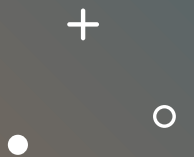




Isomerías en Carbohidratos



Tipos de isomerías

Isomerías Estructurales:

- **Funcional:** Diferencia entre aldehído y cetona (Glucosa vs. Fructosa).
- **De Posición:** Ubicación distinta de grupos funcionales.

Isomerías Espaciales:

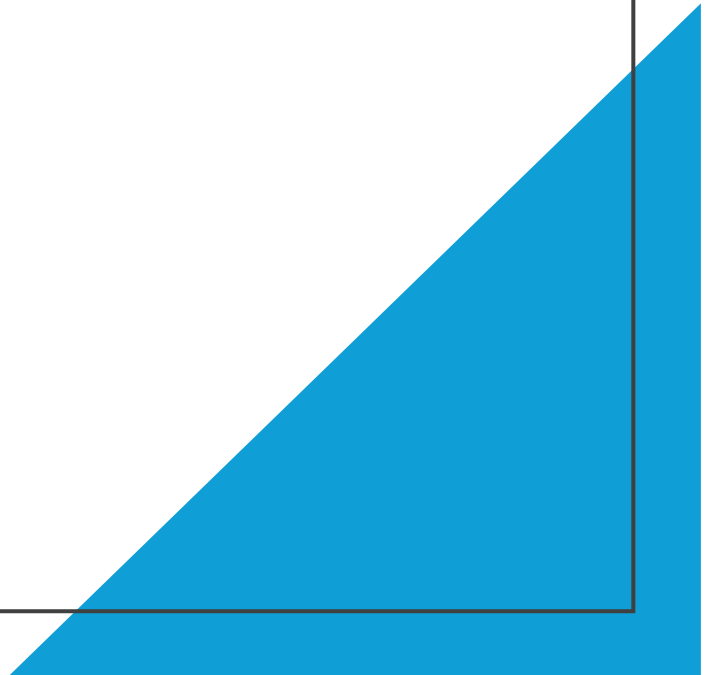
- **Óptica:** Enantiómeros y Epímeros.
- **Anomérica:** Configuraciones α y β en ciclos.
- **Conformacional:** 'Silla' vs. 'Barco'.

Enlaces Glucídicos y Derivados:

- Posición del enlace y variación anomérica.
- Reacciones de sustitución de $-OH$.

1. Isomerías Estructurales (Constitucionales)

- Los átomos se unen de forma diferente, modificando la conexión de los grupos funcionales.

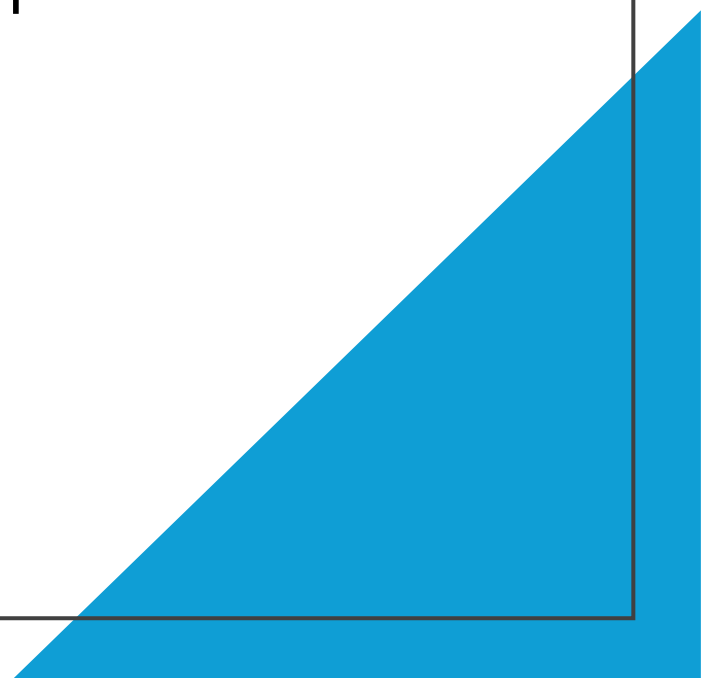


1a. Isomería Funcional

Dos compuestos con la misma fórmula molecular, pero con grupos funcionales distintos.

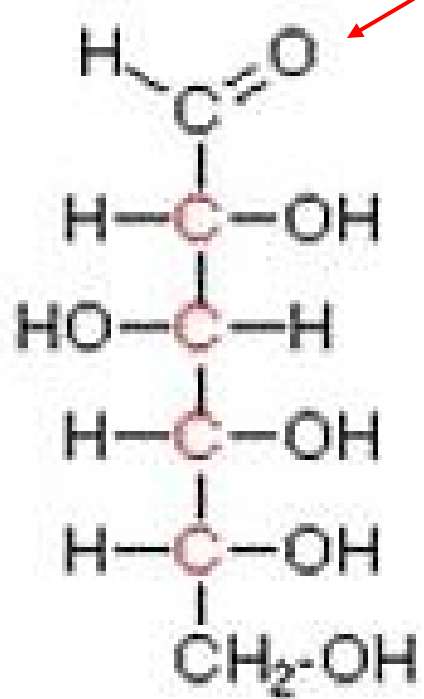
Ejemplo

- Glucosa: Aldohexosa (grupo aldehído en C1)
- Fructosa: Cetohehexosa (grupo cetona en C2)

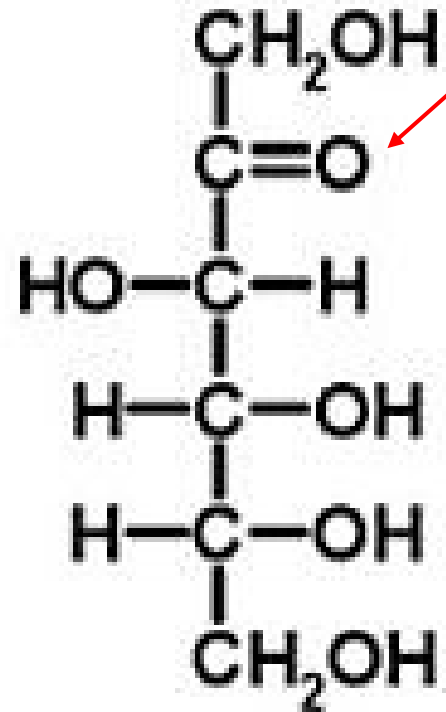


Aldohexosa (grupo aldehído en C1)

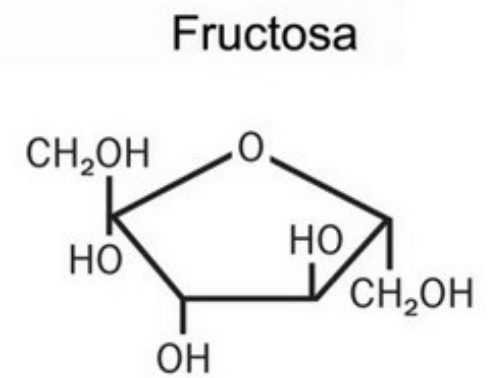
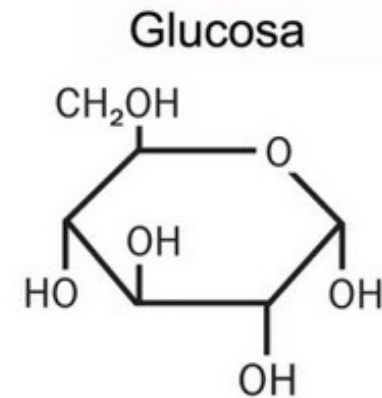
Cetohexosa (grupo cetona en C2)



glucosa



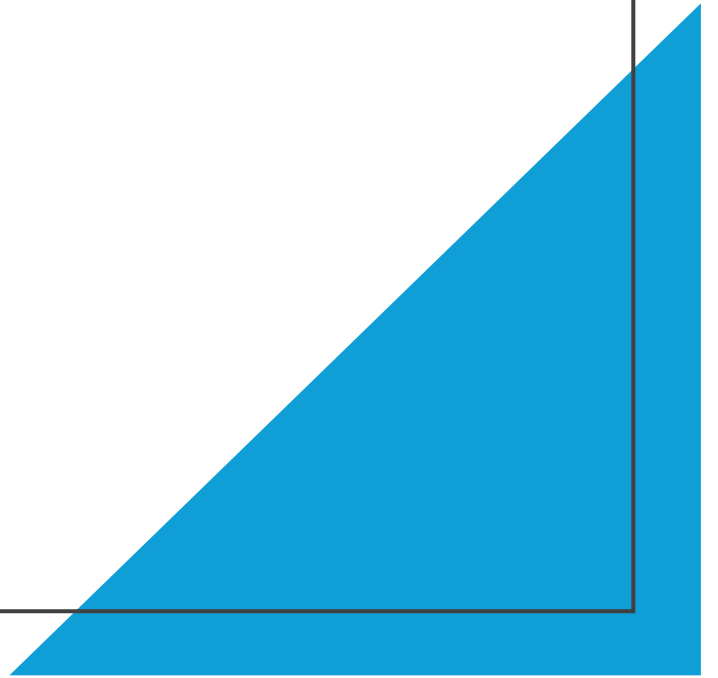
fructosa



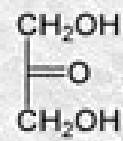
1b. Isomería de Posición

- El grupo funcional o sustituyente se ubica en diferentes posiciones a lo largo de la cadena carbonatada.

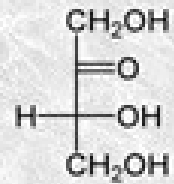
En algunas cetosas... el cambiar la posición del grupo cetona genera distintos monosacáridos.



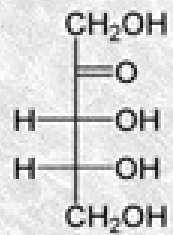
CETOSAS



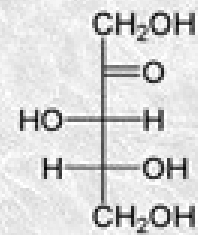
Dihidroxiacetona



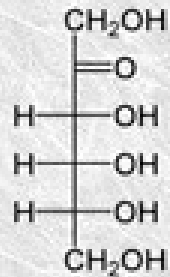
D-Eritrulosa



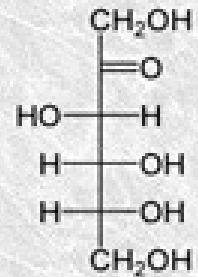
D-Ribulosa



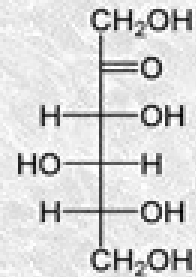
D-Xilulosa



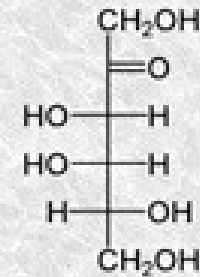
D-Alulosa



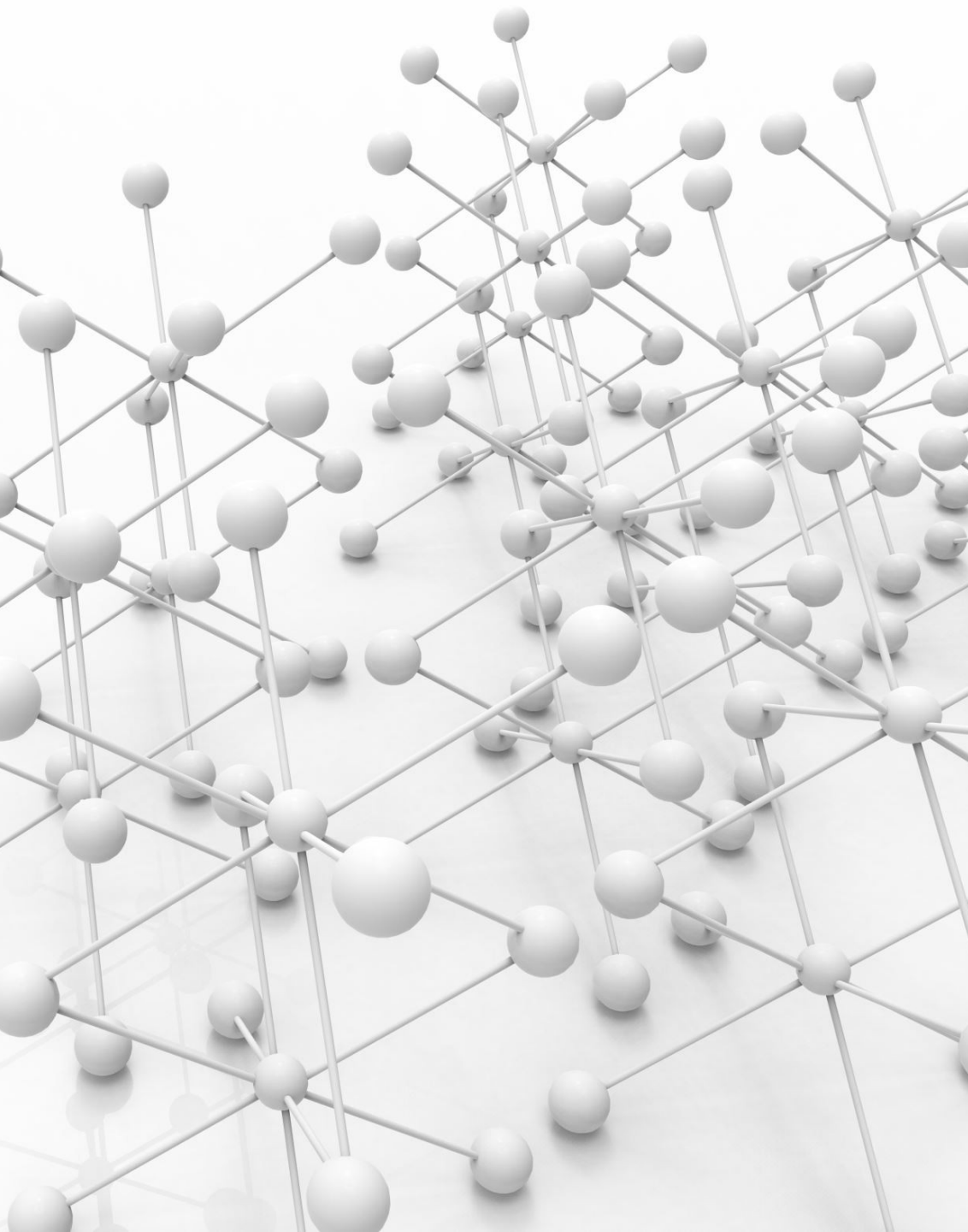
D-Fructosa



D-Sorbosa



D-Tagatosa



2. Isomerías Espaciales (Estereoisomerías)

Aunque la conectividad de los átomos es idéntica, difieren en la orientación tridimensional de los grupos.



2a. Isomería Óptica

Origen:

- Presencia de centros quirales (carbonos con 4 sustituyentes distintos).

Enantiómeros y Epímeros

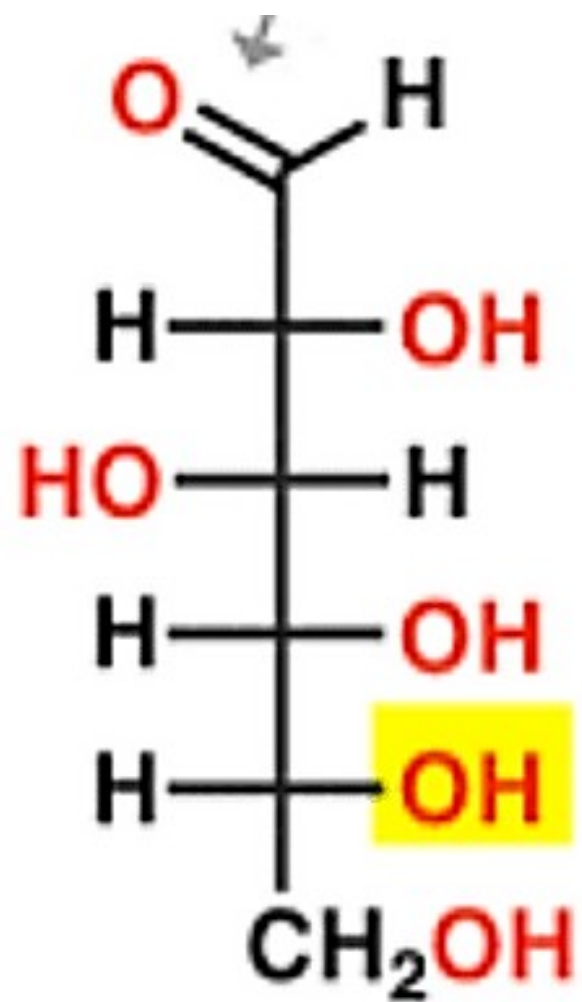


2a. Enantiómeros

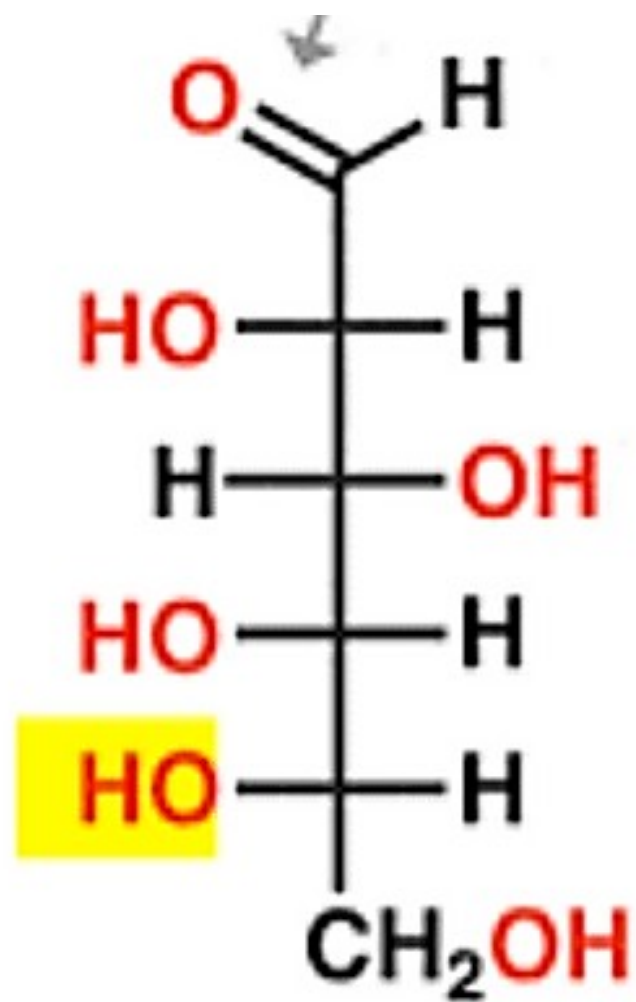
Moléculas que son imágenes especulares no superponibles.

Ejemplo:

- D-glucosa vs. L-glucosa.
 - Propiedades físicas similares, pero diferente interacción con luz polarizada.
-

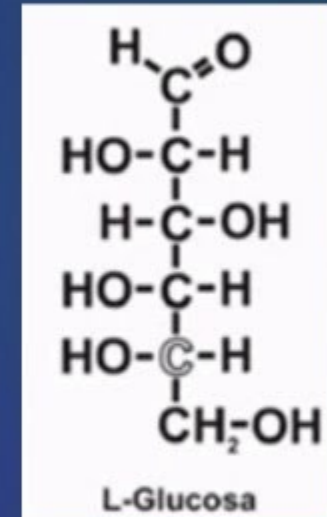
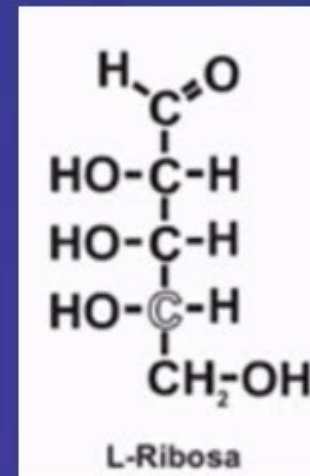
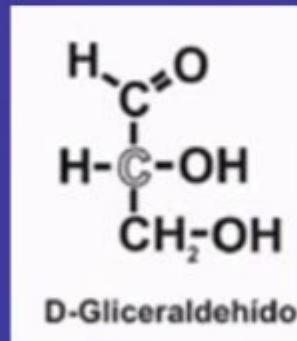
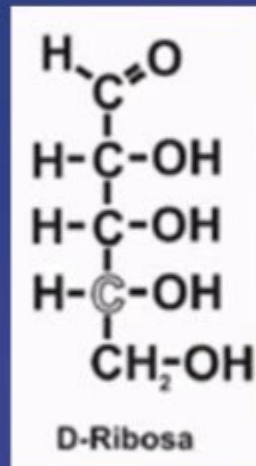
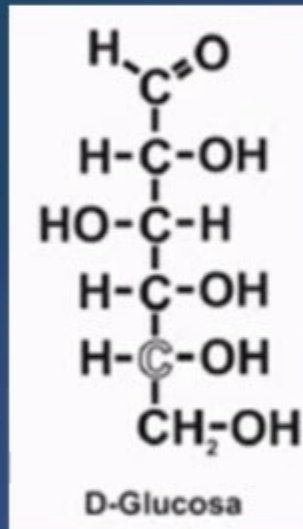


D-Glucose



L-Glucose

Estructura D o estructura L:



El **D-Gliceraldehído** se ha tomado como compuesto de referencia para diferenciar las formas D y L de los isómeros ópticos. Nótese que este compuesto solo tiene un carbono asimétrico (está resaltado en color blanco) y tiene su -OH orientado a la derecha. De tal modo que todos los monosacáridos cuyo último carbono asimétrico (o el penúltimo de la cadena) tenga el **-OH orientado hacia la derecha**, serán por convención de la **forma D** y los que lo tengan **orientado a la izquierda** serán de la **forma L**.

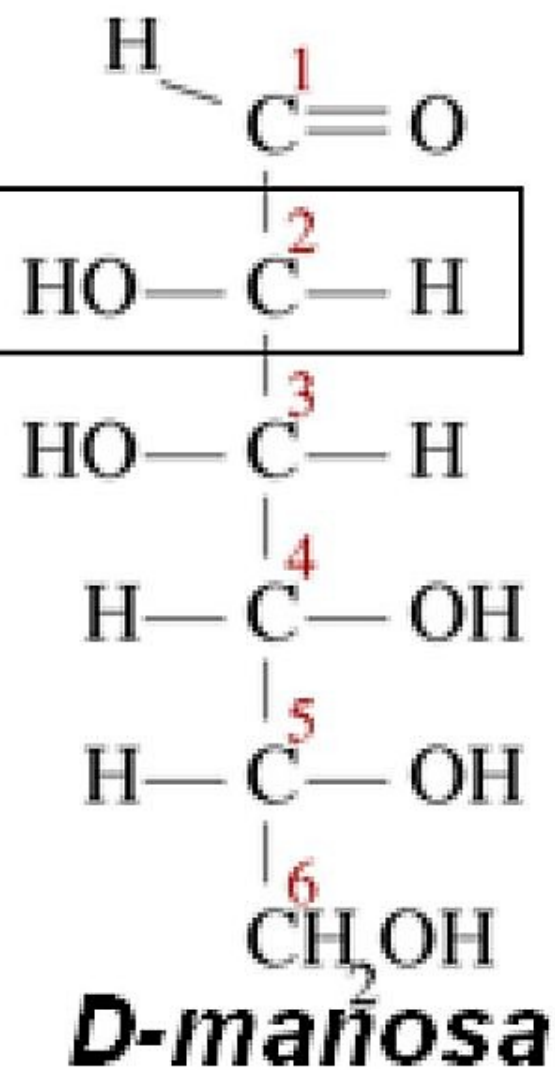
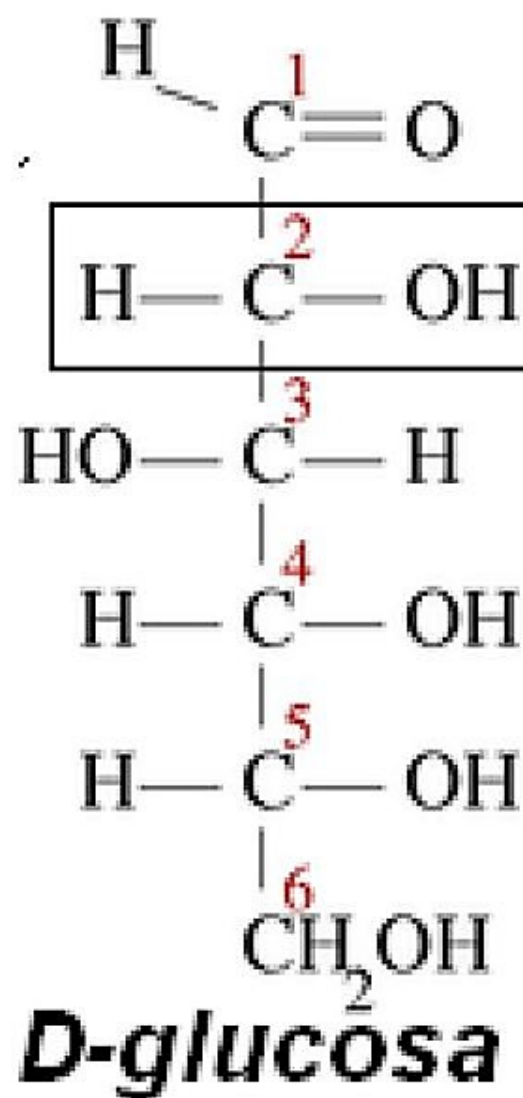


2a. Epímeros

Estereoisómeros que difieren en la configuración de un solo centro quiral.

Ejemplos:

- D-glucosa vs. D-mannosa (diferencia en C2).
 - D-glucosa vs. D-galactosa (diferencia en C4).
-

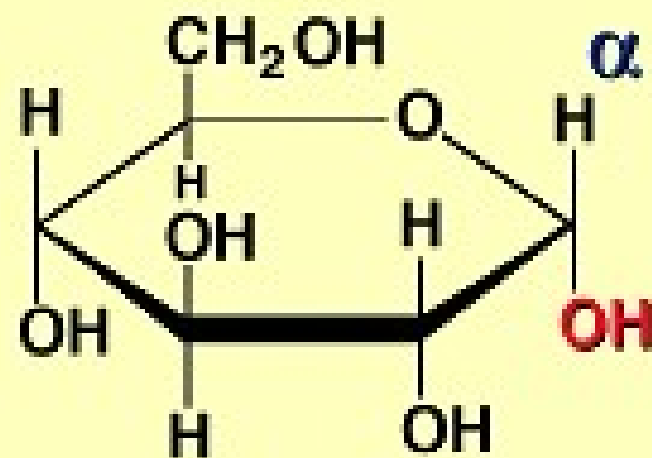
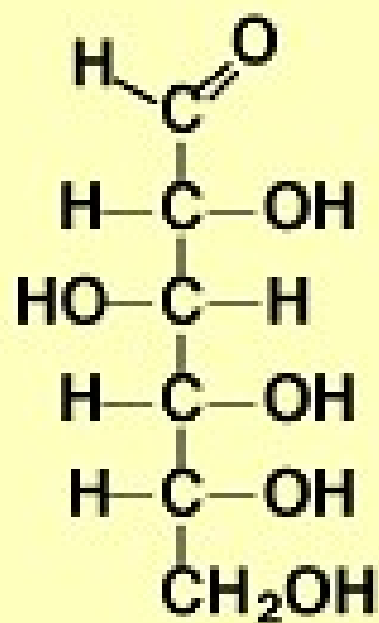


2b. Isomería Anomérica

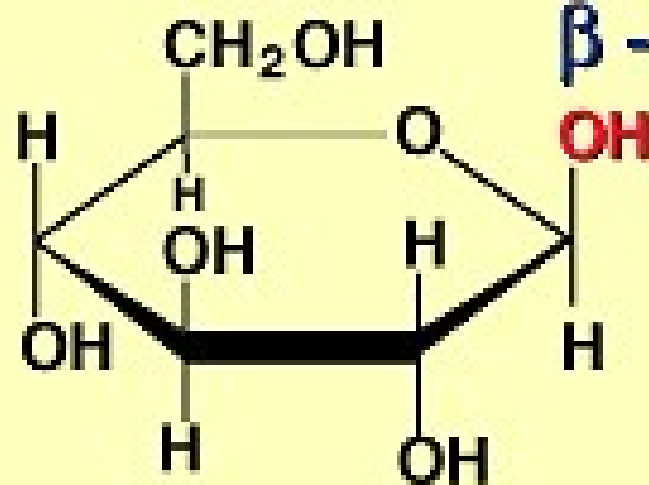
Al ciclar un monosacárido se forma un nuevo centro quiral (carbono anomérico).

Ejemplo:

- Glucosa en anillo piránico:
 - • α (alfa): $-\text{OH}$ opuesto al grupo CH_2OH .
 - • β (beta): $-\text{OH}$ en el mismo lado que el CH_2OH .
-



α -D-glucose



β -D-glucose

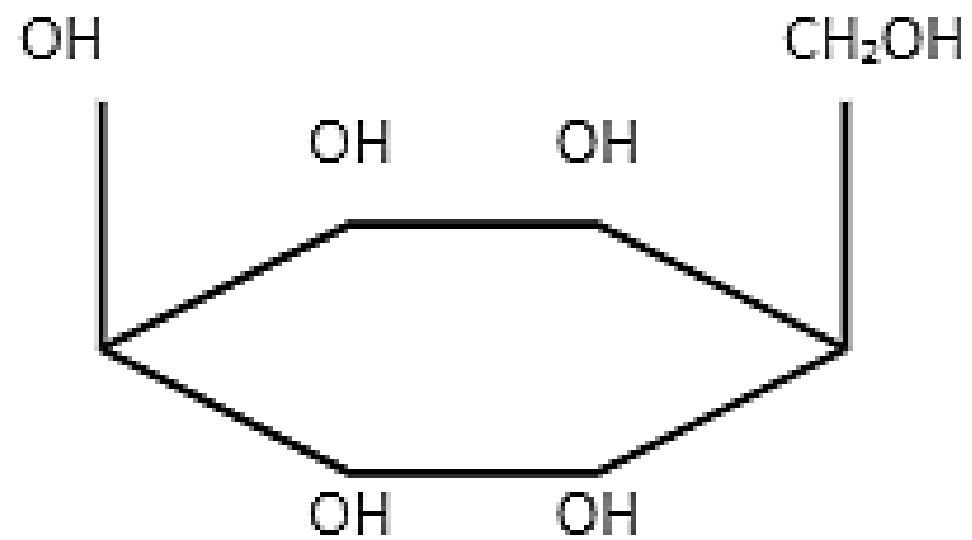


2c. Isomería Conformacional

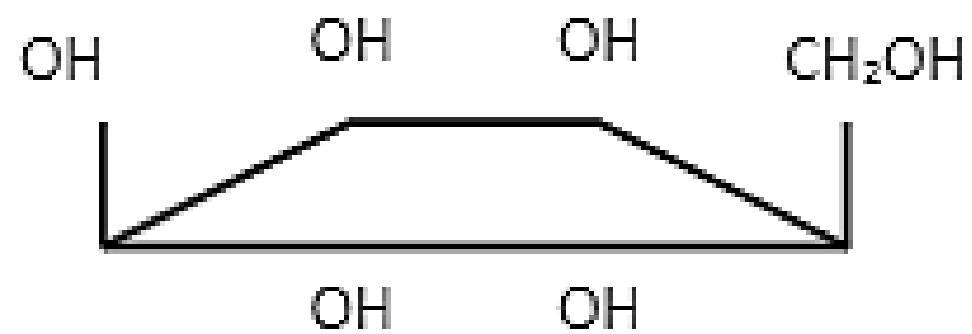
Varias disposiciones espaciales de los anillos sin romper enlaces covalentes.

Ejemplo:

- Conformación de 'silla' (más estable).
 - Conformación de 'barco' (menos estable).
-



Conformación de Silla



Conformación de Bote

Importancia Biológica



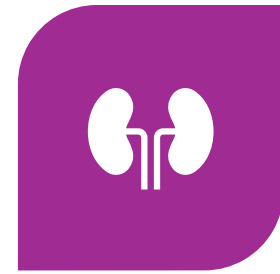
LAS ENZIMAS
RECONOCEN
ESPECÍFICAMENTE
LA
CONFORMACIÓN
DE SILLA



LA ACTIVIDAD
BIOLÓGICA DE LOS
CARBOHIDRATOS
DEPENDE DE SU
CONFORMACIÓN



LOS SITIOS
ACTIVOS DE LAS
ENZIMAS ESTÁN
DISEÑADOS PARA
INTERACTUAR CON
LA
CONFORMACIÓN
DE SILLA



EL METABOLISMO
DE LOS AZÚCARES
DEPENDE DE ESTA
CONFORMACIÓN
ESPECÍFICA



3. Isomerías en Enlaces Glucídicos y Derivados

- La unión de monosacáridos para formar disacáridos, oligosacáridos o polisacáridos genera variaciones en la unión.
- 

3a. Posición del Enlace

Depende de
qué carbonos
de los
monosacáridos
se unen.

Ejemplos:

- Almidón:
Enlaces α -1,4
(cadena lineal)
y α -1,6
(ramificaciones)

- Maltosa:
Unión
mediante
enlace α -1,4
entre dos
glucosas.



3b. Variación Anomérica (Glucósidos)

Durante la formación del enlace glucídico, el carbono anomérico conserva su configuración (α o β).

Ejemplo:

- Sacarosa: Unión de glucosa (α) y fructosa (β), dando una estructura no reductora.
-

3c. Reacciones de Sustitución en Grupos

Los grupos $-OH$ pueden reaccionar con ácidos o alcoholes para formar:

Ejemplos:

Acetales, Éteres, Ésteres

Estas reacciones modifican las propiedades de los carbohidratos (p.ej. acetilación).

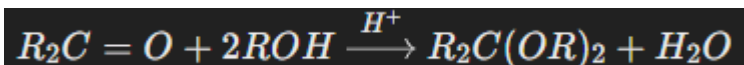
1. Formación de Acetales

Reacción entre un alcohol y un aldehído o cetona en presencia de un ácido:



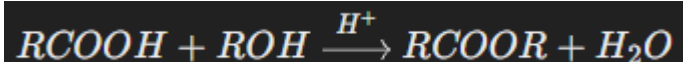
2. Formación de Éteres (Síntesis de Williamson)

Reacción entre un alcohol y un haluro de alquilo o por deshidratación:



3. Formación de Ésteres (Esterificación de Fischer)

Reacción entre un alcohol y un ácido carboxílico en medio ácido:



1. Formación de Acetales

- Protección de aldehídos y cetonas en síntesis orgánica.
- Enlaces acetal en almidón y glucógeno (reserva de energía).

2. Formación de Éteres

- Éter dietílico (solvente y anestésico antiguo).
- Lignina en plantas (rigidez estructural).

3. Formación de Ésteres

- Quitina (resistencia en exoesqueletos).
- Triglicéridos (almacenamiento de energía).