

INGRESO A MEDICINA

CUADERNILLO DE QUÍMICA II

QUÍMICA ORGÁNICA Y BIOLÓGICA

PROFESORA: CARINA RUFANACHT

TABLA DE CONTENIDO

Unidad IV: Los compuestos orgánicos	8
La química del carbono	8
Los elementos biogénicos	8
Distribución de elementos en el organismo.....	8
El átomo de carbono	9
Configuración Electrónica del Carbono	9
El carbono tetraédrico.....	10
Covalencias simples, dobles y triples.....	11
Clasificación de Hidrocarburos.....	12
La unión carbono-hidrógeno	13
La unión carbono-carbono.....	14
Los hidrocarburos Saturados.....	14
Estructura	14
Fórmulas químicas.....	14
Nomenclatura	16
Ejercicio de aplicación	18
Ejercicio de aplicación	18
Radicales alquílicos.....	19
Reglas de Nomenclatura	20
Carbono Primario, Secundario, Terciario y Cuaternario.....	22
Isomería de cadena.....	22
Propiedades Físicas.....	23
Propiedades Químicas.....	24
Mecanismos de Reacción	24
Halogenación.....	24
Hidrocarburos Saturados Cíclicos	25
Isomería de Posición e Isomería Cis-Trans	27
Propiedades Físicas de los alquenos.....	27

Propiedades químicas de los alquenos	27
Combustión	27
Mecanismo de Reacción para alquenos	28
Halogenación	28
Adición de ácidos	29
Hidrogenación	29
Hidratación	30
Hidrocarburos no saturados: Alquinos	30
Estructura	30
Nomenclatura	31
Propiedades físicas	31
Propiedades químicas	31
Combustión	31
Mecanismo de Reacción	31
Halogenación	32
Adición de ácidos	32
Hidrogenación	33
Agentes Oxidantes	33
Hidrocarburos Aromáticos	33
Estructura	33
Propiedades Físicas	34
Propiedades Químicas	34
Combustión	34
Mecanismos de Reacción	35
Halogenación: bromación del benceno	35
Sulfonación	36
Nitración	36
Hidrogenación	36
Derivados di y tri sustituidos	36
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	38

Núcleos condensados: naftaleno, antraceno y fenantreno	38
Isomería	40
Compuestos heterocíclicos	41
Ejercicios de autoevaluación	43
UNIDAD V: Los grupos funcionales.....	51
Definición de grupo funcional	51
Funciones oxigenadas	51
Alcoholes	52
Estructura	52
Nomenclatura	52
Clasificación de alcoholes	53
Propiedades Físicas.....	53
Propiedades Químicas.....	54
Oxidación de alcoholes.....	54
Aldehídos y Cetonas	56
Propiedades Físicas.....	57
Propiedades químicas	57
Oxidación de Aldehídos y Cetonas	57
Ácidos Carboxílicos	57
Estructura	57
Nomenclatura	58
Propiedades Físicas.....	58
Propiedades Químicas.....	59
Formación de Sales	59
Esterificación.....	59
Ésteres.....	59
Estructura	59
Nomenclatura	60
Propiedades Físicas.....	60
Propiedades Químicas.....	60
Hidrólisis.....	60

Saponificación	61
Éteres	61
Estructura	61
Nomenclatura	62
Fenoles	62
Estructura	62
Nomenclatura	63
Propiedades.....	63
Aplicaciones.....	63
Funciones Nitrogenadas	64
Aminas	64
Estructura	64
Nomenclatura	65
Clasificación de Aminas.....	65
Propiedades Físicas.....	65
Propiedades Químicas.....	67
Basicidad de las aminas	67
Reacción con ácidos.....	67
Amidas	68
Estructura	68
Nomenclatura	68
Clasificación de Amidas.....	68
Propiedades Físicas.....	69
Compuestos Polifuncionales.....	69
Ejercicios de autoevaluación	70
UNIDAD VI: Macromoléculas biológicas.....	78
Introducción a la Bioquímica	78
Metabolismo.....	78
Características o rasgos del metabolismo.....	79
Los ciclos bioquímicos	79
La cinética.....	79

La constante y ajustada regulación	80
Las macromoléculas biológicas	80
Glúcidos	80
Estructura de los glúcidos	81
Clasificación de Glúcidos	82
Monosacáridos	83
Nomenclatura	83
Estereoisomería	85
Hemiacetalización intramolecular	87
Proyecciones de Haworth	90
Mutarrotación	91
Propiedades Físicas de las hexosas	93
Carácter Reductor	93
Hidrogenación	94
Fermentación	94
Formación de glicósidos	94
Importancia biológica de la glucosa	96
Glucemia	97
Pentosas y hexosas de importancia fisiológica	97
Oligosacáridos	98
Los disacáridos	98
Fórmula general	98
El enlace glicosídico en los disacáridos	98
Disacáridos Importantes	99
Polisacáridos	103
Clasificación de los polisacáridos	104
Almidón	104
Glucógeno	106
Lípidos	107
Estructura de los lípidos	107
Clasificación de los Lípidos	109

Ácidos Grasos	111
Nomenclatura	111
Isomería cis-trans	112
Propiedades Físicas.....	113
Propiedades Químicas.....	113
Hidrogenación	113
Enranciamiento.....	114
Oxidación.....	114
Hidrólisis.....	115
Saponificación	115
Importancia biológica de los lípidos	115
Colesterol.....	116
Estructura Química.....	116
Rol Bioquímico	117
Cuerpos cetónicos.....	118
Proteínas.....	118
Aminoácidos	118
Nomenclatura	120
Clasificación de Aminoácidos	121
Aminoácidos esenciales:	121
Propiedades Físicas.....	122
Propiedades Químicas.....	122
Anfoterismo.....	123
Estereoisomería	124
El enlace peptídico	125
Hidrólisis de los prótidos.....	126
Niveles estructurales de las proteínas	127
Estructura Primaria	127
Estructura secundaria:	127
Estructura terciaria	127
Estructura Cuaternaria	128

Desnaturalización de Proteínas	129
Introducción a la investigación proteica	129
Cromatografía	129
Ultracentrifugación	131
Electroforesis	131
Las enzimas	133
Características Principales	133
Unión enzima-sustrato	135
Nomenclatura	136
Isoenzimas y su importancia clínica	136
Importancia Biológica de las proteínas	137
Ácidos Nucleicos	137
Estructura química.	138
Enzimas especificadas: las nucleasas, desdoblan los ácidos nucleicos en compuestos más sencillos: los nucleótidos.....	138
Bases nitrogenadas.	139
Importancia Biológica de los Ácidos Nucleicos.....	140
Metabolismo intermediario y bioenergética	142
ATP y sus funciones energéticas	142
Transferencia de energía química. Concepto de energía libre.....	142
NAD, FAD y Acetil CoA	142
NAD	142
FAD	143
Acetil CoA.....	144
Ejercicios de autoevaluación	146
BIBLIOGRAFÍA.....	155
Unidad IV	155
Unidad V.....	155
Unidad VI	¡Error! Marcador no definido.

Unidad IV: Los compuestos orgánicos

La química del carbono

Decir que la Química orgánica se ocupa del estudio de las sustancias orgánicas no requiere otra explicación, pero cuando la síntesis borró el distinguo entre sustancias inorgánicas y orgánicas, fue indispensable buscar una nueva definición para estas últimas. KEKULE, en 1861, observó que entre los elementos componentes de las sustancias orgánicas **siempre** figuran **el carbono** y el hidrógeno. La presencia obligada del carbono en la composición elemental justifica entonces que: **la rama de la Química que estudia las sustancias orgánicas se denomine Química del carbono.**

Aunque el hidrógeno sea un elemento infaltable en los compuestos orgánicos y el oxígeno predomine en los porcentajes gravimétricos, es el carbono elemento clave que asegura el marco estructural de las moléculas.

Los elementos biogénicos

De los análisis químicos se desprende que: las sustancias inorgánicas tienen moléculas formadas por diversos elementos de la Tabla periódica, sin restricciones de ninguna especie. Y que los dos componentes esenciales de la Tabla Periódica, carbono e hidrógeno están acompañados de un puñado de otros elementos llamados **biogénicos**.

Los cuatro principales elementos biogénicos son: **Carbono; hidrógeno; oxígeno y nitrógeno**. De menor importancia: **Fósforo y azufre**. En muchos menos compuestos y en menores proporciones, se encuentran: elementos del Grupo VII, como el cloro y metales de los grupos I y II: sodio, potasio, calcio y magnesio.

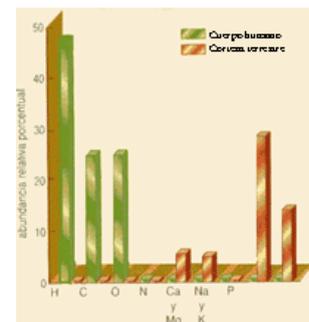
También se incluyen otros como hierro, manganeso, cinc, yodo, etc., pero estos elementos aparecen en contadas ocasiones y en porcentajes ínfimos.

Distribución de elementos en el organismo

Carbono, hidrógeno y oxígeno, forman las macromoléculas, también nitrógeno, azufre, fósforo, etc.

Los iones de Na^+ , K^+ , Cl^- y Ca^{++} , participan en la generación de gradientes electroquímicos, imprescindibles en el mantenimiento del potencial de membrana y del potencial de acción y en la sinapsis neuronal.

Algunos iones, como el Cu^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , entre otros, actúan como cofactores enzimáticos.



En el oído interno hay cristales de carbonato de calcio que intervienen en el equilibrio postural.

En el esqueleto interno de vertebrados encontramos: fosfatos, cloruros, y carbonatos de calcio.

En una persona sana, de unos 70 kg de peso, el agua corporal total es de unos 40 litros. El agua se puede considerar distribuida en dos grandes compartimientos: el extracelular y el intracelular. El agua extracelular representa cerca del 40 % del agua corporal total. El agua intracelular representa cerca del 60 % del agua corporal total.

Podemos encontrar **calcio** en los pulmones, riñones, hígado, tiroides, cerebro, músculos, corazón, huesos y orina, Fósforo en los huesos y Magnesio en los pulmones, riñones, hígado, tiroides, cerebro, músculos y corazón.

El átomo de carbono

6	12,01115 2,±4
4838 3727 2,26	C
1s ² 2s ² 2p ²	
Carbono	

Por su ubicación en la Tabla Periódica, el carbono es un elemento representativo perteneciente al segundo período y al Grupo IV con: su número atómico: $Z=6$ y su peso atómico: $A=12$

Se determina su estructura atómica, estando constituido por: un núcleo y su configuración electrónica con 6 cargas eléctricas positivas porque dentro de él hay 6 protones y 6 neutrones. Y con 6 electrones girando en derredor del núcleo.

Configuración Electrónica del Carbono

Estos seis electrones se sitúan sobre dos niveles de energía:

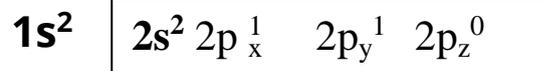
- El nivel de número cuántico principal: $n = 1$, con dos electrones;
- Y el nivel siguiente: $n = 2$, más alejado del núcleo, con los 4 electrones de valencia.

Para una mejor descripción es conveniente considerar los orbitales atómicos existentes en cada nivel de energía.

- En el primer nivel de energía hay un solo orbital atómico: **1s**, de forma esférica, que aloja a los 2 electrones mencionados.
- En el segundo nivel de energía hay cuatro orbitales atómicos:
- Uno de ellos: 2s, también es esférico y contiene un par de electrones;
- Los otros tres: **2p_x**, **2p_y** y **2p_z**, de formas bilobuladas, tiene ejes perpendiculares entre sí.

Los tres orbitales 2p corresponden a un subnivel de energía ligeramente más alto que el 2s. En cuanto a la **configuración electrónica**, es: **1s² 2s² 2p²**

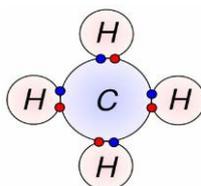
Cuando se detalla los orbitales atómicos bilobulados, se convierte en:



En el recuadro quedan expresados los 4 electrones de valencia del átomo neutro de carbono.

A través de un fenómeno llamado HIBRIDACIÓN de los orbitales s y p se obtienen 4 orbitales iguales con un electrón cada uno (no se profundizará en este concepto en este curso)

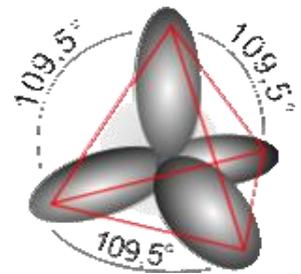
El carbono tetraédrico



● Electron from hydrogen
● Electron from carbon

El diagrama de puntos, con los 4 electrones de valencia desapareados alrededor del símbolo de carbono, es muy esquemático.

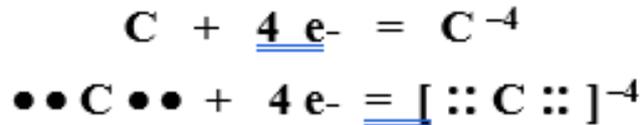
El modelo del átomo de carbono debe ser tridimensional, no plano.



Esos 4 electrones de valencia se mueven la mayor parte del tiempo en el lóbulo mayor de cada orbital. Considerados, en un cierto instante, con la máxima separación entre sí, estarían situados en los vértices de un imaginario **tetraedro**. Su núcleo y los 2 electrones del primer nivel de energía -1s-, que no intervienen en los enlaces, están en el centro del tetraedro.

Covalencias simples, dobles y triples

El átomo de carbono es moderadamente electronegativo. En casos excepcionales puede completar su octeto exterior incorporando 4 electrones. En tal caso se obtiene **el anión carburo**, de 4 cargas eléctricas negativas:



Este anión se encuentra en unos pocos compuestos, como el carburo de aluminio: **C₃Al₄**, que es de carácter iónico:



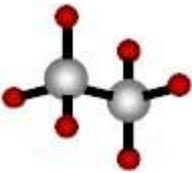
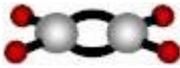
En general, salvo el caso apuntado, **el átomo de carbono se une covalentemente con los átomos de otros elementos.**

Los electrones de valencia **desapareados** posibilitan la formación de enlaces covalentes. Cada enlace –o **ligadura**– simple requiere un par compartido de electrones, cada uno de ellos aportados por cada átomo unido.

El átomo de carbono puede unirse a otro átomo diferente compartiendo:

Un par de electrones	dos pares de electrones	tres pares de electrones
-------------------------	----------------------------	-----------------------------

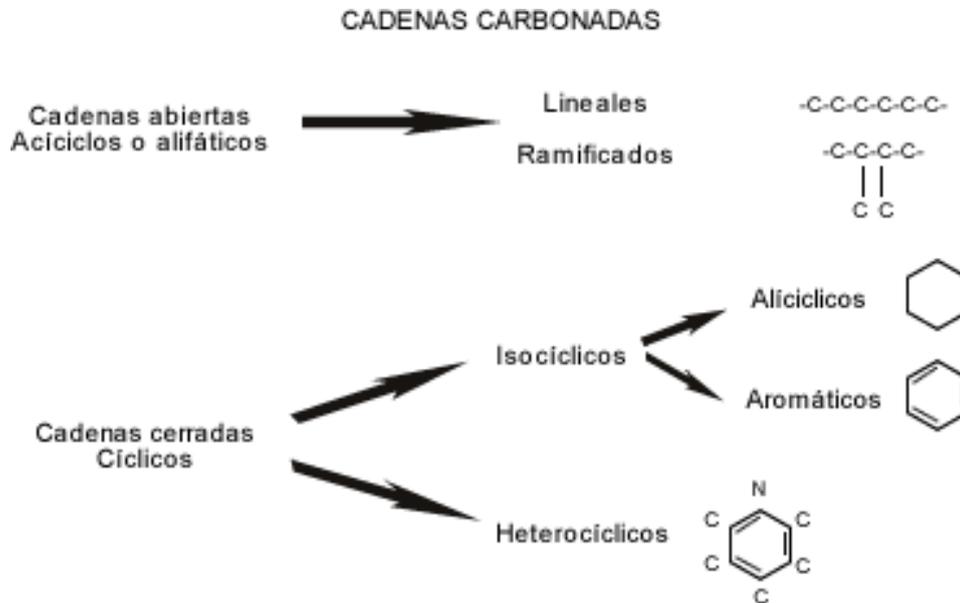
Consecuentemente, habrá tres distintos tipos de enlaces covalentes:

		
Enlace sencillo	Enlace doble	Enlace triple

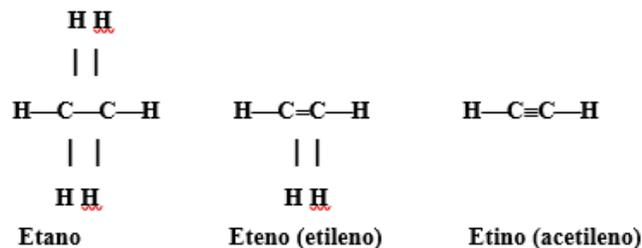
Una característica particular del carbono es la **catenación**: sus átomos son capaces de unirse entre sí mediante covalencias simples, dobles y triples. La

“cadena” puede tener 2 o más átomos de carbono. No hay límite teórico para la cantidad de átomos de carbono que constituyen las cadenas.

Clasificación de Hidrocarburos



Dentro de los hidrocarburos de cadena abierta encontramos a los alcanos, alquenos y alquinos, quienes presentan ligaduras simple, doble y triple respectivamente, tal como se muestra a continuación:



Observado el comportamiento del átomo de carbono debido a sus 4 electrones desapareados de valencia, siempre entabla con otros átomos

cuatro ligaduras simples

iguales, o distintos,

o bien, sus equivalentes

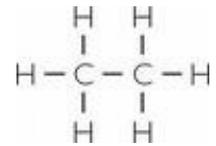
- **dos** ligaduras dobles
- **una** ligadura doble y dos simples
- **una** ligadura triple y una simple

Abreviadamente, para expresar que cada átomo de carbono se une a otros átomos por medio de **4 covalencias** simples, o sus equivalentes, se dice que

el átomo de carbono es tetravalente

La unión carbono-hidrógeno

Para que dos átomos queden unidos por una covalencia simple se necesita cumplir los siguientes requisitos:



- En cada átomo habrá un orbital atómico semiocupado, esto es, conteniendo un electrón desapareado.
- Cuando dichos átomos se acercan, los mencionados orbitales atómicos se interpenetran espacialmente.

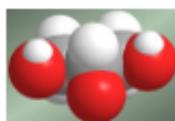
En la molécula del metano: **CH₄**, el átomo de carbono establece cuatro enlaces covalentes con los átomos de hidrógeno. Y, como todas esas uniones son de tipo sigma: la molécula del metano es **tetraédrica** con el átomo de carbono en el centro y los 4 átomos de hidrógenos en los respectivos vértices del tetraedro.

Para representar las moléculas orgánicas se usan diferentes modelos. Los modelos moleculares dibujados sobre un plano, aunque cómodos, no brindan suficiente información. Los modelos moleculares tridimensionales, aunque ajustados a la realidad, son más complicados. Se los confecciona de dos tipos básicamente:

Modelos Moleculares tridimensionales

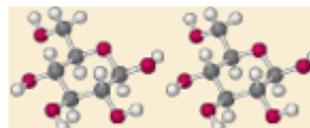
Los modelos compactos

Cada átomo es una esfera maciza, en escala. Sus uniones se practican mediante cortes tangenciales, que permiten adosar dichas esferas.



Los modelos de esferas-varillas

Las esferas –diferenciadas por el tamaño y el color– se unen mediante varillas rígidas, que representan ligaduras.



La unión carbono-carbono

La covalencia simple que une a dos átomos de carbono consiste en compartir un electrón de cada átomo de C.

El compuesto más sencillo donde aparece una cadena constituida por 2 átomos de carbono es el etano: **C₂H₆**

Los hidrocarburos Saturados

Las sustancias orgánicas binarias, exclusivamente compuestas por dos elementos y el hidrógeno, se denominan hidrocarburos. Su limitada composición química no impide que haya una gran variedad de hidrocarburos, entre ellos, los hidrocarburos saturados.

La palabra "saturado", aplicada a los hidrocarburos, significa que el compuesto tiene el máximo contenido posible de hidrógeno. No hay límite teórico para el valor de n, y se conocen hidrocarburos saturados con más de 100 átomos de carbono.

Los **hidrocarburos saturados**, también llamados **alcanos**, parafinas, etc., y se distinguen por dos características fundamentales:

- su composición química: carbono e hidrógeno
- la unión covalente **simple** entre átomos de carbono.

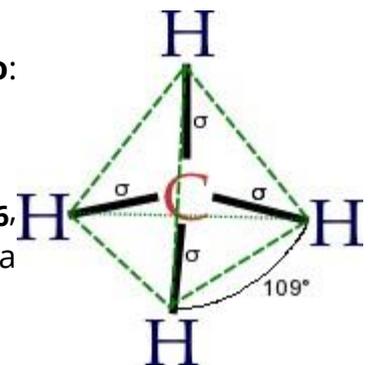
Estructura

Su estructura molecular es tetraédrica.

El hidrocarburo saturado más sencillo es el **metano**:

CH₄, que sólo cuenta con un átomo de carbono.

El hidrocarburo saturado siguiente es el **etano**: **C₂H₆**, con dos átomos de carbono unidos por una ligadura simple.



Fórmulas químicas

La fórmula química es la forma de escribir una molécula. Debe dar informaciones importantes tales como: tipo de elementos que forman el compuesto y proporción en que se encuentran dichos elementos en el compuesto.

La fórmula puede ser: empírica, molecular o geométrica.

- **Empírica**

Es la **fórmula más simple posible**. Indica qué elementos forman la molécula y en qué proporción están.

Ejemplo: (CH)_x con x=1, compuesto formado por carbono e hidrógeno, en la proporción 1 a 1.

- **Molecular**

Indica el número total de átomos de cada elemento en la molécula.

Ejemplo: CH₄

Hay tres formas distintas de escribir una fórmula molecular:

Condensada	Expresa el tipo y número de átomos de la molécula. Pero no informa de los enlaces que presenta la misma.	<u>Ejemplo</u> : C ₆ H ₆ compuesto formado por seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno.
Semidesarrollada	En ella se representa sólo los enlaces carbono-carbono.	Ejemplo: HC ≡ CH presenta un enlace triple carbono-carbono.
Desarrollada o Estructural	Se representan todos los enlaces de la molécula	Ejemplo: H - C ≡ C - H En la mayor parte de los casos bastará con la fórmula semidesarrollada.

- **Geométrica**

Abrevian la escritura e indican la distribución de los átomos en el plano o en el espacio.

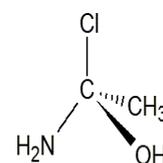


Planas en lugar de CH₃ - CH₂ - CH₃

Tridimensionales

Las cuñas y líneas discontinuas pretenden ayudar a dar perspectiva a la molécula. Cl y H₂N están en el plano. CH₃ está detrás del plano. OH está delante del plano.

FÓRMULAS TRIDIMENSIONALES



INDICA LA COLOCACIÓN ESPACIAL DE LOS ÁTOMOS

Nomenclatura

La **nomenclatura química** es un conjunto de reglas que se utilizan para nombrar todas aquellas combinaciones que se dan entre los elementos y los compuestos químicos.

Actualmente la **IUPAC** (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) es la máxima autoridad en nomenclatura, la cual se encarga de establecer las reglas correspondientes.

El nombre del compuesto se forma mediante una raíz que indica la longitud de la cadena carbonada, considerada como la estructura base, a la que se añaden diversos sufijos y prefijos que indican las "sustituciones" en la molécula considerada como inicial.

Se usan numerales griegos para designar la longitud de la cadena, con la excepción de los cuatro primeros términos que llevan las raíces "met", "et", "prop" y "but".

A partir del quinto hidrocarburo saturado: el **pentano**, de fórmula molecular **C₅H₁₂**, los nombres obedecen a normas racionales.

El nombre de un hidrocarburo saturado **normal** – con sus átomos de carbono **alineados**- se forma con:

- **Un prefijo** tomado del griego, que indica la **cantidad** de átomos de carbono existentes en la molécula
- **Un sufijo** o desinencia específica "**ano**", correspondiente a las ligaduras **simples** entre átomos de carbono

Tabla de prefijos numéricos

1	<u>Met</u>	7	<u>hept</u>	13	<u>tridec</u>	19	<u>nonadec</u>
2	<u>Et</u>	8	<u>oct</u>	14	<u>tetradec</u>	20	<u>eicos</u>
3	<u>Prop</u>	9	<u>non</u>	15	<u>pentadec</u>	30	<u>triacont</u>
4	<u>But</u>	10	<u>dec</u>	16	<u>hexadec</u>	40	<u>tetracont</u>
5	<u>Pent</u>	11	<u>undec</u>	17	<u>heptadec</u>	50	<u>pentacont</u>
6	<u>Hex</u>	12	<u>dodec</u>	18	<u>octoddec</u>	100	<u>hect</u>

En la cadena carbonada **normal**, o lineal, todos los átomos de carbono se suceden uno a continuación del otro. Por lo tanto, es posible imaginar un procedimiento para obtener cualquier hidrocarburo saturado normal a partir de otro semejante, pero con un átomo menos de carbono:

- Se elimina un átomo de hidrógeno del átomo de carbono situado en el extremo de la cadena.
- Se inserta un átomo de carbono en dicho lugar, aprovechando la ligadura que quedó libre
- Y se completa con nuevos átomos de hidrógeno al átomo de carbono adicionado.

Ejercicio de aplicación

Conversión del propano en butano, por aplicación del mecanismo indicado:

- Se escribe la fórmula semidesarrollada del propano.



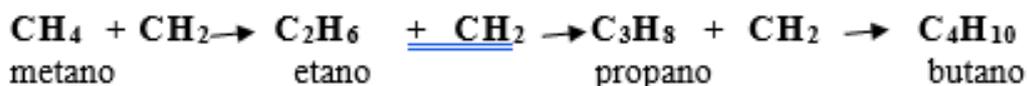
- Se suprime un átomo de hidrógeno en un átomo terminal de carbono



De la comparación de fórmulas moleculares se desprende una conclusión sumamente interesante:

La molécula de un hidrocarburo saturado posee un átomo de carbono y dos átomos de hidrógeno más (-CH₂-) que la molécula del hidrocarburo saturado inmediatamente anterior.

Esta regularidad se aprecia en las fórmulas moleculares en una serie que se inicia en el metano:



El aumento gradual y constante, por adición de **CH₂**, conduce a la llamada **fórmula general** de los hidrocarburos saturados **C_nH_{2n+2}**

Si el subíndice n indica **el número de átomos de carbono**, (2n+2) –el duplo de dicho número, más 2– es el **número de átomos de hidrógeno**.

Ejemplo:

metano n = 1	2n+2 =	(2x1) + 2 = 4.....	CH₄
etano n = 2		(2x2) + 2 = 6.....	C₂H₆
propano n = 3		(2x3) + 2 = 8	C₃H₈
octano n = 8		(2x8) + 2 = 18	C₈H₁₈

Ejercicio de aplicación

Escribir la fórmula molecular y semidesarrollada del hexano.



$$2n + 2 = (2 \times 6) + 2 = 14$$

El problema inverso consiste en: dada la fórmula, dar nombre al compuesto.

Ej: $\mathbf{C_5H_{12}}$ es la fórmula molecular del **pentano**.

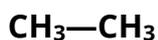
Cuando se desea remarcar que se trata de un hidrocarburo normal, se adiciona la letra **n** después de la palabra pentano-n = pentano normal.



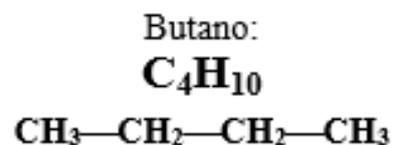
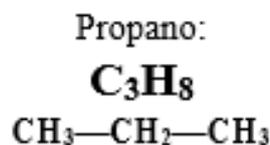
Se utilizan paréntesis para señalar la repetición de una determinada agrupación atómica: $\mathbf{CH_3-(CH_2)_4-CH_3}$

El subíndice 4, afectando el paréntesis el paréntesis, indica que el grupo $\mathbf{-CH_2-}$ se repite cuatro veces.

En rigor, como la covalencia simple une a los átomos de carbono, la fórmula semidesarrollada, debería escribirse: $\mathbf{H_3C-CH_3}$ pero la costumbre es otra:



Quedando sobreentendido que el segmento recto corresponde a la unión simple C—C, aunque esté interpuesto el símbolo de hidrógeno.



Ejercicio de aplicación

¿Qué nombre recibirá el hidrocarburo saturado de fórmula molecular: $\mathbf{C_8H_{18}}$?

Por haber 8 átomos de carbono en la molécula, el prefijo será: **oct.** y el sufijo correspondiente a hidrocarburos saturados: **ano**, **entonces** dicho compuesto es el **octano**.

Radicales alquílicos

El mecanismo de formación progresiva de los isómeros y la necesidad de asignar nombres racionales obliga a introducir, en Química Orgánica, el concepto de **radical**.

Radical es un átomo o grupo de átomos que, unidos siempre de la misma manera, se localiza dentro de distintas estructuras moleculares.

Observadas las moléculas de los pentanos, hexanos, etc., se determina sin dificultad la presencia del radical CH_3 , constituido por un átomo de carbono y tres de hidrógeno.

Los radicales no son aislables. Su existencia en estado libre requiere condiciones muy especiales y, aun así, perduran tiempos extremadamente pequeños.

Sin embargo, son estables y pasan sin experimentar modificaciones, de una molécula a otra.

Los **radicales alquílicos**, o alquilos, **se obtienen por supresión de un átomo de hidrógeno de la molécula de un hidrocarburo saturado, o alcano.**

El nombre de los radicales alquílicos se relaciona con el hidrocarburo del cual proceden, distinguiéndose

un prefijo numérico

Y

un sufijo específico

de acuerdo con la cantidad de átomos de carbono del radical considerado.

Ejemplo: El primer hidrocarburo saturado es el metano: CH_4 $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$

La eliminación de un átomo de hidrógeno origina el radical metilo:

$\text{H}-$ $-\text{CH}_3$ (radical metilo)

Hidrocarburos Saturados		Radicales Alquílicos	
Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula
Metano	CH_4	metilo	$\bullet\text{CH}_3$
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3\text{—CH}_3$	etilo	$\bullet\text{C}_2\text{H}_5 = \bullet\text{CH}_2\text{—CH}_3$
Propano	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	propilo	$\bullet\text{C}_3\text{H}_7 = \bullet\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
Butano	$\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	butilo	$\bullet\text{C}_4\text{H}_9 = \bullet\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
Fórm. gral	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$		$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

En la fórmula general se observa bien que el radical alquílico tiene un átomo de hidrógeno menos que el hidrocarburo saturado del cual procede.

Reglas de Nomenclatura

Las normas racionales de la nomenclatura orgánica comenzaron a elaborarse en 1892, durante el Congreso de Química reunido en Ginebra (Suiza). Luego han estado a cargo de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada –cuya sigla en idioma inglés es IUPAC– que periódicamente revisa y actualiza las normas. Los criterios que rigen a los hidrocarburos saturados son importantes pues constituyen la base para la denominación de muchas otras sustancias.

Ya se han mencionado algunas reglas: Sólo los primeros 4 hidrocarburos saturados normales mantienen sus nombres tradicionales: metano, etano, propano y butano. Los siguientes se denominan con el prefijo numérico, indicador de la cantidad de átomos de carbono, y la terminación **ano**.

- Los radicales alquílicos monovalentes sustituyen al sufijo **ano por ilo** en el nombre del hidrocarburo saturado del cual proceden.
- La cadena lineal de átomos de carbono es numerable, con cifras arábigas, a partir de un extremo.

Para los hidrocarburos saturados **ramificados**:

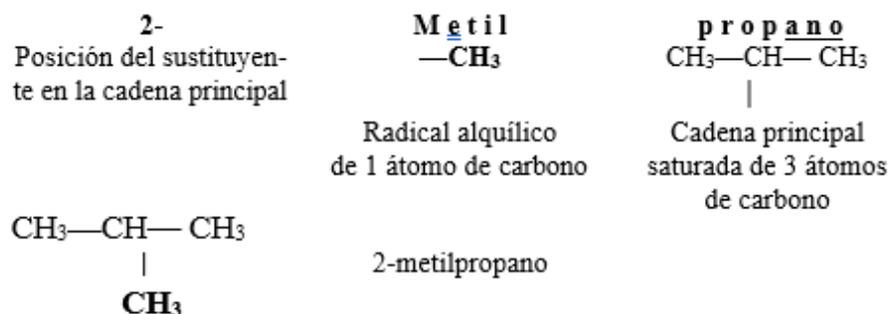
- Se identifica la cadena carbonada principal, esto es, **la de mayor longitud**.
- Se numera la cadena principal a partir del extremo **más cercano al radical**.
- Se nombra a la cadena principal, de acuerdo con las reglas ordinarias, y se le **antepone**: El nombre del **radical alquílico**: ilo se convierte en **il**. Seguido del **número** del carbono en el cual dicho radical se inserta.

Ejemplo: El butano normal: C₄H₁₀ tiene un isómero de cadena cuyo nombre racional, según las reglas de la IUPAC, es:

2-metilpropano

porque como se observa en la fórmula semidesarrollada:

- ✓ la cadena principal tiene tres átomos de carbono, y por tanto debe llamarse **propano**.
- ✓ el carbono intermedio, por razones de simetría, siempre lleva el número 2.
- ✓ y en él se une un radical metilo a la cadena principal.



- En los compuestos en que hay dos radicales metilos, unidos al mismo carbono, se usa un prefijo apropiado: di, tri, tetra, penta, etc. que señala la presencia de sustituyentes idénticos. Por ejemplo: si en el compuesto anterior hubiera otro metilo en el carbono número 2, el compuesto se nombraría: 2,2- dimetilpropano.
- El número que designa la posición de cada uno de los grupos sustituyentes en la cadena principal se coloca antes del nombre del radical en cuestión, y separado del mismo por un guion. Los números se separan entre sí por comas, y se utilizan guiones para separar letras, de números.

- Los halógenos tienen preferencia sobre los radicales, para enumerar los C.
- Cuando hay dos o más sustituyentes presentes, aparece el problema del orden en que serán citados en la numeración del compuesto. Comúnmente se utilizan dos sistemas para nombrar los radicales: primero, en orden de incremento de complejidad, y segundo, en **orden alfabético**. Se recomienda usar el segundo (Ej: **butil-etil-metil-propil-**etc).

Carbono Primario, Secundario, Terciario y Cuaternario

En la molécula de un hidrocarburo saturado ramificado se aprecia que los átomos de carbono difieren entre sí: por la cantidad de otros átomos de carbono ligados al considerado, y, simultáneamente, por la cantidad de átomos de hidrógeno unidos a dicho átomo de carbono.

De acuerdo con esto, y con la posición que ocupan los carbonos en una cadena, se los clasifica en cuatro tipos:

Tipo de carbono	Descripción	Ejemplo
PRIMARIO	A un solo átomo de carbono Los carbonos de color rojo son primarios porque están unidos a un solo carbono, el de color azul	<pre> H H H H - C - C - C - H H H H </pre>
SECUNDARIO	A dos átomos de carbono El carbono de color rojo es secundario porque está unido a dos átomos de carbono, los de color azul	<pre> H H H H - C - C - C - H H H H </pre>
TERCIARIO	A tres átomos de carbono El carbono de color rojo es terciario porque está unido a tres carbonos, los de color azul	<pre> H H H H - C - C - C - H H C H H₃ </pre>
CUATERNARIO	A cuatro átomos de carbono. El carbono rojo es cuaternario porque está unido a 4 átomos de carbonos, los de color azul.	<pre> H₃ H C H H - C - C - C - H H C H H₃ </pre>

Isomería de cadena

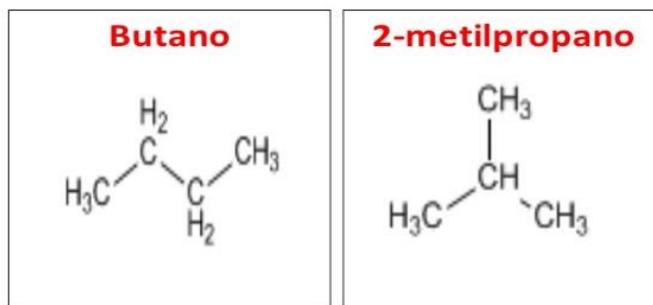
Los tres primeros hidrocarburos saturados: metano, etano y propano, tienen una única fórmula molecular y estructural. A partir del butano aparece un fenómeno particular, notoriamente importante en Química orgánica: **la isomería**.

Dos o más compuestos son isómeros cuando tienen la misma fórmula molecular pero distintas fórmulas estructurales.

El primer caso de isomería es la isomería de cadena, presente en el butano. De acuerdo con el mecanismo anteriormente descrito, el propano es convertible en butano.

- **butano normal**, con los 4 átomos de carbono alineados
- **2-metilpropano**, con una cadena carbonada **ramificada**

Ejemplo: C₄H₁₀



La cadena **principal**, de tres átomos de carbono, con una ramificación **lateral**, de otro átomo más.

La fórmula molecular de ambos isómeros es idéntica: (isos = igual y meros = parte): **C₄H₁₀** pero sus estructuras moleculares son diferentes.

En consecuencia: en los isómeros, en general, los mismos átomos están distribuidos –dentro de la molécula- de distinta manera.

En el caso especial de la isomería de cadena, la diferencia reside, precisamente, en la cadena carbonada.

Propiedades Físicas

El **metano** es un gas incoloro, combustible, presente en el gas natural, distribuido por cañerías a los hogares y las industrias. En otras épocas se lo llamó “gas de los pantanos”, por ser uno de los productos de la descomposición sufrida por sustancias orgánicas en los pantanos.

El **etano** se asemeja al metano por ser un gas incoloro, combustible, que también compone al gas natural.

El tercer hidrocarburo saturado es el **propano: C₃H₈** con tres átomos de carbono. Y el cuarto es el **butano: C₄H₁₀**. Ambos, en estado líquido, forman

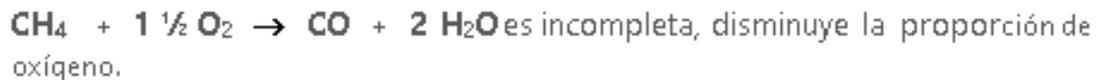
el Supergas, el gas envasado y distribuido en las garrafas, etc., por ser -como sus compañeros- excelentes combustibles.

Las propiedades de los alcanos dependen de la longitud de la cadena y de su ramificación. Pero podemos decir que, en general, son insolubles en agua, solubles entre sí, de bajos puntos de fusión y de ebullición, los primeros términos son gaseosos, luego líquidos y los de cadenas mayores, sólidos.

Propiedades Químicas

Son sustancias de baja reactividad, resisten a la acción de ácidos, bases, oxidantes y reductores, y su calentamiento, en ausencia de aire, no los afecta.

Combustión



Mecanismos de Reacción

Los hidrocarburos saturados reaccionan por un mecanismo de reacción denominado: **Sustitución**. Consiste en el reemplazo de un átomo por otro que tiene la capacidad de provocar tal "desalojo". El tipo de sustituciones más comunes que sufren los alcanos es con **radicales alquilo**, como vemos en cualquier alcano de cadena ramificada, donde un H de un C, es sustituido por un radical. Ej: 2-metil propano es el resultado de la sustitución de un H del Carbono 2 del propano, por un metilo.

Halogenación

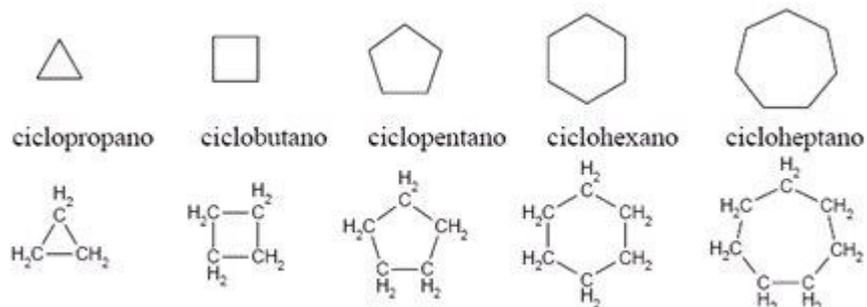


El proceso descrito, en definitiva, es una **reacción de sustitución**: un átomo de hidrógeno del hidrocarburo saturado ha sido reemplazado por un átomo de cloro.

La halogenación continúa, con el aporte del cloro, llegando al compuesto: **Cl₄C**.

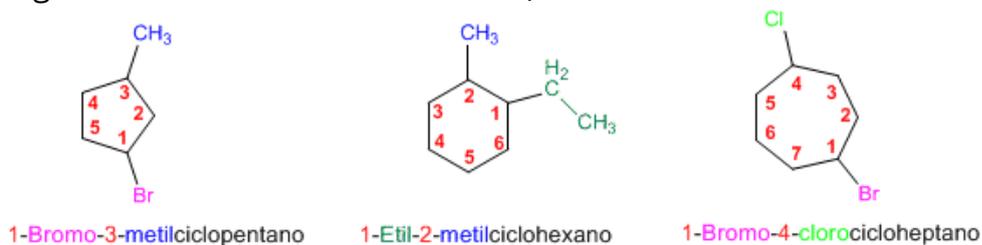
Hidrocarburos Saturados Cíclicos

Denominados también **cicloalcanos** o naftenos poseen una cadena cerrada, esto es, un ciclo o un anillo en el cual el último átomo de carbono se une al primero.



Las propiedades de todos los hidrocarburos saturados, cíclicos y acíclicos, son bastante parecidas.

Para nombrarlos: se elige el extremo más cercano al radical, de manera que los sustituyentes tengan los menores números posibles (respetando las reglas de nomenclatura de Alcanos)



Hidrocarburos no saturados: Alquenos

La palabra saturado señala que el hidrocarburo posee la máxima cantidad posible de átomos de hidrógeno. La no saturación, implica que, a igual número de átomos de carbono, hay menos átomos de hidrógeno que en el hidrocarburo saturado.

Los alcadienos, alcatrienos, etc., tienen dos y tres enlaces dobles en la molécula respectivamente.

Estructura

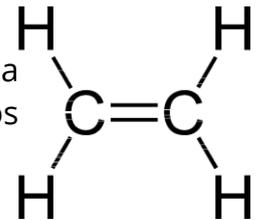
Son los que presentan al menos un enlace doble entre átomos de carbono (C=C).

La estructura de estas moléculas muestra que los orbitales están dispuestos simétricamente sobre un mismo plano, habiendo un ángulo de 120° entre sus respectivas orientaciones.

La doble ligadura en el eteno y otros compuestos semejantes acarrea varias consecuencias importantes:

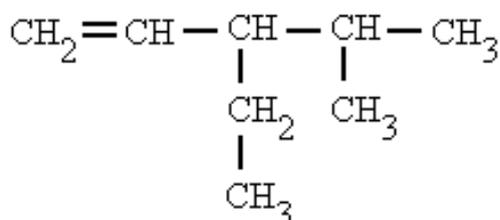
- Los dos átomos de carbono, en la doble unión, distan 1,3 Angstroms, algo menos que en el enlace simple (1,5 Angstroms).
- La molécula del eteno es plana. Los 4 átomos de hidrógenos pertenecen al mismo plano que los dos átomos de carbono. Los ángulos de los enlaces H—C—H o H—C=C miden 120°.

Para tener presente la estructura tridimensional del eteno, a menudo se representa la fórmula desarrollada respetando los ángulos reales.



Nomenclatura

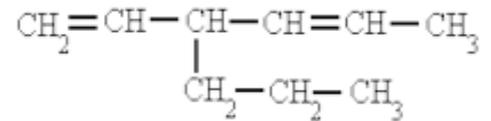
- Para nombrarlos se cambia la terminación ANO del alcano correspondiente por la terminación ENO.
- Se debe elegir como cadena principal, la más larga que contenga el doble enlace, siendo el Carbono 1, el que se encuentre más cerca del doble enlace.
- El doble enlace (la insaturación) es más importante que los radicales o cualquier sustituyente (como los halógenos), para enumerar los átomos de C.



Vemos aquí que la cadena más larga que contiene el doble enlace es la horizontal. El C será el extremo izquierdo, se trata de un pentano. Tiene 2 sustituyentes que son radicales alquílicos, un etil en el C 3 y un metil en el C4. Por lo tanto, se llamará: **3-etil -4-metil-1-penteno**

Cuando hay más de un doble enlace, se agrega el prefijo numérico antes de "eno", y se debe indicar en qué C están las insaturaciones.

3-propil-1,4-hexadieno



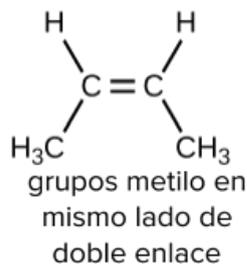
Isomería de Posición e Isomería Cis-Trans

Así surge la **Isomería de Posición** (según se "acomoden" los dobles enlaces en la cadena (Ej: 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, 2,3-pentadieno)

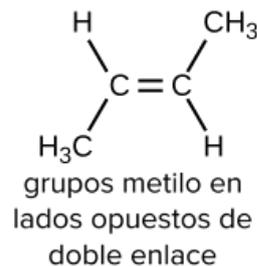
Y también la **Isomería Cis-Trans** (o isomería geométrica) que se puede apreciar claramente en el ejemplo de los ácidos grasos (que estudiaremos en Química Biológica).

Isómeros cis-trans

cis-2-buteno



trans-2-buteno



Propiedades Físicas de los alquenos

Son similares a las de los alcanos.

Propiedades químicas de los alquenos

Combustión

Los hidrocarburos eténicos – como todos los hidrocarburos- son buenos combustibles.

Combustión completa del eteno: $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

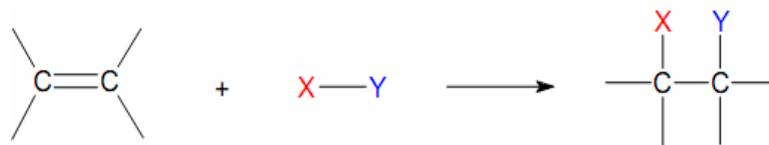
Sin embargo, dada la no saturación de la molécula, la combustión suele ser incompleta, dando llama muy fuliginosa: $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Agentes oxidantes, moderados o fuertes, como el permanganato de potasio: KMnO_4 . en medio básico, actúan sobre los hidrocarburos y destruyen la molécula dando, como productos finales, dióxido de carbono y agua. Lo

importante es que, cuando el permanganato de potasio reacciona, se transforma en dióxido de manganeso: **MnO₂**, precipitado pardusco, desapareciendo su coloración violeta. Esta reacción de decoloración también puede ser utilizada –como la decoloración del bromo– para la identificación de hidrocarburos eténicos.

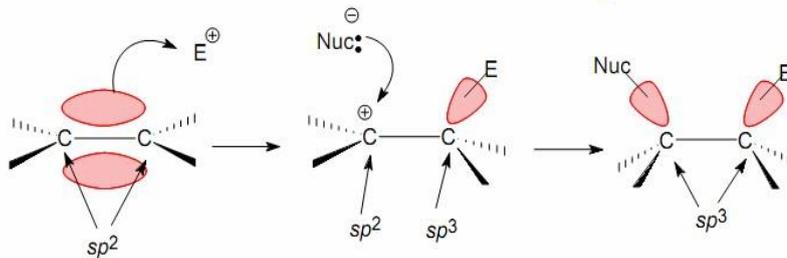
Mecanismo de Reacción para alquenos

Las reacciones más características de los alquenos son las **adiciones**. En una reacción de adición se rompe la doble ligadura y se fijan sobre los átomos de carbono, átomos o radicales.



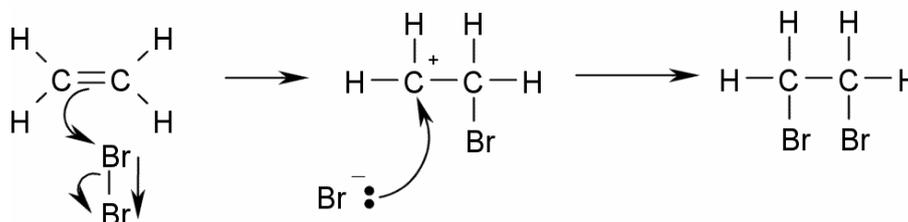
reacción general de adición al doble enlace

Mecanismo de la adición electrofílica a un alqueno



Halogenación

La adición de halógenos –por ejemplo, cloro– por rotura de la doble ligadura, produce un derivado halogenado saturado, porque en cada átomo de carbono se sitúa un átomo de cloro.



Esta reacción es particularmente útil, permitiendo la identificación de hidrocarburos:

- Los **hidrocarburos no saturados (alquenos)**, adicionan fácil y rápidamente a los halógenos, el primer producto de la reacción es un

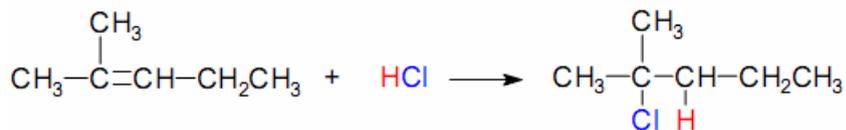
derivado dihalogenado.

- Los **hidrocarburos saturados** dan reacciones de sustitución con los halógenos, lentas y en condiciones especiales: luz solar (cataliza).

El primer producto de la reacción es un derivado monohalogenado.

Adición de ácidos

Cuando la doble ligadura se rompe, un átomo de carbono adquiere un átomo de hidrógeno y el otro, el resto de la molécula del mismo. La adición de cloruro de hidrógeno -que, en solución acuosa, es ácido clorhídrico- suministra un **derivado monohalogenado**:

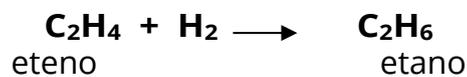


En 1869 el químico ruso V. Markovnikov demostró que la orientación de la adición de HCl a los alquenos era selectiva y postuló el siguiente enunciado conocido como regla de Markovnikov:

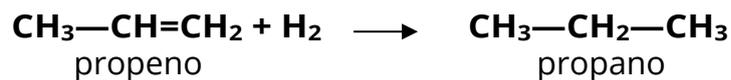
El protón se adiciona al doble enlace de un alqueno enlazándose al carbono del doble enlace que contenga mayor número de átomos de hidrógeno.

Hidrogenación

Adición de hidrógeno a un hidrocarburo etilénico.

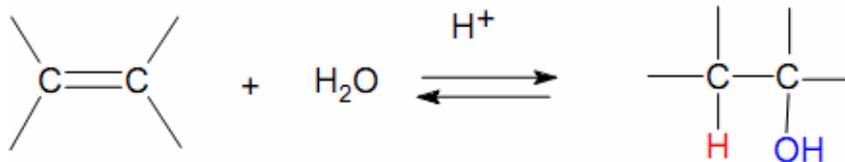


Analógicamente:



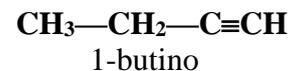
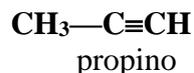
Hidratación

La hidratación no es directa y necesita al ácido sulfúrico, diluido y frío, como intermediario. La incorporación de agua al eteno produce **etanol o alcohol etílico**, pues un átomo de hidrógeno se dirige hacia un átomo de carbono y el grupo oxhidrilo, al otro, al romperse la doble ligadura.



Hydrocarbons no saturados: Alquinos

Los alquinos son hidrocarburos etínicos, o acetilénicos, definidos por la existencia de, por lo menos, una triple ligadura: $\text{---C}\equiv\text{C---}$ en su cadena carbonada.



Estructura

El hidrocarburo etínico más sencillo es el etino (llamado comúnmente acetileno):



Su molécula está configurada en el espacio de la siguiente manera:

- Los dos átomos de carbono quedan vinculados por tres covalencias
- La distancia entre los átomos de carbono es de aproximadamente 1,2 Angstroms, siendo algo menor que la longitud del doble enlace.
- Los orbitales moleculares de los alquinos, mucho más débiles, se rompen fácilmente.
- En consecuencia, **todos los hidrocarburos no saturados: etínicos y etínicos, tienen gran actividad química y sus reacciones más típicas son las de adición.**

Los cuatro átomos quedan alineados: La molécula de acetileno es **lineal**

Nomenclatura

La nomenclatura, en lo referente a cadenas lineales y ramificadas, ubicación del triple enlace, etc. se ajusta a las normas establecidas para los alquenos. La única diferencia es que la terminación genética para los hidrocarburos etínicos es **ino**.

Propiedades físicas

El acetileno es un gas incoloro, poco soluble en agua. Se disuelve en solventes orgánicos, siendo su mejor disolvente la acetona. La serie homóloga etínica presenta las mismas características generales que las de otros hidrocarburos:

- Diferencia de un grupo **CH₂** entre dos miembros sucesivos de la serie de compuestos con una sola triple ligadura.
- Variación progresiva de propiedades físicas –con algunas excepciones- a medida que aumenta el peso molecular. Los primeros miembros de la serie, en C N P T, son gaseosos; luego líquidos y, por último, sólidos.

Propiedades químicas

Combustión



Su llama es muy amarillenta y fuliginosa. Su combustión incompleta:



Deposita abundante “negro de humo” –carbono finamente dividido- sobre una superficie fría.

Por su luminosidad, el acetileno fue empleado en las antiguas “lámparas de carburo”, para iluminación doméstica, bicicletas, etc.

En las proporciones estequiométricas la mezcla es detonante, explotando con violencia a la llama.

Mecanismo de Reacción

Al igual que los alquenos proceden siguiendo un **mecanismo de adición** en sus reacciones.

Halogenación

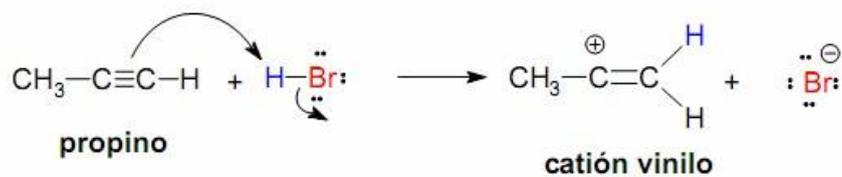
Cuando el acetileno burbujea en una solución de bromo, la decolora. Este ensayo, que lo diferencia de los hidrocarburos saturados, obedece a la adición del halógeno;



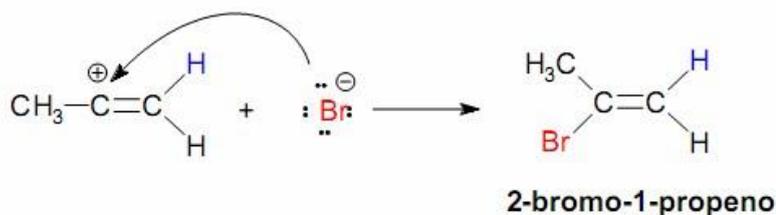
El producto final de la adición es un derivado tetrahalogenado simétrico de cadena saturada.

Adición de ácidos

1er Paso: adición del protón



2º Paso: adición del nucleófilo

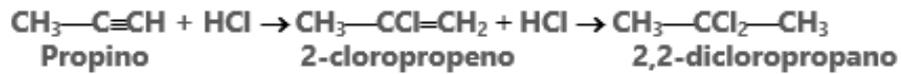


Este proceso continúa hasta formar el compuesto saturado dihalogenado. Muy utilizada en la industria es la adición de varios ácidos: ácido clorhídrico: HCl; ácido acético: CH₃COOH; ácido cianhídrico: CNH, etc., catalizada con sales de mercurio y de cobre, para detener la adición tras la fijación del primer mol de reactivo. Los productos obtenidos, posteriormente polimerizados, tienen infinidad de aplicaciones.



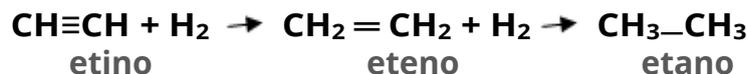
Para otros hidrocarburos etínicos, cuando ellos y los reactivos son asimétricos, rige la regla de MARKOWNIKOFF (el halógeno se une al átomo

de carbono menos hidrogenado).



Hidrogenación

La incorporación de hidrógeno al acetileno, catalizado por metales: Ni, Pt, etc., lo transforma en eteno primero, y en etano, después:



Agentes Oxidantes

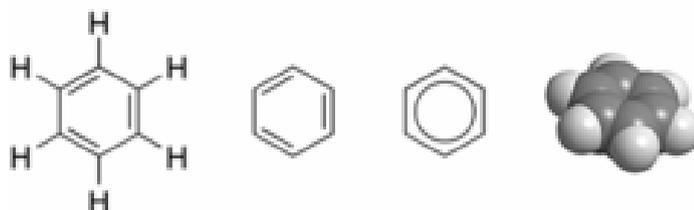
Todos los hidrocarburos no saturados (con doble o triple ligadura) decoloran a las soluciones de bromo y de permanganato de potasio (son buenos oxidantes).

Hidrocarburos Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos tienen, como prototipo, al benceno, cuya molécula es hexagonal, con ligaduras simples y dobles alternadas. Nuevamente el nombre "aromático" es tradicional: las primeras sustancias descubiertas con anillos bencénicos, tenían olor agradable.

Estructura

El **benceno** es un hidrocarburo poliinsaturado de fórmula molecular C_6H_6 , con forma de anillo (se le llama anillo bencénico, o aromático, ya que posee un olor particularmente llamativo para cierto tipo de individuos) y puede



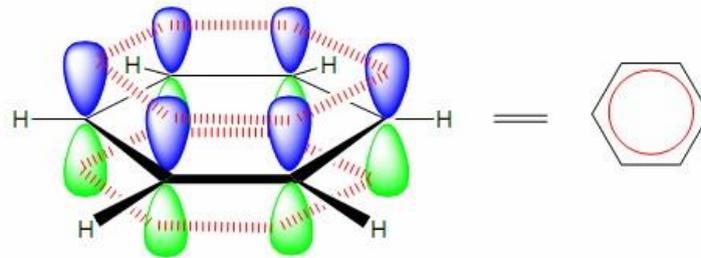
considerarse una forma poliinsaturada del ciclohexano. En el benceno cada átomo de carbono ocupa el vértice de un hexágono regular, ocupa dos valencias con los dos átomos de carbonos adyacentes, una tercera valencia con un átomo de hidrógeno y la cuarta denominada 'oculta' dirigiéndola hacia el centro del anillo hexagonal y compartiéndola con toda la molécula (según la teoría de orbitales moleculares), de modo que la estructura molecular adquiere una gran estabilidad y elasticidad.

Propiedades Físicas

Su principal fuente de obtención es el **alquitrán**, subproducto de la destilación seca de la hulla.

El benceno, comúnmente llamado bencina, es un líquido incoloro, de olor agradable, cristaliza con facilidad, es muy volátil (PE=80°C), insoluble en agua, flota en ella, es un excelente disolvente de yodo, azufre, aceites y grasas.

Representación de la densidad electrónica π del benceno



Respirar, inhalar, aspirar, inspirar o ingerir niveles de benceno muy altos puede causar la muerte, mientras que niveles bajos pueden causar somnolencia, mareo, alucinaciones, aceleración del latido del corazón o taquicardia, dolores de cabeza, migrañas, temblores, tiritar, confusión y pérdida del conocimiento. Comer o tomar altos niveles de benceno puede causar vómitos o acidez, irritación del estómago, úlceras estomacales, mareo, somnolencia o convulsiones; y en último extremo la muerte.

La exposición de larga duración al benceno se manifiesta en la sangre. El benceno produce efectos nocivos en la médula de los huesos y puede causar una disminución en el número de glóbulos rojos, lo que conduce a padecer anemia. El benceno también puede producir hemorragias y daños en el sistema inmunitario, aumentando así las posibilidades de contraer infecciones por inmunodepresión. Los efectos nocivos del benceno aumentan con el consumo de bebidas alcohólicas.

Propiedades Químicas

Es combustible, sus vapores se inflaman y, mezclados con aire en proporción estequiométrica, detonan violentamente.

Combustión

La **combustión** completa es:



Requiere un gran volumen de aire. Habitualmente arde con llama brillante y fuliginosa.

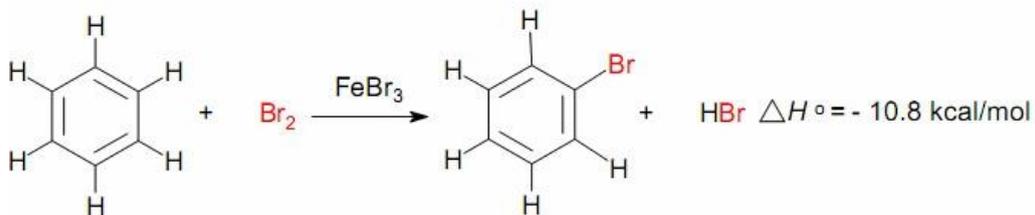
Mecanismos de Reacción

Las propiedades químicas del benceno son similares a los alcanos, es decir, se comporta como un alcano. El mecanismo general de reacción que sigue es el de **sustitución**.

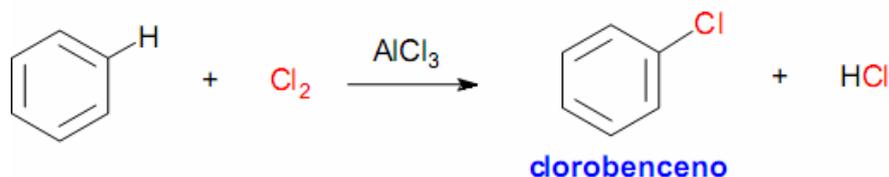
Halogenación: bromación del benceno

Los alquenos reaccionan rápidamente con el bromo para dar productos 1,2-dibromados. Por ejemplo, el ciclohexeno reacciona con bromo disuelto en tetracloruro de carbono para formar el trans-1,2-dibromociclohexano. Esta reacción es exotérmica en 29 kcal/mol. Para que el benceno reaccione con el bromo el proceso se debe efectuar en presencia de un ácido de Lewis, como el tribromuro de hierro (FeBr_3), y el producto de la reacción es un producto de sustitución: el bromobenceno.

El Br_2 reacciona con el benceno mediante un proceso $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$



El cloro y el bromo dan derivados por sustitución de uno o más hidrógenos del benceno, que reciben el nombre de haluros de arilo.

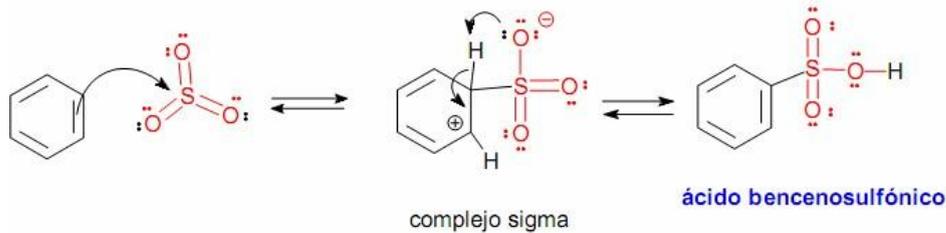


La halogenación está favorecida por las bajas temperaturas y algún catalizador, como el hierro, el tricloruro de aluminio u otro ácido de Lewis, que polariza al halógeno para que se produzca la reacción.

Sulfonación

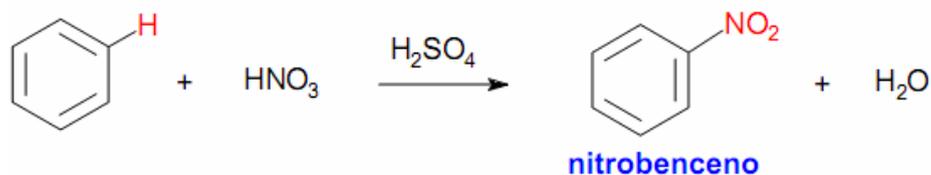
Cuando los hidrocarburos bencénicos se tratan con ácido sulfúrico fumante, que es una mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y anhídrido sulfúrico (SO_3), se forman compuestos característicos que reciben el nombre de ácidos sulfónicos. Es una reacción reversible.

Mecanismo de la reacción de sulfonación



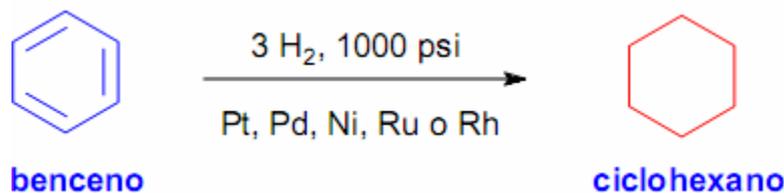
Nitración

El ácido nítrico o una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, denominada mezcla sulfonítrica, (una parte de ácido nítrico y tres de sulfúrico), produce derivados nitrados, por sustitución. El ácido sulfúrico absorbe el agua producida en la nitración, ya que es un deshidratante muy potente, y así se evita la reacción inversa:



Hidrogenación

El núcleo Bencénico, por catálisis, fija seis átomos de hidrógeno, formando el ciclohexano, manteniendo así la estructura de la cadena cerrada.



Derivados di y tri sustituidos

Las reacciones de sustitución se producen reemplazando un átomo de hidrógeno por el sustituyente correspondiente. Cuando se utiliza más cantidad de reactivo y en las condiciones experimentales adecuadas, se obtiene un derivado disustituído o trisustituído de benceno.

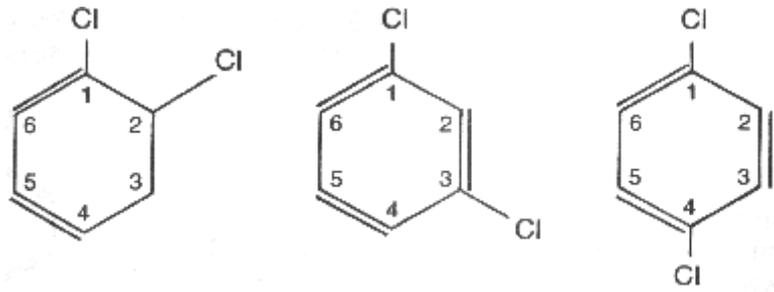
Según las posiciones que ocupen en la cadena aromática, serán los nombres que tome el compuesto sustituido.

Para distinguirlos se adoptan dos nomenclaturas:

La tradicional, que emplea prefijos arbitrarios: orto, meta y para, a menudo reducidos a la primera letra: o, m, p.

La racional, instituida por la IUPAC, basada en la numeración de los átomos de carbono del ciclo, a partir del primer sustituyente y en el sentido de las agujas

Los tres isómeros de posición del dicloro-benceno son:



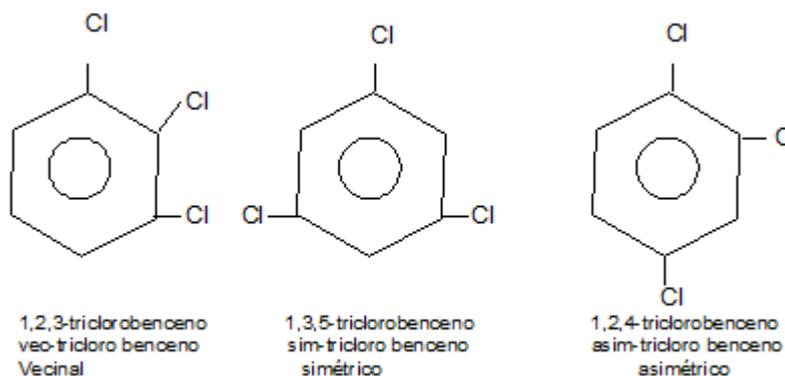
Son el orto-diclorobenceno (o sólo o-clorobenceno). El meta-clorobenceno (m-clorobenceno). Y en tercer lugar el para-diclorobenceno. Estos isómeros difieren ligeramente en sus propiedades físicas. De todos ellos el más utilizado, como antipolillas, es el p-dicloro-benceno, sólido sublimable de olor agradable.

Para los **derivados trisustituídos** hay también tres isómeros de posición:

Vecinal = 1,2,3

Simétrico = 1,3,5

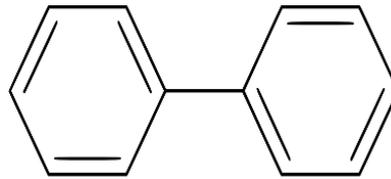
Asimétrico=1,2,4



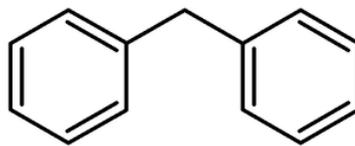
Hidrocarburos aromáticos policíclicos

En las moléculas del benceno y sus homólogos sólo hay un anillo bencénico. Por el contrario, en los hidrocarburos aromáticos policíclicos o polinucleares, como su nombre lo indica, hay más de un núcleo bencénico en su estructura. Se presentan, en estos casos, dos alternativas:

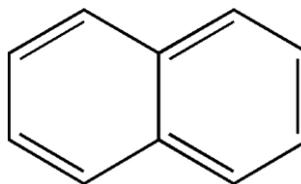
- a) En los hidrocarburos aromáticos **no condensados**, los anillos bencénicos son independientes entre sí. Ej: dos radicales fenilo, unidos mutuamente constituyen el bifenilo:



El reemplazo de dos átomos de hidrógeno, en el metano: CH₄, por dos radicales fenilo produce el difenilmetano:



- b) Dos núcleos bencénicos están **condensados** cuando se asocian íntimamente, compartiendo átomos de carbono.

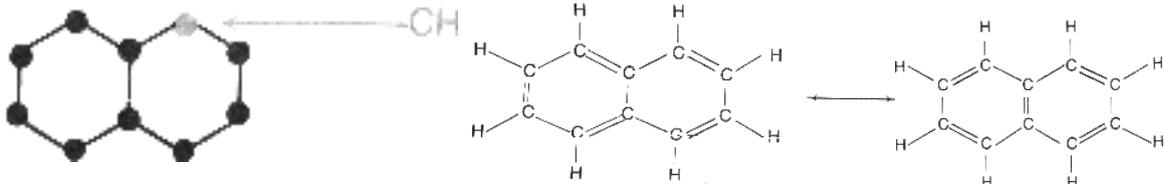


Los dos anillos hexagonales del naftaleno están condensados porque tienen un "lado" en común. Ello significa que hay dos átomos de carbono que integran, simultáneamente, ambos anillos

Núcleos condensados: naftaleno, antraceno y fenantreno

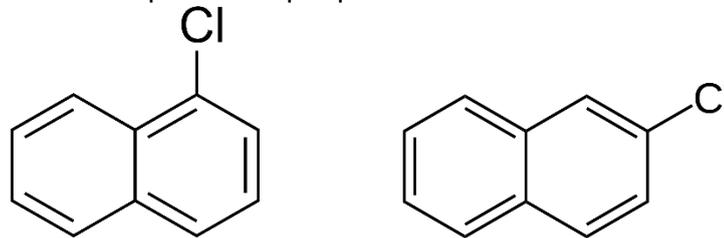
El **naftaleno**: C₁₀H₈, la vulgar "naftalina", de tan difundido uso como

antipolilla- es un sólido blanco, insoluble en agua, identificable por su olor. Los dos anillos condensados se visualizan mejor cuando se recurre a las estructuras de KEKULÉ, entre las cuales se manifestaría la resonancia. En la fórmula esquemática, en cada vértice libre hay un grupo CH. Los 2 átomos de carbono centrales, que unen a los anillos, no poseen átomos de hidrógeno.



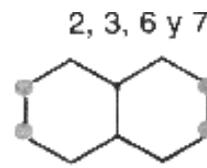
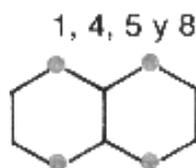
En cuanto a sus propiedades químicas, el naftaleno es netamente aromático y experimenta las reacciones características del anillo bencénico: cloración, nitración, sulfonación, etc., sustituyendo gradualmente sus átomos de hidrógeno. El único problema es que aun en los derivados monosustituídos, aparecen isómeros de posición.

Ejemplo: Las fórmulas de los dos cloro-naftaleno escritas a continuación son diferentes porque nunca se las puede superponer:



Observaciones:

- .La numeración de los átomos de carbono comienza en el vértice superior derecho y continúa en el sentido de las agujas del reloj.
- .Solamente se numeran los átomos de carbono que tienen unidos átomos de hidrógeno. En los átomos de carbono centrales no puede efectuarse ninguna sustitución.
- .Las posiciones equivalentes son denominadas con letras griegas (**α** corresponden a las posiciones 1,4,5 y8) y (**β** corresponden a las posiciones 2,3,6 y7). Aunque se prefiere el uso de números, no letras griegas.



La condensación de tres núcleos bencénicos se cumple de dos maneras distintas:

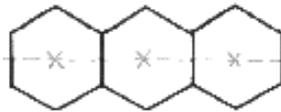
En línea recta

o

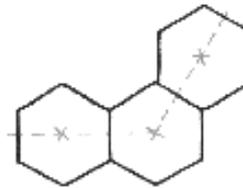
En ángulo

Dando dos hidrocarburos con la misma fórmula: **C₁₄H₁₀**

antraceno



fenantreno

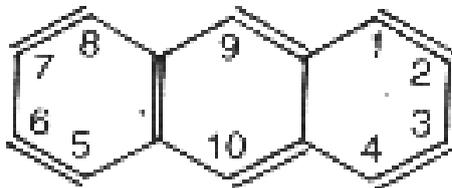


Ambos –parecidos entre sí y al naftaleno– son sólidos incoloros, insolubles en agua, de bajo punto de fusión, etc., cuyas reacciones son semejantes a las del benceno: cloración, nitración, sulfonación, etc.

El *fenantreno* es una composición de fenil y antraceno. Provee el **marco aromático de los esteroides**. En su forma pura, es encontrado en humo del cigarrillo, y es un conocido irritante, fotosensibilizando la piel a la luz.

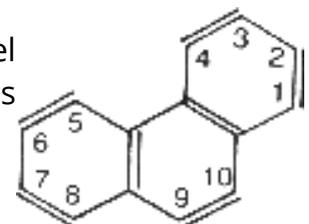
Isomería

La isomería de posición se incrementa porque un mismo sustituyente se fija sobre distintos átomos de carbono no equivalentes. Para su denominación, se los numera:

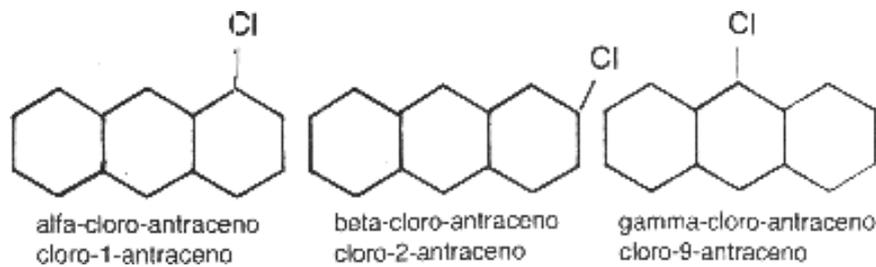


La secuencia, en el fenantreno, tiene características propias, pues contraría a las agujas del reloj.

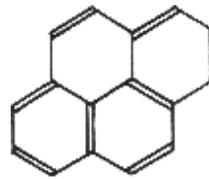
La numeración, para el antraceno, recuerda a la del naftaleno, pues primeramente se toman los vértices laterales, dejando para el final los dos vértices centrales.



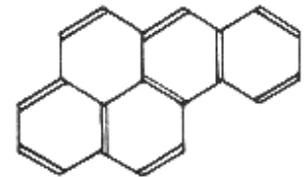
Hay tres cloro-antracenos:



Los hidrocarburos aromáticos condensados, naftaleno, antraceno, fenantreno y otros de mayor número de anillos bencénicos como pireno y benzopireno:



pireno



benzo-pireno

Se encuentran en los alquitranes, como el de hulla. Su presencia en los productos de la combustión incompleta de combustibles y humo de cigarrillo tiene importancia biológica, pues se les atribuye **propiedades cancerígenas**.

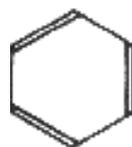
Compuestos heterocíclicos

Cuando se estudian los compuestos aromáticos se consideran también sustancias que en sus moléculas tienen anillos no totalmente integrados por átomos de carbono. Esta nueva característica fundamenta una nueva clasificación: Las estructuras cerradas de los compuestos **homocíclicos**, cualquiera sea su tipo, están exclusivamente formadas por átomos de carbono.

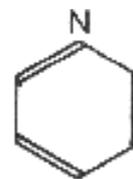
En los compuestos heterocíclicos (hetero = distinto) átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre, etc., han reemplazado a uno o más átomos de carbono en los respectivos anillos (ejemplos: ciclo-hexano, benceno, naftaleno, etc.).

Los heterocíclicos más importantes, particularmente en química biológica, son los nitrogenados, penta o hexagonales.

En la **piridina** uno de los grupos CH, existente en cada vértice del núcleo, ha sido sustituido por un átomo de nitrógeno:



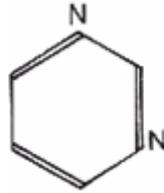
benceno



piridina

.....

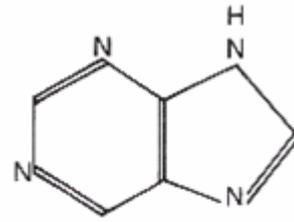
Además de los derivados de la piridina y del pirrol, en la naturaleza hay otros importantes compuestos heterocíclicos con más de un átomo de nitrógeno.



pirimidina



imidazol



purina

Ejercicios de autoevaluación

Actividades de la Unidad IV

1. Completar el siguiente cuadro:

Nombre	Fórmula Molecular	Fórmula Desarrollada	Fórmula semidesarrollada
Metano			CH ₄
Etano	C ₂ H ₆		
Propano	C ₃ H ₈		
Butano			CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃

2. Nombrar los siguientes radicales:

Hidrocarburo	Radical Derivado
CH ₄ Metano	-CH ₃ Metilo
CH ₃ -CH ₃ Etano	-CH ₂ -CH ₃
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ Propano	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ Butano	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃

3. Escribir las fórmulas semidesarrolladas y los nombres de todos los alcanos isómeros de 6 átomos de carbono.

4. Formular los siguientes compuestos.

- 2,2-dimetilpropano
- 1-butino
- 3-propil-1-hepteno
- Etenilo
- 1,3-dimetilciclohexano
- 2,2,5-trimetil-3-hexino
- 2-butino
- 1,2-dimetilciclopentano

- i. metilciclopropano
- j. ciclohexano
- k. 2-bromonaftaleno
- l. meta-clorobenceno
- m. 1,3-dinitrobenceno
- n. 1,4-dimetil antraceno
- o. 1-clorofenantreno
- p. p-diclorobenceno
- q. clorobenceno

5. Menciona tres propiedades físicas para los siguientes compuestos:

- a. acetileno
- b. benceno
- c. naftaleno

6. Escribe las reacciones de dos ejemplos en que se verifique el mecanismo de adición de alquenos.

7. Propone las reacciones de adición adecuadas para obtener estos compuestos:



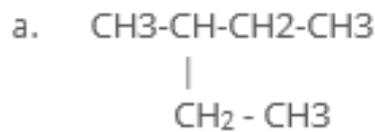
8. Señala los nombres de los siguientes compuestos, y a qué familia de hidrocarburos pertenecen:

- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- CH_3-CH_3
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{Cl}-(\text{CH}_3)$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- CH_3-
- $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

9. Dibuja la estructura semidesarrollada de los siguientes alcanos.

- 4-etil-3-metil-4-propiloctano.
- 2,2,3,3-tetrametilheptano
- 3-etil-2,2-dimetilhexano
- 5-butil-2,2-dimetil-decano.

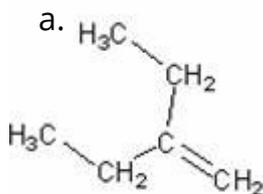
10. Indica el nombre de los siguientes alcanos.

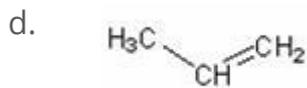
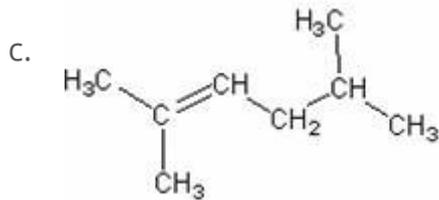
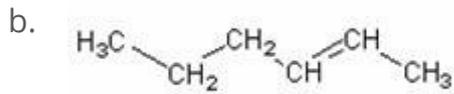


11. Dibuja la estructura semidesarrollada de los siguientes alquenos.

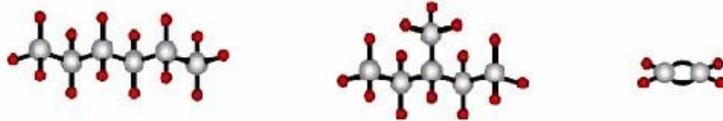
- 2-etil-1-penteno.
- cis-2-penteno.
- trans-2-hexeno

12. Indica el nombre de los siguientes alquenos.

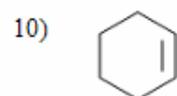
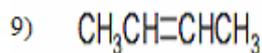
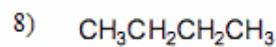
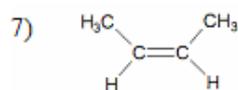
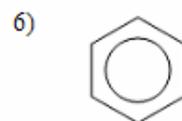
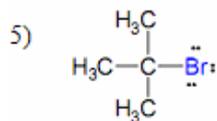
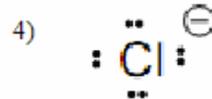
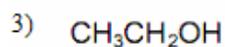
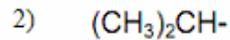
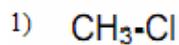


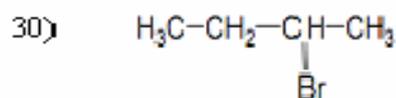
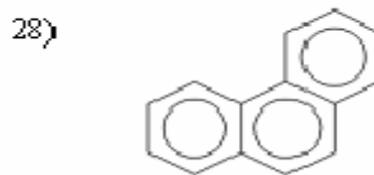
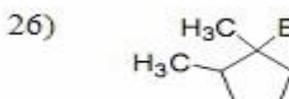
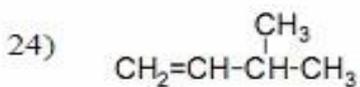
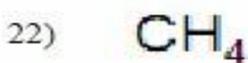
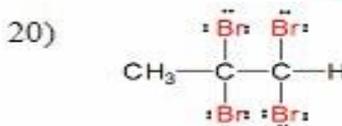
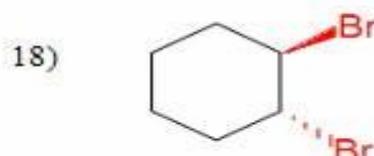
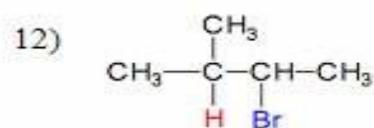
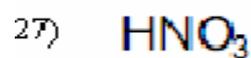
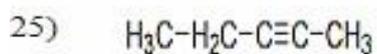
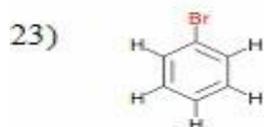
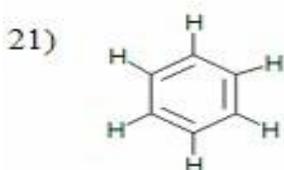
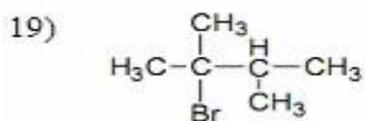
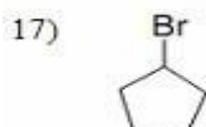
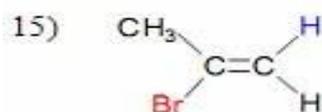
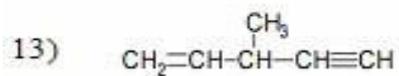
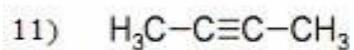


13. Nombra los siguientes compuestos y señala si encuentras isómeros, ¿cuáles son isómeros entre sí y qué tipo de isomería presentan?

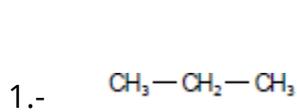


14. Nombra los siguientes compuestos:

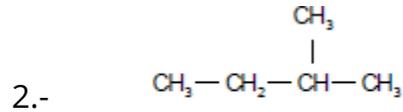




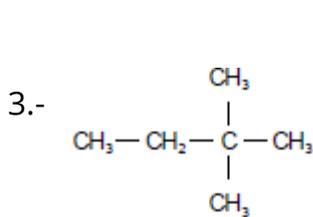
15. Indica cuántos carbonos primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios existen en cada una de las estructuras



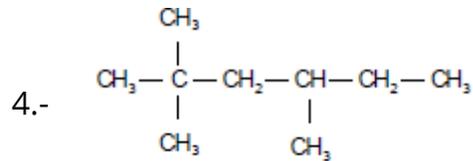
Primarios	
Secundarios	
Terciarios	
Cuaternarios	



Primarios	
Secundarios	
Terciarios	
Cuaternarios	

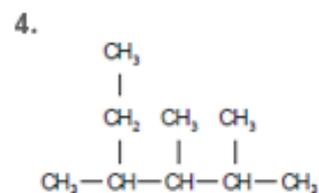
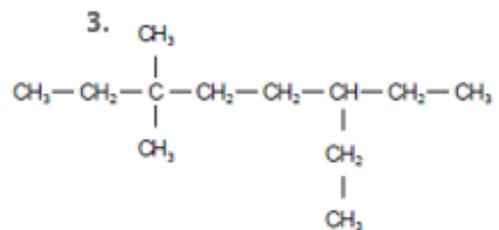
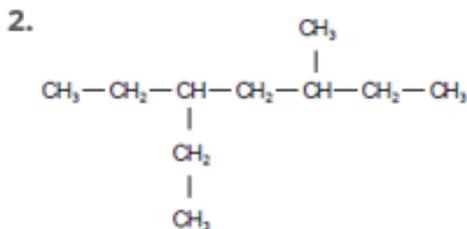
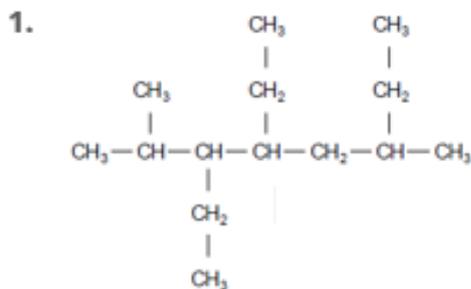


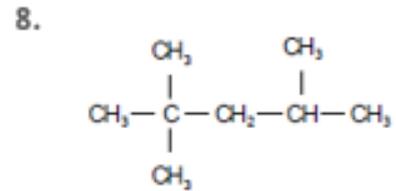
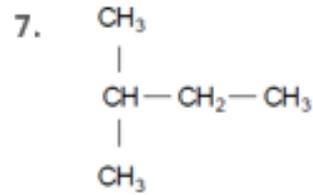
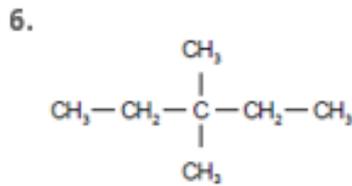
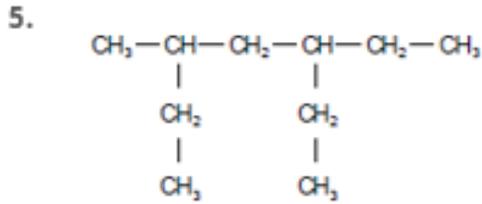
Primarios	
Secundarios	
Terciarios	
Cuaternarios	



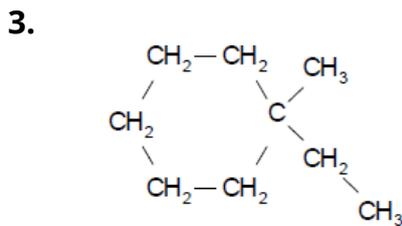
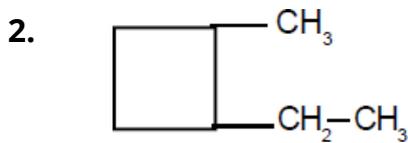
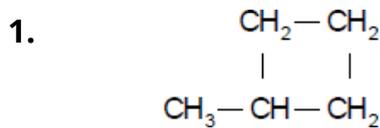
Primarios	
Secundarios	
Terciarios	
Cuaternarios	

16. Nombra los siguientes alcanos ramificados

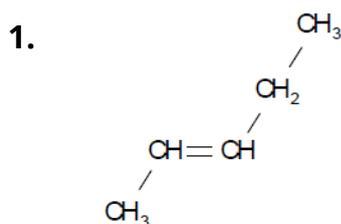


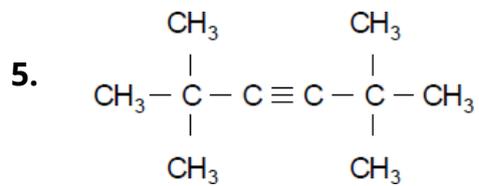
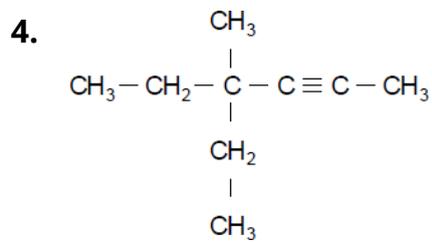
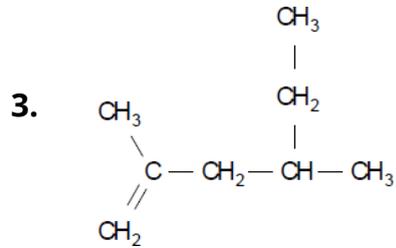
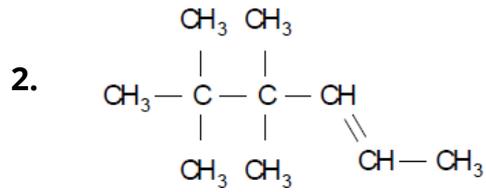


17. Nombra los siguientes Cicloalcanos



18. Nombra los siguientes alquenos y alquinos





UNIDAD V: Los grupos funcionales

Definición de grupo funcional

La expresión grupo funcional designa al conjunto de sustancias (heteroátomos o radicales inorgánicos y el átomo de carbono al que están unidos) cuya presencia determina una función química.

- Para la función química aldehído el grupo funcional es **-CHO**, siendo el oxígeno el sustituyente funcional.
- En la función ácidos carboxílicos, el grupo funcional es **-COOH**, con dos sustancias funcionales, O y OH.

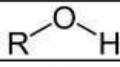
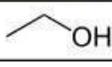
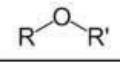
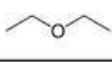
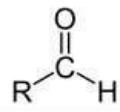
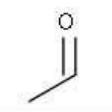
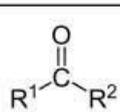
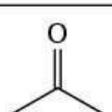
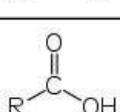
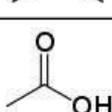
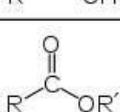
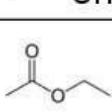
Se denomina grupo funcional a un átomo o grupo de átomos que confiere características específicas a una molécula.

Todas las sustancias en cuya molécula esté presente un grupo funcional, "funcionarán" de manera semejante.

Las funciones pueden ser: oxigenadas o nitrogenadas

Funciones oxigenadas

Presencia de uniones C-O (poseen oxígeno en la molécula hidrocarbonada).

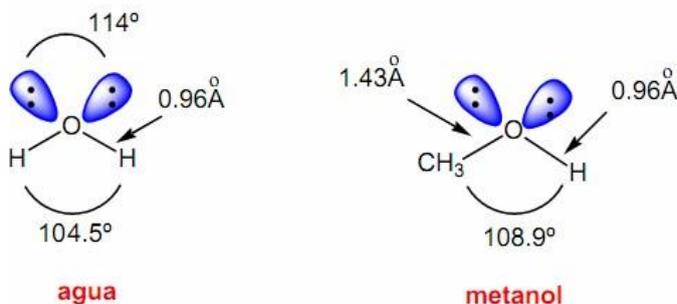
Grupo funcional	Serie homóloga	Fórmula	Estructura	Prefijo	Sufijo	Ejemplo
Grupo hidroxilo	Alcohol	R-OH		hidroxi-	-ol	
Grupo alcoxi (o ariloxi)	Éter	R-O-R'		-oxi-	R-il R'-il éter	
Grupo carbonilo	Aldehído	R-C(=O)H		oxo-	-al -carbaldehído ²	
	Cetona	R-C(=O)-R'		oxo-	-ona	
Grupo carboxilo	Ácido carboxílico	R-COOH		carboxi-	Ácido -ico	
Grupo acilo	Éster	R-COO-R'		-iloxicarbonil-	R-ato de R'-ilo	

Alcoholes

-ROH. Los alcoholes tienen el grupo oxhidrilo y su fórmula general es **$C_nH_{2n+2}O$**

Estructura

La estructura de un alcohol se asemeja a la del agua puesto que el alcohol procede de la sustitución formal de uno de los hidrógenos del agua por un grupo alquilo.



Nomenclatura

IMPORTANTE: cuando una sustancia orgánica tiene un grupo funcional, éste tiene prioridad para enumerar los C de la cadena.

Por lo tanto, el orden de prioridades sería:

- 1- ..Grupo funcional
- 2- ..Doble o triple enlace
- 3- ..Halógenos
- 4- ..Radicales

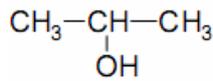
Para nombrar los alcoholes se utiliza el nombre del hidrocarburo correspondiente, cuya cadena principal contenga al grupo OH, y se cambia la terminación -O del alcano por -OL, para el alcohol (considerando cadena principal aquella que contenga el -OH)

Ejemplo:

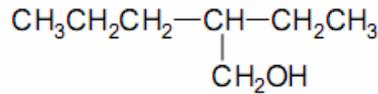
CH₃-CH₂-CH₂-OH propanol

CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH butanol

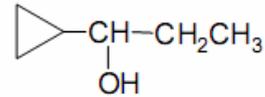
El número indica la posición del grupo -OH en la cadena carbonada. Existen también los polialcoholes, con más de un grupo -OH en la cadena.



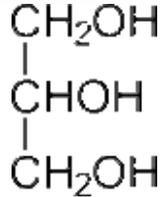
2-propanol



2-etil-1-pentanol



1-ciclopropil-1-propanol

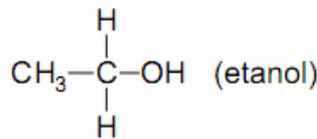
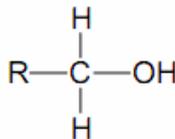


Propanotriol, glicerol o glicerina

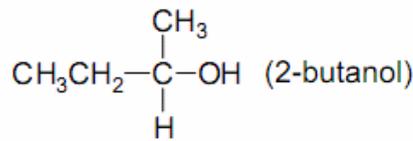
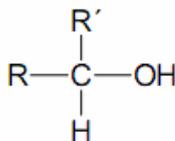
Clasificación de alcoholes

- Alcoholes Primarios*: el carbono que contiene el grupo -OH está unido a un radical alquílico, las restantes valencias las suple con hidrógeno.
- Alcoholes Secundarios*: el carbono que contiene el grupo -OH está unido a dos radicales alquílicos.
- Alcoholes Terciarios*: el carbono que contiene el grupo -OH está unido a tres radicales alquílicos.

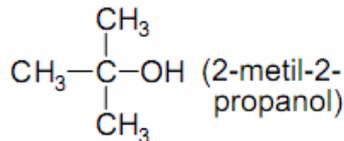
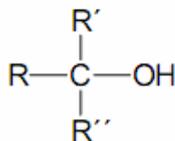
alcohol
primario



alcohol
secundario



alcohol
terciario



Propiedades Físicas

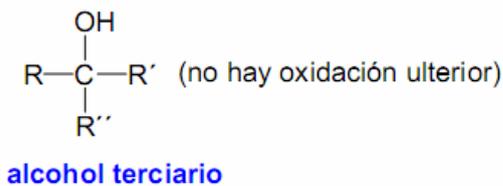
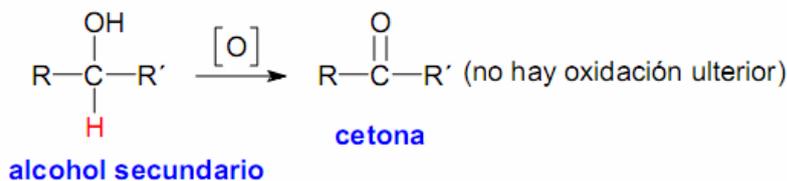
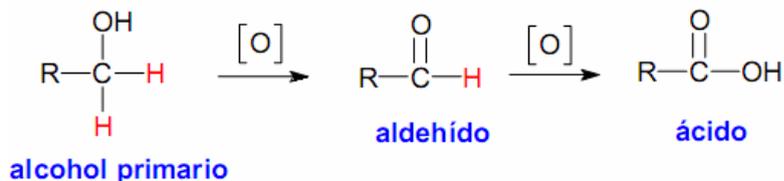
Los alcoholes son líquidos incoloros de bajo peso molecular y de olor típico, solubles en el agua y menos densos que ella. Al aumentar la masa molecular, aumentan sus puntos de fusión y ebullición, pudiendo ser sólidos a temperatura ambiente. También disminuye la solubilidad en agua al aumentar el tamaño de la molécula, aunque esto depende de otros factores

como la forma de la cadena alquílica. Sus puntos de fusión y ebullición suelen estar muy separados, por ejemplo, el 1,2-etanodiol tiene un P.F. de $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un P.Eb. de $197\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Propiedades Químicas

Oxidación de alcoholes

La oxidación de los alcoholes es una reacción orgánica muy común porque, según el tipo de alcohol y el oxidante empleado, los alcoholes se pueden convertir en aldehídos, en cetonas o en ácidos carboxílicos. A continuación, se comparan los distintos estados de oxidación que pueden adquirir los alcoholes primarios, secundarios y terciarios.



Seguridad en las carreteras por medio de la química

El cambio de color que se produce cuando el cromo VI (naranja) se reduce al cromo III (verde) es la base de la prueba del análisis del aliento. Se ha demostrado que existe una relación directa entre la concentración del alcohol en sangre y el alcohol que exhalan los pulmones. El paso de un volumen definido de aire a través de un tubo que contiene ion cromato (cromo (VI) de color naranja) causa la oxidación del etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) a ácido acético (CH_3COOH) y la reducción del cromo (VI) a cromo (III), de color verde. Cuanto mayor es la concentración del alcohol en el aliento, mayor es la distancia que el color verde avanza en el tubo.



Alcohol Etilico



Una condición particular del etanol es que si se usa como antiséptico en una solución pura (al 100%) carece casi por completo de acción germicida. Esto se debe a que el etanol actúa precipitando las proteínas del germen exclusivamente en medio acuoso. El alcohol debe estar diluido para tener efecto.

La clínica ha demostrado que la solución germicida más efectiva es el etanol al 70% (70 ml de alcohol y 30 ml de agua destilada). Su latencia de acción es de dos minutos.

El alcohol en gel está compuesto por un agente "gelificante" (que le da consistencia gelatinosa). Luego se agregan productos humectantes para que no reseque la piel, que es una de las funciones de usar gel y no alcohol puro. La concentración del alcohol es al 70%, la más útil para "inactivar" virus y bacterias. El gel es un preparado farmacológico de uso externo que preserva más tiempo la desinfección en las manos y hace que sea más efectivo que el lavado con jabón.

El proceso se desarrolla en un molino coloidal, que se asemeja a una copa metálica gigante. Se puede utilizar para preparaciones farmacéuticas líquidas, o semisólidas como en el caso del gel. En este entorno se produce un cambio de reacción a través de una modificación de pH. (El pH es un indicador de acidez o alcalinidad de las distintas sustancias). Así se pasa de un estado líquido a un estado semisólido (alcohol en gel).

- **Antiséptico:** antimicrobiano que se aplica localmente al tejido vivo.
- **Germicida:** agente que produce la muerte total de gérmenes.
- **Desinfectante:** sustancias químicas capaces de destruir un germen patógeno pero que por su alta toxicidad celular se aplican solamente sobre tejido inerte (superficies, aparatos, etc.).

Aldehídos y Cetonas

Estructura

Ambas familias se caracterizan por presentar en sus estructuras el grupo carbonilo $-C=O$, de ahí que sean llamados compuestos carbonílicos.



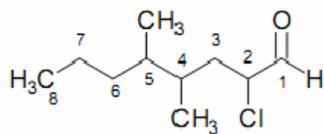
Nomenclatura

Para nombrar un aldehído se cambia la terminación $-O$ del alcano correspondiente por $-AL$

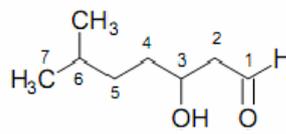
Para nombrar una cetona se cambia la terminación $-O$ del alcano correspondiente por $-ONA$

Ejemplo: **CH₃-CH₂-CH=O** propanal **CH₃-CO-CH₃** propanona o acetona

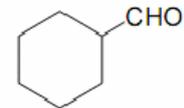
Cuando la función cetona se halla en el carbono de una cadena de más de tres eslabones, es necesario indicar con un número la posición del grupo carbonilo.



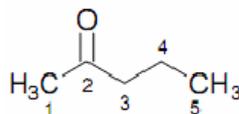
2-cloro-4,5-dimetiloctanal



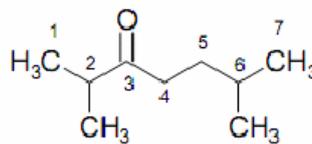
3-hidroxi-6-metilheptanal



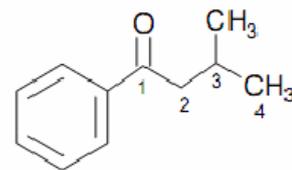
ciclohexanocarbaldehído



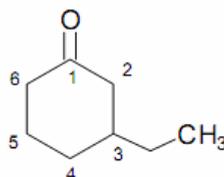
2-pentanona



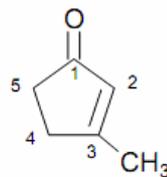
2,6-dimetil-heptan-3-ona



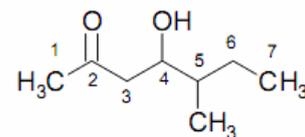
1-fenil-3-metilbutan-1-ona



3-etilciclohexanona



3-metil-2-ciclopentenona



4-hidroxi-5-metilheptan-2-ona

La función aldehído se presenta SIEMPRE en el extremo de una cadena, en cambio la función cetona NUNCA.

Propiedades Físicas

La polaridad del enlace carbonílico lleva a que las moléculas de aldehídos y cetonas se asocien débilmente, lo cual hace que tengan puntos de ebullición mayores que los alcanos con peso molecular semejante. Sin embargo, debido a que no pueden formar puentes de hidrógeno, los aldehídos y las cetonas tienen puntos de ebullición menores que los alcoholes correspondientes. El formaldehído, el aldehído más simple, es gaseoso a temperatura ambiente, pero todos los otros aldehídos y cetonas son líquidos.

Propiedades químicas

Los aldehídos se comportan como **reductores** (ya que pueden oxidarse a ácidos carboxílicos), esto los diferencia de las cetonas (no pueden oxidarse). Los aldehídos se obtienen por oxidación suave de los alcoholes primarios. Las cetonas se obtienen por oxidación de alcoholes secundarios.

Oxidación de Aldehídos y Cetonas

Los aldehídos son rápidamente oxidados para producir ácidos carboxílicos, pero las cetonas no son reactivas hacia la oxidación excepto en condiciones muy vigorosas. Esta diferencia de comportamiento es consecuencia de las diferencias estructurales entre los dos grupos funcionales: Los aldehídos tienen un protón $-CHO$ que puede ser extraído con facilidad durante la oxidación, pero no así las cetonas.

Ácidos Carboxílicos

Presentan en su estructura un grupo llamado carboxilo (**$-COOH$**) por estar formado por los grupos: carbonilo ($C=O$) y oxhidrilo ($-OH$).

Estructura

Los derivados de los ácidos carboxílicos tienen como fórmula general $R-COOH$. Tiene propiedades ácidas; los dos átomos de oxígeno son electronegativos y tienden a atraer a los electrones del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo con lo que se debilita el enlace y es más fácil que se ceda el correspondiente protón, H^+ , quedando el anión del ácido, $R-COO^-$.

Algunos ácidos alifáticos se conocen desde hace cientos de años y sus nombres comunes reflejan sus orígenes históricos. El ácido carboxílico más simple, el ácido fórmico, es el causante de la irritación causada por la

picadura de las hormigas (del latín formica, hormiga). El ácido acético se aisló del vinagre, cuyo nombre en latín es acetum (agrio). El ácido propiónico se consideró como el primer ácido graso, y su nombre deriva del griego protos pion (primera grasa). El ácido butírico se obtiene por oxidación del butiraldehído, que se encuentra en la mantequilla (en latín butyrum). Los ácidos caproico, caprílico y cáprico se encuentran en las secreciones cutáneas de las cabras (capri en latín).

Nomenclatura

Para nombrar un ácido se cambia la terminación -O del alcano correspondiente por -OICO, y se antepone además la palabra ácido.

Ejemplo: **CH₃-CH₂-COOH** ácido propanoico

La función ácido debe ir SIEMPRE en el extremo de una cadena.

nombre IUPAC	nombre común	Fórmula
ácido metanoico	ácido fórmico	HCOOH
ácido etanoico	ácido acético	CH ₃ COOH
ácido propanoico	ácido propiónico	CH ₃ CH ₂ COOH
ácido 2-propenoico	ácido acrílico	CH ₂ =CHCOOH
ácido butanoico	ácido butírico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
ácido 2-metilpropanoico	ácido isobutírico	(CH ₃) ₂ CHCOOH

Propiedades Físicas

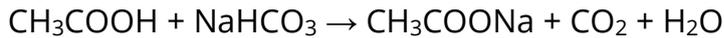
Los ácidos de masa molar baja (hasta diez átomos de carbono) son líquidos incoloros, de olor muy desagradable. El olor del vinagre se debe al ácido acético; el de la mantequilla rancia al ácido butírico. El ácido caproico se encuentra en el pelo y secreciones del ganado caprino. Los ácidos C5 a C10 poseen olores a "cabra". El resto son sólidos cerosos e inodoros a temperatura ambiente. Sus puntos de fusión y ebullición crecen al aumentar la masa molar.

Los ácidos inferiores son solubles en agua; su solubilidad decrece a partir del ácido butírico con el aumento del carácter hidrocarbonado de la molécula. Todos los ácidos son solubles en solventes orgánicos.

Propiedades Químicas

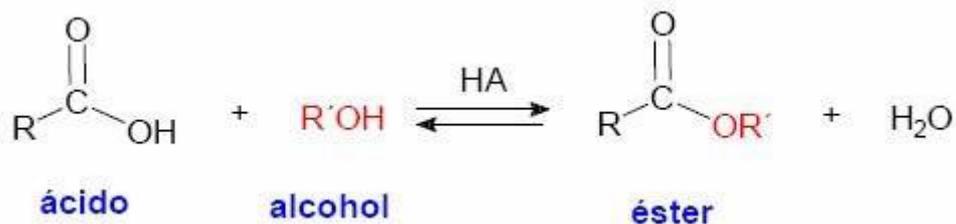
Formación de Sales

Los ácidos carboxílicos reaccionan con bases para formar sales. En estas sales el hidrógeno del grupo OH se reemplaza con el ion de un metal, por ejemplo, Na^+ . De esta forma, el ácido acético reacciona con bicarbonato de sodio para dar acetato de sodio, dióxido de carbono y agua.



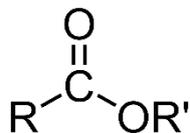
Esterificación

Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes, en presencia de un catalizador ácido, formando ésteres y agua (reacción de esterificación de Fischer).



Ésteres

Los **ésteres** son compuestos orgánicos en los cuales un grupo orgánico R' reemplaza a un átomo de hidrógeno (o más de uno) en un ácido oxigenado.

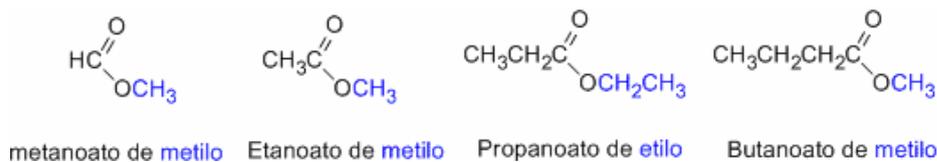


Estructura

Comúnmente cuando se habla de ésteres se hace alusión a los ésteres de ácidos carboxílicos, sustancias cuya estructura es **$\text{R}-\text{COOR}'$** , donde R y R' son grupos alquilo. Sin embargo, se pueden formar en principio ésteres de prácticamente todos los oxácidos.

Nomenclatura

Los ésteres están formados por dos cadenas separadas mediante un oxígeno. Cada una de estas cadenas debe nombrarse por separado y el nombre de los ésteres siempre consiste en dos palabras separadas del tipo alcanato de alquilo. La parte del alcanato se da a la cadena que tiene el grupo carbonilo. La parte alquílica del nombre se da a la cadena que no contiene el grupo carbonilo. Este procedimiento se utiliza sin importar el tamaño de la cadena.



Propiedades Físicas

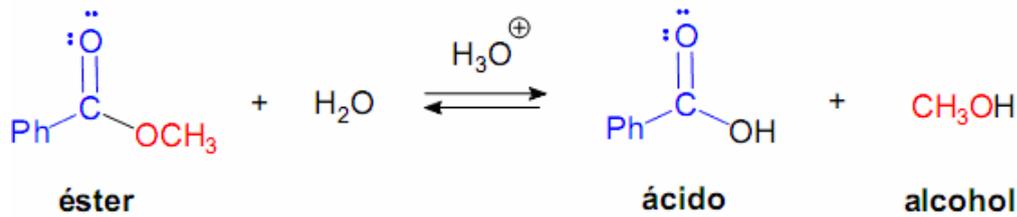
Muchos ésteres tienen un aroma característico, lo que hace que se utilicen ampliamente como sabores y fragancias artificiales.

- butanoato de metilo: olor a piña
- octanoato de heptilo: olor a frambuesa
- etanoato de pentilo: olor a plátano
- pentanoato de pentilo: olor a manzana
- butanoato de pentilo: olor a pera
- etanoato de octilo: olor a naranja.

Propiedades Químicas

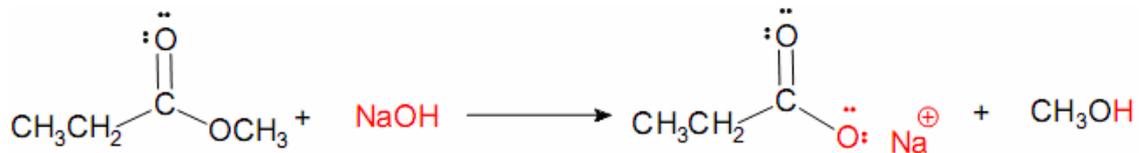
Hidrólisis

Si se sigue el mecanismo en la forma directa se tiene el mecanismo para la reacción de esterificación catalizada por ácido. Si se sigue el mecanismo desde el final **en forma inversa** se tiene el mecanismo de la reacción de hidrólisis, catalizada por ácido, de los ésteres.



Saponificación

Los ésteres se pueden hidrolizar no solo en medio ácido, sino también en medio básico. El proceso de hidrólisis básica de los ésteres se denomina saponificación.



Las reacciones de esterificación se efectúan bajo catálisis ácida, puesto que en ausencia de ácidos fuertes estas reacciones proceden de forma muy lenta. Si está presente una cantidad catalítica de ácido el equilibrio se alcanza al cabo de unas horas, calentando a reflujo una mezcla del ácido carboxílico y del alcohol.

El término saponificación proviene del latín saponis que significa jabón. El jabón se fabrica por hidrólisis básica de las grasas, que son ésteres de la glicerina con ácidos carboxílicos de cadena larga (ácidos grasos).

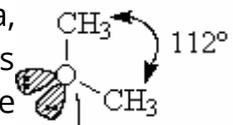
Cuando se hidroliza la grasa con NaOH, se obtiene glicerina (propanotriol) y las correspondientes sales sódicas de los ácidos carboxílicos de cadena larga. Estas sales son lo que conocemos como jabón.

Éteres

Se caracterizan por tener un átomo de oxígeno formando parte de la cadena carbonada (como un eslabón) **R-O-R**.

Estructura

Los éteres pueden considerarse derivados orgánicos del agua, en los cuales los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por radicales alquílicos; es decir, H-O-H por R-O-R'. De este modo, los éteres tienen casi la misma configuración geométrica que el agua. Los enlaces R-O-R` tienen ángulos de enlace aproximadamente tetraédrico (112° en el éter dimetilíco).



Nomenclatura

Los éteres se nombran indicando los dos grupos unidos al oxígeno añadiendo la palabra éter. Si los grupos son diferentes se nombran por orden alfabético, si son iguales se antepone el prefijo "di"

Ejemplos:

CH₃-O-CH₃ dimetileter es un éter SIMPLE (también éter dimetílico, éter metílico o metoximetano)

CH₃-O-CH₂-CH₃ etilmetileter es un éter MIXTO (también éter etil metílico o etoximetano)

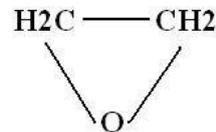
CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃ dietiléter o éter dietílico (etoxietano)

El éter etílico se usaba antiguamente como anestésico.

Existen los éteres cíclicos: Para nombrarlos se usan dos sistemas:

- **Epoxi:** (se denomina epoxi al oxígeno del ciclo y luego el nombre del alcano, según la cantidad de carbonos restantes en el ciclo).
- **Oxa:** (se denomina oxa al oxígeno y se nombra el alcano, pero considerando que el oxígeno es parte del número de eslabones).

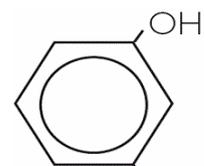
epoxietano o bien oxapropano



Fenoles

Estructura

Son derivados del benceno, por sustitución de uno de sus hidrógenos por un grupo -OH.



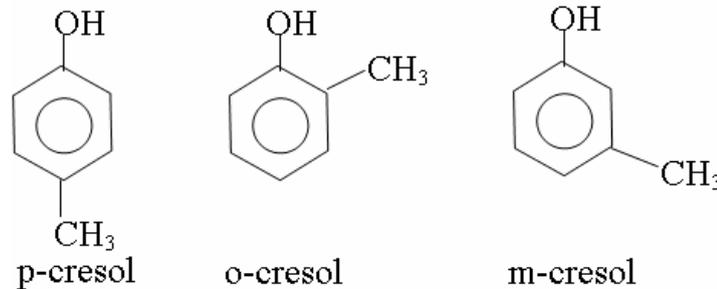
Fenol

Se llaman así, pues por la presencia del grupo -OH, se pensó, en un principio, que se trataba de un alcohol, sin embargo, el fenol no es un alcohol, debido a que el grupo funcional de los alcoholes es R-OH, y en el caso del fenol **es Ph-OH**.

El Fenol es conocido también como ácido fénico pues se vio más tarde que su comportamiento corresponde a los ácidos.

Nomenclatura

Algunos fenoles **disustituídos** tienen nombres comunes que se utilizan frecuentemente. Cuando hay un grupo metilo unido a un anillo fenólico, el nombre del compuesto es **cresol**.



Según IUPAC serían el 4-metilfenol, el 2-metilfenol y el 3-metilfenol.

Propiedades

El **fenol** en forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es C_6H_5OH , y tiene un punto de fusión de $43^\circ C$ y un punto de ebullición de $182^\circ C$. Puede sintetizarse mediante la oxidación parcial del benceno.

Aplicaciones

El fenol es muy utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica como un **potente fungicida, bactericida, antiséptico y desinfectante**, también para producir agroquímicos, policarbonatos, en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico (aspirina) y en preparaciones médicas como enjuagadientes y pastillas para el dolor de garganta.

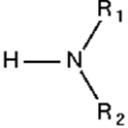
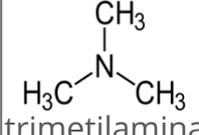
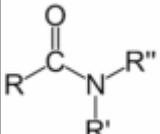
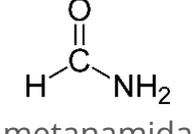
De ser ingerido en altas concentraciones, puede causar envenenamiento, vómitos, decoloración de la piel e irritación respiratoria

Desafortunadamente es uno de los principales desechos de industrias carboníferas y petroquímicas; como consecuencia el fenol entra en contacto con cloro en fuentes de agua tratadas para consumo humano, y forma compuestos fenilclorados, muy solubles y citotóxicos por su facilidad para atravesar membranas celulares.

Funciones Nitrogenadas

Son aquellas que poseen nitrógeno en su molécula. Presencia de uniones C-N.

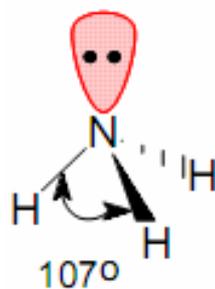
En este módulo se estudiarán solamente las Aminas y las Amidas, por su importancia para la Bioquímica.

Grupo funcional	Tipo de compuesto	Fórmula	Estructura	Sufijo	Ejemplo
Grupo amino	Amina	$R-NR_2$		-amina	 trimetilamina
Grupos amino y carbonilo	Amida	$R-C(=O)N(-R')-R''$		alcanamida	 metanamida

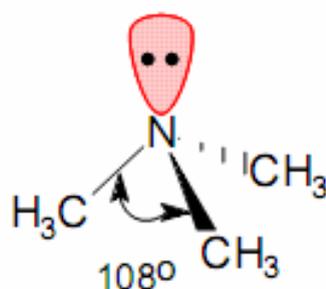
Aminas

Se consideran derivados del amoníaco, porque se sustituyen hidrógenos del amoníaco con radicales alquílicos.

Estructura



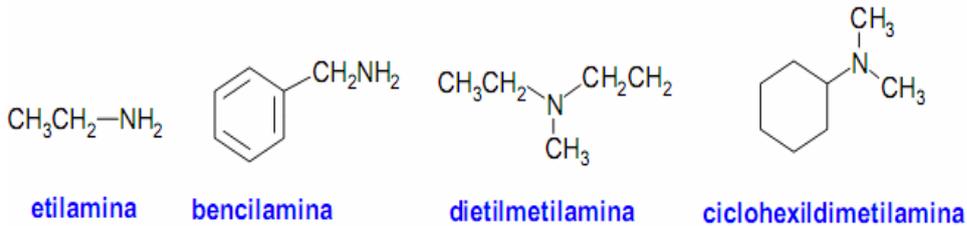
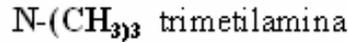
amoniaco



trimetilamina

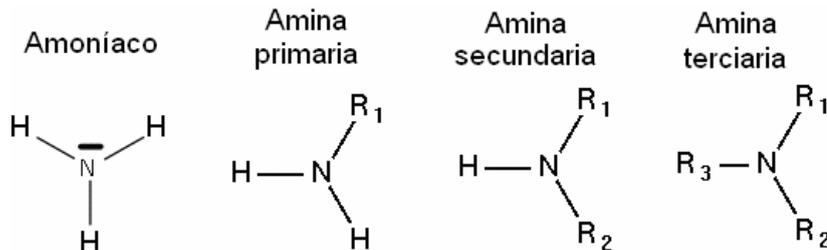
Nomenclatura

Se nombran primero los grupos sustituyentes, **en orden alfabético**, y luego se coloca la palabra amina.



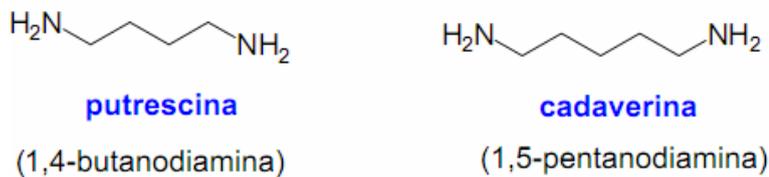
Clasificación de Aminas

De acuerdo al número de hidrógenos sustituidos las aminas se clasifican en: primarias, secundarias y terciarias.



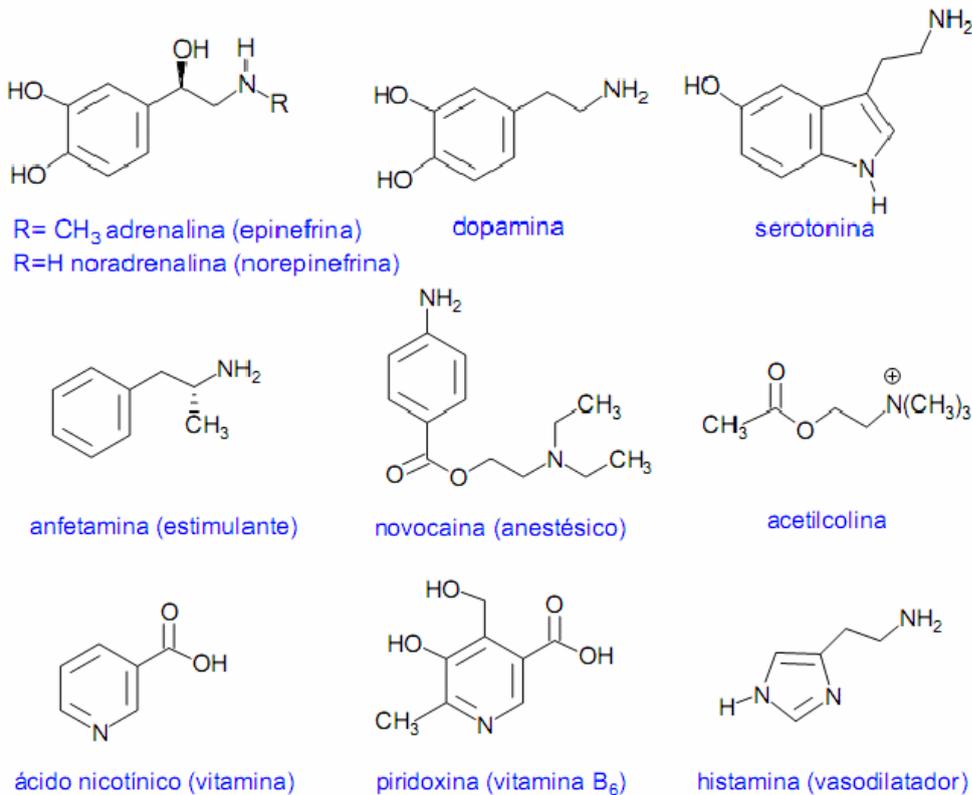
Propiedades Físicas

La propiedad más característica de las aminas es su olor a pescado descompuesto. Algunas diaminas son especialmente pestilentes y sus nombres comunes describen correctamente sus olores.



Las aminas comprenden algunos de los compuestos biológicos más importantes que se conocen. Las aminas funcionan en los organismos vivos como biorreguladores, neurotransmisores, en mecanismos de defensa y en muchas otras funciones más. Debido a su alto grado de actividad biológica muchas aminas se emplean como medicamentos.

A continuación, se muestran las estructuras y los usos de algunas aminas biológicamente activas.

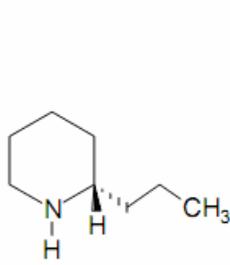


La **adrenalina y la noradrenalina** son dos hormonas secretadas en la médula de la glándula adrenal y liberadas en el torrente sanguíneo cuando nos sentimos en peligro. La adrenalina causa un aumento de la presión arterial y de las palpitaciones, lo que nos prepara para la lucha. La noradrenalina también causa un incremento de la presión arterial y está implicada en la transmisión de los impulsos nerviosos.

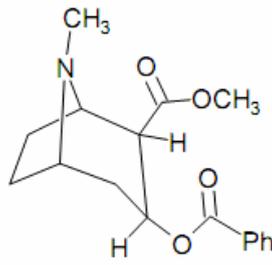
La **dopamina y la serotonina** son neurotransmisores que se encuentran en el cerebro. Los niveles anormales de dopamina se asocian con muchos desórdenes psiquiátricos, incluyendo la enfermedad de Parkinson. La esquizofrenia se debe a la presencia de niveles anormales de serotonina en el cerebro.

La **acetilcolina** es una molécula pequeña e iónica y por tanto altamente soluble en agua. Las moléculas de acetilcolina son liberadas por la membrana pre sináptica difundiendo en la región de contacto entre las prolongaciones nerviosas de dos neuronas adyacentes y dando lugar a la transmisión del impulso nervioso de una célula nerviosa a otra.

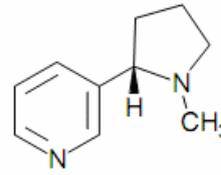
Los **alcaloides** son un grupo importante de aminas biológicamente activas, que son biosintetizadas por algunas plantas para protegerse de insectos y otros animales depredadores. A continuación, se indican las estructuras de algunos alcaloides representativos.



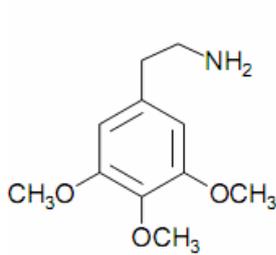
(S)-coniina



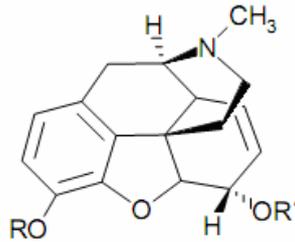
cocaina



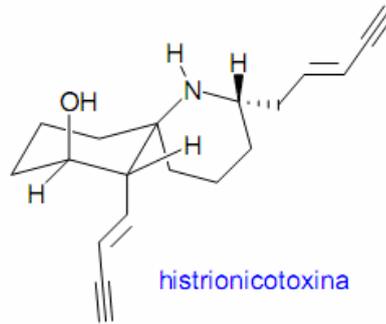
nicotina



mescalina



R = R' = H morfina
R = R' = COCH₃, heroína
R = CH₃, R' = H codeína

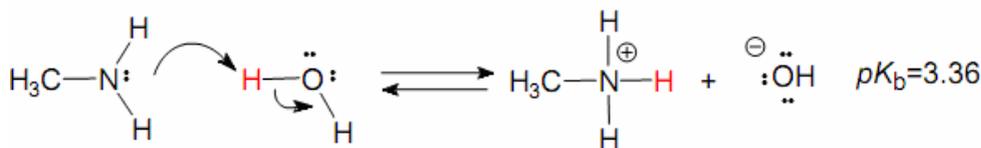
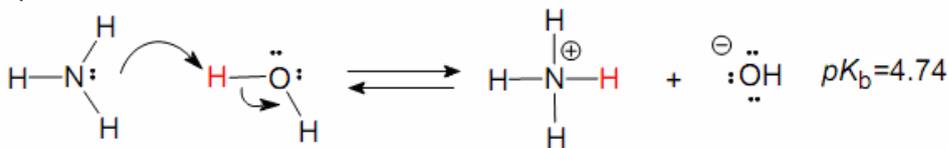


histrionicotoxina

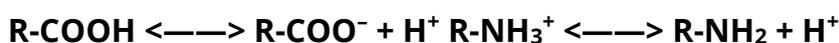
Propiedades Químicas

Basicidad de las aminas

Una amina puede comportarse como una base de Lewis, o como un nucleófilo, debido al par de electrones no enlazantes sobre el átomo de nitrógeno. Una amina puede actuar también como base de Bronsted-Lowry aceptando el protón de un ácido.



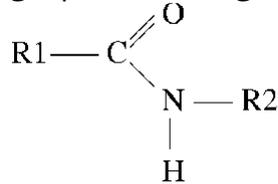
Reacción con ácidos



Se forman los aminoácidos. Cada uno de los 20 α -aminoácidos encontrados en las proteínas se puede distinguir por la sustitución de los grupos-R en el átomo del carbono- α .

Amidas

Se consideran como derivadas de un ácido, en el que se ha reemplazado el grupo -OH del grupo carboxilo por un grupo amino -NH₂



Estructura

Una **amida** es un compuesto orgánico cuyo grupo funcional es del tipo RCONR'R'', siendo CO un carbonilo, N un átomo de nitrógeno, y R, R' y R'' radicales orgánicos o átomos de hidrógeno.

Nomenclatura

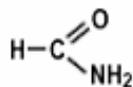
Se cambia la terminación -O del alcano por AMIDA

Clasificación de Amidas

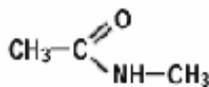
Se clasifican en: amidas primarias o sencillas, secundarias o N-sustituídas y terciarias o N-disustituídas.

Las amidas primarias se nombran sustituyendo la terminación oico o ico del nombre sistemático o vulgar, del ácido del que derivan, por el sufijo amida.

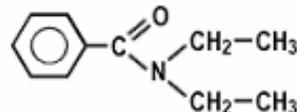
En las amidas sustituídas se antepone al nombre anterior el de los radicales sobre el nitrógeno, precedidos de la letra N.



metanamida
(formamida)



N-metiletanamida
(N-metilacetamida)

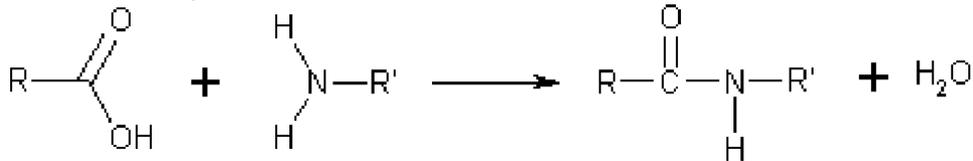


N,N-dietilbenzamida

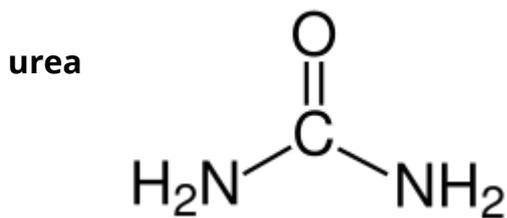
Propiedades Físicas

Todas las amidas, excepto la primera de la serie, son sólidas a temperatura ambiente y sus puntos de ebullición son elevados, más altos que los de los ácidos correspondientes. Presentan excelentes propiedades disolventes y son bases muy débiles.

Se obtienen partir de los ácidos en reacción con aminas.



Entre las amidas merece citarse la carbodiamida o *urea*, que puede considerarse como la diamida del ácido carbónico:



Es el producto de excreción nitrogenado más importante, tanto en el hombre como en los animales.

Existen polímeros que contienen grupos amida. Algunos son sintéticas, como el nailon, pero también se encuentran en la naturaleza, en las proteínas, formadas a partir de los aminoácidos, por reacción de un grupo carboxilo de un aminoácido con un grupo amino de otro. En las proteínas al grupo amida se le llama enlace peptídico.

Compuestos Polifuncionales

Son aquellos que combinan dos funciones dentro de una misma molécula. Por ejemplo: hidroxiaácidos, cetoácidos, hidroxialdehídos, hidroxicetonas, aminoácidos, etc. Veremos ejemplos en la unidad 6, en el estudio de las biomoléculas

Ejercicios de autoevaluación

Actividades de la Unidad V

1. Formula los siguientes compuestos:

- a. pentanol
- b. etanal
- c. 1,2-etanodiol
- d. 2-propanol
- e. 2-metil-2-propanol
- f. ácido butanoico
- g. ácido metanoico
- h. propanona
- i. éter metílico
- j. epoxietano
- k. oxapropano
- l. etiletenileter
- m. metilpropileter
- n. dimetileter
- o. etilpropileter
- p. 2-metilbutanal
- q. 3-hexanona
- r. acetona
- s. etanamida
- t. N-metilmetanamida
- u. Ácido pentanoico
- v. 2-heptanona
- w. 3-metilpentanal
- x. 2,2-dietihexanol
- y. fenol

2. Indica con F o V, según sean falsas o verdaderas las siguientes afirmaciones:

- () a. Al oxidar energicamente un alcohol primario se obtiene un ácido.
- () b. El metanol, es llamado también alcohol metílico.
- () c. El fenol es llamado también ácido fénico y se usaba como antiséptico.
- () d. El etanol es miscible en agua y en solventes orgánicos
- () e. La mayoría de los éteres son líquidos volátiles e inflamables.

() f. El éter etílico se usaba como anestésico

3. Plantea las siguientes ecuaciones químicas:

- a. Oxidación del 2,2-dimetil-1-hexanol.
- b. Reducción de la 2 butanona.
- c. Reacción entre ácido acético e hidróxido de calcio.
¿qué compuesto se forma?

4. Formula los siguientes compuestos:

- a. butilamina
- b. oxapentano
- c. N,N-dimetilpropanamida
- d. 2-propenal
- e. 1-metoxipropano
- f. éter metílico
- g. acetona
- h. etanodial
- i. Metilbutilamina
- j. Propanoato de 2-propenilo
- k. 2-metilpentanal
- l. ácido fórmico
- m. Urea
- n. Propanoato férrico
- o. Heptanoato de butilo
- p. Ácido 3- metil pentanoico
- q. 2,3-pentanodiona
- r. Propenoato de etilo
- s. 2-metilbutanamida
- t. Butil etiléter
- u. Ácido propanodioico
- v. etilpropilamina
- w. trietilamina

5. Responde:

- a. Plantea las reacciones de oxidación de un alcohol secundario.
- b. Menciona las propiedades de los ácidos.
- c. ¿Cuál es la estructura química de las proteínas?

6. Marca la afirmación correcta:

Los elementos químicos más abundantes en los seres vivos son:

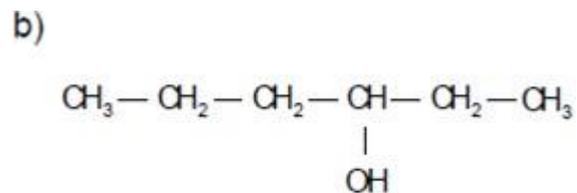
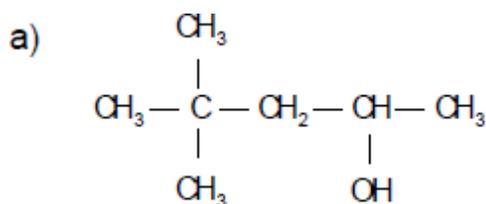
- Agua y proteínas.
- Carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, fósforo y azufre.
- Glúcidos, lípidos, proteínas, ácidos nucleicos.
- Oxígeno, calcio, sodio, nitrógeno, hierro.

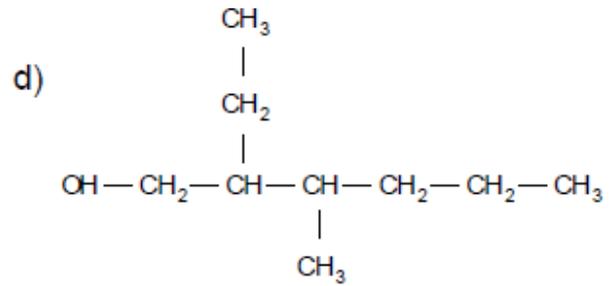
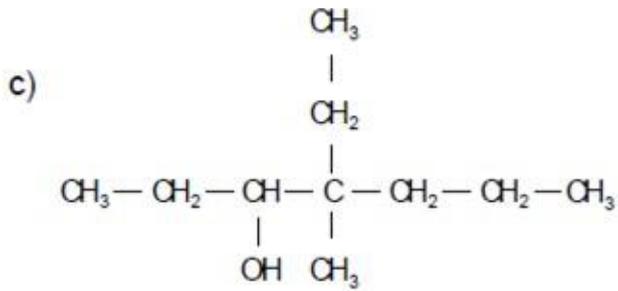
7. Nombra los siguientes compuestos:

- a. **CH₃-CH₂-CH₂-OH**
- b. **N-(CH₃)₃**
- c. **HCOOH**
- d. **CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃**
- e. **HCHO**
- f. **CH₃-CH₂-COOCH₃**
- g. **CH₃-CH₂-COOH**
- h. **CH₃-O-CH₃**
- i. **CH₃-OC-CH₃**
- j. **CH₃-CH₂-CO-CH₂-CH₃**
- k. **CH₃-NH-CH₃**
- l. **CH₃-CH₂-CH₂-CONH₂**

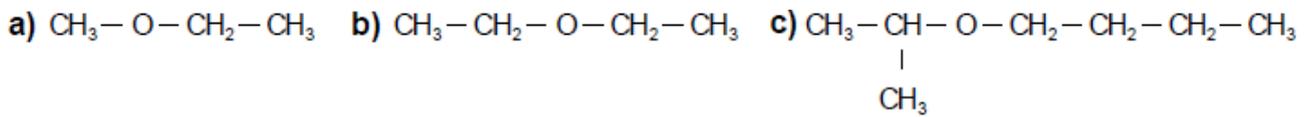
8. ¿Qué concentración debe tener el etanol para ser considerado un antiséptico?

9... Escribe el nombre IUPAC para cada uno de los siguientes alcoholes

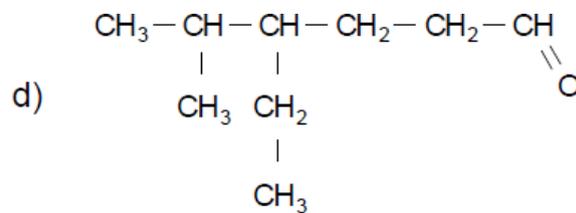
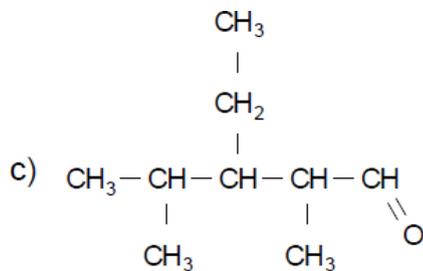
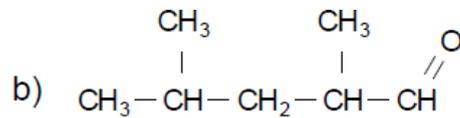
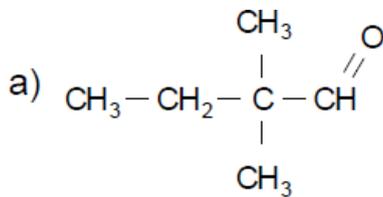




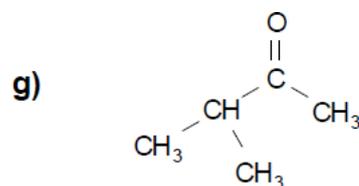
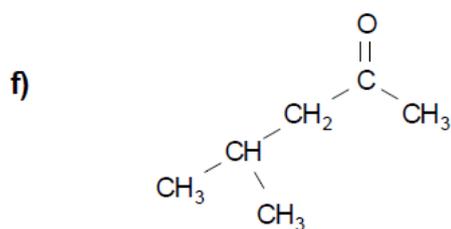
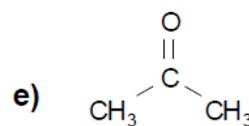
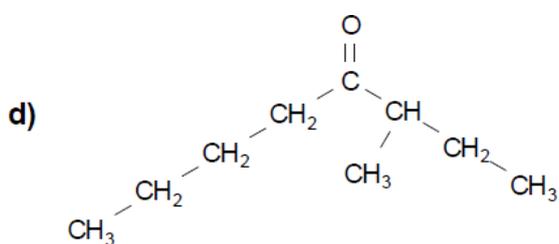
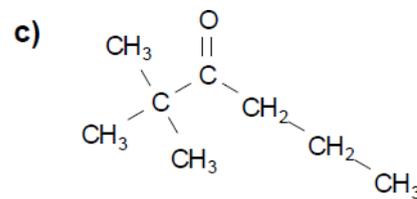
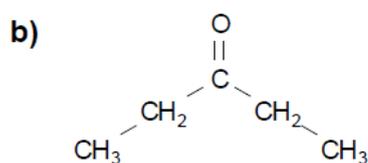
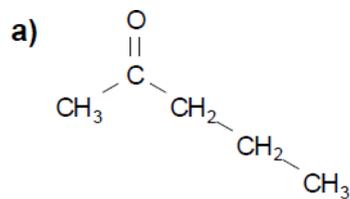
10. Indique los nombres de los siguientes éteres



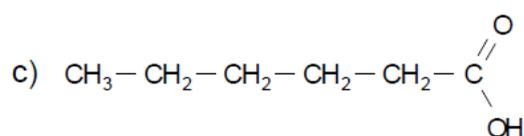
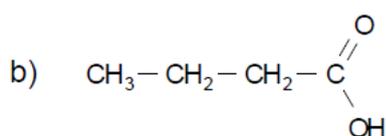
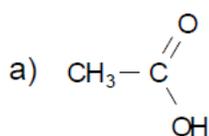
11... Nombre los siguientes aldehídos



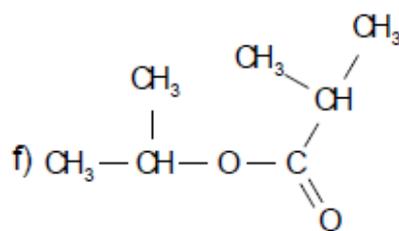
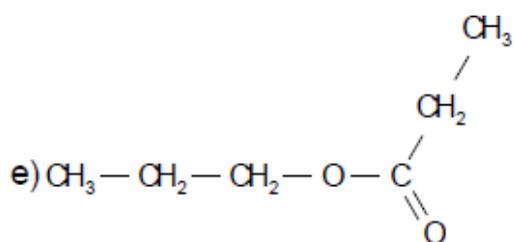
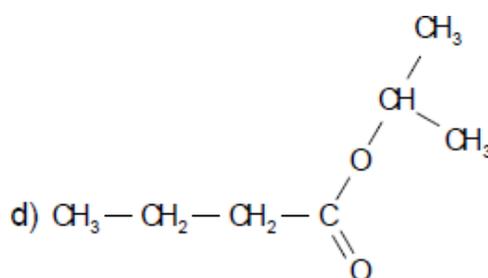
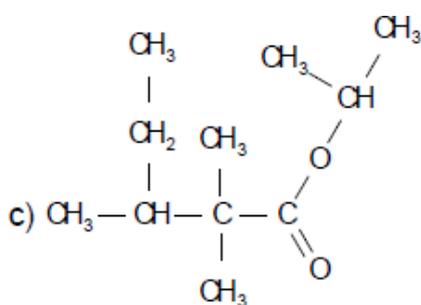
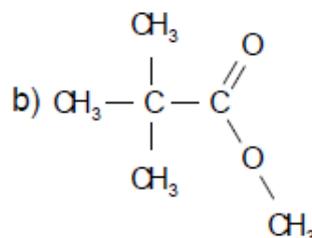
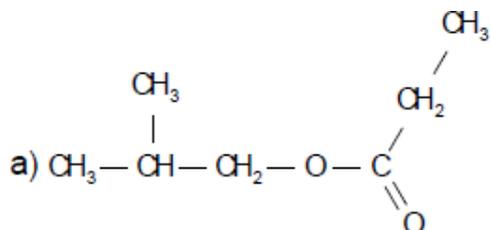
12. Escribe los nombres comunes de las siguientes cetonas.



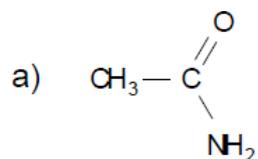
13. Utiliza la nomenclatura IUPAC para dar nombre a los siguientes compuestos.

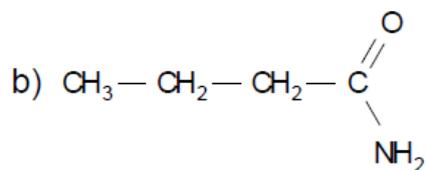


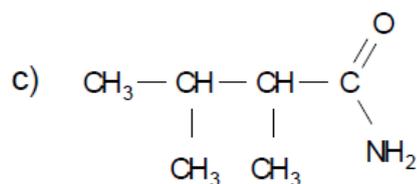
15. Escribe el nombre IUPAC para cada uno de los siguientes ésteres

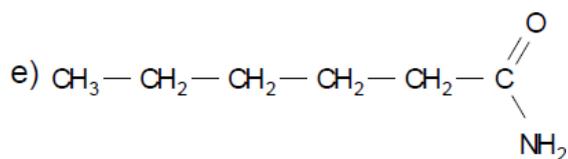


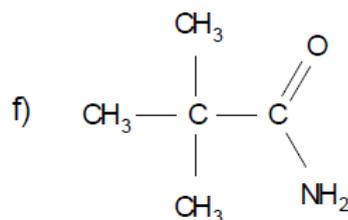
16. Nombra a las siguientes amidas



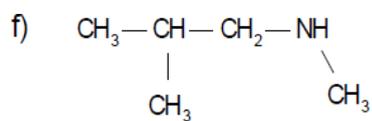


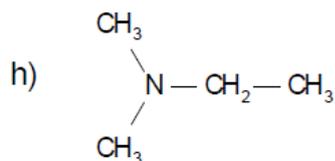






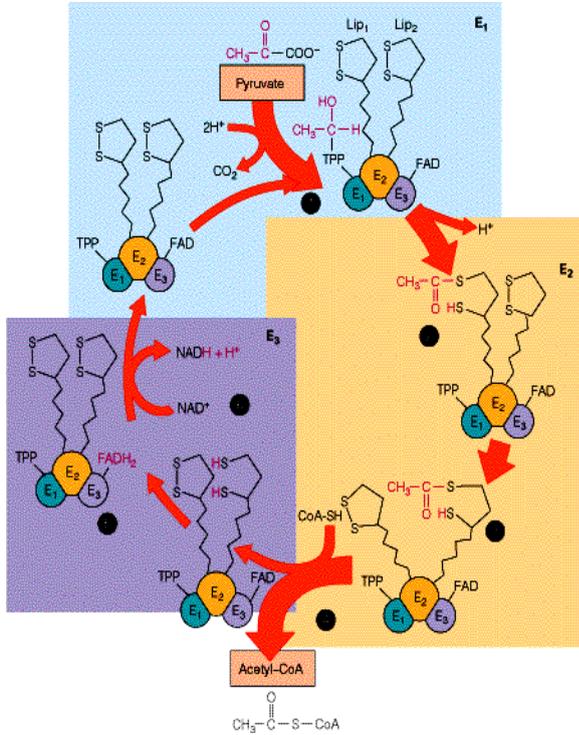
17. Utilizando las reglas IUPAC da nombre a las siguientes aminas.





UNIDAD VI: Macromoléculas biológicas

Introducción a la Bioquímica



La química de la vida presenta ciertas características:

- Está basada ampliamente en compuestos de carbono.
- La gran mayoría de sus reacciones ocurren en medio acuoso, siendo el agua, el compuesto más abundante en los seres vivos.
- Es sumamente compleja. No existe un sistema químico más complejo que la célula.
- Su estructura y regulación se basa en gran medida en grandes polímeros o macromoléculas que, en general, consisten en largas cadenas de subunidades unidas por enlaces covalentes.

- La variada interacción entre estas macromoléculas permite a células y organismos crecer, reproducirse y realizar todas sus actividades.

Metabolismo

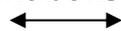
Se denomina metabolismo a todas las transformaciones físicas y químicas indispensables para la conservación de las estructuras esenciales del individuo.

La mayoría de las reacciones químicas que constituyen el metabolismo están ligadas en secuencias llamadas **rutas metabólicas**, de forma que el producto de una de ellas constituye el sustrato de otra. Una representación muy esquemática del metabolismo requiere una ecuación reversible:

moléculas

sencillas + energía

anabolismo



catabolismo

moléculas

complicadas

Anabolismo es el conjunto de reacciones bioquímicas que implican síntesis de moléculas o estructuras más complejas, a partir de moléculas más simples, con gasto de energía.

Catabolismo es el conjunto de reacciones de degradación de moléculas más grandes a otras más sencillas, con liberación de energía.

Aunque son reacciones opuestas, se producen de manera coordinada, dando lugar al **metabolismo**.

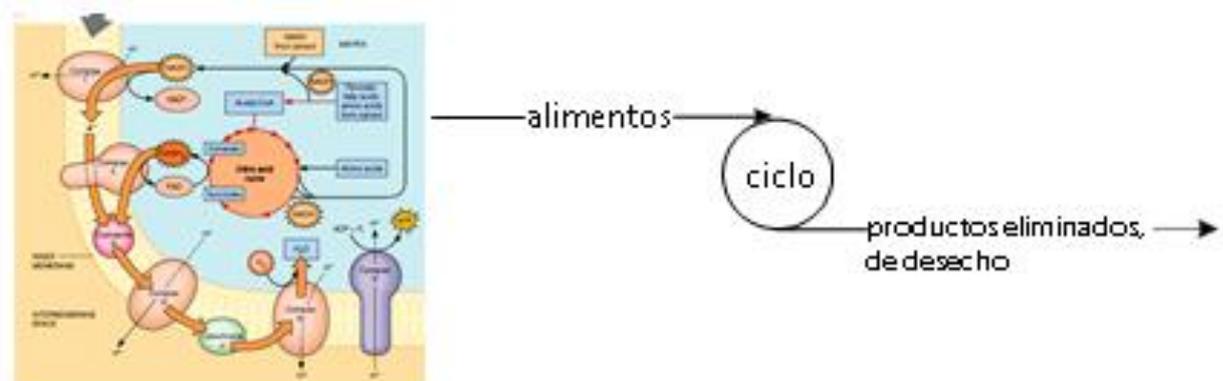
La edad y la salud influyen sobre este equilibrio dinámico. Durante el crecimiento, en el periodo juvenil, el anabolismo supera al catabolismo y el equilibrio se desplaza a la izquierda. Se invierte el proceso en la inanición, estados patológicos, vejez, etc. Con la muerte se desintegran las sustancias orgánicas, que son devueltas totalmente desintegradas al medio.

Características o rasgos del metabolismo

Entre los rasgos más sobresalientes del metabolismo se destacan:

Los ciclos bioquímicos

Una serie de reacciones se repite cíclicamente. En estos ciclos metabólicos "entran" algunas sustancias – por ejemplo, los alimentos o sus derivados- y "salen" otras, ya inservibles, pero hay numerosos compuestos que participan del ciclo, destruyéndose y regenerándose posteriormente:



La cinética

Las reacciones bioquímicas son asombrosamente veloces a temperatura ambiente, por la presencia de catalizadores biológicos (enzimas).

La constante y ajustada regulación

El sistema nervioso, hormonas, enzimas y vitaminas controlan y coordinan constantemente el metabolismo, poniendo en juego los sistemas de retroalimentación que posee nuestro organismo.

Las macromoléculas biológicas

Numerosas moléculas biológicas, como las proteínas y los ácidos nucleicos, son muy grandes, consisten en miles de átomos y se denominan **macromoléculas**. De éstas, también muchas son **polímeros**, que se producen al enlazarse compuestos orgánicos pequeños, llamados monómeros.

Como estas moléculas son vitales para la vida, el metabolismo se centra en sintetizar estas moléculas, en la construcción de células y tejidos, o en degradarlas y utilizarlas como recurso energético en la digestión.

Por ejemplo, los 20 tipos comunes de monómeros de aminoácidos se pueden enlazar en sus extremos de maneras incontables para formar los polímeros que se denominan proteínas.

Las principales familias de moléculas orgánicas se polimerizan dando origen a los cuatro grandes tipos macromoleculares presentes en los organismos:

- Azúcares → polisacáridos
- ácidos grasos → triglicéridos / lípidos de membrana
- aminoácidos → proteínas
- nucleótidos → ácidos nucleicos

Glúcidos

Ampliamente distribuidos en la naturaleza, en todos los organismos vivos, con roles funcionales y estructurales, conforman un grupo de compuestos, cuyo rango de PM varía entre menos de 100 y más de 1.000.000.

Los carbohidratos forman parte del recubrimiento que rodea las células vivas, también son parte de los ácidos nucleicos que llevan la información

genética y algunos se utilizan como medicamento. Constituyen la **fente primaria de energía para nuestro organismo.**

Una mezcla de lactosa y sacarosa conforma el vehículo más usado en la preparación de remedios homeopáticos.

A su vez, el jarabe simple, constituye el vehículo más usado para administrar fármacos solubles en agua y especialmente fármacos de uso pediátrico. Las características propias del azúcar (sacarosa) que permiten este uso son: su acción conservante, edulcorante y viscosante (hace que el sabor dulce permanezca más tiempo en la boca).

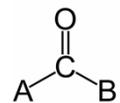
Estructura de los glúcidos

Una primera definición de glúcidos, sacáridos, hidratos de carbono o carbohidratos, se refiere a su fórmula general:



Los glúcidos se componen de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno en proporción aproximada de un átomo de carbono por dos de hidrógeno y uno de oxígeno.

Presentan en su molécula el grupo carbonilo, característico de aldehídos y cetonas.



Se observa que:

- Son compuestos ternarios, compuestos por tres elementos: **C**, **H** y **O**.
- Con respecto a los subíndices: **m ≥ n**
- Finalmente: la cantidad de átomos de hidrógeno duplica a la de átomos de oxígeno.

Como la relación atómica entre estos dos elementos: 2:1, es igual a la del agua, antiguamente se escribió como fórmula general $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ dando origen al nombre, ya bastante abandonado, de "hidratos de carbono".

Esta denominación induce a error, pues en la molécula de los glúcidos no existe agua; por lo tanto, en la actualidad, se prefiere decir glúcidos (de glikis = dulce), aludiendo al sabor dulce de la mayoría de estas sustancias.

Existen otros compuestos que responden a la fórmula general de los glúcidos, pero sin embargo no pertenecen a esta familia.

Metanal	H-CHO	CH ₂ O
Ácido etanoico	CH ₃ -COOH	C ₂ H ₄ O ₂
Ácido láctico	CH ₃ -CHOH-COOH	C ₃ H ₆ O ₃

Ante esta dificultad se recurre a un criterio funcional:

Los Glúcidos son poli alcoholes, acompañados por grupos Aldehído o Cetona en su molécula (polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas)

Clasificación de Glúcidos

Los glúcidos por lo general se clasifican en dos grupos:

- a. **Azúcares Simples o Monosacáridos:** llamados también osas, como la glucosa y la fructosa que no pueden convertirse por hidrólisis en azúcares más pequeños
- b. **Azúcares Complejos:** llamados también ósidos, están formados por dos o más azúcares simples enlazados, pueden por hidrólisis separarse en glúcidos simples, por ejemplo: sacarosa (glucosa-fructosa).
 - **Oligosacáridos:** hasta 10 unidades de monosacáridos, di, tri, tetrasacáridos.
 - **Polisacáridos:** los más grandes son condensaciones de otros más pequeños, a través de uniones acetales o glicosídicas, generalmente, más de 10 unidades.

De acuerdo con la clase de monómero que constituye a un polisacárido, se los clasifica en:

- ✓ **Homopolisacárido:** constituido por una sola clase de monosacárido. Ej. Almidón, celulosa.
- ✓ **Heteropolisacárido:** constituidos por dos o más clases de monosacáridos. Ej. Ácido Hialurónico.

Monosacáridos

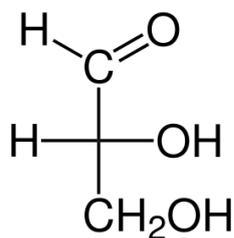
Las **osas**, también llamadas monosas, monosacáridos, azúcares sencillos, etc. tienen tres características principales:

- El mencionado subíndice m adquiere valor numérico entre 3 y 8.
- Presentan al menos una función carbonílica ($C=O$)
- Por hidrólisis, no pueden ser descompuestos en otros glúcidos.

Los monosacáridos (azúcares simples) pueden dividirse en aldehídos polihidroxilados, también llamados aldosas; o bien en cetonas polihidroxiladas, llamadas cetosas.

De éstos, los monosacáridos más sencillos son los que cuentan con tres átomos de carbono en su estructura, y se les conoce como triosas.

Gliceraldehído es el nombre dado a la aldosa formada por tres átomos de carbono (aldotriosa).

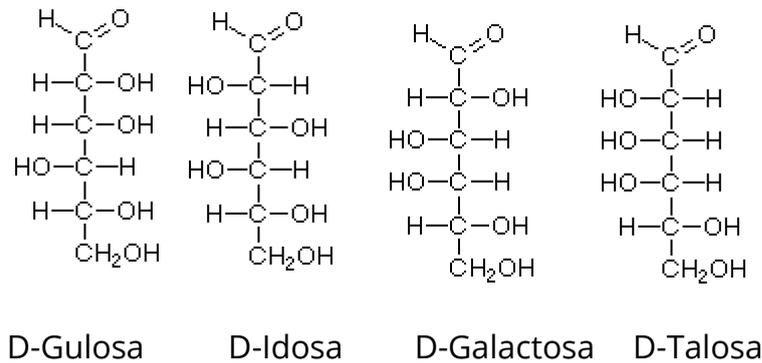
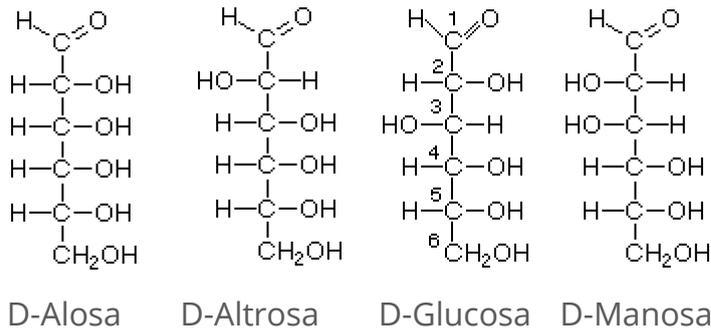


Nomenclatura

Con un prefijo apropiado se señala el número de átomos de carbono de cada compuesto.

triosa	$C_3H_6O_3$	pentosa	$C_5H_{10}O_5$
tetrosa	$C_4H_8O_4$	hexosa	$C_6H_{12}O_6$

Si bien todas estas osas existen, las de mayor trascendencia biológicas e industrial son las **hexosas**.

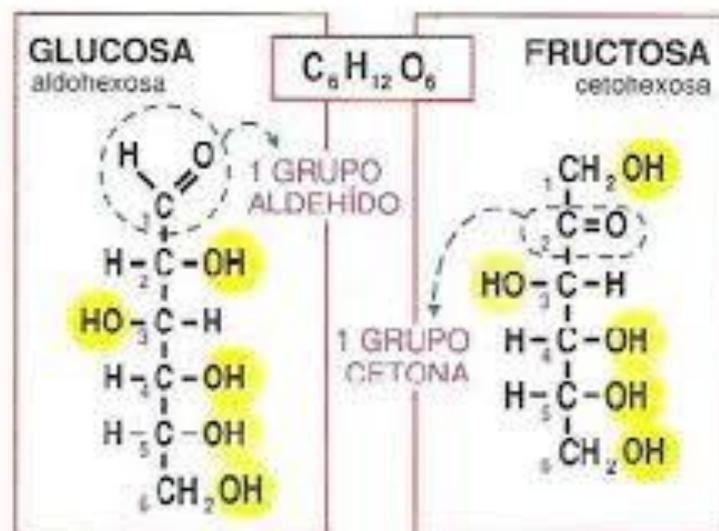


En cuanto a los grupos funcionales: en las osas hay (m-1) funciones alcohólicas, acompañadas por una función aldehído o una función cetona lo cual queda incorporado al nombre.

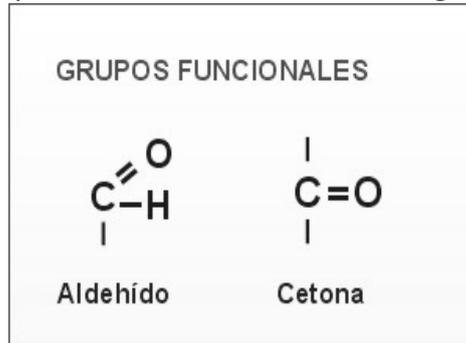
Ejemplo: aldohexosa y cetohexosa

En sus respectivas moléculas hay:

- Una cadena de 6 átomos de carbono; $(6 - 1) = 5$ grupos funcionales alcohólicos.

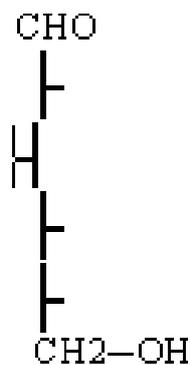


- b. Un grupo funcional **aldehído** o un grupo funcional **cetona**.

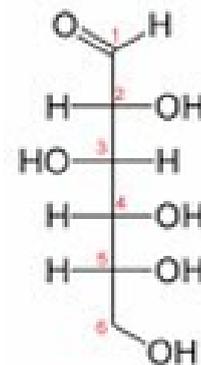


Es muy ventajosa la adopción de un esquema simplificado de las estructuras moleculares de las hexosas, al menos para orientarse en las primeras etapas:

- Sobre un plano se traza una recta vertical, que equivale a la cadena carbonada.
- Se explicita a las dos funciones extremas: el alcohol primario (CH₂OH, en C₆) y el aldehído (CHO, en C₁), para facilitar comparaciones.
- De los grupos funcionales restantes, **se dibuja únicamente un segmento** corto y perpendicular a la recta para representar al **grupo oxhidrilo**. Se prescinde totalmente del átomo de hidrógeno que le acompaña.

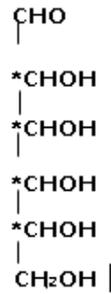


Que representa a:

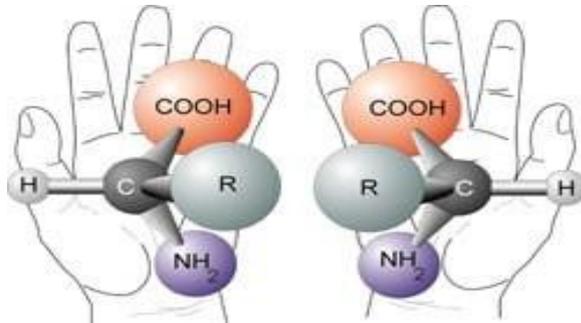


Estereoisomería

Cuando se escribe la fórmula acíclica, o abierta, de la glucosa (2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal) de ordinario sólo se presenta atención a los grupos funcionales. Pero, en una observación más detallada, se comprueba que hay 4 átomos de carbono **asimétricos** marcados con asteriscos:



Un **carbono asimétrico (o quiral)** es aquel carbono que está unido a cuatro radicales o sustituyentes distintos. Las moléculas que poseen carbonos asimétricos presentan **estereoisomería**.



Cuando un compuesto tiene al menos un átomo de Carbono asimétrico o quiral, puede formar dos variedades distintas llamadas estereoisómeros.

ópticos, enantiómeros o formas quirales, aunque todos los átomos están en la misma posición y enlazados de

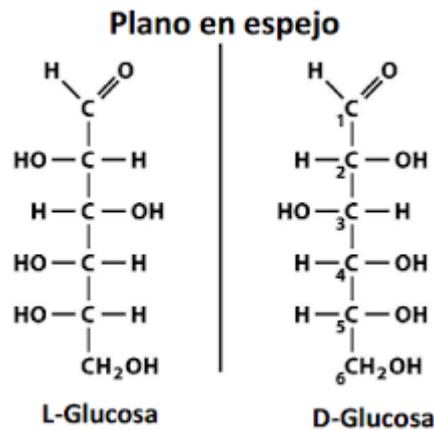
igual manera. Los isómeros ópticos no se pueden superponer y uno es como la imagen especular del otro, como ocurre con las mano derecha e izquierda. Presentan las mismas propiedades físicas y químicas pero se diferencian en que, en disolución, desvían el plano de la luz polarizada en diferente dirección: uno hacia la derecha (en orientación con las manecillas del reloj) y se representa con la letra (R),(D) o el signo (+)(isómero dextrógiro o forma dextro) y otro a la izquierda (en orientación contraria con las manecillas del reloj) y se representa con la letra (S),(L) o el signo (-)(isómero levógiro o forma levo).

El número de isómeros posibles se puede calcular como 2^n , siendo n , el número de carbonos asimétricos. Consecuentemente, el cálculo teórico indica que para una aldohexosa habrá:

$$2^4 = 16 \text{ estereoisómeros ópticos}$$

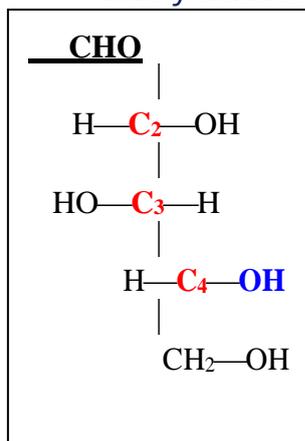
(Todos ellos existen, habiendo sido aislados e identificados). Ocho de ellos son dextrógiros y los otros son sus imágenes especulares levógiros.

Glucosa, fructosa y casi la totalidad de los monosacáridos **que se encuentran en la naturaleza**, tienen la configuración R o D- (**dextrógiro**). Esto implica, además, que tienen el grupo -OH del carbono número 5 hacia la derecha. Todos estos se conocen como azúcares D y son los naturales. Por el contrario, los azúcares L, tienen el grupo -OH hacia la izquierda. Así, un azúcar L, es la imagen especular (enantiómero) del azúcar D correspondiente.



Nota:

- Las notaciones D y L **no se relacionan** con la dirección en que un azúcar dado hace rotar la luz polarizada, un azúcar D puede ser dextro o levógiro, el prefijo D indica hacia donde se orienta el grupo -OH. Ocurre que antes de la adopción del sistema R,S, se usaba D y L para levo y dextro.



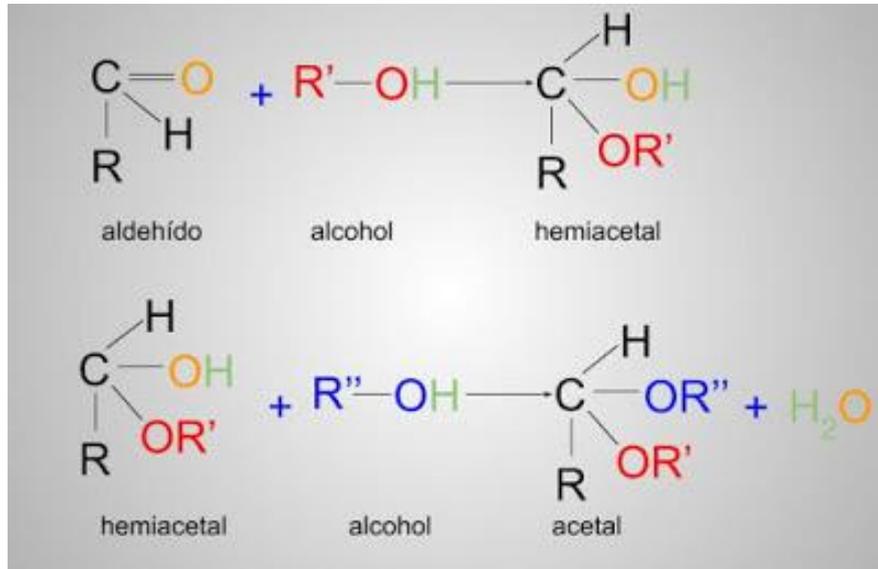
Ejemplo: Observa este caso para una mejor comprensión de lo antedicho:

Si analizamos el **C₂**, veremos que es R (dextrógiro) el **C₃**, es S (levó- giro), y el **C₄** es R (dextrógiro), sin embargo, el azúcar es D ya que el - **OH** está a la derecha, (D - Xilosa)

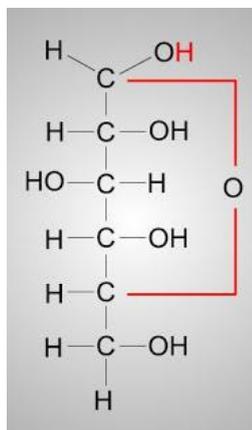
Hemiacetalización intramolecular

Las moléculas de glucosa y otros monosacáridos en solución son más bien anillos, no las cadenas rectas de átomos de carbono tal como vimos hasta aquí. El grupo carbonilo de un aldehído y de una acetona puede adicionar a

un alcohol, formando un hemiacetal, cuando se cataliza la reacción con un ácido inorgánico. La ruptura del doble enlace, entre los átomos de carbono y de oxígeno del carbonilo, permite la incorporación del alcohol, que separa un átomo de hidrógeno del resto de la molécula:

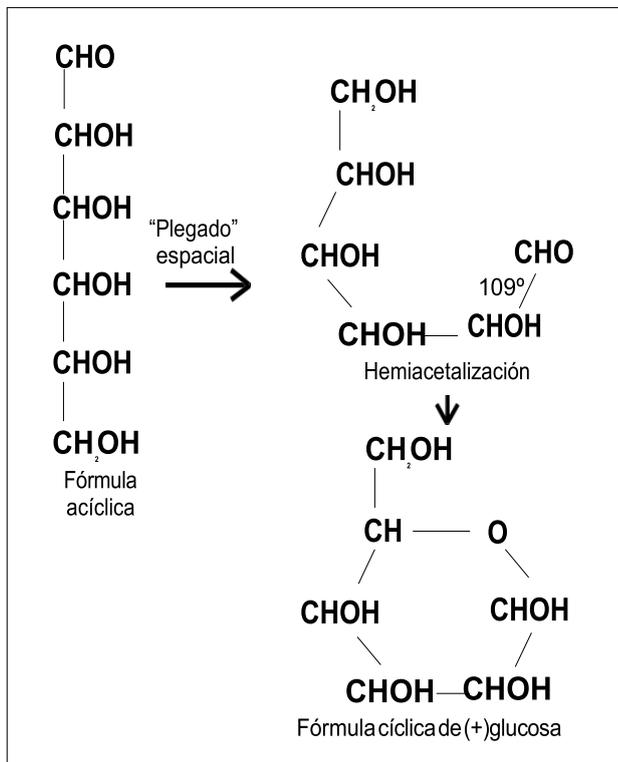


No hay impedimento para que entre la función aldehído y alguna de las funciones alcohólicas de la (+) glucosa, haya: una hemiacetalización interna



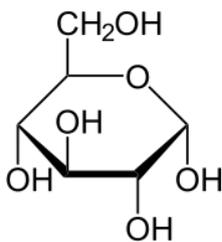
La función aldehído, del C₁, abre su grupo carbonilo y allí fija el hidrógeno y el resto alcohólico del C₅.

En la hemiacetalización intramolecular se verifica:



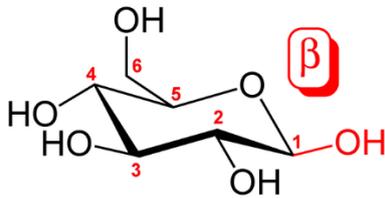
- La apertura del doble enlace carbono-oxígeno del carbonilo ubicado en C₁.
- Un átomo de hidrógeno del grupo funcional alcohólico del C₅ migra hacia el C₁, formando un oxhidrilo.
- En consecuencia, continúan habiendo 4 funciones alcohólicas secundarias (de C₁ a C₄) y una primaria, en C₆.
- El átomo de oxígeno une covalentemente al C₁ y al C₅, aunque la ligadura aparezca por el momento extrañamente alargada.

-Se constituye un **anillo**, entre los 5 átomos de carbono y el átomo de oxígeno, vale decir, es un **ciclo hexagonal**. Por este motivo esta estructura es una **fórmula cíclica**, la **α -D-glucopiranos**a (si el OH del C 1 está hacia abajo, y es beta si el OH está hacia arriba)



Para establecer la fórmula cíclica de la (D) glucosa se toma la fórmula abierta, dibujada en el plano, pero en rigor, cada átomo de carbono es tridimensional, y los enlaces están tetraédricamente orientados. El ángulo entre dos covalencias sucesivas es de 109°. Luego, la fórmula acíclica está "plegada" y el C₅ queda ubicado cerca del C₁. Es dicha proximidad la que posibilita la hemiacetalización propuesta, que cierra el anillo, resultando una **configuración tipo silla**.

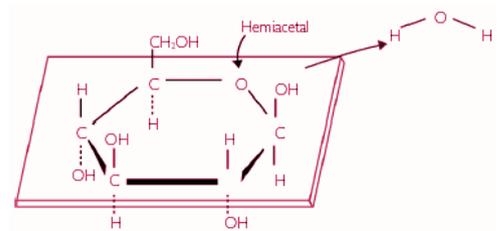
Vemos a continuación el isómero beta:



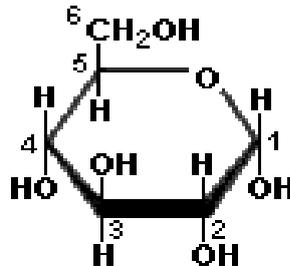
Proyecciones de Haworth

La representación en el espacio de las fórmulas cíclicas de los glúcidos se simplifica notablemente con el empleo de las **proyecciones de HAWORTH**.

- Se “aplana” el anillo hexagonal, y se dispone perpendicularmente a la hoja de papel. La mitad dirigida “hacia delante” se marca con trazos gruesos, afinados hacia sus extremos.

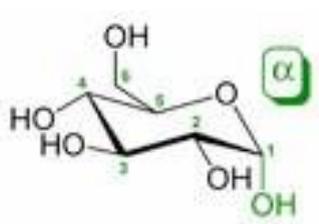
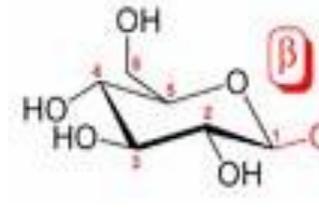


- ...En cada vértice hay un átomo de carbono –no visible– numerado a partir del átomo de oxígeno que integra el anillo.



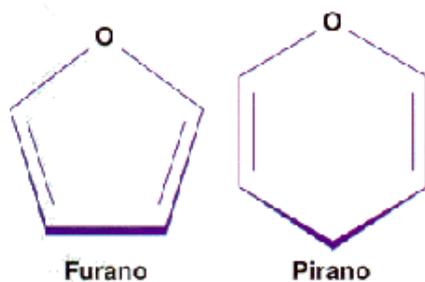
- Se suprimen los átomos de hidrógeno y solo se muestran los grupos - OH, la función primaria, etc., unidas por segmentos rectos y perpendiculares al anillo. A veces, las covalencias que están “por encima” del plano hexagonal se distinguen de las que se sitúan “por debajo”. Las rayas son más finas, o están cortadas.

En todos los casos ya comentados de estereoisomería, tiene gran importancia la ubicación relativa de átomos y grupos funcionales. En todas las moléculas (D) glucosa se ha constatado que, con respecto al anillo hexagonal:

<p>Hay dos grupos oxhidrilo –los de C₂ y C₄– dirigidos hacia abajo</p>	<p>Mientras que el oxhidrilo restante: C₃, y la función alcohol primario: CH₂OH, se orientan hacia arriba.</p>
<p>Pero las dos variedades moleculares: α -glucosa y β -glucosa, detectadas por la mutarrotación, son distintas porque difieren en el C₁, el átomo de carbono vecino al de oxígeno:</p>	
<p>En α -glucosa, el grupo oxhidrilo del C₁ también se dirige hacia abajo.</p>	<p>En β -glucosa, el grupo oxhidrilo del C₁ se dirige hacia arriba.</p>
<div style="text-align: center;">  <p>α-D-glucopiranososa</p> </div>	<div style="text-align: center;">  <p>β-D-glucopiranososa</p> </div>

Mutarrotación

Cuando un monosacárido de cadena abierta se cicla a forma piranososa (ciclo de 6 miembros como pirano) o furanososa (ciclo de 5 miembros como furano), el carbono 1 (que formaba el carbonilo) experimenta una quiralidad, (pasa a tener sus 4 sustituyentes diferentes) y es llamado **carbono anomérico** ya que genera los dos isómeros, **alfa y beta**, los cuales se denominan: **anómeros**.



Hay dos métodos para cristalizar D-glucosa:

Enfriamiento gradual de la solución acuosa

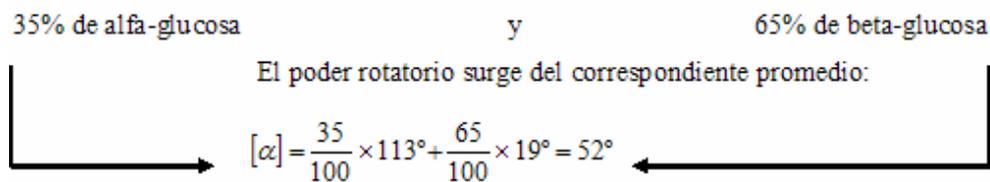
o

Enfriamiento de una solución, previamente calentada a ebullición.

La glucosa obtenida se distingue con letras griegas: α-D-glucosa o β-D-glucosa.

Cuando cada variedad se disuelve en agua y se mide su poder rotatorio en ese preciso momento resultan **poderes rotatorios extraordinariamente distintos**, dejadas las soluciones en reposo, sea de una u otra variedad, su actividad óptica se modifica y al cabo de cierto tiempo, las dos alcanzan el mismo valor, 52°.

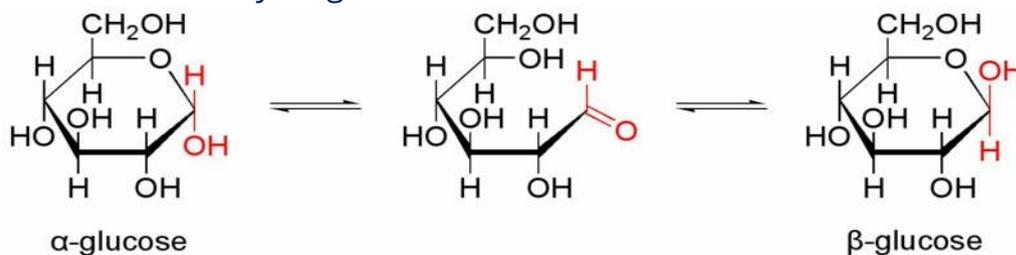
El valor anotado se debe a que, en la solución final –que es la habitualmente ensayada- están presentes ambas variedades, en una proporción constante:



El hecho constatado se denomina **mutarrotación** (mutare = cambiar). Es interpretado como un caso especial de tautomería α y β, **transformables entre sí**.

La **mutarrotación** es un fenómeno que ocurre en monosacáridos con más de 5 átomos de carbono, referido a la rotación que sufre el carbono anomérico (isómero con estructura cíclica) al pasar de una forma a la otra. Puede pasar de un enlace de carbono alfa a uno beta, o viceversa.

En la serie "D", por convención si la disposición del OH es hacia arriba lo llamamos beta, si es hacia abajo lo denominamos alfa, ocurriendo lo contrario en la serie "L". Para pasar de un estado al otro debe pasar primero por el estado de cadena abierta. En la mutarrotación el anillo se abre reversiblemente y luego se cierra.



Propiedades Físicas de las hexosas

Las propiedades de la glucosa y de la fructuosa, extensibles a otras osas, son:

- Sólidos blancos, solubles en agua, de sabor marcadamente dulce
- Sus soluciones concentradas: jarabes, almíbares, etc., son viscosas, impidiendo la cristalización.
- Por calentamiento moderado, funden y descomponen, dando una masa semisólida: el "caramelo". Si se continúa el calentamiento, carbonizan.

Propiedades Químicas de las hexosas

Por tener dos clases de grupos funcionales, carbonilo e hidroxilo, las propiedades químicas de los glúcidos, responden a las correspondientes a estas familias.

Las fórmulas acíclicas, o de cadena abierta son útiles para explicar algunas reacciones químicas:

Carácter Reductor

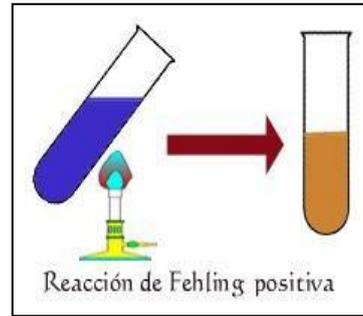
La oxidación suave de la glucosa transforma la función aldehído en función ácido.

Un agente oxidante más potente –el ácido nítrico– oxida simultáneamente a la función aldehído y a la función alcohol primario, la fructosa en cambio, no procede de esta manera, sino que la oxidación destruye su molécula.

Debido a su oxidación, las aldohexosas son agentes reductores

Esto se verifica usando el reactivo de Fehling pues la reducción de las sales cúpricas a cuprosas hace virar el reactivo del azul al rojo ladrillo (Cu^{+2} pasa a Cu^{+1}).

El grupo carbonilo se oxida pasando a grupo ácido. Esta propiedad es **característica de las aldosas** y permite **diferenciar aldosas de cetosas** (Ej: la glucosa dará positiva esta reacción, pero la fructosa no)



Hidrogenación

Con hidrógeno, catalizado por níquel, **se convierten las funciones aldehído o cetona en funciones alcohólicas**. Con las dos hexosas se obtiene un mismo polialcohol.

Una reducción más intensa, conducida en condiciones especiales, suministra hexano normal:



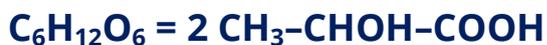
Fermentación

Diversos microorganismos provocan la descomposición química de la glucosa y la fructuosa.

En la **fermentación alcohólica**, la levadura de cerveza las desdobla en etanol y dióxido de carbono:



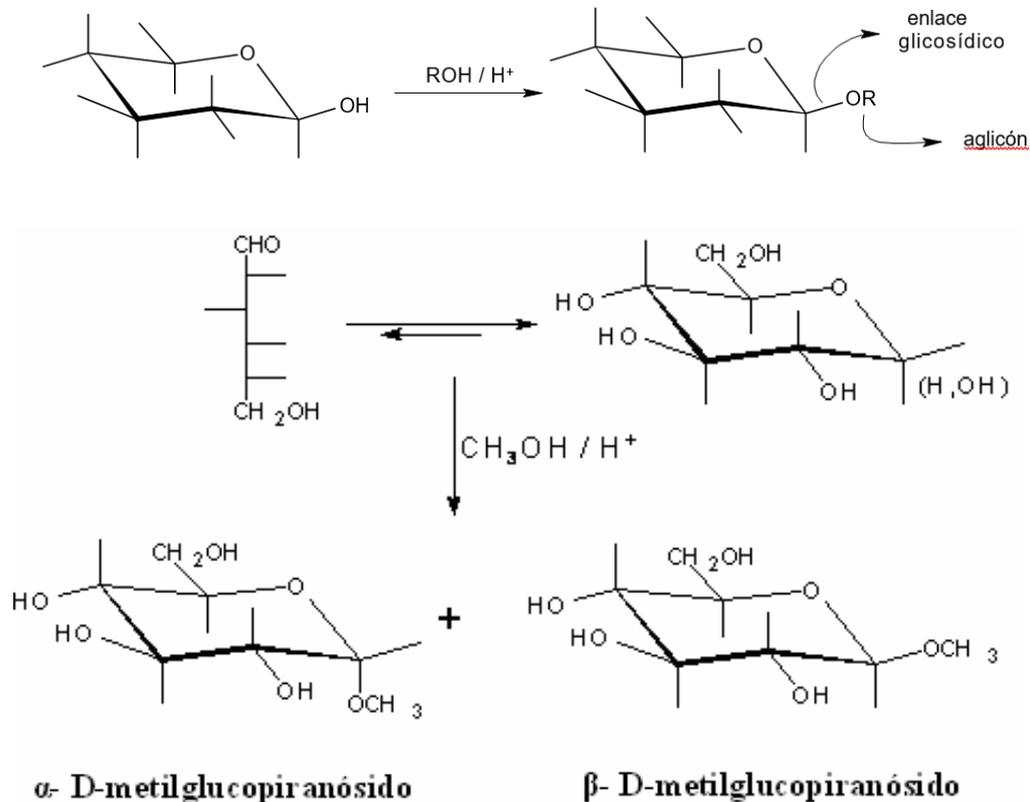
Los bacilos lácticos, por su parte, provocan la **fermentación láctica**, convirtiendo las hexosas en ácidos lácticos: $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3$



Formación de glicósidos

Una de las reacciones más importantes de los monosacáridos es la reacción del carbono anomérico (del anillo de furanosa o piranosa) con un alcohol para dar un **glicósido**. El enlace formado recibe el nombre de **enlace glicosídico**. El grupo hemiacetal de la forma cíclica de un azúcar puede ser transformado en un acetal por reacción con los alcoholes en presencia de ácidos. El OH anomérico ha sido reemplazado por un grupo alcóxido. A partir del enlace no es más un azúcar, es un glicósido.

Estos glicósidos, al igual que cualquier acetal, son estables en agua, no están en equilibrio con la forma libre, no mutarrotan en solución acuosa y pueden ser reconvertidos en el azúcar original por hidrólisis ácida en medio acuoso.



Los enlaces glicosídicos se denominan α o β dependiendo de si el átomo de oxígeno en el acetal está debajo (α) o encima (β) del anillo.

Los **acetales no deben ser confundidos con los éteres**, ya que sus propiedades son muy diferentes:

- Se obtienen en condiciones suaves de reacción.
- Son hidrolizados con facilidad en medio ácido, con ruptura del enlace glicosídico y la formación del hemiacetal correspondiente.

Los glicósidos (glucósidos o heterósidos) están ampliamente distribuidos en la naturaleza. Se componen por un azúcar (glucón) y una sustancia no glucídica llamada aglicón, aglicona o genina, siendo esta última, la más importante y útil en bioquímica y farmacología.

Muchas moléculas biológicamente activas se hallan bajo la forma de glicósidos o heterósidos:

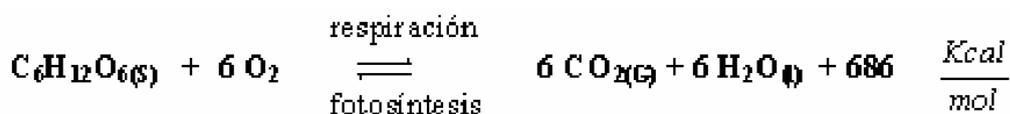
- Glucósidos antraquinónicos: contienen una aglicona derivada de la

antraquinona. Están presentes el **ruibarbo** y los géneros **Aloe** y **Rhamnus**; tienen un efecto **laxante** y **purgante**.

- Glucósidos alcohólicos: Un ejemplo de glucósido alcohólico es la *salicina*, que se encuentra en plantas del género *Salix*. La salicina al ser ingerida se convierte en ácido salicílico, relacionada directamente con la aspirina y tiene efecto analgésico, antipirético, antiinflamatorio y anticoagulante (para casos de infartos).
- Glucósidos flavonoides: Aquí el aglicona es un derivado de los **flavonoides**. Es un grupo muy grande de glucósidos. Algunos ejemplos son la **hesperidina**, la *naringina*, la **rutina** y la **quercetina**. Estos glucósidos tienen un efecto **antioxidante**. También se sabe que disminuyen la fragilidad capilar.
- Glucósidos cardiotónicos: En su estructura, la aglicona es un núcleo esteroideo. Estos glucósidos cardíacos se encuentran en plantas de los géneros *Digitalis*, *Scilla* y *Strophanthus* y de la familia Apocynaceae. Se utilizan en el tratamiento de las enfermedades cardíacas como arritmia y fallo cardíaco.
- Glucósidos cumarínicos: Aquí el aglicona es un derivado de la cumarina. Un ejemplo es la *apterina* que se utiliza para dilatar las arterias coronarias, así como, para bloquear los canales del calcio.
- Glicósidos Saponínicos: Estos compuestos generan espuma permanente cuando están en contacto con agua. Causan hemólisis debido a la destrucción de los eritrocitos. Las saponinas se encuentran en plantas como el regaliz, cuyo principio activo es la glicirricina. Tienen un efecto expectorante y se han estudiado sus efectos sobre el control del colesterol en la sangre.

Importancia biológica de la glucosa

La glucosa es muy abundante en la naturaleza. Se encuentran en las frutas maduras: uva y banana. La miel está compuesta por 50% de glucosa y un 50% de fructosa. Normalmente la concentración de glucosa en la sangre oscila alrededor de 1g/l. Y la reacción correspondiente a su combustión:



Por su reversibilidad, es válida:

para la **respiración** animal o vegetal cuando se la lee de izquierda a derecha.

y

para la **fotosíntesis** cuando se invierte, verificándose de derecha a izquierda.

La glucosa, ingerida directamente u obtenida de otros alimentos, es transportada por la sangre hasta las células, donde entra en combustión. El metabolismo de los glúcidos está regido por una hormona segregada por el páncreas: la insulina. Si es insuficiente aparece la diabetes, enfermedades caracterizadas por la alta concentración de glucosa en la sangre y en la orina.

Glucemia

El nivel de glucosa en la sangre es la cantidad de glucosa (azúcar) que contiene la sangre, también se denomina glucosa en suero o glucemia. La cantidad de glucosa que contiene la sangre se mide en milimoles por litro (mmol/l) o en miligramos por decilitro (mg/dl) Normalmente, el nivel de glucosa en sangre se mantiene dentro de límites estrechos a lo largo del día. Sin embargo, sube después de las comidas y es más bajo por la mañana antes del desayuno.

El valor recomendable de glucemia en ayunas es de **70 a 110 mg/dl**, medido en plasma o suero. Las personas con diabetes se caracterizan por tener niveles de glucosa más altos de lo normal (glucemia en ayunas ≥ 126 mg/dl)

Pentosas y hexosas de importancia fisiológica

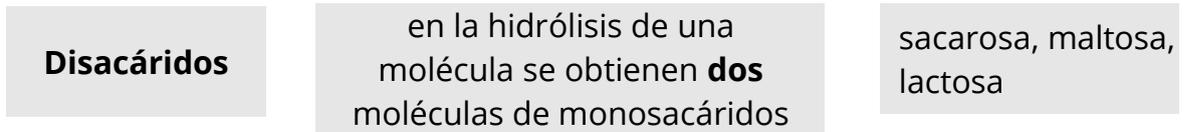
	FUENTE	IMPORTANCIA FISIÓLOGA
PENTOSAS		
Ribosa	ácidos nucleicos ARN	Elementos estructurales de los ácidos nucleicos y de las coenzimas como ATP, NAD, NADP.
Desoxirribosa	ácidos nucleicos ADN	Constituyente de los cromosomas (genoma)
HEXOSAS		
Glucosa	jugos de fruta, hidrólisis del almidón, azúcar de caña, maltosa y lactosa	Es el azúcar del organismo

Galactosa	hidrólisis de la lactosa	El hígado puede convertirla en glucosa, así es metabolizada por el organismo. Es sintetizada en las glándulas mamarias, para formar la leche.
Fructosa	jugo de frutas, miel, hidrólisis de la caña	El hígado y el intestino pueden convertirla en glucosa y en esta forma la utiliza el organismo.
La fructosa es el azúcar que tiene mayor poder edulcorante.		

Oligosacáridos

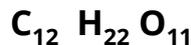
Pertenecen a este grupo, los glúcidos que por hidrólisis dan un pequeño número de monosac (de 2 hasta 10 unidades), siendo los más abundantes los disacáridos.

Los disacáridos



Fórmula general

Se considera que en la hidrólisis se obtienen dos hexosas: C₆H₁₂O₆, por lo que los disacáridos responden a la fórmula general:



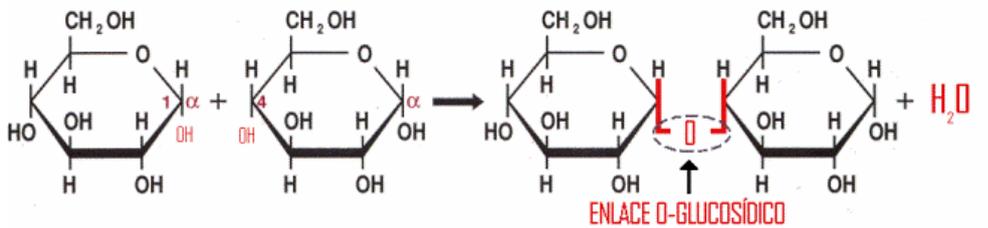
Deducida de la ecuación de hidrólisis:



El enlace glicosídico en los disacáridos

El enlace glicosídico (glucosídico en el caso de la glucosa), se produce también por reacción del grupo hidroxilo del carbono anomérico de un monosacárido con un grupo hidroxilo de otro monosacárido, dando lugar a un **disacárido**. Los oligosacáridos y los polisacáridos son el resultado de la unión de monosacáridos mediante este tipo de enlace.

El siguiente esquema ilustra lo antedicho:



La primera molécula que se ve es un monosacárido α , D, glucosa - es α porque el **-OH** del **carbono** (C) *anomérico* (C1 en el esquema) está hacia abajo - y la segunda molécula también es α , D, glucosa.

En el enlace O - glucosídico reaccionan los grupos **-OH** (hidroxilo) del C *anomérico* del primer monosacárido con un **-OH** de otro C del otro monosacárido (ya sea C *anomérico* o no) formando un disacárido y una molécula de agua. El proceso es realmente una condensación, se le denomina deshidratación por la característica de la pérdida de la molécula de agua. Dependiendo si la reacción de los **-OH** provengan de los dos C *anoméricos* el disacárido será **dicarbonílico** y **no tendrá poder reductor**. Mientras que si participan los **-OH** de un C *anomérico* y de otro C *no anomérico*, el disacárido será **monocarbonílico** y **tendrá poder reductor** - ya que tendrá el **-OH** de un C *anomérico* libre. Al final del proceso ambos monosacáridos quedarán unidos por un oxígeno (O), de ahí que el enlace se llame O - glucosídico.

Disacáridos Importantes

Disacáridos Hidrolizados

Maltosa
Celobiosa
Lactosa
Sacarosa

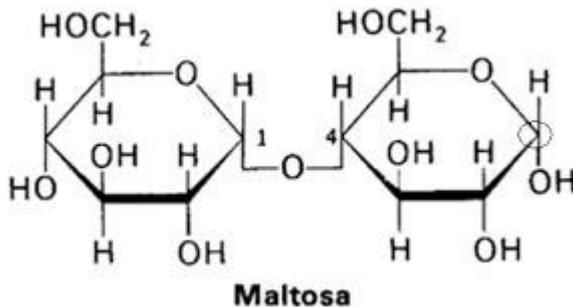
Hexosas obtenidas por hidrólisis

Glucosa
Glucosa
Glucosa y Galactosa
Glucosa y Fructuosa

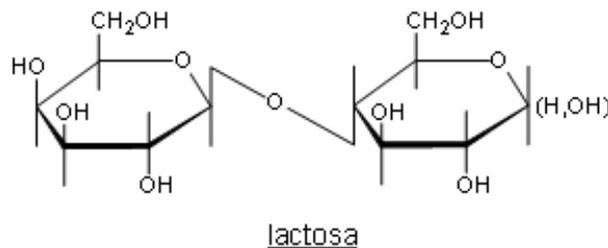
- Uno de los monosacáridos es siempre la glucosa.
- Hay disacáridos formados únicamente por la glucosa: maltosa y celobiosa.

Ejemplo:

a. La **maltosa**, o azúcar de malta: $C_{12}H_{22}O_{11}$, es un sólido cristalizado, soluble en agua, con actividad óptica fuertemente dextrógira ($[\alpha] = 136^\circ$), con mutarrotación. Se observa un **enlace glucosídico α -(1,4)**.

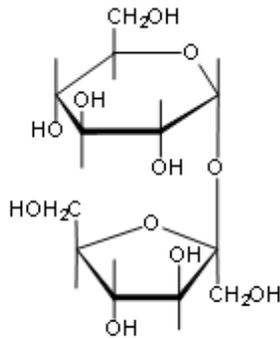


b. La **lactosa**, disacárido dulce, soluble en agua, dextrógiro ($[\beta]=55^\circ$), reductor, etc. En la leche, humana y de vaca, hay entre 5 y 10% de lactosa. Se observa un **enlace glucosídico β -(1,4)**



c... La **sacarosa** o azúcar común es un disacárido formado por alfa-glucosa y beta-fructosa. Su fórmula química es: $(C_{12}H_{22}O_{11})$. En la estructura molecular, el anillo hexagonal de la glucosa se asocia con el anillo pentagonal de la fructuosa. Los átomos de carbono involucrados en la unión glicosídica, de tipo beta, son: el C_1 , de la glucosa y el C_2 , de la fructosa.

Es extraída de la caña o de la remolacha azucarera, que la contiene en alto porcentaje: 15-20%. Sus cristales blancos y dulces son solubles en agua. Calentada, funde y carboniza parcialmente, dando un "caramelo" pardusco y semisólido. Se observa un **enlace glucosídico α -(1,2)**



sacarosa

La sacarosa, tanto experimental como estructuralmente, se aparta de los restantes disacáridos. Son típicos su hidrólisis y su comportamiento químico:

En la hidrólisis, por efecto del ácido sulfúrico diluido o de una enzima suministrada por la levadura de cerveza, descompone en α (+) glucosa y β (-) fructuosa:



En cuanto a su comportamiento químico: **la sacarosa no es reductora.** Porque la unión glicosídica, utiliza los átomos de carbono C_1 en glucosa y C_2 en fructosa no dejando libre grupos oxhidrilo en carbonos anoméricos. Por el mismo motivo, tampoco experimenta mutarrotación.

Polisacáridos

Son polímeros de alto peso molecular, compuestos por una cadena de más de diez **monosacáridos** unidos por enlaces glicosídicos. Por ej. el glucógeno, el almidón y la celulosa son grandes polímeros formados por monómeros de glucosa, unidos por enlaces glicosídicos. Su peso molecular es, con frecuencia, superior al millón. Mediante la hidrólisis se obtienen los monosacáridos que los constituyen.

La hidrólisis es catalizada por **enzimas digestivas (hidrolasas)** llamadas genéricamente **glucosidasas**, que son específicas para determinados polisacáridos y, sobre todo, para determinados tipos de enlace glicosídico. Así, por ejemplo, las enzimas que hidrolizan el almidón, cuyos enlaces son

del tipo llamado $\alpha(1\rightarrow4)$, no pueden descomponer la celulosa, cuyos enlaces son de tipo $\beta(1\rightarrow4)$, aunque en los dos casos el monosacárido sea el mismo. Las glucosidasas que digieren los polisacáridos, rompen en general uno de cada dos enlaces, liberando así disacáridos y dejando que otras enzimas completen luego el trabajo.

Una de las más conocidas es la **α amilasa**, que rompe las uniones glucosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$, pero no las $\alpha(1\rightarrow6)$ que son los puntos donde la cadena se ramifica. Esta enzima está presente en la saliva (recordemos que en la boca comienza la digestión mecánica y química de los alimentos ingeridos), siendo producidas por las **glándulas salivales**. Y también es fabricada en el **páncreas**, y liberada como parte del jugo pancreático en la primera porción del duodeno, donde se produce la mayor parte de la digestión.

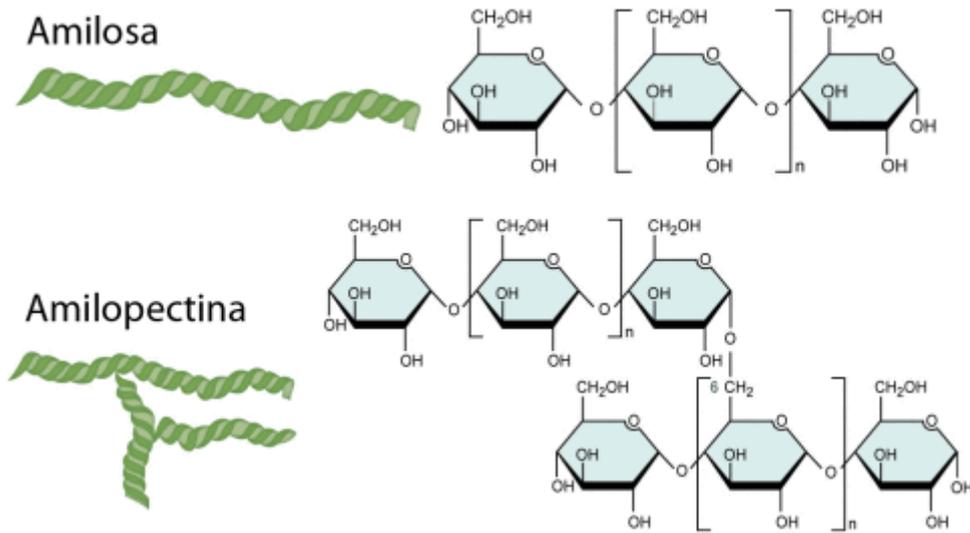
Clasificación de los polisacáridos

Según la función biológica, los polisacáridos se clasifican en dos grupos:

- **Polisacáridos de reserva:** La principal molécula proveedora de energía para las células de los seres vivos es la glucosa. Cuando esta no es descompuesta en el catabolismo energético para extraer la energía que contiene, es almacenada en forma de polisacáridos, representado en las plantas por el almidón y en los animales por el glucógeno.
- **Polisacáridos estructurales:** Se trata de glúcidos que participan en la construcción de estructuras orgánicas. Entre los más importantes tenemos a la celulosa que es el principal componente de la pared celular en las plantas y a la quitina, que cumple el mismo papel en los hongos, además de ser la base del exoesqueleto de los artrópodos y otros animales emparentados.

Almidón

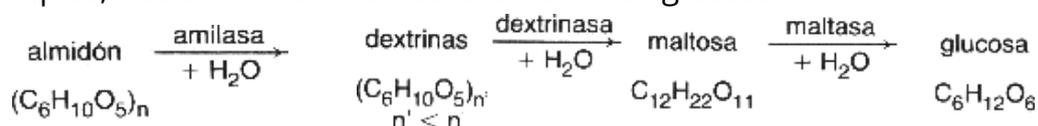
Es un polímero de la D-glucosa unidos por uniones $\alpha(1\rightarrow4)$ glucosídicas. El almidón que conocemos no es realmente un polisacárido, sino la mezcla de dos, la amilosa y la amilopectina. Ambos están formados por unidades de glucosa:



<p>En la amilosa las moléculas de glucosa están unidas por enlaces α 1-4, lo que da lugar a una cadena lineal que se torna helicoidal, en la que, en cada vuelta de hélice tiene seis moléculas de glucosa. Es insoluble en agua fría y forma micelas de color azul con el yodo. Representa el 20% en peso del almidón</p>	<p>En la amilopectina, aparecen ramificaciones que le dan una forma molecular parecida a la de un árbol (cada 25 moléculas de glucosa), debidas a enlaces α 1-6 entre las moléculas de glucosa. Es soluble en agua fría y con el yodo da color rojo. Representa el 80% en peso del almidón</p>
---	---

Los granos de **almidón** se localizan dentro de células vegetales. Las harinas, maicenas y féculas obtenidas de cereales (trigo, maíz, arroz) y tubérculos (papa, batata, mandioca) contienen hasta 75% de almidón. Éste es un sólido blancuzco y pulverulento (no cristalizado). Carece de sabor. No se disuelve en agua fría, pero se dispersa coloidalmente en agua caliente, dando una masa semisólida y adhesiva: el “engrudo”. La presentación de almidón se reconoce con facilidad: agregadas unas gotas de **tinturas de iodo** (iodo disuelto en alcohol) aparece una inconfundible coloración azul oscuro.

Cuando se ajustan las condiciones experimentales, regulando la acidez o empleando sucesivas enzimas, el almidón se degrada gradualmente dando una serie de compuestos, de estructuras y pesos moleculares cada vez más simples, hasta concluir indefectiblemente en glucosa:



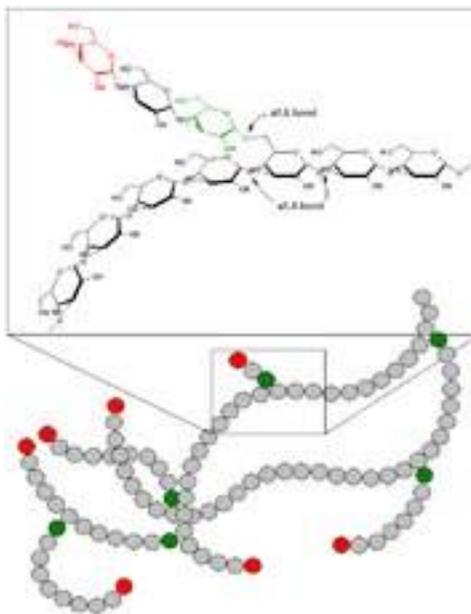
Recordando: La **enzima amilasa** (pancreática y salival) digiere el almidón, de manera selectiva, solo hidrolizan los enlaces $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glicosídicos del almidón y **no así los enlaces β -glicosídicos de la celulosa**. Por eso el hombre puede comer patatas y granos y no, pasto u hojas (fibra de la dieta)

Glucógeno

Su estructura es similar a la de amilopectina del almidón, aunque mucho más ramificada que ésta (ramificaciones cada 8 a 12 unidades). Está formada por varias cadenas cortas que contienen de 12 a 18 unidades de α -glucosas unidas por **enlaces α - 1,4-glicosídico**. Uno de los extremos de esta cadena se une a la siguiente cadena mediante un **enlace α - 1,6-glicosídico**, tal y como sucede en la amilopectina (aunque su estructura tridimensional final adquiere un aspecto diferente)

Todos estos polisacáridos de reserva tienen un diseño admirablemente adaptado a la función que realizan. Cuando el organismo requiere glucosa, degrada estos polímeros selectivamente usando enzimas específicas.

Una sola molécula de glucógeno puede contener más de 120.000 moléculas de glucosa.



El glucógeno es el polisacárido de reserva energética en los animales que se almacena en el hígado (10% de la masa hepática) y en los músculos (1% de la masa muscular) de los vertebrados. Además, puede encontrarse pequeñas cantidades de glucógeno en ciertas células gliales del cerebro. La conversión de glucosa almacenada en forma de glucógeno a glucosa libre en sangre está regulada por las hormonas glucagón y adrenalina. **El glucagón actúa en el hígado**, cuando la glucemia es baja (ej: en ayunas), ya que el glucógeno hepático es la principal fuente de glucosa sanguínea sobre todo entre

comidas. El glucógeno contenido en los músculos es para energía que se consume durante la contracción muscular (regulado por la **adrenalina**).

Tanto glucagón como adrenalina son hormonas hiperglucemiantes (aumentan la glucosa sanguínea), mientras que la **Insulina es la hormona hipoglucemiante** más importante. Después de una comida, el aumento de la glucemia estimula la liberación de Insulina por parte de las células beta de los islotes de Langerhans, en el páncreas. Esta hormona es liberada a la sangre, reconocida por receptores en las células donde actúa **estimulando la entrada de glucosa a través de la membrana plasmática**.

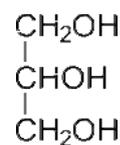
Lípidos

Biomoléculas que forman un muy heterogéneo grupo de sustancias, compuestas principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, aunque también pueden contener fósforo, azufre y nitrógeno. El nombre de **lípidos** (lisos= grasa, en griego) se aplica a una gran cantidad de aceites y grasas, de distinto origen animal o vegetal, casi siempre comestibles.

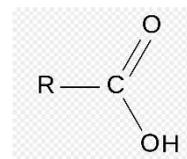
Estructura de los lípidos

Los lípidos con función energética son los glicéridos: ésteres de la glicerina con los ácidos grasos superiores.

- La glicerina es el propanotriol: un polialcohol que en su cadena carbonada de tres átomos de carbono posee tres funciones alcohólicas



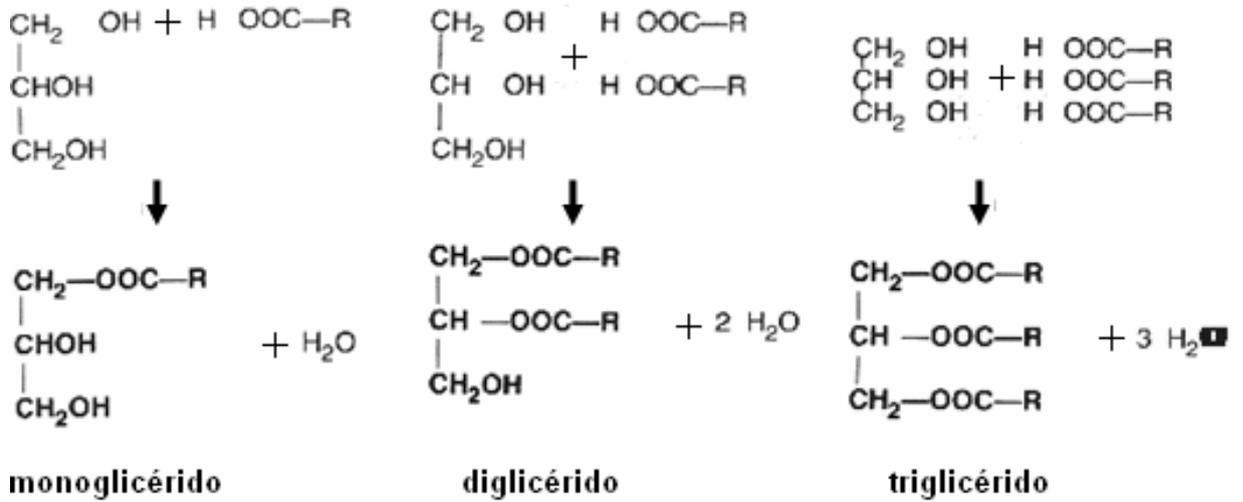
- Los ácidos grasos superiores son ácidos monocarboxílicos –un solo grupo funcional carboxilo– de cadena carbonada abierta, de 12 a 20 átomos de carbono, salvo contadas excepciones. Luego, su fórmula general será:



siendo R un radical alquílico alifático, no ramificado.

- El glicérido es un éster que resulta de la reacción del grupo oxhidrilo del ácido con un átomo de hidrógeno de las funciones alcohólicas

Como son esterificables **las tres** funciones alcohólicas, se obtienen **mono, di y triglicéridos**.



Clasificación de los Lípidos

Los lípidos son un grupo muy heterogéneo que usualmente se clasifican en dos grupos, atendiendo a que **posean en su composición ácidos grasos** (lípidos saponificables) o no lo posean (lípidos insaponificables).

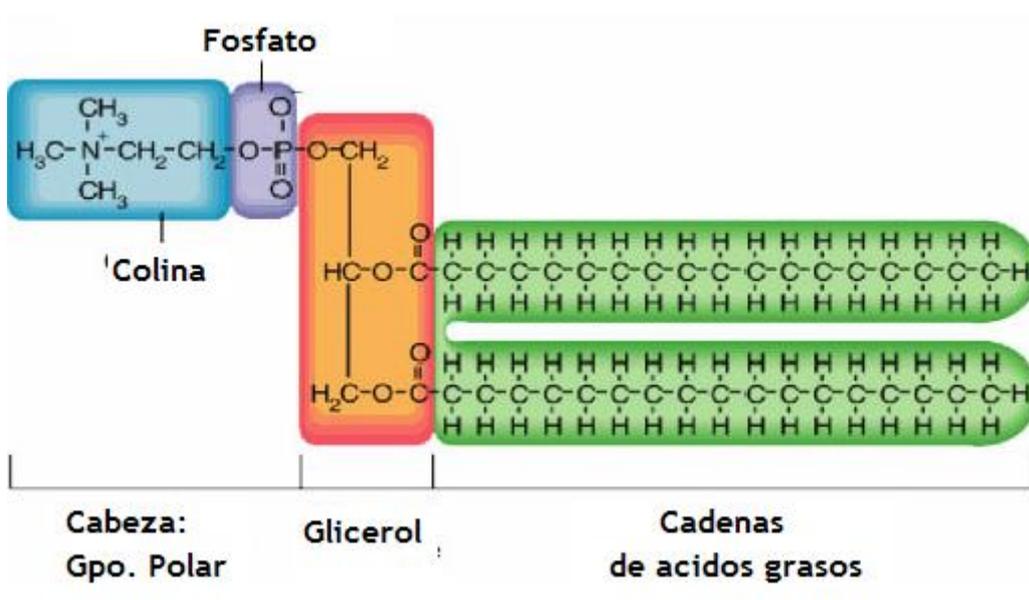
Lípidos saponificables	Simples: Sólo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno.	Acilglicéridos: Cuando son sólidos se les llama grasas y cuando son líquidos a temperatura ambiente se llaman aceites.	
	Complejos (lípidos de membrana): Contienen otros elementos como nitrógeno, fósforo, azufre u otra biomolécula como un glúcido.	Céridos: (ceras)	
		Fosfolípidos	
		Fostogliceridos: son moléculas con un fuerte carácter anfipático que les permite formar bicapas, que son la arquitectura básica de todas las membranas biológicas.	Fostoestingolipidos: constituyen el componente principal de la vaina de mielina que recubre los axones de las neuronas.
Lípidos Insaponificables	Terpenos	Esencias vegetales como el mentol, el geraniol, limoneno, alcanfor, eucaliptol, vainillina. Vitaminas , como la vit.A, vit. E, vit.K.	
	Esteroides	Entre los esteroides más destacados se encuentran los ácidos biliares , las hormonas sexuales , los corticosteroides, la vitamina D y el colesterol .	

	Eicosanoides	Prostaglandinas, tromboxanos y leucotrienos: cumplen amplias funciones como mediadores para el sistema nervioso central, los procesos de la inflamación y de la respuesta inmune.
--	---------------------	---

Nota:

- Los fosfolípidos son una clase importante de lípidos que intervienen en la formación de las membranas celulares. Se trata de moléculas anfipáticas porque poseen un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico. Un fosfolípido consiste en una **molécula de glicerol unida a dos moléculas de ácidos grasos y a un grupo fosfato**, este último combinado con un compuesto orgánico. Los dos extremos de la molécula de fosfolípidos difieren física y químicamente. La porción de **ácido graso** es **hidrófoba** e insoluble en agua. Sin embargo, la porción compuesta de **glicerol y la base orgánica** se ioniza y es muy hidrosoluble, por lo que se clasifica como **hidrófila**. Las propiedades anfipáticas de esta molécula de lípidos hacen que asuman cierta configuración en presencia de agua, de modo que su extremo hidrosoluble o hidrófilo queda orientado hacia el agua circundante, en tanto que la zona hidrófoba se orienta en dirección opuesta. La membrana celular se forma de una bicapa de lípidos (dos capas de moléculas de fosfolípidos). **Sus colas hidrófobas se unen en la parte intermedia, en cambio las cabezas hidrófilas se orientan hacia el exterior celular.**

Ejemplo:

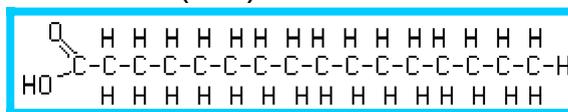


Ácidos Grasos

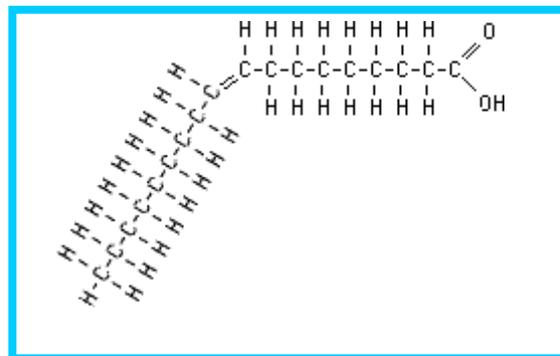
Los ácidos grasos son moléculas formadas por una larga cadena hidrocarbonada lineal, con un número par de átomos de carbono. Tienen en el extremo de la cadena un grupo carboxilo (-COOH).

Se conocen unos 70 ácidos grasos que se clasifican en dos grupos:

- Los ácidos grasos saturados: sólo tienen enlaces simples entre los átomos de carbono. Son ejemplos de este tipo de ácidos el mirístico (14C), el palmítico (16C) y el esteárico (18C).



- Los ácidos grasos insaturados: tienen uno o varios *enlaces dobles* en su cadena, punto en el cual se “doblan o acodan”. Son ejemplos el oleico (18C, un doble enlace) y el linoleico (18C y dos dobles enlaces).



Nomenclatura

Los **ácidos grasos** que más abundan en los lípidos son conocidos por sus nombres vulgares, según consigna la siguiente tabla:

Ácido	Nº de C	Nombre oficial	Fórmula molecular
láurico	12	dodecanoico	$C_{11}H_{23}COOH$
mirístico	14	tetradecanoico	$C_{13}H_{27}COOH$
palmítico	16	hexadecanoico	$C_{15}H_{31}COOH$
esteárico	18	octodecanoico	$C_{17}H_{35}COOH$

Se destacan dos hechos importantes:

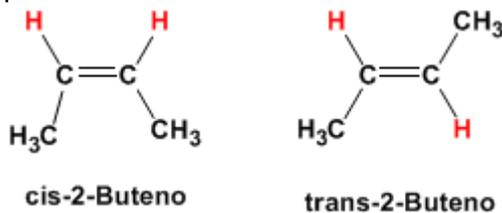
- todos los ácidos anteriores tienen cadena carbonada **saturada**
- de **número par** de átomos de carbono.

Además, se mencionan otros ácidos grasos **no saturados**, con doble enlaces en su cadena carbonada como ser:

Ácido	Nº de C	Nombre oficial	Fórmula molecular
Oleico	18	Octodequenoico-9	$C_{17}H_{33}COOH$
linoleico	18	Octodecadienoico-9,12	$C_{17}H_{31}COOH$
linolénico	18	Octodecatienoico-9,12,15	$C_{17}H_{29}COOH$

Isomería cis-trans

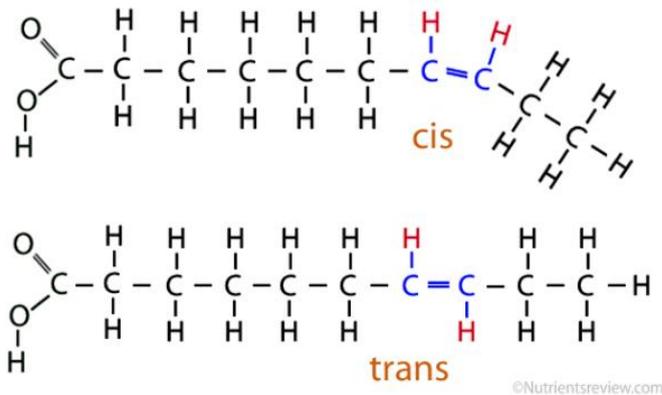
Si recordamos lo visto en Alquenos, estos pueden presentar isomería geométrica, de tipo cis-trans según cómo se ubiquen los H de un lado del plano del doble enlace, o del otro, respectivamente



Así surgen los ácidos grasos cis (todos en el organismo) o trans (consumidos en la alimentación). Estos últimos toman importancia en el ámbito de la salud, por su predisposición a depositarse en las arterias, junto a otros lípidos (como los ácidos grasos saturados, y el colesterol). Juntos forman placas que endurecen las arterias, y obstruyen el paso de la sangre, produciendo enfermedades cardiovasculares. Se los llama "lípidos aterogénicos", por su capacidad de formar el "ateroma" o "placa ateromatosa".

Los ácidos grasos trans, son producidos principalmente por la hidrogenación de ácidos grasos cis (convirtiendo el aceite en margarina), en la producción de muchos productos alimenticios industrializados (snacks, bizcochos, etc).

Cis- and Trans-Fatty Acids



Propiedades Físicas

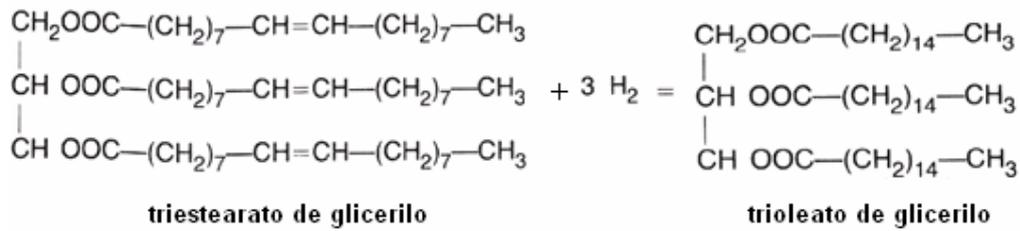
- El aspecto y las propiedades físicas de los lípidos dependen de su composición química.
- **Grasas** y **sebos** animales son **sólidos o semisólidos**, untuosos al tacto, de alto punto de fusión. En ellos predominan ácidos grasos saturados de 16 y 18 C: esteárico y palmítico. Los **aceites** vegetales son **líquidos** a temperatura ambiente, siendo el ácido principal el oleico: no saturado, de 18 C.
- La coloración es blancuzca o amarillenta.
- Insolubles en agua. Se disuelven en sulfuro de carbono, éter, benceno y otros solventes orgánicos.
- Siempre tienen densidades cercanas o menores que la unidad.

Propiedades Químicas

La existencia de dobles enlaces en la cadena carbonada de ácidos grasos que componen aceites y grasas, determina algunas reacciones como la hidrogenación, el enranciamiento, el secado, etcétera, detalladas a continuación:

Hidrogenación

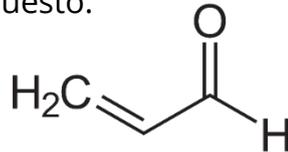
Cuando un lípido no saturado reacciona con **hidrógeno**, en caliente y catalizado por níquel, fija un mol del mismo en cada doble ligadura. De esta manera, el doble enlace se convierte en simple, y se agrega un átomo de H a cada C del doble enlace.



Enranciamiento

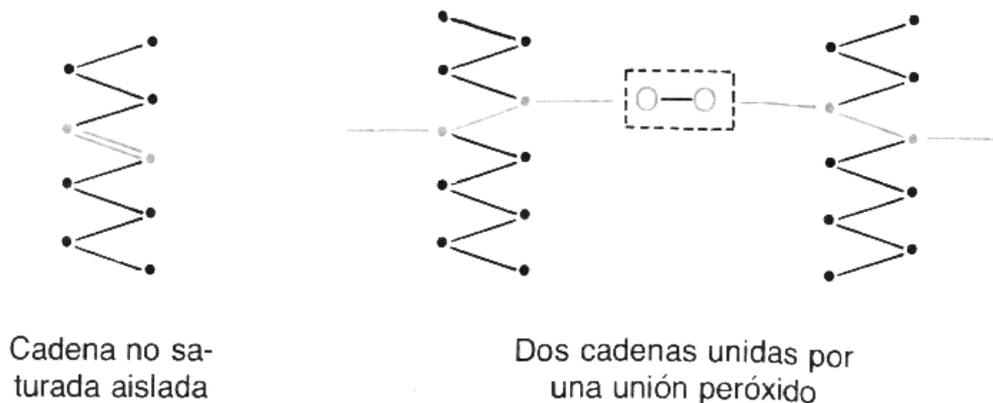
La acción del oxígeno y la humedad de aire, favorecido por la presencia de bacterias, descompone a los lípidos. La glicerina experimenta deshidratación y produce **acroleína: propenal**. El olor desagradable de las grasas “rancias” es atribuible a este compuesto:

un aldehído no saturado



Oxidación

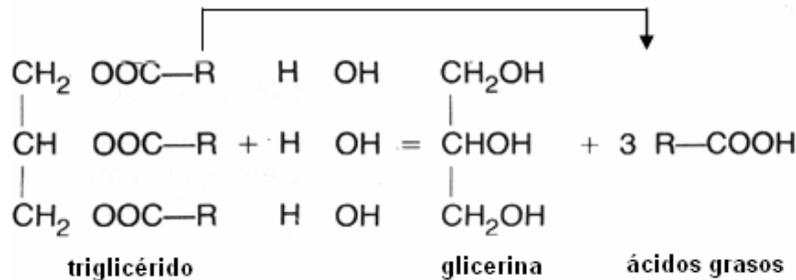
Los aceites con alto grado de no saturación, como el aceite de lino en cuya composición hay un 90% de ácidos oleico, linoleico, linolénico, etc., se oxidan con facilidad cuando son expuestos al aire. La ruptura de los dobles enlaces entre los átomos de carbono es seguida por el establecimiento de covalencias de átomos de oxígeno, del tipo de los peróxidos, que asocia cadenas individuales:



El resultado de la oxidación es el **secado**.

Hidrólisis

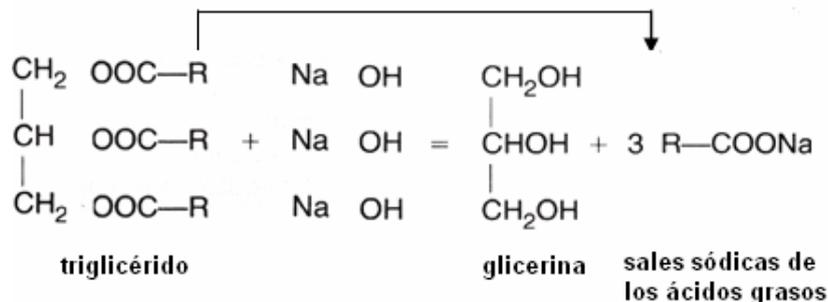
La hidrólisis es la reacción inversa de la formación del éster; entonces: el agua descompone a los aceites y las grasas en sus componentes: la glicerina (o glicerol) y los ácidos grasos.



Saponificación

La reacción de los lípidos con hidróxido de sodio: NaOH, u otra base inorgánica, produce una descomposición parecida a la hidrolítica. La diferencia es que **la glicerina es acompañada por las sales de los ácidos grasos, llamadas jabones.**

Queda justificada la denominación asignada a la reacción, porque saponis = jabón, en latín.



Importancia biológica de los lípidos

La grasa es uno de los tres nutrientes (junto con las proteínas y los carbohidratos) que le proporcionan calorías al cuerpo. Las grasas proporcionan 9 calorías por gramo, más del doble de las que proporcionan los carbohidratos o las proteínas (4 calorías/g).

Las grasas son esenciales para el funcionamiento adecuado del cuerpo. Son la **principal reserva de energía** (tejido adiposo), forman las membranas celulares (ej: fosfolípidos), cumplen otras funciones como las mencionadas más arriba al comenzar el tema. Y aportan los ácidos grasos esenciales que no son elaborados por el cuerpo, y deben obtenerse de los alimentos. **Los ácidos grasos esenciales son el ácido linoleico y el ácido linolénico**, los cuales son

importantes para controlar la inflamación, la coagulación de la sangre, el desarrollo del cerebro y otras funciones metabólicas beneficiosas. Son ácidos poliinsaturados con todos los dobles enlaces en posición *cis*. A partir de ellos, el organismo puede sintetizar otros ácidos grasos. Y son **buenos protectores de la salud cardiovascular**.

La grasa sirve como sustancia de almacenamiento para las calorías extras del cuerpo y además, llena las células adiposas (tejido adiposo) que ayudan a aislar el cuerpo. Las grasas también son una importante fuente de energía. **Cuando el cuerpo ha consumido las calorías de los carbohidratos**, que ocurre después de los primeros veinte minutos de ejercicio, **comienza a depender de las calorías de la grasa**.

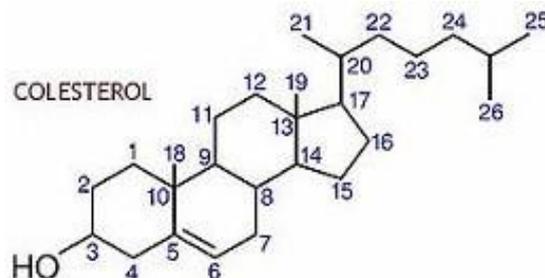
Colesterol

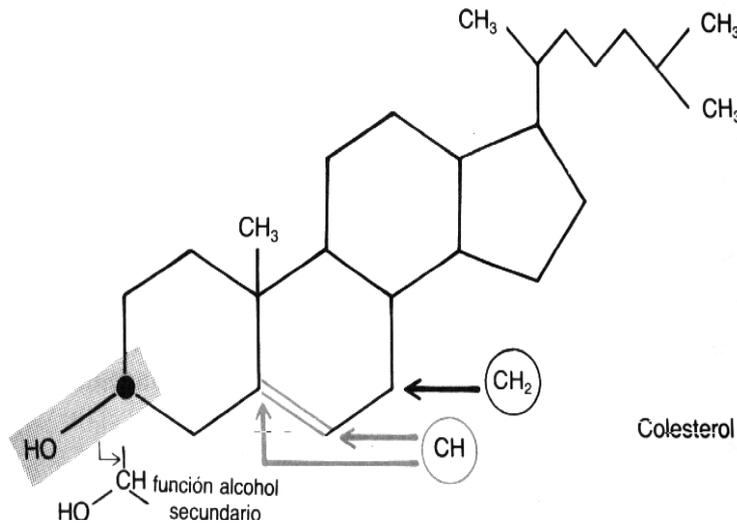
El **colesterol** es un lípido que se encuentra en los tejidos (membrana plasmática) y en el plasma sanguíneo. Se presenta en altas concentraciones en el hígado, médula espinal, páncreas y cerebro. El nombre de «colesterol» procede del griego *kole* (bilis) y *stereos* (sólido), por haberse identificado por primera vez en los cálculos de la vesícula biliar.

Estructura Química

Es un lípido esteroide, molécula de ciclopentano-perhidrofenantreno (o esterano), constituida por cuatro carbociclos condensados o fundidos, denominados A, B, C y D, que presentan varias sustituciones:

- Dos radicales metilo en las posiciones C-10 y C-13.
- Una cadena alifática ramificada de 8 carbonos en la posición C-17.
- Un grupo hidroxilo en la posición C-3.
- Una insaturación entre los carbonos C-5 y C-6.





En la molécula de colesterol se puede distinguir una cabeza polar constituida por el grupo hidroxilo y una cola o porción apolar formada por el carbociclo de núcleos condensados y los sustituyentes alifáticos. Así, el colesterol es una molécula tan hidrófoba que la solubilidad de colesterol libre en agua es de 10^{-8} M y, al igual que los

otros lípidos, es bastante soluble en disolventes apolares como el cloroformo (CHCl_3).

Rol Bioquímico

La creciente incidencia que tienen los infartos de miocardio y otras afecciones cardíacas en las estadísticas de mortalidad ha preocupado a los investigadores, quienes centraron su atención en el colesterol. Cuando la concentración de colesterol en la sangre sobrepasa un valor límite, se deposita –juntamente con lípidos como los ácidos grasos saturados y ácidos grasos trans, y otras sustancias– en las paredes internas de las arterias, endureciéndolas y reduciendo sensiblemente su diámetro libre lo que deteriora el sistema circulatorio. El colesterol se encuentra en muchos alimentos de origen animal; leche, manteca, carne, huevos, etc. acompañando a los lípidos. También es biosintetizado por el hígado (síntesis endógena). Sin embargo, parecería que **influye más la calidad de los lípidos ingeridos que su cantidad**. Cuando los aceites vegetales no saturados reemplazan a las grasas saturadas en la dieta, se normaliza la concentración sanguínea de colesterol.

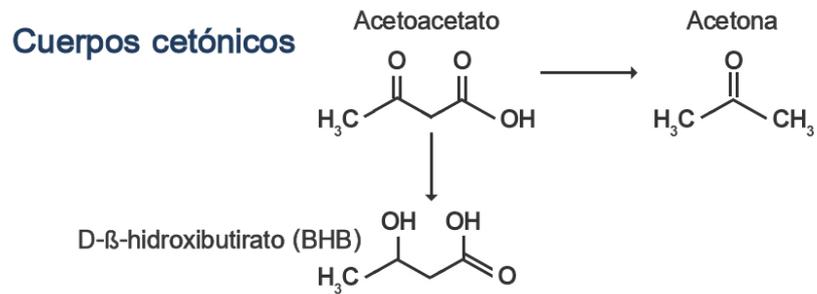
Es importante mencionar que el colesterol cumple funciones importantes en el organismo (por eso es necesario), como:

- 1- Ser la molécula base para la síntesis de vitamina D
- 2- Ser la molécula base para la síntesis de ácidos y sales biliares
- 3- Cumplir una función estructural (forma parte de las membranas plasmáticas)
- 4- Generar la estructura química a partir de la cual el organismo sintetiza las hormonas esteroideas.

Cuerpos cetónicos

Sustancias que se producen a partir de acetil CoA en las mitocondrias del hepatocito cuando la velocidad de la B oxidación (catabolismo de los ácidos grasos para obtener ATP) supera a la velocidad del ciclo de Krebs (la Acetil CoA se “desvía” hacia la síntesis de cuerpos cetónicos)

Son tres compuestos: la acetona, el acetato y el hidroxibutirato.



Su importancia biológica radica en que son un combustible alternativo para muchas células frente a una situación de necesidad de energía, cuando no hay aporte suficiente de glucosa. En situaciones de ayuno extremo, el cerebro puede usarlos también.

Se producen en situaciones metabólicas de ayuno, enfermedad, fiebre, etc (donde se acelera el metabolismo de los lípidos, para obtener energía), y se detectan aumentados en la sangre y la orina. En los diabéticos descompensados, el aumento de estos compuestos en la sangre, bajan su pH produciendo una “acidosis metabólica” llamada “cetoacidosis diabética” que debe tratarse de inmediato (se genera malestar, vómitos, dolor abdominal, respiración rápida, desmayos)

Proteínas

Los prótidos, o proteínas, son sustancias orgánicas nitrogenadas, indispensables para la existencia, actividad y reproducción de todos los seres vivos. Son polímeros de **aminoácidos** unidos por un tipo particular de enlace covalente, el enlace peptídico.

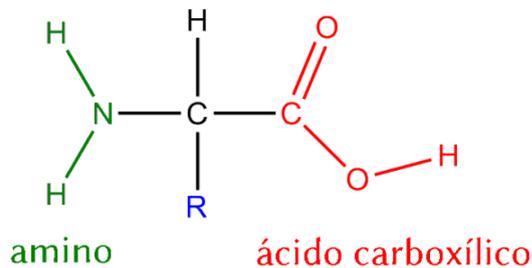
Su nombre revela su enorme importancia biológica: protos – primero, en griego, pues son los constituyentes principales de los protoplasmas celulares. Funciones de las proteínas:

Aminoácidos

Los elementos infaltables en la composición de los prótidos son cuatro: C, H, O

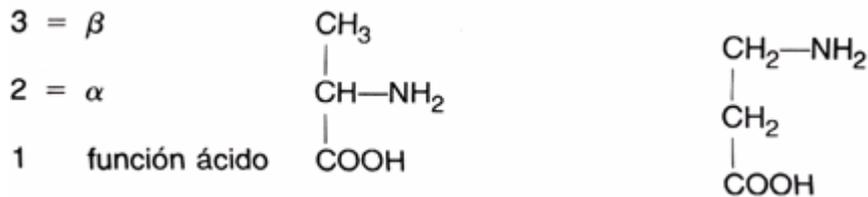
y N -de allí que se les diga “sustancias cuaternarias”- pero se les añade, en ocasiones, fósforo, azufre y algunos otros (hierro, en la hemoglobina de la sangre). La proporción de nitrógeno es aproximadamente constante: en promedio, los prótidos contienen alrededor del 16% de nitrógeno.

Los aminoácidos son una familia de moléculas que tienen en común, la presencia de un **grupo carboxilo**, un **grupo amino** y un **hidrógeno**, unidos a un átomo de carbono (C- α). Difieren en un cuarto grupo químico unido a este mismo carbono, que tiene distintas características químicas. A este grupo se le denomina usualmente **grupo R**.



R puede ser un radical de la más variada estructura, como pronto se verá.

Con las letras griegas sucesivas: α , β , γ , etc., se localizaron los átomos de una cadena carbonada, sistema actualmente reemplazando por el numérico:



Todos los aminoácidos componentes de las proteínas son **alfa- aminoácidos**,

El ácido 2-aminopropanoico es un α - aminoácido.

El ácido 3-aminopropanoico es un β - aminoácido que no aparece entre los productos de la hidrólisis de los prótidos.

lo que indica que el grupo amino está unido al carbono alfa, es decir, al carbono contiguo al grupo carboxilo. Los prótidos están formados por macromoléculas de dimensiones gigantescas: sus pesos moleculares, ordinariamente de varios cientos de miles de unidades, a veces superan el millón.

Nomenclatura

Los aminoácidos tienen dos sistemas de nomenclatura:

- a. El clásico sistema de tres letras, que permite la representación de la estructura primaria de una proteína mediante el enlace de cada triplete de letras mediante guiones, disponiendo a la izquierda el **aminoácido N-terminal** y a la derecha el **aminoácido C-terminal**.

Ejemplo: Ala-Glu-Gly-Phe- ... -Tyr-Asp-Gly

Representa la estructura primaria de una **proteína** cuyo aminoácido N-terminal es alanina (Ala) y cuyo aminoácido C-terminal es glicina (Gly).

- b. El actual sistema de una sola letra, impuesto en genética molecular e imprescindible para el uso de bases de datos, que permite la representación de la estructura primaria de una proteína mediante la disposición consecutiva de letras sin espacios ni signos intermedios, disponiendo a la izquierda el **aminoácido N-terminal** y a la derecha el **aminoácido C-terminal**.

Ejemplo: LSIMAG ... AYSSITH representa la estructura primaria de una proteína cuyo aminoácido N-terminal es leucina (L) y cuyo aminoácido C-terminal es histidina (H).

Aminoácido	Código de tres letras	Código de una letra
Alanina	Ala	A
Arginina	Arg	R
Asparagina	Asn	N
Ácido aspártico	Asp	D
Cisteína	Cys	C
Glutamina	Gln	Q
Ácido glutámico	Glu	E
Glicina	Gly	G
Histidina	His	H
Isoleucina	Ile	I
Leucina	Leu	L
Lisina	Lys	K
Metionina	Met	M
Fenilalanina	Phe	F
Prolina	Pro	P
Serina	Ser	S
Treonina	Thr	T
Triptófano	Trp	W
Tirosina	Tyr	Y
Valina	Val	V

Clasificación de Aminoácidos

Los α -aminoácidos se clasifican en tres grandes categorías según la cantidad de grupos amino y carboxilo:

- **Neutros:** Con un grupo funcional de cada clase, de acuerdo con la definición. Estos pueden ser: polares o no polares.
- **Básicos:** Con dos grupos amino, el alfa y otro, en cualquier lugar de la estructura molecular.
- **Ácidos:** Con dos grupos funcionales de carácter ácido.

Ejemplo:

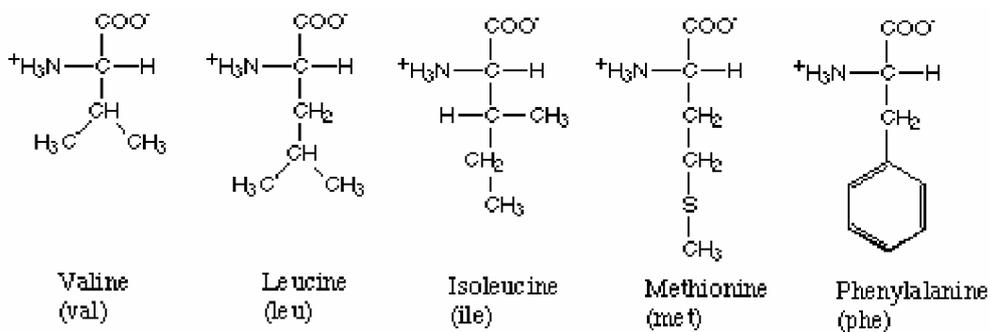
Ácidos: Ácido aspártico (Asp, D) y Ácido glutámico (Glu, E).

Básicos: Lisina (Lys, K), Arginina (Arg, R) e Histidina (His, H).

Neutros, estos pueden ser **polares:** Serina (Ser, S), Treonina (Thr, T), Cisteína (Cys, C), Asparagina (Asn, N), Glutamina (Gln, Q) y Tirosina (Tyr, Y), ó **no polares:** Glicina (Gly, G), Alanina (Ala, A), Valina (Val, V), Leucina (Leu, L), Isoleucina (Ile, I), Metionina (Met, M), Prolina (Pro, P), Fenilalanina (Phe, F) y Triptófano (Trp, W).

Cuando presentan anillo aromático, se los denomina: **Aromáticos**, pudiendo pertenecer estos a cualquiera de los grupos anteriores.

Ejemplo: Fenilalanina (Phe, F), Tirosina (Tyr, Y) y Triptófano (Trp, W) (ya incluidos en los grupos neutros polares y neutros no polares).



Aminoácidos esenciales:

A los aminoácidos que necesitan ser ingeridos por el cuerpo para obtenerlos se los llama esenciales (el organismo NO los sintetiza); la carencia de estos aminoácidos en la dieta limita el desarrollo del organismo, ya que no es posible reponer las células de los tejidos que mueren o crear tejidos nuevos, en el caso

del crecimiento.

Para el ser humano, los **aminoácidos esenciales** son 8: Valina (Val), Leucina (Leu), Treonina (Thr), Lisina (Lys), Triptófano (Trp), Metionina (Met), Fenilalanina (Phe), Isoleucina (Ile)

Y la Arginina (Arg) y Histidina (His): pueden ser requeridas en situaciones especiales como en embarazo, lactancia donde la demanda es mayor que el aporte de la dieta.

Propiedades Físicas

Los α - aminoácidos son sólidos cristalizables, moderadamente solubles en agua –y no en solvente orgánicos–, de alto punto de fusión: cercano a 200°C, a 1 atm.

El tamaño de las proteínas que forman influye en su solubilidad en agua:

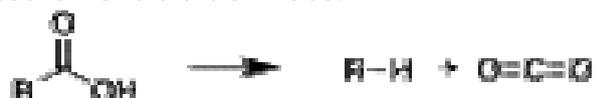
Muchos prótidos se dispersan coloidalmente en agua. Ejemplos: Ovoalbúmina (albúmina de huevo, o familiarmente, “clara de huevo”).

Otros son totalmente insolubles en agua. Queratina, presente en pelos, uñas, pezuñas y cascos de animales.

Propiedades Químicas

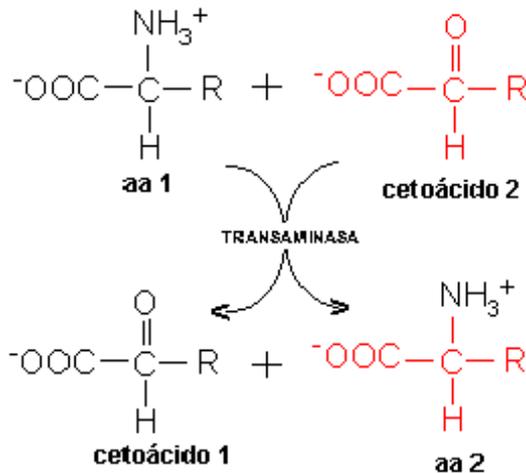
Pese a su diversidad, todos los aminoácidos quedan caracterizados por las siguientes reacciones químicas:

- Las que afectan al grupo carboxilo, como la **descarboxilación**. La descarboxilación es una reacción metabólica fundamental durante la oxidación de moléculas orgánicas, catalizada por enzimas del tipo descarboxilasa. La descarboxilación del piruvato es una reacción clave de la respiración aeróbica en la cual una molécula de piruvato pierde su grupo carboxilo en forma de CO₂ y produce acetil CoA, que ingresa en el ciclo de Krebs.



- Las que afectan al grupo amino, como la **desaminación (pérdida del grupo amino -NH₂)**. Muchos de los aminoácidos son desaminados por **transaminación**. En este proceso, se transfiere el grupo amino a un α -

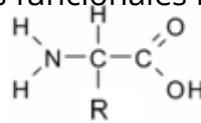
cetoácido para dar el α-cetoácido del aminoácido original y un nuevo aminoácido; estas reacciones son catalizadas por aminotransferasas o **transaminasas**.



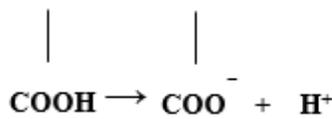
Nota: Algunas transaminasas son de interés diagnóstico, porque están elevadas en sangre cuando se presentan ciertas patologías. Ej: GOT (Glutámico Oxalacético Transaminasa) y GPT (Glutámico Pirúvico Transaminasa) aumentan en sangre cuando hay hepatitis u otras enfermedades del hígado, por eso se analiza su nivel sanguíneo, cuando la sintomatología lo requiere.

Anfoterismo

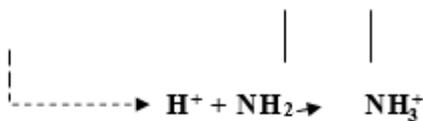
Se interpreta que son compuestos iónicos y no covalentes, como aparentemente se desprende de su fórmula molecular. En efecto, dentro de la molécula coexisten dos grupos funcionales netamente antagónicos.



el carboxilo: COOH
NH₂ de carácter ácido
El carboxilo, cuando se ioniza, libera un catión hidrógeno:



y **el grupo amina: de carácter básico**
Este catión migra y se fija sobre el átomo de nitrógeno, que dispone de un par solitario de electrones, apto para desarrollar un enlace de coordinación:



El resultado de esta redistribución intramolecular es:

Un ion bipolar que tiene, simultáneamente, dos cargas iónicas de signo contrario: una negativa, en el anión y otra positiva, en el catión



Experimentalmente se comprueba que:

Los α -aminoácidos son sustancias anfóteras.

frente a las bases,
se comportan como
ácidos

y

frente a los ácidos,
se comportan como
bases.

Punto Isoeléctrico



Los aminoácidos a pH bajo (ácido) se encuentran mayoritariamente en su forma catiónica (con carga positiva), y a pH alto (básico) se encuentran en su forma aniónica (con carga negativa). Sin embargo, existe un pH específico para cada aminoácido, donde la carga positiva y la carga negativa son de la misma magnitud y el conjunto de la molécula es eléctricamente neutro. En este estado se dice que el aminoácido se encuentra en su forma de ion dipolar o zwitterión, y se dice que está en su punto isoeléctrico. Si un aminoácido tiene un punto isoeléctrico de 6,1 su carga neta será cero cuando el pH sea 6,1.

Por lo tanto: el **punto isoeléctrico (pI)** es, por definición, el pH necesario para que el aminoácido adquiriera, predominantemente, su forma dipolar.

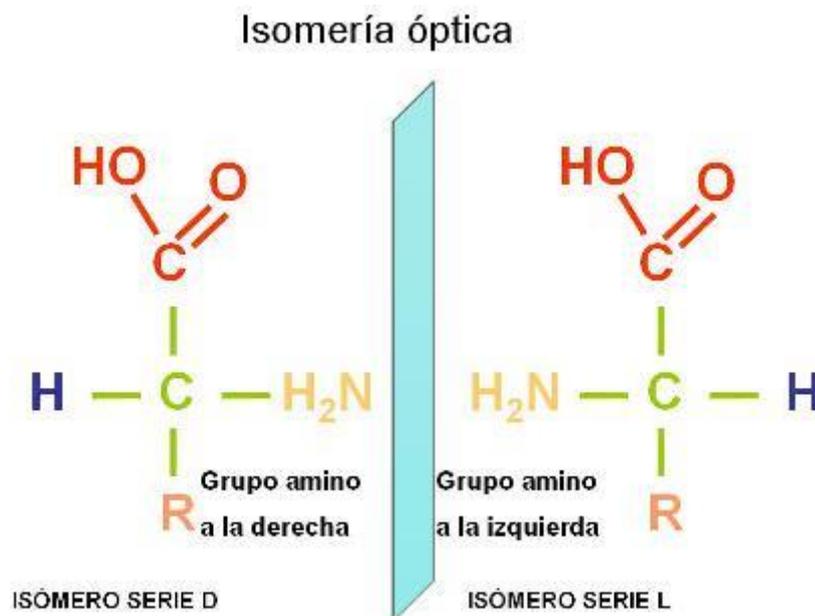
Cada α - aminoácido, así como cada prótido, queda caracterizado por un punto isoeléctrico específico.

Estereoisomería

Todos los aminoácidos excepto la glicina tienen el carbono alfa asimétrico, lo

que les confiere actividad óptica; esto es, sus disoluciones desvían el plano de polarización cuando un rayo de luz polarizada las atraviesa. Si el desvío del plano de polarización es hacia la derecha (en sentido horario), el compuesto se denomina **dextrógiro**, mientras que si se desvía a la izquierda (sentido antihorario) se denomina **levógiro**. Un aminoácido puede en principio existir en sus dos formas enantioméricas (una dextrógira y otra levógira), pero en la naturaleza lo habitual es encontrar sólo una de ellas.

Por otro lado, es necesario decir que los aminoácidos presentes en las proteínas de los seres humanos son todos **L-aminoácidos** (a su vez levógiros o dextrógiros), ya que **su grupo amino se encuentra hacia la izquierda del C quiral**, a diferencia de los glúcidos, que presentan la forma D (por su disposición del -OH del Carbono 5 hacia la derecha).



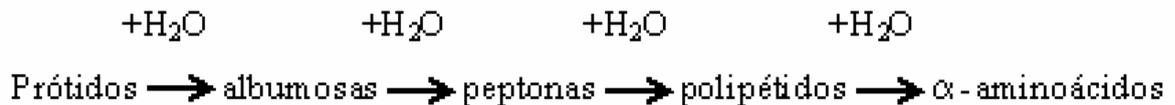
El enlace peptídico

Todas las consideraciones expuestas previamente certifican entonces que las macromoléculas de los prótidos resultan de la condensación de una enorme cantidad de α -aminoácidos, que se unen entre sí, a través del **enlace peptídico**.

El mismo se produce entre el carbono carboxilo y el nitrógeno amino y es en esencia, un enlace covalente simple.

Cualquiera sea el procedimiento, siempre se obtiene los mismos productos finales: α -aminoácidos.

Pero la actividad enzimática, mucho más delicada, produce sustancias intermedias.



Niveles estructurales de las proteínas

En la composición química de los prótidos interesa, en primera instancia, la secuencia correcta de los aminoácidos.

Estructura Primaria

Estructura primaria es la **secuencia lineal de aminoácidos** según el ordenamiento establecido por el código genético.

Estructura secundaria

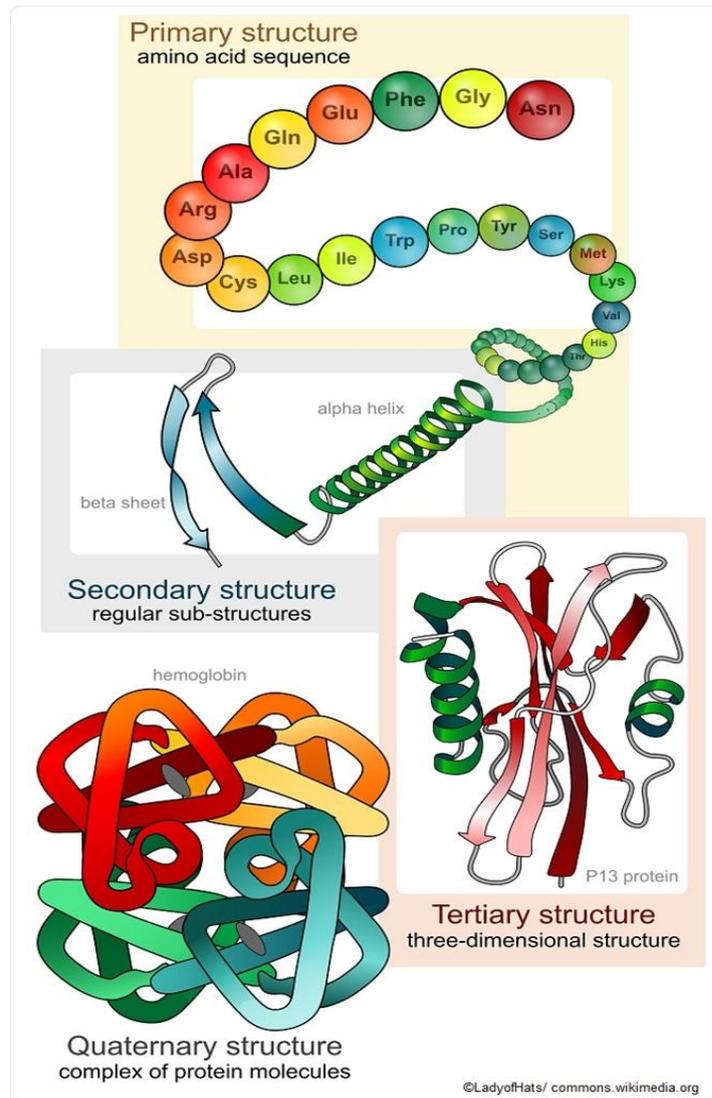
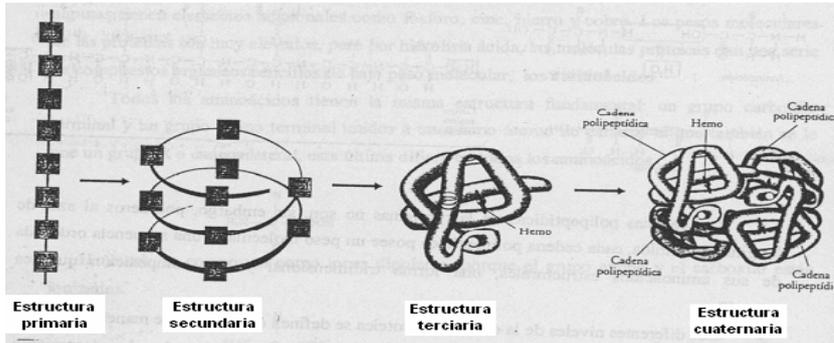
La estructura secundaria se refiere a disposición espacial que adoptan las cadenas polipeptídicas, esta puede ser el enrollamiento de una cadena en forma de espiral que se mantiene por la formación de **puentes de hidrógeno** entre sus aminoácidos lo que le confiere elasticidad, denominada **α hélice** y la estructura **β plegada** que consta de muchas cadenas extendidas en zigzag una al lado de la otra unidas por puentes de hidrógeno que le otorgan rigidez.

Estructura terciaria

La estructura terciaria consiste en el plegamiento de la estructura secundaria sobre si misma formándose una estructura globular específica. Los pliegues se mantienen en su lugar por uniones puente de hidrógeno, interacciones iónicas, interacciones hidrofóbicas y puentes disulfuro. Este nivel de organización proteica está fuertemente influido por el medio.

Estructura Cuaternaria

La estructura cuaternaria está formada por varias cadenas plegadas que se mantienen unidas por puentes de hidrógeno, puentes disulfuro, a menudo las cadenas presentan un efecto cooperativo, la actividad biológica de una proteína cuaternaria es mucho mayor que la suma de las actividades de cada una de las cadenas por separado.



Desnaturalización de Proteínas

La complejidad estructural de los prótidos los vuelve muy sensibles a la modificación de las condiciones experimentales. Pequeñas variaciones de temperatura o de pH –acidez o basicidad del medio- son suficientes para desnaturalizarlos. En la desnaturalización **se pierden o alteran todas las estructuras, excepto la primaria**. El prótido desnaturalizado pierde sus propiedades “naturales” debido a **transformaciones casi siempre irreversibles**: aunque sea recolocado en las condiciones iniciales, ya no las recobra. Hay algunas pocas situaciones en que, si se restablecen las condiciones fisiológicas, la proteína recupera su conformación nativa y su función, en un proceso llamado **renaturalización** (este hecho demuestra que toda la información necesaria para que se produzca el plegamiento se encuentra en la secuencia de aminoácidos de la proteína).

Ejemplo: La solución de ovo albúmina, suavemente calentada, se convierte en “coágulos” semisólidos, insoluble en agua. La coagulación endurece a los huevos frescos cuando se los introduce en agua hirviente.

La leche, acidificada con ácido o con ácido clorhídrico, o bien, por el ácido láctico producido por el bacilo láctico, cuando sus enzimas actúan sobre la lactosa, separa grumos espesos del principal prótido presente: la caseína. En la leche “cortada” se reconoce la acidez con papel de tornasol.

Introducción a la investigación proteica

Cromatografía

Consiste en un método físico, que permite analizar mezclas complejas cuyo objetivo es separar los distintos componentes, y es muy usada en diferentes ramas de las ciencias naturales. Se basa en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes. El fundamento consiste en que en una cromatografía existe una fase estacionaria (generalmente sólida) y una fase móvil (generalmente líquida), en la cual se encuentra la proteína a estudiar (para lo cual es necesario separarla de la mezcla en la que se encuentra, por ejemplo, el suero humano). Basada en las diferencias sutiles en el coeficiente de partición de los compuestos, se produce una retención diferencial sobre la fase estacionaria y, por tanto, una separación efectiva en función de los tiempos de retención de cada componente de la mezcla.

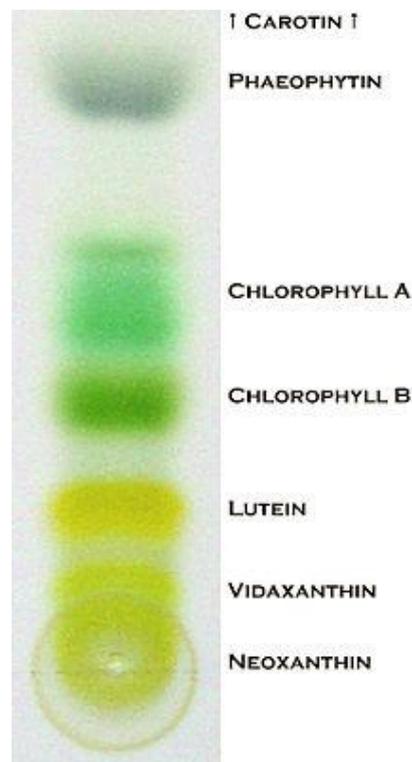
La cromatografía puede cumplir dos funciones básicas que se excluyen mutuamente:

- 1- Separar los componentes de la mezcla, para obtenerlos más puros y que puedan ser usados posteriormente (etapa final de muchas síntesis).
- 2- Medir la proporción de los componentes de la mezcla (finalidad analítica). En este caso, las cantidades de material empleadas suelen ser muy pequeñas.

No sirve para analizar las características de la muestra, por lo cual será necesario utilizar otros métodos, una vez que se tiene la sustancia que se quiso separar, aislada y pura.

Existe una gran variedad de sistemas de cromatografía, desde la que se hace a partir de hojas verdes crudas, en las que se quieren separar los tipos de clorofila, hasta los usados en laboratorios de investigación, o en laboratorios de análisis clínicos (para estudiar la hemoglobina glicosilada en sangre, medición que orienta al médico sobre cómo debe ser el tratamiento de un diabético)

Ejemplo de cromatografía en papel, para separar los diferentes tipos de clorofila



Ultracentrifugación

Se trata de una técnica común utilizada para aislar y purificar las estructuras de biomoléculas y células. Esta técnica aprovecha el hecho de que, en suspensión, partículas que son más densas que el disolvente serán sedimento, mientras que aquellos que son menos densas flotarán. Una ultracentrífuga de alta velocidad se utiliza para acelerar este proceso con el fin de separar biomoléculas dentro de un gradiente de densidad, que puede ser establecido por líquidos y disminución de la densidad en un tubo de centrífuga.

Una ultracentrifugadora consiste en una cámara al vacío y refrigerada que contiene un rotor, el cual es manejado por un motor eléctrico capaz de girar a alta velocidad. Las muestras son ubicadas en tubos que se encuentran dentro del rotor o sujetos a este. La velocidad rotacional puede alcanzar más de, 150.000 rpm. La sedimentación depende de la masa, la forma y el volumen específico parcial de una macromolécula, así como también de la densidad del solvente, el tamaño del rotor y la tasa de rotación. La velocidad de sedimentación puede ser monitoreada durante el experimento. Valores grandes de S (mayor tasa de sedimentación) corresponden a un mayor peso molecular. Partículas más densas se sedimentan a mayor velocidad. Las proteínas largas tienen mayores coeficientes de fricción y se sedimentan más lentamente para asegurar mayor precisión.

NOTA: En el estudio de la estructura del ribosoma, se conoce que están formados por dos subunidades de tamaño desigual y distinto coeficiente de sedimentación. Los ribosomas 70 S tienen una subunidad mayor con un coeficiente de sedimentación de 50 S y una menor de 30 S. Los ribosomas 80 S tienen la subunidad mayor con coeficiente 60 S y la otra 40 S.

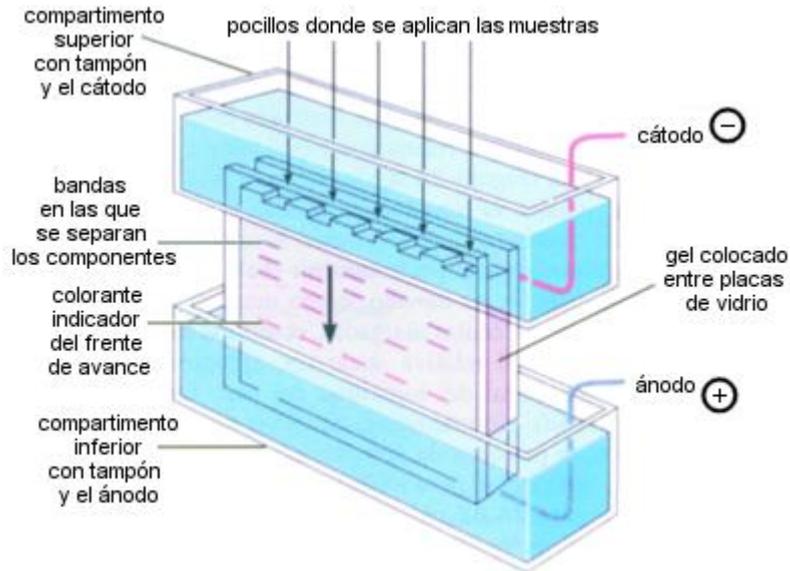
Electroforesis

La mayoría de las biomoléculas poseen una carga eléctrica, cuya magnitud depende del pH del medio en el que se encuentran. Como consecuencia, se desplazan cuando se ven sometidas a un campo eléctrico.

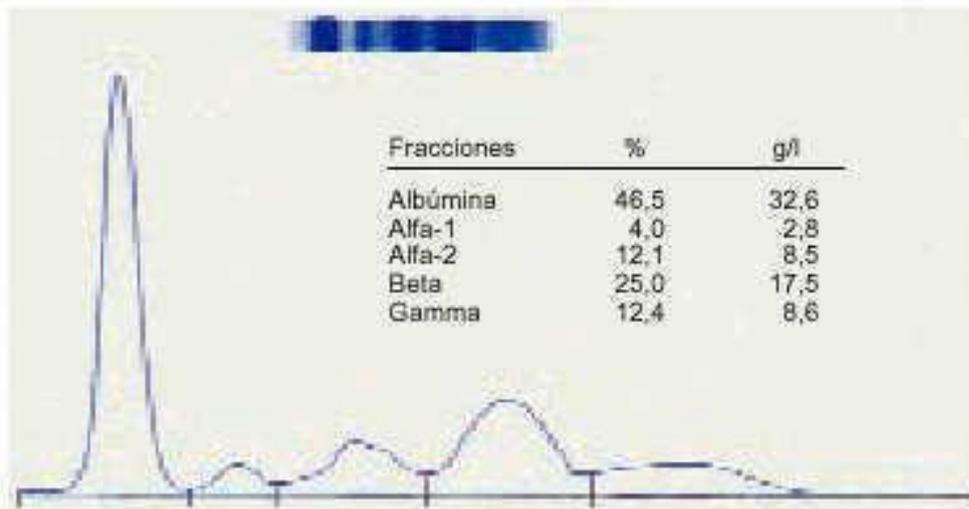
Se denomina electroforesis a la técnica mediante la cual se separan las biomoléculas en disolución cuando se ven sometidas a un campo eléctrico. Se trata de una técnica fundamentalmente analítica, aunque también se puede realizar con fines preparativos.

Cada molécula se desplaza por efecto del campo, alcanzando rápidamente una velocidad constante al equilibrarse la fuerza impulsora (fuerza del campo eléctrico) con la resistencia al avance (fuerza de fricción o rozamiento) impuesta por el medio en el que se desplaza. En condiciones determinadas de

electroforesis, la diferente movilidad de cada molécula definirá su separación en el espacio; al ir transcurriendo el tiempo, se van separando progresivamente unas de otras.



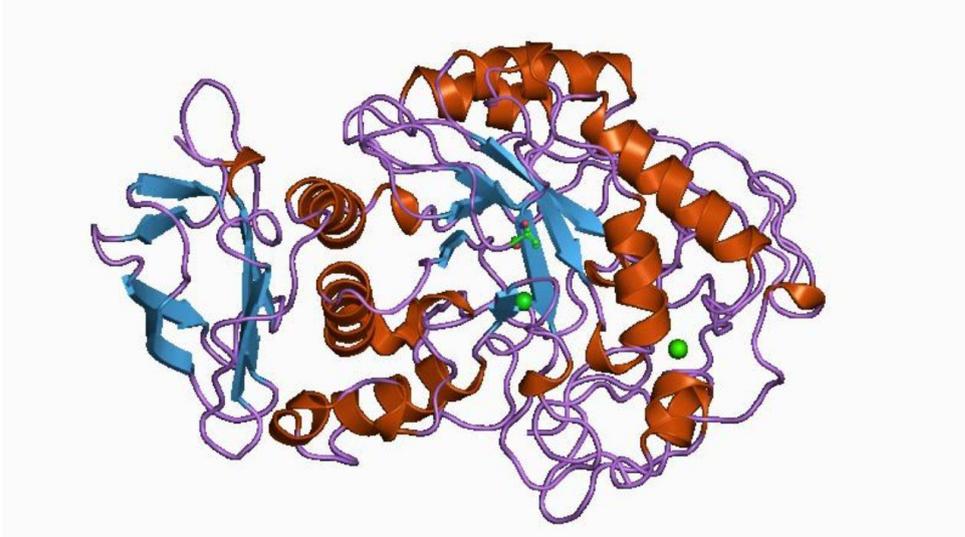
En Medicina es muy usado para separar las principales fracciones de proteínas del suero. Es conocido como "proteínograma sérico", cuyo análisis ayuda en el diagnóstico de muchas enfermedades.



Las enzimas

Las enzimas son proteínas (sustancias nitrogenadas) que catalizan reacciones químicas. En estas reacciones, las enzimas actúan sobre unas moléculas denominadas **sustratos**, las cuales se convierten en diferentes moléculas, los **productos**. Por su elevado peso molecular son macromoléculas, de dimensiones gigantescas y estructura complicada. Son elaboradas por biosíntesis, dentro de las células vivas. Sin embargo, se han logrado preparar unas pocas enzimas en el laboratorio, idénticas a las naturales.

Ejemplo de la estructura tridimensional de la **enzima alfa amilasa** (que estudiamos como enzima que actúa sobre el enlace α -1,4 glucosídico del almidón). Conformación donde se observan zonas con hélices, hojas plegadas, con giros, etc. Esta proteína es una eficiente enzima involucrada en el proceso de transformación de azúcares en energía, en las células.



Características Principales

- a. La acción enzimática necesita condiciones experimentales muy ajustadas. Muy sensibles a la temperatura, las enzimas humanas operan, en general, a temperaturas entre 35-37°C. Calentadas a ebullición, se las destruye. Enfriadas, se las paraliza. Cada una exige un pH determinado: hay enzimas que operan en medio ácido mientras otras lo hacen en medio básico. El aumento de concentración de los productos de la reacción puede influir desfavorablemente: una concentración de aprox. 15% de etanol detiene la acción de la zimasa alcohólica –segregada por la levadura de cerveza– sobre la glucosa.

- b.** Por su comportamiento, las enzimas son catalizadores. En tal sentido, estos biocatalizadores, o catalizadores biológicos no se diferencian de los inorgánicos y, como ellos: **aceleran reacciones**, sin figurar en las respectivas ecuaciones estequiométricas; **no se consumen**: en el estado final se encuentra la misma masa de enzima, con las mismas propiedades que en el estado inicial.

Cuando una sustancia S, llamada genéricamente el sustrato, descompone en los productos P₁ y P₂, con velocidad muy lenta, a menudo no hay resultados visibles a pesar de transcurrir un tiempo prolongado. Si una enzima E cataliza dicha reacción, la reacción suele ser inmediata.



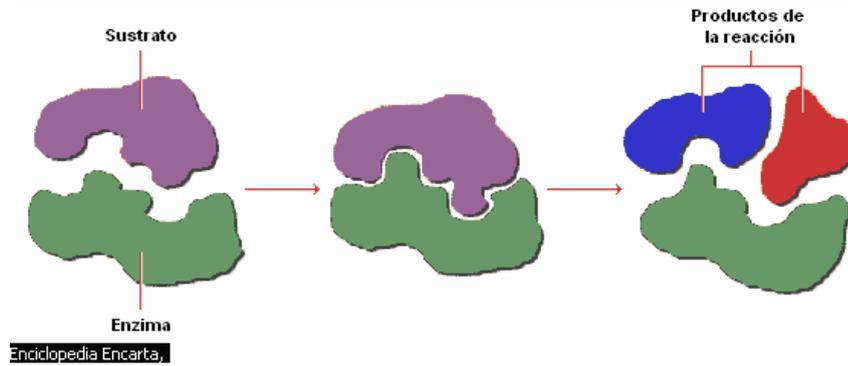
Se escribe igual ecuación, esté o no presente la enzima E. Pero la velocidad de la reacción enzimáticamente catalizada supera ampliamente a la de la no catalizada: **V enzimática >> V.**

- c.** Pequeñas cantidades de enzima, catalizan grandes cantidades de sustrato. Producen efectos espectaculares, desproporcionados con respecto a la pequeña masa interviniente: con un gramo de enzima se obtiene, en ocasiones, varias toneladas de los productos.

- d.** Un rasgo distintivo de las enzimas es su especificidad. Cada enzima cataliza una única y determinada reacción, y no otras.

- e.** Un mecanismo en dos etapas sucesivas interpreta satisfactoriamente el proceso:

- El sustrato S se combina con su enzima específica: E, formando un "complejo de activación", o compuesto intermedio, por asociación mutua: SE.
- Tan breve es la duración de este complejo que rara vez es identificable concretamente. Al descomponer da los productos y regenera la enzima, que queda lista para asociarse con una nueva molécula de sustrato, reiniciando el ciclo.



Unión enzima-sustrato

Cuando se establece la unión entre una sustancia y una enzima se llama modelo "**llave-cerradura**". De esta manera se establece la especificidad de la enzima y el producto. El ajuste de esa unión se logra a través del **sitio activo** que presenta la enzima. Una vez lograda la reacción, la enzima se separa del producto final quedando intacta para una futura intervención.

La apertura de una cerradura por medio de la llave "específica" que se introduce en ella brinda una imagen aproximada del proceso.

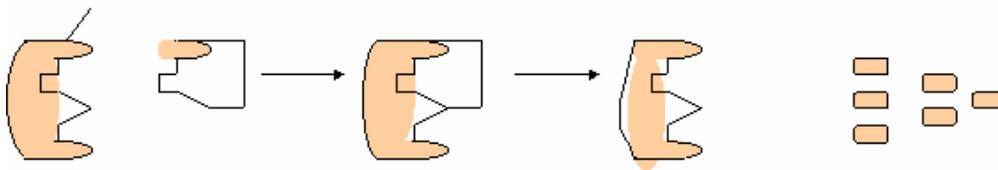
En esta comparación se representa:

la puerta= la macromolécula enzimática

la cerradura= uno de los sitios activos

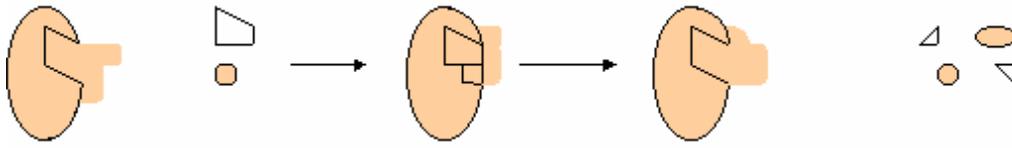
la llave = el sustrato, que se fija sobre el sitio activo

y el funcionamiento de la cerradura = la reacción considerada



Enzima + sustrato = enzima-sustrato (complejo llave cerradura) = enzima + productos

En la última década se ha observado que existe otro tipo de enganche entre el sustrato y la enzima, y que consiste en que la enzima tiene la particularidad de deformar y modificar su sitio activo el cual se adapta a la del sustrato, este modelo se llama "**ajuste inducido**"



Enzima + sustratos = enzima sustratos (complejo ajuste inducido) = enzima + productos

Nomenclatura

Las enzimas tienen nombres derivados del sustrato, o de la reacción catalizada, terminados en **asa**.

Ejemplo:

- Las hidrolasas intervienen en las hidrólisis, como en los siguientes casos:

Enzimas Hidrolíticas	Sustrato Hidrolizado
Ureasa, Lipasa, Maltasa	Urea, Lípidos, maltosa

- Las zimasa causa el desdoblamiento de una molécula en otras menores, sin adicionar otras: la zimasa alcohólica fermenta la glucosa.
- Oxidasa y reductasas son enzimas que intervienen, respectivamente, en oxidaciones y reducciones.

Isoenzimas y su importancia clínica

Las isoenzimas son enzimas con diferencias en la secuencia de aminoácidos, pero que catalizan la misma reacción química. Suelen encontrarse en tejidos u órganos diferentes. Ej: amilasa salival y amilasa pancreática, ambas catalizan la hidrólisis del almidón, rompiendo las uniones alfa 1,4 glucosídicas. Son liberadas en mayor cantidad a sangre cuando hay enfermedad en su sitio de origen (Ej: en la pancreatitis, el aumento del nivel de amilasa en sangre es un buen indicador, que orienta al médico hacia el diagnóstico de la enfermedad). Otro ejemplo muy utilizado en Medicina es la GOT, presente en músculo cardíaco y en el hígado. Su aumento puede indicar daño hepático o cardíaco, según los síntomas, y el estudio de otros indicadores.

Importancia Biológica de las proteínas

Aunque todos los metabolismos son imprescindibles, el de los prótidos tiene rasgos predominantes, que lo distinguen de los restantes. Glúcidos y lípidos, cuando son incorporados por organismos vivos, no sufren grandes alteraciones químicas, y se les encuentra –en todos ellos– con composición y propiedades aproximadamente iguales.

Muy por el contrario, cada organismo, cada tejido, incluso cada célula, necesita de sus “propios” prótidos. Esta marcada especificidad hace que las diferencias entre una especie biológica y otra residan, esencialmente, en las diferencias existentes entre sus prótidos. Estos constituyen, en estado coloidal, el protoplasma celular, asiento de todas las actividades vitales y, por tanto, es válido el famoso aforismo:

“Sin prótidos no hay vida”.

Ácidos Nucleicos

Los ácidos nucleicos (DNA y RNAs) son moléculas de fundamental importancia dentro de las células ya que están involucradas en la transmisión de la información genética y la reproducción celular.

En los últimos decenios, la Química biológica ha encarado decididamente la investigación de los ácidos nucleicos, descubiertos en el núcleo de las células.

Se conocen dos tipos de estos ácidos:

El ácido ribonucleico

Y El ácido desoxirribonucleico

Que, por lo común, son designados por medio de una sigla:

ARN

El ácido ribonucleico es el regulador de la biosíntesis de los prótidos según un mecanismo universal, utilizado por todos los organismos, desde los más inferiores hasta el hombre.

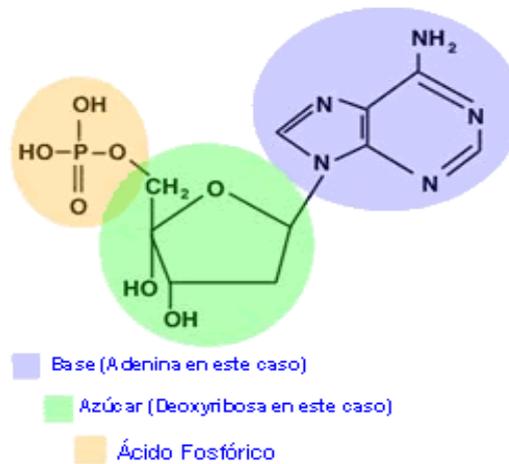
ADN

Se atribuye al ácido desoxirribonucleico la transmisión de los caracteres hereditarios del individuo y de la especie, interpretando químicamente muchas cuestiones genéticas.

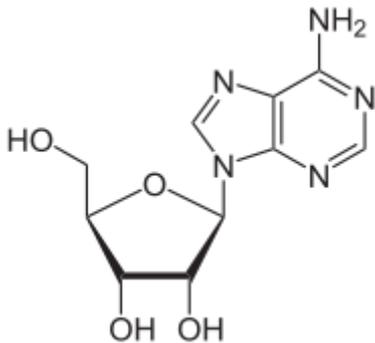
Estructura química

Los dos ácidos nucleicos son macromoléculas gigantescas –identificables con el microscopio electrónico- cuyo peso se eleva a más de 100 millones de unidades. Su composición ha sido deducida de la hidrólisis, verificable en tres etapas sucesivas:

Enzimas especificadas: las nucleasas, desdoblan los ácidos nucleicos en compuestos más sencillos: los **nucleótidos**.



A su vez, en medio alcalino los nucleótidos se descomponen en ácido fosfórico: H_3PO_4 , y nuevos compuestos: los **nucleósidos**.



Los nucleósidos, en medio ácido, dan glúcidos y un conjunto de sustancias llamadas genéricamente las **bases nitrogenadas**.

En consecuencia:

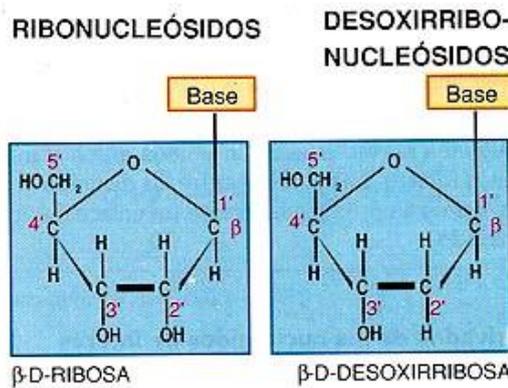
Los ácidos nucleicos resultan de la condensación de glúcidos, bases nitrogenadas y ácido fosfórico.

Se une una molécula del glúcido con otra de alguna base, separando agua. El glúcido aporta el OH de su C₁.

Luego, el ácido fosfórico esterifica el alcohol primario existente en el C₅.

Los glúcidos aludidos son dos: Una pentosa: la **ribosa**, en el ARN y su derivado: la **desoxirribosa**, en el ADN.

Su nombre es correcto: el grupo funcional del C₂ ha sido “des-oxygenado”, o reducido, en términos más modernos. No es, en rigor, un glúcido, aunque se los considere así.



Bases nitrogenadas

En las cinco bases nitrogenadas se aprecia:

	Purinas		Pirimidinas		
Nucleobase	<chem>Nc1ncnc2n(cnc12)N</chem> Adenina	<chem>Nc1nc2[nH]cnc12C(=O)N</chem> Guanina	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem> Timina	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1C(=O)O</chem> Citosina	<chem>O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1</chem> Uracilo
Nucleósido	<chem>Nc1ncnc2n(cnc12)N[C@@H]3O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H]3O</chem> Adenosina A	<chem>Nc1nc2[nH]cnc12C(=O)N[C@@H]3O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H]3O</chem> Guanosina G	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H]2O</chem> Timidina T	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)[nH]1C(=O)O[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H]2O</chem> Citidina C	<chem>O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H]2O</chem> Uridina U

- . Un heterociclo: la pirimidina – anillo bencénico en el cual dos átomos de nitrógeno han sustituido a dos grupos CH, solo o condensado con otro anillo pentagonal, también con otros dos átomos de nitrógeno.
- . Grupos funcionales: amina y oxhidrilo

Un punto fundamental es que las bases nitrogenadas son **complementarias** entre sí, es decir, forman parejas de igual manera que lo harían una llave y su cerradura. La adenina y la timina son complementarias (A=T), al igual que la guanina y la citosina (G≡C). Dado que en el ARN no existe timina, la complementariedad se establece entre adenina y uracilo (A=U). La complementariedad de las bases es la clave de la estructura del ADN y tiene importantes implicaciones, pues permite procesos como la replicación del ADN y la traducción del ARN en proteínas.

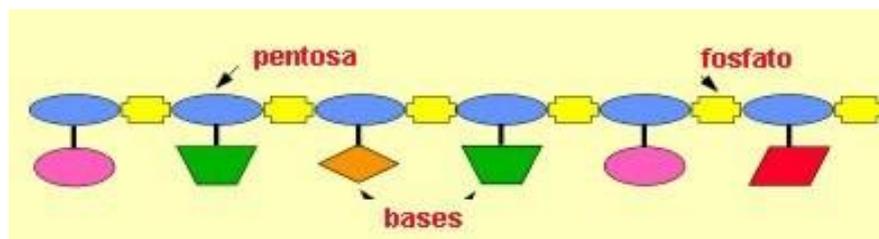
Las dos cadenas del ADN se unen, por complementariedad de bases, a través de enlaces **Puentes de Hidrógeno**.

Importancia Biológica de los Ácidos Nucleicos

Su función biológica no quedó plenamente confirmada hasta que Avery y sus colaboradores demostraron en 1944 que el ADN era la molécula portadora de la información genética.

Los ácidos nucleicos tienen al menos dos funciones: transmitir las características hereditarias de una generación a la siguiente y dirigir la síntesis de proteínas específicas (lo que permite la síntesis de nuevas células y tejidos).

La secuencia de los nucleótidos determina el código de cada ácido nucleico particular. A su vez, este código indica a la célula cómo reproducir un duplicado de sí misma o las proteínas que necesita para su supervivencia.



Cada especie viviente tiene su propio ADN y en los humanos es esta cadena la

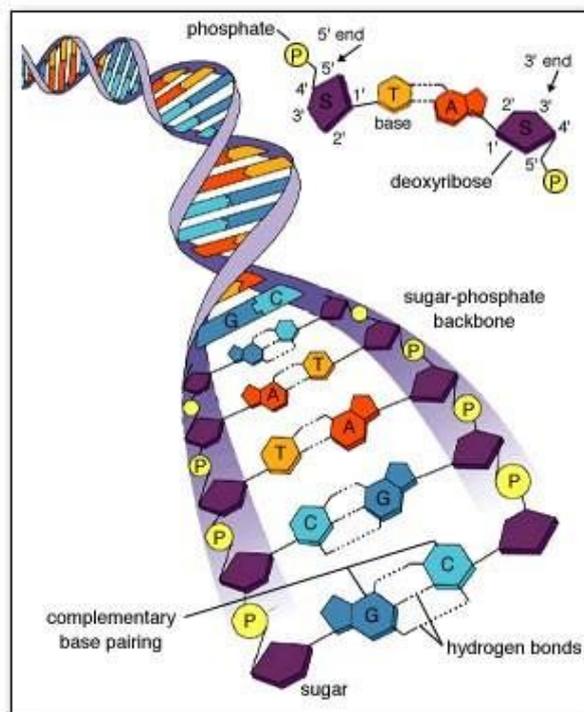
que determina las características individuales, desde el color de los ojos y el talento musical hasta la propensión a determinadas enfermedades.

Es como el código de barra de todos los organismos vivos que existen en la tierra, que está formado por segmentos llamados **genes**.

La combinación de genes es específica para cada organismo y permite individualizarnos. Estos genes provienen de la herencia de nuestros padres y por ello se utiliza los tests de ADN para determinar el parentesco de alguna persona.

Además, se utiliza el ADN para identificar a sospechosos en crímenes (siempre y cuando se cuente con una muestra que los relacione).

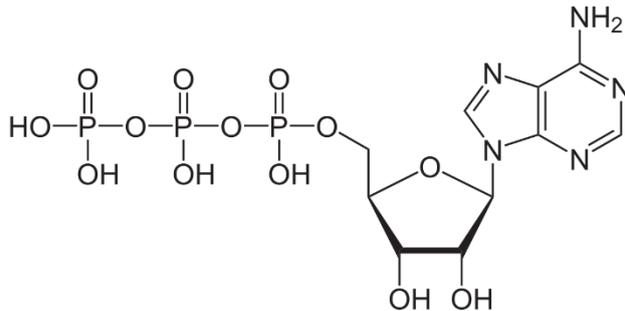
Actualmente se ha determinado la composición del **genoma humano** que permite identificar y hacer terapias para las enfermedades que se transmiten genéticamente como: enanismo, albinismo, hemofilia, daltonismo, sordera, fibrosis quística, etc



Metabolismo intermediario y bioenergética

ATP y sus funciones energéticas

El ATP, o adenosintrifosfato, es un ribonucleótido constituido por adenina y ribosa, a la cual se unen de forma secuencial tres grupos fosfato por medio de enlaces fofóster.



La importancia biológica del ATP radica en la **gran cantidad de energía libre** que acompaña a la rotura de los enlaces. Tiene lugar cuando un grupo fosfato se transfiere a otro compuesto, liberando ADP, o se transfiere el AMP y se libera pirofosfato (PP). Cuando el aceptor es el agua, el proceso se conoce como hidrólisis.

Transferencia de energía química. Concepto de energía libre

Cuando ocurre un proceso exergónico, una parte de la energía total que libera el sistema, es energía no utilizable para hacer un trabajo y está relacionada con el cambio de entropía (ΔS) del sistema.

Para cuantificar la energía que sí es utilizable, se ha desarrollado otra variable llamada energía libre (G). De ella, lo que interesa, es medir su incremento (ΔG) durante la ocurrencia de algún proceso.

La **energía libre** es la energía que un sistema puede usar para hacer un proceso endergónico (trabajo), bajo condiciones de presión y temperatura constantes.

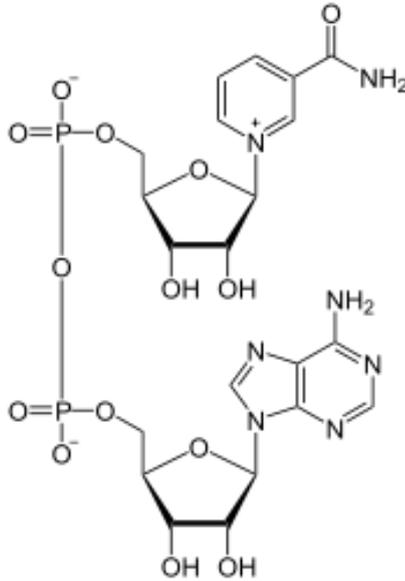
NAD, FAD y Acetil CoA

NAD

La nicotinamida adenina dinucleótido (abreviado NAD^+), es una coenzima que se encuentra en todas las células vivas. Proviene de una vitamina del complejo B: la **niacina (B₃)**.

El compuesto es un dinucleótido, ya que consta de dos nucleótidos unidos a

través de sus grupos fosfato con un nucleótido que contiene un anillo adenosina y el otro que contiene nicotinamida.

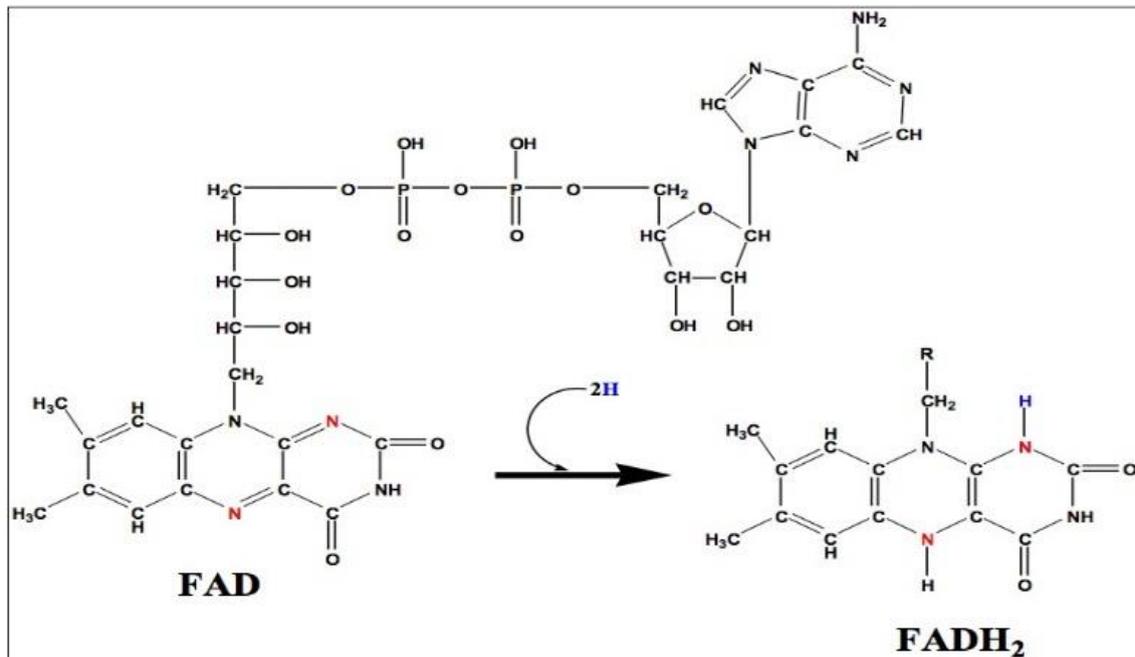


En el metabolismo, el NAD^+ participa en las reacciones redox (oxidorreducción), llevando los electrones de una reacción a otra.

La coenzima, por tanto, se encuentra en dos formas en las células: NAD^+ (forma oxidada) y NADH (forma reducida). El NAD^+ , que es un agente oxidante, acepta electrones de otras moléculas y pasa a ser reducido, formándose NADH , que puede ser utilizado entonces como agente reductor para donar electrones. Estas reacciones de transferencia de electrones son la principal función del NAD^+ . Esto es claramente visible en la **cadena de transporte de electrones**, en la membrana interna de la mitocondria, proceso que se completa con la defosforilación oxidativa, con el fin de **producir ATP**.

FAD

De la misma manera que el NAD , la transferencia de energía a la molécula flavina adenina dinucleótido (FAD) para convertirla en FADH_2 , es un mecanismo importante en la respiración celular. Consiste en un proceso de reducción que almacena energía. Gran parte de la transferencia de energía en la célula implica reacciones redox, tales como esta. La molécula FAD es también una coenzima.



La coenzima reducida FADH₂ en la membrana interna de la mitocondria se vuelve a oxidar a FAD, lo que hace que sea posible producir dos moles del portador de energía universal ATP. El FAD se deriva de la **riboflavina o vitamina B2**.

NOTA: NADH y FADH₂ son dos "intermediarios metabólicos" producidos en el proceso de respiración celular, especialmente en el ciclo de Krebs.

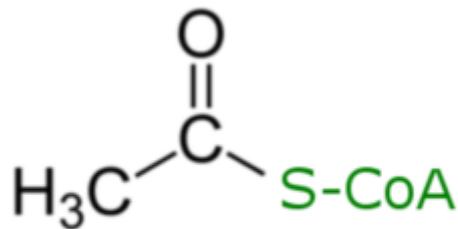
Acetil CoA

La coenzima A (CoA) es una coenzima de transferencia de grupos acilo que participa en diversas rutas metabólicas (ciclo de Krebs, síntesis y oxidación de ácidos grasos, síntesis de cuerpos cetónicos y del colesterol)). Se deriva de una vitamina: **el ácido pantoténico (vitamina B5)**.

La coenzima A consta de tres partes: un "cuerpo" compuesto por vitamina B5 (ácido pantoténico), una "cabeza" formada por el nucleótido adenosina difostato (ADP) y una cola de beta-mercaptoetilamina. La zona más importante de la cola es el grupo sulfhidrilo (SH-), ya que es el lugar donde otros grupos y moléculas se unen a la coenzima A.

La coenzima A es exactamente lo que su nombre implica, una co-enzima. Ayuda a las enzimas a funcionar, pero también actúa como una especie de enlace para otras moléculas. A la cola de la Coenzima A se pueden enlazar diversas moléculas y grupos para formar ácidos grasos. Por ejemplo, **se le puede enlazar un grupo acetilo**. Un grupo acetilo es simplemente un carbono con

tres hidrógenos unidos a un carbono que está unido a otro grupo y doblemente unido a un oxígeno (CH₃-CO-). Cuando un grupo acetilo se añade a la cola de la coenzima A (CoA), toda la molécula se conoce como **Acetil-CoA** (acetil-coenzima A). Esta molécula es un intermediario común al metabolismo de carbohidratos, lípidos y proteínas.



Acetil-Coenzima A

Ejercicios de autoevaluación

Actividades de la Unidad VI

1. Indica si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:

- | | | |
|--|---|---|
| a. Todos los lípidos son glicéridos..... | V | F |
| b. Hay aceites que no son lípidos..... | V | F |
| c. Cuando se hidrogena un aceite, se enrancia..... | V | F |
| d. Un aceite, suficientemente enfriado, solidifica. | V | F |
| e. Solamente los aceites se saponifican..... | V | F |
| f. A temperatura ambiente, los aceites son
líquidos y las grasas, sólidas. | V | F |

2. Marca con (x) las propiedades correspondientes a la (+) glucosa:

Es menos dulce que la fructosa. Es
dextrógira.

Es más dulce que la fructosa.

Es levógira.

Hidroliza.

En su solución acuosa: No descompone en otros glúcidos. Coexisten las
variedades alfa y beta.

Actúa como agente reductor.

Hay un solo tipo de moléculas.

Actúa como agente oxidante.

Se mide un poder rotatorio promedio.

3. Asigna la fórmula correspondiente a los siguientes glúcidos:

- | | |
|-------------------------|-----------|
| a. $C_6H_{12}O_6$ | glucógeno |
| b. $(C_6H_{10}O_5)_n$ | glucosa |
| c. $C_{12}H_{22}O_{11}$ | pentosa |
| | galactosa |
| | lactosa |
| | almidón |
| | azúcar |
| | común |
| | maltosa |
| | celobiosa |

4. Define o explica los siguientes conceptos:

- Prótidos
- α - aminoácidos
- la unión peptídica

5. Indica debajo de cada molécula, cuáles son glúcidos (G), aldehídos (A), ácidos orgánicos (AO), hidrocarburos (H), Ácidos grasos (AG) y cetonas (C). Coloca nombre a cada uno.

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{-COOH}$
- $\text{O=CH-CH}_2\text{-HC=O}$
- $\text{HO-CH}_2\text{-CH-OH-CH-OH-CH-OH-CH-OH-HC=O}$
- $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

6. Completa los siguientes párrafos:

- El almidón está formado por dos fracciones llamadas _____ con enlaces alfa 1,4 glucosídicos, y _____ que contiene enlaces alfa 1,4 y 1,6
- Los triglicéridos son ésteres formados por _____ y _____. Son lípidos clasificados como _____
- Los lípidos con una cabeza polar y dos colas hidrofóbicas son los _____ y se encuentran principalmente en _____
- El colesterol se clasifica como un lípido _____. Un ejemplo de molécula derivada de él es _____.
- El exceso de colesterol en sangre puede producir _____

7. Marca V o F y justifica

- a. () Los ácidos grasos saturados provienen principalmente de productos de origen animal
- b. () Los aceites vegetales son líquidos a temperatura ambiente, porque están formados por ácidos grasos insaturados
- c. () Los ácidos grasos cis y los ácidos grasos trans se sintetizan en el organismo humano
- d. () Los cerebrósidos y gangliósidos son lípidos no saponificables, porque no poseen ácidos grasos
- e. () El Enranciamiento de los lípidos produce propanal
- f. () La hidrólisis de los triglicéridos genera un ácido graso y tres moléculas de glicerol
- g. () Los cuerpos cetónicos se producen a partir de acetil CoA
- h. () En una diabetes descompensada puede haber acidosis por aumento de cuerpos cetónicos en sangre
- i. () El colesterol es incorporado en la dieta, pero también se sintetiza en el organismo

8. Relaciona las columnas según corresponda, colocando a o b al lado de cada concepto de la columna derecha

- a. Anabolismo
- b. Catabolismo

- Enfermedad
- Embarazo
- Síntesis de glucógeno
- Lactancia
- Niñez
- Ancianidad
- Digestión
- Síntesis de proteínas

9. Señala la afirmación correcta, (encierra la letra correspondiente con un círculo)
- a. Las bases nitrogenadas propias del ADN son:
 - A. adenina, timina, guanina, uracilo
 - B. citosina, uracilo, guanina, timina
 - C. adenina, guanina, citosina, timina

 - b. Un nucleótido está formado por:
 - A. fosfato, purina, base nitrogenada
 - B. fosfato, fructosa, base nitrogenada
 - C. fosfato, pentosa, base nitrogenada

 - c. En el ADN, las bases nitrogenadas se emparejan:
 - A. A-T y C-G
 - B. A-C y T-G
 - C. A-G y T-C

 - d. Una diferencia entre ARN y ADN es que el ADN:
 - A. es más chico
 - B. contiene una pentosa
 - C. tiene doble cadena

 - e. Un ácido graso saturado tiene:
 - A. Dobles o triples enlaces en su cadena
 - B. Aspecto aceitoso
 - C. sólo enlaces simples C-C

 - f. Un jabón se disuelve en agua dando lugar a micelas. Es debido a:
 - A. Un proceso de saponificación.
 - B. Un proceso de esterificación.
 - C. Un comportamiento hidrófobo.

 - g. Define la Ribosa...
 - A. Monosacárido de tipo aldohexosa que tiene un grupo carbonilo aldehído y 6 carbonos.
 - B. Es una cetopentosa que posee un grupo cetona y 5 carbonos en su estructura.
 - C. Un monosacárido del tipo aldopentosa con un grupo aldehído y 5 carbonos.

- h.** Los polisacáridos
- A. No poseen poder reductor.
 - B. Tienen sabor dulce.
 - C. Tienen funciones estructurales con enlace glucosídico.

- i.** Al disacárido lactosa lo forman:
- A. Glucosa y fructosa.
 - B. Manosa y ribosa.
 - C. Galactosa y fructosa
 - D. Glucosa y galactosa

10. Completa con las palabras que faltan:

- a.** Amilasa es una enzima que actúa rompiendo los enlaces_____
- b.** Los valores recomendados de glucemia en ayunas son _____
- c.** La principal hormona que regula el metabolismo de la glucosa es _____ y aumenta cuando _____
- d.** El enantiómero de la glucosa en el cuerpo es la forma _____. Aunque la glucosa tiene _____ isómeros porque posee _____ átomos de Carbono quirales.
- e.** Los ocho aminoácidos esenciales son _____
- f.** Los dos ácidos grasos esenciales son el _____ y el _____.
"Esencial" significa que _____

11. La estructura secundaria de una proteína describe:

- a.** la secuencia de aminoácidos.
- b.** el enrollamiento o alargamiento de la proteína.
- c.** la forma general de la proteína.

12. La desnaturalización proteica afecta:

- a.** todas las estructuras
- b.** todas las estructuras menos la primaria
- c.** las estructuras terciaria y cuaternaria
- d.** sólo la secuencia y el orden de los aminoácidos

13. ¿Cuál es la diferencia entre la α -glucosa y la β -glucosa?

- a. no hay diferencia alguna.
- b. el número de átomos de carbono.
- c. el número de átomos de oxígeno.
- d. la ubicación de los grupos hidroxilo.

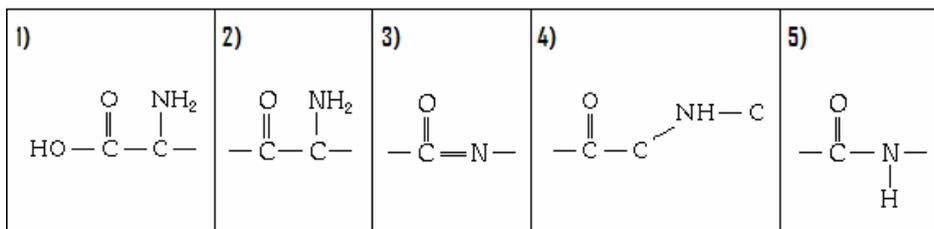
14. ¿Qué es lo que caracteriza al almidón?

- a. es una colección de polisacáridos de las plantas.
- b. es un trisacárido.
- c. es celulosa.
- d. tiene seis átomos de carbono.

15. ¿Cuál de los tipos de compuestos siguientes no contiene un grupo carbonilo?

- a. un glúcido.
- b. un lípido.
- c. una proteína.
- d. un alcohol.

16. ¿Cuál es el grupo funcional que caracteriza a una proteína?
Encierra en un círculo



17. ¿Cuál es la característica distintiva de un carbohidrato?

- a. grupo carbonilo
- b. dos grupos -C-OH
- c. fórmula $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$
- d. seis átomos de carbono
- e. grupo ácido orgánico

18. ¿Cuáles de los compuestos siguientes son monosacáridos?

- (i) glucosa (ii) fructosa

(iii) lactosa (iv) sacarosa

i () ii () iii () i y ii () iii y iv ()

19. La secuencia de aminoácidos de una proteína es la:

- a. estructura secundaria
- b. estructura terciaria
- c. estructura primaria

20. Elije la proposición falsa de las siguientes:

- a. Una proteína difiere de otra por el número total de aminoácidos que la forman y por la secuencia de estos.
- b. Las inmunoglobulinas son proteínas que realizan un papel defensivo del organismo.
- c. Las proteínas que actúan como catalizadores son las enzimas
- d. Los millones de proteínas diferentes existentes en los seres vivos se forman con millones de aminoácidos diferentes.

21. Los lípidos son componentes esenciales de:

- a. Los ácidos nucleicos.
- b. La membrana celular.
- c. El núcleo celular.
- d. Los cromosomas.

22. Los lípidos son biomoléculas:

- a. Que aceleran las reacciones químicas.
- b. De función esencialmente energética.
- c. Que contienen información genética.
- d. Constituidos por la unión de monosacáridos.

23. Los monómeros de las proteínas son:

- a. Enzimas.

- b. Aminoácidos.
- c. Codones.
- d. Vitaminas.

24. Las enzimas son:

- a. Proteínas con función energética
- b. Polímeros de nucleótidos
- c. Proteínas con acción catalizadora
- d. Péptidos que actúan sobre un sustrato

25. La amilasa salival y la amilasa pancreática poseen la misma acción en diferentes sitios. Se las llama:

- a. Coenzimas
- b. Isoenzimas
- c. Proteínas catalíticas
- d. Isómeros

26. El monómero del glucógeno es:

- a. Lactosa.
- b. Celulosa.
- c. Sacarosa.
- d. Glucosa.

27. El NAD, el FAD y la Acetil CoA tienen en común que son:

- a. Vitaminas.
- b. Enzimas
- c. Intermediarios metabólicos
- d. Coenzimas
- e. c y d son correctas

28. Contesta V o F y justifica las propuestas que consideres Falsas

- a. () El NADH es la forma reducida de la coenzima, y NAD la oxidada
- b. () NADH y FADH₂ participan de la cadena transportadora de

electrones, como reductores (se oxidan)

- c. () La Acetil CoA es el principal intermediario común a las vías metabólicas de lípidos, carbohidratos y proteínas
- d. () ATP es un dinucleótido importante por la energía libre que se libera cuando se rompen sus enlaces
- e. () NAD, FAD y CoA provienen de vitaminas

29. Contesta brevemente:

- a. ¿Cómo se denomina el enlace en los polímeros de glucosa?
- b. ¿Y en las proteínas, qué enlace une a los aminoácidos?
- c. ¿Qué enlace mantiene unidas las cadenas del ADN, por atracción entre las bases nitrogenadas?

30. En la investigación de las proteínas existen tres métodos para separarlas de las mezclas en las que se encuentran: cromatografía, ultracentrifugación y electroforesis. Explica brevemente el fundamento de cada uno.

BIBLIOGRAFÍA

Unidad IV

- Mc Murry, John. (2000). *Química Orgánica*. Internacional Thomson Editores. 5ª Edición (o ediciones posteriores)
- Mc Murry, John. (2000). *Química Orgánica*. Internacional Thomson Editores. 5ª Edición (o ediciones posteriores)
- Holum, J. R. (2011). *Fundamentos de química general, orgánica y bioquímica para ciencias de la salud. 2º edición*. Editorial Limusa
- Recio del Bosque, F. H. (2009). *Química orgánica (3a. ed.)*. McGraw-Hill Interamericana. <https://elibro.net/es/ereader/bibliotecauap/73784?page=3> (disponible en Biblioteca UAP)
- Solís Correa, H. (2015). *Nomenclatura química*. Grupo Editorial Patria. <https://elibro.net/es/ereader/bibliotecauap/39457>. (disponible en Biblioteca UAP)
- Gutiérrez, M. López, L. Arellano, L. Ochoa, A. (2010) *Química orgánica. Aprende haciendo...* Segunda edición. Pearson Educación. México. ISBN: 978-607-442-192-7
- Daub, W. y Seese, W (2005). *Química*. Octava edición. Pearson

Unidad V

- Mc Murry, John. (2000). *Química Orgánica*. Internacional Thomson Editores. 5ª Edición (o ediciones posteriores)
- Holum, J. R. (2011). *Fundamentos de química general, orgánica y bioquímica para ciencias de la salud. 2º edición*. Editorial Limusa
- Recio del Bosque, F. H. (2009). *Química orgánica (3a. ed.)*. McGraw-Hill Interamericana. <https://elibro.net/es/ereader/bibliotecauap/73784?page=3> (disponible en Biblioteca UAP)
- Solís Correa, H. (2015). *Nomenclatura química*. Grupo Editorial Patria. <https://elibro.net/es/ereader/bibliotecauap/39457>. (disponible en Biblioteca UAP)
- Daub, W. y Seese, W (2005). *Química*. Octava edición. Pearson Educación, México, ISBN: 970-26-0694-2
- Gutiérrez, M. López, L. Arellano, L. Ochoa, A. (2010) *Química orgánica. Aprende haciendo...* Segunda edición. Pearson Educación. México. ISBN: 978-607-442-192-7

Unidad VI

- Mc Murry, John. (2000). *Química Orgánica*. Internacional Thomson Editores. 5ª Edición (o ediciones posteriores)
- Holum, J. R. (2011). *Fundamentos de química general, orgánica y bioquímica para ciencias de la salud. 2º edición*. Editorial Limusa
- Recio del Bosque, F. H. (2009). *Química orgánica (3a. ed.)*. McGraw-Hill Interamericana. <https://elibro.net/es/ereader/bibliotecauap/73784?page=3> (disponible en Biblioteca UAP)
- Daub, W. y Seese, W (2005). *Química. Octava edición*. Pearson Educación, México, ISBN: 970-26-0694-2
- Gutiérrez, M. López, L. Arellano, L. Ochoa, A. (2010) *Química orgánica. Aprende haciendo...* Segunda edición. Pearson Educación. México. ISBN: 978-607-442-192-7
- Yurkanis Bruice, P. (2007) *Fundamentos de Química Orgánica*. Pearson Educación. México. ISBN: 978-970-26-1022-9
- Feduchi, Romero, Yañez, Blasco, García-Hoz (2015) 2º edición. *Bioquímica. Conceptos esenciales*. Buenos Aires. Editorial Médica Panamericana.

