

Síntese de selenocarboidratos derivados da *D*-xilose

Diogo S. Lüdtke (PQ),^{a,*} Lucas V. Croffi (IC),^a Márcio W. Paixão (PQ)^b e Hélio A. Stefani (PQ)^a
dsludtke@usp.br

^a Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, SP, Brasil, ^b Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP, Brasil

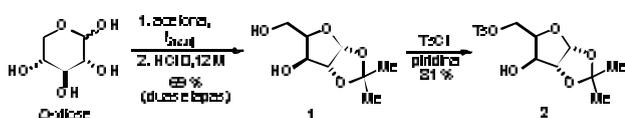
Palavras-chave: selênio, carboidratos, xilose, compostos quirais

Introdução

A síntese de compostos orgânicos de selênio tem sido alvo de um interesse crescente nos últimos anos, principalmente devido ao seu papel importante em um grande número moléculas com interessantes atividades biológicas, tais como selenoaminoácidos, selenoproteínas e selenocarboidratos.¹ Entretanto, pouca atenção tem sido dedicada à incorporação de átomos de selênio em carboidratos e o presente trabalho descreve os resultados preliminares da obtenção de seleno-carboidratos em uma rota sintética curta e eficiente. Além disso, esses compostos apresentam potencial para serem utilizados como ligantes quirais em catálise assimétrica.

Resultados e Discussão

A abordagem empregada para a síntese dos seleno-carboidratos, envolve a adequada funcionalização da *D*-xilose, para a posterior introdução do grupamento organosselênio. Inicialmente, o carboidrato foi tratado com acetona, na presença de quantidades catalíticas de I_2 , levando ao bis-acetal piranosídico, que foi hidrolisado seletivamente com HCl 0,12M, fornecendo o diol **1** em 69 % de rendimento. Posteriormente, a hidroxila primária foi tosilada, mediante tratamento com cloreto de tosila em piridina, e o tosilato **2** foi obtido em 81 % de rendimento.



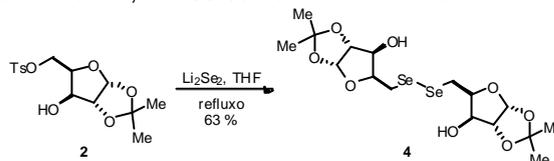
Com o tosilato **2** em mãos, partiu-se para a etapa de inserção do grupo organosselênio na estrutura do carboidrato, através de uma substituição do tosilato por espécies nucleofílicas de selênio, geradas a partir dos disselenetos correspondentes. Inicialmente, o disseleneto de difenila foi reduzido com $NaBH_4$, em etanol como solvente. O tosilato foi adicionado e o produto **3** foi obtido em apenas 21 % de rendimento. Modificando-se o solvente para uma mistura de THF/EtOH, observou-se uma melhora no rendimento e o hidróxi-seleneto **3** foi obtido em um rendimento de 55 %, à temperatura ambiente.

Um aumento na temperatura propiciou uma melhora significativa no rendimento da reação e, a 70 °C, o produto **3**, foi isolado em 83 % de rendimento. Em seguida estudou-se essa transformação com outros disselenetos e novamente, melhores resultados foram observados quando a reação foi conduzida sob aquecimento. Nessas condições, quando $R^1 = p$ -CIPh, o produto **3b** foi obtido em 83 % de rendimento, enquanto que o hidróxi seleneto **3c**, derivado do disseleneto de dibenzila, foi isolado com um rendimento de 72 %.

Tabela 1: Otimização das condições reacionais

#	R ¹	Solvente	Temp. (°C)	Rend. (%)
1	Ph (3a)	EtOH	25	21
2	Ph (3a)	THF/EtOH	25	55
3	Ph (3a)	THF/EtOH	70	83
4	<i>p</i> -CIPh (3b)	THF/EtOH	25	37
5	<i>p</i> -CIPh (3b)	THF/EtOH	70	81
6	Bn (3c)	THF/EtOH	25	34
7	Bn (3c)	THF/EtOH	70	72

Adicionalmente, o tratamento do tosilato **2** com Li_2Se_2 , em THF, sob refluxo, resultou na formação do disseleneto **4**, em 63 % de rendimento isolado.



Conclusões

A presente estratégia sintética permite incorporar grupos organosselênio na estrutura de carboidratos de maneira rápida e eficiente. A extensão dessa metodologia para outros substratos encontra-se em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq

¹ a) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255-6286. b) Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Paixão, M. W.;

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Alberto, E. E.; Stefani, H. A.; Juliano, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4260-4264.