



# INSTITUCIÓN EDUCATIVA PEDRO ESTRADA



## HIDRATOS DE CARBONO BIOLOGÍA GRADO 11 PROFESOR: ELVER RIVAS

Los términos "hidratos de carbono", "carbohidratos" o "glúcidos" se utilizan para designar a un grupo de sustancias naturales de importantes funciones en los organismos vivos, animales y vegetales, sirven como marco estructural (Ej. celulosa) o como reserva de energía (Ej. almidón) entre las funciones más importantes. Los términos "hidratos de carbono" y "carbohidratos" son muy antiguos y tienen su origen en la observación de que la relación de hidrógeno a oxígeno es de 2:1 (como en  $H_2O$ ). Ej. glucosa  $C_6(H_2O)_6$ , maltosa  $C_{12}(H_2O)_{11}$ , almidón  $C_6(H_2O)_5$ .

Sin embargo en muchos compuestos que se incluyen en el grupo no se observa esta relación, por ej. ramnosa  $C_6H_{12}O_5$  y desoxirribosa  $C_5H_{10}O_4$ , (que son desoxiazúcares) o ac glucurónico  $C_6H_{10}O_7$  (que es un ácidoazúcar urónico)

Por otra parte, existen sustancias en que se verifica la relación 2:1 y no pertenecen al grupo. Ej. ac. láctico  $C_3H_6O_3$ , ac. acético  $C_2H_4O_2$ , metanal  $CH_2O$ . Para superar estas ambigüedades se ha aceptado el nombre de glúcidos. Desde el punto de vista de su composición, son sustancias ternarias (formadas por tres elementos). Suelen incluirse en el grupo, sustancias derivadas que son cuaternarias (C, O, H, N) y no responden a la fórmula general, como N-acetilglucosamina que pertenece a los aminoazúcares.

Desde el punto de vista de su constitución (estructura) los glúcidos son compuestos polifuncionales. Formalmente se dice que son aldehídos o cetonas polihidroxiados, según las estructuras propuestas por Emil Fischer, a fines del siglo pasado; aunque se conoce con certeza que casi todos los azúcares de 4 o más átomos de C existen en moléculas con estructuras cíclicas (hemiacetales, acetales, hemicetales, cetales) y que no presentan grupo carbonilo libre.

**Clasificación:** Hay dos grandes grupos

**a. No Hidrolizables u Osas:** Son los monosacáridos o azúcares simples. Este grupo a su vez se divide según el número de C de la molécula

triosas (3 at. carbono)

tetrosas (4 at. carbono)

pentosas (5 at. carbono)

hexosas (6 at. carbono)

que a su vez, se diferencian según en la estructura de Fischer presenten función aldehído o cetona: aldotriosas o cetotriosas, aldotetrosas o cetotetrosas, etc.

**b. Hidrolizables u Osidos:** Por hidrólisis dan origen a otros glúcidos menores. La subdivisión de este grupo atiende al número de moléculas de monosacáridos que el óxido produce al hidrolizarse. Los oligosacáridos son los que producen menos de 10 moléculas de osas y los polisacáridos los que producen un número mayor. Entre los oligosacáridos son importantes los disacáridos (por

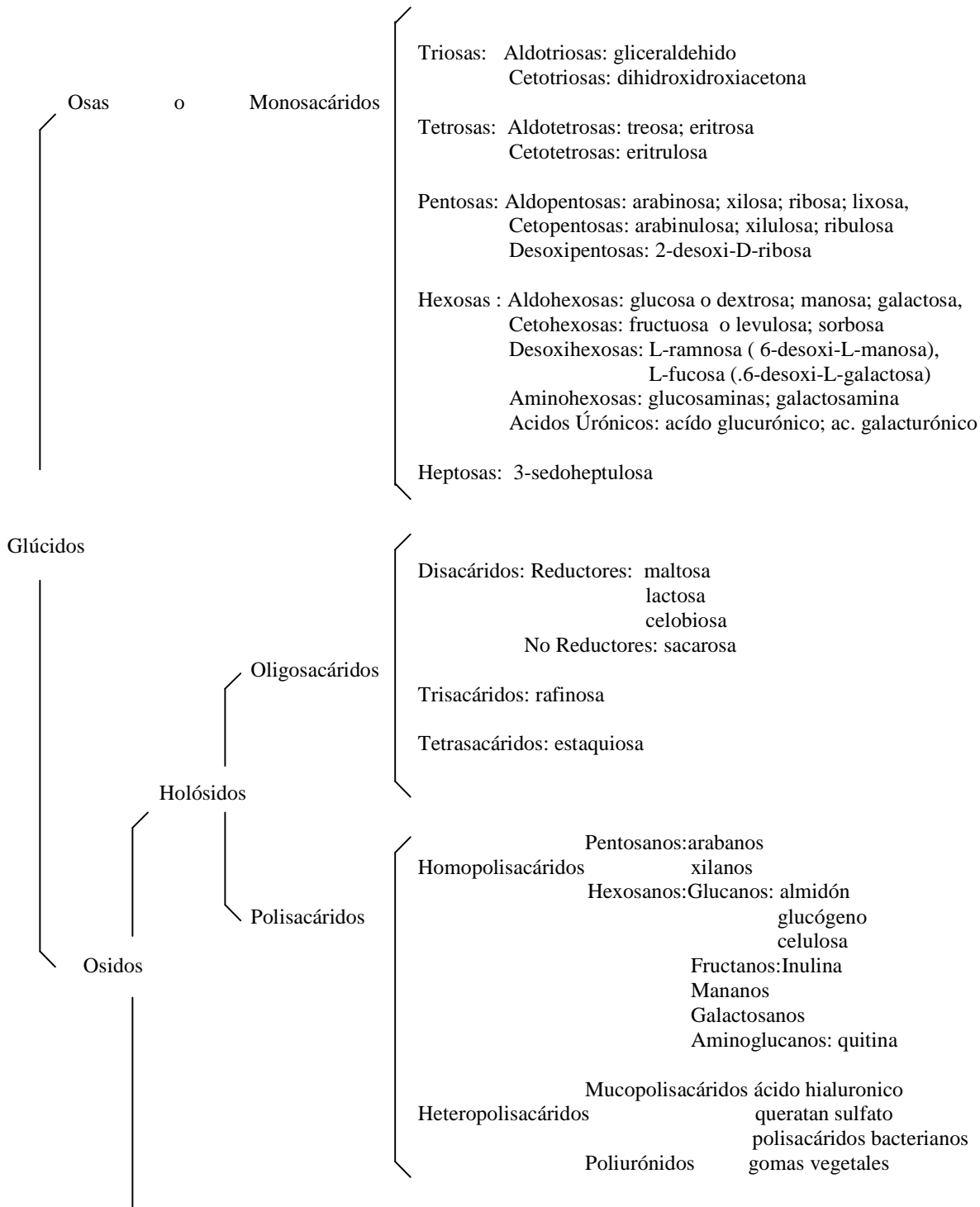


# INSTITUCIÓN EDUCATIVA PEDRO ESTRADA



hidrólisis dan dos moléculas de monosacáridos): sacarosa, maltosa, celobiosa, etc. Entre los polisacáridos: almidón, glucógeno, celulosa, etc.

En la página siguiente se resume una clasificación de los glúcidos :





# INSTITUCIÓN EDUCATIVA PEDRO ESTRADA



pectinas

Heterósidos: Compuestos resultantes de la unión de azúcares mediante enlaces glucosídicos con compuestos no azúcares. Estas moléculas orgánicas no azúcares se denominan agluconas

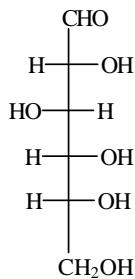
## Monosacáridos

**Estructuras:** Se presentan bajo las dos configuraciones descritas por las formulas de proyección de Fischer, esto es D- o L-. La configuración designada como D-, define a la estructura cuyo carbono asimétrico de numero mas alto tiene su hidroxilo a la derecha, en la formula de proyección de Fischer.

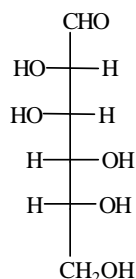
Las formulas de proyección son convenientes cuando se desea indicar la estructura de los monosacáridos, así como las configuraciones relativas de sus carbonos asimétricos alcohólicos (CHOH), pero son inadecuadas para expresar las relaciones especiales entre los átomos o grupos, en la molécula.

Los monosacáridos pueden tener, según Fischer, configuración D- o L-. Un azúcar D, es aquel en cuya estructura el carbono asimétrico más alejado del C-1 tiene el grupo -OH a la derecha, en la fórmula de **proyección de Fischer**.

Aldohexosas (forma abierta)

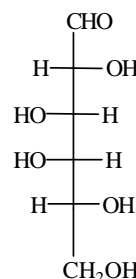


D-glucosa

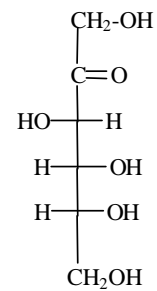


D-manosa

Cetohexosa (forma abierta)



D-galactosa



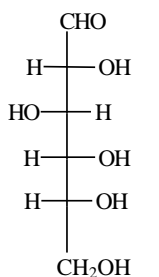
D-fructosa

La fórmulas de proyección son convenientes cuando se desea indicar la estructura de los monosacáridos, así como las configuraciones relativas de sus carbonos asimétricos.

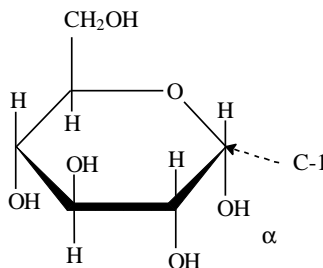
El estudio de las propiedades físicas y químicas de los azúcares indica que existen en forma cíclica, formando anillos hemiacetálicos (para las aldosas, y hemicetálicos para las cetosas) de 5 o 6 átomos, uno de los cuales es oxígeno. Estas representaciones fueron sistematizadas por **Haworth** y reciben el nombre de estructuras "furanosa" o "piranosa", respectivamente.

formula de Fischer

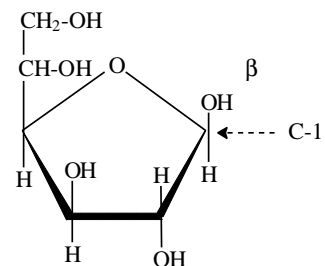
estructuras de Haworth



D-glucosa  
(forma abierta)



$\alpha$ -D-(+)-glucopiranososa  
(pirano = anillo de 6 átomos)



$\beta$ -D-(+)-glucofuranosa  
(furano = anillo de 5 átomos)

Para relacionar ambos tipos de proyección, construyamos la estructura de Haworth de la glucosa, a partir de la fórmula de proyección de Fischer:



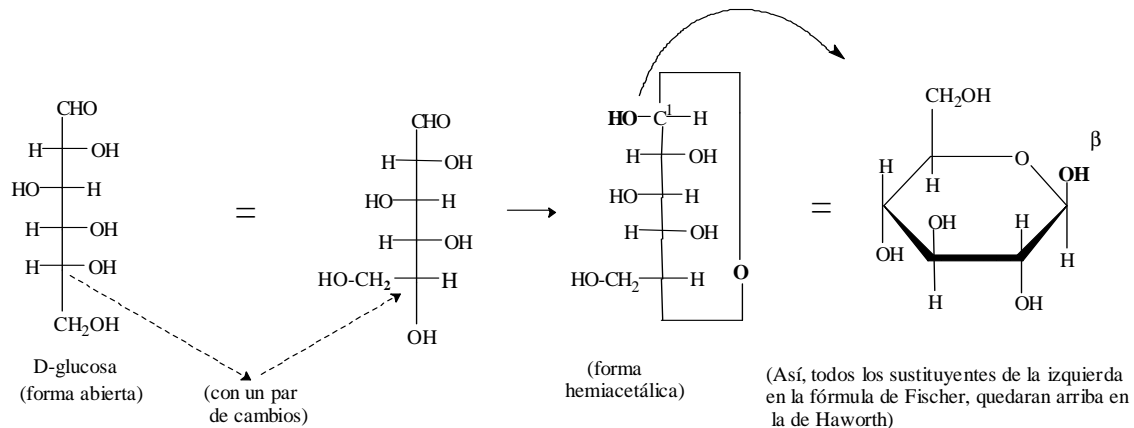
# INSTITUCIÓN EDUCATIVA PEDRO ESTRADA



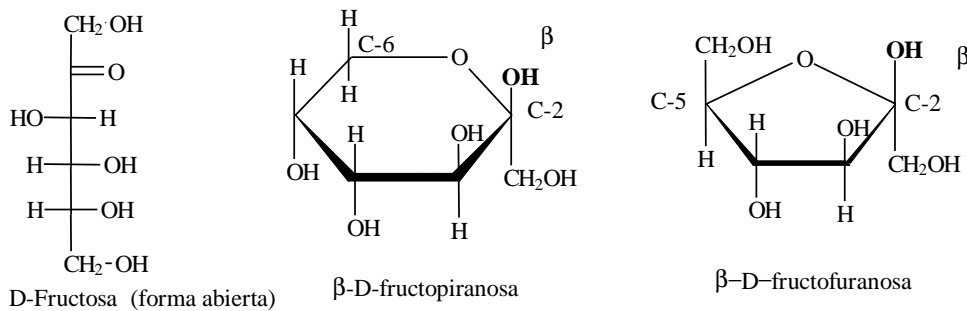
Vamos a formar una estructura glucopiranososa (anillo de 6 átomos).

Cuando el hidroxilo del C<sup>5</sup> es proyectado hacia atrás, se acerca al carbonilo (C-1) y reacciona formando un hemiacetal; el C<sup>1</sup> se transforma, ahora, en un nuevo centro asimétrico, con dos configuraciones posibles: el hidroxilo hemiacetalítico (**OH**) puede ser orientado hacia la izquierda (forma β) o hacia la derecha (forma α).

En el caso de la β glucosa, quedará este **OH** hacia la izquierda. Mediante un par de cambios en el C<sub>5</sub> se tiene el puente de oxígeno hacia atrás (hacia abajo en Fischer) y no se altera la configuración de dicho centro asimétrico. Posteriormente se “vuelca” la proyección sobre la horizontal, resultando en la estructura de Haworth final.



En las D-fructopiranosas, el puente de oxígeno se establece entre los carbonos 2 y 6. En las D-fructofuranosas, entre los carbonos 2 y 5.



El examen de la estructura cíclica revela que el carbono número uno resulta ahora asimétrico. Entonces existen dos estereoisómeros adicionales α y β. Este carbono se denomina **anomérico hemiacetalítico**. Esta forma hemiacetalítica ocurre en todos los azúcares naturales: glucosa, fructosa, galactosa, manosa.

Epímeros: son aquellos diastereómeros que sólo difieren en la configuración de un centro asimétrico, en general el C-2. **NO SON ENANTIOMEROS**

Anómeros: son aquellos diastereómeros que difieren en la configuración del C-1.

## Propiedades físicas de los monosacáridos.

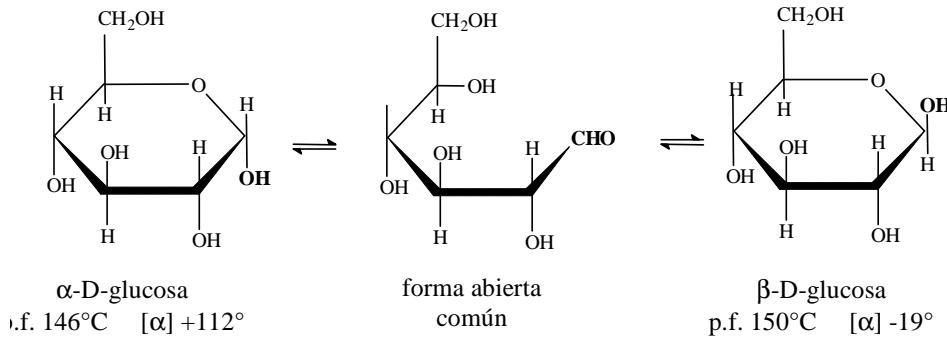
### 1.- Mutarrotación:



# INSTITUCIÓN EDUCATIVA

# PEDRO ESTRADA

En solución acuosa las formas cíclicas  $\alpha$  y  $\beta$  se interconvierten hasta llegar a un valor de equilibrio. Estos cambios en la rotación óptica de la solución reciben el nombre de *mutarotación*.

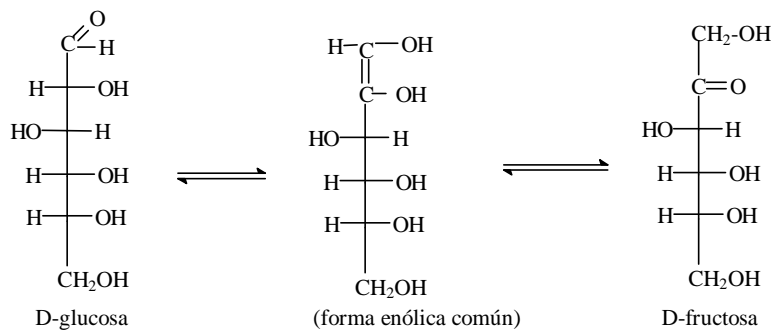


Este fenómeno es común de los monosacáridos y algunos disacáridos que pueden existir en las formas cíclicas, con el hidroxilo hemiacetálico libre (no combinado).

En este ejemplo, en el equilibrio, en solución acuosa, hay un 64,5 % de  $\beta$ -, un 35,5 % de  $\alpha$ -, y < 0,003 % de forma de cadena abierta.

## 2.- Enolización:

En presencia de una base fuerte se produce un equilibrio tautomérico entre las formas carbonílica y enólica de los monosacáridos de estructura abierta.



La enolización es responsable de que se pueda transformar un epímero en otro, a través de la forma enólica común.

También, la enolización puede conducir a la formación de fructosa a partir de glucosa y viceversa. Por ello decimos que la fructosa es un azúcar reductor, a pesar de que contiene un grupo cetónico.

## Disacáridos

Están constituidos por dos unidades de monosacárido unidas por un enlace de tipo glicosídico. El enlace glicosídico se forma cuando un carbohidrato reacciona con un compuesto hidroxílico. Cuando interviene la glucosa, el enlace se denomina específicamente glucosídico.

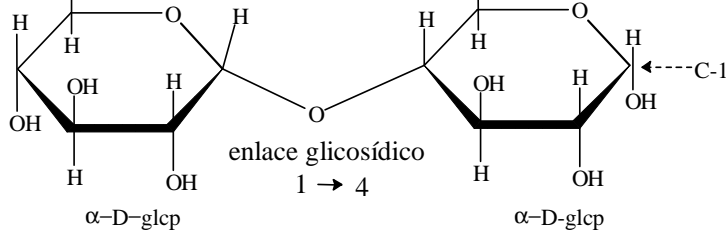
La hidrólisis de un disacárido en medio ácido, o por acción enzimática, libera los dos monosacáridos, que pueden ser iguales o diferentes.

### 1.- Disacáridos reductores:

**Maltosa:** 4-O-( $\alpha$ -D-glucopiranosil)- $\alpha$ -D-glucopiranososa



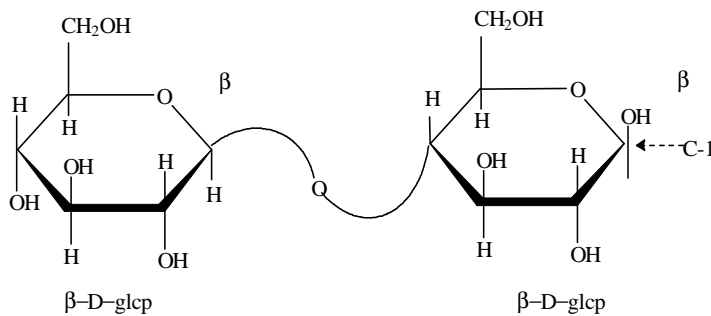
# INSTITUCIÓN EDUCATIVA PEDRO ESTRADA



El enlace glicosídico se produce entre el C-1 de una molécula de glucosa y el C-4 de otra molécula de glucosa.

Se obtiene por hidrólisis parcial del almidón.

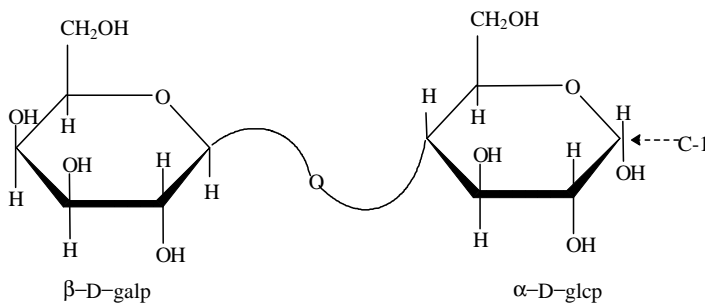
Por hidrólisis ácida o enzimática (maltasa), la maltosa produce dos moléculas de D-glucosa.



**Celobiosa:** 4-O-(β-D-glucopiranosil)-β-D-glucopiranososa:

Se obtiene por hidrólisis parcial de la celulosa. Y su hidrólisis libera dos moléculas de D-glucosa.

Nótese que la única diferencia con la maltosa, desde el punto de vista químico, es la configuración del carbono 1 de cada unidad de glucosa.

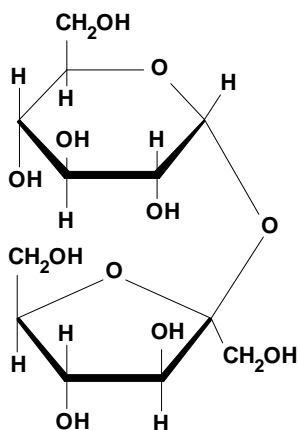


**Lactosa:** 4-O-(β-D-galactopiranosil)-α-D-glucopiranososa

Azúcar presente en la leche.

Por hidrólisis libera D-galactosa y D-glucosa.

Tanto la maltosa, como la lactosa y la celobiosa tienen el OH hemiacetálico libre y son, por lo tanto, **reductores**.



## 2.- Disacáridos no reductores:

**Sacarosa:** α-D-glucopiranosil-β-D-fructofuranosido.

Es el azúcar de mesa, el disacárido más abundante de la naturaleza.

La hidrólisis de la sacarosa da una mezcla de glucosa y fructosa. Además, al estar unidos los carbonos anoméricos entre sí, por la unión glicosídica se trata de un azúcar **no reductor**.

El enlace glicosídico ocurre entre el hidroxilo del C-1 de la glucosa y el hidroxilo del C-2 de la β-D-fructosa. Es un enlace α-(1→2).

No experimenta las reacciones de los aldehídos y cetonas porque en la molécula de sacarosa, al no haber OH anomérico libre, no puede abrirse ninguno de los anillos para formar la estructura de cadena abierta. Por eso no experimenta tampoco mutarrotación.



## Polisacáridos

Son glúcidos de alto peso molecular, constituidos por un elevado número de unidades de monosacáridos, unidos mediante enlaces glicosídicos, en largas y complejas cadenas.

Los polisacáridos constituidos por solo un monosacárido se denominan homopolisacáridos (almidón, glucógeno, celulosa, inulina, quitina, etc). Los polisacáridos constituidos por más de un monosacárido se denominan heteropolisacáridos (hemicelulosa, ácido hialurónico, sulfato condritina, peptidoglucanos, gomas, mucílagos, etc). Los polisacáridos difieren entre sí en sus estructuras, así como en sus monosacáridos componentes. La mayor parte de los polisacáridos tienen funciones biológicas como polisacáridos de reserva o como polisacáridos estructurales.

### Almidón

Sirve como alimento de reserva para la nutrición de las plantas. Las plantas almacenan la molécula energética glucosa en la forma de almidón. Se encuentran almacenados en las células (en los cloroplastos) dentro de paquetes citoplasmáticos, llamados gránulos, principalmente en semillas y tubérculos. Es especialmente abundante en maíz, papa y trigo. Por hidrólisis total, da solo glucosa; en etapas intermedias se obtienen ,sucesivamente, dextrinas (amilodextrina, eritrodextrina, acrodextrina), luego maltosa y finalmente glucosa.

Los almidones naturales son polímeros de  $\alpha$ -D-Glucosa, y las uniones entre las unidades de glucosa son 1,4- $\alpha$ -glucosídicas, y la unidad que se repite es la maltosa ( $\alpha$ -D-galactopiranosil- $\alpha$ -D-glucopiranos)<sub>n</sub>

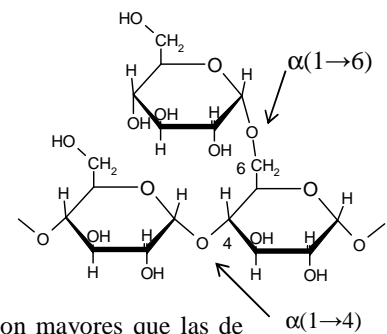
El gránulo de almidón está compuesto por una porción dispersable en agua, llamada amilosa (aprox. 20%) y por una fracción menos dispersable conocida como amilopectina. Ambas subunidades están compuestas por  $\alpha$ -D-glucosa , por lo que han de diferir solo en su estructura:



**Amilosa:** compuesto de largas cadenas lineales , no ramificadas, de unidades de glucosa. La cadena se va torciendo, en forma helicoidal, a medida que se adiciona una unidad. Una vuelta de hélice está compuesta por 6 unidades de glucosa. Hay entre 60 y 300 unidades de glucosa por cada macromolécula de polisacárido (PM:10.000-50.000).

La amilosa no es verdaderamente soluble en H<sub>2</sub>O, sino que forma micelas

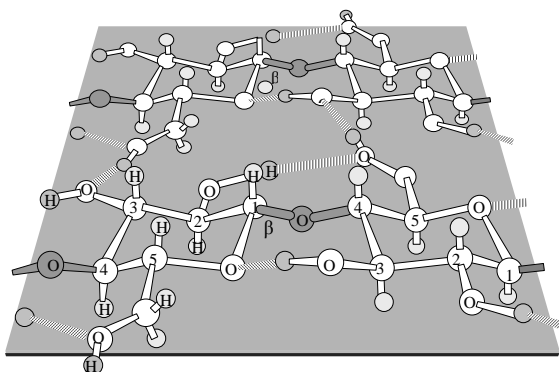
**Amilopectina:** Su peso molecular promedio es de 300.000 , lo que corresponde a unas 1800 unidades de glucosa por cada macromolécula. Su estructura es la de una cadena ramificada, las ramas de la cadena principal (1 cada 25 glucosas) se originan por enlaces glicosídicos  $\alpha$ (1→6).



### Glucogeno

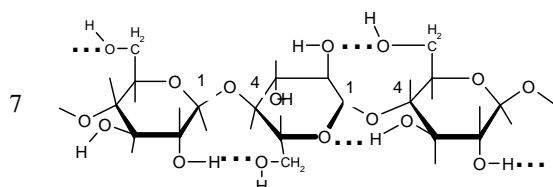
Es la forma de reserva energética de los animales. También se almacenan en las células, en vesículas, principalmente en hígado y también en músculo. Su estructura es similar a la amilopectina, con ramificaciones  $\alpha$ (1→6), pero las ramificaciones son más frecuentes ( 1 cada 10) Las moléculas de glucógeno son mayores que las de almidón y contienen hasta 600.000 residuos de glucosa. Estos polisacáridos no son reductores debido a que el extremo reductor se “pierde” entre los muchos extremos no reductores.

Otro polisacárido de reserva en vegetales es la **Inulina**



### Celulosa

Las paredes de las células vegetales están compuestas mayoritariamente el polisacárido estructural celulosa. La madera contiene aproximadamente 50% de celulosa











# INSTITUCIÓN EDUCATIVA PEDRO ESTRADA



Si en 15 minutos no separa insoluble, deje enfriar y observe. Si no cristaliza la sustancia, raspe la pared interior del tubo con una varilla de vidrio.

## 5- Reacciones de disacáridos :

### i. Con reactivo de Fehling:

Repetir el ensayo practicado en 2., utilizando 1 ml de solución de sacarosa al 5% en vez de la solución de glucosa. Interprete el resultado.

Repita el ensayo, utilizando 1 ml de solución de maltosa al 5%. Interprete el resultado.

### ii. Hidrólisis de la sacarosa:

En un Erlenmeyer de 100 ml coloque 10 ml de solución de sacarosa al 5%, agregue unos 15 ml de agua destilada y 10 gotas de ácido clorhídrico concentrado. Caliente de 5-10 minutos a aproximadamente 70°C en baño de agua.

Deje enfriar. Introduzca un trocito de papel de tornasol rojo y neutralice con solución de NaOH al 10%, o bien con carbonato sódico sólido agregado en pequeñas porciones, hasta que el indicador comience a virar al azul.

De la solución así obtenida, coloque 2 ml en un tubo de ensayo, y practique la reacción de Fehling. Interprete sus resultados con ecuaciones.

## 6- Reacciones de polisacáridos: almidón.

### i. Solubilidad del almidón en agua:

En un Erlenmeyer de 100 ml colocar 0,1 gr de almidón; agregar unas gotas de agua destilada tibia para hacer una papilla, añadir 70 ml de agua destilada y calentar a ebullición durante 3 minutos. El almidón casi no es soluble en agua pero forma una dispersión coloidal que constituye el reactivo denominado “engrudo de almidón”.

### ii. Reacción del almidón con el yodo:

En un tubo de ensayo coloque 3 ml de engrudo de almidón (de la suspensión sobrenadante). Deje enfriar, y agregue 1 gota de solución diluida de I<sub>2</sub> en KI (preparada con 1 gota de la solución del laboratorio mas 5 ml de agua). Observe la coloración. Caliente suavemente y luego deje enfriar.

¿Qué resultados obtiene?.

### iii. Con reactivo de Fehling:

Repita el ensayo practicado en 2. y en 5., pero utilizando 2 ml del engrudo de almidón.

### iv. Hidrólisis ácida del almidón:

A una mitad del engrudo de almidón, agregue, en el Erlenmeyer, 4-5 ml de HCl concentrado, y caliente a ebullición suave durante 5 minutos como mínimo. Cada 1-2 minutos extraiga muestras (de 1-2 ml) y ensaye con yodo, a fin de apreciar la marcha de la hidrólisis. La reacción se dará por terminada cuando la muestra extraída no desarrolle coloración con la solución de yodo.

Coloque en un tubo de ensayo 3 ml de la solución resultante de la hidrólisis y neutralícela con NaOH (operando como en 5.ii.).

Sobre la solución neutralizada practique la reacción de Fehling. Interprete los resultados con ecuaciones.

### v. Hidrólisis enzimática del almidón.

Prepare una solución de enzimas del siguiente modo: Enjuague su boca con buches de agua meticulosamente y descarte el buche. Repita esta operación una vez más, y en la tercera repetición vierta el buche en un vaso de precipitado, agregue unos ml de agua. Filtre la solución resultante.

Repita el ensayo (iv.) con esta solución enzimática.



## II- Cuestionario

Temario: Clasificación de carbohidratos. Monosacáridos: Quiralidad. Estructuras hemiacetálicas. Mutarrotación. Reducción y oxidación. Disacáridos: enlace glicosídico. Polisacáridos: almidón y celulosa.

Bibliografía: -H. Hart; D. J. Hart, L. E. Craine, "Química orgánica", McGraw-Hill Interamericana, 5<sup>ta</sup> ed.1995, México - Guía de Trabajos Prácticos - Clases teóricas.

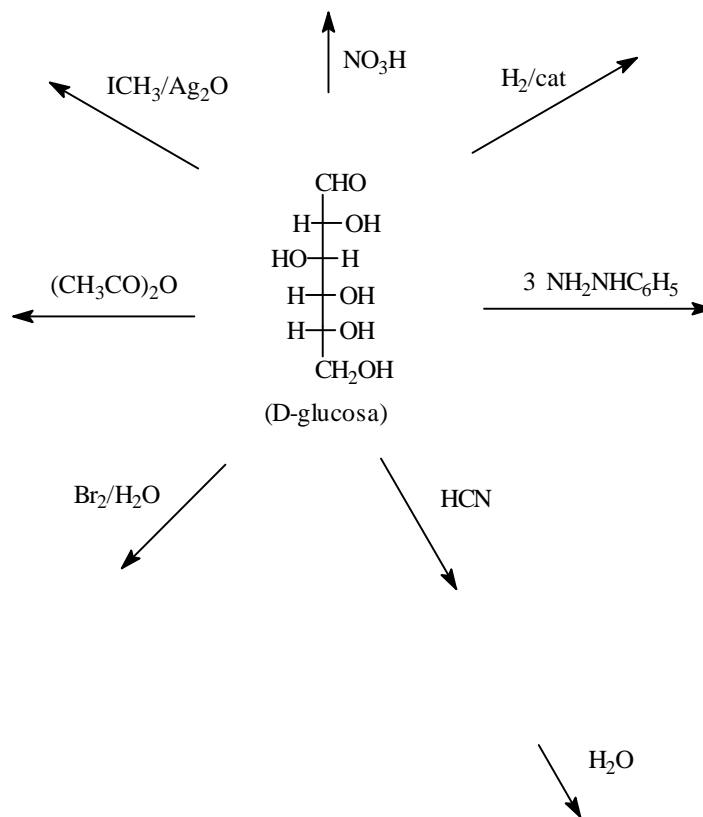
- 1) ¿Qué son los **hidratos de carbono o carbohidratos**? Describa de que forma pueden ser clasificados. ¿Qué reacción general de laboratorio le permite reconocer hidratos de carbono?
- 2) Escriba la fórmula estructural de la glucosa. Indique los carbonos asimétricos. Determine la configuración de cada uno de ellos y de el nombre que le corresponde según IUPAC.
- 3) Dibuje las fórmulas estructurales de las formas de cadena abierta (Fischer) y de cadena cerrada (Haworth) de los siguientes monosacáridos:
  - a)  $\alpha$ -D-Glucosa
  - b) D-Manosa
  - c) D-Galactosa
  - d) D-Fructosa
- 4) a) ¿Qué significa enolización? ¿Que es el carbono anomérico?  
b) Ejemplifique la diferencia estructural que hay entre un par de **anómeros** y un par de **epímeros**.
- 5) Explique el fenómeno de **mutarrotación** para una aldohexosa.
- 6) Explique que es un **glicósido**. Escriba como ejemplo un metil  $\alpha$ -D -glucósido y su anómero.
- 7) ¿Mediante qué reacción se pone de manifiesto el caracter reductor de un monosacárido? Ejemplifique con ecuaciones.
- 8) Defina que es un **disacárido** y un **polisacárido**. Escriba la estructura de los siguientes disacáridos: maltosa, celobiosa, lactosa y sacarosa. Señale aquellos que sean reductores. Justifique.
- 9) La sacarosa (azúcar común) es un disacarido presente en todos las plantas que realizan la fotosíntesis donde funciona como reserva de energía. La hidrólisis de la sacarosa produce glucosa y fructosa. ¿Qué relación estructural indica el término D?
- 10) El **almidón** es un polisacárido. ¿Cuál es su función? Explique brevemente que son la **amilosa** y la **amilopectina** y exprese cuales son sus características estructurales.
- 11) ¿Qué indica la reacción positiva de **Fehling** en la hidrólisis seriada del almidón? ¿Cuál es el reactivo de **Lugol** y para qué se utiliza?



# INSTITUCIÓN EDUCATIVA PEDRO ESTRADA



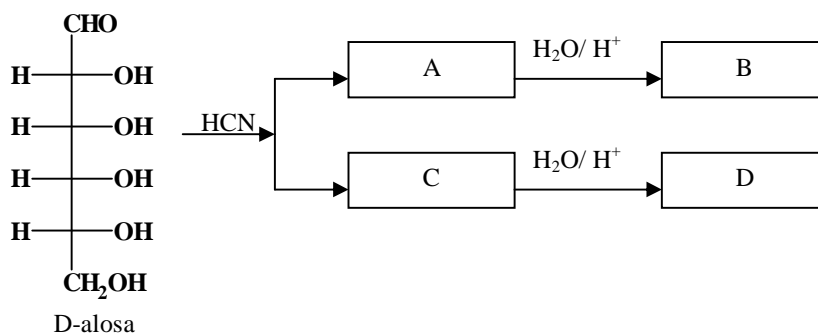
- 12) a) Describa la estructura de la **celulosa**, señale en que se diferencia del almidón.  
b) ¿Cuál es la diferencia entre los polisacáridos de reserva y los de estructura?
- 13) Tomando como ejemplo la glucosa escriba los productos de reacción de la misma frente a los siguientes reactivos, en cada caso diga que tipo de reacción es y nombre los productos que se forman:



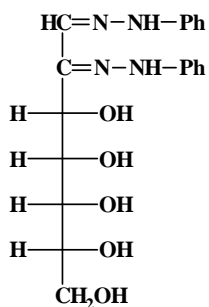


**Hidratos de Carbono -- Ejercicios Adicionales**

- 1) a) Representar un epímero de la D-galactosa (difiere de la glucosa en la configuración del carbono n°4).  
b) Representar las formas furanósica y piranósica de la D-galactosa.  
c) Representar los anómeros para c/u.
- 2) ¿Por qué no se obtiene el mismo producto en la reacciones de la β-D-glucosa con metanol y con ioduro de metilo/óxido de plata? Representar las reacciones.
- 3) Dada la siguiente secuencia de reacciones:



- a) Nombrar la D-alosa según la nomenclatura IUPAC, indicando la configuración según la regla de la secuencia.
  - b) Representar el enantiómero de la D-alosa.
  - c) Representar la forma piranósica de la D-alosa.
  - d) Representar los compuestos A, B, C y D.
  - e) Nombrar los compuestos A y C.
  - f) ¿Qué tipo de isómeros son los compuestos B y D?
  - g) Representar la reacción de los compuestos B y D con bromo en presencia de agua. Nombrar los productos indicando la configuración según las reglas de Cahn, Ingold y Prelog.
  - h) Representar la mutarrotación de la D-alosa.
  - i) Representar la reacción de los compuestos B, D y la D-alosa con hidrógeno en presencia de níquel como catalizador. ¿Se obtendrá el mismo producto?
- 4) Señalar qué reactivos deberán reaccionar para formar el siguiente compuesto:

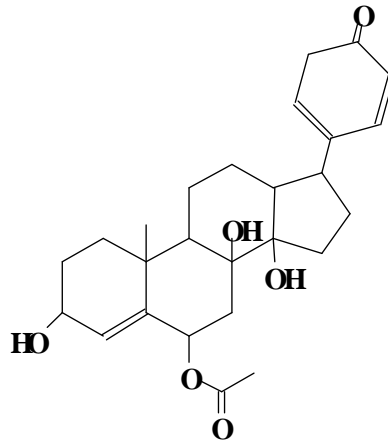




# INSTITUCIÓN EDUCATIVA PEDRO ESTRADA



- 5) a) Representar un disacárido no reductor a partir de dos unidades de glucosa.  
b) Representar un disacárido reductor a partir de dos unidades de glucosa.  
c) Representar las hidrólisis de ambos disacáridos.
- 6) La rafinosa es un trisacárido no reductor, de la cual se conoce la siguiente información:
- La hidrólisis ácida da como productos D-galactosa, D-fructosa y D-glucosa.
  - La hidrólisis en presencia de la enzima  $\alpha$ -galactosidasa (hidroliza las uniones  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6 de la D-galactosa) da como productos D-galactosa y sacarosa.
- Representar la estructura de la rafinosa y todas las reacciones involucradas.
- 7) Dado el siguiente esteroide:



Se conoce que su 3-glucósido con la D-glucosa es un veneno para ratas presente en los extractos de la cebolla albarana. Representar la estructura de dicho compuesto.

- 8) Indicar si alguno de los productos de la hidrólisis de un cerebrósido dará positivo el ensayo de Fehling. Representar las reacciones.