

## Estudo estereoquímico para caracterização de intermediários obtidos pela ciclização de uma diisoxazoldilactona

Guilherme D. R. Matos<sup>\*1</sup> (IC), André F. C. Amaral<sup>1</sup> (IC), Maísa B. Costa<sup>2</sup> (PG), Inês S. Resck<sup>2</sup> (PQ), Elaine R. Maia<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup> Laboratório de Estudos Estruturais Moleculares – LEEM, Instituto de Química – UnB

<sup>2</sup> Laboratório de Isolamento e Transformação de Moléculas Orgânicas – LITMO, Instituto de Química – UnB

\*guilhermedmatos@gmail.com

Palavras Chave: Estereoquímica, diisoxazoldilactona, DFT, ciclização.

### Introdução

O processo sintético pode surpreender quem o empreende. Isolou-se uma molécula bastante peculiar, uma diisoxazoldilactona (Figura 1) de estrutura rígida, durante o desenvolvimento de rotas sintéticas para a obtenção de novos precursores da (±)-pirenoforina.<sup>1</sup>

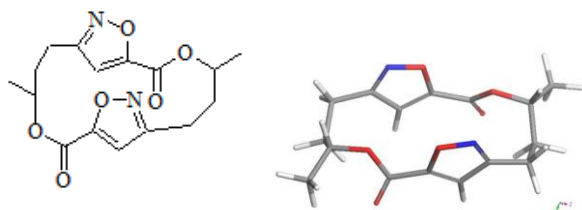


Figura 1. Diisoxazoldilactona e sua estrutura tridimensional

Como intermediários, misturas racêmicas foram obtidas, formadas principalmente por dioximadilactona, diisoxazoledilactona e traços de dicetodilactona. Métodos espectrométricos e cromatográficos contribuíram para a caracterização destes produtos. A conversão dos dois compostos, obtidos em maior proporção, na dilactona é objeto deste trabalho teórico que visa a determinação da mais provável combinação dos centros assimétricos. Com tais estudos poderemos explicar mecanisticamente a formação dos três macrociclos, de 16 membros, racêmicos ou quirais de interesse.

### Resultados e Discussão

Os possíveis precursores são, portanto, os estereoisômeros da dioximadilactona (Figura 2), que contém com quatro centros estereogênicos, que dificultam a elucidação precisa do mecanismo da ciclização intramolecular e da estereoquímica final do produto.

Os isômeros da matéria prima e o produto final foram estudados pelo programa de Hamiltoniano semi-empírico Austin Model (AM1),<sup>2</sup>

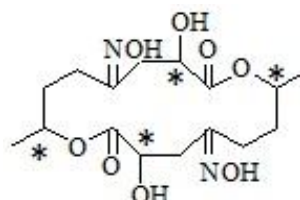


Figura 2. Dioximinodilactona

para preparar os cálculos de base para posterior submissão ao método quântico pela Teoria do Funcional Densidade (DFT). Para este refinamento computacional usou-se a função de base numérica DNP e o funcional PW91.<sup>3</sup> Ambos encontram-se implementados na cadeia de programas Materials Studio.<sup>4</sup> Os resultados, apoiados por dados de RMN, indicaram que o isômero CH<sub>3</sub>-RR OH-RS como provável precursor da diisoxazoldilactona.

### Conclusões

A análise dos estereoisômeros é essencial para o entendimento completo de uma reação que envolve reagentes e produtos com centros estereogênicos. O estudo das estruturas dos participantes dessa reação somente ratifica esse processo.

Uma vez determinado que o isômero CH<sub>3</sub>-RR OH-RS é o provável precursor da diisoxazoldilactona, serão realizados cálculos para a determinação de estado de transição para possível confirmação do mecanismo da reação proposto.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao MEC/Sesu (PET), pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Costa, M. B. Tese de Doutorado em Química Orgânica - Universidade de Brasília. 2006

<sup>2</sup> Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. J Am Chem Soc. 1985, 107, 3902.

<sup>3</sup> Delley, B. In Density Functional Methods in Chemistry; Labanowski, J. K.; Andzelm, J. W., Eds.; Springer: Berlin, 1991; p 101.

<sup>5</sup> Materials Studio S/W. Accelrys, Inc., 10188 Telesis Court, Suite 100, San Diego, CA 92121, USA.