

231

ANÁLISE DO ESTADO DE TRANSIÇÃO DA ADIÇÃO EM ENAMINAS QUIRAIS. Leandro G. da Silveira (IC), Paulo A. Netz (DQ-Ulbra), Eduardo R. de Oliveira (DQO-IQ-UFRGS).

A reação de alquilação desracemizante com enaminas quirais é uma metodologia de construção de ligação carbono-carbono de forma estereosseletiva, muito utilizada na síntese de compostos naturais, como sesquiterpenos¹. Na reação entre as enaminas derivadas da (*R*)-dihidrocarvona¹ com a (*S*)- α -metilbenzilamina obteve-se um caso de dupla indução assimétrica, observando-se um caso *matched* com o isômero *SR* e *mismatched* com o *RR*. Em trabalhos preliminares^{2,3}, foi realizada uma análise conformacional (MM+), um mapeamento da energia e da densidade eletrônica (MM+ e AM1), localizando os confôrmeros mais estáveis das enaminas, bem como estimando as barreiras energéticas de interconversão. A seguir, foi realizada uma análise detalhada dos estados de transições dos ataques eletrofílicos aos diferentes isômeros, em distintas orientações usando *PC SPARTAN* com bases semiempíricas (AM1 e PM3). Visto que o conhecimento dos estados de transição é necessário para estimarmos os produtos cineticamente mais favorecidos e, uma vez que os valores obtidos usando o *PC SPARTAN* foram inconclusivos ou incompletos, devido às limitações da máquina disponível; partimos então para a utilização de um novo *software*, o *JAGUAR*, que faz uso do método pseudoespectral, onde, algumas integrais são descritas no espaço espectral, sendo resolvidas rapidamente. Para isso, a primeira etapa foi o aprendizado do *JAGUAR* (usando *ab initio*), visando a reprodução de dados de Houk⁴, onde foi estudada a reação da vinilamina com etileno (reação concertada com transferência parcial de hidrogênio no estado de transição). Com base nisto, partiremos para a modelagem dos estados de transição da reação de alquilação acima citada, utilizando num primeiro momento, estruturas moleculares mais simples. (1) Tenius, B.S.M.; de Oliveira, E.R.; Ferraz, H.M.C.. *Tetrahedron Asymmetry* 1993, 4, 633. (2) Sacheto D.; Netz, P.A.; de Oliveira, E.R.. 22o. SBQT, Caxambu-MG, novembro 1999. (3) da Silveira, L.G.; Netz P.A.; de Oliveira, E.R.. XII SIC-UFRGS, 2000, Porto Alegre. (4) Lucero, M.J.; Houk, K.N.. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 826. (PROPESQ-UFRGS).