

# Enantiodiscriminação de substituintes alquílicos em ácidos carboxílicos quirais $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -substituídos por RMN de $^{77}\text{Se}$

Dartagnan de Sá Pires Ferreira\*(IC), Jeily Gomes Ferreira(PG) e Simone M. da C. Gonçalves(PQ).  
jeilyferreir@hotmail.com

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

Palavras Chave: RMN de  $^{77}\text{Se}$ , excesso enantiomérico, ADQ.

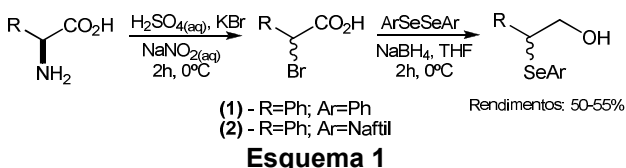
## Introdução

Com o crescimento da importância em sínteses assimétricas e no desenvolvimento de fármacos quirais, surge a necessidade do aparecimento de métodos rápidos e confiáveis para se determinar a pureza enantiomérica de substratos opticamente ativos. 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  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ .<sup>1</sup> Resultados recentemente reportados,<sup>2</sup> mostraram a possibilidade de aplicação da RMN de  $^{77}\text{Se}$  na determinação de excesso enantiomérico (%ee).

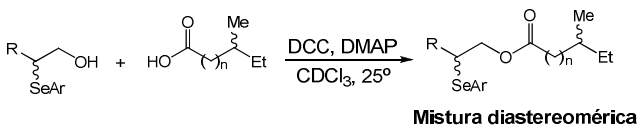
Neste trabalho estão descritos resultados que mostram a alta sensibilidade de dois novos  $\beta$ -arilselenoálcoois (**1**) e (**2**) quando utilizados como agentes de derivatização quiral (ADQ) na análise do %ee de ácidos carboxílicos quirais  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -alquil substituídos através de RMN de  $^{77}\text{Se}$ .

## Resultados e Discussão

As preparações dos  $\beta$ -arilselenoálcoois racêmicos (**1**) e (**2**) foram realizadas a partir do bromoácido correspondente, como mostrado no esquema reacional abaixo (Esquema 1), de acordo com metodologias já descritas na literatura.<sup>3</sup>



Os experimentos de RMN de  $^{77}\text{Se}$  foram realizados utilizando-se os  $\beta$ -selenoálcoois como ADQs e fazendo-os reagir com misturas racêmicas dos ácidos carboxílicos no próprio tubo de RMN (procedimento "mix and shake") na presença de DCC como ativador, e DMAP como catalisador, resultando nos correspondentes ésteres diastereoméricos, seguido da aquisição dos espectros de RMN de  $^{77}\text{Se}$  (Esquema 2).



n = 0, 1, 2.

## Esquema 2

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Na tabela 1 estão apresentados os resultados dos experimentos de RMN de  $^{77}\text{Se}$  (deslocamentos químicos de  $^{77}\text{Se}$  para os ésteres diastereoméricos e as respectivas anisocronias ( $\Delta\delta$ ) dos sinais de  $^{77}\text{Se}$ ).

**Tabela 1:** Resultados dos experimentos de RMN de  $^{77}\text{Se}$  ( $\delta$ (ppm) e  $\Delta\delta$ (Hz)).

Ácidos Carboxílicos	Ph-CH(SePh)-CH2-CH2-OH (1)	Ph-CH(SeNaftil)-CH2-CH2-OH (2)
<b>1</b>		
	$\delta_1 = 424,52$ $\delta_2 = 424,92$ $\Delta\delta = 23$	$\delta_1 = 350,60$ $\delta_2 = 351,02$ $\Delta\delta = 24$
<b>2</b>		
	$\delta_1 = 426,57$ $\delta_2 = 426,89$ $\Delta\delta = 18$	$\delta_1 = 352,59$ $\delta_2 = 352,86$ $\Delta\delta = 16$
<b>3</b>		
	$\delta_1 = 426,03$ $\delta_2 = 426,38$ $\Delta\delta = 20$	$\delta_1 = 352,14$ $\delta_2 = 352,51$ $\Delta\delta = 21$

NT – Resolução cinética enzimática dos compostos racêmicos (**1**) e (**2**) estão sendo realizadas.

## Conclusões

Os resultados obtidos nos experimentos de RMN de  $^{77}\text{Se}$  demonstram a alta sensibilidade dos  $\beta$ -arilselenoálcoois (**1**) e (**2**), que foram capazes de distinguir substituintes alquílicos muito semelhantes distantes em até 7 ligações do núcleo de selênio num aparelho de RMN de 300MHz, tornando-os potenciais ADQs para análise do %ee de ácidos carboxílicos quirais. A metodologia apresenta a vantagem da reação para obtenção dos ésteres diastereoméricos poder ser realizada no próprio tubo de RMN.

## Agradecimentos

FACEPE, PRONEX/FACEPE/CNPQ, PIBIC/UFPE

<sup>1</sup> Parker, D.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441-1457.

<sup>2</sup> (a) Ferreira, J. G.; Gonçalves, S. M. C., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, *21*, 2023-2026. (b) Orlov, N. V.; *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3212.

<sup>3</sup> (a) Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6137. (b) Frick, J. A.; *Synthesis*, **1992**, 621.