

## REAÇÃO DE ACETILAÇÃO DO 1,2:3,4-DI-*O*-ISOPROPILIDENO- $\alpha$ -D-GALACTOPIRANOSE EMPREGANDO A MONTMORILLONITA K-10 COMO CATALISADOR

Antônio Ruan Souto dos Santos<sup>1</sup>; Herbert Igor Rodrigues de Medeiros<sup>2</sup>; Juliano Carlo Rufino Freitas<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, ruam\_souto@hotmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Campina Grande, igorpls\_15@hotmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal de Campina Grande, julianocrf@gmail.com

### Introdução

Os carboidratos estão presentes em todos os seres vivos e são essenciais para manutenção da vida (POMIN; MOURÃO, 2006). Assim como as proteínas, os lipídios e os ácidos nucleicos, os carboidratos são biomoléculas polifuncionais (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009). Alguns carboidratos fazem parte das estruturas das paredes celulares de vegetais e animais, participam de mecanismos de reconhecimento molecular, como os associados a respostas imunológicas, preservação de proteínas, manutenção e reparo dos tecidos corporais, além disso, os carboidratos também atuam como suprimento energético (BONDUELLE et al., 2013). Sabendo da importância de se promover a transformação química de carboidratos no que diz respeito à mudança de grupos funcionais em sua estrutura, uma reação que merece destaque é a reação de acetilação. A acetilação é empregada para converter moléculas com baixo grau de complexidade em moléculas com maior grau de complexidade estrutural (ALMEIDA; CALADO; BARRETO, 2005). A conversão química de açúcares por meio da reação de acetilação empregando o anidrido acético como agente acilante altera as propriedades dessas substâncias como, por exemplo: polaridade, elasticidade, capacidade de absorção ou troca de íons, resistência a ataque microbiológico e térmico, isso muitas vezes propicia uma maior atividade biológica do composto acetilado (SILVA, 2014). Em paralelo, as argilas, além de sua eficiência em catalisar inúmeras reações químicas, apresentam vantagens na área econômica e ambiental, uma vez que são catalisadores disponíveis comercialmente, por ser um sólido é de fácil manipulação, podendo ser removido através de processo físico (filtração), o que implica em uma diminuição dos gastos com solventes e isolamento do produto desejado (CADARS et. al., 2012). Tendo em vista a importância dos carboidratos, o trabalho visou avaliar o potencial catalítico de diferentes argilas e a quantidade mínima necessária desse material na reação de acetilação do 1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranoose.

### Metodologia

#### *Material e instrumentação*

De forma geral utilizou-se reagentes e solventes dos fornecedores *Sigma-Aldrich*<sup>®</sup>, *Vetec*<sup>®</sup>, *Merck*<sup>®</sup>, *Neon*<sup>®</sup>, Dinâmica e Cinética(?). Os solventes foram destilados de acordo com os métodos descritos na literatura (PERRIN; AMAREGO, 1996). Deste modo, o hexano e acetato de etila foram purificados através da destilação fracionada utilizando um sistema de coluna de *Vigreux*<sup>®</sup>. O acompanhamento da reação foi realizada através de cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando placas prontas de sílica-gel contendo indicador fluorescente F<sub>254</sub>. Para revelação da CCD foi utilizado solução etanólica ácida [(EtOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (9,5:0,5)] sob vapor aquecido. Para cromatografia em coluna foi utilizado sílica-gel 60 (*Merck*, 70-230 *mesh*) como fase estacionária e sistemas hexano/acetato de etila como fase móvel. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram registrados em um espectrômetro *VARIAN*<sup>®</sup> modelo *Unity*

Plus de 300 MHz, enquanto que o espectro no infravermelho foi registrado em um espectrofotômetro de IV com transformada de Fourier no instrumento Bruker Modelo IFS66.

#### ***Estudo da influência do tipo de argila na reação de acetilação do 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose***

Em um balão de fundo redondo com capacidade para 25 mL, contendo 1 mL de anidrido acético, foram adicionados o 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose (65 mg; 0,25 mmol) e 100% m/m da respectiva argila (montmorillonita K-10 ou KSF). A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente ( $28\pm 2^\circ\text{C}$ ) e o progresso da reação foi acompanhado por CCD. Após o término da reação, foi adicionado 10 mL de acetato de etila no balão. A fase orgânica foi transferida para um funil de separação e lavada com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 25 mL), sendo posteriormente seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro. O solvente foi filtrado, evaporado sob pressão reduzida e produto purificado por cromatografia em coluna em um sistema eluente hexano/acetato de etila (7,5:2,5).

#### ***Estudo da influência da quantidade de argila montmorillonita K-10 na reação de acetilação do 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose***

Em um balão de fundo redondo com capacidade para 25 mL, contendo 1 mL de anidrido acético, foram adicionados o 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose (65 mg; 0,25 mmol) e a montmorillonita K-10 (nas seguintes proporções: 0%, 5%; 10%; 25%; 50%; 75%; 100%; 150%; 200% m/m). A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente ( $28\pm 2^\circ\text{C}$ ) e o progresso da reação foi acompanhado por CCD. Após o término da reação, foi adicionado 10 mL de acetato de etila no balão. A fase orgânica foi transferida para um funil de separação e lavada com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 25 mL), sendo posteriormente seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro. O solvente foi filtrado, evaporado sob pressão reduzida e o produto purificado por cromatografia em coluna em um sistema eluente hexano/acetato de etila (7,5:2,5).

### **Resultados e discussão**

O estudo das condições reacionais da reação de acetilação do 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose foi iniciado avaliando a influência de diferentes argilas. Neste estudo, foram utilizadas as argilas: montmorillonita K-10 e montmorillonita KSF. Foi constatado que as montmorillonitas K-10 e KSF catalisaram a reação, levando ao produto acetilado em rendimentos de 95 e 93%, respectivamente. No entanto, o tempo reacional utilizando a montmorillonita K-10 foi de 7,5 minutos, enquanto que utilizando a montmorillonita KSF foi de 60 minutos. Esta grande diferença do tempo reacional pode ser justificada, provavelmente, devido à diferença da acidez da montmorillonita K-10 e KSF.

Diante deste resultado, partiu-se para o estudo da influência da quantidade de montmorillonita K-10 na reação de acetilação do 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose. As quantidades de montmorillonita K-10 avaliadas foram: 0%, 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 100%, 150%, e 200% m/m. Foi constatado que a reação de acetilação não acontece na ausência da montmorillonita K-10 (0% m/m), e que o tempo aumentou drasticamente (de 2,5 para 300 minutos) quando a quantidade de montmorillonita K-10 diminuiu de 200 a 5% m/m, ou seja, o tempo aumentou. O rendimento da reação de acetilação utilizando: 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 100%, 150%, 200% m/m de montmorillonita K-10, foi de: 60, 86, 90, 91, 90, 95, 86, 80%, respectivamente. Deste modo, o melhor resultado foi obtido utilizando 100% m/m de montmorillonita K-10 na reação de acetilação, uma vez que, o produto 6-O-acetil-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose foi obtido com 95% de rendimento após 7,5 minutos de reação.

O 6-O-acetil-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose foi caracterizado por rotação específica e RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , cujos os dados obtidos foram: rotação específica:  $[\alpha]_D^{25} - 44,1$  (c 1,0, MeOH); no espectro

de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  5,55 (*d*, 1H,  $J_{3,4} = 5,08$  Hz, H-3), 4,61 (*dd*, 1H,  $J_{5,4} = 2,36$  Hz,  $J_{5,8} = 7,80$  Hz, H-5), 4,32 (*dd*, 1H,  $J_{4,3} = 5,08$  Hz,  $J_{4,5} = 2,36$  Hz, H-4), 4,23 (*dd*, 1H,  $J_{8,5} = 7,84$  Hz,  $J_{8,9} = 1,96$  Hz, H-8), 4,2-4,0 (*m*, 3H, H-9, H-10, H-10'), 2,1 (*s*, 3H, -OAc), 1,51 (*s*, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,44 (*s*, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,33 (*s*, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,32 (*s*, 3H, -CH<sub>3</sub>); no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  170,9; 109,6; 108,0; 96,3; 71,1; 70,7; 70,4; 65,9; 63,4; 26,0; 25,9; 24,5; 20,9..

### Conclusões

Em suma, foi desenvolvido um método simples rápido e eficiente para a reação de acetilação do 1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose utilizando 100% m/m de montmorillonita K-10, como catalisador, livre de solvente. Adicionalmente, este método levou ao 6-*O*-acetil-1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose após 7 minutos de reação com 95 % de rendimento, sendo este um método alternativo as várias metodologias disponibilizadas na literatura.

**Palavras-Chave:** Carboidrato, Reação de acetilação; Montmorillonita K-10.

**Fomento:** CNPQ, CAPES, UFCG-CES.

### Referências

- ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa Cylindrica*). *SciELO*, 15, 24196, 2005.
- BONDUELLE, C.; LECOMMANDOUX, S. Synthesis of Hydrophobic Carbohydrate Polymers and Their Formation of Thermotropic Liquid Crystalline Phases. *Biomacromolecules*, 13, 2973, 2013.
- CADARS, S.; GUÉGAN, R.; GARAGA, M. N.; BOURRAT, X.; FORESTIER, L. L.; FAYON, F.; HUYNH, T. V.; ALLIER, T.; NOUR, Z.; MASSIOT, D. *Chem. Mater.* 24, 4376, 2012.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, FERNANDO C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 623-638, abril, 2009.
- PERRIN, D. D.; AMAREGO, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals, 3<sup>a</sup> ed., Pergamon Press: Oxford, 1996.
- POMIN, V. H.; MOURÃO, P. A. S. Carboidratos. **Ciência Hoje**. Rio de Janeiro, v. 39, n. 233, p. 24, 2006.
- SILVA, V. L. Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose. UFRN, 2014.