

Síntese e determinação da estereoquímica relativa de álcoois homoalílicos quirais.

Carla Cristina Perez¹ (PG), Marco Antonio Barbosa Ferreira¹ (PG), Luiz Carlos Dias¹ (PQ)*.

1. Instituto de Química – Unicamp – Caixa Postal 6154, CEP – 13084-862; *ldias@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: estereoquímica relativa, oxazolidinona, constante de acoplamento, cálculo teórico.

Introdução

A obtenção de uma metodologia sintética com o controle da estereoquímica merece destaque, especialmente em sistemas acíclicos¹. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi obter álcoois homoalílicos, bem como a obtenção de suas respectivas oxazolidinonas para a confirmação da estereoquímica relativa pela análise das constantes de acoplamento entre os hidrogênios vicinais (figura 2).²

Resultados e Discussão

O alilsilano **1** foi submetido à troca de ligantes com SnCl₄, por cerca de 10 minutos fornecendo a aliltricloroestannana **2**.³ A adição do aldeído quiral (**3**) à aliltricloroestannana forneceu os produtos de acoplamento **4** com bons rendimentos.

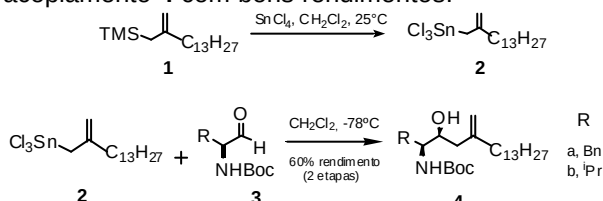


Figura 1. Acoplamento **4a**, **b** e **c**

A seletividade esperada nesses produtos é em favor do produto de adição 1,2-syn (*anti*-Felkin). Para se determinar a estereoquímica relativa dos álcoois obtidos (**4**), foi racionalizada a preparação das oxazolidinonas **5/6**, pela adição de uma solução de trifosfênio aos aminoalcoóis.⁴ Normalmente observa-se diferenças nas constantes de acoplamento dos hidrogênios vicinais em oxazolidinonas *cis* e *trans*, sendo de 4-6 Hz para os hidrogênios em *trans* e 9-10 Hz para os hidrogênios em *cis*.² As oxazolidinonas obtidas neste trabalho revelaram uma constante de acoplamento para os hidrogênios vicinais de 2,34 Hz (**5a**) e 2,40 Hz (**5b**).

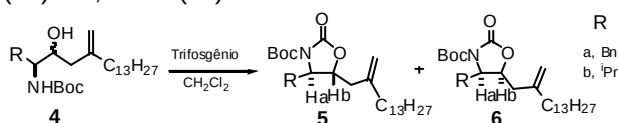


Figura 2. Determinação da estereoquímica relativa.

Para confirmar os acoplamentos observados, cálculos teóricos foram utilizados para obterem-se as constantes de acoplamento (³J) e o ângulo diedro (φ)

entre esses hidrogênios (Tabela 1). Os resultados teóricos permitem atribuir a tendência de hidrogênios vicinais em *trans* terem ³J menores que em *cis* nesse tipo de sistema, podendo afirmar pelas constantes de acoplamento experimentais, a obtenção das oxazolidinonas *trans* (**5**) como único produto, confirmando a preferência da adição do nucleófilo pela face Si do aldeído, levando ao produto **4** com a estereoquímica relativa 1,2-syn.

Tabela 1. Cálculos de φ e ³J para o produto **5**

Estrutura	teoria	φ	J ³ (Hz) exp.	J ³ (Hz) teórico
5b H <i>trans</i> c/ Boc	B3Lyp/6-31g	109,3		2,8
	MMX	104,3	2,40	2,2
5b H <i>trans</i> s/ Boc	B3Lyp/6-31g	116,9		3,93
	MMX	122,8	4,39 ^{2,4} literatura	4,83
5b H <i>cis</i> c/ Boc	B3Lyp/6-31g	36,3		4,9
	MMX	36,1	Não avaliado	4,9
5a H <i>trans</i> c/ Boc	B3Lyp/6-31g	109,9		2,88
	MMX	138,6	2,34	7,13
5a H <i>trans</i> s/ Boc	B3Lyp/6-31g	145,6		8,05
	MMX	140,5	5,86 ^{2,4} literatura	7,4

* ³J calculado por PcModel7.5. Otimizações de geometrias feitas em MMX (PcModel7.5) e em B3Lyp/6-31g (Gaussian03).

Conclusões

Com a metodologia utilizada foi possível obter um único diastereoisômero com bons rendimentos. A formação da oxazolidinona e os cálculos teóricos puderam confirmar a estereoquímica do produto formado. Os cálculos indicaram a dependência do ângulo diedro com a constante de acoplamento no sistema oxazolidínico.

Agradecimentos

À FAPESP, Capes, CNPq

¹ Bártoli, G. et.al, M. Eur. J.Org. Chem. **2005**, 2867.

² Futagawa, S., Inui, T., Shiba, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1973, 46, 3308.

³ Dias, L. C., Santos, D.R.; Steil, L. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6861.

⁴ P.R.,Meira, Diss. de mestrado: Adição de alilsilanos à Aldeídos derivados de α -aminoácidos quirais – IQ – Unicamp – Nov/2001.