

Síntese e Degradação de Açúcares

Síntese de Kiliani-Fischer e Degradação de Ruff

Beatriz Lima nºUSP 8971270

Bruna Vanin nºUSP 8971590

Juliana Bistriche nºUSP 8971287

Paola Revolti nºUSP 8971328

Paula Benitez nºUSP 9052151

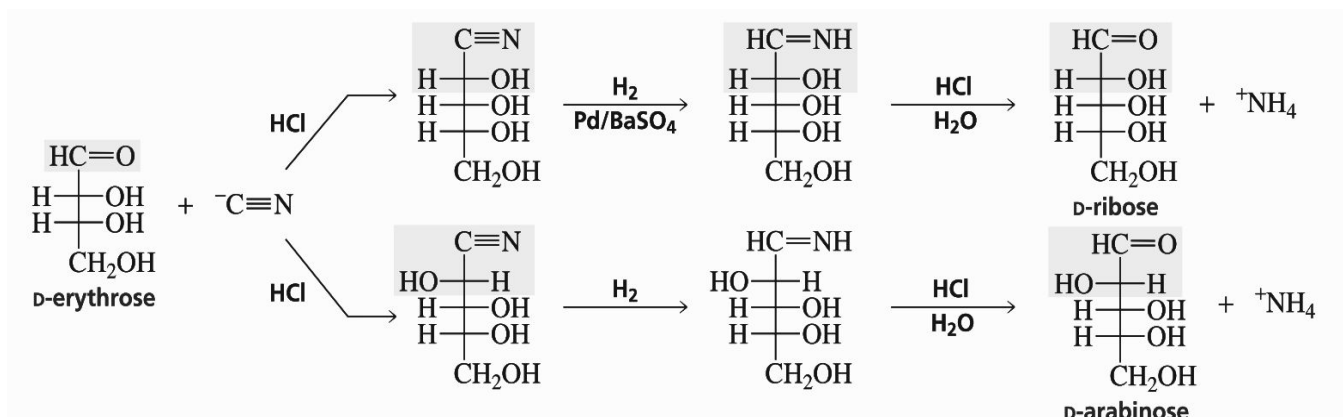
Vivian Ingegneri nºUSP 8971502

Aumento da Cadeia: Síntese de Kiliani-Fischer

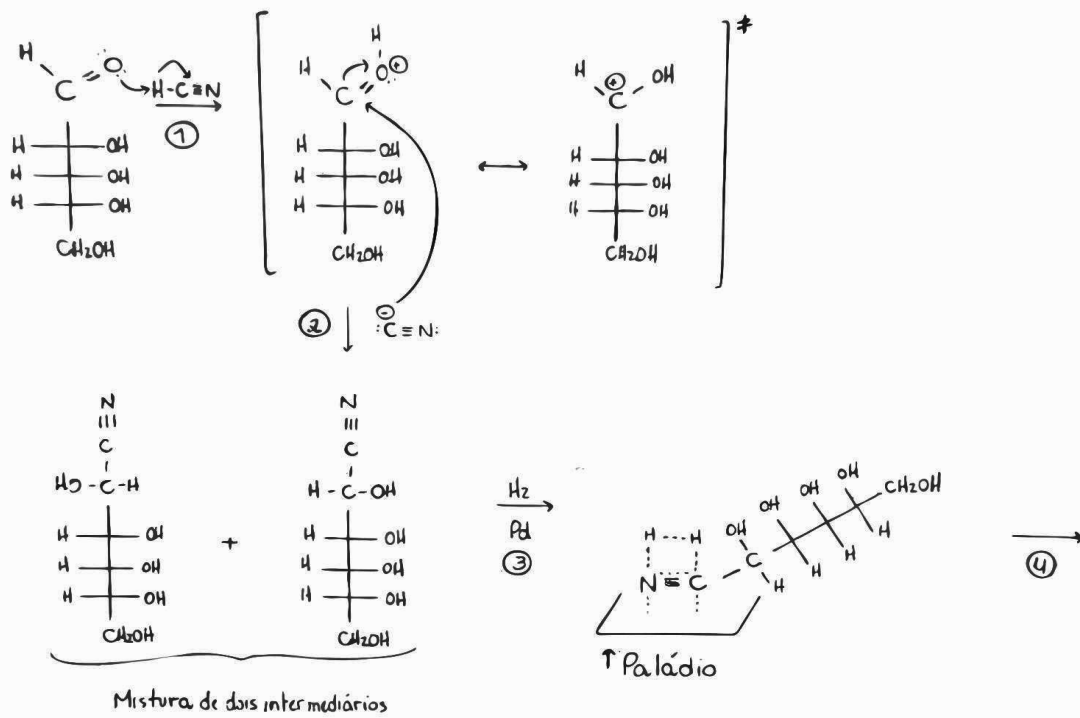
1. Kiliani-Fischer

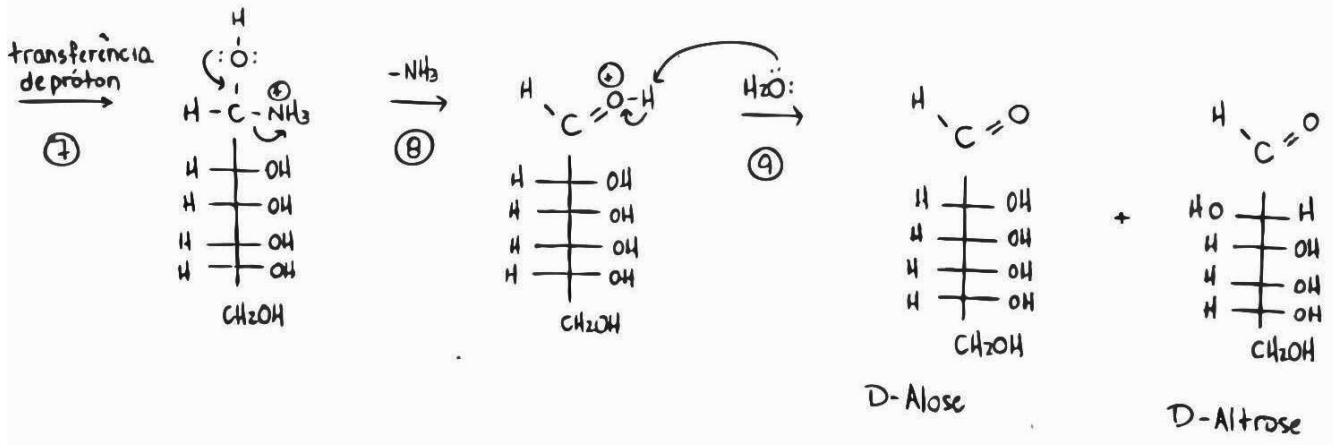
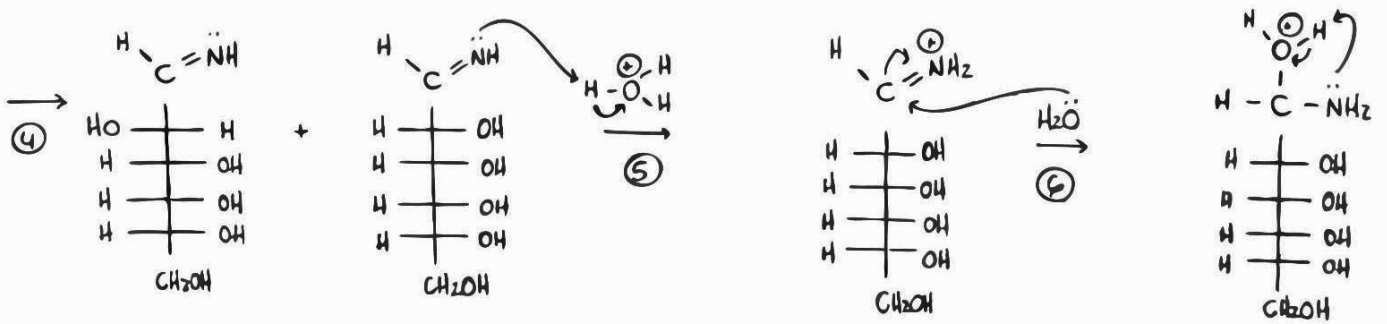
- Síntese de monossacarídeos;
- Adição de um carbono à molécula de aldose, alongando a cadeia carbônica;
- O método original consiste, basicamente, na formação de um ácido aldônico epimérico (meio NaCN e HCl ou HCN) e na consequente hidrólise das cianidrinhas.
- O método modificado dessa reação, mais utilizado nos dias de hoje, foi criado por Serianni e Baker, em 1979. Consiste na redução das cianidrinhas em iminas, usando paládio.

Síntese de Kiliani-Fischer

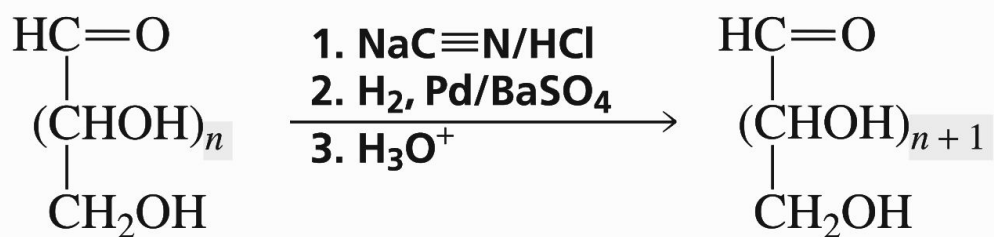


Síntese de Kiliani-Fischer





Em resumo:



- Adição de um carbono assimétrico;
- Formação de dois produtos estereoisômeros (diastereoisômeros);
- Liberação de amônia;
- Não há alteração da configuração da cadeia original, tanto reagente quanto produtos se mantêm como dextrogiro.

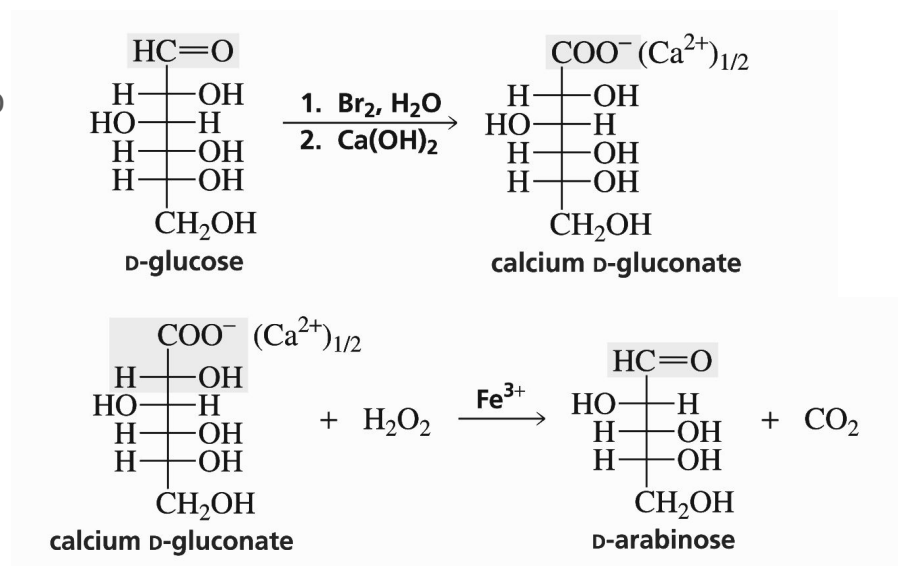
Encurtamento da Cadeia: Degradação de Ruff

2. Ruff

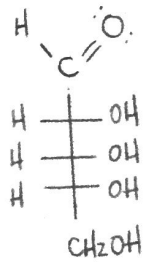
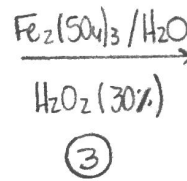
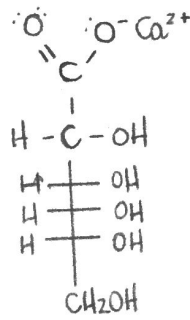
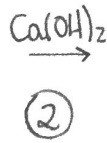
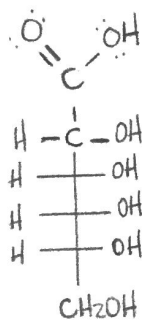
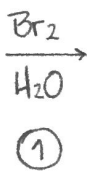
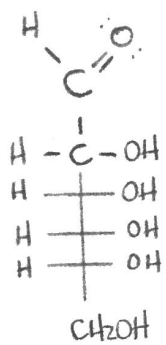
- Descoberta por Otto Ruff: converteu D-glicose em D-arabinose;
- Oposto da Síntese de Kiliani-Fischer;
- Encurtamento da cadeia de aldose em um carbono (hexoses são convertidas em pentoses e pentoses são convertidas em tetroses);
- Mecanismo não muito bem conhecido;
- Assume-se que ocorre descarboxilação.

Degradação de Ruff

De modo geral a degradação pode ser descrita como:



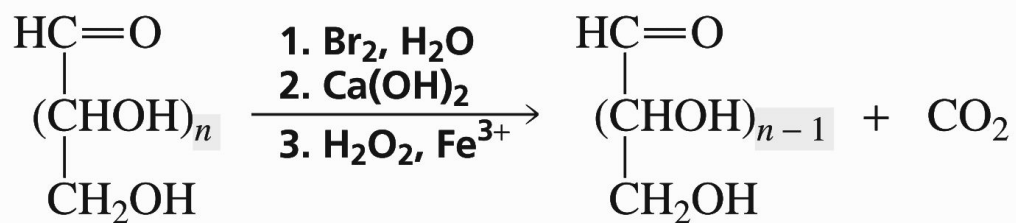
Degradação de Ruff



D-Alose

D-Ribose

Em resumo:



- Encurtamento da cadeia;
- Sal cálcico é oxidado com peróxido de hidrogênio;
- Ferro catalisa a reação de oxidação, quebrando a ligação entre C-1 e C-2, formando um aldeído e liberando CO₂;
- Produto tem a mesma configuração da molécula original.

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