Novo aminoéster quiral derivado da L-prolina para a síntese de novos líquidos iônicos imidazólios com quiralidade no ânion

Brenno Amaro DaSilveira Neto (PG), Muriell Gamba (IC), Jackson D. Scholten (PG), Alexandre A. M. Lapis (PQ), Jaírton Dupont (PQ)

IQ-UFRGS, CP 15003, CEP 91501-970, Porto Alegre - RS – Brasil e-mail: brenno.ipi@gmail.com

Palavras Chave: Líquidos iônicos quirais, aminoácidos.

Introdução

A síntese e aplicação de novos líquidos iônicos quirais (LIq) para indução assimétrica em síntese orgânica tem se constituído em um grande desafio para os químicos orgânicos sintéticos.¹ A conhecida capacidade dos líquidos iônicos (LI) em estabilizar intermediários carregados (“efeito do LI”) tem atraído a atenção para a utilização dos mesmos como meio reacional em reações orgânicas.² A maior parte dos LIq utilizados apresentam quiralidade no cátion, contudo em alguns casos a quiralidade no ânion é que realmente determina a obtenção de resultados significativos.¹ Com isso em mente realizou-se a síntese de um novo aminoéster quiral derivado da L-prolina para utilização do mesmo na obtenção de um novo LIq.

Resultados e Discussão

A proposta para a síntese do novo aminoéster quiral pode ser vista no Esquema 1, abaixo.

Esquema 1 Análise retrossintética para a obtenção do aminoéster quiral **8**.

A síntese inicia-se com a esterificação do ácido oxálico **3** e da L-prolina **1** comerciais. A reação direta dos ácidos com cloreto de tionila seguido da adição de metanol, produz os respectivos ésteres em excelentes rendimentos. O éster oxálico **4** é reagido com a o-fenilenodiamina comercial **5** resultando no sistema quinoxalina-2,3-dissubstituída **6** em 88% de rendimento após purificação. A substituição dos grupos OMe por Cl é realizada com oxicloreto de

fósforo (POCl_3) em 73% após purificação por cristalização.

O acoplamento entre o éster derivado da prolina **2** e da quinoxalina **7**, promovida por $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI e utilizando-se DBU como base à 110°C em 1,4-dioxano, resulta no aminoéster quiral em 45% de rendimento após purificação (Esquema 2).

Esquema 2. Síntese do aminoéster quiral **8**.

O novo aminoéster foi caracterizado por ^1H RMN, ^{13}C RMN e IV. A estrutura sugerida está de acordo com os dados espectroscópicos e seu $[\alpha]_D = -147$ ($c=1.000$, CH_2Cl_2).

Como perspectiva tem-se a hidrólise do grupo metóxi e a troca iônica a ser realizada para a obtenção do novo LIq (Esquema 3).

Esquema 3. Sobre a síntese do LIq **10**.

Conclusões

Um novo aminoéster quiral derivado da prolina e contendo o núcleo quinoxalina foi sintetizado de forma convergente e em bons rendimentos para todas as etapas. A obtenção do novo LIq com quiralidade no ânion está sendo realizada neste laboratório.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Petrobrás pelo suporte financeiro e bolsas concedidas.

¹ Baudequin, C.; Brégeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaqueventb, J.-C. Gaumont, A.-C. *Tetrahedron Asymm.* **2005**, *16*, 3921-3945.

² Dupont J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3691.