

Abertura Regio e Estereosseletiva de Aziridinas Promovidas por Selenolato de Zinco em Meio Básico.

Karlla Gonçalves de Macêdo^{(IC)¹}, Elza P. Silva Rocha^{(IC)¹}, Olga Soares do Rêgo Barros^{(PQ)^{1*}}

Laboratório de Síntese Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CP 131 CEP 74001-970 - Goiânia - Goiás

Olgarb@quimica.ufg.br

Palavras chave: β -Seleno-aminas, selescisteínas, selenolato de zinco

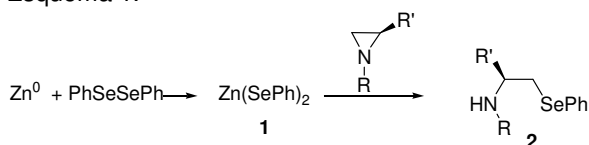
Introdução

Propriedades biológicas e farmacológicas de compostos organoselênio, tais como, antitumoral, antioxidante, antiviral e antioxidante vem sendo sistematicamente estudadas. Recentemente, há um crescente interesse na síntese de selenocisteínas e seus derivados, que são empregados como blocos construtores na síntese de selenoproteínas.¹

Neste trabalho, descrevemos uma metodologia para a obtenção de β -selenoaminas e selenocisteínas quirais, através de reações de abertura régio e estereosseletiva de aziridinas, promovidas por selenolatos de zinco gerados *in situ*. Outras metodologias de abertura estereosseletiva do anel aziridinico, geradas por agentes redutores como NaBH₄, LiBHET₃ ou por sais de índio ou zinco já foram reportadas.² Porém, oferecemos uma alternativa metodológica simples e barata e que apresenta um maior escopo reacional.

Resultados e Discussão

Selenoaminas são preparadas adicionando a uma solução previamente preparada de Zn(SePh)₂ 1 a partir de Zn⁰ e PhSeSePh em 1,4 dioxano ou THF a aziridina correspondente, produzindo o produto 2. Esquema 1.



Esquema 1. Abertura de aziridinas mediadas por selenolatos de zinco.

As reações se processam em 24h, em temperatura de refluxo do solvente 1,4 Dioxano. No entanto, melhores rendimentos são obtidos, quando adicionamos ao sistema reacional (NH₄OH). Observamos que, melhores rendimentos são obtidos quando as aziridinas estão funcionalizadas com o grupo *N*-BOC (*t*-butoxicarbonila). Estão em andamento no nosso grupo de pesquisa, as reações de abertura com aziridinas não funcionalizadas.

Tabela 1. Abertura Regio e Estereosseletiva de Aziridinas Promovidas por Selenolato de Zinco em Meio Básico

Entrada	R	R'	Y	Rend. *
a	BOC	CH ₂ Ph	Se	94%
b	BOC	CH ₂ Ph	S	70%
c	Tr	CO ₂ OMe	Se	40%
d	BOC	CH(CH ₃) ₂	Se	80%
e	BOC	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Se	83%
f	Ts	CH ₂ Ph	Se	58%

* PhSeSePh(0.5mmol), aziridina(0.5mmol)1,4 dioxano(1ml), NH₄OH(0.1ml)e Zn(0.5mmol)

Conclusões

Calcogenolatos de zinco, preparados pela inserção em disselenetos e dissulfeto, promove eficientemente a abertura de aziridinas de forma régio e estereo controladas, constituindo uma alternativa metodológica, pra a preparação de selenoaminas e selenocisteínas em bons rendimentos e em condições reacionais brandas. Devido à aplicação destes compostos como intermediários sintéticos em Síntese Orgânica e propósitos farmacológicos, principalmente para a síntese de selenoproteínas, acreditamos que esta metodologia pode ser de grande utilidade.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida (K.G.M) e financiamento concedido para este projeto.

¹ (a) Moroder, R. *J. Peptide Sci.* **2005**, *11*, 187-214. (b) Pegoraro, S.; Fiori, S.; Cramer, J.; Rudolph-Bohner, S.; Moroder, L. *Protein Sci.* **1999**, *8*, 1605-1613. (c) Fiori, S.; Pegoraro, S.; Rudolph-Bohner, S.; Cramer, J.; Moroder, L. *Biopolymers* **2000**, *53*, 550-654. (d) Stadman, T. C. *Annu.Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 83.

² Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão M. W.; Deobald, A M; Peppe, C ; Bottega, D.P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4305-4307