

α -Fenil-selenoálcoois: Novos Agentes de Derivatização Quiral na Determinação do Excesso Enantiomérico por RMN de ^{77}Se

Jeily Gomes Ferreira*(IC) e Simone Maria da Cruz Gonçalves(PQ)

jeilyferreir@hotmail.com

Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50.670-901, Recife, Pernambuco, Brasil.

Palavras Chave: RMN- ^{77}Se , excesso enantiomérico, ADQ.

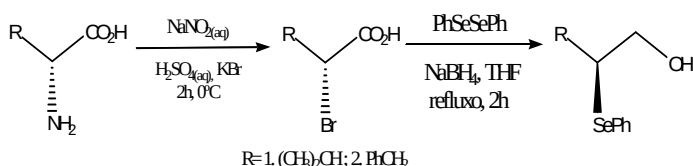
Introdução

O crescente interesse em sínteses assimétricas de substâncias biologicamente ativas requer metodologias práticas e precisas para determinação do percentual de excesso enantiomérico (%ee). A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) vem se destacando como um método alternativo para a determinação do %ee, principalmente através da observação dos núcleos de ^1H , ^{13}C e ^{19}F .¹ Resultados preliminares nossos,² mostraram a possibilidade de aplicação da RMN de ^{77}Se para a determinação de %ee.

Neste trabalho estão descritos os resultados mais recentes da síntese de α -fenil-selenoálcoois substituídos e suas aplicações como agentes de derivatização quiral (ADQ) na análise do %ee de ácidos carboxílicos quirais através de RMN de ^{77}Se .

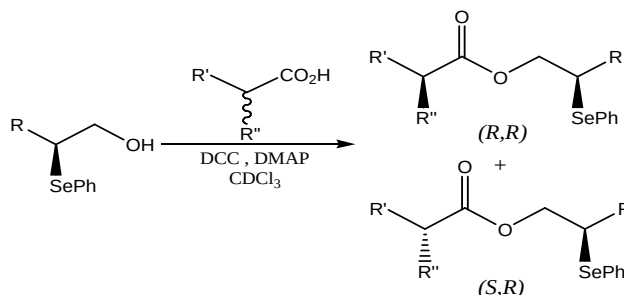
Resultados e Discussão

A metodologia empregada consistiu inicialmente na reação de diazotação de um aminoácido, seguido da reação *one pot*, com a adição de disseleneto de difenila e de borohidreto, que resultou na formação dos (S)- α -fenil-selenoálcoois correspondentes gerados *in situ*³ (Esquema1).



Esquema 1

Os experimentos de RMN de ^{77}Se foram realizados utilizando-se os α -fenil-selenoálcoois como ADQs e fazendo-os reagir com misturas racêmicas de ácidos carboxílicos no próprio tubo de RMN. Foi empregado o procedimento *MIX AND SHAKE* na presença de DCC como ativador, e DMAP como catalisador, que resultaram nos correspondentes ésteres diastereoméricos, seguindo-se da aquisição dos espectros de RMN de ^{77}Se (Esquema 2).



Esquema 2

Os melhores resultados obtidos foram para os casos em que $\text{R}=\text{PhCH}_2$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{Br}$ (Figura 1a) e $\text{R}=\text{PhCH}_2$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{Ph}$ (Figura 1c) onde foram observadas as anisocronias dos sinais no espectro de ^{77}Se de 51Hz e 211Hz, respectivamente.

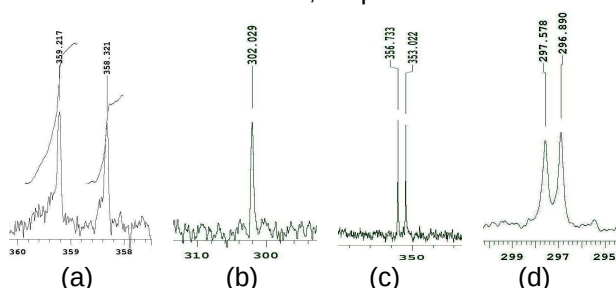


Figura 1: Espectro de RMN- ^{77}Se (CDCl_3 , 57 MHz) para – (a) ésteres diastereoméricos com $\text{R}=\text{PhCH}_2$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ e $\text{R}''=\text{Br}$; (b) ésteres diastereoméricos com $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ e $\text{R}''=\text{Br}$; (c) $\text{R}=\text{PhCH}_2$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ e $\text{R}''=\text{Ph}$; (d) $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ e $\text{R}''=\text{Ph}$.

Conclusões

Os resultados obtidos nos experimentos de RMN- ^{77}Se realizados demonstram que a presença de sistemas aromáticos na estrutura química do ADQ tende a aumentar a separação dos sinais de selênio no espectro, permitindo, através da integração dos sinais, uma determinação mais acurada do %ee. A metodologia empregada possui a vantagem adicional da reação de esterificação diastereomérica poder ser realizada no próprio tubo de RMN.

Agradecimentos

CNPq, PIBIC/UFPE/CNPq

¹ Parker, D.; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1441-1457.² II Encontro sobre Selênio e Telúrio.³ Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6137.