José Manuel Riveros

DETERMINAÇÃO DA
BASICIDADE RELATIVA DAS
AMINAS POR RESSONÂNCIA
CICLOTRÔNICA DE IONS

Tese apresentada à
Comissão Julgadora do Concurso à
Docência-Livre de Físico-Química do
Departamento de Química Fundamental do
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo.

3625

BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

1970

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisas pela concessão de uma bolsa de viagem para estagiar na Universidade de Stanford, e pela generosa doação do espectrômetro de ressonância ciclôtrônica.

Ao Professor John D. Baldeschwieler por ter oferecido a oportunidade de estagiar em seu laboratório, e pelo seu entusiasmo na pesquisa. Ao grupo de pesquisa de Stanford, e especialmente a Larry Blair, por ter me ajudado e sugerido o tipo de problema desenvolvido neste trabalho.

Aos que pacientemente corrigiram a parte mais difícil da tese para mim: escrevê-la em português. Destaco neste aspecto a grande colaboração de Ione Polacow, Dr. Divo L. Sanioto e Fernando Galembeck. Os erros que ainda persistem devem ser atribuídos exclusivamente ao autor, e as suas dificuldades com a língua portuguesa e a máquina de escrever.

Aos Professores Simão Mathias e Paschoal Senise pelo estímulo constante nas minhas atividades universitárias no Brasil.

INDICE

Introdução -----	1
Capítulo I: Caraterísticas do movimento de um íon num campo magnético.	
I.1 Movimento de um íon num campo magnético -----	2
I.2 Equação de um íon na presença de um campo magnético uniforme e um campo elétrico alternante -----	3
I.3 Aplicação química dos princípios do ciclotron -----	9
Capítulo II: Espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons	
II.1 Resumo histórico -----	10
II.2 Espectrômetro -----	11
II.3 Considerações práticas sobre o movimento dos íons na cela do espectrômetro -----	16
II.4 Efeito de ressonância dupla e acoplamento dos movimen- tos entre íons -----	24
Capítulo III: Estudo da basicidade relativa das aminas	
III.1 Introdução -----	26
III.2 Caraterística geral dos espectros de RCI das aminas -	27
III.3 Considerações sobre as reações entre íons e moléculas na fase gasosa -----	34
III.4 Significado cinético da experiência de ressonância ciclotrônica -----	36
III.5 Uso da variação da constante de velocidade com energia translacional do íon reagente para determinar a afini- dade protônica das aminas -----	40
III.6 Espectros e resultados -----	43
III.7 Análise crítico da ordem de basicidade por ressonân- cia dupla -----	51
III.8 Escala de basicidade relativa das aminas -----	55
III.9 Considerações finais -----	56
Resumo -----	58
Bibliografia -----	59

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento recente de uma nova técnica espectroscópica, chamada ressonância ciclotrônica de íons (RCI), abre caminho para uma série de experiências que poderiam ser catalogadas de espectroscopia química. Este último nome é muito apropriado para o caso da RCI, porque seu valor principal consiste justamente na capacidade de estudar reações químicas e processos dinâmicos de íons na fase gasosa por um método espectroscópico. Assim, em muitas aplicações, as "transições espectroscópicas" correspondem às reações de um íon de massa m para produzir um outro íon de massa m' .

Este trabalho usa os princípios da RCI para estudar certo tipo de reações das aminas protonadas na fase gasosa. Os resultados, associados com certas características das reações entre íons e moléculas na fase gasosa, permitem estabelecer a basicidade intrínseca relativa das aminas alifáticas, independente de qualquer efeito de solvatação. Esta escala de basicidade é de interesse fundamental em problemas químicos, e na compreensão da relação entre estrutura e comportamento químico.

Como as conclusões desta tese dependem dos princípios básicos da RCI, grande destaque é dado nos primeiros capítulos aos princípios físicos e experimentais do método. Isto talvez consiga dar uma idéia global da RCI, sua aplicação ao problema indicado, e outras possíveis aplicações.

CARACTERÍSTICAS DO MOVIMENTO DE UM ION NUM CICLOTRONI.1 Movimento de um íon num campo magnético^{1,2}

A trajetória no vácuo de uma partícula com carga elétrica q na presença de um campo magnético, H , é representada pela equação (1-1), (em unidades gaussianas)

$$\vec{F} = \frac{q}{c} (\vec{v} \times \vec{H}) \quad (1-1)$$

Nesta equação, as grandezas físicas de interesse são definidas da seguinte maneira:

F -- força que atua na partícula devido ao campo magnético

v -- velocidade da partícula

c -- velocidade da luz.

Se o campo magnético for uniforme, a trajetória da partícula será uma órbita circular, num plano perpendicular ao campo magnético. Entretanto, a componente do movimento original da partícula na direção paralela a H não será alterada por esta força.

O movimento circular de um íon nesta situação estará caracterizado por um certo raio, e pela frequência, ou período, do movimento. A frequência é geralmente denominada frequência ciclotrônica, devido ao uso desta grandeza básica em física nuclear como elemento do ciclotron. As duas grandezas mencionadas podem ser obtidas facilmente a partir da relação de equilíbrio entre a fictícia força centrífuga e a força magnética.

$$\frac{q}{c} v_{\perp} H = \frac{m v_{\perp}^2}{r} \quad (1-2)$$

($v_{\perp}$ -- componente da velocidade no plano perpendicular à $\underline{H}$).

Dai

$$r = \frac{mc v_{\perp}}{qH} \quad (1-3)$$

e

$$\omega_c = \frac{v_{\perp}}{r} = \frac{qH}{mc} \quad (1-4)$$

Estas equações mostram que a frequência ciclotrônica, e por tanto o tempo necessário para percorrer uma órbita, independem da velocidade do íon, mas dependem da massa do mesmo. Assim, para um conjunto de íons de massa m , haverá uma distribuição de órbitas de acordo com eq. (1-3), mas a frequência será a mesma para todos os íons. Estas considerações podem ser ilustradas numericamente para um íon de argônio num campo magnético de 4.000 gauss, considerando uma velocidade correspondente à velocidade média de Ar^+ à temperatura ambiente. Para este caso,

$$\begin{aligned} \omega_c/2\pi &-- 153,6 \text{ kHz} \\ r &-- 0,02 \text{ cm.} \end{aligned}$$

I.2 Equação de um íon na presença de um campo magnético uniforme e um campo elétrico alternante

A trajetória do íon considerada no item I.1 sofre alterações quando um campo elétrico alternante de frequência ω_1 é adicionado ao problema. O caso a ser detalhado nesta parte é semelhante ao movimento de partículas num ciclotron: o campo elétrico é aplicado numa direção perpendicular ao campo magnético.

A equação geral do movimento de um íon isolado, neste caso, será representada por eq. (1-5),

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = q \vec{E}(t) + \frac{q}{c} (\vec{v} \times \vec{H}) \quad (1-5)$$

Se a direção do campo magnético é definida na direção do eixo positivo $\underline{z}$ de um sistema de coordenadas cartesianas, enquanto o campo elétrico alternante oscila sobre o eixo $\underline{x}$, as grandezas vetoriais podem ser definidas de acordo à Figura 1-1.

Figura 1-1

$$\vec{H} = H \vec{k}, \quad \vec{E}(t) = E_0 \sin \omega_1 t \vec{i}, \quad \omega_1 = \frac{qH}{mc} \quad (1-6)$$

(Aqui, $\vec{i}$, $\vec{j}$, e $\vec{k}$ representam como de costume vetores unitários nas direções $\underline{x}$, $\underline{y}$, e $\underline{z}$.)

A solução da equação diferencial (1-5), caracterizada explicitamente pelas eqs. (1-6) ganha em sentido físico se o campo elétrico alternante é decomposto vetorialmente em 2 campos elétricos girando em direção oposta, da maneira ilustrada pelas equações (1-7)

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1(t) + \vec{E}_2(t)$$

$$\begin{aligned}\vec{E}_1(t) &= \frac{1}{2} E_0 (\sin \omega_1 t \vec{i} + \cos \omega_1 t \vec{j}) \\ \vec{E}_2(t) &= \frac{1}{2} E_0 (\sin \omega_1 t \vec{i} - \cos \omega_1 t \vec{j})\end{aligned}\quad (1-7)$$

A vantagem de exprimir o campo elétrico desta maneira é que o movimento circular explicado previamente, só é perturbado pelo campo elétrico quando $\omega_1 \approx \omega_c$. Isto equivale a dizer que na solução do problema é necessário considerar só aquela componente do campo elétrico que está girando na mesma direção que o íon.

Se $E_1(t)$ é escolhido arbitrariamente como a componente de interesse, a equação diferencial (1-5) pode ser desdobrada em três equações correspondentes às componentes do vetor velocidade.

$$\begin{aligned}\frac{dv_x}{dt} &= \frac{q}{2m} E_0 \sin \omega_1 t + v_y \omega_c \\ \frac{dv_y}{dt} &= \frac{q}{2m} E_0 \cos \omega_1 t - v_x \omega_c \\ \frac{dv_z}{dt} &= 0\end{aligned}\quad (1-8)$$

As duas primeiras equações são equações diferenciais acopladas. Sua resolução pode ser obtida diferenciando a primeira equação com relação ao tempo,

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} = \frac{\omega_1 q}{2m} E_0 \cos \omega_1 t + \omega_c \frac{dv_y}{dt} \quad (1-9)$$

e substituindo dv_y/dt por seu valor na equação (1-8). Assim, obtém-se,

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} + \omega_c^2 v_x = \frac{q E_0}{2m} (\omega_1 + \omega_c) \cos \omega_1 t \quad (1-10)$$

Resolvendo esta equação diferencial, e atendendo às condições de contorno se chega à solução para $v_x(t)$.

$$v_x(t) = \frac{qE_0}{2m(\omega_c - \omega_1)} (\cos \omega_1 t - \cos \omega_c t) + v_I^0 \sin(\omega_c t + \gamma) \quad (1-11)$$

A solução para $v_y(t)$ pode ser obtida de maneira análoga.

$$v_y(t) = -\frac{qE_0}{2m(\omega_c - \omega_1)} (\sin \omega_1 t - \sin \omega_c t) + v_I^0 \cos(\omega_c t + \gamma) \quad (1-12)$$

Aquí, v_I^0 se refere à velocidade no plano perpendicular a H no tempo $t=0$, enquanto que γ é simplesmente a fase inicial desta grandeza.

A solução rigorosa do problema, ou seja considerando $E_1(t)$ e $E_2(t)$, é facilmente obtida quando se observa que $E_2(t)$ corresponde ao campo elétrico $E_1(t)$ com frequência $\pi - \omega_1$. Daí, a solução completa seria da forma

$$v_x(t) = \frac{qE_0}{2m} (\cos \omega_1 t - \cos \omega_c t) \left[\frac{1}{\omega_c - \omega_1} + \frac{1}{\omega_c + \omega_1} \right] + v_I^0 \sin(\omega_c t + \gamma) \quad (1-13)$$

e uma expressão semelhante para $v_y(t)$. Como na maior parte das experiências a serem consideradas $\omega_1 \sim \omega_c$, o segundo termo dentro do colchete pode ser desprezado de acordo com a hipótese inicial.

As soluções até aqui obtidas, e representadas pelas equações (1-11), (1-12) e (1-13), admitem que $\omega_1 \neq \omega_c$. Nestas condições, o efeito do campo elétrico representa uma perturbação no movimento circular original, ou em outros termos, o campo elétrico alternante modula o movimento circular com uma frequência ω_1 .

Quando a frequência do campo alternante é igual à frequência ciclotrônica do íon de massa m , as soluções (1-11) e (1-12) se convertem em

$$\begin{aligned} v_x(t) &= \frac{qE_0 t}{2m} \sin \omega_c t + v_1^0 \sin(\omega_c t + \gamma) \\ v_y(t) &= \frac{qE_0 t}{2m} \cos \omega_c t + v_1^0 \cos(\omega_c t + \gamma) \end{aligned} \quad (1-14)$$

A trajetória do íon neste problema, ou mais propriamente o raio da trajetória curvilínea, pode ser obtido simplesmente a partir das expressões para v_x e v_y na equação (1-3).

Quando $\omega_1 \neq \omega_c$

$$\begin{aligned} v_1 &= \sqrt{v_x^2 + v_y^2} = \frac{qE_0}{m(\omega_c - \omega_1)} \sin \frac{(\omega_c - \omega_1)t}{2} + v_1^0 \\ r &= \frac{cE_0}{H} \left| \frac{\sin \frac{(\omega_c - \omega_1)t}{2}}{\omega_c - \omega_1} \right| + \frac{mc v_1^0}{qH} \end{aligned} \quad (1-15)$$

Quando $\omega_1 = \omega_c$,

$$r = \frac{cE_0 t}{2H} + \frac{mc v_1^0}{qH} \quad (1-16)$$

e o raio da trajetória circular cresce linearmente com o tempo, num movimento espiral.

Na condição de ressonância, ($\omega_1 = \omega_c$), e de acordo com as equações (1-14) e (1-16), o íon é acelerado pelo campo elétrico alternante, e consequentemente a energia cinética do íon aumentará com o tempo. Este acréscimo de energia cinética pode ser estudado em termos da potência absorvida pelo íon do campo elétrico alternante.

$$\text{Potência} \quad A(\omega_1) = \left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) \right\rangle = m \left\langle \vec{v} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \right\rangle \quad (1-17)$$

$$A(\omega_1) = m \left\langle \vec{v} \cdot \left(\frac{q \vec{E}_1(t)}{m} + \frac{q (\vec{v} \times \vec{H})}{mc} \right) \right\rangle = q \langle \vec{v} \cdot \vec{E}_1(t) \rangle \quad (1-18)$$

Os colchetes nas equações (1-17) e (1-18) indicam o valor médio de $\vec{v} \cdot \vec{E}_1(t)$ com relação ao tempo.

Desenvolvendo o produto escalar em termos da velocidade do íon, obtém-se

$$A(\omega_1) = \frac{q^2 E_0^2}{4m} \langle \cos \omega_1 t \sin \omega_c t - \sin \omega_1 t \cos \omega_c t \rangle \frac{1}{(\omega_c - \omega_1)} \quad (1-19)$$

$$A(\omega_1) = \frac{q^2 E_0^2}{4m (\omega_c - \omega_1)} \langle \sin (\omega_c - \omega_1) t \rangle \quad (1-20)$$

Para calcular o valor médio com relação ao tempo considera-se o comportamento da equação (1-20) num intervalo de tempo definido. Esse intervalo de tempo pode ser escolhido entre $t=0$ e $t=\tau$, onde τ representa o tempo que o íon fica sob a influência do campo elétrico. Daí então, calcula-se a potência absorvida em função da frequência do campo alternante.

$$A(\omega_1) = \frac{q^2 E_0^2}{4m (\omega_c - \omega_1)} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sin (\omega_c - \omega_1) t \, dt$$

$$A(\omega_1) = \frac{q^2 E_0^2}{4m (\omega_c - \omega_1) \tau} \left[\frac{1 - \cos (\omega_c - \omega_1) \tau}{(\omega_c - \omega_1)} \right] \quad (1-21)$$

A potência absorvida é de interesse em certas aplicações da ressonância ciclotrônica de íons, e sua utilidade será ilustrada posteriormente.

1.3 Aplicação química dos princípios do ciclotron

Os princípios físico-matemáticos estabelecidos nas primeiras páginas desta tese constituem os princípios básicos do funcionamento de um ciclotron, cujo uso é bem conhecido em física nuclear. Porém, estes princípios que são utilizados para acelerar projéteis nucleares a altas velocidades, contêm uma série de possíveis aplicações para estudos químicos.

Primeiramente, estes princípios poderiam ser usados para construir um espectrômetro de massas, se a substância a ser estudada fôr previamente ionizada, e analisada em seguida em função da frequência ciclotrônica dos íons presentes. Tal como foi estabelecido na equação (1-4), esta frequência depende inversamente da grandeza m/q .

Em segundo lugar, estes princípios podem ser usados como um ciclotron químico para acelerar íons a energias definidas, e estudar reações químicas produzidas por estes íons em função de sua energia cinética translacional.

CAPÍTULO II

ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS

II.1 Resumo histórico

A primeira aplicação química dos princípios expostos no primeiro capítulo foi feita por Hipple, Sommer e Thomas³ na construção de um espectrômetro de massas chamado omegatron. O método experimental consistia fundamentalmente em produzir íons monovalentes por bombardeio eletrônico num campo magnético, e acelerá-los seletivamente de acordo com as suas massas por meio de um oscilador de radiofrequência variável, operando na frequência ciclotrônica do íon selecionado. Os íons acelerados em órbita espiral, do tipo ilustrado pela equação (1-16) eram detectados num coletor de íons colocado a uma certa distância da região de formação dos íons. Este método demonstrou ser muito vantajoso no que se refere à alta sensibilidade do aparelho para detectar íons em baixa concentração na amostra gasosa. Porém, o poder de resolução do omegatron é geralmente muito inferior a outros tipos de espectrômetros de massa. Consequentemente, seu uso como espectrômetro de massas tem sido relativamente limitado. Alguns dos detalhes práticos do omegatron podem ser encontrados no livro de Kiser.⁴

Uma versão mais aprimorada deste aparelho foi construída por Wobschall, Graham e Malone⁵, aproveitando a potência absorvida do oscilador de radiofrequência para detectar os íons de massa m em ressonância. Um dos aspectos químicos mais interessantes desta versão é o tempo relativamente longo de permanência do íon na cela do espectrômetro, possibilitando que os íons sofram uma série de interações físicas e químicas

com outras moléculas presentes na cela. Os autores usaram o aparelho de ressonância ciclotrônica para o estudo das seções de choque para espalhamento entre íons e moléculas, a partir da largura das linhas de absorção.

Finalmente, em 1966 Baldeschwieler e seus colaboradores (referências 6 a 8) desenvolveram a técnica hoje chamada de espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons, que serviu para introduzir um método revolucionário no estudo das reações entre íons e moléculas. As modificações introduzidas no método experimental fizeram com que o método ficasse muito semelhante às técnicas de ressonância magnética.

As próximas partes deste capítulo visam explicar a parte instrumental da RCI, assim como outros aspectos físicos de importância, não mencionados no primeiro capítulo mas necessários para a compreensão dos resultados experimentais.

II.2 Espectrômetro

O espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons usado nesta tese é fundamentalmente o aparelho produzido pela Varian Associates (Palo Alto, U.S.A.), sob o nome de Syrotron. O espectrômetro é suficientemente versátil, podendo ser modificado de acordo com as experiências a serem realizadas.

A figura 2-1 apresenta um esquema geral do espectrômetro usado, enquanto que a figura 2-2 descreve a cela em detalhes. A cela do espectrômetro usada nas experiências das aminas tem 2,54 cm. de altura, 2,54 cm. de largura e 12,7 cm.

de comprimento. Ela se acha localizada entre os polos de um eletrimã capaz de produzir campos magnéticos entre 0 e 14.000 gauss. A cela está contida num tubo retangular com uma entrada para a amostra gasosa, e ligada a uma bomba iônica que mantém a cela a uma pressão de 10^{-8} torr. quando o aparelho não está sendo utilizado.

A cela ilustrada na figura 2-2 possui três regiões definidas. Na primeira parte da cela (região fonte), o gás é submetido a um bombardeio de elétrons emitidos por um filamento. A energia dos elétrons, assim como a intensidade da corrente eletrônica são controlados de acordo com as exigências experimentais. A corrente de emissão é geralmente regulada no máximo a 0,8 microamperes para manter um grau de ionização relativamente baixo.

Os íons formados na primeira região da cela estão sujeitos ao campo magnético e aos campos elétricos constantes aplicados nas paredes. A voltagem chamada de aprisionamento no esquema, é variável de 0 a 2 volts, e tem por objetivo principal repelir os íons positivos (ou negativos se for o caso) da região próxima às paredes laterais da cela. Essa voltagem faz com que os íons positivos estejam concentrados no meio da cela, enquanto que os íons de sinal oposto sejam recolhidos nas paredes.

A voltagem aplicada na parede superior da primeira região, e identificada como voltagem de arraste da região fonte nos gráficos, é variável entre 0 e 1 volt. Seu objetivo principal é arrastar os íons para a segunda região por meio de um movimento que pode ser facilmente explicado pelas equações derivadas no primeiro capítulo, se o campo

FIGURA 2-2

Cela do espectrômetro de RCI em detalhes

elétrico alternante é substituído por um campo elétrico constante. Os detalhes matemáticos são explicados no item II.3 .

Na segunda região da cela (região analisadora), além das voltagens constantes aplicadas nas paredes da cela, os íons estão sujeitos aos efeitos de um oscilador de radiofrequência. O oscilador de radiofrequência usado no espectrômetro é do tipo usado em ressonância magnética nuclear, muitas vezes denominado como "oscilador marginal",⁹⁻¹¹

A terceira parte da cela recolhe os íons e mede a corrente iônica.

A cela faz parte do circuito do oscilador como um condensador. Conseqüentemente, uma absorção de energia por parte dos íons dentro da cela se reflete no nível de oscilação do oscilador. Esta mudança no nível de oscilação é detectada e amplificada.

A amplificação deste fenômeno é muito maior se a absorção de energia é modulada e a detecção é feita num amplificador de fase (lock-in amplifier ou phase sensitive detector). Esta técnica é característica de todas as formas espectroscopia de radiofrequência.¹²

Os espectros de ressonância ciclotrônica desta tese foram obtidos modulando o campo magnético com uma frequência de 38 Hz, usando-se esta frequência como referência no amplificador de fase (Princeton Applied Research, modelo JB-5). No esquema do espectrômetro, existe a possibilidade de modular a voltagem de arraste, mas esta alternativa não foi usada. Algumas experiências recentes têm demonstrado a possibilidade de modulação da energia eletrônica¹³, e ainda modulação da corrente de emissão do filamento.¹⁴

Os espectros foram registrados mantendo a frequência do oscilador "marginal" fixada em 153,6 kHz, e, varrendo o campo magnético. A frequência escolhida como fixa é tal que a massa do íon monovalente observado num espectro corresponde a $H/100$, onde H é o campo magnético em gauss.

Um espectro típico de ressonância ciclotrônica é apresentado na figura 2-3. Este espectro obtido com modulação do campo magnético, dá origem à observação na registradora da primeira derivada da linha de absorção. Os motivos que levam ao registro da primeira derivada, assim como as características desta linha em função da modulação são discutidos no livro de Poole.¹⁵

Um segundo oscilador convencional de radiofrequência é ligado na parede inferior da segunda região da cela. Este oscilador é utilizado nas experiências de ressonância dupla, e para esse fim foi empregado um oscilador Hewlett-Packard, modelo 651B, de frequência variável. Este segundo oscilador pode ser acionado de forma contínua, ou pulsado periodicamente na voltagem de saída. Esta pulsação constitui mais uma técnica de modulação.

II.3 Considerações práticas sobre o movimento dos íons na cela do espectrômetro

As equações derivadas no primeiro capítulo consideraram a situação ideal de um íon isolado num campo magnético, e submetido a um campo de radiofrequência. Porém, os detalhes práticos da construção da cela, apresentam situações mais complicadas do que as até aqui consideradas.

FIGURA 2-3

Espectro de RCI de uma mistura de etanol e propanol obtida a 16 eV
a uma pressão de 10^{-5} torr. Espectro obtido modulando o campo magnético.

(a) VOLTAGEM DE APRISIONAMENTO

Embora seja fácil compreender qualitativamente a função do potencial aplicado nas paredes laterais da cela, esse potencial produz alterações no movimento do íon. A presença deste campo elétrico tem sido analisada por Anders¹⁶ e Beauchamp.¹⁷ A conclusão mais importante destes estudos foi a comprovação de uma oscilação lateral dos íons repelidos devido a um poço de potencial no meio da cela. A aplicação desta oscilação lateral para auxiliar certos estudos tem constituído uma extensão muito elegante da RCI.^{18,19}

Esta oscilação lateral do íon afeta a frequência ciclotrônica efetiva do movimento. Conseqüentemente, o campo magnético necessário para observar a ressonância de um certo íon depende da voltagem de aprisionamento.

De acôrdo com os cálculos de Beauchamp¹⁷

$$\omega_{ef} = (\omega_c^2 - 4qV_T/md^2)^{1/2} \quad (2-1)$$

onde ω_c -- frequência ciclotrônica do íon

V_T -- voltagem de aprisionamento

d -- distância entre as paredes laterais.

A condição $\omega_c^2 \gg 4 qV_T/md^2$ é sempre satisfeita nas experiências.

(b) VOLTAGEM DE ARRASTE

A função da voltagem de arraste pode ser compreendida matematicamente resolvendo a equação diferencial apropriada. Para estudar isoladamente os efeitos desta voltagem, os outros campos elétricos (aprisionamento e radiofrequência) são ignorados.

Nessa condições, o movimento do íon dentro da cela fica representado pela equação (2-2)

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{c} (\vec{v} \times \vec{H}) + q \vec{E}_A \quad (2-2)$$

Deve-se lembrar que E_A na região fonte dos íons, e E_A na região de detecção são controlados independentemente. Daí, cada região estaria caracterizada por uma equação (2-2) diferente, dependendo do valor de E_A .

Se o sistema de coordenadas definido na figura 1-1 for adotado, o campo elétrico E_A terá sua componente na direção do vetor unitário $\vec{j}$. Desenvolvendo a equação (2-2) em suas componentes, obtém-se

$$\frac{dv_x}{dt} = v_y \omega_c \quad (2-3)$$

$$\frac{dv_y}{dt} = -v_x \omega_c + \frac{q}{m} E_A$$

Diferenciando a primeira equação com relação ao tempo, e substituindo dv_y/dt por seu valor na segunda equação, tem-se

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} = -\omega_c^2 v_x + \frac{q \omega_c}{m} E_A \quad (2-4)$$

A solução da equação (2-4) é simplesmente

$$v_x = v_1^0 \cos(\omega_c t + \gamma) + \frac{q E_A}{\omega_c m}, \quad (2-5)$$

ou substituindo ω_c

$$v_x = v_1^0 \cos(\omega_c t + \gamma) + \frac{c E_A}{H} \quad (2-6)$$

$$v_y = v_1^0 \sin(\omega_c t + \gamma)$$

com γ representando a defasagem da velocidade com relação ao sistema de coordenadas adotado no $t=0$.

Nesta orientação de campo magnético e elétrico observa-se que a velocidade do íon tem uma componente neta na direção $\underline{x}$, dada pelo segundo termo da expressão de v_x . Esse termo pode ser identificado como a velocidade de arraste, e seu valor típico será da ordem de 10^3 cm/seg.

A representação gráfica do movimento periódico derivado destas equações é ilustrada na figura 2-4. (Ver também Refs. 19 e 20).

Figura 2-4

Uma consequência importante dos campos elétricos analisados nas partes (a) e (b) deste item, é que quando o efeito combinado dos dois é considerado, chega-se a um campo potencial complicado. A presença desse potencial complicado cria incertezas na avaliação de certas grandezas cinéticas, e constitui indiscutivelmente uma limitação no método da RCI na aplicação quantitativa a problemas cinéticos.

(c) EFEITO DOS CHOQUES DOS ÍONS COM MOLÉCULAS NEUTRAS

A absorção de energia observada experimentalmente é devido a um conjunto de íons com uma certa distribuição estatística de suas propriedades de transporte. Essa distribuição estatística será afetada pelos choques dos íons com outras partículas.

Um tratamento estatístico dêste efeito foi considerado para um conjunto de elétrons por Kelly, Margenau e Brown²¹ usando a equação de transporte de Boltzmann. Para o caso da interação de íons com moléculas neutras, Beauchamp desenvolveu a equação de Boltzmann, e os resultados teóricos foram verificados experimentalmente.²²

Como aqui só interessa ilustrar o efeito geral sôbre um conjunto de íons na cela, o modelo escolhido pode ser o mais simples possível. Assim, em lugar de considerar a equação de Boltzmann, vamos considerar o simples caso de um número n^+ de íons de massa m e velocidade média $\langle v \rangle$, interagindo com um número N de moléculas neutras, ($N \gg n^+$). Esta interação vai se manifestar na cela como choques entre estas duas espécies, já que o íon permanece na cela um tempo relativamente longo em relação à frequência média de colisões. O tipo de interação considerada vai ser restringido a troca de energia translacional entre íons e moléculas neutras, desprezando então as possibilidades de choques inelásticos, reações químicas ou troca de carga entre íon e molécula neutra.

Com as restrições impostas no parágrafo anterior, devemos nos preocupar com a situação na qual êstes choques são de importância. Êstes choques interrompem o movimento periódico do íon na cela do espectrômetro, e portanto afetam as equações consideradas nas partes (a) e (b) dêste item assim como a equação considerada no item I.3. Êste último caso vai ser considerado isoladamente, ignorando (a) e (b), porque o que interessa é a influência dos choques elásticos no processo de absorção de energia de radiofrequência.

A equação de movimento de um íon "médio" (íon com propriedades de transporte correspondentes à média estatística delas) na presença de um campo magnético, e um campo elétrico de radiofrequência, será semelhante à equação (1-5), com a adição de um termo responsável pelos choques. Se consideramos a situação na qual o íon está em ressonância ou quase em ressonância ($\omega_1 \approx \omega_c$), as colisões servirão para relaxar o excesso de energia translacional do íon, absorvida da fonte de radiofrequência. Sob essas condições, a equação (2-7) deve ser considerada como uma equação fenomenológica.

$$m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = \frac{q}{c} (\langle \vec{v} \rangle \times \vec{H}) + q \vec{E}(t) - \nu_c m \langle \vec{v} \rangle \quad (2-7)$$

O último termo aparece como um termo de amortecimento na equação de movimento, e se refere à transferência de momento linear para as moléculas neutras com uma eficiência ν_c , definida sem muito rigor como frequência média de colisão elástica entre íon e molécula.

Esta equação pode ser desdobrada de maneira similar àquela empregada para resolver as equações (1-8).

$$\begin{aligned} \frac{d\langle v \rangle_x}{dt} &= \frac{q E_0}{2m} \sin \omega_1 t + \omega_c \langle v \rangle_y - \nu_c \langle v \rangle_x \\ \frac{d\langle v \rangle_y}{dt} &= \frac{q E_0}{2m} \cos \omega_1 t - \omega_c \langle v \rangle_x - \nu_c \langle v \rangle_y \end{aligned} \quad (2-8)$$

A solução destas equações diferenciais acopladas é

$$\begin{aligned} \langle v \rangle_x &= \frac{q E_0}{2m} \frac{1}{\nu_c^2 + (\omega_c - \omega_1)^2} \left[(\omega_c - \omega_1) \cos \omega_1 t + \nu_c \sin \omega_1 t \right] \\ \langle v \rangle_y &= \frac{q E_0}{2m} \frac{1}{\nu_c^2 + (\omega_c - \omega_1)^2} \left[\nu_c \cos \omega_1 t - (\omega_c - \omega_1) \sin \omega_1 t \right] \end{aligned} \quad (2-9)$$

Estas expressões ignoram as condições iniciais devido à situação particular na qual a equação (2-8) é aplicável.

Outrossim, as soluções (2-9) se referem a um tempo $t \gg \frac{1}{\nu}$, de maneira que as múltiplas colisões fazem com que os íons não sejam afetados pelas condições iniciais.

Conhecendo estas soluções, calcula-se a potência absorvida por um conjunto de n^+ íons através das equações (1-17) e (1-18)

$$A(\omega_1) = q n^+ \left\langle \langle v_x \rangle \frac{E_0}{2} \sin \omega_1 t + \langle v_y \rangle \frac{E_0}{2} \cos \omega_1 t \right\rangle$$

Como a potência absorvida interessa só quando $\omega_1 \approx \omega_c$, o termo multiplicado por ν será a componente de importância na expressão de velocidade, enquanto que o outro termo pode ser desprezado. Nessa condições

$$A(\omega_1) = \frac{n^+ q^2 E_0^2}{4m} \frac{\nu}{\nu^2 + (\omega_c - \omega_1)^2} \quad (2-10)$$

A conclusão deste tratamento é que sob condições nas quais a equação (2-7) é válida, a linha de absorção do espectro de ressonância ciclotrônica terá uma forma Lorentziana, característica de outros tipos de espectroscopia (ressonância magnética e elétrica). Observa-se que a partir da largura da linha de absorção seria possível calcular a frequência média de colisão elástica, se este fôsse o único processo de interação entre íons e moléculas.

Um tratamento mais rigoroso e mais geral, incorporando outros possíveis processos entre íons e moléculas, é detalhado no trabalho de Beauchamp.²²

II.4 Efeito de ressonância dupla e acoplamento dos movimentos entre íons

O espectro de massas obtido com o aparelho de ressonância ciclotrônica apresenta em geral uma série de picos de absorção, a medida que o campo magnético é varrido. Esses picos correspondem a íons de massa diferente como se observa na figura 2-3.

Os íons detectados no espectrômetro são produzidos por diferentes processos: 1) ionização direta da mostra gasosa pelos elétrons, 2) fragmentação dos íons primários produzidos com excesso de energia interna, e 3) reação de um íon primário com uma molécula neutra para produzir um íon secundário, e processos similares devido a íons secundários.

Considere-se o caso de uma reação entre íon I^+ e uma molécula neutra A para produzir um outro íon J^+ .

O movimento dos íons I^+ e J^+ na cela do espectrômetro pode ser representado pelas equações (2-11), se as voltagens constantes das paredes são desprezadas

$$\frac{d\langle \vec{v}_i \rangle}{dt} = \frac{qE_1}{m_i} \sin \omega_1 t \vec{i} + \langle \vec{v}_i \rangle \times \vec{\omega}_i + \text{têrmos de amortecimento}$$

$$\frac{d\langle \vec{v}_j \rangle}{dt} = \frac{qE_1}{m_j} \sin \omega_1 t \vec{i} + \langle \vec{v}_j \rangle \times \vec{\omega}_j + \text{têrmos de amortecimento}$$

Se o campo magnético fôr ajustado de tal maneira que o íon J^+ esteja em ressonância ($\omega_1 = \omega_j$), o efeito do campo elétrico será desprezível para o íon I^+ de acôrdo com as equações (1-11) e (1-12). Assim, a trajetória do íon I^+ será praticamente circular, enquanto que a trajetória do íon

J^+ e a potência por ele absorvida estarão representados pelas equações derivadas na parte anterior. Como I^+ e J^+ estão ligados por uma reação química, as suas equações de movimento estarão acopladas através do termo de amortecimento que leva em consideração a interrupção do movimento de I^+ com a conseqüente formação de J^+ . Isto implica em que uma mudança em $\langle v_i \rangle$ afetará $\langle v_j \rangle$, se a constante de velocidade da reação depender da velocidade do íon reagente.

Experimentalmente, a velocidade do íon I^+ pode ser mudada com ajuda de um segundo oscilador de radiofrequência sintonizado na frequência ciclotrônica do íon I^+ . Assim, o espectro de ressonância ciclotrônica do íon J^+ obtido com um campo magnético H e frequência do oscilador marginal ω_1 , é perturbado pela presença do segundo oscilador de frequência

$$\omega_2 = \omega_i = \frac{qH}{m_i c}$$

que é ligado na parede inferior da cela. (Ver figura 2-2).

Esta técnica de ressonância dupla é muito específica para indicar a relação entre íons observados no espectro. Isto permite então identificar quais são os íons precursores de um íon em particular, um aspecto que precisa ser postulado em espectros de massa comuns. Este método permite essencialmente construir a árvore genealógica de um íon.

ESTUDO DA BASICIDADE RELATIVA DAS AMINAS

III.1 Introdução

Os trabalhos recentes de Brauman e Blair^{23,24} sobre a acidez relativa de compostos orgânicos a partir dos dados obtidos por ressonância ciclotrônica de íons, estimularam o estudo da basicidade relativa das aminas na fase gasosa. Este tipo de problema é fundamental por ter relação direta com os conceitos mais tradicionais da química, e por tratar de uma das propriedades mais fascinantes dos compostos químicos.^{25,26}

Lógicamente, a determinação das propriedades relatadas nesta tese tem sido objeto de múltiplas pesquisas através dos anos. Os resultados dessas pesquisas podem ser encontrados em tabelas convenientes²⁷, resumidas nos valores da constante de dissociação em soluções aquosas. Porém, qualquer estudo na fase líquida é limitado pelo simples fato de que a propriedade de acidez ou de basicidade de um composto está intimamente ligada ao meio no qual essa propriedade é determinada. Assim, os resultados tabelados na Ref. 27 dependem implicitamente da solvatação do composto e dos íons dissociados na fase líquida. Estes efeitos de solvatação são indiscutivelmente de muita importância, porque na realidade muitas vezes interessa a propriedade de basicidade em determinado meio no qual uma reação ou um fenômeno estão sendo observados. Entrementes, estes efeitos de solvatação criam dúvidas sobre as propriedades intrínsecas de basicidade, e a relação entre estrutura molecular e comportamento químico.

A família das aminas é particularmente interessante já que existe uma grande variedade delas entre as mais simples, incluindo as primárias, secundárias e terciárias. Seu estudo permite avaliar os efeitos de grupos alquila localizados perto do centro responsável pela basicidade das aminas.

Alguns estudos preliminares desta natureza, abrangendo as aminas e outros compostos na fase gasosa, foram realizados por Munson²⁸ fazendo uso de espectrometria de massas. Embora, os resultados de Munson sejam confirmados pelos estudos apresentados neste trabalho, assim como pelas medidas de Brauman e Blair²⁴, a interpretação desses resultados preliminares está baseada em argumentos limitados.

III.2 Caraterística geral dos espectros de RCI das aminas

O espectro de ressonância ciclotrônica simples das aminas alifáticas é semelhante aos espectros de massas caracterizados por Gohlke e Mc Lafferty.²⁹ As intensidades relativas dos picos diferem daquelas do artigo mencionado, devido às características do espectrômetro, e sobretudo pela presença de picos atribuídos a produtos de reações entre íons primários e moléculas neutras.

A figura 3-1 ilustra o espectro de ressonância ciclotrônica de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$ registrado a uma pressão de 10^{-5} torr. e a uma energia eletrônica nominal de 16 eV. Os picos mais proeminentes neste espectro correspondem a

m/q	41	C_3H_5^+
m/q	58	$(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_2^+$
m/q	74	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$

ESPECTRO DE

RCI

FIGURA 3-1

Os dois primeiros íons correspondem aos picos observados com maior intensidade no espectro de massas de $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$. O terceiro íon, de massa 74, deve ser o produto formado por uma reação na cela do espectrômetro entre um íon primário e uma molécula neutra.

Os espectros de outras aminas apresentam características semelhantes às observadas neste caso, com picos devido a íons secundários. Os picos correspondentes às espécies protonadas, como aquela representada pelo íon de massa 74, são particularmente interessantes, já que a formação dessas espécies depende da propriedade termodinâmica chamada afinidade protônica³⁰, definida pela equação (3-1).

$$\text{A.P.}(\text{M}) = \Delta H_f(\text{M}) + \Delta H_f(\text{H}^+) + \Delta H_f(\text{MH}^+)$$

Esta afinidade protônica, associada com o efeito de entropia para a reação (3-1), contribui para a basicidade da molécula M.

Estes íons protonados apresentam um aspecto muito interessante no espectro de RCI de uma mistura aproximadamente equimolar de duas aminas. Isto é ilustrado na figura 3-2 para o espectro de uma mistura de CH_3NH_2 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. Para cada uma das aminas, detectam-se o íon molecular de massa $\underline{\text{M}}$, assim como os íons de massa $\underline{\text{M}}-1$, e $\underline{\text{M}}+1$. Os íons protonados das aminas são íons secundários, de acordo aos argumentos ilustrados nos parágrafos anteriores. O mecanismo de formação destes íons protonados não é de interesse imediato. Porém, independentemente da origem desses íons, as formas protonadas estarão ligadas pela reação química (3-2), se houver colisões tentando estabelecer equilíbrio químico.

ESPECTRO DE
RCl DE

FIGURA 3-2

A reação química (3-2) não pretende isolar este único processo dos íons protonados; só estabelece uma possível comunicação entre as duas aminas protonadas através da transferência de um próton. A direção preferencial do equilíbrio não é especificada porque desconhecem-se a priori os dados termodinâmicos da reação, e porque o espectro não reflete necessariamente uma condição de equilíbrio estatístico entre reagentes e produtos para a reação postulada. Embora as constantes de velocidade para este tipo de reação sejam muito altas, o número de colisões às pressões estudadas (10^{-5} torr.) não garante essa condição de equilíbrio.

A ocorrência da reação (3-2) na cela pode ser testada por meio do método de ressonância dupla. O íon $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ estará em ressonância quando o oscilador marginal fôr fixado numa frequência $\omega_1 \approx 153,6$ kHz e o campo magnético em 4600 gauss. Se concomitante com esta observação, o segundo oscilador fôr varrido na região da frequência ciclotrônica de CH_3NH_3^+ para um campo magnético de 4600 gauss,

$$\omega_2 = \frac{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+)}{M(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)} \omega_1 = 220,5 \text{ kHz}$$

será possível determinar de acordo com os princípios estabelecidos no segundo capítulo, se os dois íons protonados estão ligados entre si por uma reação química.

Na figura 3-3, o espectro de ressonância dupla é ilustrado para o íon $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$. Este espectro foi obtido modulando a amplitude do segundo campo de radiofrequência, $E(\omega_2)$, ao

ESPECTRO DE RESSONANCIA DUPLA DO ION $C_2H_5NH_3^+$

Observando
 $C_2H_5NH_3^+$

FIGURA 3-3

mesmo tempo que ôle é varrido na região dos íons derivados de CH_3NH_2 . Este espectro revela efetivamente que CH_3NH_3^+ está ligado a $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ através da reação postulada. Da mesma maneira, o espectro indica de que os íons CH_2NH_2^+ e CH_3NH_2^+ contribuem também para formação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ através de reações químicas.

Êstes resultados garantem então que as equações de movimento de CH_3NH_3^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ estão acopladas. Além disso é de interêsse conhecer os dados termodinâmicos desta reação, já que ela representa a competição de duas aminas para com o próton, e portanto capaz de estabelecer a basicidade relativa das duas aminas em discussão.

Os espectros de ressonância simples em função da pressão constituiriam em princípio as bases de um método qualitativo para obter informação sôbre a basicidade relativa das duas aminas. A intensidade dos íons correspondentes indicaria nêsse caso qual dêsses íons formados é favorecido termodinamicamente. Êste tipo de argumento é semelhante ao usado por Munson.²⁸ Porém, esta linha de pensamento pressupõe misturas gasosas equimolares, ausência de bombeio preferencial na cela, e equilíbrio estatístico interno. Estas suposições podem ser particularmente críticas no caso de reações nas quais a energia livre da reação é muito pequena, como no caso considerado.

A interpretação dos dados termodinâmicos da reação (3-3), assim como também o de outras semelhantes, é baseada neste trabalho, no sinal do espectro de ressonância dupla. Porém, êsses argumentos dependem de certos aspectos das reações entre íons e moléculas neutras na fase gasosa.

III.3 Considerações sobre as reações entre íons e moléculas na fase gasosa

A reação (3-2) constitui um caso típico de uma reação entre íon e molécula neutra na fase gasosa. Este tipo de reações, cujos estudos foram iniciados na década de 1950, caracterizam-se por uma constante de velocidade muito alta (da ordem de $10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ l seg}^{-1}$), e a ausência de uma energia de ativação para o processo cinético.³¹⁻³⁴

Os aspectos puramente dinâmicos destas reações podem ser interpretados com o já clássico modelo de Gioumousis e Stevenson.³⁵ Neste modelo, a reação de CH_3NH_3^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ é visualizada em termos das trajetórias clássicas para colisão bimolecular sob a influência de um potencial de atração. Na figura 3-4, a molécula de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ é identificada como um ponto fixo, B, enquanto que o íon, A^+ , aproxima-se com uma velocidade relativa $\underline{v}$ e com um "parâmetro de impacto" inicial $\underline{b}$.

Figura 3-4

O potencial de interação introduzido no problema é aquele entre uma carga q e uma molécula polarizável B.

$$V(r) = - \frac{\alpha q^2}{2r^4} \quad (3-3)$$

α --- polarizabilidade de B

Este simples potencial não leva em conta a possível existência de um momento dipolar permanente na molécula, ou os termos do potencial de Lennard-Jones. A trajetória de A^+ será alterada pelo potencial de atração, de tal maneira que para parâmetros de impactos iniciais menores do que um valor crítico, b_0 , o íon A^+ entrará em órbita espiral de raio decrescente ao redor de B. A trajetória de A^+ chegará a passar pelo centro de B, se um potencial de repulsão (do tipo r^{-12} por exemplo) não fôr adicionado ao problema. Este valor crítico de b pode ser determinado, analisando detalhadamente o problema mecânico.³⁶

$$b_0 = \left(\frac{4q^2\alpha}{\mu v^2} \right)^{1/4} \quad (3-4)$$

(μ --- massa reduzida dos reagentes)

Se cada colisão caracterizada por um parâmetro de impacto menor que b_0 é capaz de produzir uma reação química, a secção de choque para o processo será:

$$\sigma(v) = \pi b_0^2 = \frac{2\pi}{v} \left(\frac{q^2\alpha}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3-5)$$

(Esta fórmula será válida só para reações exotérmicas onde a energia de ativação é considerada nula. Para processos endotérmicos, a própria endotermicidade representaria a energia de ativação).

Dai, calcula-se a constante de velocidade da reação química por meio da equação (3-6), (ver referência 37)

$$k = v\sigma \quad (3-6)$$

Para o modelo em questão,

$$k = 2\pi q \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3-7)$$

Estes conceitos simples produzem resultados qualitativos altamente satisfatórios para reações exotérmicas. Assim, a equação (3-7) prediz corretamente a ordem de grandeza da constante de velocidade, e demonstra que k independe da temperatura. Lamentavelmente, a constante de velocidade do modelo de Gioumousis e Stevenson independe da velocidade relativa das partículas, em desacôrdo com resultados experimentais. Uma interpretação quantitativa dos resultados experimentais em função desta teoria nem sempre é possível, devido às simplificações conceituais do modelo, e sobretudo do potencial de interação. As limitações dêste tratamento para os detalhes obtidos pelos métodos experimentais mais caprichados, assim como estudos sôbre a variação da constante k com a energia translacional fazem parte da excelente monografia publicada pela American Chemical Society.³⁸

Conclui-se destas considerações, que para fins práticos e como boa aproximação, as secções de choque calculadas para colisões "íntimas" (aquelas com $b < b_0$) correspondem às secções de choque para reações exotérmicas.

III.4 Significado cinético da experiência de ressonância ciclotrônica

Beauchamp e Butrill³⁹ analisaram a cinética de um íon primário para produzir um íon secundário sob as condições de observação do espectro de ressonância ciclotrônica simples

e dupla. O fato da reação (3-2) envolver íons secundários como reagentes só altera a nomenclatura do problema.

Os íons $C_2H_5NH_3^+$ detectados pelo oscilador marginal são devidos a uma série de processos químicos responsáveis pela sua formação. Presume-se que todos estes processos ocorrem ao nível da energia térmica, mas as restrições sobre esta hipótese serão discutidas mais adiante. Quando um dos íons responsáveis pela formação de $C_2H_5NH_3^+$ é acelerado por um segundo campo de radiofrequência, $E_2(\omega_2)$ (não confundir com o E_2 do primeiro capítulo), equivale a dizer que o íon incidente, $CH_3NH_3^+$ no caso da reação (3-2), reage com $C_2H_5NH_2$ com uma energia cinética maior do que a energia térmica. Assim, a energia cinética translacional do íon reagente na experiência de ressonância dupla, limitada por colisões elásticas que dissipam essa energia em excesso (ver II.3c e (2-10)), pode ser derivada a partir da expressão de $A(\omega_2)$.

$$E_{CH_3NH_3^+} = \frac{3}{2} kT + [(m+M)A(\omega_2)/2 v m n^+] \quad (3-8)$$

m --- massa de $CH_3NH_3^+$

M --- massa da molécula responsável pela colisão dissipante.

Quando $\omega_2 = \omega(CH_3NH_3^+)$

$$E_{CH_3NH_3^+} = \frac{3}{2} kT + [q^2 E_2^2 (m+M)/8 v^2 m^2] \quad (3-9)$$

Conseqüentemente, se ω_2 coincidir com a frequência ciclotrônica do íon $CH_3NH_3^+$, o processo cinético de formação de $C_2H_5NH_3^+$ a partir dos reagentes já mencionados será alterado, se o processo depender da energia translacional do íon reagente. Como foi mencionado no item III.3, e a despeito do

que a teoria de Gioumousis e Stevenson prediz, as constantes de velocidade destas reações dependem da energia translacional.

A experiência de ressonância dupla, cujos resultados específicos foram mostrados na figura 3-3, é realizada modulando a 38 Hz a voltagem de saída do oscilador de frequência ω_2 , entre $E=0$ e $E=E_2$. Isto implica em que numa metade do ciclo de modulação, alguns íons $C_2H_5NH_3^+$ estão sendo formados por $CH_3NH_3^+$ com energia translacional igual a $3/2 kT$, enquanto que na outra metade do ciclo estão sendo formados por íons com energia cinética dada pela equação (3-9). (Lembrar que $\nu \gg 35$ Hz). Se o detector de fase fôr ajustado com relação à frequência de modulação do oscilador ω_2 , o sinal registrado será de intensidade ΔI , definido em unidades arbitrárias pela equação (3-10).

$$\Delta I = I_{RD} - I_{RS} \quad (3-10)$$

I_{RS} -- intensidade da absorção de energia por parte dos íons $C_2H_5NH_3^+$ na experiência de ressonância simples, quando os íons reagentes estão caracterizados por uma energia térmica.

I_{RD} -- intensidade da absorção de energia por parte dos íons $C_2H_5NH_3^+$, quando simultaneamente os íons $CH_3NH_3^+$ são acelerados e possuem energia translacional acima da energia térmica.

Estas intensidades individuais são diretamente proporcionais ao número de íons que absorve energia do oscilador primário. Este número de íons presente na cela depende de uma série de processos cinéticos e suas constantes de velocidade correspondentes. Como a diferença de intensidade representada

pela equação (3-10), reflete só a mudança do processo (3-2) e de sua constante de velocidade, obtém-se

$$I \propto (k_{RD} - k_{RS}) \quad (3-11)$$

Como as experiências de ressonância dupla são realizadas a campos elétricos fracos (E_2 máximo $\sim 0,1$ V/cm), a energia cinética de CH_3NH_3^+ será apenas ligeiramente aumentada com relação a $3/2 kT$. Quando E_2 fôr suficientemente fraco de tal maneira que

$$\frac{q^2 E_2^2 (m+M)}{8 v^2 m^2} \ll \frac{3}{2} kT \quad (3-12)$$

a constante de velocidade, k_{RD} , poderá ser expressa por uma série de Taylor.

$$k_{RD} = k_{\text{TÉRMINICO}} + \frac{dk}{dE_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+}} \left(E_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+} - \frac{3}{2} kT \right) \quad (3-13)$$

($E_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+}$ -- energia cinética translacional do íon CH_3NH_3^+)

Lembrando que $k_{\text{término}} = k_{RS}$, a conclusão final é que sob as condições representadas pela equação (3-12), tem-se

$$\Delta I \propto \frac{dk}{dE_{\text{trans}}} \quad (3-14)$$

Isto implica em que a experiência de ressonância dupla pode ser utilizada para obter informações sobre a variação da constante de velocidade em função da energia translacional do reagente.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

III.5 Uso da variação da constante de velocidade com energia translacional do íon reagente para determinar a afinidade protônica das aminas

Pelos motivos apontados no item III.3, e salientando o pequeno ΔH esperado para reações do tipo (3-2), a comparação da intensidade dos picos dos íons protonados no espectro da mistura de CH_3NH_2 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ não revela de maneira óbvia a sua afinidade protônica relativa.

Entretanto, as conclusões resumidas na equação (3-14) podem ser aproveitadas de maneira inesperada como um teste das propriedades termodinâmicas. A relação entre (dk/dE_{trans}) e o ΔH de uma reação entre íons e moléculas na fase gasosa foi estabelecida por Beauchamp e Buttrill,³⁹ e confirmada pelos resultados recentes de Bowers, Elleman e King.¹⁸ Os princípios estabelecidos nesses trabalhos indicam: (a) quando o ΔI observado experimentalmente é uma grandeza negativa, a reação testada deve ser exotérmica; (b) se o ΔI obtido por ressonância dupla for positivo, a reação pode ser exotérmica ou endotérmica. Esta relação empírica entre as propriedades termodinâmicas da reação e a variação da constante de velocidade com a energia translacional está vinculada à ausência de energia de ativação para estes processos, e às peculiaridades das reações entre íons e moléculas. De forma geral, estas observações sustentam as conclusões mais importantes da teoria de Light,⁴⁰ que considera colisões "ergódicas" e os possíveis canais de decomposição de um complexo de colisão.

Mais especificamente, tem-se observado que para reações de simples transferência de prótons entre duas entidades moleculares, as reações exotérmicas estão sempre caracterizadas

por um ΔI negativo.

Dada então uma reação geral do tipo

onde as afinidades protônicas das duas aminas, RNH_2 e $\text{R}'\text{NH}_2$, são desconhecidas, mas presumivelmente semelhantes devido à observação dos dois picos protonados no espectro de ressonância simples, a termoquímica da reação pode ser inferida a partir das seguintes experiências:

(A) Os íons de $\text{R}'\text{NH}_3^+$ são detectados (ou observados) através do oscilador marginal, fixo na frequência ciclotrônica dos mesmos, enquanto que o segundo oscilador de frequência ω_2 , igual à frequência ciclotrônica de RNH_3^+ , é pulsado da maneira indicada no item III.4. Daí, o ΔI pode ser observado como uma grandeza positiva ou negativa.

(B) O processo é agora invertido, observando-se RNH_3^+ enquanto a energia translacional de $\text{R}'\text{NH}_3^+$ é pulsada através do segundo oscilador. O ΔI registrado indica a característica termodinâmica da reação (3-15) na direção de direita para esquerda.

Os resultados destas experiências podem ser enquadradas dentro das considerações gerais para reações de transferência de prótons entre moléculas poliatômicas na fase gasosa.

1) Se a reação (3-15) estudada no sentido de esquerda para direita (experiência A, c $\rightarrow$ d) produz um ΔI negativo, existem duas possibilidades para a experiência B.

(a) ΔI (d $\rightarrow$ e) é negativo. Neste caso, e de acordo com as regras gerais que foram especificadas, a reação (3-15) seria

aparentemente exotérmica nos dois sentidos. Fisicamente, esta interpretação implica em que a reação é termoneutral, já que o pequeno excesso de energia comunicado ao íon reagente pelo oscilador de ressonância dupla é suficiente para produzir uma reação exotérmica. Sob estas condições, conclui-se que

$$A.P. (RNH_2) = A.P. (R'NH_2)$$

(b) $\Delta I(d \rightarrow e)$ é positivo. Esta observação indica a endotermicidade da reação de direita para esquerda. A conclusão é óbvia,

$$A.P. (R'NH_2) > A.P. (RNH_2)$$

2) Se a reação (3-15) no sentido de esquerda para direita produz um ΔI positivo no espectro de ressonância dupla, a experiência B só apresenta uma possibilidade: $\Delta I(d \rightarrow e)$ é negativo. Consequentemente, as indicações aqui assinalam

$$A.P. (RNH_2) > A.P. (R'NH_2)$$

A segunda possibilidade, ou seja $\Delta I(d \rightarrow e)$ positivo, nunca foi observada, e sua ocorrência implicaria na não validade dos argumentos até aqui expressos.

Estes resultados que permitem a inferência de dados termodinâmicos constituem um método muito vantajoso e sensível para determinar as afinidades protônicas relativas. Porém, convém insistir em que as peculiaridades nas quais estes resultados estão baseados, só são aplicáveis para este tipo de reações.

III.6 Espectros e resultados

Os conceitos elaborados neste terceiro capítulo foram aplicados no estudo das seguintes aminas: CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. As aminas gasosas à temperatura ambiente foram obtidas em cilindros da Matheson Scientific Company, enquanto que as restantes foram adquiridas da Matheson, Coleman e Bell. Através dos espectros de ressonância simples demonstrou-se um alto teor de pureza nestes compostos, e, conseqüentemente não foi necessário purificá-los.

Os espectros de ressonância simples de cada uma destas aminas foram analisados a uma energia eletrônica nominal de 16 eV. Estes espectros serviram para identificar os picos mais importantes produzidos pelas aminas, como já fôra indicado na parte III.2, e sobretudo para determinar as pressões mais adequadas para a observação dos íons protonados de massa $M+1$. (M representa o peso molecular da amina). Pressões de 10^{-5} torr foram determinadas como as mais convenientes para estes estudos. Os espectros foram obtidos com o espectrômetro à temperatura ambiente, numa sala regulada a $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

A seguir, misturas aproximadamente equimolares de duas aminas eram preparadas numa linha de vácuo convencional, para o estudo da reação (3-15) correspondente por ressonância dupla. Uma vez determinadas as condições ideais para a observação dos íons protonados das duas aminas em comparação, os espectros de ressonância dupla eram obtidos de acordo com o esquema desenhado na parte III.5. Os espectros de ressonância dupla eram obtidos a uma energia eletrônica nominal de 16 eV, e também à energia eletrônica mínima necessária para a observação dos íons proto-

nados (10 a 10,5 eV). Os espectros de ressonância dupla obtidos a energia eletrônica mínima eram de intensidade muito fraca, mas nunca foi observado uma mudança no sinal algébrico de ΔI entre as duas experiências.

A interpretação de ΔI como uma grandeza positiva ou negativa depende do controle de fase do detector e amplificador, e por tanto foi necessário resolver essa arbitrariedade antes das experiências. Dois métodos foram usados para calibrar o detector de maneira a saber quando ΔI representava um acréscimo, ou um decréscimo com relação à intensidade do espectro de ressonância simples:

- 1) O espectro de ressonância simples era observado modulando o campo magnético enquanto que o segundo oscilador era usado em forma contínua na frequência ciclotrônica do íon reagente. Em picos muito intensos, era possível observar um pequeno acréscimo, ou decréscimo, na primeira derivada da linha de absorção.
- 2) Um critério mais simples consistia em calibrar o detector usando como padrão a reação

a qual produz um ΔI negativo.¹⁶

O controle de fase no detector foi estabelecido de tal maneira que os espectros de ressonância dupla representam um ΔI negativo quando os picos sobem com relação a linha base do espectro, e viceversa.

Um resumo das misturas analisadas é apresentado a seguir com mais detalhes.

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$: As características do espectro de ressonância simples e dupla já foram pormenorizadas nas figuras 3-2 e 3-3.

O espectro de ressonância dupla obtido quando o espectrômetro está sob condições de ressonância para o íon $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ demonstra que a reação,

é exotérmica devido ao ΔI negativo observado. A experiência oposta, aquela na qual o íon CH_3NH_3^+ é observado, enquanto que $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ é irradiado com o segundo oscilador, não produziu um espectro de ressonância dupla.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: (Ver figura 3-5). Os picos protonados de interêsse correspondem a $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ($M=46$), e $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ ($M=60$). As experiências de ressonância dupla indicam que a reação

é exotérmica, enquanto que a reação inversa revela as características de uma reação endotérmica. (Os espectros da figura 3-5 mostram um detalhe muito interessante: o sinal observado para reações endotérmicas só aparece simétrico a campos elétricos de irradiação muito fracos. Uma explicação qualitativa deste efeito, e seu significado físico, é discutido por Bowers¹⁸).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$: A experiência de ressonância dupla para esta mistura demonstrou que a reação,

é exotérmica. Apesar de muitas tentativas, a reação inversa não foi detectada por ressonância dupla.

FIGURA 3-5

Espectros de ressonância dupla usados para determinar a basicidade relativa da etil amina e a propil amina. O valor de E_2 se refere a amplitude da radiofrequência do segundo oscilador.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$: Os resultados obtidos por ressonância dupla permitem concluir que a reação,

é exotérmica. A reação inversa produz um ΔI muito fraco e positivo, indicando a endotermicidade dessa reação.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$: A interpretação dos resultados destas experiências é semelhante à da experiência anterior, indicando que a afinidade protônica de $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ é maior do que a A.P. de $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$. O sinal da reação endotérmica para este caso é bem mais pronunciado do que no caso anterior.

$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{NH}_2$: (Ver figura 3-6). Esta mistura, de grande interêsse devido aos resultados obtidos por Blair e Brauman para alcóxidos,²⁴ revela que

é um processo exotérmico, enquanto que a reação inversa de protonação revela as características de uma reação endotérmica.

$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{NH}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$: Embora o sinal de endotermicidade seja muito fraco para este caso, conclui-se das experiências de ressonância dupla que

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$: A reação

produz um ΔI negativo. No sentido inverso, obtém-se um ΔI positivo.

Observando

$$E_2 = 0.035 \text{ v/cm}$$

$$E_2 = 0.059 \text{ v/cm}$$

$$E_2 = 0.047 \text{ v/cm}$$

FIGURA 3-6

Espectros de ressonância dupla para determinar a basicidade relativa da t-butil amina e a neo-pentil amina. O valor de E_2 se refere a amplitude de radiofrequência de segundo oscilador.

$(C_2H_5)_3N + (C_2H_5)_2NH$: Aqui os resultados concordam com a característica geral que observou-se nos casos anteriores. Assim, ao contrário do que ocorre em fase líquida,

$(CH_3)_2CHNH_2 + (CH_3)_2NH$: Para esta mistura, as duas reações estudadas, de protonação da dimetil amina por $(CH_3)_2CHNH_3^+$ e de protonação da isopropil amina por $(CH_3)_2NH_2^+$, produziram um ΔI negativo. A interpretação deste resultado foi antecipada nos esclarecimentos da parte III.5 . A única diferença observada entre as duas reações é o fato de o ΔI ser bem mais fraco para a primeira reação.

$(CH_3)_2NH + CH_3CH_2CH_2NH_2$: Os espectros de ressonância dupla fornecem neste caso um resultado muito interessante, levando em conta os resultados obtidos na experiência anterior.

$(CH_3)_3N + (CH_3)_3CNH_2$: Aqui, os resultados foram novamente de interpretação fácil, tendo se obtido as características das reações nos dois sentidos.

$(CH_3)_3N + (C_2H_5)_2NH$: (Ver figura 3-7). As duas reações de protonação estudadas produzem um ΔI negativo, concluindo-se então que dentro dos limites do método utilizado,

Observando $(C_2H_5)_2NH_2^+$

Observando $(CH_3)_3NH^+$

FIGURA 3-7

Espectros de ressonância dupla usados para determinar a basicidade relativa da trimetil amina e a dietil amina.

III.7 Análise crítico da ordem de basicidade por ressonância dupla

As conclusões obtidas através das experiências de ressonância dupla de misturas de aminas permitem construir uma escala relativa de afinidade protônica, e de basicidade, das aminas. Porém, a validade na interpretação dos resultados depende de uma série de fatores que precisam ser analisados separadamente antes que as conclusões deste trabalho sejam postuladas.

- a) Superposição no espectro de dois íons de estrutura diferente mas com a mesma massa.

Esta possibilidade pode ser considerada com ajuda da figura 3-2. Nesse espectro, os íons CH_3NH_3^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ têm sido identificados como responsáveis pelos picos de massa 32 e 46 respectivamente. É óbvio que as conclusões cinéticas e termodinâmicas obtidas da figura 3-3 são válidas somente se os picos detectados na figura 3-2 correspondem aos íons identificados.

Estas dúvidas podem ser esclarecidas através dos espectros de ressonância simples das aminas individuais. De fato, observou-se que uma determinada amina não produzia no espectro simples um íon de massa igual àquele íon protonado de outra amina com o qual estaria ligado na experiência de ressonância dupla. Por outro lado, os íons protonados utilizados na ressonância dupla, de massa $M+1$, são característicos dos espectros de RCI devido às condições favoráveis para a observação de íons secundários. Assim, os espectros de referência 29 mostram a ausência deste pico nos espectros de massa comuns.

Uma segunda dificuldade da mesma natureza apresenta uma situação bem mais sutil. Efetivamente, os íons de massa $M+1$ têm sido identificados como produtos de protonação no nitrogênio e não nos carbonos. Esta conclusão está baseada em argumentos químicos intuitivos que estabelecem o nitrogênio como sendo mais básico do que o carbono. Porém, a não contribuição de íons protonados no carbono, mesmo que pequena, foi estabelecida experimentalmente por Blair⁴¹ usando etil amina, deuturada nos átomos ligados aos carbonos.

b) Equilíbrio térmico nos graus de liberdade internos dos reagentes.

Os dados termodinâmicos a serem derivados para as reações estudadas, e as suas implicações do ponto de vista físico-químico, visam estabelecer propriedades fundamentais das aminas. Para conseguir êste objetivo, as grandezas termodinâmicas devem estar baseadas em reações nas quais as moléculas reagentes, assim como os produtos, estão em seus estados estacionários fundamentais. Para determinações que produzem uma grandeza em função da temperatura, reagentes e produtos devem estar caracterizados por uma distribuição estatística de Boltzmann nos graus de liberdade internos. Êstes requisitos são críticos para o caso dos graus de liberdade eletrônicos e vibracionais que podem alterar os resultados de várias kcal/mol.

Para julgar a importância dêste detalhe nas implicações tiradas das experiências de ressonância dupla, é necessário considerar o processo através do qual os íons são formados. Os íons protonados das aminas são íons secundários, formados a maior parte das vezes por reações de íons primários, ou

fragmentos de íons primários, com as aminas neutras. Estes íons primários são formados por impacto eletrônico em processos que do ponto de vista estacionário estão regulados por fatores de Franck-Condon correspondentes a duas curvas de potencial num espaço multidimensional de $3N-6$ graus vibracionais. Isto implica em que os íons formados por impacto eletrônico, ou mesmo por fragmentação, podem ter excitação eletrônica, vibracional e rotacional.

A possível excitação eletrônica não é de consequência imediata para nosso caso, já que a vida dos estados eletrônicos excitados é muito curta com relação à frequência média de colisão reativa. A excitação rotacional é desprezível pela sua ordem de grandeza. Entretanto, o problema de excitação vibracional é diferente, porque na maioria das vezes a relaxação dessa energia deverá ser feita através de colisões com outras moléculas. Como a constante de velocidade para reações entre íons e moléculas é geralmente muito alta, existe a possibilidade que íons com vários quanta de energia vibracional reagem para formar produtos com uma distribuição vibracional desconhecida. Em resumo, nas condições em que a experiência é realizada no espectrômetro de RCI não há necessariamente uma distribuição estatística de Boltzmann entre os níveis vibracionais dos diferentes íons. As limitações que estas condições podem impôr nas conclusões são ressaltadas pela recente controvérsia ocasionada pela determinação da afinidade protônica de H_2O por Friedman⁴² e por Beauchamp e Buttrill.³⁹

As consequências destas apreciações no nosso trabalho não podem ser avaliadas quantitativamente. Justamente, os processos de excitação por elétrons, relaxação de energia vibracional,

e distribuição vibracional dos produtos de uma reação química constituem uma das áreas mais fascinantes da físico-química atual, e só existem conhecimentos detalhados para os casos mais simples. Esta possível dificuldade foi então ignorada neste caso por falta de dados. Assim, as reações de transferência de prótons entre as aminas aqui consideradas pressupõem equilíbrio térmico interno, e por tanto a implicação energética da experiência de ressonância dupla é admitida como sendo indicativa das propriedades intrínsecas das aminas. Estas hipóteses não podem ser justificadas rigorosamente, embora existam dois fatores a seu favor. De fato, foi mencionado que os espectros de ressonância dupla obtidos a energias eletrônicas diferentes não produziram mudanças no sinal algébrico de ΔI . Isto indica que a energia do projétil ionizante não varia a distribuição de energia interna dos íons estudados com relação a energia interna presente na transição puramente vertical permitida pelo fator de Franck-Condon. Mais corretamente, deveríamos restringir esta afirmação aos graus vibracionais de importância na reação química considerada. Em segundo lugar, as aminas possuem muitos graus de liberdade que ajudariam no relaxamento da energia vibracional. Por tanto, uma distribuição térmica de Boltzmann seria obtida mais rapidamente do que para um sistema triatômico como H_2O .

- c) Inferência da basicidade intrínseca a partir de dados de entalpia.

As conclusões obtidas a partir das experiências relacionadas na parte III.5 permitem construir além de uma escala relativa de afinidade protônica, uma escala de basicidade.

De fato, as reações do tipo (3-15) estão acompanhadas de um $\Delta S \neq 0$, como pode ser percebido qualitativamente considerando as contribuições estatísticas nas funções de partição de produtos e reagentes. Desta maneira, é possível afirmar que o ΔH para a reação (3-15) será igual ao ΔG . A semelhança estrutural entre reagentes e produtos permite também estabelecer que as grandezas termodinâmicas desta reação serão relativamente independentes da temperatura. Por tanto, o ΔH determinado qualitativamente nestas experiências à temperatura ambiente são consideradas como correspondente a efeitos intrínsecos dos sistemas considerados.

III.8 Escala de basicidade relativa das aminas

Os resultados obtidos para as misturas de aminas pelo método de ressonância dupla podem ser resumidos numa tabela de basicidade relativa em ordem crescente de basicidade.

Esta tabela constitui a conclusão mais importante deste trabalho.

A relação entre a metil amina e amônia foi obtida da referência 24.

A única dúvida que existe na tabela se refere à comparação entre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ e $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$. Como os íons protonados destas duas aminas têm exatamente a mesma massa, não foi possível fazer um estudo direto da reação de transferência de próton entre elas. Para indicar que $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ é a mais básica

entre as duas propil aminas usou-se critério indireto, e sua interpretação pode ser questionada. O fato de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ter se revelado menos básica do que $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, enquanto que que as experiências de $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ com a dietil amina não permitem identificar uma diferença em basicidade, foi utilizado como prova indireta da relação sugerida. Um estudo usando uma das aminas substituída com deutério seria uma maneira de se estudar diretamente esta relação.

III.9 Considerações finais

Na introdução deste terceiro capítulo foi ressaltada a importância de se conhecer a basicidade intrínseca de uma série de compostos orgânicos semelhantes, independente das contribuições devido ao solvente. No decorrer dos últimos itens, a utilidade da ressonância ciclotrônica de íons, com auxílio da técnica de ressonância dupla, tem sido demonstrada para a determinação da basicidade relativa das aminas. O método em si encerra grandes possibilidades para a construção de extensas tabelas de afinidades protônicas, considerando sobretudo as condições favoráveis que existem na cela do espectrômetro para a formação de íons protonados. O uso cada vez maior desta técnica é ilustrado em duas recentes publicações.^{43,44}

Os resultados são qualitativos no sentido de que as experiências só permitem decidir se uma substância é mais ou menos básica do que outra. Porém, os dados são coerentes entre si, e nunca observou-se uma situação na qual a ordem de basicidade estabelecida numa experiência, entrava em contradição com experiências feitas com relação a uma terceira substância.

Observa-se como regra geral que a basicidade das aminas primárias, secundárias e terciárias cresce sistematicamente com o tamanho do grupo alquílico introduzido na molécula. O mecanismo específico responsável por esta tendência não é fácil de apontar em termos rigorosos, e não é o objetivo deste trabalho adentrar-se numa área coberta de argumentos de validade puramente fenomenológica. Embora sejam feitas estas ressalvas, observa-se que a ordem de basicidade acompanha exatamente a ordem associada geralmente em química orgânica com o efeito indutivo de grupos alquílicos. Assim, ressalta nitidamente o comportamento favorável das substâncias com grupos alquílicos substituídos com metila nas posições α . Então, temos que $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ é mais básica do que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, e $(\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_2$ mais básica do que $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{NH}_2$.

Estas conclusões parecem simples e lógicas até serem comparadas com os dados obtidos em estudos realizados em solução.⁴⁵⁻⁴⁷ A escala relativa desses estudos apresenta uma tendência indefinida e incerta, sendo que algumas das determinações sofrem sérias dificuldades experimentais. Talvez, as nossas conclusões possam ter valor justamente na interpretação da escala obtida na fase líquida. Porém, é evidente que algumas das teorias e explicações que surgiram para elucidar os resultados obtidos em solução, e especificamente o modelo bem conhecido de Brown,⁴⁸ não se justificam para o caso das aminas.

RESUMO

Os aspectos matemáticos e físicos da espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons são detalhados para o uso desta técnica no estudo de reações entre íons e moléculas neutras na fase gasosa.

- 1) A identificação do íon reagente responsável pela formação de um íon produto na cela do espectrômetro pode ser estabelecida seletivamente pelo método de ressonância dupla.
- 2) O sinal obtido nos espectros puros de ressonância dupla, obtidos modulando o oscilador de ressonância dupla, está intimamente ligado à entalpia da reação química estudada. No caso específico dos processos de transferência de próton, uma reação exotérmica ocasiona um sinal negativo, enquanto que o inverso é observado para uma reação endotérmica.
- 3) Estes conceitos aplicados no estudo de misturas de aminas alifáticas permite estabelecer a basicidade relativa intrínseca destes compostos. Os resultados assim obtidos independem dos efeitos de solvatação, e concordam surpreendentemente bem com os conceitos de efeito indutivo de grupos alquila localizados perto do nitrogênio.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J.T. Scott, The Physics of Electricity and Magnetism (John Wiley and Sons, Inc., New York, U.S.A., 1959) pag. 255-258
- 2) J.D. Jackson, Classical Electrodynamics (John Wiley and Sons, Inc., New York, U.S.A., 1962) item 12.7, pag. 411-412
- 3) H. Sommer, H. Thomas e J. Hipple, Phys.Rev. 82,697(1951)
- 4) R.W. Kiser, Introduction to Mass Spectrometry and its Applications, (Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, U.S.A., 1965) p. 72-78
- 5) D. Wobschall, J.R. Graham, Jr. e D.P. Malone, Phys.Rev. 131, 1565(1963)
- 6) L.R. Anders, J.L. Beauchamp, R.C. Dunbar, e J.D. Baldeschwieler, J.Chem.Phys. 45,1062(1966)
- 7) J.L. Beauchamp, L.R. Anders e J.D. Baldeschwieler, J.Am.Chem. Soc. 89 4569(1967)
- 8) J.D. Baldeschwieler, Science 159,263(1968)
- 9) R.V. Pound e W.D. Knight, Rev.Sci.Instr. 21,219(1950)
- 10) G.D. Watkins e R.V. Pound, Phys.Rev. 82,343(1951)
- 11) E.R. Andrew, Nuclear Magnetic Resonance, (Cambridge University Press, Cambridge, Inglaterra, 1958) pag. 49-53
- 12) C.P. Poole, Electron Spin Resonance (Interscience Publishers, New York, U.S.A., 1967) pag.452-456
- 13) J.M.S. Henis e W. Frasure, Rev.Sci.Instr. 39,1772(1968)
- 14) R.T. McIver (resultados inéditos) (Universidade de Stanford, 1969)
- 15) Referência 12, pag. 394-421
- 16) L.R. Anders, tese de Ph.D., Harvard University (1966)
- 17) J.L. Beauchamp, tese de Ph.D., Harvard University (1967)
- 18) J.L. Beauchamp e J.T. Armstrong, Rev.Sci.Instr. 40,123(1969)
- 19) M.T. Bowers, D.D. Elleman e J. King, Jr., J.Chem.Phys. 50,4787 (1969)
- 20) Referência 2, item 12.8
- 21) D.C. Kelly, H. Margenau e S.C. Brown, Phys.Rev. 108,1367(1957)
- 22) J.L. Beauchamp, J.Chem.Phys. 46,1231(1967)
- 23) J.L. Brauman e L.K. Blair, J.Am.Chem.Soc. 90,5636(1968)
- 24) J.L. Brauman e L.K. Blair, J.Am.Chem.Soc. 90,6561(1968)
- 25) R.P. Bell, The Proton in Chemistry (Cornell University Press, Ithaca, U.S.A.) (1959)
- 26) E.M. Arnett, Progress in Physical Organic Chemistry 1,223(1963) (Interscience Publishers, New York, U.S.A.)

- 27) Handbook of Chemistry and Physics, (The Chemical Rubber Co., 47th Edition, Cleveland, U.S.A., 1966) pag. D-85
- 28) M.S.D. Munson, J. Am. Chem. Soc. 87, 2332 (1965)
- 29) R.S. Gohlke e F.J. Mc Lafferty, Anal. Chem. 34, 1281 (1962)
- 30) J. Sherman, Chem. Revs. 11, 164 (1932)
- 31) V.L. Tal'roze e A.K. Lyubimova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 86, 909 (1952)
- 32) D.P. Stevenson e D.O. Schissler, J. Chem. Phys. 29, 282 (1958)
- 33) F.H. Field, J.L. Franklin e F.W. Lampe, J. Am. Chem. Soc. 79, 2419 (1957)
- 34) F.W. Lampe, J.L. Franklin e F.H. Field, Prog. Reaction Kin. 1, 69 (1961) (Pergamon Press, New York, U.S.A.)
- 35) G. Gioumousis e D.P. Stevenson, J. Chem. Phys. 29, 294 (1958)
- 36) E.W. Mc Daniel, Collision Phenomena in Ionized Gases (John Wiley and Sons, Inc., New York, U.S.A., 1964) pag. 67-75
- 37) H.S. Johnston, Gas Phase Reaction Rate Theory (The Ronald Press Company, New York, U.S.A., 1966) Capítulo 9
- 38) Advances in Chemistry Series N^o 58: "Ion Molecule Reactions in the Gas Phase" (American Chemical Society, Washington, U.S.A., 1966)
- 39) J.L. Beauchamp e S.E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys. 48, 1783 (1968)
- 40) J.C. Light, J. Chem. Phys. 40, 3221 (1964)
- 41) L.K. Blair (trabalho inédito, Universidade de Stanford, 1968)
- 42) M. De Pas, J.J. Leventhal e L. Friedman, J. Chem. Phys. 49, 5543 (1968)
- 43) J.I. Brauman e L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc. 91, 2127 (1969)
- 44) D. Holtz e J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 91, 5913 (1969)
- 45) D.D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, Butterworths, London, Inglaterra, 1965)
- 46) H.K. Hall, Jr., J. Phys. Chem. 60, 63 (1956)
- 47) A.G. Evans e S.D. Hamann, Trans. Far. Soc. 47, 34 (1951)
- 48) H.C. Brown, H. Bartholomay, Jr. e M.D. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 66, 435 (1944)