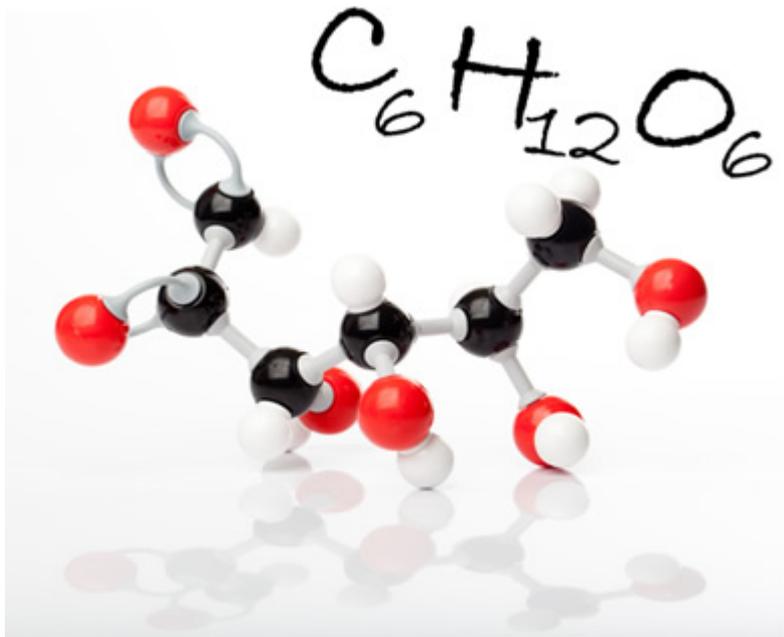


Óxido-Redução de Monossacarídeos



Mônica Ferreira Santana
Rafaela C Amorim Silva
Victor Wakiyama

MONOSSACARÍDEOS

- Os monossacarídeos, ou açúcares simples, são constituídos por uma única unidade de poli-hidroxialdeído ou poli-hidroxicetona. Os monossacarídeos são sólidos cristalinos e incolores, são solúveis em água e a maioria tem sabor adocicado. O monossacarídeo que contém grupo aldeído é chamado de aldose (ald de aldeído; ose sufixo de açúcar), enquanto aquele que contém o grupo cetona, é chamado de cetose.

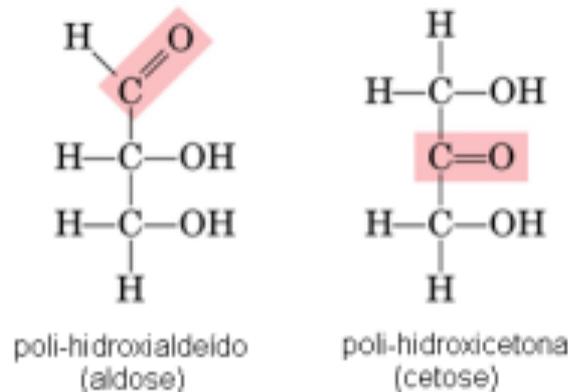
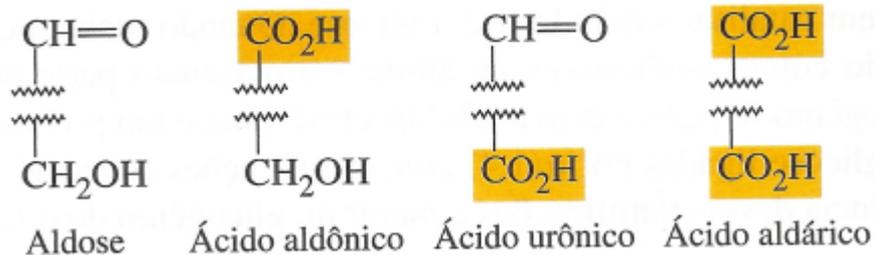


Figura 4 - Legenda: Estrutura de um poli-hidroxialdeído (aldose) e uma poli-hidroxicetona (cetose).
Fonte: NELSON, D. L.; COX, M.M. *Princípios de Bioquímica de Lehninger*, 5ª. Ed, 2011, pg.236.

Oxidação

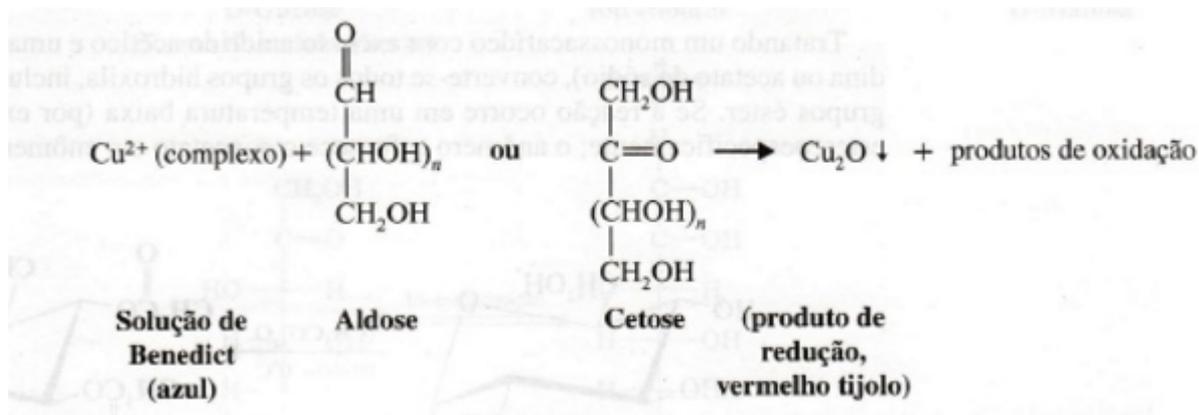
- Os monossacarídeos são oxidados a ácidos carboxílicos. A oxidação do grupo aldeído (CH=O) resulta em um ácido aldônico, a oxidação do álcool primário (CH₂OH) produz um ácido urônico, e a oxidação de ambos resulta em um ácido aldárico.



- Vários reagentes oxidantes são utilizados, os mais importantes são: reagente de Benedict ou Tollens, reagente de Fehling, água de bromo, ácido nítrico e ácido periódico. Cada um destes reagentes produz um efeito diferente. Os três primeiros reagentes servem como teste químico para açúcares redutores. Aldoses e cetoses são oxidadas a ácidos aldônicos pelo reagente de Tollens, por isso esse reagente não serve para diferenciar aldoses de cetoses.

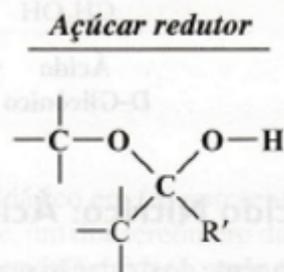
Reagentes de Benedict ou Tollens: Açúcares Redutores

- O reagente de Benedict (uma solução alcalina contendo um íon de complexo de citrato cúprico e a solução de Tollens $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ oxidam e assim fornecem testes positivos com aldoses e cetoses. Os testes são positivos apesar das aldoses e cetoses existirem principalmente como hemiacetais cíclicos.
- A solução de Benedict e a solução relacionada de Fehling (que contém um íon de complexo de tartrato cúprico, fornecem precipitado vermelho tijolo de Cu_2O , quando oxidam uma aldose.
- Na solução alcalina as cetoses convertem-se em aldoses , que depois são oxidadas pelos complexos cúpricos. Como as soluções dos tartratos e citratos cúpricos são azuis, a aparência de uma precipitação vermelho tijolo é uma indicação nítida de um teste positivo.

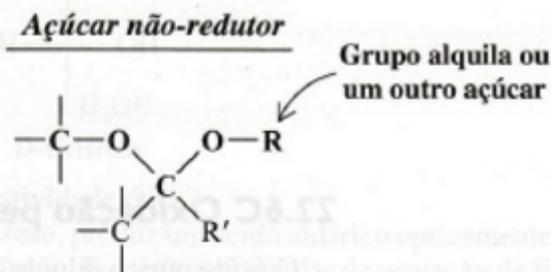


Reagentes de Benedict ou Tollens: Açúcares Redutores

- Açúcares que resultam em testes positivos com as soluções de Tollens ou Benedict são conhecidos como açúcares redutores, e todos os carboidratos que contêm um grupo hemiacetal resultam em testes positivos. Em solução aquosa estes hemiacetais estão em equilíbrio com concentrações relativamente pequenas de aldeídos ou α -hidroxicetonas acíclicas. São estes dois últimos que sofrem a oxidação, atrapalhando o equilíbrio na produção de mais aldeído ou α -hidroxicetona, que então sofre a oxidação até o esgotamento de um dos reagentes. Os carboidratos que contêm apenas grupos acetais não resultam em testes positivos com a solução de Benedict ou Tollens, e são chamados açúcares não-redutores. Os acetais não existem em equilíbrio com os aldeídos ou as α -hidroxicetonas no meio aquoso básico dos reagentes do teste.



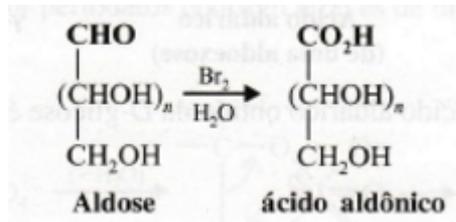
Hemiacetal ($R' = H$
ou $= CH_2OH$) (fornece
teste positivo de
Tollens ou de Benedict)



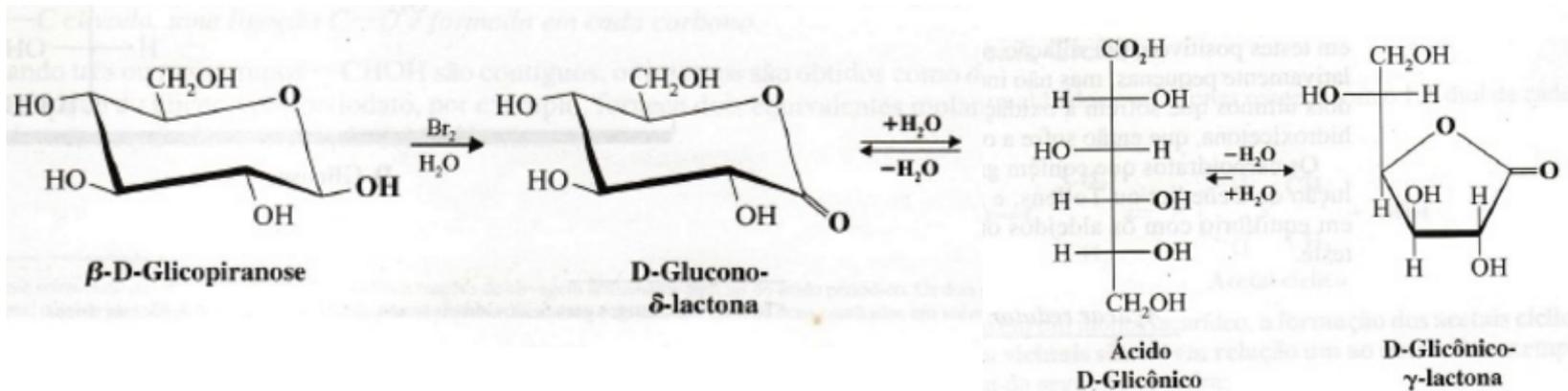
Acetal ($R' = H$
ou $= CH_2OH$) (não fornece
teste positivo de Tollens
ou de Benedict)

Água de Bromo: A Síntese dos Ácidos Aldônicos

- Os monossacarídeos não sofrem reações de isomerização nem de fragmentação em soluções ligeiramente acídicas. Assim, um reagente de oxidação útil para propósitos preparativos é o bromo em água (pH 6,0). A água de bromo é um reagente geral que oxida seletivamente grupo-CHO em um grupo-CH₂OH. Ele converte uma aldose em um ácido aldônico.

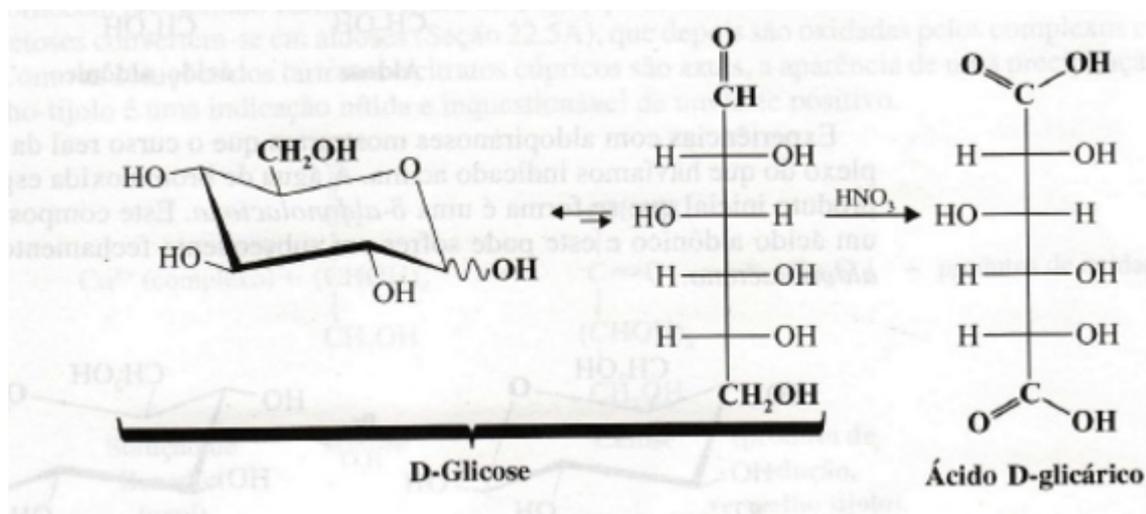
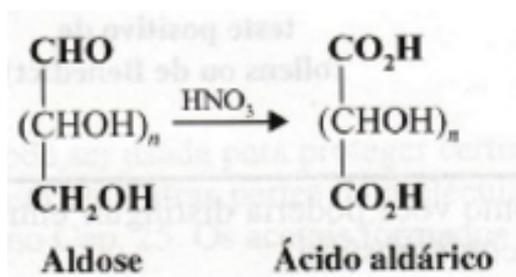


A água de bromo oxida especificamente o anômero β e o produto inicial que se forma é uma δ-aldonolactona. Este composto pode, então, se hidrolisar em um ácido aldônico e este pode sofrer um subsequente fechamento de anel, para formar uma γ-aldonolactona.



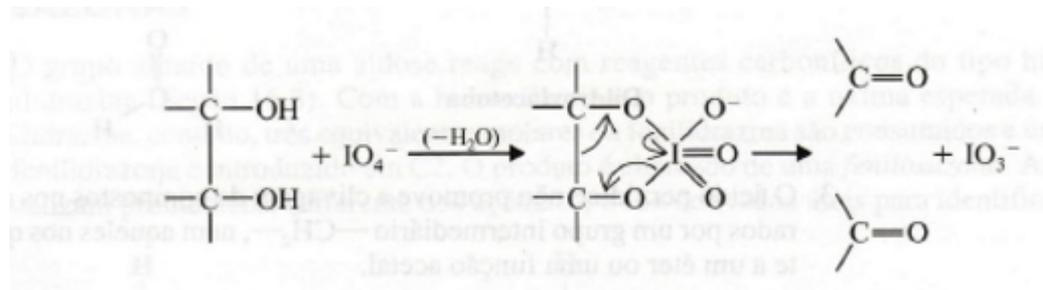
Oxidação pelo Ácido Nítrico: Ácidos Aldáricos

- O ácido nítrico diluído- um agente de oxidação mais forte que a água de bromo- oxida, tanto grupo-CHO como o grupo terminal- CH₂ OH de uma aldose em grupos- CO₂H. Estes ácidos di-carboxílicos são conhecidos como ácidos aldáricos.

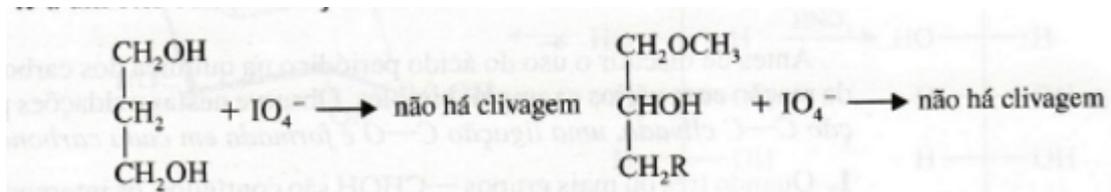


Oxidação pelo Periodato: Clivagem Oxidativa de Compostos poli-hidroxilado

- Os compostos que possuem grupos hidroxila em átomos adjacentes sofrem clivagem oxidativa quando são tratados com ácido periódico aquoso (HIO_4). A reação promove a clivagem das ligações carbono-carbono e produz compostos carbonilados (aldeídos, cetonas ou ácidos).

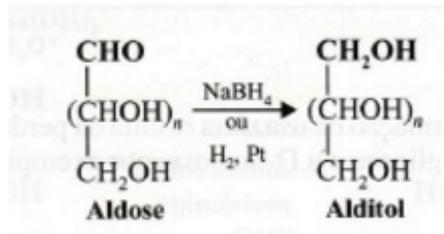


- O ácido periódico não promove a clivagem de compostos nos quais os grupos hidroxila são separados por um grupo intermediário- CH_2 -, nem aqueles nos quais um grupo hidroxila é adjacente a um éter ou uma função acetal.

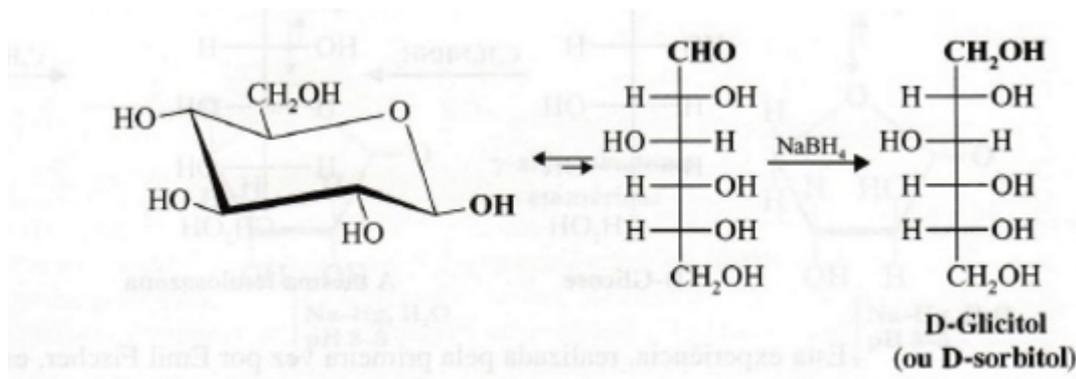


Redução Dos Monossacarídeos: Alditóis

- As aldoses e cetoses podem ser reduzidas pelo boidreto de sódio a compostos chamados alditóis.



- A redução da D-glicose, produzindo o D-glicitol com tratamento com borohidreto de sódio. O hidreto reage com o açúcar na forma de cadeia aberta e desloca o equilíbrio do hemiacetal ciclico inerte para o produto



Referências

- Química Orgânica vol. 2 T. W. Graham Solomons - 7^a ed, Cap 22
- Química Orgânica - Estrutura e Função - 6^a Ed. 2013 - K. Peter Vollhardt, Neil E. Schore, Cap 24.
- Princípios de Bioquímica de Lehninger - 6^a Ed. 2014, Nelson, David L. / M. Cox, Michael