

# QUÍMICA ORGÁNICA

## EJERCICIOS DE APLICACIÓN

Ana María Campos Rosario

Cecilia Bacca González

Dora Gallo Aldana



UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ  
JORGE TADEO LOZANO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA

Departamento de Ciencias Básicas



# QUÍMICA ORGÁNICA

EJERCICIOS DE APLICACIÓN



UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ  
JORGE TADEO LOZANO

Departamento de Ciencias Básicas – Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería  
Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano

Campos Rosario, Ana María

Química orgánica: ejercicios de aplicación / Ana María Campos Rosario, Cecilia Bacca González, Dora Gallo Aldana. – Bogotá: Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, 2011.

320 p.; 22 cm.

ISBN: 978-958-725-086-2

1. QUÍMICA ORGÁNICA – PROBLEMAS, EJERCICIOS, ETC. I. Bacca González, Cecilia. II. Gallo Aldana, Dora. III. tit.

CDD547" c198"

Fundación Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano  
Carrera 4 N° 22-61 / PBX: 2427030 /www.utadeo.edu.co

## **QUÍMICA ORGÁNICA**

Ejercicios de aplicación

Ana María Campos Rosario  
Cecilia Bacca González  
Dora Gallo Aldana

ISBN: 978-958-725-086-2

Primera edición: 2011

©Fundación Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano

RECTOR: José Fernando Isaza Delgado

VICERRECTOR ACADÉMICO: Diógenes Campos Romero

DECANO FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA: Daniel Bogoya Maldonado

DIRECTOR DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS: Favio Cala Vitery

DIRECTOR (E) DE PUBLICACIONES: Jaime Melo Castiblanco

COORDINACIÓN EDITORIAL Y DE PRODUCCIÓN: Henry Colmenares Melgarejo

CORRECCIÓN DE TEXTOS: Oscar Joan Rodríguez y Henry Colmenares Melgarejo

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN: Carlos Tamayo Sánchez

DISEÑO DE CARÁTULA: Carlos Tamayo Sánchez

COORDINADOR GRÁFICO: Samuel A. Fernández Castro

ILUSTRACIONES: Steve Adrian Serrano

IMPRESIÓN: Ultracolor Ltda.

Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio sin autorización escrita de la Universidad.

Impreso en Colombia - Printed in Colombia

# QUÍMICA ORGÁNICA

EJERCICIOS DE APLICACIÓN

Ana María Campos Rosario

Cecilia Bacca González

Dora Gallo Aldana



UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ  
JORGE TADEO LOZANO

Departamento de Ciencias Básicas – Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería  
Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano



## PRÓLOGO

---

Uno de los dominios conceptuales contemplados en pruebas de estado a nivel universitario es “el enlace químico”. Este ámbito reúne los conocimientos que tienen como objetivo interpretar la forma en que se unen las partículas, las fuerzas y energías que interactúan entre ellas y la manera como se organizan. Incluye teoría atómica molecular, periodicidad y estados de agregación (sólido, líquido y gas), teoría de los orbitales moleculares e isomería, fuerzas débiles y, en el caso específico de la química orgánica, los grupos funcionales y sus mecanismos de reacción.

Dentro del marco anterior, una de las actividades que promueven la comprensión de dichos conceptos son los ejercicios contextualizados, por ello, la herramienta que se presenta en este trabajo es un “*Texto de química orgánica con ejercicios de aplicación*”, en el cual el estudiante no solo relaciona los temas teóricos con actividades experimentales de laboratorio, sino que aprende a expresarse en el lenguaje propio de la química orgánica.

Así mismo, el avance acelerado en el desarrollo de compuestos orgánicos exige la incorporación en el aula de diferentes estrategias que permitan no solamente el conocimiento de los conceptos sino también su aplicación y así fomentar el interés por proponer proyectos de investigación para mejorar su entorno.

Este libro se ha escrito para estudiantes que requieren una introducción a la química orgánica, especialmente aquellos en disciplinas como la biología ambiental, biología marina, ingeniería química e ingeniería de alimentos, entre otras, ya que aquí encontrarán no solamente un libro de ejercicios teóricos sino ejercicios contextualizados que tienen una relación directa con la realidad de sus profesiones.

Por ello, en este libro se realizó un esfuerzo en considerar aplicaciones prácticas de la química orgánica relacionadas con los procesos biológicos e industriales y de la vida cotidiana.

Los ejercicios se diseñaron de tal manera que el estudiante aborde de forma integral el conocimiento de las moléculas orgánicas teniendo en cuenta las relaciones estructura-propiedad-reactividad lo que le permitirá el fortalecimiento en competencias propias de su disciplina. Igualmente intensifican el proceso de aprendizaje, haciéndolo interactivo y colaborativo.

Las preguntas planteadas tienen diferentes grados de complejidad que llevan al estudiante desde el conocimiento básico en la comprensión de las moléculas de la vida hasta las aplicaciones en procesos industriales y del medio ambiente. Además, en la redacción de los ítems se incluyen pequeños textos informativos con el propósito de lograr una conexión entre el saber propio de la disciplina y su contexto promoviendo así, el interés del estudiante dentro en el aula de clase.

Cada capítulo incluye una breve introducción acerca de los conocimientos básicos necesarios para resolver los problemas, lo que facilitará, sin duda, el manejo de los mismos. Adicionalmente el texto cuenta con la sección “comprensión de lectura”, una competencia imprescindible en la formación de los estudiantes, en la cual se abordará un artículo científico en inglés para promover de esta manera, la comprensión de artículos especializados y al lectura en segundo idioma.

El texto contiene una amplia revisión bibliográfica con la cual se puede apoyar el trabajo grupal e individual para la resolución de los problemas que necesiten mayor profundización.

Un aspecto adicional es el hecho de que los docentes que decidan utilizar el material impreso de apoyo en el aula, tienen la posibilidad de explorar estrategias didácticas para propiciar el aprendizaje significativo de los conceptos claves de la química orgánica.



## AUTORAS

---

### **ANA MARÍA CAMPOS ROSARIO**

Química de la Universidad Nacional de Colombia y Doctora en Ciencias Químicas de la misma Universidad. Actualmente se desempeña como profesor titular en el Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Jorge Tadeo Lozano, en el cual coordina la asignatura de química orgánica. Su área de investigación se enmarca en las reacciones catalizadas de compuestos orgánicos y en la síntesis y caracterización de materiales sólidos. Actualmente su trabajo se enfoca en el desarrollo de catalizadores.

### **CECILIA BACCA GONZÁLEZ**

Licenciada en Química y Biología de la Universidad de la Salle. Ms.C. en Biología con énfasis en Bioquímica de la Pontificia Universidad Javeriana. Maestría en Docencia Universitaria de la Universidad de la Salle. Profesora en las áreas de química orgánica, biología y bioquímica en diferentes universidades. Vinculada como docente magister en la Universidad Jorge Tadeo Lozano. Interés investigativo en pedagogía y evaluación en ciencias biológicas.

### **DORA GALLO ALDANA**

Química de la Universidad Nacional de Colombia. Actualmente cursa una Maestría en Docencia de la Química en la Universidad Pedagógica Nacional. Se encuentra vinculada a la Universidad Jorge Tadeo Lozano en las asignaturas de química orgánica y analítica. Su trabajo académico y de investigación se enfoca en la didáctica y enseñanza de la química orgánica.



# CONTENIDOS

---

CAPÍTULO

1

Estructura química  
y enlacesPÁG.  
11

CAPÍTULO

2

Grupos funcionales  
y nomenclaturaPÁG.  
43

CAPÍTULO

3

Propiedades físicas  
y químicas de los  
compuestos orgánicosPÁG.  
91

CAPÍTULO

4

Carbohidratos

PÁG.  
175

CAPÍTULO

5

Lípidos

PÁG.  
223

CAPÍTULO

6

Aminoácidos

PÁG.  
271



CAPÍTULO

# 1

Estructura  
química  
y enlaces

## INTRODUCCIÓN

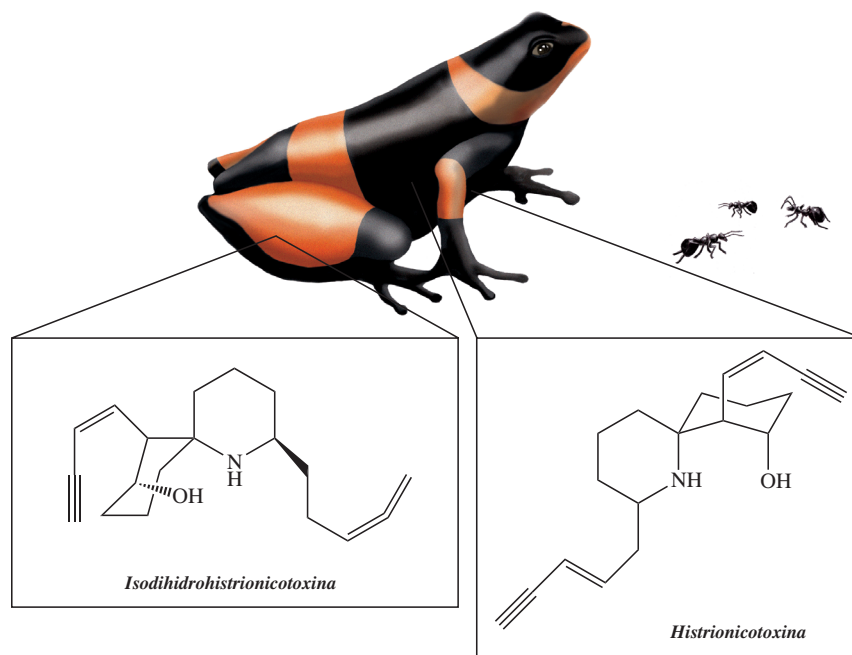


Figura 1. Fórmula estructural de los alcaloides isodihydrohistrionicotina e histrionicotina.

Las hormigas *Atta Myrmicinae* producen alcaloides, sustancias que tienen diversos efectos neurotóxicos. Cuando las ranas de la familia de los dendrobátidos consumen hormigas, concentran en su piel los alcaloides presentes en los insectos.

La histrionicotina y la isodihydrohistrionicotina (figura 1), se aislaron por primera vez en 1971 en los extractos de piel de cerca de 800 ranas de la especie *Dendrobates histrionicus*, originarias del sur de Colombia.<sup>1</sup> El contacto con estos tóxicos puede causar en la víctima parálisis parcial o total.

Los alcaloides son moléculas orgánicas que tienen en su estructura: carbono, hidrógeno y nitrógeno. A pesar de que miles de compuestos químicos están conformados por los mismos elementos, su efecto nocivo depende de la **estructura química**, es decir, la forma en la cual se encuentran dispuestos los elementos en la molécula.

<sup>1</sup> DALY, Jhon; GARRAFFO, Martin and SPANDE Thomas. Alkaloids from amphibian skins. En: PELLETIER, William. *Alkaloids: Chemical and biological perspectives*. United States: Elsevier, 2001. p. 31.

## Clasificación de los bioelementos de acuerdo con su abundancia

Todos los elementos se pueden dividir en tres grandes grupos, de acuerdo con su abundancia en los sistemas biológicos. En el primer grupo, ubicamos a los **mayoritarios** los que, en su conjunto, representan prácticamente más del 98% del peso de un humano adulto e incluye, además de los 6 elementos de la química orgánica, es decir C, H, O, N, P y S, a los denominados representativos Na, K, Mg, Ca, Cl, S, y P. Un aspecto interesante es el hecho de que el sodio no parece ser esencial para las plantas, motivo por el cual la dieta de muchos animales se debe suplementar con sal, debido a que ellos no pueden obtener el sodio que necesitan a través de los vegetales que consumen.

En el segundo grupo se incluyen los llamados **elementos traza**, entre los que se encuentran tres metales de transición muy importantes (Fe, Zn y Cu). Y finalmente en el tercero se ubican los elementos usualmente llamados **ultra y/o micro-traza**, cuyas concentraciones son sumamente bajas, pero su esencialidad es reconocida (Mo, I, Cu); otros, cuyas funciones todavía no están claramente establecidas (Cr, Ni, As, V) y algunos que hasta ahora solo aparecen como esenciales en ciertas especies biológicas definidas (B, y Br). Igualmente, se deben incluir en este grupo elementos cuyo carácter esencial está actualmente en discusión (Li, Cd, Sn).

**TABLA 1. Abundancia de los elementos químicos en los sistemas biológicos.**

Cantidad	Elemento
Constituyentes mayoritarios	O, C, H, Ca, P, S K, Na Cl, Mg
Elementos traza	Si, F, Fe, Zn
Ultra-micro traza	Mo, I, Cu, B, Br Mn, V, Se, As, B, Ni, Cr, Co

Los elementos que se consideran como esenciales exhiben propiedades químicas importantes (figura 2), tales como:

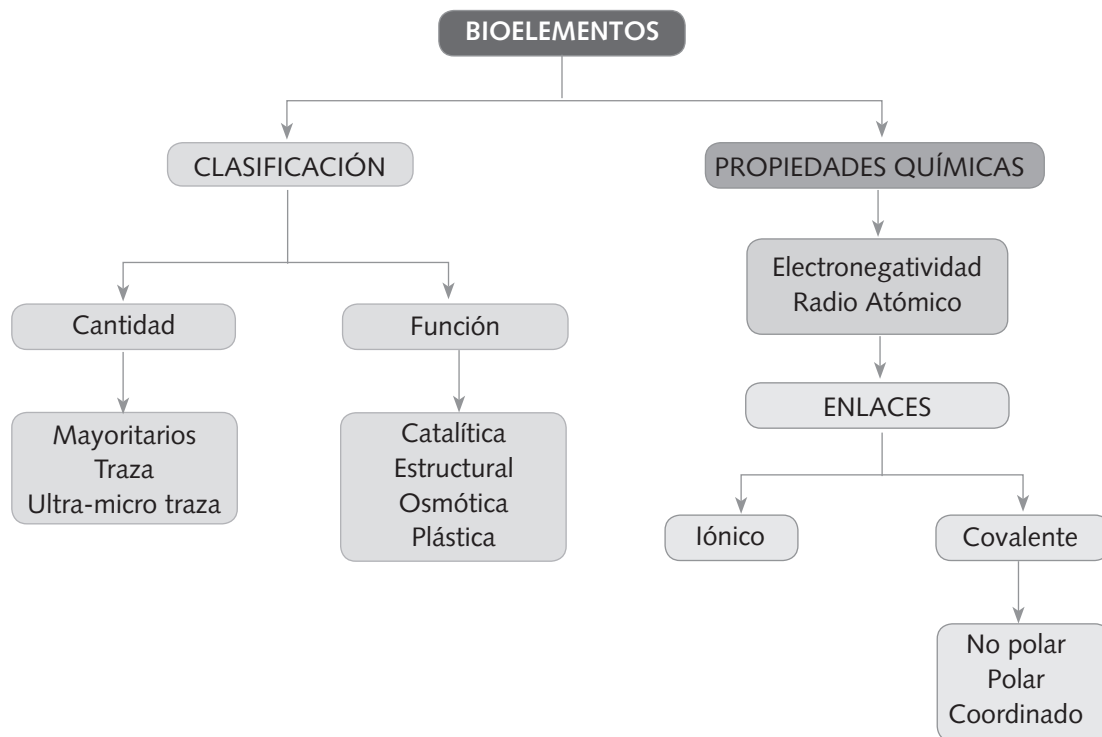


Figura 2. Clasificación y propiedades químicas de los bioelementos.

1. Orbitales con un número de electrones no completos y, que forman generalmente enlaces covalentes. Este tipo de enlace químico predomina en las biomoléculas que participan en funciones vitales.
2. Número atómico bajo, lo que permite tener los electrones más cerca del núcleo, generando así una mayor estabilidad en las moléculas.
3. Los elementos O y N son más electronegativos que el C. Esto induce al carbono a conseguir diferentes estados de oxidación y de esta manera, se originan diferentes asociaciones entre dichos átomos llamadas **grupos funcionales** (alcoholes, ácidos car-boxílicos, aminas, etc.) con características físicas y químicas diferentes, que al reaccionar entre ellos forman otros tipos de compuestos.
4. Pueden incorporarse o eliminarse de los seres vivos como moléculas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NH}_3$ , asegurando así un intercambio continuo de la materia entre los organismos y su medio ambiente.



En relación al bioelemento carbono, este tiene un radio atómico pequeño y puede formar orbitales híbridos los cuales adquieren geometrías espaciales tetraédricas, plano-trigonales, y lineales. Además, si las moléculas formadas por el carbono y otros elementos tienen el mismo número de estos, se pueden ordenar en el espacio de diferentes maneras, originando así compuestos denominados isómeros (figura 3), como consecuencia hay innumerables moléculas de carbono, con actividades biológicas específicas.

El **carbono** se constituye entonces, en eje fundamental de las moléculas que componen los seres vivos (figura 3), dado que posee propiedades químicas particulares que lo hacen ser, sino el más abundante, sí el más importante en la formación de biomoléculas en todos los organismos de la escala evolutiva.

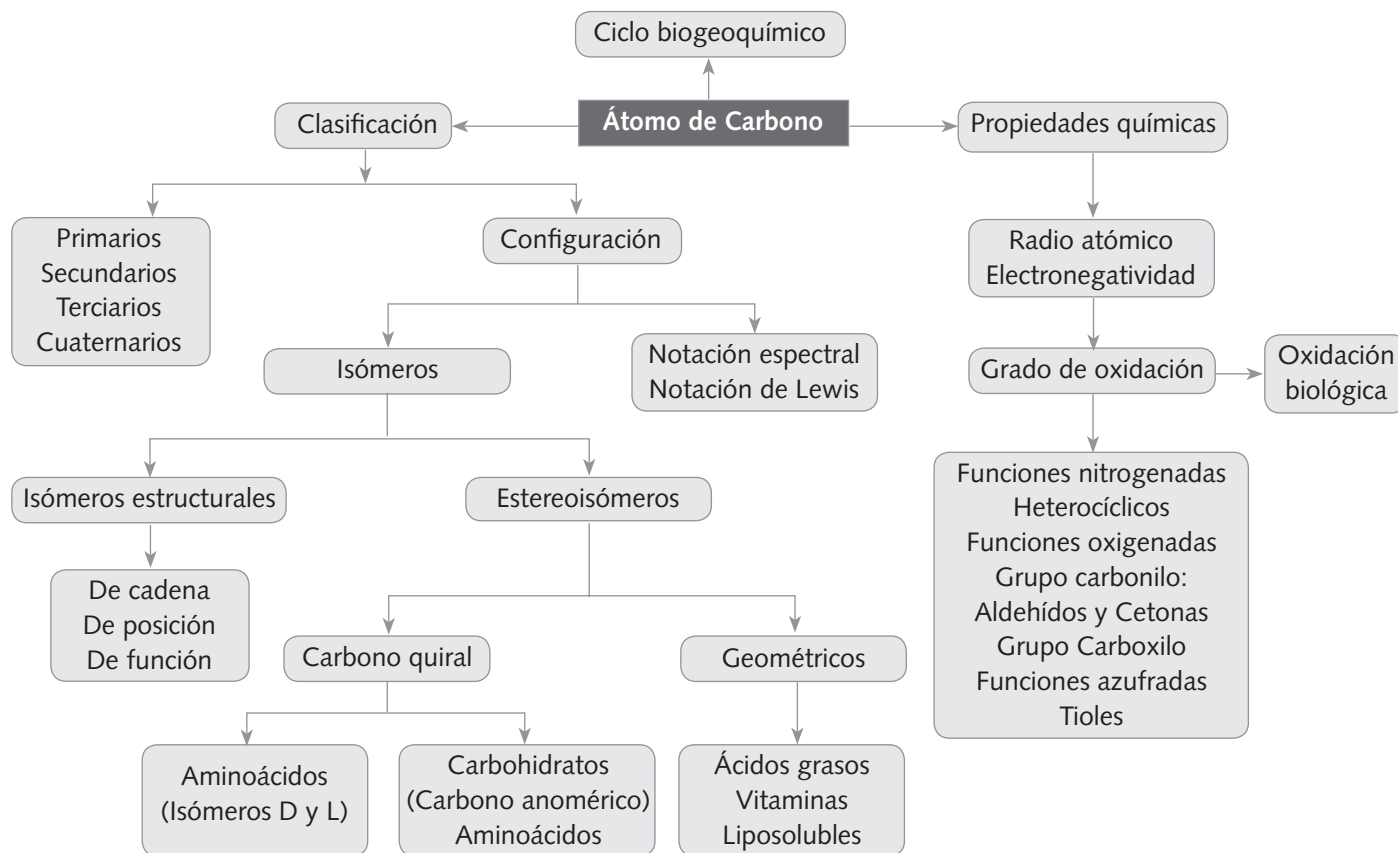


Figura 3. Propiedades químicas del bioelemento carbono.

## EJERCICIOS *de repaso*

1. Los bioelementos se clasifican según su función y su abundancia. Complete los espacios escribiendo el símbolo del elemento:<sup>2</sup>

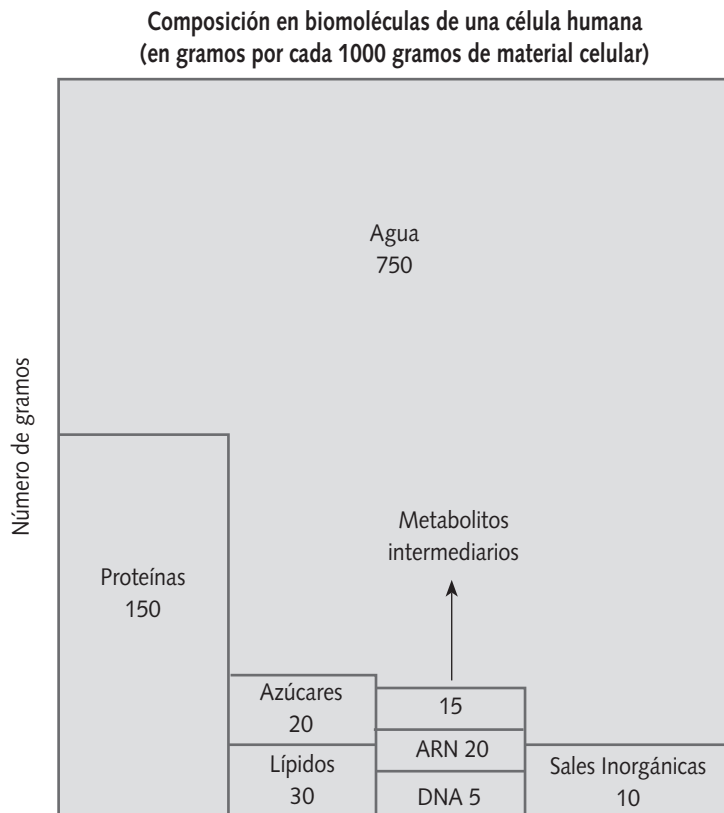
<b>Función</b>	1. Estructural o plástica	Calcio _____, Fósforo _____, Fluór _____, Magnesio _____, y Silicio _____ en huesos y dientes. Fósforo _____ y Azufre _____ en proteínas.
	2. Osmótica	Sodio _____, Potasio _____, Calcio _____, Magnesio _____ en sangre, jugo gástrico y líquido cerebro-espal.
	3. Cofactores	Cobre _____, Cloro _____, Zinc _____, Azufre _____, Molibdeno _____, Selenio _____, Magnesio _____.
	4. Estructurales de biomoléculas	Yodo en la estructura de la glandula tiroides (T <sub>3</sub> y T <sub>2</sub> ) _____. Vitaminas: Cobalto en la B <sub>12</sub> _____. Nucleótidos: Fósforo en el ATP, GTP _____.

Respecto a su abundancia se clasifican en (ver tabla 1):

<b>Cantidad</b>	1. Constituyentes mayoritarios	O, C, _____, _____, _____, _____, _____, _____, _____, _____, _____. (escribir el símbolo de otros elementos)
	2. Elementos traza	Hierro, _____, Zinc, _____, Silicio, _____, Cobre, _____, Fluór, _____, Bromo, _____.
	3. Elementos micro ultra traza	Yodo, _____, Magnesio, _____, Vanadio _____, _____, _____, _____, _____, _____, _____, _____. (escribir el símbolo de otros elementos)

<sup>2</sup> Tomado de: MURRAY, Robert. *et al. Harper. Bioquímica ilustrada*. 17 ed. México: Manual Moderno, 2007.

2. De acuerdo con la distribución hecha en la figura 4, escriba tres ejemplos de biomoléculas inorgánicas y tres de orgánicas.



Aunque existe una amplia variabilidad entre las diferentes células, el principal componente celular siempre es el agua, seguida por las proteínas. El 10% restante se distribuye entre las demás biomoléculas

Figura 4. Composición en biomoléculas de una célula humana (gramos por cada 1000 gramos de material celular).

Biomoléculas inorgánicas	Biomoléculas orgánicas

3. Atienda a las siguientes definiciones:

El **número masa (A)**: sumatoria del número de protones y neutrones.

**Isótopo**: átomos de un mismo elemento que difieren en su número de neutrones.

Basándose en esa información complete el siguiente cuadro:

Elemento	Z	A	Número de neutrones	Número de electrones
C		12uma		
C		13uma		
Cl		35uma		
Cl		37uma		

4. Completar:

A. El símbolo químico del elemento plata es \_\_\_\_\_, tiene 60 neutrones y una masa atómica de 107, entonces su Z es \_\_\_\_\_.

B. El titanio es un elemento que se usa en la confección de ayudas ergogénicas mecánicas. Su A = \_\_\_\_\_ Z = \_\_\_\_\_ y su número de neutrones \_\_\_\_\_.

C. Para el llenado de orbitales atómicos el número máximo de electrones en cada subnivel es

s (sharp) = \_\_\_\_\_      d (difuse) = \_\_\_\_\_

p (principal) = \_\_\_\_\_      f (fundamental) = \_\_\_\_\_

5. Lea los siguientes párrafos y complete los espacios en blanco. Utilice la nueva denominación dada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en 1985 para los grupos de la tabla periódica.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> REBORAIS, Miguel Ángel. *Química. La ciencia básica*. España: Thompson, 2006. p.57.

- A. El bioelemento **yodo** es necesario para el funcionamiento de la glándula tiroides, pues esta lo requiere para sintetizar tiroxina, una hormona que contiene en su estructura química el yodo y que además controla el ritmo del metabolismo y la producción de calor. Este elemento se encuentra en la tabla periódica en el grupo \_\_\_\_\_ y en el período \_\_\_\_\_.
- B. El elemento biogénico **selenio** está relacionado con la absorción y/o retención de la vitamina E. Algunos síntomas de su deficiencia son pérdida del apetito, crecimiento lento, marcada necrosis del hígado, una decoloración amarillenta parduzca de la grasa del cuerpo y muerte repentina. El símbolo químico de este bioelemento es \_\_\_\_\_, se encuentra en el período \_\_\_\_\_ y en el grupo \_\_\_\_\_, el valor de electronegatividad es \_\_\_\_\_.
- C. El **calcio** tiene que ver con la formación de huesos y dientes, función del nervio, contracción muscular, coagulación de la sangre, permeabilidad de la membrana celular, entre algunas de sus múltiples funciones. El elemento de la tabla periódica mencionado en el párrafo se encuentra en el grupo \_\_\_\_\_ y en el período \_\_\_\_\_, su notación de Lewis es \_\_\_\_\_.
- D. El bioelemento **manganeso** es esencial para el normal desarrollo del esqueleto, puesto que es un constituyente principal de los huesos y es además un activador enzimático (cofactor). Este bioelemento se halla en el período \_\_\_\_\_ y en el grupo \_\_\_\_\_ del sistema periódico. Su configuración electrónica es \_\_\_\_\_.
- E. El **hierro**, un bioelemento necesario para la formación de la hemoglobina, la cual es una proteína cuyo grupo prostético (*hem* o *hemo*) tiene en su estructura dicho elemento, el cual al oxidarse y reducirse le permite a la sangre el transporte normal y óptimo de oxígeno y dióxido de carbono. El bioelemento hierro está ubicado en el período \_\_\_\_\_ y en el grupo \_\_\_\_\_.
- La forma oxidada del hierro es  $\text{Fe}^{3+}$     F \_\_\_\_\_    V \_\_\_\_\_
- La forma reducida del hierro es  $\text{Fe}^{2+}$     F \_\_\_\_\_    V \_\_\_\_\_
- F. El **potasio** es muy importante porque interviene en la regulación de la presión osmótica y en el balance ácido-base de los líquidos intracelulares.

También tiene que ver en la excitabilidad de las membranas, por ejemplo, en la actividad muscular. Es necesario en las reacciones enzimáticas que son imprescindibles en la fosforilación de la creatina, fuente energética para la contracción muscular. Este bioelemento está presente en el período \_\_\_\_\_ y en el grupo \_\_\_\_\_. Su configuración electrónica en su estado basal es \_\_\_\_\_ y en su forma iónica  $K^+$  es \_\_\_\_\_.

- G. Los minerales de **fósforo** son esenciales para el desarrollo de huesos y dientes. Igualmente, su papel es fundamental en el metabolismo de carbohidratos y de las grasas y en la actividad enzimática. Este bioelemento está situado en el grupo \_\_\_\_\_ y en el período \_\_\_\_\_.
- H. El **litio** bioelemento que se encuentra en el grupo \_\_\_\_\_ y en el período \_\_\_\_\_ de la tabla periódica, es esencial para el normal funcionamiento de las células del cerebro. Su deficiencia acarrea anomalías que se manifiestan en algunos tipos graves de esquizofrenia.
- I. El **sodio** y el **cloro** bioelementos de la tabla periódica, son elementos que cumplen funciones variadas en el organismo:  
 El sodio se encuentra en el período \_\_\_\_\_ en el grupo \_\_\_\_\_ y pertenece al grupo de los denominados metales alcalinotérreos F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_.  
 Su masa atómica (A) es \_\_\_\_\_.  
 El cloro se ubica en el período \_\_\_\_\_ en el grupo \_\_\_\_\_ y pertenece al grupo de los denominados elementos halógenos F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_, su notación de Lewis es \_\_\_\_\_.
- J. El **cobre** junto con el hierro y la cobalamida (una de las vitaminas del complejo B), son necesarios para la formación de la hemoglobina. Este bioelemento tiene una A = \_\_\_\_\_, un Z = \_\_\_\_\_ y, pertenece a los elementos de transición F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_. Sus principales estados de oxidación son \_\_\_\_\_.

6. Escriba en el siguiente espacio la configuración electrónica del bioelemento Fe (niveles, subniveles y orbitales) en sus diferentes estados de oxidación. Aplique para tal efecto el **principio de Aufbau** que describe el orden de llenado con electrones de los orbitales atómicos, de más baja a más alta energía. Observe la figura 5.

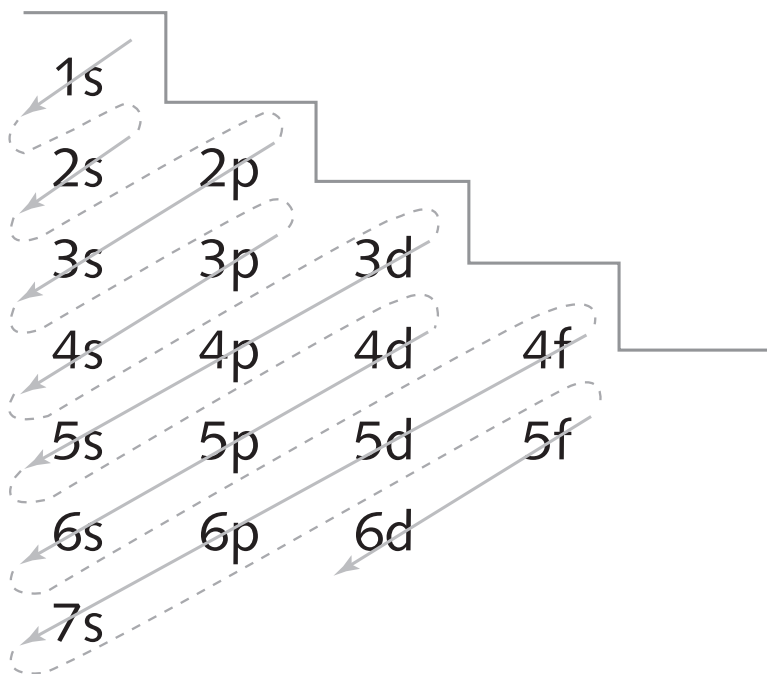


Figura 5. Orden del llenado (Orden Aufbau) de los orbitales atómicos. Escriba cada capa (valor de  $n$ ) en una línea horizontal comenzando con  $n = 1$ . Los subniveles se llenan según el valor creciente de  $(n + 1)$ . Cuando los subniveles tengan el mismo valor de  $(n + 1)$ , llene primero el de menor valor de  $n$ . Siga el orden de las flechas diagonales, desde abajo hacia arriba.

Imagen tomada de: <http://quimica1m.blogspot.com/p/configuracion-electronica.html>

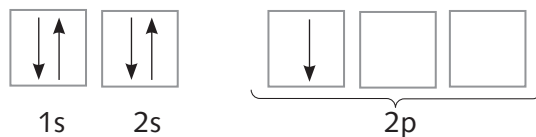
7. Determine la configuración electrónica de
- Un elemento cuyo  $Z = 8$  \_\_\_\_\_.
  - Un elemento con  $A = 30,97$  uma \_\_\_\_\_.
  - Un elemento cuyo período es 3 cuya familia y su grupo es el 15. \_\_\_\_\_.
8. Uno de los grupos más conocidos e importantes de los protozoarios son los organismos del Orden **Euglenida** (figura 6). Algunos de ellos son dulceacuícolas, otros son marinos y unos cuantos son parásitos. Para sobrevivir deben tener en su medio interno (citoplasma), el cloro en forma de ion como el bioelemento de mayor importancia. Contesté las preguntas que se formulan respecto al cloro.
- El bioelemento cloro tiene  $A = 35,45$  uma y un  $Z = 17$ . El número de neutrones es \_\_\_\_\_.



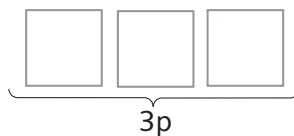
Figura 6. Representación de un organismo del orden Euglenida

- B. Que el elemento cloro esté en el período 3 grupo 17 de la tabla periódica significa que tiene:
- 6 niveles de energía, 3 electrones periféricos y que además es uno de elementos denominados de transición.
  - 6 niveles de energía, 6 electrones periféricos y que además es uno de los elementos denominados de transición interna o tierras raras.
  - 3 niveles de energía, 6 electrones periféricos y que es un elemento de los denominados representativos.
  - 6 neutrones, electrones de valencia y que es un elemento de transición interna.
  - 3 neutrones, 6 electrones de valencia y que es un elemento representativo.
- C. Escriba en el siguiente espacio la distribución electrónica o notación espectral del elemento cloro \_\_\_\_\_ y para el mismo elemento en su forma aniónica  $\text{Cl}^-$  \_\_\_\_\_ .
- D. Si el elemento cloro en forma iónica se representa como  $\text{Cl}^-$ , eso quiere decir que tiene:
- un protón más con respecto al número de electrones.
  - un electrón más con respecto al número de protones.
  - un neutrón más con respecto al número de protones.
  - el mismo número de protones y de electrones.

9. Complete el llenado de los electrones para un elemento cuyo  $Z = 7$

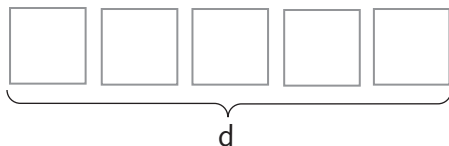


10. Llene con electrones de espines opuestos el siguiente subnivel p





11. Complete con electrones de espines opuestos el siguiente subnivel d



12. En la etiqueta del **suero oral** utilizado para evitar la deshidratación por diarrea y vómito en los niños aparece la siguiente composición química. Escriba en la línea si estas moléculas son orgánicas o inorgánicas, según sea el caso.

NaCl    3,5 g \_\_\_\_\_

KCl    1,5 g \_\_\_\_\_

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    2,5 g \_\_\_\_\_

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>    20,0g \_\_\_\_\_

## EJERCICIOS *de profundización*

13. De los más de 100 elementos químicos, solo cerca del 26% se hallan en forma natural en las plantas y los animales. Los elementos que hacen parte de la composición química del material biológico, se pueden dividir en tres categorías:

- A. Elementos que se encuentran en **abundancia y son esenciales para la vida**: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre, todos ellos constituyen alrededor del 92% del peso seco de la materia viva.
- B. Elementos presentes en **micro-traza y que son esenciales para la vida**, tales como el calcio, manganeso, hierro y yodo.
- C. Oligoelementos que **pueden ser necesarios para la vida**, tales como arsénico, bromo y molibdeno.

Utilice el croquis de la tabla periódica para colocar el símbolo de los elementos más comunes en negro, los esenciales en verde y los que pueden ser esenciales en azul.

Figura 7. Esquema de la tabla periódica de los bioquímicos.

Casi todos los grupos de la tabla periódica están representados en el material biológico, incluyendo los metales y los no metales. Una de las dos hipótesis siguientes puede explicar ese hecho: hubo una selección preconcebida por las características favorables de un elemento o hubo una selección aleatoria de la sopa de elementos presente en la corteza terrestre, la atmósfera y el universo. Si esta última fuera cierta, entonces esperaríamos encontrar aproximadamente la misma proporción de los elementos en el universo de la que encontramos en los organismos biológicos. Al comparar la composición elemental de la corteza terrestre y del universo con la de la materia viva, como se ilustra en la figura 8, la segunda hipótesis quedaría excluida.

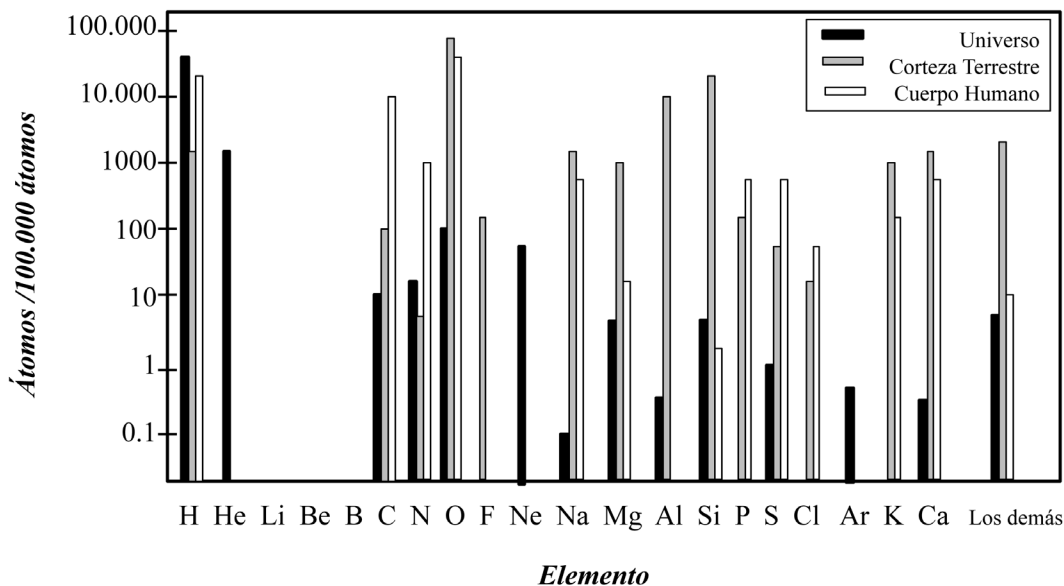


Figura 8. Composición elemental del universo, la corteza terrestre y el cuerpo humano.

En relación con la figura 8:

- A. ¿Cuántos átomos de oxígeno se calcula que hay por cada 100.000 átomos en la corteza terrestre? \_\_\_\_\_ .
- B. ¿Qué elemento que es un gas se encuentra en una proporción de 10.000 átomos por 100.000 átomos en el universo? \_\_\_\_\_ .
- C. ¿Cuál es el número atómico del elemento cuyo símbolo químico es Ar? \_\_\_\_\_.  
 ¿Por cuál razón, no es común observar en la naturaleza compuestos de Ar?

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

- D. Haga una lista de elementos que se clasifican como metales y otra de elementos no metálicos. Escriba los nombres completo

Metales		No metales	
Símbolo	Nombre	Símbolo	Nombre

E. Escriba el símbolo químico de los elementos halógenos que aparecen en la figura 8 \_\_\_\_\_ y \_\_\_\_\_ .

F. Escriba la configuración electrónica del elemento Si \_\_\_\_\_.

G. Escriba el símbolo químico de los elementos alcalinos que aparecen en la figura 8. \_\_\_\_\_.

¿Por qué estos elementos se denominan alcalinos? \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

14. Las reacciones fotoquímicas de importancia biológica no suponen emisión de luz, sino absorción. La energía es cedida a sustancias químicas que reaccionan en otros sistemas. En la fotosíntesis, por ejemplo la radiación solar es recibida por una molécula orgánica conocida como clorofila, este pigmento, sensible a la luz, está formado por átomos de carbono y nitrógeno dispuestos en un anillo complejo conjugado (ver figura 9) que guarda un parecido estructural a la porción *hem* de la hemoglobina pero la diferencia radica en que en el centro del anillo de la clorofila existe un átomo de magnesio en lugar de hierro.

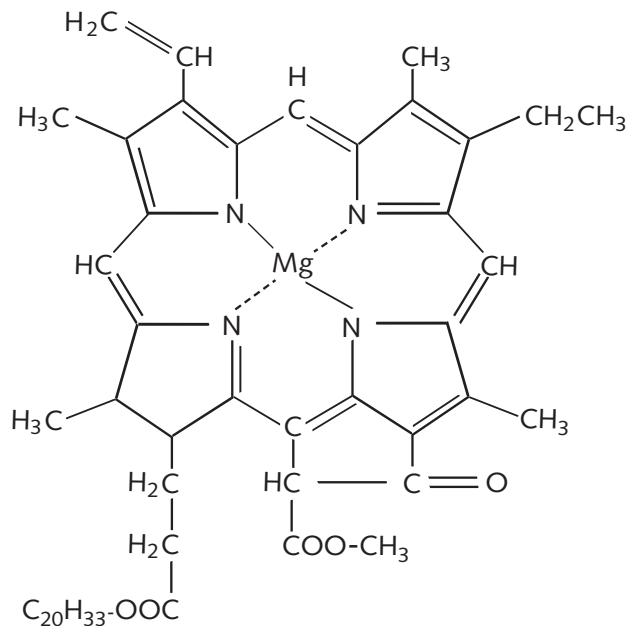


Figura 9. Fórmula estructural de la clorofila.

- A partir de la fórmula estructural señale enlaces
- A. C - C ( $sp^3 - sp^2$ ) y haga un esquema con los orbitales híbridos necesarios para formar este enlace.
  - B. Entre carbonos con hibridación  $sp^3$  y consulte la geometría de estos orbitales.
  - C. Entre carbonos  $sp^2$  y haga un esquema con los orbitales necesarios para formar este enlace.
  - D. En los nitrógenos y los oxígenos con hibridación  $sp^3 - sp^2$  y realice un esquema mostrándolas.
  - E. Los correspondientes a los grupos funcionales de la molécula y resalte los más importantes para la fotosíntesis. Explique su respuesta.
- 15.** Proponga estructuras para las moléculas que cumplan con las siguientes descripciones
- A. Contiene dos átomos de carbono  $sp^2$  y dos  $sp^3$ .
  - B. Sólo contiene cuatro carbonos todos  $sp^2$ .
  - C. Contiene dos carbonos  $sp$  y dos  $sp^2$ .
  - D. Sólo contiene seis carbonos  $sp^2$ .
- 16.** Escriba la fórmula estructural de un compuesto que solo tenga átomos de carbono e hidrógeno y además
- A. tres carbonos con hibridación  $sp^3$ .
  - B. un carbono con hibridación  $sp^3$  y dos carbonos con hibridación  $sp^2$ .
  - C. dos carbonos con hibridación  $sp^3$  y dos carbonos con hibridación  $sp$ .
- 17.** Escriba en forma clara y concisa la diferencia que hay entre los siguientes términos
- A. carga formal y carga parcialmente positiva y negativa.
  - B. enlace covalente coordinado y coordinado polar.
  - C. orbital atómico y orbital molecular.
  - D. número de masa y peso atómico.
  - E. orbital normal y orbital híbrido.

18. Para las siguientes afirmaciones conteste falso o verdadero

Afirmación	Falso	Verdadero
A mayor radio atómico mayor electronegatividad.		
A mayor radio atómico menor electronegatividad.		
La valencia de un átomo es el número de electrones que el átomo pierde, gana o comparte.		
La fórmula de Lewis muestra los electrones del átomo.		
El medio acuoso interno y externo de las células tiene en su composición química cationes y aniones. Entre los aniones importantes se encuentra el bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) el cual es un ion poliatómico con enlaces covalentes dentro de la misma molécula. Esta molécula inorgánica regula el pH del sistema sanguíneo.		

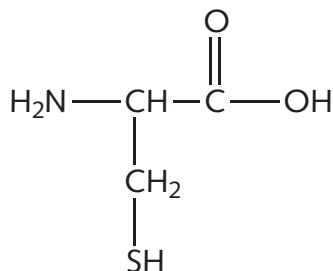
19. Determine cuál es la carga formal para las siguientes especies



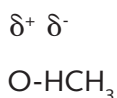
20. Dibuje la fórmula estructural y molecular para el siguiente hidrocarburo



21. El aminoácido cisteína (Cys o C) se encuentra en la proteína del cabello. Utilice el símbolo  $\delta^+$  o  $\delta^-$  para indicar los enlaces covalentes polares en su estructura.



22. Utilice los símbolos  $\delta^+$  y  $\delta^-$  para indicar la dirección de la polaridad del enlace que se produce en cada uno de los siguientes compuestos. Por ejemplo:



- |         |                                     |         |                        |
|---------|-------------------------------------|---------|------------------------|
| A. HO-H | C. H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> | E. H-Br | G. H <sub>2</sub> N-OH |
| B. F-Br | D. H <sub>3</sub> C-Cl              | F. I-Cl |                        |
23. ¿Podrían existir las siguientes moléculas? Explique porqué.
- |                                   |                                    |  |                                  |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|
| A. C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | B. C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N | C. C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> | D. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|

Para contestar las preguntas 24 y 25, tenga en cuenta el siguiente formato:

- A. Si 1, 2 y 3 son ciertas  
 B. Si 1 y 3 son ciertas  
 C. Si 2 y 4 son ciertas  
 D. Si todas son ciertas

Los electrones no existen al azar alrededor del núcleo atómico razón por la cual se han propuesto modelos que nos indican que esas partículas de carga negativa se encuentran ubicadas en niveles de energía o capas. Cada capa solamente puede albergar un máximo de electrones que se hallan ocupando los llamados orbitales atómicos (s, p, d, f).

24. Según el párrafo anterior se puede afirmar que
1. un orbital atómico describe siempre la distancia del electrón con respecto al núcleo.
  2. un orbital atómico describe la forma y la orientación geométrica del volumen que ocupa en el espacio.
  3. en un átomo, los electrones van ocupando orbitales de baja energía hasta niveles de más alta energía según su configuración electrónica.
  4. los electrones también se pueden localizar en el núcleo.

Respuesta: \_\_\_\_\_

El radio de un átomo es la distancia del núcleo hasta los electrones más alejados y su tamaño varía según la fuerza de atracción que ejerce el núcleo sobre sus electrones.

25. Según el párrafo anterior puede afirmarse que

1. a mayor número de protones en el núcleo mayor es la atracción que ejercen estos sobre sus electrones, por lo tanto el radio atómico decrece a lo largo de un período.
2. a medida que aumentan los niveles de energía y los orbitales atómicos, hay mayor cantidad de protones y electrones, por lo tanto la distancia del centro hasta los electrones más alejados aumenta el radio a lo largo de un grupo.
3. lo anterior también implica que la electronegatividad depende del número de protones en el núcleo y del número de niveles electrónicos ocupados, por lo tanto, a lo largo de un período crece la electronegatividad.
4. la electronegatividad tiende a aumentar de arriba hacia abajo en el grupo.

Respuesta: \_\_\_\_\_

## EJERCICIOS *de aplicación*

26. En el páncreas, glándula anexa del sistema digestivo, se sintetiza el jugo pancreático, secreción que tiene un pH = 8,5 y que además es indispensable para la degradación de las sustancias nutritivas consumidas en la dieta. La siguiente tabla proporciona la composición química de la secreción. Obsérvela y utilizando la notación; BE = bioelemento; BI = biomolécula inorgánica; BO = biomolécula orgánica, clasifique cada uno de los componentes.

Componente	Clasificación	Componente	Clasificación
Enzimas		Ca <sup>2+</sup>	
NaHCO <sub>3</sub>		K <sup>+</sup>	
Na <sup>+</sup>		HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Proteínas		Mg <sup>2+</sup>	



27. La saliva es una secreción mixta de las glándulas parótidas, submaxilares, sublinguales y bucales. Es incolora y más bien viscosa. Tiene función digestiva por cuanto posee enzimas, pero también humedece y lubrica los alimentos permitiendo su deglución. En su composición química interviene una cantidad considerable de biomoléculas orgánicas e inorgánicas y bioelementos en forma iónica. Utilizando la siguiente notación clasifique los diversos componentes de este fluido corporal: BO = biomolécula orgánica; BI = biomolécula inorgánica y Bioión = bioelemento iónico.
28. El ácido oxaloacético, un intermediario importante en el ciclo de Krebs, tiene como fórmula  $C_4H_4O_5$  y contiene tres enlaces C=O (dos de los cuales son de grupos carboxílicos) y dos O-H. Proponga una fórmula estructural para este ácido.

Componente químico	Clasificación	Componente químico	Clasificación
$PO_4^{3-}$		Mucina	
Aminoácidos		$Cl^-$	
$NH_4^+$		Fosfolípidos	
$Na^+$		Urea	
Ptialina		$SO_4^{2-}$	
Glucosa		Albúmina	
$H_2CO_3$		$K^+$	
Ácido úrico		Globulina	
$H_2O$		$Ca^{2+}$	
Colesterol		$HCO_3^-$	

29. Convierta las siguientes fórmulas moleculares en estructurales consistentes con las reglas de valencia:
- |                                |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|
| A. $C_3H_8$                    | E. $C_3H_7Br$ (2 posibilidades) |
| B. $C_2H_6O$ (2 posibilidades) | F. $C_3H_9N$                    |
| C. $C_2H_4O$ (3 posibilidades) | G. $C_3H_6$                     |
| D. $CH_5N$                     | H. $C_3H_4$                     |

30. La **Lovastatina** (figura 10) es un fármaco utilizado para inhibir la enzima responsable de iniciar el proceso de polimerización del colesterol, impidiendo de esta manera la aparición de la aterosclerosis y de otras enfermedades asociadas con el exceso de colesterol en el organismo.

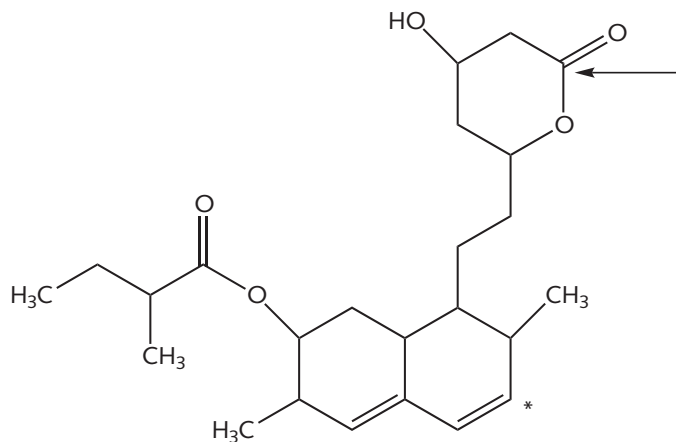


Figura 10. Fórmula estructural del medicamento Lovastatina.

- A. Resalte todas las veces que aparece en la estructura de la lovastatina un bioelemento que muestra una configuración electrónica de la capa externa como sigue:  $2s^2 2p^4$
- B. El átomo de carbono marcado con una flecha se clasifica como primario \_\_\_\_\_, secundario \_\_\_\_\_, terciario \_\_\_\_\_ o cuaternario \_\_\_\_\_.
- C. El grado de oxidación del átomo de carbono marcado con un asterisco es 0. ¿Por qué? \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_
- D. La fórmula molecular condensada de la lovastatina es \_\_\_\_\_.
- E. La *lovastatina* es un ejemplo de la aplicación de la síntesis química orgánica en la industria de productos agroquímicos F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_

31. La epinefrina (conocida comúnmente como adrenalina) es una hormona que eleva la presión sanguínea. Observe su estructura (figura 11).

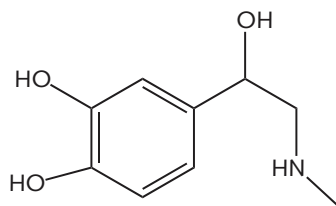


Figura 11. Fórmula estructural de la epinefrina.

- A. Identifique los carbonos quirales sobre la fórmula estructural.  
 B. El carbono de la función alcohol aromático se clasifica como: primario \_\_\_\_\_, secundario \_\_\_\_\_ o terciario \_\_\_\_\_.  
 C. ¿Por qué? \_\_\_\_\_.
32. El ácido neuramínico (figura 12) es una cetosa de nueve átomos de carbono que resulta de la condensación del ácido pirúvico con la D-manosamina.

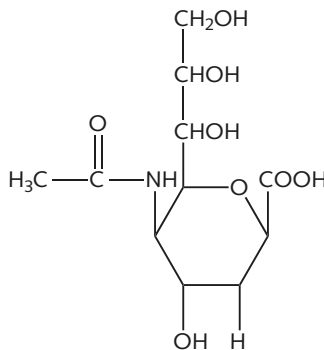


Figura 12. Fórmula estructural del ácido neuramínico.

- A. Identifique, resaltándolas y colocándoles el nombre, todas las funciones químicas orgánicas presentes en la estructura del ácido neuramínico.  
 B. El hidroxilo del C<sub>4</sub> se dispone con respecto del C<sub>5</sub> en configuración cis \_\_\_\_\_ trans \_\_\_\_\_.
33. La vainillina –molécula que produce el popular sabor a vainilla– durante un tiempo se obtuvo solo a partir de las cápsulas con forma de vainas de ciertas orquídeas trepadoras. Actualmente se produce sintéticamente. Observe su estructura (figura 13).

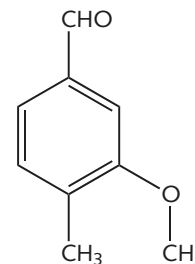


Figura 13. Fórmula estructural de la vainillina.

Esa molécula orgánica es interesante porque exhibe diferentes funciones químicas o grupos funcionales: un grupo aldehído y un anillo aromático. Resáltelos sobre la estructura.

34. El siguiente esquema (figura 14) representa el ciclo biogeoquímico del carbono. Obsérvelo y conteste

- A. Las plantas utilizan la luz solar, captan  $\text{CO}_2$  y hacen fotólisis del agua para producir  $\text{O}_2$ . Ese proceso se denomina \_\_\_\_\_.
- B. Los animales consumen los carbohidratos sintetizados por las plantas y los almacenan en forma de \_\_\_\_\_.

(Carbohidrato-polisacárido)

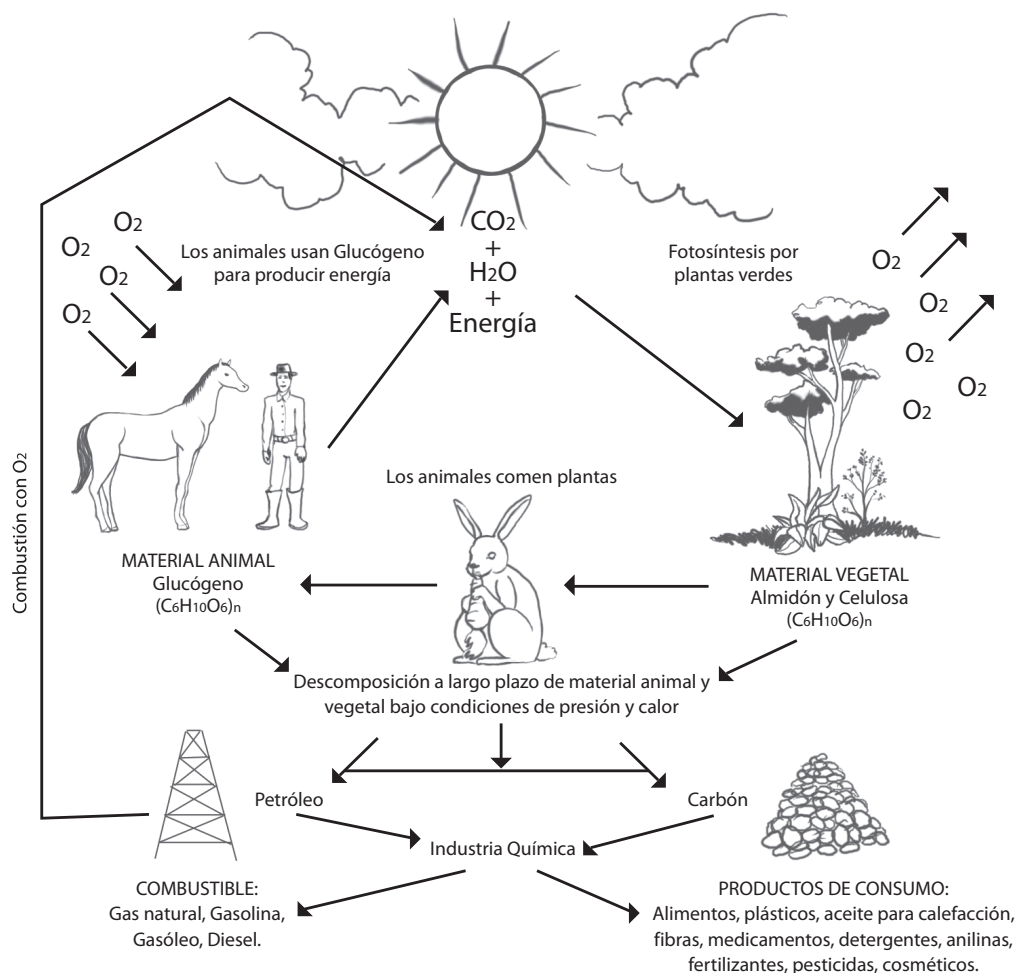


Figura 14. Ciclo biogeoquímico del carbono.

- C. El glucógeno reservado en el hígado y en el músculo de los animales, se constituye en fuente de \_\_\_\_\_.  
(Carbohidrato monosacárido)
- D. Los átomos de carbono de la glucosa se oxidan por las enzimas de las células para producir ATP. Esa vía metabólica se denomina \_\_\_\_\_.
- E. ¿Qué combustibles se producen a partir de la descomposición del material animal y vegetal? \_\_\_\_\_.
- F. Consulte cómo es el proceso industrial para la elaboración de plásticos. Resuma en un esquema los pasos generales.

35. La vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) es importante para mantener la composición química y el normal funcionamiento del tejido muscular. Observe su estructura (figura 15) y conteste

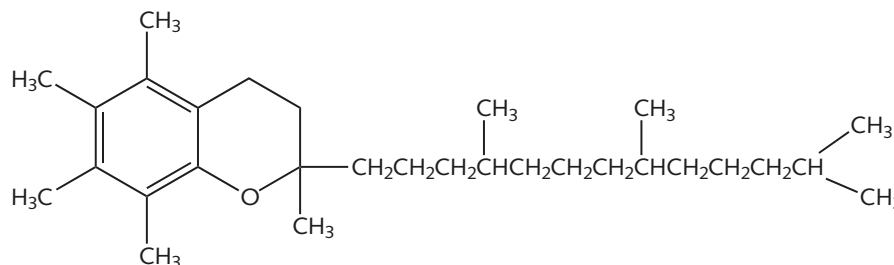


Figura 15. Fórmula estructural de la Vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol).

- A. Escriba el símbolo químico de todos los bioelementos que participan en la estructura del  $\alpha$ -tocoferol; \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_.
- B. ¿El átomo de carbono señalado con una flecha es quiral? F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_
- C. Escriba la fórmula molecular condensada de la vitamina E \_\_\_\_\_.
- D. El peso molecular del  $\alpha$ -tocoferol es \_\_\_\_\_ g/mol.
- E. Consulte las estructuras del  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ -tocoferol.

36. Las siguientes son las estructuras lineales o de Fischer de los azúcares ácidos derivados de la D-glucosa (figura 16). Obsérvelas y conteste:

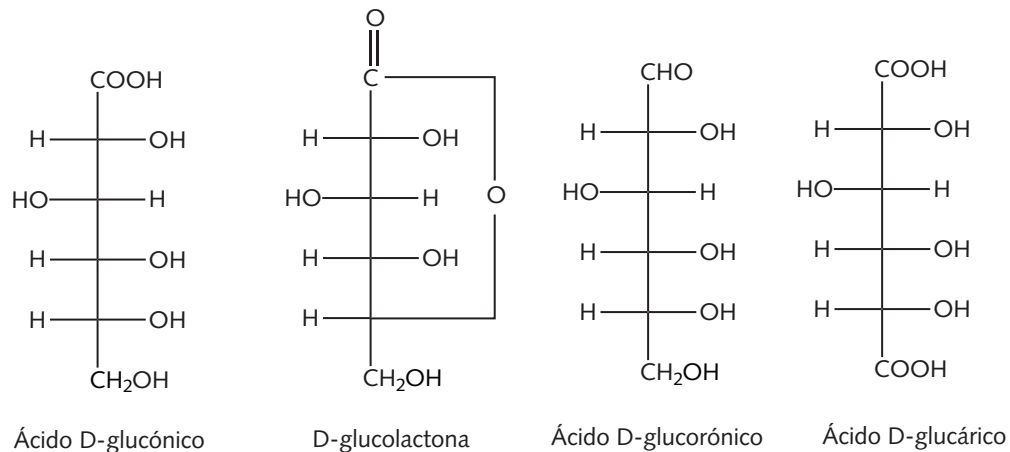


Figura 16. Azúcares ácidos, derivados de la D-glucosa.

- A. Señale con una flecha la función aldehído en la estructura del ácido D-gluconónico.
- B. El grado de oxidación del átomo de carbono que contiene la función que señaló es: \_\_\_\_\_.
- C. El átomo de carbono marcado con (\*) en la estructura del D-gluconolactona es anomérico F\_\_\_\_\_ V\_\_\_\_\_  
¿Por qué? \_\_\_\_\_.
- D. Cuántos isómeros tiene el ácido D-glucónico. Justifique su respuesta. Cálculos: \_\_\_\_\_.
- E. Identifique con el símbolo (◆) los hidroxilos secundarios sobre la estructura del ácido D-glucárico.
37. El enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo se caracteriza por la marcada diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados.

La elevada electronegatividad del oxígeno determina un desplazamiento permanente de la carga eléctrica del enlace covalente, determinando así su polaridad (figura 17).

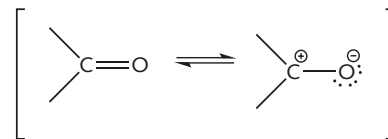


Figura 17. Polaridad del enlace C-O del grupo carbonilo.

Este carácter polar del enlace es la causa de la alta reactividad que presenta este grupo frente a diferentes reactivos, comparada con la reactividad que puede tener el doble enlace entre los carbonos de un alqueno. De esta manera, las reacciones en las cuales interviene el grupo tividad del grupo carbonilo se debe a

- A. su baja polaridad.
- B. su elevada polaridad.
- C. la elevada electronegatividad en el hidrógeno.
- D. el desplazamiento de carga negativa al carbono.

38. La siguiente es la estructura de la vitamina K (figura 17), cuya deficiencia produce una disminución en la velocidad de coagulación de la sangre, además es *liposoluble* y está relacionada con la síntesis de una molécula de protombina, el precursor de la trombina proteína necesaria en la coagulación. Observe su estructura y conteste:

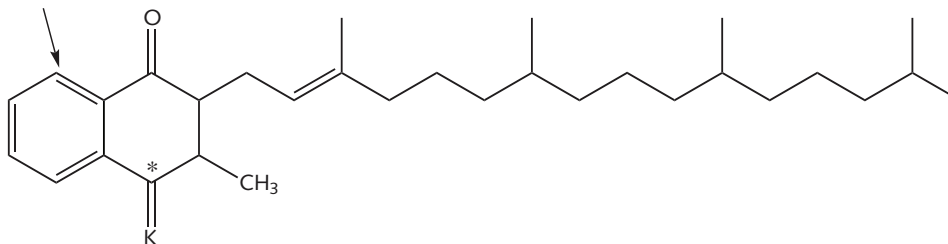
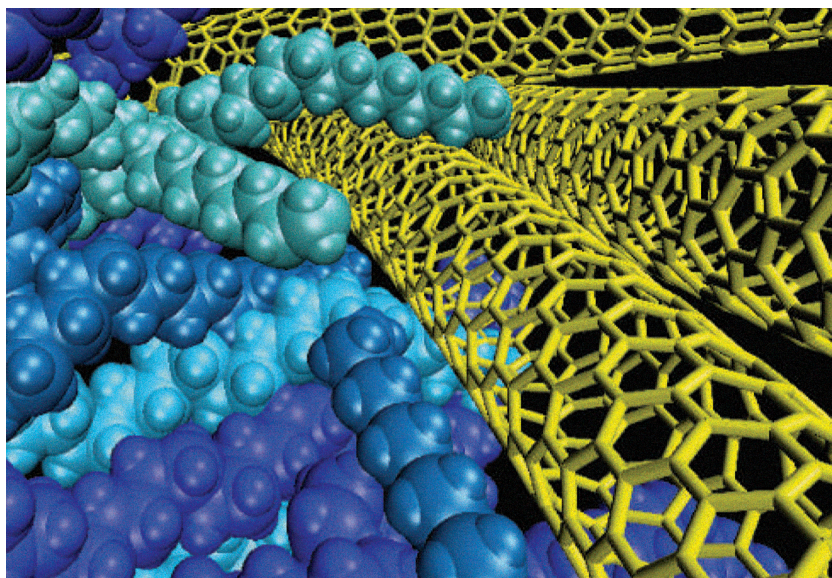


Figura 18. Fórmula estructural de la vitamina K.

- A. El átomo de carbono señalado con una flecha se clasifica como  
 Primario \_\_\_\_\_                                      Secundario \_\_\_\_\_  
 Terciario \_\_\_\_\_                                      Cuaternario \_\_\_\_\_.
- B. El grado de oxidación del átomo de carbono marcado con un \*, es \_\_\_\_\_.
- C. Señale con un cuadro sobre la estructura, al menos un átomo de carbono quiral o asimétrico.
- D. Escriba en el siguiente espacio la estructura de la unidad de isopreno.

## COMPRESION DE LECTURA

Nanotube  
composites<sup>4</sup>

*Figure 1.* Slippery interfaces. This computer-generated image shows how single-walled nanotubes (yellow) bundle together when used as the reinforcing element of a composite material. The nanotubes are depicted at the interface with the polymer polyethylene (individual polymer molecules are shown in different shades of blue). The surfaces of nanotubes are atomically smooth, so their interactions with the polymer matrix are weak.

*A carbon revolution has occurred — carbon atoms can be coaxed into several topologies to make materials with unique properties. Nanotubes are the vanguard of this innovation, and are on the cusp of commercial exploitation as the multifunctional components of the next generation of composite materials.*

### Why do we need composite materials?

Composites, which are formed from two or more distinct materials, have desirable combinations of properties that aren't found in the individual components. For example, fibre-reinforced composites are engineered structures that commonly comprise a soft matrix — typically a polymer — encapsulating a stiffer, load-bearing filler in the form of fibres or particles. For high-strength composites, the fibres should be stiff and have a high aspect ratio (length-to-width ratio). This allows a good transfer of load from the matrix to the filler when the composite is put under mechanical stress, in much the same way that steel bars reinforce concrete.

<sup>4</sup> AJAYAN, Pulickel y TOUR James. Nanotube composites. *En: Nature*. 2007. vol. 447, p. 1066-1068.



### **What makes carbon nanotubes special compared with other reinforcing fibres?**

It's the combination of their small size and particular physical properties. Nanotubes have molecular dimensions, and consist of perfect graphite sheets rolled into hollow cylinders. There are two types: single-walled (with diameters of about 0.5–2 nanometres) and multiple-walled (which have diameters of 2–50 nm). In many respects they resemble the polymer chains used as composite matrices — both have covalently bonded structures, similar dimensions and mechanical flexibility. This makes nanotubes entirely different from traditional fibres such as carbon or glass, which are relatively large (with diameters on the scale of micrometres) and brittle. The basic mechanical properties (such as strength) of nanotubes greatly exceed those of other fibres, yet this strength is combined with a low mass density, making them extremely light. Furthermore, nanotubes can conduct heat and electricity down their long axes as efficiently as metals — a great improvement on traditional fibres (Figure 1).

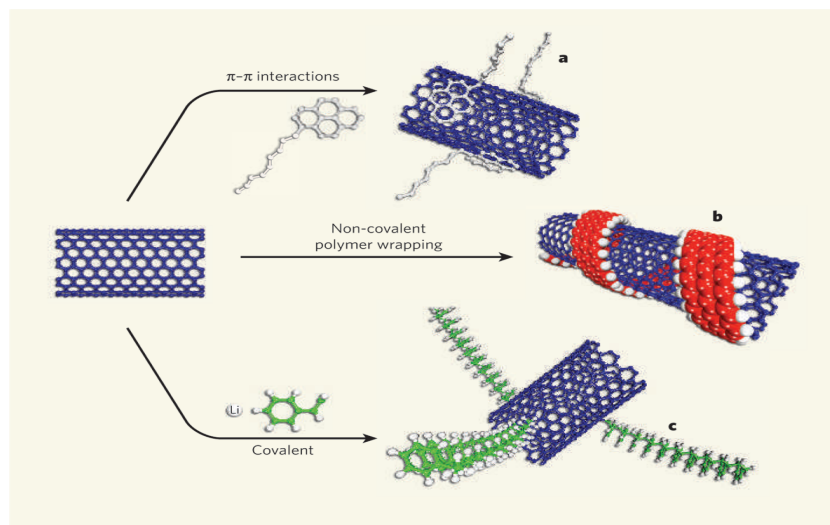
### **How do nanotubes affect the properties of composites?**

Nanotubes in plastic composites — which are anticipated to be the largest bulk ap-

plication of these reinforcers — would serve to increase stiffness, strength and toughness, and provide other properties such as electrical and thermal conductivity. Because, at present, nanotubes can be manufactured only at lengths up to the submillimetre scale (so falling into the short-fibre category), for the foreseeable future their dominant role in composites is likely to remain as matrix modifiers and providers of multifunctional attributes. But once nano tubes can be efficiently assembled on a macroscopic scale, they could become serious competition for the continuous carbon fibres that are woven and stacked to form load-bearing elements in structural composites used in the building and engineering industries.

### **Are nanotube composites easy to make?**

Unfortunately not. The biggest challenge is to fully disperse individual nanotubes in the matrices, because nanotubes tend to form clusters and bundles. These aggregates persist unless high shear forces are applied, for example by vigorous mixing of the polymer. But such mixing often damages nanotube structures, compromising their properties. Another issue is that the polymer–nanotube mixtures are highly viscous (owing to the large surface area of nanotubes).



*Figure 2.* Chemical modification of carbon nanotubes. Carbon nanotubes have poor solubility in most solvents and polymers, but this problem can be overcome by chemically modifying their surfaces. At present, three methods are used for this purpose. a, Aromatic molecules can be appended to nanotubes using certain non-covalent interactions (known as  $\pi$ - $\pi$  interactions). Groups emanating from these molecules interact with the surrounding solvent or matrix. b, Non-covalent interactions (including  $\pi$ - $\pi$  interactions, van der Waals forces and charge-transfer interactions) can be used to wrap polymers around nanotubes. c, Chemical groups can be covalently attached to nanotubes. In this case, lithium (Li) forms anions on the nanotube, which react with styrene monomers to form polystyrene chains covalently attached to the nanotube walls.

This creates engineering problems, because the composites don't flow easily and are difficult to mould. Processing is also rendered difficult by the poor solubility of nanotubes in most solvents and polymers. Nevertheless, several approaches have been successfully adopted to obtain intimate mixing of nanotubes with polymer phases, including dry powder mixing, melt mixing, polymerization of monomers onto nanotube surfaces, and surfactant-assisted mixing.

## How will we see nanotube composites used in the future?

At present, the most widespread use is in electrostatic-discharge components, in which multiple-walled nanotubes slightly enhance the electrical conductivity of plastics. Some manufacturers of high-end sporting goods, such as tennis rackets, also claim to make their products from nanotube composites, so delivering superior performance. In the short term, the biggest markets for nanotube composites will undoubtedly be for high-value applications that can absorb the added costs — sectors such as aerospace (which needs lightweight, high-strength, high-temperature-resistant composites) and energy (for example, in nanotube-reinforced rubber seals for large oilrecovery platforms). Aerospace composites that have the required properties are already being developed. Once the cost of nanotubes becomes comparable to that of carbon fibres (or even to that of the much cheaper reinforcer, carbon black), commodities such as nanotube-filled rubber tyres could become a reality. These are exciting times for nanotube composites. With strategies falling into place to solve the problems of their manufacture, commercial success for these materials — at least in select, value-added applications — is finally on the horizon.

## READING *comprehension*

---

1. What is a composite material? Which are their characteristics?

---

---

---

2. A future application of the compound of the nanotubes is in the

- A. manufacture of sport items such as tennis rackets.
- B. manufacture of radioactive inks.
- C. production of spare parts for airplanes (fuselage).
- D. biomedicine.

3. What kind of chemical bond is typical in nanotube materials? \_\_\_\_\_.

4. The chemical bond of the Nanotubes are  $sp_2$  similar to those of the

- A. graphite.
- B. alkenes.
- C. alkynes.
- D. alkanes.

5. Why the nanotubes can affect the properties of composites?

---

---

---

6. The carbon nanotubes derive from the investigation in

- A. fulerenos.
- B. petroleum and its derivatives.
- C. superconducting power.
- D. plastic fibers for the industry.

7. Which will be the applications of nanotube composites in the future?

---

---

---



CAPÍTULO

# 2

Grupos  
funcionales y  
nomenclatura

## INTRODUCCIÓN

El estudio y el desarrollo de metodologías de extracción y análisis de sustancias de origen animal y vegetal, dieron origen a la química orgánica. Sin embargo, la presentación formal de esta área de la química como una disciplina se relaciona con la síntesis de la urea por Whöler a partir de cianato de amonio (1818). Desde entonces se ha logrado producir numerosos compuestos orgánicos con aplicaciones de trascendental importancia. Por ejemplo, en la industria química Henry Perkin fue el creador de los colorantes sintéticos que tienen como estructura base la anilina. En la industria farmacéutica J. Kolbe en 1859 sintetizó el ácido salicílico y sus derivados acetilados o aspirina. Posteriormente, J. Dreser en 1899 estableció la acción antipirética y analgésica de estos compuestos. En 1893 F. Tiedmann junto con P. Kruger sintetizaron la ionona una de las sustancias más importantes en perfumería, la cual tiene dos isómeros  $\alpha$  y  $\beta$ .

En el área de la bioquímica, Emile Fischer (1890) logró sintetizar varios azúcares naturales (glucosa, fructosa, etc.) a partir de la glicerina. Estableció su estructura y resolvió el problema de la estereoquímica. Whilhem Meissner (1791-1853) propuso llamar alcaloides a los principios activos descubiertos en ciertas plantas. Friedrich Serturmer (1743-1840), denominó el principio activo de la planta llamada adormidera como morfina, un compuesto que tiene como base un fenantreno.<sup>1</sup>

En paralelo al desarrollo de nuevos productos químicos, los métodos para elucidar sus fórmulas estructurales se convirtieron en una herramienta fundamental para comprender el comportamiento de dichas sustancias y de esta manera predecir sus posibles aplicaciones.

La importancia de los anteriores aspectos se observa en campos como la toxicología y la medicina, en los cuales es esencial el conocimiento de la estructura del compuesto nocivo, dado que a partir de allí es posible esclarecer los mecanismos por los cuales interactúan con el organismo y de esta manera sugerir el tratamiento que debería administrarse.

La toxicidad exhibida por algunas sustancias tóxicas de origen animal o vegetal ha cautivado a innumerables investigadores, dado que dependiendo de las dosis y de algunos aspectos estructurales, algunas de ellas pueden ser benéficas o mortales.

Las aflatoxinas por ejemplo, descubiertas en 1960, son micotoxinas que tienen diferentes niveles de toxicidad y su composición química corresponde a bis-dihidrofurano cumarina.

---

<sup>1</sup> WOJTKOWIAK, Bruno. *Historia de la Química*. España: Acribia, 1987. 190 p.

En los hongos, estas sustancias se caracterizan por presentar diversas actividades biológicas y por poseer estructuras moleculares complejas conformadas por átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. El hongo *Aspergillus niger*<sup>2</sup> por ejemplo, produce las aflatoxinas, B1 y B2 (figura 1), las cuales tienen estructuras químicas muy similares con excepción del doble enlace que se encuentra en el anillo heterocíclico (resaltado con azul), y solo por este cambio resultan en compuestos con propiedades químicas diferentes.

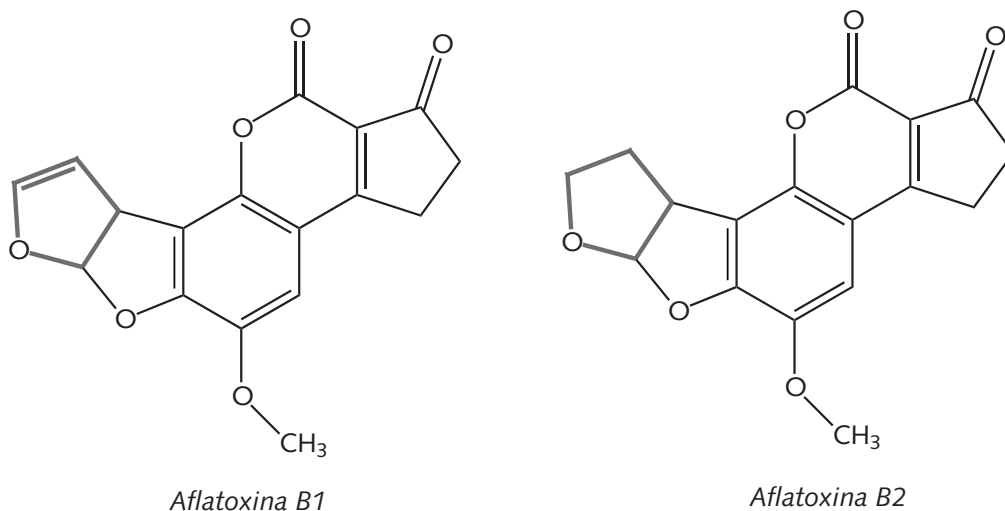


Figura 1. Fórmulas estructurales de las aflatoxinas B1 y B2.

De otro lado, ante la imposibilidad de memorizar el nombre de miles de compuestos orgánicos, los químicos han desarrollado reglas que permiten dar nombre a los compuestos con base en sus fórmulas estructurales.

Este método de nomenclatura establecido por la IUPAC<sup>3</sup> (International Union of Pure and Applied Chemistry) fundada en 1919 por químicos tanto de sectores de la industria como de las universidades que reconocieron la necesidad de establecer estándares globales en la simbología y protocolos operacionales de la química.

La normalización de masas, medidas, nombres y símbolos es esencial para el éxito continuo de la empresa científica y para el desarrollo y crecimiento del comercio internacional.

<sup>2</sup> KOUZNETSOV, Vladimir. *Defensa química en la naturaleza. Enfoque químico*. Bucaramanga: UIS, 1998. 13p.

<sup>3</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC: Nomenclature of organic chemistry. Disponible en: <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature>

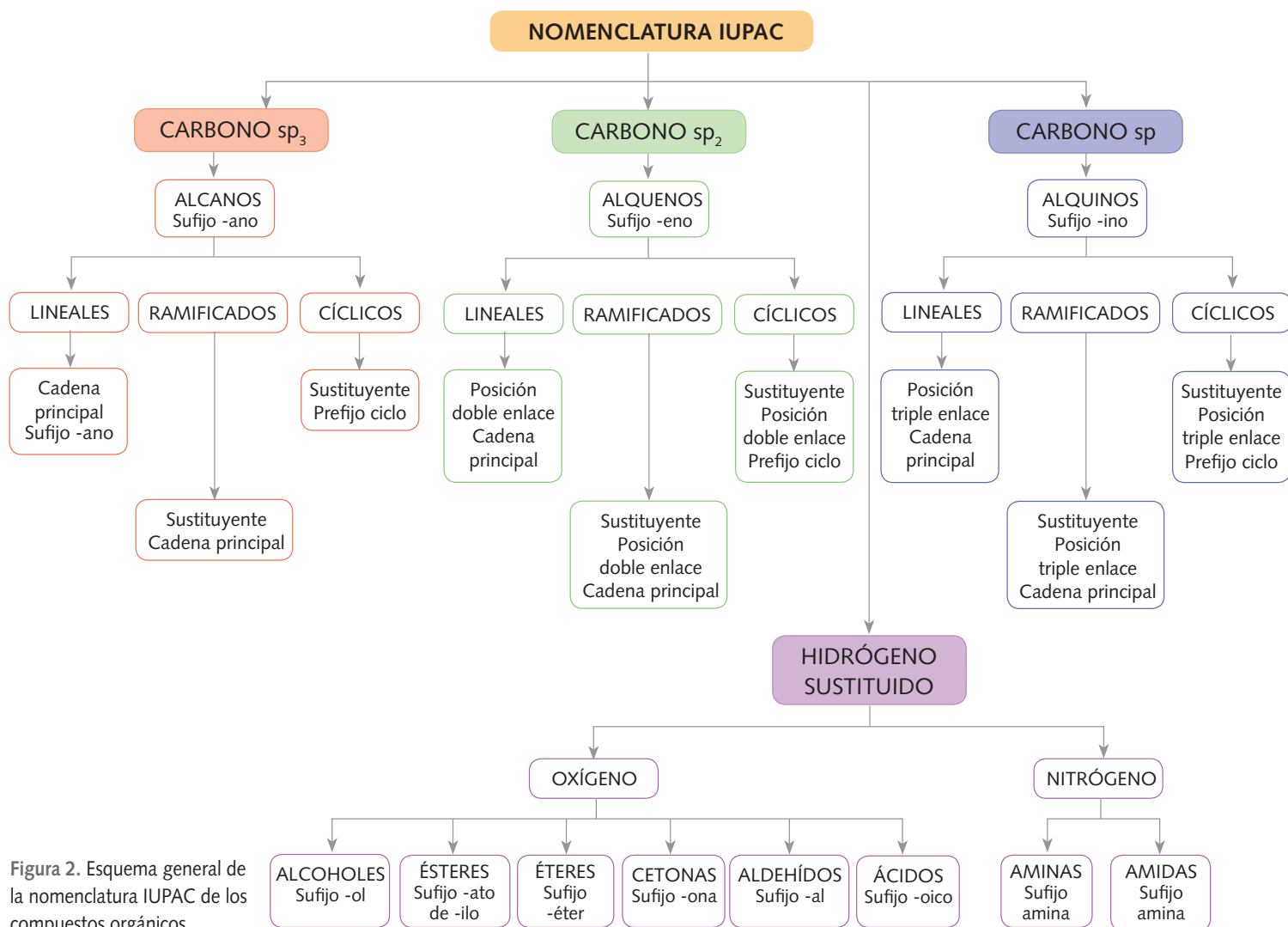


Figura 2. Esquema general de la nomenclatura IUPAC de los compuestos orgánicos.

En este sistema un nombre químico tiene al menos 3 partes principales: prefijo(s), padre y sufijo. El prefijo (s) especifica el número, localización, naturaleza y orientación espacial de los sustituyentes y otros grupos funcionales de la cadena principal. El padre dice cuántos átomos de carbono hay en la cadena central y el sufijo identifica al grupo funcional más importante (figura 2). Los prefijos y sufijos de los grupos funcionales más importantes, se encuentran en la tabla 1.



**TABLA 1. Prefijos y sufijos usados para algunas funciones orgánicas, de acuerdo con la nomenclatura IUPAC.<sup>4</sup>**

Grupo funcional	Fórmula estructural	Prefijo <sup>a</sup>	Sufijo <sup>b</sup>
Ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOH} \end{array}$	carboxi	Ácido -oico Ácido carboxílico
Anhídridos	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{RCOCR} \end{array}$		Anhídrido
Ésteres	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOR}' \end{array}$	-iloxicarbonil (-COOR) -oiloxi (-OCOR)	-ato de -ilo
Halogenuros de ácido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCX} \end{array}$	Haloformil	Halogenuro -oilo
Amidas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCNH}_2 \end{array}$	Carbamiol	Amida Carboxamida (cíclicas)
Nitrilos	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ciano	Nitrilo, carbonitrilo
Aldehídos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCH} \end{array}$	Formil	-al carboxal (cíclico)
Cetonas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCR}' \end{array}$	Oxo	-ona
Alcoholes	R-OH	Hidroxi	-ol
Tioles	R-SH	Tioxi o Mercapto	-tiol
Aminas	R-NH <sub>2</sub>	Amino	-amina
Éteres	R-O-R'	-iloxi, alcoxi, oxa (ciclos)	Éter
Alquinos	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	-inil	-ino
Alquenos	$\text{RC}=\text{CH}_2$	-enil	-eno
Halogenuros de alquilo	R-X	Nombre del halógeno	Haluro de -ilo
Alcanos	R-CH <sub>3</sub>	-il , ilo	-ano

a Prefijo: cuando el grupo funcional es un sustituyente.

b Sufijo: grupo funcional principal.

4 International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC: Nomenclature of organic chemistry. Disponible en: <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature>

## EJERCICIOS *de repaso*

---

- En relación con las funciones ácido carboxílico, amida y éster, se puede afirmar que
  - las funciones amida y éster son derivadas de la función ácido carboxílico.
  - son iguales en su estructura general.
  - su comportamiento químico es completamente diferente.
  - son totalmente diferentes en estructura.

- Los compuestos:



Pueden clasificarse respectivamente como

- |                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| A. cetona y alcohol. | C. ácido carboxílico y éter. |
| B. alcohol y éter.   | D. aldehído y éter.          |
- Los compuestos propanamida, etanal, etilamina y dimetiléter son respectivamente
 

A. amida, amina, éter, aldehído.	C. amina, éter, amida, aldehído.
B. amina, aldehído, éter, amina.	D. amida, aldehído, amina, éter.
  - La forma como están expresados los grupos funcionales en la tabla 1 se puede denominar estructural. Otra manera de representarlos permite semicondensar la función. Los grupos funcionales tales como



Corresponden respectivamente a

- aldehído, ácido carboxílico y cetona.
- ácido carboxílico, cetona y aldehído.
- ácido carboxílico, aldehído y cetona
- cetona, aldehído y ácido carboxílico.

5. La hormona adrenalina corresponde a la fórmula estructural de la figura 3, de acuerdo con esta, se puede establecer que las funciones orgánicas presentes en esa molécula orgánica son

A. fenol, alcohol y amina. C. cicloalcano, alqueno y amida.  
 B. alqueno, alcano, alcohol y amida. D. fenol, alcohol, amina y éter.

6. Observe la siguiente tabla, complétela con los nombres comunes y los nombres IUPAC. Después conteste las preguntas 6 y 7.

$\text{CH}_3\text{-OH}$	$\text{H-CHO}$	$\text{H-COOH}$
$\text{CH}_2\text{-Cl}_2$	$\text{CH-Cl}_3$	$\text{CCl}_4$
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	$\text{CH}_2\text{=NH}$	$\text{HC}\equiv\text{N}$

- A. El compuesto  $\text{CH}_3\text{OH}$  se denomina propanol F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_  
 B. El siguiente compuesto  $\text{CH}_2\text{=NH}$  se denomina metilamina F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_  
 C. Señale con un asterisco en el cuadro la metilamina.  
 D. El nombre IUPAC del compuesto  $\text{HC}\equiv\text{N}$  es \_\_\_\_\_.  
 E. Señale con un círculo el triclorometano.

7. La metilamina que le proporciona el olor a pescado de la salmuera de arenque tiene la siguiente fórmula  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (conteste las preguntas A la D)

- A. La amina presente en ese compuesto es  
 a) primaria. b) secundaria. c) terciaria. d) cuaternaria.  
 B. El elemento de esa estructura que no tiene hibridación es  
 a) nitrógeno. b) hidrógeno. c) oxígeno. d) carbono.  
 C. El peso molecular de ese compuesto es  
 a) 11 g/mol. b) 21 g/mol. c) 31 g/mol. d) 41 g/mol.  
 D. La hibridación que presenta el carbono se denomina  
 a)  $s^2p^3$ . b)  $sp^3$ . c)  $s^2p^4$ . d)  $sp^4$ .

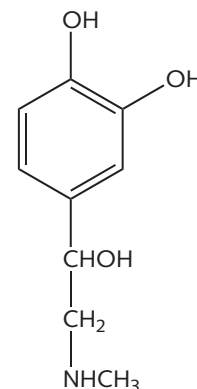


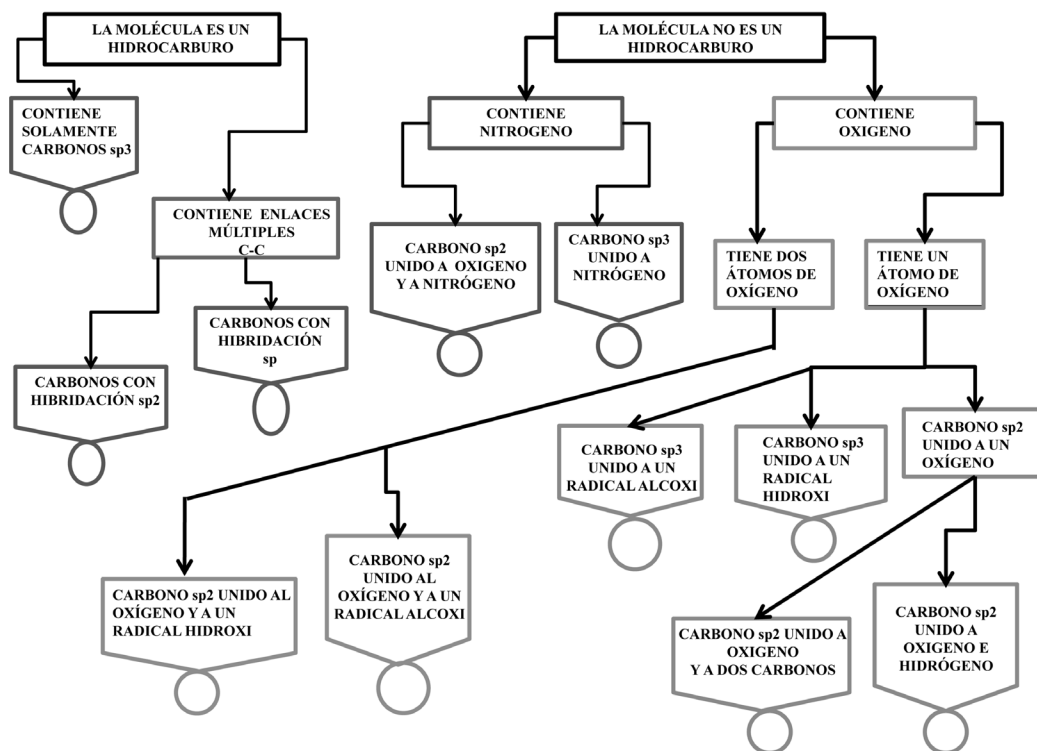
Figura 3. Fórmula estructural de la hormona adrenalina

8. Complete el siguiente cuadro de funciones químicas orgánicas:

Función orgánica	Prefijo (Cuando existe otro grupo funcional de mayor importancia)	Grupo funcional
Amina	Amino	
Cetona		
Alcohol	Hidroxilo alifático	R-OH
Aldehído		
	Carboxilo	

9. Complete los círculos del siguiente esquema con los números asignados a cada grupo funcional.

- |           |                      |             |           |
|-----------|----------------------|-------------|-----------|
| 1. Alcano | 4. Alqueno           | 7. Alcohol  | 10. Éster |
| 2. Amida  | 5. Ácido carboxílico | 8. Aldehído | 11. Éter  |
| 3. Amina  | 6. Alquino           | 9. Cetona   |           |



10. La fórmula general de la serie de los alcanos es  $C_n + H_{2n+2}$  donde n es el número de átomos de carbono presentes en la estructura. Si una molécula tiene 14 átomos de hidrógeno, la fórmula molecular del alcano probablemente sería

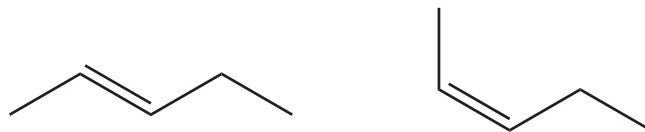
- A. CH                      B.  $C_5H_{12}$                       C.  $C_6H_{14}$                       D.  $C_{12}H_{12}$

11. ¿Cuáles de las siguientes fórmulas son equivalentes?

- 1)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$                       2)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$                       3)  $C(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$
- 4)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                       5)  $C(\text{CH}_3)_4$                       6)  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

- A. 3 y 6                      B. 5 y 6                      C. 3 y 4                      D. 2 y 5

12. Los siguientes compuestos son isómeros



- A. epímeros.                      C. geométricos.  
B. ópticos.                      D. de función.

13. a) De las siguientes fórmulas las que representan hidrocarburos insaturados son

- 1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$                       2)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$                       3)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$                       4)  $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CH}_3$

- A. 1 y 4                      B. 2 y 4                      C. 3 y 4                      D. 1 y 2

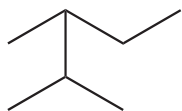
b) De las fórmulas anteriores las que representan hidrocarburos saturados son

- A. 2 y 4                      B. 1 y 3                      C. 3 y 4                      D. 1 y 2

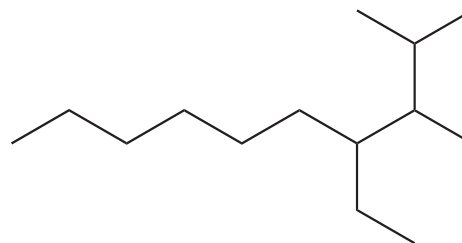
c) La nomenclatura para el compuesto 3 es

- A. 2,3-dimetilbutano.  
 B. buteno.  
 C. 2,2-dimetil propano.  
 D. 2-butanol.

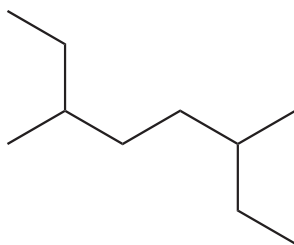
14. La nomenclatura IUPAC para los siguientes compuestos es respectivamente



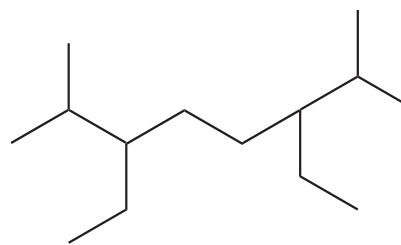
(1)



(2)



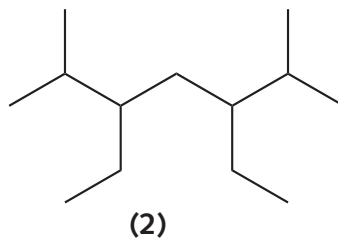
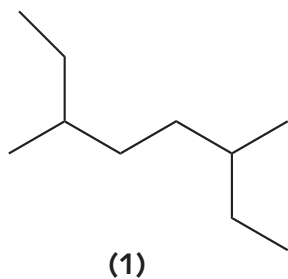
(3)



(4)

- A. 2,3-dimetilpentano; 4-etil-2,3-dimetildecano; 3-metilpentano; butano.  
 B. 2,3-dimetilbutano; 4-etil-2,3-dimetiloctano; 3-metilpentano; propano.  
 C. 2-propilpentano; 3-etil-2-propilnonano; 2-etilpentano; propano.  
 D. 2-propilpropano; 3-etil-2-propiloctano; 2-metilpentano; propano.

15. Los nombre sistemáticos para las siguientes estructuras son respectivamente



- A. 3,6-dietiloctano y 3,5-etil-2,6-metilhexano.  
 B. 3,6-metilheptano y 3,5-etil-2,6-metilhexano.  
 C. 3,6-dimetiloctano y 3,5-dietil-2,6-dimetilheptano.  
 D. 3,6-metilhexano y 3,5-etil-2,6-hexano.

16. Dibuje la estructura de los siguientes ácidos carboxílicos

Ácido propanoico	Ácido butanoico
Ácido 2-etilbutanoico	Ácido 2-metilpropanoico

17. Dibuja las estructuras para los siguientes compuestos

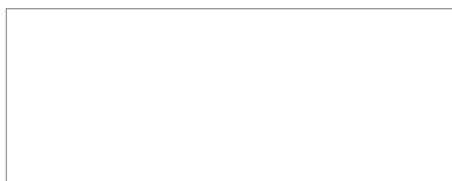
(a) 3-heptanona.



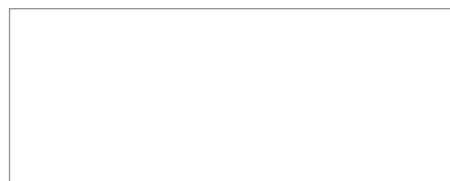
(d) 3,7-dihidroxi-5-oxoheptanal.



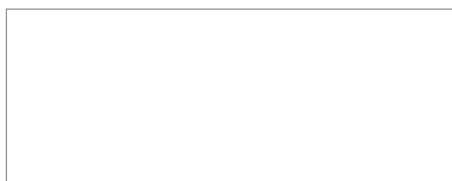
(b) 1-fenil-2-butanona.



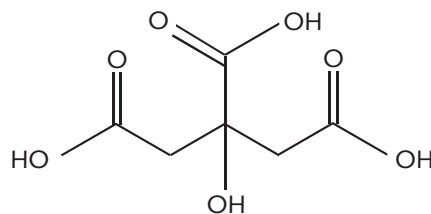
(e) 3-ciclopentanona.



(c) 5-oxohexanal.



18. El ácido cítrico (figura 4) compuesto orgánico que le da el sabor agrio a los frutos cítricos, se emplea en grandes cantidades como acidificante de bebidas refrescantes. De acuerdo con su estructura, es correcto afirmar que los grupos funcionales presentes en una molécula de ácido cítrico son:



A. cetona y aldehído.

C. ácido y amina.

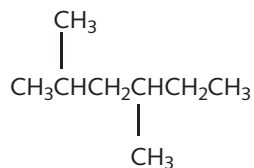
B. ácido y alcohol.

D. éster y amida.

Figura 4. Fórmula estructural del ácido cítrico.

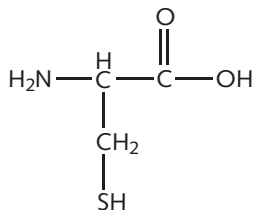


19. La nomenclatura IUPAC del siguiente compuesto es

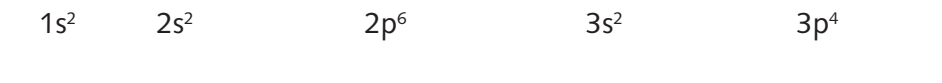


- A. 2.5-dimetilhexano  
 B. 2.4-dimetilhexano  
 C. 3.5-dimetilhexano  
 D. 2.5-dimetil-3-isopropil hexano

20. La estructura del aminoácido Cys ( C ) se representa como sigue



A. Resalte en la fórmula estructural de la cisteína, el elemento que tiene la siguiente configuración electrónica



B. El número de isómeros que tiene la Cys es

Cálculos  $2^n =$

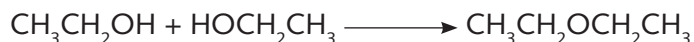
- a. 1                      b. 2                      c. 3                      d. 4

C. La fórmula molecular condensada de la Cys es

- a.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$                       c.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}$   
 b.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$                       d.  $\text{C}_3\text{NO}_2\text{SH}_7$

D. El nombre IUPAC del aminoácido Cys es: \_\_\_\_\_.

21. Observe la siguiente reacción y conteste



a) El compuesto producido en la reacción es

- A. una amida.      B. un éster.      C. un éter.      D. un anhídrido.

b) El compuesto formado se denomina

- A. trimetiléter.      B. dietiléter.      C. metil-propil-éter.      D. propiléter.

22. La siguiente ecuación química representa la reacción de un haluro de ácido con el amoníaco

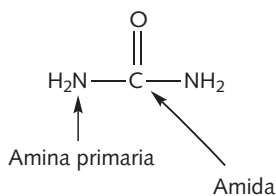


El producto que se forma es

- A. una amida.      B. un éster.      C. un éter.      D. un anhídrido.

23. Identifique el o los grupo (s) funcional (es) presente (s) en los siguientes compuestos orgánicos. (Observe el ejemplo modelo).

A. Urea: presente en la composición química de la orina de los animales ureotélicos

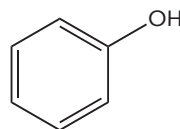


B. Formaldehído: conservador biológico  $\text{H} - \text{CHO}$

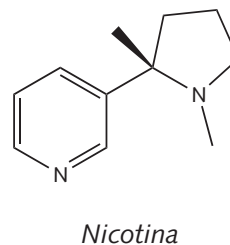
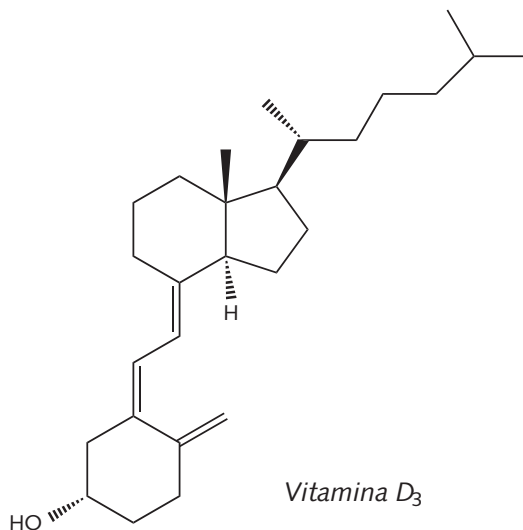
C. Acetona: removedor para esmalte de uñas  $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$

D. Alcohol: compuesto orgánico producido en la fermentación de la glucosa  
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$

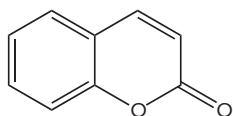
E. Fenol: Antiséptico y anestésico local



24. Indique cuántos átomos de hidrógeno están unidos a cada uno de los átomos de carbono y de nitrógeno en las siguientes moléculas:

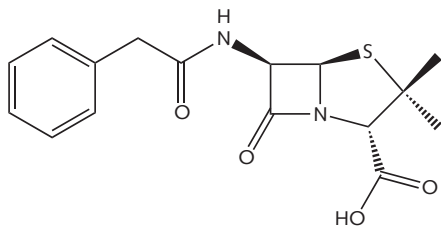


25. Identifique los grupos funcionales que hay en las siguientes moléculas con actividad biológica:



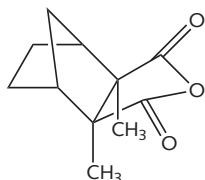
**Cumarina**

Se encuentra en el trébol y en la hierba, la cumarina produce el agradable olor del heno.



**Penicilina-G**

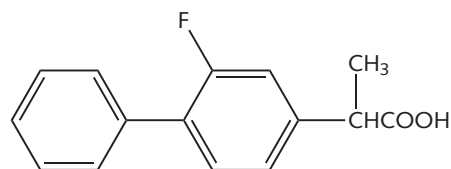
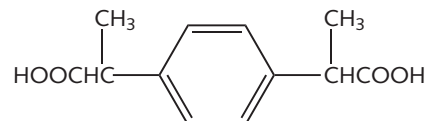
Uno de los antibióticos más usados, la penicilina tiene dos anillos heterocíclicos, de los cuales el más pequeño es esencial para su actividad biológica.



**Cantaridina**

Es un compuesto químico venenoso que se obtiene desecando y pulverizando la cantárida (*Lytta vesicatoria*), un coleóptero Meloidae de color verde dorado. Aplicada sobre la dermis, produce erupciones, enrojecimiento e irritaciones.

26. El ansaid y el motrín pertenecen a un grupo de drogas conocidas como anti-inflamatorias. Los grupos funcionales presentes en estas dos moléculas son


*Ansaïd*

*Motrín*

- A. ácido carboxílico y halogenuro de arilo.  
 B. ácido carboxílico y halogenuro de alquilo.  
 C. halogenuro de alquilo, ácido carboxílico y metilos.  
 D. halogenuro de alquilo, ácido carboxílico y aromático.

27. Complete el siguiente Sudoku de las funciones orgánicas

	Fenol		$\text{RCONH}_2$				
Alcohol	Ácido carboxílico			$\text{RNO}_2$	Ph-OH		
Aldehído		Éster		$\text{RCH}_2\text{OH}$	$\text{RNH}_2$		
$\text{RNO}_2$	$\text{RNH}_2$	$\text{RCH}_2\text{OH}$				Aldehído	
		RCOR				Éster	
		RCHO		$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$		Nitro	Alcohol
			Amina	Fenol		RCOR	RCHO
	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$		Aldehído	Cetona			$\text{RNO}_2$
					Éster		$\text{RNH}_2$

Nombre	Fórmula general	Fórmula estructural
Aldehído	RCHO	
Ácido carboxílico	RCOOH	
Alcohol	RCH <sub>2</sub> OH	
Fenol	Ph-OH	
Cetona	RCOR	
Éster	RCOOR	
Amida	RCONH <sub>2</sub>	
Nitro	RNO <sub>2</sub>	
Amina	RNH <sub>2</sub>	

28. Dibuje las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos:

(a) diclorodifluorometano (un freón).

(b) 2,2,4-trimetilpentano (un componente de la gasolina de alto octanaje).

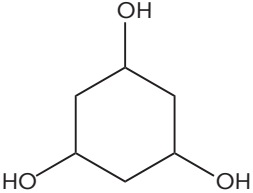
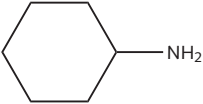
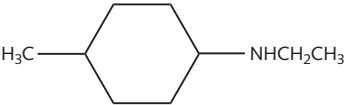
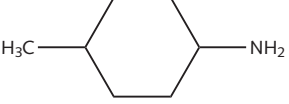
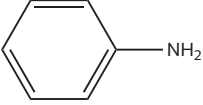

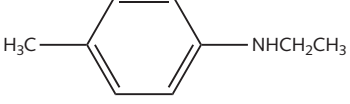
(c) 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (un insecticida).

(d) 4-etil-2,2,6-trimetil-5-propiloctano.

29. Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos:

Nombre sistemático	Fórmula estructural	Aplicaciones
3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno		Ocimeno, un componente de la albahaca
tetrafluoeteno		Precursor del teflón
1,3,11-tridecatrien-5,7,9-triino		Un caso raro de alquinos en la naturaleza; este compuesto se encuentra en ciertas plantas y hongos
1,1-dicloroeteno		Precursor del plástico sarán

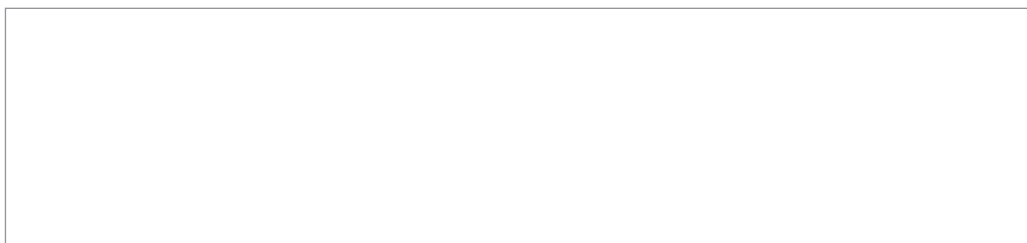
30. Escriba el nombre de los siguientes alcoholes y aminas según el sistema IUPAC

Fórmula estructural	Nombre IUPAC
$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	1,5-pentanodiol
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	
	
	
	
	
	
	
	

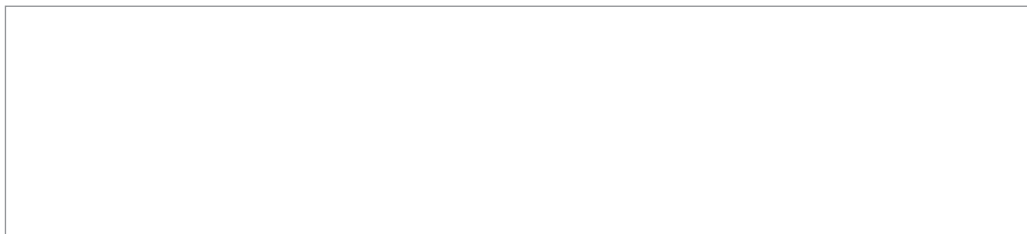
## EJERCICIOS *de profundización*

---

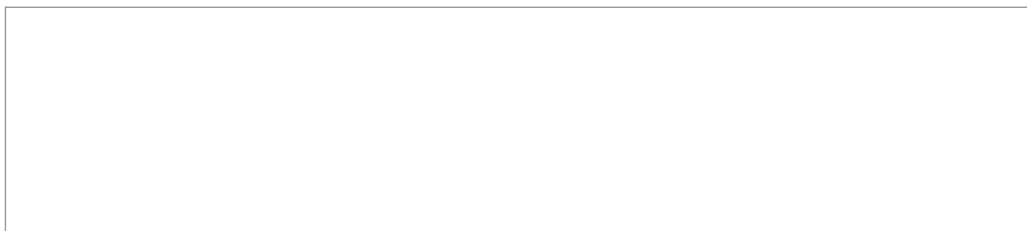
31. Las hormigas secretan algunos compuestos orgánicos como una forma de alerta frente al peligro que las acecha. Uno de ellos es el 2-hexenal. Dibuje la fórmula estructural de este compuesto.



32. Los áfidos insectos comunes en los jardines, utilizan un tetraeno para su comunicación química. Proponga una fórmula estructural de un tetraeno con doce carbonos.



33. Las cairomonas son sustancias químicas que produce un organismo y que le proporcionan diversas ventajas, por ejemplo la cáscara de la manzana produce  $\alpha$ -farneseno (un alqueno tetraeno) para atraer a la polilla mimosa y favorecer su proceso de polinización. Escriba la estructura de la fórmula estructural del compuesto mencionado.





34. La temperatura es una medida fundamental que se debe considerar en la biorremediación *in situ*, ya que tanto la biodisponibilidad como la solubilidad de los compuestos más hidrofóbicos dependen de este parámetro. Un incremento de temperatura provoca un descenso de la viscosidad y, por tanto, afecta el grado de dispersión y el aumento de las tasas de difusión de los compuestos orgánicos. Además, las bajas temperaturas impiden la volatilización de alcanos de cadena corta ( $< C_{10}$ ), por lo que aumenta su solubilidad en la fase acuosa y su toxicidad, lo cual puede desacelerar el proceso de degradación.

A. Un alcano es una cadena carbonada cuya fórmula general es  $C_nH_{2n+2}$ . Para un compuesto  $C_9H_{20}$  su nombre IUPAC es

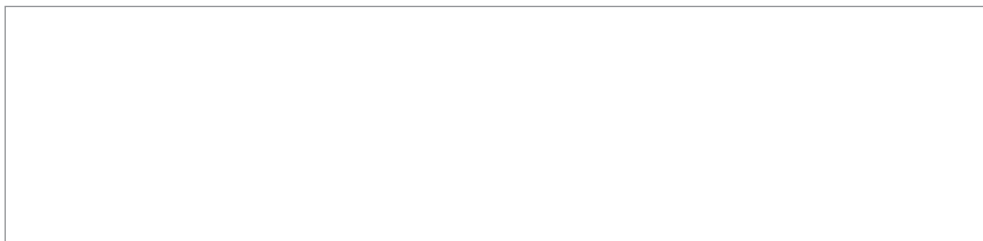
a. Nonano.

c. Noneno.

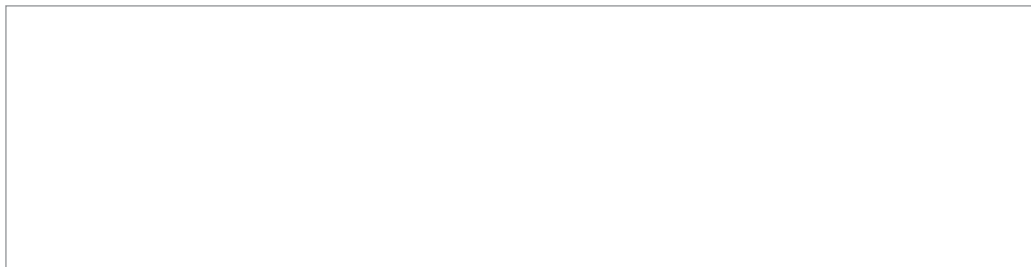
b. 1-nonano.

d. 1-Noneno.

B. Su fórmula estructural es

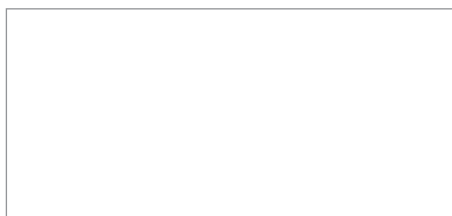


35. Algunos alcanos provienen de fuentes animales, aunque son menos frecuentes que los hidrocarburos insaturados. Un ejemplo es el aceite de hígado de tiburón, el cual contiene un 14% de "pristano" cuya fórmula molecular es  $C_{19}H_{40}$  y nombre IUPAC (2,6,10,14-tetrametilpentadecano). Su fórmula estructural es:

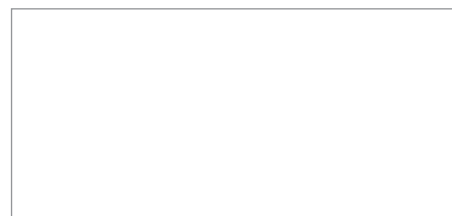


36. Escriba las fórmulas estructurales que corresponden a los siguientes compuestos

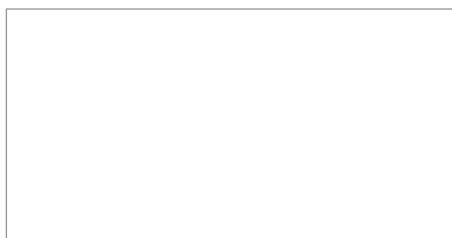
(a) 2-metoxibutanol.



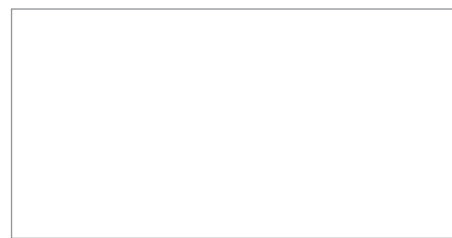
(c) 2-etil-4-isopropilciclohexanol



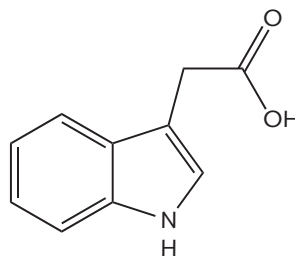
(b) p-metoxifenol.



(d) 1,2,4-ciclopentanotriol.



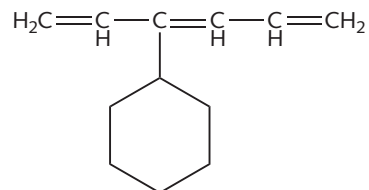
37. La siguiente es la fórmula estructural de un compuesto que se presenta como intermediario en la síntesis de la auxina (IAA), una hormona que promueve el crecimiento longitudinal de los tallos de algunas plantas. Obsérvela y conteste



El nombre IUPAC de esa hormona vegetal corresponde al ácido

- A. 3-indol-2-ceto-propanoico.
- B. 2-ceto-3-indol-propanoico.
- C. 1-carboxi-2-ceto-3-indol-propanoico.
- D. 2-indo-etanoico.

38. El nombre correcto según las normas de la nomenclatura IUPAC para el siguiente compuesto es



- A. 2-etil benceno.  
 B. radical-2-etil-butilo.  
 C. 3-ciclohexeno-1,3,5-trihexeno.  
 D. 3-ciclohexenil-1,3,5-hexatrieno.
39. La cetona fisiológica más importante es la *acetona*, la cual se origina en el cuerpo humano como un subproducto del metabolismo de las grasas; su concentración normal es menor que 1 mg /100 mL de sangre. Sin embargo, en la diabetes mellitus, este compuesto se produce en cantidades mayores, provocando un aumento drástico de sus niveles en el organismo.
- A. Escriba la fórmula estructural de la acetona. (Nombre IUPAC: propanona).

- B. El peso molecular es \_\_\_\_\_ g/mol.  
 C. Resalte la función cetona presente en la estructura de la acetona.

40. La difenilmetanona o benzofenona tiene la siguiente fórmula condensada:



A. Escriba la fórmula estructural de la benzofenona.

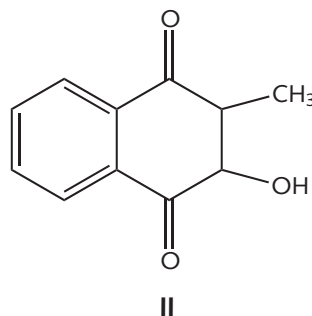
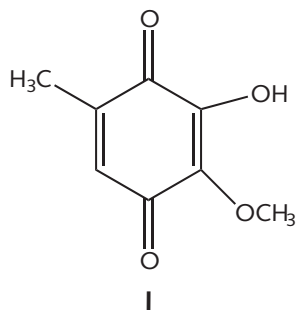
B. El peso molecular de la benzofenona es \_\_\_\_\_ g/mol.

C. Resalte sobre la formula estructural, la función cetona presente en la estructura de la difenilmetanona.

41. Escriba el nombre de los siguientes compuestos de acuerdo con el sistema IUPAC.

Fórmula estructural	Nombre IUPAC
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH} \quad \text{C} \quad \text{CH} \quad \text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	

42. Las siguientes quinonas bactericidas de origen natural tienen las siguientes estructuras:



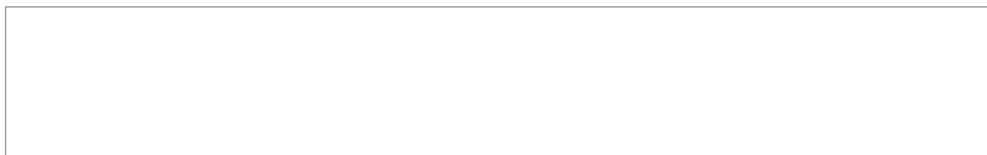
Los nombres IUPAC para los compuestos I y II respectivamente son:

- A. 3-hidroxi-2-metoxi-5-metil-1,4-benzoquinona y 2-hidroxi-3-metil-1,4-naftoquinona.
- B. 3-hidroxi-2-metoxi-5-metil-1,5-benzoquinona y 2-hidroxi-3-metil-1,4-naftoquinona.
- C. 3-hidroxi-2-metoxi-5-metil-1,4-benzoquinona y 2-hidroxi-3-metil-1,5-naftoquinona.
- D. 5-hidroxi-3-metoxi-6-metil-1,3-benzoquinona y 3-hidroxi-5-metil-1,4-naftoquinona.
43. A partir de las siguientes fórmulas moleculares, dibuje la fórmula estructural de los isómeros de grupo funcional

- A. Aldehídos de fórmula  $C_4H_8O$  (2 isómeros).



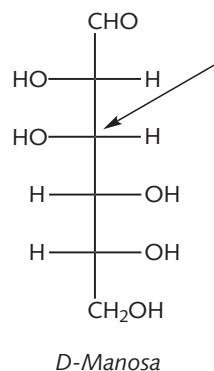
- B. Aldehídos o cetonas de fórmula  $C_5H_{10}O$  (8 isómeros).



44. El carbono **quiral** del compuesto anterior es el número

- A. 4                                      B. 3                                      C. 2                                      D. 1

45. La manosa es una hexosa que se encuentra en los vegetales combinada con otras sustancias y en el organismo animal como componente de los glucolípidos y gluco-proteínas. Observe la fórmula lineal o de Fischer y conteste.

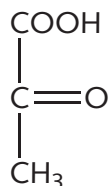


Fórmula condensada

2R; 3S; 4R; 5R pentahidroxi Aldo hexosa

- A. Escriba la fórmula condensada del carbohidrato mencionado.
- B. Escriba la fórmula lineal o de Fischer del carbohidrato cuya nomenclatura absoluta de Cahn - Ingold -Prelog es: 2R; 3S; 4R; 5R; pentahidroxi Aldo hexosa.
- C. El carbohidrato que usted formuló presenta con la manosa un tipo de isomería, identifíquela.
- De posición (epímeros).
  - Racémicos D y L.
  - Anómeros  $\alpha$  y  $\beta$ .
  - De función.
- D. El átomo de carbono marcado con una flecha en la estructura de la manosa se clasifica como primario \_\_\_\_\_; secundario \_\_\_\_\_; terciario \_\_\_\_\_; cuaternario \_\_\_\_\_.

46. El ácido pirúvico compuesto orgánico producido en la oxidación biológica de los átomos de carbono de la glucosa presenta la siguiente fórmula estructural. Conteste las preguntas:



- A. El nombre IUPAC de ese compuesto es \_\_\_\_\_.
- B. Resalte el carbonilo secundario presente en ese compuesto
- C. El peso molecular grammo de ese compuesto es de 215 g/mol  
F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_

47. Los ácidos grasos, uno de los principales grupos de lípidos, son ácidos carboxílicos con cadenas largas de hidrocarburos. Los de origen natural más frecuentes se muestran en la siguiente tabla.

Símbolo numérico	Serie	Nombre común	Nombre sistemático	Fuentes naturales
16: 1(9)	$\omega$ -7	Palmitoleico	Cis-9-Hexadecenoico	Grasas naturales.
18: 1(9)	$\omega$ -9	Oleico	Cis-9-Octadecenoico	
18: 1(9)	$\omega$ -9	Elaídico	Trans-9-Octadecenoico	Grasas hidrogenadas y de rumiantes.
22: 1(13)	$\omega$ -9	Erúcico	Cis-13-Docosenoico	Aceites de colza y de mostaza.
24: 1(15)	$\omega$ -9	Nervónico	Cis-15-Tetracosenoico	En los cerebrósidos.
18: 2 (9,12)	$\omega$ -6	Linoleico	Cis,cis-9,12-Octadecadienoico	Maíz, cacahuete, semilla de algodón, soja.
18:3(6,9,12)	$\omega$ -6	$\gamma$ -Linolenico	6,9,12-Octadecatrienoico	Aceite de primula, aceite de borraja.
18:3(9,12,15)	$\omega$ -3	$\alpha$ -Linolénico	9,12,15-Octadecatrienoico	Aceite de linaza.
20:4(5,8,11,14)	$\omega$ -6	Araquidónico	5,8,11,14-Icosatetraenoico	En el aceite de cacahuete. Componente de los fosfolípidos en los animales.
20:5(5,8,11,14,17)	$\omega$ -3	Timnodónico	5,8,11,14,17-Icosopentanoenoico	Componente importante de los aceites de pescado.
22:5(5,7,10,13,16, 19)	$\omega$ -3	Clupanodónico	5,7,10,13,16,19-docosopentaenoico	Pescado y en fosfolípidos en el encéfalo.
22:6(4,7,10,13,16, 19)	$\omega$ -3	Cervónico	4,7,10,13,16,19-docosohexaenoico	

De acuerdo con la información de la tabla anterior conteste las siguientes preguntas:

- A. Que los ácidos grasos se denominan también "ácidos" significa que tienen como función química principal "ácido carboxílico" F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_
- B. Que un ácido graso sea alifático saturado significa que \_\_\_\_\_
- C. El nombre sistemático del ácido carboxílico que se encuentra presente en el aceite de linaza es \_\_\_\_\_ y su símbolo numérico es \_\_\_\_\_.
- D. El nombre común del ácido 9,12,15-Octadecatrienoico es \_\_\_\_\_.

48. Escriba el nombre de cada una de las representaciones del ácido palmítico

$C_{16}H_{32}O_2$  \_\_\_\_\_

C:16:0 \_\_\_\_\_

$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$  \_\_\_\_\_

(C:16:0)  \_\_\_\_\_

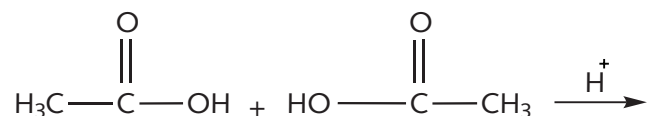
 \_\_\_\_\_

49. Recientemente han aparecido en el mercado algunas cremas o jaleas bronceadoras o protectoras contra la luz solar, compuestas, entre otras sustancias, por  $\beta$ -carotenos. Anteriormente, se preparaban a partir de aceite de coco. Los ácidos grasos presentes en dicho aceite se encuentran en la siguiente tabla, complétela escribiendo sus nombres sistemáticos.

Nombre común	No. Átomos de carbono	Nombre IUPAC
Mirístico	C14:0	
Palmítico	C16:0	
Esteárico	C18:0	
Oleico	C18:1(9)	
Linoleico	C18:2 (9,12)	



50. Complete la siguiente ecuación química:

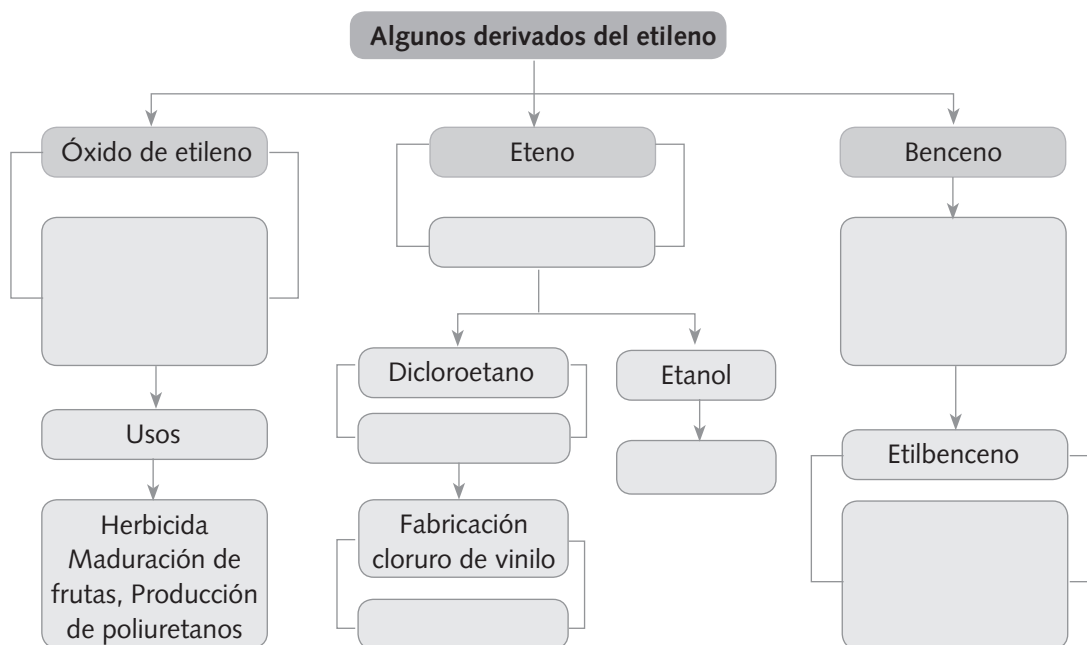


El compuesto que se forma exhibe en su estructura la función química orgánica:

- A. Éster      B. Éter      C. Anhídrido      D. Amida      E. Sal

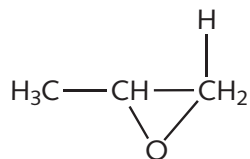
## EJERCICIOS *de aplicación*

51. El etileno es una olefina que se utiliza como materia prima en productos petroquímicos. El doble enlace permite introducir heteroátomos como oxígeno para hacer óxido de etileno, cloro proporciona dicloroetano, agua produce etanol, benceno para dar etileno y otras olefinas útiles en la obtención de polímeros y copolímeros del etileno. Observe el siguiente diagrama y complételo con las formulas molecular y estructural, mencionadas en la lectura.

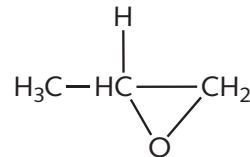


52. El óxido de propileno se utiliza como fumigante de alimentos tales como la cocoa, almidones, gomas, etc. Las fibras de algodón tratadas con óxido de propileno presentan mejores propiedades de absorción, de humedad y de teñido.

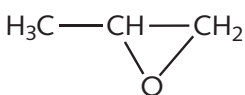
(1)



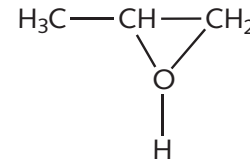
(2)



(3)



(4)



- A. Indique con un círculo cuál de las siguientes formulas estructurales, es la que corresponde a este óxido.
- B. Teniendo en cuenta la fórmula condensada del óxido de propileno, proponga tres isómeros de función y escriba sus fórmulas estructurales acompañadas de sus nombres sistemáticos.

Fórmula estructural	Nombre sistemático

53. El uso de aditivos oxigenados en la gasolina, como alcoholes y éteres se han usado como productos capaces de aumentar el octano.

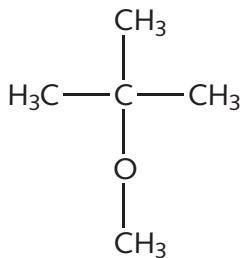
A. Entre los alcoholes más utilizados para tal fin son (escriba en los cuadros sus fórmulas estructurales)

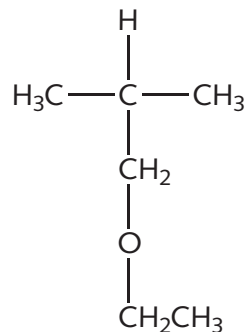
Metanol

Isopropanol

Terbutanol

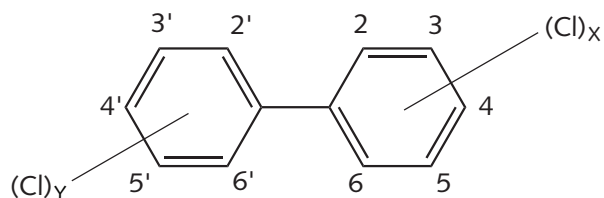
B. Entre los éteres más empleados se encuentran (escriba en los cuadros su nombre IUPAC).





54. Los PCB (policlorobifenilos) se usaron comúnmente como fluidos dieléctricos en transformadores, en transferencia de calor, sistemas hidráulicos y como solventes de tinta en papel de copias sin carbón, entre otros.

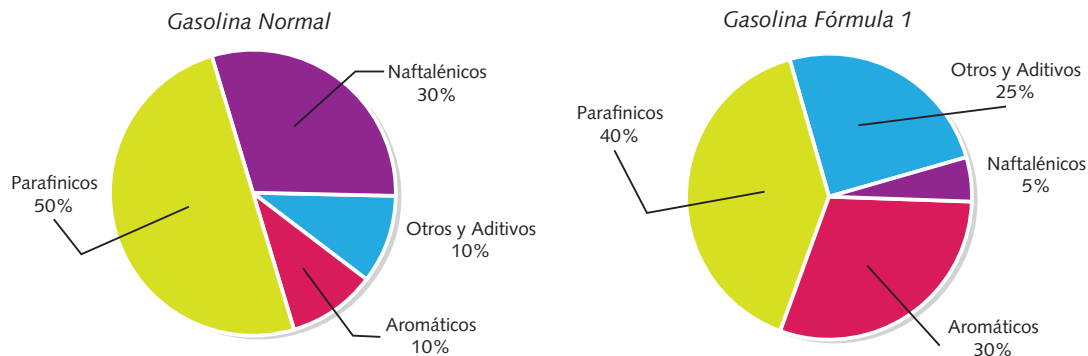
La siguiente estructura representa una molécula de PCB, debe notarse que cada posición en los anillos puede sustituirse con un átomo de cloro, es decir, cada molécula de PCB puede contener hasta 10 átomos de cloro.



Escriba la fórmula estructural de los siguientes PCBs

3-clorobifenilo	2,4'-diclorobifenilo
2,4,4',6-tetraclorobifenilo	2,2',4,4',6,6'-hexaclorodifenilo

55. Los vehículos de Fórmula 1 en la actualidad usan como combustible gasolina. Esta lleva prácticamente los mismos componentes que la gasolina que usamos en los vehículos convencionales. La diferencia se encuentra en la proporción de los mismos.



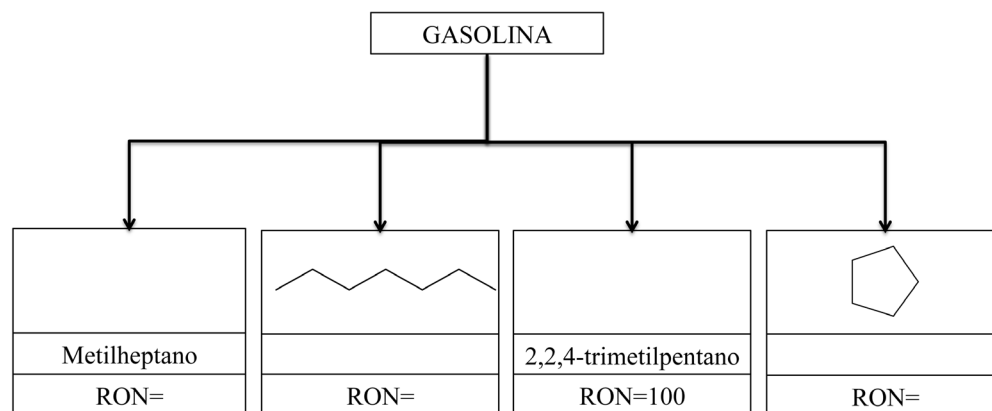
Como vemos en la imagen una gasolina es una mezcla de diferentes hidrocarburos. Además se le añaden aditivos orientados a mejorar las propiedades de la mezcla para evitar corrosión de las partes metálicas del motor que quedan expuestas a la misma, para mejorar el índice de octano, para mejorar el consumo, etc.

De otro lado, la gasolina de los vehículos de la F1 debe tener un elevado octanaje, asegurado la eficiencia de estos. El índice de octano de una gasolina es el poder anti-detonante de la misma. En los motores de combustión interna, como los de nuestros autos o como el de un Fórmula 1, se puede producir un fenómeno conocido como detonación, que hace que la mezcla aire-combustible se autoinflame espontáneamente antes de que sea alcanzada por el frente de llama que avanza por la cámara de combustión una vez que ha saltado la chispa en la bujía, provocando entonces choques de los varios frentes de llama, que hacen perder rendimiento al motor e incluso podrían llegar a dañarlo. Por lo tanto, un índice de octano alto hace que la posibilidad de que se presente este fenómeno disminuya.<sup>5</sup> Por ejemplo el heptano tiene un RON (Reserach Octane Number)<sup>6</sup> de 0, asignado arbitrariamente, y este alcano hace que los motores cascabeleen mucho.

<sup>5</sup> ¿Cómo es la gasolina de un Fórmula 1? Disponible en: <http://www.que-formula1.com/index.php/articulos-tecnicos/como-es-la-gasolina-de-un-formula-1/>

<sup>6</sup> RAO, P. Relation between knock and physical properties explored. *En: Hydrocarbon processing*. 2007. p. 89-97.

A continuación se presenta un esquema con algunos hidrocarburos encontrados en la gasolina, complete los espacios indicando la fórmula estructural, el nombre sistemático y el índice de octano (RON), según corresponda.



#### 56. Compuestos heterocíclicos.

Los heterociclos son una clase de compuestos cíclicos en los cuales uno o más átomos en el anillo son heteroátomos, es decir, un átomo diferente al carbono. El nombre proviene de la palabra griega *heteros*, que significa "diferente". Los heteroátomos más comunes son N, O y S.<sup>7</sup>

Muchos compuestos heterocíclicos son aromáticos. Para considerar un compuesto como aromático se debe tener en cuenta en general que cumpla la regla de Huckel donde los electrones *pi* se calculan de la siguiente manera:

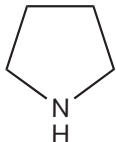
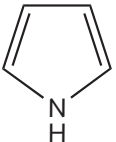
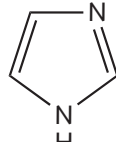
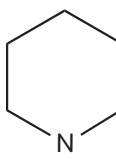
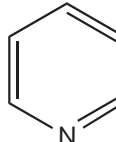
$$4(n) + 2 = \text{Número de electrones } \pi. \text{ Donde } n \text{ es el número de anillos.}$$

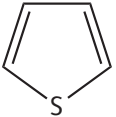
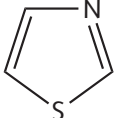
El nombre de los compuestos heterocíclicos, al igual que todos los compuestos orgánicos, pueden nombrarse mediante los nombres comunes o siguiendo las normas de la nomenclatura IUPAC, en la cual el prefijo se asigna de acuerdo con el heteroátomo presente. Por ejemplo, los heterociclos con nitrógeno usan el prefijo "aza" y los de oxígeno "oxo".<sup>8</sup>

<sup>7</sup> YURKANIS, Paula. *Química Orgánica*. 5 ed. México: Pearson Education, 2008. 646 p.

<sup>8</sup> MOSS, S. Revision of the extended Hantzsch-Widman system of nomenclature for heteromonocycles. IUPAC recommendations 1982. En: *Pure Applied Chemistry*. 1983. vol 55, p. 409-416. Disponible en: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/hetero/HW.html>

A continuación se presenta una tabla con los compuestos heterocíclicos más comunes, complétela.

Fórmula estructural	Nombre común	Clasificación	Ejemplo de una molécula que contenga en su estructura el heterociclo
	Pirrolidina	Heterocíclico no aromático	Nicotina
			
			Histamina
	Piperidina	Heterocíclico no aromático	
	Piridina		Niacina
	Pirimidina	Heterocíclico aromático	Citosina
	Purina		Cafeína

Fórmula estructural	Nombre común	Clasificación	Ejemplo de una molécula que contenga en su estructura el heterociclo
	Indol		Serotonina
			Biotina
	Furano		
	Pirano		$\beta$ -galactopiranososa
			Tiamina
	Pirazol		
	Oxazol		
	Furfural		



57. La *Amanita phalloides* es el hongo más ponzoñoso que se conoce en la naturaleza.<sup>9</sup> El envenenamiento que causa la micotoxina que este género produce en su metabolismo, siempre es mortal debido a que los síntomas aparecen en el hombre y en los animales que lo han ingerido, solo cuando el deterioro del hígado y de los riñones es irreversible.

Observe su estructura y resalte el anillo **indol** y demuestre que es aromático.

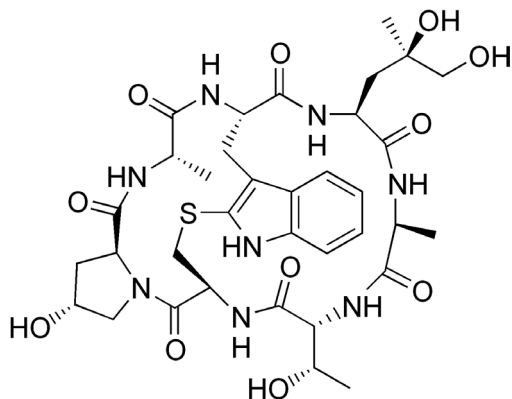


Figura 5. Faloidina, micotoxina del grupo de las falotoxinas producida por el hongo *Amanita phalloides*.

58. La Pterobilina es un compuesto heterocíclico “responsable” de la homocromía de varias mariposas y sus larvas. Observe su estructura e identifíquelo como

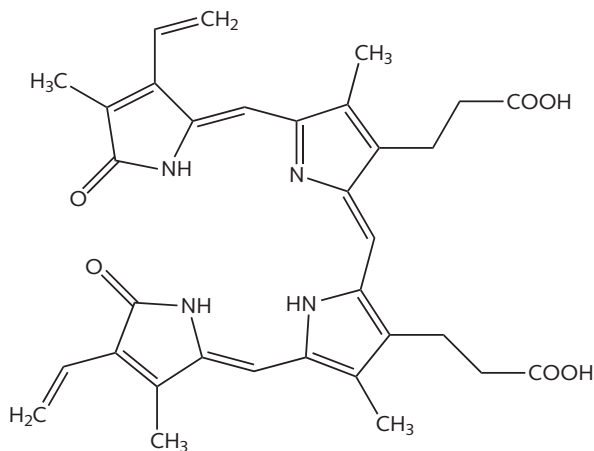


Figura 6. Fórmula estructural de la Pterobilina.

A. imidazol.

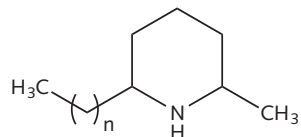
B. oxazol.

C. pirrol.

D. tiazol.

<sup>9</sup> KOUZNETSOV, Vladimir. *Defensa química en la naturaleza. Enfoque químico*. Bucaramanga: UIS, 1998. p.21.

59. Las hormigas del género *Solenopsis*, "hormigas de fuego", tienen un veneno con actividad hemolítica, insecticida y antibiótica. La fórmula estructural de uno de esos compuestos se presenta a continuación. Conteste las siguientes preguntas

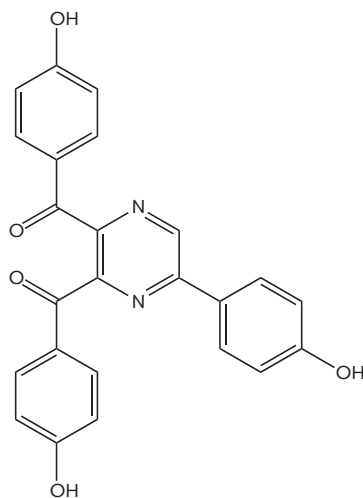


$$n = 8, 10, 12, 14$$

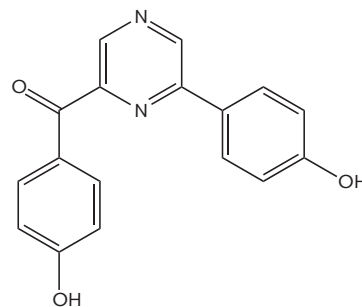
El anillo presente en esa fórmula estructural se llama \_\_\_\_\_.

La fórmula molecular de ese veneno en el supuesto de que el grupo metilo se repita 8 veces sería \_\_\_\_\_.

60. Los protozoos son invertebrados marinos (animales unicelulares). Dentro de ese grupo están los tunicados (*Ascidias*) llamados "jeringas de mar". Las *Ascidias* y los moluscos *Chelymotas semperi* sintetizan heterocíclicos con alta actividad citotóxica.<sup>10</sup> Observe algunos ejemplos de dichas sustancias que aparecen a continuación y resalte en sus estructuras:



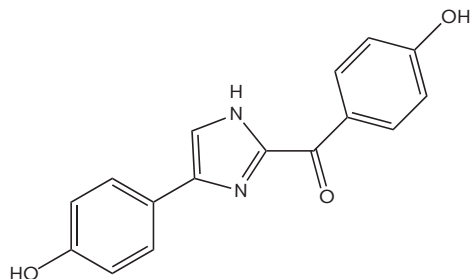
Botrillazina A



Botrillazina B

<sup>10</sup> ZUBÍA, Eva; ORTEGA, María J. y SALVÁ, Javier. Potencialidad antitumoral de productos naturales marinos de ascidias del Estrecho de Gibraltar: Una panorámica. *En: Ciencias Marinas*. 2003. vol. 29 no. 2, p. 251-260.

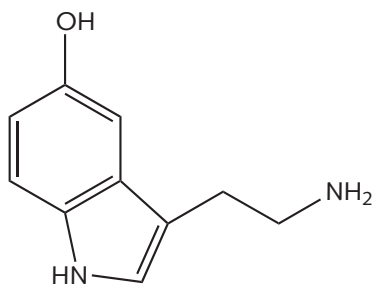
- A. Los grupos funcionales con un cuadrado en todas las estructuras.
- B. Los anillos heterocíclicos con círculos en todas las estructuras.



2-(p-hidroxibenzoil)-4-(p-hidroxifenil)imidazol

61. La serotonina tiene efecto vasoactivo, este tipo de sustancias conducen a la relajación de los músculos vasculares lisos que afectan sobre todo a las arteriolas. La vasodilatación produce un aumento local del riego sanguíneo con el consecuente enrojecimiento, calor y elevación de la presión arterial.

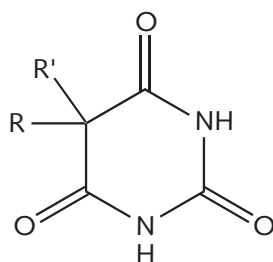
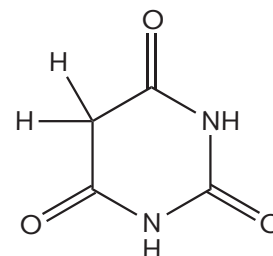
El anillo heterocíclico presente en la estructura de la serotonina se denomina



- A. imidazol.      B. indol.      C. tiazol.      D. tiofeno.

62. Existe un grupo de sustancias que se denominan barbitúricos los cuales se caracterizan porque deprimen al sistema nervioso central. Estos compuestos se derivan del anillo heterocíclico pirimidina, en el que tres átomos de carbono está unidos a otros tantos de oxígeno. Los barbitúricos se utilizan como hipnóticos, sedantes y anticonvulsivos.

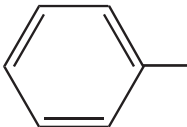
Su actividad depende de la naturaleza química de los grupos sustituyentes en R y R' de la fórmula general. Aquellos en los que R y R' es un fenilo muestran efectos notables como anticonvulsivos.


 Fórmula general  
de un barbitúrico


Ácido barbitúrico

Los que en R y R' contienen un grupo etílico y uno alquílico de cadena larga son más efectivos como sedantes que los que contienen dos sustituyentes etílicos. Cuando R y R' tiene una cadena ramificada presentan efectos hipnóticos superiores a aquellos que incluyen una cadena no ramificada.

La siguiente tabla resume la utilización terapéutica de los barbitúricos más comunes.

Nombre	R'	R	Principal uso terapéutico
Barbital (Veronal)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Sedante débil de acción prolongada.
Fenobarbital (Luminal)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -		Anticonvulsivo. Sedante de acción prolongada.
Amobarbital	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	Sedante de acción media.
Secobarbital	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Sedante de acción corta.
Pentobarbital	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sedante de acción corta.

- A. Elabore la fórmula estructural de los cinco barbitúricos que aparecen en el cuadro.
- B. Resalte el anillo heterocíclico presente en cada uno de los compuestos formulados.
- C. Señale con una X a aquellos barbitúricos que presentan mayor actividad hipnótica.

Nombre	Fórmula estructural

## COMPRESION DE LECTURA

# Synthetic biology: lessons from the history of synthetic organic chemistry<sup>11</sup>

*The mid-nineteenth century saw the development of a radical new direction in chemistry: instead of simply analyzing existing molecules, chemists began to synthesize them—including molecules that did not exist in nature. The combination of this new synthetic approach with more traditional analytical approaches revolutionized chemistry, leading to a deep understanding of the fundamental principles of chemical structure and reactivity and to the emergence of the modern pharmaceutical and chemical industries. The history of synthetic chemistry offers a possible roadmap for the development and impact of synthetic biology, a nascent field in which the goal is to build novel biological systems.*

In 1828, the German chemist Friedrich Wöhler could hardly contain his excitement as he wrote to his former mentor, Jöns Jakob Berzelius, of a new finding:<sup>1,2</sup> “I must tell you that I can prepare urea without requiring a kidney of an animal, either man or dog.” At the beginning of the nineteenth century, the synthesis of this small organic molecule was earth-shattering news. At that time, chemists believed there was a clear distinction between molecules from living beings (referred to as ‘organic’) and those from nonliving origin (‘inorganic’). It was known that organic substances could be easily converted to inorganic compounds through heating or other treatments; however, chemists could not perform the reverse transformation.

Surely, a ‘vital force’ present only in living organisms was required to convert the inorganic into organic. Wöhler’s discovery that ammonium cyanate could be converted to urea in the laboratory was a key nail in the coffin of vitalism, and in the next few decades, chemists began to synthesize hundreds of other organic molecules. In a particularly interesting example in 1854, the French chemist Marcellin Berthelot synthesized the fat molecule tristearin from glycerol and stearic acid, a common naturally occurring fatty acid.

<sup>11</sup> YEH, Brian and LIM, Wendell. Synthetic biology: lessons from the history of synthetic organic chemistry. *En: Nature chemical biology*. 2007. vol 3 no. 9, p. 521-525.

Taking this a step further, he realized that he could replace stearic acid with similar acids not found in natural fats, thus generating non-natural molecules that had properties similar to those of natural fats<sup>3</sup>. These and other early syntheses demonstrated that chemists could indeed make 'living' molecules as well as new compounds that went beyond those that naturally occurred, thus giving birth to synthetic organic chemistry. It was unclear where this field would lead, and many feared these advances could lead to goals such as the creation of living beings. Today, however, nearly all aspects of our lives are touched by synthetic molecules that mankind has learned to make.

Advances in our ability to build and modify 'organic' molecules on increasingly larger scales have continued to push the frontier of our understanding of the physical principles underlying living systems. For example, chemical synthesis of DNA oligonucleotides (first performed by Gobind Khorana) led directly to the elucidation of the genetic code<sup>4</sup>. Bruce Merrifield's complete synthesis of RNase A demonstrated that chemical structure (primary sequence) is sufficient to confer tertiary structure and the seemingly magical activity of enzymes<sup>5</sup>. More recently, complete chemical synthesis of poliovirus complementary DNA was a vivid demonstration that genetic instructions are sufficient to

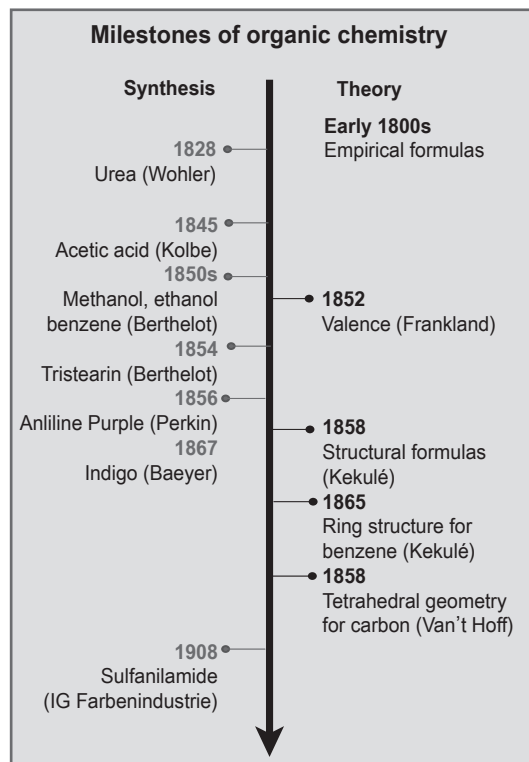
specify an active biological system<sup>6</sup>. Over the last several years, this line of research has culminated in the emergence of a field known as 'synthetic biology.' Whether synthetic biology represents a truly new field is open to debate, but the boldness of the stated goals—to learn how to precisely and reliably engineer and build self-organizing systems that both recapitulate biological function and show new functions—is unquestionably novel. These goals hold promise for harnessing the efficiency and precision of living systems for diverse purposes: microbial factories that manufacture drugs, materials or biofuels<sup>7</sup>; cells that seek and destroy tumors<sup>8</sup>; cells that can carry out rapid tissue repair and regeneration; cells that can direct the assembly of nanomaterials; even living systems that can compute. Synthetic biology, however, is more than a broad set of visionary applications. Much effort is going into developing a common toolkit of well-defined biological parts and devices as well as strategies to link them together into predictable systems<sup>9–12</sup>. These foundational efforts are aimed at one day making engineering cells as reliable and predictable as engineering an electronic device. Indeed, synthetic biology can be viewed as a subdiscipline of bioengineering that is focused on engineering self-organizing cellular devices (as opposed to instruments that interrogate living systems

or materials that interface with organisms). At this threshold, where our view of biology as something to be observed is transitioning into a view of biology as something that can be engineered, there are many important questions. Why even attempt synthetic biology when our understanding of biological systems is still incomplete? And should we choose to proceed, how should we go about it? Many reviews have compared synthetic biology to electrical engineering, noting that cellular networks, like electronic circuits, are built in a hierarchical fashion

from modular components that perform logical computations<sup>9,11–13</sup>. Although this comparison is useful, in some respects a comparison with the development of synthetic organic chemistry may be more appropriate<sup>10</sup>. In this Commentary, we consider the historical role of synthetic approaches in the development of modern organic chemistry in order to extract some lessons that might help guide the development of synthetic biology.

## Synthesis and analysis transform chemistry

Before the time of Wöhler and Berthelot, the understanding of even simple molecules was as naïve as our current understanding of complex biological systems. How the composition of organic compounds determined their properties and reactivity was unknown, and the concept of molecules having defined structures was still undeveloped. Ultimately, analytical and synthetic approaches synergized to produce an explosive growth in our knowledge of chemical principles, and fundamental theories of chemical structure developed concurrently with the explosion of synthesis (Fig. 1). A critical early advance at the beginning of the nineteenth century was precise measurement and analysis of compounds as they reacted<sup>3</sup>.



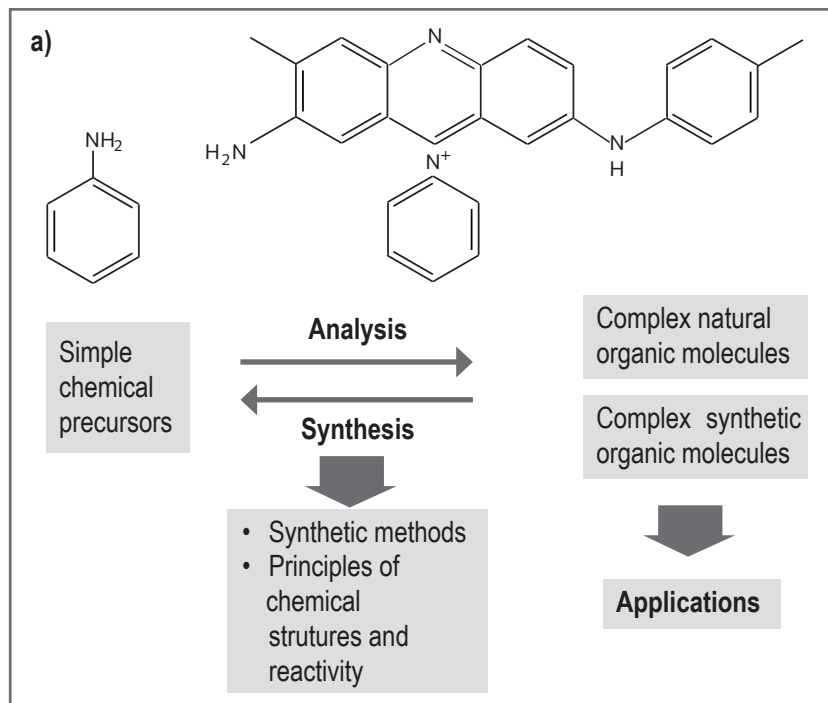
**Figure 1.** Chemical synthesis and theories of structure emerged concurrently. Significant milestones in chemical synthesis (left of timeline, dates shown in green) and theories of chemical structure (right of timeline, dates shown in red) are shown.



For example, by collecting and precisely weighing the carbon dioxide and water that formed upon combustion of organic molecules, it became possible to determine the atomic compositions of these molecules, and therefore their empirical formulas. This careful analysis led to the discovery of isomers—the shocking finding that compounds with very different physical and chemical properties can have identical empirical formulas. Clearly, a more sophisticated understanding of chemical structure would be required. The nascent field of synthetic chemistry, with its many new reactions and molecules, provided a complementary body of information that contributed to the development of modern theories of chemical structure and reactivity. It was not until after the midnineteenth century—after synthesis of small compounds was already becoming routine—that chemists began to develop models to explain bonding between atoms<sup>3</sup>.

In 1852, Edward Frankland proposed that each atom had an ability to combine with a fixed number of other atoms. Kekulé used this ‘theory of valence’ to propose structures for many simple organic molecules in 1858, and in the 1860s, Alexander Butlerov pointed out that these structural formulas could explain the majority of isomers. This notion that atoms were held in fixed arrangements was a critical advance.

In 1865, Kekulé proposed the structural formula for benzene. Although it had already been synthesized by Berthelot in the 1850s, benzene’s stability could not be adequately explained until Kekulé conceived the ring structure, thereby cementing the usefulness of this paradigm. Later, these structures were extended to three dimensions based on the notion that carbon bonds are arranged in a tetrahedral geometry, an idea proposed by Jacobus Van’t Hoff in 1874.



**Figure 2.** Synthesis and analysis are complementary. (a) In organic chemistry, analysis and synthesis were both critical in determining fundamental principles of chemical structure and reactivity. Synthetic molecules have been used for a wide variety of applications.

A critical lesson here is that a complete understanding of chemical principles was not a prerequisite for the emergence of synthetic chemistry. Rather, synthetic and analytical approaches developed in parallel and synergized to shape our modern understanding of chemistry. The synthetic approach—empirically learning how to systematically manipulate and perturb molecules—directly contributed to developing theories of chemical structure and reactivity (Fig. 2a). At the simplest level, synthesizing a molecule was often the ultimate proof of the proposed structure. More significantly, the ability to synthesize variants of known molecules allowed a rigorous and systematic exploration of the principles underlying chemical structure and reactivity, thus beginning the field of physical organic chemistry.

#### REFERENCES

1. Jaffe, B. *Crucibles: The Story of Chemistry from Ancient Alchemy to Nuclear Fission* (Dover Publications, New York, 1976).
2. Wöhler, F. *Poggendorff's Ann. Phys.* 12, 253–256 (1828).
3. Asimov, I. *A Short History of Chemistry* (Anchor Books, Garden City, New York, USA, 1965).
4. Khorana, H.G. *Fed. Proc.* 24, 1473–1487 (1965).
5. Gutte, B. & Merrifield, R.B. *J. Biol. Chem.* 246, 1922–1941 (1971).
6. Cello, J., Paul, A.V. & Wimmer, E. *Science* 297, 1016–1018 (2002).
7. Khosla, C. & Keasling, J.D. *Nat. Rev. Drug Discov.* 2, 1019–1025 (2003).
8. Anderson, J.C., Clarke, E.J., Arkin, A.P. & Voigt, C.A. *J. Mol. Biol.* 355, 619–627 (2006).
9. Andrianantoandro, E., Basu, S., Karig, D.K. & Weiss, R. *Mol. Syst. Biol.* 2, 2006.0028 (2006).
10. Benner, S.A. & Sismour, A.M. *Nat. Rev. Genet.* 6, 533–543 (2005).
11. Endy, D. *Nature* 438, 449–453 (2005).
12. Voigt, C.A. *Curr. Opin. Biotechnol.* 17, 548–557 (2006).
13. Arkin, A.P. & Fletcher, D.A. *Genome Biol.* 7, 114 (2006).

## READING *comprehension*

---

- The triestarin was synthetized from glicerol and esteric acid in the year of  
 A. 1854.                      B. 1828.                      C. 1845.                      D. 1850.
- The chemical synthesis of DNA was done for the first time by  
 A. Bruce Merrifield.                      C. Watson.  
 B. Gobind Khorana.                      D. Crike.
- According to the text 'the ability to synthetize known molecule variants allowed a rigorous sistematic research of principles and outlines of the reactivity and chemical structure'. This gave way to chemistry  
 A. organic.                      C. physics organic.  
 B. inorganic.                      D. physics inorganic.
- Purple aniline was obtained when trying to sintetized  
 A. aniline.                      C. carbone aniline.  
 B. aniline dye.                      D. quinine.
- Use the arrows to match the data from column A to column B

COLUMN A
Indigo
Antibacterial
Toy System
Isoprene Synthesis
New pares of ribosomes-mRNA and interactions between proteins.
Polymers, drugs, explosives and chemical weapons synthesis

COLUMN B
Organic Chemistry
Adolf von Bayer
E. Coli
Sintetic Biology
Sulfas
Celular Engineering



CAPÍTULO

# 3

Propiedades físicas  
y químicas de  
los compuestos  
orgánicos

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos que se encuentran a nivel biológico e industrial, desempeñan funciones muy importantes y específicas en estas áreas. Así, los animales para atraer a los de su especie, demarcar territorio o mantener la comunicación, utilizan compuestos orgánicos denominados feromonas, por ejemplo la mosca domestica produce una sustancia volátil denominada (Z)-9-tricoseno (figura 1) que atrae a los machos.

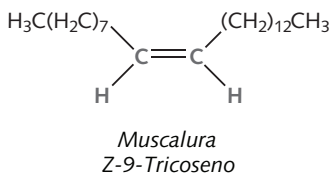


Figura 1. Fórmula estructural del Z-9-tricoseno.

De manera semejante, las hembras de la abeja *A. nigroaenea* emiten una mezcla de tricosano ( $C_{23}H_{48}$ ), pentacosano ( $C_{25}H_{52}$ ) y heptacosano ( $C_{27}H_{56}$ ) en la proporción 3:3:1, para atraer a los machos. La orquídea toma ventaja de este arreglo de apareamiento para hacer que las abejas macho recolecten y diseminen su polen, ya que producen grandes cantidades de los mismos alcanos y en la misma proporción que las abejas. Como resultado, numerosos machos son atraídos por las flores para intentar copular con su compañera imaginaria, aunque el fin no sea conseguido, la orquídea transfiere el polen al macho para ser transportado a otras flores.

Así, las feromonas pueden permanecer durante períodos largos de tiempo antes de que puedan llegar a su receptor para desencadenar en él procesos biológicos que conllevan en algunos casos a la prolongación de su especie.

En paralelo, a nivel industrial encontramos compuestos de gran utilidad como por ejemplo los polímeros, los cuales son sintetizados de acuerdo con la aplicación para la cual hayan sido proyectados:

Polímero	Monómero	Unidad repetitiva	Usos
Polietileno	$H_2C=CH_2$	$\text{---} \begin{array}{c} H_2 & H_2 \\   &   \\ \text{---}C & \text{---}C & \text{---} \end{array}$	Películas, juguetes, botellas, bolsas de plástico.
Poliestireno	$H_2C=CH$ 	$\text{---} \begin{array}{c} H_2 & H \\   &   \\ \text{---}C & \text{---}C & \text{---} \\ &   \\ & \text{Benzene ring} \end{array}$	Empaques, vasos transparentes, cartones para huevos.

Polímero	Monómero	Unidad repetitiva	Usos
Poli (acrilonitrilo) Orlón, Acrilán	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	Alfombras, sábanas, piel sintética.
Poly (metil metacrilato) Plexiglás, Lucite	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{COCH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2 \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \\ \text{COCH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	Señales, paneles solares, domos.

En general, gracias a la polimerización se obtienen productos muy útiles en diversas actividades de la vida diaria. A diferencia de las feromonas, los polímeros tienen pesos moleculares muy elevados, por lo cual sus propiedades físicas y químicas son diferentes. De lo anterior se deduce que todos estos procesos, tanto biológicos como industriales, se llevan a cabo gracias a las propiedades físicas (fig. 2) y químicas (fig. 3) de los compuestos orgánicos que participan en ellas.

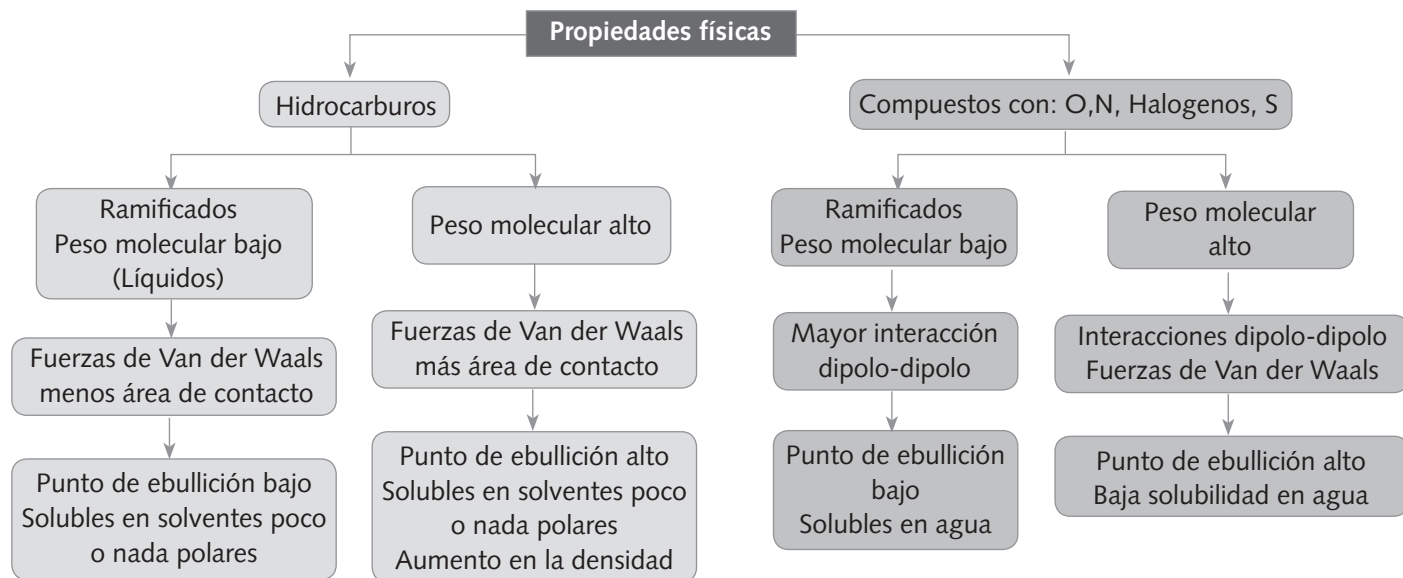


Figura 2. Propiedades físicas de los compuestos orgánicos.

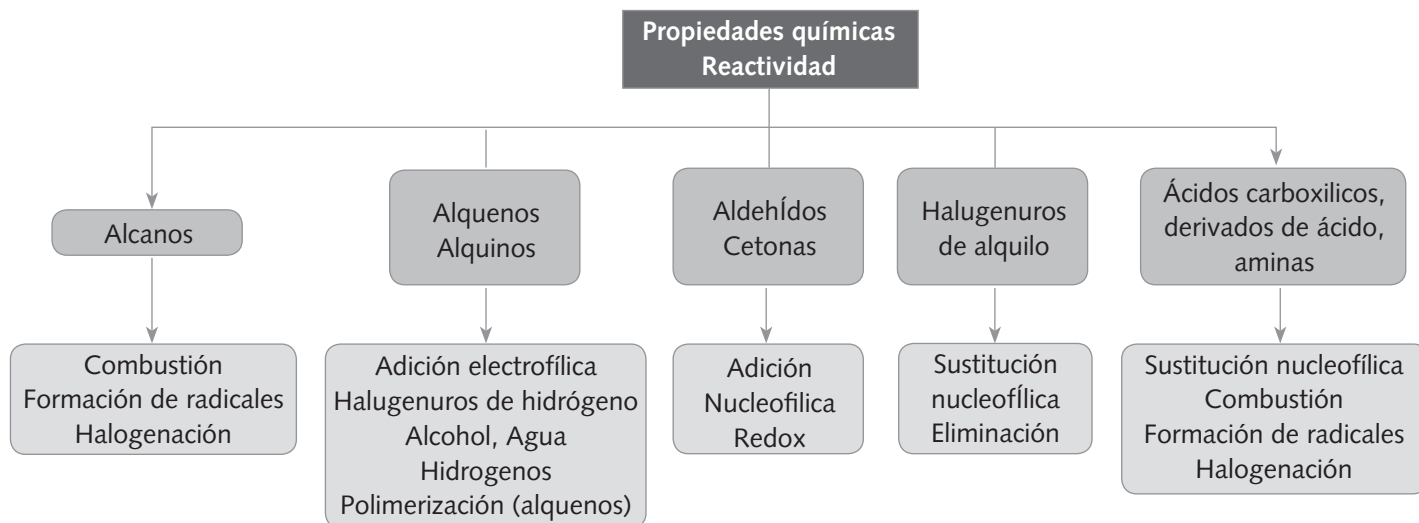


Figura 3. Propiedades químicas de los compuestos orgánicos.

## EJERCICIOS *de repaso*

### PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

- El punto de ebullición de un compuesto depende de las fuerzas de
  - atracción entre moléculas individuales.
  - atracción entre elementos individuales.
  - repulsión entre moléculas individuales.
  - repulsión entre elementos individuales.
- Los alcanos son moléculas neutras, sin embargo, cuando los electrones se mueven la densidad electrónica de un lado puede ser ligeramente mayor provocando un dipolo temporal. Esto permite que las interacciones entre moléculas sea del tipo
 

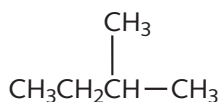
A. dipolo-ión.	C. ión-dipolo.
B. dipolo inducido-dipolo inducido.	D. ión-ión.



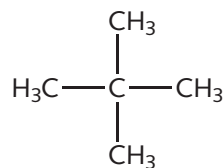
3. La magnitud de las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas las moléculas de los alcanos dependen de la superficie de contacto entre ellas. De esta manera
- entre menor área de contacto mayor fuerza de Van der Waals.
  - entre mayor área de contacto mayor fuerza de Van der Waals.
  - igual área de contacto menor fuerza de Van der Waals.
  - igual área de contacto mayor fuerza de Van der Waals.
4. Observe los siguientes alcanos



**1**



**2**

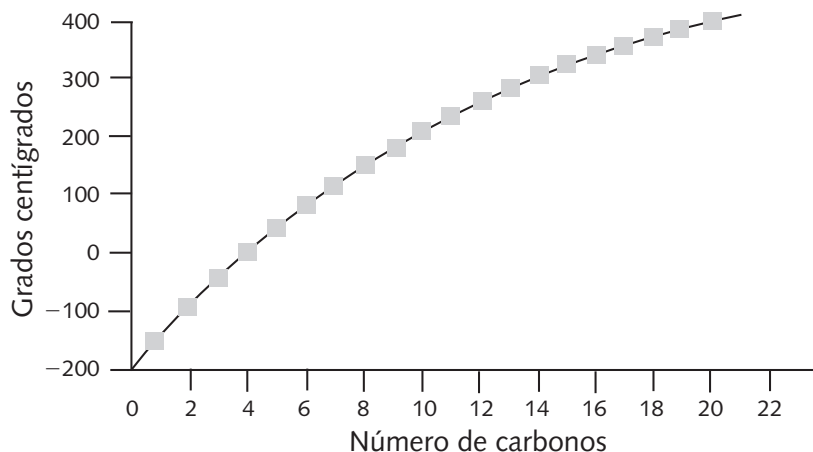


**3**

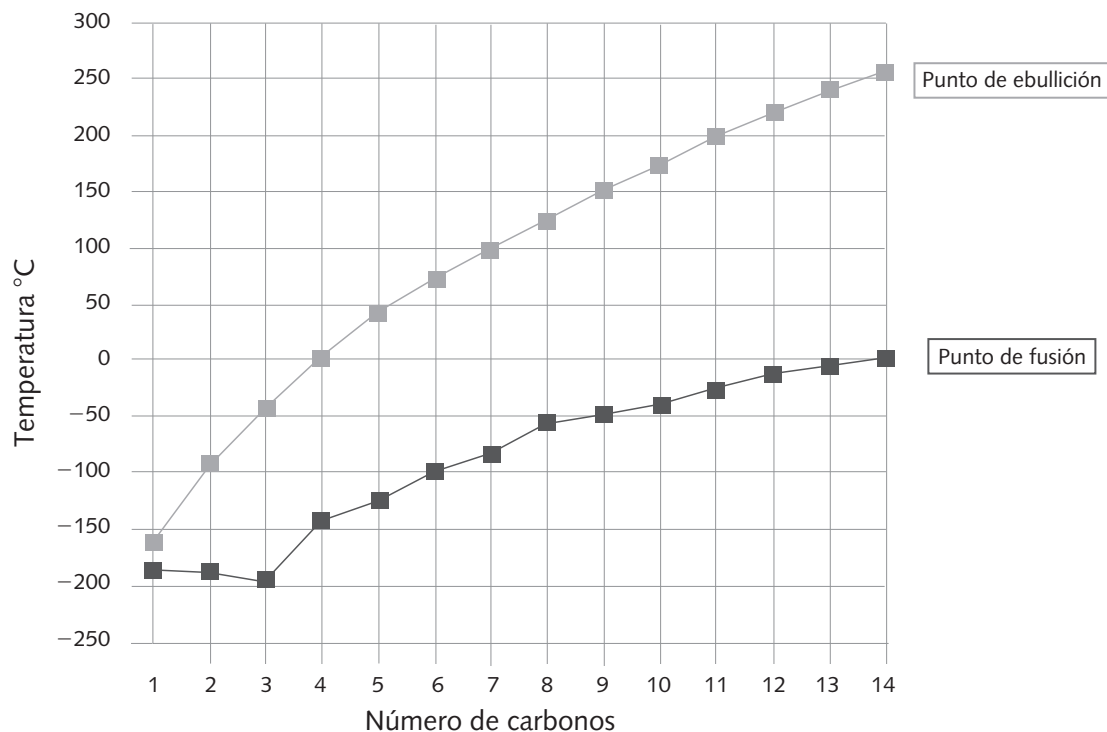
El compuesto que tiene mayor área de contacto es

- 1 porque es lineal.
  - 2 porque tiene una ramificación.
  - 3 porque tiene dos ramificaciones.
  - 1, 2 y 3 porque tienen igual área de contacto.
5. De los isómeros anteriores el de mayor punto de ebullición es
- 2 porque tiene una ramificación.
  - 3 porque tiene dos ramificaciones.
  - 1 porque es lineal.
  - 1, 2 y 3 tienen el mismo punto de ebullición.

6. El siguiente diagrama muestra la variación de los puntos de ebullición de alcanos lineales, en función del número de carbonos



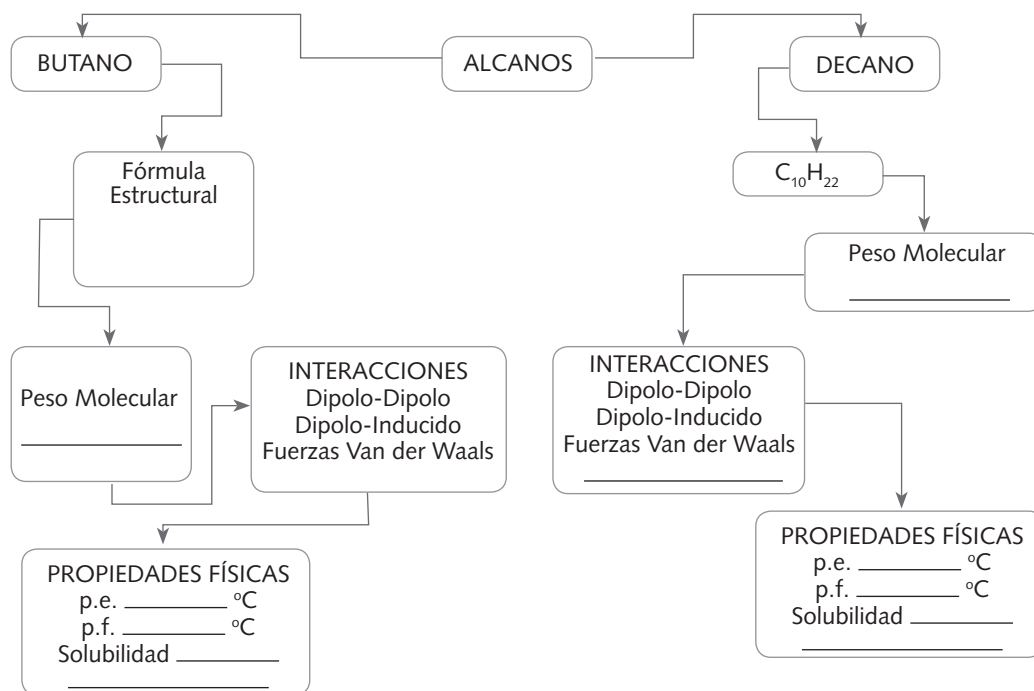
- De la gráfica anterior se puede concluir que
- a mayor número de carbonos hay un mayor punto de ebullición.
  - a menor área de contacto mayor punto de ebullición.
  - a mayor área de contacto mayor punto de ebullición.
  - a menor área de contacto menor punto de ebullición.
7. Comparando los puntos de ebullición y los puntos de fusión de los alcanos se puede afirmar que el punto de
- ebullición es siempre mayor que el punto de fusión.
  - ebullición es menor al punto de fusión.
  - fusión es mayor al punto de ebullición.
  - fusión es igual al punto de ebullición.
8. En la siguiente grafica se pueden observar dos curvas que pertenecen al punto de ebullición (parte superior) y punto de fusión (parte inferior) de alcanos.



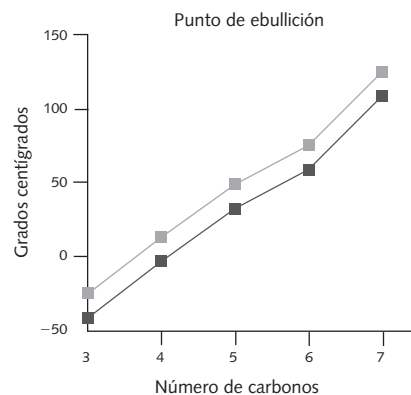
Teniendo en cuenta esta gráfica podemos afirmar que el punto de fusión tiende a

- A. aumentar cuando hay más átomos de carbono.
  - B. disminuir cuando aumentan los átomos de carbono.
  - C. permanecer constante sin importar el número de átomos de carbono.
  - D. permanecer constante cuando aumentan los átomos de carbono en el alcano lineal.
9. Sobre la gráfica anterior señale el punto de ebullición y el punto de fusión de
- A. propano.
  - B. heptano.
  - C. tetradecano.
  - D. decano.

10. Complete el siguiente diagrama



11. La gráfica de punto de ebullición de los alcanos lineales y cíclicos, indica que estos últimos tienen valores superiores para esta propiedad. Esto se debe a que los



- cicloalcanos son asimétricos y no permiten atracciones intermoleculares de Van der Waals más intensas.
- alcanos lineales son simétricos y no permiten atracciones intermoleculares.
- cicloalcanos son simétricos y permiten atracciones intermoleculares.
- alcanos lineales son asimétricos y no permiten atracciones intermoleculares.

12. Complete el esquema del proceso industrial utilizado para obtener diferentes productos a partir del petróleo.

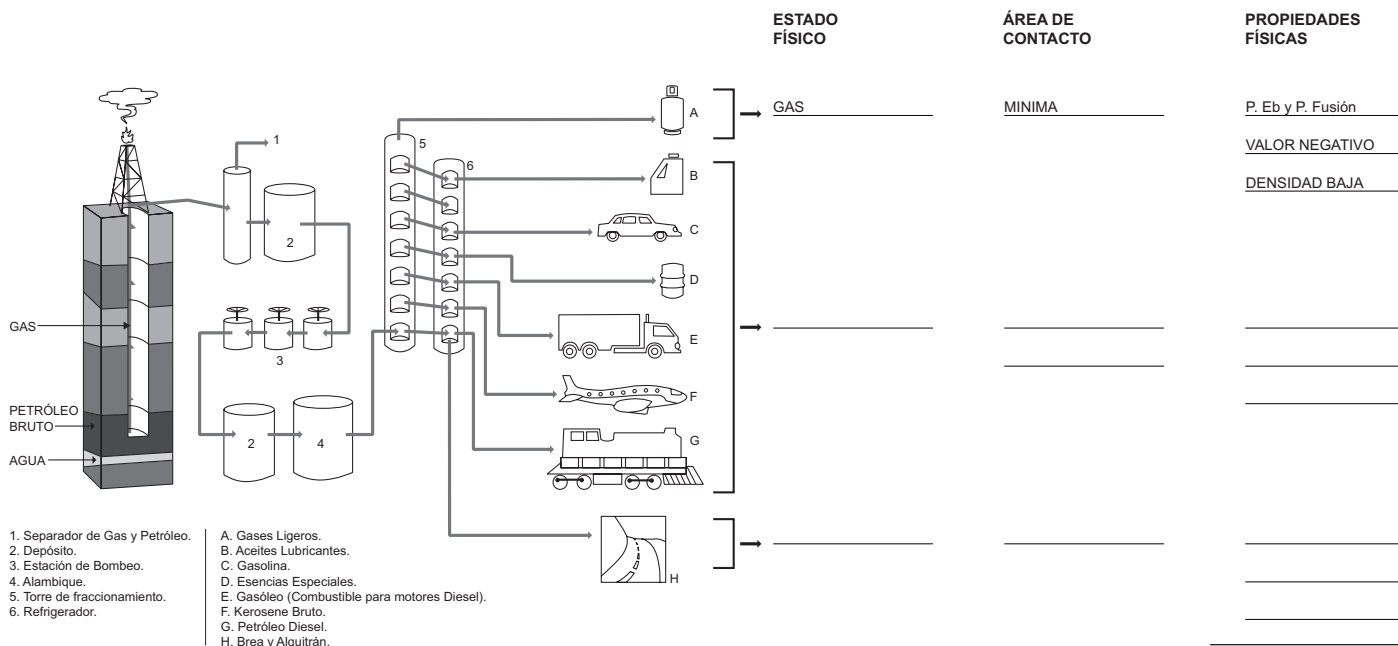


Imagen tomada de: <http://www.monografias.com/trabajos36/refinacion-petroleo/refinacion-petroleo2.shtml>

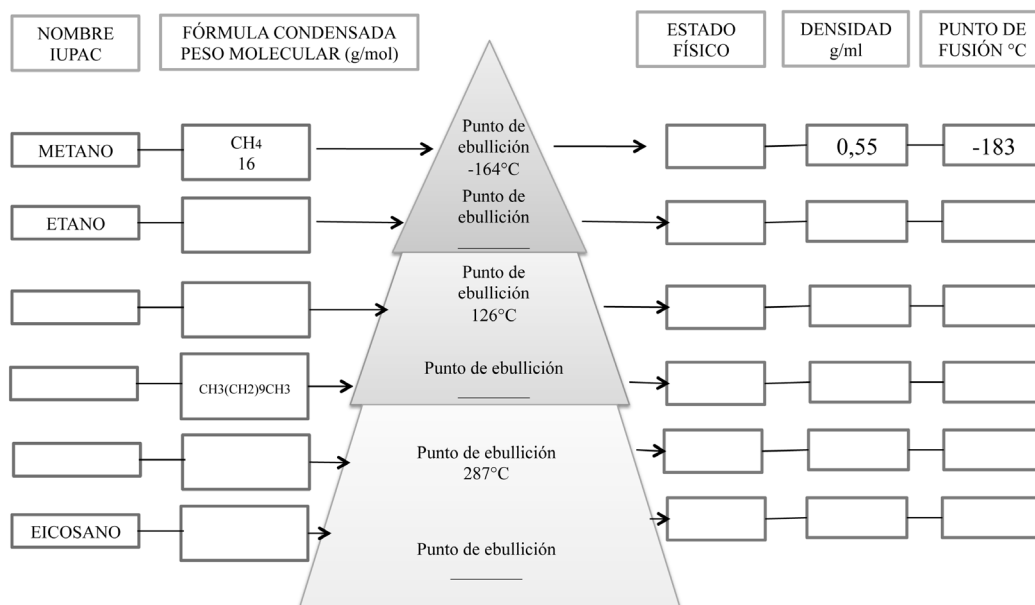
La tabla 1 presenta algunas propiedades físicas de los alcanos  $C_1$ - $C_{20}$  en condiciones estándar. A partir de su información, conteste las preguntas 13-15.

TABLA 1. Propiedades físicas de los alcanos  $C_1$ - $C_{20}$

Alcano	Número de carbonos	Fórmula condensada	Punto de ebullición °C	Punto de fusión °C	Densidad g/ml
Metano	1	$CH_4$	-164	-183	0.55
Etano	2	$C_2H_6$	-89	-183	0.51
Propano	3	$C_3H_8$	-42	-189	0.50
Butano	4	$C_4H_{10}$	0	-138	0.58
Pentano	5	$C_5H_{12}$	36	-130	0.63
Hexano	6	$C_6H_{14}$	69	-95	0.66

Alcano	Número de carbonos	Fórmula condensada	Punto de ebullición °C	Punto de fusión °C	Densidad g/ml
Heptano	7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98	-91	0.68
Octano	8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	126	-57	0.70
Nonano	9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	151	-51	0.73
Decano	10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	174	-30	-30
Undecano	11	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	196	-26	0.74
Dodecano	12	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	216	-10	0.75
Tridecano	13	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	235	-5	0.76
Tetradecano	14	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	254	6	0.76
Pentadecano	15	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	271	10	0.77
Hexadecano	16	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	287	18	0.77
Heptadecano	17	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	303	23	0.76
Octadecano	18	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	317	28	0.76
Nonadecano	19	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	330	32	0.78
Eicosano	20	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	343	37	0.79

13. Utilice la información de la tabla 1 para completar el siguiente diagrama.



14. La densidad de los alcanos
- A. aumenta con el peso molecular.
  - B. aumenta si disminuye el punto de fusión.
  - C. disminuye con el peso molecular.
  - D. no está relacionado con el peso molecular.
15. Usted esperaría que el estado físico del undecano en condiciones estándar sea
- A. sólido.
  - B. líquido.
  - C. gaseoso.
  - D. plasma.
16. Usted esperaría que el undecano sea soluble en
- A. solventes polares.
  - B. solventes no polares.
  - C. mezcla de un solvente polar y uno no polar.
  - D. mezcla un solvente polar y dos no polares.

17. Los pictogramas se pueden definir como un signo claro y esquemático que tiene como objetivo informar y/o señalar. El siguiente pictograma (Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos, SGA) corresponde a sustancias orgánicas de tipo



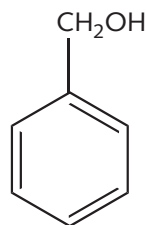
Imagen tomada del sitio: <http://live.unece.org/trans/danger/publi/ghs/pictograms.html>

- A. gases y aerosoles inflamables; líquidos y sólidos pirofóricos.
- B. fácilmente inflamable, extremadamente inflamable.
- C. gases y sólidos comburentes.
- D. sustancias y mezclas corrosivas.

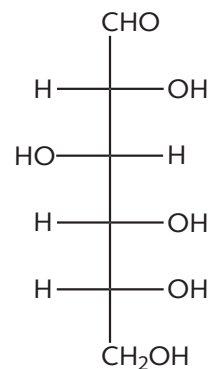
18. Punto de inflamabilidad de un compuesto orgánico es la temperatura
- más baja a la que desprende vapores suficientes para formar mezclas inflamables sobre la superficie.
  - media a la que desprende vapores para ser inflamable.
  - de ebullición a la que desprende vapores para ser inflamable.
  - de fusión a la que desprende vapores para ser inflamable.
19. Los compuestos numerados en la figura tienen el siguiente orden descendente de solubilidad en agua.



1-butanol



fenilmetanol



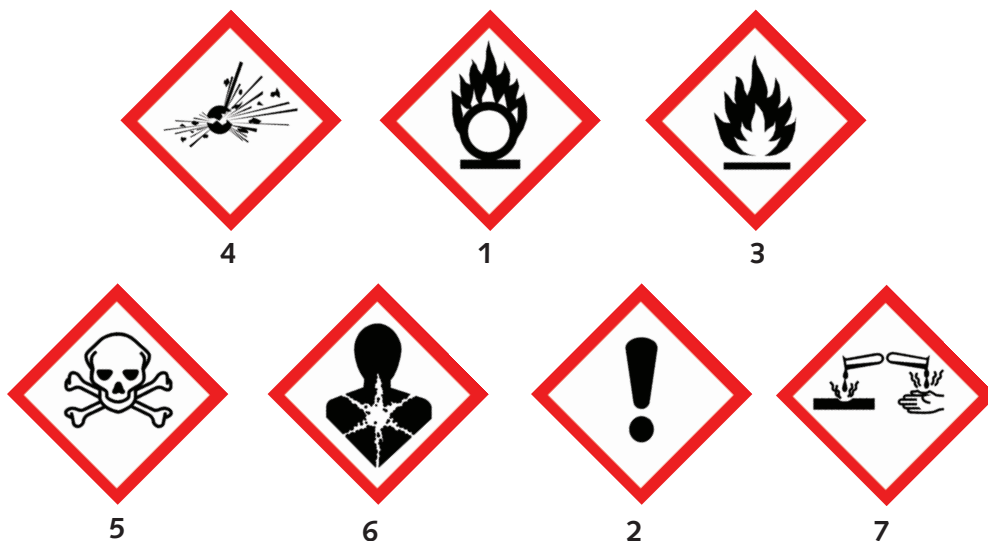
D-glucosa

- 1-butanol, fenilmetanol, D-glucosa.
  - D-glucosa, fenilmetanol, 1-butanol.
  - fenilmetanol, 1-butanol, D-glucosa.
  - D-glucosa, 1-butanol, fenilmetanol.
20. Crucigrama
- Los siguientes pictogramas del sistema GHS<sup>1</sup> (Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals) son en la actualidad usados mundialmente y su función es indicar los riesgos asociados a los reactivos químicos, los cuales están relacionados con sus propiedades físicas.

<sup>1</sup> Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). Imágenes tomadas del sitio web <http://live.unece.org/trans/danger/publi/ghs/pictograms.html>



A. Consulte el significado de los pictogramas que se muestran a continuación.



B. Para desarrollar el crucigrama tenga en cuenta que el nombre (en plural) se escribe empezando desde el número.

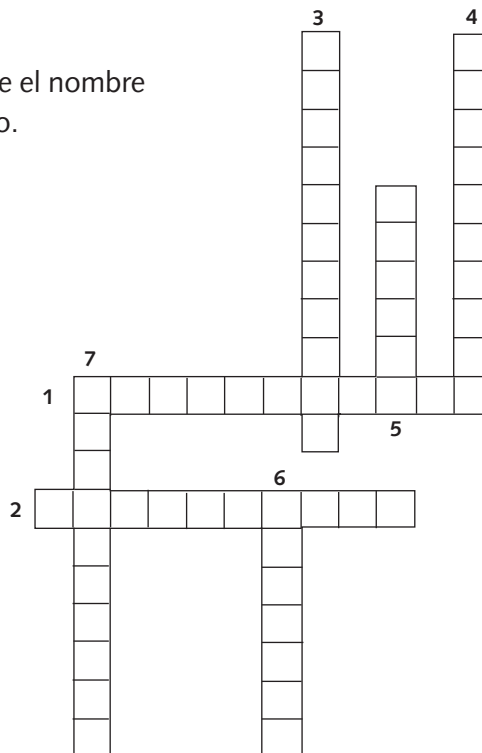




Figura 4. Pictograma: N peligroso para el medio ambiente.

21. Un derrame de hidrocarburos en una fuente acuícola, es un factor nocivo para el medio ambiente, como lo indica el pictograma de la figura 4.

La situación anterior es un factor de riesgo debido a que los hidrocarburos son

- A. irritantes. C. insolubles en agua.  
 B. solubles en agua. D. volátiles.

22. Complete los demás cuadros teniendo como ejemplo el 1,2,3-trinitropropano, conocido comercialmente como la nitroglicerina.

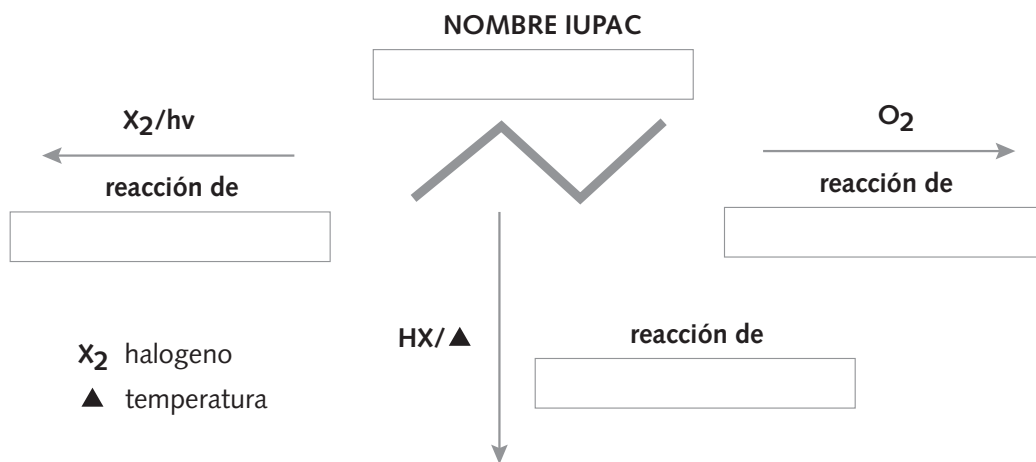
Nombre IUPAC	Estado físico	Fórmula condensada	Fórmula estructural	Peso molecular g/mol	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Densidad (g/ml)	Pictograma de riesgo sistema SGA
1,2,3-trinitropropano	Líquido	$C_3H_5N_3O_9$		227,08	13,2	Descompone entre 50-60	1,6	
			$H_3C-OH$					

## EJERCICIOS *de profundización*

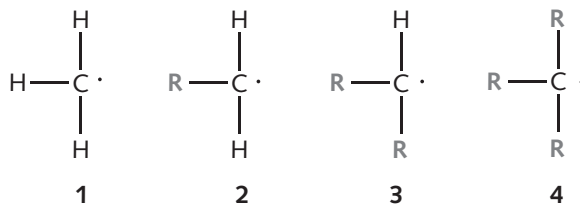
### Propiedades químicas de los compuestos orgánicos

#### I. Reacciones de alcanos y alquenos

23. Observe el siguiente diagrama, consulte el tipo de reacción y el producto que se obtiene en cada caso.



24. La siguiente figura muestra cuatro tipos de radicales alquilo. El nombre respectivamente para estos es



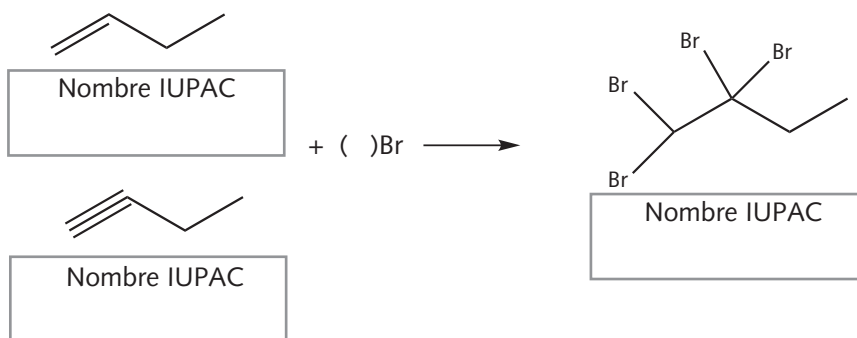
- A. metil, radical primario, secundario, terciario.  
 B. metileno, metilo, terciario, cuaternario.  
 C. metano, etil, propil, butil.  
 D. etil, proil, metil, butil.



29. Un compuesto cuya fórmula molecular es  $C_2H_4$ , se hizo reaccionar con una solución de  $Br_2$  (amarillo naranja), la cual después de un tiempo se decolora. Utilice el mecanismo adecuado para describir lo sucedido.

30. Se tienen cantidades equimoleculares de metano y etano con una pequeña cantidad de  $Cl_2$ . Utilice el reactivo más propenso a la cloración para desarrollar el mecanismo por el cual se llega al halogenuro de alquilo.

31. Complete la reacción escogiendo el reactivo que puede producir el compuesto halogenado.

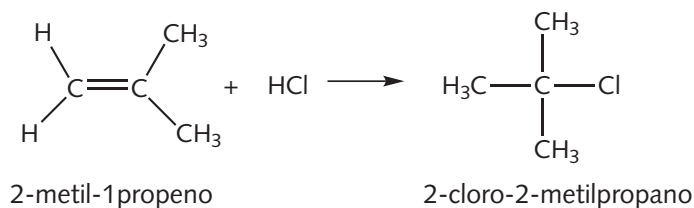




El carbocatión más estable es el número

- A. 3 porque tiene grupos que retiran electrones para estabilizar la carga positiva.
- B. 2 porque tiene grupos que retiran electrones para estabilizar la carga positiva.
- C. 1 porque tiene grupos que donan electrones para estabilizar la carga positiva.
- D. 3 porque tiene hidrógenos que estabilizan la carga positiva.

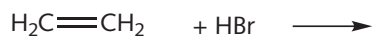
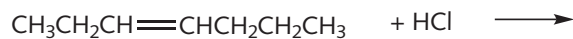
35. Observe la siguiente reacción



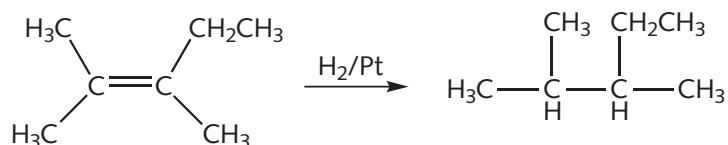
El 2-cloro-2-metilpropano es el producto que se obtiene en mayor cantidad porque el carbón central está estabilizado por los electrones que

- A. retiran hidrógenos.
- B. retiran los metilos.
- C. donan los hidrógenos.
- D. donan los metilos.

36. Complete las siguientes reacciones colocando el producto principal



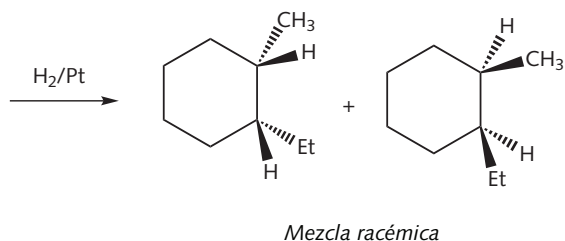
37. Observe el producto de la siguiente reacción



La reacción anterior corresponde a una adición

- A. electrofílica de hidrógenos utilizando un catalizador metálico.
- B. nucleofílica de hidrógenos utilizando alcano.
- C. electrofílica de grupos metil utilizando un alcano.
- D. electrofílica de grupos alquil utilizando un catalizador metálico.

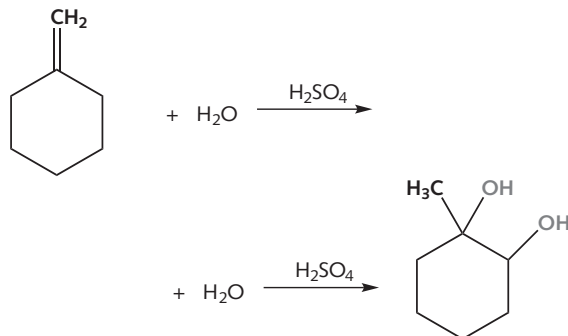
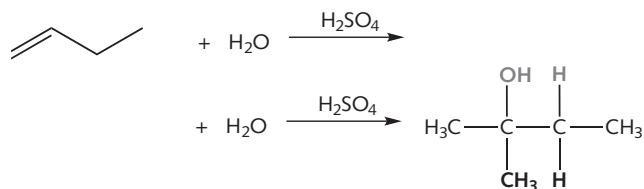
38. Complete la siguiente reacción colocando el reactivo de partida



39. Los alquenos pueden adicionar agua en presencia de ácido sulfúrico, el cual en la reacción sirve como

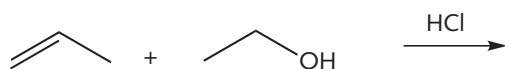
- A. reactivo.
- B. catalizador.
- C. producto.
- D. intermediario.

40. Complete las siguientes reacciones





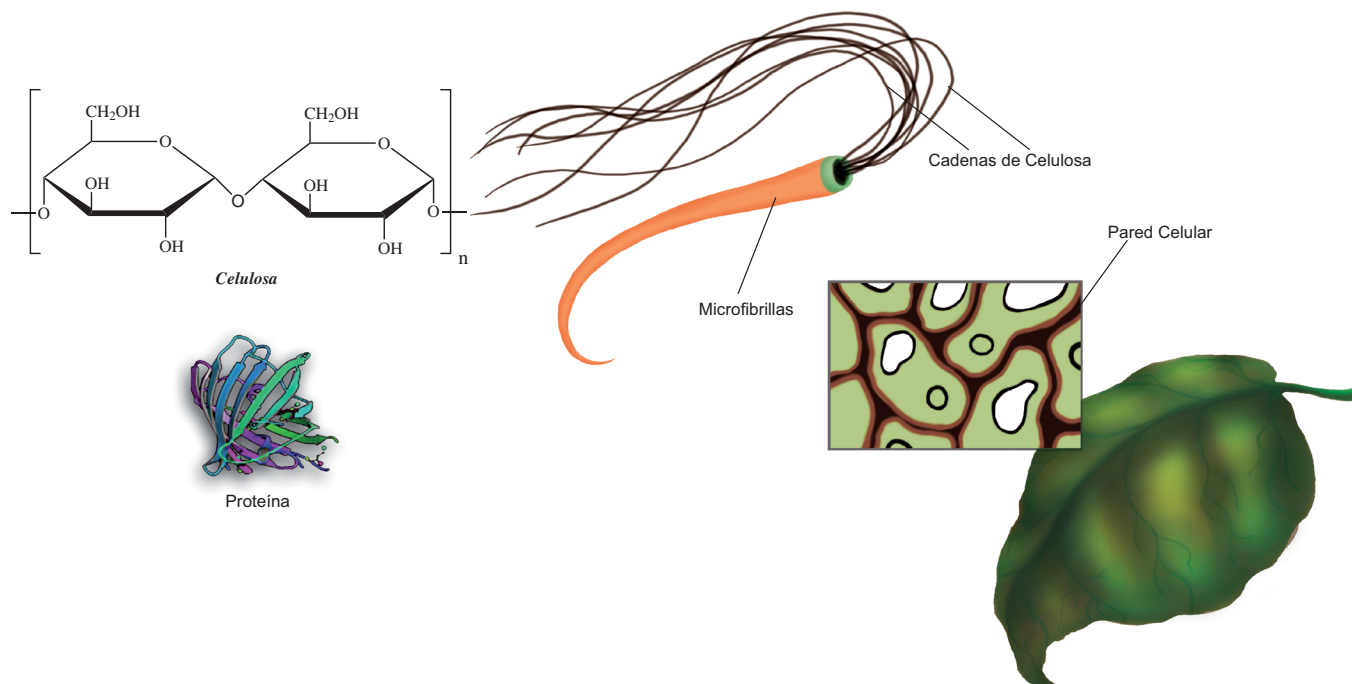
41. Los éteres son compuestos utilizados como medio de arrastre para la deshidratación de alcoholes etílicos e isopropílicos, disolvente de sustancias orgánicas, combustible inicial de motores diésel, entre otros. Uno de los métodos de obtener estos consiste en hacer reaccionar un alqueno con un alcohol en medio ácido. Observe la siguiente reacción e indique el producto



## II. Reacciones de polimerización

Los polímeros son macromoléculas generalmente orgánicas formadas por la unión de moléculas pequeñas llamados monómeros. Existen polímeros naturales como las proteínas cuyos monómeros son los aminoácidos, por ejemplo, la proteína verde producida por la medusa *Aequorea victoria*, empleada en biología y medicina. Existen otros polímeros como la celulosa cuyo monómeros son los monosacáridos como la glucosa (fig. 6).

Figura 6. Representación de algunos polímeros de origen natural.



Los polímeros abarcan dos grandes grupos: los sintéticos y los naturales o biopolímeros. Los primeros se producen a partir de reacciones de adición con alquenos según el siguiente mecanismo (fig. 7):

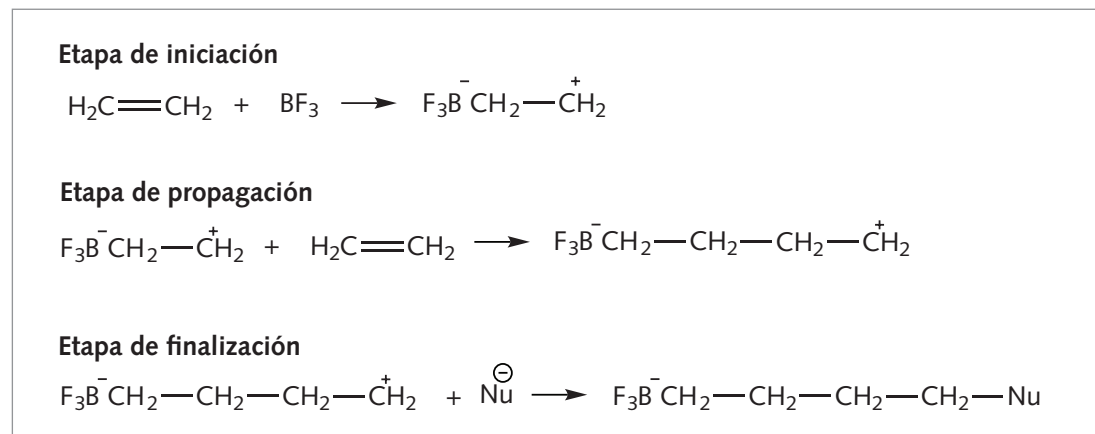


Figura 7. Mecanismo de formación de polímeros.

o, por radicales libres según el mecanismo (fig. 8):

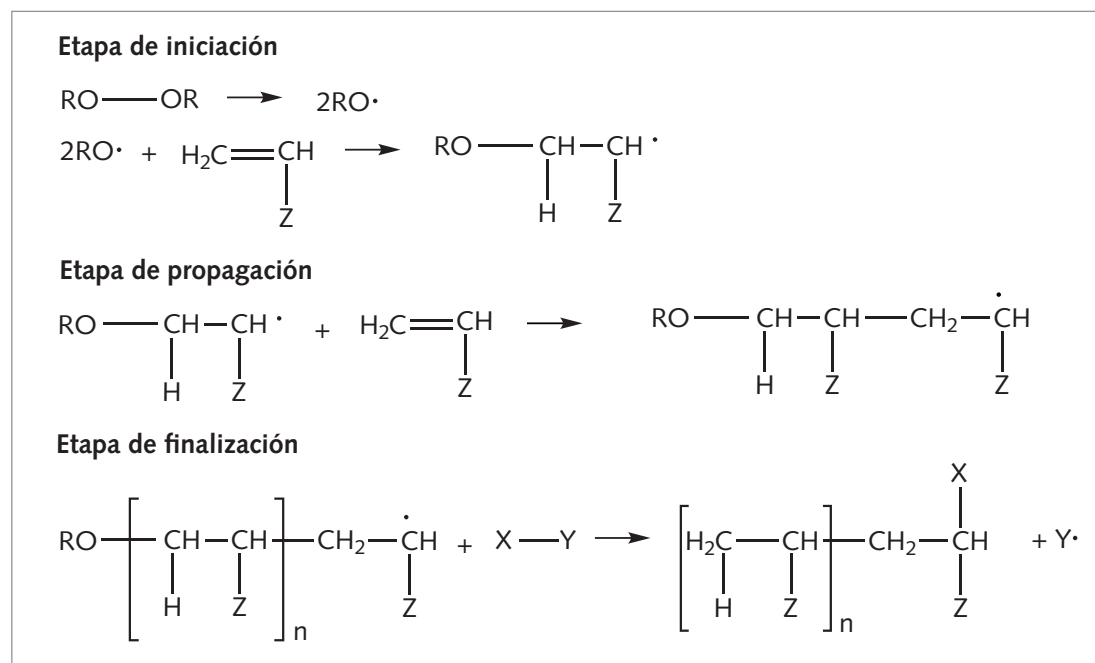


Figura 8. Mecanismo de formación de polímeros por radicales libres.

Industrialmente pueden ser citados innumerables polímeros, por ejemplo el polietileno que se sintetiza a partir del eteno o el nylon que es una poliamida (figura 9).

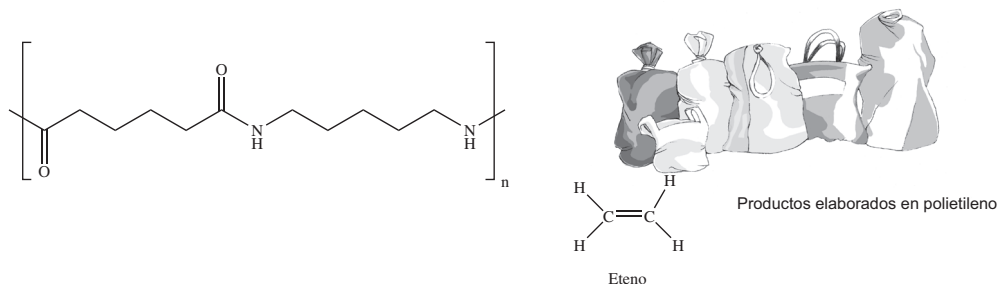


Figura 9. Fórmulas estructurales del nylon 6,6 y del eteno, monómero del polietileno.

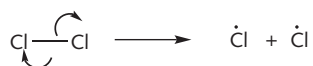
Todos estos polímeros se diferencian por sus mecanismos de polimerización, mientras la celulosa, las proteínas y el nylon se forman por reacciones de condensación caracterizadas por la formación de moléculas pequeñas como el agua, el polietileno se forma por adición utilizando en la reacción un catalizador que separa la doble unión carbono-carbono dejando electrones libres que se unen con otros hasta la finalización de la reacción. Existen innumerables compuestos a parte de los ya mencionados que han sido sintetizados por las células y en la industria, utilizando diferentes mecanismos de reacción. Los productos así obtenidos son utilizados en medicina, biología, hogar, etc.

**42.** La principal fuente de alcanos es el petróleo junto con el gas natural. Son mezcla de 1-40 átomos de carbono los cuales necesitan condiciones extremas de temperatura o luz para que puedan reaccionar químicamente.

Los alcanos halogenados se usan ampliamente en la fabricación de dispositivos semiconductores como refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, repelentes en sprays, agentes extintores y reactivos químicos.

La siguiente figura esquematiza una de las formas de rompimiento de enlaces.

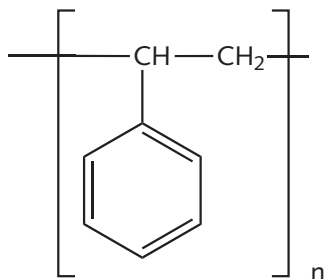
Esto corresponde a un rompimiento



- A. homolítico, se obtiene dos electrones enlazados a el cloro.
- B. homolítico, se obtiene un electrón libre.
- C. heterolítico, se obtiene dos electrones enlazados a un cloro.
- D. heterolítico, se obtiene un electrón libre.

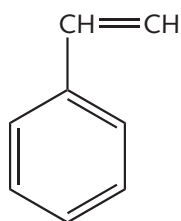
43. El rompimiento entre la molécula de cloro se caracteriza en que sus átomos tienen
- |  |                     |
|--|---------------------|
| A. electronegatividades diferentes.          | C. enlaces polares. |
| B. electronegatividades iguales o similares. | D. enlaces iónicos. |
44. En las reacciones de adición el crecimiento de la cadena se debe a que
- |  |
|--|
| A. los monómeros que se adicionan a la cadena que tiene la carga positiva. |
| B. los monómeros que se adicionan a la cadena que tiene la carga negativa. |
| C. las cadenas que tienen carga neutra.                                    |
| D. las cadenas con carga negativa.   |
45. El paso de iniciación en la reacción de adición se debe tener un
- |   |
|---|
| A. nucleófilo que se adiciona al doble enlace.                    |
| B. nucleófilo que se adiciona al anión.                           |
| C. electrófilo que pueda aceptar los electrones del doble enlace. |
| D. electrófilo que pueda ceder electrones al doble enlace.        |
46. El catión forma un enlace sigma con el siguiente monómero porque
- |                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| A. pierde electrones. | C. comparte electrones. |
| B. gana electrones.   | D. comparte cargas.     |
47. Para finalizar la elaboración del polímero, el sitio de propagación reacciona con un
- |                       |                 |
|-----------------------|-----------------|
| A. nucleófilo neutro. | C. electrófilo. |
| B. nucleófilo.        | D. alqueno.     |
48. Los polímeros formados a partir de radicales libres necesitan un iniciador RO—OR, porque el enlace entre los oxígenos se rompe
- |   |
|---|
| A. difícilmente, cada átomo queda negativo.     |
| B. difícilmente, cada átomo queda positivo.     |
| C. fácilmente, cada átomo conserva su electrón. |
| D. fácilmente, cada átomo queda positivo.       |

49. El poliestireno fue obtenido por primera vez en Alemania hacia 1930. Es un sólido vítreo por debajo de 100 grados centígrados y por encima de esta temperatura es procesable. La estructura general de este polímero es



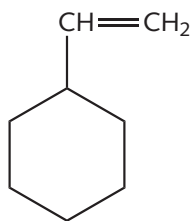
Poliestireno

Observe los siguientes monómeros e indique cuál es el que se utiliza para la producción del poliestireno.



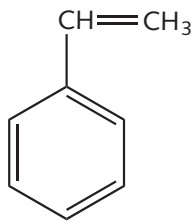
1

A. 1



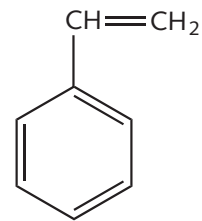
2

B. 2



3

C. 3

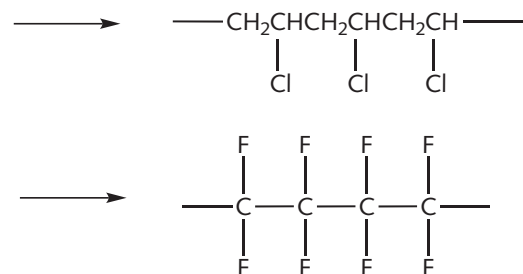


4

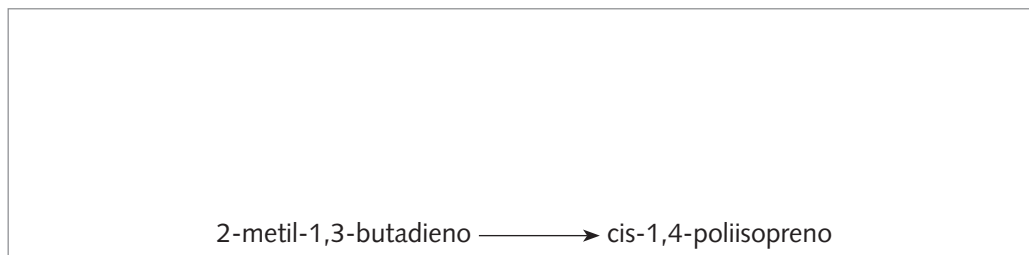
D. 4

50. El poliestireno se sintetiza por el mecanismo de radicales. Utilice peróxido de hidrógeno y el monómero correspondiente para realizar todas las etapas de síntesis.

51. Observe los siguientes fragmentos e indique cuál es la estructura química del monómero de partida.



52. Durante el proceso de vulcanización, el caucho natural adquiere mayor rigidez sin alterar su elasticidad longitudinal, obteniendo mayor resistencia térmica. Complete la ecuación química con las estructuras (dibuje tres unidades repetidas) de este polímero y su monómero.



53. Complete el siguiente cuadro indicando la fórmula estructural del polímero utilizado en el producto comercial.

Producto comercial	Estructura química polímero
Traje de buceo	
Sartenes antiadherentes	
Protección y aislamiento en el embalaje de televisores	
Jeringas desechables	

### III. Reacciones de compuestos aromáticos

Los compuestos aromáticos experimentan reacciones de sustitución electrofílica. El mecanismo comprende dos pasos esenciales: (1) el ataque de un reactivo electrofílico ( $Y^+$ ) al anillo, para formar un carbocatión. (2) El carbocatión presenta diferentes estructuras resonantes y (3) una base fuerte ( $B^-$ ) abstrae el ión hidrógeno ( $H^+$ ) para restablecer la aromaticidad del anillo (fig. 10).

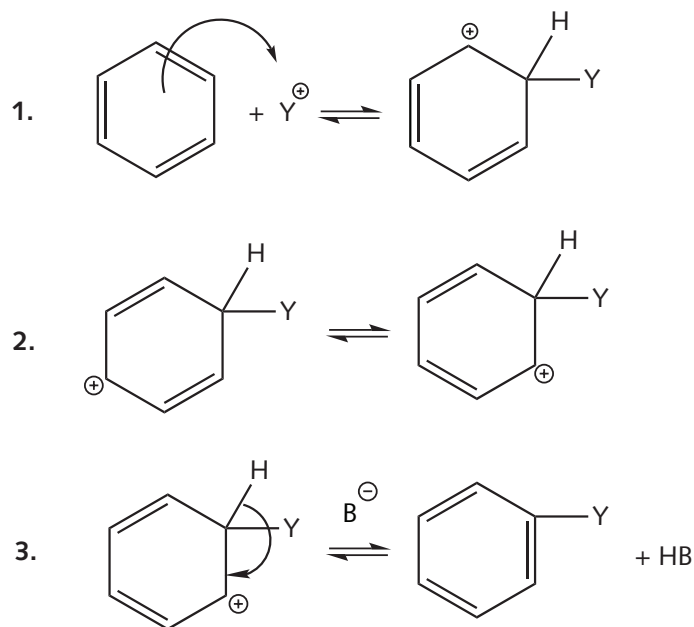
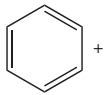
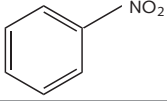


Figura 10. Mecanismo de sustitución electrofílica en compuestos aromáticos.

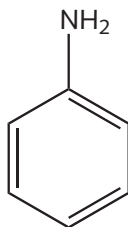
**En relación con el mecanismo anterior, conteste las preguntas 54 y 55.**

54. El anillo aromático en un primer paso posee una carga positiva porque reacciona con un
- electrófilo el cual atrae los electrones del anillo.
  - electrófilo el cual aumenta los electrones del anillo.
  - nucleófilo el cual deslocaliza los electrones del anillo.
  - nucleófilo el cual aumenta los electrones del anillo.

55. El ión hidrógeno se puede abstraer del anillo porque es un o una
- A. ácido de Lewis. C. electrófilo positivo.  
 B. base de Lewis. D. electrón negativo.
56. La sustitución electrofílica incluye una amplia gama de reacciones: nitración, sulfonación, halogenación y alquilación de Friedel Crafts. Consúltelas y complete el siguiente cuadro de reacciones.

Reactivo	Reactivo	Catalizador	Electrófilo	Producto	Nombre
	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		Nitrobenceno
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
	Cl <sub>2</sub>				
	RCl				

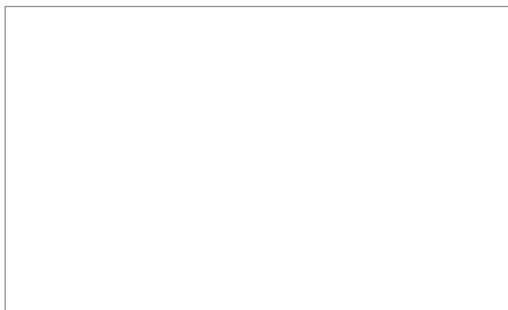
57. El nitrobenceno es importante en la síntesis de diversos productos orgánicos. Complete el cuadro con el nombre o la fórmula estructural del compuesto, según corresponda.



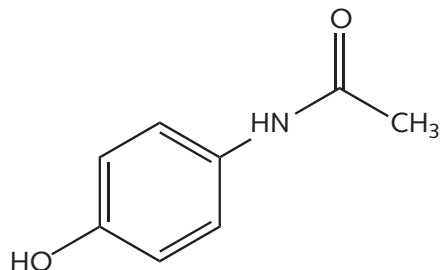


1,3,5-Trinitrobenceno

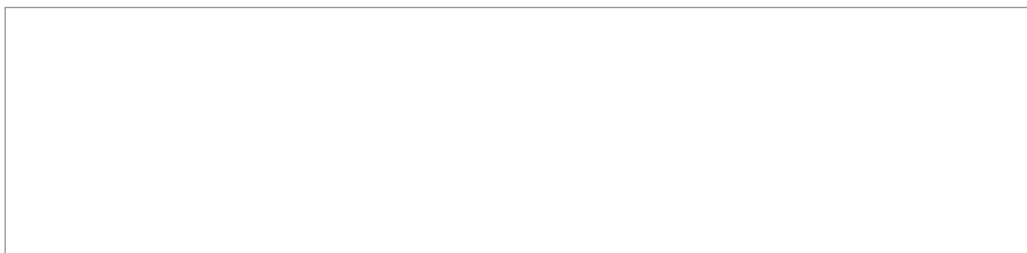




Ácido m-Nitrobenzenosulfónico



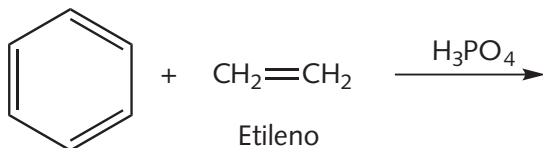
58. Utilice los reactivos y el mecanismo apropiados para sintetizar nitrobenceno a partir de benceno.



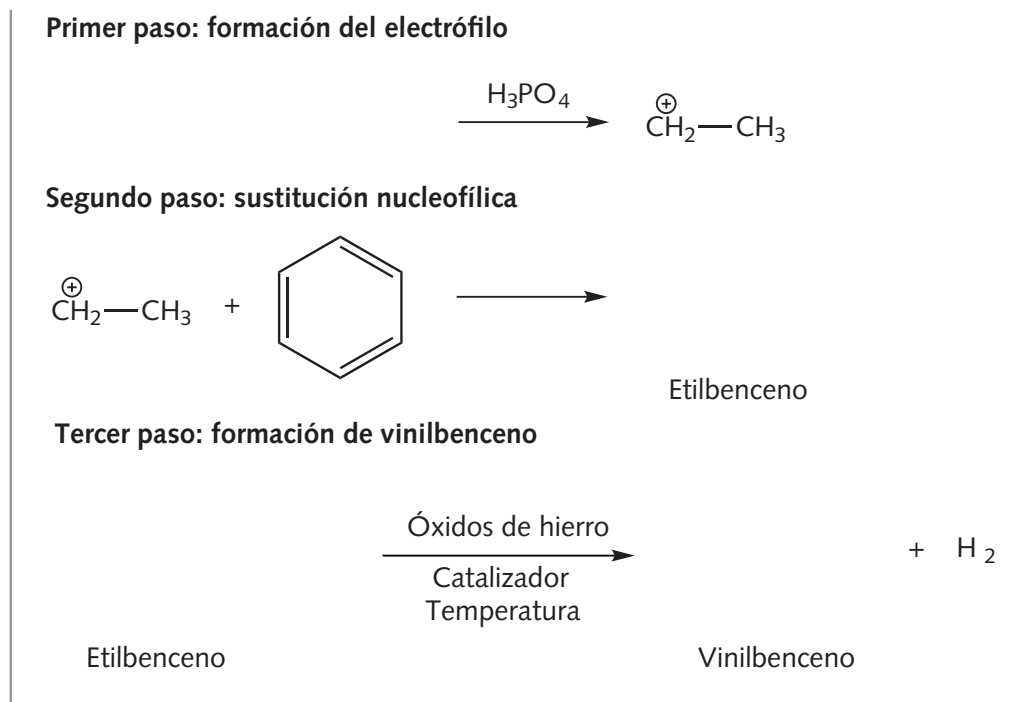
59. El estireno se usa principalmente en la producción de plásticos y resinas. En las zonas industriales de producción de plásticos, la exposición al estireno que se encuentra en el ambiente puede ocasionar una absorción en el organismo de unos centenares de  $\mu\text{g}/\text{día}$ , lo cual es perjudicial para la salud.

Desarrolle todo el mecanismo para la producción de este monómero a partir de benceno.

**REACCIÓN GENERAL**

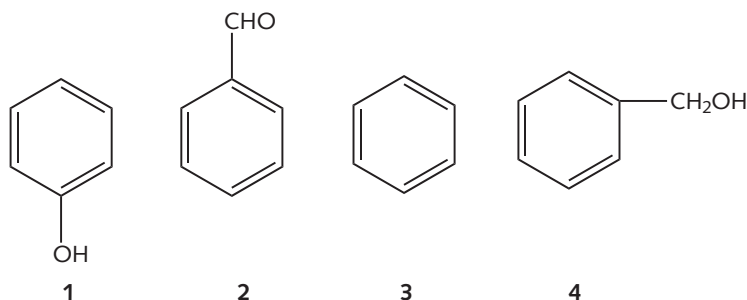


Benceno



60. Una gran variedad de agentes desinfectantes se utilizan para destruir a los microorganismos. La mayoría de ellos se pueden dividir en varias categorías en las que se encuentran de una parte, compuestos orgánicos como alcoholes, aldehídos, fenoles y derivados. De otro lado, compuestos inorgánicos como los derivados halogenados entre otros. Los ingredientes activos se complementan con emulsificantes y solventes como el agua.

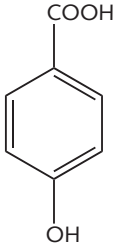
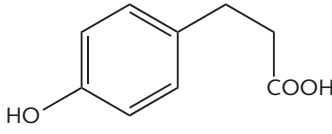
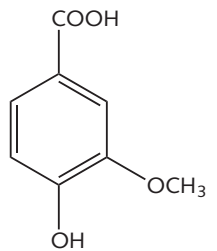
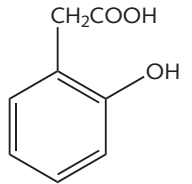
De acuerdo con la información anterior, de los compuestos que se presentan a continuación, aquellos que se pueden usar como desinfectantes son



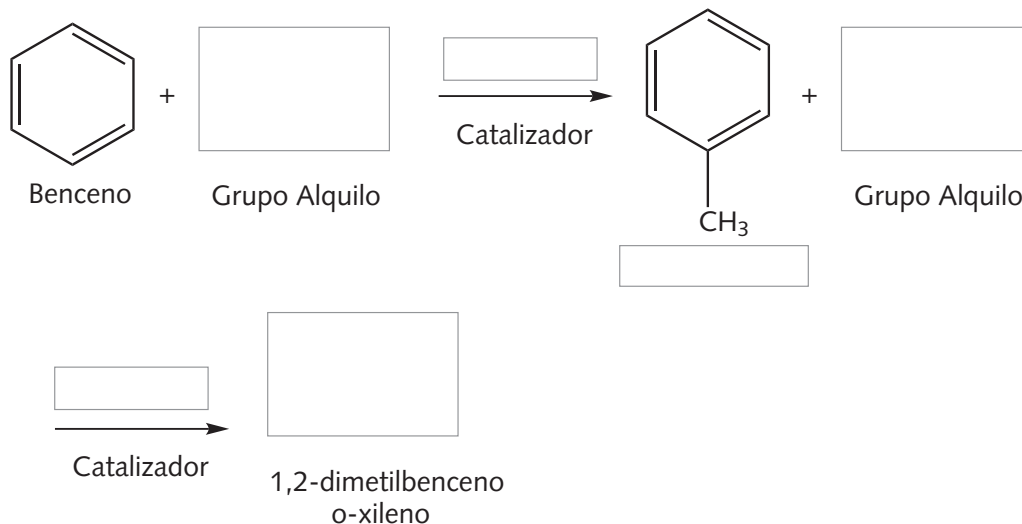
- A. 1, 2 y 4  
 B. 2 y 3  
 C. 1,3 y 4  
 D. 1 y 3

61. Cuando el follaje del arroz se ha revuelto en la tierra antes de la siembra, este se descompone produciendo varios ácidos aromáticos que retardan el crecimiento de las plántulas de arroz en la nueva estación de crecimiento, reduciendo así en forma notable la segunda cosecha. Este mismo efecto negativo se observa durante la formación de raíces de frijol.

De acuerdo con la información anterior, relacione las fórmulas estructurales de los ácidos aromáticos de la columna A con sus respectivos nombres IUPAC de la columna B.

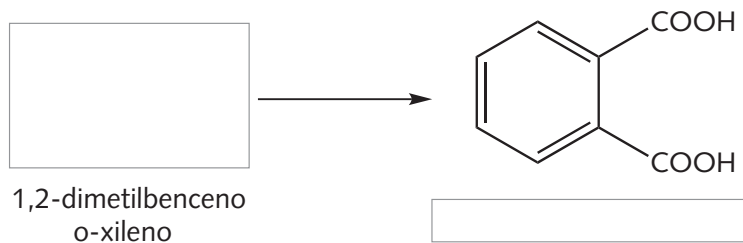
A		B
	( )	A. Ácido orto-hidroxifenilacético
	( )	B. Ácido para-hidrobenzoico
	( )	C. Ácido 4-hidroxi-3-metoxi-benzoico
	( )	D. Ácido para-hidroxifenilpropaico

62. Se requiere sintetizar *o*-xileno a partir de benceno. Complete el siguiente esquema con los reactivos necesarios.



63. El ácido ftálico es usado como precursor en la síntesis de colorantes y de ésteres que se emplean para modificar las propiedades mecánicas de plásticos como el polícloruro de vinilo. Dicho compuesto es neurotóxico y una manipulación inadecuada podría ocasionar cáncer.

Observe el siguiente esquema de obtención del ácido ftálico a partir de *o*-xileno y complétela con las fórmulas estructurales o los nombres IUPAC según corresponda.

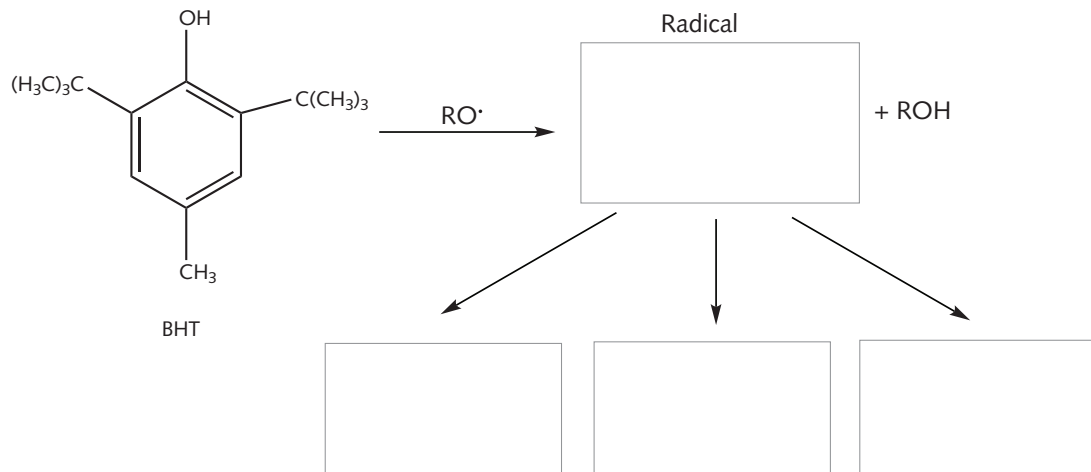


La reacción de síntesis del ácido ftálico es una

- A. oxidación. C. sustitución electrofílica.  
 B. hidrogenación. D. sustitución nucleofílica.

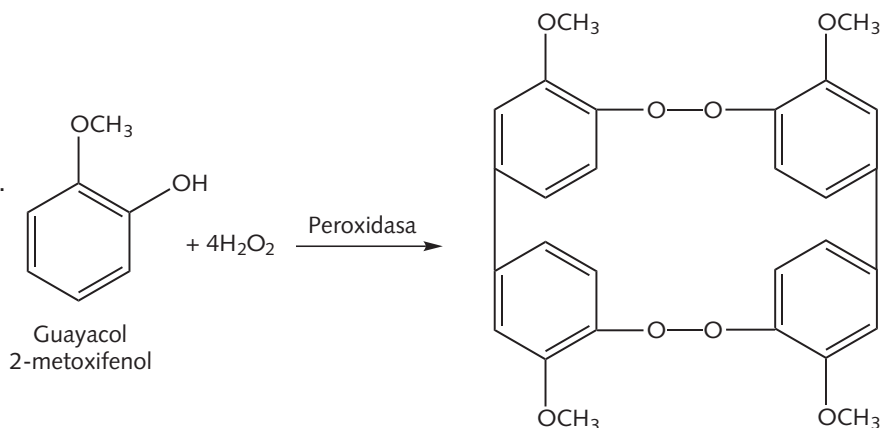
64. El BHT es un antioxidante sintético que se obtiene en la industria petroquímica y se usa como aditivo para proteger las grasas en repostería, fabricación de bizcochos y sopas deshidratadas, entre otros. Es capaz de regular el efecto de ciertos compuestos que inducen cáncer en animales de experimentación, potenciando o inhibiendo su acción, en función del carcinógeno.

A partir de la siguiente estructura del BHT (2,6-diterbutil-4-metilfenol) escriba los pasos para la obtención del radical y su estabilización por resonancia:

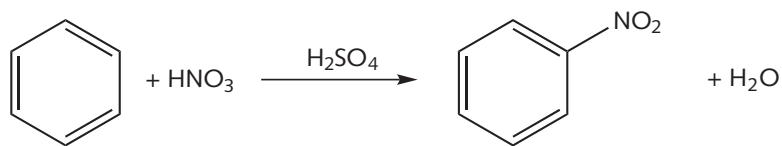


65. Algunos antiinflamatorios contienen guayacol, salicilato de metilo y otras sustancias. En la siguiente figura, el guayacol reacciona en presencia de una enzima peroxidasa experimentando una reacción de:

- A. reducción.  
B. oxidación.  
C. sustitución.  
D. hidratación.

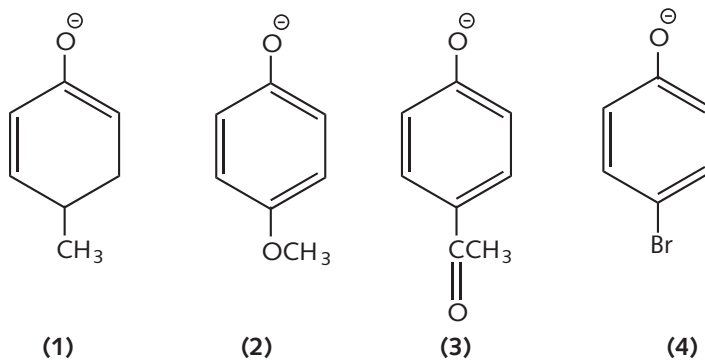


66. La siguiente reacción se denomina

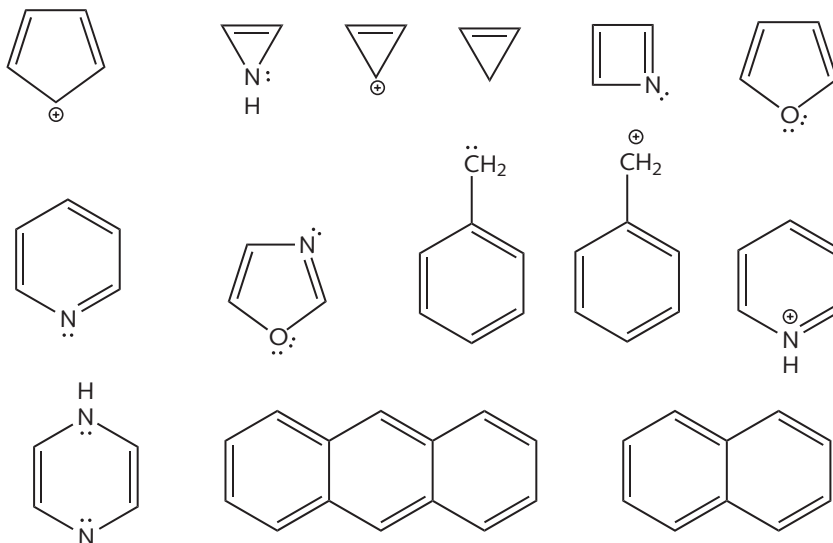


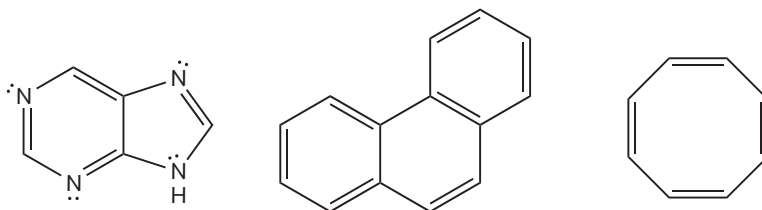
- A. sulfonación.      B. acilación.      C. nitración.      D. oxidación.

67. Ordene los siguientes aniones de mayor a menor basicidad.



68. De los siguientes compuestos señale en un círculo aquellos que son aromáticos



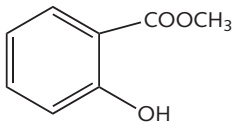


69. Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos:

m-etilfenol	
o-bromoanilina	
Ácido p-bromobenzoico	

70. Algunas fragancias que se utilizan industrialmente contienen compuestos aromáticos sustituidos. Complete el siguiente cuadro con algunas de ellas.

Fórmula estructural	Fuente natural	Aplicación industrial
<p>Eugenol</p>		

Fórmula estructural	Fuente natural	Aplicación industrial
2-feniletanol	Extracto de rosas	
Cinamaldehído		
 Salicilato de metilo		

#### IV. Reacciones aldehídos y cetonas

Los grupos funcionales aldehído y cetona presentan adición nucleofílica debido a la reactividad del grupo carbonilo que consiste en la adición de un nucleófilo y de un protón al doble enlace carbono-oxígeno. Otro tipo de reacción representativa de estos grupos funcionales es la óxido-reducción.

Los enlaces del grupo carbonilo se caracterizan por la marcada diferencia de electronegatividad entre los átomos carbono-oxígeno, que lo diferencia notablemente de un doble enlace carbono-carbono de un alqueno. La elevada electronegatividad del oxígeno, determina un desplazamiento permanente de la carga eléctrica en un enlace polar (figura 11):

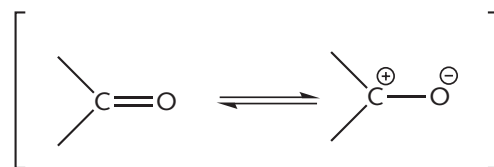
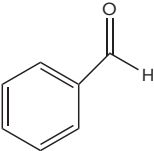
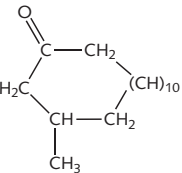
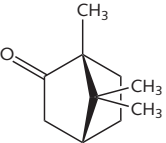
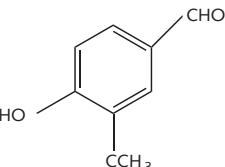
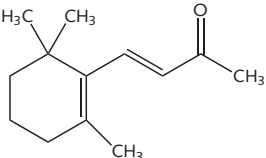
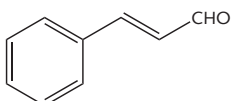


Figura 11. Resonancia del grupo carbonilo.

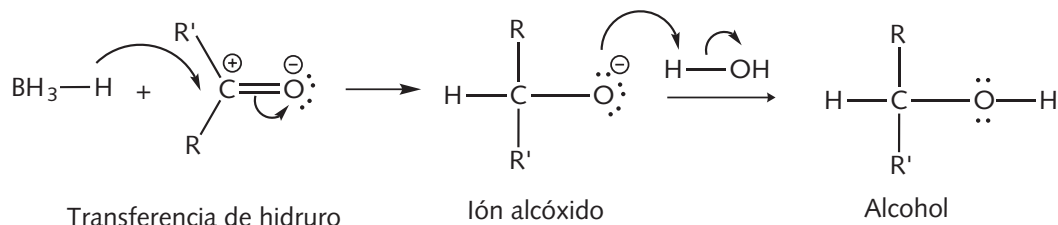
Las reacciones en las cuales interviene el grupo carbonilo son rápidas y no exigen la presencia de catalizadores.



71. Complete el siguiente cuadro con la información solicitada de algunos compuestos carbonílicos empleados comercialmente y resalte en las estructuras el carbono del grupo carbonilo.

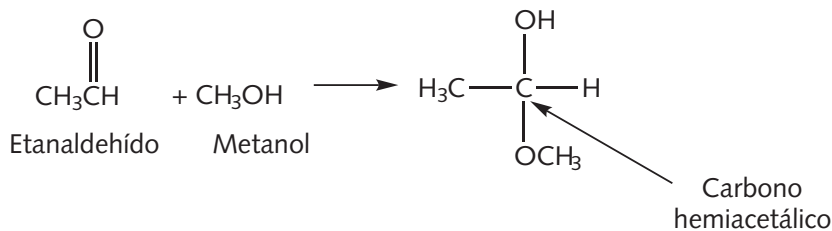
Compuesto	Origen	Uso industrial
 <p>Benzaldehído</p>		
 <p>Muscona</p>		
 <p>Alcanfor</p>		
 <p>Vainillina</p>		
 <p><math>\beta</math>-Ionona</p>		
 <p>Cinamaldehído</p>		

72. La siguiente reacción del grupo carbonilo corresponde a una



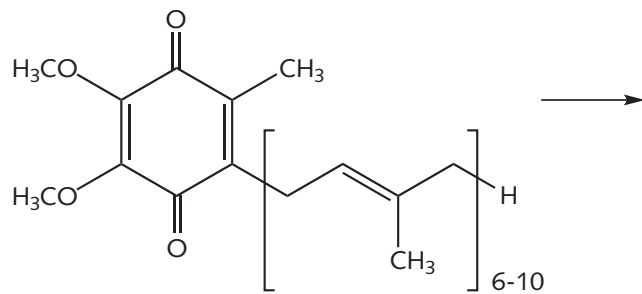
- A. sustitución. C. reducción.  
 B. eliminación. D. condensación.

73. Las reacciones de los aldehídos y cetonas se deben en su gran mayoría a la presencia del carbonilo. Identifique en la siguiente reacción una de las propiedades químicas del carbonilo.



- A. adición asimétrica. C. condensación aldólica.  
 B. tautomería cetoenólica. D. fácil oxido-reducción.

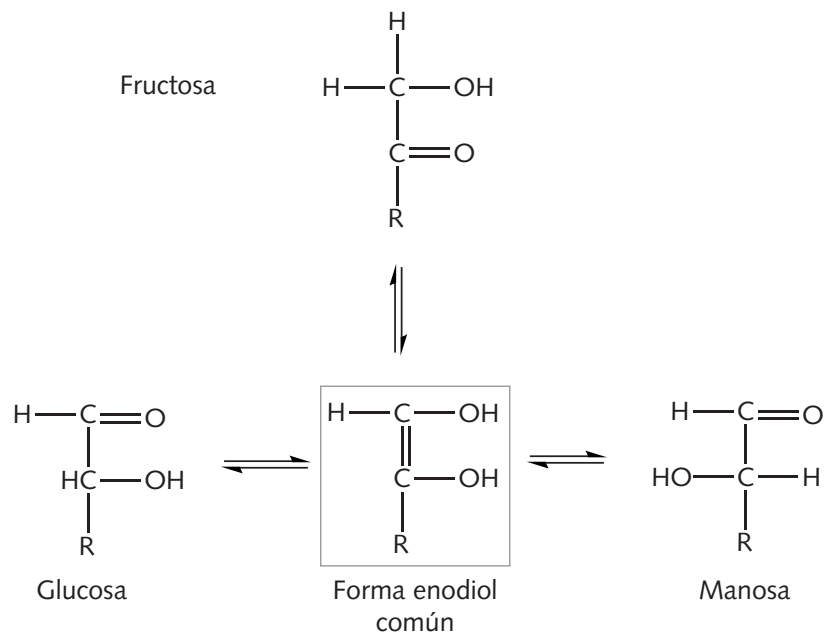
74. Escriba al frente de la estructura de la coenzima Q (un componente no proteico de la cadena respiratoria), la coenzima reducida  $\text{CoQH}_2$



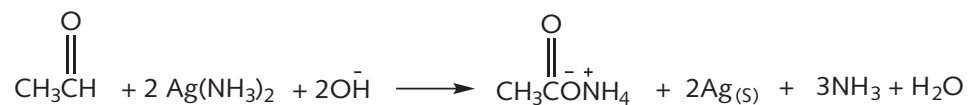
Coenzima Q oxidada



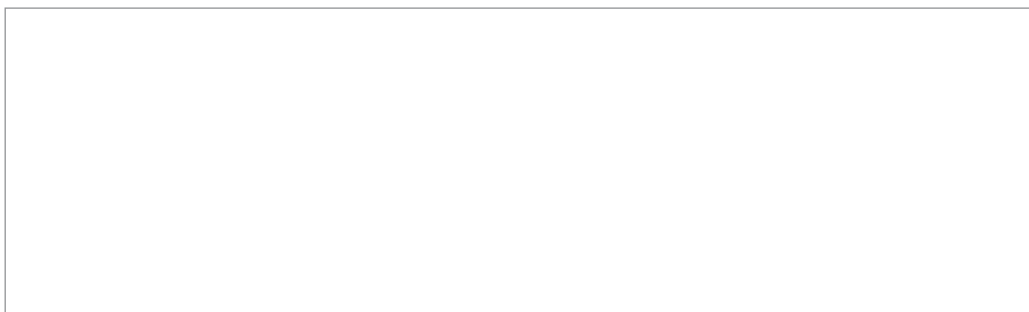
78. La reacción química del carbonilo que se exhibe en la siguiente reacción química es



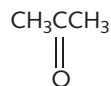
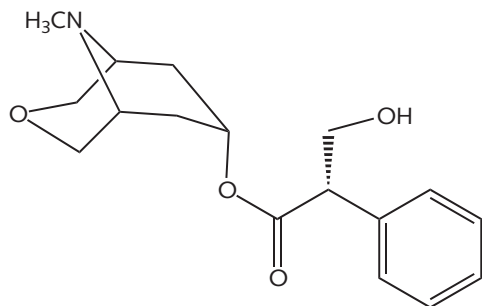
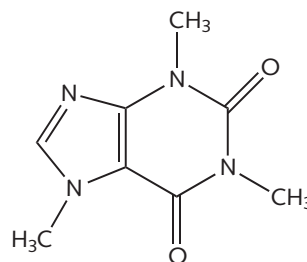
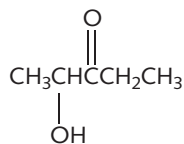
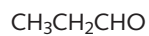
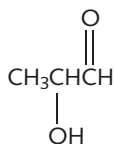
- A. fácil óxido-reducción.  
 B. tautomería cetoenólica.  
 C. condensación aldólica.  
 D. adición asimétrica.
79. El reactivo de Tollens es específico para identificar aldehídos pues al oxidarlos se produce el ácido carboxílico correspondiente y los iones plata se reducen simultáneamente a plata metálica. Por ejemplo, el acetaldehído produce ácido acético; la plata suele depositarse formando un espejo en la superficie interna del recipiente de reacción. La aparición de un espejo de plata es la prueba positiva para confirmar la presencia de un aldehído. La reacción es la siguiente



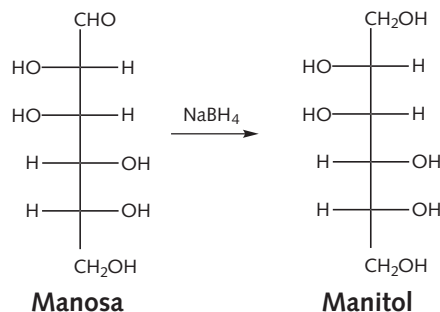
Realice el mismo procedimiento con el azúcar manosa y obtenga el ácido correspondiente.



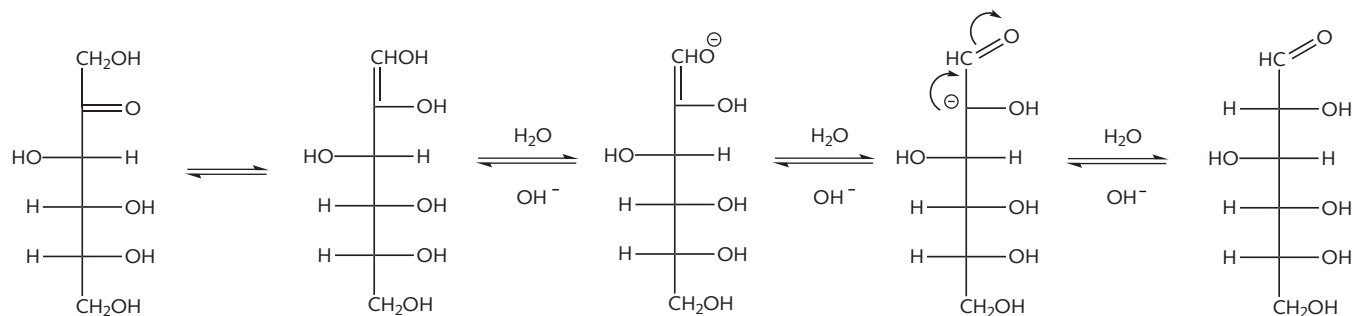
80. Señale con un círculo cuáles de los siguientes compuestos darán positiva la reacción de Tollens.



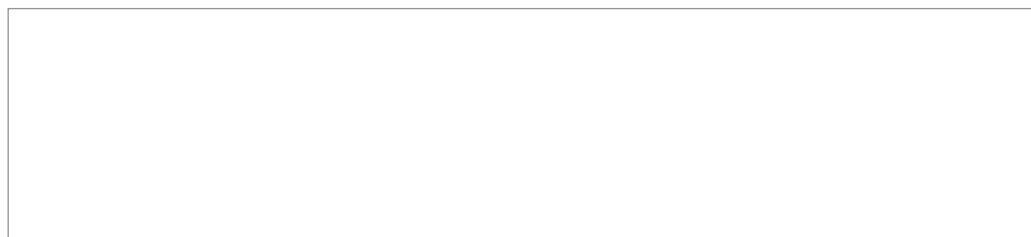
81. La siguiente reacción muestra la transformación de la manosa (monosacárido) en manitol, la cual corresponde a una



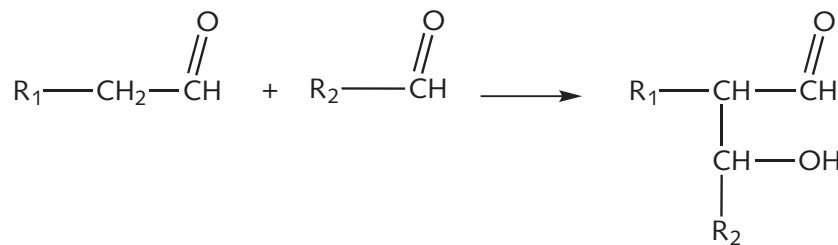
- A. oxidación-reducción.  
 B. condensación.  
 C. tautomería.  
 D. adición nucleofílica.
82. En el siguiente esquema se muestra la secuencia de reacciones por las cuales la fructosa adquiere capacidad reductora, la reacción global corresponde a



- A. adición asimétrica.  
 B. tautomería cetoenólica.  
 C. tautomería aldólica.  
 D. tautomería alcohólica.
83. Siguiendo el modelo de la reacción anterior transforme la ribulosa en ribosa.



84. Los componentes más importantes en los alimentos, en cuanto a la participación en el pardeamiento no enzimático se refiere, son los carbohidratos de bajo peso molecular y sus derivados. Una de las reacciones intermedias para este proceso es la siguiente, la cual se debe a una de las propiedades del carbono carbonílico

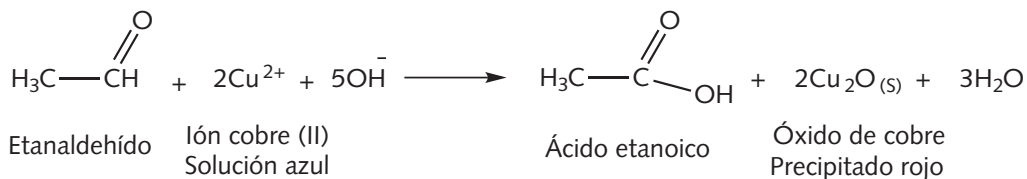


- A. Identifique resaltándolos con un círculo el o los grupos carbonilo.  
 B. ¿A cuál de las propiedades del carbono carbonílico se debe esa reacción?

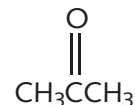
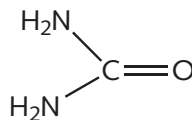
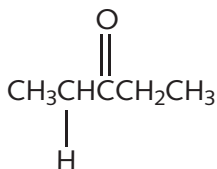
\_\_\_\_\_

85. El reactivo de Benedict es una solución alcalina de sulfato de cobre de un color azul intenso. Cuando se oxida un aldehído con este reactivo se obtiene un precipitado rojo de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido de cobre).

El siguiente es un ejemplo de la reacción de un aldehído con Benedict



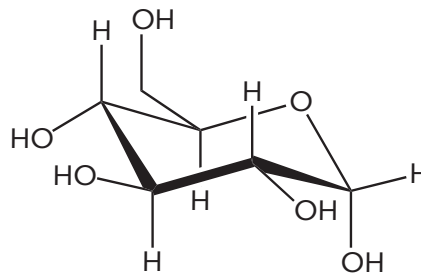
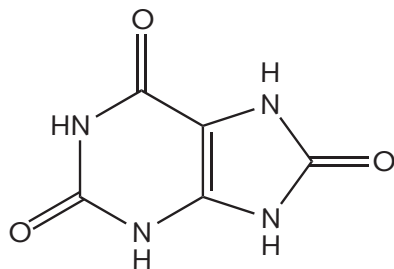
¿Cuál de los siguientes componentes químicos de la orina de un canino con pento-suria dará positiva la reacción de Benedict?



\_\_\_\_\_

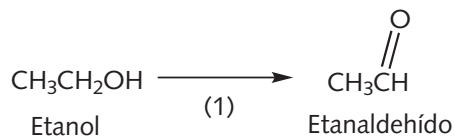
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



86. El consumo continuo de alcohol causa en el organismo la aparición de grandes concentraciones de acetaldehído en la sangre, situación que conduce a un descenso brusco de la presión sanguínea, a la aceleración de los latidos del corazón y a la aparición de angustia y ansiedad acompañadas de dolor de cabeza.

La reacción del alcohol marcada con el número (1) y que ocurre en el hígado es de

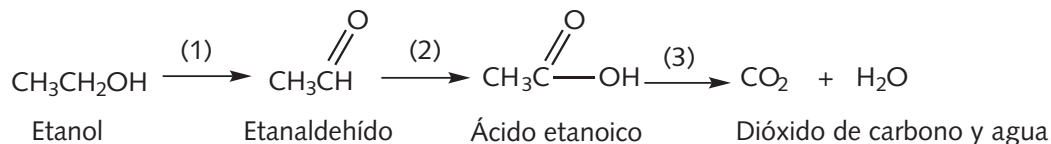


- A. oxidación. C. descarboxilación.  
 B. reducción. D. carboxilación.
87. El metanol, denominado algunas veces alcohol de madera, es extremadamente tóxico, cuando entra al cuerpo humano se distribuye rápidamente por el torrente sanguíneo y pasa al hígado, donde se oxida a formaldehído. Industrialmente este compuesto se utiliza para conservar especímenes biológicos. Su fórmula estructural es





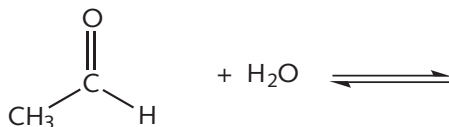
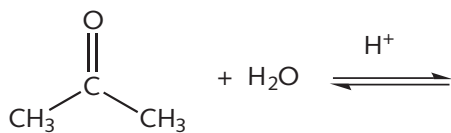
88. La transformación de etanol a dióxido de carbono y agua conlleva 3 tipos de reacciones, las cuales son en su orden



- A. carboxilación, reducción y sustitución.  
 B. oxidación, oxidación y descarboxilación.  
 C. reducción, reducción y carboxilación.  
 D. descarboxilación, oxidación y reducción.

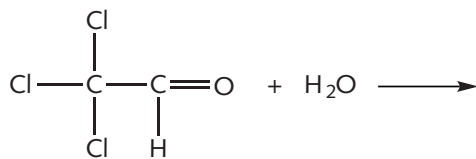
El agua reacciona con el grupo carbonilo de aldehídos y cetonas. Este proceso es catalizado por ácidos generando hidratos del carbonilo.

89. Complete la siguientes reacciones



Hidrato de etanaldehído  
 (Estable solo en solución)

90. Cuando el grupo carbonilo está unido a otros átomos muy electronegativos, como el cloro, se forma un hidrato estable. Complete la reacción



Tricloroetanaldehído

Hidrato de cloral

91. Consulte acerca de la utilización industrial del hidrato de cloral

---



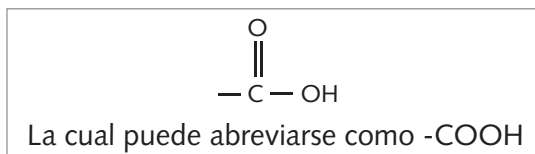
---



---

V. Reacciones de ácidos carboxílicos y derivados

Los ácidos son compuestos orgánicos que poseen como grupo funcional el *carboxilo*, cuya fórmula estructural es



92. Escriba las fórmulas estructurales que corresponden a los siguientes nombres:

Acido 2-propenoico	Acido 3-fenilpentanoico	Acido 3-oxo-2-propilbutanoico
Acido 4-metil-3-hexenoico	Acido 4-metilbenzoico	Acido 4-metilhexanodioico
Acido 2-dicloropropanoico	Ácido tricloroacético	Ácido ciclohexanoico

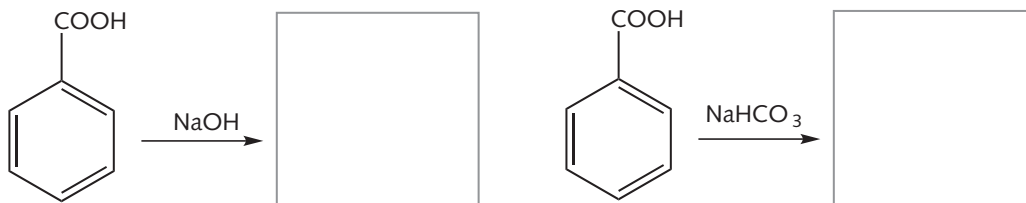
93. Consulte las fórmulas estructurales de los siguientes ácidos dicarboxílicos:

Ácido oxálico	Ácido ftálico	Ácido adípico
Ácido malónico	Ácido succínico	Ácido glutárico

94. La acidez de los ácidos carboxílicos es consecuencia de la contribución de los efectos inductivos y resonantes. La presencia de los dos oxígenos y el doble enlace, provocan que los electrones  $\pi$  del doble enlace y la densidad electrónica del oxígeno del OH se dispersen o deslocalicen entre los tres átomos O–C–O: en esta forma el protón  $H^+$  del grupo OH, tiende a liberarse formándose el ión del ácido provocando su acidez. Complete la reacción del ácido acético con una base y la estabilización del ion carboxilato e indique los pares de electrones sin compartir:



95. Los ácidos carboxílicos forman sales con bases fuertes NaOH y débiles  $NaHCO_3$ . ¿Qué reacción ocurre en cada caso con el ácido benzoico y cuáles son los productos?



La acidez es una medida de la tendencia que tiene un compuesto para ceder un protón de su estructura. De acuerdo con las definiciones dadas por Brønsted y Lowry: *"toda especie que dispone de un hidrógeno puede potencialmente actuar como un ácido y todo compuesto que posea un par de electrones no enlazado puede potencialmente actuar como una base"*.<sup>2</sup> Cuando un ácido se disuelve en agua, sus moléculas se disocian, es decir, forman iones. De manera habitual, el grado con el que disocia un ácido (HA), se puede describir mediante una ecuación química con una constante, denominada **constante de disociación del ácido (Ka)**:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

Mientras mayor sea la constante de disociación, el ácido será más fuerte, es decir, tendrá una mayor tendencia a donar el protón a una base. Por convención, la fuerza de un ácido se indica por su valor de pKa, y su definición es:

$$\text{pKa} = -\log K_a$$

Los valores de pKa para algunos compuestos orgánicos se muestran a continuación:<sup>3</sup>

Valores de pKa		
Ácido metanoico	HCOOH	3,75
Ácido etanoico	CH <sub>3</sub> COOH	4,75
Acido benzoico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,19
Ácido butanoico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	4,81
Ácido hexanoico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	4,84
Ácido octanoico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	4,89
Ácido laurico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	5,30
Ácido palmítico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	6,46
Ácido tricloroacético	Cl <sub>3</sub> CCOOH	0,64
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10,0
Etanol	CH <sub>3</sub> OH	15,5
Etanaldehído	CH <sub>3</sub> COH	17,0
Metilamina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	40,0

<sup>2</sup> BRUICE, Paula. *Química Orgánica*. 5 ed. México: Pearson Prentice Hall, 2008. p. 45.

<sup>3</sup> BRUICE, Paula. *Química Orgánica*. 5 ed. México: Pearson Prentice Hall. 2008. p. A-8.

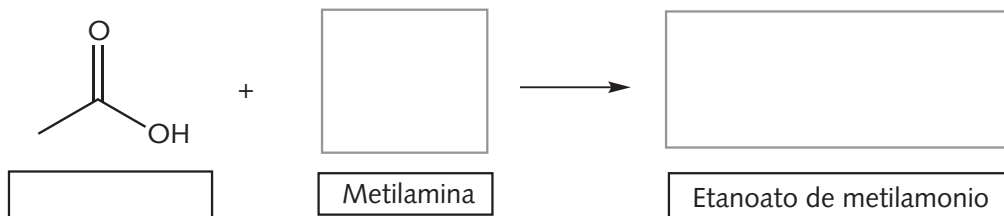
De acuerdo con la información dada anteriormente conteste las preguntas 98-102:

96. Mediante los valores de  $pK_a$ , clasifique los compuestos en orden decreciente de acidez (es decir, comience con el ácido más fuerte)

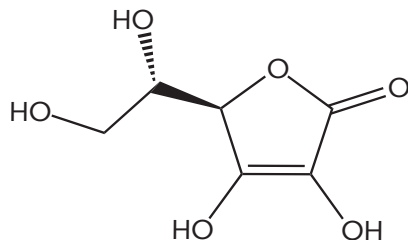


97. Los ácidos carboxílicos experimentan generalmente reacciones de sustitución nucleofílica, sin embargo estos no siguen el mismo mecanismo cuando reaccionan con aminas. Esto es consecuencia de que un ácido carboxílico puede ceder protones y la amina aceptarlos, comportándose como una base. El producto es entonces, una **sal de amonio**.

Complete el esquema y sugiera la fórmula estructural de la siguiente sal de amonio:



98. El ácido ascórbico, conocido como la vitamina C tiene un  $pK_a = 4,17$



Ácido ascórbico: Vitamina C

- a) El valor de su  $K_a$  es \_\_\_\_\_.
- b) ¿La vitamina C es un ácido más fuerte que el vinagre (ácido etanoico)?  
 F \_\_\_\_\_ V \_\_\_\_\_
- c) Resalte sobre la fórmula estructural el hidrógeno "ácido" de la vitamina C.

99. Los antiácidos son compuestos que neutralizan la acidez estomacal. Escriba las ecuaciones químicas que describa cómo la leche de magnesia, los Tums y el Alka-Seltzer eliminan la acidez, si se ha consumido en exceso una ensalada con vinagre.
- Leche de magnesia:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$
  - Tums:  $\text{KHCO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$
  - Alka-Seltzer:  $\text{CaCO}_3$

100. Indique cuál es el ácido más fuerte entre los siguientes pares:

A	B	Mayor acidez
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HCOOH}$	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	
$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	

101. El comportamiento de un ácido en una disolución acuosa, depende no solamente de su  $pK_a$  y del pH de la solución. La relación entre estos dos factores se define por la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

- Consulte la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

- Escriba la estructura que predomina en los siguientes compuestos si se encuentran en una disolución acuosa de pH 5.

Nombre	Fórmula estructural	$pK_a$	Fórmula estructural en pH=5
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15,9	



## VI. Derivados de los ácidos carboxílicos

La presencia de un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo enlazados al mismo carbono hace que se interfieran entre sí e impide que las dos funciones se comporten como tales. Los ácidos carboxílicos forman un conjunto de compuestos orgánicos que se utilizan como materia prima para obtener un gran número de derivados de importancia en los sistemas biológicos y en la industria.

Los derivados de acilo son una clase de compuestos que provienen de los ácidos carboxílicos **R-CO-Y**, donde el grupo acilo está unido a un sustituyente electronegativo **-Y**, que puede actuar como un grupo saliente en diversas reacciones de sustitución (fig. 12).

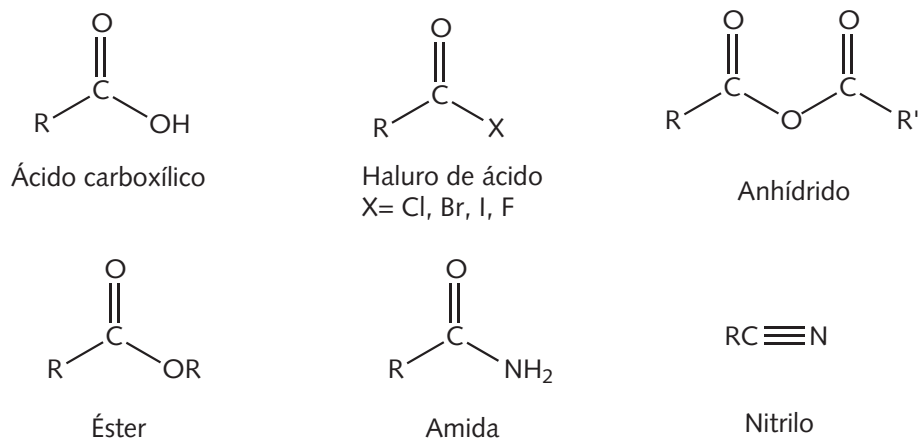


Figura 12. Estructural del grupo funcional ácido carboxílico y sus derivados.

Las reacciones químicas de los derivados de acilo se representan por un tipo de mecanismo general, la sustitución nucleofílica en el acilo (fig. 13). El mecanismo de estas reacciones se realizan por medio de la adición de un nucleófilo al grupo carbonilo polar del derivado de ácido, seguida de la expulsión de un grupo saliente del intermediario tetraédrico donde Y = Cl, Br, I (halogenuro de ácido); OR' (éster); OCOR' (anhídrido) o NHR' (amida).

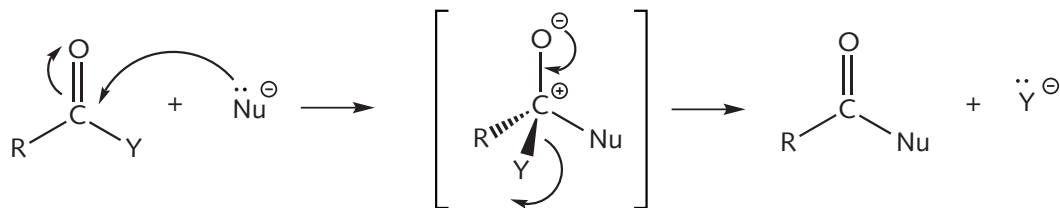


Figura 13. Mecanismo de sustitución nucleofílica en derivados de ácidos carboxílicos.



La reactividad de un derivado de ácido hacia la sustitución nucleofílica depende tanto del entorno estérico alrededor del grupo carbonilo como de la naturaleza electrónica del sustituyente, Y. De este modo, se ha encontrado el siguiente orden de reactividad:



Lo anterior, debido a la basicidad de los grupos salientes:



Una consecuencia importante de las diferencias de reactividad observadas es que suele ser posible transformar un derivado más reactivo en uno menos reactivo y no en sentido inverso (fig. 14)

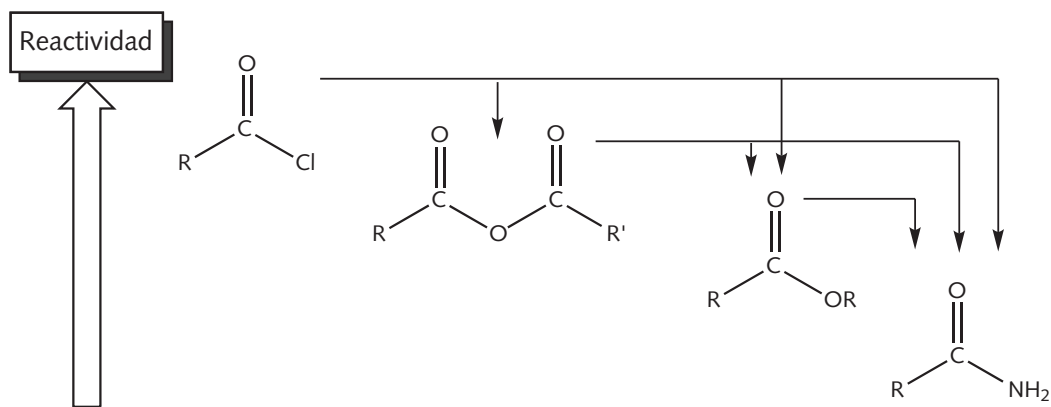
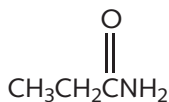


Figura 14. Reactividad relativa de los derivados de ácidos carboxílicos.

**103.** Asigne el grupo funcional y el nombre sistemático de los siguientes compuestos:



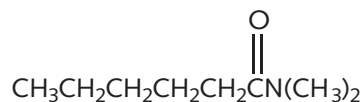
Grupo funcional: \_\_\_\_\_

Nombre: \_\_\_\_\_



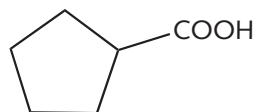
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



Grupo funcional: \_\_\_\_\_

Nombre: \_\_\_\_\_



\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



\_\_\_\_\_

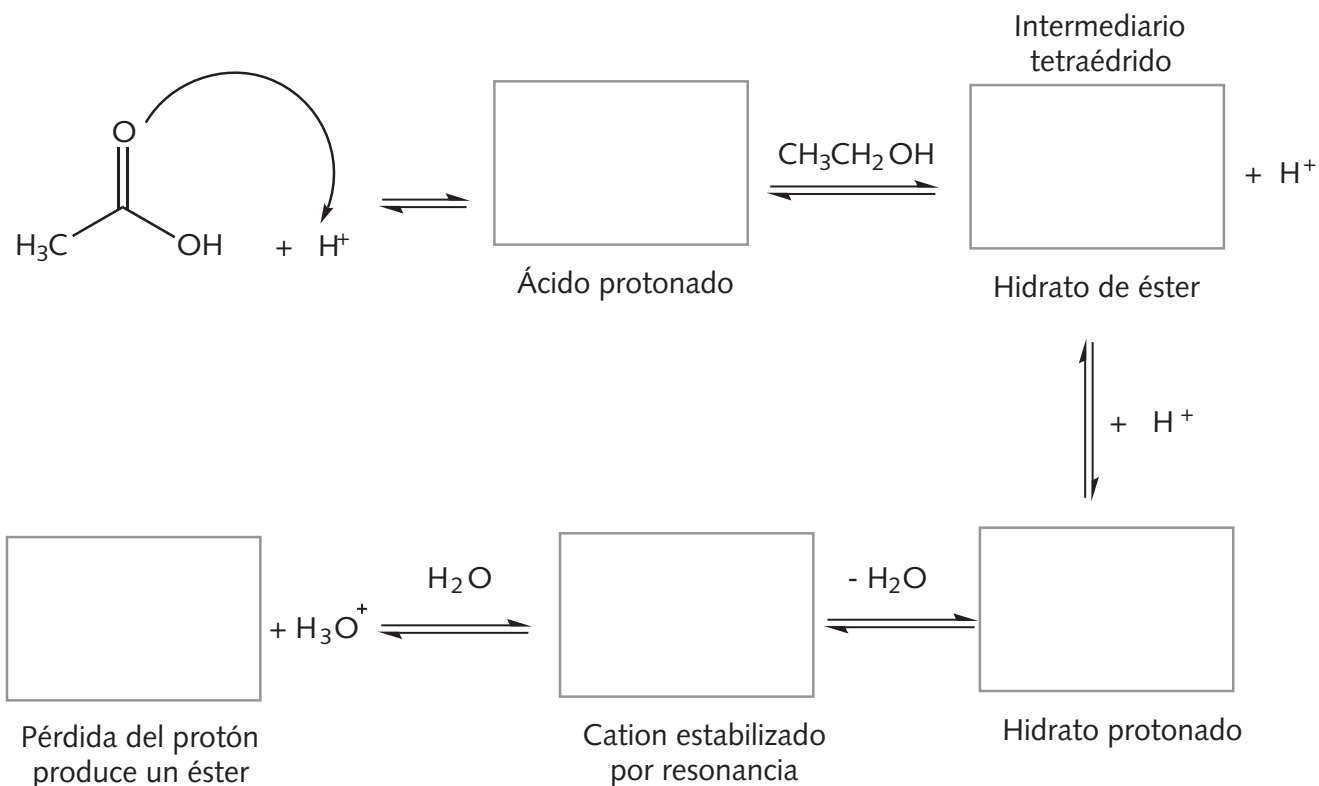
\_\_\_\_\_

**104.** Con el uso de un alcohol y un ácido carboxílico muestre cómo podría obtener los siguientes ésteres.

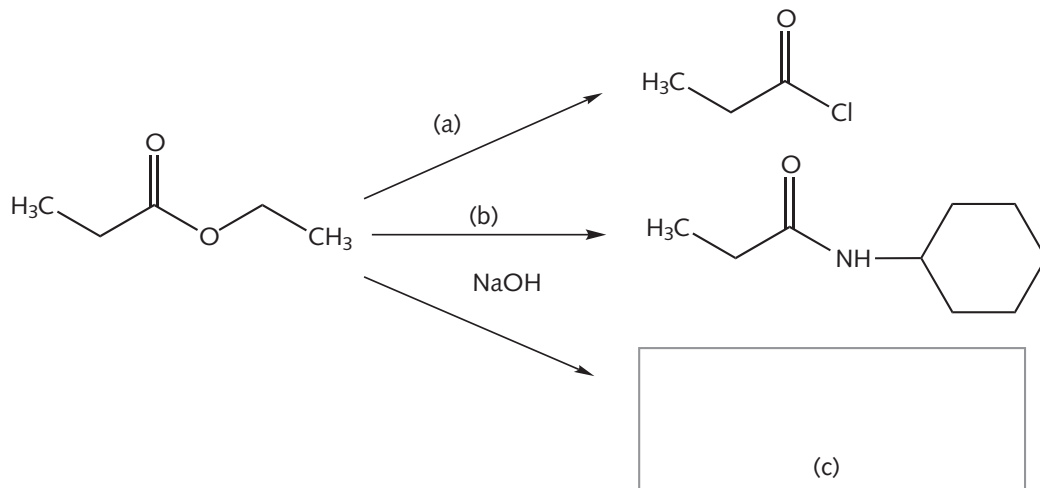
Recuerde que estas mismas dos sustancias corresponden al producto de **hidrólisis** ácida de los ésteres.

- Etanoato de propilo (olor de peras).
- Butanoato de etilo (olor de piña).
- Etanoato de pentilo (olor del plátano).
- Metanoato de etilo (olor del ron).

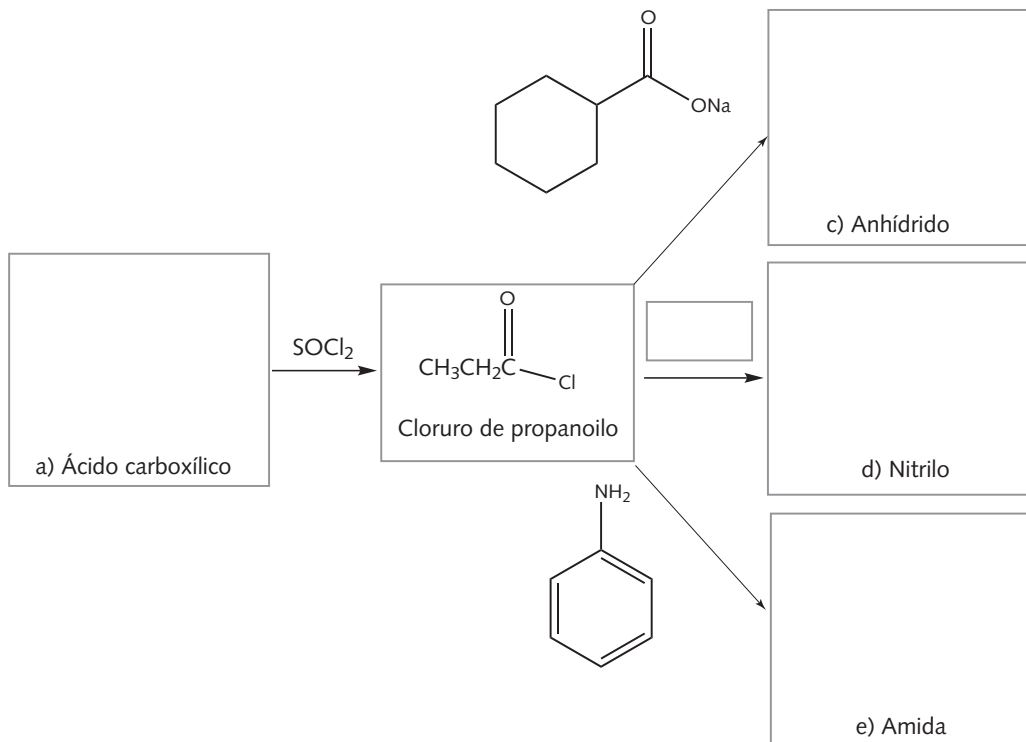
**105.** Complete el mecanismo de esterificación del ácido etanoico con etanol.



106. Complete el esquema añadiendo los productos y reactivos adecuados:



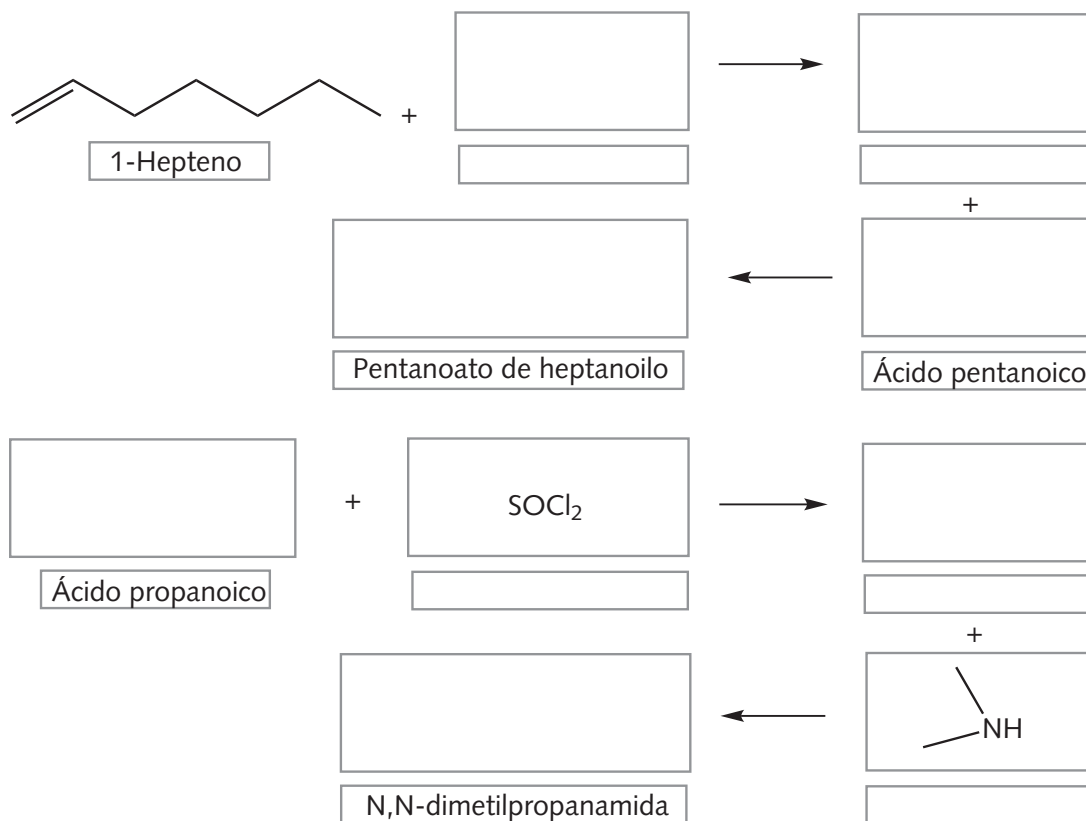
107. Complete con las fórmulas estructurales la obtención de los derivados a partir de un ácido carboxílico.



**108.** Escriba las reacciones de cada uno de los siguientes ácidos carboxílicos (a, b y c) con cada uno de los siguientes alcoholes (1, 2 y 3) y con ácido como catalizador. Nombre el producto principal.

- a) ácido propanoico.
- b) ácido dodecanoico.
- c) ácido benzoico.
- 1) etanol.
- 2) isopropanol.
- 3) butanol.

**109.** Complete los siguientes esquemas de reacción indicando las fórmulas estructurales y los nombres de todos los compuestos.





## EJERCICIOS *de aplicación*

Conteste las preguntas 112-114 con el formato de selección múltiple con múltiple respuesta:

- A si 1, 2 y 3 son correctas.  
 B si 1 y 3 son correctas.  
 C si 2 y 4 son correctas.  
 D si sólo 4 es correcta.

La destilación fraccionada es un método de separación de sustancias cuyos puntos de ebullición difieren entre si menos de 25°C.

TABLA 2. Propiedades físicas de algunos alcoholes

Nombre	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C	Densidad g/ml
Metanol	-97,5	64,5	0,793
1-propanol	-126	97,8	0,804
2-propanol	-86	82,3	0,789
1-butanol	-90	117	0,810
2-butanol	-114	99,5	0,806
2-metil-1-propanol	-108	107,3	0,802
2-metil-2-propanol	25,5	82,8	0,789
1-pentanol	-78,5	138	0,817
ciclohexanol	24	161,5	0,962

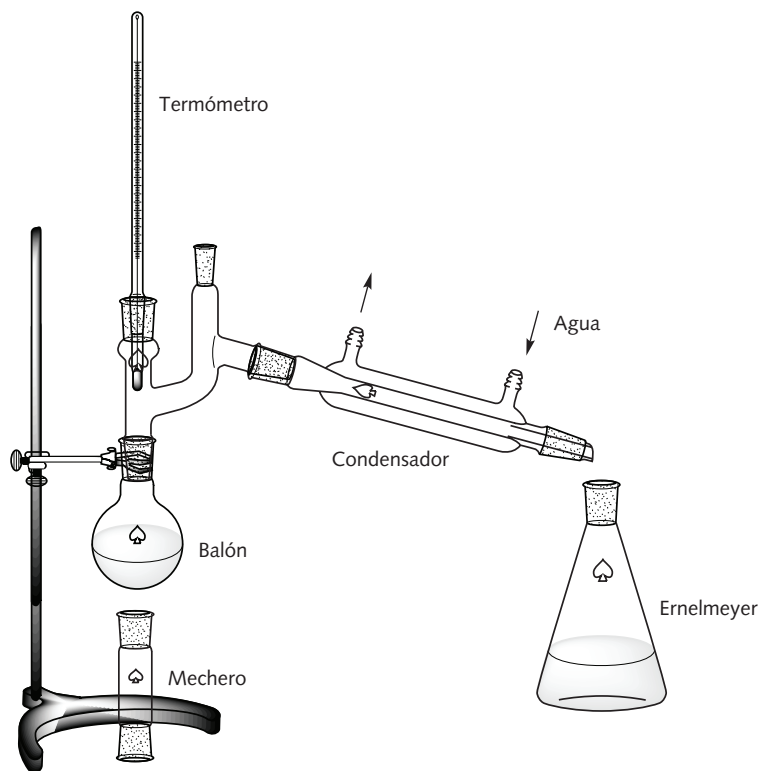


Figura 15. Equipo de destilación simple

**112.** De acuerdo con la tabla de propiedades físicas, los alcoholes que se pueden separar por destilación son

1. metanol y 1 pentanol.
2. ciclohexanol y 1 butanol.
3. 2-metil propanol y 1 pentanol
4. 2-butanol y 2-metil-1-propanol.

**113.** Los puntos de fusión de algunos alcoholes son negativos porque

1. son de cadena carbonada pequeña.
2. las interacciones Van der Waals son escasas.
3. el punto de fusión se afecta por las ramificaciones.
4. tienen un valor alto de densidad.

**114.** El punto de ebullición y la densidad se relacionan porque

1. a mayor interacción intermolecular menor densidad.
2. a mayor interacción intermolecular mayor densidad.
3. a menor interacción intermolecular mayor densidad.
4. a menor interacción intermolecular menor densidad.

Observe la siguiente composición de las grasas animales y aceites vegetales, y conteste las preguntas 115-116.

**Composición de ácidos grasos de varias grasas y aceites comestibles**  
Porcentaje de peso total de ácidos grasos

Aceite o Grasa	Proporción Insat./Sat.	Saturada					Monoinsaturada	Poliinsaturada	
		Ácido Cáprico C10:0	Ácido Láurico C12:0	Ácido Mirístico C14:0	Ácido Palmítico C16:0	Ácido Esteárico C18:0	Ácido Oleico C18:1	Ácido Linoleico ( $\omega$ -6) C18:2	Ácido Alfa linolénico ( $\omega$ -3) C18:3
Aceite de almendra	9.7	-	-	-	7	2	69	17	-
Sebo vacuno	0.9	-	-	3	24	19	43	3	1
Mantequilla (vacuna)	0.5	3	3	11	27	12	29	2	1
Grasa de leche (cabra)	0.5	7	3	9	25	12	27	3	1

Aceite o Grasa	Proporción Insat./Sat.	Saturada					Monoinsaturada	Poliinsaturada	
		Ácido Cáprico C10:0	Ácido Láurico C12:0	Ácido Mirístico C14:0	Ácido Palmítico C16:0	Ácido Estearico C18:0	Ácido Oleico C18:1	Ácido Linoleico (ω-6) C18:2	Ácido Alfa linolénico (ω-3) C18:3
Grasa de leche (humana)	1.0	2	5	8	25	8	35	3	1
Aceite de canola	15.7	-	-	-	4	2	62	22	10
Aceite de canola	15.7	-	-	-	4	2	62	22	10
Mantequilla de cacao	0.6	-	-	-	25	38	32	3	-
Aceite de hígado de bacalao	2.9	-	-	8	17	-	22	5	-
Aceite de coco	0.1	6	47	18	9	3	6	2	-
Aceite de maíz	6.7	-	-	-	11	2	28	58	1
Aceite de algodón	2.8	-	-	1	22	3	19	54	1
Aceite de linaza	9.0	-	-	-	3	7	21	16	53
Aceite de semillas de uva	7.3	-	-	-	8	4	15	73	-
Manteca de cerdo	1.2	-	-	2	26	14	44	10	-
Aceite de oliva	4.6	-	-	-	13	3	71	10	1
Aceite de palma	1.0	-	-	1	45	4	40	10	-
Oleína de palma	1.3	-	-	1	37	4	46	11	-
Aceite de palmiste	0.2	4	48	16	8	3	15	2	-
Aceite de cacahuete	4.0	-	-	-	11	2	48	32	-
Aceite de cártamo	10.1	-	-	-	7	2	13	78	-

Tomado de: <http://www.scientificpsychic.com/fitness/aceites-grasas1.html>

**115.** El efecto de la composición de ácidos grasos en la fluidez de los lípidos es enorme.

En el refrigerador, el aceite de oliva solidifica, pero el de maíz se mantiene fluido, esto sucede porque el aceite de

- maíz tiene mayor proporción de ácidos grasos insaturados (algunos carbonos  $sp^2$ ).
- maíz tiene mayor proporción de ácidos grasos saturados (carbonos  $sp^3$ ).
- oliva tiene mayor proporción de ácidos grasos insaturados (algunos carbonos  $sp^2$ ).
- oliva tiene menor proporción de ácidos grasos saturados (carbonos  $sp^3$ ).



**116.** El punto de fusión del ácido esteárico es más alto que el del palmítico porque tiene

- A. el mismo número de átomos de carbono.
- B. más átomos de carbono.
- C. insaturaciones.
- D. menos átomos de carbono.

**117.** El criterio físico de solubilidad de las proteínas es uno de los parámetros que se debe tener en cuenta para su extracción a partir de alimentos o de homogenados celulares. Consulte y complete el siguiente cuadro

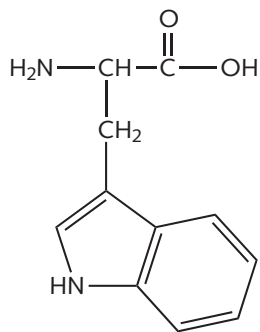
Criterio de solubilidad	Ejemplos
Solubles en agua	Globulares _____
Solubles en soluciones salinas diluidas	Lactoalbúmina _____
Solubles con márgenes críticos de concentración salina	Ovoalbúmina _____
Solubles en soluciones básicas diluidas	Glutelinas _____
Solubles en soluciones ácidas diluidas	Protaminas _____
Solubles en soluciones hidroxialcohólicas	Prolaminas _____
Insolubles en agua	Colágeno, escleroproteínas _____

**118.** La cromatografía es un método físico de separación de las sustancias presentes en una mezcla. Se basa en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los componentes a partir de la afinidad de sus estructuras por una fase estacionaria y una fase móvil.

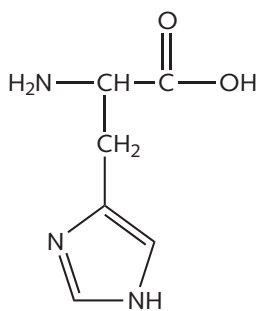
En la cromatografía en papel, el adsorbente es generalmente papel de filtro y la fase móvil es un líquido que se desplaza por capilaridad. El proceso de separación se debe a fenómenos de partición principalmente pero en algunos casos se presenta adsorción o intercambio iónico. Este tipo de cromatografía se utiliza mucho en la separación e identificación de aminoácidos de un hidrolizado proteínico. La mezcla se "siembra" en el papel; los aminoácidos se reparten entre el agua absorbida (fase estacionaria) en el papel y un disolvente orgánico, solo parcialmente soluble en agua que es la fase móvil.

Los siguientes solventes son muy utilizados y se mencionan, en orden de polaridad creciente (no están ordenados exactamente según su constante dieléctrica, momentos dipolares): éter de petróleo, tetracloruro de carbono, ciclohexano, hexano, disulfuro de carbono, éter etílico, acetona, benceno, ésteres de ácidos orgánicos, cloroformo, alcoholes, agua, piridina, ácidos orgánicos.

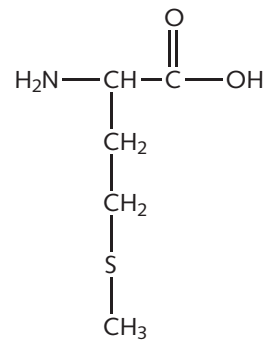
De acuerdo con la información anterior, seleccione el solvente más apropiado para separar por cromatografía en papel los siguientes aminoácidos:



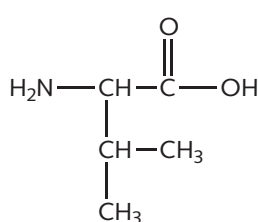
**Triptófano**



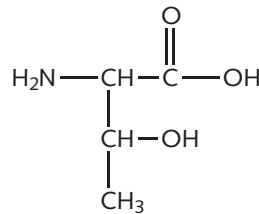
**Histidina**



**Metionina**



**Valina**

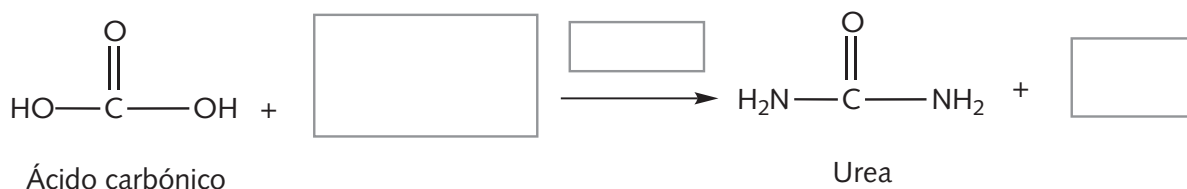


**Treonina**

Solvente: \_\_\_\_\_.

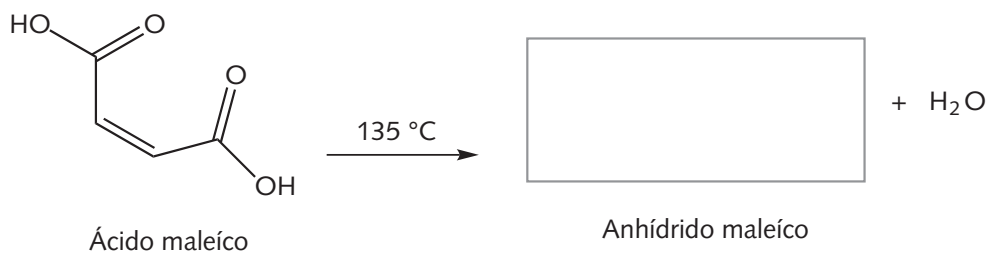
**119.** La urea es una amida especial, una diamida del ácido carbónico. Incolora, soluble en agua, es el producto final del metabolismo normal de proteínas. Un adulto promedio excreta aproximadamente 30 gramos de urea a través de la orina, diariamente. La urea se produce comercialmente a partir del dióxido de carbono y amoníaco, principalmente para su uso como fertilizante.

Complete el siguiente esquema de reacción, en el cual a partir de ácido carbónico podría obtener urea:



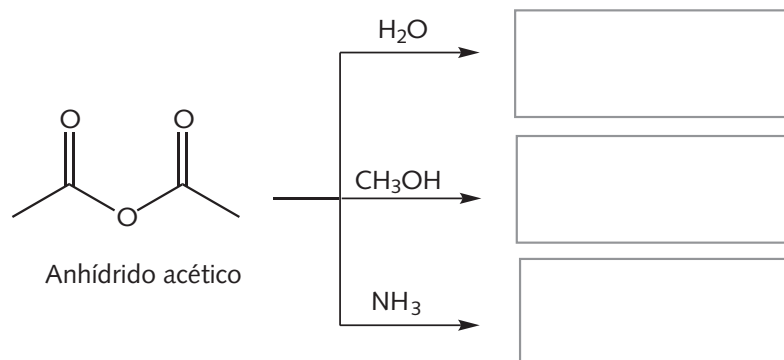
**120.** Los anhídridos se obtienen por deshidratación de los ácidos carboxílicos. Sin embargo, al calentar los ácidos dicarboxílicos, puede producirse la eliminación intramolecular de agua y formar anillos cíclicos estables de cinco o seis miembros.

Esta reacción ocurre por ejemplo con el ácido maleico:

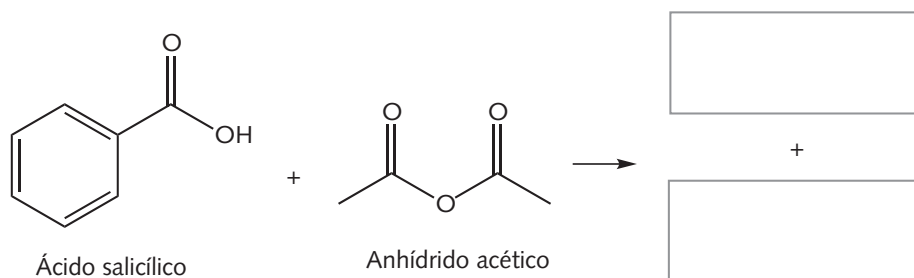


De otro lado, los anhídridos producen reacciones de sustitución nucleofílica del acilo y son más reactivos hacia los nucleófilos que los ésteres, pero menos reactivos que los halogenuros de ácido.

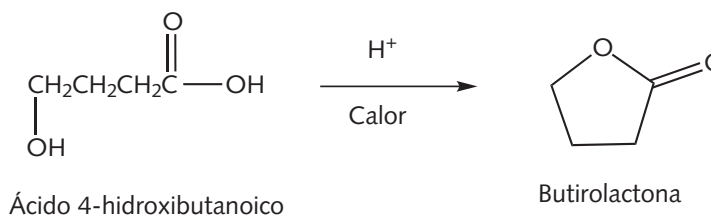
Las siguientes son las reacciones más comunes del anhídrido etanoico (anhídrido acético), complételas con los respectivos productos:



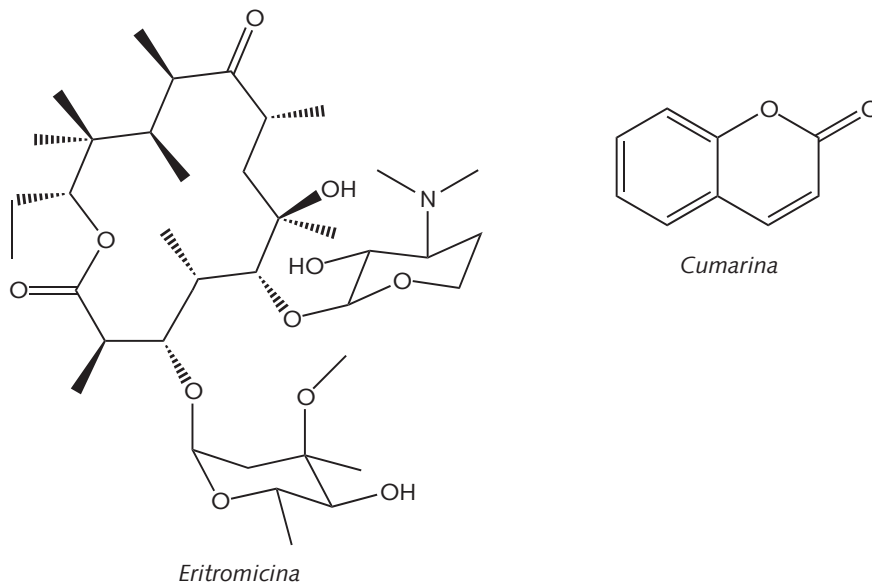
- 121.** La reacción del anhídrido acético con el ácido o-hidroxibenzoico (ácido salicílico) produce el ácido acetilsalicílico o AAS (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>), también conocido con el nombre de Aspirina®, el cual es un fármaco de la familia de los salicilatos, usado frecuentemente como antiinflamatorio, analgésico, para el alivio del dolor leve y moderado, antipirético para reducir la fiebre y antiagregante plaquetario indicado para personas con alto riesgo de coagulación sanguínea. Fue sintetizado por primera vez por Charles Frédéric Gerhardt en 1853 y luego en forma de sal por Hermann Kolbe en 1859. Solo hasta 1897 el químico alemán Felix Hoffmann, de la casa Bayer, consiguió sintetizar al ácido salicílico con gran pureza. Finalmente, sus propiedades terapéuticas fueron descritas en 1899 por el farmacólogo alemán Heinrich Dreser, lo que permitió su comercialización. Complete el siguiente esquema de obtención del AAS.



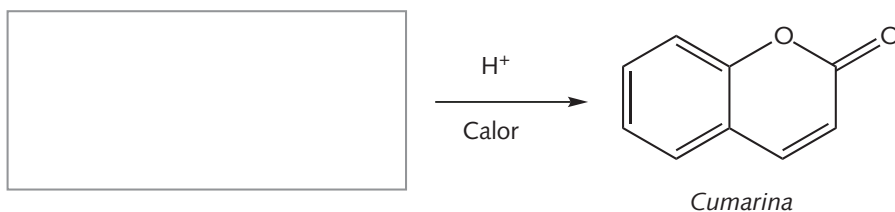
- 122.** Los hidroxiácidos contienen adicional al grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, si estos dos grupos reaccionan entre sí pueden formar ésteres cíclicos llamados **lactonas**, por ejemplo:



Las lactonas más comunes contienen anillos de cinco o seis miembros, aunque se conocen lactonas con anillos menores y mayores. Dos ejemplos de lactonas naturales son la cumarina, relacionada con el olor del pasto cuando es cortado, y la eritromicina, muy conocida como antibiótico (es un modelo de una lactona macrocíclica):



Sugiera la estructura del ácido hidroxicarboxílico que podría ser utilizado en la obtención de la cumarina:



- 123.** Existen algunas características que deben presentar los materiales biodegradables para poder ser utilizados como implantes en el organismo humano, por ejemplo, los materiales y sus subproductos no deben ser mutagénicos, carcinogénicos, antigénicos, tóxicos y, lógicamente deben ser antisépticos, esterilizables, compatibles con el tejido receptor, de fácil procesado y capaces de adoptar diferentes formas, entre otros requisitos. Hoy en día, una gran parte de la investigación en el área de los polímeros para aplicaciones biomédicas se encuentra dirigida sobre todo al desarrollo de polímeros sintéticos.

En la figura 16 se describen los polímeros biodegradables de uso más generalizado.

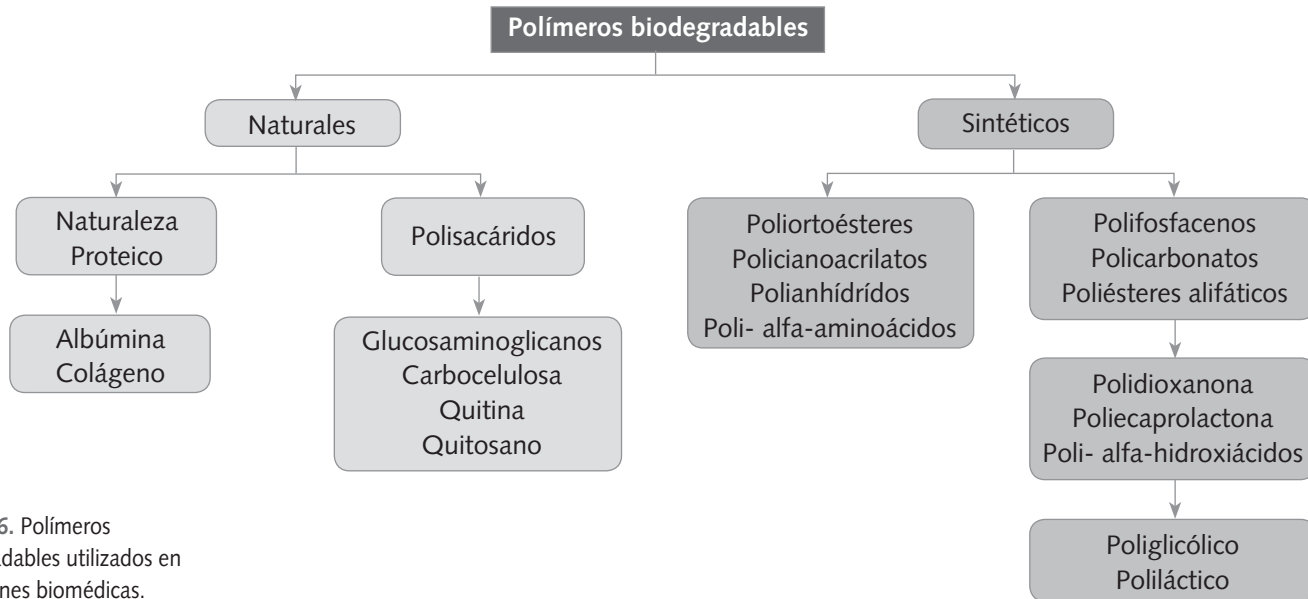


Figura 16. Polímeros biodegradables utilizados en aplicaciones biomédicas.

Los polímeros biodegradables para aplicaciones médicas están contruidos por poliésteres lineales alifáticos. Uno de ellos, comúnmente utilizado para realizar suturas internas es el ácido poliglicólico (PGA polyglycolic acid). El PGA es sintetizado a partir del dímero del ácido glicólico (fig. 17).

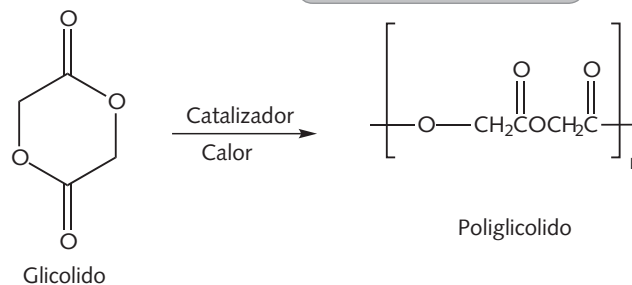
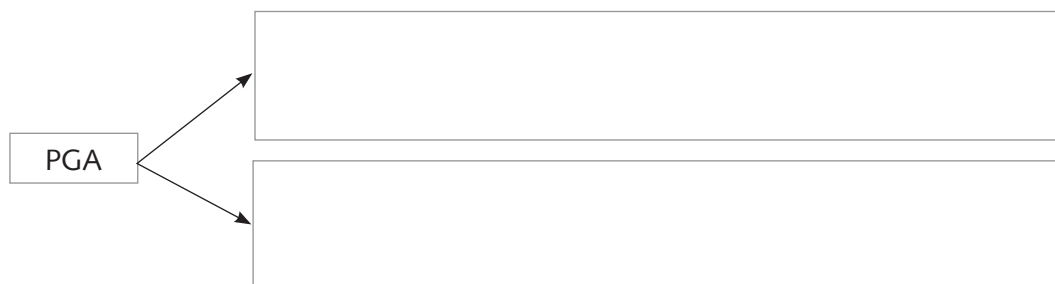


Figura 17. Síntesis del poli (ácido glicólico) PGA

El PGA se degrada por hidrólisis para generar dos productos, los cuales son excretados metabólicamente. ¿Cuáles son estos dos productos?

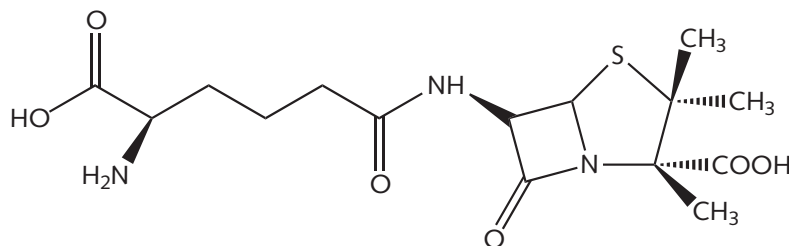


**124.** El suministro de penicilina debe hacerse cuando el paciente ha comido al menos una hora antes y evitar el consumo de alimentos dos horas después. Especialmente se recomienda evitar el consumo de: tomates, frutas cítricas, café, gaseosas, vinagre y vino.

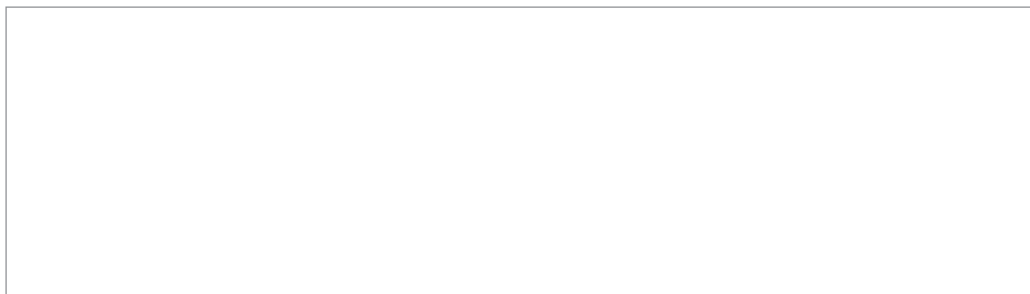
*¿Por qué la alimentación influye en el efecto de la penicilina?*

La penicilina es inestable bajo condiciones ácidas, debido a que pueden ocurrir reacciones de hidrólisis, originando moléculas que son inactivas. La estructura de la penicilina contiene varios enlaces amida, las cuales reaccionan en presencia de agua y ácido produciendo un ácido carboxílico y una amina. El anillo de  $\beta$ -lactama (de cuatro miembros) sin embargo, tiene un mayor nivel de rigidez y en consecuencia es más susceptible al ataque de un nucleófilo.

De acuerdo con la información anterior sugiera el o los productos de hidrólisis de la penicilina en un medio ácido:

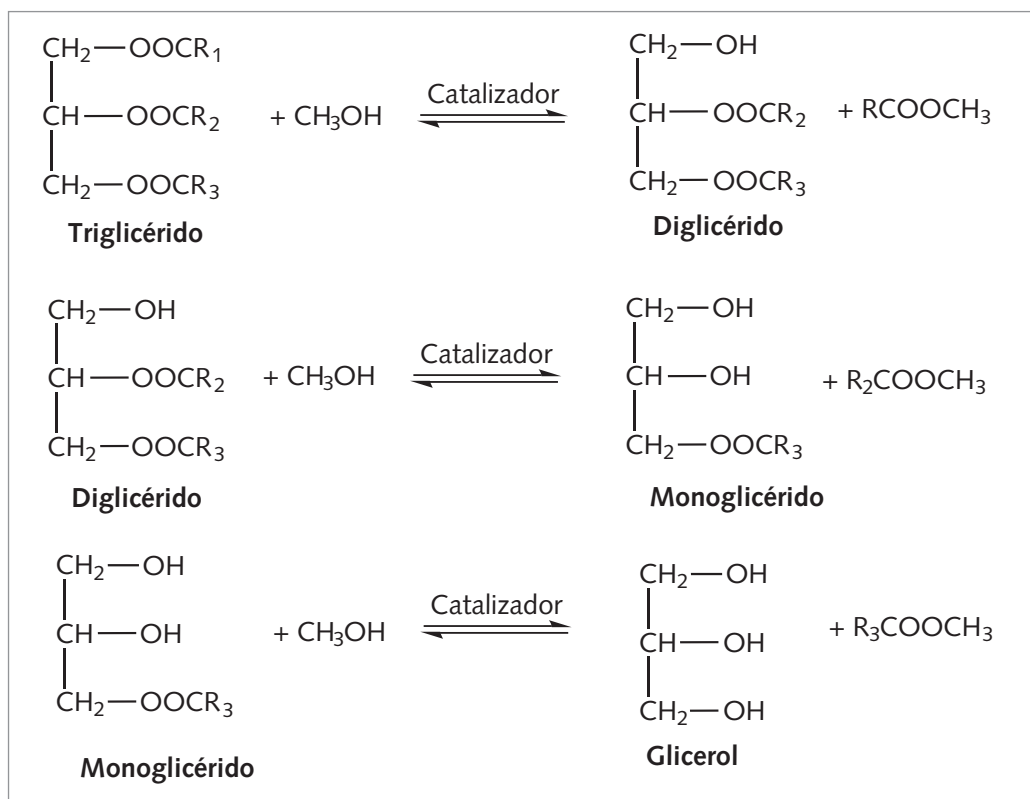


Hidrólisis ácida



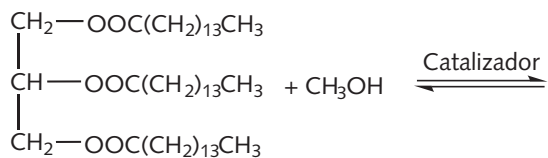
**125.** Los **biocombustibles** son combustibles de origen biológico obtenido de manera renovable a partir de productos orgánicos. Uno de ellos es el biodiesel, el cual se define como los ésteres de mono alquilo, constituidos por cadenas largas de ácidos grasos derivados de grasas de origen animal o vegetal. Se puede utilizar puro o mezclado con gasoil en cualquier proporción en motores diesel.

El sistema más habitual de obtención del biodiesel es la transformación de estas grasas a través de un proceso de transesterificación. Así, a partir de metanol, un aceite y un catalizador ácido o básico se obtiene un éster que puede ser utilizado directamente en un motor diesel sin modificar, como se muestra en la siguiente figura.

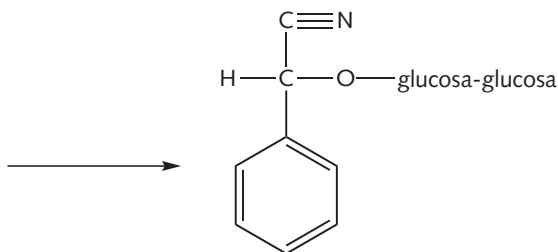


De acuerdo con la anterior información, escriba los productos de la reacción de transesterificación del siguiente triglicérido con metanol, catalizada con ácido y el mecanismo de reacción:



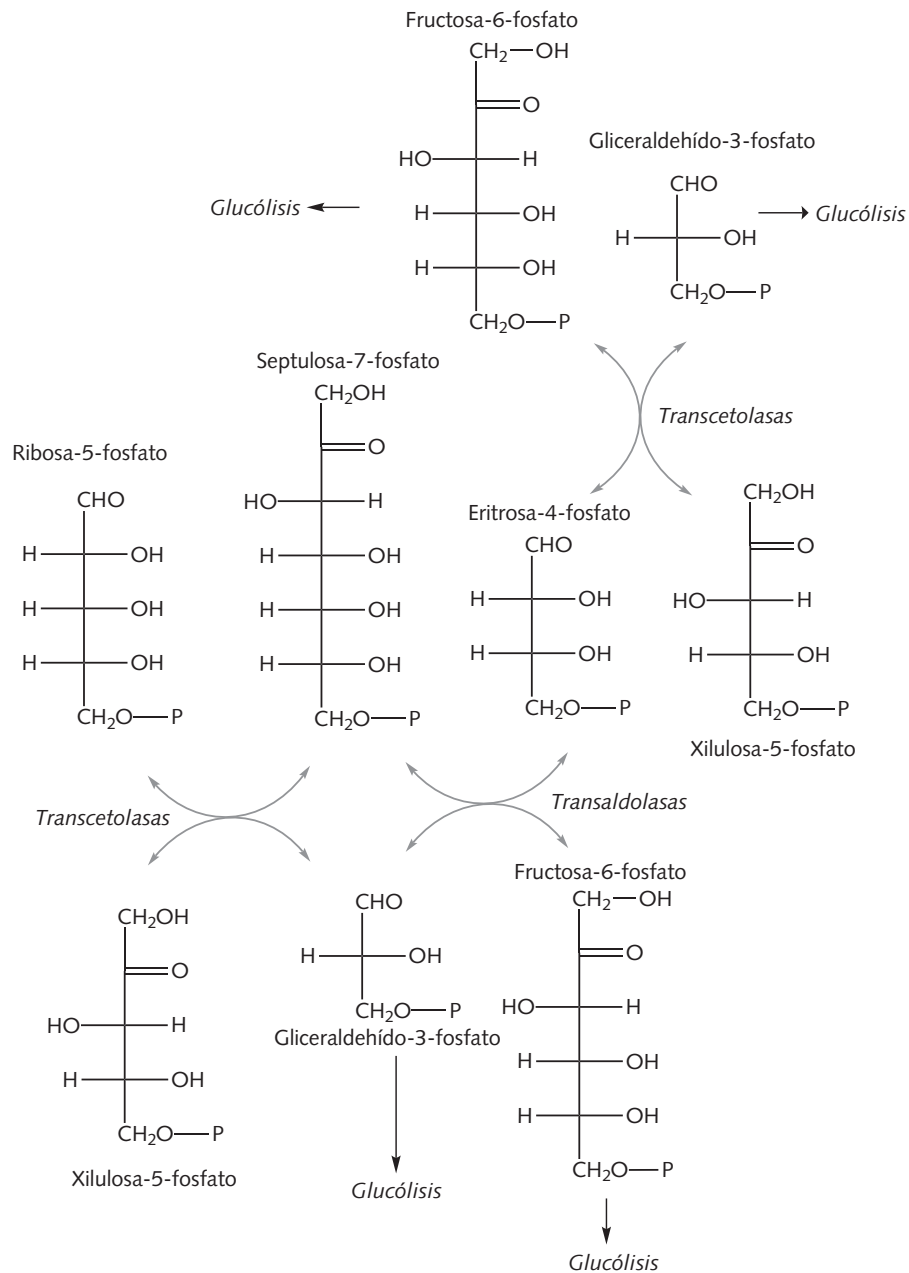


126. En las plantas del género *Prunus* (en las que incluyen ciruelos, cerezos y duraznos) las cianohidrinas se biosintetizan y almacenan como derivados de azúcar en las almendras de los huesos. Debido a que las cianohidrinas se pueden hidrolizar enzimáticamente, no se debe comer las almendras de las cerezas en alta cantidad. Escriba los reactivos de los cuales se deriva la siguiente cianohidrina.



127. El milpiés o cochinilla de tierra lleva su propio generador de gas venenoso en forma de mandelonitrilo, una cianohidrina que almacena en sus glándulas defensivas. Cuando es atacado, la cianohidrina se mezcla con una enzima que lo descompone, la cual se lanza sobre el depredador repeliendo así el ataque. Escriba el producto de la reacción enzimática.

128. Según el esquema que representa la vía metabólica de las pentosas fosfato, la enzima transcetolasa modifica los dos azúcares mediante las siguientes pasos

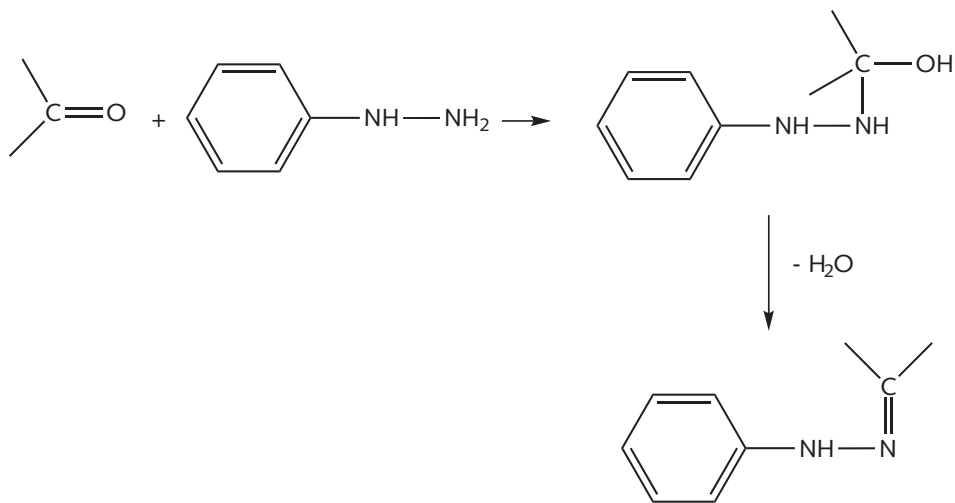


- A. ruptura C-C, transferencia y condensación.
- B. ruptura H-H, transferencia y oxidorreducción.
- C. ruptura OH-OH, transferencia y el inverso de la condensación.
- D. ruptura CH –CH, transferencia y tautomerización.

**129.** De acuerdo con la pregunta anterior, las enzimas transcetolasas y transaldolasas siempre utilizan como sustrato

- A. una cetosa y una aldosa.
- B. aldosa y cetosa.
- C. un carboxilo y un alcohol.
- D. un alcohol y un carboxilo.

**130.** El reactivo de 2,4-dinitrofenilhidrazina reacciona con la función cetona dando un color amarillo intenso por la formación de fenilhidrazona. Observe la reacción

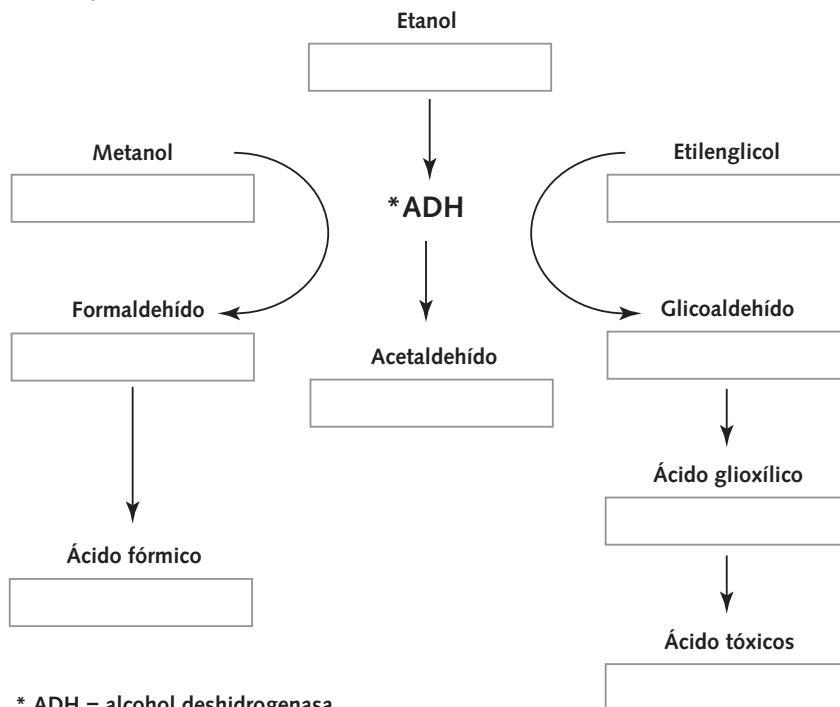


En los humanos la acetona es un producto del metabolismo de los lípidos. En individuos normales la cantidad de propanona nunca es mayor de 1 mg/dL en la sangre. Sin embargo, en los diabéticos sin control la concentración de acetona se hace muy alta; mayor de 50 mg/dL. El cuerpo la excreta en la orina en un esfuerzo para disminuirla. En casos severos de diabetes se exhala desde los pulmones y puede detectarse en el aliento.

De acuerdo con la información anterior, escriba en el siguiente espacio la reacción de la acetona con el reactivo de 2,4-dinitrofenilhidrazina

131. Todos los alcoholes y glicoles se metabolizan a través de la actividad de la enzima alcohol deshidrogenasa hepática. El etanol es tóxico por su acción directa sobre el sistema nervioso central. Los otros alcoholes producen toxicidad a través de sus catabolitos.

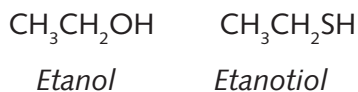
Escriba en el recuadro la fórmula estructural de los compuestos que aparecen en el siguiente esquema



**132.** Los jabones son sales de sodio o de potasio de los ácidos grasos, se obtienen cuando las grasas o los aceites se hidrolizan bajo condiciones básicas. La hidrólisis de un éster en una disolución básica se llama **saponificación**, del latín *sapo* "jabón". Tres de los jabones más comunes son el *estearato de sodio*, el *oleato de sodio* y el *linoleato de sodio*.

Escriba la reacción que le permitiría obtener los anteriores jabones a partir de un triglicérido mixto.

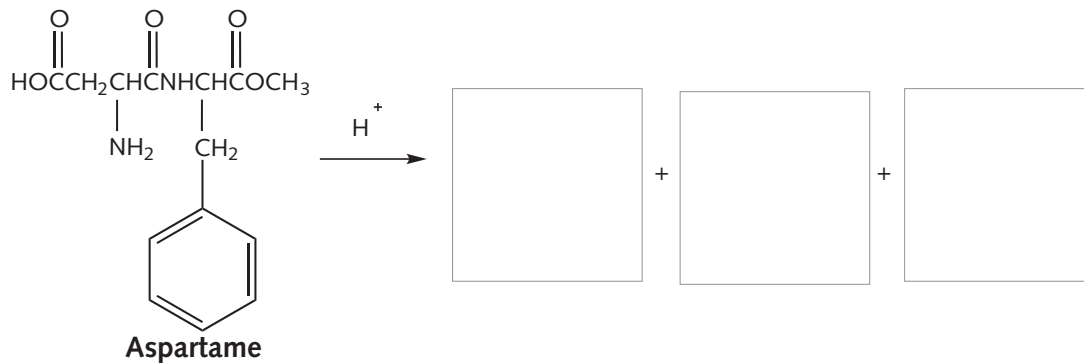
**133.** Los tioles son compuestos análogos de los alcoholes, con azufre en lugar del oxígeno y tienen reactividades similares, además, forman complejos muy estables con metales pesados como el arsénico y el mercurio.



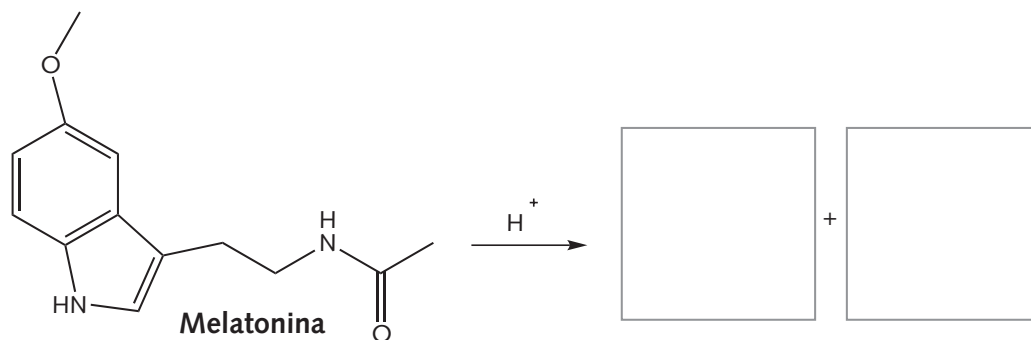
Un tioéster es un éster que se obtiene a partir de la reacción de un ácido carboxílico y un tiol. *Los tioésteres son las formas más comunes de ácidos carboxílicos activados que hay en las células.*

Escriba la fórmula estructural del producto de la reacción entre el ácido pentanoico y el propanotiol.

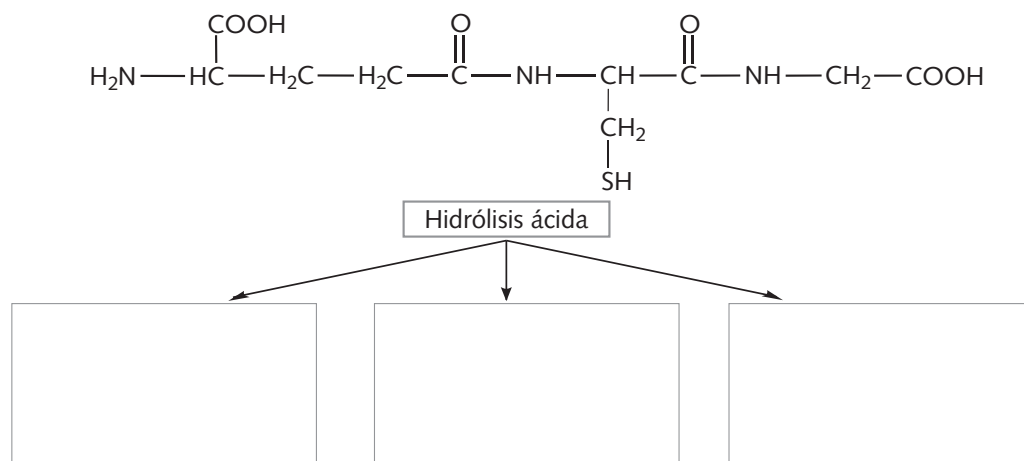
134. El aspartame, el endulzante que se usa en los productos comerciales NutraSweet y Equal, es 160 veces más dulce que el azúcar común. ¿Cuáles productos se obtendrían si el aspartame se hidroliza completamente en solución acuosa de HCl?



135. La melatonina, una amida natural, es una hormona que sintetiza la glándula pineal a partir del aminoácido triptófano. La melatonina regula el reloj oscuridad-luz en el cerebro, que a su vez controla actividades como el ciclo de sueño-vigilia, la temperatura corporal y la producción de hormonas. ¿Podría sugerir los productos de la reacción de hidrólisis en medio ácido de esta amida?

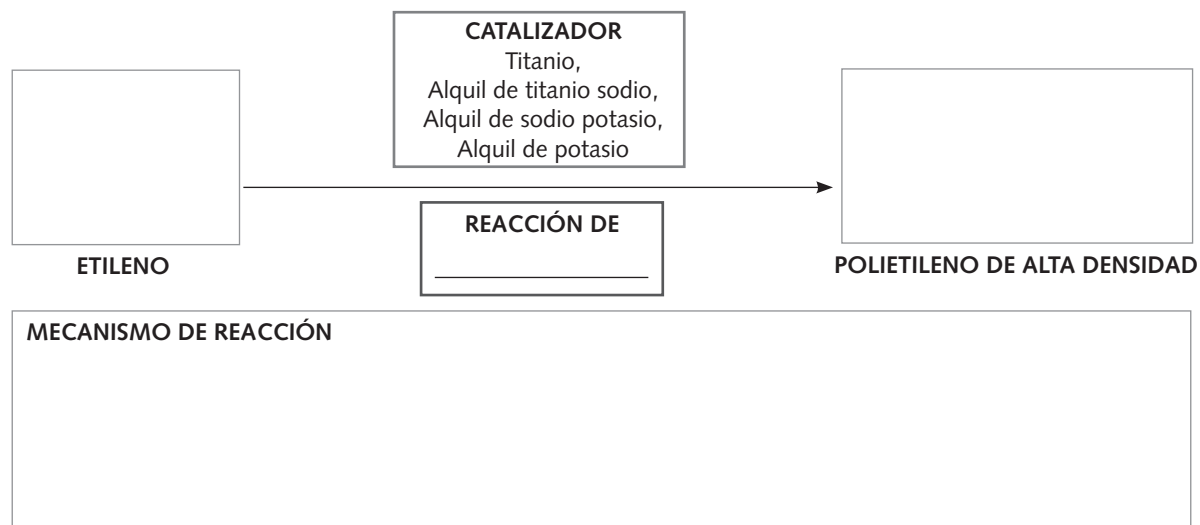


136. El glutatión es un tripéptido que destruye los agentes oxidantes nocivos para el organismo, compuestos nocivos para la célula. ¿Cuál o cuáles serían los productos de la hidrólisis ácida de esta molécula?

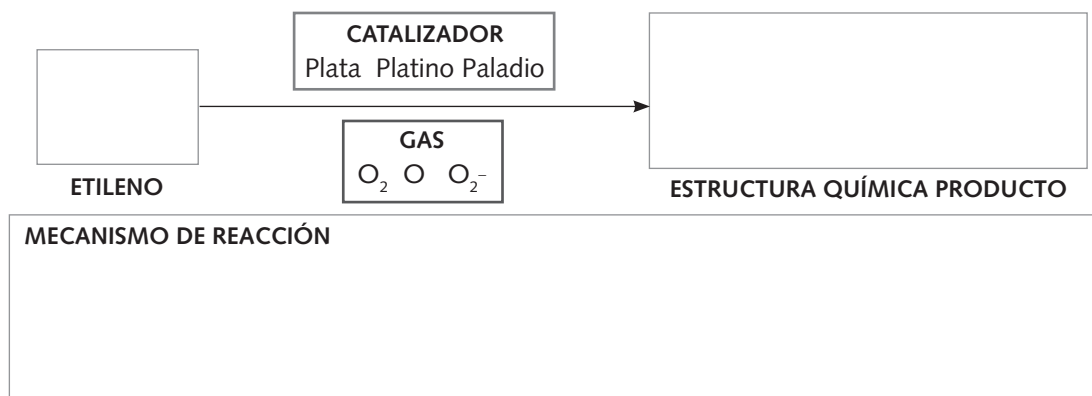


137. El etileno sirve como materia prima para obtener una gran cantidad de productos utilizados en la industria petroquímica. El doble enlace de la molécula permite la adición de cloro, oxígeno, agua, etc. Asimismo puede reaccionar con otros hidrocarburos para la obtención de polímeros. El polietileno es un polímero que puede moldearse en casi cualquier forma, extruirse para hacer fibras o soplarse para formar películas delgadas. Se puede utilizar en materiales de construcción, aislantes eléctricos y materiales de empaque.

Observe el siguiente diagrama, escoja el catalizador indicado para la síntesis y escriba el mecanismo para la obtención del polietileno.

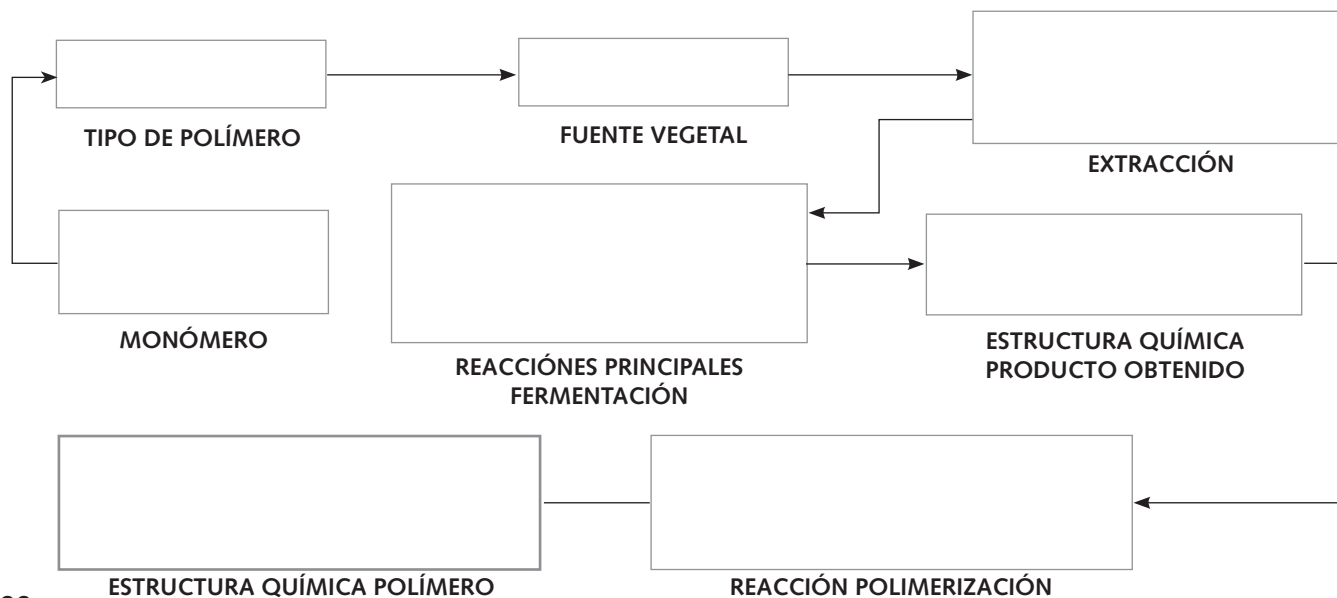


138. El óxido de etileno se utiliza en la maduración de las frutas, como herbicida, fumigante, materia prima para la obtención de etilenglicol y éteres, entre otros. Este óxido se obtiene a partir del etileno. Observe el siguiente diagrama y elija los reactivos adecuados para su síntesis.



139. Los bioplásticos son polímeros termoplásticos fabricados a partir de recursos renovables y 100% naturales, en lugar del petróleo.

**OBTENCIÓN DE UN BIOPOLÍMERO A PARTIR DEL ALMIDÓN**





Las resinas Bioplast contienen materiales biopoliméricos que se utilizan de la misma manera que los plásticos sintéticos tradicionales, son materiales biodegradables, renovables, reciclables e incinerables.

Para completar el anterior diagrama, consulte los procesos llevados a cabo para llegar a la producción del ácido poliláctico:

**140.** Todos los dobles enlaces en las grasas naturales tienen configuración *cis*. El calor usado en el proceso de hidrogenación puede tener dos efectos: el primero, rompimiento del doble enlace con la adición de hidrógeno o el segundo, en lugar de ser hidrogenado, el doble enlace puede cambiar de configuración *cis* a *trans*.

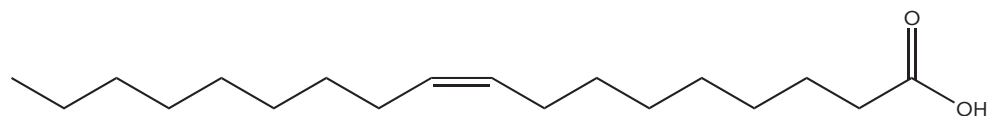
a. Consulte los catalizadores más empleados industrialmente en las reacciones de hidrogenación.

\_\_\_\_\_.

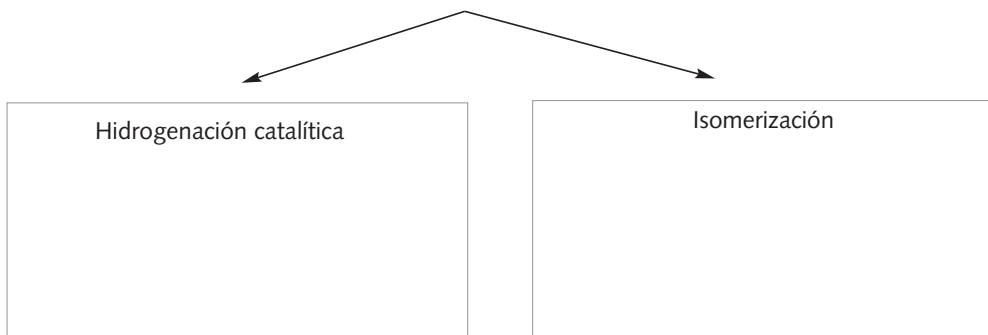
b. Consulte las condiciones de presión y temperatura requeridas durante estas dos reacciones.

\_\_\_\_\_.

c. Complete el siguiente esquema con los productos y el mecanismo de la hidrogenación catalítica del ácido oleico.



Ácido *cis*-oleico



## COMPRESION DE LECTURA

# Octane and the environment<sup>4</sup>

## Gasoline production and octane content

Gasoline is the most important product at most oil refineries. It consists of numerous compounds that can be broadly classified into the hydrocarbon groups of paraffins, aromatics, and olefins. Production of gasoline consists of blending the output of several refining processes designed to break down crude oil into hydrocarbons from these broad groupings with the appropriate physical characteristics for use as gasoline. A simplified diagram of the important stages of the gasoline blending process is shown in Fig.1. The processing required varies greatly based on product requirements at individual refineries and characteristics of the crude oil supply. Cracking, reforming, alkylation and isomerization are the post-distillation processes most important to the provision of octane quality. Cracking consists of breaking large branched chain molecules into smaller ones; reforming is the conversion of paraffins and naphthenes from distillation-derived

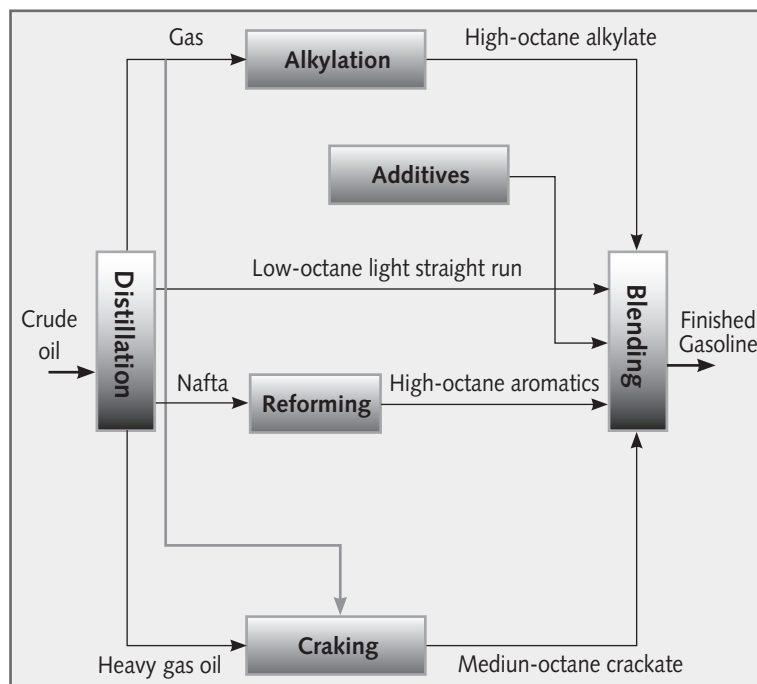


Figure 1. Simplified gasoline process flow diagram.

naphtha into higher octane aromatic compounds; alkylation is the combination of paraffins and olefins to form higher isoparaffins; and isomerization consists of converting straight-chained paraffin molecules into their branched-chain isomers.

As illustrated in Table 1, the basic octane quality of gasoline is provided primarily by aromatics, followed by olefins and isoparaffins. Increasing the octane level of gasoline is achieved by either increasing the content of one of these components or by adding a high-octane substance produced outside of the crude oil refining process to the finished gasoline blend.

<sup>4</sup> Tomado de: STIKKERS, David. Octane and the environment. En: *The Science of the Total Environment*. 2002. vol 202, p. 37-56.

Octane is a critical measure of gasoline quality. More than any other parameter, a fuel's octane rating serves to inform the consumer about how well a vehicle will perform when fueled with a given brand of gasoline. Specifically, the octane rating or antiknock index (AKI) measures a fuel's tendency to resist pre-ignition in the combustion chamber<sup>5</sup>. Then pre-ignition occurs, the fuel-air mixture ignites prior to spark plug firing. The result is reduced engine efficiency and potential damage to the cylinder heads. To the motorist, preignition is signaled by loud knocking sounds emerging from the engine and a noticeable lack of power when the accelerator is depressed. Octane is related to engine efficiency because as the engine compression ratio is increased, the tendency for pre-ignition to occur also increases. Since the compression ratio is the most important factor in determining the efficiency of internal combustion engines, higher-octane gasoline allows higher compression ratio engines to operate without knocking.

Process	Typical products used in gasoline	Typical octane range (AKI)
Distillation	Straight run gasoline (naphtha)	55-75
Catalytic reforming	Aromatics (e.g. benzene and toluene)	96-110
Cracking (hydro and catalytic)	Olefins, isoparaffins, and aromatic	84-89
Alkylation	Isoparaffins (e.g. butylenes and pentylenes)	87-94
Isomerization	Paraffin isomers (e.g. isobutene, isopentane)	91-93

For decades after the widespread use of automobiles began, refiners were able to economically boost octane by blending small amounts of tetraethyl-lead (TEL) with finished gasoline. The main advantage of TEL was that it could be used to increase octane instead of more energy- and crude oil-intensive refinery processes. When the problem of low octane fuel was first addressed during the 1920s, thousands of compounds were tested

<sup>5</sup> Two octane values are used in the refining industry: the research octane number (RON) and the motor octane number (MON). RON and MON are designed to measure knock resistance under different engine operating conditions. RON is measured at an engine speed of 600 revolutions per minute (rev./min), while MON is measured at 900 rev./min. This paper will always refer to octane rating as the anti-knock index (AKI) or the arithmetic average of RON and MON.

for their ability to resist engine knock and TEL was discovered to have the best properties for this purpose.

After its introduction in 1923, use of leaded gasoline spread rapidly and played a critical role in the development of a transportation system based on the internal combustion engine.

### Removing lead from gasoline

The widespread use of lead in gasoline resulted in two significant environmental impacts. The first was the damage to public health caused by exposure to lead in the atmosphere, most of which could be traced to vehicle tailpipe emissions. Long known as a neurotoxin, concern about both acute and long-term exposure to lead stemming from the use of TEL in gasoline has existed since the 1920s. A second problem with TEL is that its combustion byproducts poison catalytic converters—a technology that promised substantial emission reductions at a reasonable cost when government officials first acted to address air pollution caused by automobiles.

Concern about both of these problems motivated Congress to grant the Environmental Protection Agency (EPA) authority to regulate fuels in the 1970 Clean Air Act. Specifically, EPA was granted the authority

to control or prohibit any fuel or fuel additive that could endanger public health or impair the performance of emission control devices.

### Making gasoline without lead

The two alternatives available to address the octane gap were either to increase the quantity of high-octane blendstocks in gasoline or to add substances that would boost octane in a similar manner to TEL. The two alternatives available to address the octane gap were either to increase the quantity of high-octane blendstocks in gasoline or to add substances that would boost octane in a similar manner to TEL.

The first alternative had a big problem, the hydrocarbons with the higher octane number are the aromatics for example benzene, and the risk of higher levels of benzene is considered important because of public concern about exposure to cancer-causing.

Regarding the new additives, one additive that initially showed promise as a cost-effective means to increase octane was methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). MMT was first introduced as an octane-boosting additive by the Ethyl Corporation in 1957 and had already been used in small amounts to enhance octane prior to the 1970 Clean Air Act.

Ethers such as methyl tertiary butyl ether (MTBE), ethyl tertiary butyl ether (ETBE) and methyl tertiary amyl ether (TAME) exhibit high-octane numbers in the same range as alcohols, but have significant advantages over alcohols.

All are attractive as blending agents because they do not separate from gasoline in the presence of water and can thus be mixed at the refinery and transported through the existing gasoline distribution infrastructure. In addition, they do not have any adverse impacts on automotive performance and thus are acceptable to the automotive industry and the public.

One of the positive advantages of using oxygenates for octane improvement is the beneficial effect that these additives have on tailpipe emissions—particularly in older vehicles. Since these compounds contain oxygen, they improve combustion by making the fuel/air mixture leaner. This 'enleanment effect' mitigates incomplete combustion and thus reduces emissions of CO and unburned hydrocarbons.

A comprehensive emissions testing program conducted by the Auto/Oil Air Quality improvement program, for example, found that the addition of oxygenates reduces CO and hydrocarbon emissions by 11–14 and 5–9%, respectively, in pre-1993 model year vehicles.

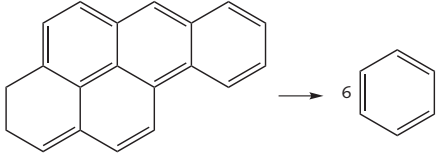
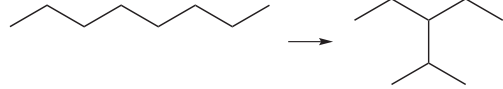
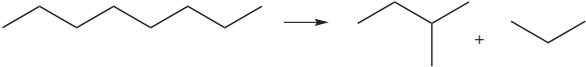
## CONCLUSIONS

Gasoline regulation has forced refiners to continually find more environmentally friendly ways to provide octane. One of the most notable benefits to society that has resulted is the dramatic decrease in blood lead levels observed after the removal of TEL from gasoline. Other demonstrated benefits include reduced hydrocarbon and toxic emissions associated with the introduction of reformulated gasoline. It is clear, however, that the regulations driving these improvements have not come without risk tradeoffs that sometimes resulted in unintended consequences.

Overall, the trade-offs between octane and the environment have taken place against a backdrop of a series of regulations that have resulted in improved environmental quality. Coincident with these improvements, however, has been the evolution of an increasingly complex matrix of regulations to address unanticipated consequences. This trend is now beginning to encompass not only the fuel-engine system, but also environmental statutes designed to address other impacts. Future adjustments will continue to be necessary as more is learned about fuels, vehicle emissions, public health effects, and the broader environmental impacts of society's need for octane.

## READING *comprehension*

1. Fill in the chart with the correct gasoline blending process.

Reaction example	Process
	
	
	

2. Choose the compound with the high octane number

- |               |                 |
|---------------|-----------------|
| A. isobutane. | C. naphthalene. |
| B. heptane.   | D. benzene.     |

3. Respect to the lecture, Octane is

- A. an aromatic compound.
- B. a critical measure of gasoline quality.
- C. gasoline blending process.
- D. and hydrocarbon compound.

4. The AKI measures are related with
- A. fuel's the tendency to resist pre-ignition in the combustion chamber of an engine.
  - B. maximum speed of a car.
  - C. efficiency of an engine.
  - D. gasoline blending process.
5. Why oxygenated compounds improve the combustion and decrease the environmental impact of a gasoline? Try to explain.

---

---

---

---

---

### LECTURAS COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

DAVIES, Huw. Synthetic lesson from nature. En: *Nature*. 2009. vol 459, p. 786-788.

FRANCISCUS, Alan. Alcohol and the liver. En: Hepatitis C Support Project. 2007. p. 1-2.  
Disponibile en: <http://www.hcvadvocate.org>.

VIVANCO, Jorge; COSIO, Eric; LOYOLA-VARGAS, Victor y FLORES, Héctor. Mecanismos de defensa química en las plantas. En: *Investigación y ciencia*. 2005, febrero. p. 68-75.

MARTÍNEZ, S.; GONZÁLEZ, J.; CULEBRAS, Y. y TUÑÓN, J. Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. En: *Nutrición hospitalaria*. 2002. vol. XVII, no. 6, p. 271-278.





CAPÍTULO

4

Carbohidratos

## INTRODUCCIÓN

Los carbohidratos son compuestos que se encuentran en todos los seres vivos y son los más abundantes en la naturaleza. Su clasificación se basa en la cantidad de monómeros que existen en la molécula (figura 1). Desempeñan diversas funciones, por ejemplo: la celulosa (constituida por unidades de glucosa) y la quitina (por unidades de N-acetilglucosamina), tienen funciones estructurales y forman materiales de gran resistencia química y mecánica. De otro lado, el almidón y el glicógeno cuyo monómero es la glucosa constituyen los polisacáridos de reserva energética en plantas y animales respectivamente. Aunque la celulosa y el almidón están formados por el mismo monosacárido sus funciones y aplicaciones son diferentes, lo cual se debe principalmente al tipo de enlace y a la forma de estos, lo que permite arreglos espaciales característicos (figura 2).

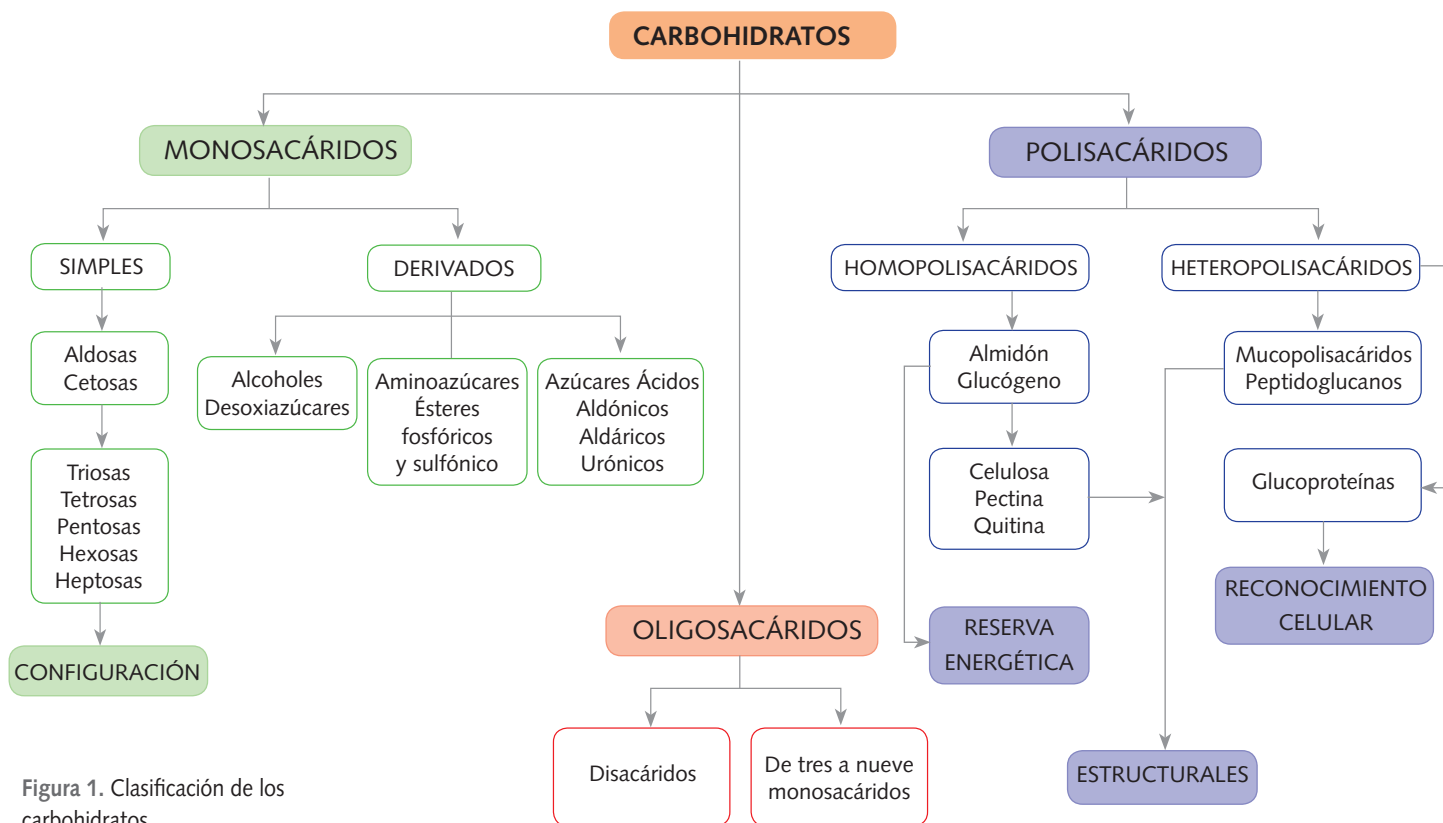
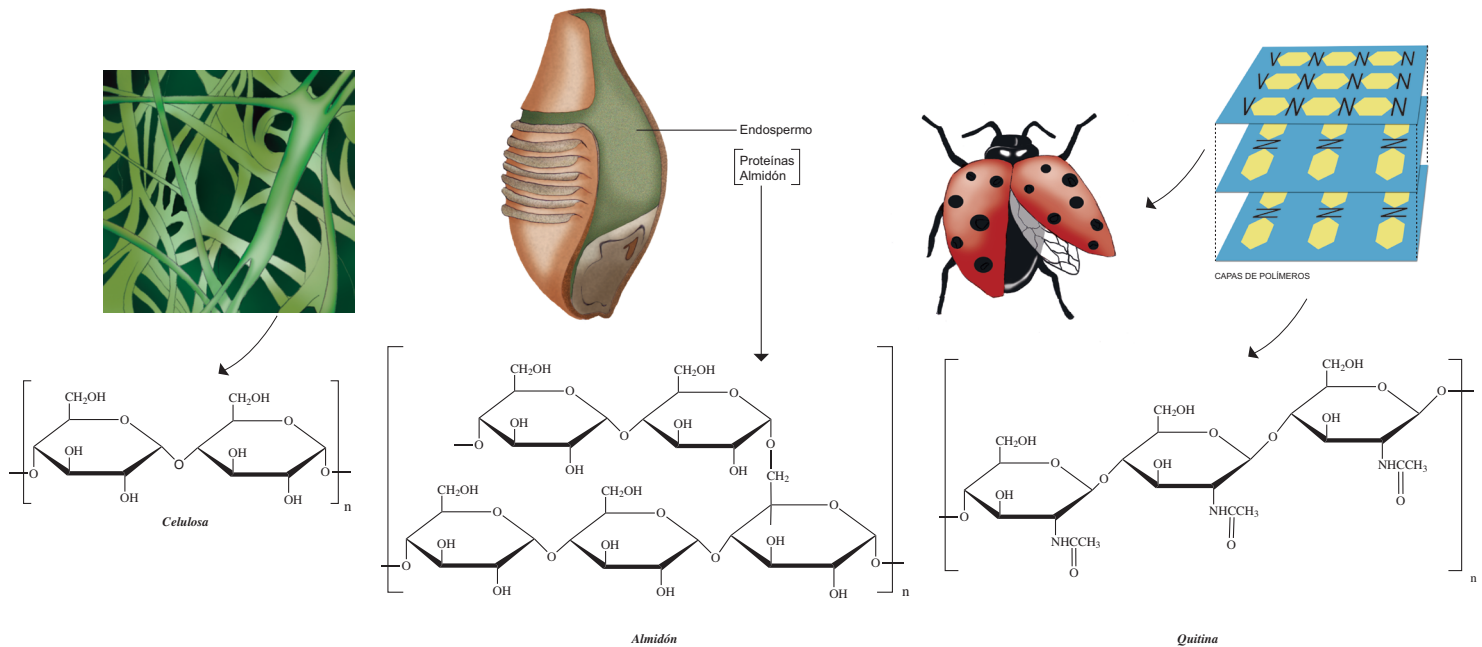


Figura 1. Clasificación de los carbohidratos.



Estos biopolímeros fundamentales en el desarrollo celular, también son útiles en la industria pero su estructura se modificada químicamente.

En el caso de la celulosa del algodón, esta puede convertirse en nitrato de celulosa previo tratamiento con ácido nítrico y sulfúrico. Se sintetizó por primera vez en 1845, se utilizó inicialmente como explosivo y actualmente sus aplicaciones se han extendido en otras áreas de la industria (figura 3).

Figura 2. Tipos de enlace y arreglos espaciales de algunos polisacáridos.

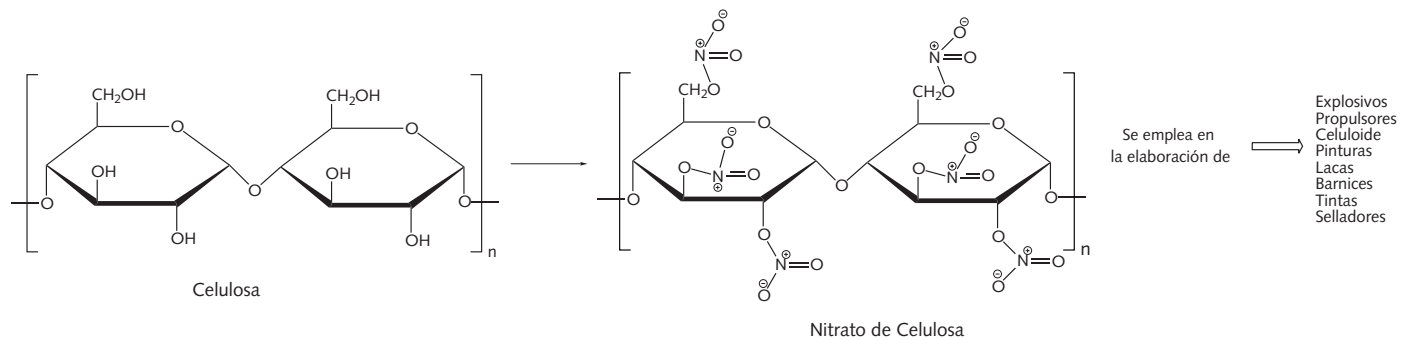


Figura 3. Obtención de nitrato de celulosa y algunas aplicaciones.

De otro lado cuando la quitina se calienta en una solución fuerte de hidróxido de sodio (40%) a elevadas temperaturas (90-120°C), se forma el quitosán (figura 4) el cual tiene diversas aplicaciones biomédicas y químicas. Dentro del campo de la ingeniería de tejidos y liberación de drogas su uso se debe a su facilidad para formar películas o soportes que sirven para mantener, reforzar y en algunos casos organizar la regeneración tisular, además se utiliza como matriz para liberar materiales bioactivos o influir en el crecimiento celular.

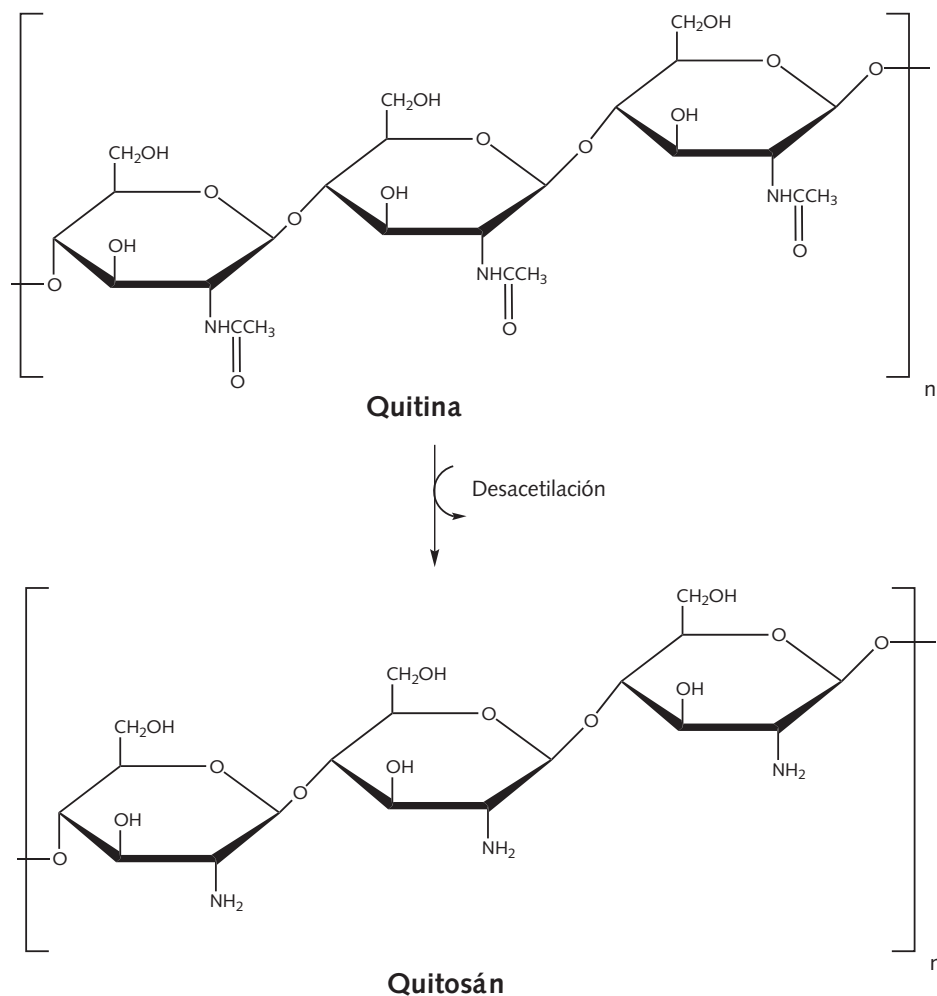


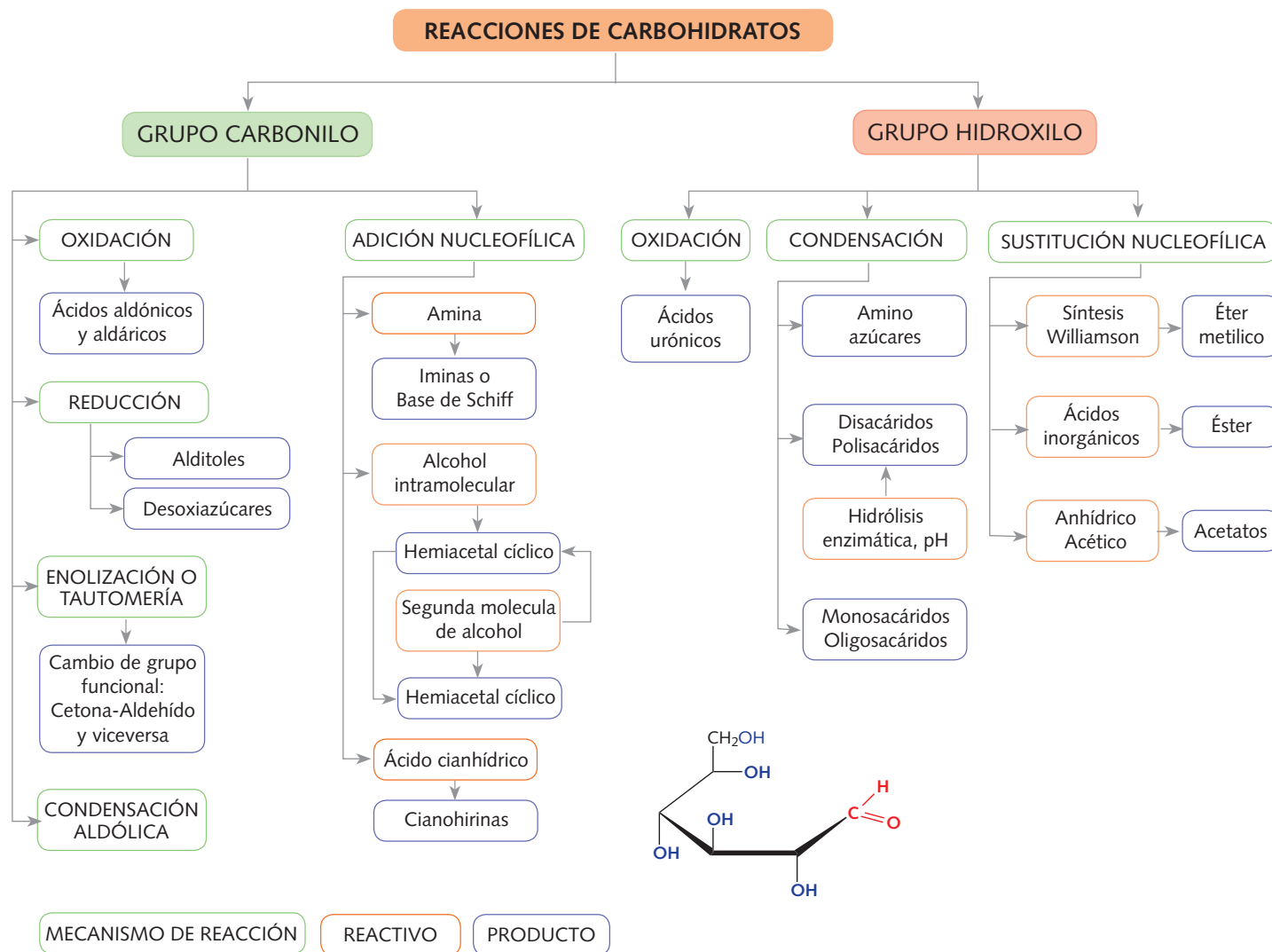
Figura 4. Formación del quitosán a partir de la quitina.

Con relación a los azúcares simples, cuando la glucosa y la xilosa se reducen se obtienen respectivamente el sorbitol y el xilitol, los cuales se emplean como sustitutos del azúcar en

productos dietéticos dada su baja absorción por el organismo. Estos tienen la ventaja de no originar caries ni aumento repentino del nivel de glucosa en la sangre, sin embargo, pueden tener efectos laxantes cuando se consumen en cantidades elevadas.

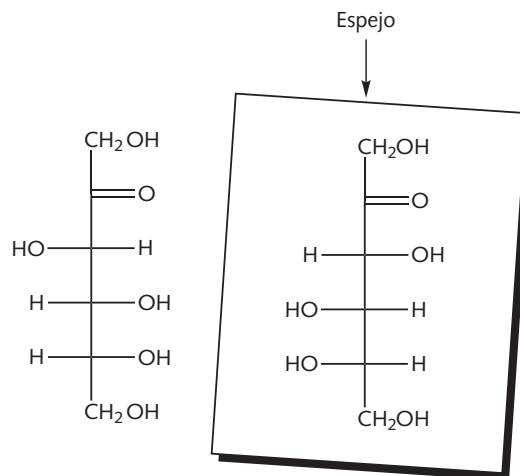
En términos generales, se puede observar que para utilizar un carbohidrato en áreas como la industria o la medicina es necesario tener un estudio detallado de su estructura y reactividad química (figura 5).

Figura 5. Esquema general de las reacciones de los carbohidratos.





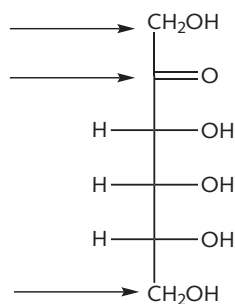
- A. cis-trans.  
 B. enantiómeros.  
 C. epímeros.  
 D. anómeros.



6. La psicosa es un monosacárido poco común que se encuentra en pequeñas cantidades en productos agrícolas y en ciertos preparados comerciales. Su nombre se deriva del antibiótico psicofuranina, a partir del cual se puede aislar.

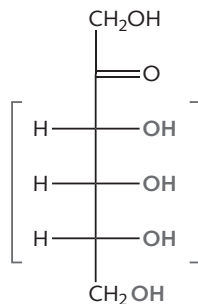
Los carbonos marcados con flechas en la fórmula estructural de la psicosa son

- A. quirales.  
 B. aquirales.  
 C. simétricos.  
 D. lineales.



7. En la psicosa los carbonos marcados con paréntesis rectangular son

- A. simétricos.  
 B. aquirales.  
 C. quirales.  
 D. lineales.



8. El número de isómeros para la psicosa es

- A. 12                      B. 14                      C. 4                      D. 8

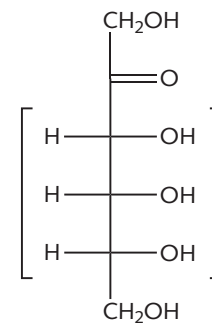
9. Los hidroxilos que se encuentran enmarcados por paréntesis tienen configuración

A. 3R,4R,5R.

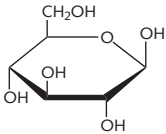
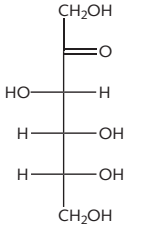
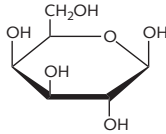
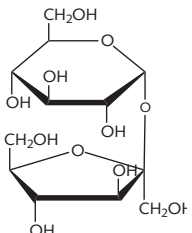
C. 3R,4S,5S.

B. 3S,4S,5S.

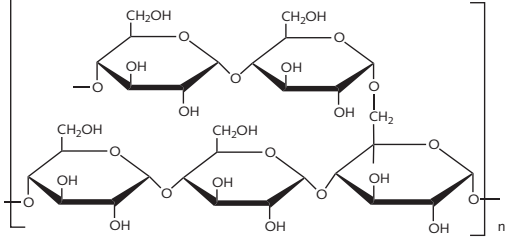
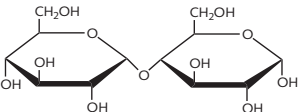
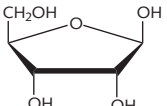
D. 3S,4S,5R.



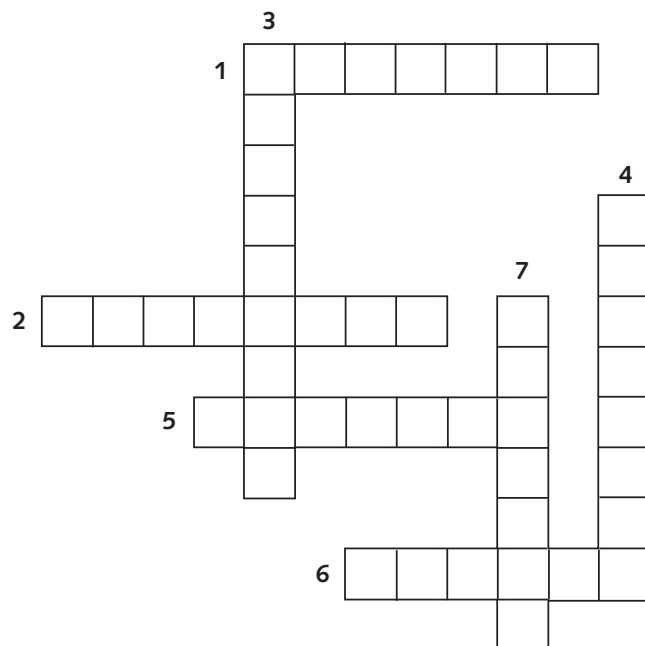
10. Relacione las estructuras de los carbohidratos con sus respectivos nombres. Coloque la letra correspondiente en la columna en blanco.

Fórmula estructural		Nombre
		A. Ribosa
		B. Maltosa
		C. Glucosa
		D. Almidón



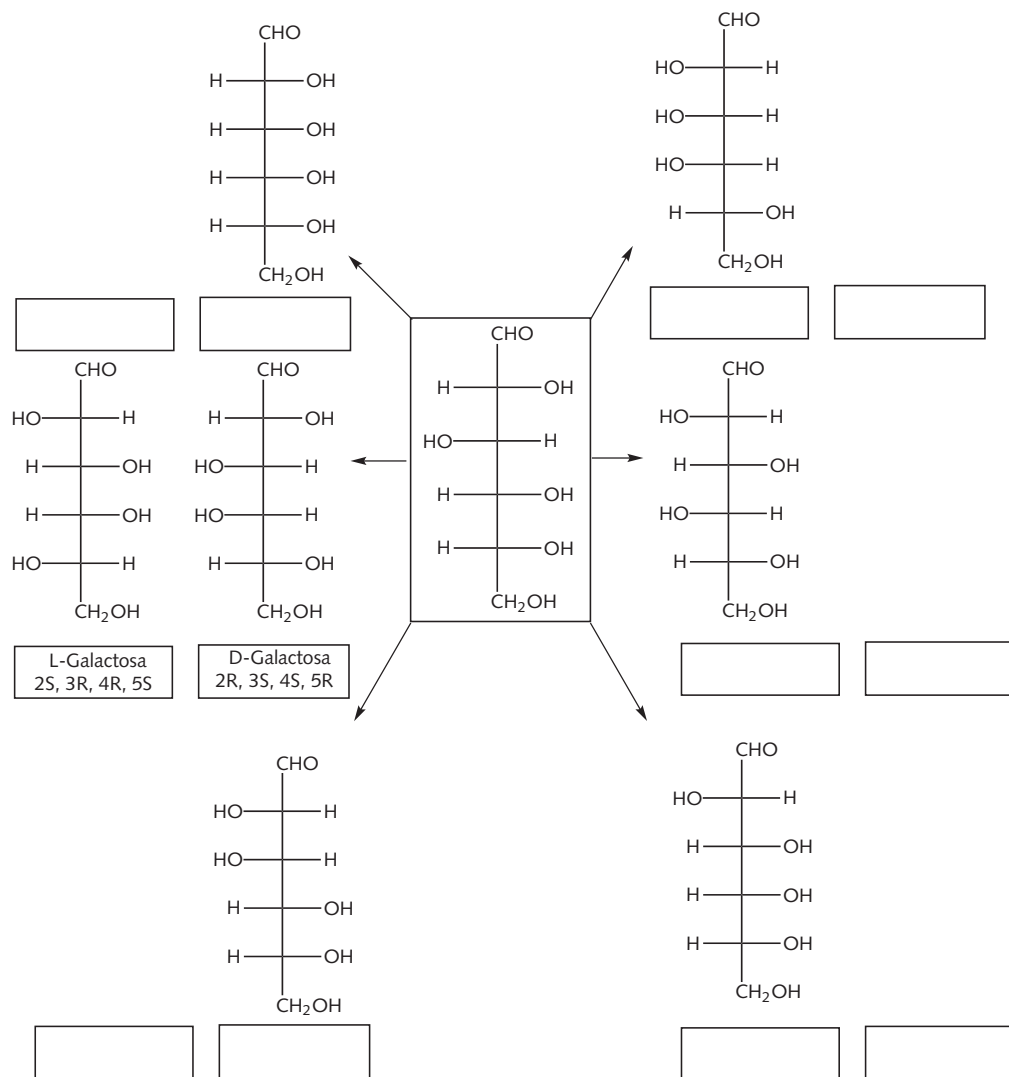
Fórmula estructural		Nombre
		E. Sacarosa
		F. Fructosa
		G. Galactosa

11. En el siguiente crucigrama se encuentran funciones o las fuentes naturales de algunos carbohidratos. Completar.



1. Monosacárido fuente de energía inmediata y componente de los principales polímeros naturales.
2. Cetosa presente en las frutas y la miel.
3. Componente del disacárido de la leche.
4. Disacárido no reductor, llamado "azúcar de mesa".
5. Inv. Disacárido reductor, componente de la malta.
6. Pentosa que participa en la composición de los nucleótidos del ARN.
7. Polisacárido de reserva en las plantas.

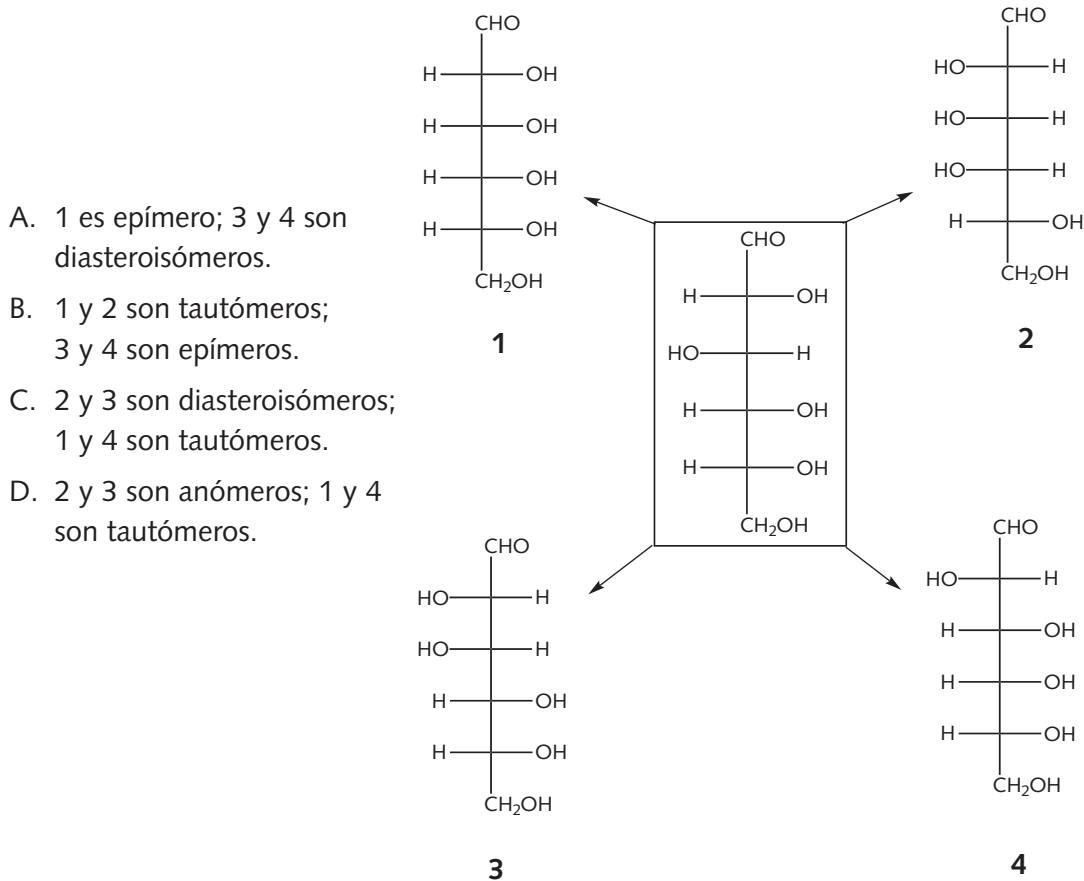
12. Una hexosa tiene 16 isómeros. Observe las siguientes fórmulas estructurales y complete el cuadro con los enantiómeros y su respectiva configuración relativa



13. Los diastereoisómeros se pueden definir como isómeros

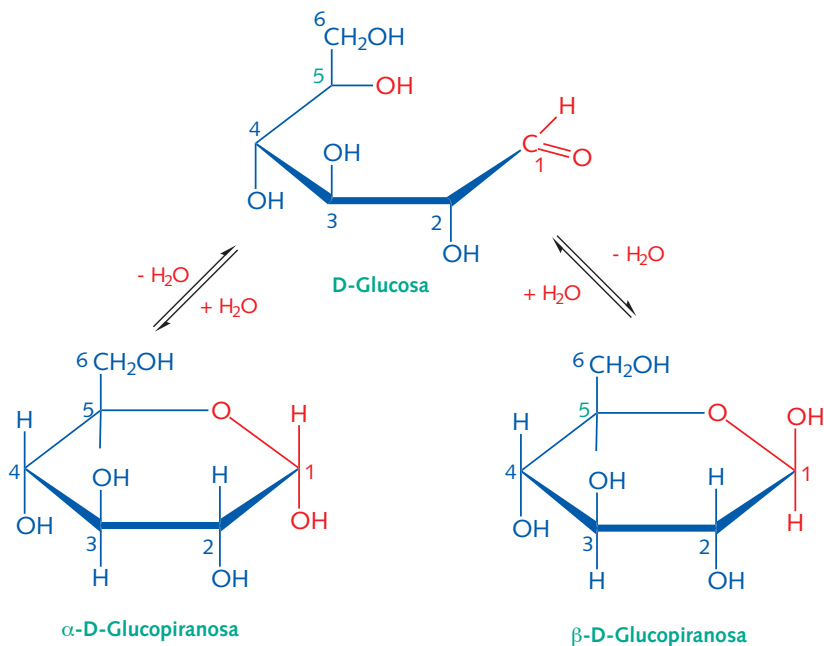
- A. ópticos con imágenes no especulares.      C. de función cis-trans.  
B. ópticos con imágenes especulares.      D. de grupo funcional.

14. Los diastereoisómeros se diferencian entre sí en sus
- A. propiedades físicas.                      C. grupos funcionales aldehído.  
 B. grupos funcionales hidroxilo.            D. fórmula molecular.
15. Los isómeros que difieren en la posición del hidroxilo de un solo átomo de carbono quiral se llaman
- A. anómeros.      B. tautómeros.      C. epímeros.      D. diastereómeros.
16. En la siguiente figura se pueden observar algunos isómeros de la glucosa, de los cuales podemos afirmar que

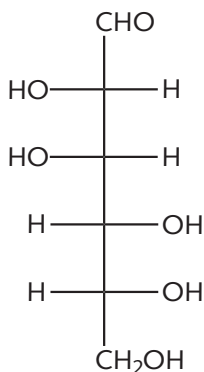


17. Los compuestos cuyas imágenes se pueden superponer se llaman  
 A. enantiómeros.      B. epímeros.      C. tautómeros.      D. meso.
18. Existen compuestos que son inactivos aunque tengan centros quirales, esto se debe a que la molécula tiene planos  
 A. asimétricos.      B. simétricos.      C. verticales.      D. diagonales.
19. La configuración relativa D y L de los monosacáridos, indica que el grupo hidroxilo se encuentra respectivamente a la derecha o a la izquierda del carbono  
 A. adyacente al alcohol secundario.  
 B. adyacente al alcohol primario.  
 C. carbonílico adyacente al alcohol secundario.  
 D. carbonílico adyacente al alcohol primario.

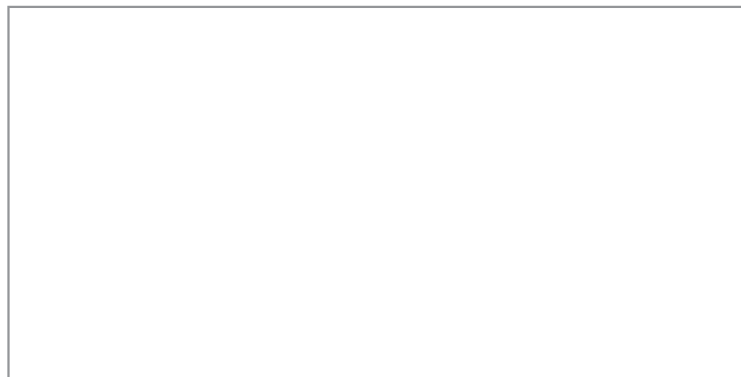
Las aldohexosas presentan estructuras cíclicas las cuales se forman de acuerdo con la siguiente reacción, denominada **formación de hemiacetales**.



20. Cuando el carbono número 1 reacciona con el hidroxilo en posición 5, se cicla formando dos nuevos isómeros llamados
- A. epímeros  $\alpha$  y  $\beta$ .  
 B. diastereómeros  $\alpha$  y  $\beta$ .  
 C. tautómeros  $\alpha$  y  $\beta$ .  
 D. anómeros  $\alpha$  y  $\beta$ .
21. Esquematice la ciclación anterior utilizando la fórmula estructural de la D-manosa

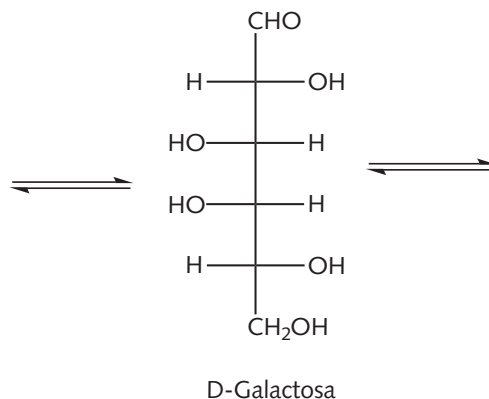


D-Manosa



22. La reacción mediante la cual se cicla un monosacárido se llama
- A. tautomería.  
 B. enolización.  
 C. adición nucleofílica.  
 D. sustitución nucleofílica.
23. Cuando se solubiliza en agua  $\alpha$ -D-glucosa cuya rotación de la luz polarizada es de +112 grados, esta disminuye a +52,70, de otro lado para la  $\beta$ -D-glucosa la rotación del plano de la luz de +190 disminuye hasta +52,70, esta variación hasta alcanzar un equilibrio se llama
- A. rotación de la luz.  
 B. rotación del plano.  
 C. mutarrotación.  
 D. rotación óptica.

24. Esquematice con formas anoméricas el equilibrio que existe entre las formas anomérica  $\alpha$  y  $\beta$



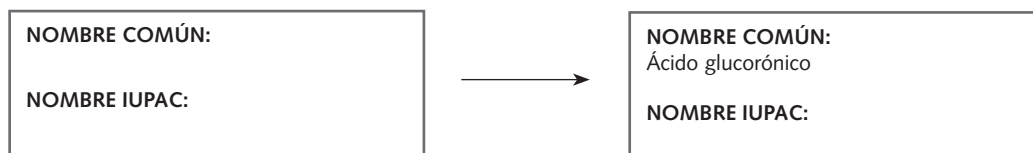
25. Cuando se mezclan enantiómeros, la rotación de un isómero se cancela por el otro que rota igual pero en sentido opuesto. A esta mezcla la podemos llamar
- |                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| A. de epímeros. | C. racémica.      |
| B. de isómeros. | D. mutarrotación. |
26. Los enantiómeros tienen propiedades físicas idénticas, pero se diferencian en la reactividad química frente a los reactivos
- A. ópticamente activos y a la dirección del giro del plano de la luz polarizada.
  - B. simétricos que no desvían el plano de luz polarizada.
  - C. aquirales que desvían el plano de la luz polarizada.
  - D. aquirales que no desvían el plano de la luz polarizada.
27. El enantiómero D de la glucosa desempeña un papel importante en el metabolismo y en la industria de la fermentación, hecho que se debe a la especificidad de
- A. los sustratos y los mohos.
  - B. los reactivos y los mohos.
  - C. los productos y los mohos.
  - D. enzimas y las levaduras.

Los azúcares ácidos se producen por oxidación de algún o algunos grupos funcionales del monosacárido.

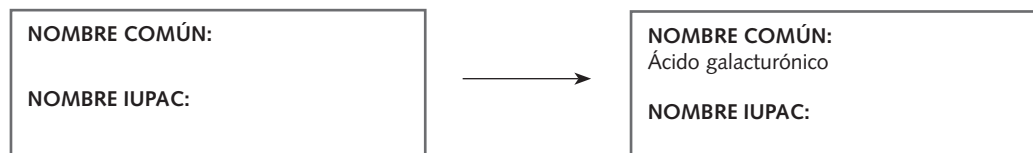
**28.** Cuando el hidroxilo terminal se oxida produce los ácidos

- |               |               |
|---------------|---------------|
| A. aldáricos. | C. urónicos.  |
| B. aldónicos. | D. gulónicos. |

**29.** El ácido glucorónico es muy soluble y en las células animales se combina con sustancias xenobióticas para facilitar su excreción. Complete el siguiente esquema de reacción de oxidación partiendo del monosacárido correspondiente para obtener ácido glucorónico:



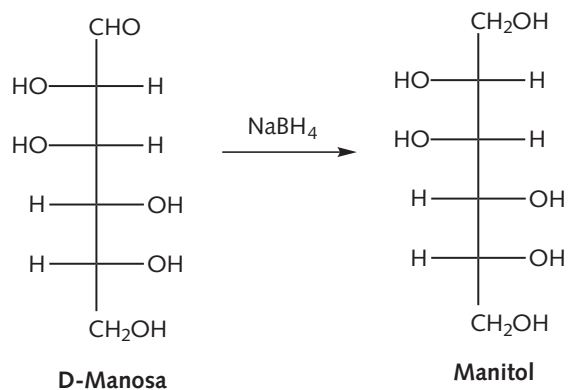
**30.** El monosacárido que constituye la estructura de la pectina es el ácido galacturónico. Complete la siguiente reacción con las fórmulas estructurales del reactivo de partida, el producto y el nombre de estos



31. Los ácidos aldáricos se forman por oxidación de los dos extremos del monosacárido. El ácido múxico y el glucoaldárico son aldáricos. Complete el cuadro con las estructuras químicas de estos ácidos.

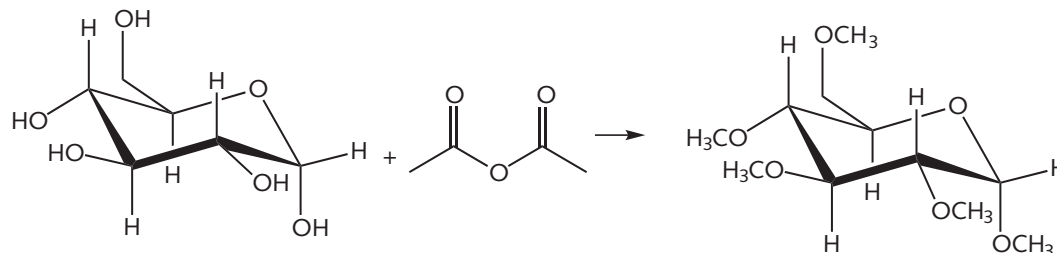
Ácido múxico Ácido(2S, 3R, 4S, 5R)-2,3,4, 5-Tetrahidroxihexanodioco	Ácido glucárico Ácido(2R, 3S, 4R, 5R)-2,3,4, 5-Tetrahidroxihexanodioco

32. La reacción que se esquematiza en la siguiente figura es de



- A. reducción.
- B. adición nucleofílica.
- C. sustitución nucleofílica.
- D. tautomerización.

33. La siguiente es una reacción de





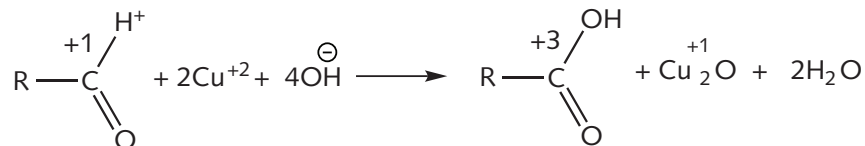
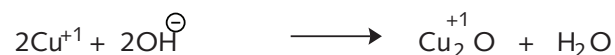
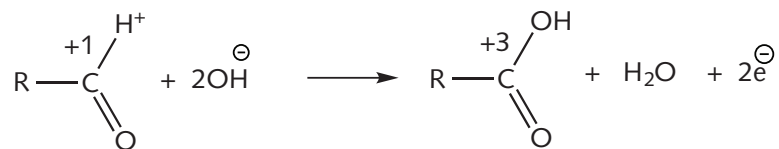
A. metilación completa.

C. oxidación parcial.

B. reducción.

D. iodación completa.

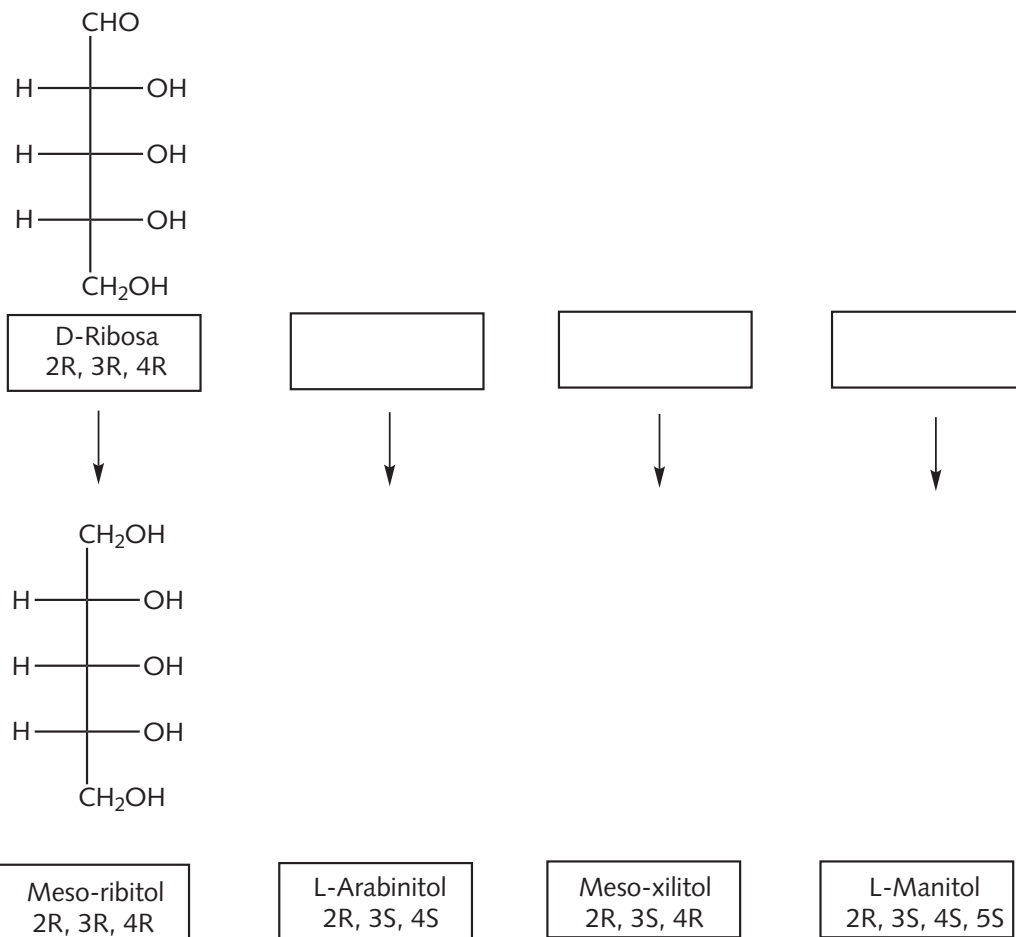
34. Observe la siguiente reacción de oxidación-reducción. Represente el anterior esquema utilizando la manosa y escriba el nombre del monosacárido ácido que se obtiene.



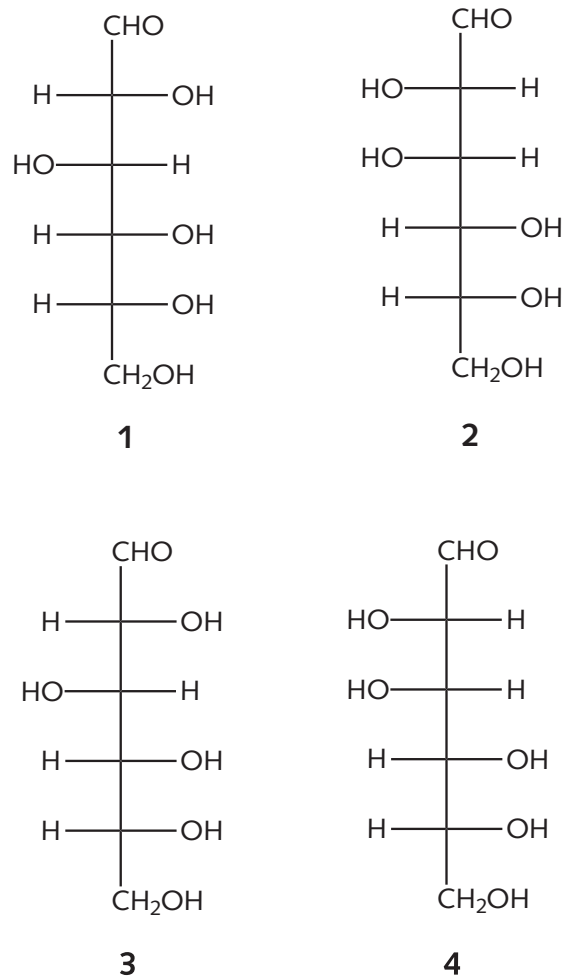
## EJERCICIOS *de profundización*

Los monosacáridos se reducen hasta alcoholes por acción del  $\text{NaBH}_4$  o de hidrógeno en presencia de un catalizador para dar origen a los alditoles. En la industria de alimentos se utilizan frecuentemente 4 pentitoles y 10 hexitoles.

35. En el siguiente diagrama se encuentran algunos ejemplos de estos alcoholes, complételo colocando las fórmulas estructurales faltantes y la configuración relativa



36. La reducción de la D-fructosa puede producir D-manitol y D-glucitol, el epímero en C<sub>2</sub> del D-manitol. El D-glucitol, llamado también sorbitol tiene un poder endulzante del 60% aproximadamente respecto al de la glucosa, se usa como sustituto del azúcar en la fabricación de dulces y está presente en la naturaleza en diversas frutas como manzanas, ciruelas, peras y fresas entre otras.

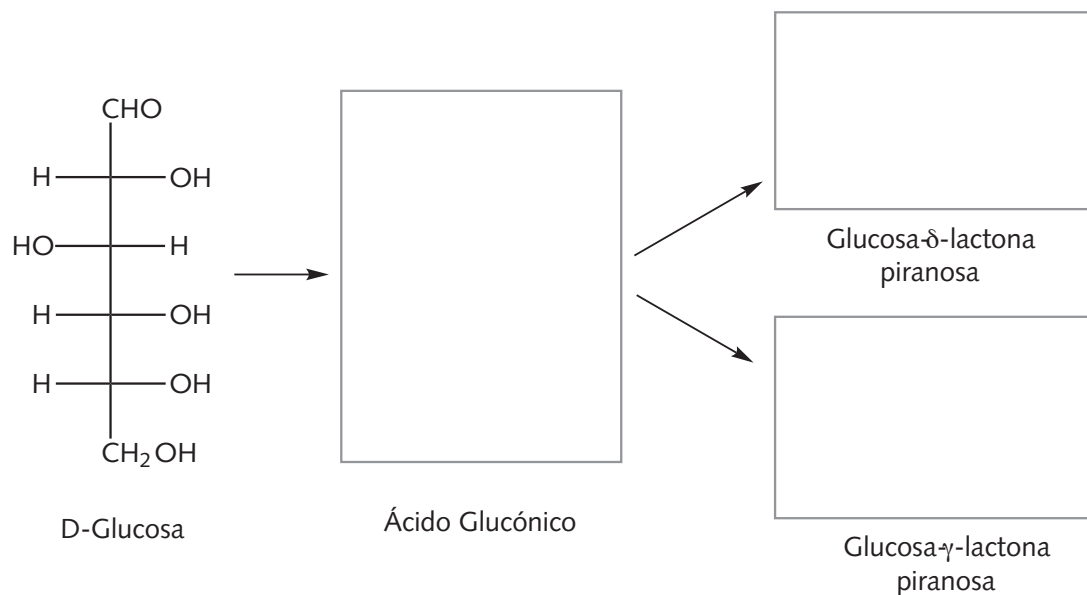


La fórmula estructural para este alditol es

- A. 1                      B. 2                      C. 3                      D. 4

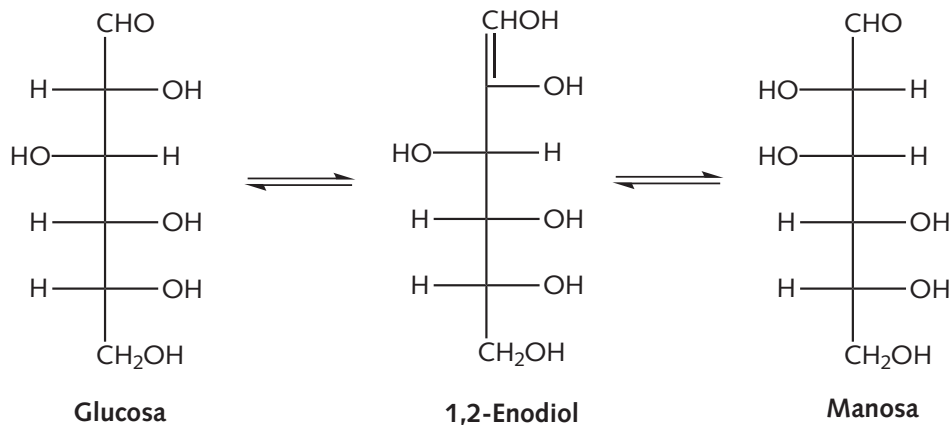
37. Los azúcares alcoholes reducen la actividad del agua en alimentos de humedad intermedia, además inhiben la cristalización y mejoran la rehidratación de productos desecados. La utilidad de estos se debe a que existen en su estructura
- más grupos hidroxilo que pueden interaccionar con el agua.
  - más grupos hidroxilo que interaccionan entre ellos.
  - menos grupos hidroxilo que pueden interaccionar con el agua.
  - menos grupos hidroxilo que pueden interaccionar entre ellos.
38. Las lactonas se forman por una reacción de
- adición nucleofílica.
  - sustitución nucleofílica.
  - eliminación.
  - reducción.
39. La glucona- $\delta$ -lactona se utiliza como aditivo en alimentos en que los que se desea mantener un medio ácido, por ejemplo, en levaduras, embutidos crudos o productos lácteos.

Complete la formación de dicha lactona a partir de la glucosa.



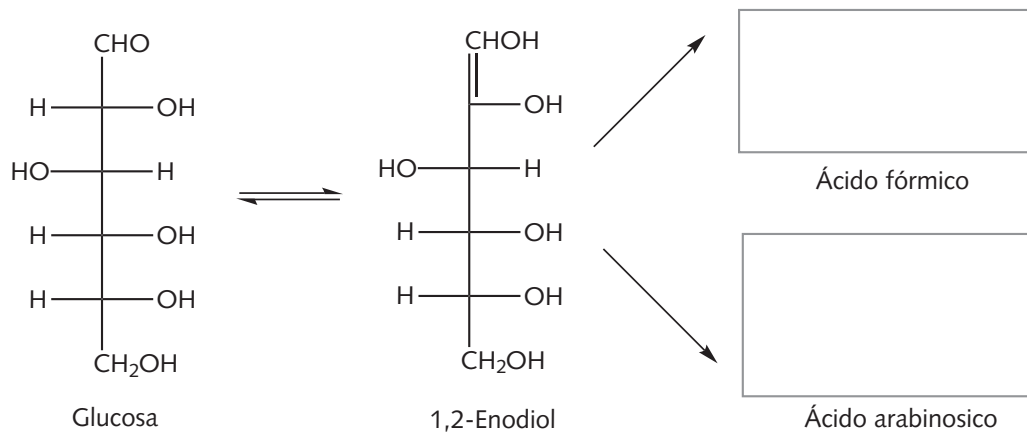
Industrialmente, los monosacáridos son estables en un intervalo de pH de 3 a 7, y en condiciones extremas pueden experimentar transformaciones significativas. (Preguntas 40-42).

40. En pH ácido se elimina agua, por lo tanto se favorece la formación de enlaces  
 A. acuosos. C. ácidos.  
 B. glicosídicos. D. iónicos.
41. En pH muy ácidos además de la deshidratación se produce muy lentamente una  
 A. enolización. C. reducción.  
 B. acidificación. D. adición.
42. En medio básico se produce la siguiente reacción, la cual se conoce como una

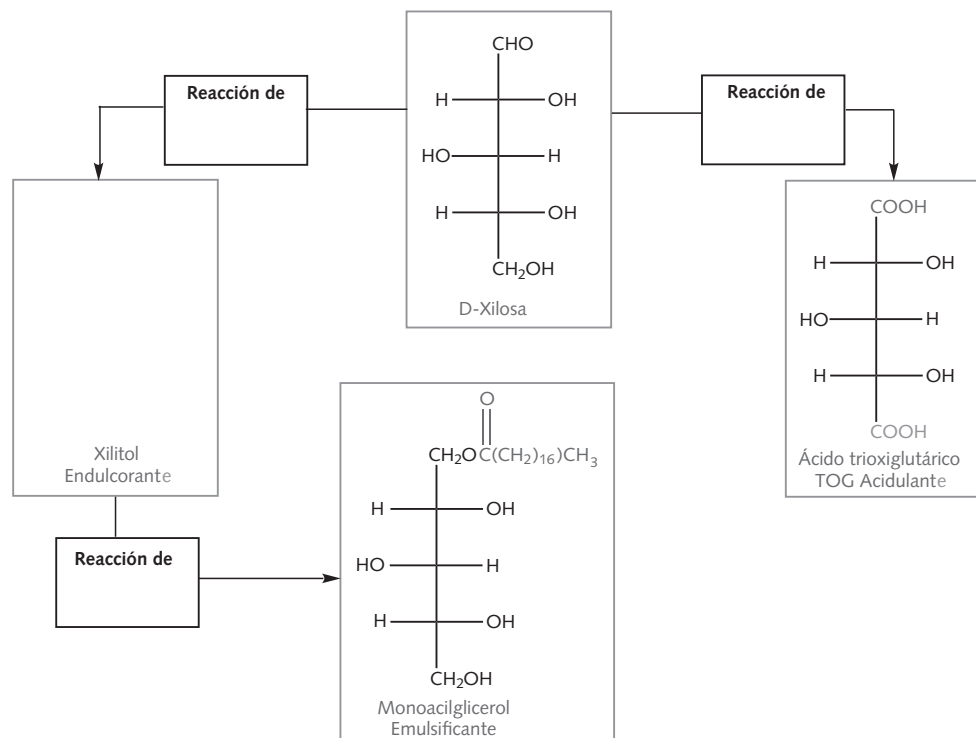


- A. isomerización. C. epimerización.  
 B. reducción. D. adición.
43. Cuando el endiol se encuentra en presencia de agentes oxidantes como el oxígeno o el  $\text{Cu}^{2+}$  este se rompe formándose dos ácidos carboxílicos.

Esquematice la reacción mencionada utilizando la glucosa.

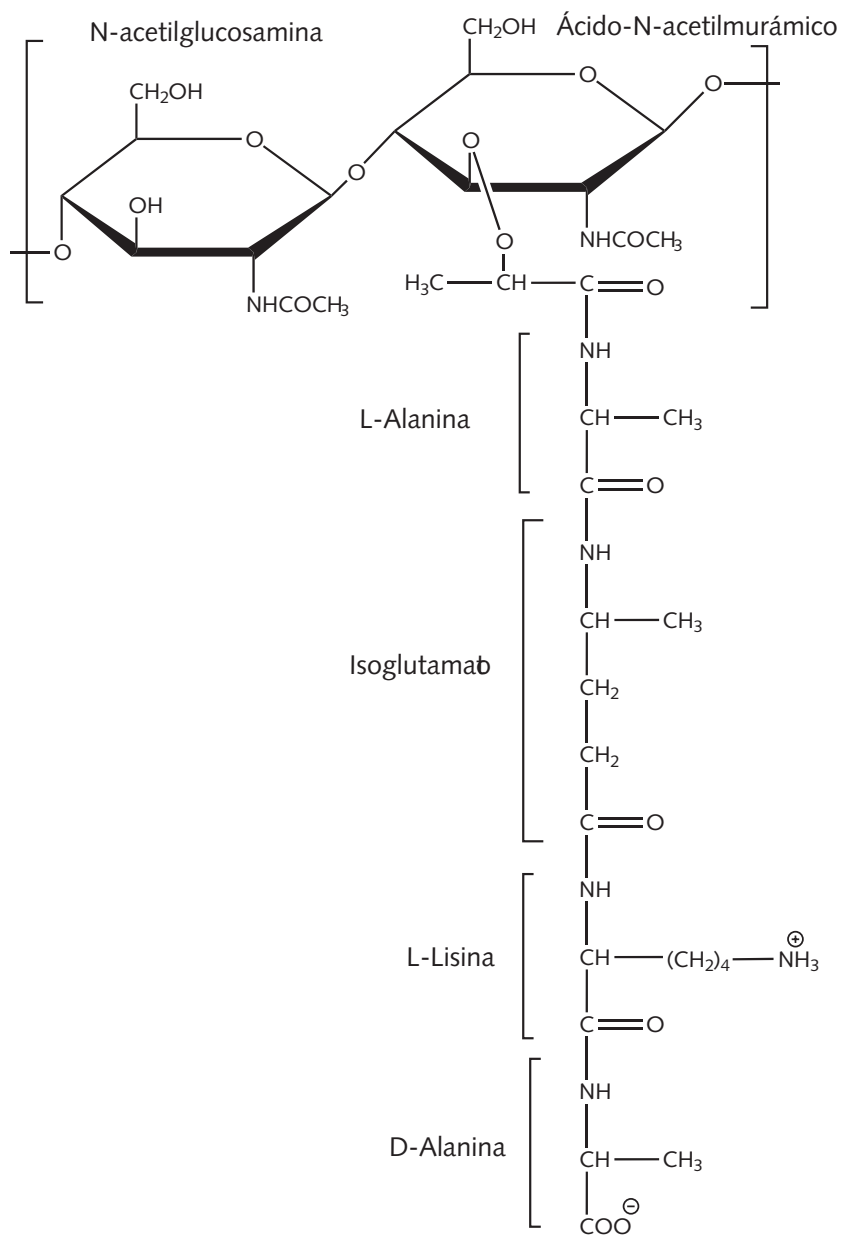


44. De la hemicelulosa de la cascarilla de arroz se puede obtener por hidrólisis controlada xilosa, la cual es base para la obtención de varias sustancias industriales. Complete el diagrama con el nombre de la reacción y la fórmula estructural.





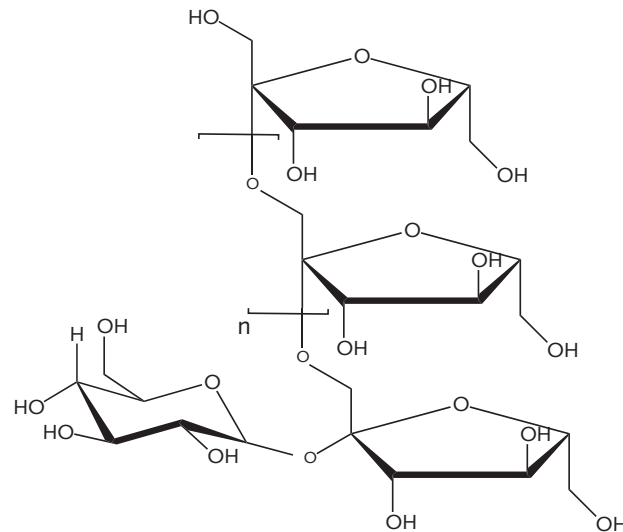
Las paredes bacterianas están compuestas por un polímero lineal constituido por N-acetilglucosamina y ácido N-acetilmurámico alternados. Preguntas 47-49.





47. Los enlaces O-glicosídicos son de tipo
- A.  $\beta(1\rightarrow4)$ .  
 B.  $\beta(4\rightarrow1)$ .  
 C.  $\alpha(1\rightarrow4)$ .  
 D.  $\alpha(4\rightarrow1)$ .
48. Este polímero estructural de las bacterias lo podemos clasificar como
- A. homopolisacárido lineal.  
 B. homopolisacárido derivado.  
 C. heteropolisacárido lineal derivado.  
 D. heteropolisacárido no derivado.
49. Resalte sobre la estructura del polímero los enlaces amido, éter, glicosídico.

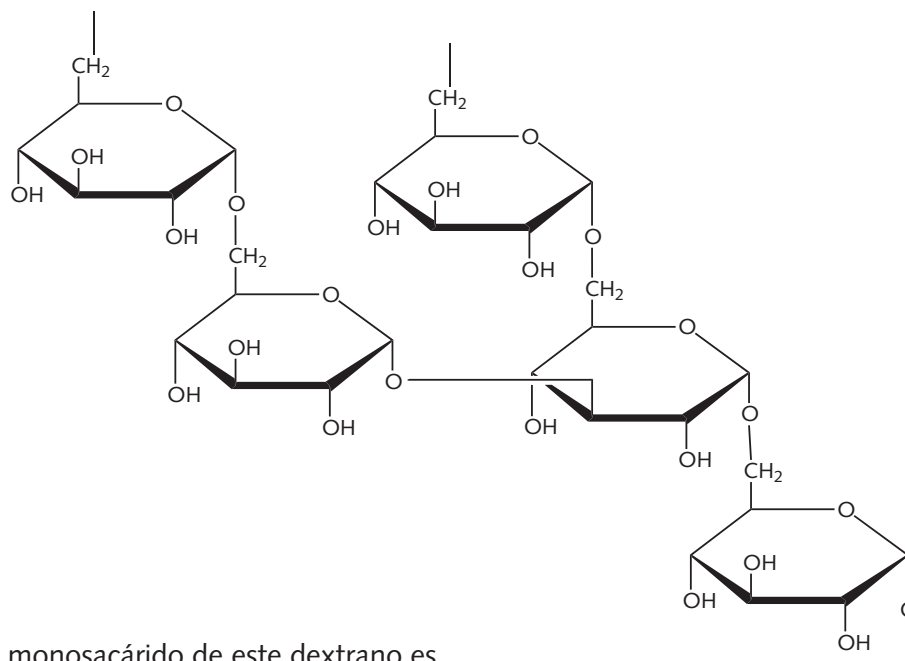
La inulina es un polisacárido compuesto de cadenas de fructosa con extremos de glucosa y se encuentra generalmente en raíces, tubérculos y rizomas de ciertas plantas, como sustancia de reserva. Forma parte de la fibra alimentaria. Su nombre procede de la primera planta de la cual se aisló en 1804, el helenio. (Preguntas 50-51).



Inulina

50. Este homopolímero tiene enlaces glicosídicos entre fructosas  
 A.  $\beta(2 \rightarrow 1)$ .      B.  $\beta(1 \rightarrow 2)$ .      C.  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ .      D.  $\alpha(4 \rightarrow 1)$ .
51. El enlace glicosídico que existe entre fructosa y glucosa es  
 A.  $\beta(1 \rightarrow 2)$ .      B.  $\beta(2 \rightarrow 1)$ .      C.  $\alpha(2 \rightarrow 1)$ .      D.  $\alpha(4 \rightarrow 1)$ .

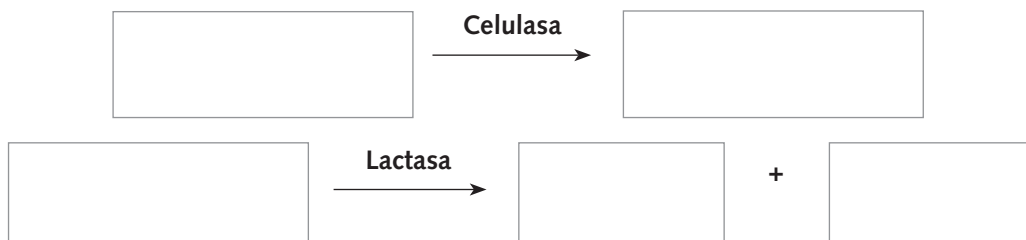
Los dextranos tienen muchos usos comerciales en la producción de dulces, lacas y aditivos comestibles, entre otros. Pero también las bacterias de la cavidad oral los producen para formar lo que se denomina placa dental. Observe la estructura de uno de estos carbohidratos y conteste las preguntas 52 y 53.



52. El monosacárido de este dextrano es  
 A. glucopiranososa.      C. galactopiranososa.  
 B. fructopiranososa.      D. manopiranososa.
53. La reacción de Fehling se emplea para probar cualitativamente la presencia de azúcares reductores. Represente las fórmulas estructurales de los siguientes carbohidratos y del respectivo producto de oxidación en caso de que la reacción sea positiva.

Fórmula estructural del disacárido	Resultado	Fórmula estructural del producto
Lactosa		
Sacarosa		
Maltosa		

54. A continuación se encuentra una lista de enzimas que ayudan a hidrolizar enlaces glicosídicos. Coloque la fórmula estructural del disacárido o polímero sobre el cual actúa y el producto de la reacción.



55. Haga una representación con fórmula estructural de un disacárido que tenga alguno de estos enlaces. Utilice cualquier monosacárido.

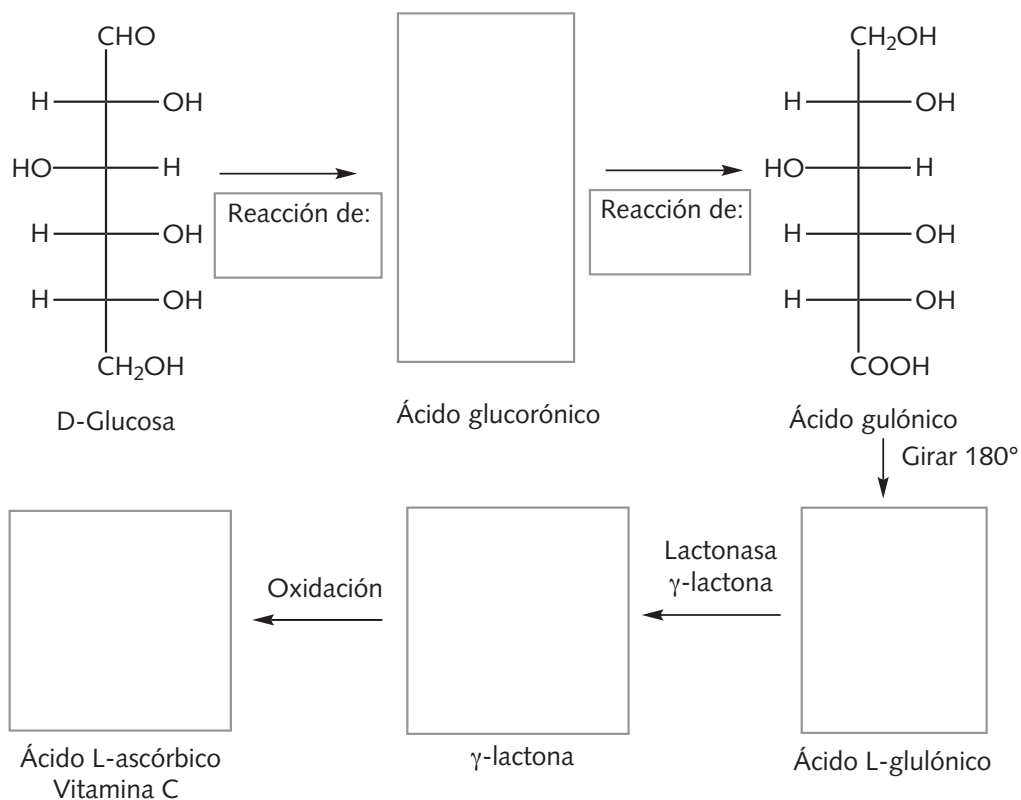
 $\beta(1 \rightarrow 4)$ 
 $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 
 $\alpha(1 \rightarrow 6)$ 
 $\alpha(1 \rightarrow 3)$ 

56. El ácido galacturónico es el componente principal de las pectinas. Represente la estructura de este en los siguientes pH. ( $pK_a=3.5$ ).

pH 1,0	pH 7,0	pH 12,0

## EJERCICIOS *de aplicación*

57. La vitamina C, el enantiómero L del ácido ascórbico, se sintetiza en casi todos los organismos con excepción de los humanos. Dentro de los usos más frecuentes, el ascorbato es un aditivo en la industria alimentaria y a nivel celular actúa como un antioxidante. Complete la siguiente secuencia de reacciones en las que se obtiene el ácido ascórbico, utilizando las fórmulas estructurales correspondientes.



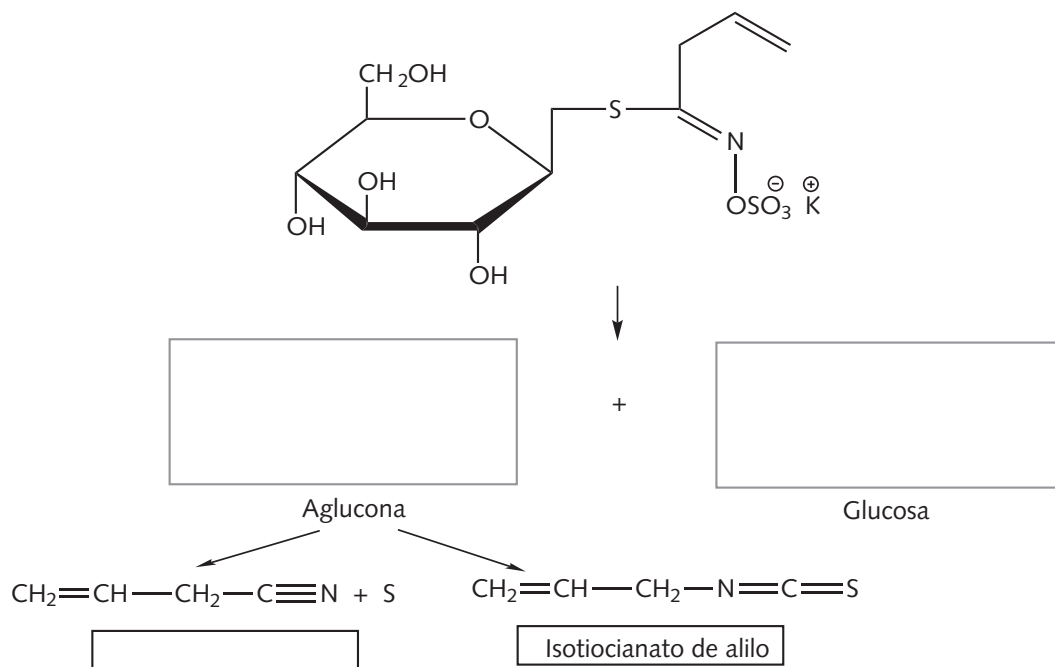
58. El enodiol del ácido ascórbico exhibe mayor reactividad en la molécula debido a que este grupo experimenta reacciones de
- A. adición nucleofílica.
  - B. sustitución nucleofílica.
  - C. oxigenación.
  - D. rédox.

59. Los monosacáridos se unen a otras moléculas que no son carbohidratos llamados agluconas. Esta unión puede ser por átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre.

Algunos S-glucósidos inhiben la síntesis de tiroxina y permiten menor incorporación de yodo, otros ejercen efectos importantes en alimentos por su olor y aroma. Cuando el tejido vegetal se rompe, la enzima se pone en contacto con su sustrato, liberando el monosacárido, bisulfato y la aglucona, la cual se acomoda intramolecularmente generando nitrilos y tiocianatos de bajo peso molecular responsables de los aromas.

La sinigrina es la sal potásica del mironato, un S-glicósido que se encuentra en las semillas de mostaza, en la raíz del rábano picante, en las coles y en el brócoli. Cuando los animales consumen estas plantas en exceso desarrollan gastroenteritis a causa del alil-isotiocianato producto de la reacción enzimática.

Este último es responsable del sabor y olor característico de la mostaza (*Sinapis alba* a veces se conoce como *Brassica alba*, mostaza amarilla), además puede provocar la apoptosis de las células precancerosas y proteger al colon de enfermedades como el cáncer. Complete la reacción de hidrólisis de este compuesto.



60. Los cianogenéticos son glucósidos cuya hidrólisis genera ácido cianhídrico. Los más conocidos son la durrina del sorgo y la linamarina de la tapioca. Complete el cuadro con las fórmulas estructurales del azúcar, aglucona y el cianogenético respectivo.



Planta de sorgo



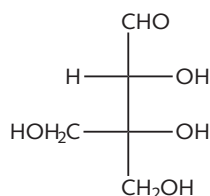
Tapioca

$\beta$ -D-Glucopiranososa +

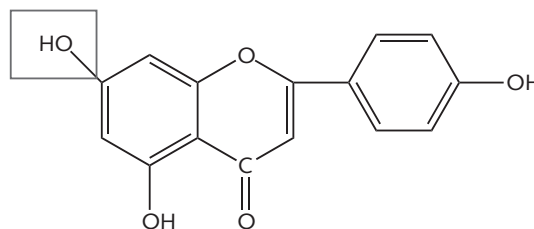
p-hidroximandelonitrilo  $\longrightarrow$  Durrina

2-metilpropanononitrilo  $\longrightarrow$  Linamarina

61. La apiosa es un monosacárido ramificado que se encuentra en el apio, semillas y hojas de perejil y en la dalia amarilla. Este compuesto forma un glicósido colorante llamado apiína. Con la siguiente información complete la estructura de este pigmento.



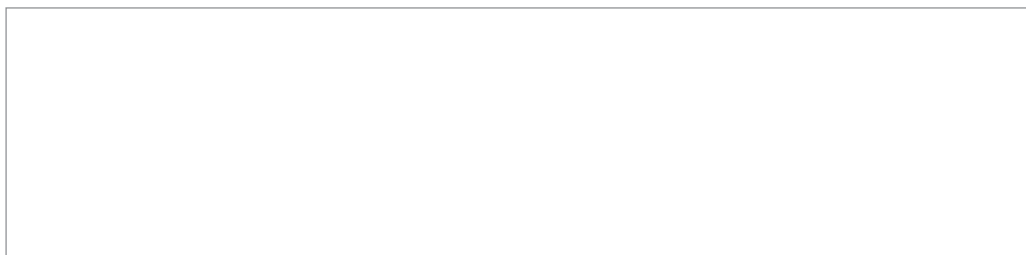
Apiosa



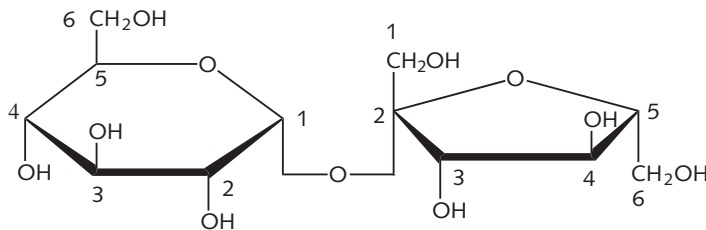
Apigenina  
5,7,4-trioxiflavona

- Tiene glucosa, apiosa y apigenina.
- La apiosa forma un ciclo de cuatro átomos de carbono.
- La glucosa ciclada en pirano se une a la apiosa por un enlace  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ .
- La glucosa forma un enlace o-glicosídico con el hidróxilo del carbono siete de la apigenina, resaltado con un recuadro en la figura.

62. La isomaltosa es un disacárido que se encuentra en los granos de cebada germinada. Se puede obtener mediante hidrólisis del almidón y el glucógeno. Este carbohidrato está compuesto de glucosas unidas por enlace  $\alpha(1\rightarrow6)$ . Partiendo de las glucosas esquematice el enlace glucosídico, y el producto con su nombre.



63. La sacarosa se encuentra en la caña de azúcar y la remolacha, cuando se hidroliza se obtiene una mezcla equimolecular de glucosa y fructosa. Esta reacción se conoce como inversión de la sacarosa, el término se refiere a la rotación de la luz la cual es

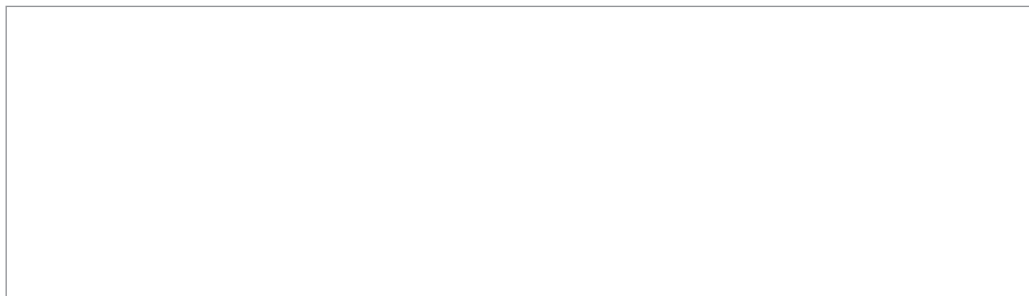


- A. positiva porque ambos monosacáridos son dextrógiros.  
 B. positiva porque ambos monosacáridos son levógiros.  
 C. negativa porque la fructosa tiene mayor poder de rotación.  
 D. negativa porque la glucosa tiene mayor poder de rotación.
64. Los enlaces o-glicosídicos son uniones fácilmente hidrolizables, cuando se utiliza una solución de pH ácido porque
- A. el medio facilita la protonación del oxígeno rompiendo este enlace.  
 B. el medio facilita la oxigenación rompiendo este enlace.  
 C. se abre el anillo del monosacárido.  
 D. se cierra el anillo del monosacárido.

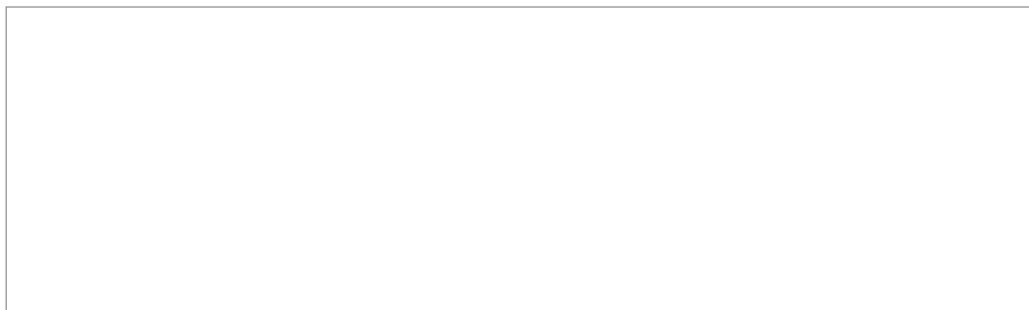
La reacción de Maillard es un pardeamiento no enzimático que tiene como objetivo la obtención de compuestos coloreados y en algunos casos aromas deseables en productos alimentarios. Una de las primeras etapas consiste en la formación de una Base de Schiff, la cual posteriormente se cicla para obtener una aldósamina o cetosamina.

Con la información anterior conteste las preguntas 65-66.

**65.** Obtenga la aldósamina correspondiente partiendo de glucosa y glicina.



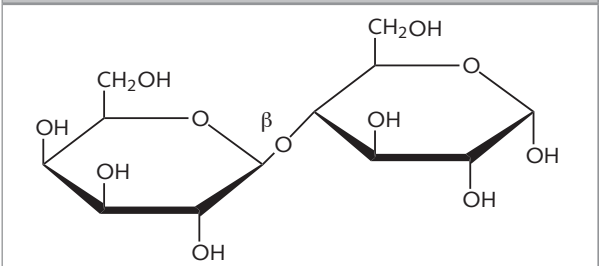
**66.** Con la fructosa y la glicina obtenga la fructosilamina (ciclada).



**67.** La lactosa se encuentra en la leche de los mamíferos. De los disacáridos de importancia en alimentos es la menos dulce y es poco soluble. Por su poder adsorbente se emplea para retener sabores y junto con las proteínas del pan produce pigmentos mediante reacciones de Maillard. Cuando se disuelve ocurren mutarrotaciones, es decir, los isómeros se interconvierten dando lugar a una disolución del 62,7% de  $\beta$ -lactosa a 20°C. Como la  $\alpha$ -lactosa es menos soluble, la concentración de la disolución da lugar a la precipitación de  $\alpha$ -lactosa y a más mutarrotaciones para mantener la misma posición de equilibrio.



- A. Complete el siguiente cuadro con la fórmula estructural y el nombre del anómero  $\alpha$  de la lactosa.

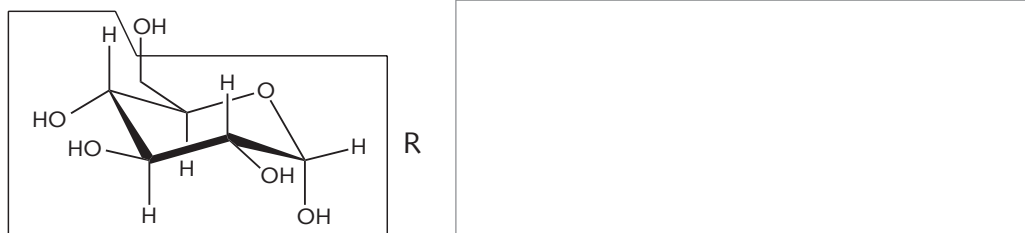
Anómero $\alpha$ de la lactosa	Anómero $\beta$ de la lactosa
<p data-bbox="249 348 844 393"><math>\beta</math>-D-galactopiranosil-(1<math>\rightarrow</math>4)-<math>\alpha</math>-D-glucopiranososa</p> 	

- B. Cuando existe una mezcla de  $\alpha$  y  $\beta$  lactosa, esta no presenta una buena hidratación, porque forma puentes de hidrógeno
- con el hidrógeno.
  - entre el agua y cada anómero.
  - con el agua y un anómero.
  - entre anómeros.
68. Los azúcares también se utilizan en la industria de alimentos para el control de la actividad del agua, sobre todo en aquellos de humedad intermedia. Esto se debe a que se
- hidratan evitando crecimiento microbiano.
  - deshidratan evitando el crecimiento microbiano.
  - polimerizan evitando crecimiento microbiano.
  - despolimerizan evitando el crecimiento microbiano.
69. En productos deshidratados, por ejemplo leche en polvo o granulados, entre otros, se debe escoger un azúcar que sea
- higroscópica que se hidrate con la humedad del aire.
  - higroscópica que se hidrate con la humedad del producto.
  - poco higroscópica que no se altere con la humedad del aire.
  - poco higroscópica que se altere con la humedad del aire.



La carboximetil celulosa se usa en la industria como aglutinante en tabletas, agente estabilizante y viscosante. Se obtiene a partir de la celulosa de la pulpa de madera o de fibras de algodón. Estas se mezclan hasta el punto de saturación con una solución de NaOH. Posteriormente la celulosa alcalina se hace reaccionar con monocloroacetato de sodio para producir la carboximetilcelulosa de sodio.

75. Utilice la abreviatura R-OH, donde R es la parte del azúcar D-glucosa que se encuentra dentro del cuadro, para esquematizar la reacción de formación de carboximetilcelulosa.

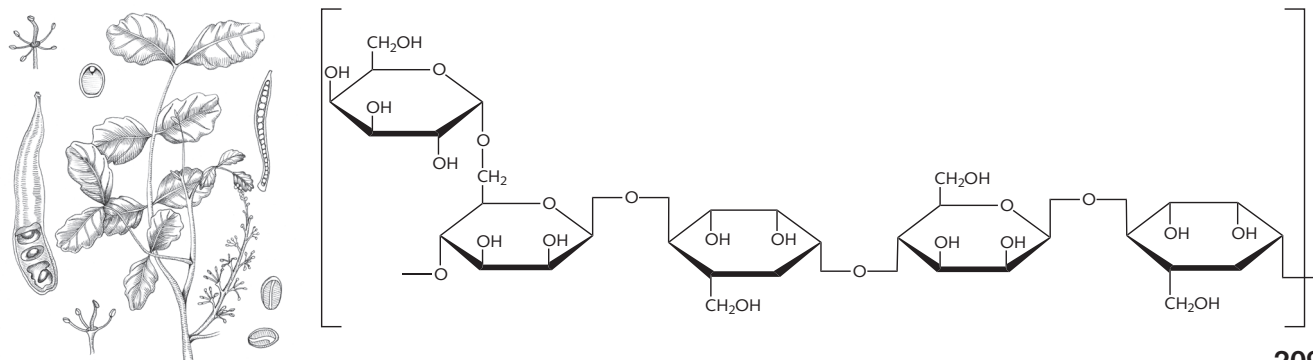


76. Complete el texto teniendo en cuenta las siguientes palabras:

*polisacáridos, alto peso molecular, espesantes, emulsificación, aderezos, bebidas.*

Las gomas son \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_, que tiene la capacidad de actuar como \_\_\_\_\_ y que presentan además algunas propiedades funcionales como \_\_\_\_\_, etc., razón por la cual se emplea en \_\_\_\_\_ y \_\_\_\_\_.

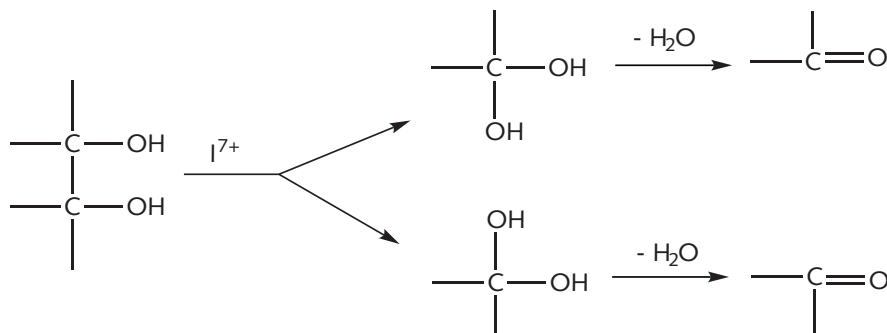
77. Observe la siguiente estructura y con base en esta complete la lectura.



La goma de algarrobo es un \_\_\_\_\_ que se extrae del endospermo de las semillas del árbol *Ceratonia siliqua*. Su estructura química está formada por una cadena de moléculas de \_\_\_\_\_ unidas por enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$  la cual presenta ramificaciones de \_\_\_\_\_ a través de uniones  $\alpha(1\rightarrow6)$ .

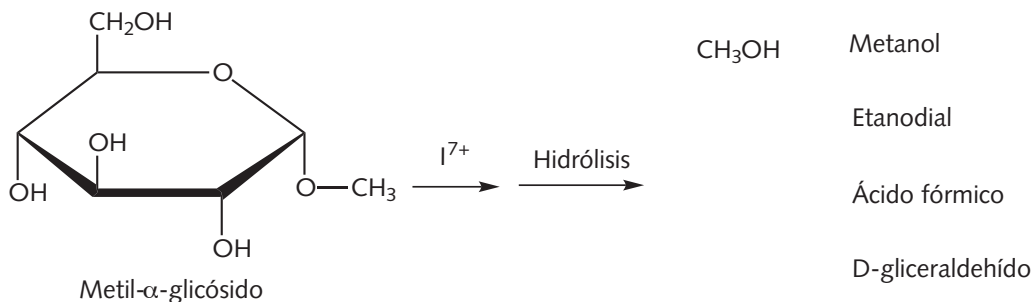
La hidratación de la goma disminuye con las \_\_\_\_\_ presentes en el medio, o por otros componentes que puedan capturar \_\_\_\_\_. Se utiliza en postres congelados, queso, etc.

78. El metaperiodato de sodio ( $\text{NaIO}_4$ ), en medio ligeramente ácido, oxida selectivamente el enlace C-C cuando ambos átomos poseen grupos hidroxilo u oxo. Estos carbocationes enlazan un nuevo hidroxilo cada uno y posteriormente se deshidratan de modo espontáneo produciendo aldehídos.

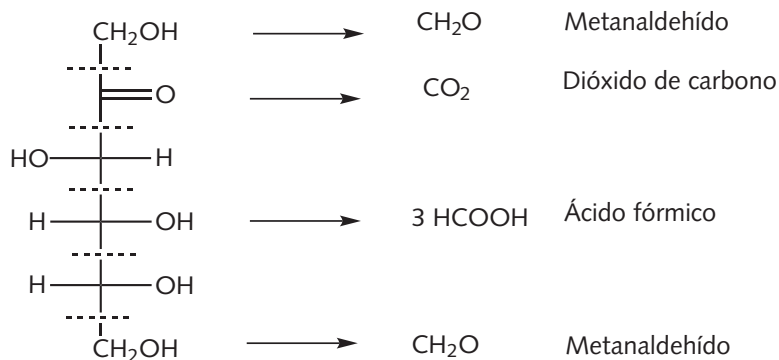


En el caso de los monosacáridos simples es frecuente encontrar dos grupos oxidables contiguos, razón por la cual esta reacción presenta considerable interés analítico.

De otro lado, si alguno de los grupos hidroxilo está bloqueado, por ejemplo, en el metil- $\alpha$ -glucósido (ver la figura siguiente) las posibilidades de ataque con periodato se restringen.

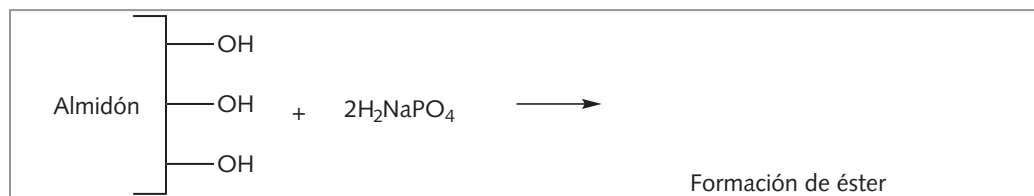
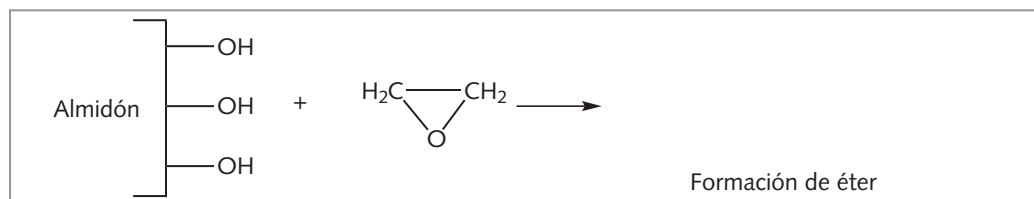


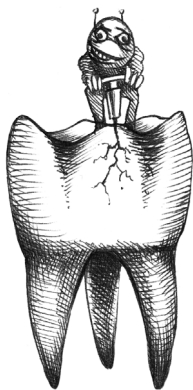
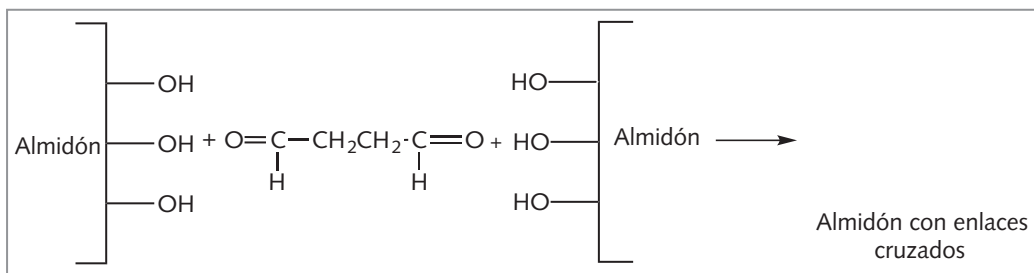
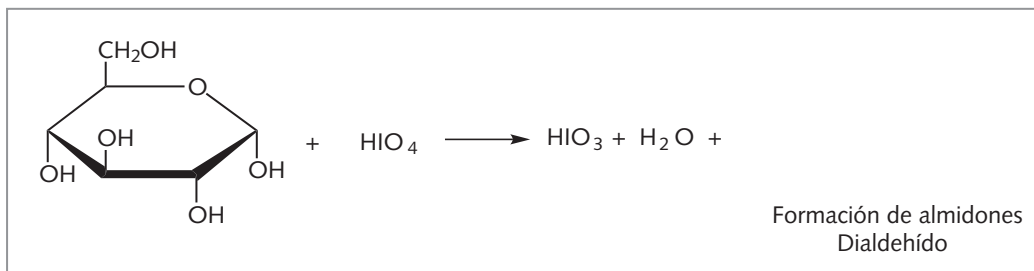
Teniendo en cuenta la información anterior, demuestre que la oxidación de la fructosa con periodato produce metanal, ácido fórmico y  $\text{CO}_2$  y, que la oxidación del metil- $\alpha$ -lucósido produce metanol, etanodial, ácido fórmico y D-gliceraldehído. Indique las cantidades estequiométricas de cada producto.



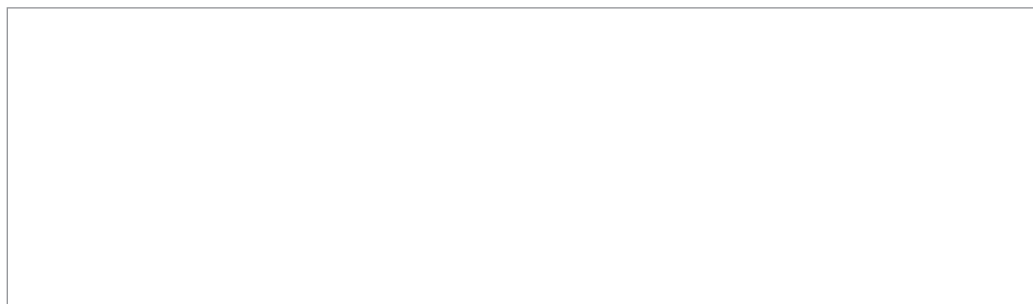
79. Los distintos almidones de cereales y otras fuentes poseen un amplio espectro de características que los hacen adecuados para multitud de usos. Sin embargo, la gran diversidad de aplicaciones que tienen actualmente en la industria, hace que los naturales no cubran la gama de propiedades físico-químicas que se requieren, razón por la cual estos se someten a modificaciones tanto físicas como químicas.

De acuerdo con la información anterior obtenga los productos de las siguientes reacciones químicas:



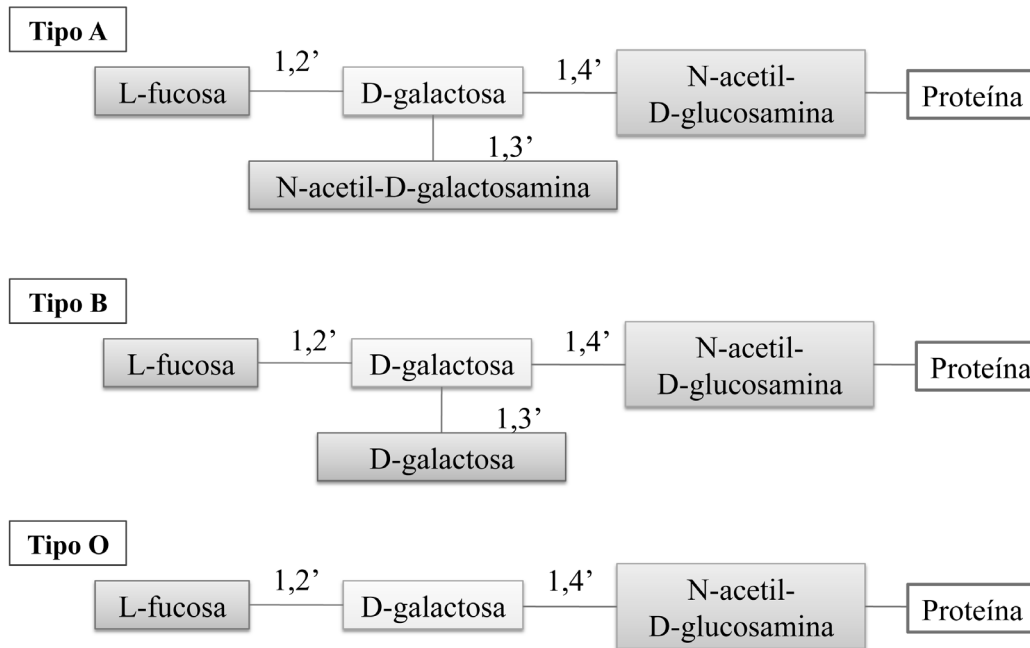


80. Las bacterias que se encuentran en la boca tienen una enzima que convierte la sacarosa en un polisacárido llamado dextrana, la cual está formada por unidades de glucosa ligadas principalmente a través de enlaces glicosídicos  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  y  $\alpha(1 \rightarrow 6)$ . Aproximadamente el 10% de la placa dental está compuesta por este polisacárido. Con la información anterior dibuje un fragmento que contenga las uniones glicosídicas mencionadas.



81. La dextrana del ejercicio anterior se puede reconocer cualitativamente en el laboratorio por medio del reactivo de
- A. Fehling.                      B. Biuret.                      C. Seliwanoff.                      D. Lieberman.

82. Un grupo sanguíneo es una clasificación de la sangre de acuerdo con las características presentes o no en la superficie de los glóbulos rojos. La clasificación más importante para describir grupos sanguíneos en humanos son los antígenos (el sistema ABO, relacionado con los oligosacáridos) y el factor Rh. La membrana celular de los eritrocitos contiene en su superficie diferentes glicoproteínas, las cuales son las responsables de los diferentes tipos de sangre. Existen principalmente dos tipos de glicoproteínas que determinan el tipo de sangre, A y B.



Complete el siguiente cuadro con la información anterior:

Tipo de sangre	Forma anticuerpos con	Puede recibir de	Puede donar a
O	A, B	O	O, A, B, AB
A	B		
B	A	O, B	
AB			AB

## COMPRESION DE LECTURA

# Glycomics: an integrated systems approach to structure-function relationships of glycans

Rahul Raman<sup>1</sup>, S Raguram<sup>1</sup>, Ganesh Venkataraman<sup>1,3</sup>, James C Paulson<sup>2</sup> & Ram Sasisekharan<sup>1</sup>

*In comparison with genomics and proteomics, the advancement of glycomics has faced unique challenges in the pursuit of developing analytical and biochemical tools and biological readouts to investigate glycan structure-function relationships.*

*Glycans are more diverse in terms of chemical structure and information density than are DNA and proteins. This diversity arises from glycans' complex non-template based biosynthesis, which involves several enzymes and isoforms of these enzymes. Consequently, glycans are expressed as an 'ensemble' of structures that mediate function. Moreover, unlike protein-protein interactions, which can be generally viewed as 'digital' in regulating function, glycan-*

*protein interactions impinge on biological functions in a more 'analog' fashion that can in turn 'fine-tune' a biological response. This fine-tuning by glycans is achieved through the graded affinity, avidity and multivalency of their interactions. Given the importance of glycomics, this review focuses on areas of technologies and the importance of developing a bioinformatics platform to integrate the diverse datasets generated using the different technologies to allow a systems approach to glycan structure-function relationships.*

The study of glycans presents unique challenges that necessitate a systems approach involving multiple components as well as integration of information at molecular, cellular, tissue and higher levels<sup>31</sup>.

Three fundamental and interrelated aspects of glycans make this field both intriguing and challenging. First, the biosynthesis of glycans is a non-template driven process involving coordinated expression of several glycosyltransferases, some of which have additional tissue-specific isoforms<sup>1–3,32,33</sup>. The complex biosynthesis and lack of proofreading machinery leads to inherent heterogeneity and large diversity of glycan structures. Furthermore, this complicates investigation by a functional genetics approach to knock in or knock out specific structures and directly evaluate their effect on the whole-organism phenotype. Second, the chemical heterogeneity and diversity of glycans has challenged the development of analytical techniques to

<sup>1</sup> Tomado de: RAMAN, Raul; RAGURAM, S.; VENKATARAMAN, G.; PAULSON, James y SASISEKHARAN, Ram. Glycomics: an integrated system approach to structure-function relationships of glycans. En: Nature Methods. 2005. Vol 2, no 11, p. 817-824.



accurately define their chemical structures. Also, owing to their mode of biosynthesis, ubiquitous subcellular distribution and glycoprotein diversity arising from one or more glycosylation sites, glycans always need to be considered as a heterogeneous mixture of different chemical structures when isolated from cells and tissues. Finally, understanding the biochemical basis of glycan-protein interaction is complicated by the multivalency and graded affinity involving an ensemble of glycans making multiple contacts with multivalent protein binding sites<sup>4,24</sup>. Thus, glycomics—defined as a systems or integrated approach to glycan investigation—is necessary to truly delineate glycan structure-function relationships.

Recognizing the need to take an integrated approach to advance glycan structure-function relationships, several international collaborative efforts, namely the Consortium for Functional Glycomics (CFG; a multimillion dollar initiative funded by US National Institute of General Medical Sciences), EuroCarb, the Japanese Consortium for Glycomics and many other resources have been established (Table 1).

Motivated by the need to address the challenges outlined above, these collaborative efforts are resulting

in the development of novel resources and technologies for glycomics. Using CFG as a model system, this review aims to provide a perspective on the different technologies ranging from a functional genetics approach to structural characterization of glycans and biochemical aspects of glycan-protein interactions. The focus of this review is on the datasets provided by these technologies, how they are interrelated and how they need to be integrated to enable glycomics. The review also discusses the development of a bioinformatics platform that bridges multiple datasets collected using the different technologies to provide a systems framework for glycomics. Although emphasis is given to branched sugars in this review, the overall concepts behind the integrated systems approach are applicable to both linear and branched sugars.

#### Development of glyco-gene microarray for glycomics

Measurement of simultaneous expression of several thousand genes in different cells to construct genetic networks and pathways has been an important component of a systems approach to molecular and cell biology. There have been considerable advances in the development of commercially available genome-wide

**Table 1 | Large-scale glycomics initiatives**

Web resource (URL)	Glycomics initiatives
CFG ( <a href="http://www.functionalglycomics.org">http://www.functionalglycomics.org</a> )	Consortium for Functional Glycomics (CFG; USA)
EuroCarbDB ( <a href="http://www.eurocarbodb.org">http://www.eurocarbodb.org</a> )	Collaborative Glycomics Initiative (Europe)
HGPI ( <a href="http://www.hgpi.jp">http://www.hgpi.jp</a> )	Human Disease Glycomics/Proteomics Initiative (Japan)
CCRC ( <a href="http://www.ccrcc.uga.edu">http://www.ccrcc.uga.edu</a> )	Complex Carbohydrate Research (Georgia, USA)



croarrays have been valuable resources for advancing glycomics. For example, over the past few years, around 400 samples representing various tissues and cell types have been analyzed on the CFG glyco-gene microarrays as a part of focused experiments to study differences in expression of glycan biosynthesis genes. The focus of the experiments include analysis of different tumor cell lines, cell types or tissues from glycosyltransferase or glycan binding protein (GBP) knockout mice strains, cells under mechanical stress such as chondrocytes and others. Thus these glyco-gene

microarrays provide information on simultaneous expression of glycan biosynthetic enzymes that can be then correlated with the actual glycan structures, which had been characterized in a given sample.

### **Bioinformatics platform for glycomics**

It is clear that there is a need to cut across multiple datasets to truly understand the structure-function relationships of glycans. A critical component that enables this process is a bioinformatics platform to store, integrate and process the information generated by the above methods and disseminate it in a meaningful fashion via the internet to the scientific commu-

nity worldwide. The evolution of information generation for glycomics is different from that for genomics and proteomics. Representation of glycan chemical structure analogous to the primary sequence of proteins or DNA was challenging owing to the chemical complexity and branching patterns<sup>69</sup>. Issues with representation of glycans were augmented by challenges in characterizing glycan structures using analytical techniques in the past. Owing to these challenges, earlier efforts to develop databases for storing glycan structures such as Complex Carbohydrate Structures Database (CCSD) had to be discontinued. In recent years, with the recognition of the importance of glycobiology and with advances in technology for characterizing glycan structures, academic and commercial organizations including the CFG are making considerable efforts to build databases such as Glycosuite database<sup>70</sup>, KEGG Glycan database<sup>71</sup> and tools<sup>46,72–75</sup> for representation and analysis of glycan structures.

An important aspect of the systems approach to glycan investigation is to define relationships between different entities that would facilitate the integration of information. As an analogy, gene ontologies developed by the Gene Ontology Consortium go beyond cataloging gene information. They capture relationships

between molecular function of the gene product in context of a biological process. To capture complex relationships between diverse data, it is necessary to develop an object-based relational database. Datasets from the different glycomics technologies include Microsoft Excel spread sheets to ASCII-delimited data of field and field-value pairs in which each individual parameter is important for data analysis and integration. For example, there are three primary objects in glycomics datasets-GBPs, glycan biosynthetic enzymes and the glycan structures. The different methodologies that provide datasets are further organized into secondary and other levels of objects with defined inter-relationships and relationships to the primary objects. The Supplementary Note online comprises an animated presentation showing the important components and features of large-scale glycomics databases using CFG as a model system.

The blueprint of the object-based relational database is the data model or ontology diagram that captures data definitions and inter-relationships, which is quite complex for glycomics databases (Supplementary Note). It is therefore important to develop a software architecture that keeps this complexity hidden from the user during data acquisition and dissemination. The three-tier software architecture compri-

ing the back-end relational database to store the data and annotate their relationships, a middleware application layer that communicates between the database and the user interface, and the top layer comprising the user interfaces to the database is best-suited for this purpose. This software architecture facilitates the scientist to easily deposit the data into the database, which is automatically organized into the relational tables by the middleware application layer.

Finally, the bioinformatics platform needs to support computational tools to perform data mining analysis on the large scale glycomics data sets. For example the prediction of glycan structures based on gene expression profiles of glycan biosynthetic enzymes and the identification of patterns in an ensemble of glycans that govern the multivalent high-affinity interactions with specific GBPs are now enabled because of the user-friendly access to diverse datasets via relational databases.

## Conclusions and future directions

Technological advances in DNA microarrays and mass spectrometric methods coupled with availability of genome-wide sequence information has steered post-genomics research towards a 'systems' approach to understanding cellular pheno-

type as a function of its gene and protein components. Glycomics has emerged as a fundamental field in providing an important dimension to this approach.

The challenges that lie ahead for advancing glycomics include: (i) explaining how glycan diversity is regulated as a function of its biosynthesis, (ii) understanding the basis for specificity of glycan-protein interactions, and (iii) elucidating how an ensemble of glycans displayed on the cell surface govern extracellular signal transduction and cell-cell communication via multivalent interactions with proteins.

The availability of diverse data sets and their integration via object-oriented relational databases has motivated the development of computational tools to perform data mining and pattern analysis to begin addressing these questions. It is important to address these kinds of questions before

modeling biochemical pathways and network interactions.

There has also been an increasing awareness for the need to develop data exchange formats such as XML for consistent description of glycan structures<sup>74</sup> and glycomics data sets across different large scale glycomics initiatives. There is a practical need to set standards for incorporating glycan structures into a database to develop the glycan database into an international resource similar to GenBank and SwissProt. In summary, it is envisioned that large scale glycomics initiatives would continue their focus on developing and applying technologies to advance this important field.

*Note: Supplementary information and references is available on the Nature Methods website.*

<http://www.nature.com/naturemethods>

## READING *comprehension*

---

1. Glycomics is defined as the study of
  - A. the carbohydrates of an organism, including genetic, physiological and pathological aspects.
  - B. the lipids of an organism, including genetic, physiological and pathological aspects.
  - C. the proteins of an organism, including genetic, physiological and pathological aspects.
  - D. The amino acids of an organism, including genetic, physiological and pathological aspects.
  
2. The proteins have less structural diversity than the
 

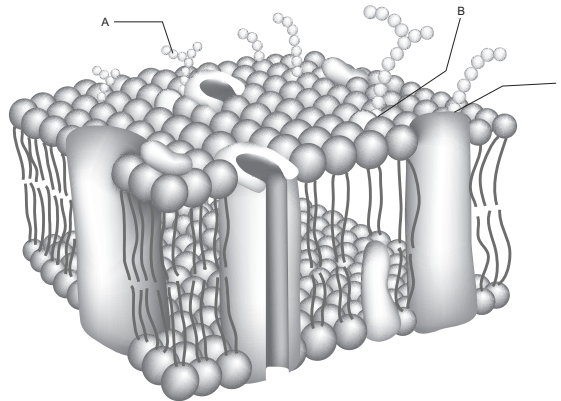
A. vitamins.	C. lipids.
B. carbohydrates.	D. non-proteinogenic or non-standard amino acids.
  
3. The supramolecular structures made by carbohydrates and lipids are
 

A. nucleo-proteins.	C. glycolipids.
B. nucleo-glycans.	D. glycoproteins.
  
4. The carbohydrate function more studied by the glycomics is
 

A. energetic storage.	C. genetic.
B. providing framework.	D. cellular recognition.
  
5. The pharmaceutical industry has taken advantage from the research of the
  - A. simple oligosaccharides.
  - B. derived polysaccharides.
  - C. simple monosaccharides.
  - D. reductor monosaccharides.

6. The molecules A, B and C in the cellular membrane, are

- A. polysaccharides, nucleoproteins and phospholipids.
- B. monosaccharides, nucleoproteins and fatty acids.
- C. oligosaccharides, glycolipids and glycoproteins.
- D. disaccharides, phosphoproteins and nucleoproteins.

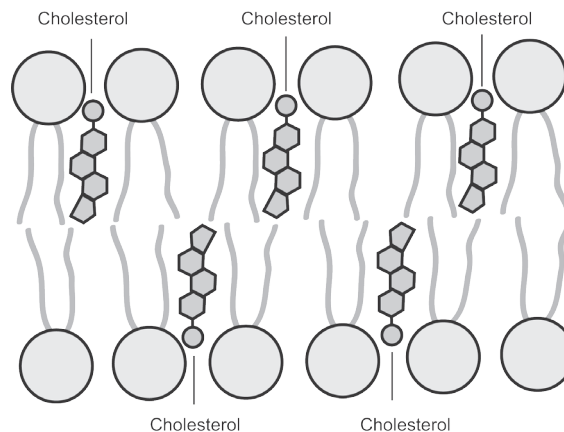


7. The article is essentially about the

- A. extraction process of carbohydrates from biological sources.
- B. purification process of carbohydrates isolated from biological material.
- C. identification mechanism of carbohydrates isolated from biological material.
- D. technologies used at the present for carbohydrate's characterization.

8. The bond between cholesterol and carbohydrates in the glycolipids that are formed the cell membrane can be

- A. O-glycosidic.
- B. N-glycosidic.
- C. P-glycosidic.
- D. S-glycosidic.



## LECTURAS COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

- BUCHHOLZ, K; y SEIBEL, J. Industrial carbohydrate biotransformations. En: Carbohydrate Research. 2008. vol. 343. no. 12, p. 1966-1979.
- SCHAAFSMA, GERTJAN. Lactose and lactose derivatives as bioactive ingredients in human nutrition. En: International Dairy Journal. 2008. vol. 18, p. 458-465.
- RAMESH, Honnavally y THARANATHAN, N. Carbohydrates: The renewable raw materials of high biotechnological value. En: Critical reviews in biotechnology. 2003. vol. 23, no. 2, p. 149-173.
- NATHAN, Sharon y HALINA, Lis. Carbohidratos en el reconocimiento celular. En: Investigación y ciencia. 1993. Marzo. p. 20-27.
- GALLEZOT, Pierre. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. En: Catalysis today. 2007. vol. 121, p. 76-91.
- MOSIER, Nathan; WYMAN, Charles; DALE, Bruce; ELANDER, Richard; LEE, Y.; HOLT-ZAPPE, Mark y LADISCH, Michael. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. En: Biomass technology. 2005. vol.96, p. 673-686.
- HIRABAYASHI, Jun. Lectin-based structural glycomics: Glycoproteomics and glycan profiling. En: Glycoconjugate Journal. 2004. vol. 21, p. 35-40.
- HARVEY, David J. Analysis of carbohydrates and glycoconjugates by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry: an update for the period 2005-2006. Mass Spectrometry Reviews. 2011. vol. 30, p. 1- 100.
- TOMAN, Rudolf; SKULTETY, Ludovit y IHNATKO, Robert. Coxiella burnetii Glycomics and Proteomics—Tools for Linking Structure to Function. En: Annals of the New York Academy of Sciences. 2009. vol. 1166, p. 67-78.
- MAEDER, Thomas. Glucómica. En: Investigación y ciencia. 2002. Septiembre, p. 6-12.



CAPÍTULO

5

Lípidos

## INTRODUCCIÓN



En términos generales, los lípidos son un conjunto heterogéneo de biomoléculas cuya característica distintiva aunque no exclusiva, es la insolubilidad en agua, es decir, pueden definirse como sustancias que se extraen con disolventes no polares de cualquier tejido animal o vegetal.

La baja solubilidad de los lípidos se debe a su estructura química fundamentalmente hidrocarbonada (alifática, aromática), con una gran cantidad de enlaces C-H y C-C, los cuales son 100% covalentes y su momento dipolar es mínimo. Por esta razón el agua, muy polar, no es capaz de interactuar con estas moléculas.

Los lípidos se constituyen en las principales sustancias de reserva de las semillas oleaginosas y del tejido adiposo de los animales. De otro lado, además de ser los principales componentes de las membranas celulares son la base de un importante sector industrial.

Otra función de estas biomoléculas es la de reserva de energía, aunque parezca extraño, dado que poseen un grado de reducción en su cadena hidrocarbonada mayor al de los carbohidratos y por tanto su combustión aeróbica produce mayor cantidad de agua en su fase final oxidativa (cadena respiratoria y fosforilación oxidativa). En algunos animales, particularmente aquellos que hibernan y poseen un tejido adiposo especializado denominado grasa parda, encuentran en esta un medio efectivo para la producción de calor.

Las funciones informativas de los lípidos a nivel celular, en la cual participan las hormonas y, la función de modulación en procesos fisiológicos, donde algunas vitaminas liposolubles tienen una actividad significativa, son algunos ejemplos que han cautivado a los investigadores en el área de la medicina y de los trastornos metabólicos.

La heterogeneidad estructural de los lípidos es un inconveniente para lograr una clasificación sistemática, sin embargo, uno de los criterios más empleados es la saponificación la cual consiste en una hidrólisis alcalina, dando lugar a sales de los ácidos grasos (jabones) y un alcohol. Es importante resaltar que no todos los lípidos son saponificables, por ello podríamos encontrar dos tipos: los relacionados con ácidos grasos, es decir los saponificables y, por otro lado los que no los poseen en sus estructuras.

Los lípidos saponificables incluyen: los ácidos grasos y sus derivados, los eicosanoides (prostaglandinas, tromboxanos, leucotrienos, entre otros), los neutros (acilgliceroles y

ceras) y los anfipáticos (fosfolípidos y esfingolípidos). Un esquema de esta clasificación se muestra en la figura 1.

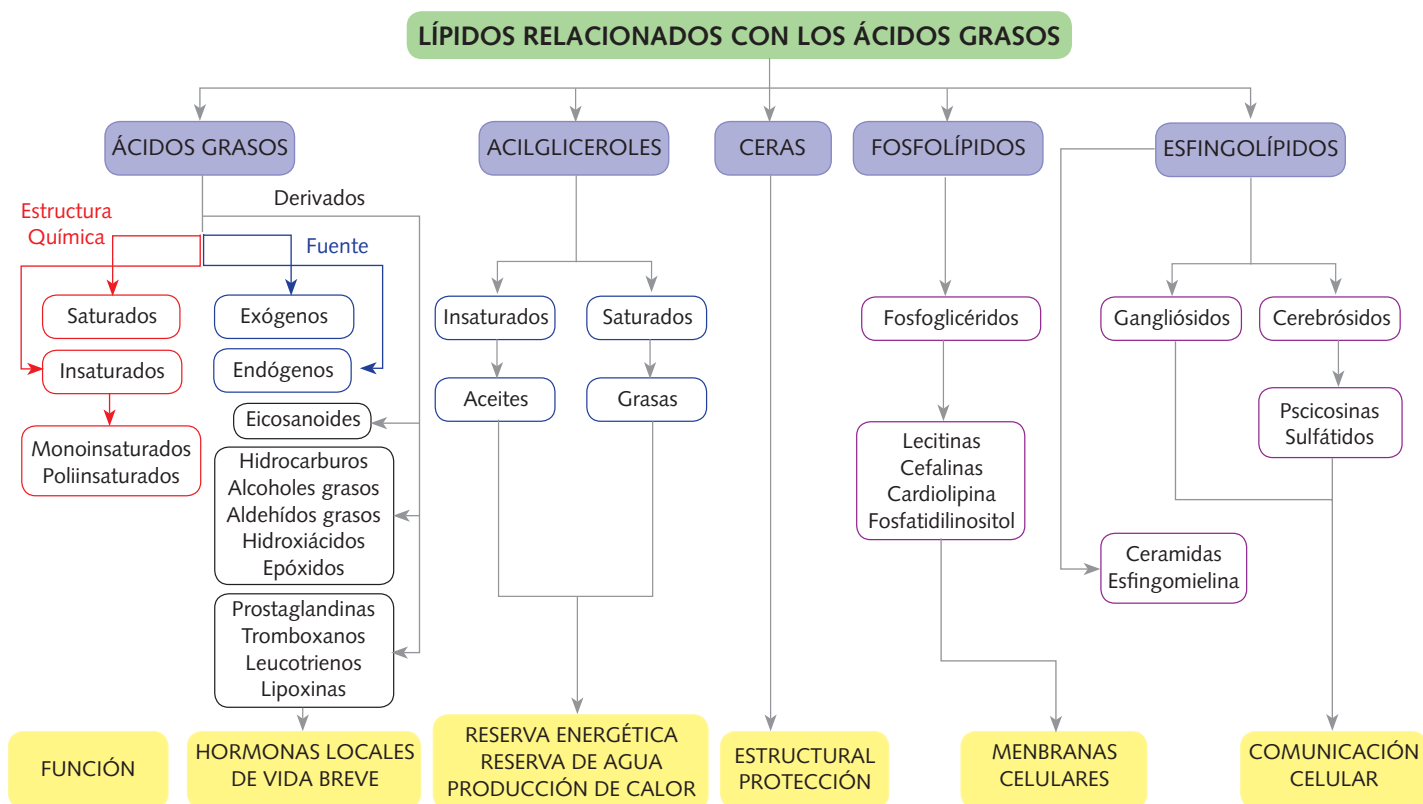


Figura 1. Clasificación de los lípidos relacionados con los ácidos grasos.

Los no saponificables, es decir, que no tienen en sus estructuras relación con los ácidos grasos, se sintetizan a partir de la unidad isopreno. En este grupo se incluyen: los terpenos, carotenos y los esteroides. Existe igualmente, otro grupo de lípidos no saponificables que no están relacionados estructuralmente con la unidad isopreno y corresponden a los pirrólicos. Un esquema de la clasificación de estos lípidos se muestra en la figura 2.

La extracción de las grasas naturales y sus transformaciones constituyen un área de gran importancia económica a nivel industrial.

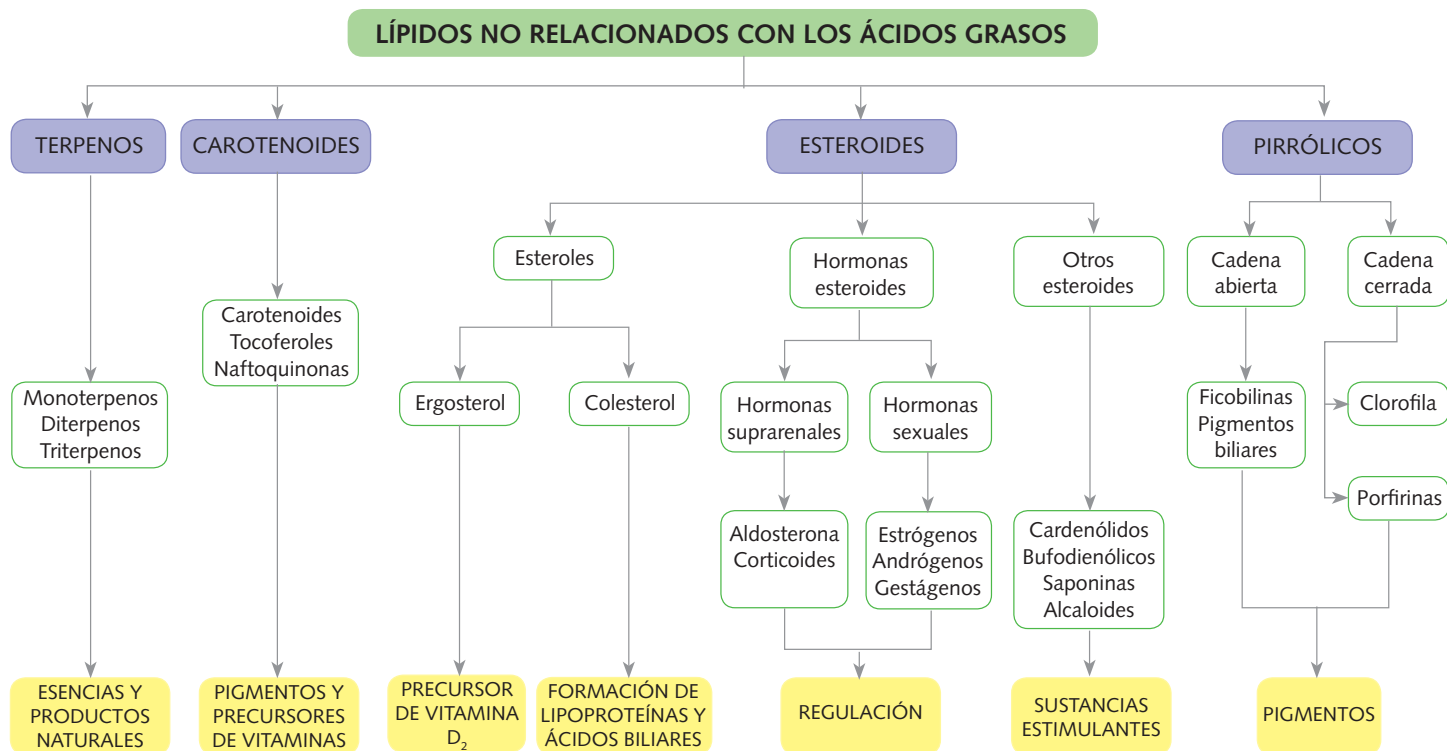
Las principales materias primas que se utilizan son las grasas de origen animal (sebos y vísceras) y las semillas oleaginosas. Los métodos de obtención de aceites son el prensado y la extracción con solventes no polares; de allí en adelante se realizan numerosas reac-

ciones químicas que tienen como objetivo principal buscar productos innovadores que sean de importancia económica, es allí donde la química orgánica industrial suministra los desarrollos tecnológicos necesarios para que dichos productos no tengan un impacto negativo en el medio ambiente, por ejemplo en la producción de detergentes y tensoactivos.

De otro lado, el aumento de la obesidad en la población mundial, genera inevitablemente la necesidad de reducir el consumo de alimentos con alto contenido de grasa, esto a su vez, ha motivado a la industria oleoquímica a desarrollar productos que sean similares a las materias grasas pero que su consumo constituya un bajo aporte calórico, en este sentido los dos desarrollos más importantes se relacionan con los lípidos estructurados y los sustitutos de las grasas.

En conclusión, actualmente el mundo de los lípidos ofrece innumerables campos de investigación y desarrollo tecnológico, por ello resultan imprescindibles las herramientas que nos da la química orgánica para conocer sus características químicas y su reactividad.

Figura 2. Clasificación de los lípidos no relacionados con los ácidos grasos.



## EJERCICIOS *de repaso*

TABLA 1. Ácidos grasos saturados.

Nombre común	No. carbonos	Nombre sistemático	Fuentes naturales
Laúrico	12	Dodecanoico	Aceite de laurel y coco
Mirístico	14	Tetradecanoico	Aceite de palma y coco
Palmítico	16	Hexadecanoico	Grasa animal y vegetal
Esteárico	18	Octadecanoico	Grasa animal y vegetal
Araquídico	20	Icosanoico	Aceite de maní
Behénico	22	Docosanoico	Semillas
Lignocérico	24	Tetracosanoico	Aceite de maní

TABLA 2. Ácidos grasos insaturados.

Símbolo numérico	Serie	Nombre común	Nombre sistemático	Fuentes naturales
16: 1(9)	$\omega$ -7	Palmitoleico	<i>Cis</i> -9-hexadecenoico	Grasas naturales
18: 1(9)	$\omega$ -9	Oleico	<i>Cis</i> -9-octadecenoico	
18: 1(9)	$\omega$ -9	Elaídico	<i>Trans</i> -9-octadecenoico	Grasas hidrogenadas y de rumiantes
22: 1(13)	$\omega$ -9	Erúcico	<i>Cis</i> -13-docosenoico	Aceites de colza y de mostaza
24: 1(15)	$\omega$ -9	Nervónico	<i>Cis</i> -15-tetracosenoico	En los cerebrósidos
18: 2 (9,12)	$\omega$ -6	Linoleico	<i>Cis,cis</i> -9,12-octadecadienoico	Maíz, cacahuete, semilla de algodón, soja
18:3(6,9,12)	$\omega$ -6	$\gamma$ -Linolenico	6,9,12-octadecatrienoico	Aceite de primula, aceite de borraja
18:3(9,12,15)	$\omega$ -3	$\alpha$ -Linolénico	9,12,15-octadecatrienoico	Aceite de linaza
20:4(5,8,11,14)	$\omega$ -6	Araquidónico	5,8,11,14-icosatetraenoico	En el aceite de cacahuete. Componente de los fosfolípidos en los animales

Símbolo numérico	Serie	Nombre común	Nombre sistemático	Fuentes naturales
20:5(5,8,11,14,17)	$\omega$ -3	EPA	5,8,11,14,17-icosapentanoico	Componente importante de los aceites de pescado
22:5(5,7,10,13,16,19)	$\omega$ -3	Clupanodónico	5,7,10,13,16,19-docosopentaenoico	Pescado y en fosfolípidos en el encéfalo
22:6(4,7,10,13,16,19)	$\omega$ -3	Cervónico	4,7,10,13,16,19-docosohexaenoico	

Tomado de: IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN), Nomenclature of lipids, Recommendations 1976.

Disponible es: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/lipid/>

- El ácido hexadecanoico tiene una cadena hidrocarbonada de
  - 4 carbonos.
  - 8 carbonos.
  - 16 carbonos.
  - 32 carbonos.
- El nombre comercial del ácido hexadecanoico es
  - láurico.
  - mirístico.
  - palmítico.
  - esteárico.
- La diferencia entre el ácido palmítico y el palmitoleico consiste en
  - el número de átomos de carbono.
  - un doble enlace.
  - un grupo carboxilo.
  - grupo metileno.
- Los aceites vegetales contienen ácidos grasos  $\omega$ -6. Según la tabla cuáles de los siguientes ácidos grasos cumplen con esta característica
  - palmítico y araquidónico.
  - linoleico y araquidónico.
  - oleico y eicosapentanoico.
  - docosanoico y tetracosanoico.
- Un ejemplo de un ácido graso monoenoico es
  - palmitoleico.
  - láurico.
  - esteárico.
  - araquidónico.



## B. Los triglicéridos

Afirmación	Falso o Verdadero
se almacenan como moléculas hidratadas	
producen aproximadamente la misma cantidad de ATP que produciría un peso equivalente de glucógeno	
representan energía suficiente para el sustento vital durante varias semanas	
son en general moléculas cargadas negativamente a pH fisiológico	

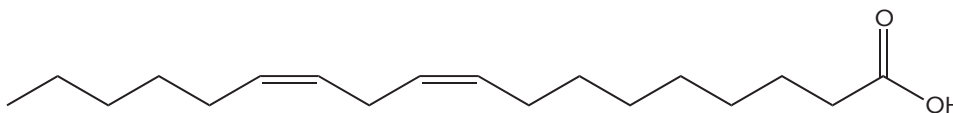
**Lea el siguiente párrafo para contestar las preguntas 12 a la 15.**

A menudo se usa una notación para mostrar simplemente el número de átomos de carbono de la molécula, seguida de dos puntos y la posición de los dobles enlaces entre paréntesis. La posición del doble enlace a partir del grupo metilo del ácido graso se denota por  $\omega$  (el carbono  $\omega$  es el más alejado del grupo carboxilo).

**Nota:** Las insaturaciones se producen cada tres átomos de carbono.

12. El primer enlace doble a partir del grupo metilo del ácido linoleico está en la posición

- A. 6.  
 B. 9.  
 C. 3.  
 D. 7.



Ácido linoleico

13. El primer doble enlace a partir del grupo metilo del ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico está en el carbono. Escriba su fórmula estructural en el cuadro.

- A. 3.                      B. 6.                      C. 9.                      D. 12.



14. El primer doble enlace a partir del grupo carboxilo del ácido araquidónico está en el carbono

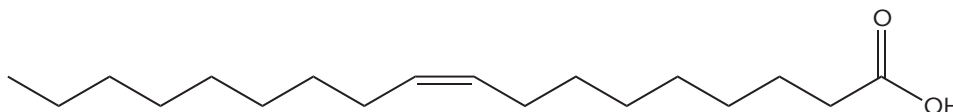
- A. 5.                      B. 8.                      C. 11.                      D. 14.

15. La deficiencia de los ácidos grasos esenciales (AGE) en el hombre, ocasiona la aparición de diversos trastornos (piel escamosa, crecimiento lento, reproducción y lactación subóptimas). Los AGE son: linoleico y linolénico.

Escriba la fórmula racional o desarrollada del linoleato y linolenato

16. El siguiente ácido graso es un

- A.  $\omega$ -3.  
 B.  $\omega$ -7.  
 C.  $\omega$ -6.  
 D.  $\omega$ -9.



17. Un factor antinutricional presente en el aceite de colza es el ácido erúxico, cuya fórmula estructural es 22: 1(13). Este ácido afecta negativamente la  $\beta$ -oxidación de otros ácidos grasos, acentuando la acumulación de grasa en aves alimentadas con este aceite y con el de algodón.

- a. Represente en estructura de líneas (de esqueleto), el ácido graso antinutricional mencionado anteriormente.

- b. Con base en la estructura anterior determine si la serie  $\omega$  a la cual pertenece es
- A. 3                      B. 6                      C. 7                      D. 9

18. De la yema de huevo se aisló un fosfolípido conformado por ácido esteárico, ácido linoleico, glicerol, ácido fosfórico y colina, en proporción 1:1:1:1:1. El nombre sistemático es: 1-estearil-2-linoleil-3-fosfatidilcolina. Escriba la fórmula estructural de este lípido.

19. De un extracto lipídico de hígado de pollo se obtuvo un fosfolípido puro (plasmalógeno) compuesto por ácido linoleico, ácido fosfórico, glicerol, hexadecanal y etanolamina. Se sabe que el aldehído presenta una unión tipo alkeniléter con el hidroxilo en el C1 del glicerol. Escribir la fórmula estructural.

Observe la siguiente tabla y conteste las preguntas 20 a la 25.

Fuentes	Saturadas	Monoinsaturadas	Poliinsaturadas
Grasas animales	%	%	%
Pescado	28	29	43
Pollo	40	38	22
Cerdo	40	46	14
Res	54	44	2
Mantequilla	59	37	4

Fuentes	Saturadas	Monoinsaturadas	Poliinsaturadas
Aceites vegetales	%	%	%
Cártamo	11	11	78
Girasol	12	18	70
Maíz	14	26	60
Sésamo	14	43	43
Soya	15	27	58
Cacahuete	20	45	35
Margarina	20	48	32
Algodón	20	48	52
Coco	86	12	2

20. La grasa animal que reporta el porcentaje más alto de ácidos grasos monoinsaturados es \_\_\_\_\_.
21. La grasa animal que registra el porcentaje más alto de ácidos grasos poliinsaturados es \_\_\_\_\_.
22. El aceite vegetal con el porcentaje más bajo de ácidos grasos saturados y a su vez el más alto de poliinsaturados es \_\_\_\_\_.
23. En el aceite de girasol se observa el segundo porcentaje más alto de ácidos grasos poliinsaturados. Escriba tres ejemplos de ese tipo de ácidos grasos \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ y \_\_\_\_\_.
24. En el aceite de coco se observa el porcentaje más alto de ácidos grasos saturados. Escriba 3 ejemplos de ese tipo de lípidos \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ y \_\_\_\_\_.
25. El aceite de maíz tiene el \_\_\_\_\_% de grasas saturadas.

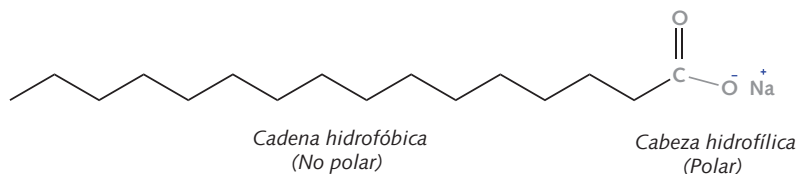
26. Muchos procesos fisiológicos dependen del grado de fluidez de los lípidos de la membrana. Este fenómeno está vinculado con el punto de fusión de los ácidos grasos que integran esta estructura supramolecular. Observe en la siguiente tabla los valores de las constantes de dicha propiedad física.

Ácido graso	Punto de fusión p.f. (°C)	Ácido graso	Punto de fusión p.f. (°C)
Palmítico	+65	Oleico (cis)	+14
Estearico	+72	Linoleico (cis,cis)	-5
Margárico	+62	Linolénico (cis,cis,cis)	-11
Nonadecanoico	+69	Tuberculoesteárico	+11
Elaídico	+52		

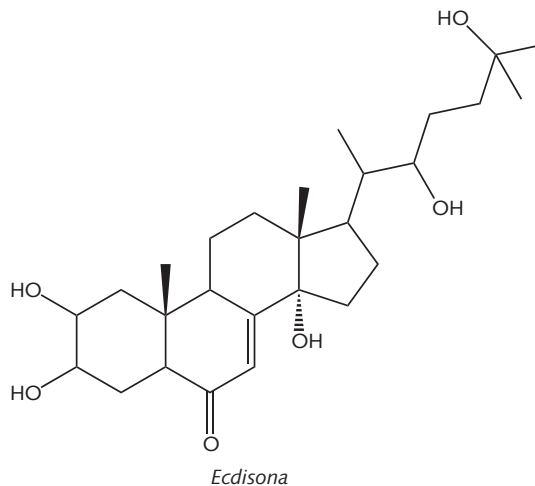
- A. El ácido graso que tiene el punto de fusión más alto es \_\_\_\_\_, este ácido graso es \_\_\_\_\_ (saturado o insaturado) y su nombre sistemático es \_\_\_\_\_.
- B. El ácido graso con el punto de fusión más bajo es \_\_\_\_\_.
- C. ¿Encuentra alguna relación entre el punto de fusión y la longitud de la cadena carbonada? Explique.
- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_
- D. De acuerdo con los puntos de fusión de los ácidos de la tabla, explique cuál de ellos le daría mayor fluidez a la membrana celular. Explique brevemente su respuesta.
- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_

27. La siguiente fórmula estructural de líneas representa

- A. un ácido graso.  
 B. una sal.  
 C. una cera.  
 D. un fosfolípido.



28. Químicamente la ecdisona, hormona de la muda en los insectos, es un
- triglicérido.
  - fosfolípido.
  - ácido graso.
  - esteroide.



29. Relacione con una flecha los siguientes lípidos con su función biológica.

Plasmalógenos  
 Glucolípidos  
 Esfingomielinas  
 Fosfatidilinositol  
 Cefalina

A. Ausencia en el síndrome de distrés respiratorio.
B. Precursor de segundos mensajeros.
C. Presentes en el encéfalo y en el músculo.
D. Presentes en el tejido nervioso y en la membrana celular.
E. Presentes en el encéfalo y en el tejido nervioso.
F. Fosfatidiletanolamina
G. Lisofosfatidilcolina.

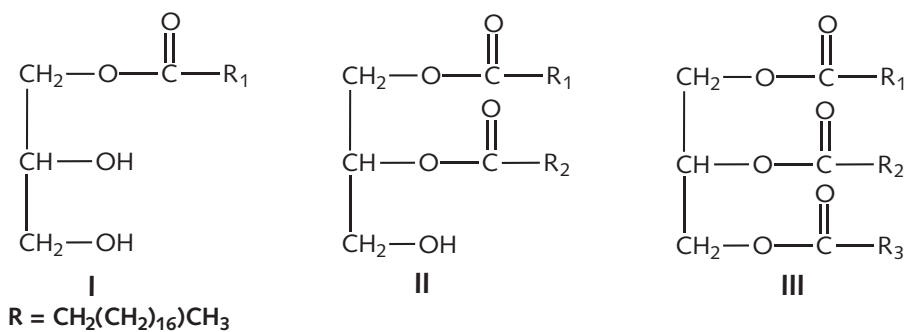
30. Para los siguientes pares de ácidos grasos, escriba sus fórmulas estructurales e indique su estado físico:

Ácido graso	Símbolo numérico	p.f. °C	p.e. °C	Estado físico	Ácido graso	Símbolo numérico	p.f. °C	p.e. °C	Estado físico
Palmítico					Esteárico				
Oleico					Linoleico				
Palmítico					Palmitoleico				
Láurico					Oleico				



36. Observe las siguientes estructuras y a cada una de ellas asigne

- el grupo de moléculas al cual pertenecen.
- los componentes que lo conforman.
- el tipo de enlaces que une dichos componentes.
- las enzimas que rompen dichos enlaces.
- cuál es su función (R = cadena hidrocarbonada de longitud variable).

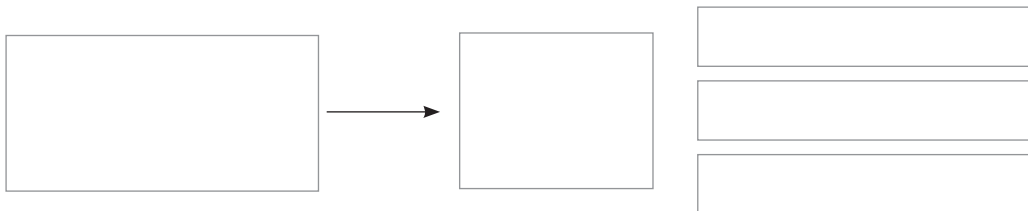


	I	II	III
A			
B			
C			
D			
E			

37. La nuez moscada contiene un triglicérido completamente saturado, el cual se obtiene a partir del ácido araquídico (ácido icosanoico). Dibuje su fórmula estructural.

38. El «esperma de ballena» es una cera aceitosa que se extrae de un órgano llamado «espermaceti» ubicado en la cabeza de los odontocetos y era muy usado en los cosméticos hasta que se prohibió en 1976 para proteger a estos cetáceos que se encontraban en peligro de extinción. Químicamente el espermaceti es un palmitato de cetilo, es decir, el éster del alcohol cetílico ( $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ ) con ácido palmítico (ácido hexadecanoico). Escriba su fórmula estructural.

39. Dibuje la estructura de un lípido que por hidrólisis produzca dos equivalentes de ácido esteárico (ácido octadecaónico) y un equivalente de ácido oleico (ácido 9-oc-tadecenoico).



40. Deducir la fórmula de los triglicéridos que por hidrólisis liberan
- ácido oleico, ácido palmítico y glicerina, en proporción 2:1:1.
  - ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y glicerina, en proporción 1:1:1.
  - ácido láurico, ácido mirístico y glicerina en proporción 1:2:1.



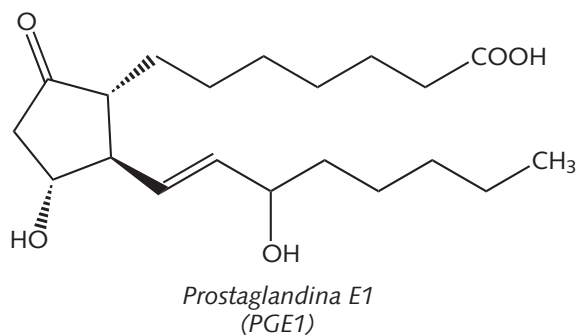
41. La hidrogenación de las grasas insaturadas es un proceso muy común en la industria alimenticia para poder convertir un aceite en una grasa sólida, por ejemplo una margarina. ¿Cuál sería el producto de la hidrogenación completa de un triglicérido conformado por: ácido 9-hexadecenóico (ácido palmitoleico), ácido 9,12,15-octadecatrienoico (ácido  $\alpha$ -linolénico), ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico (ácido araquidónico)? Escriba la reacción con las fórmulas estructurales.



## EJERCICIOS *de profundización*

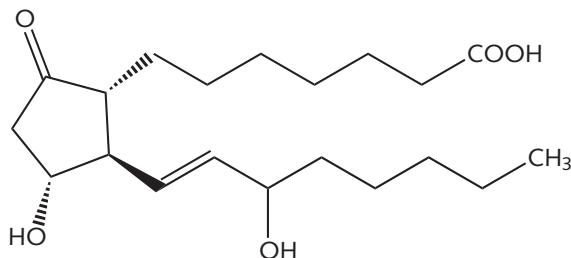
42. La estructura de las prostaglandinas **no** incluye

- A. un anillo de 6 átomos.
- B. un anillo de 5 átomos.
- C. un grupo carboxilo.
- D. uno o más grupos hidroxilo.

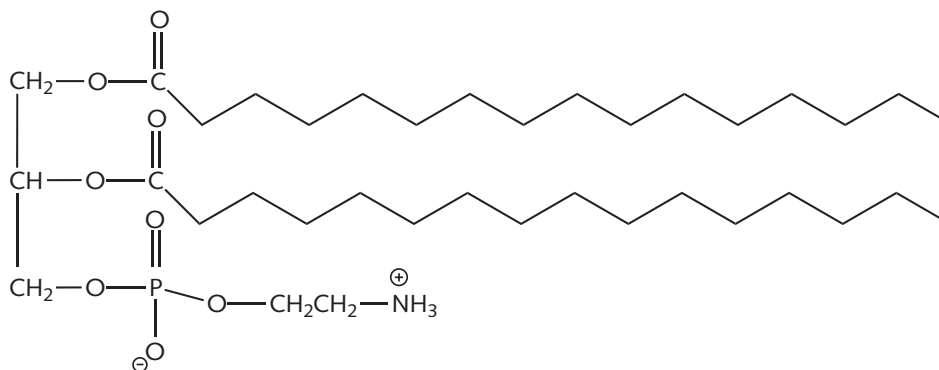


43. La síntesis de las prostaglandinas
- A. ocurre principalmente en el hígado.
  - B. la estimula la acción de la aspirina.
  - C. requiere oxígeno molecular para la producción de un endoperóxido intermediario.
  - D. utiliza ácido esteárico como sustrato inicial.

44. Las prostaglandinas se encuentran en los tejidos de los mamíferos, en donde actúan como hormonas locales; desempeñan importantes actividades fisiológicas y farmacológicas. Estas moléculas orgánicas se clasifican como



- A. lípidos derivados del anillo esterano.      C. ácidos grasos poliinsaturados.  
 B. lípidos eicosanoides.      D. ácidos grasos monoinsaturados.
45. El ácido graso precursor de las prostaglandinas en los animales es el  
 A. araquidónico      B. láurico.      C. palmítico.      D. mirístico
46. El siguiente fosfolípido de la membrana de los eritrocitos tiene

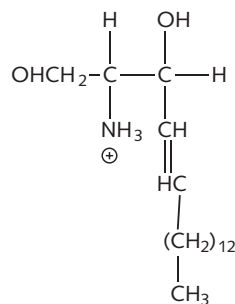


*Fosfatidiletanolamina*

- A. un ácido graso saturado de 18 átomos de carbono.  
 B. un ácido graso insaturado de 18 átomos de carbono.  
 C. una esfingosina.  
 D. la etanolamina como compuesto nitrogenado.

47. Los acilgliceroles o grasas neutras o triacilgliceroles son
- éteres de ácidos grasos.
  - la fuente de almacenamiento de los ácidos grasos en los adipocitos.
  - principalmente monoacilgliceroles.
  - los lípidos más abundantes de las membranas celulares.
48. La esfingosina **no** es la unidad estructural de uno de los siguientes lípidos.

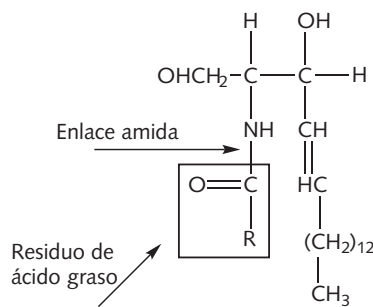
- esfingomielinas.
- ceramidas.
- cardiolipinas.
- cerebrósidos.



Esfingosina

49. La siguiente fórmula estructural corresponde a

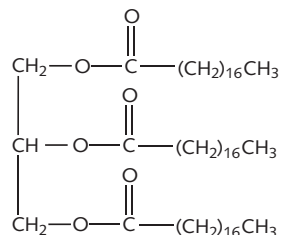
- una ceramida.
- una esfingomielina.
- un esfingoglicolípido.
- un esfingofosfolípido.



Esfingosina

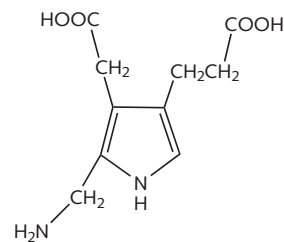
50. El siguiente triacilglicerol se denomina

- 1,2,3-triestearil-glicerol.
- 1,2,3-trimiristil-glicerol.
- 1,2,3-tripalmitil-glicerol.
- 1,2,3-trilauril-glicerol.



51. El porfobilinógeno es un compuesto intermediario en la síntesis del grupo hemo de la hemoglobina y se clasifica como un

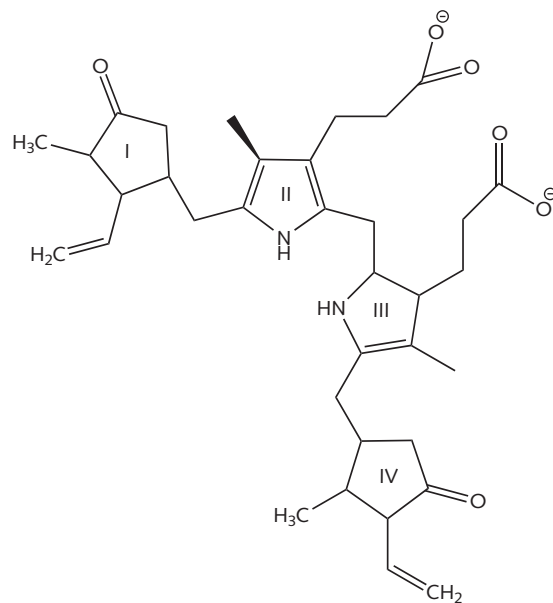
- A. tetrapirrol de cadena abierta.
- B. dipirrol.
- C. monopirrol.
- D. tetrapirrol de cadena cerrada.



Porfobilinógeno

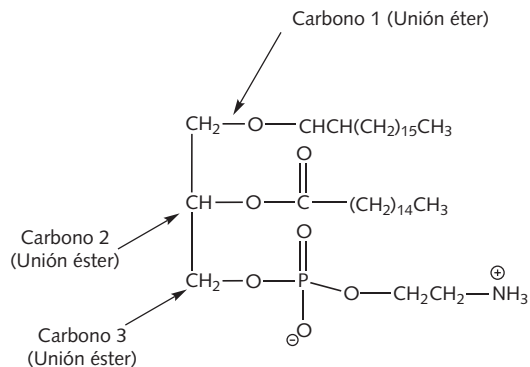
52. La bilirrubina es un producto de excreción de la degradación de la hemoglobina, estructuralmente es un lípido pirrólico que se clasifica como un

- A. monopirrol.
- B. dipirrol.
- C. tetrapirrol de cadena abierta.
- D. tetrapirrol de cadena cerrada.



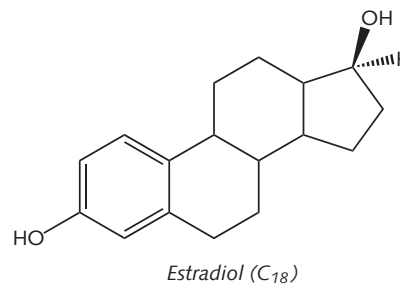
53. Los plasmalógenos se encuentran en el músculo esquelético y cardíaco de los vertebrados, tienen en su estructura un aldehído graso en forma enólica. La siguiente figura representa a uno cuyo aldehído graso es

- A. octadecanal.      C. hexadecanal.
- B. eicosanal.        D. tetradecanal.



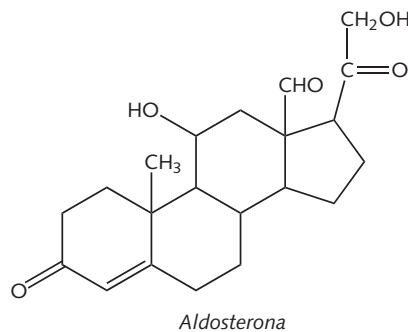
## 54. Las hormonas esteroides

- A. se sintetizan a partir del colesterol.
- B. son ácidos grasos de cadena carbonada cíclica.
- C. son lípidos que contienen en su estructura ácido fosfórico.
- D. son derivadas de los ácidos grasos por reacciones de descarboxilación.

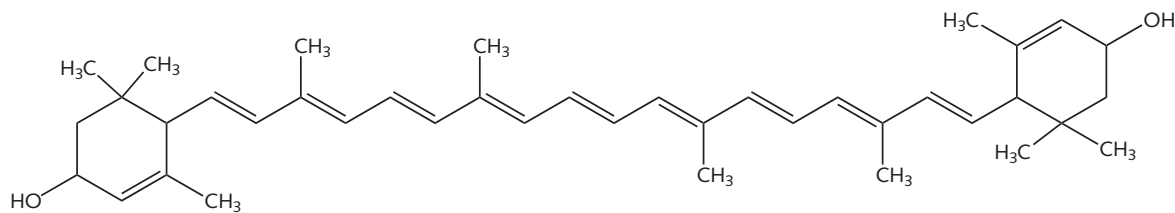


## 55. La aldosterona, se considera como un marcador bioquímico en enfermedades coronarias y además es una hormona

- A. andrógena.
- B. corticoide.
- C. gestágena.
- D. estrógena.



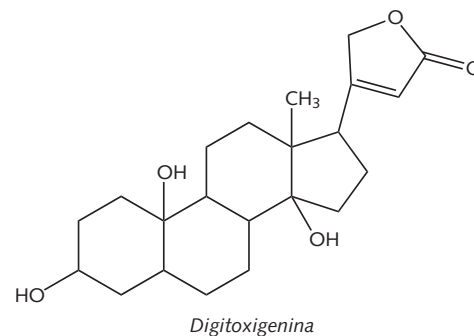
## 56. La hormona luteína, que le da el color amarillo al cuerpo lúteo, se clasifica como un



- A. terpeno de cadena mixta con función alcohol.
- B. caroteno de cadena abierta.
- C. caroteno de cadena mixta.
- D. terpeno de cadena abierta con función aldehído.

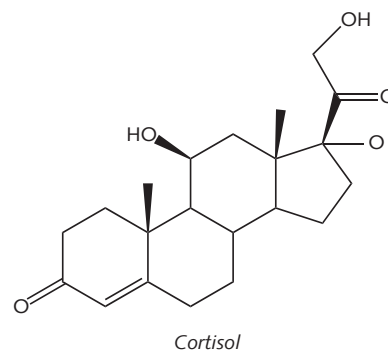
57. La digitoxigenina, un estimulante para la deficiencia del funcionamiento del corazón, se clasifica como un

- A. un ácido graso cíclico.
- B. un lípido derivado de los ácidos grasos.
- C. un lípido no relacionado con los ácidos grasos.
- D. un lípido relacionado con los ácidos grasos.



58. La aldosterona y el cortisol tienen ambos

- A. anillos A insaturados.
- B. grupos hidroxilo en el C<sub>1</sub>.
- C. grupos hidroxilo en el C<sub>3</sub>.
- D. grupos hidroxilo en el C<sub>17</sub>.



Las preguntas 59 a la 62 se contestan con el formato de elección múltiple con múltiple respuesta, utilizando la siguiente tabla:

Indique **A** si 1,2 y 3 son correctas.  
 Indique **B** si 1 y 3 son correctas.  
 Indique **C** si 2 y 4 son correctas.  
 Indique **D** si sólo 4 es correcta.  
 Indique **E** si todas son correctas.

59. Las hormonas esteroides

1. se sintetizan en la corteza suprarrenal, testículo y ovarios entre otros.
2. se derivan del anillo esterano del colesterol.

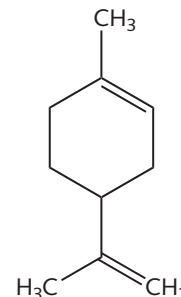
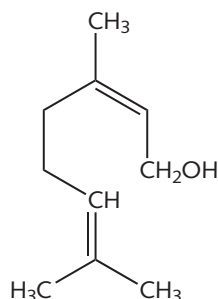
3. algunas controlan la reproducción y desarrollo.
4. son polímeros de  $\alpha$ -L-aminoácidos.

Respuesta \_\_\_\_\_

60. El limoneno y el geraniol son lípidos no relacionados con ácidos grasos que pertenecen al grupo de los terpenos y se clasifican respectivamente como de estructura

1. abierta y con función alcohol.
2. mixta con función aldehído.
3. cíclica hidrocarburo.
4. cíclica con función cetona.

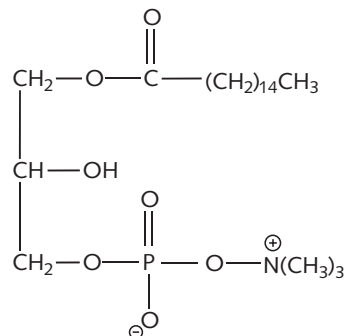
Respuesta \_\_\_\_\_



61. Los lisoderivados son moléculas importantes como intermediarios en la síntesis de los fosfolípidos. Observe la estructura en la figura y conteste:

1. carecen de un ácido graso.
2. contienen ácido fosfórico.
3. contienen un radical nitrogenado.
4. se originan de los fosfolípidos.

Respuesta \_\_\_\_\_



62. Los lípidos no relacionados con ácidos grasos se caracterizan porque

1. no son saponificables.
2. son eicosanoides.
3. son terpenoides.
4. ésteres de alcoholes grasos.

Respuesta \_\_\_\_\_

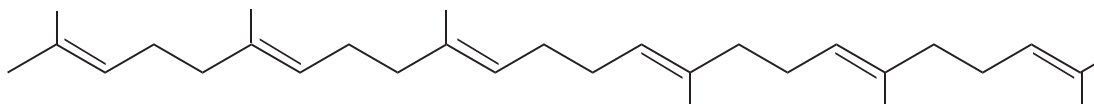
Relacione los lípidos eicosanoides escritos en la columna A, con la función que tienen en el organismo, descritas en la columna B

COLUMNA A	COLUMNA B
Lipoxinas ( )	A. inducen la agregación plaquetaria y en el músculo liso acelera su contracción.
Leucotrienos ( )	B. impiden la coagulación de la sangre.
Tromboxanos ( )	C. inducen la constricción de los músculos sobre todo en los pulmones, desempeñan cierta función en el asma.
Prostaglandinas ( )	D. hormonas locales de vida breve con importantes actividades fisiológicas, por ejemplo, mediadoras naturales de la inflamación.
Prostaciclina ( )	E. estimulan procesos de secreción de factores de protección

63. Los terpenos son una clase diferente de lípidos. En la actualidad se conocen más de 20.000. Después de ser analizados se encontró que generalmente contienen de forma natural 10, 15, 20, 25, 30 y 40 átomos de carbono. Es decir, se encontró que están conformados por unidades de 5 átomos de carbono como las siguientes:



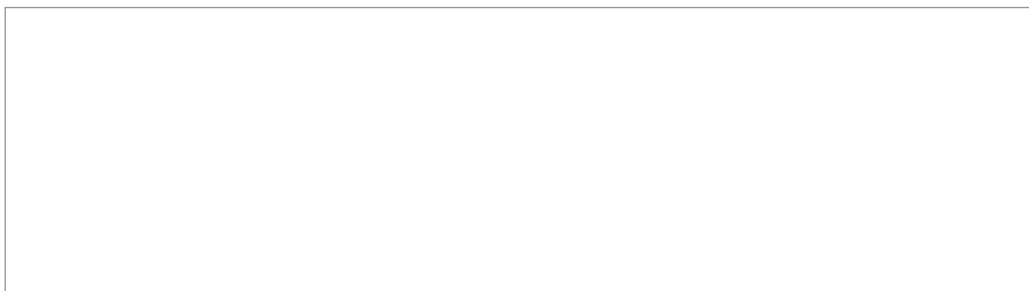
Los triterpenos (formados por seis unidades de isopreno) por ejemplo, desempeñan muchas funciones biológicas importantes. Entre ellos se encuentra el escualeno, precursor del colesterol que a su vez promueve la síntesis de otras moléculas esteroideas. Marque las unidades de isopreno que identifica en el **escualeno**:



64. Los triglicéridos y el colesterol ayudan a transportar ácidos grasos en el plasma sanguíneo, cuando el grupo hidroxilo del carbono 3 se esterifica con un ácido graso

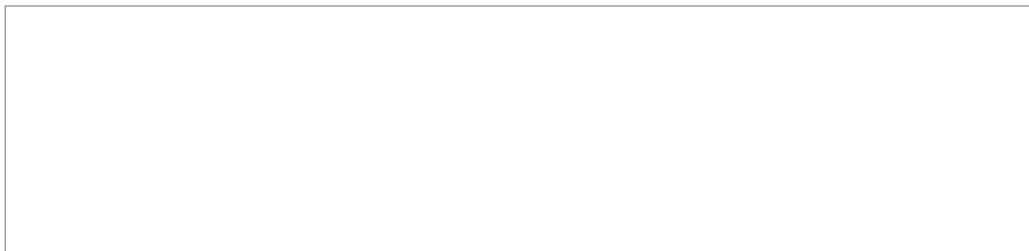


generalmente insaturado, forma el éster de colesterilo. Escriba su fórmula estructural a partir del ácido  $\alpha$ -linolénico (ácido 9,12,15-octadecatrienoico).



- 65.** Se han buscado diferentes maneras de reducir el contenido calórico de los alimentos sin perjudicar su sabor. Muchas personas creen que “sin grasa” es sinónimo de “sin sabor” y estiman que buscar el sabor es una empresa fructífera. Procter and Gamble tardó 30 años y gastó más de \$2.000 millones para desarrollar un sustituto de las grasas llamado olestra. La olestra es un compuesto sintético, pero sus componentes sí existen en la naturaleza. La olestra se fabrica esterificando todos los grupos hidroxilo de la sacarosa con ácidos grasos procedentes de los aceites de algodón y soya. En consecuencia, sus componentes son el azúcar de mesa y el aceite vegetal. Como los enlaces éster están muy impedidos estéricamente para ser hidrolizado por las enzimas digestivas, la olestra sabe como una grasa, pero no puede ser digerida y entonces carece de valor calórico<sup>1</sup>.

Escriba la estructura de una olestra obtenida a partir de un ácido graso de origen vegetal.



<sup>1</sup> BIMAL C. y GUONONG Z. Olestra: A solution to food fat? [En](#): Food Reviews International. 2006. vol 22, p. 245 - 258.

66. ¿Cuáles serían los productos de saponificación de los siguientes lípidos?

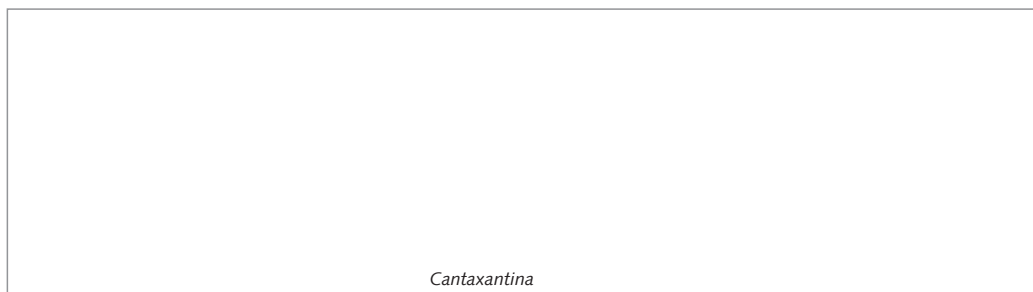
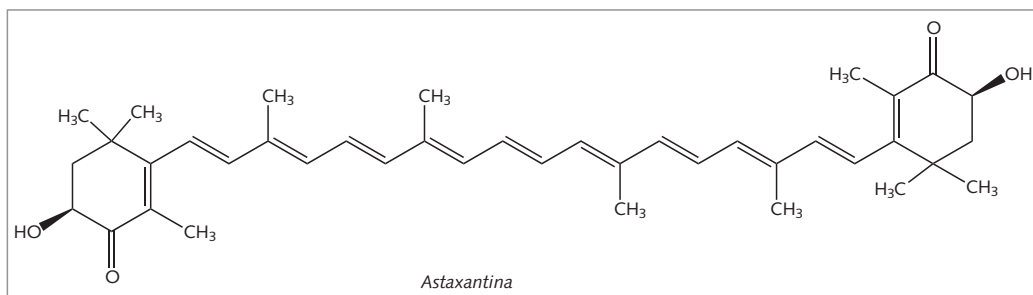
SAPONIFICACIÓN DE ÉSTERES (NaOH/H <sub>2</sub> O)	
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}-\text{O}-\text{COOH} \\    \\  \text{CH}_2-\text{O}-\text{COOH}  \end{array}  $	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2-\text{OH} \\    \\  \text{CH}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\  \quad \quad \parallel \\  \quad \quad \text{O} \\  \quad \quad   \\  \quad \quad \text{OH}  \end{array}  $	
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\  \quad \quad \parallel \\  \quad \quad \text{O} \\    \\  \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3  \end{array}  $	
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\  \quad \quad \parallel \\  \quad \quad \text{O} \\    \\  \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \\  \quad \quad \parallel \\  \quad \quad \text{O}^-  \end{array}  $	

67. Los carotenoides son una familia de sustancias coloreadas presentes en los vegetales que incluyen el  $\beta$ -caroteno en las zanahorias y el licopeno en los tomates. Estas sustancias también pueden encontrarse en algunos animales como el salmón y los flamencos. Mientras los flamencos jóvenes son de color blanco, los adultos exhiben el hermoso color rosa gracias a una dieta rica en carotenos proveniente de alimentos que contienen carotenoides tales como crustáceos, insectos y algas rojas.



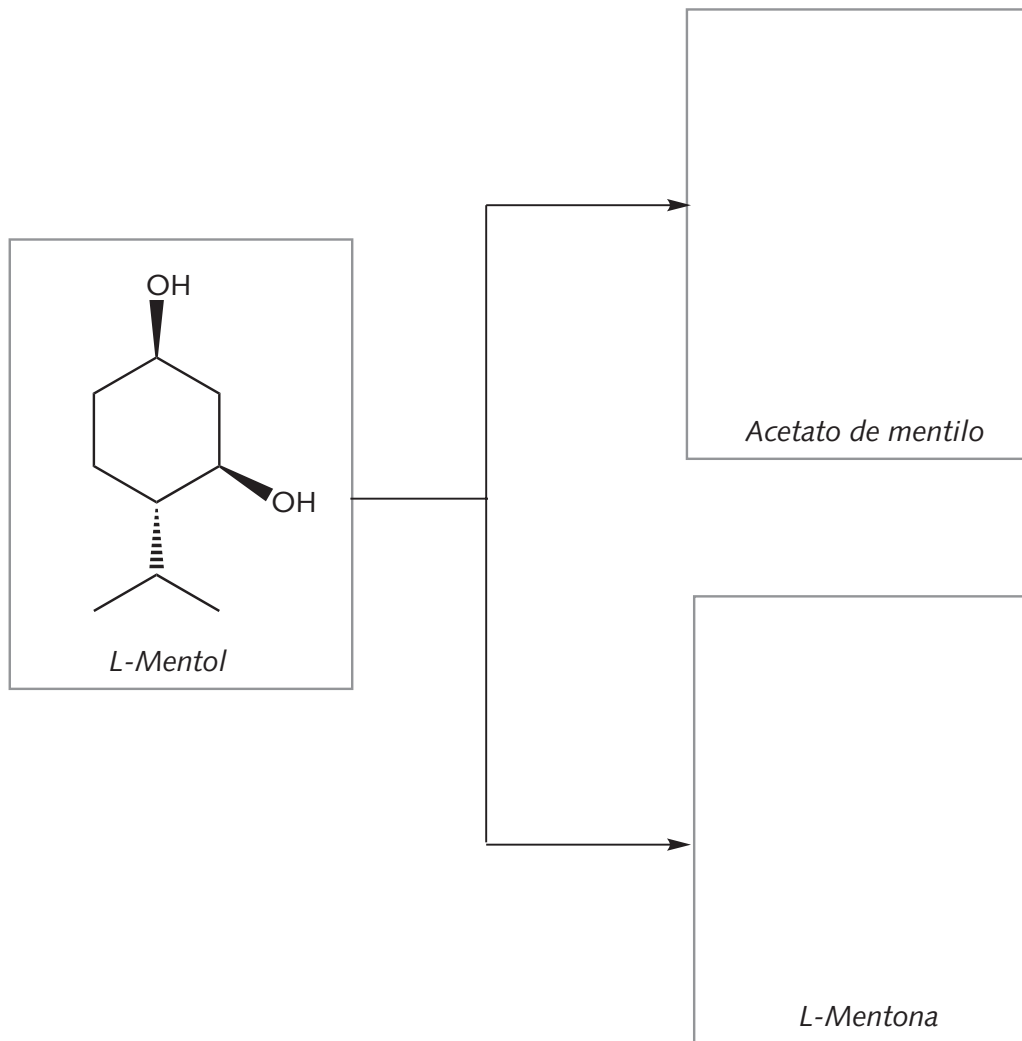
La astaxantina es un carotenoide presente en los alimentos que consume frecuentemente el flamenco y después de su digestión este se transforma en la cantaxantina por la remoción de los grupos hidroxilo y el cual es el responsable del color rosa de esta hermosa ave.

Con base en la información anterior represente la fórmula estructural de la cantaxantina.



68. El extracto de menta, es un aceite volátil que se extrae de la planta *Mentha piperita* por medio de la destilación con arrastre de vapor. Contiene entre 50-78% de mentol libre y entre 5-20% de otros compuestos como el acetato de mentilo y la *l*-mentona. El alcohol *l*-mentol y su correspondiente acetato son los responsables del olor y el sabor refrescante asociados a la menta.

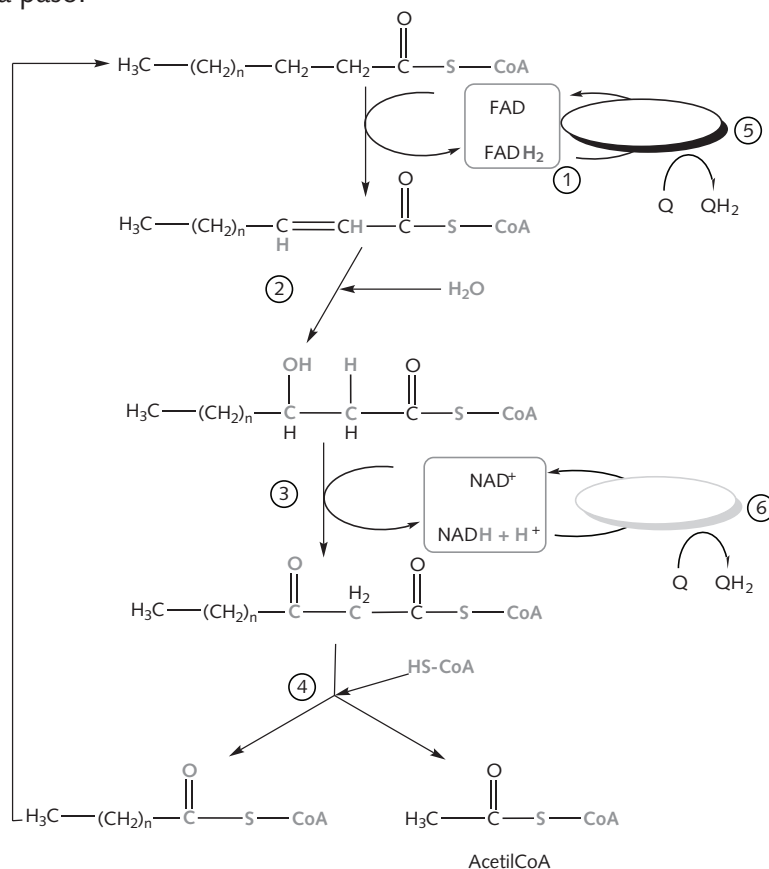
De acuerdo con la información anterior complete las siguientes fórmulas estructurales:



## EJERCICIOS *de aplicación*

69. Cuando hay un consumo excesivo de carbohidratos, las células del páncreas detectan el cambio y segregan más insulina, ello hace que el músculo y el tejido adiposo capten y utilicen mayor cantidad de glucosa, posteriormente los adipocitos convierten en triglicérido el exceso de energía consumida. Cuando no hay alimento disponible y el nivel de insulina disminuye, los adipocitos liberan triglicéridos al torrente sanguíneo; desde aquí alcanzan el hígado y se metabolizan para convertirse en cetonas, que sirven de combustible para el músculo y el cerebro.

Observe la siguiente ruta metabólica que corresponde a la  $\beta$ -oxidación de los ácidos grasos saturados y complete los cuadros indicando el tipo de reacción que ocurre en cada paso.



Reacción
1
2
3
4

70. Los acilglicerolos insaturados experimentan reacciones de adición en los dobles enlaces y son más inestables frente al oxígeno. La adición de yodo sucede a temperatura ambiente y sirve para medir el grado de insaturación, índice de yodo, que es el número de gramos de yodo que se adicionan a 100 g de aceite.

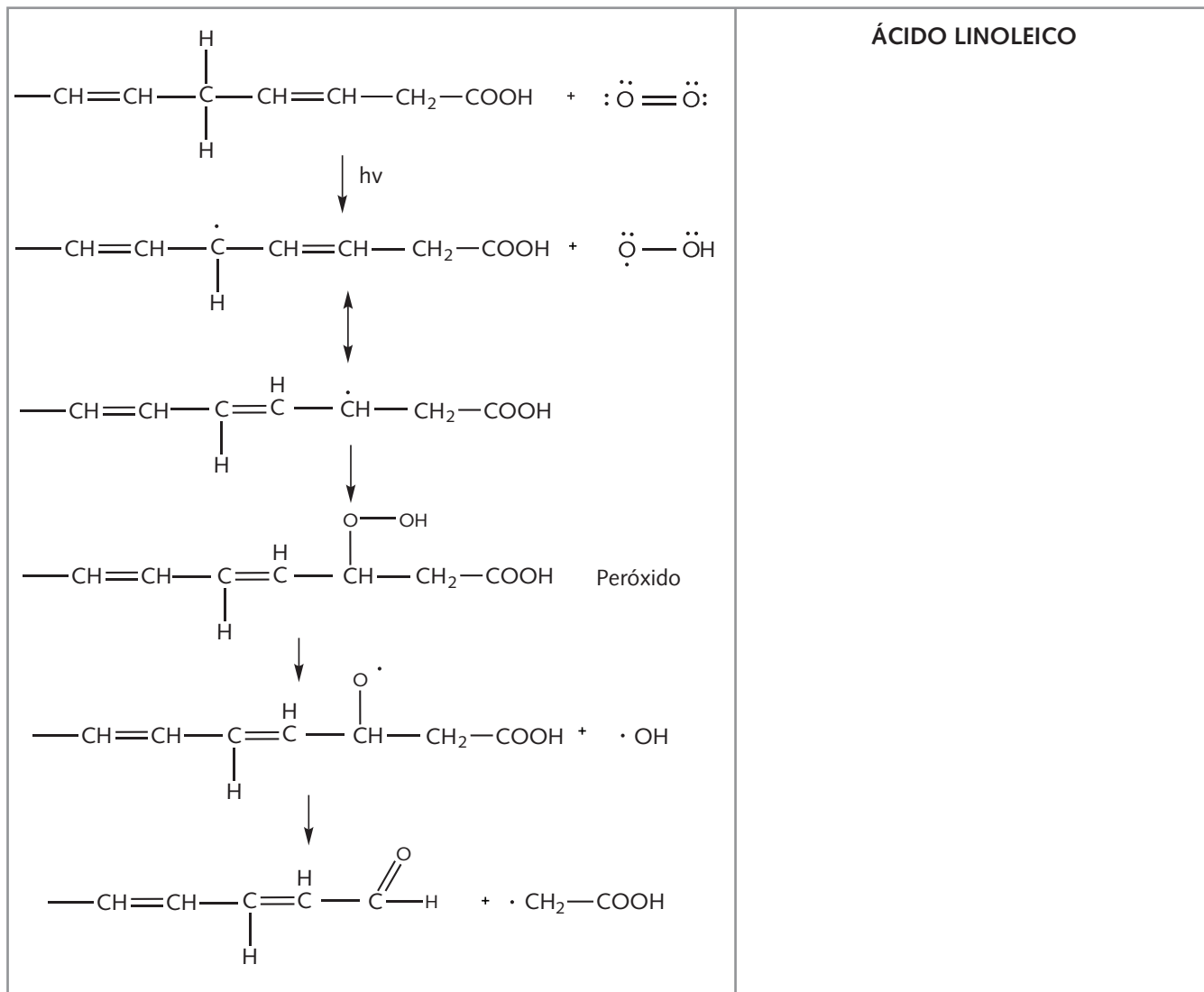
El aceite de soya es uno de los de mayor producción en el mundo. Se obtiene por extracción mecánica y por solventes a partir del frijol de soya. Es un aceite polinsaturado que contiene ácido linoleico ( $\omega$ -6) y ácido linolénico ( $\omega$ -3). El aceite crudo se refina, blanquea y deodoriza listo para embotellarse. Este aceite posee un índice de yodo de entre 118-139 y contiene principalmente los ácidos oleico, linoléico y linolénico.

¿Cuáles serían los productos de la adición de yodo de los anteriores ácidos grasos?

71. En las grasas y los aceites, las insaturaciones producen inestabilidad frente al oxígeno. Los aceites insaturados se deterioran por enranciamiento oxidativo y el ataque se produce más fácilmente, en el  $\text{CH}_2$  situado entre dos dobles enlaces. En presencia de la luz, el oxígeno produce el radical peróxido, que ataca al  $-\text{CH}_2-$  formando hidroperóxidos, que son tóxicos y, especialmente, cancerígenos.

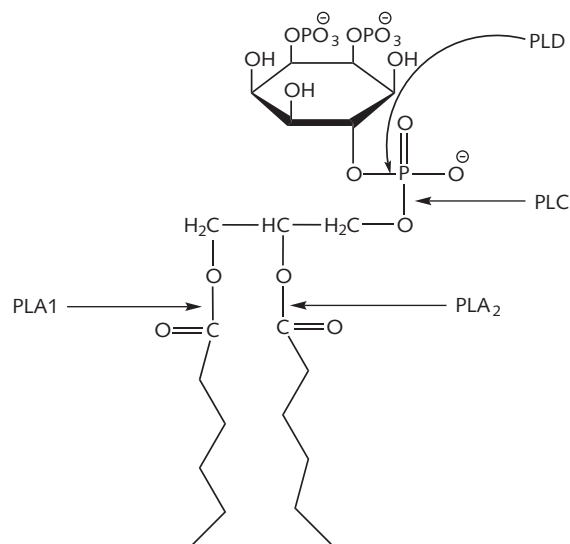
Posteriormente, la molécula se fragmenta dando origen a aldehídos y cetonas que comunican el típico sabor y aroma de rancidez, aunque estén en cantidades muy pequeñas. Así el nonenal, el undecenal y el dialdehído malónico son muy frecuentes.

De acuerdo con el esquema anterior indique el mecanismo de reacción que seguiría la oxidación del ácido linoleico.

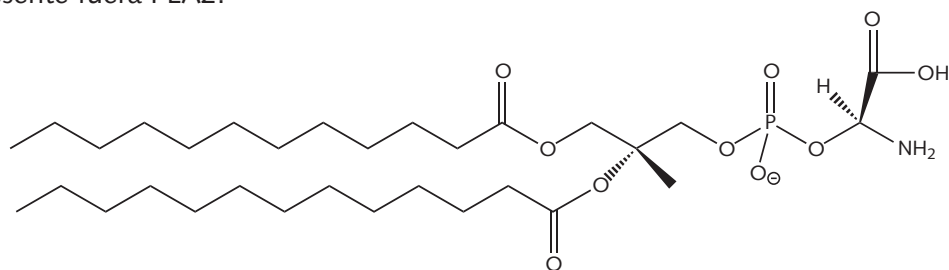


72. Las enzimas capaces de hidrolizar los glicerofosfolípidos son las fosfolipasas. Se distinguen varios tipos de fosfolipasas (figura de la derecha):

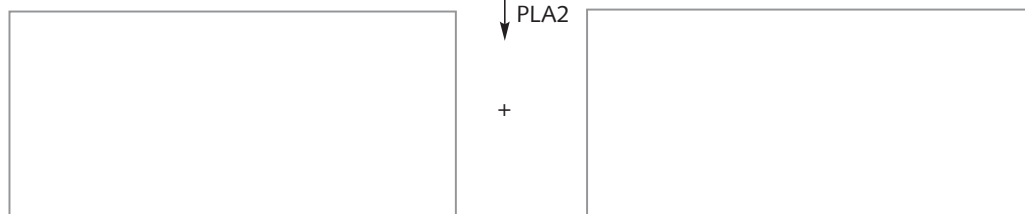
- \* La fosfolipasa A1 (PLA1): rompe el enlace que conecta al ácido graso en posición SN-1 con el glicerol. genera un lisoglicerolípido y un ácido graso.
- \* La fosfolipasa A2 (PLA2): rompe el enlace que conecta al ácido graso en posición SN-2 con el glicerol. Genera un lisoglicerolípido y un ácido graso.
- \* La fosfolipasa C (PLC): genera diacilglicerol por un lado y la cabeza polar (con el fosfato) por otro.
- \* La fosfolipasa D (PLD): genera ácido fosfatídico por un lado y la cabeza polar (sin el fosfato) por otro.



Escriba los productos de hidrólisis del siguiente fosfolípido, si la enzima que estuviera presente fuera PLA2.



1-dodecanoil-2-tridecanoil-sn-glicero-3-fosfoserina



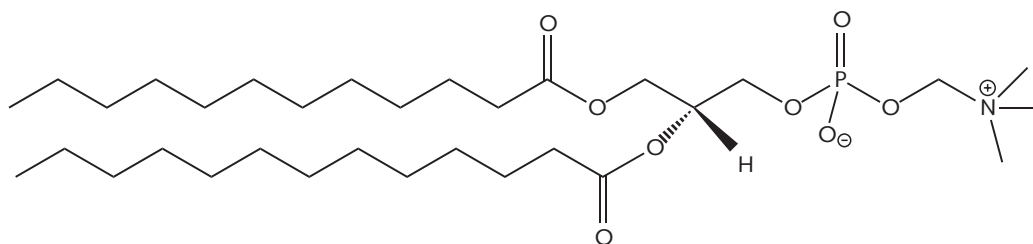
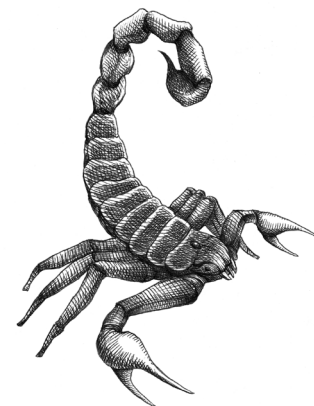
Lisoglicerofosfolípido



73. Las lecitinas abundan en la yema de huevo, en el hígado, en el cerebro entre sus órganos.

En las lecitinas, la hidrólisis del ácido graso en la posición  $\alpha$  da lugar a lisolecitinas, que son tóxicas por su acción hemolítica y porque alteran las membranas celulares. Una lecitinasa (fosfolipasa) forma parte del veneno de algunas serpientes, de los alacranes y de las abejas y produce en la sangre, lisolecitinas.

Escriba la reacción de hidrólisis de la siguiente lecitina en presencia de una lecitinasa:



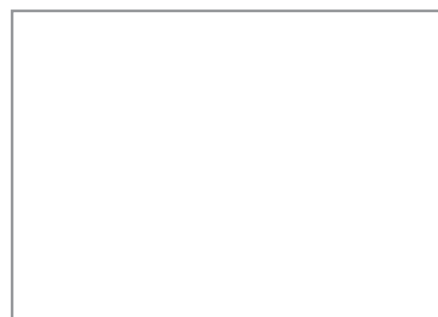
*1-dodecanoil-2-tridecanoil-sn-glicerol-3-fosfocolina*

Lecitinasa



Lisolecitina

+

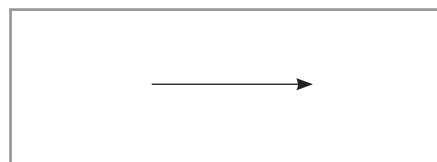
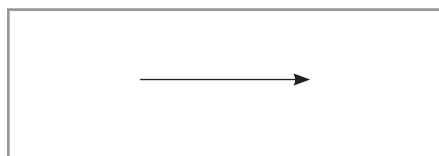


Nombre IUPAC

Nombre común

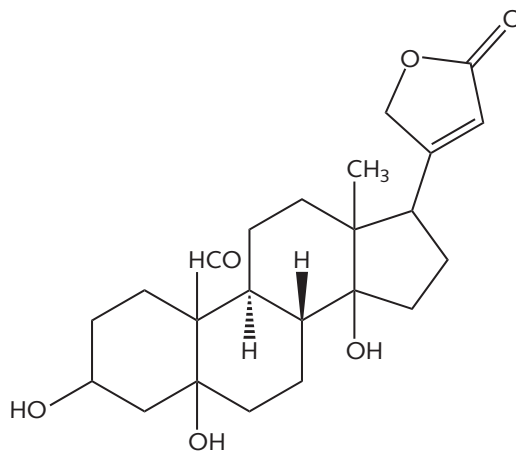
74. En períodos de guerra, en algunos países se produjo escasez de grasas. En Alemania se desarrolló un proceso para obtenerlas basado en la oxidación de hidrocarburos en presencia de  $\text{KMnO}_4$  y oxígeno a temperaturas elevadas. Posteriormente los ácidos grasos obtenidos, se esterificaban con glicerina y los glicéridos se utilizaban para preparar productos sustitutos de grasas y aceites.

¿Si se quisiera obtener una margarina a partir de hidrocarburos, utilizando la información anterior, cuáles serían los reactivos que utilizaría?



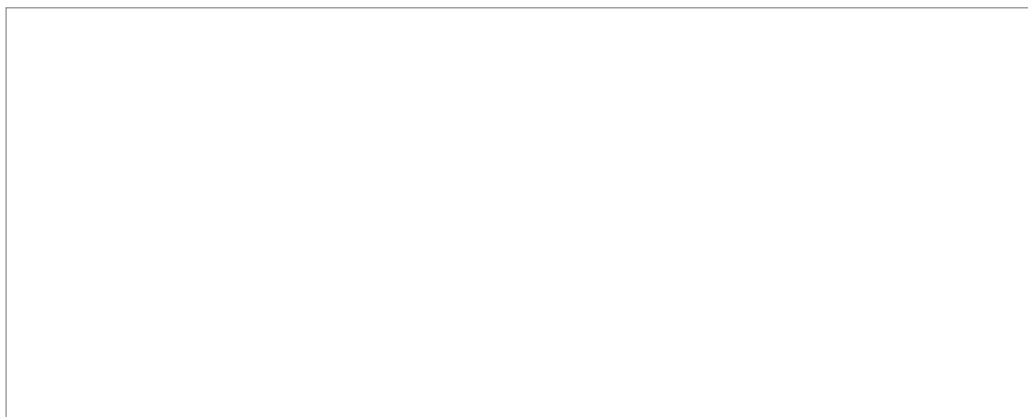
75. Los cardenólidos son esteroides cardiotónicos, es decir, actúan selectivamente sobre el corazón. En dosis suficientes son venenos cardiacos usados por indígenas para envenenar las flechas y paralizar su presa. Estos esteroides tienen unido al C-17 un anillo pentagonal de lactona  $\alpha$ - $\beta$ -insaturada y se encuentran en algunas especies vegetales. Las plantas que contienen cardenólidos son venenosas, en ellas, el esteroide cardenólido está siempre unido a uno o más azúcares formando glucósidos, lo anterior con el objetivo de aumentar su solubilidad en agua.

A continuación se muestra la estructura del cardenólido estrofantidina, presente en muchas especies de estrofantos (leguminosas africanas):



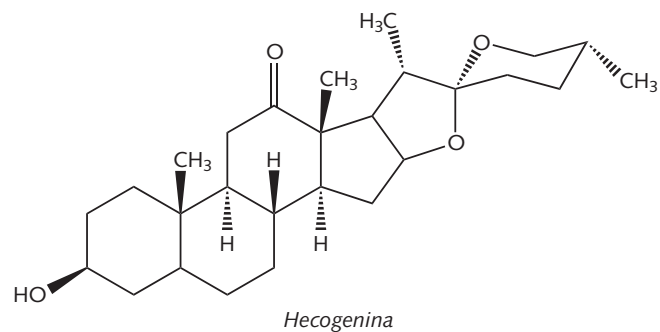
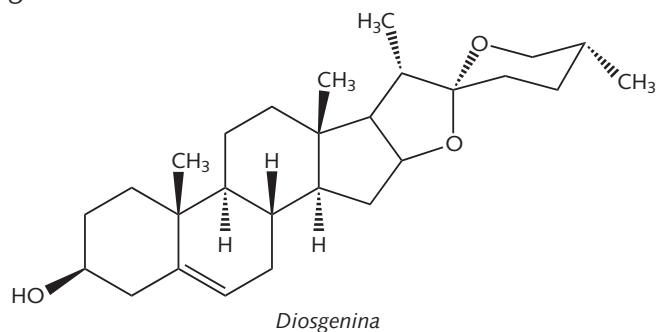
*Estrofantidina*

Escriba la fórmula estructural del glucósido correspondiente de la estrofantidina y la  $\alpha$ -D-glucosa.



76. Las saponinas son glucósidos de esteroides con diversos azúcares y se encuentran en numerosas especies vegetales porque estas sustancias tienen propiedades tensoactivas y muchas de ellas se utilizan como jabones. De otro lado, las saponinas son hemolíticas y tóxicas para los peces, pero son inocuas para el hombre.

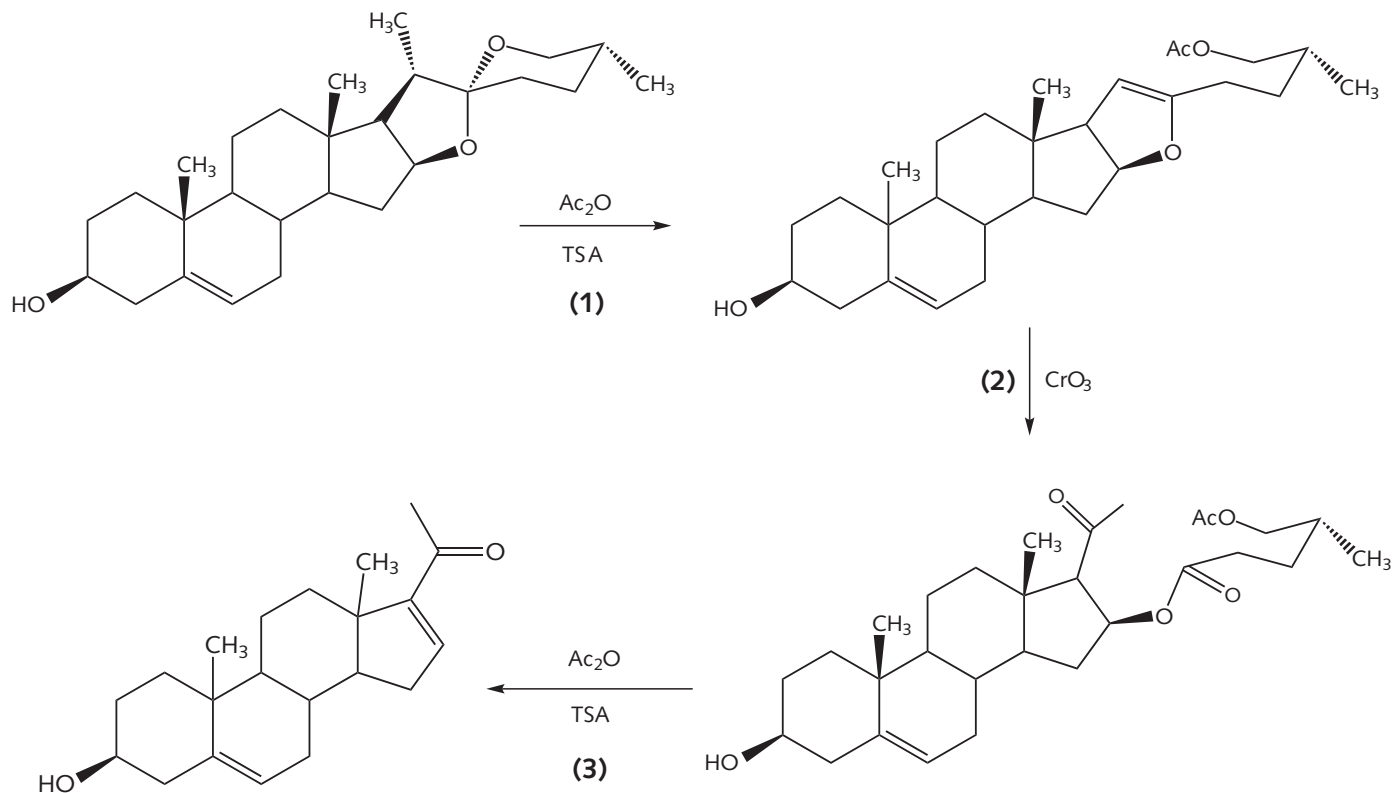
A continuación se pueden observar las estructuras de la *diosgenina* y de la *hecogenina*:



Escriba el número de carbono en donde se encuentran las diferencias en las estructuras de la diosgenina y la hecogenina.

- A. Posición: \_\_\_\_\_ Diferencia: \_\_\_\_\_  
 B. Posición: \_\_\_\_\_ Diferencia: \_\_\_\_\_

77. La diosgenina se aisló por primera vez, de una *Dioscorea* japonesa y pronto adquirió gran interés porque se pudo transformar en progesterona, y a partir de esta se obtienen industrialmente otras hormonas como estrógenos y andrógenos.<sup>2</sup>



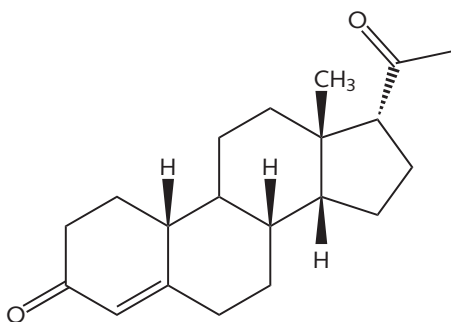
Identifique los tipos de reacción marcados con los número (1), (2), y (3) que ocurren en cada etapa y la posición de los cambios en las estructuras anteriores.

Etapa	Tipo de reacción	Posición del cambio ocurrido
(1)		
(2)		
(3)		

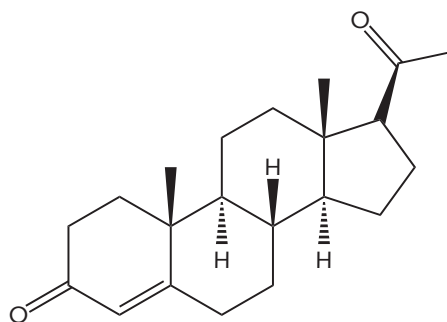
<sup>2</sup> MARKER, Russell E. *et al.* Steroidal sapogenins. *En: Journal of the American Chemical Society*. 1947. vol. 69. no 9, 2167p. Disponible en: doi:10.1021/ja01201a032

78. Las modificaciones químicas en las estructuras y la introducción de nuevos grupos funcionales en los esteroides naturales con actividad hormonal, en muchos casos, da origen a sustancias muy interesantes desde el punto de vista terapéutico, por el aumento en la efectividad del medicamento o por la disminución de los efectos secundarios.

Por ejemplo, la  $14\beta$ - $17\alpha$ - $19$ -norprogesterona es diez veces más activa que la progesterona natural como hormona de regulación en la ovulación.



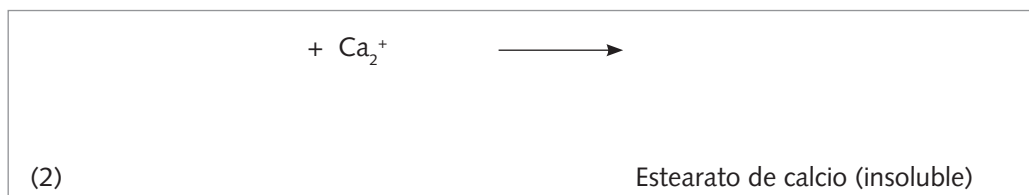
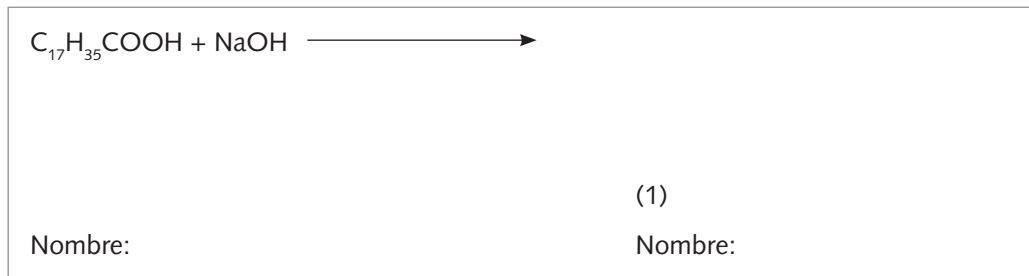
*14 $\beta$ -17 $\alpha$ -19-norprogesterona*



*Progesterona*

- A. Escriba la fórmula estructural de la progesterona.
- B. Resalte en la estructura de los dos esteroides los carbonos 14 y 17 e identifique cuáles son los cambios.
79. En la actualidad, la producción de los detergentes supera en forma considerable la de los jabones comunes. Los primeros, surgieron como una alternativa a los problemas ambientales del uso de los jabones. En primer lugar, por ser sales de sodio de ácidos débiles, sus soluciones alcalinas son perjudiciales para algunas fibras.
- En segundo lugar, con los jabones se forman sales insolubles con los iones de calcio y magnesio que suelen estar presentes en el agua, formando residuos indeseables alrededor de los recipientes de lavado y dando una apariencia oscura en la ropa.

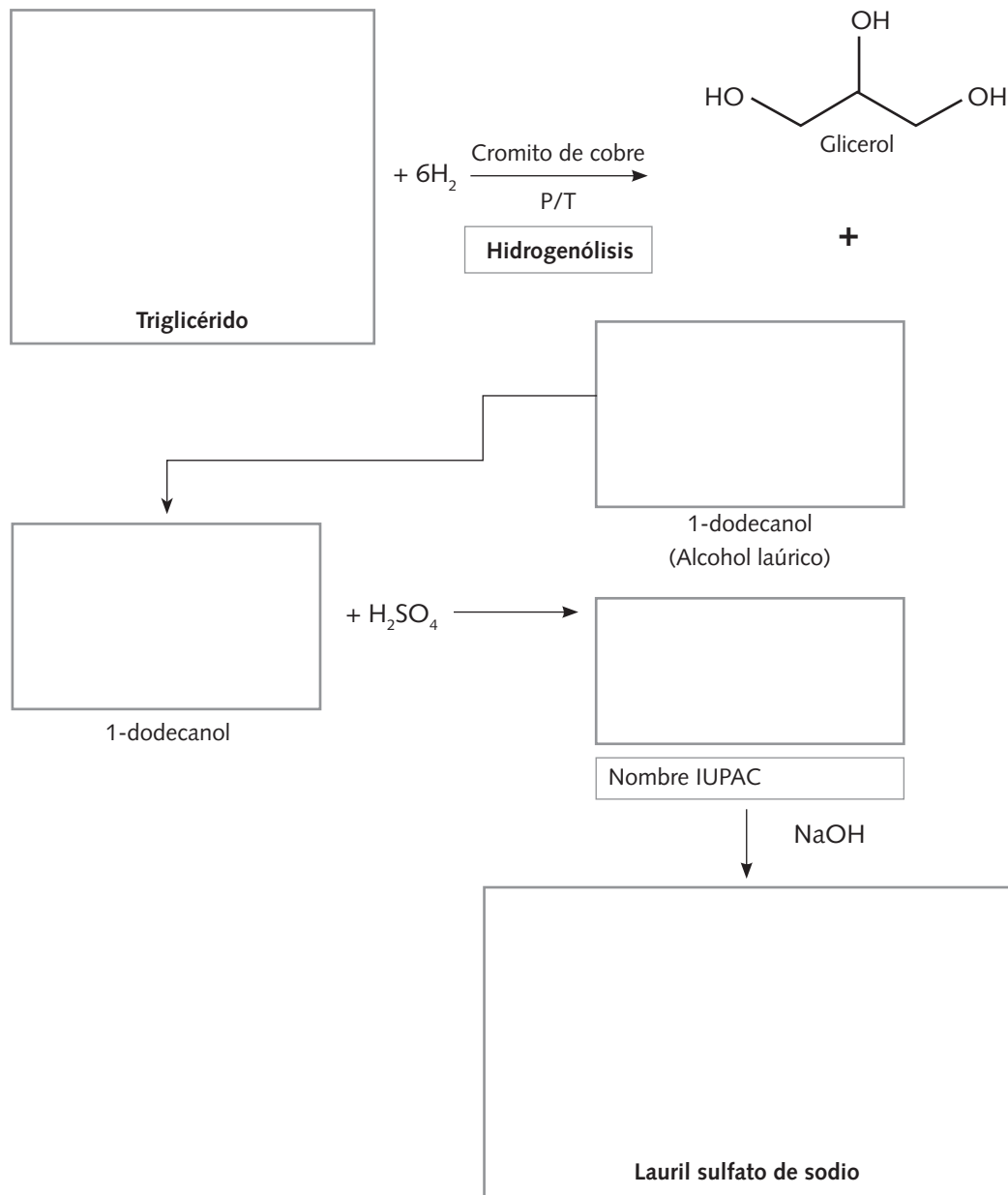
De acuerdo con la información anterior complete las siguientes reacciones y los respectivos nombres IUPAC:



- 80.** Los primeros detergentes se obtuvieron a partir de la hidrogenólisis de una grasa, reacción que tiene como productos principales alcoholes de cadena larga y glicerol. Posteriormente estos se pueden separar fácilmente por solubilidad dado que el glicerol (propanotriol) es más soluble en agua que los de alto peso molecular. Finalmente, el alcohol de cadena larga reacciona con ácido sulfúrico para obtener el sulfato ácido de alquilo, el cual se neutraliza con una base.

El lauril sulfato de sodio es un excelente detergente, ya que no exhibe los problemas enunciados anteriormente con los jabones (ejercicio 79). Sus sales de calcio y magnesio no precipitan en solución y por ser la sal de un ácido fuerte, sus soluciones son casi neutras.

Complete el siguiente esquema de reacciones para la obtención del lauril sulfato de sodio:



## COMPRESION DE LECTURA

# The Two faces of fat<sup>3</sup>



No longer viewed as inert packets of energy, fat cells are two-faced masterminds of metabolism. **Kendall Powell** weighs up the differences between 'fat' fat cells and thin ones.

<sup>3</sup> Tomado de : KENDALL, Powel. The two faces of fat. *En: Nature*. 2007. vol. 447, p. 525-527.

Unwanted, unloved, yet often overabundant, few have much regard for fat. Scientists, too, long thought of fat cells as good-for-nothing lay bouts unworthy of attention; containers stuffed with energy to be released at the body's command. So stuffed, in fact, that many other parts of the cell were thought too squeezed to function. So when, in the early 1990s, graduate student Gökhan Hotamisligil at Harvard Medical School in Boston caught fat tissue doing something biologically remarkable, at first he did not believe his own data.

He repeated the work many times, but it always came out the same: fat from obese mice was producing  $\text{TNF}\alpha$  — the hot inflammatory molecule of the day because of its role in autoimmune disorders such as arthritis.

After he and his colleagues published their observation in *Science*,<sup>1</sup> others in the field remained sceptical. Hotamisligil says he was invited to speak at meetings "for entertainment purposes".

Since then, fat cells have had an image change. This started with the 1995 discovery that fat secretes leptin, a hormone that tells the brain "I'm full, stop eating". In retrospect, it makes sense that fat should tell the body how much energy it is



storing and how much more to take in. But when it came to obesity-related problems such as type 2 diabetes and cardiovascular disease, fat was still not seen as an active player. These conditions were thought to be caused by an excess of nutrients from overeating, or a glut of fatty molecules spilling out of storage into the bloodstream. More than a decade on, fat has a higher status. Scientists know that fat cells pump out ten or more molecules called adipokines that carry messages to the rest of the body.

And 'fat' fat cells — those common in the obese and which are themselves bloated with lipids — send different molecular messages from 'thin' fat cells.

The signals from 'fat' fat are thought to directly promote insulin resistance and to trigger inflammation, which may, in turn, cause type 2 diabetes, cardiovascular disease, increased cancer risk and other obesity associated problems. This means that it might be possible to treat these conditions without shedding the fat itself. Some remedies might be as simple as using anti-inflammatory drugs that have been around for more than a century; others might involve persuading obese fat cells to behave like skinny ones.

Society may still view fat with resignation or even revulsion, but biologists have moved on. "No one appreciated

the higher functions of fat," says Barbara Kahn, a diabetes and obesity researcher at Harvard's Beth Israel Deaconess Medical Center in Boston. "The fat cell's got to be put on the map now."

An animal fat cell, or adipocyte, is a giant droplet of triglyceride molecules — each composed of fatty acids and glycerol — plus a lifesupport system of other organelles squashed to the side. After a meal, fatty acids and glucose enter the blood. Fat cells absorb the fatty acids, and the liver converts excess glucose into more fatty acids, which fat cells take up and store. In obesity, when the body is swimming in excess fats and glucose, fat cells pack more in and expand.

### Sugar daddy

Fat and glucose control are linked: overweight people tend to develop insulin resistance and then type 2 diabetes, conditions in which the hormone insulin no longer promotes normal glucose uptake and fails to stem glucose production by the liver. But researchers generally assumed fat was a bystander in these problems. They thought the defect must lie in muscle and the liver, which take up and metabolize the vast majority of blood glucose.

Then, in 2001, Kahn's group showed that fat tissue was managing much of the body's response to insulin. The researchers

used genetic engineering to eliminate a glucose transporter molecule from the surface of mouse adipocytes, and found that the animals' muscle and liver cells also became insulin resistant — just as much as those from obese mice.<sup>2</sup> This suggested that obese fat cells make a circulating factor that makes other tissues resistant to insulin.

In 2005, Kahn identified that molecule as RBP4 (ref. 3), which works partly by blocking the action of insulin in muscle and liver. The team went on to show that obese and type 2 diabetic patients have higher levels of RBP4 in their blood compared with healthy controls.<sup>4</sup>

“Fat cells are really conducting the orchestra, telling the sugar where to go,” says Evan Rosen, who also studies obesity at Beth Israel Deaconess but was not involved in the studies.

Because of its link to human disease, RBP4 is one of the stars of a growing list of molecules secreted at higher levels by ‘fat’ fat cells compared to ‘thin’ ones — or vice versa. They include adiponectin, which is the opposite of RBP4 in that it improves the action of insulin, and is secreted

in large quantities by normal fat cells but less so by ‘fat’ fat cells. Last year, a group

led by diabetes researcher Philipp Scherer of the University of Texas Southwestern Medical Center in Dallas showed that mice lacking adiponectin suffer severe insulin resistance in the liver.<sup>5</sup>

To some researchers, it now seems obvious that fat should control the uptake of glucose, because it may limit further fat accumulation. Lean fat cells produce signals such as adiponectin that promote glucose uptake into tissues and its accumulation as more fat. “We view it as a starvation signal, in essence, signaling that the fat cell is willing to accept additional [stores],” says Scherer. When the fat cells fill up, the signal drops. Cells that become full of fat produce signals such as RBP4 that help stop cells in the body from sucking up glucose and laying down more fat. The glucose instead stays in the bloodstream, where it triggers the problems associated with diabetes.

### **Inflammatory acts**

Engorged fat cells are complicated characters. Over the past decade it has become clear that they send out distress signals, such as  $\text{TNF}\alpha$ , that can trigger inflammation, and that these contribute to insulin resistance. In their Science study, Hota-

misligil and his adviser, Bruce Spiegelman of the Dana Farber Cancer Institute in Boston, used a molecule to soak up the  $\text{TNF}\alpha$  from 'fat' fat cells and found that obese animals got back their insulin sensitivity.

We now know that obese fat cells also produce other inflammatory substances such as the cytokine interleukin-6 (ref. 6).

In addition, immune cells called macrophages invade obese fat tissue<sup>7</sup>, where they begin contributing to a downward spiral of inflammation. There is overwhelming evidence that obesity and type 2 diabetes are accompanied by chronic, low-level inflammation of fat tissue, says Spiegelman.

Researchers are now trying to work out what causes a 'fat' fat cell, one clogged with lipids, to start secreting a different set of molecules. Hotamisligil's team thinks that the answer may lie in the endoplasmic reticulum (ER) — the cell's centre for folding and processing many proteins. Perhaps because it is crammed with excess lipids and its metabolism is overworked, the ER is unable to properly fold proteins.<sup>8</sup>

This type of cellular stress makes overstuffed fat cells stop making 'healthy' molecules such as adiponectin and begin making 'unhealthy' ones such as RBP4 and  $\text{TNF}\alpha$ . These trigger insulin resistance in other

cells and start the cycle of inflammation, increasing insulin resistance. This chronic inflammation and insulin resistance is now thought to be largely responsible for the plethora of higher disease susceptibilities that obesity brings, including cardiovascular disease, diabetes and cancer.

Fat cells' dynamic new image is changing the way that some researchers think about treating these obesity-related conditions. Treatment usually focuses on losing the fat. But if the problem lies in the adipokines produced by 'fat' fat and the insulin resistance and inflammation they cause, it might be possible to deal with these problems while leaving the fat intact. This approach is needed, some experts say, because of the large number of patients who cannot or will not lose weight.

Reducing RBP4 or raising adiponectin levels in obese patients are two potential treatments for type 2 diabetes. But clinical trials are a long way off because the exact way in which these proteins work is unknown. More likely in the near future is that molecules such as adiponectin and RBP4 may be used as biomarkers in the blood to indicate which overweight patients have higher levels of misbehaving 'fat'fat, and are therefore at risk of diabetes.

Steven Shoelson at Harvard's Joslin Diabetes Center is working on the idea that the chronic inflammation found in the obese causes their diabetes, and he leads a clinical trial to test whether this can be reversed. Starting this year, his team will give half of 120 type 2 diabetics a 14-week course of salsalate, an anti-inflammatory drug similar to aspirin that has been used for more than 150 years. Shoelson was partly inspired to carry out the trial by research published in 1876 — long before the discovery of insulin — suggesting that salsalate could treat diabetics.<sup>9</sup>

### Hot fat

Treatments that make 'fat' fat cells act like lean ones may be another way to tackle obesity. Diet and exercise do this by starving the body, prompting fat to release its stores into the blood for use in the muscles. But diet and exercise are hard to stick to. And liposuction, which sucks out some of the 'fat' fat cells, is probably not the answer, because the remaining cells are still 'fat' and produce disease-causing molecular signals. So some researchers are trying to exploit the molecular differences between different types of fat cell to convince 'fat' fat cells to reduce their own girth.

In one such effort, Dominique Langin, a clinical biochemist at the Louis Bugnard Institute in Toulouse, France, hopes to exploit the properties of brown fat, a tissue that burns fuel to create heat. Human newborns have a small pad of brown fat on their back, but it quickly disappears. Adults are thought to have only a tiny number of brown fat cells among a mass of white ones.

By switching on a gene called PGC-1 $\alpha$ , Langin's team converted human white fat cells to brown-like ones in the lab dish<sup>10</sup>. The gene seems to switch on others normally active in brown fat. Langin suggests that white fat cells could be converted into brown ones, so that they burn up their fat inside the cell without releasing it into the bloodstream and clogging up arteries. But a drug that can turn on PGC-1 $\alpha$  in human white fat is still distant, he says.

Hotamisligil hopes to correct aberrant fat cells by relieving the stress on their ER. Last year, his laboratory fed obese and diabetic mice two chemicals that help proteins fold correctly in the ER of fat and liver cells. This improved the animals' ability to control glucose levels.<sup>11</sup>

Because both chemicals are already used to treat other diseases, Hotamisligil says

he wants to try testing them as a diabetes treatment in the near future.

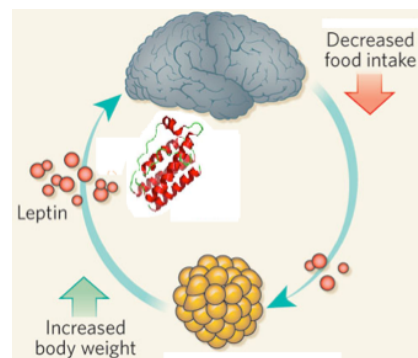
If this works, it will show that fat cells are not only doing something interesting — as *Hotamisligil* suspected 14 years ago — but that they can be manipulated for medical use. It takes a lot of willpower to convert a fat body into a thin one. But ‘fat’ fat cells may be more amenable to a change of character.

1. *Hotamisligil, G. S., Shargill, N. S. & Spiegelman, B. M. Science 259, 87–91 (1993).*
2. *Abel, E. D. et al. Nature 409, 729–733 (2001).*
3. *Yang, Q. et al. Nature 436, 356–362 (2005).*
4. *Graham T. E. et al. N. Engl. J. Med. 354, 2552–2563 (2006).*
5. *Nawrocki, A. R. et al. J. Biol. Chem. 281, 2654–2660 (2006).*
6. *Rotter, V., Nagaev, I. & Smith, U. J. Biol. Chem. 278, 45777–45784 (2003).*
7. *Weisberg, S. P. et al. J. Clin. Invest. 112, 1796–1808 (2003).*
8. *Özcan, U. et al. Science 306, 457–461 (2004).*
9. *Ebstein, W. Berliner Klin. Wochenschr. 13, 337–340 (1876).*
10. *Tiraby, C. et al. J. Biol. Chem. 278, 33370–33376 (2003).*
11. *Özcan, U. et al. Science 313, 1137–1140 (2006).*
12. *Sørensen, T. I. A. et al. PLoS Med. 2, e171 (2005).*

## READING *comprehension*

- The Leptin is?
  - A Fat.
  - A Hormone.
  - A Fat Cell.
  - An Adipocyte.
- The following sequence schematizes the discovery made in 1995 where the fat sends signals to the brain that informs it to

- stop eating.
- continue eating.
- increases the leptin.
- decreases the leptin.



- The answer to the question of which is the cause for clogging of the fat cells by the lipids is found at
  - endoplasmic Reticulum.
  - folding of the Endoplasmic Reticulum.
  - folding of the proteins.
  - unfolding of the proteins.
- Cellular stress make the fat cells to stop producing healthy molecules such as
  - adiponectin.
  - RBP4.
  - TNF $\alpha$ .
  - cytokine.

5. In order for the animals to control the levels of glucose, they are administer two chemicals, which have as an objective to
- A. eliminate fat cells.
  - B. control the liver cells.
  - C. control fat cells.
  - D. helps to fold the proteins.

### LECTURAS COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

FAHY, Eoin et al. A comprehensive classification system for lipids. En: Journal of lipid research. 2006. vol. 46, p. 839-861. Disponible en: <http://jlr.org>.

VALENZUELA, Alfonso y SANHUEZA, Julio. Estructuración de lípidos y sustitutos de grasas, ¿Lípidos del futuro? En: Revista Chilena de Nutrición. 2008. vol. 35. no. 4, p. 394-405.

BIMAL C. y GUONONG Z. Olestra: A solution to food fat? En: Food Reviews International. 2006. vol 22, p. 245 - 258.

FLIER J. y MARATOS-FLIER E. ¿Por qué engordamos? En: Investigación y Ciencia. 2007. Noviembre. p. 30-39.

NAWAR, W. Chemical changes in lipids produced by thermal processing. En: Journal of Chemical Education. 1984. vol. 61. p. 299-302.

CHAD, Leidy; HERNÁNDEZ, Carola. El colesterol una molécula con mala reputación. En: Hipótesis. 2006. Diciembre. p. 40-50.

MATTHEW, Nelson; MOONEY, Ben; NICHOLS, Peter y PHLEGER, Charles. Lipids of Antarctic Ocean amphipods: food chain interactions and the occurrence of novel biomarkers. En: Marine chemistry. 2001. vol. 73, p. 53-64.



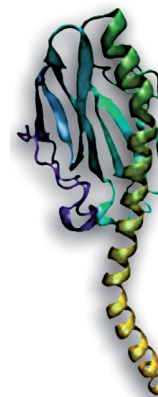
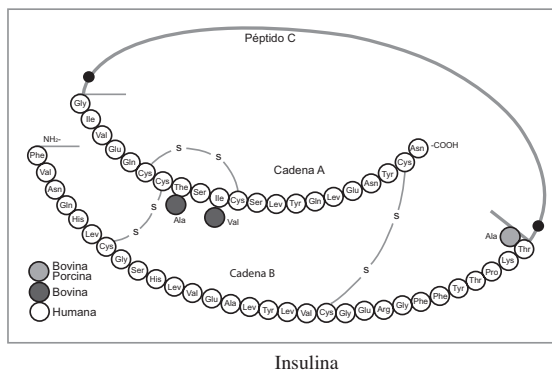
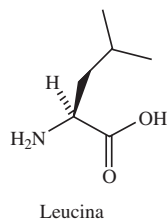


CAPÍTULO

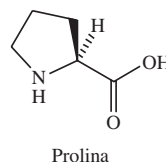
# 6

## Aminoácidos

## INTRODUCCIÓN



Hemoglobina



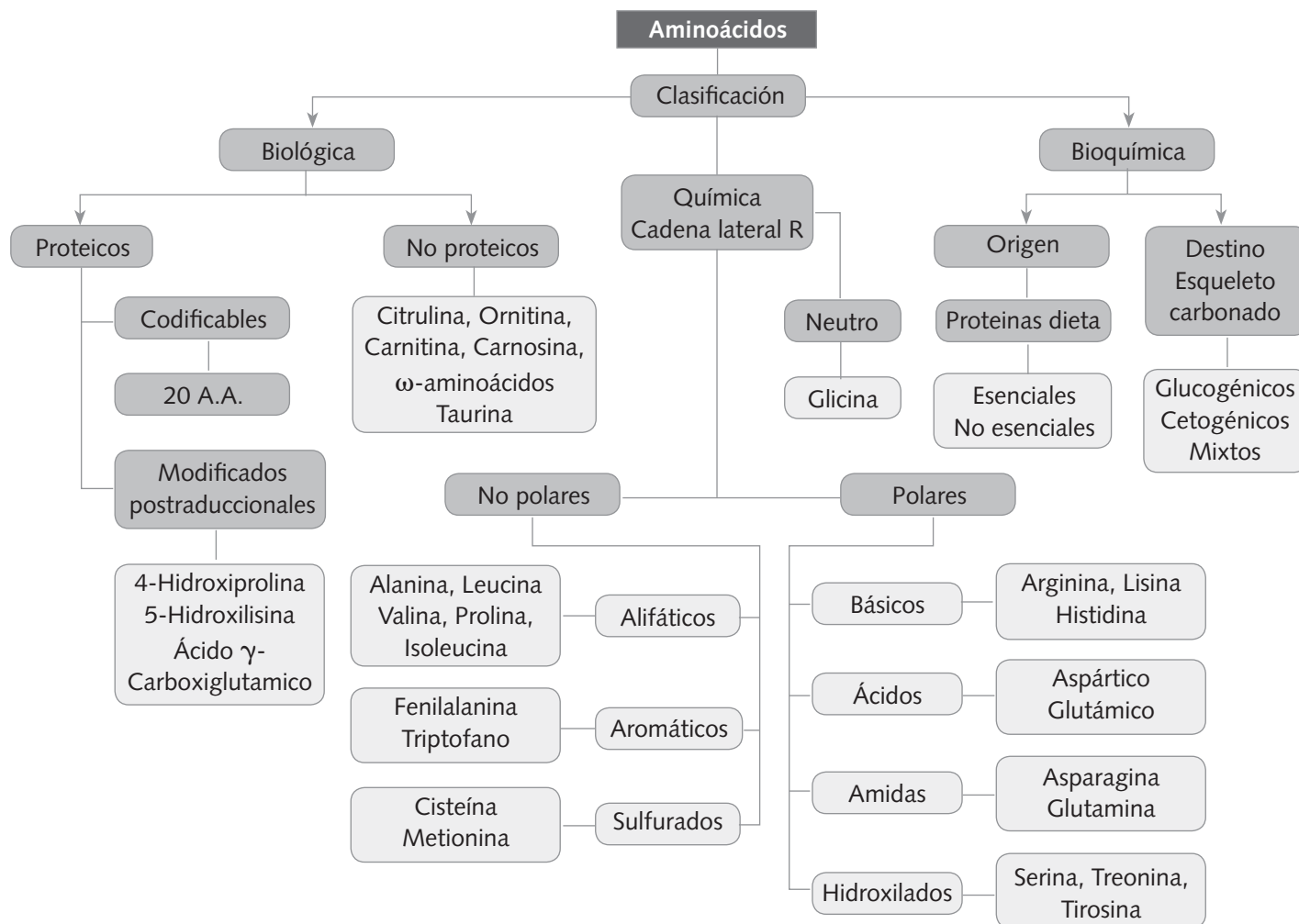
Los aminoácidos son compuestos orgánicos nitrogenados que se encuentran en la célula ya sea formando parte de estructuras complejas (biopolímeros) o cumpliendo funciones específicas en procesos biológicos. Para clasificarlos se han tenido en cuenta criterios tales como la polaridad de la cadena lateral, la naturaleza química del radical, si son esenciales o no, si forman parte de la estructura de las proteínas o si por el contrario al encontrarse libres tienen actividades fisiológicas diversas dentro de la célula (figura 1).

Algunos aminoácidos esenciales, que son constituyentes de las proteínas, se utilizan en la industria de los alimentos para enriquecerlos. El ácido glutámico, por ejemplo, se consume en gran cantidad para dar sabor a carne en los "caldos de pastilla" y en platos preparados.

Otros usos de los aminoácidos a nivel industrial incluyen:

- Formación de quelatos con iones metálicos, con el objetivo de reducir su disponibilidad en un medio.

- b. Ablandamiento de aguas en la industria textil, eliminando  $\text{Fe}^{3+}$  y otros iones variados que perjudican procesos de diversas industrias.



- c. En análisis para formar complejos y para suministrar  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc. a los cultivos, de modo que no precipiten en suelos básicos y las plantas los puedan absorber sobre todo contra la clorosis por deficiencia de hierro.<sup>1</sup>

Figura 1. Clasificación de los aminoácidos.

<sup>1</sup> PRIMO YÚFERA, Eduardo. Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la industria. España: Reverté, 2007. Tomo I y II.

A nivel molecular, los aminoácidos se pueden agrupar formando péptidos o proteínas que tienen diferente funcionalidad dependiendo del tipo de estructura primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria.

Por ejemplo, el colágeno es una proteína formada por repeticiones del tripéptido Gly-Pro-Pro y su función es estructural, por ello se encuentra en fibras conjuntivas, tendones, cartílagos y huesos. La insulina, es un péptido formado por 51 aminoácidos y tres puentes disulfuro, es una hormona que participa en la utilización de glucosa y lípidos a nivel celular.

## EJERCICIOS *de repaso*

**TABLA 1.** Nombres comunes y símbolos de tres y una letra, de los 20 aminoácidos proteicos.

Nombre comercial	Símbolo de tres letras	Símbolo de una letra	Nombre comercial	Símbolo de tres letras	Símbolo de una letra
L-alanina	Ala	A	L-isoleucina	Ile	I
L-arginina	Arg	R	L-leucina	Leu	L
L-aspártico	Asp, Asx	D (B)	L-lisina	Lys, Lis	K
L-asparragina	Asn	N	L-metionina	Met	M
L-cisteína	Cys, Cis	C	L-prolina	Pro	P
L-fenilalanina	Fen, Phe, Fal	F	L-serina	Ser	S
L-glutamina	Gln	Q	L-treonina	Thr, Tre	T
L-glicina	Gly, Gli	G	L-tirosina	Tyr, Tir	Y
L-glutámico	Glu, Glx	E (Z)	L-triptófano	Trp, Tri	W
L-histidina	Hys, His	H	L-valina	Val	V

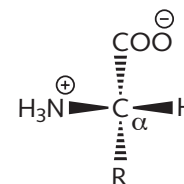
1. La siguiente es la estructura general de un

A. L -aminoácido.

C. L-aminoácido ionizado.

B. D- aminoácido.

D. D-aminoácido ionizado.



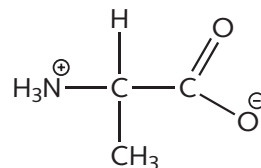
2. La siguiente estructura del aminoácido Ala está en forma de ión

A. zwitterión.

B. positivo.

C. negativo.

D. polar.



*L-Alanina*

3. El aminoácido ácido-2-aminopropanoico es

A. hidroxilado.

C. no proteico.

B. no esencial.

D. aromático.

4. El símbolo de una sola letra del aminoácido glutamina es

A. Y.

B. N.

C. Q.

D. T.

5. La fórmula estructural del aminoácido prolina

A. tiene un grupo OH.

C. es básico.

B. contiene azufre.

D. tiene una amina secundaria.

6. Las abreviaturas de tres y de una letra para el aminoácido triptófano son

A. Tyr – Y.

B. Tri – Y.

C. Tyr – W.

D. Tri – W.

7. Son aminoácidos básicos

A. Y, W.

B. N, Q.

C. D, E.

D. K, H.

8. Son aminoácidos ácidos

A. Y, W.

B. N, Q.

C. D, E.

D. K, H.

9. El aminoácido V

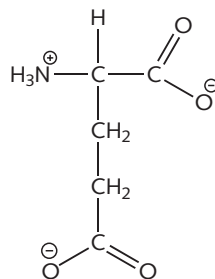
A. es la lisina.

C. es hidrofóbico.

B. es hidrofílico.

D. es básico.

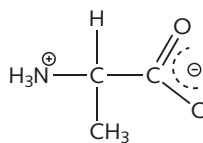
10. Con respecto a la siguiente estructura, escriba al frente de cada afirmación si es falsa o verdadera



Es un tripéptido	
Se designa con la abreviatura GABA	
El símbolo de una sola letra es A	
Puede intervenir en la unión de una cadena de polisacárido a una proteica	
Es una molécula nitrogenada esencial en la dieta humana	

11. En la alanina el grupo carboxilo exhibe una estructura

- A. neutra.  
 B. polar.  
 C. resonante.  
 D. no polar.



L-Alanina

12. El aminoácido que tiene en el radical un grupo hidroxilo fenólico es  
 A. metionina.      B. prolina.      C. tirosina.      D. serina.
13. El radical presente en la estructura de la histidina es  
 A.  $\beta$ -imidazol.      B.  $\alpha$ -carboxílico.      C.  $\gamma$ -amino.      D.  $\gamma$ -sulfhidrido.
14. De los siguientes aminoácidos el que presenta carácter no polar es  
 A. ácido glutámico.      B. lisina.      C. tirosina.      D. alanina.

El punto isoeléctrico (pI) es el pH de valor medio entre los valores de  $pK_a$  en cualquier lado de la especie isoeléctrica.

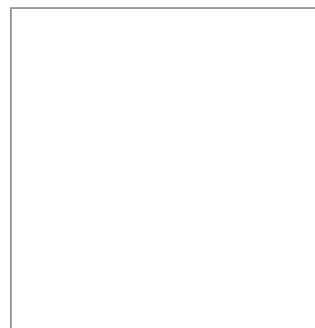
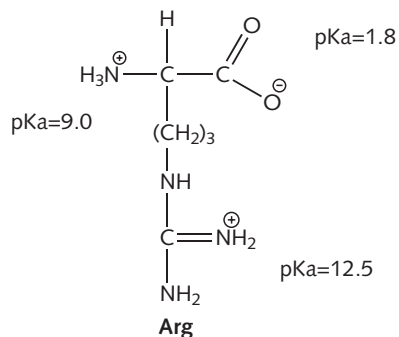
15. La definición del punto isoeléctrico de un aminoácido es aquel valor del pH en el cual
- la concentración de la forma aniónica es igual a la de forma catiónica.
  - el aminoácido se desplazará al ser sometido a un campo eléctrico.
  - el aminoácido existe en forma catiónica.
  - el aminoácido existe en forma aniónica.
16. Para un aminoácido como el ácido aspártico el pI es

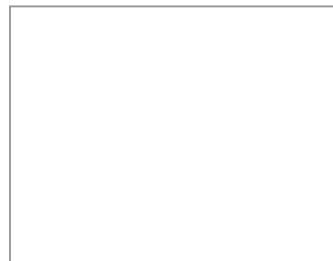
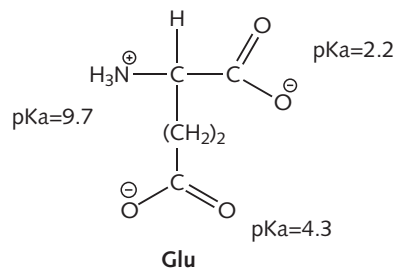
Formula estructural	Símbolos de una letra	Símbolos de tres letras

$pK_a$	$pK_a$	$pK_a$
$\alpha$ -COOH	$\alpha$ -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	R
2,09	9,06	3,86

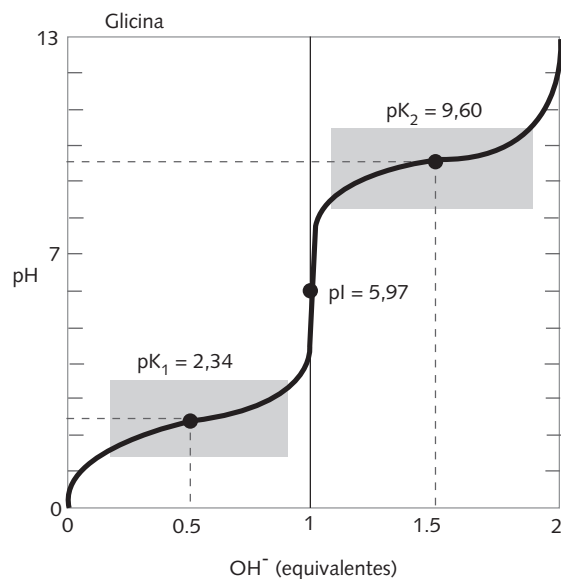
- A. 6,0                      B. 2,97                      C. 5,95                      D. 9,74

17. Las siguientes fórmulas estructurales corresponden a los aminoácidos arginina (Arg) **R** y glutámico (Glu) **E**, a pH de 7. Escriba las fórmulas estructurales y sus cargas en un pH de 3.

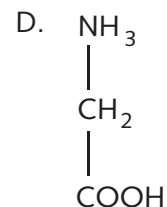
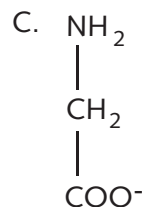
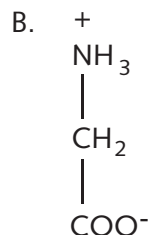
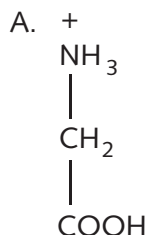




18. El punto isoeléctrico de la arginina y del ácido glutámico son respectivamente  
 A. 9,7 y 2,3      B. 10,75 y 3,25      C. 11,7 y 4,3      D. 12,7 y 5,35
19. De las siguientes parejas de aminoácidos la más polar es  
 A. alanina y valina.      C. serina y treonina.  
 B. prolina y leucina.      D. glicina e isoleucina.
20. De las siguientes parejas de aminoácidos la más hidrofóbica es  
 A. serina y treonina.      C. arginina e histidina.  
 B. glutamato y aspartato.      D. valina e isoleucina.
21. Observe la siguiente curva de titulación del aminoácido glicina. En la región del punto isoeléctrico la especie predominante es







22. Una de las características de la curva de valoración ácido-base de un aminoácido es que

- A. se halla la zona de amortiguación del aminoácido.
- B. indica solamente el punto isoeléctrico del aminoácido.
- C. no se altera en presencia de sales y otros iones.
- D. representa la máxima carga neta.

23. Los valores de pKa para el histidina son aproximadamente 1,8, 9,2 y 6,0. El pI es

- A. 8.7
- B. 6.3
- C. 7.1
- D. 7.7

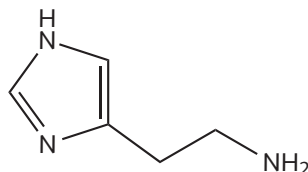
pI= \_\_\_\_\_

24. El aminoácido más polar en un pH de 7 es

- A. leucina.
- B. fenilalanina.
- C. cisteína.
- D. valina.

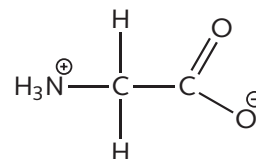
25. La histamina, una amina biológica involucrada en respuestas inmunes locales, regula funciones fisiológicas en el estómago y actúa como neurotransmisor, se deriva del aminoácido histidina. La estructura heterocíclica de la histamina es

- A. purina.
- B. pirimidina.
- C. imidazol.
- D. pirrol.

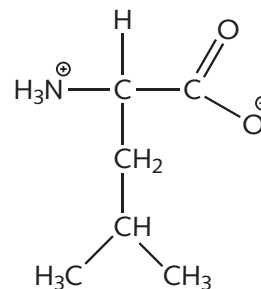


26. El aminoácido que tiene en la estructura del radical el anillo indol es  
 A. tirosina.                      B. fenilalanina.                      C. triptófano.                      D. prolina.
27. El aminoácido que se desamina para producir cuerpos cetónicos es  
 A. L-metionina.                      B. L-leucina.                      C. L-triptófano                      D. L-valina.
28. El aminoácido que por desaminación produce un esqueleto carbonado que luego se convierte en glucosa es  
 A. L-leucina.                      B. L-metionina.                      C. L-alanina.                      D. L-lisina.
29. La siguiente fórmula estructural corresponde a un aminoácido que hace parte de la composición química de las proteínas de origen vegetal y animal. La nomenclatura IUPAC es

- A. ácido 2-amino-4-metilbutanoico.  
 B. ácido 2, 6-diaminohexanoico.  
 C. ácido 2-aminopropanoico.  
 D. ácido 2-aminoetanoico.



30. La leucina es un aminoácido  
 A. polar, cetogénico, esencial.  
 B. apolar, glucogénico, no esencial.  
 C. polar, mixto, esencial.  
 D. apolar, cetogénico, esencial.



31. Con respecto a los aminoácidos no proteicos, la única afirmación cierta es  
 A. la  $\beta$ -alanina se incorpora a la estructura de la coenzima A.  
 B. la citrulina no es un intermediario del ciclo de la urea.  
 C. la taurina no se conjuga con los ácidos biliares en el hígado.  
 D. el ácido  $\gamma$ -aminobutírico posee actividad antitumoral.



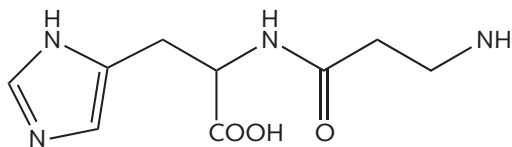
35. Con respecto a la molécula que se representa en la secuencia, indique cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas

Phe-Leu-Ala-Val-Phe-Leu-Lys

Este compuesto tiene siete enlaces peptídicos	( )
Es un oligopéptido básico	( )
No posee afinidad por las superficies lipídicas	( )
Tiene un punto isoeléctrico por encima de pH 8	( )
El carboxilo terminal lo posee Phe	( )

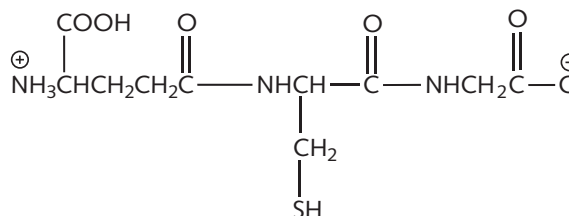
36. Uno de los aminoácidos que compone la estructura de la homocarnosina, una molécula nitrogenada importante en la composición química del músculo es la

- A. histidina.  
 B. asparragina.  
 C. glutamina.  
 D. glicina.



Carnosina

37. El glutatión es un tripéptido que destruye los agentes oxidantes nocivos para el organismo, compuestos dañinos para la célula. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas con respecto a esa estructura?



Existe un grupo $\alpha$ -amino	( )
Existe un enlace entre dos residuos de aminoácidos que difieren del enlace peptídico habitual	( )
Existe una cadena lateral fácilmente oxidable	( )
Existen dos grupos amino secundarios	( )
La estructura se puede representar como E-C-G	( )

## EJERCICIOS *de profundización*

Cuando los aminoácidos codificables se incorporan a las estructuras de las proteínas, pueden experimentar ciertas transformaciones que dan lugar a los aminoácidos derivados o particulares. Entre los cambios químicos más frecuentes se destacan los siguientes (figura 2):

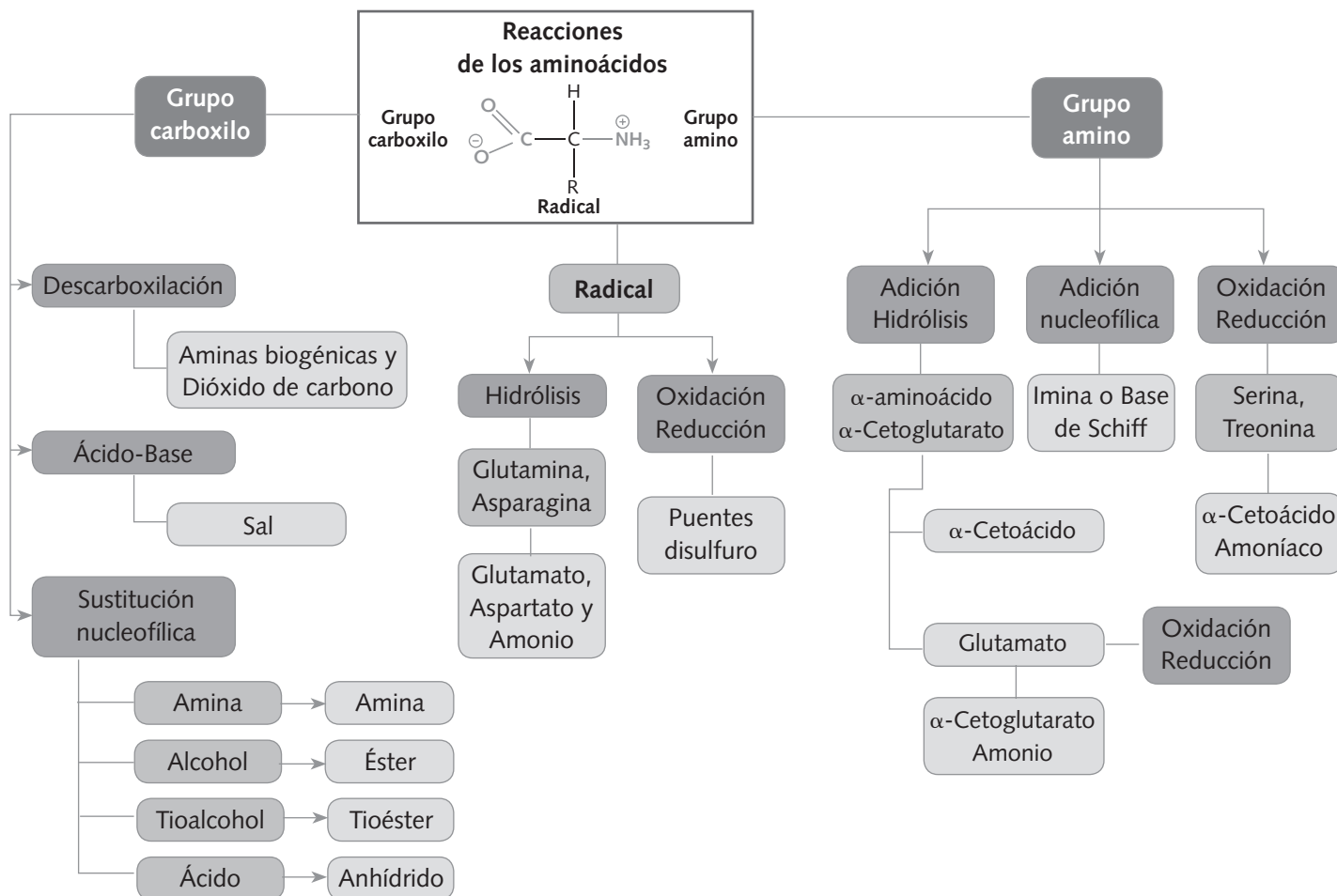


Figura 2. Reacciones químicas de los aminoácidos.

**Hidroxilación:** en la estructura molecular del colágeno se encuentran aminoácidos hidroxilados como la hidroxiprolina y la hidroxilisina, los cuales se forman a partir de la prolina y la lisina.

38. Represente la estructura química de los siguientes aminoácidos hidroxilados:

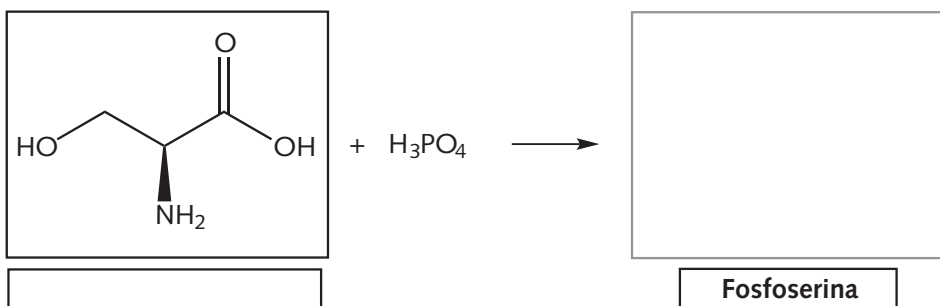
4-hidroxiprolina (HiP)	5-hidroxilisina (HiK)
Ácido 4-hidroxi-2-pirrolidincarboxílico	Ácido 2,6-diamino-5-hidroxihexanoico

**Fosforilación:** la actividad de muchas proteínas se puede modificar mediante reacciones de fosforilación (catalizadas por las enzimas quinasas) o desfosforilación (catalizadas por las enzimas fosfatasas). Los residuos que se suelen fosforilar son la serina y la tirosina.

39. Represente con estructuras de Fischer los siguientes aminoácidos:

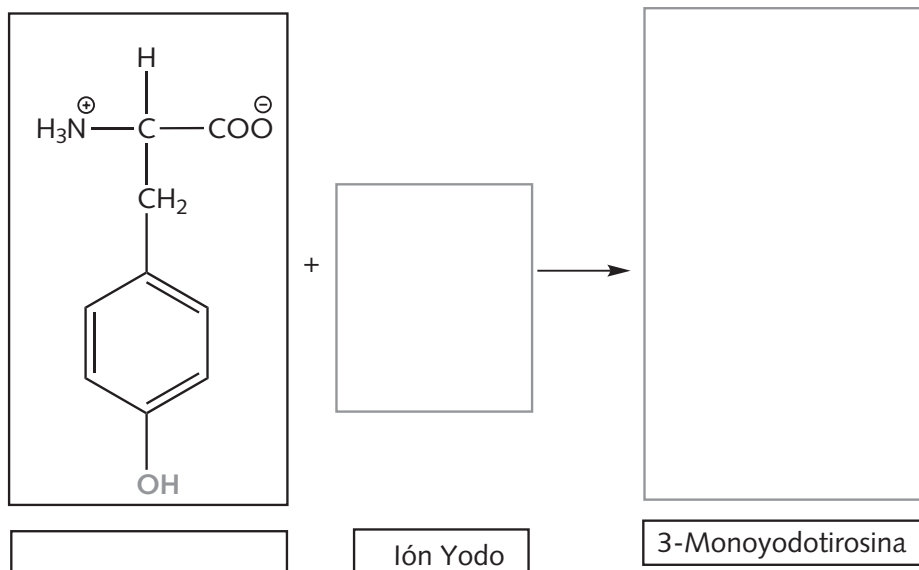
serina (Ser) S	tirosina (Tir o Tyr) Y	treonina (Thr o Tre) T
Ácido 2-amino-3-hidroxipropanoico	Ácido 2-amino-3-(4-hidroxifenil) propanoico	Ácido 2-amino-3-hidroxibutanoico

40. Complete la siguiente reacción con el nombre común del aminoácido, el tipo de reacción y la estructura del producto.



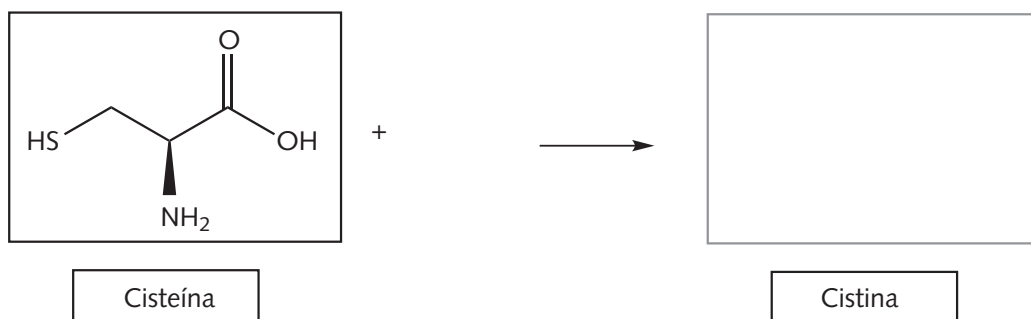
**Adición de iodo:** en la tiroglobulina (una proteína de la glándula tiroides), la tirosina (Tir) (Y) sufre diversas reacciones de iodación y condensación que dan lugar a la monoiodotirosina, la diiodotirosina y la triiodotirosina.

41. Escriba la fórmula estructural del ion correspondiente, el tipo de reacción y el nombre IUPAC del producto.



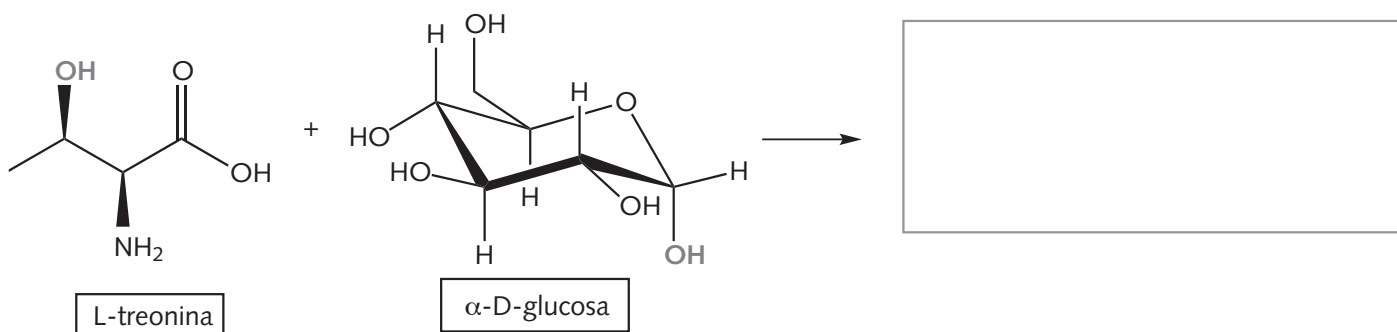
La cistina interviene en la desintoxicación del hígado junto con la citrulina (que elimina el amoniac) y el ácido aspártico. Este aminoácido también participa en la síntesis de insulina.

42. Determine el tipo de reacción necesaria para formar cistina y la fórmula estructural del reactivo faltante y del producto.

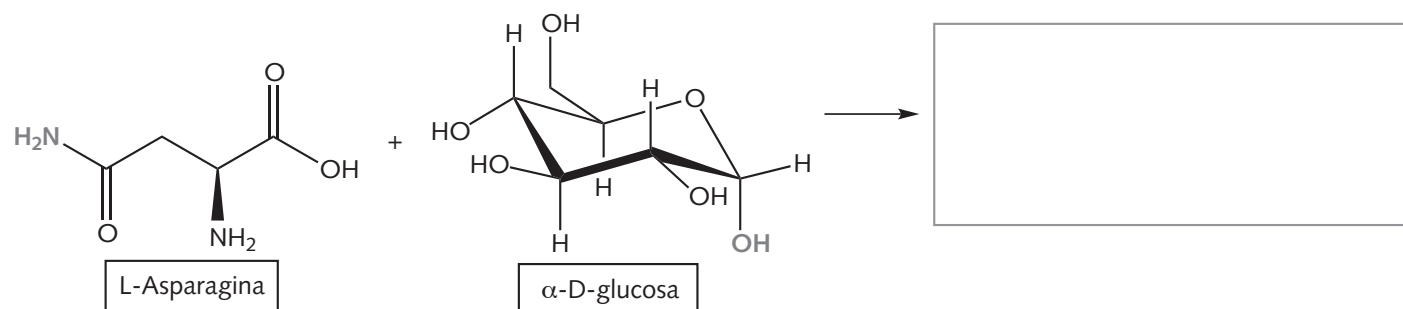


**Glicosilación:** las glicoproteínas son proteínas unidas a cadenas de oligosacáridos. Estas se conectan mediante un enlace O-glicosídico a un residuo de serina o treonina. Igualmente, mediante un enlace N-glicosídico a un residuo de asparagina.

43. Complete la reacción con los grupos indicados en rojo, indique el tipo de reacción, el nombre IUPAC de los aminoácidos y coloque las fórmulas estructurales de los productos.







Algunos aminoácidos no proteicos se encuentran en plantas superiores y en microorganismos, de los cuales no siempre se conoce su función.

44. Complete el cuadro con las fórmulas estructurales tanto de la forma D como la de sus enantiómeros con su respectivo nombre IUPAC.

D-alanina (ácido 2-aminopropanoico)	Enantiómero
D-glutámico (ácido 2-aminoglutárico)	
D-fenilalanina (ácido 2-amino-3fenilpropanoico)	

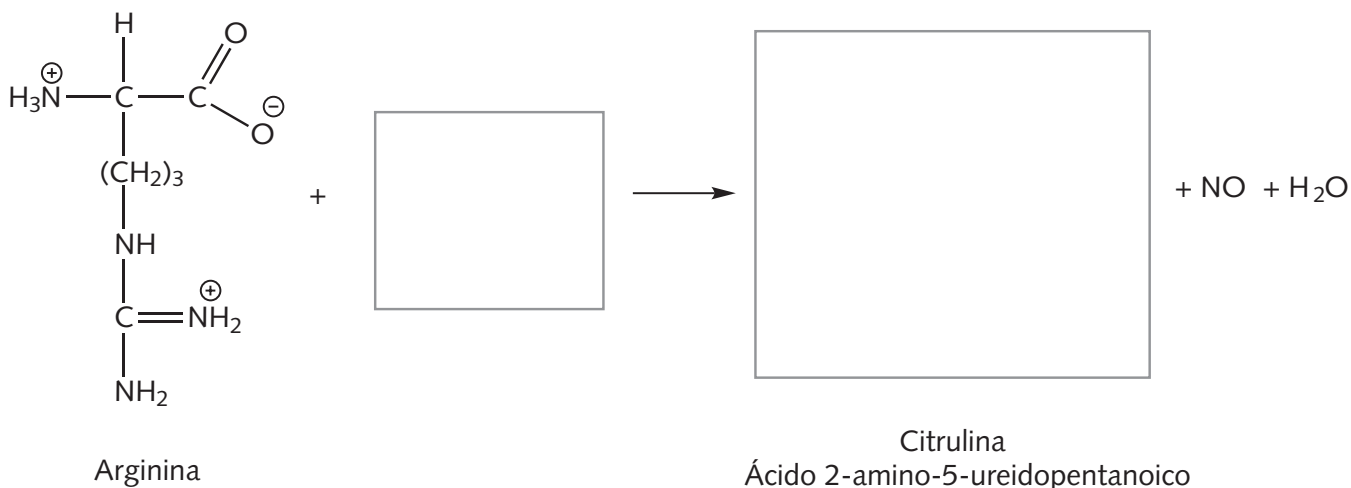
45. Los  $\alpha$ -aminoácidos no proteicos son importantes en el metabolismo de la eliminación del nitrógeno. A continuación se encuentran algunos nombres comunes, complete la información con las fórmulas estructurales respectivas.

<b>L-ornitina (ácido 2,5-bis-aminopentanoico)</b>	<b>L-citrulina (ácido 2-amino-5-ureidopentanoico)</b>
<b>Homoserina (ácido 2-amino-4-hidroxi-butanoico)</b>	<b>Homocisteína (ácido 2-amino-4-mercaptobutanoico)</b>

En el siglo XX el farmacólogo Ferid Murad descubrió que los nitratos liberaban monóxido de nitrógeno (NO) en condiciones fisiológicas. Este se sintetiza por células endoteliales, y por los macrófagos quienes lo utilizan para destruir microorganismos fagocitados. En algunas neuronas este compuesto funciona como neurotransmisor.

La síntesis de monóxido de nitrógeno se realiza a partir del aminoácido L-arginina por acción de una enzima, la óxido nítrico sintasa (NOS), y un producto es la L-citrulina. De otro lado requiere la presencia de una coenzima (específicamente, una coenzima) nicotinamida-adenín-dinucleótido-fosfato reducido o NAD-fosfato reducido (NADPH + H<sup>+</sup>) en presencia de oxígeno.

46. Observe la siguiente reacción y coloque la fórmula de reactivo, el tipo de reacción y la estructura química de la L-citrulina.



Estructura de los  $\omega$ -aminoácidos, en estos el grupo amino sustituye el último carbono ( $\omega$ ) y no al  $\alpha$ .

47. Complete la información del cuadro con el nombre IUPAC y las estructuras químicas de los siguientes  $\omega$ -aminoácidos.

β-alanina (ácido 3-aminopropanoico)	ácido α-aminobutírico (ácido 4-aminobutanoico)

La carnosina es un dipéptido formado por β-alanina y la L-histidina. Es eficaz para secuestrar radicales libres, así como también aldehídos alfa-beta no saturados formados por la peroxidación de los ácidos grasos de la membrana celular durante procesos de estrés oxidativo.

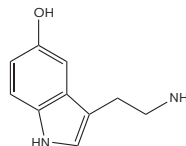
48. El siguiente esquema de reacciones muestra la formación del dipéptido carnosina. Indique con fórmulas estructurales y nombres los aminoácidos de partida.



49. La serotonina tiene efecto vasoactivo, este tipo de sustancias conducen a la relajación de los músculos vasculares lisos que afectan sobre todo a las arteriolas. La vasodilatación produce un aumento local del riego sanguíneo con el consecuente enrojecimiento, calor y elevación de la presión arterial.

El anillo heterocíclico presente en la estructura de la serotonina se denomina

- A. imidazol.                      C. tiazol.  
 B. indol.                          D. tiofeno.

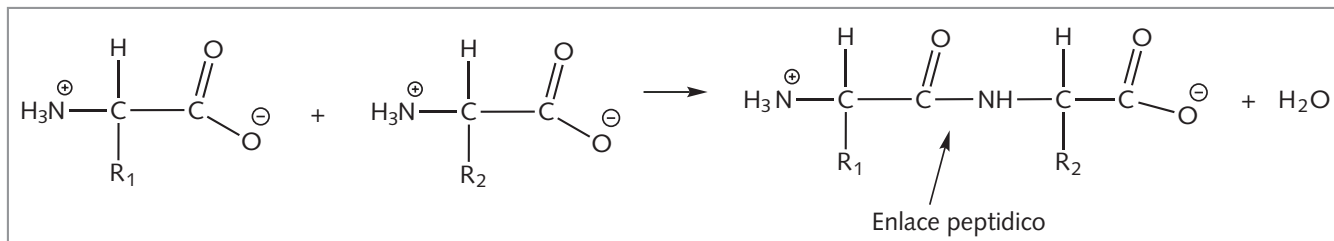


50. Los neurotransmisores adrenalina y noradrenalina, aminas biogénicas, se sintetizan a partir de la tirosina, esta reacción ocurre en el citosol de las neuronas adrenérgicas y células adrenales, finalmente se almacenan en vesículas. El GABA otro neurotransmisor, se sintetiza a partir del ácido glutámico, la histamina a partir de la histidina y la serotonina a partir del triptófano. Cada uno de estos neurotransmisores se sintetiza por neuronas específicas.

Complete la siguiente tabla con la información solicitada.

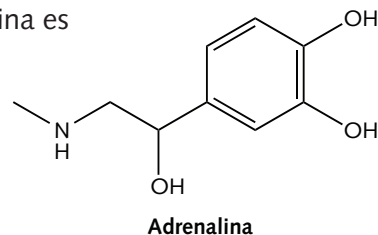
Nombre común	Fórmula estructural	Actividad fisiológica
Adrenalina		
Noradrenalina		
GABA		
Histamina		
Serotonina		

51. Escriba la estructura de un dipéptido formado a partir de alanina y el ácido glutámico (alanil-glutámico) y resalte en él el enlace peptídico. Observe el siguiente esquema guía de reacción

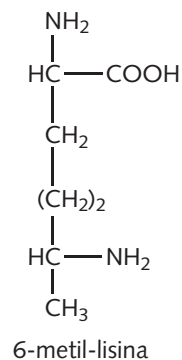
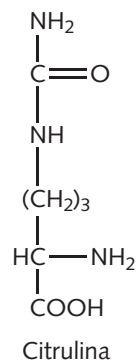
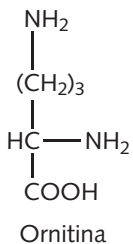
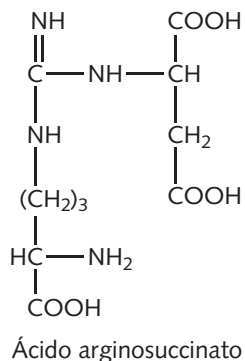


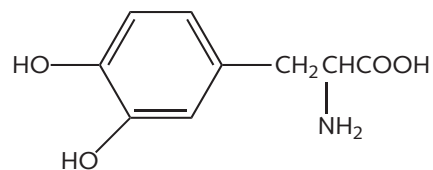
52. El aminoácido a partir del cual se sintetiza la adrenalina es

- A. F  
B. Y  
C. W  
D. H

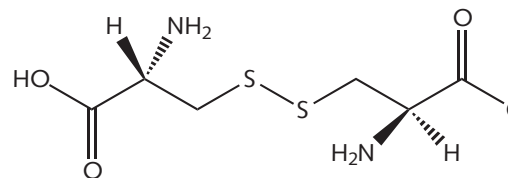


53. ¿Cuáles de los siguientes aminoácidos que **no son proteicos** son importantes como intermediarios en el ciclo de la urea? Colóqueles una **X**.



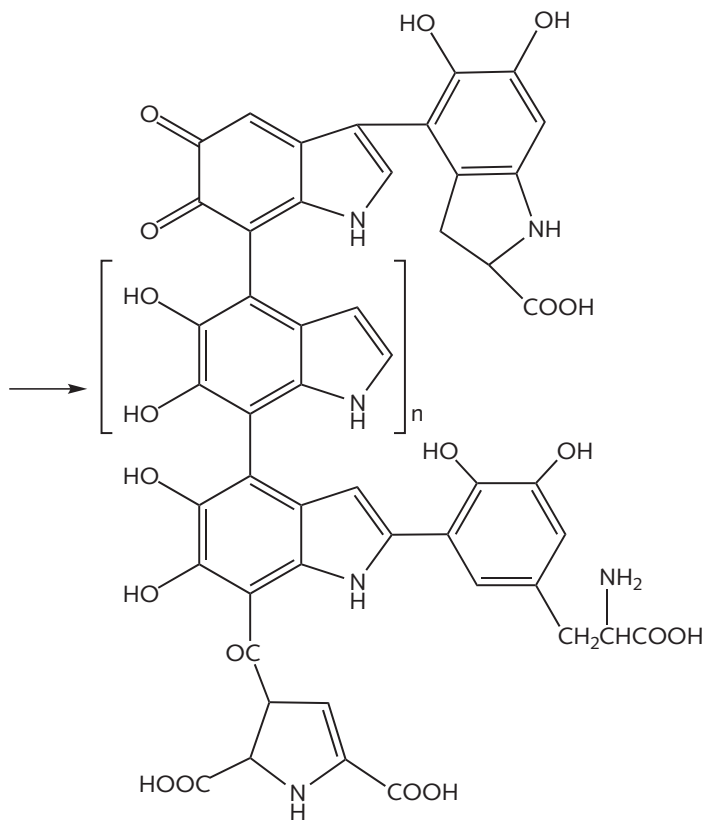


L-DOPA



Cistina

54. El albinismo es una afección que consiste en la despigmentación en el organismo provocada por la falta de una enzima que permite la conversión del aminoácido tirosina en melanina. Consulte las reacciones que ocurren en este proceso.



Possible fórmula estructural de la melanina

55. Use abreviaturas de una sola letra para escribir los seis triptéptidos formados por los aminoácidos: serina, leucina y fenilalanina.

\_\_\_\_\_

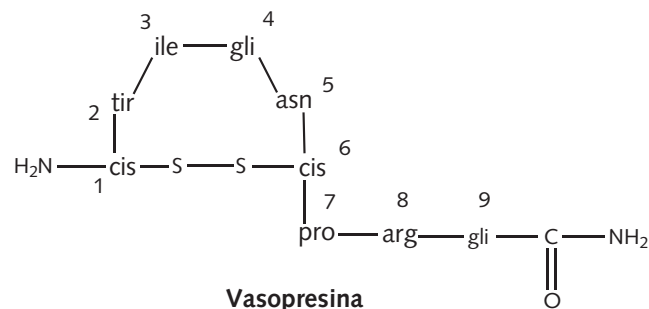
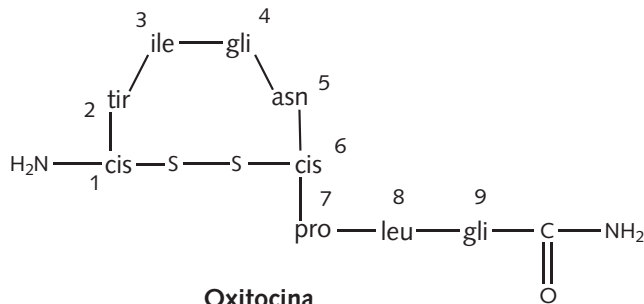
\_\_\_\_\_

56. El pI del siguiente triptéptido A – V – S es aproximadamente

- A. 3,0  
B. 4,0  
C. 5,0  
D. 6,0

pI= \_\_\_\_\_

57. Una diferencia estructural entre la oxitocina (hormona que controla la contracción del músculo uterino) y la vasopresina (hormona que regula la presión arterial) es:



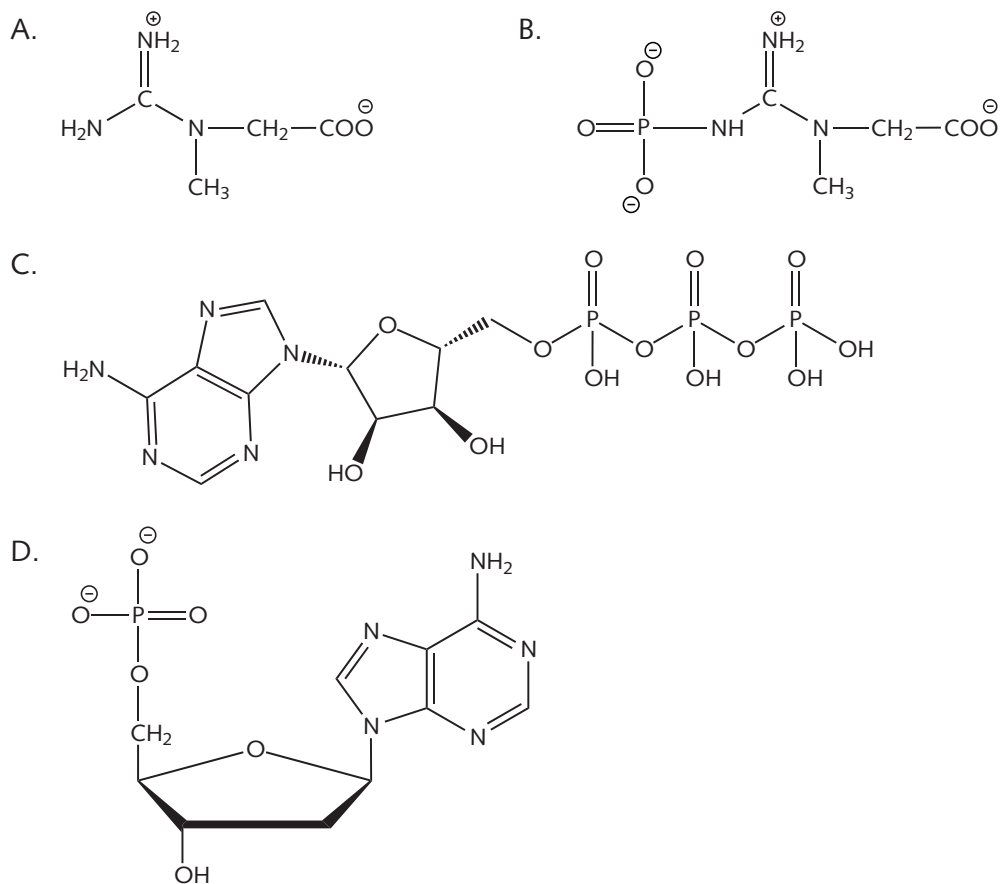
1. La posición 3 en la estructura de la oxitocina la ocupa un aminoácido ramificado en cambio la posición 3 en la vasopresina la ocupa un aminoácido aromático.
2. La posición 5 en la estructura de la oxitocina la ocupa un aminoácido con un grupo amido en cambio la posición 5 en la vasopresina la ocupa un aminoácido ácido.
3. La posición 6 en la estructura de la oxitocina la ocupa un aminoácido azufrado en cambio la posición 6 de la vasopresina la ocupa un aminoácido hidroxilado.
4. La posición 8 en la estructura de la oxitocina la ocupa un aminoácido apolar en cambio la posición 8 de la vasopresina la ocupa un aminoácido básico.

Utilice este formato solo para contestar la pregunta 57.

Indique:      A. si 1, 2 y 3 son correctas.      C. si 2 y 4 son correctas.  
                   B. si 1 y 3 son correctas.            D. si sólo 4 es correcta.

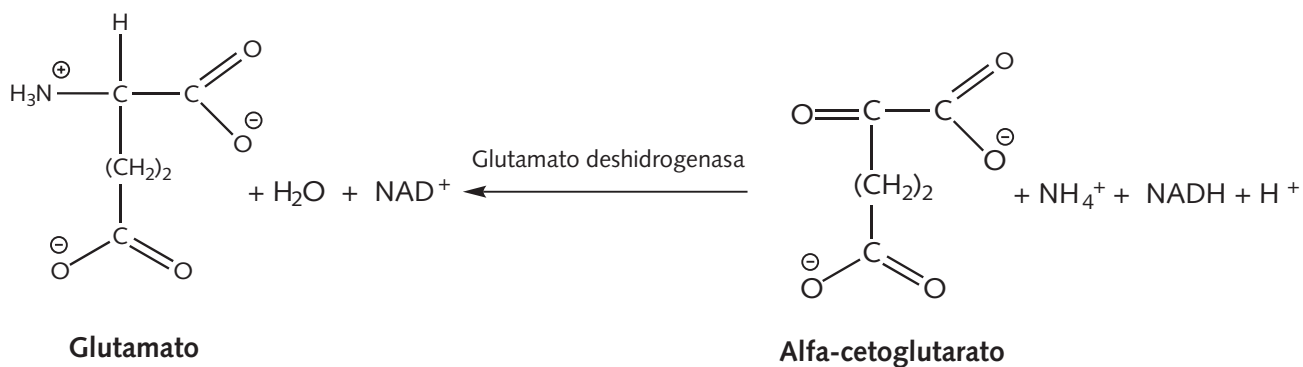
Respuesta: \_\_\_\_\_

**58.** La fosfocreatina es un fosfágeno que tiene un enlace denominado fosfoamida, de alto valor energético. De esta molécula existen escasas reservas orgánicas, razón por la que la utilización por parte de las células es muy rápida. Observe las estructuras siguientes y seleccione cuál es la del fosfágeno mencionado, señálelo con un recuadro sobre la figura.





59. De las siguientes definiciones la que corresponde a la carnitina es
- ión de carga positiva o electrolito.
  - sustancia de color blanco plateado esencial para la nutrición humana.
  - enzima que ayuda a neutralizar los radicales libres.
  - sustancia química que facilita el paso de los ácidos grasos a las mitocondrias para su posterior utilización.
60. La alanina proveniente del músculo por proteólisis (degradación de las proteínas), se convierte en piruvato por
- desaminación directa no oxidativa.
  - hidrólisis del grupo amido.
  - desaminación oxidativa.
  - transaminación.
61. Para utilizar los aminoácidos provenientes del consumo de las proteínas, las células los desamina. Ese proceso en el glutamato se denomina
- desaminación directa no oxidativa.
  - desaminación oxidativa.
  - transaminación.
  - hidrólisis del grupo amido.



Los  $\alpha$ -L-aminoácidos, son las unidades estructurales de las proteínas, oligopéptidos, péptidos y enzimas, pero a su vez sirven como precursores de muchos tipos de moléculas pequeñas de importancia fisiológica.

Las siguientes figuras representan algunas biomoléculas que se sintetizan a partir de aminoácidos por medio de rutas metabólicas especiales, razón por la cual se consideran derivadas de aminoácidos.

Con base en la figura 3, conteste las preguntas 62 a 67.

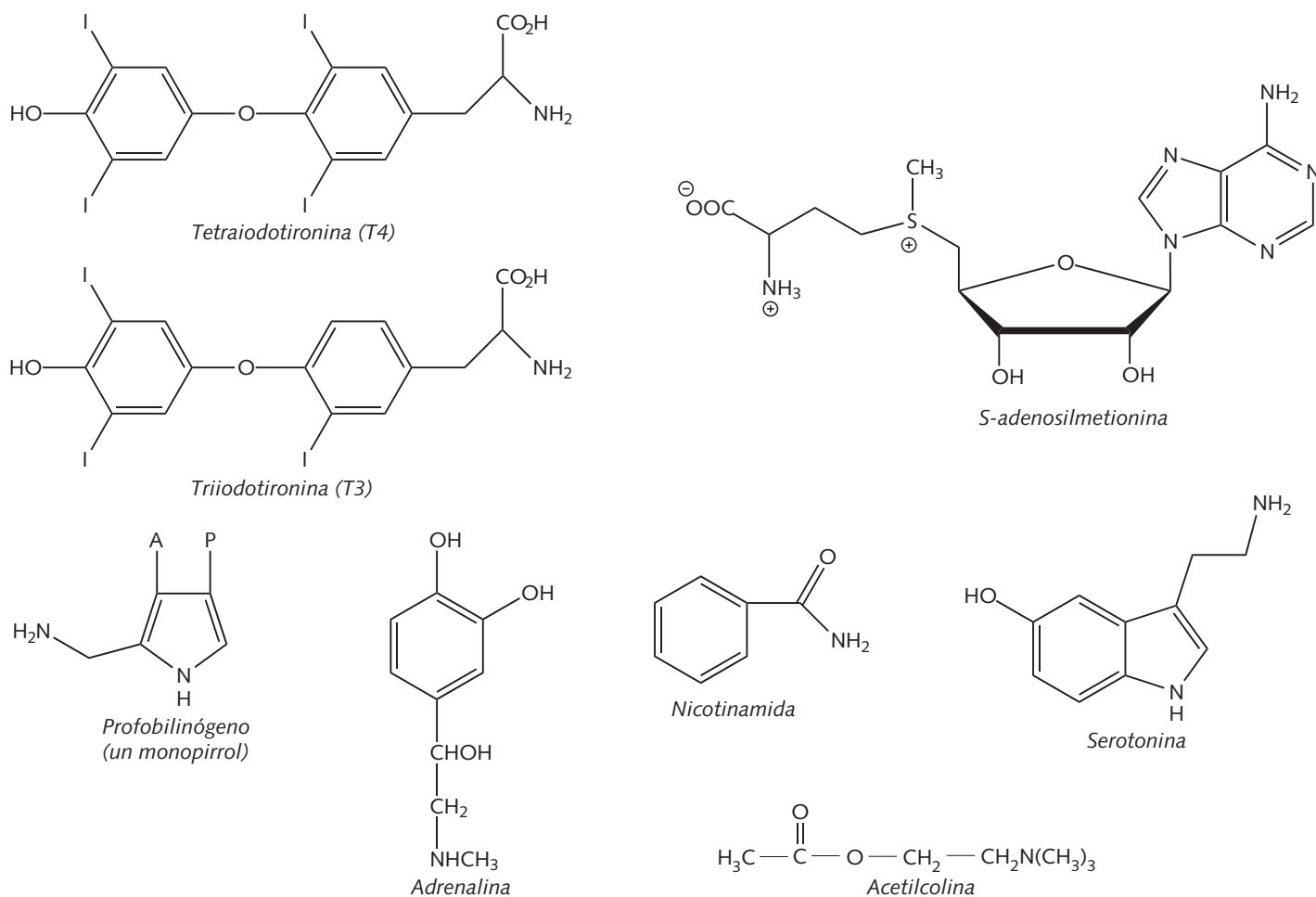


Figura 3. Estructuras de biomoléculas derivadas de aminoácidos.

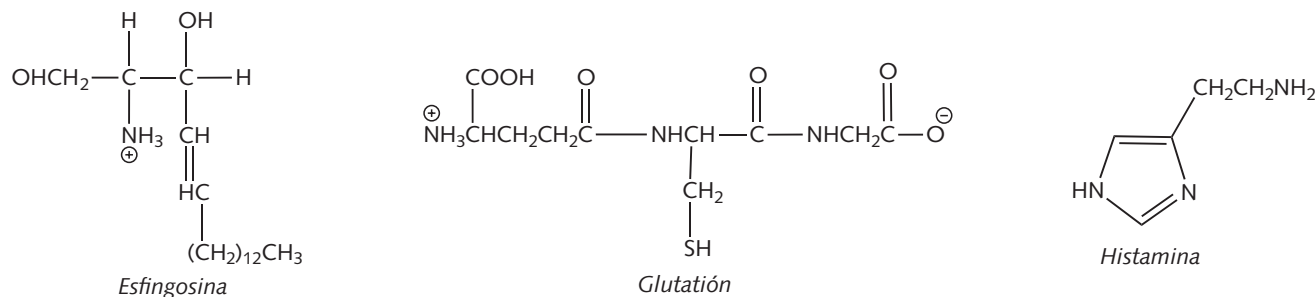
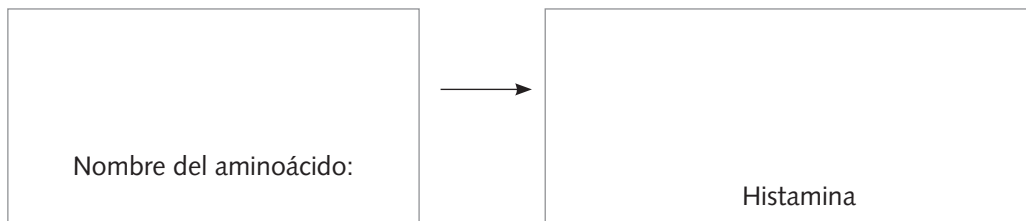


Figura 3. Estructuras de biomol3culas derivadas de amino3cidos.

62. El amino-alcohol, unidad estructural de los esfingol3pidos es \_\_\_\_\_.

63. La histamina es un potente vasodilatador que deriva su estructura por la descarboxilaci3n del amino3cido His (H). Escriba la estructura del 3cido-2-amino-3(1H-indol-3-il) propanoico.



64. Las hormonas de la gl3ndula tiroides: tiroxina (tetraiodotironina – triiodotironina), la adrenalina una hormona de la corteza suprarrenal y la melanina un pigmento polim3rico, derivan todas ellas del amino3cido

\_\_\_\_\_

Nombre completo

\_\_\_\_\_

S3mbolo de 1 letra

65. El neurotransmisor, 5-hidroxitriptamina (serotonina) y el anillo nicot3namina del NAD<sup>+</sup> se sintetizan a partir del amino3cido

\_\_\_\_\_

S3mbolos de 1 y 3 letras.



71. Los aminoácidos polares presentes en la estructura del siguiente nonapéptido que se consume en el jugo de curuba son

Val – Met – Ser – Ile – Fen – Arg – Cis – Tir – Leu

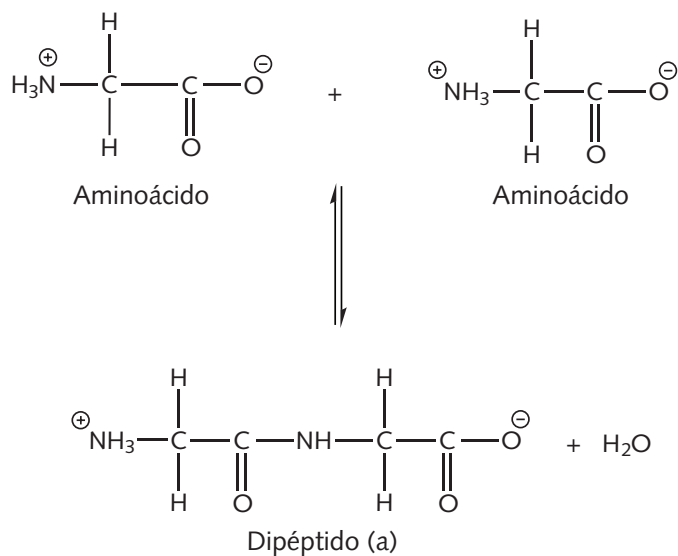
- A. S; R; C; Y  
 B. M; C; E; D  
 C. F; Y; Q; N  
 D. M; F; I; V

72. Los aminoácidos ramificados presentes en la estructura del siguiente heptapéptido que se consume en el jugo de mandarina

E – T – V – D – I – S – A

- A. S; E  
 B. V; I  
 C. E; D  
 D. T; A

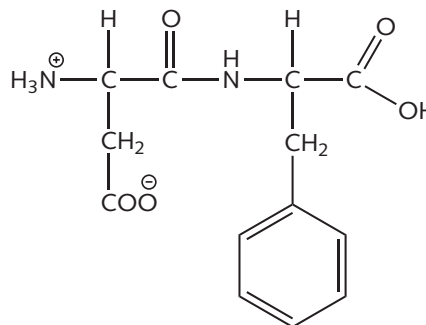
73. El nombre comercial del dipéptido producto de la siguiente reacción, marcado con la letra (a)



- A. glicil-glicina.  
 B. alanil-alanina.  
 C. valil-alanina.  
 D. glicil-alanina.

74. El aminoácido que tiene el C-terminal en el siguiente dipéptido es

- A. L-lisina.
- B. L-glutamato.
- C. L-aspartato.
- D. L-fenilalanina.



75. Las encefalinas son pequeños péptidos que sintetiza el organismo para controlar el dolor al unirse a receptores de ciertas células cerebrales. Un ejemplo se muestra a continuación:

Tirosina-Glicina-Glicina-Fenilalanina

¿Cuál sería la fórmula estructural de esta encefalina?

¿Cuáles serían los productos de la hidrólisis ácida del anterior oligopéptido?

76. De los siguientes factores los que intervienen en la desnaturalización de las proteínas son

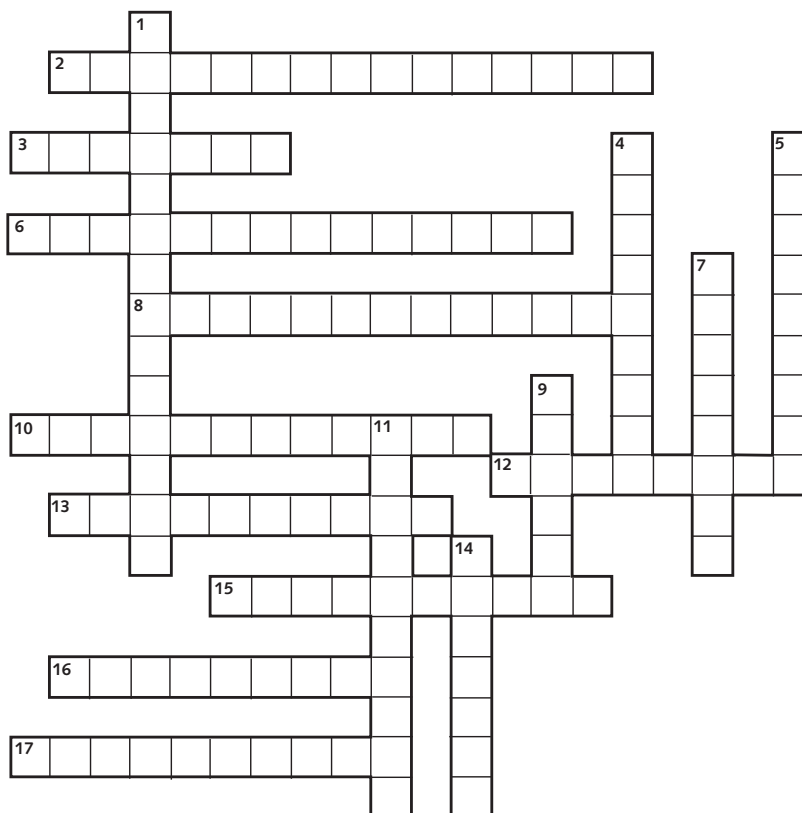
1. pH.      2. temperatura.      3. metales pesados.      4. sales neutras.

Indique    A. si 1, 2 y 3 son correctas.      C. si 2 y 4 son correctas.  
               B. si 1 y 3 son correctas.      D. si solo 4 es correcta.

77. La propiedad física que se favorece con la desnaturalización de la proteína es la

- A. cristalización.      C. evaporación.  
 B. sublimación.      D. solubilidad.

78. Crucigrama. Complete el siguiente crucigrama con la información acerca de los aminoácidos.



### Horizontales

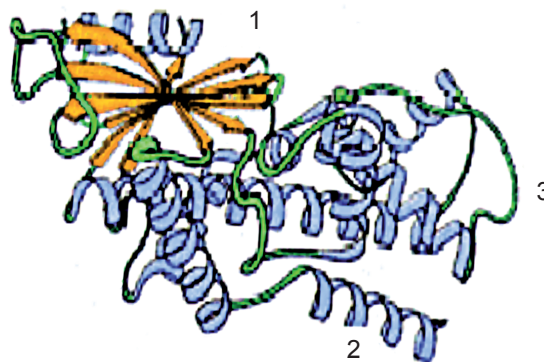
2. Tipo de enlace entre aminoácidos para la formación de proteínas.
3. Aminoácido con la cadena lateral que aporta menos volumen estérico en las proteínas que lo contienen.
6. Tendencia de un compuesto a repeler el agua a favor de un medio más apolar.
8. Reactivo que forma complejos fluorescentes con aminoácidos y que sirva para determinar nanogramos de los mismos.
10. pH al que el número de cargas positivas y negativas de un aminoácido son iguales.
12. Aminoácido del que derivan las hormonas adrenérgicas, adrenalina, noradrenalina y los pigmentos melánicos.
13. Aminoácido aromático, hidrofóbico y neutro a cualquier pH con un grupo indol en su cadena lateral.
15. Grupo funcional de la cadena lateral de la cisteína que se oxida al aire para formar un puente disulfuro.
16. Grupo funcional que es común a las cadenas laterales de los aminoácidos treonina y serina.
17. Reactivo para detectar e identificar los aminoácidos que dan lugar a un color púrpura que absorbe a 570 nm.

### Verticales

1. Método de separación de los aminoácidos mediante la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos a un pH determinado.
4. Aminoácido cargado negativamente a pH fisiológico, cuyo ceptoácido acepta el grupo amino de la mayoría de los aminoácidos por transaminación.
5. Aminoácido cuya cadena lateral puede aceptar o donar protones a un pH cercano al fisiológico.
7. Aminoácido cargado positivamente a pH fisiológico con una cadena lateral formada por el grupo guanidino.
9. Centro que poseen todos los estereoisómeros de un compuesto.
11. Forma iónica de cualquier aminoácido con una cadena lateral sin carga a pH fisiológico. (Dos palabras).
14. El único aminoácido que posee el grupo alfa-amino sustituido. Su presencia en proteínas influye en el plegamiento de las mismas.



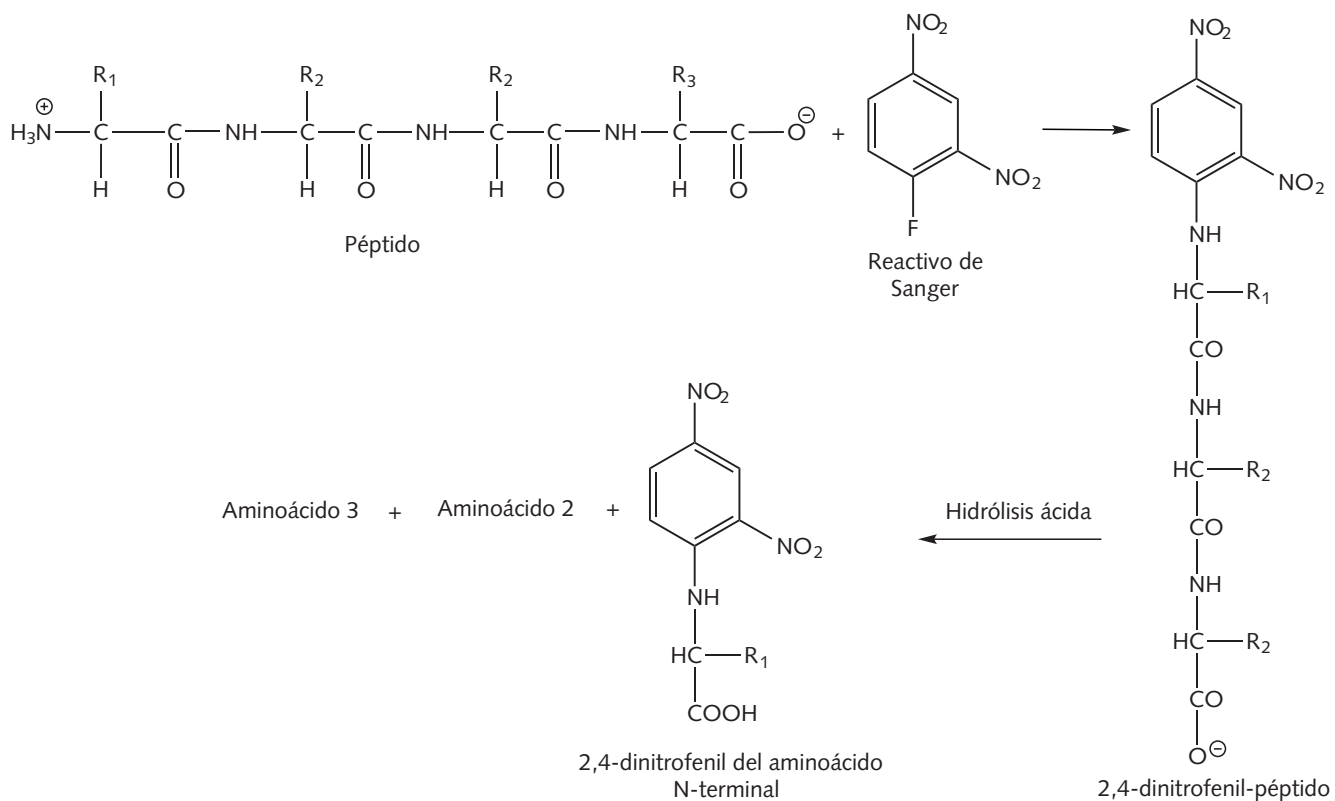
79. La hexoquinasa, una enzima conformada por dos cadenas polipeptídicas, cataliza la primera reacción de la vía glucolítica: la fosforilación de la glucosa a glucosa 6-fosfato con el consumo de una molécula de ATP. La unión de la glucosa induce un gran cambio de conformación en la enzima.



La estructura de esta enzima es

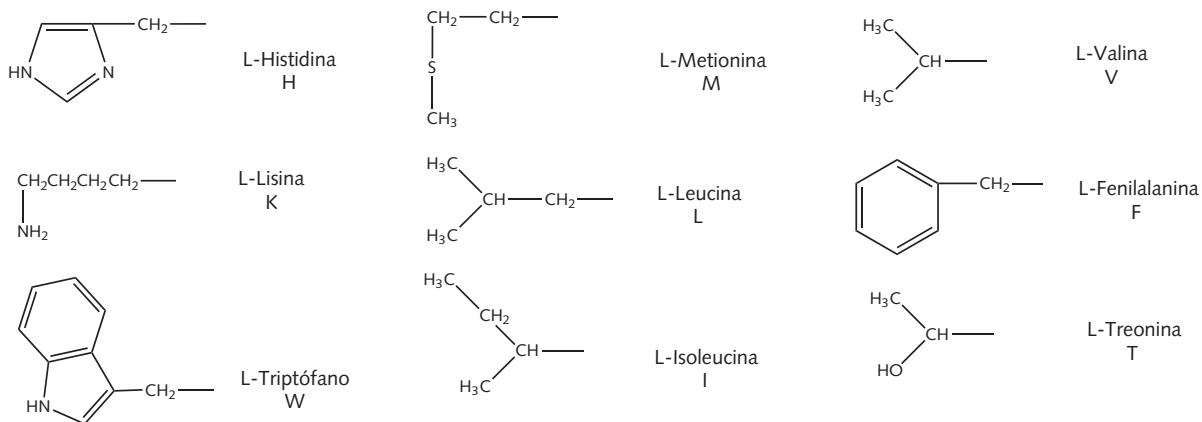
- A. primaria.      B. secundaria.      C. terciaria.      D. cuaternaria.
80. Los fragmentos numerados como 1, 2, y 3 en esta estructura son respectivamente
- A.  $\beta$  hélice, lámina  $\alpha$ , zona regular.  
 B.  $\beta$  hélice, lámina  $\alpha$ , zona normal.  
 C. hélice, lámina, zona regular.  
 D. lámina  $\beta$ ,  $\alpha$  hélice, zona irregular (al azar).
81. De las siguientes propiedades la que **no** es específica del grupo carboxilo de un aminoácido es
- A. formación de ésteres.      C. formación de amidas por descarboxilación.  
 B. desaminación oxidativa.      D. formación de amidas.
82. La reacción que permite determinar cuantitativamente los aminoácidos por medio de la medición de  $\text{CO}_2$  es
- A. Millon.      B. Sanger.      C. Ninhidrina.      D. Edman.
83. Los tensoactivos anfóteros como las betaínas se producen por
- A. metilación del aminoácido.      C. la reacción con amoniaco.  
 B. el tratamiento con ácido perbórmico.      D. la reacción con formol.

- 84.** Una mezcla racémica es
- un aminoácido con dos carbonos asimétricos.
  - un aminoácido que presenta un plano de simetría.
  - una forma activa de un aminoácido.
  - una mezcla equimolecular de dos antípodas ópticos.
- 85.** Según la siguiente ecuación química el reactivo de Sanger, uno de los empleados para establecer la secuencia de los aminoácidos en una proteína, reacciona específicamente con
- el grupo amino terminal.
  - el grupo carboxilo terminal.
  - los enlaces peptídicos.
  - los grupos químicos de los radicales de los aminoácidos.

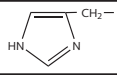
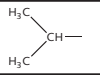
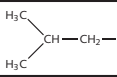
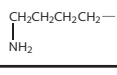

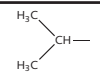
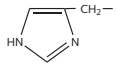

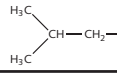
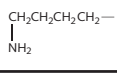

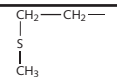
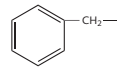
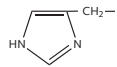


86. En el siguiente sudoku se encuentran nueve de los diez aminoácidos esenciales para el hombre. Complételo teniendo en cuenta la tabla 2 en la cual se encuentran el nombre comercial, la fórmula estructural y el símbolo de una sola letra.

**TABLA 2.** Nombre comercial, fórmula estructural y el símbolo de una sola letra de algunos aminoácidos esenciales para el hombre.

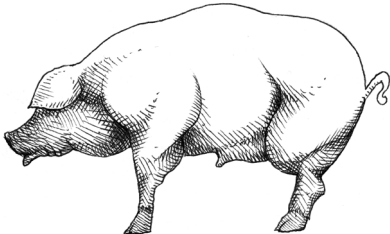
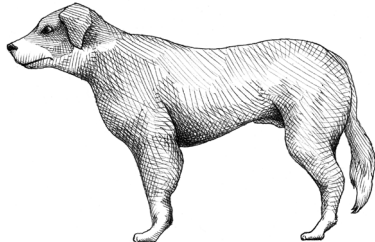
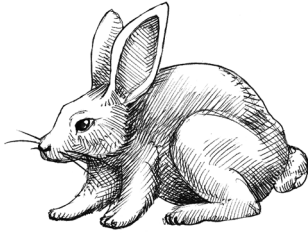
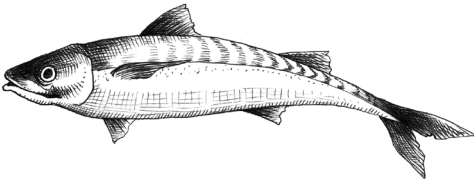


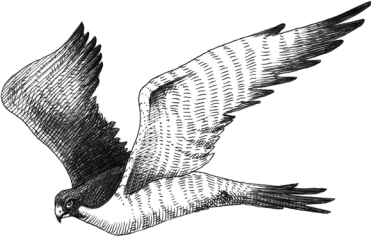
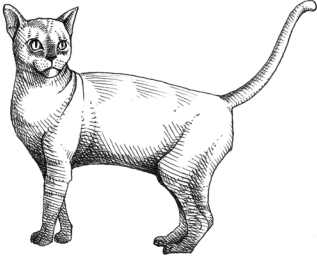
**SUDOKU DE AMINOÁCIDOS ESENCIALES PARA EL HOMBRE**

				L-Treonina	L-Leucina		K	
								
					L-Lisina	L		V
V						L-Fenilalanina		
W		F				L-Lisina		
	I	M						L-Triptófano
L-Metionina		L-Histidina						
L-Fenilalanina	L-Lisina	L-Valina						
		L-Treonina		K	W			

En la siguiente tabla (No. 3) se presentan los aminoácidos esenciales para algunas especies animales. De acuerdo con su información, conteste las preguntas 87 y 88.

**TABLA 3. Aminoácidos esenciales en algunos animales.**

<b>Cerdos</b>		<b>Perros</b>	
			
Arginina	Histidina	Arginina	Histidina
Isoleucina	Leucina	Isoleucina	Leucina
Lisina	Metionina + cisteína	Lisina	Metionina + cisteína
Fenilalanina + tirosina	Treonina	Fenilalanina + tirosina	Treonina
Triptófano	Valina	Triptófano	Valina
<b>Conejos</b>		<b>Peces</b>	
			
Azufrados	Lisina	Arginina	Isoleucina
Arginina	Treonina	Histidina	Leucina
Triptófano	Histidina	Isoleucina	Metionina
Isoleucina	Valina	Lisina	Valina
Leucina	Fenilalanina	Fenilalanina	

Aves		Gatos	
			
Arginina	Metionina	Arginina	
Histidina	Fenilalanina	Histidina	
Isoleucina	Treonina	Isoleucina	
Leucina	Triptófano	Leucina	
Lisina	Valina	Lisina	

87. Un aminoácido esencial común en las especies que aparece en el cuadro es
- A. Val.                      B. Arg.                      C. Met.                      D. Fen.
88. Los aminoácidos esenciales azufrados en conejos son
- A. Ser y Tre    C. Met y Cys (Cis)  
 B. Ile y Leu    D. Trp y Tyr (Tir)

## COMPRESION DE LECTURA

# Amino acid production<sup>2</sup>



Figure 1. MSG production fermentors. The volume of each is 63,420 gallons and the height is about 100 ft tall. Hofu, Japan. (from <http://smccd.net/accounts/case/biol230/indfer.html>)

**T**he amino acid industry provides illustrations of how one rationally selects and manipulates microorganisms for producing a marketable product. It also provides some insight into unforeseen problems that may arise with large industries.

The amino acid business is a multi-billion dollar enterprise. All twenty amino acids are sold, albeit each in greatly different quantities (Table 1). Amino acids are used as animal feed additives (lysine, methionine, threonine), flavor enhancers (monosodium glutamic, serine, aspartic acid) and as specialty nutrients in the medical field. Glutamic acid, lysine and methionine account for the majority, by weight, of amino acids sold. Glutamic acid and lysine are made by fermentation; methionine is made by chemical synthesis. The major producers of amino acids are based in Japan, the US, South Korea, China and Europe.

Many microbe-based industries have their origins in traditions that go back hundreds or thousands of years. The amino acid industry has its roots in food preparation practices in Japan. Seaweeds had been used for centuries there and in other Asian countries as a flavoring ingredient.

<sup>2</sup> Tomado de: IKEDA, M. Amino acid production processes. *Advances in biochemistry engineering biotechnology*. 2003. vol. 79, p. 1-35.

In 1908, Kikunae Ikeda of Tokyo Imperial University isolated the flavor enhancing principle from the seaweed konbu (also spelled kombu, *Laminaria japonica*; related to kelp) as crystals of monosodium glutamate (MSG).

Adding MSG to meat, vegetables and just about any other type of prepared food makes it savory, a property referred to as umami. Soon after Ikeda's discovery, and recognizing the market potential of MSG, Ajinomoto Co. in Japan began extracting MSG from acid-hydrolyzed wheat gluten or defatted soybean and selling it as a flavor enhancer.

The production of MSG via "fermentation" grew out of the ashes of WWII in Japan. Around 1957, Japanese researchers led by S. Kinoshita at Kyowa Hakko Kogyo Co. isolated soil bacteria that produced large amounts of glutamic acid. Producing strains were found by inoculating soil isolates in a grid pattern on duplicate Petri plates. The colonies were allowed to grow and one set of duplicates was killed with UV irradiation. The killed plate was overlaid with soft agar containing a *Leuconostoc mesenteroides*. Since *L. mesenteroides* required glutamic acid for growth, it only grew in the vicinity of colonies that had excreted glutamate. Potential glutamate producers were then picked from the duplicate, unkilld, plate.

**Table 1.** Estimated global production of amino acids (1996)\*

Amino acid	Amount (ton/y)	Process	Uses
L-glutamate	1.000.000	Ferm.	Flavor enhancer
D, L. Methionine	350.000	Chemical.	Food, Feed Pharm.
L-Lysine HCL	250.000	Ferm.	Feed Supplement
Glycine	220.000	Chemical.	Pharm, soy sauce.
L-Phenylalanine	8.000	Ferm, Synthesis	Aspartame
L-Threonine	4.000	Ferm.	Feed Supplement
L-Cysteine	1.500	Extraction, Enzyma	Pharm.
D-L-Alenine	1.500	Chemical	Flavor, sweetener
L-Glutamine	1.300	Ferm.	Pharmaceuticals
D-L-Arginine	1.200	Ferm.	Flavor, pharm
L-Tryptophan	500	Ferm. Enzymatic	Feed Suppl. Pham
L-Valine	500	Ferm.	Pharmaceuticals
L-Leucine	500	Ferm. Extraction	Pharmaceuticals
L-Alanine	500	Enzymatic	Pharm.
L-Isoleucine	500	Ferm.	Pharmaceuticals
L-Histidine	400	Ferm.	Pharmaceuticals
L-Proline	350	Ferm.	Pharmaceuticals
L-Serine	200	Ferm.	Pharmaceuticals
L-Tyrosine	120	Extraction	Pharmaceuticals

\* From Ilceda M 2003. Adv. Biochem. Eng Biotech 79: 1-35.

Members of the *Actinobacteria* in the genus *Corynebacterium* (originally named *Micrococcus glutamicus*) were the most effective producers. Over the years, various glutamate-producing bacteria have been isolated and classified as *Arthrobacter*, *Brevibacterium*, or as members of other genera, but recent work has shown that almost all of these strains belong to the genus *Corynebacterium*. Wild-type

cultures produced up to 10 g/l glutamic acid. Yields were quickly improved by process engineering and by developing over-producing mutants. Yields are now in excess of 100 g/liter.

The isolation of bacterial glutamate-producers led to the development of large-scale manufacture of MSG from cheap sugar and ammonia rather than from more expensive extracts of plants or animals. In the early 1960s, workers at the same company found that *C. glutamicum* homoserine auxotrophs produced lysine thus providing the first viable fermentation process for lysine production. Today these bacteria produce well over 1,000,000 metric tons of MSG and 600,000 metric tons of lysine annually.

Three general approaches are used today for making amino acids: direct chemical synthesis, fermentation and bioconversion using enzymes. Choosing between processes depends on available technology, costs of raw material, market prices and sizes, cost of running fermentation versus synthesis reactions, and the environmental impact of the process itself. Table 1 illustrates the major processes as of 1996. The processes have not changed very much since then, but the amounts made have increased at a rate of about 2-5% per year. Amino acids are consumed in a variety of markets. The largest by volume is the food

flavoring industry. MSG, alanine, aspartate, arginine are all used to improve the flavor of food. The basis of our ability to enjoy the taste of amino acids is rooted in evolution. Animals require certain amino acids for growth and nutrition. Specific taste receptors on the human tongue have been found that are G-protein coupled receptors responsive to many of the 20 L- but not D-amino acids. For human receptors, the strongest response is for glutamate, thus providing a biochemical link to what cooks have known for centuries. Interestingly, inosine monophosphate (IMP), another well-known flavor enhancing nucleotide also sold commercially, greatly increases the response of the receptor to amino acids.

The second largest consumer of amino acids is the animal feed industry. Lysine, methionine, threonine, tryptophan and others improve the nutritional quality of animal feeds by supplying essential amino acids that may be in low abundance in grain. Using 0.5% lysine in animal feed improves the quality of the feed as much as adding 20% soy meal. In addition, by limiting the added amino acid supplements to those required by the animal, some of the excess ammonia made via deamination reactions that is normally excreted to the environment is eliminated. The addition of microbially-produced amino acids has also



increased with the onset of “Mad Cow” syndrome (BSE), a disease traced to feed supplements containing animal protein.

Finally, the pharmaceutical industry uses a variety of amino acids for making intravenous nutrient solutions for pre- and post-operative care. These mixtures account for a small percentage of the total volume of amino acids sold each year, but the requirement that they be highly purified provides a value-added component. In addition to these uses, amino acids are used as specialty chemicals in laboratories, in the manufacture of artificial sweeteners (aspartame) and in many other situations.

## MSG

Glutamate is the most abundant free amino acid in bacterial cytoplasm. Nevertheless, in order to be useful, glutamate producers must do two things well: they must overproduce glutamate in excess of their normal metabolic needs, and they must excrete it into culture broth. The precise mechanism by which *C. glutamicum* does these things is still not completely understood despite over forty years of study. Some physiological traits, however, are clearly involved. These include biotin auxotrophy of producing strains, a marked decrease in  $\alpha$ -ketoglutarate dehydrogenase activity during production, and a pre-

dilection for exporting glutamate, perhaps via a specific transporter.

Many of the original glutamate-excreting strains were biotin auxotrophs, and growing in biotin deficient medium was found to “trigger” glutamate production. Biotin is a cofactor (a “vitamin”) used by enzymes that carboxylate substrates. One such enzyme is acetyl-CoA carboxylase that converts Acetyl-CoA + CO<sub>2</sub> to Malonyl-CoA in the first step of fatty acid biosynthesis. Biotin auxotrophs growing in biotin deficient medium were proposed to have altered membranes due to suboptimal fatty acid biosynthesis. Supporting the notion of altered permeability is the observation that growth at higher temperatures, or including detergents or cell-wall biosynthesis inhibitors like penicillin in the growth medium can also trigger excretion. Reduced levels of  $\alpha$ -ketoglutarate dehydrogenase during production may also be linked to membrane integrity.

In corynebacteria, the enzyme has three activities on two peptides: the  $\alpha$ -kg dehydrogenase + dihydrolipoamide S-succinyltransferase peptide and the dihydrolipoamide dehydrogenase peptide. The latter is shared with pyruvate dehydrogenase and is likely to be membrane bound and thus prone to being affected by trigger factors that alter membrane composition.

Since  $\alpha$ -ketoglurate dehydrogenase catalyzes a step in the TCA cycle, the cycle is largely incomplete during glutamate production, a circumstance requiring that pools of oxaloacetate be filled, as carbon is lost through glutamate.

Anaplerotic enzymes replace OAA; these enzymes include pyruvate carboxylase (Rxn. 1), malic enzyme (Rxn. 2), PEP carboxylase (Rxn. 3) and glyoxylate pathway enzymes.

1. pyruvate + CO<sub>2</sub> + ATP  $\longleftrightarrow$  oxaloacetate + ADP + Pi
2. pyruvate + CO<sub>2</sub> + NADPH  $\longleftrightarrow$  malate + NADP<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>
3. phosphoenol pyruvate + CO<sub>2</sub>  $\longleftrightarrow$  oxaloacetate + Pi

Although the details of MSG production remain proprietary and differ in detail from company to company, a general outline of the industrial process is known. The process is most commonly run as a fed-batch type, where sugar is added during the fermentation process. The reason for using fed-batch rather than batch, where all components are present at the beginning of the process, is that high sugar concentrations, more than 20% in total would otherwise need to be added to the medium. Such high levels can lead to incomplete oxidation of the sugar to lactic

or acetic acids or to osmotic inhibition of growth with subsequent decrease in yields. Small seed cultures are grown on glucose, potassium phosphate, magnesium sulfate, yeast extract and urea as a source of nitrogen.

Larger cultures use cheaper sources of sugar including cane or beet molasses and starch

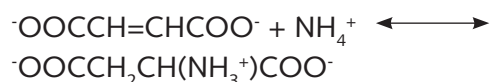
hydrolyzates from corn or cassava. The sugar source roughly parallels the geographic location of the process.

That is, corn syrup is used in the United States, tapioca (from cassava) in South Asia and cane and beet molasses in Europe and S. America. Ammonia and ammonium sulfate are used as nitrogen sources. Ammonia can also be used to control pH during fermentation. Cheap sources of vitamins and other nutrients include corn steep liquor, a by-product of cornstarch manufacture that is replete with amino acids, nucleic acids, minerals and vitamins.

### L-ASPARTATE & L-ALANINE

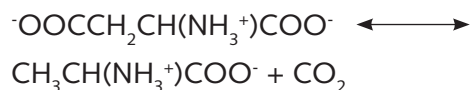
L-Aspartate is used in foods and pharmaceuticals. The production of aspartate from immobilized *E. coli* cells has been done since 1973. Cells immobilized in various gels including polyacrylamide or  $\kappa$ -carrageenan, polyurethane has been the method of choice.

Aspartic acid is made by the enzyme aspartate ammonia lyase (aspartase) that carries out the following reaction in presence of ammonium fumarate:



Once immobilized, the cells are quite stable retaining aspartase activity for well over 600 days even at 37°C. The process is carried out at pH 8.5 with ammonium fumarate as the substrate.

Immobilized *Pseudomonas dacunhae* cells can convert aspartate to alanine using the pyridoxalphosphate dependent aspartate  $\beta$ -carboxylase. The reaction proceeds as follows:



This process was industrialized in Japan in 1982 and is used today for making L-alanine.

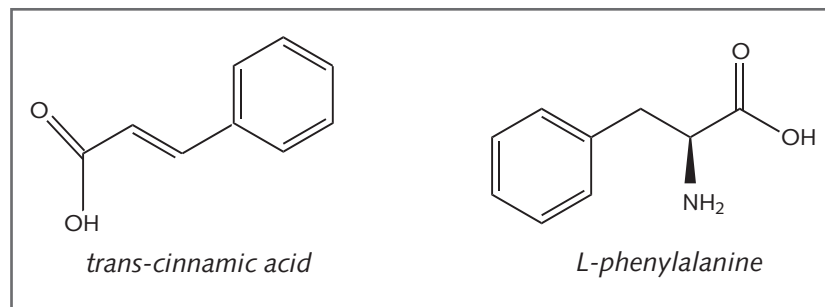
## Aspartame

Aspartame is the trade name applied to a dipeptide: L-aspartyl-L-phenylalanine methyl ester. It was discovered apparently by accident in 1965 by James Schlatter, a chemist working at G.D. Searle & Co. looking for new treatments for gastric ulcers. As the story goes, he spilled some intermediate on his hand and later licked his finger

to pick up a piece of paper and noticed the intense sweet flavor. Aspartame is about 180 times sweeter than sucrose and, gram for gram, has about as many calories. Thus, much less is needed to provide the equivalent sweetness of sucrose.

Aspartame is sold under a variety of trade names including Nutrasweet®, originally made by Searle & Co., Equal, Spoonful and Measure.

A process for making phenylalanine was developed and patented by Genex was based on older work that had demonstrated the production of phenylalanine from cinnamic acid plus ammonium ions by the activity of phenylalanine ammonia-lyase. Although known for many years, the process had not been used due to the instability of the enzyme and its inhibition of by the substrate t-cinnamic acid. Genex managed to improve the stability by carrying out the bioconversion under anaerobic, static conditions, and using strains of the yeast *Rhodotorula rubra*.



The process of phenylalanine production is described in U.S. Patent #4,584,269. An initial aerobic growth phase is used to grow the yeast cells on complex medium that includes yeast extract.

After growth, cells are induced to produce the enzyme by adding a substrate such as L-, or D, L-phenylalanine or tyrosine, casein or blood hydrolyzates.

Once the enzyme has been induced, whole suspended or immobilized cells are then incubated with slow agitation under anaerobic conditions and in the presence of t-cinnamic acid (25 g/l) plus ammonium ions. Alternatively, cinnamic acid can be added as a fed batch to the stirring cells yielding about 42.7 g/l of phenylalanine.

### Other amino acids

All amino acids may be produced by fermentation. Whether they will or not depends on the costs of competing technologies such as chemical synthesis or extraction from protein sources. Bacterial strains that produce amino acid are, with some exceptions, mainly derived from *Corynebacterium sp.*, *Bacillus sp.* or *E. coli*. Strains used in production are wild-type natural overproducers, auxotrophic or regulatory

mutants that have altered feedback inhibition pathways, or derepressed enzyme synthesis, and/or genetically engineered organisms that have multiple copies of genes encoding rate-limiting enzymes.

### CONTROVERSIES

Although adding a natural product like an amino acid to food might seem a simple matter, some major controversies have arisen. For example, the story of aspartame manufacture has become something of a touchstone for industrial relations in the biotechnology industry. Both aspartic acid and phenylalanine are made by fermentation. The discoverer of aspartame, G. D. Searle Co., lacked the fermentation capacity to make either phenylalanine or aspartic acid and so purchased the components from Japanese amino acid manufacturers. In 1983, as demand grew, Searle contracted with Genex Corp., a fledgling U.S. biotechnology company, to provide L-phenylalanine through a new bioreactor process. The agreement was to be a major boon to both companies. At the time (1984), Nutrasweet accounted for about half of Searle's revenue. In 1985, Searle de-

cided not to renew its contract with Genex Corp.

This decision proved to be a fatal blow to Genex because they had invested a considerable amount of money into production facilities for phenylalanine, on the expectation that Searle would continue to buy the amino acid. Lawsuits quickly followed and Searle's reputation dimmed in the public and business communities.

The health effects of aspartame have also been controversial. After consumption, aspartame is metabolized as its component amino acids, aspartate and phenylalanine, plus methanol. This fact has led to concerns about its safety, particularly when consumed by young children. Aspartate can be metabolized as glutamate and may lead to neurological effects such as seen with MSG consumption. Phenylalanine, although an essential amino acid required in the diet, is a toxin for individuals lacking the enzyme to metabolize tyrosine, that is, those who suffer from phenylketonuria.

The consumption of some single amino acids has led to concerns over the health effects of consuming pure amino acids.

For example, high levels of MSG in foods have been linked to "Chinese Food Syndrome" that includes symptoms resembling a heart attack, an understandably disconcerting side effect. Some people seem more sensitive to high levels of dietary glutamate than others. Glutamate is an excitatory neurotransmitter in the central nervous system; high levels can lead to feelings of anxiety as it competes with the related inhibitory neurotransmitter gamma-amino butyric acid.

Despite these problems, the demand for amino acids remains strong and growing, particularly as the packaged food industry gains strength through societal demand, and the demand for food supplements continues unabated. Amino acids are now incorporated into everything from body building supplements and health-food drinks to nutrient solutions used for intravenous feeding or maintenance.

## READING *comprehension*

- The amino acids are made in the industry principally by
  - fermentation.
  - fermentation and chemical synthesis.
  - fermentation, chemical synthesis and bioconversion using enzymes.
  - extraction from plants and animals.

- Draw a line between the amino acid, the industrial process and uses.

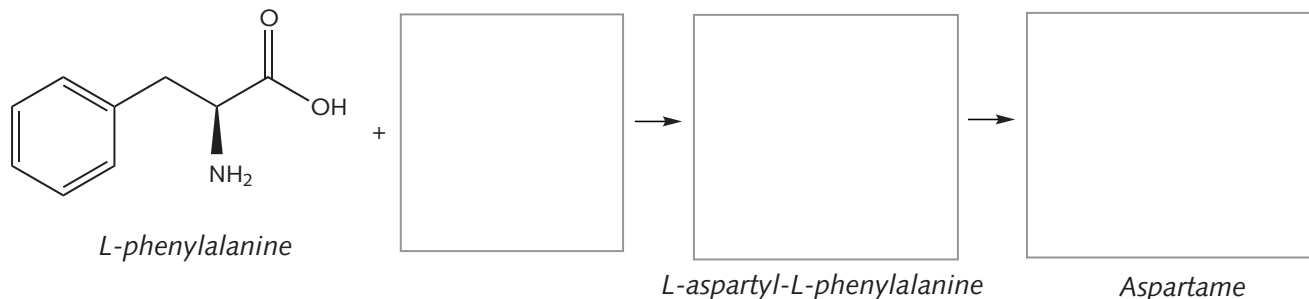
Amino acid	Process	Uses
Glycine	Fermentation	Do aspartame
L-Aspartic acid	Chemical	Flavor, sweetener
L-threonine	Chemical	Feed supplement
D, L-Alanine	Enzymatic	Pharmaceutical, soy sauce

- Immobilized *Pseudomonas dacunhae* cells can convert aspartate to alanine. The aminoacid reaction is



- reduction.
  - phosphorylation.
  - polymerization.
  - decarboxylation.
- Aspartame is the trade name applied to a dipeptide: L-aspartyl-L-phenylalanine methyl ester. It was discovered apparently by accident in 1965 by James Schlatter.

Write the reaction to obtain aspartame from L-phenylalanine.



5. Try to discuss the controversies about the amino acid production and human health effects after consumption.

---

---

---

---

---

---

#### LECTURAS COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

DEBABOV, V. The threonine story. En: Advances in biochemistry engineering biotechnology. 2003. vol. 79, p. 113-136.

LEUCHTENBERGER, W.; HUTHMACHER, K. y DRAUZ, K. Biotechnological production of amino acids and derivates: current status and prospects. En: Applied microbiological biotechnology. 2005. vol. 69. no. 1, p. 1-8.

MURLIN, Jhon; EDWARDS, Leslie; FRIED, Seraphine y SZYMANSKI, Thaddeus. Biological value of proteins in relation to the essential amino acids which they contain. En: The journal of nutrition. Downloaded from jn.nutrition.org by on April 17, 2009.

LEVESQUE, Crystal; MOEHN, Soenke; PECHARZ, Paul y BALL, Ron. Review of advances in metabolic bioavailability of amino acids. En: Livestock Science. 2010. vol. 133. no. 1-3, p. 4-9.

ZAGON, Jutta; DEHNE, Lutz-Ingo y BÖGL, Klaus-Werner. D-amino acids in organisms and food. En: Nutrition research. 1994. vol. 14. no. 3, p. 445-463.

## BIBLIOGRAFÍA GENERAL

---

- BAILEY, Philip y BAILEY, Cristina. Química Orgánica. Conceptos y aplicaciones. 5 ed. México: Pearson educación, 1998.
- BAILEY, Philip y BAILEY, Cristina. Organic Chemistry. 6 ed. México: Prentice Hall, 2000.
- BLEI, Ira y ODIAN, George. General, Organic and Biochemistry. Connecting Chemistry to your life. 2 ed. New York: freeman and company, 2006.
- BURNS, Ralph. Fundamentos de Química. 4 ed. México: Pearson Prentice-Hall, 2003.
- BLOOMFIELD, Molly M. Química de los organismos vivos. México: Limusa, 2008.
- BRESLOW, R. Mecanismos de reacciones orgánicas. España: Reverté, 1970.
- BRUICE, Paula. Fundamentos de Química Orgánica. 5 ed. México: Pearson Prentice Hall, 2008.
- CAREY, Francis. Química Orgánica. 3 ed. España: McGraw – Hill, 2000.
- DURST, H. D. y GOKEL, G.W. Química Orgánica experimental. [en línea]. España: Reverté, 2002. [citado 27 de febrero de 2010]. Disponible en Web:<[http://www.bazuca.com/libro-7462994-Qu%C3%ADmica-Org%C3%A1nica\\_Venta\\_despacho](http://www.bazuca.com/libro-7462994-Qu%C3%ADmica-Org%C3%A1nica_Venta_despacho)>
- EGE, Seyhan. Química Orgánica. Estructura y reactividad. 2 ed. España: Reverté, 2008.
- FESSENDEN J, Raph y FESSENDEN S, Joan. Química Orgánica. 2 ed. México: Iberoamericana, 2001.
- HARTH, L; CRAINE, L y HARTH, D. Química Orgánica. España: McGraw-Hill, 1997.
- HARTH, Harold. et al. Química Orgánica. 12 ed. España: McGraw-Hill, 2009.
- HORN, David E y STRAUSS, Michael J. Prácticas de Química Orgánica. Método didáctico con soluciones. México: Noriega Editores, 1994.
- KUDOLPH, Macy. Química Orgánica simplificada. España: Reverté, 2008.
- MIRANDA R, René. Prácticas de laboratorio de Química Orgánica verde. Costa Rica: Editorial Tecnológica, 2010.



- McMURRY, John. Química Orgánica. 7 ed. México: Cengage Learning, 2007.
- McMURRY, John. Organic Chemistry. 7 ed. México: Cengage Learning, 2008.
- McRAE, W. Basic Organic Reactions. New York: McGraw – Hill, 1992.
- MORRISON THORNTON, Robert y BOYD, R.N. Química Orgánica. 5 ed. México: Pearson Addison-Wesley, 1998.
- OVELLETTE, Robert J y RAWN, David J. Organic Chemistry. New York: Prentice Hall, 1996.
- PAREDES, Rodrigo. Problemas en Química Orgánica. Colombia: Universidad del Valle, 1993.
- PASTO, Daniel y JHONSON, Carl. Determinación de estructuras orgánicas. [ en línea] España: Reverté, 2008.[citado 27 de marzo de 2011]. Disponible en Web:<[http://www.lalibreriadelau.com/libros-de-quimica-ca29\\_48/e-book-determinacion-de-estructuras-organicas-p18376](http://www.lalibreriadelau.com/libros-de-quimica-ca29_48/e-book-determinacion-de-estructuras-organicas-p18376)>
- PINE, S.H. Química Orgánica. España: McGraw – Hill, 1992.
- POOLE, Charles P y OWENS, Frank. Introducción a la Nanotecnología. España: Reverté, 2009.
- PRIMO YÚFERA, Eduardo. Química Orgánica Básica y aplicada. De la molécula a la industria. España: Reverté, 2009. Tomo I y Tomo II.
- RAKOFF, Henry y ROSE. C. NORMAN. Química Orgánica Fundamental. México: Limusa, 2005.
- ROUTH, Joseph; EYMAN, Darell y BURTON, Donald. Compendio esencial de Química General, Orgánica y Bioquímica. 2 ed. España: Reverté, 1990.
- ROBERTS, J.D. et al. Química Orgánica. Estados Unidos: Fondo Educativo Interamericano. 1986.
- SCHOFFSTALL, Allen; GADDIS, Bárbara y DRUELINGER, Melvin. Organic Chemistry. Laboratory Experiments. Microscale and miniscale. 2 ed. Boston: McGraw-Hill, 2004.
- SHRINER., FUSON, CURTIN. Identificación sistemática de compuestos orgánicos. México: Limusa, 1999.

SOLOMONS, T.W. Química Orgánica. 4 ed. México: Limusa, 1987.

SOLOMONS, Graham y FERNÁNDEZ, Jack. Química Orgánica. Guía de estudio y respuestas. México: Limusa Wiley, 1999.

WADE L. G. Química orgánica. México: Prentice – Hall, 1993.

WINGROVE, Alan y CARET, Robert. Química Orgánica. México: Oxford University Press, 1999.

WITTCOFF, Harold A. y REUBEN, Bryan G. Productos químicos orgánicos industriales. Tecnología formulaciones y usos. Vol 1 y 2. México: Limusa, 2007.

WOLFE, Drew. Química General, Orgánica y Biológica. México: McGraw – Hill, 1989.

**Recursos disponibles en la página de la Biblioteca Universidad Jorge Tadeo Lozano.**

TAYLOR and FRANCIS group. [ Base de datos]. Informa Word. Disponible en [www.informaword.com/smpp/home~db=all](http://www.informaword.com/smpp/home~db=all).

ProQuest Science Journals [ Base de datos]. Disponible en [www.utade.edu.co/dependencias/biblioteca/system\\_db/rta\\_buscar\\_area.php](http://www.utade.edu.co/dependencias/biblioteca/system_db/rta_buscar_area.php)

AGORA. Acceso a la investigación mundial. En línea en el sector agrícola. [Base de datos]. Disponible en [www.utade.edu.co/dependencias/biblioteca/system\\_db/rta\\_buscar\\_area.php](http://www.utade.edu.co/dependencias/biblioteca/system_db/rta_buscar_area.php)

ELSEVIER. Science Direct. [Base de datos]. Disponible en [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)





UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ  
JORGE TADEO LOZANO

[www.utadeo.edu.co](http://www.utadeo.edu.co)



9 789587 250862