Glúcidos

Son carbohidratos. Están ampliamente distribuidos en la naturaleza en los seres vivos, formando parte tanto de su estructura como de sus funciones metabólicas. Los podemos clasificar atendiendo al número de carbonos que lo forman, a la función que química que contienen: **aldehido** (Anexo I), **cetona** (Anexo II) y, al número de moléculas que lo forman; cuando están formados por una sola molécula se denominan **monosacáridos**, por dos, **disacáridos** (Anexo III) y por más, **polisacáridos**.

Los polisacáridos almidón y glucógeno representan la principal fuente de energía metabólica de fácil aprovechamiento para los seres vivos.

Todos los monosacáridos excepto la dihidroxicetona: (1,3 – dihidroxi-2-propanona), **HO-CH₂-CO-CH₂-OH** contienen uno o más átomos de carbono asimétricos - quirales – y, por tanto, se encuentran en formas isométricas ópticamente activas; p.e.: el Gliceraldehido tiene un centro quiral, por tanto, se encuentran en formas isométricas opticamente activas o **enantiómeros**.

D-Gliceraldehide

Una molécula con "n" centros activos -quirales- puede tener 2^n estereoisómeros. El gliceraldehido tendría $2^1 = 2$.

Los monosacáridos con cinco o más átomos de carbono en su cadena suelen encontrarse en disolución acuosa en forma de estructuras cíclicas, el grupo carbonilo forma un enlace covalente con el oxígeno de un grupo hidroxilo de la misma cadena.

Al resultado de la reacción de un alcohol con un aldehido o cetona se le denomina **hemicetal** o **hemiacetal**.

Aldehido + 2 Alcoholes, en medio ácido → Acetal + Agua

El **Acetal** tiene un grupo alquilo $-R_1$, y, un enlace C-H.

Cetona + 2 Alcoholes, en medio ácido → Cetal + Agua

O OH HO-R₄ O-R₄
$$R_1$$
 -C-O-R₃ + H₂O R_1 -C-O-R₃ R_2 HO-R₄ R_2 Cetal Cetona

El **Cetal** tiene dos grupos alquilos: $-R_1$ y $-R_2$.

Las formas isoméricas de los monosacáridos que difieren entre sí únicamente en la configuración del átomo de carbono hemiacetálico se denominan **enantiómeros** y el átomo de carbono hemiacetálico se denomina **carbono anomérico**. P.e. la glucosa α y β .

Los anómeros de la glucosa α y β , se intercambian entre sí en disolución acuosa mediante el proceso denominado: **mutorrotación** dando lugar a una mezcla de 1/3 α y 2/3 β .

Ciclación de la Glucosa:

 α -Glucopiranosa: (1/3) β - Glucopiranosa: (2/3)

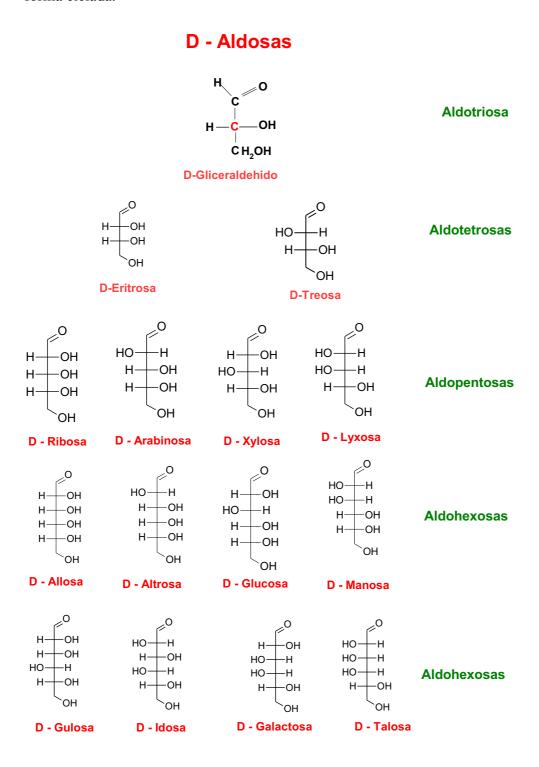
Los monosacáridos pueden ser oxidados por agentes oxidantes relativamente suaves como $F_e^{\,3+}$ y el $C_u^{\,2+}$. En estas reacciones el carbonocarbonílico se oxida a ácido carboxílico.

La glucosa y otros azúcares capaces de reducir al F_e^{3+} a F_e^{2+} y, el C_u^{2+} a Cu^+ son azúcares reductores. Esta propedad es la que pone de manifiesto la presencia de azúcares mediante la reacción de Fehling:

Anexo I: Aldosas

Las aldosas son monosacáridos cuya molécula tiene un grupo aldehido, es decir, un carbonilo en el extremo de la misma; los carbonos se numeran empezando por el carbono carbonílico.

Las aldosas isomerizan a cetosas. En disolución acuosa se encuentran en un 99% en forma ciclada.



Anexo II: Cetosas

Las cetosas son monosacáridos cuya molécula tiene un grupo cetona por molécula, es decir, un carbonilo dentro de la misma cadena; los carbonos se numeran empezando por el carbono carbonílico.

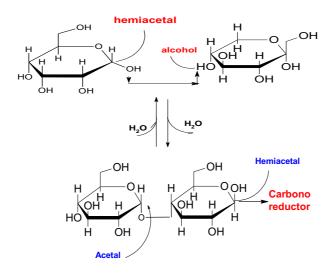
Con tres átomos de carbono, la dihidroxiacetona es la más simple de todas las cetosas. Mediante el reactivo de Seliwanoff se puede comprobar si un compuesto pertenece al grupo de las aldosas o cetosas.

Anexo III: Disacáridos

Los disacáridos están formados por dos monosacáridos unidos covalentemente mediante un enlace o-glucosídico, que se forma cuando un grupo hidroxilo de un azúcar reacciona con el carbono anomérico de un acetal apartir de un hemiacetal. Los enlaces glucosídicos se hidrolizan con facilidad en medio ácido pero son resistentes a la hidrólisis básica. Seste enlace se efectúa entre dos carbonos anoméricos, el disacárido no tendrá el potencial aldehido o cetona libre, por lo tanto no darán positivas aquellas pruebas que involucran la participación de aquellos grupos, recibiendo el nombre de azúcar no reductor, la sacarosa y la trealosa son ejemplos de disacáridos no reductores. Todos los disacáridos que tengan un carbono anmérico libre, darán positivo en estas reacciones, llamándose azúcares reductores.

La oxidación del carbono anomérico por F_e^{3+} o C_u^{2+} ocurre solamente en la conformación lineal, que está en equilibrio con la cíclica.

Cuando un carbono anomérico participa en un enlace glucosídico, el resíduo de azúcar que lo contiene no puede adoptar la forma lineal y, por tanto, se convierte en azúcar no reductor. El extremo anomérico libre se conoce como extremo reductor.



Treolasa: α -D-glucopiranosa(1-2) α -D-glucopiranosa

Sacarosa: lpha -D-glucopiranosil(1-2) eta -D-fructoruranosa

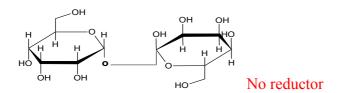
Maltosa: lpha -D-glucopiranosil(1-4)D-glucopiranosa

Lactosa: eta -D-galactopiranosil(1-4) eta -D-glucopiranosa

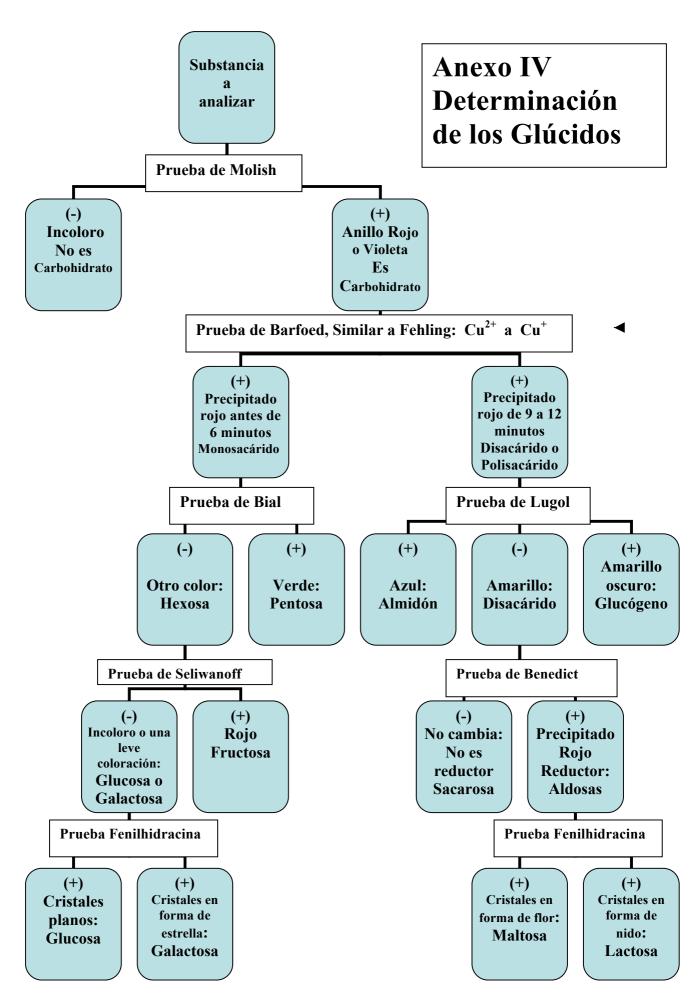
Isomaltosa: lpha -D-glucopiranosa(1-6) lpha -D-glucopiranosa

Celobiosa: eta -D-glucopiranosil(1-4) eta -D-glucopiranosa

Treolasa: lpha -D-glucopiranosa(1-2) lpha -D-glucopiranosa



Sacarosa: lpha -D-glucopiranosil(1-2) eta -D-fructoruranosa



apm1451@outlook.com

Reacciones para identificación de azúcares

1 Reactivo de Molish:

Consiste en una disolución de α -naftol al 10% en etanol. Si da positivo, aparecerá una coloración roja o violeta oscuro.

Los monosacáridos, oligo y polisacáridos en medio ácido fuerte - H_2SO_4 - se deshidratan para dar furfurales:

El furfural obtenido por la acción del ácido reaccionará con el reactivo de Molish dando la coloración si es positivo.

2 Reactivo de Barfoed:

Es una reacción para identificar monosacáridos, aunque algunos da los disacáridos —los reductores- dan positivo en la reacción, pero con más tiempo de calentamiento, ya que así se hidroliza el disacárido.

El reactivo de Barfoed consiste en una disolución de acetato de cobre -(CH₃COO)₂Cu - cristalizado 13.3g en 20 ml de H₂O destilada, añadiendo con posterioridad 1.8 ml de ácido acético -CH₃COOH - .

Al mezclar y poner en agua hirviendo, si es positivo aparecerá un precipitado de color rojo debido al óxido cuproso -Cu₂O-. Si el preciptado tarda tiempo en aparecer, entree 9 y 12 minutos, indica la presencia de Lactosa o Maltosa.

3 Reactivo de Fehling:

Está formado por dos reactivos: Fehling A, y Fehling B; los cuales se han de mezclar en partes iguales, y calentar a ebullición durante 1 minuto. Si aparece un precipitado naranja o rojo implica que es positivo.

Fehling A: 7g de CuSO₄.H₂O en 100 ml de H₂O destilada.

Fehling B: 35g de tartrato de sodio y 10g de NaOH en 100 ml de H₂O destilada.

Aprovecha el poder reductor que tienen los azúcares. El grupo carbonilo es oxidado a carboxilo por agentes oxidantes suaves, el más empleado es el Cu²⁺, que forma un pecipitado rojo de Cu₂O. En la reacción de Fehling se hace con un medio básico fuerte: NaOH, lo cual require la presencia de tartrato como estabilizador del Cu²⁺, al formar un complejo, evitando que se forme Cu(OH)₂ que es insoluble.

Rojo ladrillo OH

RC=O + Tartrato
Cu₂O
$$\psi$$
 + R-C = O + H₂O

Cu₂O ψ

Las reacciones serían:

H OH

$$_{+1}^{+1}$$
 R-C=O + 2OH \longrightarrow R-C=O + H₂O + 2e⁻

$$2 Cu^{+2} + 2 e^{-} \rightarrow 2 Cu^{+} : v \quad 2 Cu^{+} + 2 OH^{-} \rightarrow Cu_{2}O + H_{2}O$$

Y globalmente:

H
$$R^{+1} = 0$$
 $R^{+2} = 0$
 $R^{+2} = 0$
 $R^{+3} = 0$
 $R^{+2} = 0$
 $R^{+2} = 0$
 $R^{+3} = 0$
 R

4 Reactivo de Bial: Prueba específica para las pentosas.

El reactivo de Bial se prepara con: 300 ml de HCl concentrado en 250 ml de H₂O destilada, añadiendo 1,5g. de orcinol y 8 gotas de cloruro férrico (Fe₃Cl·6H₂O) al 1%. Para su aplicación, se pone 1,5 ml a hervir con 1 ml de la disolución problema durante 3 minutos aproximadamente. La aparición de una coloración verde botella y transparente, indica la presencia de una pentosa.

5 Reactivo de Lugol:

Mediante esta prueba se discrimina: el almidón el cual toma un color azul, rojo o amarillo oscuro el glucógeno, y si es negativo, es decir, el color no cambia nos indicaría la presencia de monosacáridos o disacáridos.

El reactivo de Lugol se prepara con 5g de Yodo, 10g de K y se añade H₂O hasta completar los 100ml.

Bis(3,5-dioxi-metil-fenil furfuril-metano)

6 Reactivo de Seliwanoff: Prueba para distinguir cetosas.

Se mezclan 3ml de una disolución de resorcinol al 0,5% en agua con 12ml de HCl 3M y se añade agua hasta llegar a 35ml y se guarda en oscuridad.

A una muestra de 1ml de disolución se le añade 2ml del reactivo de Seliwanoff. Se calienta al baño María hasta la ebullición durante 10 minutos. Si es positivo dará una coloración rojo cereza lo cual implica la presencia de fructosa.

El fundamento de esta prueba se basa en que las cetosas se deshidratan más rápidamente que las aldosas; el furfural formado reacciona con el resorcinol para dar un producto coloreado. Con las cetosas se observa la aparición del color mucho más rápido que con las aldosas.

El furfural reacciona con el resorcinol dando:

7 Reactivo de Benedict:

Es una prueba específica para substancias reductoras con grupos carboxilos libres.

El reactivo está formado por: Sulfato cúprico, Citrato sódico y Carbonato de sodio.

Para realizar la prueba, se toma 2ml del reactivo y se mezcla con una muestra de la solución problema; se pone al bañoo María durante 5 ó 6 minutos. La presencia de coloración indica la presencia de azúcar reductor.

Las reacciones que tendrían lugar serían:

$$CuSO_4 + 2 NaOH \xrightarrow{\Delta} Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$Cu(OH)_2 + R-C = O \xrightarrow{\Delta} Cu_2O + R - C-OH + H_2O$$
Rojo ladrillo

8 Reactivo Fenilhidracina:

Es una prueba para distinguir olgosacáridos.

El reactivo se forma con: fenilhidracina, ácido acético y agua destilada en la proporción de 1:1:4.

Para efectuar la prueba, se ponen los tubos con la muestra y 0,5ml de reactivo al baño María hirviendo durante 10 minutos; tras enfriar los tubos se dejan en reposo unos minutos para darle tiempo a que se forme precipitado y poder observar al microscopio los cristales formados.