

SÍNTESE DE KILIANI-FISCHER E DEGRADAÇÃO DE RUFF

Reações com Carboidratos

CARBOIDRATOS

- São as biomoléculas mais abundantes na natureza
- Principal fonte de combustível em organismos heterotróficos
- Armazenamento de energia (amido, glicogênio)
- Papel estrutural: rigidez



INTRODUÇÃO À SÍNTESE ORGÂNICA ELETROQUÍMICA

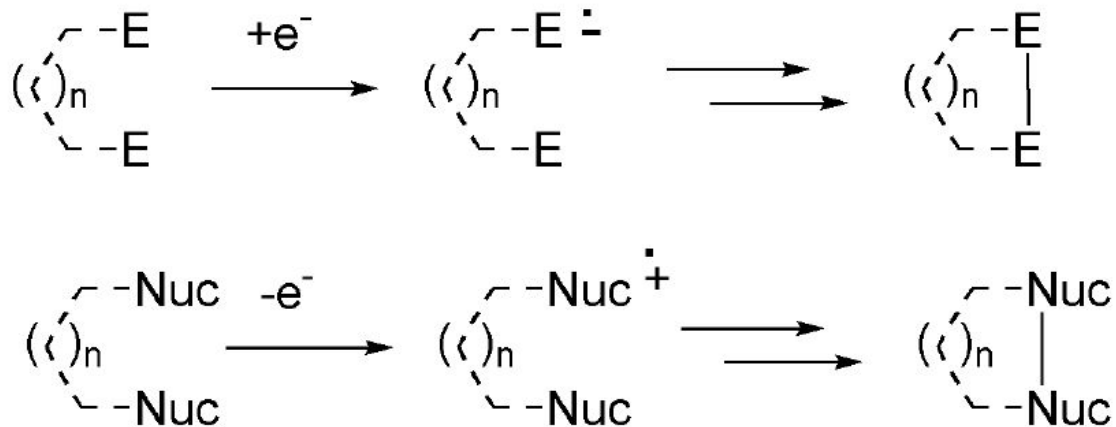
Nucleófilo - Bases de Lewis

Eletrófilo - Ácidos de Lewis



INTRODUÇÃO À SÍNTESE ORGÂNICA ELETROQUÍMICA

Umpolung - Reversão da polaridade de um grupo funcional conhecido.

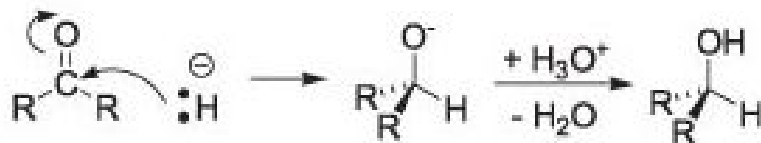
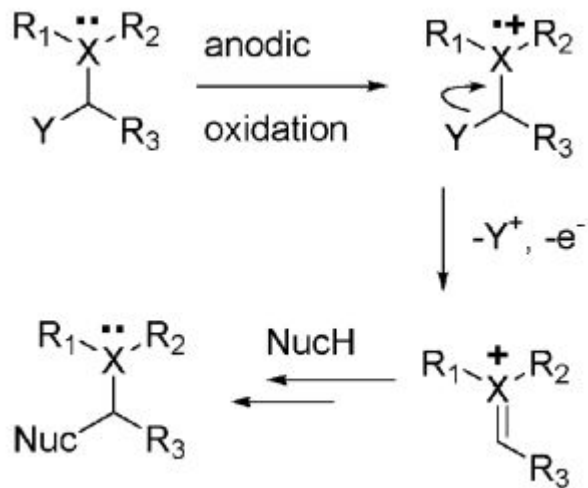


E = electrophile; Nuc = nucleophile

INTRODUÇÃO À SÍNTESE ORGÂNICA ELETROQUÍMICA

Cátodo - Recebe elétrons → Redução catódica

Ânodo - Perde elétrons → Oxidação anódica



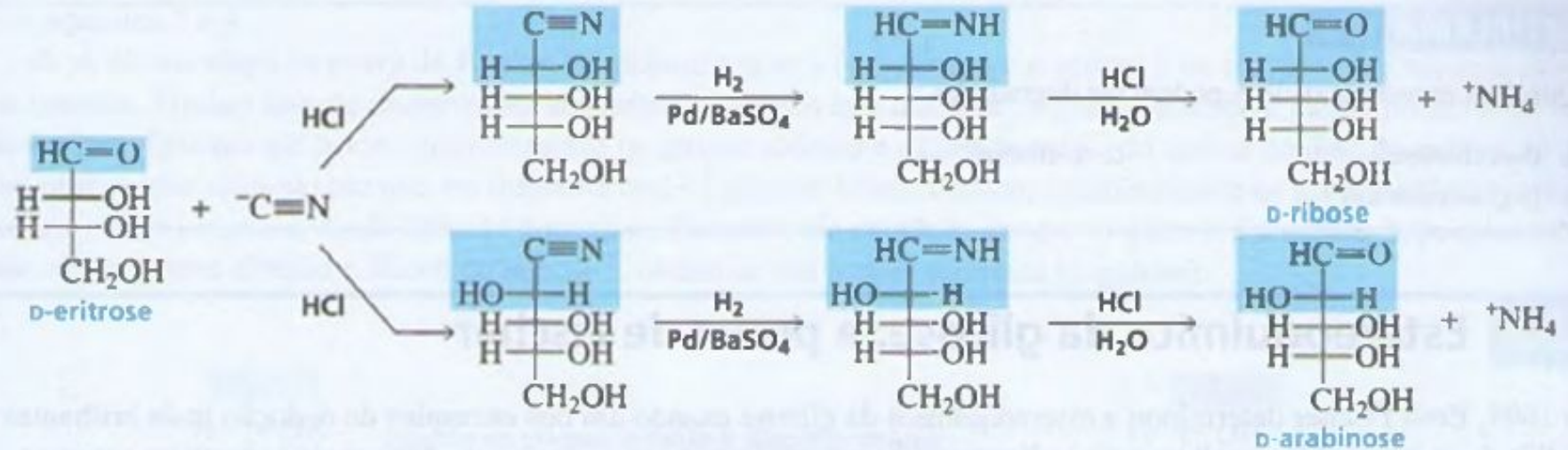
SÍNTESE DE KILIANI-FISCHER

Pode ser dividida em 3 etapas:

- Tratamento com Cianeto de Sódio/Ácido Clorídrico;
- Redução com Paládio parcialmente desativado;
- Hidrólise de iminas, gerando aldolases.

SÍNTESE DE KILIANI-FISCHER

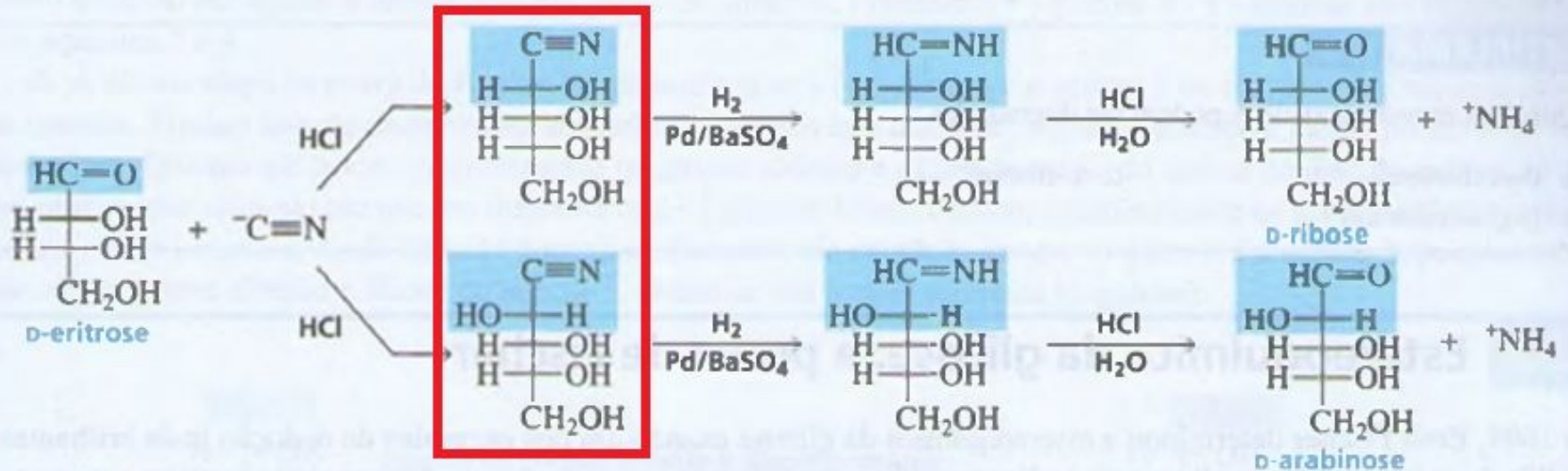
a síntese de Kiliani-Fischer modificada



SÍNTESE DE KILIANI-FISCHER

ATENÇÃO

a síntese de Kiliani-Fischer modificada



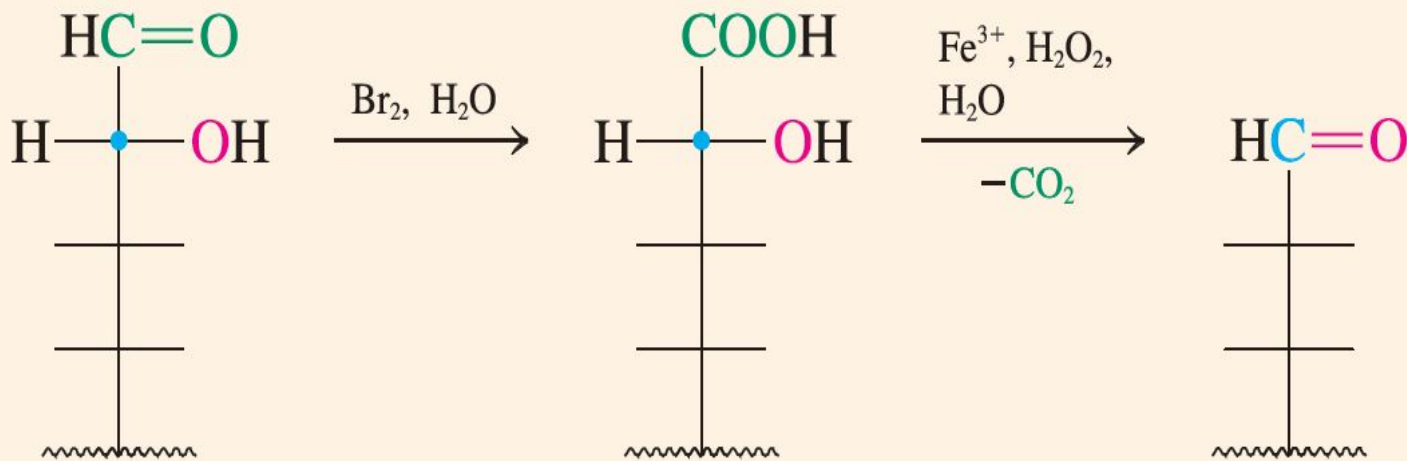
SÍNTESE DE KILIANI-FISCHER

- O ataque do cianeto forma diastereoisômeros;
- Ao final da reação, são obtidos dois epímeros em quantidades desiguais;
- As quantidades são definidas pela formação dos diastereoisômeros, que se formam em proporções diferentes.

DEGRADAÇÃO DE RUFF

Diminuição da cadeia carbônica via descarboxilação

Degradação de Ruff de açúcares

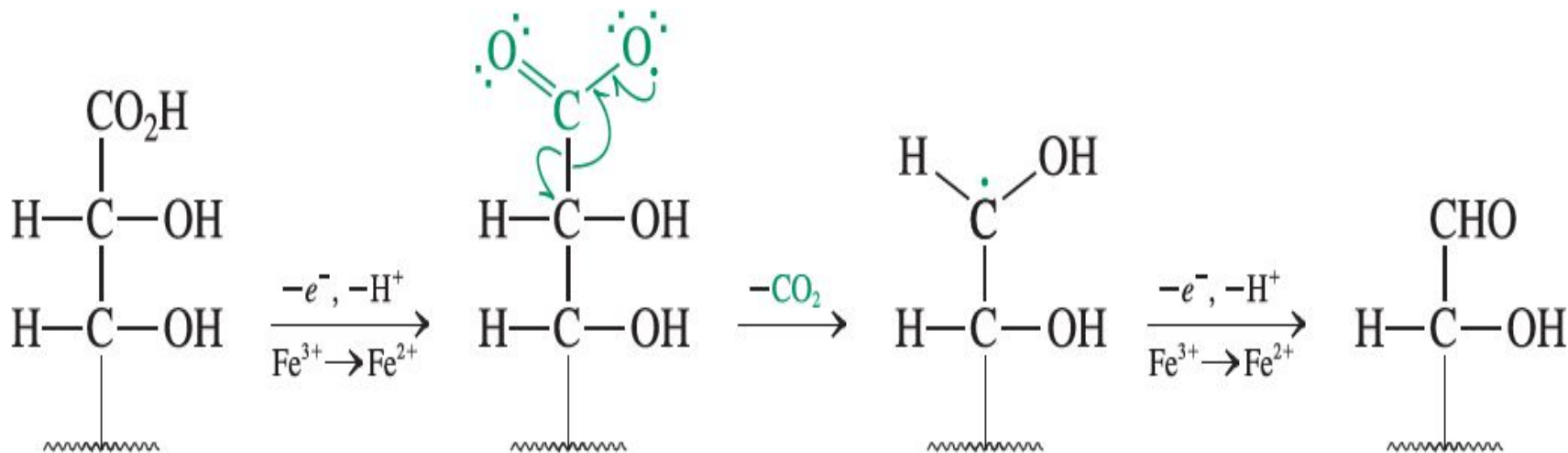


DEGRADAÇÃO DE RUFF

- Consiste em uma descarboxilação oxidativa feita em duas etapas
- Reação ocorre preferencialmente em meio levemente alcalino (mas pode ocorrer em meio ácido)
- Utiliza peróxido de hidrogênio na presença de acetato de ferro (III)

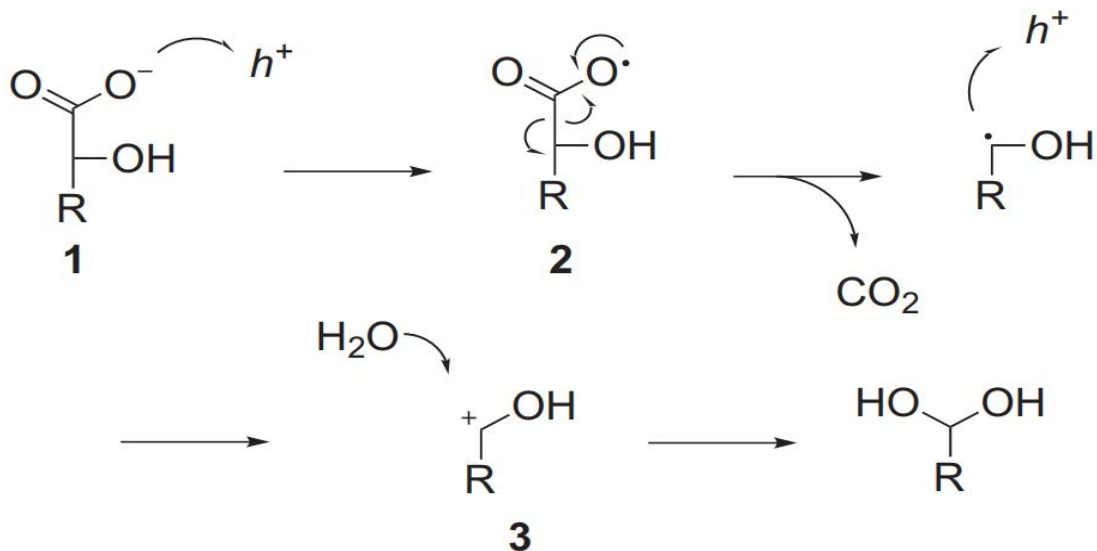
DEGRADAÇÃO DE RUFF

Mecanismo da descarboxilação oxidativa



DEGRADAÇÃO DE RUFF

Mecanismo revisado



h^+ = anode (or transition metal)