

Espécies Presentes em Solução de Hidroxi(tosiloxi)iodobenzeno em Acetonitrila: 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.

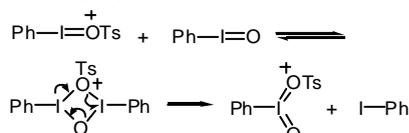
Palavras Chave: [hidroxi(tosiloxi)iodobenzeno], IES-EM, desproporção, iodo hipervalente.

Introdução

Hidroxi(tosiloxi)iodobenzeno (HTIB ou reagente de Koser) é um reagente amplamente utilizado em síntese orgânica.¹ Contudo, o estudo das espécies presentes em soluções deste reagente foi realizado apenas utilizando água como solvente,² que não é o meio mais comum para reações com iodo(III). Após investigar as espécies presentes em soluções de di(acetoxi)iodobenzeno (DIB),³ bem como o mecanismo de desproporção deste reagente em CH₃CN,⁴ decidimos ampliar o estudo para o HTIB, cujos primeiros resultados serão apresentados neste trabalho. A ferramenta utilizada foi a Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (IES-EM) que vem sendo muito empregada na elucidação de mecanismos.⁵

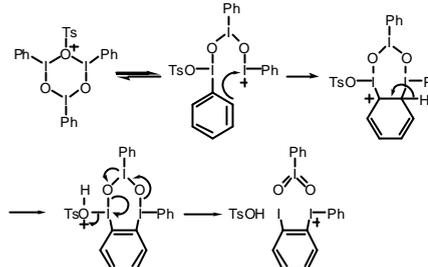
Resultados e Discussão

O espectro de massa de uma solução recém preparada de HTIB em CH₃CN apresenta diversas espécies tanto de iodo(III) ([PhIOH]⁺ e [PhIOTs]⁺) quanto de iodo(V) ([PhIO₂H]⁺). Foram detectadas também espécies diméricas como [PhIOHOIPh]⁺, [PhIOTsOIPh]⁺ e [PhIOTsO₂IPh]⁺ (Figura 1a). Estes dados mostram que a desproporção do HTIB é mais rápida do que com o DIB,⁴ já que em solução deste último não observou-se a presença de espécies de iodo(V), em condições análogas. Após 24 horas, um novo espectro de massa foi adquirido desta mesma solução de HTIB. Esta análise mostrou principalmente os mesmos íons relatados anteriormente, porém com os produtos de desproporção com uma maior intensidade relativa (Figura 1b). O EM/EM do dímero [PhIOTsOIPh]⁺ espontaneamente fornece em fase gasosa o íon [PhIOTs]⁺, o que indica que as reações abaixo devem ocorrer, sendo que a desproporção deve ser um processo irreversível.



Em condições similares, o EM/EM do dímero [PhIOHOIPh]⁺ forneceu as espécies [PhIO₂H]⁺ e [PhIOH]⁺. Com base nestes dados, reações análogas

às descritas para [PhIOTsOIPh]⁺, devem ocorrer com [PhIOHOIPh]⁺. O iodônio [(Ph)IPh]⁺ deve ser formado do trímero, como abaixo.



Verificou-se que uma solução de HTIB em CH₃CN a 80°C mostra um pequeno aumento das espécies resultantes da desproporção, revelando que a temperatura não tem grande influência na desproporção do HTIB, como para o DIB.⁴

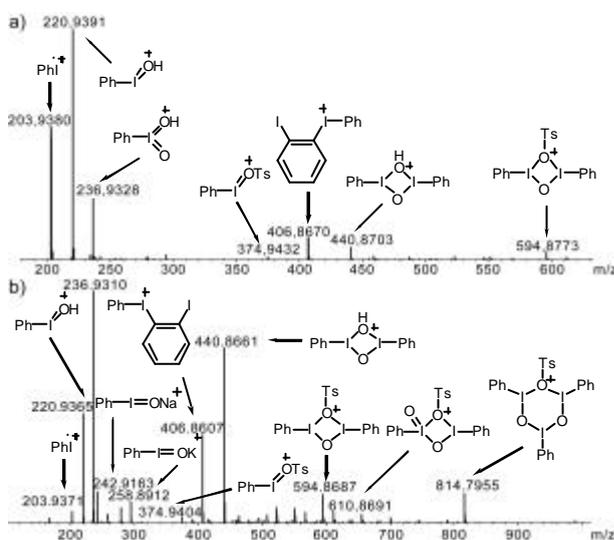


Figura 1. a) HTIB/CH₃CN, b) HTIB/CH₃CN + 24 h.

Conclusões

Com o auxílio da técnica de IES-EM foi possível identificar as espécies presentes em uma solução de HTIB em acetonitrila.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e TWAS pelo suporte financeiro.

¹ Koser, G. F. *Aldrichimica Acta* **2000**, *34*, 89. ² Richter, H. W.; Cherry, B.R.; Zook, T. D.; Koser, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9614. ³ Silva, L. F., Jr.; Lopes, N. P. *Tetrahedron Lett.* **2005**,

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

46, 6023. ⁴ Silva, L. F., Jr.; Vasconcelos, R. S.; Lopes, N. P. *RASBQ* **2007**. ⁵ Santos, L. S.; Knaack, L.; Metzger, J. O. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 246, 84.