

Elucidação Estrutural de Ésteres Borônicos através de reações Íon/Molécula seletivas.

Yuri Eberlim de Corilo¹(PG)*, Marcos Nogueira Eberlin¹ (PQ).

* yecorilo@iqm.unicamp.br

Laboratório ThoMson de Espectrometria de Massas – Instituto de Química – UNICAMP – Campinas - SP – Cidade Universitária Zeferino Faz – Barão Geraldo CEP 13083-970

Palavras Chave: Ésteres borônicos, The Eberlim reaction, reação íon/molécula, transacetalização.

Introdução

Ácidos, ésteres borônicos e análogos tem sido amplamente utilizados com sucesso na síntese de produtos naturais, compostos biologicamente ativos¹. A espectrometria de massas possibilita com sua versatilidade, sensibilidade e seletividade a racionalização entre a relação estrutural e a reatividade química através de reações íon/molécula altamente seletivas. Dentre essas reações destaca-se a reação entre íons acílios e acetais cíclicos via transacetalização polar hoje conhecida como reação de Eberlin². Devido a grande semelhança estrutural entre acetais cíclicos e ésteres borônicos foi propomos a realização da reação íon/molécula para os ésteres utilizando do espectrômetro de massas pentaquadrupolar.

Resultados e Discussão

Os íons acílios foram gerados a partir da fragmentação elétrons em uma fonte de EI. O cátion acetila de m/z 43 formado pela dissociação da acetona foi selecionado e isolado no primeiro quadrupolo (Q1) e colidido em (Q2) preenchido por 2-Alil-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diox-aborolano. A Figura 1 mostra o espectro desta reação.

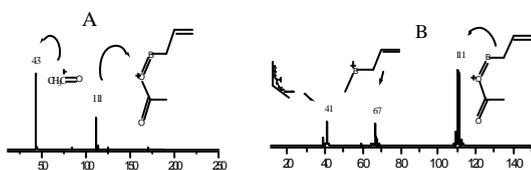


Figura 1. Espectro da reação do íon CH_3CO^+ com o éster 2-Alil-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diox-aborolano (A) e CID(B) do produto obtido de m/z 111.

O produto obtido de m/z 111 foi selecionado no terceiro quadrupolo (Q3) e dissociado na segunda célula de colisão (Q4) preenchida com argônio. A Figura 1B mostra o espectro de CID. Nota-se a perda de CO_2 seguida de perda de CH_3BH_2 o que condiz com a estrutura apresentada na Figura 1A.

A partir dos dados adquiridos sobre o produto da reação e sua química dissociativa (CID) propomos

um mecanismo para a formação do produto de m/z 111 (Figura 2). Diferentemente do mecanismo clássico da reação de Eberlin, onde após a O-acilação ocorre a abertura rápida e termodinamicamente favorável² do anel, observa-se a ciclização seguida da eliminação de 2,2,3,3-tetrametil-oxirano que leva ao produto final. Esta diferença ocorre provavelmente devido ao impedimento estereo espacial das metilas na posição 4 e 5 do anel.

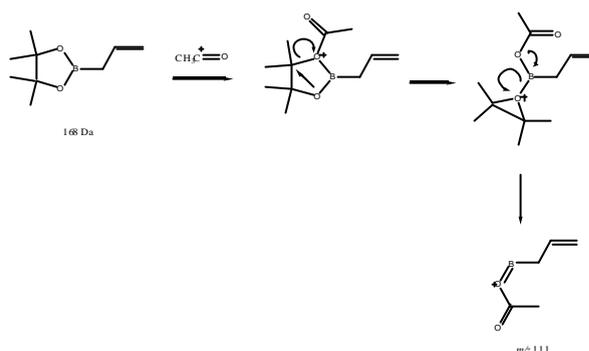


Figura 2. Mecanismo da reação de íon CH_3CO^+ com o éster 2-Alil-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diox-aborolano.

Os experimentos foram realizados com outros íons acílios (cátion benzoíla e o cátion etanoíla) e os resultados sugerem o mesmo mecanismo reacional.

Conclusões

Foram realizadas reações entre íons acílios e ésteres borônicos na fase gasosa. Embora estes ésteres apresentem semelhanças estruturais com acetais cíclicos, estas reações seguiram um mecanismo distintos que levam a formação de íon acilborônicos. Esta reatividade peculiar apresenta ser característico e pode constituir em um método geral de caracterização de ésteres borônicos.

Agradecimentos

CAPES – UNICAMP – Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas.

¹Zembower, D. E, Zhang H.; *J.Org. Chem.* **1998**, *63*, 9300-9305.

² Cooks G. H, Chen H.; Eberlin M. N, Zheng X e Tao W. A; *Chem Rev.* **2006**, *106*, 188-211.