

Determinação de pureza enantiomérica via ^{125}Te RMN utilizando Telúrio como sonda.

Rogério A. Gariani¹(PG), Fabio Simonelli¹(PQ), Alfredo R. M. de Oliveira¹(PQ), Anderson Barison¹(PQ) e João V. Comasseto²(PQ)

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CEP 81531-990, Curitiba. ² Instituto de Química Universidade de São Paulo, CEP 05508-900, São Paulo.

Palavras Chave: ^{125}Te RMN, Ferroceno, Sonda, Determinação de excesso enantiomérico.

Introdução

Organoteluretos têm encontrado aplicação como precursores de organometálicos em síntese, devido a rápida troca do átomo de telúrio por lítio.¹ Outra propriedade singular dos teluretos orgânicos é a ampla faixa de deslocamento químico que esses compostos apresentam em RMN de ^{125}Te .² A determinação da pureza enantiomérica por RMN é uma ferramenta importante. A RMN de ^1H é intensamente investigada para essa finalidade. Contudo, a janela espectral em RMM de ^1H é bastante limitada (tipicamente 010 ppm). Por outro lado, por RMN de ^{125}Te variações da ordem de 1000 ppm são possíveis. Aqui apresentamos resultados preliminares sobre o uso de RMN de ^{125}Te na discriminação de enantiômeros em misturas de diferentes composições enantioméricas.

Resultados e Discussão

O composto **(+)-1** foi obtido na forma enantiomericamente pura, utilizando (-)-esparteína como auxiliar quiral. Essa substância foi empregada no estudo de determinação enantiomérica dos enantiômeros (-) e (+)-N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -metilbenzilamina (**2**) e as proporções utilizadas foram 1 equivalente do composto **(+)-1** e 9 equivalentes de **2**. Foram preparadas amostras com diferentes proporções enantioméricas do substrato **2**, conforme apresentado na figura 1 (amostras a-e). A temperatura e a concentração foram rigorosamente controladas durante a aquisição, em vista da sensibilidade do átomo de telúrio frente a estas variáveis. Esperava-se a separação do sinal do racemato (amostra c). Entretanto isto não ocorreu, devido ao rápido equilíbrio entre as espécies (-)-2-(+)-1 e (+)-2-(+)-1. Observou-se que o composto **(+)-1** respondia diferentemente aos enantiômeros do composto **2**, conforme observado na figura 1 (amostra a e amostra e). Ao utilizar proporções intermediárias dos enantiômeros do composto **2** foi possível plotar os excesso enantioméricos versus o deslocamento químico, obtendo-se uma reta com coeficiente linear de 0,99963. Isso torna possível a determinação do e.e. via curva de calibração.

A amostra f (Fig 1) foi preparada com proporções conhecidas, e os valores de deslocamento químico obtidos foram plotados, fornecendo a seguinte equação da reta: $(Y = 89423,50165 + -273,20135.X)$. Usando esse método o e.e. da amostra f foi de 20% referente ao composto **(+)-2**. Este último experimento foi validado por CG quiral, que também indicou um e.e. de 20% para **(+)-2**

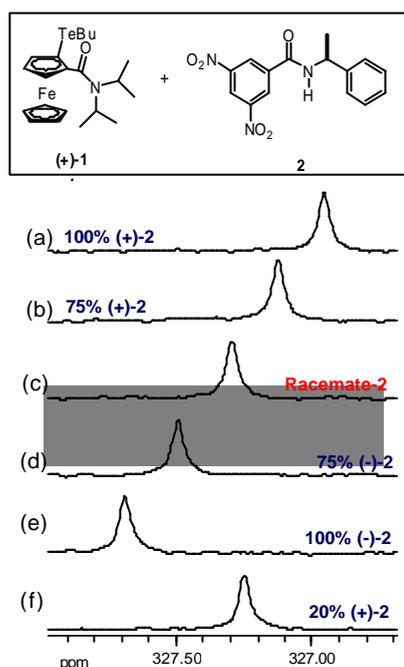


Figura 1. Comportamento linear do composto **(+)-1** frente a proporções enantiomérica do composto **(2)**.

Conclusões

Os mesmos testes foram realizados com o (+) e (-)-mentol, e os resultados foram satisfatórios.

Agradecimentos

Agradecimento a Capes, Fundação Araucária e Fapesp, pelo suporte financeiro.

¹ Princival, J. L., Barros, S. M. G.; Comasseto, J. V.; Dos Santos, A. A., J. C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *48*, 4423-4425.

² Silks L.A., Odom J. D., Dunlap R. B., *Synth. Commun.* **1991**, *21* 1105.