

# Reações de amidação via selenocarboxilato para a obtenção de glicoconjugados

Luana Silva (IC)\*, Ricardo F. Affeldt (PG), Diogo S. Lüttke (PQ)

luana\_spp@hotmail.com

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS

Palavras Chave: Selênio, Amidação, Selenocarboxilato,

## Introdução

O selênio é um micronutriente essencial e faz parte também da estrutura de proteínas que exercem importantes funções em organismos vivos, cuja química e bioquímica é comparável ao enxofre.<sup>1</sup> Compostos do tipo selenocarbohidratos apresentam interessantes atividades biológicas, além de serem versáteis ferramentas em síntese orgânica como intermediários para a obtenção de glicoconjugados.<sup>2</sup> Neste contexto, selenocarboxilatos podem ser gerados *in situ* para a obtenção de produtos contendo a ligação amida<sup>3</sup>, que é de suma importância do ponto de vista sintético e biosintético para a obtenção de peptídeos e proteínas.<sup>4</sup>

## Resultados e Discussão

Inicialmente, foi realizada a síntese de azidas glicosídicas derivadas dos carboidratos *D*-xilose, *D*-galactose e *D*-ribose. Estes compostos foram obtidos após 3 etapas reacionais com bons rendimentos envolvendo a proteção dos grupos hidroxila e substituição de um grupo tosilato com azida de sódio (Figura 1).

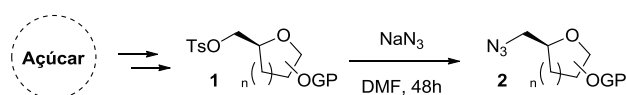


Figura 1. Síntese das azidas glicosídicas.

Posteriormente foram testadas condições reacionais para a obtenção do selenocarboxilato *in situ* através de reação entre selênio elementar, cloreto de benzoíla (**3**) e um agente redutor apropriado. Após é adicionada a azida derivada de carboidratos (**2**), como indicado na figura 2. Ao final da reação, são recuperados selênio elementar e nitrogênio gasoso, conforme esperado, resultando na formação da ligação amida de **5**.

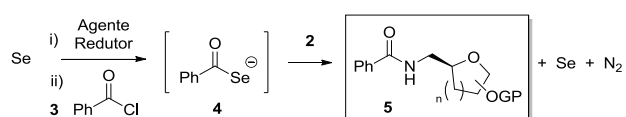


Figura 2. Reação de amidação mediada por selenocarboxilato.

Os resultados envolvendo a escolha de solvente, agente redutor, temperatura e tempo reacional estão indicados na tabela 1. Os maiores rendimentos foram obtidos ao se utilizar 4:1 equivalentes do

selenocarboxilato em relação a azida (entrada 9) utilizando THF como solvente. Esta condição foi utilizada para a variação do escopo reacional utilizando outros derivados de carboidratos (entradas 6,9 e 10).

Tabela 1. Condições reacionais para a amidação mediada por selenocarboxilato.

Ent.	Azida (eqv*)	Redutor	Tempo (h)	Temp. (°C)	Rend. (%)
1	<i>D</i> -xil (1:1)	NaBH <sub>4</sub>	24h	50°C	N.R.
2	<i>D</i> -gal (1:1)	NaBH <sub>4</sub>	24h	50°C	N.R.
3	<i>D</i> -xil (1:1)	LiEt <sub>3</sub> BH	24h	50°C	10%
4	<i>D</i> -xil (1:2)	LiEt <sub>3</sub> BH	24h	50°C	10%
5	<i>D</i> -xil (1:2) <sup>a</sup>	LiEt <sub>3</sub> BH	24h	66°C	N.R.
6	<i>D</i> -xil (1:4)	LiEt <sub>3</sub> BH	48h	50°C	14%
7	<i>D</i> -gal (1:2)	LiEt <sub>3</sub> BH	24h	50°C	25%
8	<i>D</i> -gal (1:2)	LiEt <sub>3</sub> BH	24h	66°C	65%
9	<i>D</i> -gal (1:4)	LiEt <sub>3</sub> BH	48h	50°C	80%
10	<i>D</i> -rib (1:4)	LiEt <sub>3</sub> BH	48h	50°C	50%

\*Número de equivalentes cloreto de benzoíla:azida

<sup>a</sup>Condições: THF/*t*BuOH

## Conclusões

Foram obtidas com sucesso novas amidas derivadas de carboidratos através da reação entre um selenocarboxilato gerado *in situ* com azidas glicosídicas. Os produtos obtidos apresentam alta funcionalidade e esta metodologia limpa e eficiente está sendo desenvolvida para a obtenção de moléculas mais complexas.

## Agradecimentos

FAPERGS, CNPq, CAPES.

<sup>1</sup> Wessjohann, L.A.; Schneider, A.; Abbas, M.; Brandt, W. *Biol. Chem.* **2007**, *388*, 997.

<sup>2</sup> Boutureira, O.; Bernardes, G. J. L.; Fernandez-Gonzalez, M.; Anthony, D. C.; Davis, B. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1432.

<sup>3</sup> Wu, X.; Hu, L. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8401.

<sup>4</sup> Vijaya R. Pattabiraman, V. R.; Bode, J. W. *Nature*, **2011**, *480*, 471.