UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**REAÇÕES DE ÍONS DE COMPOSTOS
OXIGENADOS EM FASE GASOSA
ESTUDADAS POR ESPECTROSCOPIA DE
RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS**

PETER WILHELM TIEDEMANN

Tese de Doutorado

Orientador:

Prof. Dr JOSÉ MANUEL RIVEROS

SÃO PAULO
1974

Gostaria de expressar meu profundo agradecimento ao Professor José Manuel Riveros, não apenas pela orientação segura e pelo incentivo constante que recebi durante a execução desses trabalhos, mas principalmente pelo esforço dispendido para o meu desenvolvimento científico.

AGRADECIMENTO

Agradeço

ao Professor John D. Baldeschwieler e ao Professor Robert T. McIver, Jr., em cujos laboratórios estagiei, respectivamente, na Universidade de Stanford (California, USA) e na Universidade da California em Irvine (California, USA). O agradecimento se estende ao Professor Paschoal Senise e ao Dr. Wesley Copeland por terem possibilitado os estágios.

ao Dr. Larry K. Blair, por inúmeras sugestões feitas.

aos colegas de laboratório, Sônia Maria José Brisce-se, Keiko Takashima, Ana Maria Garcia da Costa, Paulo Celso Isolani, Antônio Celso Breda e José Fernando Faigle pela colaboração continuamente prestada.

ao Sr. Geraldo Ayrosa, de cujo auxílio constantemente nos valem para reparos e modificações no espectrômetro de ressonância ciclôtrônica de íons.

ao Dr. Fernando Galembeck e ao Dr. Yoshio Kawano por inúmeras discussões bastante proveitosas.

aos laboratórios de Física do Estado Sólido (Instituto de Física), do Acelerador Van de Graaff (Instituto de Física), de Espectroscopia Molecular (Instituto de Química) e de Espectropolarimetria (Instituto de Química), que em épocas diversas forneceram nitrogênio líquido.

à Biblioteca do Conjunto das Químicas pela impressão da tese.

à National Academy of Sciences (USA), ao Conselho Nacional de Pesquisas e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas bolsas concedidas.

ÍNDICE

	PÁG.
1. INTRODUÇÃO	1
2. PRINCÍPIOS DA RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS	4
2.1. O ciclotron	4
2.2. Absorção de potência	10
2.3. Operação contínua	16
2.3.1. O omegatron	17
2.3.2. A cela de Wobschall	19
2.3.3. A cela de três regiões	21
2.3.4. Técnicas de ressonância ciclotrônica de íons	28
2.3.4.1. Ressonância simples	28
2.3.4.2. Ressonância dupla	33
2.3.4.3. Ejeção de íons	35
2.3.5. Constantes de velocidade de reação	37
2.3.5.1. O método a pressão alta	38
2.3.5.2. O método a pressão baixa	42
2.3.5.3. Métodos mais completos	47
2.3.5.4. Medição experimental do tempo de residência	49
2.4. Operação pulsada	52
2.4.1. A cela de aprisionamento	53
2.4.2. Sequência de pulsos	55
2.4.3. Curvas cinéticas	58
3. REAÇÕES ENTRE ÍONS E MOLÉCULAS	61
3.1. Reações em fase gasosa	62
3.2. Modelos para reações entre íons e moléculas em fase gasosa	64
3.2.1. Modelo de polarização	65
3.2.2. Modelos estatísticos	73
3.2.2.1. Teoria do quase-equilíbrio	73
3.2.2.2. Teoria do espaço de fase	83
3.2.3. Modelos diretos	90
3.2.4. Outros modelos	99
4. REAÇÕES DE ACETILAÇÃO	102
4.1. Espectros de massa de cetonas	103
4.2. Reações entre íons e moléculas de cetonas	105
4.3. O espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons	111

4.4.	Compostos usados	128
4.5.	Frequências de colisão elástica	130
4.6.	Reações de acilação	144
4.6.1.	Cetonas sem hidrogênios γ	147
4.6.2.	Cetonas com hidrogênios γ	157
4.6.3.	Mecanismo das reações de acilação	162
5.	BASICIDADE DE ÁCIDOS, ÁLCOOIS E ÉSTERES SIMPLES	169
5.1.	Afinidade protônica	170
5.2.	Basicidades relativas	174
5.3.	Parte experimental	178
5.4.	Resultados	181
5.5.	Afinidade protônica e potencial de ionização	200
6.	REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	206
6.1.	Reações em solução	207
6.2.	Parte experimental	211
6.3.	Reações dos ácidos	213
6.4.	Reações dos álcoois	216
6.5.	Reações dos ésteres	222
6.6.	Reações de esterificação	225
6.7.	Reações de transesterificação	235
6.8.	Um novo tipo de reação	235
6.9.	Termoquímica e mecanismos	244
7.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS PULSADA	259
7.1.	A cela de aprisionamento	260
7.2.	Circuitos de pulsos	261
7.3.	Espectros e curvas cinéticas	269
	SUMÁRIO	276
	SUMMARY	280
	REFERÊNCIAS	284

1. INTRODUÇÃO

O estudo de reações de íons gasosos com moléculas neutras gasosas é de suma importância para a compreensão dos fatores fundamentais de que depende a reatividade química. A maior parte da informação a respeito de mecanismos de reação provém de investigações realizadas em solução. Muitas relações interessantes entre reatividade e estrutura dos compostos foram descobertas, mas a interpretação em termos de propriedades intrínsecas dos compostos envolvidos é dificultada, pelo fato de os reagentes iônicos estarem solvatados. Deve-se esperar que uma espécie química se comporte de maneira diferente, se uma atmosfera de solvente a circunda. Em fase gasosa, a pressões baixas (10^{-5} Torr), íons podem ser formados por impacto de elétrons sobre moléculas neutras, sem serem solvatados, reagindo em processos bimoleculares simples com moléculas neutras. Desta maneira, mecanismos de reação deduzidos a partir de resultados experimentais de reações de íons com moléculas em fase gasosa, bem como constantes de velocidade de reação calculadas a partir desses resultados, refletem as propriedades estruturais intrínsecas das espécies participantes.

Num espectrômetro de massa convencional os íons permanecem por um tempo muito reduzido na fonte do mesmo (10^{-6} s) e, nas pressões baixas reinantes, a probabilidade de colisão entre íons e moléculas é desprezível. Contudo, modificações apropriadas possibilitam o estudo de reações de íons com moléculas. Porém, existe um instrumento especialmente desenvolvido para esses estudos: o espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons,^{1,2} capaz de manter os íons por tempos superiores a 10^{-3} s numa cela

metálica. Este espectrômetro é extremamente versátil, permitindo a identificação inequívoca dos reagentes e produtos iônicos e a elucidação de mecanismos de reação; as possibilidades experimentais estendem-se desde estudos a respeito da termodinâmica das reações (calores de reação), até estudos cinéticos, visando a obtenção de constantes de velocidade de reação. Uma série de artigos de revisão de ressonância ciclotrônica de íons foi publicada¹⁻¹¹ e um livro está sendo preparado,¹² o que certamente mostra o grande interesse despertado por essa técnica. O número total de publicações na literatura aberta já ultrapassa duas centenas, devendo-se mencionar que os primeiros artigos apareceram depois de 1960.¹³

Nesta tese serão discutidos inicialmente os princípios fundamentais da ressonância ciclotrônica de íons; necessariamente requer esta discussão a dedução de algumas equações que relacionam grandezas observáveis com parâmetros instrumentais. Admite-se que algumas das deduções sejam apresentadas de forma demasiadamente longa e detalhada, mas acredita-se que isto possa levar em alguns casos a uma compreensão mais profunda de certos aspectos da ressonância ciclotrônica de íons.

Existem alguns modelos teóricos que permitem tratar reações de íons com moléculas, considerando a colisão dos reagentes ao nível de partículas e, a dissociação do complexo de colisão eventualmente formado. Esses modelos permitem em geral o cálculo de certas grandezas cinéticas ou dinâmicas envolvendo produtos de reação. No capítulo 3 desta tese os aspectos mais salientes desses modelos serão mencionados e, se bem que na tese só um deles seja empregado e de modo muito superficial para cálculos quantitativos, eles serão frequentemente invocados em outras partes da tese.

Nos três capítulos seguintes (4, 5 e 6) será relatada a parte experimental deste trabalho. Como foram realizados estudos relativamente independentes, cada um será tratado num capítulo próprio, constando cada capítulo de uma revisão bibliográfica pertinente ao assunto, de uma descrição dos métodos experimentais empregados, de uma apresentação dos resultados, seguida de discussão dos mesmos. Assim, o capítulo 4 refere-se a reações de acilação de compostos carbonílicos, o 5, à medição de afinidades protônicas relativas de alguns compostos oxigenados e, o capítulo 6, a reações de esterificação e transesterificação.

Finalmente, consta do capítulo 7 uma breve descrição de algumas modificações instrumentais realizadas no decorrer dos trabalhos.

2. PRINCÍPIOS DA RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS

Um espectro de ressonância ciclotrônica de íons, que na da mais é do que um espectro de massa no qual aparecem produtos de reações entre íons e moléculas, requer a aplicação de certas correções para obter correntes iônicas a partir das alturas dos picos no espectro. Para compreender a natureza dessas correções é necessário conhecer as características do movimento dos íons na cela de ressonância ciclotrônica, através das equações que descrevem tal movimento. Para a melhor compreensão das experiências realizadas no presente trabalho, será apresentada neste capítulo uma discussão dos princípios físicos da ressonância ciclotrônica de íons e das diversas possibilidades experimentais. A discussão não é exaustiva e dificilmente o poderia ser, pois continuamente são sugeridas experiências novas; mas justamente isto mostra a potencialidade da técnica.

2.1. O ciclotron

A força que atua sobre uma partícula de carga q e velocidade $\underline{v}$ num campo magnético $\underline{H}$ é

$$\vec{F} = \frac{q}{c} (\vec{v} \times \vec{H}) \quad (2.1.)$$

A força é sempre perpendicular à velocidade instantânea, de modo que, se o campo magnético é uniforme, a trajetória da partícula é circular, num plano perpendicular ao campo magnético. Nenhuma força age sobre a partícula na direção paralela ao campo magnético. São usadas unidades do sistema CGS; por isso aparece a velocidade c da luz. A força magnética é igual à força centrífuga:

$$\frac{q}{c} v_H = \frac{mv^2}{r}$$

Logo, o raio da órbita da partícula de massa m é:

$$r = \frac{m v c}{q H} \quad (2.2.)$$

e a velocidade angular do movimento é

$$\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{q H}{m c} \quad (2.3.)$$

sendo a quantidade $\omega_c/2\pi$ denominada de frequência ciclotrônica. Um conjunto de íons de dada massa, produzidos por impacto de elétrons, tem certa distribuição de velocidades e, portanto, esses íons descrevem órbitas de raios diferentes (equação 2.2.), mas todos têm a mesma frequência ciclotrônica (equação 2.3.), que não depende da velocidade dos íons.^{1,2,3} Um íon monovalente de massa atômica 1, num campo magnético de 100 G, tem uma frequência ciclotrônica $\omega_c/2\pi$ de 153,56 kHz.

É possível colocar no campo magnético um par de placas paralelas, de tal modo que se possa aplicar um campo elétrico alternante $\vec{E}(t)$ de frequência ω_1 perpendicularmente a $\vec{H}$. Se $\omega_1 = \omega_c$, os íons absorvem energia desse campo elétrico e são acelerados a velocidades e órbitas maiores. A energia absorvida pelos íons tem que vir da fonte de $\vec{E}(t)$. Se essa fonte for um oscilador, sendo que as placas paralelas constituam parte do elemento capacitivo do circuito de ressonância (LC) do mesmo, a absorção de energia pelos íons será equivalente a uma impedância adicional em paralelo ao condensador, o que fará com que a amplitude de oscilação se reduza, desde que o oscilador seja sensível a pequenas variações de impedância do circuito LC. Desta propriedade goza o oscilador marginal, um oscilador que pode ser operado em condições que são "marginais" para oscilação contínua. Este circuito, desenvolvido inicialmente para uso em ressonância magnética nuclear (onde a potência é absorvida na indutância),¹⁴

funciona da seguinte maneira:

FIGURA 2.1. Esquema simplificado do oscilador marginal. C_1 é a cela.

Uma oscilação no circuito de ressonância é amplificada num amplificador de rádio-frequência e realimentada através de um limitador ao circuito LC. Isto constitui um oscilador. O limitador corta a onda senoidal de rádio-frequência, fornecendo uma onda quadrada de amplitude constante, mesmo que a da onda senoidal se reduza. Esta tensão constante, aliada à resistência R de valor muito alto, constitui uma fonte de corrente constante. Se o condensador C_1 estiver num campo magnético e se entre suas placas houver íons de frequência ciclotrônica igual à do oscilador, os íons absorverão potência do circuito; como a corrente no circuito LC é constante, a tensão precisa diminuir. Pode-se mostrar que a queda de tensão é proporcional à absorção de potência; assim, registrando a tensão, sabe-se a potência absorvida. Após o amplificador de rádio-frequência, o sinal vai a um detetor e a um filtro, obtendo-se uma tensão contínua. Como será visto abaixo, é conveniente modular de alguma forma a absorção de potência, geralmente numa frequência de áudio, isto é, fazer com que alternadamente haja e não haja absorção de potência. Então,

havendo condições de ressonância em C_1 , a amplitude da rádio-frequência será alternadamente maior ou menor (modulação) e a tensão depois do filtro não será mais contínua, mas variará na frequência de modulação, podendo ser amplificada por um amplificador de áudio. Se em C_1 não houver condições de ressonância, não haverá absorção de potência em instante algum, a amplitude de rádio-frequência permanecerá constante no valor máximo e após o filtro ter-se-á uma tensão contínua, que não chega ao amplificador de áudio, do qual não sairá sinal algum.

Sob condições usualmente empregadas em ressonância ciclotrônica de íons, um íon monovalente de massa atômica 50, sendo o nível de oscilação no circuito LC do oscilador de 100 mV, absorve uma potência de $4 \cdot 10^{-8}$ erg. s⁻¹ (ver fórmula 2.33.). Num oscilador marginal típico isto corresponde a uma variação de $5 \cdot 10^{-8}$ V . ion⁻¹. ⁷ O ruído no circuito LC é tipicamente $7 \cdot 10^{-7}$ V. Portanto, o oscilador marginal tem em princípio sensibilidade suficiente para 14 íons na cela já serem detectáveis. ⁷

A equação 2.3. mostra que, mantendo a frequência ω_1 do oscilador fixa e varrendo o campo magnético H , a condição $\omega_1 = \omega_c$ será sucessivamente satisfeita para íons de diversas relações massa/carga (m/q). Então, um gráfico de tensão contínua após o filtro no oscilador marginal em função do campo magnético, é o espectro de ressonância ciclotrônica da mistura de íons de várias massas, com uma escala linear em massa. Assim tem-se um espectrômetro de massa.

A tensão contínua mencionada acima precisa obviamente ser amplificada para poder alimentar um registrador. Mas o processamento de sinais contínuos sempre está sujeito a deslocamento de linha base, isto é, a uma variação no sinal, devido a

uma variação na tensão de referência (zero) do sistema. Por isso deve-se "zerar" frequentemente o sistema (equivale, por exemplo, a fazer medida com um "branco" em colorimetria). Quanto mais frequentemente o sistema for "zerado", mais certeza pode-se ter de que a linha base não se está deslocando;¹⁵ um modo de fazer isso é modular o sinal como mencionado acima; no caso, o período em que não há absorção de potência corresponde ao "zerar". Dessa maneira a tensão contínua é transformada essencialmente numa tensão alternada de amplitude proporcional à tensão contínua, e que pode ser amplificada convenientemente (amplificador de áudio, no esquema do oscilador marginal), por um amplificador que deixa passar apenas uma banda de frequências ao redor da de modulação, de modo que o ruído não seja amplificado em extensão igual à do sinal. A frequência de modulação mais apropriada para ressonância ciclotrônica de íons situa-se na faixa de áudio (tipicamente 27 Hz), mas deve situar-se longe de "frequências do ambiente", tais como os 60 Hz da linha de energia elétrica, por razões que serão vistas abaixo. A maneira de conseguir períodos de absorção de potência seguidos de períodos em que não há absorção (modulação), será apresentada seção 2.3.4.1. Depois que o sinal foi amplificado, é necessário retificá-lo, para recuperar novamente o sinal original. Isto poderia ser feito com um retificador de onda completa, que deixa passar o sinal, se este vem com certa polaridade e o inverte, se vem com polaridade oposta, de modo que o sinal de saída tenha só uma polaridade, não sendo, porém, uma tensão contínua pura; os componentes alternados restantes podem ser removidos por filtros. Um retificador de onda completa pode ser considerado um engenho "operado pelo sinal", isto é, seu modo de operação (inverter ou não inverter) depende da polaridade instantânea do sinal alternado.¹⁶ O

problema é que ruído também opera o retificador, isto é, faz com que produza um sinal retificado. Um instrumento especialmente desenvolvido para aumentar relações sinal/ruído é o detetor de fase, que é um demodulador síncrono, "operado por uma referência", ou seja, seu modo de operação depende da polaridade de uma onda de referência, que tem a mesma frequência que a modulação e uma fase fixa em relação a esta. Na realidade a própria onda de referência é usada para modular o sinal. A fase é ajustada de modo que o sinal passe, se a onda de referência estiver com dada polaridade, e seja invertido, se a onda de referência estiver com a polaridade oposta. O detetor de fase pode ser visto como uma chave de duas posições, acionada na frequência de referência, e que liga o sinal de entrada à saída com dada polaridade, e inverte as ligações quando a polaridade do sinal de entrada inverter, de modo que o sinal tenha sempre a mesma polaridade na saída. Desta maneira consegue-se que só a componente fundamental de modulação seja retificada; ruído ao acaso, não sincronizado com a onda de referência, não produz na saída uma tensão contínua (a não ser que haja sincronização acidental; por exemplo, se a frequência de modulação for 60 Hz e no sinal houver ruído vindo da linha de energia elétrica, este será retificado; por isso essa frequência deve ser evitada); o ruído aparece na saída, com a mesma frequência que antes, mas pode ser atenuado até o ponto desejado (com o chamado controle de constante de tempo) por um amplificador que deixa passar apenas sinais contínuos.

Até aqui foi descrito como aparece o sinal de ressonância ciclotrônica de íons e como é processado, mas nada foi mencionado a respeito do sinal em si, ou especificando melhor, a respeito da forma da linha de absorção de ressonância ciclotrônica de íons. Isto será feito na seção seguinte.

2.2. Absorção de potência

A força que atua sobre uma partícula carregada quando, além do campo magnético, existir um campo elétrico alternante, $E(t)$, perpendicular ao magnético, é dada pela equação de Lorentz.

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E}(t) + \frac{q}{c} (\vec{v} \times \vec{H}) \quad (2.4.)$$

Esta equação é aplicável ao movimento dos íons no ciclotron, quando este é usado como espectrômetro de massa, como visto acima. Mas como tal, não tem vantagens, apesar da sensibilidade e da resolução, que é razoável. O aparelho torna-se interessante, quando, além dos íons, também houver um número muito grande de moléculas na cela. Então o movimento ciclotrônico coerente dos íons é de vez em quando interrompido por colisões com moléculas neutras, levando a espalhamento dos íons. Nestas ocasiões a absorção de potência pelos íons é sustada e um termo de amortecimento precisa ser adicionado à equação 2.4. para descrever o movimento dos íons.¹

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E}(t) + \frac{q}{c} (\vec{v} \times \vec{H}) - m\xi\vec{v} \quad (2.5.)$$

ξ é a velocidade de relaxação da quantidade de movimento do íon, também chamada frequência de colisão reduzida do íon e que se relaciona com a frequência de colisão entre íons e moléculas, ν , através de

$$\xi = \frac{M}{m + M} \nu \quad (2.6.)$$

onde m é a massa do íon e M a da molécula neutra; esta relação vale só para colisões elásticas.¹⁷ A equação fenomenológica¹³ de movimento de um íon médio, quimicamente não reativo, num ciclotron, equação 2.5., foi deduzida¹⁸ a partir da equação de Boltzmann aplicada a propriedades de transporte em gases ioniza

dos. Ela é válida se ξ é independente da velocidade do íon e isto só ocorre se o potencial de interação do íon com a molécula for do tipo carga-dipolo induzido,¹⁹ isto é, for do tipo r^{-4} , sendo r a distância entre o íon e a molécula (vide seção 3.2.1.). Isto nem sempre é o caso, mas a equação 2.5. deve ser uma aproximação boa se ξ variar monotonicamente com a velocidade.^{13,17,20}

O íon absorve a potência $A(t)$ do campo elétrico e esta é dada pelo produto escalar da força elétrica $q\vec{E}(t)$ sobre o íon e a velocidade do íon.

$$A(t) = q\vec{E}(t) \cdot \vec{v} \quad (2.7.)$$

Para obter $A(t)$ é preciso portanto resolver a equação 2.5. para $\vec{v}$.

Tome-se um sistema de coordenadas x, y, z , com vetores unitários $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$, tal que o vetor campo magnético seja paralelo ao eixo z e o vetor campo elétrico oscile paralelo ao eixo x .

$$\vec{H} = H\hat{k}$$

$$\vec{E}(t) = E_1 \sin \omega_1 t \hat{i}$$

H é o módulo do campo magnético e E_1 é a amplitude da rádio-frequência ω_1 .

O íon executa movimento ciclotrônico no plano xy .

O campo elétrico alternante linearmente polarizado pode ser decomposto em dois campos circularmente polarizados, girando em sentidos opostos.

$$\vec{E}(t) = \vec{E}^+(t) + \vec{E}^-(t)$$

$$\vec{E}^+(t) = \frac{E_1}{2} (\sin \omega_1 t \hat{i} + \cos \omega_1 t \hat{j}) \quad (2.8.)$$

$$\vec{E}^-(t) = \frac{E_1}{2} (\sin \omega_1 t \hat{i} - \cos \omega_1 t \hat{j})$$

O campo elétrico só perturba o movimento circular do íon próximo às condições de ressonância; nesta situação só a componente do campo elétrico que gira no mesmo sentido que o íon é capaz de acelerá-lo. Seja $\vec{E}^+(t)$ esta componente; $\vec{E}^-(t)$ é desprezado.

FIGURA 2.2. Sistema de coordenadas fixo à cela de ressonância ciclotrônica de íons.

Decompondo a equação 2.5. nas componentes x, y, z , substituindo a expressão 2.8. e usando a 2.3., resulta o sistema de equações:

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{qE_1}{2m} \sin \omega_1 t + \omega_c v_y - \xi v_x$$

$$\frac{dv_y}{dt} = \frac{qE_1}{2m} \cos \omega_1 t - \omega_c v_x - \xi v_y$$

$$\frac{dv_z}{dt} = - \xi v_z$$

A equação em z não precisa ser considerada, pois os campos elétrico e magnético não exercem nenhuma força na direção z. A solução completa destas equações diferenciais foi apresentada por Comisarow:¹⁹

$$v_x = B \cos \omega_1 t + C \sin \omega_1 t + (D \cos \omega_c t + F \sin \omega_c t) e^{-\xi t} \quad (2.9.)$$

$$v_y = C \cos \omega_1 t - B \sin \omega_1 t + (F \cos \omega_c t - D \sin \omega_c t) e^{-\xi t} \quad (2.10.)$$

onde

$$B = \frac{qE_1}{2m} \frac{\omega_c - \omega_1}{\xi^2 + (\omega_c - \omega_1)^2}$$

$$C = \frac{qE_1}{2m} \frac{\xi}{\xi^2 + (\omega_c - \omega_1)^2}$$

$$D = v_o \sin \gamma - B$$

$$F = v_o \cos \gamma - C$$

γ é a diferença de fase da rádio-frequência (vetor campo elêtrico girando) e a velocidade inicial do íon, no instante em que o íon começa a absorver potência. Retomando a equação 2.7. e substituindo a equação 2.8. e depois as equações 2.9. e 2.10., resulta:

$$\begin{aligned} A(t) &= q\vec{E}(t) \cdot (\vec{v}_x + \vec{v}_y) \\ &= \frac{qE_1}{2} (v_x \sin \omega_1 t + v_y \cos \omega_1 t) \\ &= \frac{qE_1}{2} \left\{ C + e^{-\xi t} [D \sin(\omega_1 - \omega_c)t + F \cos(\omega_1 - \omega_c)t] \right\} \end{aligned}$$

É possível simplificar essa expressão, lembrando que a fase γ pode tomar todos os valores entre 0 e 2π com igual probabilidade, de modo que em média a contribuição dos termos $\sin \gamma$ e $\cos \gamma$ é

zero; assim chega-se a uma potência absorvida média.

$$A(t) = \frac{q^2 E_1^2}{4m [\xi^2 + (\omega_1 - \omega_c)^2]} \left\{ \xi + e^{-\xi t} \left[(\omega_1 - \omega_c) \sin(\omega_1 - \omega_c)t - \xi \cos(\omega_1 - \omega_c)t \right] \right\} \quad (2.11.)$$

Esta equação descreve a absorção de potência instantânea média por um íon. Na condição de ressonância, $\omega_1 = \omega_c$, obtém-se a absorção de potência instantânea em ressonância.

$$A(\omega_1 = \omega_c) = \frac{q^2 E_1^2}{4m\xi} (1 - e^{-\xi t}) \quad (2.12.)$$

Dunbar²⁰ tratou esse problema de maneira ligeiramente diferente, não decompondo o campo de rádio-frequência em duas componentes circularmente polarizadas, de modo que o sistema de equações diferenciais em x e y ficasse:

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{qE_1}{m} \sin(\omega_1 t + \gamma) + \omega_c v_y - \xi v_x + \frac{qE}{m}$$

$$\frac{dv_y}{dt} = -\omega_c v_x - \xi v_y$$

A fase γ foi introduzida já neste ponto. O termo qE/m , onde E é um campo elétrico estático (seção 2.3.3.), não contribui para a absorção de potência e foi depois desprezado, tendo sido colocado na equação, para que seja completa. Estas equações foram resolvidas, fazendo uso de transformadas de Laplace. Basta encontrar uma solução para v_x , pois como agora o campo elétrico é linearmente polarizado na direção x , é só esta a componente da velocidade que entra na equação 2.7. A expressão obtida²⁰ para

a absorção de potência instantânea é:

$$A(t) = \frac{q^2 E_1^2}{4m [\xi^2 + (\omega_c - \omega_1)^2]} \left\{ \xi + \frac{2\omega_c [\xi^2 + (\omega_c - \omega_1)^2]^{1/2}}{[\xi^2 + (\omega_c + \omega_1)^2]^{1/2}} e^{-\xi t} \times \right. \\ \left. \times \sin \left[(\omega_c - \omega_1)t + \operatorname{tg}^{-1} \frac{2\xi\omega_c}{\xi^2 - \omega_c^2 + \omega_1^2} + \pi \right] \right\}$$

Na condição de ressonância, $\omega_1 = \omega_c$, e fazendo a aproximação de que a frequência de colisão é muito menor que as frequências ciclotrônicas geralmente encontradas, isto é, $\xi \ll \omega_c$, esta equação se reduz à 2.12.

Quando o espectrômetro de ressonância ciclotrônica é operado de forma contínua (seção 2.3.), os íons ficam expostos ao campo de rádio-frequência por um intervalo de tempo t ; logo, o que se observa é uma potência absorvida média no intervalo de tempo t .

$$\langle A \rangle = \int_0^t A(t') dt' / \int_0^t dt' \\ = \frac{q^2 E_1^2}{4m [\xi^2 + (\omega_1 - \omega_c)^2]} t \left\{ \xi t - \frac{\xi^2 - (\omega_1 - \omega_c)^2}{\xi^2 + (\omega_1 - \omega_c)^2} + \right. \\ \left. + e^{-\xi t} \frac{[\xi^2 - (\omega_1 - \omega_c)^2] \cos(\omega_1 - \omega_c)t - 2\xi(\omega_1 - \omega_c) \sin(\omega_1 - \omega_c)t}{\xi^2 + (\omega_1 - \omega_c)^2} \right\} \quad (2.13.)$$

Esta expressão é geral e foi deduzida por Comisarow;¹⁹ antes de surgir esta equação, foram usadas equações que valem em con-

dições extremas, ou melhor, que valem ou só a pressões muito baixas, ou só a pressões muito altas. A pressões baixas os íons não sofrem colisões, o que equivale a fazer $\xi = 0$ na equação 2.13., obtendo-se

$$\langle A \rangle = \frac{q^2 E_1^2}{4mt} \frac{1 - \cos(\omega_1 - \omega_c)t}{(\omega_1 - \omega_c)^2} \quad (2.14.)$$

Esta equação havia sido deduzida anteriormente,²¹ começando já com a equação 2.5. truncada, sem o termo de amortecimento. Neste caso a potência absorvida é limitada pelo tempo que o íon fica sob ação do campo de rádio-frequência. A equação para o limite de pressão alta é obtida, considerando ξ muito grande.

$$\langle A \rangle = \frac{q^2 E_1^2}{4m} \frac{\xi}{\xi^2 + (\omega_1 - \omega_c)^2} \quad (2.15.)$$

Vê-se que $\langle A \rangle$ não é mais função de tempo, pois colisões com transferência de quantidade de movimento são tão frequentes, que a absorção de potência se torna constante no tempo. Esta expressão foi anteriormente deduzida,¹⁸ não usando a solução completa do sistema de equações diferenciais.²

Um gráfico de potência absorvida, $\langle A \rangle$, em função da frequência do oscilador marginal, ω_1 , usando a expressão 2.13., ou as expressões simplificadas, 2.14. ou 2.15., representa a forma do pico de um íon de massa m num espectro de ressonância ciclotrônica de íons. Usando a expressão de potência absorvida limitada por colisões, 2.15., a linha obtida é lorentziana, que é o que se observa a pressões elevadas.

2.3. Operação contínua

Foi visto que o espectrômetro de ressonância ciclotrô-

nica de íons serve basicamente como espectrômetro de massa, obtendo-se um espectro ao registrar potência absorvida do oscilador marginal pelos íons em ressonância, em função da frequência de observação ω_1 , ou, do campo magnético H . Também foi visto que é possível calcular a forma de cada pico no espectro de massa. Para obter esses espectros, o instrumento é geralmente operado de modo que os íons sejam produzidos continuamente, havendo uma corrente iônica contínua através da cela. Esta descrição não é perfeitamente correta, pois como mencionado, é preciso modular a absorção de potência e, dentre as várias possibilidades de modulação, existem as que interrompem periodicamente a produção de íons (seção 2.3.4.1.). Porém, o termo "operação contínua" será empregado a fim de distinguir de "operação pulsada", na qual um punhado de íons é formado e seu comportamento observado no decorrer do tempo, registrando-se potência absorvida em função do tempo. Este tipo de experiência será descrito na seção 2.4.

Antes de discutir as técnicas de ressonância ciclotrônica de íons mais empregadas hoje em dia, far-se-á menção a dois instrumentos que foram importantes na evolução do instrumento atual: o omegatron e o espectrômetro de Wobschall.

2.3.1. O omegatron

Neste espectrômetro, descrito por Sommer, Thomas e Hipple,²² íons são produzidos por um feixe de elétrons paralelo ao campo magnético, dentro de uma cela aproximadamente cúbica. A rádio-frequência é aplicada entre as placas superior e inferior, e também a anéis dentro da caixa, através de um conjunto de resistores para garantir um campo elétrico uniforme. Uma dada

FIGURA 2.3. Diagrama simplificado do omegatron.

frequência faz com que íons de dada massa adquiram uma quantidade constante de energia em cada revolução, de modo a descreverem uma espiral de Arquimedes. Estes íons em ressonância podem ser coletados num eletrodo que passa através do eletrodo de rádio-frequência inferior e a corrente resultante pode ser medida num circuito externo. Varrendo a rádio-frequência, íons de massas diferentes são coletados ao entrarem em ressonância. A ressonância também foi detectada através da potência absorvida pelos íons do oscilador de rádio-frequência.²³ Calculou-se que o aumento na relação sinal ruído seria de 50, se a técnica de coletar diretamente os íons fosse substituída por essa, envolvendo absorção de potência.

Foram deduzidas expressões²² para a resolução do instrumento, para o caminho percorrido por um íon até o coletor, para o tempo que ele leva para isso, para o raio máximo que um íon

que não está em ressonância atinge e também para o deslocamento da frequência de ressonância devido a um potencial positivo aplicado nos anéis da cela e que reduz a perda de íons na direção do campo magnético. Por exemplo, íons N_2^+ (massa 28) percorrem em 67 μs a distância de 36 cm do feixe iônico até o coletor, num omegatron em que essa distância é 0,7 cm em linha reta, sendo a tensão da rádio-frequência de 1,0 V (eficaz) e o campo magnético 4300 G.²⁴

Inicialmente²² o omegatron não foi empregado como espectrômetro de massa propriamente dito, mas para obter grandezas físicas, tais como o momento magnético do próton, a relação carga/massa do próton, o valor do faraday, a relação massa do próton/massa do elétron. Atualmente é usado como medidor de pressões parciais (como é um espectrômetro de massa, permite separar os componentes de misturas gasosas quanto à massa); tem a vantagem de ser relativamente simples, principalmente na parte eletrônica;²⁵ além disso raios X não constituem um problema, pois são gerados só fora da cela.²⁴ Neste tipo de aplicação geralmente não são usados anéis, e o coletor cobre praticamente uma face inteira da cela. O limite superior de pressão, até a qual pode ser usado, é de 10^{-5} Torr, quando o caminho livre médio dos íons se torna comparável ao comprimento da espiral que descrevem. A sensibilidade do eletrômetro ligado ao coletor de íons permitiria em princípio medidas até um limite inferior de 10^{-13} Torr, mas há indícios de que esse limite é 10^{-11} Torr, em virtude de raios X refletidos nos eletrodos da cela e que acabam atingindo o coletor de íons.²⁴

2.3.2. A cela de Wobschall

O espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons de Wobschall^{13,26} já foi desenvolvido com a finalidade de observar

colisões entre íons e moléculas.

FIGURA 2.4. Esquema simplificado da cela de Wobschall e do circuito de detecção.

A cela consiste de um tubo de vidro com dois eletrodos de ouro depositados internamente. Os eletrodos devem ser consideravelmente mais longos que o caminho livre médio dos íons na pressão de operação, para reduzir a perda de íons na direção paralela ao campo magnético, na qual não existem forças agindo. O tubo de vidro é evacuado e existe uma entrada para a amostra gasosa a ser estudada. A fonte de íons consiste basicamente de um filamento que pode produzir elétrons de baixa energia (1 - 8 eV) para formar íons negativos na câmara de medição ou, elétrons de alta energia (70 eV) para formar íons positivos. Foi usada também uma fonte de difusão, que produz íons positivos por meio de um feixe de elétrons numa câmara separada da de medição; nesta fonte um coletor para os elétrons, permitindo, porém, que uma fração considerável dos íons difunda para a região analisadora. O campo magnético é produzido por um solenóide capaz de gerar um campo magnético de 1500 G. O par de eletrodos forma um braço de uma ponte de rádio-

frequência; o sinal de absorção é detectado pelo desbalanceamento dessa ponte. O campo magnético é modulado na frequência de 11 Hz e o sinal de absorção é processado por um detetor de fase. Com esse sistema, o número mínimo de íons detectável entre os eletrodos é 30.

O instrumento descrito não permite a separação de íons positivos e negativos; por exemplo, O_2^+ não é distinguido de O_2^- . Mas como uma partícula negativa num campo magnético gira no sentido oposto ao de uma positiva (equação 2.1.), um campo elétrico circularmente polarizado, girando em dado sentido em torno do vetor campo magnético, acelera só um dos íons. Consegue-se o campo elétrico circularmente polarizado, colocando, perpendicularmente aos eletrodos de detecção, dois outros eletrodos, eletrodos de quadratura,²⁷ nos quais se aplica uma rádio-frequência que esteja atrasada ou adiantada por 90° em relação à aplicada nas placas de detecção. É possível, escolhendo adequadamente as amplitudes das rádio-frequências nos dois pares de eletrodos, fazer, por exemplo, com que a absorção de O_2^+ seja zero e observar só a de O_2^- .

Wobschall usou seu instrumento principalmente para medir frequências de colisão entre íons e moléculas e calcular mobilidades iônicas em gases.²⁸

2.3.3. A cela de três regiões

A Varian Associates (Palo Alto, California, USA) produziu durante alguns anos um espectrômetro de ressonância ciclôtrica de íons sob o nome comercial de Syrotron, conforme o princípio desenvolvido por Baldeschwieler e colaboradores.^{1,2,5,29} A cela deste espectrômetro tem as dimensões dadas na FIGURA 2.5., onde os potenciais indicados são os apropriados para examinar

FIGURA 2.5. Cella de ressonância ciclotrônica de íons. Escala 1:2, dimensões em centímetros.

Íons positivos (para íons negativos, são invertidos). Difere a cela da de Wobschall, primeiro, por serem aplicados potenciais nas placas às quais é ligada a rádio-frequência; como será visto, estes potenciais fazem com que os íons, além de executarem o movimento ciclotrônico, adquiram uma velocidade na direção da maior dimensão da cela. Além disso é aplicado um potencial de aprisionamento (positivo para íons positivos, negativo para íons negativos) num par de placas tal que os íons tenham seu movimento restringido na direção do campo magnético, direção na qual, apenas com campos magnético e elétrico cruzados, nenhuma força age (equações 2.1. e 2.4.). Wobschall fizera essa dimensão paralela ao campo magnético muito maior do que as outras dimensões da cela, de modo a evitar perda de íons nessa direção.²⁶ Este campo elétrico cria certos problemas mas por outro

lado possibilita experiências adicionais, como será visto abaixo. Torna fácil a separação de íons positivos e negativos: os íons de sinal oposto ao da polaridade das placas são neutralizados.

A cela consta na realidade de três regiões distintas, que serão descritas posteriormente. Ela é colocada entre os polos (23 cm de diâmetro) de um eletro-ímã, capaz de gerar campos magnéticos entre 0 e 14000 G com a uniformidade necessária. A cela encontra-se numa câmara de vácuo de aço inoxidável e que pode ser aquecida e evacuada até 10^{-8} Torr para fazer a limpeza do sistema.

O campo elétrico estático aplicado na direção $\underline{x}$, paralela ao campo de rádio-frequência (veja a figura da cela), faz com que os íons sejam arrastados ao longo da cela, na direção $\underline{y}$. A fim de tratar o problema matematicamente, parte-se da equação 2.4, sendo que $\vec{E}$ é agora independente do tempo. Não é preciso considerar o termo de amortecimento, pois o movimento resultante se dá através de uma distância muito curta, não sendo responsável por um número apreciável de colisões. Então, decompondo a equação 2.4. nas componentes x, y, z , resulta:

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{qE}{m} + \omega_c v_y$$

$$\frac{dv_y}{dt} = -\omega_c v_x$$

$$\frac{dv_z}{dt} = 0$$

$\underline{E}$ é o campo elétrico estático na direção $\underline{x}$. (O campo de aprisionamento não é considerado e a equação em $\underline{z}$ é desprezada). A solução desse sistema é

$$v_x = A \cos \omega_c t + B \sin \omega_c t$$

$$v_y = B \cos \omega_c t - A \sin \omega_c t + \frac{cE}{H}$$

A velocidade média do íon nas direções x e y num período completo do movimento ciclotrônico é ³⁰

$$\bar{v}_x = 0$$

$$\bar{v}_y = \frac{cE}{H} \quad (2.16.)$$

Portanto, o íon, além de descrever uma trajetória circular no plano xy, desloca-se na direção y. Dadas as dimensões da cela, a equação 2.16. permite calcular o tempo de permanência do íon na cela, o que possibilita obter dados cinéticos na experiência de ressonância ciclotrônica de íons (seção 2.3.5.)..

O potencial aplicado nas placas de aprisionamento (não considerando o potencial de arraste) dá origem a um campo quadrupolar próximo ao centro da cela, que pode ser aproximado por ³¹

$$V = V_0 + C(z^2 - x^2)$$

onde V_0 é o potencial no centro da cela e C , uma constante.

$$V_0 = \frac{1}{2} V_T$$

V_T é a tensão de aprisionamento aplicada nas placas. A origem do sistema de coordenadas é o centro da cela; o eixo z é perpendicular às placas de aprisionamento, a distância entre as quais é d; o eixo x é perpendicular às placas de arraste. No ponto da cela $z = d/2$, $x = 0$ tem-se $V(z, x) = V(d/2, 0) = V_T$ e isto fornece a constante C ; logo

$$V = V_T \left[\frac{1}{2} + \frac{2}{d^2} (z^2 - x^2) \right]$$

As componentes do campo elétrico são:

$$E_x = - \frac{dV}{dx} = \frac{4V_T}{d^2} x$$

$$E_y = - \frac{dV}{dy} = 0$$

$$E_z = - \frac{dV}{dz} = - \frac{4V_T}{d^2} z$$

Substituindo esse campo elétrico na expressão 2.4. e desdobrando esta nas componentes x , y , z , obtêm-se o sistema de equações

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{4qV_T}{md^2} x + \omega_c v_y$$

$$\frac{dv_y}{dt} = - \omega_c v_x$$

$$\frac{dv_z}{dt} = - \frac{4qV_T}{md^2} z$$

Valem aqui considerações análogas às feitas no caso da tensão de arraste. Porém, os dois campos elétricos não deveriam ser considerados separadamente, pois existe uma componente do campo de aprisionamento na direção x que precisaria ser somada ao campo de arraste na direção x . Contudo, como o primeiro depende da coordenada x e como, trabalhando a correntes iônicas baixas, os íons devem concentrar-se no centro da cela, o campo de aprisionamento não deve influir muito no de arraste. Um gráfico de linhas equipotenciais numa cela de ressonância ciclotrônica de íons em condições típicas de operação, foi apresentado por Futrell.³² Diferenciando em relação ao tempo a equação em x e substituindo a em y , resulta:

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} = - \left(\omega_c^2 - \frac{4qV_T}{md^2} \right) v_x$$

Diferenciando a equação em z :

$$\frac{d^2 v_z}{dt^2} = - \frac{4qV_T}{md^2} v_z$$

Estas equações representam movimento harmônico de frequência

$$\omega_{ef} = \left(\omega_c^2 - \frac{4qV_T}{md^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17.)$$

e

$$\omega_T = \left(\frac{4qV_T}{md^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18.)$$

respectivamente. A primeira equação mostra que a tensão de aprisionamento, V_T , desloca a frequência ciclotrônica do íon de massa m de um valor $\omega_c/2\pi$ para uma frequência efetiva $\omega_{ef}/2\pi$. A segunda mostra que os íons executam um movimento oscilatório de frequência $\omega_T/2\pi$ na direção z . Este fenômeno tem grande utilidade prática, a qual será vista na seção 2.3.4.3.

Foi mencionado que a cela de ressonância ciclotrônica de íons consta de três partes: uma região fonte, uma região analisadora e uma região coletora de íons.

Os íons são produzidos na região fonte por um feixe de elétrons paralelo ao campo magnético e proveniente de um filamento aquecido. Os elétrons atravessam a cela, ionizam algumas das moléculas do gás presente e chegam a um coletor, ao qual é ligado um amperímetro para medir a corrente de elétrons (corrente de emissão), que geralmente não excede $1 \mu A$, sendo usuais correntes entre $0,01$ e $0,20 \mu A$. Este feixe de elétrons dá origem a uma carga espacial que provoca um deslocamento na frequência da ressonância dos íons ²⁶ e é por isso que produção e detecção dos íons são feitas em seções distintas da cela. A tensão de aprisionamento na região fonte faz com que os íons de mesma polaridade que esta tensão sejam aprisionados na cela, enquanto que os de polaridade oposta sejam neutralizados. A tensão de arraste faz com que os íons passem da região fonte para a região analisadora. Nesta região a tensão de aprisionamento é a mesma que na região fonte (os eletrodos se prolongam de uma região à outra), mas a de arraste difere geralmente em módulo (mas não em sinal). Todas estas tensões são na maioria das vezes ajustadas empiricamente, de maneira

a obter sinal máximo para um íon qualquer. Na placa de arraste inferior da região analisadora é aplicada a rádio-frequência de observação (a placa superior forma um "terra" para rádio-frequência, mas não para tensão contínua); desta forma este par de eletrodos da região analisadora forma um condensador que faz parte do elemento capacitivo do circuito LC do oscilador marginal, permitindo a detecção de íons em ressonância. Em seguida os íons vão para a região coletora de íons, onde não há mais tensão de aprisionamento, de modo que os íons são recolhidos nestas placas, numa placa final que fecha a cela e nas placas superior e inferior; todos estes eletrodos são ligados a um eletrômetro, podendo-se ler assim a corrente iônica total na cela. A placa de arraste superior da região analisadora estende-se na realidade até a região coletora, o que deve facilitar a chegada dos íons no coletor; no entanto a utilidade prática disto é questionável. Em algumas celas a placa final não existe, estando a cela aberta, o que permite certas experiências, como a introdução de um feixe de luz. 33-35

Os eletrodos da cela são feitos de aço inoxidável ou de cobre prateado. A estrutura da cela é feita de cerâmica ou de Vespel, uma poli-imida da DuPont. O bloco do filamento é de cerâmica ou de nitreto de boro. São em geral usados filamentos de rênio, com seção retangular. (A corrente que passa pelo filamento normalmente não excede 4 A.) As conexões elétricas com os eletrodos são feitas através da base da cela (cerâmica ou Vespel) e saem da câmara de vácuo, indo a dois conectores de oito pinos. A rádio-frequência e a tensão de arraste da placa inferior da analisadora vêm através de um cabo blindado de baixa impedância, e entram na câmara através de um conector blindado (TNC); daí chegam até a cela por um fio localizado dentro de

um tubo metálico (blindagem). De maneira idêntica são ligadas as placas do coletor de íons ao eletrômetro externo.

A amostra gasosa a ser estudada é introduzida inicialmente numa antecâmara, que pode ser evacuada até 10^{-5} Torr por meio de bomba mecânica e peneira molecular. No instrumento do nosso laboratório foi adicionada uma bomba de difusão de óleo. Da antecâmara o gás entra na câmara de alto vácuo, onde está a cela, através de uma válvula de controle fino (safira movendo-se sobre um anel de cobre). Trata-se de um sistema em fluxo: o gás entra e é continuamente bombeado por uma bomba iônica (Vac Ion, Varian, 8 l/s). Veja a seção 4.3. para uma descrição mais completa.

2.3.4. Técnicas de ressonância ciclotrônica de íons

Há vários tipos de experiências que podem ser realizadas em espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons; experiências, que permitem desvendar as reações que ocorrem num sistema gasoso submetido a impacto de elétrons. Serão descritas a seguir algumas das técnicas desse tipo de espectroscopia, dando mais ênfase às empregadas no presente trabalho.

2.3.4.1. Ressonância simples

O espectro de ressonância simples de baixa pressão (10^{-7} Torr), nada mais é do que o espectro de massa da substância introduzida, e é importante tê-lo, a fim de certificar-se da pureza do composto em estudo. Elevando a pressão, aparecem produtos de reação, geralmente de massas mais elevadas. Conhecen

reagem e, obtendo a partir do espectro as massas dos produtos, já é frequentemente possível inferir a natureza química destes últimos e a reação que ocorre. Estudos em função de pressão são importantes na elucidação de mecanismos de reação (ver seção 4.6.1.).

Como se apresenta o espectro de ressonância simples?

A intensidade de um pico de ressonância simples é dada pelo produto da corrente iônica parcial na cela, correspondente ao íon em questão, $P(t)$, e a potência instantânea absorvida por um íon dessa espécie, $A(t)$ (equação 2.11.), e integrada sobre o tempo de observação, t .

$$I = \int_0^t P(t')A(t')dt'$$

Supondo que a corrente iônica seja constante na região analisadora, pode-se fazer $P(t') = P(0)$ (no caso de se tratar de um íon primário, $P(0)$ é a velocidade de formação do íon no feixe eletrônico). Tomando a equação 2.11. no limite de baixa pressão ($\xi=0$), integrando, e impondo a condição de ressonância, $\omega_1 = \omega_c$ (intensidade máxima do sinal), obtém-se

$$I = \frac{P(0)q^2E_1^2t^2}{8m} \quad (2.19.)$$

O tempo de observação t é o tempo que o íon permanece na região analisadora, dado pela velocidade de arraste (equação 2.16.) e o comprimento dessa região.

$$t = \frac{lH}{cE} \quad (2.20.)$$

Logo:

$$I = \frac{P(0)q^2E_1^2l^2H^2}{8mc^2E^2}$$

No caso de dois íons de massas m_1 e m_2 obtém-se a seguinte relação de intensidades:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{P_1(O)}{P_2(O)} \frac{H_1^2}{H_2^2} \frac{m_2}{m_1}$$

Quando a frequência do oscilador marginal é mantida constante e o campo magnético varrido, todos os íons entram em ressonância na mesma frequência, isto é, $\omega_1 = \omega_c$ e, pela equação 2.3.:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{H_1}{H_2}$$

Logo,

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{P_1(O)}{P_2(O)} \frac{m_1}{m_2} \quad \text{ou} \quad \frac{P_1(O)}{P_2(O)} = \frac{I_1}{I_2} \frac{m_2}{m_1} \quad (2.21.)$$

Portanto, para obter correntes iônicas relativas, as intensidades observadas precisam ser divididas pelas massas dos respectivos íons, pelo fato de íons mais pesados ficarem mais tempo no campo de rádio-frequência e portanto absorverem mais potência.³⁰ Quando o campo magnético é mantido constante e a frequência do oscilador marginal varrida, pela equação 2.20., $t_1 = t_2$ e, tomando a equação 2.19., resulta:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{P_1(O)}{P_2(O)} \frac{m_2}{m_1} \quad \text{ou} \quad \frac{P_1(O)}{P_2(O)} = \frac{I_1}{I_2} \frac{m_1}{m_2}$$

Neste caso o íon mais leve absorve mais potência, mas esta técnica não é usada, pois é difícil construir um oscilador marginal de sensibilidade independente da frequência.

Foi mencionado na seção 2.1. que é preciso modular a absorção de potência para poder amplificar o sinal e aumentar a relação sinal/ruído.

O esquema de modulação comumente usado, pelo menos em nosso laboratório, é o de modulação de campo magnético. Neste esquema o campo magnético pode ser varrido, mas ao mesmo tempo seu valor oscila em torno de um valor médio instantâneo. A amplitude dessa modulação pode ser variada, sendo típicas amplitudes de 10 a 20 G (a largura total da linha de absorção pode ser de algumas centenas de gauss). Para conseguir a oscilação do campo, duas bobinas de Helmholtz são colocadas sobre os polos do ímã. Modulando o campo magnético, o sinal obtido não é a linha de absorção, mas a derivada desta, o que pode ser esclarecido com auxílio da FIGURA 2.6. Se o campo magnético é varrido lentamente, su

FIGURA 2.6. Modulação de campo magnético.

ponha-se que em dado instante tenha o valor H_1 ; na realidade ele estará oscilando entre H_1' e H_1'' e portanto o nível de rádio-freqüência do oscilador marginal, que depende da potência absorvida pelos íons, estará variando entre dois extremos e o sinal re-

tificado será proporcional à diferença entre os extremos, que é I_1 . Vê-se que, quando o campo magnético chegou em H_2 , o sinal aumentou continuamente de I_1 a I_2 . Em H_3 o sinal caiu subitamente para zero, e em H_4 é novamente intenso, mas de polaridade oposta à anteriormente apresentada, pois em H_4 , a uma oscilação para campos maiores corresponde uma absorção menor, o contrário do que acontecia antes. Progressivamente a intensidade do sinal diminui em valor absoluto (vai de um valor negativo para zero). O que acabou de ser descrito corresponde à derivação da linha de absorção.

Outro esquema é modulação da tensão de arraste na região fonte da cela, feita com ondas quadradas. Na parte do ciclo em que a tensão é baixa, os íons permanecem na região fonte; quando a tensão é alta, os íons são arrastados para a região analisadora. Logo, a absorção de potência é modulada pela variação do número de íons nesta região. Porém, esse esquema de modulação não é mais usado, apesar de o aparelho possibilitá-lo, pois não permite um controle muito bom das condições na cela. Durante o tempo em que os íons permanecem na região fonte a carga espacial ai aumenta, porque íons continuam sendo produzidos; a carga espacial faz com que os íons "esguichem" para dentro da região analisadora, provocando oscilações periódicas no nível do oscilador marginal.³⁶

Este problema não existe com modulação da energia eletrônica,³⁶ onde o potencial no filamento (energia eletrônica) é mantido abaixo do potencial de ionização das moléculas presentes, não sendo produzidos íons durante esse tempo; periodicamente o potencial é pulsado para um valor acima da energia de ionização, havendo formação de íons. Em geral usa-se modulação com onda quadrada.

O melhor esquema de modulação é provavelmente o de feixe eletrônico,³⁷ que requer um bloco de filamento especial, com uma grade (placa com furo) entre o filamento e a placa de aprisionamento. A grade é mantida num potencial mais negativo que o filamento, de modo a barrar a entrada do feixe de elétrons na cela. Periodicamente o potencial na grade é pulsado (onda quadrada) para um valor mais positivo que a energia eletrônica, podendo o feixe eletrônico passar e ionizar moléculas do gás. Durante o tempo em que a entrada do feixe está bloqueada, a carga espacial devinda ao mesmo é removida, havendo menos interferência no movimento dos íons. Este tipo de modulação tem grande importância na operação pulsada do espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons (seção 2.4.).

Os três últimos esquemas de modulação fornecem diretamente linhas de absorção.

2.3.4.2. Ressonância dupla

A experiência de ressonância dupla³⁸ é que torna a ressonância ciclotrônica de íons uma técnica muito poderosa na elucidação de caminhos de reação.

Considere-se a reação

estando o espectrômetro sintonizado para observar C^+ , isto é, frequência do oscilador marginal e campo magnético são tais que $\omega_1 = qH_C/m_Cc$, sendo m_C a massa do íon C^+ . A constante de velocidade da maioria das reações varia com a energia translacional do íon reagente (seção 3.2.1.). Logo, se o íon A^+ for acelerado por meio de um segundo campo de rádio-frequência (que tem que satisfazer a

condição de ressonância de A^+ no campo H_C , isto é, $\omega_2 = qH_C/m_A c$), poderá ocorrer uma variação no número de íons C^+ , o que se manifestará por uma variação na intensidade do sinal de C^+ . Este segundo oscilador é ligado na placa superior da região analisadora.

A maneira usual de executar a experiência, é observar o sinal de C^+ e então desligar a modulação, qualquer que seja; como explicado na seção 2.1., o sinal não aparecerá mais. Em seguida irradia-se A^+ na frequência $\omega_2/2\pi$ com um campo que é ligado e desligado periodicamente (modulado). A intensidade do sinal de C^+ variará periodicamente, obtendo-se diretamente um sinal proporcional à variação do sinal de C^+ . Então, observando C^+ e varrendo a frequência do segundo oscilador, obtém-se um espectro dos íons A_1^+ , A_2^+ , ... precursores de C^+ , ou seja, é possível identificar todas as reações que levam à formação de C^+ e, estendendo a experiência, observando outros produtos, é possível conhecer reagentes e produtos iônicos de todas as reações que se dão no sistema.

Irradiando A^+ , o sinal de C^+ pode aumentar ou diminuir, obtendo-se, respectivamente, um sinal de ressonância dupla positivo ou negativo, operando como descrito. No caso de reações simples, como as de transferência de próton, um sinal positivo corresponde a uma reação endotérmica (o segundo oscilador fornece a energia para vencer a endotermicidade), e um sinal negativo, a uma reação exotérmica.

A ressonância dupla é uma ferramenta poderosa, mas é preciso tomar algumas precauções.³⁹ É comum observar sinais devidos a efeitos instrumentais, tendo quase sempre origem em correntes iônicas muito elevadas ou campos de rádio-frequência do oscilador de ressonância dupla muito intensos. Nestes casos é possível que o íon A^+ não esteja sendo apenas irradiado, mas acelerado a ponto de ser ejetado da cela, o que pode diminuir a carga espa-

cial na cela, o que por sua vez altera as condições de ressonância para o íon que está sendo observado (C^+), pondo-o fora de sintonia; dessa maneira seu sinal observado diminui, o que é equivalente a um sinal de ressonância dupla negativo. O próprio íon C^+ pode ser ejetado quando sua oscilação natural no campo de aprisionamento (veja a seção 2.3.4.3. e a equação 2.18.) for aumentada pelo campo de rádio-frequência do oscilador de ressonância dupla (operando numa frequência apropriada), pelo fato de esse campo ter uma componente na direção z , em virtude de o oscilador ser ligado a apenas uma das placas de arraste.⁴⁰ Recomenda-se³⁹ nas experiências de ressonância dupla registrar simultaneamente a corrente iônica total, medida na terceira região da cela; se esta corrente cair ao irradiar um íon, íons estão sendo removidos da cela e o resultado de ressonância dupla é suspeito. Para fazer esta experiência simultânea, é preciso usar o segundo oscilador continuamente e lançar mão de algum outro esquema de modulação.

2.3.4.3. Ejeção de íons

A ejeção de íons, ocasionada por um nível de oscilação muito alto do oscilador de ressonância dupla, pode ser feita intencionalmente. Neste caso a rádio-frequência ω_2 é ligada à região fonte e sua amplitude é ajustada de modo que o íon em questão seja removido inteiramente na região fonte. Esta amplitude mínima para haver ejeção completa depende da tensão de arraste na fonte, pois quanto maior esta, menor o tempo disponível para ejeção, tendo que ser, em consequência, maior a amplitude. O íon estará removido, se atingir uma das placas de arraste, bastando para isso que o raio de sua órbita seja igual à metade da

altura da cela. Usando a equação 2.2. para o raio, com a velocidade v dada pelas equações 2.9. e 2.10. (usadas no limite de baixa pressão, $\xi = 0$, e substituindo E_1 , o campo de rádio-frequência de observação, por E_2 , o campo da rádio-frequência de ejeção) e, usando a equação 2.20. para o tempo que o íon leva para ir do filamento, onde é formado, até o fim da região fonte, onde já não deverá mais estar presente, sendo que nesta equação E agora é o campo de arraste na região fonte e l a distância do filamento até o fim da região fonte, obtém-se

$$E_2 = \frac{2rE}{l}$$

Quando r é metade da distância entre as placas de arraste, E_2 é a amplitude mínima necessária para que o íon não chegue a sair da região fonte.

Esta técnica fornece informações análogas às da ressonância dupla: se um íon A^+ for ejetado e isto causar uma diminuição na intensidade do sinal de um íon C^+ , A^+ e C^+ estão acoplados através de uma reação química. Também é possível obter informações quantitativas; considerem-se as reações

Ejetando A_1^+ , a intensidade de C^+ diminui pela fração que A_1^+ contribui para essa intensidade, o mesmo valendo para A_2^+ ; isto permite obter a contribuição relativa de diversos íons para a formação de dado produto. Obviamente a técnica só funciona para íons reagentes primários, formados diretamente no feixe de elétrons, e sempre há um pequeno erro envolvido, pois, mesmo que os íons reagentes sejam totalmente removidos na região fonte, alguns já te-

rão reagido. O erro é pequeno, pois geralmente a tensão de arraste na fonte é maior que na analisadora, de modo que os íons ficam mais tempo nesta última região.

Outra possibilidade de ejeção vem do fato de os íons executarem um movimento oscilatório na direção paralela ao campo magnético,³¹ cuja frequência, $\omega_T/2\pi$ é dada pela equação 2.18. A amplitude desse movimento pode ser aumentada, aplicando um campo alternante de frequência $\omega_T/2\pi$ através das placas de aprisionamento. A rádio-frequência pode ser ligada a uma das placas, formando a outra um "terra" para esse campo ou, a ambas as placas, com as fases invertidas. Os íons são removidos quando atingem as placas de aprisionamento. ω_T independe do campo magnético; logo, é possível ejetar certo íon e verificar o efeito disso no espectro de ressonância simples. Também é possível operar como na experiência de ressonância dupla, modulando o campo de ejeção e observar a variação de intensidade que isto provoca em dado íon produto. O problema com esta técnica é que a resolução é muito baixa, ou seja, ao tentar ejetar certo íon, os íons de massas próximas também são afetados.

2.3.5. Constantes de velocidade de reação

Em qualquer estudo de reações entre íons e moléculas é desejável ter também as constantes de velocidade das reações. A equação 2.20. mostra que, variando a tensão de arraste na cela de ressonância ciclotrônica de íons, varia o tempo durante o qual os íons permanecem na cela e, portanto, o tempo que têm à disposição para reagir. Logo, é possível em princípio obter informação cinética sobre um sistema, ou seja, obter as constantes de velocidade das reações que ocorrem. A grandeza medida em res

sonância ciclotrônica de íons é um sinal de intensidade proporcional a uma potência absorvida, integrada sobre o tempo de observação dos íons. Esse sinal precisa ser relacionado com as correntes iônicas na cela e estas, por sua vez, com as constantes de velocidade, através de uma análise cinética.

Não é possível achar expressões analíticas para as constantes de velocidade, mesmo usando as expressões simplificadas de absorção de potência, isto é, as equações limite para alta ou baixa pressão; soluções exatas só podem ser obtidas por métodos iterativos.

Serão apresentados dois métodos de cálculo de constantes de velocidade de reação: um, baseado na expressão para absorção de potência no limite de alta pressão (equação 2.12. com ξ muito grande) e outro, baseado nesta expressão no limite de baixa pressão (equação 2.12. com $\xi = 0$). Há diferenças interessantes entre os dois métodos por causa da forma particular com que as duas expressões se apresentam.

2.3.5.1. O método a pressão alta

Este método foi apresentado por Beauchamp e colaboradores,⁴¹ que mediram as constantes de velocidade das reações em etileno.

Considere-se uma corrente de íons primários, $P(t)$, fornecendo as correntes $S_j(t)$ de íons secundários, através de reação com moléculas neutras, sendo as constantes de velocidade desses processos indicados por k_j . As expressões cinéticas para essas reações são

$$\frac{dP(t)}{dt} = - n \sum_j k_j P(t)$$

$$\frac{dS_j(t)}{dt} = n k_j P(t) \quad (2.22.)$$

ficando as correntes iônicas,

$$P(t) = P(0) e^{-n \sum_j k_j t} \quad (2.23.)$$

$$S_j(t) = \frac{k_j}{\sum_j k_j} P(0) (1 - e^{-n \sum_j k_j t}) \quad (2.24.)$$

$P(0)$ é a corrente de íons primários formados no feixe de elétrons; n é o número de moléculas neutras por unidade de volume; as constantes de velocidade das reações bimoleculares são geralmente dadas em $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Considera-se que os íons secundários sejam não reativos.

Se a corrente de íons de dada espécie é $C(t)$, $C(t)dt$ íons estarão absorvendo a potência $A(t)$ no instante t . A potência total absorvida, e com isso a intensidade do sinal, é

$$I = \int_{t_i}^{t'_i} C(t)A(t)dt \quad (2.25.)$$

sendo t_i e t'_i respectivamente os instantes em que os íons i entram e saem da região analisadora. As correntes $C(t)$ são $P(t)$ e $S_j(t)$ dadas acima e $A(t)$ é dada pela equação 2.12. que, no limite de pressão alta (ξ muito grande), toma a forma

$$A_i = \frac{q^2 E_1^2}{4m_i \xi_i} \quad (2.26.)$$

para o íon i . Substituindo 2.26. e separadamente 2.23. e 2.24. em 2.25., resultam:

$$I_p = \frac{q^2 E_1^2 P(0)}{4m_p \xi_p n_j^{\sum k_j}} (e^{-n_j^{\sum k_j} t_p} - e^{-n_j^{\sum k_j} t'_p}) \quad (2.27.)$$

$$I_{sj} = \frac{q^2 E_1^2 P(0) k_j}{4m_{sj} \xi_{sj} n_j^{\sum k_j} k_j^2} \left[n_j^{\sum k_j} (t'_{sj} - t_{sj}) - e^{-n_j^{\sum k_j} t_{sj}} + e^{-n_j^{\sum k_j} t'_{sj}} \right] \quad (2.28.)$$

Os índices p e s referem-se, respectivamente, a íons primário e secundário e o índice j , ao íon secundário da espécie j . Desas expressões não é possível obter diretamente os k_j . Mas como em geral $n k t \ll 1$, as exponenciais podem ser expandidas numa série de McLaurin, desprezando os termos de ordem maior que 2.

$$I_p = \frac{q^2 E_1^2 P(0) (t'_p - t_p)}{4m_p \xi_p} \left(1 - n_j^{\sum k_j} \frac{t'_p + t_p}{2} \right) \quad (2.29.)$$

$$I_{sj} = \frac{q^2 E_1^2 P(0) (t'_{sj} - t_{sj})}{4m_{sj} \xi_{sj}} \left(n k_j \frac{t'_{sj} + t_{sj}}{2} \right)$$

Mas, usando as expressões 2.3. e 2.20. resulta, no caso de ser varrido o campo magnético e mantida fixa a frequência do oscilador marginal para a obtenção do espectro:

$$t_{sj} = \frac{m_{sj}}{m_p} t_p \quad t'_{sj} = \frac{m_{sj}}{m_p} t'_p \quad (2.30.)$$

Substituindo isto na expressão de I_{sj} :

$$I_{sj} = \frac{q^2 E_1^2 P(0) (t'_p - t_p)}{4m_p \xi_{sj}} \left(n k_j \frac{m_{sj}}{m_p} \frac{t'_p + t_p}{2} \right) \quad (2.31.)$$

Somando a equação 2.29. com as j equações 2.31. (um pouco rearran

jadas), resulta:

$$\xi_p I_p + \sum_j \frac{m_p}{m_{sj}} \xi_{sj} I_{sj} = \frac{q^2 E_1^2 P(0) (t'_p - t_p)}{4m_p}$$

O lado direito desta equação pode ser obtido também a partir da equação 2.31.; fazendo isto, substituindo nesta última equação e rearranjando, resulta:

$$k_j = \frac{2m_p \xi_{sj} I_{sj}}{n(t'_p + t_p) m_{sj} (\xi_p I_p + \sum_j \frac{m_p}{m_{sj}} \xi_{sj} I_{sj})} \quad (2.32.)$$

Usualmente ⁴¹⁻⁴⁴ esta equação é aplicada da seguinte forma: t_p e t'_p são calculados pela equação 2.20., sendo que o tempo em que o íon entra na região analisadora depende do campo de arraste na região fonte, E_f , e o tempo em que sai da região analisadora depende do campo de arraste nesta região, E_a . Logo,

$$t_p = \frac{H l_f}{c E_f} \quad t'_p = t_p + \frac{H l_a}{c E_a}$$

l_f e l_a são, respectivamente, distância do filamento ao fim da região fonte e, comprimento da região analisadora. H é o campo magnético adequado à observação do íon primário. Como geralmente frequências de colisão de íons primários e secundários num mesmo gás neutro são muito próximas (veja a TABELA 4.4.), ξ é frequentemente cancelado. Assim chega-se a uma expressão

$$\frac{I_{sj}}{I_p + \sum_j \frac{m_p}{m_{sj}} I_{sj}} = \frac{n m_{sj} \omega l \left(\frac{2l_f}{a} + l_a \right)}{2q} \cdot k_j \cdot E_a^{-1}$$

cujo membro esquerdo, colocado num gráfico em função do inverso do campo de arraste na região analisadora, fornece uma reta cujo

coeficiente angular contém k_j . Então, a experiência consiste em medir τ_p e os I_{sj} , variando a tensão de arraste na região analisadora. (Também é preciso variar a tensão na região fonte proporcionalmente; a , na equação acima, é a relação entre as duas tensões, $a = V_f/V_a$). As retas obtidas geralmente são satisfatórias dentro de certo intervalo de tensões de arraste. A tensões muito baixas impurezas na superfície das placas da cela alteram os potenciais efetivamente sentidos pelos íons, o que causa um desvio na linearidade do gráfico. Quando a tensão é muito alta, τ é muito pequeno, ou seja, a extensão da reação é pequena e os I_{sj} são pequenos, causando dificuldades na medição, o que leva a considerável espalhamento dos pontos experimentais.

O método descrito é aproximado, por causa da expansão das exponenciais numa série, mas pode ser tornado exato, se os k_j assim calculados forem substituídos nas equações 2.27. e 2.28., calculando valores para I_p e I_{sj} , os quais são então comparados com os valores experimentais, tentando-se assim corrigir os k_j iniciais; as constantes corrigidas são novamente substituídas em 2.27. e 2.28., até obter a convergência desejada. Isto, contudo, raramente é feito.⁴⁵

2.3.5.2. O método a pressão baixa

Este método foi apresentado por Buttrill,²¹ num trabalho em que também foi deduzida a expressão de absorção de potência no limite de baixa pressão. Também parte das equações 2.23., 2.24. e 2.25., só que a absorção de potência é dada pela equação 2.12. no limite de baixa pressão ($\xi \rightarrow 0$).

$$A_i(t) = \frac{q^2 E_1^2}{4m_i} t$$

(2.33.)

Esta expressão difere fundamentalmente da 2.26., pois agora a potência instantânea absorvida depende do tempo e, num dado instante, todos os íons não estarão absorvendo igual potência, mas aqueles que já estão no campo de observação por mais tempo, absorverão mais. Disto se conclui que não é possível tratar todos os íons secundários da mesma forma, pois aqueles que foram produzidos na região fonte entram na analisadora ao mesmo tempo e começam a absorver potência ao mesmo tempo; porém, os íons secundários produzidos na região analisadora, o serão em diversos pontos da mesma e, portanto, estarão absorvendo potências diferentes. Isto precisa ser levado em conta na integração e esta é a principal diferença com o método anterior, onde todos os íons são tratados de maneira idêntica.

Para deduzir a expressão da constante de velocidade de reação é conveniente empregar uma escala de tempo que pode ser entendida com auxílio da FIGURA 2.7:¹⁹ t_1 e t'_1 são os instantes em que o íon i (primário ou secundário j) entra e sai da região analisadora; t' e t são dois instantes quaisquer do período que o íon fica na região analisadora, tais que $t_1 \leq t' < t$ e $t_1 < t \leq t'_1$. Serão deduzidas separadamente expressões para a intensidade do sinal de ressonância simples de íons primários, íons secundários formados na fonte e íons secundários formados na analisadora.

Intensidade do sinal de íons primários. Num instante t na região analisadora há íons primários formados t unidades de tempo atrás no feixe de elétrons; a corrente $P(t)$ devida a esses íons é dada pela equação 2.23.; esses íons permaneceram $t - t_p$ unidades de tempo na região analisadora; logo, sua contribuição para a potência absorvida é $A_p(t - t_p)$. Logo, a intensidade do sinal é, usando a equação 2.25.:

FIGURA 2.7. Escala de tempo na
cela de ressonância ciclotrônica
de íons.

$$I_p = \int_{t_p}^{t'_p} P(t) A_p(t - t_p) dt$$

$$= \frac{q^2 E_1^2 P(0)}{4m_p n^2 (\sum_j k_j)^2} \left[e^{-n \sum_j k_j t_p} - e^{-n \sum_j k_j t'_p} - n \sum_j k_j (t'_p - t_p) \times \right. \\ \left. \times e^{-n \sum_j k_j t'_p} \right] \quad (2.34.)$$

Intensidade do sinal de íons secundários formados na fonte. Os íons secundários formados na fonte entram na analisadora no instante t_{sj} e sua corrente, $S_j(t_{sj})$, é dada pela equação 2.24. Como esses íons são considerados não reativos, seu

número permanece constante a partir da entrada na analisadora. No instante $\underline{t}$ estão absorvendo potência $A_{sj}(t - t_{sj})$. Logo,

$$I_{sj}(\text{fonte}) = \int_{t_{sj}}^{t'_{sj}} S_j(t_{sj}) A_{sj}(t - t_{sj}) dt$$

$$= \frac{q^2 E_1^2 P(0) k_j}{4m_{sj} \sum_j k_j} (1 - e^{-n_j \sum_j k_j t_{sj}}) \frac{(t'_{sj} - t_{sj})^2}{2}$$

Intensidade do sinal de íons secundários formados na analisadora. O número de íons formados entre os instantes t' e $t' + dt'$ pode ser obtido da equação 2.22., que, após substituir nela a equação 2.23., fica

$$dS_j(t') = nk_j P(0) e^{-n_j \sum_j k_j t'} dt'$$

O número de íons formados nesse intervalo permanece constante e, no instante $\underline{t}$, cada íon terá permanecido pelo tempo $t - t'$ na analisadora, de modo que estará absorvendo a potência $A_{sj}(t - t')$. É preciso somar sobre todos os instantes $\underline{t'}$ em que íons secundários podem ser formados na analisadora, isto é, entre t_{sj} e t . Em seguida é preciso somar sobre todos os instantes em que os íons são observados, isto é, somar sobre $\underline{t}$, de t_{sj} a t'_{sj} . Logo,

$$I_{sj}(\text{analisadora}) = \int_{t_{sj}}^{t'_{sj}} dt \int_{t_{sj}}^t \frac{dS_j(t')}{dt'} A_{sj}(t - t') dt'$$

$$= \frac{q^2 E_1^2 P(0) k_j}{4m_{sj} n^2 (\sum_j k_j)^3} \left[e^{-n_j \sum_j k_j t_{sj}} - e^{-n_j \sum_j k_j t'_{sj}} - \right]$$

$$- n_j^{\Sigma} k_j (t'_{sj} - t_{sj}) e^{-n_j^{\Sigma} k_j t_{sj}} + \\ + n_j^2 (\Sigma k_j)^2 \frac{(t'_{sj} - t_{sj})^2}{2} e^{-n_j^{\Sigma} k_j t_{sj}} \Big]$$

O sinal total devido aos íons secundários é

$$I_{sj} = I_{sj}(\text{fonte}) + I_{sj}(\text{analisadora})$$

$$= \frac{q^2 E_1^2 P(0) k_j}{4m_{sj} n_j^2 (\Sigma k_j)^3} \left[n_j^2 (\Sigma k_j)^2 \frac{(t'_{sj} - t_{sj})^2}{2} - e^{-n_j^{\Sigma} k_j t'_{sj}} + \right. \\ \left. + e^{-n_j^{\Sigma} k_j t_{sj}} - n_j^{\Sigma} k_j (t'_{sj} - t_{sj}) e^{-n_j^{\Sigma} k_j t_{sj}} \right] \quad (2.35.)$$

Como no método anterior, as exponenciais em I_p e I_{sj} são expandidas numa série de McLaurin, mas desta vez até terceira ordem; em alguns produtos acabam sendo gerados termos de quarta ordem, que são desprezados. Na expressão de I_{sj} também é feita a substituição indicada nas expressões 2.30. Obtém-se:

$$I_p = \frac{q^2 E_1^2 P(0)}{4m_p} \left[\frac{(t_p - t'_p)^2}{2} - n_j^{\Sigma} k_j \left(\frac{t_p^3}{6} + \frac{t'_p^3}{3} - \frac{t_p t'^2_p}{2} \right) \right]$$

$$I_{sj} = \frac{q^2 E_1^2 P(0) k_j m_{sj}^2}{4m_p^3} n \left(\frac{t_p^3}{6} + \frac{t_p^3}{3} - \frac{t_p^2 t'_p}{2} \right)$$

Dividindo uma expressão pela outra e tirando da somatória dos k_j o valor de k_j , chega-se ao resultado final,

$$k_j = \frac{m_p^2 I_{sj} \left[3 - n \sum_{l \neq j} k_l (t_p + 2t'_p) \right]}{n I_p m_{sj}^2 (2t_p + t'_p) + n I_{sj} m_p^2 (t_p + 2t'_p)} \quad (2.36.)$$

No caso particular de o íon primário intervir só em uma reação, tem-se:

$$k = \frac{3m_p^2 I_s}{nI_p m_s^2 (2t_p + t'_p) + nI_s m_p^2 (t_p + 2t'_p)} \quad (2.37.)$$

Esta fórmula foi usada extensivamente, principalmente para obter constantes de velocidade relativas.³⁰ Ela é aproximada, mas o método pode ser tornado exato, desde que por iteração se melhore sucessivamente o k calculado pela equação 2.37., substituindo-o em 2.34. e 2.35. Buttrill, em seu trabalho original,²¹ apresentou uma matriz com fatores de correção: calculando k por 2.37., obtém-se o k "exato", multiplicando o primeiro pelo fator da tabela. Os fatores foram dados em função da relação de massa dos íons primário e secundário e da relação de intensidades dos sinais dos íons primário e secundário; também só valem para certa relação entre t_p e t'_p , mas a dependência disto não é grande. Os fatores de correção são próximos de 1,00 quando a intensidade do sinal do íon secundário é pequena ou a massa do íon secundário é grande. O maior fator da tabela é 2,00. O emprego da fórmula 2.36. já é complicado por si só: para calcular uma constante de velocidade de reação é preciso conhecer as constantes de velocidade de todas as reações paralelas.

2.3.5.3. Métodos mais completos

As equações 2.32. e 2.36. são obviamente muito limitadas, pois são aplicáveis apenas no caso de um íon primário produzir íons secundários estáveis. Em sistemas de íons positivos, como nos tratados nesta tese (capítulos 4, 5 e 6), a formação de íons terciários é praticamente regra.

Marshall e Buttrill ⁴⁶ estenderam o método da seção 2.3.5.2. para íons secundários reativos e íons terciários estáveis. Os íons terciários foram tratados de maneira análoga aos secundários no tratamento anterior. Não são obtidas expressões explícitas para as constantes de velocidade, mas só para as intensidades dos sinais, mantendo as exponenciais; o método é iterativo. Foram calculadas as constantes de velocidade das reações em fluoreto de metila e foi possível reproduzir por meio de cálculo as curvas experimentais de intensidades iônicas em função da pressão. Verificou-se que a teoria de baixa pressão é aplicável até a uma pressão de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. A teoria não leva em conta colisões não reativas.⁴⁷ Qualquer colisão de íons com moléculas reduz a intensidade do sinal de ressonância simples, pois a colisão interrompe a absorção de potência. Colisões reativas são mais eficientes nesse sentido, pois alteram a massa do íon que está absorvendo, de modo que não absorva mais potência. Colisões não reativas apenas alteram a velocidade do íon, que depois continua a absorver potência. Por causa disso a intensidade do sinal de íons terciários é mais afetada (a intensidade calculada é maior que a experimental) que a de íons secundários e primários, pois os íons terciários são considerados estáveis, de modo que todas suas colisões precisam ser não reativas.

Os cálculos de Comisarow ¹⁹ levam em conta colisões não reativas, pois é usada a expressão geral de absorção de potência (equação 2.11.), onde o ξ é justamente a frequência de colisão. Como $A(t)$ depende do tempo, o tratamento formal é semelhante ao da seção 2.3.5.2., sendo porém incluídos íons secundários reativos e íons terciários estáveis. Deve-se notar que é empregada a equação 2.11., que vale em qualquer condição e não só na de ressonância; por isso as equações de Comisarow permitem calcu

lar a forma da linha de absorção de íons reativos; para o cálculo de constantes de velocidade de reação bastam, no entanto, as intensidades dos sinais na condição de ressonância. Na publicação original ¹⁹ esta teoria foi comparada com a da seção 2.3.5.2, verificando-se que as constantes de velocidade são de 15 a 20% maiores que as calculadas pela equação 2.37. Porém, Bowers num estudo experimental ⁴⁵ em que as três teorias, a de Comisarow, a de pressão baixa e a de pressão alta, foram comparadas e todas usadas na sua forma "exata" (ver seções 2.3.5.1. e 2.3.5.2.), verificou que em média a teoria de alta pressão fornece resultados 11,2% menores que a de Comisarow, e a de baixa pressão, 1,8%.

O tratamento da referência 46 foi estendido ⁴⁸ no sentido de permitir calcular a forma das linhas de absorção; também foi incluída uma discussão pormenorizada de colisões entre íons e moléculas em geral.

Todos os métodos mencionados nesta seção requerem soluções iterativas. Por isso usam-se frequentemente métodos mais simples para obter uma primeira aproximação para as constantes de velocidade de reação. Porém como será visto a seguir, há vários problemas experimentais que afetam a medição de constantes de velocidade de reação e que tornam inútil a aplicação de teorias muito sofisticadas, bastando então os métodos mais simples.

2.3.5.4. Medição experimental do tempo de residência

Nas fórmulas 2.32. e 2.36., bem como nas apresentadas nas deduções mais elaboradas, aparecem t_p e t'_p os tempos em que os íons entram na região analisadora e saem da mesma, sendo o tempo zero, o instante de formação de íons primários no feixe de elétrons. Vê-se que é necessário conhecer o tempo que os íons

levam para atravessar a cela, que tipicamente é de 1 a 5 ms. Como explicado em 2.3.5.1., este tempo é calculado pela equação 2.20., em função das tensões de arraste na cela. Todavia, como mostrado em 2.3.3., existe o campo de aprisionamento, que tem uma componente na direção do campo de arraste. Além disso os campos elétricos na cela não são perfeitamente homogêneos. Tudo isto faz com que os tempos de residência calculados não correspondam muito à realidade, principalmente quando a tensão de arraste é baixa (ver seção 4.5.).

Porém, é possível medir experimentalmente o tempo de permanência dos íons na cela sob dadas condições de operação e a maneira de fazer isso foi sugerida por Beauchamp⁴⁹ e Futrell.⁵⁰

É preciso empregar uma cela com placas de aprisionamento separadas entre as regiões fonte e analisadora (veja a FIGURA 2.5.) e fazer uso da terceira região, o coletor de íons; também é necessário poder usar modulação de feixe eletrônico (seção 2.3.4.1.). A experiência é realizada da seguinte maneira: A grade do canhão de elétrons é mantida num potencial mais negativo que o filamento, de modo a barrar a entrada dos elétrons; um pulso positivo de 50 a 200 μ s é aplicado à grade, de modo a permitir a passagem do feixe e a formação de um conjunto de íons; esses íons são arrastados através da cela e vão para o coletor de íons, onde se registra uma corrente devida aos íons. Após o pulso de ionização, é aplicado a uma das placas de aprisionamento na região analisadora um pulso negativo (para íons positivos); se o atraso do segundo pulso for tal que os íons ainda estejam na fonte ou já tenham saído da analisadora, esse pulso não terá efeito algum; porém, se os íons ainda estiverem na região analisadora, serão removidos da cela e a corrente iônica registrada será zero. Desta maneira, registrando corrente de íons em função de atraso

do pulso, na placa de aprisionamento em relação ao pulso de formação dos íons, obtém-se um gráfico, onde inicialmente se tem a corrente iônica total, constante (íons ainda na região fonte), que depois cai abruptamente para zero (íons na região analisadora, sendo removidos pelo pulso), subindo depois novamente para o valor inicial (íons já no coletor). A queda e a subida de corrente dão respectivamente os instantes nos quais os íons entram na analisadora e saem da mesma. Obviamente queda e subida não são muito bruscas, principalmente por causa de um espalhamento dos íons através da cela, resultante da repulsão entre os íons (carga espacial). Por isso o erro nas medidas dos tempos é considerado como 5%,⁴⁵ mas esta experiência representa considerável avanço em relação às em que os tempos são calculados pelas tensões de arraste.

Futrell estudou⁵⁰ a reação entre H_2^+ e CO_2 e aplicou para a análise dos dados simplesmente a equação $\ln[I_0(H_2^+)/I(H_2^+)] = kt[CO_2]$, onde $I(H_2^+)$ é a intensidade do sinal de H_2^+ no espectro de ressonância simples, $I_0(H_2^+)$ é esta intensidade quando a pressão de CO_2 , expressa como $[CO_2]$, é zero; t é medido experimentalmente. É claro que este método só é aplicável nestas condições particulares, de íons provenientes de dado gás reagirem com moléculas de outro gás, mas ilustra a possibilidade de obter em casos especiais constantes de velocidade de reação de maneira direta, sem ser necessário preocupar-se com absorção de potência e outras características de ressonância ciclotrônicas de íons.

Os estudos de ressonância ciclotrônica de íons são geralmente realizados na faixa de 10^{-6} a 10^{-4} Torr. Neste intervalo dificilmente conseguem-se medidas de pressão muito melhores que 10% e este é o principal fator limitante da precisão das

constantes de velocidade de reação. Esta é a razão pela qual os métodos aproximados são plenamente satisfatórios, de nada adiantando os métodos "exatos" para melhorar os resultados. Bowers⁴⁵ desenvolveu um procedimento parecido com o da seção 2.3.5.2. (pressão baixa), só que as exponenciais que aparecem nas equações cinéticas são expandidas até terceira ordem antes de integrar sobre o tempo de observação dos íons. Chegam-se a expressões que indicam que um gráfico de uma relação de intensidades de sinais em função de pressão é uma reta, cujo coeficiente angular contém k . Comparado com o método de Comisarow, este aqui leva a constantes de velocidade que são em média 5,9% menores, mas sua grande simplicidade justifica inteiramente seu uso; no entanto, só foram dadas equações para o caso de íons secundários estáveis, não sendo considerados íons terciários.

Resumindo pode ser dito que é possível obter constantes de velocidade de reação, por ressonância ciclotrônica de íons, usando a cela de três regiões, com erro da ordem de 10%, sendo os fatores limitantes o tempo de permanência dos íons na cela e a pressão. A análise de sistemas complexos, isto é, nos quais ocorrem muitas reações paralelas e consecutivas, com formação de íons terciários, é difícil e, frequentemente os sistemas são estudados em condições em que algumas das reações são desprezíveis. Por tudo isso não compensa aplicar teorias muito sofisticadas.

2.4. Operação pulsada

O problema da determinação do tempo de permanência dos íons na cela foi atacado de um outro lado, usando uma cela de desenho diferente.⁵¹ É adotado o seguinte esquema experimental:

Íons são formados por um pulso de um feixe de elétrons e depois aprisionados por um longo período de tempo na cela especial. Enquanto os íons reagem com as moléculas do gás, a mistura de reação pode ser analisada em qualquer instante durante o curso da reação, para determinar a concentração de um íon de qualquer massa. É, portanto, possível seguir a concentração de um íon de dada massa em função do tempo de reação. Esta técnica especial, denominada espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons pulsada, foi desenvolvida por McIver na Universidade de Stanford (USA).⁵¹⁻⁵³

2.4.1. A cela de aprisionamento

A cela usada nesta técnica difere daquela descrita na seção 2.3.3., pelo fato de os íons não atravessarem simplesmente a cela em virtude de uma tensão de arraste, mas sim, ficarem efetivamente aprisionados na mesma. É constituída de apenas uma região, de modo que os íons são formados e detectados no mesmo espaço; a carga espacial do feixe de elétrons, porém, não interfere na detecção, pois produção de íons e detecção estão separadas no tempo.

A cela é constituída de seis placas metálicas formando uma caixa retangular. Para íons positivos, as placas de aprisionamento são mantidas num potencial positivo, as placas de arraste são ambas negativas e, o que é novidade, existem placas terminais que fecham a cela, negativas. Para íons negativos os potenciais são invertidos. Esta configuração de potenciais permite manter os íons por algumas centenas de milissegundos na cela. Os íons executam um movimento ciclotrônico ao redor das linhas de força do campo magnético e um movimento harmônico simples na direção dessas linhas de força, por causa do campo de aprisiona-

FIGURA 2.8. Cela de aprisionamento.

mento. O resultado é que o íon se desloca sobre uma superfície cilíndrica orientada na direção do campo magnético. Isto também acontece na cela de arraste (seção 2.3.3.). Na cela de aprisionamento esse cilindro ainda se move ao redor de uma linha semelhante a uma elipse, mas mantendo seu eixo na direção do campo magnético.⁵⁴ Este último movimento tem uma frequência de alguns hertz, enquanto que os dois primeiros estão na região de rádio-frequência.

Na cela existe ainda o coletor de elétrons e, na frente do filamento, a grade, que é simplesmente uma peça metálica com um furo. A grade normalmente é mantida num potencial mais negativo que o filamento, de modo que os elétrons não possam entrar na cela; quando desejado, é aplicado um pulso na grade,

tornando-a alguns volts mais positiva que o filamento, permitindo a passagem do feixe de elétrons. Entre coletor e placa de aprisionamento e entre grade e placa de aprisionamento são colocadas grades (telas de arame) no mesmo potencial das placas de aprisionamento, para atenuar a penetração dos potenciais do coletor e da grade de controle na cela, o que afetaria seriamente a capacidade de aprisionamento. As placas finais também são geralmente feitas de tela para evitar gradientes de pressão dentro e fora da cela. A placa de arraste inferior é ligada ao oscilador marginal.

2.4.2. Sequência de pulsos

A experiência com a cela de aprisionamento é realizada da seguinte maneira: O campo magnético e a frequência do oscilador marginal são ajustados de modo que o íon a ser estudado esteja fora de ressonância, ou melhor, a frequência é um pouco mais baixa que a necessária para haver ressonância. Um pulso na grade em frente ao filamento faz com que o feixe de elétrons penetre na cela e produza alguns íons. A duração do pulso é bem conhecida e é tipicamente de 1 a 5 ms. Em seguida os íons reagem livremente e como estão fora de ressonância, não são acelerados pelo oscilador marginal, nem absorvem potência. O tempo de reação pode ser estendido em casos favoráveis até 500 ms. Após um tempo de reação qualquer é ativado o pulso de detecção para determinar a concentração do íon em questão. Este pulso é aplicado nas placas de aprisionamento e é positivo para íons positivos. De acordo com a equação 2.17. a frequência ciclotrônica natural $\omega_c/2\pi$ de um íon num campo magnético H é deslocada para uma frequência efetiva, $\omega_{ef}/2\pi$, em virtude da tensão de aprisionamen

to V_T . O pulso faz com que V_T aumente, ou seja, ω_{ef} diminua e coincida com ω_1 , a frequência do oscilador marginal. Desta maneira os íons que entraram em ressonância começam a absorver potência do campo de rádio-frequência. A potência instantânea absorvida em ressonância é dada pela equação 2.12., mas quando o tempo de observação é muito curto, pode ser aproximada pela equação 2.33. Logo, observa-se um sinal crescendo linearmente a partir do instante em que o pulso de detecção é acionado, caindo abruptamente para zero no instante em que o pulso termina. Se o tempo de observação for mais longo, nota-se que a subida no final não é mais linear, havendo tendência para um nivelamento, o que está de acordo com a equação 2.12. A duração do pulso de detecção é tipicamente de 3 a 10 ms. Finalmente todos os íons, independentemente de massa, são rapidamente neutralizados nas paredes da cela por um pulso de destruição: a cela deixa de aprisionar íons ao inverter temporariamente a polaridade do potencial da placa de arraste superior. O pulso de destruição pára a reação e impede que íons de uma sequência de pulsos ainda estejam presentes na próxima sequência; tem duração típica de 1 a 5 ms. O ciclo todo é repetido automaticamente logo em seguida.

FIGURA 2.9. A sequência de pulsos e o sinal detectado.

Existem outras formas de aplicar o pulso de detecção. A maneira óbvia é a de pulsar o campo magnético para o valor correto de ressonância. Isto foi feito,⁵¹ mas não é muito conveniente. Outra maneira requer um oscilador marginal pulsado:⁵⁵ os íons em princípio estão em ressonância, mas o oscilador marginal é desligado; só é ligado durante o período de detecção. Este deve ser o melhor método, mas ainda não está suficientemente desenvolvido.

A intensidade do sinal, dada pela equação 2.33., é obviamente diretamente proporcional ao número de íons em ressonância. Vejamos como esse sinal é processado. Usar um detetor de fase, como era feito em conjunto com a cela de arraste, não funciona, pois no presente caso o ciclo útil é muito reduzido, ou seja, a relação entre o tempo em que se tem um sinal e o tempo total é muito pequena. Explicando melhor: A sequência de pulsos tem por exemplo uma duração total de 100 ms e o pulso de detecção, uma duração de 3 ms; portanto, de um total de 100 ms, só a parece um sinal por 3 ms. Um detetor de fase não pode retificar um sinal assim, que na maior parte do tempo é zero. O que se faz é usar um integrador,^{56,57} um circuito desenvolvido para aumentar a relação sinal/ruído no caso de sinais repetitivos, quando há muito "tempo morto". O integrador tem uma janela que só abre durante o tempo em que chega o sinal de interesse, o qual é então armazenado num condensador até a janela abrir novamente e chegar um outro sinal. É possível analisar uma forma de onda repetitiva, fazendo o integrador abrir sucessivamente em diferentes pontos da curva; o condensador armazena os sinais correspondentes aos diversos pontos da curva e um registro da carga do condensador em função dos instantes em que é feita a amostragem, representa a curva. Na experiência de ressonância ciclotrônica pulsada a amostragem coincide com o pulso de detecção; durante o

resto do tempo só é produzido ruído, que entretanto não é admitido pelo integrador, não degradando o sinal.

2.4.3. Curvas cinéticas

O pulso de detecção pode ser ajustado arbitrariamente em relação ao de formação dos íons. A separação entre os dois pulsos pode ser medida bastante bem com um osciloscópio ou, melhor ainda, com um contador de frequências, que geralmente permite fazer tal medida. Varrendo o campo magnético, obtém-se um espectro de ressonância simples comum, onde no entanto todos os íons reagiram durante tempos iguais, bem conhecidos. Além de espectros de massa com essas características, é possível realizar uma experiência mais interessante, na qual o atraso do pulso de detecção em relação ao de formação de íons é variado continuamente, de modo que o sistema seja testado em diferentes instantes no decorrer da reação. O resultado é uma curva de intensidade do sinal de certo íon em função do tempo de reação, ou seja, uma curva cinética. Conhecidas as reações nas quais o íon intervém, a curva pode ser analisada diretamente com auxílio das equações cinéticas. Por exemplo, se um íon primário reage sem ser formado por algum outro processo, um gráfico do logaritmo da intensidade do sinal, medida diretamente na curva registrada, em função do tempo de reação, isto é, do atraso do pulso de detecção em relação ao de formação, dá uma reta cujo coeficiente angular é igual ao produto da constante de velocidade de desaparecimento do íon primário pela pressão de moléculas neutras na cela. Então constantes de velocidade de reação podem ser calculadas sem as equações que descrevem o movimento dos íons na cela, se bem que a equação 2.33. seja usada implicitamente.

A cela de aprisionamento, operada de forma pulsada, resolve o problema do tempo de reação. As únicas aproximações feitas são devidas à duração finita dos pulsos de formação e detecção, isto é, os íons não são formados e detectados instantaneamente. Isto pode no entanto ser levado em conta, mas de qualquer maneira os erros não são sérios, pois os pulsos são tipicamente de 1 e 3 ms, o que é desprezível, comparado com um tempo de reação de 100 ms.

Foram medidas constantes de velocidade de uma série de reações, tanto de íons positivos, como de negativos,^{3,52,53} e nos casos em que comparações são possíveis, há concordância muito boa com outras técnicas. Geralmente é possível testar se os resultados são consistentes. Por exemplo, se um íon primário dá um íon secundário, seguindo o decaimento do íon primário e a formação do secundário, as constantes obtidas a partir das duas curvas têm que ser iguais. Ultimamente esta técnica despertou interesse no estudo de equilíbrios, o que permite a obtenção de grandezas termodinâmicas (vide capítulo 5).⁵⁸⁻⁶² Neste tipo de experiência faz-se na realidade apenas uso da capacidade de aprisionamento da cela por tempos muito longos, de modo que, apesar de a pressão ser muito baixa, condições de equilíbrio sejam alcançadas. Quando as intensidades dos sinais dos íons em questão se tornam constantes com o tempo, elas são medidas e, em conjunto com as pressões das moléculas neutras, fornecem diretamente constantes de equilíbrio.

A ressonância ciclotrônica de íons pulsada é menos sensível que a contínua, o que é inerente à técnica, pois o sinal só aparece durante um período muito curto do ciclo total. Com o mesmo empenho na tentativa de aumentar a relação sinal/ruído, a operação pulsada sempre ficará perdendo para a contínua. Por isso

é desejável poder operar o espectrômetro das duas maneiras. Primeiro estuda-se o sistema com a cela de três regiões, para identificar todos os reagentes e produtos; depois fazem-se as medidas quantitativas com a cela de aprisionamento. Isto é o ideal, mas requer a troca frequente das celas, para o que é necessário quebrar o vácuo. Beauchamp ⁶³ conseguiu construir uma cela que pode ser operada das duas formas; trata-se de uma cela de três regiões, na qual os íons são formados e aprisionados na região fonte por meio de potenciais convenientes nas diversas placas da cela; depois de os íons terem reagido livremente por algum tempo, todos os potenciais são pulsados de maneira que a cela funcione como uma cela de arraste normal, sendo a detecção feita na região analisadora. A conveniência deste método de trabalho ainda não está assegurada.

Para concluir, pode-se dizer que a cela de aprisionamento é útil para medidas quantitativas, não o sendo tanto para estudos qualitativos, devido à dificuldade de detectar sinais fracos. Obviamente não resolve o problema da pressão.

3. REAÇÕES ENTRE ÍONS E MOLÉCULAS

Nas seções 2.3.5. e 2.4.3. foram discutidas as maneiras de obter constantes de velocidade de reação por espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons. Apesar da escala em que as experiências são realizadas, as constantes de velocidade obtidas são na realidade grandezas macroscópicas. Para alcançar uma compreensão mais profunda dos fenômenos que ocorrem nas reações entre íons e moléculas em fase gasosa, seria interessante poder reproduzir essas constantes de velocidade de reação através de cálculos baseados em princípios físicos bem estabelecidos. É então necessário descrever a reação ao nível microscópico. Para isso é preciso conhecer inicialmente as forças que atuam entre as partículas reagentes (forças entre íons e moléculas), com o que é possível calcular a energia potencial do sistema em função da distância entre as partículas. As equações de movimento apropriadas podem então ser resolvidas para dada energia (translacional e interna) dos reagentes. A reação pode ser definida em termos de trajetórias das partículas e assim uma seção de choque de colisão pode ser deduzida. Se for calculada uma seção de choque média para partículas com certa distribuição de energia, efetua-se desta maneira a conexão entre as descrições microscópica e macroscópica do processo.⁶⁴

Serão apresentados neste capítulo os modelos teóricos mais importantes para a descrição de reações entre íons e moléculas em fase gasosa. Os resultados da seção 3.2.1. serão utilizados na seção 4.5. para comparar resultados experimentais e teóricos. A discussão da seção 3.2.2.1. permitirá sugerir um modelo cinético na seção 4.6.3.

3.1. Reações em fase gasosa

O processo conhecido industrialmente como alquilação, no qual se aproveita a fração C_4 proveniente das operações de craqueamento do petróleo, consiste em adicionar butenos e isobutano em presença de ácido sulfúrico concentrado, para sintetizar octanos altamente ramificados. Um íon de carbônio terciobutílico é formado a partir do buteno e se adiciona a outra molécula de buteno, fornecendo um dímero iônico, o qual abstrai hidreto de isobutano, regenerando o íon de carbônio terciobutílico,⁶⁵ sendo assim obtido 2,2,4-trimetilpentano. Os intermediários iônicos presentes nessa reação, cujo interesse prático é grande, não são normalmente observados, pois sua existência é muito breve, uma vez que rapidamente colidem com moléculas neutras, reagindo, devido à densidade do sistema. Foi possível preparar íons de vida longa em sistemas altamente ácidos (e, portanto de baixa nucleofilicidade) e conseqüentemente sua estrutura pôde ser estabelecida por métodos espectroscópicos.⁶⁶ Um outro método de estudar íons é fazê-lo em fase gasosa, a pressões baixas, onde a velocidade de reação dos íons é menor, justamente devido à pressão baixa. Os parâmetros reacionais obtidos permitem uma explicação da química dessas espécies em sistemas complexos.⁶⁷

Íons são intermediários bastante comuns e reações entre íons e moléculas precisam ser consideradas em qualquer sistema em que íons são formados, pois as constantes de velocidade dessas reações são muito grandes, devido à forte interação carga - dipolo induzido, que aproxima íon e molécula. Porém, em solução as reações são mais lentas, pois são limitadas por difusão. Por exemplo, comparando uma reação de transferência de próton em solução aquosa,⁶⁸ representada de maneira simplificada por

com uma reação típica em fase gasosa,⁶⁹

ou, expressando o k nas unidades comumente usadas neste caso,

$$k = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

verifica-se que a constante de velocidade da segunda é uma ordem de grandeza maior que a da primeira.

A existência de íons gasosos é conhecida desde o fim do século XIX por causa da condutividade elétrica de chamas e de gases submetidos a descargas elétricas ou radiação de alta energia. Em 1905 Langevin estudou do ponto de vista teórico a interação de uma partícula pontual carregada com uma partícula neutra polarizável, em fase gasosa, e deduziu expressões que dão as trajetórias dos reagentes em certas reações de íons com moléculas. Em 1925 Hogness e Lunn explicaram o íon de razão massa/carga igual a 3 (observado por Thomson em 1912 ao introduzir hidrogênio em seu aparelho de raios catódicos) como devido à reação

Eyring, Hirshfelder e Taylor calcularam em 1936 uma constante de velocidade para essa reação por uma aproximação essencialmente clássica da teoria da velocidade absoluta das reações. Porém, estudos experimentais sistemáticos, tendo como objetivo principal a investigação de reações entre íons e moléculas, só começaram em 1952 com Tal'rose.^{70,71}

O interesse por reações entre íons e moléculas vem do fato de ser essencial um conhecimento das mesmas para a compreensão

são de fenômenos tais como química da radiação, física da alta atmosfera, chamas, espectroscopia de massa. Estas reações também têm grande interesse físico-químico, na elucidação de problemas de cinética química, pois podem ser estudadas ao nível molecular, já que se tem uma idéia do potencial de interação dos reagentes.

Quando espécies iônicas reagem em solução, trata-se em geral de espécies solvatadas, o que não acontece na fase gasosa. Por isso reações e propriedades de compostos em solução diferem frequentemente até qualitativamente das correspondentes em fase gasosa. Um exemplo disso é a basicidade de aminas. Para a série de compostos NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, raciocinando em termos de efeito indutivo, aumentando o número de substituintes metila, deve aumentar a basicidade da amina. Porém, em solução aquosa a ordem de basicidade observada é

enquanto que em condições de ausência de solvente, a ordem é

concordando com a teoria. Portanto, para distinguir propriedades moleculares intrínsecas de efeitos de solvatação, experiências em fase gasosa são necessárias.^{67,72} A etapa seguinte é o estudo da reatividade de íons solvatados por apenas uma ou algumas poucas moléculas neutras na fase gasosa,⁷³⁻⁷⁵ chegando-se dessa maneira gradativamente a compreender o que ocorre nas fases condensadas.

3.2. Modelos para reações entre íons e moléculas em fase gasosa

A teoria formal de reações entre íons e moléculas pode ser desenvolvida diretamente através da mecânica quântica, mas

sua aplicação a processos específicos requer a introdução de aproximações drásticas.⁷⁶ Na realidade são usados sempre modelos clássicos ou semi-clássicos.

São descritos a seguir alguns modelos com diferentes graus de sofisticação para reações entre íons e moléculas. Esses modelos não são necessariamente alternativas para dada reação, mas em certos casos, complementares, pois alguns modelos dão mais ênfase à aproximação inicial das partículas carregada e neutra, enquanto que outros consideram essencialmente a decomposição de um eventual complexo de colisão. Às vezes a mesma reação é melhor descrita por um modelo a baixas energias translacionais dos reagentes, e por outro, a altas energias.

3.2.1. Modelo de polarização

O modelo de polarização foi desenvolvido por Gioumousis e Stevenson,⁷⁷ que deduziram uma expressão teórica para a constante de velocidade de reações binárias, baseando-se no modelo de Langevin de interação de uma carga pontual com uma partícula neutra, polarizável, em repouso.

O momento dipolar induzido numa partícula de polarizabilidade α por um campo elétrico E é

$$\mu_D = \alpha E$$

A energia de indução do momento dipolar é

$$V_1 = \frac{1}{2} \alpha E^2$$

e a energia de interação do dipolo induzido com o campo elétrico é

$$V_2 = - \alpha E^2$$

de modo que a energia potencial total é

$$V = V_1 + V_2 = - \frac{1}{2} \alpha E^2$$

Se o campo elétrico é produzido por uma carga pontual, tem-se

$$V = - \frac{1}{2} \alpha \frac{e^2}{r^4} \quad (3.1.)$$

sendo e a carga e r a distância da carga ao dipolo.

As trajetórias clássicas de espalhamento de um íon por uma molécula num potencial desse tipo são determinadas por dois parâmetros: a velocidade inicial v_1 do íon incidente de massa m_1 e o parâmetro de impacto b . Quando b é grande, o íon é pouco desviado de sua trajetória inicial; existe um valor crítico b_c que faz o íon entrar numa órbita de raio r_c ao redor da molécula; quando o parâmetro de impacto é menor que b_c , o íon aproxima-se da molécula até que forças repulsivas entre as camadas eletrônicas das partículas façam com que se afaste novamente ou, no caso de ocorrer uma reação química, haja separação dos produtos.

É conveniente descrever a colisão em termos de coordenadas do centro de massa.⁷⁸ Considere-se a colisão entre um íon de massa m_1 e velocidade v_1 com uma molécula de massa m_2 em repouso, no sistema de coordenadas do laboratório. Por conservação de quantidade de movimento, tem-se que o centro de massa se desloca na mesma direção que o íon, com velocidade

$$v_c = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1$$

No sistema de coordenadas do centro de massa o íon tem velocidade $v_1 - v_c$ e a molécula neutra, velocidade v_c . A energia cinética no sistema de coordenadas do laboratório é

$$E_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2$$

FIGURA 3.1. Colisão de duas partículas nos sistemas de coordenadas do laboratório e do centro de massa.

se m_2 está em repouso. No sistema de coordenadas do centro de massa:

$$E_r = E_1 \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{2} \mu v_1^2 \quad (3.2.)$$

sendo μ a massa reduzida do sistema. E_r é a energia total do sistema, e é conservada; frequentemente é chamada de energia cinética relativa do sistema a separação infinita.

Durante a colisão as duas partículas são aceleradas devido à energia potencial V , dada pela equação 3.1. A soma das energias potencial e cinética é constante durante a colisão:

$$E_r = V + E_{\text{cin}}$$

Quando r é grande, $E_r = E_{\text{cin}}$. O vetor velocidade pode ser decomposto numa componente na direção do centro de massa (componente translacional) e numa componente perpendicular a essa dire-

ção (componente rotacional). Logo, pode-se escrever:

$$E_r = V + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} \quad (3.3.)$$

A energia rotacional no sistema de coordenadas do centro de massa é

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (3.4.)$$

onde L é o momento angular.

$$L = \mu v_1 b \quad (3.5.)$$

Substituindo 3.2. e 3.5. em 3.4.:

$$E_{\text{rot}} = E_r \cdot \frac{b^2}{r^2} \quad (3.6.)$$

Substituindo 3.1. e 3.6. em 3.3.:

$$E_r = - \frac{ae^2}{2r^4} + E_r \cdot \frac{b^2}{r^2} + E_{\text{trans}}$$

A soma das energias potencial e rotacional é chamada "potencial efetivo".

$$E_{\text{ef}} = - \frac{ae^2}{2r^4} + E_r \cdot \frac{b^2}{r^2} \quad (3.7.)$$

Então

$$E_r = E_{\text{ef}} + E_{\text{trans}} \quad (3.8.)$$

O gráfico de E_{ef} em função de r mostra um máximo que representa uma barreira de potencial. A distância crítica r_c na qual E_{ef} é máximo e o valor de E_{ef} máximo, $E_{\text{ef},c}$, são obtidos da equação 3.7., fazendo $dE_{\text{ef}}/dr = 0$.

$$r_c = \frac{e}{b} \left(\frac{a}{E_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.9.)$$

$$E_{\text{ef},c} = \frac{b^4 E_r^2}{2ae^2} \quad (3.10.)$$

As partículas podem vencer a barreira se tiverem energia maior que $E_{ef,c}$

Se $E_r = E_{ef,c}$ quando $r = r_c$, $E_{trans} = 0$ (equação 3.8.), ou seja, a componente da velocidade na direção do centro de massa é zero e o íon entra em órbita de raio r_c ao redor da molécula. Logo, a partir de 3.10.:

$$b_c^2 = e \left(\frac{2\alpha}{E_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.11.)$$

sendo b_c o parâmetro de impacto crítico que faz com que o íon entre em órbita, e que se relaciona com o raio crítico através de

$$r_c = \frac{b_c}{\sqrt{2}}$$

o que se obtém, substituindo 3.11. em 3.9.

A seção de choque para eventos que ponham o íon em órbita ao redor da molécula ou o façam colidir com a mesma é

$$\begin{aligned} \sigma &= \pi b_c^2 \\ &= \pi e \left(\frac{2\alpha}{E_r} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3.12.)$$

$$= \frac{2\pi e}{v_1} \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13.)$$

Se ocorrer uma reação química sempre que íon e molécula se aproximarem até uma distância igual a, ou menor do que, r_c , a seção de choque de reação será dada por 3.13. e a constante de velocidade de reação será

$$k = \sigma v_1 = 2\pi e \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14.)$$

independente da energia translacional do íon.

Este formalismo desenvolvido por Gioumousis e Steven - son não implica na formação de complexos (entidades que persis - tem por tempo longo comparado com os movimentos rotacional e vi - bracional); considera apenas trajetórias de íons que vencem a barreira do potencial efetivo e que portanto atingem a parede re - pulsiva.⁶⁹ Se a reflexão nesta parede repulsiva for completa - mente elástica, as partículas voltam por sobre a barreira, resul - tando estas colisões em espalhamento elástico. Se a refle - xão for inelástica, havendo conversão de energia cinética em e - nergia interna, os reagentes que se separam podem ter energia translacional insuficiente para atravessar a barreira, sendo en - tão mantidos temporariamente no poço do potencial radial, for - mando um complexo; eventualmente suficiente energia interna é convertida novamente em energia cinética, podendo as partículas atravessar a barreira; tais colisões resultam em espalhamento i - nelástico.

Em seu trabalho original ⁷⁷ Gioumousis e Stevenson com - pararam as constantes de velocidade experimentais de uma série de reações com as calculadas pela equação 3.14., tendo encon - trado concordância bastante boa em muitos casos. Na referência 67 há uma lista de constantes de velocidade, na qual se observa uma concordância excepcional de valores experimentais com teóri - cos. As espécies reagentes são no entanto muito simples; os í - ons são, por exemplo, Ar^+ , H_2^+ , N_2^+ , etc. Porém, quando, espé - cies mais complexas reagem, é frequentemente necessário multi - plicar o membro direito da equação 3.14. por um fator de probabi - lidade, pelo motivo de não ocorrer uma reação química em cada co - lisão dos reagentes. Além disso são possíveis reações competi - tivas; os modelos estatísticos (seção 3.2.2.) tratam das probabili - dades relativas de fragmentação de um complexo. Quando o reagen -

te é diatômico ou poliatômico, sua polarizabilidade não é um escalar, mas uma grandeza tensorial, o que causa anisotropia no potencial 3.1; em geral, usando uma polarizabilidade média na equação, ela fornece resultados bons.⁷¹ Verificou-se experimentalmente que em princípio a teoria só é aplicável a reações que ocorrem a energias térmicas.⁷⁶

Se o reagente neutro possui um momento dipolar permanente, a interação entre o íon e o dipolo faz com que a seção de choque de colisão se torne maior que a dada pela equação 3.12. O potencial de interação íon - dipolo pode ser acrescentado à expressão 3.1.:

$$V = - \frac{\alpha e^2}{2r^4} - \frac{\mu_D e \cos \theta}{r^2} \quad (3.15.)$$

sendo μ_D o momento dipolar da molécula neutra e θ o ângulo entre o dipolo e a linha que une os centros de colisão. Em primeira aproximação pode-se supor que o dipolo esteja orientado na posição de energia mínima, isto é, alinhado na direção do íon.⁷⁹ Então, $\theta = 0$. O potencial efetivo, equação 3.7., fica:

$$E_{ef} = - \frac{\alpha e^2}{2r^4} - \frac{\mu_D e}{r^2} + E_r \cdot \frac{b^2}{r^2}$$

Para o raio crítico, o potencial efetivo crítico e o parâmetro de impacto crítico, tem-se:

$$r_c^2 = \frac{\alpha e^2}{E_r b^2 - \mu_D e}$$

$$E_{ef,c} = \frac{(E_r b^2 - \mu_D e)^2}{2\alpha e^2}$$

$$b_c^2 = \frac{\mu_D e}{E_r} + \left(\frac{2\alpha e^2}{E_r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

A seção de choque é

$$\sigma = \pi e \left[\frac{\mu_D}{E_r} + \left(\frac{2\alpha}{E_r} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.16.)$$

Esta expressão dá geralmente resultados muito maiores que os encontrados experimentalmente, pois um alinhamento total do dipolo na direção do íon não ocorre, devido à energia rotacional térmica das moléculas. Foram feitos cálculos quânticos e numéricos de trajetórias, levando em conta o movimento rotacional da molécula dipolar, perturbado pelo campo elétrico do íon.⁷⁹ Em outra teoria⁸⁰ parte-se da equação 3.15. e calcula-se um ângulo de orientação médio, $\bar{\theta}$, entre o dipolo e a linha dos centros de colisão, dependente de r , a distância entre íon e dipolo.

$$\bar{\theta} = \frac{\int \theta P(\theta) d\theta}{\int P(\theta) d\theta}$$

$P(\theta)$ é a probabilidade de o dipolo estar numa orientação θ , inversamente proporcional à velocidade angular do dipolo no plano de colisão e diretamente proporcional ao número de orientações equivalentes do dipolo. Esta teoria foi parametrizada,⁸¹ quando se verificou que na equação 3.16. o momento dipolar pode ser multiplicado por uma constante, que varia entre 0 e 1, e que corrige a seção de choque pela extensão do alinhamento do dipolo na direção do íon; o valor dessa constante, como pode ser deduzido,⁸¹ depende só da relação entre o momento dipolar e a raiz quadrada da polarizabilidade da molécula; na referência 81 é dado um gráfico da constante em função de $\mu_D/\alpha^{1/2}$ e dessa maneira a teoria é tão fácil de aplicar como a equação 3.16.

O modelo de Gioumousis e Stevenson fornece uma constante de velocidade de reação independente da energia translacional

do íon reagente. Levando em conta o momento dipolar da molécula, chega-se a uma constante de velocidade de reação que é função de energia translacional. Na experiência de ressonância ciclotrônica de íons dupla (seção 2.3.4.2.) aproveita-se essa dependência de energia translacional das constantes de velocidade de reação.

3.2.2. Modelos estatísticos

O principal nesses modelos é a separação da colisão em dois estágios: a formação e o subsequente decaimento de um intermediário. A velocidade da reação é então o produto da velocidade de formação do intermediário e a probabilidade da transição entre o intermediário e os estados finais. A probabilidade de transição pode ser calculada pela teoria das reações unimoleculares ou por argumentos de espaço de fase.

A principal utilidade dos modelos não é no cálculo de constantes de velocidade absolutas; sua força reside no cálculo de relações entre constantes de velocidade de reações paralelas.

3.2.2.1. Teoria do quase-equilíbrio

O tratamento de reações entre íons e moléculas em termos do potencial íon-dipolo induzido não dá nenhuma informação sobre a probabilidade relativa de diferentes caminhos de reação ou sobre a natureza de um eventual complexo de reação. Entretanto, se o complexo de reação existir pelo menos por vários períodos vibracionais, as velocidades das várias dissociações possíveis podem ser calculadas da mesma maneira como nos espectros de massa. De fato, há semelhança entre o espectro dos produtos

iônicos obtidos por exemplo na reação entre $C_2H_4^+$ e C_2H_4 e os espectros de massa de diversos butenos isoméricos produzidos por impacto eletrônico. Tais observações levaram a sugerir que intermediários semelhantes devam ser formados nos dois sistemas. O sucesso da teoria do quase-equilíbrio para explicar espectros de massa comuns levou à aplicação dessa teoria à fragmentação do intermediário equivalente, produzido por reação.

A formação de um espectro de massa envolve a ruptura de ligações químicas no íon molecular e às vezes a criação de novas ligações. Logo, os processos de fragmentação podem ser vistos como análogos a reações químicas comuns. Este fato levou à formulação da teoria do quase-equilíbrio, usada para descrever as características gerais de espectros de massa.

As características principais do modelo teórico são:⁸²

1. Moléculas complexas podem ser representadas por uma coleção de osciladores harmônicos e rotores rígidos acoplados.

2. O processo de ionização inicial por impacto de elétrons obedece ao princípio de Franck-Condon. Consequentemente só transições verticais são permitidas, deixando geralmente o íon molecular num estado excitado.

3. O íon molecular excitado não sofre decomposição imediata. Conversão interna na molécula faz com que o excesso de energia fique distribuído ao acaso em todos os graus de liberdade internos acessíveis da molécula.

4. O espectro de massa é formado por uma série de composições unimoleculares competitivas e consecutivas do íon molecular excitado.

5. A constante de velocidade para cada uma dessas reações espontâneas pode ser calculada por meio de uma forma apropriada

da da teoria da velocidade absoluta das reações.

A teoria do quase-equilíbrio é análoga à teoria da decomposição unimolecular, à qual estão ligados os nomes de Lindemann, Hinshelwood, e Rice, Ramsperger, Kassel e Marcus e que também é conhecida por teoria RRKM.

Do ponto de vista cinético a sequência de eventos no espectrômetro de massa pode ser descrita nos seguintes termos.⁸³ Um conjunto de moléculas que não interagem é ionizado e excitado por impacto de elétrons (ou de fótons ou íons). Todos os estados quânticos acessíveis dos íons excitados ficam populados. Entretanto, há uma diferença importante entre decomposições unimoleculares que ocorrem no espectrômetro de massa e aquelas tratadas em cinética química comum. Neste último caso condições de equilíbrio prevalecem por causa do elevado número de colisões entre moléculas, de modo que o sistema pode ser caracterizado por uma temperatura e a distribuição de energia num conjunto de moléculas pode ser descrita em termos da distribuição de Maxwell-Boltzmann. Por outro lado, no espectrômetro de massa a pressão é muito baixa e o número de colisões é insignificante; cada íon é formado com certa quantidade de energia interna, sendo que esta é conservada independentemente para cada íon, que se comporta como um sistema isolado.⁸⁴ Certa fração dos estados quânticos corresponde a assim chamados complexos ativados. O postulado de equilíbrio permite admitir que a fração de íons que são complexos ativados é sempre igual à fração de estados quânticos que representam estados de complexo ativado. A velocidade de decomposição dos íons é então dada pela concentração (ou fração) de complexos ativados, multiplicada pela velocidade média com a qual os complexos ativados atravessam a barreira de potencial. Conhecida esta velocidade de decomposição, a extensão da fragmentação é determinada pelo tempo

de permanência do íon na fonte; tipicamente esse tempo é da ordem de $1 \mu s$.

O comportamento do sistema isolado (íon molecular) é descrito em termos de um ensemble microcanônico. O sistema tem certo número de estados quânticos no intervalo de energia E e $E + dE$ e uma fração desses estados se refere ao complexo ativado. Este é definido como uma espécie molecular com um de seus graus de liberdade internos convertido numa translação interna ao longo da coordenada de reação. Esta tem uma barreira de energia potencial, correspondente à energia de ativação, E_0 . Considere-se que num grande número de sistemas, no intervalo de energia dado, a distribuição de estados quânticos seja a mesma, pelo fato de transições internas entre todos os estados quânticos serem rápidas, de modo que as reações de decomposição não perturbem apreciavelmente a distribuição.⁸⁵ A fração de sistemas em estados ativados é tomada simplesmente como a razão entre o número de tais estados e o número total de estados.

Num sistema com grande número de graus de liberdade o número de estados com energia entre E e $E + dE$ é grande e sua distribuição pode ser representada por uma função de densidade $\rho(E)dE$, que tem dimensões de número de estados por unidade de energia. Os estados correspondentes ao complexo ativado podem ser definidos como aqueles com energia total entre E e $E + dE$, com energia potencial E_0 , e com energia cinética E_t localizada na coordenada de reação. A distribuição de estados de complexo ativado pode ser representada por uma função de densidade total $\rho_{tot}^{\ddagger}(E, E_0, E_t)dE$, mas é melhor escrever uma função de densidade separada, $\rho_t(E_t)dE_t$, para os estados com energia cinética entre E_t e $E_t + dE_t$ na coordenada de reação. Então a função de densidade total para o complexo ativado é $\rho_{tot}^{\ddagger}(E, E_0, E_t)\rho_t(E_t)dE dE_t$. A fração de siste

mas em estados ativados é dada pela razão das duas funções de densidade.

$$N(E_t) = \frac{\rho^\ddagger(E, E_0, E_t) \rho_t(E_t) dE dE_t}{\rho(E) dE} \quad (3.17.)$$

A constante de velocidade, $k(E_t) dE_t$, de decomposição de complexos ativados com energia cinética entre E_t e $E_t + dE_t$ na coordenada de reação é dada pelo produto da fração de íons moleculares ativados e a frequência, $r(E_t)$, com a qual tais complexos ativados atravessam a barreira de potencial.

$$k(E_t) dE_t = N(E_t) r(E_t) \quad (3.18.)$$

Esta frequência de cruzamento da barreira é

$$r(E_t) = \frac{v_t}{2l} \quad (3.19.)$$

onde v_t é a velocidade ao longo da coordenada de reação,

$$v_t = \left(\frac{2E_t}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.20.)$$

(μ é a massa reduzida do sistema) e l é o comprimento do topo da barreira, considerado como uma caixa unidimensional;⁷¹ l não precisa ser especificado, pois é cancelado. O fator 1/2 vem do fato de só metade dos complexos ativados passarem a barreira na direção correspondente a reação. A energia de uma partícula numa caixa unidimensional de comprimento l é

$$E_t = \frac{n^2 h^2}{8\mu l^2}$$

Logo,⁸²

$$\begin{aligned} \rho_t(E_t) &= \frac{dn}{dE_t} \\ &= \frac{l}{h} \left(\frac{2\mu}{E_t} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3.21.)$$

Um sistema com energia total E pode ter qualquer energia translacional E_t , desde zero até o valor máximo disponível no complexo ativado, $E - E_0$. Substituindo 3.17., 3.19., 3.20. e 3.21. em 3.18. e integrando sobre todos os valores possíveis da energia translacional, obtém-se a constante de velocidade total.

$$k = \frac{1}{h} \int_0^{E-E_0} \frac{\rho^\ddagger(E, E_0, E_t)}{\rho(E)} dE_t \quad (3.22.)$$

Esta expressão é geral e expressões específicas para as duas funções de densidade precisam ser desenvolvidas. Como muito pouco é conhecido a respeito de funções de densidade de estados eletrônicos de íons, é necessário supor que estas funções de dado íon e dado complexo ativado formado cancelem na equação integrada e apenas osciladores harmônicos fracamente acoplados são considerados ao escrever as funções de densidade de estado.⁸⁵ Entretanto, em vez de deduzir expressões para essas funções é mais fácil na prática fazê-lo para $W(E)$, o número total de estados de um sistema com energia menor do que, ou igual a, E . A função de densidade de estados é então

$$\rho(E) = \frac{dW(E)}{dE}$$

e a constante de velocidade de reação,^{82,86}

$$k = \frac{1}{h} \left[\frac{W^\ddagger(E, E_0)}{dW(E)/dE} \right]$$

onde $W^\ddagger(E, E_0)$ é o número de estados do complexo ativado com energia não excedendo $E - E_0$. Para M ou menos quanta em N osciladores idênticos a solução exata para o número de estados com energia que não exceda E é

$$W(E) = \frac{(N + M)!}{N! M!}$$

É impraticável generalizar essa expressão para N osciladores arbitrários. Em geral, os osciladores de frequências menores tenderão a ser multiplamente excitados,⁸⁷ por causa do maior número de estados possíveis, enquanto que os de frequências maiores tenderão a ser não excitados. Assim pode-se obter:⁸⁷

$$W(E) = \sum_{P=0}^M \binom{N}{P} \frac{1}{P!} \left[\frac{\sigma_P E}{h\tilde{\nu}} - \frac{P-1}{2} \right]^P$$

onde P é o número de osciladores excitados; N , o número total de osciladores; $\tilde{\nu}$ é a média geométrica das frequências ν_i dos osciladores e σ_P é a média aritmética de termos $\tilde{\nu}/\nu_i$ elevada a $1/P$; a série termina com $M = N$ ou com o último termo positivo, dependendo do que acontecer antes.

As frequências vibracionais do íon molecular e do complexo ativado não são conhecidas e precisam ser estimadas a partir de dados de moléculas neutras. Muitas vezes estas frequências foram empregadas como parâmetros ajustáveis, tornando uma concordância com resultados experimentais pouco significativa.

Não é fácil obter a energia total E de um íon molecular; por isso prefere-se calcular constantes de velocidade em função de E .

A energia de ativação E_0 pode ser obtida de potenciais de ionização e de aparecimento. O potencial de aparecimento de A^+ a partir da molécula AB pode ser tomado como a energia da reação

e o potencial de ionização de AB pode ser tomado como o calor da

reação

A diferença entre essas duas quantidades é a energia de ativação para a reação de interesse:

Este método porém não é exato, pois potenciais de aparecimento não são bem conhecidos, devido ao "deslocamento cinético" (é necessário fornecer um excesso de energia para a reação 3.23. para haver fragmentação ainda na fonte e o íon A^+ ser detectado).⁸⁸

Para obter concordância com resultados experimentais, frequentemente o número de graus de liberdade vibracionais usado nos cálculos foi menor que $3N - 6$ (N , número de átomos no íon). Foi verificado que a falha na teoria é devida a uma aproximação matemática,⁸³ a saber, a substituição de uma somatória por uma integral, na dedução da expressão 3.22. O erro é tal que equivale a uma redução no número efetivo de osciladores.

No caso de fragmentações consecutivas, supõe-se que a teoria do quase-equilíbrio também seja aplicável aos intermediários. Conhecendo todas as constantes de velocidade de decomposição e o tempo de permanência dos íons na fonte do espectrômetro de massa, obtém-se a extensão da fragmentação, ou seja, o espectro de massa. O problema que surge é o de determinar a energia dos fragmentos iônicos excitados que ainda sofrem decomposição posterior. Inicialmente supôs-se que na decomposição de um íon toda a energia interna do mesmo, a menos de uma quantidade de igual à energia de ativação do processo, fosse distribuída entre o fragmento iônico e o fragmento neutro; portanto, a energia seria distribuída na razão do número de graus de liberdade internos dos dois fragmentos. Mas verificou-se que, quando um

íon dissocia, a fração de energia que o fragmento iônico recebe não é única, mas mostra uma distribuição. Isto é chamado de efeito de flutuação e é devido à estatística de números pequenos. Isto leva a uma incerteza no potencial de aparecimento do fragmento.⁷¹

A ocorrência de reações entre íons e moléculas pode ser descrita em termos da teoria do quase-equilíbrio como segue:⁸⁶ Um íon A^+ e um neutro B aproximam-se até que a distância que os separa seja menor que uma distância crítica, onde forças químicas tornam-se dominantes, resultando na formação de um complexo de reação C^+ . A interação de A^+ com B não precisa ser obrigatoriamente descrita por algum potencial do tipo íon-dipolo induzido; isto é irrelevante; a teoria trata somente do comportamento do complexo de reação C^+ , independentemente de sua formação. O complexo de reação não é formado no seu estado fundamental, mas contém uma quantidade de energia interna

$$E = \Delta H_f(A^+) + \Delta H_f(B) - \Delta H_f(C^+) + \frac{1}{2} \mu v^2 + E_{int}$$

onde $\Delta H_f(X)$ é o calor de formação da espécie X; μ e v são massa reduzida e velocidade relativa de A^+ e B; e E_{int} é a energia de excitação interna, se houver, de A^+ ou B. A reação se dá pela formação de uma configuração de complexo ativado, $[C^+]^\ddagger$, a partir do complexo de reação. A energia de ativação para a decomposição de C^+ é

$$E_o = \Delta H_f([C^+]^\ddagger) - \Delta H_f(C^+)$$

o complexo ativado decompõe então em produtos ou volta à configuração de complexo de reação.

Se os fragmentos iônicos não sofrem decomposição posterior, as quantidades relativas dos mesmos são proporcionais às

velocidades de formação, independentemente da escala de tempo da experiência.

O cálculo de distribuições de produtos de reações entre íons e moléculas é fácil, mas requer quantidade substancial de informação sobre os reagentes, os produtos e o complexo de reação: 1. uma estrutura, que precisa ser postulada, para o complexo de reação; 2. os calores de formação dos reagentes iônico e neutro, dos produtos iônicos e neutros, e do complexo de reação; 3. as frequências vibracionais para o complexo de reação e cada uma das configurações do complexo ativado. É razoável admitir que o complexo de reação seja a estrutura iônica mais estável com a fórmula correta. Os calores de formação das várias espécies envolvidas numa reação são em geral acessíveis.⁸⁹ Frequências vibracionais de íons são praticamente desconhecidas, de modo que as frequências vibracionais das moléculas neutras correspondentes precisam ser usadas. Esta aproximação resulta em erros nas velocidades de decomposição calculadas, mas aparentemente esses erros são cancelados ao tomar as razões das velocidades para obter distribuições relativas de produtos.

Para se ter realmente um teste da hipótese de equilíbrio, é necessário que os cálculos possam prever a distribuição de produtos para diferentes valores de E . Experimentalmente a distribuição de produtos de reação precisa ser medida em função da energia dos íons reagentes, ou, precisa-se achar um sistema em que um mesmo complexo de reação seja produzido a partir de diversos reagentes, de modo que possa ser obtido com energias internas diferentes. Este método foi usado⁸⁶ para estudar as reações em misturas de acetileno e etileno, sendo o complexo de reação, $C_4H_6^+$, tomado como butadieno-1,3.

A concordância entre as distribuições de produtos experimental e calculada é excelente, constituindo o trabalho⁸⁶ um teste bastante rigoroso da teoria do quase equilíbrio, uma vez que não foram usados parâmetros ajustáveis.

Deve-se esperar que para descrever reações de íons com moléculas a teoria do quase-equilíbrio tenha o mesmo sucesso que para a descrição de espectros de massa. O problema é que a teoria requer muita informação a respeito dos intermediários formados, e em muitas reações, como nas relatadas nesta tese, não existem moléculas neutras comparáveis que possam ser usadas como ponto de partida para obter as frequências vibracionais dos complexos de reação. Por isso sempre se procurou aplicar a teoria a casos em que são formados intermediários com estruturas bem semelhantes às de moléculas neutras.⁹⁰

3.2.2.2. Teoria do espaço de fase

Na teoria do espaço de fase calcula-se a seção de choque total de formação de um complexo de colisão, a qual é então dividida estatisticamente entre os vários produtos nos quais o complexo pode dissociar.

Difere a teoria de várias maneiras da do quase-equilíbrio. Em primeiro lugar, descreve a reação em termos de uma transição do sistema de um estado inicial para um estado final, bem definidos, enquanto que na teoria do quase-equilíbrio o comportamento os reagentes não é considerado. Em segundo lugar, na teoria do espaço de fase é preciso fazer suposições apenas a respeito das condições que levam à formação de um complexo de colisão, mas não sobre sua vida ou configuração; por outro lado, na teoria do quase-equilíbrio o complexo de transição precisa ser tratado formalmente como molécula bem definida, tendo certa configuração de equilíbrio não observável, e estados vibracionais conhecidos, mas não observáveis. Ambas as teorias são na realidade apresentadas como hipóteses, mas a do espaço de fase pode ser mais facilmente testada por comparação com a experiência, pois na teoria do quase-equilíbrio pode, em princípio, sempre ser usado um estado de transição que dê concordância com a experiência.

A teoria do espaço de fase foi desenvolvida por Light⁹¹ para reações de troca bimolecular envolvendo somente três átomos.

A teoria é, porém, mais geral, sendo apenas limitada pela complexidade dos cálculos. É aplicável tanto a reações entre espécies neutras, como a reações entre íons e moléculas, variando apenas o potencial de interação dos reagentes.

Na teoria do espaço de fase define-se um complexo de "acoplamento forte" como uma entidade que, uma vez formada, não tem mais nenhuma relação com a maneira pela qual foi formada. Para reações que se dão sem energia de ativação, postula-se:⁹¹ A probabilidade de formação de certo produto numa colisão de "acoplamento forte" é proporcional à razão do espaço de fase disponí

vel a esse produto e o espaço de fase total disponível, com conservação de energia e momento angular.

Chamando os estados possíveis do sistema de $q, q', q'' \dots$ (por exemplo, q é $AB + C$) com estados vibracionais i_q , a suposição fundamental pode ser escrita:

$$P(q', i_{q'} | E, J) = \frac{\Gamma'_{q'}(E, J, i_{q'})}{\sum_{x=q, q', \dots} \Gamma_x(E, J, i_x)}$$

onde $P(q', i_{q'} | E, J)$ é a probabilidade de formação do produto q' no estado $i_{q'}$, condicionado à formação de um complexo de energia E e momento angular J . $\Gamma_x(E, J, i_x)$ é o espaço de fase disponível ao produto x no estado vibracional i_x , dados E e J , e $\Gamma'_x(E, J, i_x)$ é a porção de Γ_x correspondente a produto estável x (por exemplo, Γ'_x exclui regiões de Γ_x nas quais o produto é instável devido ao momento angular elevado). Se a seção de choque de formação do complexo de dado E e J a partir dos reagentes q, i_q é $\sigma_q(E, J, i_q)$, a seção de choque para a reação $q, i_q \rightarrow q', i_{q'}$ é

$$\sigma = \int \sigma_q(E, J, i_q) P(q', i_{q'} | E, J) dE dJ$$

A teoria na sua formulação original⁹¹ não era internamente consistente: a expressão deduzida para a seção de choque de reação não satisfazia o teorema de balanceamento detalhado.⁹² Num trabalho publicado logo a seguir,⁹³ isto foi incluído, verificando-se que o teorema impõe certas restrições ao espaço de fase disponível aos produtos.

Define-se canal como uma região de espaço de configuração no qual as partículas envolvidas numa reação estão em estados internos definidos, separados por distâncias grandes, de modo que sua interação seja desprezível.⁷⁶ Os números quânticos dos estados internos das partículas e o momento angular orbital de movimento relativo especificam um canal.

Sejam $q, q', q'', \dots$ os canais possíveis da reação 3.24.

No canal q as partículas têm números quânticos dos estados internos dados por s_q ; o número quântico do momento angular interno é L_q ; o número quântico do momento angular orbital do movimento relativo é L ; a energia translacional relativa é E_q ; e a massa reduzida é μ_q .

Inicialmente duas considerações devem ser feitas sobre um "complexo de acoplamento forte", sendo a primeira absolutamente necessária, fundamental na teoria, e a segunda não simplificando, ou de fato possibilitando, porém, os cálculos.⁹⁴

(a) O modo de decomposição de um "complexo de acoplamento forte" não tem correlação com o modo de formação, exceto através de leis de conservação de energia, momento linear e momento angular total e sua projeção sobre um eixo.

(b) A probabilidade de formação de um "complexo de acoplamento forte" num canal q é ou unitária ou nula, dependendo dos valores de s_q, L_q, L e E_q .

$$P_{\text{form}} = \begin{cases} 1 & L \leq L_{\text{max}}(s_q, L_q, E_q) \\ 0 & L > L_{\text{max}}(s_q, L_q, E_q) \end{cases}$$

Isto vem do fato de que, falando classicamente, o sistema deve passar sobre a barreira de momento angular no potencial efetivo, para dada energia; há, portanto, um momento angular orbital máximo que ainda provoca espalhamento. O valor desse L_{max} é geralmente tomado como o apropriado ao modelo de Gioumousis e Stevenson (seção 3.2.1.). A suposição (b) é uma aproximação, pois sempre há certa probabilidade de tunelamento através de uma barreira de potencial finita e certa probabilidade de reflexão de partículas com energia

suficiente para passar sobre a barreira. Porém, para partículas pesadas, tais como átomos, a aproximação é numericamente satisfatória.

A seção de choque de espalhamento inelástico, em que o projétil é absorvido pelo alvo, havendo formação de um complexo de colisão, é ⁷⁶

$$\sigma = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu E} \sum_{L=0}^{\infty} (2L + 1)$$

Pela suposição (b) colisões com $L > L_{\max}$ não precisam ser consideradas e a seção de choque total para formação de um "complexo de acoplamento forte" numa colisão especificada por q, s_q, L_q, E_q é

$$\sigma = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_q E_q} \sum_{L=0}^{L_{\max}} (2L + 1) \quad (3.25.)$$

$$= \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_q E_q} (L_{\max} + 1)^2$$

Para $L_{\max}$ grande essa seção de choque coincide com a clássica:

$$\sigma = \frac{\pi \hbar^2 L_{\max}^2}{2\mu_q E_q} = \pi b_c^2$$

onde b_c é o parâmetro de impacto crítico da teoria de Gioumousis e Stevenson (seção 3.2.1.).

As suposições (a) e (b), juntamente com o princípio de balanceamento detalhado, determinam de maneira única as probabilidades de decomposição do complexo nos diversos estados finais.

Balanceamento detalhado requer que ⁹²

$$(2L_q + 1) \mu_q E_q \sigma(q-q') = (2L_{q'} + 1) \mu_{q'} E_{q'} \sigma(q'-q) \quad (3.26.)$$

onde $\underline{q}$ indica agora o conjunto de números quânticos s_q, L_q, E_q e $\sigma(q-q')$ é a seção de choque de reação.

A suposição (a) permite escrever a seção de choque de reação como produto da seção de choque de formação do complexo e a probabilidade de decomposição do complexo.⁹⁴ Assim, para da energia total

$$\sigma(q-q') = \sum_{\underline{J}} \sigma(q-J) P(J-q') \quad (3.27.)$$

onde $\underline{J}$ é o número quântico do momento angular total do complexo, formado pelo acoplamento do momento angular interno (número quântico L_q) e do momento angular orbital de movimento relativo (número quântico $\underline{L}$).

A seção de choque de formação de um complexo de dado $\underline{J}$ é, pela equação 3.25.:

$$\begin{aligned} \sigma(q-J) &= \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_q E_q} \sum_{L(q,J)} (2L+1) \left[\frac{2J+1}{(2L+1)(2L_q+1)} \right] \\ &= \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_q E_q (2L_q+1)} (2J+1) \sum_{L(q,J)} 1 \end{aligned} \quad (3.28.)$$

O termo entre colchetes é a fração de colisões descritas pelos números quânticos L e L_q , que acoplam para dar dado $\underline{J}$. A somatória sobre $\underline{L}$ termina obedecendo às condições $|L - L_q| \leq J \leq L + L_q$ e $L \leq L_{\max}$, e é igual ao número de seus termos, que é o número de estados no canal $\underline{q}$ que pode formar (ou ser formado de) um complexo de momento angular $\underline{J}$ e energia E_q .

$$\sum_{L(q,J)} 1 = n(q,J) \quad (3.29.)$$

Substituindo 3.29. em 3.28, o resultado em 3.27. e, novamente em 3.26., resulta;

$$\sum_J (2J + 1) n(q, J) P(J-q') = \sum_J (2J + 1) n(q', J) P(J-q)$$

Por indução, começando com $J = 0$, vê-se que a solução desta equação é

$$\frac{P(J-q')}{n(q', J)} = \frac{P(J-q)}{n(q, J)} = C$$

A constante C é obtida pela condição de a soma das probabilidades de decomposição do complexo ser 1.

$$\frac{P(J-q)}{n(q, J)} = \frac{1}{\sum_{x=q, q', \dots} n(x, J)} \quad (3.30.)$$

onde a somatória é o número total de estados que podem ser formados pelo complexo. Substituindo 3.29. em 3.28. e o resultado em 3.30. em 3.27., obtém-se a seção de choque total para o processo:

$$\sigma(q-q') = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_q E_q (2L_q + 1)} \sum_J (2J + 1) \frac{n(q, J) n(q', J)}{\sum_{x=q, q', \dots} n(x, J)}$$

Esta equação é pelo menos qualitativamente correta ao sugerir que a seção de choque para dada reação diminui rapidamente quando mais canais se abrem, mas os valores numéricos calculados são frequentemente um pouco menores que os experimentais. Devido à complexidade dos cálculos, a teoria só foi aplicada a reações envolvendo três e quatro átomos, enquanto que justamente os sistemas poliatômicos seriam os mais suscetíveis a uma descrição pela teoria do espaço de fase.⁶⁹ A concordância entre teoria e experiência não é boa no caso de reações de transferência de carga por processos de ressonância, pois então a seção de choque total é maior que a seção de choque de Gioumousis e Stevenson, que é necessária para calcular $L_{\max}$. Os resultados tam-

bém não são bons no caso de reações que requerem uma energia de ativação para formar o complexo.⁷¹ Uma das vantagens mais importantes da teoria do espaço de fase é de não ser altamente parametrizada, requerendo apenas um conhecimento das propriedades iniciais e finais do sistema e, ao contrário da teoria do quase-equilíbrio, não se preocupa com o complexo de transição.

3.2.3. Modelos diretos

Se uma reação se dá através da formação de um complexo que existe por mais de um período rotacional (mais de 10^{-12} s), o complexo "esquece" a direção da qual os reagentes vieram e qualquer decomposição do mesmo é isotrópica no sistema de coordenadas do centro de massa. Por outro lado, se a reação se dá por um mecanismo direto, os produtos iônicos mantêm a informação direcional dos íons reagentes e a distribuição de produtos é assimétrica em torno de uma linha que passa pelo centro de massa e é perpendicular à direção do íon reagente.

Medindo a distribuição de velocidades dos produtos iônicos, Henglein mostrou que a energias translacionais elevadas (40 eV) a reação⁷⁸

ocorre por um mecanismo que é um caso limite do modelo direto e que foi denominado de "spectator stripping" em inglês.

No mecanismo de "spectator stripping" a reação

se dá de modo que nenhuma quantidade de movimento seja transferi-

da do íon reagente A^+ para o átomo C, que, portanto, não participa da reação a não ser sob a forma de um espectador passivo.

Por este mecanismo não são feitas previsões quantitativas quanto à seção de choque de reação, mas efeitos isotópicos em reações podem ser calculados.

Existem espectrômetros⁷⁸ que possibilitam selecionar os íons quanto à sua velocidade e obter um espectro de velocidade. Como o modelo de "spectator stripping" só é aplicado a energias translacionais elevadas, numa reação como a 3.31., a molécula neutra pode ser considerada em repouso, pois sua velocidade térmica é menor que a velocidade do íon incidente; o movimento térmico da molécula não desloca a posição da banda do produto iônico no espectro de velocidade, pois seu movimento é igualmente provável em todas as direções, provocando apenas um alargamento da linha.

Na dedução abaixo⁷⁸ será usada a seguinte notação, representando $\underline{v}$ uma velocidade no sistema de coordenadas do laboratório e $\underline{u}$, uma velocidade no sistema de coordenadas do centro de massa:

Espécie	Massa	Velocidade	
		lab.	c.m.
íon primário	m_1	v_1	u_1
reagente neutro	m_2	0	u_2
produto iônico	m_3	v_3	u_3
produto neutro	m_4	v_4	u_4
centro de massa	$m_1 + m_2 = m_3 + m_4$	v_c	0

No sistema de coordenadas do laboratório o centro de massa tem velocidade v_c e, por conservação de quantidade de movimento (seção 3.2.1.):

$$v_c = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1 \quad (3.32.)$$

O centro de massa aproxima-se de m_2 com velocidade v_c e, portanto, no sistema de coordenadas do centro de massa é m_2 que tem velocidade v_c , ou seja, $u_2 = v_c$; logo, $u_1 = v_1 - v_c$. Mas

$$m_1 u_1 = m_2 u_2 \quad (3.33.)$$

o que se demonstra substituindo u_1 por $v_1 - v_c$ e u_2 por v_c . De 3.33.:

$$u_1 = \frac{m_2}{m_1} v_c \quad (3.34.)$$

No caso de formação de um complexo, este terá a velocidade do centro de massa e o produto iônico sairá do mesmo em qualquer direção, ou seja, em média m_3 terá a velocidade do complexo.

$$v_3 = v_c$$

Como o íon terá essa velocidade em média, a linha correspondente a m_3 no espectro de velocidade será larga. u_3 e u_4 não são calculáveis, pois dependem do calor de reação, já que parte do calor de reação pode aparecer como energia cinética dos produtos.

No caso de um processo de "spectator stripping", um átomo é capturado pelo íon incidente sem transferência de quantidade de movimento ao outro átomo, o espectador. Isto significa que no sistema de coordenadas do centro de massa o átomo espectador continua com a velocidade da molécula reagente, $u_4 = u_2$, que é igual a v_c ; o produto iônico tem velocidade u_3 , que, portanto, é $v_3 - v_c$.

$$v_3 = v_c + u_3 \quad (3.35.)$$

Então, analogamente a 3.34.:

$$u_3 = \frac{m_4}{m_3} v_c \quad (3.36.)$$

Substituindo 3.36. e 3.32. em 3.35. e lembrando que $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$, obtêm-se:

$$v_3 = \frac{m_1}{m_3} v_1 \quad (3.37.)$$

Repetindo as expressões da velocidade do produto iônico em função da velocidade do íon reagente, para os modelos de complexo e "spectator stripping" para comparação:

complexo
$$v_3 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1 \quad (\text{banda larga})$$

"spectator stripping"
$$v_3 = \frac{m_1}{m_3} v_1 \quad (\text{banda estreita})$$

Por meio destas equações é possível distinguir, por exemplo, se a reação de íons argônio com hidrogênio ocorre por um mecanismo de complexo ou de "spectator stripping". Usando HD como gás alvo na câmara de colisão, os produtos iônicos da reação

são esperados na mesma posição no espectro de velocidade, se forem produzidos de um complexo intermediário ArHD^+ . Mas no caso de "spectator stripping", devem produzir duas bandas separadas, tendo as mesmas posições que ArH^+ da reação $\text{Ar}^+ + \text{H}_2$ e ArD^+ da

reação $\text{Ar}^+ + \text{D}_2$, respectivamente. O espectro de velocidade mostra duas bandas, de acordo com o modelo "spectator stripping".

O modelo "spectator stripping" é apenas um caso limite de um modelo de colisão. Todos os tipos de situações intermediárias entre esse modelo e o de complexo são concebíveis. Mesmo para dada reação e dada energia cinética nem todas as colisões reativas obedecem ao modelo "spectator stripping", pois sempre são possíveis colisões centrais, isto é, colisões com parâmetros de impacto pequenos, que resultam em espalhamento para trás no sistema de coordenadas do centro de massa.

Tanto a altas como a baixas energias translacionais do íon reagente ocorrem desvios do modelo "spectator stripping" e foram desenvolvidos modelos de "stripping" modificados. A energias altas o átomo espectador não é totalmente passivo, mas recebe certa quantidade de movimento, retrocedendo. A energias baixas não é mais desprezível uma força atrativa que os reagentes experimentam ao se aproximarem e que acelera um na direção do outro, de modo que sua velocidade relativa seja maior quando alcançam a distância de aproximação máxima do que à distância infinita; a transferência de átomo se dá de maneira direta e os produtos se afastam um do outro, sendo um pouco decelerados pelo potencial atrativo existente entre eles; resulta geralmente um aumento na velocidade do íon em relação ao esperado pelo modelo "spectator stripping". Para este caso vários modelos foram desenvolvidos.^{95,96} O formalismo geral dos modelos de referência 95 será apresentado a seguir.

Considere-se a reação de transferência

No primeiro estágio da reação (reagentes em separação infinita),

os reagentes se aproximam com velocidade inicial relativa v_1 e parâmetro de impacto b . A energia cinética relativa é

$$T_1 = \frac{1}{2} \frac{m_X(m_Y + m_Z)}{m_X + m_Y + m_Z} v_1^2 = \frac{1}{2} \mu v_1^2 \quad (3.38.)$$

(A notação difere da usada antes: índices numéricos indicam agora estágios da reação e não espécies químicas). Quando os reagentes alcançam a distância de aproximação máxima r_c , o potencial atrativo (potencial íon-dipolo induzido no caso de reações entre íons e moléculas) acelerou-os de modo a terem energia cinética

$$T_2 = T_1 + P \quad (3.39.)$$

onde P é a energia cinética ganha entre infinito e r_c .

A velocidade relativa v_2 , na distância r_c , pode ser desdobrada numa componente paralela ($v_{2\parallel}$) e numa perpendicular ($v_{2\perp}$) à superfície de reação. Esta partição é determinada pelo parâmetro de impacto b e a velocidade relativa inicial v_1 , através de conservação de momento angular:

$$\mu b v_1 = \mu r_c v_{2\parallel} \quad (3.40.)$$

Definindo energias cinéticas correspondentes às componentes de velocidade paralela e perpendicular,

$$T_{2\parallel} = \frac{1}{2} \mu v_{2\parallel}^2 \quad T_{2\perp} = \frac{1}{2} \mu v_{2\perp}^2 \quad (3.41.)$$

tem-se, substituindo 3.38. e 3.40. em 3.41.:

$$T_{2\parallel} = \left(\frac{b}{r_c}\right)^2 T_1 \quad (3.42.)$$

e, empregando 3.39. e 3.42.:

$$T_{2\perp} = T_2 - T_{2\parallel}$$

$$= P + \left[1 - \left(\frac{b}{r_c} \right)^2 \right] T_1$$

Transferência de Y a X ocorre agora. No estágio 3 os produtos, numa distância de aproximação máxima r_c , começam a separar-se. A energia cinética relativa inicial é

$$T_3 = \frac{1}{2} \frac{m_Z (m_X + m_Y)}{m_X + m_Y + m_Z} v_3^2 = \frac{1}{2} \mu' v_3^2$$

Para governar a partição de v_3 em componentes paralela e perpendicular à superfície de reação, são feitas as seguintes suposições:

Suposição A: A componente paralela da velocidade da partícula liberada Z é igual à que a partícula tinha enquanto estava combinada no reagente.

$$v_{2\parallel YZ} = v_{3\parallel Z}$$

A energia cinética de YZ (antes da transferência) e a de Z (logo após a transferência), são:

$$T_{2\parallel YZ} = \frac{1}{2} (m_Y + m_Z) v_{2\parallel YZ}^2$$

$$T_{3\parallel Z} = \frac{1}{2} m_Z v_{3\parallel Z}^2$$

Logo:

$$T_{3\parallel Z} = \frac{m_Z}{m_Y + m_Z} T_{2\parallel YZ} \quad (3.43.)$$

Suposição B: A energia cinética dos produtos, $T_{3\perp}$, correspondente à componente perpendicular de sua velocidade relativa, está relacionada com a quantidade semelhante $T_{2\perp}$ por algum múltiplo a.

$$T_{3\perp} = a T_{2\perp}$$

$$= aP + a \left[1 - \left(\frac{b}{r_c} \right)^2 \right] T_1 \quad (3.44.)$$

Os produtos XY e Z são agora decelerados pelo potencial atrativo entre eles, de modo que no quarto estágio da reação (produtos em separação infinita) sua energia cinética é

$$T_4 = T_3 - P'$$

$$= T_{3\parallel} + T_{3\perp} - P' \quad (3.45.)$$

onde P' é a energia cinética perdida entre r_c' e infinito.

Por conservação de quantidade de movimento:

$$(m_X + m_Y) v_{3\parallel XY} = m_Z v_{3\parallel Z}$$

$$m_X v_{2\parallel X} = (m_Y + m_Z) v_{2\parallel YZ}$$

Estas igualdades levam, respectivamente, a

$$T_{3\parallel} = \frac{m_X + m_Y + m_Z}{m_X + m_Y} T_{3\parallel Z} \quad (3.46.)$$

$$T_{2\parallel} = \frac{m_X + m_Y + m_Z}{m_X} T_{2\parallel YZ} \quad (3.47.)$$

Substituindo 3.46., 3.43., 3.47., 3.42. e 3.44. em 3.45:

$$T_4 = (aP - P') + \left\{ \left(\frac{b}{r_c} \right)^2 \left[\frac{m_X m_Z}{(m_X + m_Y)(m_Y + m_Z)} - a \right] + a \right\} T_1$$

A grandeza que se mede experimentalmente é

$$v_4 = \left[\frac{2(m_X + m_Y + m_Z)}{m_Z(m_X + m_Y)} T_4 \right]^{\frac{1}{2}}$$

No modelo "spectator stripping" forças intermoleculares são desprezadas, de modo que $P = P' = 0$; além disso, as trajetórias retilíneas resultantes implicam em $r_c = b$. Logo, substituindo a expressão de T_4 assim simplificada na de v_4 , obtêm-se:

$$v_4 = \frac{m_X}{m_X + m_Y} v_1$$

que é o resultado obtido anteriormente (equação 3.37.).

A suposição A, de que a componente da velocidade da partícula Z , paralela à superfície de reação, permaneça constante, é fisicamente razoável para qualquer modelo de reação de transferência, pois as forças envolvidas são radiais e não tangenciais. É mais difícil conceber uma situação na qual a componente perpendicular permaneça inalterada em módulo, a menos que a ligação $Y-Z$ fosse enfraquecida antes da transferência de Y a X , de modo que as partículas estivessem essencialmente viajando independentemente. Z poderia então ser espalhada elasticamente de XY , sua velocidade permanecendo inalterada. Entretanto Y e Z precisam permanecer fortemente acopladas durante a fase de aceleração, pois de outra forma, a menos que sejam partículas idênticas, não teriam a mesma velocidade.

No caso de reações entre íons e moléculas os termos P e P' são

$$P = \frac{\alpha_{YZ} e^2}{2 r_c^4} \quad P' = \frac{\alpha_Z e^2}{2 r_c'^4}$$

Como a polarizabilidade de YZ (α_{YZ}) é geralmente maior que a de Z sozinha (α_Z), a aceleração seguida de uma deceleração mais fraca faz com que os produtos iônicos tenham velocidades maiores que as calculadas pelo modelo "spectator stripping". A energias translacionais relativas elevadas P é desprezível em relação a T_1

(ver equação 3.39.) e tem-se o modelo "spectator stripping" como caso limite.

Para aplicar o modelo, ajustam-se os parâmetros r_c e r_c' de modo que as velocidades calculadas coincidam com as experimentais à menor energia cinética possível. O parâmetro b é calculado por

$$b = \frac{b_c}{\sqrt{2}}$$

sendo

$$b_c^2 = e \left(\frac{2\alpha}{T_1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(ver equação 3.11.). O modelo é então testado, verificando se as distâncias de reação são razoáveis e, usando os mesmos parâmetros, tenta-se prever os resultados a energias maiores.⁹⁵

Nestes modelos diretos o que se calcula são velocidades de íons, que são grandezas que podem ser medidas em experiências de feixes.^{97,98} Em espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons é medida apenas a concentração de íons, se bem que os íons reagentes possam ser acelerados a velocidades conhecidas; foi possível usar a técnica para distinguir um mecanismo de "stripping" de um de formação de complexo.⁴²

3.2.4. Outros modelos

Diagramas de correlação de orbitais moleculares podem ser aplicados a reações entre íons e moléculas.⁹⁹ Quando ocorre uma reação bimolecular, os orbitais moleculares dos reagentes interagem e formam os orbitais do complexo de colisão e depois os dos produtos. Consequentemente é possível fazer um diagrama de

correlação que mostra a conexão entre os orbitais de reagentes e produtos.

Esses diagramas explicam por exemplo porque a reação endotérmica

ocorre, enquanto que o processo exotérmico

não ocorre. Entrando no diagrama de correlação para o sistema $(\text{HeHH})^+$ com a configuração dos reagentes $\text{H}_2^+ (\sigma_g)^1 + \text{He} (1s)^2$, vê-se que esses reagentes passam para $\text{HeH}^+ (1\sigma)^2 + \text{H} (1s)^1$, o que está de acordo com a reação 3.48., endotérmica, mas que tem uma seção de choque apreciável para energias cinéticas acima do limiar de reação. Porém, entrando com a configuração para $\text{He}^+ (1s)^1 + \text{H}_2 (\sigma_g)^2$, obtém-se do lado dos produtos $\text{HeH}^+ (1\sigma)^1 (2\sigma)^1 + \text{H} (1s)^1$; o orbital 2σ é antiligante e portanto esse HeH^+ não estaria ligado e dissociaria em He^+ e H ; a não ocorrência desta reação está de acordo com a experiência.

Também é possível explicar por meio dos diagramas de correlação porque a reação

se dá por um mecanismo direto e não de complexo, apesar da grande estabilidade do possível intermediário H_2CO^+ . O diagrama de correlação e potenciais de aparecimento mostram que há uma barreira de 4,5 eV entre $\text{CO}^+ + \text{H}_2$ e o estado fundamental de H_2CO^+ na configuração de formaldeído (C_{2v}). Logo, o poço de potencial correspondente a H_2CO^+ não é acessível em colisões de baixa energia

entre CO^+ e H_2 . O diagrama de correlação para colisões colineares (H_2CO^+ linear) mostra que não há barreiras altas, nem poços profundos entre reagentes e produtos para essa configuração. A reação deve então ocorrer por um mecanismo direto a todas as energias, como observado experimentalmente.

A passagem de reagentes para produtos numa colisão envolvendo reação química pode ser descrita em termos de um movimento sobre uma superfície de energia potencial. Muitas reações são não adiabáticas e envolvem o cruzamento de superfícies de energia potencial. A probabilidade desse cruzamento é considerada como determinante da seção de choque total de reação.⁶⁹

Os modelos para reações entre íons e moléculas descritos não constituem na realidade alternativas para o tratamento teórico de dada reação, mas abordam aspectos diferentes das reações. Assim, o modelo de polarização permite calcular uma seção de choque total de reação, enquanto que os modelos estatísticos possibilitam o cálculo de distribuições de produtos no caso de reações paralelas. Por outro lado, em se tratando de mecanismos diretos, calcula-se a distribuição de velocidades dos produtos iônicos. Esses modelos podem ser obtidos a partir de um tratamento de mecânica quântica rigoroso, introduzindo posteriormente as simplificações apropriadas.⁷⁶

4. REAÇÕES DE ACETILAÇÃO

Quando foram iniciados os estudos descritos neste capítulo, tinha-se na realidade por objetivo testar a validade das equações que descrevem o movimento dos íons numa cela de ressonância ciclotrônica de íons e que foram apresentadas no capítulo 2. Foi escolhido o sistema da acetona para realizar os testes, uma vez que poucas espécies iônicas diferentes são formadas e as reações desses íons com moléculas neutras de acetona não pareciam muito complexas. Uma das reações nesse sistema é a auto-acetilação da acetona.

Esta reação já havia sido observada na acetona,¹⁰⁰ mas seu mecanismo não era bem conhecido. O conhecimento deste só se tornou possível, quando cetonas alifáticas superiores foram examinadas, tendo-se notado que a reação de acilação é geral nas cetonas. Gráficos, em função de pressão, das correntes iônicas relativas das espécies presentes em cada sistema, a sistematização dos fatores que governam a estabilidade dos produtos iônicos dessa reação e, principalmente, a observação do intermediário provável da reação 4.1. nos espectros de ressonância ciclotrônica de íons no caso das cetonas superiores a pressões mais altas, permitiram a elucidação do mecanismo de acilação.

Os resultados dessa pesquisa foram comunicados em nota preliminar na XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência¹⁰¹ e, em forma final, no Journal of the American Chemical Society.¹⁰²

Neste capítulo será discutida inicialmente a espectroscopia de massa usual das cetonas.¹⁰³ Em seguida será apresentado o que anteriormente havia sido publicado a respeito das reações entre íons e moléculas de cetonas; também serão mencionados alguns estudos relacionados com os de acilação, apesar de não se referirem a cetonas alifáticas simples. Como este é o primeiro capítulo desta tese, no qual uma parte experimental é desenvolvida, o espectrômetro utilizado será descrito com algum detalhe; nos próximos capítulos, nos quais outras experiências serão relatadas, far-se-á referência a esta descrição, mencionando-se apenas o que é particular às experiências em questão; no capítulo 2 o funcionamento do espectrômetro foi abordado de maneira superficial, apenas para tornar compreensível a dedução das equações necessárias à interpretação dos espectros de ressonância ciclotrônica de íons. Após a relação dos reagentes empregados neste estudo, os testes de validade das equações, mencionados acima, serão discutidos. Finalmente, tratar-se-á da parte química, isto é, do mecanismo das reações de acilação e da estrutura dos compostos formados.

4.1. Espectros de massa de cetonas

A acetona tem três potenciais de ionização,¹⁰³ 9,8, 10,6 e 11,5 eV. O processo de ionização de menor energia corresponde à remoção de um dos elétrons π do oxigênio, enquanto que 10,6 eV é a energia necessária para a remoção de um elétron π da ligação C=O, e 11,5 eV é σ energia que precisa ser fornecida para arrancar um elétron σ da ligação C=O. Com as energias eletrônicas geralmente usadas para obter espectros de massa de compostos orgânicos, todos esses processos acontecem. Porém, os

processos de fragmentação característicos de compostos de carbonila podem ser vistos mais facilmente, considerando a decomposição da espécie iônica de menor energia, que é a que apresenta a deficiência eletrônica no orbital n.

O processo principal de fragmentação das cetonas envolve a ruptura da ligação entre o grupo carbonila e o carbono α, sendo que a carga fica no fragmento que contém o oxigênio.

Num grande número de metilcetonas o pico mais intenso do espectro é o de CH_3CO^+ . Nos espectros de 70 eV de energia eletrônica, o pico oriundo de perda do grupo alquila maior é mais intenso que o associado com a perda do grupo menor. Porém, não se pode concluir que eliminação do grupo alquila maior é o processo mais favorável, pois a 70 eV de energia eletrônica, os íons acila resultantes decompõem, perdendo CO.

Portanto, as abundâncias relativas dos íons acila não refletem necessariamente a proporção na qual os grupos alquila são eliminados da cetona. De fato, trabalhando a energias eletrônicas baixas (~10 eV), de modo que os íons acila não decomponham e não apareçam os fragmentos R^+ , observa-se justamente o contrário: o processo no qual o grupo alquila menor é eliminado, é o preferido.

Cetonas ionizadas que possuem hidrogênios γ fragmentam, transferindo o hidrogênio γ através de um estado de transição cíclico (um anel de seis membros), havendo eliminação de olefina e formação de um enol iônico.

Esse processo é conhecido como rearranjo de McLafferty. Quando ambos os grupos alquila da cetona são constituídos por cadeias de três ou mais átomos de carbono, um segundo rearranjo de McLafferty se torna possível, pois o produto enólico formado no primeiro rearranjo pode novamente fragmentar.

Estes rearranjos são específicos para transferência de hidrogênios γ ; grupos metila não são transferidos.

Estes são os principais tipos de fragmentação observados em cetonas. Na referência 104 estão tabelados os espectros de massa de mais de 40 cetonas.

4.2. Reações entre íons e moléculas de cetonas

Já em 1961 haviam sido descobertos,¹⁰⁵ em espectros de massa de compostos oxigenados, picos de íons $(M + R)^+$, onde M é a fórmula do íon molecular e R , a do íon que fornece o pico mais intenso no espectro. Estas experiências foram realizadas num espectrômetro de massa dotado de fonte de alta pressão e o íon $(M + R)^+$ nada mais é do que a acetona acetilada da reação 4.1.,

quando a substância examinada é a acetona. Outros estudos de cetonas seguiram, usando-se espectrômetros semelhantes, isto é, espectrômetros de massa modificados para poder operar a fontes a pressões elevadas. Munson¹⁰⁶ examinou uma série de compostos oxigenados quanto às reações de protonação ou, como também as chamou, reações de solvatação do próton. Concluiu que o agregado mais estável de moléculas ligadas a um próton é formado, quando cada hidrogênio ligado a um oxigênio na molécula protonada é ligado a outra molécula. Assim, nos agregados $(M)_nH^+$, $n = 4$ se M é H_2O , $n = 3$ se M é CH_3OH , $n = 2$ se M é CH_3OCH_3 .

Concordando com isso, verificou que o próton di-solvatado é o agregado mais estável no caso da acetona, não tendo encontrado o próton tri-solvatado. Também observou um íon de $m/e = 99$, proveniente de eliminação de água do dímero protonado da acetona; atribuiu a esse íon a estrutura do óxido de mesitila. Além disso observou íons correspondentes a acetona acetilada e acetona metilada, a origem dos quais, porém, não descobriu. Num outro estudo de cetonas¹⁰⁷ apenas as moléculas protonadas foram observadas, tendo-se verificado que são formadas por transferência de próton do íon molecular para a molécula neutra, e não, por abstração de

hidrogênio pelo íon molecular. As constantes de velocidade de protonação de algumas cetonas foram medidas e os valores encontram-se na TABELA 4.1., mas provavelmente são grandes demais.

TABELA 4.1.

Constantes de velocidade de protonação de cetonas.¹⁰⁷

cetona	$k (x 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
acetona	0,5
butanona	0,9
pentanona-2	1,6
pentanona-3	0,9
3,3-dimetilbutanona	2,4

Um estudo exaustivo das reações entre íons e moléculas no sistema da acetona foi realizado por Futrell.¹⁰⁸ Para tanto, fez uso de duas técnicas: espectrometria de ressonância ciclotrônica de íons e espectrometria de massa com uma fonte capaz de ser operada até 0,6 Torr. Com o espectrômetro de alta pressão foram observados os seguintes íons primários: CH_3^+ , CH_3CO^+ e $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$, além de íons de m/e 14, 26, 27, 29, 39, 41 e 42, de intensidade muito menor. Dentre os produtos encontram-se íons de fórmula geral $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$, com $n = 1, 2, 3$ e 4 . Munson¹⁰⁶ não havia encontrado essa espécie com $n > 2$ e, de acordo com sua teoria, a espécie com $n = 2$ seria a mais estável; mas é realmente este o íon que fornece o pico mais intenso nos espectros de Futrell.¹⁰⁸ Se bem que com intensidades uma ordem de grandeza menores que as dos íons protonados, foram encontrados picos de íons $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{CH}_3^+$ com $n = 1, 2, 3$ e 4 . Também agregados com o cátion acila, $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{CH}_3\text{CO}^+$, foram encontrados, mas neste

caso sô com $n = 1, 2$ e 3 . Íons de m/e 99 e 157, correspondentes, respectivamente, a dímero e trímero protonados, dos quais água foi eliminada, também estiveram presentes. O espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons foi usado nesse estudo para a medição das constantes de velocidade das reações. Como não é possível operar esse instrumento a pressões tão elevadas como o outro, os agregados que contêm várias moléculas de acetona não são estabilizados e conseqüentemente nem todas as constantes de velocidade de reação puderam ser medidas. Não foi mencionada a energia de ionização empregada no espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons (500 eV no de alta pressão), mas presume-se que seja relativamente elevada, devido à presença de íons CH_3^+ . Na TABELA 4.2. estão as constantes de velocidade medidas por Futtrell, que também calculou alguns valores através da teoria de Gioumousis e Stevenson (equação 3.14.). Somando as constantes de velocidade das três reações que levam à formação de $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$, obtém-se $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que pode ser comparado com o valor de $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ da TABELA 4.1.

No contexto das reações de acetilação estão também os trabalhos de Bursey,^{109,110} nos quais se mostrou que a butanodiona é capaz de transferir um grupo acetila para certas outras moléculas, inclusive para a própria butanodiona e que o produto desta última reação é, por sua vez capaz de acetilar outros compostos.¹⁰⁹

TABELA 4.2.

Constantes de velocidade de reações no sistema da acetona¹⁰⁸

reagente iônico	produto iônico	$k(x 10^9 \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
		experim.	teórico ^a
CH_3^+	b	2,0	1,68
CH_3^+	CH_3CO^+	0,92	
CH_3^+	$\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$	0,20	
CH_3^+	$(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$	0,2	
CH_3CO^+	b	0,43	1,18
CH_3CO^+	$\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$	0,04	
CH_3CO^+	$(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$	0,39	
$\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$	b	0,54	1,09
$\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$	$(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$	0,38	
$\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$	$(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{CH}_3\text{CO}^+$	0,19	
$(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$	b	0,43	1,08
$(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{CH}_3\text{CO}^+$	b	<0,54	0,97

a) Equação 3.14.

b) Foi medida apenas a velocidade de desaparecimento do íon reagente.

Misturas de butanodiona e butanodiona- d_6 mostraram que o grupo acetila adicionado à molécula de butanodiona é o que é transferido quando este complexo acetila alguma outra molécula. O próprio grupo CH_3CO^+ não é agente acetilante. Os compostos que

podem receber o grupo CH_3CO^+ são:¹¹⁰ álcoois, éteres, aminas, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, cloreto de acetila, nitrilas, nitroalcanos; com os haletos de alquila a reação é muito lenta e nos alcanos nem ocorre. A reação foi sugerida como meio de ionização química,¹¹⁰ foi usada para distinguir os epímeros exo- e endo-norborneol, achando-se que o exo-norborneol reage mais rapidamente,¹¹¹ e, através de acetilação com butanodiona, encontraram-se efeitos estéricos em reações entre íons e moléculas em fase gasosa:¹¹² enquanto que os orto-derivados do fenol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_2\text{OH}$, com $\text{R} = \text{H}$, CH_3 e C_2H_5 , são acetilados, os com $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ e $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, não o são; porém, se os substituintes estão nas posições meta, todos esses derivados reagem. A butanodiona também intervém em reações de condensação, sem fragmentar.¹¹³

Para finalizar, deve ser mencionada ainda a importância das reações entre íons e moléculas em cetonas na elucidação das estruturas dos produtos dos rearranjos de McLafferty. Na seção 4.1. estas estruturas foram apresentadas (reações 4.2. e 4.3.), mas na realidade existe ainda muita discussão em torno das mesmas. O problema é: O que acontece com o enol formado no primeiro rearranjo de McLafferty (reação 4.2.)? Em reações posteriores essa espécie reage na forma enólica ou volta a uma forma cetônica? Neste segundo caso, qual a escala de tempo em que o processo ocorre? Se o produto do primeiro rearranjo de McLafferty voltar a uma forma cetônica, o produto do segundo rearranjo de McLafferty obviamente não poderá ter a estrutura indicada na reação 4.3. O problema foi atacado por meio de ressonância ciclotrônica de íons^{100,114-117} e espectrometria de massa convencional.¹¹⁸⁻¹²⁰ Os resultados são frequentemente contraditórios, justamente por causa das escalas de tempo diferentes nas diversas técnicas. Uma indicação clara disto foi obtida por

ressonância ciclotrônica de íons;¹¹⁷ quando o íon molecular da 2-propilciclopentanona sofre um rearranjo de McLafferty, o produto dá reações típicas de enol quando o tempo de permanência dos íons na cela não é muito longo, mas dá reações típicas de cetonas a tempos de residência maiores. Isto indica que a forma enólica tem um tempo de vida entre 1 e 5 ms, mas isto só vale para o caso específico desta ciclopentanona.

4.3. O espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons

O espectrômetro usado na realização das experiências relatadas nesta tese foi fabricado comercialmente pela Varian Associates (Palo Alto, California, USA), sob a designação de Syrotron ICR - 9, modelo V - 5902. O instrumento consiste de várias unidades que serão descritas a seguir. Essa descrição será talvez demasiadamente extensa, pois também detalhes de operação do espectrômetro serão mencionados, mas eventualmente ela possa ser útil, uma vez que na versão atual, após a introdução de uma série de modificações no espectrômetro, ele pouco corresponde ao catálogo.

O ímã pode talvez ser considerado a peça central do conjunto, pelo menos devido ao seu peso (810 kg). Trata-se de um eletro-ímã (modelo V - 3400), cujos polos têm um diâmetro de 22,8 cm (9 polegadas), sendo, porém, de 19,5 cm o diâmetro efetivo, devido às peças polares que reduzem a distância entre os polos para 5 cm. O ímã tem duas bobinas de baixa impedância ($1/8\Omega$) ligadas em série e refrigeradas por água proveniente de um trocador de calor. Este tem um circuito fechado de água destilada, que circula pelas bobinas do ímã e pela fonte do mesmo; esta água é, por sua vez, refrigerada por água da canalização do prédio. Dois

interruptores termo-sensíveis desligam a corrente do ímã, se a temperatura das bobinas subir acima de 70°C por falta de refrigeração. Para uma proteção adicional foi instalado posteriormente um controlador de pressão (Danfoss, Dinamarca), que não permite que o ímã seja ligado se não houver pressão suficiente ($\sim 1 \text{ kg/cm}^2$) na linha de água externa ou a bomba do trocador de calor não estiver ligada. A máxima corrente por bobina é de 168 A, a qual vem de uma fonte regulada de 7 kW (modelo V -2503). Variando a corrente nas bobinas, é possível controlar o campo magnético produzido pelo ímã entre 0 e 14300 G (acima disto, ele desliga automaticamente). Este controle é feito numa unidade separada, registrada pela Varian sob o nome de Fieldial (modelo Mark I) e que faz parte do painel do instrumento. Nesta unidade existe um controle grosso que permite ajustar o campo magnético continuamente entre 0 e 14300 G, sendo de 5 G a menor divisão da escala correspondente. Um controle fino permite ajustar o campo magnético entre o que indica a escala do controle grosso e 99,9 G acima deste valor (menor divisão nesta escala: 0,1 G). No interior do Fieldial há dois potenciômetros para calibrar as escalas do campo magnético; para fazer isso é necessário observar um sinal numa experiência de ressonância ciclotrônica de íons. Existe também uma chave (externa) que permite selecionar um intervalo de varredura, por exemplo, 10 kG (o intervalo mais usado, mas existem intervalos desde 250 mG até 40 kG). Associado a esta chave existe um potenciômetro que possibilita varrer o campo magnético entre -50% e +50% do que indica o seletor de intervalo de varredura e ao redor do que indicam os controles grosso e fino de campo magnético. Exemplificando: Se o campo magnético é ajustado em 6000 G (controle grosso) e o seletor de intervalo de varredura está em 10 kG, com o potenciômetro de varredura o campo

magnético pode ser variado desde 1000 G (50% de 10 kG subtraídos de 6000 G) até 11000 G (50% de 10 kG somados a 6000 G). Esta varredura pode ser feita automaticamente, pois o potenciômetro pode ser acionado mecanicamente por um relógio; pode-se varrer no sentido de campos magnéticos mais altos, como no de campos mais baixos. Um aspecto importante nesse eletro-ímã da Varian é que não é a corrente das bobinas a grandeza controlada, mas sim, o próprio campo magnético. Quando a corrente é controlada, o campo magnético real depende de se o ímã acabou de ser ligado, ou a corrente foi aumentada ou diminuída, por causa da histerese do ímã. A Varian emprega o efeito Hall para regular o campo magnético. Um cristal semicondutor de Hall é colocado num dos polos do ímã e uma corrente passa através do cristal numa dada direção; o campo magnético tem que ser perpendicular a essa direção e então aparece uma diferença de potencial perpendicular à corrente e ao campo magnético. Essa diferença de potencial, proporcional ao campo magnético, é medida e usada para gerar um sinal de erro, que por sua vez reajusta a corrente através das bobinas, para que o campo magnético seja o indicado pelos controles externos. Finalmente, há uma chave para poder inverter o campo magnético.

Para realizar uma experiência, a cela de ressonância ciclôtrônica de íons precisa obviamente estar entre os polos do ímã, mas todo o sistema de vácuo está montado sobre uma articulação que permite girar a cela para fora dos polos do ímã, o que facilita qualquer trabalho nela ou no sistema de vácuo. A cela foi descrita na seção 2.3.3. A FIGURA 2.5. apresenta a cela com uma seção retangular (1,27 cm x 2,54 cm), que foi a normalmente usada. A Varian também forneceu uma cela de seção quadrada (2,54 cm x 2,54 cm), usada em algumas experiências. Estas

peças são construídas de placas de cobre prateada, fixas a postes de cerâmica por meio de grampos.

A FIGURA 4.1. mostra o sistema de vácuo do espectrômetro. O desenho é esquemático, pois não está em escala, não são mostradas as flanges e os cotovelos não correspondem à realidade. O sistema é todo construído de aço inoxidável. As flanges são do tipo "conflat" com guarnições de cobre; algumas flanges são rotatórias.

FIGURA 4.1. Sistema de vácuo do espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons.

A cela fica numa câmara, na qual ela entra quase sem nenhuma folga na direção paralela ao campo magnético; nas outras direções existe espaço livre. A câmara pode ser retirada, soltando-se uma flange, de modo a expor completamente a cela, o que

é necessário para substituí-la ou trocar um filamento. Os fios que conectam as placas da cela com as diversas fontes de rádio-frequência e corrente contínua, entram pela base da flange através de dois conectores de oito pinos e de dois conectores blindados (TNC) (oscilador marginal e eletrômetro; vide seção 2.3.3.). A câmara de análise está ligada a uma bomba iônica (Varian Vac-Ion, 8 l/s)¹²¹ por um tubo de 3,0 cm de diâmetro interno (os outros tubos do sistema têm 1,1 cm de diâmetro). A parte de alto vácuo está isolada da parte de baixo vácuo pelas válvulas de controle fino e a válvula 3 (FIGURA 4.1.). Só quando a cela foi exposta à pressão atmosférica é que se abre a válvula 3, para baixar a pressão na câmara de análise até 10^{-5} Torr e poder ligar a bomba iônica. A parte de baixo vácuo forma uma antecâmara, evacuada por uma bomba mecânica e uma bomba de difusão de óleo refrigerada por água (esta, instalada posteriormente). Uma armadilha de peneira molecular completa o sistema de bombeamento, capaz de evacuar a antecâmara até aproximadamente 10^{-5} Torr. Um medidor de Pirani indica essa pressão, sendo a leitura feita no painel do espectrômetro.

Há duas entradas de amostras, que terminam em juntas 14/35 de aço inoxidável (macho). Para introduzir uma substância líquida (na temperatura e na pressão ambientes), procede-se da seguinte maneira: Coloca-se a substância num tubo com junta 14/35 (fêmea) e liga-se o tubo à entrada do espectrômetro, untando a junta com graxa (Apiezon N). Congela-se a substância (geralmente com nitrogênio líquido, no qual o tubo é mergulhado) e abrem-se a válvula da entrada de amostras e a válvula 1 (ou a 2, se for o caso, FIGURA 4.1.), de modo a bombear todo o ar do tubo. Em seguida fecha-se a válvula da entrada de amostras, deixa-se descongelar a substância e repete-se o processo (congelamento, bom-

beamento, descongelamento), até desgassificar totalmente a substância. Se a amostra é gasosa, ela é geralmente armazenada num balão de vidro de 250 ml, provido de torneira de alto vácuo e junta fêmea 14/35 (FIGURA 4.2.); neste caso só é preciso bombear

FIGURA 4.2. Balão para amostras gasosas.

o ar que fica entre a torneira do balão e a válvula da entrada do espectrômetro, não havendo necessidade de congelar a amostra. Feito isso, fecha-se a válvula 1 (ou a 2), abre-se a de amostras (no caso de usar o balão da FIGURA 4.2., abre-se a torneira do mesmo) e abre-se lentamente a válvula de controle fino. Esta válvula é constituída por um selo de cobre (anel) no qual encosta a face polida de uma safira, impedindo a passagem do gás; a safira é levantada por uma alavanca, que por sua vez é acionada por um eixo com rosca. Assim é possível controlar bastante bem o fluxo de gás que entra na câmara de análise; o gás é bombeado continuamente pela bomba iônica. Com isto a cela é sempre banhada por quantidades novas de gás, evitando-se o acúmulo de eventuais produtos de pirólise devidos ao filamento quente.

A própria bomba iônica permite conhecer a pressão na câmara de análise, uma vez que a corrente através da bomba se

relaciona com a pressão; esta corrente é medida e pode ser lida no painel do espectrômetro, num instrumento de escala linear de 1 a 10 (divisões de 0,2); um multiplicador permite selecionar o intervalo de pressão: 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} e 10^{-5} Torr. Com o multiplicador em qualquer uma dessas posições, a bomba desliga automaticamente acima de 10^{-4} Torr; existe uma posição, designada START, para ligar a bomba; para fazer isto tem que se ter certeza de que a pressão está abaixo de 10^{-4} Torr, pois nesta posição a bomba não está protegida, não desligando automaticamente. A medição de pressão baseia-se no princípio do medidor Penning¹²² e, como neste, existem problemas de reprodutibilidade. No entanto, a maior parte das experiências relatadas nesta tese foi realizada, usando, como única indicação de pressão, a corrente da bomba iônica, como descrito. Posteriormente foi adicionado ao espectrômetro um sistema de medição de pressão de maior confiabilidade. Existe na parte lateral da câmara de análise, na direção perpendicular ao campo magnético, uma flange (1,5 cm, diâmetro do orifício), à qual foi ligado um tubo que faz a união com dois medidores de pressão: um medidor de ionização do tipo Bayard-Alpert¹²³ e um medidor de diafragma¹²⁴ (FIGURA 4.1.). Devido à sensibilidade do medidor de ionização ao campo magnético, existem 55 cm de tubo entre a câmara de análise e o medidor. Isto faz com que o sistema demore para entrar em equilíbrio, mas torna o medidor praticamente insensível a campos magnéticos menores que 9 kG. Uma válvula permite isolar todo esse sistema de medição de pressão. O medidor de ionização foi inicialmente usado para calibrar o medidor associado à bomba iônica do espectrômetro; não se trata propriamente de uma calibração, pois as leituras no controle da bomba iônica não são reprodutíveis num intervalo de tempo de algumas horas. O que se queria

verificar, era a linearidade desse medidor. O gráfico da FIGURA 4.3., de leituras no controle da bomba iônica em função de leituras no medidor de ionização, mostra que a resposta do primeiro

FIGURA 4.3. Verificação da linearidade do medidor de pressão associado à bomba iônica, com o medidor de ionização.

medidor é linear até $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Devido ao seu princípio de funcionamento, a pressão indicada por um medidor de ionização depende da natureza do gás. Logo, é necessário calibrá-lo com um outro instrumento, que não tenha essa limitação. Perguntar-se-ia certamente por que não usar diretamente esse segundo dispositivo? O problema é que não existe nenhum indicador de pressão desse tipo que opere na faixa de interesse em ressonância ciclotrônica de íons, isto é, de 10^{-8} a 10^{-3} Torr. O medidor de ionização funciona nesse intervalo de pressão e por isso é usado durante a experiência, sendo depois calibrado numa faixa de pressão adequada para o medidor de comparação (10^{-4} a 10^{-3} Torr), fazendo-se a suposição de que a curva de calibração continue

linear até pressões mais baixas. Para a calibração é usado um medidor de diafragma, que na realidade mede pressões relativas. Consta de duas câmaras separadas por um diafragma que se deforma, se a pressão nas duas câmaras é diferente, e que constitui uma placa de um condensador, o qual faz parte de uma ponte de rádio-frequência. No nosso laboratório uma das câmaras é constantemente mantida numa pressão da ordem de 10^{-8} Torr por meio de uma pequena bomba iônica (2 l/s, Varian VacIon, FIGURA 4.1.); esta pressão é considerada zero quando comparada com 10^{-4} Torr; assim o medidor indica diretamente a pressão no sistema, podendo ser usado desde 1 Torr até $3 \cdot 10^{-4}$ Torr (fundo de escala, sendo $1 \cdot 10^{-5}$ Torr a menor divisão da escala). Realizando experiências de ressonância ciclotrônica de íons nessas pressões mais elevadas esse medidor poderia ser usado diretamente; no entanto, isto é difícil, pois o instrumento é pouco estável por longos períodos de tempo, sendo extremamente sensível a variações de temperatura (o sensor foi colocado dentro de uma caixa de espuma de plástico, mas mesmo assim, ainda é afetado por correntes de ar). Ambos os medidores, o de ionização (Veeco) e o de diafragma (MKS Baratron), possuem saídas para um registrador. Para fazer a calibração, estas duas saídas são ligadas num registrador XY (Varian F - 80A). Em seguida, operando uma das válvulas de controle fino (FIGURA 4.1.), a amostra é introduzida na câmara de análise, registrando-se a leitura do medidor de ionização em função da leitura do medidor de diafragma. A FIGURA 4.4. mostra um registro obtido para o caso da acetona; o instrumento da Veeco foi ligado ao eixo X do registrador e o Baratron ao Y (notar que a saída do medidor da Veeco é negativa). A introdução do gás no sistema tem que ser lenta, pois o equilíbrio de pressão demora um pouco até ser alcançado; se o gás entra muito rapidamente não se obtém uma reta no gráfico de calibração.

FIGURA 4.4. Calibração do medidor de ionização com o de diafragma. Da inclinação da reta obtém-se que as leituras do medidor de ionização devem ser multiplicadas por 0,96, para obter a pressão corrigida.

O sistema de vácuo do instrumento pode ser aquecido a pós a realização de uma experiência, para fins de limpeza. Ele fica praticamente todo dentro de um forno, podendo ser aquecido até 150°C. A câmara de análise tem aquecedores separados, podendo a temperatura da câmara ser elevada até 250°C. O aquecimento desliga automaticamente após um tempo pré-selecionado (geralmente 8 h). O sistema de medição de pressão adicionado posteriormente ao espectrômetro teve seus tubos envolvidos com fita de aquecimento.

Fixado à armação do sistema de vácuo e próximo à câmara de análise, para manter curta a ligação à cela, está o oscilador marginal (FIGURA 2.1.). Trata-se de um circuito a válvulas, capaz de operar a 767,85 kHz, 307,14 kHz e, continuamente variável entre 153,57 e 76,78 kHz. A mudança de frequência é conseguida, encaixando no oscilador diferentes unidades, que consistem essencialmente de uma bobina que faz parte do circuito LC; a unidade de frequência variável tem também um condensador variável. As frequências relacionadas acima correspondem, respectivamente, às seguintes relações entre campo magnético e razão massa/carga (em unidades atômicas): 500, 200, 100 e 50 G/u.m.a. (veja a equação 2.3.). No oscilador marginal existe uma saída para medir a frequência, o que é feito com um contador Hewlett-Packard 5216A (Hewlett-Packard, Palo Alto, Califórnia, USA), e, um potenciômetro para ajustar o nível de oscilação, indicado num microamperímetro (é só uma leitura proporcional à amplitude de oscilação).

Na mesa do espectrômetro estão, além da unidade de controle do campo magnético, mencionada acima, um detetor de fase, uma unidade de controle dos diversos potenciais da cela, o oscilador de ressonância dupla, o controle dos aquecedores do sistema de vácuo, o controle da bomba iônica e uma unidade de modulação da energia eletrônica.

Além dos controles usuais de um detetor de fase, existem no painel do mesmo alguns controles específicos do espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons. Assim, tem-se o eletrômetro (ligado à região coletora de íons da cela) com escala de 1 a 10 (divisões de 0,2) e um multiplicador de 13 posições, de 10^{-10} a 10^{-14} A. Há também uma chave inversora de polaridade, que trabalha junto com os potenciômetros para os diversos poten-

ciais da cela (isto será descrito mais abaixo). Além disso, há uma chave para selecionar o tipo de modulação (vide seção 2.3.4.1.): modulação de campo magnético, modulação de tensão de arraste na região fonte da cela e, nenhuma modulação. Esta última posição da chave é usada quando se deseja empregar algum outro tipo de modulação, por exemplo, de energia eletrônica. Há ainda uma chave para ajustar a amplitude de modulação do campo magnético, entre 0,025 e 20 G, sendo geralmente usadas amplitudes de 10 ou 20 G. O detetor de fase tem um controle de fase (fase entre a onda de referência e o sinal, vide seção 2.1.), um controle de sensibilidade, um controle de tempo de resposta (constante de tempo), e um mostrador, no qual é lida a amplitude do sinal. Esse detetor de fase opera na frequência de modulação de 27 Hz, fixa. O sinal detectado pelo oscilador marginal entra num osciloscópio (Hewlett-Packard 130C) e também no detetor de fase, onde é processado, indo depois ao eixo Y de um registrador XY (Varian F-80A), cujo eixo X está ligado com o potenciômetro de varredura do campo magnético. No painel posterior do detetor de fase há um conector no qual a frequência de modulação de 27 Hz está disponível, podendo ser usada para algum outro tipo de modulação (por exemplo, de energia eletrônica). Por um outro conector pode também ser introduzida uma frequência de modulação qualquer, se uma chave ao lado do conector for colocada na posição apropriada para essa operação. Isto é muito útil, pois permite utilizar um outro detetor de fase, sem a necessidade de fazer muitas ligações: basta introduzir no conector mencionado a frequência de modulação gerada pelo segundo detetor de fase e introduzir nele o sinal do oscilador marginal. Isto foi feito frequentemente, tendo sido usado o detetor de fase da PAR (Princeton Applied Research, Princeton, N. J., USA, modelo 121), que

tem a vantagem de ser mais sensível ($10 \mu\text{V}$), de poder operar entre $1,5 \text{ Hz}$ e 150 kHz , e de ter um supressor de zero (conveniente para observar uma pequena variação na intensidade de um sinal).

Outra unidade da mesa do espectrômetro é a que reúne os controles de corrente de emissão, de energia eletrônica e dos potenciais das placas da cela. A corrente de emissão (corrente de elétrons emitidos pelo filamento) pode ser variada, variando a corrente através do filamento, que geralmente não ultrapassa 4 A e que pode ser lida no voltímetro de energia eletrônica (ver abaixo), ligando este em paralelo a uma resistência de precisão, pela qual passa a corrente a ser medida; para fazer esta ligação, basta pressionar um botão. A corrente de emissão é lida num microamperímetro ligado entre o coletor de elétrons da cela e "terra". Como a menor divisão da escala deste instrumento é de $0,2 \mu\text{A}$, e como se deseja trabalhar frequentemente a correntes bem menores do que este valor (por exemplo, $0,05 \mu\text{A}$), que não podem ser lidas com precisão, o microamperímetro foi substituído por um instrumento da RCA (Harrison, N. J., USA, modelo WV - 511A), com uma sensibilidade de até 1 pA . Tanto o amperímetro original da Varian, como o da RCA, fazem parte de um circuito de realimentação que controla a corrente de emissão; se essa corrente varia, o circuito faz com que a corrente de filamento aumente ou diminua, conforme o caso, para manter constante a corrente de emissão. Isto é em princípio importante, pois varrendo o campo magnético no sentido de campos maiores, o feixe de elétrons que sai do filamento é progressivamente mais bem focalizado, de modo que mais elétrons entram na cela; isto precisa ser compensado, reduzindo a corrente de emissão. Porém, usando uma fonte externa (Hewlett-Packard, 6281A, 0 a $7,5 \text{ V}$ e 0 a 5 A), para alimentar o filamento, de modo que a corrente de emissão pas-

sasse a não ser mais regulada, notou-se que o efeito do campo magnético sobre a corrente de emissão só é perceptível a campos menores que 1 kG, ou seja, só se observa uma variação na corrente de emissão ao varrer o campo magnético entre 0 e 1 kG; daí até os 14 kG a corrente permanece constante. Resolveu-se então usar definitivamente a fonte HP 6281A, pois dificilmente se trabalha a menos de 1 kG. A fonte da Varian também não fornece a corrente necessária para trabalhar com o filamento de seção retangular, que requer uma corrente maior que o de seção circular para a mesma corrente de emissão, tendo, porém, a vantagem de ser de maior durabilidade. A fonte HP 6281A fornece até 5 A de corrente regulada e tem um controle fino, permitindo ajustar melhor a emissão.

A energia eletrônica (potencial do filamento em relação à "terra") é ajustada por meio de um potenciômetro, entre 0 e 100 V e lida num voltímetro (pode ser lida também num voltímetro externo, para o que há um ponto de prova). Existe uma chave que, colocada na posição adequada, permite varrer a energia eletrônica entre o que é ajustado com o potenciômetro e 20 V acima desse valor. A varredura é feita com o mesmo potenciômetro que varre o campo magnético, localizado no controle do campo magnético (ver acima).

Cinco potenciômetros de dez voltas são usados para ajustar os potenciais nas placas da cela: arraste inferior e superior da região fonte, arraste inferior e superior da região analisadora e aprisionamento (vide FIGURA 2.5.). Todas essas tensões podem ser medidas em pontos de prova apropriados, podendo ser variadas entre 0 e 3 V (valores em módulo, pois, dependendo da placa da cela, o potencial é positivo ou negativo). O potencial no coletor de elétrons precisa ser regulado com chave

de fenda e pode ser medido num ponto de prova; geralmente não se altera esse potencial (qualquer valor entre 4 e 20 V é adequado). Todas essas tensões, chegam à cela pelos conetores de oito pinos da base da câmara de análise, exceto a da placa inferior da região analisadora, que entra junto com a rádio-frequência do oscilador marginal. Examinando íons positivos, são positivos os potenciais nas placas de aprisionamento e nas placas superiores de arraste; nas placas inferiores de arraste os potenciais são negativos. Para examinar íons negativos, bastaria tornar negativas as placas de aprisionamento, o que neutralizaria os íons positivos, retendo os negativos na cela. Entretanto, para poder estudar íons negativos e preservar a configuração do campo elétrico no interior da cela, todos os potenciais são invertidos simultaneamente por meio de uma só chave (localizada no painel do detetor de fase). Mas, invertendo o campo elétrico de arraste, os íons passam a deslocar-se no sentido errado na cela, isto é, não vão do filamento em direção à região de análise (equação 2.16.); para resolver este problema, o campo magnético também precisa ser invertido.

O oscilador de ressonância dupla opera até 1 MHz, sendo a frequência ajustável num potenciômetro de dez voltas e podendo ser medida com um contador (Hewlett-Packard 5216A) ligado a um conetor no painel posterior da unidade. A amplitude da rádio-frequência é selecionada com uma chave (não pode ser variada de forma contínua) entre 0,0012 e 1 V (valor eficaz). Uma chave de três posições permite aplicar a rádio-frequência de forma contínua na cela, de forma intermitente, sendo iguais os períodos em que está ligada e desligada (onda quadrada de 27 Hz sobreposta à rádio-frequência) e, de forma pulsada, podendo a largura dos pulsos de rádio-frequência ser variada com uma cha-

ve, mas não podendo ser variada a frequência de pulsação, que permanece constante em 27 Hz (é a frequência de modulação produzida pelo detetor de fase). Colocando uma chave na posição adequada e escolhendo com outra um intervalo de varredura (1 kHz, ..., 1 MHz), a frequência de rádio pode ser varrida com o potenciômetro da varredura de campo magnético. A experiência de ressonância dupla é realizada da seguinte maneira (veja também a seção 2.3.4.2.): Ajustam-se campo magnético e frequência do oscilador marginal para ter o máximo de absorção de algum produto iônico (é preciso estar realmente no pico da absorção o que, no caso de estar usando modulação de campo magnético, corresponde a ter o campo magnético em que a derivada da linha de absorção cruza a linha base); desliga-se a modulação e liga-se o oscilador de ressonância dupla, modulado em 27 Hz; varre-se a frequência do oscilador numa região na qual se suspeita que estejam os íons precursores do produto; às vezes, para obter um sinal mais intenso, é preciso reajustar a fase do detetor de fase. O oscilador de ressonância dupla pode ser ligado tanto à região analisadora da cela (placa superior, seção 2.3.4.2.), como à região fonte (placa inferior, seção 2.3.4.3.) para experiências de ejeção de íons. Para selecionar a região à qual o oscilador é ligado, basta mover uma chave. Dois cabos saem de trás da unidade, indo cada um para a região apropriada. Na realidade eles entram primeiro num circuito constituído por condensadores e bobinas (filtros), que têm a finalidade de fazer com que a rádio-frequência vá realmente para a placa apropriada da cela e não para a fonte da tensão estática aplicada nessa mesma placa. Existem quatro filtros nesse circuito, para os casos em que uma tensão alternada e uma tensão contínua têm que chegar à mesma placa da cela: um filtro para a placa inferior da fonte, na qual também é aplicada a rádio-frequência de

ejeção de íons; um filtro para a placa superior da região analisadora, na qual também é ligado o oscilador de ressonância dupla; um filtro para a placa inferior da região analisadora, na qual também é ligado o oscilador marginal e um filtro para a placa superior da fonte, na qual chega também a onda quadrada para modulação da tensão de arraste na fonte. (Na ligação da tensão de aprisionamento também existe uma bobina).

A próxima unidade da mesa do espectrômetro é a do controle de temperatura do forno, onde está o sistema de vácuo, e da câmara de análise. As temperaturas de forno e câmara são medidas por termopares no interior dos mesmos e lidas num mostrador. É possível regular a temperatura (do forno até 150°C, da câmara até 250°C) de modo que, alcançado o valor pré-fixado, este se mantenha. O aquecimento pode ser ligado ininterruptamente ou pode ser ligado para desligar automaticamente após certo número de horas; geralmente aquece-se o aparelho por 8 h após um dia de uso.

Ao lado desta unidade fica a de controle da bomba iônica, (com o mostrador e a chave que a liga), que também contém o indicador de pressão do medidor de Pirani.

A última unidade é a de modulação de energia eletrônica (vide seção 2.3.4.1.). Quando essa unidade é ligada, os controles de energia eletrônica mencionados acima ficam inoperantes (a energia ainda pode ser lida no voltímetro). Há um primeiro potenciômetro, de dez voltas, para selecionar a energia eletrônica, entre 0 e 100 V. Querendo pulsar a energia eletrônica, é preciso entrar nessa unidade com a frequência de modulação do detector de fase. Essa onda, senoidal, chega à base de um transistor e é amplificada; o transistor trabalha saturado, de modo que

a senóide é cortada, obtendo-se uma onda quadrada. A amplitude desta é acertada com um potenciômetro. Em geral a energia eletrônica é pulsada entre um valor ligeiramente menor que o potencial de ionização da substância em estudo e um valor acima deste potencial. Com o primeiro potenciômetro ajusta-se o limite inferior da energia eletrônica e, com o outro, a altura do pulso.

4.4. Compostos usados

Foram usados os seguintes compostos nas experiências de acetilação, sendo indicada entre parênteses a origem dos mesmos: acetona (Fisher), acetona-d₆ (Merck), butanona (Fisher), pentanona-2 (Eastman), pentanona-3 (Eastman), hexanona-2 (Light), heptanona-3 (Eastman), 3,3-dimetilbutanona (Eastman), acetofenona (BDH), etanol (Merck), benzaldeído (BDH).

O composto 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3 (diterciobutilcetona, hexametilacetona, ou pivalona) foi sintetizado a partir de cloreto de pivaloila e do composto de Grignard do cloreto de terciobutila.¹²⁵⁻¹²⁷

O composto organometálico não reage com o cloreto do ácido a temperaturas baixas (-78°C), mesmo em presença de cloreto cuproso como catalisador.¹²⁵ A temperaturas mais elevadas (-5°C), a reação de radicais torna-se importante e não se obtém bom rendimento em cetona. A maneira mais satisfatória de realizar a condensação parece ser a de juntar os reagentes a -78°C e deixar a mistura de reação atingir a temperatura ambiente gradativamente. A formação da cetona dá-se lentamente no decorrer da eleva

ção da temperatura e não ocorrem reações de radicais.¹²⁵ Para a preparação da 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3 foram usados cloreto de terciobutila (Aldrich, destilado inicialmente; ponto de ebulição 46,5 - 47,5°C/~700 Torr), cloreto de pivaloila (Merck), éter (purificado da maneira usual para sínteses de Grignard: secagem com cloreto de cálcio, destilação, tratamento com ácido sulfúrico concentrado, destilação e tratamento com fita de sódio), cloreto cuproso (Baker) e magnésio. O composto de Grignard foi preparado da maneira usual:¹²⁸ Num balão de três bocas, 200 ml, provido de agitador com selo de mercúrio, condensador e funil de separação, foram colocados 6,1 g de magnésio, 22 ml de éter, um cristal de iodo e 1,5 ml de cloreto de terciobutila. O sistema foi aquecido em banho de ar para iniciar a reação e após 20 minutos foram adicionados 23,5 ml de cloreto de terciobutila em 61,5 ml de éter; essa adição prolongou-se por 40 minutos, durante os quais houve forte refluxo no sistema. Depois de 5 minutos o balão foi aquecido por 1 hora. A seguir passou-se à síntese da cetona propriamente: O balão foi resfriado a -78°C com mistura de gelo seco e isopropanol. Foram juntados 11,4 g de cloreto cuproso e 13,9 ml de cloreto de pivaloila em 15 ml de éter, previamente resfriado a -78°C. Agitando continuamente, deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente, o que levou 1 hora, aproximadamente; continuou-se com a agitação por mais 1 hora. O conteúdo do balão foi despejado sobre 150 g de gelo, filtrado, e o resíduo sólido lavado com éter; foram separadas as fases aquosa e etérica e a fase aquosa tratada mais quatro vezes com éter; os extratos foram reunidos, lavados com solução de bicarbonato de sódio a 5% e água. A solução foi secada com sulfato de magnésio, filtrada e o éter destilado. O resíduo foi destilado duas vezes com coluna de fracionamento; na primeira destilação foi recolhido o líquido que

destilou entre 147 e 153°C; na segunda, o líquido que destilou entre 149 e 152°C (~700 Torr). Ponto de ebulição indicado na literatura:¹²⁹ 152 - 154°C. Obtiveram-se 3,7 g de cetona, ou seja, um rendimento de 22%. Na TABELA 4.3. é apresentada a relação entre o número de mols dos compostos envolvidos na síntese da 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3 e o número de mols de cloreto de pivaloila empregados. O espectro de ressonância magnética nuclear da cetona (sem solvente e sem referência) apresentou apenas um pico intenso (alguns picos menores perfazem menos de 1% do pico principal). Um espectro de ressonância ciclotrônica de íons encontra-se na FIGURA 4.13.

TABELA 4.3.

Proporções molares na síntese da 2,2,4,4 -tetrametilpentanona-3

	Mg	(CH ₃) ₃ CCl	CuCl	(CH ₃) ₃ CCOCl	((CH ₃) ₂ C) ₂ CO
$\frac{n}{n_{(CH_3)_3CCOCl}}$	2,1	1,9	1,0	1	0,22

4.5. Frequências de colisão elástica

Havendo interesse em extrair do espectro de ressonância ciclotrônica de íons não apenas informação quanto às intensidades dos picos, mas também quanto à forma e à largura dos mesmos, é mais conveniente registrar diretamente a linha de absorção e não, a sua derivada. Consegue-se isso, usando modulação de energia eletrônica em lugar de modulação de campo magnético (que é o tipo de modulação normalmente usado). Na maioria

das experiências a energia eletrônica foi pulsada entre 9 e 15 eV, ou seja, a energia eletrônica foi ajustada em 9 eV (o que é insuficiente para ionizar a acetona; seção 4.1.) e foram aplicados pulsos de 6 eV. (Estes valores são nominais; foram lidos nas escalas dos potenciômetros.)

Para obter a frequência de colisão entre um íon e moléculas neutras, é preciso fazer uso das equações que representam a forma do pico de um íon no espectro, como será visto a seguir. Estas equações foram deduzidas no capítulo 2 e, para testá-las foi registrado o pico de um íon, tentando-se reproduzi-lo por meio da equação apropriada. A equação que melhor se presta para um teste é a equação 2.14., por não possuir nenhum parâmetro ajustável; ela é aplicável no limite de pressão baixa. As equações 2.15. (válida no limite de pressão alta) e 2.13. (equação geral) contêm ξ , a frequência de colisão reduzida do íon, que é justamente a quantidade que se quer determinar. Na equação 2.14. t foi substituído pela equação 2.20.; a variável independente é ω_1 , a frequência do oscilador marginal (multiplicada por 2π), mas como usualmente é esta a grandeza mantida fixa, varrendo-se o campo magnético, ω_1 foi substituído por H_1 , através da equação 2.3.; $\omega_c/2\pi$ é então a frequência do oscilador marginal, na qual há ressonância. A amplitude da rádio-frequência de observação, E_1 , foi de 40 mV/cm. Foi registrado o pico do íon CH_3CO^+ (m/e 43) da acetona, a uma pressão de $7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr, com o oscilador marginal operando a 308,2 kHz; foram varridos 50 G em torno de um campo magnético de 8630 G, onde deve haver o máximo de absorção de potência pelo íon; o campo elétrico de arraste na região analisadora da cela foi de 0,24 V/cm (esse valor é necessário na equação 2.20.). A linha base foi registrada, varrendo o campo magnético em torno de 8300 G (FIGURA 4.5.). Depois foi

FIGURA 4.5. Linhas de absorção de CH_3CO^+ da acetona. Registrada: energia eletrônica : 15 eV (base: 9 eV, pulso: 6 eV); pressão $7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr; oscilador marginal: 308,2 kHz; campo de arraste na região analisadora: 0,24 V/cm. Calculada: equação 2.14.

calculada a absorção de potência pelo íon de m/e 43 na condição de ressonância (absorção máxima), pela equação 2.14., obtendo-se $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ erg} \cdot \text{s}^{-1}$. Em seguida a potência absorvida foi calculada para uma série de campos magnéticos (ao redor de 8630 G) e os valores foram expressos como porcentagem do valor máximo, obtido anteriormente. Após a devida normalização no máximo de absorção, os pontos assim calculados foram superpostos ao espectro registrado (FIGURA 4.5.). Verifica-se que do lado de

campos magnéticos maiores a superposição é excelente, não o sendo porém do lado de campos magnéticos menores, onde a linha calculada é mais estreita que a experimental. Em outras palavras, o pico é assimétrico. Aparentemente isto se deve a problemas com o sistema de modulação de energia eletrônica. Nota-se que em ambos os lados da curva calculada aparecem dois picos menores; isto reflete o termo do cosseno da equação 2.14.; do lado de campos magnéticos menores há uma ligeira tendência em seguir essa linha; frequentemente há uma definição melhor nessa ondulação, que não deve ser confundida com o pico de outro íon. O pico do íon CH_3CO^+ foi registrado também a pressões maiores, mantidas todas as outras condições. A $1,0 \cdot 10^{-6}$ Torr o pico calculado já é sensivelmente mais estreito que o experimental, mas é justamente o alargamento dos picos com o aumento de pressão que permite calcular frequências de colisão entre íons e moléculas. A pressões mais elevadas a absorção de potência é limitada pelas colisões que o íon sofre e não mais pelo tempo que permanece no campo de rádio-frequência de observação (seção 2.2.), de modo que a equação 2.14. não é mais aplicável.

Frequências de colisão entre íons e moléculas foram determinadas por meio da espectroscopia de ressonância ciclôtrônica de íons, usando diversas técnicas.^{13, 17, 20, 21, 130-133} Duas delas^{17,20} são em princípio superiores à usada nos demais casos e também aqui, por envolverem a potência instantânea absorvida pelos íons (vide seção 2.2.), o que permite uma definição melhor da energia translacional dos íons, mas requerem substanciais modificações na aparelhagem. A maneira mais simples de proceder, é medir a largura dos picos em função da pressão. Isto será explicado em continuação.

A potência média absorvida por um íon é dada pelas expressões 2.14. e 2.15., nos limites de baixa e alta pressão, res

pectivamente. Em princípio poderia ser usada a expressão geral, 2.13., nesse tratamento, mas isto levaria a expressões finais mais complexas, o que dificultaria a compreensão dos fenômenos físicos que ocorrem (a divisão em limites de alta e baixa pressão é bastante útil) e não melhoraria substancialmente os resultados. Na situação de ressonância as expressões 2.14. e 2.15. se simplificam, fornecendo, respectivamente:

$$A(\omega_1 = \omega_c) = \frac{q^2 E_1^2 t}{8m} \quad (4.4.)$$

$$A(\omega_1 = \omega_c) = \frac{q^2 E_1^2}{4m\xi} \quad (4.5.)$$

A potência absorvida na metade da altura do pico é obviamente

$$A = \frac{A(\omega_1 = \omega_c)}{2} \quad (4.6.)$$

O que é necessário calcular é o valor de ω_1 , ou melhor, de quanto ω_1 difere de ω_c (situação de ressonância) quando se está na metade da altura do pico. Obtém-se isto, resolvendo a equação 4.6. para os pares de equações 2.14. e 4.4., e 2.15. e 4.5. Obtem-se, respectivamente:

$$|\omega_1 - \omega_c| = \frac{2,783}{t}$$

$$|\omega_1 - \omega_c| = \xi$$

Estas são semi-larguras de picos na metade da altura; as larguras totais são:

$$\Delta\omega = \frac{5,566}{t} \quad (4.7.)$$

$$\Delta\omega = 2\xi \quad (4.8.)$$

A equação 4.7. refere-se ao limite de pressão baixa; portanto, nestas condições, a largura dos picos e com isso a resolução do instrumento, são limitadas pelo tempo t que o íon permanece na região analisadora, ou seja, sob a ação do campo da rádio-frequência de observação.¹³⁴ Se o íon for irradiado por mais tempo pelo oscilador marginal, a resolução será maior. Quando a pressão aumentar, aumentará a frequência de colisão do íon, o que fará com que também a frequência de colisão reduzida, ξ , aumente (equação 2.6.), provocando o alargamento do pico (equação 4.8.). Logo, a largura total do pico é dada pela soma das expressões 4.7. e 4.8.

As expressões 4.7. e 4.8. podem então ser combinadas, mas é mais conveniente expressar a largura dos picos em termos de campo magnético e não de frequência, pois é usualmente a primeira a grandeza varrida. Somando 4.7. e 4.8. e recorrendo a 2.3. e 2.20., obtém-se:²¹

$$\Delta H = \frac{5,566 \text{ cE}}{\omega_1 \ell} + \frac{2mc\xi}{q} \quad (4.9.)$$

ΔH é a largura total do pico na metade da altura quando se usa varredura de campo magnético; c é a velocidade da luz; E é o campo elétrico de arraste na região analisadora da cela, cujo comprimento é ℓ ; $\omega_1/2\pi$ é a frequência do oscilador marginal; m é a massa do íon cujo pico foi registrado; q é a sua carga; e ξ é a frequência de colisão reduzida do íon.

Esta última grandeza relaciona-se com a frequência de colisão entre íons e moléculas, ν , através da equação 2.6., repetida aqui:

$$\xi = \frac{M}{m + M} \nu$$

onde m é a massa do íon e M a da molécula neutra. Esta equação pode ser interpretada da seguinte maneira: Se dois íons diferentes,

dentro do mesmo gás neutro, apresentarem a mesma frequência de colisão $\underline{v}$ com as moléculas neutras, o íon de massa menor relaxará em cada colisão uma fração maior da sua quantidade de movimento do que o outro íon; para o íon de massa menor $\underline{\xi}$ é maior e é justamente a velocidade de relaxação da quantidade de movimento do íon a grandeza representada por $\underline{\xi}$. Geralmente a frequência de colisão $\underline{v}$, dada em s^{-1} , é escrita como produto entre a densidade numérica de moléculas neutras $\underline{n}$, dada em moléculas cm^{-3} , e uma constante de velocidade de colisão $\underline{k}$, dada em $cm^3 \text{ molécula}^{-1} \cdot s^{-1}$. Efetuando esta substituição em 2.6., usando a equação dos gases ideais para substituir $\underline{n}$, e representando por $\underline{\mu}$ a massa reduzida do sistema de íon e molécula, a equação 4.9. toma a forma

$$\Delta H = \frac{5,566}{\omega_1 \ell} c E + \frac{2\mu ck}{qRT} P \quad (4.10.)$$

sendo $\underline{R}$ a constante dos gases, $\underline{T}$, a temperatura e P , a pressão.

Esta equação sugere a realização de dois estudos: medição da largura do pico de um íon em função: 1) do campo elétrico de arraste na região analisadora da cela (E) e, 2) em função da pressão (P), sempre mantendo constante a outra quantidade.

A FIGURA 4.6. mostra um gráfico de ΔH em função de $\underline{E}$ para o íon CH_3CO^+ da acetona. A experiência foi realizada da seguinte maneira: O pico do íon CH_3CO^+ foi registrado, varrendo 50 G em 2,5 minutos em torno de 8630 G; a energia eletrônica foi pulsada entre 9,0 e 15,0 eV, a corrente de emissão foi de 0,05 μA , a frequência do oscilador marginal foi de 308,2 kHz e a constante de tempo do detetor de fase foi de 0,3 s. A tensão de arraste na região fonte foi de 0,53 V e a tensão de aprisionamento, de 0,20 V. A pressão foi mantida constante em $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr e a

FIGURA 4.6. Largura do pico (ΔH) de CH_3CO^+ da acetona em função do campo de arraste (E_r) na região analisadora. Pressão: $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; oscilador marginal: 308,2 kHz.

tensão de arraste na região analisadora foi variada sucessivamente por meio do potenciômetro que controla o potencial na placa superior da região analisadora; a tensão foi medida com um voltímetro Sanwa (Sanwa Electric Instrument Co., Japão); como a separação das placas de arraste é de 1,27 cm, pode-se calcular o campo elétrico a partir da tensão medida. A largura dos picos foi medida com régua e depois transformada em gauss. Vários comentários podem ser feitos em relação ao gráfico da FIGURA 4.6. Em primeiro lugar nota-se que o gráfico é linear para campos elétricos maiores que 0,25 V/cm; o coeficiente angular da reta é $1,3 \cdot 10^4$ e o coeficiente linear, 3,1 G. O coeficiente angular pode ser calculado, dada a frequên-

cia do oscilador marginal e o comprimento da região analisadora: $1,36 \cdot 10^4$. A média dos coeficientes angulares obtidos em dezesseis experiências, realizadas a diversas pressões e para os vários íons da acetona (o coeficiente angular independe desses fatores), foi de $1,4 \cdot 10^4$. Experiências realizadas com o oscilador marginal em 153,6 kHz forneceram, como esperado, coeficientes angulares ao redor de $2,7 \cdot 10^4$. Do coeficiente linear poderia em princípio ser obtida a constante de velocidade de colisão k , mas como o coeficiente linear é de menor confiabilidade que o coeficiente angular, é melhor obter k dos gráficos de ΔH em função de P . Quando o campo elétrico de arraste se torna menor, o gráfico deixa de ser linear (FIGURA 4.6.) e a largura dos picos chega a aumentar, provavelmente por não ser mais dado o campo elétrico pelo potencial aplicado, mas por potenciais errantes, que impedem que o íon permaneça por muito tempo na região analisadora; isto causa alargamento do pico (equação 4.7.).

A FIGURA 4.7. mostra o gráfico de ΔH em função de P para o íon CH_3CO^+ da acetona. A experiência foi realizada de maneira semelhante à anterior. A tensão de arraste na região fonte foi de 0,51 V, a de aprisionamento, de 0,16 V e a de arraste na região analisadora, de 0,56 V, o que corresponde a um campo de 0,44 V/cm. O gráfico é linear a partir de $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr, fornecendo um coeficiente angular de $2,6 \cdot 10^5$ G/Torr e um coeficiente linear de 18 G (calculado: 20 G). A pressões abaixo de $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr há uma tendência de a largura dos picos ficar constante, limitada pelo tempo que o íon permanece sob a ação do campo de rádio-frequência; essa largura limite pode ser calculada, obtendo-se 20 G; isto é dado pelo campo elétrico de arraste de 0,44 V/cm. O coeficiente angular permite obter a constante de velocidade de colisão: $k = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

FIGURA 4.7. Largura do pico (ΔH) de CH_3CO^+ da acetona em função da pressão. Campo de arraste na região analisadora: 0,44 V/cm; oscilador marginal: 308,2 kHz.

Curvas desse tipo foram obtidas para todos os íons da acetona, observados por ressonância ciclotrônica de íons (vide seção 4.6.), mas antes de apresentar os resultados finais, é preciso ver um pouco mais de teoria.

A equação 3.16. dá a seção de choque de colisão entre íons e moléculas de acordo com a teoria de polarização (seção 2.2.1.), supondo que a molécula possua um momento dipolar, que se orienta na direção do íon. A frequência de colisão reduzida se relaciona com essa seção de choque de acordo com a equação 4.11. ¹³¹

$$\frac{\xi}{n} = \sigma v_l \left(\frac{M}{m + M} \right) \quad (4.11.)$$

Esta é na realidade apenas uma outra forma de escrever a equação 2.6. v_1 é a velocidade relativa entre íon e molécula. Substituindo as equações 3.16. e 3.2. na equação 4.11., obtém-se

$$\frac{\xi}{n} = \frac{2\pi e(\alpha\mu)^{\frac{1}{2}}}{m} + \frac{M\pi e\mu_D}{m+M} \left(\frac{2}{\mu E_r}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Quando um íon se aproxima de uma espécie neutra, sem realmente colidir com a mesma, sendo apenas desviado, há uma variação na quantidade de movimento do íon. A equação 3.16. dá somente a seção de choque de eventos que efetivamente resultam numa colisão. Na expressão de ξ devem no entanto ser levados em conta todos os eventos que ocasionam uma relaxação da quantidade de movimento do íon. Desta maneira obtém-se^{131,132}

$$\frac{\xi}{n} = \frac{2,21\pi e(\alpha\mu)^{\frac{1}{2}}}{m} + \frac{M\pi e\mu_D}{m+M} \left(\frac{2}{\mu E_r}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Esta expressão se torna mais tratável, se a frequência de colisão reduzida ξ for substituída pela constante de velocidade de colisão k (equação 2.6.).

$$k = \pi e \left[2,21\alpha^{\frac{1}{2}} + \mu_D \left(\frac{2}{E_r}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \mu^{-\frac{1}{2}} \quad (4.12.)$$

Portanto, k é dado em função de polarizabilidade α e momento dipolar μ_D da molécula neutra, e de energia relativa E_r e massa reduzida μ do sistema formado por íon e molécula.

Na TABELA 4.4. encontram-se as constantes de velocidade de colisão, determinadas para os íons da acetona. Como na literatura se encontram frequentemente tabelados os valores de ξ/n , estes também foram incluídos na tabela. Os inversos das raízes quadradas das massas reduzidas dos sistemas de íon e molécula são necessários na equação 4.12. A FIGURA 4.8. mostra o gráfico de k

TABELA 4.4.

Constantes de velocidade de colisão elástica entre íons e moléculas da acetona.

	íon (m/e)					unidades
	43	58	59	101	117	
ξ/n	8,2	6,6	8,0	4,8	3,0	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{10}$
k	1,4	1,3	1,6	1,3	0,9	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^9$
$\mu^{-1/2}$	1,56	1,44	1,43	1,28	1,25	$\text{g}^{-1/2} \cdot 10^{-11}$

FIGURA 4.8. Constantes de velocidade de colisão elástica dos íons da acetona em acetona, em função dos inversos das raízes quadradas das massas reduzidas dos sistemas de íon e molécula. Os números ao lado dos pontos experimentais referem-se à relação m/e dos respectivos íons.

em função de $\mu^{-1/2}$, correspondentes à TABELA 4.4. Esses dados referem-se a uma experiência na qual a pressão foi medida com o medidor de ionização, o qual foi em seguida calibrado com o medidor de diafragma (seção 4.3.). A experiência foi realizada várias vezes com a pressão medida através do controle da bomba iônica; por isso esses resultados não são em princípio tão bons como o outro, mas o desvio padrão foi calculado a partir de oito desses resultados; as barras de erro colocadas na FIGURA 4.8. correspondem a dois desvios padrão. A dispersão dos pontos no gráfico pode ser atribuída a erros experimentais ao acaso, mas também as experiências realizadas sem o controle adequado de pressão forneceram na média um quadro semelhante (apenas o ponto do íon de m/e 58 fica mais próximo do ponto do íon de m/e 59). Um cálculo de mínimos quadrados para os pontos da FIGURA 4.8. resulta numa reta de coeficiente angular $1,4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ (a reta não intercepta a origem do sistema de coordenadas, como o deveria pela equação 4.12., mas apresenta um coeficiente linear de $-0,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Introduzindo na equação 4.12. os valores da polarizabilidade¹³⁵ e do momento dipolar¹³⁶ da acetona, $\alpha = 6,42 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ e $\mu_D = 2,88 \cdot 10^{-18} \text{ stC} \cdot \text{cm}$, chega-se a

$$k = \pi e(5,60 \cdot 10^{-12} + 4,07 \cdot 10^{-18} \cdot E_r^{-1/2}) \mu^{-1/2}$$

Para energias térmicas ($E_r = \frac{3}{2} kT$) o segundo termo entre parênteses é $1,64 \cdot 10^{-11}$, sendo portanto maior que o primeiro, o que mostra que a constante de velocidade de colisão depende consideravelmente da energia do íon. Na realidade esse segundo termo, que envolve o momento dipolar da molécula, não deve ser tão grande assim, pois a equação foi deduzida, supondo que durante a interação do íon com a molécula, o dipolo desta se orienta na direção do íon, o que não ocorre, devido à energia térmica das molé-

culas (seção 3.2.1.). Em todos os casos, para o modelo adotado e para energias térmicas, o fator que multiplica $\mu^{-1/2}$ na equação 4.12. é $3,32 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$; este valor pode ser comparado com o coeficiente angular da reta da FIGURA 4.8; o coeficiente angular calculado é 2,3 vezes maior que o experimental, o que pode ser simplesmente devido à aproximação feita no modelo (dipolo orientado na direção do íon), mas também é possível argumentar da seguinte maneira. O que diminui a inclinação da reta da FIGURA 4.8 é principalmente o ponto correspondente ao íon de m/e 43 (achou-se em outras experiências que o ponto do íon de m/e 58 fica mais próximo ao do íon de m/e 59). Se a constante de velocidade de colisão realmente depender em grande extensão da energia do íon, diminuindo com aumento da mesma, isto pode ser facilmente explicado. Quando uma espécie neutra é ionizada (no caso da acetona forma-se o íon de m/e 58), o íon resultante pode estar num estado excitado (eletrônico, vibracional ou rotacional), mas o elétron não lhe comunica uma quantidade de movimento apreciável, de modo que o íon continua com energia translacional térmica; porém, quando o íon excitado fragmenta, o produto iônico (m/e 43, no caso) pode adquirir parte da energia de excitação em forma de energia translacional. No caso de íons formados em reações entre íons e moléculas, sua energia translacional depende da exotermicidade da reação (esta, porém, não aparece obrigatoriamente como energia translacional do íon). Além disso, devido à maneira de como é feita a detecção dos íons em espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons, a potência absorvida do oscilador marginal é inversamente proporcional à massa do íon (equação 2.33.); logo, íons de massa menor adquirem energia cinética maior.^{18,41,137} Portanto, há dois fatores responsáveis por uma energia translacional maior do íon de m/e 43, que, de acordo com

a equação 4.12., deve então apresentar uma constante de velocidade de colisão menor. Admite-se constituir tudo isto apenas uma tentativa de explicação, aplicável no contexto do modelo de polarização acrescida de dipolo orientado na direção do íon, e que a dispersão dos pontos no gráfico de $k = f(u^{-1/2})$ possa ser devida apenas a erros experimentais, mas em todos os casos a dificuldade de controle da energia dos íons em ressonância ciclo-trônica de íons, quando se trata de efeitos pequenos, merece ser lembrada, pois este é um aspecto frequentemente negligenciado, se bem que esse controle seja mais difícil ainda em muitas outras técnicas.

4.6. Reações de acilação

Os espectros de ressonância ciclotrônica de íons de cetonas mostraram que as reações que conduzem à formação das espécies protonadas $RR'COH^+$ constituem em geral os processos predominantes. Experiências de ressonância dupla revelaram que essas espécies são formadas pelos fragmentos RCO^+ , $R'CO^+$ e pelo íon molecular $RCOR'^+$. Esta última reação só foi detectada na mistura de acetona e acetona- d_6 , pois em geral não é possível realizar uma experiência de ressonância dupla na qual se observa o íon $(M + 1)^+$ e se irradia o íon M^+ , isto é, íons que diferem de apenas uma unidade de massa atômica, pois então as frequências dos osciladores marginal e de ressonância dupla estão muito próximas, causando interferência. Por exemplo, no caso da acetona, se o íon $(CH_3)_2COH^+$, de m/e 59, for observado a 153,6 kHz, $CH_3COCH_3^+$, de m/e 58, terá que ser irradiado a 156,2 kHz. Mas a reação

m/e 58

m/e 65

pode ser detectada, pois então as frequências são 153,6 kHz para observar o íon de m/e 65 e 172,0 kHz, para irradiar o de m/e 58.

Os íons moleculares protonados reagem com outra molécula de cetona e produzem um dímero protonado, um íon terciário.

Provavelmente esse dímero protonado precisa colidir com outra molécula neutra, para relaxar o excesso de energia e estabilizar-se.

A FIGURA 4.9. mostra um espectro da acetona, com todos os íons que aparecem nas condições reinantes numa cela de resso-

FIGURA 4.9. Espectro de massa da acetona. Energia eletrônica: 20 eV; pressão: $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; oscilador marginal: 153,6 kHz; modulação de campo magnético.

nância ciclotrônica de íons, quando a energia de ionização é baixa, e a FIGURA 4.10., a variação das correntes desses íons em função da pressão na cela. Esse gráfico foi obtido, registrando o espectro da acetona a várias pressões, usando modulação de

FIGURA 4.10. Correntes iônicas relativas dos íons da acetona em função de pressão:

(◇) CH₃CO⁺, (⊗) CH₃COCH₃⁺, (○) (CH₃COCH₃)H⁺,
(□) CH₃CO⁺(CH₃COCH₃), (▽) (CH₃COCH₃)₂H⁺.

energia eletrônica; em seguida as intensidades dos picos dos diversos íons foram medidas e, para transformar essas intensidades em correntes iônicas, foram divididas pela massa do íon correspondente (vide equação 2.21.); a seguir os dados foram normalizados, de modo que em cada pressão a soma das corren

tes de todos os íons fosse unitária. Nota-se que a corrente dos íons CH_3CO^+ (m/e 43) e $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ (58) decresce exponencialmente com aumento da pressão; trata-se de íons primários que reagem, produzindo ambos o íon $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$ (59); $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ também produz o íon de m/e 101 (seção 4.6.1.). A curva do íon de m/e 59 cresce a partir de corrente iônica zero, passa por um máximo e decresce novamente, o que indica outra reação; trata-se da formação do dímero protonado $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_2\text{H}^+$ (117), cuja corrente aumenta continuamente no intervalo de pressão examinado. A corrente do íon de m/e 101 varia de maneira peculiar com pressão e a elaboração de um mecanismo de reação para explicar esse comportamento constitui o objetivo principal desse capítulo (vide seção 4.6.3.). A formação de íons análogos ao de m/e 101 na acetona é geral nas cetonas, mas dependendo da estrutura desse composto carbonílico, outras reações podem ocorrer; mais especificamente, é nas cetonas que possuem hidrogênios γ que ocorrem reações não observadas nas cetonas que não possuem hidrogênios γ . Por isso as cetonas serão classificadas quanto a esse aspecto na discussão que segue.

4.6.1. Cetonas sem hidrogênios γ

O íon de m/e 101 da acetona, formado a partir do íon de m/e 58, corresponde a acetona acetilada; esse processo é geral e foram observadas as seguintes reações de auto-acilação em cetonas:

Nas FIGURAS 4.9, 4.11., 4.12 e 4.13. estão os espectros de acetona, butanona, pentanona-3 e 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3 (diterciobutilcetona), respectivamente, sendo os picos dos íons de m/e 101, 115, 143 e 227 razoavelmente intensos. Nos espectros da butanona da FIGURA 4.11. não aparece o pico do dímero protonado (m/e 145), pois os espectros foram obtidos a baixa pressão ($1,0 \cdot 10^{-6}$ Torr), onde esse produto não é estabilizado. No espectro da pentanona-3 da FIGURA 4.12. nota-se que picos de íons que diferem de uma unidade de massa atômica são assimétricos; isto é devido a problemas de resolução, pois, para poder observar um íon de m/e 173 (dímero protonado), foi preciso baixar a frequência do oscilador marginal para 122,2 kHz; de acordo com a equação 4.9., quanto menor essa frequência ($\omega_1/2\pi$), tanto maior a largura do pico (ΔH) e tanto menor a resolução. No espectro da 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3 da FIGURA 4.13. os picos dos fragmentos $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ (m/e 57) e $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}^+$ (85) são pouco intensos devido à pressão relativamente

FIGURA 4.11. Espectros de massa da butanona. Energia eletrônica: 12 e 15 eV; pressão: $1,0 \cdot 10^{-6}$ Torr; oscilador marginal: 138,3 kHz.

alta ($3,5 \cdot 10^{-5}$ Torr); o pico do íon molecular (m/e 142) praticamente não está resolvido do pico do íon molecular protonado, pois a frequência do oscilador marginal teve que ser ainda mais baixa que no caso anterior (75,0 kHz); a pressões mais baixas esses picos são resolvidos, o que é compreensível através da equação 4.10.; a origem do pico bastante intenso do íon de m/e 173, bem como a dos picos de íons de m/e 102 e 159, não foi investigada; a possibilidade de se tratar de impurezas não pode ser afastada; o íon de m/e 285 é o dímero protonado.

FIGURA 4.12. Espectro de massa da pentanona-3. Energia eletrônica: 15 eV; pressão: $3,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; oscilador marginal: 122,2 kHz.

FIGURA 4.13. Espectro de massa da 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3. Energia eletrônica: 15 eV; pressão: $3,5 \cdot 10^{-5}$ Torr; oscilador marginal: 75,0 kHz. A escala de massa foi interrompida para facilidade de registro do espectro.

Reações análogas às escritas acima são observadas em aldeídos. Assim, etanol forma $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{CHO})$ (m/e 87). Também forma o dímero protonado (m/e 89), mas ambos os íons são menos abundantes do que em qualquer uma das cetonas estudadas. Benzaldeído forma o íon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})$ (m/e 211), muito pouco intenso. (Neste caso o pico do dímero protonado, m/e 213, é mais intenso.) Deve-se mencionar que no caso da acetofenona a reação que conduz à formação do íon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$ (m/e 225) é muito mais lenta que nas outras cetonas. Os aldeídos fragmentam em maior extensão que as cetonas e no benzaldeído, por exemplo, são formados os fragmentos C_6H_5^+ e C_6H_6^+ sendo que C_6H_5^+ reage, dando origem a um íon de m/e 155; o produto neutro dessa reação provavelmente é CO.

Nas reações de acetilação escritas acima, surge a questão da procedência do radical R., o produto neutro dessas reações. Este problema¹⁰⁰ foi resolvido com a mistura de acetona e acetona perdeuterada, um espectro da qual está na FIGURA 4.14.; este foi obtido com modulação de energia eletrônica a uma pressão total de $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr, sendo aproximadamente iguais as pressões parciais das duas cetonas. Aparecem todos os íons acetilados possíveis, a saber, de m/e 101, 104, 107 e 110, isto é, $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$, $\text{CD}_3\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$, $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{CD}_3\text{COCD}_3)$ e $\text{CD}_3\text{CO}^+(\text{CD}_3\text{COCD}_3)$. Também aparecem os seis dímeros protonados possíveis. Na FIGURA 4.15. estão quatro espectros de ressonância dupla, obtidos com modulação do oscilador de ressonância dupla, nos quais foram observados respectivamente os íons de m/e 101, 104, 107 e 110 e a frequência do segundo oscilador foi varrida numa região tal que os íons de m/e 58 ($\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$) e 64 ($\text{CD}_3\text{COCD}_3^+$) fossem acelerados; esses são os únicos possíveis precursores dos quatro íons acetilados. O primeiro espectro mostra

FIGURA 4.15. Espectros de ressonância dupla da mistura de acetona e acetona- d_6 . Energia eletrônica: 20 eV; pressão total: $7,7 \cdot 10^{-6}$ Torr (pressões parciais iguais); oscilador marginal: 153,6 kHz; amplitude de oscilação do oscilador de ressonância dupla: pulsada entre 0 e 10 mV. São observados respectivamente os íons de m/e: a) 101, b) 104, c) 107 e d) 110.

A situação é análoga no caso do íon de m/e 107, formado preferencialmente pelo íon de m/e 58. Como esperado, o íon de m/e 110 provém apenas do íon de m/e 64. As reações que têm como produto os íons de m/e 104 e 107 evidenciam que é um dos grupos metila do íon reagente, e não da molécula neutra, a espécie preferencialmente eliminada na reação. Várias experiências de ressonância dupla desse tipo, realizadas com misturas de acetona e acetona-d₆ em várias proporções, mostraram que a probabilidade de o radical metila provir do íon é aproximadamente o dobro da probabilidade de provir da molécula neutra. É possível que na realidade o mecanismo seja um só (vide seção 4.6.3.), isto é, que o radical metila tenha sua origem sempre no íon, podendo o íon, que finalmente fragmenta, ser formado durante a colisão dos reagentes, através de uma reação de transferência de carga rápida. Resultados idênticos foram obtidos com misturas de acetona e pentanona-3, CH₃COCH₃ e C₂H₅COC₂H₅, onde foram observados os íons acilados de m/e 101, 115, 129 e 143.

Duas estruturas foram propostas para os íons acilados nas cetonas, após ter-se verificado que o radical alquila provém do íon. No caso da acetona, foram propostos os mecanismos:

(A)

(B)

A estrutura B corresponde à cetona ligada por ponte de hidrogênio à acetona. Cetona é um produto de processos de fragmentação em espectroscopia de massa bastante favorável¹³⁸ e essas estruturas com pontes de hidrogênio são comuns como produtos de reações entre íons e moléculas.¹³⁹ Porém, a experiência com a 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3 (m/e 227, FIGURA 4.13.) excluiu a possibilidade da existência da estrutura B, pois, em princípio, para que esta estrutura fosse possível, a cetona teria que admitir uma forma enólica, o que não se dá com a 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3. O mecanismo de reação deve ser o mesmo em todas as cetonas, pois as reações ocorrem a velocidades comparáveis.

Interessante é ver o que acontece em cetonas de radicais alquila diferentes. Por exemplo, na butanona observa-se apenas o produto de m/e 115 e não o de m/e 129, a pressões menores que $9 \cdot 10^{-5}$ Torr, nas condições de ressonância ciclotrônica de íons.

Porém, o íon de m/e 129 ser obtido em misturas de butanona e pentanona-3:

A situação é análoga na 3,3-dimetilbutanona onde apenas $\text{CH}_3\text{CO}^+ [\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3]$ (m/e 143) é formado e não $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}^+ [\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3]$ (m/e 185). Na acetofenona, se bem que neste caso a reação é mais lenta, só se observa $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$ (m/e 225) e não $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$ (m/e 163). O aparecimento de apenas um dos possíveis íons, sendo, porém, possível obter o outro íon através de misturas de cetonas, sugere que fatores dinâmicos desempenhem um papel preponderante na reação.

Apesar do número limitado de casos examinados, é possível perceber uma analogia entre a formação de produtos iônicos acilados em cetonas e a fragmentação desses compostos em espectroscopia de massa convencional:¹⁰⁴ No produto acilado encontra-se sempre o grupo RCO^+ que predomina no espectro de massa de alta energia eletrônica (vide seção 4.1.). Assim, na FIGURA 4.11. (butanona), observa-se que o pico do íon $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$ (m/e 57) é mais intenso que o do íon CH_3CO^+ (43) a 12,0 eV, ocorrendo o contrário já a 15,0 eV. O íon acilado da butanona é o que contém o grupo CH_3CO^+ . A situação é a mesma na 3,3-dimetilbutanona, onde $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}^+$ tem o potencial de aparecimento menor, sendo que, a energias eletrônicas bem acima do potencial de ionização da molécula, CH_3CO^+ predomine; este é o grupo que se liga à cetona na reação entre o íon molecular da cetona e a molécula neutra. Na acetofenona o principal fragmento no espectro de massa é $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ observando-se $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$ e não $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$. Semelhanças entre produtos de reações entre íons e moléculas e processos de fragmentação em espectroscopia de massa podem ser esperadas no caso, pois a reação corresponde a uma fragmentação do íon molecular, induzida pela molécula neutra.

Misturas de cetonas duas a duas revelaram aspectos interessantes da estabilidade relativa dos íons em estudo. Por exemplo, na mistura de acetona e butanona apareceram $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ e $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)$. Este último íon, além de ser produzido diretamente a partir dos íons moleculares de acetona e butanona, o é também através da reação

o que foi mostrado por ressonância dupla. A reação no sentido oposto não foi detectada. Portanto, houve a transferência do grupo CH_3CO^+ da molécula da acetona para a molécula da butanona e, da maneira como é definida a afinidade protônica (seção 5.1.),

¹³⁷ pode ser definida uma afinidade acílica, dizendo-se então que butanona tem afinidade acílica maior que acetona. A afinidade acílica relativa, determinada em misturas de acetona, butanona e pentanona-3, aumenta na ordem $\text{CH}_3\text{COCH}_3 < \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 < \text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$. Isto é análogo à ordem de afinidades protônicas (vide a sequência 5.9.).

Nos espectros de butanona, pentanona-3, 3,3-dimetilbutanona e 2,2,4,4-tetrametilpentanona-3 há picos correspondentes a verdadeiros dímeros dessas cetonas (além dos dímeros protonados). Esse dímero não foi detectado na acetona a pressões menores que $9 \cdot 10^{-5}$ Torr; nas outras cetonas aparecem ao redor de $2 \cdot 10^{-5}$ Torr. É esse o íon chave na elucidação do mecanismo da formação dos íons acilados, como será visto na seção 4.6.3.

As FIGURAS 4.10., 4.16., 4.17. e 4.18. referem-se respectivamente a acetona, butanona, pentanona-3 e 3,3-dimetilbutanona. Representam a variação das correntes iônicas das espécies observadas em ressonância ciclotrônica de íons com a pressão. No caso da acetona foram incluídos todos os íons; nos outros casos foram incluídas apenas as curvas de produtos iônicos e não as de íons reagentes. Não foram considerados os picos dos íons que contêm carbono-13. Observa-se nestas figuras que nas diversas cetonas o comportamento dos íons correspondentes é semelhante.

4.6.2. Cetonas com hidrogênios γ

As cetonas desse tipo examinadas foram pentanona-2, hexanona-2 e heptanona-3. Seus espectros são um pouco mais complicados que os das outras cetonas. Em primeiro lugar, o íon molecular sofre um rearranjo de McLafferty (reação 4.2.), dando origem a íons de m/e 58, 58 e 72, respectivamente, nas cetonas

FIGURA 4.16. Correntes iônicas relativas dos produtos iônicos em butanona em função de pressão:

(O) $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$, (□) $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)$,
 (Δ) $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2^+$, (▽) $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2\text{H}^+$.

FIGURA 4.17. Correntes iônicas relativas dos produtos iônicos em pentanona-3 em função de pressão:

(O) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$, (□) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)$,
 (Δ) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)_2^+$, (▽) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)_2\text{H}^+$.

FIGURA 4.18. Correntes iônicas relativas dos produtos iônicos em 3,3-dimetilbutanona, em função de pressão: (O) $(CH_3COC(CH_3)_3)H^+$, (□) $CH_3CO^+(CH_3COC(CH_3)_3)$, (Δ) $(CH_3COC(CH_3)_3)_2^+$, (▽) $(CH_3COC(CH_3)_3)_2H^+$.

relacionadas acima. O interessante é que o principal produto de condensação nessas cetonas corresponde à adição do produto do rearranjo de McLafferty à cetona neutra, se bem que o produto do rearranjo não reaja diretamente, mas sim, o íon molecular. Assim, na pentanona-2 ocorre a reação:

m/e 144

Na hexanona-2 é formado o íon de m/e 158 e na heptanona-3, o de

m/e 186, em reações análogas.

Na FIGURA 4.19. tem-se um espectro da pentanona-2, obtido a $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr, onde aparecem os íons CH_3CO^+ (m/e 43),

FIGURA 4.19. Espectro de massa da pentanona-2. Energia eletrônica: 15 eV; pressão: $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; oscilador marginal, 114,1 kHz.

$\text{CH}_3\text{COHCH}_2^+$ (58, proveniente do rearranjo de McLafferty), $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ (71), $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7^+$ (86), $(\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7)\text{H}^+$ (87), o íon de m/e 144, mencionado acima, o dímero (172) e o dímero protonado (173). A pressões maiores que $6 \cdot 10^{-5}$ Torr aparece o íon de m/e 157, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7)$, um produto de acilação, análogo aos observados nas cetonas sem hidrogênios γ . Na FIGURA 4.20. tem-se a variação da corrente iônica dos produtos formados em reações entre íons e moléculas da pentanona-2 em função da pressão. A abundância do produto de condensação envolvendo rearranjo de McLafferty (m/e 144) passa por um máximo e o seu desapareci -

FIGURA 4.20. Correntes iônicas relativas dos produtos iônicos em pentanona-2, em função de pressão:

- (O) $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{H}^+$ (m/e 87),
- (◊) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ (m/e 144),
- (◻) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ (m/e 157),
- (Δ) $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$ (m/e 172),
- (▽) $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ (m/e 173)

As escalas dos íons de m/e 87 e 173 são as da esquerda.

mento está aparentemente relacionado com o aparecimento do íon acilado (m/e 157).

A situação da pentanona-2 não difere da de hexanona-2 e heptanona-3. É interessante relacionar os produtos de acilação dessas três cetonas, que, porém, só estão presentes a pressões mais elevadas que nas cetonas sem hidrogênios γ . Esses produtos são respectivamente: $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7)$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9)$ e $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_4\text{H}_9)$, nas condições experimentais empregadas

não foram encontrados os produtos envolvendo o outro grupo RCO^+ das respectivas cetonas. Portanto, se a analogia entre a formação desses íons e a fragmentação em espectroscopia de massa usual for válida, ocorre aqui justamente o contrário do que nas cetonas sem hidrogênios γ : na formação de $\text{RCO}^+(\text{RCOR}')$ é adicionado à cetona o grupo RCO^+ que constitui o íon menos abundante no espectro de massa de energia eletrônica bem acima do potencial de ionização do composto. Na heptanona-3 não se forma $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_4\text{H}_9)$, mas esse íon pode ser obtido, misturando essa cetona com a pentanona-3. Isto é análogo ao caso das cetonas sem hidrogênios γ : o produto de acilação não observado diretamente numa cetona com radicais alquila diferentes pode ser obtido na mistura de duas cetonas apropriadas.

4.6.3. Mecanismo das reações de acilação

A dependência de pressão das reações de acilação em cetonas sem hidrogênios γ mostra que a abundância dos íons acilados aumenta na região de 10^{-6} Torr e se torna constante a partir de aproximadamente $2 \cdot 10^{-5}$ Torr. Ao mesmo tempo, um dímero, que porém não é estabilizado na acetona, aparece acima de $2 \cdot 10^{-5}$ Torr e aumenta continuamente com pressão (FIGURAS 4.16 a 4.18.). Tal comportamento sugere que essas reações procedem através de um dímero excitado que, a baixas pressões, dissocia unimolecularmente, de maneira análoga a íons moleculares excitados e, a altas pressões é estabilizado ao colidir com outra molécula neutra.

Estas considerações permitem propor uma sequência de reações nas cetonas sem hidrogênios γ , dada abaixo. A fim de facilitar a representação, foram adotados os seguintes símbolos: $\underline{M}$ indica a molécula neutra da cetona e $\underline{M}^+$, o íon molecular corres-

pondente; F'^{+} e F''^{+} são fragmentos do tipo RCO^{+} ; MH^{+} é a molécula protonada e M_2H^{+} , o dímero protonado; M_2^{+} é o dímero, que, quando excitado, é representado por $(M_2^{+})^{*}$; A^{+} é o íon acilado do tipo $RCO^{+}(RCOR')$. Os produtos neutros geralmente não estão especificados.

Segundo esse esquema, é formado um dímero excitado, que pode decompor, fornecendo novamente os reagentes, ou, o íon acilado; eventualmente pode também ser responsável pela formação da molécula protonada (terceira reação), mas este íon também pode ser formado diretamente a partir do íon molecular (quinta reação). A quarta reação representa a estabilização do dímero excitado. Nes

te esquema cinético supõe-se que valham condições de estado estacionário para o dímero excitado, isto é,

$$\frac{d(M_2^+)^*}{dt} = 0$$

Logo,

$$(M_2^+)^* = \frac{k_1 (M) (M^+)}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M)}$$

Nestas equações (M) representa a concentração da cetona (moléculas . cm⁻³) e as outras quantidades entre parênteses representam as respectivas correntes iônicas (íons . s⁻¹). As equações cinéticas de formação do íon acilado e do dímero são, respectivamente:

$$\frac{d(A^+)}{dt} = k_2 (M_2^+)^*$$

$$\frac{d(M_2^+)}{dt} = k_4 (M) (M_2^+)^*$$

Logo,

$$(A^+) = \frac{\frac{k_1 k_2 (M^+)_0}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M)}}{k_1 + k_5 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M)}} \left\{ 1 - e^{-(k_1 + k_5 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M)}) (M) t} \right\}$$

$$(M_2^+) = \frac{\frac{k_1 k_4 (M) (M^+)_0}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M)}}{k_1 + k_5 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M)}} \left\{ 1 - e^{-(k_1 + k_5 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M)}) (M) t} \right\}$$

$(M^+)_{\text{O}}$ é a velocidade de formação (íons. s^{-1}) de íons moleculares no filamento ($t = 0$). Estas expressões são análogas à 2.24, mas válidas para um esquema cinético específico (é fácil perceber a que equivalem no presente caso k_j e $\sum_j k_j$ da equação 2.24.). Substituindo estas expressões por $C(t)$ na equação 2.25., efetuando as integrações aí indicadas e a expansão das exponenciais, obtêm-se expressões análogas à equação 2.31. (rearranjadas agora):

$$I_{A^+} = \frac{q^2 E_1^2 (M^+)_{\text{O}} (M) m_{A^+} k_1 k_2 (t'^2_{M^+} - t^2_{M^+})}{8m_{M^+}^2 \xi_{A^+} (k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M))} \quad (4.13.)$$

$$I_{M_2^+} = \frac{q^2 E_1^2 (M^+)_{\text{O}} (M)^2 m_{M_2^+} k_1 k_4 (t'^2_{M^+} - t^2_{M^+})}{8m_{M^+}^2 \xi_{M_2^+} (k_{-1} + k_2 + k_3 + k_4 (M))} \quad (4.14.)$$

Estas expressões dão as intensidades dos picos do íon acilado e do dímero nos espectros de ressonância ciclotrônica de íons de cetonas. Para comparar estas intensidades com as curvas das FIGURAS 4.16. e 4.17., é preciso dividi-las pela massa dos respectivos íons e pela soma das expressões correspondentes de todos os íons da cetona em questão, para obter correntes iônicas relativas.

É interessante verificar o que se dá com I_{A^+} e $I_{M_2^+}$ nos limites de baixa e alta pressão. A pressão é dada pelo fator (M) . Quando é baixa, pode-se supor que no denominador das equações 4.13. e 4.14. $k_{-1} + k_2 + k_3 \gg k_4 (M)$; então I_{A^+} depende linearmente da pressão e $I_{M_2^+}$, quadraticamente. No limite de pressões

muito altas, pode-se considerar $k_{-1} + k_2 + k_3 \ll k_4(M)$; então $I_A +$ se torna independente da pressão pois (M) é cancelado, e $I_{M_2} +$ passa a variar linearmente com a pressão. As FIGURAS 4.10. e 4.16. a 4.18. mostram que as curvas em função de pressão dos íons acilados de acetona (m/e 101), butanona (m/e 115), pentanona-3 (m/e 143) e 3,3-dimetilbutanona (m/e 143) realmente são paralelas ao eixo de pressão a pressões maiores que $4 \cdot 10^{-5}$ Torr. No caso de butanona, pentanona-3 e 3,3-dimetilbutanona a corrente iônica relativa dos dímeros (m/e 144, 172 e 200, respectivamente) aumenta linearmente com a pressão a pressões maiores que $4 \cdot 10^{-5}$ Torr (no caso da acetona o dímero não é estabilizado). Estes resultados estão em excelente concordância com o que foi deduzido acima para o limite de pressão alta e, portanto, os resultados dos estudos em função de pressão em cetonas estão de acordo com o esquema cinético proposto, ou seja, com a idéia de um dímero intermediário nas reações de acilação.

O tempo de vida do dímero intermediário excitado pode ser estimado, tomando a razão entre a corrente iônica relativa do íon acilado a uma pressão baixa e o valor limite dessa corrente, usando a equação 4.13.

$$\frac{I_A + (\text{pressão baixa})}{I_A + (\text{pressão alta})} = \frac{k_4(M)}{k_{-1} + k_2 + k_3}$$

A quantidade (M) refere-se à concentração (moléculas $\cdot \text{cm}^{-3}$) da cetona à pressão baixa considerada. Pelo esquema cinético proposto, k_4 é a constante de velocidade de colisão de dímeros excitados com moléculas da cetona. A TABELA 4.4. mostra que essas constantes estão todas ao redor de $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, no caso dos íons da acetona. Como as larguras dos picos dos íons de butanona, pentanona-3 e 3,3-dimetilbutanona

são comparáveis às da acetona e como de qualquer maneira só interessa a ordem de grandeza do tempo de vida do dímero, uma vez que não se têm dados de pressão muito bons (trata-se de experiências realizadas com a pressão lida no controle da bomba iônica), k_4 pode ser considerado igual a $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ em todos os casos. k_{-1} , k_2 e k_3 referem-se a decomposições unimoleculares do dímero excitado e, portanto, o inverso da soma dessas constantes, $1/(k_{-1} + k_2 + k_3)$, é o tempo de vida desse dímero. Tomando valores de I_A (pressão baixa) no intervalo de pressão de $0,10$ a $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr nos casos de acetona, butanona, pentanona-3 e 3,3-dimetilbutanona, obtém-se sempre um tempo de vida do intermediário excitado ao redor de 2 ms. Este valor parece um pouco alto demais, pois constitui fração apreciável do tempo de permanência de íons em geral na cela de ressonância ciclotrônica de íons (3 a 5 ms). Portanto, esses intermediários seriam detectados pelo oscilador marginal e, indistinguíveis dos dímeros estabilizados. Mesmo que as reações ocorressem da maneira proposta no esquema cinético, os resultados de ressonância ciclotrônica de íons seriam outros, pois os fenômenos ocorreriam numa escala de tempo inadequada a essa técnica. Como os resultados são qualitativamente compatíveis com o esquema cinético sugerido, mas não quantitativamente, é provável que o valor demasiadamente elevado do tempo de vida do intermediário tenha sido obtido por causa de um erro um tanto grande no valor absoluto da pressão.

Os estudos relatados nesse capítulo mostram que a auto-acilação iônica de cetonas em fase gasosa ocorre pela reação do íon molecular e se dá através de um complexo intermediário iônico. A dependência de pressão dessas reações no intervalo de 10^{-6} a 10^{-4} Torr mostra que esse intermediário, um dímero, pode

ser estabilizado a pressões superiores a 10^{-5} Torr num espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons. Acetona é o único caso em que o dímero não é detectado nas pressões mais elevadas. A decomposição do complexo intermediário segue, em geral, o caminho de fragmentação predominante de cetonas em espectroscopia de massa. Essa analogia e o tempo de vida aparentemente longo do intermediário sugerem que a teoria do quase-equilíbrio de espectros de massa (seção 3.2.2.1.) seja aplicável à distribuição de produtos dessas reações. A decomposição do intermediário excitado em produto acilado e radical neutro aparentemente se dá antes de a carga se deslocar no intermediário, pois é o íon molecular que fragmenta preferencialmente na reação de acilação. Na seção 4.6.1. foi mencionado brevemente que aldeídos também sofrem a reação de auto-acilação; será mencionado no capítulo 6 que alguns ácidos e ésteres também reagem dessa maneira. Assim, parece que a reação de acilação é um processo bastante geral.

5. BASICIDADE DE ÁCIDOS, ÁLCOOIS E ÉSTERES SIMPLES

Durante o estudo de reações de esterificação e transesterificação (a serem relatadas no capítulo 6), surgiu a necessidade de conhecer as basicidades dos reagentes envolvidos. Como esses dados não se encontravam na literatura, partiu-se para a obtenção dos mesmos. Disso resultou publicação no Journal of The Chemical Society de Londres.¹⁴⁰ Se bem que não relaciona das com as reações de esterificação, também foram incluídas nas experiências concernentes à basicidade algumas das cetonas mencionadas no capítulo 4, a fim de mostrar algumas generalidades quanto à basicidade de compostos carbonílicos. Tais informações constituem uma etapa essencial na compreensão dos princípios que governam a química dos íons desses compostos em fase gasosa e dos fatores que contribuem para a estabilização de um próton em compostos carbonílicos. Também é possível obter grandes termodinâmicas, por exemplo, o calor de formação de certas espécies iônicas, o que por sua vez permite calcular os calores de reação de processos em que esses íons intervêm. Como foi visto na seção 3.1., os efeitos de estrutura molecular e eletrônica sobre a basicidade só podem ser analisados corretamente, se dados de fase gasosa estiverem à disposição, pois nas fases condensadas efeitos de solvatação muitas vezes mascaram as propriedades intrínsecas dos compostos.

Por isso os presentes estudos através de ressonância ciclotrônica de íons são de relevância bastante grande e, realmente, tem-se notado uma concentração de esforços de outros pesquisadores na medição de basicidades em fase gasosa, usando

vários instrumentos, tais como espectrômetros de massa com fonte de alta pressão,¹⁴¹⁻¹⁴³ a técnica de "flowing afterglow",¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ além de ressonância ciclotrônica de íons.^{2,72,147-150}

5.1. Afinidade protônica

Define-se afinidade protônica de um composto A como a variação de entalpia, com o sinal trocado, da reação

A variação de energia livre correspondente é a basicidade de A.

Como reações de transferência de próton em fase gasosa se dão com energia de ativação desprezível,¹⁵¹ a observação de um processo como

é interpretado como uma indicação de que a afinidade protônica de B é maior do que a de A (ou igual); $AP(B) \geq AP(A)$. Isto permite determinar ordens de basicidade relativa: comparando os compostos A e B, conclui-se, por exemplo, que a afinidade protônica de B é maior que a de A; em seguida, comparando B com um outro composto C, obtém-se, por exemplo, que a afinidade protônica de C é maior que a de B. Isto permite escrever a ordem decrescente de basicidades: $C > B > A$. Se as afinidades protônicas de A e C forem conhecidas, obtidas através de algum outro método, é possível chegar a um valor numérico para a afinidade protônica de B, dentro de certos limites, que dependem da diferença de afinidades protônicas de C e A.

Os valores numéricos que essa técnica fornece têm um erro de ± 2 a ± 5 kcal/mol, dependendo dos compostos usados na com

paração.¹⁴³ Obter experimentalmente valores absolutos de afinidades protônicas é muito difícil,^{152,153} mas foi desenvolvida uma experiência⁵⁸ que reduz esses erros para $\pm 0,2$ kcal/mol precisando-se, porém, ainda de um composto de referência. Trata-se de estudar a reação 5.2., escolhendo as moléculas neutras adequadamente, de maneira que a variação de energia livre (ΔG) do processo seja pequena e assim uma situação de equilíbrio seja alcançada nas condições reinantes numa cela de ressonância ciclotrônica de íons; em outras palavras, procura-se fazer com que, no processo 5.2., a reação indicada e a reação no sentido inverso ocorram ambas com a mesma velocidade nas pressões baixas e com os tempos de reação curtos típicos em espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons. Experimentalmente procede-se da seguinte maneira: A pressão total da mistura das substâncias A e B é elevada progressivamente, até que as intensidades relativas dos sinais de AH^+ e BH^+ permaneçam constantes. Medem-se as intensidades desses sinais, (AH^+) e (BH^+) , e calcula-se a constante de equilíbrio,

$$K = \frac{(BH^+)}{(AH^+)} \frac{(A)}{(B)}$$

onde (A) e (B) são as pressões parciais das substâncias A e B. A variação de energia livre é dada por

$$\begin{aligned}\Delta G &= - RT \ln K \\ &= - 1,38 \log K\end{aligned}$$

para uma temperatura ao redor de 298 K (ΔG em kcal/mol). A afinidade protônica é definida em termos de uma variação de entalpia.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Portanto, para calculá-la seria necessário conhecer a variação

de entropia no processo, a qual, contudo, é admitida como sendo zero nessas reações de transferência de próton.⁵⁸ Logo, obtém-se a diferença de afinidades protônicas dos dois compostos.

$$\Delta G \approx \Delta H = AP(A) - AP(B)$$

Para chegar na condição de equilíbrio é em geral necessário elevar a pressão até talvez $2 \cdot 10^{-4}$ Torr, o que corresponde a 40 colisões de um íon com moléculas neutras na cela de ressonância ciclotrônica de íons. Nessas pressões altas surge em muitos casos um problema, que é o da formação de dímeros protonados a partir das moléculas protonadas, exemplificada pela equação

No capítulo 4 foram estudados dímeros desse tipo nos sistemas das cetonas. As moléculas protonadas podem entrar ainda em outras reações (veja o caso dos álcoois, capítulo 6), mas de qualquer forma há um consumo das espécies protonadas em reações paralelas, diferentes das do equilíbrio em questão, o qual, em consequência, nunca é atingido. Por isso o método até aqui descrito limita-se aos sistemas em que os íons moleculares protonados não reagem para dar íons terciários. Há no entanto outra maneira de conseguir o número suficiente de colisões para haver equilíbrio: em vez de aumentar a pressão, aumenta-se o tempo. Isto pode ser feito com a cela de aprisionamento (seção 2.4.1.) em conjunto com a técnica de operação pulsada. Registram-se separadamente as intensidades de AH^+ e BH^+ em função do tempo, como descrito em 2.4.3., até as duas curvas nivelarem, isto é, as intensidades não variarem mais. Calcula-se K como indicado acima. A vantagem é que é possível trabalhar a pressões baixas (10^{-6} Torr), nas quais dímeros protonados não são estabilizados. Porém, quando os íons moleculares protonados intervêm em outras reações

bimoleculares rápidas, também com essa técnica não é possível obter resultados, pois as curvas de intensidade do sinal em função do tempo não nivelam.

Nessas medidas de equilíbrio a diferença de afinidades protônicas dos dois compostos examinados não deve exceder 3 kcal/mol. Isto corresponde a uma constante de equilíbrio já maior que 100, o que é em princípio o máximo que se pode medir com certa precisão. Corresponde a preparar a amostra gasosa com as pressões parciais de A e B na proporção 10 : 1 e medir uma relação de intensidades de sinais de BH^+ e AH^+ de 10 : 1.

Este método tem sido bastante empregado,^{58,60} principalmente para medir basicidades relativas de compostos nitrogenados, cujos íons moleculares protonados geralmente não são muito reativos. Costuma-se obter diferenças de basicidade numa série de compostos, comparando, por exemplo, A com B e B com C; também se compara, se possível, diretamente A com C, para ver se a diferença de basicidade entre A e C medida, concorda com a computada a partir das diferenças entre A e B e entre B e C. Geralmente obtém-se uma concordância de $\pm 0,2$ kcal/mol.

A afinidade protônica relaciona-se com outras grandezas termodinâmicas, o que pode ser visto pelo seguinte ciclo:

onde AP é a afinidade protônica, PI, o potencial de ionização e AH, a afinidade por hidrogênio, sempre da espécie indicada entre parênteses. O ciclo mostra que

$$AP(A) = -PI(A) + PI(H) + AH(A) \quad (5.4.)$$

Um ciclo análogo para a molécula B permite expressar o calor da reação 5.2. como

$$\begin{aligned} \Delta H &= AP(A) - AP(B) \\ &= PI(B) - PI(A) + AH(A) - AH(B) \end{aligned} \quad (5.5.)$$

O significado dessa equação será visto mais adiante.

Medida a afinidade protônica de uma espécie A, ou seja, o calor da reação 5.1., pode-se obter o calor de formação do íon AH^+ , desde que se conheça o calor de formação da molécula neutra A; o calor de formação de H^+ é 366 kcal/mol.¹⁵⁴

$$\Delta H_f(AH^+) = -AP(A) + \Delta H_f(A) + \Delta H_f(H^+) \quad (5.6.)$$

5.2. Basicidades relativas

Foi determinada a ordem de basicidade de alguns álcoois, ácidos, ésteres e cetonas, usando a técnica descrita na seção anterior, ou seja, verificando em que sentido se dá a reação

Se a reação ocorre espontaneamente da esquerda para a direita, a basicidade de B é maior que a de A e, se ocorre da direita para a esquerda, a basicidade de A é maior que a de B. Desta forma, comparando as substâncias aos pares, foi possível estabelecer uma ordem de basicidade.

A espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons permite facilmente verificar em qual sentido se dá a reação acima, através da técnica de ressonância dupla, que foi discutida na

seção 2.3.4.2. Trata-se de observar, por exemplo, o íon BH^+ com o oscilador marginal na frequência adequada para isso e, ao mesmo tempo, irradiar o íon AH^+ com o oscilador de ressonância dupla, que deve ter uma frequência tal, que AH^+ esteja em ressonância no campo magnético adequado para a observação de BH^+ . Esta frequência é, usando a fórmula 2.3.:

$$\nu_2 = \frac{m_1}{m_2} \nu_1$$

onde ν_2 é a frequência do oscilador de ressonância dupla, ν_1 , a do oscilador marginal, m_1 é a massa do íon BH^+ em unidades atômicas e m_2 a de AH^+ , em unidades atômicas. Se for observado um sinal de ressonância dupla negativo, o que equivale a um decréscimo na intensidade do sinal de BH^+ , a reação é exotérmica da esquerda para a direita e deve ocorrer espontaneamente nesse sentido (vide seção 2.3.4.2.). Logo, $AP(B) > AP(A)$. Em seguida inverte-se o procedimento, ou melhor, observa-se AH^+ e irradia-se BH^+ , acelerando-o. Se na primeira parte da experiência um sinal negativo foi observado, várias possibilidades existem agora. Pode ser observado um sinal negativo também, o que significa que na realidade a reação é praticamente termoneutra, ou seja, a afinidade protônica de A é quase igual à de B; neste caso não é possível dizer qual delas é maior e encontrou-se um sistema adequado para realizar um estudo de equilíbrio, como descrito na seção anterior. Se na experiência de ressonância dupla for observado um sinal positivo, a reação é endotérmica da direita para a esquerda e o segundo oscilador forneceu a energia correspondente à endotermicidade, de modo a fazer a reação ir nesse sentido, levando a um aumento na intensidade do sinal de AH^+ . Esta é uma situação um tanto confortante (sinal negativo num sentido, positivo noutro), pois permite afirmar com bastante certeza que

$AP(B) > AP(A)$, como ainda será visto melhor mais abaixo. Pode também não ser observado sinal de ressonância dupla algum; neste caso a reação também é endotérmica da direita para a esquerda, mas não é possível fazer ela ir nesse sentido, acelerando BH^+ . Conclui-se que $AP(B) > AP(A)$.

Foi mencionado na seção 2.3.4.2. que a experiência de ressonância dupla está sujeita a ser invalidada por efeitos instrumentais, se não forem tomadas algumas precauções.³⁹ O principal problema que eventualmente surge, é o de íons serem ejetados da cela ao aplicar o segundo oscilador, o que geralmente faz com que se observe um sinal de ressonância dupla negativo (vide seção 2.3.4.2.). Por isso um sinal negativo nos dois sentidos de reação é suspeito. O problema é reduzido, empregando campos de irradiação baixos. Também é conveniente trabalhar a correntes de emissão e pressões baixas, para ter poucos íons na cela e evitar os efeitos associados com cargas espaciais elevadas. A não observação de um sinal obviamente sempre pode em princípio decorrer de algum problema; por isso a obtenção de sinal negativo num sentido e positivo noutro, é o resultado de ressonância dupla mais seguro.

Além dessas dificuldades com a ressonância dupla, há outra crítica¹⁵⁵ em relação à determinação de afinidades protônicas na base da ocorrência ou não-ocorrência de reações: existe a possibilidade de que a reação se dê, não pelo motivo de ser exotérmica, mas pelo fato de o íon reagente estar num estado excitado ou possuir excesso de energia cinética. Essa possibilidade pode ser reduzida, realizando experiências em função de pressão.¹⁵¹ Registram-se as intensidades dos picos dos íons AH^+ e BH^+ (processo 5.7.) numa dada pressão total, com dadas pressões parciais de A e B; em seguida aumenta-se a pressão total, mantendo a ra-

zão entre as pressões parciais de A e B, e registram-se novamente as intensidades e assim por diante. Se a reação se dá preferencialmente da esquerda para a direita, com aumento da pressão, a intensidade do sinal de BH^+ aumenta em relação à do sinal de AH^+ . Isto porque a pressões mais elevadas é maior o número de colisões entre íons e moléculas, de modo que o sistema indicado pelo processo 5.7. chega mais próximo à situação de equilíbrio, o qual está deslocado no sentido do íon protonado da molécula mais básica. Deve-se lembrar que na mistura das substâncias neutras A e B, quando o tempo de reação é pequeno ou a pressão é baixa, as espécies protonadas AH^+ e BH^+ são em geral formadas principalmente pelos íons moleculares de A e B ou por fragmentos dos mesmos, através de reações de transferência de próton. Quando o tempo de reação aumenta, ou a pressão, o número de colisões dos produtos AH^+ e BH^+ com moléculas neutras se torna apreciável; ocorrem reações de transferência de próton desses íons para as moléculas, mas obviamente no sentido exotérmico; assim o íon protonado da molécula mais básica é formado preferencialmente, às custas do outro íon protonado, cujo sinal diminui em relação ao do primeiro. A vantagem de aumentar a pressão reside no fato de que também aumenta o número de colisões não reativas; nessas condições os íons relaxam qualquer excesso de energia e os processos observados são característicos de íons no estado fundamental, com energia cinética térmica. Para afastar a possibilidade de estar observando íons excitados, é importante que a atribuição de afinidades protônicas também se baseie em gráficos de abundâncias dos íons protonados em função de pressão.

Todavia, dependendo do sistema, também esses estudos em função de pressão têm seus inconvenientes. Como mencionado na seção 5.1., quando o número de colisões aumenta, são estabele-

zados dímeros protonados (vide reação 5.3.), que são espécies formadas com excesso de energia e que necessitam de uma colisão para relaxarem essa energia para não decomporem imediatamente. Então, considerando o processo 5.7., a intensidade do sinal de BH^+ aumenta ao aumentar a pressão, se B for mais básico que A. Porém, se BH^+ formar um dímero BHB^+ a pressões elevadas, haverá consumo de BH^+ e a intensidade do sinal correspondente a BH^+ poderá até diminuir em relação à do sinal de AH^+ , fazendo crer que A é mais básico que B.

Pelo exposto acima conclui-se que ordens de basicidade devem ser obtidas através de experiências de ressonância dupla, tomando as devidas precauções, isto é, trabalhando com campos de irradiação fracos e correntes de emissão baixas. Estas experiências devem ser complementadas por estudos em função de pressão, tendo-se a necessária cautela ao analisar os resultados, ou seja, é necessário conhecer todas as reações que ocorrem no sistema da mistura de A com B. Além disso, se for concluído que a ordem de basicidade dos compostos A, B e C é, por exemplo $A > B > C$, porque ao comparar A com B e B com C foi obtido $A > B$ e $B > C$, também é conveniente comparar diretamente A com C, para que se tenha certeza de não encontrar uma inconsistência do tipo $A > B > C, A < C$. Na seção 5.4. todos os casos estudados serão examinados separadamente, mostrando-se os problemas de cada um com mais detalhe.

5.3. Parte experimental

O espectrômetro usado foi descrito no capítulo 4 e aqui só serão mencionadas as condições experimentais particulares às experiências concernentes às basicidades. A energia eletrônica geralmente foi de 15 eV; algumas vezes foram usadas energias maiores

(até 45 eV), a fim de verificar se isto poderia causar alguma alteração nos resultados. Foi usada sempre a corrente de emissão mínima compatível com uma relação sinal/ruído razoável; essa corrente, entretanto nunca excedeu 0,20 μA , tentando-se trabalhar, sempre que possível com 0,05 μA . Nas experiências de ressonância dupla o nível de oscilação do segundo oscilador foi geralmente mantido abaixo de 10 mV/cm; algumas vezes foi aumentado, para eventualmente achar um sinal muito fraco.

Os estudos em função de pressão foram conduzidos basicamente do seguinte modo: As duas substâncias foram introduzidas separadamente na câmara de análise, usando as duas entradas do espectrômetro. Geralmente foram obtidos pontos (intensidades dos picos dos íons moleculares protonados) a quatro pressões totais diferentes, uma sendo sempre o dobro da anterior: 0,50, 1,0, 2,0 e 4,0 10^{-5} Torr (pressões lidas diretamente no controle da bomba iônica). Para isso a pressão de uma das substâncias foi ajustada em $2,5 \cdot 10^{-6}$ Torr; em seguida foi introduzida a outra substância, elevando-se a pressão assim até $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr. As intensidades dos picos correspondentes aos íons moleculares protonados foram registradas, varrendo o campo magnético. Em seguida a pressão parcial da primeira substância foi aumentada até se ter uma leitura (pressão total) de $7,5 \cdot 10^{-6}$ Torr no controle da bomba iônica; a pressão da segunda substância foi aumentada até leitura de $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; novamente foram registrados os picos de interesse. Depois disso foi introduzido mais da primeira substância, até leitura de $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr e, da segunda substância, até $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; seguiu-se novo registro de intensidades, após o qual a pressão foi aumentada até $3,0 \cdot 10^{-5}$ Torr com a primeira substância e até $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr com a segunda; nessas condições foi obtido o último espectro. Portanto, a pressão total foi sucessivamente aumentada, mas em cada mistura a pressão parcial de um composto era sempre

igual à do outro, o que todavia não corresponde necessariamente à realidade, pois iguais eram apenas as leituras no controle da bomba iônica e esse tipo de medidor tem uma sensibilidade diferente para diferentes gases. Não foram feitas correções ou calibrações para isso. Em alguns casos achou-se mais conveniente preparar num tubo a mistura dos dois compostos a serem examinados, e usar só uma das entradas do espectrômetro. Com isto a relação das pressões parciais dos dois compostos deve ter permanecido constante ao aumentar sucessivamente a pressão total da mistura. No tubo, os líquidos foram colocados em proporção tal que houvesse excesso do menos volátil, para conseguir pressões parciais de vapor sobre o líquido aproximadamente iguais; isto foi feito empiricamente, não se conhecendo na realidade a proporção exata das duas substâncias. As intensidades dos sinais são simplesmente as amplitudes totais dos picos nos espectros registrados (lado positivo mais lado negativo da derivada). Não foram feitas as correções indicadas na seção 2.3.4.1., para transformar intensidades de sinais em correntes iônicas, pois no presente caso só interessavam as tendências verificadas nas intensidades dos sinais ao aumentar a pressão, isto é, queria-se ver qual dos picos correspondentes a íons moleculares protonados aumentava em relação ao outro.

Foram utilizados os seguintes compostos, sendo indicada entre parênteses a origem de cada um: ácido fórmico (Braun), ácido acético (Fisher), ácido acético- d_4 (Stohler), metanol (Baker), metanol- d_4 (Merck), etanol (Reagen), etanol- d_6 (Merck), formiato de metila (Eastman), formiato de etila (BDH), acetato de metila (BDH), acetato de metila- d_6 (Merck), acetato de etila (Baker), acetona (Fisher), butanona (Fisher) e pentanona-3 (Eastman). De todos estes compostos só o ácido fórmico requereu uma

purificação adicional: foi destilado com coluna de fracionamento (ponto de ebulição: 99 - 101⁰C/699 Torr). Os compostos deuterados foram mantidos em balões (FIGURA 4.2.).

5.4. Resultados

Na TABELA 5.1. tem-se um resumo de todas as comparações feitas, isto é onde aparece um X, o composto da coluna vertical foi examinado em conjunto com o da linha horizontal, para ver qual deles é mais básico. Nesta tabela os compostos já estão em ordem crescente de afinidades protônicas. Nota-se que, a não ser nos extremos da tabela, todo composto foi comparado pelo menos com dois de afinidade protônica menor e com dois de afinidade protônica maior. Em nenhum caso foram encontradas inconsistências. Em continuação cada uma das misturas estudadas será discutida com maiores detalhes.

1) ácido fórmico/metanol. Observou-se nesse sistema a reação

m/e 47

m/e 33

Como, porém, metanol protonado reage com moléculas neutras de metanol para dar éter metílico protonado, ¹⁵⁶CH₃OHCH₃⁺, que também tem relação m/e = 47, foi usado metanol perdeuterado, CD₃OD, para que o pico desse éter não coincidissem com o de HCOOH₂⁺. Na mistura de substâncias deuteradas com não-deuteradas, a situação se complica, pois a cada espécie química correspondem íons de várias massas; assim, no caso, as espécies de interesse são: CD₃OH₂⁺ (m/e 36), CD₃OHD⁺ (37), CD₃OD₂⁺ (38), HCOOH₂⁺ (47), HCOOHD⁺ (48) e HCOOD₂⁺ (49). Além disso, m/e 36 é CD₃OD⁺ e m/e 47 é HCOOD⁺. Por

TABELA 5.1.

Misturas binárias estudadas quanto à basicidade.

	HCOOH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	HCOOCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOC ₂ H ₅	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ COOC ₂ H ₅
HCOOH	*****	X	X	X	X			
CH ₃ OH	X	*****	X	X	X		X	
C ₂ H ₅ OH	X	X	*****	X	X			X
HCOOCH ₃	X	X	X	*****	X	X	X	X
CH ₃ COOH	X	X	X	X	*****	X	X	
HCOOC ₂ H ₅				X	X	*****	X	X
CH ₃ COOCH ₃		X		X	X	X	*****	X
CH ₃ COOC ₂ H ₅			X	X		X	X	*****

isso os estudos em função de pressão puderam ser apenas qualitativos. Observou-se que o conjunto de picos 36, 37 e 38 aumentou bastante em relação ao conjunto 47, 48 e 49 com aumento da pressão (inicialmente os primeiros picos foram todos menores que os últimos, depois maiores). Isto indicou que metanol é mais básico que ácido fórmico. Os íons de m/e 36, 37 e 38 reagem todos para darem os éteres metílicos protonados, mas como são justamente os picos correspondentes a esses íons que crescem e, como ácido fórmico protonado não reage nesse sistema (vide capítulo 6), o resultado foi conclusivo. Ressonância dupla, realizada a $2,3 \cdot 10^{-5}$ Torr, com as pressões parciais de ácido e álcool aproximadamente iguais, mostrou que ocorrem as reações

Os picos de HCOOD_2^+ e CD_3OD_2^+ foram muito pouco intensos, não tendo sido possível realizar experiências de ressonância dupla envolvendo os mesmos. Observando os íons protonados de metanol e irradiando os do ácido fórmico, foram obtidos sinais negativos, indicando que as reações se dão no sentido indicado; não foi possível obter sinais positivos, irradiando os íons protonados do álcool e observando os do ácido, ou seja, não foi possível fazer com que a reação se dê no sentido inverso. De qualquer forma, ressonância dupla e variação de pressão provaram que a ordem de basicidade é $\text{HCOOH} < \text{CH}_3\text{OH}$.

2) ácido fórmico/etanol. A situação foi análoga à anterior, só que foi realmente imperativo usar etanol deuterado, C_2D_5OD , pois do contrário os picos de ácido fórmico e etanol protonados teriam coincidido, pois ambos têm relação $m/e = 47$. (No caso do metanol $m/e = 47$, o éter, é um íon terciário, e seu sinal não foi muito intenso). Os resultados também foram análogos aos anteriores: estudo em função de pressão, apenas qualitativo, e ressonância dupla indicando $HCOOH < C_2H_5OH$.

3) ácido fórmico/formiato de metila. A reação se dá no sentido de protonação do éster,

indicando $AP(HCOOH) < AP(HCOOCH_3)$. Os resultados da experiência de variação de pressão encontram-se na TABELA 5.2. e na FIGURA 5.1.: o pico 61, $(HCOOCH_3)H^+$, aumentou em relação ao 47, $HCOOH_2^+$. Nos espectros o ruído diminuiu com aumento da pressão, pois a corrente de emissão foi mantida constante ($0,10 \mu A$), de modo que a corrente iônica aumentou, levando a sinais mais intensos. A experiência foi realizada, usando mistura de 20 gotas de ácido e 5 gotas de éster num tubo; logo, não se conheciam as pressões parciais dos dois componentes nas várias pressões totais. Foi realizada outra experiência, com as duas substâncias em tubos distintos, introduzindo-as através das duas entradas do espectrômetro, mantendo depois as pressões parciais sempre uma igual à outra. Os resultados das duas experiências foram praticamente iguais. Na FIGURA 5.1. também aparece o espectro de ressonância dupla, tendo sido observado o íon 61 e irradiado o 47, obtendo-se sinal negativo; não foi obtido sinal para a reação inversa.

FIGURA 5.1. Espectros de massa da mistura de ácido fôrmico e formiato de metila em função da pressão total da mistura: a) $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr; b) $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; c) $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; d) $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; e) Espectro de ressonância dupla, na qual é observado o íon de m/e 61 e irradiado o de m/e 47; oscilador de ressonância dupla: pulsado entre 0 e 10 mV; pressão: $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.

4) ácido fôrmico/ácido acético. Os estudos foram realizados com um sistema de 20 gotas de ácido fôrmico e 1 gota de ácido acético (resultados nas TABELAS 5.2. e 5.3.) e também com as amostras em tubos separados. A intensidade do pico 61, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, aumentou em relação à do pico 47, HCOOH_2^+ , mas não de forma muito acentuada

pois $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ é consumido na formação do dímero protonado, $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{H}^+$. Estes resultados e os de ressonância dupla (sinal negativo para a protonação de ácido acético e nenhum sinal para a reação inversa), mostraram que $\text{AP}(\text{HCOOH}) < \text{AP}(\text{CH}_3\text{COOH})$.

5) metanol/etanol. Este sistema apresentou problemas, pois tanto metanol, como etanol protonados formam os respectivos éteres protonados, sendo o éter dimetílico protonado formado pelo metanol, isômero do etanol protonado. Se um dos álcoois fosse deuterado, o problema da coincidência de picos seria resolvido, mas isto não foi feito, pois os picos dos éteres protonados eram bastante fracos, não interferindo apreciavelmente nos resultados do estudo em função da pressão, que indicou $\text{AP}(\text{CH}_3\text{OH}) < \text{AP}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$. O resultado de ressonância dupla nada provou, pois apenas revelou que o íon 47 provém do 33, o que é correto, por CH_3OH_2^+ (m/e 33) reage com metanol para dar o éter protonado $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$ (m/e 47),¹⁵⁶ mas não significando necessariamente que CH_3OH_2^+ também transfira um próton para etanol, dando $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ (m/e 47). Não foi dada maior atenção a esse sistema, porque as afinidades protônicas de metanol e etanol já eram conhecidas.¹⁴³

6) metanol/formiato de metila. Estes dois compostos foram introduzidos separadamente no espectrômetro e trabalhou-se em condições de pressões parciais iguais. A experiência de ressonância dupla forneceu um sinal negativo para a transferência de um próton de metanol protonado para formiato de metila e não forneceu sinal para a reação inversa. Isto indicou $\text{AP}(\text{CH}_3\text{OH}) < \text{AP}(\text{HCOOCH}_3)$, o que foi confirmado pelos estudos em função de pressão (TABELA 5.2.). Poder-se-ia pensar que o aumento do pico 61, $(\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+$, em relação ao pico 33, CH_3OH_2^+ , não foi devido à transferência de próton, mas ao consumo do íon 33 na reação de formação de éter

dimetílico protonado, m/e 47, uma reação que realmente ocorre.¹⁵⁶ Todavia, nos espectros obtidos não apareceu o pico correspondente a esse éter, certamente porque no sistema em questão a transferência de próton é muito mais rápida que a reação de condensação, responsável pela formação de éter. Quando a pressão parcial do metanol foi tornada muito maior que a do formiato de metila, apareceu um pico 47, pois nessas condições a colisão de um íon 33 com moléculas de metanol (levando à formação de éter protonado) é muito mais provável que a com moléculas de formiato de metila (que leva à formação de éster protonado).

7) metanol/ácido acético. Neste sistema, estudado em condições de pressões parciais de álcool e ácido iguais, não existem problemas de coincidência de picos, e os resultados de ressonância dupla indicaram que $AP(CH_3OH) < AP(CH_3COOH)$, pelo fato de ter sido obtido um sinal negativo para a reação

e nenhum sinal para a reação inversa. Os resultados da experiência de variação de pressão corroboraram os de ressonância dupla, mas isto pode ter sido acidental, pois ambos os íons intervêm em reações paralelas em considerável extensão: $CH_3OH_2^+$ forma éter dimetílico protonado ao reagir com metanol, e acetato de metila protonado ao reagir com ácido acético (vide capítulo 6) e $CH_3COOH_2^+$ forma o dímero protonado ao reagir com ácido acético e o mencionado acetato ao reagir com metanol.

8) metanol/acetato de metila. Ressonância dupla provou que $AP(CH_3OH) < AP(CH_3COOCH_3)$ (sinal negativo no sentido de transferência de próton para o acetato; nenhum sinal no outro sentido). Em condições de pressões parciais iguais o pico de $CH_3OH_2^+$ foi

sempre muito menor que o de $(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)\text{H}^+$, mesmo a pressões muito baixas; isto já foi uma indicação de que o éster é muito mais básico que o álcool. Não apareceu o pico de $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$ que poderia ser formado por CH_3OH_2^+ e dificultar a interpretação dos resultados das experiências de variação de pressão.

9) etanol/formiato de metila. Foi obtido sinal de ressonância dupla negativo no sentido de protonação do éster e sinal positivo no sentido de protonação do etanol; logo, esta última reação é endotérmica, mas ocorre, se o reagente (formiato de metila protonado) é acelerado (nível do segundo oscilador: 1 mV/cm). Portanto, $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) < \text{AP}(\text{HCOOCH}_3)$; as afinidades protônicas devem estar próximas, pois foi possível fazer a reação ir no sentido endotérmico. Os resultados do estudo em função de pressão estão na TABELA 5.2. e mostram que o pico de $(\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+$ aumentou em relação ao de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$; porém, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ é em princípio reativo, formando o éter dimetílico protonado, cujo pico na presente experiência contudo não apareceu.

10) etanol/ácido acético. Ressonância dupla mostrou que $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) < \text{AP}(\text{CH}_3\text{COOH})$ (sinal negativo para formação de $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ e positivo para formação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$), mas este foi o único caso em que a experiência de variação de pressão não confirmou este resultado. É que $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ são muito reativos nesse sistema, ambos sendo responsáveis pela formação de $(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$ (vide capítulo 6), além de o primeiro formar um dímero protonado e o segundo, um éter protonado. Por isso só o resultado de ressonância dupla pôde ser considerado.

11) etanol/acetato de etila. A diferença de afinidades protônicas é muito grande; $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) < \text{AP}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$; só foi conseguido um sinal de ressonância dupla negativo e, nos espectros de

ressonância simples, o pico de $(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$ foi sempre muito mais intenso que o de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$.

12) formiato de metila/ácido acético. Como os dois compostos têm mesma massa molecular, um deles teve que ser deuterado. Foi usado ácido acético- d_4 , podendo-se então esperar as seguintes reações

Ressonância dupla foi feita só com os picos mais intensos, ou seja, foi observado o íon de m/e 65 e irradiados os de m/e 61 e m/e 62 obtendo-se dois sinais negativos; também foi observado o de m/e 61 e irradiados os de m/e 64 e m/e 65, obtendo-se dois sinais positivos. Por causa dessas reações paralelas, é preciso, nos estudos em função de pressão, ver se a soma dos picos dos íons de m/e 64, 65 e 66 cresce ou decresce em relação à soma dos picos dos íons de m/e 61 e 62. Porém, m/e 64, além de corresponder à espécie $\text{CD}_3\text{COOH}_2^+$, é principalmente CD_3COOD^+ , o íon molecular do ácido acético deuterado; por isso o pico de m/e 64 não foi incluído nas somas. Também deve-se lembrar que

ácido acético protonado forma um dímero protonado. Mesmo assim a soma dos picos dos íon de m/e 65 e 66 cresceu em relação à soma dos picos dos íons de m/e 61 e 62 (TABELAS 5.2. e 5.3.). Logo, $AP(HCOOCH_3) < AP(CH_3COOH)$.

13) formiato de metila/formiato de etila. Os resultados dos estudos em função de pressão encontram-se na TABELA 5.2. e também sob forma de gráfico na FIGURA 5.2., indicando que $AP(HCOOCH_3) < AP(HCOOC_2H_5)$, o que foi confirmado por ressonância dupla. Um

FIGURA 5.2. Relações de intensidades de picos de íons protonados:

sinal de ressonância dupla positivo para a reação de formação de formiato de metila protonado só foi conseguido a 45 eV de energia de ionização (sinal negativo para a reação inversa foi obtido a 15 eV), mas isso provavelmente só foi devido ao fato de nessa energia mais elevada as intensidades dos sinais serem maiores, e não devido ao fato de espécies excitadas reagirem. No gráfico da FIGURA 5.2. foi possível traçar uma reta pelo conjunto dos quatro pontos obtidos, mas isto, apesar de ser o caso na maioria dos outros sistemas investigados, não deve em princípio ser esperado, pois os processos cinéticos que ocorrem no sistema não bastante complexos (veja mais abaixo).

14) formiato de metila/acetato de metila. Os sinais de ressonância dupla positivo e negativo obtidos indicaram que $AP(HCOOCH_3) < AP(CH_3COOCH_3)$. Os estudos em função de pressão foram realizados com um sistema de 15 gotas de formiato de metila e 25 gotas de acetato de metila num tubo e, numa segunda experiência, usando as duas entradas do espectrômetro e mantendo iguais as pressões parciais dos dois componentes. Ambos os resultados estão na TABELA 5.2. (por esses resultados vê-se agora que na primeira experiência a pressão parcial de acetato foi menor que a de formiato, pois as relações de intensidades obtidas foram menores do que na segunda experiência). Na FIGURA 5.3. estão os espectros da primeira experiência e os de ressonância dupla, e, na FIGURA 5.2. também está o gráfico referente à segunda experiência.

15) formiato de metila/acetato de etila. Só foi realizada a experiência de ressonância dupla, sendo que os sinais negativo e positivo obtidos indicaram $AP(HCOOCH_3) \ll AP(CH_3COOC_2H_5)$.

FIGURA 5.3. Espectros de massa da mistura de formiato de metila e acetato de metila em função da pressão total da mistura (pressões parciais iguais em cada caso): a) $5,3 \cdot 10^{-6}$ Torr; b) $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; c) $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; d) $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr. Espectros de ressonância dupla; e) observado o íon de m/e 75 e irradiado o de m/e 61; oscilador de ressonância dupla: pulsado entre 0 e 10 mV; f) observado o íon de m/e 61 e irradiado o de m/e 75; oscilador de ressonância dupla: pulsado entre 0 e 20 mV.

16) ácido acético/formiato de etila. O sinal de ressonância dupla, negativo, para a transferência de próton do ácido para o éster indicou que $AP(CH_3COOH) < AP(HCOOC_2H_5)$. Os estudos em função de pressão aparentemente corroboraram este resultado, mas deve-se

lembrar que $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ é consumido na reação de formação do dímero protonado, se bem que em pequena extensão. Trabalhou-se com mistura de 30 gotas de ácido e 2 de éster.

17) ácido acético/acetato de metila. Valem as considerações do sistema anterior, tendo-se obtido $AP(CH_3COOH) < AP(CH_3COOCH_3)$.

18) formiato de etila/acetato de metila. Novamente os dois compostos têm a mesma massa molecular; por isso o acetato de metila foi usado na forma deuterada. Ocorrem as reações:

Nos estudos em função de pressão foi observado o aumento da soma dos picos dos íons de m/e 81 e 82 em relação à soma de m/e 75 e 76. Na ressonância dupla obteve-se sinal negativo ao observar 81 e irradiar 75 e nenhum sinal ao irradiar 76 e, sinal positivo, ao observar 75 e irradiar 81 e nenhum sinal ao irradiar 82. O pico 76 foi pouco intenso no espectro de ressonância simples, mas o 82 foi bastante intenso, comparável ao 81. Conclusão: $AP(HCOOC_2H_5) \ll AP(CH_3COOCH_3)$.

19) formiato de etila/acetato de etila. Foi executada apenas a experiência de ressonância dupla, tendo-se obtido sinais positivos e negativos, indicando que $AP(HCOOC_2H_5) < AP(CH_3COOC_2H_5)$.

20) acetato de metila/acetato de etila. Foram obtidos sinais de ressonância dupla positivo e negativo (FIGURA 5.4.) e os estudos de variação de pressão foram realizados com mistura 1 : 1 dos dois compostos líquidos num tubo e, por simples conveniência da época, usando acetato de metila-d₆ num balão e acetato de etila num tubo. (Neste caso foram mantidas iguais as pressões parciais

FIGURA 5.4. Espectros de massa da mistura de acetato de metila- d_6 e acetato de etila em função da pressão total da mistura (pressões parciais iguais em cada caso): a) $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr; b) $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; c) $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; d) $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr. Espectros de ressonância dupla da mistura de acetato de metila e acetato de etila: e) observado o íon de m/e 89 e irradiado o de m/e 75; oscilador de ressonância dupla: pulsado entre 0 e 6,2 mV; f) observado o íon de m/e 75 e irradiado o de m/e 89; oscilador de ressonância dupla: pulsado entre 0 e 10 mV.

dos dois componentes. FIGURA 5.4. Também foi repetida a experiência de ressonância dupla com o acetato deuterado, mas os compostos foram usados numa proporção em termos de pressão tal, que

os picos de $(\text{CD}_3\text{COOCD}_3)\text{D}^+$ e $(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{D}^+$ fossem aproximadamente iguais; nestas condições os picos de $(\text{CD}_3\text{COOCD}_3)\text{H}^+$ e $(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$ foram muito pequenos, não permitindo a execução da experiência de ressonância dupla.) Os resultados indicaram que $\text{AP}(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) < \text{AP}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$.

Juntando os resultados individuais dessas vinte comparações, obtêm-se a seguinte ordem crescente de basicidades:

Considerações a respeito dessa sequência serão feitas na seção 5.5. As tabelas que seguem mostram os resultados numéricos das experiências de variação de pressão. Na TABELA 5.2. estão os sistemas para os quais existem dados nas pressões 0,50, 1,0, 2,0 e $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; na TABELA 5.3. estão os sistemas para os quais se dispõem de dados a outras pressões.

Não deve ser dado muito valor aos números em si, que aparecem nestas tabelas, pois para tirar conclusões quantitativas destes resultados é necessário conhecer em detalhe a cinética nestes sistemas; as reações que ocorrem são muitas. Não há apenas transferência de próton entre as espécies relacionadas nas tabelas, mas em geral os próprios íons moleculares e os fragmentos destes são capazes de transferir um próton para as moléculas neutras, formando as espécies protonadas em questão. O que interessa, é observar as tendências, isto é, verificar qual o pico que cresce em relação ao outro com aumento da pressão. O pico que cresce corresponde ao íon protonado da molécula de maior basicidade, pois, a pressões mais elevadas, o sistema se aproxima mais

TABELA 5.2.

Relações entre intensidades de sinais de espécies protonadas
em função de pressão de uma série de misturas binárias

sistema	espécies protonadas	pressão ($\times 10^5$ Torr)			
		0,50	1,0	2,0	4,0
3 a	$(\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+/\text{HCOOH}_2^+$	0,9	1,8	2,6	4,7
4 b	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/\text{HCOOH}_2^+$	-	0,5	0,6	0,9
5 a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+/\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	2,0	2,5	3,7	4,8
6 a	$(\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+/\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	4,6	6,3	7,5	9,4
7 a	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	3,2	3,6	4,6	5,6
8 a	$(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)\text{H}^+/\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	7,2	18	18	34
9 a	$(\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	1,6	2,0	3,2	6,1
10 a	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	2,5	2,6	2,0	2,1
11 a	$(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	9,7	14	16	28
12 a,b,c	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ / (\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+$	-	0,7	0,8	1,0
13 a	$(\text{HCOOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+ / (\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+$	1,9	2,6	3,4	5,8
14a	$(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)\text{H}^+ / (\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+$	1,1	1,4	1,9	3,5
14b		4,6	5,5	8,4	15
16	$(\text{HCOOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+/\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	0,3	0,3	0,4	0,6
17	$(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)\text{H}^+/\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	1,6	4,3	7,6	-
18 a,d	$(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)\text{H}^+ / (\text{HCOOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$	4,1	6,7	11,4	17,3
20 a,e	$(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{COOCH}_3)\text{H}^+$	2,5	3,4	4,2	6,7

a) Pressão parcial do componente A igual à do B nas diversas pressões.

b) Dados em outras pressões na TABELA 5.3.

c) A relação de intensidades é na realidade

$$[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COOHD}^+] / [(\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+ + (\text{HCOOCH}_3)\text{D}^+].$$

d) A relação de intensidades é na realidade

$$[(\text{CD}_3\text{COOCD}_3)\text{H}^+ + (\text{CD}_3\text{COOCD}_3)\text{D}^+] / [(\text{HCOOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+ + (\text{HCOOC}_2\text{H}_5)\text{D}^+].$$

e) A relação de intensidades é na realidade

$$[(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+ + (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{D}^+] / [(\text{CD}_3\text{COOCD}_3)\text{H}^+ + (\text{CD}_3\text{COOCD}_3)\text{D}^+].$$

do equilíbrio, que sempre está deslocado para o íon protonado da molécula mais básica.

TABELA 5.3.

Relações entre intensidades de sinais de espécies protonadas em função de pressão de duas misturas binárias.

sistema	espécies protonadas	pressão ($\times 10^5$ Torr)				
		1,0	2,0	3,0	4,0	8,0
4	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/\text{HCOOH}_2^+$	0,5	0,6	-	0,9	1,4
12 ^a	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/(\text{HCOOCH}_3)\text{H}^+$	0,7	0,8	0,9	1,0	-

a) Vice nota c da TABELA 5.2.

Foi obtida também a ordem de afinidades protônicas de algumas das cetonas estudadas no capítulo 4, ou seja, da acetona, da butanona e da pentanona-3. As cetonas foram comparadas duas a duas, usando as duas entradas de amostra do espectrômetro. Nos estudos em função de pressão, cujos resultados estão na TABELA 5.4., foram mantidas iguais as pressões parciais das duas cetonas. Na ressonância dupla as pressões foram ajustadas de modo que as intensidades dos picos dos íons moleculares protonados fossem aproximadamente iguais. Os resultados indicaram que a ordem de basicidade é

Os íons protonados das cetonas são bastante reativos; reagem com moléculas neutras de cetonas, formando dímeros protonados (vide capítulo 4).

TABELA 5.4.

Relações entre intensidades de sinais de espécies protonadas em função de pressão em alguns sistemas binários.

espécies protonadas	pressão ($\times 10^5$ Torr)			
	0,50	1,0	2,0	4,0
$(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$	2,8	4,4	5,7	7,8
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$	2,0	3,1	4,2	5,4
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$	4,9	7,1	7,3	13

Como explicado antes, reações paralelas dos íons protonados dificultam a interpretação dos resultados dos estudos de variação de pressão. Devido à facilidade com que a reação de formação de dímeros protonados se dá nas cetonas, este é um problema mais sério nestes compostos do que nos ésteres estudados antes. Todavia, parece que os estudos em função de pressão não foram maiormente afetados por isso, pois as tendências de aumento das relações de intensidade foram claras. Na TABELA 5.5. são comparadas as intensidades dos picos dos dímeros protonados com as dos íons moleculares protonados.

Para combinar a sequência de basicidades das cetonas com a obtida anteriormente, de ésteres, ácidos e álcoois, tentou-se localizar a acetona na escala de basicidades dada por esses compostos, se é que a afinidade protônica da acetona caísse no intervalo de afinidades protônicas coberto por esses compostos. Os sinais de ressonância dupla obtidos, positivo e negativo, e o estu

TABELA 5.5.

Relações entre intensidades de sinais de dímeros protonados e íons moleculares protonados em sistemas cetônicos, em função de pressão.

sistema	espécies protonadas	pressão ($\times 10^5$ Torr)		
		1,0	2,0	4,0
acetona	$(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$	0,05	0,2	0,5
butanona	$(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$	0	0,08	0,3
pentanona-3	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)_2\text{H}^+ / (\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$	0	0,1	0,3

do em função de pressão, indicaram claramente que $\text{AP}(\text{HCOOC}_2\text{H}_5) < \text{AP}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$. Quando a acetona foi comparada com acetato de metila, os estudos em função de pressão indicaram que $\text{AP}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) < \text{AP}(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, porque a intensidade do sinal de $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$ diminuiu em relação ao de $(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)\text{H}^+$ com aumento da pressão, porém, esse resultado não é conclusivo, pois $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$ é gasto também na formação do dímero protonado da acetona. Na experiência de ressonância dupla foi obtido um sinal negativo em ambos os sentidos da reação de transferência de próton.

Isto é em geral tomado como uma indicação de que a reação é termo neutra,⁷² e que, no caso $\text{AP}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \approx \text{AP}(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$. A acetona também foi comparada com o acetato de etila, tendo-se encontrado que a afinidade protônica da cetona é menor que a do éster.

Na seção seguinte as ordens de basicidade obtidas serão discutidas com maior detalhe, será feita uma comparação com dados de literatura, quando possível, e serão apresentadas algumas características gerais no que diz respeito a afinidades protônicas em compostos da mesma classe.

5.5. Afinidade protônica e potencial de ionização

Empregando o método de equilíbrio descrito na seção 5.1., Bowers¹⁵⁷ obteve valores bastante precisos, dentro de 0,2 kcal/mol, para as afinidades protônicas de várias amins e, conhecendo os potenciais de ionização dessas amins, pôde mostrar, através da equação 5.4., que afinidades por hidrogênio são aproximadamente constantes numa série homóloga. A TABELA 5.6. mostra uma das séries de amins estudadas por Bowers e os valores das afinidades por hidrogênio encontradas, dando uma idéia da constância das mesmas. Se, na reação 5.7., A e B forem dois compostos homólogos, a variação de entalpia dessa reação será a diferença entre os

TABELA 5.6.

Afinidades por hidrogênio numa série de amins homólogas.¹⁵⁷

amins	AH (kcal/mol)
metilamina	111,6
etilamina	111,8
n-propilamina	111,2
n-butilamina	110,1
isobutilamina	110,2
isopropilamina	110,8
sec-butilamina	111,4
terciobutilamina	111,0

potenciais de ionização de B e A (equação 5.5.) ou, pela equação 5.4., um gráfico das afinidades protônicas de uma série de compostos homólogos, em função dos respectivos potenciais de ionização, será uma reta de coeficiente angular -1. Isto pode ser verificado qualitativamente na TABELA 5.7. para o caso dos derivados carboxílicos e das cetonas estudadas. Os potenciais de ionização dos ácidos e dos ésteres são de referência 158 e, os das cetonas, da referência 159. Trata-se de valores obtidos por espectroscopia de fotoelétrons, mas os valores tabelados não se referem aos potenciais de ionização verticais, mas aos adiabáticos. Verifica-se que a tendência nos potenciais de ionização é de fato o inverso da tendência das afinidades protônicas no caso dos compostos estudados (comparar a TABELA 5.7. com as sequências 5.8. e 5.9., seção 5.4.). Esta relação entre estas duas grandezas físicas foi notada também em outros compostos.

TABELA 5.7.

Potenciais de ionização de ácidos, ésteres e cetonas.^{158,159}

composto	PI (eV)
HCOOH	11,33
HCOOCH ₃	10,85
CH ₃ COOH	10,70
HCOOC ₂ H ₅	10,62
CH ₃ COOCH ₃	10,33
CH ₃ COOC ₂ H ₅	10,24
CH ₃ COCH ₃	9,71
CH ₃ COC ₂ H ₅	9,54
C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	9,31

Admitindo que também os compostos carboxílicos da TABELA 5.7. tenham afinidades por hidrogênio iguais, é possível calcular as afinidades protônicas dos mesmos, usando a equação 5.4., desde que se conheça a afinidade protônica de um deles. Esta grandeza foi determinada para o ácido fórmico por Franklin,¹⁶⁰ que achou 178,0 kcal/mol. Assim, estão na TABELA 5.8. as afinidades protônicas calculadas para alguns dos compostos em estudo, usando o ácido fórmico como ponto de referência e os dados da TABELA 5.7.

TABELA 5.8.

Afinidades protônicas de compostos carbonílicos.

composto	AP (kcal/mol)	
	calculada	referência 143
HCOOH	(178,0) ^a	175
HCOOCH ₃	189,1	188
CH ₃ COOH	192,4	188
HCOOC ₂ H ₅	194,2	198
CH ₃ COOCH ₃	201,0	202
CH ₃ COOC ₂ H ₅	203,1	205

a) As afinidades protônicas foram calculadas em relação a esse valor, tomado da referência 160.

Simultaneamente com a publicação dos resultados desses estudos,¹⁴⁰ Munson publicou uma lista de compostos com as respectivas afinidades protônicas,¹⁴³ determinadas pelo método da observação de ocorrência ou não de uma reação (seção 5.1.) num espectrômetro de massa de tempo de voo, usando fonte de alta

pressão. Munson intercalou na sequência de compostos por ele estudados uma série de compostos de afinidades protônicas já conhecidas de modo que pudesse obter limites superiores e inferiores de afinidades protônicas para os outros compostos. Alguns desses valores foram incluídos na TABELA 5.8. para efeito de comparação. Deve-se lembrar que, devido ao método pelo qual foram obtidos, os valores da referência 143 têm um erro de ± 2 a ± 5 kcal/mol. Porém, também os valores calculados que aparecem nessa tabela, têm quatro algarismos significativos apenas porque os potenciais de ionização empregados nos cálculos foram dados com quatro algarismos significativos, bem como a afinidade protônica do ácido fórmico, tomada como referência; mas nada se sabe a respeito das afinidades por hidrogênio, que foram supostas constantes e, dependendo de quão boa essa suposição é, será maior ou menor o erro nas afinidades protônicas apresentadas. Pela TABELA 5.6. vê-se que no caso das aminas as afinidades por hidrogênio não variam mais do que 1,7 kcal/mol. Na TABELA 5.9. estão as afinidades protônicas de mais alguns compostos relacionados com o presente trabalho, determinadas por Munson. A ordem de basicidade obtida é igual à das sequências 5.8. e 5.9.; portanto há perfeita concordância entre as duas técnicas, ressonância ciclotrônica de íons e fonte de alta pressão com detetor de tempo de voo.

Usando os resultados apresentados na seção 5.4. podem ser escritas as seguintes ordens crescentes de basicidades:⁶³

e

TABELA 5.9.

Afinidades protônicas de alguns compostos¹⁴³

composto	AP (kcal/mol)
HCOOH	175
CH ₃ OH	182 ^a
C ₂ H ₅ OH	187
CH ₃ COOH	188
C ₂ H ₅ COOH	~190
HCOOCH ₃	188
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	189
(CH ₃) ₂ CHOH	193
(CH ₃) ₂ CHOHCH ₃	197 ^b
(CH ₃) ₃ COH	198
HCOOC ₂ H ₅	198
HCOOCH ₂ CH ₂ CH ₃	198
CH ₃ COCH ₃	202
CH ₃ COOCH ₃	202
CH ₃ COOC ₂ H ₅	205
CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ CH ₃	205

a) valor da referência 161

b) valor da referência 162

vê-se que a basicidade de RCOOR' aumenta com o efeito indutivo +I tanto de R, como de R'. Como se têm as sequências $\text{HCOOCH}_3 < \text{CH}_3\text{COOH}$ e $\text{HCOOC}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3\text{COOCH}_3$, conclui-se que o efeito de R em aumentar a basicidade é maior que o de R'. O efeito de R' provavelmente apenas reflete a polarizabilidade da molécula, pois, nos casos estudados, a afinidade protônica de RCOOR' segue a polarizabilidade de R'. Foi mostrado ⁷² que carga positiva é estabilizada pela polarização de grupos grandes.

Neste estudo pôde mais uma vez ser mostrado como propriedades intrínsecas de moléculas podem ser facilmente correlacionadas de maneira esperada com certos efeitos ou grandezas. Mais especificamente, a ordem de basicidade de alguns ácidos e ésteres correlaciona com tendências de potenciais de ionização, efeitos indutivos e polarizabilidades. No próximo capítulo será frequentemente feita referência aos resultados de basicidade. Para interpretar os resultados aí obtidos, basta conhecer ordens relativas de basicidade; não há necessidade dos valores absolutos das afinidades protônicas. Deve ser mencionado que não é possível aplicar o método de equilíbrio, descrito na seção 5.1., e que fornece valores muito precisos de afinidades protônicas, aos compostos aqui estudados, pois esses compostos oxigenados são na maior parte muito reativos, o que impede o estabelecimento de condições de equilíbrio.

6. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Esterificação de ácidos carboxílicos e hidrólise de ésteres são reações que podem seguir vários mecanismos. O reconhecimento desses mecanismos e o descobrimento dos fatores que fazem com que um ou outro mecanismo opere, foram iniciados já no século XIX. Victor Meyer,¹⁶⁴ em 1894, notara que com a maioria dos ácidos que tentava esterificar, obtinha rendimento ao redor de 90% em éster, mas alguns derivados do ácido benzóico forneciam o produto com rendimento sempre inferior a 10%; fatores estéricos eram os responsáveis. Outros fatores foram sendo notados,¹⁶⁵ tais como de estrutura de substituintes ligados ao grupo funcional e efeitos de solvente, até toda a multiplicidade de mecanismos ser reconhecida.¹⁶⁵

Por causa do interesse mecanístico dessas reações, resolveu-se então estudá-las em fase gasosa, usando a técnica de ressonância ciclotrônica de íons. O conhecimento das propriedades intrínsecas desses sistemas reacionais certamente contribui para a compreensão de alguns aspectos fundamentais da química orgânica. Poder-se-ia esperar que a química de íons positivos em fase gasosa fosse análoga às reações catalisadas por ácidos em solução. De fato, em alguns casos as analogias foram encontradas, mas em outros, produtos diferentes dos conhecidos em solução são formados.

Os resultados desse trabalho foram comunicados perante a American Chemical Society em Chicago,¹⁶⁶ e a Academia Brasileira de Ciências em São Paulo¹⁶⁷ e, enviados para publicação ao Journal of the American Chemical Society.¹⁶⁸

Inicialmente será feita uma breve revisão dos mecanismos de esterificação catalisada por ácidos, propostos para as reações em solução. Embora este seja um assunto bem conhecido, ele será aqui apresentado, a fim de servir como um marco de referência para as reações descritas nas seções 6.6. a 6.8.

6.1. Reações em solução

A hidrólise de ésteres pode ser catalisada por ácidos ou bases.¹⁶⁹

Na catálise básica a espécie que ataca é OH^- , um reagente nucleófilo muito forte; esta reação é chamada de saponificação e forma-se o sal do ácido. Ácidos catalisam a reação, tornando o carbono carbonílico mais positivo, de modo que o grupo OR' saia mais facilmente. Ambas as reações são de equilíbrio, de modo que só são praticáveis quando se consegue deslocar o equilíbrio para a direita. Quando se forma o sal do ácido carboxílico é justamente isto o que acontece; assim, a hidrólise de ésteres para fins preparativos é sempre feita em solução básica.

Ingold classificou a hidrólise de ésteres (e a formação dos mesmos, pois são reações reversíveis que têm o mesmo mecanismo) de acordo com oito mecanismos, dependendo de se a reação é catalisada por ácidos ou por bases, é unimolecular ou bimolecular, ocorre com ruptura das ligações acila-oxigênio ou alquila-oxigênio.^{165,169} Como neste capítulo serão descritas reações

entre íons positivos e moléculas, que podem ser consideradas como análogas às reações catalisadas por ácidos, só estas serão discutidas aqui. Na TABELA 6.1. está a classificação dos mecanismos de catálise ácida segundo Ingold. Pela tabela, a notação de Ingold deve ser facilmente compreensível.

No caso da catálise ácida, os processos não são apenas reversíveis, mas também simétricos, isto é, os mecanismos de formação de éster são exatamente os mesmos da hidrólise, exceto que H substitui R. Isto já havia sido mostrado por Lapworth em 1904.¹⁶⁵ As transferências de próton internas podem não ser diretas, mas dar-se através do solvente.

Dos oito mecanismos propostos por Ingold, só seis foram realmente observados. Dos mecanismos envolvendo catálise por ácidos não é conhecido o $A_{AL}2$, que implicaria em água ser um agente nucleófilo numa reação S_N2 .

As reações catalisadas por ácidos podem ser explicadas na maioria dos casos pelo mecanismo $A_{AC}2$, que envolve ruptura da ligação acila-oxigênio, para o que existem as seguintes evidências: 1) hidrólise com $H_2^{18}O$ resulta em ^{18}O no ácido e não no álcool;

2) ésteres com R' assimétrico dão álcoois com retenção de configuração; 3) se R' é alílico, rearranjo alílico não ocorre; 4) se R' é neopentílico, também não ocorre rearranjo; tudo isto indica que a ligação O—R' não é quebrada. As reações são de primeira ordem, independentemente em substrato, água e ácido. A reatividade de ésteres (no caso de hidrólise) e ácidos (no caso de esterificação) é controlada pela necessidade de passar através

TABELA 6.1.
Classificação dos mecanismos de hidrólise e formação de ésteres (catálise ácida)^{6,a}

nome	tipo
A_{AC}^1	S_N^1
ruptura	$R-C(=O)-OR' \xrightarrow{H^+} R-C(=O^+)-OR' \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{lento} R-C(=O)-OH \xrightarrow{H^+} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH + H^+$
acíclica	$R-C(=O)-OR' \xrightarrow{H^+} R-C(=O^+)-OR' \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{lento} R-C(=O)-OH \xrightarrow{H^+} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH + H^+$
A_{AC}^2	tetraédrico
ruptura	$R-C(=O)-OR' \xrightarrow{H^+} R-C(=O^+)-OR' \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{lento} R-C(=O)-OH \xrightarrow{H^+} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH + H^+$
A_{AL}^1	S_N^1
ruptura	$R-C(=O)-OR' \xrightarrow{H^+} R-C(=O^+)-OR' \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{lento} R-C(=O)-OH \xrightarrow{H^+} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH + H^+$
alquílica	$R-C(=O)-OR' \xrightarrow{H^+} R-C(=O^+)-OR' \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{lento} R-C(=O)-OH \xrightarrow{H^+} R-C(=O)-OH_2^+ \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-OH + H^+$
A_{AL}^2	S_N^2

a) Os mecanismos da catálise básica são designados por B_{AC}^1 , B_{AC}^2 , B_{AL}^1 e B_{AL}^2 .

de um intermediário com um carbono tetraédrico no grupo funcional.¹⁷⁰ Se o grupo carbonila tiver grupos volumosos em volta de si, a reação pode ser muito lenta. Assim a esterificação de CH_3COOH com etanol é mais de 2000 vezes mais rápida que a de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCOOH}$.

O mecanismo $A_{AC}1$ só é encontrado quando R é muito volumoso, a ponto de o ataque bimolecular ser impedido estericamente. Só se dá em solventes ionizantes.

Os mecanismos que envolvem a ruptura da ligação alquila-oxigênio são $A_{AL}1$ e $A_{AL}2$. $A_{AL}1$ ocorre quando R' pode formar um íon de carbônio estável, isto é quando R' é um grupo alquila terciário, alila, benzila, etc. $A_{AL}2$ nunca foi observado.

Transesterificação é uma reação que permite transformar um éster em outro.

Tem-se um equilíbrio, que precisa ser deslocado na direção desejada. Os mecanismos são idênticos aos da hidrólise de ésteres, exceto que ROH substitui HOH . Envolvem ruptura da ligação acila-oxigênio, pois quando rompe a ligação alquila-oxigênio, os produtos são ácido e éter.

Por isso tentativas de transesterificação frequentemente falham, quando R' é grupo terciário, pois esse tipo de substrato geralmente reage com ruptura da ligação alquila-oxigênio.¹⁶⁹

6.2. Parte experimental

O fato de esterificação e hidrólise envolverem a participação de espécies iônicas, sugere que essas reações devam ser em princípio sensíveis à participação do solvente. Esse efeito pode ser eliminado e as características intrínsecas desses processos desvendadas, se, em fase gasosa, forem estudadas reações análogas. Esse foi justamente o objetivo do presente trabalho. Foi estudada a química de íons positivos de misturas de ácidos, álcoois e ésteres e, as reações que ocorrem podem ser vistas como correspondentes às reações catalisadas por ácidos.

Mais especificamente, as reações examinadas foram:

isto é, esterificação e transesterificação. A fim de verificar se, por exemplo, dado ácido reage com dado álcool, para produzir um éster (processo 6.1.), foram inicialmente obtidos separadamente os espectros de ressonância simples do ácido, RCOOH , e do álcool, $\text{R}'\text{OH}$, a diversas pressões. Isto foi necessário, primeiro, para certificar-se da pureza dos compostos (a baixa pressão o espectro de ressonância simples pode ser comparado com espectros de massa da literatura), e, principalmente, para assegurar que um desses compostos sozinho já não produzisse um íon de massa igual à do íon correspondente ao éster esperado. Isto é muito comum; em vários sistemas o próprio álcool forma um produto iônico isômero daquele que se espera; nesse caso um dos reagentes precisa ser deuterado. Isto será discutido com maiores detalhes nas seções 6.6., 6.7. e 6.8. Em seguida foram obtidos espectros de ressonância simples

de misturas de ácido e álcool (ou éster e álcool), com os dois compostos em várias proporções e a várias pressões totais, procurando-se um pico no espectro que correspondesse ao éster protonado. No caso de obtenção de um produto, passou-se a identificar os reagentes que levam à formação do mesmo, por meio de experiências de ressonância dupla. Este foi o esquema geral de trabalho.

O espectrômetro de ressonância ciclotrônica empregado foi descrito no capítulo 4 e as condições experimentais são semelhantes às dos capítulos 4 e 5, ou seja, em geral, a energia eletrônica foi de 15 eV, a corrente de emissão, menor que 0,20 μ A e a amplitude do campo de rádio-frequência de ressonância dupla, menor que 10 mV/cm. As pressões mencionadas são aproximadas; foram lidas diretamente no controle da bomba iônica.

Foram usados os seguintes compostos: ácido fórmico (Braun), ácido acético (Fisher), ácido acético- d_4 (Stohler), ácido propanóico (BDH), metanol (Baker), etanol (Reagen), propanol-1 (Merck), propanol-2 (Reagen), butanol-1 (Carlo Erba), butanol-2 (BDH), álcool terciobutílico (Fisher), pentanol-1 (Baker), formiato de metila (Eastman), formiato de metila- d_3 , formiato de etila (BDH), formiato de n-propila, formiato de isopropila, formiato de isopropila- d_6 , acetato de metila (BDH), acetato de metila- d_6 (Merck), acetato de etila (Baker), trifluoroacetato de etila, cloformiato de etila (BDH), propanotiol-2 (Baker) e cloreto de acetila (Allied). Formiato de metila- d_3 , formiato de n-propila, formiato de isopropila e formiato de isopropila- d_6 foram sintetizados pelo Dr. L. K. Blair e por P. C. Isolani. Trifluoroacetato de etila foi sintetizado¹⁷¹ a partir de 5 ml de ácido trifluoroacético (Carlo Erba), que inicialmente foi destilado (62,8-63,2°C/~700 Torr), e 12 ml de etanol (isto corresponde a 3 mols

de álcool para 1 mol de ácido); refluxou-se em presença de ácido sulfúrico concentrado, procedendo-se depois da maneira usual ¹⁷² para extrair o éster, sendo recolhida a fração de faixa de ebulição 53,0 - 54,2°C/~700 Torr, obtendo-se um rendimento global de 27%.

A fim de simplificar a apresentação das reações entre ácidos e álcoois e entre ésteres e álcoois, será feito primeiro um resumo das reações que ocorrem nos ácidos, álcoois e ésteres isoladamente. Quase todas estas reações já se achavam descritas na literatura, circunstância que facilitou os presentes trabalhos envolvendo esterificação e transesterificação.

6.3. Reações dos ácidos

Ácido fórmico. O espectro (FIGURA 6.1.) é extremamente simples: aparecem os fragmentos CO^+ , HCO^+ e COOH^+ , o íon molecular HCOOH^+ e o íon molecular protonado HCOOH_2^+ , formado pela transferência de um próton de algum dos outros íons para a molécula neutra de ácido fórmico. O problema é que frequentemente aparecem no espectro picos correspondentes a íons de massas maiores que o do íon molecular protonado; muitas vezes foram encontrados picos que puderam ser atribuídos ao ácido acético. Acredita-se não se tratar de impurezas contidas no próprio ácido, mas que o ácido tenha sido impurificado no sistema de introdução de amostras do espectrômetro, pois a mesma alíquota apresentou esses picos espúrios em maior ou menor proporção em ocasiões diferentes; além disso, fazendo uma espécie de lavagem do sistema com a amostra, isto é, repetindo várias vezes o processo de introduzir ácido e bombeá-lo novamente, a intensidade desses picos diminuiu sucessivamente. Possivelmente o ácido fórmico tem a

FIGURA 6.1. Espectro de massa de ácido fórmico. Pressão: $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; energia eletrônica: 16,0 eV; oscilador marginal: 153,8 kHz.

propriedade de eluir facilmente substâncias adsorvidas nas paredes do sistema de introdução de amostras do espectrômetro.

Ácido acético. No espectro (FIGURA 6.2.) há picos correspondentes ao fragmento CH_3CO^+ , ao íon molecular CH_3COOH^+ , ao íon molecular protonado $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ e, a dois íons de relação massa/carga, respectivamente, 103 e 121. O primeiro íon corresponde formalmente a $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CO})^+$, sendo que em ácido acético- d_4 surge um íon de m/e 110; m/e 121 é o dímero protonado do ácido acético.

Ácido propanóico. O espectro desse composto é mais complicado; os principais picos, a uma pressão de $5 \cdot 10^{-6}$ Torr e

FIGURA 6.2. Espectro de massa de ácido acético. Pres_ são: $1,7 \cdot 10^{-5}$ Torr; energia eletrônica: 20,0 eV; oscilador marginal 153,6 kHz.

15 eV de energia eletrônica, correspondem a fragmentos de m/e 28, 56, 57 e 73 e ao íon molecular de m/e 74; além disso há vários picos menores.¹⁷³ Os íons formados por reações desses fragmentos e do íon molecular são o íon molecular protonado (m/e 75) e íons de m/e 129, 130 e 131; o íon de m/e 131 fornece um pico intenso a uma pressão de $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr e corresponde formalmente a ácido propanóico mais o íon $C_2H_5CO^+$ (m/e 57); provavelmente é o íon análogo ao de m/e 103 do ácido acético. Não foi verificado se o ácido propanóico forma um dímero protonado (m/e 149).

6.4. Reações dos álcoois

Metanol. As reações no metanol foram estudadas por Henis através de ressonância ciclotrônica de íons.¹⁵⁶ A baixa energia eletrônica, o único fragmento iônico é CH_2OH^+ (m/e 31);¹⁷⁴ o íon molecular é CH_3OH^+ (m/e 32) e o íon molecular protonado, CH_3OH_2^+ (m/e 33). Este último íon reage com metanol para produzir éter dimetílico protonado (m/e 47).

No metanol deuterado esse íon tem m/e 54. Henis havia observado a inda uma série de outros íons de massas maiores: m/e 65, 79 e 97, cujas estruturas todavia não confirmou. O íon de m/e 65 é pouco abundante e deve corresponder ao dímero protonado de metanol. Os íons de m/e 79 e 97 não foram por nós encontrados, mas, por outro lado foram-no íons de m/e 73, 103, 104 e 105. No metanol deuterado aparecem picos relativos a íons de m/e 79, 112, 113, 114 e 115. O íon de m/e 73 havia sido mencionado anteriormente,¹⁷⁵ mas a origem de todas essas espécies é desconhecida. De qualquer maneira, a hipótese de contaminação da amostra na entrada do espectrômetro não pode ser excluída, apesar da consistência com que esses picos apareceram nos espectros do metanol. Como, porém, esses picos não interferiram nos presentes estudos, sendo as principais reações no metanol a protonação do mesmo (for-mação do íon de m/e 33) e a formação de éter protonado (m/e 47), a elucidação desses problemas não foi tentada.

Etanol. Os íons do espectro do etanol são: CH_2OH^+ (m/e 31), CH_3CHOH^+ (45), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ (46), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ (47), $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$ (75) e $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{H}^+$ (93). Futrell¹⁷⁶ encontrou também um trímero protonado e um íon que corresponde a esse trímero com perda de água.

Propanol-1. O espectro desse álcool é reproduzido na FIGURA 6.3. a uma pressão relativamente alta, de modo a favorecer o propanol protonado (m/e 61), o éter dipropílico protonado (103) e o dímero protonado (121). Os outros íons: CH_2OH^+ (31), C_3H_7^+ (43), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}^+$ (45), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{OH}^+$ (59), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}^+$ (60; é o íon molecular, que só está presente a pressões mais baixas que a indicada na FIGURA 6.3.), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+$ (61), (73), $\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}^{\text{H}}\dots\text{H}\dots\text{OH}_2^+$ (79), $\text{C}_3\text{H}_7-\text{OH}^+-\text{C}_3\text{H}_7$ (103) e $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_2\text{H}^+$ (121).

FIGURA 6.3. Espectro de massa de propanol-1. Pressão: $3 \cdot 10^{-5}$ Torr; energia eletrônica: 15,0 eV; oscilador marginal 153,6 kHz.

Propanol-2. Esse álcool, ao contrário do anterior, foi estudado por meio de ressonância ciclôtrônica de íons, estando os resultados descritos na literatura.^{177,178} Os espectros dos dois álcoois são bastante semelhantes; no propanol-2 não apare-

ce o fragmento CH_2OH^+ , porque sô hã um hidrogênio no carbono α , mas aparecem três produtos iônicos adicionais, de m/e 69, 87 e 105. Segundo a classificação de Beauchamp, os principais íons são: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}^+$ (45), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$ (61), $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{OH}^+$ (103), $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]_2\text{H}^+$ (121), além de um trîmero do qual foi eliminada água (m/e 163); picos menores no espectros correspondem a C_3H_7^+ (43), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ (44), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}\dots\text{H}^+\dots\text{OH}_2$ (63), C_5H_9^+ (69), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{O}}\dots\text{H}^+\dots\text{OH}_2$ (79), $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (87), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}\dots\text{H}^+\dots\overset{\text{H}}{\text{O}}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (105). Exceto aos de m/e 163 e 181, picos correspondentes a todos esses íons aparecem na FIGURA 6.4. O íon de m/e 59, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$, não foi observado a 13,5 eV.¹⁷⁴

FIGURA 6.4. Espectro de massa de propanol-2. Pressão: $4,5 \cdot 10^{-5}$ Torr; energia eletrônica: 15,0 eV; oscilador marginal : 153,6 kHz.

Butanol-1. FIGURA 6.5. Neste espectro, obtido pressão baixa, aparecem os íons de m/e 31, 41, 42, 43, 55, 56, 57,

FIGURA 6.5. Espectro de massa de butanol-1. Pressão $1,1 \cdot 10^{-5}$ Torr; energia eletrônica: 15,0 eV; oscilador marginal: 153,6 kHz.

59, 73, 75 (molecular protonado) e 87. A pressões mais altas foram observados também íons de m/e 129, 131 (éter protonado) e 133. As reações entre íons e moléculas de butanol-1 não estão descritas na literatura; por isso não se tentou atribuir estruturas a esses íons.

Butanol-2. FIGURA 6.6. As reações que ocorrem nesse álcool estão descritas na literatura¹⁶² e os principais íons são (de acordo com a referência 162): CH_2CHOH^+ (44), CH_3CHOH^+ (45), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOH}^+$ (59), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH}_2)\text{CH}_3^+$ (75), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOHCH}_3)_2\text{H}^+$ (149) e $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOHCH}_3)_3\text{H}^+$ (223); íons, cuja corrente é menor que 10% da corrente iônica total são: $\text{CH}_3\text{CHO} \dots \text{H}^+ \dots \text{OH}_2$ (63),

FIGURA 6.5. Espectro de massa de butanol-2. Pressão: $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; energia eletrônica: 15,0 eV; oscilador marginal: 153,7 kHz. A escala de massa foi interrompida para facilitar o registro do espectro.

$C_6H_{11}^+$ (83), $(C_2H_5)(CH_3)CH-\overset{+}{O} \dots H^+ \dots OH_2$ (93), $CH_3CH=\overset{+}{O}-CH(CH_3)(C_2H_5)$ (101), $CH_3CHO \dots H^+ \dots \overset{H}{O}-CH(CH_3)(C_2H_5)$ (119), $C_4H_9^+$ (57), $C_2H_5CHO \dots H^+ \dots OH_2$ (77), $C_7H_{13}^+$ (97), $C_2H_5CH=\overset{+}{O}-CH(CH_3)(C_2H_5)$ (115), $[(C_2H_5)(CH_3)CH]_2OH^+$ (131), $[(C_2H_5)(CH_3)CH]_2O \dots H^+ \dots \overset{H}{O}-CH(CH_3)(C_2H_5)$ (205).

No espectro da FIGURA 6.6. há um pico relativo ao íon de m/e 73, $(C_2H_5)(CH_3)C=OH^+$, ¹⁷⁴ não mencionado na referência 162, além de outros bem menores; não parece o pico do íon de m/e 149, cuja existência, porém, foi confirmada; não se tentou examinar o espectro de butanol até massas tão altas como 205 e 223.

Álcool terciobutílico (2-metilpropanol-2). FIGURA 6.7. Este álcool foi estudado por Beauchamp.¹³⁹ Os íons para os quais estruturas foram atribuídas são $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}^+$ (59), $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2^+$ (75), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\dots\text{H}^+\dots\text{OH}_2$ (77), $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{O}}\dots\text{H}^+\dots\text{OH}_2$ (93), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\dots\text{H}^+\dots\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (133). Outros íons que aparecem têm m/e 57, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, 113, 115, 131 (éter protonado) e 149 (dímero protonado, que não aparece na FIGURA 6.7.).

FIGURA 6.7. Espectro de massa de álcool terciobutílico. Pressão: $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; energia eletrônica: 15,0 eV; oscilador marginal: 153,6 kHz.

Pentanol-1. O espectro desse álcool é bastante complexo;¹⁷⁴ como o espectro dos produtos de reações entre íons e moléculas não consta na literatura, é difícil saber se alguns dos íons não são por acaso devidos a impurezas. Os íons que fornecem

picos razoavelmente intensos no intervalo de pressão de $4 \cdot 10^{-6}$ Torr e $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr e a 20 eV de energia eletrônica, têm m/e 31, 40, 41, 42, 43, 55, 56, 57, 59 (é sempre o mais abundante), 69, 70, 71, 75, 77, 87, 89 (íon molecular protonado), 93, 101, 107, 113, 115, 133.

6.5. Reações dos ésteres

Ao contrário do que ocorre nos ácidos e nos álcoois, as reações que se processam nos ésteres são muito simples; geralmente a única reação observada é a de protonação da molécula neutra do éster. Nos acetatos formam-se produtos de acetilação e dímeros protonados em reações análogas às encontradas nas cetonas (capítulo 4), mas a extensão das mesmas é muito menor. A pressões altas o pico mais intenso é o do íon molecular protonado; quanto maior a basicidade do éster, tanto menor a pressão em que esse pico começa a predominar. A fragmentação dos ésteres por impacto eletrônico de baixa energia não é muito extensa. Um dos fragmentos que um éster RCOOR' produz é RCO^+ , que tem massa 29 nos formiatos e 43 nos acetatos; no formiato de metila, porém, não foi observado; no acetato de metila é o mais abundante a baixas pressões. O fragmento $\text{O-R}'^+$ não aparece com esta estrutura, mas rearranja;¹⁷⁹ é responsável pelos picos 31 nos ésteres metílicos; nos ésteres etílicos o rearranjo também leva ao íon de m/e 31; nos ésteres isopropílicos o íon tem m/e 45.¹⁷⁹ Outro fragmento é OCOR'^+ , que dá origem aos picos 59, 73 e 87 nos ésteres metílicos, etílicos e propílicos, respectivamente.¹⁸⁰ Um outro íon que é devido a um rearranjo pode ser escrito formalmente como $(\text{RCOO} + 2\text{H})^+$,¹⁸⁰ tem m/e = 47 nos formiatos (não existe no de metila) e m/e = 61 nos acetatos (não existe no de metila);

no trifluoroacetato de etila há um íon de m/e 115, $(CF_3COO+2H)^+$. Na referência 180 encontram-se os espectros dos ésteres aqui empregados (exceto os de cloroformiato de etila e trifluoroacetato de etila); há concordância qualitativa entre os picos mais intensos desses espectros e o que se observa em ressonância ciclotrônica de íons. A seguir os ésteres serão tratados separadamente.

Formiato de metila. A uma pressão de $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr os únicos picos presentes no espectro correspondem aos íons de m/e 28, 31 ($HOCH_2^+$), ¹⁷⁹ 32, 60 (molecular), e 61 (molecular protonado), sendo esta também a ordem crescente das intensidades dos picos. A pressões mais elevadas não surgiu nenhum pico novo; o do íon de m/e 61 aumentou bastante.

Formiato de etila. Já a $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr o íon de m/e 75, o íon molecular protonado, é muito mais abundante que todos os outros, refletindo a afinidade protônica grande desse éster. Os outros íons têm m/e 28, 29, 31 ($HOCH_2^+$), ¹⁷⁹, 45, 47, 56, 73 e 74 (molecular).

Formiato de n-propila. À pressão de $8,3 \cdot 10^{-6}$ Torr os únicos picos apreciáveis são os dos íons de m/e 42 e 89 (molecular protonado); a pressões mais elevadas o íon de m/e 89 predomina definitivamente. Outros íons, que fornecem picos pouco intensos, são os de m/e 43, 47, 57, 59 e 71. Note-se que não há pico correspondente ao íon molecular (m/e 88).

Formiato de isopropila. Os principais picos são devidos aos íons de m/e 42, 43 ($C_3H_7^+$), 45 ($HOCHCH_3^+$), ¹⁷⁹ 73 e 89 (molecular protonado); este último predomina largamente já a $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr. Íons menos abundantes são os de m/e 41, 47, 59, 61, 75, 87 e, a $3,0 \cdot 10^{-5}$ Torr aparece um íon que dá origem a

um pico razoavelmente intenso, de m/e 131 e que formalmente corresponde ao íon molecular (m/e 88), mais o fragmento $C_3H_7^+$ (m/e 43). Portanto, neste éster ocorre uma outra reação, além das de protonação.

Cloroformiato de etila. A $7,0 \cdot 10^{-6}$ Torr os principais íons no intervalo de 12 a 160 unidades de massa atômica são os de m/e 28, 29, 64, 109 e 111. A $4,0 \cdot 10^{-5}$ Torr os íons de m/e 109 e 111 são muito mais abundantes que todos os outros; trata-se dos íons moleculares protonados, contendo, respectivamente, ^{35}Cl e ^{37}Cl ; no espectro, a relação entre os picos desses íons é 3 : 1, o que está de acordo com a abundância natural dos dois isótopos de cloro. Outros picos que estão na proporção de 3 : 1 e que portanto devem conter cloro, são 64 e 66, 81 e 83, e 93 e 95; exceto o pico do íon de m/e 64, todos os outros são muito pequenos. Além dos mencionados, aparecem picos relativos aos íons de m/e 45, 62, 63, 65 e 73. É possível que alguns desses picos correspondam a impurezas.

Acetato de metila. A $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr os principais íons são CH_3CO^+ (m/e 43), $CH_3COOCH_3^+$ (74) e $(CH_3COOCH_3)H^+$ (75), sendo CH_3CO^+ o mais abundante. No acetato de metila- d_6 formam-se os íons deuterados correspondentes: CD_3CO^+ (46), $CD_3COOCD_3^+$ (80) e $(CD_3COOCD_3)D^+$ (82); existe o íon $(CD_3COOCD_3)H^+$ (81), mas seu pico é pouco intenso; outro íon é o de m/e 62 e que no acetato de metila- d_0 corresponde ao íon de m/e 59 e que é formado por fragmentação do íon molecular do acetato de metila com expulsão do grupo metila ligado à carbonila; só aparece a baixas pressões. A pressões maiores que $2 \cdot 10^{-5}$ Torr observam-se dois produtos iônicos de m/e 117 e 149; trata-se de acetato de metila acetilado, $CH_3CO^+(CH_3COOCH_3)$, e do dímero protonado desse éster. Nos espectros os picos desses íons são extremamente

pequenos, o que mostra que as reações de acetilação e de dimerização são muito lentas nos acetatos, ao contrário do que ocorre nas cetonas (vide capítulo 4), onde reações análogas são observadas.

Acetato de etila. Devido à afinidade protônica muito elevada do acetato de etila, o pico do íon molecular protonado (m/e 89) é muito mais intenso do que todos os outros, mesmo já a $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr. Outros íons são os de m/e 43, 45, 61, 70, 73 e 88 (molecular); o íon de m/e 90 (acetato de etila protonado, contendo o isótopo ^{13}C) dá origem a um pico apreciável. Como produto de uma reação entre íons de acetato de etila e moléculas de acetato de etila, aparece um íon de m/e 131, $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$, um produto análogo aos que se conhecem das cetonas. A intensidade desse pico é maior que a do correspondente ao íon de m/e 117 no acetato de metila. Não foi verificado se também há formação de um dímero protonado.

Trifluoroacetato de etila. Só foram observados os íons de m/e 29 (C_2H_5^+), 115 ($\text{CF}_3\text{COOH}_2^+$), 141 e 143 ($(\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$). Veja o espectro da FIGURA 6.8. Não se pode afirmar que a única reação seja a de protonação, pois o espectro só foi varrido até massa 190 (unidades atômicas); um produto do tipo encontrado nos acetatos descritos acima, teria massa 239. Porém, um íon nessa região do espectro não iria interferir nas experiências planejadas.

6.6. Reações de esterificação

Introduzindo separadamente ácido acético e metanol no espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons, o espectro de

FIGURA 6.8. Espectro de massa de trifluoroacetato de etila. Pressão: $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr; energia eletrônica: 15,0 eV; oscilador marginal: 113,2 kHz.

massa da mistura não é simplesmente a soma dos espectros das duas substâncias individualmente, mas revela a rápida formação de um íon com uma relação entre massa e carga igual a 75 e que corresponde a acetato de metila protonado. A FIGURA 6.9. mostra que, sob certas condições, o produto iônico de massa 75 pode ser o íon que existe em maior proporção na cela. Esta reação pode ser vista como análoga ao processo catalisado por ácidos em solução.

Pelo fato de os dois componentes da mistura serem introduzidos através de entradas de amostra separadas no espectrômetro, não há possibilidade de a formação de éster ocorrer na fase líquida, pois as substâncias só entram em contato uma com a outra na câmara de alto vácuo, a uma pressão da ordem de 10^{-5}

FIGURA 6.9. Espectros de massa de misturas de ácido acético e metanol, nas quais ocorrem as reações

Pressões (em 10^{-5} Torr): a) ácido acético: 1,0; metanol: 1,0; b) ácido acético: 0,50; metanol: 3,0.

Torr. Além disso, nunca se observou o pico do íon molecular do éster (m/e 74 no caso); de qualquer maneira, a reação em fase líquida seria muito lenta sem a adição de ácido sulfúrico.

Não se sabe se o ácido e o éster são realmente protonados na posição indicada na reação 6.2. A formação de éster protonado também se dá quando metanol protonado reage com o ácido.

Isto foi mostrado por ressonância dupla; observando o éster protonado, obteve-se um sinal tanto do ácido protonado, como do álcool protonado, sendo aproximadamente igual a contribuição dos dois para a formação do produto. Como ácido acético tem uma afinidade protônica maior que metanol (capítulo 5), a formação de éster protonado por CH_3OH_2^+ aparentemente compete com transferência de próton.

Pela FIGURA 6.9. e pela TABELA 6.2., onde a intensidade do pico do produto iônico é comparada com a intensidade dos picos de álcool e ácido protonados a várias pressões e composições da mistura, verifica-se que a reação é favorecida por excesso de álcool, possivelmente pelo fato de os fragmentos iônicos do álcool serem muito eficientes na protonação das espécies neutras.

Tudo o que foi dito para o caso do metanol, também vale para a reação de etanol com ácido acético, encontrando-se alguns resultados de intensidades relativas dos picos de reagentes e produtos na TABELA 6.2. O acetato de etila protonado tem $m/e = 89$.

Foram realizadas experiências com o intuito de medir as velocidades relativas das reações de esterificação de ácido

TABELA 6.2.

Intensidades relativas dos picos das espécies iônicas envolvidas no processo de esterificação para várias composições e pressões.^a

RCOOH	R'OH	P _{RCOOH} (Torr.10 ⁵)	P _{R'OH} (Torr.10 ⁵)	I _{RCOOH₂⁺}	I _{R'OH₂⁺}
CH ₃ COOH	CH ₃ OH	1,0	1,0	3,3	1,0
		0,5	2,5	0,55	0,17
CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	1,0	1,0	2,6	0,62
		0,3	2,7	0,38	0,27
C ₂ H ₅ COOH	CH ₃ OH	1,2	0,4	8,1	3,6
		0,5	1,5	3,5	5,8
		0,5	2,0	2,8	5,8
C ₂ H ₅ COOH	C ₂ H ₅ OH	1,2	0,4	4,5	1,2
		0,7	2,1	1,6	1,3
HCOOH	(CH ₃) ₂ CHOH	1,0	1,0	4,1	3,2
		2,0	2,0	1,1	2,1

a) A intensidade relativa do produto iônico, (RCOOR')H⁺, foi igualada a 1 em cada caso.

acético com metanol e etanol. A comparação foi feita, mantendo constante a pressão de ácido acético perdeuterado, enquanto que a pressão parcial da mistura de metanol e etanol foi aumentada progressivamente e as intensidades dos dois produtos registradas no intervalo de pressão de $1 \cdot 10^{-5}$ e $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. O uso de CD₃COOD foi necessário para separar o pico de acetato de

metila protonado (m/e 75) do de éter dietílico protonado (m/e 75), um produto formado no próprio etanol (seção 6.4.). A pressão do ácido acético foi mantida num valor baixo, menor que a dos álcoois. Metanol e etanol foram misturados em proporções volumétricas iguais num tubo. Com isso os produtos observados foram $(\text{CD}_3\text{COOCH}_3)\text{H}^+$ e $(\text{CD}_3\text{COOCH}_3)\text{D}^+$ (m/e 78 e 79), e $(\text{CD}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$ e $(\text{CD}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{D}^+$ (m/e 92 e 93). Alguns espectros dessa experiência acham-se na FIGURA 6.10. Nota-se que os picos dos íons de m/e 78 e 92 aumentaram com a pressão parcial dos álcoois, permanecendo aproximadamente constante a relação entre eles (como existiu excesso de compostos não-deuterados, a intensidade dos picos dos íons de m/e 79 e 93 foi sempre menor que a dos de m/e 78 e 92). Isto indica que as duas reações se dão com velocidades bastante próximas. Deve-se ter em mente que se mediu a relação entre as velocidades de formação de acetato de metila e etila protonados, pois, como visto, cada um desses produtos é produzido através de duas reações, a de ácido acético protonado com álcool neutro e a de álcool protonado com ácido acético.

As reações de ácido propanóico com metanol e etanol são análogas às do ácido acético. Observou-se que são bastante rápidas as reações

m/e 75

m/e 89

m/e 75

m/e 103

FIGURA 6.10. Espectros de massa de misturas de ácido acético- d_4 , metanol e etanol. Os ésteres formados são $(CD_3COOCH_3)H^+$ (78) e $(CD_3COOC_2H_5)H^+$ (92). Pressão parcial do ácido: $5,0 \cdot 10^{-6}$ Torr. Pressão parcial (em 10^{-5} Torr) da mistura 1 : 1 em volume líquido de metanol e etanol: a) 0,50; b) 1,5; c) 2,5; d) 3,5; e) 4,5.

Na FIGURA 6.11., onde é apresentado um espectro da mistura de ácido propanóico e metanol, vê-se que o pico do propanoato de metila protonado é razoavelmente intenso. Veja também a TABELA 6.2. Os

FIGURA 6.11. a) Espectro de massa da mistura de ácido propanóico ($0,5 \cdot 10^{-5}$ Torr) e metanol ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr). b) Espectros de ressonância dupla: observado o íon $(C_2H_5COOCH_3)H^+$ (m/e 89) e irradiados $C_2H_5COOH_2^+$ (m/e 75), $CH_3OH_2^+$ (m/e 33) e CH_2OH^+ (m/e 31); oscilador de ressonância dupla: pulsado entre 0 e 10 mV.

espectros de ressonância dupla mostraram uma contribuição para $(C_2H_5COOCH_3)H^+$ tanto de $C_2H_5COOH_2^+$, como de $CH_3OH_2^+$; mais uma vez não importa em qual dos reagentes o próton inicialmente está. A pequena contribuição do íon de m/e 31, CH_2OH^+ , um fragmento do metanol (seção 6.4.), se deve ao fato de esse íon protonar uma das moléculas neutras, ácido propanóico ou metanol, sendo o produto dessa reação o reagente de esterificação; o que se observou, foi um sinal de ressonância dupla através de duas reações consecutivas e duas reações paralelas.

Nenhum outro íon do espectro forneceu um sinal de ressonância dupla com o propanoato de metila protonado.

Ácido acético também forma os ésteres correspondentes com propanol-2 (foi preciso usar ácido acético- d_4 , para deslocar o pico do acetato de isopropila protonado do pico de éter di-isopropílico protonado, ambos aparecendo em massa 103; vide seção 6.4.), butanol-1 (o produto iônico tem m/e 117), álcool terciobutílico (a reação é muito mais lenta que nos casos anteriores) e pentanol-1. Certamente o ácido acético também reage com outros álcoois através de reações entre íons e moléculas em fase gasosa, mas foram apenas estes os casos examinados. Com os álcoois superiores a formação de ésteres protonados torna-se uma reação de importância menor, devido ao grande número de reações que ocorrem no próprio álcool, ou seja, entre fragmentos do álcool e moléculas neutras do álcool (seção 6.4.).

Ácido fórmico comporta-se de modo diferente de ácido acético e ácido propanóico no que diz respeito à esterificação com metanol e etanol; sua esterificação com estes álcoois não foi

observada. Nas condições das experiências de ressonância ciclotrônica de íons, o único processo encontrado foi o de transferência de próton, o que está de acordo com o fato de álcoois terem afinidades protônicas maiores que ácido fórmico (capítulo 5).

A reação com etanol foi tentada, usando etanol deuterado, pois do contrário, o pico do produto esperado, $(\text{HCOOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$, coincidiria com o do éter dietílico protonado, formado na reação de etanol protonado com etanol neutro (seção 6.4.). Com etanol- d_6 o pico do éter apareceu sob forma dupla, a massas 85 e 86, pois tem-se $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{OH}^+$ e $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{OD}^+$, e o éster deveria fornecer picos em 80 e 81, o que não aconteceu. Entretanto, propanol-2 protonado reage com ácido fórmico, bem como ácido fórmico protonado com propanol-2, dando um íon de $m/e = 89$, o qual provavelmente corresponde a formiato de isopropila protonado.

Isto está ilustrado na TABELA 6.2. Esta esterificação também ocorre com butanol-2 e álcool terciobutílico, se bem que em extensão menor. Propanol-1 e butanol-1 não reagem. Essa mudança drástica no comportamento se dá, apesar de as afinidades protônicas desses álcoois serem ainda maiores que as de metanol e etanol. Isto sugere um mecanismo diferente nas reações do ácido fórmico quando comparadas com as dos ácidos acético e propanóico, mas para explicar isso (seção 6.9.) são necessários os resultados da seção 6.8.

6.7. Reações de transesterificação

Reações de transesterificação não foram observadas em fase gasosa nas condições reinantes num espectrômetro de ressonância ciclôtrônica de íons a pressões menores que $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Esta conclusão baseia-se numa série de experiências, relacionadas na TABELA 6.3. Várias das reações foram testadas em ambas as direções (por exemplo, acetato de metila + etanol e acetato de etila + metanol): se uma direção é endotérmica, a outra é exotérmica. Em nenhum caso foi encontrada a menor indicação da existência de algum produto de transesterificação.

6.8. Um novo tipo de reação

A falta de reatividade dos sistemas relacionados na TABELA 6.3. no que diz respeito às reações de transesterificação, é compensada por uma reação na qual água é eliminada. Trata-se de uma reação de condensação que se dá entre quase todos os ésteres da TABELA 6.3. e os propanóis e butanóis, sendo que metanol e etanol se caracterizam por não reagirem dessa maneira. A reação foi detectada primeiro com formiato de metila deuterado e propanol-2.

Se tivesse sido usado HCOOCH_3 em lugar de HCOOCD_3 , o produto, de m/e 103, não poderia ter sido distinguido do éter di-isopropílico protonado (seção 6.4.). Supõe-se que o produto iônico tenha uma estrutura do tipo de um acetal (I), embora uma estrutura do tipo

TABELA 6.3.

Misturas de ésteres e álcoois examinadas quanto a reações de transesterificação.

	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	(CH ₃) ₂ CHOH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	(CH ₃) ₃ COH
HCOOCH ₃	X ^{a,b}	X	X	X	X	X	X
HCOOC ₂ H ₅	X	X ^a	X	X		X	
HCOOCH ₂ CH ₂ CH ₃			X ^a	X		X	
HCOOCH(CH ₃) ₂	X		X ^a	X ^{a,c}			
ClCOOC ₂ H ₅		X ^a	X	X			
CH ₃ COOCH ₃		X		X			X
CH ₃ COOC ₂ H ₅	X						
CF ₃ COOC ₂ H ₅				X			

-236-

a) A reação do éster com o álcool não tem sentido nesses casos, pois o produto seria indistinguível do reagente, se houvesse transesterificação; porém, no tipo de reações estudadas na seção 6.8., estes sistemas podem ser examinados.

b) A experiência foi tentada também com metanol-d₄, de modo que, se houvesse uma troca de grupos metil ou metoxila, isto poderia ser observado.

c) A experiência foi tentada também com formiato de isopropila-d₆ (valem as considerações da nota b).

oxônio, (II) não possa ser excluída com base nas experiências realizadas (vide seção 6.9.).

(I)

(II)

Todos os sistemas da TABELA 6.3. foram examinados quanto a essa reação e na TABELA 6.4. estão os sistemas nos quais a reação foi efetivamente observada. Na TABELA 6.5. as intensidades dos picos dos produtos iônicos $\text{RCO}_2\text{R}'\text{R}''^+$ são comparadas com as dos picos de álcoois e ésteres protonados a várias pressões e composições das misturas dos sistemas mais representativos. A comparação foi feita, envolvendo os picos de álcoois e ésteres protonados, porque experiências de ressonância dupla evidenciaram que nestas reações não importa aonde o próton inicialmente está: se no álcool, ou no éster. Portanto, o produto da reação 6.3. é também formado na reação

Na FIGURA 6.12. vê-se que houve formação de um íon m/e 131 no sistema de formiato de n-propila e propanol-2 e, pelos espectros de ressonância dupla, que tanto propanol-2 protonado (m/e 61), como formiato de n-propila protonado (89) contribuem para a formação do produto. Esta situação é análoga àquela das reações de esterificação (seção 6.6.), onde a reação também pode ser iniciada tanto pelo ácido protonado, como pelo álcool protonado.

TABELA 6.4.
Sistemas examinados, em que há formação de $\text{RCO}_2\text{R}'\text{R}''^+$.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
HCOOCH_3	X	X	X	X	X
HCOOC_2H_5	X	X		X	
$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	X	X		X	
$\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$	X	X			
$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$		X			
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$					X
$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$		X			

TABELA 6.5.

Intensidades relativas dos picos das espécies iônicas envolvidas na reação de ésteres com álcoois a várias composições e pressões.^a

RCOOR'	R"OH	P _{RCOOR} (Torr.10 ⁵)	P _{R"OH} (Torr.10 ⁵)	I _{RCOOR'H⁺}	I _{R"OH₂⁺}
HCOOC ₂ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0,5	0,5	6,8	1,5
		0,5	2,3	1,6	1,2
HCOOC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CHOH	0,9	0,9	2,1	0,48
HCOOCH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0,5	0,5	16,5	4,3
		2,0	2,0	4,6	1,0
HCOOCH ₂ CH ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ CHOH	0,6	0,6	6,4	1,6
		2,0	2,0	2,4	0,57
HCOOCH(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	1,0	1,0	6,7	0,58
ClCOOC ₂ H ₅ ^b	(CH ₃) ₂ CHOH	0,5	2,0	7,3	3,5
		2,0	2,0	1,9	2,4
CF ₃ COOC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CHOH	1,0	1,0	2,5	0,66
		2,0	2,0	1,2	0,63

a) A intensidade relativa do produto (RCO₂R'R")⁺ foi igualada a 1 em cada caso.

b) As intensidades correspondem à soma dos picos dos íons contendo ³⁵Cl e ³⁷Cl.

FIGURA 6.12. a) Espectro de massa da mistura de formiato de n-propila ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr) e propanol-2 ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr). Espectros de ressonância dupla: b) observado o íon $\text{HCO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)^+$ (m/e 131) e irradiados $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$ (m/e 61) e $(\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{H}^+$ (m/e 89); oscilador de ressonância dupla: pulsado entre 0 e 10 mV; c) observado o íon de m/e 89 e irradiado o de m/e 131; oscilador de ressonância dupla: pulsado entre 0 e 20 mV.

Um aspecto interessante dessas reações é que os produtos iônicos $\text{RCO}_2\text{R}'\text{R}''^+$ podem decompor posteriormente à sua formação, com eliminação de espécies neutras, cujas massas correspondem a olefinas. Este processo é exemplificado pela reação 6.4. para o caso do produto formado na reação 6.3.

Não foi possível averiguar se esta decomposição ocorre espontanea-

mente na cela de ressonância ciclotrônica de íons, mas em todos os casos, acelerando o íon $\text{HCO}_2\text{CD}_3\text{C}_3\text{H}_7^+$, isto é, comunicando-lhe energia cinética adicional, o processo 6.4. se torna favorável. Isto pode ser visto no caso do sistema da FIGURA 6.12.c, pelo sinal de ressonância dupla positivo; irradiando com o oscilador de ressonância dupla o íon de m/e 131 e observando ao mesmo tempo o de m/e 89 (formiato de n-propila protonado), verificou-se que a intensidade do sinal deste último aumentou, indicando que o primeiro sofreu decomposição com formação de formiato de n-propila protonado. Apesar de ser obtido um dos reagentes de partida nessa decomposição (o éster protonado), não se trata da reação inversa da de formação.

Um fato notável é que a espécie que decompõe sempre o faz, expulsando o resto olefínico proveniente do álcool original. Esse comportamento é exemplificado pela sequência de reações 6.5. e 6.6.

Se os grupos alquila do produto da reação 6.5. fossem equivalentes, uma vez que quimicamente são bem semelhantes, ao irradiar o íon com um campo de rádio-frequência, tanto $(\text{HCOOCH}(\text{CD}_3)_2)\text{H}^+$, como $(\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2)\text{H}^+$ deveriam ter sido obtidos. Que isto não foi o caso pode ser visto na FIGURA 6.13., onde se observa a formação do produto de m/e 137 a partir dos íons de m/e 61,

FIGURA 6.13. a) Espectro de massa da mistura de formiato de isopropila- d_6 ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr) e propanol-2 ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr). Espectros de ressonância dupla; b) observado o íon $\text{HCO}_2(\text{CD}_3\text{CHCD}_3)(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)^+$ (m/e 137) e irradiados $\text{HCOOCH}(\text{CD}_3)_2\text{D}^+$ (m/e 96), $\text{HCOOCH}(\text{CD}_3)_2\text{H}^+$ (m/e 95) e $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$ (m/e 61); c) observado o íon de m/e 95 e irradiado o de m/e 137.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$, 95, $(\text{HCOOCH}(\text{CD}_3)_2)\text{H}^+$, e, 96, $(\text{HCOOCH}(\text{CD}_3)_2)\text{D}^+$. Porém, irradiando o íon de m/e 137 só um sinal positivo foi obtido no caso do íon de m/e 95 e, fixando o campo magnético de modo a poder observar um eventual íon de m/e 89 (ou 90), acelerando ao mesmo tempo o íon de m/e 137, nenhum sinal foi obtido. O íon de m/e 96 também não é formado na decomposição do de m/e 137. Este tipo de decomposição foi observado em todos os sistemas da TABELA 6.4., tendo sido o resultado sempre o mesmo.

Nas FIGURAS 6.14. e 6.15. estão, a título de ilustração, os espectros dos sistemas trifluoroacetato de etila com propanol-2 e acetato de metila com álcool terciobutílico, respecti-

FIGURA 6.14. a) Espectro de massa da mistura de trifluoroacetato de etila ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr) e propanol-2 ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr). Espectros de ressonância dupla: b) observado o íon $\text{CF}_3\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)^+$ (m/e 185) e irradiados $(\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{H}^+$ (m/e 143) e $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$ (m/e 61); c) observado do íon de m/e 143 e irradiado o de m/e 185.

vamente. Na primeira figura observa-se o íon de m/e 185, formado pelos íons de m/e 61 e m/e 143. O íon de m/e 161 corresponde a trifluoroacetato de etila ligado a H_2O por uma ponte de hidrogênio; no próprio propanol-2 existem íons desse tipo (água ligada por ponte de hidrogênio a outra espécie qualquer; íons de m/e 69 e 79), de modo que é de se esperar que também os forme ao reagir com o trifluoroacetato. A reação de acetato de metila com álcool terciobutílico foi estudada, empregando o acetato de metila na forma deuterada, para que o produto, $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{CD}_3\text{C}_4\text{H}_9^+$, tivesse m/e 137 e não coincidisse em massa com o éter diterciobutílico (m/e 131, vide seção 6.4.). O íon de m/e 99 se deve a uma outra reação entre acetato de metila e álcool terciobutílico; tra-

FIGURA 6.15. Espectro de massa da mistura de acetato de metila- d_6 ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr) e álcool terciobutílico ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr); os íons de interesse são $(CH_3)_3COH_2^+$ (m/e 75), $(CD_3COOCD_3)H^+$ (m/e 81) e $CD_3CO_2(CD_3)(C_4H_9)^+$ (m/e 137).

ta-se do éster ligado a água por ponte de hidrogênio.

6.9. Termoquímica e mecanismos

Tendo determinado a ordem relativa de afinidades protônicas de alguns dos ácidos, ésteres e álcoois envolvidos nas reações até aqui apresentadas e tendo também valores aproximados dessas afinidades protônicas em alguns casos (capítulo 5), é em princípio possível examinar os processos de esterificação e transesterificação sob o aspecto termoquímico. As reações das seções

6.6. e 6.7. podem ser representadas pela equação geral 6.7.

A forma usual de escrever o calor de reação de 6.7., é através dos calores de formação das espécies que aparecem na equação:

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{RCOOR}''\text{H}^+) + \Delta H_f(\text{R}'\text{OH}) - \Delta H_f(\text{RCOOR}'\text{H}^+) - \Delta H_f(\text{R}''\text{OH})$$

De acordo com a equação 5.6., os calores de formação das espécies protonadas podem ser escritos em termos dos calores de formação das espécies moleculares correspondentes sem o próton, das afinidades protônicas dessas mesmas espécies, e, do calor de formação de H^+ , de modo que o ΔH de 6.7. fica:

$$\begin{aligned} \Delta H = & \Delta H_f(\text{RCOOR}'') - \text{AP}(\text{RCOOR}'') + \Delta H_f(\text{R}'\text{OH}) - \Delta H_f(\text{RCOOR}') + \\ & + \text{AP}(\text{RCOOR}') - \Delta H_f(\text{R}''\text{OH}) \end{aligned}$$

(Houve o cancelamento de $\Delta H_f(\text{H}^+)$.) De acordo com a equação 5.4. e a suposição de afinidades hidrogeniônicas constantes nos homólogos de ácidos e ésteres, o ΔH da reação 6.7. toma finalmente a forma:

$$\begin{aligned} \Delta H = & \Delta H_f(\text{RCOOR}'') + \text{PI}(\text{RCOOR}'') + \Delta H_f(\text{R}'\text{OH}) - \Delta H_f(\text{RCOOR}') - \\ & - \text{PI}(\text{RCOOR}') - \Delta H_f(\text{R}''\text{OH}) \end{aligned} \quad (6.8.)$$

Os calores de formação necessários para calcular o ΔH indicado na equação 6.8. estão agrupados na TABELA 6.6.; os potenciais de ionização estão na TABELA 5.7. Na TABELA 6.7. estão os resultados dos cálculos, isto é os calores de reação dos diversos processos representados pela equação 6.7.

TABELA 6.6.

Calores de formação de alguns ácidos, ésteres e álcoois.¹⁸¹

composto	ΔH_f (kcal/mol)
HCOOH	- 90,48
CH ₃ COOH	-103,31
HCOOCH ₃	- 83,7
HCOOC ₂ H ₅	- 89
CH ₃ COOCH ₃	- 99,2
CH ₃ COOC ₂ H ₅	-106,58
H ₂ O	- 57,796
CH ₃ OH	- 47,96
C ₂ H ₅ OH	- 56,19

TABELA 6.7.

Variação de entalpia nos processos^a

R''	R' = H				R' = CH ₃			
	R				R			
	H		CH ₃		H		CH ₃	
CH ₃	14,1	14	14,3	14	-		-	
C ₂ H ₅	17	15	15,6	15	2	1	1,3	1

- a) Todos os valores dessa tabela são na realidade negativos e dados em kcal/mol; os da esquerda em cada quadro foram calculados pela equação 6.8. os da direita, pela equação 6.9.

Existe outra maneira de escrever o ΔH da reação 6.7. e que envolve energias de dissociação. Formalmente a reação 6.7. pode ser considerada como o resultado da seguinte sequência de reações (em cada etapa é indicada a grandeza termoquímica de interesse, sendo a energia de dissociação da ligação X—Y representada por $D(X-Y)$).

$$\Delta H = \text{AP}(\text{RCOOR}') - \text{AP}(\text{RCOOR}'') + \text{D}(\text{RCO-OR}') - \text{D}(\text{RCO-OR}'') + \\ + \text{D}(\text{R}''\text{O-H}) - \text{D}(\text{R}'\text{O-H}) \quad (6.9.)$$

As energias de dissociação empregadas no cálculo de valores de ΔH através da equação 6.9. encontram-se na TABELA 6.8. Os resultados dos cálculos, empregando a equação 6.9., estão na TABELA 6.7. As diferenças nos valores de ΔH obtidos através das equações 6.8. e 6.9 não são significativas, pois deve-se ter em mente a aproximação feita nos cálculos das afinidades protônicas (capítulo 5).

TABELA 6.8.

Energias de dissociação de algumas ligações em ácidos, ésteres, álcoois e água.¹⁸²

composto XY	D(X-Y) (kcal/mol)
HO-H	119
CH ₃ O-H	102
C ₂ H ₅ O-H	102
HCO-OH	108 ^a
CH ₃ CO-OH	109 ^a
HCO-OCH ₃	94
HCO-OC ₂ H ₅	90 ^a
CH ₃ CO-OCH ₃	97
CH ₃ CO-OC ₂ H ₅	96

a) Valores calculados através de $D(X-Y) = \Delta H_f(X) + \Delta H_f(Y) - \Delta H_f(XY)$, usando os seguintes calores de formação (kcal/mol):
¹⁸² OH 9,3, C₂H₅O -6,7, HCO 8, CH₃CO -4, além dos da TABELA 6.6.

Examinando a TABELA 6.7., nota-se que as reações de esterificação com metanol e etanol, tanto de ácido fórmico, como de ácido acético, são exotérmicas, bem como as reações de transesterificação dos ésteres metílicos com etanol, sendo, porém, a exotermicidade bem menor nesse caso. Todavia, de todas essas reações, sô são observadas as reações envolvendo o ácido acético. É interessante também comparar uma reação de esterificação

com uma, de transferência de próton, ambas envolvendo os mesmos reagentes.

Apesar de a primeira reação ser termodinamicamente mais favorável, é a segunda a que ocorre. Obviamente a primeira reação envolve um rearranjo eletrônico muito maior, o que a desfavorece.¹⁸³

Pelo visto acima percebe-se que não basta a reação ser exotérmica para ser observada. Atentando para as reações de esterificação de ácido fórmico e ácido acético com metanol e etanol, todas exotérmicas, nota-se que elas ocorrem, se a afinidade protônica do ácido é maior que a do álcool. Este comportamento é análogo ao de reações de substituição nucleófila em fase gasosa, envolvendo reagentes protonados, as quais ocorrem, se dois critérios são satisfeitos: a) a reação é exotérmica; b) a transferência de próton do substrato protonado para o reagente nucleófilo é endotérmica.¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ Estes critérios foram estabelecidos pela primeira vez,¹⁸⁴ ao ser observado o seguinte:

Essas quatro reações são exotérmicas, mas a ordem de basicidade dos compostos participantes é $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \gg \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{Cl}$, de modo que o primeiro complexo intermediário decompõe com transferência do próton para H_2O , enquanto que o segundo decompõe, havendo transferência do próton para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, o que possibilita um ataque nucleófilo ao cloreto de alquila por parte da água.

Mecanismos semelhantes podem ser escritos para as reações dos ácidos fórmico e acético com metanol, por exemplo,

Deve-se notar que há diferença importante entre o mecanismo aqui apresentado e o da referência 184 (reações dos cloretos de alquila), com base nas quais os critérios de substituição nucleófila em fase gasosa foram desenvolvidos. A diferença consiste no seguinte: Nos cloretos o ataque nucleófilo se dá em

carbono, saturado, enquanto que nos ácidos se dá num íon de carbônio. No entanto, tudo indica que as regras sejam as mesmas: Quando o reagente nucleófilo, isto é, o álcool, tem afinidade protônica menor que o substrato, isto é, o ácido, ocorre a reação de esterificação, pois a transferência de próton do álcool para o ácido é endotérmica; este é o caso do ácido acético, pois $AP(CH_3COOH) > AP(CH_3OH)$ (capítulo 5); no caso do ácido fórmico, $AP(HCOOH) < AP(CH_3OH)$, e só se obtém a transferência de próton.

A posição inicial do próton lábil (no ácido ou no álcool) não deveria afetar o mecanismo, pois uma rápida transferência de próton é provável no complexo intermediário. De fato, é isto o que acontece quando metanol e etanol reagem com ácido acético, havendo, entretanto, mudança de mecanismo quando propanol-2 e álcool terciobutílico reagem. Pouco depois de os resultados do presente trabalho terem sido enviados para Journal of The American Chemical Society,¹⁶⁸ Beauchamp, em comunicação particular,¹⁸⁷ relatou estudos de esterificação de ácido acético com metanol, etanol, propanol-2 e álcool terciobutílico, empregando oxigênio-18. Experiências com esse isótopo obviamente permitiram saber qual a ligação que se rompe na esterificação em fase gasosa, o que não pôde ser estabelecido através dos nossos dados. Além disso permitiram detectar dois mecanismos distintos, dependendo da posição inicial do próton lábil. Devido à relevância desses estudos para com os relatados nesse capítulo, os mesmos serão aqui discutidos.

Usando ácido acético com 21,4% de oxigênio-18, o produto iônico (acetato protonado) reteve $50 \pm 5\%$ de oxigênio marcado nas reações 6.12. e 6.13. Na reação 6.14., mais de 95% desse isótopo ficou retido no produto iônico. Isto foi explicado através dos seguintes mecanismos:

1) Próton lábil inicialmente ligado ao ácido:

2) Próton lábil inicialmente ligado ao álcool:

Nas reações 6.12. e 6.13. qualquer um dos dois grupos OH do complexo intermediário pode sair com a água, de modo que estatisticamente 60% de oxigênio marcado permanece no produto. A forma de decomposição do complexo intermediário nessas reações foi indicada de maneira diferente do que nas reações 6.10. e 6.11., mas os dois processos não são na realidade distinguíveis. Há rompimento de uma ligação acila-oxigênio. Na reação 6.14. o oxigênio da água provém do álcool, de modo que todo o oxigênio-18 existente no ácido aparece no produto iônico. Nenhuma ligação acila-oxigênio é rompida.

Foi visto na seção 6.6. que ácido fórmico não esterifica com metanol ou etanol (o que foi racionalizado acima), fazendo-o, no entanto, com propanol-2, butanol-2 e álcool terciobutílico. Isto sugere uma mudança significativa no mecanismo de reação ao passar para esses álcoois superiores. Um ataque nucleófilo, por exemplo de propanol-2 (protonado ou não), pode ser praticamente excluído, pois tal processo não é observado com os álcoois de cadeia menor, apesar de propanol-2 ser em princípio um reagente nucleófilo melhor. Portanto, a estrutura do álcool parece ser um fator importante nesse mecanismo.

O fato de todos os formiatos reagirem com esses mesmos álcoois superiores e não, com metanol e etanol, isto é, mostrando comportamento igual ao do ácido fórmico, sugere que o processo seja o mesmo quando reagem ésteres e ácido. O produto da reação de ácido fórmico sempre teria a estrutura de um éster protonado, não sendo a reação distinguível da de esterificação direta.

Produtos análogos aos descritos na seção 6.8. foram observados em estudos de ionização química.^{188,189} Usando metano como gás reagente,¹⁸⁸ os seguintes íons são capazes de iniciar

uma reação: CH_5^+ , C_2H_5^+ e C_3H_5^+ . Quando C_2H_5^+ reage com um propanoato, supõe-se que possa haver um ataque ao grupo carboxila em qualquer um dos dois oxigênios, formando-se um complexo intermediário de estabilidade moderada.

As linhas pontilhadas foram usadas para indicar ataque em qualquer um dos oxigênios; na publicação¹⁸⁸ esse aspecto não foi discutido em detalhe. Este complexo pode então reagir de várias maneiras. Em primeiro lugar, pode dissociar reversivelmente, fornecendo os reagentes:

Pode colidir com uma espécie neutra a ser estabilizado:

Pode eliminar etileno: esta reação corresponde à transferência de próton entre os reagentes.

Se R for conveniente, pode haver eliminação da olefina apropriada.

Nestas duas últimas reações o mecanismo foi escrito, supondo os dois grupos alquila ligados a oxigênios diferentes, mas mecanismos equivalentes podem ser escritos para os grupos alquila ligados ao mesmo oxigênio.

Essas reações, observadas num espectrômetro de massa, usando a técnica de ionização química, têm uma implicação interessante no presente caso. Se o tipo de produto mencionado na seção 6.8., análogo ao da reação 6.15., for decorrente de um ataque de íon de carbônio, o seguinte mecanismo pode ser proposto para as reações da seção 6.8.:

Esse intermediário é obviamente pura especulação, mas pelo fato de só reagirem álcoois capazes de formar íons de carbônio de certa estabilidade (secundários ou terciários, mesmo que isto envolva um rearranjo), através de eliminação de água dos íons moleculares protonados, parece que ataque de íon de carbônio e eliminação de água são importantes nessa reação. De fato, os espectros de ressonância

cia ciclotrônica de íons de metanol e etanol não apresentam picos correspondentes aos íons CH_3^+ e C_2H_5^+ , respectivamente, enquanto que nos espectros dos propanóis e butanóis C_3H_7^+ e C_4H_9^+ , respectivamente, aparecem. Somente esses últimos álcoois reagem com ésteres. Evidências mais diretas a favor ou contra esse mecanismo só poderiam ser obtidas com ésteres e álcoois marcados com oxigênio-18. Uma tentativa de substituir oxigênio por enxofre, ou melhor, de realizar uma experiência com propanotiol-2 em lugar de propanol-2, falhou, e o composto de enxofre mostrou-se em fase gasosa muito menos reativo que o composto correspondente de oxigênio.

De acordo com o mecanismo proposto, o produto tem a estrutura de um acetal (I), mas uma estrutura de íon de oxônio(II) não pode ser excluída e, realmente, ambas foram postuladas como sendo possíveis.¹⁸⁸

(I)

(II)

Considerações qualitativas em termos de deslocalização de carga favoreceriam talvez a estrutura I, uma espécie normalmente encontrada nos espectros de ortoésteres.¹⁹⁰ Deve-se notar que nas duas estruturas os dois grupos alquila são equivalentes, o que todavia não corresponde às observações. Na seção 6.8. foi mencionado que, irradiando o íon com uma rádio-frequência, ele decompõe, eliminando olefina, a qual sempre provém do álcool que originalmente reagiu e nunca do grupo alquila já existente no éster. Isto sugere que no produto iônico os grupos alquila man-

têm sua identidade (por exemplo, nas reações 6.5. e 6.6., $R' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ e $R'' = \text{CH}(\text{CD}_3)_2$, e não há mistura de hidrogênios e deutérios) e que a ligação recém-formada não perde totalmente o excesso de energia vibracional, de modo que numa reação posterior é esta a ligação que rompe. Nas experiências de ionização química¹⁸⁸ a pressão é muito maior que nas de ressonância ciclotrônica de íons; por isso o produto iônico pode ter relaxado todo o excesso de energia vibracional, tornando-se os dois grupos alquila efetivamente equivalentes. De acordo com essas idéias estão as reações 6.16. e 6.17., que mostram que sob condições de pressão alta o produto iônico decompõe, eliminando olefina tanto de um, como de outro grupo alquila.

Não existem na literatura dados adequados para calcular os calores das reações discutidas na seção 6.8. Foi encontrado apenas o calor de formação da espécie $\text{HC}(\text{OCH}_3)_2^+$, obtido por meio de medidas de potenciais de aparecimento:¹⁹¹ $\Delta H_f[\text{HC}(\text{OCH}_3)_2^+] = 109 \text{ kcal/mol}$. Empregando calores de formação da TABELA 6.6. e o calor de formação de CH_3OH_2^+ da referência 160 (139,0 kcal/mol), é possível calcular o calor da seguinte reação hipotética:

A reação é hipotética, pois metanol não reage dessa maneira; são os álcoois a partir do propanol. Talvez a exotermicidade da reação seja maior que 4 kcal/mol, pois o calor de formação de $\text{HC}(\text{OCH}_3)_2^+$ indicado é na realidade um limite superior, mas de qualquer maneira, ela não ocorre. Logo, mais uma vez, as estruturas de álcool e éster parecem ter grande importância.

Propanol-2 não reage com acetatos, fazendo-o, no entanto, com formiatos, cloroformiatos e trifluoroacetatos (TABELA 6.4.). Logo, não são fatores estéricos que inibem a reação, mas um efeito indutivo -I (atração de elétrons) devido ao grupo ligado ao carbono carbonílico, favorece a reação. Por outro lado, acetatos reagem com álcool terciobutílico, que é mais básico que propanol-2; logo, a afinidade protônica maior do álcool pode compensar um fator desfavorável no éster. Mais uma vez as afinidades protônicas relativas dos reagentes desempenham um papel importante na reatividade de compostos em fase gasosa.

Nesse capítulo foi mostrada a importância de estudos da química de íons em fase gasosa para estabelecer uma correlação correta entre estrutura e reatividade intrínseca, mesmo para as reações mais comuns em química.

7. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS PULSADA

Os princípios básicos do espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons empregado nos estudos relatados nesta tese foram apresentados na seção 2.3.3. e, na seção 4.3., detalhes de construção e operação foram dados. Esse espectrômetro, fabricado pela Varian, opera de forma contínua e faz uso da cela de arraste de três regiões (FIGURA 2.5.). Na seção 2.4. foram discutidas as vantagens da operação pulsada e da cela de aprisionamento, de uma região só (FIGURA 2.8.); estas vantagens são: tempos de reação dos íons mais bem definidos e retenção dos íons por um tempo maior na cela. Houve por isso interesse em modificar o espectrômetro existente de maneira a poder operá-lo opcionalmente de forma pulsada. Um espectrômetro capaz de funcionar apenas desta forma pulsada foi fabricado durante algum tempo pela BFI Associates (California, USA); atualmente a Dynaspec (California, USA) constrói um espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons para operação contínua e pulsada, que, porém, é dotado de uma cela um pouco diferente.⁶³

Houve sucesso nas modificações efetuadas no espectrômetro. A relação sinal/ruído é por enquanto menor que a conseguida por outros.⁵² Isto se torna problemático ao trabalhar com íons negativos, quando se têm correntes iônicas bem menores que no caso de íons positivos; foi, contudo, possível observar íons negativos primários. Outro problema é devido ao oscilador marginal (FIGURA 2.1.), que possui no estágio de áudio um filtro RC que degrada ligeiramente o sinal de ressonância ciclotrônica de íons pulsada. Isto será mostrado na seção 7.2. No entanto, al-

guns aperfeiçoamentos simples podem ser realizados, que certamente melhorarão o desempenho do espectrômetro. Isto também será discutido na seção 7.2.

Inicialmente será descrita a construção da cela de aprisionamento e em seguida, a de alguns circuitos elétricos necessários para a aplicação dos pulsos nos diversos eletrodos da cela. O diagrama geral do instrumento modificado também será apresentado. Finalmente serão mostrados alguns resultados: espectros e curvas cinéticas. Esses resultados apenas comprovam o funcionamento do espectrômetro, mas não trazem informações químicas novas que possam complementar ou ampliar os resultados mencionados nos capítulos 4, 5 e 6, pois, antes mais alguns aperfeiçoamentos são necessários. É por isso que essa modificação instrumental é apresentada como um último capítulo nesta tese.

7.1. A cela de aprisionamento

A cela de aprisionamento (FIGURA 2.8.) foi montada, partindo de uma cela de três regiões (FIGURA 2.5.), original da Varian. Esta cela é constituída por placas de cobre prateadas, fixas e postes de cerâmica por meio de grampos. As placas que formam o coletor de íons foram simplesmente removidas. A separação entre as placas de arraste inferior e superior foi aumentada de 1,27 cm para 2,54 cm; isto provavelmente aumenta o tempo pelo qual os íons podem ser aprisionados na cela, pois mais dificilmente atingem as paredes da mesma. As placas de arraste superiores das regiões fonte e analisadora foram ligadas mecanicamente e eletricamente; o mesmo foi feito com as placas inferiores; assim a cela passou a ter apenas uma região. O oscilador marginal foi ligado à placa inferior. Foram montadas também

duas placas terminais, de tela de arame (como essas placas fecham a cela, é conveniente que sejam perfuradas, para que não haja um gradiente de pressão entre interior e exterior da cela).

O bloco do filamento foi substituído por um de nitrato de boro e dotado de uma grade; trata-se de uma placa de aço inoxidável com um furo de 2 mm de diâmetro. Entre o bloco do filamento e a placa de aprisionamento foi colocada outra grade, de tela de arame (o mesmo material das placas terminais), em contato com a placa de aprisionamento, para atenuar a penetração dos potenciais de grade e filamento na cela. Idêntica providência foi tomada do lado do coletor de elétrons.

7.2. Circuitos de pulsos

Foi visto na seção 2.4.2. que a espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons pulsada se baseia numa sequência de três pulsos (FIGURA 2.9.): pulso do feixe eletrônico, aplicado na grade de controle, para a formação de íons; pulso de detecção, aplicado nas placas de aprisionamento, para por íons de dada relação massa/carga em ressonância com o oscilador marginal; e, pulso de destruição, aplicado na placa superior da cela, para interromper a faculdade de aprisionamento da cela e eliminar todos os íons. Porém, nesses eletrodos (grade, placas de aprisionamento e placa superior) estão também tensões contínuas; eventualmente são aplicadas ainda tensões alternadas de alta frequência, para experiências de ejeção de elétrons e de ressonância dupla. Então são necessários circuitos que somem adequadamente pulso, tensão contínua e tensão alternada. Estes circuitos foram construídos e encontram-se esquematizados na FIGURA 7.1.

FIGURA 7.1. Circuitos de pulsos. Os valores de resistências, capacitâncias e indutâncias são dados, respectivamente, em Ω , μF e mH . Em b e c os condensadores têm a polaridade adequada para a observação de íons positivos.

A grade de controle é sempre colocada num potencial mais negativo que o filamento, de modo a barrar o feixe de elétrons; periodicamente é pulsada para um potencial mais positivo, para a formação de íons. Então é conveniente tomar como referência do potencial da grade o filamento e não, a "terra". Uma pilha de 9 V e um potenciômetro de 22 k Ω (FIGURA 7.1.a) permitem variar o potencial da grade entre 0 e -9 V em relação ao filamento. O pulso (positivo) chega à grade através de um condensador eletrolítico de 16 μ F; esse condensador impede que a tensão contínua fornecida pela pilha sofra uma queda através do gerador de pulsos (Tektronix, tipo 163; Tektronix, Inc., Beaverton, Oregon, USA); por sua vez, o pulso é impedido de chegar ao filamento (através da pilha) por uma resistência de 77 k Ω . O condensador de 1 μ F na entrada do pulso elimina as componentes de Fourier de alta frequência do pulso; estas componentes causam uma interferência no oscilador marginal, que, porém, não afeta o sinal registrado, mas afeta consideravelmente o traço no osciloscópio. Com este esquema é possível ter pulsos com tempo de duração mínimo de 0,5 ms. Nas experiências a grade é inicialmente colocada no potencial do filamento e a corrente através deste é ajustada para que se tenha a corrente de emissão desejada, lida no amperímetro ligado ao coletor de elétrons (quando a corrente de emissão é intermitente, este amperímetro não indica o valor máximo desta, mas um valor médio). Em seguida aplica-se na grade um potencial de -7 ou -9 V e um pulso positivo ao redor de +12 V, com uma duração entre 1 e 8 ms; esses valores são adequados para a maioria das experiências.

Como fonte de tensão contínua das placas de aprisionamento é usada a fonte original do espectrômetro; assim o controle dessa tensão é feito no painel do instrumento, com o potenciô

metro normalmente usado para esse fim. Para que o pulso de detecção possa ser aplicado, é intercalado na ligação dessa tensão à cela, o circuito da FIGURA 7.1.b. O pulso chega às placas de aprisionamento por um condensador eletrolítico de 10 μF ; por causa das duas bobinas, cuja finalidade será discutida logo a seguir, é muito importante eliminar do pulso as componentes de Fourier de alta frequência, pois, devido à auto-indução nas bobinas, essas componentes criam tensões de pico muito elevadas nos instantes de subida e descida do pulso. Para isto existe o condensador de 0,22 μF . Quando se examinam íons negativos, elétrons térmicos também são aprisionados na cela; muitas substâncias têm uma seção de choque de ionização por elétrons térmicos bastante grande; isto significa que íons negativos não são formados apenas durante o pulso na grade, mas durante todo o tempo de reação, o que dificulta a análise cinética dos resultados. Por isso é frequentemente interessante ejetar esses elétrons da cela. Na seção 2.3.4.3. foi visto que íons e, portanto também elétrons, executam um movimento oscilatório na direção do campo de aprisionamento e que a amplitude dessa oscilação pode ser aumentada a ponto de as espécies carregadas atingirem os eletrodos da cela, sendo assim removidos da mesma. Para ejetar elétrons dessa maneira é preciso aplicar uma rádio-frequência (de alguns megahertz nas condições usuais; vide equação 2.18.) nas placas de aprisionamento (em ambas, com a fase invertida, ou, em uma delas, constituindo a outra um "terra" para a rádio-frequência). Com o circuito da FIGURA 7.1.b existe essa possibilidade. A rádio-frequência chega à placa de aprisionamento do lado do filamento por um condensador de 2 nF; uma indutância de 2,5 mH impede que essa tensão alternada chegue à placa de aprisionamento do lado do coletor, a qual constitui um "terra" para rádio-frequências de alguns megahertz devido ao condensador de

4 nF. A indutância de 2,5 mH não impede a passagem do pulso; este tem que chegar a ambas as placas de aprisionamento, enquanto que a rádio-frequência, só a uma delas. Os valores dos componentes deste circuito foram determinados empiricamente.

Finalmente, encontra-se na FIGURA 7.1.c um circuito semelhante para o pulso de destruição na placa superior da cela. Há a possibilidade de acoplar o oscilador de ressonância dupla a essa placa (através do condensador de 47 nF); neste caso as frequências são mais baixas (centenas de kilohertz), mas uma indutância de 2,5 mH continua adequada para impedir que a rádio-frequência se perca através dos condensadores de entrada. A tensão contínua vem da fonte original do instrumento e é controlada pelo potenciômetro que, no caso da cela de três regiões, é usado para ajustar o potencial na placa inferior da região fonte. Geralmente o pulso de destruição tem uma amplitude de +10 V (íons positivos) e uma duração de 5 ms.

Somar pulso e tensão contínua da maneira descrita, isto é, empregando condensadores, tem a desvantagem de a tensão contínua efetivamente atuante depender de amplitude e duração do pulso. Em outras palavras: tem-se dado potencial positivo e soma-se a ele um pulso positivo; se a altura ou a largura do pulso forem aumentadas, o potencial aumentará. Este problema não existe se a soma é feita com amplificadores operacionais.⁵³ No caso dos circuitos da FIGURA 7.1. é preciso ter essa limitação em mente quando se experimentam diversas alturas de pulsos.

Os três circuitos da FIGURA 7.1. foram construídos como circuitos impressos e montados numa caixa metálica, dotada de conetores blindados (BNC) para a introdução dos diversos pulsos e rádio-frequências. No espectrômetro original, as tensões aplicadas nas placas da cela de três regiões chegam à câmara de

análise por dois cabos que terminam em conetores de oito pinos, ligados à base da cela. Na modificação feita, esses cabos foram levados à caixa metálica mencionada acima, foram intercalados os circuitos, sendo que da caixa saem dois novos cabos, que terminam em conetores de oito pinos e que são ligados à base da cela. Com essa montagem foi possível aproveitar os potenciômetros para ajustar os potenciais nas diversas placas da cela de aprisionamento. Assim, o potenciômetro da tensão de aprisionamento continua controlando essa grandeza (positiva para íons positivos, negativa para íons negativos); o mesmo vale para o potenciômetro da tensão da placa inferior da cela (negativa para íons positivos, positiva para íons negativos), onde está ligado o oscilador marginal; o potencial da placa superior (negativo para íons positivos, positivo para íons negativos) é controlado pelo potenciômetro da placa inferior da região fonte da cela de três regiões. Os dois potenciômetros das placas superiores da cela de três regiões tornaram-se inoperantes, pois controlam potenciais de polaridade não aproveitável na cela de aprisionamento. Nesta cela existem placas terminais que, como têm polaridade oposta àquela dada pelos dois potenciômetros, requereram uma fonte adicional; foi usada uma pilha de 9 V, uma resistência de 50 k Ω , um potenciômetro de 22 k Ω e uma chave de dois polos e duas posições para poder ajustar esse potencial entre 0 e -3 V (íons positivos) ou entre 0 e +3 V (íons negativos); vide a seção 2.4.1.

Deve-se notar que, devido ao movimento peculiar dos íons na cela de aprisionamento (seção 2.4.1.), não importa a polaridade do campo magnético, isto é, não é necessário invertê-lo ao passar de íons positivos para íons negativos (veja também a seção 4.3.); basta inverter os potenciais e os pulsos a-

plicados nas placas da cela.

O pulso na grade é dado por um gerador Tektronix tipo 163; os pulsos de detecção e destruição, por geradores Tektronix tipo 161. Os geradores dos pulsos de formação de íons (na grade) e de destruição são ajustados de modo a dispararem respectivamente no início e no fim de uma base de tempo (dente de serra) gerada pela unidade tipo 162 da Tektronix. O gerador dos pulsos de formação de íons fornece concomitantemente com o pulso normal um outro pulso, de altura fixa (+25 V); esse pulso é usado para gatilhar uma base de tempo (igual ou ligeiramente menor, em termos de duração, que a da unidade tipo 162) num integrador⁵⁶ da PAR, modelo 160 (como esse pulso de 25 V iria destruir o circuito de entrada do integrador, um divisor de potencial reduz o pulso para 1,8 V).¹⁹² Esse integrador por sua vez gera um pulso, exatamente durante o tempo em que também abre a sua janela e aceita o sinal detectado pelo oscilador marginal (o processamento do sinal pelo integrador foi explicado na seção 2.4.1.); o pulso do integrador gatilha o gerador do pulso de detecção. Logo, quando o pulso de detecção dispara, íons de certa relação massa/carga entram em ressonância, de modo a produzirem um sinal, o qual alcança o integrador justamente quando a janela está aberta, podendo ser processado. O pulso de detecção pode disparar em qualquer instante da base de tempo; há uma varredura automática no integrador, que permite variar esse instante de acionamento do pulso ao longo da base de tempo. Essa varredura pode comandar o eixo X de um registrador XY, entrando o sinal no eixo Y; dessa maneira registra-se diretamente uma curva cinética (intensidade do sinal em função do tempo). A FIGURA 7.2. mostra o circuito simplificado de geradores de pulsos e sistema de detecção.

FIGURA 7.2. Esquema simplificado do espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons pulsada. A é um gerador de dente de serra; B são geradores de pulsos.

A FIGURA 7.3. mostra um traço de osciloscópio de um sinal de ressonância ciclotrônica de íons pulsada. A varredura do osciloscópio foi de 10 ms/cm e a sensibilidade do eixo vertical, de 10 mV/cm. O pulso de detecção teve uma duração de 4 ms. Observa-se que a intensidade do sinal cresce linearmente durante 4 ms; o sinal não se reduz a zero instantaneamente logo a seguir, devido ao filtro RC no estágio de áudio do oscilador marginal; por causa desse filtro também não aparece o batimento entre a frequência do oscilador marginal e a frequência ciclotrônica dos íons ligeiramente afastados da situação de ressonância após o término do pulso de detecção.⁵²

Devido a componentes de Fourier de alta frequência no pulso de detecção, que podem ser eliminadas até certo ponto, é produzido um sinal errático nos instantes inicial e final do

FIGURA 7.3. Sinal de ressonância ciclotrônica de íons pulsada de $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\text{H}^+$. Atraso do pulso de detecção em relação ao de formação: 65 ms; largura do pulso de detecção: 4 ms. Osciloscópio: vertical: 10 mV/cm; horizontal: 10 ms/cm.

pulso. Isto aparece como ruído no sinal registrado. O ruído do final do pulso pode ser facilmente eliminado, se o tempo de abertura da janela do integrador for menor que a duração do pulso de detecção, pois então a parte final do sinal não é processada. Porém, eliminar o ruído do começo do pulso é mais difícil, pois como descrito, é o pulso do integrador, coincidente com a abertura da janela, que aciona o pulso de detecção; logo, janela e pulso de detecção sempre coincidem no início (o término pode ser variado independentemente). Então é preciso lançar mão de um esquema mais complicado, que constitui um dos aperfeiçoamentos ainda em vista, mencionados acima.

7.3. Espectros e curvas cinéticas

Na FIGURA 7.4. tem-se o espectro da acetona, registrado a $1,2 \cdot 10^{-5}$ Torr, sendo varrido o campo magnético e mantido

FIGURA 7.4. Espectro de massa da acetona. Energia eletrônica: 20 eV; pressão $1,2 \cdot 10^{-5}$ Torr; atraso do pulso de detecção em relação ao de formação; 8 ms; oscilador marginal: 153,6 kHz.

fixo o tempo de reação, ou seja, em cada ciclo, o pulso de detecção disparou 8 ms após o início do pulso de formação dos íons, que teve uma duração de 4 ms; a largura do pulso de detecção foi de 4 ms. Nota-se que cada pico é precedido por um pico negativo, o qual tem sua origem no fato de, ao varrer o campo magnético, um íon entrar duas vezes em ressonância: a primeira vez no campo magnético correspondente à tensão de aprisionamento aplicada à cela durante o tempo de reação e, a segunda vez, no campo magnético correspondente à tensão de aprisionamento da

da pelo pulso de detecção (veja a equação 2.17. e a seção 2.4.2.). Quando há condições de ressonância pela primeira vez, o íon absorve potência do oscilador marginal, mas o sinal não chega ao integrador, pois a janela está fechada; durante o tempo de ativação do pulso de detecção, as condições de ressonância desaparecem; logo, tem-se um sinal durante todo o tempo de reação e só não se tem sinal durante o tempo de detecção; como o acoplamento do estágio de áudio do oscilador marginal é capacitivo, este desaparecimento do sinal é percebido como um sinal negativo, que então é processado pelo integrador. Quando o campo magnético é tal que existam condições de ressonância quando a tensão de aprisionamento é a dada pelo pulso de detecção, não é observado sinal durante todo o tempo de reação, mas só durante o tempo de detecção; esse é o sinal de interesse e na medição das intensidades dos picos do espectro só é levada em conta a parte positiva dos mesmos. O pico negativo, que obviamente reduz a resolução do instrumento, pode ser evitado com o oscilador marginal pulsado.⁵⁵

O espectro da FIGURA 7.4. pode ser comparado com o da FIGURA 4.9. O primeiro foi obtido a uma pressão ligeiramente menor que o segundo ($1,2 \cdot 10^{-5}$ e $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr, respectivamente), mas o tempo de reação (8 ms) foi certamente maior. Porém, no espectro obtido com a cela de aprisionamento notadamente o pico do íon de m/e 117 é extremamente pouco intenso. Por que? Foi visto que no caso de espectros obtidos com a cela de três regiões, para chegar a correntes iônicas, é preciso dividir as intensidades medidas pelas massas dos respectivos íons (equação 2.21.), pelo fato de íons mais pesados ficarem mais tempo na região analisadora e portanto terem reagido por mais tempo e absorverem mais potência. Com a cela de aprisionamento todos os íons reagem durante tempos iguais e são detectados por tempos iguais;

logo, essa correção por causa da massa não é aplicável; como, porém a intensidade do sinal é dada pelo produto de corrente iônica e potência instantânea absorvida (seção 2.3.4.1.), sendo esta dada pela equação 2.12., é preciso multiplicar as intensidades dos picos pelas massas dos respectivos íons, para obter correntes iônicas. Surge aqui um fenômeno bastante interessante: enquanto que na ressonância ciclotrônica de íons contínua é preciso dividir as intensidades dos sinais por massa, é necessário multiplicá-las na ressonância ciclotrônica de íons pulsada. Na TABELA 7.1. encontram-se as correntes iônicas relativas dos íons da acetona referentes às FIGURAS 7.4. e 4.9. Observa-se que as

TABELA 7.1.

Correntes iônicas relativas dos íons da acetona, obtidas por ressonância ciclotrônica de íons contínua e pulsada.

m/e	43	58	59	101	117
rci contínua	0,373	0,145	0,398	0,052	0,032
rci pulsada	0,192	0,079	0,601	0,073	0,056

correntes dos íons reagentes foram menores na experiência da qual resultou a FIGURA 7.4., enquanto que as correntes iônicas dos produtos foram maiores; isto indica que na cela de aprisionamento o tempo de reação foi maior (8 ms; na cela de arraste esse tempo não é conhecido, mas provavelmente não excedeu 5 ms). Logo, apesar de o pico do íon de m/e 117 ser extremamente pouco intenso na FIGURA 7.4., corresponde a uma corrente iônica relativa maior que na FIGURA 4.9. Este é um aspecto de suma importân

cia na espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons, não tendo sido, ao que parece, suficientemente enfatizado. Como geralmente produtos iônicos têm massas maiores que os reagentes, é importante estudar reações de íons com moléculas através de espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons contínua, pois, apesar de não ser tão adequada à obtenção de dados cinéticos quantitativos, favorece produtos de massas elevadas por motivos inerentes à técnica. É por isso que no final da seção 2.4.3. foi mencionada a conveniência de poder usar tanto a cela de três regiões, como a de aprisionamento.

Na FIGURA 7.5. encontram-se as curvas cinéticas dos íons CH_3CO^+ (m/e 43) e $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$ (59) da acetona, registradas

FIGURA 7.5. Curvas cinéticas dos íons CH_3CO^+ (m/e 43) e $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$ (m/e 59) em acetona. Pressão: $6,4 \cdot 10^{-6}$ Torr.

a uma pressão de $6,4 \cdot 10^{-6}$ Torr. Daremos a seguir as condições experimentais: pulso da grade: 5,0 ms, +12,5 V; pulso de detecção: 4,0 ms, +1,0 V; pulso de destruição: 5,0 ms, +10,0 V; potencial de aprisionamento: +0,50 V; potencial da placa inferior da cela: -0,50 V; potencial da placa superior: -0,70 V; energia eletrônica:

20,0 eV; tempo de registro do espectro: 5 min; constante de tempo do integrador: 100 ms. A linha base foi registrada, desligando o pulso na grade. A intensidade do sinal do íon de m/e 43 cresce durante os 5 ms de duração do pulso na grade e depois decresce exponencialmente; trata-se de um íon primário. A intensidade do sinal do íon de m/e 59 aumenta gradativamente às custas dos íons CH_3CO^+ (m/e 43) e $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ (58, não mostrado); posteriormente a intensidade se reduz, pois o íon reage, formando o dímero protonado (m/e 117). Que a curva do íon de m/e 43 é realmente exponencial pode ser visto pela FIGURA 7.6., que

FIGURA 7.6. Logaritmo da intensidade do sinal de CH_3CO^+ em acetona em função do tempo de reação. Pressão: $6,4 \cdot 10^{-6}$ Torr.

mostra um gráfico de $\log I_{43}$ em função de t , sendo I_{43} a intensidade do sinal de CH_3CO^+ . A abundância deste íon segue a lei cinética

$$\ln \frac{I_{43}}{I_{0,43}} = -nkt$$

sendo $I_{0,43}$ a intensidade do sinal de CH_3CO^+ no início da reação e n , a densidade de moléculas neutras, relacionada com a pressão. Desse modo é possível calcular a partir do gráfico da FIGURA 7.6. a constante de velocidade de reação de CH_3CO^+ : $k = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Na TABELA 4,2, encontra-se o valor determinado por Futrell¹⁰⁸ para essa grandeza: $4,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. No caso a pressão não foi calibrada (pressão lida no controle da bomba iônica), mas também na referência 108 não há dados para poder avaliar o erro envolvido na medida.

Com estas experiências foi certamente possível mostrar que a operação do espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons sob forma pulsada é viável em nosso laboratório, pelo menos no caso de íons positivos. É necessário agora aplicar a técnica a algum problema químico conveniente.

SUMÁRIO

A técnica de ressonância ciclotrônica de íons permite aprisionar numa cela adequada íons produzidos por impacto de elétrons sobre um gás a baixa pressão (10^{-7} - 10^{-4} Torr). Os íons são mantidos na cela por tempos de 3 a 10 ms e dessa maneira podem reagir com moléculas neutras do gás do qual provém ou, de algum outro gás introduzido no espectrômetro. Resultam dessas reações produtos iônicos, que frequentemente foram observados reagirem novamente com moléculas neutras, dando origem a íons terciários. Todos os íons são detectados pela potência que absorvem de um campo de rádio-frequência conveniente, podendo ser registrado um espectro, no qual cada íon é caracterizado por sua massa, sendo a intensidade do pico correspondente proporcional à corrente iônica parcial do íon na cela. Contudo, a situação é tal que íons de massa maior permanecem por tempos mais longos na cela, de modo a reagirem em maior extensão e absorverem maior potência do oscilador de rádio-frequência. Essa discriminação de massa precisa ser levada em conta ao interpretar os espectros de ressonância ciclotrônica de íons e, para esclarecer a natureza das correções necessárias, as principais equações que descrevem o movimento dos íons na cela foram deduzidas e discutidas na primeira parte deste trabalho. Tais equações sugerem uma série de experiências, que tornam a espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons uma técnica muito versátil. Estas experiências foram todas apresentadas na primeira parte, devendo-se salientar a experiência de ressonância dupla, que permite identificar de maneira inequívoca o precursor de algum produto iônico, a experiência de ejeção de íons, que permite remover seletivamente um íon de dada espécie da cela,

além de experiências que visam a obtenção de constantes de velocidade de reações de íons com moléculas.

É justamente esta última grandeza mencionada, a saber, a constante de velocidade de uma reação, a que pode ser comparada com valores calculados a partir de modelos teóricos. Esses modelos baseiam-se em sua maioria na interação do íon, considerado como carga puntiforme, com a molécula neutra de certa polarizabilidade e momento dipolar (modelo de polarização) ou, na fragmentação de um complexo intermediário (modelos estatísticos). Os aspectos teóricos das reações entre íons e moléculas em fase gasosa foram analisados e os modelos mencionados, discutidos, além de modelos chamados "diretos" mais apropriados para comparações com resultados de experiências de feixes iônicos.

A espectroscopia de ressonância ciclôtrônica de íons foi utilizada para o estudo de reações de acilação em cetonas, reações bastante gerais (foi verificado que ocorrem também em outros sistemas carbonílicos) e que podem ser representadas pela equação

Estudos de variação das correntes iônicas relativas de todos os íons das cetonas, em função da pressão de cetona neutra, possibilitaram a dedução de um mecanismo de formação desses íons acilados. Os resultados estão de acordo com um esquema no qual esse produto é formado pela fragmentação de um dímero intermediário, para o qual se supõe existirem condições de estado estacionário. Esta fragmentação se dá de maneira análoga à fragmentação dos íons moleculares de cetonas em espectroscopia de massa usual, tratando-se então de uma fragmentação induzida por uma espécie neutra.

A pressões elevadas, nas quais o dímero pode sofrer colisões não-reativas e relaxar o excesso de energia interna, o mesmo é estabilizado, fornecendo um pico no espectro. Cetonas de polarizabilidade maior têm uma afinidade maior para o grupo acila; isto foi concluído, quando foram observadas reações de transferência de grupos acila, como por exemplo a transferência de CH_3CO^+ da cetona para a butanona num sistema formado pela mistura dessas duas cetonas.

Estudos de basicidade relativa de álcoois, ácidos, ésteres e cetonas revelaram que há uma relação de proporcionalidade entre a basicidade desses compostos e seu potencial de ionização. Isto havia sido mostrado anteriormente para o caso das aminas, por outros pesquisadores.

O conhecimento da basicidade de álcoois, ácidos e ésteres permitiu analisar reações de esterificação e transesterificação sob o ponto de vista termoquímico. Trata-se de reações entre moléculas protonadas das espécies mencionadas, que podem ser consideradas análogas às reações catalisadas por ácidos em solução. O fato de uma reação ser exotérmica não significa que ela ocorra. Assim, foi observado que ácido fórmico não é esterificado por metanol ou etanol nas condições reinantes numa cela de ressonância ciclotrônica de íons, enquanto que ácido acético o é. A ordem relativa de basicidades em fase gasosa foi determinada como sendo $\text{HCOOH} \cdot \text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{COOH}$. Dessa maneira os resultados estão de acordo com um ataque nucleófilo por parte do álcool no ácido protonado; porém, se este é menos básico que o álcool, ocorre a transferência de próton e não a esterificação. Reações de transesterificação não foram observadas de maneira alguma, mas uma outra reação entre ésteres e álcoois foi encontrada e que pode ser exemplificada pela equação

Esta reação só se dá com álcoois capazes de produzir íons de carbônio mais estáveis que os primários; portanto metanol e etanol não reagem. O produto formado pode fragmentar novamente o que revelou que o grupo alquila proveniente do álcool retém um excesso de energia na sua ligação, pois na decomposição é esta a ligação que rompe.

Em todos estes estudos, isto é, nos de acilação de cetonas e de esterificação, bem como nos estudos de basicidade, foi sempre salientada a importância de examinar essas reações em fase gasosa, pelo fato de serem reações mais simples, uma vez que se dão na ausência de solventes e portanto revelarem propriedades intrínsecas das espécies envolvidas.

Finalmente foram descritas algumas modificações realizadas no espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons, para poder operá-lo de forma pulsada. Com isso é possível manter os íons por tempos maiores na cela (500 ms) e, o que é mais importante, esses tempos podem ser definidos com grande precisão, o que torna viável a obtenção de resultados quantitativos (constantes de velocidade de reação) melhores.

SUMMARY

Ions can be trapped for times as long as 10 ms by the combined action of magnetic and electric fields in the cell of an ion cyclotron resonance spectrometer. Despite the low operating pressure (10^{-7} - 10^{-4} Torr), the ions experience many collisions during this time, some of which may be reactive, leading to product ions. The ion cyclotron resonance spectrum thus displays a series of peaks corresponding to the various primary, secondary, and eventually tertiary ions; the peak heights, after suitable mass correction, yield ion currents. The double resonance technique allows one to establish unambiguously the precursor ions of a given product ion, by accelerating the suspected reagent ions and examining the effect on the product ion. Ions can also be selectively ejected from the cell. These techniques, which were described in this thesis after an outline of the basic principles of ion cyclotron resonance spectroscopy, allow one to unravel the gaseous ion chemistry in any chemical system.

Rate constants of ion-molecule reactions can be determined by ion cyclotron resonance spectroscopy. The necessary equations, based on the equations relating measured peak intensities to ion currents, were derived and their limitations, as well as those of the experimental procedures for obtaining the input parameters for the expressions, were discussed. Rate constants can also be calculated theoretically and there are a few microscopic models which treat the collision of an ion with a polarizable neutral molecule (polarization model) or the unimolecular fragmentation of an intermediate complex (statistical models). Direct models, although more suitable for comparison

with results from beam experiments, were presented together with the above mentioned models, and their importance for the interpretation of the basic aspects of ion-molecule chemistry was discussed.

The ion cyclotron resonance spectrometer was used to study an acylation reaction in ketones, which seems to be general for carbonyl compounds.

Pressure plots of the ion currents in ketones allowed us to propose a mechanism according to which the acylated ketones are formed by the fragmentation of an excited dimer ion, in a fashion analogous to the fragmentation of ketone parent ions in ordinary mass spectroscopy. Steady state conditions prevail for the excited dimer, which can be stabilized at pressures high enough for the ion to collide with a neutral in a time short compared to his life time, thus relaxing excess energy. The acyl group can be transferred from a ketone of lower polarizability to one of higher polarizability; thus CH_3CO^+ is for instance transferred from acetone to butanone in a mixture of these two compounds, as detected by double resonance.

Relative proton affinities of alcohols, acids, esters, and ketones were determined and the results are in agreement with the assumption of constant hydrogen affinity within a homologous series, as has been shown previously for the case of amines by others.

Of particular interest is the following order of proton affinities: $\text{HCOOH} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{COOH}$. The positive ion spectra of mixtures of acetic acid with methanol or ethanol re

vealed that this acid reacts with the alcohols yielding a protonated ester, in a process apparently analogous to the acid catalyzed esterification in solution. On the other hand, formic acid was found not to behave in this way, although the reactions are all exothermic. These results could be rationalized assuming that a nucleophilic attack takes place on the protonated acid by the alcohol. If the alcohol is more basic, only proton transfer is observed. Transesterification reactions were not detected, but this failure was compensated by a reaction which all higher alcohols, namely those capable of producing a secondary or tertiary carbonium ion, undergo with the esters. This reaction can be exemplified by

Although in this particular reaction both alkyl groups seem equivalent, they are not so with respect to internal vibrational energy; this was demonstrated by the decomposition reactions which the ionic products like the one in the reaction above undergo: the alkyl group originally in the alcohol is always eliminated.

All the reactions mentioned above, namely, acylation of ketones, proton transfer, and esterification, show the importance of ion-molecule reaction studies in the gas phase, where the intrinsic properties of the reacting species can be examined, free from solvation effects. This point has been repeatedly stressed.

In a last chapter in this thesis the necessary modifications of the ion cyclotron resonance spectrometer, in order to operate it in a pulsed mode, were described. With this kind of operation a bunch of ions is formed by a pulse of the electron beam and the ions react for a known period of time, after which

they ~~are~~ removed from the cell. Kinetic studies can be more easily carried out in this way than in the conventional one. Some preliminary results were shown.

REFERÊNCIAS

1. J. D. Baldeschwieler, *Science* 159, 263 (1968); este artigo foi reproduzido em
J. D. Baldeschwieler, "Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy", em "Carbonium Ions", vol. 1, G. A. Olah, P. von R. Schleyer (editores), John Wiley & Sons, New York, USA, 1968, p. 413
2. J. M. Riveros, "Determinação da Basicidade Relativa das Aminas por Ressonância Ciclotrônica de Íons", tese de livre-docência, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1970
3. J. D. Baldeschwieler, S. S. Woodgate, *Accounts Chem. Res.* 4, 114 (1971)
4. G. A. Gray, *Adv. Chem. Phys.* 19, 141 (1971)
5. J. D. Baldeschwieler, H. Benz, P. M. Llewellyn, *Adv. Mass Spectrom.* 4, 113 (1968)
6. J. M. S. Henis, *Anal. Chem.* 41(10), 22A (1969)
7. J. L. Beauchamp, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 22, 527 (1971)
8. G. C. Goode, R. M. O'Malley, A. J. Ferrer-Correia, K. R. Jennings, *Chem. Brit.* 7, 12 (1971)
9. J. H. Futrell, "Ion Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy", em "Dynamic Mass Spectrometry", vol. 2, D. Price (editor), Heyden & Son, London, Inglaterra, 1971, p. 97
10. C. J. Drewery, G. C. Goode, K. R. Jennings, "Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", em "Mass Spectrometry, MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series One, volume 5", A. Maccoll (editor), Butterworths, London, Inglaterra, e University Park Press, Baltimore, USA, 1972, p. 183

11. G. C. Goode, R. M. O'Malley, A. J. Ferrer-Correia, K. R. Jennings, *Nature* 227, 1093 (1970)
12. M. M. Bursey, comunicação particular
13. D. Wobschall, J. R. Graham, Jr., D. P. Malone, *Phys. Rev.* 131, 1565 (1963)
14. F. N. H. Robinson, *J. Sci. Instrum.* 36, 481 (1959)
15. T. Coor, *J. Chem. Ed.* 45, A533 (1968)
16. T. C. O'Haver, *J. Chem. Ed.* 49, A131 (1972)
17. W. T. Huntress, Jr., *J. Chem. Phys.* 55, 2146 (1971)
18. J. L. Beauchamp, *J. Chem. Phys.* 46, 1231 (1967)
19. M. B. Comisarow, *J. Chem. Phys.* 55, 205 (1971)
20. R. C. Dunbar, *J. Chem. Phys.* 54, 711 (1971)
21. S. E. Buttrill, Jr., *J. Chem. Phys.* 50, 4125 (1969)
22. H. Sommer, H. A. Thomas, J. A. Hipple, *Phys. Rev.* 82, 697 (1951)
23. H. Sommer, H. A. Thomas, *Phys. Rev.* 78, 806 (1950)
24. N. W. Robinson, "The Physical Principles of Ultra-high Vacuum Systems and Equipment", Chapman and Hall, London, Inglaterra, 1968, p. 27 e 111
25. G. Lewin, "Fundamentals of Vacuum Science and Technology", McGraw-Hill, New York, USA, 1965, p. 112
26. D. Wobschall, *Rev. Sci. Instrum.* 36, 466 (1965)
27. D. Wobschall, J. R. Graham, Jr., D. P. Malone, *J. Chem. Phys.* 42, 3955 (1965)
28. D. Wobschall, R. A. Fluegge, J. R. Graham, Jr., *J. Chem. Phys.* 47, 4091 (1967)
29. J. L. Beauchamp, L. R. Anders, J. D. Baldeschwieler, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4569 (1967)
30. J. M. S. Henis, "Ion Cyclotron Resonance Spectrometry", em "Ion-Molecule Reactions", vol. 2, J. L. Franklin (editor), Plenum Press, New York, USA, 1972, p. 403

31. J. L. Beauchamp, J. T. Armstrong, Rev. Sci. Instrum. 40, 123 (1969)
32. R. P. Clow, J. H. Futrell, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 4, 165 (1970)
33. J. I. Brauman, K. C. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7778 (1969)
34. K. C. Smyth, R. T. McIver, Jr., J. I. Brauman, R. W. Wallace, J. Chem. Phys. 54, 2758 (1971)
35. R. C. Dunbar, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4354 (1971)
36. J. M. S. Henis, W. Frasere, Rev. Sci. Instrum. 39, 1772 (1968)
37. R. T. McIver, Jr., Rev. Sci. Instrum. 41, 126 (1970)
38. L. R. Anders, J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar, J. D. Baldeschwieler, J. Chem. Phys. 45, 1062 (1966)
39. G. C. Goode, A. J. Ferrer-Correia, K. R. Jennings, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 5, 229 (1970)
40. B. S. Freiser, T. B. McMahon, J. L. Beauchamp, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 12, 249 (1973)
41. M. T. Bowers, D. D. Elleman, J. L. Beauchamp, J. Phys. Chem. 72, 3599 (1968)
42. M. T. Bowers, D. D. Elleman, J. Chem. Phys. 51, 4606 (1969)
43. M. L. Gross, J. Norbeck, J. Chem. Phys. 54, 3651 (1971)
44. M. T. Bowers, D. D. Elleman, J. King, Jr., J. Chem. Phys. 50, 1840 (1969)
45. V. G. Anicich, M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 11, 329 (1973)
46. A. G. Marshall, S. E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys. 52, 2752 (1970); para erros de impressão neste artigo, veja a referência 45.
47. W. J. van der Hart, Chem. Phys. Letters, 23, 93 (1973)
48. A. G. Marshall, J. Chem. Phys. 55, 1343 (1971)

49. T. B. McMahon, J. L. Beauchamp, Rev. Sci. Instrum. 42, 1632 (1971)
50. D. L. Smith, J. H. Futrell, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 10, 405 (1973)
51. R. T. McIver, Jr., Rev. Sci. Instrum. 41, 555 (1970)
52. R. T. McIver, Jr., R. C. Dunbar, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 7, 471 (1971)
53. R. T. McIver, Jr., "Kinetic and Equilibrium Studies of Gas Phase Ionic Reactions Using Pulsed Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy", tese de doutoramento, Universidade de Stanford, California, USA, 1971
54. T. E. Sharp, J. R. Eyler, E. Li, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 9, 421 (1972)
55. R. T. McIver, Jr., Rev. Sci. Instrum., 44, 1071 (1973)
56. Este integrador é chamado de "boxcar integrator" na língua inglesa.
57. G. M. Hieftje, Anal. Chem. 44(7), 69A (1972)
58. M. T. Bowers, D. H. Aue, H. M. Webb, R. T. McIver, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 93, 4314 (1971)
59. R. T. McIver, Jr., J. R. Eyler, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6334 (1971)
60. W. G. Henderson, M. Taagepera, D. Holtz, R. T. McIver, Jr., J. L. Beauchamp, R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4728 (1972)
61. R. T. McIver, Jr., J. A. Scott, J. M. Riveros, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2706 (1973)
62. R. T. McIver, Jr., J. H. Silvers, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8462 (1973)
63. T. B. McMahon, J. L. Beauchamp, Rev. Sci. Instrum. 43, 509 (1972)

64. R. E. Weston, Jr., H. A. Schwarz, "Chemical Kinetics", Prentice-Hall, New Jersey, USA, 1972, p. 21
65. C. R. Noller, "Chemistry of Organic Compounds", W. B. Saunders, Philadelphia, Pa., USA, 1966, p. 111
66. G. A. Olah, G. Liang, G. D. Mateescu, J. L. Riemenschneider, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8698 (1973)
67. J. H. Futrell, T. O. Tiernan, Science 162, 415 (1968)
68. referência 64, p. 160
69. M. Henschman, "Rate Constants and Cross Sections", em "Ion-Molecule Reactions", vol. 1, J. L. Franklin (editor), Plenum Press, New York, USA, 1972, p. 101
70. P. J. Ausloos, prefácio, em "Advances in Chemistry Series 58", R. F. Gould (editor), American Chemical Society, Washington D. C., USA, 1966
71. J. E. Parker, R. S. Lehrle, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 7, 421 (1971)
72. J. I. Brauman, J. M. Riveros, L. K. Blair, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3914 (1971)
73. J. D. Payzant, A. J. Cunningham, P. Kebarle, Can. J. Chem. 50, 2230 (1972)
74. L. K. Blair, P. C. Isolani, J. M. Riveros, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1057 (1973)
75. J. M. Riveros, A. C. Breda, L. K. Blair, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4066 (1973)
76. E. W. McDaniel, V. Čermák, A. Dalgarno, E. E. Ferguson, L. Friedman, "Ion-Molecule Reactions", Wiley-Interscience, New York, USA, 1970, p. 159
77. G. Gioumousis, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys. 29, 294 (1958); para erros de impressão neste artigo, veja a referência 76, p. 14

78. A. Henglein, "Kinematics of Ion-Molecule Reactions," em "Molecular Beams and Reaction Kinetics", Ch. Schlier (editor), Academic Press, London, Inglaterra, 1970, p. 148
79. J. V. Dugan, Jr., J. L. Magee, J. Chem. Phys., 47, 3103 (1967)
80. T. Su, M. T. Bowers, J. Chem. Phys. 58, 3027 (1973)
81. T. Su, M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 12, 347 (1973)
82. C. E. Melton, "Principles of Mass Spectrometry and Negative Ions", Marcel Dekker, New York, USA 1970, p. 176
83. H. M. Rosenstock, M. Krauss, "Quasi-Equilibrium Theory of Mass Spectra", em "Mass Spectrometry of Organic Ions", F. W. McLafferty (editor), Academic Press, New York, USA, 1963
84. A. L. Wahrhaftig, "Theory of Mass Spectra", em "Mass Spectrometry, MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series One, volume 5", A. Maccoll (editor), Butterworths, London, Inglaterra, e University Park Press, Baltimore, USA, 1972, p. 1
85. F. H. Field, J. L. Franklin, "Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions", edição revisada, Academic Press, New York, USA, 1970, p. 68
86. S. E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys. 52, 6174 (1970)
87. M. Vestal, A. L. Wahrhaftig, W. H. Johnston, J. Chem. Phys. 37, 1276 (1962)
88. W. A. Chupka, J. Chem. Phys. 30, 191 (1959)
89. J. G. Dillard, K. Draxl, J. L. Franklin, F. H. Field, J. T. Herron, H. M. Rosenstock, "Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions", NSRDS-NBS 26, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, USA, 1969

90. M. T. Bowers, W. J. Chesnavich, W. T. Huntress, Jr., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 12, 357 (1973)
91. J. C. Light, J. Chem. Phys. 40, 3221 (1964)
92. L. S. Rodberg, R. M. Thaler, "Introduction to the Quantum Theory of Scattering", Academic Press, London, Inglaterra, 1970, p. 276
93. P. Pechukas, J. C. Light, J. Chem. Phys. 42, 3281 (1965)
94. J. C. Light, Discuss. Faraday Soc. 44, 14 (1967)
95. P. M. Hierl, Z. Herman, R. Wolfgang, J. Chem. Phys. 53, 660 (1970)
96. M. G. Holliday, J. T. Muckerman, L. Friedman, J. Chem. Phys. 54, 1058 (1971)
97. B. H. Mahan, Accounts Chem. Res. 1, 217 (1968)
98. R. Wolfgang, Accounts Chem. Res. 3, 48 (1970)
99. B. H. Mahan, J. Chem. Phys. 55, 1436 (1971)
100. J. Diekman, J. K. MacLeod, C. Djerassi, J. D. Baldeschwieler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2069 (1969)
101. P. W. Tiedemann, J. M. Riveros, XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, São Paulo, 1972, comunicação C-17
102. P. W. Tiedemann, J. M. Riveros, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3140 (1973)
103. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, USA, 1967, p. 129
104. A. G. Sharkey, Jr., J. L. Shultz, R. A. Friedel, Anal. Chem. 28, 934 (1956)
105. J. J. Beynon, G. R. Lester, R. A. Saunders, A. E. Williams, Trans. Faraday Soc. 57, 1259 (1961)
106. M. S. B. Munson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5313 (1965)

107. B. C. de Souza, J. H. Green, Aust. J. Chem. 18, 1153 (1965)
108. K. A. G. McNeil, J. H. Futrell, J. Phys. Chem. 76, 409 (1972)
109. M. K. Hoffman, T. A. Elwood, T. A. Lehman, M. M. Bursey, Tetrahedron Letters 4021 (1970)
110. M. M. Bursey, T. A. Elwood, M. K. Hoffman, T. A. Lehman, J. M. Tesarek, Anal. Chem. 42, 1370 (1970)
111. M. M. Bursey, M. K. Hoffman, Can. J. Chem. 49, 3395 (1971)
112. S. A. Benezra, M. M. Bursey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1024 (1972)
113. T. A. Lehman, T. A. Elwood, M. K. Hoffman, M. M. Bursey, J. Chem. Soc. B, 1717 (1970)
114. G. Eadon, J. Diekman, C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3986 (1969)
115. G. Eadon, C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3084 (1970)
116. G. Eadon, J. Diekman, C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6205 (1970)
117. J. R. Hass, M. M. Bursey, D. G. I. Kingston, H. P. Tannenbaum, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5095 (1972)
118. D. J. McAdoo, F. W. McLafferty, J. S. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6343 (1970)
119. F. W. McLafferty, D. J. McAdoo, J. S. Smith, R. Kornfeld, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3720 (1971)
120. G. Eadon, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8938 (1972)
121. referência 25, p. 155
122. referência 25, p. 98
123. referência 25, p. 92. Veeco (Plainview, N. Y., USA), RG 75 P, controle RG-84 com desgassificação por bombardeamento de elétrons
124. referência 25, p. 90. MKS Baratron (Burlington, Massachusetts, USA), sensor tipo 90H-IE

125. J. E. Dubois, M. Boussu, C. Lion, Tetrahedron Letters 829 (1971)
126. J. E. Dubois, B. Leheup, F. Hennequin, P. Bauer, Bull.Soc. chim. Fr. 1150 (1967)
127. D. A. Shirley, "Organic Reactions", vol. VIII, John Wiley & Sons, 1954, p. 28
128. A. I. Vogel, "A Text-Book of Practical Organic Chemistry", 3a. ed., Longmans, Green and Co., London, Inglaterra, 1966, p. 358
129. "Handbook of Chemistry and Physics", R. C. West (editor), The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, USA, 52a. ed., 1971-1972, p. C-415
130. P. P. Dymerski, R. C. Dunbar, J. Chem. Phys. 57, 4049 (1972)
131. L. Kevan, J. H. Futrell, J. C. S. Faraday II, 1742 (1972)
132. S. E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys. 58, 656 (1973)
133. C. A. Lieder, R. W. Wien, R. T. McIver, Jr., J. Chem. Phys. 56, 5184 (1972)
134. R. T. McIver, Jr., A. D. Baranyi, enviado para Rev. Sci. Instrum.
135. J. A. Beran, L. Kevan, J. Phys. Chem. 73, 3860 (1969)
136. referência 129, p. E-52
137. J. L. Beauchamp, S. E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys. 48, 1783 (1968)
138. referência 103, p. 139
139. J. L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5925 (1969)
140. P. C. Isolani, J. M. Riveros, P. W. Tiedemann, J. C. S. Faraday II, 1023 (1973)
141. J. P. Briggs, R. Yamdagni, P. Kebarle, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5128 (1972)

142. R. Yamdagni, P. Kebarle, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3504 (1973)
143. J. Long, B. Munson, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2427 (1973)
144. A. E. Roche, M. M. Sutton, D. K. Bohme, H. I. Schiff, J. Chem. Phys. 55, 5480 (1971)
145. D. K. Bohme, R. S. Hemsworth, H. W. Rundle, H. I. Schiff, J. Chem. Phys. 58, 3504 (1973)
146. R. S. Hemsworth, H. W. Rundle, D. K. Bohme, H. I. Schiff, D. B. Dunkin, F. C. Fehsenfeld, J. Chem. Phys. 59, 61 (1973)
147. D. Holtz, J. L. Beauchamp, W. G. Henderson, R. W. Taft, Inorg. Chem. 10, 201 (1971)
148. M. Taagepera, W. G. Henderson, R. T. C. Brownlee, J. L. Beauchamp, D. Holtz, R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1369 (1972)
149. P. Kriemler, S. E. Buttrill, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 95, 1365 (1973)
150. S. Billets, H. H. Jaffé, F. Kaplan, Org. Mass Spectrom. 7, 431 (1973)
151. D. Holtz, J. L. Beauchamp, J. R. Eyler, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7045 (1970)
152. W. A. Chupka, J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 54, 4256 (1971)
153. L. Friedman, B. G. Reuben, Adv. Chem. Phys. 19, 33 (1971)
154. referência 89, p. 14
155. M. De Pas, J. J. Leventhal, L. Friedman, J. Chem. Phys. 49, 5543 (1968)
156. J. M. S. Henis, J. Amer. Chem. Soc. 90, 844 (1968)
157. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4726 (1972)
158. D. A. Sweigart, D. W. Turner, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5592 (1972)

159. B, J. Cocksey, J. H. D. Eland, C. J. Danby, J. Chem. Soc. B, 790 (1971)
160. S.-L. Chong, J. L. Franklin, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6347 (1972)
161. M. A. Haney, J. L. Franklin, J. Phys. Chem. 73, 4328 (1969)
162. J. L. Beauchamp, M. C. Caserio, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2638 (1972)
163. A ordem de basicidade $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5 < \text{HCOOC}_2\text{H}_5$ foi determinada por P. C. Isolani.
164. V. Meyer, Ber. 27, 510 (1894)
165. J. N. E. Day, C. K. Ingold, Trans. Faraday Soc. 37, 686 (1941)
166. P. W. Tiedemann, J. M. Riveros, 166a. reunião da American Chemical Society, Chicago, USA, 1973, comunicação Phys 67
167. J. M. Riveros, P. W. Tiedemann, Academia Brasileira de Ciências, São Paulo, sessão de 13 de novembro de 1973
168. P. W. Tiedemann, J. M. Riveros, J. Amer. Chem. Soc. 96, 185 (1974)
169. J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism, and Structure", McGraw-Hill, New York, USA, 1968, p. 309
170. J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, "Organic Chemistry", 3a. ed., McGraw-Hill, New York, USA, 1970, p. 504
171. A. L. Henne, M. S. Newman, L. L. Quill, R. A. Staniforth, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1819 (1947)
172. referência 128, p. 382
173. G. P. Happ, D. W. Stewart, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4404 (1952)
174. referência 103, p. 94
175. K. R. Ryan, L. W. Sieck, J. H. Futrell, J. Chem. Phys. 41, 111 (1964)

176. L. W. Sieck, F. P. Abramson, J. H. Futrell, J. Chem. Phys. 45, 2859 (1966)
177. J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1477 (1970)
178. T. A. Lehman, T. A. Elwood, J. T. Bursey, M. M. Bursey, J. L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2108 (1971)
179. referência 103, p. 174
180. A. G. Sharkey, Jr., J. L. Shultz, R. A. Friedel, Anal. Chem. 31, 87 (1959)
181. referência 89, p. 260
182. J. A. Kerr, Chem. Revs. 66, 465 (1966)
183. J. Hine, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5766 (1972)
184. D. Holtz, J. L. Beauchamp, S. D. Woodgate, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7484 (1970)
185. D. Holtz, J. L. Beauchamp, Nature Phys. Sci. 231, 204 (1971)
186. M. S. Foster, J. L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2425 (1972)
187. J. H. Cook, J. L. Beauchamp, enviado para publicação ao J. Amer. Chem. Soc.
188. M. S. B. Munson, F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4337 (1966)
189. W. A. Laurie, F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2913 (1972)
190. referência 103, p. 268
191. R. H. Martin, F. W. Lampe, R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1353 (1966)
192. A base de tempo iniciada no integrador é a que dita o tempo total de reação. Esta base de tempo poderia ser em princípio usada para gatilhar os geradores dos pulsos de formação de íons e de destruição, não sendo necessário o

gerador de dente de serra da Tektronix tipo 162. Porém, o integrador da PAR trabalha com tensões menores que as unidades da Tektronix série 160, de modo que o primeiro é incapaz de gatilhar estas. Por isso também é necessária a redução de tensão ao gatilhar o integrador com o gerador de pulsos.