Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Estudo Teórico da Diastereosseletivade Facial em Cicloadições [2+2] entre Enecarbamatos Endocíclicos Quirais e Cetenos.

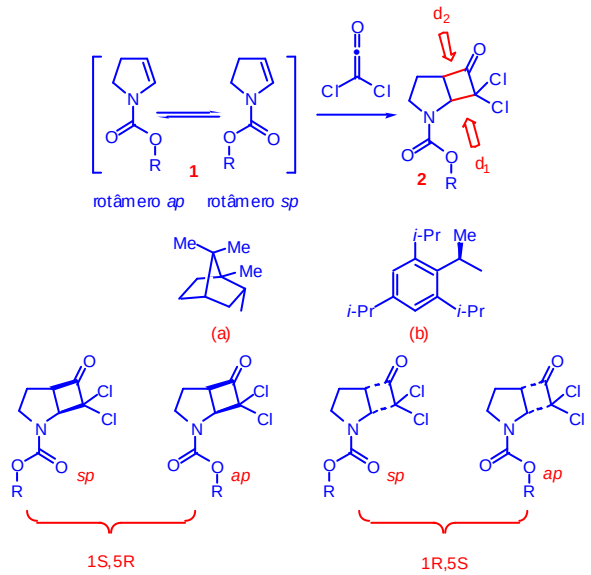
Marcelo Volpatto (IC)[1], Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda (PQ)[2] e Luiz Antonio Mazzini Fontoura (PQ)[1,*] *lmazzini@uol.com.br*

(1) Curso de Química, Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), (2) LCQUI, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

Palavras Chave: *cicloadições [2+2], diastereosseletividade facial, AM1, enecarbamatos*

Introdução

Enecarbamatos endocíclicos (**1**) são importantes intermediários sintéticos. Um exemplo é a síntese da lactona de Geissman-Weiss, um precursor de bases necínicas, a partir de uma cicloadição [2+2] entre **1** e dicloroceteno[1]. A cicloadição é mostrada no esquema 1. A reação leva a uma ciclobutanona com a criação de dois centros assimétricos. Uma alternativa para o controle estereoquímico da reação é o uso de auxiliares quirais apropriados. Enecarbamatos contendo os grupos (-)-*endo*-bornil (**1a**) e (*R*)-1-(2,4,6-triisopropilfenil)etil (**1b**) ligados ao carboxilato, por exemplo, conduzem a misturas de diastereoisômeros nas proporções de 1:1 e 4:1 respectivamente[1].



Esquema 1. Cicloadição [2+2] entre dicloroceteno e enecarbamatos endocíclicos quirais (**1a,b**)

Neste trabalho, realizamos um estudo da diastereosseletividade da cicloadição entre os enecarbamatos **1a** e **1b** com dicloroceteno por modelagem molecular (esquema 1). As ciclobutanonas **2a** e **2b** foram submetidas a otimizações de geometria com comprimentos de ligação d_1 e d_2 restritos entre 1,5 e 3,1 com incrementos de 0,2 Å através do hamiltoniano AM1 (PcSpartan Plus). Para cada um dos dois possíveis diastereoisômeros, foram estudadas as duas conformações do grupo carbamato, *sp* e *ap*.

Resultados e Discussão

Para cada ciclobutanona, quatro superfícies de potencial foram construídas e os pontos de sela foram tomados como aproximações dos estados de transição (ET). Um exemplo é apresentado na figura 1.

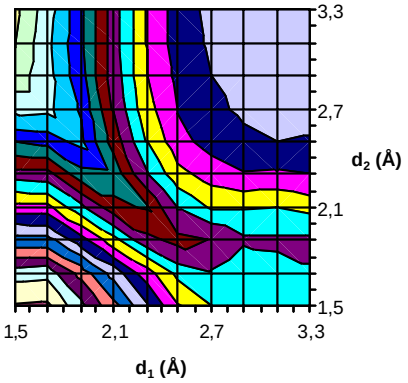


Figura 1. ΔH_F (d_1,d_2) – formação da ciclobutanona (1R,5S)-**2a**, conformação *sp*

Em todos os casos, o ET corresponde à estrutura com d_1 e d_2 iguais a 2,9 e 1,9 Å respectivamente. O grupo carbamato permanece planar, e a porção éster apresenta a esperada conformação *Z*. O carbono secundário do auxiliar quiral ligado ao oxigênio orienta seu hidrogênio aproximadamente *synperiplanar* à carbonila. Os quatro possíveis ET tiveram suas frações molares a calculadas a partir de seus calores de formação através da equação de Boltzman (tabela 1).

Tabela 1. Frações molares dos estados de transição (300 K)

	1R,5S		*1S,5R*	
	ap	*sp*	*ap*	*sp*
2a	0,28	0,22	0,25	0,25
2b	0,14	0,27	0,26	0,33

Conclusões

O estudo teórico indica a formação dos diastereoisômeros da ciclobutanona **2a** na proporção de 1:1, e 3:2 para **2b**. Os valores apresentam excelente concordância com os resultados experimentais. No caso de **2b**, o diastereoisômero *1S,5R* é o majoritário.

[1]Miranda,P.C.M.L.; Correia,C.R.D.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7735.