

Estudo da Reatividade em Fase Gasosa do Íon Distônico $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}^+\text{CH}_2^-$ Frente a Compostos Carbonílicos

Elaine C. Cabral (PG)*¹, Fabiane M. Nachtigall (PG)², Luiz Alberto Beraldo de Moraes (PQ)³, José M. Riveros Nigra (PQ)¹ e Marcos N. Eberlin (PQ)². ecabral@iq.usp.br

¹ Laboratório de Espectrometria de Massas – Instituto de Química – USP – São Paulo/SP

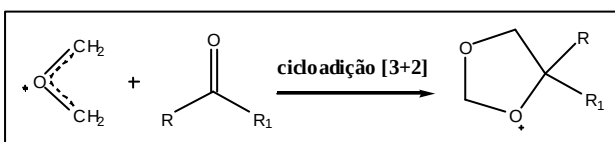
² Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas – Instituto de Química – Unicamp – Campinas/SP

³ Departamento de Química – USP – Ribeirão Preto/SP

Palavras Chave: *Íldeos ionizados, compostos carbonílicos, reatividade em fase gasosa*

Introdução

Reações íon/molécula têm contribuído para a elucidação de mecanismos de reações orgânicas, fazendo um aponte entre a química de íons em fase gasosa e a química orgânica em fase condensada.¹ Nas reações de íldeos carbonílicos com cetonas em fase gasosa são produzidos acetais cíclicos ionizados por 1,3-cicloadição [3+2].²



Esquema 1. Reação de cicloadição [3+2]

Neste trabalho foi estudada a reatividade do íon distônico $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}^+\text{CH}_2^-$, formado pela reação de um íldeo carbonílico com acetona, em reações com compostos carbonílicos.

Resultados e Discussão

O estudo de reatividade em fase gasosa foi realizado em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar (QqQqQ) de múltiplo estágio (MS² e MS³) (Figura 1).

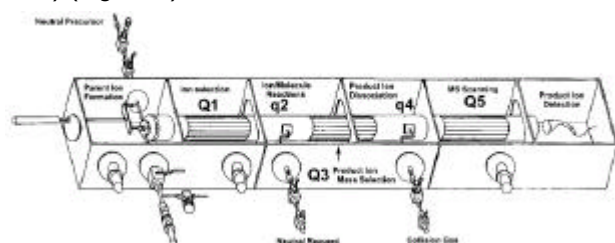
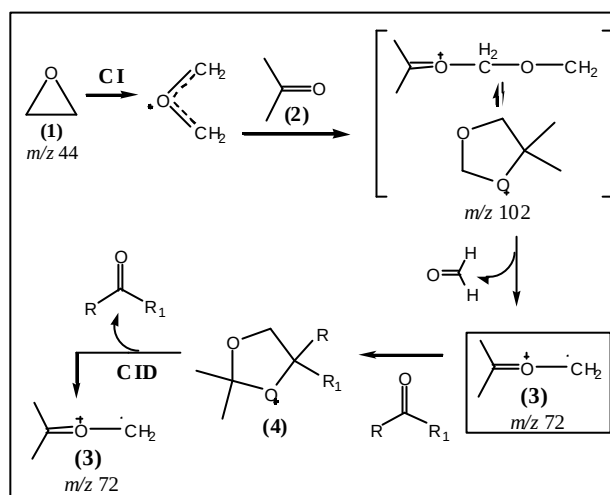


Figura 1. Esquema geral de um espectrômetro de massas pentaquadrupolar

No estudo de reatividade do íon distônico frente a compostos carbonílicos ocorreu a ionização química do óxido de etileno (1) e posterior reação com a acetona (2) na fonte. O produto de transferência de CH_2^+ 3 de m/z 72 foi selecionado em Q1 e reagido em q2 com os compostos carbonílicos (cetonas, aldeídos e ésteres). Foi observada a formação do produto de cicloadição [3+2] 4, assim

como subprodutos referentes a reações secundárias (Esquema 2).

Os produtos foram selecionados em Q3 e fragmentados por CID em q4, sendo analisados em Q5. Nos espectros de massas obtidos foram observados sinais referentes ao íon molecular e ao fragmento correspondente ao íldeo inicial pela perda neutra do composto carbonílico devido à retro-cicloadição.



Esquema 2. Mecanismo geral da reação investigada.

Conclusões

Através de experimentos de MS e MS/MS foi possível interceptar os intermediários da reação de cicloadição [3+2] e desta forma investigar o mecanismo da reação. Em conjunto com cálculos teóricos que estão sendo realizados será possível determinar a reatividade intrínseca destas espécies em fase gasosa.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES

¹ Cooks, R. G.; Eberlin, M. N.; Zheng, X.; Tao, W. A. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 188.

² Eberlin, M. N.; Sorilha, A. E. P. M.; Gozzo, F. C.; Pimpim, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3550.