

Estudo da Adição Conjugada de Aminas a Enoatos Derivados do D-Manitol

Julio .C.F.Barcellos¹ (PG); AyresG. Dias ²(PQ); Paulo R. R. Costa¹(PQ)***E-mail : lqb@nppn.ufrj.br**¹Laboratório de Química Biorgânica, NPPN, CCS, UFRJ Cidade Universitária, 21941-590, Rio de Janeiro, Brasil.²Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, UERJ, Rio de Janeiro, 22250-040, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras-chave: Aza-Michael, Mannitol, Síntese Estereosseletiva.

Introdução

A adição de Michael, conhecida como “adição conjugada”, é uma das mais importantes reações para a formação de ligação C-C na química orgânica, sendo exequível para uma gama de aceptores e nucleófilos^{1,2}. Os estudos sobre a adição conjugada de aminas descritos na literatura são poucos e, geralmente, não refletem a diversidade de reagentes e de resultados encontrados^{2,3}. Cinéticas de reação fracionárias e dependentes da natureza do solvente e dos reagentes, ilustram a dificuldades de sistematização do mecanismo. Assim procuramos neste trabalho estudar de maneira mais aprofundada a reação de azamichael, (AM), a diferentes tipos de aceptores. O trabalho avaliou a adição conjugada da benzilamina (1), alilamina (2), pirrolidina (3), di-imino-di-acetato (4) e anilina (5) aos enoatos Z (6) e E (7) provenientes do D-(+) Manitol em diversas condições reacionais. (figura 1).

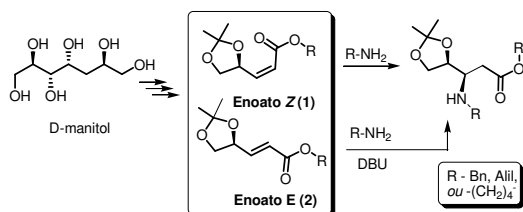


Figura 1. Síntese dos aceptores e reação de AM.

Resultados e Discussão

Foram utilizadas benzilamina, alilamina e pirrolidina, em adições conjugadas aos enoatos (1) e (2) na presença ou não DBU, em diferentes temperaturas (-50° a 100 °C). A reação tanto de (1) quanto (2) mostrou-se *sin*-estereosseletiva. Como o enoato Z possui um único conformero de menor energia (3), a estereoseleção pode ser explicada pelo ataque a face *Re* menos impedida. Por outro lado o enoato (2) possui duas conformações de energeticamente semelhantes, (4) e (5), e a seletividade *sin* obtida é fruto do ataque preferencial a face *pro-sin* do conformero (4), (figura 2). Os resultados do estudo encontram-se sumarizado na tabela 1. As estereosseletividades foram avaliadas por RMN ¹H e ¹³C. A isomerização de (1) a (2) foi observada em reações na ausência de DBU.

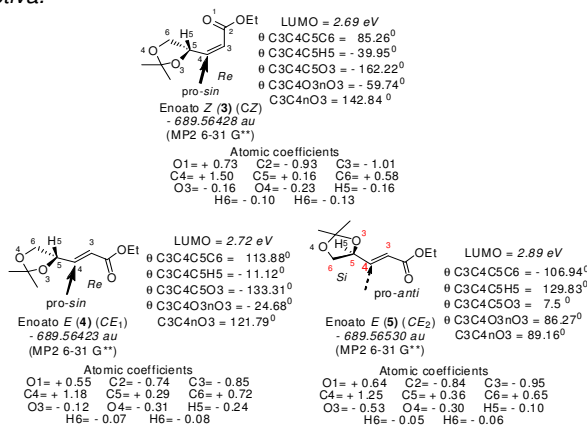
34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Figura 2. Análise conformacional dos enoatos

Tabela 1. Tabela dos experimentos de adições

Enoato	Amina	T (°C)	Temp. (h)	Rend (%)	<i>Sin/anti</i>
1	1	-50	8	73	89:11
1*	1	-50	4	77	89:11
2	1	-50	12	75	83:17
2*	1	-50	8	74	85:15
1*	1	-25	3	91	87:13
2*	1	-25	8	95	83:17
1	1	t.a.	12	95	75:25
2	1	t.a.	12	75	79:21
1	1	100	1	80	75:25
1	1	100	4	45	60:40
1	2	-50	8	85	90:10
1*	2	-50	2	85	90:10
2*	2	-50	4	89	86:14
1	2	-25	2	70	90:10
1	2	t.a.	12	92	84:16
2*	2	-25	8	82	85:15
1*	3	t.a.	168	42	77:23
2	3	t.a.	168	37	66:34
1	4	-50	0,5	89	78:22
2	4	-50	0,5	80	75:25

Conclusões

A reação de AM parece ser controlada pelos orbitais de fronteira e mostraram-se sensíveis a catálise básica por DBU.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ e FAPERJ

¹ Mattos M. C., Marzoratti L.; *Quím.Nova*, **1999**, 22 (5); ² Dalpozzo, R et alli *Chem.Rev.* **2010**, 110, 3501; ³ Xu L.W. et alli.; *Eur.J.Org.Chem.* 2005, 633.