

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química

Tema 5: Síntese e degradação de Açúcares:

Síntese de Kiliani-Fischer e Degradação de Ruff

Reatividade dos Compostos Orgânicos II e Biomoléculas

Grupo 3: Beatriz Lima e Chaves, nºUSP 8971270

Bruna Vanin, nºUSP 8971590

Juliana Bistriche, nºUSP 8971287

Paola Revolti, nºUSP 8971328

Paula Benitez, nºUSP 9052151

Vivian Ingegneri, nºUSP 8971502

São Paulo

2016

1. Aumento da Cadeia: Síntese de Kiliani-Fischer

A síntese de Kiliani-Fischer é um método utilizado para sintetizar monossacarídeos que permite a adição de um carbono na molécula de aldose, de modo a alongar a cadeia carbônica. Kiliani em seus estudos hidrolisou as cianidrinas em ácidos aldônicos que são formados pela oxidação do aldeído de uma aldose a um ácido carboxílico. Já Fischer, desenvolveu um método que converte os ácidos aldônicos em aldoses. No processo,

Atualmente, é mais utilizado o método modificado dessa síntese, em que há a redução das cianidrinas em iminas, utilizado paládio parcialmente desativado como catalisador. Dessa forma, as iminas não são reduzidas a aminas, e então podem ser hidrolisadas a aldoses. Esse método foi desenvolvido por Serianni e Baker, em 1979.

No processo, tetroses são convertidas em pentoses e as pentoses convertidas em hexoses. Para que isso ocorra, é preciso realizar adição de ácido cianídrico (HCN) e que aconteça a hidrólise subsequente das cianidrinas epiméricas (diastereoisômeros que diferem em apenas na configuração ao redor de um átomo de carbono específico, neste caso, o C-2).

Na síntese deve-se utilizar a versão acíclica do composto, pois nesse haverá um grupo aldeído livre. O primeiro passo da reação é a formação da cianidrina, em meio NaCN e HCl, ou meio HCN. A adição do íon cianeto ao grupo carbonílico cria um novo carbono assimétrico, pois o íon pode atacar o carbono tanto por cima quanto por baixo. Conseqüentemente duas cianidrinas, que diferem-se somente na configuração do C-2, são formadas. A hidroxila ligada ao carbono C-2 pode ou aparecer no lado direito ou no lado esquerdo, na projeção de Fischer. A configuração dos outros carbonos não é alterada, pois nenhuma dessas outras ligações é quebrada durante a reação. O segundo passo é a redução e hidrólise das cianidrinas a ácidos aldônicos, que serão convertidos a aldoses. Estes compostos podem ser facilmente distinguidos pois são diastereoisômeros.

É importante ressaltar que ambas as aldoses obtidas na síntese possuem a mesma configuração que as moléculas originais, uma vez que o estereocentro inicial não é afetado pela síntese.

2. Redução do Tamanho da Cadeia: Degradação de Ruff

A degradação de Ruff é o oposto da síntese de Kiliani Fischer. Nela há o encurtamento da cadeia de aldose em um carbono, em que hexoses são convertidas em pentoses, e pentoses convertidas em tetroses. Foi descoberta por Otto Ruff, quem realizou a transformação de D-glicose em D-arabinose.

O processo envolve a oxidação da aldose a um ácido aldônico e a descarboxilação oxidativa do ácido aldônico à aldose mais baixa.

Para isso, o sal cálcico de um ácido aldônico é oxidado com peróxido de hidrogênio. Este sal é obtido pela oxidação de uma aldose com uma solução aquosa de bromo e pela adição de hidróxido de cálcio a reação.

Em seguida, o íon ferro catalisa a reação de oxidação, o qual quebra a ligação entre C-1 e C-2, formando CO_2 e um aldeído.

O mecanismo dessa reação não é muito bem conhecido, dessa forma, assume-se que para o encurtamento da cadeia ocorra uma descarboxilação.

3. Referências Bibliográficas

1. BRUICE, Paula Yurkanis. **Organic Chemistry**. 5. ed. 930-1 p.
2. DEGRADATION of Carbohydrates: Ak Lecture, 2014. (11 min. 25 seg.), Vídeo do Youtube, son., color. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=5Ufz7Xj2WZc>>. Acesso em: 26 out. 2016.
3. KILIANI-FISCHER Synthesis of Sugars: Ak Lectures, 2014. (8 min. 20 seg.), Vídeo do Youtube, son., color. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=hMHs6NRRVcA>>. Acesso em: 26 out. 2016.
4. BARREIROS, André; BARREIROS, Margareth. **Química de Biomoléculas**. Centro de Educação a Distância São Cristóvão, 2012