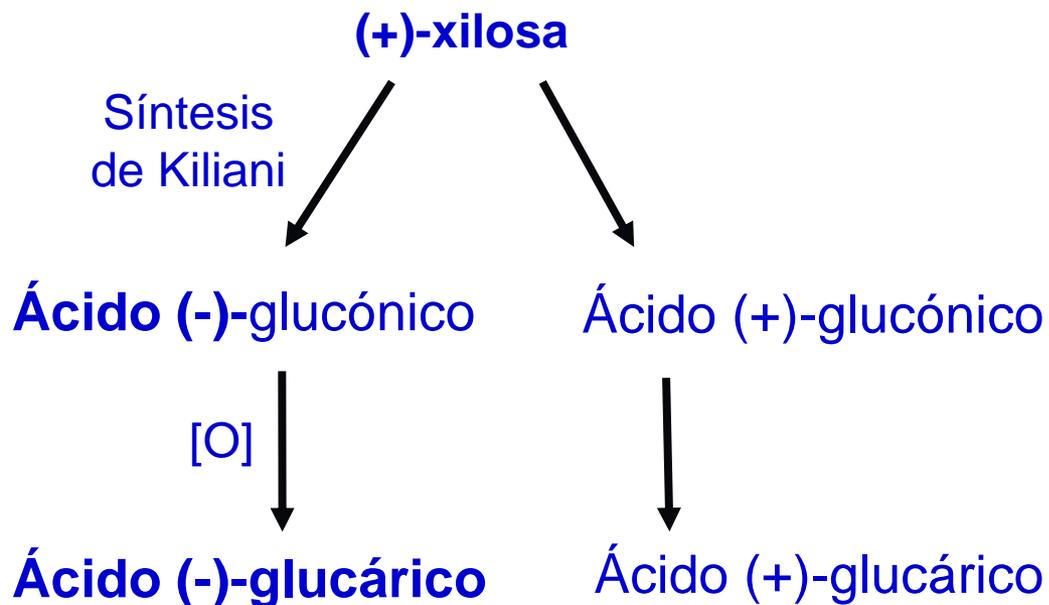


Ácido Xilárico  
Ópticamente  
inactivo

Xilitol  
Ópticamente  
inactivo  
**(complejo con  
Borax)**

POSIBLES ESTRUCTURAS DE LA XILOSA





Esta nueva hexosa era el enantiómero de la (+)-glucosa con los grupos OH en C<sub>1</sub> y C<sub>6</sub> intercambiados.

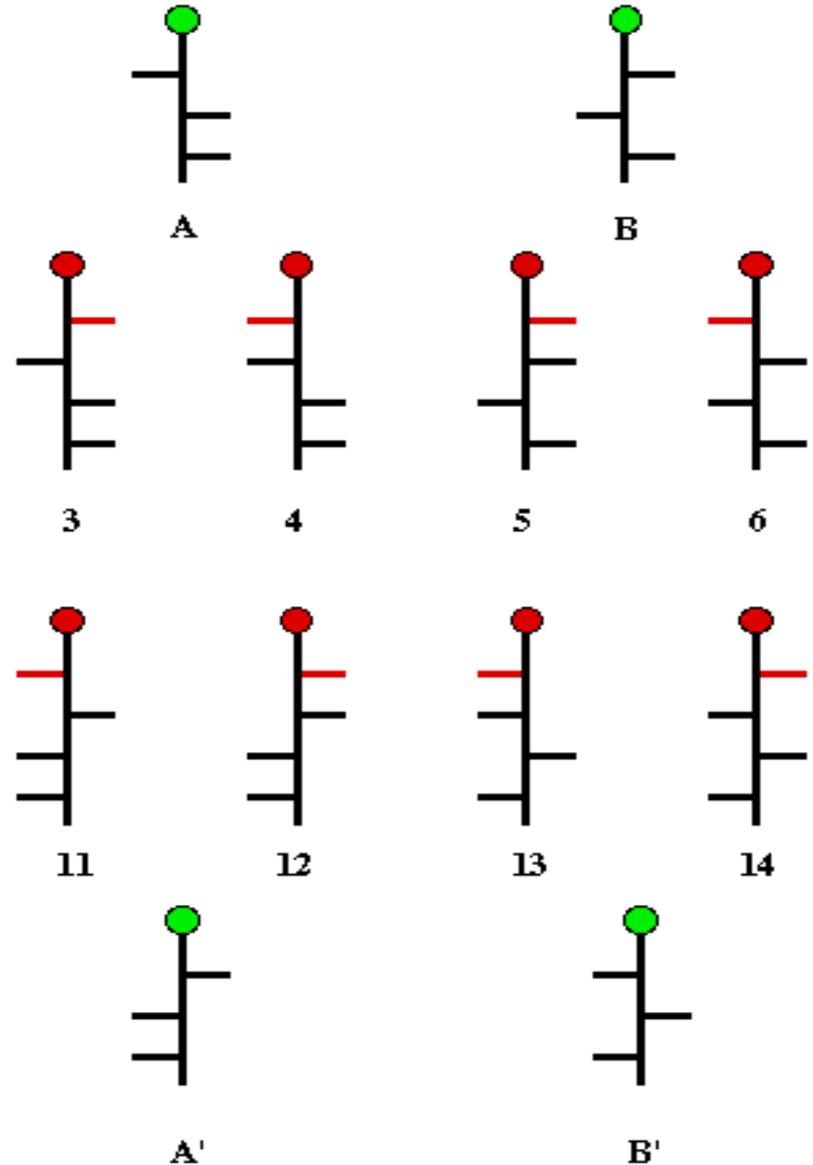
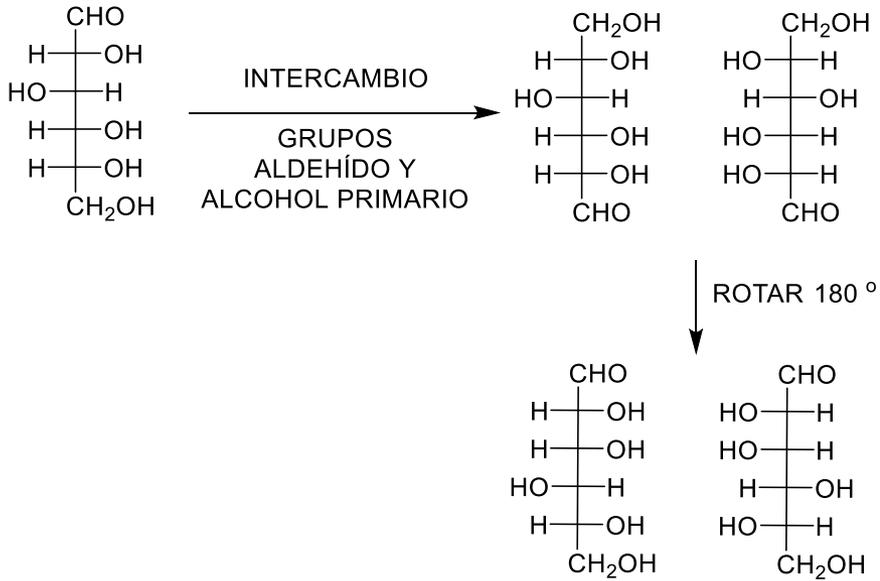
~~GLUCOSA~~

ANAGRAMA

**(+)-GULOSA**

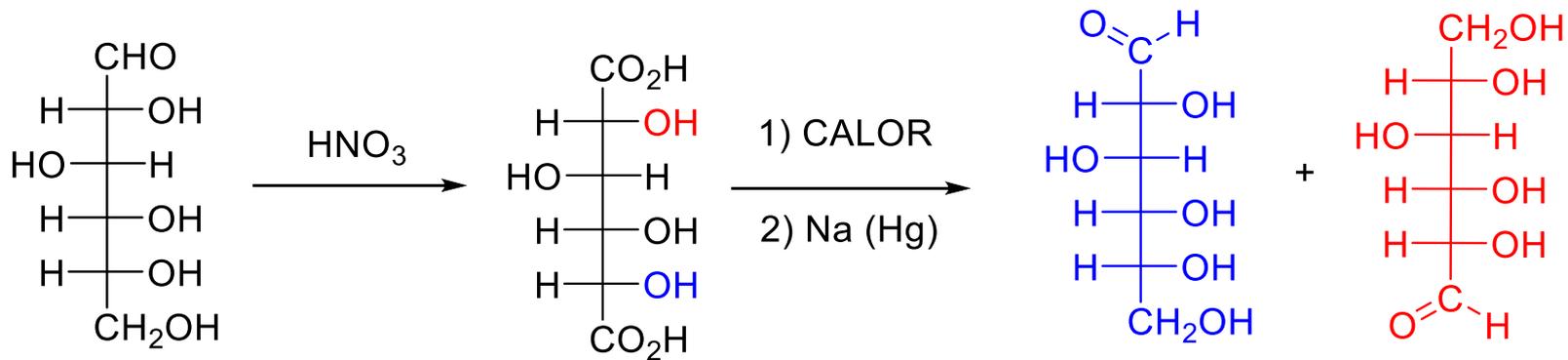


# Fischer



Llevó a cabo una serie de transformaciones químicas para intercambiar la cabeza (-CH=O) y la cola (-CH<sub>2</sub>OH) de la (+)-glucosa para formar el enantiómero de la (-)-gulosa, (+)-gulosa





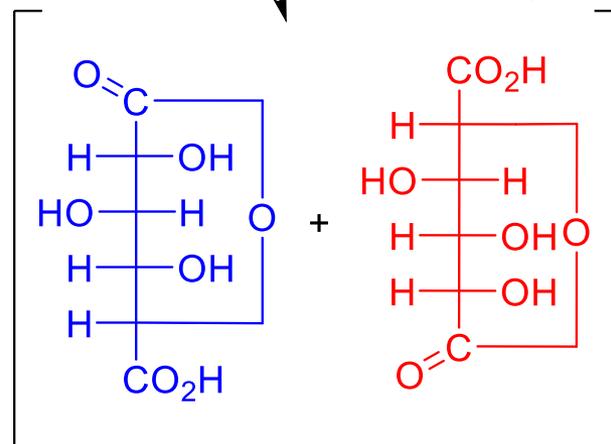
GLUCOSA

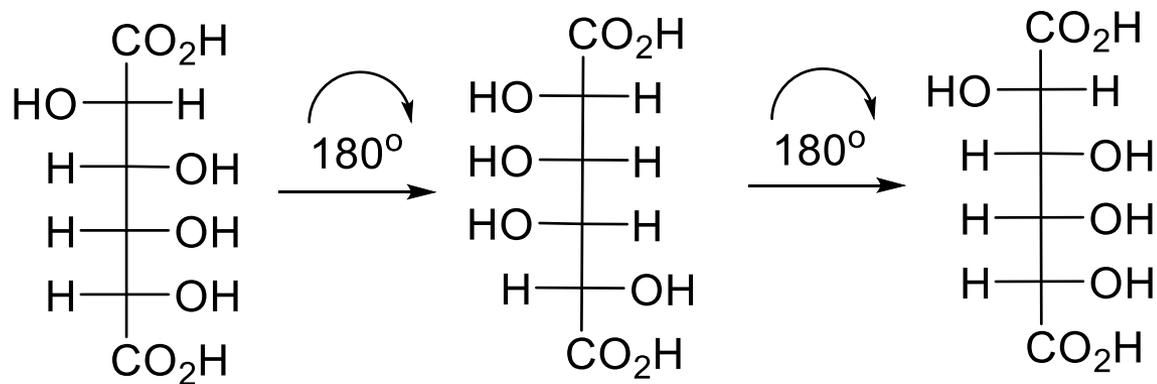
OPTICAMENTE  
ACTIVO

GLUCOSA

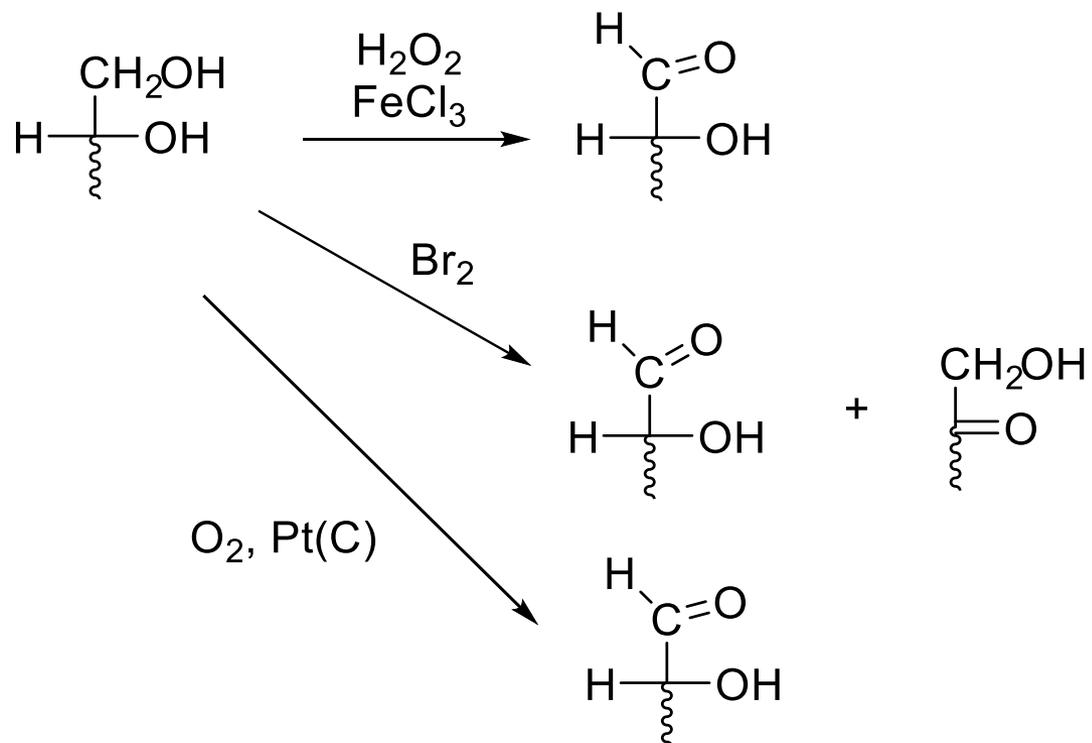
GULOSA

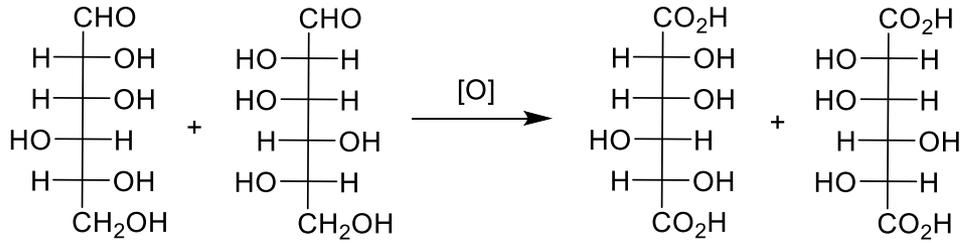
A TRAVÉS DE:



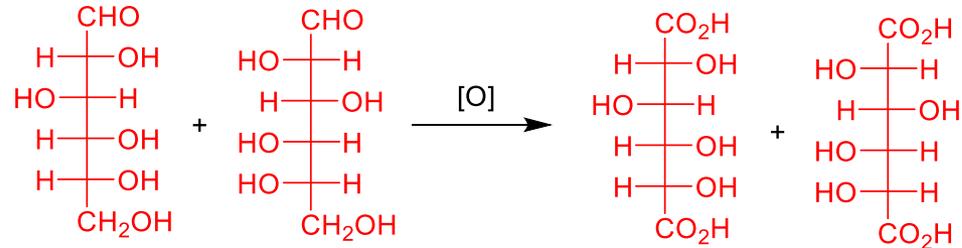


## Oxidación suave de alcoholes primarios

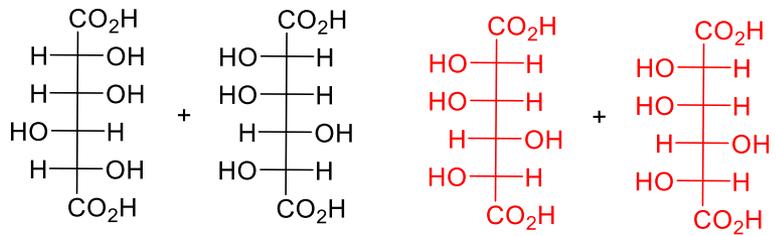




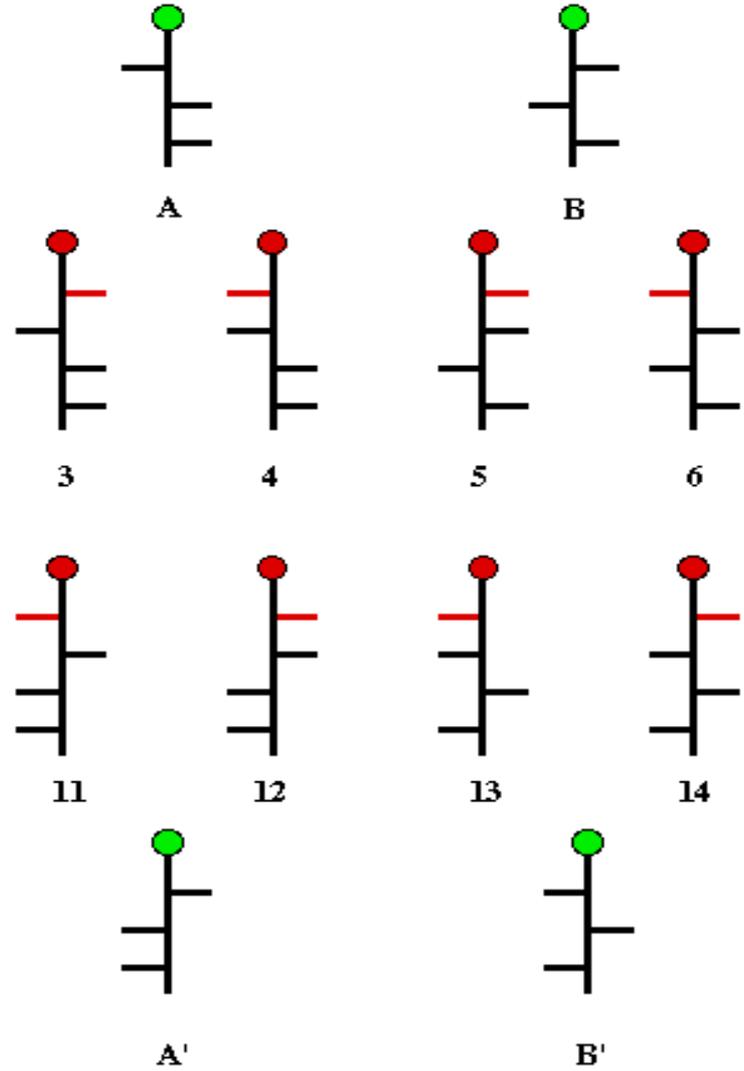
GULOSA



GLUCOSA



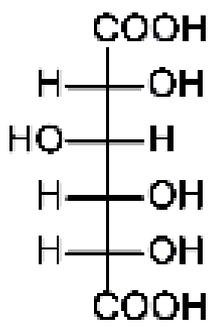
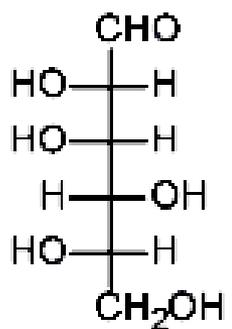
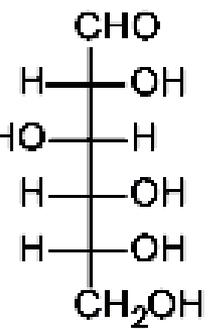
Fischer hizo la siguiente suposición:  
 (+)-glucosa = (D)-glucosa



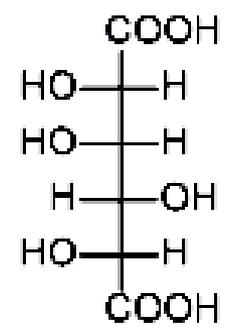
D-glucosa

L-gulosa

es el mismo que



rotar  
180°



Ácido D-glucárico

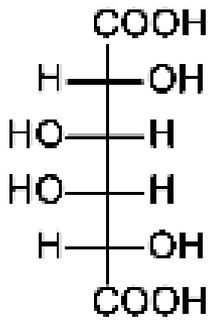
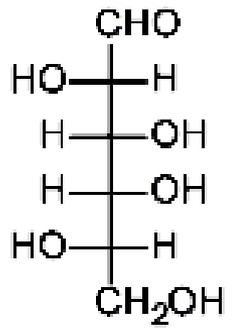
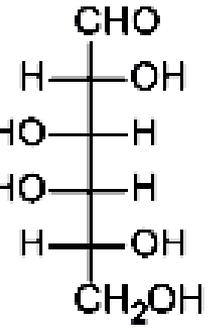
Ácido L-gulárico

D-galactosa

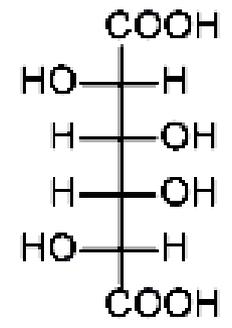
L-galactosa

Ácido D-galactárico

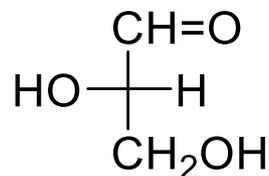
Ácido L-galactárico



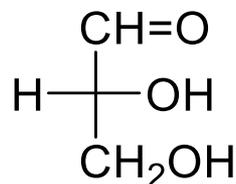
rotar  
180°



Fischer propuso que los enantiómeros fueran designados **D** y **L**, por la posición del grupo –OH:  
**D** a la derecha - dextro y **L** a la izquierda levo



L-Gliceraldehído  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -13.5



D-Gliceraldehído  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +13.5

Fischer podría haber estado equivocado

<https://www.youtube.com/watch?v=9w4pQ6YfJXs>

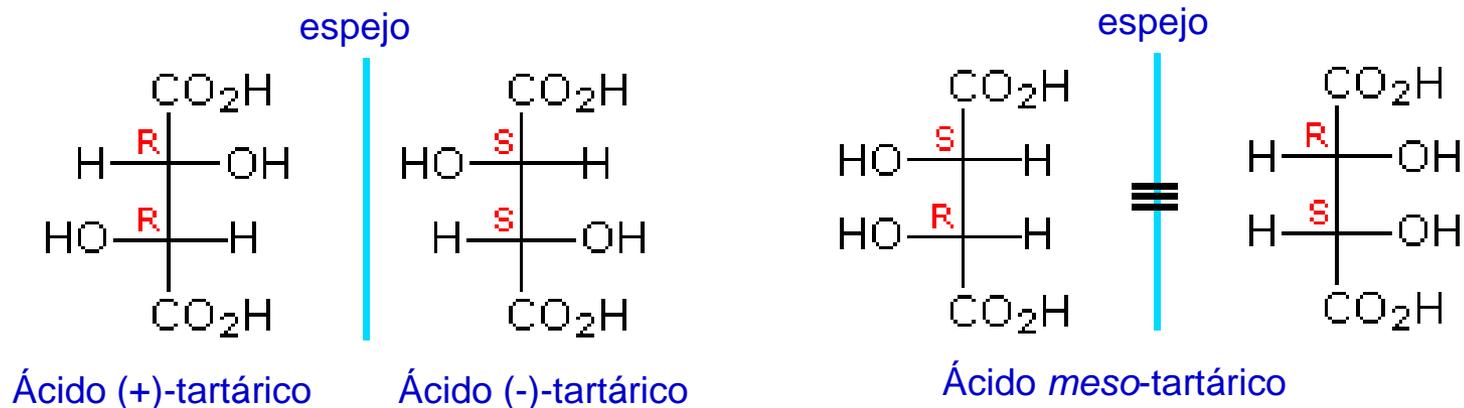


1951



Johannes Martin Bijvoet  
Holanda

Estudios de fluorescencia de Rayos-X sobre el ácido (+)-tartárico,



# Bijvoet

Determinó la estructura absoluta de la sal doble del (+)-tartrato doble de sodio y rubidio tetrahidratado

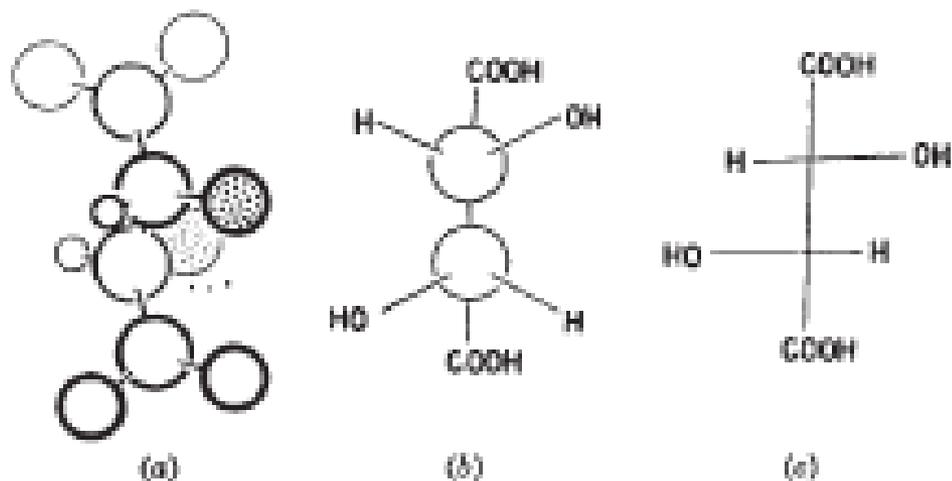


Fig. 2. Absolute configuration of natural dextrorotatory tartaric acid.

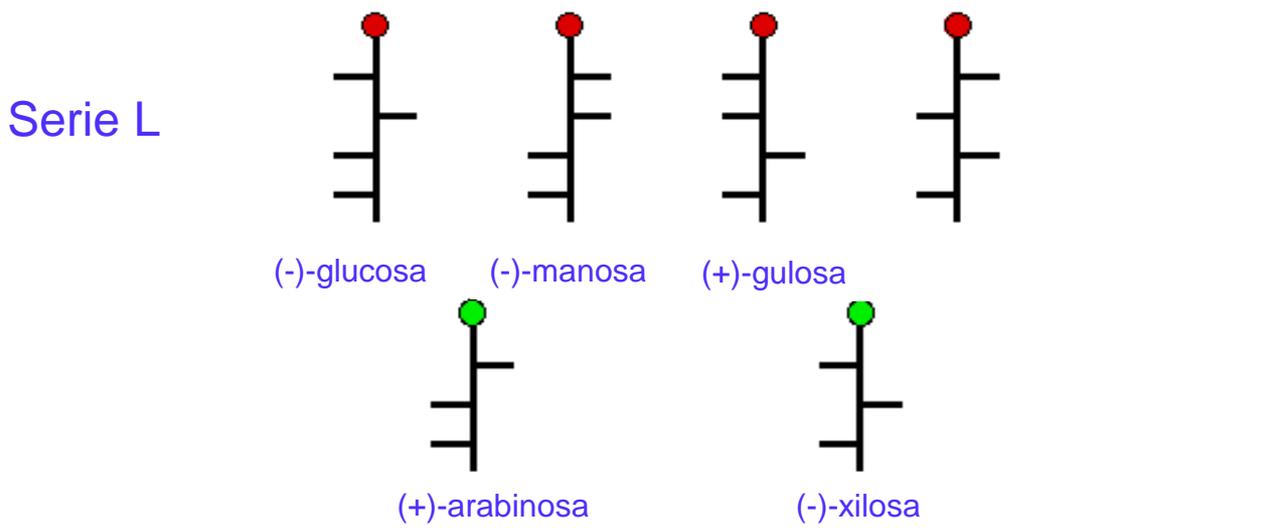
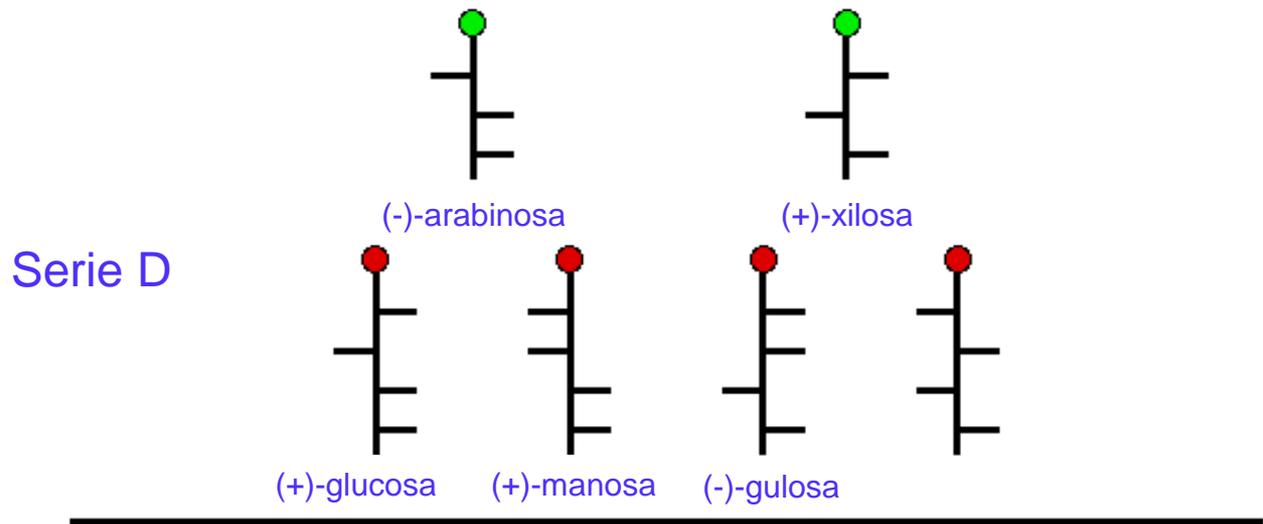
a, As determined by X-rays in sodium rubidium tartrate.

b, In normalized configuration by rotating around single bonds.

c, In projection.

*Nature* 1951, DOI:10.1038/168271a0





# DISACÁRIDOS

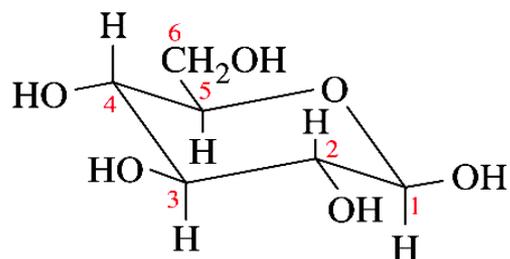


## Descripciones de algunos disacáridos y sus componentes

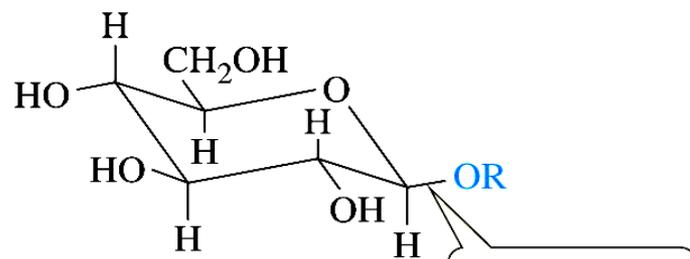
| Disacárido | Descripción                           | Monosacáridos Componentes       |
|------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| Sucrosa    | Azúcar común de mesa                  | glucosa 1 $\alpha$ →2 fructosa  |
| Maltosa    | Producto de la hidrólisis del almidón | glucosa 1 $\alpha$ →4 glucosa   |
| Trehalosa  | Se encuentra en los hongos            | glucosa 1 $\alpha$ →1 glucosa   |
| Lactosa    | Azúcar principal de la leche          | galactosa 1 $\beta$ →4 glucosa  |
| Melibiosa  | Se encuentra en las legumbres         | galactosa 1 $\alpha$ →6 glucosa |



# DISACÁRIDOS

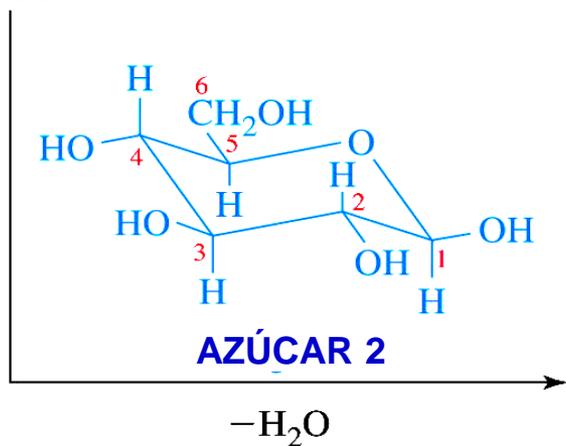


AZÚCAR 1

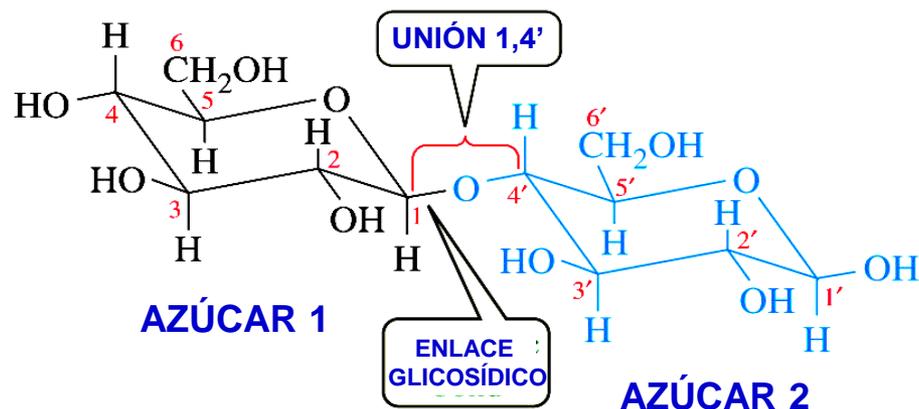
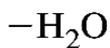


UN GLICÓSIDO

ENLACE GLICOSÍDICO



AZÚCAR 2

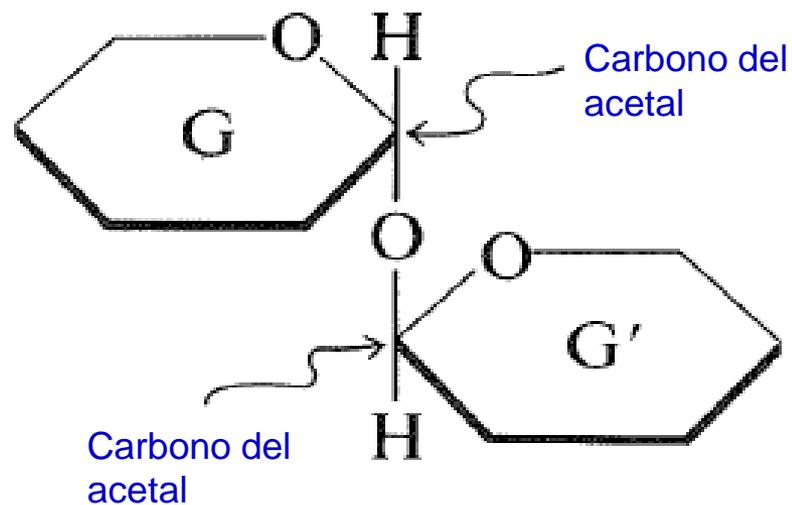
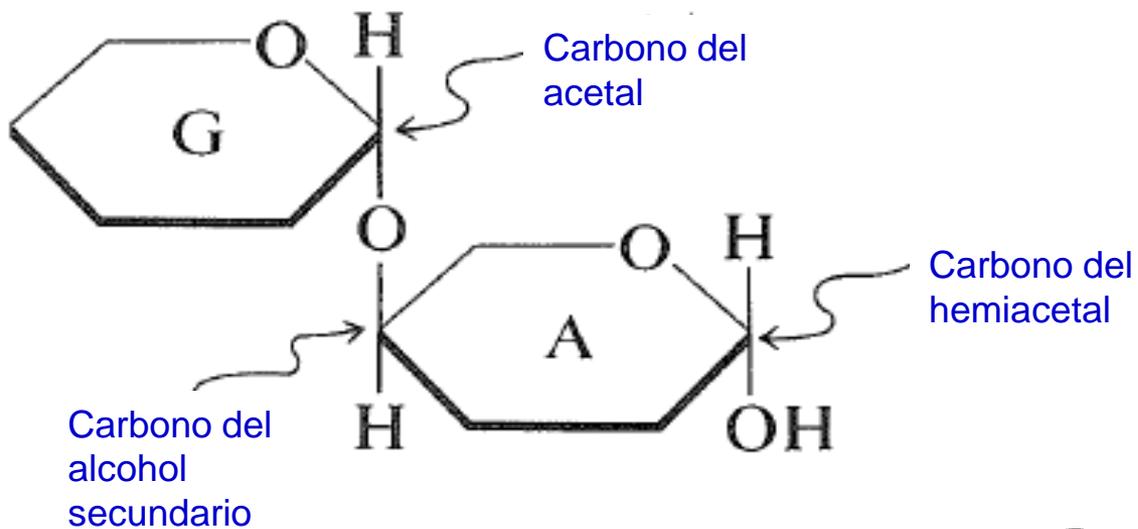


AZÚCAR 1

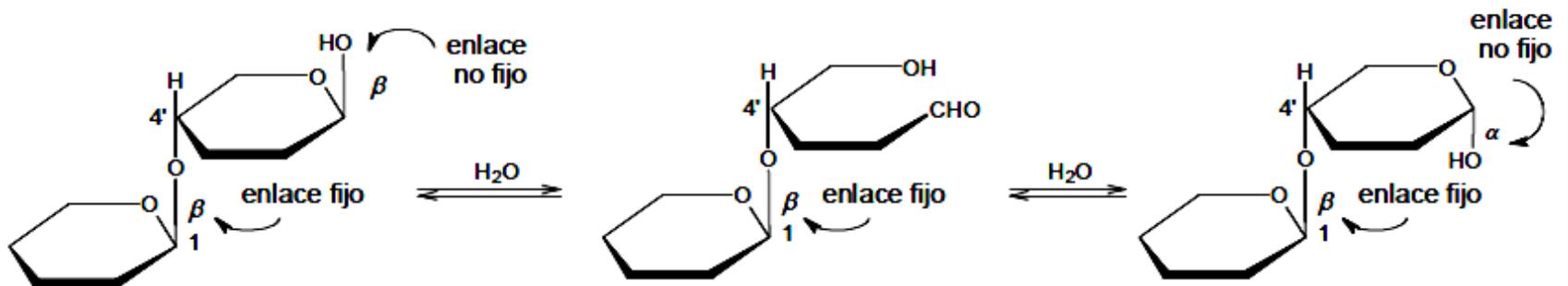
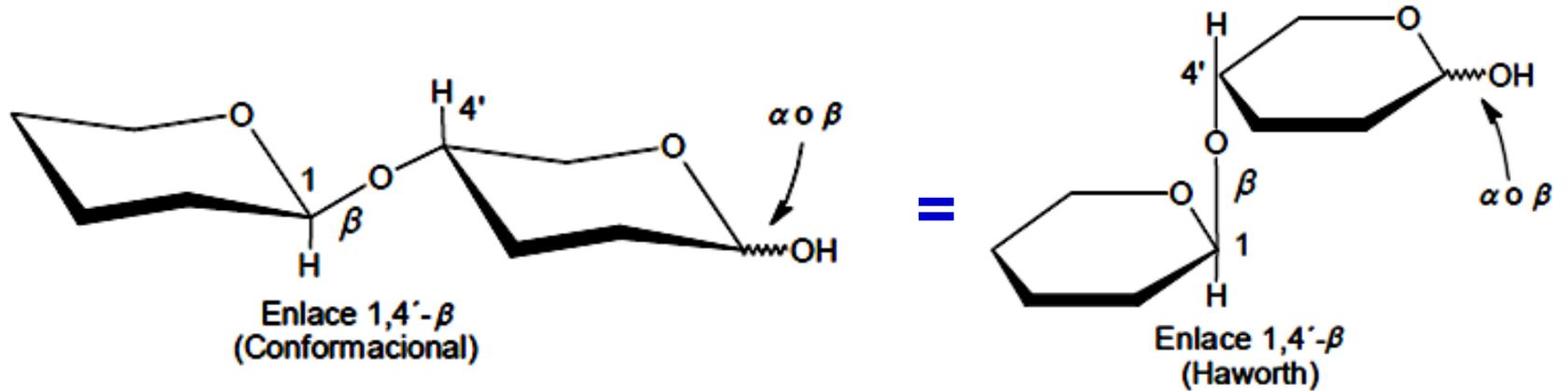
AZÚCAR 2

UN DISACÁRIDO

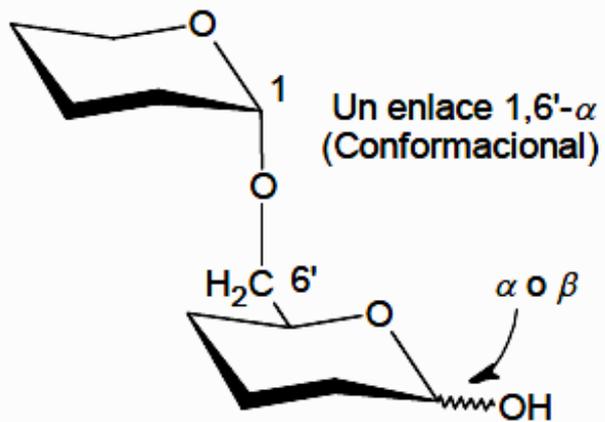




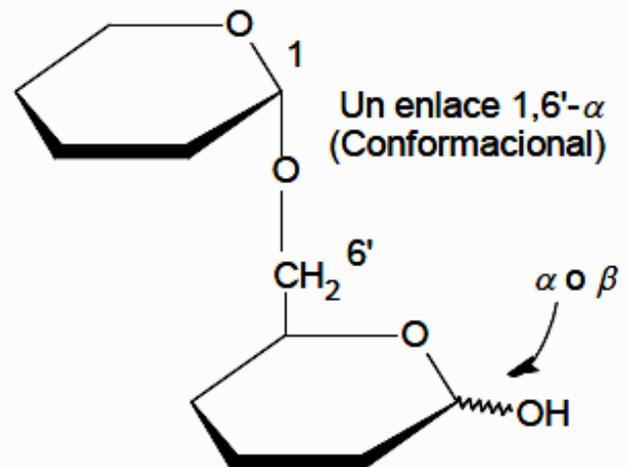
# Enlace glicosídico 1,4'



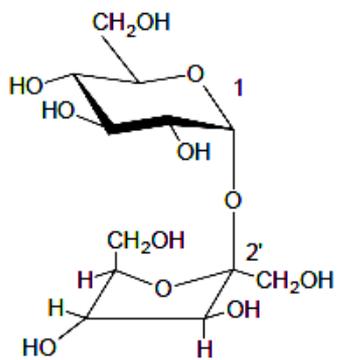
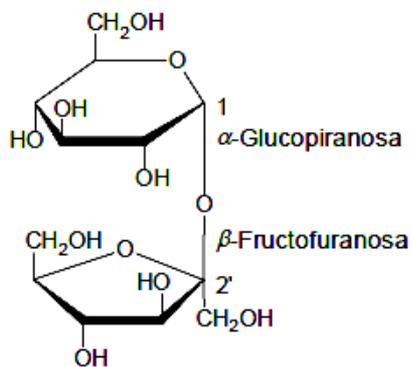
## Enlace glicosídico 1,6'



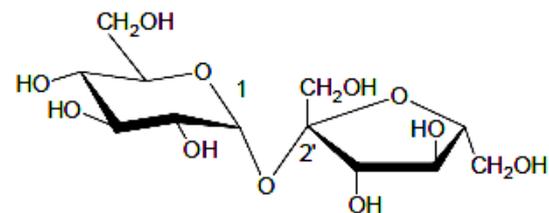
=



## Enlace glicosídico 1,2' ó 2,1'

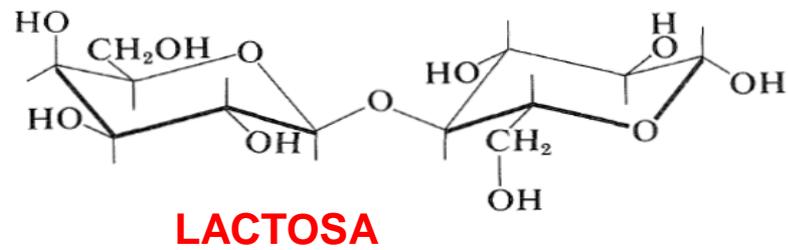
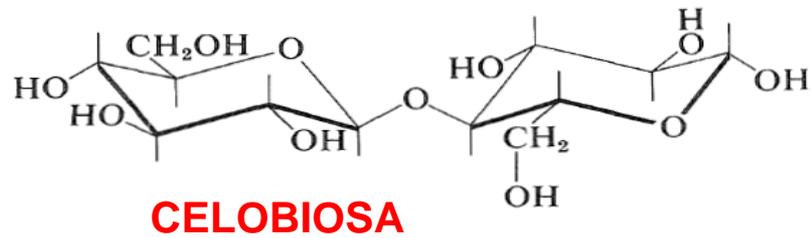
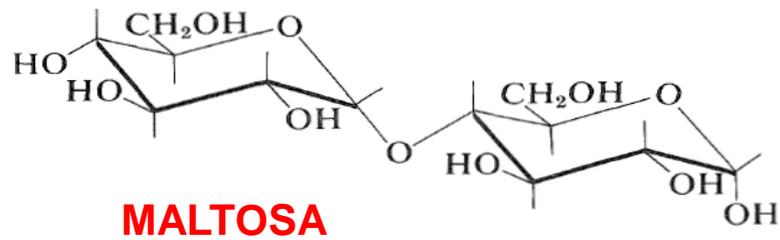
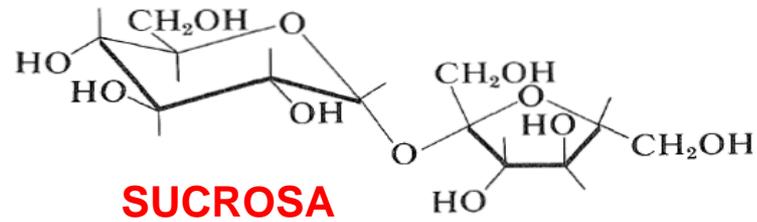


$\beta$ -D-Fructofuranosil- $\alpha$ -D-glucopiranosido



[2-O-( $\alpha$ -D-Glucopiranosil)- $\beta$ -D-fructofuranósido]





# ENZIMAS PARA HIDROLIZAR LOS ENLACES GLUCOSÍDICOS

*Maltasa* (una  $\alpha$ -glicosidasa) , se obtiene de la levadura

*Emulsina* (una  $\beta$ -glicosidasa), se aísla de las almendras dulces)



## *Maltasa-glucoamilasa ( $\alpha$ -glucosidasa)*

La **maltasa** es una enzima que convierte la maltosa (disacárido) en las dos glucosas de las que está compuesta. Está presente en intestino delgado, en el borde de cepillo de las vellosidades intestinales.

Pertenece a la familia de las disacaridasas, que son las enzimas que se encargan de hidrolizar a los disacáridos y formar los monosacáridos que los forman.



## Tipos de enzimas disacaridasas

**Sacarasa:** se encarga de romper la sacarosa en glucosa y fructosa.

**Lactasa:** se encarga de romper la lactosa en glucosa y galactosa.

**Isomaltasa:** se encarga de romper la isomaltosa en las dos glucosas que la forman.

**Trehalasa:** se encarga de romper la trehalosa en las dos glucosas que la forman.

**Maltasa:** se encarga de romper la maltosa en las dos glucosas que la forman.

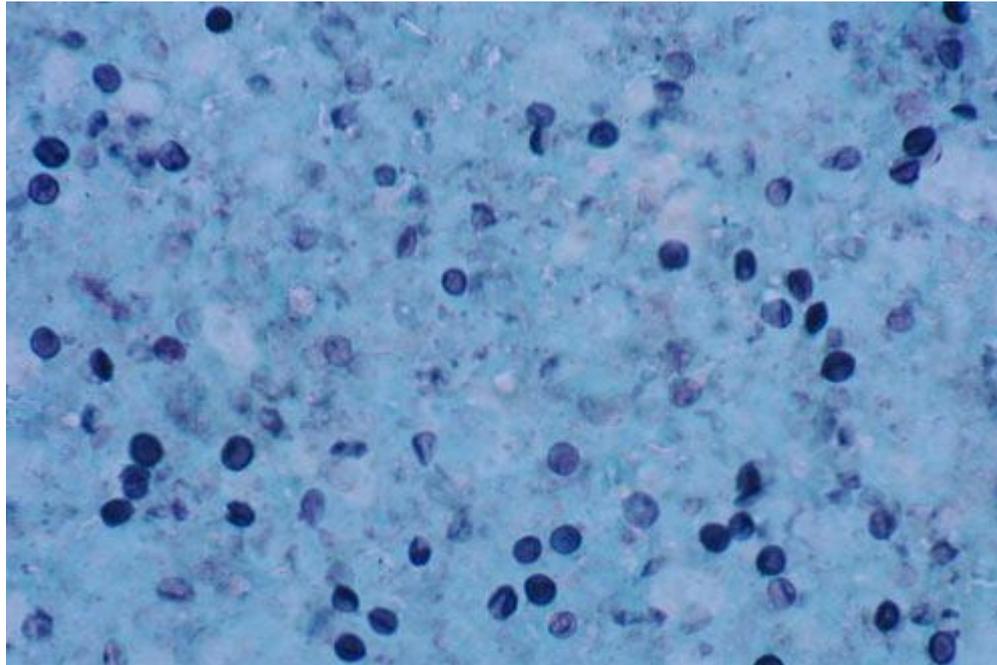


Hay 600 especies diferentes de levadura que han sido identificadas en la naturaleza, pero solo las *Saccharomyces cerevisiae* son usadas en panificación. Un ilimitado numero de razas de *Saccharomyces cerevisiae* son posibles, y hay varios miles que ya han sido seleccionadas para panificación.



Las formulas y los ingredientes afectan el desempeño de la levadura. Masas simples requieren levadura con alta actividad de enzima maltasa porque la maltosa de la harina es la fuente primaria de energía.





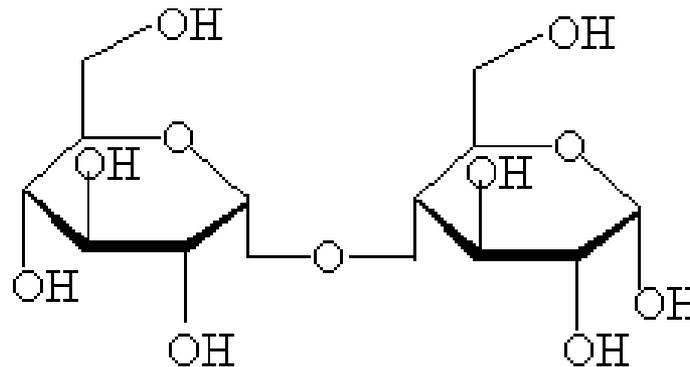
La levadura es gris-amarillenta y no es otra cosa que un enorme número de células de levadura fuertemente prensadas entre sí. El paquete de medio kilo contiene cerca de 5.000.000.000.000 (5 billones) de células. Las células de levadura son cultivadas en cultivos especiales puros (fábricas de levaduras)



# DISACÁRIDOS

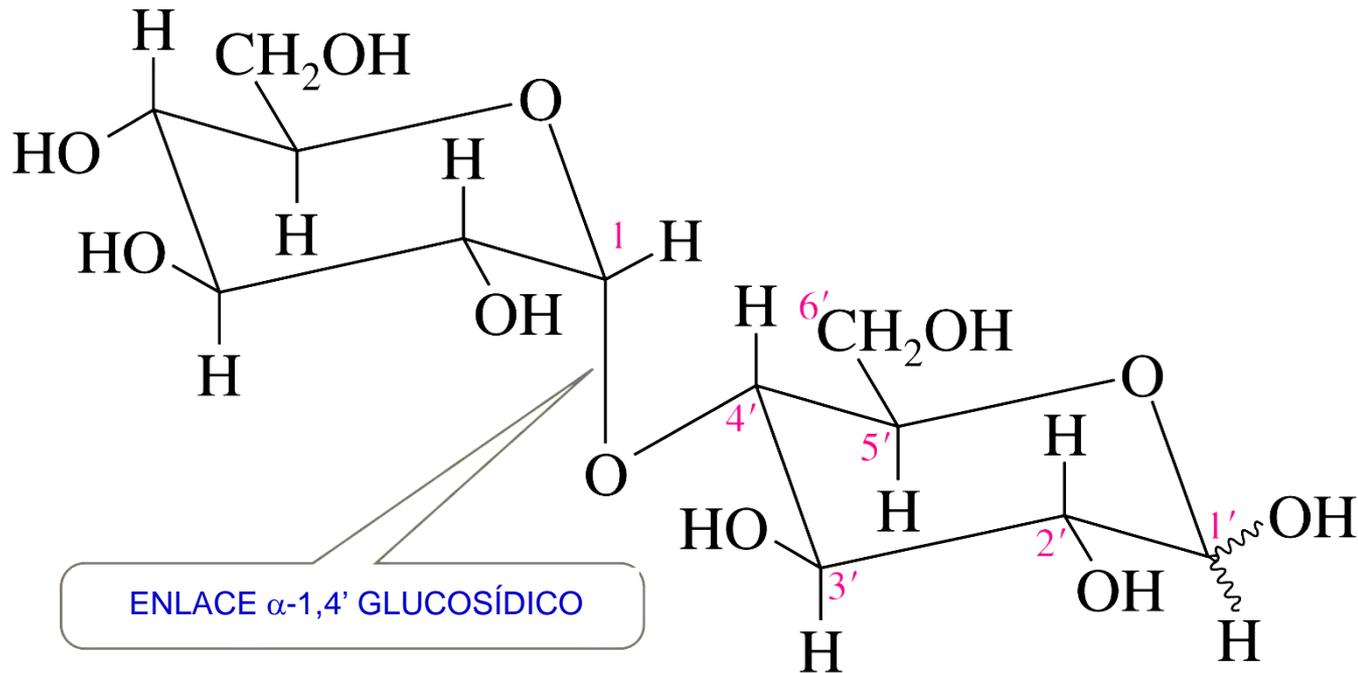
## MALTOSA

- Azúcar de la Malta, se obtiene como producto de la degradación enzimática del almidón
- Sabor característico, dulzura suave
- Dos anillos de glucopiranososa unidos por medio de una enlace glicosídico  $\alpha$ -1,4
- Un anillo se abre o cierra (grupo funcional de hemiacetal), por lo tanto es un AZÚCAR REDUCTOR



# UNIÓN $\alpha$ -GLUCOSÍDICA

MALTOSA, 4-O-( $\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSIL)-  $\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSA

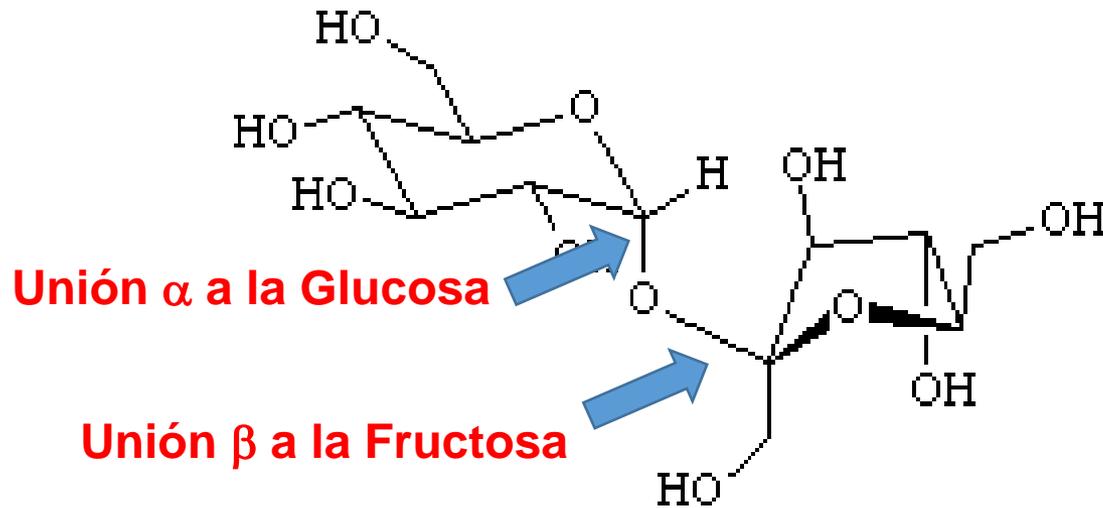


# DISACÁRIDOS

## SUCROSA

- Azúcar de mesa
- Es una  $\alpha$ -glucopiranososa y una  $\beta$ -fructofuranosa en una unión glicosídica  $\alpha$ -1,1
- Los anillos no se pueden abrir , por lo que no es un azúcar reductor.
- Se hidroliza con facilidad en medio ácido
- Se utiliza para hacer caramelos





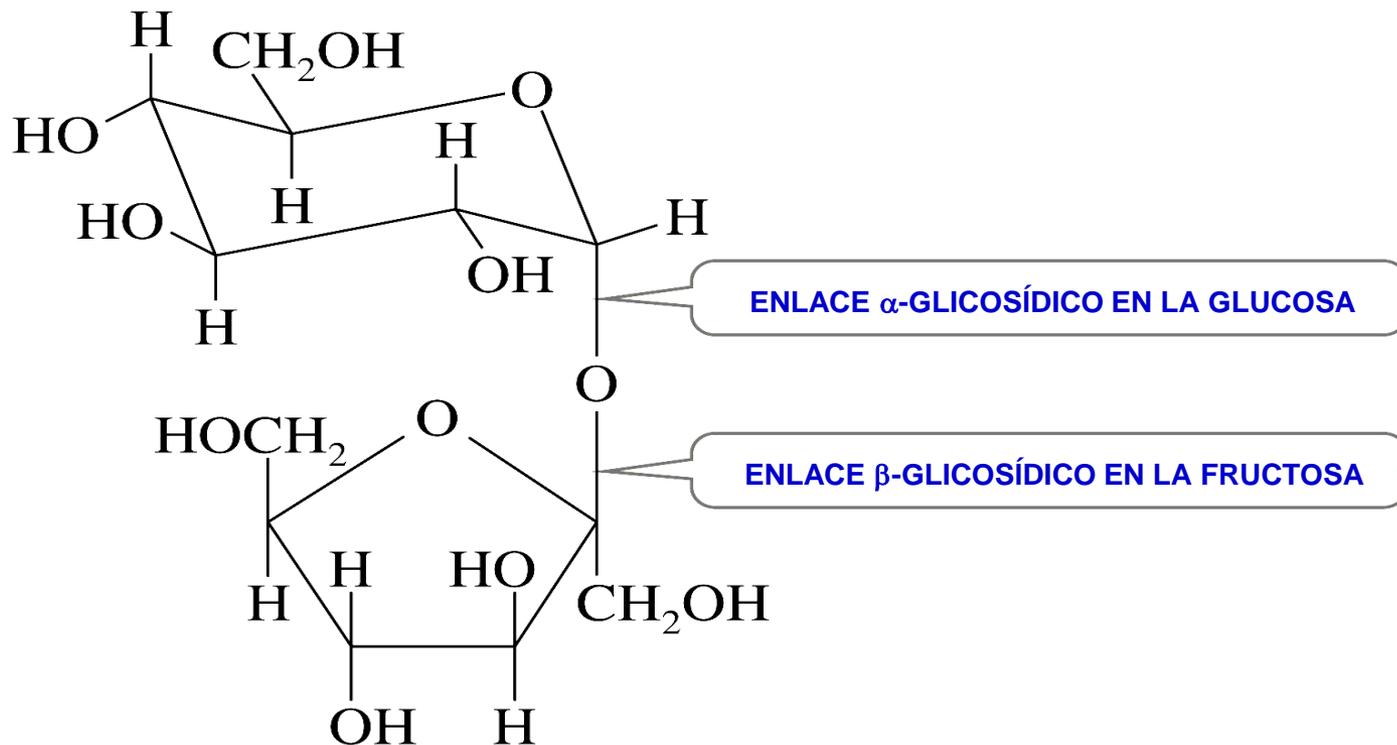
## SUCROSA

La Sucrosa no es un azúcar reductor, ¿por qué razón?



# UNIÓN DE DOS CARBONOS ANOMÉRICOS

**SUCROSA,  $\alpha$ -D-GLUCOPIRANOSIL- $\beta$ -D-FRUCTOFURANÓSIDO  
Ó  $\beta$ -D-FRUCTOFURANÓSIL- $\alpha$ -D-GLUCOPIRANÓSIDO**



# AZÚCAR INVERTIDO

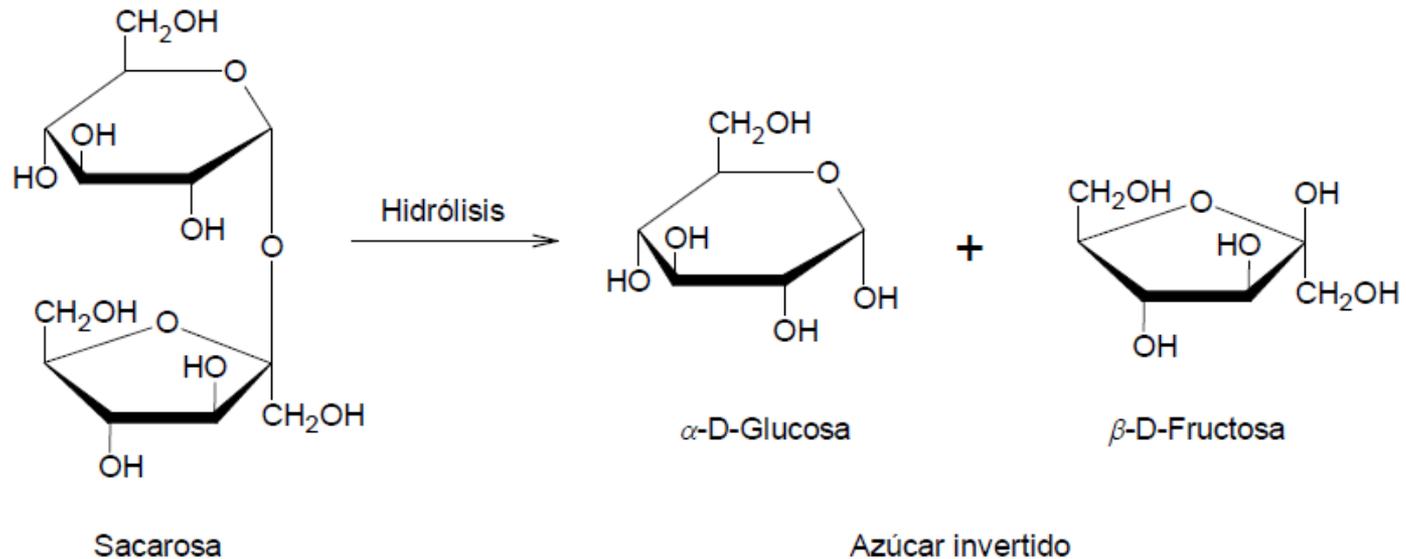
Cuando la sacarosa se hidroliza con :

La enzima  $\alpha$ -D-Glucosidasa ( hidroliza los enlaces  $\alpha$ -D glucosídicos)

La enzima *invertasa* (hidroliza los enlaces  $\beta$ -D-fructosídicos)

$H_3O^+$

Se produce la mezcla de  $\alpha$ -D-glucosa y  $\beta$ -D-fructosa conocida como *azúcar invertido*.

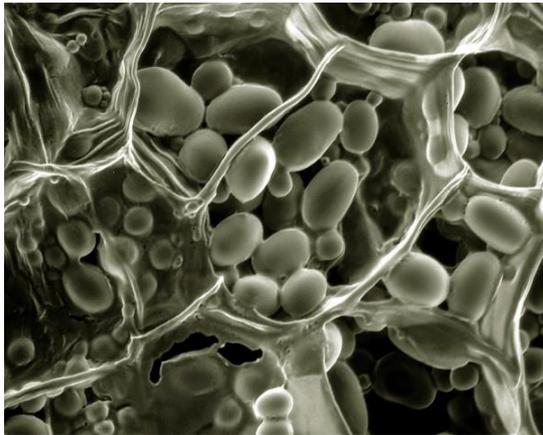


## PODER EDULCORANTE DE DIFERENTES AZÚCARES

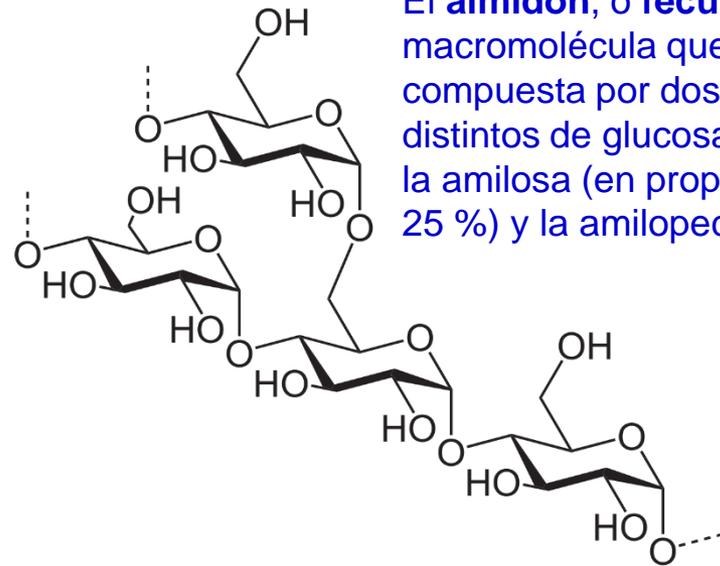
|                  |     |
|------------------|-----|
| Sucrosa          | 100 |
| Glucosa          | 74  |
| Fructosa         | 174 |
| Lactosa          | 16  |
| Azúcar Invertida | 126 |
| Maltosa          | 32  |
| Galactosa        | 32  |



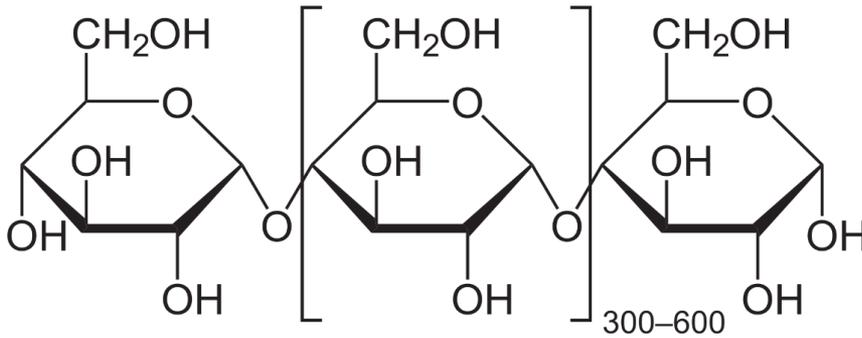
El **jarabe de maíz** es un edulcorante líquido, creado a partir del almidón o fécula de maíz. El proceso para la producción del **jarabe de maíz de alta fructosa (JMAF)** (en inglés, *High Fructose Corn Syrup*; abreviado, *HFCS*) fue descubierto por investigadores japoneses en la década de 1970, y su consumo se ha extendido a todo el mundo. En un principio se extendió particularmente en los Estados Unidos y Canadá, países que han venido limitando su dependencia del azúcar de la caña o sacarosa proveniente de los países tropicales en más de un 35% (1994).



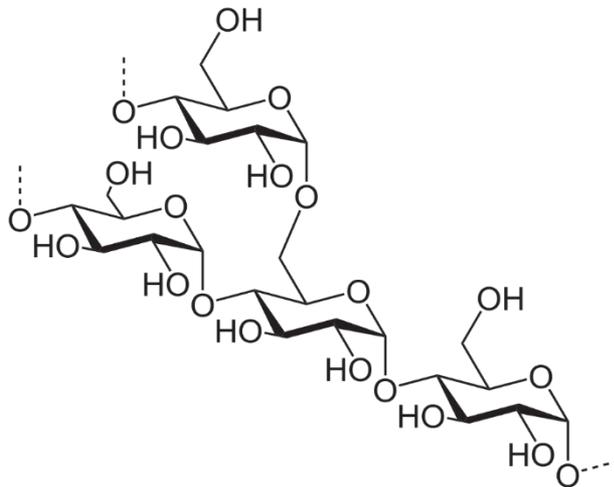
Granos de almidón en células de patata visto con un microscopio electrónico de barrido.



El **almidón**, o **fécula**, es una macromolécula que está compuesta por dos polímeros distintos de glucosa, la amilosa (en proporción del 25 %) y la amilopectina (75 %)

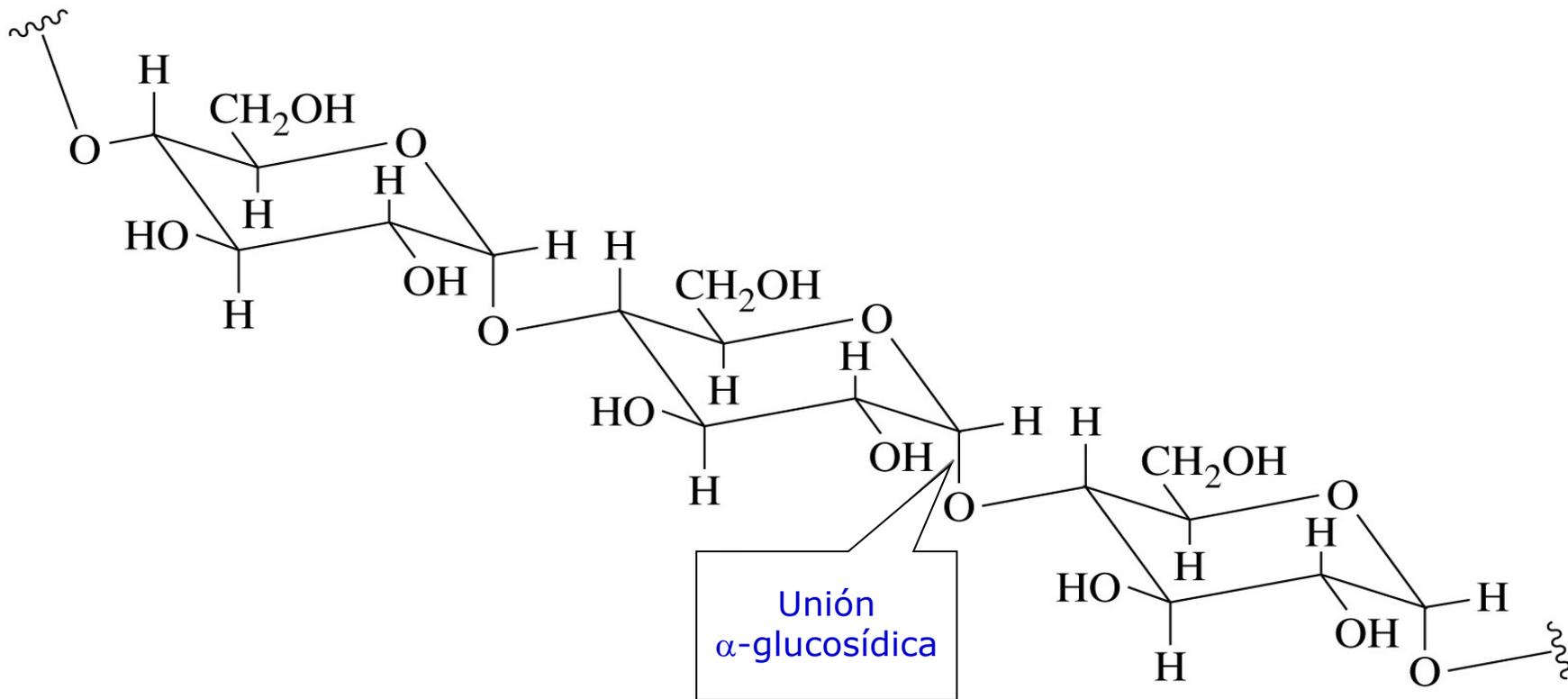


Estructura de la molécula de amilosa



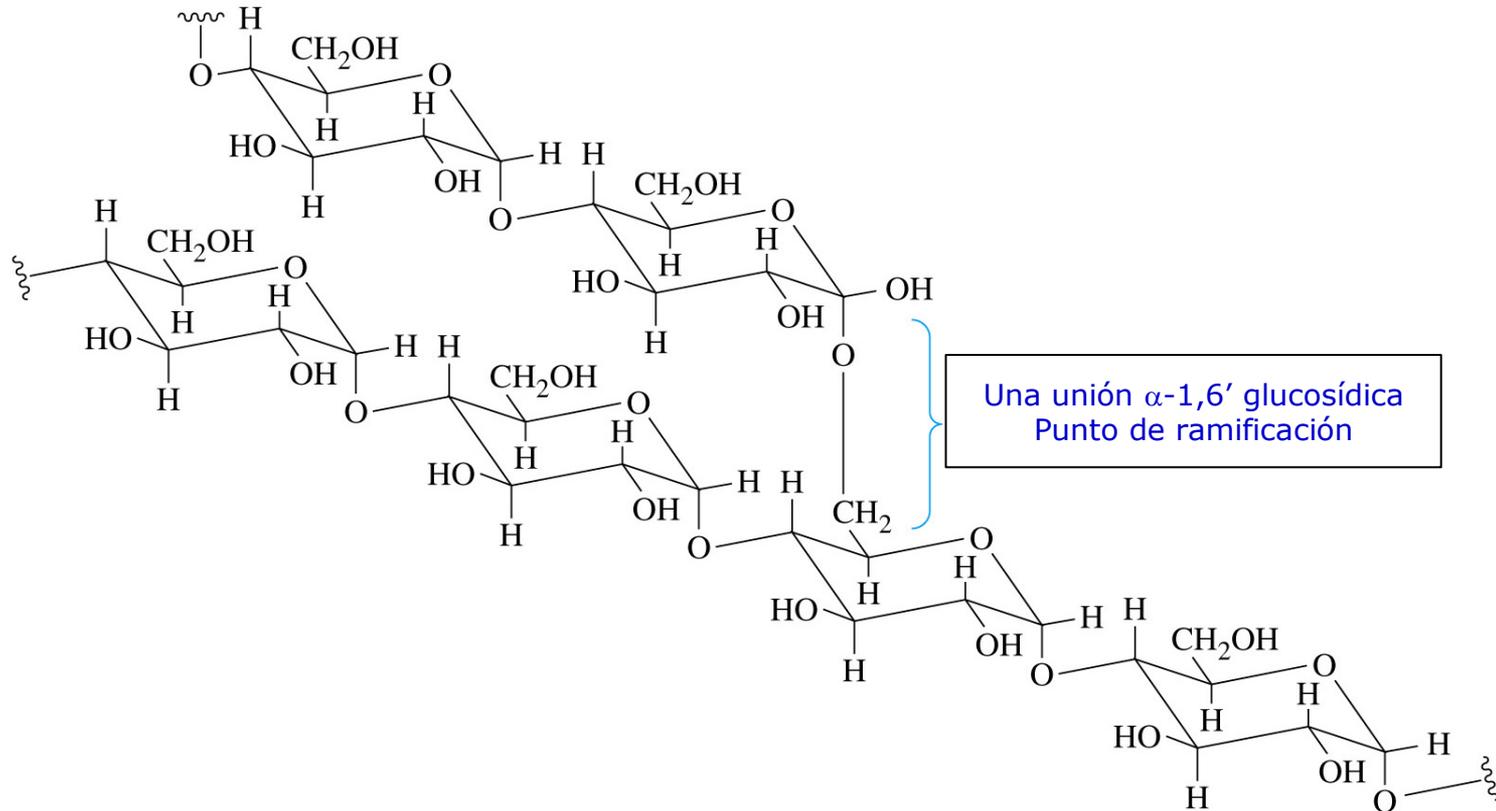
Estructura de la molécula de amilopectina

Al incrementarse la producción de fructosa se obtiene un almíbar comparable a las características de la sacarosa en un radio extendido entre la fructosa y la glucosa en su dulzura. Este proceso ha sido el mejor sustituto para aquellas empresas dedicadas a las bebidas ligeras y los comestibles.



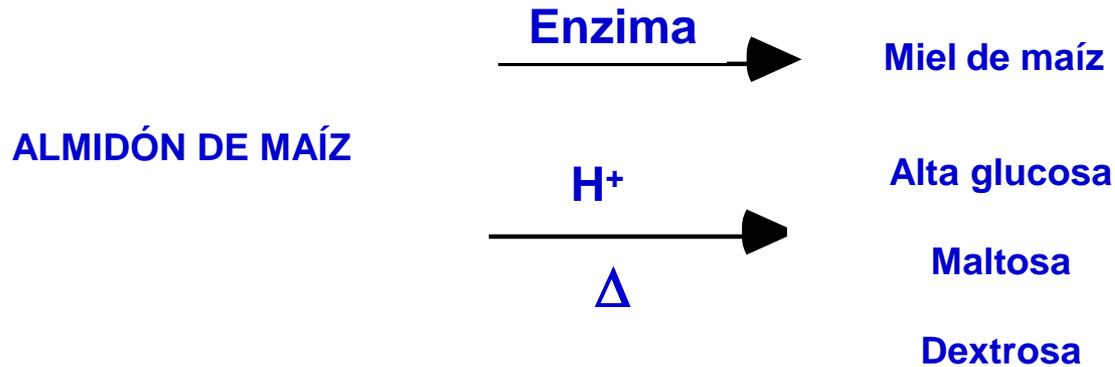
# ESTRUCTURA DE LA AMILOPECTINA

La Amilopectina es un polímero con una ramificación 1,6', por lo que solo hay una unión en este punto entre las dos cadenas



# MIEL DE MAÍZ

En general a mayor EDV(Equivalente de dextrosa), es mayor el contenido de glucosa en la miel de maíz



$$\text{Equivalente de dextrosa (ED)} = \frac{\text{Gramos de azúcar reductor}}{\text{Gramos totales del azúcar}} \times 100$$



# MIELES DE ALTA FRUCTOSA



En general:

|                      |      |
|----------------------|------|
| Glucosa              | 50%  |
| Fructosa             | 42%  |
| Maltosa              | 1.5% |
| Isomaltosa           | 1.5% |
| Sacáridos superiores | 5.0% |



# MIEL DE MAÍZ

|         | Miel de<br>Alta Maltosa | <u>% Peso seco</u> |         |
|---------|-------------------------|--------------------|---------|
|         |                         | ED bajo            | ED alto |
| Glucosa | 9                       | 14                 | 43      |
| Maltosa | 52                      | 12                 | 32      |
| Triosa  | 13                      | 10                 | 3       |
| Tetrosa | 2                       | 9                  | 5       |
| Pentosa | 24                      | 55                 | 12      |

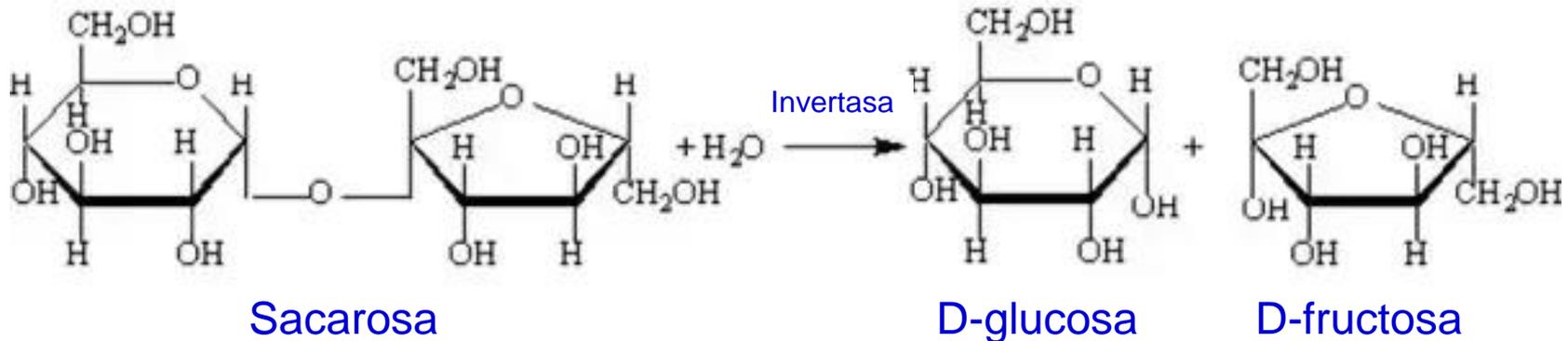


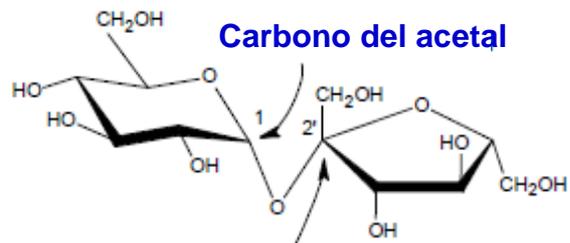
# PROBLEMA

El nombre de azúcar invertido para una mezcla de D-glucosa y D-fructosa se originó de la observación experimental de que el signo de la rotación óptica de la mezcla de reacción cambia de (+) a (-) al hidrolizar la sacarosa. La rotación específica de la sacarosa es de  $+66.5^\circ$ , mientras que las rotaciones de la D-glucosa y la D-fructosa son, respectivamente, de  $+52.7^\circ$  y  $-92.4^\circ$ .

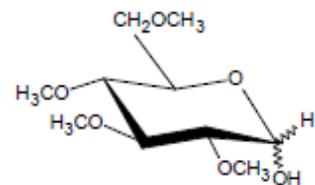
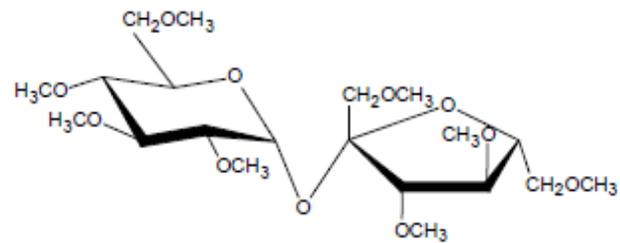
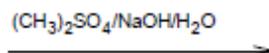
Prediga el valor de la rotación específica del azúcar invertido.

Cuando la sacarosa se metila y después se hidroliza produce la 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucopiranososa y la 1,3,4,6-Tetra-O-metil-D-fructofuranosa quedando libres los correspondientes oxidrilos de los carbonos anoméricos; lo que indica que la unión glucosídica está entre estos dos carbonos.

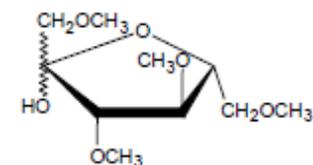




Los carbonos anoméricos no están libres  
La sacarosa no es un azúcar reductor

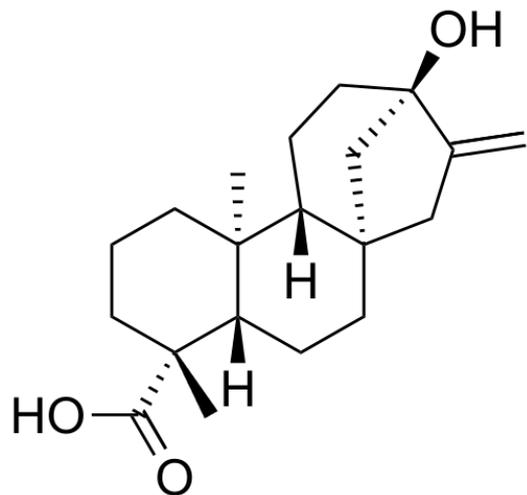


2,3,4,6-Tetra-O-metil-D-Glucopiranososa



1,3,4,6-Tetra-O-metil-D-fructofuranosa

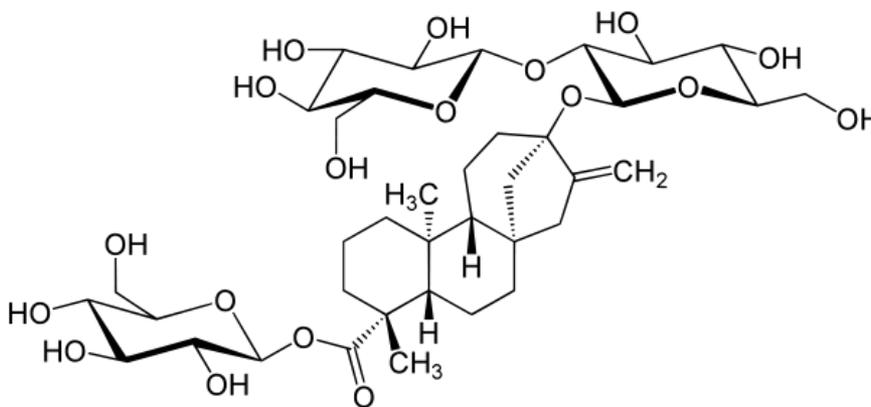




El **steviol** es un diterpeno aislado por primera vez de la *Stevia rebaudiana* en 1931

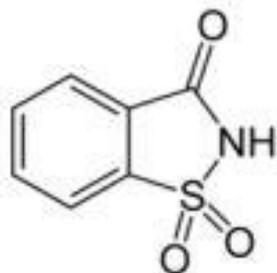
Hojas 300 veces más dulces que el azúcar

*Esteviósido*



13-O-beta-soforosil-19-O-beta-glucosil-steviol

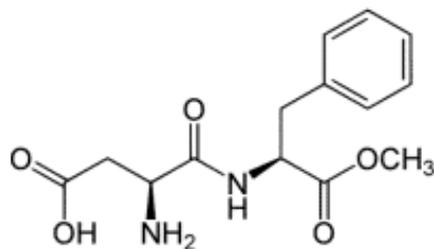




**Sacarina**



La sacarina es 300 veces más dulce que la sacarosa

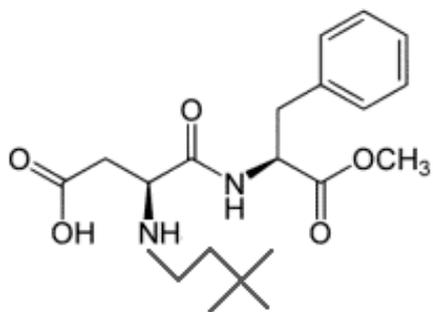


**Aspartame**



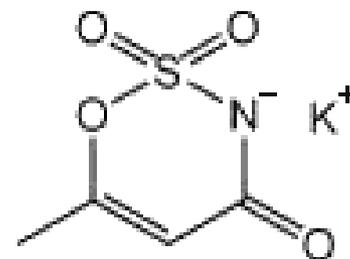
200 veces más dulce que el azúcar





**Neotame**

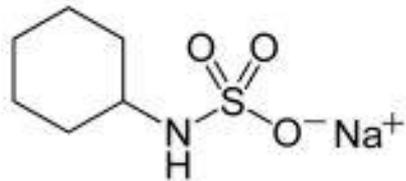
8,000 y 13,000 veces más dulce que el azúcar



**Acesulfame de potasio**

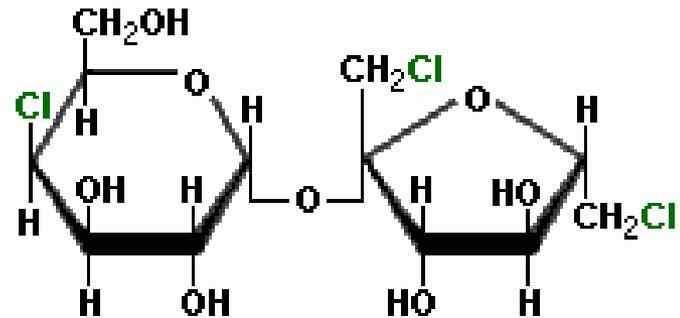
200 veces más dulce que el azúcar





**Ciclamato**

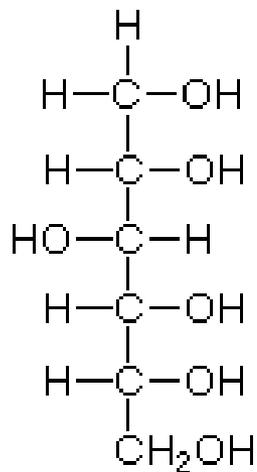
30 a 50 veces más dulce que el azúcar



**Sucralosa**

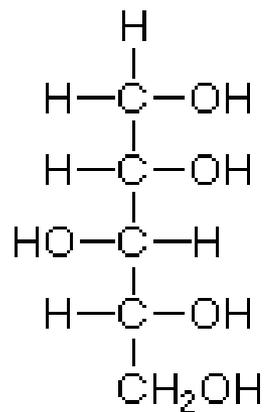
600 veces más dulce que el azúcar



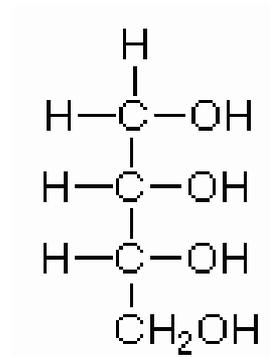


**Sorbitol**

Son ingredientes comunes en los dulces y goma de mascar "sin azúcar"



**Xilitol**



**Eritritol**

60% o 70% de la dulzura del azúcar

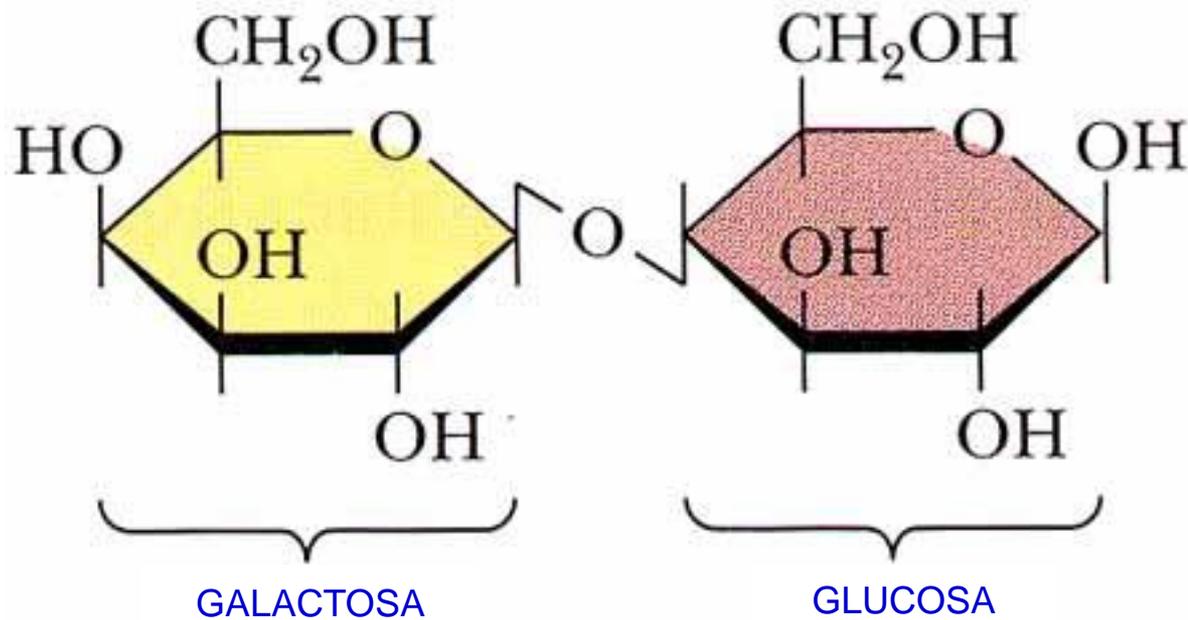


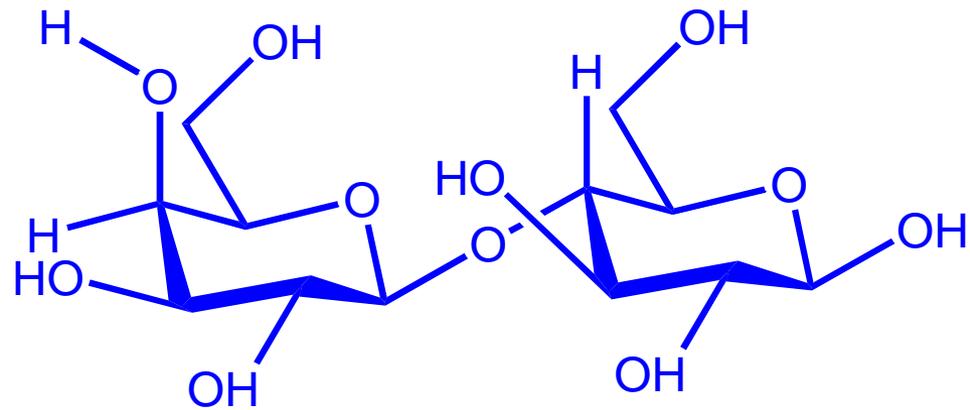
# LACTOSA

- Constituye ~5% peso de la leche (~50% de los sólidos totales de la leche). No se encuentra en alguna otra fuente natural
- Unión entre la Glucosa y la galactosa a través de un enlace-1,4 glicosídico
- La Galactosa se abre y se cierra, por lo que es un azúcar reductor
- La deficiencia de Lactasa ocasiona una intolerancia a la lactosa (es más resistente que la sucrosa a la hidrólisis ácida)



# LACTOSA



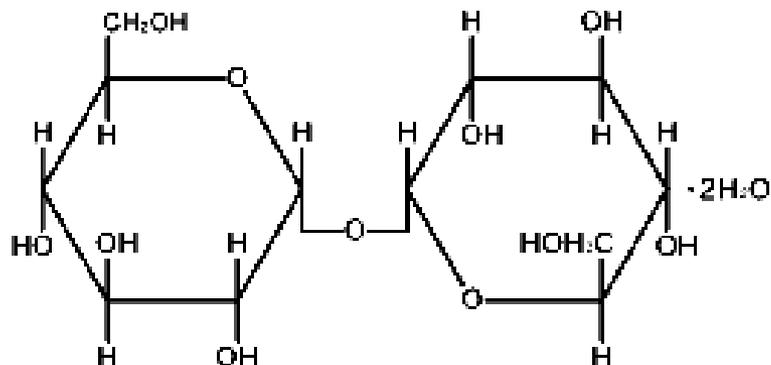


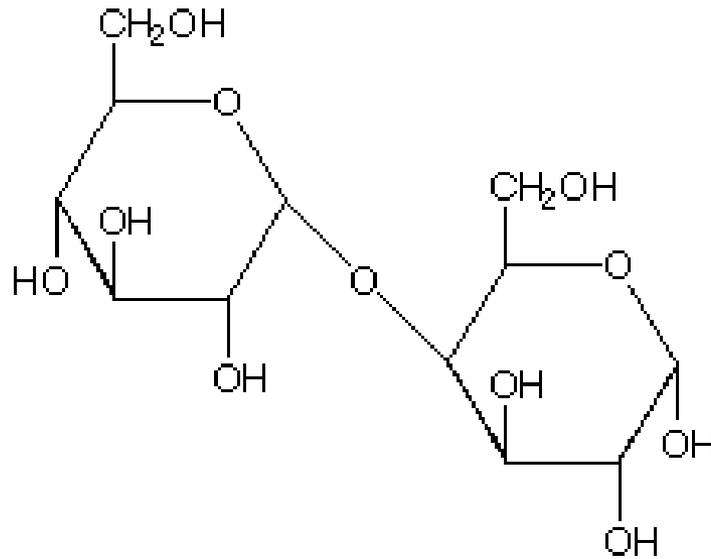
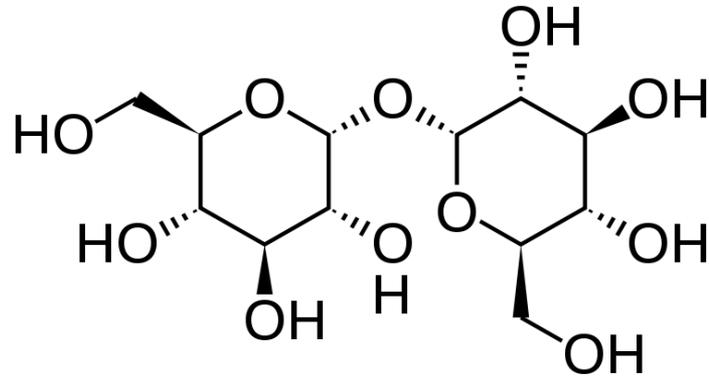
LACTOSA



# TREHALOSA

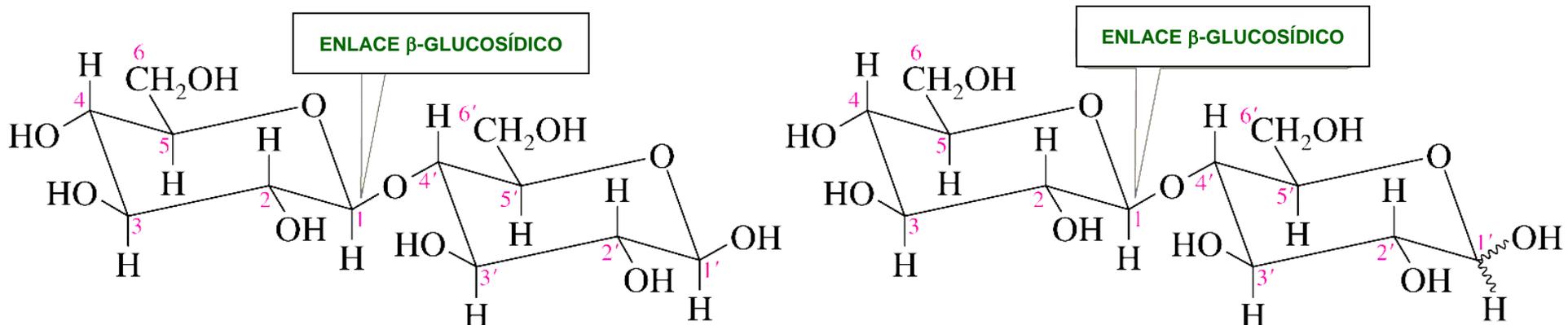
- Son dos moléculas de glucosa con una unión glicosídica-1,1
- Es un azúcar no reductor, con una dulzura suave y no es higroscópico
- Se usa como protección contra la deshidratación





# UNIÓN $\beta$ -GLUCOSÍDICA

CELOBIOSA, 4-O-( $\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIL)-  $\beta$ -D-GLUCOPIRANOSA (Ó 4-O-( $\beta$ -D-GLUCOPIRANOSIL)-D-GLUCOPIRANOSA



HAY DOS FORMAS ALTERNAS PARA DIBUJAR Y NOMBRAR A LA CELOBIOSA



# OLIGOSACÁRIDOS

Al hidrolizarse dan de tres a seis moléculas de monosacáridos.

La rafinosa es  $\alpha$ -D-galactopiranosil-[1,6]- $\alpha$ -D-glucopiranosil-[1,2]- $\beta$ -D-fructofuranosido es el azúcar de la remolacha (betabel)

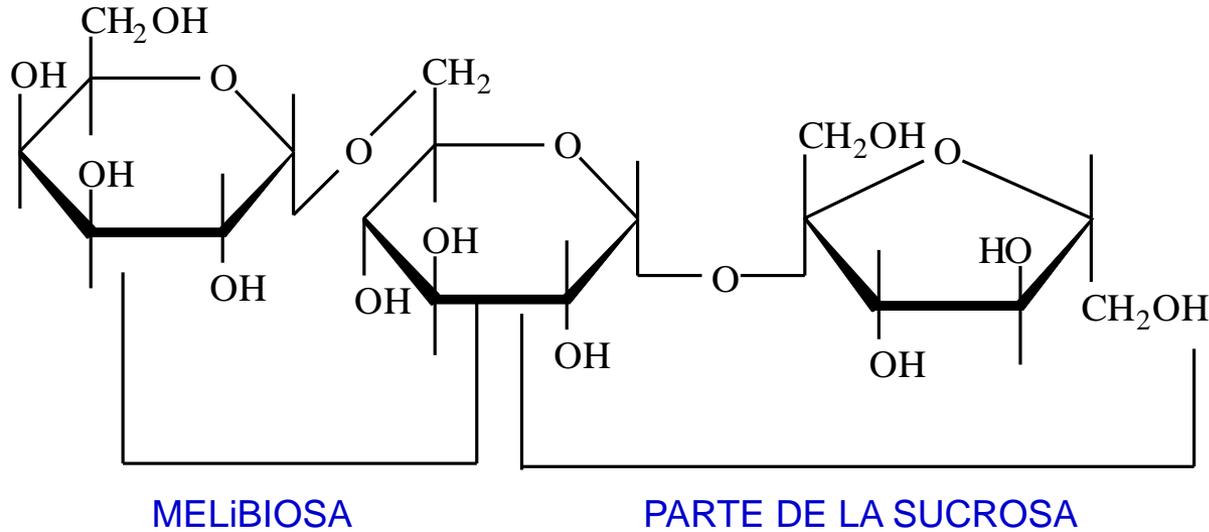


# Oligosacáridos

## RAFINOSA

(Galactosa + Glucosa + Fructosa)

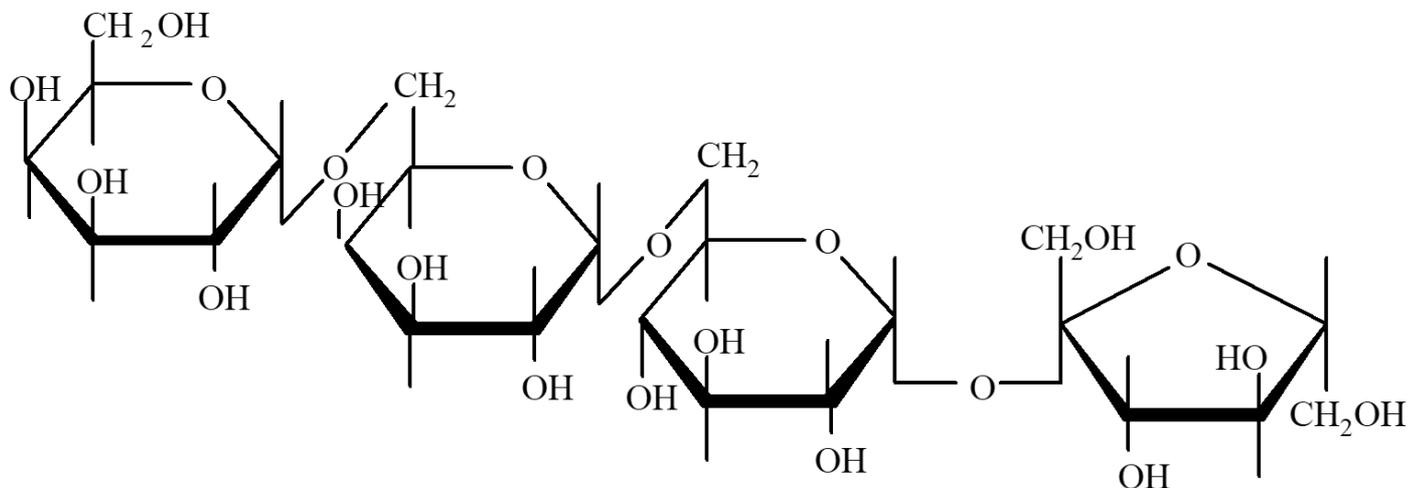
6-O- $\alpha$ -D-Galactopiranosil-(1,6)-2-O- $\alpha$ -D-Glucopiranosil-(1,2)- $\beta$ -D-Fructofuranósido



# ESTAQUIOSA

(Galactosa + Galactosa + Glucosa + Fructosa)

6- $\alpha$ -D-Galactopiranosil (1,6)-6- $\alpha$ -D-Galactopiranosil (1,6) -2- $\alpha$ -D-Glucopiranosil-2- $\alpha$ -D-Fructofuranósido  
“Factor de Flatulencia”



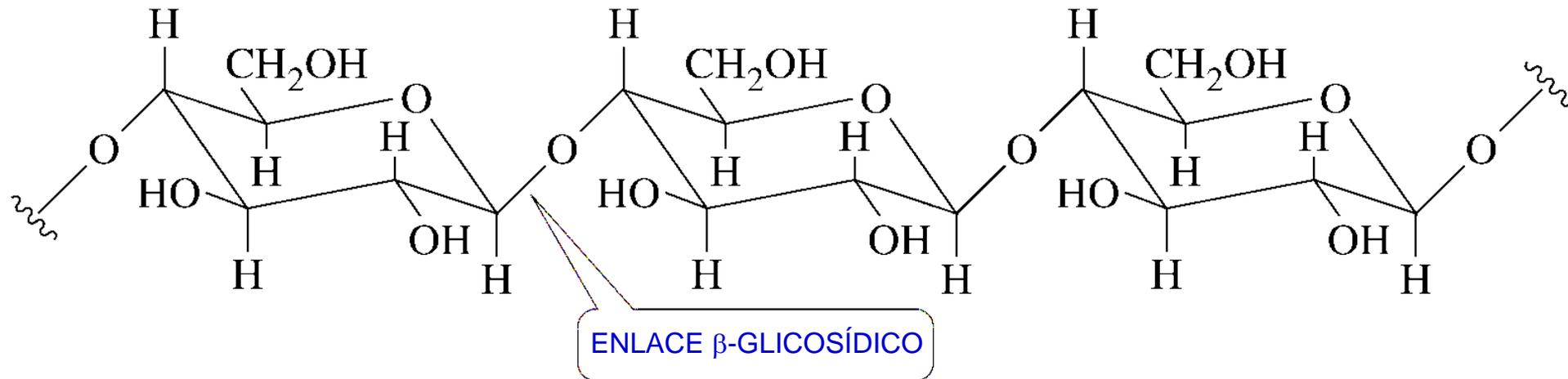
# POLISACÁRIDOS

También llamados poliósidos o glucanos, están formados por más de 10 residuos de monosacáridos.

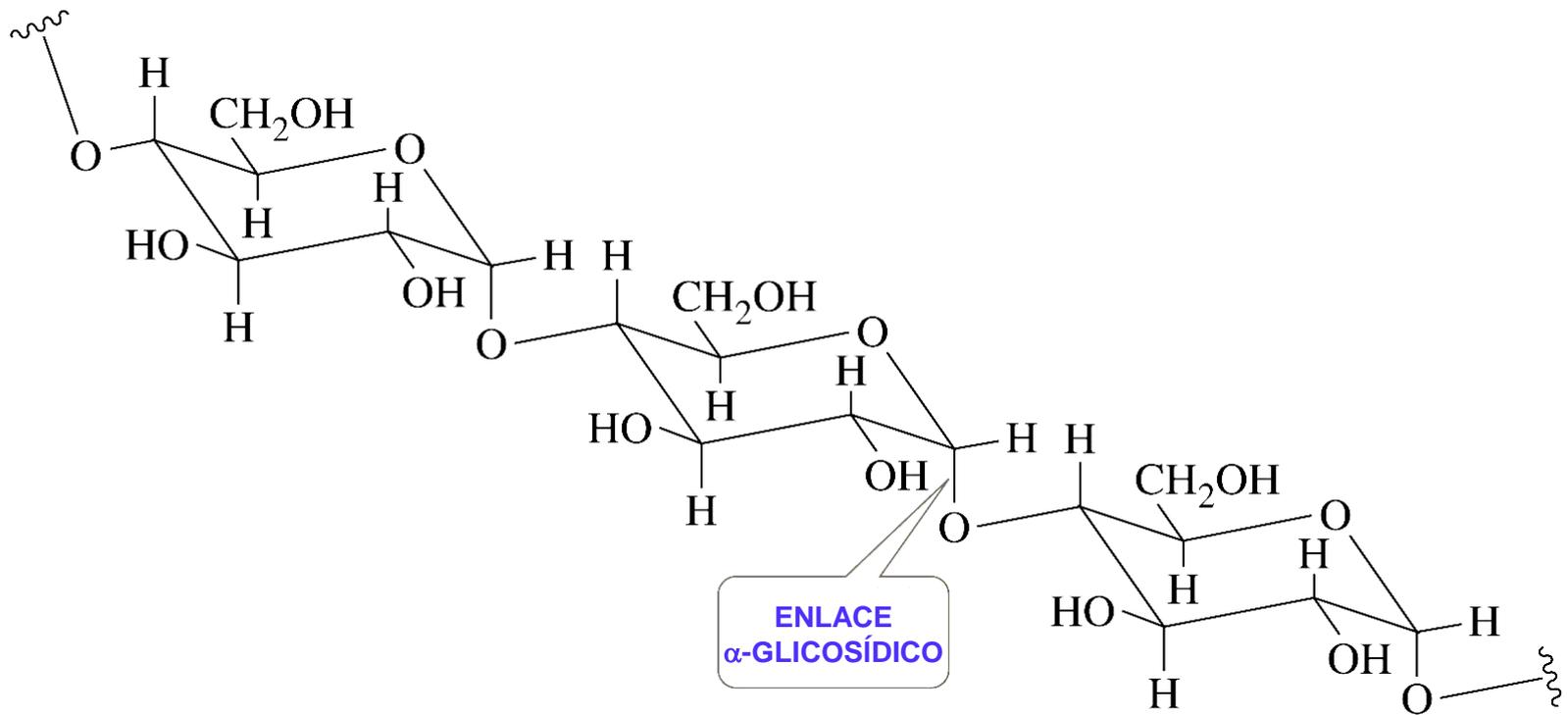


# CELULOSA

ES EL MATERIAL ORGÁNICO MÁS ABUNDANTE EN LA NATURALEZA

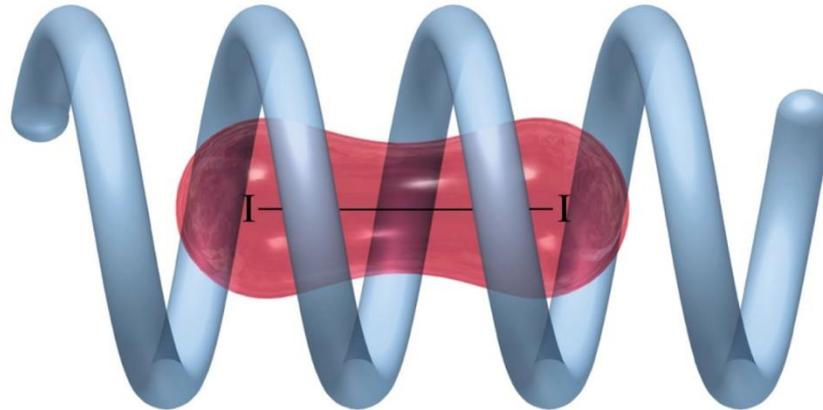


# AMILOSA

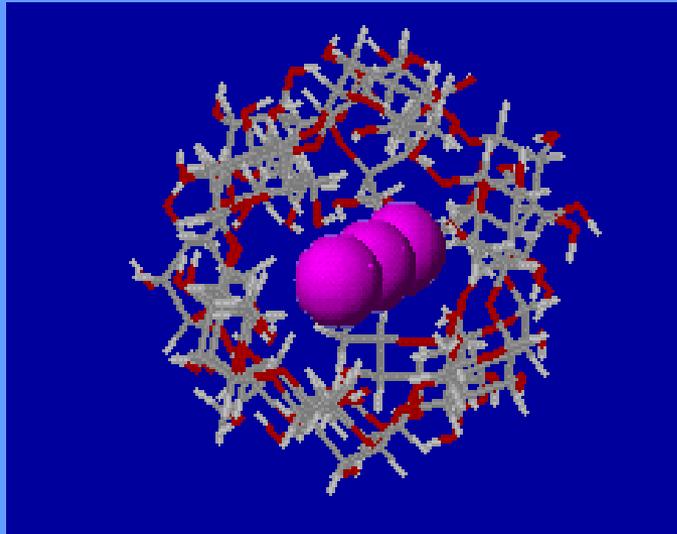


# HÉLICE DE AMILOSA

FORMACIÓN DE UN COMPLEJO DE TRANSFERENCIA DE CARGA CON  $I_2$

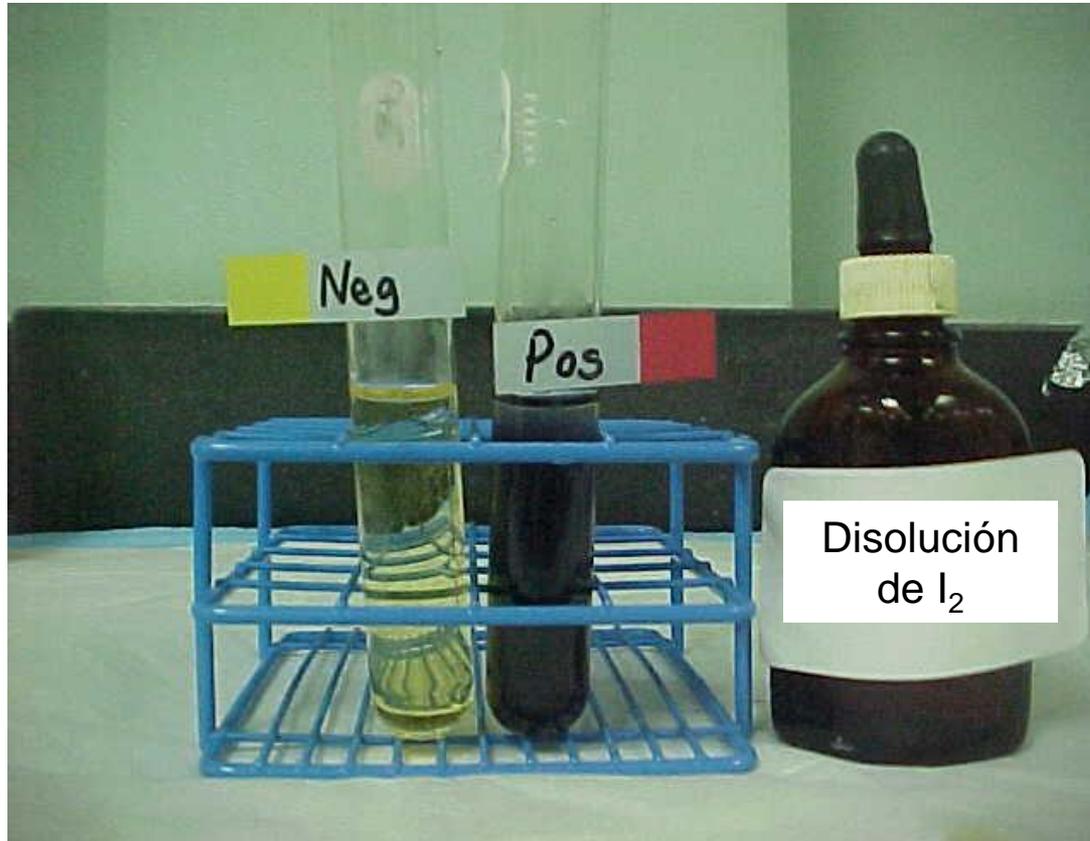


## Complejo almidón - yodo

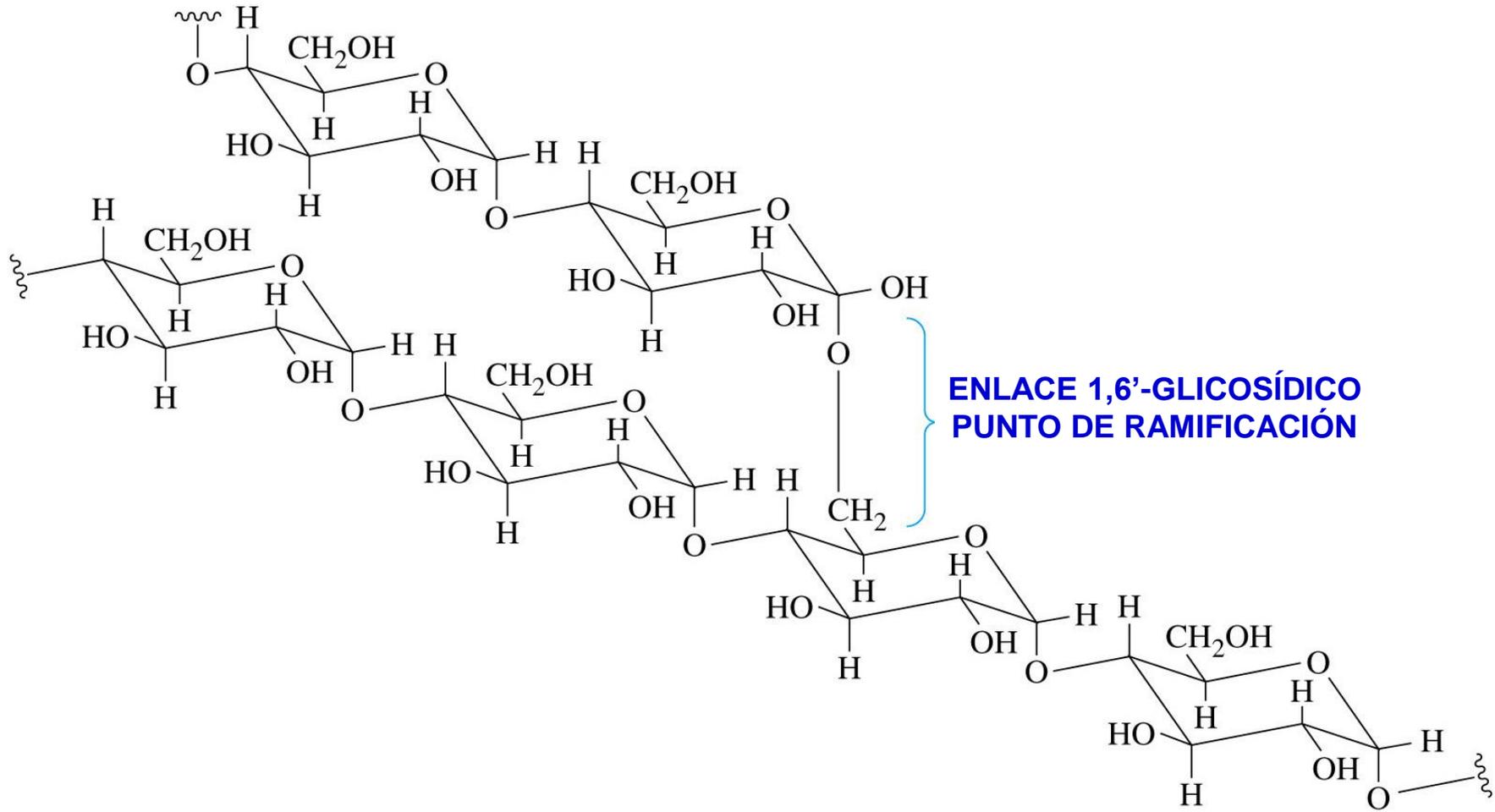


El yodo se encuentra dentro la estructura en espiral del almidón para dar un color azul-oscuro

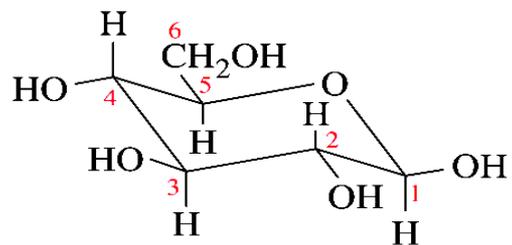




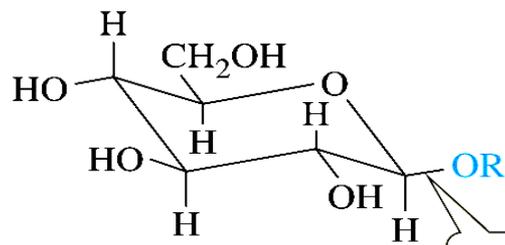
# AMILOPECTINA



# DISACÁRIDOS

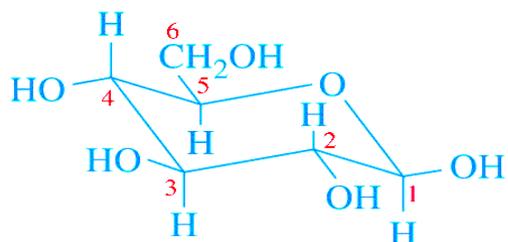


**AZÚCAR 1**

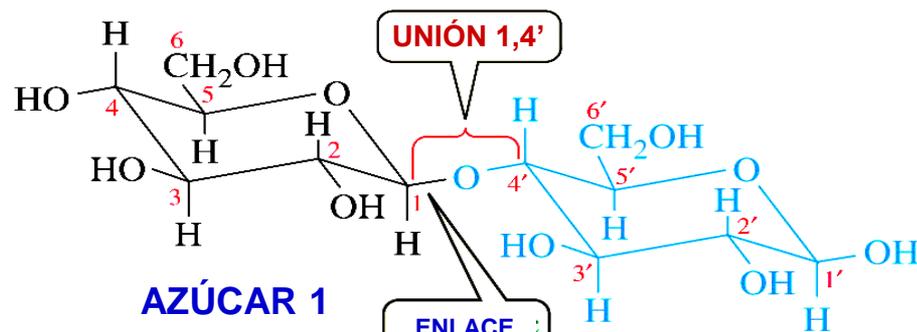
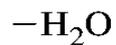


**UN GLICÓSIDO**

ENLACE GLICOSÍDICO



**AZÚCAR 2**



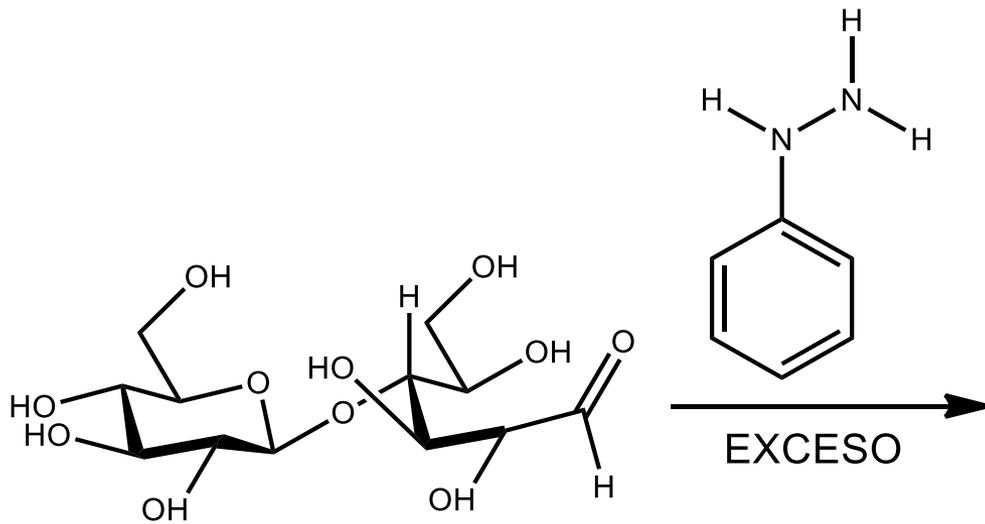
**AZÚCAR 1**

**AZÚCAR 2**

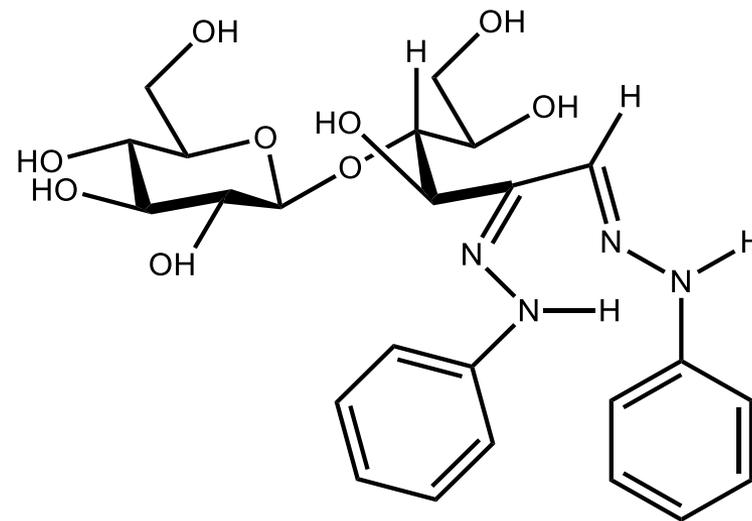
**UN DISACÁRIDO**

ENLACE GLICOSÍDICO

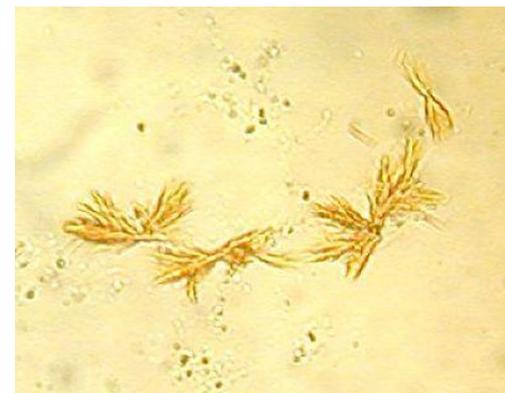


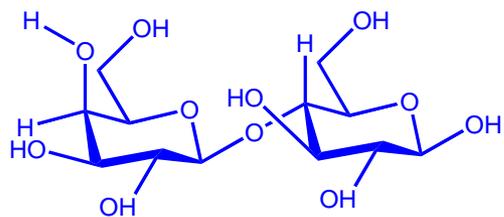


Maltosa

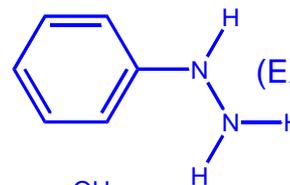
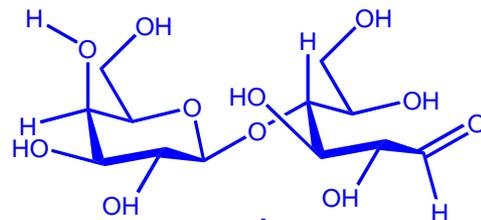


MALTOSAZONA

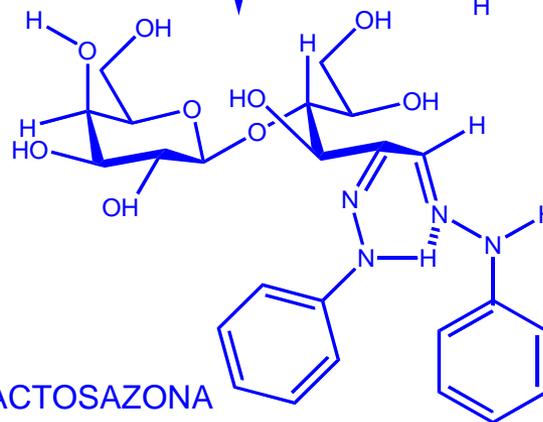




LACTOSA



(EXCESO)



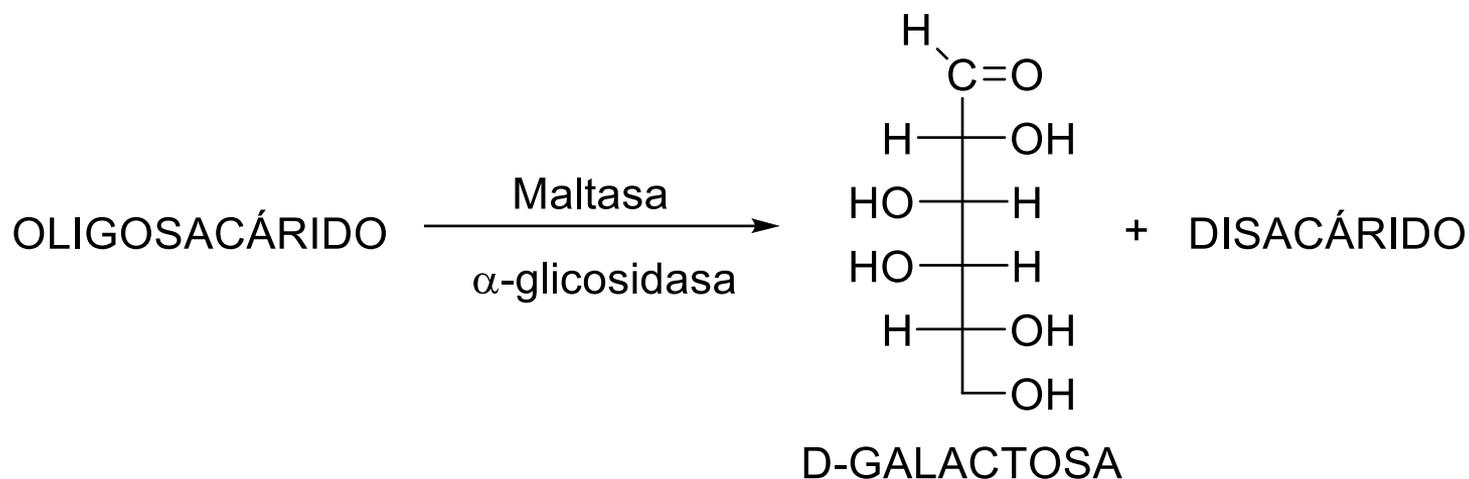
LACTOSAZONA

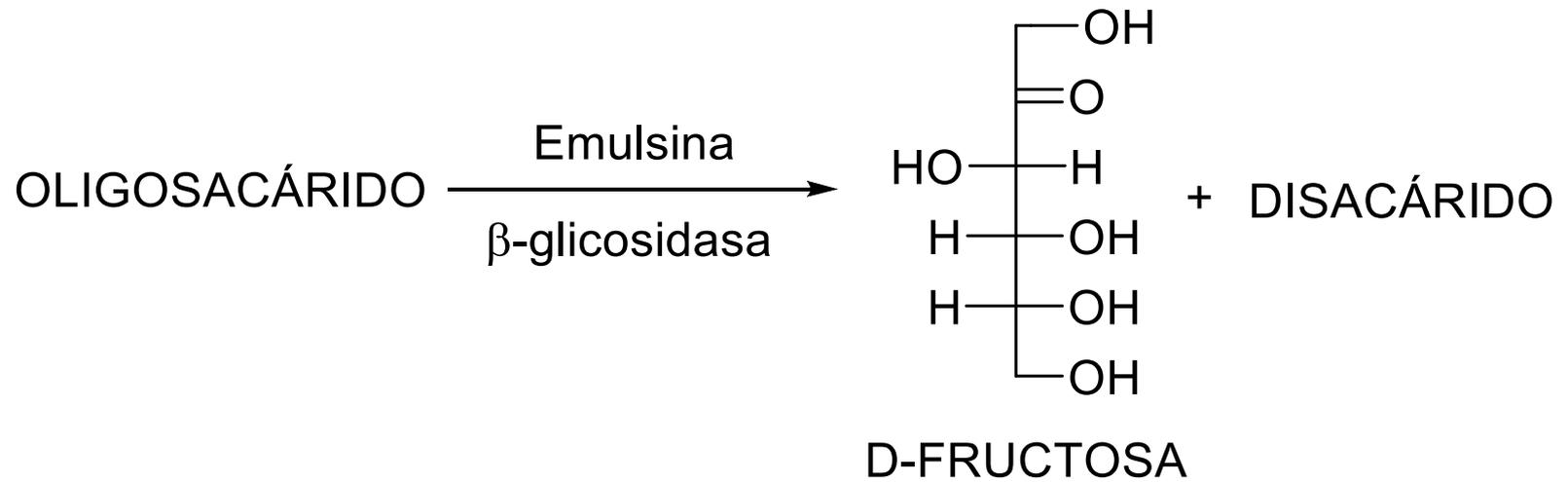


Se tiene un oligosacárido del que se conoce el siguiente comportamiento:

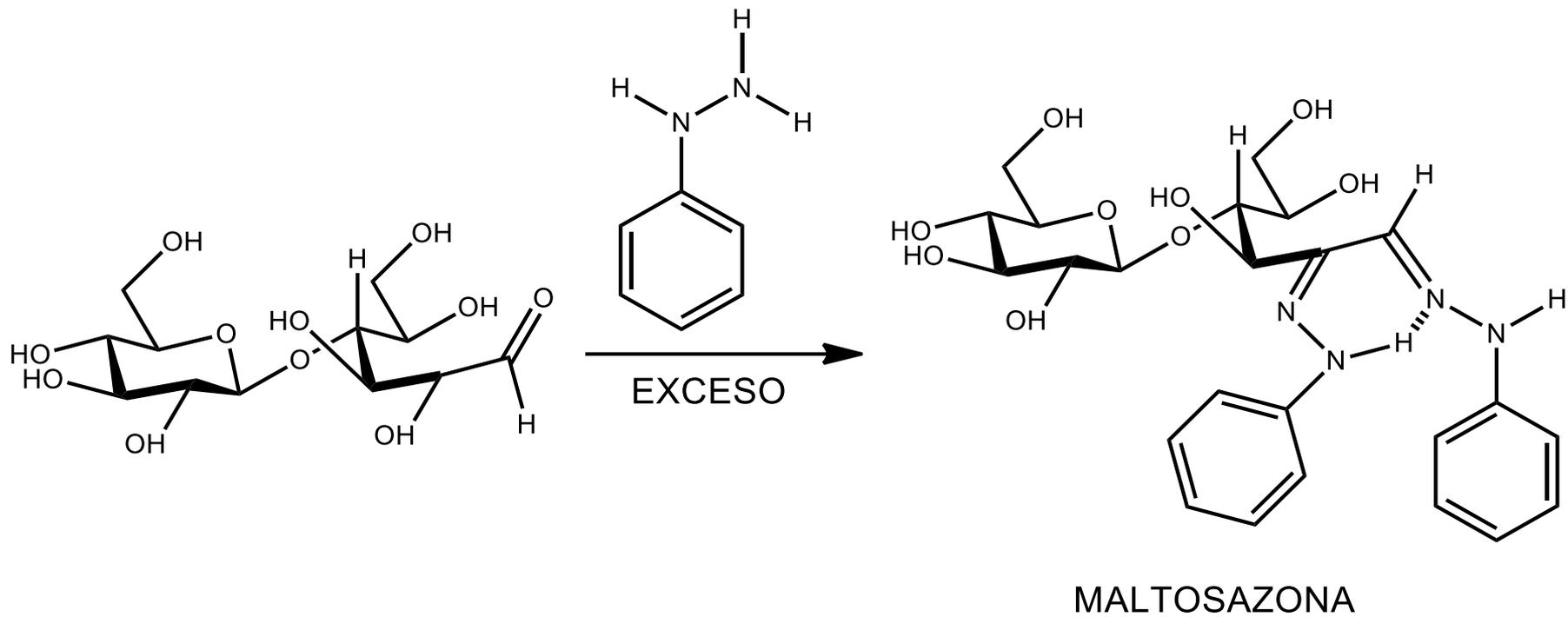
- a) Al ser hidrolizado por la maltasa (una  $\alpha$ -glicosidasa) produce galactosa y un disacárido A.
- b) Al ser hidrolizado por la emulsina (una  $\beta$ -glicosidasa) produce glucosa y un disacárido B.
- c) Reacciona con la fenilhidrazina.
- d) La metilación exhaustiva del oligosacárido y posterior hidrólisis del mismo, produce 2,3,6-tri-O-metil-D-glucopiranososa; 1,3,6-tri-O-metil-D-fructofuranosa y 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactopiranososa.

Represente la estructura del oligosacárido.

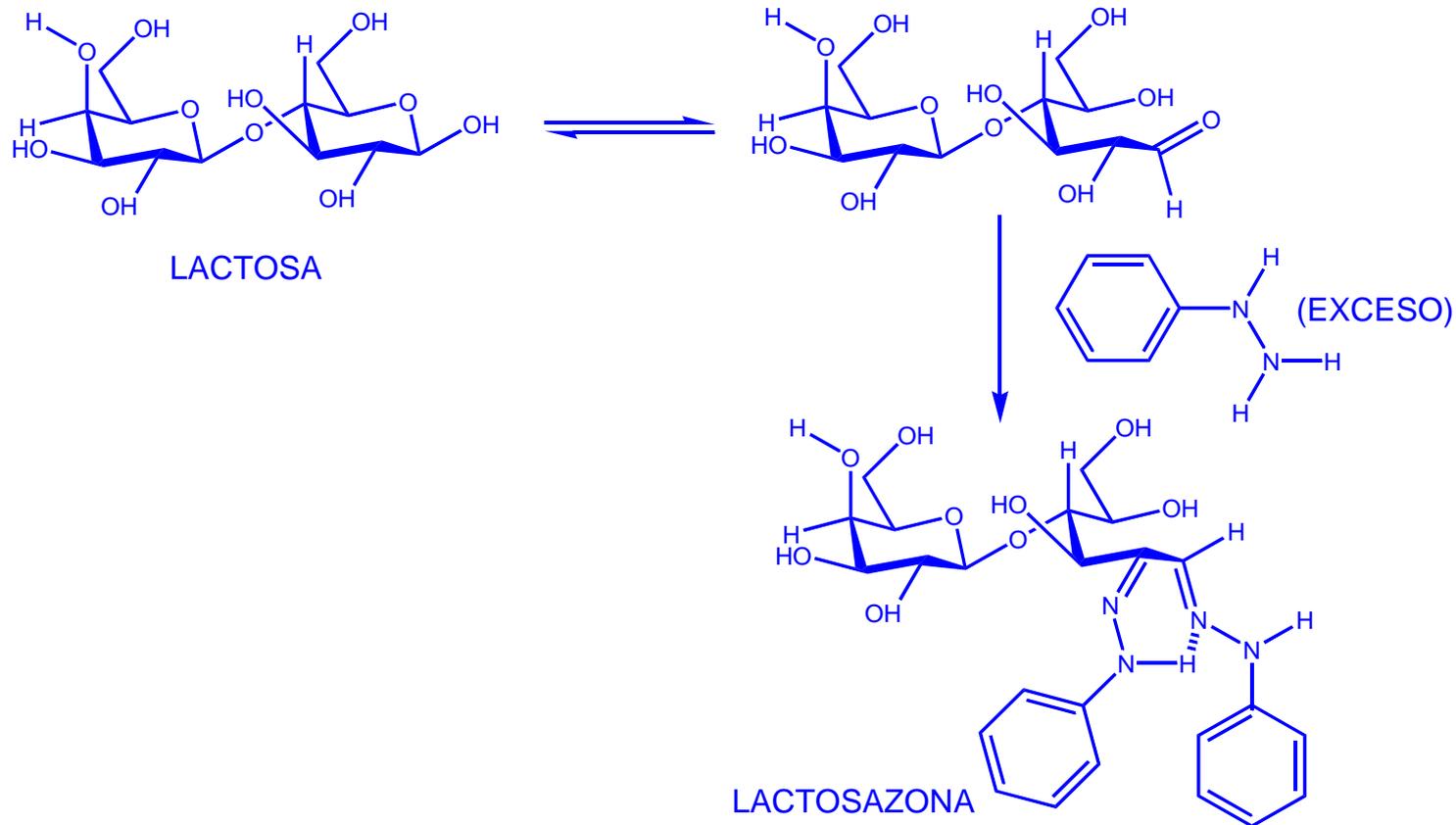




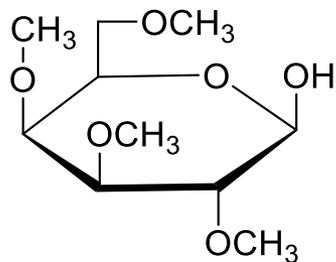
## Reacciona con la fenilhidrazina.



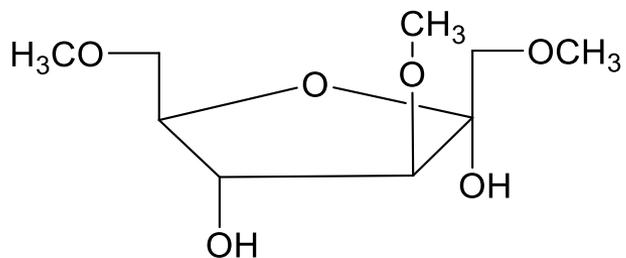
## Reacciona con la fenilhidrazina.



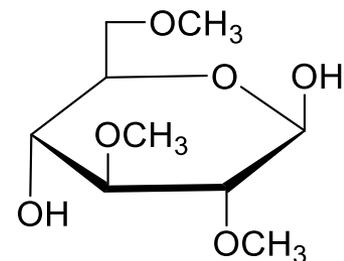
La metilación exhaustiva del oligosacárido y posterior hidrólisis del mismo, produce 2,3,6-tri-O-metil-D-glucopiranososa; 1,3,6-tri-O-metil-D-fructofuranosa y 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactopiranososa



2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactopiranososa

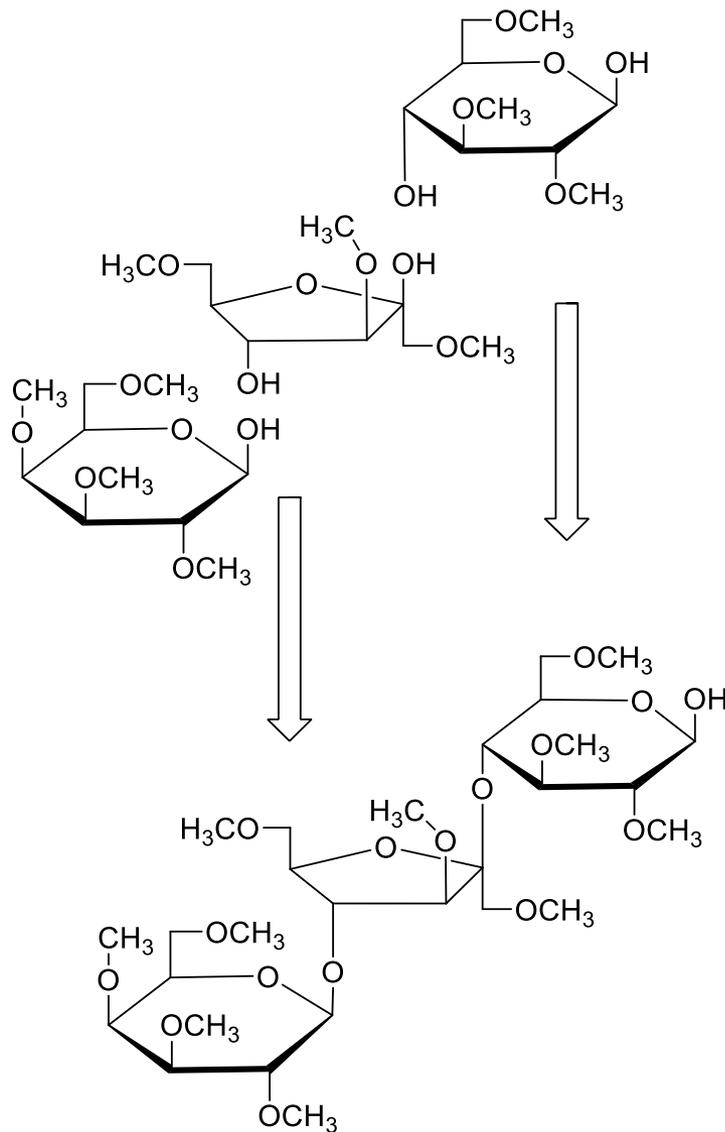


1,3,6-tri-O-metil-D-fructofuranosa

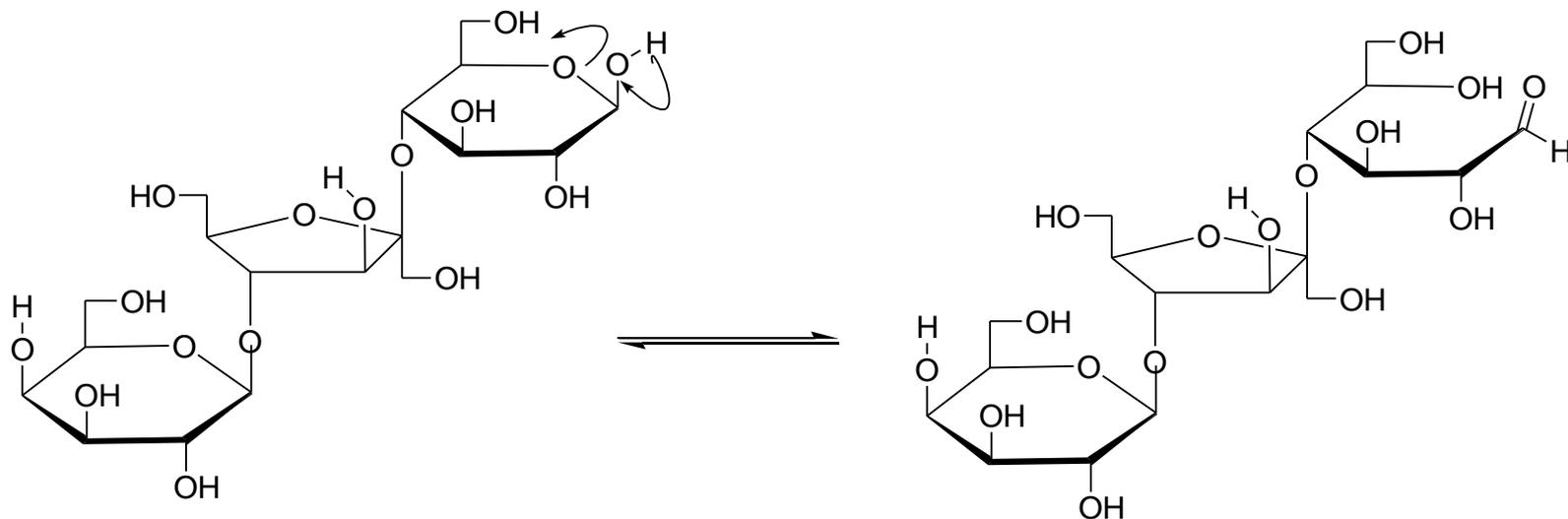


2,3,6-tri-O-metil-D-glucopiranososa



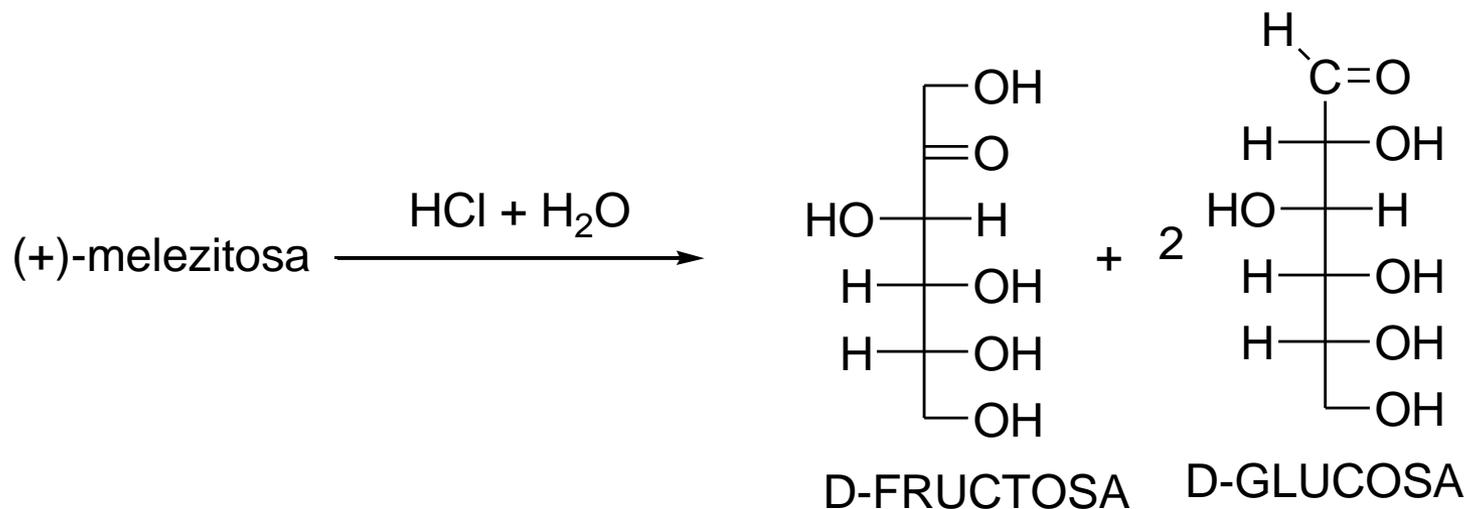


## FORMA ABIERTA, PUEDE FORMAR UNA OZASONA

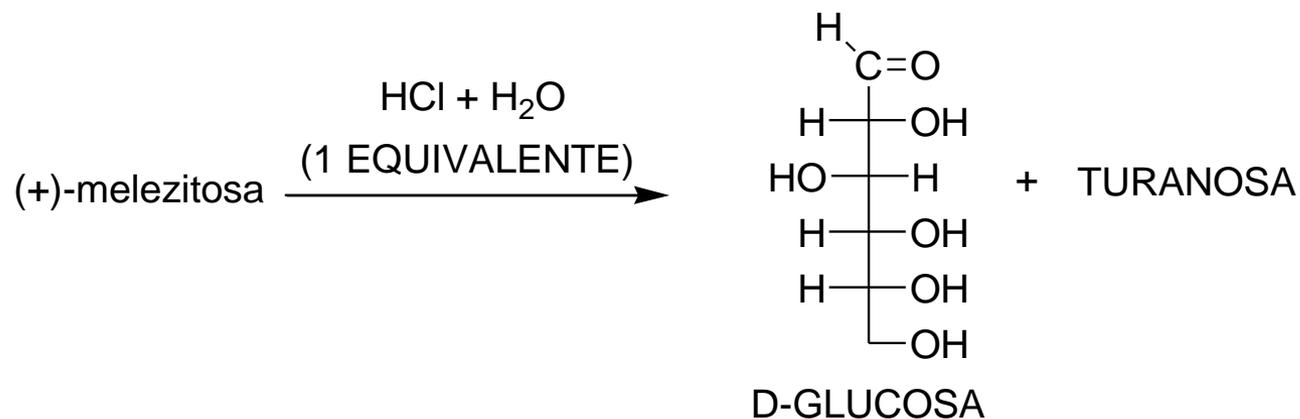


La (+)-*melezitosa*, es un azúcar no reductor que se encuentra en la miel de abeja, y tiene la fórmula molecular  $C_{18}H_{32}O_{16}$ . La hidrólisis ácida de este azúcar dio una mol de D-fructosa y dos moles de D-glucosa. Una hidrólisis parcial del mismo azúcar dio lugar a una mol de D-glucosa y una de la Turanosa (un disacárido). La hidrólisis con maltasa (una enzima  $\alpha$ -glicosidasa) dio lugar a dos moles de D-glucosa y a una mol de D-fructosa, mientras que con la emulsina (una  $\beta$ -glicosidasa) se obtiene glucosa y sacarosa.

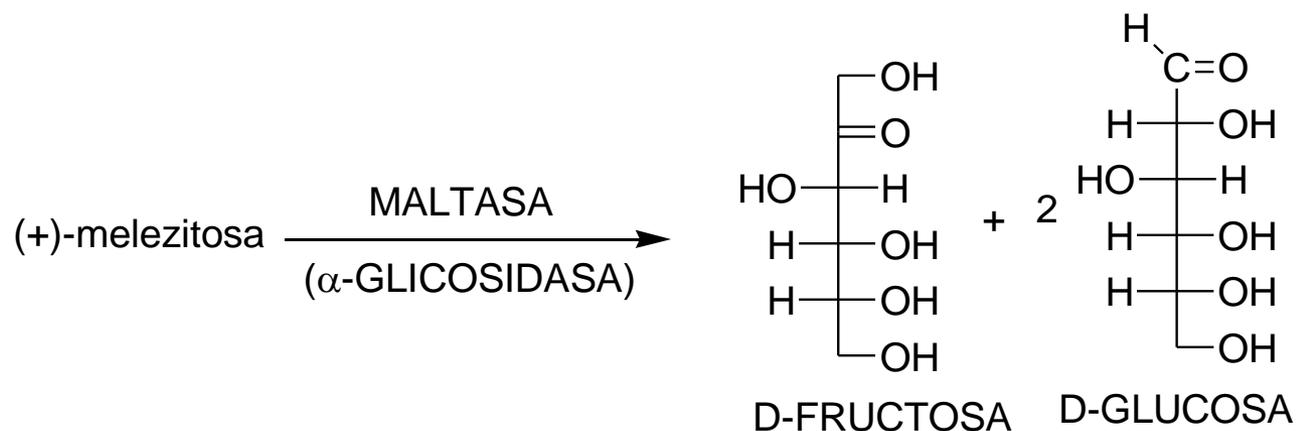
La metilación de la (+)-*melezitosa*, seguida de una hidrólisis ácida, dio lugar a la formación de la 1,4,6-tri-O-metil-D-fructosa y a dos moles de la 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa. Proponga una fórmula razonable para la (+)-*melezitosa*.



Una hidrólisis parcial del mismo azúcar dio lugar a una mol de D-glucosa y una de la Turanosa (un disacárido).

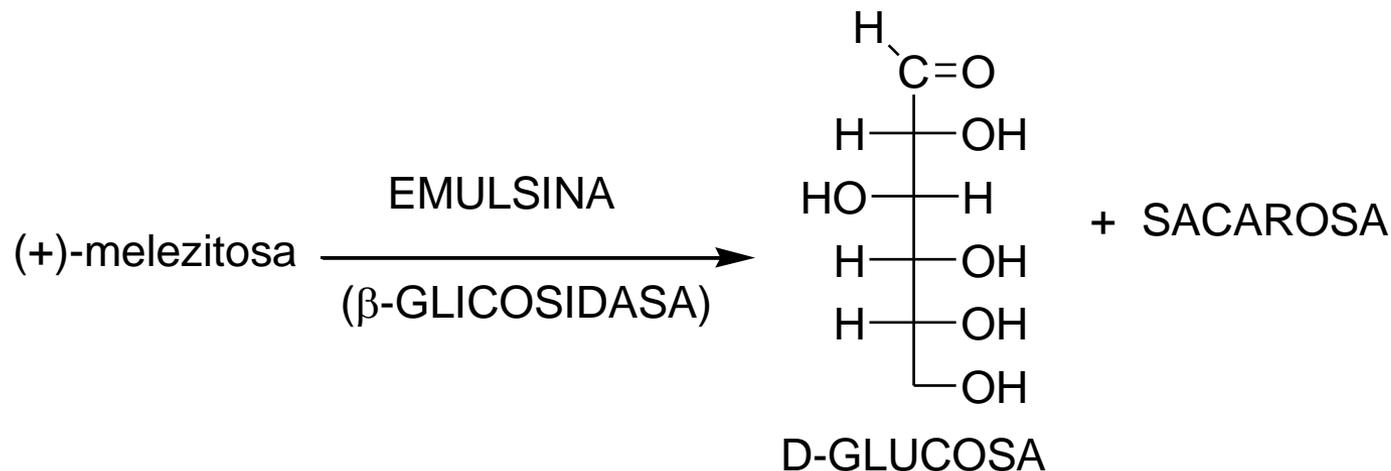


La hidrólisis con maltasa (una enzima  $\alpha$ -glicosidasa) dio lugar a dos moles de D-glucosa y a una mol de D-fructosa

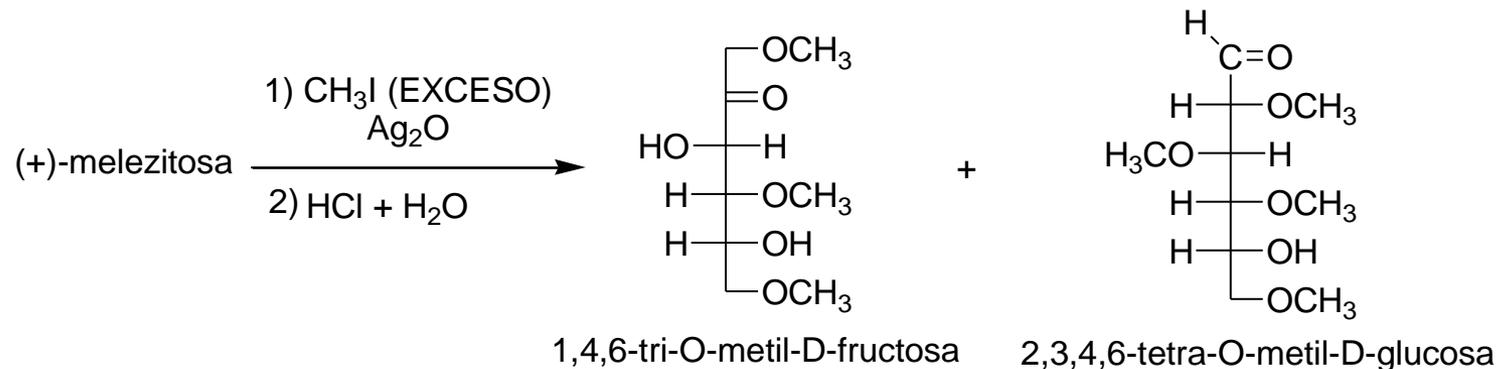


Mientras que otra enzima (EMULSINA, una enzima  $\beta$ -glucosidasa ) dio lugar a la sacarosa.

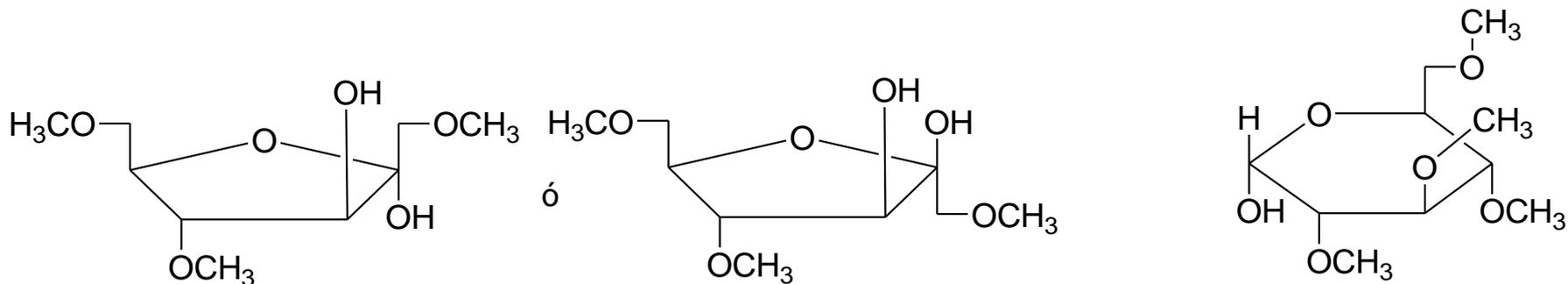
La metilación de la (+)-*melezitosa*, seguida de una hidrólisis ácida, dio lugar a la formación de la 1,4,6-tri-O-metil-D-fructosa y a dos moles de la 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa. Proponga una fórmula razonable para la (+)-*melezitosa*

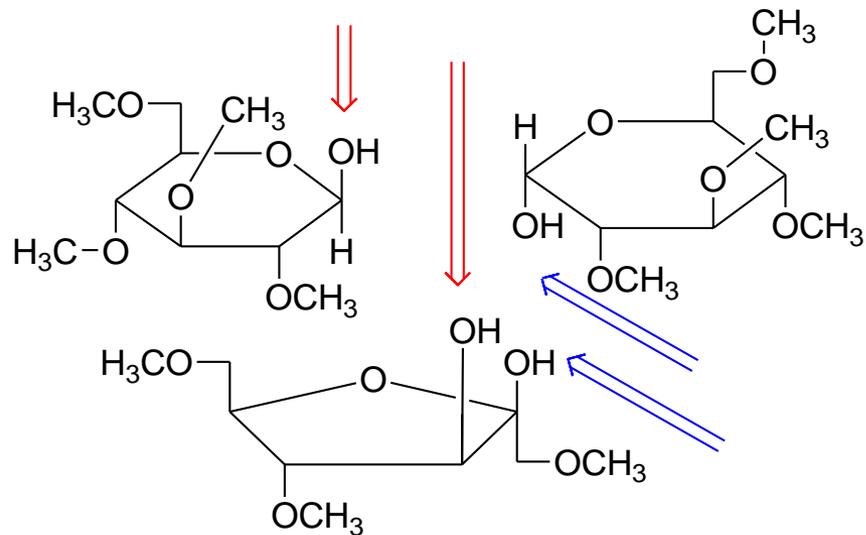


La metilación de la (+)-melezitosa, seguida de una hidrólisis ácida, dio lugar a la formación de la 1,4,6-tri-O-metil-D-fructosa y a dos moles de la 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa. Proponga una fórmula razonable para la (+)-melezitosa

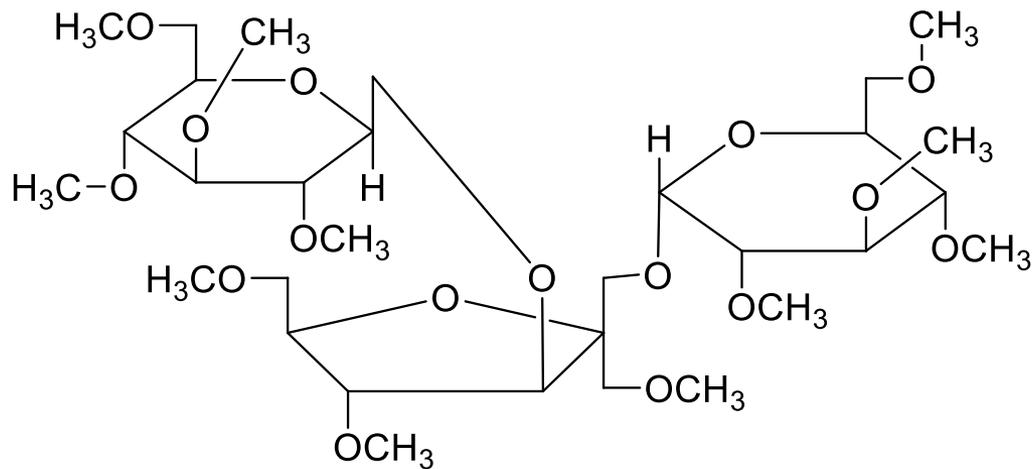


### CONVERSIÓN A FURANOSA Y PIRANOSA:

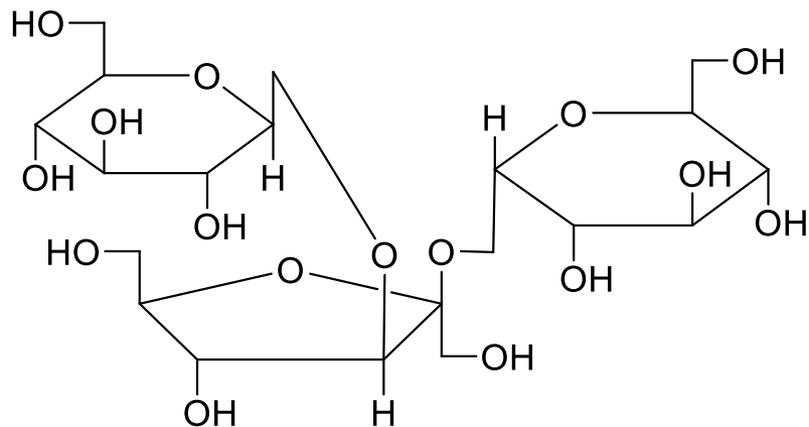




## UNIÓN DE LAS TRES UNIDADES DE MONOSACÁRIDOS



## ESTRUCTURA DE LA (+)-MELEZITOSA



# Problema

El *dextrano* es un polisacárido complejo formado por numerosas moléculas de glucopiranososa, formando unidades en cadenas de longitud variable (de 10 a 150 kilodaltons). Es usado en medicina como antiplaquetario o para reducir la viscosidad de la sangre. También se puede encontrar en abundancia en la placa dental. Cuando una muestra de *dextrano* se trata con un exceso de yoduro de metilo en presencia de óxido de plata y posteriormente se hidroliza con agua en condiciones ácidas, los productos obtenidos son la 2,3,4,6-tetra-O-metil-D- glucosa, la 2,4,6-tri-O-metioglucosa, la 2,3,4-tri-O-metioglucosa y la 2,4-di-O-metil-D-glucosa. Dibuje un segmento del *dextrano*.



