



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

Farmácia-Bioquímica

QFL0343 - Reatividade de Compostos Orgânicos II e Biomoléculas

Síntese e degradação de açúcares: Síntese de Kiliani-Fischer e
Degradação de Ruff

Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

Fillipe de Lima Pizzico - 9764412

Márcio Hideo Hoshino - 9898951

Matheus Ribeiro Rodrigues - 9819718

São Paulo

2017

Carboidratos

Os carboidratos são nutrientes, responsáveis principalmente pelo fornecimento de energia para o organismo e que são constituídos por blocos de estruturas de carbono, oxigênio e hidrogênio.

A importância dessas biomoléculas para os seres vivos está no fato de que, além de fornecer energia para os organismos, eles também possuem a função de armazenamento energético (glicogênio e amido) bem como a função de conferir rigidez às estruturas por meio de ligações β - glicosídicas (quitina e celulose).

Introdução à Síntese Orgânica Eletroquímica

A degradação de Ruff envolve conceitos eletroquímicos, que portanto, serão brevemente introduzidos.

O termo nucleófilo refere-se às espécies moleculares que possuem a capacidade de doar um par de elétrons para um eletrófilo (espécie química eletrodeficiente ou capaz de aceitar um par de elétrons extra). Esse par de elétrons sendo doado podem tanto ser proveniente de uma carga negativa da molécula como de um par quelante livre. As reações eletroquímicas sempre ocorrem com o ataque do nucleófilo ao eletrófilo.

A eletroquímica possibilita a introdução e a remoção seletiva de elétrons em compostos orgânicos. É uma ferramenta útil para reverter a polaridade de um grupo funcional conhecido (umpolung) e desencadear reações de inversão de polaridade. Ou seja, elétrons podem ser adicionados em um grupo funcional pobre em elétrons (eletrófilo) a fim de convertê-los em nucleófilos e vice-versa. Portanto, reduções em grupos eletrofílicos os transforma em grupos nucleofílicos e oxidações em grupos nucleofílicos os converte em grupos eletrofílicos.

Em síntese eletroquímica, cátodo (eletrófilo) diz respeito ao pólo negativo que aceita elétrons, provenientes do ânodo (nucleófilo), polo positivo. Nesse sentido, o cátodo sofre redução e o ânodo sofre oxidação.

Síntese de Killiani-Fischer

A síntese de Killiani-Fischer diz sobre o processo em que aldoses aumentam em um carbono suas cadeias. Isso implica na conversão de tetroses em pentoses e pentoses em hexoses. A síntese passa por três etapas principais:

1. Inicialmente, as aldoses são tratadas com cianeto de sódio e ácido clorídrico. Desta forma, a reação ocorre com a cadeia aberta dos compostos, formando cianoidrinas (ligação tripla entre Carbono e Nitrogênio);
2. As cianoidrinas são reduzidas com o auxílio de um catalisador de paládio parcialmente desativado, transformando-as em iminas (ligação dupla entre Carbono e Nitrogênio);
3. Por fim, as iminas são hidrolisadas, gerando as aldoses correspondentes com um carbono a mais.

É importante observar que, logo no primeiro passo da Síntese de Killiani-Fischer, o modo como o cianeto de sódio ataca a aldose pode alterar a configuração da molécula final. De maneira geral, os produtos desta reação são epímeros em C-2, em que temos tanto o grupo álcool para o lado direito quanto para o lado esquerdo.

Apesar de formar epímeros, eles não são formados em proporções iguais, pois são diastereoisômeros, e em geral os diastereoisômeros são formados em proporções diferentes.

Degradação de Ruff

É um procedimento utilizado para remover o grupo carbonila de uma aldose e transformar o carbono vizinho na função aldeído do novo açúcar.

A degradação é um método clássico que data de 1898 e sua reação emprega peróxido de hidrogênio em um meio alcalino na presença do íon Fe(III) na forma de acetato de ferro(III). Bromo também é utilizado. A degradação de Ruff é uma descarboxilação oxidativa onde o açúcar oxida-se inicialmente com bromo em água até ácido aldônico. A reação com peróxido de hidrogênio na presença do íon férrico leva à perda de um grupo carboxila e à oxidação do novo carbono terminal a aldeído. Essa reação possui um rendimento médio de 50% e uma desvantagem do seu processo é a separação do produto desejado com os sais dos íons metálicos

empregados. Esse problema pode ser resolvido clivando a molécula eletroquimicamente ou usando os íons em quantidade suficiente para que eles ajam como catalisadores da reação.

Recentemente, baseados em uma série de observações e experimentos, foi proposto um novo mecanismo para a reação de degradação onde ocorrem sucessivas oxidações em que dois elétrons são retirados, forma-se um carbocátion com posterior adição nucleofílica do solvente. Esse novo mecanismo é conhecido como reação de Hofer-Moest e acredita-se ser a mais válida por enquanto. Além disso, ela vale tanto para os métodos clássicos quanto para os que empregam corrente eletrolítica (o metal de transição no método clássico tem função similar ao anodo).

Referências

1. BRUICE, Paula Yurkanis. Química Orgânica: Volume 2, 4ª Edição, 344 - 346 p., São Paulo. Editora Pearson.
2. VOLHARDT, P.; SCHORE, R. R. Química orgânica: 6. ed. São Paulo: Editora Bookman, 2013
3. FRY, A.J. Synthetic Organic Chemistry: 5. ed. São Paulo: Editora Harper & Row, 1972
4. Stapley, Jonathan A.; BeMiller, James N., The Ruff degradation: a review of previously proposed mechanisms with evidence that the reaction proceeds by a Hofer-Moest-type reaction. 2006. Purdue University, USA, 2006.