

# Análise das Energias dos Estados de Transição na Alquilação de Enaminas Utilizando uma População Ponderada de Confôrmeros.

Leandro Greff da Silveira<sup>1\*</sup> (PG), Paulo Roberto Livotto<sup>1</sup> (PQ), Paulo Augusto Netz<sup>1</sup> (PQ), Eduardo Rolim de Oliveira<sup>1</sup>(PQ).

<sup>1</sup>Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre, RS - greff@iq.ufrgs.br

Palavras Chave: enaminas, Maxwell-Boltzmann, Curtin-Hammett.

## Introdução

A estratégia sintética adotada em laboratório para obtenção enantiosseletiva de intermediários para compostos naturais, como sesquiterpenos<sup>1</sup>, consiste na utilização da reação de Michael assimétrica, também conhecida por alquilação desracemizante. Esta reação, fundamentada na adição conjugada de enaminas quirais a alquenos eletronicamente deficientes, tornou-se uma das metodologias mais empregadas na elaboração estereocontrolada de centros carbônicos quaternários. Na reação entre as enaminas derivadas da (*R*)-dihidrocarvona com a  $\alpha$ -metilbenzilamina obteve-se um caso de dupla indução assimétrica, observando-se um caso *matched* (isômero *SR*) e *mismatched* (isômero *RR*)<sup>2</sup>. O mecanismo desta reação foi investigado mais a fundo, onde determinou-se as energias relativas e os confôrmeros mais estáveis das enaminas. A seguir, realizou-se a análise dos estados de transição dos ataques *Si* e *Re* à metilvinilcetona (*s-cis* e *s-trans*), para determinar os casos cineticamente mais favorecidos. Tanto para os estudos da análise conformacional, quanto para os dos estados de transição foram considerados um conjunto significativo de espécies e estados de transição, energeticamente mais estáveis, ponderados de acordo com o respectivo fator de Boltzmann; levando-se ainda em consideração o princípio de Curtin-Hammett.

## Resultados e Discussão

Os diferentes confôrmeros das enaminas **4** e **5** estudadas reagiram com a metilvinilcetona (MVC) em ataques com distintas orientações conforme mostrado na figura 1. Os cálculos foram realizados utilizando-se métodos *ab initio* no nível RHF/6-31G\*\* com o programa Gaussian 98. Os resultados obtidos das proporções relativas entre as energias absolutas de ativação encontram-se resumidas nas tabelas 1, 2 e 3.

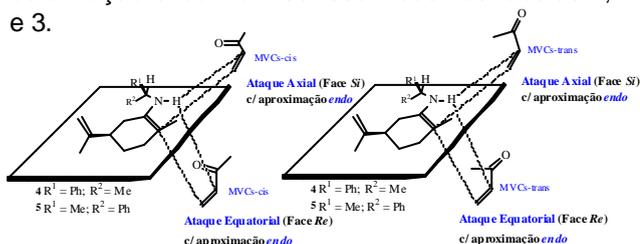


Figura 1. Orientações (*Re*, *Si*, *endo*) estudadas.

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Proporção entre os produtos obtidos da enamina **4** (*C\* S*).

e.d. 95% → apenas produtos *Si*

INPUT	OUTPUT			<i>E<sub>rel</sub></i>	<i>q<sub>i</sub></i>
	ENERGIA (a.u.)	<i>N</i> <sup>o</sup> = <i>d<sub>i</sub></i>			
4cTS <i>s-trans</i> ENDO A	-980,5756	6,38	0,06593	9,75E-31	
4cTS <i>s-cis</i> ENDO A	-980,5927	8,76	0,04884	5,87E-23	
4dTS <i>s-trans</i> ENDO E	-980,5647	-6,97	0,07682	1,07E-35	
4dTS <i>s-cis</i> ENDO E	-980,5833	-7,08	0,05821	3,19E-27	
4eTS <i>s-trans</i> ENDO E	-980,5654	1,01	0,07611	2,25E-35	
4eTS <i>s-cis</i> ENDO E	-980,5751	7,32	0,06640	5,96E-31	
			<b>Sq<sub>i</sub> Face <i>Si</i> =</b>	5,87E-23	
			<b>Sq<sub>i</sub> Face <i>Re</i> =</b>	3,19E-27	
			<b><i>Si</i> / <i>Re</i> =</b>	18393,35	

Tabela 2. Proporção entre os produtos obtidos da enamina **5** (*C\* R*).

e.d. 58% = 3,76/1 → desvio = 62,8%

INPUT	OUTPUT			<i>E<sub>rel</sub></i>	<i>q<sub>i</sub></i>
	ENERGIA (a.u.)	<i>N</i> <sup>o</sup> = <i>d<sub>i</sub></i>			
5cTS <i>s-trans</i> ENDO E	-980,5716	-6,68	0,06980	1,69E-32	
5cTS <i>s-cis</i> ENDO E	-980,5891	-8,49	0,05230	1,56E-24	
5dTS <i>s-trans</i> ENDO E	-980,5704	-6,40	0,07100	4,80E-33	
5dTS <i>s-cis</i> ENDO E	-980,5888	-8,32	0,05255	1,20E-24	
5dTS <i>s-trans</i> ENDO A	-980,5682	-0,78	0,07320	4,78E-34	
5dTS <i>s-cis</i> ENDO A	-980,5790	-6,02	0,06241	3,91E-29	
5eTS <i>s-trans</i> ENDO A	-980,5690	1,00	0,07240	1,11E-33	
5eTS <i>s-cis</i> ENDO A	-980,5879	7,18	0,05349	4,50E-25	
			<b>Sq<sub>i</sub> Face <i>Re</i> =</b>	2,75E-24	
			<b>Sq<sub>i</sub> Face <i>Si</i> =</b>	4,50E-25	
			<b><i>Re</i> / <i>Si</i> =</b>	6,12	

Tabela 3. Proporção entre os produtos obtidos da enamina **5** (*C\* R*) *c/* a energia do ponto zero (ZPE).

e.d. 58% = 3,76/1 → desvio = 10,1%

INPUT	OUTPUT			<i>E<sub>rel</sub></i>	<i>q<sub>i</sub></i>
	ENERGIA (a.u.)	<i>N</i> <sup>o</sup> = <i>d<sub>i</sub></i>			
5cTS <i>s-cis</i> ENDO E	-980,1304	-8,49	0,07870	1,50E-36	
5dTS <i>s-cis</i> ENDO E	-980,1304	-8,32	0,07870	1,50E-36	
5eTS <i>s-cis</i> ENDO A	-980,1299	7,18	0,07920	8,88E-37	
			<b>Sq<sub>i</sub> Face <i>Re</i> =</b>	3,00E-36	
			<b>Sq<sub>i</sub> Face <i>Si</i> =</b>	8,88E-37	
			<b><i>Re</i> / <i>Si</i> =</b>	3,38	

## Conclusões

As novas abordagens e metodologias adotadas possibilitaram a predição da quantidade relativa de produtos com desvio de apenas 10,1% para o valor do e.d. dos produtos *Re/Si* envolvendo a enamina (*R,R*). Tais resultados evidenciaram a importância da consideração de um maior número de confôrmeros na obtenção de geometrias no estado de transição, para a correta descrição dos processos cinéticos envolvidos nas reações.

## Agradecimentos

Ao CNPq e ao GQT-UFRGS.

<sup>1</sup> d'angelo, J.; Desmaële, D.; Dumas, F.; Guingant, A.. *Tetrahedron: Asymmetry*. **1992**, 3, 459.

<sup>2</sup> Tenius, B. S. M.; de Oliveira, E. R.; Ferraz, H. M. C..  
*Tetrahedron: Asymmetry*. **1993**, *4*, 633.