UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR
INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA**

Marcelo Sena

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR:

Prof. Dr. José Manuel Riveros

São Paulo

2000

Dedicado a

**Meus pais,
Augusto e Fátima,**

e a

Eliana e Victor.

Agradecimentos

A atividade de fazer pesquisa científica é bastante diferente de todas outras ocupações profissionais, e exige condições e um ambiente de trabalho bastante especial. Tenho aqui que agradecer a várias pessoas e instituições que propiciaram este ambiente:

Ao Prof. Dr. José Riveros, que sempre estimulou o meu desenvolvimento profissional, e que mantendo um grupo de pesquisa ativo me trouxe os meios de interagir e aprender com vários outros professores e colegas.

Ao Sr. Jair João Menegon, um profissional extremamente envolvido com a atividade científica produzida no laboratório, sempre com discussões e sugestões enriquecedoras, e também capaz de manter todas as condições técnicas necessárias para a realização das pesquisas.

Aos Professores Harrauld Linnert, Peter Tiedemann, Paulo Celso Isolani e Keiko Takashima, com os quais também tive oportunidade de aprender.

Ao Professor Oswaldo Sala, que nos permitiu o uso de sua oficina, na qual confeccionamos a cela do espectrômetro de massas apresentada neste trabalho.

A todos os colegas do grupo de pesquisa: Malu, Prof. Augusto Gesteira, Luciano, Tatiana, Patrícia, Noriberto, Nelson, Josefredo, Darius, Sofia (*in memorian*), Denise e Gustavo, com os quais a convivência sempre foi extremamente agradável.

Tenho também que agradecer outros grupos de trabalho que também contribuíram para meu desenvolvimento profissional:

Ao grupo de Análises Químicas da Agilent Technologies do Brasil (antiga HP do Brasil), onde tive a primeira oportunidade de conhecer o que é a área de química analítica instrumental, e em mais profundidade a área de espectrometria de massas.

Ao Laboratório de Análises Toxicológicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, onde com o apoio do Prof. Dr. Ovandir Silva tive a chance de ensinar e aprender mais sobre aplicações da espectrometria de massas.

E pelo apoio financeiro, agradeço ao CNPq e à FAPESP.

SUMÁRIO

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

CAPÍTULO 1: DISSOCIAÇÃO DE ÍONS EM FASE GASOSA: FUNDAMENTOS, TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E APLICAÇÕES

1.1 - Introdução.....	1
1.2 – Fundamentos.....	5
1.3 - Teoria de Quase-Equilíbrio e Hipótese Ergódica.....	7
1.4 - Mecanismos de Ativação de Reações de Dissociação.....	9
1.5 – Referências.....	13

CAPÍTULO 2: DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA

2.1 - Hipótese Radiativa de Perrin.....	14
2.2 - Aspectos Gerais de Dissociações Induzidas por Radiação Térmica.....	15
2.3 - Revisão de Literatura.....	16
2.4 - Revisão Extensiva de Trabalhos Publicados na Literatura.....	24
2.5 - Referências.....	31

CAPÍTULO 3: MÉTODOS DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DISSOCIAÇÃO INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA

3.1 - Introdução.....	35
3.2 - Simulação de Monte Carlo.....	36
3.3 - Simulação por Equação Mestre.....	39
3.4 - O Uso da Temperatura do Filamento no Cálculo de E_a	42
3.5 – Referências.....	44
Apêndice 1 - Demonstração da equação 3.12.....	46
Apêndice 2 - Algoritmo de Programa.....	47
Apêndice 3 – Código FORTRAN para Programa de Simulação por Equação Mestre.....	48

CAPÍTULO 4: DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA DO ÍON MOLECULAR DE ACETOFENONA E ANÁLOGOS

4.1 - Introdução.....	64
4.2 - Métodos e Instrumentação.....	65
4.3 - Determinação da Temperatura do Filamento.....	69
4.4 - Resultados.....	74
4.5 - Discussão e Conclusão.....	88
4.6 - Referências.....	89
Apêndice 4.1 – Fotos de Equipamentos.....	91

CAPÍTULO 5: ISOMERIZAÇÃO DO ÍON MOLECULAR DE ACETOFENONA

5.1 - Introdução.....	94
5.2 - Experimentos e Resultados.....	95
5.3 - Resultados de Cálculos Teóricos.....	114
5.4 - Referências.....	120

CAPÍTULO 6: DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA DOS ÍONS MOLECULARES DE p-CIMENO E CUMENO

6.1 - Introdução.....	121
6.2 - Métodos e Experimentos.....	122
6.3 - Discussão e Conclusão.....	136
6.4 - Referências.....	137

CAPÍTULO 7: DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA DOS ÍONS MOLECULARES DE n-BUTILBENZENO E DE BROMETO DE ALILA

7.1 - Introdução.....	138
7.2 - Dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno.....	139
7.3 - Íon molecular de tolueno.....	141
7.4 - Dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno: discussão e conclusões.....	144
7.5 - Dissociação do íon molecular de brometo de alila.....	150
7.6 - Referências.....	153

**CAPÍTULO 8: DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR
RADIAÇÃO TÉRMICA DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS
PARCIALMENTE SOLVATADOS**

8.1 - Introdução.....	154
8.2 - Experimentos e Resultados.....	155
8.3 - Referências.....	173

ANEXO A: Trabalhos Publicados

“The Unimolecular Dissociation of the Molecular Ion of Acetophenone Induced by Thermal Radiation”.....	175
“Thermal Dissociation of Acetophenone Molecular Ions Activated by Infrared Radiation”.....	179
“Recent advances in the energetics and mechanisms of gas-phase ionic reactions”.....	187
“Ring-Hydrogen Participation in the Keto-Enol Isomerization of the Acetophenone Radical Cations”.....	195
CURRICULUM VITAE.....	204

Resumo

Processos de fragmentação são ferramentas fundamentais no estudo de íons por espectrometria de massas, pois permitem a obtenção de informação sobre a estrutura e termoquímica destes íons. Desenvolvemos uma técnica de dissociação de íons baseada na ativação destes através da absorção multifotônica sequencial de radiação infravermelha de um filamento incandescente. Nesta técnica, íons aprisionados na cela de um espectrômetro de massas por transformada de Fourier são submetidos a radiação do filamento por intervalos de tempo relativamente longos (da ordem de segundos), e passam por um processo de múltiplos eventos de absorção e emissão de radiação, até que a energia interna dos íons atinja um nível suficiente para a fragmentação. A partir deste modelo para o processo foram implementados métodos computacionais que permitem a simulação da dissociação. A realização destas simulações exige o conhecimento do espectro vibracional do íon, que normalmente tem que ser obtido por algum método teórico de cálculo, como foi feito neste trabalho para o caso de alguns dos íons estudados.

O método de dissociação unimolecular induzida por absorção de radiação infravermelha foi aplicado na determinação das energias de ativação e de dissociação dos íons moleculares de acetofenona, p-cimeno e cumeno. Este método também mostrou-se capaz de diferenciar diferentes estruturas isoméricas, e foi com esta finalidade aplicado no estudo da isomerização ceto-enol do íon molecular de acetofenona. Demonstrou-se também a capacidade do método dissociar os íons moleculares de n-butilbenzeno e brometo de alila.

Abstract

Fragmentation processes are fundamental tools for the mass spectrometric study of ions because they provide information on structure and thermochemistry of these ions. We have developed a dissociation technique that is based on the multiphoton activation of trapped ions by infrared radiation emitted by an incandescent filament. In this technique, ions trapped in the cell of a Fourier Transform mass spectrometer are exposed to the filament radiation for long time periods (seconds), and a process of multiple absorption and emission events occurs, until the internal energy of the ions is high enough for fragmentation. Computational methods have been implemented from this model allowing for simulation of the dissociation process. For this simulation the ion vibrational spectra, that normally must be obtained from theoretical calculations, is also required, as has been done in this work for some of the studied ions.

The method of unimolecular dissociation induced by infrared radiation was applied to the determination of activation and dissociation energies of the molecular ions of acetophenone, p-cymene and cumene. This method also proved to be capable in the differentiation of isomeric structures, and was so applied in the study for the keto-enol isomerization of the acetophenone molecular ion. It was also shown that the method can dissociate the molecular ions of n-butylbenzene and allyl bromide.

CAPÍTULO 1
DISSOCIAÇÃO DE ÍONS EM FASE GASOSA: FUNDAMENTOS,
TÉCNICAS
EXPERIMENTAIS E APLICAÇÕES.

1.1-Introdução

Em espectrometria de massas o processo de fragmentação tem importância praticamente tão grande quanto a própria ionização. Este processo pode ocorrer de muitas formas distintas, seja como resultado de uma ativação ocorrida durante a ionização, ou como resultado de ativação posterior dos íons formados. Cada uma destas formas de ativação do processo permite acessar diferentes informações sobre uma determinada espécie química, e cada uma delas tem uma determinada aplicação. As ferramentas experimentais disponíveis nesta área permitem assim compreender tanto aspectos fundamentais da dissociação de íons quanto o desenvolvimento de aplicações analíticas poderosas. Existem duas formas, sutilmente distintas, de encarar estas dissociações: na primeira delas, como processos fundamentais, como os que ocorrem com íons na atmosfera, submetidos por exemplo a radiação do sol, ou com íons no processo de combustão para produção de calor; na segunda forma, como processos que ocorrem no ambiente muito particular de um espectrômetro de massas, que servem como técnica experimental usada para entendimento de uma química que nada tem a ver necessariamente com o processo de dissociação em si.

A forma de ionização tradicionalmente mais utilizada em espectrometria de massas com aplicação analítica é a ionização eletrônica, onde estes elétrons tem tipicamente energia cinética de 70 eV (McLAFFERTY et al., 1989). Esta energia cinética eletrônica é utilizada mesmo sabendo-se que a energia de ionização das moléculas orgânicas de interesse quase sempre situa-se entre 7 e 15 eV, por duas razões básicas. A primeira delas é o fato de que a seção de choque de ionização destas moléculas é mais elevada e mais independente da energia nesta faixa de

energia eletrônica, permitindo assim maior sensibilidade e precisão nas análises. A segunda razão é o fato de que nesta condição é observada uma ampla fragmentação do íon molecular formado. Esta fragmentação ocorrida no processo de ionização é fundamental em aplicações analíticas nas quais o espectro de massas é utilizado como ferramenta de identificação de substâncias, já que sem ela a única informação que seria disponível é a massa molecular do composto analisado. Dependendo da massa e da resolução que o espectrômetro de massa utilizado possui, nem a fórmula molecular do composto pode ser obtida somente da medida de massa molecular.

Existem casos, entretanto, nos quais a fragmentação ocorrida durante o processo de ionização não produz toda a informação desejada sobre a molécula em estudo. A informação adicional desejada pode ir além do conhecimento da estrutura molecular, ou da conectividade, do composto. Pode-se desejar ter conhecimento sobre a termoquímica do processo dissociativo, ou determinar-se a sequência de eventos que levam da formação de algum fragmento a partir de um determinado íon molecular. Nestes casos recorre-se a técnicas de dissociação diversas, que podem ser implementadas em instrumentos do tipo 'Tandem' ou em instrumentos com capacidade de aprisionamento de íons, como em Espectrômetros de Massas por Transformada de Fourier e em Armadilhas de Ions Quadrupolares.

Um exemplo claro da aplicação de técnicas de dissociação pode ser ilustrado no caso da diferenciação de dois hidrocarbonetos de fórmula molecular $C_{14}H_{10}$, o antraceno e o fenantreno (fig. 1.1). Os espectros de massa mostrados destas duas substâncias obtidos por impacto de elétrons a 70 eV, em um espectrômetro de massas com filtro quadrupolar (STEIN, 2000). As diferenças nos espectros são mínimas, tornando difícil pelo simples espectro de massas a diferenciação deste dois isômeros.

Figura 1.1 - Espectros de massas do antraceno e fenantreno obtidos por ionização por impacto de elétrons, com energia eletrônica de 70 eV.

Por outro lado, estudos de dissociação induzida por colisão conduzidos em um espectrômetro de massas do tipo 'íon trap' mostraram ser possível diferenciar-se por espectrometria de massas o antraceno e o fenantreno (Wang et al., 1997). Neste tipo de experimento o íon molecular cuja estrutura deseja-se determinar é gerado por ionização eletrônica, e em seguida isolado na cela do espectrômetro, através da ejeção de todos os outros fragmentos formados no processo de ionização. A ativação é feita através da aceleração, por meio de radiofrequência, do íon previamente isolado que colide com um gás neutro, que no caso do experimento citado era argônio, a uma pressão da ordem de $1-3 \times 10^{-4}$ Torr. A tabela 1 mostra que com este mecanismo de fragmentação passam a existir diferenças significativas entre os espectros resultantes da dissociação por colisão das duas espécies estudadas. Além de ser maior a eficiência total de fragmentação no caso do fenantreno (75 % contra 65 % para o caso do antraceno), a diferença mais evidente aparece na relação de intensidades dos íons $(M-H)^+$ e $(M-2H)^+$.

Íon Molecular	Abundância Relativa dos Fragmentos						E_f
	$(M-H)^+$	$(M-2H)^+$	$(M-4H)^+$	$(M-2C,2H)^+$	$(M-2C,3H)^+$	$(M-2C,4H)^+$	
Antraceno	100	65	10	50	20	30	65
Fenantreno	5	100	10	35	15	20	75

Tabela 1.1 – Espectros produzidos a partir da dissociação do íon molecular isolados das espécies. Adaptada de WANG et al., 1997.

Este caso citado do antraceno/fenantreno é um exemplo bastante interessante dentro do amplo campo de estudo das dissociações em espectrometria de massas. Ele traz uma série de questões fundamentais, como a necessidade de explicar-se a causa da diferença entre as fragmentações observadas no momento da ionização por impacto de elétrons e aquela observada com ativação colisional. Além disso, mostra as possibilidades de aplicação como técnica analítica deste tipo de processo, no tratamento de um tipo de problema de relevância em estudos ambientais.

1.2 - Fundamentos

A dissociação de íons em fase gasosa é um caso particular de reação unimolecular, e sem dúvida é um tipo de reação cujo estudo experimental em muito contribuiu para a compreensão dos mecanismos gerais deste tipo de reações. Isto deve-se essencialmente ao fato de que íons em fase gasosa são mais facilmente controlados e estudados: num espectrômetro de massas eles podem ser guiados contra um gás reagente ou contra uma superfície; podem ser acelerados com energia cinética bem determinada; podem ser aprisionados e submetidos a múltiplas colisões ou a radiação eletromagnética das mais diferentes formas; e após estes processos, os produtos iônicos de reação podem ser facilmente analisados.

O mecanismo geral de uma reação unimolecular (eq. 1) baseia-se na idéia de que o processo como um todo pode ser separado em duas etapas, sendo a primeira etapa a ativação do reagente, e a segunda a reação em si. A primeira etapa é a que distingue as diversas modalidades experimentais de dissociação de íons. Esta ativação basicamente pode ser feita através de colisões dos íons com moléculas neutras ou contra uma superfície, ou através da absorção de radiação. As seguintes características desta diversas formas de ativação devem ser consideradas (McLUCKEY & GOERINGER, 1997):

- a) A quantidade de energia depositada no íon.
- b) A distribuição da energia depositada.
- c) A forma de deposição de energia (eletrônica ou vibracional)
- d) Tempo do processo de ativação em relação ao tempo da dissociação unimolecular.

A quantidade de energia depositada em cada evento de ativação, ou seja, em cada colisão do íon com uma molécula neutra ou a cada fóton absorvido, pode variar entre alguns centésimos e dezenas de eV, tendo este valor de energia depositada uma influência extremamente grande sobre o espectro produzido. Ao contrário do que poderia-se imaginar, nem sempre colisões de baixa energia produzem espectros mais informativos. Essencialmente o que determina a abundância relativa dos íons observados num espectro de massas é a velocidade de formação de cada um dos fragmentos a partir da espécie excitada. Assim, o íon excitado, seja no próprio processo de ionização, seja posteriormente por alguma outra forma de ativação, dissocia-se pelos canais disponíveis com diferentes velocidades, que por sua vez são determinadas não só pela energia da dissociação como também por aspectos mecânico-estatísticos. Fragmentos que são formados após a passagem por estados de transição com energia relativamente baixa, mas que exigem uma geometria muito rígida, pouco flexível, podem acabar sendo menos abundantes do que outros fragmentos nos quais o estado de transição é mais livre, mesmo em casos onde este estado de transição menos rígido tem energia mais alta. Por exemplo, pode-se analisar o caso da fragmentação durante a ionização por impacto de elétrons ocorrida com a butirofenona. Existem dois canais de fragmentação importante para este sistema: a) eliminação de uma molécula neutra de etileno, após um rearranjo de McLafferty, resultando num cátion radical de fórmula $C_6H_5COHCH_2^{+\bullet}$ (forma enólica do íon molecular de acetofenona); b) uma simples clivagem de uma ligação C-C, gerando o cátion $C_6H_5CO^+$ e o fragmento C_3H_7 . O primeiro processo tem energia medida de aparecimento de 9,48 eV (DALLINGA et al., 1981) e o segundo de 9,59 eV (McLOUGHLIN et al., 1979). Mesmo assim, num espectro por impacto de elétrons a 70 eV, o segundo íon tem intensidade 14 vezes maior do que o primeiro. Desta maneira, o fragmento formado a partir do rearranjo só tenderia a ser predominante se a energia depositada no íon fosse menor ou no máximo um pouco superior do que a energia de aparecimento do fragmento com estado de transição mais favorável do ponto de vista de menor rigidez. O gráfico a seguir ilustra um comportamento cinético genérico de fragmentação, num caso com características similares àsquelas observadas para a butirofenona. Observa-se que um dos fragmentos

tem energia de aparecimento maior, mas se a energia interna do íon-pai aumenta ligeiramente em relação a energia mínima necessária para a fragmentação, esta passa a ser mais rápida do que a outra com energia de aparecimento menor.

Figura 1.2 – Esquema genérico da dependência entre a constante de dissociação microcanônica e a energia interna de dois diferentes processos de fragmentação.

1.3 -Teoria de Quase-Equilíbrio e Hipótese Ergódica

O conceito de redistribuição da energia interna é fundamental para a descrição dos processos de fragmentação de íons, e é subjacente a todas as teorias qualitativas e quantitativas que tratam destas reações unimoleculares. Tomando-se isto como princípio, teorias estatísticas podem ser aplicadas a modelagem das dissociações. A Teoria de Quase-Equilíbrio (LORQUET, 1994) é uma descrição amplamente aceita como correta para explicar os espectros de massa que são

tipicamente observados, especialmente quando descreve-se as fragmentações geradas por impacto de elétrons. Ela vale-se do conhecimento de que o processo de ionização por impacto de elétrons é um evento que ocorre num intervalo de tempo da ordem de 10^{-16} s. Com algumas poucas exceções, este é um processo dito vertical, ou seja, que segue o princípio de Franck-Condon. A transição entre o estado eletrônico fundamental da molécula neutra e o estado eletrônico fundamental do íon molecular correspondente é muito mais rápida do que o rearranjo geométrico do íon. Existem casos em que o íon molecular tem geometria significativamente diferente do que a molécula neutra, de forma que sempre é formado um íon molecular com certo excesso de energia vibracional interna. Um exemplo deste comportamento é a ionização do TMS (tetrametilsilano, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), que gera uma quantidade bastante pequena do íon molecular $(\text{CH}_3)_4\text{Si}^+$, exatamente pela razão de que ao contrário do que acontece com a molécula neutra, a geometria de menor energia do íon é aquela na qual uma das 4 ligações C-Si é mais longa. Mas o ponto fundamental da Teoria de Quase-equilíbrio é o fato de que normalmente os modos vibracionais de uma molécula não são perfeitamente harmônicos, existindo portanto entre eles um acoplamento. Desta forma a energia interna pode fluir de um modo vibracional para o outro de forma rápida, normalmente mais rápida do que o próprio processo de dissociação.

O reconhecimento de que a energia interna pode fluir livremente tem suporte no fato de que teorias quantitativas que se baseiam nela levam a boa modelagem de reações unimoleculares experimentais. Sob o ponto de vista da mecânica estatística, um sistema com comportamento como o que é descrito aqui, em que todos os estados de igual energia (no caso, todas as combinações possíveis de ocupação dos vários níveis vibracionais que preservam a quantidade de energia interna total do sistema) são acessíveis, de forma que todo o espaço de fase do sistema pode ser explorado antes da ocorrência de qualquer outro processo, é dito um sistema que adere a Hipótese Ergódica. Conforme será melhor descrito na seção sobre modelagem de processos de dissociação, esta hipótese é uma ferramenta teórica importante na justificativa dos procedimentos de cálculos adotados. A Hipótese Ergódica afirma que a média de uma determinada grandeza num determinado *ensemble* (no caso, um

termo referindo-se a um conjunto de moléculas, ou íons, com um número de entidades arbitrariamente alto) é equivalente a uma média temporal, ao longo de um tempo também arbitrariamente longo. Outra forma de apresentar esta hipótese é que dado um tempo arbitrariamente longo, a molécula ou íon passa por todos os estados disponíveis ao sistema, não havendo também qualquer correlação entre a configuração do sistema num determinado instante $t \gg t_{\text{inicial}}$ e o estado do sistema em t_{inicial} .

O fato de ocorrer este processo rápido de redistribuição de energia vibracional interna é raiz da dificuldade de controlar o curso de reações através da ativação de uma determinada ligação química. Excetuando-se casos onde uma ligação é particularmente desacoplada dos outros modos vibracionais (uma vibração de frequência muito baixa, como existiria num complexo fracamente ligado), a redistribuição tende a ser mais rápida do que a própria velocidade de reação, e em casos onde a ativação ocorre em múltiplos eventos, a redistribuição é muito mais rápida do que o processo de ativação como um todo.

1.4 - Mecanismos de Ativação de Reações de Dissociação

A ativação de íons, após a etapa de ionização, pode ocorrer tanto por mecanismos colisionais quanto radiativos. No primeiro caso há uma ampla variedade de métodos utilizados, incluindo-se colisões com moléculas neutras, superfícies e com elétrons (BUSCH, 1988). Atualmente o processo de dissociação induzida por colisão (CID, ou “collision induced dissociation”) é o mais amplamente utilizado como ferramenta de estudo de íons orgânicos. Isto ocorre porque este processo é um meio eficiente de ativação, devido a seção de choque dos íons relativamente elevada para este tipo de colisão. Este método é também interessante por sua fácil implementação em instrumentos de feixe (tipo dupla focalização, em instrumentos com setores elétricos e magnéticos, e em instrumentos com vários quadrupolos em série), nos quais a pressão na região de colisão pode ser facilmente ajustada até o ponto onde consegue-se praticamente bloquear a passagem dos íons precursores e

maximizar a produção dos fragmentos iônicos produzidos pela dissociação. Em experimentos deste tipo a energia cinética dos íons situa-se na região de alguns keV (instrumentos de dupla focalização) ou entre 1 e 100 eV (quadrupolos e Espectrômetros de Massas por Transformada de Fourier). A região entre 100 V e 1.500 V de energia cinética é geralmente pouco estudada, já que é uma região de trabalho pouco conveniente tanto para equipamentos do tipo quadrupolo quanto aqueles de dupla-focalização.

O mecanismo detalhado de ativação de íons por colisão depende bastante da energia cinética de colisão dos íons, e principalmente para o caso de colisões utilizando-se energias mais baixas, há também uma dependência importante com a natureza do gás neutro utilizado como alvo de colisão. Sabe-se que para energias de colisão na faixa de keV, o evento de ativação ocorre na faixa entre 10^{-10} e 10^{-14} s, tendo os complexos de colisão tempo curto de existência. Nesta situação o mecanismo de excitação do íon é eletrônico. Em experimentos deste tipo o evento de ativação normalmente é único, ou seja, uma única colisão é suficiente para ativar o íon e produzir a dissociação.

Experimentos de ativação colisional com energias de colisão entre 1 e 100 eV também tem sido utilizados com certa frequência atualmente, principalmente porque é o tipo de ativação possível de ser realizada em instrumentos com filtro de massas quadrupolar (tipicamente, em instrumentos com três quadrupolos montados em série, como quadrupolo central utilizado como cela de colisão), e em Espectrômetros de Massas por Transformada de Fourier. Neste caso, a fração da energia cinética relativa das espécies que colidem é bastante maior do que aquela observada em colisões na faixa de keV, e normalmente é observada forte correlação entre a quantidade de energia depositada e energia cinética relativa de colisão. Neste mecanismo de ativação é possível que o processo de dissociação só ocorra após múltiplos eventos de ativação. Isto é necessariamente o caso quando a energia máxima que pode ser depositada em cada evento de ativação é inferior àquela energia crítica da dissociação. Também é amplamente aceito que neste tipo de ativação energia é transferida pela excitação dos modos vibracionais do íon, no seu estado eletrônico fundamental.

Um dos aspectos importantes da ativação de íons por colisão é o fato de ser a energia cinética relativa de colisão bastante dependente das massas do íon e das moléculas do neutro usado como alvo de colisão. Assim, para um íon de massa M_I , com energia cinética no sistema de referência do laboratório E_{LAB} , a energia cinética máxima que pode ser transferida na colisão, E_{REL} , é dada por:

$$E_{REL} = \left(\frac{M_N}{M_N + M_I} \right) \cdot E_{LAB} \quad (4)$$

Utilizando-se, por exemplo, Ar como gás de colisão (40 uma) a energia máxima que poderia ser transferida a um íon molecular de tamanho moderado, de m/z 80, seria de um terço da energia cinética do íon em relação ao sistema de referência do laboratório. Caso se considere um íon com m/z 2.000, nada incomum em estudos que hoje são feitos atualmente por espectrometria massas de biomoléculas ou de polímeros sintéticos, a energia que poderia ser transferida na colisão seria de apenas 2% da energia do íon em relação ao sistema de coordenadas do laboratório. Este é a razão pela qual outras formas de ativação, como aquela ocorrida na colisão com superfícies e por absorção de radiação, foram desenvolvidas e são utilizadas.

A ativação da dissociação de íons por absorção de fótons traz diversas vantagens em relação à ativação colisional. Neste método é possível ter um conhecimento mais preciso de quanta energia é depositada no íon, e dependendo do espectro de absorção do íon, esta quantidade de energia pode ser variada facilmente. Neste caso não existe dificuldade de ativar íons com massa relativamente elevada, um problema intrínseco ao mecanismo de ativação colisional, sendo a ativação por fótons especialmente indicada para estudos de íons de macromoléculas.

A desvantagem principal da ativação por absorção de fótons é o fato da seção de choque de absorção da radiação pelos íons ser relativamente baixa. Assim para que dissociações sejam promovidas com eficiência em espectrômetros de massas de feixe é necessário o uso de lasers como fonte de radiação. Experimentos de fotodissociação em instrumentos deste tipo exigem arranjos experimentais que maximizem a

superposição do feixe de íons com o feixe do laser. Como também nesses caso o número de íons resultantes da fragmentação é bastante baixo são necessárias técnicas especiais de detecção capazes de eliminar sinal proveniente de dissociações ocorridas por colisão dos íons com gás residual dentro do espectrômetro de massas. Apesar das dificuldades experimentais, o uso de fotodissociação em instrumentos de dupla focalização oferece a interessante possibilidade de estudo da energia cinética dos íons-filhos formados.

O uso de espectrômetros de massas capazes de aprisionar íons, como Espectrômetros de Massa por Transformada de Fourier e Armadilhas de Íons Quadrupolares, facilita bastante a promoção de dissociação através da absorção de fótons. No caso de estudos feitos em instrumentos de feixe a ativação normalmente se dá pela absorção de um único fóton, ou em caso favoráveis, pela absorção simultânea de dois fótons. Este processo multifotônico exige entretanto o uso de lasers pulsados capazes de fornecer potências instantâneas bastante elevadas. Em experimentos nos quais utilizam-se espectrômetros de massas capazes de aprisionar os íons também é possível que a dissociação seja ativada pela absorção sequencial de vários fótons. O fato dos íons estarem expostos à radiação por período de tempo bastante longo acaba tornando possível o uso de fontes de radiação de baixa potência instantânea para a promoção das reações de dissociação, como lasers de CO_2 contínuos, ou outras fontes de radiação infravermelha incoerente.

A principal aplicação da dissociação de íons ativada por radiação é a diferenciação de estruturas isoméricas. Aqui, em comparação com a ativação colisional, há a vantagem de ser possível utilizar-se o espectro de fotodissociação como distinção das estruturas. Neste tipo de estudo mede-se a seção de choque de absorção de fótons do íon para o processo de dissociação em diferentes comprimentos de onda. O método basicamente consiste em medir-se a velocidade de aparecimento dos fragmentos em função do comprimento de onda da radiação utilizada para ativação. Desta forma, o que se obtém não é exatamente o espectro de absorção da molécula, já que outros processo de desativação podem concorrer com a dissociação em si, como por exemplo um mecanismo de fluorescência. Assim mesmo em casos nas quais as diferentes estruturas isoméricas produzem os mesmos fragmentos devido a algum rearranjo que pode proceder a dissociação há a possibilidade de distinguí-las.

1.5 - Referências

BUSCH, K. L., GLISH, G. L., MCLUCKEY, S. A. **Mass Spectrometry/Mass Spectrometry Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry.** New York: VCH Publishers, Inc., 1988. 333p.

DALLINGA, J. W., NIBBERING, N. M. M, LOUWER, G. J. Formation and structure of $[C_8H_8O]^+$ ions, generated from gas phase ions of phenylcyclopropylcarbinol and 1-phenyl-1-(hydroxymethyl)cyclopropane *Org.Mass Spectrom* v.16 p.4-1979.

LORQUET, J. C. Whither the statistical theory of mass spectra? *Mass Spectrometry Reviews* v.13 p.233-257 1994.

McLAFFERTY, F. W., STAUFFER, D. B., STENHAGEN, EINAR., HELLER, S. R. **The Wiley/NBS registry of mass spectral data** New York: John Wiley & Sons 1989. 7872p.

McLOUGHLIN, R. G., TRAEGER, J. C. A Photoionization study of some benzoyl compounds - thermochemistry of $[C_7H_5O]^+$ formation *Org.Mass Spectrom.* v.14 p.434-1979.

MCLUCKEY, S. A., GOERINGER, D. E. Slow heating methods in tandem mass spectrometry *Journal of Mass Spectrometry* v.32 p.461-474 1997.

STEIN, S. E. IR and Mass Spectra. In: MALLARD, W. G., LINSTROM, P. J. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.** Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2000. [Online]. Available: [http:// webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov) [May 11, 2000].

WANG, X, BECKER, H. et al. Collision-induced dissociation of 2- and 3-dimensional polycyclic aromatic hydrocarbon cations in a modified ion-trap detector *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* v.161 p.69-76 1997.

CAPÍTULO 2

DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA

2.1 - Hipótese Radiativa de Perrin

Na tentativa de explicar o comportamento de certas reações unimoleculares, Perrin propôs a interessante hipótese de que estas reações seriam promovidas pela absorção de radiação (PERRIN, 1919). Propunha-se que a radiação de corpo negro do próprio recipiente onde ocorria a reação era capaz de promovê-la. Esta hipótese teve certa aceitação inicial, já que a dependência com a temperatura da velocidade das reações estudadas era semelhante à dependência da intensidade da radiação $\rho(\nu)$, numa determinada frequência ν , com a temperatura. Entretanto vários pontos contra a teoria foram surgindo. Langmuir colocou dois pontos importantes: a molécula que reage deve ser capaz de absorver radiação na frequência necessária para produzir a ativação, e deve haver densidade de radiação suficiente nesta frequência para suprir a energia necessária a reação. Entretanto, para várias radiações estudadas, a energia de ativação exigiria que os fótons tivessem frequência na faixa do ultravioleta, onde sabia-se que as moléculas em questão não absorviam radiação. Além disto, sabia-se que a densidade de radiação ultravioleta, nas temperaturas onde foram feitos os estudos, não era o suficientemente alta (DUNBAR & McMAHON, 1998).

A tentativa de generalização um tanto exagerada da Hipótese Radiativa também acabou desacreditando-a. Lindemann citou o caso da inversão da sacarose, onde estimou que fótons de comprimento de onda de $1,05 \mu\text{m}$ seriam necessários para estimular a reação (LINDEMANN, ARRHENIUS et al., 1921). Segundo ele, neste caso a intensidade da radiação neste comprimento de onda mudaria por um fator de $5 \cdot 10^{13}$ ao passar-se da reação ocorrendo no escuro para ela sendo exposta a radiação solar, sendo que nenhum efeito desta magnitude na constante de velocidade foi já observado. De qualquer forma, na época a questão mostrou-se bastante

polêmica. No mesmo trabalho onde a teoria de Perrin é atacada (LINDEMANN, ARRHENIUS et al., 1921), N. R. Dhar cita um trabalho de Tolman onde ele conclui que ‘energia radiativa é uma importante fonte de energia para ativação de moléculas e a única fonte em gases em alta diluição’ (Tolman, 1921).

O mecanismo proposto por Lindemann para explicar as reações unimoleculares (Capítulo 1), proposto algum tempo depois que a Hipótese Radiativa de Perrin, logo pode ser colocada a prova por uma série de dados experimentais disponíveis. Seu sucesso na modelagem de tais dados acabou fazendo que a teoria de Perrin fosse colocada de lado. Entretanto, mais recentemente foi comentado que a teoria radiativa pode ter sido prematuramente abandonada (STEINFELD, FRANCISCO & HASE, 1989). Notam que no caso de moléculas relativamente grandes, um processo de absorção multifotônico na região do infravermelho poderia ser capaz de induzir reações unimoleculares. Entretanto, até aquele momento nenhum dado experimental mostrava a existência de reações unimoleculares com constantes de velocidade independente da pressão em regime de baixa pressões. Conforme será citado nas seções seguintes, apenas alguns anos depois, utilizando-se a técnica de Espectrometria de Massas por Transformada de Fourier, é que surgem dados experimentais que exigem o resgate da antiga teoria de Perrin.

2.2 -Aspectos Gerais de Dissociações Induzidas por Radiação Térmica

O mecanismo fundamental pelo qual se processam as dissociações unimoleculares do tipo estudado aqui é a absorção sequencial de vários fótons na região do infravermelho, com frequências tipicamente entre 30 e 3000 cm^{-1} (energias correspondentes entre 0,3 kJ mol^{-1} e 35 kJ mol^{-1}). Como pode ser observado nos trabalhos já relatados na literatura (ver seção seguinte), a energia de dissociação dos íons e agregados de íons de interesse quase sempre se situa acima do valor de 50 kJ mol^{-1} , um valor de energia que é normalmente maior do que a soma da energia interna do íon com aquela que é fornecida pela absorção de um único fóton (deve-se lembrar que absorção de fótons com 35 kJ mol^{-1} de energia é pouco freqüente, devido a baixa intensidade emitida nestes comprimentos de onda pelas fontes de radiação

térmica). O processo de ativação pode ser descrito a partir da dinâmica pela qual passa um único íon. No caso de um íon com n modos vibracionais, que faz parte de uma população de íons a uma determinada temperatura T_{int} , cada um destes modos vibracionais apresenta diferente quantidade de energia, que podem mudar através de redistribuição interna, sob a única restrição de ser mantida a energia interna total (ver seção **Teoria de Quase-Equilíbrio e Hipótese Ergódica** no Capítulo 1). Esta quantidade total de energia vibracional interna muda apenas quando ocorre algum evento de ativação ou desativação, que pode ser na forma de colisão com uma molécula neutra, ou através de emissão ou absorção de fótons no infravermelho. Como a energia dos vários modos vibracionais é quantizada, a variação da energia interna a cada etapa de ativação também ocorre em passos discretos. No modelo adotado para descrever este tipo de processo, no qual as transições rotacionais que acompanham as vibracionais não são tratadas, o passo mínimo de cada evento de ativação corresponde a energia da menor frequência vibracional do íon. A energia interna do íon varia ao longo do tempo em passos de diferente amplitude, discretos e aleatórios, até que ela atinja o limiar de dissociação mais baixo para este íon. Quando o íon passa a ter energia interna superior ao limiar de dissociação, o processo de dissociação propriamente dito passa a competir com o de ativação.

2.3 - Revisão de Literatura

O tipo de dissociação de íons que tratamos em nosso trabalho tem tido interesse considerável entre a comunidade científica que utiliza-se da técnica de FTICR. Os mais diversos tipos de íons, e as mais diversas aplicações tem sido desenvolvidas nesta área, e na seção seguinte é apresentada uma revisão extensiva de toda a literatura, ao que se tem conhecimento, publicada até o momento.

Dissociações de íons induzidas por radiação de corpo negro, nas quais a ativação colisional tem pouca influência, a princípio poderiam ter sido observadas desde que os primeiros sistemas do tipo FTICR foram concebidos e colocados em operação, no início da década de 70. Em 1990 foi feita a observação de uma dissociação de íons parcialmente solvatados do tipo $F^-(CH_3OH)_3$, com a perda de uma molécula de metanol e formação da espécie $F^-(CH_3OH)_2$, pela técnica de FTICR. A constante de dissociação era da ordem de $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, e notou-se pouca influência na constante de dissociação com a adição de gases de colisão, como argônio ou metano, até pressões da ordem de $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Estes resultados, e outros experimentos iniciais mostraram não se tratar de uma ativação por processos convencionais (WILKINSON, 1990). Entretanto, a primeira observação experimental de dissociação de íons que pôde ser claramente atribuída a um mecanismo deste tipo só ocorreu em 1994, e foi feita pelo primeiro grupo que obteve os citados resultados não explicados em 1990 (THÖLMANN, TONNER et al., 1994). Neste trabalho foi estudada a dissociação espontânea de ‘clusters’ do tipo $Cl^-(H_2O)_2$, $Cl^-(H_2O)_3$ e $H^+((CH_3)_2O)_m(H_2O)_n$, com m e n entre 1 e 3. Os íons eram gerados em uma fonte externa de íons a alta pressão (3 – 4 mbar), e em seguida injetados na cela do sistema de FTICR, a uma pressão da ordem de $3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$, onde foram feitos os estudos cinéticos. Vários argumentos e os resultados experimentais apresentados demonstram o fato de que a forma de ativação da dissociação é a absorção de fótons no infravermelho, correspondentes ao fluxo de radiação térmica presente na própria cela do espectrometro a cerca de 300 K. A primeira explicação possível para a dissociação espontânea seria a ocorrência de uma decomposição metaestável, de íons com energia interna um pouco acima do limiar de dissociação, depositada no momento de formação destes íons. Entretanto, sabe-se que o tempo de vida deste tipo de espécie, para íons do tamanho considerado no trabalho, normalmente situa-se entre 10^{-4} e 10^{-5} s . Cita-se também no trabalho um resultado de cálculo RRKM, onde a constante de dissociação do íon $Cl^-(H_2O)_2$, com energia pouco acima do limiar de dissociação, seria no mínimo de 10^2 s^{-1} , muito acima das constantes observadas para os íons aprisionados na cela. Também é observado que as dissociações ajustam-se perfeitamente a um comportamento de

reação de primeira ordem, com os dados experimentais bem ajustados a uma curva exponencial. Isto equivale a dizer que a constante de dissociação é constante ao longo do tempo, e que portanto não deve haver um excesso de energia nos íons no início do experimento (os íons mais energizados tenderiam a dissociar mais rapidamente, e a constante tenderia a cair ao longo do tempo se existisse tal excesso inicial de energia). Mas o resultado mais interessante aqui é um estudo apresentado da dependência da constante de dissociação com a pressão na cela do espectrômetro de massas, para o caso da perda de uma molécula de água do ‘cluster’ $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_3$. Variando-se a pressão, através da adição de CH_4 , n-butano ou Ar, numa faixa de 3×10^{-9} a 1×10^{-6} mbar, observa-se uma dependência linear entre pressão e constante de velocidade, como é típico de reações de pseudo primeira-ordem. Entretanto a reta ajustada tem um coeficiente linear alto, levando a conclusão que existe um importante mecanismo de ativação não-colisional. No caso estudado, até pressões da ordem de 10^{-7} mbar a ativação colisional é quase desprezível comparada ao processo de ativação não-colisional. A dependência da constante de dissociação com a temperatura da cela do espectrômetro também foi qualitativamente estudada, sendo claramente aumentada esta constante com o aumento da temperatura da cela. Além de todos estes aspectos experimentais, foi feito um cálculo qualitativo, usando-se o chamado modelo de ‘hidrocarboneto padrão’ (DUNBAR, 1993), para estimar-se qual seria a constante de dissociação destes íons estando eles sujeitos a radiação de corpo negro. No cálculo considerou-se a energia de ligação e o tamanho (número de graus de liberdade vibracionais) dos íons em questão, mas com frequências vibracionais e intensidades de bandas de absorção modeladas através do modelo de Dunbar, obtendo-se assim constantes de dissociação entre 1 e 2 ordens de grandeza menores do que aquelas obtidas experimentalmente. Obviamente esta diferença não invalidou as evidências experimentais de que o mecanismo correto para a ativação do processo é a absorção de radiação de corpo negro, mas mostrou a necessidade de refinar-se mais o modelo teórico para torná-lo capaz de fornecer informação quantitativa.

Dunbar já havia desenvolvido um amplo trabalho experimental e de modelagem teórica do processo de dissociação unimolecular induzida por absorção

de radiação de lasers de baixa intensidade emitindo no infravermelho. Assim, logo depois da publicação do primeiro trabalho experimental que mostrou o processo de dissociação induzido por absorção de radiação no infravermelho, ele colocou as bases teóricas para o tratamento do processo (DUNBAR, 1994). Neste trabalho foram feitas simulações e estudos teóricos utilizando-se os modelos já referido de íons hidrocarboneto “padrão”, com vários resultados que serviram para orientar todo o trabalho experimental e teórico que se seguiu. Um dos resultados mais importantes foi a demonstração de que a energia crítica de dissociação do íon, E_0 , é sempre diferente da energia de ativação de Arrhenius, E_a . No trabalho demonstra-se que em certas condições específicas, que levam em consideração o número de graus de liberdade do sistema, a energia crítica de dissociação e os fatores entrópicos da dissociação, é possível fazer-se certas correções empíricas que permitem estimar a energia crítica de dissociação a partir de um experimento que determina E_a . Este modelo é denominado de “Aproximação de Distribuição de Boltzmann Truncada”. Por outro lado, ele menciona que dispondo-se de informações como as frequências vibracionais para o íon estudado e as intensidades integradas das bandas vibracionais, o tratamento teórico ideal é a simulação por Equação Mestre. Este é o procedimento de modelagem que foi utilizado no presente trabalho, e que será descrito em detalhes no Capítulo 3. Estas modelagens teóricas são as que permitem transformar o processo de dissociação por radiação térmica de um simples método qualitativo numa ferramenta para estudos de termoquímica de íons em fase gasosa.

O primeiro caso relatado na literatura de dissociação espontânea de um íon molecular foi feito por nosso grupo de pesquisa (SENA & RIVEROS, 1994), e é o principal assunto que será tratado nesta tese. Naquela ocasião mostrou-se que havia também um mecanismo não-colisional ativando o processo de dissociação do íon molecular de acetofenona (processo tratado em detalhes no Capítulo 5), mas ainda não sabia-se qual era a fonte de radiação que causava a reação. Num trabalho posterior (SENA & RIVEROS, 1997), demonstramos que nos resultados observados inicialmente a causa da dissociação dos íons era a radiação de corpo negro emitido pelo filamento de emissão de elétrons. Neste trabalho também foi apresentado pela

primeira vez nosso método de determinação da energia de ativação de dissociações ativadas por radiação térmica, e o método teórico de obtenção de energias críticas de dissociação a partir da energia de ativação. O objetivo da citação destes artigos neste capítulo é situar nosso trabalho dentro de tudo que foi feito no assunto das dissociações induzidas por absorção de radiação térmica. Detalhes dos métodos experimentais, resultados e métodos de análise teórica são tratados nos capítulos seguintes.

A dependência das constantes de dissociação dos íons armazenados na cela do espectrômetro FTICR em função de substituições isotópicas foi estudada para os íons $\text{Cl}^-((\text{CH}_3)_2\text{CO})$, $\text{Cl}^-((\text{CD}_3)_2\text{CO})$, $\text{Cl}^-(\text{C}_6\text{H}_6)$, $\text{Cl}^-(\text{C}_6\text{D}_6)$, $(\text{CH}_3\text{OCH}_3)\text{H}_3\text{O}^+$ e $(\text{CD}_3\text{OCD}_3)\text{H}_3\text{O}^+$ (TONNER, D. S., THÖLMANN, D. et al., 1995). Demonstrou-se de forma bastante clara que as constantes de dissociação unimolecular, para todos os casos estudados, aumentam entre 20% e 120% com a substituição dos átomos de hidrogênio por átomos de deutério. Isto é outra evidência a favor do mecanismo de ativação por absorção de radiação de corpo negro, já que os modos vibracionais de estiramento C-H tem frequência em torno de 3.000 cm^{-1} , e os de estiramento C-D tem frequência em torno de 2.200 cm^{-1} . Na temperatura em que foi feito o experimento (cerca de 300 K), a intensidade de radiação na frequência mais baixa é consideravelmente superior, tornando-se fácil concluir que, sendo correto o modelo de ativação proposto, a ativação observada tem que ser mais rápida.

Pouco tempo após o experimento citado de verificação dos efeitos de substituições isotópicas, foi feito outro, do mesmo tipo, com 'clusters' do tipo $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 5 - 65$, e com $\text{D}^+(\text{D}_2\text{O})_n$, $n = 5 - 24$ (SCHINDLER, BERG et al., 1996). Os resultados aqui são aparentemente contraditórios em relação ao outro trabalho no qual foi feita a substituição, já que observa-se que o processo de dissociação é mais lento quando os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de deutério. Os autores justificam o resultado lembrando que apesar de que quando é feita a substituição as frequências vibracionais das moléculas de água caem para valores onde a intensidade de radiação de corpo negro é maior, há uma tendência de diminuição das intensidades das bandas de absorção, além de ser menor a energia que

pode ser fornecida por cada fóton absorvido. Deve-se entretanto considerar outros fatores neste caso: existem modos vibracionais de baixa frequência nestes “clusters”, que têm frequência menor do que aquela onde está o máximo da curva de emissão de radiação de corpo negro na temperatura do experimento (cerca de 300 K), de forma que com o aumento da massa das moléculas de água estas bandas passam a absorver numa região com menor intensidade de radiação disponível; os “clusters” deuterados tem capacidade térmica menor do que os não-deuterados, de forma que a energia média que deve ser adicionada aos “clusters” para que seja atingido o limiar de dissociação é maior no caso das espécies deuteradas; para os “clusters” maiores (com $n > 15$), é possível que a constante de dissociação das espécies com energia superior a energia crítica comece a ser um fator importante na cinética, de forma que a substituição isotópica, de átomos de hidrogênio por átomos de deutério, acabe tornando a dissociação mais lenta. Isto ocorreria porque no caso dos “clusters” deuterados o número de estados que o sistema tem disponível para uma determinada quantidade de energia interna (a função de partição microcanônica) é maior do que no caso não-deuterado, e a própria teoria RRKM prevê que nestes casos a constante de dissociação microcanônica tende a diminuir.

Pode-se classificar os íons que foram estudados pelo método de dissociação induzida por radiação térmica em três tipos: íons moleculares orgânicos (o tipo com menos estudos relatados); espécies parcialmente solvatadas, geralmente com um íon metálico como soluto, e com água ou molécula orgânica polar como solvente; biomoléculas, como proteínas completas, polipeptídeos, ou nucleotídeos. Estes estudos tiveram os mais diversos objetivos. Por exemplo, no caso do estudo da dissociação do íon molecular de tetrametilsilano, com perda de um radical metila, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^{+\cdot} \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_3^+ + \text{CH}_3^\cdot$, o objetivo era a comparação de resultados obtidos pelo método de dissociação induzida por absorção de radiação térmica (os autores aqui usam o termo ZTRID) com dados de literatura e obtidos por outra técnica experimental, a dissociação induzida por colisão, para a validação da nova metodologia proposta (LIN, DUNBAR et al., 1996). Também é comparado o resultado obtido experimentalmente com aquele fornecido por método de cálculo *ab*

initio , com a conclusão que o método ZTRID produz resultados consistentes com aqueles fornecidos por outras metodologias, e que a princípio este poderia ser estendido e aplicado a moléculas maiores e de interesse real.

Conforme mencionado no Capítulo I, na seção onde tratou-se de dissociações induzidas por colisões, a energia máxima que pode ser transferida num processo de ativação colisão é aquela que é medida em relação ao sistema de referência de centro de massa das espécies que colidem. Por esta razão quando a massa do íon que deseja-se dissociar é muito elevada, como no caso de polímeros sintéticos, proteínas e polinucleotídeos, a energia máxima que pode ser transferida no processo de colisão torna-se uma fração pequena da energia em relação ao sistema de coordenadas do laboratório do íon a ser dissociado (BUSCH, GLISH et al., 1988). Em espectrômetros de massas do tipo Setor Magnético, é possível acelerar os íons a altas energias, da ordem de dezenas de keV, de forma que mesmo para casos de íons com massas elevadas, com pequena fração de energia de colisão no sistema de coordenada de centro de massa, ainda é possível a ocorrência de dissociação. Entretanto, em instrumentos do tipo FTICR, existe um limite relativamente baixo da máxima energia cinética que pode ser depositada no íon (dependendo do campo magnético e do tamanho da cela do espectrômetro), que normalmente não pode superar os 20 eV. Isto acaba limitando bastante a capacidade de fazer-se estudos de dissociação induzida por colisão de macromoléculas por FTICR, e cria o interesse por técnicas como a dissociação induzida por radiação térmica para ser utilizada nesta técnica de espectrometria de massas. Esta possibilidade de aplicação foi explorada em vários aspectos pelo grupo de Evan Williams, tendo sido estudados desde aspectos fundamentais do processo até demonstradas possibilidades de aplicações analíticas. Nos trabalhos iniciais demonstrou-se a capacidade da técnica de dissociação induzida por radiação térmica (que denomina BIRD) em de fragmentar íon de proteínas protonadas (PRICE, SCHNIER, et al., 1996). Demonstrou-se também neste trabalho que no caso da proteína bradiquinina, há diferenças significativas no mecanismo e processo de dissociação dependendo do número de prótons ligados. Assim, para o íon $(M+H)^+$, o principal mecanismo de dissociação é a perda de moléculas de NH_3 ,

com uma energia de ativação para o processo de 1,3 eV. Já para o íon $(M+2H)^+$, o principal mecanismo de dissociação é a formação de pares b_2/y_7 , com energia de ativação de 0,8 eV. A revisão extensiva do trabalho feito com biomoléculas utilizando-se do método BIRD pelo referido grupo de pesquisa encontra-se na seção seguinte. Cabe entretanto mencionar que este conjunto de trabalhos mostrou de forma clara que muita informação fundamental, e de interesse biológico, pode ser obtida pelo método BIRD/FTICR. Apesar desta técnica ter revelado-se uma ferramenta possível de ser utilizada na caracterização estrutural de proteínas, ela ainda não é capaz, por si só, de fornecer a estrutura primária (seqüência de aminoácidos) de proteínas.

A aplicação da técnica BIRD na dissociação de íons negativos de ADN com carga múltipla mostram um cenário mais favorável em relação a possibilidade de uso da técnica no sequenciamento do que aquele obtido para o caso de proteínas (AASERUD, GUAN et al., 1997).

2.4 - Revisão Extensiva de Trabalhos Publicados na Literatura

Íon Estudado	Aspectos Abordados	k (s ⁻¹)	Referência
$\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ n = 2 – 4 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ n = 4, 5 $\text{H}^+(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ n= 2,3 $\text{H}^+(\text{CH}_3)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ n= 2,3 $\text{H}^+(\text{CH}_3)_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$	<p>Primeira observação de dissociação espontânea de íons em fase gasosa feita por FTICR atribuída a radiação de corpo negro. Estudos das constantes de dissociação em função de temperatura e pressão da cela do espectrômetro.</p>	0,0024 a 0,49 (298 K)	THÖLMANN, TONNER et al., 1994.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3^+$	Caracterização do processo de dissociação espontânea do íon molecular de acetofenona como um processo induzido por absorção de radiação térmica.	2 a 4 (333 K)	SENA & RIVEROS, 1994.
Íon Hidrocarboneto Padrão	Apresentação das bases teóricas e modelos para simulação do processo de dissociação de íons por absorção de radiação térmica. Estudo com íons modelo e dos efeitos que parâmetros como número de frequências vibracionais e energias de dissociação tem sobre o processo de dissociação.	-	DUNBAR, 1994.
$\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ $\text{Cl}^-(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ $\text{Cl}^-(\text{C}_6\text{H}_6)$ $\text{Cl}^-(\text{C}_6\text{D}_6)$ $\text{H}_3\text{O}^+(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ n = 2,3 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ n = 2,3	Estudo da dependência das constantes de dissociação por absorção de radiação térmica com substituições isotópicas em “clusters” fracamente ligados.		TONNER, THÖLMANN et al., 1995.

Íon Estudado	Aspectos Abordados	k (s⁻¹)	Referência
H ⁺ (H ₂ O) _n n= 5 - 65 D ⁺ (D ₂ O) _n n= 5 - 24	Estudo da constante de dissociação dos “clusters” de água protonados em função de n e comparação das diferenças entre os análogos deuterados.	0,23 a 7,0 (300 K)	SCHINDLER, BERG et al., 1996.
Proteínas: Bradiquinina, Melitina, Leucina, Encefalina-Lisina, Gramicidina D, Ubiquitina	Demonstração da possibilidade de dissociação de proteínas pela absorção de radiação térmica, e estudo da dependência das constantes de dissociação com diversos fatores, com por exemplo a carga da proteína.	-	PRICE, SCHNIER et al., 1996a.
Bradiquinina e análogos : (r-p-p-g-f-s-p-f-r)H ⁺ (r-p-p-g-f-s-p-f-r)H ₂ ⁺² (-p-p-g-f-s-p-f-r)H ⁺ (r-p-p-g-f-s-p-f-r)H ⁺ e mais outros 13 ions análogos	Obtidos parâmetros de ativação de Arrhenius para 17 íons (bradiquinina e análogos protonados ou duplamente protonados). Observado que para íons protonados há variação importante nos parâmetros de Arrhenius para pequenas mudanças estruturais.	0,0003 a 0,3 (415 a 505 K)	SCHNIER, PRICE et al., 1996.
Proteínas: Ubiquitina 5+ Ubiquitina 11+	Através de determinação de parâmetros de ativação de Arrhenius, e comparação com dados obtidos por outros métodos, mostra-se que a ativação por radiação térmica produz íons com distribuição interna similar aquela que é produzida no regime de alta pressão.	0,003 a 0,05 (405 a 440 K)	PRICE, SCHNIER et al., 1996b.

Íon Estudado	Aspectos Abordados	k (s⁻¹)	Referência
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4^{+ \cdot}$	Medidas da energia de dissociação do íon molecular; comparação das energias obtidas com o método de “Dissociação Induzida por Colisão”.	0,001 a 0,015 (298 K)	LIN, DUNBAR et al., 1996.
$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^{+ \cdot}$	Determinação da energia de dissociação (perda de um radical etil) do íon molecular, através de determinação da energia de ativação do processo e de simulações por Equação Mestre.	0,13 a 0,013 (340 a 400 K)	LIN, DUNBAR, 1996.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3^{+ \cdot}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCD}_3^{+ \cdot}$	Estudo experimental e teórico da dissociação do íon molecular de acetofenona, induzida por absorção de radiação térmica de filamento de tungstênio.	15 a 0,3	SENA & RIVEROS, 1994.
Modelo de polipéptido protonado: $(\text{Ala Gly})_n \quad n = 2 - 32$	Estudo da cinética de dissociação em função de fatores como tamanho do peptídeo, energia de dissociação e “rigidez” do estado de transição.	-	PRICE & WILLIAMS, 1997.
Íons negativos de cadeias de DNA (50 e 100 nucleotídeos em cadeia simples e 64 em cadeia dupla).	Verificação da possibilidade de aplicação da dissociação induzida por radiação térmica no sequenciamento de moléculas de DNA.	-	AASERUD, GUAN et al., 1997.

Íon Estudado	Aspectos Abordados	k (s⁻¹)	Referência
(Ubiquitina) ⁺ⁿ n = 5- 11	Estudo do mecanismo de dissociação da proteína em função da carga do íon.	0,002 a 0,2 (410 a 480 K)	JOCKUSCH, SCHNIER et al., 1997.
Dímeros protonados: Gly ₂ H ⁺ , Ala ₂ H ⁺ , Gly-H ⁺ -Ala, Lys-H ⁺ -Lys, (N,N-dimetilacetamida) ₂ H ⁺	Determinados os parâmetros de ativação de Arrhenius para diversos dímeros protonados, e destes o limiar de dissociação através de simulações por equação mestre. Comparados os resultados obtidos por este método com aqueles obtidos por cálculos através do modelo de “Distribuição Truncada de Boltzmann”.	0,001 a 0,06 (345 a 435 K)	PRICE, SCHNIER et al., 1997.
(Leucina-Encefalina)H ⁺	Preparação de distribuições conhecidas de energia interna usando-se radiação térmica, para subsequente estudo de eficiência de transferência de energia em colisões.	-	HEEREN & VÉKEY, 1998.
Dímeros protonados de imidazol e do éster metílico de n-acetilalanina.	Determinação através de dados experimentais e simulações da energia de ativação dos dímeros, e comparação com dados obtidos por outras técnicas.	0,0003 a 0,012 (300 a 450 K)	JOCKUSCH & WILLIAMS, 1998.

Íon Estudado	Aspectos Abordados	k (s⁻¹)	Referência
Pares de DNA: A ₇ T ₇ ³⁻ , A ₇ A ₇ ³⁻ , T ₇ T ₇ ³⁻ , A ₇ C ₇ ³⁻ , (CCGG) ₂ ³⁻ , (CCGGCCG) ₂ ³⁻ , (TGCA) ₂ ³⁻	Apresentação de evidências experimentais que formação de pares de bases do tipo Watson-Crick existem mesmo com moléculas de DNA em vácuo.	0,0003 a 0,12 (300 a 490 K)	SCHNIER, KLASSEN, et al., 1998.
Ni ²⁺ (H ₂ O) _n n=6 - 8 Ca ²⁺ (H ₂ O) _n n=5 - 7 H ₃ O ⁺ (H ₂ O) _n n=2 - 3	Medidas de energia de ligação de moléculas de água a íons divalentes, utilizando-se dissociação por radiação térmica e simulação por Equação Mestre.	0,0015 a 0,030 (295 a 483 K)	RODRIGUEZ-CRUZ, JOCKUSCH et al., 1998.
Oligonucleotídeos Duplamente Deprotonados: d(A) ₇ ²⁻ , d(AATTAAAT) ²⁻ , d(TTAATTA) ²⁻ , d(CCGGCCG) ²⁻	Estudo do mecanismo e cinética de dissociação dos oligonucleotídeos, demonstrando-se a formação de fragmentos capazes de fornecer dados estruturais (sequência de bases).	0,0009 a 0,14 (415 a 465 K)	KLASSEN, SCHNIER et al., 1998.
Polipeptídeos: (PPGFSPFR) ^{H+} (RPPGFSPF) ^{H+}	Identificação de diferentes isômeros de polipeptídeos; determinação quantitativa da composição de uma mistura com os dois isômeros.	0,003 a 0,144 (433 a 464 K)	SCHNIER & WILLIAMS, 1998.

Íon Estudado	Aspectos Abordados	k (s⁻¹)	Referência
$I(H_2O)_n$ $n=1-25$	Estudada constante de dissociação dos agregados, com perda sequencial de moléculas de água, em função de n. Estudada também reatividade dos agregados com HCl.	0,01 a 1,5 (291 K)	ACHATZ, JOOS et al., 1998
$H^+(H_2O)_n$, $n \cong 1 - 200$ $Cs^+(H_2O)_n$, $n \cong 1 - 75$ -Diaminas duplamente protonadas -Ion tetrabutílamônio hidratado. -Bradiquinina e Gramicidina duplamente protonadas e hidratadas.	Estudado processo de “evaporação” de moléculas de água de “clusters” com diversos íons diferentes como núcleo do “cluster”. Demonstradas evidências da existência de estruturas especialmente regulares de agregados de moléculas de água.	-	LEE, S., FREIVOGEL et al., 1998.
Complexos Polipeptídeo/Ciclodextrina	Determinação das energias de ligação entre diversos derivados de bradiquinina e ciclodextrina, e demonstração que geralmente a dissociação do polipeptídeo é mais favorável que a dissociação do complexo.	0,002 a 0,012 (385 a 435 K)	PENN, HE et al., 1998

Íon Estudado	Aspectos Abordados	k (s ⁻¹)	Referência
M ²⁺ (H ₂ O) _n , M= Mg, Ca, Sr, Ba n = 5 - 7	Determinação da energia de ativação de Arrhenius e de ligação das moléculas de solvente com os íons listados, e cálculos teóricos <i>ab initio</i> para comparação com os resultados experimentais.	0,0014 a 0,16 (293 – 500 K)	RODRIGUEZ-CRUZ, JOCKUSCH ET AL., 1999 ^a . RODRIGUEZ-CRUZ, JOCKUSCH ET AL., 1999 ^b .
Al ⁺ (H ₂ O) _n n = 4 - 45	Estudo do mecanismo de dissociação dos “clusters” em função do número de moléculas de água e dos mecanismo de reação destes “clusters” com HCl em fase gasosa.	0,3 a 8,0	BEYER, ACHATZ et al., 1999.
³ NO ⁻	Estudo do mecanismo de fotodestacamento espontâneo do íon, em função da pressão e do efeito do filamento utilizado como emissor de elétrons.	7 a 10	JANAWAY & BRAUMAN, 2000.
C ₆ H ₅ COCH ₃ ⁺⁺ / C ₆ H ₅ COHCH ₂ ⁺⁺	Utilização da técnica de dissociação induzida por colisão na diferenciação de estruturas isoméricas.	-	SENA & RIVEROS, 2000.

2.5 - Referências

AASERUD, D. J., GUAN, Z., LITTLE, D. P., MCLAFFERTY, F. W. DNA sequencing with blackbody infrared radiative dissociation of electrosprayed ions *Int.J.Mass Spectrom.Ion Processes* v.167/168 p.705-712 1997.

ACHATZ, U., JOOS, S. et al. Generation of hydrated iodide clusters $I(H_2O)_n$ by laser vaporization, their fragmentation and reactions with HCl *Chem.Phys.Lett.* v.291 p.459-464 1998.

BEYER, M., ACHATZ, U. et al. Size dependence of blackbody radiation induced hydrogen formation in $Al^+(H_2O)_n$ hydrated aluminum cations and their reactivity with hydrogen chloride *J.Phys.Chem.A* v.103 p.671-678 1999.

Dunbar, R. C. Private Communication. Apud: THÖLMANN, D., TONNER, D. S., MCMAHON, T. B. Spontaneous unimolecular dissociation of small cluster ions, $(H_3O^+)L_n$ and $Cl^-(H_2O)_n$ ($n = 2-4$), under Fourier transform ion cyclotron resonance conditions *J.Phys.Chem.* v.98 p.2002-2004 1994.

DUNBAR, R. C. Kinetics of thermal unimolecular dissociation by ambient infrared radiation *J.Phys.Chem.* v.98 p.8705-8712 1994.

DUNBAR, R. C., MCMAHON, T. B. et al. Zero-pressure thermal-radiation-induced dissociation of gas-phase cluster ions: comparison of theory and experiment for $(H_2O)_2Cl^-$ and $(H_2O)_3Cl^-$ *J.Am.Chem.Soc.* v.117 p.12819-12825 1995.

DUNBAR, R. C., MCMAHON, T. B. A Activation of unimolecular reactions by ambient blackbody radiation *Science* v.279 p.194-197 1998.

FREITAS, M. A., HENDRICKSON, C. L., MARSHALL, A. G. Gas phase activation energy for unimolecular dissociation of biomolecular ions determined by focused radiation for gaseous multiphoton energy transfer (FRAGMENT) *Rapid Commun.Mass Spectrom.* v.13 p.1639-1642 1999.

GROSS, D. S., ZHAO, Y. X., WILLIAMS, E. R. Dissociation of heme-globin complexes by blackbody infrared radiative dissociation: molecular specificity in the gas phase? *J.Am.Soc.Mass Spectrom.* v.8 p.519-524 1997.

HEEREN, R. M. A., VÉKEY, K. A novel method to determine collisional energy transfer efficiency by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry *Rapid Commun.Mass Spectrom.* v.12 p.1175-1181 1998.

JOCKUSCH, R. A., SCHNIER, P. D. et al. Effects of charge state on fragmentation pathways, dynamics, and activation energies of ubiquitin ions measured by blackbody infrared radiative dissociation *Anal.Chem.* v.69 p.1119-1126 1997.

JOCKUSCH, R. A., WILLIAMS, E. R. Binding energies of proton-bound dimers of imidazole and n-acetylalanine methyl ester obtained by blackbody infrared radiative dissociation *J.Phys.Chem.* v.102 p.4543-4550 1998.

KLASSEN, J. S., SCHNIER, P. D., WILLIAMS, E. R. Blackbody infrared radiative dissociation of oligonucleotide anions *J.Am.Soc.Mass Spectrom.* v.9 p.1117-1124 1998.

LEE, S., FREIVOGEL, P., SCHINDLER, T., BEAUCHAMP, J. L. Freeze-dried biomolecules: FTICR studies of the specific solvation of functional groups and clathrate formation observed by the slow evaporation of water from hydrated peptides and model compounds in the gas phase *J.Am.Chem.Soc.* v.120 p.11758-11765 1998.

LIN, C., DUNBAR, R. C. et al. Dissociation thermochemistry of tetramethylsilane ion. Comparative determination by thermal dissociation and threshold collisional dissociation *J.Phys.Chem.* v.100 p.19659-19665 1996.

LIN, C., DUNBAR, R. C. Zero-pressure thermal-radiation-induced dissociation of tetraethylsilane cation *J.Phys.Chem.* v.100 p.655-659 1996.

LINDEMANN, F. A., ARRHENIUS, S., LANGMUIR, I., DHAR, N. R., PERRIN, J., LEWIS, W. C. Discussion on "The Radiation Theory of Chemical Action" *Trans. Faraday Soc.* v.17 p.598-606 1921.

MCIVER JR, R. T. A trapped ion analyzer cell for ion cyclotron resonance spectroscopy *Rev.Sci.Instrum.* v.41 p.555-558 1970.

PENN, S. G., HE, F., LEBRILLA, C. B. Peptides complexed to cyclodextrin fragment rather than dissociate when subject to blackbody infrared radiation *J.Phys.Chem.B* v.102 p.9119-9126 1998.

PERRIN, J. *Ann. Phys.*, v. 11 p.5 1919.

PRICE, W. D., SCHNIER, P. D. et al. Unimolecular reaction kinetics in the high-pressure limit without collisions *J.Am.Chem.Soc.* v.118 p.10640-10644 1996.

PRICE, W. D., SCHNIER, P. D., WILLIAMS, E. R. Tandem mass spectrometry of large biomolecule ions by blackbody infrared radiative dissociation *Anal.Chem.* v.68 p.859-866 1996.

PRICE, W. D., SCHNIER, P. D., WILLIAMS, E. R. Binding energies of the proton-bound amino acids dimers Gly-Gly, Ala-Ala, Gly-Ala, and Lys-Lys measured by blackbody infrared radiative dissociation *J.Phys.Chem.B* v.101 p.664-673 1997.

RODRIGUEZ-CRUZ, S. E., JOCKUSCH, R. A., WILLIAMS, E. R. Hydration energies of divalent metal ions, $\text{Ca}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6-8$) and $\text{Ni}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6-8$),

obtained by blackbody infrared dissociation *J.Am.Chem.Soc.* v.120 p.5842-5843 1998.

RODRIGUEZ-CRUZ, S. E., JOCKUSCH, R. A., WILLIAMS, E. R. Binding energies of hexahydrated alkaline earth metal ions, $M^{2+}(H_2O)_6$, $M = Mg, Ca, Sr, Ba$: evidence of isomeric structures for magnesium *J.Am.Chem.Soc.* v.121 p.1986-1987 1999a.

RODRIGUEZ-CRUZ, S. E., JOCKUSCH, R. A., WILLIAMS, E. R. Hydration energies and structures of alkaline earth metal ions, $M^{2+}(H_2O)_n$, $n=5-7$, $M = Mg, Ca, Sr$, and Ba *J.Am.Chem.Soc.* v.121 p.8898-8906 1999b.

SCHINDLER, T., BERG, C., NIEDNER-SCHATTEBURG, G., BONDYBEY, V. E. Protonated water clusters and their blackbody radiation induced fragmentation *Chem.Phys.Lett.* v.250 p.301-308 1996.

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.* v.118 p.7178-7189 1996.

SCHNIER, P. D., KLASSEN, J. S., STRITTMATTER, E. F., WILLIAMS, E. R. Activation energies for dissociation of double strand oligonucleotide anions: evidence for Watson-Crick base pairing in vacuo *J.Am.Chem.Soc.* v.120 p.9605-9613 1998.

SCHNIER, P. D., WILLIAMS, E. R. Analysis of isomeric mixtures using blackbody infrared dissociation: determining isomeric purity and obtaining individual tandem mass spectra simultaneously *Anal.Chem.* v.70 p.3033-3041 1998.

SCHNIER, P. D., JURCHEN, J. C., WILLIAMS, E. R. The effective temperature of peptide ions dissociated by sustained off-resonance irradiation collisional activation in Fourier transform mass spectrometry *J.Phys.Chem.B* v.103 p.737-745 1999.

SENA, M., RIVEROS, J. M. The unimolecular dissociation of the molecular ion of acetophenone induced by thermal radiation *Rapid Commun.Mass Spectrom.* v.8 p.1031-1034 1994.

SENA, M., RIVEROS, J. M. Thermal dissociation of acetophenone molecular ions activated by infrared radiation *J.Phys.Chem.A* v.101 p.4384-4391 1997.

SENA, M., RIVEROS, J. M. Ring-hydrogen participation in the keto-enol isomerization of the acetophenone radical cation *Chem.Eur.J.* v.6 p.785-793 2000.

STEINFELD, J. I., FRANCISCO, J. S., HASE, W. L. **Chemical Kinetics and Dynamics.** Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1989.

STRITTMATTER, E. F., SCHNIER, P. D., KLASSEN, J. S., WILLIAMS, E. R. Dissociation energies of deoxyribose nucleotide dimer anions measured using blackbody infrared radiative dissociation *J.Am.Soc.Mass Spectrom.* v.10 p.1095-1104 1999.

THÖLMANN, D., TONNER, D. S., MCMAHON, T. B. Spontaneous unimolecular dissociation of small cluster ions, $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{L}_n$ and $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-4$), under Fourier transform ion cyclotron resonance conditions *J.Phys.Chem.* v.98 p.2002-2004 1994.

TOLMAN, R. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 2506; 1291, **43**, 269. Apud: LINDEMANN, F. A., ARRHENIUS, S., LANGMUIR, I., DHAR, N. R., PERRIN, J., LEWIS, W. C. Discussion on "The Radiation Theory of Chemical Action" *Trans. Faraday Soc.* v.17 p.598-606 1291.

TONNER, D. S., THÖLMANN, D., MCMAHON, T. B. Deuterium isotope effect on the radiatively induced unimolecular dissociation of small cluster ions *Chem.Phys.Lett.* v.233 p.324-330 1995.

F. E. Wilkinson, thesis, University of Waterloo, Waterloo, Canada (1990). Apud: DUNBAR, R. C., MCMAHON, T. B. Activation of unimolecular reactions by ambient blackbody radiation *Science* v.279 p.194-197 1998.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DISSOCIAÇÃO INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA

3.1 - Introdução

No estudo de processos como a dissociação induzida por radiação térmica que estamos estudando, onde aparece uma variável aleatória dependente do tempo (no caso a energia interna do íon), duas abordagens são comuns: a Simulação de Monte Carlo e o uso de Equação Mestre (DUNBAR, 1994; SENA & RIVEROS, 1997). Estas duas abordagens foram utilizadas na análise dos dados obtidos, resultando cada uma delas num programa diferente de computador, que simulam o comportamento do sistema com diferentes algoritmos. Entretanto, o modelo teórico usado para descrever a dissociação foi o mesmo nos dois casos: Excitação Multifotônica no Infravermelho, onde a radiação de corpo negro do ambiente ao redor do íon, ou a radiação de corpo cinza emitida por um filamento incandescente, é a fonte de radiação. Este processo multifotônico é semelhante àquele que ocorre com o uso de lasers no infravermelho, mas com a diferença que aqui a absorção (e emissão) de radiação pode ocorrer em todos os modos vibracionais ativos da molécula (por exemplo, 45 deles no caso da acetofenona). Como as frequências vibracionais e intensidades das bandas para os íons moleculares estudados não são experimentalmente conhecidas, elas foram calculadas usando o programa Gaussian, utilizando desde métodos mais simples, como o semi-empírico AM1, métodos ab-initio Hartree-Fock, e também por Teoria de Funcional de Densidade.

3.2 - Simulação de Monte Carlo

A abordagem de Simulação de Monte Carlo é a mais direta das duas que nós usamos (BINDER, 1984), e é baseada num tratamento proposto por Kramers (KRAMERS, 1940) para reações químicas ativadas por colisão, onde depois de muitas trocas colisionais de energia algumas moléculas adquirem energia suficiente para passar pela barreira de energia potencial. Esta passagem é a reação química, e a velocidade de reação equivale à velocidade de passagem pela barreira potencial. As diferenças entre o tratamento usado por nós e o de Kramers estão na forma de ativação, que aqui ocorre por absorção de radiação, e no tipo de tratamento matemático, já que Kramers resolveu o problema fazendo uma analogia da reação com um movimento Browniano de partícula em meio viscoso, enquanto neste trabalho o “caminho aleatório” feito pela energia do íon foi simulado de forma discreta.

Em nossa simulação a energia inicial do íon é aleatoriamente escolhida, usando-se uma distribuição de Boltzmann como peso. Também foi assumido que quando a energia inicial do íon excede o limiar de dissociação esta ocorre instantaneamente. Os coeficiente de Einstein de emissão e absorção estimulada (B) e de emissão espontânea (A) foram obtidos das intensidades de bandas integradas, e destes coeficientes a determinação da probabilidade de uma transição para o modo vibracional **I** é dada, sob aproximação harmônica, por:

$$P(n_i + 1, t_0 + dt | n_i, t_0) = 1 - \exp[-B_i \rho(v_i, T) dt] \quad (3.1)$$

$$P(n_i - 1, t_0 + dt | n_i, t_0) = 1 - \exp\{[-B_i \rho(v_i, T) - A_i] dt\} \text{ (para } n_i \neq 0 \text{)} \quad (3.2)$$

No caso de absorção de radiação de absorção de corpo negro a densidade de radiação $\rho(\nu_i, T)$ é dada pela lei de Planck:

$$\rho(\nu_i, T) = \frac{8\pi h \nu_i^3}{c^3} \left(\exp \frac{h \nu_i}{kT} - 1 \right)^{-1} \quad (3.3)$$

O fato da fonte de radiação ser diferente a de um corpo negro (como no caso da radiação emitida por um filamento incandescente) foi tratado considerando-se um fator de atenuação Φ , que aumenta na medida que o filamento é menor e está mais afastado da nuvem de íons. Assim, considera-se que a nuvem de íons esta sujeita a uma distribuição de radiação dada pela equação 3.3, com temperatura correspondente à temperatura de radiação do filamento, mas com um fator de escala dado por Φ . Vamos posteriormente discutir a validade das energias de ativação obtidas com este tipo de hipótese.

Com as probabilidades de transição mencionadas é possível simular o passeio aleatório do íon, que sofre emissões e absorções aleatoriamente em cada modo vibracional, a cada intervalo de tempo Δt . Testando este método de simulação concluímos que é muito importante considerar a relaxação vibracional intramolecular (RVI), já que sem isto a média temporal de energia do íon não é constante (ou seja, retirando-se o canal de dissociação o íon nunca atinge um estado estacionário de energia interna, a qual vai aumentando indefinidamente). Esta RVI foi incluída na prática como uma redistribuição da energia entre os modos do íon modelo a cada intervalo de tempo Δt , sob a condição de manter-se a energia total do íon. Uma sucessão de diferentes simulações (entre 500 e 3.000) foi feita para cada temperatura de interesse. Cada série de simulações para uma dada temperatura resultou numa lista de tempos de dissociação, ou seja, do tempo necessário para que cada um dos íons

simulados atingisse energia igual ou superior à energia de dissociação, e com esta lista construi-se uma curva da cinética de dissociação. Verificou-se que estas curvas resultantes ajustam-se bem a uma queda exponencial, e assim foi possível calcular as constantes de dissociação k .

Fig 3.1 - Simulação da dissociação do íon molecular de acetofenona, para uma temperatura de 370 K. A curva ajustada fornece uma constante de dissociação de $0,6 \text{ s}^{-1}$.

3.3 - Simulação por Equação Mestre

A abordagem através de Equação Mestre é equivalente à simulação de Monte Carlo, mas aqui o caráter aleatório do processo fica oculto (GARDINER, 1983). Usamos uma forma discreta da Equação Mestre, com uma granulação de energia de 10 cm^{-1} (GILBERT, 1990). A equação usada tem a forma:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=0}^{\text{upper}} P_{ij} x_j - P_{ji} x_i \quad (3.4)$$

onde:

$$\begin{aligned} P_{ij} &= P(x_i, t + dt \mid x_j, t) \\ P_{ji} &= P(x_j, t + dt \mid x_i, t) \end{aligned} \quad (3.5, 3.6)$$

Se a diferença de energia dos estados i e j não é igual à energia de alguma das transições vibracionais do íon as probabilidades P_{ij} e P_{ji} são ambas nulas. Existindo uma transição conectando os estados usa-se como expressão para estas probabilidades as mesmas usadas na simulação de Monte Carlo: equação (3.1) para transições onde a energia aumenta e (3.2) onde ela diminui. As variáveis x_k representam a população de íons com energia k vezes o tamanho do “grão” de energia (tipicamente entre 10 e 50 cm^{-1}). A população x_{upper} , com energia pouco acima do limiar de dissociação, representa a parte da população total que passou para o lado dos produtos.

A equação (4) pode ser escrita em notação matricial:

$$\frac{dx}{dt} = \mathbf{J} \mathbf{x} \quad (3.7)$$

onde define-se $\mathbf{x}$ como o vetor coluna com elementos $(x_0, x_1, \dots, x_{\text{upper}})$. Definimos o operador $\mathbf{J}$ como:

$$J_{ij} = \left(-\delta_{ij} \sum_{k \neq j} P_{kj} \right) - (\delta_{ij} - 1) P_{ij} \quad (3.8)$$

Sob a hipótese de dissociação instantânea, temos:

$$P_{k \text{ upper}} = 0 \quad \text{para qualquer estado } k$$

A solução da equação (3.7) pode ser escrita na forma de uma série:

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(0) + \mathbf{J}\mathbf{x}(0) t + \frac{1}{2!} \mathbf{J}^2 \mathbf{x}(0) t^2 + \frac{1}{3!} \mathbf{J}^3 \mathbf{x}(0) t^3 + \dots \quad (3.9)$$

Para valores pequenos de t , e consequentemente para os valores pequenos dos elementos da matriz $\mathbf{J}$, a parte linear da equação (9) é uma boa aproximação para a solução da Equação Mestre. Com o uso de um método corretor-preditor e esta solução aproximada, obtivemos a evolução temporal do vetor $\mathbf{x}$, incluindo o número de íons dissociados. Como distribuição inicial usamos uma distribuição de Boltzmann truncada na energia de dissociação, e esta condição inicial foi obtida através de um algoritmo de Beyer-Swinehart. Apesar de produzir resultados corretos este método corretor-preditor de integração da equação Mestre exige que o intervalo de integração seja relativamente pequeno, da ordem de 1 ms para o tipo de dissociação estudada. Para aumentar a confiabilidade do processo de integração e tornar possível que o cálculo seja feito de forma mais rápida, foi posteriormente implementado um algoritmo de Runge-Kutta de quinta ordem para integração da equação. Este método tem a vantagem de ser estável mesmo para passos de integração maior, sendo equivalente ao uso de uma expansão da solução até derivadas de quinta ordem (expansão em série de Taylor do tipo da eq. 3.9), sem que derivadas destas ordem tenham que ser efetivamente calculadas.

Para os íons orgânicos relativamente pequenos que foram o principal foco deste trabalho, como o íon molecular de acetofenona e de p-cimeno, a aproximação inicialmente feita de ‘morte súbita’ do íon ao atingir o limiar de dissociação é bastante razoável, já que estimou-se que as constante de dissociação microcanônicas destes

íons, quando eles estão acima do limiar de dissociação, são muito mais elevadas que as suas constantes de dissociação unimolecular. Isto significa que a população de íons acima do limiar de dissociação é desprezível, e que a etapa determinante da constante de velocidade é o processo de ativação dos íons (PRICE, SCHNIER et al., 1996). Entretanto, para estudos feitos sobre íons de complexos de metais de transição parcialmente solvatados a situação já é diferente. Além de possuir um grande número de graus de liberdade vibracionais (p. ex., 312 graus de liberdade para um complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ solvatado com 3 moléculas de metil-etil-cetona), vários destes modos vibracionais são de baixa frequência. Isto tudo favorece a que as constantes microcanônicas de dissociação sejam relativamente baixas, e que passem a ser importantes na simulação do processo de dissociação. Desta forma, para que este tipo de processo pudesse ser modelado também pelo programa, foi incluído no algoritmo a possibilidade de inclusão das constantes microcanônicas RRKM para espécies com energia acima do limiar de dissociação. Estas constantes são calculadas num outro programa, e incluídas na matriz de transferência **J**. Neste caso, estende-se a matriz-coluna **x** para valores de energia acima do limiar de dissociação do íon, até o ponto onde a constante de dissociação microcanônica é suficientemente elevada a ponto de não ser mais necessário estender o cálculo.

Como foi mencionado, foram escritos dois programas distintos, sendo um para simulação de Monte Carlo e outro para simulação por Equação Mestre, e os resultados obtidos para os dois casos eram equivalentes. Entretanto observou-se que para o caso do uso da Equação Mestre os resultados eram obtidos muito mais rapidamente, de forma que todos os cálculos feitos deste momento em diante usaram esta metodologia.

Figura 3.2 - Comparação dos dados experimentais obtidos para a acetofenona com constantes obtidas por simulação através de Equação Mestre. Dois parâmetros na simulação foram ajustados até que as curvas coincidissem: a energia de dissociação do íon e o fator de atenuação da radiação.

3.4 - O uso da temperatura do filamento no cálculo de E_a

As temperaturas apresentadas nos gráficos e Arrhenius da figura 3.2 e nos gráficos de dados experimentais para acetofenona (Capítulo 4), e para *p*-cimenos e cumenos (Capítulo 6) são aquelas de radiação do filamento, que certamente não correspondem à temperatura interna dos íons. Se a cinética é determinada pela

temperatura interna dos íons, qual é a validade da energia de ativação obtida? Mostra-se a seguir que dadas certas condições, a energia de ativação obtida corresponde àquela que seria obtida se os íons tivessem a mesma temperatura do filamento de tungstênio.

Suponha-se que os íons estão sujeitos a radiação emitida por um corpo negro, caracterizada por uma temperatura T_{rad} (que determina distribuição de radiação em função de comprimento de onda), e a um fator de intensidade ϕ , que compara o fluxo desta radiação com aquela que existiria dentro de um corpo negro na temperatura T . Assim, um valor de $\phi = 0,5$ significa que o fluxo integrado em comprimento de onda ao qual os íons estão sujeitos corresponde a 50% daquele que existiria dentro de um ambiente na mesma temperatura. Se a constante de dissociação variar linearmente com ϕ , com um fator de proporcionalidade $\alpha(T_{\text{rad}})$, ou seja:

$$k = \phi \cdot \alpha(T_{\text{rad}}) \quad (3.10)$$

e se a constante de dissociação depende da temperatura interna dos íons, denominada aqui de T_{int} , na forma de uma equação de Arrhenius do tipo:

$$k = A \exp \left(- \frac{E_a}{R T_{\text{int}}} \right) \quad (3.11)$$

tem-se que:

$$\frac{d \ln k}{d (1 / T_{\text{rad}})} = \frac{- E_a}{R} \quad (3.12)$$

Em adição a os cálculos apresentados, realizou-se uma série de simulações, pelo método de Equação Mestre. A figura 3.3 mostra o resultado obtido, onde observa-se que mesmo com valores de $\phi = 0.0625$ (att. 93,75 %) a energia de ativação obtida não sofre grande mudança. Dados experimentais, apresentados no Capítulo 4,

também corroboram a idéia de que mudanças no fator de atenuação não produzem grande diferença no valor de energia de ativação obtida.

Figura 3.3 - Simulações por equação mestre, energia crítica = 50 kJ/mol, temperatura inicial do gás = 300K.

3.5 - Referências

BINDER, K. **Applications of the Monte Carlo Method**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

DUNBAR, R. C. Kinetics of thermal unimolecular dissociation by ambient infrared radiation *J.Phys.Chem.* v.98 p.8705-8712 1994.

GARDINER, W. **Handbook of Stochastic Methods fo Physics, Chemistry and the Natural Sciences**. Berlin: Springer-Verlag, 1983.

GILBERT, R. G., SMITH, S. C. **Theory of Unimolecular and Recombination Reactions.** Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1990.

KRAMERS, H. A. *Physica* v.7 p.284 1940.

PRICE, W. D., SCHNIER, P. D. et al. Unimolecular reaction kinetics in the high-pressure limit without collisions *J.Am.Chem.Soc.* v.118 p.10640-10644 1996.

SENA, M., RIVEROS, J. M. Thermal dissociation of acetophenone molecular ions activated by infrared radiation *J.Phys.Chem.A* v.101 p.4384-4391 1997.

Apêndice 1 - Demonstração da equação 3.12

A constante de velocidade da dissociação pode ser escrita como função da temperatura da radiação T_{rad} (a temperatura do filamento) e o fator de atenuação ϕ (dependente das dimensões do filamento e sua distância dos íons. Sabe-se também que esta constante de velocidade segue uma curva de Arrhenius, quando escrita em termos da temperatura dos íons T_{int} , e que para cada valor de T_{rad} , a constante de velocidade depende linearmente com o fator ϕ :

$$k(\phi, T_{\text{rad}}) = A \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_{\text{int}}}\right) = \phi \cdot f(T_{\text{rad}})$$

Quando $\phi = 1$, $T_{\text{rad}} = T_{\text{int}}$, e:

$$k(\phi = 1, T_{\text{rad}}) = A \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_{\text{rad}}}\right)$$

Para $\phi < 1$, temos que para todo T_{rad} :

$$k(\phi, T_{\text{rad}}) = \frac{k(\phi = 1, T_{\text{rad}})}{\phi} = \frac{A}{\phi} \exp\left(\frac{-E_a}{R T_{\text{rad}}}\right)$$

$$\ln(k) = \ln\left(\frac{A}{\phi}\right) - \frac{E_a}{R T_{\text{rad}}}$$

$$\frac{d \ln(k)}{d \ln(1/T_{\text{rad}})} = - \frac{E_a}{R}$$

Programa Master29

Leitura de parâmetros: incremento de tempo, número de incrementos, 'granulação' de energia, fator de ajuste da densidade de radiação, temperatura inicial dos íons, temperatura do filamento, energia crítica de dissociação, frequências vibracionais e intensidades de integradas de banda. Conversão de unidades.

Subrotina Beyer:

- Ajuste das frequência vibracionais de acordo com a granulação de energia.
- Cálculo da distribuição de energia interna vibracional de acordo com a temperatura inicial dos íons, através de contagem de densidade de estados pelo algoritmo Beyer-Swinehart (coluna $\text{dist}(i,0)$ da matriz $\text{dist}(i,j)$).
- Cálculo do restante da matriz $\text{dist}(i,j)$, que contém as probabilidades de estar excitado um determinado nível vibracional em função da energia interna vibracional total.

Subrotina Prob:

- Cálculo das probabilidades de transição (absorção ou emissão de fóton) para cada uma das frequências vibracionais do íon, a partir dos coeficientes de Einstein (obtidos das intensidade integradas das bandas) e da densidade de radiação (rotina blden).

Subrotina Blden:

- Cálculo da densidade total de radiação (integrada em 1 Hz) a partir da temperatura da cela, da temperatura do filamento e de fator de ajuste (dependente do tamanho e distância do filamento).

Subrotina MASTER:

- Cálculo da matriz de transferência $\mathbf{J}$.
- Multiplicação da matriz $\mathbf{J}$ pela matriz de distribuição de energia interna $\text{dist}(i,0)$, para obtenção da nova distribuição $\text{dist}(i,0)$ após o incremento de tempo. Repetição desta multiplicação até completar-se o tempo total de simulação desejado.
- Geração de arquivos de saída: distribuição de energia interna inicial, distribuição de energia interna final, e integral da distribuição em função do tempo.


```

c  (km/mol)]
c*****
c  O nome do arquivo de input que deve ser usado eh inmast.dat, e o
c  N maximo e' 114 (114 modos normais de vibracao).
c  O nome do arquivo de output e' outmast.dat, e ele consiste de uma
c  lista de tempos de dissociacao (s).
c*****
c  Utilizam-se internamente as unidades:
c
c  Energia => J
c  Frequencia => 1/s
c  intensidade de banda integrada => m^2/(s*molecula)
c  comprimento => m
c
c*****
      real*8 T1,T2,T3,ediss,w,iband,dist,h,k,c,PS,PD
      real*8 potfil,correcao,adj
      integer grain,wgrain,nw,upper
      dimension w (1:114)
      dimension wgrain (1:114)
      dimension iband (1:114)
      dimension PS (1:114)
      dimension PD (1:114)
      dimension dist (0:1000,0:114)
      open (unit=1,file='inmast.dat',status='OLD')
      open (unit=2,file='outmast.dat',status='OLD')
      open (unit=3,file='outmast1.dat',status='OLD')
      read (1,*)
      read (1,*) dt
      read (1,*) ndt
      read (1,*) nndt
      read (1,*) grain
      read (1,*) potfil
      read (1,*) adj
      read (1,*) T1
      read (1,*) T2
      read (1,*) T3
      read (1,*) ediss
      do i=1,114
c          read (1,*,err=1) w(i),iband(i)
c          conversao de Km/mol a m^2/s
c          Iband(i)=iband(i)*4.978246e-13
c          nw=i
      end do
1      call Beyer (T1,w,ediss,grain,nw,dist,wgrain,upper)
      call Prob (PS,PD,wgrain,iband,dt,nw,T1,T2,correcao,adj)
      h=6.62618e-34
      k=1.381e-23
      c=2.997925e10
      call MASTER (wgrain,PS,PD,dist,upper,nw,grain,ndt,dt,nndt)
      do i=0,upper
      write (3,*) i*grain,dist(i,0)
      end do
      end

```

```

C=====
      Subroutine  Beyer (Tl,w,ediss,grain,nw,dist,wgrain,upper)
C=====
      real*8 Tl,w,ediss,dist,h,Na,c,temp,k
      integer grain,wgrain,upper
      dimension w (1:114)
      dimension dist (0:1000,0:114)
      dimension wgrain(1:114)
      h=6.62618e-34
      Na=6.02214e23
      c=2.997925e10
      k=1.381e-23
C      Ajuste da precisao das frequencias vibracionais para o
C grainsize.
      do i=1,nw
         wgrain(i)=(int(w(i)/grain))*grain
         temp=(w(i)/grain)-int(w(i)/grain)
         if (temp.gt.0.5) then
            wgrain(i)=wgrain(i)+grain
         Endif
      end do
      do i=0,1000
         do j=0,114
            dist(i,j)=0
         end do
      end do
      do j=0,nw
         dist(0,j)=1
      end do
      temp=grain*c*h*Na
      a=ediss/temp
      upper=1+int(a)
      do j=0,nw
         do n=1,nw
            if (n.ne.j) then
               do i=0,upper
                  iant=i-int(wgrain(n)/grain)
                  if (iant.ge.0) then
                     dist(i,j)=dist(i,j)+dist(iant,j)
                  endif
               end do
            endif
         end do
      end do
      do j=nw,0,-1
         if (j.eq.0) then
            do i=0,upper
               dist(i,j)=dist(i,j)*exp(-(i*grain*c*h)/(k*tl))
               write (2,*) i*grain,dist(i,j)
            end do
         else
C      Probabilidade de que determinada energia tenha o modo nw
C ocupado.
            do i=0,upper
               if (dist(i,0).ne.0) then

```

```

        dist(i,j)=((dist(i,0)-dist(i,j))/dist(i,0))
    else
        dist(i,j)=0
    endif
    end do
    endif
end do
end

C=====
      Subroutine Prob (PS,PD,wgrain,iband,dt,nw,T1,T2,correcao,adj)
C=====
C      Esta subrotina calcula a probabilidade de ocorrer uma
C transicao com aumento de energia (PS(i),Probabilidade de Subida
C de uma transicao com frequencia w(i)) e com diminuicao de energia
C (PD(i)).
C
C=====
      real*8 Bi,Ai,iband,PS,PD,rdens
      real*8 T1,T2,c,h,wi,correcao,adj
      integer wgrain
      dimension wgrain (1:114)
      dimension iband (1:114)
      dimension PS (1:114)
      dimension PD (1:114)
      c=2.997925e8
      h=6.62618e-34
      pi=3.14159265
      do i=1,nw
        wi=c*100*wgrain(i)
C      expressao para banda cte com largura 1 Hz
        Bi=(iband(i)*c)/(h*wi)
        Ai=Bi*(8*pi*h*(wi/c)**3)
        call blden (wi,T1,T2,rdens,correcao,adj)
        PS(i)=(1-exp(-Bi*rdens*dt))
        PD(i)=(1-exp(-(Bi*rdens+Ai)*dt))
      end do
      end
C*****
      subroutine blden (wi,T1,T2,rdens,correcao,adj)
C*****
C      Densidade de radiacao em (J/m**3), integrada em 1 Hz
C      wi em Hz
C      T em kelvin
C*****
      real*8 T1,T2,rdens,rdensA,c,h,pi,k,wi,correcao,adj
      c=2.997925e8
      h=6.62618e-34
      pi=3.14159265
      k=1.38066e-23
C      Potencia do filamento de tungstênio
      rdens= 8*pi*h*((wi/c)**3)
      rdens=rdens/(exp((h*wi)/(k*T2))-1)
      rdens=rdens*adj
C      Radiação ambiente

```

```

        rdensA= 8*pi*h*((wi/c)**3)
        rdensA=rdensA/(exp((h*wi)/(k*Tl))-1)
c      Potencia Total
        rdens=rdens+rdensA
    end
c*****
c MASTER MASTER MASTER MASTER MASTER MASTER MASTER MASTER
c Subroutine MASTER (wgrain,PS,PD,dist,upper,nw,grain,ndt,dt,nndt)
c*****
c      Esta subrotina calcula a distribuicao de energia no
c instante t+dt a partir da distribuicao no instante t. Usa-se para
c este fim a metodologia de Equacao Mestre.
c*****

    real*8 PS,PD,dist,Ddist,dt,tmp,total
    integer temp1,temp2,grain,wgrain,upper,k,l,nndt
    dimension dist (0:1000,0:114)
    dimension Ddist(0:upper,0:upper)
    dimension wgrain(1:114)
    dimension PS (1:114)
    Dimension PD (1:114)
    open (unit=5,file='constante.dat',status='OLD')
c      dist(i,j) corresponde a probabilidade de que um ion tenha o
c modo vibracional j ocupado quando tem energia total i.
    do k=0,upper
        do l=0,upper
            Ddist(k,l)=0
        end do
    end do
    do n=1,nw
        temp1=wgrain(n)/grain
        do k=0,upper
            do l=0,upper
                if (k.eq.l.and.l.ne.upper) then
                    Ddist(k,l)=Ddist(k,l)-dist(l,n)*PD(n)-PS(n)
                else if (l.gt.k.and.(l-k).eq.temp1.and.l.ne.upper) then
                    Ddist(k,l)=Ddist(k,l)+dist(l,n)*PD(n)
                else if (k.gt.l.and.(k-l).eq.temp1.and.k.ne.upper) then
                    Ddist(k,l)=Ddist(k,l)+PS(n)
                else if (k.gt.l.and.(k-l).le.temp1.and.k.eq.upper) then
                    Ddist(k,l)=Ddist(k,l)+PS(n)
                endif
            end do
        end do
    end do
    Do k=1,upper
        Do l=1,upper
            end do
        end do
c      Multiplicacao das matrizes Ddist e dist
        ij=0
        do j=0,ndt
            ij=ij+1
            l=0

```

```

write (*,*) 'flag x',j
do k=0,upper
  tmp=0
  do l=0,upper
    tmp=tmp+Ddist(k,l)*dist(l,0)
  end do
  dist(k,1)=dist(k,0)+tmp
end do
do k=0,upper
  dist(k,0)=dist(k,1)
end do
total=0
do i=0,upper-1
  total=total+dist(i,0)
end do
if(ij.eq.nndt) then
write (5,*) j,total,dist(upper,0)
ij=0
end if
end do
end
c*****
c END  END  END  END  END  END  END  END  END  END  END  END  END

```

Constantes RRKM

```
C>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>><<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<
C      MASTER5.0
C      Using subroutines of RKMASTER.
C      Simulation of ion dissociation, including radiation from hot
C      filament.
C      The factor 'adj' is used to adjust the intensinty of the
C      graybody radiation. If there is no filament, adj=0.
C      The J matrix is explicitly calculated.
C      Modifications to Master4.0: Runge-Kuta integrator used.
C      Modifications to Master6.6: Included RRKM microcanonical
C      rate constants   for energies above the dissociation energy.
C
C-----
C
C      Simulation of the evolution of the internal energy
C      distribution of theion population, taking into account
C      vibrational transitions. The initial distribution used is
C      Boltzmann-like, calculated c using the Beyer-Swihart
C      algoritm. This distribution is truncated
C      at the dissociation energy.
C
C
C>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>><<<<<<<<<<<<<<<<<<<
C Input file(inmast.dat):
C*****
C [header]
C [time step (s)]
C [simulation duration (s)]
C [saved results every nndt time step]
C [energy grainsize (cm-1)]
C [filament power (option not implemented in this vesion)]
C [adjust factor (0 if there is no filament)]
C [gas temperature (initial temperature of the ions)]
C [filament temperature]
C [temperature use for Einstein coef. calculations]
C [dissociation energy (J)]
C [frequency 1 (cm**-1)] [Integrated band intensity 1 (km/mol)]
C [frequency 2 (cm**-1)] [Integrated band intensity 2 (km/mol)]
C      ...
C [frequency N (cm**-1)] [Integrated band intensity N (km/mol)]
C [energy 1 (J)] [rate constant 1 (1/s)]
C [energy 2 (J)] [rate constant 2 (1/s)]
C [energy 3 (J)] [rate constant 3 (1/s)]
C .
C .
C .
C [energy N (J)] [rate constant N (1/s)]
C *****
C Output files: outmast.dat
C               outmast1.dat
C               cons.dat
```

```

C*****
c  Internal units:
c
c  Energy => J
c  Frequency => 1/s
c  Integrated band intensity => m^2/(s*molecula)
c  length => m
C*****
      real*8 T1,T2,T3,ediss,w,iband,h,k,c
      real*8 potfil,adj,A,B,kfit,co
      real*8 PS,PD,dist,dt,finalt
      real*8 energy,rate
      integer wgrain,upper,nw
      integer grain,nndt,icount,nrate
      dimension w (1:414)
      dimension wgrain (1:414)
      dimension iband (1:414)
      dimension PS (1:414)
      dimension PD (1:414)
      dimension dist (0:600,0:414)
      dimension co (0:100000)
      dimension energy (0:200)
      dimension rate (0:200)

      COMMON /iexpfit/ wgrain,upper,nw,grain,nndt,icount
      COMMON /rexpfit/ PS,PD,dt,dist,finalt,energy,rate,nrate
      COMMON /rexpfitb/ A,B,kfit,co
      open (unit=1,file='inmast.dat',status='old')
      open (unit=2,file='outmast.dat',status='old')
      open (unit=3,file='outmast1.dat',status='old')

c  Header
      read (1,*)
c  Integration time step (s)
      read (1,*)
      read (1,*) dt

c  Total simulation time (s)
      read (1,*)
      read (1,*) finalt

c  Store every N time steps
      read (1,*)
      read (1,*) nndt

c  Energy grainsize (cm-1)
      read (1,*)
      read (1,*) grain

c  Filament Power (W)
      read (1,*)
      read (1,*) potfil
c  Adjust Factor (0 = no filament)

```

```

        read (1,*)
        read (1,*) adj
c      Initial temperature (K)
        read (1,*)
        read (1,*) T1
c      Background temperature (K)
        read (1,*)
        read (1,*) T2
c      Filament temperature (K)
        read (1,*)
        read (1,*) T3
c      Frequencies(cm-1)/Band intensities(Km/mol)

        read (1,*)
        do i=1,414
            read (1,*,err=1) w(i),iband(i)
c          conversion from Km/mol to m^2/s
            Iband(i)=iband(i)*4.978246e-13
            nw=i
        end do
c      Energy(above spectroscopic zero/J)/RRKM Dissociation
c      Rate(1/s)
1      read (1,*)
        do i=1,200
            read (1,*,err=2) energy(i),rate(i)
            energy(i)=4184*energy(i)
            rate(i)=rate(i)*dt
            if (rate(i).gt.1) then
c              rate(i)=1
            end if

            upper=energy(i)
            nrate=i
        end do

        write (*,*) 'teste 1'
2      call Beyer (T1,w,ediss,grain,nw,dist,wgrain,upper)
        write (*,*) 'teste 2'
        call Prob (PS,PD,wgrain,iband,nw,T2,T3,adj)
        h=6.62618e-34
        k=1.381e-23
        c=2.997925e10

        call Master
        do i=0,upper
            write (3,*) i*grain,dist(i,0)
        end do

    end

C=====
      Subroutine  Beyer (T1,w,ediss,grain,nw,dist,wgrain,upper)
C=====
      real*8 T1,w,ediss,dist,h,Na,c,temp,k
      integer grain,wgrain,upper

```



```

        PS(i)=Bi*rdens
        PD(i)=(Bi*rdens+Ai)
    end do

    end

C*****
    subroutine blden (wi,T2,T3,rdens,adj)
C*****
C    Radiation density (J/m**3), integrated over 1 Hz
C    wi in Hz
C
C*****
    real*8 T2,T3,rdens,rdensA,c,h,pi,k,wi,adj
    c=2.997925e8
    h=6.62618e-34
    pi=3.14159265
    k=1.38066e-23
    write (*,*) 'Background:',T2
    write (*,*) 'Filamento:', T3
C    Potencia do filamento de tungstênio
    rdens= 8*pi*h*((wi/c)**3)
    rdens=rdens/(exp((h*wi)/(k*T3))-1)
    rdens=rdens*adj
C    Radiação ambiente
    rdensA= 8*pi*h*((wi/c)**3)
    rdensA=rdensA/(exp((h*wi)/(k*T2))-1)
C    Potencia Total
    write (*,*) rdens,rdensA,wi
    rdens=rdens+rdensA

    end

C*****
C MASTER MASTER MASTER MASTER MASTER MASTER MASTER MASTER
C
    Subroutine Master
C*****

    real*8 PS,PD,dist,Ddist,dt,total,A,B,kfit,co,finalt,t
    real*8 h,Na,c,kc
    real*8 Energia,test1,test2,ratetemp
    real*8 energy,rate
    integer empl,grain,wgrain,upper,k,l,nndt,nw,icount,test,nrate,z
    dimension dist (0:600,0:414)
    dimension Ddist(0:600,0:600)
    dimension wgrain(1:414)
    dimension PS (1:414)
    Dimension PD (1:414)
    Dimension co (0:100000)
    dimension energy (0:200)
    dimension rate (0:200)

    COMMON /iexpfit/ wgrain,upper,nw,grain,nndt,icount

```

```

COMMON /rexpfit/ PS,PD,dt,dist,finalt,energy,rate,nrate
COMMON /rexpfitb/ A,B,kfit,co

h=6.62618e-34
Na=6.02214e23
c=2.997925e10
kc=1.381e-23

open (unit=5,file='cons.dat',status='old')
open (unit=6,file='test.dat')

c      dist(i,j) is the probability that an ion has the vibrational
c mode j
c      populated when the total energy is i.
c *****
c      CALCULATION OF TRANSFER MATRIX J!!!!!!!!!!!!!!
c      do k=0,upper
c        do l=0,upper
c          Ddist(k,l)=0
c        end do
c      end do
c      do n=1,nw
c        temp1=wgrain(n)/grain
c        do k=0,upper
c          do l=0,upper
c            if (k.eq.l.and.l.ne.upper) then
c              Ddist(k,l)=Ddist(k,l)-dist(l,n)*PD(n)-PS(n)
c            else if (l.gt.k.and.(l-k).eq.temp1.and.l.ne.upper) then
c              Ddist(k,l)=Ddist(k,l)+dist(l,n)*PD(n)
c            else if (k.gt.l.and.(k-l).eq.temp1.and.k.ne.upper) then
c              Ddist(k,l)=Ddist(k,l)+PS(n)
c            else if (k.gt.l.and.(k-l).le.temp1.and.k.eq.upper) then
c              Ddist(k,l)=Ddist(k,l)+PS(n)
c            endif
c          end do
c        end do
c      end do
c      Inclusion of RRKM rate constants
c *****

z=0
i=upper-1
do while (z.ne.1)
  Energia=i*grain*c*h*Na
  write(*,*) 'i,energia(J/mol)',i,Energia

  test=0
  z=1
  do j=2,nrate
    test1=energy(z)-energia
    test2=energy(j)-energia
    if (test1.lt.0) then

```

[illegible]

CAPÍTULO 4

DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA DO ÍON MOLECULAR DE ACETOFENONA E ANÁLOGOS

4.1 - Introdução

Estudos de agregados de íons de Br⁻ e I⁻ com moléculas neutras, conduzidos em 1994 no mesmo laboratório onde foram realizadas as experiências aqui relatadas, revelaram que estes agregados sofriam uma dissociação espontânea na cela do espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons (LINNERT & RIVEROS, 1994). Esta observação levou a proposição de que o mesmo processo deveria ser observado em íons moleculares com baixas energias de dissociação, apesar de não ter sido encontrada uma explicação razoável para este comportamento. Algum tempo depois, durante um trabalho de desenvolvimento de técnicas dissociativas por colisão no espectrômetro de massas por Transformada de Fourier, foi feita a observação da dissociação espontânea do íon molecular de acetofenona (eq. 4.1), confirmando-se assim a possibilidade que foi proposta de dissociação de íons moleculares.

O íon molecular de acetofenona foi escolhido para o estudo devido ao fato de saber-se que a energia de dissociação para o processo da eq. 4.1 era relativamente baixa, e porque esperava-se que este íon também fosse pouco reativo. Aliás, conforme será mencionado no Capítulo 5, foram feitas depois várias observações bastante interessantes sobre a reatividade deste íon. Assim, ao ser isolado o íon molecular formado, que seria subsequentemente acelerado para que ele colidisse com moléculas neutras, observou-se que ele dissociava-se de forma espontânea, ou seja,

sem a necessidade da introdução do gás de colisão e a aceleração do íon. Desta forma, a primeira pergunta que teve que ser respondida era qual seria o mecanismo que estaria causando tal dissociação.

4.2 - Métodos e Instrumentação

As vantagens da técnica de espectrometria de massas por Transformada de Fourier, como poder de resolução elevado e possibilidade de vários tipos de manipulação e estudos dos íons, quando comparada a outras técnicas de espectrometria de massas, são bem conhecidas (GROSS & REMPEL, 1984); (AMSTER, 1996). O instrumento utilizado neste trabalho, e que produziu todos os resultados mostrados, com exceção daqueles apresentados no Capítulo 8, foram feitos num espectrômetro de massas por Transformada de Fourier, parcialmente construído em nosso laboratório (fotografias 4.1 e 4.2, apêndice 4.1) (ISOLANI, KIDA-TINONE et al., 1992). Este instrumento utiliza uma fonte de íons por impacto de elétrons interna, sendo os íons gerados dentro da própria cela do espectrômetro. A cela, onde os íons são gerados, aprisionados e detectados, situa-se num campo magnético de 1 Tesla, produzido por um eletroímã resistivo. A amostra é introduzida por uma linha de vácuo, através de 'leak valves', que permitem controlar a pressão da câmara. A medição da pressão na câmara de vácuo é feita através de válvulas de ionização Bayard-Alpert, calibradas para nitrogênio. O valor exato da pressão dentro da cela do espectrômetro não é bem conhecido, já que o transdutor de pressão localiza-se no percurso que fica entre a cela do espectrômetro e a bomba de vácuo. Estima-se portanto que a pressão real na cela possa ser entre 2 e 10 vezes maior do que aquela medida na válvula. Como nos experimentos que apresentamos neste trabalho a pressão absoluta exata não é um fator importante, sendo suficiente

conhecer apenas a ordem de grandeza e variações relativas dela, não foram determinados os fatores de correção.

Além de ser introduzida pelas 'leak valves', a amostra pode ser introduzida na cela através de uma válvula pulsada. Neste sistema tanto a pressão da amostra na região anterior à válvula quanto o tempo de abertura da mesma podem ser controlados. Este sistema permite que a pressão da amostra, de um gás reagente ou de colisão seja variada ao longo do experimento. No caso específico da dissociação induzida por absorção de radiação térmica isto é especialmente útil porque é possível ter a molécula neutra presente em pressão mais elevada apenas durante a etapa de ionização. Assim são minimizadas reações secundárias e de transferência de carga entre os íons formados e os precursores neutros, ficando os experimentos de dissociação mais 'limpos'.

Para os experimentos relatados aqui foram feitas algumas modificações adicionais no instrumento. Conforme será mostrado no relato dos experimentos adiante, a radiação infravermelha produzida pelo filamento de emissão de elétrons é a causa da dissociação 'espontânea' observada inicialmente. A partir desta observação inicial, imaginou-se uma forma através da qual seria possível controlar-se experimentalmente o processo de dissociação, mudando-se a temperatura do filamento, e consequentemente a distribuição e fluxo total da radiação emitida. As condições de operação do filamento de emissão de elétrons, como a sua temperatura, tem que ser ajustadas adequadamente para que sejam emitidos elétrons em condições adequadas para a formação dos íons. Por esta razão a temperatura deste filamento não pode ser ajustada com o intuito de mudar-se as características da radiação emitida. A solução encontrada consistiu em colocar-se um segundo filamento na cela do espectrômetro, com a função exclusiva de ser o emissor de radiação (fotografias 4.3, 4.4 e 4.5, apêndice 4.1). Além disto, o efeito do filamento de emissão de elétrons tem que ser suprimido durante a etapa onde é estudada a dissociação dos íons. Na operação típica do espectrômetro o filamento de emissão de elétrons fica continuamente ligado, e durante a etapa de ionização é aplicado um potencial negativo sobre este filamento, com a tensão que deseja-se para acelerar-se os elétrons

com a energia desejada (p. ex., 70 V para produzir-se elétrons com 70 eV). Este pulso de emissão de elétrons tem duração típica entre 20 e 100 ms, e após esta etapa é aplicado um potencial positivo sobre o filamento, de 10 V, para que cesse completamente a emissão de elétrons. Este tipo de operação é inadequado para nossos experimentos, tendo sido construído um pequeno circuito que desliga a corrente de aquecimento do filamento depois da fase de ionização. Este circuito consiste basicamente de um relê e circuito de controle comandado por um pulso TTL programado pelo módulo de controle digital do espectrômetro. Neste caso a etapa de ionização é mais longa, já que o filamento só atinge a temperatura adequada para emissão cerca de 250 ms após o início do fornecimento de corrente. Na operação do espectrômetro nos experimentos de dissociação induzida por radiação térmica a corrente do filamento era ligada, e 250 ms depois era acionado o pulso de tensão sobre o filamento para emissão de elétrons. Após 150 ms, eram desligados simultaneamente o pulso de tensão para emissão e a corrente de aquecimento do filamento, tendo portanto a etapa de ionização duração total de cerca de 400 ms.

Dois arranjos experimentais distintos foram empregados para a colocação do segundo filamento no instrumento. No primeiro deles foi utilizado um filamento de tungstênio removido de uma lâmpada comercial (12 V, 25 W), e foi construído um suporte em cerâmica usinável com contatos em aço inoxidável. Este bloco foi então montado em um 'T' de aço inoxidável para alto-vácuo de diâmetro externo de $\frac{3}{4}$ de polegada, com conexões 'Con Flat'. Em uma das entradas do 'T' foi montado o bloco cerâmico, e na entrada oposta foi instalado um 'feedthrough' de 10 vias, pelo qual era fornecida a corrente para aquecimento do filamento. Este filamento era instalado removendo uma janela do espectrômetro normalmente utilizada para entrada de radiação laser na cela do espectrômetro. Assim o filamento ficava posicionado bem defronte ao orifício circular da cela utilizado para passagem de radiação do laser.

Apesar desta montagem descrita produzir resultados satisfatórios, ela apresentava a desvantagem de exigir a abertura da câmara de vácuo do instrumento a cada série de experimentos, já que outros projetos em andamento no laboratório

utilizavam a janela e a entrada de radiação laser da cela, que era bloqueada pela montagem do filamento. Além de ser pouco prático, esta operação de instalação do filamento acabava implicando na impossibilidade de operação do espectrômetro por um período de pelo menos 24 horas, até a recuperação do nível de vácuo adequado. Além disto, a cela do espectrômetro que estava sendo utilizada tinha os suportes construídos com o material Vespel, um polímero com limite de temperatura de operação da ordem de 250 °C, temperatura acima da qual o material pode deformar-se e degradar-se. Assim, havia a preocupação com a possibilidade de danificar a cela caso o filamento acabasse aquecendo excessivamente algum suporte da cela. Por estas razões, e na tentativa de melhorar o desempenho geral do espectrômetro, decidimos construir uma nova cela para o espectrômetro, com as seguintes características: 1) além do filamento utilizado para emissão de elétrons, instalou-se permanentemente um segundo filamento, de tungstênio, para emissão de radiação. Este segundo filamento não impede que outros tipos de experimentos, como fotoionizações e fotodissociações sejam feitos no experimento; 2) não é utilizado nenhum polímero com limite de temperatura relativamente baixo, como Vespel. Os suportes da cela foram construídos com material cerâmico; 3) a cela é de fácil desmontagem, para tornar mais práticos procedimentos de limpeza periódicos e manutenções, como troca de filamentos; 4) a cela tem maior volume interno do que a utilizada anteriormente, levando-se em consideração limitações decorrentes do tamanho da câmara de vácuo; 5) a cela deve ter um tempo médio entre falhas relativamente longo.

A construção da cela teve as seguintes etapas: a) compra e coleta de material de equipamentos fora de uso; b) concepção geral e projeto mecânico das peças da cela; c) usinagem das peças cerâmicas (figura 4.6, apêndice 4.1); d) corte e furação das placas de cobre; e) montagem dos blocos de suporte de filamento e soldagem dos filamentos de emissão de elétrons (rênio) e de emissão de radiação (tungstênio); f) limpeza das peças e polimento das placas de cobre; g) ajustes mecânicos e montagem da cela; h) conexões elétricas; j) testes final do sistema. De todas estas etapas aquela que mais consumiu tempo foi a usinagem das duas placas cerâmicas (foto 4), que tem

dimensões críticas para o perfeito ajuste das demais peças no momento da montagem. Além disso para a usinagem destas peças foram usadas ferramentas frágeis e caras (fresas de 1 mm de diâmetro), que sendo usadas com pouco cuidado quebravam facilmente.

Durante o uso, verificou-se que vários dos objetivos para a nova cela construída foram obtidos. Os filamentos de emissão de elétrons e de radiação foram construídos utilizando-se como base suportes de filamentos de espectrômetros de massa VG-TRIO 1000. Estes suportes são constituídos de um bloco cerâmico, no qual são fixados dois terminais metálicos. Sobre estes terminais foram soldados, através da técnica de 'solda ponto', os filamentos. No caso do filamento de emissão de elétrons utilizou-se uma fita de rênio, e para o filamento de emissão de radiação utilizou-se um filamento de tungstênio (código de material W340, Scientific Instruments Services, Inc., Ringoes, NJ.)(SCIENTIFIC INSTRUMENTS SERVICES, 1999) . Esta técnica de fixação dos filamentos, em contraposição a técnica original de fixação por parafusos do filamento de emissão de elétrons que era utilizada na cela anterior, diminuiu muito a incidência de problemas com o filamento que se verificava anteriormente.

A cela que foi construída para os experimentos relatados aqui tem uma abertura retangular utilizada exclusivamente para a entrada de radiação do filamento de tungstênio. Assim, esta cela tem no total quatro aberturas: 1 orifício para entrada dos elétrons de ionização, em uma das placas de aprisionamento, 2 orifícios para entrada e saída de radiação de um laser, nas placas de excitação, e a abertura retangular mencionada para a entrada de radiação do filamento, em uma das placas de detecção.

4.3 - Determinação da Temperatura do Filamento

O aspecto mais crítico na determinação experimental de energias de ativação pelo método que aqui é proposto é a determinação da temperatura do filamento de tungstênio. Basicamente existem duas formas possíveis de realizar-se esta medida:

através da determinação da resistividade do filamento e por pirometria óptica. Até o presente momento todas as medidas relatadas baseiam na primeira forma de medição, já que não foi possível obter-se resultados por pirometria consistentes e confiáveis. A atual montagem do filamento foi planejada com a intenção de facilitar esta medida por pirometria óptica, já que bem abaixo do filamento está instalada uma janela óptica na câmara de vácuo.

A determinação da temperatura do filamento através da sua resistividade baseia-se na seguinte relação empírica que relaciona as duas grandezas (KAYE & LABY, 1973); (FORSYTHE, 1933); (LIDE, 1994):

$$T = 103,898 + 38,04 \rho - 0,0938 \rho^2 + 0,000024 \rho^3$$

onde T é dado em Kelvin e ρ em microhm.cm

A medida de resistividade do filamento é obtida por sua vez de medidas de resistência do mesmo. Está tratando-se no caso de valores de resistência do filamento que variam de 0,03 a 0,5 ohm, e portanto é necessária uma técnica de medida capaz de excluir efeitos resultantes das resistências do cabo, contatos e conectores usados na condução da corrente da fonte de alimentação para o filamento dentro da câmara de vácuo. Utilizou-se assim a técnica de medida de resistência a quatro fios (fig. 4.1), na qual um par fios conduzem corrente até o filamento e outro par é usado para medição da tensão sobre o filamento. Como o voltímetro usado tem alta impedância ($\sim 10 \text{ M}\Omega$) não circula praticamente nenhuma corrente no par de fios usado nesta medida. Assim a resistência deste par nada influencia a medida de voltagem, e a resistência do filamento pode simplesmente ser obtida pela relação U/I . A resistividade ρ do filamento pode ser obtida das medidas de resistência de duas formas diferentes: a) conhecendo-se o comprimento, a largura e a espessura do filamento de tungstênio (lembrando-se que $\rho = R \cdot (\text{largura} \times \text{espessura}) / \text{comprimento}$); b) fazendo-se uma medida da resistência do filamento em temperatura conhecida, na qual a resistividade do tungstênio é tabelada. A tabela 1 mostra o resultado desta medidas para o filamento montado (fotos z e t) através dos dois métodos mencionados. Os resultados

da tabela mostram que as duas medições produzem o mesmo resultado, e desta forma para obter-se o valor de ρ a partir de R basta dividir-se este número por $6,8 \cdot 10^3$.

Resistência Medida (295 K): 0,038 Ω	Resistência Estimada ($R = \rho \times C/(E.L.)$)= 0,038
-	Comprimento(C) medido: 1,3 cm
-	Espessura (E)(especificada): 0,0025 cm
-	Largura (L) (especificada): 0.076 cm
$C/(E.L)$ (estimado)= $6,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$C/(E.L) = 6,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
Resistivade Tabelada do Tungstênio a 22 °C: 5,57449 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	-

Tabela 4.1 - Resultados de medidas do filamento a 22 °C. Especificações do filamento fornecidas pelo fabricante (SCIENTIFIC INSTRUMENT SERVICES, 1999).

Outro aspecto importante é o fato de que um filamento de tungstênio aquecido não é um corpo negro ideal, sendo na realidade o que normalmente denomina-se um ‘corpo cinza’. Isto significa que ele tem uma curva de emissão em função do comprimento de onda com perfil bastante similar a de um corpo negro, mas com energia total irradiada equivalente a de um corpo negro de temperatura inferior à temperatura real do filamento. A temperatura na qual um corpo negro ideal tem a mesma emissão total que o emissor considerado é chamada ‘temperatura de radiação’ (T_r), e foi esta a temperatura usada nos gráficos de Arrhenius obtidos. A temperatura real do filamento relaciona-se à temperatura de radiação (T_r) pela seguinte expressão empírica (FORSYTHE, 1933):

$$T_r(K) = -291.997 + 0.8596 \times T(K)$$

Figura 4.1 – Esquema elétrico para fornecimento de corrente elétrica e para a medição da tensão sobre o filamento de tungstênio, pelo método de 4 fios.

Figura 4.2 - Esquema mostrando a cela posicionada dentro da câmara de vácuo, onde existem três janelas óticas (a), que são usadas para entrada do feixe do laser (b) e para visualização e futura medida por pirometria da temperatura do filamento de tungstênio (c).

Figura 4.3 – Desenho da cela com os filamentos para emissão de elétrons e para emissão de radiação infravermelha.

4.4 - Resultados

Conforme mencionado, a primeira questão que tentou-se responder era qual o mecanismo de dissociação que estaria causando a dissociação do íon molecular de acetofenona, do tipo apresentado na figura 4.4. A fonte de radiação térmica mais intensa neste caso é o próprio filamento de emissão de elétrons. Operando-se este filamento no modo pulsado, ou seja, sem corrente de aquecimento após o isolamento dos íons, observa-se que o processo de aparecimento do fragmento de m/z 105 praticamente cessa (fig. 4.5). A comparação destes dois resultados deixou evidente que a radiação do filamento tem papel fundamental na dissociação.

Também questionou-se se a parte visível da radiação emitida pelo filamento poderia ter algum papel no processo de dissociação, e dois experimentos foram feitos para tratar-se deste aspecto: no primeiro (fig. 4.6) o íon molecular de acetofenona foi isolado após ionização por impacto de elétrons, e com o filamento de emissão de elétrons com o aquecimento desligado e radiação de um laser de CO_2 entrando na cela, através de uma janela de seleneto de zinco, estudou-se a cinética de dissociação deste íon; no outro (fig. 4.7) foi colocada uma lâmpada de tungstênio de alta intensidade do lado externo da câmara de vácuo, de forma que a radiação desta lâmpada também pudesse passar pela janela de seleneto de zinco e entrar na cela do espectrometro. Neste caso também realizou-se um experimento no qual a luz da lâmpada era filtrada por uma placa de germânio, que tem a capacidade de bloquear toda radiação visível e parte da radiação no infravermelho próximo, sendo transparente apenas para comprimentos de onda acima de 2.000 nm. Estes dois resultados mostram que radiação no infravermelho, seja ela originada de um laser ou de uma lâmpada incandescente, tem realmente a capacidade de induzir a dissociação descrita na equação 4.1.

Também estudamos se a acetofenona poderia ser dissociada pela radiação infravermelha da cela do espectrometro de massas aquecida acima da temperatura

típica, de cerca de 298 K. A câmara de vácuo do espectrômetro de massas é equipada com fitas de aquecimento, para auxiliar na remoção de gases adsorvidos na parede interna da câmara. Este processo de aquecimento da câmara para sua limpeza é normalmente realizado após uma série de experimentos, e na operação do espectrômetro a câmara é mantida na temperatura ambiente. No experimento cujo resultado é apresentado na figura 4.8 este sistema de aquecimento foi mantido ligado mesmo durante a operação do instrumento. A temperatura da cela estava quase 100 K acima da temperatura usual. Nesta condição observou-se também o processo de dissociação do íon molecular de acetofenona, apesar de neste caso a velocidade da reação ser bastante mais lenta. Este resultado serviu como outra evidência de que a radiação infravermelha era a fonte de energia para a dissociação em estudo.

Alguns estudos das constantes de dissociação em função da temperatura do filamento de tungstênio e da pressão total na cela do espectrômetro de massas foram realizados. Estes estudos tiveram como objetivo a determinação quantitativa da energia de dissociação do processo da equação 4.1, mas também serviram para comprovação de que o mecanismo proposto para o processo é a dissociação unimolecular induzida por radiação térmica. As temperaturas, cujos inversos são apresentados nos gráficos 4.9, 4.10 e 4.11, são as temperaturas de radiação (FORSYTHE, 1933) do filamento de tungstênio. Conforme discutido no Capítulo 3, espera-se pouca dependência das energias de ativação de Arrhenius com o fator de atenuação da radiação térmica. Este fator pode ser alterado experimentalmente alterando-se a distância do filamento de tungstênio em relação aos íons, como foi feito nos experimentos com resultados apresentados nas figuras 4.9 e 4.10. Pode-se observar que as faixas de variação das constantes de velocidade para as duas séries de experimentos são consideravelmente diferentes. Mesmo assim os valores de ativação concordam bem entre si, desde que se leve em consideração o desvio padrão obtido para estas energias. Observa-se também que a energia de ativação para a dissociação da acetofenona deuterada no grupo metila (figura 4.11) é muito parecida com aquela obtida para a acetofenona não-deuterada.

A dependência das constantes de dissociação com a pressão também é um aspecto importante verificado no presente estudo. Ela pode revelar se existe algum processo de ativação colisional envolvido na dissociação observada. Esta dependência foi inicialmente estudada utilizando a própria acetofenona como gás de colisão. Entretanto, como existe uma reação de transferência de próton que sempre é observada para este sistema, este tipo de estudo deixa dúvidas quanto sua validade. Desta forma, estudamos a dependência das constantes de dissociação com outros gases, como N_2 e etano. Verificou-se uma dependência com a pressão muito pequena para o caso do N_2 (figura 4.12), e uma dependência bem maior para o caso do etano (figura 4.13). Os dois experimentos mostram que a constante de dissociação extrapolada para pressão nula é considerável, e que nas pressões em que foram feitos todos os experimentos de determinação de constantes de dissociação em função da temperatura, de no máximo $8 \cdot 10^{-8}$ torr, as constantes medidas são muito próximas daquelas que seria extrapoladas a pressão nula.

Os resultados relatados neste capítulo, com exceção daqueles que aparecem na figura 4.14, foram todos feitos com o filamento de tungstênio, retirado de lâmpada incandescente, montado num suporte separado da cela do espectrômetro de massas. O resultado da figura 4.14 por sua vez foi obtido com a nova cela construída para experimentos de dissociação induzida por radiação térmica. Nota-se que neste caso que a dissociação tem uma constante de $26,6 \text{ s}^{-1}$, enquanto que nos experimentos anteriores ela dificilmente atingia 15 s^{-1} . Isto mostra que além da maior facilidade de operação, a nova fonte de radiação permite estudos mais rápidos e com íons que sejam menos favoráveis de sofrer o processo de dissociação induzida por radiação térmica.

Figura 4.4 - Cinética de dissociação do íon molecular, com o filamento de emissão continuamente ligado.

Figura 4.5 - Cinética de dissociação do íon molecular com o filamento de emissão pulsado.

Figura 4.6 - Cinética de dissociação do íon molecular de acetofenona, com laser de CO_2 contínuo como fonte de radiação. Filamento de emissão de elétrons pulsado. Utilizada linha de $10,57\ \mu\text{m}$, com $1,5\ \text{W}$ de potência na entrada da janela do espectrômetro.

Figura 4.7 - Dissociação induzida por lâmpada incandescente. Verificação que não há efeito da parte visível emitida (o filtro usado bloqueia radiação visível e atenua o IV).

Figura 4.8 - Cinética de dissociação/reacção do íon molecular de acetofenona, com aquecimento externo da cela, temperatura = 393 K, pressão = $1,2 \cdot 10^{-8}$ torr.

Figura 4.9 - Acetofenona, $E_a = 41 (\pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ (montagem c/ filamento de lâmpada, a 5 mm da cela).

Figura 4.10 - Acetofenona, $E_a = 46,6(\pm 2.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ (montagem c/ filamento de lampada, a 15 mm da cela).

Figura 4.11 - Metil-d₃-acetofenona, $E_a = 44,9(\pm 2,2) \text{ kJ mol}^{-1}$ (montagem c/ filamento de lâmpada, a 5 mm da cela).

Figura 4.12 - Constante de dissociação em função de pressão de N₂ adicionado.

Figura 4.13 - Constante de dissociação em função de pressão de etano adicionado.

Figura 4.14 – Dissociação de acetofenona, com filamento de Tungstênio na máxima potência (1,95V, 5,22 A), com pressão de $8,6 \cdot 10^{-8}$ torr e filamento de emissão de elétrons em modo contínuo. A constante de dissociação é de $26,6 \text{ s}^{-1}$.

4.5 - Discussão e Conclusão

Conforme discutido no Capítulo 3, a partir dos resultados experimentais de energia de ativação e das frequências e bandas integradas vibracionais é possível obter-se a energia de dissociação do processo estudado aqui, através de uma simulação por Equação Mestre. Isto foi feito tomando como base a energia de ativação E_a de 46,6 kJ mol⁻¹, obtida dos resultados mostrados na figura 4.10. Utilizando um fator de atenuação da radiação de 94% e uma energia de dissociação E_0 de 80,5 kJ mol⁻¹ obtém-se uma boa concordância entre as curvas de Arrhenius experimental e a simulada. Estimando-se o valor de dE_0/dE_a , o valor de E_0 , incluindo o erro, é de $80,5 \pm 2,1$ kJ mol⁻¹. Este mesmo valor de E_0 foi estimado utilizando-se de uma relação baseada no Teorema de Tolmann e numa correção empírica proposta por Dunbar (DUNBAR, 1994), dada pela seguinte expressão:

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

Nesta expressão $\langle E \rangle$ corresponde a energia interna média dos íons. Para o caso da acetofenona, com uma atenuação de 94% e no caso típico do filamento a 1250 K, o valor de $\langle E \rangle$ é de 40,3 kJ mol⁻¹. Deste valor obtém $E_0 \approx 83,3$ kJ mol⁻¹, em boa concordância com o resultado obtido pela simulação por equação mestre.

Existem resultados para a energia de dissociação do íon aqui em discussão relatados na literatura, obtidos por outros métodos experimentais, mas ainda bastante diferentes entre si. Eles variam de 37,6 kJ mol⁻¹ (McLOUGHLIN & TRAEGER, 1979) a 84,9 kJ mol⁻¹ (BENOIT, 1973), passando por valores como 48,2 kJ mol⁻¹ (McLAFFERTY, BENTE et al., 1973) e 60,8 kJ mol⁻¹ (ELDER, BEYNON et al., 1976). Por esta razão não é possível por estes resultados experimentais verificar-se a qualidade da energia de dissociação que estamos relatando aqui. Como alternativa a esta comparação com dados experimentais da literatura, foram realizado cálculos teóricos *ab initio*, por dois métodos distintos, da estrutura, energia e frequências vibracionais do cátion radical de acetofenona, do radical metila e do cátion benzoil, e destes resultados foram obtidas energias de dissociação teóricas, a 0 K e incluindo a

energia vibracional de ponto zero. Através do método HF/6-31G(d,p), o valor obtido para a energia de dissociação é de 61 kJ mol^{-1} , acreditando-se que este método, sem inclusão de energia de correlação, levaria a um erro nesta energia da ordem de $\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$. O segundo método utilizado foi o CBS-4, um método composto com correções empíricas, para o qual obteve-se o valor de energia de dissociação de 77 kJ mol^{-1} . Neste caso a confiabilidade do método é muito maior, sendo o erro médio, estimado através do conjunto G2, da ordem de 8 kJ mol^{-1} (FORESMAN & FRISCH, 1996).

O estudo da dissociação de íons aqui apresentado permitiu mostrar que o mecanismo de ativação do processo é a absorção de sequencial de vários fótons no infravermelho, originados de um filamento incandescente. Demonstramos também a possibilidade da obtenção de resultados quantitativos para a energia de ativação do processo, e que a partir desta energia e de cálculos teóricos, pode-se obter a energia crítica da dissociação. Tomando-se como referência o melhor método de cálculo teórico disponível pode-se também afirmar que o método para determinação quantitativa de energia de dissociação é bastante exato.

4.6 – Referências

- AMSTER, I. J. Fourier transform mass spectrometry *J.Mass Spectrom.* v.31 p.1325-1337, 1996.
- BENOIT, F. Benzoyl cation - participation of isolated electronic excited-states in dissociation of molecular ions of form $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_x]^+$ *Org.Mass Spectrom.* v.7 p.1407-1413, 1973.
- DUNBAR, R. C. Kinetics of thermal unimolecular dissociation by ambient infrared radiation *J.Phys.Chem.* v.98 p.8705-8712, 1994.

- ELDER, J. F., BEYNON, J. H., COOKS, R. G. Benzoyl ion - thermochemistry and kinetic-energy release *Org.Mass Spectrom.* v.11 p.415-422, 1976.
- FORESMAN, J. B., FRISCH, A. **Exploring chemistry with electronic structure methods** 2.ed. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc. 1996. 302p.
- 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.
- GROSS, M. L., REMPEL, D. L. Fourier transform mass spectrometry *Science* v.226 p.261-267, 1984.
- ISOLANI, P. C., KIDA-TINONE, M. C. et al. Construção e desempenho de um espectrômetro de massas por transformada de Fourier *Química Nova* v.15 p.351-354, 1992.
- Kay, G.W.C., Laby, T. H. Electricity and magnetism. In: Kay, G.W.C., Laby, T. H. **Tables of physical and chemical constants**. 16.ed. Essex:Longman, 1995. cap.2.6, p. 150-181.
- Lide, D. R. Properties of solids. In: Lide, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 78.ed. Boca Raton: CRC Press, 1997. cap. 12, p.1-205.
- LINNERT, H. V., RIVEROS, J. M. Benzylne-related mechanisms in the gas phase ion/molecule reactions of haloarenes *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* v. 140 p.163-176, 1994.
- MCLAFFERTY, F. W., BENTE, P. F. et al. Collisional activation spectra of organic ions *J.Am.Chem.Soc.* v.95 p.2120-2129, 1973.
- MCLOUGHLIN, R. G., TRAEGER, J. C. A photoionization study of some benzoyl compounds - thermochemistry of $[C_7H_5O]^+$ formation *Org.Mass Spectrom.* v.14 p.434-438, 1979.
- SCIENTIFIC INSTRUMENTS SERVICES, INC **Scientific Supplies Catalog 2000-2001** Ringoes: Scientific Instrument Services, 1999.

Apêndice 4.1 – Fotos de Equipamentos

Foto 4.1 – Vista geral do instrumento, mostrando sistema de aquisição de dados, eletroímã, câmara de vácuo e laser de Nd-YAG/corante.

Foto 4.2 – Câmara de vácuo e sistema de introdução de amostra do Espectrômetro de Massas por Transformada de Fourier.

Foto 4.3 – Vista lateral da
cela do espectrômetro de
massas com dois filamentos
construída para os
experimentos aqui descritos.

Foto 4.4 – Vista superior da
cela do espectrômetros de
massas, mostrando o
filamento de tungstênio
utilizado como fonte de
radiação infravermelha.

Foto 4.5 – Cella do espectrômetro de massas montada na flange de alto-vácuo com ‘feedthroughs’.

Figura 4.6 – Placas de cerâmicas da cela do espectrômetro de massas usinada no laboratório.

CAPÍTULO 5

ISOMERIZAÇÃO DO ÍON MOLECULAR DE ACETOFENONA

5.1 - Introdução

Nos estudos da dissociação do íon molecular de acetofenona foi observado, além da dissociação propriamente dita com a formação do cátion $C_6H_5CO^+$, o aparecimento de um íon $(M+1)^{+•}$. Para o estudo da dissociação foram buscadas empiricamente as condições nas quais este processo secundário pudesse ser minimizado, verificando-se que a variável que mais influencia a formação deste íon de massa $M+1$ é a energia de ionização. Assim, realizando-se os experimentos com energia entre 10 e 11 eV este processo é quase eliminado. Tendo sido estudado e compreendido o processo de dissociação, iniciou-se um estudo detalhado para entender-se como é gerado o íon secundário observado, já que tudo indicava estar acontecendo algum tipo de isomerização do íon molecular de acetofenona (SENA & RIVEROS, 2000).

A observação inicial do processo (figura 5.1) mostra a existência de uma reação entre o íon molecular de acetofenona e a molécula neutra (eq. 5.1),

supostamente uma transferência de um próton do íon para a molécula neutra. Partiu-se também da hipótese de que o íon que seria capaz de transferir próton é a forma enólica da acetofenona, e que o processo de tautomerização ocorreria durante a ionização. Teríamos assim um processo extremamente interessante ocorrendo aqui, devido a importância das reações de tautomerização ceto-enol, tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. Estes processos de tautomerização ceto-enol são fundamentais em mecanismos de várias reações de compostos carbonílicos sujeitos a catálise ácido-base (CAREY & SUNDBERG, 1990). Vários aspectos destes processos, como sua

termoquímica e cinética, foram extensivamente estudados, sendo este tipo de tautomerização ainda uma das áreas clássicas da físico-química orgânica (RAPPOPORT, 1990).

Para espécies neutras sabe-se que a forma cetônica geralmente tem energia de formação inferior do que a forma enólica, com uma bem conhecida exceção para o caso de β -dicarbonilas, onde a ligação intramolecular de um átomo de hidrogênio estabiliza a forma enólica. A situação é inversa no caso de cátions radicais em fase gasosa: a forma enólica é geralmente a mais estável. A geração de espécies enólicas em fase líquida normalmente se dá por um processo de catálise por um ácido, iniciado por uma protonação do oxigênio da carbonila. Em fase gasosa a simples interconversão de uma forma estrutural à outra, num processo unimolecular, é pouco comum devido a barreira de energia substancial que existe. Por esta razão para que sejam estudados íons em fase gasosa na forma cetônica e na forma enólica normalmente utilizam-se precursores neutros diferentes. Para a geração da forma cetônica simplesmente ioniza-se a molécula neutra com estrutura correspondente. A estrutura neutra do enol correspondente geralmente não é disponível, já que conforme mencionamos em fase líquida ela é menos estável, tendendo a rearranjar-se para a forma cetônica, sendo assim estabelecido em fase líquida um equilíbrio ceto-enol com uma concentração baixa da estrutura enólica. O cátion radical enólico é portanto gerado por um processo mais complexo: ioniza-se um precursor neutro maior, que rearranja-se formando o íon de interesse (TURECEK, 1986).

5.2 - Experimentos e Resultados

O método de estudo que utilizamos aqui baseou-se em diferenças de reatividade entre as formas cetônica e enólica da acetofenona, e no diferente comportamento destas estruturas quanto a dissociação induzida por radiação térmica. As figuras 4.4 e 4.5 mostram claramente o aparecimento do íon M+1, ao que tudo

indica correspondente a acetofenona protonada. Conforme mencionado, observou-se inicialmente que havia uma dependência entre a abundância do íon $M+1$ e a energia de ionização utilizada no estudo, de forma a sempre usarmos nos estudos da dissociação energias o mais próximas possível da energia de ionização da acetofenona. Aqui fizemos um estudo sistemático desta dependência, simplesmente verificando-se qual seria a proporção final entre os íons de m/z 105 e m/z 121 após tempo suficiente para que o íon molecular isolado desaparecesse completamente nas condições do estudo (cerca de 2 s). Neste estudo, com resultados apresentados na figura 5.1, o filamento de tungstênio estava continuamente ligado. Observou-se assim claramente a dependência entre a proporção final dos íons e a energia dos elétrons utilizados na ionização, sendo bastante pequena a quantidade do íon de m/z 121 quando a energia eletrônica é próxima a energia de ionização da molécula, subindo até uma proporção da ordem de 30% da população total ao redor de 30 eV, valor a partir do qual a proporção atinge um patamar constante.

Como supõe-se que a forma enólica do íon molecular de acetofenona é a estrutura que transfere próton, foi estudada a reatividade desta estrutura nas nossas condições de estudo. De fato observa-se, conforme apresentado na figura 5.2, que a forma enólica, formada através de um rearranjo de McLafferty do íon molecular de butirofenona, é capaz de transferir próton para a molécula neutra, surgindo o íon de massa $M+1$ da butirofenona. Observou-se que esta estrutura, ao contrário da forma cetônica do íon, não dissocia-se facilmente por radiação térmica, nas nossas condições de estudo. Este resultado então deixou claro que dois tipos de reação poderiam ser utilizados para diferenciar estas estruturas: a capacidade de transferência de próton seria exclusiva da forma enólica do íon, e a dissociação seria exclusiva da forma cetônica, não reativa com a forma neutra de acetofenona.

Uma série de experimentos feitos com uma forma deuterada de acetofenona, a metil- d_3 -acetofenona, mostrou alguns aspectos importantes do processo de isomerização. Estes experimentos, apresentados nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5, são, em conjunto, uma evidência da existência de dois isômeros para o íon molecular de acetofenona, que seriam formados durante a ionização, e que não se

interconverteriam após esta etapa. A fração da população inicial de íons que não é capaz de transferir próton (ou núcleo de deutério, para o caso da acetofenona deuterada), que supostamente é a forma cetônica do íon, e que corresponde a cerca de 46% da população de íons ao fim dos experimentos das figuras 5.3 e 5.4, é a mesma que, quando é ligado o filamento de emissão de radiação dissocia-se, formando o íon de m/z 105. Também observa-se, comparando-se os resultados das figuras 5.3 e 5.4, que a proporção final dos íons formados não apresenta nenhuma dependência significativa com a pressão de acetofenona utilizada. Conforme esperado, a reação íon-molécula aumenta com pressões mais altas, mas o fato de não haver mudança na população final de íons é indicação que ela é ditada pela proporção inicial das formas cetônica/enólica, e não por fatores cinéticos.

Esta série de experimentos com acetofenona deuterada também mostra que há o aparecimento tanto de íons $M+1$ quanto de íons $M+2$, ou seja, que há tanto a transferência de prótons quanto de núcleos de deutério nesta reação íon-molécula. Assim, no mecanismo de isomerização devem estar envolvidos tanto os átomos de hidrogênio ligados ao grupo metila quanto aqueles ligados ao anel aromático. Como verificação adicional deste fato foram também feitos experimentos com acetofenona totalmente deuterada no anel aromático. Neste caso, novamente observou-se a transferência tanto de H^+ quanto de D^+ , com a proporção H^+/D^+ de $2,2 \pm 0,5$ para uma energia eletrônica de 40 eV.

O estudo experimental do processo de isomerização do íon molecular de acetofenona foi ampliado, utilizando agora dois outros diferentes tipos de acetofenona deuteradas: 3',5'- d_2 -acetofenona e metil- d_3 -3',5'- d_2 -acetofenona. Estas substâncias foram sintetizadas pelo grupo do Prof. Helmut Schwarz (Universidade de Berlin), e gentilmente fornecidas. Conforme já havíamos demonstrado em experimentos anteriores, os átomos de hidrogênio (ou deutério) ligados ao anel aromático da acetofenona estão envolvidos no processo de isomerização. Os resultados mostrados nas figuras 5.6 e 5.7 mostram o claramente o aparecimento ao longo do tempo dos íons de m/z 123 e de m/z 124, com porcentagens da população total de íons máximas atingidas de cerca de 30% e de 5%. Como foram inicialmente ejetados todos os íons

da cela, excetuando-se o de m/z 122, as únicas composições possíveis para este íon de m/z 124 são $(C_6H_3D_2COCH_3)D^{+\bullet}$ e $(^{12}C_7^{13}CH_7D_2O)^{+\bullet}$. Como a proporção entre os íons de m/z 123 e m/z 124 é praticamente o dobro do que seria de se esperar pela contribuição devida ao ^{13}C , conclui-se que há o processo de transferência de núcleo de deutério, com a formação da espécie $(C_6H_3D_2COCH_3)D^{+\bullet}$. Neste experimento também é claramente observado o aparecimento de íons com m/z 244, m/z 245 e m/z 246. É praticamente certo que estes íons consistem de dímeros, dímeros protonados, e dímeros deuterados de acetofenona, já que seu aparecimento ocorre concomitantemente ao desaparecimento dos íons de acetofenona protonada e acetofenona ligada ao núcleo de deutério.

Os resultados obtidos com metil- d_3 -3',5'- d_2 -acetofenona {fig. 5.8 e 5.9} são menos conclusivos, mas deles também pode-se verificar que ocorre a transferência de D^+ do íon para acetofenona neutra. A principal complicação deste experimento resulta do fato que a amostra usada tem uma fração apreciável de moléculas com composição isotópica diferente da desejada. Assim observa-se inicialmente, além do íon molecular de m/z 125, um íon intenso de m/z 124. Como ao fragmentar-se esta acetofenona, tanto por impacto de elétrons quanto por absorção de radiação térmica, observa-se o aparecimento do íon de m/z 107 ($C_7H_3D_2O^+$) e não daquele com m/z 106 ($(C_7H_4DO^+)$), conclui-se que a contaminação tem a fórmula $((C_7H_3D_2OCHD_2)^{+\bullet})$. Apesar destes problemas, pode-se facilmente observar (fig 5.9) que a intensidade do íon de m/z 127 em relação aquela do íon m/z 126 ao longo do experimento é bem maior do que aquela que seria esperada da contribuição isotópica de ^{13}C para o íon de m/z 126. Observa-se também, na figura 5.8, que a abundância do íon de m/z 125 não decai a zero, atingindo um patamar de cerca de 15% da abundância total de íons. Este fato observado deve-se provavelmente ao fato de que existe uma forma de acetofenona neutra de 124 u.m.a. no sistema, que quando protonada produz o íon de m/z 125.

Também foram úteis na elucidação do mecanismo de isomerização do íon molecular de acetofenona experimentos feitos com 2',6'-difluoroacetofenona (fig. 5.10) e 2,2,2-trifluoroacetofenona (fig. 5.11). Observa-se que para estes íons os

hidrogênios ligados ao grupo metila necessariamente participam do mecanismo de rearranjo, já que quando estes são substituídos por flúor não é observada nenhuma reação de transferência de próton. No caso da substituição dos hidrogênios nas posições 2' e 6' por flúor foi observada a transferência de próton, indicando que estes hidrogênios não participam obrigatoriamente da reação. Entretanto, eles poderiam participar num passo de um mecanismo mais complexo, explicando-se assim as observações relatadas anteriormente de transferência de D^+ em acetofenona-2,3,4,5,6- d_5 . De qualquer maneira deve-se ser cauteloso com o uso das observações feitas com estas espécies substituídas com flúor na interpretação dos resultados obtidos para acetofenona não substituída, já que a superfície de potencial das diversas espécies envolvidas na isomerização pode ser consideravelmente diferente.

Uma questão pertinente que foi tratada era a possibilidade de ocorrer não uma transferência de próton de um íon de acetofenona para uma molécula neutra, mas sim a transferência de um hidrogênio, ligado ao grupo metila, de uma molécula neutra para o íon de acetofenona. Tentou-se responder esta pergunta preparando-se uma mistura acetofenona/metil- d_3 -acetofenona, e após a ionização isolando o íon molecular de acetofenona. A idéia é de que se ocorresse transferência de próton, apareceria o íon de massa 124 (metil- d_3 -acetofenona + próton), e se ocorresse transferência de hidrogênio(deutério, no caso) apareceria o íon de massa 122 (íon molecular de acetofenona + deutério). O experimento não funcionou pois o processo de transferência de carga do íon molecular de acetofenona com o neutro de metil- d_3 -acetofenona foi muito eficiente, impossibilitando resultados conclusivos. Como alternativa a este experimento trocou-se a acetofenona deuterada por hexadeuteroacetona, supondo-se que os hidrogênios dos grupos metila destas duas moléculas teriam comportamento similar quanto a reatividade química. Como o potencial de ionização da acetona é maior do que o da acetofenona, não ocorreu transferência de carga, e também não observou-se transferência de deutério da acetona para o íon molecular de acetofenona (fig. 5.12). Isto comprovou que a transferência de hidrogênio não ocorria. Na outra direção restava comprovar que o íon de acetofenona era capaz de transferir um próton. Foi procurada uma substância

que possuísse potencial de ionização maior do que a acetofenona (para evitar-se transferência de carga) e com afinidade protônica também maior (de forma que competisse eficientemente com a acetofenona neutra na captura do próton). O melhor reagente encontrado foi a benzofenona (massa molecular de 180 uma). O resultado do experimento em que isolou-se o íon molecular de metil-d₃-acetofenona em presença da benzofenona neutra (fig. 5.13) mostrou o aparecimento do íon de benzofenona protonada (m/z 183) e de benzofenona deuterada (m/z 184), conforme seria esperado se o íon de acetofenona transferisse próton. Entretanto este experimento não foi totalmente conclusivo por duas razões: apesar de ser maior o potencial de ionização da benzofenona, houve transferência de carga, surgindo grande quantidade do íon molecular de benzofenona, que conforme verificou-se experimentalmente, também reage com benzofenona neutra formando um íon de massa $M+1$; apesar de praticamente não detectar-se nada do íon $M+1$ e $M+2$ da acetofenona no experimento é difícil ter absoluta certeza de que o íon de benzofenona+próton/benzofenona+deutério não é produzido por transferência do próton de um íon de acetofenona+proton/acetofenona+deutério.

Figura 5.1 – Relação de intensidades de íons de massa 105 e 121 após consumo total do íon molecular (~ 2 s após formação), em função da energia eletrônica usada na ionização, com $p=7,7 \cdot 10^{-8}$ torr.

Figura 5.2 – Cinética do íon isolado de m/z 120, correspondente a forma enólica do cátion radical de acetofenona, obtido por fragmentação e rearranjo do íon molecular de butirofenona. Filamento de emissão no modo contínuo (com emissão de radiação IV).

Figura 5.3 – Cinética de reação do íon molecular de metil-d₃-acetofenona, sem exposição à radiação infravermelha, com p=1.3 e-7 torr.

Figura 5.4 – Cinética de reação do íon molecular de metil- d_3 -acetofenona, sem exposição à radiação infravermelha, com $p=7.2 \times 10^{-8}$ torr.

Figura 5.5 – Cinética de reação do íon molecular de metil- d_3 -acetofenona, com exposição à radiação infravermelha emitida por filamento de tungstênio.

Figura 5.6 – Cinética de reação e dissociação de 3',5'-d₂-acetofenona, na pressão de $8,4 \cdot 10^{-8}$ torr, com filamento de ionização operando em modo contínuo, energia eletrônica de 30 eV.

Figura 5.7 – Gráfico mostrando outros íons, para a mesma experiência mostrada na figura 5.6.

Figura 5.8 – Cinética de reação e dissociação de metil- d_3 -3',5'- d_2 -acetofenona, na pressão de $8 \cdot 10^{-8}$ torr, com filamento de emissão de elétrons operado no modo contínuo, com energia eletrônica de 30 eV.

Figura 5.9 - Gráficos mostrando a relação de intensidade de íons, referentes a experiências apresentadas na figura 11. As linhas contínuas mostram as relações de intensidade esperadas quando só considera-se contribuição de ^{13}C .

Figura 5.10 - Cinética de dissociação/reacção do íon molecular $(C_6H_3F_2COCH_3)^+$, na pressão de $6,0 \cdot 10^{-8}$ torr, produzido com energia eletrônica de 30 eV.

Figura 5.11 - Cinética de dissociação/reacção do íon molecular $(C_6H_5COCF_3)^+$, na pressão de $6,8 \cdot 10^{-8}$ torr, produzido com energia eletrônica de 40 eV.

Fig. 5.12 - Cinética de dissociação/reacção do íon molecular de acetofenona/
hexadeuteroacetona (1.5×10^{-7} torr/ 2.72×10^{-7} torr), 9.3 eV

Figura 5.13- Cinética de reação do íon molecular de metil-d3-acetofenona com benzofenona, $p_{\text{total}}=1.25\text{e-}7$ torr, $p_{\text{benzofenona}}=6.5\text{e-}8$ torr, 20eV

5.3 - Resultados de Cálculos Teóricos

Os dados experimentais obtidos são suficientes para demonstrar que ocorre um processo de isomerização do íon molecular de acetofenona, dependente da energia cinética dos elétrons utilizada na ionização. Estes dados também indicaram que este processo de isomerização de alguma forma envolve tanto os átomos de hidrogênio ligados ao anel aromático quanto aqueles ligados ao grupo metila da acetofenona. Entretanto, a única forma pela qual poderíamos conhecer com mais detalhes o mecanismo desta isomerização, incluindo-se determinação de espécies intermediárias e estados de transição, é através de cálculos teóricos de estruturas e energias de tais estruturas. A figura 5.15 mostra uma série de diferentes isômeros que poderiam de alguma forma estarem envolvidos no processo de tautomerização do íon molecular de acetofenona.

O cálculo destas diversas estruturas e energias foi feito em diversos níveis ao longo do desenvolvimento do estudo teórico. Para encontrar-se estruturas de partida foi utilizado o método *ab-initio* Hartree-Fock, utilizando-se base 6-31G(d,p). Deste método, entretanto, não se espera precisão boa para os valores de energia obtidos. Para que pudesse ser feito um estudo mais preciso e consistente da superfície de energia de potencial que envolve todas as estruturas estáveis e estados de transição de interesse foi necessário encontrar um outro método teórico capaz de calcular não só as estruturas estáveis quanto de resolver também o problema de calcular-se de forma eficiente as estruturas e as energia dos estados de transição. Escolheu com base nisto um método de Funcional de Densidade, que tem tipicamente para os resultados de energia custo computacional da mesma ordem que um cálculo Hartree-Fock, mas com erros esperados menores do que aqueles obtidos para cálculos MP2. Os cálculos de frequência obtidos por este método tem muito boa confiabilidade, sendo o fator de correção usado neste caso de 0,98 para a energia de ponto zero.

Os resultados deste cálculo através do método de Funcional de Densidade B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p), apresentados na tabela 5.2 e esquematicamente na figura 5.14, mostram que os intermediários de reação (estruturas # 2, #3, e #4) tem energias da mesma magnitude do que aquela obtida

aqui para a energia de dissociação. Entretanto os vários estados de transição que foram estudados tem energia maior do que a energia de dissociação. Cabe ressaltar que o cálculo destes estados de transição é a parte mais difícil de um estudo teórico deste tipo, já que ele tem que ser iniciado com boas estimativas iniciais da estrutura do estado de transição. Em alguns casos estas estimativas iniciais dependem de uma varredura de uma região da superfície de energia potencial do sistema em coordenadas relevantes para a reação. Frequentemente também é necessário, antes de iniciar os cálculos que levam a estrutura, determinar-se as constantes de força do sistema. Esta determinação das constantes de força equivalem, do ponto de vista de custo computacional, a um cálculo de freqüências. Após a determinação da estrutura do estado de transição, um cálculo de freqüências tem de ser feito, com constantes de força agora obtidas com a estrutura otimizada. Este cálculo de freqüências tem duas finalidades: determinação da energia de ponto zero do sistema e verificação da existência de uma freqüência imaginária. A última etapa do cálculo consiste em verificar se o estado de transição encontrado é realmente o desejado, ou seja, que realmente é o estado de transição que conecta os reagentes aos produtos de interesse. Já encontramos casos em que o suposto estado de transição simplesmente conectava duas conformações diferentes de uma mesma estrutura. Esta verificação pode ser feita através de uma observação cuidadosa de como os átomos da molécula movem-se na coordenada normal que tem freqüência imaginária. Se esta verificação não é conclusiva, é necessário proceder um cálculo no qual varia-se de forma discreta a estrutura da molécula (ou íon) ao longo da coordenada de reação (aquela que tem freqüência imaginária). Se a estrutura do estado de transição é a correta, obtêm-se uma série de estruturas que começam pelo reagente, passam pelo estado de transição calculado, e chegam ao produto desejado.

Apesar das dificuldades de determinar-se qual a precisão das energias relativas obtidas, o esquema geral obtido fornece uma boa idéia a respeito de possíveis mecanismo da reação. A transferência direta 1,3 de hidrogênio do grupo metila para o oxigênio, através do estado de transição **TS1/5**, não é

energeticamente o caminho mais favorável, se comparada a energia do processo de dissociação. O estado de transição de menor energia obtida é aquele que envolve a transferência 1,4 de um hidrogênio do anel aromático para o oxigênio, formando o íon distônico **8**. A forma enólica da acetofenona poderia então ser formada através de um segundo passo, com a passagem de um hidrogênio do grupo metila para o anel aromático, através do estado de transição **TS5/8**. Neste mecanismo estariam envolvidos tanto os átomos de hidrogênios ligados ao grupo metila quanto aqueles ligados ao anel aromático. Um íon com energia suficiente para passar pelo estado de transição **TS5/8** também seria capaz de passar, após a formação da estrutura **5**, pelo estado de transição **TS2/5**. A partir deste ponto, uma aleatorização dos hidrogênios ligados ao anel aromático seria fácil de ocorrer, através de um mecanismo do tipo 'ring-walk'. Apesar de neste caso não ter sido feito o cálculo para este processo, sabe-se que para o caso do benzeno protonado a barreira para este tipo de isomerização é da ordem de $34,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (GLUKHOVTSEV, PROSS et al., 1995). Este tipo de mecanismo seria então capaz de explicar a participação de átomos de hidrogênios ligados em posições *meta*, conforme foi determinado através de experimentos com espécies deuteradas nesta posição.

Um trabalho publicado quase que simultaneamente aquele no qual mostramos nossos resultados para acetofenona corrobora o mecanismo que propomos aqui da isomerização se dar por duas transferências de hidrogênio consecutivas 1,4 (CHAMOT-ROOKE, REST et al., 2000); (SENA & RIVEROS, 2000). Neste caso, os autores tratam da reação inversa de isomerização, ou seja, da isomerização eno-cetona, que ocorreria antes do processo de dissociação pela perda de radical metila da estrutura enólica. Também menciona-se neste trabalho que o processo de isomerização ceto-enol unimolecular através de uma transferência 1,3 de átomo de hidrogênio é energeticamente pouco favorável, de acordo com nossos cálculos. Entretanto, demonstram experimentalmente que um processo deste tipo pode ocorrer através de um mecanismo de catálise por moléculas de acetona. Obviamente este interessante resultado em nada compromete nossas conclusões, já

que a formação de complexos íon de acetofenona/acetona neutra muda completamente a superfície de energia de potencial da reação.

Pela superfície de energia potencial obtida dos cálculos é de se esperar que o processo de isomerização do íon molecular de acetofenona durante o processo de isomerização seja, tanto por fatores energéticos quanto entrópicos, menos favorável que o processo de dissociação direto, no qual há a eliminação de um radical metila. De fato ele é menos favorável, já que após a ionização sempre observa-se a predominância do cátion benzoíla em relação ao íon molecular, e da população de íons moleculares formados, apenas uma fração é produto de isomerização.

Estrutura #	E.E.(Hartree) B3LYP/6-31G(d,p)	E.E.(Hartree) B3LYP/6-31+G(d,p)// B3LYP/6-31G(d,p)	E.E.(kJ/mol) B3LYP/6-31+G(d,p)// B3LYP/6-31G(d,p)	ZPE corr. (kJ/mol) fator = 0,98	E.E.+ZPE Corr., relativa, kJ/mol
Ceto 1	-384,5890059	-384,596351	-1009757,62	350,022484	0
Enol 5	-384,600059	-384,608830	-1009790,39	355,131126	-28
Distônico 8	-384,569538	-384,577506	-1009708,14	353,89662	53
Intermediário1 2	-384,550288	-384,558565	-1009658,42	346,180786	95
Tscetoenol(1,5) TS1/5	-384,529529	-384,537437	-1009602,94	339,786874	144
Tscetoint1(1,2) TS1/2	-384,514366	-384,522868	-1009564,69	335,322386	178
Benzoil 6	-344,698624	-344,704595	-905021,83	255,548622	-----
Metila 7	-39,842880	-39,847331	-104619,16	76,560344	-----
Benzoil+Metila (6+7)	-384,541504	-384,551926	-1009640,99	-----	98
Intermediário2 4	-384,547717	-384,555759	-1009651,05	347,333364	104
Intermediário3 3	-384,549741	-384,558506	-1009658,26	345,423638	95
Tscetoint2(1,4) TS1/4	-384,497122	-384,506272	-1009521,12	332,485384	219
TScetodist(1,8) TS1/8	-384,5416001	-384,548701	-1009632	335	110
TSenoldist(5,8) TS5/8	-384,5358977	-384,544211	-1009621	340	127
Tsdistenol(2,5) TS2/5	-384,4227959	-384,543617	-1009619	338	127
Cetona neutra 1N	-384,9081567	-384,923929	-1010618	355	-855 (PE= 8.85eV)
Enol neutro 2N	-384,881017	-384,898791	-1010552	356	-788 (PE=9.16eV)

Tabela 5.1 – Resultados de cálculos *ab-initio*, obtidos com o programa Gaussian 94.

Figura 5.14 – Superfície de energia potencial calculada por método DFT do íon molecular de acetofenona e outros isômeros e estados de transição importantes no processo de tautomerização ceto-enol.

Figura 5.15 – Esquema do mecanismo de tautomerização do íon molecular de acetofenona, com as diversas estruturas e estados de transição envolvidos.

5.4 - Referências

CAREY, F. A., SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms.** New York: Plenum Press, 1990.

CHAMOT-ROOKE, J., VAN DER REST, G., MOURGUES, P., AUDIER, H.E Two different pathways for unimolecular and for catalyzed keto-enol isomerization of ionized acetophenone. *Int J Mass Spectrom* v.196 p385-392 2000.

FORESMAN J. B.; FRISCH, A. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods.** 2.ed. Ed.,Pittsburgh: Gaussina, Inc, 1993.

GLUKHOVTSEV, M. N., PROSS, A., NICOLAIDES, A., RADOM, L. Is the most stable gas-phase isomer of the benzenium cation a face-protonated pi-complex? *J. Chem., Soc. Chem. Commun.* v.22 p.2347-2348 1995.

RAPPOPORT, Z. **The Chemistry of Enols.** New York: John Wiley & Sons, 1990.

SENA, M., RIVEROS, J. M. Ring-hydrogen participation in the keto-enol isomerization of the acetophenone radical cation *Chem.Eur.J.* v.6 p.785-793 2000.

TURECEK, F. 1-Phenylethenol: the enol form of acetophenone. Preparation, ionization, ionization energy and the heat of formation in the gas phase *Tetrahedron Letters* v.27 p.4219-4222 1986.

CAPÍTULO 6

DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA DOS ÍONS MOLECULARES DE *p*-CIMENO E CUMENO

6.1 - Introdução

Nas simulações feitas das cinéticas de dissociação induzida por radiação infravermelha de filamento frequentemente é observado um tempo de indução para o início do processo. Isto deve-se ao fato de que nas simulações os íons estão inicialmente na temperatura ambiente (da ordem de 298 K), e começam a aquecer-se apenas após serem aprisionados e passarem a receber a radiação. Experimentalmente este efeito nunca foi observado, e isto foi atribuído ao método de ionização. Como a energia depositada no processo de impacto de elétrons não é bem conhecida é possível que os íons sejam formados com algum excesso de energia interna, diminuindo-se assim o tempo de indução do processo de dissociação. Além disso o pulso de elétrons usado para ionização é relativamente longo (da ordem de 200 ms), de forma que quando inicia-se a cinética uma fração dos íons já teve algum tempo para entrar num estado estacionário, numa temperatura acima daquela em que estavam as moléculas neutras. Uma possível maneira de formar-se íons com energia interna mais bem caracterizada é a fotoionização. Como dispomos de um laser Nd-YAG, capaz de produzir radiação no ultravioleta a 266 nm buscamos uma molécula que reunisse as seguintes características: a) uma banda de absorção no ultravioleta com intensidade razoável em 266 nm; b) energia de ionização menor do que 9.32 eV, que corresponde a energia de dois fótons com comprimento de onda de 266 nm; c) íon molecular com um caminho de dissociação cuja energia seja de no máximo 1 eV; d) íon molecular pouco reativo com o neutro precursor. A molécula de *p*-

cimeno foi a que melhor encaixou-se nestas características, já que sua energia de ionização é de 8,29 eV (HOWELL, GONÇALVES et al., 1984), tem uma banda de absorção no ultravioleta, com máximo em 279 nm e absorbância em 266 de cerca de 80% daquela no máximo da banda. O espectro de massa a 70 eV (STEIN, 2000) também indica que a perda de um grupo metila do íon molecular é uma fragmentação bastante favorável, já que o íon com m/z 119 é o pico base, e o íon molecular tem intensidade de apenas 23% do pico base. Além disso esta é uma substância natural importante, já que está presente em grande quantidade no óleo de pinho, chegando a compor 20% deste produto. Entretanto, pouco é conhecido a respeito do íon molecular do *p*-cimeno também, não se sabendo, por exemplo, quais as energias de aparecimento de nenhum de seus vários fragmentos.

6.2 - Métodos e Experimentos

O tipo de processo de fotoionização que utilizamos para o estudo do íon molecular de *p*-cimeno denomina-se REMPI (‘Resonance Enhanced Multiphoton Ionization’), e baseia-se na absorção simultânea de dois ou mais fótons de uma fonte com potência instantânea alta por uma molécula que tem uma transição eletrônica em ressonância com os fótons. A seção de choque para o processo multifotônico é muito maior neste caso do que aquela que ocorre através de um estado intermediário virtual. Observou-se ser este um processo extremamente eficiente de ionização para o caso do *p*-cimeno, produzindo-se um espectro com relação sinal-ruído consideravelmente melhor do que o observado para a ionização por impacto de elétrons. Além disso este processo de ionização produziu apenas o íon molecular, e praticamente nenhuma fragmentação. Do ponto de vista experimental isto tudo é bastante favorável, já que não é necessário no início do experimento utilizar-se, como é típico, vários pulsos de ejeção para isolar-se o íon molecular. E ao contrário do que ocorre com o processo por impacto de elétrons, a ionização ocorre em um intervalo de tempo muito curto.

Assim é possível iniciar-se a cinética cerca de 40 ms após a ionização, de forma que existindo um tempo de indução do processo de dissociação ele poderia ser observado.

Foram realizados estudos cinéticos bastante detalhados através do método experimental descrito para o caso do *p*-cimeno, para o qual a principal reação observada é a perda de um radical metila (fig 6.10). Em cada uma das cinéticas foi feito um número bastante razoável de medidas, com o intuito de verificar-se a existência de desvios em relação a uma curva cinética de primeira ordem. Os resultados obtidos, como no exemplo apresentado na figura 6.2, não permitiram observar a existência de nenhum tempo de indução. Isto é uma clara indicação de que o processo de ionização ainda depositou quantidade razoável de energia interna nos íons. Esta afirmação é razoável quando considera-se que a diferença entre a energia de dois fótons a 266 nm e a energia de ionização do íon é de cerca de 1,06 eV (~ 100 kJ/mol). O fato de que neste processo de fotoionização quase não observam-se fragmentos do íon molecular serve para colocar como limite inferior para as energias de aparecimento dos fragmentos o valor de 100 kJ/mol.

Uma possível forma de depositar-se menos energia durante o processo de ionização seria o uso de fótons com menos energia. Devido ao fato de ser relativamente larga a banda de absorção do *p*-cimeno, e de dispor-se de um laser de corante sintonizável, foi possível realizar-se um experimento deste tipo. Utilizando-se fótons com comprimento de onda correspondente de 280 nm, no lugar de 266 nm, o excesso de energia máximo que poderia ser depositado (ainda considerando que o *p*-cimeno tem energia de ionização de 8,29) seria de 0,56 eV, ao invés dos 1,06 eV que poderiam ser depositados no caso do uso de fótons a 266 nm.

O arranjo experimental montado (figura 6.1) consiste basicamente de um sistema de laser de corante, sintonizado para emissão a 560 nm, bombeado por um laser de Nd:YAG, emitindo em 532 nm. A luz emitida pelo laser de corante entra num cristal KDP, não-linear, que dobra a energia dos fótons, gerando luz com $\lambda=280$ nm. Este cristal é montado em um sistema denominado 'Autotracker', que conta com um servo-mecanismo que ajusta a posição do cristal. Isto é necessário porque o

funcionamento correto do cristal como dobrador depende da incidência do feixe do laser no ângulo correto. Assim variações de temperatura, e consequentemente de posição do cristal, podem fazê-lo parar de operar. O sistema 'Autotracker' compensa tais variações, corrigindo a posição do cristal continuamente. A luz que sai do 'Autotracker' consiste de uma mistura daquela original, utilizada para excitar o cristal, com a luz com fótons com o dobro da energia. Para que apenas a luz dobrada, e não aquela que originalmente foi utilizada para 'bombear' o cristal do 'Autotracker' atinja a cela do espectrômetro é utilizado um dispositivo denominado 'separador de feixe'. Este dispositivo ótico é constituído de um conjunto de prismas com posição ajustável, de forma que facilmente pode-se selecionar o comprimento de onda que vai ser transmitido.

Cinéticas de dissociação, como a apresentada na figura 6.3, mostram que o decaimento do íon molecular ao longo do tempo ajusta-se bem a uma curva exponencial. Não observa-se novamente a existência de nenhum tipo de 'tempo de indução' para o processo de dissociação, mesmo tendo sido feito a medida da curva cinética com um grande número de pontos nos primeiros 5 segundos da reação. Este comportamento ainda indica que o íon foi formado já relativamente 'quente', e que provavelmente a quantidade de energia interna depositada está próxima dos cerca de 0,56 eV calculados. Apesar de que com esta energia o processo de ionização ainda ocorre, o mesmo não é tão eficiente quanto no caso no qual utilizou-se luz com $\lambda=266$ nm. Cada espectro neste caso foi obtido aqui através da média de 50 aquisições para que a relação sinal ruído fosse razoável, enquanto que no caso com $\lambda=266$ nm cerca de 2 ou 3 aquisições já eram suficientes para obtenção de excelente relação sinal ruído. Este grande número de aquisições necessárias em conjunto com o fato de ser relativamente lenta a reação de dissociação para este íon tornaram inviável a realização de uma série de cinéticas de dissociação em função da temperatura do filamento de íons moleculares formados por REMPI a 280 nm.

Observamos que há também uma reação secundária que forma um íon com m/z 133. Para entender-se melhor a origem deste íon foi feito um experimento onde ionizou-se o *p*-cimeno por impacto de elétrons, e isolou-se o fragmento com relação

massa/carga 119 uma (fig 6.4). Este experimento foi feito a uma pressão relativamente elevada, e com o filamento de tungstênio (usado como fonte de radiação) desligado. Observamos assim que o íon isolado reage com o seu precursor neutro, formando o mesmo íon (m/z 133 uma) que estávamos observando no experimento anterior (fig 6.2). A reação responsável corresponde a uma abstração de hidreto (fig. 6.8), que gera um carbocátion terciário (mais estável), neutralizando um carbocátion secundário (menos estável). O íon de relação massa/carga 134 que também aparece no espectro apresenta uma intensidade relativa correspondente ao íon de m/z 133 com um ^{13}C . O tipo de reação secundária que estamos observando tem influência desprezível sobre as medidas de constante de dissociação que estamos realizando, já que ela não influencia a velocidade de desaparecimento do íon molecular. O fato de ser formado outro íon com massa nominal de 134 u.m.a. na figura 6.4 tem também pouca influência em uma cinética na qual a quantidade do íon m/z 133 é pequena, mas desejando-se maior confiabilidade nos dados basta subtrair-se da intensidade medida para o íon de 134 amu 13 % do valor médio para o íon de 133 amu.

Estas experiências em função da temperatura do filamento de tungstênio foram realizadas utilizando-se impacto de elétrons (fig. 6.5) e REMPI com luz com $\lambda=266$ nm (fig. 6.6). Para os dois casos obteve-se praticamente a mesma energia de ativação, indicando que para o processo de dissociação aqui estudado existe pouca dependência entre a forma como o íon é preparado e o seu comportamento ao longo da dissociação. Isto deve ocorrer porque a energia interna depositada no íon nos dois casos é semelhante, e o íon se equilibra com a temperatura estabelecida pelo filamento rapidamente.

Também foi realizada uma série de experimentos de dissociação em função da temperatura do filamento de tungstênio com o íon molecular de cumeno, representada na equação da figura 6.9. Nesta série de experimentos os íons foram gerados por impacto de elétrons, já que neste caso não é eficiente o processo REMPI. Com os resultados (figura 6.10) obteve-se uma energia de ativação de 95 ± 2 kJ mol⁻¹, ligeiramente superior àquela que foi obtida para o íon molecular de *p*-cimeno. Para

este estudo foram também observadas as reações de transferência de hidreto que ocorriam para o íon molecular de *p*-cimeno, com a formação do íon M-1. Mas da mesma forma que para o caso do *p*-cimeno, é uma reação consecutiva à formação do fragmento de dissociação. Desta forma esta reação não compromete a determinação das constantes de velocidade de dissociação.

Figura 6.1 - Esquema do arranjo óptico utilizado para obtenção da radiação com $\lambda=280\text{ nm}$ a partir do laser de Nd:YAG com emissão em $\lambda=1.064\text{ nm}$.

Figura 6.2 - Cinética de dissociação do íon molecular de *p*-cimeno. A amostra foi introduzida através da válvula pulsada, e a ionização foi do tipo REMPI, utilizando-se radiação com comprimento de onda de 266 nm de laser pulsado. O filamento de tungstênio foi operado com potência de 12 W.

Figura 6.3 - Cinética de dissociação induzida por radiação térmica do íon molecular de *p*-cimeno, gerado através de ionização multifotônica a 280 nm. A curva de decaimento segue a equação $I=0.964*\exp(-0,045 *t)$

Figura 6.4 - Cinética da reação entre o íon fragmento do *p*-cimeno $C_9H_{11}^+$ com seu precursor neutro. O íon foi gerado por impacto de elétrons, com energia eletrônica de 14,5 eV, e o experimento foi realizado a uma pressão de $9,5 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Figura 6.5 – Constante de velocidade de dissociação do íon molecular de *p*-cimeno em função da temperatura de radiação do filamento de tungstênio. Os íons foram produzidos através de impacto de elétrons, com energia eletrônica de 10,7 eV, e o *p*-cimeno introduzido através de válvula pulsada.

Figura 6.6 - Constante de velocidade de dissociação do íon molecular de *p*-cimeno em função da temperatura de radiação do filamento de tungstênio. íons produzidos por REMPI com laser emitindo em 266 nm, e amostra introduzida através de válvula pulsada.

Figura 6.7 - Resultado obtido a partir de Simulação por Equação Mestre, que utilizou frequências e intensidade vibracionais obtidas por método B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p). Cada valor de energia de ativação apresentado foi obtido através de 3 simulações, cada uma com a fonte de radiação numa temperatura diferente, e com a energia crítica de dissociação selecionada conforme apresentado no gráfico.

Estrutura	E.E.(kJ/mol) B3LYP/6-31G(d,p)// B3LYP/6-31+G(d,p)	ZPE corr. (kJ/mol) fator corr=0,98	Energia total relativa (kJ/mol)
<i>p</i> -cimeno, 1	-1021964,909	542,584938	0
fragmento A	-917206,3791	443,654232	---
fragmento B	-916921,2336	435,407728	---
radical metila, C	-104619,158	76,560344	---
(A+C)	---	---	117
(B+C)	---	---	394

Tabela 6.1 - Resultados de cálculos ab-initio para o íon molecular e fragmentos do *p*-cimeno, feitos utilizando-se o conjunto de programas Gaussian94.

Figura 6.10 - Mecanismo de dissociação e reação propostos a partir dos dados experimentais e teóricos obtidos para o *p*-cimeno.

Figura 6.9 - Reação de dissociação do íon molecular de cumeno.

Figura 6.8 – Constante de velocidade de dissociação do íon molecular de cumeno em função da temperatura de radiação do filamento de tungstênio. Os íons foram produzidos através de impacto de elétrons com energia eletrônica de 10,6 eV, e a amostra foi introduzida por válvula pulsada.

6.3 - Discussão e Conclusão

Uma série de simulações do processo de dissociação do íon molecular de *p*-cimeno foi feita, variando-se a energia de dissociação do íon e o fator de ajuste da radiação vinda do filamento até encontrar-se melhor concordância com os dados experimentais. Para estas simulações foram utilizados valores de frequências vibracionais e intensidades integradas de banda obtidas pelo método B3LYP/6-

31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p). Na figura 6.7 mostra-se como a energia de ativação do íon depende da energia crítica de dissociação atribuída ao íon. Com a equação da reta ajustada a estes pontos obtidos por simulação é possível chegar-se ao valor de energia crítica de dissociação de 134 kJ mol^{-1} . A comparação deste valor com os 117 kJ mol^{-1} calculado pelo método B3LYP indica que a exatidão deste número experimental deve ser bastante razoável. Cálculos similares foram feitos para o caso do íon molecular do cumeno, e neste caso obteve-se uma energia de dissociação de 163 kJ mol^{-1} . Para este íon existem alguns dados experimentais publicados de potencial de ionização e de energia de aparecimento do fragmento resultante da perda do radical metila (HOWE & WILLIAMS, 1969; McLOUGHLIN, MORRISON & TRAEGER, 1979), que permitem estimar que a energia de dissociação está entre 124 kJ mol^{-1} e 186 kJ mol^{-1} . Está portanto o resultado experimental aqui relatado coerente com aqueles obtidos por outros métodos.

6.4 - Referências

HOWE, I., WILLIAMS, D. H. Calculation and qualitative predictions of mass spectra. Mono- and paradisubstituted benzenes *J. Am. Chem. Soc.* v.91 p.7137 1969.

HOWELL, J.O.; GONCALVES, J.M.; AMATORE, C.; KLASINC, L.; WIGHTMAN, R.M.; KOCHI, J.K. 'Electron transfer from aromatic hydrocarbons and their p-complexes with metals. Comparison of the standard oxidation potentials and vertical ionization potentials' *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3968 (1984). Apud: STEIN, S. E. IR and Mass Spectra. In: MALLARD, W. G., LINSTROM, P. J. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2000. [Online]. Available: [http:// webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov) [May 11, 2000].

McLOUGHLIN, R. G., MORRISON, J. D., TRAEGER, J. C. Photoionization of the C-1 - C-4 monosubstituted alkyl benzenes: Thermochemistry of $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ and $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ formation *Org. Mass Spectrom.* v.14 p.104 1979.

STEIN, S. E. IR and Mass Spectra. In: MALLARD, W. G., LINSTROM, P. J. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2000. [Online]. Available: [http:// webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov) [May 11, 2000].

CAPÍTULO 7

DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO TÉRMICA DOS ÍONS MOLECULARES DE n-BUTILBENZENO E DE BROMETO DE ALILA

7.1 - Introdução

Para que a termoquímica de um determinado íon seja estudada pelo processo de dissociação unimolecular induzida por radiação térmica uma série de requisitos devem ser atendidos. No tipo de espectrômetro de massas por Transformada de Fourier que temos disponível as moléculas neutras a serem ionizadas devem estar, pelo menos durante a etapa de ionização, presentes na mesma região onde os íons serão aprisionados. Por esta razão a reatividade entre o íon molecular ou fragmentos iônicos com o precursor neutro não deve ser muito elevada, já que isto pode introduzir complicações na determinação das constantes de velocidades da dissociação. A energia de dissociação do íon, e o seu espectro no infravermelho também são aspectos importantes nestes tipos de estudo, já que determinam a constante de velocidade da dissociação. Estes fatores todos estão inter-relacionados, já que reações secundárias são complicadores maiores quando o processo de dissociação é mais lento.

Neste capítulo mostramos dois casos de dissociação onde devido a dificuldades do tipo aqui citadas estudos quantitativos confiáveis da dissociação não puderam ser feitos. Mesmo assim informação interessante sobre estes íons puderam ser obtidas, e a extensão do estudo para aspectos mais quantitativos depende apenas de ter-se a disposição instrumentação mais adequada, como um espectrômetro de massas por Transformada de Fourier com fonte de ionização externa.

7.2 - Dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno

A fragmentação de mais baixa energia para o caso do n-butilbenzeno é a mostrada na equação (1):

Os dados disponíveis para este íon fornecem valores de energia de dissociação para o processo que variam entre 1,05 e 1,62 eV (MCLOUGHLIN, MORRISON & TRAEGER, 1979; LIAS & AUSLOOS, 1978; PRICE, BRASFORD et al., 1959; WATANABE, 1957; NAGY-FELSOBUKI & PEEL, 1979), de forma que este é um caso onde seria interessante tentar determinar o valor correto de energia de dissociação. Observamos, entretanto, alguns problemas experimentais com este estudo. O íon molecular fragmenta-se formando, além do íon resultante do caminho de dissociação de mais baixa energia, os íons de relação massa/carga 119 ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3^+$), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2^+$) e 91 ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)^+$). Estes íons aparecem principalmente quando utiliza-se potência acima de 8 W no filamento, e também em tempos mais longos da cinética (fig 7.1). Ao seguir-se a cinética de dissociação observa-se o desaparecimento do íon molecular, e simultaneamente o surgimento dos produtos de relação massa carga 91 e 92. Observando-se o comportamento da curva de aparecimento destes dois íons (fig. 7.2), pode-se a princípio supor que se trata de um processo de dissociação consecutiva, onde primeiro forma-se um íon com estrutura similar a do íon molecular de tolueno, que depois dissocia-se formando um íon de relação massa/carga 91, com estrutura que poderia ser a de um íon tropílio.

Figura 7.1 - Espectro final obtido 22 s após isolamento do íon molecular de n-butylbenzeno (m/z 134), com filamento emitindo ~9 W de potência.

Figura 7.2 - Detalhe da cinética de dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno, mostrando a dissociação do fragmento $C_7H_8^+$ (m/z 92) formando $C_7H_7^+$ (m/z 91).

7.3 - Íon molecular de tolueno

A razão para o estudo da dissociação do íon molecular de tolueno foi uma tentativa de compreender a observação do aparecimento do íon com relação massa/carga 91 no processo de dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno. Uma das possibilidades levantadas é que este íon formaria-se num mecanismo consecutivo de dissociações, sendo que primeiro formaria-se o íon de relação massa/carga 92, com estrutura igual aquela do íon molecular de tolueno, e então esta estrutura novamente dissociaria-se, formando o íon com relação massa/carga 91, cuja estrutura poderia ser a de um íon tropílio. Comparando-se assim a dissociação do íon molecular de tolueno com a dissociação do íon de relação massa/carga 92 gerado a partir do n-butilbenzeno

seria possível compreender-se melhor o processo geral de dissociação no caso deste último íon.

O gráfico 7.3 mostra o espectro do tolueno, onde isolou-se o íon molecular, com detecção a 700 ms, e o gráfico 7.4 mostra o espectro após 14.000 ms. Nos dois casos a isolamento foi feita a 550 ms. Observa-se que no caso da detecção a 14.000 ms apenas uma pequena quantidade (cerca de 10 %) do íon molecular dissocia-se formando o fragmento de relação massa/carga 91, enquanto que em todos os estudos feitos com o n-butilbenzeno sempre observa-se uma velocidade de formação deste íon bem mais elevada. Existem duas possíveis explicações para esta diferença: ou o íon formado no caso do n-butilbenzeno já está com alta quantidade de energia interna, facilitando sua dissociação, ou a estrutura do fragmento formado a partir da dissociação do n-butilbenzeno é diferente daquela do íon molecular do tolueno. Existem indicações de que de fato o fragmento do n-butilbenzeno com relação massa/carga 92 formado no processo de impacto de elétrons tem a estrutura de 5-metileno-1,3-ciclohexadieno (figura 7.5) (DUNBAR & KLEIN, 1977), sendo assim possível que esta estrutura seja também formada no processo de dissociação por radiação térmica do íon molecular de n-butilbenzeno.

File: MS971101.A07 Spec: 1/1 Scans: 20 Acquired: 11/01/97 15:37:27
Memo: Tolu., 3.0e-8torr, 9.4eV, fil. puls, fil. IR 10W, det. 700ms Scale: 43.0556

Figura 7.3 - Espectro do inicial tolueno, com detecção em 700 ms, e potência do filamento de tungstênio de 10W.

File: MS971101.A06 Spec: 1/1 Scans: 100 Acquired: 11/01/97 15:12:18
Memo: Tolueno, 3.0e-8torr, 9.4eV, fil. pulsado, fil. IR 10W Scale: 27.7599

Figura 7.4 - Espectro do final tolueno, com detecção em 14 s, e potência do filamento de tungstênio de 10W

Figura 7.5 - Esquema mostrando as diferentes estruturas dos íons $C_7H_8^+$ geradas a partir do tolueno e a partir do n-butilbenzeno. Os dados experimentais revelam que $k_1 \gg k_2$. A estrutura apresentada para o íon $C_7H_7^+$ é apenas ilustrativo, já que não sabemos qual é exatamente sua estrutura.

7.4 -Dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno: discussão e conclusões

Sabe-se que a energia de aparecimento do íon $C_7H_7^+$ (m/z 91) é cerca de 0,6V maior do que aquela do íon $C_7H_8^+$ (m/z 92) (CHEN, HAYES & DUNBAR, 1984), sendo este um fato que favorece a idéia de que o processo de formação do íon $C_7H_7^+$ ocorre de forma consecutiva, após a formação do íon $C_7H_8^+$, já que nos experimentos aqui relatados os íons absorvem energia de modo relativamente lento em comparação ao processo de dissociação propriamente dito das espécies que atingiram ou passaram a energia crítica. Assim é pouco provável que um íon de n-butilbenzeno absorva um excesso de 0,6 eV de energia antes de dissociar-se pelo canal de energia mais baixa. A única ressalva neste ponto é que a formação do íon $C_7H_7^+$ envolve a simples clivagem de uma ligação química do íon molecular de n-

butilbenzeno, enquanto que a formação do íon $C_7H_8^{++}$ envolve um mecanismo mais complexo, com um rearranjo da estrutura antes da fragmentação. Desta forma é possível que o processo de fragmentação que gera o íon $C_7H_7^+$ tenha constantes de velocidade microcanônicas maiores do que aquelas que geram o íon $C_7H_8^{++}$ quando a energia interna do íon molecular de n-butilbenzeno está ligeiramente acima daquela necessária para a formação do íon $C_7H_7^+$. Este tipo de possibilidade deve, entretanto, ser testada através de um cálculo RRKM.

O experimento apresentado na figura 6 tenta elucidar melhor a questão da origem do íon $C_7H_7^{++}$ através da isolamento dos fragmentos $C_7H_7^{++}$ e $C_7H_8^{++}$, formados na ionização por impacto de elétrons do n-butilbenzeno. Observou-se aqui um tipo de processo diferente daquele esperado: a formação do íon molecular de n-butilbenzeno, certamente através de transferência de carga para a molécula neutra. Este resultado mostrou a necessidade de realização dos experimentos de dissociação n-butilbenzeno em pressão o mais reduzida possível para eliminar-se este processo secundário de transferência de carga. Entretanto, mesmo com a menor pressão praticável no nosso espectrômetro (da ordem de $1,5 \cdot 10^{-8}$ torr) ainda era observado significativa transferência de carga. Assim foram realizados experimentos onde a amostra foi introduzida na câmara de vácuo com a válvula pulsada. Comparando-se os resultados obtidos com pressão constante (fig. 7.7) e com válvula pulsada (fig. 7.8) fica claro que a aparente dificuldade observada inicialmente de dissociar-se o íon molecular de n-butilbenzeno devia-se ao processo de transferência de carga (eq. 7.2). Quando ajusta-se uma exponencial aos dados experimentais referentes ao íon molecular de n-butilbenzeno na figura 7.7 obtêm-se uma curva exponencial que no limite a tempos longo tende a um valor constante de 0,33. Isto significa que nas condições usadas, esta proporção entre os íon leva a uma velocidade igual para os processos de dissociação e transferência de carga.

A estrutura do íon $\text{C}_7\text{H}_8^{+\bullet}$ para a qual mais facilmente pode-se propor um mecanismo e formação é a de 5-metileno-1,3-ciclohexadieno (figura 7.5), que se formaria a partir de um rearranjo de McLafferty (DUNBAR & KLEIN, 1977). Entretanto, os dados de energia de ionização (tabela 7.1) mostram que realmente é difícil que o íon com esta estrutura (#3, na tabela 7.1) transfira carga para o n-butilbenzeno. Esta transferência de carga é muito mais favorável do íon com estrutura do íon molecular de tolueno (#2) para o n-butilbenzeno. Não pode-se assim esquecer que apesar de o íon formado por impacto de elétrons $\text{C}_7\text{H}_8^{+\bullet}$ provavelmente ter a estrutura inicial #3, nas condições a que este íon está sujeito nos experimentos aqui relatados é possível a ocorrência de um processo de isomerização para a estrutura #2, ainda mais quando considera-se que este íon é cerca de 70 kJ mais estável que aquele com a estrutura #3 (BARTMESS & GRIFFITH, 1990; KLASINC, KOVAC & GUSTEN, 1983; JOHNSTONE & MELLON, 1972; BALLY, HASSELMANN & LOOSEN, 1985).

Assim pode-se propor um mecanismo onde o cátion radical 5-metileno-1,3-ciclohexadieno é a estrutura inicialmente formada no processo de dissociação por absorção de radiação térmica, e que duas reações competem: a de isomerização desta estrutura para a estrutura do íon molecular de tolueno, que logo em seguida pode reagir com uma molécula neutra de n-butilbenzeno e transferir carga, e a sua dissociação consecutiva para formação do íon C_7H_7^+ . Para a comprovação experimental deste mecanismo seria de grande ajuda o uso de instrumentação que permitisse separação do precursor neutro dos íons estudados, como um espectrômetro de massas por Transformada de Fourier com fonte de íons externa, para eliminação completa da reação de transferência de carga.

Estrutura(#)	Energia de Ionização (eV)
n-butilbenzeno (1)	8,68/8,71
Tolueno (2)	8,79/8,89±0,03
5-metileno-1,3-ciclohexadieno (3)	7,9/8,1
3-metileno-1,4-ciclohexadieno (4)	8,6±0,1

Tabela 7.1 – Energias de ionização relatadas na literatura (McLOUGHLIN, MORRISON & TRAEGER, 1979; LIAS & AUSLOOS, 1978; KLASINC, KOVAC & GUSTEN, 1983; JOHNSTONE & MELLON, 1972; BALLY, HASSELMANN & LOOSEN, 1985; BARTMESS, 1982).

Figura 7.6 – Cinética da transferência de carga entre os fragmentos do íon molecular de n-butilbenzeno formados por impacto de elétrons, após isolamento destes íons. Pressão de $2,2 \cdot 10^{-8}$ torr, e filamento de tungstênio emitindo 6,4 W.

Figura 7.7 - Cinética de dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno, a pressão constante de $6 \cdot 10^{-8}$ torr, com filamento de tungstênio emitindo 13,3 W.

Figura 7.8 – Dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno, introduzido na câmara do espectrômetro através de válvula pulsada, com filamento de tungstênio emitindo 7,3 W. Os dados referentes ao íon de m/z 134 ajustam-se à equação $0,33+0,55.\exp(-0,224 \cdot t)$, com t em segundos.

7.5 - Dissociação do íon molecular do brometo de alila

Estudando-se a dissociação do íon molecular de brometo de alila (3-bromopropeno) induzida por radiação do filamento de tungstênio foi observado que a velocidade da dissociação era da mesma ordem de grandeza daquela da reação entre o íon molecular e o precursor neutro, que forma o produto $C_6H_9^+$ (m/z 81). Isto foi observado mesmo para as menores pressões praticáveis no experimento (da ordem de $1,5 \cdot 10^{-8}$ torr), e obviamente tornava difícil qualquer estudo quantitativo da cinética de dissociação. Assim se por um lado diminuindo-se a pressão do brometo de alila diminui também a formação do produto indesejado, ao mesmo tempo diminui a relação sinal/ruído do íon molecular que deseja-se estudar. Este problema experimental é mais grave se lembrarmos que para estes estudos trabalha-se com o filamento de emissão de elétrons com o aquecimento pulsado, o que diminui a eficiência de ionização.

Novamente aqui a solução encontrada para o problema também foi o uso de válvula pulsada de introdução de amostra. Neste modo de operação a válvula é momentaneamente aberta ($\sim 2,5$ ms) durante o início do pulso de formação de íons, de forma que a pressão de brometo de alila no intervalo em que a emissão está ligada é alta. Após o fechamento da válvula a pressão vai progressivamente caindo, de forma que quando o íon molecular já foi isolado a pressão é tão baixa que praticamente para de ocorrer a reação íon-molécula. O gráfico 17 ilustra uma cinética obtida desta forma, onde observa-se que uma quantidade bastante pequena dos íons de m/z 81 e m/z 79 (outro produto que pode aparecer para este sistema) são produzidos.

bralla.org

Figura 7.9 - Cinética de dissociação do íon molecular de brometo de alila, com potência aplicada ao filamento de 7,4 W. A curva de decaimento ajusta-se à equação $0,32 + 0,68\exp(-0,07 t)$.

O íon molecular de brometo de alila apresenta a interessante característica de que ao ser produzido por impacto de elétrons sofre um processo de isomerização (MORGON, GIROLDO et al., 1996). São produzidas duas estruturas, com proporção dependente da energia de ionização usada. O mais abundante participa com cerca de 80 % da população total de íons formados, e sabe-se que ele dissocia-se mais facilmente quando exposto a radiação infravermelha de um laser (GÄUMANN, ZHU et al., 1991), e que também este isômero é o único capaz de reagir formando o íon C_6H_9 . As cinéticas de dissociação por radiação do filamento de tungstênio, como o exemplo mostrado na figura 7.9, estão de acordo com a existência de dois isômeros, sendo um deles não dissociável. Do ajuste exponencial obtido observa-se que 32% dos íons isolados não dissociam-se. Este número aparentemente alto, por ser maior dos que os 20 % anteriormente observados (MORGON, GIROLDO et al., 1996;

GÄUMANN, ZHU et al., 1991), pode ser explicado pelo fato de levar-se cerca de 800 ms para isolar-se o íon molecular em nosso experimento, tempo durante o qual a dissociação está ocorrendo, enriquecendo a proporção do isômero não reativo em relação ao outro.

7.6 – Referências

BALLY, T., HASSELMANN, D., LOOSEN, K. The molecular ion of 5-methylene-1,3-cyclohexadiene - electronic absorption-spectrum and revised enthalpy of formation *Helv. Chim. Acta* v.68 p.345-354 1985.

BARTMESS, J. E. J. A. Gas-phase ion chemistry of 5-methylene-1,3-cyclohexadiene (ortho-isotoluene) and 3-methylene-1,4-cyclohexadiene (para-isotoluene) *Chem. Soc.* v.104 p.335-337 1982.

BARTMESS, J. E., GRIFFITH, S. S. Tautomerization energetics of benzoannelated toluenes *J. Am. Chem. Soc.* v.112 p.2931-2936 1990.

CHEN, J. H., HAYES, J.D., DUNBAR, R. C. Competitive 2-channel photodissociation of normal-butylbenzene ions in the Fourier-transform ion-cyclotron resonance mass-spectrometer *J. Phys. Chem.* v.88 p.4759-4764 1984.

DUNBAR, R., KLEIN, R. Spectroscopy of radical cations - McLafferty rearrangement product in fragmentation of n-butylbenzene and 2-phenylethanol ions *J. Am. Chem. Soc.* v.99 p.3744-3746 1977.

GÄUMANN, T., ZHU, Z., KIDA, M. C., RIVEROS, J. M., Kinetic and spectroscopic characterization of the isomers of the allyl bromide molecular ion *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* v.2, p.372-378 1991.

JOHNSTONE, R. A. W., MELLON, F. A. Electron-impact ionization and appearance potentials *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* v.68 p.1209 1972.

KLASINC, L., KOVAC, B., GUSTEN, H. Photoelectron-spectra of acenes - electronic-structure and substituent effects *Pure Appl. Chem.* v.55 p.289-298 1983.

LIAS, S. G., AUSLOOS, P. J. Ionization energies of organic-compounds by equilibrium measurements *J. Am. Chem. Soc.* v.100 p.6027-6034 1978.

MCLOUGHLIN, R. G., MORRISON, J. K., TRAEGER, J. C. Photo-ionization of the c-1-c-4 monosubstituted alkyl benzenes - thermochemistry of $[C_7H_7]^+$ and $[C_8H_9]^+$ formation *Org. Mass Spectrom.* v.14 p.104-108 1979.

MORGON, N. H., GIROLDO, T., LINNERT, H. V., RIVEROS, J. M., Isomerization of the molecular ion of allyl bromide *J. Phys. Chem.* v.100 p.18048-18056 1996.

NAGY-FELSOBUKI, E., PEEL, J. B. Photoelectron spectroscopic studies of the butylbenzenes *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* v.16 p.397-406 1979.

PRICE, W. C., BRASFORD, R., HARRIS, P. V., RIDLEY, R. G. Ultra-violet spectra and ionization potentials of hydrocarbon molecules *Spectrochim. Acta* v.14 p.45-55 1959.

WATANABE, K. Ionization potentials of some molecules *J. Chem. Phys.* v.26 p.542-547 1957.

CAPÍTULO 8
DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR INDUZIDA POR RADIAÇÃO
TÉRMICA DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS
PARCIALMENTE SOLVATADOS

8.1 - Introdução

O processo de solvatação de moléculas e íons em fase condensada tem influência fundamental sobre a estrutura, reatividade e espectroscopia destas espécies, tornando estas propriedades freqüentemente bastante diferentes daquelas que são intrínsecas. Por propriedades intrínsecas entende-se aquelas que são observadas em fase gasosa, e que para o caso de íons e reações íon-molécula podem ser estudadas pelas várias técnicas de espectrometria de massa disponíveis. Dispõe-se assim de dados que podem ser obtidos de experimentos em dois limites extremos : ausência total de solvente (estudos em fase gasosa) e solvatação completa (estudos em fase líquida). Técnicas experimentais relativamente novas, como por exemplo a Ionização Electrospray, permitem produzir espécies na situação intermediária em relação aos limites mencionados, onde há solvatação parcial de íons em fase gasosa. Assim é possível estudar-se a mudança de propriedades conforme muda de forma discreta o número de moléculas de solvente ligadas a um determinado íon.

Neste capítulo serão descritos estudos de alguns complexos de Rutênio solvatados com solventes orgânicos, com atenção especial a acetona (NICHOLS, SENA et al., 1999). Este trabalho tem como objetivo ajudar na compreensão de uma série de questões atualmente pertinentes a estes tipos de complexos, tais como: a) qual o efeito que pode ser observado no espectro eletrônico dos complexos conforme muda-se o número de moléculas de solvente e o tipo de solvente ligado; b) a dissociação observada do complexos parcialmente solvatados, normalmente com perda de uma molécula de solvente, mas eventualmente com perda de um dos ligantes

do complexo, acontece através de um estado eletronicamente excitado ou após a transferência de energia eletrônica para modos vibracionais? c) como muda a energia de ligação das moléculas de solvente conforme muda o número destas moléculas? d) onde estão ligadas as moléculas de solvente no complexo?

8.2 - Experimentos e Resultados

Aqui relatam-se apenas o resultados que obtivemos de estudos de dissociação dos seguintes íons:

As abreviações dos ligantes correspondem as seguintes estruturas:

(bipy): 2,2'-bipiridina:

(MePyz): N-metilpirazina:

Várias etapas devem ser cumpridas para a determinação da energia de ligação das moléculas de solvente no tipo de complexo aqui estudado. O complexo propriamente dito, incluindo o átomo central de Rutênio e os seus ligantes, foi sintetizado em fase líquida, e foi-nos fornecido pronto na forma de cristais. A determinação das condições experimentais para a formação dos complexos em fase gasosa foi o primeiro passo no trabalho.

Para os estudos aqui descritos foi utilizado um espectrômetro de massas por Transformada de Fourier (fig. 8.9) com fonte de íons externa e magneto supercondutor de 4,7 Tesla (Bruker APEX II, BILLERICA, MA, USA). Utilizou-se

uma fonte de íons electrospray (fig. 8.10), com agulha de aço inoxidável e tubo capilar também de aço inoxidável. O método utilizado para a solvatação consiste na saturação da região entre a agulha e o capilar com vapor do solvente que deseja-se ligar ao complexo (SPENCE, BURNS & POSEY, 1997). Isto é feito borbulhando-se nitrogênio por um frasco com o solvente. Este vapor de solvente estará também com pressão relativamente elevada dentro do tubo capilar e entre este tubo e o skimmer. Ainda não existem dados experimentais que mostrem exatamente como e onde se dá o processo de solvatação dos complexos, mas supõe-se que ele ocorre principalmente entre o capilar e o skimmer, já que nesta região a temperatura da mistura complexos/solvente é baixa devido a expansão contra o vácuo deste material ocorrida na saída do capilar. Esta falta de conhecimento a respeito do mecanismo de formação dos íons em questão é um aspecto que torna o projeto mais interessante. Por outro lado esta ignorância também torna extremamente difícil a realização dos experimentos, ainda mais levando-se em consideração o grande número de parâmetros a serem ajustados no instrumento. Entre estes parâmetros, os mais importantes e com efeito direto sobre a formação dos íons eram os seguintes: solvente da amostra, fluxo da amostra através da agulha, voltagem na agulha, voltagem no capilar, temperatura do capilar, voltagem no skimmer, voltagens de aprisionamento e extração na lente de saída do hexapolo, tempo de aprisionamento no hexapolo, fluxo de N₂ borbulhando no solvente. Outros parâmetros, como as voltagens utilizadas para guiar o feixe de íons da fonte para a cela também tinham que ser frequentemente ajustados, mas neste caso a sintonia pode ser feita utilizando-se alguma amostra que produz sinal facilmente. Outro complicador é o fato de que em alguns casos, como por exemplo para o íon $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MePyz})]^{3+}$, não se observava sinal para a espécie não solvatada, de forma que as condições para formação de íons do tipo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MePyz})]^{3+}(\text{solvente})_n$ tiveram de ser encontradas 'às cegas', ou seja, um grande número de diferentes condições tiveram de ser tentadas até que o espectro desejado aparecesse.

Vários processos foram observados além da formação das espécies parcialmente solvatadas, e que apesar de serem também interessantes de serem

estudados, estavam fora do escopo do projeto, e tentou-se assim condições que minimizassem sua ocorrência (STEVENS, SENA et al., 1999). Entre estes processos o mais comum é a perda de ligantes monodentados, como NH_3 . Era portanto comum a formação de íons com composição do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{bipy})]^{2+}(\text{solvente})_n$, que apareciam no espectro como íons 7 unidades de massa abaixo do pico normal $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bipy})_2]^{2+}(\text{solvente})_n$. Perda do ligante bidentado foi observada para o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, apesar de ser este um processo bem menos comum. Tentando-se formar a espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bipy})]^{2+}(\text{CH}_3\text{CN})_n$ foi obtido outro resultado diferente do esperado. Todos os ligantes NH_3 foram substituídos por moléculas de acetonitrila, e obtiveram-se complexos solvatados do tipo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{bipy})]^{2+}(\text{CH}_3\text{CN})_n$ (fig. 8.1). Apesar de não ter sido feito estudo sistemático das variáveis que influenciam processos de eliminação de substituição e perda de ligantes do tipo citado, verificou-se que as voltagens aplicadas ao 'skimmer' e ao capilar são as que tem maior influência. De maneira geral quanto menor a voltagem do 'skimmer' e menor a diferença entre as voltagens do 'skimmer' e capilar mais é favorecida a formação de complexos solvatados intactos.

O processo de oxidação do Rutênio por íons metóxido também foi bastante comum nos experimentos realizados. Neste processo um dos ligantes NH_3 era substituído por CH_3O^- , e o átomo central de Ru^{II} era oxidado a Ru^{III} . Desta forma observavam-se grupos de picos com a mesma carga original, mas com relação massa/carga 7 unidades acima dos complexos solvatados intactos. Neste caso a origem dos íons metóxido era o metanol utilizado para dissolver a amostra, e a única forma possível de eliminar-se estes picos foi mudando-se o solvente para acetona. Apesar da acetona não ser um bom solvente para todos os complexos em estudo foi possível sempre preparar-se as soluções devido a baixa concentração normalmente utilizada, sempre da ordem de 10^{-5} M.

Tendo sido gerados os complexos solvatados a etapa seguinte do projeto consistiu em medir as constantes de velocidade de dissociação a diversas pressões, para verificar se o tipo de dissociação que estamos observado era realmente induzida por absorção de fótons originados de radiação de corpo negro, e não de um processo

de colisão com o gás presente na câmara de vácuo. A princípio seria interessante medir-se a constante de dissociação simultaneamente a partir de um espectro do tipo mostrado na figura 8.2, onde temos complexos solvatados com até 7 moléculas de solvente. Teoricamente de uma cinética de dissociação de um complexo deste tipo, onde seguiria-se a intensidade dos picos em função do tempo, seria possível determinar-se a constante de dissociação de cada um dos íons com diferentes números de solventes. Entretanto foi observado que a abundância relativa de cada um dos grupos de picos era bastante instável, dependendo bastante do fluxo de N_2 utilizado para arrastar o solvente. Por causa deste problema os dados obtidos desta forma não permitiram chegar-se a resultados quantitativos. A abordagem que usamos para obter dados quantitativos consistiu em isolar-se um grupo de íons, correspondente aos isótopos de Rutênio solvatados com um número específico de moléculas de solvente. Para o caso do complexo $[Ru(NH_3)_4bipy]^{2+}$, solvatado com acetona, foram feitos experimentos onde isolou-se a espécie com uma e com três moléculas de acetona ligadas (respectivamente figuras 8.3 e 8.5). A principal característica observada na curva cinética apresentada na figura 8.3 é que parte da população isolada dissocia-se em um tempo da ordem de 40 s, enquanto que outra parte não dissocia-se ou dissocia-se muito mais lentamente. Este mesmo experimento foi repetido diversas vezes, e apesar de mudar a proporção entre a parte que dissocia-se e a que não dissocia-se, o comportamento geral é sempre o mesmo. Para a verificação que este processo de dissociação é realmente induzido por absorção de fótons no infravermelho foi feita uma série de medidas da constante de dissociação a diferentes pressões (fig. 8.4). Observou-se que apesar de haver forte dependência entre a constante de dissociação e a pressão também há um limite da constante a pressão nula da ordem de $0,9\text{ s}^{-1}$. Isto indica que neste caso o processo de dissociação na condição de pressão normal do instrumento ($\sim 2 \cdot 10^{-9}$ Torr) é ativado principalmente por absorção de fótons, mas que há também contribuição não-desprezível de ativação por colisão.

Quando observa-se comportamento cinético do tipo relatado aqui para o complexo $[Ru(NH_3)_4bipy]^{2+}$ sempre duas hipóteses básicas surgem: ou existem dois

diferentes isômeros para o íon, ou o íon tem excesso de energia no início do experimento, na forma de energia interna ou translacional, que pode ser convertida em energia interna através de colisões com o gás neutro na cela. O resultado obtido ao isolar-se o íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bipy}]^{2+}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_3$ ainda mostra um comportamento semelhante para a espécie com uma molécula de acetona ligada com aquele observado no experimento em que esta espécie foi isolada inicialmente. O processo de perda sequencial de moléculas de acetona, que forma o íon com uma molécula de acetona a partir daquele com três, certamente leva a formação de íons sem nenhum eventual excesso de energia interna inicial. Acredita-se portanto que existam diferentes isômeros para o íon em questão. Estes diferentes isômeros poderiam diferir simplesmente pela posição em que estão ligadas as moléculas do solvente, com a estrutura original do complexo preservada, ou por alguma mudança mais drástica que levasse a uma mudança nas espécies que estão diretamente ligadas ao átomo de Rutênio, levando alguma estrutura do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{CO})\text{bipy}]^{2+}(\text{NH}_3)$. Obviamente os poucos dados experimentais ainda disponíveis não permitem determinar a estrutura deste complexo solvatado.

Como elemento adicional para ajudar a entender-se este problema foram calculadas pelo método ZINDO as energias de ligação da molécula de acetona em dois diferentes isômeros. No primeiro a acetona estaria ligada, através de ponte de hidrogênio, a uma das aminas do complexo, e no segundo estaria próxima, ligada através de uma interação íon dipolo, ao grupo bipyridina. Para o caso da primeira estrutura, o processo de otimização de geometria encontrou um mínimo local em que o átomo de oxigênio situa-se entre dois átomos de hidrogênio de duas diferentes moléculas de amina. Para esta estrutura a energia de ligação é de 281 kJ/mol. Também foi encontrado um mínimo local em que a acetona está próxima a bipyridina, com energia de ligação de 137 kJ/mol. Não é possível, a partir destes resultados teóricos, dizer qual a estrutura de cada um dos isômeros produzidos e observados nos experimentos. Entretanto eles mostram que apenas mudando-se a posição em que a molécula de solvente está ligada pode-se passar de uma espécie facilmente dissociável para outra estável nas condições utilizadas.

Para a determinação da energia de dissociação através do método que estamos utilizando aqui é necessário a realização de simulações da cinética por Equação Mestre, da mesma forma que já foi descrito para o caso de íons como a acetofenona. Logo é necessário conhecer-se as frequências e as intensidades das bandas vibracionais dos complexos solvatados em estudo. A primeira tarefa que iniciou-se foi uma avaliação dos métodos teóricos disponíveis para este tipo de cálculo. O método semi-empírico mais amplamente utilizado para cálculos com complexos de Rutênio é o ZINDO, especialmente para estudos de espectroscopia eletrônica. Para avaliar-se a qualidade de cálculos de espectros vibracionais com este método comparamos os resultados obtidos através dele com dados experimentais com o sistema modelo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Também foi feito este mesmo cálculo utilizando-se método ab-initio do tipo Teoria de Funcional de Densidade, com uma base do tipo ECP ('Effective Core Potential'), com o intuito de avaliar-se a qualidade dos resultados por métodos ab-initio aplicados em sistemas deste tipo, e verificar-se o custo computacional envolvido neste caso. Os resultados obtidos (tabela 8.1) mostram concordância bastante razoável entre os números experimentais e aqueles obtidos pelo método ZINDO, excetuando-se aí o caso dos estiramentos N-H, que apresentam um erro sistemático bastante grande. Por outro lado, para nossos propósitos este erro observado não é muito crítico por duas razões: a) como o erro é aparentemente sistemático, um fator de ajuste pode ser usado para corrigir os números; b) nesta faixa de comprimento de onda, acima de 3.000 cm^{-1} , a densidade de radiação infravermelha, na temperatura que pretende-se trabalhar com estes sistemas (até 400 K), é bastante pequena, havendo portanto pouca influência de algum erro nas frequências sobre as cinéticas simuladas. O cálculo feito por método ab-initio não apresentou nenhum desvio sistemático tão pronunciado quanto o método ZINDO, e também apresentou diferenças tanto positivas quanto negativas em relação aos dados experimentais. Erros com este tipo de comportamento tendem a ter pouca influência sobre os resultados obtidos pelo tipo de simulações que realizamos, já que estas dependem mais do aspecto médio do espectro do que da posição exata de cada uma das banda vibracionais.

O próximo passo nesta parte do trabalho é a comparação de resultados obtidos para o complexo solvatado com uma molécula de acetona através de cálculo ab-initio com aquele obtido através de método semi-empírico, já que neste caso não existe nenhuma informação experimental disponível. Apesar de já dispormos dos resultados para o cálculo semi-empírico, ainda não foi possível concluir o cálculo ab-initio, devido a problemas de convergência da geometria. Aparentemente isto deve-se ao fato de que a molécula de acetona ligada ao complexo gira livremente em torno do eixo definido pela ligação C=O.

O complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{MePyz})]^{3+}$, solvatado com moléculas de acetona, também foi estudado. Neste caso o átomo de Rutênio também está no estado de oxidação II, e a carga adicional no complexo deve-se ao fato do ligante MePyz ser também carregado. Foram determinadas as condições experimentais que permitiram produzir complexos solvatados com um número de moléculas de acetona entre 4 e 16 (fig. 8.6). Para este caso também foram observados íons solvatados por uma mistura de moléculas de acetona e de água. Estas moléculas de água ligavam-se apenas em íons com 15 ou mais moléculas de acetona já ligadas. Durante o processo de dissociação observou-se que estas moléculas de água eram sempre eliminadas antes do que a décima quinta molécula de solvente. Isto mostra que as moléculas de acetona ligadas ao complexo na(s) primeira(s) esfera de solvatação não trocam de posição com as moléculas de água na posição mais externa.

Ao contrário dos outros complexos, que tem carga 2+, neste caso particular nunca foi observado o íon correspondente ao complexo não solvatado. Também foi observado que a partir do íon com 3 moléculas de acetona ligadas o processo mais favorável é a perda do ligante MePyz^+ , gerando-se os íons $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_3$ e MePyz^+ . Este processo não é aparente nos resultados apresentados (fig. 8.6 e 8.7) porque é muito mais lento, sendo necessário esperar-se tempos da ordem de 250 s para que ele seja observável. A questão que estes resultados levantam é se o complexo não solvatado é uma espécie com estrutura eletrônica instável, na qual o ligante MePyz^+ está sujeito a um potencial exclusivamente repulsivo, ou se este complexo é estável, mas com barreira de energia para dissociação do ligante MePyz^+ .

tão baixa que ele dissocia-se logo que formado na fonte electrospray. Resultados obtidos pelo método ZINDO e por cálculos ab-initio preliminares indicam que o íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{MePyz})]^{3+}$ em fase gasosa é estável. A questão teórica portanto é saber-se qual é a barreira para perda do ligante em função do número de moléculas de solventes, e porque esta reação seria mais favorável do que a perda de moléculas de solvente. Cálculos mostraram (fig 8.8) que de fato, para um determinado número de moléculas de solvente, a perda de uma molécula de MePyz torna-se mais favorável do que a de mais uma molécula de acetona. Entretanto, deve-se mencionar que os resultados de cálculos mostrados para dissociação com perda de um íon ligante MePyz assumem que há uma simples clivagem da ligação N-Ru, sem nenhum rearranjo adicional na posição das moléculas de acetona. A energia de ativação da reação de dissociação por perda da MePyz certamente é maior do que a energia de ligação calculada, já que o cálculo executado levou em conta apenas a diferença de energia entre o íon inicial e a soma das energias das espécies dissociadas. Isto faz com que o resultado do cálculo seja menor do que o valor real de energia de ativação, porque no estado final temos dois íons, e existe portanto uma energia de ativação reversa para esta dissociação. Isto é possivelmente a causa da discrepância entre as observações experimentais, onde a perda de MePyz^+ é mais favorável a partir do complexo com 3 acetonas, e o resultado dos cálculos, onde a dissociação seria mais favorável a partir do complexo com 4 acetonas.

Figura 8.1 - Espectro obtido com a introdução no espectrômetro de uma solução em metanol do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bipy})]^{2+}$, e a saturação da região entre agulha e capilar com vapor de acetonitrila. Observa-se o íon $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{bipy})]^{2+}$ como pico base no espectro (~ 211 uma), além da série de picos a cada 20,5 u.m.a. correspondentes a $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{bipy})]^{2+}(\text{CH}_3\text{CN})_n$, com $n=1,6$.

Figura 8.2 - Espectros obtido introduzindo-se no espectrômetro uma solução em acetona do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bipy})]^{2+}$, e a saturação da região entre agulha e capilar com vapor de acetona. No espectro a detecção foi feita logo depois da isolamento dos íons, enquanto que no espectro B a detecção foi feita 60 segundos após a isolamento. No espectro A o pico base com relação massa/carga de 221 u.m.a. corresponde a fórmula $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bipy})]^{2+}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_2$, e observa-se no espectro espécies com até 7 moléculas de acetona ligadas.

Figura 8.3 - Cinética obtida isolando-se o íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bipy})]^{2+}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_1$

Figura 8.4 - Resultado de série de medidas das constantes de dissociação em experimentos similares ao apresentado na figura 8.3, mas com diferente pressão na cela do espectrômetro, obtidas através da adição de Argônio.

Figura 8.5 - Cinética obtida isolando-se o íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bipy})]^{2+}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_3$.

Figura 8.6 - Resultados obtidos através da introdução no espectrômetro de uma solução de $[Ru(NH_3)_5(MePyz)]^{3+}$, saturando-se a região entre a agulha e o capilar com vapor de acetona. Os íons indicados com asterisco correspondem a espécies do tipo $[Ru(NH_3)_5]^{2+}((CH_3)_2CO)_n$, formadas durante o processo de ionização na fonte electrospray.

Figura 8.7 - Cinética obtida isolando-se o íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{MePyz})]^{3+}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_6$, em que o comportamento cinético indica claramente que o processo de perda de moléculas de acetona é sequencial.

Figura 8.8 - Energias de ligação de moléculas de acetona e ligante MePyz⁺, calculadas pelo método ZINDO para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{MePyz})]^{3+}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_n$, e obtidas das constantes de dissociação medidas através de simulações por Equação Mestre.

Modo	Experimental (cm ⁻¹)	B3LYP/LanL2DZ (cm ⁻¹) (G98/Derivadas Analíticas)	ZINDO_1(Hyperchem) (cm ⁻¹)
ν (NH ₃)	3370/3200	3542/3417	5274/5219
δ_a (HNH)	1623/1605	1753/1718	1631/1616
δ_s (HNH)	1273/1230	1356/1361	1459/1448
ρ (NH ₃)	763/758	748/754	703/653
ν (Ru-N)	423/403	352/379	641/636
δ (N-Ru-N)	248	210/225	259

Tabela 8.1 - Frequências vibracionais do complexo [Ru(NH₃)₆]²⁺, obtidas por métodos teóricos e comparadas com dados experimentais da literatura (SCHIMIDT & MULLER, 1975); (SCHIMIDT & MULLER, 1976).

Figura 8.9 - Diagrama esquemático do instrumento utilizado nos experimentos com complexos de Rutênio. As bombas B1, B2 e B3 são criogênicas. Este sistema de vácuo com bombeio diferencial permite obter-se pressões, durante a operação do instrumento, da ordem de $2 \cdot 10^{-9}$ torr mesmo com uma das extremidades do capilar da fonte electrospray (ESI) a pressão atmosférica. A válvula V1 (tipo gaveta, manual) e V2 (tipo borboleta, automática) permitem a remoção da fonte de íons para manutenção sem perda do vácuo principal.

Figura 8.10 - Diagrama da fonte ESI, que mostra os seus principais elementos e as regiões com diferentes pressões. A pressão entre a agulha com alta voltagem (P_1) é atmosférica, e nos experimentos aqui relatados esta área era preenchida por N_2 saturado com vapor de solvente. Estima-se que o valor da pressão P_2 é de 1 a 10 Torr, sendo esta região bombeada por M1 (fig 8.9). A próxima região, que fica após o 'skimmer' é bombeada por um sistema bomba turbomolecular/bomba mecânica (B4/M2 na fig 8.9). Estima-se que o P_3 seja da ordem de 10^{-5} Torr. A região seguinte, que é conectada à anterior pela parte interna do hexapolo, opera em pressões da ordem de 10^{-6} Torr.

8.4 - Referências

NICHOLS, L. S., SENA, M., RICHARDSON, D., EYLER, J. *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **218**: 94-INOR , Part 1 AUG 22 1999.

SCHIMIDT, K. H., MULLER, A. Skeletal vibrational-spectra, force constants, and bond properties of transition-metal ammine complexes *Inorganic Chemistry* v.14 p.2183 1975.

SCHIMIDT, K. H., MULLER, A. Vibrational-spectra and force constants of pure ammine complexes *Coordination Chemistry Reviews* v.19 p.41 1976.

SPENCE, T. G., BURNS, T. D., POSEY, L. A. Controlled synthesis of transition-metal ion complex/solvent clusters by electrospray ionization *J. Phys. Chem A* v.101, p.139 1997.

STEVENS, S., SENA, M., NICHOLS, L.S., WATSON, C., RICHARDSON, D., RIVEROS, J. M., EYLER, J. Proceedings of the 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics; Dallas, Texas, U.S.A., 1999, p. 1985-1986.

ANEXO

TRABALHOS PUBLICADOS

**“The Unimolecular Dissociation of the Molecular Ion of
Acetophenone
Induced by Thermal Radiation”**

**“Thermal Dissociation of Acetophenone Molecular Ions Activated by
Infrared Radiation”**

**“Recent advances in the energetics and mechanisms of gas-phase
ionic reactions”**

**“Ring-Hydrogen Participation in the Keto-Enol Isomerization of the
Acetophenone Radical Cations”**

CURRICULUM VITAE

Marcelo Sena

Dados Pessoais:

Local de nascimento: São Paulo – SP

Data de nascimento: 19/09/1970

Estado Civil: Casado

Educação:

Pós-graduação:

Instituição: Departamento de Química Fundamental/Instituto de Química-USP.

Modalidade/Área: Doutorado/Físico-Química.

Início/conclusão: 07/1995 a 10/2000.

Graduação:

Instituição: Curso de Ciências Moleculares / Pró-Reitoria de Graduação-USP

Início/conclusão: 06/1991 a 06/1995

Segundo Grau:

Instituição: Escola Técnica Federal de São Paulo

Curso: Técnico em Eletrônica

Início/conclusão: 1985 a 1989

Publicações:

Sena, M., Riveros, J. M. Ring-hydrogen participation in the keto-enol isomerization of the acetophenone radical cation *Chem.Eur.J.* , **6**, 785 (2000).

Riveros, J. M.; Sena, M.; Guedes, G. H.; Xavier, L; Slepetyts, R. Recent advances in the energetics and mechanisms of gas-phase ionic reactions *Pure & Appl. Chem.*, **70**, 1969 (1998).

Sena, M; Riveros, J. M. Thermal Dissociation of Acetophenone Molecular Ions Activated by Infrared Radiation *Phys. Chem. A*, **101**, 4384 (1997).

Sena, M.; Riveros J. M. The Unimolecular Dissociation of the Molecular Ion of Acetophenone Induced by Thermal Radiation *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **8**, 1031 (1994).

Nichols LS, Sena M, Richardson D, Eyler J *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **218**: 94-INOR , Part 1 AUG 22 1999.

Stevens, S.; Sena, M.; Nichols, L. ; Watson, C. ; Richardson, D.; Riveros, J. M. , Eyler, J. , Proceedings of the 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics; Dallas, Texas, U.S.A., 1999, p. 1985-1986.

Sena, M.; Riveros, J. M., Proceedings of the 43rd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics; Atlanta, Georgia, U.S.A., 1995, p. 397.