

123

ESTUDO DO ESTADO DE TRANSIÇÃO DA ADIÇÃO EM ENAMINAS QUIRAIS. *Leandro Greff da Silveira* (IC), *Eduardo Rolim de Oliveira* (Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química-UFRGS), *Paulo Augusto Netz* (Centro de Ciências Naturais e Exatas-Ulbra).

O objetivo deste trabalho é o estudo, via cálculos teóricos, do estado de transição da reação de alquilação desracemizante com enaminas quirais derivadas da (*R*)-dihidrocarvona¹ em condensação com as (*R*) e (*S*)- α -metilbenzilamina. Esta reação é importante para a preparação de octalonas homoquirais, as quais têm se mostrado importantes intermediários para a síntese de produtos naturais de interesse. É interessante observar que o isômero *SR* leva ao produto com elevado excesso diastereoisomérico (caso *matched*) e o *RR* a um e.d.=53% (caso *mismatched*). Em trabalhos preliminares², foi realizado uma análise conformacional (MM+) e um mapeamento da energia e densidade eletrônica (MM+ e AM1) dos diastereoisômeros, visando localizar os conformeros mais estáveis das enaminas bem como estimar as barreiras energéticas de interconversão. Agora, partimos para a análise detalhada dos estados de transição dos ataques eletrofílicos aos diferentes isômeros, em distintas orientações. O conhecimento destes é necessário para estimarmos quais os produtos cineticamente mais favorecidos. Para isso, a primeira etapa foi o aprendizado dos programas CADPAC (Unichem, usando *ab initio* com bases STO-3G, 3-21G**, 6-31G**) e Spartan, visando a reprodução de dados de Houk³, onde foi estudada a reação da vinilamina com etileno (reação concertada com transferência parcial de hidrogênio no estado de transição) e (N-Metilamino)etileno e acrilonitrila (intermediário zwitteriônico). Com base nisto, partiu-se para a modelagem dos estados de transição da reação de alquilação acima citada, utilizando num primeiro momento, cálculos semiempíricos e num segundo momento os métodos *ab initio* acima citados. (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. Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu-MG, novembro 1999. (3) Lucero, M.J.; Houk, K.N. *J.Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 826. (Bolsa PROPESQ-UFRGS.)