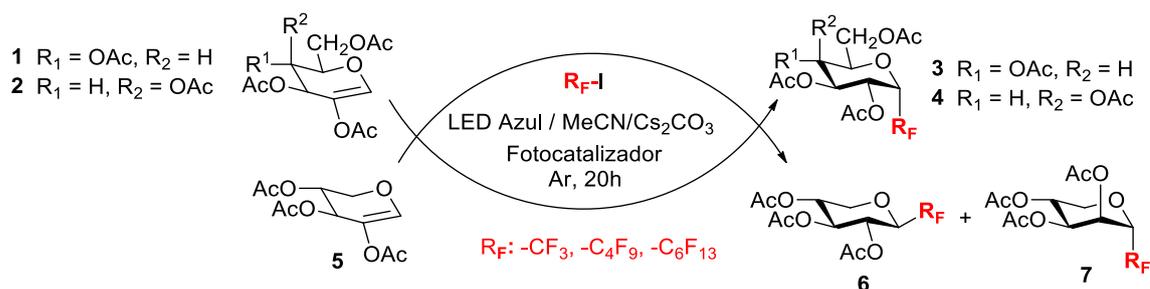


FLUORALQUILACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 2-ACETOXIGLICALES

Erwin W. Mora F., María L. Uhrig y Alberto Postigo.

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, CABA,
CP1113, Argentina, mora.erwin@gmail.com

Perfluoralquilación, fotocatalisis, carbohidratos.



La introducción de átomos de flúor o restos perfluoroalquílicos en sustratos orgánicos conduce a la reducción de la hidrofiliidad, aumentando la estabilidad oxidativa y la biodisponibilidad de la molécula. Estas características se consideran sumamente beneficiosas en el desarrollo de fármacos y de compuestos con actividad biológica en general.¹ En particular, los perfluoroalquil C-glicósidos presentan un gran potencial como inhibidores enzimáticos y/o como ligandos de lectinas, considerando su alta estabilidad en medios biológicos. En este trabajo nos propusimos investigar si los 2-acetoxiglicales, que han sido exhaustivamente empleados como donores de glicosilo en síntesis de oligosacáridos,² podían resultar sustratos convenientes de reacciones de perfluoroalquilación a través de mecanismos radicalarios por acción de la luz. Los derivados obtenidos podrían tener gran relevancia para su extrapolación en sistemas complejos tales como oligosacáridos.

En efecto, por tratamiento de los 2-acetoxiglicales (0.2 mmol), con un yoduro de perfluoroalquilo ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$, 4 equiv.), en presencia de Cs_2CO_3 y de $(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{PPy}]_2(\text{dtbPy}))\text{PF}_6$ (0.5 mol%) como fotocatalizador, bajo irradiando con LEDs azul ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$, 10 Watt) se pudieron obtener los C-glicósidos **3**, **4**, **6** y **7**, como productos de la adición del radical perfluoroalquilo al doble enlace de los glicales. Se llevaron a cabo pruebas con el propósito de elucidar el mecanismo de reacción interviniente. Se observó que se obtenía exclusivamente el C-glicósido de configuración α en el caso de los 2-acetoxiglicales derivados de hexosas, mientras que los derivados de pentosas dieron lugar a ambos anómeros.

Referencias:

- 1- Purser, S.; Moore, P.; Swallowb, S.; y Gouverneur. V. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 320–33
- 2- Alexei V. Demchenko Ed. En *Handbook of chemical glycosylation*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim