

Estudo Teórico das bases catalíticas β -isocupreidina e Quinidina na Reação Assimétrica Morita-Baylis-Hillman

Verônica M. Nascimento¹(PG), Renan de Souza Galaverna²(PG), Gabriel Heerdt²(PG),
Marcos N. Eberlin²(PQ), Fernando Coelho²(PQ), Ataulpa A. C. Braga¹(PQ)

¹Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Butantã - São Paulo - SP

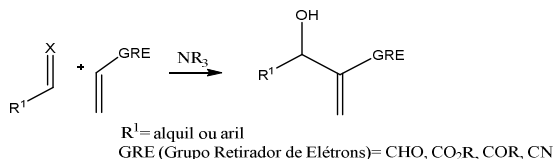
²Instituto de Química – UNICAMP. Caixa Postal 6154 – Campinas, SP-CEP:13083-970

*veronica@iq.usp.br

Keywords: Morita-Baylis-Hillman, DFT, regioseletividade.

INTRODUÇÃO

A reação Morita-Baylis-Hillman (MBH), ilustrada no Esquema 1, apresenta muitas vantagens como método sintético, dentre elas as mais relevantes são sua natureza organocatalítica¹. É uma reação de condensação entre carbonos eletrofílicos sp^2 , geralmente um aldeído, e a posição α de uma olefina contendo grupos retiradores de elétrons (GRE), catalisada por uma amina terciária ou fosfina, levando à formação de uma nova ligação σ C-C, juntamente com um novo centro estereogênico.



Esquema 1: Esopo geral da reação de MBH.

MÉTODOS

Todas as otimizações estão sendo realizadas com aplicação do GAUSSIAN 09. Os cálculos sob nível M06-2X/6-31+G(d,p)², incluindo na otimização o efeito do solvente através do método de solvente contínuo SMD.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os estudos se basearam em uma busca conformacional, em dimetilformamida, dos reagentes acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropila (HFIPA), *p*-nitrobenzaldeído, β -isocupreidina (β -ICD), quinidina e dos conformeros da reação. Os estudos estão sendo focados na etapa de adição aldólica (formação da ligação C-C). Na Figura 1 estão apresentadas as geometrias dos estados de transição (ET) dos mesmos estereoisômeros com β -ICD e quinidina na etapa de adição aldólica.

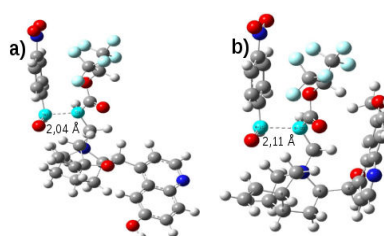


Figura 1: Geometria dos estados ET dos enolatos Z com centros enantioméricos S (carbono do enolato) e R (C do aldeído). a) β -ICD, e b) Quinidina.

Observa-se nas geometrias dos ETs uma grande diferença na disposição dos anéis aromáticos das bases catalisadoras, o que pode ser entendida pela menor liberdade de rotação da β -ICD com relação à quinidina. O estudo desse mecanismo de reação ajuda a entendermos melhor os dados experimentais, onde foi obtido cerca de 91% de rendimento enantiomérico na presença da base β -ICD, enquanto com quinidina obteve-se uma mistura racêmica.

CONCLUSÃO

As ferramentas da química computacional podem levar à avanços na compreensão do mecanismo de uma reação assimétrica de MBH. Os dados preliminares teóricos são coerentes com os obtidos experimentalmente e podem ajudar no entendimento do comportamento altamente seletivo da reação quando em presença da base β -ICD.

AGRADECIMENTOS

CNPQ, LCCA/CENAPAD e ao processo 2015/01491-3 Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

1. P. Verma; R.B. Sunoj; *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 2176-2179.
2. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215-241.