

α -Oxoceteno Derivado de Salicilatos: Geração, Caracterização e Reatividade Íon/Molécula em Fase Gasosa.

Luiz Alberto B. de Moraes ^{*1} (PQ), Paulo Sérgio de Carvalho ² (PQ) e Marcos Nogueira Eberlin ³ (PQ)
 e-mail: luizmoraes@ffclrp.usp.br

¹Universidade de São Paulo, FFCLRP. Av. Bandeirantes, 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP.

²Universidade São Francisco. Av. São Francisco de Assis, 218, CEP 12916-900, Bragança Paulista, SP.

³Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP.

Palavras Chave: oxocetenos, reações em fase gasosa, espectrometria de massas, cicloadições.

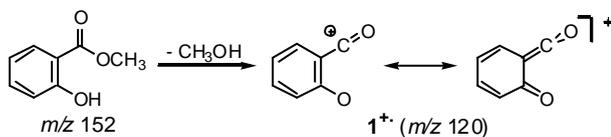
Introdução

α -Oxocetenos são moléculas altamente reativas que podem ser utilizadas em reações orgânicas importantes, como cicloadições e adições de nucleófilos. [1] Apesar da grande relevância, esses heterocumulenos são instáveis à temperatura ambiente e geralmente não podem ser isolados. [2] O α -oxoceteno derivado de salicilatos (6-oxometileno-ciclohexa-2,4-dienona) é muito interessante devido à potencial reatividade decorrente da possibilidade de estabilização aromática.

Esse trabalho apresenta a geração e a caracterização da forma ionizada e estável desse α -oxoceteno, bem como o estudo de sua reatividade em cicloadições em fase gasosa por meio de espectrometria de massas pentaquadrupolar.

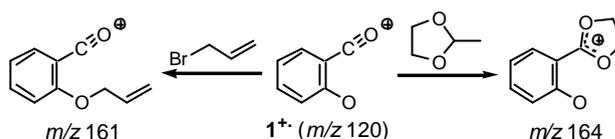
Resultados e Discussão

O espectro de massas (IE, 70 eV) do salicilato de metila apresenta o fragmento m/z 120, que é explicado pela perda de uma molécula de metanol através do chamado efeito *orto* (Esquema 1). Esse íon foi gerado em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar e submetido a reações em fase gasosa para a caracterização da estrutura química.



Esquema 1. Geração do íon 1^+ .

Cálculos teóricos e reações íon/molécula de transcetalização polar com 2-metil-1,3-dioxolano e com o brometo de alila indicam que a estrutura do íon 1^+ apresenta um caráter distônico, com o elétron desemparelhado sobre o oxigênio ligado ao anel aromático e a carga positiva em um íon acílio (Esquema 2).



Esquema 2. Reações de caracterização do íon 1^+ .

α -Oxocetenos reagem com uma variedade de dienófilos em reações de cicloadições [4+2] de grande relevância sintética. Para investigar se o íon 1^+ poderia reagir de maneira análoga em fase gasosa, foram estudadas as reações desse íon com diferentes dienófilos. Algumas dessas reações, sumarizadas na Tabela 1, demonstram que o íon 1^+ apresenta reatividade similar à descrita para α -oxocetenos em solução. As estruturas dos produtos foram confirmadas através de experimentos MS³ por dissociações induzidas por colisões com argônio.

Tabela 1. Reações do íon 1^+ com dienófilos em fase gasosa.

Entr.	Dienófilo	Produto
1		
2		
3		
4	Ph-N=C=O	
5*		

*Produto de dissociação espontânea com perda de radical metila

Conclusões

O íon do α -oxoceteno derivado de salicilatos foi gerado e caracterizado em fase gasosa revelando que a estrutura é a de um íon distônico. Reações íon/molécula em fase gasosa com vários dienófilos indicaram que esse íon tem reatividade similar a de α -oxocetenos em solução. As reações íon/molécula servem como modelo para o estudo de reatividade de espécies instáveis em fase condensada.

Agradecimentos

Fapesp.

¹ Tidwell, T. T. *Ketenes*; John Wiley: New York, 1995, p. 227-254.

² Kollenz, G.; Heilmayer, W.; Kappe, C. O.; Wallfisch, B.; Wentrup, C. *Croatica Chem. Acta.* **2001**, *74*, 815-823.