Interceptação e caracterização de intermediários alcoxiboranos e modelos mecanísticos da redução química de α-oximino éteres.

Carlos A. Firmino[1], Fabiane Nachtigal[1], Renato Haddad[1], Marcos N. Erbelin[2], José A. R. Rodrigues[2], Paulo J. S. Moran[2*]

(1) PG, (2) PQ

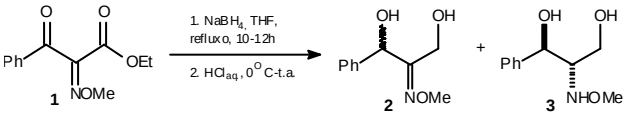
**** e-mail: moran@iqm.unicamp.br***

Instituto de Química - UNICAMP, CP 61454, 13084-971.

Palavras Chave: alcoxiboranos-oximaéteres, cálculos ab initio, espectrometria de massas-esi

Introdução

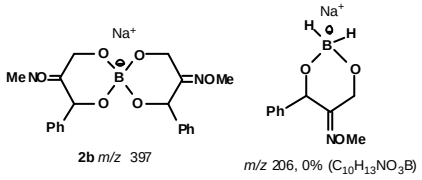
Com o interesse em estudos de rotas alternativas para a síntese de α-aminoálcoois[1,2], desenvolvemos um protocolo prático para a redução química do grupo metiloximino, a partir do β-cetoésteres-α-metiloximino **1**, utilizando reagentes de boroidretos, em especial $NaBH_4$ catalisado por ácido. A alta seletividade estereofacial obtida na entrega do hidreto ao C-imino, levou-nos a propor um estudo mecanístico do curso estereoquímico destas reações, **Esq. 1**, que aqui apresentamos.



Esquema 1.

Resultados e Discussão

Na redução química da ligação dupla C=N, de **1**, verificamos que o diól **2** é o intermediário direto do produto aminoálcool **3**, conforme o protocolo no **Esq. 1**. Através da espectrometria de massas-ESI interceptamos duas espécies aniônicas importantes. O íon com m/z 229, **2a**, é o complexo alcoxiborano favorável estruturalmente à redução da ligação dupla C=N, através da transferência intramolecular do H após a protonação do átomo de N- e ativação do C-imino. Ao contrário, o intermediário com *m/z* 397, **2b**, é um dímero destituído de H^-, **Fig. 1**.



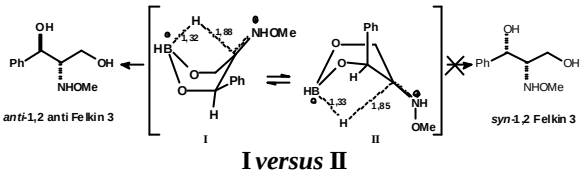
m/z	206	103 (206/2)	229 (206 + Na+)	397
abund. rel. (%)	0	1 00 a 0	30	0 a 100
período de detecção (h)	1-24	1-8	1-24	8-24

análise isotópica de boro: R = Ph, *m/z* 205, 20% (B^{10}); *m/z* 206, 80% (B^{11})

Figura 1. Intemediários alcoxiboranos interceptados por espectrometria de massas ESI.

Os cálculos de orbital molecular ab initio foram conduzidos para as estruturas de transição representativas do ataque nucleofílico, como **2a**, e para isso empregamos gradiente de pesquisa e otimização Hartree Fock e B3LYP, **Tab. 1**.

Tabela 1. Dados ab initio. Diferença de energia de ativação conformacional de **2a**, ΔE_a (Kcal/mol).



I *versus* II

HF/6-31G++(d)//6-31G++(d)	ΔE_a = 1,45
B3LYP/6-31G++(d)//6-31G++(d)	ΔE_a = 1,92

Conclusões

A existência de intermediários alcoxiboranos nestas reações foi detectada, justificando a formação dos compostos **2** e **3**. Os cálculos ab initio forneceram os valores de energias dos estados de transição propostos. A formação diastereosseletiva do produto anti-Felkin de configuração relativa 1,2-*anti* **3**, é favorecida em cerca de 1,45 a 1,92 kcal/mol com o grupo fenila projetado equatorialmente no estado de transição de menor energia.

Agradecimentos

FAPESP e CNPQ.

[1] Corrêa Jr., I. R. e Moran, P. J. S. J. C. *Tetrahedron* **1999**, 55, 14221.

[2] Kreutz, O. C.; Segura, R. C. M.; Rodrigues, J. A. R., e Moran, P. J. S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2107.