

## Síntese e caracterização por RMN de derivados da D-ribonolactona: abordagem experimental para cursos de graduação.

Franciela A. Soares (PG), Henri S. Schrekker (PQ) e Gustavo P. Silveira\* (PQ).

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 91501-970.

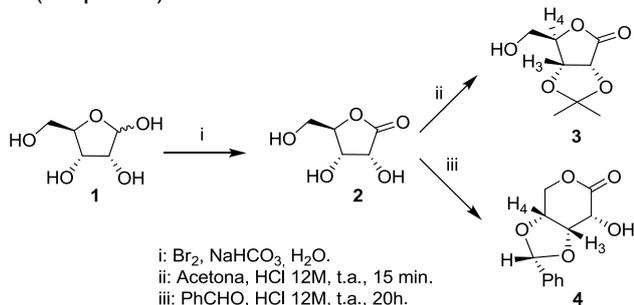
\*gustavo.silveira@iq.ufrgs.br

Palavras Chave: D-ribonolactona, oxidação e proteção de carboidratos, 2D RMN, experimentos de síntese orgânica.

### Introdução

A química de carboidratos vinha sendo pouco explorada nos cursos de graduação devido às dificuldades relacionadas à sua síntese e caracterização. Porém, com o aperfeiçoamento das técnicas de RMN e devido ao apelo biológico<sup>1</sup> e sintético destas moléculas, essa realidade está mudando.

D-ribose (**1**) é um sacarídeo natural, de fácil acesso e baixo custo. Portanto, adequada para práticas de síntese orgânica. Contudo, a existência de seis tautômeros dessa molécula dificulta uma simples análise de RMN-<sup>1</sup>H. Todavia, a oxidação do centro anomérico de **1** pode reduzir essa complexidade transformando a função hemiacetal em uma lactona **2** (Esquema).



**Esquema.** Oxidação da D-ribose (**1**) e síntese dos derivados da D-ribonolactona (**2**).

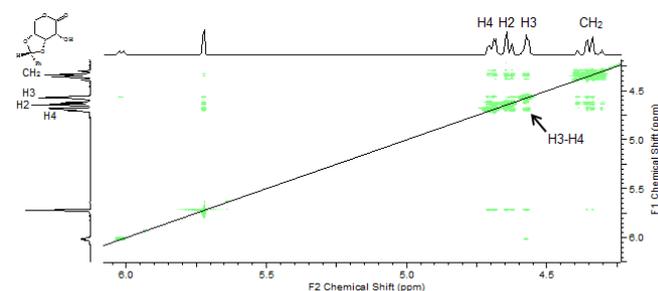
Esta proposta de ensino de laboratório envolve a preparação da D-ribonolactona (**2**) pela oxidação da D-ribose (**1**) com bromo molecular.<sup>1</sup> Subsequente tratamento de **2** em meio ácido com acetona ou benzaldeído leva ao isopropilideno 1,4-lactona<sup>2</sup> **3** (produto cinético) e zinner 1,5-lactona<sup>3</sup> **4** (produto termodinâmico), respectivamente (Esquema). Caracterizações e elucidções estruturais através de técnicas de RMN 1H e NOESY permitem a solidificação de importantes conceitos sintéticos e espectroscópicos abordados nas disciplinas teóricas de Química Orgânica.

### Resultados e Discussão

A correta atribuição estrutural de acetais derivados de **2** sempre é alvo de debates devido a

37<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

possibilidade de formação de lactonas de 5 e 6 membros.<sup>3</sup> A técnica de NOE permite verificar interações entre hidrogênios espacialmente próximos numa molécula. Assim, interação entre os hidrogênios H3-H4 permitem a identificação do tamanho do anel da lactona. Para derivados da D-ribonolactona (**2**), sinais fracos ou inexistentes são características de lactonas de cinco membros, como **3**, onde H3 e H4 encontram-se em lados opostos da lactona. Já, para o derivado **4** (lactona de seis membros, Zinner), H3 e H4 apresentam ângulo diedral próximo 0° fazendo com que os mesmos estejam espacialmente próximos resultando em sinais de média intensidade (Figura).



**Figura.** RMN <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H (NOESY), 400MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub> e D<sub>2</sub>O para o zinner **4**.

### Conclusões

Esta proposta experimental permitiu através de uma rota sintética simples e reagentes de baixo custo a consolidação de conceitos importantes de química orgânica como: oxidação e proteção seletiva, formação de produto cinético *versus* termodinâmico e técnicas 1D e 2D de RMN para elucidções estruturais complexas. O experimento foi testado por dois semestres no Instituto de Química da UFRGS envolvendo um total de treze alunos do último ano de graduação em Química.

### Agradecimentos

Dep. Química Orgânica – IQ/UFRGS.

<sup>1</sup> Williams, J. D.; Kamath, V. P.; Morris, P. E.; Townsend, L. B. *Org. Synth. Coll.* **2009**, *11*, 88–92.

<sup>2</sup> Sá, M. M.; Silveira, G. P.; Castilho, M. S.; Pavão, F.; Oliva, G. *Arkivoc.* **2002**, *8*, 112.

<sup>3</sup> Sá, M. M.; Silveira, G. P.; Caro, M. S. B.; Ellena, J. J. *Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 18.