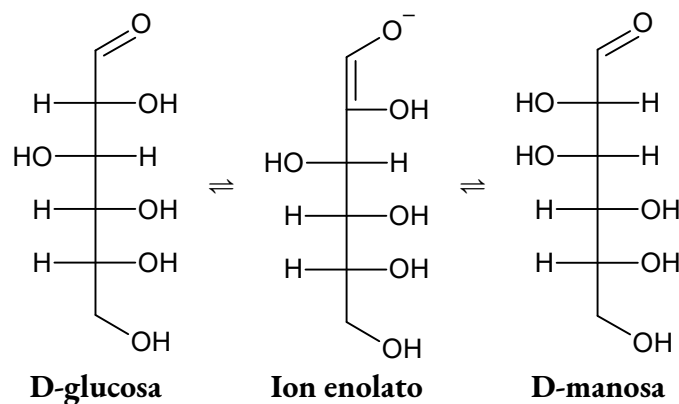


## Reacciones químicas de los monosacáridos (I)

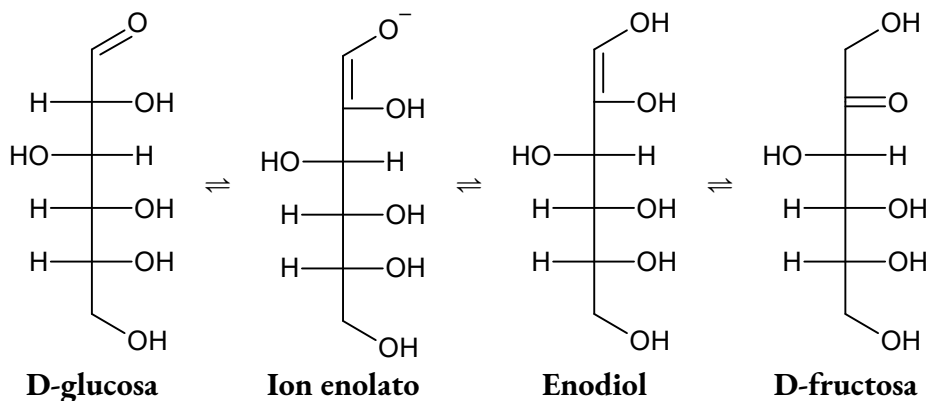
### REACCIONES DE LOS MONOSACÁRIDOS EN DISOLUCIONES BÁSICAS

En una disolución básica, un monosacárido se convierte en una mezcla compleja de polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas. Son dos las reacciones más comunes que ocurren en estas condiciones (se mostrará el ejemplo de ellas para la D-glucosa):

- **Epimerización:** en esta reacción se cambia la configuración de un carbono quiral al eliminar un protón de él y después volverlo a introducir. Se establece así un equilibrio entre dos monosacáridos que son epímeros entre sí, con un intermediario que consiste en un ion enolato:



- **Reordenamiento enodiol:** en esta reacción, que tiene un fundamento similar a la anterior, se establece un equilibrio entre una aldosa y una cetosa a partir de la conversión del ion enolato (en equilibrio con la aldosa según la reacción anterior) en un enodiol, lo que permite cambiar la posición del grupo carbonilo de C1 a C2.

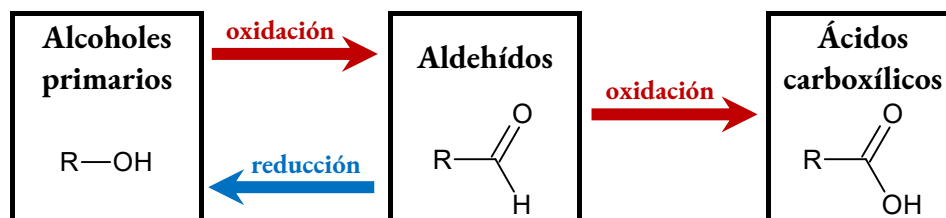


De la misma manera, la D-fructosa puede experimentar nuevamente esta reacción y el grupo carbonilo puede seguir bajando a lo largo de la cadena de carbonos, formando otras polihidroxicetonas.

Debido a esto, si se pone una aldosa cualquiera en solución básica, la solución resultante no contendrá únicamente a la aldosa, sino también a su epímero en C2 y a una o más cetosas. Esto fundamenta muchas de las reacciones químicas que se observan en los monosacáridos.

## REACCIONES REDOX DE LOS MONOSACÁRIDOS

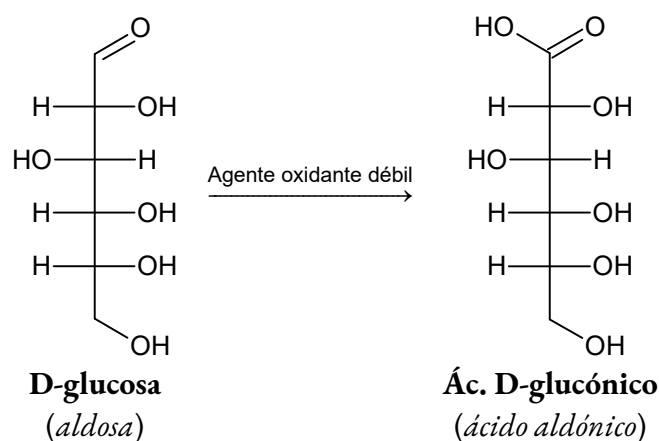
Las reacciones redox de los monosacáridos son debidas a la presencia en sus moléculas de grupos carbonilo e hidroxilo, lo que hace que posean a la vez propiedades de los aldehídos (o cetonas) y de los alcoholes. Es sabido que estas familias de compuestos pueden convertirse unas a otras mediante oxidación o reducción. Estas interconversiones, incluyendo además a los ácidos carboxílicos, se pueden apreciar en el siguiente diagrama:



### Oxidación de los monosacáridos

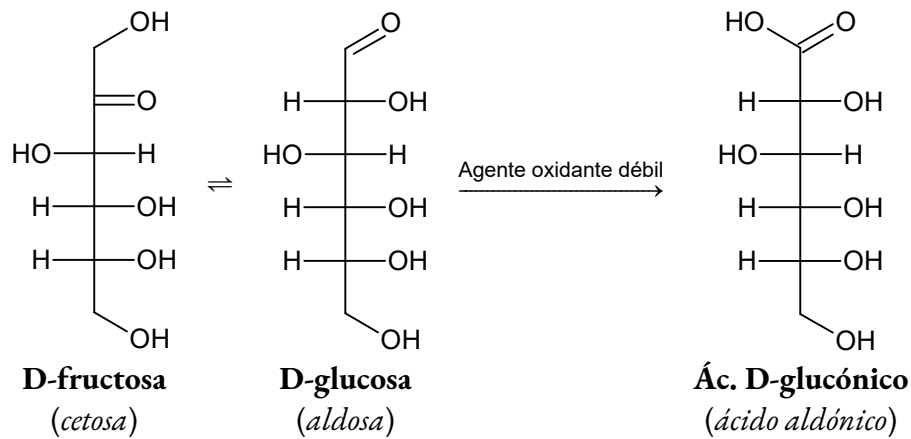
La oxidación de los monosacáridos puede producir tres tipos diferentes de compuestos, comúnmente llamados azúcares ácidos (por pertenecer a la familia de los ácidos carboxílicos). El producto queda determinado por el agente oxidante utilizado.

Agentes oxidantes débiles, como los iones  $Ag^+$  (presentes en el reactivo de Tollens) y  $Cu^{2+}$  (presentes en los reactivos de Benedict o de Fehling), oxidan el grupo carbonilo de las aldosas convirtiéndolo en un grupo carboxilo, produciendo así un *ácido aldónico*:



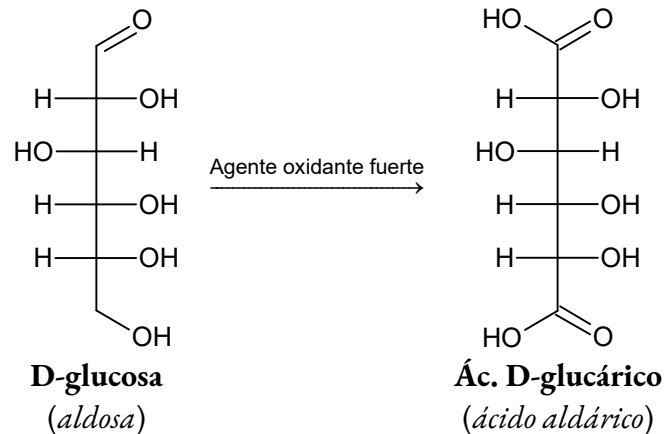
Se puede observar que el nombre del ácido aldónico deriva del nombre de la aldosa, obteniéndose sustituyendo la terminación "osa" por "ónico" y agregando la palabra "ácido" delante.

Las aldosas actúan como agentes reductores en estas reacciones (en el caso del reactivo de Tollens reducen los iones  $Ag^+$  a plata metálica, y en el caso de los reactivos de Benedict y Fehling reducen los iones  $Cu^{2+}$  a  $Cu^+$  en forma de óxido cuproso). Por esta razón es que las aldosas integran la familia de los **azúcares reductores**, definiéndose éstos como los glúcidos que dan una prueba positiva con los reactivos de Tollens, Benedict y Fehling. No son sólo las aldosas quienes integran esta familia, pero son miembros importantes. En las condiciones básicas asociadas a las soluciones de Tollens, Benedict y Fehling, las cetosas también son azúcares reductores, debido a que por el reordenamiento enodiol están en equilibrio con alguna aldosa que actúa como agente reductor. En el caso de la D-fructosa (una cetosa), producto del reordenamiento enodiol, en una solución básica se pone en equilibrio con la D-glucosa (una aldosa), que como fue visto anteriormente puede reaccionar con un agente oxidante débil para producir ácido D-glucónico. Esta situación queda resumida como sigue:



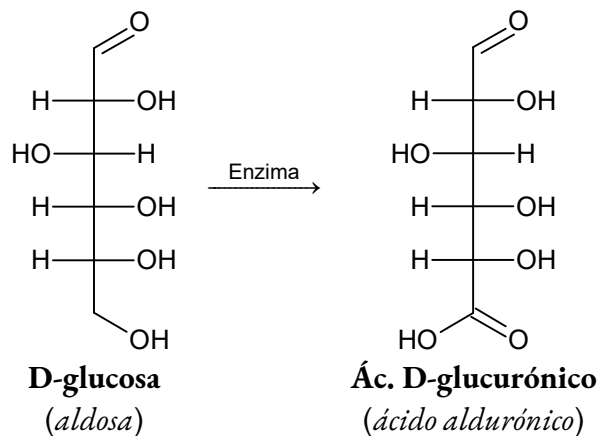
Como esta situación puede darse con cualquier cetosa, es posible decir que todos los monosacáridos son azúcares reductores.

Agentes oxidantes fuertes, como por ejemplo el ácido nítrico concentrado, pueden oxidar ambos extremos de la cadena de un monosacárido a la vez (tanto el grupo carbonilo como el grupo hidroxilo terminal) produciendo un ácido dicarboxílico denominado *ácido aldárico*.



Se puede observar que el nombre del ácido aldárico también deriva del nombre de la aldosa, obteniéndose sustituyendo la terminación “osa” por “árico” y agregando la palabra “ácido” delante.

Aunque es difícil de llevar a cabo en escala de laboratorio, en algunos sistemas bioquímicos existen enzimas que pueden oxidar el grupo hidroxilo terminal de la aldosa, dejando intacto el grupo carbonilo, formando un *ácido aldurónico*.

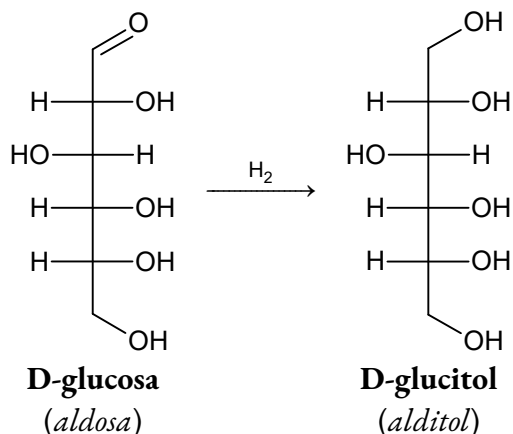


Aquí también se puede observar que el nombre del ácido aldurónico deriva del nombre de la aldosa, obteniéndose sustituyendo la terminación “osa” por “urónico” y agregando la palabra “ácido” delante.

### Reducción de los monosacáridos

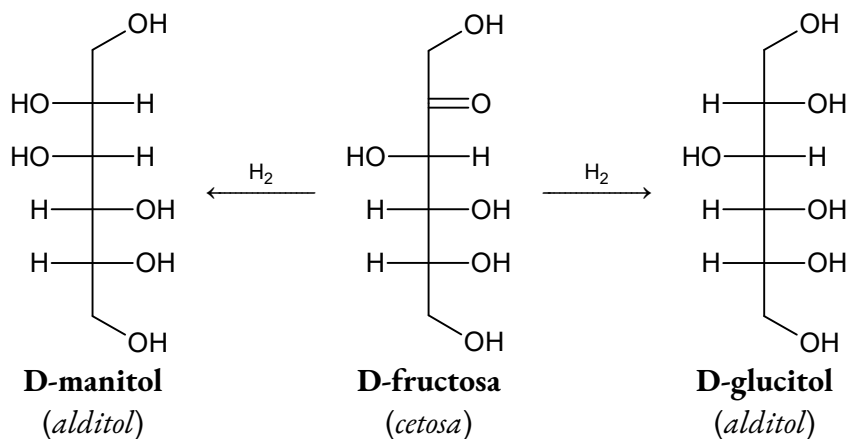
El grupo carbonilo de un monosacárido (sea aldosa o cetosa) puede ser reducido, con agentes reductores como hidrógeno gaseoso o borohidruro de sodio, a un grupo hidroxilo, produciendo un polialcohol denominado *alditol*.

En el caso de las aldosas hay un único producto de reducción:



Es posible observar que el nombre del alditol deriva del de la aldosa, obteniéndose sustituyendo la terminación “osa” por “itol”.

En el caso de las cetosas existen dos productos de reducción posibles, ya que la transformación del grupo carbonilo a un grupo hidroxilo en C2 lo convierte en un carbono quiral, por lo que deben tenerse en cuenta las dos configuraciones posibles para él:



En el caso de la fructosa, los productos de reducción son el D-glucitol (el mismo producto de reducción de la D-glucosa) y el D-manitol (el mismo producto de reducción de la D-manosa). Observamos que, para evitar confusiones debido a la existencia de dos productos posibles, por lo general los alditoles se nombran en base a la aldosa de la que provienen, no de la cetosa.

### BIBLIOGRAFÍA

- Stoker, H. (2010). *General, organic, and biological chemistry*. Belmont: Cengage Learning.
- Yurkanis Bruice, P. (2008). *Química orgánica*. México: Pearson Educación.