UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Estrutura e Reatividade de Íons $[C_2, H_5, S]^+$
em Fase Gasosa*

Patricia Ramos Pereira de Moraes

Dissertação de Mestrado

ORIENTADOR:

Prof. Dr. José Manuel Riveros

SÃO PAULO

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005728

Ficha Catalográfica

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

M827c Moraes, Patrícia Ramos Pereira de
Estrutura e reatividade de íons $[C_2, H_3, S]^+$ em fase gasosa /
Patrícia Ramos Pereira de Moraes. -- São Paulo, 2003.
139p.

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

1. Espectrometria de massa : Química analítica : Orgânica
I. T. M. Ríveros Nígra, José Manuel, orientador.

547.30873 CDD

“Estrutura e reatividade de íons $[C_2, H_5, S]^+$ em fase gasosa”

PATRICIA RAMOS PEREIRA DE MORAES

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

Aprovada por:

Prof. Dr. JOSÉ MANUEL RIVEROS NIGRA
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. FÁBIO CESAR GOZZO
IQ – UNICAMP

Profa. Dra. CONCETTA KASCHERES
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
17 DE SETEMBRO 2003.

Dedicado à minha família

Agradecimentos

Ao Prof. (Dr.) José Manuel Riveros, meu orientador e amigo, sem o qual jamais teria sido possível concluir este trabalho, não só pela sua orientação precisa, mas também, pela amizade, pela compreensão e por ter acreditado e confiado em mim.

Ao Jair Menegon, pelo seu apoio e dedicação diferencial em todo tipo de atividade complementar, que foram de grande valia ao trabalho.

Ao Prof. Dr. Harald Linnert pela ajuda dada, sobretudo no início, sendo paciente e me mostrando a caminhos das pedras, e pelas discussões e comentários que contribuíram muito ao trabalho. Ao Prof. (Dr.) Peter Tiedemann, por estar sempre próximo ao nosso grupo. À Prof Dra Liliana Marzoratti, por ter sintetizado e purificado um dos reagente base utilizados neste trabalho.

A todos do grupo de pesquisa, Roberto, Marcelo, Gustavo (em especial, por ser um grande amigo), Tatiana, Luciano, Keiko, Sofia (in memoriam) e Luiz Augusto, por terem feito o ambiente de trabalho agradável e pelos bons momentos compartilhados.

À minha família, sobretudo meu pai e minha mãe, que sempre me incentivaram a progredir e conquistar meus sonhos.

A M. Mazzei, um amigo especial, que me ajudou, me incentivou e torceu por mim.

Aos meus chefes, Mônica e Manfred, sem o apoio dos quais não teria sido possível concluir este trabalho de forma bem sucedida, não só pela compressão aos momentos ausentes, mas também, pelo incentivo dado.

À meus colegas de faculdades pelos anos agradáveis que tive ao lado deles e que hoje culminaram em grandes conquistas. Muitos deles se tornaram grandes amigos, cuja amizade espero perpetuar por toda minha vida.

SUMÁRIO

Resumo.....	1
Abstract.....	2
Capítulo I – Introdução	
1.1 Espectrometria de massa.....	4
1.2 Dissociação induzida por colisão (CID) ou Espectro resultante de ativação colisional.....	7
1.3 Espectrometria de massa de neutralização-reionização (NR-MS).....	9
1.4 Reações íon-molécula.....	12
1.5 Íons $[C_2H_5S]^+$	13
1.6 Referências.....	17
Capítulo II – Parte Experimental	
2.1 Equipamento.....	22
2.2 Método.....	23
2.3 Referências.....	29
Capítulo III – Reações íon-molécula dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos por ionização eletrônica do metiletilsulfeto	
3.1 Introdução.....	31
Parte A: Reações dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro.	
3.2 Dados do metiletilsulfeto.....	33
3.3 Formação do íon $m/z=61$ a partir do metiletilsulfeto.....	33
3.4 Produtos de reação.....	34

3.5 Cinética da reação.....	36
3.6 Reações propostas.....	36
3.7 Influência da energia eletrônica.....	39
3.8 Influência de gás inerte - argônio.....	39
3.9 Tratamento matemático.....	40
3.10 Produtos de reação isolando-se o íon $m/z=61$ tardiamente.....	45

Parte B: Reações dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de metiletilsulfeto com outros substratos.

3.11 Reação com fenetol.....	48
3.12 Reação com anilina.....	53
3.13 Reação com amônia.....	56
3.14 Reação com tolueno.....	58
3.15 Reação com Piridina.....	60
3.16 Conclusão.....	63
3.17 Referências.....	64

Capítulo IV – Reações do tioacetaldeído protonado e do tiirano protonado

4.1 Introdução.....	67

Parte A: Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de 2-propanotiol

4.2 Dados do 2-propanotiol.....	69
4.3 Formação do íon $m/z=61$ a partir de 2-propanotiol.....	69
4.4 Reação com metiletilsulfeto.....	70
4.5 Reação com fenetol.....	70
4.6 Reação com anilina.....	72

Parte B: Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de tiirano

4.7 Dados do tiirano.....	75
4.8 Formação do íon $m/z=61$ a partir de tiirano.....	76

4.9 Reação com metiletilsulfeto.....	76
4.10 Reação com fenetol.....	78
4.11 Reação com anilina.....	79

Parte C: Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de d_3 -metiletilsulfeto

4.12 Formação do íon $m/z=61$ a partir de d_3 -metiletilsulfeto.....	81
4.13 Reação com o precursor neutro.....	82
4.14 Reação com fenetol.....	84
4.15 Reação com anilina.....	86
4.16 Reação de transferência de carga.....	89
4.17 Conclusão.....	93
4.18 Referências.....	94

Capítulo V - Reações do íon sulfônio

5.1 Introdução.....	97

Parte A: Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do dimetilsulfeto por ionização eletrônica

5.2 Dados do Dimetilsulfeto.....	98
5.3 Formação do íon $m/z=61$ a partir de dimetilsulfeto por ionização eletrônica.....	98
5.4 Reação com o precursor neutro.....	99
5.5 Reação com metiletilsulfeto.....	103
5.6 Reação com fenetol.....	105

Parte B: Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do dimetilsulfeto por ionização química

5.7 Formação do íon $m/z=61$ a partir dimetilsulfeto por ionização química.....	109
5.8 Reação com metiletilsulfeto.....	111
5.9 Reação com fenetol.....	111

Parte C: Íons $[C_2D_3H_2S]^+$ obtidos a partir do d_3 -metiletilsulfeto

5.10 Formação do íon $m/z=64$ a partir do d_3 -metiletilsulfeto por ionização eletrônica.....	114
5.11 Reação com o precursor neutro.....	115
5.12 Reação com fenetol.....	117
5.13 Reação com anilina.....	120

Parte D: Reação de transferência de grupos metilênicos

5.14 Reação de transferência de grupos metilênicos.....	124
5.15 Conclusão.....	138
5.16 Referências.....	139

Resumo

Este trabalho visa determinar a estrutura e a reatividade de íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, fragmentos comuns em espectros de massa, através de reações íon-molécula em fase gasosa. Identificaram-se diferentes estruturas isoméricas, para íons com composição formal $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, com reatividades distintas. Verificou-se que os íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ obtidos por fragmentação do íon molecular do metiletilsulfeto reagem por três caminhos independentes com seu precursor neutro: a) abstração de hidreto; b) transferência de carga; c) transferência de próton. A cinética desta reação, estudada por ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier, sugere a presença de mais de um isômero do íon reagente. As reações de abstração de hidreto e transferência de próton são consistentes com as estruturas $\text{CH}_2=\text{S}^+-\text{CH}_3$ e $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SH}^+$, respectivamente, enquanto que a reação de transferência de carga indica a presença do cátion tioetóxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+$), estável apenas em estado triplete. Estudos usando $\text{CD}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ demonstram que a reação de transferência de carga é promovida por cátions formados a partir da quebra da ligação C-S. Cálculos indicam que durante este caminho de fragmentação há uma tendência de se formar um íon em estado triplete, no entanto, é a primeira vez que se demonstra isto experimentalmente. Isolando individualmente cada um dos diversos isômeros, verificou-se que o íon sulfônio reage essencialmente por abstração de hidreto e/ou transferência de grupos metilênicos, enquanto que o tioacetaldeído protonado e o tiirano protonado reagem, principalmente, por transferência de próton. Dependendo da forma como os íons são obtidos (ionização química ou eletrônica), e das propriedades termoquímicas dos substratos, verifica-se que estes íons podem reagir por outros caminhos, provavelmente por um mecanismo de isomerização bimolecular. A observação de que é possível gerar íons $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+$, no estado triplete, cuja vida média é de pelo menos centenas de milissegundos sugere a possibilidade da observação de outros cátions semelhantes.

Abstract

This thesis describes a series of simple gas-phase ion-molecule reactions of $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ ions aimed at elucidating the structure of these ions. Different isomeric structures were identified according to their reactivity. These ions obtained by electron ionization from $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ at 13 eV undergo three distinct low pressure reactions with the parent neutral: hydride abstraction, proton transfer and charge transfer. The kinetics of these reactions studied by FT-ICR techniques suggests the $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ species to be a mixture of isomers. While hydride abstraction and proton transfer are consistent with $\text{CH}_2=\text{S}^+-\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SH}^+$, the observed charge transfer argues for the presence of thioethoxy cation ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+$), predicted to be stable only in the triplet state. Studies using $\text{CD}_3\text{SC}_2\text{H}_5^+$ show that charge-transfer reactions are promoted by cations originating from a S-C bond cleavage. Calculations of the primary fragmentation pathways of the molecular ion reveal the tendency to generate triplet thioethoxy cation. However, this is the first time that these long lived cations have been observed experimentally. The reactions of each isolated isomer show that the sulfonium ion reacts basically by hydride abstraction and methylene transfer, while protonated thioacetaldehyde and protonated thirane react by proton transfer. Depending on how the $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ ions are obtained (chemical or electronic ionization) and the thermochemical properties of the neutral substrates, these ions undergo different reaction pathways, probably by a bimolecular isomerization mechanism. The observation of these long-lived cations suggests that other thioalkoxy cations may also be amenable to experimental observation.

Capítulo I

Introdução

1.1. Espectrometria de massa

A espectrometria de massa está certamente entre as ferramentas analíticas mais aplicáveis em Química, uma vez que, esta técnica fornece informações sobre (1) a composição elementar de compostos; (2) a estrutura de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas; (3) a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; (4) a estrutura e a composição de superfícies sólidas; e (5) a relação isotópica de átomos num determinado composto.

A primeira aplicação da espectrometria de massa como método de análise rotineiro data do início da década de 40 quando a indústria de petróleo passou a utilizar a técnica para analisar misturas de hidrocarbonetos. Desde então, a espectrometria de massa têm sido utilizada para identificar e determinar a estrutura de uma grande variedade de compostos orgânicos.

Na década de 80 as aplicações da espectrometria de massa sofreram uma mudança drástica devido ao desenvolvimento de métodos capazes de gerar íons em fase gasosa a partir de compostos não voláteis, de moléculas lábeis termicamente e diretamente a partir de soluções contendo espécies iônicas. Estes métodos permitiram que a técnica passasse a ser amplamente utilizada na área de biomoléculas e de moléculas de elevada massa molecular. Assim, a espectrometria de massa está sendo aplicada atualmente de maneira marcante na determinação da estrutura de polipeptídeos, proteínas e outros biopolímeros de alta massa molecular^{1,2,3}.

A aplicabilidade da espectrometria de massa em diversas áreas tem aumentado de forma significativa e, atualmente, esta técnica tem sido utilizada não apenas em laboratório de pesquisas ou analíticos, mas já faz parte do cotidiano da vida moderna. Podemos citar como exemplos, o uso da espectrometria de massa para detectar a presença de narcóticos em aeroportos e a utilização de um espectrômetro portátil à frente das tropas da coalizão, durante a Guerra do Golfo II, para identificar compostos químicos, num eventual ataque com armas químicas⁴.

Um espectrômetro de massa é um equipamento que produz íons e os separa, em fase gasosa, de acordo com sua relação massa/carga (m/z) e, embora atualmente haja uma grande variedade de equipamentos com diferentes princípios de operações, todos eles são capazes de determinar a relação m/z dos íons².

A etapa inicial de qualquer experimento envolvendo espectrometria de massa (EM) é a formação de íons gasosos, sendo que o escopo e a utilidade da técnica da EM dependem e estão relacionados com o processo de ionização empregado. Três métodos principais podem ser destacados: no primeiro, a amostra é primeiro vaporizada e depois ionizada; o segundo método se baseia na dessorção, onde íons em fase gasosa são formados a partir de um sólido pela ação de um laser (DL, ou LD em inglês) ou por impacto de átomos neutros (FAB, ou fast atom bombardment, em inglês); e, finalmente, o terceiro método se baseia no método de “electrospray” onde íons presentes numa solução são vaporizados através de um jato de líquido sob a influência de uma diferença elevada de tensão elétrica.

Historicamente, a ionização para espectrometria de massa era feita por impacto de elétrons, ou seja, o primeiro método citado, e ainda hoje é a técnica mais utilizada para fins de análise orgânica convencional. Neste caso, moléculas da amostra em fase vapor são ionizadas por um feixe de elétrons. Os elétrons são emitidos a partir de um filamento aquecido, normalmente de tungstênio, e acelerados por uma diferença de potencial elétrico. O produto primário deste processo é um íon com uma carga positiva formado pelo choque de um elétron de alta energia com uma molécula neutra. A ionização por impacto de elétrons não é muito eficiente, uma vez que, apenas uma em cerca de um milhão de moléculas sofre a ionização primária

onde M é a molécula neutra e $M^{\bullet+}$ é o íon molecular, aqui considerado como espécie estável para fins ilustrativos.

A energia cinética elevada dos elétrons causa apenas um pequeno aumento na energia translacional das moléculas impactadas devido a baixa massa dos elétrons, mas é capaz de produzir íons moleculares com quantidades variáveis de excitação eletrônica e vibracional. O processo subsequente de relaxação normalmente envolve diversos mecanismos tais como decaimento ao estado eletrônico fundamental por processos não-radiativos (conversão interna), ruptura de ligações e extensa fragmentação, gerando, assim, uma grande variedade de íons positivos com diferentes relações (massa/carga) e cujos valores são menores que a do íon molecular. Em alguns casos a fragmentação é tão intensa que não é possível se observar o íon molecular. A complexidade de um espectro de massas, obtido por ionização eletrônica, é extremamente útil na identificação de compostos neutros através da identificação da relação massa/carga (m/z) tanto do íon molecular quanto dos fragmentos³.

As diferentes formas de espectrometria de massa também são úteis na determinação da estrutura dos íons formados no processo de ionização e identificados através da relação massa/carga. As estruturas destes íons são propostas através de uma correlação com a estrutura do precursor neutro, levando em consideração as ligações químicas que sofrem clivagem. Contudo, esta correlação nem sempre é possível, ou trivial, de forma que um desafio interessante e freqüente em espectrometria de massa é justamente a determinação do arranjo atômico de um determinado íon (normalmente definido como a conectividade dos átomos), sobretudo no caso de íons positivos. Isto se deve a vários fatores:

- a) a carga positiva freqüentemente reduz de maneira considerável as barreiras energéticas que separam os diversos isômeros de um íon com uma determinada composição química;
- b) como já visto anteriormente, os elétrons responsáveis pela ionização normalmente possuem energia cinética bem maior que a energia de ionização, provocando fragmentação e possibilitando a isomerização dos íons formados durante a ionização;
- c) para determinados íons, existem conectividades que resultam em espécies termodinamicamente estáveis, mas cujos neutros correspondentes não são espécies químicas estáveis.

Assim, a estrutura de um íon (aqui entendida como conectividade) pode, em muitos casos, ser definida diretamente pela sua razão m/z . Esta tarefa torna-se mais difícil quando, para um dado valor de m/z , existirem dois ou mais isômeros possíveis. Nestes casos, diversos métodos podem ser utilizados para determinar a conectividade e a estrutura dos íons, entre os quais podemos citar a dissociação induzida por colisão (sigla em inglês CID), a espectrometria de massa de neutralização e reionização (sigla em inglês NRMS), considerações termoquímicas, reatividade e cálculos teóricos. A seguir, algumas destas técnicas são descritas brevemente^{5,6}.

Após a formação dos íons por impacto de elétrons é possível, também, ocorrer ionização química, através da interação de moléculas neutras com espécies ionizadas reativas. Por exemplo, os íons CH_4^+ , formados a partir de metano por ionização eletrônica, reagem com o precursor neutro para formar CH_5^+ , através de uma reação de transferência de próton. Uma infinita variedade de reações podem ocorrer entre os íons obtidos durante o processo de ionização eletrônica e o precursor neutro ou outros substratos. Os produtos obtidos nestas reações íon-molécula também são úteis na determinação da estruturas de íons como será visto mais adiante².

1.2. Dissociação induzida por colisão (CID) ou Espectro resultante de ativação colisional (CA)

O nome de íons metaestáveis é utilizado em espectrometria de massa para identificar íons cujo tempo de vida é curto ($10^{-6} - 10^{-5}$ s) e sofrem dissociações entre um dos setores magnéticos e/ou elétricos utilizado para análise dos íons e o detector. Devido ao curto tempo de vida, estes íons metaestáveis aparecem no espectro de massa com valores fracionários de m/z , e indicam a massa tanto do íon precursor como a dos íons fragmentos envolvidos na reação de dissociação. Esta informação foi usada extensamente na década de 60 e 70 para a elucidação de mecanismos de reações e para determinação de estrutura de misturas de componentes e de íons e moléculas isoméricas.

A energia cinética de íons pode ser aumentada em espectrômetros de massa utilizando campos elétricos para acelerar os íons. A subsequente colisão destes íons energizados translacionalmente com moléculas neutras é um método conveniente para aumentar a energia interna dos íons pela conversão de energia translacional em energia vibracional. Quando esta energia interna supera a barreira de energia para uma dissociação unimolecular, observa-se a fragmentação dos íons. Os fragmentos provenientes destas dissociações ficam registrados no Espectro de Ativação Colisional (CA-Collisional Activation ou CID Collisional Induced Dissociation), que podem ser obtidos para cada íon em espectrômetros que tenham capacidade de realizar espectrometria de massa seqüencial (TANDEM). Esta metodologia é capaz de promover uma variedade muito maior de reações de decomposição unimolecular para um determinado íon do que se observa no caso das transições metaestáveis, sendo assim capaz de fornecer informações importantes para a determinação de mecanismos de reações iônicas e da estrutura de moléculas.

Nesta técnica a molécula neutra com a qual o íon colide é chamada de gás alvo (*target gás* - *T*) e deve, necessariamente, ser inerte e ter uma energia de ionização elevada para evitar reações simples de transferência de carga^{5,7}. Resumidamente, o que ocorre em um experimento de ativação colisional, num espectrômetro de massa de setor magnético, é o seguinte: os íons são selecionados no campo magnético e acelerados até a cela colisional onde se chocam com o gás alvo e se dissociam, os íons resultantes do processo de dissociação induzida são, então, detectados, conforme esquema simplificado abaixo (Esquema 1.1).

Esquema 1.1.: Seqüência simplificada de um experimento típico de CID.

A fragmentação é uma reação unimolecular típica, já que o íon “ativado” se dissocia após a colisão, não havendo envolvimento de outra molécula:

Por esta técnica demonstrou-se, por exemplo, que durante a dissociação induzida por colisão do íon $CH_3CH_2SH^{+\bullet} + Ar$, o CH_2SH^+ é o principal íon formado, enquanto que, no caso do $CH_3SCH_3^{+\bullet} + Ar$, além do íon CH_2SH^+ , o CH_3S^+ também é formado em abundância⁸. Destaca-se que a formação destes íons ocorre por caminhos de dissociação de alta energia ($CH_3^{\bullet} + CH_2SH^+$ e $CH_3S^+ + CH_3^{\bullet}$) resultantes da quebra das ligações C-C e C-S, nesta ordem. Por outro lado, os íons que seriam originados por caminhos de dissociação de baixa energia ($CH_3CHSH^+ + H^{\bullet}$ e $CH_3SCH_2^+ + H^{\bullet}$), resultantes da clivagem de uma ligação C-H, não são observados, demonstrando um comportamento não estatístico⁹ que já havia sido observado para íons $CH_3SH^{+\bullet}$ ¹⁰. Os íons CH_3S^+ e CH_2SH^+ foram diferenciados após submetê-los a uma prova de transferência de carga com benzeno, uma vez que, só o primeiro é capaz de gerar $C_6H_6^{+\bullet}$.

Os possíveis isômeros dos íons $[C_2H_5S]^+$ também foram identificados pela técnica de dissociação induzida por colisão, os quais estão descritos na seção 1.5^{11,12}.

1.3. Espectrometria de massa de neutralização-reionização (NR-MS)

A característica principal desta técnica é neutralizar íons formados num espectrômetro de massa, e posteriormente re-ionizar estes neutros que, em muitos casos, dificilmente poderiam ser produzidos ou detectados em outras condições experimentais. Um feixe de íons acelerados pode transferir carga através da colisão com gases neutros (Target gas - Gás alvo) formando um feixe de neutros que podem ser estudados através de técnicas de espectrometria de massa quando reionizados através de uma 2ª colisão com um 2º gás alvo. A detecção destas espécies e seus produtos de fragmentação nos dão informações sobre a estrutura destes neutros/íons, assim como, ajudam a entender o mecanismo de suas reações em fase gasosa. Esta técnica permite estudar estabilidade, estrutura eletrônica e a reatividade de moléculas e radicais.

No esquema 1.2. encontra-se uma representação esquemática de um experimento de Neutralização-Reionização (NR)¹³.

Esquema 1.2.: Representação esquemática de um experimento típico de NR-MS.

Em um experimento típico de NR-MS os íons são formados na fonte de íons onde ocorre a ionização e as fragmentações que resultam no íon de interesse (impacto de e^- , e ionização química são os métodos mais utilizados para produção dos precursores I^+ e I). Os íons, contendo energia translacional equivalente a alguns keV, são selecionados num campo magnético e transmitidos para primeira cela colisional (CC1) onde colidem com o gás alvo neutro (*target gas*), sendo que apenas uma pequena parte deles transferem carga para o *gás de colisão*. Desta forma, o feixe que deixa a CC1 é uma mistura de neutros e íons, sendo necessário “purificá-lo”. Os íons remanescentes são, então, removidos do feixe pelo eletrodo deflector de modo que apenas neutros atingem a segunda cela colisional (CC2), a qual contém um outro *gás de colisão*. A colisão dos neutros com este gás pode resultar na reionização e

fragmentação dos neutros. A energia necessária para ionização provem da energia cinética do feixe em movimento. Finalmente, os íons são detectados em um analisador eletrostático ou seguem para uma outra sequência de eventos. Sendo assim, o espectro de massa de um neutro poliatômico reionizado não apresenta apenas o pico correspondente ao íon precursor (sinal sobrevivente), mas também, os picos correspondentes aos produtos de dissociação, constituindo, assim, uma impressão digital da química unimolecular do neutro. A observação do íon inicial é um bom indicativo da formação do neutro correspondente que, por sua vez, deve ser estável na escala de tempo entre a neutralização e a reionização^{13,14}.

Tanto íons positivos quanto negativos podem ser estudados pela técnica de NR-MS e dependendo da carga original e final os experimentos são denominados como:

Nos esquema 1.3. verifica-se dois exemplos genéricos de $^+NR^+$ e $^-NR^+$.

Esquema 1.3.: Representação genérica de dois tipos de reações em um experimento de NR-MS

Cálculos teóricos dão um grande suporte na interpretação de resultados experimentais com respeito a estrutura de íons e mecanismos de reação, sendo particularmente úteis na racionalização de reação de isomerização de íons e moléculas neutras. Por exemplo, a formação de um único isômero para íons e neutros com composição química [C,H₃,O,Si] é improvável baseado na previsão teórica de que a barreira para isomerização é muito baixa¹⁴. Esta previsão concorda com os espectros de NR e CID destas espécies, que apresentam picos correspondentes a vários isômeros.

Alguns exemplos práticos nos quais as técnicas de CID e NR-MS ajudaram a decifrar a estrutura de íons podem ser citados.

Através de dissociações ${}^+NR^+$ foi possível distinguir claramente o íon sulfônio ($CH_3SCH_2^+$) de seus outros isômeros estáveis, CH_3CHSH^+ (tioacetaldéido protonado) e tiirano protonado. Estes íons foram obtidos por ionização dissociativa do $CH_3SC_2H_4SCH_3$, fragmentação do íon molecular do 2-propanotiol, transferência de um próton do $t-C_4H_9^+$ ao tiirano (ionização química), nesta ordem. O primeiro mostra um perfil de dissociação qualitativamente similar ao de dissociação por ativação colisional, denominado perda de CH_2 e CH_3 e eliminação de CH_4 e C_2H_2 . A dissociação ${}^+NR^+$ do tioacetaldéido protonado mostra múltiplas perdas de átomos de hidrogênio e abundante formação de $SH^\bullet$ e seu complementar C_2H_4 . Esta última dissociação é muito mais importante no espectro de ${}^+NR^+$ do que no espectro CID, no qual HS^+ e $C_2H_4^{++}$ são fragmentos pouco significativos¹¹, o que indica que o neutro equivalente se dissocia significativamente. Finalmente, o espectro ${}^+NR^+$ do tiirano protonado apresenta, sobretudo, picos de S^{++} e $C_2H_2^{++}$, enquanto que os picos do íons precursor e CH_2S^{++} são desprezíveis. Destaca-se que a distinção entre os espectros ${}^+NR^+$ dos isômeros citados acima é bem maior que no caso de espectros CID¹⁵.

Através da técnica de NR-MS também foi possível detectar o radical hipervalente $(CH_3)_2SH^\bullet$. O íon precursor para a formação deste radical foi obtido, em fase gasosa, através da protonação do dimetilsulfeto com ácidos. No espectro obtido após a neutralização do dimetilsulfeto protonado com trimetilamina, seguida da reionização com oxigênio, verifica-se um pico em $m/z=62$ que corresponde ao íon molecular do dimetilsulfeto. A presença deste íon indica que o radical intermediário $(CH_3)_2SH^\bullet$ perdeu um $H^\bullet$, com conseqüente formação de Me_2S que foi posteriormente ionizado e detectado. Além disso, a perda de um grupo metila daria origem ao neutro CH_3SH o qual, após a reionização, apresentaria um pico em $m/z=48$, que também é observado no referido espectro. Estas dissociações correspondem às quebras das ligações S-H e S-C do átomo de enxofre hipervalente. Destaca-se que o metanotiol e o dimetilsulfeto são moléculas neutras estáveis as quais não se espera que dissociem¹⁶.

1.4. Reações íon-molécula

Estudos da reatividade de íons em fase gasosa iniciaram-se nos anos 50¹⁷ e, desde, então, têm contribuído de forma significativa na elucidação de aspectos fundamentais em química, como, por exemplo, na determinação de propriedades químicas intrínsecas e a sua relação com fatores estruturais, de propriedades termoquímicas de íons e neutros e de mecanismos de reações em ambientes livres de efeitos de solvente, entre outros. Avanços importantes neste campo têm sido possíveis, em grande parte, devido ao desenvolvimento de técnicas experimentais para o estudo de reações íon-molécula em fase gasosa associadas ao uso de cálculos de teóricos de alto nível¹⁸.

A espectrometria de massa tem sido uma ferramenta poderosa para o estudo de cinética, de mecanismos e de distribuição de produtos de reações bimoleculares em fase gasosa^{19,20}. Dados obtidos a partir destes estudos têm contribuído de forma significativa para a compreensão da reatividade de uma grande variedade de compostos dos mais simples aos mais complexos. De fato, através da espectrometria de massa têm sido possível obter detalhes do mecanismo de algumas reações que não haviam sido identificados por nenhuma outra técnica. Por exemplo, a química iônica em fase condensada é fortemente influenciada pelo pareamento de íons e por interações de solvatação que podem mascarar a reatividade intrínseca dos reagentes. Na ausência de solvente, estudos em fase gasosa revelam detalhes de mecanismos e caracterizam de forma não ambígua a reatividade de íons e moléculas neutras. A compreensão de fenômenos químicos em fase gasosa, sobretudo aqueles associados a espécies iônicas, pode, muitas vezes, ser extrapolada para a fase condensada, onde a maioria dos fenômenos ocorrem de fato. Além disso, a comparação entre os processos em fase gasosa e em fase condensada fornecem informações importantes de como a solvatação e o pareamento de íons influenciam as reações.

Reações típicas de sistemas orgânicos como substituição nucleofílica, adição-eliminação, eliminação e transferência de prótons têm sido bastante estudadas em fase gasosa e classificadas de acordo com os critérios utilizados em físico-química orgânica. Vários artigos de revisão descrevem estas reações especialmente aquelas envolvendo íons negativos, sobretudo pelo fato de que as reações de ânions e de seus sais metálicos têm um importante papel em química orgânica sintética e, principalmente, porque carbânions não rearrajam com tanta facilidade quanto os carbocátions, de modo que estas reações em fase gasosa apresentam grande semelhança se comparadas com as reações em solução²⁰.

A análise da distribuição dos produtos de reação de íons com moléculas neutras pode nos fornecer informações importantes sobre a estrutura destes íons, assim como, seu caminho preferencial de reação e a dinâmica do processo. Sendo assim, a reatividade de íons em fase gasosa, através de sua reação com moléculas neutras, têm contribuído de forma significativa na identificação da estrutura de íons e na distinção entre isômeros. Destaca-se que a estrutura aqui refere-se à forma como os átomos estão ligados entre si, ou seja, a conectividade dos átomos dentro do íon^{21,22}.

Pode-se citar, por exemplo, os íons $\text{CH}_3\text{O}^+\text{CH}_2$ cujas reações em fase gasosa vêm sendo bastante estudadas e têm sido uma ferramenta importante na diferenciação deste dos outros possíveis isômeros dos íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^{+23-30}$. Neste estudos, por exemplo, foi possível diferenciar as espécies $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$, CH_3CHOH^+ e óxido de etileno protonado.

1.5. Íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$

Estudos recentes realizados a pressões de 10^{-5} Torr revelam que íons sulfônio, tais como, $\text{CH}_3\text{-S}^+=\text{CH}_2$, reagem facilmente com dienos conjugados para formar adutos resultantes de uma reação de cicloadição. Entretanto, estas reações não ocorrem com íons $\text{CH}_3\text{-O}^+=\text{CH}_2$ (oxônio)³¹. Experiências preliminares indicam que a reação de cicloadição a partir de íons sulfônio não ocorre quando realizada a pressões 10^{-8} Torr. Durante estes experimentos observou-se que o íon reagente $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, obtido a partir de metiletilsulfeto, reagia com o precursor neutro através de, pelo menos, dois caminhos independentes. Este fato desencadeou o interesse por estudar a reatividade destes íons e compará-la com o equivalente oxigenado. Além disso, a estrutura e a reatividade de neutros e íons organosulfurados simples são de grande interesse atual, devido ao possível papel destas espécies no processo atmosférico que conduz às chuvas ácidas³² e nuvens interestrelares³³.

Contrariamente a neutros e radicais estáveis contendo enxofre, a estrutura dos íons correspondentes nem sempre representa uma única e definida espécie. Por exemplo, íons de composição formal $[\text{RS}]^+$ (R=alquil) são fragmentos comuns observados no espectro de massa de tióis e tioéteres^{34,35}, mas estruturas com diferentes arranjos atômicos são espécies estáveis bem conhecidas. Estudos de Ativação Colisional, realizados há mais de 20 anos, sugerem que

mesmo neutros simples são capazes de gerar misturas de isômeros $[RS]^+$ durante a isomerização e fragmentação do íon molecular ^{11,36,37}. Para os íons $[C_2H_5S]^+$ três espécies distintas (1,2 e 3) vêm sendo reivindicadas como estáveis:

Estes três isômeros têm sido identificados por técnicas de NR e CID^{11,12,15} e acredita-se que a diferença nas reatividades destes isômeros também pode ser utilizada para distinguir estas espécies, assim como já foi feito para os íons oxigenados correspondentes $[C_2H_5O]^+$ ²³⁻³⁰.

Analisando-se os produtos de fragmentação do íon molecular do metiletilsulfeto (MeSEt), $CH_3SCH_2CH_3^{+\bullet}$, e seus análogos deuterados, verifica-se que os íons fragmentos correspondentes às estruturas 1 e 2 são formados a partir de um processo de quebra de ligação^{11,12,38} e estes íons não sofrem isomerização unimolecular.

Com relação ao cátion tioetóxi, estrutura 4, não se encontra nenhuma evidência de sua existência, sendo que esta espécie tem sido reivindicada como instável, uma vez que, rearranja para a estrutura 2^{11,12,38} em 10^{-5} s.

Medidas da energia de formação dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do MeSEt por ionização eletrônica mostram que os calores de formação das espécies 1 e 2 são muito similares³⁵ enquanto, uma energia de formação também foi reivindicada para um íon com a estrutura 4, mas os resultados não foram conclusivos com relação a existência ou não desta espécie¹¹. Uma determinação mais acurada da termoquímica dos íons $[C_2H_5S]^+$, com a estrutura predeterminada 1, foi primeiramente obtida através de experimentos PEPICO³⁹.

Cálculos teóricos *ab initio* recentes de nível G2 predizem que o íon com estrutura 2 é 10,8 kJ/mol mais estável que os isômeros 1 e 3 ^{40,41}. O mesmo tipo de cálculo confirma que o íon 4, no estado singlete, é instável através do rearranjo para estrutura 2. Entretanto, um cátion tioetóxi 4 em estado triplete, é predito estar apenas 184 kJ/mol acima de 2. Na figura 1.1

encontram-se as superfícies de energias potenciais calculadas para a decomposição unimolecular do cátion tioetóxi em estado triplete para diversas espécies, onde pode-se observar as estabilidades relativas das mesmas.

Cálculos recentes mais refinados^{40,42} com relação ao radical neutro $[C_2H_5S]^*$ indicam uma energia de ionização adiabática calculada de 6,86 eV para $CH_3SCH_2^*$ e de 9,07 eV para $CH_3CH_2S^*$ para formar o $C_2H_5S^+$ triplete. Este cenário está em concordância com os resultados obtidos em alguns cálculos ab initio clássicos recentes que predizem que tanto o cátion tiometóxi CH_3S^+ quanto o cátion etóxi $C_2H_5O^+$ são estáveis apenas no estado triplete⁴³⁻⁴⁵.

Enquanto alguns cátions orgânicos em estado triplete de alta energia têm sido recentemente identificados⁴⁶, há poucos exemplos descrevendo experimentalmente a observação de cátions tioalcóxi e alcóxi de tempo de vida longo⁴⁷, sendo que dentre estes poucos, podemos citar os cátions $CH_3O^{+(48)}$. Sendo assim, fica a dúvida se cátions tioalcóxi em estado triplete tem tempo de vida suficientemente longos para serem observados experimentalmente. A demonstração de evidências experimentais da observação e da existência do cátion tioetóxi em estado triplete, obtido a partir da ionização eletrônica do MeSEt, é um dos resultados deste trabalho. Um dos principais indícios da existência desta espécie está no fato de o íon $[C_2H_5S]^+$ transferir carga para o precursor neutro, o que seria possível se o íon tivesse uma estrutura do tipo $RS^{+(49)}$.

Além disso, serão apresentadas evidências da obtenção de vários isômeros de fragmentos obtidos por ionização eletrônica de diferentes compostos sulfurados. Mais especificamente, serão identificados os diversos isômeros dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de diferentes precursores neutros através de suas reatividades específicas perante substratos. Entre estas reações podemos citar, transferência de próton, abstração de hidreto, além de reações bastante interessantes como a transferência de carga, já citada anteriormente, e a transferência de grupos metilênicos a compostos aromáticos e algumas aminas.

A primeira parte do trabalho constitui-se, basicamente, na identificação dos possíveis isômeros e em propor explicações para os fenômenos observados. Em seguida, nos concentramos em confirmar as idéias inicialmente propostas, utilizando ferramentas específicas como, por exemplo, cálculos teóricos e composto deuterados.

Figura 1.1: Energia potencial de superfície calculada para a decomposição unimolecular do cátion tioetóxi ($C_2H_5S^+$) em estado triplete a 0K⁴⁹, indicando as barreiras para passagem de superfície triplete para superfície singlete.

Uma técnica poderosa e versátil para o estudo das reações acima citadas, que foi utilizada neste estudo, é a espectrometria de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier ou espectrometria de massa por transformada de Fourier⁵⁰⁻⁵². Esta baseia-se no reconhecimento de íons, que possuem diferentes relações massa/carga (m/z), pela sua frequência característica de rotação num campo magnético homogêneo o que permite obter espectros de massa de alta resolução, desde que a pressão da amostra seja mantida entre 10^{-8} e 10^{-7} Torr. Outra característica importante deste método é a possibilidade de se aprisionar os íons na cela durante vários segundos antes de sua neutralização, permitindo, assim, reagir íons com moléculas neutras. Variando-se convenientemente o tempo de atraso entre a formação dos íons, por um pulso na energia eletrônica, e a detecção dos íons, pode-se determinar a cinética de uma reação.

1.6. Referências:

1. Ver número especial dedicado à *Frontiers in Mass Spectrometry Chem. Rev.* 2001, 101, 209-606;
2. <http://ms.mc.vanderbilt.edu/tutorials/ms/ms.htm>;
3. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis* 5th Edition, Saunders College Publishing, 1998, p 498.
4. <http://i-mass.com>;
5. Assigning Structures to Ions in the Gas Phase. Holmes, J. L. *Org. Mass Spectrom.* 1985, 20, 169-183;
6. Ion-Molecule Reaction of Distonic Radical Cations. Stirk, K. M.; Kiminkinen, M.; Kenttämää H. I. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1649-1665;
7. Collisional Activation Spectra of Organic Ions. McLafferty, F.W.; Bente, P.F.; Kornfeld, R., *J. Mass Spectrom.* 1995, 30, 797 – 806;
8. Direct identification of product $\text{CH}_2\text{SH}^+/\text{CH}_3\text{S}^+$ structures in the dissociation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}^+$ and $\text{CH}_3\text{SCH}_3^+$ via collisional activation. Chen, Y. -J.; Fenn, P. T.; Ng, C. Y. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 336, 105 – 108;
9. Study of the Dissociation of $\text{CH}_3\text{SCH}_3^+$ by Collisional Activation. Evidence of Nonstatistical Behavior: Chen, Y. -J.; Fenn, P. T.; Ng, C. Y.; Lau, K.-C.; Law, C. -K.; Li, W.-K. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 9729-9736;

10. Dissociation of CH_3SH^+ by Collisional Activation: Evidence of Nonstatistical Behavior. Fenn, P. T.; Chen, Y. -J.; Stimson, S.; Ng, C. Y. *J. Phys. Chem. A*. 1997, 101, 6513-6522;
11. Structure and Formation of Gaseous $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ Ions. Graaf, B.v.d.; McLafferty, F.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6806 – 6810;
12. Rearrangements and Fragmentations of $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ Ions. Broer, W. J.; Weringa, W. D.; Nieuwpoort, W. C. *Org. Mass Spectrom.* 1979, 14, 543-549;
13. Neutralization-Reionization Mass Spectrometry. A Powerful “Laboratory” to Generate and Probe Elusive Neutral Molecules: Golberg, N.; Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 347-352;
14. Neutralization-Reionization Mass Spectrometry Applied to Organometallic and Coordination Chemistry (Update: 1994-1998). Zagorevskil, D. V.; Holmes, J. L. *Mass Spectrom. Rev.* 1999, 18, 87-118;
15. Methylthiomethyl Radical. A Variable Time Neutralization-Reionization and ab Initio Study. Kuhns, D. W.; Tran T. B.; Shaffer, S. A.; Turecek, F. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 4845-4853;
16. Metastable states of dimethylsulfonium radical, $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^\bullet$: Neutralization-Reionization mass spectrometry and ab initio computational study: Sadilek, M.; Turecek, F. *Intern. J. Mass Spectrom.* 1999, 185/186/187, 639-649;
17. Ver número especial dedicado à Ion Molecule Reactions *Chem. Ver.*, 1992, 92, 1471-1684;
18. Mass Spectrometry: Recent Advances and Future Directions. Bowers, M. T.; Marshall, A.G.; McLafferty, F. W. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12897
19. Reactions of organic Ions. Nibbering, N. M. M. *Adv. Phys. Org. Chem.* 1988, 24, 1-55;
20. Mass Spectrometric Studies of Organic Ion/Molecular Reactions. Gronet, S. *Chem. Rev.* 2001, 101, 329-360;
21. *Techniques for the Study of Ion-Molecule Reactions*, Farra, J. M.; Saunders, Jr., W. H., Ed., Techniques in Chemistry, Volume XX, Wiley-Interscience, New York, 1988;
22. Analytical applications of ion/molecule reactions. Brodbelt, J. S. *Mass Spectrom. Rev.* 1997, 16, 91-110;
23. Characterization of an ambident electrophile: the gas phase reactivity of the methoxymethyl cation. Freitas, M. A.; O’Hair, R. A. *J. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1998, 175, 107-122;
24. Gas-Phase Reactions of $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ with alcohols. Audier, H. E.; McMahon, T. B. *J. Mass Spectrom.* 1997, 32, 201-208;

25. Reactions of $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ with nitrogen bases: a mechanism for the formation of protonated imines. Wilson, P. F.; McEwan, J.; Meot-Ner M. *Int. J. Mass Spectrom.* 1994, 132, 149-152;
26. Kinetic and Theoretical Study of the Ion/Molecule Reactions of Methoxymethyl Cation with Ammonia. Okada, S.; Abe, Y.; Taniguchi, S.; Yamabe, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 295-300;
27. Ion/Molecule Reactions of Ammonia with Two Translationally Excited $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ Isomers. Kinter, M. T.; Bursey, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 1797-1801;
28. Methoxymethyl Cations. 3. reactions of the Gaseous Ions with Acyl Compounds. Caseiro, M. C.; Kim, J. K. *J. Org. Chem.* 1982, 47, 2940-2944;
29. Mechanisms of Ionic Reactions in the Gas Phase. Formation, Rearrangement, and Fragmentation of Oxygen-, Sulfur- and Nitrogen-Stabilizer Carbocations. High-Order Hydride Shifts. Pau, J. K.; Kim, J. K.; Caseiro, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3838-3846;
30. Nucleophilic Attack on Protonated Oxiranes in the Gas Phase. Identification of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ Isomeric Ion Corresponding to Protonated Ethylene Oxide. Staley, R. H.; Corderman, R. R.; Foster, M. S.; Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 1260-1261;
31. Caracterização de íons sulfônio e oxônio em fase gasosa através de colisões dissociativas e reações de cicloadição $[4+2^+]$ com dienos conjugados. Basheer, M. M.; Riveros, J.M. Dissertação de Mestrado 1998, Universidade de São Paulo, Instituto de Química;
32. Product Branching Fractions and Kinetic and Isotopic Effects for the Reactions of OH and OD Radicals with CH_3SH and SH_3SD . Butkovskaya, N. I.; Setser, D. W. *J Phys. Chem. A* 1999, 103, 6921 and references therein;
33. The ion chemistry of interstellar clouds. Smith, D. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1473
34. Nibbering, N. M. M.; Ingemann, S.; de Koning, L. J. *In the Chemistry of Sulfur-Containing Functional Groups* Patai, S., Rappoport Z., Eds.; Wiley: New York, 1993; p 293;
35. The Fragmentation of Aliphatic Sulfur Compounds by Electron Impact. Keyes, B. G.; Harrison, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 5671-5676;
36. Intermediacy of ion neutral complexes in the fragmentation of short-chain dialkyl sulfides. Filsak, G.; Budzikiewicz, H. *J. Mass Spectrom.* 1999, 34, 601-610;
37. Structure and Formation of Stable $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}^+$ Ions. Graaf, B.v.d.; McLafferty, F.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6810 – 6815;
38. Mechanisms of Carbon-Sulfur Cleavage. Graaf, B.v.d.; Potters, J. J.; Schuyl, P. J. W. *Adv. Mass Spectrom.* 1980, 8A, 679-682;

39. Energetics and Structure of Organosulfur Ions: $\text{CH}_3\text{SSCH}_3^+$, CH_3SS^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ and CH_2SH^+ . Butler, J. J.; Baer, T.; Evans, S. A. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3451-3455;
40. Experimental and theoretical studies of isomers $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$. Ma, Z. -X; Liao, C. -L.; Yin, H. -M; Ng, C. Y. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 213, 250-256;
41. A G2 ab initio study of $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ ions: I. Structure, energetics, and unimolecular isomerizations of non-carbenoid isomers. Chiu, S. -W.; Cheung, Y.-S.; Ma, N. L.; Li, W.-K.; Ng, C. Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1998, 452, 97-115;
42. A G2 ab initio study of $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ isomers: I. Structure, energetics, and unimolecular reactions pathways. Chiu, S. -W.; Cheung, Y.-S.; Ma, N. L.; Li, W.-K.; Ng, C. Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1997, 397, 87-101;
43. Theoretical study of the organosulfur systems CSH_n ($n=0-4$) and CSH_n^+ ($n=0-5$): Dissociation energies, Ionization energies, and enthalpies of formation. Curtiss, L. A.; Nobes, R. H.; Pople, J. A.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 6766-6773;
44. The stabilities of α -Oxy α -Thio Carbenium Ions: the importance of the Ground state Energies of the Neutral Precursors. Apeloig, Y.; Karni, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1988, 625-636;
45. Rearrangement and Fragmentation Processes on the Potential Energy Surface of the $(\text{CH}_n\text{S})^+$ ($n=1-4$) Systems. Sumathi, R.; Peyerimhoff, S. D.; Sengupta, D. *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 772-778;
46. Identification of singlet and triplet SCNO^+ cations in the gas phase: theory and experiment. Flammang, R.; Gerbaux, P.; Wong, M. W. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 300, 183-188;
47. The phenylsulfenium Cation: Electronics Structure and Gas-Phase Reactivity. Bortolini, O.; Guerrini, A.; Lucchini, V.; Modena, G.; Pasquato, L. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 6073-6076;
48. Gas-phase Ion-Molecule reactions of the CH_3O^+ Cation. Zappey, H. W.; Ingemann, S.; Nibbering, N. M. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1992, 3, 515;
49. Experimental and Theoretical Characterization of Long-Lived Triplet State $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+$ Cations. Moraes, P. R. P.; Linnert, H. V.; Aschi, M.; Riveros, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10133-10142;
50. Construção e desempenho de um espectrômetro de massa por Transformada de Fourier. Isolani, P. C.; Linnert, H. V.; Kida-Tione, M. C.; Menegon, J. J.; Riveros, J. M.; Tiedemann, P. W.; Franzin, R. L. *Quim. Nova* 1992, 15, 351-354.
51. Fourier Transform Mass Spectrometry. Amster, I. J. *J. Mass Spectrom.* 1996, 31, 1325-1337;
52. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer. Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S. *Mass Spectrom. Rev* 1998, 17(1), 1-35.

Capítulo II

Parte Experimental

2.1. Equipamento

Os experimentos deste trabalho foram realizados em um Espectrômetro de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FTICR) construído no próprio Instituto de Química da Universidade de São Paulo¹⁻³. Neste equipamento os íons são formados por ionização eletrônica no interior de uma cela cúbica de cerca de 15,6 cm³, sendo que a energia eletrônica foi mantida entre 10 e 70 eV, conforme os objetivos de cada ensaio. Esta cela fica numa câmara retangular mantida em alto vácuo por meio de uma bomba turbomolecular, onde a pressão é medida com uma válvula de ionização. Os experimentos foram realizados a pressões típicas da ordem de 10⁻⁸ Torr.

O espectrômetro permite a introdução de quatro amostras independentes através de válvulas de controle fino de vazão ligadas à câmara. As amostras ao serem conectadas às válvulas podem estar na forma gasosa, líquida ou mesmo sólida (nos casos em que há sublimação do reagente), no entanto, entram no equipamento, sob fluxo contínuo, na forma gasosa, o que é possível devido às baixas pressões. Ainda é possível inserir um outro composto por uma válvula pulsada. Neste caso a introdução da amostra é feita de forma pontual, causando um aumento repentino de pressão de cerca de 10 vezes.

As amostras líquidas foram colocadas em tubos de vidro conectados diretamente ao aparelho e, conseqüentemente, ao sistema de vácuo auxiliar, constituído por uma bomba mecânica rotativa e outra de difusão, destinadas a evacuar a entrada das amostras. Antes de serem introduzidas no sistema de alto vácuo do espectrômetro estas amostras foram degaseadas, sendo submetidas a ciclos de congelamento, bombeamento e descongelamento para purificá-las, e eliminar gases dissolvidos. Procedeu-se da mesma maneira com os cilindros contendo os reagentes gasosos, que também tiveram sua conexão degaseada antes da abertura do cilindro.

No interior da cela o gás é ionizado e os íons gerados são aprisionados por tempos variáveis pela combinação de campos elétricos e magnéticos e, eventualmente detectados pela relação m/z. Neste espectrômetro, um ou mais íons de interesse específico podem ser seletivamente isolados expulsando todos os outros formados durante a etapa de ionização que sejam indesejáveis. A ejeção destes íons é feita através de pulsos de radiofrequência

sintonizados nas frequências ciclotrônica dos íons. O íon selecionado pode, então, reagir com seu próprio precursor ou com uma segunda molécula inserida através de outra válvula. Este processo de seleção pode ser feito repetidas vezes, inclusive para isolar íons secundários provenientes de uma reação íon-molécula, ou seja, obtidos por ionização química.

2.2. Método

Todas as experiências no FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer) são governadas por uma série de eventos discretos executados sob controle computacional e expressos numa sequência temporal de pulsos experimentais. Uma sequência simples de pulsos é constituída por, pelo menos, cinco eventos comuns a praticamente todos os experimentos, conforme pode ser visualizado simplificadaamente no esquema ilustrativo 2.1, sendo que cada um dos eventos é descrito abaixo.

Esquema 2.1: Esquema simplificado do ciclo de eventos de experimentos de FT-ICR.

O primeiro evento é a ionização, quando há a formação de íons, por impacto de elétrons, a partir de moléculas neutras. Como já visto anteriormente, durante a ionização por impacto de elétrons os íons são formados com alta energia interna, gerando, muitas vezes, uma mistura de íons contendo o íon molecular e seus fragmentos, sendo necessário separar o íon de interesse dos outros. A seleção do íon de interesse é feita aplicando-se pulsos de ejeção específicos para os íons que se deseja eliminar. Ocorre, então, a excitação do movimento ciclotrônico e a detecção dos íons pela relação m/z , sendo que o tempo entre a seleção do íon reagente e a excitação constitui o tempo de reação ou tempo de

armazenamento dos íons na cela. Neste intervalo pode, também, ser introduzido um reagente neutro através da válvula pulsada, ocasionando um momento de elevação brusca da pressão, de modo que, o íon selecionado reage praticamente apenas com o reagente pulsado. Destaca-se que nos experimentos onde foram introduzidos compostos pela válvula pulsada, manteve-se um intervalo de, pelo menos, 20s entre um ciclo e outro para assegurar o bombeamento destes compostos antes da etapa de ionização do ciclo seguinte. A excitação dá origem ao movimento coerente dos íons e é essencial não só para a detecção, mas também, para seleção de massa, ejeção de íons e ativação colisional. Finalmente, é executado o pulso do *Quench* ou de limpeza, durante o qual todos os íons presentes na cela são removidos. Este pulso coincide com o primeiro da próxima aquisição de dados, fechando o ciclo, conforme descrito no esquema acima. Esta é apenas uma seqüência básica que pode ser expandida de acordo com os objetivos de cada experimento. Esta seqüência pode ser repetida várias vezes a fim de acumular espectros e melhorar a relação sinal/ruído.

O tempo de duração de cada evento, assim como, a seqüência em que são realizados e a faixa de massas sobre as quais eles atuam são definidos previamente conforme exemplo do menu experimental apresentado na figura 2.1. Neste exemplo, o íon $m/z=61$, um dos fragmentos do metiletilsulfeto, conforme pode-se verificar em seu espectro de massa na figura 2.2 (A), é isolado (figura 2.2 (B)) através de pulsos de ejeção, que eliminam os outros fragmentos ($m/z=47$ e 48) e o íon molecular ($m/z=76$). O pulso de ejeção em $m/z=17-20$ é para eliminar íons originados a partir de possíveis traços de água. Uma grande diversidade de arranjos é possível e os parâmetros são estabelecidos de acordo com os objetivos do experimento.

A reatividade dos íons $[C_2H_5S]^+$, enfoque e objetivo do trabalho, foi estudada na presença de diversos neutros, à pressões fixas da ordem de 10^{-8} Torr ou pulsando-se o reagente. Os íons foram gerados a partir da fragmentação dos íons moleculares de diferentes compostos ou por ionização química e os produtos de reação foram acompanhados em função do tempo atrasando-se progressivamente a detecção dos íons presentes no sistema após o isolamento do íon reagente. Destaca-se que o íon reagente pode ter sido isolado logo após o processo de ionização ou após alguns ms e, em experimentos específicos, após um pulso de gás inerte, como, por exemplo, Argônio.

Figura 2.1: Exemplo de como uma seqüência de eventos estabelecidos é controlada por computador numa experiência no espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier. Verifica-se que é possível definir não apenas os eventos, mas a ordem em que eles ocorrem, o tempo de duração dos mesmo e, nos casos aplicáveis, a faixa de massa/carga onde eles atuam.

Figura 2.2: (A) Espectro de massa do metiletilsulfeto sob pressão de $3,5 \times 10^{-8}$ Torr, a 100ms, utilizando-se 13eV de energia eletrônica. (B) Espectro obtido após isolamento do íon $m/z=61$ por ejeção de todos os outros íons.

Dentre as reações estudadas, destaca-se a do MeSEt pulsado com íons $[C_2H_5S]^+$, obtidos a partir de diferentes precursores. Com exceção dos íons formados a partir do próprio MeSEt, o uso da válvula pulsada se faz necessário para não se confundir ou se sobrepor as reações, uma vez que, o MeSEt também é um precursor dos íons em questão, não sendo possível separá-los por pulsos de ejeção, o que torna indesejável a presença deste composto na câmara durante a ionização.

Em casos específicos estudou-se a reatividade de outros íons, mas apenas como complemento ao estudo principal, servindo como ferramenta comparativa ou na confirmação de propostas. Dentre estes, estão os íons $CH_2=O^+-CH_3$ (Oxônio) e $CH_3-CH_2-S^+=CH_2$ ($m/z=75$). Algumas reações do íon $[CH_3S]^+$ foram estudadas, mas se trataram apenas do início de um estudo maior continuado pelo grupo e cujos resultados encontram-se no artigo: Ion-molecule of $[CH_3S]^+$ ions and evidence for triplet state CH_3S^+ cations. Moraes, P. R. P., Teruel, M., Xavier, L. A., Riveros, J. M. *Eur. J. Mass Spectrom.*, aceito para publicação.

Como precursores do íons $[C_2H_5S]^+$ utilizaram-se metiletilsulfeto, dimetilsulfeto, 2-propanotiol, tiirano e d_3 -metiletilsulfeto, sendo que a partir deste último obteve-se, além do íon citado acima, o íon $CD_3-S=CH_2^+$ ($m/z=64$). A estrutura química e algumas propriedades termoquímicas destes compostos, assim como o caminho de obtenção dos íons a partir dos mesmos, encontram-se resumidos na tabela 2.1

Como substratos, além dos precursores já citados, utilizaram-se compostos com propriedades termoquímicas distintas, sobretudo energia de ionização e afinidade protônica, com o objetivo de verificar como estes podem influenciar na reatividade do íon reagente.

Entende-se por afinidade protônica o valor negativo do ΔH° da reação de protonação do composto em questão, ou seja,

onde afinidade protônica é igual a $-\Delta H^\circ_{298K}$.

Tabela 2.1: Precursores utilizados para obtenção dos íons $[C_2H_5S]^+$ e suas respectivas Massas Moleculares, Energias de Ionização e Afinidades Protônica e a forma como se obtiveram os íons.⁴

<i>Composto</i>	<i>M (Da)</i>	<i>E.I. (eV)</i>	<i>A.P. (kJ/mol)</i>	<i>Obtenção do Íon</i>
metiletilsulfeto $CH_3-CH_2-S-CH_3$	76	8,55	846,0	Fragmentação do íon molecular, através da perda de um grupo $CH_3^\bullet$.
dimetilsulfeto CH_3-S-CH_3	62	8,69	831,0	Fragmentação do íon molecular, através da perda de um $H^\bullet$, e por ionização química através da reação com o íon $CH_3-O^+=CH_2$.
2-propanotiol $\begin{array}{c} SH \\ \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array}$	76	9,15	803,6	Fragmentação do íon molecular, através da perda de um grupo $CH_3^\bullet$.
tiirano $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \\ S \end{array}$	60	9,0	807,4	Ionização química através da transferência de um próton do íon molecular para o precursor neutro.
<i>d</i> ₃ -metiletilsulfeto $CH_3-CH_2-S-CD_3$	79	~ 8,6	~ 846	Fragmentação do íon molecular, sendo o íon $m/z=61$ obtido através da perda de um grupo $CD_3^\bullet$ e o íon $m/z=64$ da perda de $CH_3^\bullet$.

A explicação detalhada da obtenção destes íons será feita adiante na descrição de cada experimento e seus respectivos resultados.

Os reagentes utilizados neste estudo, incluindo os deuterados e com exceção dos citados abaixo, foram comprados da Aldrich e utilizados tal qual. O dimetilsulfeto foi preparado e purificado pelo grupo da prof. Dra Liliana Marzorati deste Instituto. Os espectros de massa destas amostras, obtidos no espectrômetro de FT-ICR com ionização contínua e tempo curto de retenção, não mostraram impurezas detectáveis. O Prof. Nico M. M. Nibbering da Universidade de Amsterdam gentilmente nos forneceu $CD_3SC_2H_5$ com pureza isotópica maior que 97%.

2.3. Referências

1. Construção e desempenho de um espectrômetro de massa por Transformada de Fourier. Isolani, P. C.; Linnert, H. V.; Kida-Tione, M. C.; Menegon, J. J.; Riveros, J. M.; Tiedemann, P. W.; Franzin, R. L. *Quim. Nova* 1992, 15, 351-354.
2. Fourier Transform Mass Spectrometry. Amster, I. J. *J. Mass Spectrom.* 1996, 31, 1325-1337;
3. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer. Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S. *Mass Spectrom. Rev* 1998, 17(1), 1-35;
4. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Capítulo III

Reações íon-molécula dos íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ obtidos por ionização eletrônica do metiletilsulfeto.

3.1. Introdução

As reações dos íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, $m/z=61$, obtidos a partir do metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro constituem o ponto chave deste trabalho. A partir destas reações, que foram estudadas com bastante detalhamento, é que foram propostas as estruturas dos possíveis isômeros dos íons $m/z=61$ que estariam presentes neste sistema, assim como seus respectivos caminhos de reação. Para isto, os íons $m/z=61$, obtidos por fragmentação do íon molecular durante o processo de ionização eletrônica do metiletilsulfeto, foram isolados e, então, deixou-se reagir com o próprio precursor neutro. Esta reação foi realizada sob diversas condições, variando-se a energia eletrônica, a pressão e o tempo de isolamento do íon reagente e introduzindo-se gás inerte após o processo de ionização, resultados estes que encontram-se na parte A deste capítulo.

Será abordado o fato de que, dentre as reações observadas, está a reação de transferência de carga do íon $m/z=61$ ao precursor neutro. Esta reação é particularmente interessante, uma vez que o íon reagente não é um íon radical.

Com o intuito de verificar se os íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, obtidos conforme explicado acima, apresentavam comportamento semelhante perante outros compostos, sobretudo com relação a transferência de carga, deu-se continuidade à investigação sobre a reatividade destes íons submetendo-os à reação com substratos diversos com diferentes energias de ionização e afinidades protônicas, na parte B deste capítulo.

Além da transferência de carga e próton será demonstrado que o íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ reage por outros caminhos, dependendo do substrato, os quais serão descritos neste capítulo e mais adiante serão aprofundados.

Há duas maneiras distintas de se estudar o produto de reação com substratos diferentes do precursor e que foram utilizadas neste trabalho. Na primeira o íon reagente, neste caso o $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, é isolado logo após a ionização e, então, deixa-se reagir com o segundo substrato ainda na presença do precursor, sendo aqui, o metiletilsulfeto. Desta forma, obtém-se uma mistura de íons produtos resultantes tanto da reação com o precursor quanto da reação com o segundo substrato. Neste caso é possível estudar a cinética da

reação atrasando-se progressivamente o tempo de detecção. Destaca-se, ainda, que aumenta a probabilidade de íons produtos reagirem com um dos substratos, devido às diferenças nas respectivas energias de ionização e afinidades protônicas, de modo que as intensidades relativas destes podem variar de forma não uniforme no decorrer do experimento. É possível variar a pressão parcial do precursor do íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ e do substrato, mas na maioria dos experimentos procurou-se trabalhar com pressões parcial dos dois equivalentes e na ordem de 4×10^{-8} Torr.

A segunda forma de se realizar este tipo de estudo é isolar o íon reagente logo após a ionização ou tardiamente e, em seguida, pulsar o substrato com o qual se quer estudar a reação com $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$. Ao pulsar este substrato ocorre um grande aumento instantâneo de sua pressão parcial, de modo que a reação ocorre quase que exclusivamente com o substrato pulsado e de forma muito rápida. Neste caso a evolução dos íons produtos com o tempo é mais complicada de ser analisada, devido à mudança contínua de pressão em função do tempo, sendo possível apenas determinar a distribuição final dos mesmos. A vantagem aqui é que não há interferência das reações do íon reagente com o próprio precursor neutro, a tempos curtos de reação.

Parte A - Reações dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro.

3.2. Dados do metiletilsulfeto:

3.2.1. Estrutura

3.2.2. Propriedades termoquímicas¹

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa molecular
8,55 eV	846 kJ/mol	76 Da

3.3. Formação do íon $m/z=61$ a partir de metiletilsulfeto

No espectro de massa do metiletilsulfeto (figura 2.2 - A) observa-se o pico do íon molecular em $m/z=76$, além de três picos correspondentes a fragmentos deste em $m/z=61$, $m/z=48$ e $m/z=47$, sendo o do íon $[C_2H_5S]^+$ ($m/z=61$) o mais intenso deles. O metiletilsulfeto é uma fonte conveniente de íons $[C_2H_5S]^+$ pois, além de ser o principal fragmento formado durante o processo de ionização, seu isolamento é facilitado por não haver íons vizinhos, desde que se utilize baixas energias eletrônicas na ionização.

3.3.1. Formação do íon molecular

3.3.2. Fragmentação

Destaca-se que a fragmentação por perda de um grupo CH₃, responsável pela formação do íon m/z=61, pode ocorrer tanto pela quebra de uma ligação C-C quanto pela quebra de uma ligação S-C, possivelmente formando isômeros com estruturas diferentes.

3.4. Produtos de reação

Deixou-se os íons [C₂H₅S]⁺ (m/z=61), obtidos a partir do metiletilsulfeto e isolados logo após sua formação (após ca 150 ms), reagir com o precursor neutro até quase seu esgotamento, atrasando-se progressivamente o tempo de detecção. O íon m/z=61 isolado pode ser observado na figura 2.2-B. Nesta reação formam-se três íons distintos em diferentes proporções, conforme pode ser verificado no espectro obtido após praticamente todo o íon reagente ter sido consumido (figura 3.1-A e B). Este experimento foi realizado sob duas condições diferentes, utilizando-se, respectivamente, 13eV e 70eV de energia eletrônica durante o processo de ionização, sendo que as intensidades relativas dos íons produtos obtidos em ambos casos encontram-se na tabela 3.1. Os picos observados durante a reação são atribuídos à formação dos seguintes íons:

Figura 3.1 - Espectro de massa obtido após (A) 15000ms (B) 20000ms de reação do íon $m/z=61$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, obtido a partir do metiletilsulfeto e isolado logo após sua formação, com o precursor neutro, utilizando-se (A) 13 eV (B) 70eV de energia eletrônica durante o processo de ionização. Pressão de metiletilsulfeto: aproximadamente 4×10^{-8} Torr. Obs.: o pico localizado em $m/z=94$ é devido à impurezas.

- **m/z=75:** $\text{CH}_3\text{S}^+\text{CHCH}_3$, corresponde ao íon $[\text{M-H}]^+$ e é resultante da abstração de um hidreto do precursor pelo íon reagente;
- **m/z=76:** $[\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5]^{+\bullet}$, atribuído a regeneração do pico do íon molecular ($\text{M}^{+\bullet}$) através de uma reação de transferência de carga;
- **m/z=77:** $[\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5]\text{H}^+$, corresponde ao íon $[\text{M+H}]^+$ e é resultante da transferência de um próton do íon reagente ao precursor.

3.5. Cinética da reação

A evolução dos íons produto e do íon reagente foi acompanhada em função do tempo, conforme estudo cinético apresentado na figura 3.2. Pode-se observar claramente que os íons m/z=76 e 77 atingem um patamar antes do esgotamento do íon reagente. Isto, associado ao fato de que os íons produtos não reagem com o neutro, sugere a presença de, no mínimo, dois isômeros do íon m/z=61 cujas reatividades são diferentes.

A velocidade de formação dos íons m/z=76 e 77 são maiores que a do m/z=75, no entanto, o(s) íon(s) responsável(is) pela formação dos primeiros logo se esgota(m), enquanto a reação que origina o íon m/z=75 ainda se processa, de modo que, no final a intensidade deste último é maior.

3.6. Reações propostas

Diante dos resultados acima apresentados, as seguintes reações foram propostas para justificar os íons produtos observados:

3.6.1. Abstração de um hidreto do neutro por íons de m/z=61 que podem ser identificados como tendo uma estrutura tipo sulfônio (estrutura **1**):

3.6.2. Transferência de um próton de íons de $m/z=61$, aos quais podem ser atribuídos estruturas correspondentes à do tioacetaldeído e/ou tiirano protonados (estruturas 2 e 3), ao neutro:

A princípio não é possível distinguir o tioacetaldeído protonado do tiirano protonado, pois acredita-se que a reatividade destes com relação à transferência de próton seja muito similar, mas, pela estrutura do precursor, a estrutura 2 é a mais provável.

3.6.3. Regeneração do íon molecular através da transferência de carga, de um íon com estrutura ainda desconhecida, ao neutro:

(A)

(B)

Figura 3.2 - Cinética da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtido a partir do metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro, realizada utilizando-se (A) 13eV e (B) 70eV de energia eletrônica durante o processo de ionização. Pressão de MeSEt: aproximadamente 4×10^{-8} Torr.

3.7. Influência da energia eletrônica

Na tabela 3.1 encontram-se as porcentagens finais dos íons produtos obtidos nos experimentos utilizando 13 e 70 eV de energia de ionização. Observa-se que ao aumentarmos a energia eletrônica diminuem as porcentagens dos íons $m/z=75$ e 76 e aumenta a de $m/z=77$. É necessário lembrar que há uma relação direta entre as porcentagens de íons produtos e os respectivos isômeros do íon $m/z=61$ que os originaram. O fato de a intensidade final do íon $m/z=77$ aumentar com o aumento da energia eletrônica significa que o isômero responsável por sua formação origina-se por um caminho de fragmentação de alta energia se comparado com o caminho de fragmentação que origina os íons sulfônio. Entretanto, a diminuição relativa de íons $m/z=76$ nos levar a pensar que o isômero responsável por sua formação origina-se a partir do mesmo caminho de fragmentação do sulfônio ou que, por conter mais energia, rearranja-se mais rapidamente em outro isômero.

Tabela 3.1: Intensidades relativas dos íons produto da reação dos íons $m/z=61$ provenientes do metiletilsulfeto com o precursor neutro, em função da energia eletrônica utilizada no processo de ionização.

<i>Íon produto</i>	<i>13 eV</i>	<i>70 eV</i>
$m/z=75$	63.2 %	57.3 %
$m/z=76$	11.4 %	5.2 %
$m/z=77$	25.4 %	37.5 %

3.8. Influência de gás inerte – Argônio

Para estudar a possível contribuição de íons formados com excesso de energia interna, optou-se por verificar a influência de um gás inerte na evolução da reação dos íons com seu precursor neutro. O gás inerte tem como função auxiliar o relaxamento rápido, através

de colisões, do excesso de energia interna dos íons. Para isso, isolou-se o íon $m/z=61$ após um pulso de argônio de duração de 3-5 ms. Imediatamente após o pulso a pressão no sistema atinge ca 3×10^{-7} Torr.

Qualitativamente verifica-se que a termalização prévia dos íons reagente diminui de forma significativa o tempo de indução da reação de formação dos íons $m/z=75$ que, quando na ausência de um gás inerte, resulta numa curva de crescimento não exponencial, conforme ilustrado na figura 3.3 e 3.4. A distribuição final dos produtos, no entanto, não foi influenciada pela presença de argônio em nenhuma das situações estudadas, a 13eV e 70 eV. Como pode-se observar nos gráficos da figura 3.3 e 3.4 e na tabela 3.2., a diferença entre as intensidades relativas dos íons produto não é significativa e está dentro do erro experimental.

Tabela 3.2 - Comparação da distribuição final dos produtos de reação dos íon $m/z=61$ do metiletilsulfeto com seu precursor neutro na presença e ausência de gás inerte.

<i>Íon produto</i>	<i>13 eV</i>		<i>70 eV</i>	
	<i>Sem Argônio</i>	<i>Com Argônio</i>	<i>Sem Argônio</i>	<i>Com Argônio</i>
M/z =75 (%)	63.2	64.4	57.3	59.7
M/z =76 (%)	11.4	10.3	5.2	5.2
M/z =77 (%)	25.4	25.3	37.5	35.1

3.9. Tratamento matemático

A curva matemática que melhor se ajusta ao decaimento do íon $m/z=61$ durante a reação deste com o precursor metiletilsulfeto é uma exponencial dupla, como pode ser observado na figura 3.4, representada por:

$$I_{61} = (0,65 \pm 0,03) \exp(-0,255 \pm 0,014)t + (0,34 \pm 0,03) \exp(-1,95 \pm 0,34)t.$$

Esta reação é composta por uma componente lenta com $k=0,255 \pm 0,014 \text{ s}^{-1}$ e coeficiente

pre-exponencial de $0,65 \pm 0,03$ e uma componente rápida com $k = 1,95 \pm 0,34 \text{ s}^{-1}$ cujo coeficiente pre-exponencial é $0,34 \pm 0,03$. Este ajuste é mais um indicativo da presença de, pelo menos, dois isômeros que reagem por caminhos independentes. Além disso, os valores dos coeficientes pre-exponenciais apresentam uma excelente correlação com as intensidades relativas finais dos íons $m/z=75$, 76 e 77.

O primeiro coeficiente está muito próximo à porcentagem final de íons $m/z=75$ (ca 63%), enquanto o outro coeficiente se aproxima à soma das porcentagens finais do íons $m/z=76$ e 77 (ca 37%). A constante cinética da componente lenta também apresenta uma boa correlação com o crescimento do íon $m/z=75$ em função do tempo, enquanto que uma aproximação para as curvas individuais da cinética de crescimento dos íons $m/z=76$ e 77 é afetada por um desvio muito maior do pontos experimentais. No entanto, este tratamento matemático não pode distinguir entre dois ou, possivelmente, três diferentes isômeros, uma vez que as velocidades das reações de transferência de carga (promovida por íons como os representados pela estrutura **4** ou similar) e de próton (promovida por íons como **2** ou **3**) são muito similares e, freqüentemente, equivalentes à velocidade de colisão. Ou seja, o componente rápido pode, na verdade, ser constituído por dois componentes que não são possíveis de serem distinguidos aqui, pelos motivos expostos acima e pela precisão dos dados experimentais.

Tabela 3.3: Resumo dos resultados obtidos durante os experimentos do $m/z=61$ do metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro em diversas condições.

<i>EV</i>	<i>13</i>	<i>13</i>	<i>13</i>	<i>13</i>	<i>13</i>	<i>70</i>	<i>70</i>	<i>70</i>
<i>Pressão (Torr)</i>	3×10^{-7}	4×10^{-8}	2×10^{-8}	4×10^{-8}	2×10^{-8}	2×10^{-7}	4×10^{-8}	4×10^{-8}
<i>Argônio</i>	<i>Não</i>	<i>Não</i>	<i>Não</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>	<i>Não</i>	<i>Não</i>	<i>Sim</i>
$m/z=75$	74.9	63.2	65.1	64.4	66.0	62.1	57.3	59.7
$m/z=76$	7.0	11.4	11.9	10.3	12.5	7.8	5.2	5.2
$m/z=77$	18.1	25.4	23.0	25.3	21.5	30.1	37.5	35.1

(A)

(B)

Figura 3.3 – (A) Cinética da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do metiletilsulfeto, isolados após um pulso de argônio, com o próprio precursor neutro. (B) Cinética comparativa das intensidades relativas dos íon produtos $m/z=75$ e 77 , com e sem pulso de argônio antes de isolar o íon reagente. Energia eletrônica: 13 eV. Pressão de MeSEt: 4×10^{-8} Torr.

(A)

(B)

Figura 3.4 – (A) Cinética da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do metiletilsulfeto, isolados após um pulso de argônio, com o próprio precursor neutro. (B) Cinética comparativa das intensidades relativas dos íons produtos $m/z=75$ e 77 , com e sem pulso de argônio antes de isolar o íon reagente. Energia eletrônica: 70 eV. Pressão MeSEt: 4×10^{-8} Torr

Figura 3.4 - Melhor ajuste matemático, representado por uma exponencial dupla, para o decaimento do íon $m/z=61$ durante a reação deste com seu precursor metiletilsulfeto, utilizando-se 13eV de energia eletrônica e aproximadamente 4×10^{-8} Torr de pressão de substrato.

3.10. *Produtos de reação isolando-se o íon $m/z=61$ tardiamente*

Diferentemente do descrito na seção anterior, aqui os íons $m/z=61$ provenientes do metiletilsulfeto foram reisolados após 750, 1000 e 1500ms e, então, deixou-se reagir com o precursor neutro. Este experimento foi realizado com o intuito de confirmar que os íons responsáveis pela formação dos íons produtos $m/z=76$ e 77 se esgotam antes que o mesmo tenha acontecido com todos os íons de relação $m/z=61$ o que seria mais um indicativo da presença de mais de um isômero do íon reagente.

Para um melhor entendimento de como foi conduzido o experimento o *set up* do caso em que os íons $m/z=61$ foram reisolados após 1000ms pode ser verificado na figura 3.5, onde pode-se observar picos de ejeção tardios.

Conforme pode ser visto na figura 3.6, as intensidades relativas dos íons produtos $m/z=76$ e 77 diminuíram significativamente se comparados com o caso em que os íons $m/z=61$ são isolados logo após a ionização, o que confirma o resultado esperado.

Na tabela 3.4 compara-se a distribuição final dos íons produtos da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$ com o precursor conduzidas em condições similares, excetuando-se a diferença temporal entre a ionização e o isolamento dos íons reagentes.

Tabela 3.4: Comparação da distribuição final dos produtos de reação dos íon $m/z=61$, obtidos a partir do metiletilsulfeto e isolados a diferentes tempos, com seu precursor neutro.

<i>Íon Produto</i>	<i>Íon $m/z=61$ isolado a</i>			
	<i>80ms</i>	<i>750ms</i>	<i>1000ms</i>	<i>1500ms</i>
$m/z=75$ (%)	63.2	89.0	90.0	92.2
$m/z=76$ (%)	11.4	4.6	4.1	3.4
$m/z=77$ (%)	25.4	6.4	5.9	4.4

Figura 3.5 – Exemplo da seqüência de eventos utilizada nos casos em que os íons $m/z=61$ foram reisolados tardiamente, sendo que aqui o íon em questão foi reisolado após 1000ms e a detecção realizada em 2000ms.

Figura 3.6 - Espectro de massa obtido a 2500ms, onde o $m/z=61$ obtido a partir do metiletilsulfeto foi reisolado a (a) – 750ms, (b) – 1000ms e (c) – 1500ms e, então continuou reagindo com o precursor neutro. Energia eletrônica utilizada na ionização: 17eV. Pressão de MeSEt: aproximadamente 4×10^{-8} Torr.

Parte B - Reações dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do metiletilsulfeto com outros substratos.

3.11. Reação com fenetol

3.11.1. Estrutura

3.11.2. Propriedades termoquímicas¹

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa Molecular
8,13 eV	840 - 846 kJ/mol	122 Da

3.11.3. Produtos de reação isolando-se o $m/z=61$ logo após a ionização

Conforme pode ser observado na figura 3.7 a reação do íon $[C_2H_5S]^+$, obtidos por ionização eletrônica a partir do metiletilsulfeto, na presença de fenetol, com pressões parciais equivalentes, resulta na formação dos seguintes íons produto:

- $m/z=75, 76$ e 77 (32.4%, 1.9% e 17,5%, nesta ordem): picos devidos às reações com o metiletilsulfeto, como já visto na parte A deste capítulo;
- $m/z=122$ (11.8%): íon $M^{+\bullet}$ do fenetol, devido à regeneração do íon molecular do fenetol pelo $[C_2H_5S]^+$. Aqui mais uma vez observa-se a reação de transferência de carga, que ocorre preferencialmente ao fenetol que ao metiletilsulfeto. Além disso, destaca-se que

a transferência de carga do íon $[C_2H_5S]^+$ ao fenetol é mais significativa que a transferência de próton, contrariamente do que ocorre com o metiletilsulfeto;

- **m/z=123** (5,1%): correspondente ao fenetol protonado (íon $[M+H]^+$). Verifica-se a reação de transferência de próton, mas, considerando-se apenas o fenetol, ela é menos significativa do que a transferência de carga, ao contrário do que ocorre na reação com metiletilsulfeto. A afinidade protônica do fenetol não é conhecida mas, seu valor deve ser um pouco menor que do metiletilsulfeto, já que, o íon $[M+H]^+$ se forma em menor quantidade que o íon m/z=77;
- **m/z=135** (30.7%): $[C_7H_6OC_2H_5]^+$ correspondente ao íon $[M+13]^+$. Esta reação de transferência de grupo metileno pelo íon $[C_2H_5S]^+$, embora constitua um novo caminho de reação verificado neste estudo, já havia sido observada para íons oxônio²⁻⁷, o equivalente oxigenado da estrutura **1** ($CH_3-S^+=CH_2$). Sendo assim, por equivalência com o correspondente oxigenado, acredita-se que o isômero responsável por esta reação seja o sulfônio. Esta reação será descrita em maiores detalhes no capítulo V, onde a suscetibilidade de diversos substratos perante esta reação é estudada e o mecanismo da mesma é proposto.

Na tabela 3.5 encontram-se as intensidades relativas dos diferentes íons produtos resultantes da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$ provenientes do metiletilsulfeto na presença de diversos substratos, para que possam ser comparadas as proporções em que ocorrem as reações de transferências de carga e de próton, assim como as reações de abstração de hidreto e de formação dos íons $[M+13]^+$. A intenção aqui é correlacionar as propriedades termoquímicas com as intensidades relativas dos íons produtos. Já nos capítulos seguintes o enfoque será esclarecer quais dos isômeros do $[C_2H_5S]^+$ são responsáveis por cada caminho de reação.

Figura 3.7-Espectro de massa obtido após 2500ms de reação do íon $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de fenetol, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido logo após o esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 3.8 – Cinética da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro e com fenetol, nas condições descritas na figura 3.7.

3.11.4. Cinética da reação

Na figura 3.8 observamos a cinética das reações descritas acima e verificamos que o perfil é similar ao já descrito para o metiletilsulfeto, ou seja, as reações de transferência de carga (formação dos íons 76 e 122) e próton (formação dos íons 77 e 123) ocorrem rapidamente, e logo atingem um patamar, enquanto que as reações de formação dos íons $m/z=75$ (abstração de hidreto) e $m/z=135$ (transferência de grupos metilênicos) ocorrem com menor velocidade e não atingem um valor constante antes do esgotamento de todo íon $m/z=61$. Destaca-se que o aumento gradual e significativo do íon $m/z=122$ se deve a transferência de carga do íon $m/z=76$ para o fenetol, de modo que, a soma dos íons produtos resultantes de transferência de carga (76 + 122) permanece praticamente constante após cerca de 500ms. Esta reação secundária ocorre uma vez que a energia de ionização do fenetol é menor que a do metiletilsulfeto, conforme já dito anteriormente.

Além dos motivos já citados anteriormente, o fato de a reação de formação do íon $m/z=135$ seguir um perfil cinético similar ao de formação do íon $m/z=75$, reforça a proposta inicial que esta reação ocorre a partir de íons sulfônio. Esta proposta será estudada adiante com mais detalhes.

3.11.5. Produtos de reação isolando-se o $m/z=61$ tardiamente

Exatamente como foi feito no estudo das reação dos íons $m/z=61$ com o próprio precursor neutro, metiletilsulfeto, aqui também, reagiu-se os íons $m/z=61$ reisolados após cerca de 1000 ms da ionização com fenetol. Para minimizar a influência da reação com o metiletilsulfeto, o fenetol foi pulsado após o íon $m/z=61$ ter sido reisolado.

O produto de reação com fenetol observado neste caso, Figura 3.9, é apenas o íon $m/z=135$, ou seja, estes íons reisolados tardiamente não reagem com fenetol por transferência de carga ou próton, mas apenas por transferência de grupos metilênicos. Observa-se, ainda, um pequeno pico correspondente ao íon $m/z=75$, devido a reação com metiletilsulfeto. Este resultado está de acordo com a proposta de que os íons $m/z=61$

gerados a partir do metiletilsulfeto são, na verdade, composto por uma mistura de isômeros que reagem por caminhos independentes, sendo que um ou mais deles reagem prontamente por transferência de carga ou próton e se esgotam rapidamente, enquanto que um outro isômero, que acredita-se ser o íon sulfônio (estrutura 1), continua reagindo por outras rotas. Este resultado também indica que este último isômero não reage por transferência de carga ou próton nem com o precursor, nem com o substrato em questão .

Figura 3.9 - Espectro de massa obtido a 1500ms, após o íon $m/z=61$, obtido a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto, ter sido reisolado a 1000ms e reagido com um pulso de fenetol. Energia de ionização: 17eV.

3.12. *Reação com anilina*

3.12.1. *Estrutura:*

3.12.2. *Propriedades termoquímicas¹*

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa Molecular
7,72 eV	882 kJ/mol	93 Da

3.12.3. *Produtos de reação*

Conforme pode ser observado na figura 3.10 a reação do íon $[C_2H_5S]^+$, proveniente do metiletilsulfeto, na presença de anilina, com pressões parcial equivalentes, resulta na formação dos seguintes íons produto:

- **m/z=75 e m/z=77** (4.1% e 1.1%, respectivamente): picos devido à reação com metiletilsulfeto;
- **m/z=93** (20.5%): íon molecular da anilina ($M^{+\bullet}$) formado devido à transferência de carga do íon m/z=61 para anilina, que tem uma energia de ionização menor que a do radical $C_2H_5S\cdot$ (9.07 eV) ^{8,9}. Neste caso a transferência de carga também é bastante significativa se comparada à transferência de carga ao metiletilsulfeto, uma vez que a energia de ionização deste último é maior que a da anilina, mas não ocorre preferencialmente à transferência de próton;

- **m/z=94** (45.4%): anilina protonada $[M+H]^+$ que, por possuir uma afinidade protônica maior, se forma preferencialmente em relação ao metiletilsulfeto protonado (m/z=77);
- **m/z=106** (28.9%): $[C_7H_6NH_2]^+$, corresponde ao íon $[M+13]^+$, que se forma devido à transferência de um grupo metilênico do íon m/z=61 para anilina conforme já observado com fenetol.

3.12.4. Cinética da reação

Na cinética desta reação (figura 3.11) observa-se um perfil um pouco diferente do observado até então, tanto para o metiletilsulfeto quanto para a anilina, com exceção das reações de transferência de carga. Estas últimas atingem rapidamente um valor constante ou, pelo menos, a somatória dos íons produtos resultantes de transferência de carga, ou seja, a variação na intensidade destes picos até existe, mas a somatória de ambos atingem um valor constante após cerca de 400 ms. Este comportamento não é mais observado para as reações de transferência de próton. O íon m/z=77 forma-se rapidamente no início, mas decresce até desaparecer em seguida, provavelmente por transferir próton à anilina que possui afinidade protônica maior que a do fenetol. Estas reações secundárias já haviam sido observadas para os íons $[C_2H_5S]^+$ na presença de fenetol. No entanto, diferentemente do caso do metiletilsulfeto e deste na presença de fenetol, a somatória dos íons resultantes de reação de transferência de próton não atingem um equilíbrio, o que pode significar a transferência de próton de diversos íons produtos, ou mesmo do íon sulfônio, para a anilina. Comportamento adverso também é observado para a abstração de hidreto, uma vez que os íons m/z=75 formados diminuem de intensidade, até se extinguirem. De modo que, provavelmente, o que ocorre é que o íon m/z=75, conforme formado, também transfere próton à anilina.

Embora, estas reações secundárias não façam parte do escopo deste trabalho, realizaram-se alguns experimentos onde se verificou que o íon produto m/z=75 é capaz de transferir próton para substratos com afinidade protônica elevada.

Figura 3.10 - Espectro de massa obtido após 4000ms de reação do íon $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com o precursor neutro na presença de anilina, sendo ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido a cerca de 1000 ms após o esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 3.11 – Cinética da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro e com anilina, nas condições descritas na figura 3.10.

3.13. Reação com amônia

3.13.1. Estrutura:

3.13.2. Propriedades termoquímicas¹

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa Molecular
10.1 eV	854 kJ/mol	17 Da

3.13.3. Produtos de reação

Conforme pode ser observado na figura 3.12 a reação do íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, proveniente do metiletilsulfeto, na presença de amônia, com pressões parcial equivalentes, resulta na formação dos seguintes íons produto:

- **m/z=18** (31.1%): amônia protonada (íon $[\text{M}+\text{H}]^+$), que se forma pela transferência de um próton para amônia, que por ter uma afinidade protônica maior que a do metiletilsulfeto é praticamente o único produto de transferência de próton que se observa.
- **m/z=30** (11.5%): $[\text{NH}_2\text{CH}_2]^+$ correspondente ao íon $[\text{M}+13]^+$, ou seja, amônia mais 13 unidades de massa. Aqui, verifica-se que o íon m/z=61 também transfere um grupo metilênico para amônia. O mecanismo proposto para esta reação está descrito no capítulo V, onde se utiliza exatamente o exemplo da amônia, e serão, também, apresentadas evidências de que apenas o íon sulfônio é o responsável por este caminho de reação.

- $m/z=75, 76$ e 77 (50.7%, 4.4% e 2.8%): Íons devido à reação com o precursor neutro, sendo que apenas a abstração de hidreto ocorre de forma significativa.

Não se observa reação de transferência de carga do íon $m/z=61$ para a amônia, provavelmente devido a alta energia de ionização quando comparada à dos substratos descritos anteriormente e a do radical $C_2H_5S^\bullet$ ^(8,9). Destaca-se, que este último é o outro produto formado durante a reação de transferência de carga, além do íon molecular. Neste caso, mesmo a transferência de carga para o metiletilsulfeto ocorre de forma menos significativa que na ausência de um segundo substrato. No capítulo IV será estudada em maior detalhes a transferência de carga, propondo qual o isômero responsável por esta reação. Embora não tenhamos traçado o gráfico cinético para reação com amônia, enfatizamos que a evolução dos íons produtos neste caso é muito similar ao que ocorre com fenetol e com o precursor neutro, ou seja, rápida formação e estabilização dos íons produtos protonados e crescimento lento e contínuo dos íon $[M+13]^+$ e $m/z=75$, até o esgotamento do íon reagente.

Figura 3.12 - Espectro de massa obtido após 4750 ms de reação do íon $m/z=61$, obtido a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com o precursor neutro na presença de amônia, sendo ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido logo após o esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

3.14. Reação com tolueno

3.14.1. Estrutura:

3.14.2. Propriedades termoquímicas¹

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa Molecular
8.83 eV	784 kJ/mol	92 Da

3.14.3. Produtos de reação

A figura 3.13 mostra os íons produtos da reação do íon $[C_2H_5S]^+$, proveniente da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto, com o precursor na presença de tolueno, ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de $3,5 \times 10^{-8}$ Torr. Nesta reação observam-se a seguinte distribuição final de íons produto:

- **m/z=75, 76 e 77** (35.1%, 13.3% e 26.2%, nesta ordem): picos devido à reação com o precursor, conforme já visto anteriormente.
- **m/z=105** (25.3%): $[C_7H_6CH_3]^+$ correspondente ao íon $[M+13]^+$, conforme já verificado com fenetol, anilina e amônia, formado através da transferência de uma grupo metilênico do íon $m/z=61$ para o tolueno.

Com o tolueno, o íon $[C_2H_5S]^+$ reage apenas por transferência de grupos metilênicos. Não se observa transferência de carga ou próton ao tolueno, uma vez que, que

estas reações ocorrem preferencialmente com o próprio metiletilsulfeto, devido à maior afinidade protônica e menor energia de ionização deste último.

Figura 3.13 - Espectro de massa obtido após 5000 ms de reação do íon $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com o precursor neutro na presença de tolueno, sendo ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido logo após o esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de $7,0 \times 10^{-8}$ Torr.

3.15. Reação com piridina

3.15.1. Estrutura:

3.15.2. Propriedades termoquímicas¹

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa Molecular
9,26 eV	930 kJ/mol	79 Da

3.15.3. Produtos de reação

Na figura 3.14 encontra-se o espectro de massa obtido próximo ao final da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$, proveniente da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto, com o precursor na presença de piridina, ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de 4×10^{-8} Torr. Nesta reação observa-se a seguinte distribuição final de íons produtos:

- **m/z=80** (100%): correspondente à piridina protonada ($[M+H]^+$), é o único produto observado após o esgotamento do íon reagente e se deve à transferência de um próton à piridina.

Este resultado difere dos observados até então com outros substratos, uma vez que, no final da reação não verifica-se nenhum pico devido à reação com precursor, assim como não observa-se nenhuma outra reação com o substrato além da reação transferência de próton, ou seja, não há regeneração do íon molecular ou formação do íon $[M+13]^+$.

Durante a evolução da reação observa-se discreta formação do íon $m/z=75$ que decresce com o tempo até desaparecer. Isto é um indicativo que o íon $m/z=75$ também reage por transferência de próton com a piridina, o que foi confirmado ao verificarmos que o íon $[M+H]^+$ é o único íon observado após a reação do íon $m/z=75$ isolado com piridina. Os íons $m/z=75$ foram obtidos a partir da reação do íon $[C_2H_5S]^+$ do metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro, foram isolados e, então, deixou-se que reagissem com piridina, ainda na presença de metiletilsulfeto, até seu esgotamento.

Para agregar mais dados com relação a esta reação, deixou-se os íons $[C_2H_5S]^+$ isolados tardiamente, após 1000 ms, reagiram na presença de piridina e, também, verificou-se que o único produto final de reação é o íon $[M+1]^+$. Durante a reação é possível, mais uma vez, observar íons $m/z=75$, que também transferem próton para piridina até se esgotarem no final da reação, conforme já visto anteriormente.

Estes resultados são intrigantes, mas com os dados que tínhamos até então não era possível concluir se os isômeros do íon $[C_2H_5S]^+$, incluindo o sulfônio, reagem com a piridina, apenas por transferência de próton ou se os produtos de reação primários deste íon com os substratos transferem próton para piridina assim que se eles formam ou, ainda, se os dois fenômenos acontecem simultaneamente.

A transferência de próton por íons com estrutura do tipo **1** (sulfônio) não é favorável, mas segundo já proposto para o equivalente oxigenado, ou seja, o íon oxônio, esta reação poderia ocorrer na presença de substratos de elevada afinidade protônica após um processo de isomerização bimolecular que ocorre de acordo com o mecanismo descrito na figura 5.17 do capítulo V ⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Figura 3.14 - Espectro de massa obtido após 3000 ms de reação do íon $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com o precursor neutro na presença de piridina, sendo a pressão da piridina cerca de 6×10^{-8} . Este espectro foi obtido pouco antes do esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $1,0 \times 10^{-7}$ Torr.

Tabela 3.5 – Intensidades relativas dos íons produtos finais obtidos a partir da reação dos íons $[C_2H_5S]^+$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto, com o precursor neutro na presença de diversos substratos, após o esgotamento do íon reagente.

<i>Segundo Substrato</i>	<i>Íons produto da reação com MeSEt</i>			<i>Íons produto da reação com o substrato</i>		
	<i>m/z=75</i>	<i>M/z=76</i>	<i>m/z=77</i>	<i>M</i>	<i>M+H</i>	<i>M+13</i>
fenetol	32.6	1.9	17.6	11.8	5.1	30.9
anilina	4.1	-----	1.1	20.5	45.4	28.9
amônia	50.4	3.9	3.3	-----	30.9	11.4
tolueno	33.2	12.9	24.7	-----	-----	29.2
piridina	-----	-----	-----	-----	100	-----

Destaca-se que os valores encontrados na tabela 3.5 são pontuais e correspondem a um ponto próximo ao esgotamento do íons $m/z=61$, e portanto, não nos dão informações sobre a evolução dos íons produtos em função do decaimento do íon reagente. Em muitos casos os próprios íons produtos reagem com um dos substratos alterando suas intensidades relativas no decorrer do processo, conforme discutido anteriormente para cada caso. Os dados completos da evolução dos íons produto em função do tempo encontram-se nos gráficos cinéticos que foram traçados para alguns casos, como exemplo.

Outras experiências com o íon $[C_2H_5S]^+$ obtido a partir do metiletilsulfeto foram realizadas, mas com objetivos mais específicos, sendo assim, estas serão descritas nos capítulos seguintes.

3.16. Conclusão

A partir dos resultados obtidos neste capítulo foi possível concluir que:

- Os íons $m/z=61$ obtidos a partir de metiletilsulfeto constituem uma mistura de, pelo menos, dois isômeros com reatividades distintas, uma vez que reagem por caminhos independentes na presença de alguns substratos;

- Cada um dos isômeros pode, também, apresentar reatividade diferente dependendo do substrato com o qual está reagindo em função, principalmente, dos valores de energia de ionização e afinidade protônica dos mesmos;

3.17. Referências

1. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
2. Characterization of an ambident electrophile: the gas phase reactivity of the methoxymethyl cation: Freitas, M. A.; O'Hair, R. A. J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1998, 175, 107-122;
3. Gas-Phase Reactions of $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ with alcohols. Audier, H. E.; McMahon, T. B. *J. Mass Spectrom.* 1997, 32, 201-208;
4. Reactions of $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ with nitrogen bases: a mechanism for the formation of protonated imines. Wilson, P. F.; McEwan, J.; Meot-Ner M. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1994, 132, 149-152;
5. Kinetic and Theoretical Study of the Ion/Molecule Reactions of Methoxymethyl Cation with Ammonia: Okada, S.; Abe, Y.; Taniguchi, S.; Yamabe, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 295-300;
6. Ion/Molecule Reactions of Ammonia with Two Translationally Excited $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ Isomers. Kinter, M. T.; Bursey, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 1797-1801;
7. Mechanisms of Ionic Reactions in the Gas Phase. Formation, Rearrangement, and Fragmentation of Oxygen-, Sulfur- and Nitrogen-Stabilizer Carbocations. High-Order Hydride Shifts: Pau, J. K.; Kim, J. K.; Caseiro, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3838-3846;
8. Cheung, Y.-S.; Hsu, C.-W.; Ng, C. Y. *J. Electron Spectrosc.* 1998, 97, 115.
9. A G2 ab initio study of $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ isomers: I. Structure, energetics, and unimolecular reactions pathways. Chiu, S. -W.; Cheung, Y.-S.; Ma, N. L.; Li, W.-K.; Ng, C.Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1997, 397, 87-101;

10. Kinetic and Theoretical Study of the Ion/Molecule Reactions of Methoxymethyl Cation with Ammonia: Okada, S.; Abe, Y.; Taniguchi, S.; Yamabe, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 295-300;
11. Ion/Molecule Reactions of Ammonia with Two Translationally Excited $C_2H_5O^+$ Isomers. Kinter, M. T.; Bursey, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 1797-1801;
12. Characterization of an ambident electrophile: the gas phase reactivity of the methoxymethyl cation: Freitas, M. A.; O'Hair, R. A. J. *Inter. J. Mass Spectrom. and Ion Processes* 1998, 175, 107-122.

Capítulo IV

Reações do tioacetaldeído protonado e do tiirano protonado

4.1. Introdução

Os resultados verificados no capítulo anterior indicam que os íons $m/z=61$ obtidos a partir do metiletilsulfeto constituem uma mistura de isômeros cujas reatividades perante alguns substratos é bastante diferente. Algumas propostas foram feitas para associar os possíveis isômeros aos caminhos específicos de reações observadas, com exceção da reação de transferência de carga, em que nenhuma proposta foi feita, mas acredita-se que um isômero diferente das estruturas **1**, **2** e **3** pode ser o responsável por esta reação.

Uma forma de confirmar as propostas feitas é isolar cada um dos isômeros e submetê-los às mesmas reações citadas anteriormente. Ao isolar os isômeros puros também seria possível decifrar qual(is) deles é(são) o(s) responsável(is) pela reação de transferência de carga.

Isolar cada um dos isômeros do íon $m/z=61$ que compõe a mistura formada a partir da ionização do metiletilsulfeto e, a partir de então, estudar a reatividade dos mesmos é o principal objetivo deste e do próximo capítulo. Duas estratégias distintas foram utilizadas na tentativa de isolar os isômeros puros, sendo elas, a obtenção dos íons a partir de substratos específicos, cujas estruturas, a princípio, tenderiam a íons únicos, e a partir de metiletilsulfeto parcialmente deuterado. Para isto foram escolhidos alguns precursores dos íons $m/z=61$ que acreditava-se fossem capazes de fornecer, a partir da fragmentação do íon molecular ou por ionização química, não misturas de isômeros, mas sim íon puros. Com relação à segunda estratégia, utilizou-se como precursor dos íons em estudo, o substrato $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CD}_3$, sendo que neste caso é possível separar os íons formados a partir da quebra da ligação C-C, com $m/z=64$, dos íons formados a partir da quebra da ligação S-C, com $m/z=61$. No primeiro caso espera-se obter íons com estrutura do tipo **1**, ou seja, derivado do íon sulfônio, e no segundo caso, sobretudo, íons com estrutura do tipo **2**. Em ambos os casos, ainda seria possível obter um íon de estrutura ainda não definida que seria o responsável pelas reações de transferência de carga. Como isso, poder-se-ia verificar qual(is) dos diferentes caminhos de fragmentação seria(m) responsável(is) pela formação do(s) íon(s) capaz(es) de transferir carga.

Neste capítulo será descrito o estudo da reatividade dos íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ obtidos a partir de 2-propanotiol e tiirano, pois acredita-se que os íons $m/z=61$ obtidos a partir destes precursores, por suas próprias estruturas, corresponderiam, respectivamente, somente ao tioacetaldeído protonado e ao tiirano protonado. Além disso, descreveremos os resultados dos íons $m/z=61$ obtidos a partir de d_3 -metiletilsulfeto, pois acreditava-se inicialmente que este, também, correspondesse apenas à estrutura 2.

A obtenção do íon $m/z=61$ a partir de tiirano só é possível por ionização química, através de uma transferência de próton de íons fragmentos para o precursor, resultando, provavelmente, como único produto o tiirano protonado. Como neste caso a ionização não ocorre com excesso de energia, as possibilidades de rearranjo, unimolecular ou bimolecular, são significativamente reduzidas, diferentemente do que ocorre nos casos de ionização por impacto de elétrons onde os íons são formados com alta energia interna.

Os íons $m/z=61$ foram isolados e reagidos com diversos substratos inclusive com o metiletilsulfeto, que constitui a reação chave deste trabalho. Como no caso dos íons $m/z=61$ obtidos a partir do metiletilsulfeto, o estudo da reatividade dos íons em questão perante os diversos substratos pôde ter sido feita pulsando-se o substrato em estudo, após o íon reagente ter sido isolado, ou permitindo que o mesmo entrasse no sistema paralelamente ao precursor neutro por válvulas independentes e participando de todas as etapas do experimento, inclusive ionização.

A introdução de metiletilsulfeto foi feita obrigatoriamente via válvula pulsada, ou seja, após a ionização, para evitar que íons $m/z=61$ obtidos a partir deste se misturassem com os íons reagente, que possuem a mesma relação m/z . Neste caso não foi possível fazer estudos cinéticos.

Parte A - Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de 2-propanotiol.

4.2. Dados do 2-propanotiol

4.2.1. Estrutura

4.2.2. Propriedades termoquímicas¹

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa Molecular
9,15 eV	803,6 kJ/mol	76 Da

4.3. Formação do íon $m/z=61$ a partir de 2-propanotiol

Na figura 4.1 encontra-se o espectro de massa do 2-propanotiol onde verifica-se além do íon molecular, diversos íon resultantes da fragmentação deste, entre eles o íon $m/z=61$.

4.3.1. Formação do íon molecular

4.3.2. Fragmentação responsável pela formação do íon $m/z=61$

4.4. Reação com metiletilsulfeto

No espectro de massa obtido após o esgotamento do íon $m/z=61$ em consequência da reação com metiletilsulfeto pulsado, figura 4.2, observa-se apenas o seguinte íon:

- $m/z=77$: $[\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5]\text{H}^+$, que corresponde ao íon $[\text{M}+\text{H}]^+$ e é resultante da transferência de um próton do íon reagente ao substrato. Parte deste íon pode corresponder ao próprio 2-propanotiol protonado devido à reação com o precursor, mas espera-se que esta reação seja pouco significativa, uma vez que a reação com o substrato em questão é favorecida devido à alta pressão pontual de metiletilsulfeto imediatamente após o pulso.

Neste caso todo íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ reage doando um próton para formar o íon $m/z=77$, não verificando-se a reação de abstração de hidreto ou transferência de carga. Este fato isolado indicaria que o objetivo de isolar um dos isômeros do íon $m/z=61$ teria sido atingindo e que a partir da fragmentação do íon molecular do 2-propanotiol forma-se apenas um dos isômeros do $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ que, pela estrutura do precursor, seria o tioacetaldéido protonado. No entanto, mais adiante, a partir da reação com outros substratos, verificaremos que ainda não é possível concluir isto. Contudo, este resultado, por si só, reforça a proposta de que íons tioacetaldéido protonado (estrutura **2**) são formados durante o processo de ionização do metiletilsulfeto e estes reagem por transferência de próton.

4.5. Reação com fenetol

No espectro de massa obtido após a reação dos íons $m/z=61$ do 2-propanotiol na presença do precursor neutro e de fenetol (figura 4.3), ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de 4×10^{-8} Torr, observa-se os seguintes íons:

- $m/z=77$ (3.7%): $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-SH}_2^+$, corresponde ao 2-propanotiol protonado, e é resultante da transferência de um próton do íon $m/z=61$ ao próprio precursor neutro;

Figura 4.1 - Espectro de massa do 2-propanotiol sob pressão de $3,5 \times 10^{-8}$ Torr, a 100ms, utilizando-se 20e.V. de energia eletrônica. Detalhe: íon $m/z=61$ isolado a 120ms.

Figura 4.2 - Espectro obtido após 100ms de reação do íon $m/z=61$, obtido a partir da fragmentação do íon-molecular do 2-propanotiol, com metiletilsulfeto pulsado por 3ms. Energia eletrônica: 20 eV.

- **m/z=122 (30.4%)**: corresponde ao íon $M^{+\bullet}$ do fenetol, resultante da regeneração do íon molecular do fenetol pelo $[C_2H_5S]^+$. Sendo assim, verifica-se a reação de transferência de carga. Destaca-se, no entanto, que a transferência de carga do íon $[C_2H_5S]^+$ ao fenetol é menos significativa que a transferência de próton (tabela 4.1), contrariamente do que ocorre com o íon correspondente proveniente do metiletilsulfeto;
- **m/z=123 (65.8%)**: correspondente ao fenetol protonado (íon $[M+H]^+$), é o principal produto desta reação. Sendo assim, embora verifique-se transferência de carga (não verificada com metiletilsulfeto), a transferência de próton é muito mais significativa. A afinidade protônica do fenetol não é conhecida mas, seu valor deve ser maior que do 2-propanotiol, já que, o íon $[M+H]^+$ se forma em maior quantidade que o íon m/z=77, contrariamente do que verificou-se com os íons m/z=61 provenientes do metiletilsulfeto.

4.6. Reação com anilina

No espectro de massa obtido após a reação dos íons m/z=61 do 2-propanotiol na presença do precursor neutro e de anilina (figura 4.4), ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de 4×10^{-8} Torr, observa-se os seguintes íons:

- **m/z=77 (15.0%)**: $CH_3-CH(CH_3)-SH_2^+$, resultante de transferência de próton para o precursor neutro como já explicado anteriormente;
- **m/z=93 (15.6%)**: corresponde ao íon $M^{+\bullet}$ da anilina e é resultante da regeneração do íon molecular do anilina pelo íon m/z=61. Aqui mais uma vez observa-se a reação de transferência de carga, que, assim como no caso do fenetol, é muito menos significativa do que a transferência de próton (tabela 4.1). Além disso, a relação entre a transferência de carga e transferência de próton é bem menor que a observada para a reação correspondente para os íons obtidos a partir do metiletilsulfeto, como visto no capítulo III;

Figura 4.3 - Espectro de massa obtido após 1250ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir do 2-propanotiol e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de fenol, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido pouco antes do esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 4.4 - Espectro de massa obtido após 4000 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do 2-propanotiol e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de anilina, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido logo após o esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

- $m/z=94$ (69.4%): correspondente a anilina protonada (íon $[M+H]^+$), é o principal produto desta reação. Sendo assim, embora verifique-se transferência de carga (não verificada com metiletilsulfeto), a transferência de próton é muito mais significativa. A transferência de próton ocorre preferencialmente à anilina, uma vez que esta possui afinidade protônica maior que o 2-propanotiol.

Tabela 4.1: Resultados obtidos a partir da reação do íon $[C_2H_5S^+]$ proveniente do 2-propanotiol com diversos substratos.

<i>Segundo Substrato</i>	<i>Íons produto da reação com 2-propanotiol</i>			<i>Íons produto da reação com o substrato</i>		
	$m/z=75$	$m/z=76$	$m/z=77$	M	$M+1$	$M+13$
metiletilsulfeto (pulsado)	-----	-----	??? ¹	-----	100 ¹	-----
fenetol	-----	-----	3.7	30.4	65.8	-----
anilina	-----	-----	15.0	15.6	69.4	-----

1. Como já explicado anteriormente, pode ser que parte destes íons $m/z=77$ ($[M+1]^+$) sejam resultantes da reação do íon $m/z=61$ com o próprio precursor, mas como as massas são coincidentes, não é possível quantificar. No entanto, como a pressão instantânea do metiletilsulfeto é muito maior que a do 2-propanotiol no momento da reação, acredita-se que esta contribuição seja muito pequena.

Os resultados obtidos nesta seção mostram que os íons $m/z=61$ obtidos a partir do 2-propanotiol reagem preferencialmente por transferência de próton, mas, em caso de substratos com baixa energia de ionização, a reação de transferência de carga é significativa. Inicialmente era esperado isolar o íon tioacetaldéido protonado a partir deste precursor, que por sua vez reagiria apenas por transferência de próton. Como os resultados não condizem, em parte, com o esperado, acredita-se que ou durante o processo de fragmentação poder-se-ia formar mais de um isômero do íon $m/z=61$, sendo o que se forma em maior proporção o responsável pela transferência de próton e o outro pela transferência de carga, ou o próprio tioacetaldéido protonado seria o responsável por ambas reações. Neste último caso, a reação de transferência de carga ocorreria através de um processo de isomerização bimolecular dirigida pela formação dos íons produtos.

Como durante a ionização por impacto de elétrons os íons são formados com alta energia interna, uma vez que a energia eletrônica utilizada é sempre maior que a energia de ionização do substrato, os processos citados acima, ou seja, rearranjo no processo de fragmentação e isomerização bimolecular induzida pelos íons produtos, seriam favorecidos. Além disso, como verificado na introdução, a barreira de energia que separa os diversos possíveis isômeros do íon $m/z=61$ é pequena e, dependendo da energia de ionização e da afinidade protônica do substrato perante o qual a reatividade do íon $m/z=61$ está sendo estudada, o suposto isômero que seria responsável pela transferência de carga teria tempo suficiente para reagir, antes de rearranjar para espécies mais estáveis. A reação de transferência de carga será discutida mais para frente, com indícios de que um íon específico, com tempo de vida curto, mas, dependendo do substrato, suficiente para reagir, é o responsável pela transferência de carga.

Destaca-se, que em nenhum dos casos estudados nesta seção se observa reação de transferência de grupos metilênicos e/ou abstração de hidreto.

Parte B - Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de tiirano.

4.7. Dados do Tiirano

4.7.2. Estrutura

4.7.3. Propriedades termoquímicas¹

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa Molecular
9,0 eV	807,4 kJ/mol	60 Da

4.8. Formação do íon $m/z=61$ a partir de Tiirano

Na figura 4.5 encontra-se o espectro de massa do tiirano onde verifica-se um pico principal correspondente ao íon molecular, poucos íons derivados da fragmentação deste e, ainda, um pequeno pico correspondente ao íon $m/z=61$. Este último, como já explicado anteriormente, provém da transferência de próton do íons formados no processo de ionização por impacto de elétrons para o precursor.

4.8.2. Formação do íon molecular

4.8.3. Formação do íon $m/z=61$ por ionização química

4.9. Reação com metiletilsulfeto

Após isolarmos o íon $m/z=61$ obtido por ionização química a partir do tiirano, pulsou-se metiletilsulfeto por 3 ms, deixou-se reagir por 100 ms e, em seguida, detectou-se exclusivamente o seguinte íon produto (Figura 4.6):

- **$m/z=77$:** $[\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5]\text{H}^+$, que corresponde ao íon $[\text{M}+\text{H}]^+$ e é resultante da transferência de um próton do íon reagente ao substrato. O fato de não observarmos transferência de próton para o tiirano ocorre, principalmente, porque logo após o isolamento do íon $m/z=61$ o pulso de metiletilsulfeto faz com que a pressão parcial deste substrato seja instantaneamente muito maior que a do tiirano, de modo que a reação ocorra de forma preferencial com o substrato.

Figura 4.5- Espectro de massa do tiirano sob pressão de $6,0 \times 10^{-8}$ Torr, a 100ms, utilizando-se 25e.V. de energia eletrônica. Detalhe: íon $m/z=61$ isolado a 300ms.

Figura 4.6- Espectro obtido após 100ms de reação do íon $m/z=61$ isolado, proveniente do tiirano, com metiletilsulfeto pulsado por 3ms. Energia eletrônica: 25 eV.

Neste caso todo íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ reage doando um próton para formar o íon $m/z=77$, não verificando-se a reação de abstração de hidreto ou transferência de carga. Isto é um indicativo de que o íon $m/z=61$, formado por ionização química a partir do tiirano, corresponde ao tiirano protonado e que estes íons reagem apenas por transferência de próton, conforme esperado.

Com relação às propostas de reação feitas para o íon $m/z=61$ do metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro, é difícil afirmar que o tiirano protonado é um dos fragmentos formados no processo de ionização deste precursor, pela própria estrutura do mesmo, sendo um dos responsáveis pela formação dos íons $m/z=77$ nas reações estudadas no capítulo III. Mas caso ele seja formado, seria responsável apenas por reações de transferência de próton, o que concorda com as propostas feitas.

4.10.   *Reação com fenetol*

No espectro de massa obtido após a reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir do tiirano conforme explicado acima, na presença do precursor neutro e de fenetol (figura 4.7), ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de 4×10^{-8} Torr, observa-se quase que exclusivamente o seguinte íon produto:

- **$m/z=123$:** correspondente ao íon $[\text{M}+\text{H}]^+$ do fenetol, de forma que, assim como no caso do metiletilsulfeto, verifica-se exclusivamente reação de transferência de próton do íon $m/z=61$ ao fenetol. Não verifica-se, portanto, reação de transferência de carga ou de formação do íon $[\text{M}+13]^+$.

Verifica-se um pequeno pico do íon $m/z=122$, corresponde à transferência de carga, mas que considera-se pouco significativo.

4.11. *Reação com Anilina*

Na figura 4.8 encontra-se o espectro de massa obtido após a reação dos íons $m/z=61$, obtidos conforme explicado acima, na presença de anilina com pressão parcial equivalente ao do tiirano e ambas cerca de $4,0 \times 10^{-8}$ Torr, onde observa-se exclusivamente o seguinte íon produto:

- **$m/z=94$:** correspondente ao íon $[M+H]^+$ da anilina, de forma que, assim como nos casos citados acima, verifica-se exclusivamente reação de transferência de próton do íon $m/z=61$ anilina. Não verifica-se, portanto, reação de transferência de carga ou de formação do íon $[M+13]^+$.

Estes resultados mostram que os íons $m/z=61$ obtidos por ionização química a partir de tiirano reagem quase que exclusivamente por transferência de próton e que não transferem grupos metilênicos e não abstraem hidreto dos substratos estudados. Tanto no caso no fenetol como no caso na anilina verificou-se um pico muito pequeno correspondente ao íon molecular do substrato, estes íons podem ser resultantes de transferência de carga devido à traços de contaminação de água ou mesmo isomerização bimolecular do íon dirigida pelos íons produto.

Figura 4.7 - Espectro de massa obtido após 2000 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir do tiirano e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de fenetol, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido pouco antes do esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 25 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 4.8 - Espectro de massa obtido após 1500 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir do tiirano e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de anilina, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido pouco antes do esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 25 eV. Pressão total: cerca de $1,0 \times 10^{-7}$ Torr.

Parte C - Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de d_3 -metiletilsulfeto.

4.12. *Formação do íon $m/z=61$ a partir de $CH_3CH_2S-CD_3$*

Na figura 4.9 encontra-se o espectro de massa do d_3 -metiletilsulfeto, onde verifica-se, como pico principal (93,39%), o íon molecular que, devido à substituição de três hidrogênios por três deutérios em um dos grupos metila terminais, apresenta $m/z=79$. Observa-se ainda dois picos pequenos, em $m/z=61$ (1,62%) e $m/z=64$ (4,06%), correspondentes à fragmentos formados a partir da perda de grupos metila. Neste caso, devido à presença de um grupo metila deuterado, os íons formados apresentam relação m/z diferentes, dependendo de qual das ligações, C-C ou S-C, foi quebrada durante o processo de fragmentação que deu origem aos íons, sendo possível, assim, separá-los.

Considerando as intensidades relativas de cada um dos íons formados no processo de ionização (utilizando 13 eV de energia eletrônica), verifica-se que cerca de 71% dos fragmentos são originados a partir da quebra da ligação C-C e apenas 29% a partir da quebra da ligação S-C. A partir da quebra da ligação C-C, espera-se obter o isômero de estrutura 1, ou seja, o íon sulfônio e no caso da quebra da ligação S-C espera-se obter os isômeros protonados 2 e/ou 3, mas preferencialmente 2. Em ambos os casos, podemos ter ainda um outro isômero que seria o responsável pela reação de transferência de carga, conforme já explicado na introdução.

4.12.1. *Formação do íon molecular*

4.12.2. Fragmentação responsável pela formação do íon $m/z=61$

4.13. Reação com o precursor neutro

No espectro de massa obtido após o término da reação dos íons $m/z=61$, obtidos conforme explicado a cima, com metiletilsulfeto parcialmente deuterado, ou seja, o próprio precursor neutro, figura 4.10, observa-se os seguintes íons produto:

- $m/z=78$ (4,4%): $\text{CD}_3\text{S}^+=\text{CHCH}_3$, corresponde ao íon $[\text{M-H}]^+$ e é resultante da abstração de um hidreto do precursor pelo íon reagente, sendo aqui esta reação bem menos significativa que as reações de transferência de próton e carga;
- $m/z=79$ (21,6%): $[\text{CD}_3\text{SC}_2\text{H}_5]^{\cdot+}$, atribuído a regeneração do pico do íon molecular $\text{M}^{\cdot+}$ através de uma reação de transferência de carga;
- $m/z=80$ (68,9%): $[\text{CD}_3\text{SC}_2\text{H}_5]\text{H}^+$, corresponde ao íon $[\text{M+H}]^+$ e é resultante da transferência de um próton do íon reagente ao precursor, sendo aqui o principal produto de reação, contrariamente do que ocorre no caso do metiletilsulfeto não deuterado, onde a reação de abstração de hidreto ocorre em maior proporção.
- $m/z=81$ (5,1%): de estrutura desconhecida, provavelmente corresponde ao íon $[\text{M+D}]^+$. Este deutério pode ter vindo de diversas fontes de contaminação, devido o reagente não ser 100% puro, ou de reações secundárias, mas a elucidação deste caso não faz parte do escopo deste trabalho.

Figura 4.9 - Espectro de massa do $\text{CD}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ obtido a 160 ms sob pressão de $3,5 \times 10^{-8}$ Torr e utilizando-se 13 eV de energia eletrônica no processo de ionização.

Figura 4.10 – Espectro de massa obtido após 950 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon molecular do $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCD}_3$ e isolados logo após sua formação, com o próprio precursor neutro. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica: 18 eV. Pressão de d_3 -metiletilsulfeto: aproximadamente 6×10^{-8} Torr.

Comparativamente com a reação dos íons $m/z=61$ provenientes do metiletilsulfeto com o próprio precursor neutro, verifica-se que neste caso ocorre uma redução significativa da reação de abstração de hidreto em relação as reações de transferência de carga e próton. No primeiro caso a reação de abstração de hidreto representa 63,2% do total, enquanto, que para os íons $m/z=61$ provenientes do metiletilsulfeto- CD_3 representa apenas 4,4%. Acreditava-se ser pouco provável que o(s) íon(s) proveniente da quebra da ligação C-S, que, supostamente, teriam a estrutura **2** e, talvez, uma outra ainda não identificada, fosse(m) responsável(is) por este tipo de reação. A própria diminuição drástica do pico correspondente à abstração de hidreto já reforça, por si só, esta proposta, mas é preciso entender porque, apesar da diminuição drástica, esta reação ainda é observada.

Após serem apresentados os resultados dos produtos de reação destes íon $m/z=61$ com outros substratos, serão feitas propostas para a existência de produtos, mesmo que em proporção bem menor, que seriam, a princípio, consequência da reação com íons sulfônio.

Já a relação entre as reações de transferência de carga e próton não difere de forma tão significativa da encontrada para o caso do metiletilsulfeto, pois temos, respectivamente, 24 e 76%, para o primeiro caso ($C_2H_5SCD_3$), e 31 e 69% para o segundo.

Isto é um indicativo de que o(s) íon(s) responsável(is) pela reação de transferência de carga se forma(m) durante a fragmentação que dá origem ao íon $m/z=61$ a partir da quebra da ligação C-S, juntamente com o íon protonado de estrutura **2** e/ou **3**, mas provavelmente apenas **2**. Fala-se aqui de um novo isômero, pois conforme já explicado anteriormente, íons protonados reagem apenas por transferência de próton.

4.14.   *Reação com fenetol*

No espectro de massa obtido após a reação dos íons $m/z=61$ do $CH_3CH_2SCD_3$ na presença do precursor neutro e de fenetol (figura 4.11), ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de 4×10^{-8} Torr, observa-se os seguintes íons:

- **m/z=78, m/z=79 e m/z=80** (3,8%, 2,3% e 41,65%, nesta ordem): picos devidos à reações com o metiletilsulfeto parcialmente deuterado, ou seja, o próprio precursor neutro, como já visto no capítulo no item anterior;
- **m/z=122** (11,49%): corresponde ao íon $M^{+\bullet}$ do fenetol, resultante da regeneração do íon molecular do fenetol pelo $[C_2H_5S]^+$. Sendo assim, verifica-se mais uma vez a reação de transferência de carga. Levando-se em consideração apenas a reação com fenetol, verificamos que a transferência de carga tem um papel significativo, cerca de 29%.
- **m/z=123** (28,39%): correspondente ao fenetol protonado (íon $[M+H]^+$) e é resultante da transferência de um próton do íon m/z=61 ao fenetol;
- **m/z=124** (3,3%): íon de estrutura desconhecida que corresponde ao íon $[M+2]^+$ e, provavelmente, se deve à transferência de um deutério ao fenetol, assim como já observado nas reações com o precursor neutro. A identificação desta fonte de deutério e deste tipo de reação não fazem parte do escopo deste trabalho.
- **m/z=135** (9,1%): Corresponde ao íon $[M+13]^+$ e é formado a partir da transferência de um grupo metilênico ao fenetol, que conforme já explicado no capítulo III, por equivalência com o íon oxônio, acredita-se ser o íon sulfônio o responsável por esta reação.

Comparando estes produtos de reações com aqueles obtidos a partir de íons m/z=61 provenientes do metiletilsulfeto, em condições similares, verificamos que, mais uma vez, ocorre um predomínio das reações de transferência de próton e carga em detrimento das reações de abstração de hidreto e transferência de grupos metilênicos, contrariamente do que ocorre no caso dos íons obtidos a partir de metiletilsulfeto. No entanto, estas últimas reações que, supostamente, só seriam possíveis com a presença de íons sulfônio, embora tenham diminuído significativamente, apresentam valores relevantes, sobretudo no caso do fenetol (3,8% + 9,1%). Considerando ambos substratos, a relação entre as porcentagens de

reações de transferência de carga e próton também é menor se comparada com o caso do metiletilsulfeto.

4.15.   *Reação com Anilina*

No espectro de massa obtido após a reação dos íons $m/z=61$ do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCD}_3$ na presença do precursor neutro e de anilina (figura 4.12), ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de 4×10^{-8} Torr, observam-se os seguintes íons:

- **$m/z=80$ (4,8%)**: pico devido à reação com o d_3 -metiletilsulfeto, como já visto no item anterior;
- **$m/z=93$ (18,2%)**: corresponde ao íon $\text{M}^{+\bullet}$ da anilina e é resultante da regeneração do íon molecular da anilina pelo íon $m/z=61$;
- **$m/z=94$ (62,0%)**: correspondente à anilina protonado (íon $[\text{M}+\text{H}]^+$), é o principal produto desta reação. Sendo assim, embora verifique-se transferência de carga (não verificada com metiletilsulfeto), a transferência de próton é muito mais significativa. A transferência de próton ocorre preferencialmente à anilina, uma vez que esta possui afinidade protônica maior que a do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCD}_3$;
- **$m/z=95$ (8,4%)**: íon $[\text{M}+2]^+$, que aparece assim como no caso do precursor neutro e do fenetol e, provavelmente, se deve à transferência de um deutério à anilina, cuja procedência não foi totalmente elucidada. Este aspecto não foi investigado detalhadamente por fugir do objetivo principal do trabalho.
- **$m/z=106$ (6,7%)**: Corresponde ao íon $[\text{M}+13]^+$ e é formado a partir da transferência de um grupo metilênico a anilina, assim como observado no caso do fenetol.

Figura 4.11 - Espectro de massa obtido após 800 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir do $C_2H_5SCD_3$ e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de fenol, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido pouco antes do esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 15 eV. Pressão total: cerca de $7,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 4.12 - Espectro de massa obtido após 500 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir do $C_2H_5SCD_3$ e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de anilina, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido pouco antes do esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 18 eV. Pressão total: cerca de $1,0 \times 10^{-7}$ Torr.

Tabela 4.2: Resultados obtidos a partir da reação dos íons $m/z=61$ proveniente da fragmentação do íon molecular do $C_2H_5SCD_3$ com diversos substratos.

<i>Segundo Substrato</i>	<i>Íons produto da reação com $C_2H_5SCD_3$</i>			<i>Íons produto da reação com o substrato</i>		
	<i>$m/z=78$</i>	<i>$m/z=79$</i>	<i>$m/z=80$</i>	<i>M</i>	<i>M+1</i>	<i>M+13</i>
Precursor	4.4	21.6	68.9	-----	-----	-----
Fenetol	3.8	2.3	41.6	11.5	28.4	9.1
Anilina	-----	-----	4.8	18.2	62.0	6.7

A partir dos resultados obtidos com os íons $m/z=61$ isolados do $C_2H_5SCD_3$, verifica-se que, mais uma vez, não foi possível isolar o tioacetaldeído protonado (estrutura **2**) puro, mas, mesmo assim, obtivemos informações importantes sobre os íons formados a partir da quebra da ligação S-C.

Em todos os casos, se compararmos com os resultados obtidos a partir dos íons $m/z=61$ do metiletilsulfeto, verifica-se uma diminuição drástica das reação de abstração de hidreto e, nos casos pertinentes, da reação de transferência de grupo metilênico, ou seja, formação do íon $[M+13]^+$. Embora, a princípio, esperássemos não observar este tipo de reação, o fato de elas ocorrerem, mesmo que em pequenas proporções, pode ser consequência da presença de íons sulfônio, obtidos a partir da quebra da ligação C-C, devido à alguma impureza de compostos não deuterado no metiletilsulfeto, ou mesmo, íons sulfônio, com $m/z=64$, não eliminados durante a etapa de isolamento. No entanto, como, sobretudo no caso do fenetol, a proporção destas reações é bastante significativa, pode haver também um processo de isomerização durante o processo de fragmentação, onde os íons são formados com alto valor de energia interna, conforme já explicado anteriormente.

Destaca-se que como as reações de transferência de carga e próton ocorrem com velocidade muito superior às de abstração de hidreto e transferência de grupos metilênicos, o tempo que se demora para isolar o íon reagente influencia na distribuição dos íons produtos, pois parte significativa dos íons podem já ter reagido quando o íon é isolado através de pulsos de ejeção sobre os íons indesejáveis, distorcendo os resultados.

Os resultados nos mostram, também, que de forma consistente a relação entre a reação de transferência de carga e próton é menor para o d_3 -MeSEt, fato que,

provavelmente, se deve a um efeito isotópico. Estudos prévios mostram um grande efeito isotópico na fragmentação (M-CD₃) do MeSEt^{2,3}.

O fato de termos observado que a reação de transferência de carga ocorre a partir dos íons formados durante o processo de fragmentação que envolve a perda de um grupo metila através da quebra da ligação C-S do metiletilsulfeto, nos fez investigar mais a fundo esta fragmentação, assim como propor uma estrutura para o isômero responsável pela reação citada. Veremos mais adiante, quando estudarmos os produtos de reação do íon m/z=64, obtido também a partir do C₂H₅SCD₃, que não verifica-se reação de transferência de carga, ou ela é pouco significativa, de modo que, os íons formados durante a quebra da ligação C-C do metiletilsulfeto, não englobam o isômero que transfere carga.

4.16. *Reação de transferência de carga*

Aguardamos até aqui para propor e justificar a reação de transferência de carga, uma vez que, o fato de termos verificado que os íons responsáveis por esta reação são os m/z=61 obtidos a partir da fragmentação do íon molecular do metiletilsulfeto a partir da quebra da ligação S-C, é a última do conjunto de evidências reunidas para sustentar a proposta que será feita a seguir.

Conforme descrito no capítulo introdutório cálculos teóricos predizem que o cátion tioetoxi é instável em estado singlete rearranjando rapidamente para estrutura do tipo **2**^{4,5}. No entanto, a reação de transferência de carga nos dá forte evidência da existência deste isômero, uma vez que, esta reação seria possível através da transferência de uma carga deste para o substrato regenerando o íon molecular e formando o radical C₂H₅S[•], conforme proposto abaixo, para o caso do metiletilsulfeto:

Também foi visto que alguns cálculos recentes mais refinados propõem que a existência deste íon seria possível em estado triplete com tempo de vida suficiente para ser observado⁶⁻⁹. No entanto, poucas evidências experimentais foram descritas até então.

Os resultados experimentais já descritos sugerem, então, que os íons $[C_2H_5S]^+$ responsáveis pelas diversas reações de transferência de carga descritas anteriormente, são cátions tioetóxi em estado triplete formados a partir da quebra da ligação S-C. Considerando o caso do metiletilsulfeto, a reação de transferência de carga é energeticamente possível uma vez que a energia de ionização deste substrato é consideravelmente menor que a energia de recombinação do íon $CH_3CH_2S^+$, supostamente em estado triplete, em radicais $C_2H_5S^\bullet$ (9,07 eV).

Por comparação a reação de transferência de carga é significativamente endotérmica para as outras estruturas isoméricas estáveis propostas na introdução. O íon sulfônio, pode ser eliminado já que a energia de recombinação para gerar o radical $MeSCH_2^\bullet$ (6,86 eV) está abaixo da energia de ionização do metiletilsulfeto e de outros substratos onde verificou-se esta reação. Da mesma forma, é esperado que os íons protonados 2 e 3 tenham baixa energia de recombinação (cerca de 3,7 eV) seguidas de dissociação de um átomo de hidrogênio neutro¹⁰. A possibilidade de que estes três isômeros possam transferir carga através de rearranjos no complexo colisional pode ser eliminada já que as barreiras energéticas para tais processos são de duas a três vezes maiores que a energia disponível esperada nos complexos colisionais destes sistemas (cerca de 63 a 84 kJ/mol)⁵.

Cálculos teóricos recentes realizados em nosso grupo¹¹ nos levaram a resultados muito similares com relação à estabilidade dos cátions tioetoxi em estado triplete. Estes cálculos indicam que este último cátion se situa 41 kJ/mol acima do isômero 2, enquanto 1 e 3 estariam 16 kJ/mol acima de 2.

Outro aspecto investigado foi a estrutura dos íons nascentes durante a fragmentação do íon molecular do metiletilsulfeto tanto a partir da quebra da ligação C-C, quanto a partir da quebra da ligação S-C do grupo metila. Primeiramente, determinou-se a distância de ligação onde a energia do sistema é máxima, estado de transição, e verificou-se que para quebra da ligação C-C a energia máxima é 1,999 eV e a distância da ligação neste ponto é

de 5,19Å, enquanto que para ligação S-C, encontrou-se uma energia de 2,889 eV para uma distância de ligação de 5,12Å.

A figura 4.13 mostra qualitativamente estas estruturas com as densidades totais de spin para cada um dos casos expostos acima, onde observa-se claramente que o íon sulfônio pré-formado, resultante da quebra da ligação C-C (Figura 4.13 – A), possui caráter singlete com densidade de spin próxima a zero (0,147 positivo), enquanto que o íon em formação resultante da quebra da ligação S-C (Figura 4.13 – B) apresenta uma densidade de spin positiva de 1,57 com uma tendência clara de formar um íon em estado triplete.

Os dados teóricos descritos acima, juntamente com os resultados experimentais obtidos, nos levam a crer que durante a fragmentação do íon molecular do metiletilsulfeto a partir da quebra da ligação C-S forma-se o cátion tioetóxi em estado triplete com tempo de vida suficientemente longo para ser identificado experimentalmente, através de reações de transferência de carga para substratos com energia de ionização menor que cerca de 9 eV, antes de rearranjarem para o isômero **2**, mais estável.

Além disso, o fato de o estado de transição para a quebra da ligação S-C estar em um nível energético maior que para quebra da ligação C-C está de acordo com os resultados experimentais onde observa-se, através das reações íons molécula dos íons $m/z=61$ obtidos a partir do metiletilsulfeto com diversos substratos e, principalmente, com o precursor neutro, que os íons sulfônio se formam em maior proporção e que o aumento da energia eletrônica aumenta a proporção do íon protonado, supostamente com estrutura **2**, já que este último se forma a partir de um caminho de maior energia. O aumento da energia eletrônica durante o processo de ionização também diminui a porcentagem de reação de transferência de carga, conforme visto no capítulo III, isto se deve ao fato de que o cátion tioetóxi formado com maior energia tende a se rearranjar mais rápido para estruturas mais estáveis, no caso, o isômero **2**. Assim, verifica-se um aumento significativo da reação de transferência de próton, em detrimento das reações resultantes de transferência de carga e abstração de hidreto.

Densidade de spin: 0.853

Densidade de spin: 0.147

Densidade de spin: -0,573

Densidade de spin: 1,573

Figura 4.13 – Densidade de spin total calculada para os fragmentos nascentes a partir da quebra das ligações (A) Carbono – Carbono e (B) Carbono – Enxofre do íon molecular do metiletilsulfeto

4.17. Conclusão

Os resultados obtidos neste capítulo indicam que:

- A partir de 2-propanotiol são obtidos sobretudo e, provavelmente, exclusivamente íons com a estrutura **2**, os quais reagem por transferência de próton. No entanto, como observamos, na presença de alguns substratos, uma pequena porcentagem de reação de transferência de carga acredita-se que, uma vez que os íons são formados com alta energia interna os mesmo podem sofrer rearranjo durante o processo de fragmentação para uma estrutura que seria capaz de transferir carga ou a transferência de carga ocorreria por um processo de isomerização bimolecular favorecida por substratos com baixa energia de ionização;
- Os íons $m/z=61$ obtidos a partir do tiirano reagem quase que exclusivamente por transferência de próton de modo que acredita-se ser este precursor uma fonte de apenas tiirano protonado. Neste caso, mesmo na presença de substratos com baixa energia de ionização, a reação de transferência de carga foi muito pequena, isto provavelmente se deve ao fato de que os íons obtidos por ionização química possuem energia interna menor que os íons obtidos através de ionização por impacto de elétrons, de modo que não teriam energia suficiente para rearranjar para espécies capazes de transferir carga;
- As reações dos íons $m/z=61$ obtidos a partir do *d*₃-metiletilsulfeto mostram que os íons responsáveis pela reação de transferência de carga se formam a partir da quebra da ligação C-S e, conforme demonstrados no item 4.15, estes íons correspondem ao cátion tioetoxi em estado triplete que, dependendo do substrato, têm tempo de vida suficiente para reagir antes de rearranjar para a espécie **2**. A demonstração experimental da existência do cátion tioetóxi, cujos cálculos afirmam ser estável apenas em estado triplete, constitui a descoberta mais importante desta dissertação.
- Os isômeros de estrutura **2** e **3** não reagem por transferência de grupos metilênicos, uma vez que esta reação não foi observada com íons $m/z=61$ obtidos a partir do 2-

propanotiol e do tiirano. Apesar de uma pequena porcentagem desta reação ter sido observada para os íons $m/z=61$ provenientes do d_3 -metiletilsulfeto, acreditamos ser devido a contaminações decorrentes à impurezas no composto deuterado ou durante o processo de isolamento do íon reagente.

4.18. Referências

1. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
2. Rearrangements and Fragmentations of $[C_2H_5S]^+$ Ions: Broer, W. J.; Weringa, W. D.; Nieuwpoort, W. C. *Org. Mass Spectrom.* 1979, 14, 543-549;
3. Mechanisms of Carbon-Sulfur Cleavage. Graaf, B.v.d.; Potters, J. J.; Schuyt, P. J. W. *Adv. Mass Spectrom.* 1980, 8A, 679-682;
4. Experimental and theoretical studies of isomers C_2H_5S and $C_2H_5S^+$. Ma, Z. -X; Liao, C. -L.; Yin, H. -M; Ng, C. Y. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 213, 250-256;
5. A G2 ab initio study of $C_2H_5S^+$ ions: I. Structure, energetics, and unimolecular isomerizations of non-carbenoid isomers. Chiu, S. -W.; Cheung, Y.-S.; Ma, N. L.; Li, W.-K.; Ng, C.Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1998, 452, 97-115;
6. A G2 ab initio study of C_2H_5S isomers: I. Structure, energetics, and unimolecular reactions pathways. Chiu, S. -W.; Cheung, Y.-S.; Ma, N. L.; Li, W.-K.; Ng, C.Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1997, 397, 87-101;
7. Theoretical study of the organosulfur systems CSH_n ($n=0-4$) and CSH_n^+ ($n=0-5$): Dissociation energies, Ionization energies, and enthalpies of formation. Curtiss, L. A.; Nobes, R. H.; Pople, J. A.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 6766-6773;
8. The stabilities of α -Oxy α -Thio Carbenium Ions: the importance of the Ground-state Energies of the Neutral Precursors. Apeloig, Y.; Karni, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1988, 625-636;
9. Rearrangement and Fragmentation Processes on the Potential Energy Surface of the $(CH_nS)^+$ ($n=1-4$) Systems. Sumathi, R.; Peyerimhoff, S. D.; Sengupta, D. *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 772-778;

10. Metastable states of dimethylsulfonium radical, $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^\bullet$: Neutralization-Reionization mass spectrometry and ab initio computational study: Sadilek, M.; Turecek, F. *Int. J. Mass Spectrom.* 1999, 185/186/187, 639-649;
11. Experimental and Theoretical Characterization of Long-Lived Triplet State $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+$ Cations. Moraes, P. R. P.; Linnert, H. V.; Aschi, M.; Riveros, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10133-10142.

Capítulo V

Investigação das reações a partir do íon sulfônio

5.1. Introdução

Como continuidade dos estudos realizados no Capítulo IV, descreve-se aqui as tentativas de isolar o íon sulfônio (estrutura **1**) puro, explorando caminhos possíveis para obtenção do mesmo. Desta maneira pretendia-se investigar e confirmar as propostas de reações, sugeridas no capítulos III, para este isômero perante diversos substratos.

Assim como no capítulo anterior duas linhas diferentes foram utilizadas na tentativa de isolar o sulfônio, sendo elas, a utilização de: (1) Um precursor cuja estrutura seja desfavorável à formação dos outros isômeros e favorável à formação do íon desejado, por ionização química ou eletrônica; (2) Um composto deuterado que, a princípio, seria capaz de fornecer um íon sulfônio com relação m/z diferente dos outros, sendo, assim, possível separá-lo.

Acreditava-se que o dimetilsulfeto seria o precursor mais indicado para obtenção do íon sulfônio puro por perda de um átomo de hidrogênio a partir da fragmentação do íon molecular. Mas, no caso desta tendência não se confirmar, a obtenção deste isômero através da ionização química do dimetilsulfeto, por abstração de um hidreto, deveria levar, com um grau de probabilidade ainda maior, à obtenção do íon puro. De fato, estudou-se a reatividade dos íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do dimetilsulfeto tanto por ionização química quanto por ionização eletrônica.

O d_3 -metiletilsulfeto ($C_2H_5-S-CD_3$) também foi utilizado na tentativa de se isolar o íon sulfônio, pois acredita-se que este seria formado durante a quebra da ligação C-C que, neste caso, geraria um íon com $m/z=64$, sendo possível separá-lo dos íons $m/z=61$ formados a partir da quebra da ligação S-C.

Neste capítulo será descrita a reatividade dos íons obtidos conforme mencionado acima com diversos substratos, incluindo o metiletilsulfeto. As reações foram conduzidas inserindo-se o substrato concomitantemente ao precursor por válvulas independentes ou pulsando-se o substrato após o íon reagente ter sido isolado. No primeiro caso, a reação ocorre na presença do precursor neutro, ou seja, há dois substratos simultaneamente no interior da cela e é possível estudar a cinética da reação. No segundo caso, embora possa-se

estudar a reação sem a interferência do precursor, não é possível traçar a cinética. Nas reações com metiletilsulfeto, o substrato foi necessariamente pulsado para evitar que os íons formados a partir de metiletilsulfeto de sobrepusessem aos íons em estudo, conforme já explicado na capítulo IV.

Parte A: Íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir do dimetilsulfeto por ionização eletrônica.

5.2. Dados do dimetilsulfeto

5.2.1. Estrutura

5.2.2. Propriedades termoquímicas¹

Energia de Ionização	Afinidade Protônica	Massa Molecular
8,69 eV	831 kJ/mol	62 Da

5.3. Formação do íon $m/z=61$ a partir de dimetilsulfeto por ionização eletrônica

Na figura 5.1 encontra-se o espectro de massa do dimetilsulfeto onde verifica-se um pico principal correspondente ao íon molecular ($m/z=62$), alguns íons derivados da fragmentação deste, entre eles, o íon $m/z=61$. Neste caso, embora o pico dos íons $[C_2H_5S]^+$ seja de intensidade razoável, o fato de ele estar apenas uma unidade de massa afastado do

íon molecular dificulta seu isolamento. Em alguns experimentos foi necessário utilizar uma energia eletrônica maior do que 13 eV, padrão utilizado na maioria dos ensaios, no processo de ionização para aumentar a quantidade de íons no sistema e assim melhorar o isolamento do íon em estudo.

5.3.1. Formação do íon molecular a partir do dimetilsulfeto

5.3.2. Formação do íon $m/z=61$ por fragmentação do íon molecular do dimetilsulfeto

5.4. Reação com o precursor neutro.

5.4.1. Isolando o íon reagente logo após sua formação:

Após isolarmos o íon $m/z=61$ obtido conforme explicado no item 5.3, deixou-se reagir com o próprio precursor neutro atrasando-se progressivamente o tempo de detecção. No espectro de massa obtido após estabilização das intensidades relativas observa-se os seguintes íons produtos e reagente (Figura 5.2):

Figura 5.1- Espectro de massa do dimetilsulfeto sob pressão de $3,5 \times 10^{-8}$ Torr, a 100ms, utilizando-se 20e.V. de energia eletrônica. Detalhe: íon $m/z=61$ isolado a 130ms.

Figura 5.2 - Espectro de massa obtido após 5000ms de reação dos íons $m/z=61$ $[C_2H_5S]^+$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do dimetilsulfeto e isolado logo após sua formação, com o precursor neutro, utilizando-se 20eV de energia eletrônica durante o processo de ionização e pressão do substrato de aproximadamente 4×10^{-8} Torr.

- **m/z=61** (59,2%): $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, que corresponde ao íon reagente remanescente, ou seja, íon que não reage com o dimetilsulfeto, ou que se reage, dá origem a um íon produto com a mesma m/z do íon reagente. Acredita-se que este íon corresponda ao íon sulfônio, um vez que não transfere carga ou próton e, no caso de abstrair um hidreto do dimetilsulfeto daria origem a um íon produto idêntico ao reagente conforme reação representada a seguir:

- **m/z=62** (8,7%): $[\text{CH}_3\text{-S-CH}_3]^+$, corresponde ao íon molecular e sua formação se deve à transferência de uma carga do íon reagente ao dimetilsulfeto.
- **m/z=63**: (32,1%): $[\text{CH}_3\text{-S-CH}_3]\text{H}^+$, corresponde ao dimetilsulfeto protonado, ou seja, ao íon $[\text{M}+\text{H}]^+$, que se forma devido à transferência de um próton do íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ ao dimetilsulfeto.

Na cinética da reação (figura 5.3), observa-se uma queda inicial do íon reagente que se estabiliza após cerca de 2000ms, não reagindo mais com o substrato ou, se reage, origina um íon produto idêntico ao íon reagente, conforme já explicado acima. Os íons produtos m/z=62 e m/z=63 também se formam rapidamente e depois se estabilizam, de modo que, não reagem posteriormente com o substrato. A reação foi acompanhada durante cerca de 3000ms após a estabilização das intensidades relativas dos íons presentes no sistema e verifica-se, claramente, que todos os íons atingem um patamar e não variam mais com o tempo.

As características dos íons produto e da cinética da reação indicam a presença de mais de um isômero do íon reagente, uma vez que observa-se que os íons apresentam reatividade diferente perante o mesmo substrato. Este resultado, a princípio, nos leva a crer que não é possível obter o íon sulfônio puro a partir da fragmentação do íon molecular do dimetilsulfeto, quando isolado logo após o processo de ionização.

Figura 5.3 – Cinética da reação dos íons $m/z=61$ obtidos a partir da fragmentação do íon molecular do dimetilsulfeto com o próprio precursor, até 5000, realizada utilizando-se 20 eV de energia eletrônica durante o processo de ionização e 4×10^{-8} Torr de pressão.

5.4.2. Isolando o íon reagente tardiamente:

Ao reisolarmos o íon $m/z=61$, obtido conforme explicado no item 5.3, após cerca de 2500 ms de reação com o precursor neutro e ao submetê-lo novamente à mesma reação, verifica-se que o íon $m/z=61$ continua sendo o único íon presente no sistema após mais 2500 ms, podendo ser este tanto o íon reagente original, quanto o produto da reação de abstração de um hidreto do substrato.

Este fato confirma a idéia anterior que os íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos nesta seção apresentam reatividade diferente perante o mesmo substrato, de modo que, parte dos íons, supostamente com estrutura **1**, não reagem por transferência de próton ou carga com o dimetilsulfeto e permanecem armazenados no sistema, mesmo após tempos longos de reação. Estas observações são indicativas de que os íons $[C_2H_5S]^+$ obtidos a partir de dimetilsulfeto possuem diversas estruturas isoméricas.

Para eliminar a idéia da possibilidade de contaminação com íons $m/z=62$ e 63 remanescentes do processo de ionização e confirmar os resultados, submeteu-se este mesmo íon reagente à reação com metiletilsulfeto e fenetol com intuito de verificar se uma mistura de produtos, também seria obtida.

5.5. Reação com metiletilsulfeto

Após isolarmos o íon $m/z=61$ obtido conforme exposto no item 5.3, pulsou-se metiletilsulfeto por 3 ms, deixou-se reagir por 100 ms e, em seguida, detectou-se os seguintes íons produtos (Figura 5.4):

- $m/z=75$ (50,2%): $CH_3S^+CHCH_3$, corresponde ao íon $[M-H]^+$ e é resultante da abstração de um hidreto do precursor pelo íon reagente;

Figura 5.4 - Espectro obtido após 150ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do dimetilsulfeto e isolado logo após o processo de ionização, com metiletilsulfeto pulsado por 4ms. Energia eletrônica: 20 eV.

- **m/z=76** (9,0%): $[\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5]^{+\bullet}$, corresponde ao íon molecular do metiletilsulfeto formado através de uma reação de transferência de carga;
- **m/z=77** (40,8%): $[\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5]\text{H}^+$, corresponde ao íon $[\text{M}+\text{H}]^+$ e é resultante da transferência de um próton do íon reagente ao metiletilsulfeto.

Assim, observa-se os mesmos produtos formados na reação equivalente com o íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ obtido a partir do próprio metiletilsulfeto, e as mesmas propostas de reações descritas no capítulo III continuam válidas. Espera-se novamente que íons distintos sejam responsáveis pelos diversos caminhos reacionais observados. As porcentagens de abstração de hidreto, transferência de carga e próton são similares às observadas para reação com o dimetilsulfeto. Cabe destacar que, neste caso, não se observa nenhum produto de reação com o precursor neutro, o que poderia ser justificado pela alta pressão instantânea do metiletilsulfeto no momento da reação.

5.6. *Reação com fenetol.*

5.6.1. *Isolando o íon reagente logo após sua formação:*

Após o íon $m/z=61$ obtido ter sido isolado, deixou-se reagir com o fenetol na presença do precursor neutro, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes e da ordem de $3\text{--}4 \times 10^{-8}$ Torr. No espectro de massa obtido ao esgotar-se o íon reagente (Figura 5.5) observa-se os seguintes íons produtos:

- **m/z=122** (14,9%): corresponde ao íon molecular ($\text{M}^{+\bullet}$), formado através da transferência de carga do íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, ao fenetol.

Figura 5.5-Espectro de massa obtido após 2500ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do dimetilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de fenetol, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.6-Espectro de massa obtido após 200 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do dimetilsulfeto e isolados logo após a ionização, com um pulso de fenetol. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão de dimetilsulfeto: cerca de $4,0 \times 10^{-8}$ Torr.

- $m/z=123$ (28,1%): correspondente ao fenetol protonado (íon $[M+H]^+$), é resultante do transferência de próton do íon $[C_2H_5S]^+$, provavelmente, com estrutura 2 ou 3, ao fenetol;
- $m/z=135$ (57,0%): corresponde ao íon $[M+13]^+$ do fenetol, decorrente da transferência de um grupo metilênico, provavelmente, do íon sulfônio (estrutura 1) ao fenetol.

Durante a reação verificou-se formação discreta dos produtos de transferência de próton e carga ao dimetilsulfeto, mas que reagem com fenetol por completo. Isto ocorre, porque a energia de ionização do fenetol é menor que a do dimetilsulfeto, enquanto que a afinidade protônica, embora não se conheça o valor exato, deve ser maior.

Para eliminarmos qualquer interferência do precursor neutro, a reação com fenetol também foi estudada pulsando este substrato logo após isolarmos o íon $m/z=61$ (figura 5.6), e verificou-se praticamente a mesma distribuição de íons produtos ($m/z=122$: 10,6%, $m/z=123$: 28,4% e $m/z=135$: 61%).

5.6.2. Isolando o íon reagente tardiamente:

Ao reisolarmos o íon $m/z=61$, obtido conforme explicado no item 5.3, após cerca de 2500 ms de reação com o precursor neutro e submetê-lo a um pulso de fenetol, verifica-se que o íon $m/z=61$ reage exclusivamente para formar o íon $m/z=135$ (figura 5.7), até seu esgotamento. Sendo assim, verifica-se apenas a reação de transferência de grupos metilênicos que, a princípio, seria promovida pelo íon sulfônio. Os íons remanescentes após 2500 ms não reagem com o fenetol por transferência de carga ou próton.

Os resultados obtidos nas seções 5.4 a 5.6 indicam claramente que o conjunto de íons $[C_2H_5S]^+$ obtido a partir da fragmentação do íon molecular do dimetilsulfeto é constituído por uma mistura de isômeros, uma vez que os íons reagem por caminhos independentes perante o mesmo substrato. Assim, o objetivo inicial de isolar o íon sulfônio puro não foi atingido e verificamos que a estratégia adotada não é adequada. Contudo, há fortes indícios de que o íon isolado após cerca de 2500ms é o íon sulfônio puro.

Figura 5.7 - Espectro de massa obtido a 2800ms, após os íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto, ter sido reisolado a 2500ms e reagido com um pulso de fenetol. Energia de ionização: 20eV. Pressão de dimetilsulfeto: cerca de $4,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Sendo assim, a situação é semelhante àquela descrita para o metiletilsulfeto, onde apenas um dos isômeros é capaz de transferir grupos metilênicos ou abstrair hidreto e que, muito provavelmente este seja o íon sulfônio (estrutura **1**).

A dificuldade encontrada em obter, logo após o processo de fragmentação, íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ que possam ser caracterizados como íon sulfônios puros nos levou a experimentar outras abordagens. Isolou-se, então, o íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ obtido por ionização química a partir do dimetilsulfeto, pois acreditava-se que neste processo seria o formado o íon desejado essencialmente puro.

Parte B: Íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ obtidos a partir de dimetilsulfeto por ionização química.

5.7. Formação do íon $m/z=61$ a partir de dimetilsulfeto por ionização química

Como já mencionado na introdução, o íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ foi obtido a partir do dimetilsulfeto também por ionização química, através da abstração de um hidreto do mesmo. O íon selecionado para abstrair um hidreto do substrato foi o íon oxônio, pois esta é uma de suas reações características. Especificamente a reação de abstração de hidreto do dimetilsulfeto pelo íon oxônio já é conhecida e ocorre uma vez que este íon é menos estável que o $\text{CH}_3\text{SCH}_2^{+(2)}$. De fato, por analogia ao íon oxônio é que se propõe que o íon sulfônio seja formado durante a ionização eletrônica e posterior fragmentação do metiletilsulfeto, como um dos isômeros do íon $m/z=61$, sendo este o responsável pela reação de abstração de hidreto.

O íon oxônio ($m/z=45$) foi obtido a partir da fragmentação do íon molecular do dimetoximetano e isolado. Verifica-se no espectro de massa deste substrato o íon $m/z=45$ como um dos fragmentos formados durante o processo de ionização eletrônica, cujo o pico é intenso e sem a presença de íons vizinhos, o que facilita seu isolamento.

5.7.1. Formação do íon molecular do dimetoximetano.

5.7.2. Formação do íon $m/z=45$ por fragmentação do íon molecular do dimetoximetano.

Uma vez isolado o íon $m/z=45$, supostamente com a estrutura do íon oxônio, deixou-se reagir com o dimetilsulfeto introduzido no sistema simultaneamente ao dimetoximetano. Verifica-se que o íon $m/z=45$, além de reagir com o próprio precursor neutro, reage com o dimetilsulfeto para formar o íon $m/z=61$, cuja reação proposta está abaixo.

5.7.3. Formação do íon $m/z=61$ a partir da reação do íon oxônio com dimetilsulfeto.

Acredita-se que nesta reação o sulfônio é o único isômero do íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ formado.

Após o esgotamento dos íons oxônio, o íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ obtido por ionização química foi isolado, ejetando-se os outros íons e, então, adicionou-se um terceiro substrato, via válvula pulsada, para caracterizar a reatividade do íon assim obtido.

A figura 5.8 , exemplifica o set up destes experimentos, que são bastante complexos, onde pode-se observar que o primeiro grupo de ejeções (de 50 a 100 ms) é para isolar o íon $m/z=45$, que, então, reage de 100 a 550 ms com o precursor neutro e com dimetilsulfeto. O segundo grupo de ejeções tem como objetivo isolar o íon $[C_2H_5S]^+$ formado durante a reação do íon $m/z=45$ com dimetilsulfeto. Este segundo íon foi isolado e o terceiro substrato introduzido a seguir pela válvula pulsada. Os produtos de reação foram detectados 75 ms após o pulso do gás reagente.

5.8. Reação do íon $[C_2H_5S]^+$ obtido a partir do dimetilsulfeto por ionização química com metiletilsulfeto.

Na figura 5.9 encontra-se o espectro de massa obtido ao reagir-se os íons $[C_2H_5S]^+$, obtido e isolados conforme explicado na seção 5.7, com um pulso de metiletilsulfeto. Apesar do sinal ruim, que se deve provavelmente à complexidade do experimento, é possível perceber que durante esta reação forma-se apenas o íon $m/z=75$, ou seja, o íon resultante da abstração de um hidreto do metiletilsulfeto. A presença de apenas um produto sugere a presença de um isômero único.

5.9. Reação do íon $[C_2H_5S]^+$ obtido a partir do dimetilsulfeto por ionização química com fenetol.

Na reação dos íons obtidos e isolados conforme descrito na seção 5.7 com um pulso de fenetol, obtém-se como produto praticamente apenas o íon $m/z=135$ (figura 5.10). Observa-se traços do íon $m/z=122$, que acredita-se ser devido a contaminações do sistema por íons não ejetados corretamente.

Figura 5.8: Set up do experimento onde os íons oxônio ($m/z=45$) obtidos a partir do dimetoximetano ($M=75$ Da) foram isolados e, então, deixou-se reagir com o dimetilsulfeto na presença do precursor. Um dos produtos desta reação, o íon $m/z=61$ foi, então, isolado e, em seguida, pulsou-se o reagente por 3 ms. A detecção foi realizada a 700, 75 ms após o pulso do reagente.

Figura 5.9 - Espectro de massa obtido após 100 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da reação do íons $m/z=45$ do dimetoximetano com dimetilsulfeto, ter sido isolado e reagido com um pulso de metiletilsulfeto. Energia de ionização: 20eV. Pressão de dimetilsulfeto: cerca de $4,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.10 - Espectro de massa obtido após 100 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da reação do íons $m/z=45$ do dimetoximetano com dimetilsulfeto, ter sido isolado e reagido com um pulso de fenetol. Energia de ionização: 20eV. Pressão de dimetilsulfeto: cerca de $4,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Como vimos no capítulo IV, os íons protonados com estrutura 2 e 3, não reagem por transferência de grupos metilênicos, de modo que, conforme já proposto para o íon oxônio³⁻⁶, o íon sulfônio deveria ser o responsável por esta reação. O resultado obtido nesta seção é mais um indicativo de que esta proposta é correta, uma vez que a obtenção de íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ por abstração de hidreto do dimetilsulfeto deveria gerar apenas o íon sulfônio, que, por conter baixa energia interna, não deve se rearranjar para outras estruturas.

Considerando os dados obtidos nas seções 5.8 e 5.9 verificamos que o método descrito na seção 5.7 é um método adequado para separar o íon sulfônio dos outros isômeros do íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$. Estes íons reagem com metiletilsulfeto apenas por abstração de hidreto, e com fenetol por transferência de grupos metilênicos, conforme proposto no capítulo III.

Parte C: Íons $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ obtidos a partir do d_3 -metiletilsulfeto por ionização eletrônica

5.10. Formação do íon $m/z=64$ a partir de d_3 -metiletilsulfeto por ionização eletrônica

Na figura 4.9 encontra-se o espectro de massa do d_3 -metiletilsulfeto que, como já visto no capítulo IV, apresenta em $m/z=79$ o pico principal, correspondente ao íon molecular, e dois fragmentos pequenos em $m/z=61$ e $m/z=64$ devidos à perda de um grupo metila, através da quebra das ligações S-C e C-C, respectivamente na proporção de aproximadamente 1 : 2,5.

Uma vez que estes fragmentos apresentam aqui relação m/z diferentes, é possível separá-los, sendo que ao isolar o íon $m/z=64$ espera-se obter o íon sulfônio puro (estrutura 1), de modo que seria possível estudar sua reatividade sem a influência dos outros isômeros.

6.10.1. Formação do íon molecular

6.10.2. Fragmentação responsável pela formação do íon $m/z=64$

5.11. Reação com o precursor neutro.

Após isolarmos o íon $m/z=64$ obtido conforme explicado no item 6.10, deixou-se reagir com o precursor neutro, até seu esgotamento. No espectro de massa obtido ao final da reação (Figura 5.11) observa-se apenas o seguinte íon produto:

- **$m/z=78$ (100%):** $\text{CH}_3\text{-CH=S-CD}_3^{\cdot+}$, corresponde ao íon $[\text{M-H}]^+$ e se deve à abstração de um hidreto do precursor neutro pelo íon $m/z=64$.

Na cinética da reação (figura 5.12) verifica-se que o íon $m/z=78$ é o único produto formado ao longo do processo e, assim como já observado para o íon $m/z=61$ obtido a partir do metiletilsulfeto, esta reação passa por um período de indução, para depois seguir um perfil cinético tradicional. A referida indução pode-se atribuir à presença de íons com energia interna elevada logo após o processo de ionização/fragmentação.

O fato de não observarmos uma mistura de íons produtos indica que partimos de um isômero puro, enquanto que, o fato deste único íon produto ser o resultado de uma reação de abstração de hidreto nos revela que este isômero é o sulfônio, assim como era esperado. Estes dados confirmam, então, os resultados obtidos no item 5.8.

Figura 5.11 - Espectro de massa obtido após 2000ms de reação dos íons $m/z=64$, obtido a partir da fragmentação do íon-molecular do d_3 -metiletilsulfeto e isolado logo após sua formação, com o precursor neutro, utilizando-se 13 eV de energia eletrônica durante o processo de ionização e pressão do substrato de aproximadamente $3,5 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.12 - Cinética da reação dos íons $m/z=64$ obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do d_3 -metiletilsulfeto com o precursor neutro até 2000ms, 13 eV e pressão do substrato de aproximadamente $3,5 \times 10^{-8}$ Torr.

Além disso, verificamos que não ocorre abstração de deutério, uma vez que não observa-se o íon $m/z=77$ como um dos produtos.

Comparando estes resultados com os obtidos a partir dos íons $m/z=61$ derivados do mesmo precursor verificamos que eles tem tendências diferentes e são complementares com relação à reação com metiletilsulfeto.

5.12. *Reação com fenetol.*

No espectro de massa obtido no final da reação do íon $m/z=64$ do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCD}_3$ isolado na presença do precursor neutro e de fenetol (figura 5.13), ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de 4×10^{-8} Torr, observa-se os seguintes íons:

- $m/z=78$, $m/z=79$ e $m/z=80$ (27,7%, 1,8% e 4,2%, nesta ordem): picos devidos às reações com o próprio precursor neutro, e se devem à reação de abstração de hidreto, transferência de carga e transferência de próton;
- $m/z=122$ (3,1%): corresponde ao íon $\text{M}^{+\bullet}$ do fenetol, resultante da regeneração do íon molecular do fenetol através de uma reação de transferência de carga ou íon molecular remanescente do processo de ejeção;
- $m/z=123$ (3,1%): correspondente ao fenetol protonado (íon $[\text{M}+\text{H}]^+$) e resulta da transferência de um próton ao fenetol;
- $m/z=135$ (51,1%): Corresponde ao íon $[\text{M}+13]^+$ e é formado a partir da transferência de um grupo metilênico ao fenetol, que conforme já explicado no capítulo IV, por equivalência com o íon oxônio, acredita-se o íon sulfônio ser responsável por esta reação.

- $m/z=136$ (6,6%): Corresponde ao íon $[M+14]^+$ do fenol e se deve, provavelmente à transferência de grupos metilênicos com um deutério ao fenol.

Figura 5.13-Espectro de massa obtido após 1250ms de reação dos íons $m/z=64$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do d_3 -metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de fenol, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 15 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

- **m/z=137 (3,1%):** Corresponde ao íon $[M+15]^+$ do fenetol e se deve, provavelmente à transferência de grupos metilênicos com dois deutérios ao fenetol.

Verificamos aqui uma tendência muito clara às reações de abstração de hidreto e transferência de grupos metilênicos, embora ainda se verifiquem as reações de transferência de carga e próton, acreditamos que estas últimas se devem ao erro experimental e/ou pequenas impurezas no reagente deuterado, uma vez que apresentam valores muito baixos. Principalmente no caso das reações com o precursor neutro onde conseguimos observar claramente no item 5.11, que ocorre apenas abstração de hidreto. No entanto, existe também a possibilidade de que o próprio substrato esteja catalisando a isomerização parcial do íon sulfônio.

Podemos considerar então, que o íon $m/z=64$ reage com cada um dos substratos por caminhos únicos, o que indica a presença de um único isômero, assim como já visto no item anterior, e confirma a obtenção do equivalente deuterado d_3 da estrutura **1**. Além disso, há clara evidência que as reações de transferência de grupos metilênicos são conduzidas por íons sulfônios, sendo que ainda neste capítulo será proposto um mecanismo para esta reação.

Mais uma vez verificamos que a tendência das reações dos íons $m/z=61$ e $m/z=64$ obtidos a partir dos d_3 -metiletilsulfeto são opostas, sendo que os primeiros tendem às reações de transferência de próton e carga e o segundo às reações de abstração de hidreto e transferência de grupos metilênicos, de modo que são complementares em relação à mesma reação conduzidas por íons $m/z=61$ obtidos a partir do metiletilsulfeto.

5.13. *Reação com anilina.*

No espectro de massa obtido no final da reação do íon $m/z=64$ do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCD}_3$ isolado na presença do precursor neutro e de anilina (figura 5.14), ambos com pressões parciais equivalentes de cerca de 4×10^{-8} Torr, observa-se os seguintes íons:

- **$m/z=78$ e $m/z=80$** (3,9% e 0,5%, respectivamente): picos devido às reações com o próprio precursor neutro, e se devem à reação de abstração de hidreto e à transferência de um próton, nesta ordem, como já visto anteriormente;
- **$m/z=93$** (14,1%): corresponde ao íon $\text{M}^{+\bullet}$ da anilina, resultante da regeneração do íon molecular da anilina através de uma reação de transferência de carga.
- **$m/z=94$** (29,9%): correspondente ao anilina protonado (íon $[\text{M}+\text{H}]^+$) e é resultante da transferência de um próton à anilina;
- **$m/z=95$** (3,8%): corresponde ao íon $[\text{M}+2]^+$ e se deve, provavelmente, à transferência de um deutério à anilina;
- **$m/z=106$** (41,9%): Corresponde ao íon $[\text{M}+13]^+$ e é formado a partir da transferência de um grupo metilênico anilina.
- **$m/z=107$** (4,4%): Corresponde ao íon $[\text{M}+14]^+$ da anilina e se deve, provavelmente à transferência de grupos metilênicos com um deutério à anilina.
- **$m/z=108$** (1,7%): Corresponde ao íon $[\text{M}+15]^+$ da anilina e se deve, provavelmente à transferência de grupos metilênicos com dois deutérios a anilina.

Verifica-se no caso da anilina um perfil de reação bastante diferente dos dois casos anteriores. Aqui nitidamente observa-se uma mistura de produtos de reação, onde a transferência de carga e próton são bastante significativas.

Como o íon $m/z=64$ é constituído, salvo algumas possíveis contaminações, apenas pelo isômero do tipo **1**, conforme concluído anteriormente, o íon sulfônio é, de alguma maneira, o responsável por todos estes caminhos de reação, seja de forma direta ou de forma indireta através de seus produtos de reação. Pela cinética da reação (figura 5.15), verificamos que a forma indireta de formação de íon protonado da anilina ocorre, uma vez que este pico não se estabiliza até que todo o íon $m/z=64$ e $m/z=79$ sejam consumidos. O mesmo ocorre com o íon $m/z=78$ que se forma inicialmente, mas reage provavelmente por transferência de próton até quase seu esgotamento. Esta transferência de próton do íon M-1 do metiletilsulfeto para substratos de alta afinidade protônica, como a anilina e a piridina, já foi demonstrada no capítulo IV.

O fato da transferência de próton ocorrer de forma indireta através do íon $m/z=78$ não elimina a possibilidade do próprio íon $m/z=64$ transferir próton para anilina, uma vez que, entre outros fatores, a estrutura destes íons são parecidas.

Já havia sido verificado de que a cinética de formação do íon $m/z=94$ por íons $m/z=61$ obtidos a partir do metiletilsulfeto diferia da cinética de transferência de próton para o fenetol ou para o próprio precursor neutro. Neste caso, o substrato protonado não atinge um patamar antes do esgotamento do íon reagente, o que nos levou a pensar que o íon sulfônio poderia transferir próton, para substratos de afinidade protônica elevada, assim como já havia sido observado para a piridina. Reação similar foi proposta anteriormente para o equivalente oxigenado do íon sulfônio³⁻⁵, a qual seria possível através de um mecanismo de isomerização bimolecular, que pode ser visualizado na figura 5.16, onde descrevemos o mesmo tipo de isomerização para o íon sulfônio, usando a amônia como exemplo de substrato, mesmo que este fenômeno não tenha sido observado para o caso da amônia

Figura 5.14: Espectro de massa obtido após 1200 ms de reação dos íons $m/z=64$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do d_3 -metileilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de anilina, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de 1×10^{-7} Torr.

Figura 5.15 – Cinética da reação dos íons $m/z=64$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do d_3 -metileilsulfeto, com o precursor neutro na presença de anilina até 1500ms, 13 eV e pressão total de aproximadamente 1×10^{-7} Torr.

Figura 5.16: Mecanismo proposto para isomerização bimolecular do íon sulfônio na presença de substratos com elevada afinidade protônica e que acaba por resultar na transferência de um próton do sulfônio para o substrato (M) em questão, formando como produtos o íon $[\text{M}+1]^+$ e tiirano. Este é um exemplo utilizando como substrato a amônia, mas que pode ser estendido aos outros substratos para os quais verifica-se que o sulfônio transfere próton.

Com relação à reação de transferência de carga propomos que, na presença de substratos de baixa energia de ionização, pode haver uma isomerização bimolecular catalisada pelo próprio substrato, similar ao que ocorre nas reações de transferência de próton, onde a reação ocorre por ser dirigida por uma isomerização do produto formado e não do reagente, uma vez que já vimos anteriormente que a isomerização do sulfônio para o cátion tioetóxi não é favorável.

5.14.   *Reação de transferência de grupos metilênicos.*

Assim como já observado com íons oxônio³⁻⁶, verificamos que o íon sulfônio, e somente ele dentre os isômeros do íon $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$, também reage com alguns substratos aromáticos e com amônia por transferência de grupos metilênicos para formar o íon $[\text{M}+13]^+$ ou $[\text{M}+\text{CH}]^+$.

Assumimos inicialmente que o mecanismo desta reação seria o mesmo daquele proposto para o íon oxônio. Este mecanismo está descrito na figura 5.17, tomando como exemplo o caso da reação com amônia, onde verifica-se uma etapa de adição seguida de eliminação. Na primeira etapa ocorre adição eletrofílica do grupo metilênico do sulfônio ao centro nucleófilo do substrato, onde a carga positiva fica, então, localizada. Em seguida, há uma transferência 1,3 de um próton do substrato ao enxofre e a carga positiva volta a estar localizada no enxofre, formando, assim, um bom grupo de saída. Na segunda etapa, ocorre quebra da ligação C-S com conseqüente eliminação de metanotiol e formação do íon $[\text{M}+\text{CH}]^+$.

Com o intuito de reunir dados que indiquem que o mecanismo proposto acima também é válido para o íon sulfônio, assim como checar se a reatividade do sulfônio é semelhante à do íon oxônio, estudou-se a reatividade dos íon $m/z=61$, obtidos tanto a partir do metiletilsulfeto quanto a partir do dimetilsulfeto, na presença de alguns substratos diferentes dos já citados anteriormente. Entre estes compostos, estão álcoois, éteres, aminas primárias, compostos aromáticos e aromáticos substituídos, sendo estes últimos importantes

para verificar como o grupo substituinte influencia na reatividade dos aromáticos perante a reação de transferência de grupo metilênico.

Figura 5.17: Mecanismo proposto para reação de transferência de grupos metilênicos a partir do íon sulfônio, ou seja, para reação de formação do íon [M+CH]⁺ exemplificado aqui para o caso da amônia.

Além disso, para verificar se no caso dos compostos aromáticos o sítio da reação está no anel ou no grupo substituinte estudamos as reação destes mesmos íons com d_5 -anilina e d_3 -tolueno. Nosso interesse aqui não é estudar em detalhes esta reação, uma vez que não faz parte do escopo principal do trabalho, mas sim fornecer algumas informações a este respeito e abrir caminho para eventuais trabalhos futuros. Como o objetivo principal é observar se ocorre ou não a reação de formação do íon $M+13$, os outros produtos de reações, assim como, as reações a partir de outros isômeros, por não serem relevantes nesta seção, podem até ser citados, mas não serão enfatizados.

5.14.1. Reações dos íon $m/z=61$ do metiletilsulfeto e dimetilsulfeto com outros substratos.

Na tabela 5.1 encontra-se um resumo dos substratos utilizados nesta seção assim como alguns dados termoquímicos dos mesmos.

Tabela 5.1 - Estrutura e dados termoquímicos de substratos diante os quais estudou-se a reatividade de íons $m/z=61$ obtidos a partir da fragmentação do íon molecular do dimetilsulfeto ou metiletilsulfeto¹

<i>Substrato</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Energia de Ionização (eV)</i>	<i>Afinidade Protônica (kJ/mol)</i>	<i>Massa Molecular (Da)</i>
Metilamina	CH ₃ -NH ₂	8,9	899,0	31
Metanol	CH ₃ -OH	10,8	754,3	32
Éter etílico	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	9,5	828,4	74
Tiofeno		8,9	815,0	84
Fenol		8,5	817,3	94

Benzeno		9,24	750,4	78
Nitrobenzeno		9,9	800,3	123
<i>t</i> -butilbenzeno		8,7	—	134
<i>p</i> -flúortolueno		8,8	763,8	110
Acetofenona		9,3	861,1	120

Tabela 5.2 – Intensidades relativas dos íons produtos finais obtidos a partir da reação do íon $[C_2H_5S]^+$ com o precursor neutro na presença de diversos substratos.

<i>Precursor</i>	<i>Segundo Substrato</i>	<i>Íons produto da reação com o precursor neutro</i>			<i>Íons produto da reação com o substrato</i>		
		<i>M-1</i>	<i>M</i>	<i>M+1</i>	<i>M</i>	<i>M+1</i>	<i>M+13</i>
MeSEt	metilamina	10,1	----	----	----	47,0	24
MeSEt	metanol	43,8	5,7	50,5	----	----	----
MeSEt	Éter etílico ¹	25,0 ²	6,4	29,0	----	???	----
MeSMe	tiofeno	----	18,9	30,4	----	----	50,7
MeSEt	fenol	34,6	4,7	21,8	20,2	----	18,7
MeSEt	benzeno	62,4	10,2	27,4	----	----	----
MeSEt	Nitrobenzeno	54,8	16,3	28,9	----	----	----
MeSEt	<i>t</i> -butilbenzeno	15,9	3,0	42,9	----	----	38,2
MeSEt	<i>p</i> -flúortolueno	70,6	5,6	23,8	----	----	----
MeSEt	Acetofenona	23,3	3,4	----	----	73,3	----

Obs.: Estas intensidades relativas referem-se aos valores obtidos próximos ao esgotamento do íon reagente, sendo que nos casos onde o teor de íon reagente remanescente é menor que 5%, as intensidades relativas dos íons produtos foram normalizadas para 100%.

1. Neste caso, observa-se também 34,3% do íon $[M-H]^+$ do éter etílico que, como não foi observado com nenhum outro substrato, não consta na tabela.
2. Neste caso o íon $[M-H]^+$ do precursor coincide com o íon $[M+H]^+$ do substrato em $m/z=75$, de modo, não é possível afirmar que todo o íon $m/z=75$ seja devido à abstração de um hidreto do precursor pelo íon $m/z=61$. No entanto, como a afinidade protônica do éter etílico é menor que a do metiletilsulfeto acredita-se que a contribuição de íons $m/z=75$ devido a transferência de um próton ao substrato seja muito baixa.

Nas figuras de 5.18 a 5.23 encontram-se os espectros de massa que representam os pontos descritos na tabela acima, onde se observam os produtos de reação dos íon $m/z=61$, obtidos tanto a partir de metiletilsulfeto quanto a partir de dimetilsulfeto, com diversos substratos na presença do precursor neutro. Só não constam os espectros de massa dos casos em que os íons $m/z=61$ não reagem com o substrato, uma vez que estes são muito similares aos espectros obtidos a partir da reação destes íons com os respectivos precursores neutros, já demonstrados neste capítulo e no capítulo III.

A partir dos resultados obtidos nesta seção e nos capítulos anteriores verificamos que, assim como o íon oxônio³⁻⁶, a reação de formação do íon $[M + CH]^+$ a partir de sulfônio ocorre com aminas primárias, como a dimetilamina. Com relação aos compostos aromáticos, esta reação só ocorre com alguns deles, sendo que nestes casos foi possível verificar claras diferenças de reatividade entre o sulfônio e o equivalente oxigenado, uma vez que o primeiro mostrou ser inerte, considerando a reação em questão, perante alguns substratos que reagem com oxônio, como, por exemplo, o benzeno e a piridina⁶. Isto é um indicativo que o íon sulfônio é menos reativo que o oxônio para reação de transferência de grupo metilênico. Para confirmar estes dados, reagimos o íon $m/z=45$ (oxônio) obtidos a partir de dimetoximetano com p-fluortolueno, substrato com o qual o sulfônio não reage, e verificou-se que a reação de formação do íons $[M+13]^+$ ocorre (figura 5.24). Além disso, verificou-se que o sulfônio não reage com metanol, enquanto que o oxônio reage por transferência de grupos metilênicos com metanol e outros álcoois^{6,7}. Finalmente, não observa-se a reação em questão com éter etílico, único éter estudado neste trabalho.

Figura 5.18: Espectro de massa obtido após 1200 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de metilamina, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo antes do esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.19: Espectro de massa obtido após 1500 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de éter etílico, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido antes do esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.20: Espectro de massa obtido após 5000ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do dimetilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de tiofeno, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.21: Espectro de massa obtido após 1000 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de fenol, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.22: Espectro de massa obtido após 450 ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de *t*-butil benzeno, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.23: Espectro de massa obtido após 1500ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do metiletilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de acetofenona, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 13 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.24: Espectro de massa obtido após 1100ms de reação dos íons $m/z=45$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do dimetoximetano e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de p-flúortolueno, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

A reatividade do íons sulfônio perante diversos compostos aromáticos indica que esta reação só ocorre nos casos em que o anel benzênico está substituído por grupos doadores de elétrons, o que os tornam mais suscetíveis ao ataque eletrofílico, uma vez que estabilizam a carga positiva que se forma, ou alguns anéis heterocíclicos ativados para um ataque eletrofílico, como, por exemplo, o tiofeno. Estes dados reforçam a idéia de que esta reação ocorre por ataque eletrofílico do carbono do grupo metileno no anel aromático ou no heteroátomo.

Um indicador adicional do mecanismo descrito na figura 5.17 é que nas reações dos íon $m/z=64$, obtidos a partir do d_3 -metiletilsulfeto e supostamente com a estrutura $\text{CH}_2=\text{S}^+-\text{CD}_3$, com anilina e com fenetol observa-se praticamente apenas o íon $[\text{M}+13]^+$. Nestes casos, observa-se apenas traços, não significativos, de íons $[\text{M}+14]^+$, o que demonstra a transferência de grupos CH e não CD. A intensidade relativa dos íons $[\text{M}+14]^+$ encontrados nestes casos foi ligeiramente maior que as obtidas para os íons sulfônios não deuturados, de modo que, além da presença de C13 é possível que haja uma pequena contaminação com deutério no grupo metilênico. Sendo assim, os dados experimentais obtidos até aqui concordam com o mecanismo proposto.

5.14.2. Reações dos íon $m/z=61$ do dimetilsulfeto com d_3 -tolueno

Com intuito de checar se as reações de formação do íon $[\text{M}+13]^+$ ocorrem no anel aromático reagiu-se os íons $m/z=61$ obtidos a partir de dimetilsulfeto, com tolueno deuterado no grupo metila. A partir da massa do produto $[\text{M} + \text{CH}]^+$ é possível concluir que se o ataque se processa no anel. Neste caso teríamos a transferência 1,3 de um hidrogênio do anel para o enxofre, de acordo com o mecanismo descrito anteriormente, o que resultaria na formação do íon $[\text{M}+13]^+$, conforme pode ser visto no esquema 5.1 . Caso a reação ocorresse no grupo metila, haveria uma transferência de deutério de modo que o produto final teria massa $[\text{M}+12]^+$.

Na figura 5.25 encontra-se o espectro de massa obtido no final da reação dos íon $m/z=61$ citados acima com d_3 -tolueno [$M=95$ Da] na presença do precursor neutro, onde pode-se observar os seguintes íons:

- $m/z=62$ e $m/z=63$ (6,6% e 34,0%, respectivamente): picos devido a reação com o precursor neutro conforme já verificado anteriormente;
- $m/z=108$ (59,3%): $[C_7H_6-CD_3]^+$, corresponde ao íon $[M+13]^+$ formado pela transferência de um grupo metileno ao tolueno seguida da perda de um hidrogênio do anel.

Esquema 5.1: representação da reação de transferência de grupo metileno a partir do íon sulfônio para o d_3 -tolueno, no caso de o ataque se processar no anel aromático.

Portanto, os resultados obtidos acima indicam que, neste caso, a reação ocorre no anel aromático, uma vez que observamos apenas formação do íon $[M+13]^+$, ou seja, não houve perda de um deutério do grupo metila, mas sim de um hidrogênio do anel, assim como já havia sido observado para o oxônio⁵. Destaca-se ainda, que com os resultados

obtidos não é possível saber se o íon resultante da reação de transferência de um grupo metilênico é derivado do íon benzílio ou do íon tropílio. Sabe-se que este último é mais estável, no entanto, a barreira de energia para interconversão de um no outro é muito alta⁸. Por isso, as duas possibilidades estão representadas no esquema acima.

5.14.3. Reações dos íon $m/z=61$ do dimetilsulfeto com d_5 -anilina

Para verificar o que ocorre com substratos bifuncionais, ou seja, que contem mais de um grupo suscetível à reação em questão, reagimos os íons $m/z=61$ obtidos a partir de dimetilsulfeto, com anilina deuterada no anel aromático. Como já explicado para o caso do d_3 -tolueno, a formação do íon $[M+12]^+$ indicaria, neste caso, perda de um deutério e, conseqüentemente, reação no anel, enquanto a formação do íon $[M+13]^+$ indicaria perda de um hidrogênio e reação no grupo amina. No esquema 5.2 encontram-se representadas as duas possibilidades para melhor visualização.

Na figura 5.26 encontra-se o espectro de massa obtido no final da reação dos íon $m/z=61$ citados acima com d_5 -anilina [$M=98$ Da] na presença do precursor neutro, onde pode-se observar os seguintes íons:

- $m/z=98$ (18,1%): corresponde ao íon M^{+*} , devido a transferência de carga dos íons $m/z=61$ à anilina;
- $m/z=99$ (28,3%): corresponde ao íon $[M+1]^+$, devido a transferência de próton dos íons $m/z=61$ à anilina;
- $m/z=100$ (4,7%): corresponde ao íon $[M+2]^+$, e se deve à presença de C^{13} e/ou à anilina deuterada;
- $m/z=110$ (38,0%): $[C_7D_4H_2-NH_2]^+$, corresponde ao íon $[M+12]^+$ formado pela transferência de um grupo metileno à anilina seguida da perda de um deutério do anel;

Figura 5.25: Espectro de massa obtido após 3000ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do dimetilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de d_5 -tolueno, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

Figura 5.26: Espectro de massa obtido após 3000ms de reação dos íons $m/z=61$, obtidos a partir da fragmentação do íon-molecular do dimetilsulfeto e isolados logo após a ionização, com precursor neutro na presença de d_5 -anilina, ambos com pressões parciais praticamente equivalentes. Este espectro foi obtido próximo ao esgotamento do íon reagente. Energia eletrônica 20 eV. Pressão total: cerca de $8,0 \times 10^{-8}$ Torr.

- $m/z=111$ (10,5%): $[C_6D_5-NHCH]^+$, corresponde ao íon $[M+13]^+$ formado pela transferência de um grupo metileno a anilina seguida da perda de um hidrogênio do grupo NH_2 ;

Esquema 5.2: representação da reação de transferência de grupo metileno a partir do íon sulfônio para a d_5 -anilina, no caso de o ataque se processar no anel aromático e no grupo amino.

Os resultados acima indicam que, neste caso, a reação ocorre 78% no anel aromático e 22% no nitrogênio do grupo amina, uma vez que observamos a formação tanto do íon $[M+12]^+$ quanto do íon $[M+13]^+$, o que indica perda de deutério no primeiro caso e hidrogênio no segundo caso. Assim como, caso do tolueno a reação no anel poder ocorrer de modo a formar um derivado do íon benzílio ou do íon tropílio, sendo este último formado por expansão do anel, para formar um anel aromático de sete membros.

5.15. Conclusão

Com os resultados obtidos neste capítulo concluímos que:

- Os íons $m/z=61$ obtidos por fragmentação do íon molecular do dimetilsulfeto constituem uma mistura de isômero, de modo que esta não é uma forma adequada para separar os íons sulfônios, a não ser que os íons sejam isolados tardiamente;
- Os mesmos íons obtidos a partir da abstração de um hidreto do dimetilsulfeto pelo íon oxônio, constituem um fonte de íon sulfônio puro, sendo que estes reagem com metiletilsulfeto apenas por abstração de hidreto;
- O íon sulfônio é formado a partir da quebra da ligação C-C do metiletilsulfeto, sendo que estes íons apresentam reatividade diferente em função do substrato. Suas reações típicas são abstração de hidreto e transferência de grupos metilênicos, no entanto, na presença de substratos com elevada afinidade prôtônica e/ou baixa energia de ionização podem transferir próton e/ou carga, provavelmente, através de um mecanismo de isomerização bimolecular catalisada pelo próprio substrato;
- O íon sulfônio é o responsável pela reação de transferência de grupo metilênicos verificada, neste trabalho, com aminas primárias e alguns compostos aromáticos. Neste último caso a reação só ocorre se o composto aromático estiver substituído por grupos que ativem o anel para um ataque eletrofílico.

- A reação de transferência de formação do íon $[M+CH]^+$ se processa exclusivamente no anel, nos casos de compostos monofuncionais para esta reação gerando um íon produto que pode ser derivado tanto do íon benzílio quanto do íon tropílio. Para compostos multifuncionais com relação a esta reação, a mesma se processa nos vários centros, mas em proporções diferentes.

5.16. Referências

1. <http://www.nist.com.br>
2. The stabilities of α -Oxy α -Thio Carbenium Ions: the importance of the Ground-state Energies of the Neutral Precursors. Apeloig, Y.; Karni, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1988, 625-636;
3. Kinetic and Theoretical Study of the Ion/Molecule Reactions of Methoxymethyl Cation with Ammonia: Okada, S.; Abe, Y.; Taniguchi, S.; Yamabe, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 295-300;
4. Ion/Molecule Reactions of Ammonia with Two Translationally Excited $C_2H_5O^+$ Isomers. Kinter, M. T.; Bursey, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 1797-1801;
5. Gas-Phase Methylation of Benzene and Substituted Benzenes by $C_2H_5O^+$ Ion. A Novel Electrophilic Aromatic Substitution. Dunbar, R. C.; Shen, J.; Melby, E.; Olah, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 7200-7202.
6. Characterization of an ambident electrophile. the gas phase reactivity of the methoxymethyl cation: Freitas, M. A.; O'Hair, R. A. J. *Inter. J. Mass Spectrom. and Ion Processes* 1998, 175, 107-122;
7. Gas-phase Reactions of $CH_3OCH_2^+$ with alcohols. Audier, H. E., McMahon, T. B. *J. Mass Spectrom.* 1997, 32, 201-208;
8. G2 (MP2, SVP) study of the relationship between the benzyl and tropyli radicals, and their cation analogues. Smith, B. J.; Hall, N.E. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 279, 165-171.

LIV.	<i>Doação de autor</i>
N. E.	
DATA	<i>27/01/04</i>
PREÇO	
TOMBAMENTO	<i>12/02/04</i>

L. 20835

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo