

SACAROSE NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA ORGÂNICA DE GRADUAÇÃO

Vitor F. Ferreira* e Fernando C. Silva

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Outeiro de São João Batista s/n, 24020-150 Niterói - RJ

Clarissa C. Perrone

Divisão de Química Orgânica, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, 20081-310 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 22/9/00; aceito em 10/5/01

SUCROSE IN UNDERGRADUATE ORGANIC CHEMISTRY LABORATORY. An experiment showing the readily available disaccharide (sucrose) as reagent for experiments in undergraduate chemistry laboratory is described. The preparation of 2,3:4,5-di-*O*-isopropylidene- β -D-fructopyranose from sucrose is very simple, uses low cost materials, requires two periods of 4 hours and is useful for classroom support in undergraduate courses.

Keywords: chemical education; carbohydrate; sucrose; fructose.

A inter-relação entre o conhecimento adquirido em química através de estudos teóricos e a experimentação laboratorial¹, quando realizada de forma bem clara e coordenada permite ao aluno a construção de conceitos de forma mais sólida e com um maior relacionamento entre os tópicos teóricos. Neste sentido, o laboratório de química experimental é a grande oportunidade que os alunos têm de ter contato com o mundo real da química, que se bem conduzida, leva ao aprofundamento do aprendizado de diversos temas pouco explorados em sala de aula como, por exemplo, processos de separação e técnicas espectroscópicas². Porém, o custo dos reagentes químicos, aliado a uma dificuldade de importação, torna a química orgânica experimental onerosa para os cursos de graduação em química, farmácia e engenharia química. A busca por melhores métodos experimentais^{3,4}, computacionais⁵ ou experimentos ricos em subsídios para discussões teóricas utilizando reagentes de baixo custo e de fácil aquisição, tem sido um tema bastante investigado nas diversas áreas da química⁶⁻⁸. Não obstante, ainda dispõem-se de poucos experimentos em livros e artigos^{9,10} com estas características em química orgânica.

Neste trabalho apresentamos um experimento simples de ser efetuado no laboratório e com considerável subsídio para discussões teóricas, a partir da sacarose (açúcar), que é um carboidrato muito comum no cotidiano de todos.

Os carboidratos existem difundidos em toda natureza e alguns existem praticamente puros, tais como: sacarose, glicose, frutose, amido e celulose, este último no algodão, madeira e papel¹¹. Em termos de volume de produção mundial, os carboidratos ficam atrás apenas dos óleos vegetais. Cerca de 95 % da biomassa produzida na natureza é formada de carboidratos (200 bilhões de toneladas). Apesar desta enorme quantidade, apenas 3 % são usadas pelo homem. O resto se decompõe e é reciclado pela natureza. Na utilização industrial, excluindo a alimentação, essa percentagem cai muito mais e seu uso é restrito a alguns mono e dissacarídeos de baixo peso molecular. Esses carboidratos de baixos pesos moleculares são extremamente atrativos como matéria-prima para experimentos laboratoriais de química, devido aos seguintes aspectos: disponibilidade em grandes quantidades, baixos custos, produtos oriundo de tecnologia renováveis e ecologicamente adequados.

A sacarose (**1**), um dissacarídeo conhecido desde o ano 200 A. C.¹², é o carboidrato cristalino mais abundante na natureza¹³.

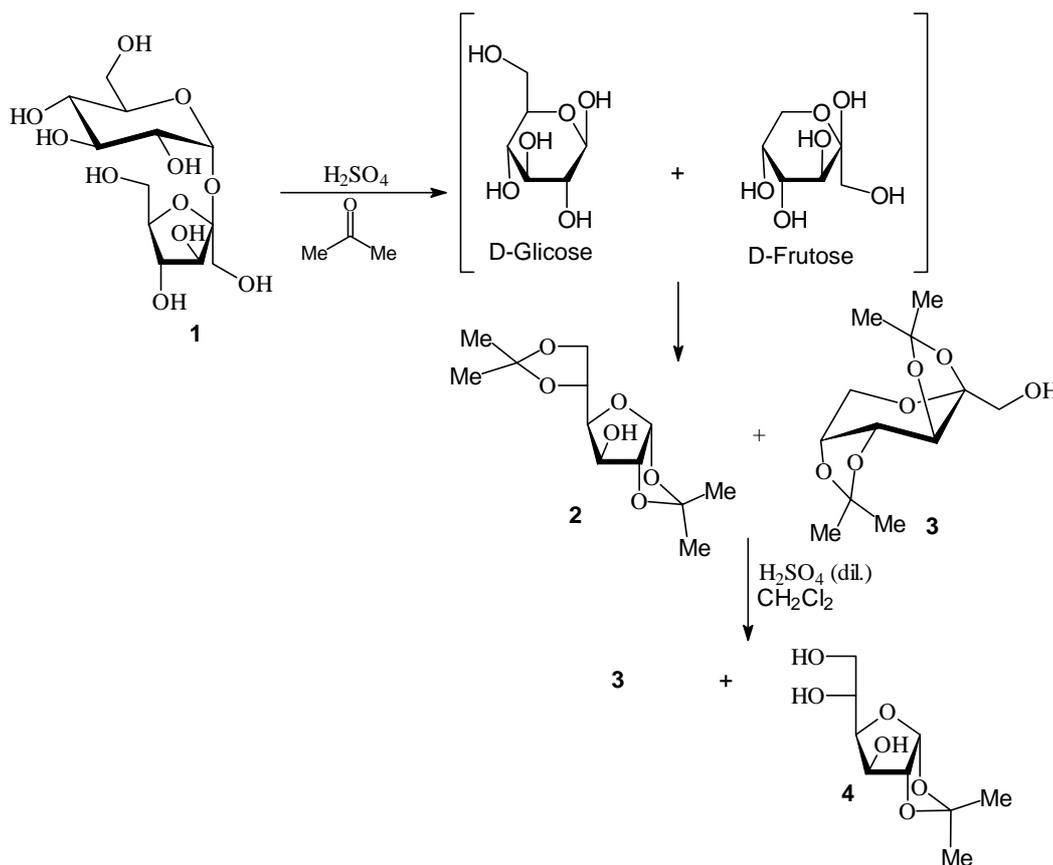
É produzido em larga escala por diversos países (100.000 ton/ano), principalmente o Brasil, onde custa R\$ 0,50/Kg. A hidrólise da sacarose em meio ácido produz um mistura equimolecular de D-Glicose (aldose) e D-frutose (cetose), conhecida como açúcar invertido¹⁴, por ter a rotação óptica invertida em relação à substância **1** (Esquema 1). Devido à proporção (1:1), juntamente com sua solubilidade em água, estes dois carboidratos são de difícil separação por métodos convencionais.

No experimento proposto, a sacarose (**1**, açúcar comercial) é hidrolisada em meio ácido utilizando a acetona como solvente e reagente. A glicose e a frutose formadas (ver Esquema 1) no meio reacional são imediatamente convertidas em seus respectivos diacetoneos¹⁵ **2** (1,2:5,6-di-*O*-isopropilideno- α -D-glicofuranose) e **3** (2,3:4,5-di-*O*-isopropilideno- α -D-frutopiranosose)¹⁶. Estes diacetoneos também são de difícil separação, pois ambos são bem solúveis em solventes orgânicos e têm Rfs similares na cromatografia em camada fina. Porém, a hidrólise seletiva do acetal das posições 5 e 6 do diacetoneo **2** leva ao monoacetoneo **4**, que é bem solúvel em água. Desta forma, é possível separar o diacetoneo da frutose (**3**), que fica solubilizado no solvente orgânico (Esquema 1). Esta diferença na velocidade de hidrólise entre **2** e **3** está relacionada com tipo de acetal. Na substância **2** o acetal está localizado em cadeia lateral com carbono primário (C-6 da glicose) facilitando a hidrólise do mesmo.

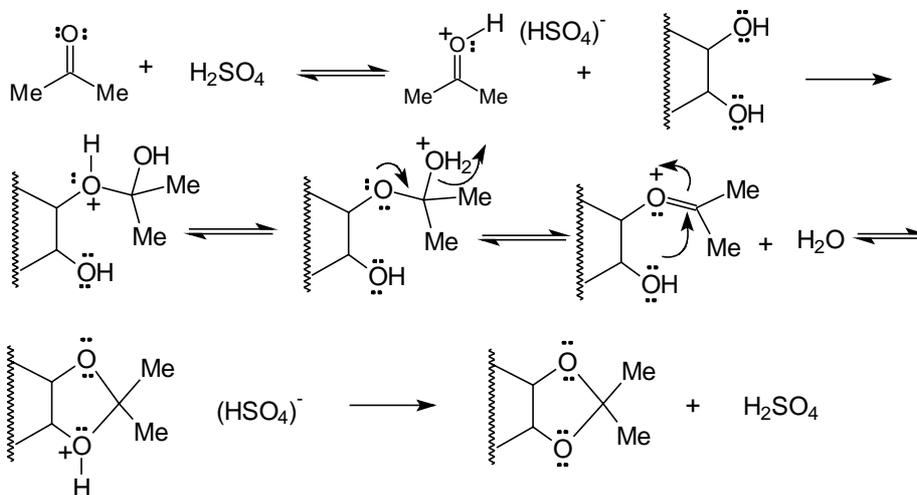
De um modo geral, o mecanismo de formação de um acetal envolve uma dupla adição de um diol vicinal à acetona protonada (Esquema 2). É interessante observar que os acetoneos são importantes derivados dos carboidratos e, particularmente, o diacetoneo da frutose **3** tem sido utilizado pelo nosso grupo de pesquisa como auxiliar de quiralidade e catalisador quiral em síntese assimétrica¹⁷. Esta área da química é uma das fronteiras atuais da química orgânica cujo objetivo principal é a preparação de substâncias enantiomericamente puras através da síntese exclusiva ou preferencial de um estereoisômero^{18,19}.

Dependendo do material que está sendo explorado na parte teórica, este experimento pode ser utilizado para ilustrar os seguintes temas: a) o mecanismo de hidrólise de dissacarídeos (tema: carboidratos); b) o mecanismo de formação de acetal e sua cinética de hidrólise (tema: reação de acetalização de aldeído e cetona); c) a separação por diferença de solubilidade (tema: técnicas de separação); d) mostrar no ensino graduação que carboidratos são substâncias vinculadas aos álcoois, aldeídos e cetonas e e) uso de grupos protetores em química orgânica. Deve-se ressaltar que um grupo protetor²⁰ é um grupo destinado a bloquear um determinado

*e-mail: cegvito@vm.uff.br



Esquema 1. Obtenção do diacetone 3 a partir da sacarose (1).



Esquema 2. Mecanismo geral de formação de acetonídeos.

grupo funcional contra reações indesejadas em uma determinada etapa. Normalmente este grupo é removido em etapas posteriores. O uso desta estratégia em síntese orgânica introduz duas etapas a mais na síntese e, portanto seu uso deve ser evitado ao extremo. Um grupo de proteção para ser considerado ideal deve ser estável frente a várias condições experimentais e de fácil remoção em condições brandas.

Em resumo, este é um experimento simples de ser realizado em dois períodos de 4 h de laboratório, utiliza materiais de baixo custo, as vidrarias utilizadas e equipamentos são comuns em todos os laboratórios e produz a substância 3 que é de fácil cristalização.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2,3;4,5-di-O-isopropilideno-β-D-frutopiranosose (3)

Em erlenmeyer de 500 mL, uma mistura de açúcar comercial (15 g, 44,8 mmol) e acetona (200 mL) é resfriada externamente com gelo até cerca de 5 °C e agitada vigorosamente (pode utilizar agitador mecânico ou magnético). A seguir é adicionado lentamente ácido sulfúrico concentrado (8 mL). Em seguida a mistura é adicionalmente agitada por mais 2 h e 30 min à temperatura ambiente. O meio reacional é então resfriado até atingir uma temperatura entre 0 – 10 °C e neutralizado

com NaOH 50% p/v. O pH neutro final da solução deve ser controlado com a adição de solução saturada de Na₂CO₃. Os sólidos (Na₂SO₄ e sacarose não reagida) são removidos por filtração em papel. A solução é evaporada sob pressão reduzida (a temperatura do banho não deve ultrapassar os 55 °C)²¹, obtendo-se um xarope amarelo claro contendo a mistura dos diacetoneídeos **2** e **3**. Pode-se interromper o experimento na solução filtrada ou no xarope, que devem ser estocados no refrigerador até a próxima aula.

Em erlenmeyer de 500 mL o xarope anterior é dissolvido em diclorometano (200 mL) e adicionado 200 mL de uma solução de H₂SO₄ (0,5 mol/L). A mistura é fortemente agitada durante 2 horas (não se deve ultrapassar esse tempo), a fase orgânica é separada, lavada com solução saturada de NaHCO₃ (1 x 50 mL), com água (4 x 50 mL) e seca com sulfato de sódio anidro. Em seguida, o solvente é evaporado (pode ser sob pressão reduzida) até obtenção de um sólido branco, o qual é recristalizado em hexano, com filtração à quente em carvão ativo. O produto **3** foi obtido (3,8 g) sob forma de agulhas finas (p.f 97 °C, lit. 95-96 °C)²² em 33% de rendimento.

(**3**): I.V. ν_{\max} (KBr, cm⁻¹): 3290 (OH); 1380; 1370 (metilas geminadas); RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ): 1,35 (s, 3H, CH₃); 1,39 (s, 3H, CH₃); 1,47 (s, 3H, CH₃); 1,55 (s, 3H, CH₃); 2,13 (ddd, $J = 0,6$, $J = 5,3$, $J = 7,8$ Hz, 1H, OH); 3,64 - 3,72 (sm, 2H, H₁ e H_{1'}); 3,77 (dd, $J = 0,7$, $J = 13,1$ Hz, 1H, H₆); 3,92 (dd, $J = 2,1$, $J = 13,1$ Hz, 1H, H₆); 4,24 (ddd, $J = 8,0$, $J = 2,1$, $J = 0,7$ Hz, 1H, H₅); 4,34 (d, $J = 2,8$, 1H, H₃); 4,61 (dd, $J = 2,8$, $J = 8,0$ Hz, 1H, H₄).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida ao aluno Fernando C. da Silva. A UFF, INT e a FAPERJ pelos recursos financeiros. Especiais agradecimentos ao Prof. João Augusto de M. Gouveia-Matos (IQ-UFRJ) pelas valiosas sugestões na elaboração deste texto.

REFERÊNCIAS

1. Hamelin, R.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 68.
2. Bieber, L. W.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 605.
3. Imamura, P. M.; Baptistella, L. H. B.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 270.
4. Reis, C.; Andrade, J. C.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 313.
5. Machado, B. C.; Machado, S. P.; Herrera, J. O. M.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 250.
6. Pereira, M. P. B. A.; *Quim. Nova* **1989**, *12*, 182.
7. Soares, B. G.; Pires, D. X.; Souza, N. A.; *Quim. Nova* **1987**, *10*, 27.
8. Vianna, J. F.; Sleet, R. J.; Jonhstone, A. H.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 280.
9. Ferreira, V. F.; *Quim. Nova na Escola* **1996**, 35.
10. Cunha, A. C.; Pereira, L. O. R.; de Souza, M.C.B.V.; Ferreira, V.F.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 79.
11. Ferreira, V.F.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 267.
12. Rossiter, B. T.; Swingle, M. M.; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771.
13. Khan, R.; *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 833.
14. Snyder, C. H.; *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*; 2nd Ed. John Wiley & Sons, USA, 1995, p. 439-446.
15. a) Acetonídeos são substâncias derivadas da reação entre dióis, preferencialmente vicinais, e acetona catalisada por ácido. b) de Belder, A. N.; *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1965**, *20*, 219. c) Brady Jr, R. F.; *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1971**, *26*, 197. d) Brady Jr, R. F.; *Carbohydr. Chem.* **1979**, *15*, 35. e) Wolfrom, M. L.; Diwadka, Gelas, Horton, D.; *Carbohydr. Chem.* **1974**, *35*, 87.
16. Fischer, E.; *Ber.* **1885**, *28*, 1145.
17. a) Ferreira, V. F.; Costa, P. R. R.; Pinheiro, S.; Filho, H. C. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 67. b) Pinheiro, S.; Pedraza, S. F.; Peralta, M. A.; Carvalho, E. M.; Farias, F. M. C.; Ferreira, V. F.; *J. Carbohydr. Chem.* **1998**, *17*, 901. c) Ferreira, M. L. G.; Pinheiro, S.; Ferreira, V. F.; Perrone, C. C.; Costa, P. R. R.; *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2671. d) Ferreira, V. F.; Perrone, C. C.; Pinheiro, S.; Costa, P. R. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 266.
18. S. Pinheiro; V. F. Ferreira; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 312.
19. Ferreira, V. F.; Barreiro, E. L. J.; Costa, P. R. R.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 647.
20. a) Greene, T. W.; *Protective Group in Organic Synthesis*; Wiley, NY, 1981. b) Schelhaas, G.; Waldmann, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2056.
21. Esta evaporação pode ser realizada com bomba de vácuo do tipo trompa d'água.
22. a) Bell, D. J.; *J. Chem. Soc.* **1947**, 1461. b) Chittenden, G. J. F.; Verhart, C. C. J.; Carls, M. G. C.; Zwanenburg, B.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *11*, 348.