

# ESTUDI DEL MECANISME DE LES REACCIONS DE NITRO-MICHAEL

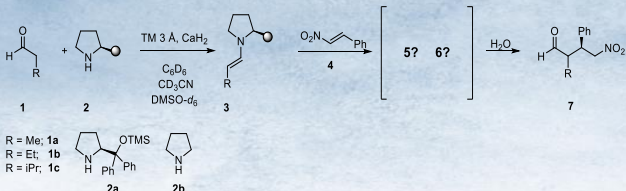
Jaume Calafat-Perelló, Héctor Carneros, Anna M. Costa i Jaume Vilarrasa

Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Diagonal 645, 08028 Barcelona

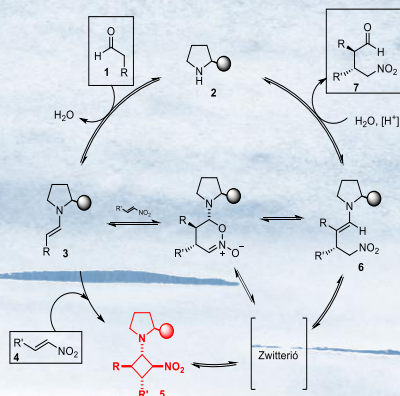
j.calafat.p@gmail.com

Els darrers anys s'han estudiat les addicions d'aldehids a nitrolefines, conegudes com a reaccions de nitro-Michael, catalitzades per amines secundàries (amb la participació, doncs, d'enamines quirals com a intermedis).<sup>1-3</sup>

Una de les millors estratègies per esbrinar el mecanisme de reacció consisteix en la detecció, caracterització i avaluació de l'estabilitat dels intermedis de reacció mitjançant l'addició estequiomètrica de reactius i catalitzadors. Sovint convé variar diferents paràmetres, com són els substituents dels reactius, el catalitzador, la naturalesa del dissolvent i la presència o absència d'aigua.



Les espècies intermèdies involucrades en el cicle catalític proposat són poc estables. L'ajust de les condicions de reacció ha permès detectar i caracteritzar algunes de les espècies.



## EVOLUCIÓ DE L'APERTURA DEL CICLOBUTÀ (exemple)

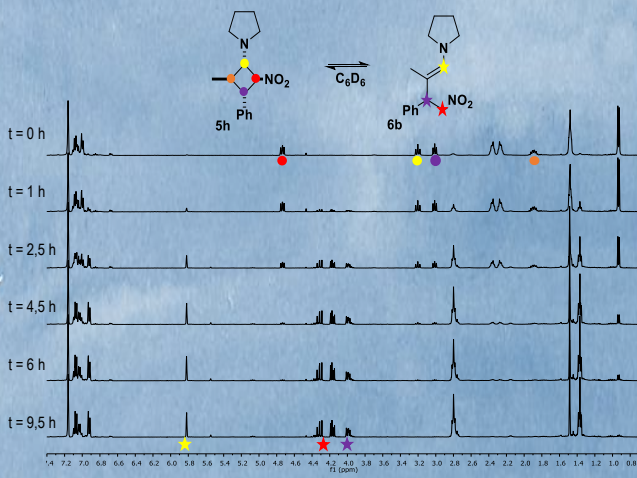
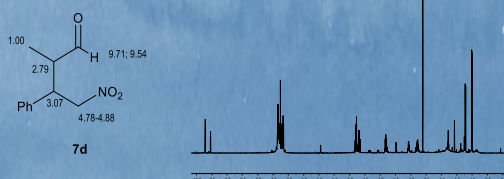
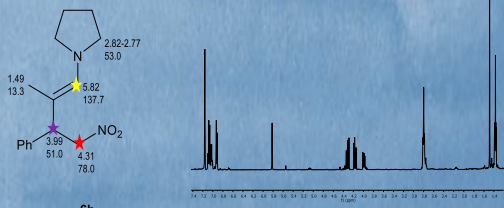
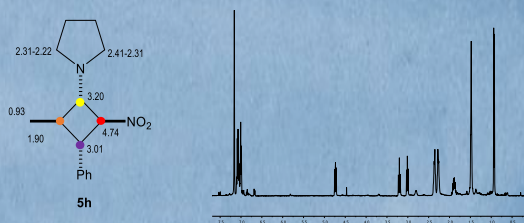


Fig. 1. Seguiment de la reacció del nitrociclobutà a enamina per RMN de <sup>1</sup>H.

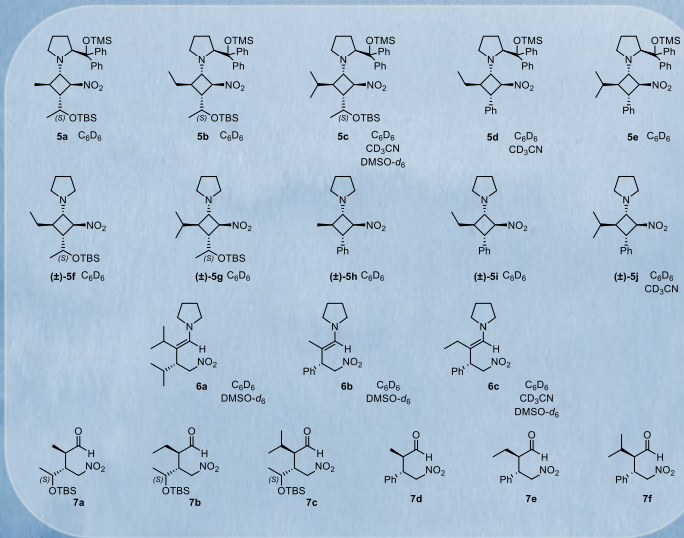


Una vegada caracteritzats els ciclobutans s'ha fet el seguiment de l'apertura del nitrociclobutà (**5**) a enamina (**6**) per RMN-<sup>1</sup>H, com es pot observar a la **Figura 1**.

S'han pogut determinar alguns temps de vida mitjana, aproximats, en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:

$t_{1/2} \text{ 5h} = 2,5 \text{ h}$   
 $t_{1/2} \text{ 5i} = 3 \text{ d}$   
 $t_{1/2} \text{ 5j} = \infty$  (?)

## CICLOBUTANS, ENAMINES I ALDEHIDS CARACTERITZATS (ara per ara)



## RESUM I CONCLUSIONS

Les espècies involucrades en l'addició d'aldehids a nitrolefines són les descrites en el cicle catalític proposat, caracteritzades *in situ* mitjançant la realització d'espectres de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HSQC, COSY i NOESY.

Els intermedis de tipus ciclobutà predominen en absència d'aigua, en dissolvents apolars i amb substituents voluminosos.

Estem emprant nitrolefines *Z* per tal de determinar si la formació de ciclobutà és una reacció concertada asincrònica o va per etapes (a través d'un intermedi zwitteriònic).

- Seebach, D.; Beck, A. K.; Badine, D. M.; Limbach, M.; Eschenmoser, A.; Treasurywala, A.; Hobi, R.; Prikozovich, W.; Linder, B. *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 425-471.
- Mase, N.; Thayumanavan, R.; Tanaka, F.; Barbas, C. F. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2527-2530.
- Chen, Y.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6366-6370.