

XU Congresso Fluminense de Iniciação Científica e Tecnológica

28^o

Encontro de Iniciação Científica da UENF

20^o

Circuito de Iniciação Científica do IFFluminense

16^a

Jornada de Iniciação Científica da UFF



U III Congresso Fluminense de Pós-Graduação

23^a

Mostra de Pós-Graduação da UENF

8^a

Mostra de Pós-Graduação do IFFluminense

8^a

Mostra de Pós-Graduação da UFF

Estudo da reação de oxidação de 1,2-O-Isopropilideno- α -D-glicofuranose com ácido tricloroisocianúrico

Mayk de Souza Rangel, Leda Mathias, Carlos Roberto Ribeiro Matos

A oxidação de álcoois para obtenção de cetonas é uma das reações fundamentais em química orgânica, visto que as substâncias carboniladas possuem um padrão de reatividade muito variável, sendo comum a presença de grupo carbonila na estrutura de biomoléculas e metabólitos de todos os seres vivos. Apesar dos métodos mais utilizados para oxidação de álcoois possuírem altos rendimentos e seletividade, ainda sofrem desvantagens com o uso de reagentes caros e tóxicos. Uma alternativa a ser empregada seria o ácido tricloroisocianúrico (ATCC) para oxidação de álcoois secundários na presença de primários. O ATCC é um oxidante amplamente utilizado como “cloro sólido de piscina”, de fácil disponibilidade no comércio. O objetivo deste trabalho é estudar a regioseletividade da reação de oxidação do 1,2-O-Isopropilideno- α -D-glicofuranose (**1**) utilizando o ATCC, visando à síntese do 1,2-O-Isopropilideno-5-ceto- α -D-glicofuranose, um intermediário de síntese já empregado na síntese da desoxinojirimina. A substância **1** foi obtida em duas etapas a partir da glicose (**2**). Inicialmente **2** foi tratado com acetona e iodo obtendo o derivado 1,2:5,6-di-O-isopropilideno- α -D-glicofuranose (**3**). A hidrólise seletiva do 5,6-acetal de **3** com AcOH/H₂O (1:1) forneceu **1** com rendimento global de 70%. A reação de oxidação de **1** com o reagente ATCC na presença de piridina foi realizada utilizando MeCN e MeCN:H₂O (1:1) em temperatura ambiente e MeCN à 80 °C. A substância **1** possui três grupos hidroxilas, dois álcoois 2^{ários} e um 1^{ário}. Então foram utilizadas quantidades estequiométricas suficientes para oxidar apenas uma das hidroxilas. As reações foram monitoradas por CG-EM. A reação utilizando MeCN à 80 °C apresentou melhor conversão do reagente em produtos. O produto majoritário foi uma lactona, oriunda da reação de dupla oxidação, provavelmente ocorreu oxidação na hidroxila 1^{ária} e ciclização formando um hemiacetal e este foi oxidado a lactona. Apesar de a literatura informar que álcoois secundários na presença de álcoois primários, são bem mais reativos, não foi observada essa seletividade nas reações. Assim, decidiu-se inserir um grupo de proteção em uma das hidroxilas 2^{árias}. Dessa forma um novo roteiro de síntese foi executado, iniciando com a reação de acetilação da substância **3**, com anidrido acético e piridina e com posterior reação de hidrólise do 5,6-acetal fornecendo 1,2-O-isopropilideno-3-O-acetil- α -D-glicofuranose (**4**) em 86% de rendimento. Assim com o reagente **4** será avaliado a reação de oxidação de um derivado contendo apenas um álcool primário em C-6 e um álcool secundário em C-5.

Instituição do Programa de IC, IT ou PG: Universidade Estadual do Norte-Fluminense Darcy Ribeiro

Eixo temático: Ciências Exatas da Terra

Fomento da bolsa: UENF, FAPERJ, CAPES, CNPq

ORGANIZAÇÃO E REALIZAÇÃO:



APOIO:



XV Congresso Fluminense de Iniciação Científica e Tecnológica

28^o

Encontro de Iniciação Científica da UENF

20^o

Circuito de Iniciação Científica do IFFluminense

16^a

Jornada de Iniciação Científica da UFF



UIII Congresso Fluminense de Pós-Graduação

23^a

Mostra de Pós-Graduação da UENF

8^a

Mostra de Pós-Graduação do IFFluminense

8^a

Mostra de Pós-Graduação da UFF

Study of the oxidation reaction of 1,2-O-Isopropylidene- α -D-glucofuranose with trichloroisocyanuric acid

Mayk de Souza Rangel, Leda Mathias, Carlos Roberto Ribeiro Matos

The oxidation of alcohols to obtain acetone is one of the fundamental reactions in organic chemistry, since carbonyl substances have a highly variable reactivity pattern, with the presence of a carbonyl group being common in the structure of biomolecules and metabolites of all living beings. Although the most used methods for oxidation of alcohols have high yields and selectivity, they still suffer disadvantages with the use of expensive and toxic reagents. An alternative to be used would be trichloroisocyanuric acid (TCCA) for oxidation of secondary alcohols in the presence of primary ones. The ATCC reagent is an oxidant widely used as “solid swimming pool chlorine”, which is readily available commercially. The objective of this work is to study the regioselectivity of the oxidation reaction of 1,2-O-Isopropylidene- α -D-glucofuranose (**1**) using TCCA, aiming at the synthesis of 1,2-O-Isopropylidene-5-keto- α -D-glucofuranose, a synthesis intermediate already used in the synthesis of deoxyojirimine. Substance **1** was obtained in two steps from glucose (**2**). Initially **2** was treated with acetone and iodine obtaining the 1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucofuranose derivative (**3**). Selective hydrolysis of the 5,6-acetal of **3** with AcOH/H₂O (1:1) provided **1** in 70% overall yield. The oxidation reaction of **1** with the ATCC reagent in the presence of pyridine was performed using MeCN and MeCN: H₂O (1:1) at room temperature and MeCN at 80 °C. Substance **1** has three hydroxyl groups, two 2ary alcohols and one 1ary alcohol. Then enough stoichiometric amounts were used to oxidize only one of the triol hydroxyls. Reaction products were monitored by GC-MS. The reaction using MeCN at 80 °C showed better conversion of the reagent into products. The major product was a lactone, originating from the double oxidation reaction, probably occurring oxidation in the 1ary hydroxyl and cyclization forming a hemiacetal and this was oxidized to lactone. Although the literature informs that secondary alcohols in the presence of primary alcohols are much more reactive, this selectivity in the reactions was not observed. Thus, it was decided to insert a protection group in one of the 2ary hydroxyls. Thus, a new synthesis route was performed, starting with the acetylation reaction of substance **3**, with acetic anhydride and pyridine and with a subsequent hydrolysis reaction of the 5,6-acetal, yielding 1,2-O-isopropylidene-3-O-acetyl- α -D-glucofuranose (**4**) in 86% yield. Thus, with reagent **4**, the oxidation reaction of a derivative containing only a primary alcohol at C-6 and a secondary alcohol at C-5 will be evaluated.

Institution of the CI, IT or PG Program: State University of North-Fluminense Darcy Ribeiro

Thematic axis: Exact Earth Sciences

Scholarship promotion: UENF, FAPERJ, CAPES, CNPq

ORGANIZAÇÃO E REALIZAÇÃO:



APOIO:

