

CARBOHIDRATOS

HIDRATOS DE CARBONO

$$C_n(H_2O)_n$$


CARBOHIDRATOS

Fotosíntesis:

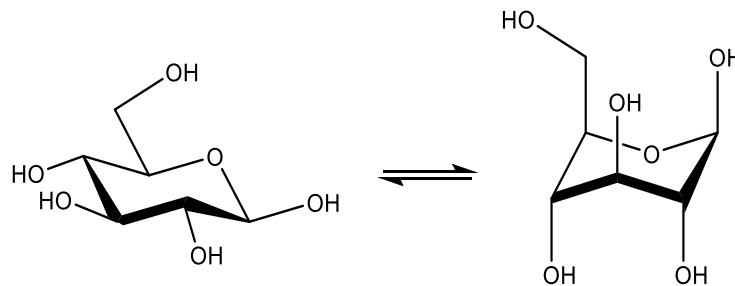


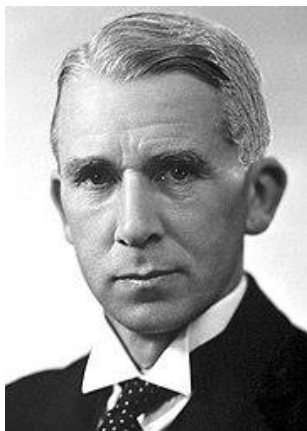
Metabolismo:



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

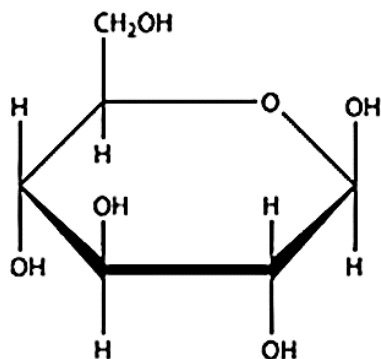




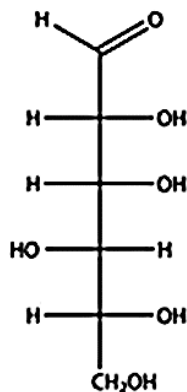
Sir Walter Norman
Haworth
(1883] –1950)

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

FÓRMULA DE HAWORTH

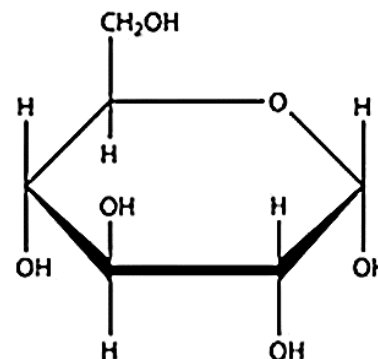


β - D-GLUCÓSA
 β - D-GLUCOPIRANÓSIDO



D-GLUCOSA

FÓRMULA DE HAWORTH



α -D-GLUCÓSA
 α -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)

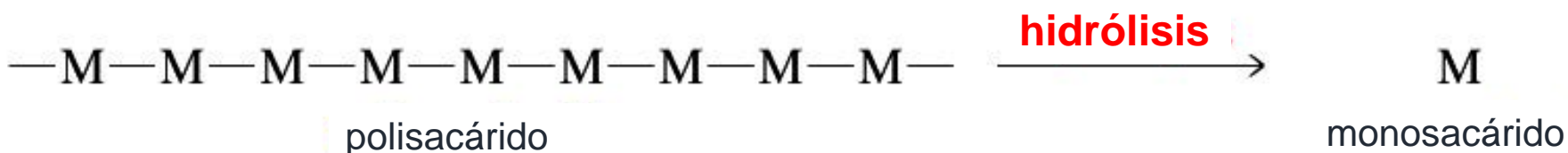


(+)-*manitol* de maná, corteza del árbol ***Fraxinus ornus***
(ceniza maná o fresno de flor Europeo del Sur)



Azúcares Simples

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

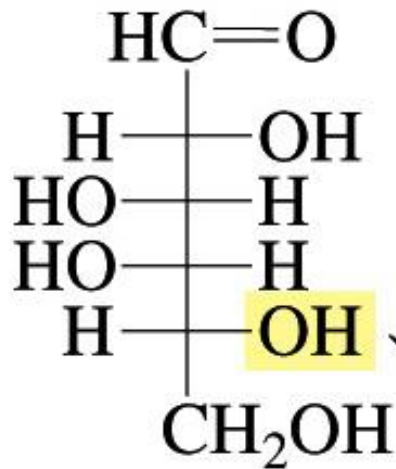


- Polialcoholes con un grupo funcional de aldehído o cetona

ALDOSAS - polihidroxi aldehídos

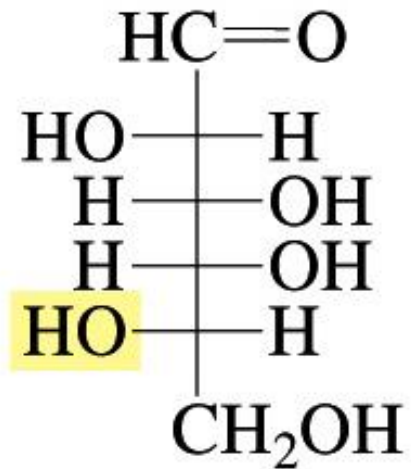
CETOSAS - polihidroxi cetonas

- Muchos son compuestos quirales



D-galactosa

El grupo OH está a la derecha

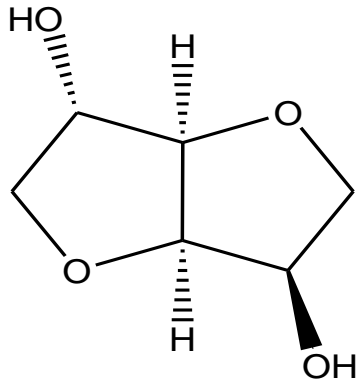


L-galactosa

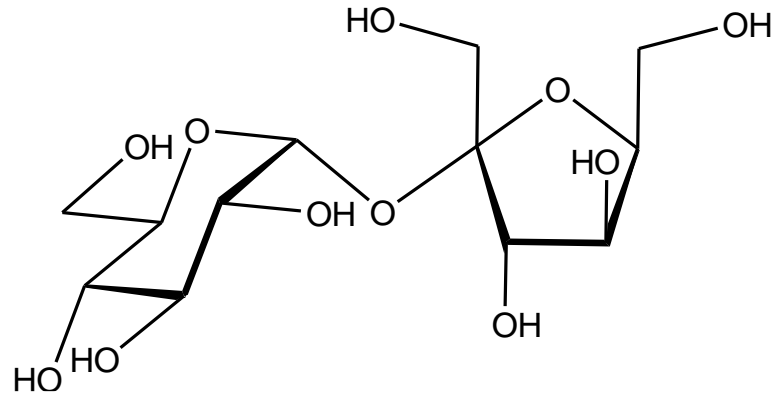
Imagen especular de la D-galactosa



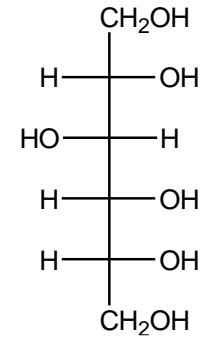
Algunos “carbohidratos”



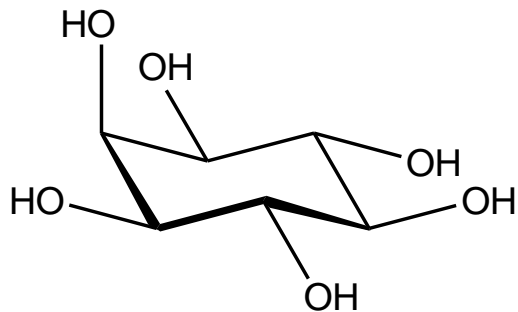
Isosorbide



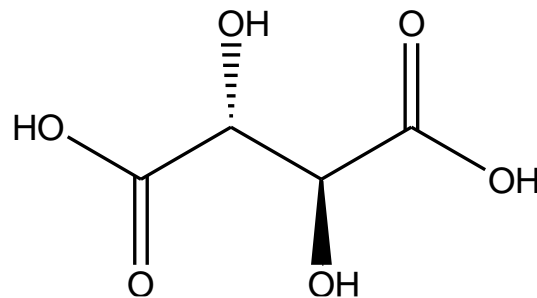
Sucrosa (azúcar de caña)



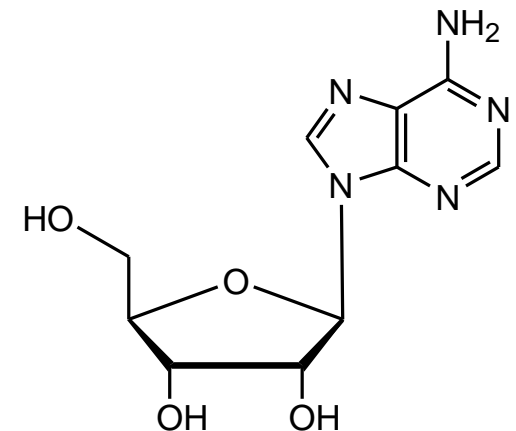
sorbitol



***mio*-Inositol**

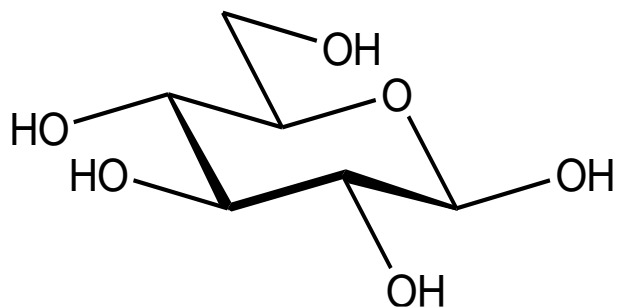


Ácido *meso*-tartárico



Adenosina





Glucosa (dulce)

Hidratos de carbono:

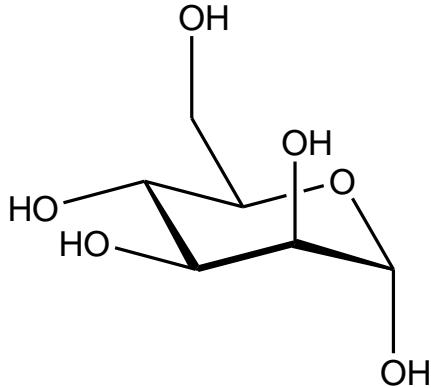
Se encuentran en cereales, pan, arroz, pasta, papas, vegetales, frutas, azúcar, yogurt y leche. Nuestros cuerpos cambian el 100 % de los carbohidratos que ingerimos por glucosa. Esto afecta nuestros niveles de azúcar en la sangre rápidamente, dentro de una o dos horas después de comer



Monosacáridos “Comunes”

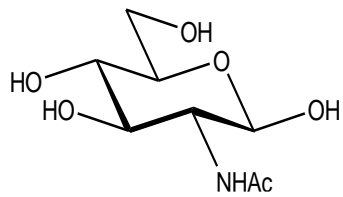
Manosa

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



Maná (hebreo: מן mān, griego: μάννα; árabe: المن, persa: گزانهگین), 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.

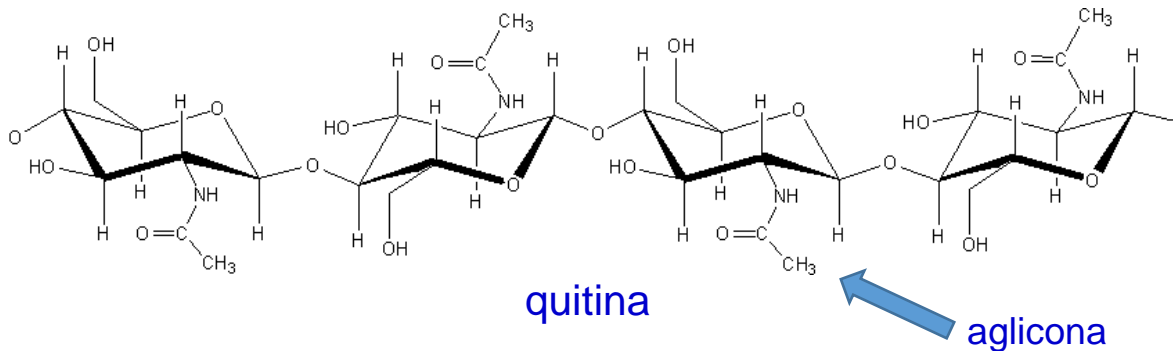
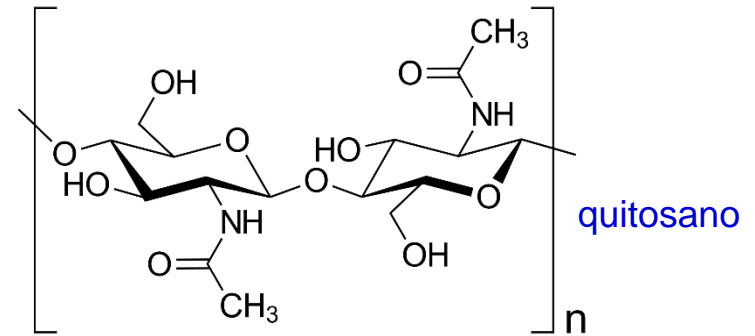




2-Acetamido-2-desoxiglucosa
Glucosamina

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

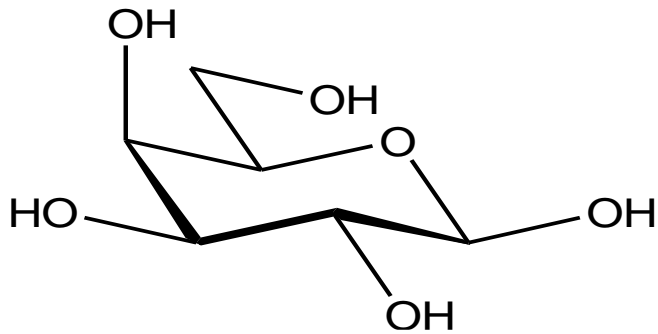
La glucosamina es parte de la estructura de los polisacáridos quitosano y quitina, que componen los exoesqueletos de crustáceos y otros artrópodos, así como las paredes celulares de hongos y muchos organismos superiores. como el maíz o el trigo.



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

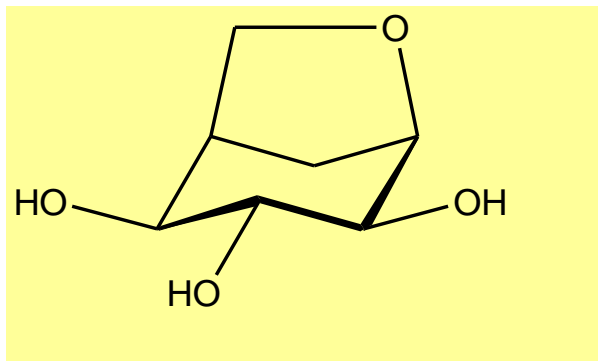


Galactosa (galacto- + -osa, "azúcar de la leche"), a veces abreviada Gal, es un azúcar monosacárido que es casi tan dulce como la glucosa y aproximadamente 30% tan dulce como la sacarosa. Es un epímero C-4 de glucosa.

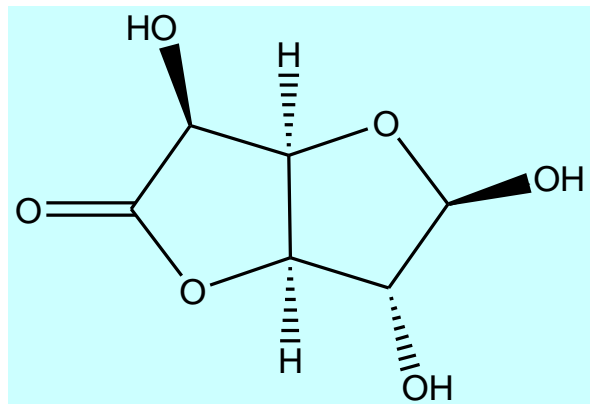
Galactosa



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

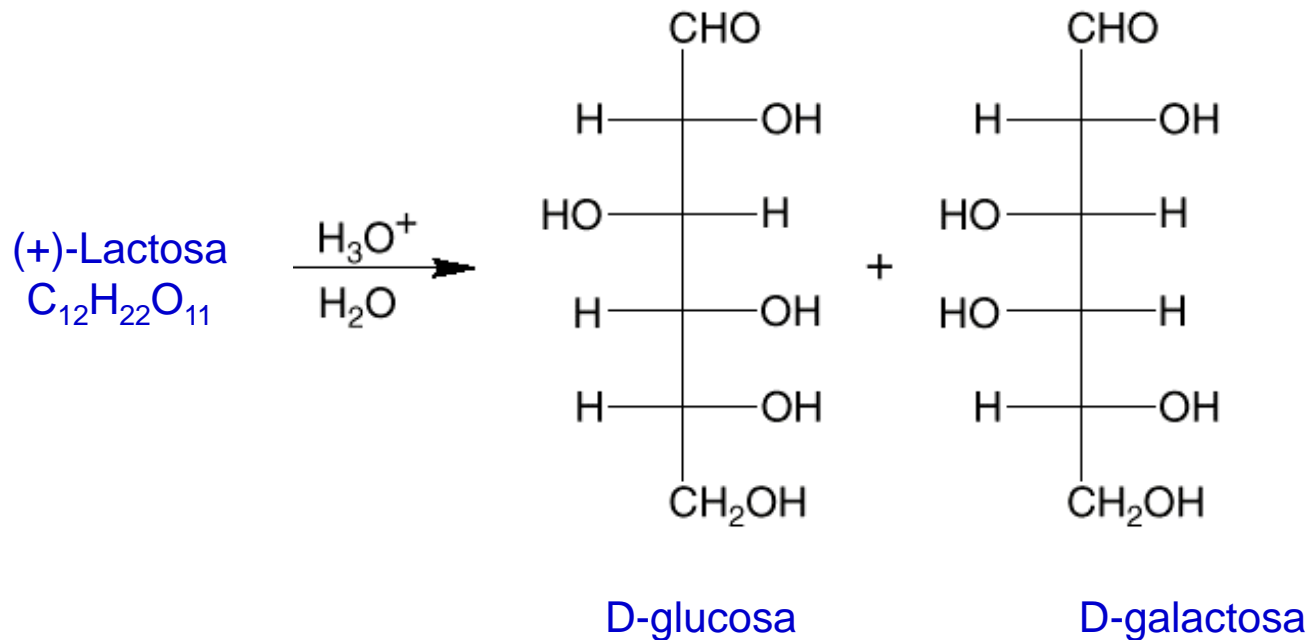
Carbohidratos

Simple: monosacáridos
(azúcares)

Complejos
disacáridos, oligosacáridos
y polisacáridos



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

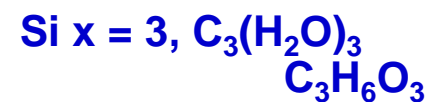
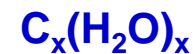
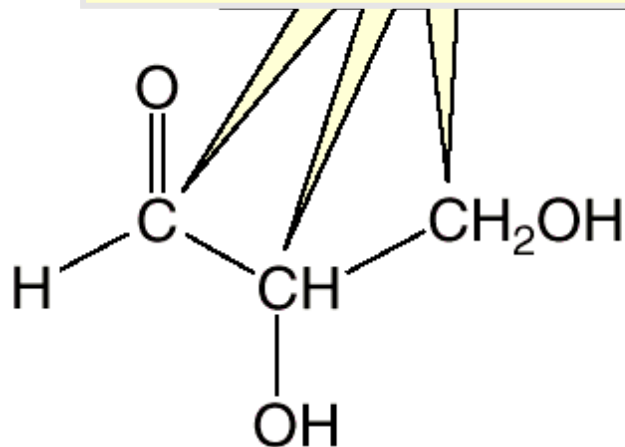


- Un disacárido consiste de dos monosacáridos



Tamaño	Tetrosa Azúcares con C ₄	Pentosa Azúcares con C ₅	Hexosa Azúcares con C ₆	Heptosa Azúcares con C ₇	etc.
---------------	--	--	---	--	------

Tres carbonos: una triosa



**Por el
grupo
funcional
C=O**

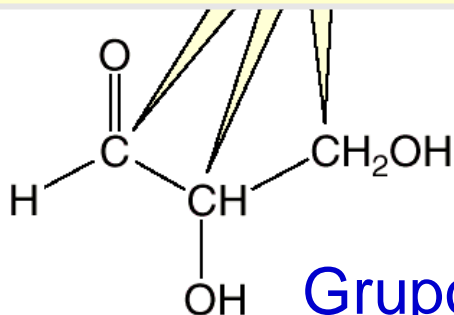
Aldosa

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

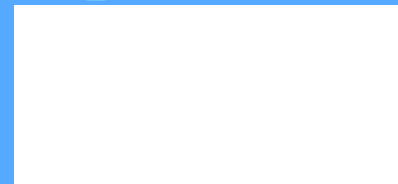
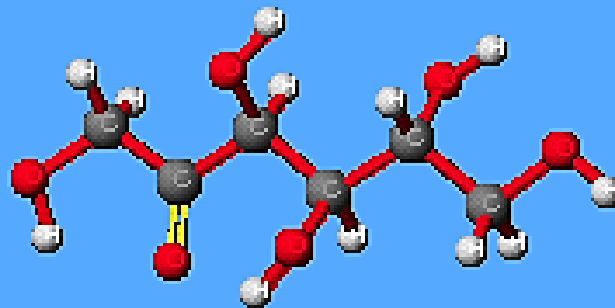
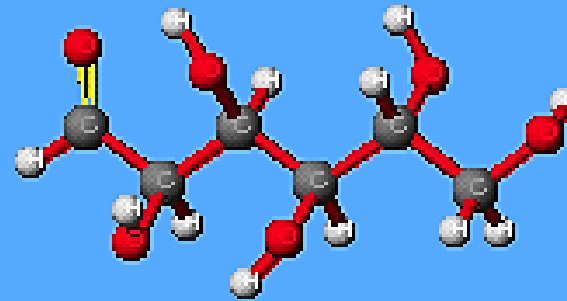
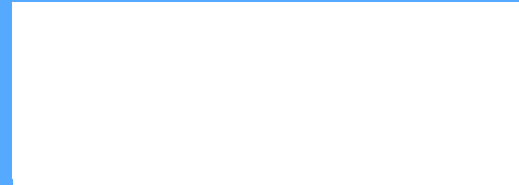
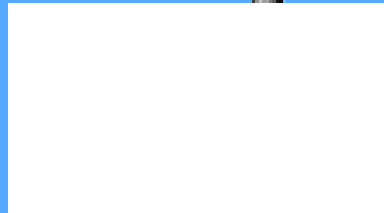
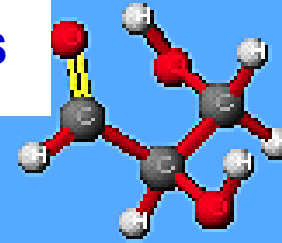
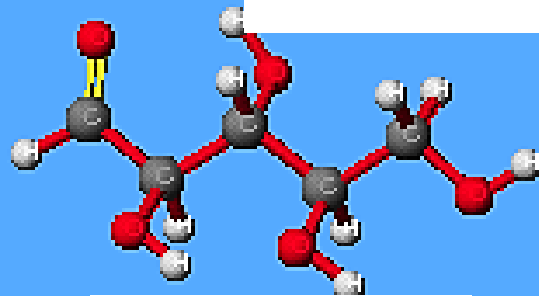
Tres carbonos: una triosa



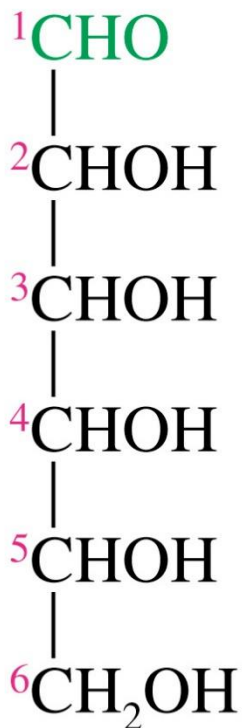
Grupo ALDEHÍDO: UNA ALDOTRIOSAS



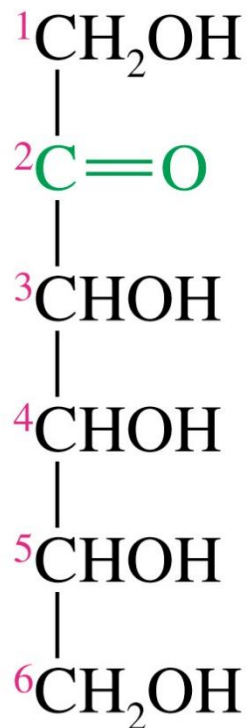
CLASIFICACIÓN DE LOS CARBOHIDRATOS



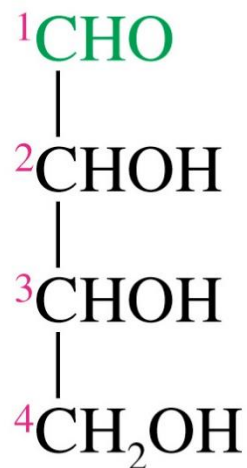
CLASIFICACIÓN DE AZÚCARES



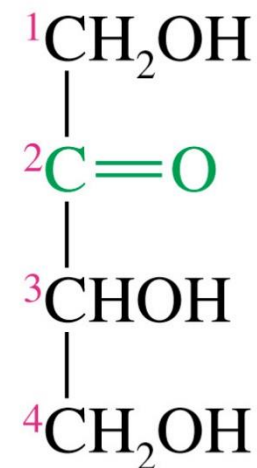
Una aldohexosa



Una cetohehexosa



Una aldotetrosa



Una cetotetrosa



Reactividad

Azúcares **Reductores**

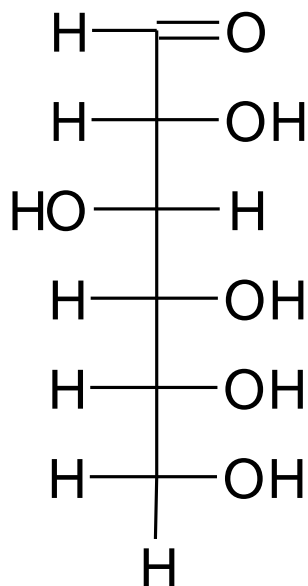
Son azúcares que **son oxidados** por el reactivo de Tollens (o por los reactivos Benedict o Fehling).

Azúcares **No Reductores**

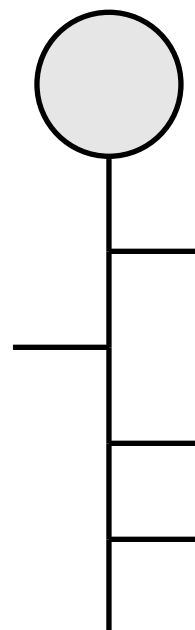
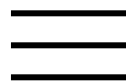
Son azúcares que **no son oxidados** por el reactivo de Tollens u otros reactivos oxidantes



La proyección de Rosanoff



D-glucosa



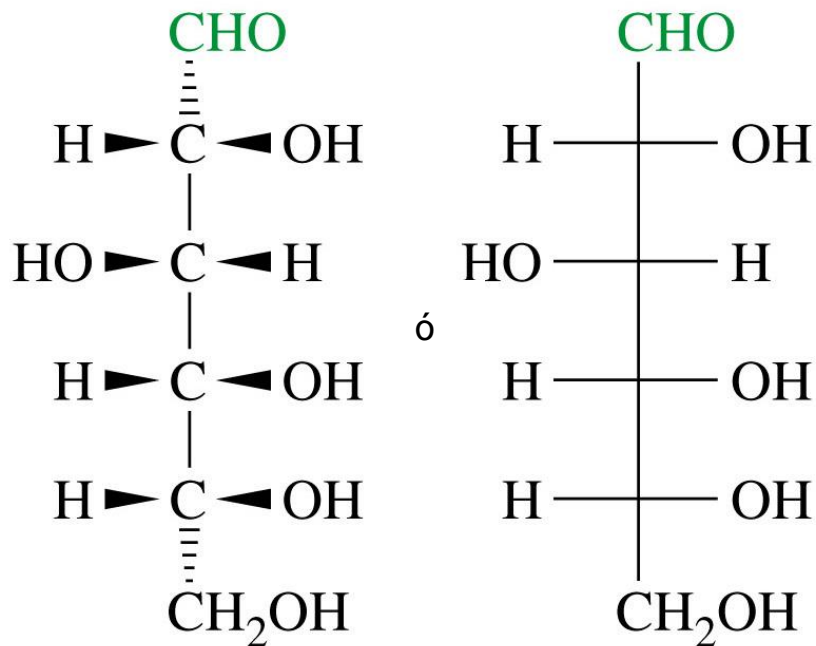
D-glucosa

M. A. Rosanoff

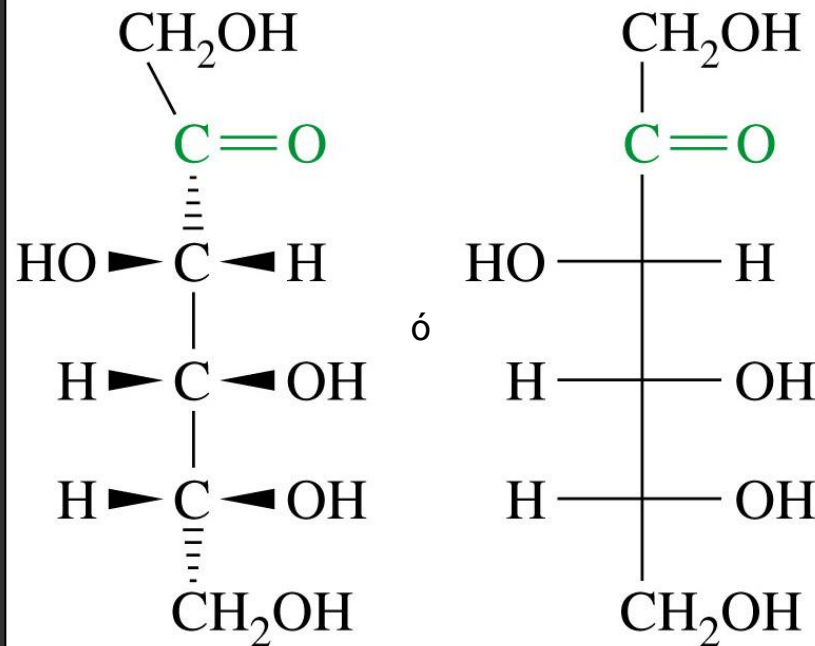
J. Am. Chem. Soc., **1906**, 28, 114



ESTRUCTURAS DE LA GLUCOSA Y DE LA FRUCTOSA



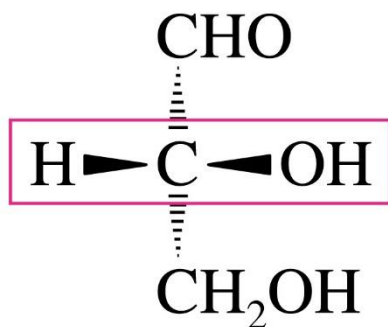
glucosa



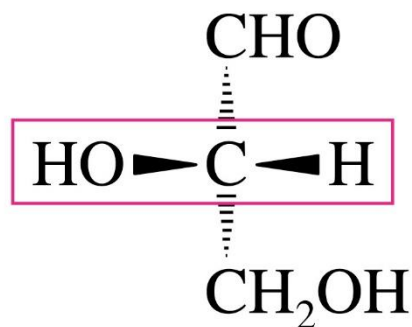
fructosa



SERIES D Y L DE AZÚCARES CONFIGURACIÓN RELATIVA



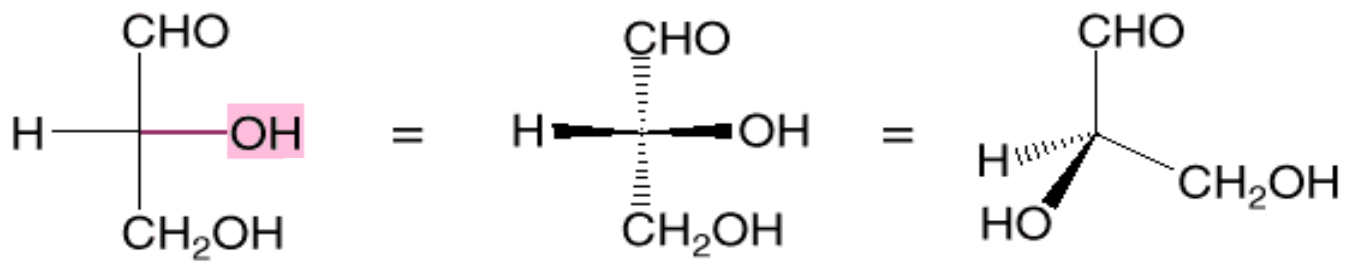
(+)-Gliceraldehído
Serie D de azúcares



(-)-Gliceraldehído
Serie L de azúcares



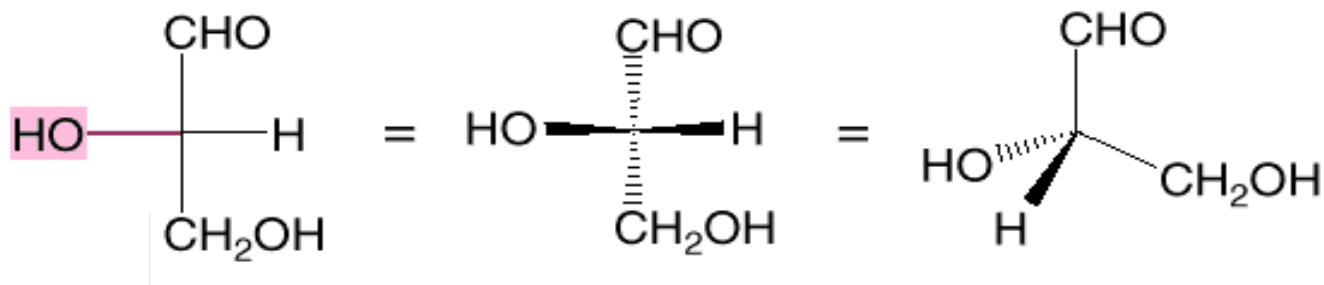
CONFIGURACIÓN RELATIVA Y CONFIGURACIÓN ABSOLUTA



D-Gliceraldehído

=

(*R*)-Gliceraldehído

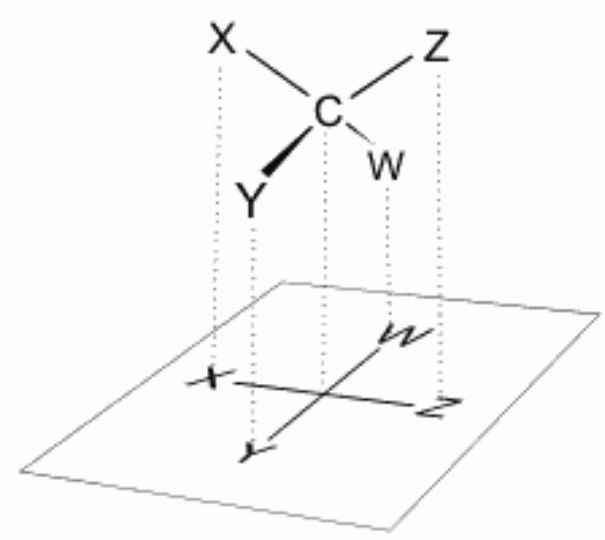
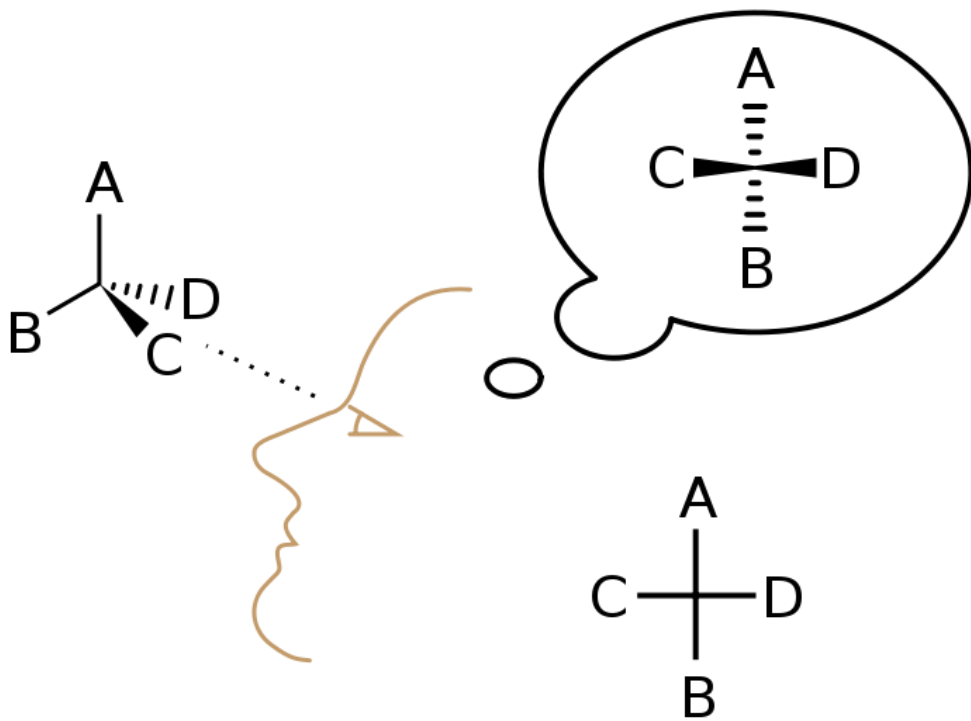


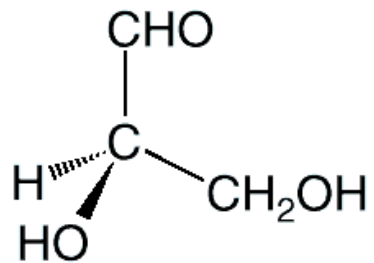
L-Gliceraldehído

=

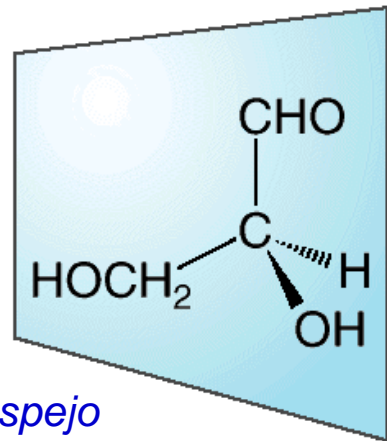
(*S*)-Gliceraldehído







(R)-Gliceraldehído



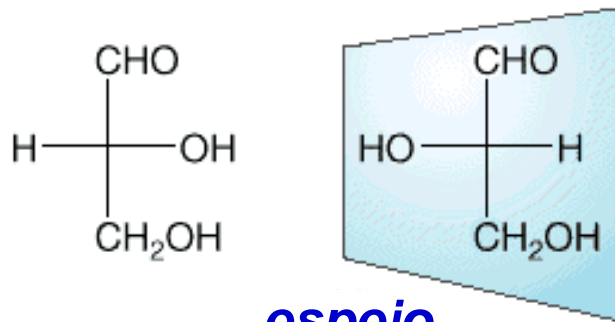
espejo

(S)-Gliceraldehído

Los dos enantiómeros del azúcar más simple: el gliceraldehído



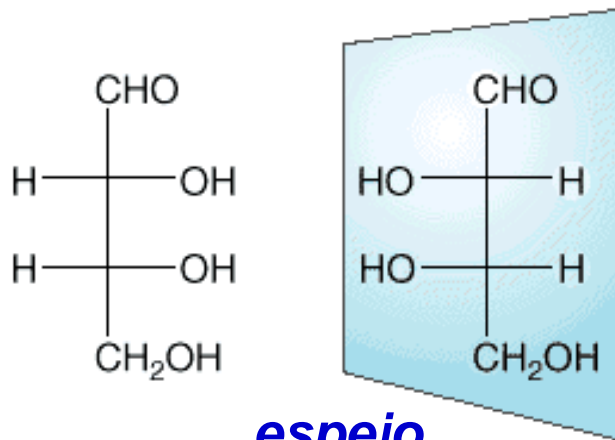
No hay relación entre los descriptores D y L y el signo de la rotación óptica, (+) y (-)



espejo

D-(+)-Gliceraldehído

L-(-)-Gliceraldehído



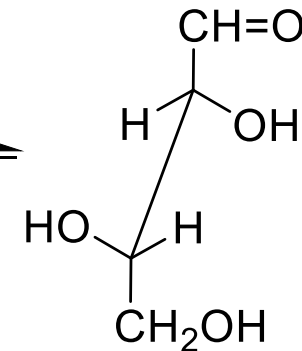
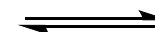
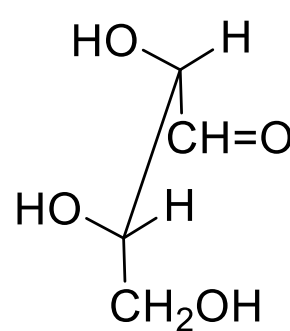
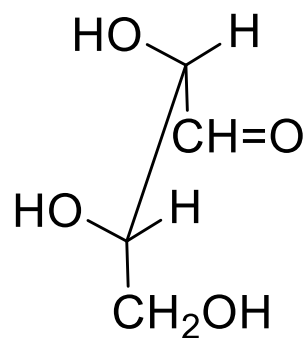
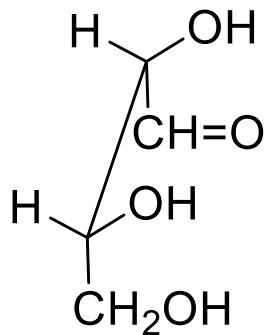
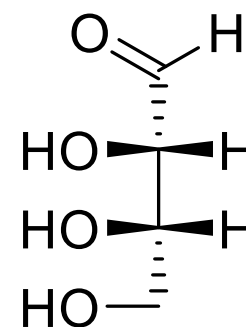
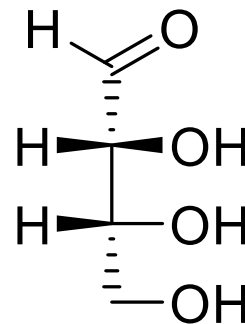
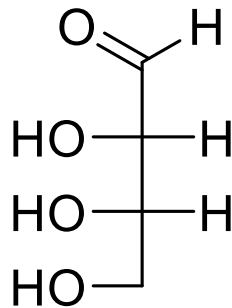
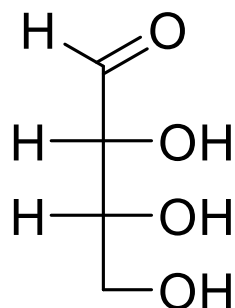
espejo

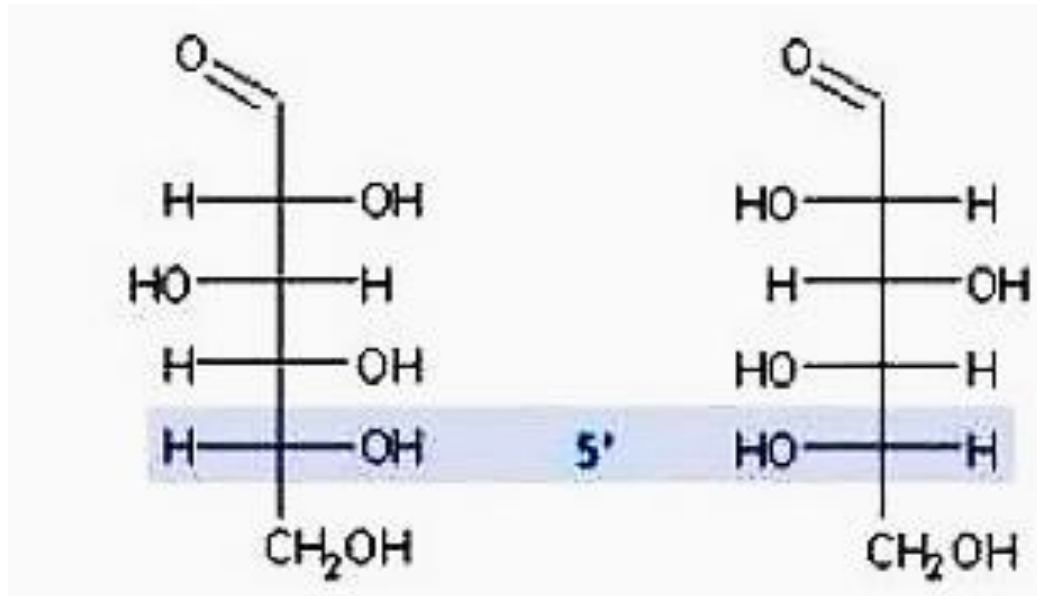
D-(-)-Eritrosa

L-(+)-Eritrosa



¿Qué conformero representa la proyección de Fisher?

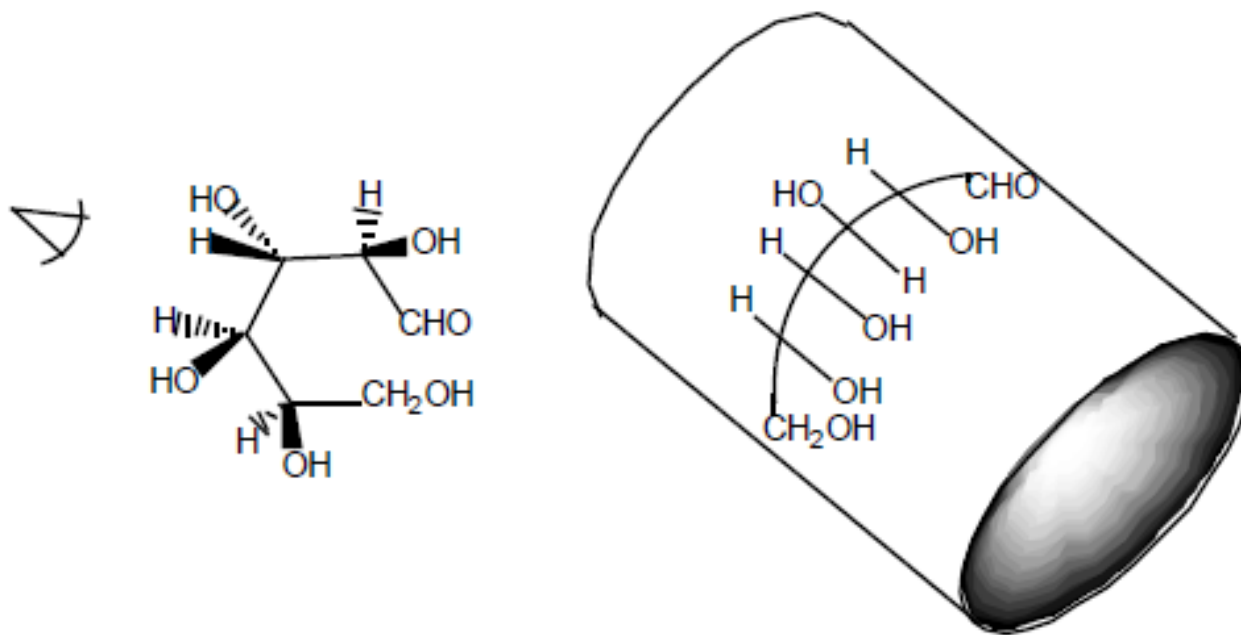
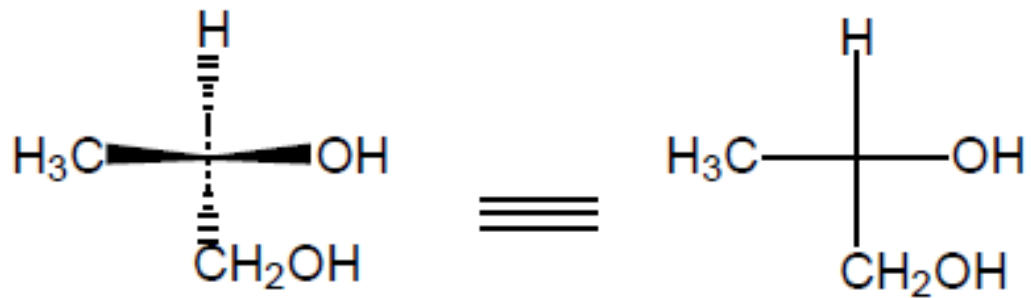


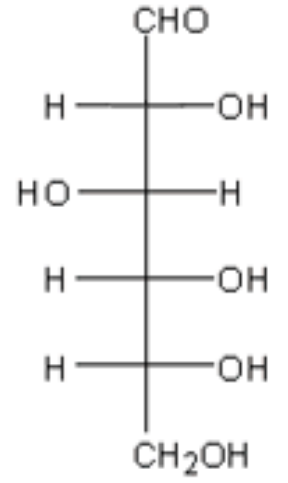
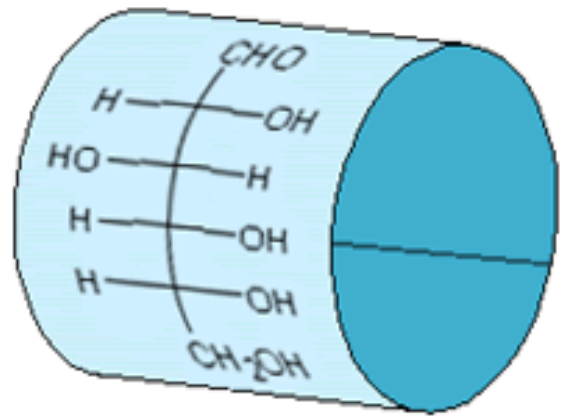
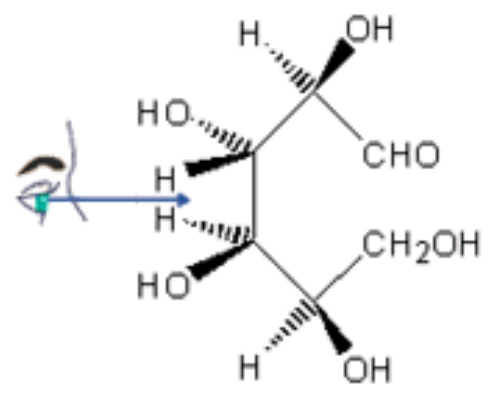
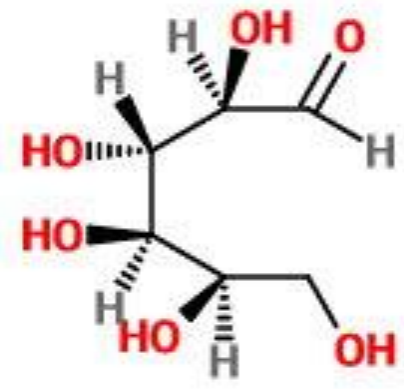


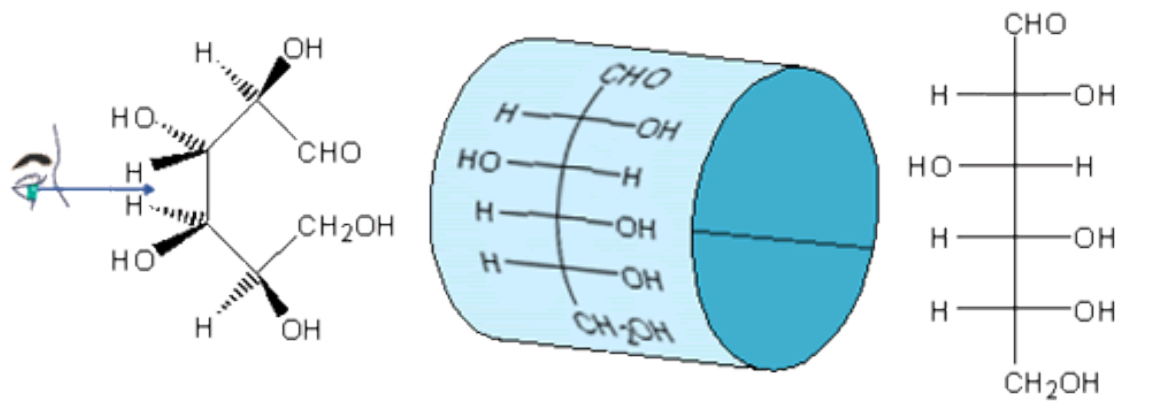
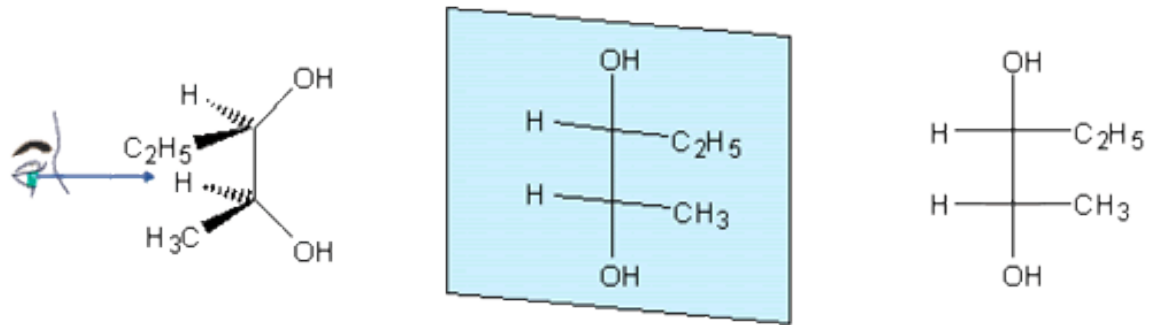
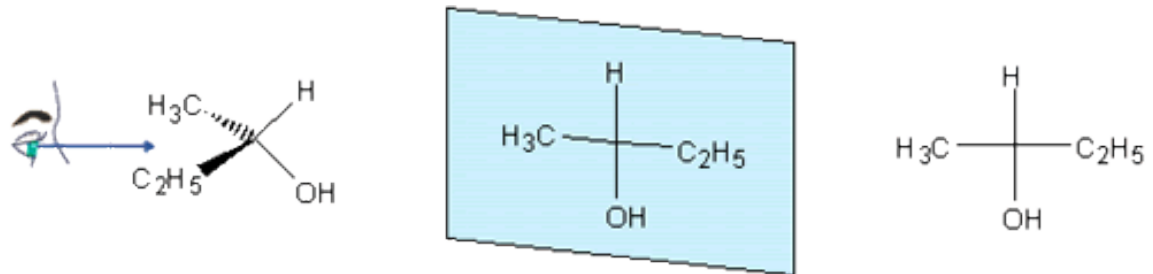
D-Glucosa

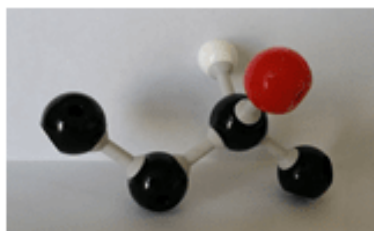
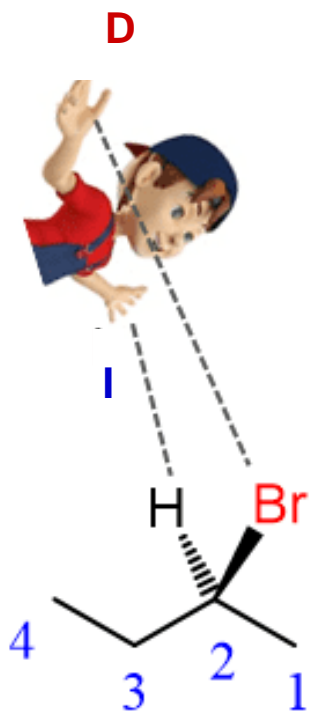
L-Glucosa



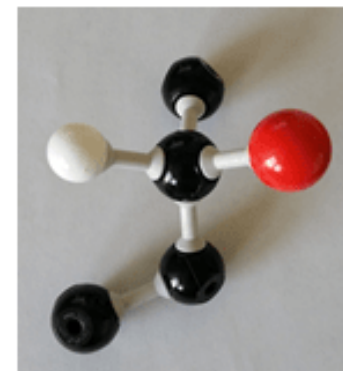
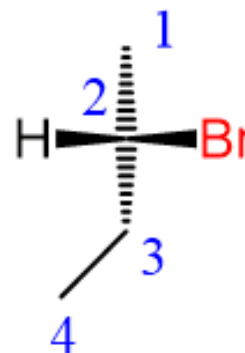




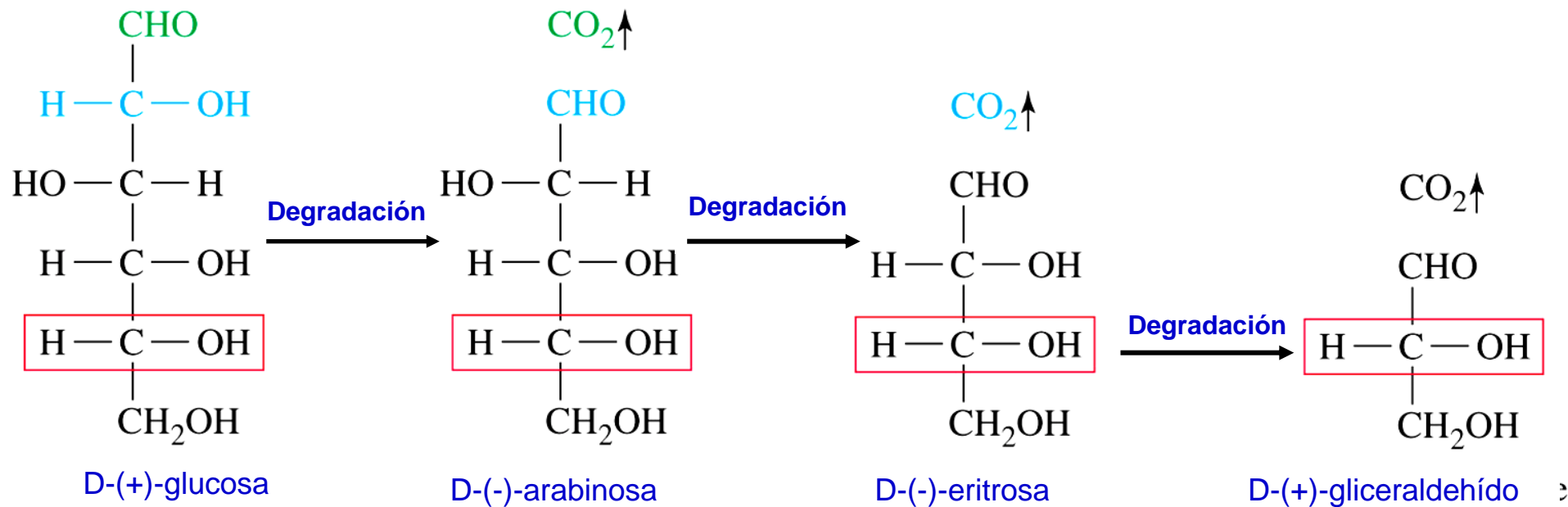




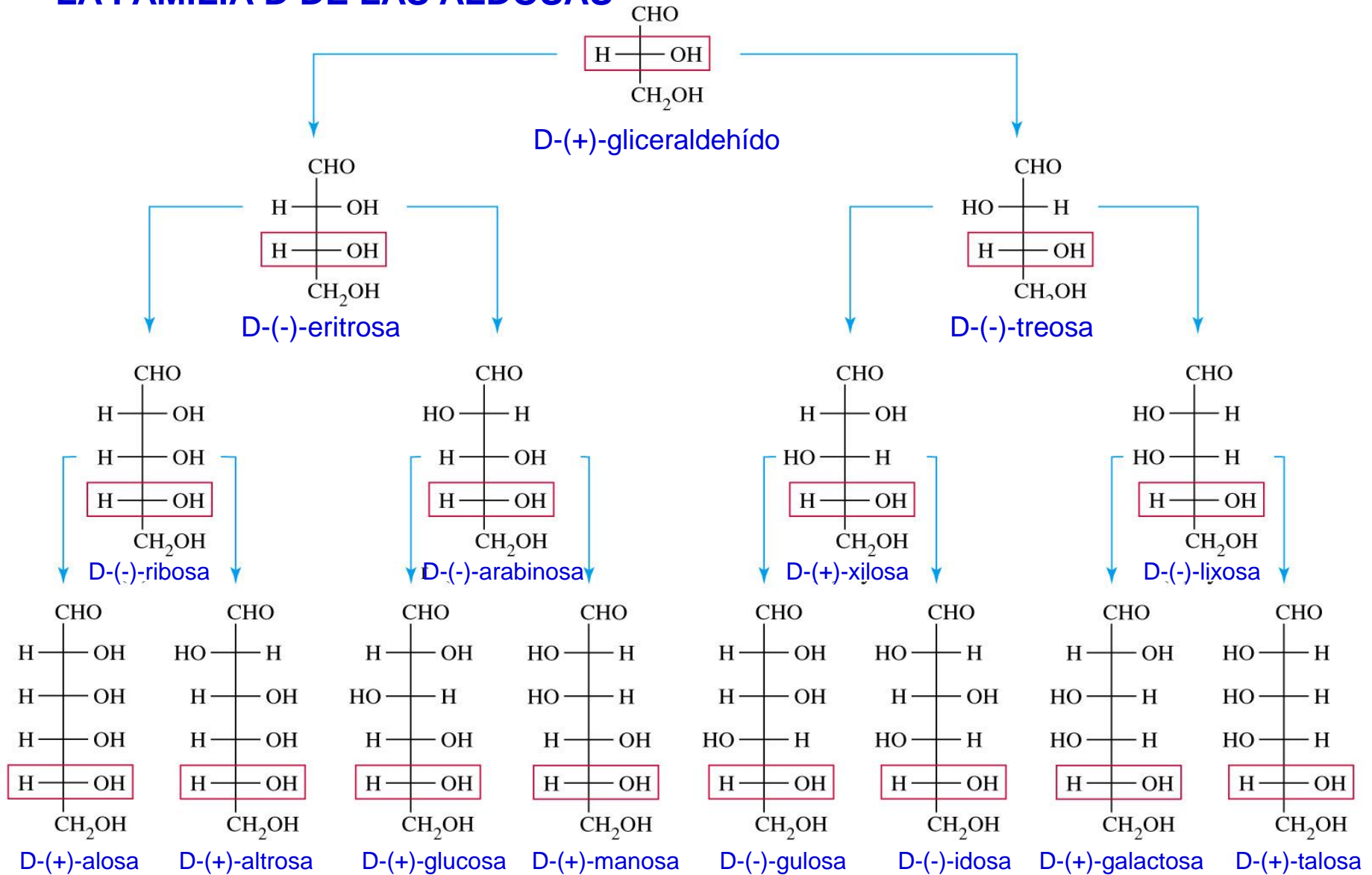
IZQUIERDA DERECHA

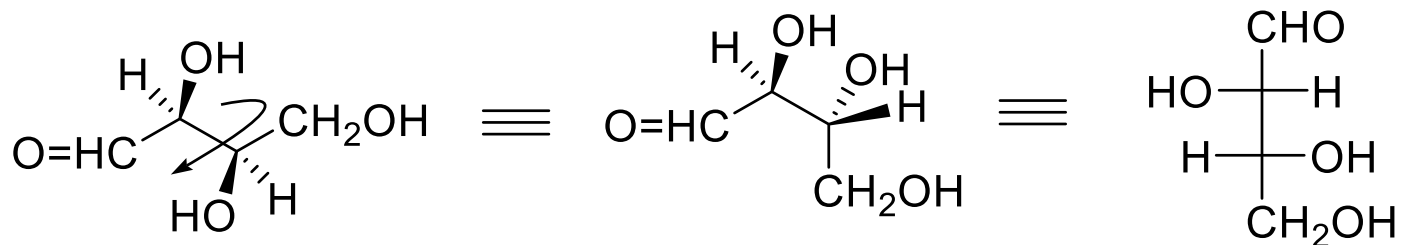


DEGRADACIÓN DE ALDOPENTOSAS



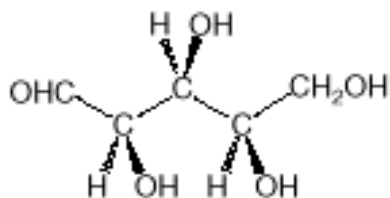
LA FAMILIA D DE LAS ALDOSAS



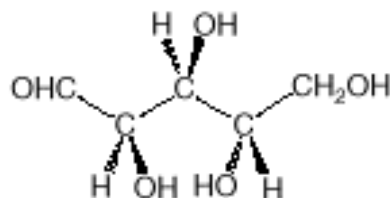


Escriba las proyecciones de Fischer para las siguientes moléculas

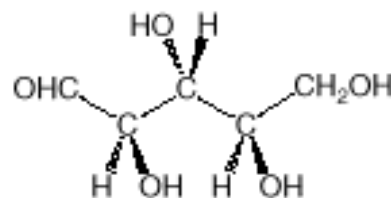
(a)



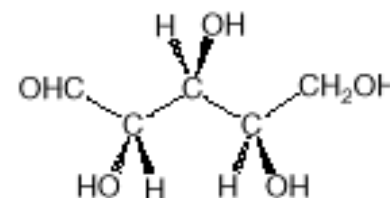
(b)



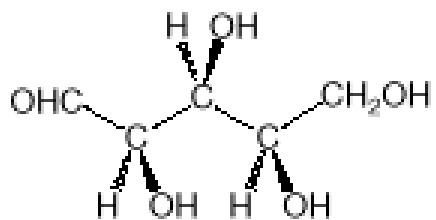
(c)



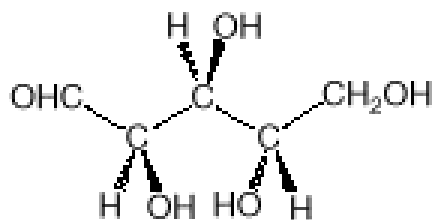
(d)



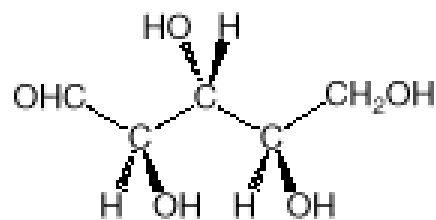
(a)



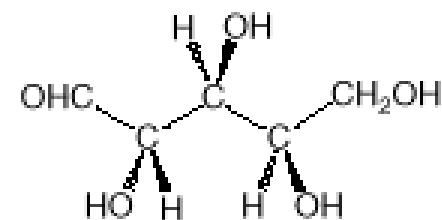
(b)



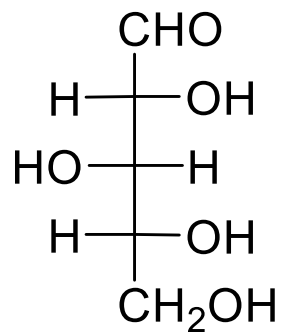
(c)



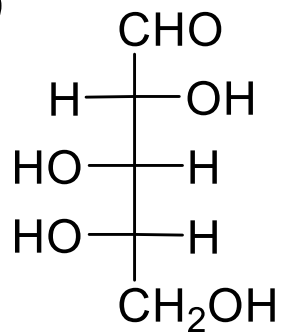
(d)



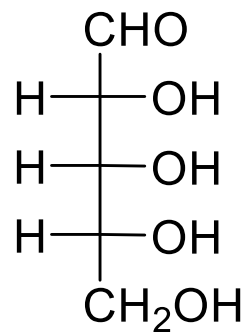
a)



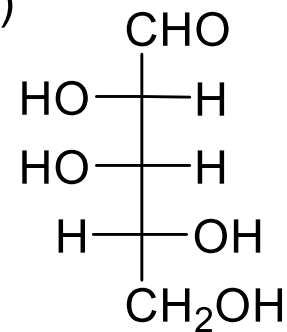
b)



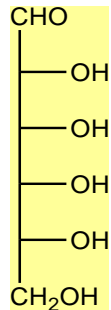
c)



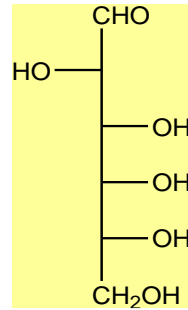
d)



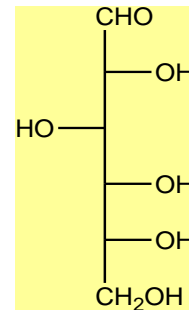
All altruists gladly make gum in gallon tanks
 Todos los altruistas con gusto hacen chicles en tanques de un galón



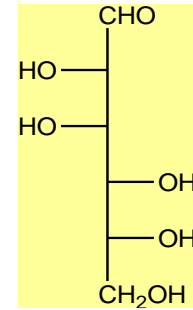
Allose
Alosa



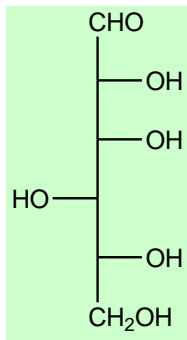
Altrose
Altrosa



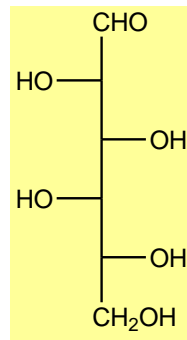
Glucose
glucosa



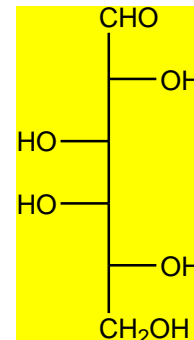
Mannose
manosa



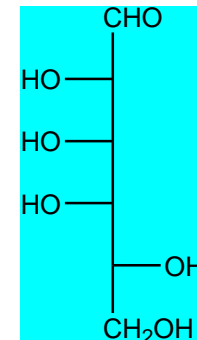
Gulose
Gulosa



Idose
Idosa



Galactose
galactosa



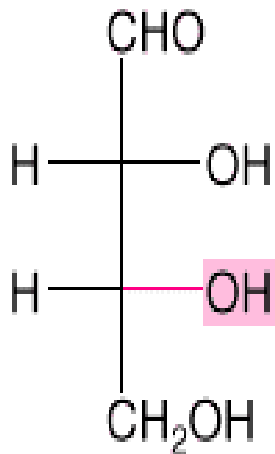
Talose
Talosa



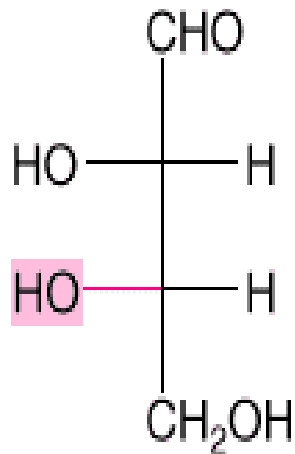
LAS CUATRO D-ALDOTETROSAS

2² estereoisómeros

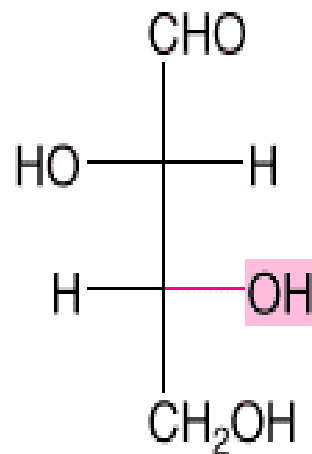
Se muestran los
isómeros D y L



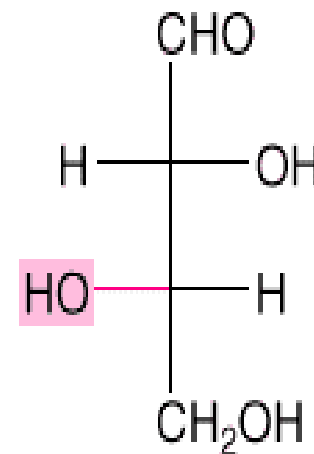
D-(-)-eritrosa



L-(+)-eritrosa



D-(-)-treosa



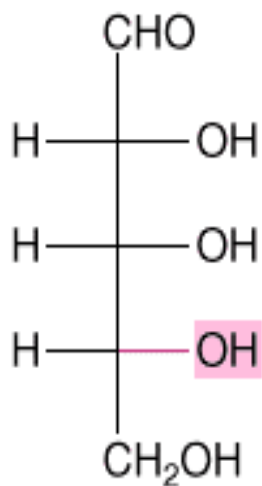
L-(+)-treosa



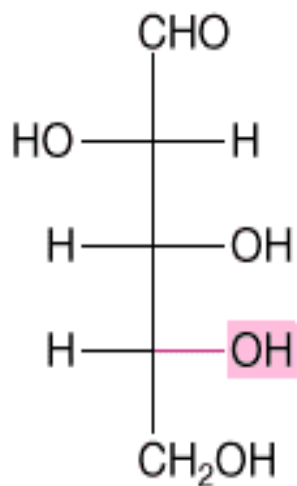
2³ estereoisómeros

Solo se muestran los diastereoisómeros D

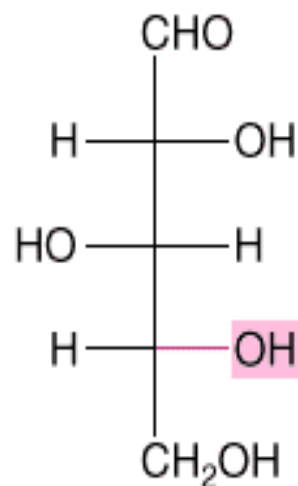
Las 4 D-aldopentosas



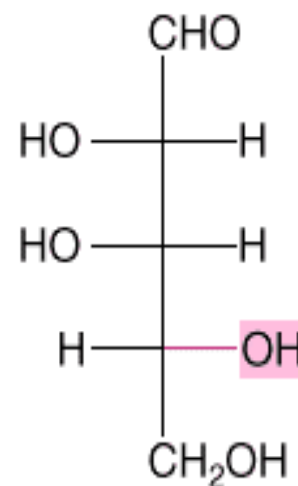
D-(-)-ribosa



D-(-)-arabinosa



D-(+)-xilosa



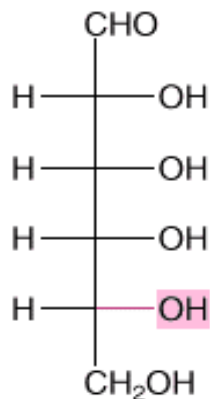
D-(-)-lixosa



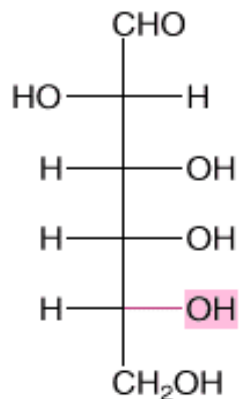
2⁴ estereoisómeros

Solo de muestran los diastereoisómeros D

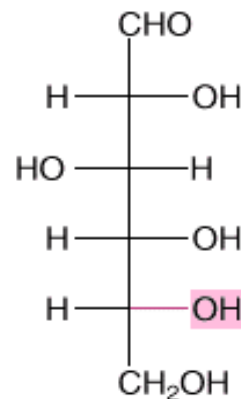
8 D-aldohexosas



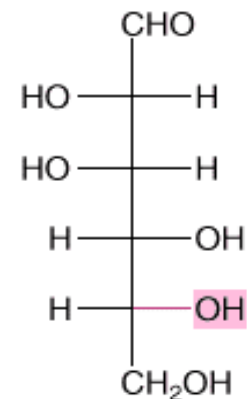
D-(+)-alosa



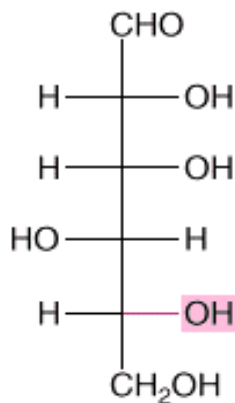
D-(+)-altrosa



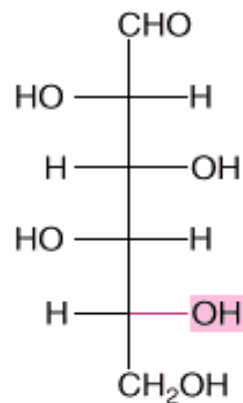
D-(+)-glucosa



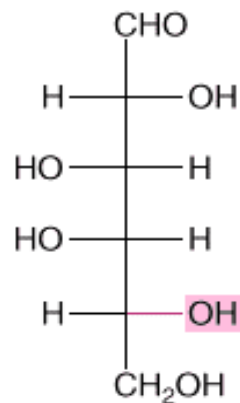
D-(+)-manosa



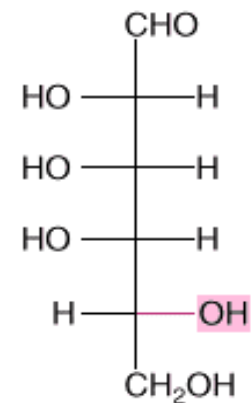
D-(-)-gulosa



D-(-)-idosa



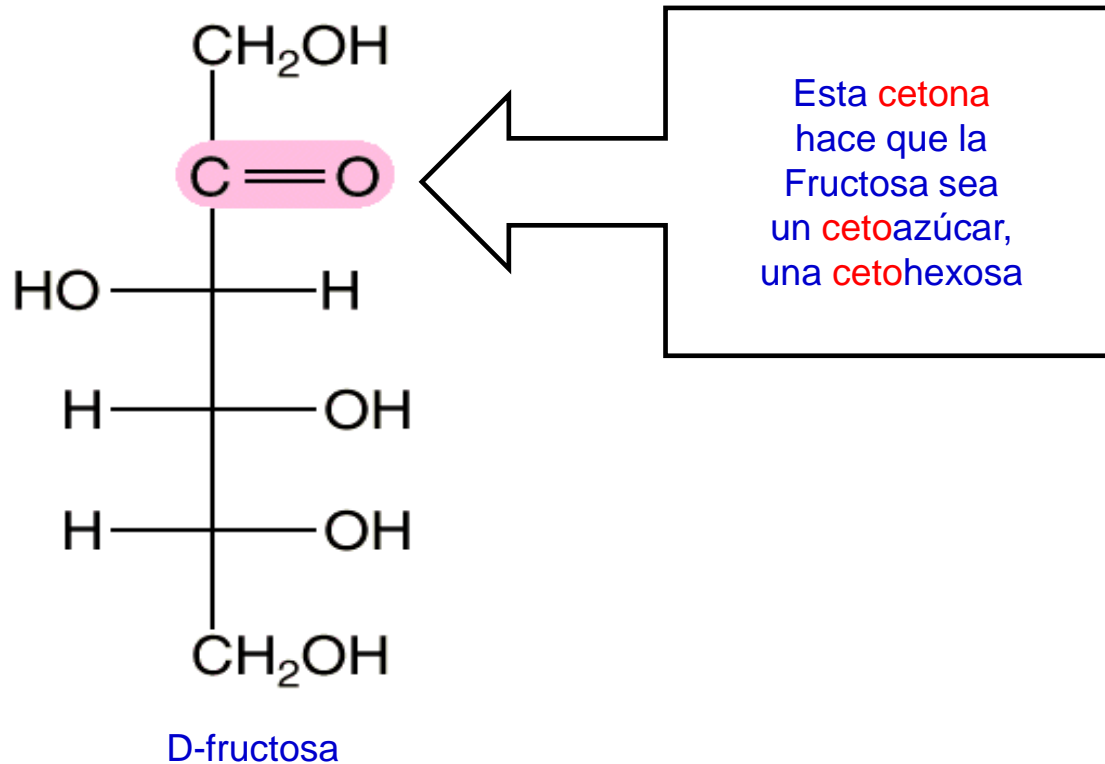
D-(+)-galactosa



D-(+)-talosa

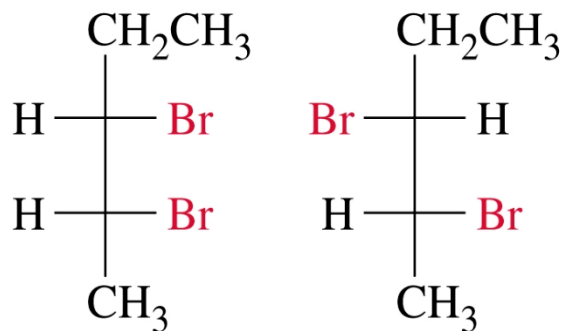


D-Fructosa, una cetohehexosa común (azúcar de la fruta)



MOLÉCULAS DISIMÉTRICAS

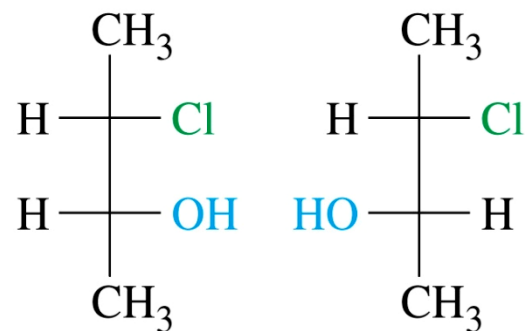
(tienen un eje de simetría pero no un plano de simetría)



eritro

treo

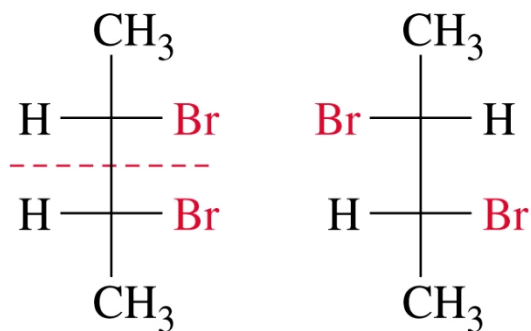
2,3-dibromopentano



eritro

treo

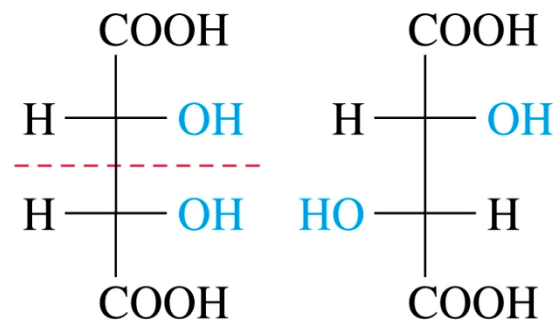
3-cloro-2-butanol



meso

(d,l)

2,3-dibromobutano



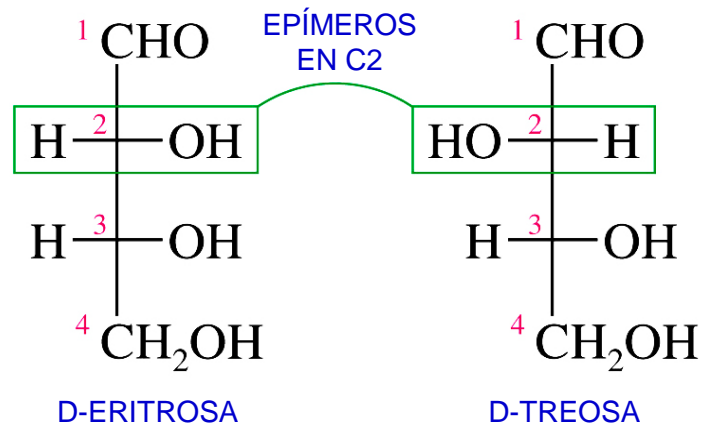
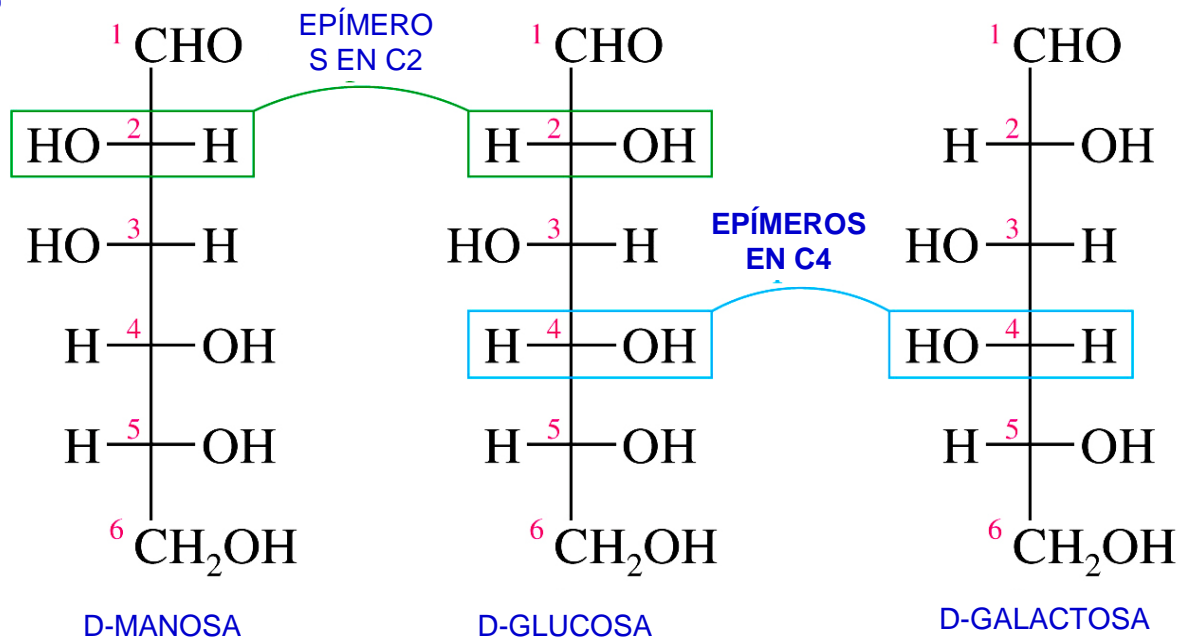
meso

(d,l)

Ácido tartárico



EPÍMEROS



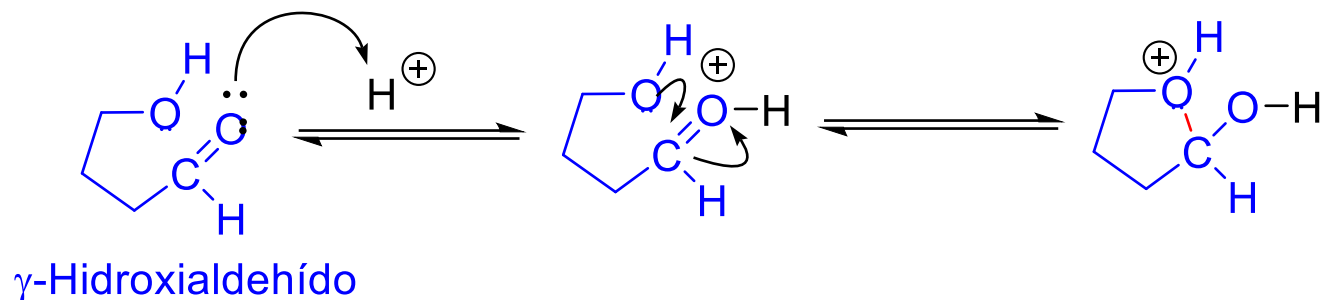
Formación de anillos

- ▶ 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 (α - y β -)

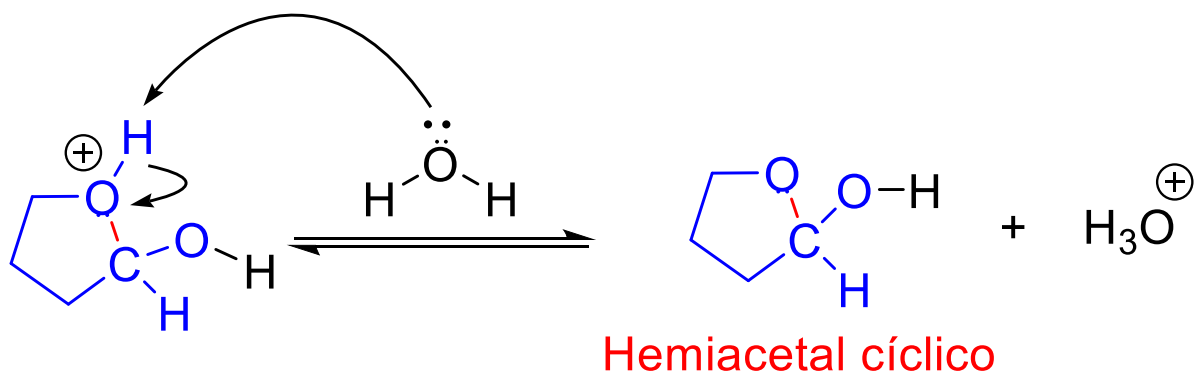


MECANISMO DE LA FORMACIÓN DEL CETAL CÍCLICO

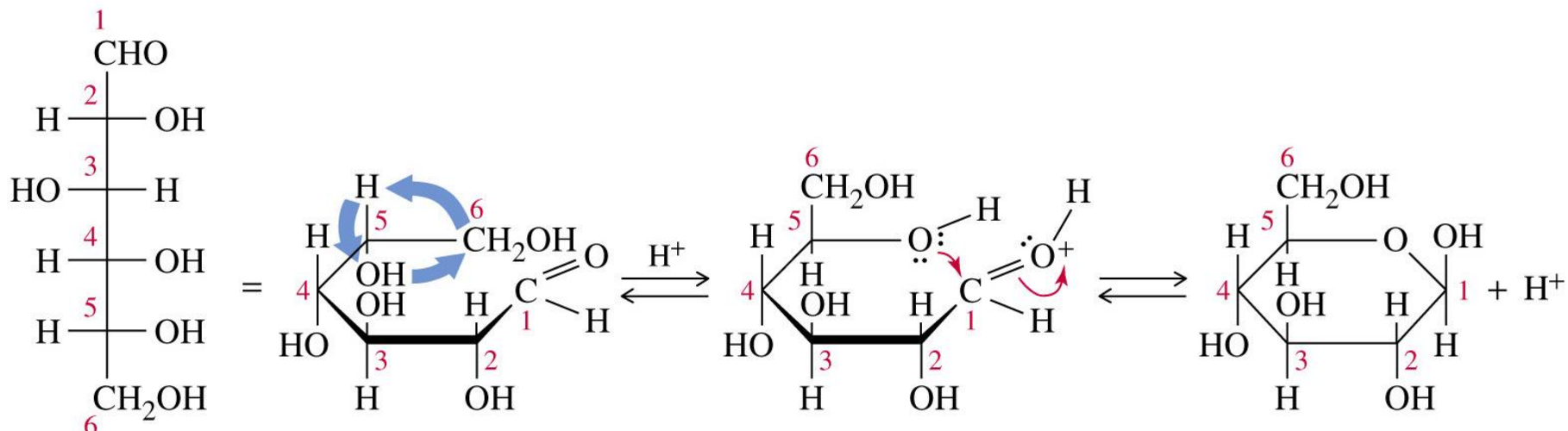
PASO 1. PROTONACIÓN PASO 2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA INTRAMOLECULAR



PASO 3. DESPROTONACIÓN



CONFÓRMEROS DE LA D-GLUCOSA

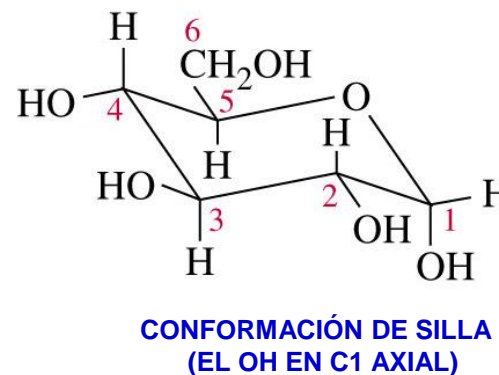


PROYECCIÓN DE FISCHER

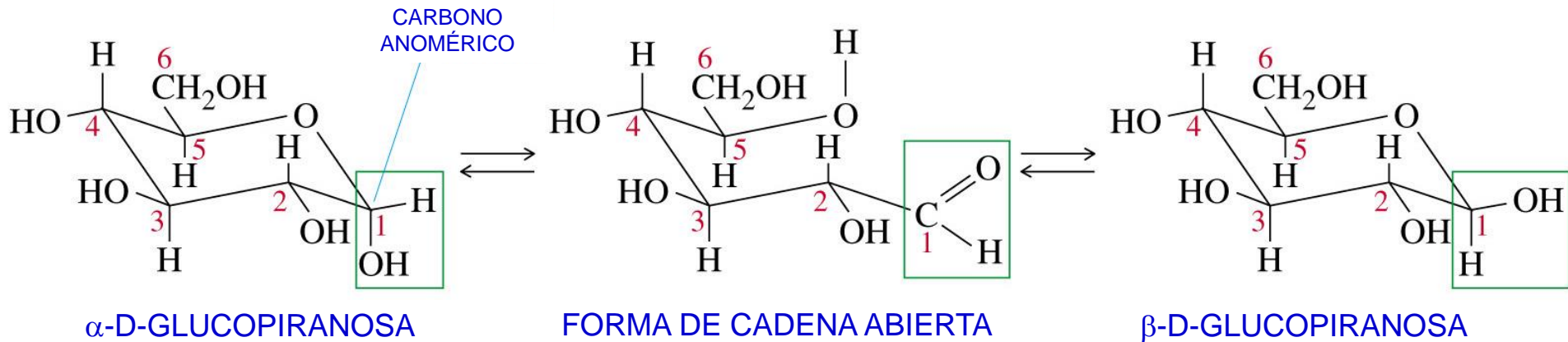
GIRO POR EL LADO DERECHO

CONFÓRMERO YA ROTADO

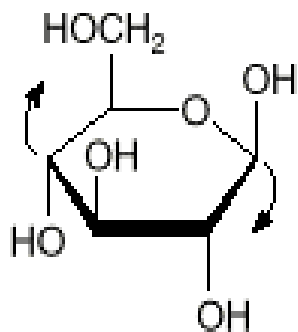
PROYECCIÓN DE HAWORTH



ANÓMEROS DE LA D-GLUCOSA

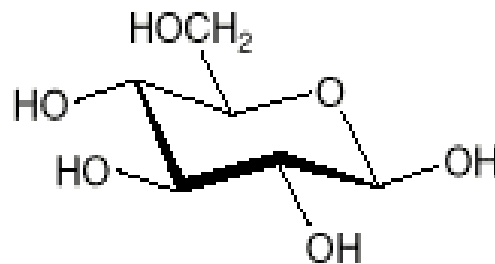


Hacia arriba



β -D-GLUCOPIRANOSA

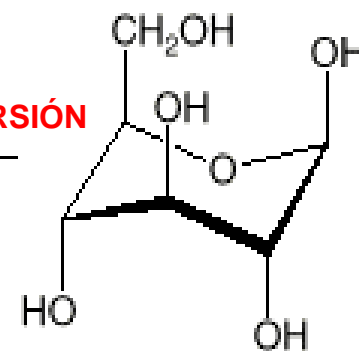
Hacia abajo



β -D-GLUCOPIRANOSA

SILLA MÁS ESTABLE

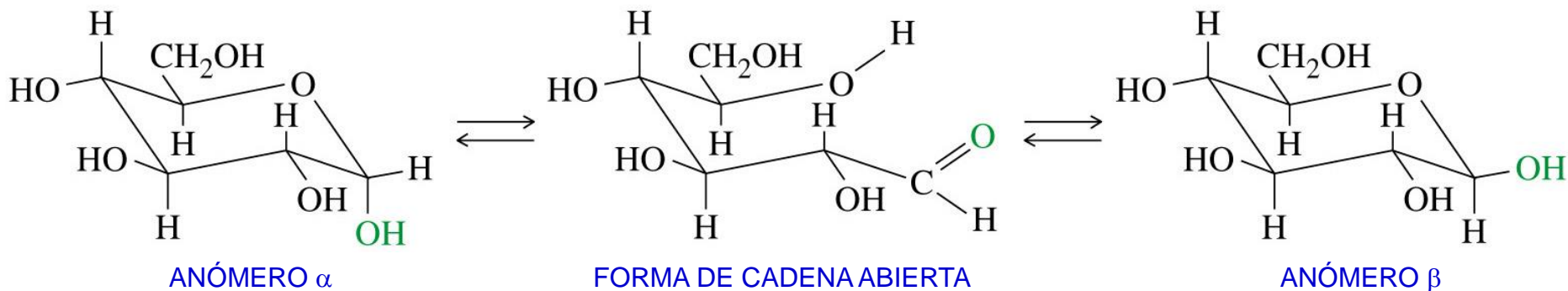
INTERCONVERSIÓN



SILLA MENOS ESTABLE



MUTARROTACIÓN



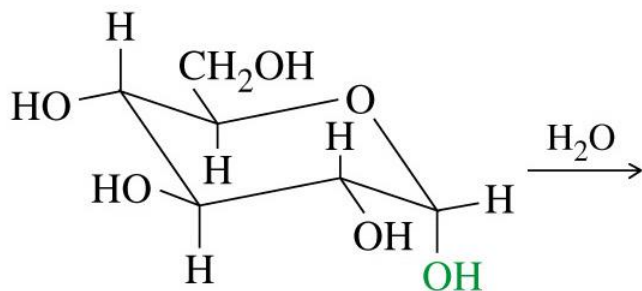
Cristaliza

por debajo de
98 °C

Equilibrio en solución

Cristaliza

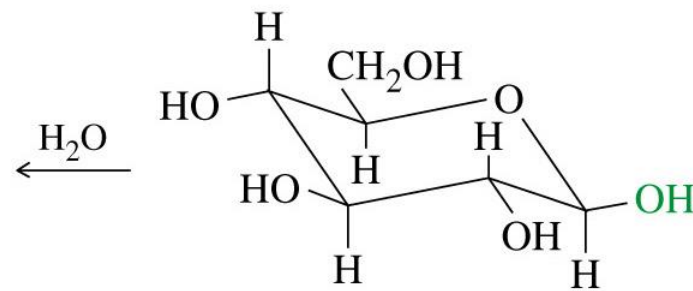
por arriba de
98 °C



ANÓMERO α PURO

pf 146 °C, $[\alpha] = +112.2^\circ$

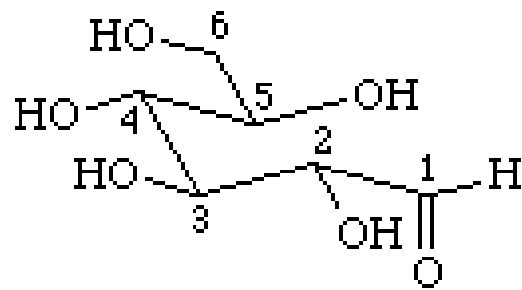
MEZCLA EN EQUILIBRIO
DE α Y β
 $[\alpha] = +52.6^\circ$



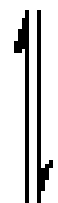
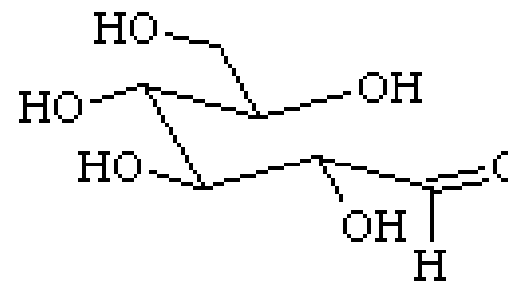
ANÓMERO β PURO

pf 150 °C, $[\alpha] = +18.7^\circ$

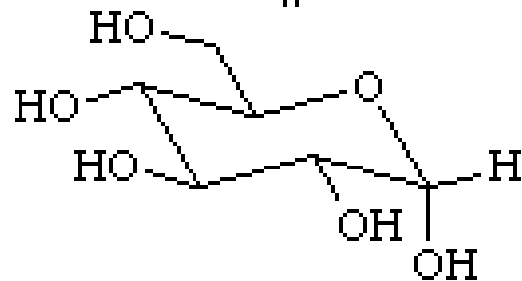




Rotación alrededor
del enlace C₁-C₂

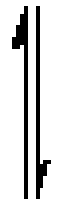


C5-OH se
adiciona a C₁

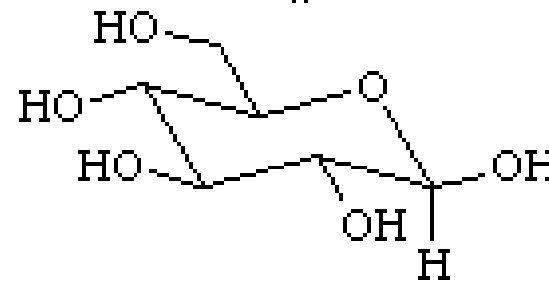


α -D-(+)-glucopiranososa

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



C5-OH se
adiciona a C₁



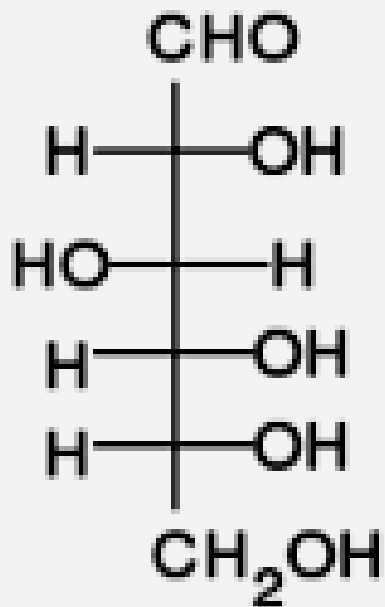
β -D-(+)-glucopiranososa

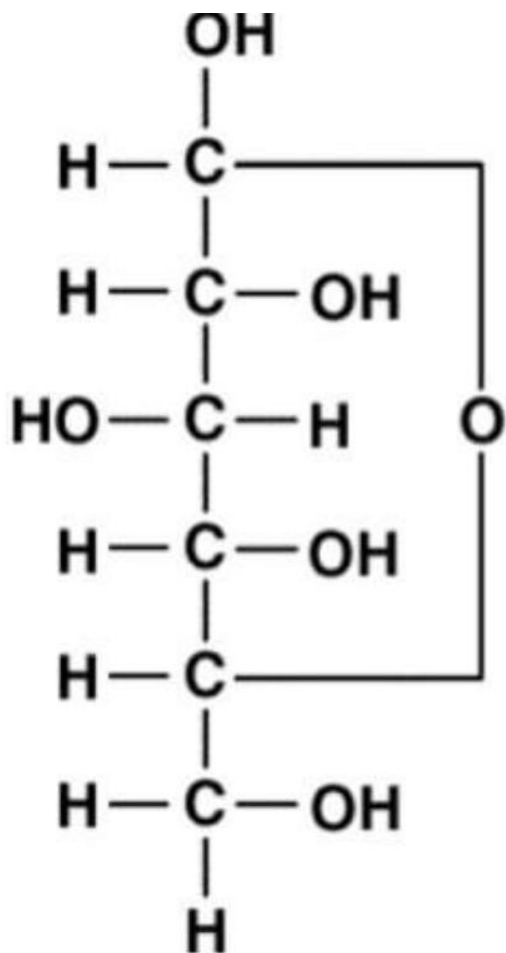
$$[\alpha]_D^{25} = +18.7^\circ$$



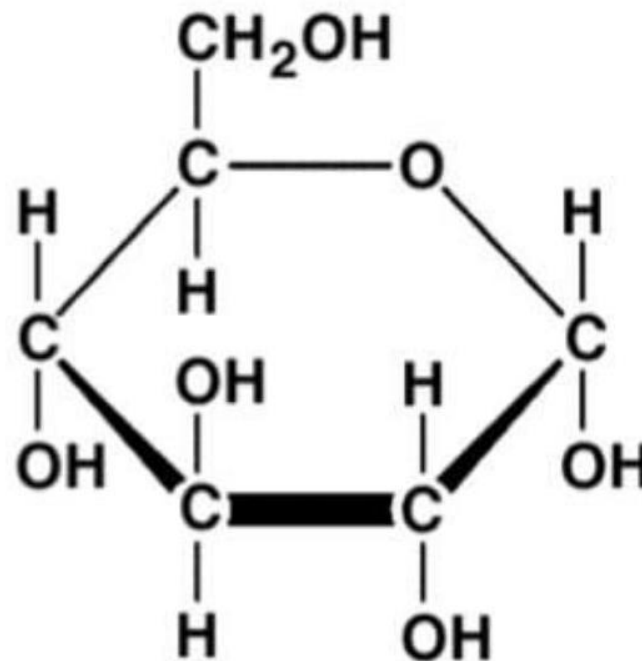
ANIMACIÓN

PROYECCIÓN DE FISCHER A PROYECCIÓN DE HAWORTH





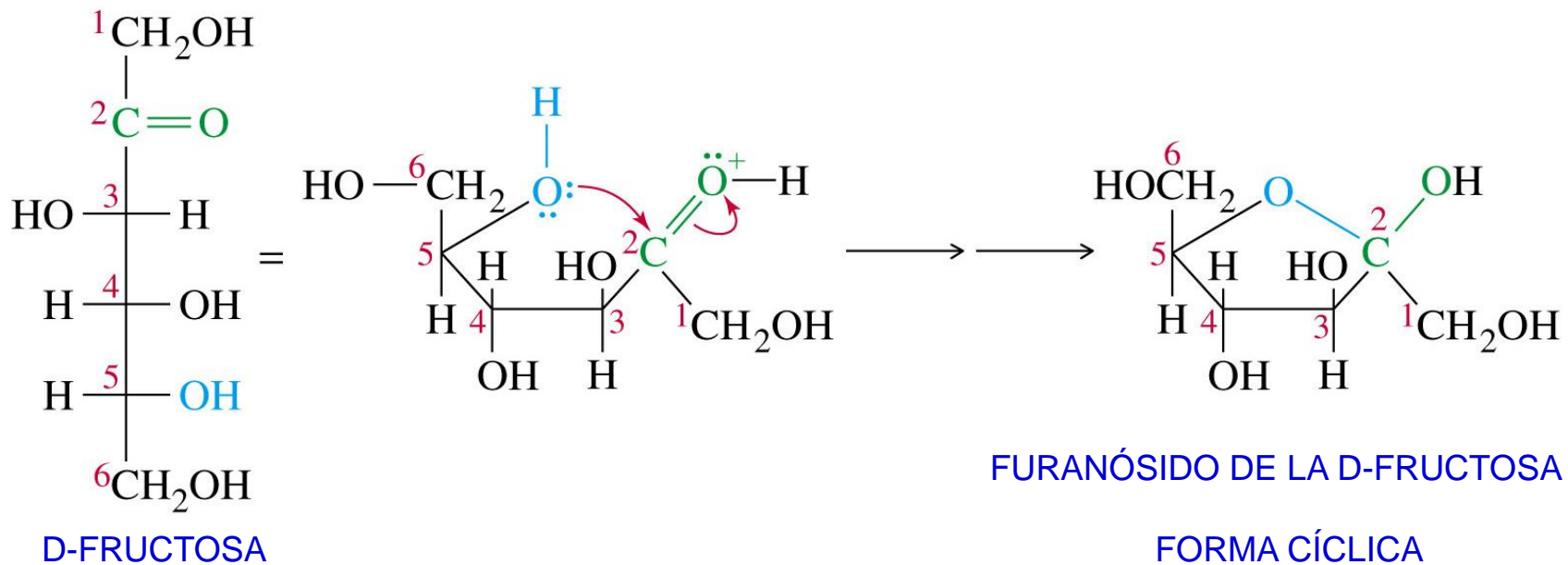
REPRESENTACIÓN DE FISHER



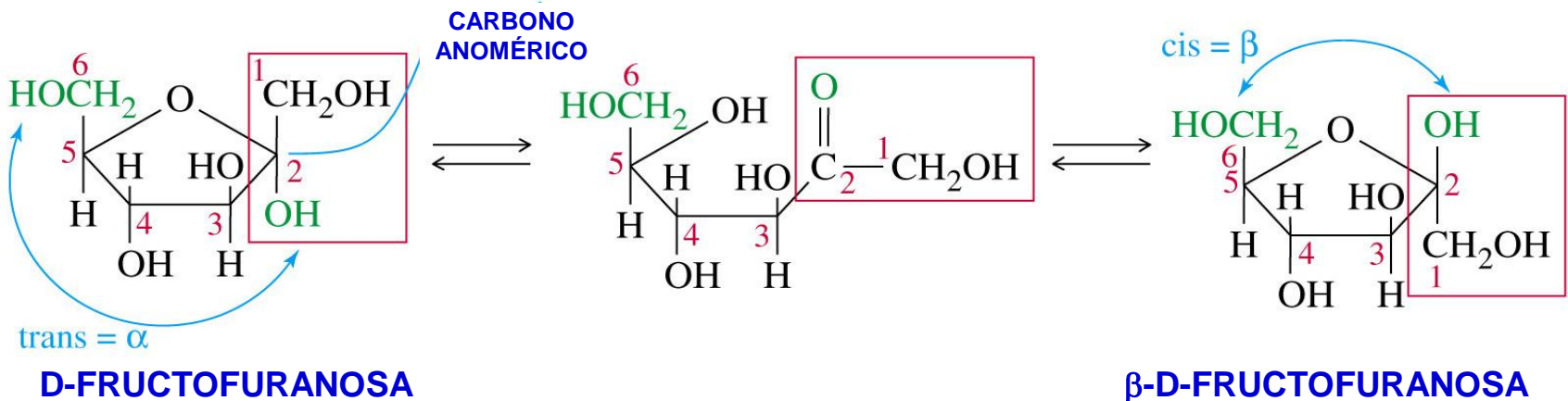
REPRESENTACIÓN DE HAWORTH



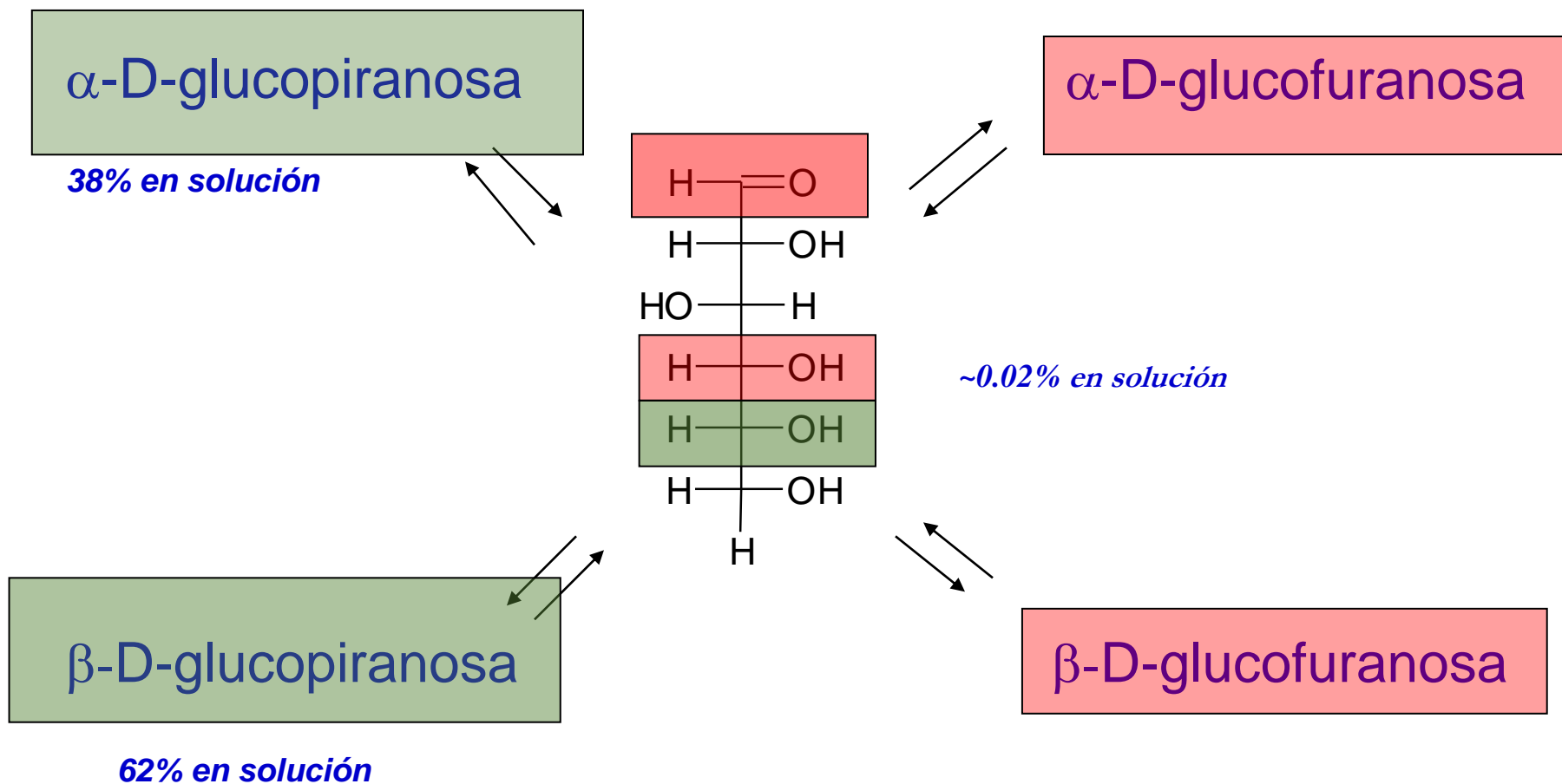
CONFÓRMEROS DE LA D-FRUCTOSA



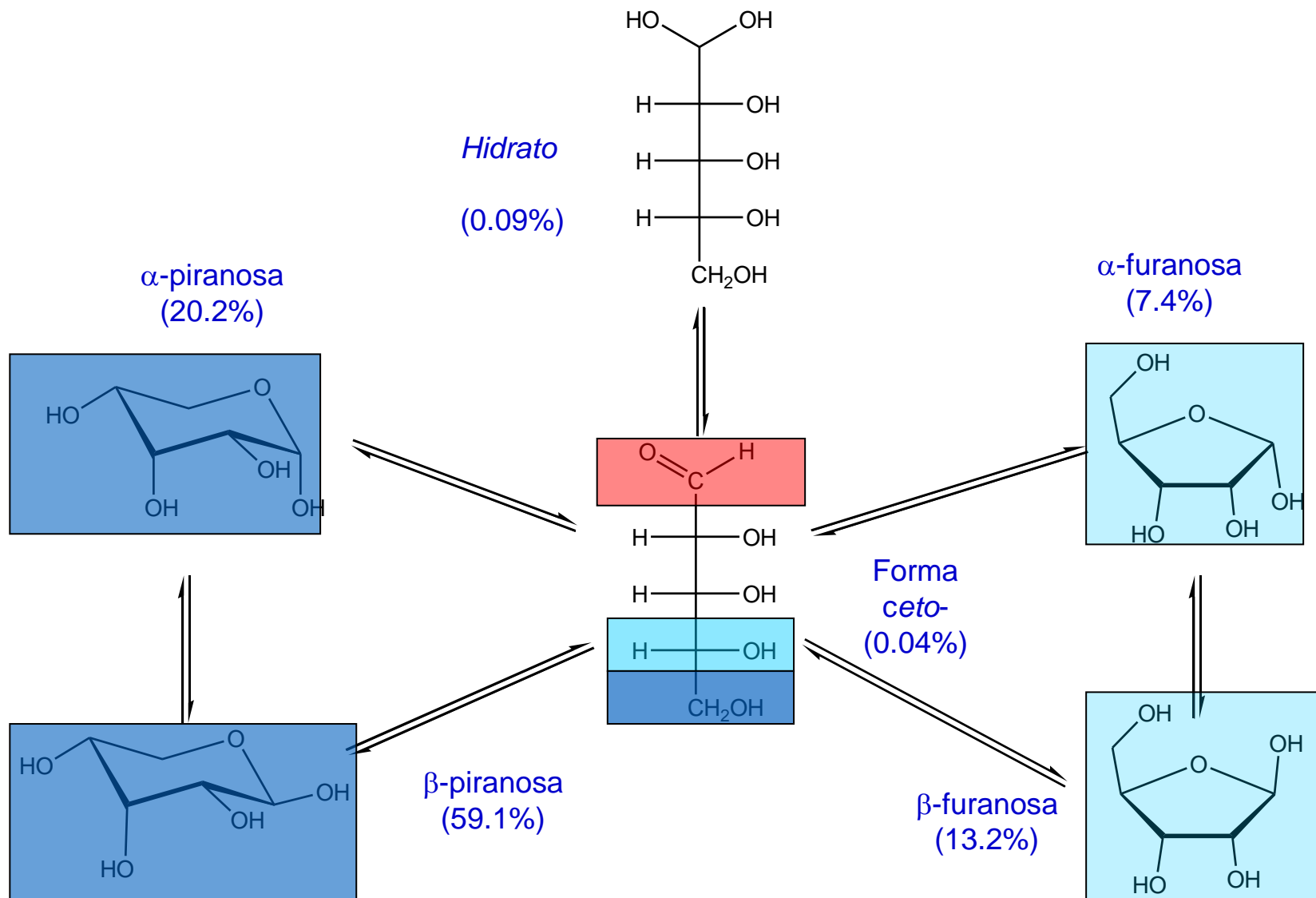
ANÓMEROS DE LA D-FRUCTOSA



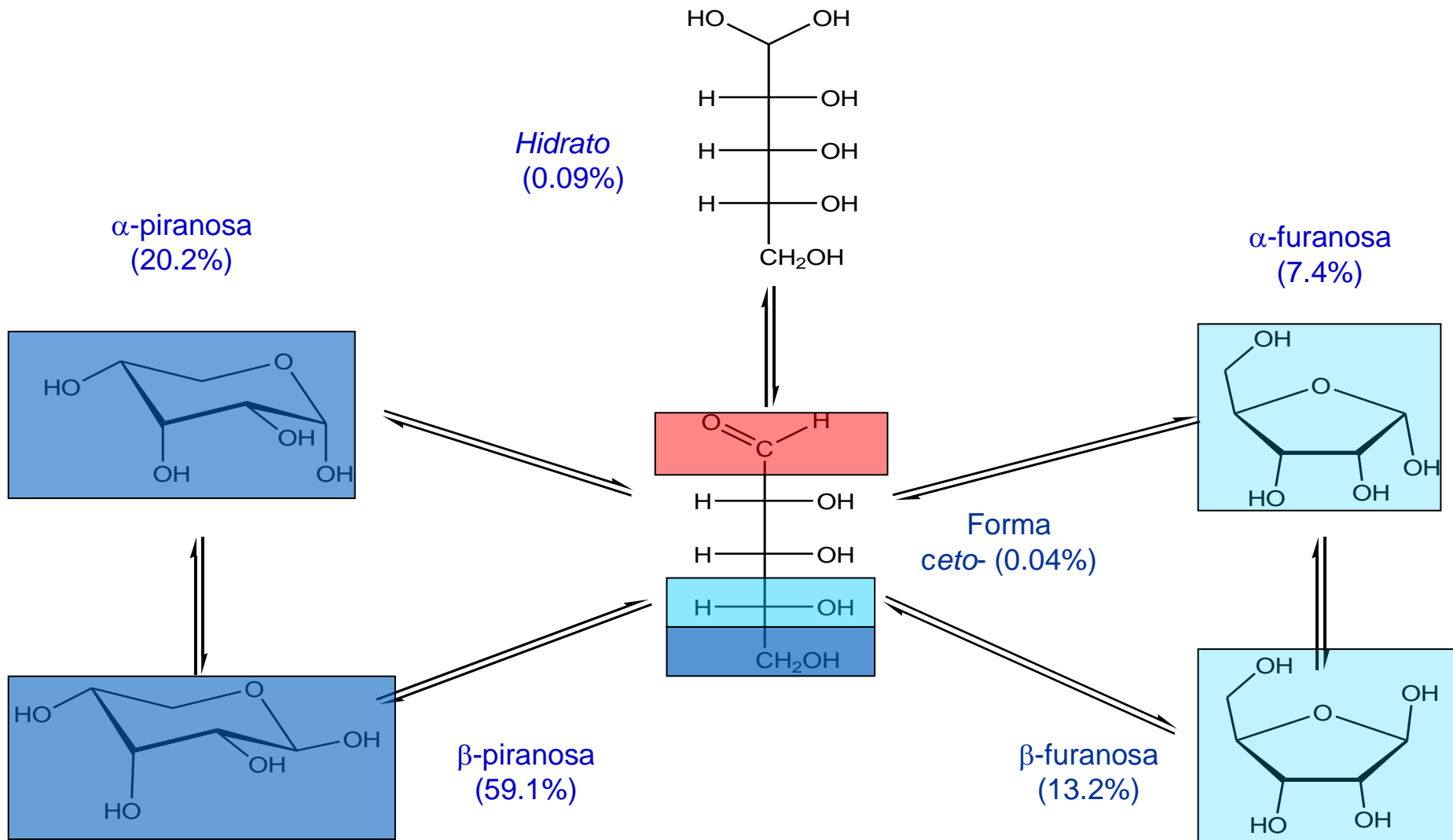
Glucosa Acíclica y Cíclica

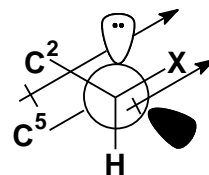
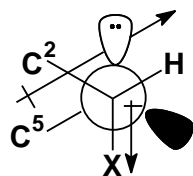
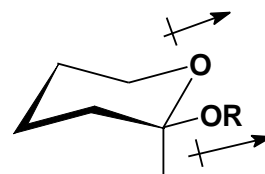
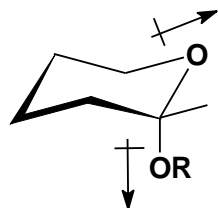
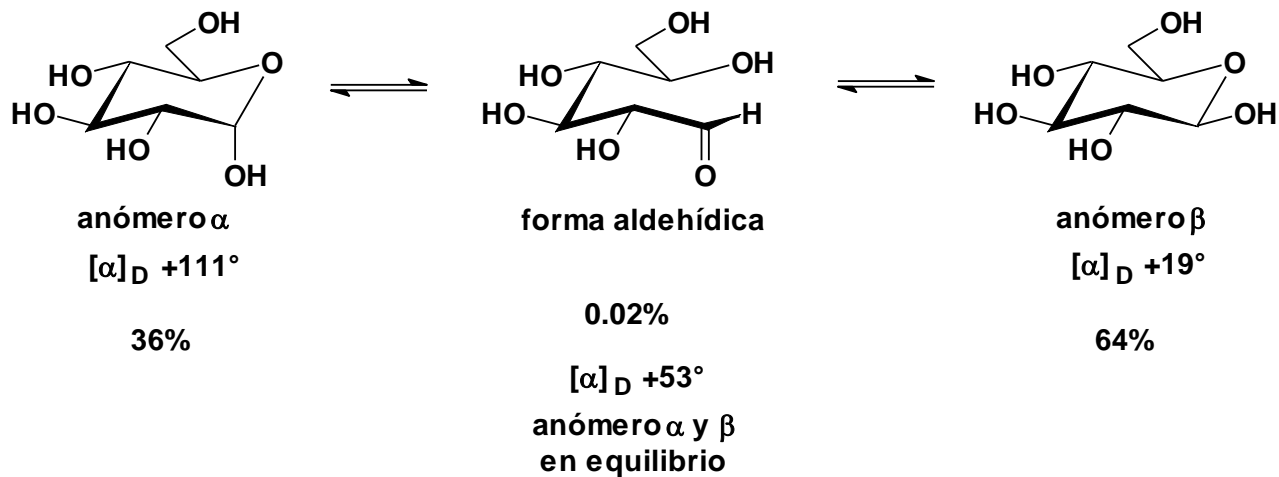


Mutarrotación de la ribosa



Mutarrotación de la ribosa



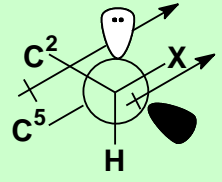
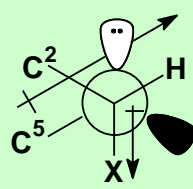
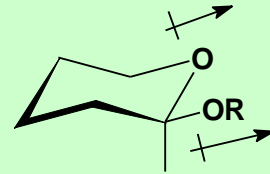
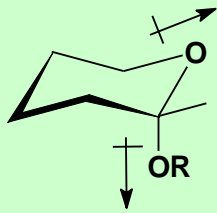
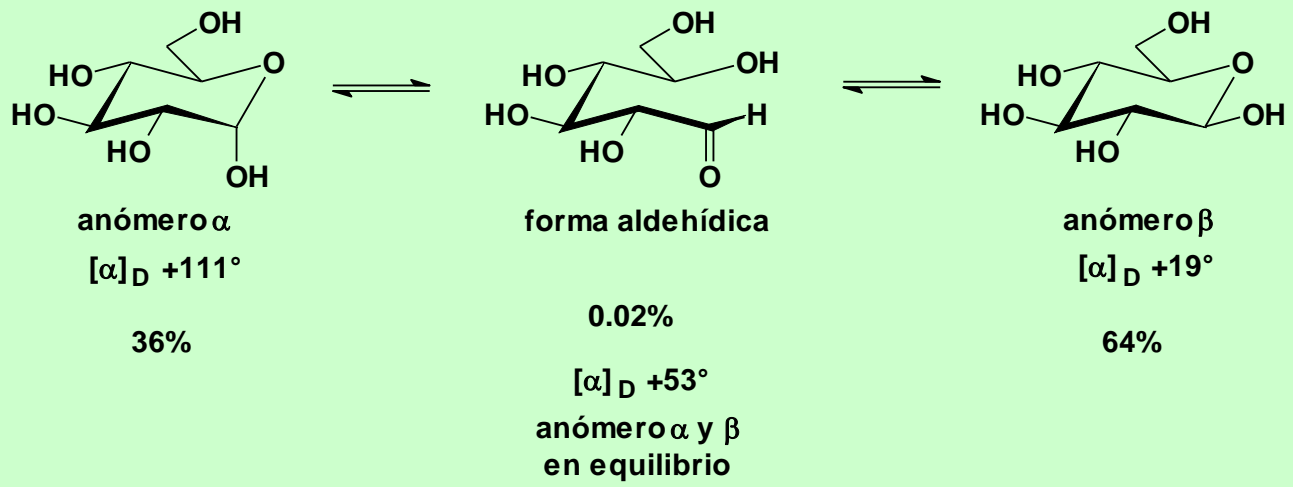


anómero α
X-axial

anómero β
X-ecuatorial

(+ Estable)





anómero α
 X-axial

anómero β
 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



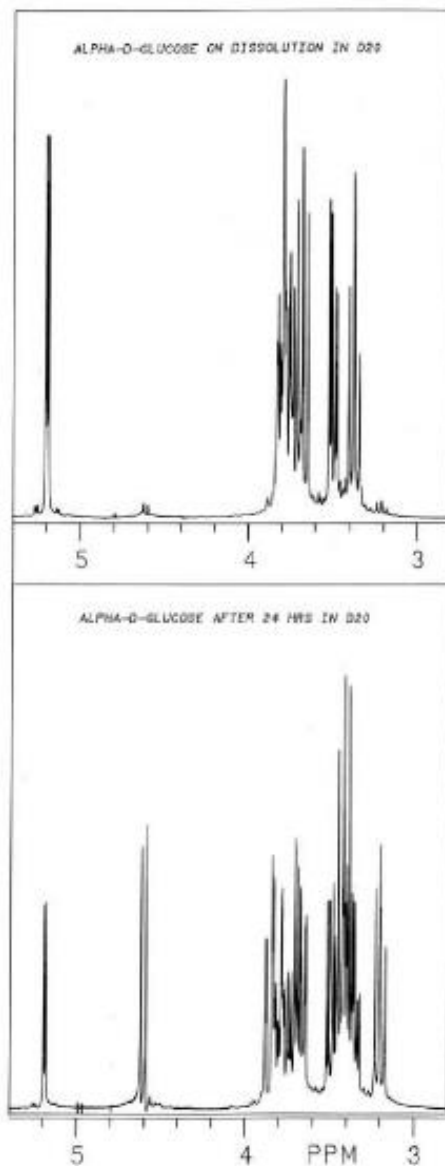


Figure 2. ^1H NMR spectrum of α -D-glucose. Upon dissolution in D_2O (top). After 24 hours (bottom).

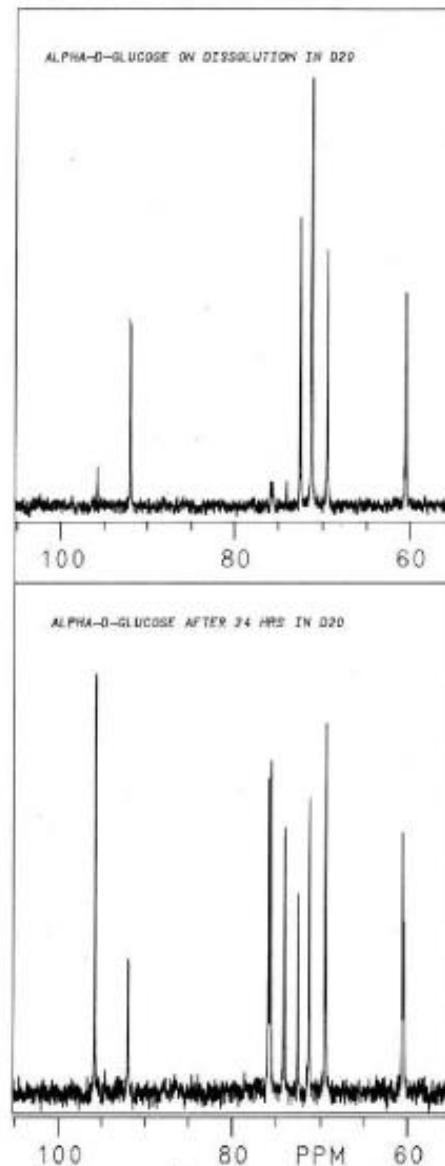
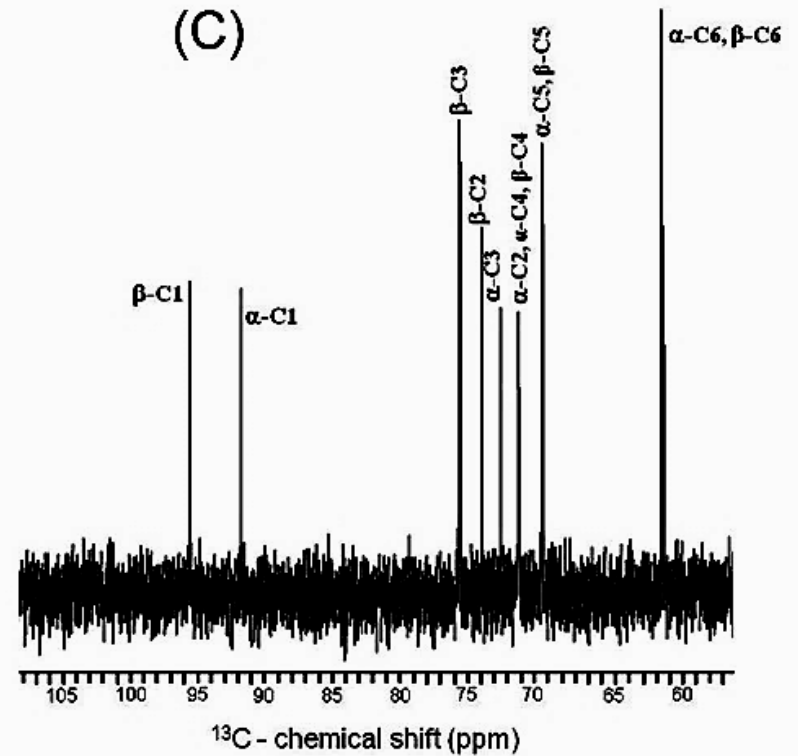
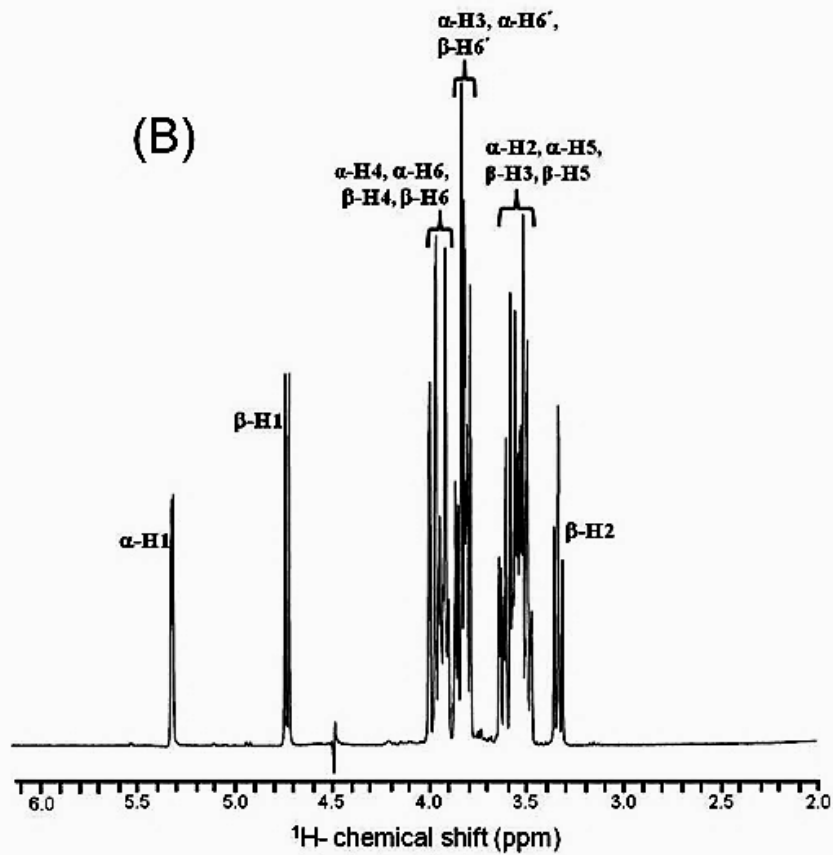
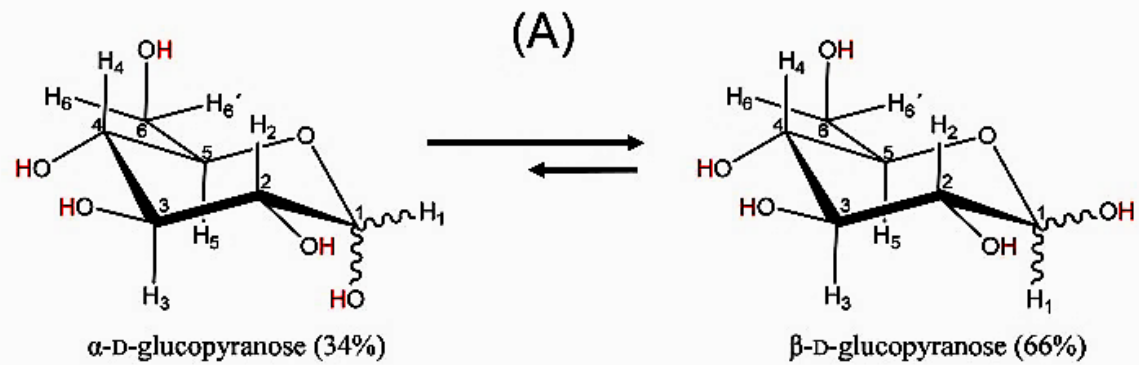
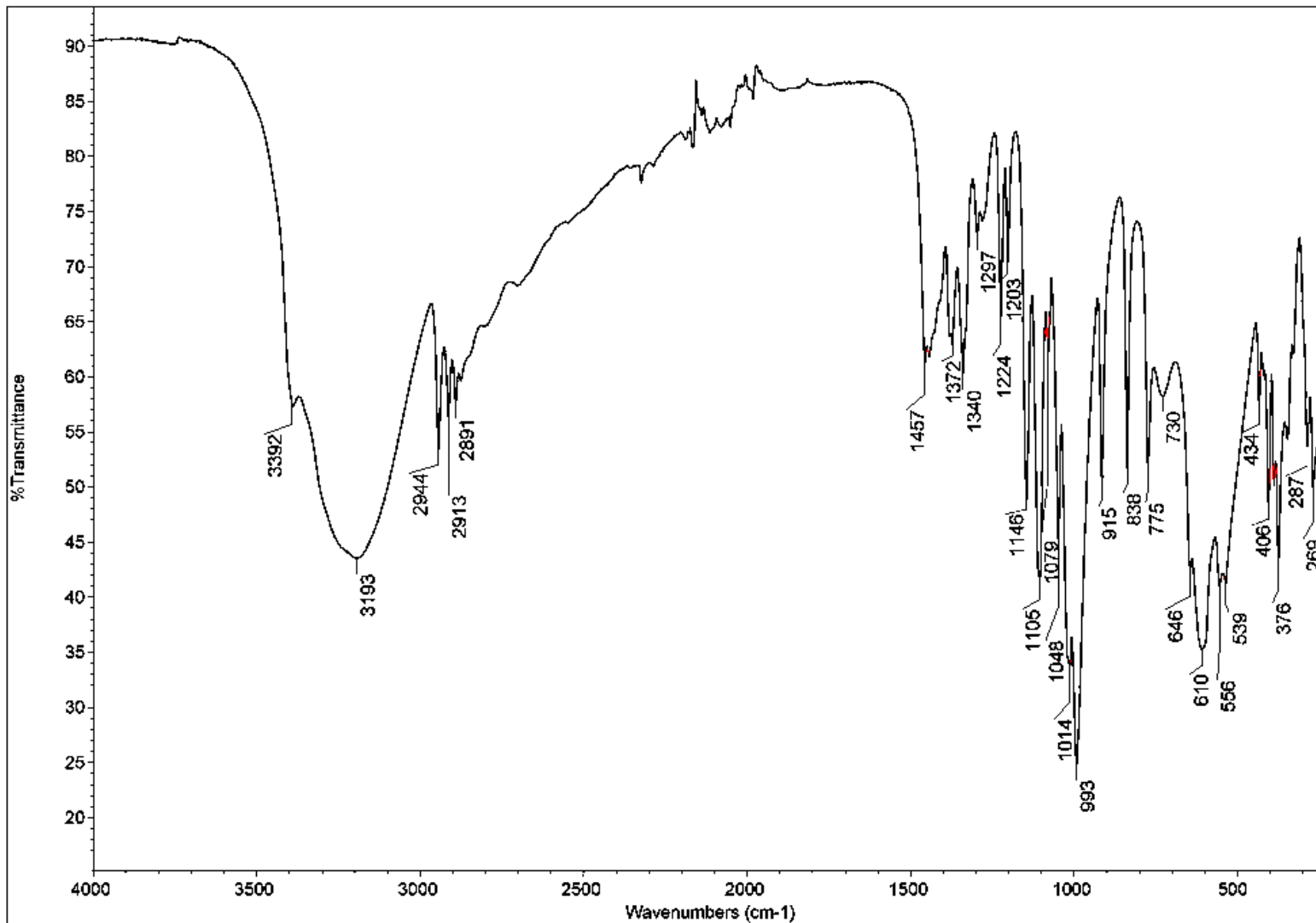


Figure 3. The ^{13}C NMR spectrum of α -D-glucose. Upon dissolution in D_2O (top). After 24 hours (bottom).





Espectro IR de la D-glucosa



http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/wp-content/uploads/2015/12/D-Glucose.png



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

Aldosa	α - Piranosa	β - Piranosa	α - Furanosa	β - 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 ^a	31	37	16	16
Galactosa	27	73		<1
Talosa	40	29	20	11

^a 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



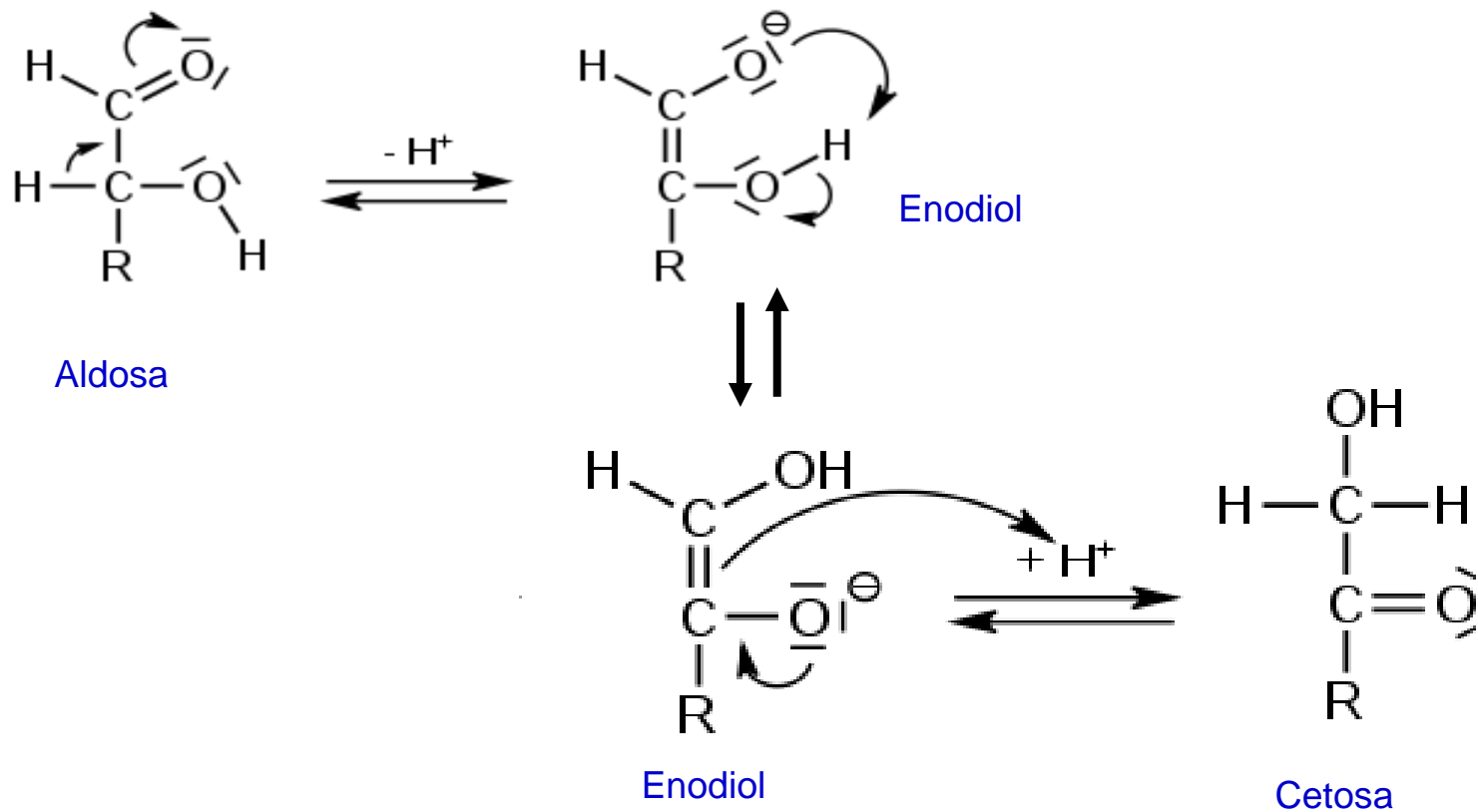
Willem Carel Antoon Alberda van
Ekenstein
Químico alemán
1858-1937

https://en.wikipedia.org/wiki/Cornelis_Adriaan_Lobry_van_Troostenburg_de_Bruyn#/media/File:Bruyn.jpg

https://nl.wikipedia.org/wiki/Willem_Carel_Antoon_Alberda_van_Ekenstein



Rearreglo Lobry de Bruyn–Alberda–van Ekenstein

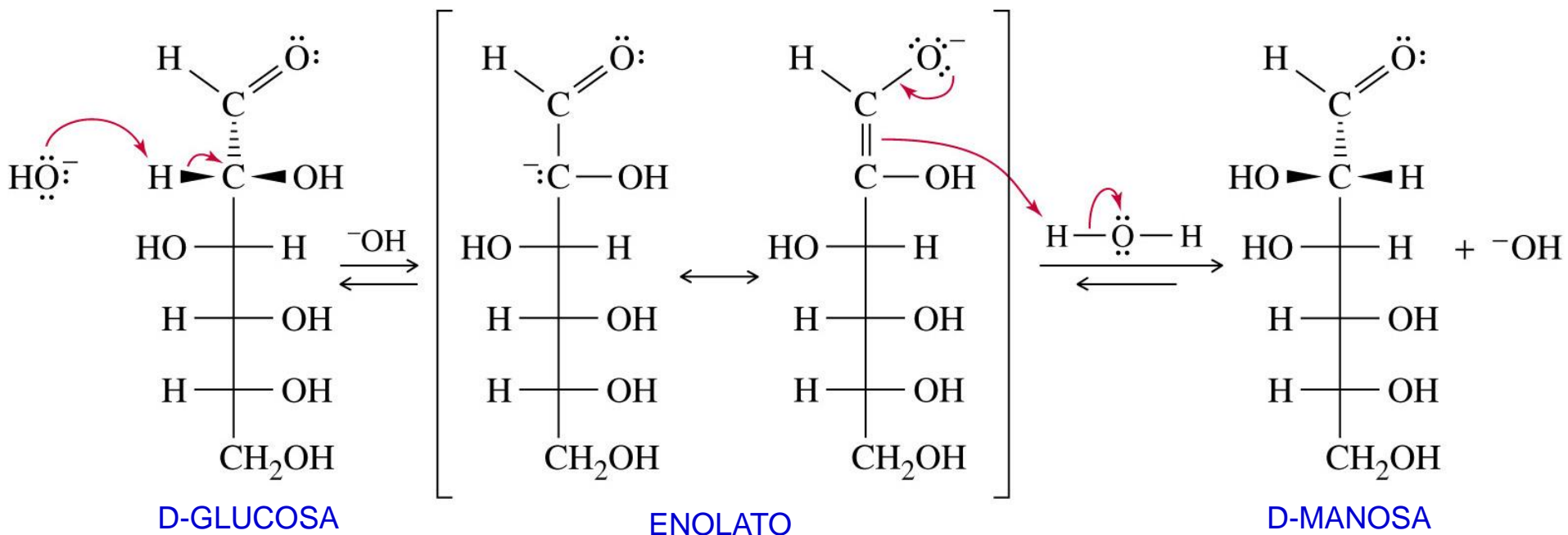


REACCIONES DE LOS CARBOHIDRATOS

TRANSPOSICIÓN LOBRY de BRUYN-van EKENSTEIN

Abstracción del protón en el C α

Reprotonación

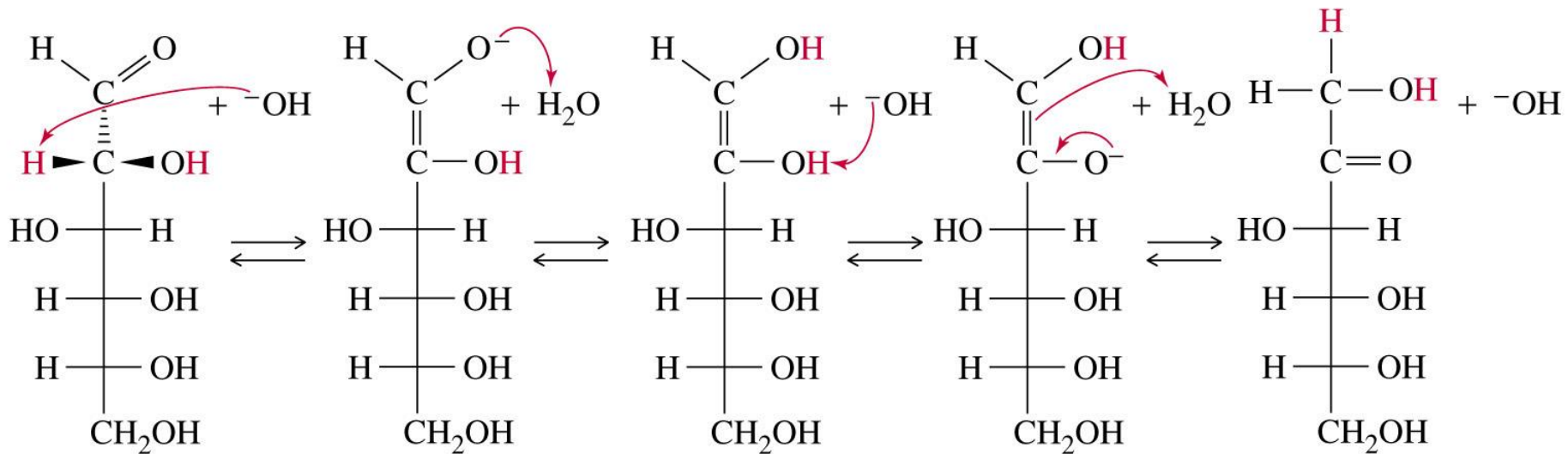


Paso. 1
Abstracción del
protón en el C α

Paso. 2
Reprotonación
en el O

Paso. 3
Desprotonación
del O en C2

Paso. 4
Reprotonar en C1



D-GLUCOSA

ENOLATO

ENODIOL

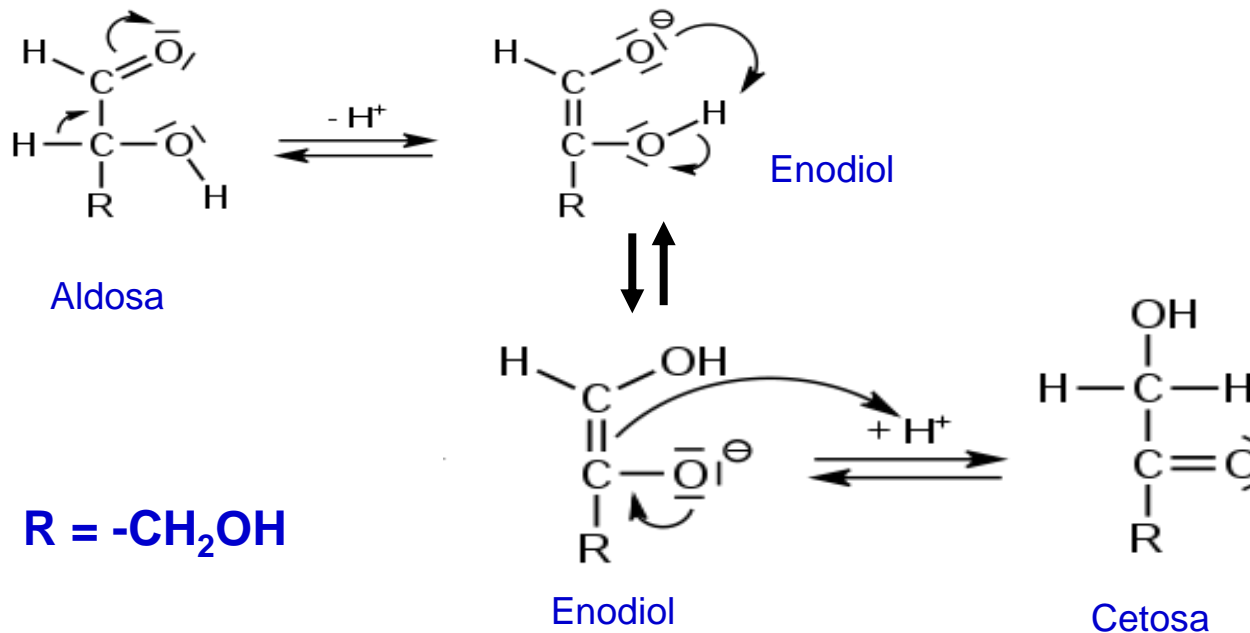
ENOLATO

D-FRUCTOSA



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

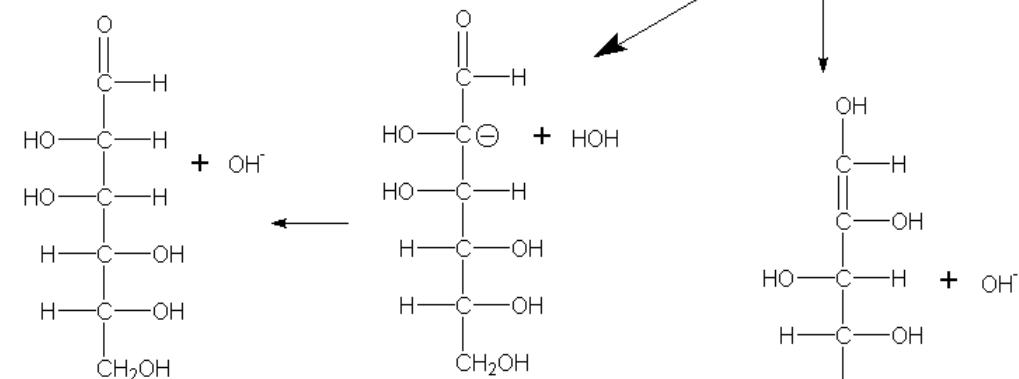
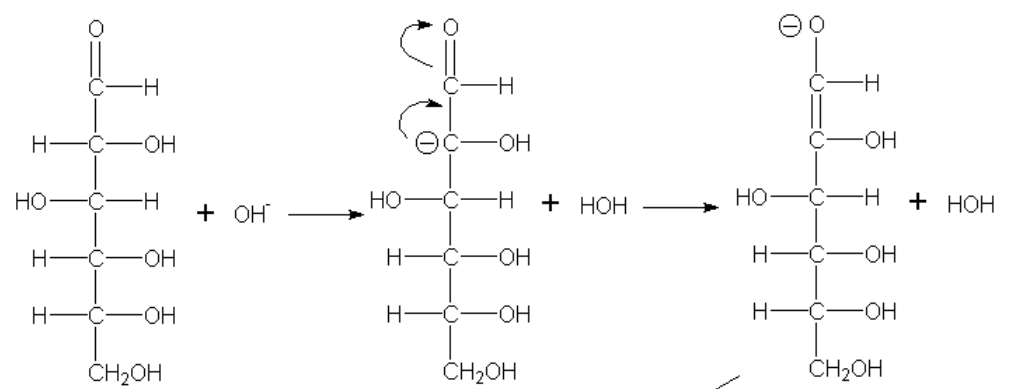
Una reacción de rearrreglo típica es entre la aldotriosa gliceraldehído y la cetotriosa dihidroxiacetona en un equilibrio químico



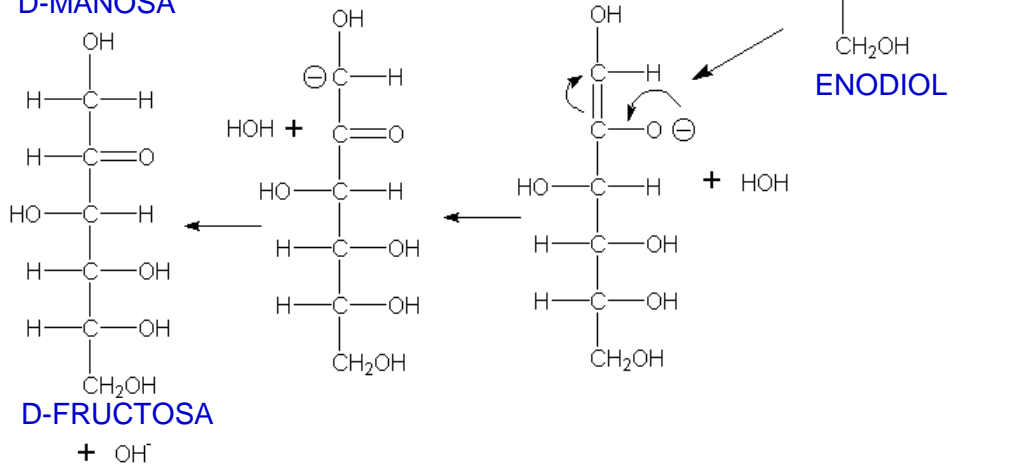
Momcilo Miljkovic *Carbohydrates: Synthesis, Mechanisms, and Stereoelectronic Effects* 2009



D-GLUCOSA



D-MANOSA

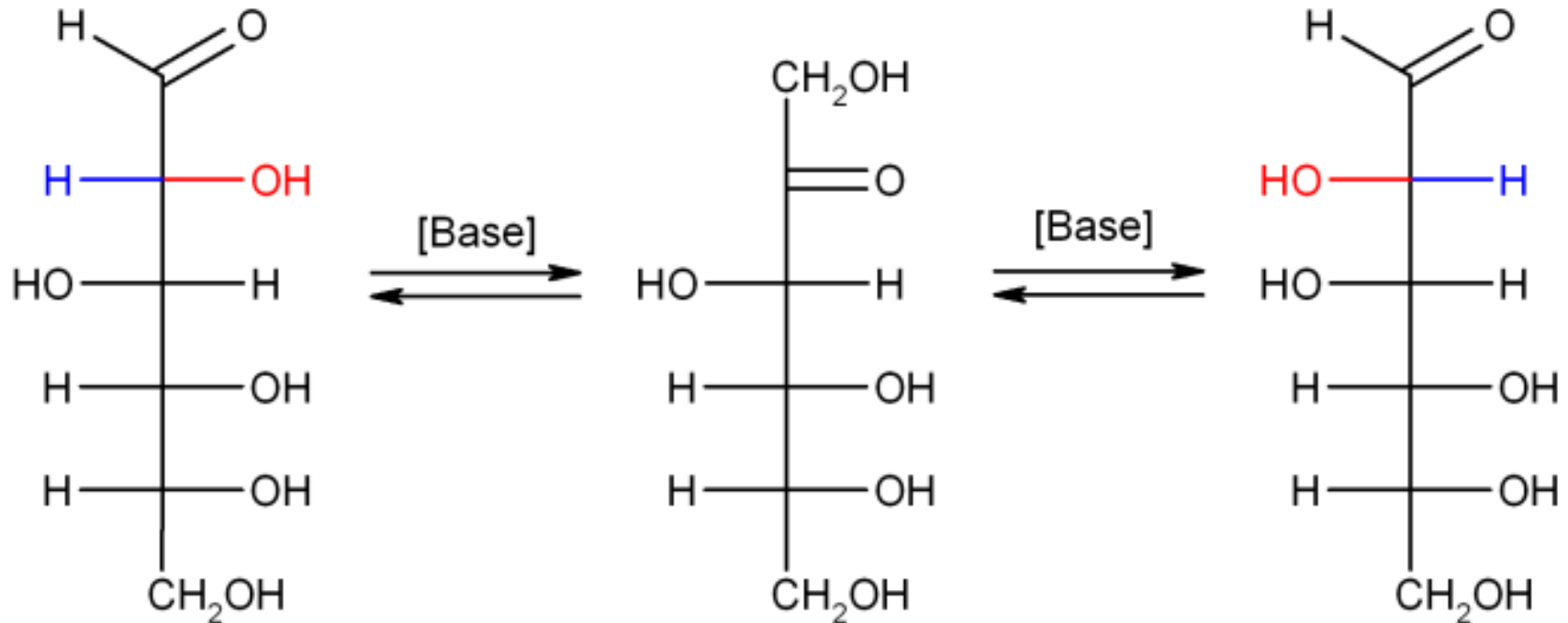


D-FRUCTOSA

+ OH⁻



REACCIÓN DE EPIMERIZACIÓN



D-GLUCOSA

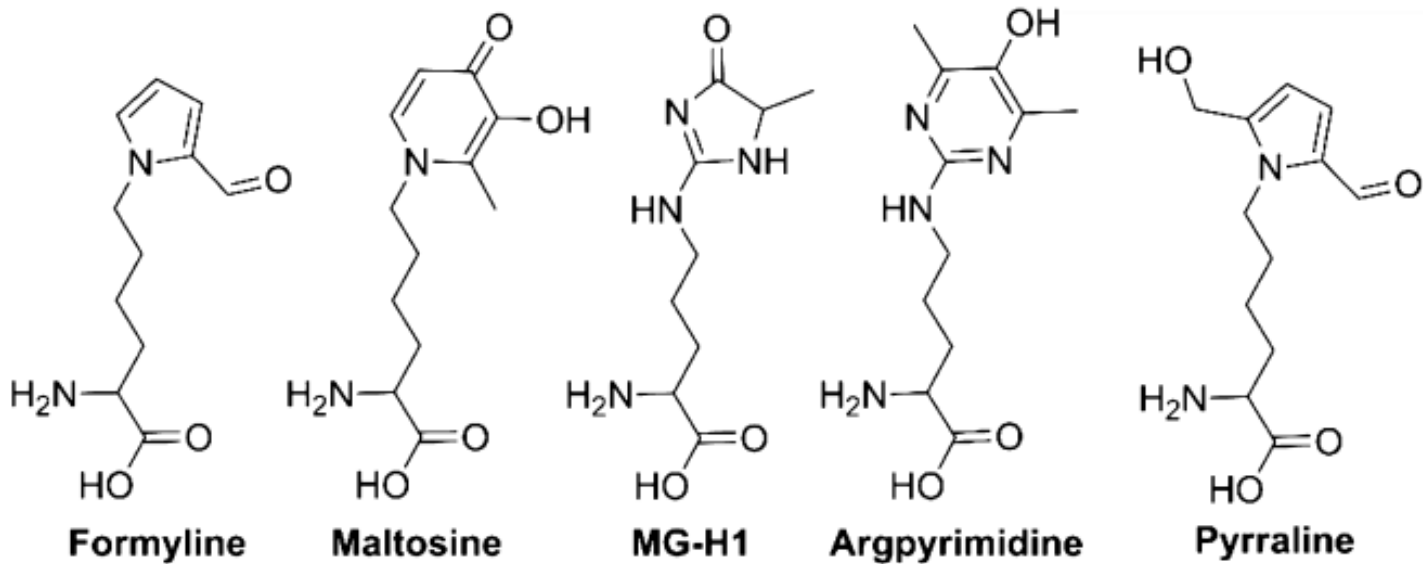
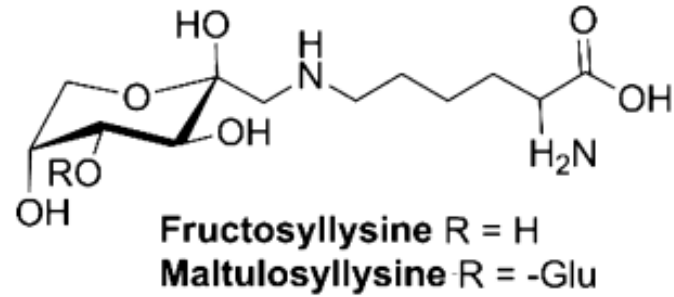
D-FRUCTOSA

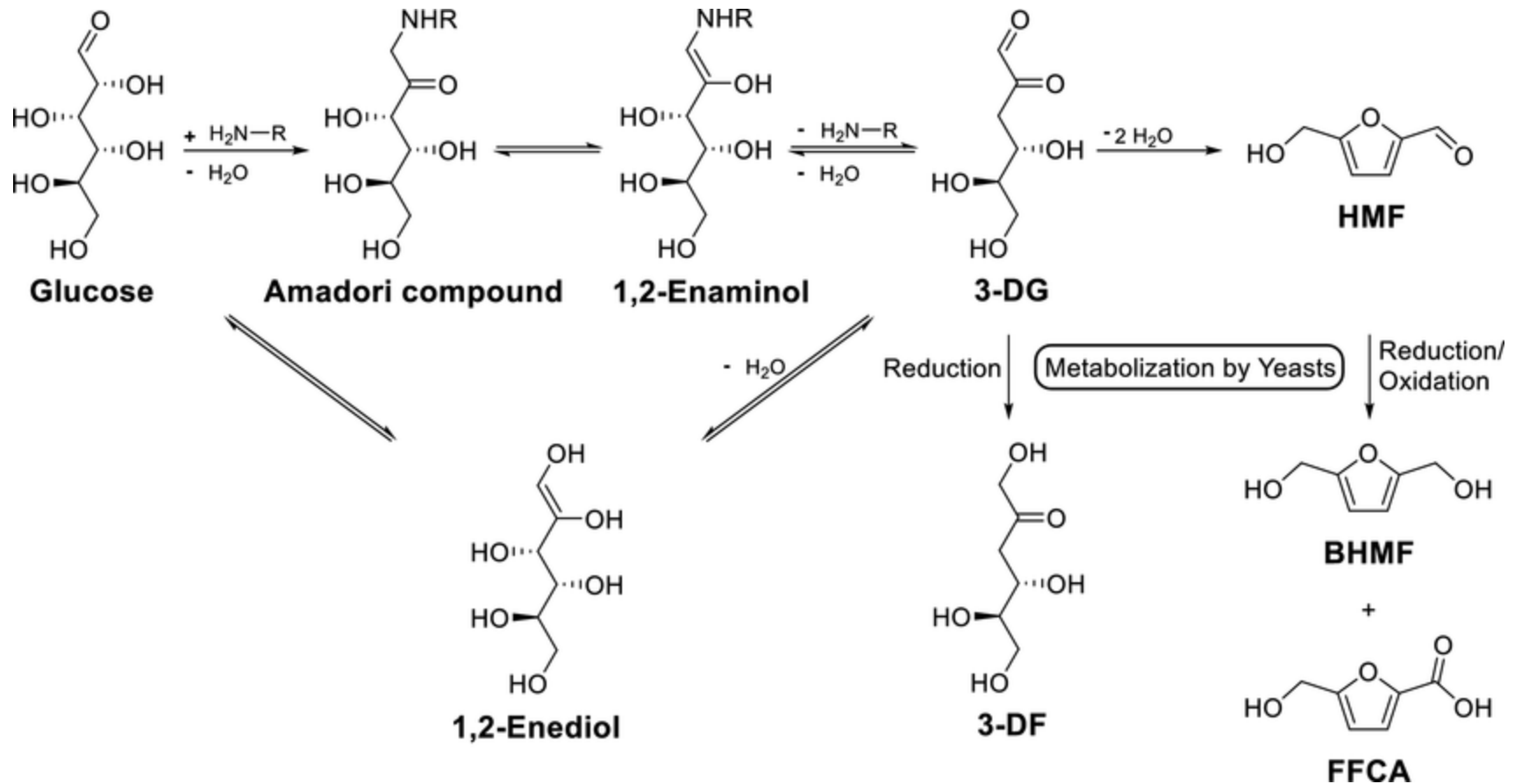
D-MANOSA

https://en.wikipedia.org/wiki/Lobry_de_Bruyn%E2%80%93van_Ekenstein_transformation#/media/File:Glucose_Fructose_Mannose_Gleichgewicht.png



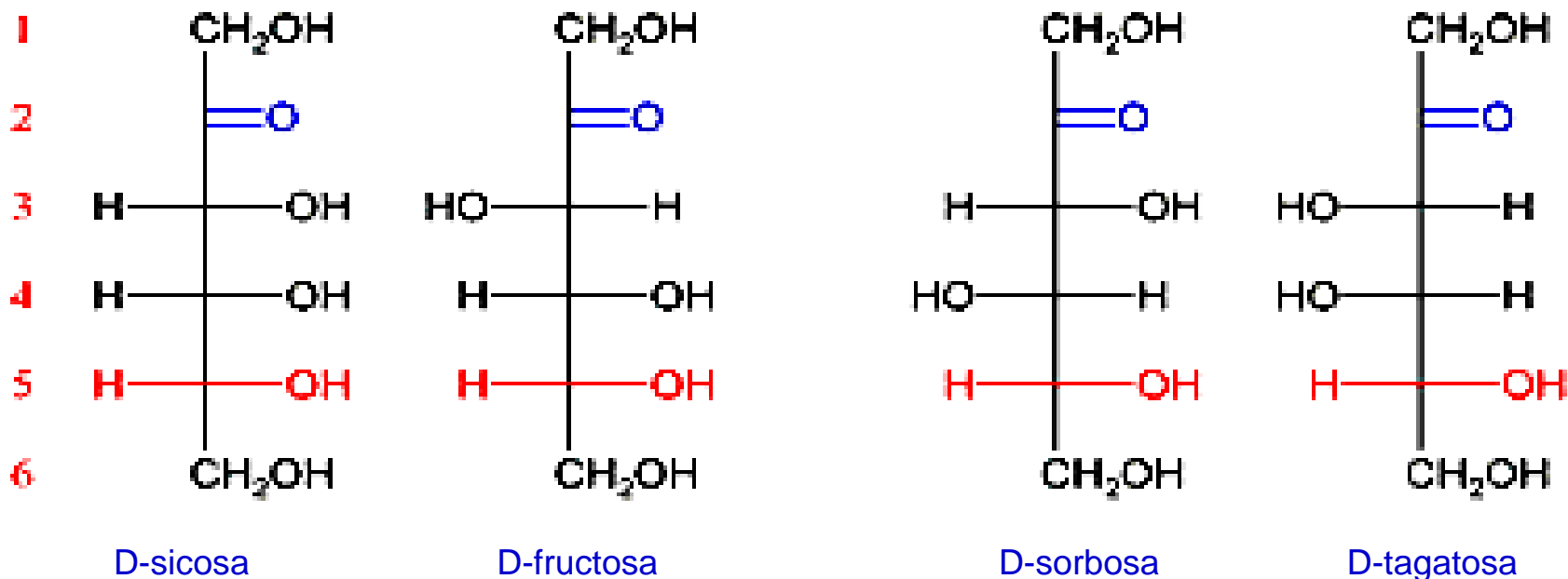
PRODUCTOS DE MAILLARD EN LA PRODUCCIÓN DE CERVEZA



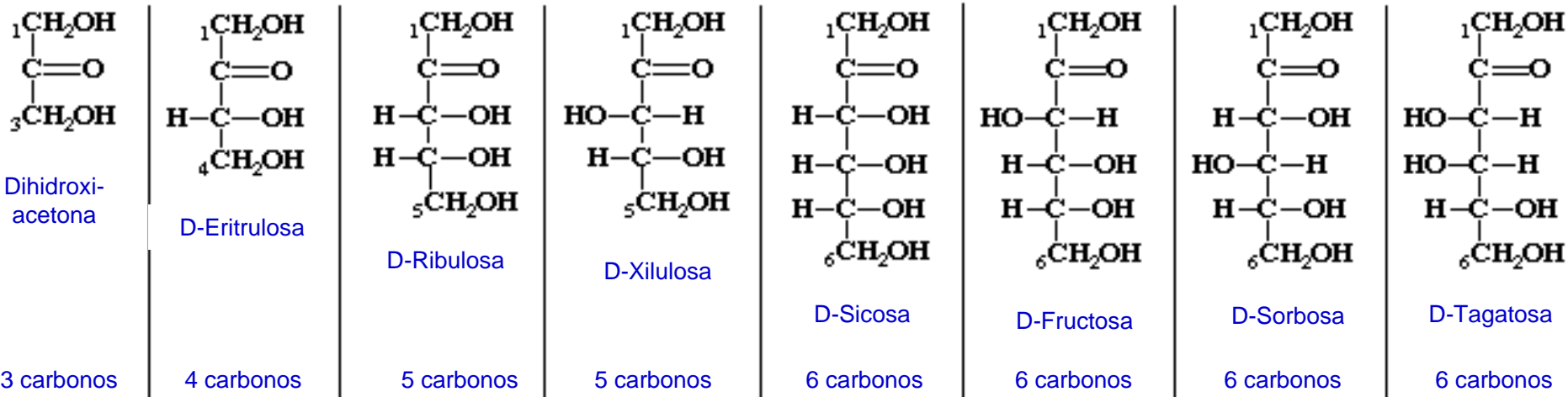


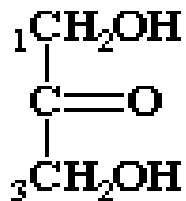


2-cetohecosas



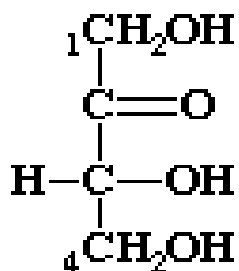
2-cetosas





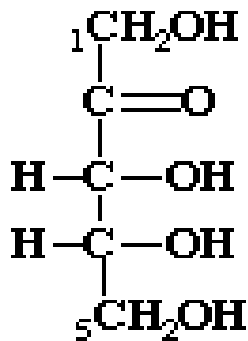
Dihidroxiacetona
acetone

3 carbonos



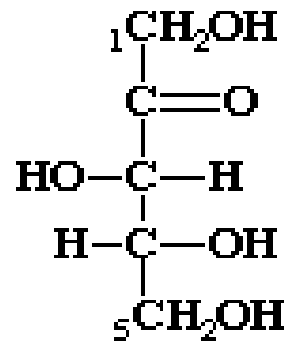
D-Eritulosa

4 carbonos



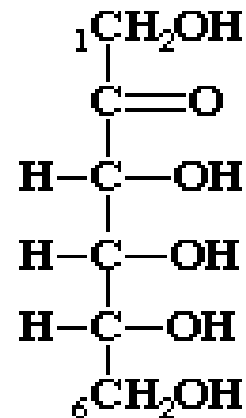
D-Ribulosa

5 carbonos



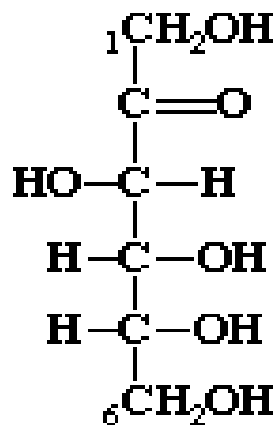
D-Xilulosa

5 carbonos



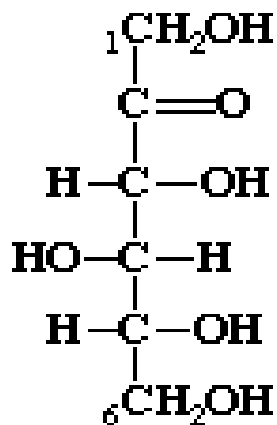
D-Sicosa

6 carbonos



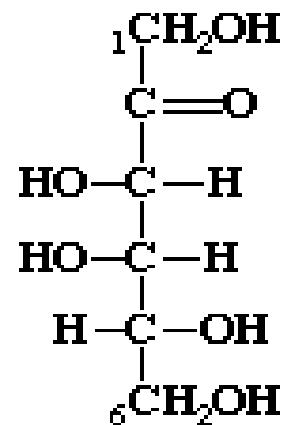
D-Fructosa

6 carbonos



D-Sorbosa

6 carbonos

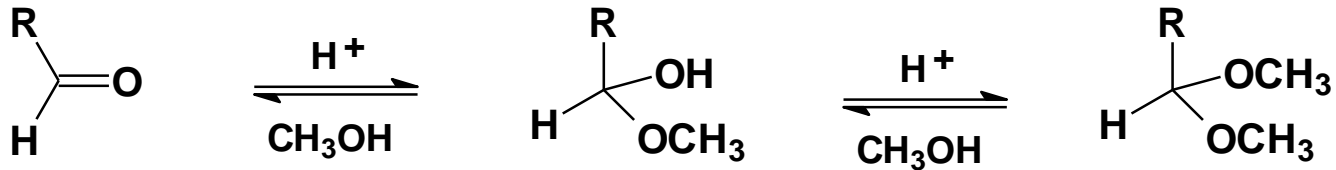


D-Tagatosa

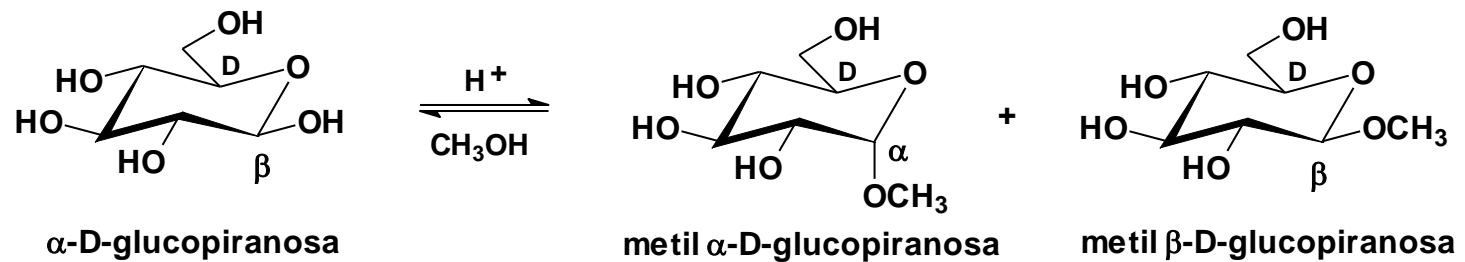
6 carbonos

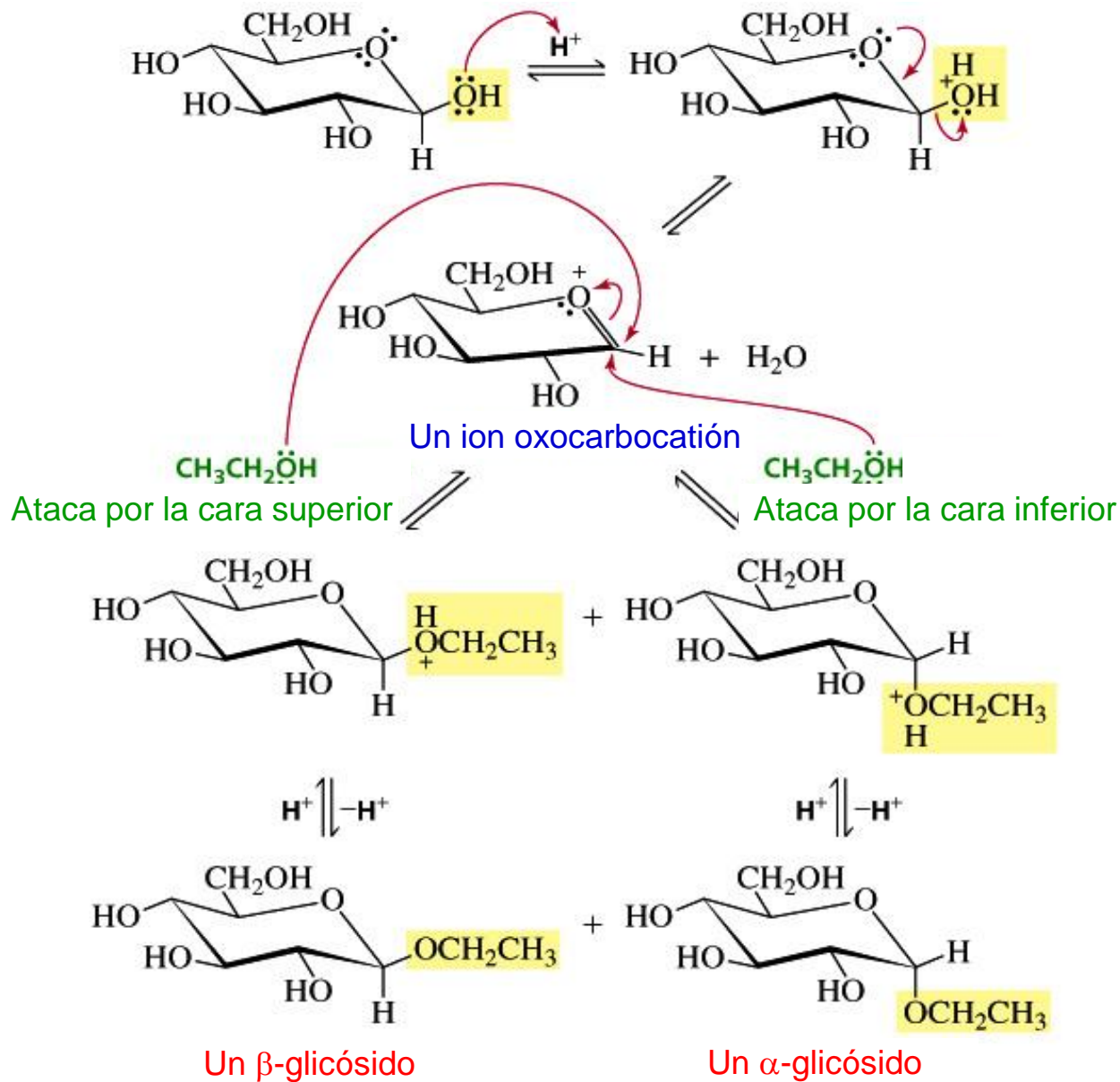


Obtención de acetales y cetales



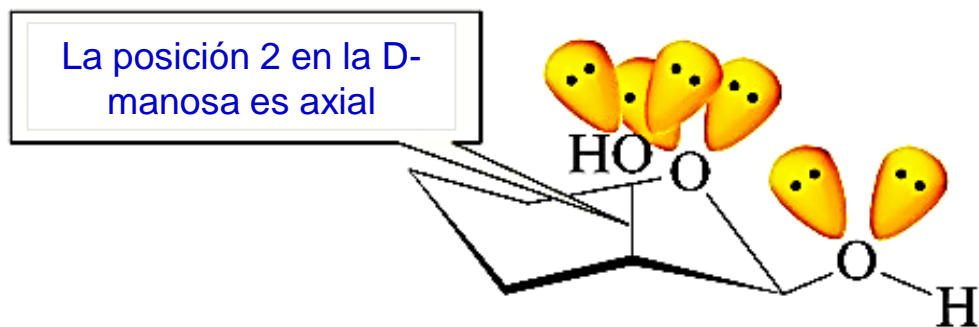
Obtención de glicósidos (acetales).



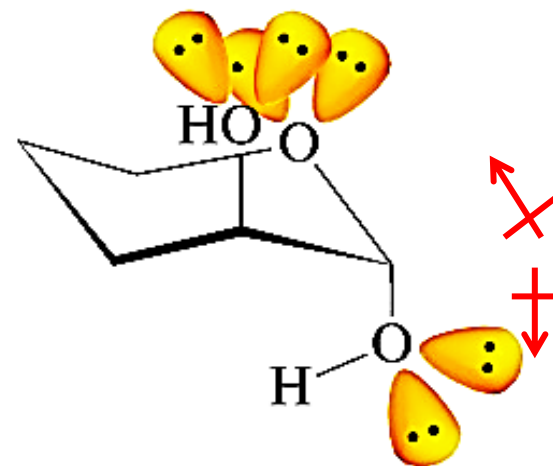


Efecto Anomérico

La formación de un glicósido favorece el producto α -glucosido: efecto anomérico



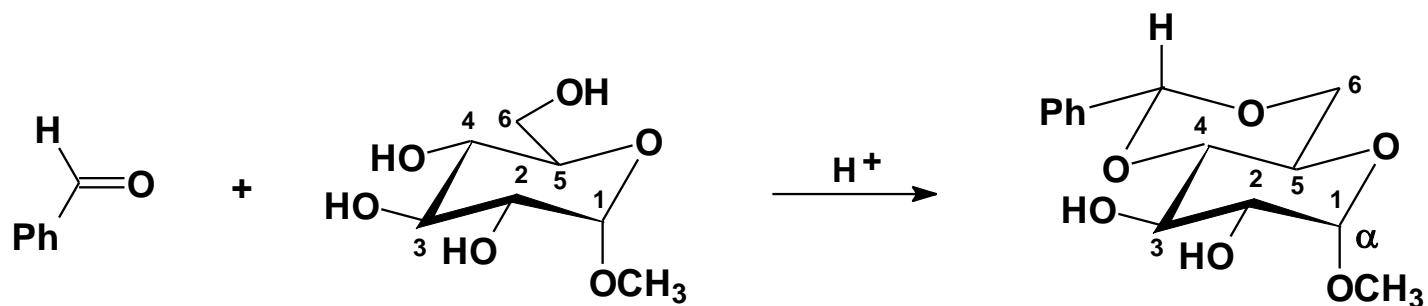
Menos estable



Mas estable



Obtención de acetales.



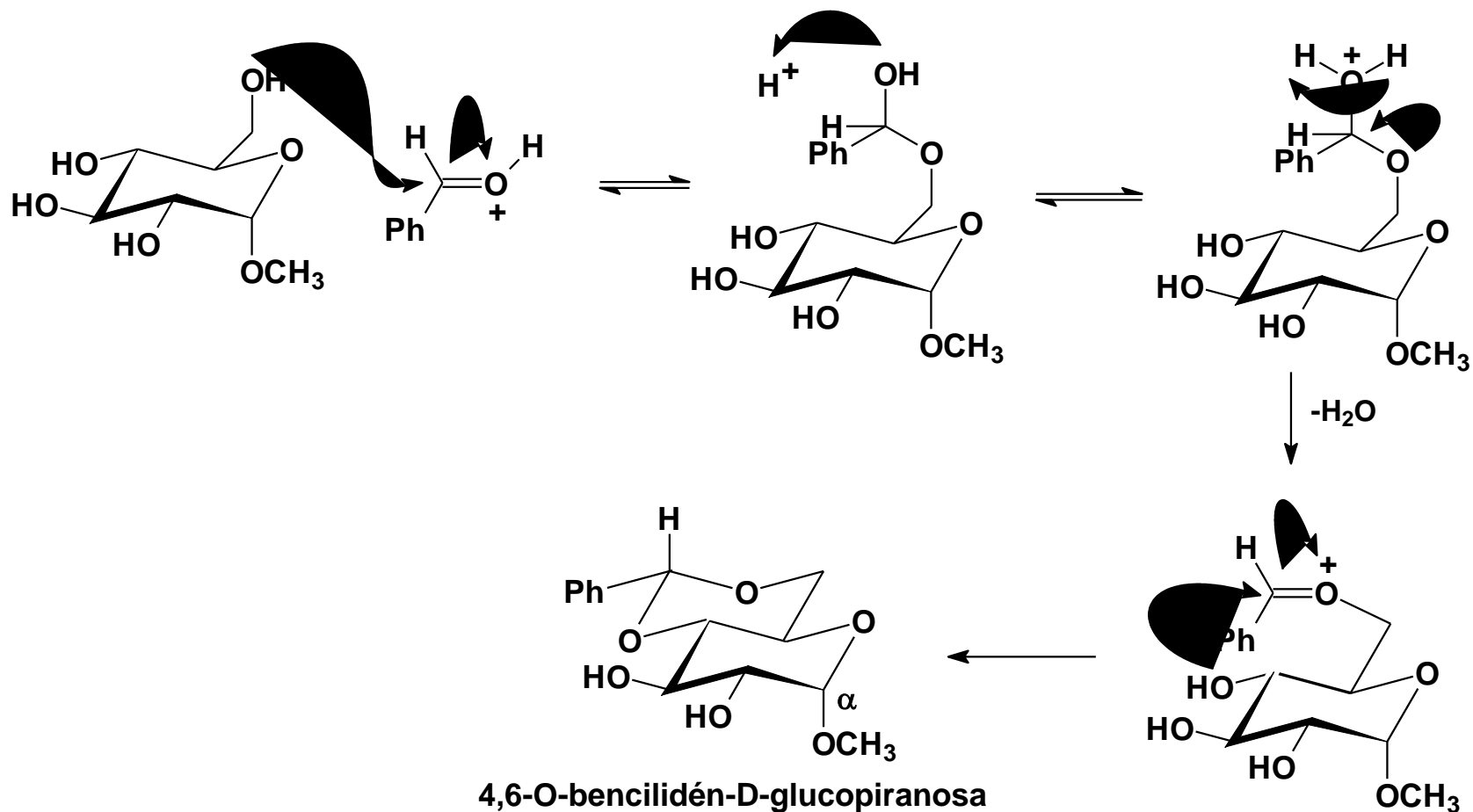
Benzaldehído

Metil α -D-Glucopiranos

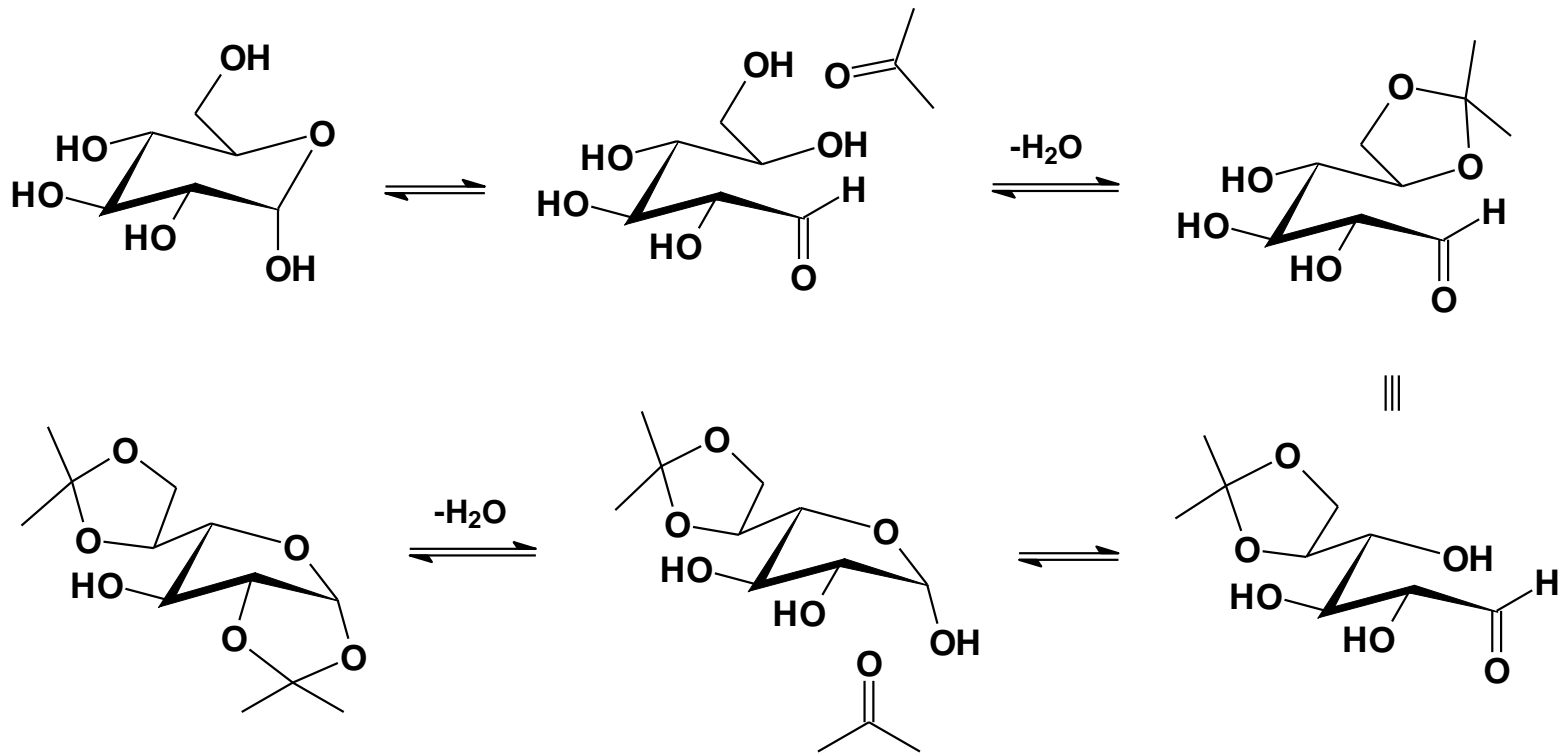
4,6-O-Bencilidén-D-glucopiranos



Mecanismo de reacción para la obtención de acetales.

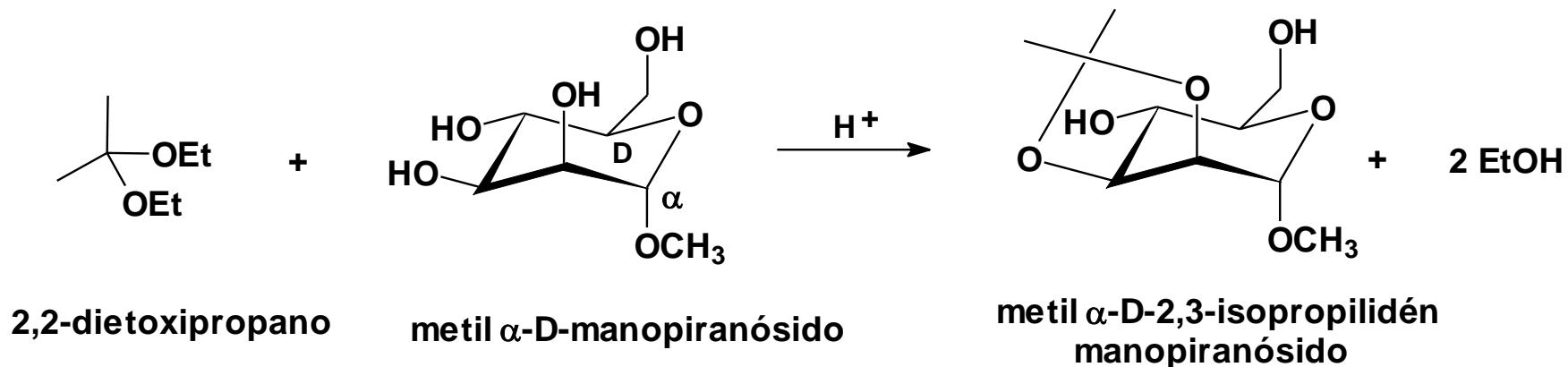
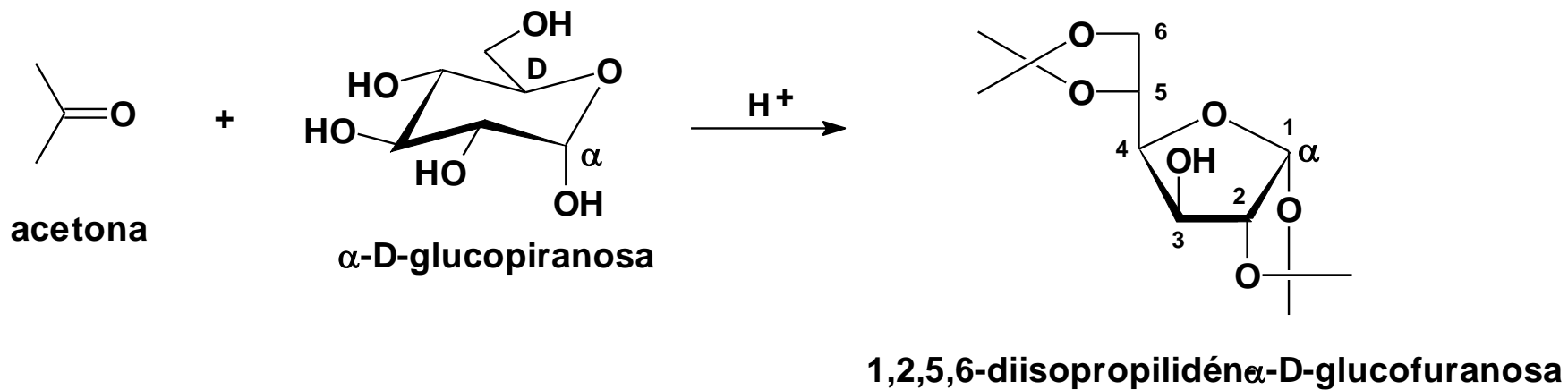


Obtención de cetales.

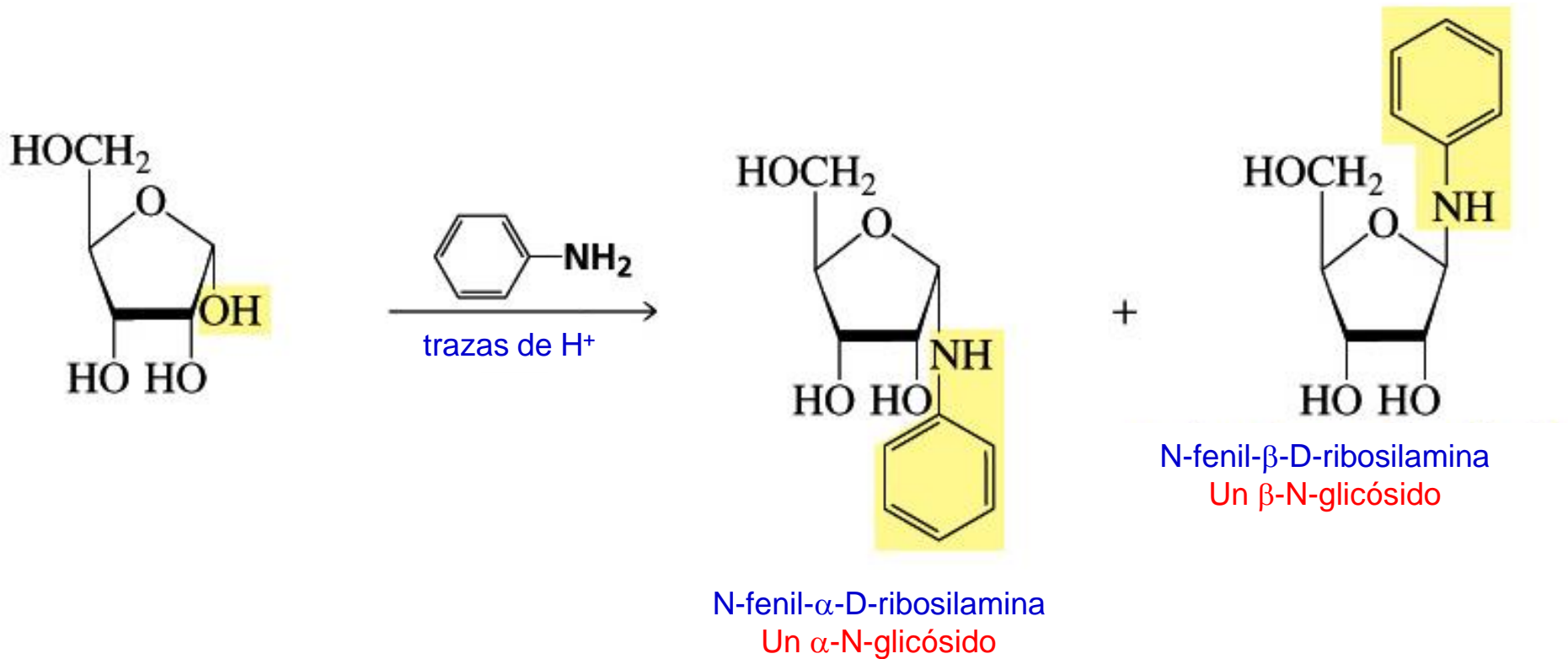


1,2,5,6-diisopropilidén- α -D-glucopiranososa

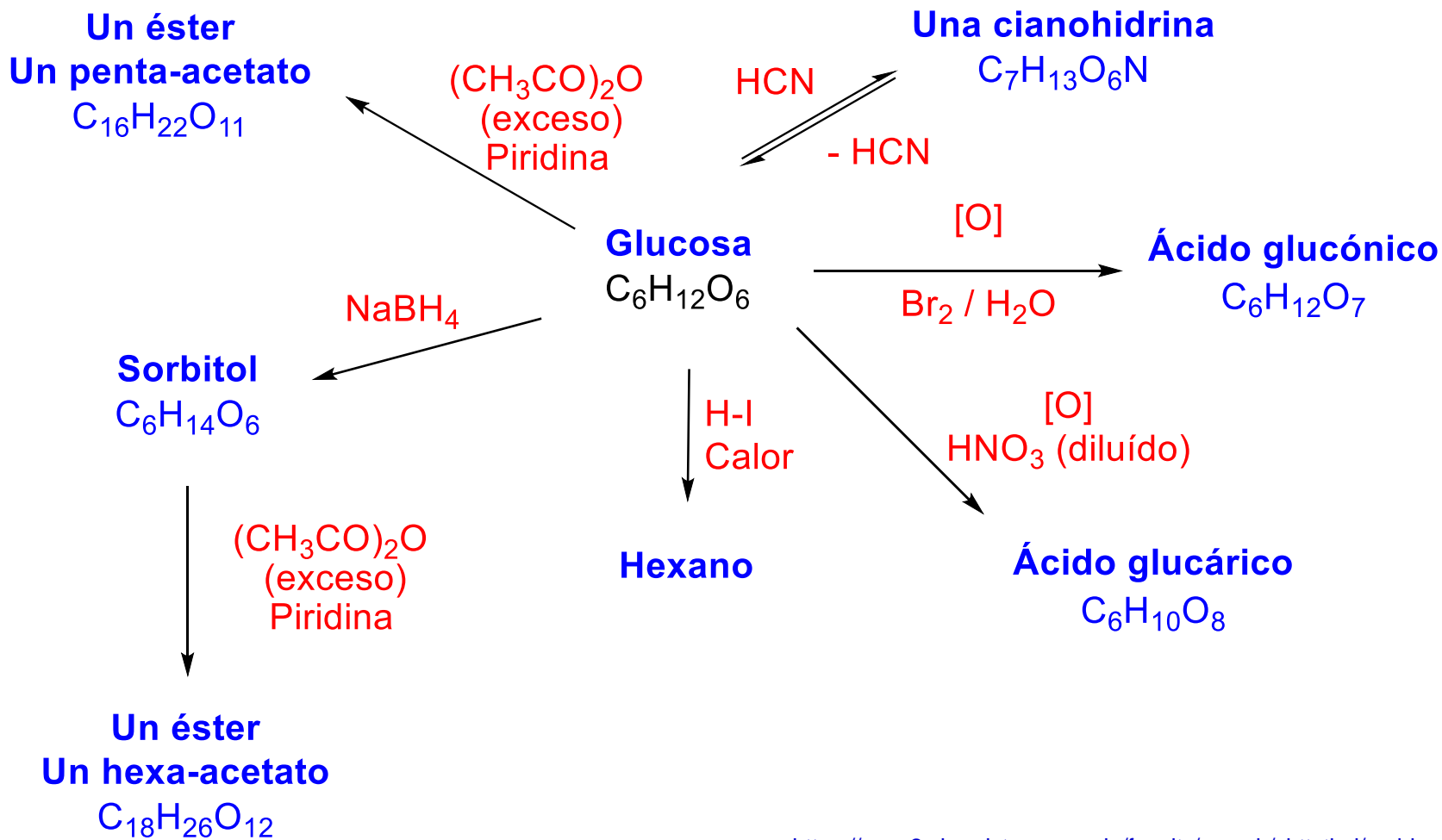




Formación de un *N*-Glicósido

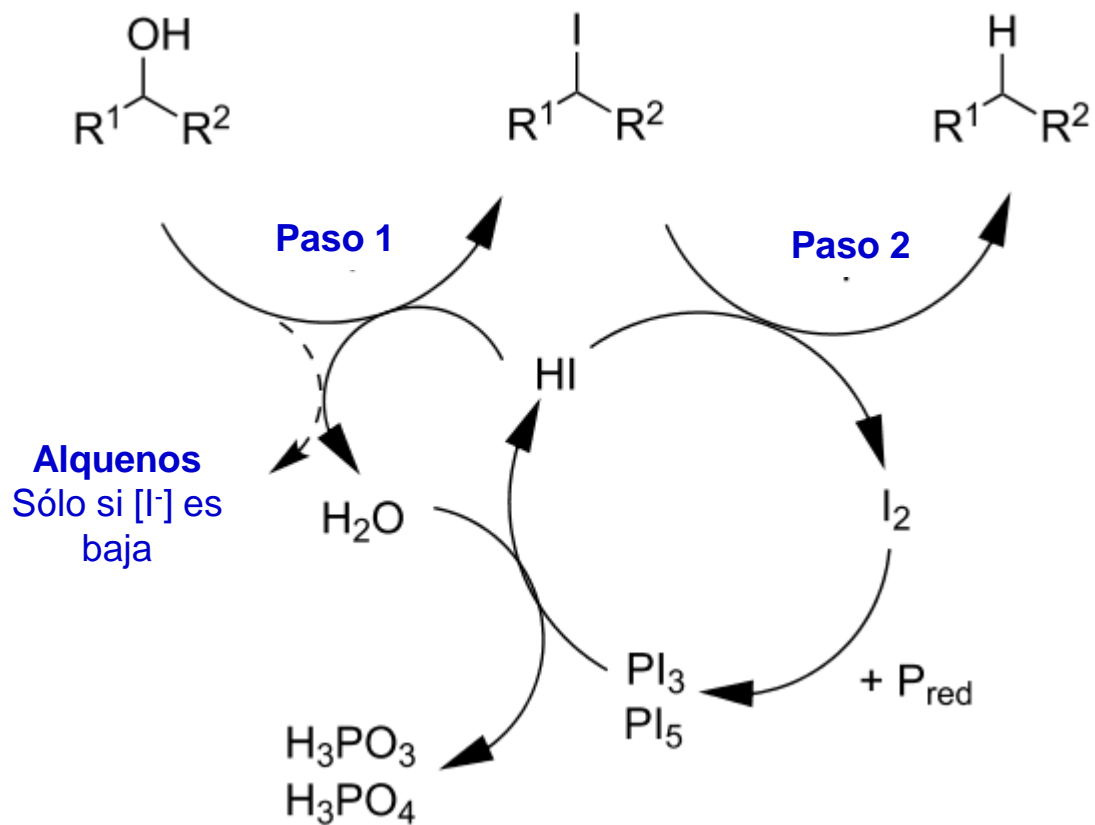
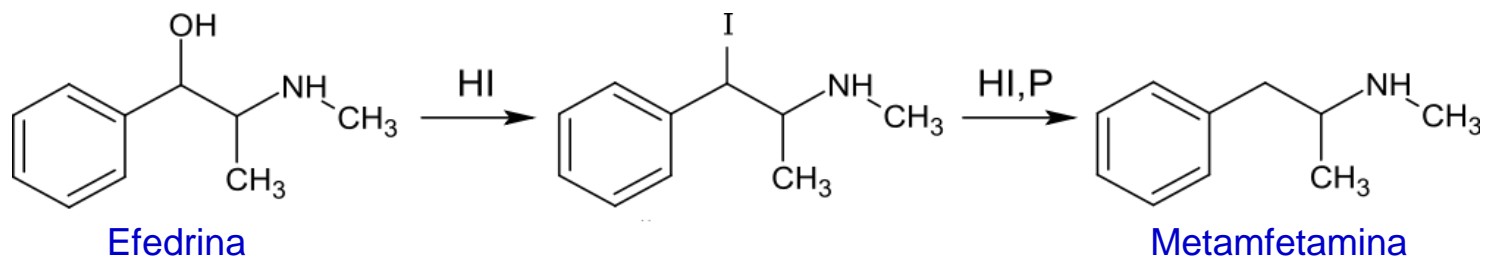


REACCIONES



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



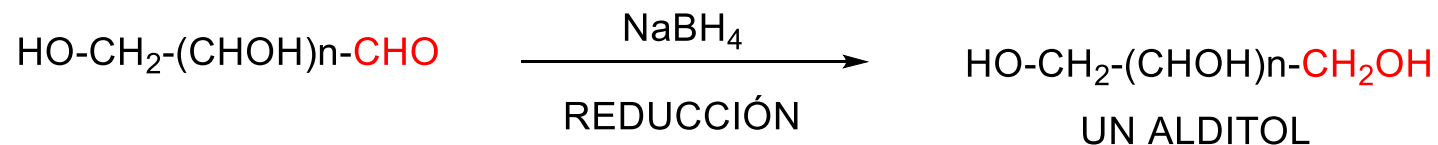
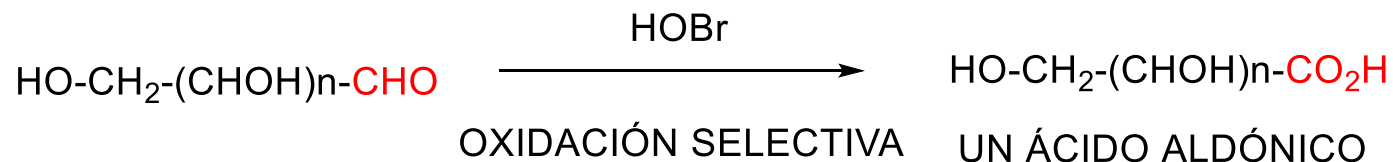


<https://chemistry.stackexchange.com/questions/15586/hi-p-reduction-mechanism>

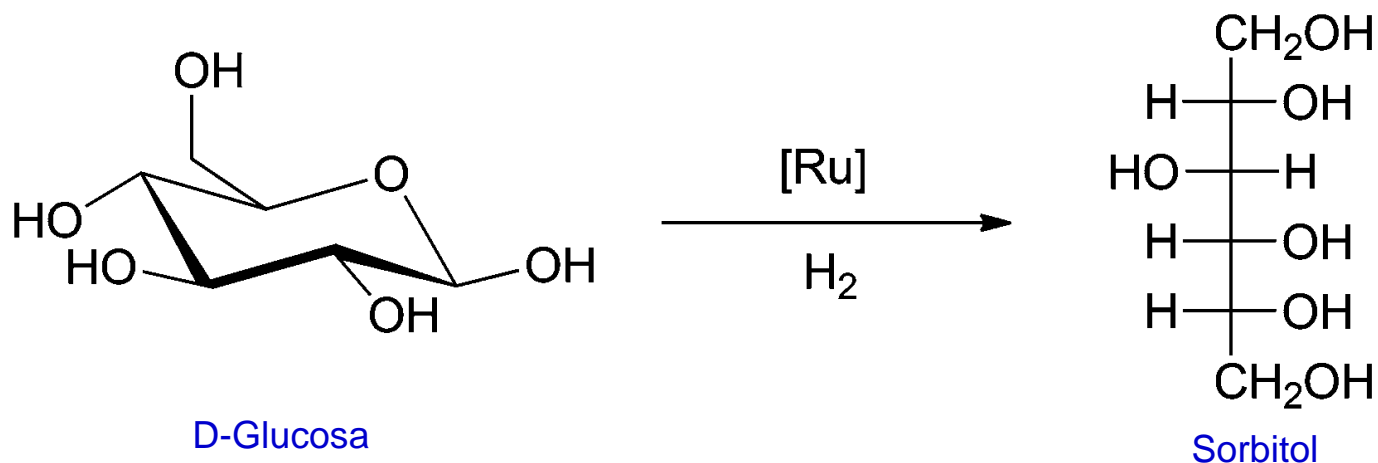


REACCIONES DE OXIDACIÓN DE UNA ALDOSA

RESUMEN DE REACCIONES



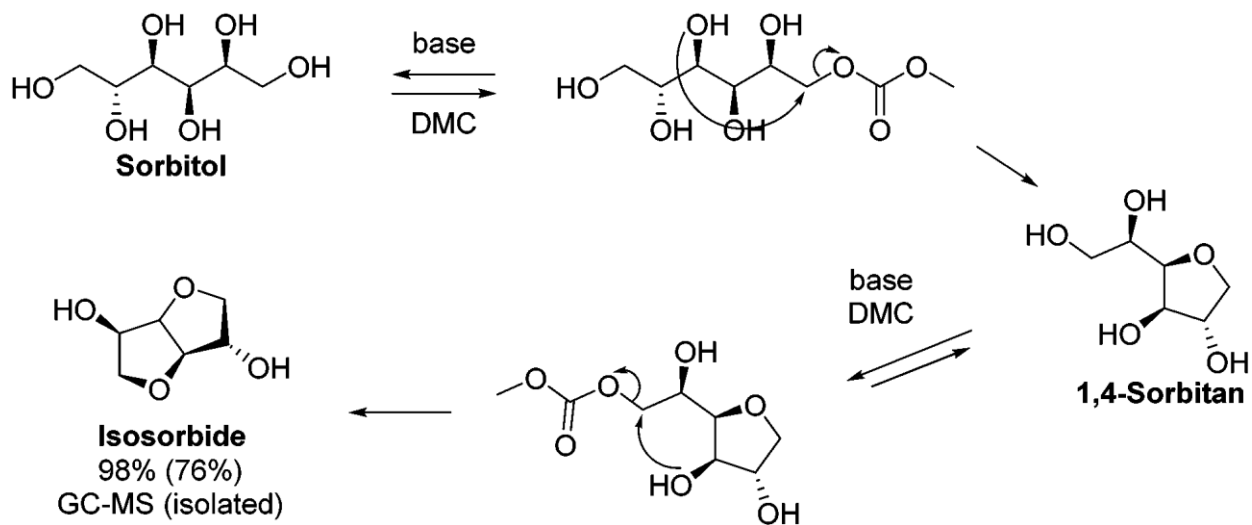
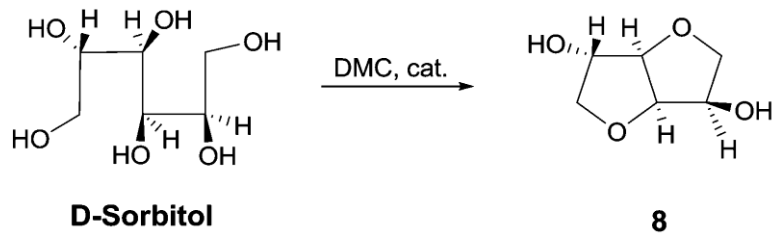
Reducción catalítica de D-Glucosa



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

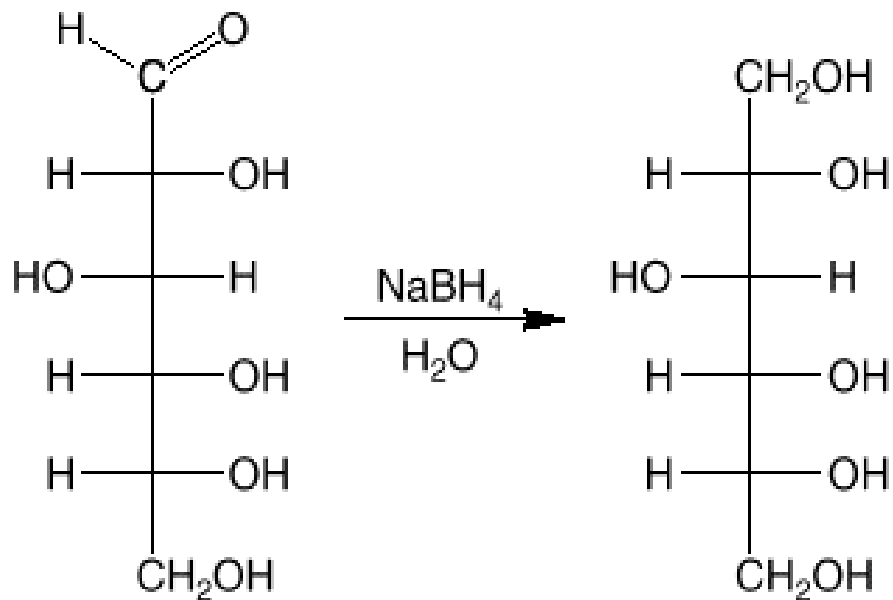
Green Chem., 2015, 17, 40 Received 9th
www.rsc.org/greenchem





Reacción de reducción:

Con NaBH_4 da D-glucitol (sorbitol), $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$.

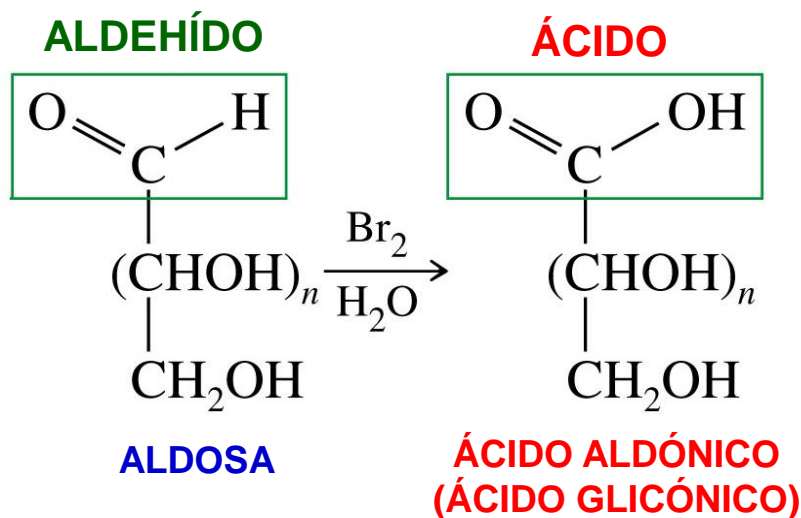


D-glucosa

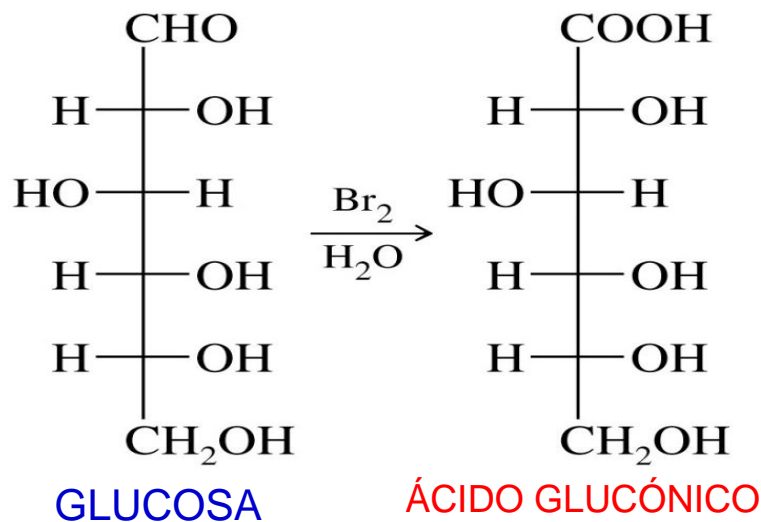
D-glucitol
(65 %)

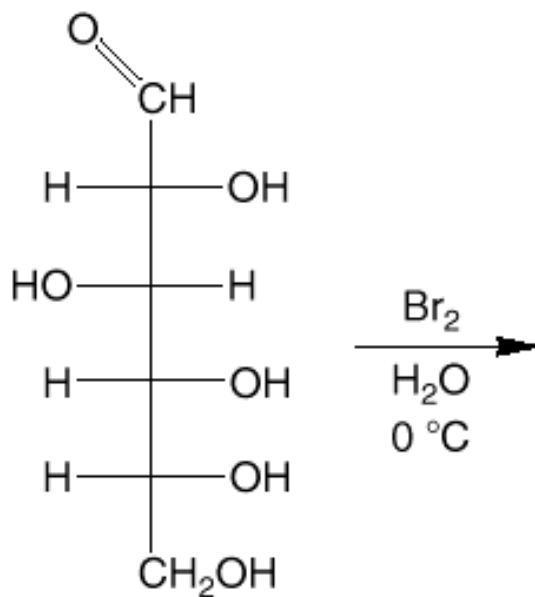


OXIDACIÓN DE ALDOSAS CON AGUA DE BROMO

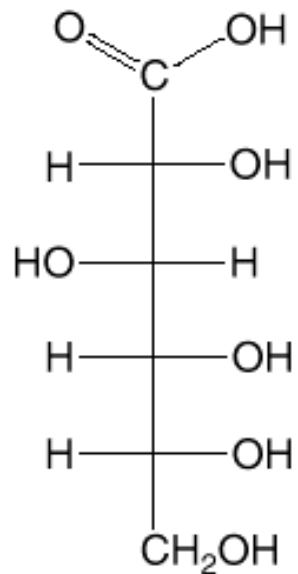


EJEMPLO





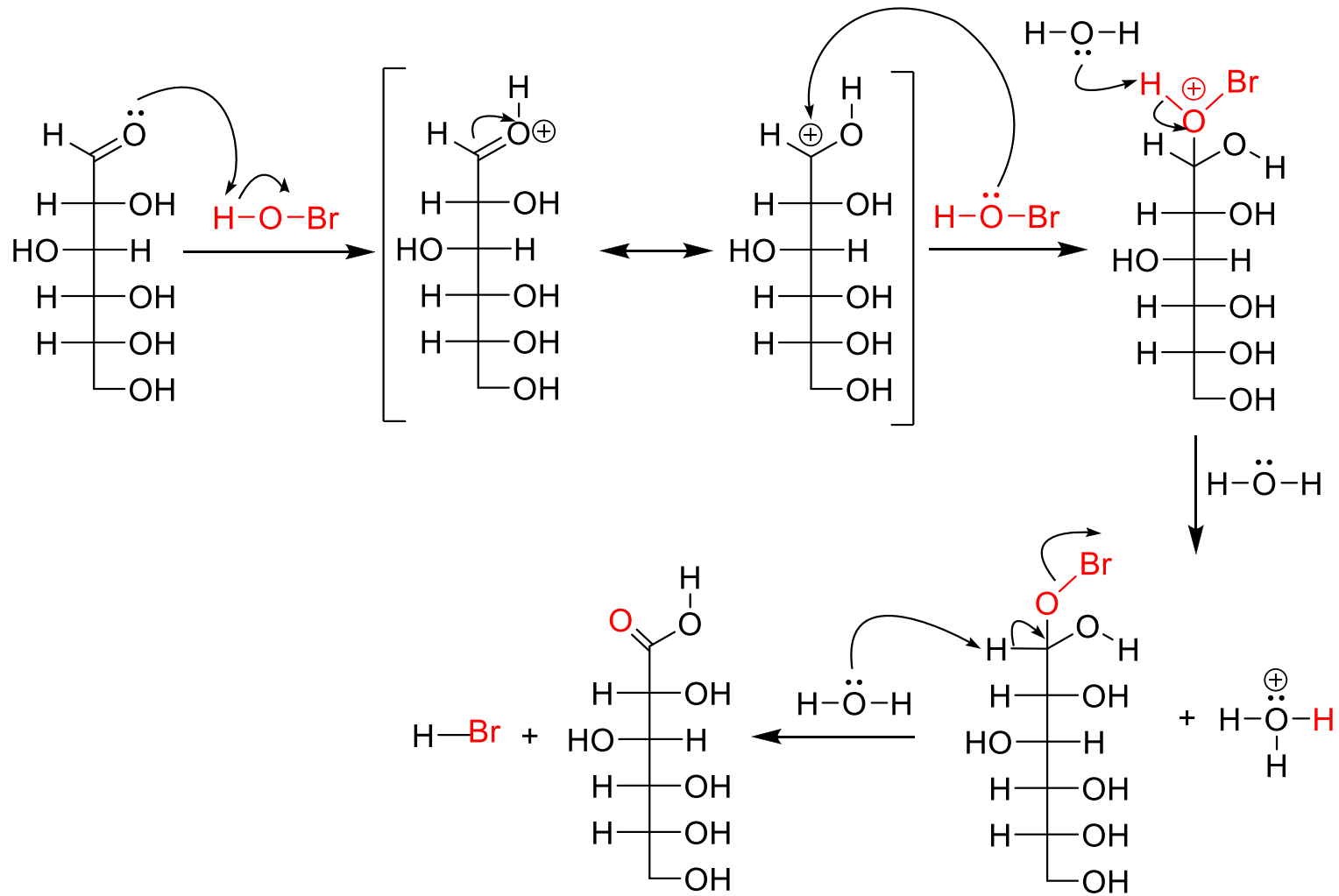
D-GLUCOSA
FORMA ABIERTA



ÁCIDO D-GLUCÓNICO
(96 %)

EN UN ÁCIDO
ALDÓNICO LOS
GRUPOS EN
LOS EXTREMOS
SON DIFERENTES

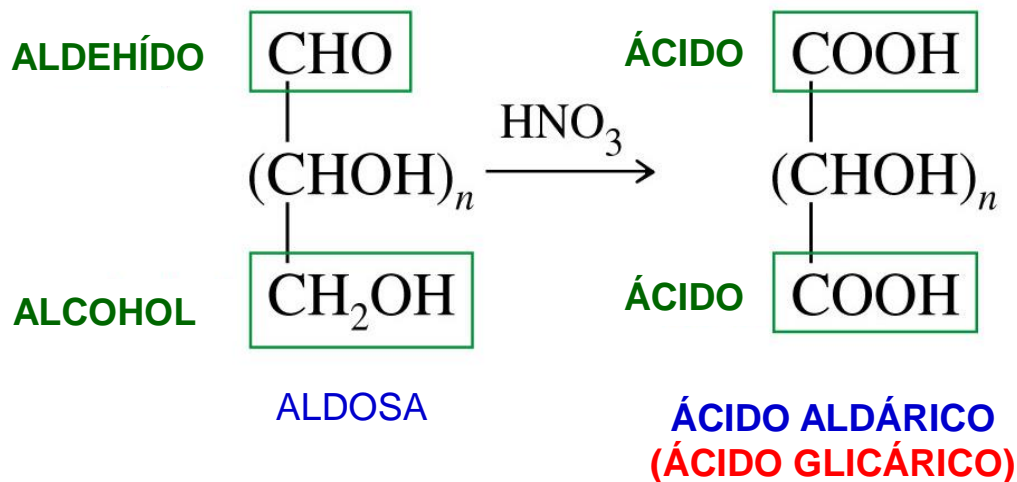




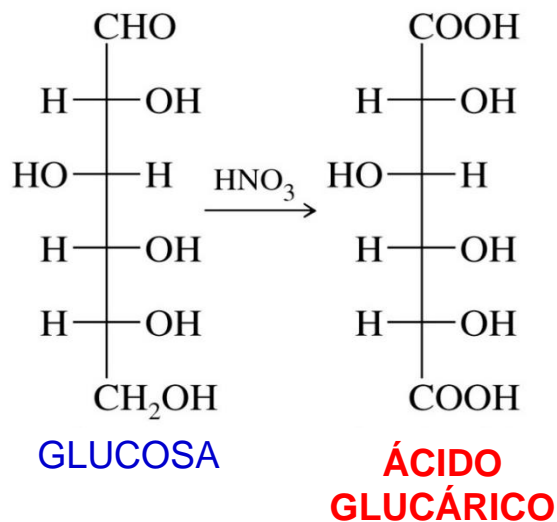
Ácido glucónico

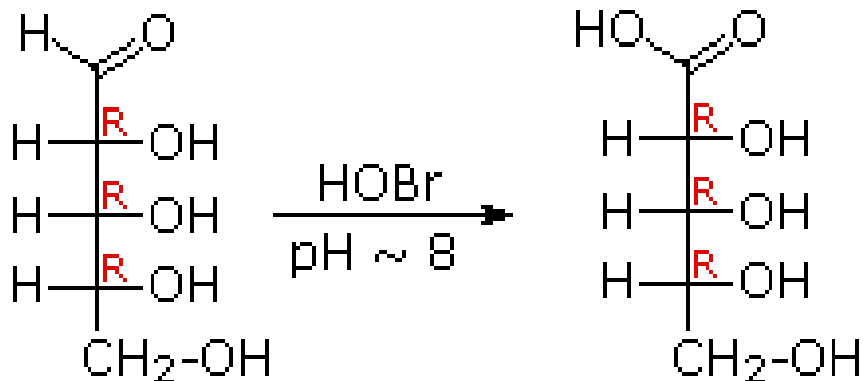


OXIDACIÓN DE ALDOSAS CON ÁCIDO NÍTRICO



EJEMPLO

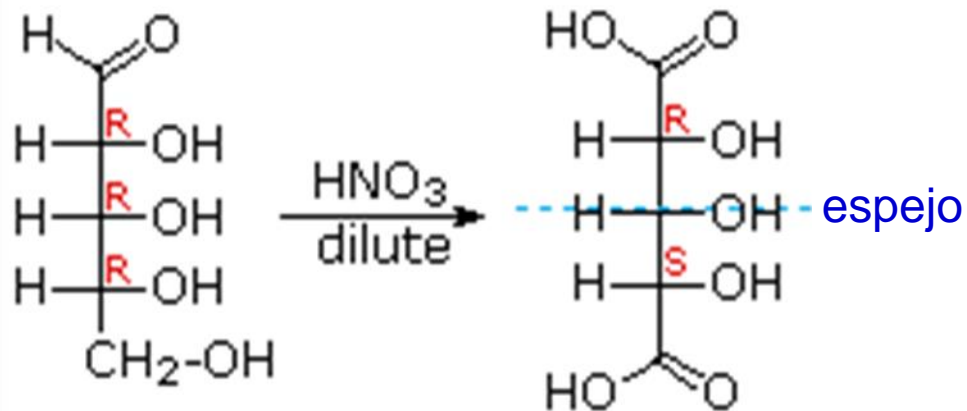




Este ácido aldónico es quiral y es ópticamente activo

D-(-)-ribosa

Ácido D-ribónico

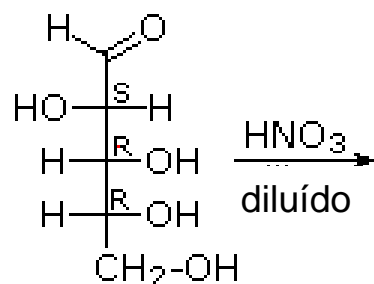


Este ácido aldérico es aquiral y es ópticamente inactivo

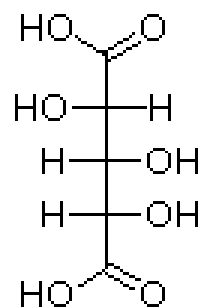
D-(-)-ribosa

Ácido D-ribárico (aquiral)

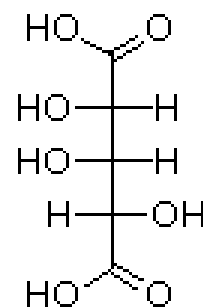




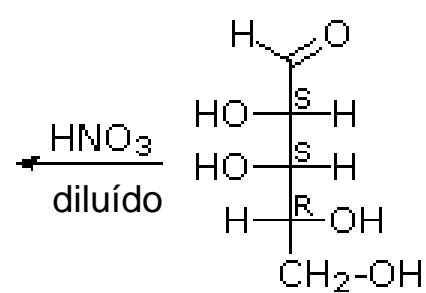
D-(-)-arabinosa



Ácido D-arabinárico



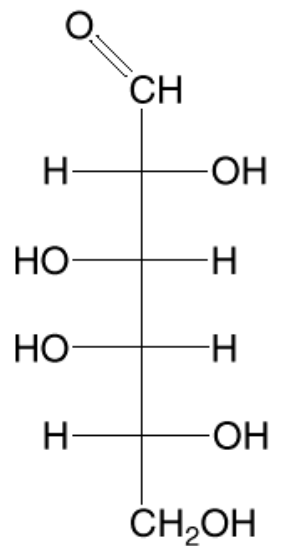
Ácido D-lixárico



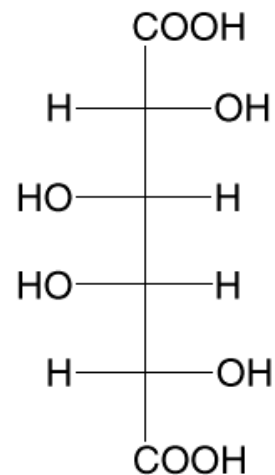
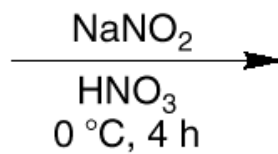
D-(-)-lixosa



EJEMPLO

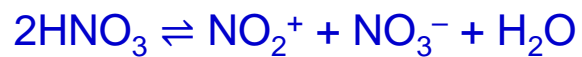
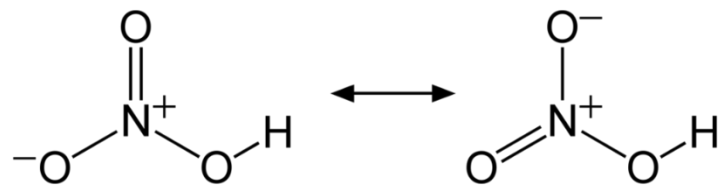


D-GALACTOSA
FORMA ABIERTA

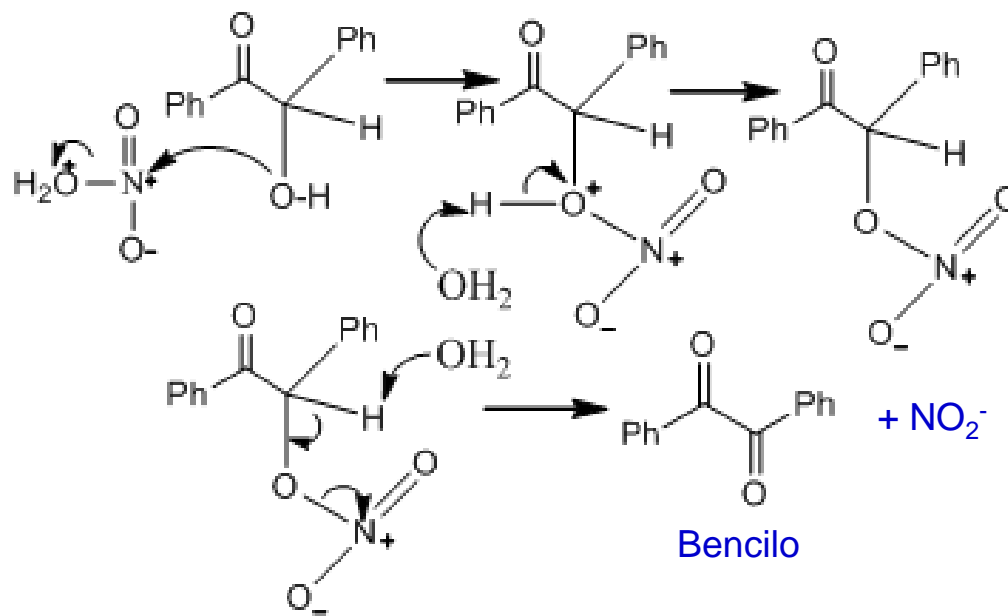


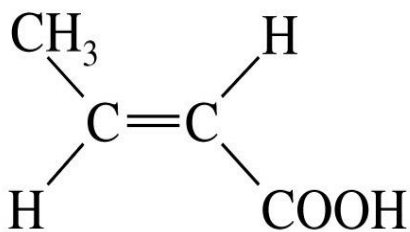
ÁCIDO D-GALACTÁRICO
(89 %)



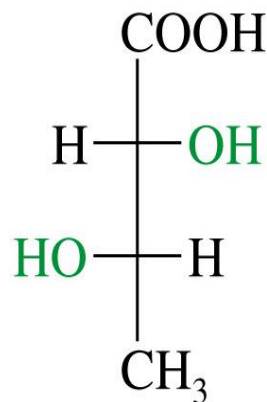


Benzoína

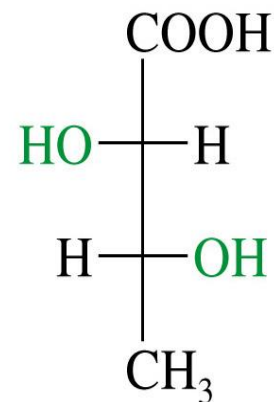




Ácido *trans*-crotónico

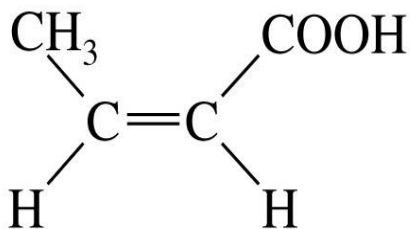


(2*R*,3*S*)

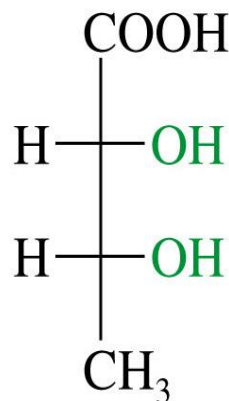


(2*S*,3*R*)

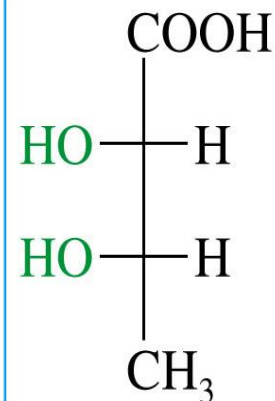
Ácido *treo*-2,3-dihidroxitanoico



Ácido *cis*-crotónico



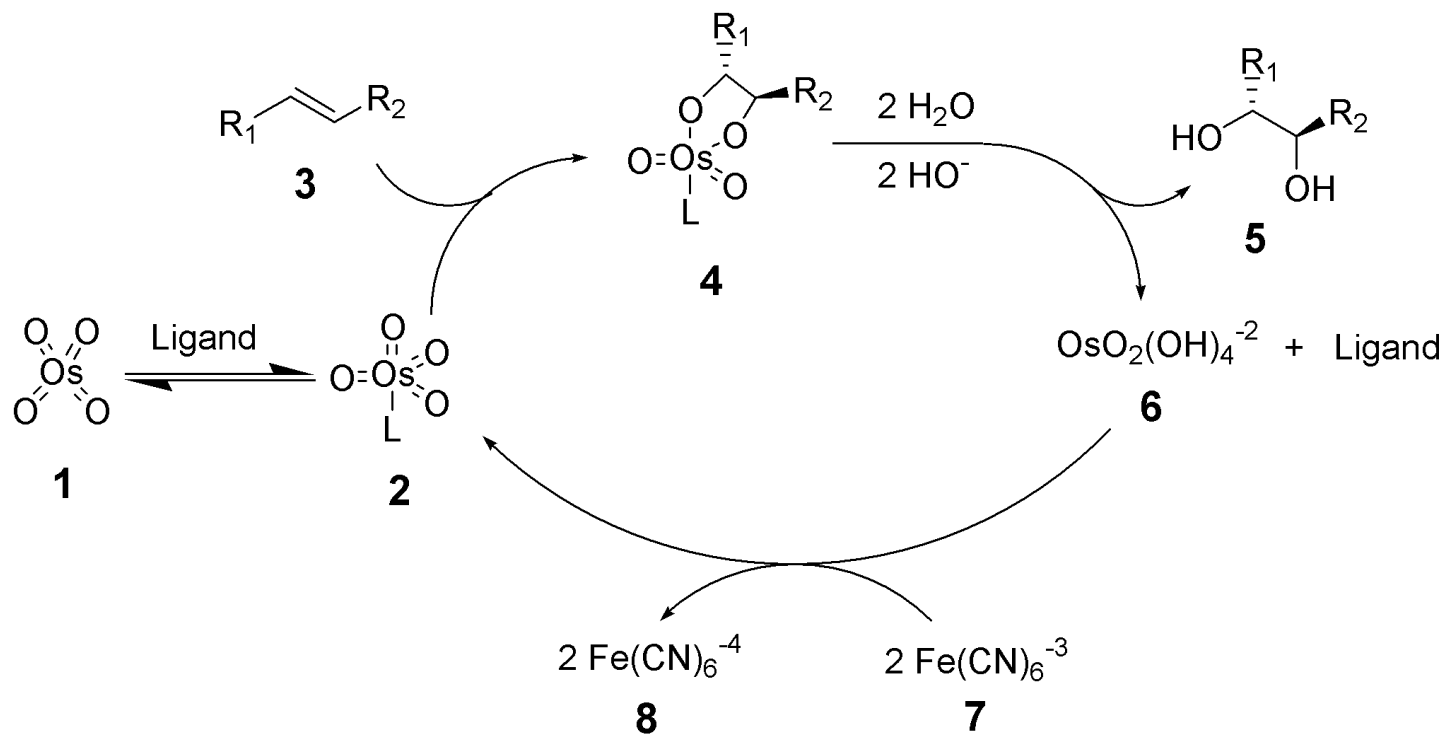
(2*R*,3*R*)

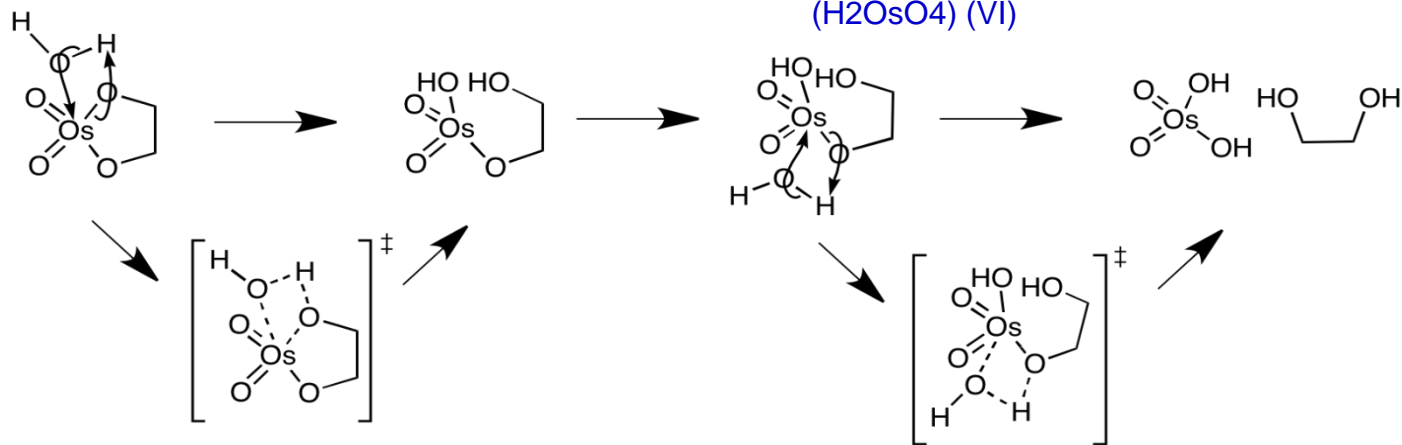
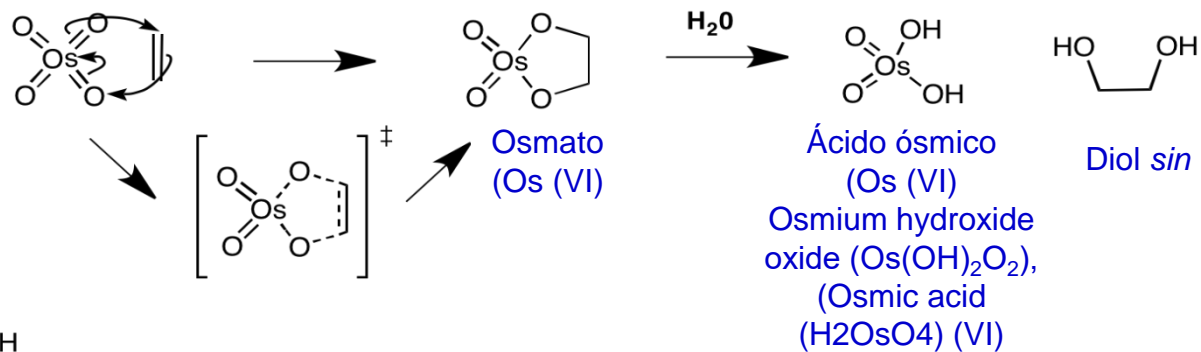
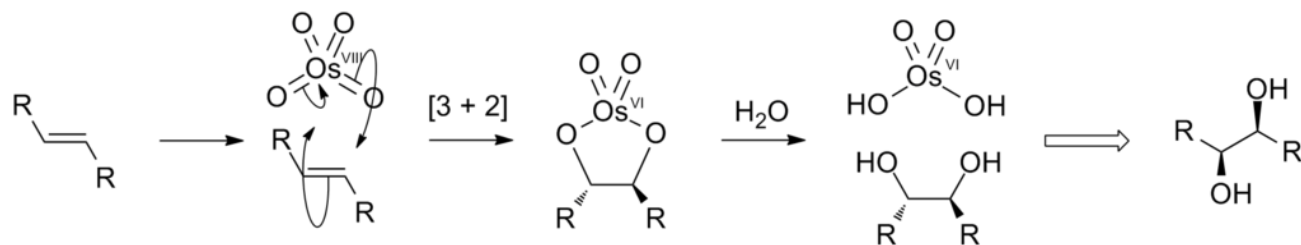


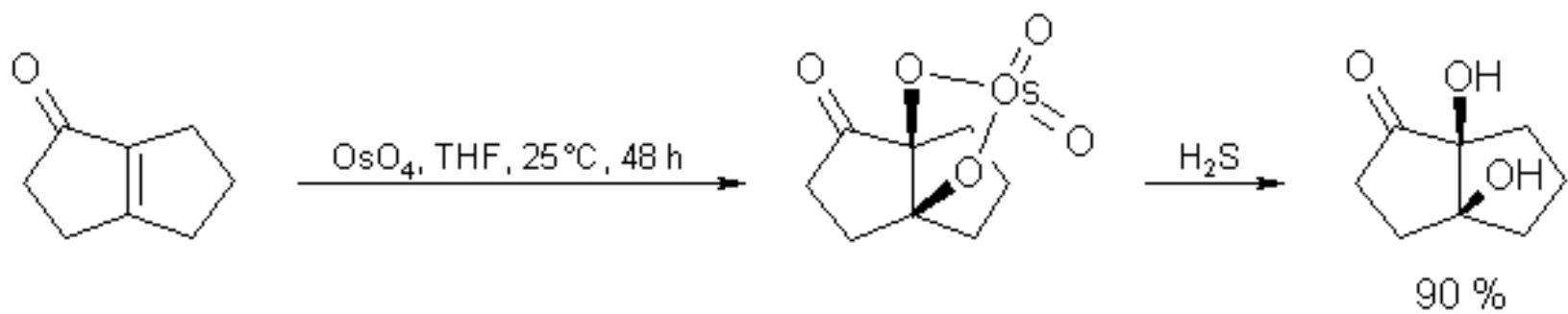
(2*S*,3*S*)

Ácido *eritro*-2,3-dihidroxitanoico









AZÚCARES REDUCTORES



OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE TOLLENS

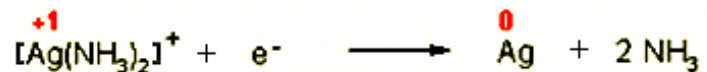
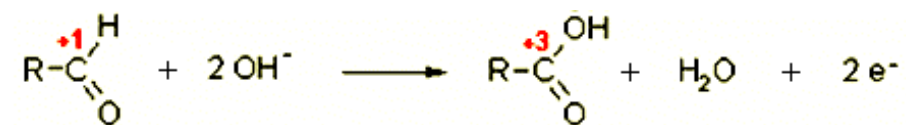
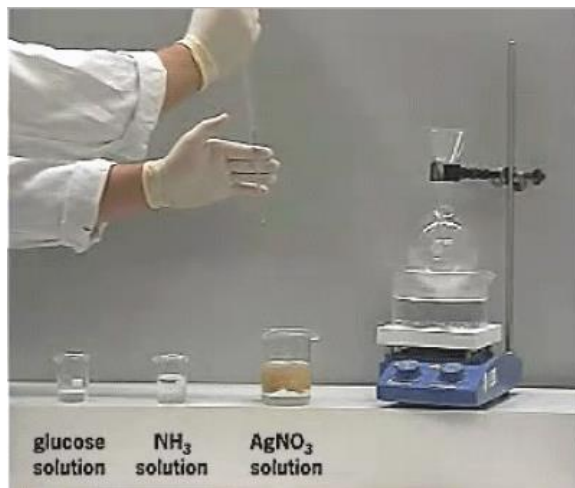




Bernhard Tollens
Químico alemán
(1841 – 1918)

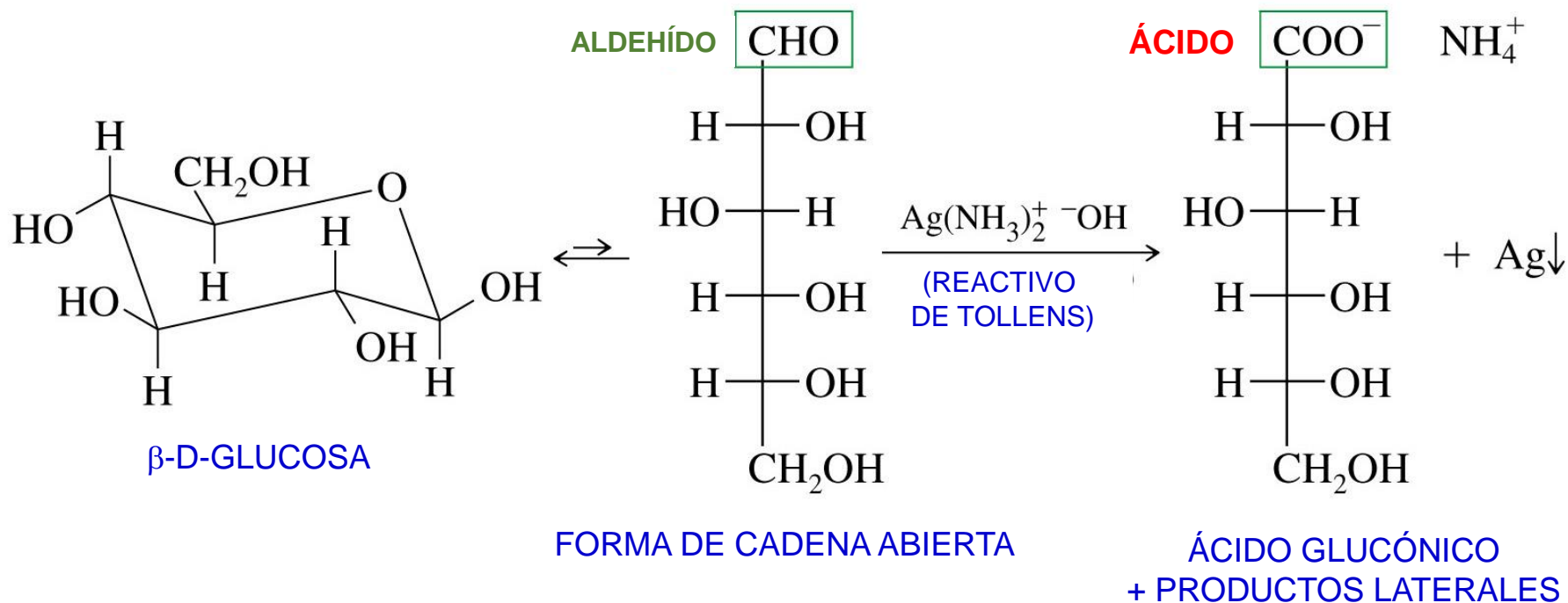


REACTIVO DE TOLLENS



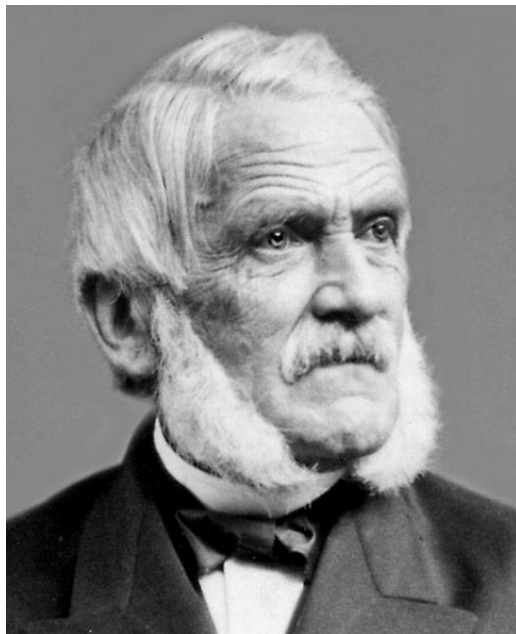
OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE TOLLENS

EJEMPLO



OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE FEHLING





Hermann von Fehling
Químico alemán
(1812 - 1885)

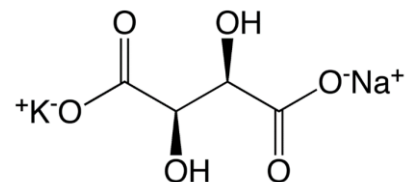


Fehling I

7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (100 mL de H_2O)

Fehling II

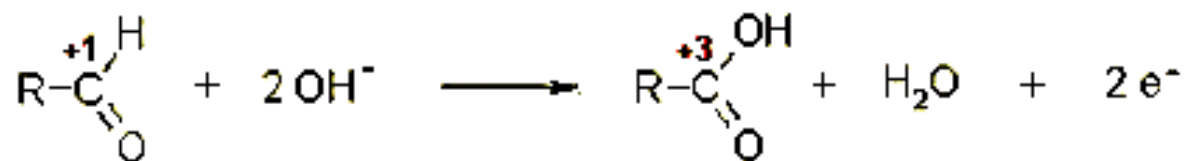
35 g sal de Rochelle (tartrato doble de potasio y sodio)



10 g NaOH (100 mL de H_2O)

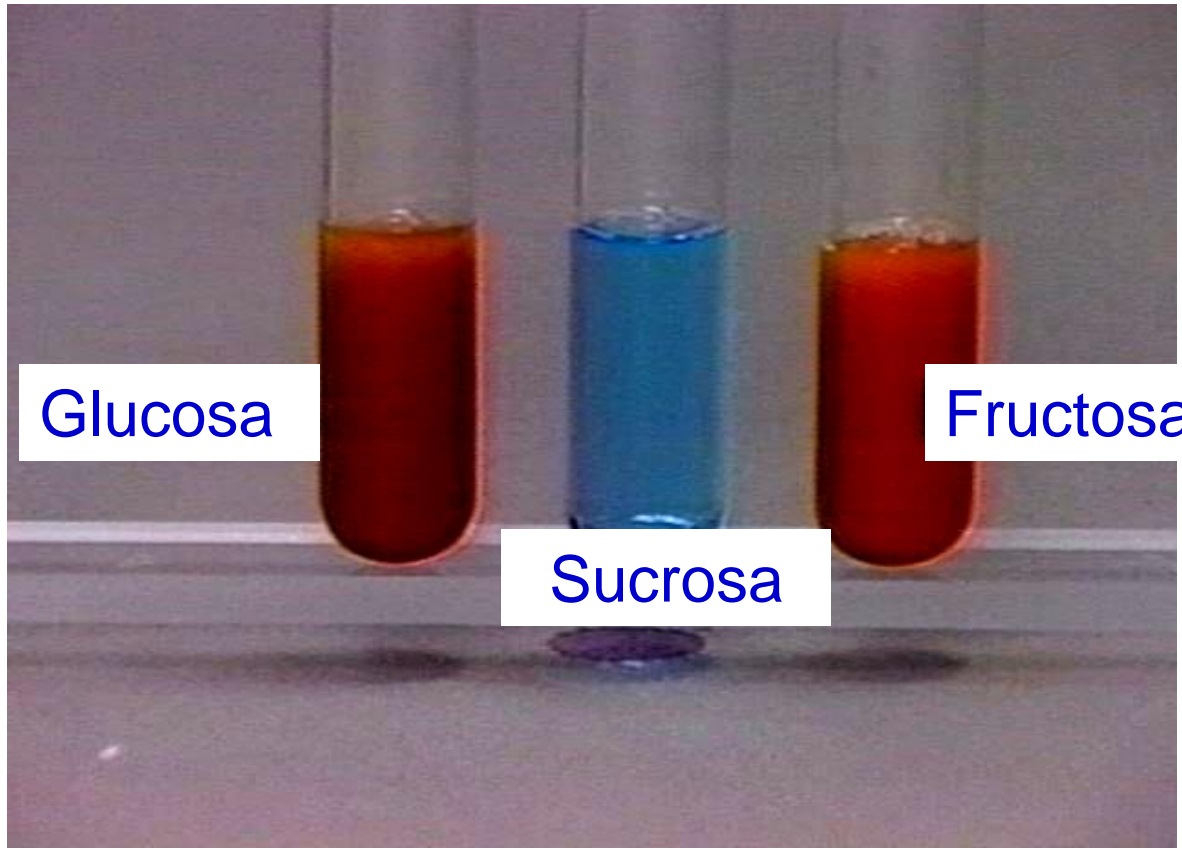


Reactivo de **Fehling**: se mezcla volúmenes iguales de la solución de Fehling I y Fehling II para formar una solución azul intenso



Óxido cuproso
(rojo)





OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE BENEDICT



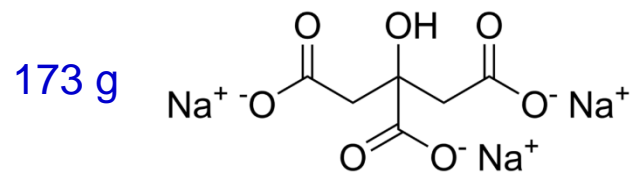


Stanley Rossiter Benedict
Químico estadounidense
(1884 - 1936)



Reactivo de Benedict:

100 g Na_2CO_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

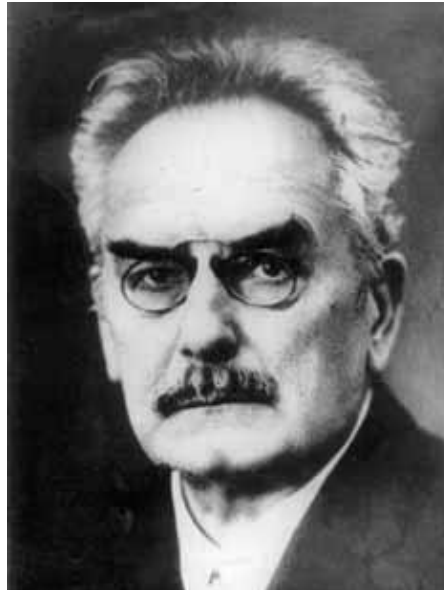
4: Reacción del reactivo de Benedict + solución de Glucosa (Control positivo).



DESHIDRATACIÓN DE AZÚCARES (FORMACIÓN DE DERIVADOS DEL FURANO)

PRUEBA DE MOLISCH



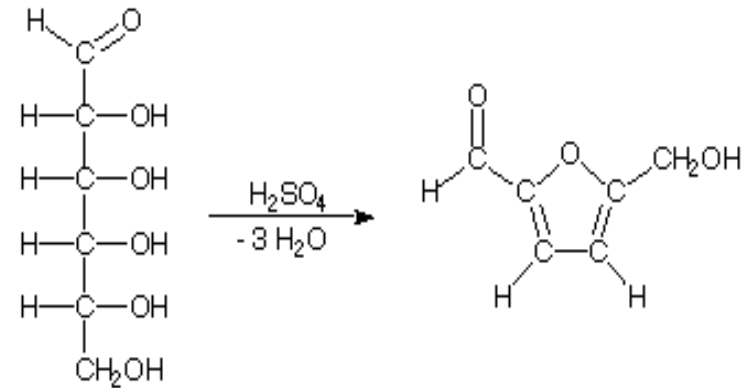


Hans Molisch
Botánico Checo-austriaco
(1856 - 1937)



Prueba de Molisch

- Aldopentosas forman furfural
- Aldohexosas forman 5-hidroximetilfurfural



- Identificación por reacción con α -naftol

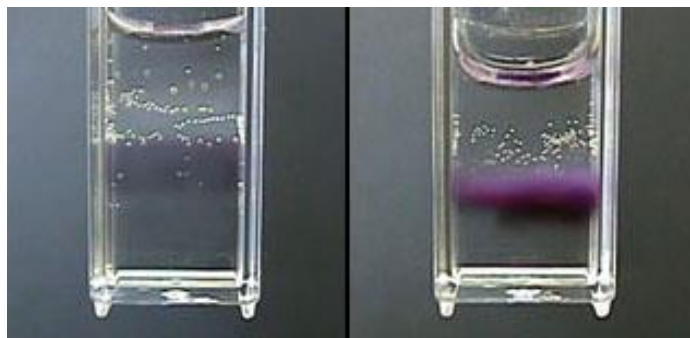


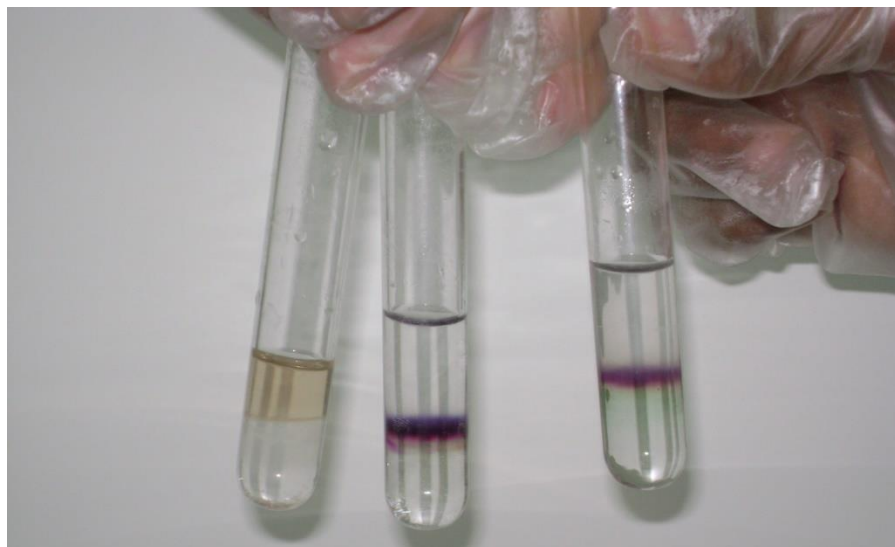
Identificación de monosacáridos

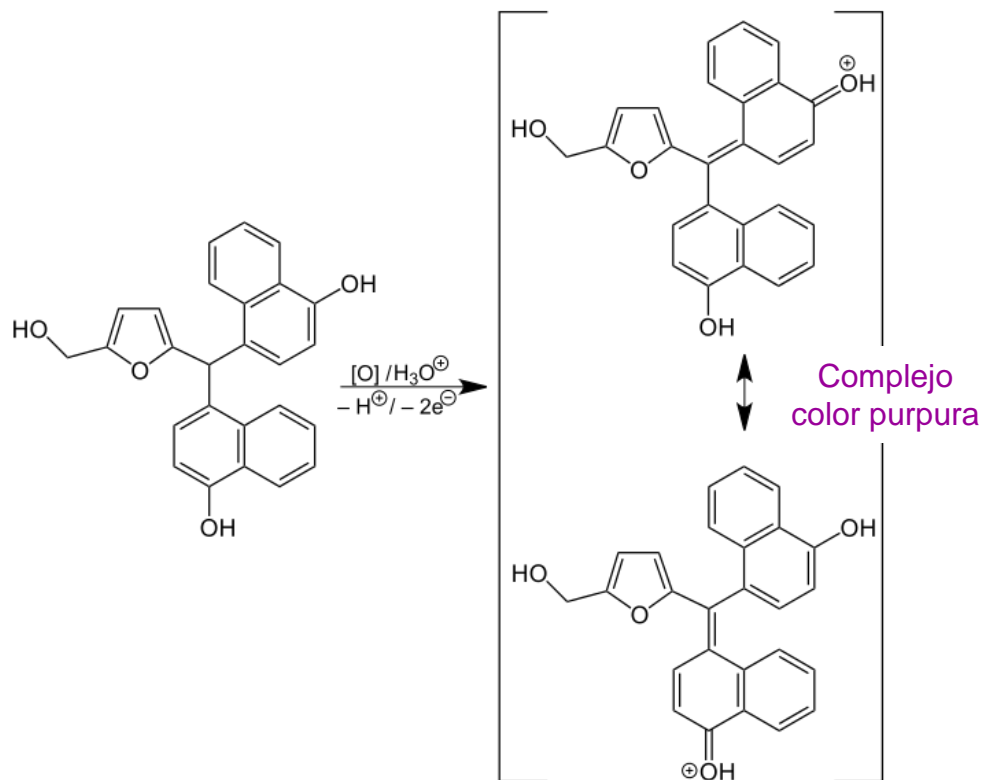
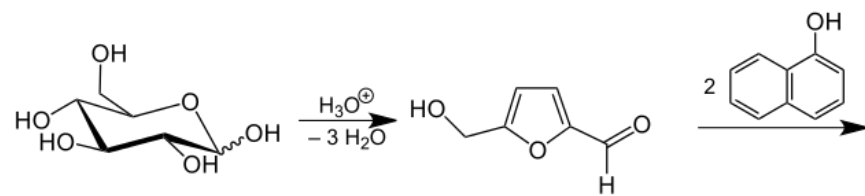
Prueba de Molisch

Método:

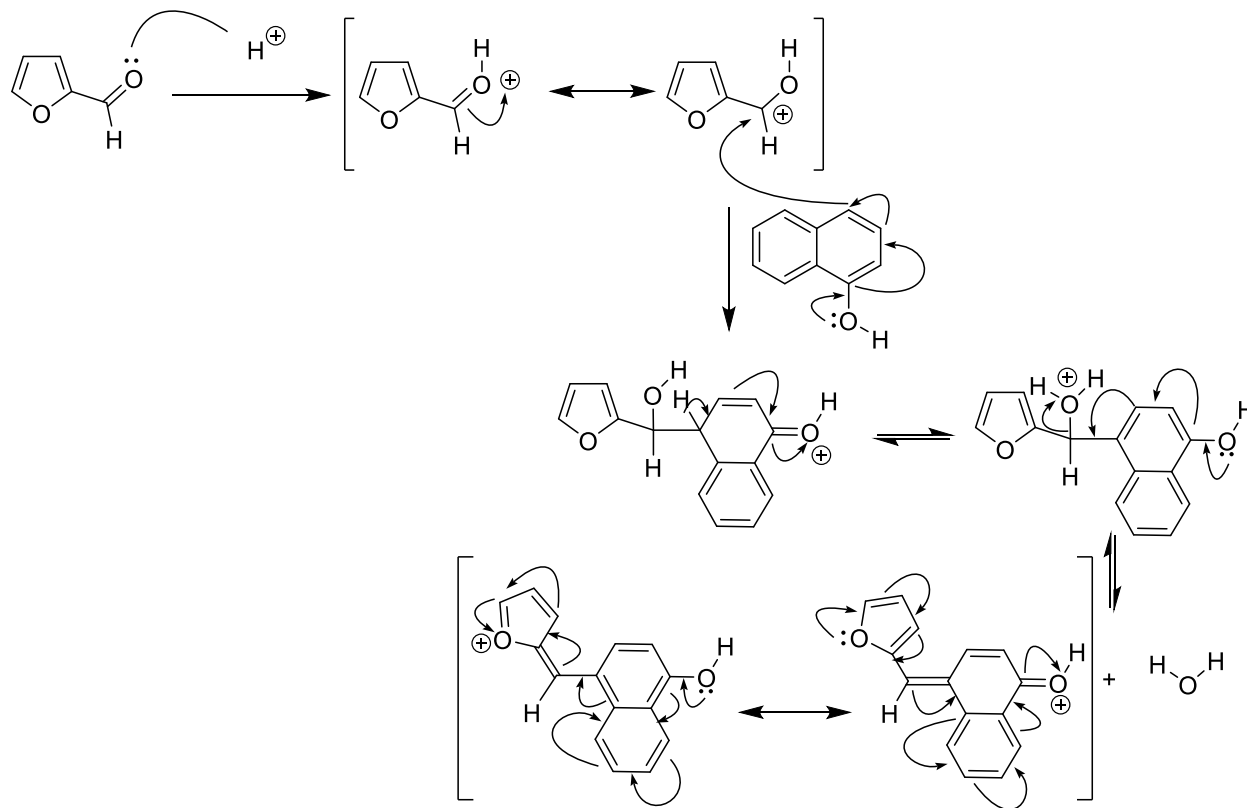
- 1 mL disolución a probar + 2 gotas de una disolución α -naftol
- Mezclar bien
- Adicionar H_2SO_4 concentrado hacia la parte inferior del tubo, para formar un anillo en la interfase de las dos capas



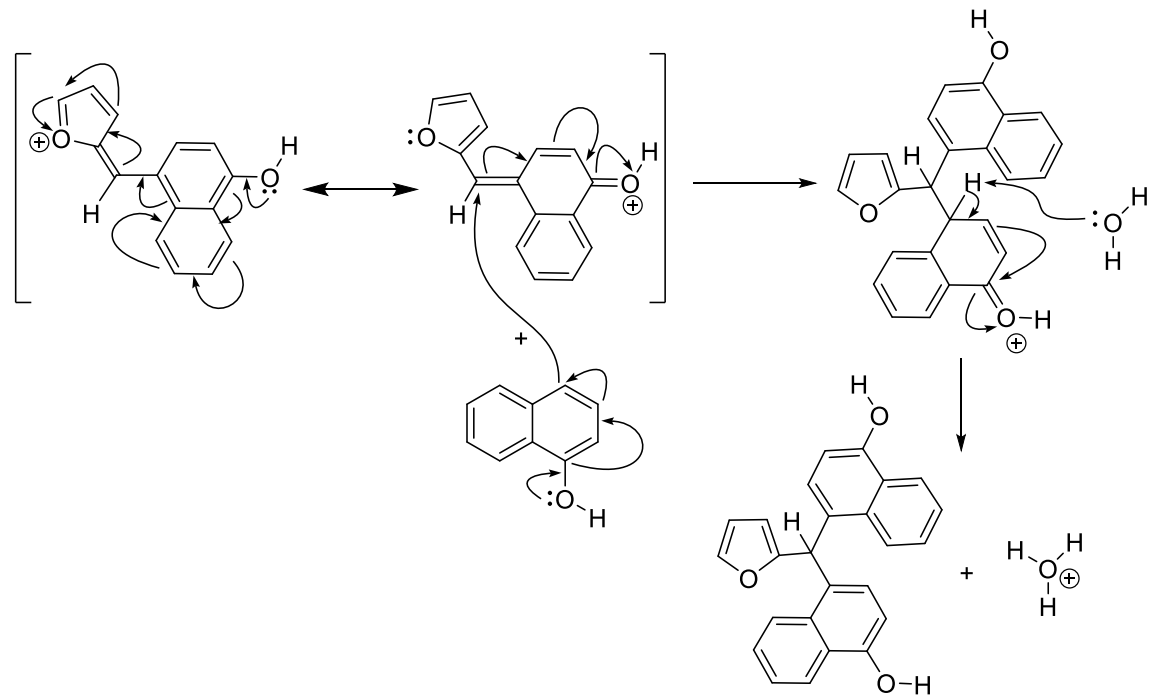




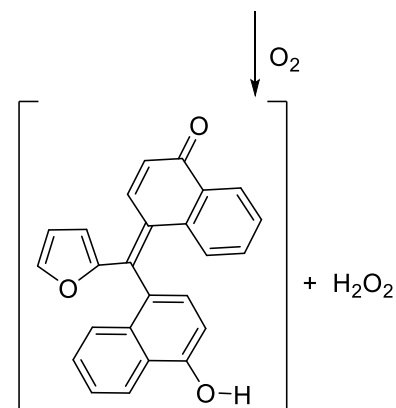
1ª parte. Mecanismo de SEAr:



2ª parte.
Mecanismo de SEA



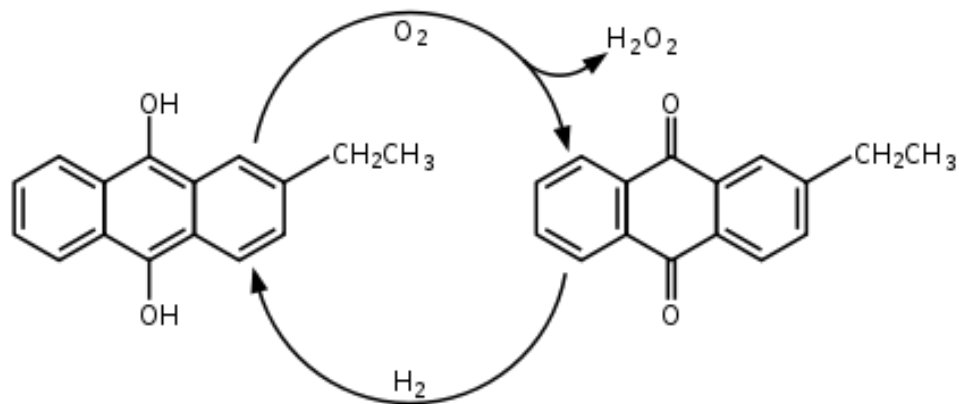
3ª. Parte.
Reacción de [O]



Complejo
color
purpura



H_2O_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

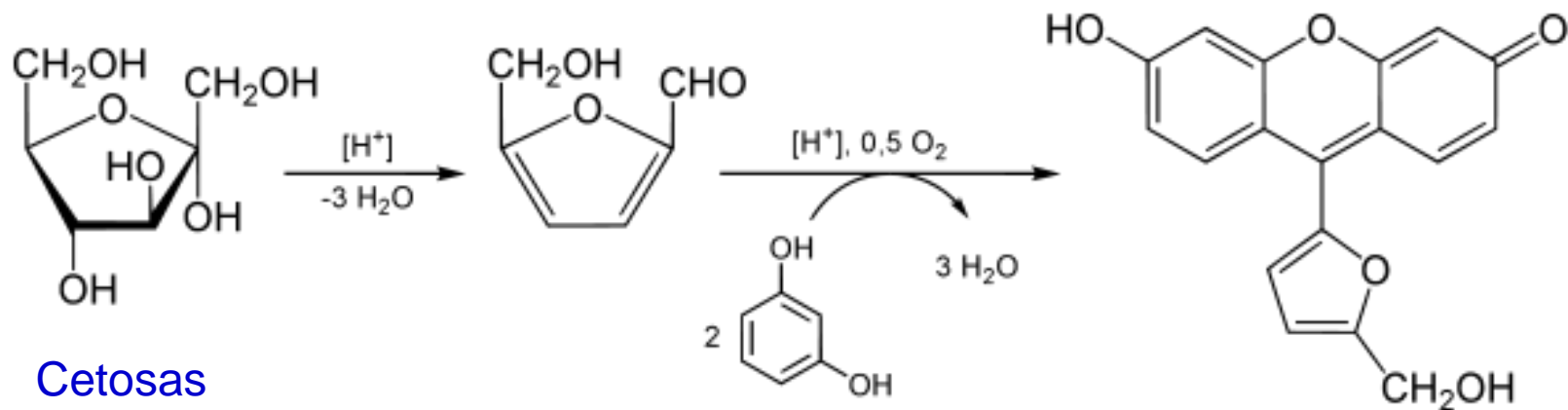


Theodor Seliwanoff

Químico ruso
(1859 –1921)



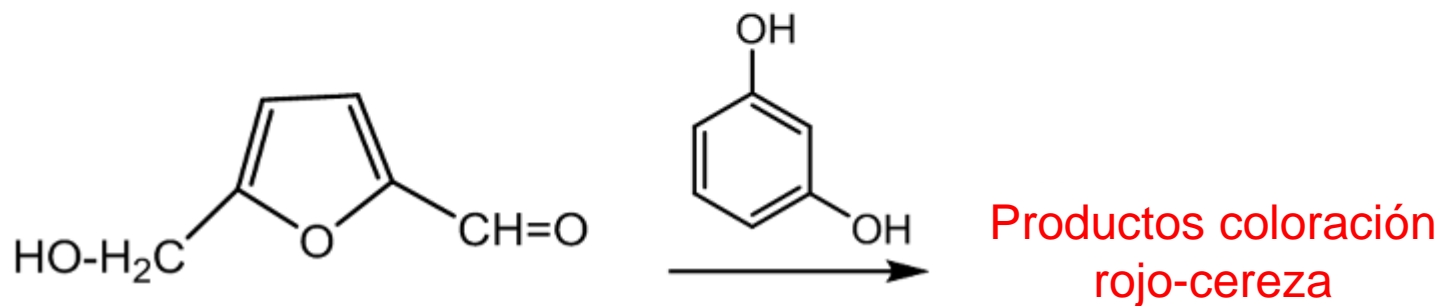
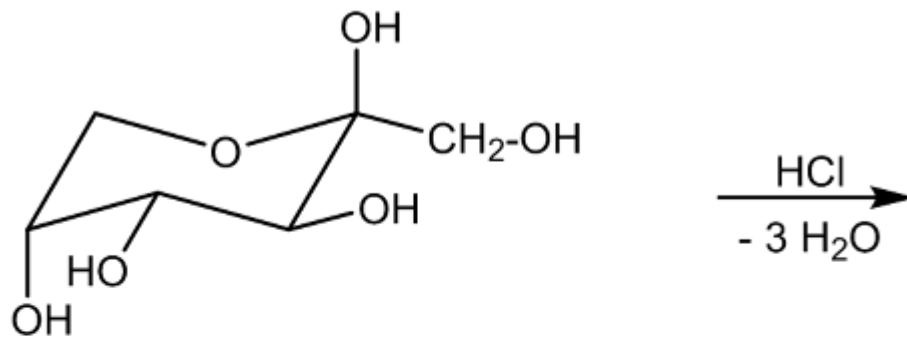
Prueba de Seliwanoff

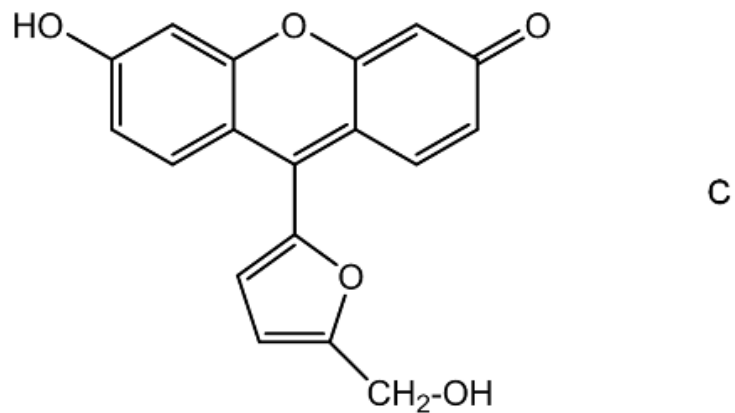
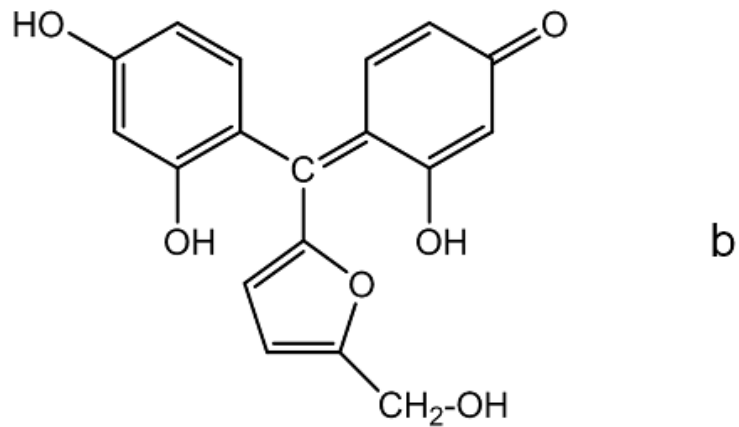
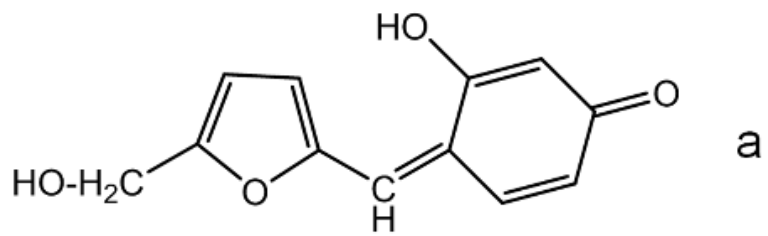


Cetosas

Las cetosas se deshidratan con mayor rapidez que las aldosas

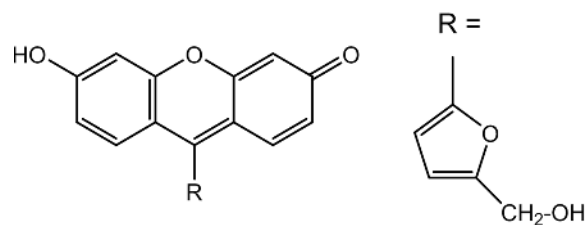
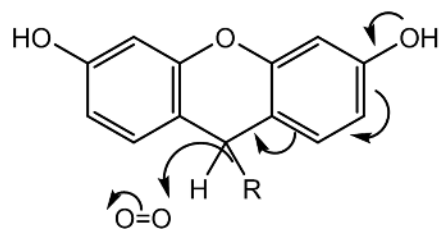
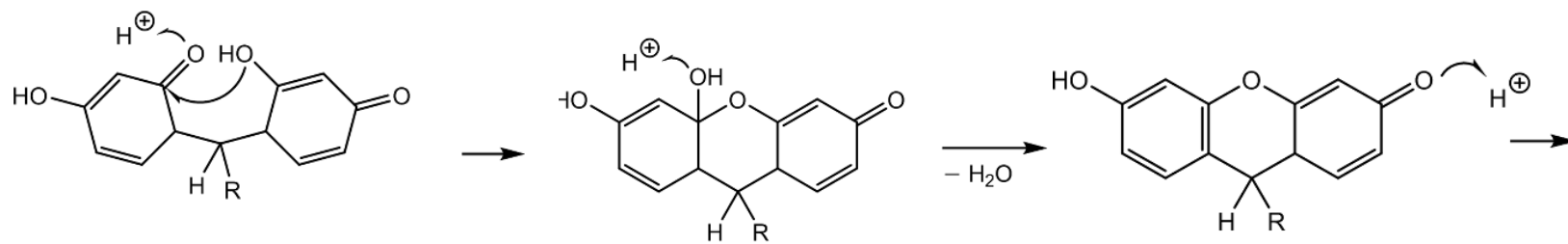


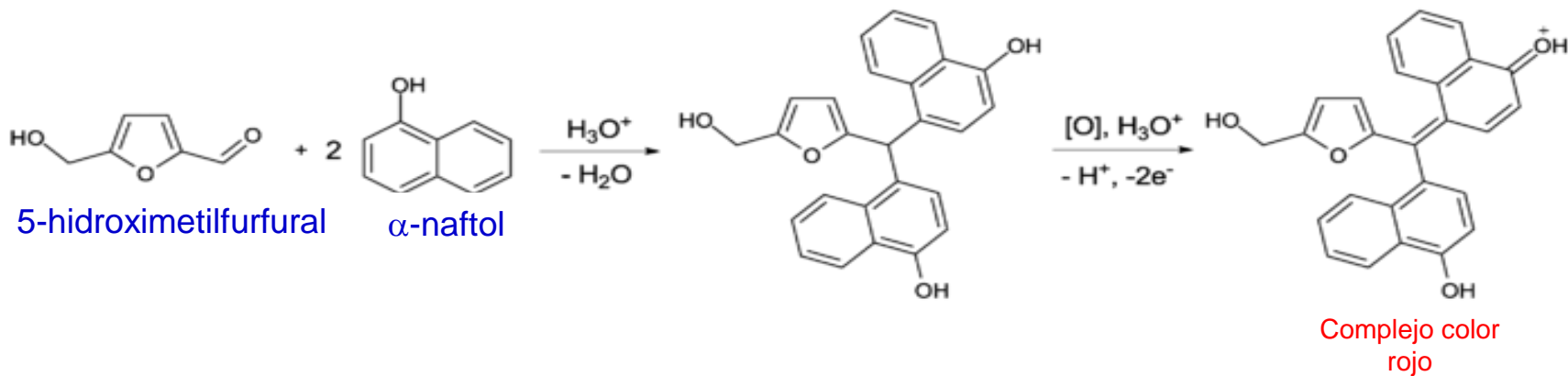
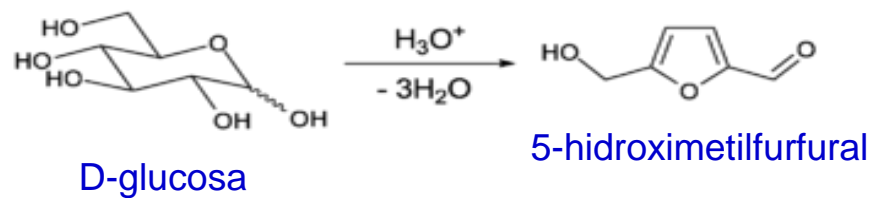
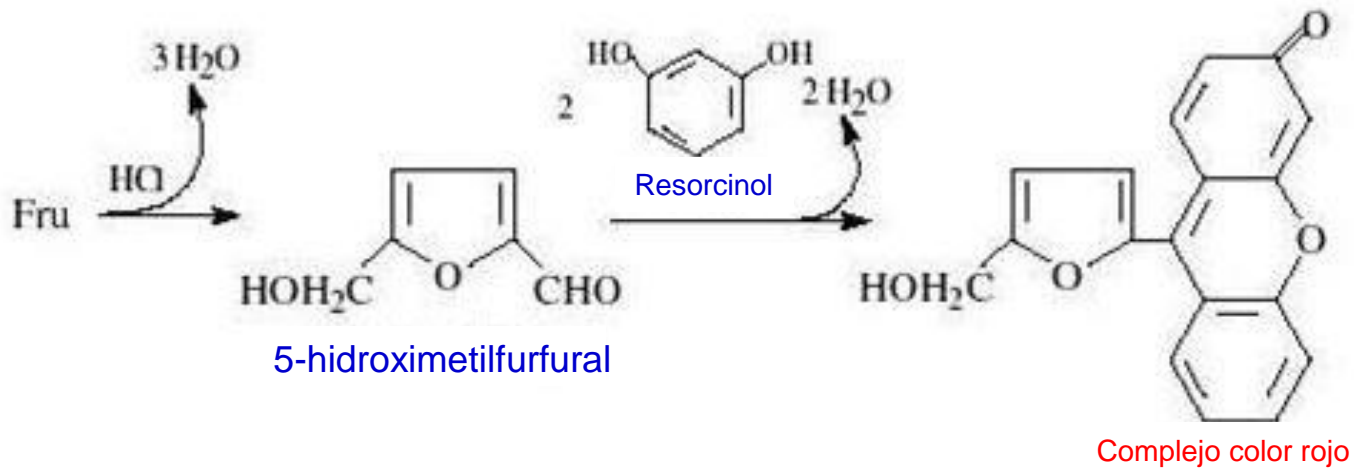


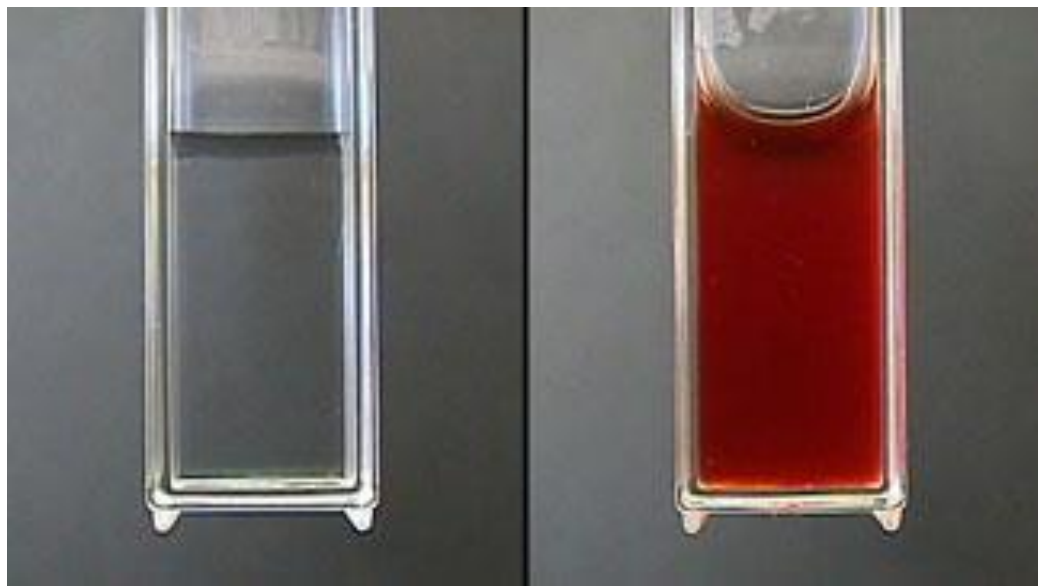


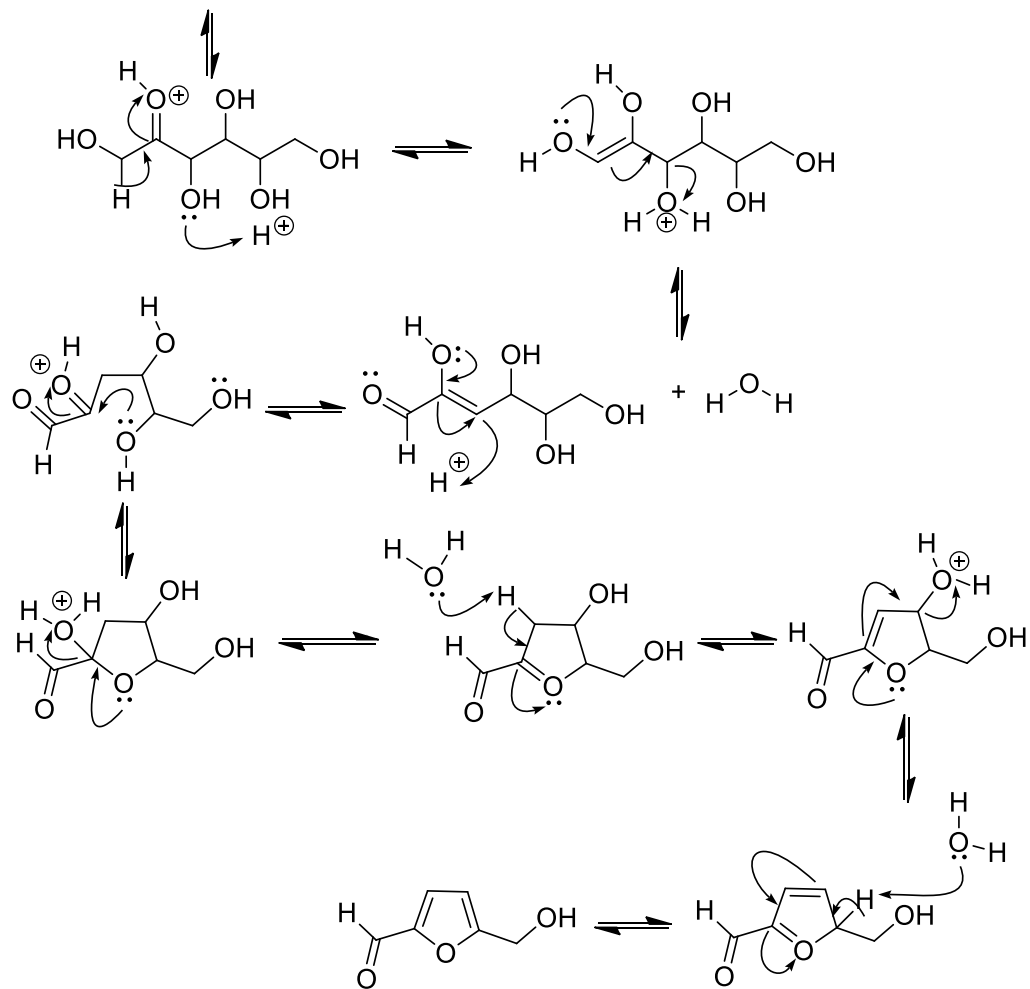
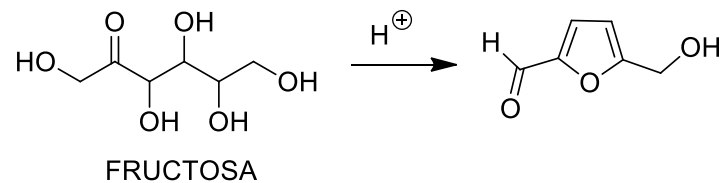
Productos coloración
rojo-cereza



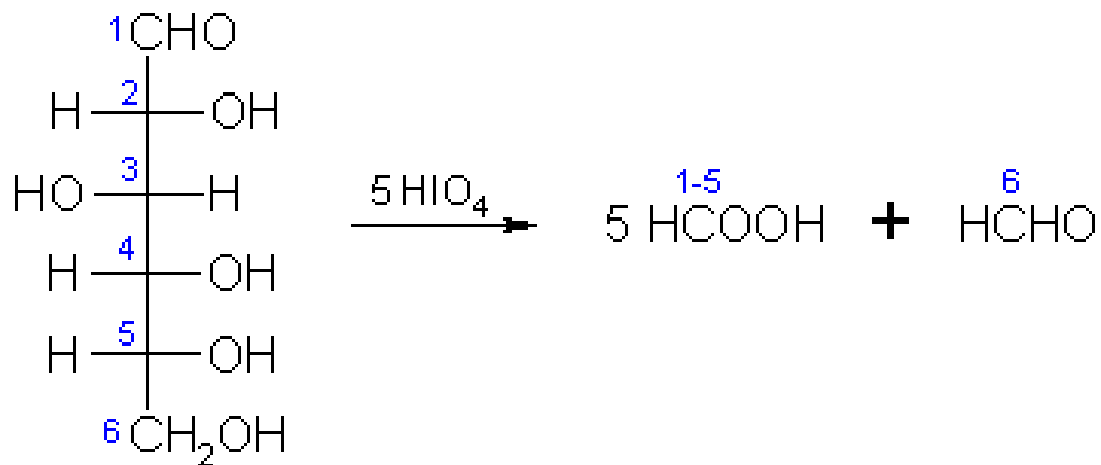
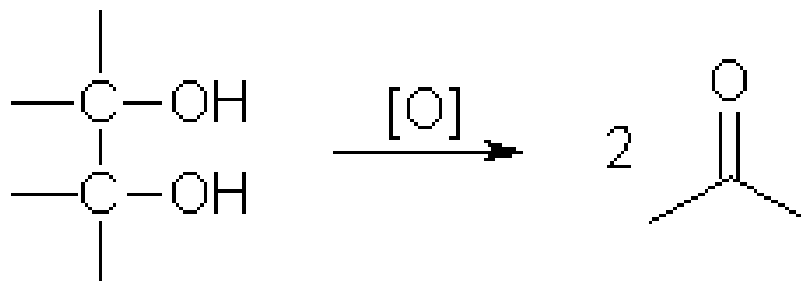






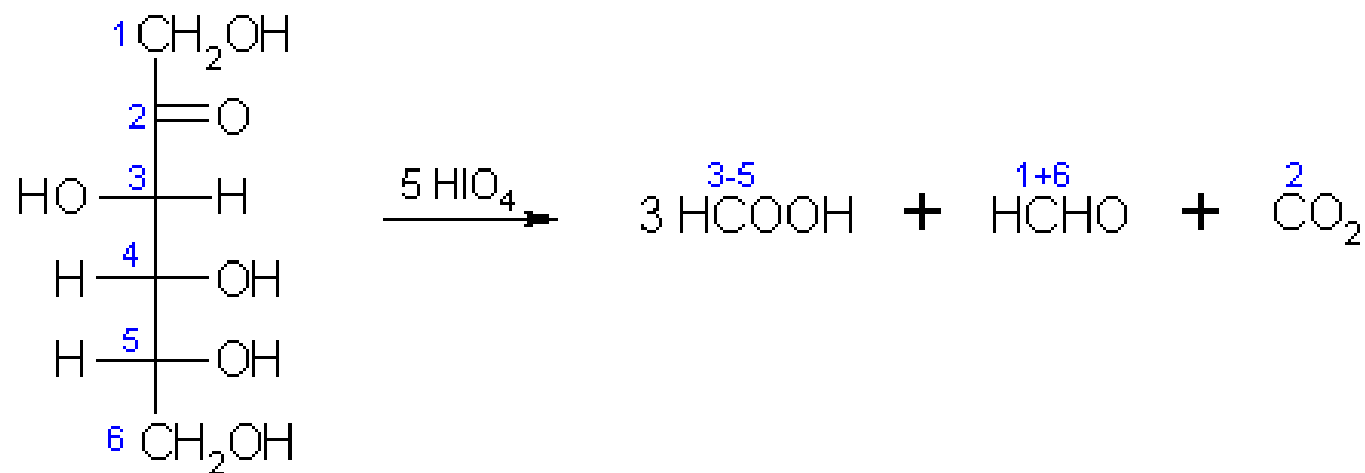


Ruptura Oxidativa de dioles vecinales con HIO_4

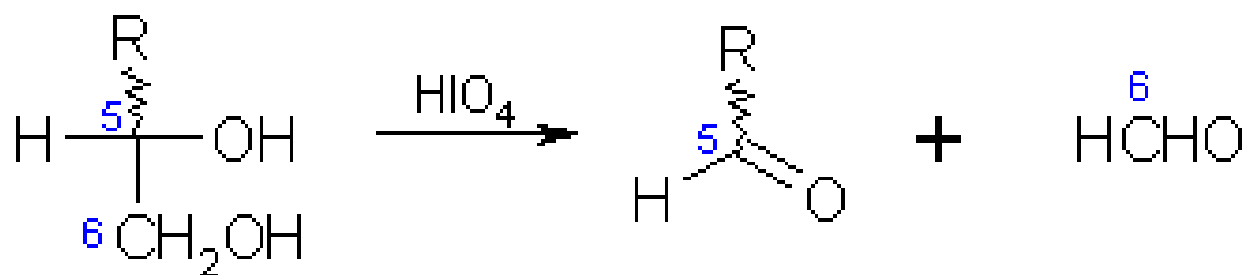


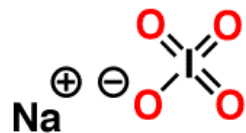
D-glucosa



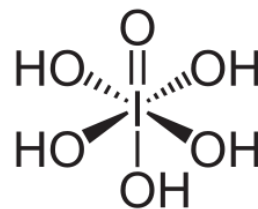


D-FRUCTOSA

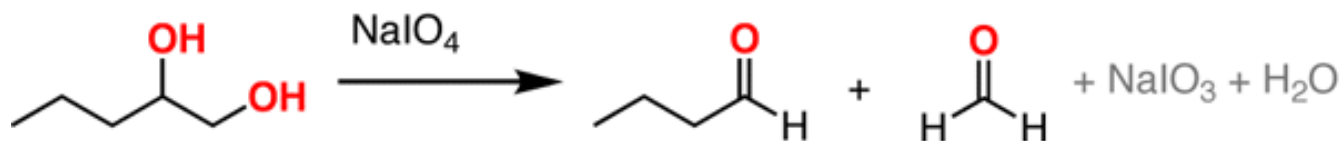
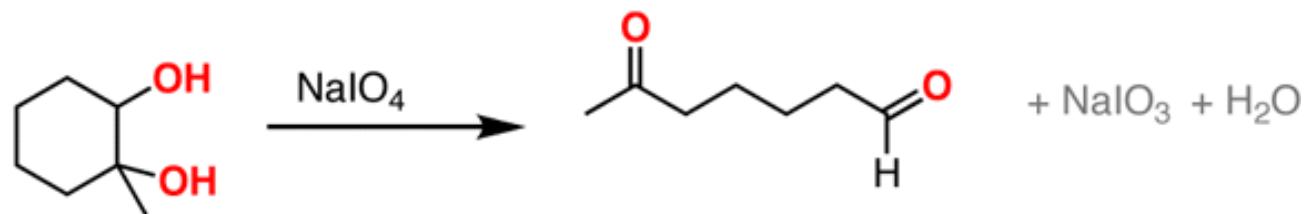




Peryodato de sodio



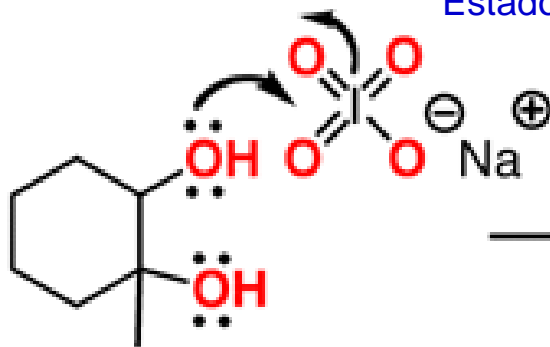
Ácido peryodico



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

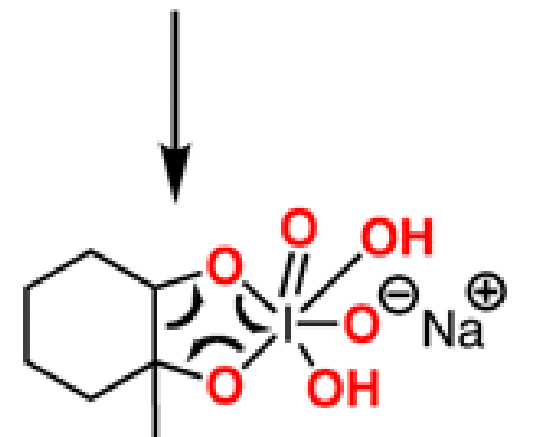


Estado de oxidación: VII

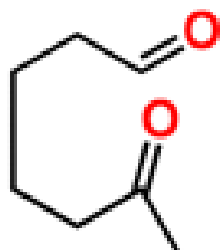


Estado de oxidación: VII

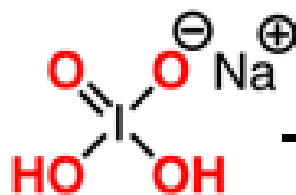
Después de un equilibrio ácido-base



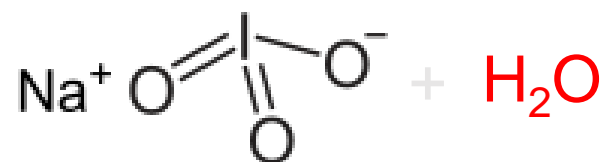
Estado de oxidación: VII



Después de un equilibrio ácido-base

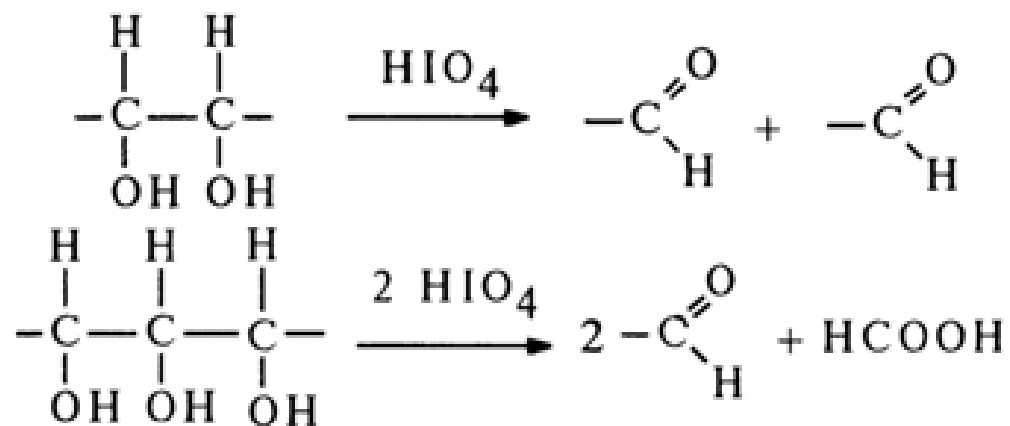


Estado de oxidación: V

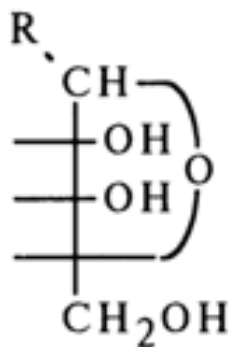


Yodato de sodio
Estado de oxidación: V

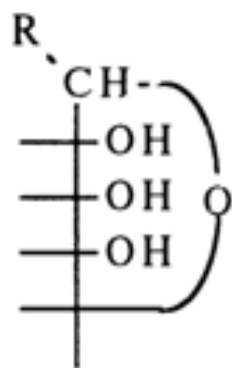




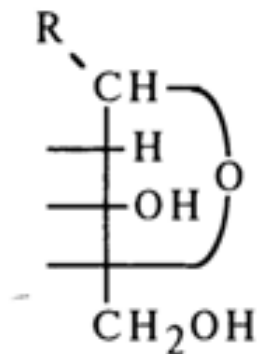
Determinación del tamaño del anillo



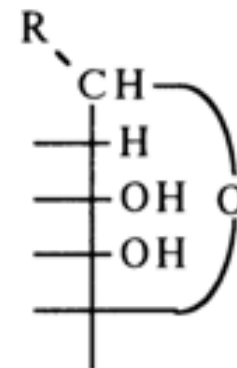
D-Ribofuranósido



D-Ribopiranosido



Desoxi-D-Ribofuranósido



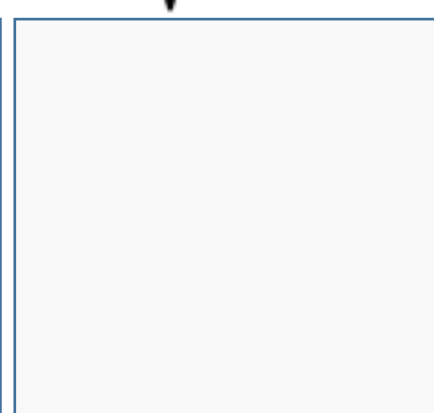
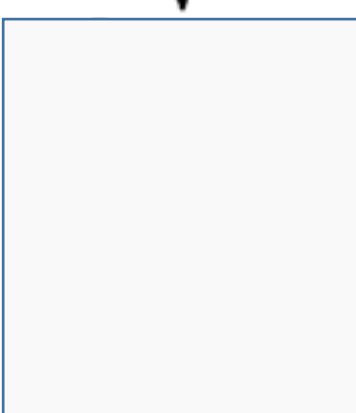
Desoxi-D-Ribopiranosido

HIO₄
1 moles

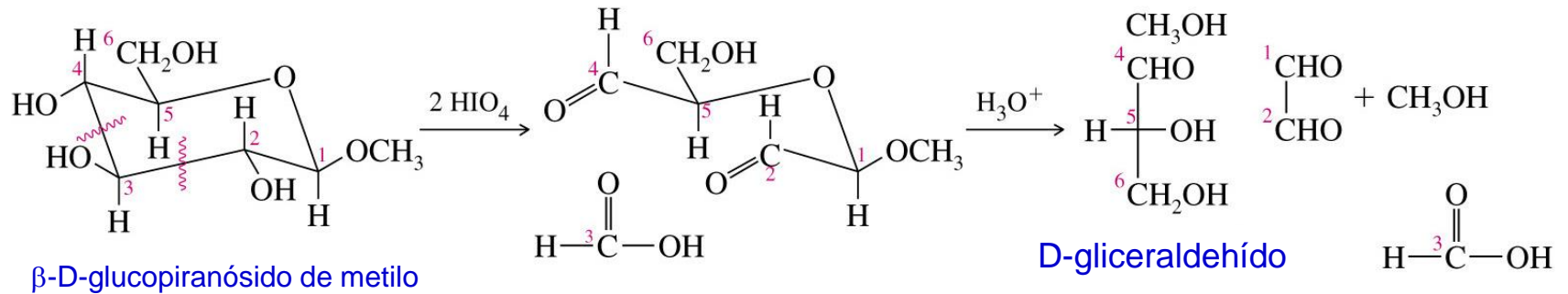
HIO₄
2 moles

HIO₄

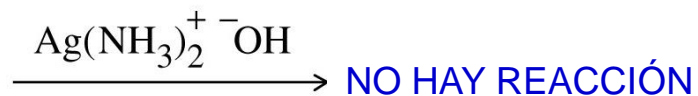
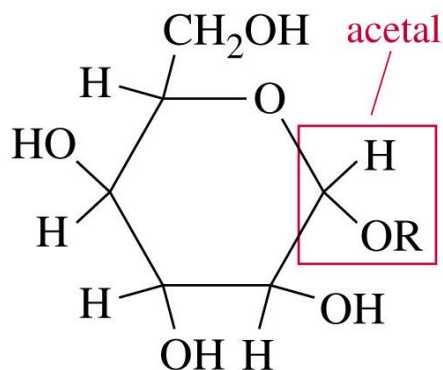
HIO₄
1 mole



RUPTURA DE CARBOHIDRATOS CON HIO₄

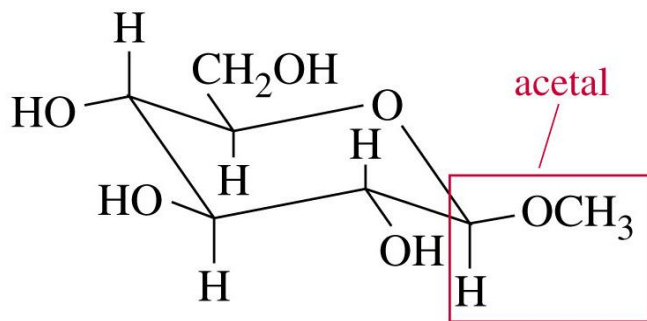


AZÚCARES NO REDUCTORES

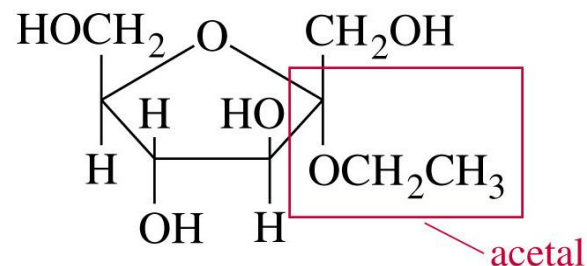


UN GLICÓSIDO

EJEMPLOS DE AZÚCARES NO REDUCTORES



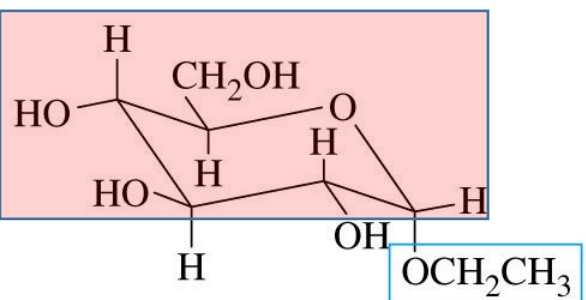
β -D-GLUCOPIRANÓSIDO DE METILO
(O UN β -D-GLUCÓSIDO DE METILO)



α -D-FRUCTOFURANÓSIDO DE ETILO
(O UN α -D-FRUCTÓSIDO DE ETILO)



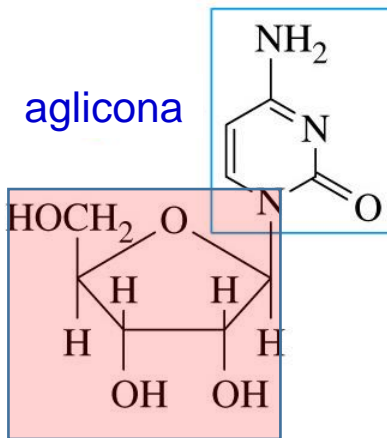
AGLICONAS



aglicona

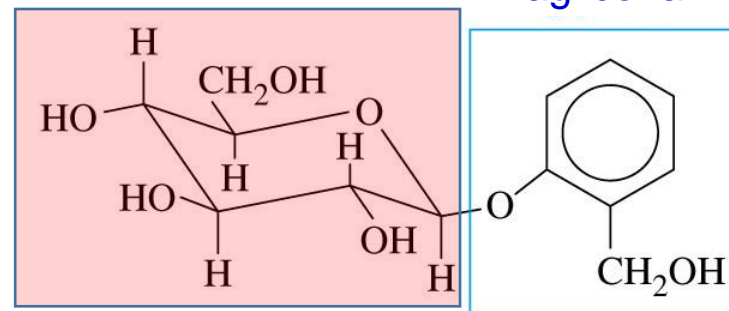
β -D-GLUCOPIRANÓSIDO DE ETILO

aglicona



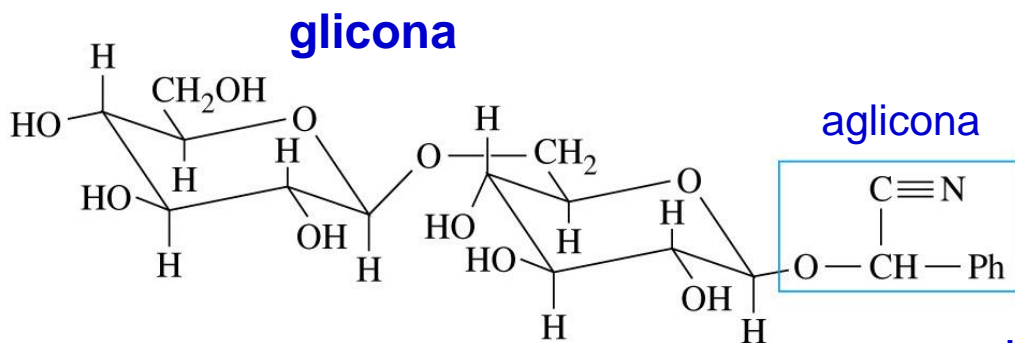
CITIDINA (UN NUCLEÓSIDO)

aglicona

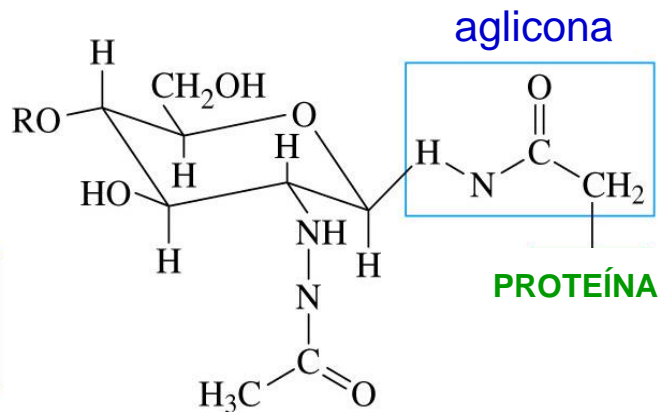


SALICINA (DE LA CORTEZA DEL SAUCE)





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



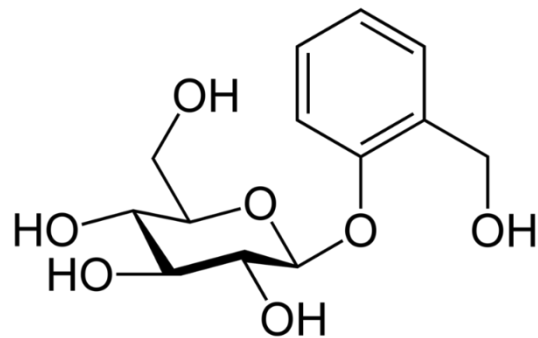
UN N-GLICÓSIDO DE UNA GLICOPROTEÍNA
(SE MUESTRA LA UNIÓN DEL
CARBOHIDRATO CON LA PROTEÍNA)



EJEMPLOS DE AGLICONAS



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

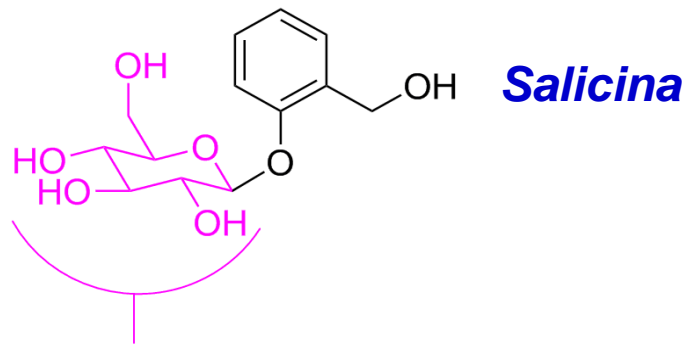




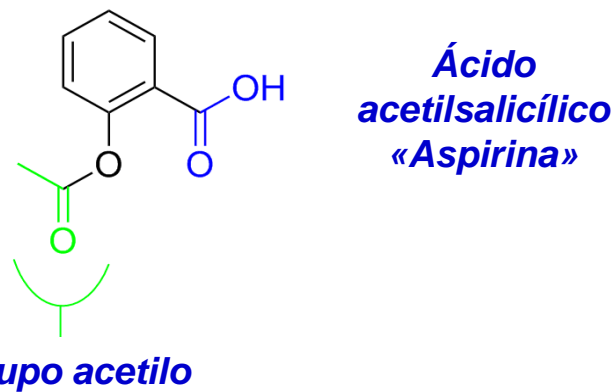
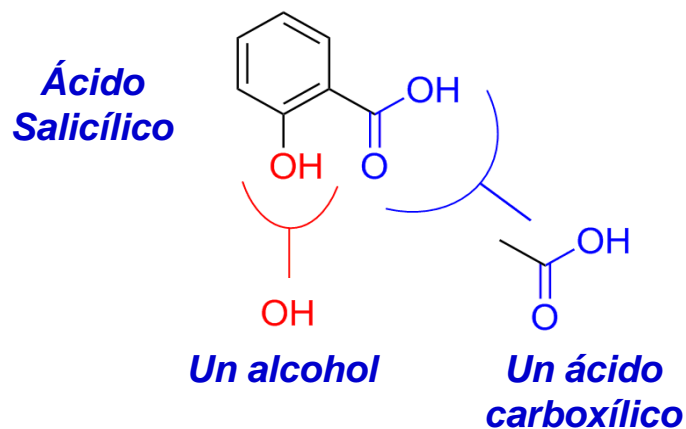
Felix Hoffmann

(1868 - 1946)

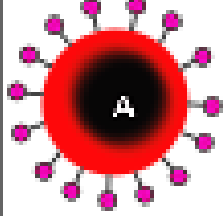
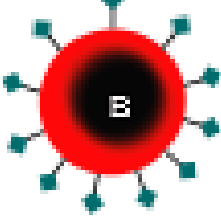
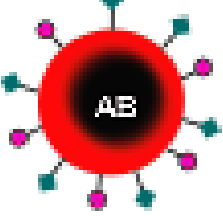
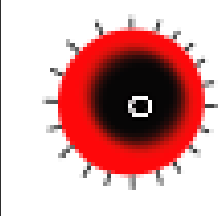

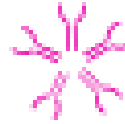




Farmacéutico alemán que en 1897 obtuvo de forma pura el ácido acetilsalicílico



Azúcar: glucosa



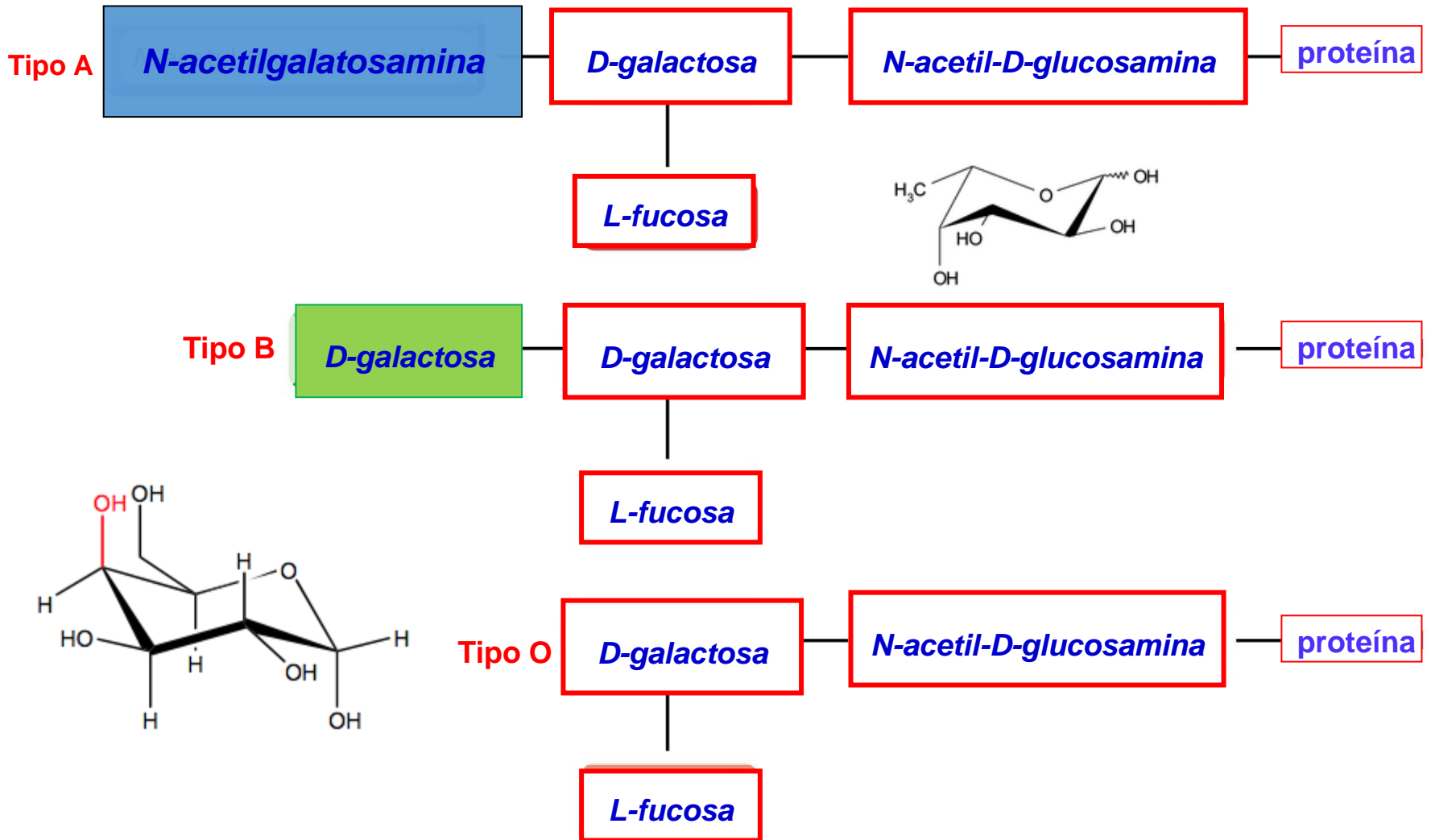
Tipos de sangre

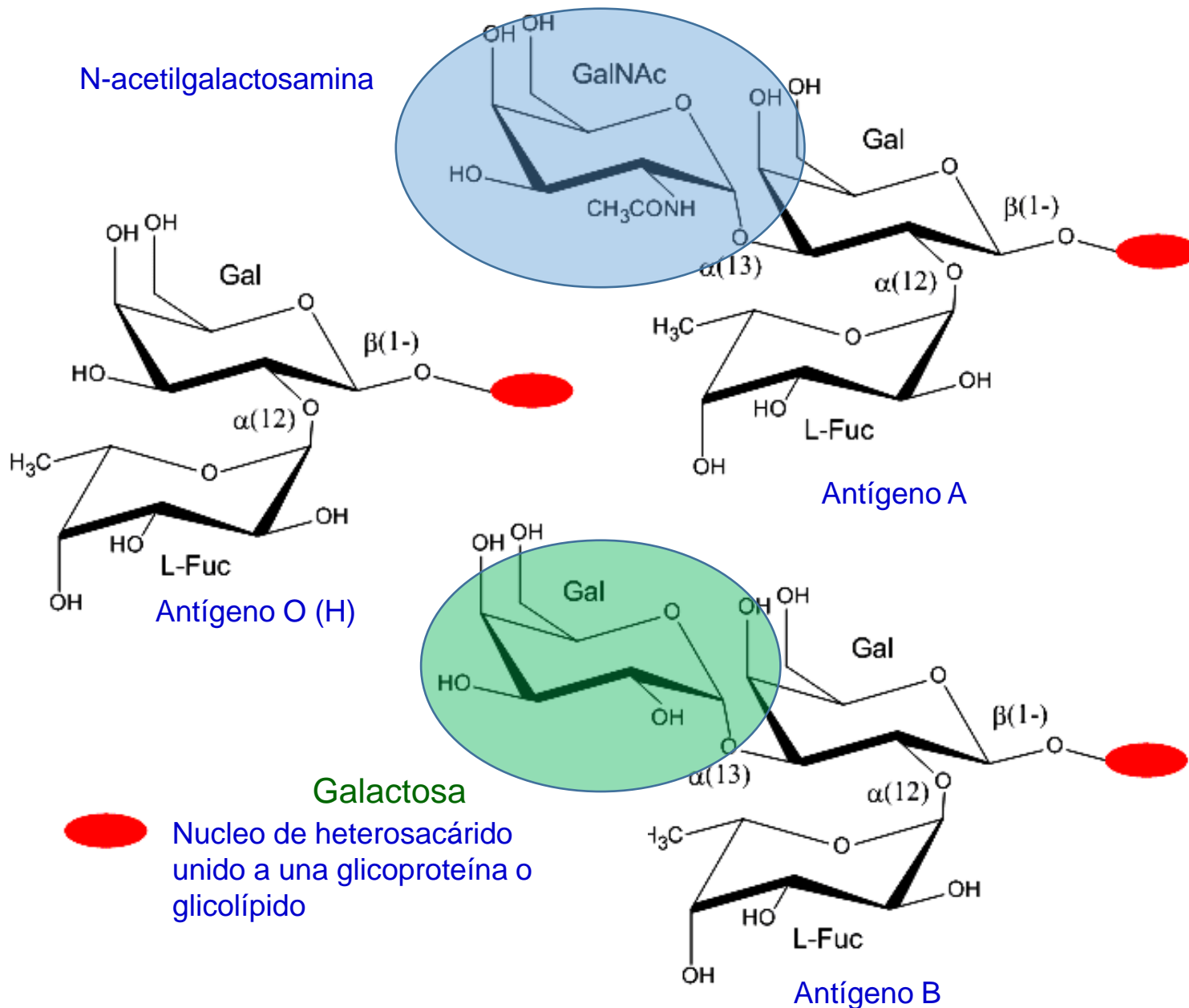
	Grupo A	Grupo B	Grupo AB	Grupo O
Eritrocito				
Anticuerpos en plasma sanguíneo	 Anti-B	 Anti-A	Ninguna	 Anti-A y Anti-B
Antígenos en los eritrocitos	 Antígeno A	 Antígeno B	 Antígenos A y B	Ninguna

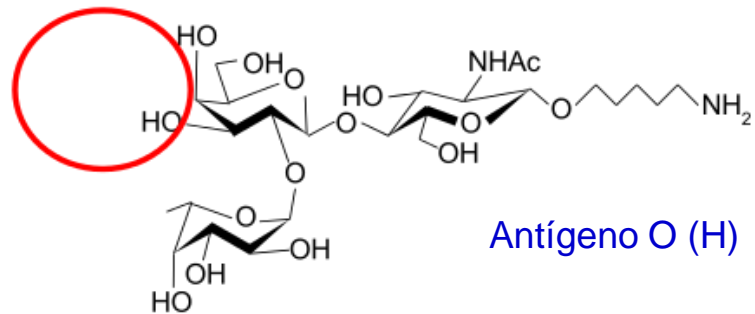
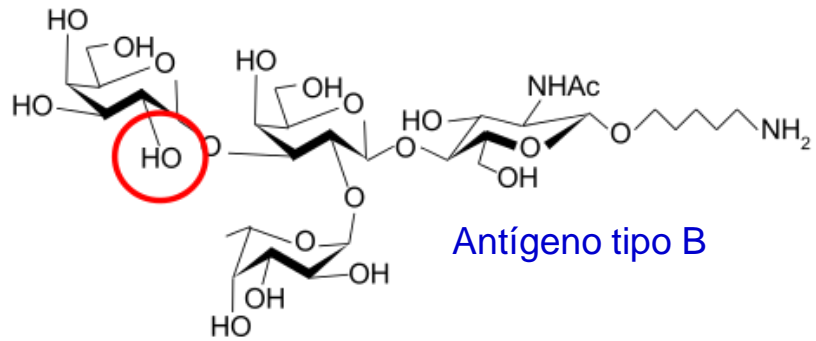
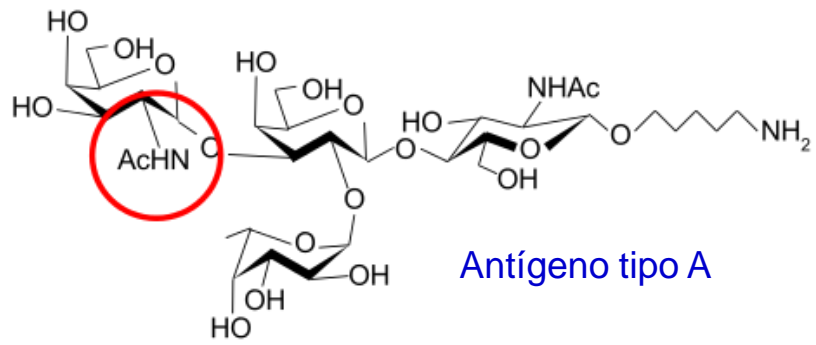
https://es.wikipedia.org/wiki/Grupo_sangu%C3%ADneo



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





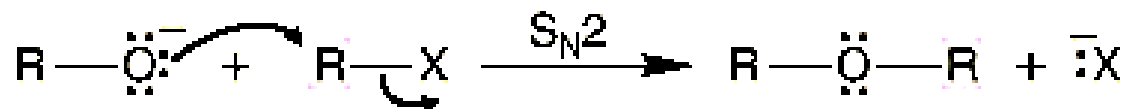


https://en.wikipedia.org/wiki/ABO_blood_group_system#/media/File:AP-Biology_Final_Project.svg

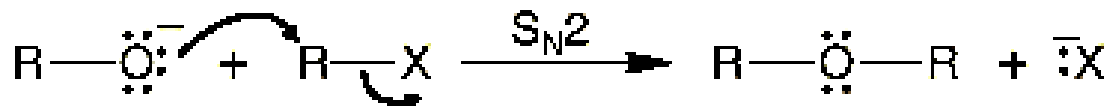


Formación de éteres (Williamson)

Reacción general



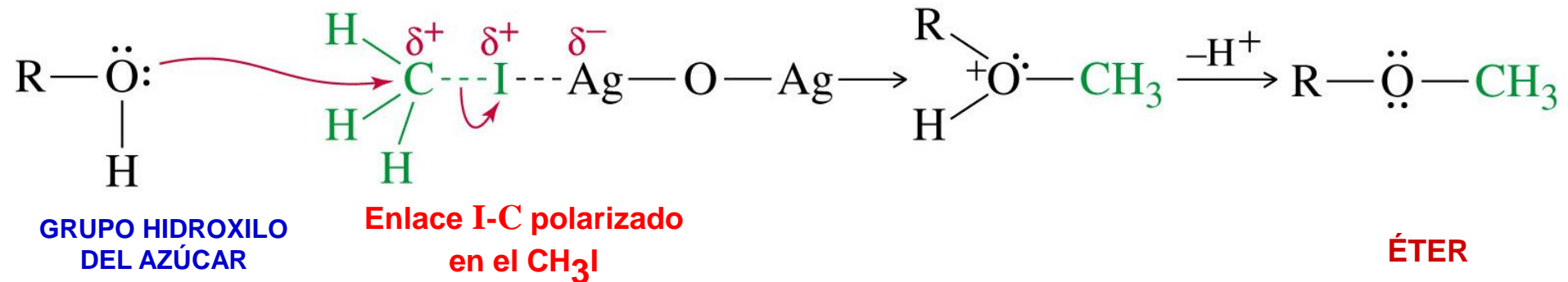
Formación de éteres
por un mecanismo
 $\text{S}_{\text{N}}2$



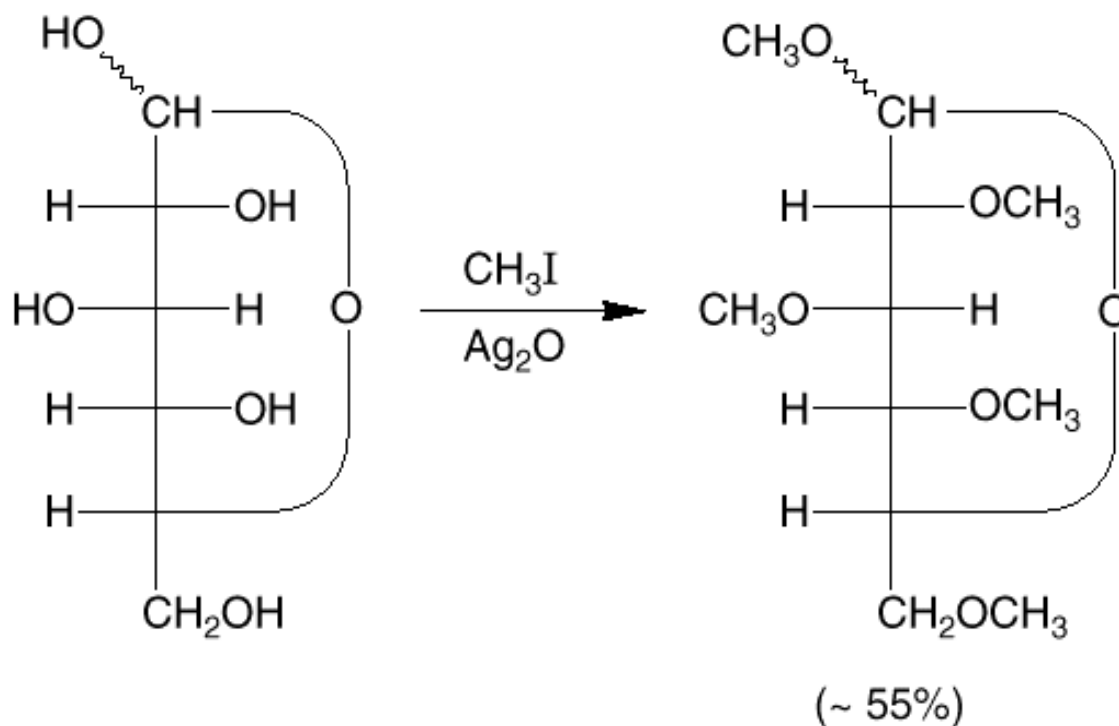
Los alcóxidos pueden desplazar a los halogenuros por una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ para formar éteres (síntesis de éteres de Williamson)



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

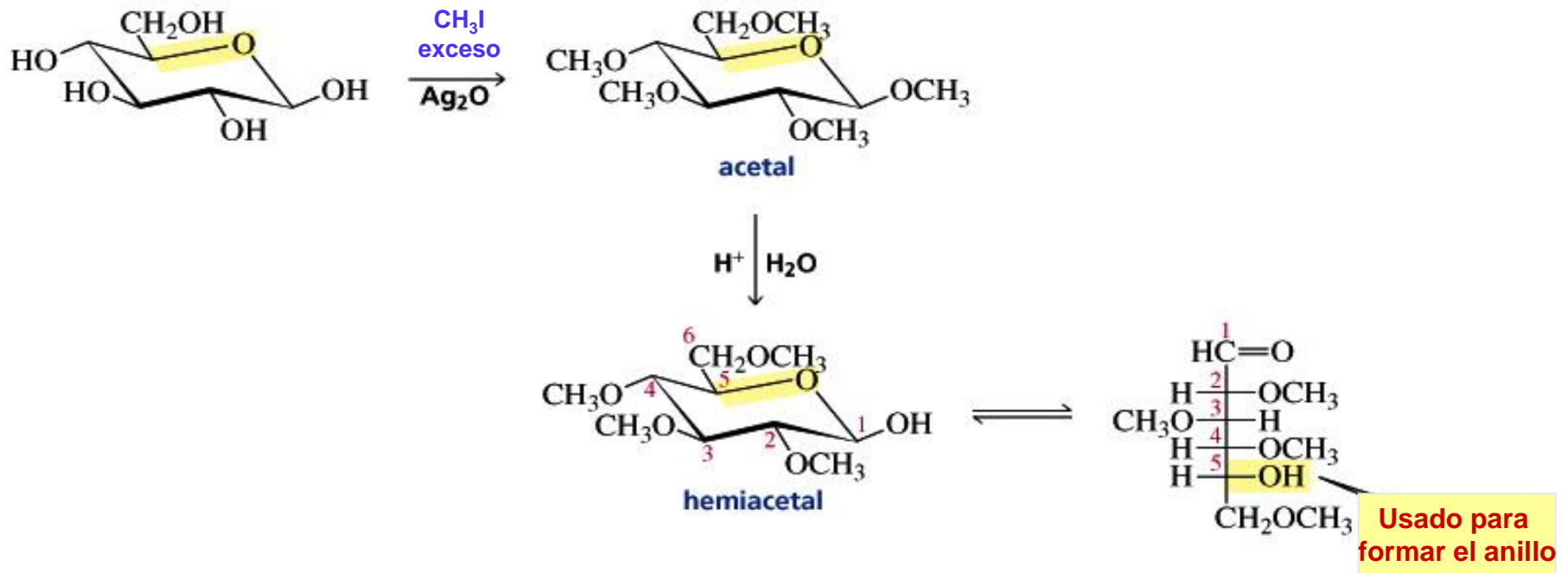


D-GLUCOPIRANOSA

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



Determinación del tamaño del anillo (1a aproximación)

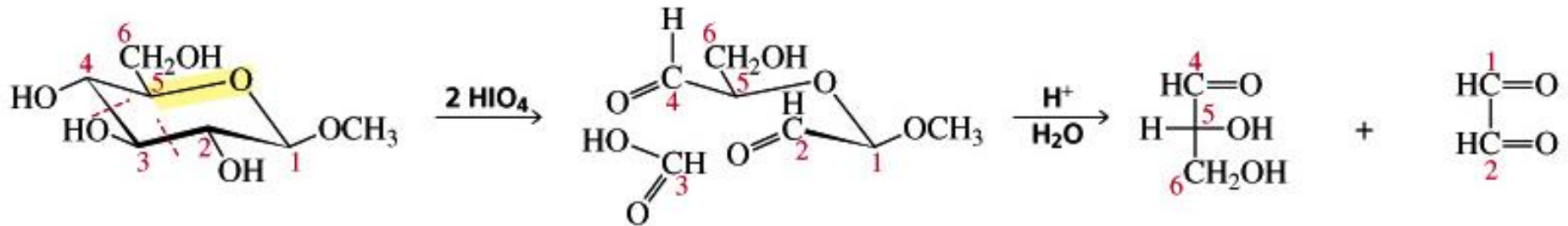


El tamaño del anillo se puede determinar a partir de la estructura de la forma de cadena abierta



Determinación del tamaño del anillo (2a aproximación)

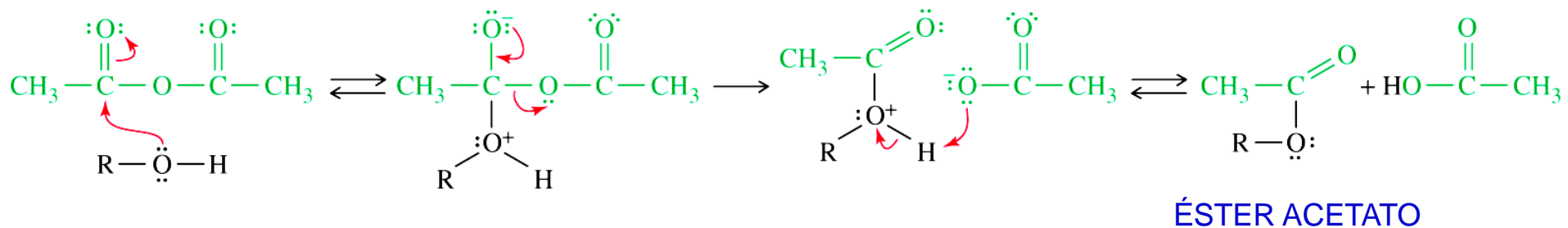
El acetal del monosacárido se oxida con un exceso de HIO_4

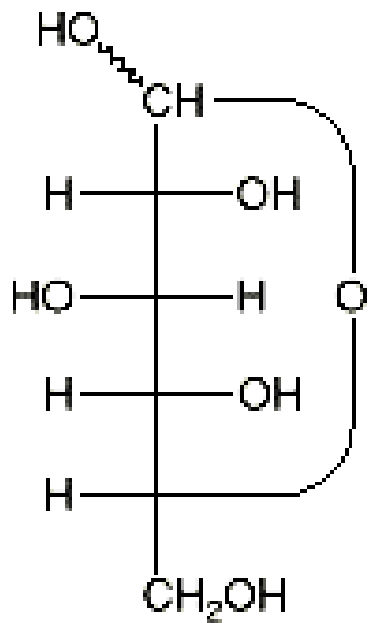


Se forma un α -hidroxialdehído a partir de la oxidación con HIO_4 , el cual es a su vez oxidado a ácido fórmico y otro aldehído

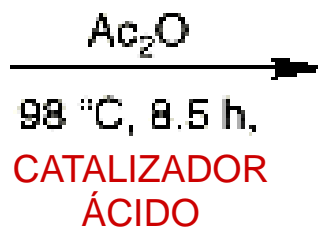


FORMACIÓN DE ÉSTERES

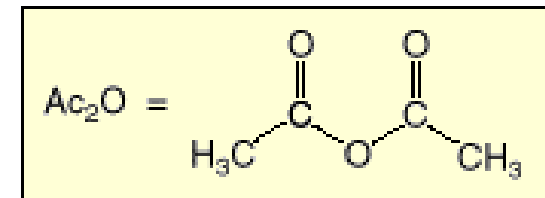
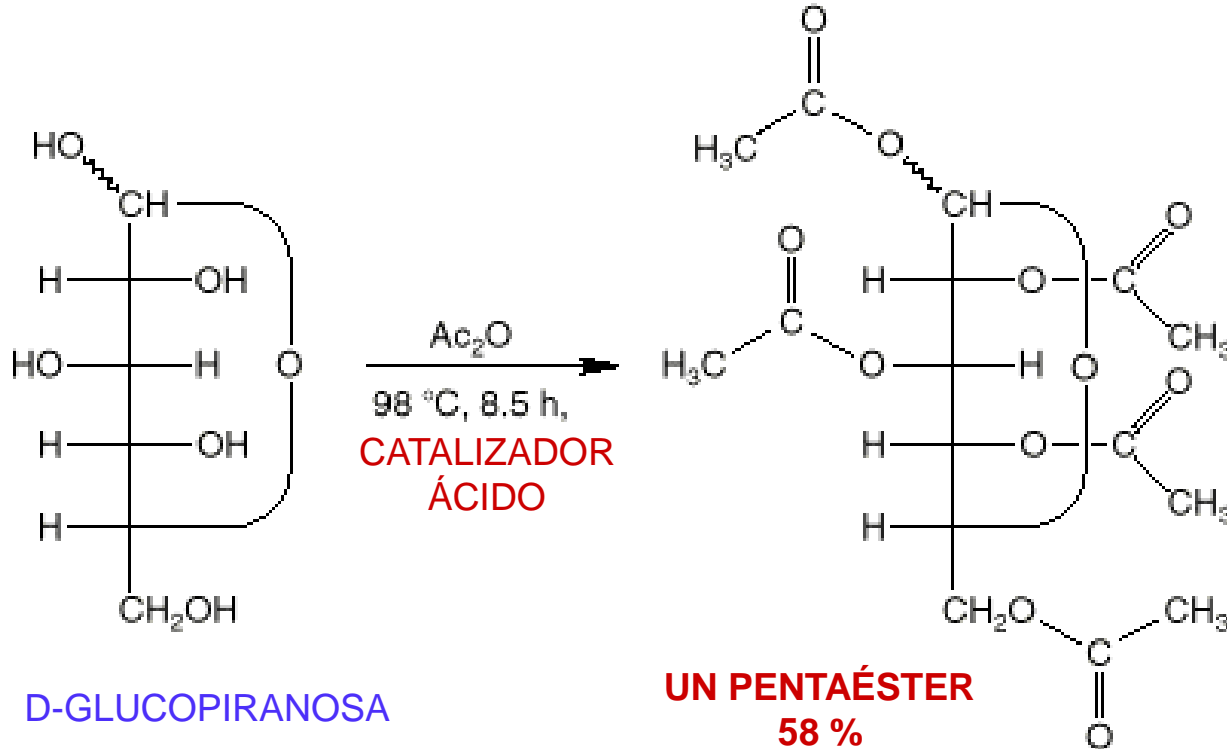




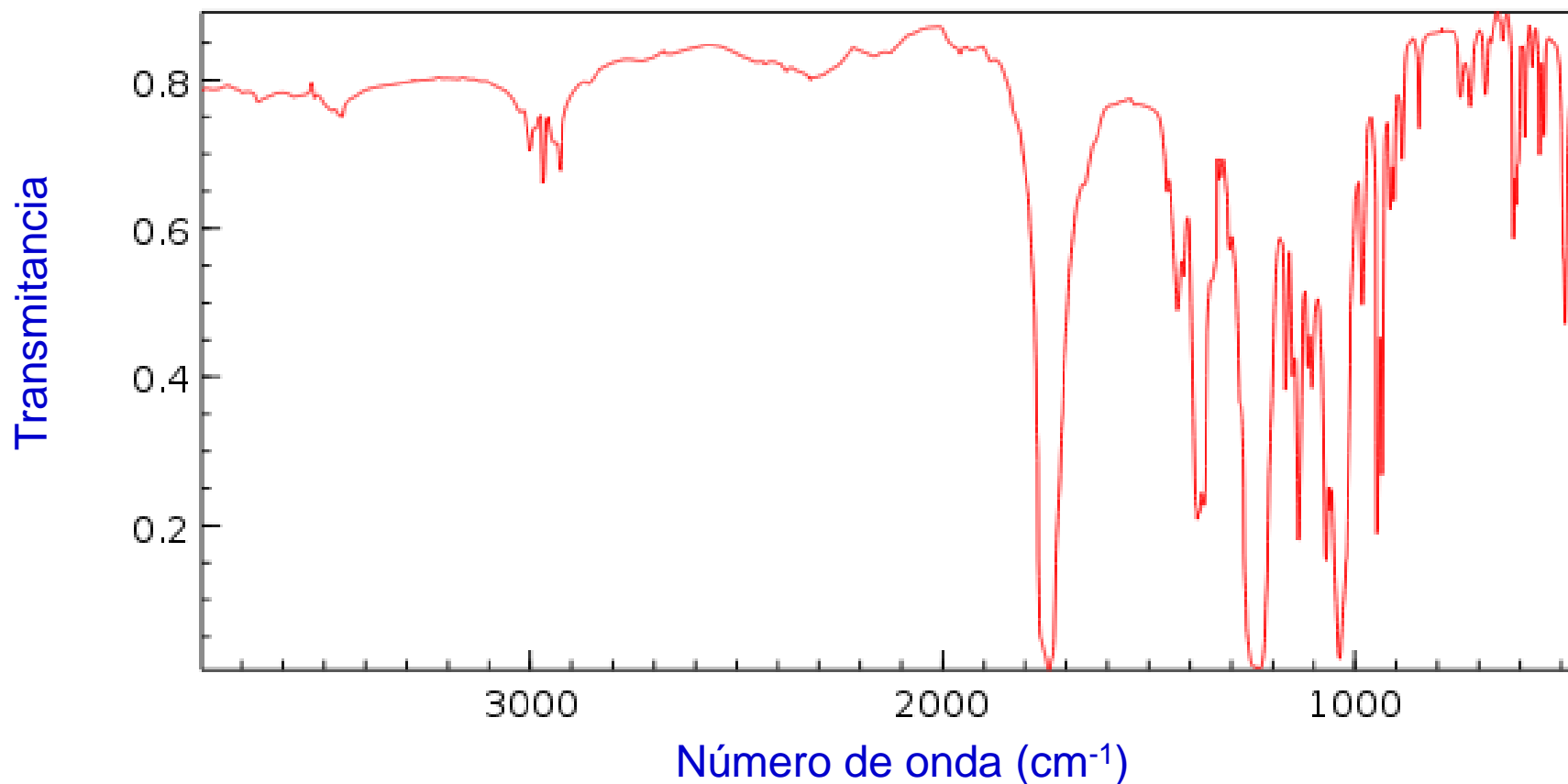
D-GLUCOPIRANOSA



Todos los grupos –OH se pueden esterificar con anhídrido acético

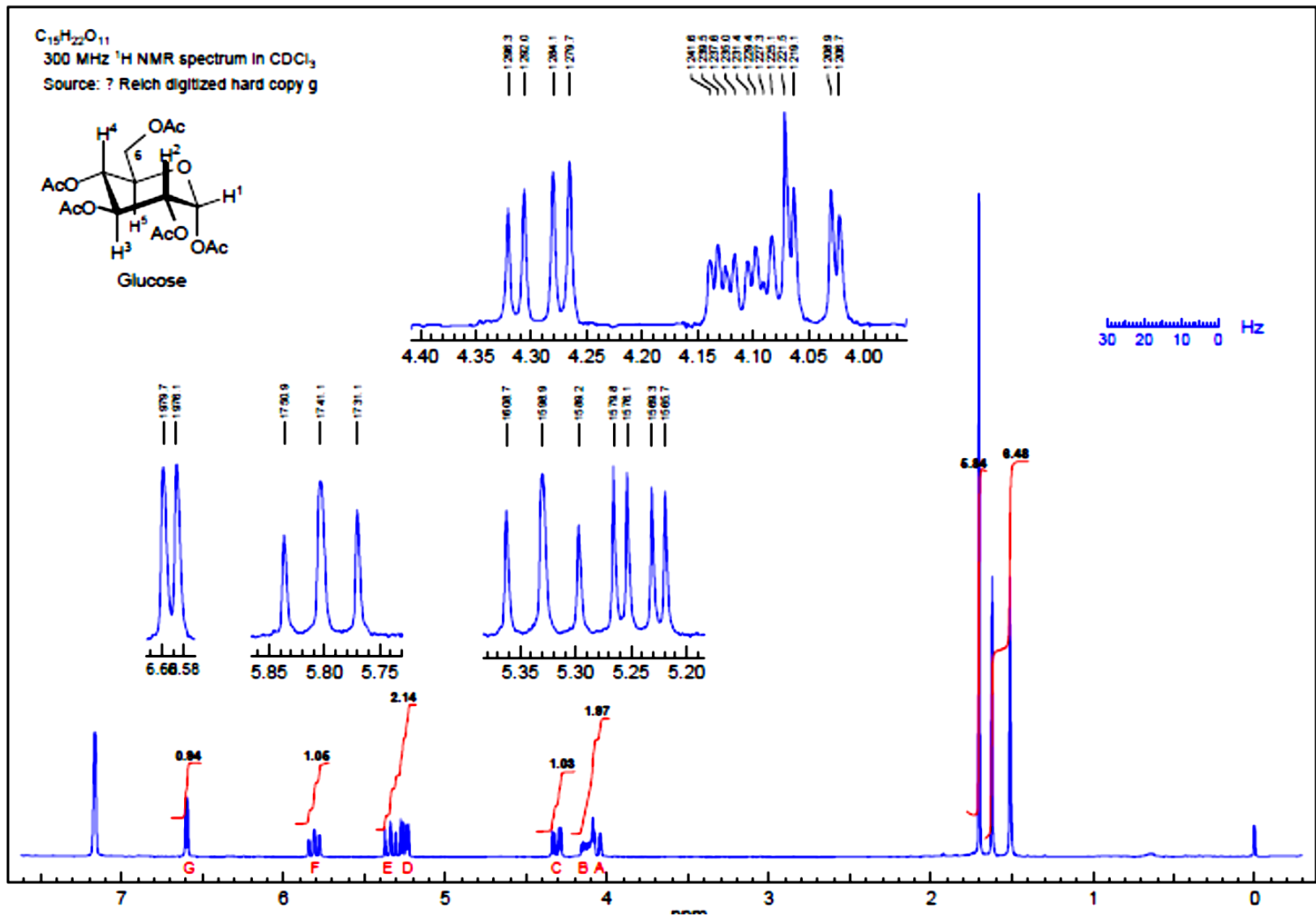


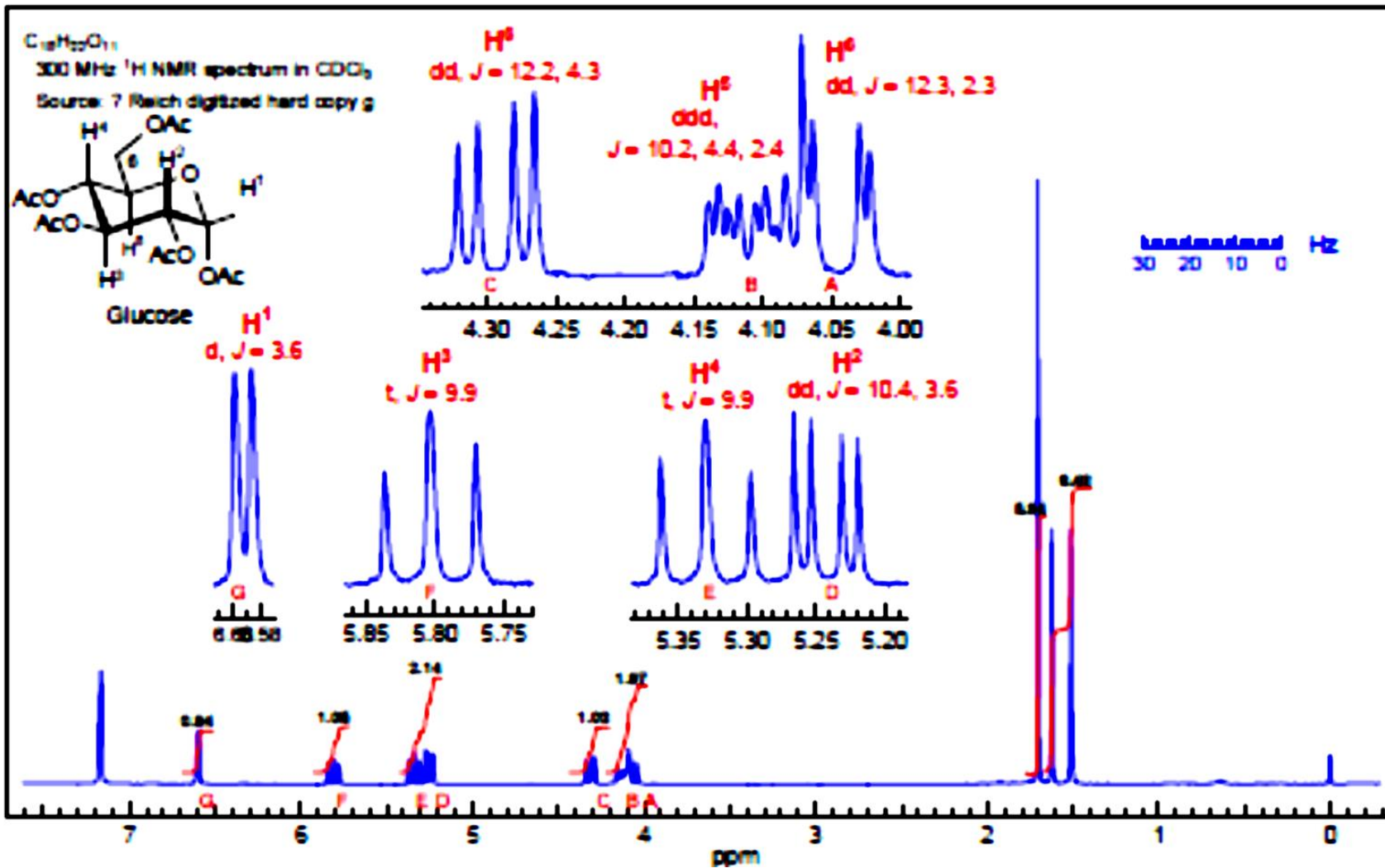
Espectro de infrarrojo Penta-acetato de α -D-Glucosa



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



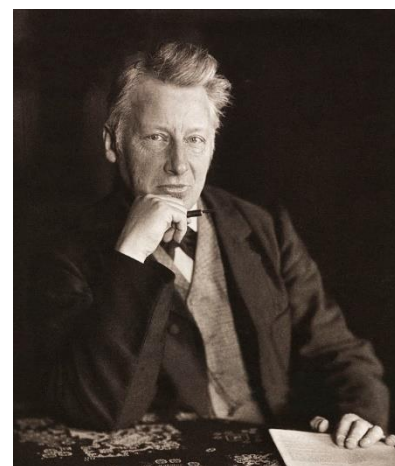




Hermann Emil Fischer
El Premio Nobel de Química en 1902
Fue el segundo premio nobel.



HERMANN EMILE FISCHER
Químico alemán
(1852-1919)



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

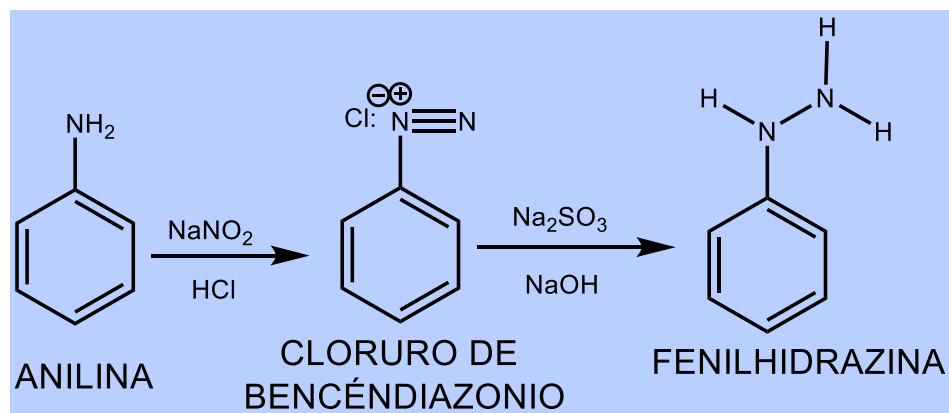




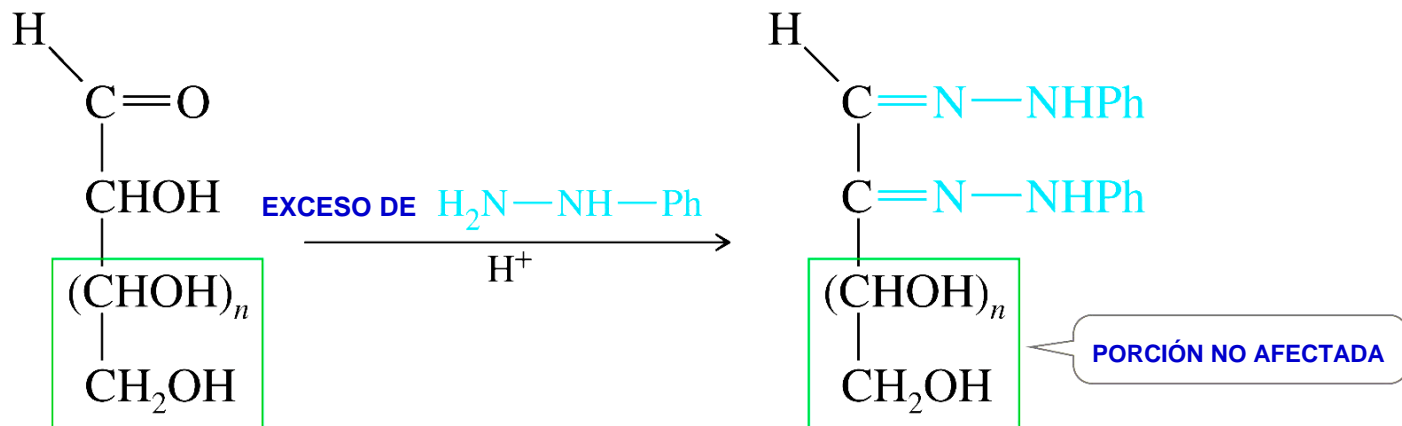
Emile Fischer en su laboratorio en la
Universidad de Berlín



Descubrimiento de Hermann Emile Fischer: FENILHIDRAZINA

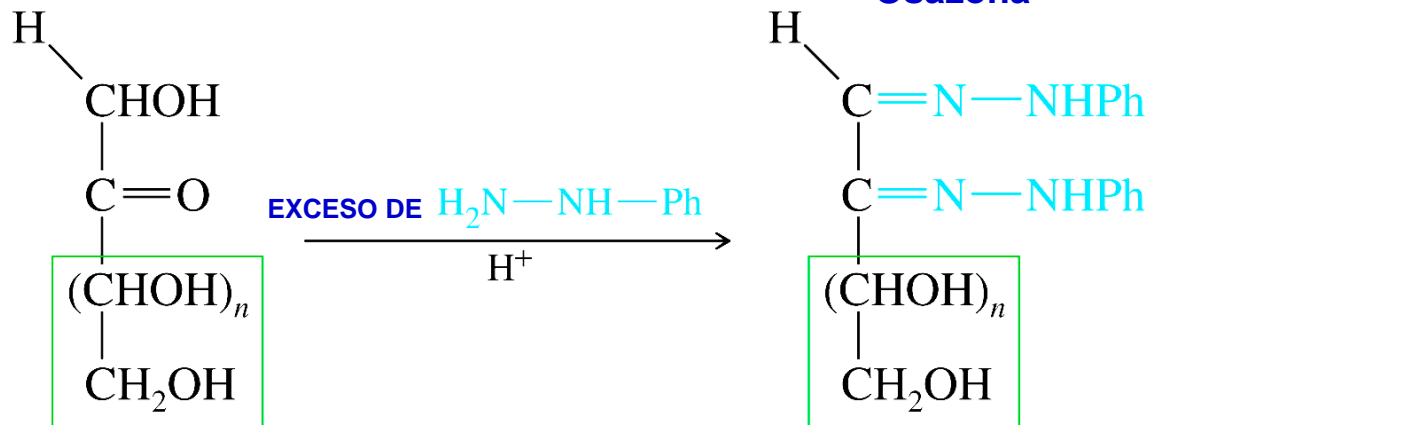


FORMACIÓN DE OSAZONAS



Aldosa

Osazona

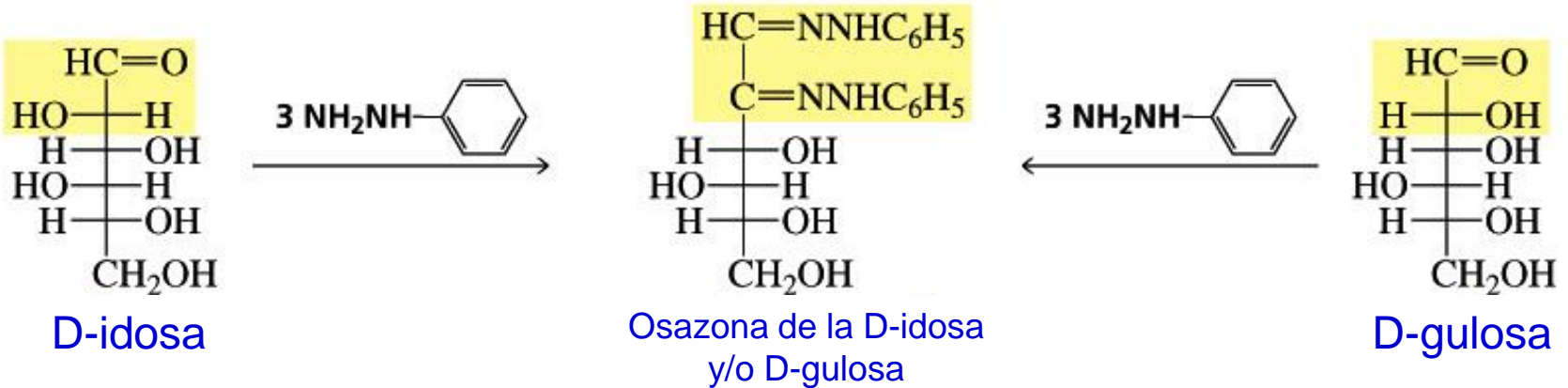


Cetosa

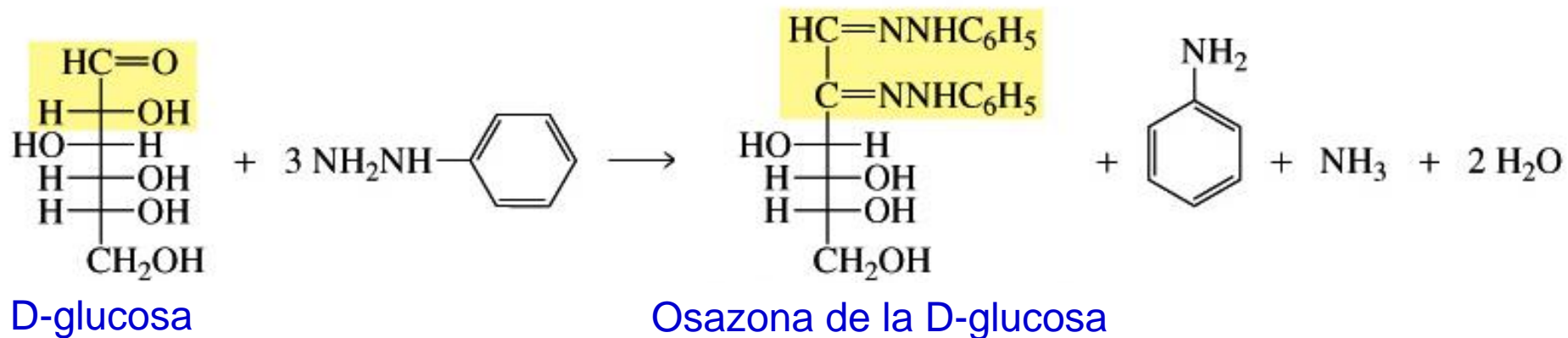
Osazona

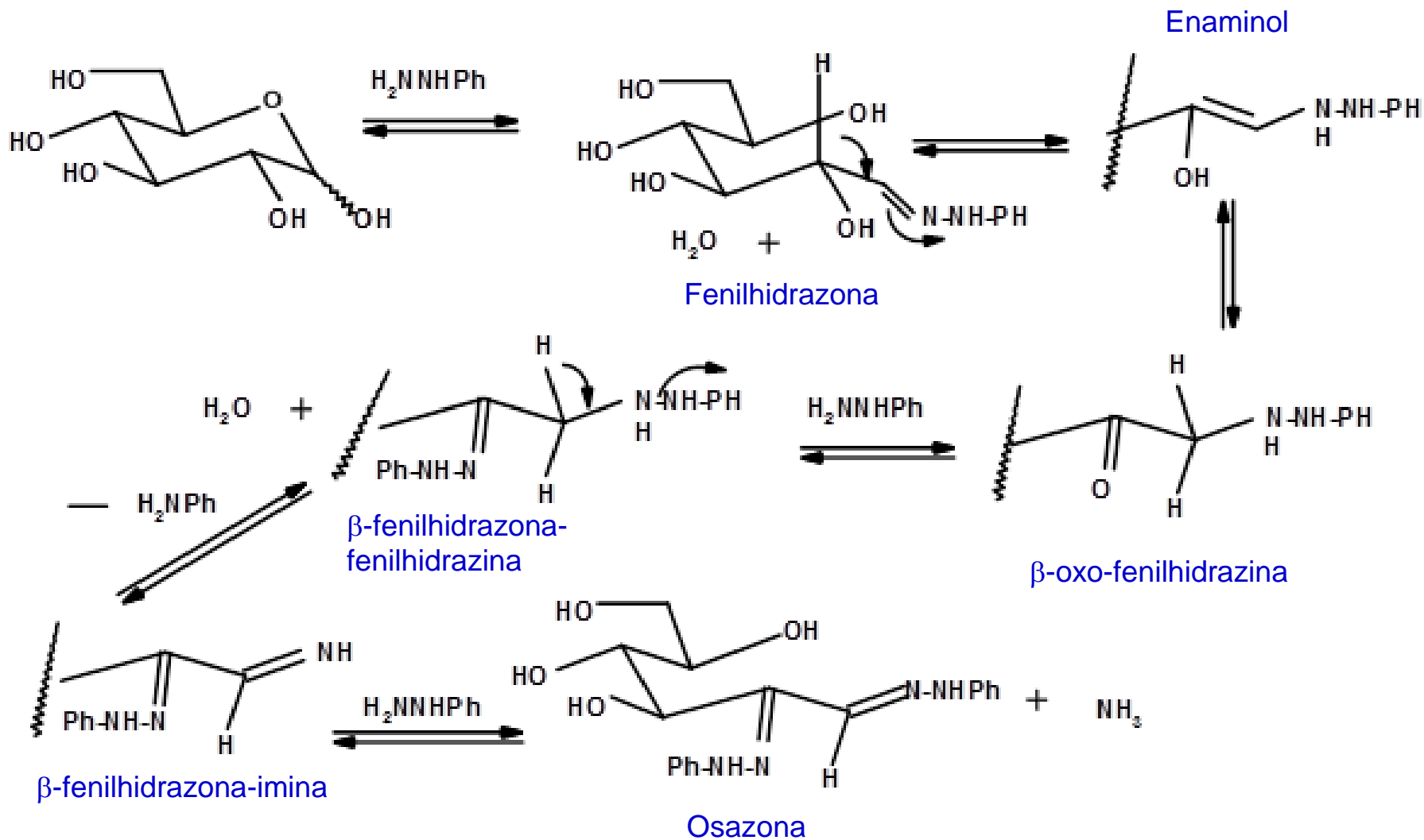


Las aldosas que son C-2 epímeros forman osazonas idénticas



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

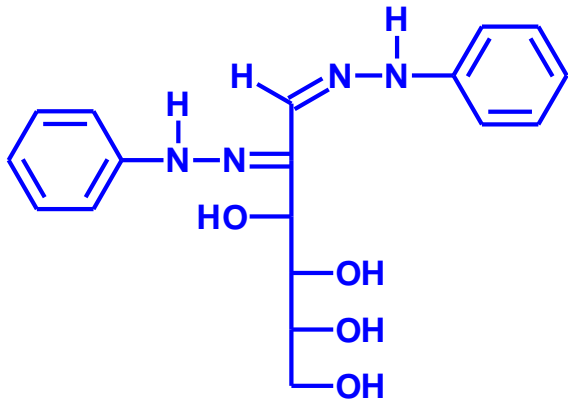




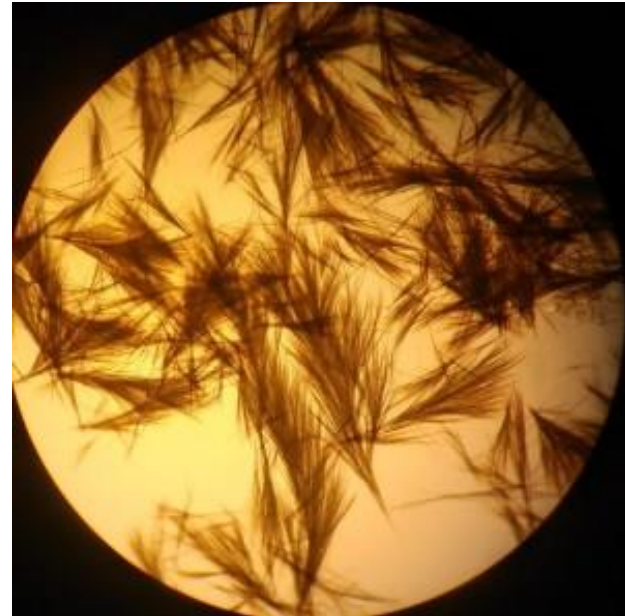
FORMACIÓN DE OZASONAS



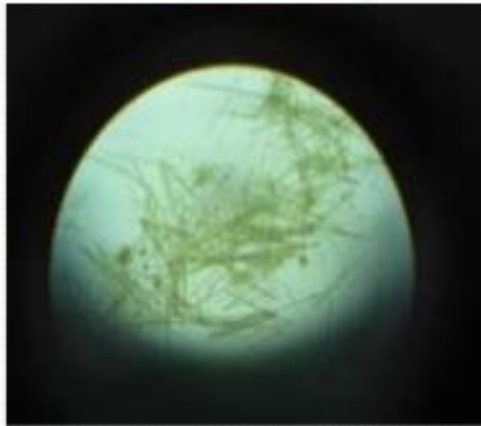
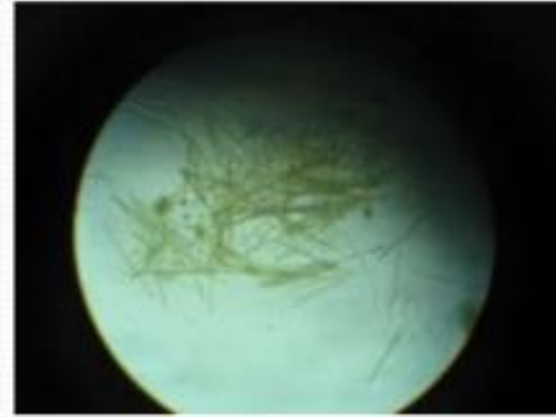
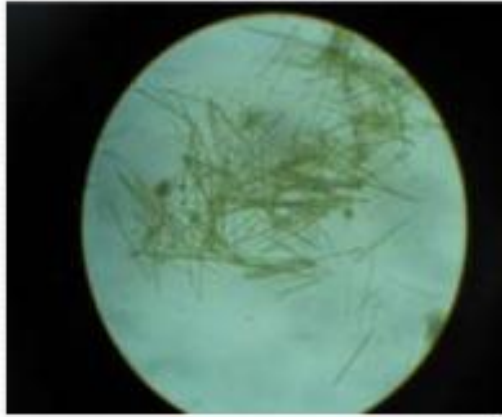
FORMACIÓN DE OZASONAS

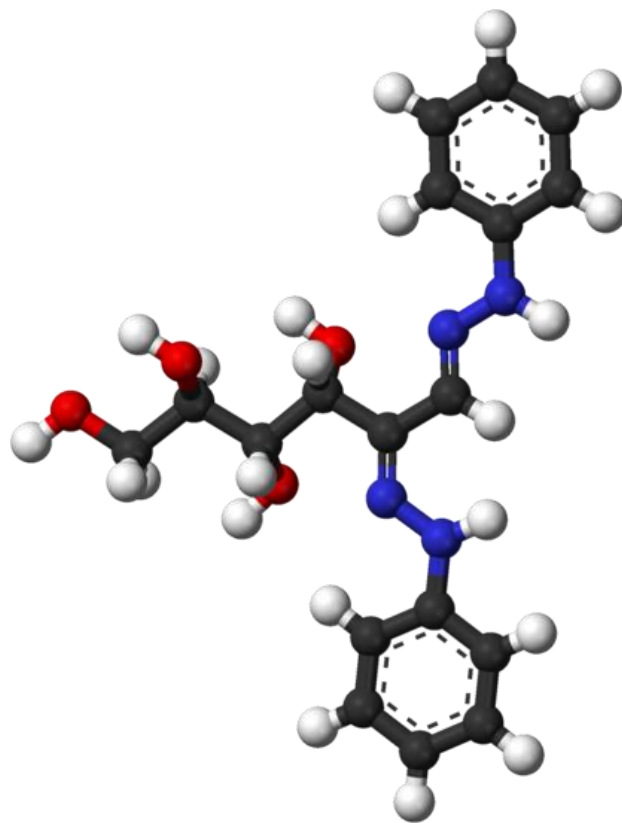


Glucosazona



Glucosazona



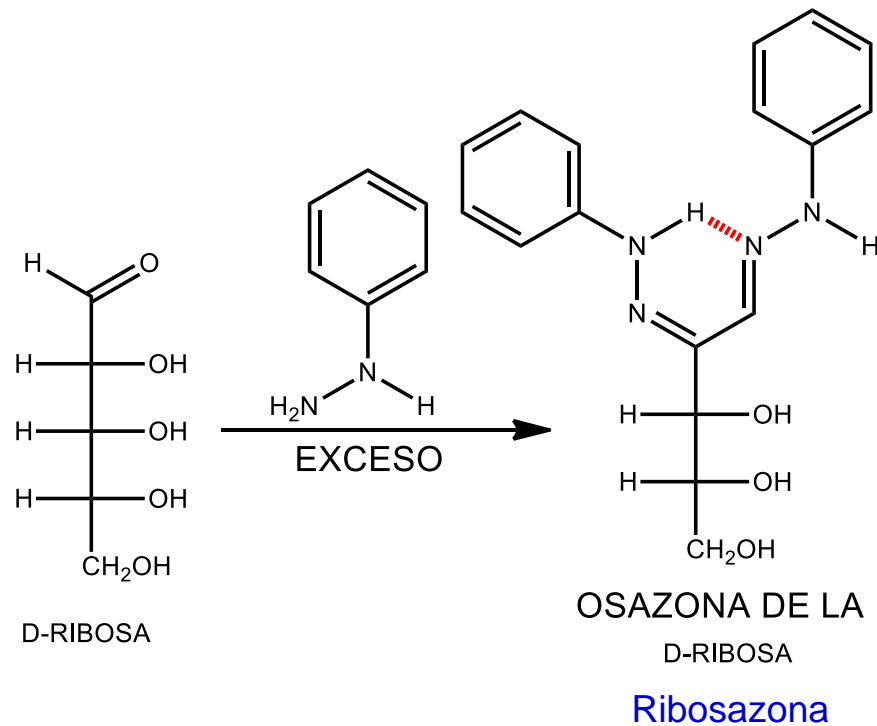


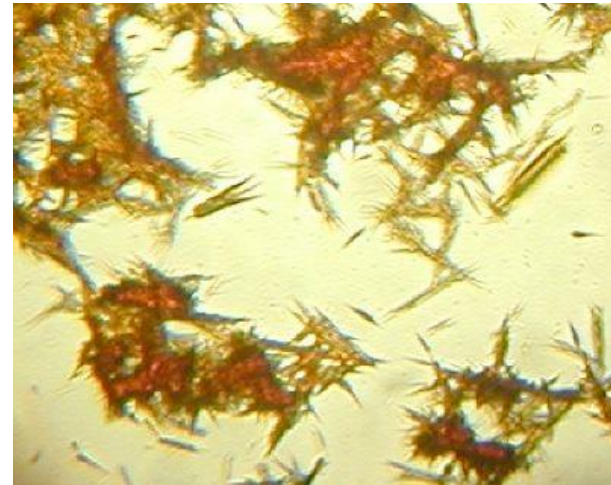
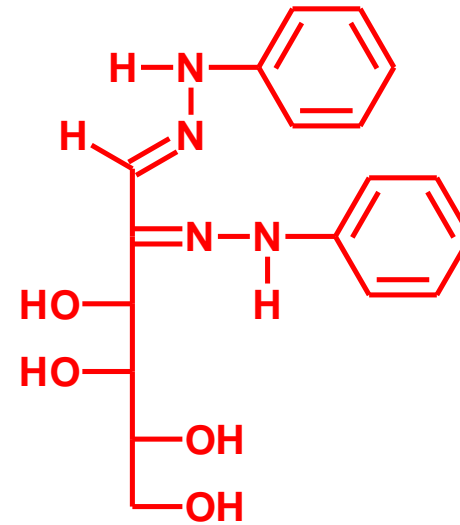
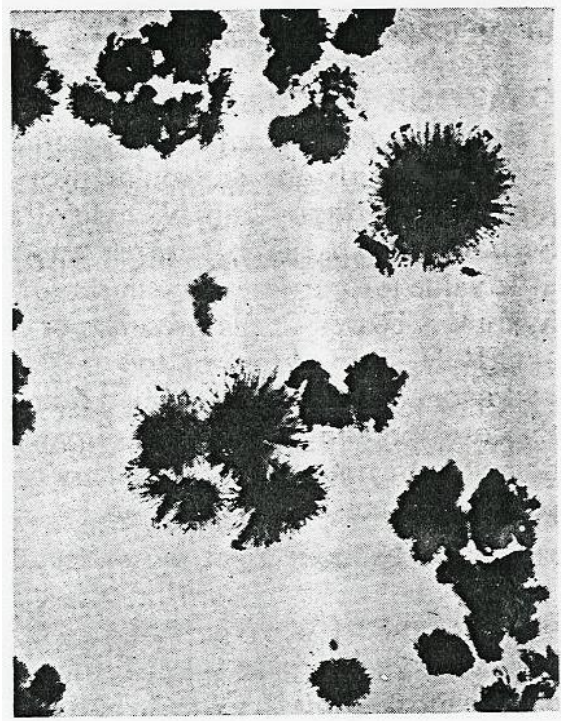
Glucosazona



FORMACIÓN DE OZASONAS

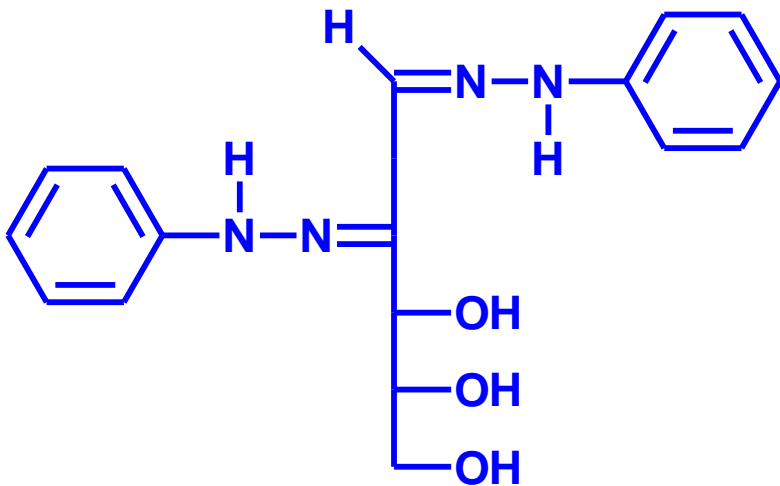
ESTABILIDAD DE LAS OZASONAS





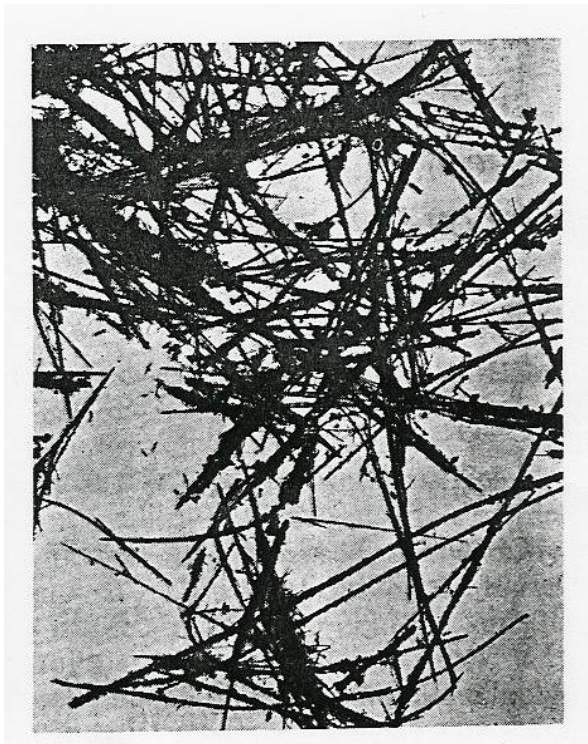
Galactosazon

FORMACIÓN DE OZASONAS

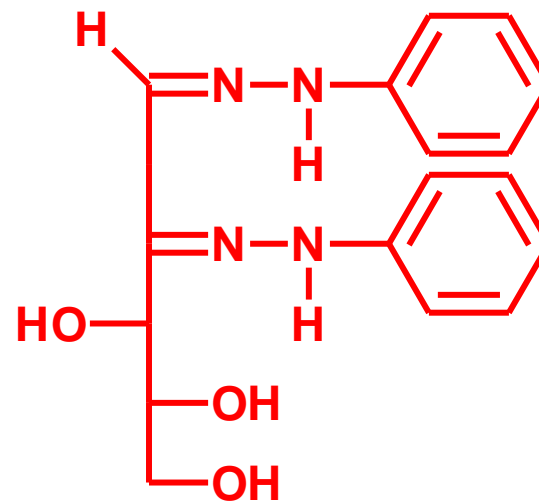


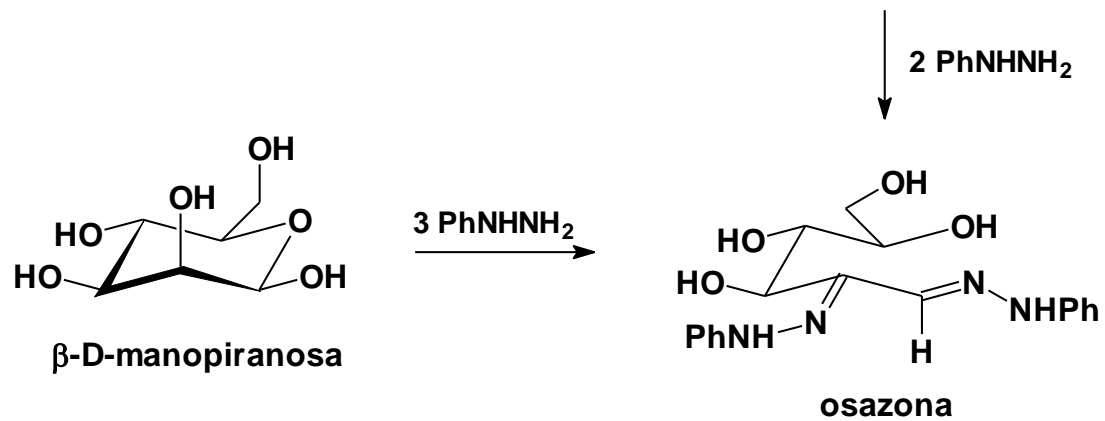
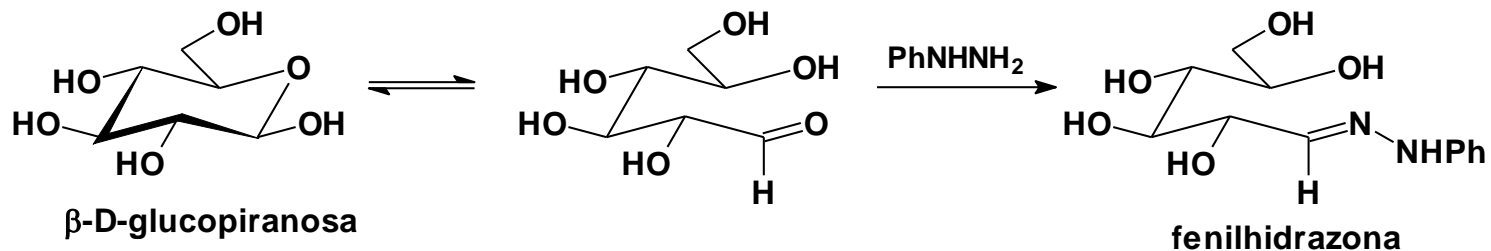
Arabinosazona



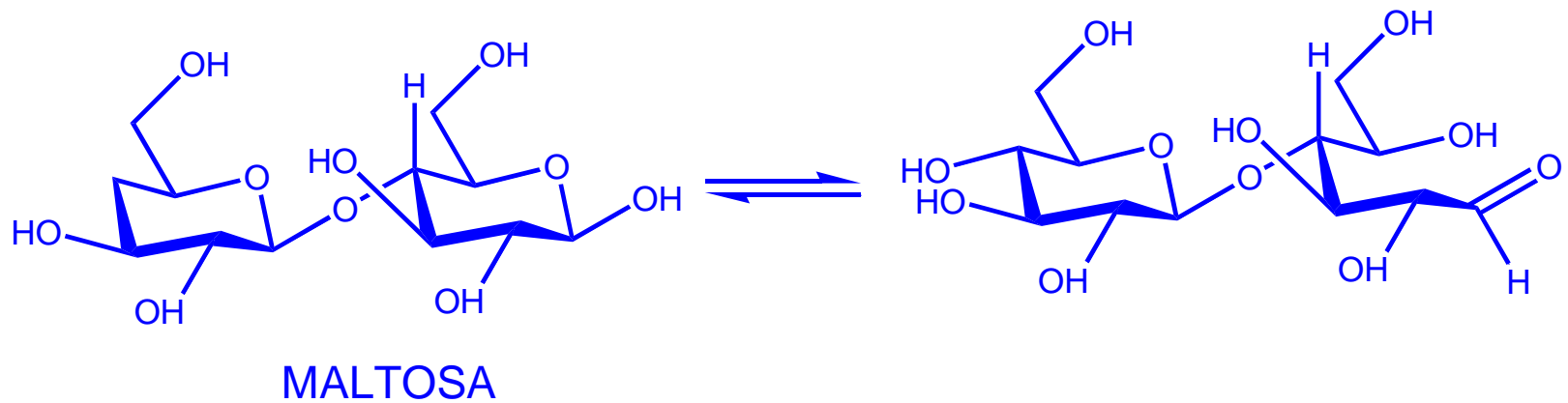


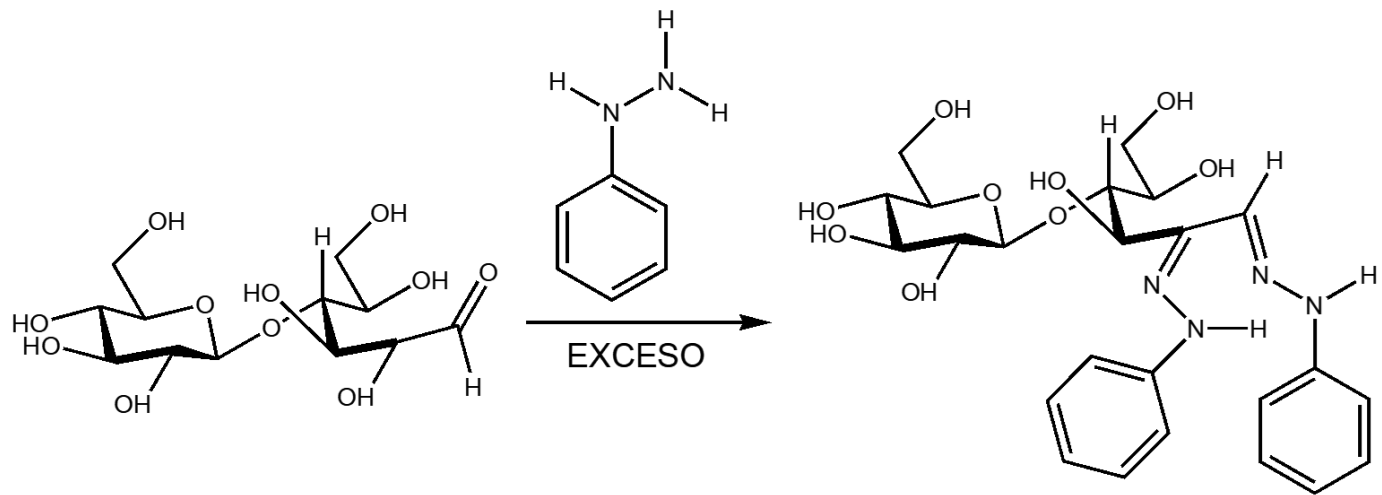
Xilosazona





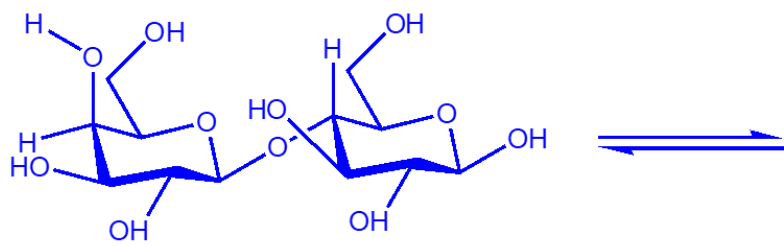
FORMACIÓN DE OZASONAS



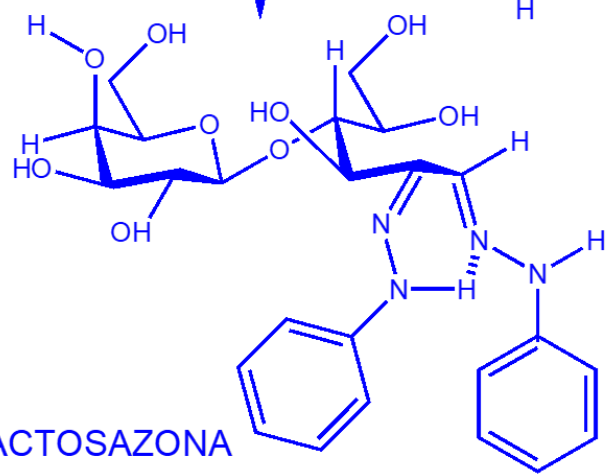
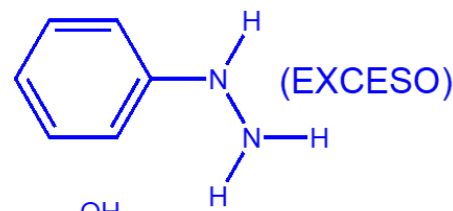
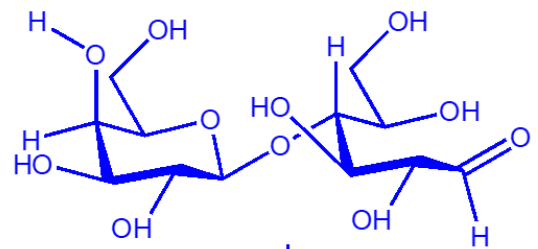


MALTOAZONA



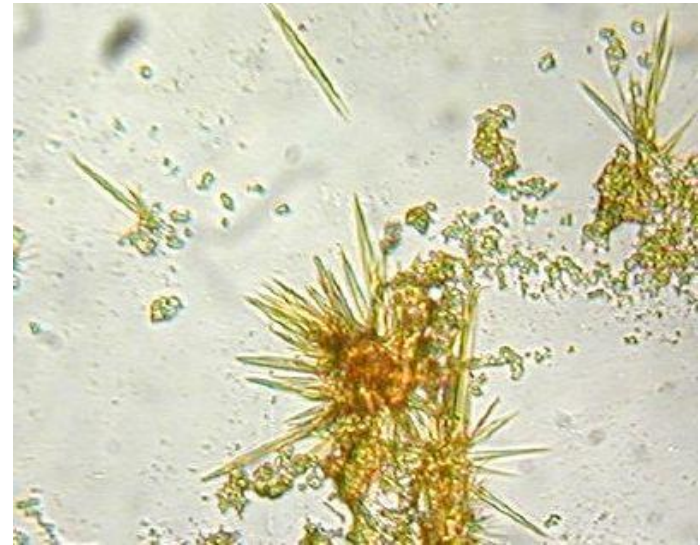
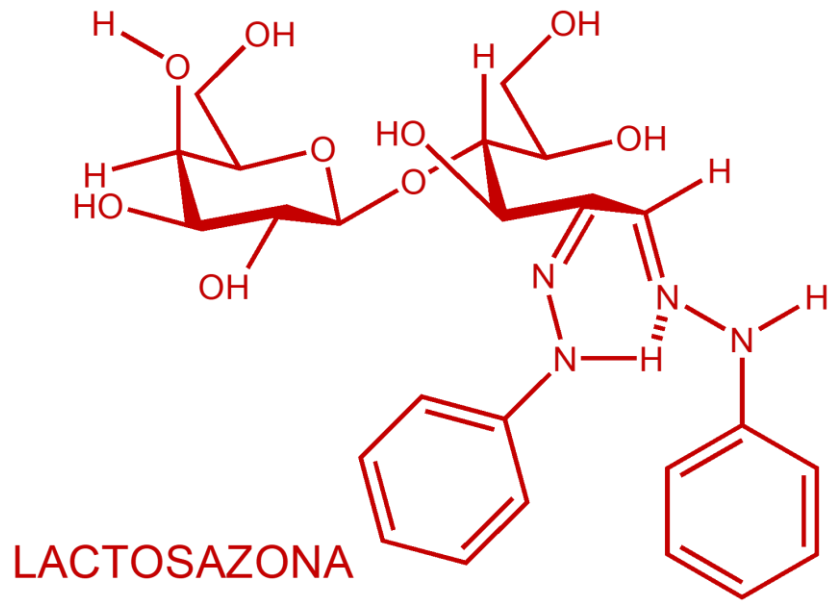


LACTOSA



LACTOSAZONA

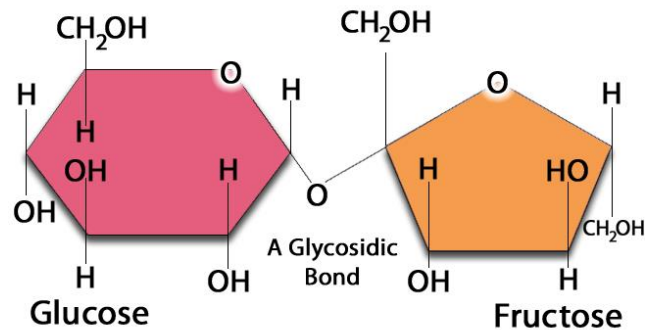




SUCROSAZONA



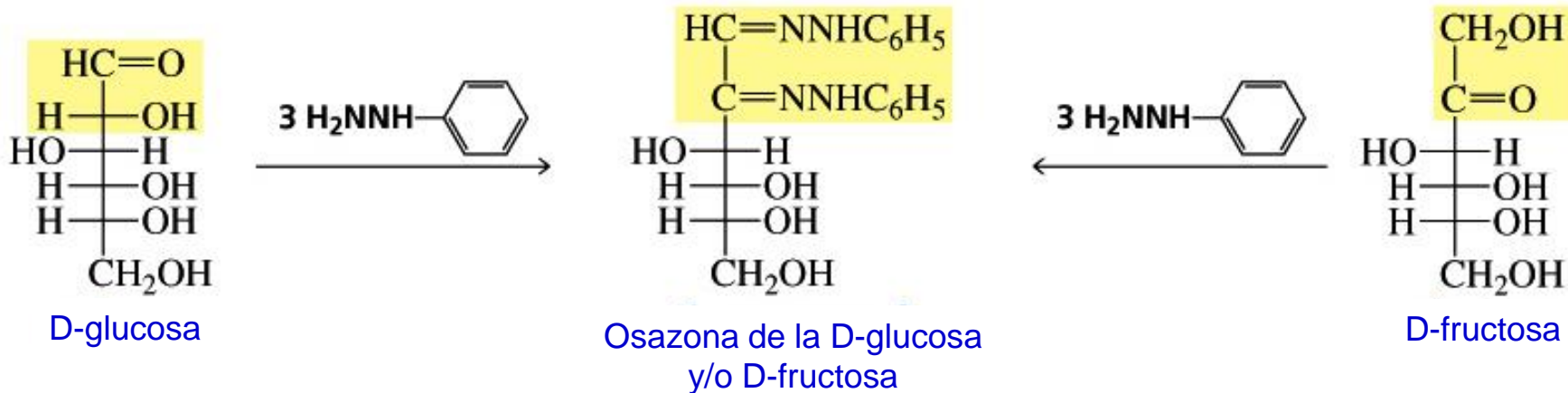
Sucrose



©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 ₂ SO ₄)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
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



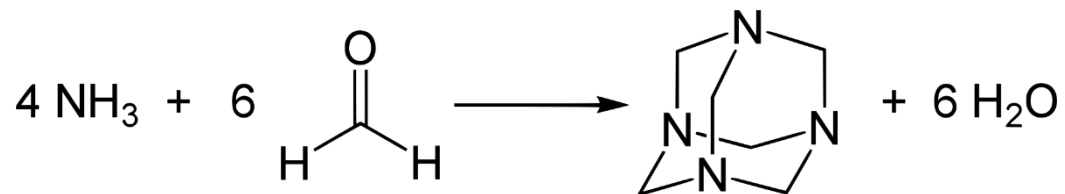


**Alexander Mikhaylovich
Butlerov**
(1828 –1886)
Químico ruso

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)

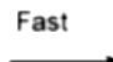
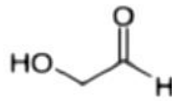
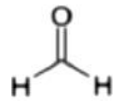
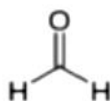
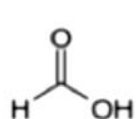
https://en.wikipedia.org/wiki/Hexamethylenetetramine#/media/File:Synthesis_Hexamine.svg



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

+ H₃C-OH



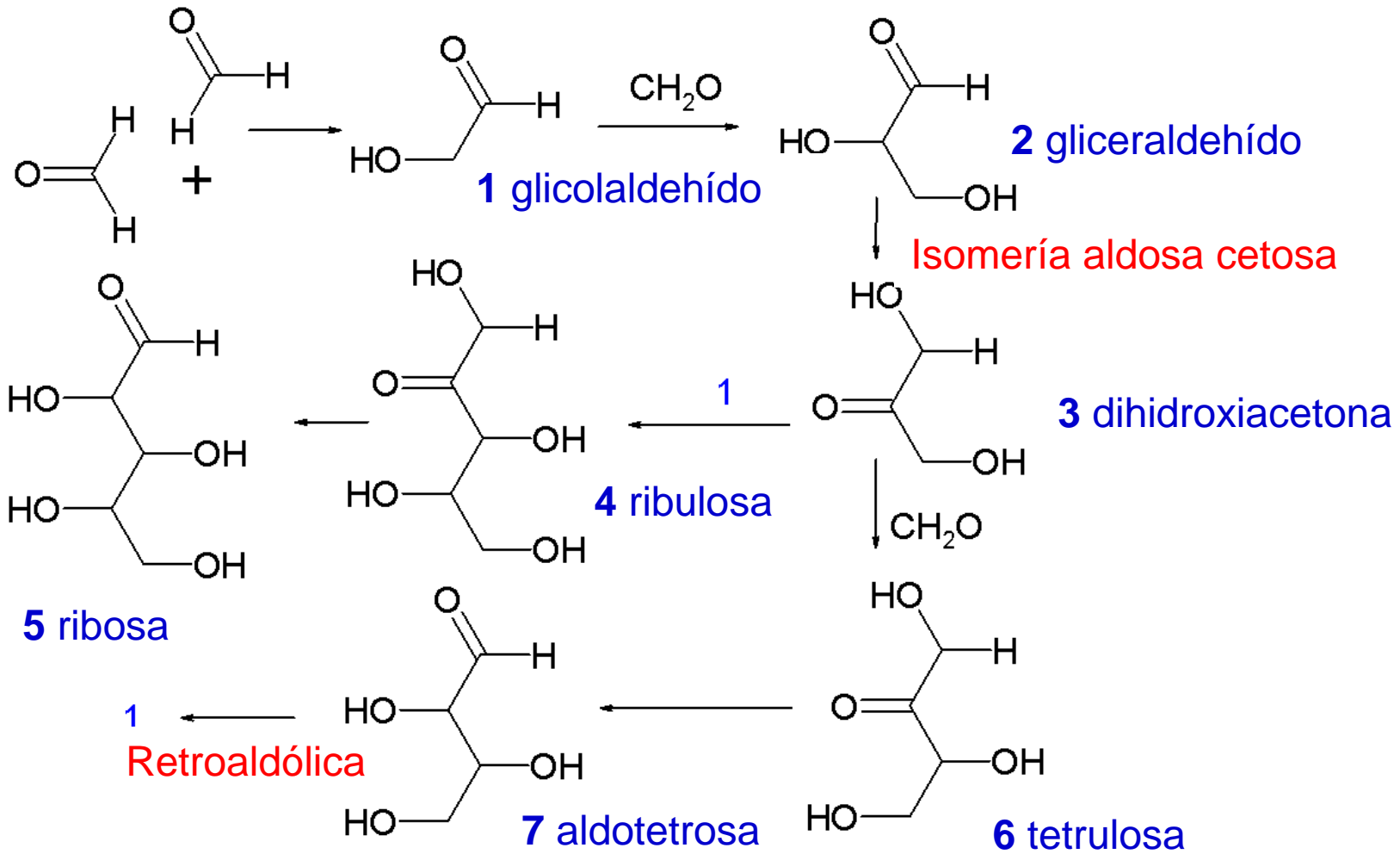
Higher Weight
Sugars



Tar

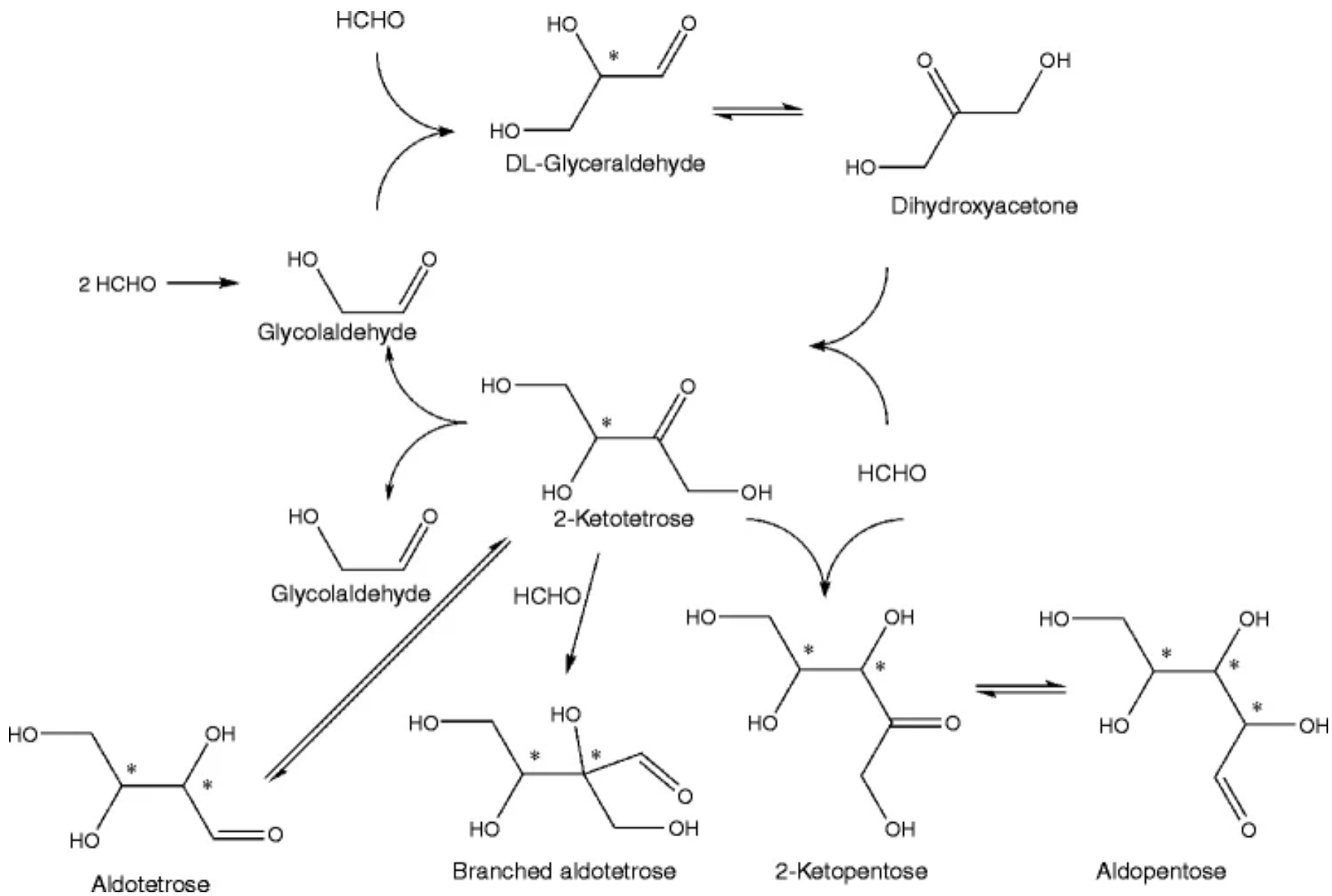
Formose Reaction

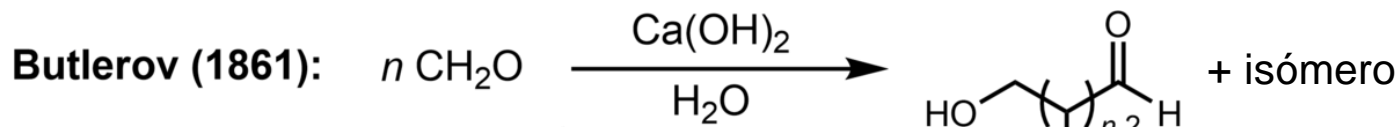




Isomería cetosa aldosa

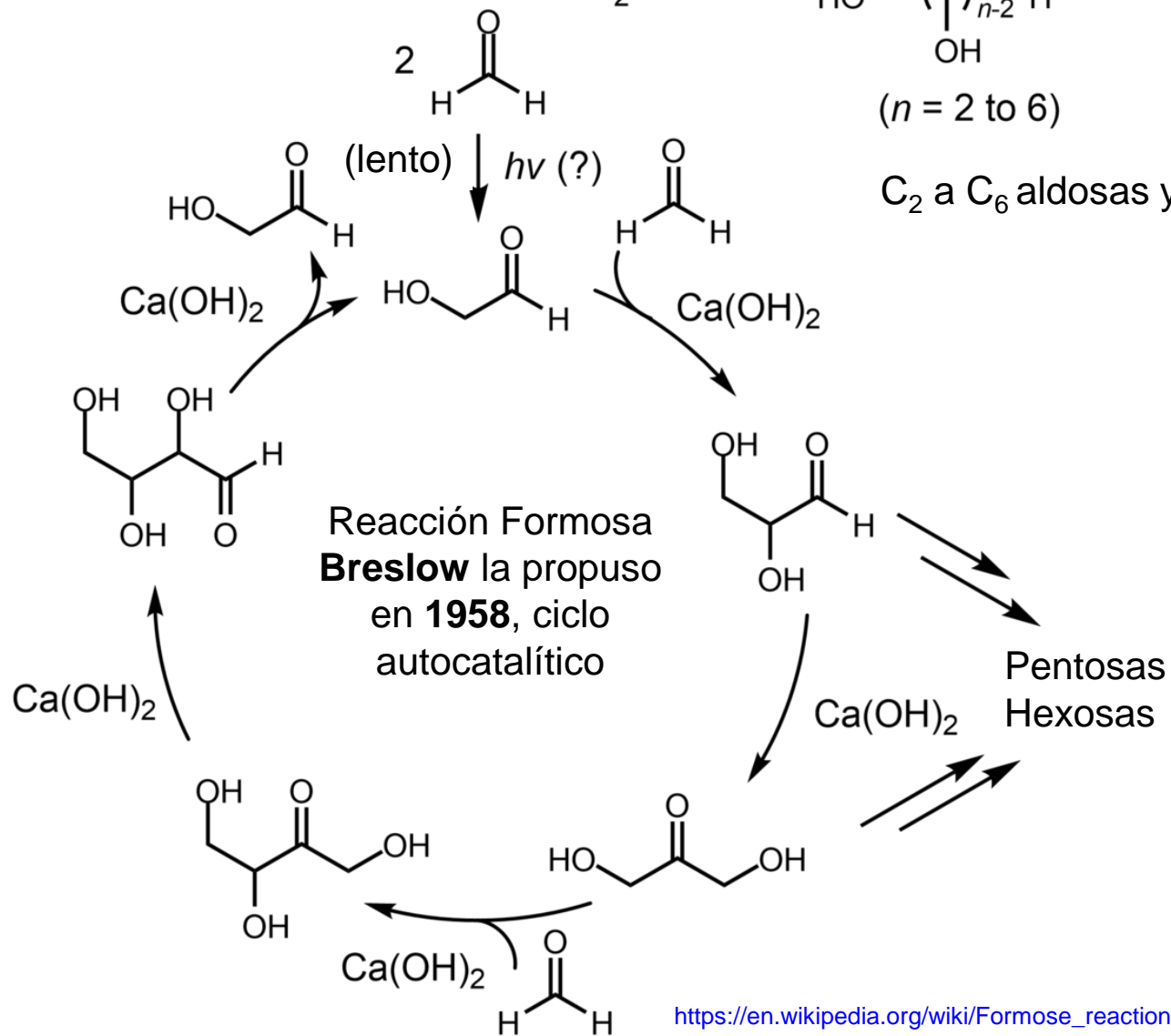






($n = 2$ to 6)

C_2 a C_6 aldosas y cetosas



https://en.wikipedia.org/wiki/Formose_reaction#/media/File:Formose.png





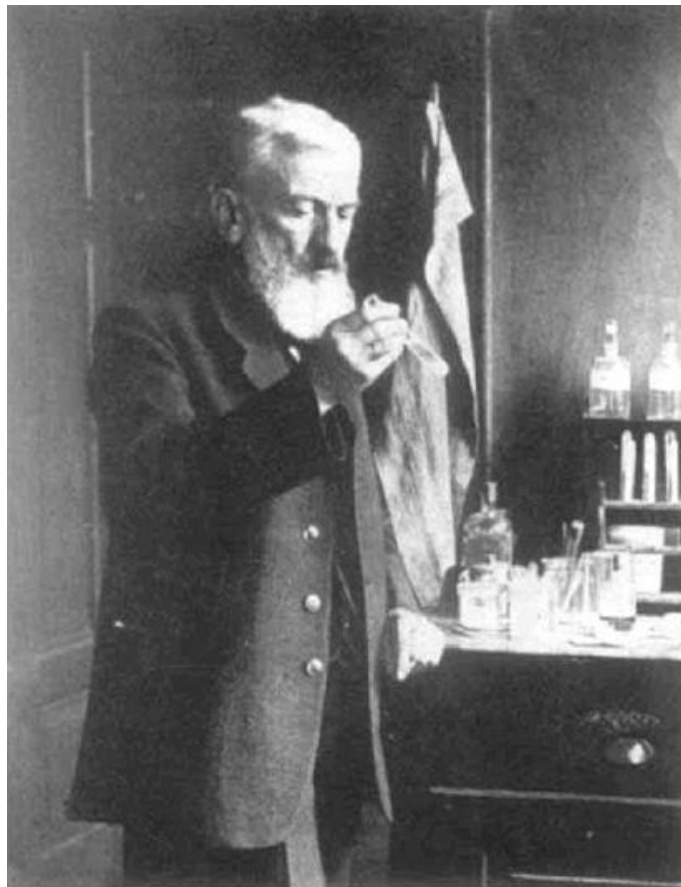
Heinrich Kiliani
Químico alemán
(1855 - 1945)

https://de.wikipedia.org/wiki/Heinrich_Kiliani



1880

Heinrich Kiliani

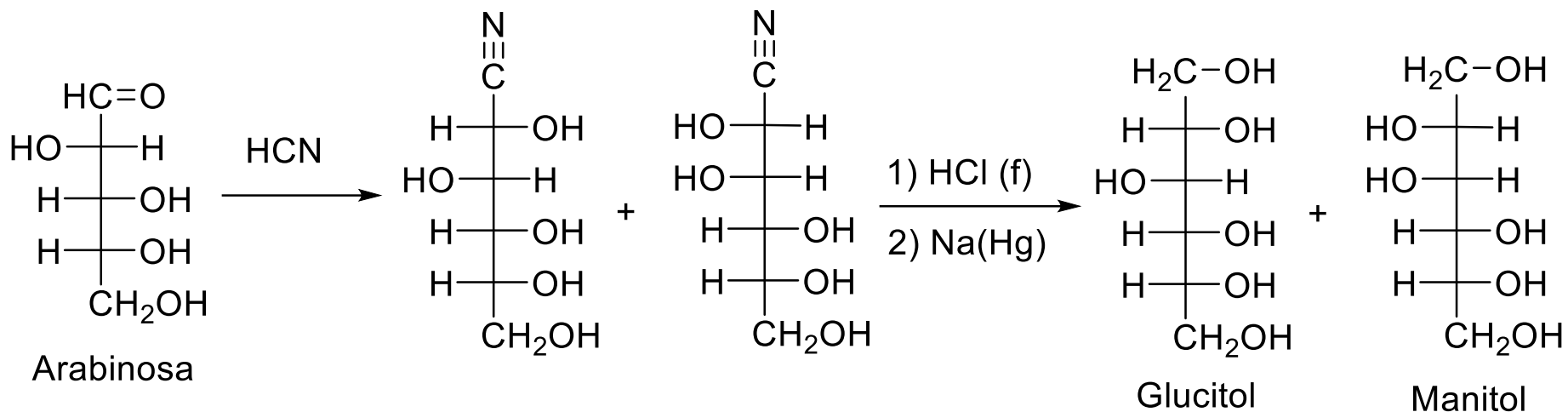


Kiliani

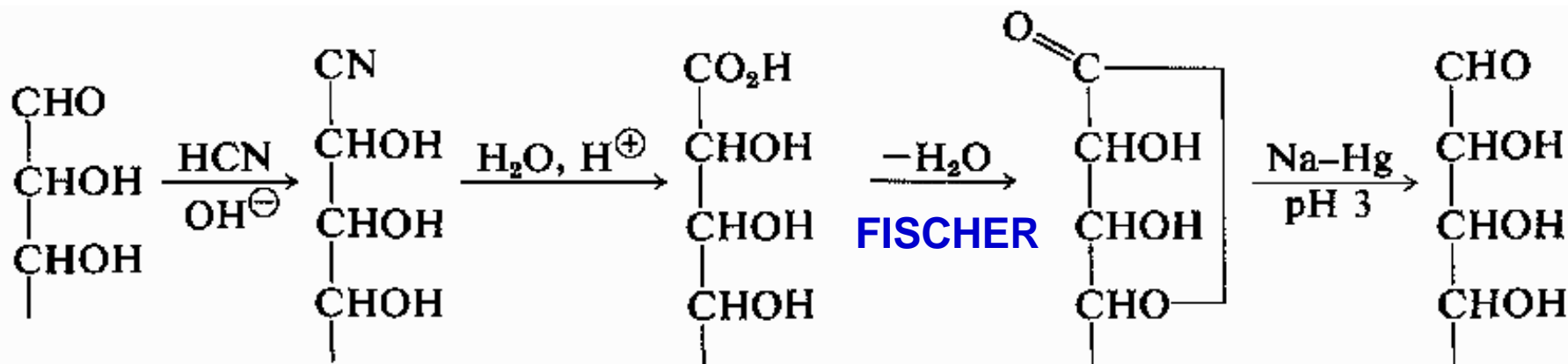
Heinrich Kiliani
Químico alemán
(1855 -1945)



SÍNTESIS DE KILIANI



SÍNTESIS DE KILIANI-FISCHER

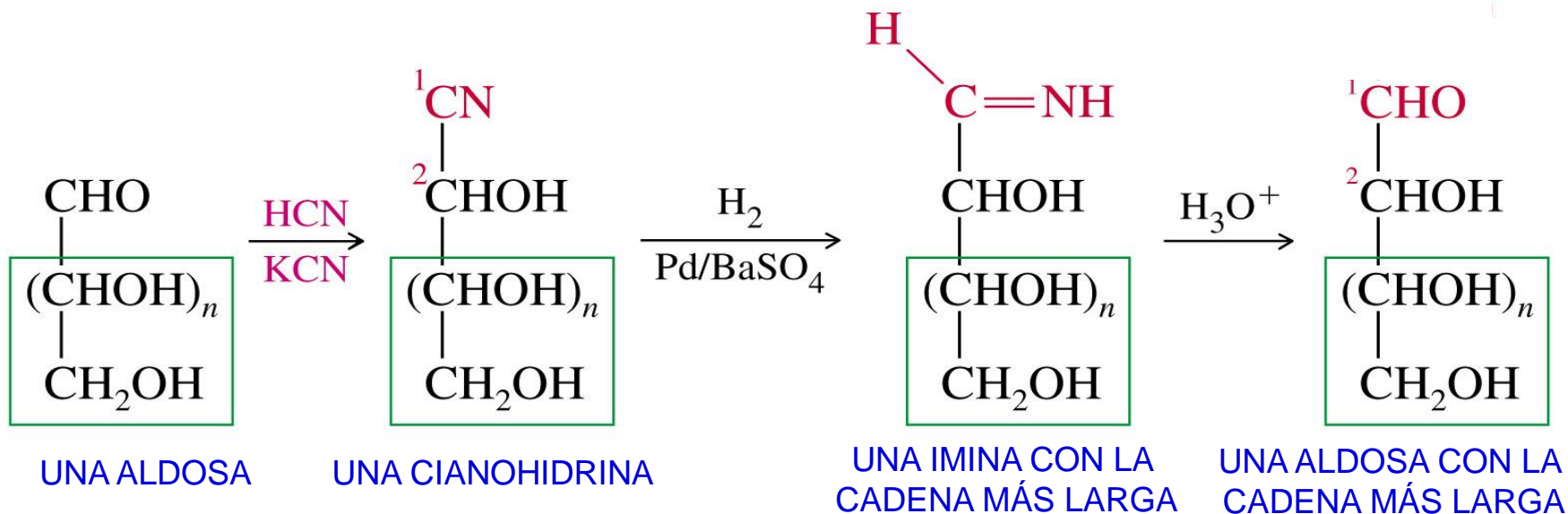


Lactona

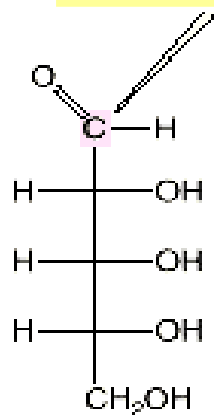
Lactol
forma
abierta



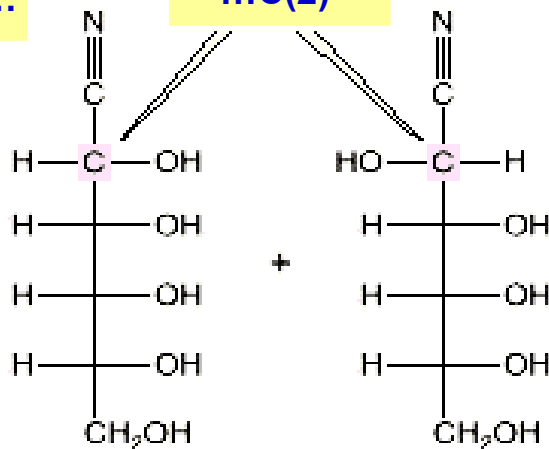
SÍNTESIS DE KILIANI-FISCHER



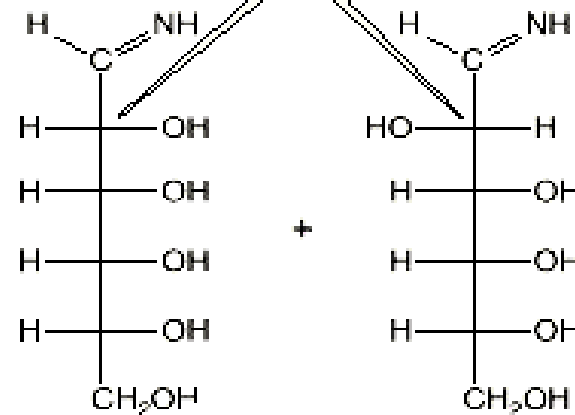
C(1) se convierte en...



...C(2)

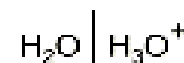


...C(2)

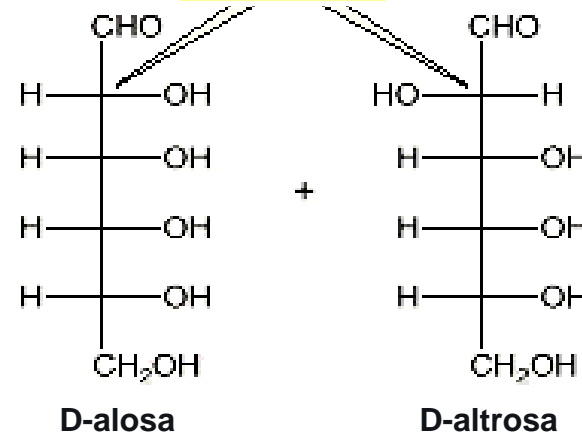


D-ribose

NO SE AISLA



...C(2)

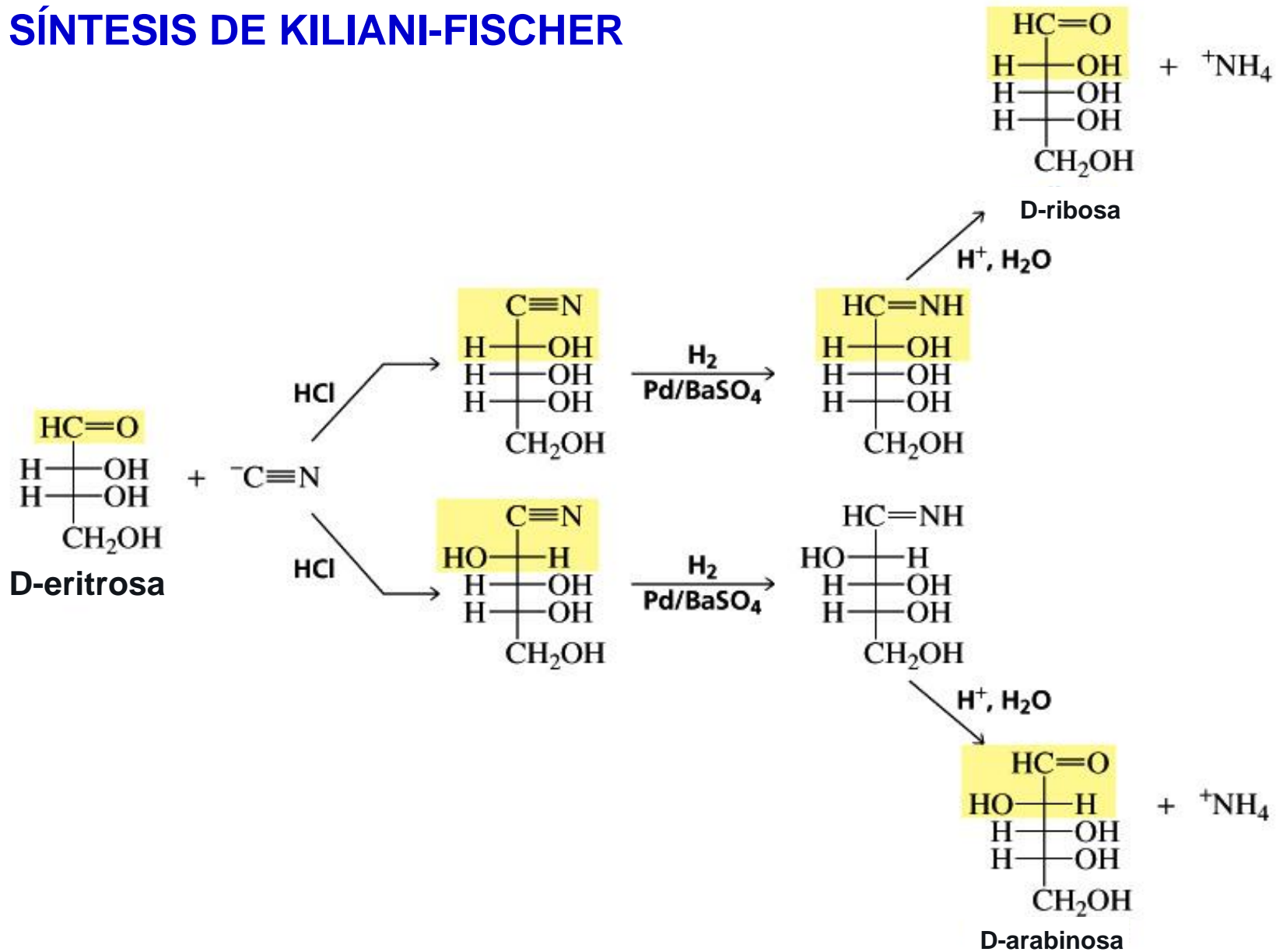


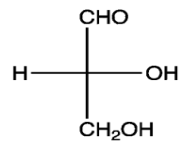
RENDIMIENTO GLOBAL 70 – 80 %

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

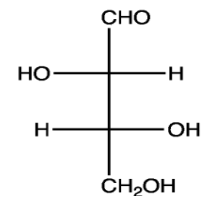
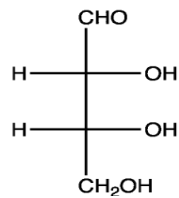
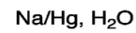
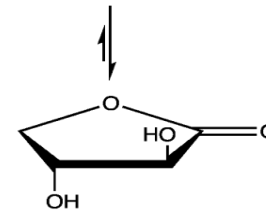
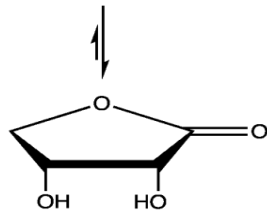
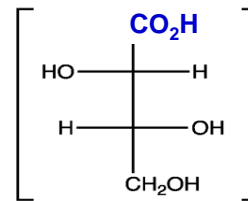
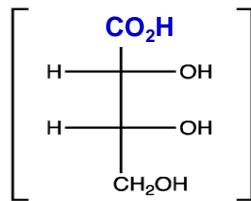
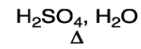
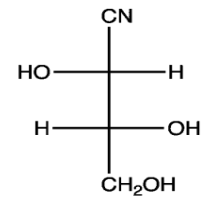
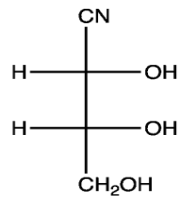


SÍNTESIS DE KILIANI-FISCHER





D-gliceraldehído

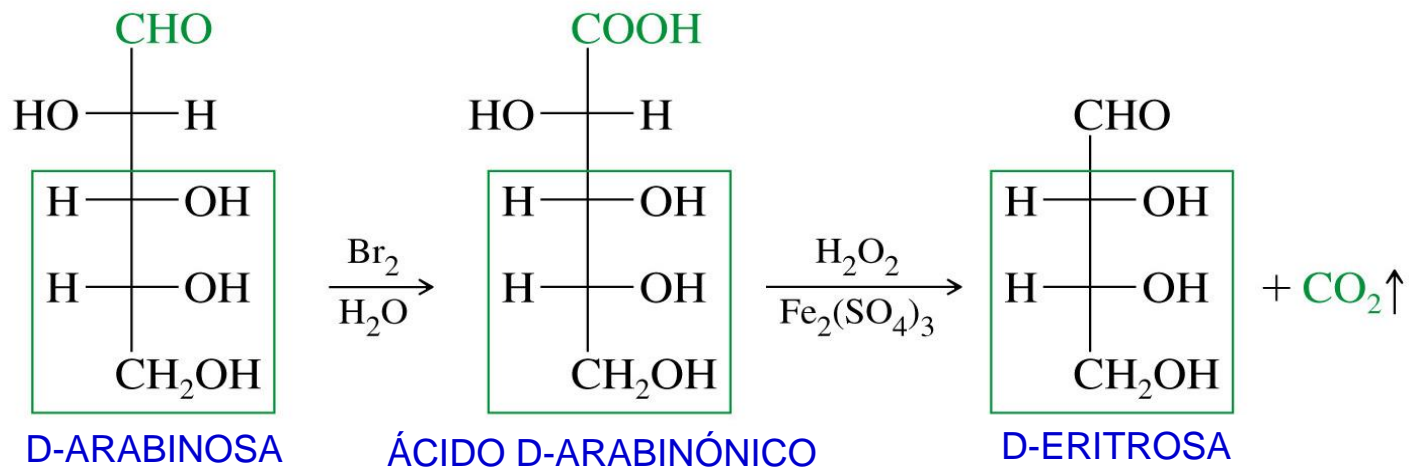
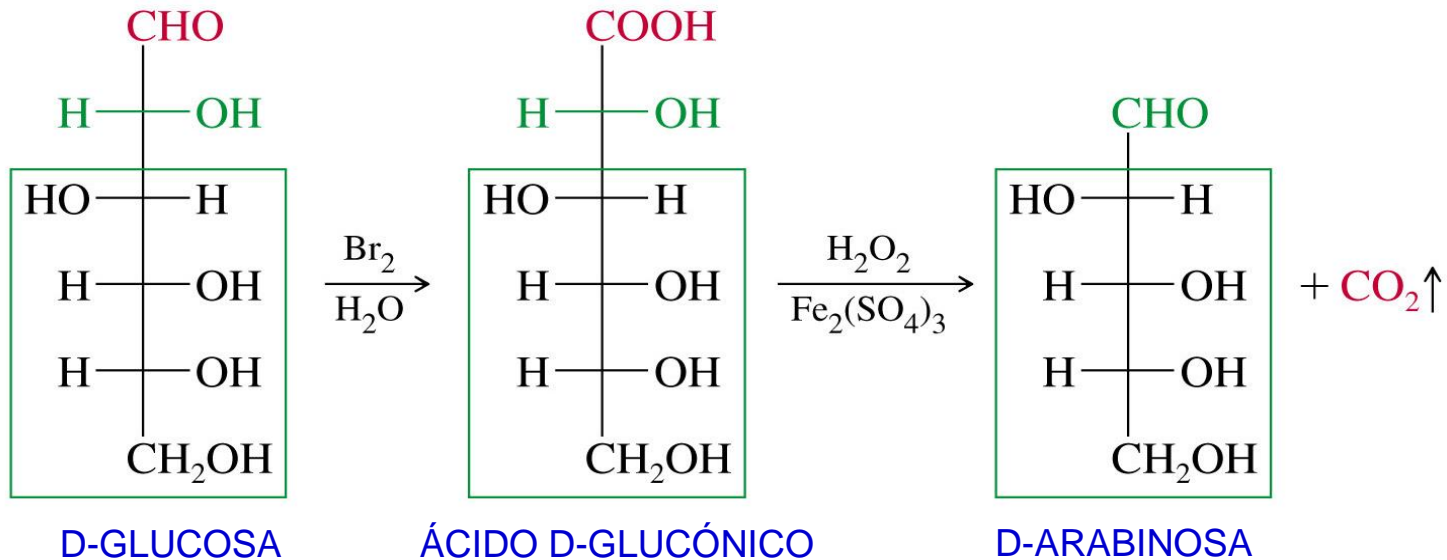


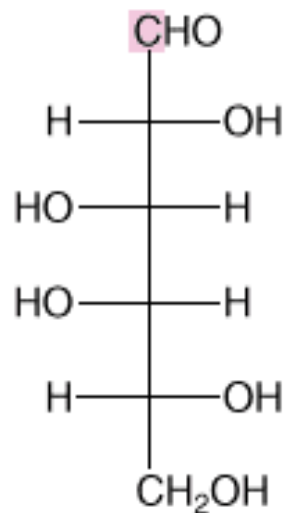
D-eritrosa

D-treosa

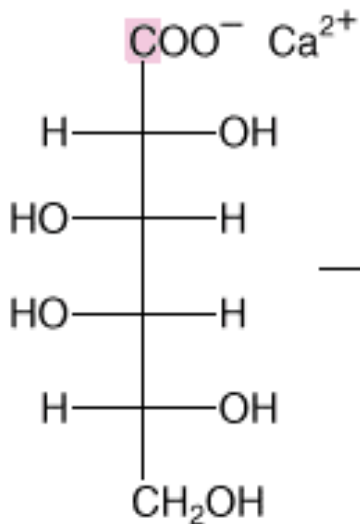
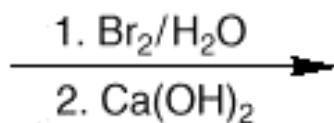


DEGRADACIÓN DE RUFF

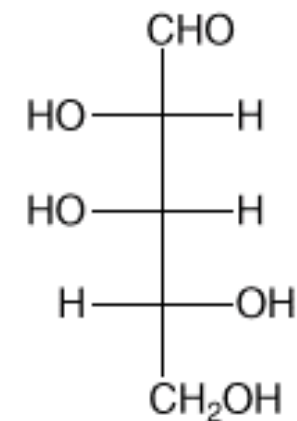
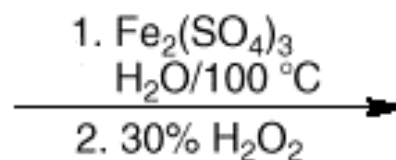




D-GALACTOSA
FORMA ABIERTA



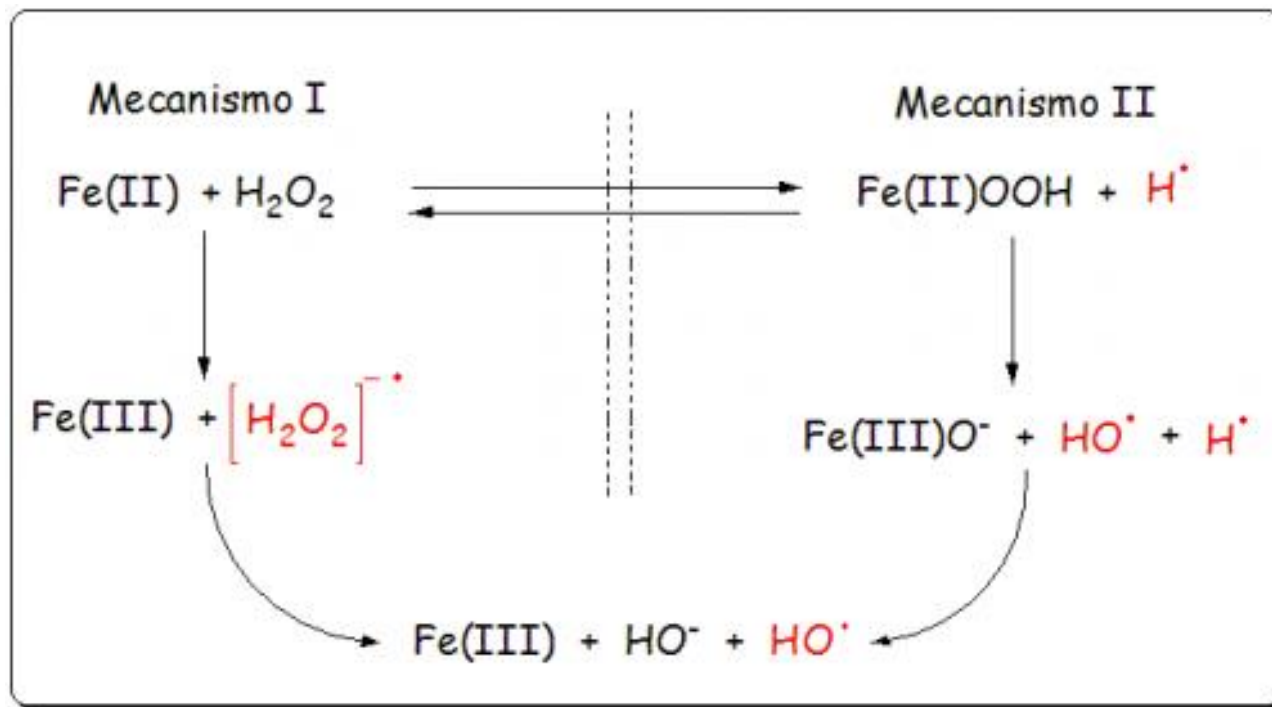
D-GALACTONATO
DE CALCIO



D-LIXOSA
(41 %)

Reactivo de Fenton
(Henry John Horstman Fenton, 1894)

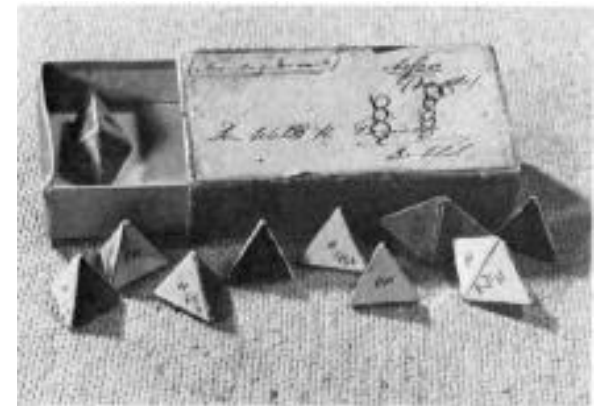




DETERMINACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN DE LA (D)-GLUCOSA POR FISCHER

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)

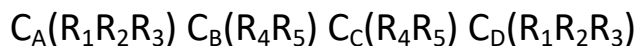
J. H. van't Hoff (1874)

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.

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

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

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

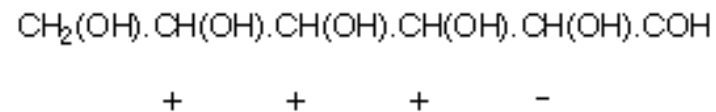
For carbon C: 2 +, 2-, 2+, 2-, 2+, 2-, 2+, 2-

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

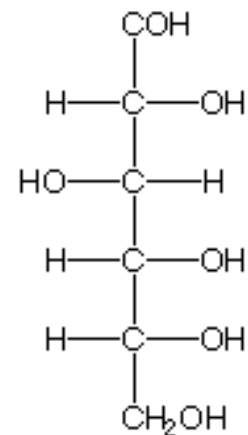
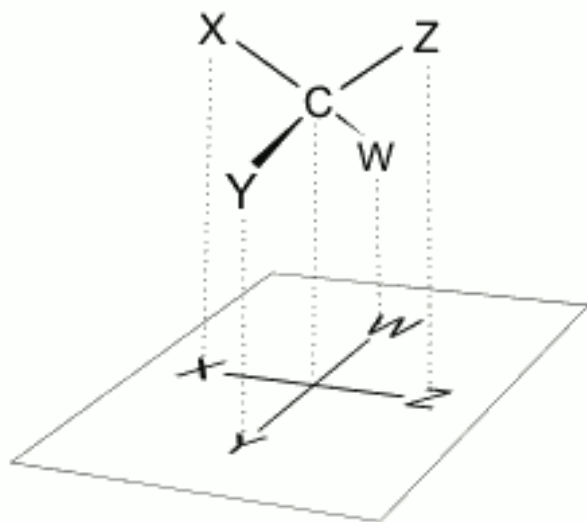


Fischer

Propone sus proyecciones de Fischer

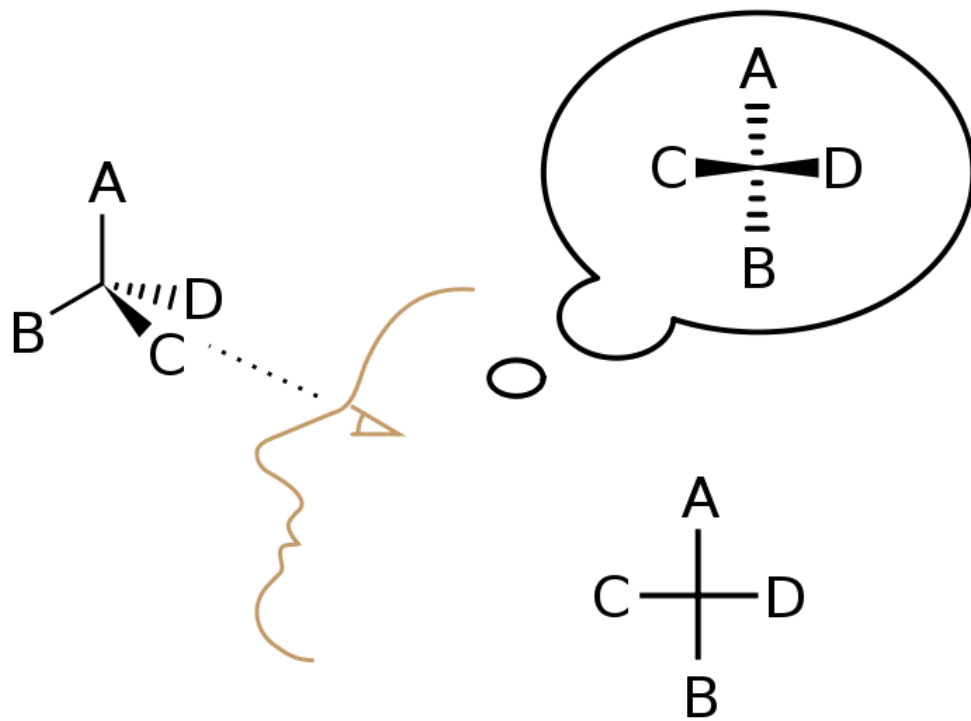


Estructura de la Glucosa de acuerdo a la convención de van't Hoff



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)

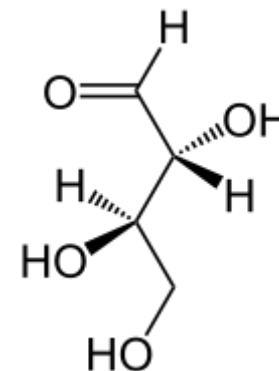
(+)-lactosa de la leche

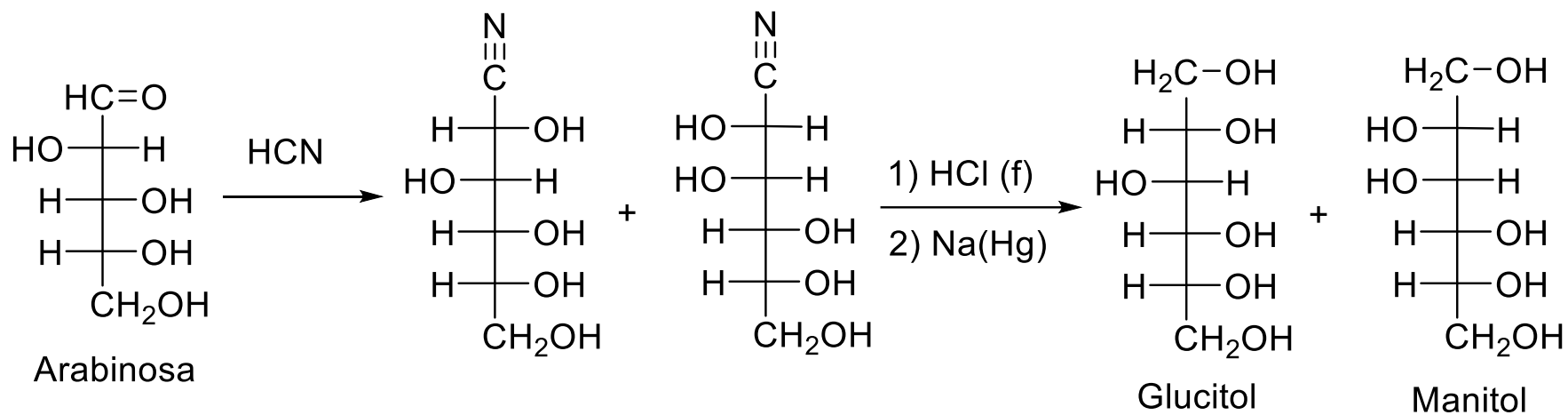
(+)-galactosa

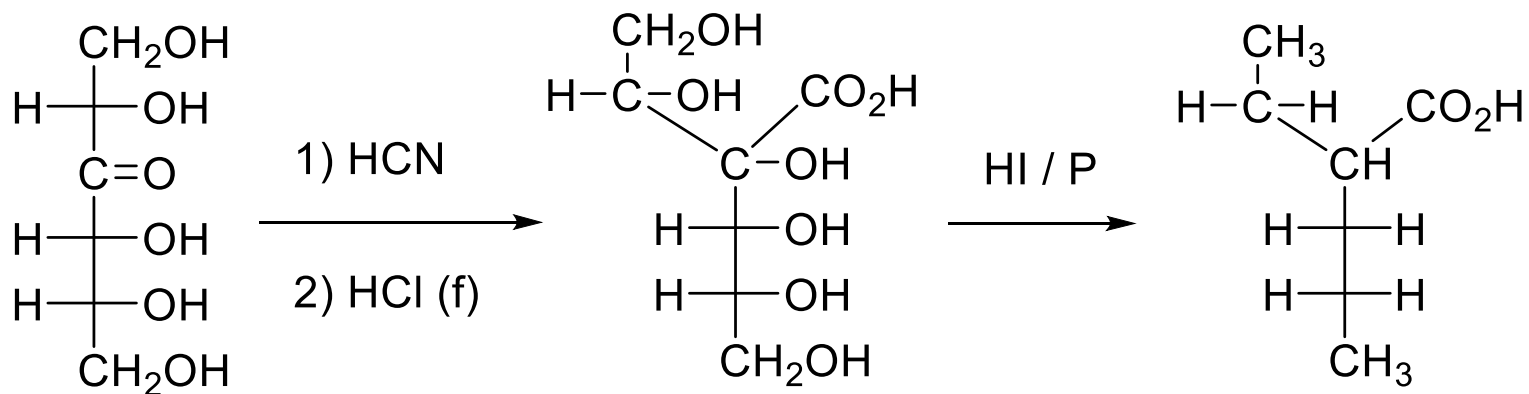
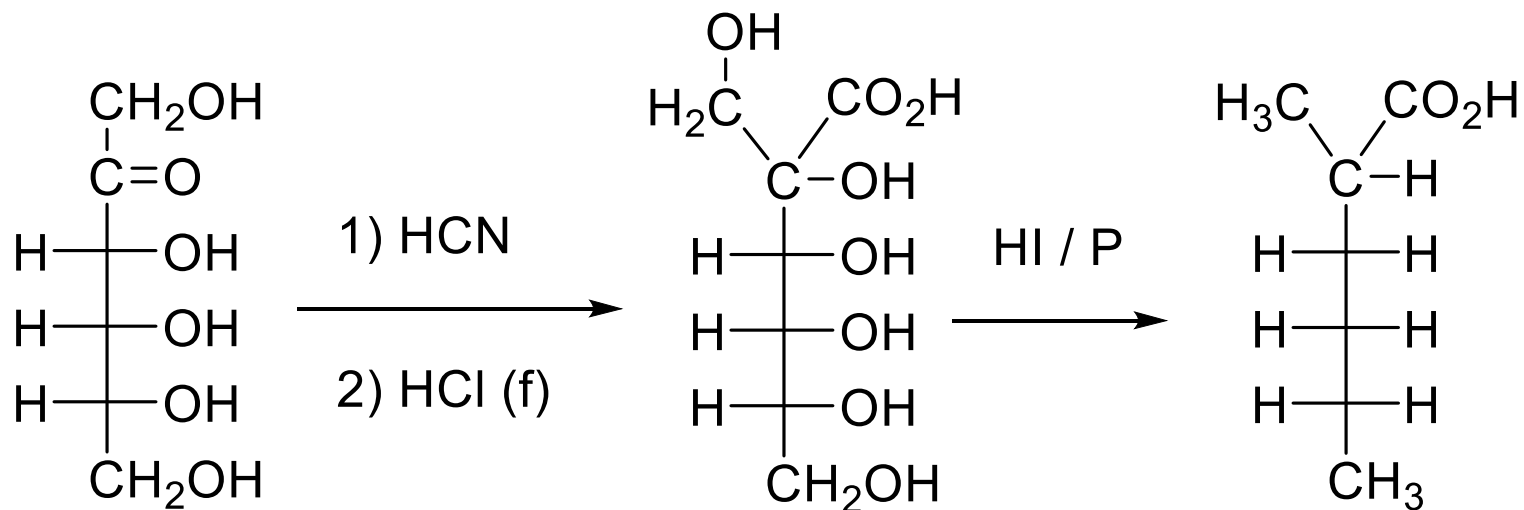
(+)-arabinosa

(+)-eritrosa

(+)-xilosa



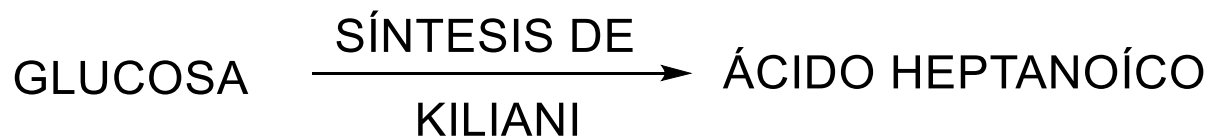




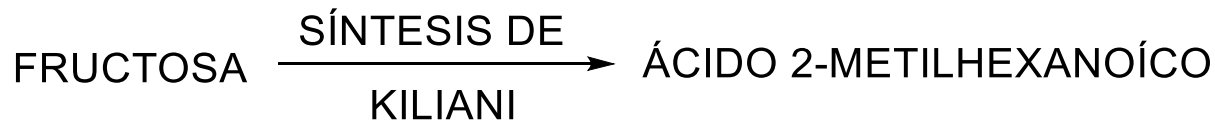
DATOS EXPERIMENTALES



ARABINOSA – UNA ALDOPENTOSA



GLUCOSA - UNA ALDOHEXOSA



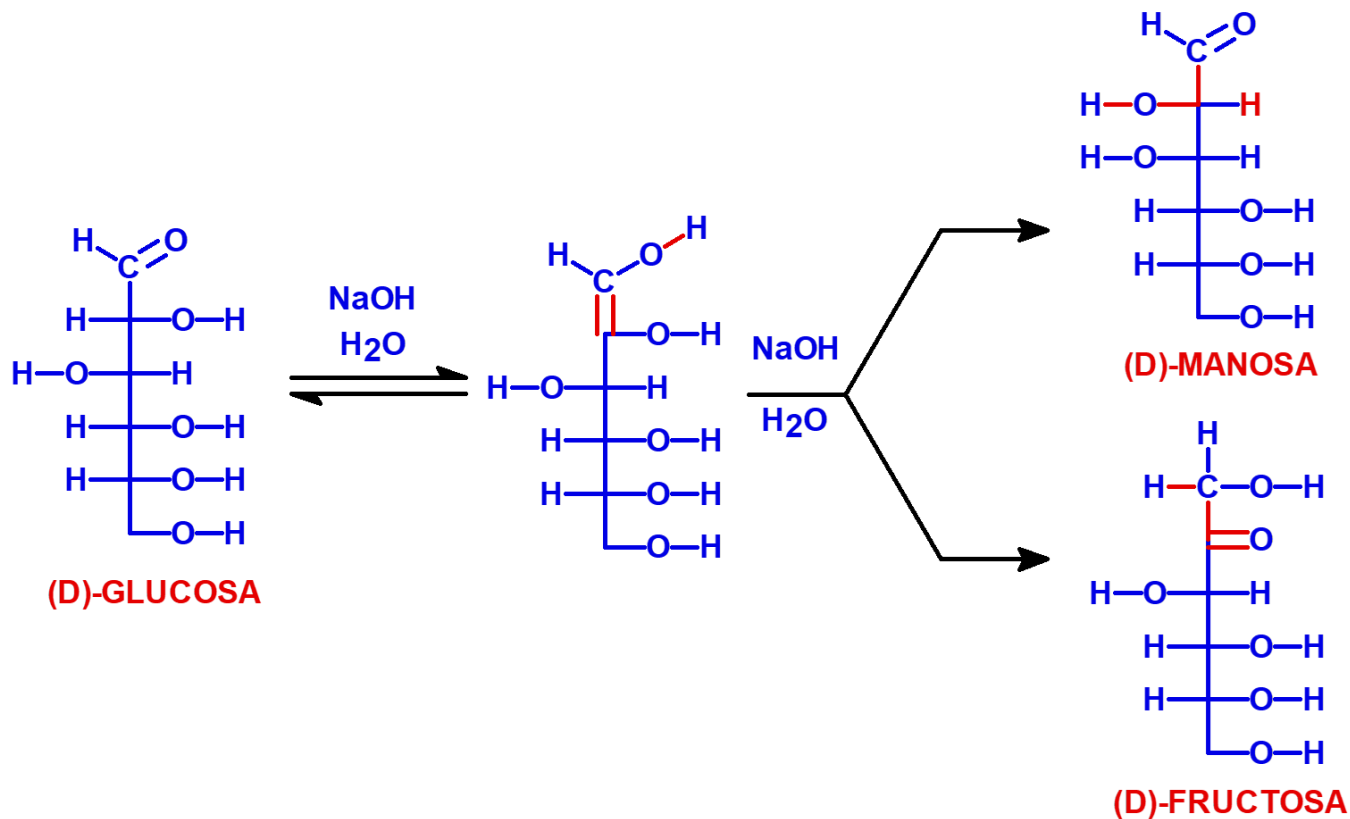
FRUCTOSA – UNA 2-CETOHEXOSA



Fischer

Fue capaz de preparar una nueva aldohexosa:

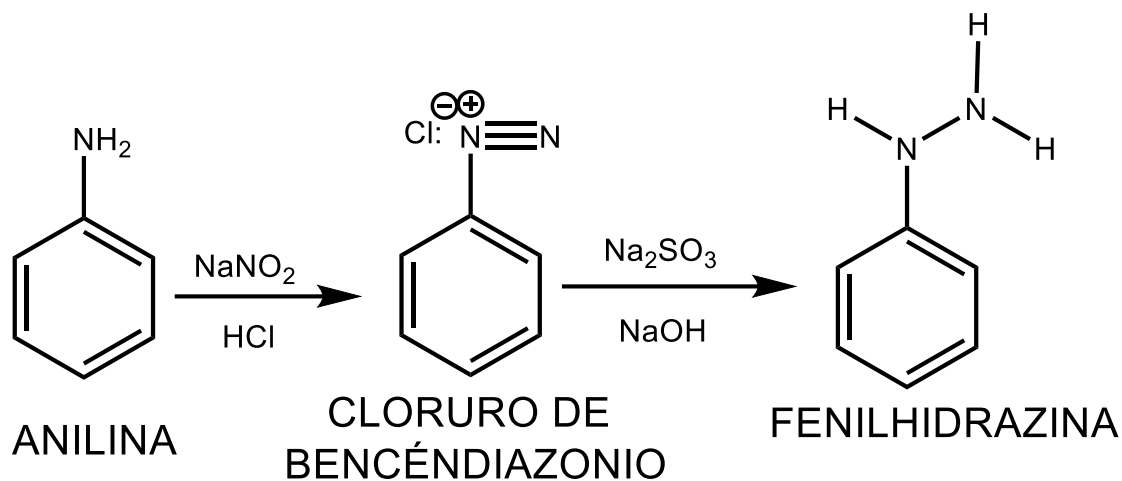
(+)-Manosa a partir (+)-Glucosa



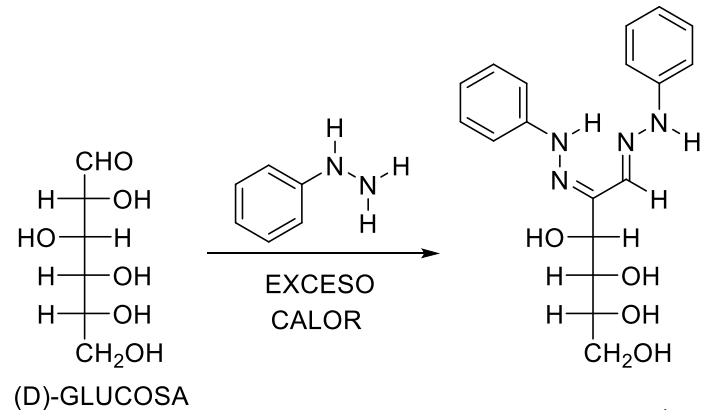
1875

Emile Fischer

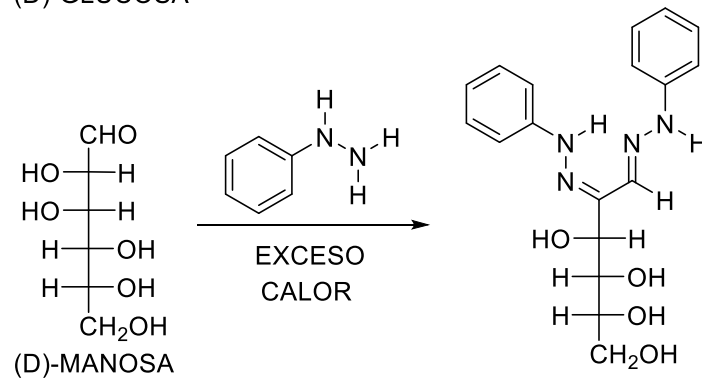
A la edad de 23 años publicó un artículo sobre la formación de la fenilhidrazina:



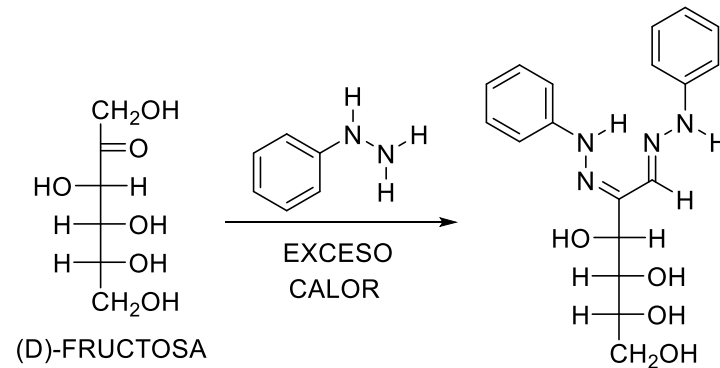
FORMACIÓN DE OSAZONA



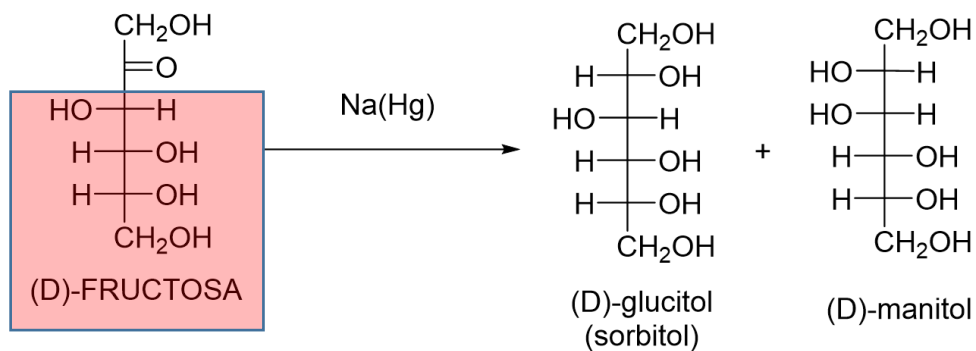
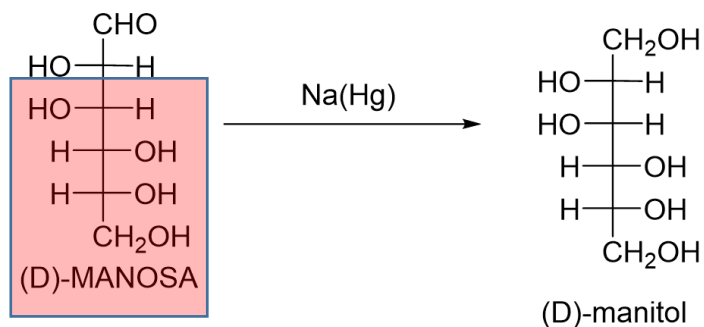
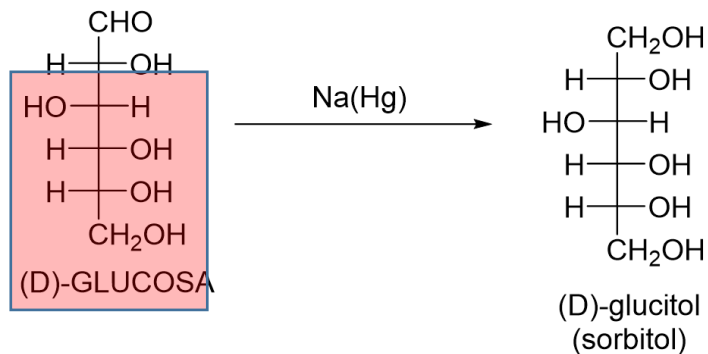
El proceso de formación de la osazona es una oxidación que destruye la estereoquímica en C₂



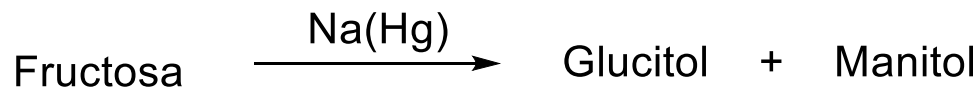
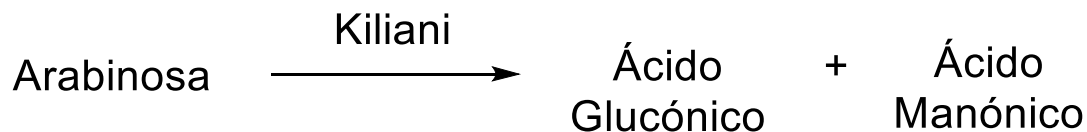
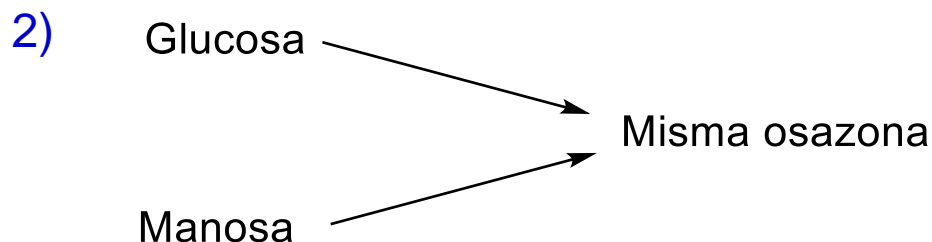
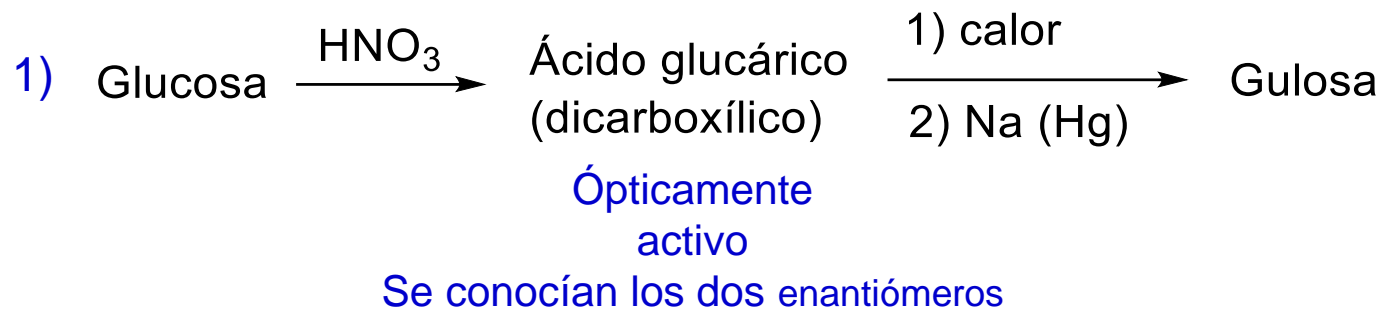
Estableció que la (D)-glucosa y la (D)-manosa eran epímeros en C-2

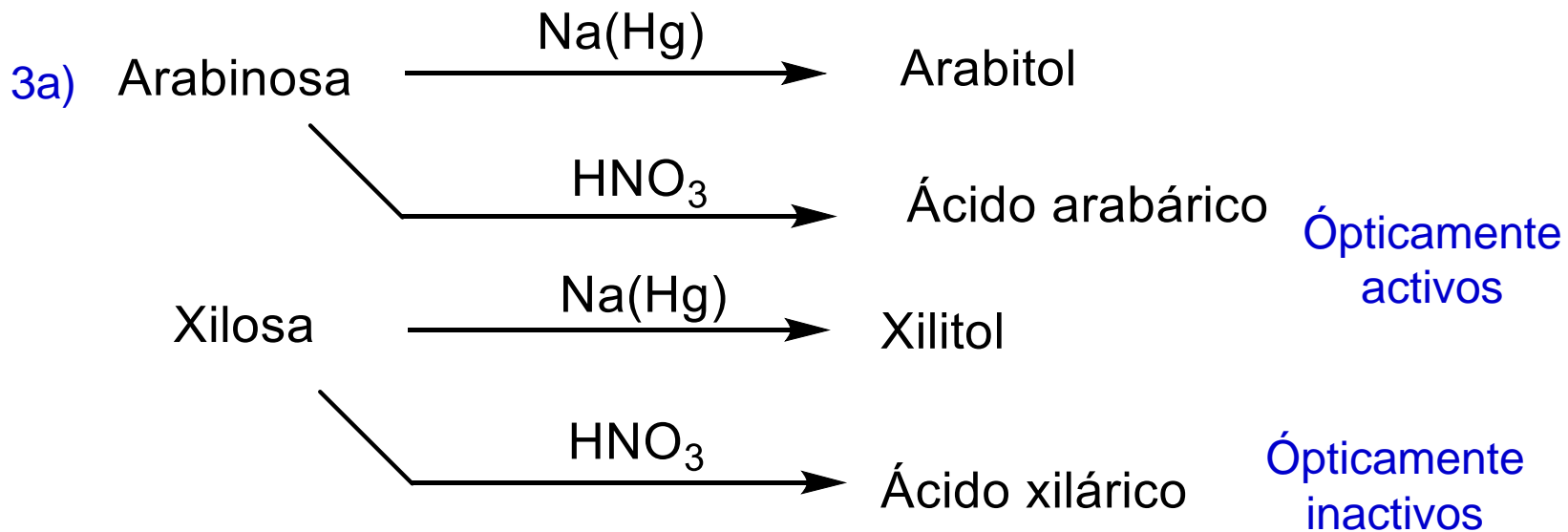
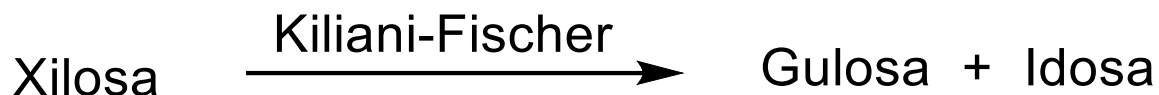
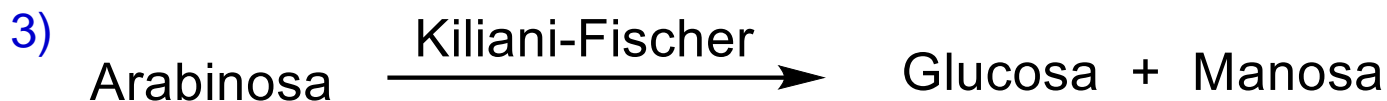
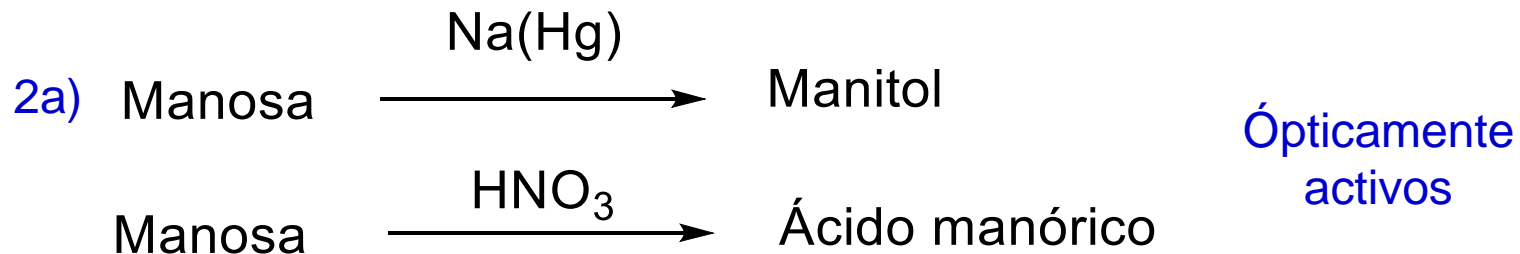


La configuración absoluta en C₃, C₄, y C₅ debe ser la misma en los 3 monosacáridos

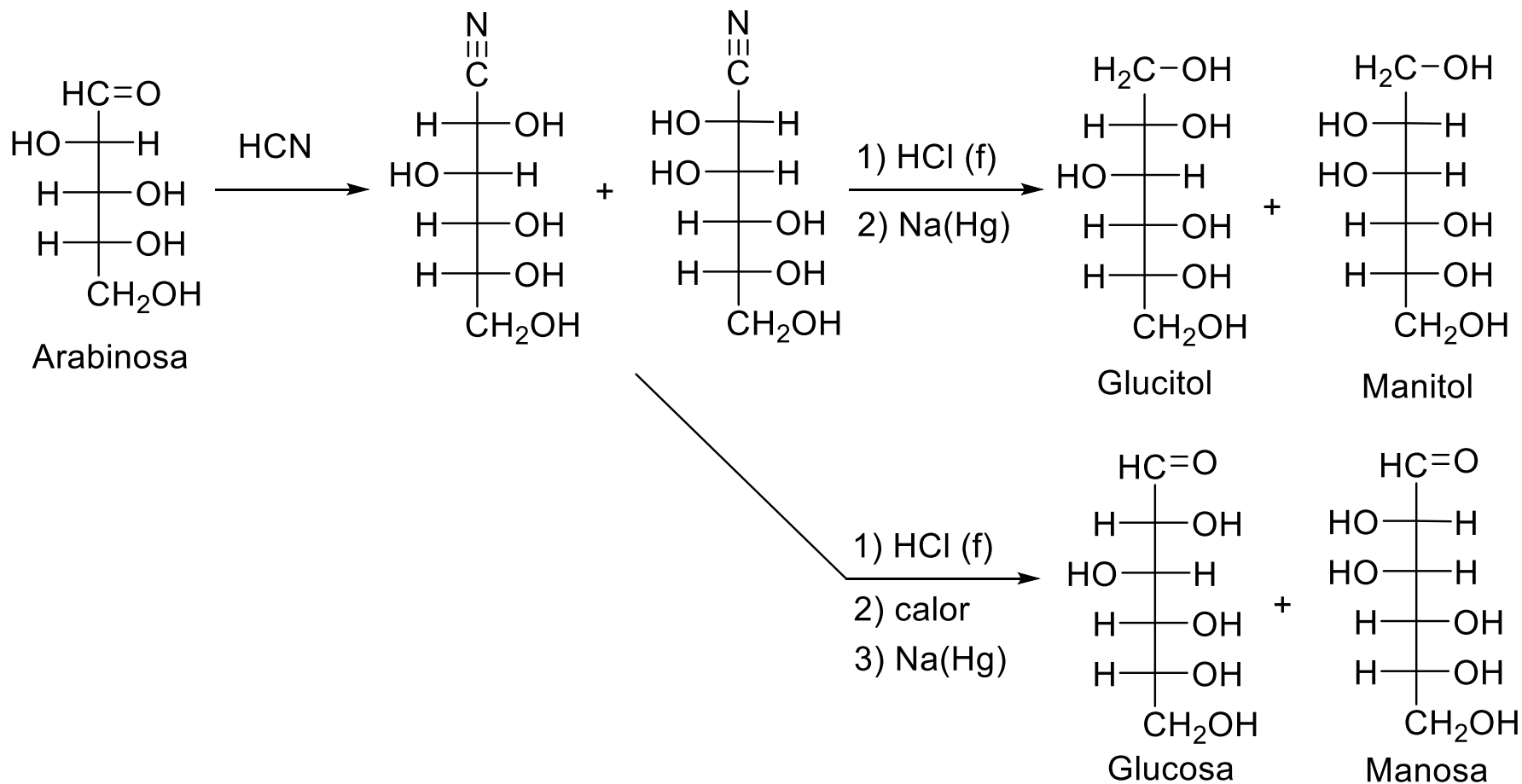


Tres evidencias:

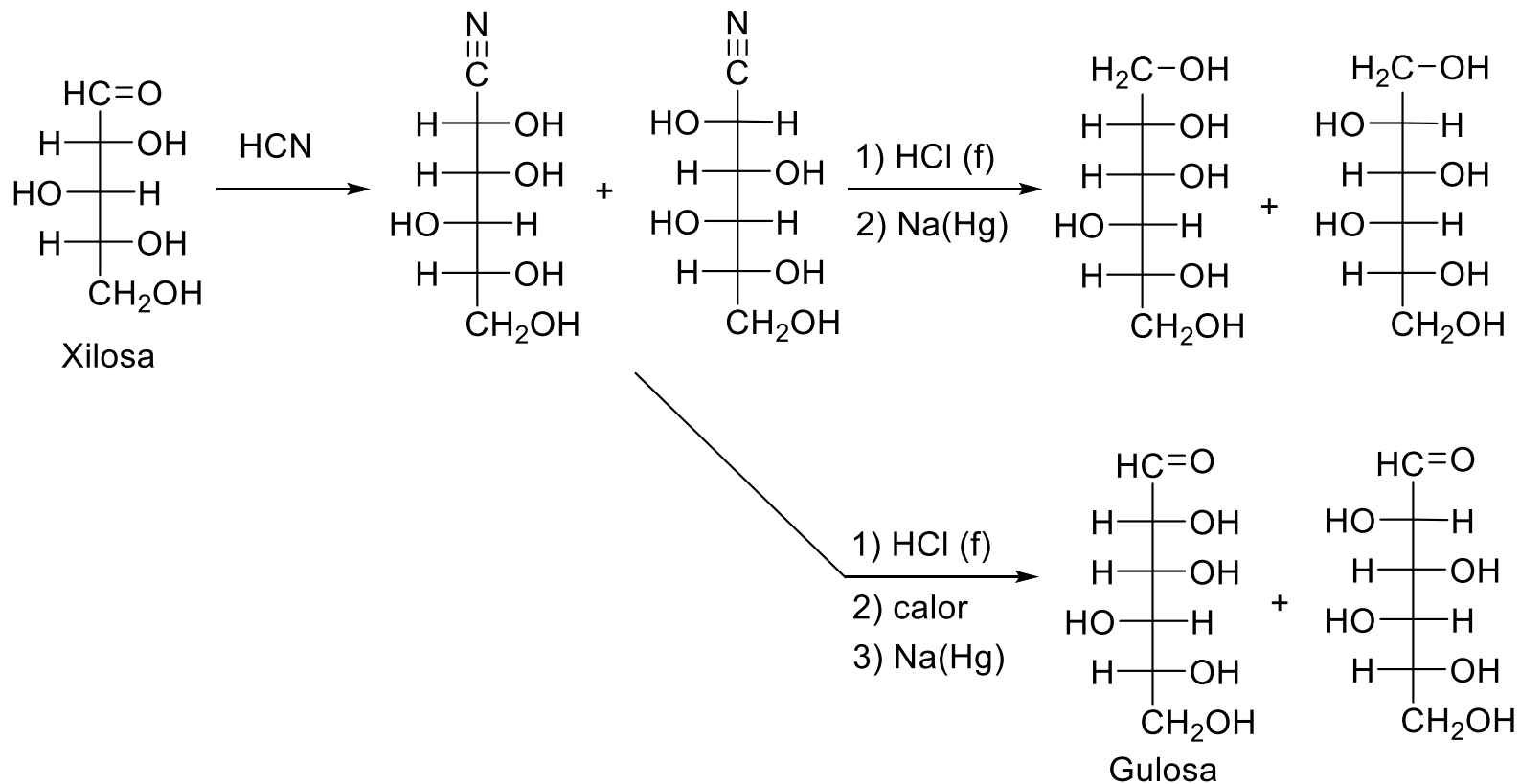




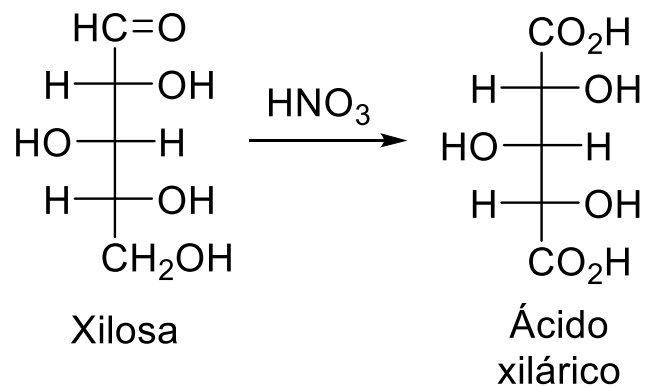
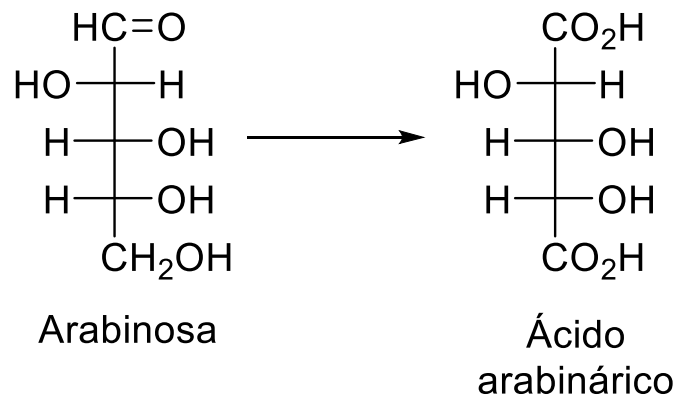
Arabinosa



Xilosa



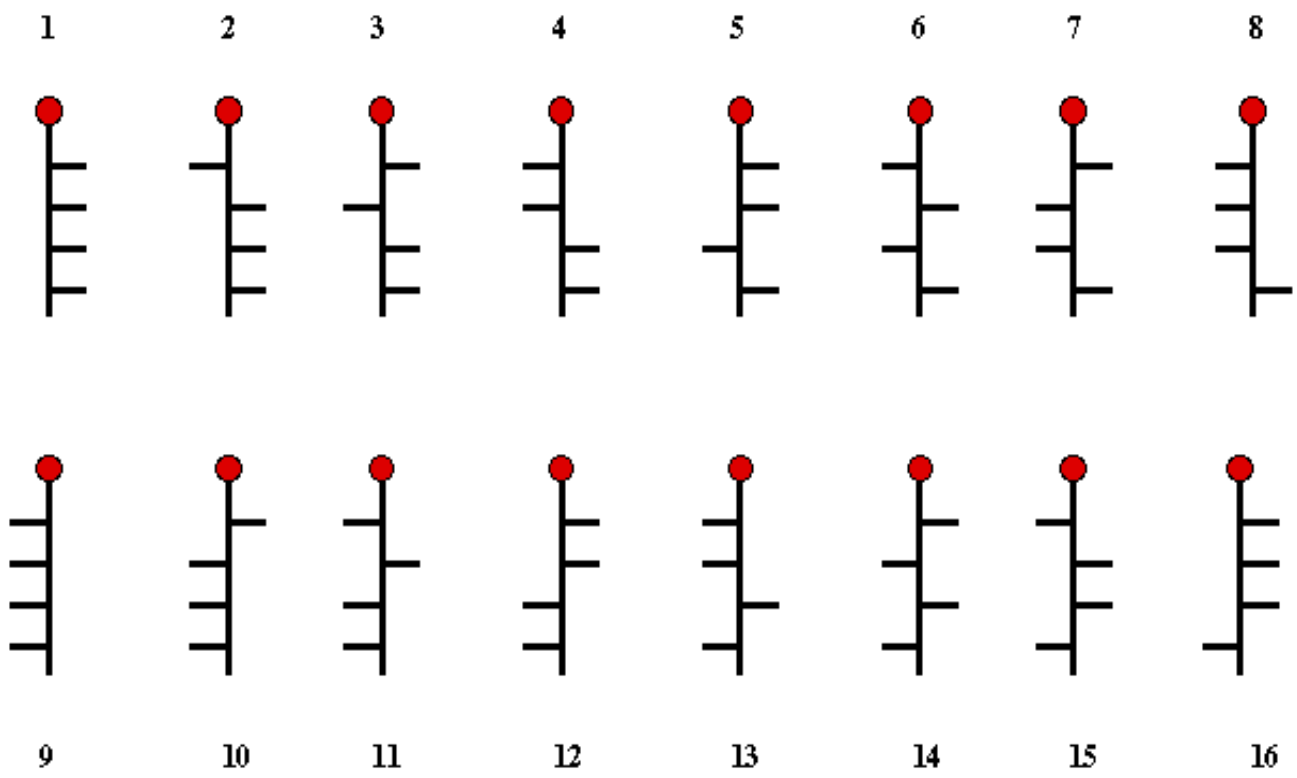
Simetrización arabinosa y xilosa



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?

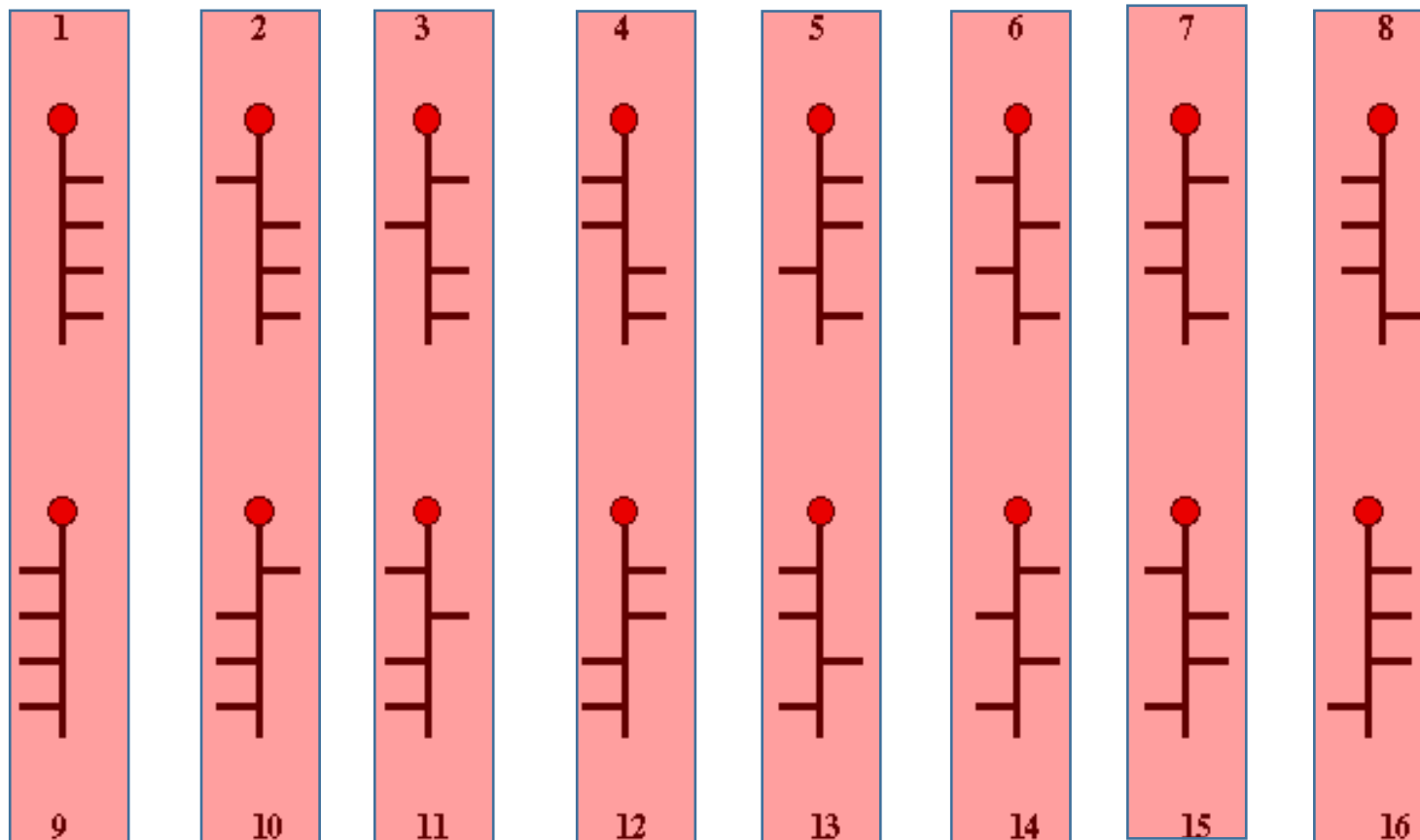
¿Cuáles son epímeros?



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



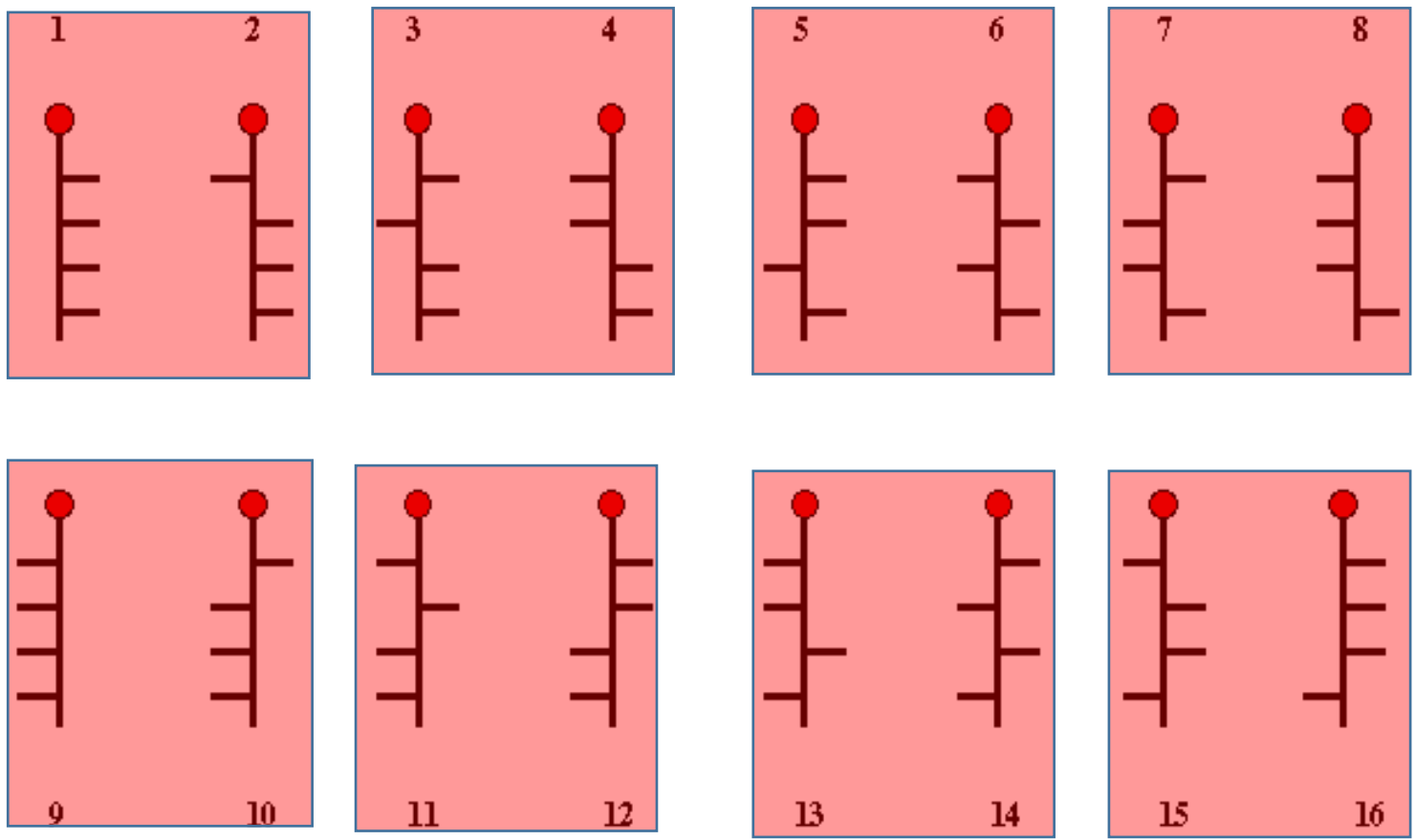
ENANTIÓMEROS



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

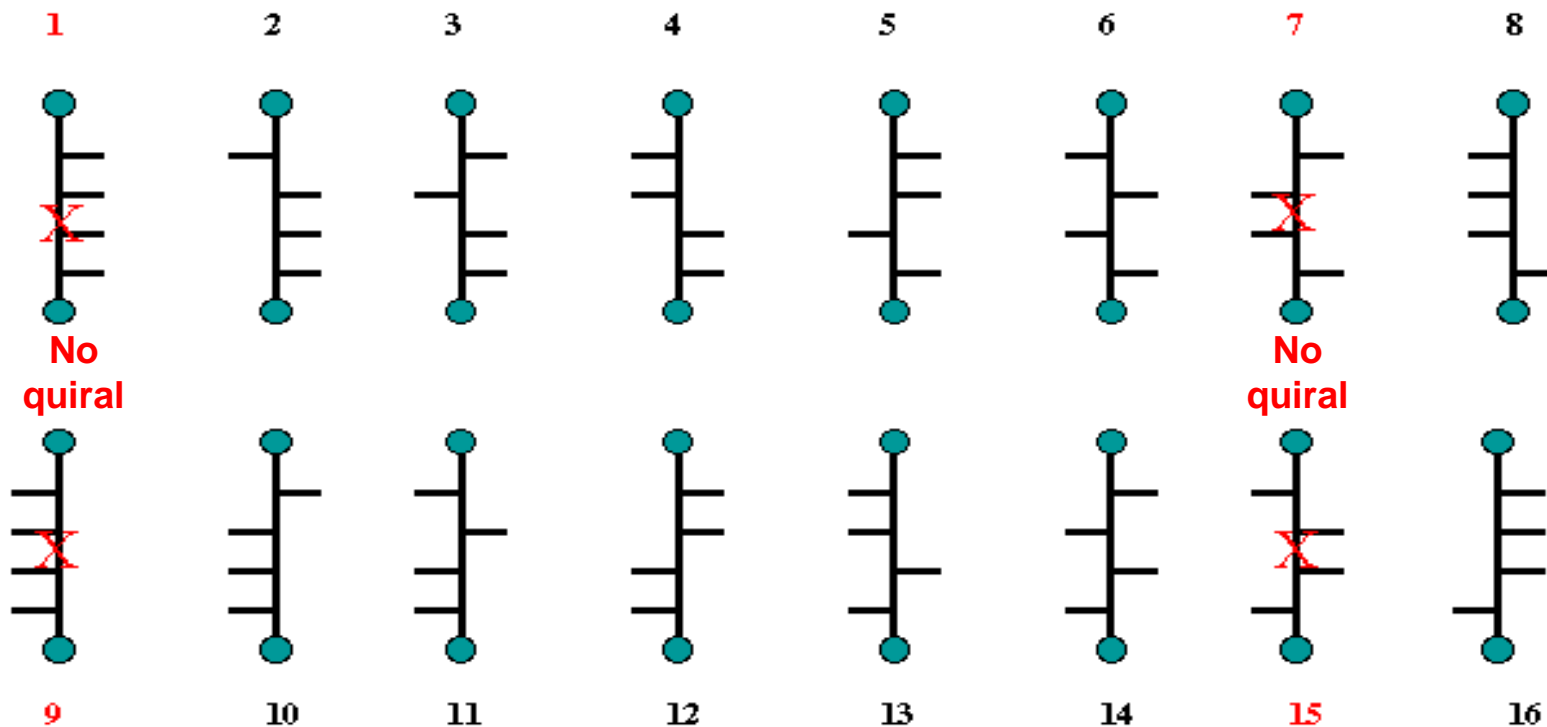
Redujo el número de posibilidades para la posible estructura de la (+)-glucosa:

ópticamente activos

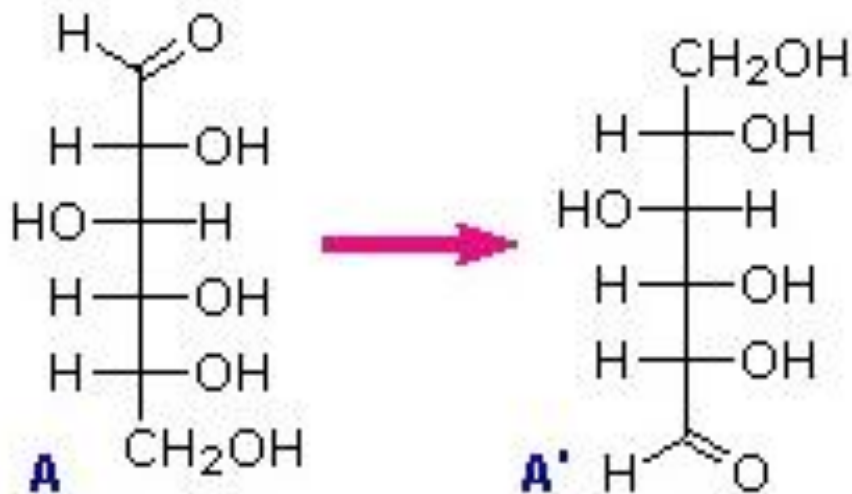
(+)-glucosa:

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

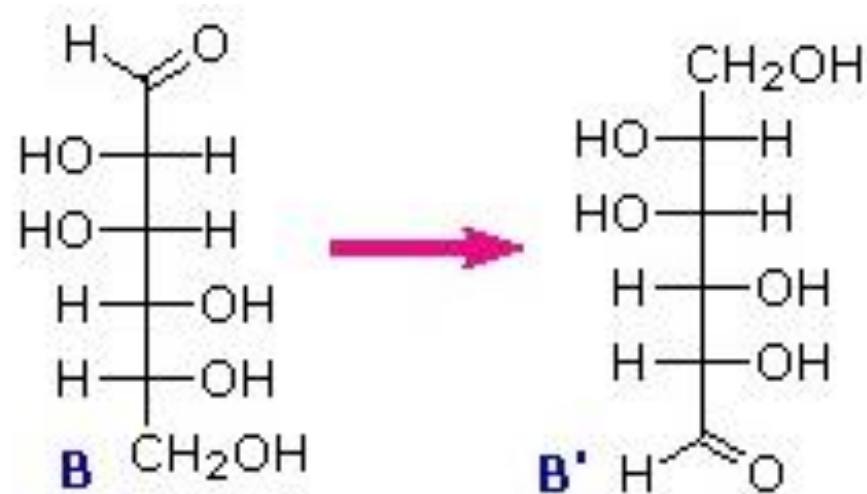
REDUCCIÓN Glucitol (sorbitol, un alditol (glicitol), $C_1 = C_6 = CH_2OH$)



Intercambio funcional de los extremos de una cadena de aldosa



Compuestos diferentes



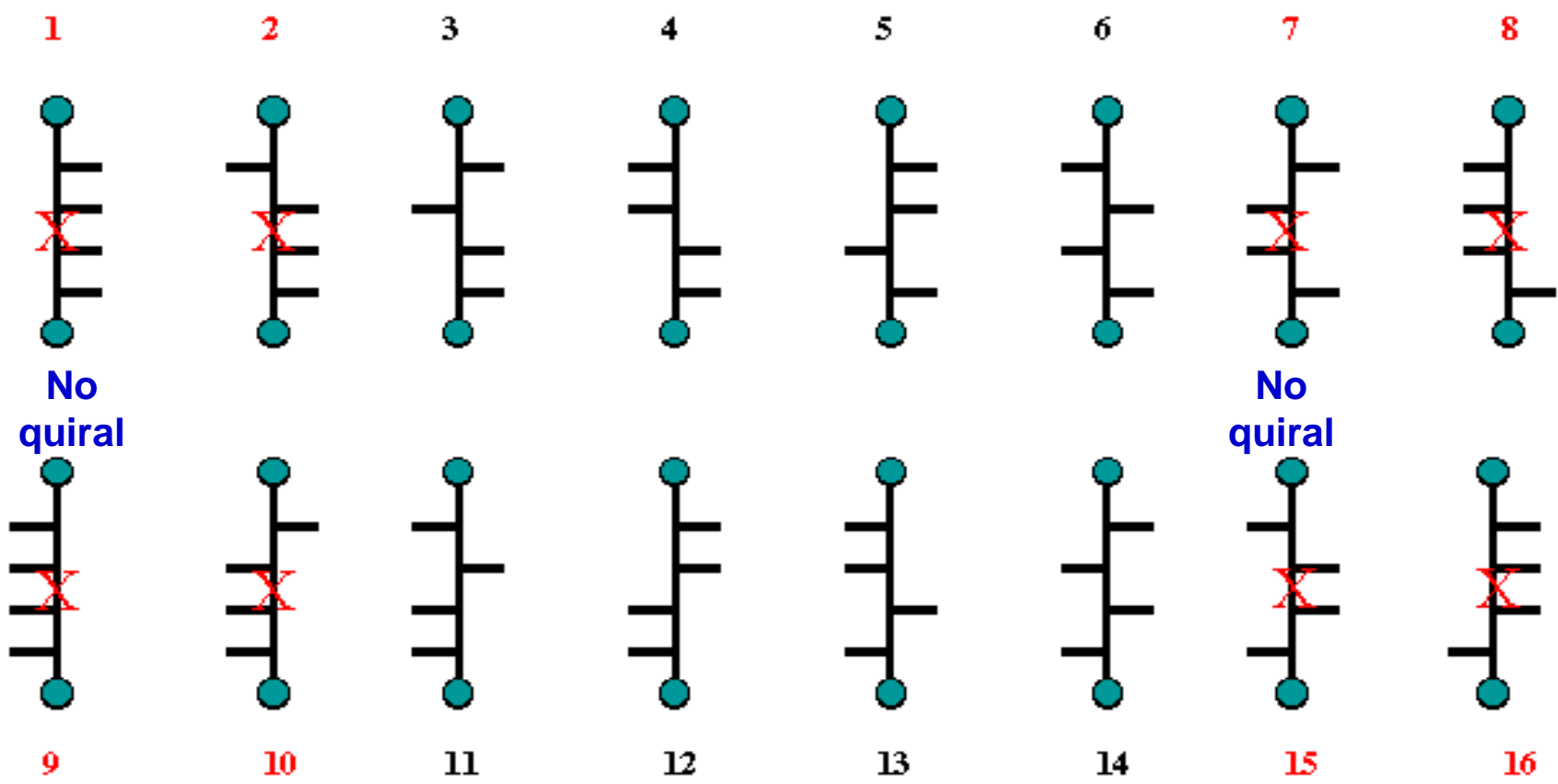
Mismo compuesto



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]

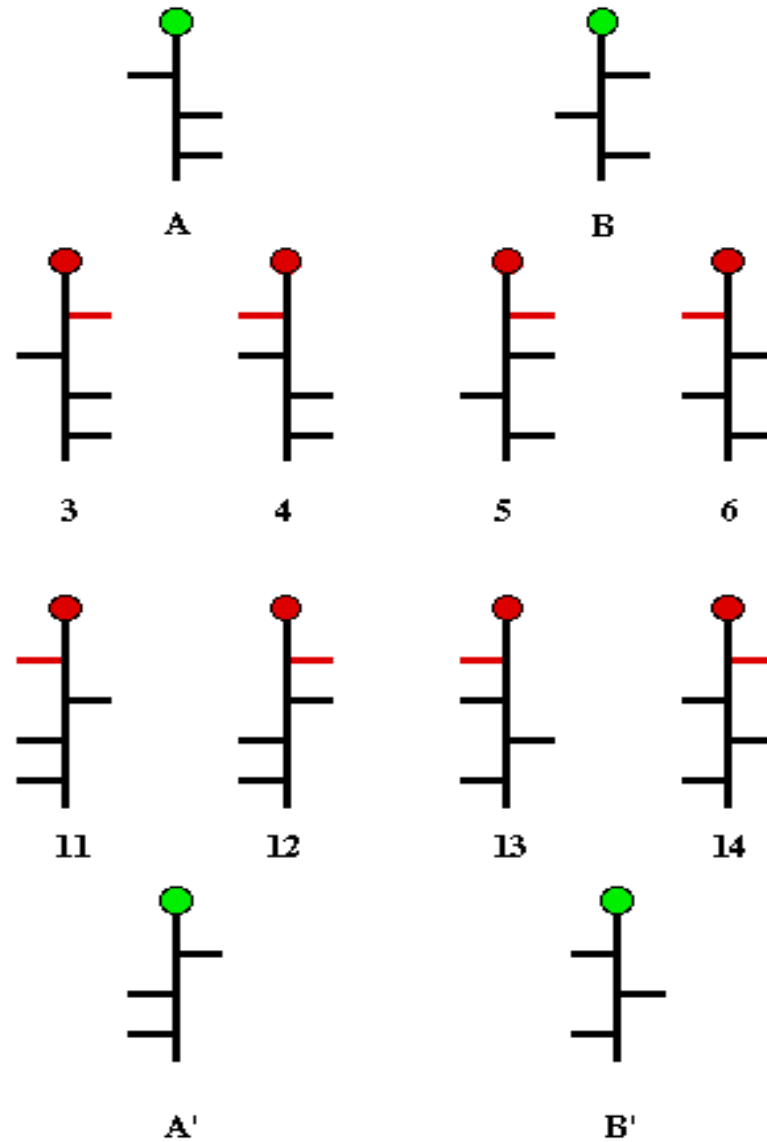


(-)-Glucosa

[H]

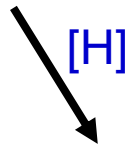
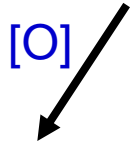


(-)-Manosa



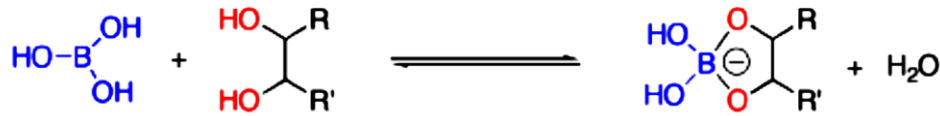
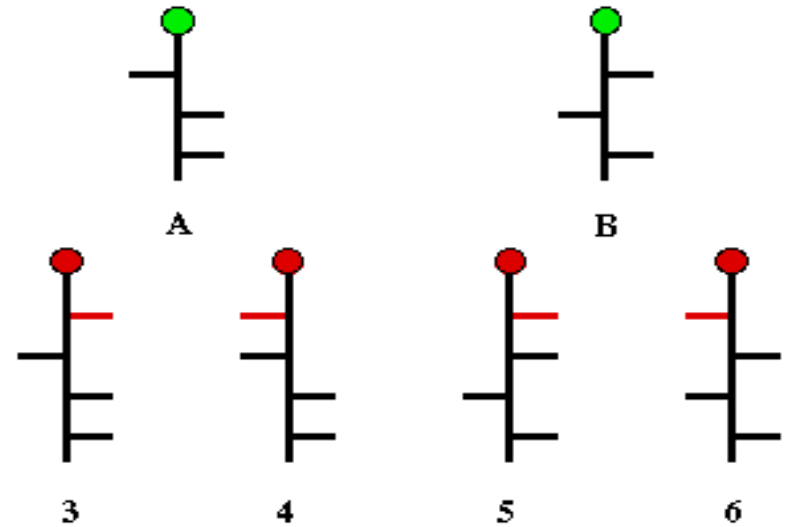
Fischer

(+)-arabinosa



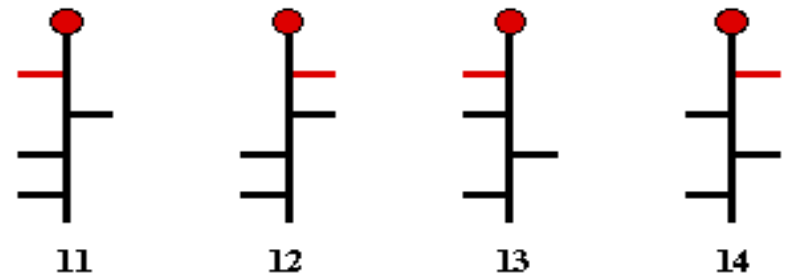
Ácido arabinarico
Ópticamente activo

Arabitol
Aparentemente
Ópticamente inactivo

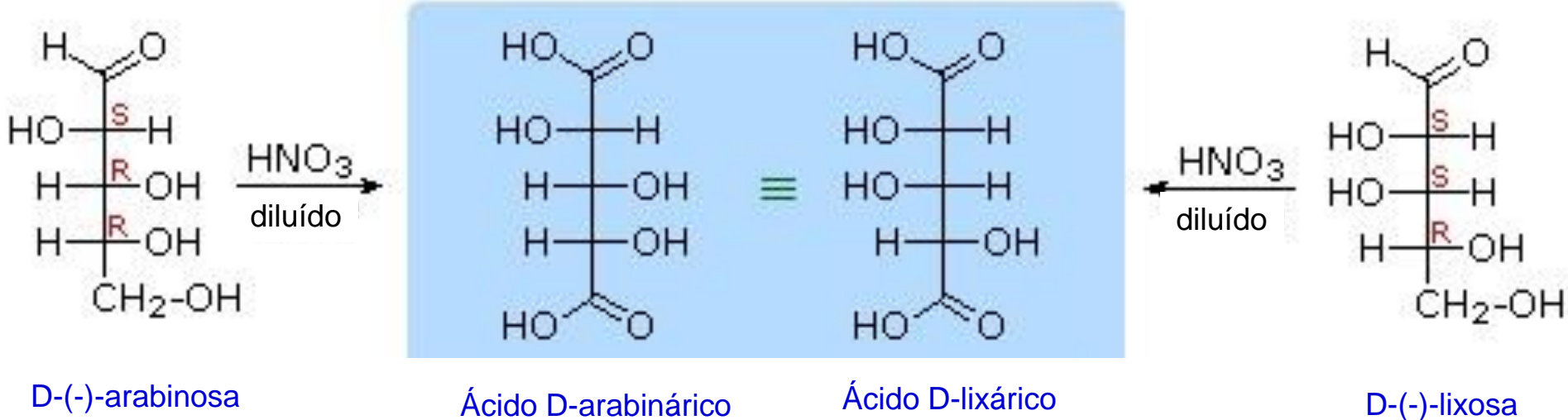


Ácido
bórico

Arabitol
Ópticamente
inactivo



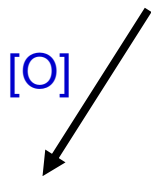
Arabinosa



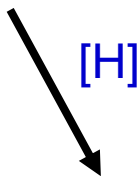
1886

Se descubrió una nueva pentosa:

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

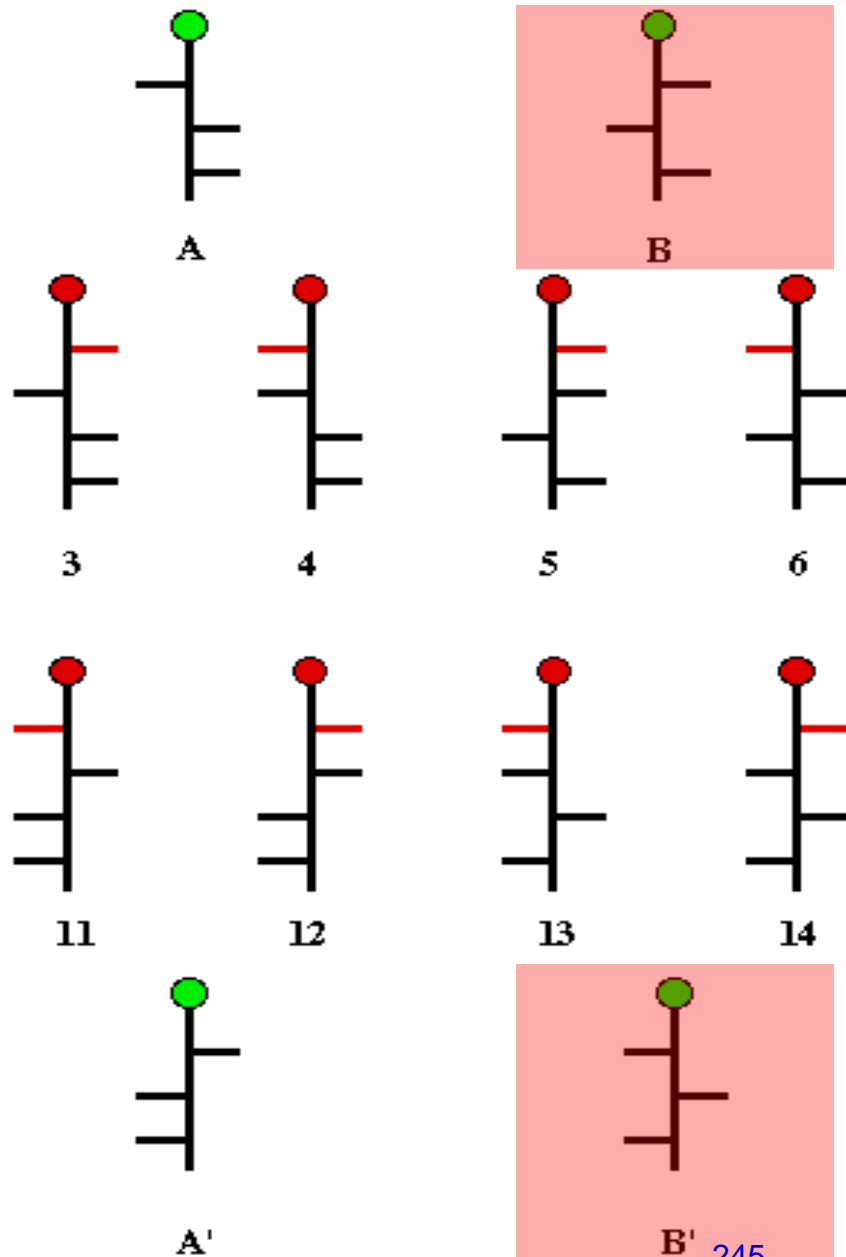


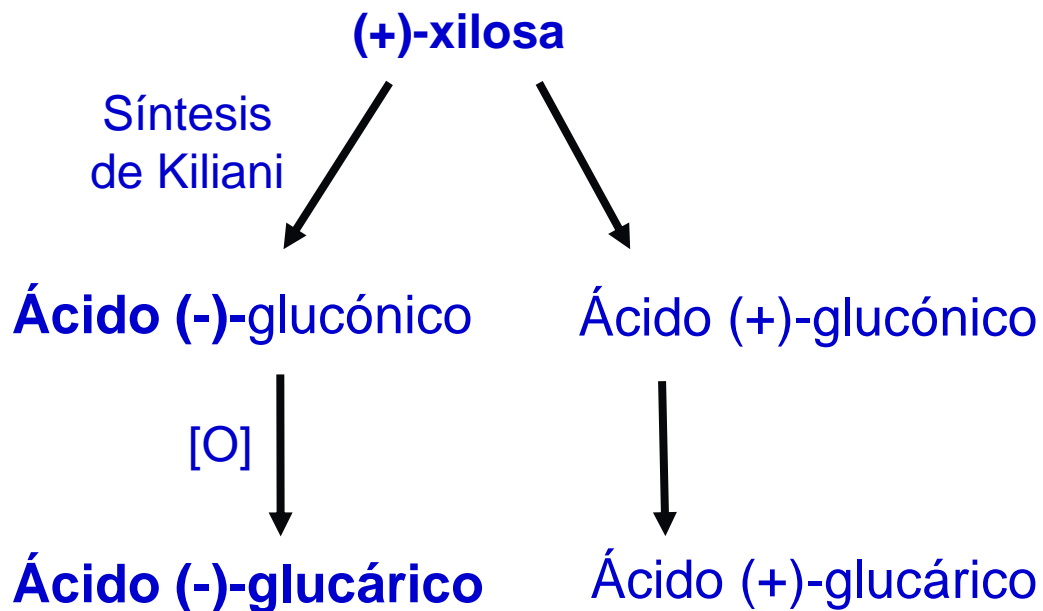
Ácido Xilárico
Ópticamente
inactivo



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 C₁ y C₆ intercambiados.

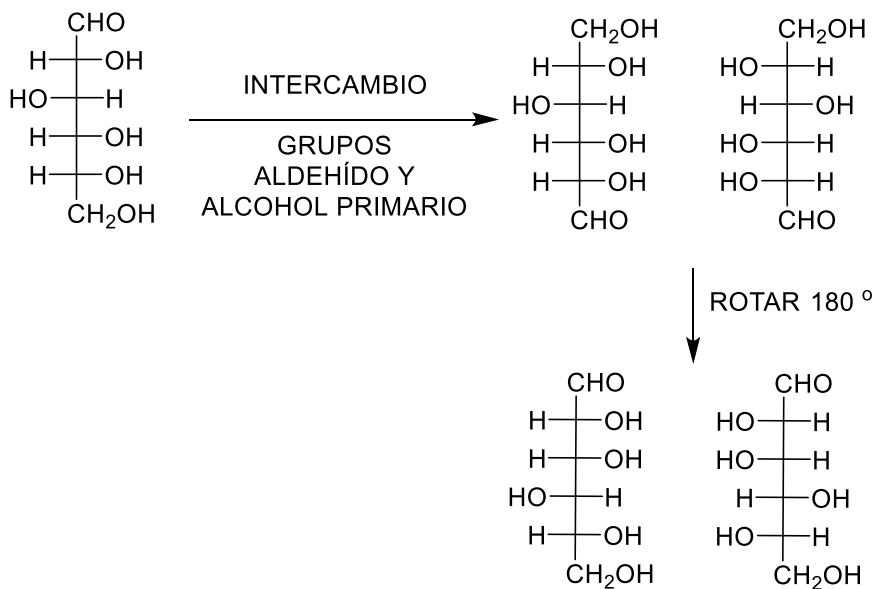
~~GLUCOSA~~

ANAGRAMA

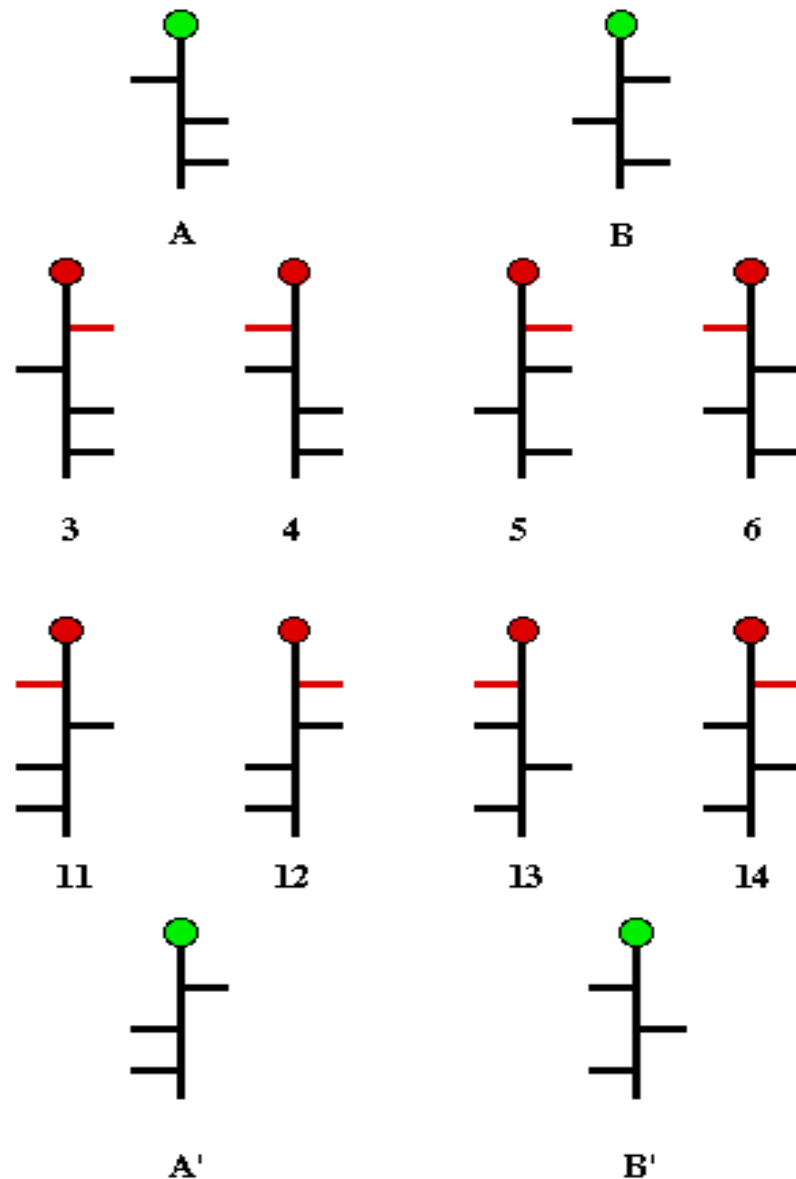
(+)-GULOSA

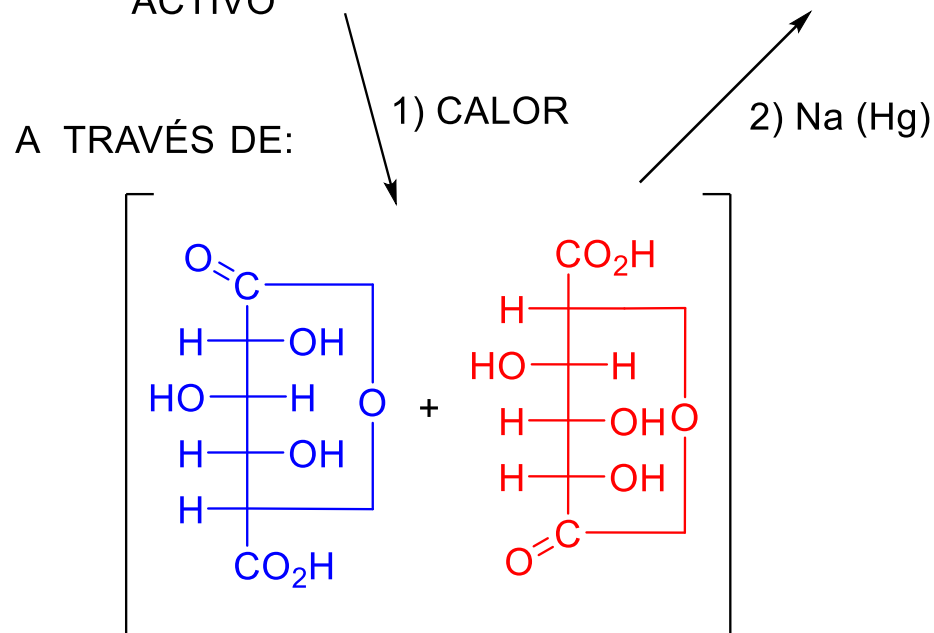
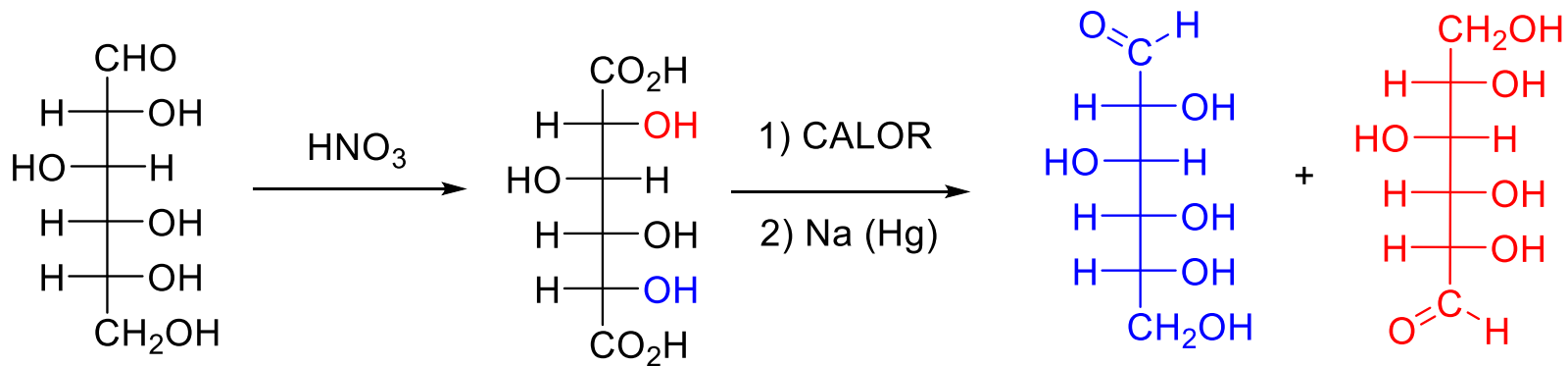


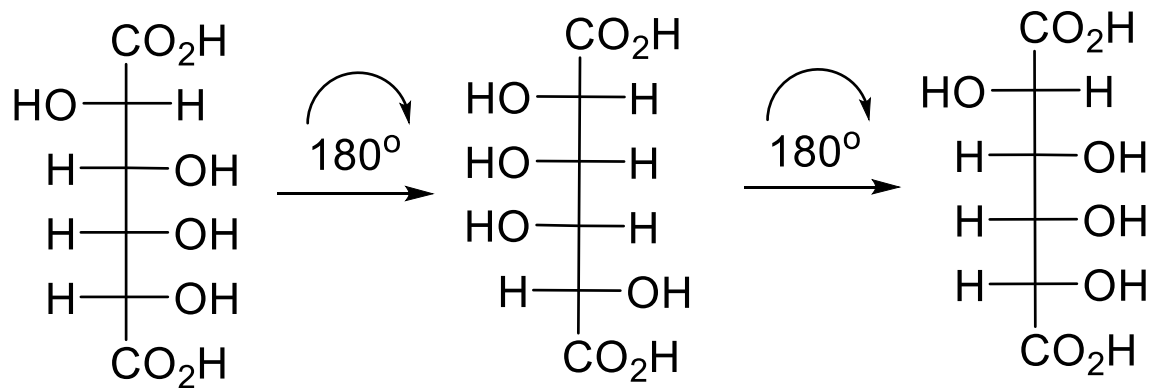
Fischer



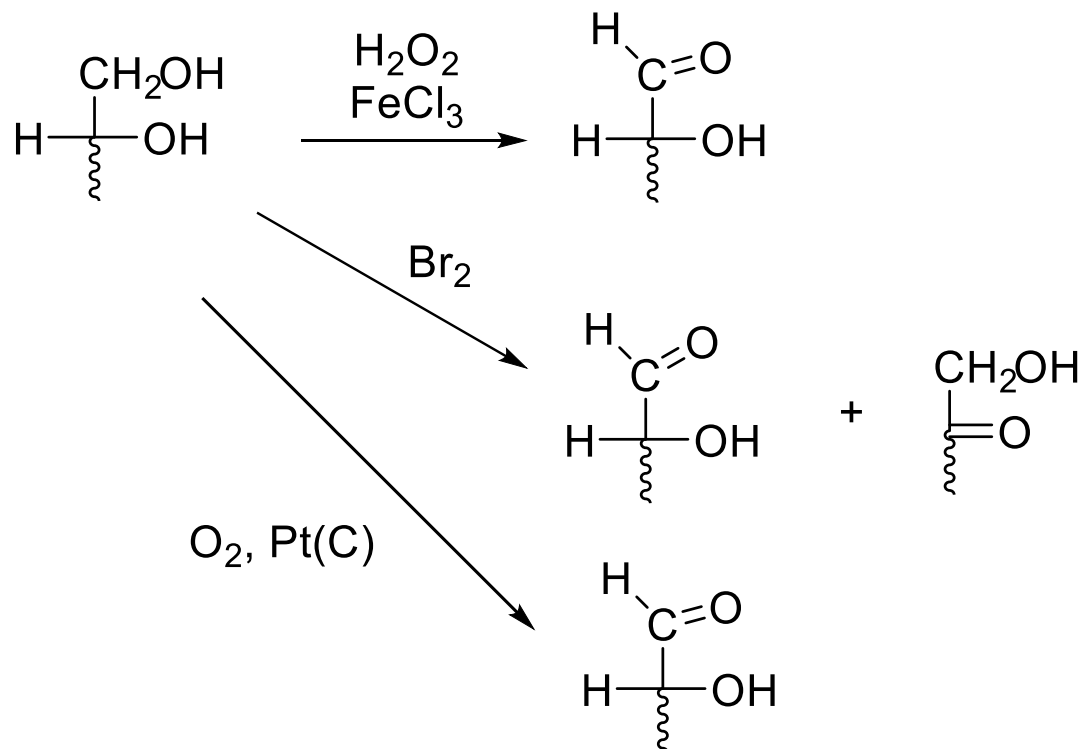
Llevó a cabo una serie de transformaciones químicas para intercambiar la cabeza (-CH=O) y la cola (-CH₂OH) de la (+)-glucosa para formar el enantiómero de la (-)-gulosa, (+)-gulosa

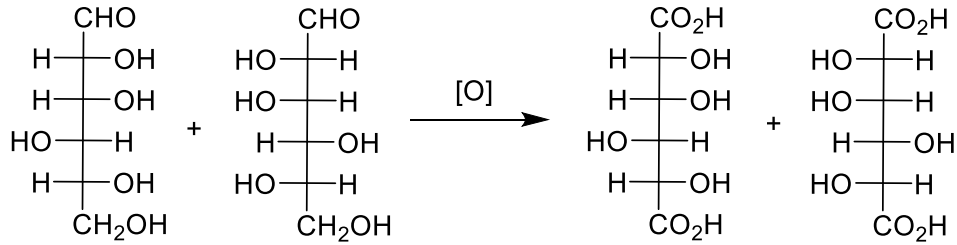




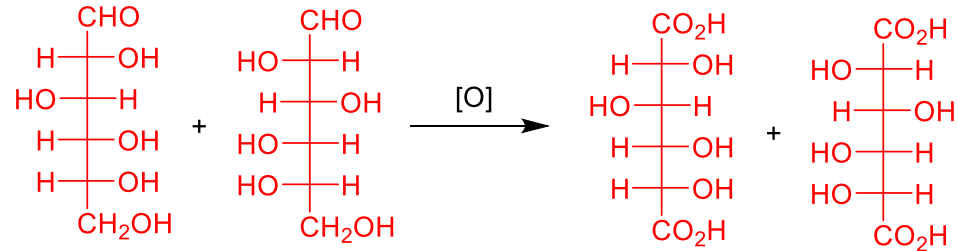


Oxidación suave de alcoholes primarios

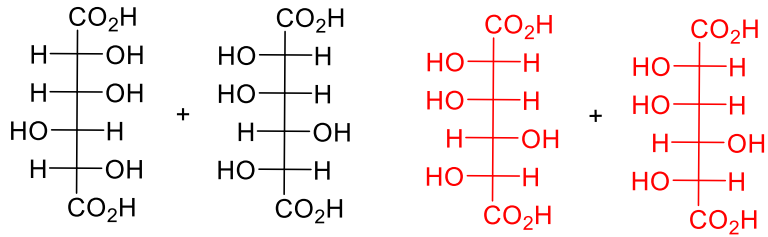




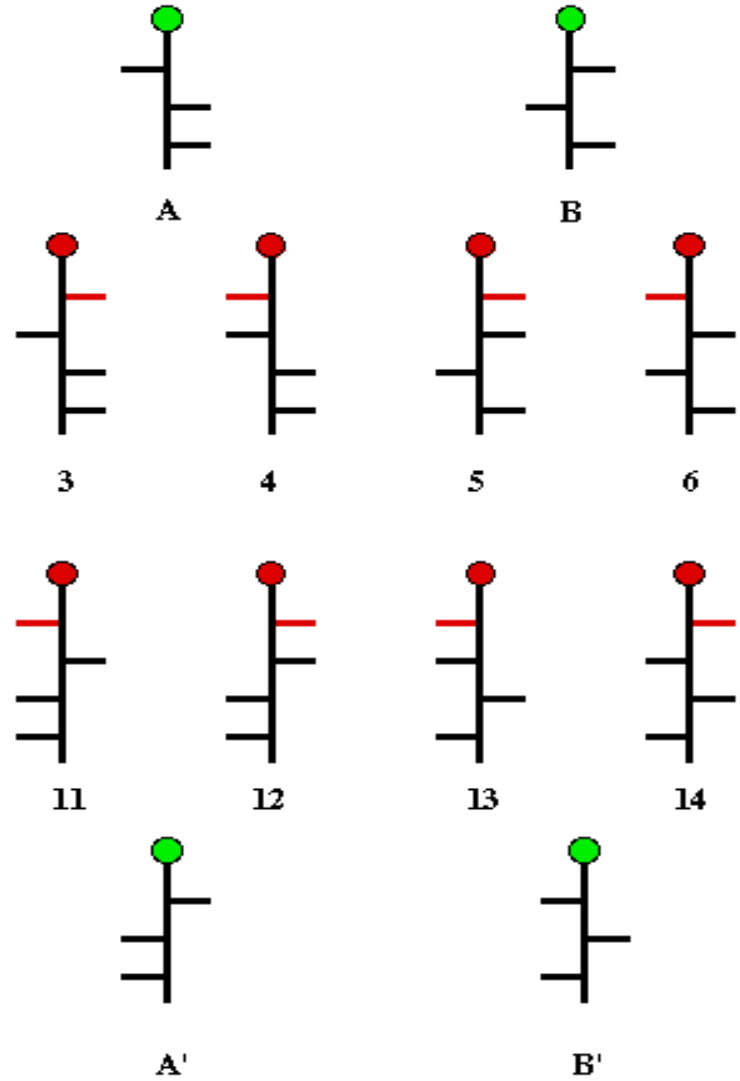
GULOSA



GLUCOSA



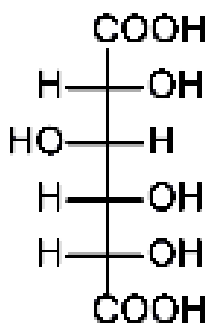
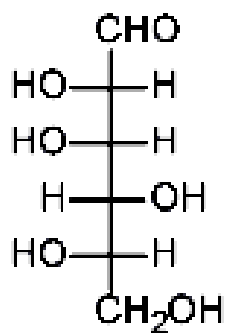
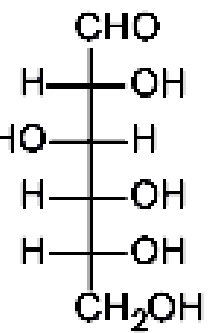
Fischer hizo la siguiente suposición:
 (+)-glucosa = (D)-glucosa



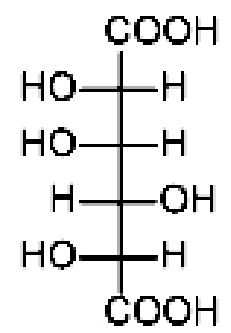
D-glucosa

L-gulosa

es el mismo que



rotar
180°



Ácido D-glucárico

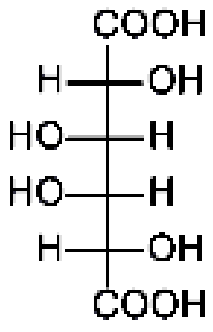
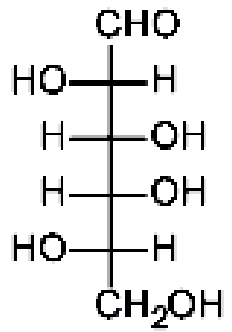
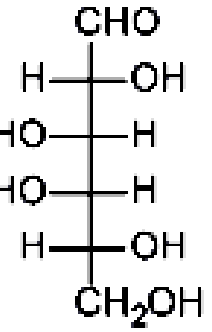
Ácido L-gulárico

D-galactosa

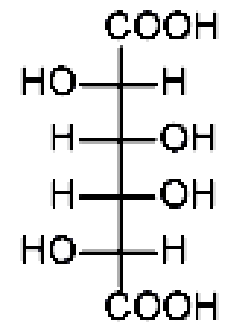
L-galactosa

Ácido D-galactárico

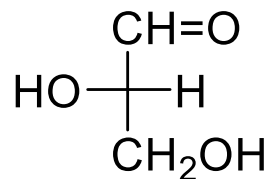
Ácido L-galactárico



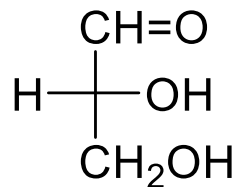
rotar
180°



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
[α]_D = -13.5



D-Gliceraldehído
[α]_D = +13.5

Fischer podría haber estado equivocado

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

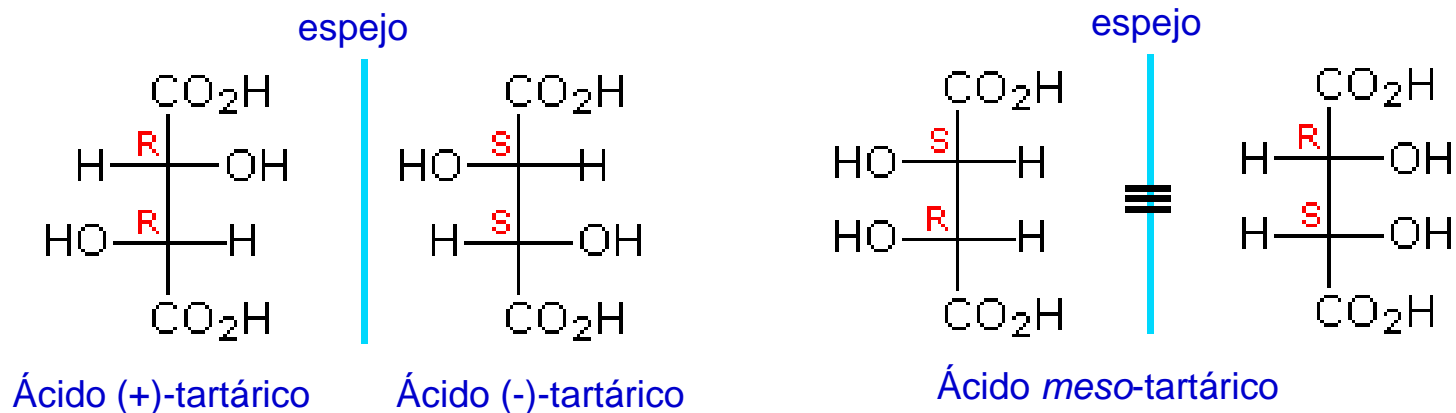


1951



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

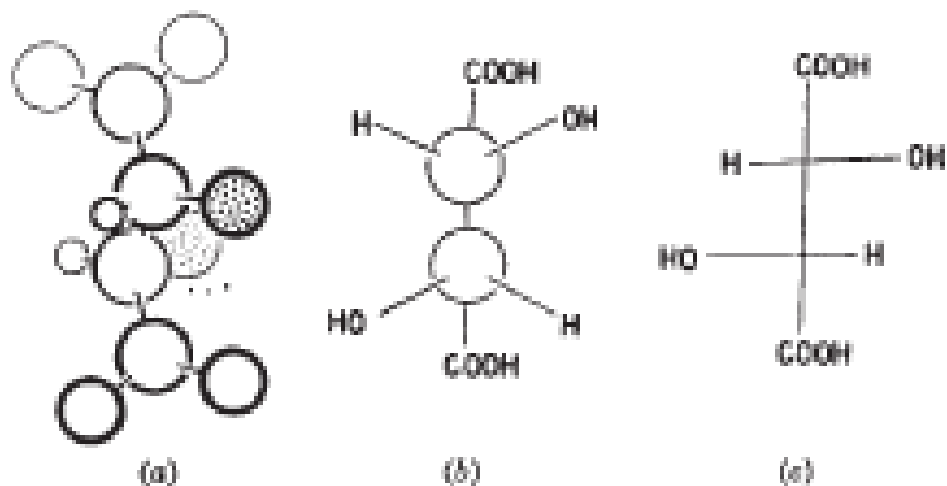


Fig. 2. Absolute configuration of natural dextrorotatory tartaric acid.

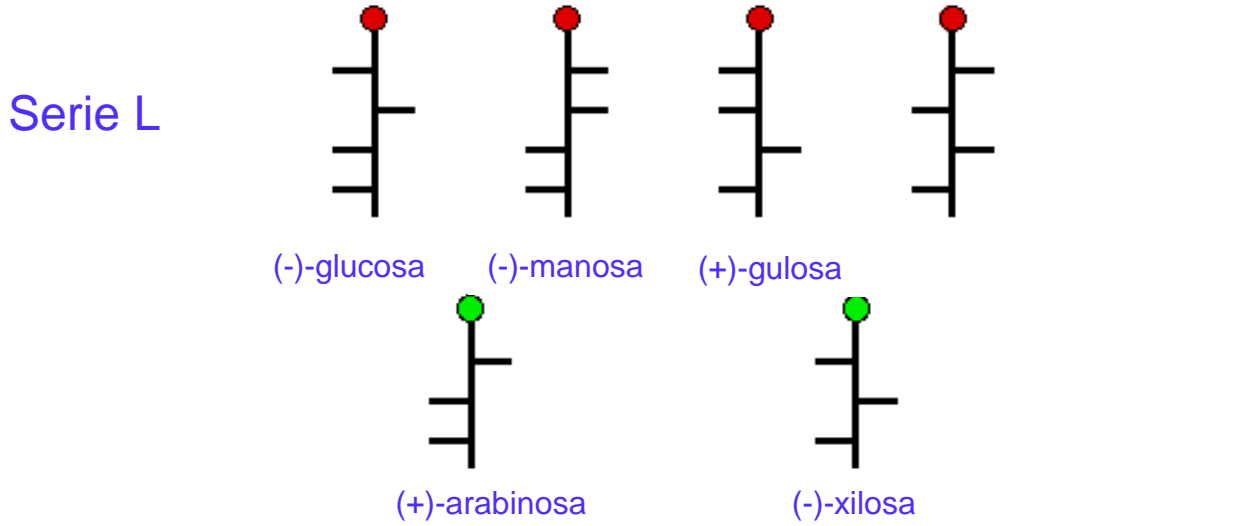
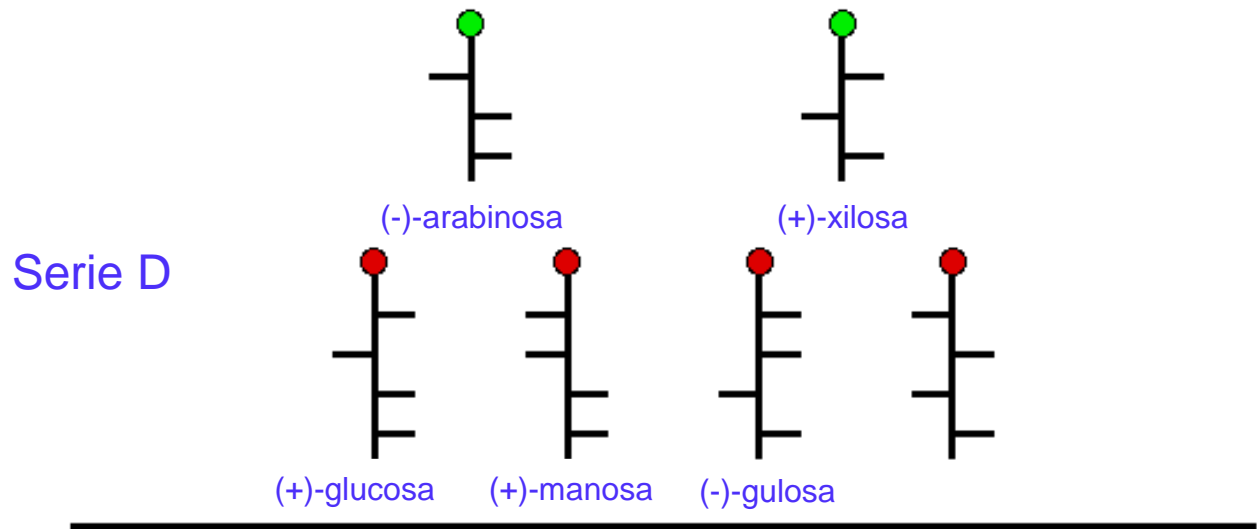
a, As determined by X-rays in sodium rubidium tartrate.

b, In normalized configuration by rotating around single bonds.

c, In projection.

Nature 1951, DOI:10.1038/168271a0





DISACÁRIDOS

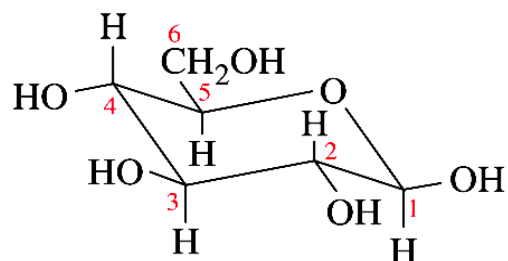


Descripciones de algunos disacáridos y sus componentes

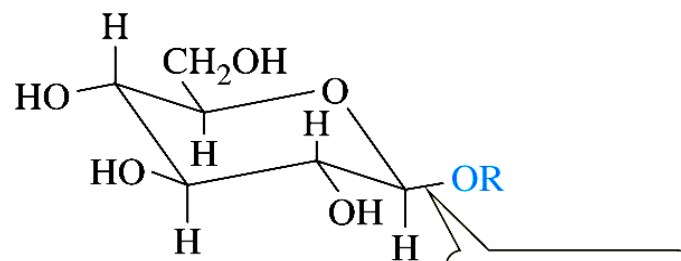
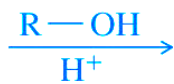
Disacárido	Descripción	Monosacáridos Componentes
Sucrosa	Azúcar común de mesa	glucosa 1 α →2 fructosa
Maltosa	Producto de la hidrólisis del almidón	glucosa 1 α →4 glucosa
Trehalosa	Se encuentra en los hongos	glucosa 1 α →1 glucosa
Lactosa	Azúcar principal de la leche	galactosa 1 β →4 glucosa
Melibiosa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



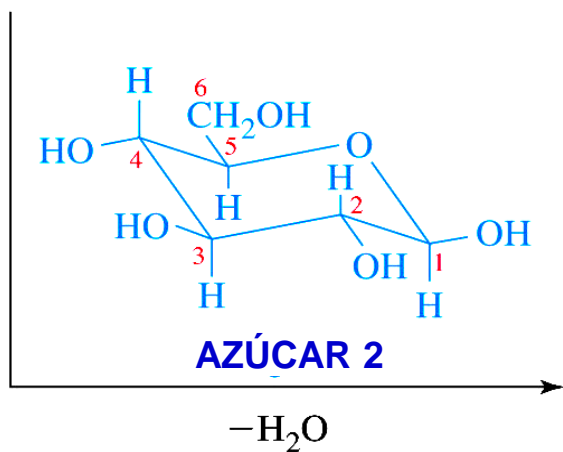
DISACÁRIDOS



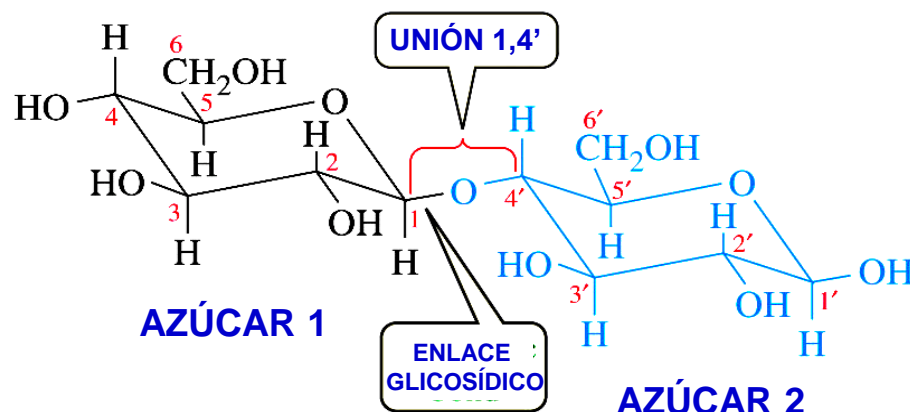
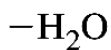
AZÚCAR 1



UN GLICÓSIDO



AZÚCAR 2

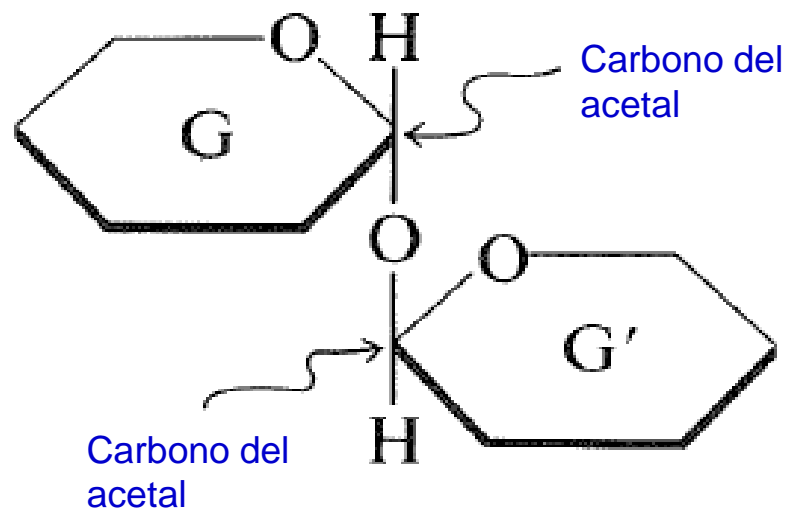
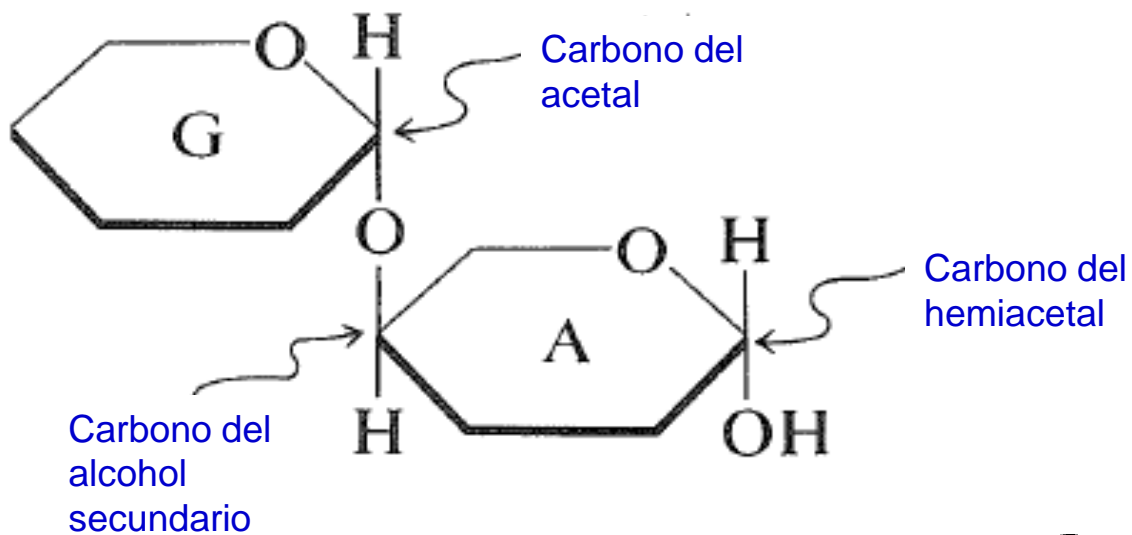


AZÚCAR 1

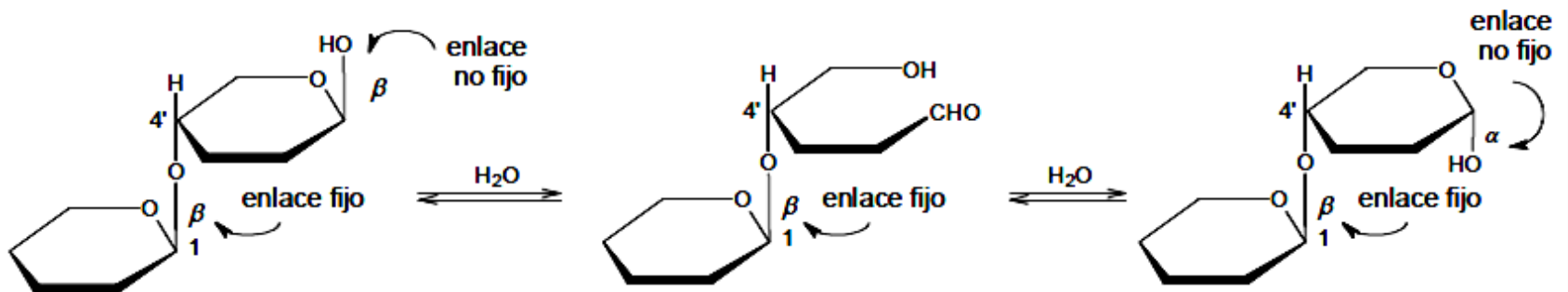
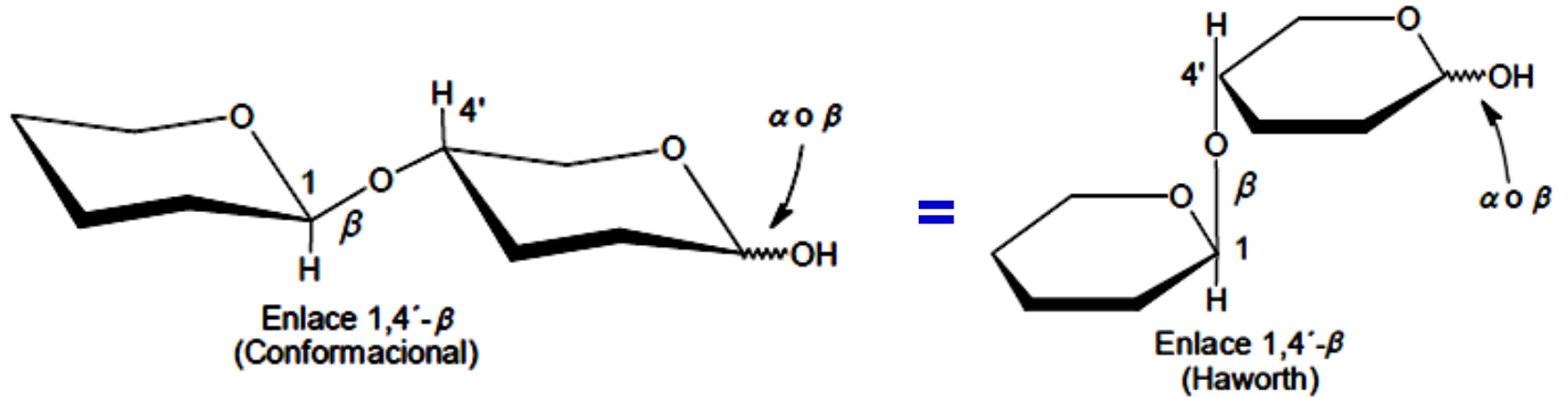
AZÚCAR 2

UN DISACÁRIDO

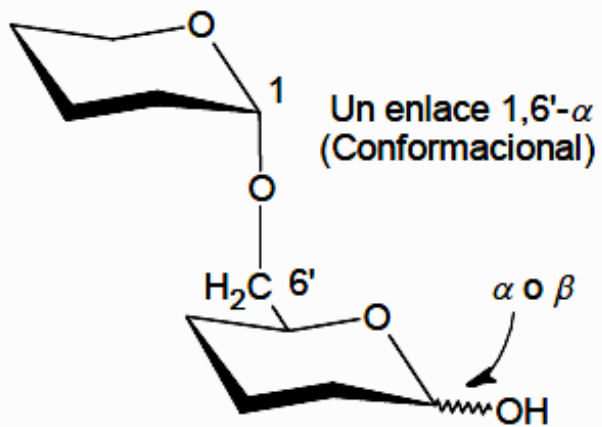




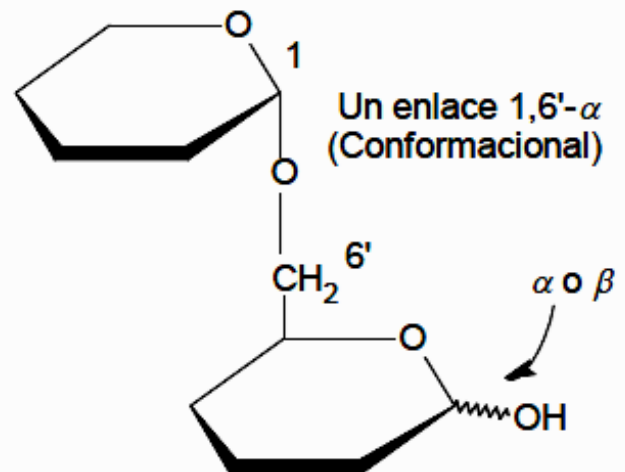
Enlace glicosídico 1,4'



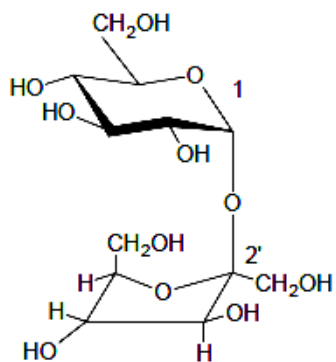
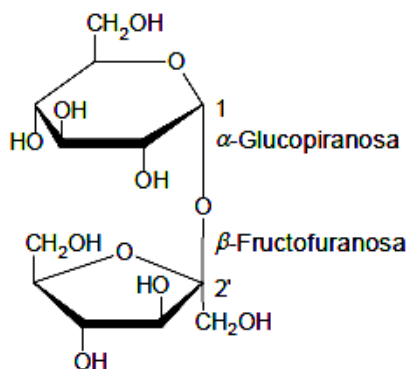
Enlace glicosídico 1,6'



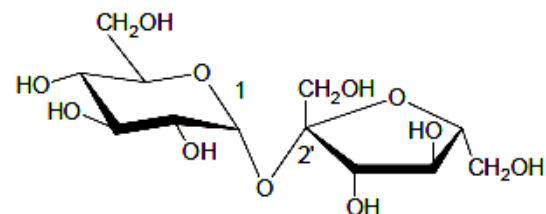
=



Enlace glicosídico 1,2' ó 2,1'

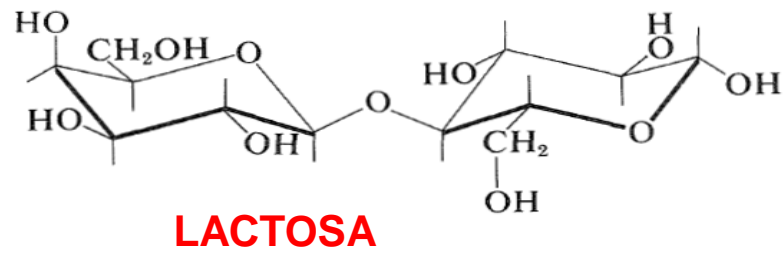
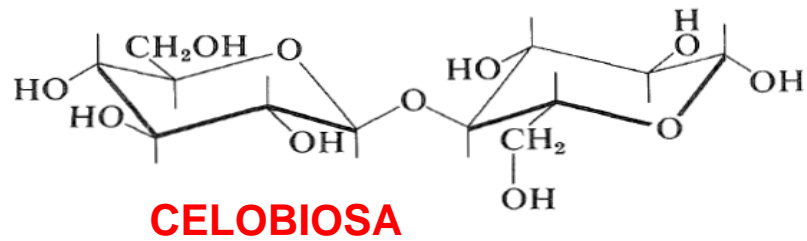
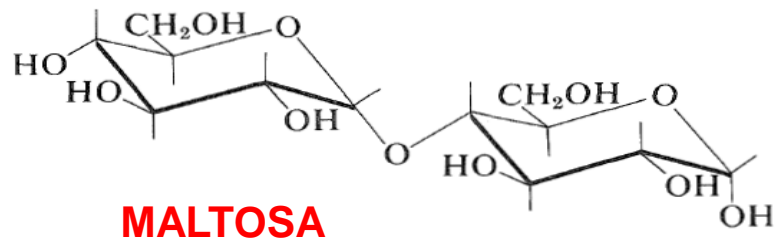
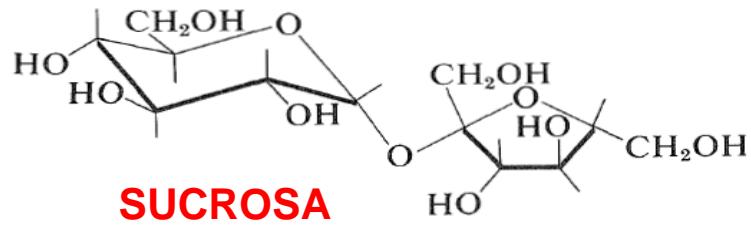


β -D-Fructofuranosil- α -D-glucopiranosido



[2-O-(α -D-Glucopiranosil)- β -D-fructofuranósido]





ENZIMAS PARA HIDROLIZAR LOS ENLACES GLUCOSÍDICOS

Maltasa (una α -glicosidasa) , se obtiene de la levadura

Emulsina (una β -glicosidasa), se aísla de las almendras dulces)



Maltasa-glucoamilasa (α -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.

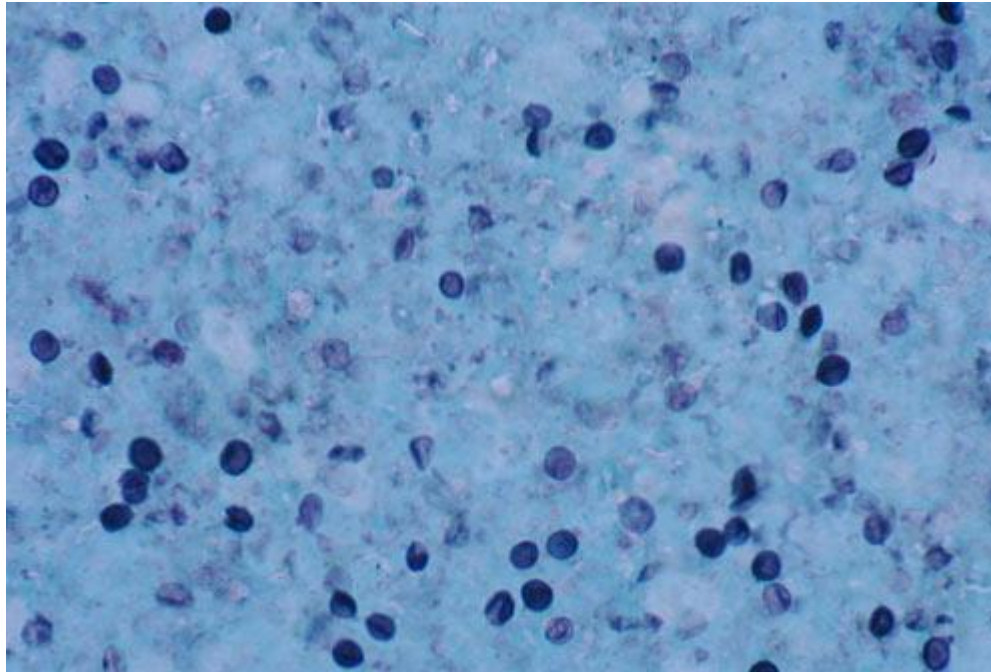


Hay 600 especies diferentes de levadura que han sido identificadas en la naturaleza, pero solo las *Saccharomyces cerevisiae* son usadas en panificación. Un ilimitado numero de razas de *Saccharomyces cerevisiae* son posibles, y hay varios miles que ya han sido seleccionadas para panificación.



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.





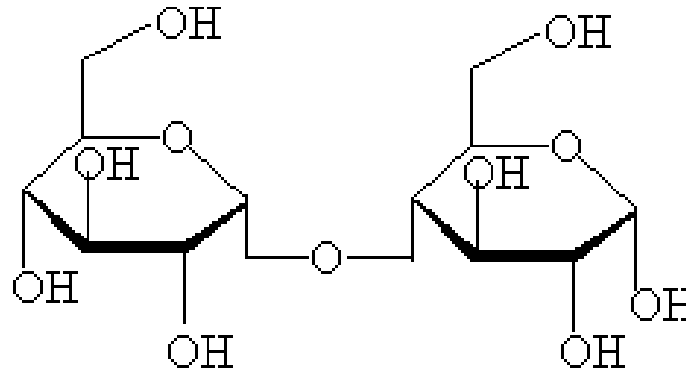
La levadura es gris-amarillenta y no es otra cosa que un enorme número de células de levadura fuertemente prensadas entre sí. El paquete de medio kilo contiene cerca de 5.000.000.000.000 (5 billones) de células. Las células de levadura son cultivadas en cultivos especiales puros (fábricas de levaduras)



DISACÁRIDOS

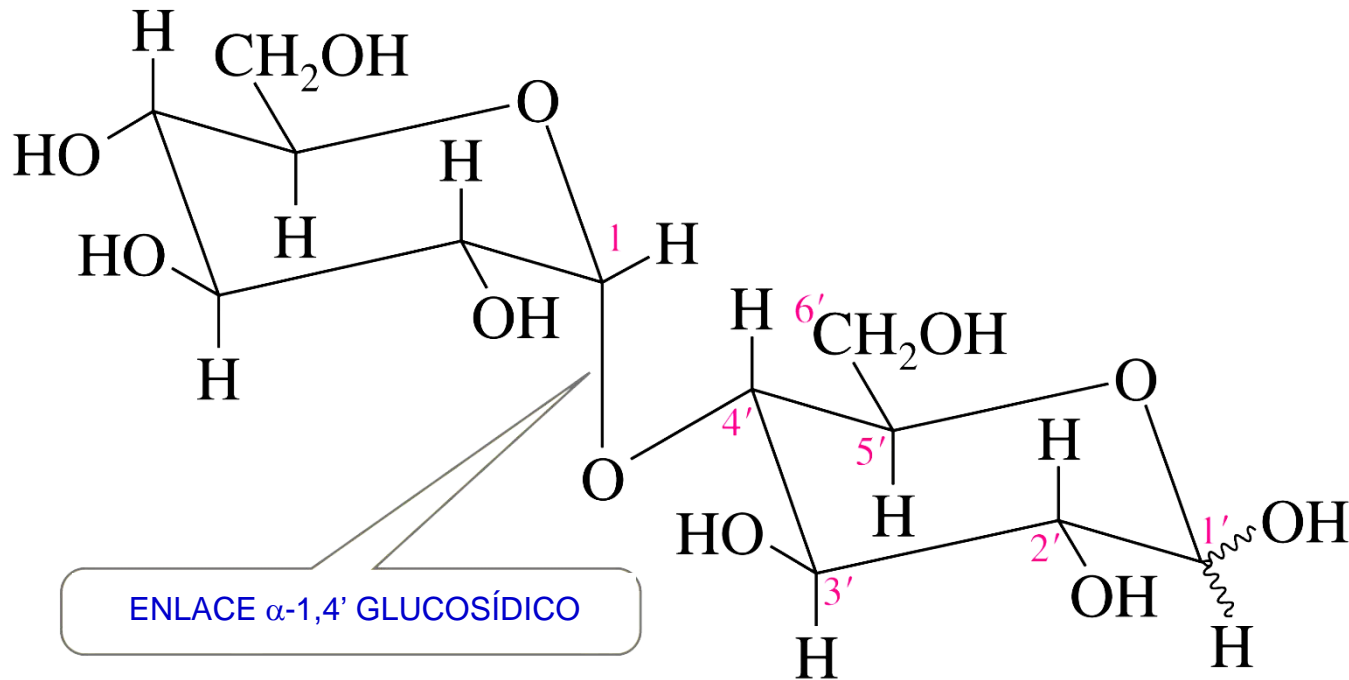
MALTOSA

- 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 α -1,4
- Un anillo se abre o cierra (grupo funcional de hemiacetal), por lo tanto es un AZÚCAR REDUCTOR



UNIÓN α -GLUCOSÍDICA

MALTOSA, 4-O-(α -D-GLUCOPIRANOSIL)- α -D-GLUCOPIRANOSA

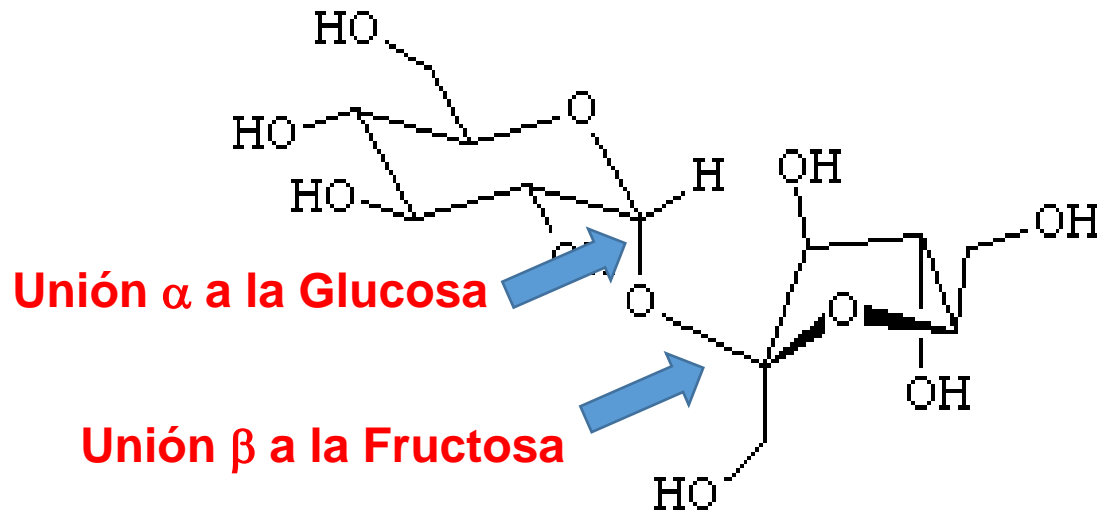


DISACÁRIDOS

SUCROSA

- Azúcar de mesa
- Es una α -glucopiranososa y una β -fructofuranosa en una unión glicosídica α -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





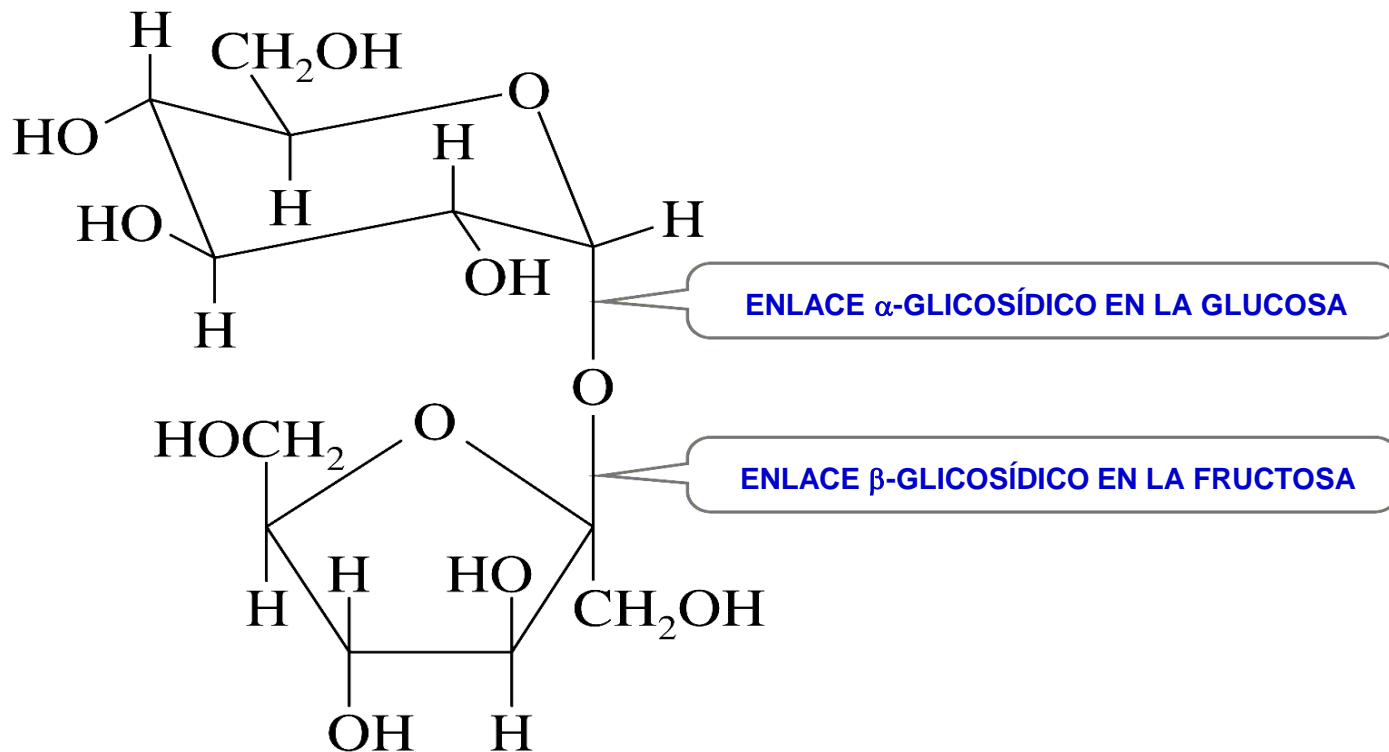
SUCROSA

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



UNIÓN DE DOS CARBONOS ANOMÉRICOS

**SUCROSA, α -D-GLUCOPIRANOSIL- β -D-FRUCTOFURANÓSIDO
Ó β -D-FRUCTOFURANÓSIL- α -D-GLUCOPIRANÓSIDO**



AZÚCAR INVERTIDO

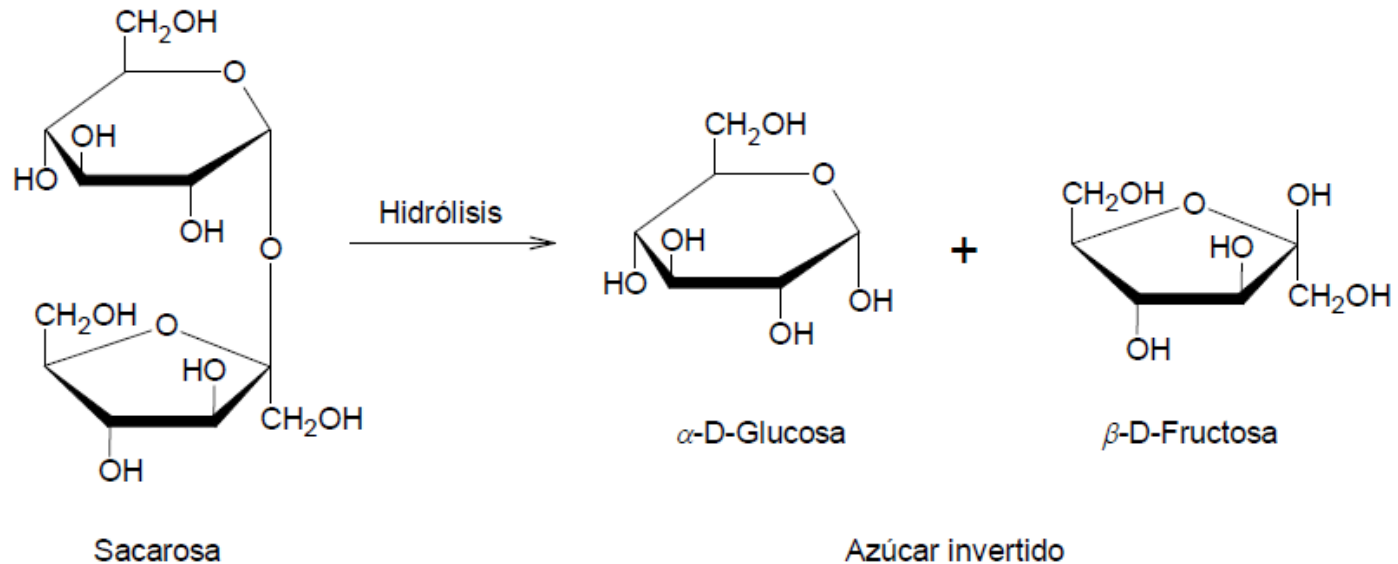
Cuando la sacarosa se hidroliza con :

La enzima α -D-Glucosidasa (hidroliza los enlaces α -D glucosídicos)

La enzima *invertasa* (hidroliza los enlaces β -D-fructosídicos)

H_3O^+

Se produce la mezcla de α -D-glucosa y β -D-fructosa conocida como *azúcar invertido*.

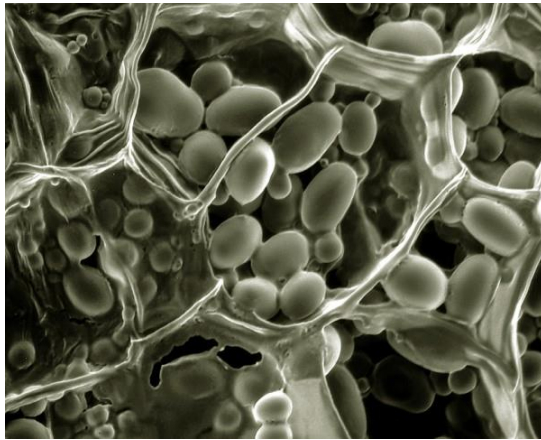


PODER EDULCORANTE DE DIFERENTES AZÚCARES

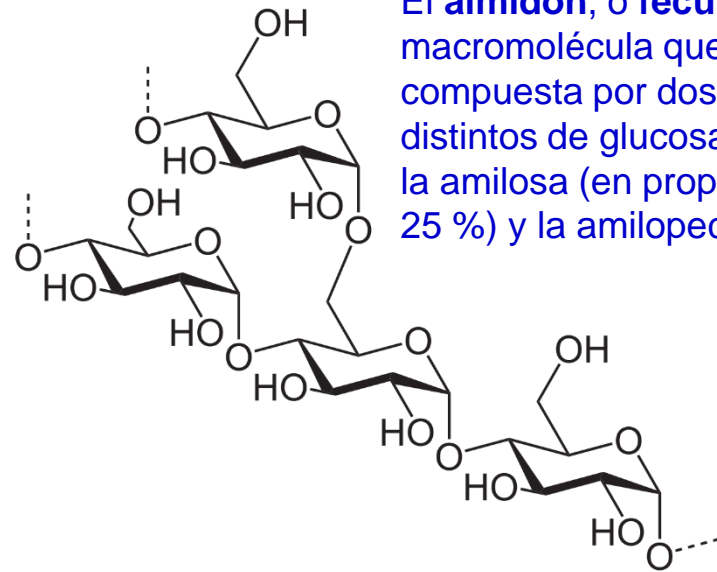
Sucrosa	100
Glucosa	74
Fructosa	174
Lactosa	16
Azúcar Invertida	126
Maltosa	32
Galactosa	32



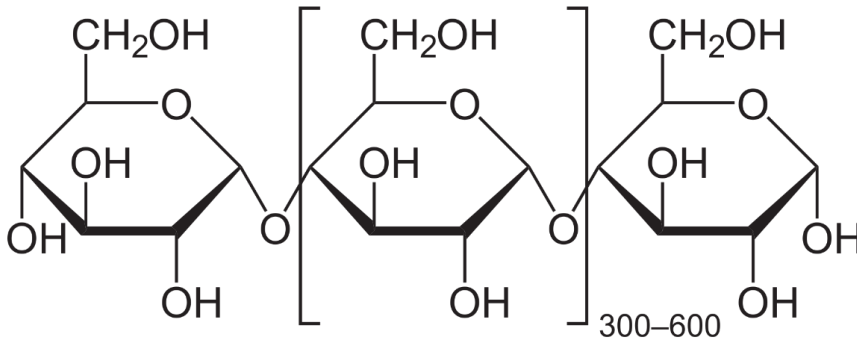
El **jarabe de maíz** es un edulcorante líquido, creado a partir del almidón o fécula de maíz. El proceso para la producción del **jarabe de maíz de alta fructosa (JMAF)** (en inglés, *High Fructose Corn Syrup*; abreviado, *HFCS*) fue descubierto por investigadores japoneses en la década de 1970, y su 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).



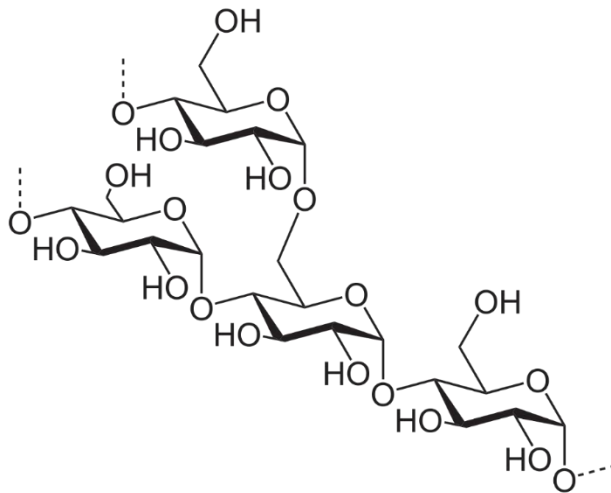
Granos de almidón en células de patata visto con un microscopio electrónico de barrido.



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 %)

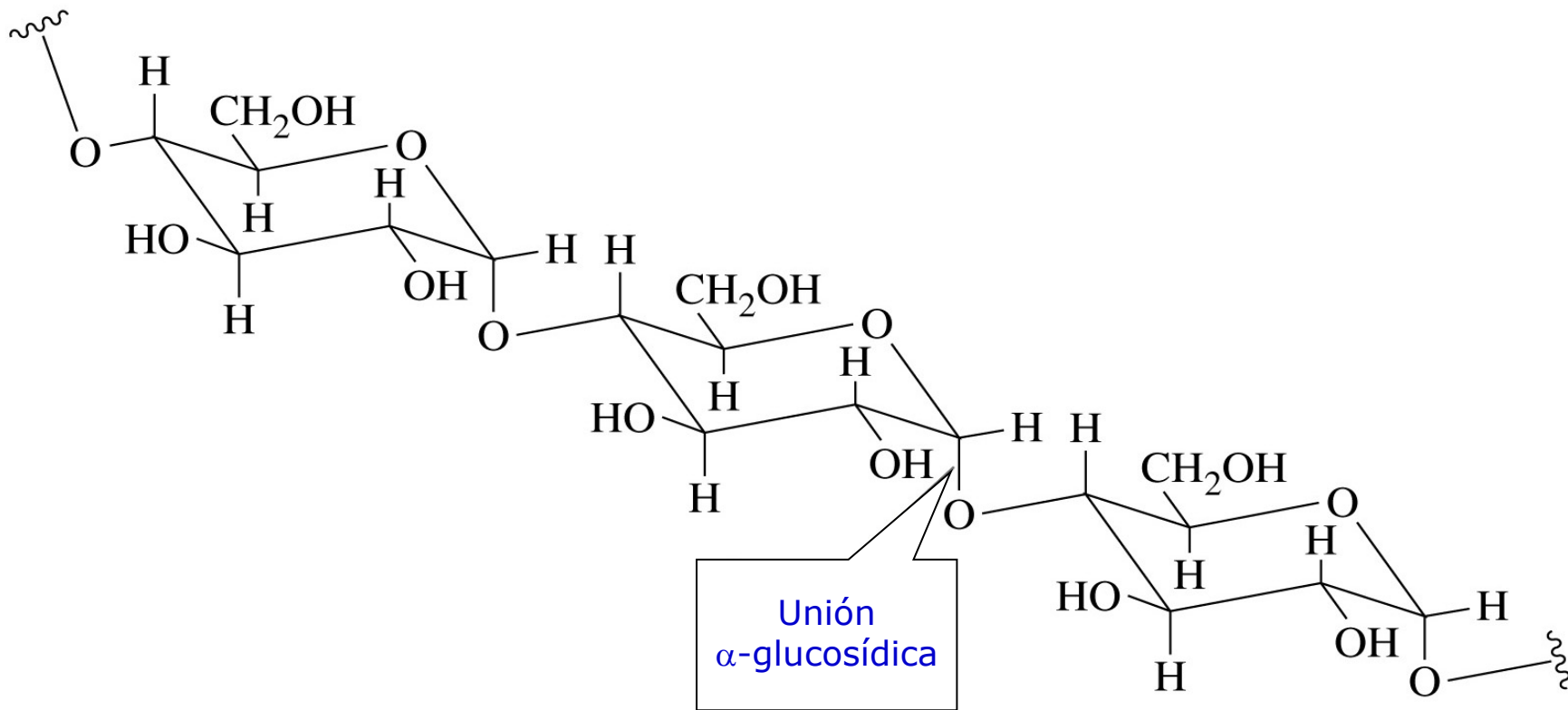


Estructura de la molécula de amilosa



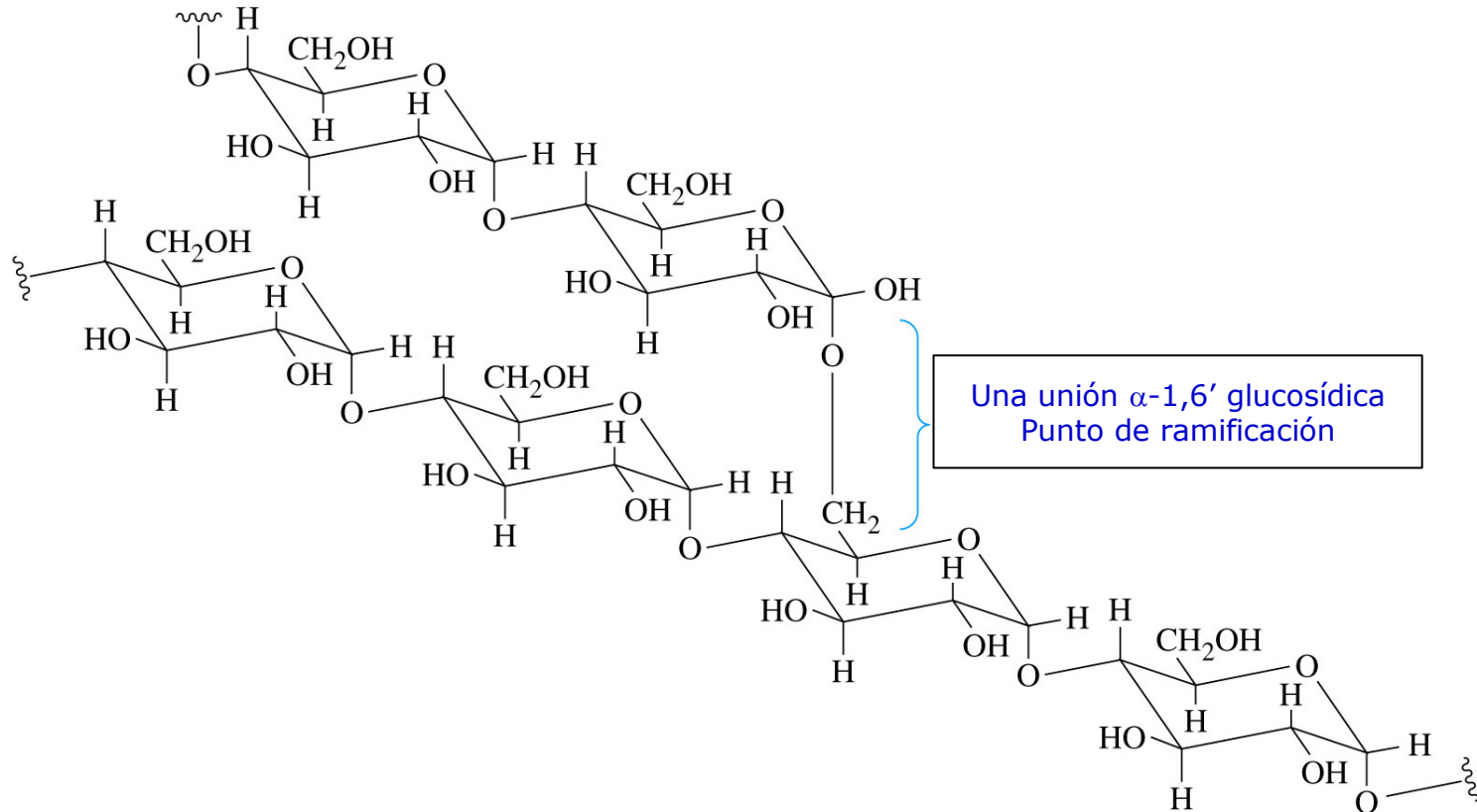
Estructura de la molécula de amilopectina

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.



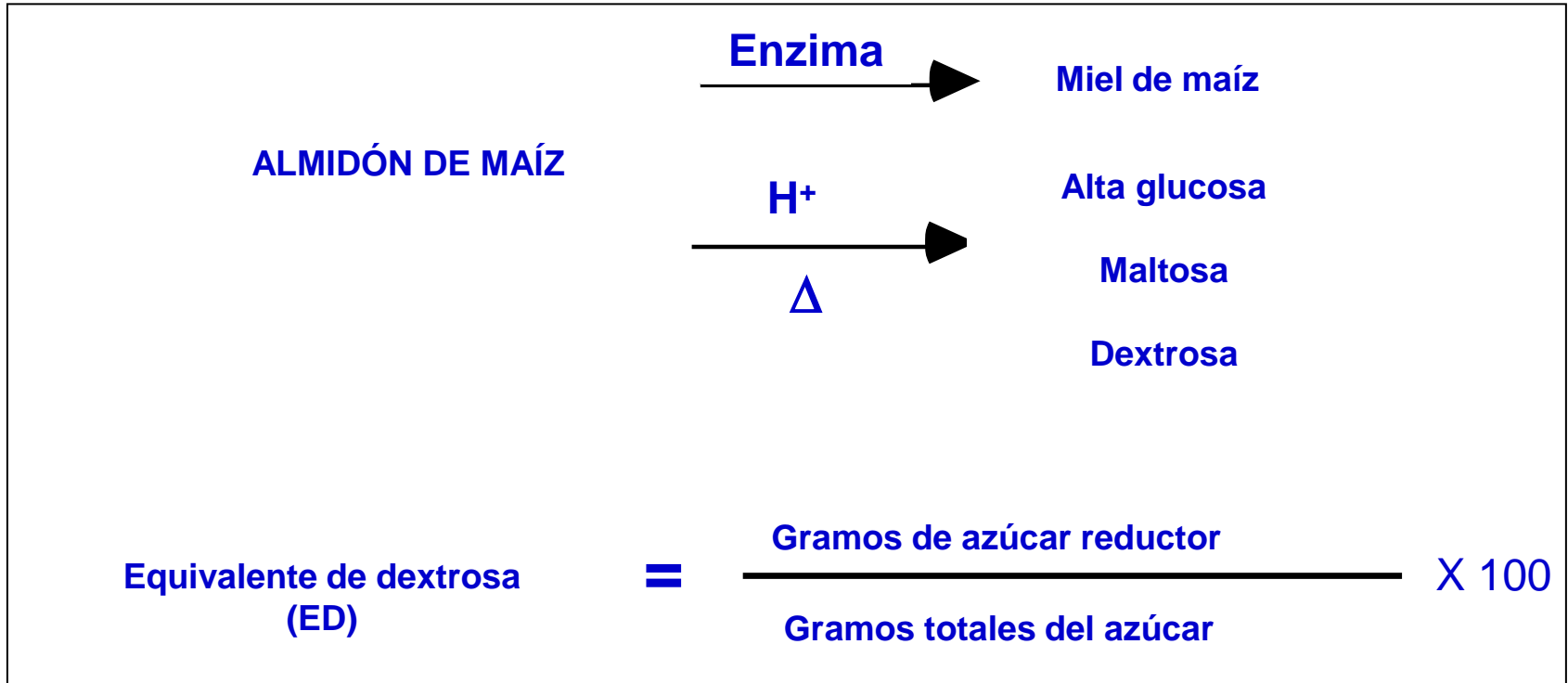
ESTRUCTURA DE LA AMILOPECTINA

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

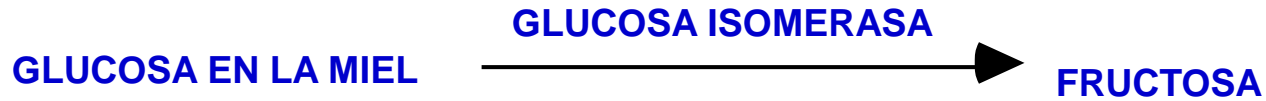


MIEL DE MAÍZ

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



MIELES DE ALTA FRUCTOSA



En general:

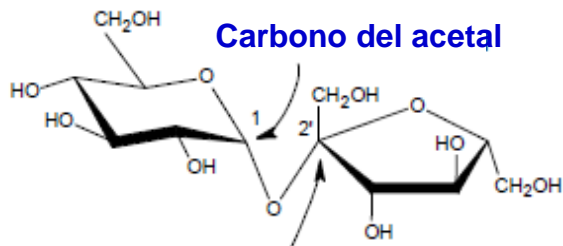
Glucosa	50%
Fructosa	42%
Maltosa	1.5%
Isomaltosa	1.5%
Sacáridos superiores	5.0%



MIEL DE MAÍZ

	Miel de 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

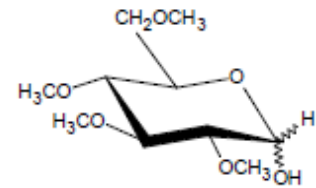
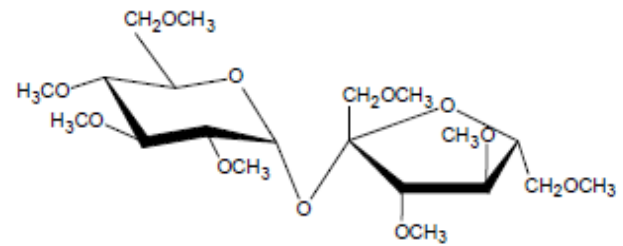
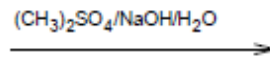




Carbono del acetal

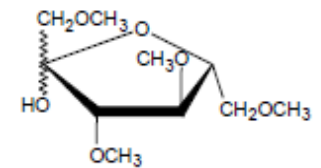
Carbono del cetal

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



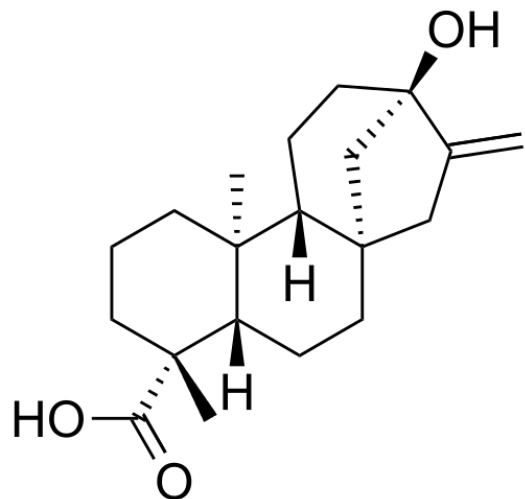
2,3,4,6-Tetra-O-metil-D-Glucopiranososa

+



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

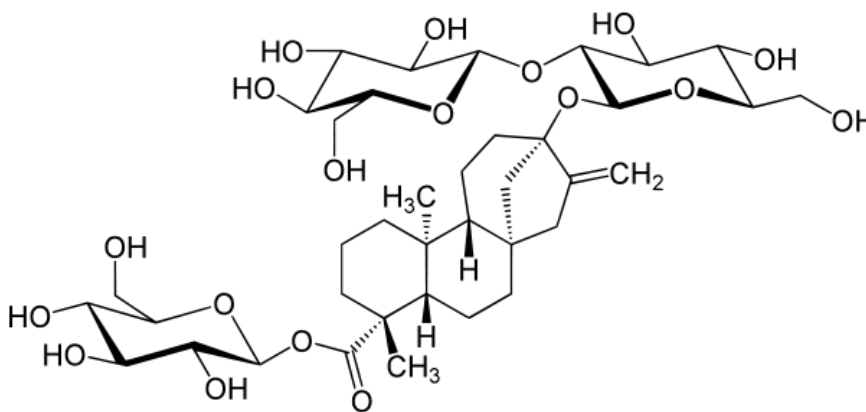




El **steviol** es un diterpeno aislado por primera vez de la *Stevia rebaudiana* en 1931

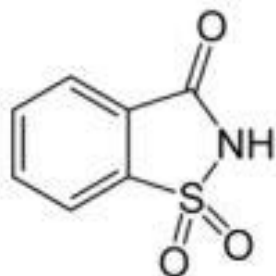
Hojas 300 veces más dulces que el azúcar

Esteviósido



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

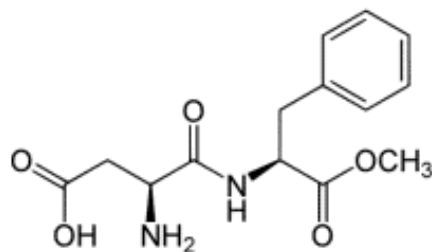




Sacarina



La sacarina es 300 veces más dulce que la sacarosa

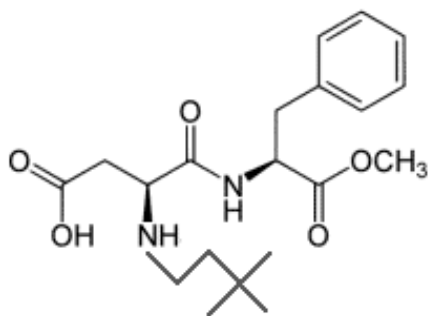


Aspartame



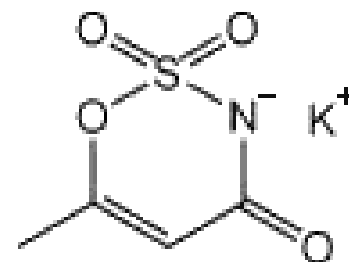
200 veces más dulce que el azúcar





Neotame

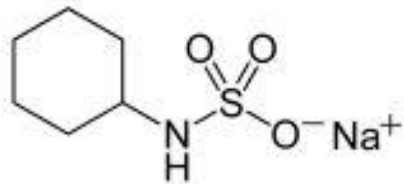
8,000 y 13,000 veces más dulce que el azúcar



Acesulfame de potasio

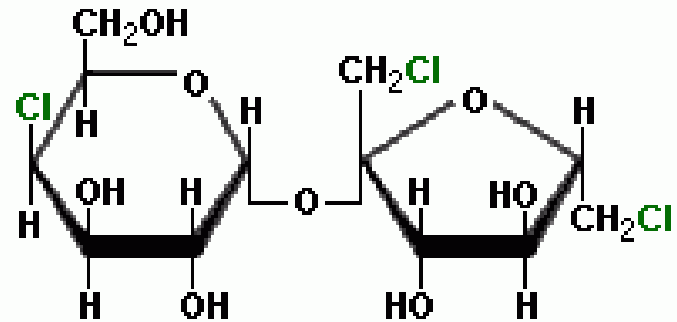
200 veces más dulce que el azúcar





Ciclamato

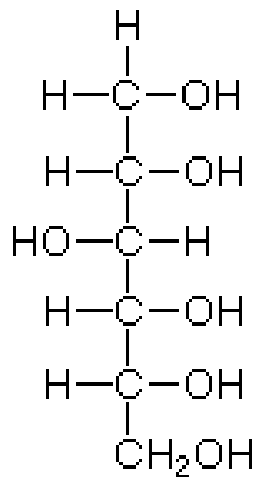
30 a 50 veces más dulce que el azúcar



Sucralosa

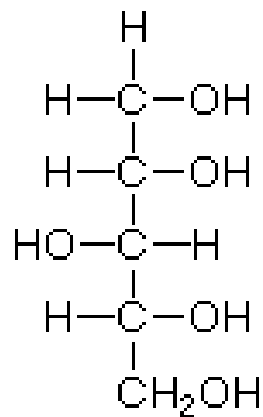
600 veces más dulce que el azúcar



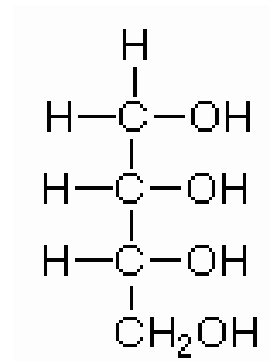


Sorbitol

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



Xilitol



Eritritol

60% o 70% de la dulzura del azúcar

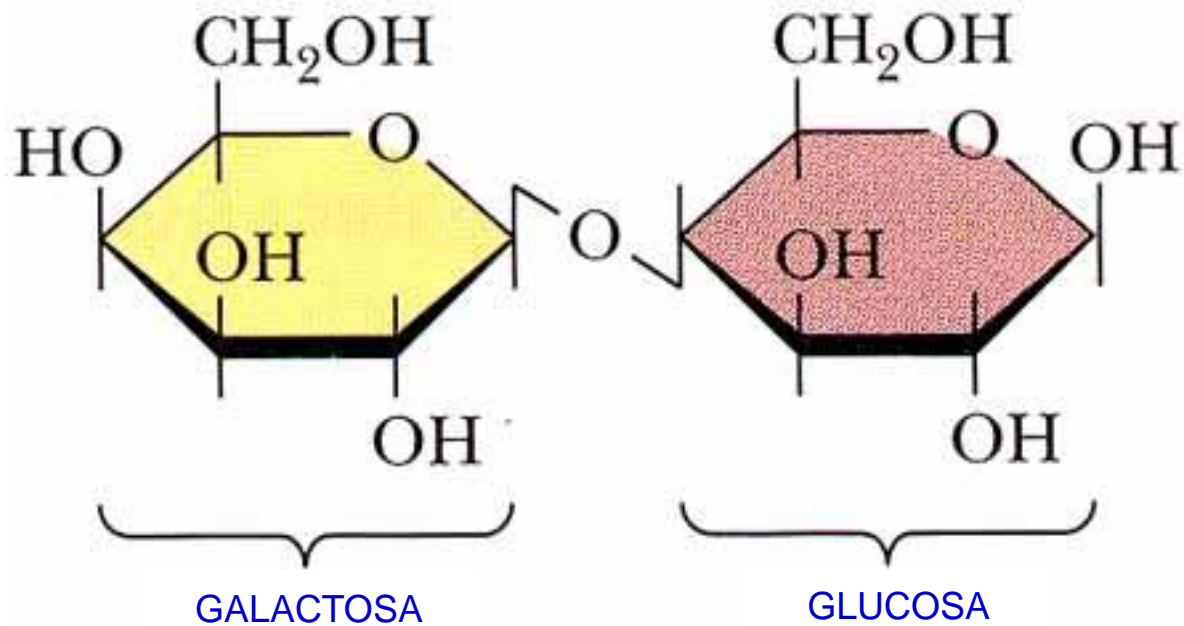


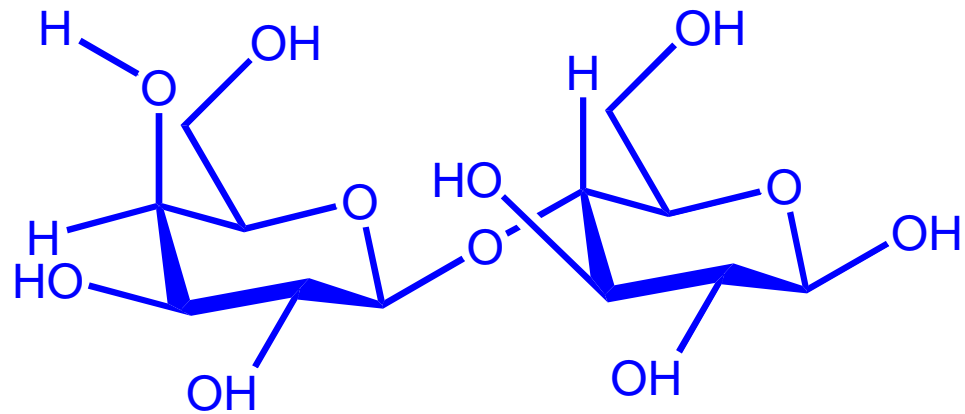
LACTOSA

- 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



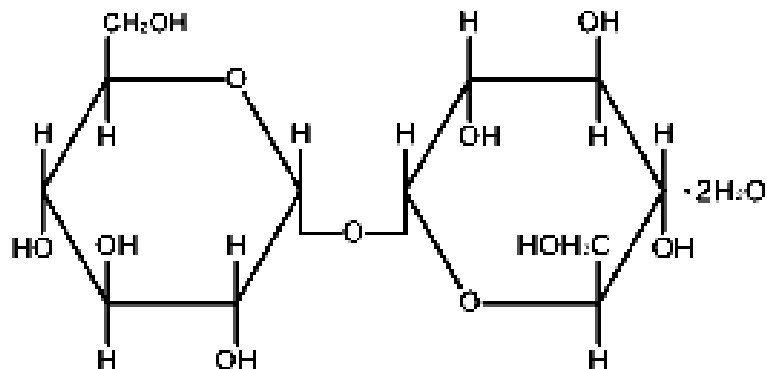


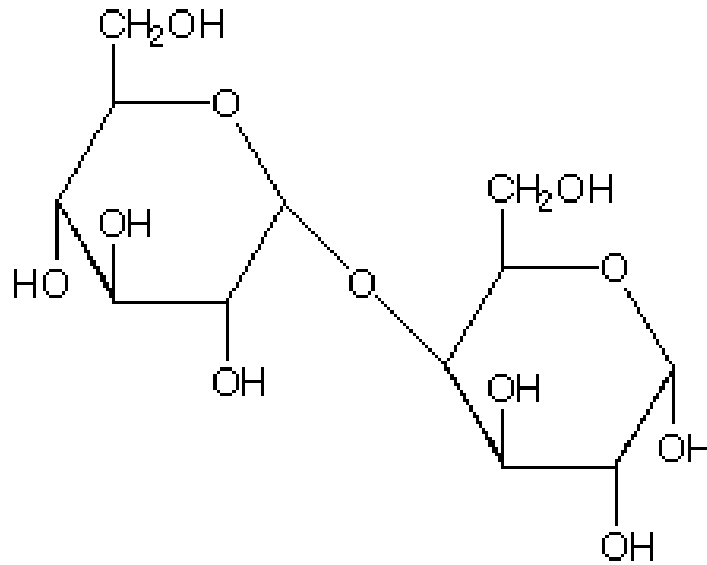
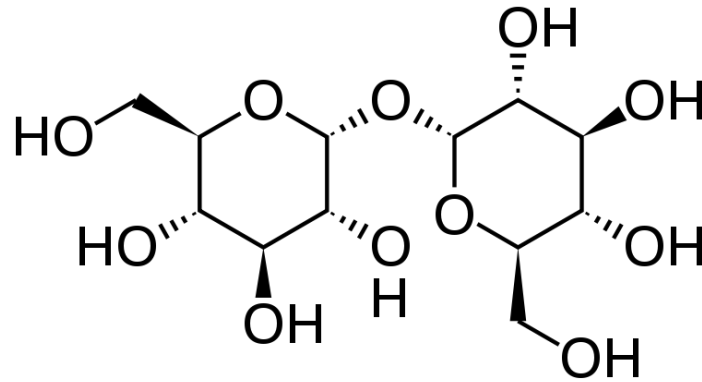
LACTOSA



TREHALOSA

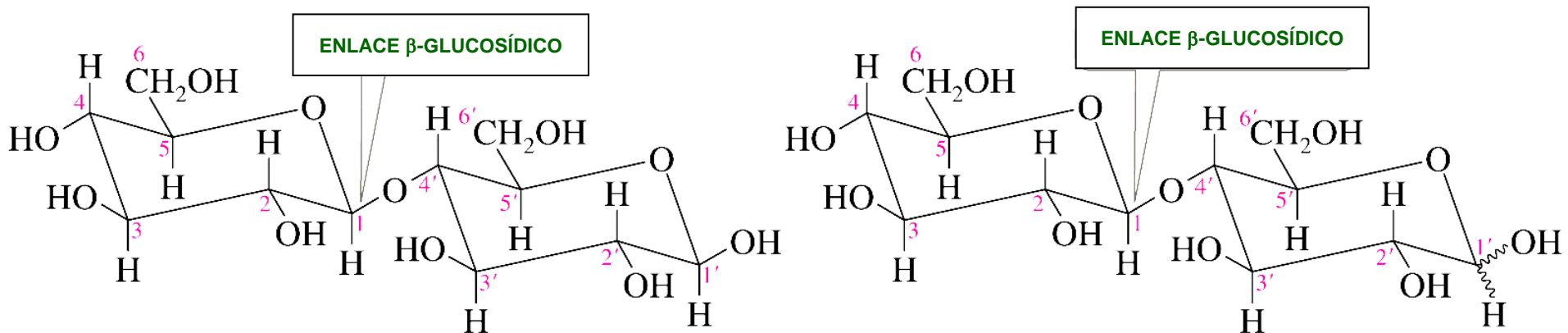
- Son dos moléculas de glucosa con una unión glicosídica-1,1
- Es un azúcar no reductor, con una dulzura suave y no es higroscópico
- Se usa como protección contra la deshidratación





UNIÓN β -GLUCOSÍDICA

CELOBIOSA, 4-O-(β -D-GLUCOPIRANOSIL)- β -D-GLUCOPIRANOSA (Ó 4-O-(β -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 α -D-galactopiranosil-[1,6]- α -D-glucopiranosil-[1,2]- β -D-fructofuranosido es el azúcar de la remolacha (betabel)

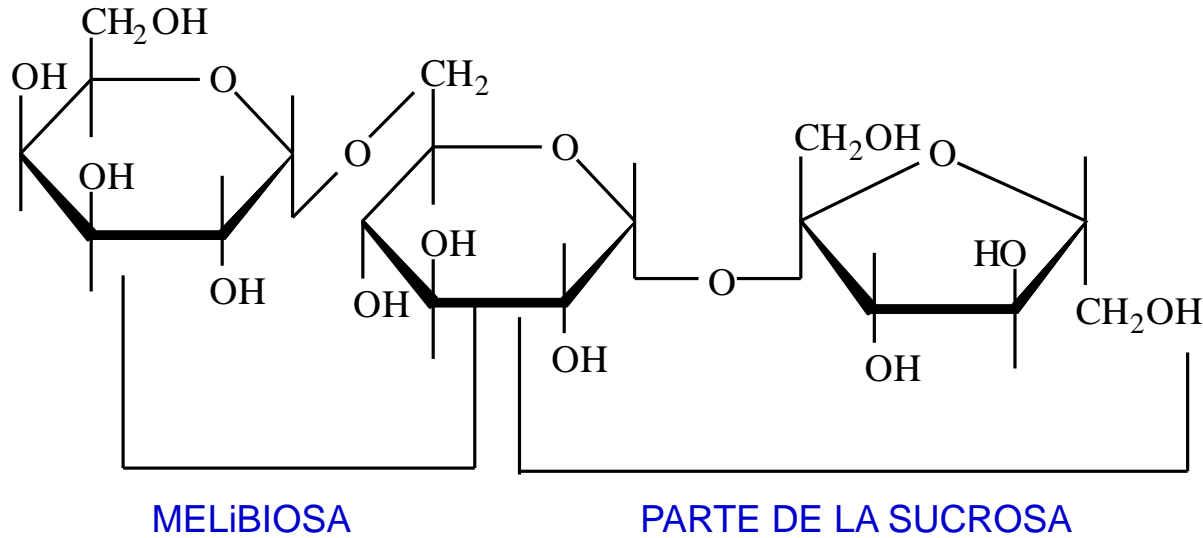


Oligosacáridos

RAFINOSA

(Galactosa + Glucosa + Fructosa)

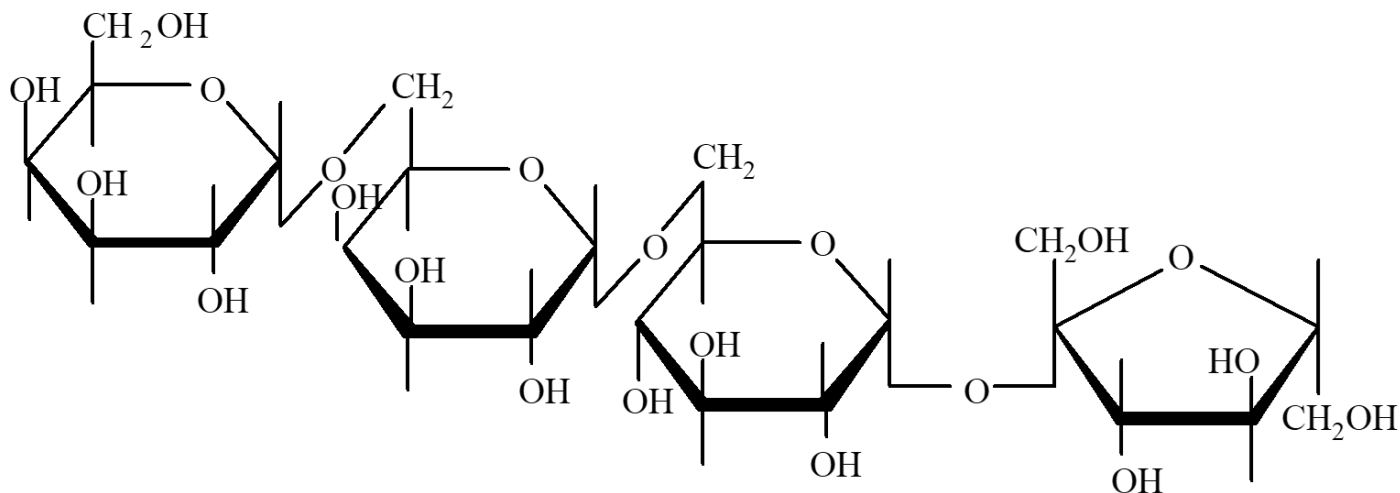
6-O- α -D-Galactopiranosil-(1,6)-2-O- α -D-Glucopiranosil-(1,2)- β -D-Fructofuranósido



ESTAQUIOSA

(Galactosa + Galactosa + Glucosa + Fructosa)

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



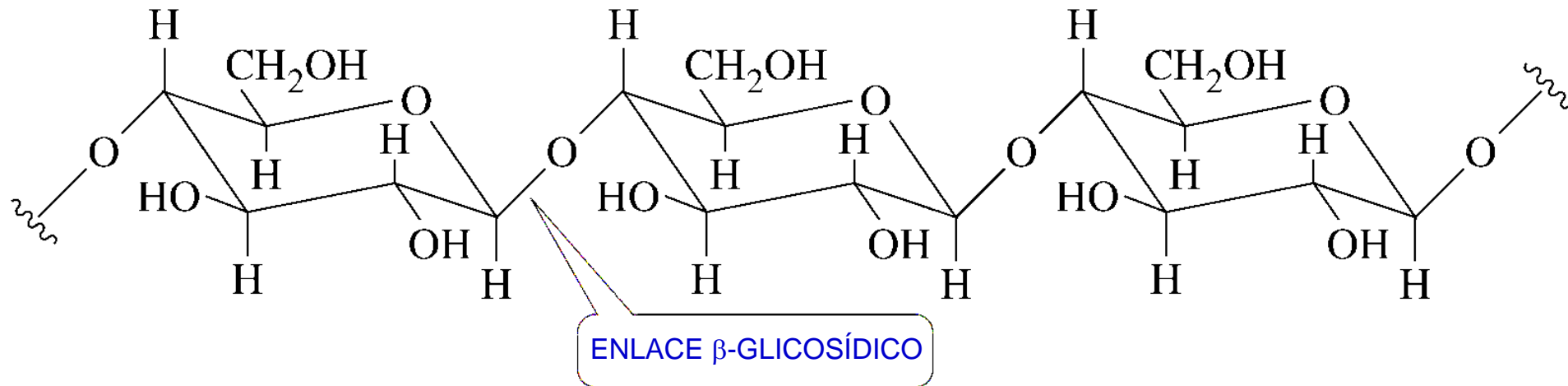
POLISACÁRIDOS

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

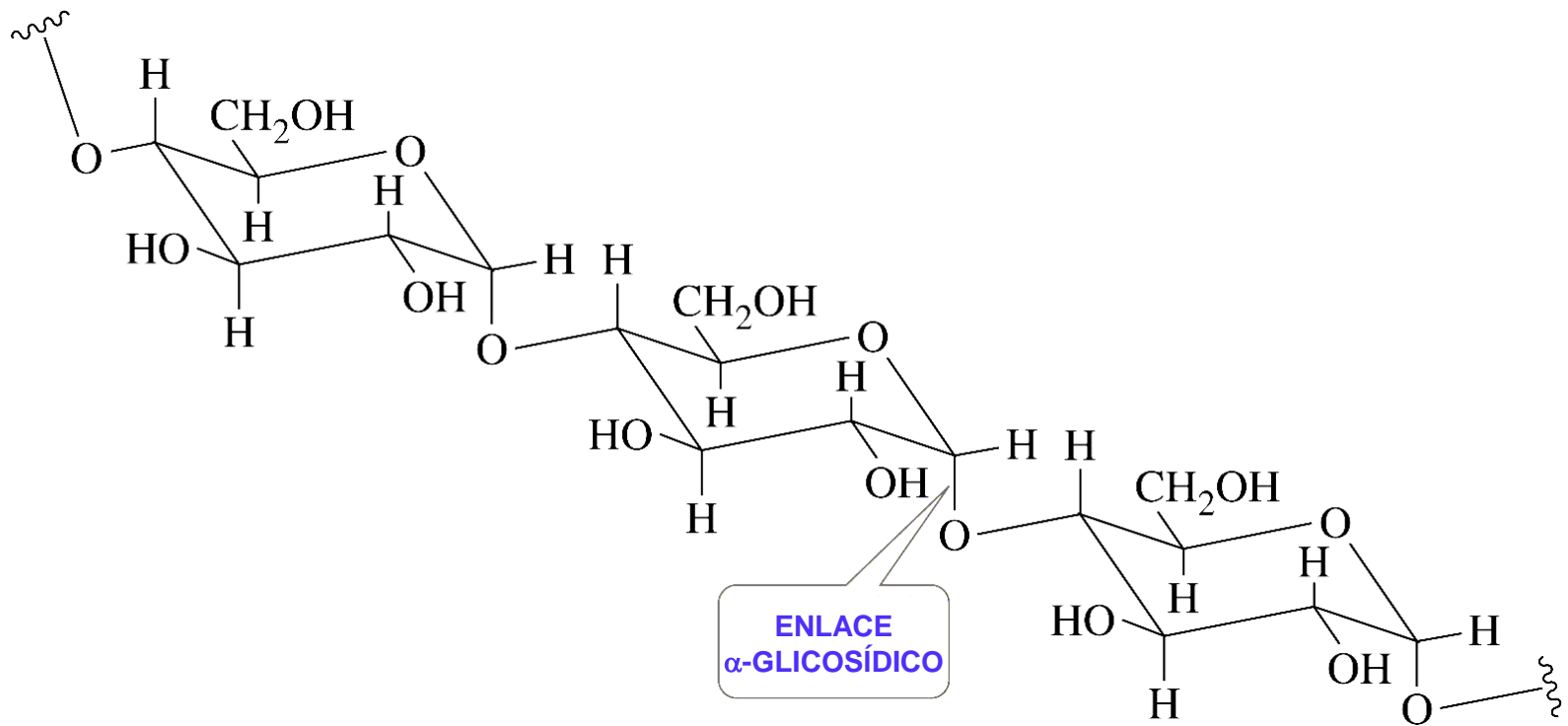


CELULOSA

ES EL MATERIAL ORGÁNICO MÁS ABUNDANTE EN LA NATURALEZA

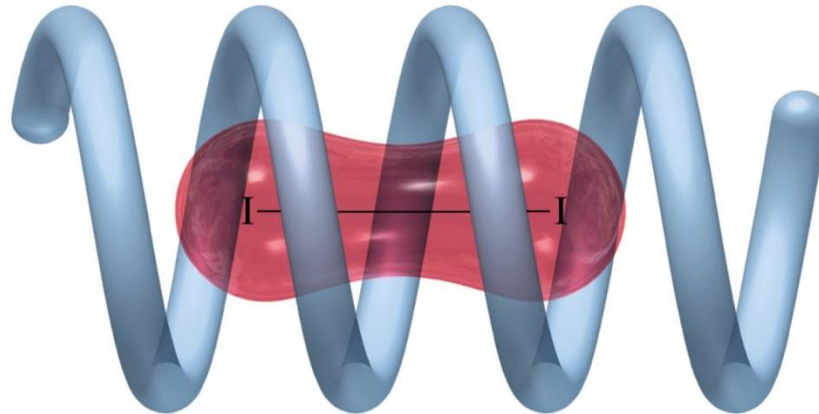


AMILOSA

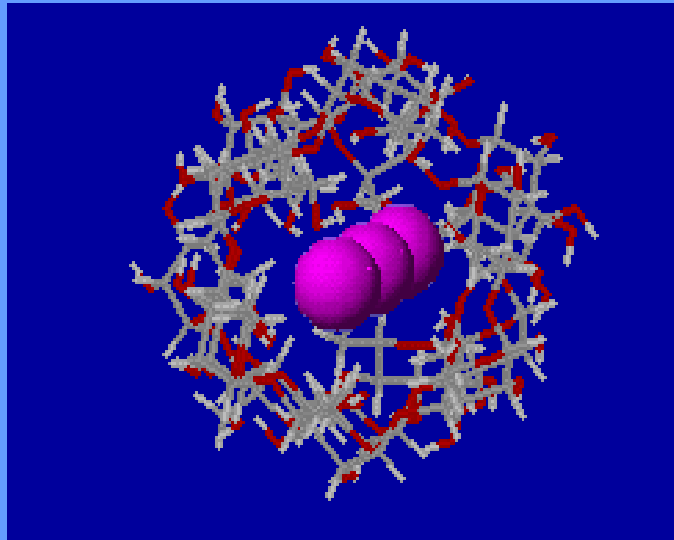
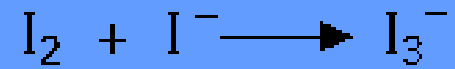


HÉLICE DE AMILOSA

FORMACIÓN DE UN COMPLEJO DE TRANSFERENCIA DE CARGA CON I_2



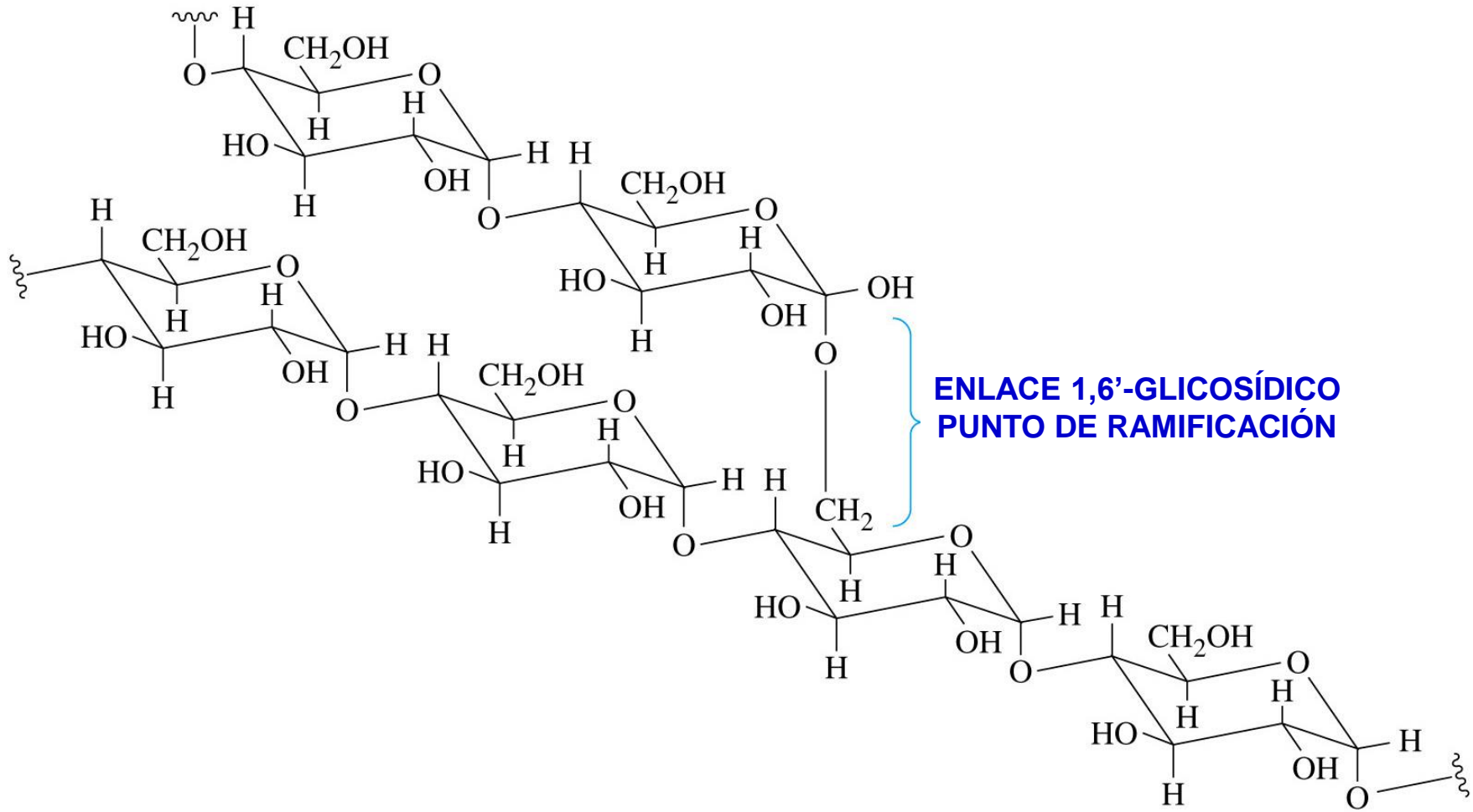
Complejo almidón - yodo



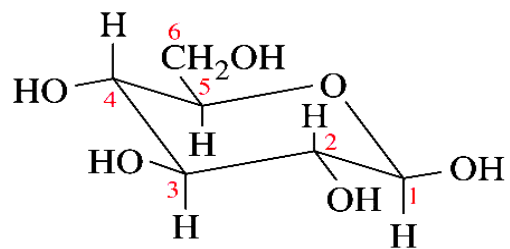
El yodo se encuentra dentro la estructura en espiral del almidón para dar un color azul-oscuro



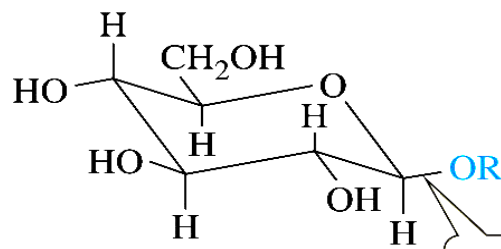
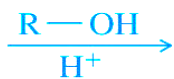
AMILOPECTINA



DISACÁRIDOS

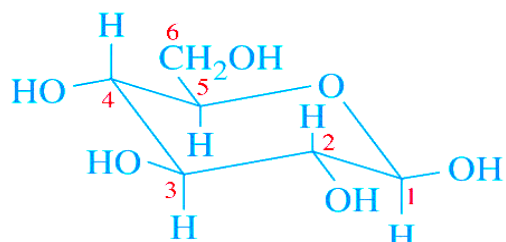


AZÚCAR 1

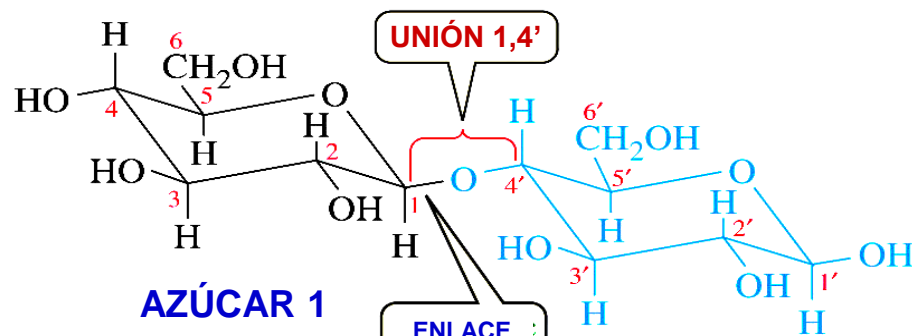
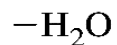


UN GLICÓSIDO

ENLACE GLICOSÍDICO



AZÚCAR 2

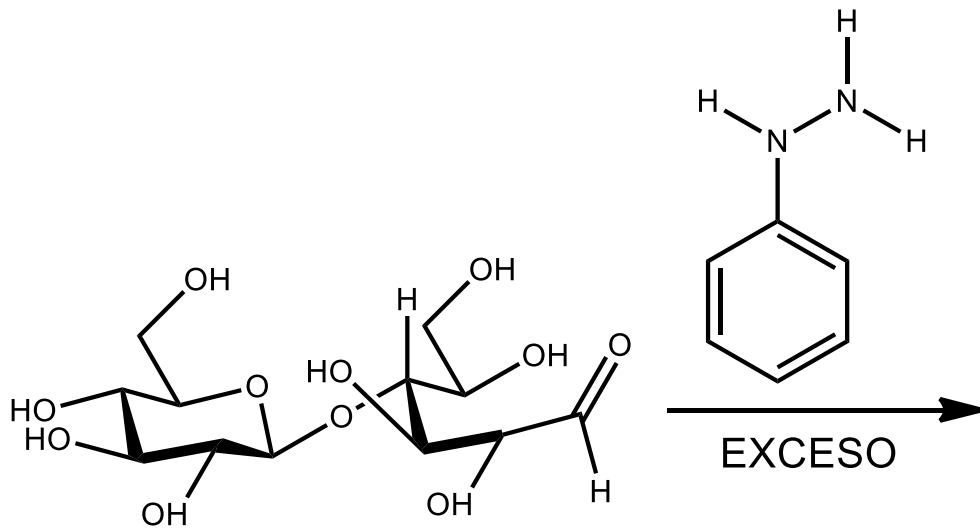


AZÚCAR 1

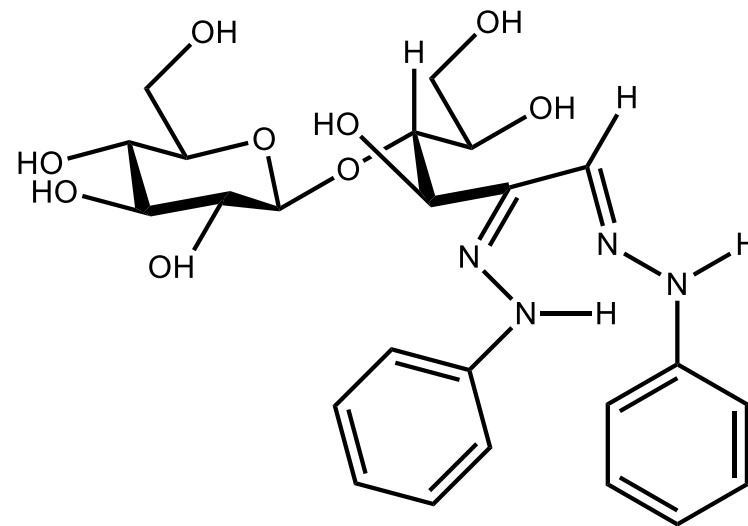
AZÚCAR 2

UN DISACÁRIDO



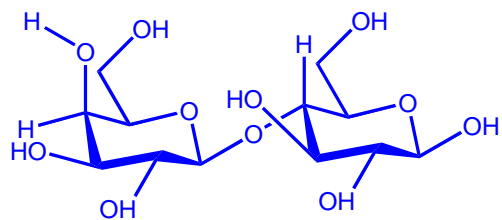


Maltosa

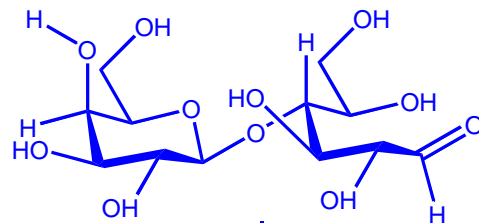


MALTOSAZONA

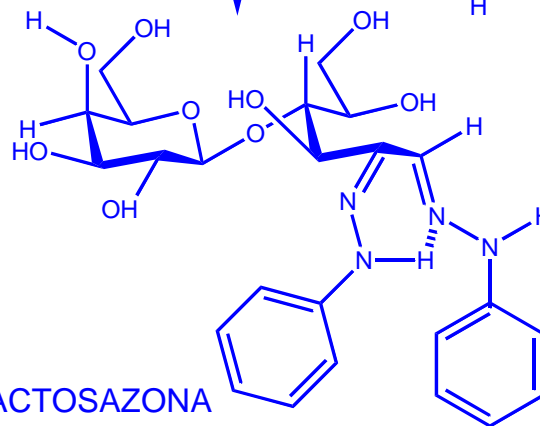




LACTOSA



(EXCESO)



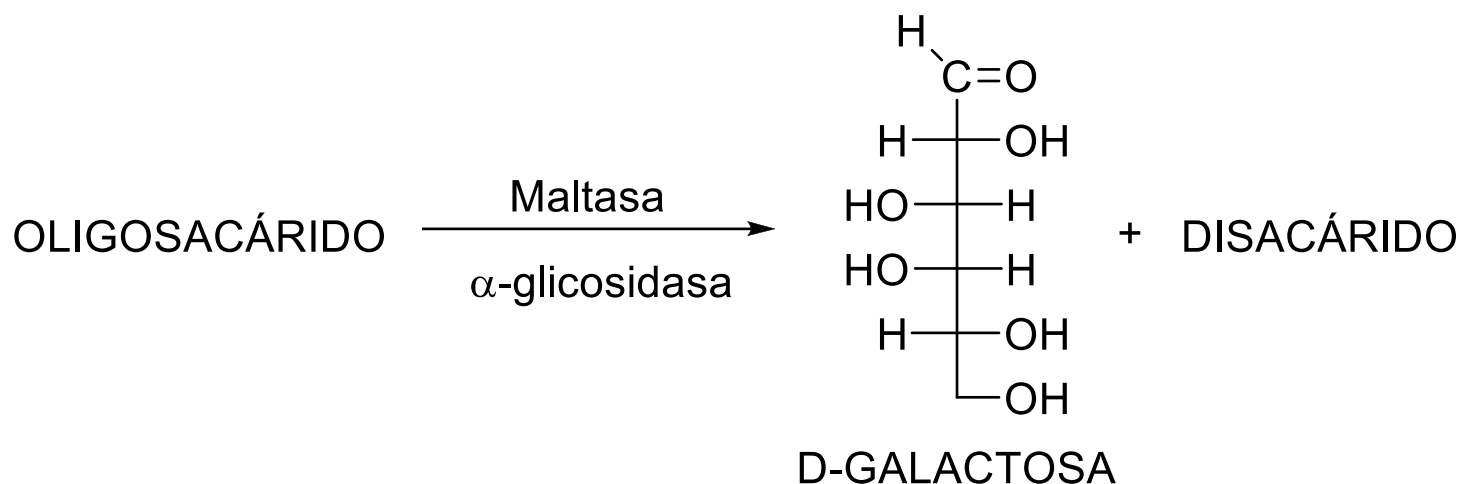
LACTOSAZONA

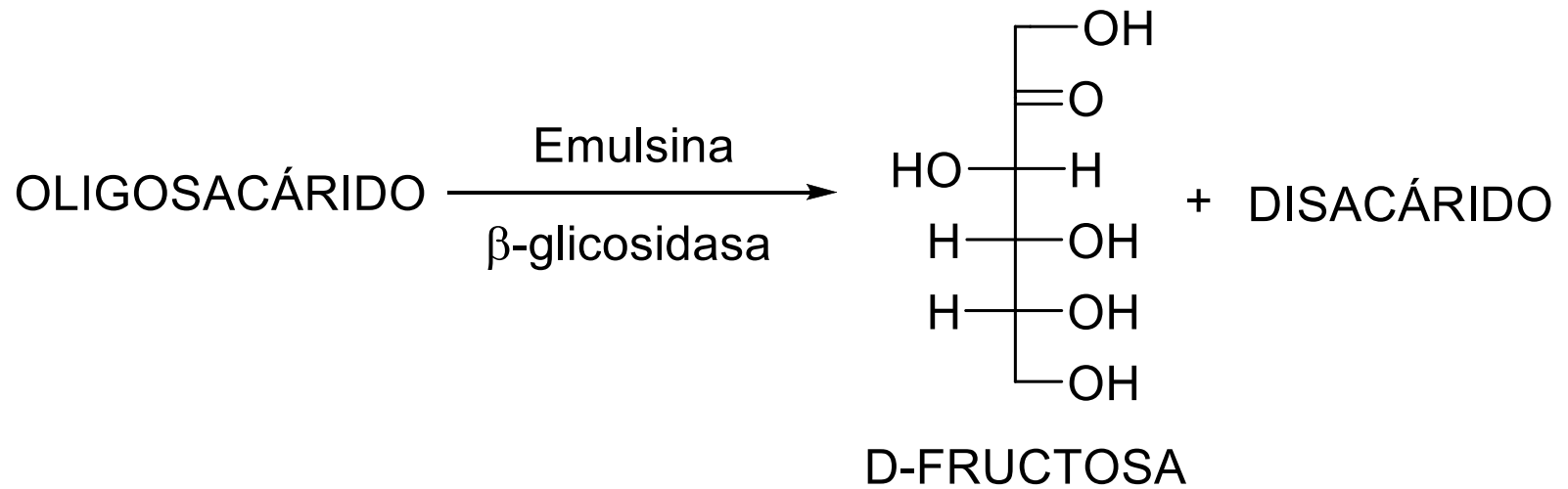


Se tiene un oligosacárido del que se conoce el siguiente comportamiento:

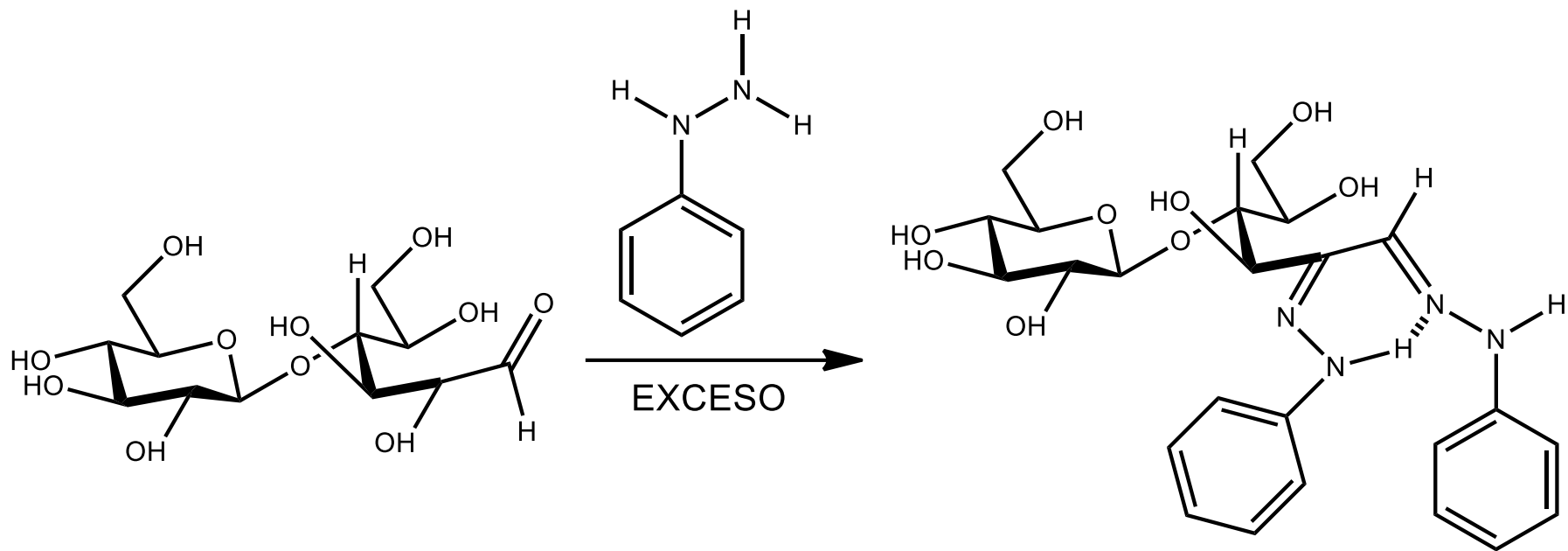
- a) Al ser hidrolizado por la maltasa (una α -glicosidasa) produce galactosa y un disacárido A.
- b) Al ser hidrolizado por la emulsina (una β -glicosidasa) produce glucosa y un disacárido B.
- c) Reacciona con la fenilhidrazina.
- d) La metilación exhaustiva del oligosacárido y posterior hidrólisis 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.





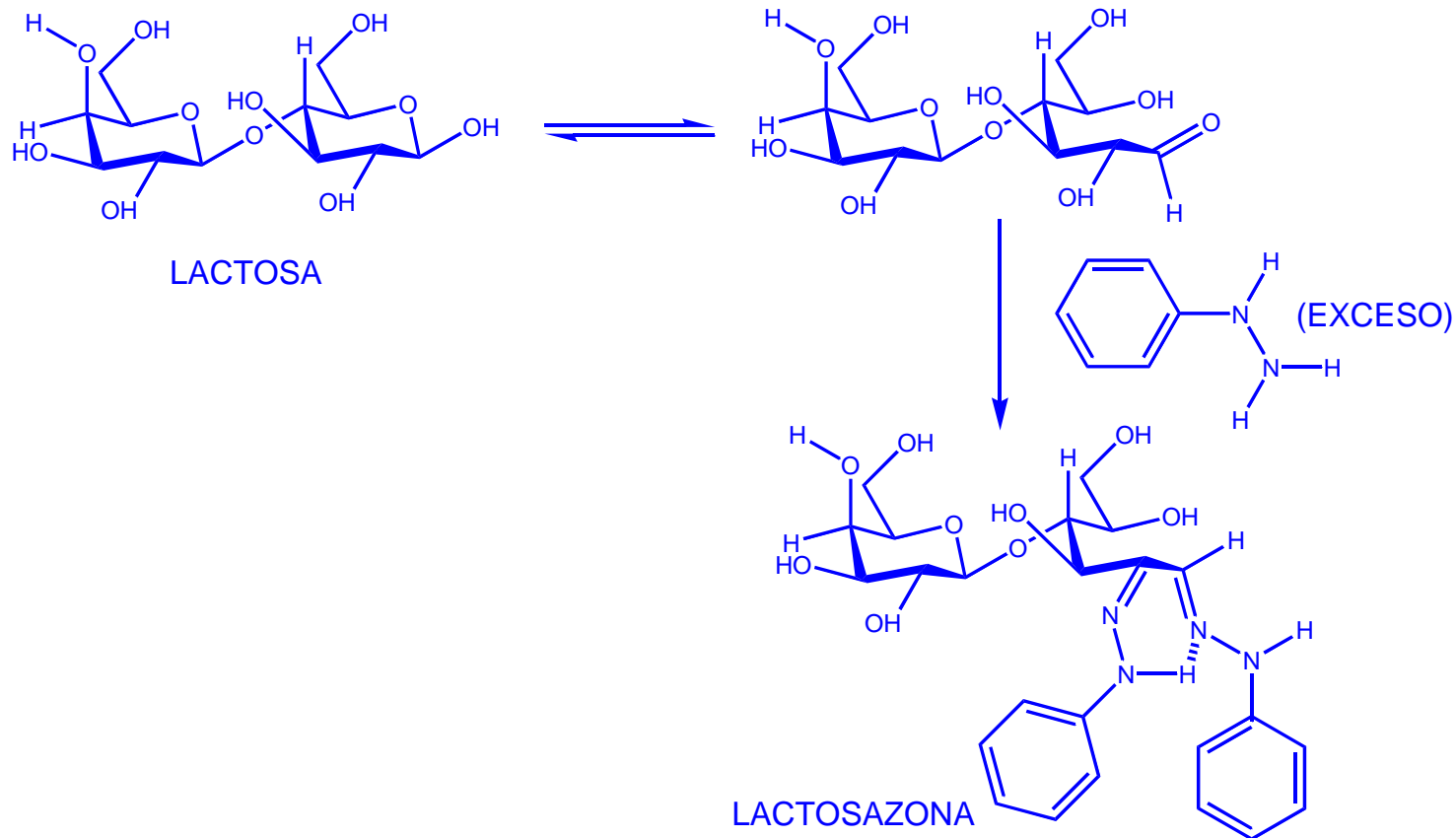
Reacciona con la fenilhidrazina.



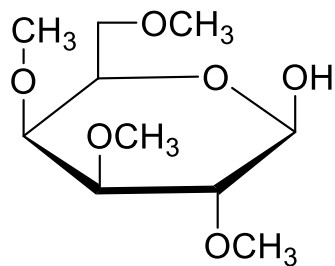
MALTOSAZONA



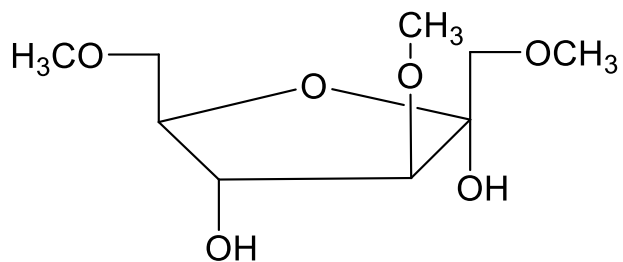
Reacciona con la fenilhidrazina.



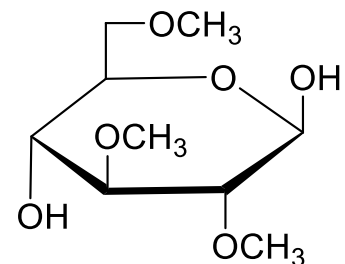
La metilación exhaustiva del oligosacárido y posterior hidrólisis del mismo, produce 2,3,6-tri-O-metil-D-glucopiranososa; 1,3,6-tri-O-metil-D-fructofuranosa y 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactopiranososa



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

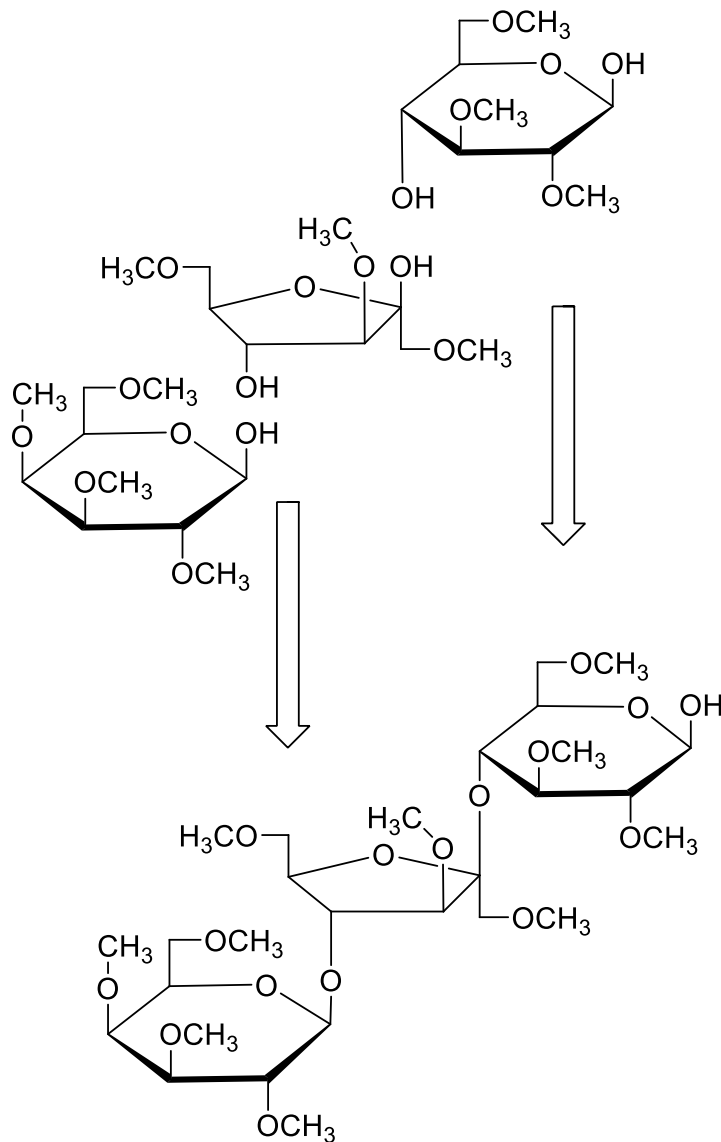


1,3,6-tri-O-metil-D-fructofuranosa

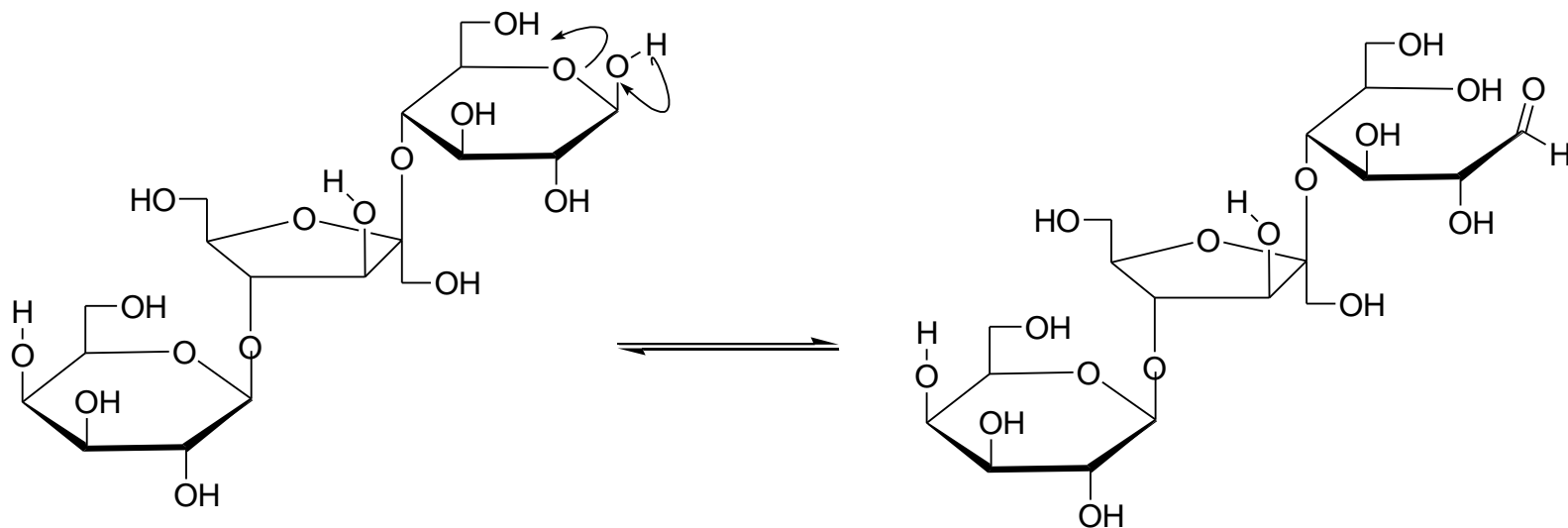


2,3,6-tri-O-metil-D-glucopiranososa



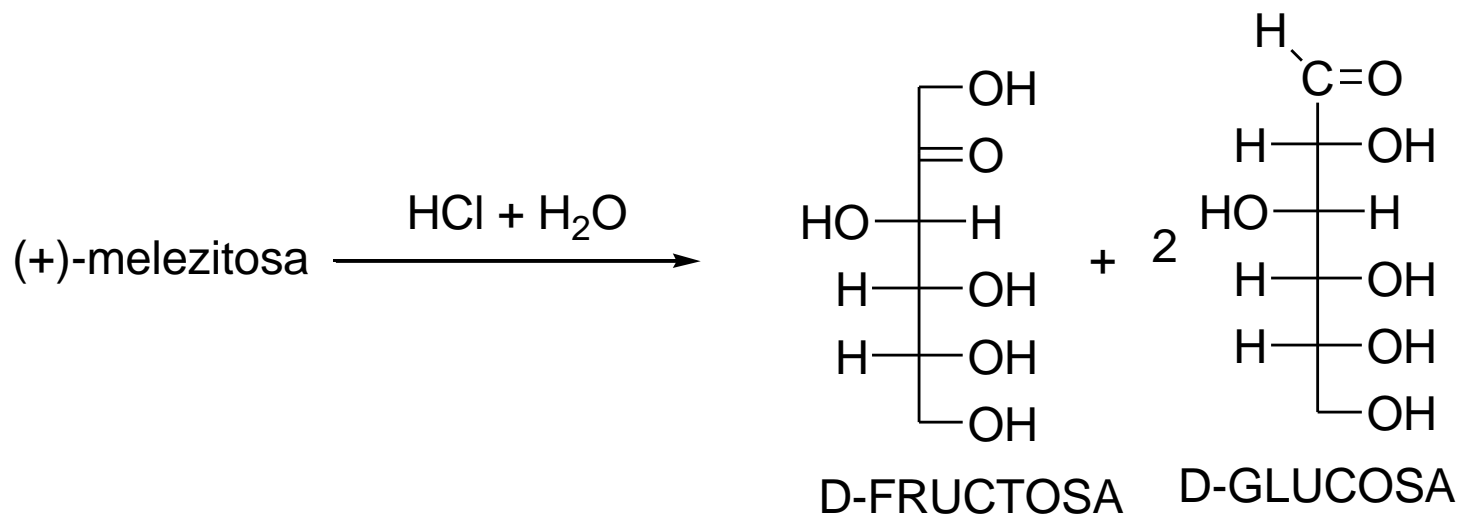


FORMA ABIERTA, PUEDE FORMAR UNA OZASONA

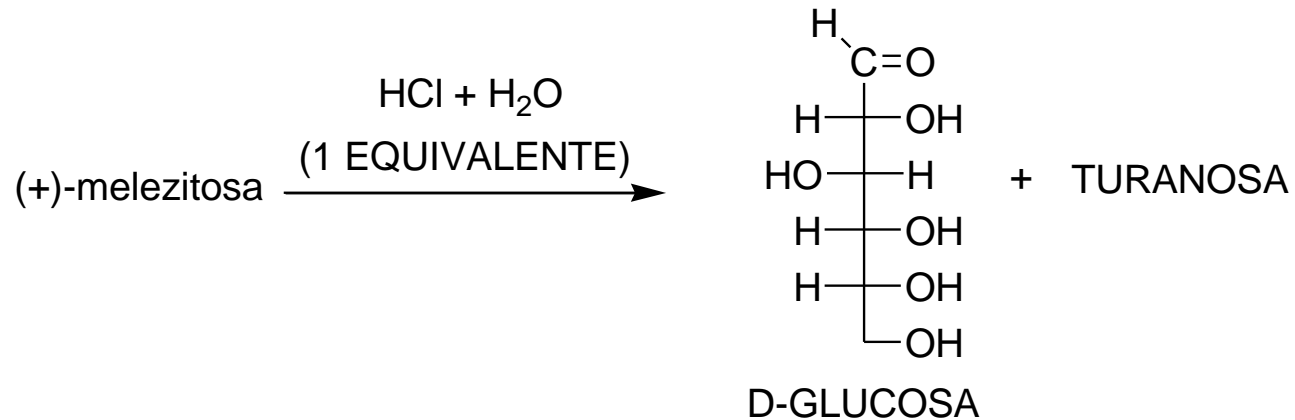


La (+)-*melezitosa*, es un azúcar no reductor que se encuentra en la miel de abeja, y tiene la fórmula molecular $C_{18}H_{32}O_{16}$. La hidrólisis ácida de este azúcar dio una mol de D-fructosa y dos moles de D-glucosa. Una hidrólisis parcial del mismo azúcar dio lugar a una mol de D-glucosa y una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

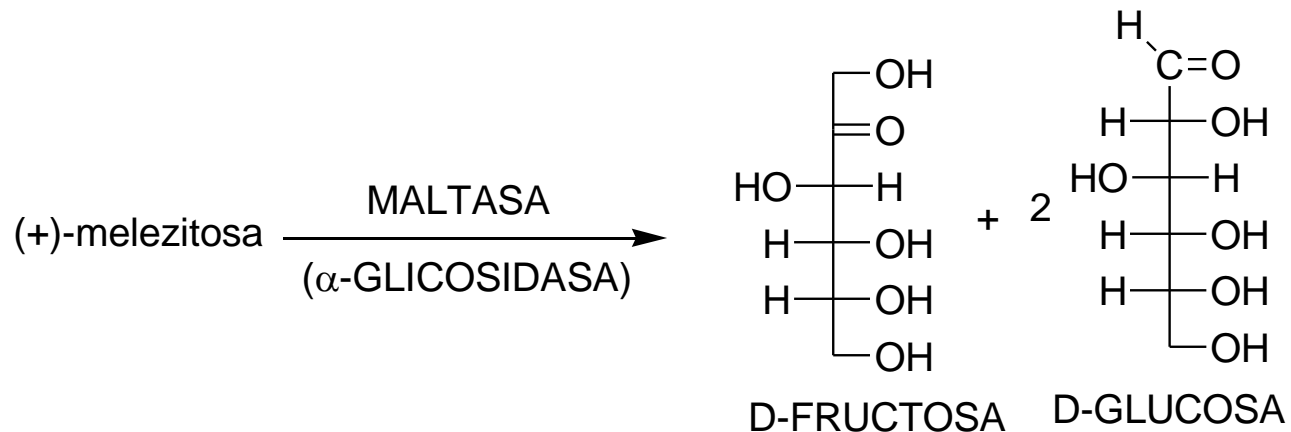
La metilación de la (+)-*melezitosa*, seguida de una hidrólisis ácida, dio lugar a la formación de la 1,4,6-tri-O-metil-D-fructosa y a dos moles de la 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa. Proponga una fórmula razonable para la (+)-*melezitosa*.



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

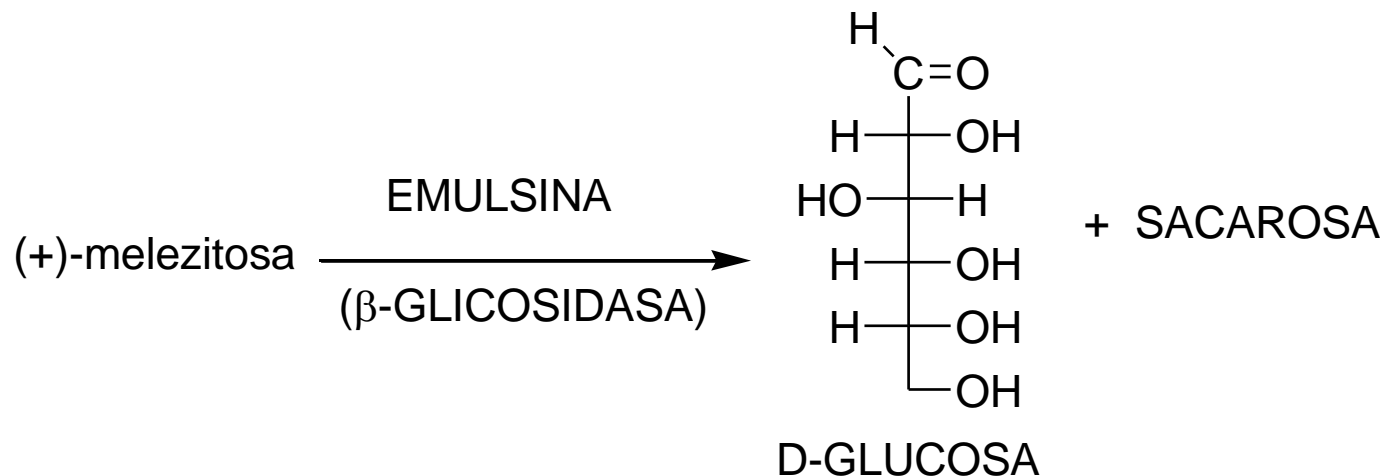


La hidrólisis con maltasa (una enzima α -glicosidasa) dio lugar a dos moles de D-glucosa y a una mol de D-fructosa

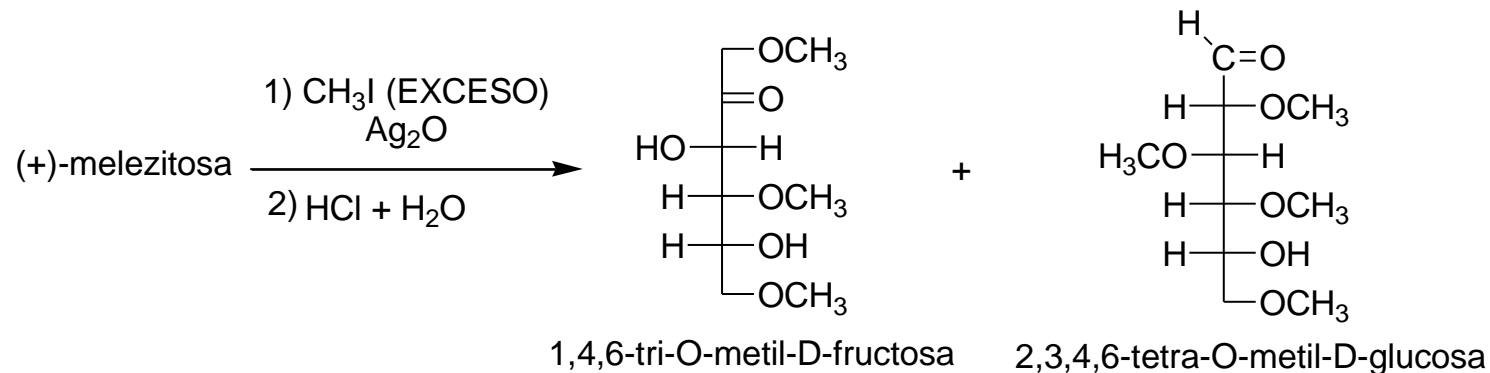


Mientras que otra enzima (EMULSINA, una enzima β -glucosidasa) dio lugar a la sacarosa.

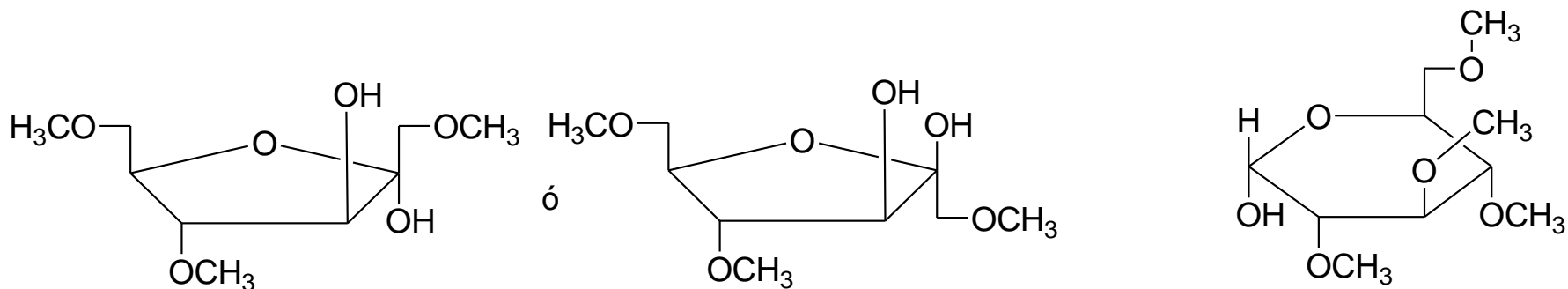
La metilación de la (+)-*melezitosa*, seguida de una hidrólisis ácida, dio lugar a la formación de la 1,4,6-tri-O-metil-D-fructosa y a dos moles de la 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa. Proponga una fórmula razonable para la (+)-*melezitosa*

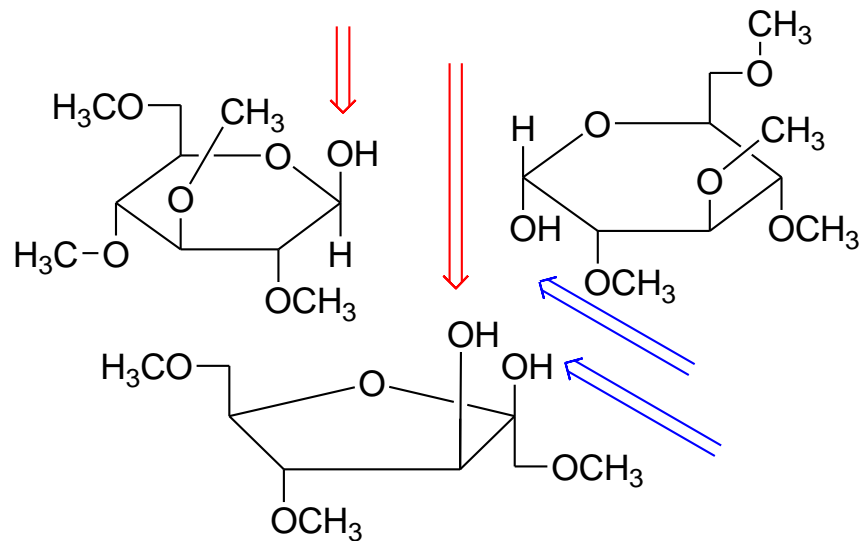


La metilación de la (+)-melezitosa, seguida de una hidrólisis ácida, dio lugar a la formación de la 1,4,6-tri-O-metil-D-fructosa y a dos moles de la 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa. Proponga una fórmula razonable para la (+)-melezitosa

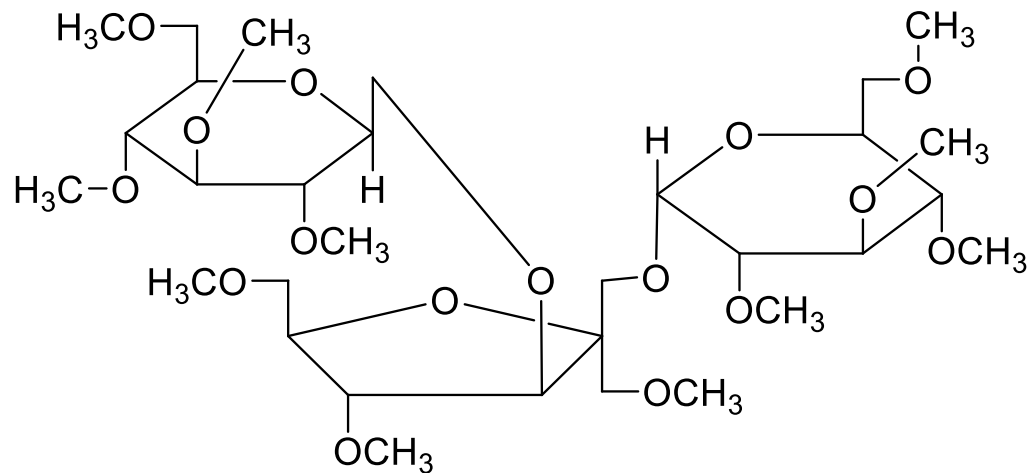


CONVERSIÓN A FURANOSA Y PIRANOSA:

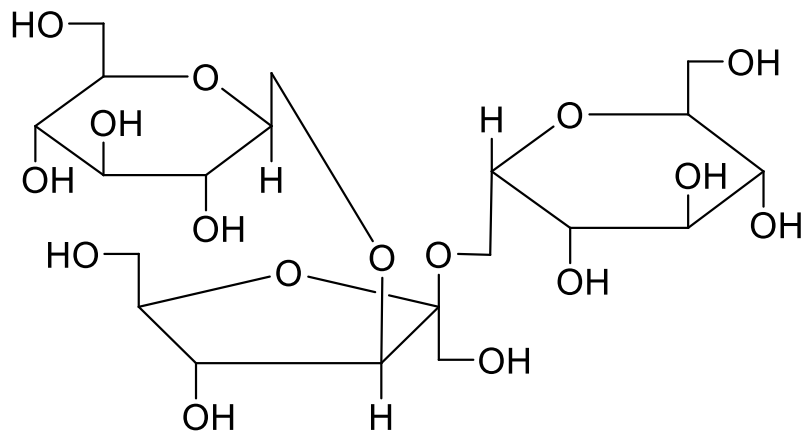




UNIÓN DE LAS TRES UNIDADES DE MONOSACÁRIDOS



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-metiolglucosa, la 2,3,4-tri-O-metiolglucosa y la 2,4-di-O-metil-D-glucosa. Dibuje un segmento del *dextrano*.



