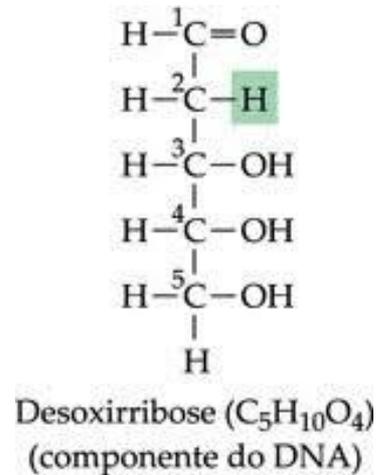
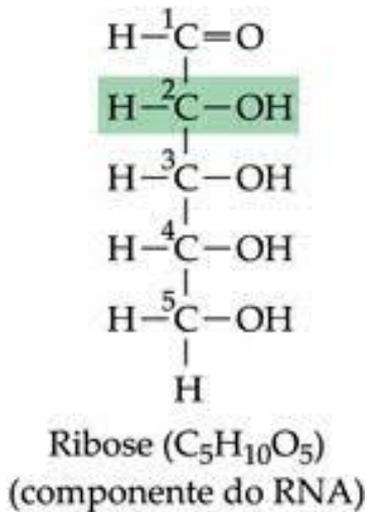
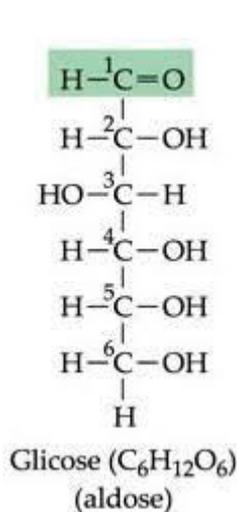


Síntese de Kiliani-Fischer e Degradação de Ruff

Tábata Galan
Thais Ribeiro Coelho
Victor Wakiyama

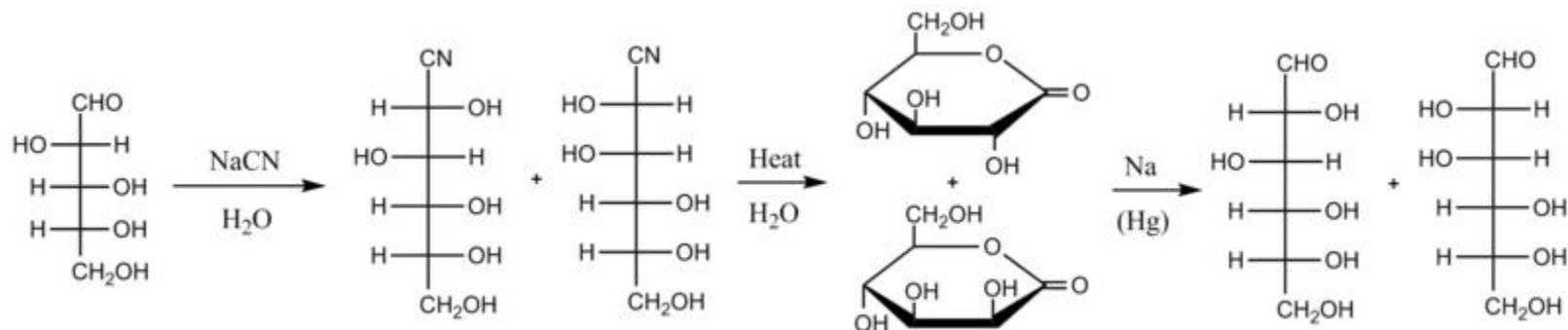
Carboidratos

- Base da dieta alimentar em diversos países
- Essencial para a manutenção da vida (amido, parede celular, glicose)
- Complexos monossacarídeos
- Desafio: alongação e redução das cadeias a fim de formar sinteticamente um monossacarídeo



Síntese de Kiliani-Fischer

Síntese de Kiliani-Fischer



Síntese de Kiliani-Fischer

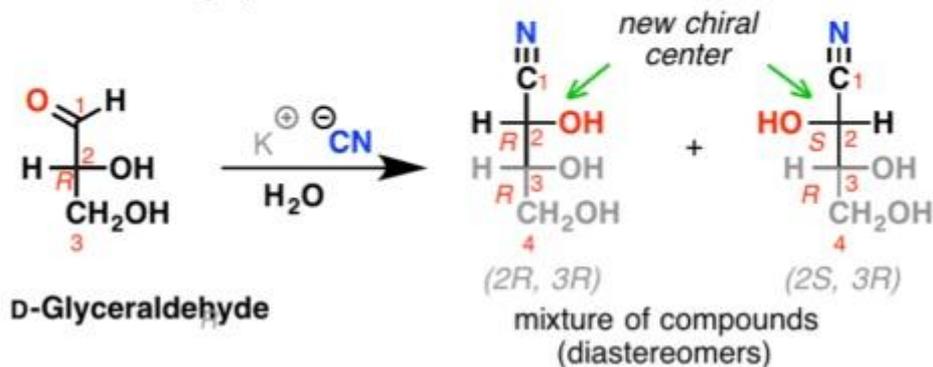
- Elongação da cadeia carbônica através da adição de um carbono à cadeia
- Não alteração da estereoquímica da molécula
- Aplicação:
 - Elucidação de novas estruturas
 - Obtenção sintética de compostos raros ou impossíveis de encontrar na natureza
- Limitações
 - Baixo rendimento
 - Uso de reagentes altamente tóxicos
 - Formação de lactonas como intermediário
 - Posteriormente substituído pela formação de iminas

Síntese de Kiliani-Fischer - Etapa I

- Uso do íon cianeto como intermediário da reação
- Substituição Nucleofílica do tipo 2 (SN2)
 - (?)
- Formação de centro quiral

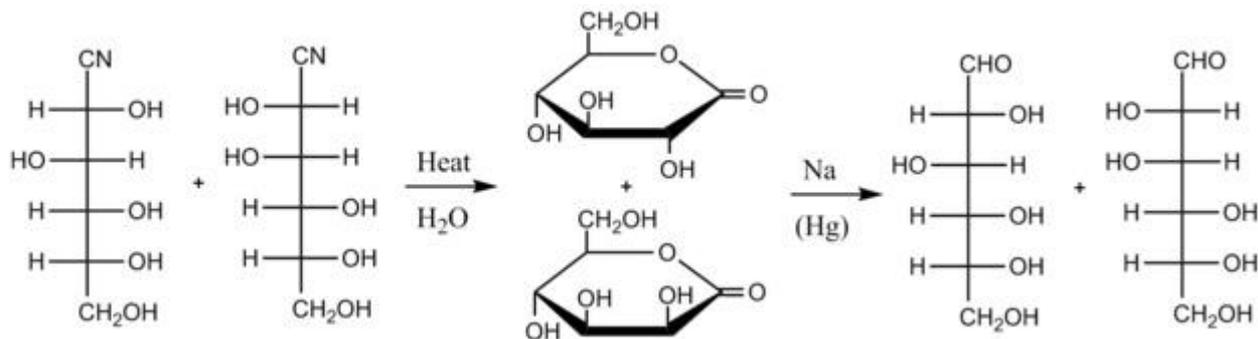
The Kiliani-Fischer Synthesis

Step 1: Nucleophilic attack
by cyanide ion



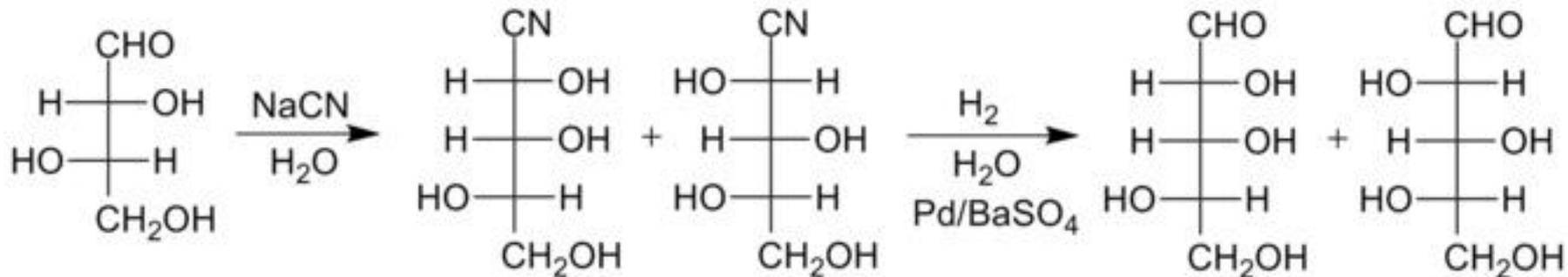
Síntese de Kiliani-Fischer: Etapa II

- Lactonas como intermediário
 - Água e calor como catalisadores
- Redução
 - Na(Hg) como catalisador



Síntese de Kiliani-Fischer: Etapa II Improved

- Redução direta à iminas
 - Pb parcialmente inativo como catalisador da reação
- Aumento do rendimento da reação



Degradação de Ruff

Degradação de Ruff

- Redução em um carbono em monossacarídeos
- “”Inverso”” da reação de Kiliani-Fischer
- Aplicações:
 - Elucidação estrutural
 - Sintetizar monossacarídeos raros na natureza
- Limitações:
 - Difícil separação entre o produto e os reagentes utilizados na reação
 - Mecanismo ainda não foi completamente elucidado

Degradação de Ruff: Etapa I

- Oxidação do aldeído a ácido carbônico
 - Bromo como catalisador

The Ruff Degradation

Step 1: Oxidation of aldehyde to carboxylic acid

