

Espectrometria de massas de diésteres ciclobutânicos obtidos via fotodimerização no estado sólido

Sebastião F. Fonseca* (PQ), Caroline C. S. Gonçalves (IC), Charles M. Chinelato (PG), Marcos N. Eberlin* (PQ), Patrícia V. Abdelnur (PG) e Leonardo S. Santos (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas C. P. 6154, Campinas – SP, CEP 13083-970, sfonseca@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: fotodimerização, diésteres ciclobutânicos, espectrometria de massas, ionização por electrospray

Introdução

O produto de fotodimerização de ácidos *E*-cinâmicos (**1**) no estado sólido depende do sistema cristalino, mas também da temperatura de irradiação, e pode fornecer preferencialmente, em alguns casos, um produto do tipo α -truxílico (**2**). O (*E*)-cinamato de 4-nitrofenila (**4**) apresenta arranjo cristalino que favorece a formação de um derivado ciclobutânico β -truxínico (**5**). Entretanto, o tratamento de **5** com excesso de base, com posterior acidificação e esterificação, pode levar não só à formação do diéster β -truxínico (**6**), mas também fornecer o diéster *neo*-truxínico (**7**). Isso foi evidenciado pela análise por espectrometria de massas dos diésteres ciclobutânicos obtidos.

Resultados e Discussão

O diéster **3** foi obtido pela irradiação, com lâmpada de mercúrio de 125W, do ácido (*E*)-cinâmico (**1**) e subsequente esterificação (**Fig. 1**), enquanto que o diéster **5** foi fornecido pela irradiação do (*E*)-cinamato de 4-nitrofenila (**4**). O refluxo de **5** com excesso de base, seguido de acidificação e posterior esterificação, forneceu a mistura dos ésteres **6** e **7** (**Fig. 1**), que foram separados por cromatografia em camada delgada preparativa.

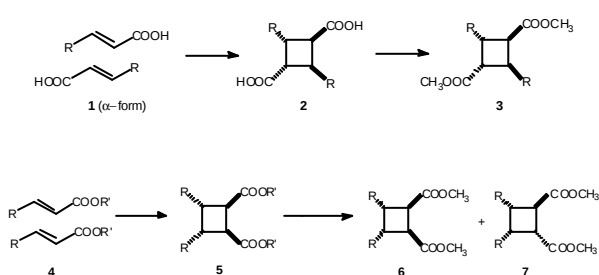


Fig. 1. Obtenção dos ésteres **3**, **6** e **7**.

Os ésteres **3**, **6** e **7** foram analisados por espectroscopia de infravermelho e de RMN-¹H e também por espectrometria de massas, através das técnicas de ionização por electrospray e MS/MS (EM/EM) dos íons moleculares e de outros íons importantes.

Os diésteres **6** e **7** apresentaram fragmentos com *m/z* 293,0; 261,0 e 233,0, correspondentes às perdas de CH₃OH (duas vezes) e de CO, respectivamente. Entretanto, a diferença marcante entre as abundâncias relativas dos íons com *m/z* 113,0 **6**, 60,6 %; **7**, 17,2 %), correspondente às perdas de metanol e estilbeno, evidenciou a diferença de estereoquímica e a obtenção dos diésteres β -truxínico (**6**) e *neo*-truxínico (**7**), confirmando as informações obtidas por RMN ¹H.

O diéster **3**, que possui um arranjo estrutural simétrico diferente de **6**, apresentou fragmentos principais com *m/z* 163,0 e 131,0, praticamente não observados em **6** e **7**.

Conclusões

O diéster obtido via fotodimerização do ácido (*E*)-cinâmico foi do tipo α -truxílico, enquanto que o do (*E*)-cinamato de 4-nitrofenila forneceu o dímero correspondente do tipo β -truxínico.

O diéster β -truxínico foi submetido à hidrólise com excesso de base, seguida de esterificação, originando, além do diéster β -truxínico, um derivado *neo*-truxínico correspondente, de acordo com a análise por espectrometria de massas usando as técnicas de ionização por electrospray e MS/MS (EM/EM).

A análise das fragmentações permitiu diferenciar os diésteres truxínicos β e *neo*, que também mostraram padrão de fragmentação bem diferente do diéster α -truxílico.