

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

Luiz F. Silva Jr¹ (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)iodobenzene, IES-EM, desproporção, iodo hipervalente.

Introdução

A reação de desproporção de iodosilbenzeno (PhIO) foi observado 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)iodobenzene (DIB).

Resultados e Discussão

O espectro de massa de uma solução recém preparada de DIB em CH_3CN 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 $[\text{PhIO}_2\text{H}]^+$ e o íon $[\text{PhIO}_2\text{Ac}]^+$. 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 $[\text{PhIO}_2\text{H}]^+$ e $[\text{PhIOH}]^+$; b) de maneira análoga, o dímero II levou a $[\text{PhIO}_2\text{Ac}]^+$ e a $[\text{PhIOAc}]^+$; c) finalmente, $[\text{PhIOAc}]^+$ 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. $[\text{PhIOAc}]^+$ dimeriza com PhIO gerando o dímero II, o qual desproporciona em $[\text{PhIO}_2\text{Ac}]^+$ e PhI . $[\text{PhIO}_2\text{Ac}]^+$ então reage com PhIO fornecendo o dímero III, que leva a $[\text{PhIOAc}]^+$ e a PhIO_2 , fechando o ciclo. A reação global deste ciclo é a reação de duas moléculas de PhIO que geram uma de PhIO_2 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 CH_3CN 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 H_2O 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 H_2O , demonstrando o efeito da H_2O na desproporção, tanto em solução, quanto em fase gasosa.

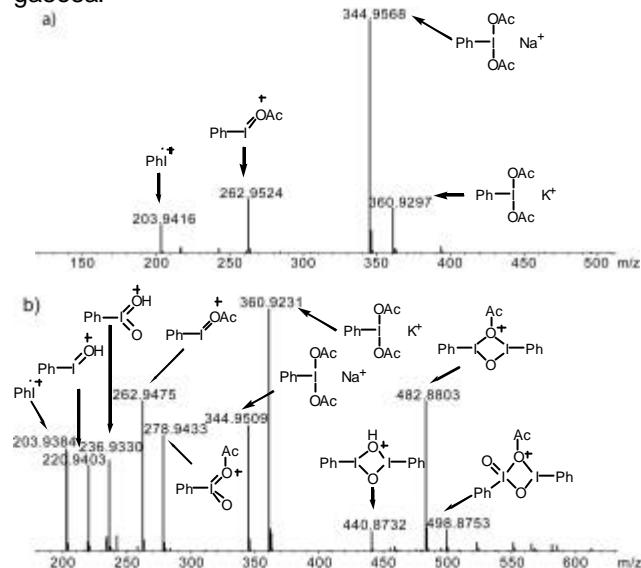
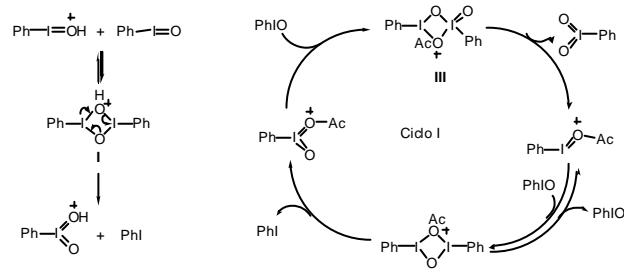


Figura 1. a) DIB/ CH_3CN . b) DIB/ CH_3CN após 24 h.



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.

