UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTRUTURA E ENERGÉTICA DE ÍONS A PARTIR
DE PROCESSOS DE DISSOCIAÇÃO INDUZIDOS
POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA**

Tatiana Girollo

Dissertação de Mestrado

Orientador:

José Manuel Riveros

São Paulo

2002

1999 f

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTRUTURA E ENERGÉTICA DE ÍONS A PARTIR
DE PROCESSOS DE DISSOCIAÇÃO INDUZIDOS
POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA**

Tatiana Girollo

Dissertação de Mestrado

Orientador:

José Manuel Riveros

São Paulo

2002

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004594

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Girollo, Tatiana

G526e Estrutura e energética de íons a partir de processos de dissociação
induzidos por radiação infravermelha / Tatiana Girollo.
-- São Paulo, 2002.
66p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Riveros, José Manuel

1. Cinética : Reação : Físico-química 2. Dissociação térmica :
Físico-química 3. Radiação infravermelha : Fotoquímica : Físico-
química 4. Espectrometria de massa : Química analítica I. T. II.
Riveros, José Manuel, orientador.

541.39 CDD

“Estrutura e Energética de Íons a Partir de Processos de Dissociação Induzidos por Radiação Infra Vermelha”

TATIANA GIROLDO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Físico-Química

Aprovada por:

Prof. Dr. JOSÉ MANUEL RIVERO NIGRA
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. HARRALD VICTOR LINNERTT
IQ - USP

Prof. Dr. LUIZ ALBERTO BERALDO DE MORAES
USF

SÃO PAULO
22 DE ABRIL 2002.

Dedicado a

Eduardo, companheiro em todos os momentos.

A meus pais e a meus irmãos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Manuel Riveros pela orientação precisa, pelo estímulo ao meu desenvolvimento científico e pela liberdade que recebi durante a execução desse trabalho.

Ao Prof. Harald V. Linnert pela introdução aos programas de cálculos teóricos.

Ao Dr. Josefredo R. Pliego Jr. pela importante colaboração na obtenção dos primeiros resultados de cálculo e pelo esclarecimento de várias dúvidas.

Ao Jair J. Menegon pelo suporte técnico, pela manutenção dos equipamentos do laboratório e pelas sugestões sempre muito valiosas.

Ao Dr. Marcelo Sena pelos ensinamentos sobre a técnica de dissociação de íons induzida por radiação térmica.

Aos amigos Prof. Luiz A. Gesteira e Luciano A. Xavier pelas importantes discussões e pela ajuda em diversas situações.

Aos professores Peter Tiedemann e Hans Viertler pela colaboração no decorrer do projeto.

Aos colegas do grupo: Profa. Keiko Takashima, Patrícia, Gustavo, Leila, Denise, Noriberto, Amanda e Roberto pela convivência agradável.

À FAPESP pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii

CAPÍTULO 1: DISSOCIAÇÃO DE ÍONS EM FASE GASOSA INDUZIDA POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

1.1- Introdução.....	1
1.2- Mecanismo da Excitação Multifotônica por Radiação Infravermelha.....	3
1.3- Energética do Processo de Dissociação Multifotônica.....	7
1.4- Referências.....	9

CAPÍTULO 2: DISSOCIAÇÃO DE ÍONS POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA EM ESPECTRÔMETRO DE MASSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

2.1- Espectrometria de Massa por Transformada de Fourier.....	12
2.2- Determinação da Temperatura de Radiação.....	15
2.3- Arranjo Experimental.....	16
2.4- Referências.....	20

CAPÍTULO 3: DISSOCIAÇÃO DE ÍONS MOLECULARES DE ACETOFENONAS SUBSTITUÍDAS POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

3.1- Introdução.....	21
3.2- Íon Molecular de orto-Cloroacetofenona.....	24
3.3- Íon Molecular de orto-Metilacetofenona.....	28
3.4- Íon Molecular de meta-Metilacetofenona.....	31
3.5- Íon Molecular de para-Metilacetofenona.....	35
3.6- Experiências com Laser de CO ₂	38
3.7- Conclusões.....	40
3.8- Referências.....	43

CAPÍTULO 4: ISOMERIZAÇÃO DO ÍON MOLECULAR DE
ORTO-METILACETOFENONA

4.1- Introdução	44
4.2- Resultados de Cálculos Teóricos	45
4.3- Investigação Experimental da Estrutura do Íon Fragmento	53
4.4- Investigação Experimental da Estrutura do Íon Molecular de o-Metilacetofenona	56
4.5- Conclusões	62
4.6- Referências	64
 CURRICULUM VITAE	 67

Resumo

Processos de fragmentação são muito utilizados para identificar estruturas em espectrometria de massas. O estudo da dissociação de íons em fase gasosa induzida por radiação infravermelha adiciona dados energéticos aos processos de fragmentação desses íons. O mecanismo de dissociação induzida por radiação infravermelha envolve a absorção sequencial de fótons, aumentando progressivamente a energia interna do íon até que o limite de dissociação seja atingido. No presente trabalho, a radiação de corpo negro emitida por um fio de tungstênio aquecido é utilizada para promover a dissociação de íons em fase gasosa. A reação é observada em um espectrômetro de massas por transformada de Fourier. Os íons moleculares de o-metilacetofenona, m-metilacetofenona, p-metilacetofenona e o-cloroacetofenona foram estudados com a técnica. A dependência das constantes de velocidade de dissociação com a temperatura de radiação foi explorada, fornecendo valores de energia de ativação de Arrhenius. Os íons estudados apresentaram resultados semelhantes com aqueles obtidos com o íon molecular de acetofenona, com exceção do íon gerado por o-metilacetofenona. Esse íon apresenta valores de constantes de velocidades bem menores e uma energia de ativação bem acima do observado com os outros íons. Tal comportamento levantou a hipótese de isomerização do íon molecular para uma estrutura enólica mais estável. O íon foi então investigado por cálculos teóricos e por reações específicas íon-molécula. Os resultados indicam que a isomerização é possível, o que também explica a lentidão da reação de dissociação observada.

Abstract

Fragmentation processes are explored in mass spectrometry to identify structures of ions and neutral molecules. The study of ion dissociation reaction in the gas phase induced by infrared absorption also provides energetic data related to the fragmentation processes. The mechanism of the dissociation by infrared radiation involves sequential photon absorption that progressively raises the internal energy of the ion population until the dissociation threshold. In the present work, the blackbody radiation emitted by a heated tungsten wire is used to promote ion dissociation in gas phase. The reaction is observed in a Fourier transform mass spectrometer. The molecular ions of o-methylacetophenone, m-methylacetophenone, p-methylacetophenone and o-chloroacetophenone were studied with this technique. The dependency of the dissociation rates with the radiation temperature was explored, providing Arrhenius activation energies values. The ions cited above and the molecular ion of acetophenone displayed similar behavior, with the exception of the ion produced by o-methylacetophenone. This ion has dissociation rates much smaller than the others and higher activation energy. This behavior raised the idea of isomerization of the molecular ion to the more stable enolic form. The ion was then investigated with theoretical calculation and with specific reaction with neutral molecules. The results show that the isomerization is possible and this explains the observed slowness of the dissociation reaction.

CAPÍTULO 1

DISSOCIAÇÃO DE ÍONS EM FASE GASOSA INDUZIDA POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

1.1. INTRODUÇÃO

Processos de fragmentação de íons em fase gasosa são muito explorados e de muita importância em espectrometria de massas. O grande interesse nesses processos está relacionado com a identificação de estruturas através do seu espectro de massa de fragmentação e também com a energética envolvida para o rompimento de uma ligação. A dissociação pode ocorrer durante a geração dos íons por impacto eletrônico, quando é fornecida a uma molécula energia acima da sua ionização. Os espectros assim coletados são uma potente arma analítica para distinguir íons e moléculas neutras pela massa e pela quantidade do produto fragmento formado. Porém, a dissociação provocada dessa forma tem limites na distinção de algumas estruturas isoméricas de íons e frequentemente a informação obtida é insuficiente para a identificação de substâncias complexas. A fragmentação induzida no processo de ionização também não é uma técnica eficaz quando se deseja informações termoquímicas sobre o processo dissociativo, devido à dificuldade de se conhecer com precisão a quantidade de energia depositada no íon, ou quando se deseja conhecer mais detalhadamente o mecanismo da dissociação. Para esses casos, a dissociação através de uma ativação mais controlada é desejável. A ativação pode então ser efetuada através de colisões com moléculas neutras (BUSCH et al., 1988), mas um método mais interessante de promover a ativação dos íons é através da absorção de fótons.

A excitação por absorção de fótons promove os íons para estados eletrônicos ou vibracionais excitados, aumentando a sua energia interna. Quando essa energia ultrapassa o limiar de reação, a dissociação passa a ser observada. Esse processo de ativação requer a presença de bandas de absorção na faixa da radiação emitida. Desta forma, dados espectrais e informações energéticas dos íons podem ser coletados. Na

comprimento de onda fornece um mapeamento do espectro vibracional do íon e informações estruturais mais detalhadas (PEIRIS et al., 1996). Nesse ponto a fotodissociação apresenta vantagens sobre técnicas espectroscópicas comuns para o estudo de íons: o produto da dissociação pode ser facilmente detectado por técnicas apropriadas de espectrometria de massas enquanto que a medida direta de absorção de radiação por íons é muito mais difícil devido a baixa concentração de íons normalmente obtida pelos diversos métodos de ionização.

A dissociação de íons induzida por radiação infravermelha pode ser entendida como um processo em que íons absorvem um ou mais fótons para atingir estados vibracionais excitados, e a partir destes estados excitados sofrer a dissociação propriamente dita. Um esquema simples do processo está representado a seguir onde se considera também processos de desativação por emissão induzida ou espontânea.

A ativação pode ocorrer por absorção de um único fóton no infravermelho ou por um processo multifotônico. A dissociação por um único evento de absorção de fótons é indicada a íons com baixa energia de dissociação (em torno de 40 kJ mol⁻¹), e tem grande utilidade na obtenção de espectros vibracionais de clusters iônicos (OKUMURA et al., 1990).

No caso de ativação multifotônica, os íons são promovidos a níveis vibracionais mais elevados pela absorção sequencial de fótons até atingir uma energia interna superior à energia de dissociação, ou superior a energia do estado de transição no caso deste estar acima da energia dos produtos de dissociação. O aprisionamento de íons por campos elétricos e magnéticos possibilita a investigação do processo desejado com muita eficiência. Como em aparelhos modernos os íons podem ser estocados por vários segundos em pressões bem baixas (<10⁻⁸ Torr), a dissociação induzida por absorção multifotônica ocorre essencialmente na ausência de colisões. Esse regime em que os íons são mantidos sem colisões, permite que a excitação multifotônica ocorra com lasers de CO₂ de baixa potência, uma vez que o bombeamento para níveis vibracionais elevados depende da fluência de energia (em unidade de J cm⁻²) e não da potência da radiação (BOMSE et al., 1979). Dessa forma o necessário para que o íon passe pela dissociação é a presença de uma banda vibracional de absorção intensa na região coberta pelo laser. Essas considerações indicam que o processo também pode ocorrer

aquecidos (radiação do corpo negro), com a vantagem do aumento de coincidência entre comprimentos de onda e diversas bandas de absorção no infravermelho.

Nos últimos anos, a utilização da fotofragmentação de íons em fase gasosa induzida por radiação infravermelha tem sido muito explorada. Caracterização de estruturas isoméricas (BAYKUT et al., 1985; GÄUMANN et al., 1990), investigação de mecanismo de reações (BEYER et al., 1999; ACHATZ et al., 2001), obtenção de espectros vibracionais (SHIN & BEAUCHAMP, 1990; PEIRIS et al., 1993) e de dados energéticos (UECHI & DUNBAR, 1992; LIN et al., 1996; JOCKUSCH et al., 2000) foram investigados com técnicas de dissociação induzida por esse tipo de radiação. A dissociação foi aplicada em diferentes sistemas: íons moleculares (SENA & RIVEROS, 1997), clusters iônicos (FOX et al., 2000; TONNER et al. 1995) e biomoléculas (SCHNIER et al., 1996; FREITAS et al., 2000) e diferentes fontes de radiação foram utilizadas (laser de CO₂ de alta e baixa potência, radiação incoerente de corpo negro). A vasta aplicabilidade da técnica propiciou discussões aprofundadas sobre os eventos que ocorrem na ativação e na dissociação desses íons, de modo que hoje se tenha um modelo bem aceito para esse processo. O grande avanço nessa área só foi possível com o desenvolvimento de técnicas de espectrometria de massas acopladas a fontes de radiação infravermelha.

1.2. MECANISMO DA EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

A descrição dos processos que envolvem a dissociação por excitação multifotônica requer o entendimento sobre a redistribuição interna de energia. Os primeiros fótons absorvidos provocam bombeamento do sistema em níveis discretos de um modo vibracional ressonante com a radiação emitida (LUPO & QUACK, 1987). Como os modos vibracionais não são perfeitamente harmônicos, existe um acoplamento entre eles. Assim, a energia interna pode fluir livremente entre esses modos e a energia absorvida através da radiação é espalhada rapidamente pelo íon. Esse processo é conhecido como *redistribuição intramolecular vibracional* (IVR) e como regra geral estima-se um tempo de vida menor que 1 ns para haver uma aleatorização total da

energético.

Conforme a energia interna do íon aumenta, os níveis vibracionais se tornam menos espaçados aumentando drasticamente a densidade de estados vibracionais. O íon atinge então a região chamada de *quase-contínuo* onde o processo de absorção pode ser visualizado como uma sequência de eventos incoerentes. A localização do quase-contínuo em relação à energia interna do íon depende do número de modos vibracionais e de suas frequências. Para íons grandes (mais de 100 átomos), considera-se que à temperatura ambiente o íon se encontre próximo desse estado devido à energia térmica interna (THORNE & BEAUCHAMP, 1984). Um aspecto considerado para essa região é que o íon não possui um estado único uma vez que a variedade de possibilidades que surgem da combinação das bandas vibracionais é grande. Uma idéia da importância e da estrutura do quase-contínuo pode ser vista na Figura 1.1 onde o gráfico apresenta o número de estados vibracionais do íon molecular da o-metilacetofenona (ver resultados experimentais) em função da energia interna do íon (PLIEGO Jr). Considerando que a energia interna do íon a 298 K está em torno de 1400 cm^{-1} conclui-se que este íon, antes de absorver um fóton infravermelho, já apresenta 120 estados vibracionais por cm^{-1} .

Uma vez no quase-contínuo, o íon absorve fótons podendo atingir a energia limite para que ocorra reação química. A energia interna do íon pode ultrapassar o limite mais baixo de reação química, mas não muito além disso uma vez que a reação se torna mais rápida que o bombeamento para níveis ainda mais energéticos. Um esquema considerando todos esses fatores é apresentado na figura 1.2. A excitação com laser de CO_2 de baixa potência ou com radiação do corpo negro são consideradas técnicas de ativação suaves, em comparação com outras formas de ativação, por serem caracterizadas pela baixa velocidade de bombeamento. Essa peculiaridade faz com que apenas o caminho de menor energia seja atingido, como observado com o íon C_3F_6^+ (WOODIN et al., 1979). Reações competitivas são observadas em casos especiais onde a energia de ativação para dois ou mais processos diferem por menos que a energia de 1 fóton.

Nos casos de técnicas de ativação suaves, como o aumento de energia interna é lento, o efeito de colisões não pode ser completamente descartado. Colisões com moléculas neutras podem depopular níveis vibracionais reduzindo a velocidade de reação ou popular estados não acessíveis pela radiação aumentando assim a absorção. O efeito esperado para íons moleculares num banho com suas moléculas neutras é a

(THORNE & BEAUCHAMP, 1984). Entretanto, experiências com o íon molecular de acetofenona indicam que o efeito das colisões é muito pequeno mesmo no caso do íon ser aprisionado a pressões entre 10^{-8} e 10^{-7} Torr durante 2 ou 3 segundos (SENA & RIVEROS, 1997).

Também deve ser levado em consideração que a excitação multifotônica compete com processos de desativação por emissão espontânea e induzida, fazendo o íon decair para estados de menor energia. A evolução temporal da energia interna de uma amostra de íons sob os efeitos de excitação multifotônica incoerente pode ser obtida resolvendo uma equação mestre (QUACK, 1978). Neste tratamento, níveis vibracionais são agrupados em intervalos de energia (tipicamente em intervalos de 50 cm^{-1} , usando unidades típicas de espectroscopia no infravermelho), e um grupo de equações diferenciais é escrito para cada um destes intervalos descrevendo a variação da população com certa energia (N_i) em função do tempo:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j \neq i} k_{ji} N_j - \sum_{j \neq i} k_{ij} N_i - k_i' N_i$$

A população N_i aumenta por absorção de radiação dos grupos de energia mais baixos e também pela emissão de fótons de grupos de energia acima, com cada processo sendo representado por uma constante de velocidade k_{ji} . Neste conjunto de equações, admite-se também que N_i diminui pela emissão espontânea e induzida para um nível inferior de energia e por reação química (último termo) quando o estado i se encontra acima do limiar de dissociação. As constantes de velocidade de absorção e emissão estão relacionadas com os coeficientes de Einstein de absorção e emissão e com as intensidades de radiação nas frequências de transições possíveis.

A resolução da equação mestre para excitações pulsadas apresenta uma cinética de primeira ordem para o decaimento dos íons excitados. O mesmo comportamento é esperado para íons expostos à radiação de baixa intensidade. Resultados experimentais revelam que os íons realmente descrevem uma curva cinética de primeira ordem e constantes de dissociação unimoleculares são obtidas por ajustes das curvas experimentais (GÄUMANN et al., 1990). Em alguns casos, um tempo antes da observação de fragmentação é observado devido à lentidão na excitação do íon em relação aos processos de relaxamento e é denominado tempo de indução (GÄUMANN et al., 1991; UECHI & DUNBAR, 1992).

Figura 1.1: Densidade de estados vibracionais do íon molecular de o-metilacetofenona em função da energia interna.

Figura 1.2: Esquema apresentando o processo de ativação multifotônica. Inicialmente a excitação ocorre em níveis discretos a depois no estágio incoerente do quase-continuo.

MULTIFOTÔNICA

A maioria dos íons estudados em espectrometria de massas está na região vibracional do quase-contínuo em temperatura ambiente, tornando o processo de bombeamento incoerente. A emissão de radiação é comparável com o bombeamento a níveis de maior energia e, na ausência de colisões, a amostra exposta à radiação contínua do laser ou de uma fonte de corpo negro atinge uma distribuição de Boltzmann. A temperatura interna do conjunto de íons depende da intensidade do laser, ou da temperatura da fonte de radiação de corpo negro. Se os íons estão sujeitos a uma reação química acima de um limite de energia e se essa reação é mais rápida que o processo de bombeamento, a distribuição que representa a população vibracional dos íons difere de uma distribuição Boltzmann convencional pelo fato da distribuição estar truncada na vizinhança da energia de dissociação. Isso permite que o processo dissociativo seja visto como uma reação térmica da qual uma energia de ativação pode ser obtida por gráficos de Arrhenius (DUNBAR, 1991):

$$E_a = - \frac{d(\ln k)}{d(1/RT)}$$

O valor da energia de ativação obtida desta maneira será menor que a energia de dissociação termoquímica (E_0) devido à energia interna média dos íons. A obtenção do valor da energia de dissociação só pode ser feita pela energia de ativação extraída da equação acima se a energia interna dos íons expostos à radiação for conhecida.

A figura 1.3 apresenta a dissociação induzida por laser de CO₂ para o íon molecular de acetofenona em comparação com a dissociação induzida por radiação do corpo negro. Pelo gráfico é observado o comportamento semelhante dos íons quando expostos a essas diferentes fontes de radiação. A dissociação induzida por radiação térmica apresenta uma vantagem sobre a dissociação induzida por laser de CO₂. A temperatura da radiação emitida pelo corpo negro pode ser variada facilmente e constantes de velocidades em diversas temperaturas podem ser obtidas. Assim, valores para a energia de ativação de Arrhenius são determinados. A cinética da dissociação pode ser modelada com o uso da equação mestre utilizando como parâmetros, além da energia de ativação experimental, valores de frequências vibracionais e coeficientes de Einstein para todas as transições possíveis. Dessa forma, a energia de dissociação pode ser calculada (SENA & RIVEROS, 1997). Um outro caminho de obter esse dado é

teoricamente (LIN & DUNBAR, 1996). As duas grandezas podem ser expressas pela relação abaixo, onde $\langle E \rangle$ representa a energia interna média dos íons calculada para uma distribuição de Boltzmann truncada (DUNBAR, 1994):

$$E_0 \approx E_a + \langle E \rangle - 3,6 \text{ kJmol}^{-1}$$

Figura 1.3: Comparação entre as cinéticas de dissociação induzida por radiação térmica (temperatura de filamento aquecido em torno de 1600K) e por irradiação contínua de laser de CO₂ (1,5W).

- ACHATZ U., FOX B. S., BEYER M. K., BONDYBEY V. E. Hypoiodous acid as guest molecule in protonated water clusters: A combined FT-ICR/DFT study of $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 6151-6156.
- BAYKUT, G.; WATSON, C. H.; WELLER, R. R.; EYLER, J. R. Infrared multiphoton dissociation of some oxygen containing hydrocarbon ions. Differentiation of Isomeric Ion Structures in the Gas Phase *J. Am. Chem. Soc.* 1985, *107*, 8036-8042.
- BEYER, M.; ACHATZ, U.; BERG, C.; JOOS, S.; NIEDNER-SCHATTEBURG, G.; BONDYBEY, V. E. Size dependence of blackbody radiation induced hydrogen formation in $\text{Al}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ hydrated aluminum cations and their reactivity with HCl *J. Phys. Chem. A* 1999, *103*, 671-678.
- BOMSE, D. S.; WOODIN, R. L.; BEAUCHAMP, J. L. Molecular activation with low-intensity CW infrared laser radiation. Multiphoton dissociation of ions derived from diethyl ether *J. Am. Chem. Soc.* 1979, *101*, 5503-5512.
- BUSCH, K. L.; GLISH, G. L.; McLUCKEY, S. A. **Mass Spectrometry / Mass Spectrometry: Techniques and Application of Tandem Mass Spectrometry**, New York: VCH Publishers, 1988.
- DUNBAR, R. C. Kinetics of low intensity infrared laser photodissociation. The thermal model and application of the Tolman theorem *J. Chem. Phys.* 1991, *95*, 2537-2548.
- DUNBAR, R. C. Kinetics of thermal unimolecular dissociation by ambient infrared radiation *J. Phys. Chem.* 1994, *98*, 8705-8712.
- FOX, B. S.; BEYER, M. K.; ACHATZ, U.; JOOS, S.; NIEDNER-SCHATTEBURG, G.; BONDYBEY, V. E. Precipitation reaction in water clusters *J. Phys. Chem. A* 2000, *104*, 1147-1151.
- FREITAS, M. A.; HENDRICKSON, C. L.; MARSHALL, A. G. Determination of relative ordering of activation energies for gas-phase ion unimolecular dissociation by infrared radiation for gaseous multiphoton energy transfer *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 7768-7775.
- GÄUMANN, T.; RIVEROS, J. M.; ZHU, Z. The infrared multiphoton dissociation spectra of bromopropene isomeric cations *Helv. Chim. Acta* 1990, *73*, 1215-1218.

- spectroscopic characterization of the isomers of the allyl bromide molecular ion *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1991, 2, 372-378.
- JOCKUSCH, R. A.; PAECH, K.; WILLIAMS, E. R. Energetics from slow infrared multiphoton dissociation of biomolecules *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 3188-3196.
- LIN, C. Y.; DUNBAR, R. C. Zero-pressure thermal radiation-induced dissociation of tetraethylsilane cation *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 655-659.
- LIN, C. Y.; DUNBAR, R. C.; HAYNES, C. L.; ARMENTROUT, P. B.; TONNER, D. S.; MCMAHON, T. B. Dissociation thermochemistry of tetramethylsilane ion. Comparative determination by thermal dissociation and threshold collisional dissociation *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19659-19665.
- LUPO, D. W.; QUACK, M. IR-laser photochemistry *Chem. Rev.* 1987, 87, 181-216.
- OKUMURA, M.; YEH, L. I.; MYERS, J. D.; LEE, Y. T. Infrared spectra of the solvated hydronium ion: Vibrational predissociation spectroscopy of mass-selected $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2)_m$ *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 3416-3427.
- PEIRIS, D. M.; CHEESEMAN, M. A.; RAMANATHAN, R.; EYLER, J. R. Infrared multiple photon dissociation spectra of gaseous ions *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 7839-7843.
- PEIRIS, D. M.; RIVEROS, J. M.; EYLER, J. R. Infrared multiple photon dissociation spectra of methanol-attached anions and proton-bound dimer cations *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* 1996, 159, 169-183.
- PLIEGO Jr, J. R. Comunicação Particular.
- QUACK, M. Theory of unimolecular reactions by monochromatic infrared radiation *J. Chem. Phys.* 1978, 69, 1282-1307.
- SCHNIER, P. D.; PRICE, W. D.; JOCKUSCH, R. A.; WILLIAMS, E. R. Blackbody infrared radiative dissociation of bradykinin and its analogues: energetics, dynamics, and evidence for salt-bridge structures in the gas phase *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7178-7189.
- SENA, M.; RIVEROS, J. M. Thermal dissociation of acetophenone molecular ions activated by infrared radiation *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 4384-4391.

- structural isomers by IR multiphoton dissociation, collision-induced dissociation and specific ligand displacement reactions: studies of the trifluoromethyl migratory decarbonylation reaction in the gas phase *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112*, 2057-2066.
- THORNE, L. R.; BEAUCHAMP, J.L., Infrared photochemistry of gas phase ions. In: BOWERS, M. T. **Gas Phase Ion Chemistry, Volume 3: Ions and Light**. Orlando: Ed. Academic Press, 1984. cap. 18, p. 42 - 97.
- TONNER, D. S.; THÖLMANN, D.; McMAHON, T. B. Deuterium isotope effect on the radiatively induced unimolecular dissociation of small clusters ions *Chem. Phys. Letters* 1995, *233*, 324-330.
- UECHI, G. T.; DUNBAR, R. C. The kinetics of infrared laser photodissociation of n-butylbenzene ions at low pressure *J. Chem. Phys.* 1992, *96*, 8897-8905.
- WOODIN, R. L.; BOMSE, D. S.; BEAUCHAMP, J. L. Multiphoton dissociation of molecules with low power CW infrared lasers: Collisional enhancement of dissociation probabilities *Chem. Phys. Letters* 1979, *63*, 630-636.

CAPÍTULO 2

DISSOCIAÇÃO DE ÍONS POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA EM ESPECTRÔMETRO DE MASSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

2.1. ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TRANSFORMADA DE FOURIER

O estudo experimental de dissociação de íons induzida por radiação infravermelha contínua de baixa intensidade necessita de aparelhagens capazes de manter os íons aprisionados para que ocorra a exposição à radiação. O aprisionamento dos íons deve ser eficiente por vários segundos, uma vez que a dissociação ocorre através de um processo lento de ativação por absorção sequencial de fótons infravermelhos. Nestes casos, a dissociação unimolecular induzida pela absorção de radiação ocorre na escala de tempo entre 1 a 100 s. Assim, a cinética do processo é lenta quando comparada com outros tipos de dissociações comuns em espectrometria de massas sequencial, e torna-se possível fazer um acompanhamento temporal do processo dissociativo. Medidas de abundâncias relativas de íons moleculares e de íons fragmentos em função do tempo, com alta precisão, são necessárias para que dados de constantes de velocidade sejam obtidos.

A técnica experimental utilizada nesse trabalho para o estudo dos processos iônicos é a espectrometria de massas por transformada de Fourier. É uma técnica versátil e de alta resolução cujos princípios fundamentais são bem conhecidos e de longa aplicação neste laboratório (LAUDE, Jr. & BEU, 1994; DIENES et al., 1996; AMSTER, 1996;). Basicamente, íons são inicialmente formados de maneira pulsada através de alguma técnica de ionização. Estes íons são confinados eficientemente numa armadilha eletrostática criada por campos elétricos e magnéticos homogêneos, com os íons executando um movimento ciclotrônico num plano perpendicular ao campo magnético. A frequência de rotação no campo magnético é proporcional à relação

ciclotrônica característica. Os íons são aprisionados na armadilha (cela do espectrômetro) durante tempos que podem variar entre centenas de milissegundos até dezenas de segundos. A seguir o movimento ciclotrônico de todos os íons é excitado simultaneamente durante um tempo curto (alguns microsegundos) por um pulso da ordem de 1000 Volts (impulse excitation). Esta excitação provoca um aumento do raio de rotação dos íons e resulta num movimento coerente de todos os íons. Este movimento coerente induz uma corrente alternada em eletrodos da cela situados em planos paralelos ao campo magnético, sendo que esta corrente alternada varia no tempo conforme as frequências de rotação dos íons. Esta corrente induzida é sujeita a uma transformada de Fourier para extrair as frequências de rotação dos íons e conseqüentemente obtém-se um espectro de massas. Após esta detecção os íons são neutralizados e um novo ciclo pode ser iniciado caso seja necessário acumular espectros para melhorar a relação sinal/ruído. Cabe salientar que a amostragem dos íons, dentro de uma faixa estabelecida de m/z , é simultânea ao contrário de outras técnicas de espectrometria de massas onde íons são detectados em tempos diferentes conforme a sua relação m/z .

O aparelho utilizado foi construído parcialmente no laboratório (ISOLANI et al., 1992). O processo de ionização é feito por impacto de elétrons emitidos por um filamento de rênio. As espécies iônicas são geradas, aprisionadas e detectadas na mesma cela onde ocorrem as reações com moléculas neutras ou a exposição à radiação infravermelha ou de um laser. Essa cela, de formato cúbico ($\sim 15,6 \text{ cm}^3$), foi recentemente reconstruída no laboratório para possibilitar o melhor uso da fonte de radiação e do aparelho em si (SENA, 2000). A fonte de radiação térmica utilizada é um fio de tungstênio fixado na parte externa da cela que pode ser aquecido através da passagem de corrente. A cela, composta de 6 placas de cobre, possui quatro orifícios em 4 placas diferentes que se destinam a: 1) entrada de radiação emitida pelo fio aquecido, 2) entrada do feixe de elétrons usado na etapa de ionização emitidos por um filamento de rênio, e 3) dois orifícios em placas opostas para entrada e saída da radiação de um laser. A entrada de radiação infravermelha, a entrada de elétrons e a entrada (e saída) do laser se encontram em placas ortogonais umas das outras. A cela de reação se situa num campo magnético de 1 Tesla, produzido por um eletroímã resistivo. As amostras são introduzidas na cela de reação por válvulas de ajuste fino de pressão. O sistema de

vácuo, chegando ao valor nominal de até 5×10^{-9} Torr.

Até a data, o estudo de dissociação por radiação do corpo negro de íons moleculares, com o instrumento disponível no laboratório, tem sido limitado por diversos fatores. Entre os fatores responsáveis por essa limitação estão aqueles relacionados com os processos de excitação e desativação (seja por emissão de radiação ou por colisão), e aqueles relacionados com a exigência de que a energia de ativação do processo seja tipicamente $\leq 100 \text{ kJmol}^{-1}$. O processo de excitação para atingir o limiar de dissociação com absorção de poucos fótons depende também do íon possuir um número razoável de frequências vibracionais com boa absorbância no infravermelho. Íons “de tamanho médio” (15 a 50 átomos) possuem um número razoável de modos vibracionais que podem se sobrepor à radiação emitida, tornando o processo de absorção eficiente (p.ex., um íon de 20 átomos possui 54 osciladores). Outra limitação é a possibilidade do íon apresentar reações íon-molécula com o precursor neutro do íon que sejam competitivas com a dissociação. O problema é particularmente sério quando essa reação bimolecular paralela é rápida, pois mesmo em condições de pressões muito baixas no espectrômetro essas reações são facilmente observadas. Tais reações prejudicam o tratamento de dados e a obtenção de resultados precisos uma vez que a geração dos dados cinéticos requer de um lado dados muito precisos e de outro um tratamento matemático mais rigoroso. Essas dificuldades podem ser exemplificadas com o caso do íon molecular de brometo de alila, onde a cinética de dissociação é muito lenta e uma reação bimolecular com a molécula neutra é rápida (RIVEROS et al., 1998). Por último, comprova-se que estes estudos só podem ser realizados com íons que apresentam abundância expressiva no espectro de massas da substância precursora uma vez que o manuseio necessário para gerar, isolar e acompanhar a cinética com precisão dos íons de interesse exige uma boa relação sinal/ruído.

Os reagentes utilizados nesse trabalho: o-cloroacetofenona, o-metilacetofenona, m-metilacetofenona, p-metilacetofenona, acetofenona, 2-etoxietanol e ferroceno, foram obtidos comercialmente (Aldrich) com pureza acima de 98%. A amostra de dimetildissulfeto foi gentilmente cedida pela professora Liliana Marzorati deste instituto.

A radiação térmica utilizada nos processos dissociativos é produzida por um fio de tungstênio aquecido por corrente elétrica. Essa montagem permite a variação da temperatura de radiação e a medição dessa temperatura. Dessa forma é possível estudar a dependência das reações de dissociação em função da temperatura da radiação emitida.

O fio de tungstênio é acionado por uma fonte de alimentação (HP6621A). A radiação emitida é controlada através da quantidade de corrente que atravessa o fio e sua intensidade e distribuição dependem da temperatura adquirida pelo fio. A temperatura pode ser obtida indiretamente pelo valor de resistividade do fio (LIDE, 1997):

$$T = 103,898 + 38,04\rho - 0,0938\rho^2 + 0,00024\rho^3$$

com T em Kelvin e ρ em microohm.cm. A resistividade é obtida pela relação $R = \rho \times l$, onde R é a resistência do fio em dada temperatura e l é característica das dimensões do fio. A figura 2.1 apresenta resultados de valores de tensão (U) em função da corrente (I) que forneceram o valor de R em 22°C. Nessa temperatura o valor de ρ é bem conhecido (5,57449 $\mu\Omega\text{cm}$), e o valor de l foi determinado. A resistência adquirida pelo fio nas experiências de dissociação é muito baixa e, para obtenção de dados mais precisos, foi medida pela técnica de quatro fios. Nessa técnica, um par conduz corrente até o fio de tungstênio e o outro é usado para as medidas de tensão sobre o fio. A resistência é então calculada pela relação U / I . O fio de tungstênio aquecido é considerado como um corpo cinza: sua curva de emissão em função do comprimento de onda tem característica similar à de um corpo negro, mas a energia total irradiada equivale a de um corpo negro de temperatura inferior a do fio. A temperatura de radiação a ser considerada deve ser corrigida para (FORSYTHE, 1933):

$$T_r = -291,997 + 0,8596T$$

Esse é o valor utilizado no tratamento dos dados experimentais.

Figura 2.1: Determinação da resistência do fio de tungstênio á 22°C.

$$R = (63 \pm 1) \text{ m}\Omega, l = 11,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}.$$

2.3. ARRANJO EXPERIMENTAL

No estudo de reações no espectrômetro de ressonância ciclôtrônica de íons, o filamento de rênio usado para ionização é aquecido continuamente através de uma fonte de alimentação. Entretanto, íons são gerados de maneira intermitente uma vez que o potencial aplicado neste filamento é pulsado entre + 10 V e um potencial negativo desejado provocando, durante o pulso, a emissão de elétrons com a energia desejada para a formação dos íons. Esse pulso tem uma duração típica em torno de 40 ms. Foi constatado, em experiências anteriores e também nas experiências relatadas nesta dissertação, que a radiação emitida pelo filamento usado para ionização quando mantido incandescente de maneira contínua (com apenas o potencial de aceleração pulsado) é capaz de dissociar íons que apresentam as características definidas acima para processos dissociativos induzidos por radiação infravermelha (SENA & RIVEROS, 1994).

Para possibilitar a obtenção de informações sobre a influência da radiação nos íons aprisionados, o filamento de ionização deve ser mantido desligado durante a

Assim, a corrente aplicada ao filamento de rênio é utilizada de modo pulsado, sendo acionada apenas na etapa de ionização. Para obter uma boa quantidade de íons, o intervalo de ionização deve ser mais longo, uma vez que esse filamento precisa de um tempo de aquecimento para a emissão de elétrons. A sequência de etapas experimentais possui então de um pulso de largura de 400 ms para aquecimento do filamento e um outro pulso para a emissão de elétrons de largura de 390 ms, iniciado a 10 ms após o acionamento do filamento. A figura 2.2 demonstra o ciclo de eventos na cela, em função do tempo, para as experiências de dissociação induzida por radiação infravermelha emitida pelo fio de tungstênio aquecido. Este ciclo de eventos é controlado pelo sistema gerenciador do espectrômetro que utiliza um programa da IonSpec Corporation (Irvine, CA, USA). Cabe destacar que a seleção de íons com determinado valor de m/z é realizada usando pulsos de radiofrequência ressonantes com a frequência ciclotrônica dos íons indesejados e com amplitude suficiente para remover totalmente os íons da cela. Tomou-se cuidados especiais para incluir neste processo pulsos destinados a eliminar íons tais como H_2O^+ e H_3O^+ devido à presença quase inevitável de traços de H_2O no sistema de alto vácuo e a reatividade destes íons para promover reações de transferência de próton. Em energias de ionização acima de 15 eV, torna-se também necessário extremo cuidado de eliminar qualquer traço de N_2^+ para evitar a formação de íons moleculares em função do tempo por simples transferência de carga. O período entre a seleção dos íons e a detecção pode ser variado, obtendo-se espectros em diferentes tempos de reação. Assim, é possível estudar as intensidades relativas dos íons em função do tempo, gerando curvas cinéticas.

Um arranjo experimental diferente foi utilizado para as experiências com o laser de CO_2 (marca SYNRAD, modelo 48G-1). Após a ionização e a seleção dos íons de m/z desejada, a radiação do laser incidente nos íons foi pulsada por meio de um obturador eletromecânico, com largura suficiente para conseguir a dissociação completa dos íons. A detecção é variada no tempo, dentro desse pulso. A sequência de pulsos está representada na figura 2.3. Nesse caso a radiação do filamento de rênio não foi desligada. O laser é alinhado com a cela do espectrômetro, de modo que a potência seja maximizada. Foi usada a linha de $976,6 \text{ cm}^{-1}$. A potência medida na saída da cela variava em torno de 1 W (medidor de potência Spectra-Physics, modelo 407A).

A qualidade dos espectros obtidos depende da relação sinal/ruído atingida. O uso do fio de tungstênio, com todas as ligações necessárias para a obtenção dos dados,

espectros em tempos longos de reação se tornam necessários. A quantidade de íons na cela diminui devido ao fato de o aprisionamento não ser tão eficiente em tempos muito longo. Assim, para melhores resultados, um espectro é adquirido após acumulação de vários ciclos (em torno de 20-75 varreduras por espectro), minimizando o efeito dos ruídos.

Figura 2.2: Esquema típico de ciclo de eventos para as reações de dissociação induzida por radiação térmica.

Figura 2.3: Esquema típico de ciclo de eventos para as reações de dissociação induzida por radiação do laser de CO₂.

- AMSTER, I. J. Fourier transform mass spectrometry *J. Mass Spectrom.* 1996, *31*, 1325-1337.
- DIENES, T.; PASTOR, S. J.; SCHÜRCH, S.; SCOTT, J. R.; YAO, J.; CUI, S.; WILKINS, C. L. Fourier transform mass spectrometry – Advancing years (1992 – Mid. 1996) *Mass Spec. Reviews*, 1996, *15*, 163-211.
- FORSYTHE, W. E. Temperature, brightness and efficiency of selected sources of light. In: West, C.J; Hull, C. **International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology**. 5° ed, New York: MacGraw-Hill, 1933, v.5, p. 245-247.
- ISOLANI, P. C.; KIDA-TINONE, M. C.; LINNERT, H. V.; MENEGON, J. J.; RIVEROS, J. M.; TIEDEMANN, P. W.; FRANZIN, R. M. Construção e desempenho de um espectrômetro de massas por transformada de Fourier *Quím. Nova* 1992, *15*, 351-354.
- LAUDE, Jr, D. A.; BEU, S. L. Experimental Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. In: RUSSELL, D. H. **Topics in Mass Spectrometry, Volume 1: Experimental Mass Spectrometry**. New York: Plenum Press, 1994. cap. 5, p. 153 – 197.
- LIDE, D. R. Properties of solids. In: LIDE, D. R. **CRC handbook of Chemistry and Physics**. 78ed. Boca Raton: CRC Press, 1997. cap 12. p. 1-205.
- RIVEROS, J. M.; SENA, M.; GUEDES, G. H.; XAVIER, L. A.; SLEPETYS F., R. Recent advances in the energetics and mechanisms of gas-phase ionic reactions *Pure & Appl. Chem.* 1998, *70*, 1969-1976.
- SENA, M.; RIVEROS, J. M. The unimolecular dissociation of the molecular ion of acetophenone induced by thermal radiation *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1994, *8*, 1031-1034.
- SENA, M. Dissociação unimolecular induzida por radiação térmica. São Paulo, 2000. 173p. (Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).

CAPÍTULO 3

DISSOCIAÇÃO DE ÍONS MOLECULARES DE ACETOFENONAS SUBSTITUÍDAS INDUZIDA POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

3.1. INTRODUÇÃO

A técnica de dissociação induzida por radiação térmica descrita no capítulo 2 foi introduzida no laboratório com o estudo do íon molecular de acetofenona (SENA & RIVEROS, 1994; SENA & RIVEROS, 1997). A cinética da reação de dissociação foi acompanhada possibilitando a obtenção de constantes de velocidades de dissociação em diferentes temperaturas de radiação. Esses dados foram utilizados para a construção de um gráfico de logaritmo natural da constante de velocidade pelo inverso da temperatura de radiação. A partir desse gráfico, a energia de ativação de Arrhenius pôde ser obtida através da relação:

$$\frac{Ea}{R} = - \frac{d(\ln k)}{d(1/T)}$$

Com os valores da energia de ativação experimental e das frequências vibracionais calculadas por métodos *ab initio*, a energia de dissociação do íon foi determinada através de métodos de modelagem, como apresentado no capítulo 1 (SENA, 2000). A técnica também demonstrou ser útil na elucidação do mecanismo da isomerização ceto-enol do íon molecular de acetofenona (SENA & RIVEROS, 2000). A estrutura cetônica pode ser distinguida da forma enólica por reações específicas. A presença da estrutura enólica é constatada pela reação de transferência de próton para a molécula neutra, enquanto a cetônica passa pelo processo de dissociação induzida pela radiação. A isomerização ocorre na etapa de ionização e por isso a porcentagem de produto protonado depende da energia do impacto eletrônico utilizada nessa etapa. Também foi comprovado, por experiências com compostos deuterados e por cálculos teóricos, que o processo de isomerização envolve a migração de um átomo de hidrogênio ligado ao anel. Um outro caminho citado para essa isomerização envolve um

metila da carbonila (CHAMOT-ROOKE et al., 2000).

A expansão do uso da técnica para outros sistemas é desejável para explorar a sua aplicabilidade. Íons moleculares de acetofenonas substituídas no anel levantaram interesse uma vez que a influência do substituinte no processo dissociativo pode ser estudada. Outra vantagem é o conhecimento prévio do comportamento do íon molecular de acetofenona com a técnica. Não seria esperado que os íons substituídos apresentassem comportamento muito distinto do observado com a acetofenona e, portanto, permitiriam verificar a confiabilidade da metodologia na obtenção de parâmetros termoquímicos de íons. Estes sistemas apresentam, em princípio, a vantagem de evitar o estudo de íons com energia de dissociação elevada, ou capazes de sofrer outras reações bimoleculares paralelas. Assim, íons produzidos a partir de moléculas de acetofenonas com uma posição do anel substituída por um átomo de cloro ou por um grupo metila foram escolhidos.

Experimentalmente, são observados espectros de massa que, com o aumento do tempo de aprisionamento, apresentam o decréscimo da intensidade relativa do íon molecular e o crescimento da intensidade relativa do íon $(M-15)^+$. Essa observação corresponde à reação de fragmentação por perda do radical metila (reação 3.1):

A figura 3.1 apresenta espectros de massa obtidos por ionização eletrônica pulsada no espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons. O primeiro espectro corresponde ao registro do íon molecular de p-metilacetofenona $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}^+$ ($m/z = 134$) isolado, ou seja, após outros íons de relação m/z diferentes terem sido expulsos seletivamente da cela do espectrômetro. O segundo espectro foi obtido após o íon molecular ter sido submetido a 560ms de exposição à radiação, sendo marcante a fragmentação produzindo o cátion de $m/z = 119$, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^+$. No primeiro espectro, a presença do produto de dissociação já é observada, demonstrando que no pequeno intervalo de tempo entre os pulsos de ejeção e a detecção (em torno de 15 ms) a reação já ocorre. Também é observada nesse espectro a presença do íon $(M+1)^+$, $m/z = 135$,

protonada $(C_9H_{10}O)H^-$. No espectro seguinte, os íons de $m/z = 135$ correspondem na maior parte produto protonado $(C_9H_{10}O)H^+$, uma vez que o íon molecular com carbono 13 é consumido rapidamente. A população de íon $(M + 1)^+$ não é ejetada da cela para evitar que pulsos de radiofrequência próximas à população dos íons moleculares interfiram de alguma forma nessa população.

Figura 3.1: Íon molecular de p-metilacetofenona ($m/z = 134$) isolado e após 560ms de exposição à radiação infravermelha incoerente. Espectros obtidos após ionização eletrônica pulsada de 17 eV e a uma pressão nominal de 5×10^{-9} Torr.

O cátion radical de o-cloroacetofenona ($m/z = 154$) foi gerado por ionização eletrônica a partir da molécula neutra. Quando exposto à radiação do filamento de tungstênio aquecido, o íon apresentou uma reação rápida de dissociação por perda de radical metila. Também é observada a presença de um cátion $(M+1)^+$, correspondendo a protonação da molécula neutra de o-cloroacetofenona. Essa reação é análoga ao observado com acetofenona e é indicativa da presença da forma enólica do íon molecular:

A isomerização foi explorada variando o potencial de aceleração do feixe eletrônico que gera o íon, permanecendo o filamento de ionização como a única fonte de radiação. A figura 3.2 apresenta o acompanhamento cinético das reações citadas com íons gerados a uma energia eletrônica de 11,0 eV, e o mesmo acompanhamento com energia eletrônica de 19,5 eV. As curvas cinéticas demonstram que com aumento da energia eletrônica uma quantidade maior de íon protonado é observada. Essa observação confirma que a isomerização é favorecida em energias de ionização mais elevadas.

A reação de fragmentação foi investigada variando a temperatura da radiação infravermelha emitida pelo fio de tungstênio. A amostra de o-cloroacetofenona é muito pouco volátil, sendo de difícil introdução na cela de reação. Soma-se a essa dificuldade o fato de que a utilização do fio de tungstênio, com todas as ligações necessárias, prejudica a relação sinal/ruído observada. A obtenção de curvas cinéticas que

17,0 eV. Essa energia aumenta a isomerização provocando maior observação da reação não desejada de transferência de próton. Apesar desse fator, a curva de decaimento do íon molecular foi ajustada através do programa computacional ORIGIN 6.0, com a equação:

$$y = P_1 e^{-x^{P_2}} + P_3$$

A constante de velocidade de dissociação de primeira ordem foi obtida diretamente pelo valor de P_2 , em s^{-1} . A figura 3.3 exemplifica uma das cinéticas com o ajuste apresentado na maior temperatura de radiação em que a dissociação desse íon foi estudada, 1065 K. As constantes de dissociação obtidas em diferentes temperaturas de radiação estão apresentadas na tabela 3.1 e os valores de logaritmo natural dessas constantes estão plotados em função do inverso das temperaturas na figura 3.4. A inclinação da reta obtida por regressão linear fornece o valor da energia de ativação de Arrhenius de $(23,2 \pm 1,3) \text{ kJmol}^{-1}$.

Temperatura / K	k / s ⁻¹
616	0,36 ± 0,02
662	0,42 ± 0,03
801	1,05 ± 0,03
854	1,16 ± 0,05
899	1,42 ± 0,05
974	1,79 ± 0,05
1065	2,83 ± 0,20

Tabela 3.1: Constantes de dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona em diferentes temperaturas. Valores utilizados para a construção do gráfico de Arrhenius.

Figura 3.2: Cinéticas de dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona em duas energias eletrônicas diferentes, ($p \approx 2 \times 10^{-8}$ Torr).
(a) $E = 11,0$ eV e (b) $E = 19,5$ eV.

Figura 3.3: Cinética de dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona em $T = 1065 \text{ K}$, ($p = 5 \times 10^{-9} \text{ Torr}$); $k = 2,83 \pm 0,20 \text{ s}^{-1}$.

Figura 3.4: Gráfico de Arrhenius para a dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona.

3.3. ÍON MOLECULAR DE ORTO-METILACETOFENONA

A presença de substituintes na posição orto foi explorada com a o-metilacetofenona. Quando exposto à radiação, o cátion radical de massa 134 produzido a partir dessa molécula reage principalmente por fragmentação, gerando o íon de $m/z = 119$. Uma pequena quantidade de produto de transferência de próton, que se presume ser decorrente de isomerização, é observada. O espectro da figura 3.5 foi obtido após 9,4 s de isolamento do íon molecular. O fator mais expressivo do comportamento desse íon é a lentidão com que é dissociado. No espectro apresentado percebe-se que em mais de 9 segundos de exposição de radiação, tempo mais que suficiente para que os outros íons reajam, ainda resta 55% da população do íon molecular. Essa diferença de reatividade será mais discutida no capítulo 4.

Diferentemente do caso com o-cloroacetofenona, neste as cinéticas de dissociação puderam ser obtidas com energia eletrônica mais baixa. O valor utilizado foi de 11,0 eV, diminuindo a contribuição da reação de transferência de próton. A figura 3.6 apresenta a distribuição dos íons em função do tempo para temperatura de radiação de 1060 K. Comparando com o gráfico 3.3, percebe-se que, em temperaturas próximas, a constante de velocidade de dissociação do íon de o-metilacetofenona é cerca de 43 vezes menor que a do íon de o-cloroacetofenona. A dissociação mais lenta faz com que as cinéticas sejam acompanhadas durante longos intervalos de tempo (50 segundos no exemplo apresentado). Em tempos longos, o aprisionamento dos íons na cela de reação não é tão eficiente, provocando diminuição na relação sinal/ruído. Por esse motivo, o íon molecular de o-metilacetofenona foi estudado numa faixa de temperatura de radiação mais alta, sendo o valor de 1060 K o menor utilizado. Outros valores de temperaturas de radiação, junto com as constantes de velocidade obtidas, estão apresentados na tabela 3.2. A figura 3.7 apresenta o gráfico de Arrhenius para a população de íons estudada. A energia de ativação encontrada através do coeficiente angular da reta é de $(66,2 \pm 3,2) \text{ kJmol}^{-1}$.

Temperatura / K	k / s ⁻¹
1060	0,066 ± 0,003
1098	0,099 ± 0,002
1154	0,129 ± 0,004
1207	0,170 ± 0,003
1240	0,211 ± 0,006
1302	0,31 ± 0,01
1355	0,338 ± 0,006
1384	0,40 ± 0,02
1415	0,57 ± 0,02
1455	0,63 ± 0,03

Tabela 3.2: Constantes de dissociação do íon molecular de o-metilacetofenona em diferentes temperaturas. Valores utilizados para a construção do gráfico de Arrhenius.

Figura 3.5: Espectro após 9355 ms de isolamento e exposição à radiação dos íons de $m/z = 134$ gerados a partir de o-metilacetofenona. $E = 30$ eV e $p = 7 \times 10^{-9}$ Torr.

Figura 3.6: Cinética de dissociação do íon molecular de o-metilacetofenona em $T = 1060 \text{ K}$, ($p = 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$); $k = 0,066 \pm 0,003 \text{ s}^{-1}$.

Figura 3.7: Gráfico de Arrhenius para a dissociação do íon molecular de o-metilacetofenona.

3.4. ÍON MOLECULAR DE META-METILACETOFENONA

A redução drástica nas constantes de velocidade de dissociação no caso da o-metilacetofenona levanta a questão da origem e natureza do efeito do grupo metila na reação estudada. As reações observadas quando o íon molecular de m-metilacetofenona é exposto à radiação são:

A cinética da reação, quando a temperatura de radiação é mantida em 1037 K, está representada na figura 3.8. A constante de dissociação obtida é bem maior do que no caso do composto metilado na posição orto em temperaturas bem próximas ($k_{\text{meta}}/k_{\text{orto}} = 57$). A isomerização para a forma enólica, caracterizada pela reação de transferência de próton, foi cuidadosamente estudada em função da energia eletrônica. As intensidades relativas finais dos produtos fragmentação ($m/z = 119$) e de transferência de próton ($m/z = 135$) foram medidas em diferentes valores de energia eletrônica e estão relacionadas graficamente na figura 3.9. Como constatado com as outras acetofenonas, o aumento da energia eletrônica provoca um aumento do produto de protonação confirmando que a isomerização ocorre na etapa de formação dos íons.

A dependência da constante de velocidade com a temperatura de radiação foi explorada mantendo a energia eletrônica em 11,6 eV. As constantes de dissociação obtidas em diferentes temperaturas de radiação estão apresentadas na tabela 3.3. O gráfico de Arrhenius está plotado na figura 3.10 e fornece uma energia de ativação de $(34,8 \pm 1,5) \text{ kJmol}^{-1}$.

Temperatura / K	k / s ⁻¹
782	1,20 ± 0,07
840	1,57 ± 0,09
877	2,1 ± 0,1
922	2,6 ± 0,2
951	2,66 ± 0,04
985	3,4 ± 0,2
1037	3,8 ± 0,2
1083	4,8 ± 0,2
1119	5,1 ± 0,2
1226	8,0 ± 0,3
1280	10 ± 1

Tabela 3.3: Constantes de dissociação do íon molecular de m-metilacetofenona em diferentes temperaturas. Valores utilizados para a construção do gráfico de Arrhenius.

Figura 3.8: Cinética de dissociação do íon molecular de m-metilacetofenona em $T = 1037 \text{ K}$, ($p = 8 \times 10^{-9} \text{ Torr}$); $k = 3,8 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$.

Figura 3.9: Intensidades relativas dos íons $m/z = 119$ e 135 , produzidos pelo íon molecular de m-metilacetofenona, em função da energia eletrônica, obtidas a partir de espectros registrados após 3 s de reação (pressão nominal de $7,5 \times 10^{-9} \text{ Torr}$).

Figura 3.10: Gráfico de Arrhenius para a dissociação do íon molecular de m-metilacetofenona.

3.5. ÍON MOLECULAR DE PARA-METILACETOFENONA

Como esperado, a radiação térmica emitida pelo fio de tungstênio induz a fragmentação do íon molecular de para-metilacetofenona liberando um radical metila. A reação é análoga à descrita anteriormente para m-metilacetofenona. A figura 3.11 apresenta a cinética obtida com a temperatura de radiação em 1045 K. O processo de dissociação ocorre com velocidade ainda maior que no caso do íon metilado em posição meta. As constantes de dissociação foram obtidas em diferentes temperaturas (tabela 3.4) mantendo a energia eletrônica no menor valor possível (11,9 eV). A energia de ativação para a dissociação do íon molecular de p-metilacetofenona foi calculada através do coeficiente angular do gráfico de $\ln k \times 1/T$ (figura 3.12), obtendo-se o valor de $(31,8 \pm 1,1) \text{ kJmol}^{-1}$.

Analizadas em conjunto, as cinéticas da reação de dissociação do íon molecular da p-metilacetofenona apresentam uma curiosidade. Observa-se que uma fração do íon molecular não se dissocia ou se dissocia muito lentamente. Esse fato é mais nítido nas cinéticas em baixas temperaturas de radiação (ver figura 3.13, $T = 719 \text{ K}$) e diminui à medida que essa temperatura aumenta. As curvas da população de íons $m/z = 135$ correspondem ao consumo do íon $^{13}\text{CC}_8\text{H}_{10}\text{O}^+$ pelo canal dissociativo e à formação do protonado $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O})\text{H}^+$ a partir da reação da estrutura enólica.

Temperatura / K	k / s^{-1}
719	$1,5 \pm 0,1$
790	$2,3 \pm 0,2$
853	$2,9 \pm 0,1$
900	$4,0 \pm 0,2$
961	$4,6 \pm 0,3$
1045	$6,5 \pm 0,3$
1126	$9,5 \pm 0,5$
1234	$12,8 \pm 0,5$
1284	14 ± 1

Tabela 3.4: Constantes de dissociação do íon molecular de p-metilacetofenona em diferentes temperaturas. Valores utilizados para a construção do gráfico de Arrhenius.

Figura 3.11: Cinética de dissociação do íon molecular de p-metilacetofenona em $T = 1045 \text{ K}$, ($p = 7 \times 10^{-9} \text{ Torr}$); $k = 6,5 \pm 0,3 \text{ s}^{-1}$.

Figura 3.12: Gráfico de Arrhenius para a dissociação do íon molecular de p-metilacetofenona.

Figura 3.13: Cinética de dissociação do íon molecular de p-metilacetofenona em $T = 719 \text{ K}$, ($p = 7 \times 10^{-9} \text{ Torr}$); $k = 1,5 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$.

3.6. EXPERIÊNCIAS COM LASER DE CO₂

O comportamento da dissociação do íon molecular de o-metilacetofenona induzida por excitação multifotônica vibracional foi explorado também com a radiação emitida pelo laser de CO₂. É conhecido que essa radiação infravermelha monocromática de maior densidade de energia induz a dissociação de íons por absorção multifotônica com muita facilidade.

As experiências foram realizadas de acordo com o esquema de pulsos da figura 2.3. A mesma sequência de eventos foi utilizada desligando o obturador mecânico que permite a passagem da radiação laser. Assim, o efeito do laser na cinética de dissociação foi comparado com a ausência dessa radiação. A dissociação induzida pela radiação do filamento de ionização não foi anulada. Para tal, mais pulsos seriam necessários de modo que o filamento fosse ligado apenas durante a etapa de ionização. As cinéticas com o laser ligado apresentam portanto a soma dos efeitos dos dois tipos de radiação.

Os gráficos das figuras 3.14 e 3.15 demonstram o comportamento dos íons de m-metilacetofenona e de o-metilacetofenona diante da radiação laser em comparação com a dissociação apenas com o filamento de ionização ligado. Como pode ser visto pelos ajustes de curvas, a presença do laser aumenta a velocidade de dissociação. Embora o laser seja eficiente em promover a dissociação do íon gerado por o-metilacetofenona, o mesmo não ocorre com a radiação emitida pelo filamento de ionização. Este resultado nos leva a conclusão de que no limite de bombeamento rápido através dos estados vibracionais, o íon molecular de o-metilacetofenona apresenta um comportamento mais próximo dos outros.

Figura 3.14: Dissociação do íon molecular de m-metilacetofenona exposto à radiação do filamento de ionização, com e sem laser de CO₂. $E = 13 \text{ eV}$; $p = 9 \times 10^{-9} \text{ Torr}$.

Figura 3.15 Dissociação do íon molecular de o-metilacetofenona exposto à radiação do filamento de ionização, com e sem laser de CO₂. $E = 30 \text{ eV}$; $p = 8 \times 10^{-9} \text{ Torr}$.

3.7. CONCLUSÕES

Uma visualização melhor dos resultados obtidos é feita reunindo todos os valores num único gráfico. A figura 3.16 apresenta um gráfico de Arrhenius comparativo dos íons moleculares das diversas acetofenonas substituídas, e da própria acetofenona para a qual foi obtida uma energia de ativação de $31,1 \pm 1,1 \text{ kJmol}^{-1}$ na montagem mais recente da cela de reação do aparelho. A isomerização para a forma enólica foi constatada pela reação de transferência de próton em todas as cinéticas obtidas para todos os íons. Essas reações são muito favoráveis devida à alta afinidade protônica das acetofenonas substituídas (KUKOL et al., 1993). Embora os valores obtidos para energia de ativação sejam muito úteis para a comparação entre os diversos íons estudados, estabelecendo uma ordem para a energia de dissociação, eles não podem ser considerados como a energia real que o sistema necessita para sofrer a dissociação. Essa consideração é válida devido aos valores obtidos para as constantes de velocidades de dissociação, lembrando que essas constantes foram calculadas pelo ajuste de curva considerando uma equação exponencial de decaimento de primeira ordem. Assim, a constante obtida engloba o consumo dos íons que reagem por dissociação e os que reagem por transferência de próton. Outros ajustes foram testados mas não foram obtidos dados coerentes.

Com exceção do íon gerado por o-metilacetofenona, as constantes de velocidade e sua dependência com a temperatura não variam muito. Sobre o valor de energia de ativação mais baixo para o íon de o-cloroacetofenona, faltam dados com seus isômeros para fins de comparação. Como foi utilizada uma energia de ionização maior, há uma maior interferência da reação de transferência de próton o que pode afetar ainda mais os dados de constantes obtidos.

Os íons de m-metilacetofenona e de p-metilacetofenona têm comportamento muito semelhante, entretanto podem ser diferenciados tanto pelo valor de energia de ativação quanto pelos valores de constantes de velocidades (consideravelmente mais altas para o íon de p-metilacetofenona). Esses íons também apresentam resultados próximos aos obtidos com acetofenona. A presença da metila na posição *para* praticamente não provoca variação na energia de ativação calculada, havendo apenas uma ligeira diminuição na constante de velocidade de consumo do íon molecular. Esse fato pode ser explicado pela distância maior entre o grupo substituinte e a região onde ocorre a dissociação, exercendo assim menor influência nesse processo.

O fato do íon de p-metilacetofenona não reagir completamente também merece atenção. Essa peculiaridade pode estar relacionada à presença de um “gargalo” na etapa de excitação dos íons. Íons já excitados durante o processo de ionização continuam absorvendo fótons e atingem a dissociação. Já íons com menor conteúdo energético não conseguem ultrapassar esse gargalo e sua dissociação fica mais difícil. Aumentando a temperatura de radiação, esses íons conseguem ultrapassar a fase crítica e dissociar. Outra explicação é a isomerização do íon para uma estrutura que dissocia mais lentamente.

A ordem de facilidade de dissociação dos íons metilados (para, meta e orto) já havia sido apresentada anteriormente a partir de espectros de massa gerados por impacto eletrônico das moléculas neutras (RABBIH et al., 1981). A menor dissociação do íon molecular de o-metilacetofenona foi atribuída a interações entre a metila ligada ao anel e o oxigênio da carbonila. Transições metaestáveis, correspondentes à fragmentação estudada para os íons de metilacetofenona, apresentaram uma maior liberação de energia cinética para o isômero *orto*, o que pode indicar uma barreira de ativação inversa para o processo dissociativo (RABBIH et al., 1980). Estudos do cátion radical de o-metilacetofenona gerado por radiólise detectaram a enolização desse íon (MARCINEK et al., 1992). Os dados apresentados aqui revelam uma grande diferença de comportamento do íon molecular gerado por impacto eletrônico a partir da o-metilacetofenona com relação aos valores de constante de velocidade de dissociação induzida por radiação e a energia de ativação para este processo. Com esses dados, há a indicação de que a estrutura desse íon pode ser diferente da usualmente obtida com acetofenonas e análogos, e o esclarecimento sobre uma possível isomerização tornou-se indispensável.

Figura 3.16: Comparação do comportamento dos quatro íons estudados, incluindo o íon molecular de acetofenona (nesse caso, constantes de dissociação obtidas em 11,0 eV).

3.8. REFERÊNCIAS

- CHAMOT-ROOKE, J.; VAN DER REST, G.; MOURGUES, P.; AUDIER, H. E. Two different pathways for unimolecular and for catalysed keto-enol isomerization of ionized acetophenone *Int. J. Mass Spectrom.* 2000, 195/196, 385-392.
- KUKOL, A.; STREBLE, F.; THIELKING, G.; GRÜTZMACHER, H. F. Methyl group effect on the proton affinity of methylated acetophenones studied by two mass spectrometric techniques *Org. Mass Spectrom.* 1993, 28, 1107-1110.
- MARCINEK, A.; MICHALAK, J.; ROGOWSKI, J.; TANG, W.; BALLY, T.; GEBICKI, J. Enolization in radical cations of o-methylacetophenone and related species under cryogenic conditions *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, 8, 1353-1357.
- RABBIH, M. A.; SELIM, E. T. M. Metastable peak study in methylacetophenone isomers *Org. Mass Spec.* 1980, 15, 195-197.
- RABBIH, M. A.; HELAL, A. I.; FAHMEY, M. A. Mass spectrometric studies of methylacetophenone isomers by electron impact *Indian J. of Pure & Applied Phys.*, 1981, 19, 335-338.
- SENA, M.; RIVEROS, J. M. The unimolecular dissociation of the molecular ion of acetophenone induced by thermal radiation *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 1994, 8, 1031-1034
- SENA, M.; RIVEROS, J. M. Thermal dissociation of acetophenone molecular ions activated by infrared radiation *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 4384-4391.
- SENA, M.; RIVEROS, J. M. Ring-hydrogen participation in the keto-enol isomerization of the acetophenone radical cation *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 785-793.
- SENA, M. Dissociação Unimolecular Induzida por Radiação Térmica. São Paulo, 2000. 173p. (Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).

CAPÍTULO 4

ISOMERIZAÇÃO DO ÍON MOLECULAR DE ORTO-METILACETOFENONA

4.1. INTRODUÇÃO

A ocorrência de isomerização de íons em fase gasosa é um fato freqüentemente observado e está relacionado com baixas barreiras de interconversão para a migração de átomos de hidrogênios e para rearranjos estruturais. O excesso de energia depositada nos íons durante a etapa de geração pode promover a transição por essas baixas barreiras fazendo com que o íon assuma uma nova estrutura. A identificação experimental de estruturas isoméricas em espectrometria de massas pode ser feita por diferenças reacionais diante de diversas substâncias, (MORGON et al., 1996; GERBAUX et al., 2001) por espectros de dissociação, ativada colisionalmente ou através absorção de radiação, (van TILBORG et al., 1983) e ainda pelas constantes de velocidade de fotofragmentação e a dependência dessas constantes com o comprimento de onda da radiação utilizada (GÄUMANN et al., 1990).

Além das experiências em laboratório, cálculos *ab initio* costumam ser efetuados para elucidar os processos estudados. Esse tipo de cálculo tem sido muito utilizado para confirmar e esclarecer mecanismos de reações e energias envolvidas em processos iônicos em fase gasosa (MORGON et al., 2000; MORAES et al., 2000). Resultados teóricos se tornam muito importantes quando as experiências não são capazes de distinguir de maneira clara estruturas e mecanismos, e também para confirmar propostas de caráter mecanístico e estrutural.

Os resultados experimentais apresentados no capítulo 3 demonstram que o íon obtido por impacto eletrônico da molécula de o-metilacetofenona se distingue de seus análogos no processo de dissociação induzida por radiação infravermelha. Para explicar essa observação é necessário fazer considerações sobre a estrutura envolvida no processo de dissociação. Assim, a possibilidade de isomerização para uma estrutura

diferente da comumente considerada para acetofenonas deve ser explorada. Para isso foram utilizadas práticas comuns em espectrometria de massa com auxílio de cálculos teóricos.

Quatro estruturas foram consideradas para os íons de $m/z = 134$: a forma ceto comumente aceita (**1**), duas formas enólicas (**2** e **3**) e uma estrutura tipo tropílio, com o anel expandido para sete membros (**4**):

Estudos sobre o cátion radical de o-metilacetofenona gerado por radiólise em matrizes a baixas temperaturas indicam uma tautomerização através da migração de um átomo de hidrogênio da metila ligada ao anel, gerando a estrutura 2 (MARCINEK et al., 1992). O íon de estrutura 3 é a forma enólica análoga à obtida com o íon de acetofenona e é a estrutura esperada para a enolização das outras acetofenonas. A expansão do anel benzênico para um anel de sete membros mais estável é bem conhecida para os íons C_7H_7^+ e C_7H_8^+ (LIFSHITZ, 1994).

4.2. RESULTADOS DE CÁLCULOS TEÓRICOS

Os cálculos *ab initio* foram realizados utilizando o programa Gaussian 98 (FRISCH et al., 1998). As energias foram calculadas no nível MP2/6-31G(d), utilizando estruturas otimizadas pelo método HF/6-31G(d). Acredita-se que a otimização da estrutura nesse nível seja suficiente para um posterior cálculo de energia MP2. Como os íons são de tamanho razoavelmente grande, a otimização num nível superior apresentaria possivelmente pouco ganho estrutural, enquanto consumiria muito tempo computacional. Os cátions radicais e o radical metila foram calculados usando os métodos restritos de camada aberta (ROHF e ROMP2). Para todas as estruturas as frequências também foram calculadas, mostrando quando se tratava de uma espécie estável ou de um estado de transição. Dados da energia de ponto zero vibracional (ZPE) para todas as estruturas foram obtidos a partir dos cálculos de frequência com o método HF/6-31G(d). Por motivos comparativos, o mesmo método foi testado com a

acetofenona para qual um valor experimental de ZPE chega á 350 kJ mol^{-1} (GAMBI et al., 1980). O valor para ZPE calculado é de $383,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ que quando corrigido por um fator de 0,89 apresenta um erro de 9 kJ com o dado valor experimental. Assim, antes de serem somados nas energias encontradas pelo resultado MP2, os valores de ZPE forma corrigidos com o fator 0,89.

Para situar melhor os valores obtidos com a o-metilacetofenona, alguns cálculos também foram feitos com os outros íons estudados. As energias obtidas para as formas cetônicas e enólicas dos íons moleculares das acetofenonas substituídas e seus produtos de fragmentação de acordo com a reação 3.1 estão reunidas na tabela 4.1. A tabela também inclui valores de energias relativas das espécies enólicas. Como esperado para espécies iônicas, as estruturas enólicas são mais estáveis que a cetônica mas a diferença de estabilidade é bem menor que os valores encontrados para cetonas alifáticas (entre $50 - 60 \text{ kJ mol}^{-1}$) e para ésteres (entre $80 - 120 \text{ kJ mol}^{-1}$) (TURECEK, 1990; SCHAWARZ, 1985; HOLMES & LOSSING, 1980; HEYDORN et al., 2001). Essa diferença está relacionada com o fato de que o estado de mais baixa energia para os íons moleculares de acetofenonas previsto pelos cálculos consiste na remoção de um elétron π do anel.

Para a compreensão da dificuldade do íon molecular de o-metilacetofenona passar pelo processo dissociativo, a energia de dissociação por perda do radical metila ligado á carbonila na estrutura 1 foi calculada. A tabela 4.2 apresenta esse valor junto com os valores dos outros íons estudados. Pelo resultado obtido, o íon de menor energia de dissociação é o de o-metilacetofenona, discordando dos resultados experimentais. Esse dado é um forte indicativo de que os resultados experimentais não se referem ao íon de estrutura 1. Cálculos detalhados sobre os possíveis isômeros e caminhos de interconversão entre eles foram então realizados.

Além das estruturas 1 a 4 apresentadas acima, outras estruturas estáveis de cátions radicais e fragmentos foram consideradas. As estruturas com geometria otimizada para os cátions radicais estão presentes na figura 4.1. A figura 4.2 apresenta as estruturas de fragmentos possíveis também otimizadas. A estrutura de menor energia calculada para a forma cetônica 1 indica que o elétron desemparelhado se encontra no anel benzênico e que os grupos metila e oxigênio ligados á carbonila possuem um ângulo diedro em torno de 20° com o plano do anel. As duas estruturas enólicas (2 e 3) possuem o elétron desemparelhado no grupo CH_2 , sendo a estrutura 2 planar. A estrutura 4 também é planar, como o íon tropílio C_7H_7^+ (LEE & WRIGHT, 1998). A partir das estruturas sugeridas para o cátion radical, procurou-se determinar barreiras

energéticas entre elas, otimizando a estrutura dos estados de transições envolvidos e calculando as energias respectivas. Os cálculos de frequência dos estados de transição apresentaram uma única frequência imaginária e a observação do movimento dos átomos na coordenada dessa frequência indica que se trata da migração de hidrogênio desejada. Os valores de energia obtidos estão reunidos na tabela 4.3. A superfície calculada para as transições está representada na figura 4.3.

Entre as estruturas mais estáveis que a forma **1**, destaca-se a estrutura que envolve a migração de um hidrogênio da metila ligada ao anel (estrutura **2**). A barreira entre a forma ceto e esse enol é relativamente baixa se comparada a outros processos semelhantes. A barreira também é mais baixa que o processo dissociativo de menor energia ($75,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a perda da metila do íon cetônico), indicando que a isomerização da forma cetônica para esta enólica é acessível para íons com excesso de energia interna.

Para a interconversão entre a forma cetônica e a estrutura enólica **3**, três caminhos foram explorados. O primeiro, envolvendo uma migração 1,3 de um hidrogênio do grupo metila da carbonila implica numa barreira muito alta ($146,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Os outros caminhos envolvem a formação dos íons distônicos **5** e **6**. Para cada distônico, outros dois estados de transição foram otimizados para chegar à estrutura enólica. A rota mais favorável para essa isomerização envolve a migração de um átomo de hidrogênio do anel para o oxigênio, formando o íon distônico **5**. A rotação de 180° do grupo (CCH_3OH) desse distônico seguida da transferência de um hidrogênio da metila para o anel produz a estrutura **3**. Apesar da barreira estar um pouco acima do limite de dissociação, este processo não pode ser totalmente descartado uma vez que as energias calculadas para os estados de transição possuem possivelmente graus de incerteza maiores do que aquelas associadas a espécies estáveis. Resultados semelhantes foram descritos anteriormente para o íon molecular da acetofenona (SENA & RIVEROS, 2000).

A estrutura tipo íon tropílio (**4**) é a de maior estabilidade, estando $30,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ abaixo da estrutura cetônica. O mecanismo envolvido na isomerização da estrutura **1** para a estrutura **4** não é tão óbvio, havendo a possibilidade de envolver ou não a estrutura **2**. Espera-se, de qualquer maneira, que o processo de isomerização deva envolver mais de um estado de transição e possivelmente estruturas estáveis intermediárias antes do processo de expansão do anel. Embora alguns cálculos de caráter exploratório tenham sido realizados, permanecem sérias dúvidas qual o melhor

procedimento para mapear esta possível isomerização e os cálculos não foram aprofundados. Para comparação, é importante citar que para o íon molecular de tolueno, $C_7H_8^+$ (TOL⁺), é considerado que ele atinja um equilíbrio dinâmico com o cátion radical de anel expandido cicloheptatrienil, $C_7H_8^+$ (CHT⁺), antes de dissociar por perda de hidrogênio para gerar $C_7H_7^+$. Embora nesse caso o cátion (CHT⁺) seja menos estável que (TOL⁺), resultados experimentais e teóricos demonstram que a energia de ativação para essa isomerização está acima de 150 kJ mol⁻¹ (LIFSHITZ et al. 1993; REBRION-ROWE et al, 2000). Assim, pode-se considerar que a transição de **1** para **4** provavelmente envolva um caminho de alta energia.

A possibilidade de haver um canal de dissociação para o íon de o-metilacetofenona diferente da perda da metila ligada a carbonila também foi explorado. Assim, 5 vias de dissociação por perda de radicais metila foram calculadas, correspondendo a formação das estruturas de **7** a **11** (figura 4.2). Os cálculos demonstram que a dissociação por qualquer outro caminho que não seja a produção do íon acílio **7** apresenta energia muito alta. Assim, os cálculos sugerem que o produto de dissociação corresponde ao íon de estrutura **7**.

Molécula	Íon	E _{elet} / ua	ZPE / kJ mol ⁻¹	ΔE ^(a) / kJmol ⁻¹
·CH ₃		-39,6681770	82,00	---
o-ClC ₆ H ₄ COCH ₃	ceto	-842,3612966	358,17	0,0
	enol	-842,3634768	361,36	-2,9
o-ClC ₆ H ₄ CO	o-ClC ₆ H ₄ CO ⁺	-802,6537518	252,82	---
p- CH ₃ C ₆ H ₄ COCH ₃	ceto	-422,5122540	460,74	0,0
	enol	-422,5188853	463,59	-14,9
p- CH ₃ C ₆ H ₄ CO	p- CH ₃ C ₆ H ₄ CO ⁺	-382,8058194	356,12	---
m- CH ₃ C ₆ H ₄ COCH ₃	ceto	-422,5146016	461,19	0,0
	enol	-422,5167414	464,36	-2,8
m- CH ₃ C ₆ H ₄ CO	m- CH ₃ C ₆ H ₄ CO ⁺	-382,8042273	356,60	---
o- CH ₃ C ₆ H ₄ COCH ₃	1	-422,5102652	462,17	0,0
	2	-422,5173788	465,58	-15,6
	3	-422,5114599	466,13	0,4
o- CH ₃ C ₆ H ₄ CO	o- CH ₃ C ₆ H ₄ CO ⁺	-382,8052138	356,16	---

Tabela 4.1: Energias calculadas no nível ROMP2/6-31G(d)/ROHF/6-31G(d) para espécies de camada aberta e MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d) para espécies de camada fechada. Valores de ZPE sem fator de correção. (a) Energias das espécies enólicas relativas às estruturas cetônicas para cada íon; ΔE = E_{enol} – E_{ceto} + (ΔZPE x 0,89).

	$E_{\text{elet}}/\text{au}$ Ceto $[\text{M}]^+$	$E_{\text{elet}}/\text{au}$ $\text{F}^+ + \text{Me}^\cdot$	$\Delta\text{ZPE} /$ kJ mol^{-1}	$E_{\text{diss}} / \text{kJ}$ mol^{-1}
o-cloroacetofenona	-842,3612966	-842,3219288	-23,35	82,6
p-metilacetofenona	-422,5122540	-422,4739964	-22,62	80,3
m-metilacetofenona	-422,5146016	-422,4724043	-22,59	90,7
o-metilacetofenona	-422,5102717	-422,4733880	-24,01	75,4

Tabela 4.2: Energias obtidas pelo método ROMP2/6-31G(d)//ROHF/6-31G(d) para as espécies envolvidas na fragmentação simples dos íons cetônicos. Valores de E_{diss} incluem correções com ΔZPE multiplicado por 0,89.

	E_{elet}	$\Delta E = E_i - E_1^{(a)}$	ZPE	$\Delta E + 0.89 \times \Delta\text{ZPE}^{(b)}$
1	-422,5102652	0,0	462,17	0,0
2	-422,5173788	-18,7	465,58	-15,6
TS ½	-422,4982924	31,4	449,10	19,8
3	-422,5114599	-3,1	466,12	0,4
TS 1/3	-422,4503775	157,2	450,16	146,5
4	-422,5255078	-40,0	472,41	-30,9
5	-422,4841065	68,7	467,50	73,4
TS 1/5	-422,4629774	124,2	448,50	112,0
TS 5/3	-422,4517890	153,5	451,92	144,4
6	-422,4659649	116,3	456,65	111,4
TS 1/6	-422,4360336	194,9	445,82	180,4
TS 6/3	-422,4549914	145,1	447,29	131,9
7	-382,8052110	--	356,16	--
7 + Me	-422,4733880	96,8	--	75,4
8	-382,6846006	--	347,17	--
8 + Me $^\cdot$	-422,3527776	413,5	--	384,1
9	-382,6721550	--	355,88	--
9 + Me $^\cdot$	-422,3403320	446,2	--	424,5
10	-382,6668435	--	348,45	--
10 + Me $^\cdot$	-422,3350205	460,1	--	431,9
11	-382,6870356	--	359,34	--
11 + Me $^\cdot$	-421,3552126	407,1	--	388,6

Tabela 4.3: Resultados dos cálculos para o sistema [o-metilacetofenona] $^+$. (a) Energias eletrônicas relativas à estrutura 1 em kJ mol^{-1} . (b) Energias eletrônicas relativas à estrutura 1 incluindo valores de ΔZPE corrigidos, em kJ mol^{-1} .

Figura 4.1: Estruturas otimizadas de cátions radicais, calculadas para a obtenção superfície de energia potencial de (o-metilacetofenona)⁺. Os comprimentos de ligação estão apresentados em Angstroms e os ângulos em graus. Os ângulos diedros anotados se referem aos átomos assinalados em verde.

Figura 4.2: Estruturas otimizadas de possíveis fragmentos para o sistema (o-metilacetofenona)⁺. Os comprimentos de ligação estão apresentados em Angstroms e os ângulos em graus. Os ângulos diedros anotados se referem aos átomos assinalados em verde.

Figura 4.3: Superfície de energia potencial para o íon molecular de o-metilacetofenona, de acordo com os resultados da tabela 4.3.

4.3. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DA ESTRUTURA DO ÍON FRAGMENTO

Uma maneira de comprovar a estrutura de íons em espectrometria de massas é através de reações específicas para certo tipo de molécula ou grupo. No caso das metilacetofenonas, a estrutura esperada para os íons fragmento $[C_8H_7O]^+$ corresponde a uma benzoíla substituída. Esta hipótese pode ser testada usando a reação através da qual íons acílio podem ser reconhecidos em fase gasosa por meio da reação de cetalização. Tal reação ocorre com dióis e análogos e tem mecanismo bem descrito (MORAES et al., 1996; MORAES & EBERLIN, 2001). O íon produto de dissociação do íon molecular da o-metilacetofenona, fragmento correspondente a $m/z = 119$, foi então testado por essa reação com a molécula de 2-etóxi-etanol. Para comparação, os outros isômeros metilados também foram testados. A reação esperada para a estrutura benzoíla (7) é a descrita abaixo.

A reação foi testada com a população de íons de $m/z = 119$ que é gerada na reação de dissociação induzida pela radiação térmica. Assim, os íons moleculares ($m/z = 134$) foram isolados após sua formação e dissociados com auxílio da radiação emitida pelo filamento. Quando a intensidade relativa da população de íons fragmentos produzida atingiu cerca de 50%, esses íons foram isolados através de uma nova etapa de seleção e a reação com etóxi-etanol foi observada. A figura 4.4 representa a cinética obtida com o íon de m-metilacetofenona. De acordo com o resultado, toda a população de íons fragmento reage por cetalização, o mesmo sendo observado com os íons $m/z = 119$ gerados por impacto eletrônico a partir da molécula neutra. O fragmento produzido por dissociação do íon molecular de p-metilacetofenona apresentou o mesmo comportamento.

Com o íon molecular de o-metilacetofenona, os fragmentos obtidos durante a geração de íons por impacto eletrônico reagiram por completo conforme esperado para íons tipo acílio. A reação do fragmento produzido por dissociação induzida por radiação

teve que ser observada com uma pequena modificação. Como a reação de dissociação é muito lenta, os fragmentos produzidos vão sendo consumidos rapidamente, não havendo acúmulo suficiente para que possa ser isolado mantendo uma boa relação sinal/ruído. Por isso a reação foi observada a partir do isolamento do íon molecular (figura 4.5). O íon de $m/z = 119$ aparece como um intermediário, sendo consumido completamente com a formação do produto de cetalação $m/z = 163$.

Esses resultados indicam que o produto da reação lenta de dissociação do íon de o-metilacetofenona possui uma estrutura benzoíla, correspondendo ao íon de estrutura 7. Entretanto, essa constatação não é indicação de que o íon estudado possua a estrutura cetônica 1. Mesmo no caso do íon assumir uma outra estrutura isomérica após o processo de ionização o menor caminho de dissociação, a geração do íon 7, pode ser atingido desde que a barreira de interconversão entre os isômeros seja menor do que a energia de dissociação. Cabe também lembrar que o processo de excitação multifotônica nestes casos é muito lento comparado com processos de isomerização unimolecular.

Figura 4.4: Reação do fragmento $m/z = 119$ de m-metilacetofenona com etóxietanol. Fragmento produzido pela reação de dissociação induzida por radiação. Íons isolados após 750 ms da etapa de ionização. $E = 15$ eV; pressão = 3×10^{-8} Torr; proporção de reagentes 1:1.

Figura 4.5: o-Metilacetofenona e etóxietanol na proporção 1:1. Íon molecular $m/z = 134$ isolado após 160ms da etapa de ionização; pressão total = 3×10^{-8} Torr; $E = 15$ eV.

4.4. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DA ESTRUTURA DO ÍON MOLECULAR DE O-METILACETOFENONA

Uma vez estabelecido que a estrutura do íon fragmento (M-15)⁺ da o-metilacetofenona corresponde a um íon tipo acílio, torna-se importante investigar o comportamento do íon M⁺ em reações íon-molécula. As diversas estruturas consideradas como possíveis isômeros mais estáveis do íon M⁺ apresentam características diferentes, em particular com relação à distribuição de carga e do elétron desemparelhado.

Uma reação muito utilizada em fase gasosa para detectar íons distônicos envolve reações com dimetildissulfeto (STIRK, KIMINKINEM et al., 1992). Íons distônicos são íons radicais onde o centro de carga e o centro radicalar estão separados, e o neutro correspondente ao íon possui uma estrutura zwitteriônica. O dimetildissulfeto reage, em geral, com cátions distônicos por transferência de um grupo CH₃S. Genericamente:

Outra reação comum com o dimetildissulfeto é a transferência de carga (GERBAUX et al., 2001). A molécula de dimetildissulfeto possui uma energia de ionização relativamente baixa sendo a transferência de um elétron energeticamente favorável para um íon cujo neutro possui uma energia de ionização maior:

As energias de ionização tabeladas para os compostos aqui estudados são maiores do que a energia de ionização do dimetildissulfeto (NIST, 2001). Dessa forma, é esperado que a segunda reação ocorra com os íons moleculares das metilacetofenonas. Por outra parte, uma isomerização para uma estrutura distônica poderia ser detectada pela ocorrência da primeira reação. Dentre as estruturas calculadas, a que apresentou maior separação entre o centro radicalar e o centro de carga é a estrutura **2**, o que pode ser visto pelas distribuições de carga e spin apresentadas na figura 4.6. Porém, ao contrário de outros íons distônicos, íons enólicos distônicos reagem mais comumente por transferência de carga, como os isômeros cetônicos (STIRK, ORLOWSKI, et al., 1992).

A reação do dimetildissulfeto com o íon $m/z = 134$ gerado por m-metilacetofenona está apresentada na figura 4.7. Observa-se que a reação de dissociação induzida por radiação térmica compete com a reação de transferência de carga. Nas condições experimentais utilizadas, a composição final do sistema apresenta 40% do produto de dissociação e 32% do íon molecular do dimetildissulfeto. Também é observado que o íon estudado reage rapidamente sendo consumido totalmente em menos de 1 segundo. Em todos os espectros nenhuma presença de íons de massa 181, o que corresponderia a reação de íons distônicos, foi detectada.

O íon isolado de p-metilacetofenona apresentou uma única reação com a molécula de dimetildissulfeto: a transferência de carga (figura 4.8). As intensidades finais dos produtos de dissociação e de transferência de carga são respectivamente 34 e 29%. O mais interessante nesse caso é que o íon é consumido rapidamente, mas em 0,5 segundos de reação atinge um patamar de cerca de 6% de intensidade relativa.

Como nos casos anteriores, a presença de produto da reação característica de íons distônicos não foi constatada nos íons gerados por o-metilacetofenona. E a reação que seria esperada para a estrutura cetônica **1**, a transferência de carga, é detectada com uma peculiaridade: a reação é extremamente lenta. A reação foi acompanhada até 18 segundos e o resultado pode ser isto na figura 4.9. É observado que no tempo de reação total dos outros íons (menos de 1 segundo) o íon molecular de dimetildissulfeto ainda não é detectado.

A dificuldade em transferir carga observada com o íon estudado indica que sua energia de recombinação está abaixo do valor dessa grandeza para o dimetildissulfeto. Existe uma certa incerteza no valor do potencial de ionização do dimetildissulfeto com um grande intervalo entre os dados tabelados. Em medidas feitas por impacto eletrônico o valor de 7,4 eV foi obtido, valor bem abaixo de $8,18 \pm 0,03$ eV constatado em estudos de fotoionização. Assim, para avaliar melhor a energia de recombinação do íon $m/z = 134$ gerado por o-metilacetofenona, utilizou-se o composto ferroceno, cujo potencial de ionização possui um valor melhor definido (6,82 eV por experiências de transferência de carga e $6,747 \pm 0,009$ eV pela técnica de fotoionização) (NIST, 2001). Como pode ser observado na figura 4.10, o íon estudado transfere carga gerando o íon molecular de ferroceno ($m/z = 186$), mas muito lentamente. Outra reação observada é a transferência de próton para o ferroceno, produzindo o íon $m/z = 187$, talvez a partir da o-metilacetofenona protonada ($m/z = 135$).

Reações de transferência de carga são reações bimoleculares e por isso, quando energeticamente favoráveis, dependem apenas do encontro do íon com a molécula neutra. Assim, são reações observadas com facilidade em espectrômetros de massas em pressões favoráveis. Transferências lentas ocorrem quando a reação é ligeiramente endotérmica. O resultado com o ferroceno indica que a energia de recombinação do íon gerado por o-metilacetofenona tem valor próximo ao potencial de ionização do ferroceno. Representa ainda uma forte indicação de que o íon M^{+} não possui a estrutura 1.

Figura 4.6: Densidades de spin e cargas atômicas obtidas pelo método ROMP2/6-31G(d)//ROHF/6-31G(d) entre parênteses. Em vermelho: valores de densidades de spin; os valores abaixo de 0,10 não foram incluídos na figura. A estrutura 1 possui o elétron desemparelhado no anel. A estrutura 4 não apresenta uma região com densidade de spin alta de modo que não se possa atribuir uma localização para o elétron desemparelhado. Em preto: cargas atômicas; cargas dos átomos mais pesados somadas as cargas dos átomos de hidrogênio. Valores entre (-0,10) e (0,10) não foram incluídos na figura. As estruturas 2 e 3 apresentam grande concentração de carga no carbono ligado ao grupo OH. A estrutura 1 possui maior concentração de carga delocalizada no anel.

Figura 4.7: Íon molecular de m-metilacetofenona com dimetildissulfeto.
 $E = 13,3 \text{ eV}$; $p_{\text{metilacetofenona}} = 1,1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$, $p_{\text{total}} = 2,4 \times 10^{-8} \text{ Torr}$.

Figura 4.8: Íon molecular de p-metilacetofenona com dimetildissulfeto.
 $E = 13,3 \text{ eV}$; $p_{\text{metilacetofenona}} = 2,6 \times 10^{-8} \text{ Torr}$, $p_{\text{total}} = 3,7 \times 10^{-8} \text{ Torr}$.

Figura 4.9: Íons $m/z = 134$ de o-metilacetofenona com dimetildissulfeto. $E = 13,2 \text{ eV}$; $p_{\text{metilacetofenona}} = 2,3 \times 10^{-8} \text{ Torr}$, $p_{\text{total}} = 3,9 \times 10^{-8} \text{ Torr}$.

Figura 4.10: Íons $m/z = 134$ de o-metilacetofenona com ferroceno. $E = 15,0 \text{ eV}$; $p_{\text{metilacetofenona}} = 7,9 \times 10^{-8} \text{ Torr}$, $p_{\text{total}} = 1,4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$.

4.5. CONCLUSÕES

Em todas as cinéticas de dissociação obtidas para os íons moleculares de derivados de acetofenonas tratados nesse trabalho há indicação de uma estrutura enólica, devido á constatação do íon protonado. No caso de o-cloroacetofenona, de p-metilacetofenona e de m-metilacetofenona essas estruturas enólicas são semelhantes à estrutura **3**. Apesar de não ter as barreiras calculadas, pela superfície obtida com a o-metilacetofenona e anteriormente com a acetofenona espera-se que no caso desses três íons a isomerização para a estrutura enólica envolva os hidrogênios do anel.

Um outro aspecto a ser levantado é sobre o comportamento do íon molecular de p-metilacetofenona na reação com dimetildissulfeto. O fato da não dissociação completa do íon molecular foi tratado no capítulo anterior. A novidade surgida aqui é que essa parcela de íons também não reage por completo por transferência de carga com o dimetildissulfeto. Esse dado reforça a idéia desse íon também sofrer, em menor grau, um processo de isomerização para uma estrutura que pode ser semelhante ao caso da o-metilacetofenona. Lembro que esses dois íons podem estruturalmente chegar a estruturas que levem a isômeros como o cátion radical **2**. Porém no caso da p-metilacetofenona migrações do átomo de hidrogênio pelo anel até a chegada a carbonila são necessárias, fato que dificultaria essa isomerização.

A partir dos dados obtidos nas reações de dimetildissulfeto podemos descartar com elevado grau de confiabilidade a possibilidade da presença de uma estrutura distônica. Ao mesmo tempo os resultados indicam também que a estrutura cetônica não é possível, já que a reação desfavorável de transferência de carga sugere que a energia de recombinação do íon M^+ tem valor próximo da energia de ionização do ferroceno. Esta conclusão motivou a investigação da energia de ionização dos neutros correspondentes às estruturas **2**, **3** e **4** por meio de cálculos ab initio, uma vez que não há dados experimentais sobre estes compostos. A tabela 4.4 reúne os dados obtidos. De acordo com os cálculos, as estruturas **2** e **4** possuem energia de ionização inferior a do dimetildissulfeto. O resultado obtido para a estrutura **4** corresponde a um valor muito baixo de energia de ionização que pode ser comparado com o valor calculado para a energia de recombinação do íon tropílio $c-C_7H_7^+$ (em torno de 5,9 eV, enquanto o valor experimental é de 6,28eV). (LEE & WRIGHT, 1998) Esse resultado vai ao encontro dos dados experimentais apresentados. A observação de que a reação de transferência de carga com ferroceno é bem lenta é coerente com a idéia de que o íon molecular da o-

metilacetofenona assuma uma dessas estruturas. Como é esperado que a transição para a estrutura **4** envolva barreiras pouco favoráveis para uma isomerização total da população de íons, essa estrutura pode ser descartada como a estrutura observada.

Enfim, pode-se concluir que a dissociação bem mais lenta do íon molecular gerado a partir da o-metilacetofenona deve ser atribuída à isomerização do íon molecular para a estrutura mais estável **2**. A estrutura **2** é a determinada por íons gerados a partir de o-metilacetofenona em matrizes a baixas temperaturas, experiência que também revela uma barreira de apenas 12,5 kJ mol⁻¹ entre as duas espécies à 90 K (MARCINEK et al., 1992). A baixa barreira de interconversão entre as estruturas **1** e **2** permite que íons com energia bem abaixo do patamar de dissociação passem pelo processo de isomerização. Dessa forma, a energia de dissociação do íon molecular para gerar o íon acílio de estrutura **7** aumentaria significativamente, de acordo com a barreira energética para a isomerização. Isto significa um processo mais lento de dissociação devido a um número maior de fótons necessários para atingir o limiar de dissociação, o que reflete numa energia de ativação maior e um decréscimo da constante velocidade da reação de dissociação.

	$E_{\text{elet}} / \text{ua}$	$\text{EI}^{(a)} / \text{eV}$	$\text{ZPE} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\text{EI}^{(b)} / \text{eV}$
1	-422.5102652		462.17	
Neutro 1	-422.8254013	8.57	468.06	8.52
2	-422.5173788		465.58	
Neutro 2	-422.7443484	6.18	467.03	6.16
3	-422.5114599		466.12	
Neutro 3	-422.7961572	7.75	467.43	7.74
4	-422.5255078		472.41	
Neutro 4	-422.7398365	5.83	467.59	5.88
MeSSMe ⁺	-874.4716962		219.23	
MeSSMe	-874.7527416	7.65	219.43	7.65

Tabela 4.4: Energias de ionização para as estruturas sugeridas, obtidas pelo método ROMP2/6-31G(d)//ROHF/6-31G(d). (a) Energias de ionização sem considerar os valores de ZPE. (b) Energias de ionização considerando os valores de ZPE corrigidos pelo fator de 0,89.

4.6. REFERÊNCIAS

- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY, J. A.; STRATMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKK, J. W.; PETERSSON, G. A.; AYALA, P. Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOŚLOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; GONZALEZ, C.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.G.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S.; POPLE, J. A. *Gaussian 98 (Revision A.2)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- GAMBI, A.; GIORGANI, S.; PASSERINI, A.; VISINONI, R.; GHERSETI, S. Infrared studies of acetophenone and its deuterated derivatives *Spectrochim. Acta* 1980, *36A*, 871-878.
- GÄUMANN, T.; RIVEROS, J. M.; ZHU, Z. The infrared multiphoton dissociation spectra of bromopropene isomeric cations *Helv. Chim. Acta* 1990, *73*, 1215-1218.
- GERBAUX, P.; FLAMMANG, M. B.; TERLOUW, J. K.; FLAMMANG, R. Definitive characterization of some $C_5H_5N^+$ and $C_6H_7N^+$ radical cations by associative ion - molecule reactions *Int. J. Mass Spec.* 2001, *206*, 91-103.
- HEYDORN, L. N.; LING, Y.; OLIVEIRA, G.; MARTIN, J. M. L.; LIFSHITZ, C.; TERLOUW, J. K. Tautomerization and dissociation of dimethyl phosphonate ions $(CH_3O)_2P(H)=O^+$: Theory and experiment in concert *Z. Phys. Chem. (Munich)* 2001, *215*, 141-182.
- HOLMES, J. L.; LOSSING, F. P. Gas-phase heats of formation of keto and enol ions of carbonyl compounds *J. Am. Chem. Soc.* 1980, *102*, 1591-1595.
- LEE, E. P. F.; WRIGHT, T. G. The tropylium cation ($c-C_7H_7^+$) and the tropylium radical ($c-C_7H_7\cdot$) *J. Phys. Chem. A* 1998, *102*, 4007-4013.
- LIFSHITZ, C. Tropylium ion formation from toluene: Solution of an old problem in organic mass spectrometry *Acc. Chem. Res.* 1994, *27*, 138-144.

- LIFSHITZ, C.; GOTKIS, Y.; IOFFE, A.; LASKIN, J.; SHAIK, S. Is the tropylium ion (Tr^+) formed from toluene at its thermochemical threshold? *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1993, 125, R7-R11.
- MARCINEK, A.; MICHALAK, J.; ROGOWSKI, J.; TANG, W.; BALLY, T.; GEBICKI, J. Enolization in radical cations of o-methylacetophenone and related species under cryogenic conditions *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, 8, 1353-1357.
- MORAES, L. A. B.; PIMPIM, R. S.; EBERLIN, M. N. Novel ketalization reaction of acylium ions with diols and analogues in the gas phase *J. Org. Chem.* 1996, 61, 8726-8727.
- MORAES, L. A. B.; EBERLIN, M. N. Ketalization of gaseous acylium ions *J. Am. Soc. Mass Spec.* 2001, 12, 150-162.
- MORAES, P. R. P.; LINNERT, H. V.; ASCHI, M.; RIVEROS, J. M. Experimental and theoretical characterization of long-lived triplet state $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+$ cations *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10133-10142.
- MORGON, N. H.; GIROLDO, T.; LINNERT, H. V.; RIVEROS, J. M. Isomerization of the molecular ion of allyl bromide *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 18048-18056.
- MORGON, N. H.; XAVIER, L. A.; RIVEROS, J. M. Gas-phase nucleophilic reactions of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$: Experimental and computational characterization of pentacoordinated Ge anions *Int. J. Mass Spec.* 2000, 195/196, 363-375.
- NIST Chemistry Webbook, NIST Reference Database Number 69. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2001 [Online]. Disponível em: <http://webbook.nist.gov>.
- REBRION-ROWE, C.; MOSTEFAOUI, T.; LAUBÉ, S.; MITCHELL, J. B. A. The dissociative recombination of hydrocarbon ions. III. Methyl-substituted benzene ring compounds *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 3039-3045.
- SCHWARZ, H. Mechanistic aspects of organic mass spectrometry as exemplified by the experimental/theoretical study of ionized keto/enol tautomers *Adv. Mass Spectrom.* 1985, 10, 13-33.
- SENA, M.; RIVEROS, J. M. Ring-hydrogen participation in the keto-enol isomerization of the acetophenone radical cation *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 785-793.
- STIRK, K. M.; KIMINKINEM, L. K. M.; KENTTÄMAA, H. I. Ion-molecule reactions of distonic radical cations *Chem. Rev.* 1992, 92, 1649-1665.

- STIRK, K. M.; ORLOWSKI, J. C.; LEECK, D. T.; KENTTÄMAA, H. I. The identification of distonic radical cations on the basis of a reaction with dimethyl disulfide *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 8604-8606.
- van TILBORG, M. W. E. M.; van THUIJL, J.; van der HART, W. J. $C_4H_5N^+$ Ions studied by ion / molecule reactions and photodissociation *J. Int. J. Mass Spec. and Ion Process.* 1983, *54*, 299-312.
- TURECEK, F. The chemistry of ionized enols in the gas phase. In: RAPPOPORT, Z. **The chemistry of enols**. New York: Ed. John Wiley & Sons, 1990, cap. 3, pp 95-146.