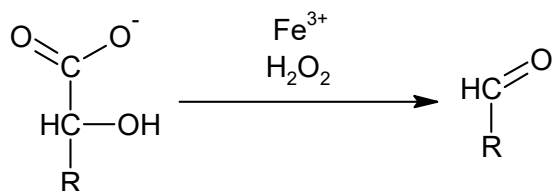
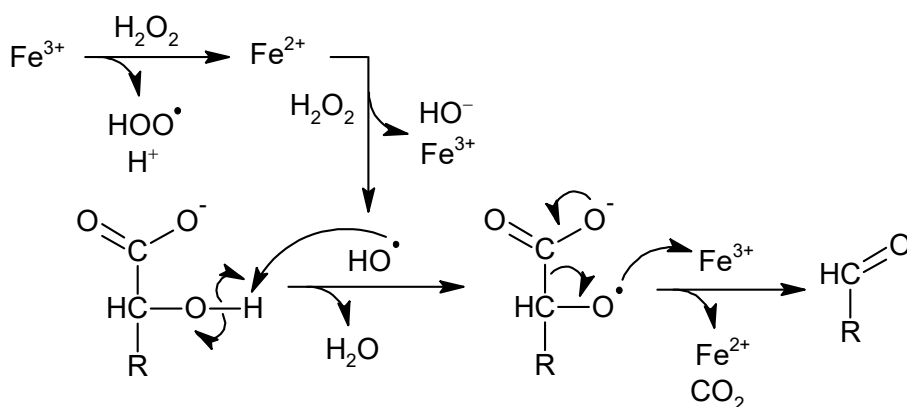


Ruffova degradácia (Ruff degradation)



Ruffova degradácia je dekarboxylačná reakcia karboxylových kyselín sacharidov na aldózy v prítomnosti železitých iónov a peroxidu vodíka.

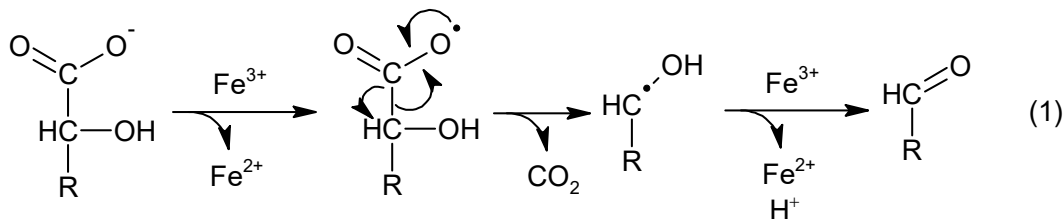
Mechanizmus

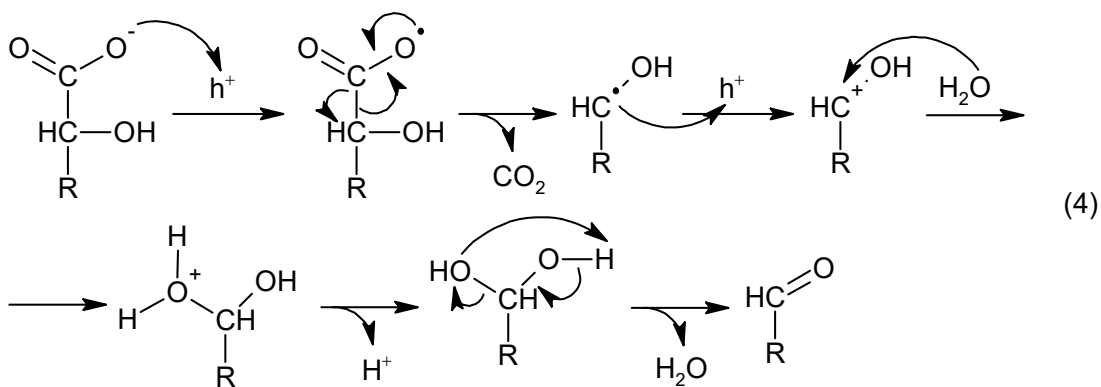
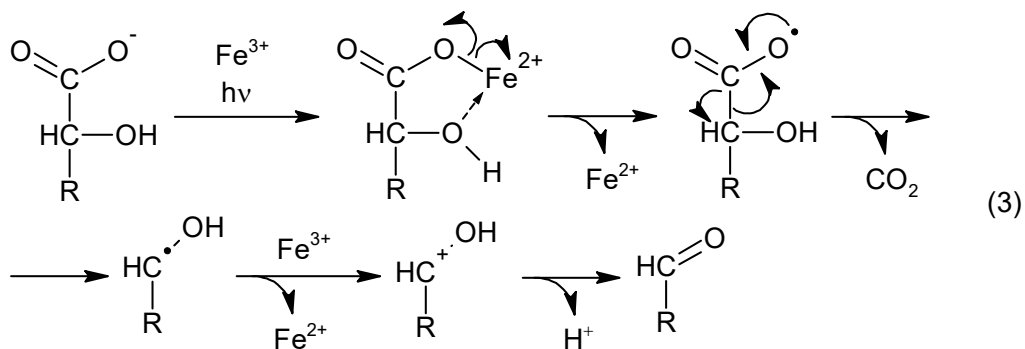
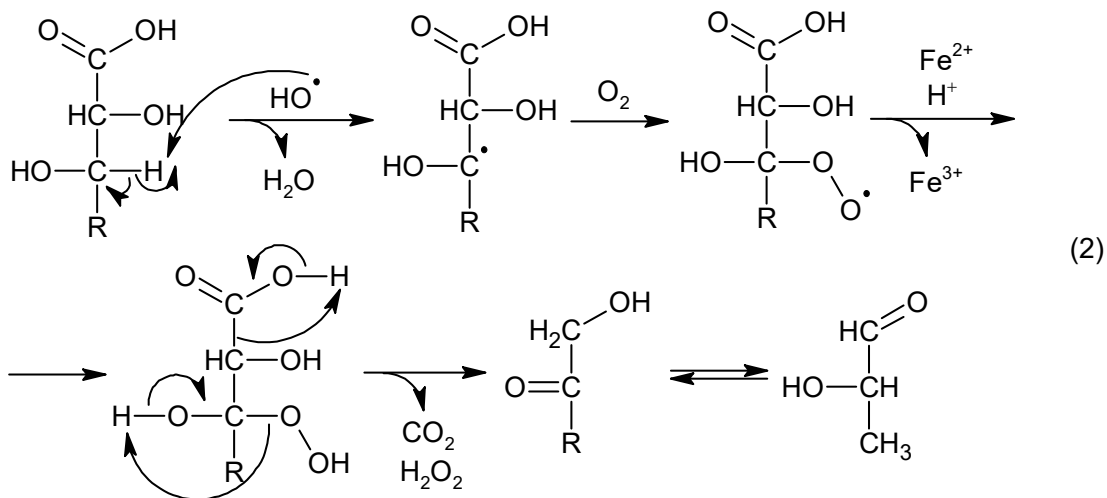


Železité ióny sú schopné sa redukovať pridaným peroxidom vodíka za vzniku železnatých iónov. Tieto môžu s peroxidom vodíka vyprodukovať hydroxylový radikál (viď Fentonova reakcia), kedy dochádza k abstrakcii vodíka nachádzajúceho sa na hydroxyskupine, ktorá je umiestnená na α -uhlíku karboxylovej kyseliny sacharidu. Vzniká tak nestabilný radikálový anión, ktorý sa stabilizuje uvoľnením oxidu uhličitého, kedy dochádza súčasne k redukcii železitých iónov jednoelektrónovým prenosom na ióny železnaté. Vzniká tak aldóza o jeden uhlík chudobnejšia ako bol pôvodný reťazec.

Poznámka:

Uvedený mechanizmus je iba jednou z možností, ako môže Ruffova degradácia prebiehať. Navrhnutých je niekoľko rôznych mechanizmov, ktoré zahŕňajú viacstupňové jednoelektrónové prenosy (1), abstrakciu vodíka na β -uhlíku (2), vytvorenie komplexu karboxyl- Fe^{3+} -hydroxy skupina (3) alebo reakcia s dierou (h^+) (4).





Jednou z možností je priebeh Ruffovej degradácie mechanizmom Hofer-Moestovej dekarboxylácie (vid' Hofer-Moestova dekarboxylácia). Veľmi však záleží od podmienok reakcie, ako sú pH, charakter sacharidu, elektrolýzy alebo fotochemickej reakcie.

Reakcia je pomenovaná po jej objaviteľovi, nemeckom chemikovi Otto Ruffovi (1871 – 1939).

Stapley J.A., BeMiller J.N.: *The Ruff degradation: a review of previously proposed mechanisms with evidence that the reaction proceeds by a Hofer–Moest-type reaction.* Carbohydr Res, 342, 2007, s. 407-418.

Vollhardt K.P.C., Shore N.E.: *Organic Chemistry: Structure and Function.* 6. vyd. W.H. Freeman and Company, NY, 2011, s. 1137-1139. ISBN 978-1-4292-0494-1.