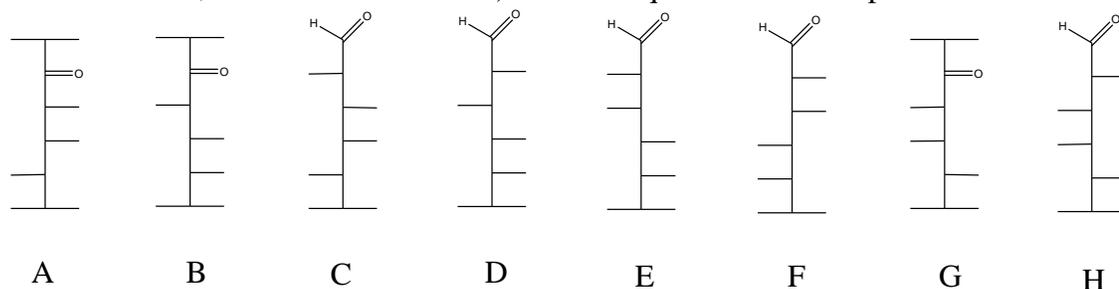


**Guía de estudio dirigido****Tema 3: ESTRUCTURA Y QUÍMICA DE HIDRATOS DE CARBONO****Monosacáridos**

- Formular D-glucosa en proyección de Fischer
  - Indicar a qué serie enantiomérica pertenece, formular y nombrar.
  - Señalar si existe correspondencia entre serie enantiomérica y signo de rotación y si hay relación entre el sistema D, L y el sistema R, S.
  - Formular y nombrar un epímero de D-glucosa en C2 y otro en C4.
- Cuál es la relación isomérica entre los siguientes azúcares (¿Cuál es el par de epímeros y cuál el de enantiómeros, de diastereoisómeros?). Indicar a qué serie estérica pertenecen.



- Para D-glucosa, D-ribosa y D-fructosa utilizando representaciones de Haworth.
  - Plantear la formación de las correspondientes estructuras hemiacetálicas como furanosas y piranosas en sus dos posibles anómeros.
  - Formular y nombrar los correspondientes enantiómeros.
- Para D-glucopiranososa como anómeros  $\alpha$  y  $\beta$  en conformaciones  $C^4_1$  y  $C^4_1$  y formular los respectivos enantiómeros a partir de sus estructuras conformacionales. Analice la estabilidad de ambos conformeros.
- Plantear un mecanismo que permita interpretar el equilibrio de mutarrotación que experimenta  $C^4_1$ - $\beta$ -D-galactopiranososa.
  - Indicar como podría seguirse el proceso por  $^1\text{H-RMN}$  y polarimetría ( $\alpha$ -D-galactopiranososa  $[\alpha]^D = +150,7^\circ$ ; la  $\beta$ -D-galactopiranososa  $[\alpha]^D = +52,8^\circ$  y para la mezcla equilibrada de los dos anómeros  $[\alpha]^D = +80,2^\circ$ ).
  - ¿A qué se llama efecto anomérico?
- Además de la glucosa, muchos otros azúcares presentan mutarrotación. Por ejemplo, la  $\alpha$ -D-manopiranososa tiene  $[\alpha]^D = +29,3^\circ$ , y la  $\beta$ -D-manopiranososa tiene  $[\alpha]^D = -17,0^\circ$ . Si cualquiera de los dos isómeros se disuelve en agua y se le permite que alcance el equilibrio, la rotación específica de la solución es de  $+14,2^\circ$ . ¿Cuáles son los porcentajes de cada anómero en el equilibrio?

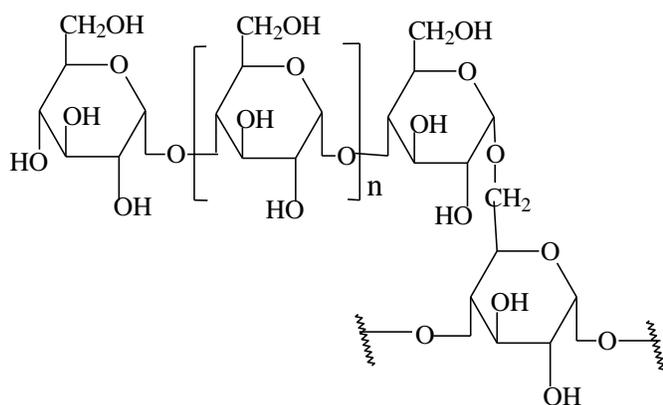
7. Plantear un mecanismo razonable para la reacción de formación de osazonas entre D-fructosa y fenilhidracina.
  - a) Justificar adecuadamente porqué la reacción se detiene al llegar a C2 para dar la osazona.
  - b) Formular dos aldohexosas que den la misma osazona que la cetosa analizada.
8. a) ¿Cómo puede explicarse el hecho de que la reducción de la D-galactosa con  $\text{NaBH}_4$  forma un alditol ópticamente inactivo?
  - b) ¿Por qué las reducciones de L-gulosa y D-glucosa forman el mismo alditol (D-glucitol)?
9. Formule D-glucosa y D-galactosa y sus ácidos aldónicos, aldáricos y urónicos derivados.
10. Para las estructuras, furanósicas y piranósicas, como anómeros  $\beta$  de D-xilosa y D-galactosa, plantear un mecanismo que permita interpretar la reacción de su oxidación con agua de bromo a pH controlado y explicar cómo puede diferenciarlos por espectroscopía IR.
11. Formule el producto de la reacción entre  $\beta$ -D-xilofuranosa y  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  en piridina.
12. Plantee un mecanismo razonable de isomerización de D-glucosa a D-fructosa en medio alcalino.
13. Plantee la reacción de obtención de los metilglicósidos derivados ( $\text{MeOH}/\text{HCl}$ ) de los siguientes monosacáridos  $\alpha$ -D-manopiranososa,  $\alpha$ -D-manofuranosa,  $\alpha$ -D-ribopiranososa y  $\alpha$ -D-ribofuranosa y practicar sobre los mismos las correspondientes oxidaciones de Malaprade ( $\text{HIO}_4/\text{HNO}_3$ ).
14. Plantear sobre  $\beta$ -D-glucopiranosido de metilo dos posibles interpretaciones mecanísticas de su reacción de hidrólisis.
15. Justificar adecuadamente mediante el planteo de un mecanismo de reacción razonable, la diferente velocidad de hidrólisis de glicósidos derivados de glucopiranososa, 2-desoxiglucopiranososa, 4-desoxiglucopiranososa y 3-desoxiglucopiranososa.
16. La metilación de la glucosa con  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  y posterior hidrólisis del glucósido formado conduce a un éter tetrametílico de la glucosa. Escriba la secuencia de reacciones anteriores y los posibles productos generados a partir de una glucopiranososa o de una glucofuranosa.

**Oligosacáridos**

17. Determinar la estructura del disacárido "X" que da reacción de osazonas positiva y es hidrolizado por una enzima  $\beta$ -glicosidasa. La permetilación y el tratamiento con diazometano ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) de X y su posterior hidrólisis ácida permite obtener cantidades equimoleculares de 2,3,6-tri-O-metil-D-glucosa y el éster metílico del ácido 2,3,4-tri-O-metilgalacturónico. Para realizar la reacción de Malaprade sobre un mol de  $\beta$ -metilglicósido de X se consumen 3 moles de ácido periódico y se libera 1 mol de ácido fórmico. Formular su estructura utilizando formulaciones de Haworth y conformaciones. Formular todas las reacciones involucradas en el problema.
18. Determinar la estructura del trisacárido "X" que presenta propiedades reductoras frente a reactivo de Fehling. En el espectro de  $^1\text{HRMN}$  se observa que las constantes de acoplamiento de los dobletes correspondientes a los hidrógenos anoméricos son de 8 Hz. De la reducción con borohidruro de sodio, permetilación y posterior hidrólisis de X se obtienen cantidades equimoleculares de 1,2,3,4,5-penta-O-metil-D-galactitol, 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactosa y 2,3,6-tri-O-metil-D-glucosa. Para realizar la reacción de Malaprade sobre un mol de  $\beta$ -metilglicósido de X se consumen 5 moles de ácido periódico y se liberan 2 moles de ácido fórmico. Formular su estructura utilizando formulaciones de Haworth y conformaciones. Formular todas las reacciones involucradas en el problema.
19. El disacárido X no es reductor. En solución original presenta rotación del plano de la luz polarizada hacia la derecha  $[\alpha]^D +66^\circ$ , mientras que luego de la hidrólisis o inversión la luz polarizada se desvía hacia la izquierda. Es susceptible de ser hidrolizado por dos tipos de enzimas:  $\alpha$ -glucosidasas y  $\beta$ -fructofuranosidasas. Por permetilación seguida de hidrólisis se obtienen 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa y 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-fructosa. Al realizar la reacción de Malaprade se consumen 3 moles de metaperiodato y se libera 1 mol de ácido fórmico por mol de disacárido. Formular su estructura según Haworth y todas las reacciones involucradas en el problema.
20. La rafinosa es un trisacárido que se encuentra en la remolacha. La hidrólisis total de la rafinosa produce D-fructosa, D-glucosa y D-galactosa. La hidrólisis enzimática parcial de rafinosa con invertasa produce D-fructosa y el disacárido melibiosa. La hidrólisis parcial de rafinosa con una  $\alpha$ -glucosidasa produce D-galactosa y sacarosa. La metilación de rafinosa seguida de hidrólisis produce 2,3,4,6-tetra-O-metilgalactosa; 2,3,4-tri-O-metilglucosa y 1,3,4,6-tetra-O-metil fructosa. ¿Cuáles son las estructuras de rafinosa y melibiosa?

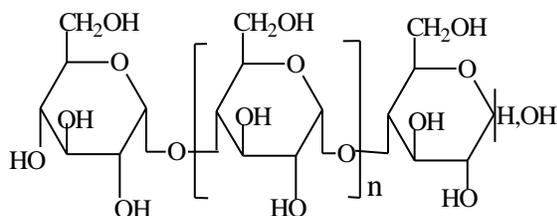
**Polisacáridos**

21. Formule un fragmento de amilosa y otro de amilopectina y justifique en base a sus diferencias estructurales la marcada divergencia entre las solubilidades en agua de ambos compuestos.
22. Para determinar qué tipo de uniones glicosídicas están presentes en un polisacárido, uno de los métodos de elección es la permetilación e hidrólisis. Sobre un alcohol planteé el método de metilación “*one pot*” de Hakamori. Explique de qué manera este método puede ser útil para distinguir glucógeno de amilopectina.



## Ejercicios complementarios

23. Para los siguientes monosacáridos D-galactopiranososa, D-talopiranososa y D-ribopiranososa como anómeros  $\alpha$  y  $\beta$  en conformaciones  $C^1_4$  y  $C^4_1$  y analizar su estabilidad y efecto anomérico.
24. El producto de la oxidación de D-glucosa con ácido nítrico diluido es ópticamente activo mientras que el de la D-galactosa no. Explique formulando todas las reacciones involucradas.
25. Determinar la estructura del disacárido "X" que mutarrota en solución acuosa y es hidrolizado por una enzima  $\alpha$ -glucosidasa. Por reducción de X con  $\text{NaBH}_4$ , permetilación y posterior hidrólisis se obtienen cantidades equimoleculares de 2,3,4-tri-O-metil-D-arabinosa y 1,2,3,5,6-penta-O-metil-D-glucitol. Para realizar la reacción de Malaprade sobre un mol de  $\beta$ -metilglucósido de X se consumen 3 moles de ácido periódico y se libera 1 mol de ácido fórmico. Formular su estructura utilizando formulaciones de Haworth y conformaciones. Formular todas las reacciones involucradas en el problema.
26. Determinar la estructura del disacárido "X" que no mutarrota en solución acuosa y es hidrolizado por una enzima  $\alpha$ -glucosidasa. De su tratamiento con  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , permetilación, y posterior hidrólisis ácida se obtienen cantidades equimoleculares del éster metílico del ácido 2,3,4-tri-O-metilglucurónico y 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa. Al realizar la reacción de Malaprade sobre un mol de X se consumen 4 moles de ácido periódico y se liberan 2 moles de ácido fórmico. Formular su estructura utilizando formulaciones de Haworth y conformaciones. Formular todas las reacciones involucradas en el problema.
27. A partir del siguiente polisacárido lineal indique qué productos se identifican luego de la oxidación con  $\text{IO}_4\text{H}$ , reducción con  $\text{NaBH}_4$  y posterior hidrólisis ácida. Plantee todas las reacciones involucradas.



28. El método de Degradación de Smith consiste en aplicar sobre un polisacárido la sucesión de las siguientes reacciones: oxidación de Malaprade, reducción con  $\text{NaBH}_4$  e hidrólisis en condiciones controladas ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N,  $25^\circ\text{C}$ , 24 h) y permite distinguir en un polisacárido lineal uniones alternadas (1 $\rightarrow$ 3) y (1 $\rightarrow$ 4). Plantear dicho método sobre el siguiente polisacárido:

