



<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2013: SIC - XXV SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2013
<b>Local</b>	Porto Alegre - RS
<b>Título</b>	Carboidratos como plataforma quiral em síntese assimétrica
<b>Autor</b>	MAIRA FRIELINK IMMICH
<b>Orientador</b>	DIOGO SEIBERT LÜDTKE

Carboidratos são materiais quirais disponíveis em fontes naturais e, por isso, apresentam-se como matérias-primas de baixo custo e fácil obtenção. Eles podem ser utilizados como catalisadores em reações de indução assimétrica. O presente projeto tem como objetivo a síntese de ligantes quirais derivados de carboidratos e sua aplicação em reações de homo-alilação assimétrica de aldeídos. Os açúcares escolhidos para a síntese dos aminoálcoois que serão aplicados como ligantes foram a D-xilose e a D-glucosamina, sendo este último encontrado na natureza já com o grupamento amino de interesse.

Inicialmente, os esforços foram voltados para a síntese do ligante derivado da D-xilose. Realizou-se o tratamento desse carboidrato com acetona, na presença de quantidades catalíticas de iodo, fornecendo a di-isopropilideno-D-xilofuranose. O produto dessa reação foi hidrolisado seletivamente, com HCl diluído, ao diol correspondente em 69% de rendimento. Reação de tosilção seletiva da hidroxila primária foi obtida com p-TsCl em piridina, resultando no tosilato de interesse com 81% de rendimento. Esse tosilato foi, então, convertido na amina primária correspondente, através de duas reações, envolvendo substituição com azida de sódio, seguida da redução com trifenilfosfina e água. Os rendimentos obtidos foram de 80% e 70%, respectivamente.

Em seguida, iniciou-se a síntese do ligante quiral derivado da D-glucosamina. Utilizou-se a comercial N-acetil-D-glucosamina com metanol na presença de meio ácido. Em seguida, reagiu-se o açúcar com dimetóxi-benzeno e ácido paratolueno-sulfônico na presença de DMF. Obteve-se, então, dois anômeros - alfa e beta -, sendo alfa o majoritário devido à estabilização por efeito anomérico. Essas etapas combinadas apresentaram um rendimento de 62%. Após recristalização com éter etílico, isolou-se o anômero alfa e reagiu-se com KOH (solução 4M) e etanol, obtendo-se o produto com 76% de rendimento.

Sintetizados os ligantes, iniciaram-se os testes de homo-alilação assimétrica de aldeídos, com reagentes alil-metal gerados *in situ*. Reagiu-se 0,5 mmol de aldeído (benzaldeído e p-clorobenzaldeído) com 0,6 mmol de brometo de alila, na presença de 0,6 mmol de metal (Zn ou In) e 0,5 equivalente do ligante quiral derivado do carboidrato D-xilose ou D-glucosamina. Também testou-se a reação utilizando como ligante N-acetil-D-glucosamina (comercialmente disponível). Também avaliou-se a influência de meio aquoso e cloreto de amônio, utilizando solução saturada desse sal no meio de reação. Os rendimentos obtidos alcançaram 67% quando utilizou-se p-clorobenzaldeído na presença da solução saturada de cloreto de amônio.

As perspectivas para o projeto são a otimização da reação de homo-alilação assimétrica de aldeídos e o estudo da enantiosseletividade das reações, através de técnica de cromatografia líquida utilizando coluna quiral adequada.