

Mobilidade Iônica Aclopada à Espectrometria de Massas na Elucidação Mecânica da Reação Assimétrica de Morita-Baylis-Hillman.

Renan S. Galaverna(PG),¹ Marla N. Godoi(PQ),¹ Giovana A. Bataglion(PG),¹ Fernando Coelho(PQ),² Marcos N. Eberlin(PQ).¹

*Renann_galaverna@hotmail.com

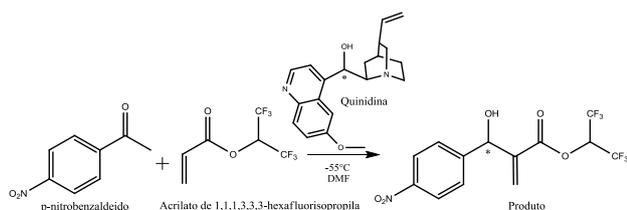
¹ Laboratório ThoMSon de Espectrometria de Massas, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, SP-Brasil.

² Laboratório de Síntese de produtos naturais e fármacos, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, SP-Brasil.

Palavras-chave: Mobilidade iônica, Espectrometria de massas, Morita-Baylis-Hillman, Diastereoisômeros

Introdução

A versão assimétrica da reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) é um desafio na área da síntese orgânica, pois os excessos enantioméricos das reações são baixos, subprodutos indesejáveis e baixos rendimentos. Hatakeyama¹ e Markó² reportam diferentes excessos enantioméricos dos produtos de MBH quando se utiliza diferentes catalisadores. Assim, Traveling-wave ion mobility mass spectrometry é uma alternativa para monitorar todo o processo mecanístico da reação, pois a técnica é capaz de separar intermediários estereoisoméricos. Com isso, esse trabalho tem como objetivo separar os intermediários diastereoisoméricos da reação de MBH assimétrica por mobilidade iônica (MI) utilizando diferentes catalisadores e correlacionar essa separação com os resultados observados por Hatakeyama e Markó. Os experimentos foram realizados em um Synapt G2-S (Waters Manchester, U.K.).



Resultados e Discussão

A adição de Michael do catalisador ao sistema α,β -insaturado do alceno ativado leva à formação do primeiro intermediário zwitteriônico da reação m/z 547, em seguida, tem-se a adição do intermediário enolato sobre o aldeído gerando dois centros quirais e os 4 possíveis intermediários diastereoisoméricos m/z 698. Assim, a fim de monitorar a reação por TWIM-MS, para cada reação, o íon correspondente aos diastereoisômeros foi isolado no quadrupolo e submetido à separação por MI, **Figura 1**. Observamos 2 picos no plot de drift-time quando utilizamos β -isocupreidina como catalisador, entretanto, quando utilizado quinina e quinidina, 4 picos foram observados. Os resultados obtidos por MI das reações condizem com aqueles previamente

obtidos por Hatakeyama e Markó. Os autores relatam um alto excesso enantiomérico da reação quando se utiliza β -isocupreidina, o que não ocorre quando se utiliza quinina e quinidina como catalisadores.

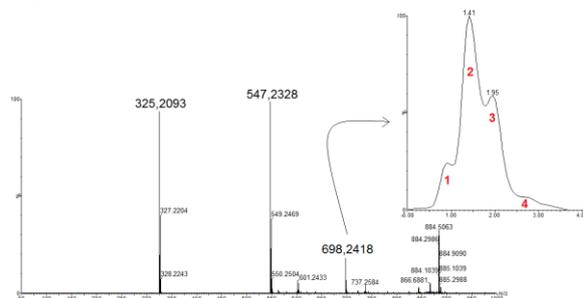


Figura 1. Espectro de massas e plot de drift-time da reação de MBH no tempo de 10 minutos utilizando quinidina como catalisador.

Conclusão

Esse estudo é inovador no sentido de que se monitoram os intermediários diastereoisoméricos e não os produtos finais da reação de MBH, conforme consta na literatura. Os resultados obtidos nesse estudo fornece uma nova estratégia para elucidar mecanismos de reações químicas, pois intermediários de mesma relação m/z podem ser separados e caracterizados, ou seja, reações que sofrem rearranjos, que estão em equilíbrio tautomérico podem ser estudadas por mobilidade iônica. Como esses intermediários são instáveis, carregados e possuem curtos tempos de vida, outras técnicas de separação como LC, GC, ou qualquer outra, comumente empregada na separação de produtos estereoisoméricos não seriam capazes de fornecer os resultados alcançados por TWIMS-MS.

Agradecimentos



Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

¹A) Kawahara, S.; Nakano, A.; Esumi, T.; Iwabuchi, Y.; Hatakeyama, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*. B) Iwabuchi, Y.; Nakatani, M.; Yokoyama, N.; Hatakeyama, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*. ²Marko, I. E.; Giles, P. R.; Hindley, N. J. *Tetrahedron* **1997**, *53*.