

Estudo mecanístico da reação de ciclização de Prins por ESI-MS.

Brenno A. DaSilveira Neto (PQ),^{1*} Alexandre A. M. Lapis (PQ),^{1*} Antônio C. A. Borges (PG),¹ Marcos N. Eberlin (PQ),² Jaírtton Dupont (PQ).¹ brenno.silveira@pucrs.br ou brenno.ipi@gmail.com; alexandre.lapis@yahoo.com.br

¹ Laboratory of Molecular Catalysis – IQ-UFRGS. ² Laboratório ThoMSon – Iqm-Unicamp

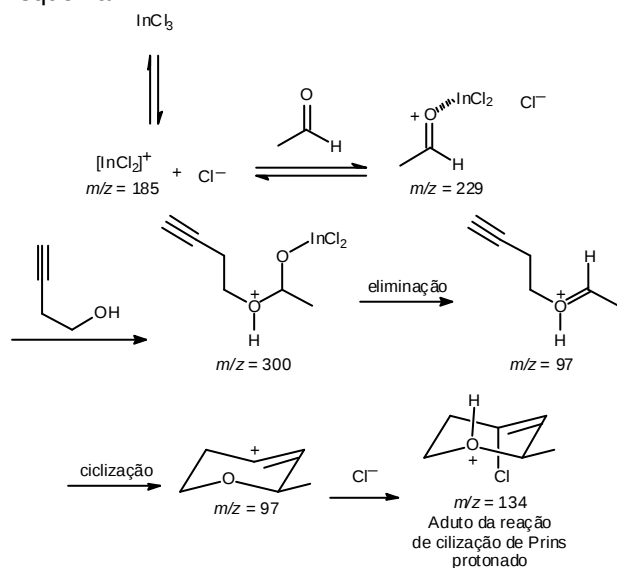
Palavras Chave: Ciclização de Prins, Espectrometria de massas, ESI-MS, Mecanismo de reação.

Introdução

A reação de ciclização de Prins constitui-se em um método eficiente para a formação de tetrahidropiranos substituídos.¹ Como a sua proposta mecanísticas apresenta intermediários carregados, é coerente se esperar que os mesmos possam vir a ser detectados em estudos de ESI-MS.² Neste trabalho apresentamos resultados preliminares desse estudo.

Resultados e Discussão

No presente estudo utilizamos o 3-butenol e 3-butenol, acetaldeído e tricloreto de índio anidro para promover a reação de ciclização. Uma proposta aceita para a reação de ciclização de Prins pode ser vista no Esquema 1.¹



Esquema 1. Proposta mecanística aceita da reação de ciclização de Prins.¹

As reações foram realizadas em escalas de testes com uma mistura de solventes MeCN/MeOH (1:1 v/v) utilizados no processo de ESI. Em módulo negativo, ESI(-)-MS, nenhum sinal além do InCl_4^- e Cl^- foram observados.

A reação conduzida com 3-butenol não permitiu a observação de sinais do mecanismo proposto, mas foram detectados sinais de m/z 185 e 229 (conforme mostrado no Esquema 1), além do sinal de m/z 136,

relativo ao aduto da reação de ciclização de Prins protonado. A utilização de líquidos iônicos, a fim de se estabilizar os intermediários carregados da reação,² igualmente não nos permitiu a observação dos sinais esperados.

Utilizando-se 3-butenol, acreditando-se que a estabilidade dos carbocátions formados seriam maiores, foi possível a detecção de todos os intermediários mostrados no Esquema 1, Conforme Figura 1.

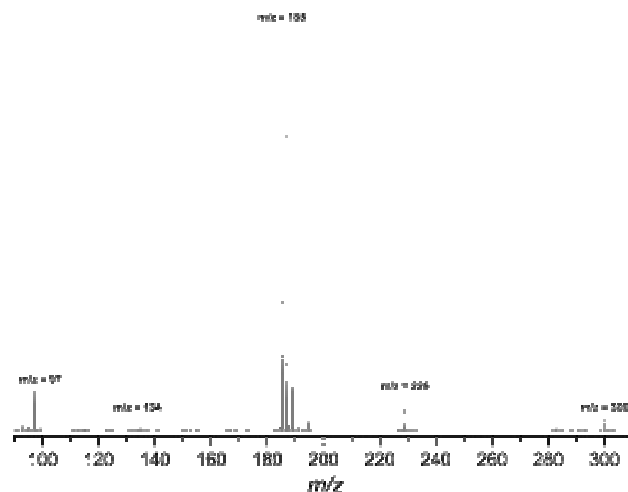


Figura 1. ESI(+)-MS da reação de ciclização de Prins.

As estruturas dos intermediários detectados foram confirmadas por ESI(+)-MSMS os quais estão de acordo com as estruturas propostas.

Conclusões

A utilização de 3-butenol para o estudo mecanístico da reação de ciclização de Prins permitiu-nos a observação dos intermediários propostos da reação por ESI(+)-MS, os quais foram estruturalmente caracterizados por ESI(+)-MSMS.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS, FAPESP.

¹ Vasconcellos, M. L. A. A.; Miranda, L. S. M. *Química Nova* **2006**, 29, 834-839.

² Lapis, A. A. M.; Neto, B. A. D.; Scholten, J. D.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 6775-6779.