

Desproporção do (Diacetoxi)iodobenzeno: Um estudo por IES-EM(+).

Luiz F. Silva Jr^{1*} (PQ), Ramon S. Vasconcelos¹ (PG), Norberto P. Lopes^{2*} (PQ).

e-mail: luizfsjr@iq.usp.br ou npelopes@fcfrp.usp.br

1. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP, Brasil.

2. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, USP, Av. do Café s/n, CEP 14040-903 R.P., SP, Brasil.

Palavras Chave: (diacetoxi)iodobenzeno, IES-EM, desproporção, iodo hipervalente.

Introdução

A reação de desproporção de iodosilbenzeno (PhIO) foi observada a mais de 120 anos atrás.¹ Apesar disso, existem poucos estudos sobre o mecanismo desta reação.² A técnica de Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (IES-EM) é uma ferramenta poderosa para detectar e caracterizar intermediários reacionais sem a necessidade de isolamento.³ Recentemente, mostramos algumas das espécies presentes em soluções de DIB^{2b} e, neste trabalho, apresentamos uma proposta para um mecanismo de desproporção do (diacetoxi)iodobenzeno (DIB).

Resultados e Discussão

O espectro de massa de uma solução recém preparada de DIB em CH₃CN mostra que as principais espécies são de iodo(III) (Figura 1a). Contudo, após 24 horas, esta mesma solução apresenta uma série de novas espécies, destacando-se as espécies de iodo(V), como o íon iodilbenzeno protonado [PhIO₂H]⁺ e o íon [PhIO₂Ac]⁺. Além disso, foram detectados os dímeros I, II e III (Figura 1b). O EM/EM destas espécies diméricas realizado sem fornecer energia de colisão revelou que: a) o dímero I espontaneamente fornece em fase gasosa as espécies [PhIO₂H]⁺ e [PhIOH]⁺; b) de maneira análoga, o dímero II levou a [PhIO₂Ac]⁺ e a [PhIOAc]⁺; c) finalmente, [PhIOAc]⁺ foi originado do dímero III, que contém um átomo de iodo(III) e outro de iodo(V). Com estas informações, o ciclo I foi proposto. [PhIOAc]⁺ dimeriza com PhIO gerando o dímero II, o qual desproporciona em [PhIO₂Ac]⁺ e PhI. [PhIO₂Ac]⁺ então reage com PhIO fornecendo o dímero III, que leva a [PhIOAc]⁺ e a PhIO₂, fechando o ciclo. A reação global deste ciclo é a reação de duas moléculas de PhIO que geram uma de PhIO₂ e outra de PhI. Um caminho secundário que também deve operar é a desproporção direta do dímero I (Esquema 1). Verificou-se, que uma solução de DIB em CH₃CN a 80 °C mostra um aumento substancial das espécies resultantes da desproporção, revelando a forte influência da temperatura na desproporção. Também foi constatado, que a adição de H₂O em uma solução de DIB provoca um grande acréscimo de espécies provenientes da desproporção. O mesmo efeito é

percebido, quando a atmosfera da câmara do spray é saturada com H₂O, demonstrando o efeito da H₂O na desproporção, tanto em solução, quanto em fase gasosa.

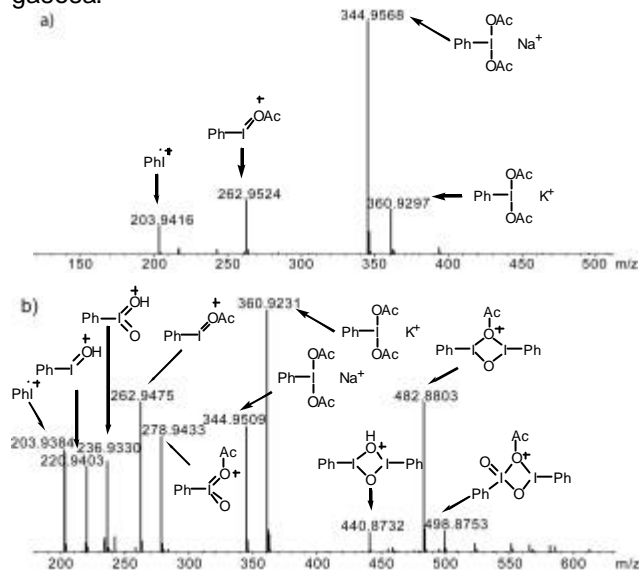
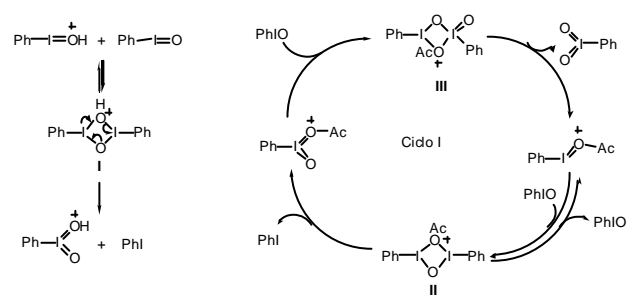


Figura 1. a) DIB/CH₃CN. b) DIB/CH₃CN após 24 h.



Esquema 1. Mecanismo de Desproporção do DIB.

Conclusões

O mecanismo de desproporção do DIB foi elucidado utilizando IES-EM. Espécies diméricas, as quais geram as espécies de iodo(V) e de iodo(I) em uma reação de desproporção, foram identificadas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e TWAS pelo suporte financeiro.

¹ Willgerodt, C.J. *Prakt. Chem.* **1886**, 33, 154.

² a) Richter, H. W.; Cherry, B.R.; Zook, T. D.; Koser, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9614. b) Silva, L. F., Jr.; Lopes, N. P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6023.

³ Santos, L. S.; Knaack, L.; Metzger, J. O. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 246, 84.