

024

ESTUDO DA REAÇÃO DE MICHAEL COM IMINAS QUIRAIS USANDO MODELAGEM MOLECULAR. Doriane Sacheto, Eduardo Rolim de Oliveira, Paulo Augusto Netz (Departamento Química Orgânica, Instituto de Química – UFRGS)

O objetivo deste trabalho é o estudo via cálculos teóricos da reação de alquilação desracemizante com iminas quirais da *R*-dihidrocarvona.¹ Segundo d'Angelo² o único fator que determina a estereosseletividade desta reação seria a conformação ao redor do carbono quiral da enamina, sendo o ataque mais favorecido aquele pelo lado contrário à fenila. A possibilidade de que a diastereosseletividade desta reação seja determinada por efeitos conformacionais no ciclo foi apontada por Houk.³ A partir destes dados decidiu-se inicialmente realizar cálculos de análise conformacional das enaminas para verificar qual seria a origem destes resultados. Analisando os cálculos de mecânica molecular MM+ não pode-se chegar a conclusões definitivas. Observando-se a estrutura obtida para o confômero mais estável da enamina (*S,R*) (isopropenila em posição equatorial), podemos imaginar que o ataque do eletrófilo deve ser mais favorável pelo lado contrário à fenila, o que corresponde a um ataque axial, situação favorável tanto estérica quanto estereoeletronicamente levando preferencialmente à octalona *trans*, resultado observado experimentalmente. Com a enamina (*R,R*) porém, observa-se que o ataque axial no confômero que apresenta a isopropenila em posição pseudo-axial leva à octalona *cis*, produto majoritário da reação. Cálculo semi-empírico, tipo AM1, foram realizados a fim de se observar se as conformações mais estáveis ao redor da ligação C*-N são as mesmas observadas na mecânica molecular. (1) Tenius, B.S.M.; de Oliveira, E.R., Ferraz, H.M.C. *Tetrahedron:Asymmetry* 1993, 4, 633. (2) d'Angelo, J.; Desmaële, D.; Dumas, F.; Guingant, A. *Tetrahedron:Asymmetry* 1992, 3, 459. (3) Lucero, M.J.; Houk, K.N. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 826. Bolsa PROPESQ - UFRGS