

# Novo Método de Discriminação Quiral Através de RMN $^{77}\text{Se}$

Roberta Ayres Oliveira\* (PG); Paulo H. Menezes (PQ); Ricardo O. Silva (PG); Simone M. C. Gonçalves (PQ)

ayresroberta@aol.com

Departamento de Química Fundamental- Universidade Federal de Pernambuco, Recife- PE, 50670-901

Palavras Chave: RMN  $^{77}\text{Se}$ , Excesso Enantiomérico, CDA

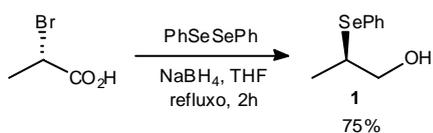
## Introdução

As metodologias para a determinação de excessos enantioméricos baseadas em Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) continuam sendo as mais importantes para a análise de moléculas quirais.<sup>1</sup> A determinação da pureza enantiomérica de uma determinada amostra utilizando RMN requer o uso de auxiliares quirais com o objetivo de converter a mistura dos enantiômeros em análise, na mistura dos diastereoisômeros correspondentes. Se a não-equivalência entre os sinais for suficientemente grande, a integração dos sinais pode levar a uma medida direta da composição diastereomérica da mistura, a qual pode ser diretamente correlacionada à composição original da mistura.

Neste trabalho é descrito um novo agente de derivatização quiral (CDA) para a análise de ácidos carboxílicos.

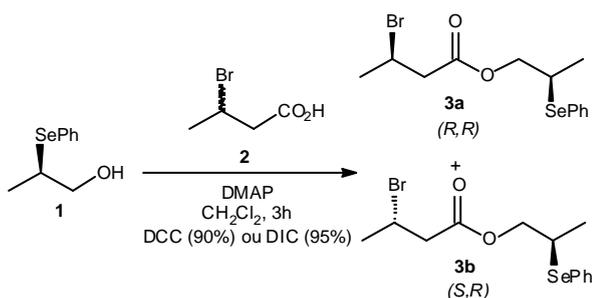
## Resultados e Discussão

A metodologia desenvolvida para a síntese do composto de derivatização quiral desejado foi baseada na reação do ácido (S)-bromo-propiónico com o anion fenilselenolato<sup>2</sup> gerado *in situ* (Esquema 1).



Esquema 1

A reação de 1 com ácidos carboxílicos  $\alpha$  e  $\beta$  substituídos 2 foi baseada na utilização de DCC<sup>3a</sup> ou DIC<sup>3b</sup> como ativadores, utilizando-se DMAP como catalisador (Esquema 2).



Esquema 2

A reação levou aos produtos desejados 3a e 3b em bons rendimentos em ambos os casos e em condições reacionais muito brandas. A análise da mistura obtida através de RMN  $^{77}\text{Se}$  revelou dois picos em 379.26 e 379.10 ppm, correspondentes a uma separação de 0,16 ppm (9,12 Hz) (Figura 1a). Quando a reação foi realizada utilizando-se uma amostra enriquecida com o isômero S, observou-se novamente a separação de sinais (Figura 1b).

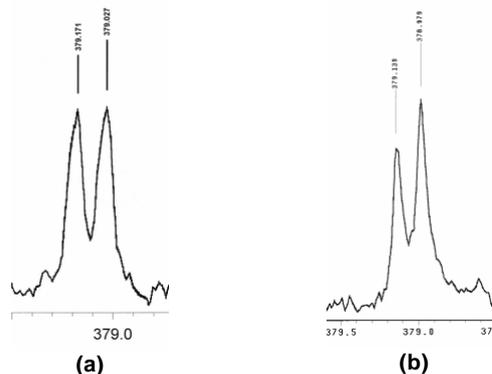


Figura 1: Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  (CDCl<sub>3</sub>, 57 MHz - partes) (a) correspondente aos compostos 3a-b (racêmico); (b) mistura 3a-b enriquecida com o isômero S.

A vantagem desta metodologia é a possibilidade de realizar a reação no próprio tubo de RMN, utilizando-se um excesso de DCC ou DIC em CDCl<sub>3</sub>. Vale salientar que a separação foi observada com o núcleo de  $^{77}\text{Se}$  distante 6 ligações do centro quiral.

## Conclusões

Foi possível obter uma razoável separação dos sinais dos enantiômeros do ácido analisado através de RMN de  $^{77}\text{Se}$  utilizando-se o álcool 1 como CDA.

A reação possui a vantagem de poder ser realizada no próprio tubo de RMN e levar a separações com o centro quiral distante 6 ligações do núcleo de  $^{77}\text{Se}$ .

## Agradecimentos

CNPq

<sup>1</sup> (a) Wenzel, T.; Wilcox, J. D. *Chirality* **2003**, *15*, 256; (b) Parker, D. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441.

- <sup>2</sup> Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6137.  
<sup>3</sup> (a) Michelsen, P.; Annby, U.; Gronowitz, S. *Chem. Scr.* **1984**, *24*, 251. (b) Angell, Y. M.; García-Echeverría, C.; Rich, D. H. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5981.