UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

TATIANA GIROLDO

Energética e Mecanismos de Processos Iônicos em Fase Gasosa

São Paulo

13/03/2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

TATIANA GIROLDO

Energética e Mecanismos de Processos Iônicos em Fase Gasosa

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. José Manuel Riveros

São Paulo
2007

Dedico esse trabalho

A meus pais, que desde cedo incentivaram meus estudos.

A Eduardo, sempre ao meu lado me apoiando em todos os momentos.

A Bruna, meu novo estímulo.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Manuel Riveros que sempre me orientou de forma precisa e clara, estimulando o meu desenvolvimento científico e fazendo com que o trabalho para o desenvolvimento dessa tese fosse muito gratificante.

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

Ao Dr. Luciano A. Xavier pelas importantes discussões e pela ajuda em diversas situações.

Aos Professores Harrald V. Linnert, Josefredo R. Pliego Jr. e Eudes E. Fileti pelo esclarecimento de dúvidas e suporte na execução de cálculos teóricos.

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

Aos colegas do grupo: Prof. Peter, Keiko, Patrícia, Leila, Denise, Noriberto, Amanda, Raquel e Leonardo pela convivência agradável.

Às vovós Milma e Juraci que, com a ajuda da bisa Leda e das titias Larissa, Andréa e Letícia, cuidaram do mais importante enquanto eu terminava a escrita dessa tese.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Ao Instituto do Milênio para Materiais Complexos (IMMC-CNPq).

RESUMO

Giroldo, T **Energética e Mecanismos de Processos Iônicos em Fase Gasosa**. 2007. 226p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O estudo da reatividade de íons em fase gasosa é bem diversificado e têm sido extensivamente explorado com técnicas de espectrometria de massas. Essa tese apresenta resultados experimentais e teóricos em três áreas distintas da química de íons em fase gasosa. Os processos iônicos foram experimentalmente estudados em um espectrômetro de massa por transformada de Fourier (FTMS ou FT-ICR), método de alta resolução que possibilita um acompanhamento temporal de reações de íons em fase gasosa. Em vários momentos são apresentados resultados de cálculos teóricos, necessários para a elucidação do mecanismo das reações observadas e das estruturas de espécies envolvidas. Um dos assuntos estudados se refere à obtenção de dados termoquímicos a partir da dissociação de íons induzida por radiação infravermelha. O método desenvolvido anteriormente no laboratório, que utiliza como fonte de radiação um filamento aquecido, foi comparado com a dissociação induzida por laser de CO_2. Os resultados indicam que o primeiro método é capaz de diferenciar íons através das suas energias de dissociação enquanto que o segundo mostrou ser pouco sensível às variações de energias de dissociação para os íons estudados (derivados de acetofenona e alguns alquilbenzenos). Um outro tema abordado é a reação de substituição nucleofílica aromática em fase gasosa. As reações de nucleófilos como F^-, OH^- e alguns alcóxidos com nitrobenzeno e halobenzenos foram detalhadas. O mecanismo da reação e a atuação de complexos íon-molécula foram caracterizados. Foi possível estabelecer que reações de substituição nucleofílica aromática podem ser muito rápidas em fase gasosa mesmo na ausência de grupos ativadores no anel aromático. Reações S_NAr podem ocorrer em fase gasosa em competição com abstração de próton, ou como reação secundária do produto deprotonado através da formação de um complexo íon-molécula de tempo de vida suficiente para sofrer rearranjos. O último assunto apresentado é a reação de íons de caráter eletrofílico, CF_3^+, CCl_3^+ e $CClF_2^+$, com acetofenona e derivados. Vários caminhos de reação foram observados experimentalmente, o que proporcionou um amplo estudo para a elucidação das estruturas e dos mecanismos das reações. Os resultados obtidos com substratos deuterados e os resultados de cálculos teóricos indicam que os diferentes produtos de reação observados são devidos á um ataque inicial do eletrófilo no oxigênio carbonílico da acetofenona.

Palavras-chave: reações íon/molécula, estrutura de íons, cálculos *ab initio*, substituição nucleofílica aromática, dissociação de íons, reações eletrofílicas

ABSTRACT

Giroldo, T **Energetics and Mechanisms of Gas-Phase Ionic Processes**. 2007. 226p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The study of ionic reactivity in the gas-phase has been widely explored with mass spectrometry techniques. This thesis reports experimental and theoretical results in three different areas of gas-phase ion chemistry. The ionic processes were experimentally studied by Fourier transform mass spectrometry (FTMS or FT-ICR), a high resolution method that allows for the observation of ion/molecule reactions. For almost all cases, extensive theoretical calculations were necessary to clarify the mechanisms of the observed reactions and to establish the structures of the ions. The first part of the thesis deals with the possibility of deriving termochemical data from ion dissociation processes induced by infrared radiation. The method previously developed in our laboratory, which uses a heated tungsten wire as the infrared source, was compared with the dissociation induced by a CO_2 laser. The results show that the former method can readily differentiate ions by their dissociation energy while the second one proved to be insensitive for the ions studied in this thesis (acetophenones derivatives and some alkylbenzenes). The second part deals with gas-phase nucleophilic aromatic displacement reactions. Reactions of gas-phase nucleophiles such as F^-, OH^- and some alcoxides with nitrobenzene and halobenzenes were extensively studied. The reaction mechanism and the role of ion-molecule complexes were established. Nucleophilic aromatic displacement can be very fast in the gas-phase even in the absence of activating groups in the ring. Gas-phase S_NAr reactions may occur in competition with proton abstraction, or may result from a secundary reaction following proton abstraction through a ion-molecule complex with life time enough to suffer rearrangements. The last part of the thesis deals with the reaction of eletrophilc ions, such as CF_3^+, CCl_3^+ e $CClF_2^+$, with acetophenone and substituted acetophenones. Several reaction paths were experimentally observed, wich motivated a thorough investigation of these reactions to establish the structures of the ions and the mechanisms of the reactions. The combination of experimental results obtained with deuterated substrates and theoretical calculations suggest that all the different products observed result from initial attack of the eletrophilic ion on the carbonyl oxygen atom of acetophenone.

Keywords: gas-phase ions, mass spectrometry, *ab initio* calculation, nuclephilic displacement, ions dissociation, eletrophilic reactions

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2: QUÍMICA IÔNICA EM FASE GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

2.1- Espectrometria de Massa por Transformada de Fourier 4
2.2- O FT-ICR do Instituto de Química da USP 5
2.3- Procedimento Experimental 6
2.4- Referências 7

CAPÍTULO 3: ENERGÉTICA DE PROCESSOS UNIMOLECULARES

3.1- Introdução 9
3.2- Método Experimental 14
3.3- Dissociação Induzida por Filamento Aquecido 20
3.3.1- Investigação da Energia de Ativação de o-Cloroacetofenona 20
3.3.2- Energia de Ativação de p-Cimeno 22
3.3.3- Medidas de constante de velocidade de reação em função de pressão 23
3.3.4- Variações da constante de velocidade em função de potência 28
3.4- Dissociação Induzida por Laser de CO_2 31
3.4.1- Dissociação do Íon Molecular de m-Metilacetofenona 31
3.4.2- Dissociação do Íon Molecular de o-Cloroacetofenona 38
3.4.3- Dissociação do Íon Molecular de o-Metilacetofenona 41
3.4.4- Dissociação do Íon Molecular de p-Cimeno 43
3.4.5- Dissociação do Íon Molecular de n-Butilbenzeno 45
3.4.6- Ânion metóxido solvatado 50
3.5- Conclusões 52
3.6- Referências 53

CAPÍTULO 4: MECANISMO DE REAÇÕES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICAS EM FASE GASOSA

4.1- Introdução 57
4.2- Método Experimental 61
4.3- Reação de F^- com Nitrobenzeno 66
4.4- Reação de F^- com Halobenzenos 70
4.5- Reações de F^- com Cloronitrobenzeno: Efeito de Grupos Substituntes 74

4.6- Cálculos Teóricos Envolvendo as Reações com F^- 82
4.7- Reações de OH^- com Nitrobenzeno 90
4.8- Reações de Alcóxidos com Nitrobenzeno: Acidez de Nitrobenzeno em Fase Gasosa 99
4.9- Reações de OH^- com Fluorbenzeno 105
4.10- Reações de OH^- com Clorobenzeno 108
4.11- Cálculos Teóricos Envolvendo as Reações com OH^- 117
4.12- Conclusões 126
4.13- Referências 127

CAPÍTULO 5: MECANISMO DE REAÇÕES ELETROFÍLICAS PROMOVIDAS POR CÁTIONS HALOMETILÍCOS EM ACETOFENONAS

5.1- Introdução 132
5.2- Método Experimental 137
5.3- Reações de CF_3^+ com Acetofenona 140
5.3.1- Reações observadas 140
5.3.2- Íon m/z 123 146
5.3.3- Íon m/z 189 152
5.3.4- Íon m/z 103 155
5.3.5- Transferência de próton: Íon m/z 121 156
5.4- Reações de CCl_3^+ com Acetofenona 166
5.4.1- Reações observadas 166
5.4.2- Íon m/z 139 171
5.4.3- Transferência de próton 175
5.4.4- Íon m/z 159 179
5.4.5- Íon m/z 201 180
5.5- Reações de $CClF_2^+$ com Acetofenona 201
5.6- Conclusões 205
5.7- Referências 206
Apêndice A 208
Apêndice B 211

LISTA DE ANEXOS 219

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Processos iônicos têm sido extensivamente estudados em fase gasosa em ambiente de baixas pressões utilizando técnicas de espectrometria de massas. Esses processos fornecem dados de reatividade intrínseca de íons na ausência de solvente. Nosso grupo de pesquisa tem se dedicado ao longo dos anos a diferentes aspectos da reatividade de íons em fase gasosa, utilizando vários sistemas químicos e arranjos experimentais. Alguns exemplos típicos se encontram relatados nas publicações listadas a seguir (Briscese & Riveros 1975; Linnert & Riveros 1994; Morgon et al. 1996; Morgon, Xavier, & Riveros 2000; Sena & Riveros 1997; Xavier & Riveros 2005).

Essa tese apresenta um conjunto de estudos em três diferentes áreas da química de íons em fase gasosa: a) obtenção de parâmetros termoquímicos; b) elucidação do mecanismo de reações nucleofílicas, em fase gasosa, iniciadas por ânions simples em sistemas aromáticos; c) mecanismo de reações eletrofílicas promovidas por cátions CX_3^+ e estrutura dos produtos resultantes destas reações. A técnica de espectrometria de massas por transformada de Fourier (FTMS ou FT-ICR) (Marshall, Hendrickson, & Jackson 1998) foi utilizada no estudo de todos os processos iônicos e será detalhada sucintamente no capítulo 2.

Na área de energética de íons em fase gasosa, a dissociação de íons induzida por radiação infravermelha foi objeto de um estudo detalhado. Procedemos a um estudo comparativo de mérito entre o método de dissociação induzida pela radiação emitida por um filamento incandescente, e o método de dissociação induzida por um laser de CO_2. Entender o processo de absorção de energia pelos íons é importante para que tornar possível a obtenção de dados da energia de dissociação dos processos estudados. O capítulo 3 apresenta uma discussão abrangente desse assunto utilizando reações de dissociação de compostos aromáticos.

Um assunto comum na área de reatividade química em fase gasosa é o comportamento de agentes nucleofílicos com diferentes substratos. A caracterização da

reação de substituição nucleofílica aromática em fase gasosa tem sido pouco estudada, e este tema é objeto dos estudos apresentados no capítulo 4, partindo da reação de F^- com nitrobenzeno (Giroldo, Xavier, & Riveros 2004). Outros nucleófilos também foram estudados com alguns compostos aromáticos. Com os resultados experimentais e teóricos obtidos, conclusões foram feitas sobre o mecanismo da reação e a importância de complexos íon-molécula na superfície de energia da reação.

Por fim, no capítulo 5 são apresentadas reações de íons de caráter eletrofílico, CF_3^+, CCl_3^+ e $CClF_2^+$, com acetofenona e derivados. O interesse nessas reações é devido á surpreendente multiplicidade de caminhos de reação encontrados para estes sistemas. As reações observadas foram detalhadamente estudadas para tornar possível a elucidação das estruturas dos íons produtos e os mecanismos dessas reações. Para isso, foram utilizadas reações íon-molécula com compostos marcados isotopicamente, dissociação induzida por laser de CO_2 e cálculos teóricos.

O uso de cálculos teóricos como ferramenta de auxílio no entendimento dos processos iônicos estudados foi bastante utilizado. As reações de íons em fase gasosa são estudadas em ambientes de baixas pressões. Desta forma, os resultados obtidos por cálculos teóricos se aplicam muito bem a esses sistemas, já que os cálculos descrevem reações de sistemas isolados. Por esse motivo, a utilização de cálculos teóricos no estudo de processo iônicos em fase gasosa tornou-se comum nos últimos anos (Alcami, Yang, & Yanez 2001) e está presente em várias partes desta tese.

REFERÊNCIAS

Alcami, M., Yang, B. X., & Yanez, M. "Computational Chemistry: A Useful (Sometimes Mandatory) Tool in Mass Spectrometry Studies", *Mass Spectrometry Reviews*, 2001, vol. 20,no. 4, pp. 195-245.

Briscese, S. M. & Riveros, J. M. "Gas-Phase Nucleophilic Reactions of Aromatic Systems", *Journal of the American Chemical Society*, 1975, vol. 97,no. 1, pp. 230-231.

Giroldo, T., Xavier, L. A., & Riveros, J. M. "An Unusually Fast Nuclephilic Aromatic Displacement Reaction: The Gas-Phase Reaction of Fluoride Ions with Nitrobenzene", *Angewandte Chemie*, 2004, vol. 43, pp. 3588-3590.

Linnert, H. V. & Riveros, J. M. "Benzyne-Related Mechanisms in the Gas-Phase Ion-Molecule Reactions of Haloarenes", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1994, vol. 140, pp. 163-176.

Marshall, A. G., Hendrickson, C. L., & Jackson, G. S. "Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer", *Mass Spectrometry Reviews*, 1998, vol. 17,no. 1, pp. 1-35.

Morgon, N. H., Giroldo, T., Linnert, H. V., & Riveros, J. M. "Isomerization of the Molecular Ion of Allyl Bromide", *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100,no. 46, pp. 18048-18056.

Morgon, N. H., Xavier, L. A., & Riveros, J. M. "Gas-Phase Nucleophilic Reactions of Ge(OCH3)(4): Experimental and Computational Characterization of Pentacoordinated Ge Anions", *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, vol. 196, pp. 363-375.

Sena, M. & Riveros, J. M. "Thermal Dissociation of Acetophenone Molecular Ions Activated by Infrared Radiation", *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, vol. 101,no. 24, pp. 4384-4391.

Xavier, L. A. & Riveros, J. M. "Gas-Phase Ion Chemistry of Ti(O-*i*-Pr)$_4$", *Canadian Journal of Chemistry*, 2005, vol. 83,no. 11, pp. 1913-1920.

CAPÍTULO 2

QUÍMICA IÔNICA EM FASE GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

2.1. ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A técnica experimental utilizada neste trabalho para estudo de processos iônicos foi a espectrometria de massas por transformada de Fourier. Esta técnica é conhecidamente uma metodologia versátil e de alta resolução cujos princípios fundamentais são relativamente simples e de longa aplicação neste laboratório (Amster 1996; Marshall, Hendrickson, & Jackson 1998). Basicamente, íons são inicialmente formados de maneira pulsada através de alguma técnica de ionização. Estes íons são confinados eficientemente numa armadilha eletrostática criada por campos elétricos e magnéticos homogêneos, com os íons executando um movimento ciclotrônico num plano perpendicular ao campo magnético. A freqüência de rotação no campo magnético é inversamente proporcional à relação massa/carga (*m/z*) do íon e a identificação dos íons se baseia nesta freqüência ciclotrônica característica (ν_c):

$$\nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{zB}{2\pi m}$$

onde ω_c é a velocidade angular do movimento ciclotrônico, B é a intensidade do campo magnético, m e z são a massa e a carga do íon. Os íons são aprisionados na armadilha (cela do espectrômetro) durante tempos que podem variar entre centenas de milisegundos até dezenas de segundos. Essa característica permite que a reatividade de um íon seja acompanhada ao longo do tempo, e torna essa técnica ideal para o estudo de reações íon-molécula em fase gasosa.

A identificação dos íons através das relações *m/z* se baseia na excitação simultânea do movimento ciclotrônico de todos os íons durante um tempo curto utilizando, por exemplo, um pulso de alguns microsegundos de duração e uma amplitude da ordem de 1000 Volts (impulse excitation). Esta excitação provoca um aumento do raio de rotação

dos íons e um movimento coerente de todos os íons. Este movimento coerente induz uma corrente alternada nos eletrodos da cela situados em planos paralelos à direção do campo magnético, sendo que esta corrente alternada varia no tempo conforme as freqüências de rotação dos íons. A variação temporal desta corrente induzida é sujeita a uma transformada de Fourier para extrair as freqüências de rotação dos íons, e a partir daí obtém-se um espectro de massas. Após esta detecção os íons são neutralizados e um novo ciclo pode ser iniciado caso seja necessário acumular espectros para melhorar a relação sinal/ruído. Cabe salientar que a amostragem dos íons, dentro de uma faixa estabelecida de *m/z*, é simultânea ao contrário de outras técnicas de espectrometria de massas onde íons são detectados em tempos diferentes conforme a sua relação *m/z*.

O aumento do raio da órbita do movimento ciclotrônico de determinados íons pode também ser induzida por pulsos de radiofreqüência ressonante com a freqüência ciclotrônica dos íons. Dependendo da largura e da amplitude do pulso utilizado pode ocorrer a remoção, ou ejeção, do íon da cela de reação quando o raio do movimento circular dos íons se torna maior que as dimensões da cela. Essa possibilidade é comumente utilizada para retirar íons indesejáveis do interior da cela e selecionar íons especificamente pela sua relação *m/z*.

2.2. O FT-ICR DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA USP

O espectrômetro utilizado nos trabalhos desta tese foi construído parcialmente neste laboratório (Isolani et al. 1992) e tem sido utilizado em variados experimentos do grupo (Silva & Riveros 1997; Giroldo, Xavier, & Riveros 2004; Morgon et al. 1996; Riveros et al. 1998; Xavier et al. 2002). Íons são produzidos por ionização eletrônica a partir de elétrons emitidos por um filamento de rênio aquecido e acelerados por uma diferença de potencial. As espécies iônicas são geradas, aprisionadas e detectadas na mesma cela onde ocorrem as reações com moléculas neutras ou a exposição à radiação infravermelha ou ao laser. Essa cela, de formato cúbico, foi reconstruída no laboratório para possibilitar o melhor uso da fonte de radiação e do aparelho em si (Sena 2000). A cela possui 2,5cm de aresta (~ 15,6 cm^3) e se encontra no interior de uma câmara retangular de alto vácuo. Essa câmara está localizada entre os pólos de um eletroímã, que produz um campo de 1 T. O vácuo no interior da câmara é mantido por uma bomba turbomolecular que permite que a pressão no interior da câmara chegue ao valor nominal de até $5x10^{-9}$ Torr.

Para os estudos de processos de dissociação induzida por radiação térmica foi utilizado um fio de tungstênio fixado na parte externa da cela, o qual pode ser aquecido através da passagem de corrente. A cela é composta de 6 placas de cobre e possui quatro orifícios em 4 placas diferentes que se destinam a: 1) entrada de radiação emitida pelo fio aquecido, 2) entrada do feixe de elétrons emitidos por um filamento de rênio usado na etapa de ionização, e 3) dois orifícios em placas opostas para entrada e saída da radiação de um laser. A entrada de radiação infravermelha, a entrada de elétrons e a entrada (e saída) do laser se encontram em placas ortogonais entre si. As amostras são introduzidas na cela de reação por válvulas de ajuste fino de pressão.

2.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os compostos utilizados no desenvolvimento dessa tese são, na sua grande maioria, líquidos à temperatura ambiente. Antes de serem inseridos no espectrômetro, as amostras devem estar livres da presença de ar. Assim, os tubos de vidro contendo as amostras foram inicialmente evacuados através de um sistema de bombeamento da linha de entrada do aparelho para retirada do ar. Antes de iniciar esse bombeamento, a amostra presente no tubo foi congelada em um banho de nitrogênio líquido.

Uma grande vantagem da técnica de espectrometria de massa por transformada de Fourier é a versatilidade de seqüências experimentais que podem ser utilizadas durante o aprisionamento dos íons. Um ciclo típico de eventos que ocorrem na cela de reação em uma experiência convencional está ilustrado na figura 2.1, onde íons são gerados, isolados, e suas reações com os componentes neutros presentes na cela de reação acompanhadas em função do tempo. No caso de se estudar as reações ou processos dissociativos de algum produto de reação, estes íons podem ser isolados a tempos longos de reação, após serem formados em grande quantidade, e observados em função do tempo. Dessa forma outros arranjos experimentais mais elaborados podem ser construídos para o estudo de reações íon-molécula e para a determinação estrutural de íons observados no espectrômetro de massas. Diferentes exemplos de ciclos experimentais serão apresentados ao longo da tese conforme a necessidade experimental de cada estudo.

O ciclo de eventos que ocorre na cela de reação é controlado pelo sistema gerenciador do espectrômetro que utiliza um programa da IonSpec Corporation (Irvine, CA, USA). A seleção de íons com determinado valor de *m/z* é realizada usando pulsos de

radiofreqüência ressonantes com a freqüência ciclotrônica dos íons indesejados e com amplitude suficiente para removê-los totalmente da cela. Por precaução, foram incluídos, no processo de seleção de íons, pulsos destinados a eliminar íons tais como H_2O^+ e H_3O^+ devido à presença quase inevitável de traços de H_2O no sistema de alto vácuo e a reatividade destes íons para promover reações de transferência de próton. Para energias de ionização acima de 15 eV, foi também necessário incluir um pulso de ejeção eliminar qualquer traço de N_2^+ e assim evitar a formação de íons moleculares em função do tempo por simples transferência de carga.

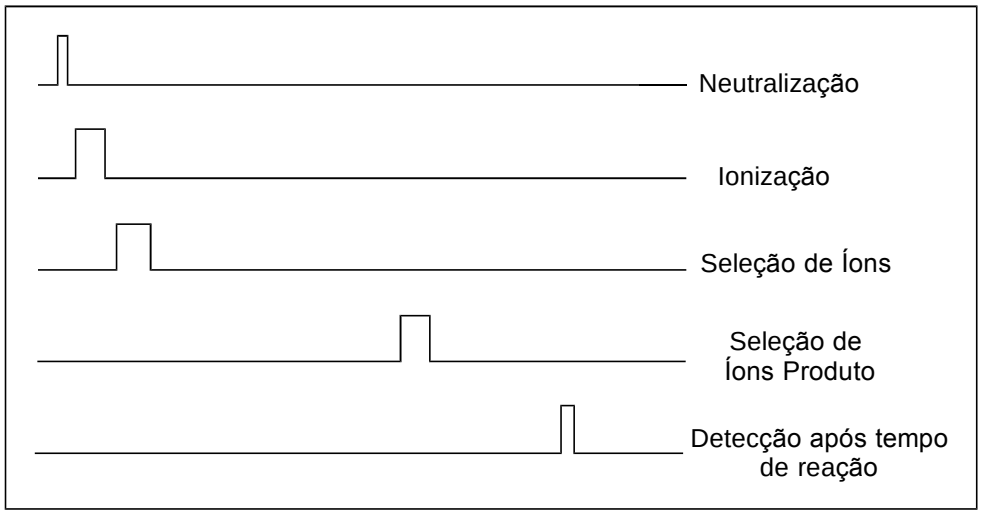


Figura 2.1: Ciclo de eventos na cela de reação para experiências convencionais.

2.4. REFERÊNCIAS

Amster, I. J. "Fourier transform mass spectrometry", *Journal of Mass Spectrometry*, 1996, vol. 31, pp. 1325-1337.

Giroldo, T., Xavier, L. A., & Riveros, J. M. "An unusually fast nuclephilic aromatic displacement reaction: The gas-phase reaction of fluoride ions with nitrobenzene", *Angewandte Chemie*, 2004, vol. 43, pp. 3588-3590.

Isolani, P. C., Kida-Tinone, M. C., Linnert, H. V., Menegon, J. J., Riveros, J. M., & Tiedemann, P. W. "Construção e desempenho de um espectrômetro de massas por transformada de Fourier", *Química Nova*, 1992, vol. 15,no. 4, pp. 351-354.

Marshall, A. G., Hendrickson, C. L., & Jackson, G. S. "Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer", *Mass Spectrometry Reviews*, 1998, vol. 17,no. 1, pp. 1-35.

Morgon, N. H., Giroldo, T., Linnert, H. V., & Riveros, J. M. "Isomerization of the molecular ion of allyl bromide", *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100,no. 46, pp. 18048-18056.

Riveros, J. M., Sena, M., Guedes, G. H., Xavier, L. A., & Slepetys, R. "Recent advances in the energetics and mechanisms of gas-phase ionic reactions", *Pure and Applied Chemistry*, 1998, vol. 70,no. 10, pp. 1969-1976.

Silva, M. L. P. & Riveros, J. M. "A comparative study of gas-phase ion/molecule reactions in $Si(OCH_3)_4$ and $Si(OC_2H_5)_4$", *International Journal of Mass Spectrometry*, 1997, vol. 165, pp. 83-95.

Sena, M. *Dissociação Unimolecular Induzida por Radiação Térmica*, Tese de doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2000.

Xavier, L. A., Morgon, N. H., Menegon, J. J., & Riveros, J. M. "Photodetachment of $FSi(OMe)_4^-$ and $FGe(OMe)_4^-$ anions: An experimental and theoretical study of gas-phase hypervalent Si and Ge species", *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, vol. 219,no. 3, pp. 485-495.

CAPÍTULO 3

ENERGÉTICA DE PROCESSOS UNIMOLECULARES

3.1 INTRODUÇÃO

A obtenção de dados energéticos de uma ligação química pode ser efetuada através do estudo do processo de ruptura dessa ligação. Essa informação torna o estudo dos processos dissociativos em espectrometria de massas uma fonte de dados termoquímicos, além dos conhecidos méritos no estudo de identificação estrutural. Uma maneira sutil de promover a dissociação de íons é através de um processo envolvendo a absorção seqüencial de vários fótons infravermelhos. Assim, íons são progressivamente promovidos a níveis vibracionais mais elevados até atingir uma energia superior à energia de dissociação, ou superior a energia do estado de transição no caso deste estar acima da energia dos produtos de dissociação. Como esse processo de ativação por absorção multifotônica é lento, e competitivo com os processos de emissão espontânea e induzida e com desativação por colisões, espera-se que apenas o caminho de dissociação de menor energia seja observado. O uso da radiação infravermelha no estudo de dissociação de íons em fase gasosa só foi possível após o desenvolvimento de técnicas experimentais que permitem o aprisionamento de íons por intervalos de tempos da ordem de segundos em baixas pressões (Dunbar 2000). Foi constatado que, nessas condições, tanto a radiação infravermelha monocromática coerente (lasers infravermelhos) como a radiação infravermelha policromática incoerente de baixa intensidade (radiação de corpo negro) são capazes de promover a dissociação de íons (Dunbar 1991).

Uma das vantagens em promover a dissociação por essa ativação mais controlada é a possibilidade de obtenção de dados termoquímicos para o processo dissociativo. No caso da radiação de corpo negro, constantes de velocidade (k) podem ser obtidas em função da temperatura da radiação emitida pelas paredes da cela onde os íons são armazenados (T), e gráficos de Arrhenius fornecem a energia de ativação do processo:

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

O valor da energia de ativação obtida desta maneira será menor que a energia de dissociação termoquímica (E_0) devido à energia interna média dos íons. As duas grandezas podem ser expressas pela relação abaixo, onde $<E>$ representa a energia interna média dos íons calculada para uma distribuição de Boltzmann truncada (Dunbar 1994):

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

A energia de dissociação também pode ser obtida através de modelagem com o uso de uma equação mestre, que considera os processos de absorção, emissão e dissociação e utiliza os valores experimentais de energia de ativação (Sena & Riveros 1997).

Em outro método, foi proposto que a obtenção de dados termoquímicos também pode ser realizada através da dependência da constante de velocidade de dissociação (k) com a intensidade de radiação do laser de CO_2. Na equação abaixo, I representa a intensidade do laser em Wcm^{-2} e q a função de partição local da vibração excitada pelo laser (Dunbar 1991).

$$E_a = qh\nu \frac{d \ln k}{d \ln I}$$

Recentemente, foi formulado um outro procedimento para a determinação experimental da energia de ativação com o uso de laser de CO_2 (Paech, Jockusch, & Williams 2002). No caso a constante de velocidade de dissociação é observada em função da intensidade (potência por área) da radiação do laser, s um parâmetro empírico ajustável e k_B a constante de Boltzmann.

$$E_a = sk_B \frac{d \ln k}{d \ln I}$$

Vários exemplos são encontrados na literatura sobre o uso de radiação infravermelha nos processos dissociativos, para diversas finalidades. Por exemplo, a caracterização de estruturas isoméricas (Baykut et al. 1985; Gaumann et al. 1991), a investigação de mecanismos de reações (Achatz et al. 2001; Beyer et al. 1999), a obtenção de espectros vibracionais (Peiris et al. 1993; Riveros et al. 1998) e de dados energéticos (Jockusch, Paech, & Williams 2000; Lin et al. 1996; Uechi & Dunbar 1992) foram algumas das áreas investigadas com técnicas de dissociação induzida por esse tipo de radiação. A obtenção de parâmetros termoquímicos foi aplicada a diferentes sistemas: íons moleculares (Sena & Riveros 1997), clusters iônicos (Dunbar et al. 1995; Fox et al. 2000) e biomoléculas (Freitas, Hendrickson, & Marshall 2000; Schnier et al. 1996).

Um método alternativo foi introduzido em nossos laboratórios para promover a dissociação de íons por radiação infravermelha incoerente. Devido à lentidão dos processos de dissociação provocados por radiação do corpo negro a temperaturas próximas da temperatura ambiente, e as dificuldades em operar eficientemente sistemas de ultra alto vácuo em intervalos relativamente amplos de temperatura, optamos por usar como fonte de luz incoerente a radiação emitida por um filamento incandescente. Este filamento funciona como um corpo "cinzento", no qual a distribuição de energia é semelhante àquela de um corpo negro, mas com uma densidade de potência inferior àquela do corpo negro. Esta técnica tem sido utilizada em nosso grupo para determinar a energia de dissociação do íon molecular de acetofenona (Sena & Riveros 1997) e do íon molecular do p-cimeno (Sena & Riveros 2003). A técnica também foi utilizada no estudo da dissociação de alguns íons moleculares derivados de acetofenona e constatou-se que esses íons podem ser distinguidos pelo seu comportamento diante da radiação utilizada, como mostra a figura 3.1 (Giroldo & Riveros 2002). A tabela 3.1 reúne os dados obtidos no laboratório para diversos íons moleculares estudados com a técnica de dissociação induzida por radiação emitida por filamento aquecido.

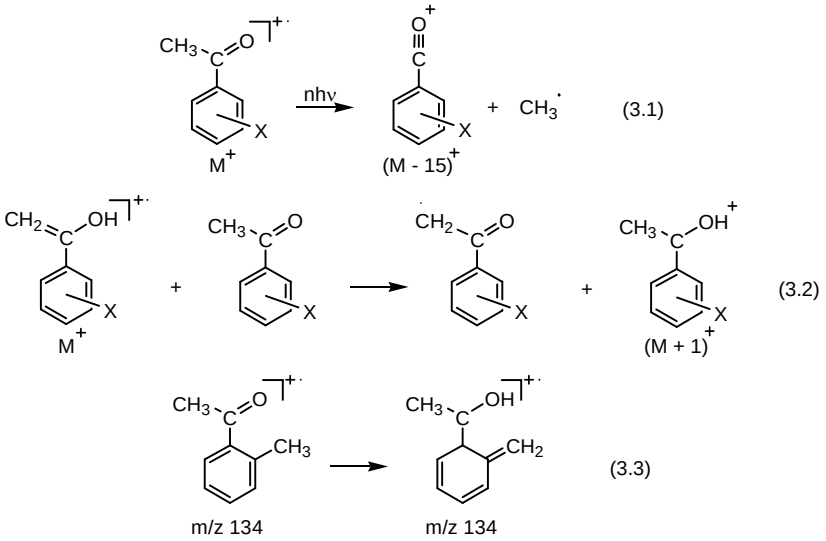
Tabela 3.1: Valores de energia de ativação obtidos pelo grupo para alguns íons, através de radiação emitida por filamento aquecido. a) (Sena & Riveros 1997), b) (Giroldo 2002), c) (Sena & Riveros 2003).

Íon Molecular	Energia de Ativação / kJ mol^{-1}
Acetofenona[a;b]	46,6 ± 2,0
	31,4 ± 1,0
p-Cimeno[c]	88 ± 1
Cumeno[c]	95 ± 2
o-Metilacetofenona[b]	66 ± 3
m-Metilacetofenona[b]	34,8 ± 1,5
p-Metilacetofenona[b]	31,8 ± 1,1
o-Cloroacetofenona[b]	23,2 ± 1,3

Resultados para a dissociação do íon molecular de acetofenona utilizando esse método em dois momentos diferentes nesse laboratório, com modificações no arranjo do filamento na cela de reação do aparelho (Giroldo 2002; Sena & Riveros 1997) , e com um arranjo um pouco diferente de outro grupo (Wong, Robinson, & Williams 2004) apresentaram diferenças na dependência de *k* com a temperatura de emissão do filamento, e conseqüentemente na obtenção da energia de ativação. Embora o método não apresente resultados reprodutíveis nos valores de energia, demonstrou ser uma ótima técnica para

distinção de íons e classificação em relação á energia de dissociação, pois acredita-se que a ordem obtida para as energias de ativação esteja correta.

Um aspecto interessante observado com o íon molecular de acetofenona e seus derivados é a isomerização ceto-enol, que teve o mecanismo descrito para a acetofenona com a ajuda da técnica de dissociação multifotônica (Sena & Riveros 2000). Uma fração da estrutura cetônica se converte para a estrutura enólica devido ao excesso de energia interna durante a etapa de formação desses íons. As duas estruturas isoméricas se distinguem por reações típicas: a forma cetônica sofre o processo de dissociação e a forma enólica é detectada pela reação de transferência de próton para a molécula neutra. As reações estão exemplificadas abaixo (reações 3.1 e 3.2). Também com o uso da técnica foi constatada a isomerização do íon molecular de o-metilacetofenona durante o processo de ionização, envolvendo um hidrogênio da metila ligada ao anel (reação 3.3) (Giroldo & Riveros 2002). Essa isomerização torna a reação de dissociação desse íon bem mais lenta que a dos demais íons como conseqüência de uma energia de ativação mais alta (ver figura 3.1 e tabela 3.1).



As experiências de dissociação discutidas nesse capítulo envolvem o aprofundamento dos estudos sobre a dissociação induzida pela radiação emitida por filamento aquecido, o desenvolvimento de uma metodologia para estudo dos processos dissociativos com o laser de CO_2 e também a comparação entre os dois métodos para os íons de tamanho médio estudados. Todos esses estudos visaram a obtenção de valores de energia de ativação confiáveis para uma posterior obtenção da energia de dissociação do processo observado.

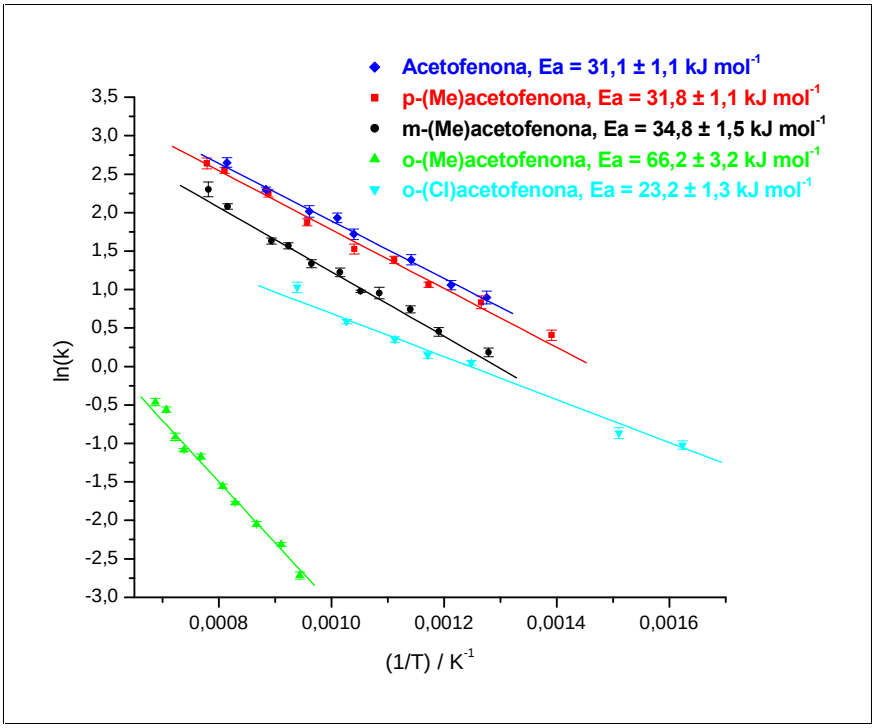


Figura 3.1: Energias de ativação obtidas para os íons moleculares derivados de acetofenona estudados.

3.2 MÉTODO EXPERIMENTAL

O estudo experimental de dissociação de íons induzida por radiação infravermelha contínua de baixa intensidade necessita de aparelhagens capazes de manter os íons aprisionados para que ocorra a exposição à radiação. O aprisionamento dos íons deve ser eficiente por vários segundos, uma vez que a dissociação ocorre através de um processo lento de ativação por absorção seqüencial de fótons infravermelhos. Nestes casos, a dissociação unimolecular induzida pela absorção de radiação ocorre na escala de tempo entre 1 a 100 s. Assim, a cinética do processo é lenta quando comparada com outros tipos de dissociações comuns em espectrometria de massas seqüencial, e torna-se possível fazer um acompanhamento temporal do processo dissociativo. Medidas precisas de abundâncias relativas de íons moleculares e de íons fragmentos em função do tempo são necessárias para obter as constantes de velocidade. A técnica indicada para esse estudo é a espectrometria de massas por transformada de Fourier, técnica versátil e de alta resolução já detalhada anteriormente no capítulo 2 dessa tese e em publicações deste grupo (Morgon et al. 1996; Silva & Riveros 1995; Xavier & Riveros 1998).

Até a data, o estudo de dissociação por radiação do corpo negro de íons moleculares, com o instrumento disponível no laboratório, tem sido limitado por diversos fatores. Entre os fatores responsáveis por essa limitação estão aqueles relacionados com os processos de excitação e desativação (seja por emissão de radiação ou por colisão), e aqueles relacionados com a exigência de que a energia de ativação do processo seja tipicamente $\leq$ 100 $kJmol^{-1}$. O processo de excitação para atingir o limiar de dissociação com absorção de poucos fótons depende também do íon possuir um número razoável de freqüências vibracionais com boa absorbância no infravermelho. Íons “de tamanho médio” (15 a 50 átomos) possuem um número razoável de modos vibracionais que podem se sobrepor à radiação emitida, tornando o processo de absorção eficiente (p.ex., um íon de 20 átomos possui 54 osciladores). Outra limitação é a possibilidade do íon apresentar reações íon-molécula com o precursor neutro do íon que se tornam competitivas com a dissociação. O problema é particularmente sério quando essa reação bimolecular paralela é rápida, pois mesmo em condições de pressões muito baixas no espectrômetro essas reações são facilmente observadas. Tais reações prejudicam o tratamento de dados e a obtenção de resultados precisos uma vez que a geração dos dados cinéticos requer de um lado dados muito precisos e de outro um tratamento matemático mais rigoroso. Essas dificuldades

podem ser exemplificadas com o caso do íon molecular de brometo de alila, onde a cinética de dissociação é muito lenta e uma reação bimolecular com a molécula neutra é rápida (Riveros et al.1998). Por último, comprova-se que estes estudos só podem ser realizados com íons que apresentam abundância expressiva no espectro de massas da substância precursora uma vez que o manuseio necessário para gerar, isolar e acompanhar a cinética com precisão dos íons de interesse exige uma boa relação sinal/ruído.

Foi comprovado no laboratório que a radiação emitida pelo filamento de rênio aquecido, utilizado na etapa de geração de íons por ionização eletrônica, é capaz de provocar a dissociação de íons de baixa energia de dissociação (Sena & Riveros 1994). Porém, não é possível ter um controle da temperatura dessa radiação, uma variável muito importante nos estudos de dissociação induzida por radiação nos quais é desejável estudar a dependência das reações de dissociação em função da temperatura da radiação emitida. Para isso, foi instalado na cela um fio de tungstênio, que é acionado por uma fonte de alimentação (HP6621A). A radiação emitida é controlada através da quantidade de corrente que atravessa o fio e a intensidade e distribuição dependem da temperatura adquirida pelo fio. Essa montagem permite a variação da temperatura de radiação e a medição dessa temperatura. A temperatura pode ser obtida indiretamente pelo valor de resistividade do fio (Lide 1997):

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

com T em Kelvin e ρ em microohm.cm. A resistividade é obtida pela relação $R = \rho \times l$, onde R é a resistência do fio em dada temperatura e l é característica das dimensões do fio. A figura 3.2 apresenta resultados de valores de tensão (U) em função da corrente (I) que forneceram o valor de R a 22°C. Nessa temperatura o valor de ρ é bem conhecido (5,57449 μΩcm), e o valor de l foi determinado. A resistência adquirida pelo fio nas experiências de dissociação é muito baixa e, para obtenção de dados mais precisos, foi medida pela técnica de quatro fios. Nessa técnica, um par conduz corrente até o fio de tungstênio e o outro é usado para as medidas de tensão sobre o fio. A resistência é então calculada pela relação U / I. O fio de tungstênio aquecido é considerado como um corpo cinza: sua curva de emissão em função do comprimento de onda tem característica similar à de um corpo negro, mas a energia total irradiada equivale a de um corpo negro de temperatura inferior a do fio. A temperatura de radiação a ser considerada deve ser corrigida para (Forsythe 1933):

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

Esse é o valor utilizado no tratamento dos dados experimentais.

No estudo de reações no espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons, o filamento de rênio usado para ionização é aquecido continuamente através de uma fonte de alimentação. Entretanto, íons são gerados de maneira intermitente uma vez que o potencial aplicado neste filamento é pulsado entre + 10 V e um potencial negativo desejado provocando, durante o pulso, a emissão de elétrons com a energia desejada para a formação dos íons. Esse pulso tem uma duração típica em torno de 40 ms. Foi constatado, como dito anteriormente, que a radiação emitida pelo filamento usado para ionização quando mantido incandescente de maneira contínua (com apenas o potencial de aceleração pulsado) é capaz de dissociar íons que apresentam as características definidas acima para processos dissociativos induzidos por radiação infravermelha. Para possibilitar a obtenção de informações sobre a influência da radiação nos íons aprisionados, é importante manter o filamento de ionização desligado durante a observação da dissociação, enquanto o fio de tungstênio é mantido ligado continuamente. A solução para este problema consiste em operar a corrente aplicada ao filamento de rênio num modo pulsado, sendo acionada apenas na etapa de ionização. A obtenção de um número significativo de íons requer o uso de um intervalo de ionização mais longo, uma vez que esse filamento precisa de um tempo de aquecimento para a emissão de elétrons. A seqüência de etapas experimentais se inicia então com um pulso de largura de 400 ms para aquecimento do filamento e outro pulso para a emissão de elétrons de largura de 390 ms, iniciado a 10 ms após o acionamento do filamento. A figura 3.3 demonstra o ciclo de eventos na cela, em função do tempo, para as experiências de dissociação induzida por radiação infravermelha emitida pelo fio de tungstênio aquecido. O período entre a seleção dos íons e a detecção pode ser variado, obtendo-se espectros em diferentes tempos de reação. Assim, é possível medir as abundâncias relativas dos íons em função do tempo, e gerar curvas cinéticas.

Outro tipo de fonte de radiação que possibilita o estudo de processos de dissociação induzida por radiação infravermelha é o laser de CO_2. Utilizamos o laser da marca LaserTech Group (modelo LTG250 626G), acoplado a um alinhador piezoelétrico (PZT Aligner/Translator, Burleigh Instruments, modelo LPZ1000 PZ-80) que possibilita a escolha precisa do comprimento de onda da radiação emitida por uma das transições envolvidas na ação laser de CO_2, seja na banda de 9,6 μ ou de 10,6μ. Este dispositivo também favorece a estabilização da potencia de saída do laser. O fato de ser possível variar o comprimento de onda da radiação emitida é muito importante, pois torna possível a escolha da linha mais eficiente para promover a dissociação do íon em estudo. Para a dissociação, um pulso largo de laser é utilizado, iniciado logo após a etapa de isolamento.

O tempo de detecção é variado dentro desse pulso, obtendo-se assim cinéticas de dissociação. Nesse tipo de experiência também é necessário eliminar o efeito da radiação do filamento de rênio, por isso ele também é utilizado no modo pulsado. O ciclo de eventos que controlou as experiências com a radiação laser está apresentado na figura 3.4.

Para a obtenção de dados termoquímicos, a partir destas experiências com o laser de CO_2, o procedimento sugerido é a determinação da cinética de dissociação em função da potência do laser. Este procedimento exige o desenvolvimento de uma metodologia para obter diferentes valores de potência para uma única linha do laser. Optou-se por variar as condições de emissão do laser a partir de seu próprio controle, mais especificamente, variando a corrente que alimenta o laser. Esse ajuste é viável com um fator prejudicial: a cada variação do valor de corrente do laser é necessário ajustes no PZT e um tempo de cerca de 30 minutos para a estabilização da potência do laser. Como as cinéticas em diferentes valores de potência devem ser obtidas num mesmo dia (ver resultados), toda a experiência se torna mais trabalhosa e demanda mais tempo, dificultando muito a aquisição de dados com íons que não apresentam dissociação muito rápida. Após cada estabilização de potência foi observada a largura do feixe de laser e foi medido o comprimento de onda através de um analisador de espectro de laser de CO_2 (Optical Engineering Inc., modelo 16A), assegurando se tratar e um único comprimento de onda durante o dia. Uma maneira mais rápida de variar a potência da radiação que atinge a cela de reação e os íons nela contidos é colocar no caminho do laser janelas de NaCl. Essas janelas absorvem pouca radiação infravermelha, sendo que as janelas polidas atenuam cerca de 10% da potência do laser, enquanto as não-polidas atenuam 40% da potência. Assim, arranjos diferentes dessas janelas em série podem ser usados para obter valores variáveis de potência. Como NaCl é higroscópico, foi necessário construir um suporte fechado, com pequenas janelas para a entrada e a saída do laser e uma entrada para circulação de nitrogênio, para utilizar os filtros em série e assim impedir o acúmulo de água dentro do mesmo.

A potência do laser foi aferida com um medidor de potência (Spectra-Physics, modelo 407A) posicionado na saída da cela de reação e acoplado a um micro computador onde os valores foram registrados com auxílio do programa computacional LabView 5.0. O valor de potência considerado foi a média de vários valores registrados num tempo de aproximadamente 15 segundos. O tratamento cinético das curvas de decaimento foi realizado com o programa computacional ORIGIN 6.0, utilizando a equação:

$$y = P_1 e^{-xP_2} + P_3$$

A constante de velocidade de primeira ordem pode ser obtida diretamente pelo valor de P_2, em s^{-1}.

Todos os compostos utilizados foram obtidos comercialmente (Aldrich) com pureza superior à 98%. Durante os experimentos as pressões foram mantidas na ordem de 10^{-8}Torr. Os íons moleculares foram gerados tipicamente a energias eletrônicas de aproximadamente 11 eV, com as placas de aprisionamento mantidas em ~ 1, 20 V.

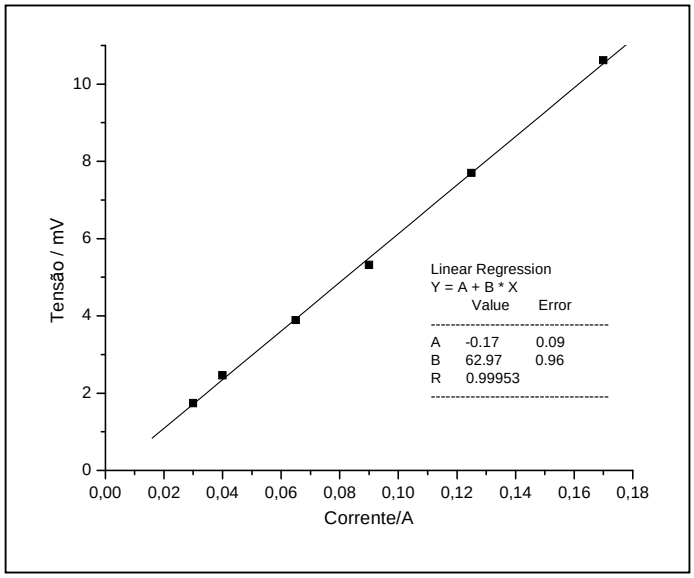


Figura 3.2: Determinação da resistência do fio de tungstênio a 22°C.

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

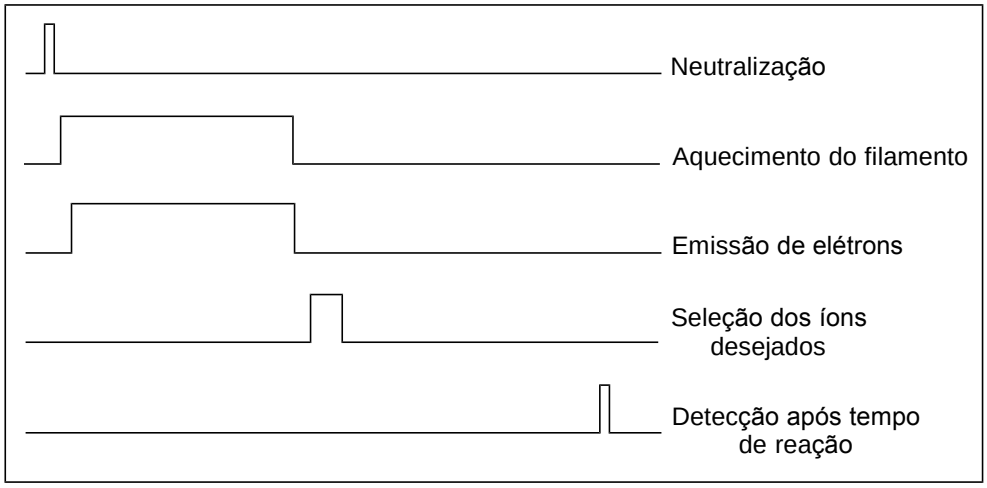


Figura 3.3 : Ciclo de eventos na cela de reação para experiências de dissociação induzidas por radiação térmica.

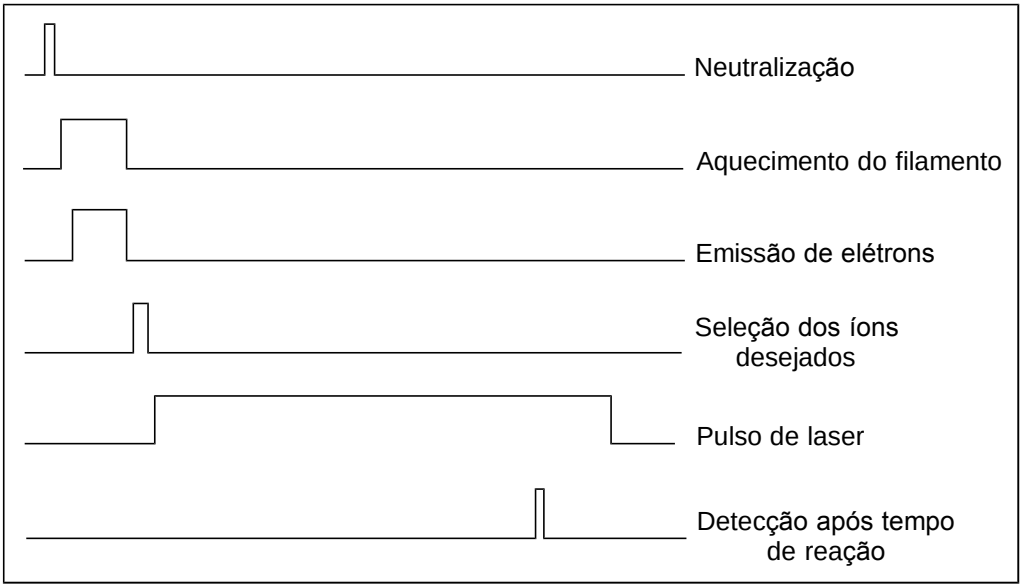


Figura 3.4: Ciclo de eventos na cela de reação para experiências utilizando laser de CO_2 e excluindo o efeito da radiação emitida pelo filamento de ionização.

3.3 DISSOCIAÇÃO INDUZIDA POR FILAMENTO AQUECIDO

Alguns aspectos quantitativos da dissociação induzida por radiação térmica foram abordados com a intenção de obter mais informações experimentais para o cálculo de parâmetros termoquímicos a partir das constantes de dissociação em função da temperatura. Para este fim, foram utilizados os íons moleculares estudados no desenvolvimento da dissertação de mestrado (Giroldo & Riveros 2002) e o íon molecular de p-cimeno.

3.3.1 Investigação da Energia de Ativação de o-Cloroacetofenona

Nos resultados anteriores, o íon molecular de o-cloroacetofenona se distingue das outras acetofenonas devido a um valor menor para a energia de ativação obtida a partir do gráfico de Arrhenius de constantes de velocidade em diversas temperaturas do filamento de tungstênio (figura 3.1). Este foi o primeiro caso estudado apesar das dificuldades na introdução na cela de reação do precursor neutro devido à baixa volatilidade. Resultados confiáveis só puderam ser obtidos anteriormente com energias eletrônicas um pouco mais elevadas (~17 eV). Como os íons moleculares derivados das acetofenonas, com excesso de energia interna, são capazes de sofrer uma isomerização para a forma enólica mais estável, o uso de um valor mais elevado da energia eletrônica favorece esta isomerização. O decaimento dos íons de m/z 154 é devido, portanto, á transferência de próton da espécie enólica e á dissociação dos íons moleculares, o que dificulta a medida do valor da constante de velocidade de dissociação.

A experiência com o íon molecular de o-cloroacetofenona foi repetida a uma energia eletrônica mais baixa (11,5 eV). O valor obtido para a energia de ativação é cerca de 7 kJ mol^{-1} mais alto que o anterior: (29,9 ± 1,5) kJ mol^{-1}, mais próximo dos valores encontrados para as outras acetofenonas. Observando os resultados obtidos (figura 3.5) percebe-se que as maiores discrepâncias se encontram nas temperaturas mais baixas. Isso pode ser explicado pela presença da estrutura enólica em maior abundância nos resultados em energias eletrônicas mais altas. Como a dissociação é lenta a baixas temperaturas, o efeito da reação competitiva de transferência de próton é mais acentuado, interferindo na determinação da constante de dissociação. A figura 3.6 compara 2 resultados em temperaturas próximas e mostra a ocorrência maior da protonação quando a energia eletrônica aumenta. Esse resultado demonstra a importância de se trabalhar no menor valor possível de energia eletrônica.

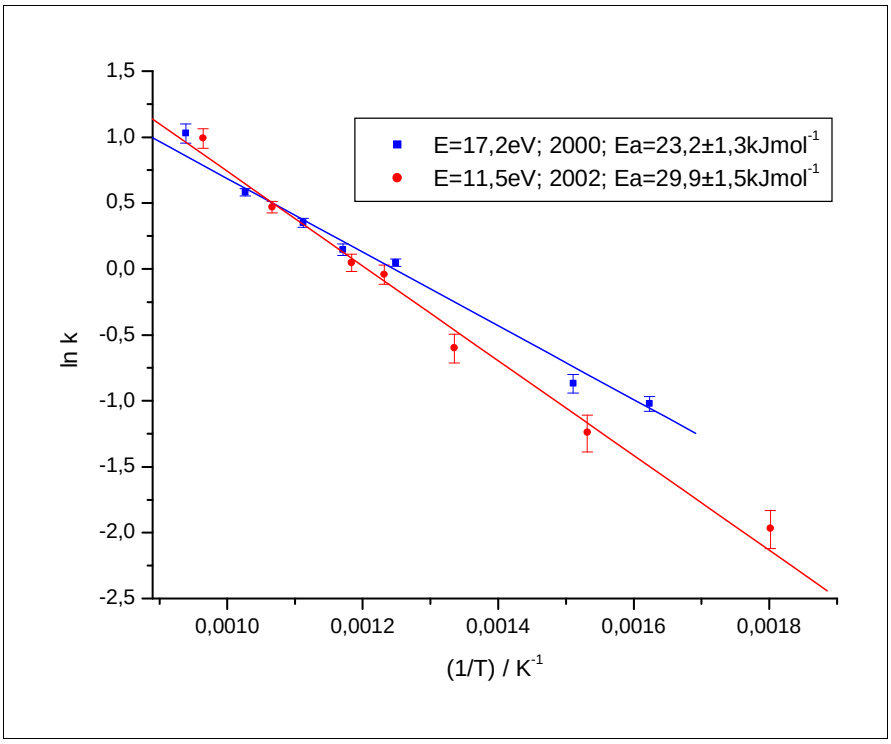


Figura 3.5: Comparação de duas curvas de Arrhenius obtidas com o-cloroacetofenona em diferentes energias de ionização.

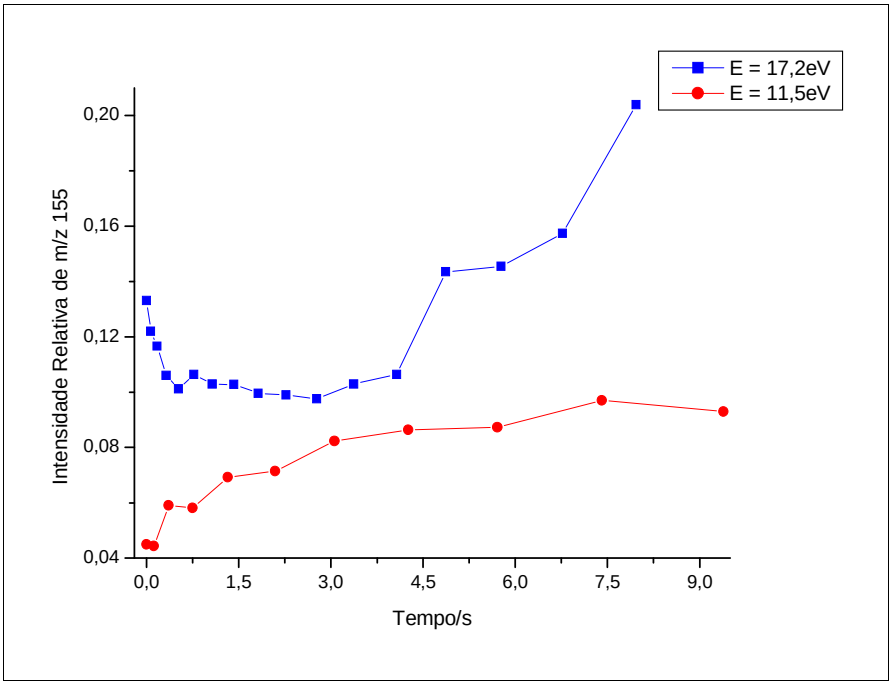
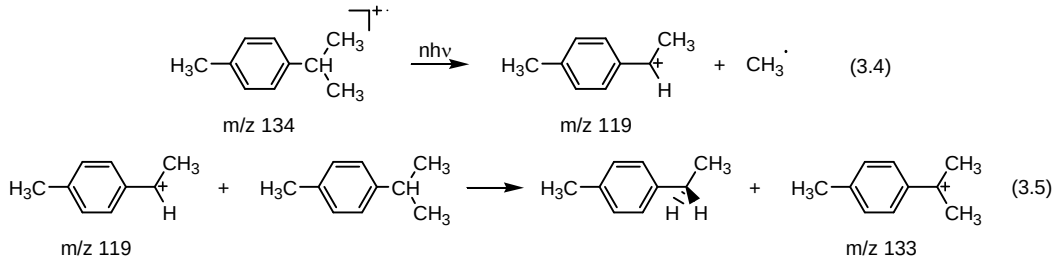


Figura 3.6: Curvas do íon de o-cloroacetofenona protonado em dois valores de energia de ionização. Temperatura da radiação em torno de 660K.

3.3.2 Energia de Ativação de p-Cimeno

A dissociação do íon molecular de p-cimeno (m/z 134) foi estudada anteriormente no laboratório, com a radiação emitida pelo fio de tungstênio aquecido(Sena & Riveros 2003). Observou-se a formação de um fragmento de m/z 119, que reage lentamente com o composto neutro gerando íons de m/z 133 (reações 3.4 e 3.5). O grande incentivo em retornar a esse resultado é que esse íon apresenta uma energia de ativação bem maior que outros (88 kJ mol^{-1}), sendo um exemplo interessante para explorar a reprodutibilidade do valor de energia de ativação obtido com o filamento aquecido e também a variação da dependência das constantes de velocidade de dissociação com a potência do laser.



Como a energia de ativação para a dissociação do íon molecular do p-cimeno foi obtida anteriormente ao trabalho com as acetofenonas substituídas, e pelo questionamento sobre a possível reprodutibilidade das experiências realizadas com o filamento aquecido, achou-se prudente repetir essa medida para obter um melhor valor comparativo com a dissociação induzida por laser. Os resultados obtidos estão na tabela 3.2 e o gráfico de ln*k* x 1/*T* na figura 3.7.

Tabela 3.2: Constantes de velocidades obtidas para a dissociação do íon molecular de p-cimeno com o filamento de tungstênio em várias temperaturas.

T / K	k / s^{-1}
1230	0,0428±0,0017
1297	0,0800±0,0037
1367	0,0986±0,0027
1406	0,1325±0,0039
1424	0,1444±0,0063
1447	0,1598±0,0022

O valor obtido para a energia de ativação é de (87 ± 5) kJ mol^{-1}, valor que coincide com dados anteriores e é cerca de 2,5 vezes maior do que para o íon molecular de m-metilacetofenona. O fato dos valores de energia de ativação obtidos serem iguais em duas séries de experiências realizadas com anos de diferença indica claramente que as experiências usando o filamento de tungstênio como fonte de radiação são reprodutíveis usando o mesmo tipo de cela no espectrômetro. Permanece, entanto, como ponto polêmico se a energia de ativação obtida neste tipo de experiência depende do arranjo do filamento na cela.

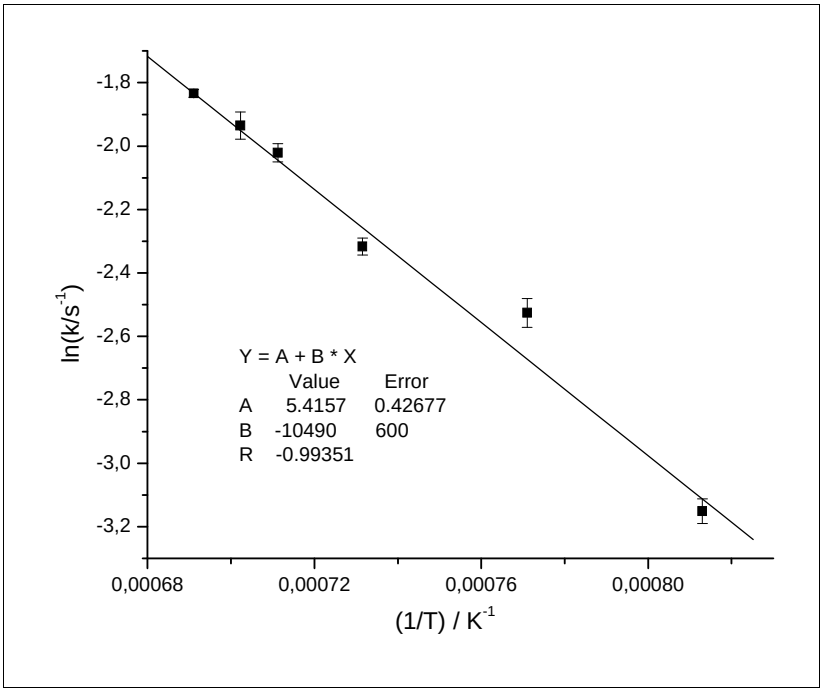


Figura 3.7: Gráfico de ln*k* x (1/T) do íon molecular de p-Cimeno com o filamento de tungstênio. E_a = R x B = (87 ± 5) kJmol^{-1}.

3.3.3 Medidas de constante de velocidade de reação em função de pressão

Um outro aspecto importante na obtenção de parâmetros termoquímicos a partir das experiências de dissociação térmica dos íons se refere ao efeito da pressão nas medidas de k. Numa reação promovida por ativação vibracional de caráter puramente fotofísico, a recomposição da distribuição dos níveis de energia vibracionais mais elevados pode ser acelerada por um mecanismo colisional que depende da eficiência da transferência de

energia entre moléculas neutras e íons na cela do espectrômetro. Nestas condições, a constante de velocidade medida experimentalmente, que para íons do tamanho das acetofenonas equivale a constante de ativação até o limiar de dissociação, seria maior do que o valor medido apenas na presença da fonte de fótons, e acarretaria problemas na interpretação dos gráficos de Arrhenius.

Uma série de experimentos foi realizada para estabelecer a importância do aumento de pressão nos processos de ativação da dissociação e também na transferência de próton envolvendo a estrutura enólica dos íons moleculares. O íon molecular escolhido foi o de o-cloroacetofenona uma vez que já tinha sido utilizado nas experiências de variação de energia eletrônica.

A primeira experiência foi realizada medindo a constante de velocidade de dissociação induzida pela radiação infravermelha emitida pelo filamento de ionização em diferentes pressões de o-cloroacetofenona. A energia eletrônica foi mantida em 10,6 eV e a corrente do filamento de emissão em 1,1 μA. Os resultados se encontram na tabela 3.3. Observa-se que acima de certo valor de pressão a constante de velocidade aumenta muito, mas atinge um patamar onde todos os resultados se equivalem considerando as margens de erro. Não foi obtida uma boa relação linear entre pressão e constante de dissociação. Observa-se também pelos gráficos (figuras 3.8 e 3.9) que a reação de transferência de próton é favorecida com o aumento de pressão.

Tabela 3.3: Valores de constante de velocidade de dissociação em função da pressão de o-cloroacetofenona.

Pressão / 10^{-8}Torr	k / s^{-1}
1,6	1,04 ± 0,07
8,2	1,5 ± 0,1
13	1,8 ± 0,2
30	1,5 ± 0,1
50	1,61 ± 0,04

Uma alternativa é adicionar um gás neutro em alta pressão para que, através de colisões, o íon interessado sofra um grande número de colisões com um gás inerte a reação. Primeiro foi escolhido nitrogênio, utilizando como fonte de radiação o fio de tungstênio. Essa experiência é mais delicada e não é possível coletar todos os dados num mesmo dia. Com o fio de tungstênio há maior controle da temperatura da radiação emitida,

sendo possível a comparação de resultados obtidos em dias diferentes. A energia eletrônica foi mantida em 11eV e a temperatura em 780K. A pressão de o-cloroacetofenona foi mantida em 1,0 x 10^{-8} Torr e a pressão total foi variada com nitrogênio de 2,0 x 10^{-8} Torr a 2,0 x 10^{-7} Torr. O resultado se apresenta na figura 3.10. Embora todos os valores sejam equivalentes quando se observa o erro experimental, é percebida uma tendência em aumentar os valores de k com pressão. A protonação também aumenta com aumento de pressão (de 12% na pressão mais baixa para aproximadamente 24 % a 2,0 x 10^{-7} Torr). Outra experiência foi realizada com nitrogênio isolando o íon molecular após 1 segundo da sua formação. Esta experiência teve como objetivo permitir a relaxação da energia do íon antes do início da coleta dos dados. Os resultados foram semelhantes ao caso anterior (figura 3.11).

Uma experiência adicional foi realizada para verificar o efeito de pressão utilizando desta vez SF_6, um substrato com maior densidade vibracional do que o nitrogênio. Nesse caso, observa-se o mesmo efeito do caso do nitrogênio: um ligeiro aumento da constante de velocidade com o aumento da pressão (figura 3.12). O problema encontrado aqui foi um aumento da reação de protonação que prejudica a análise dos resultados, e causada provavelmente pela presença de água.

A partir destas experiências pode-se concluir que o aumento da pressão tem alguma influencia nos valores de constante de velocidade obtidos, mas os efeitos são mais perceptíveis a pressões bem mais altas daquelas usualmente empregadas nas experiências de dissociação induzida por radiação neste laboratório.

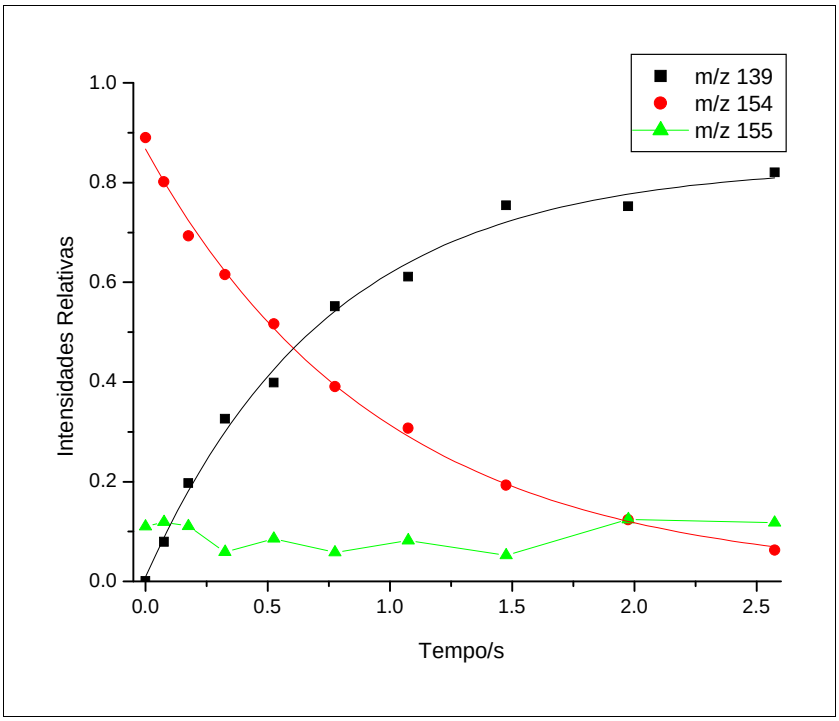


Figura 3.8: Cinética de dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona em 10,6 eV e p = 1,6 x 10^{-8}Torr.

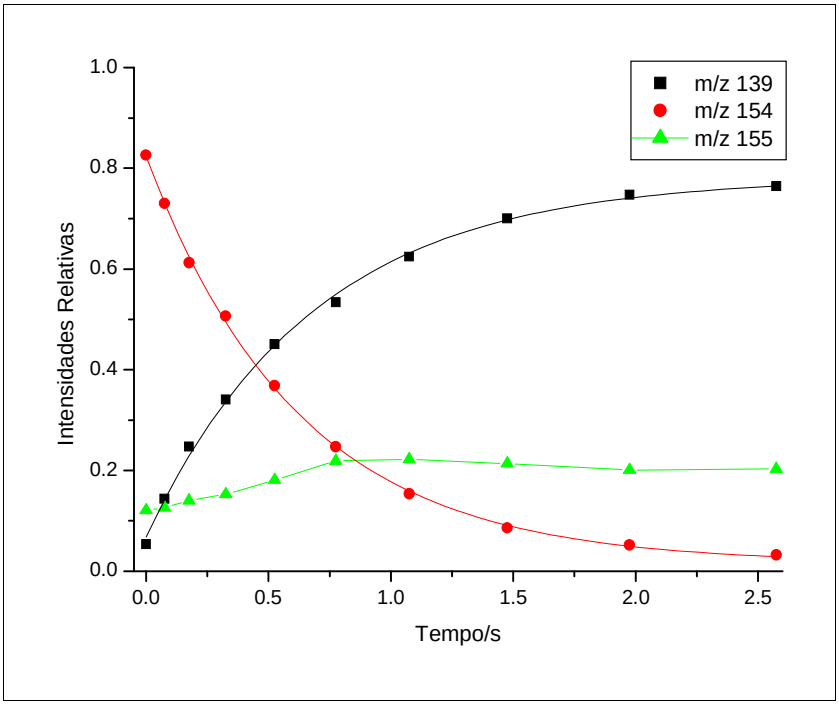


Figura 3.9: Cinética de dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona em 10,6 eV e p = 5,0 x 10^{-7}Torr.

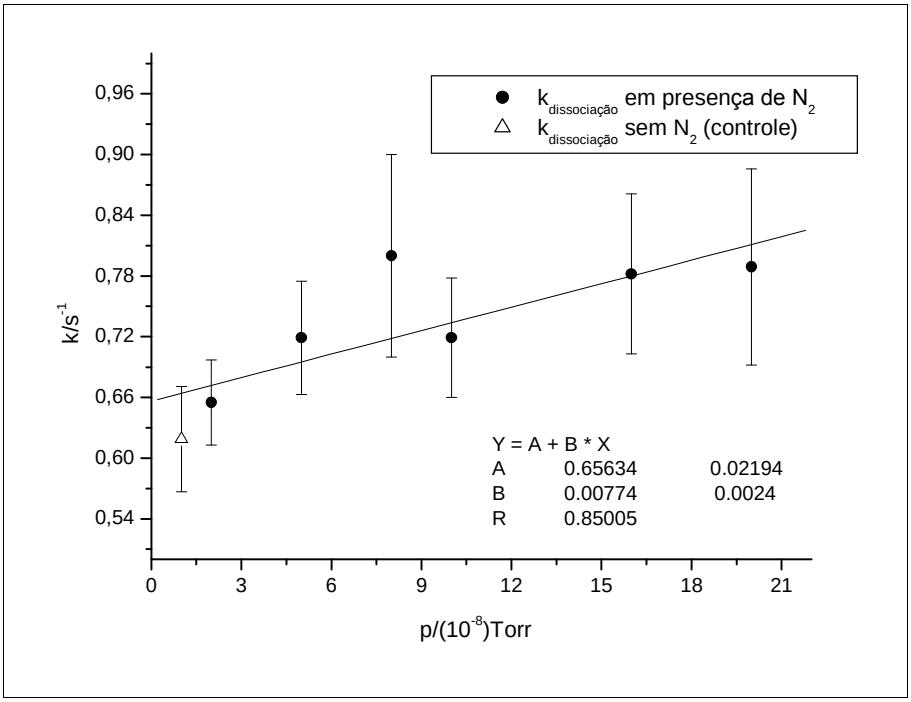


Figura 3.10: Variação da constante de velocidade de dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona em função da pressão de nitrogênio adicionada.

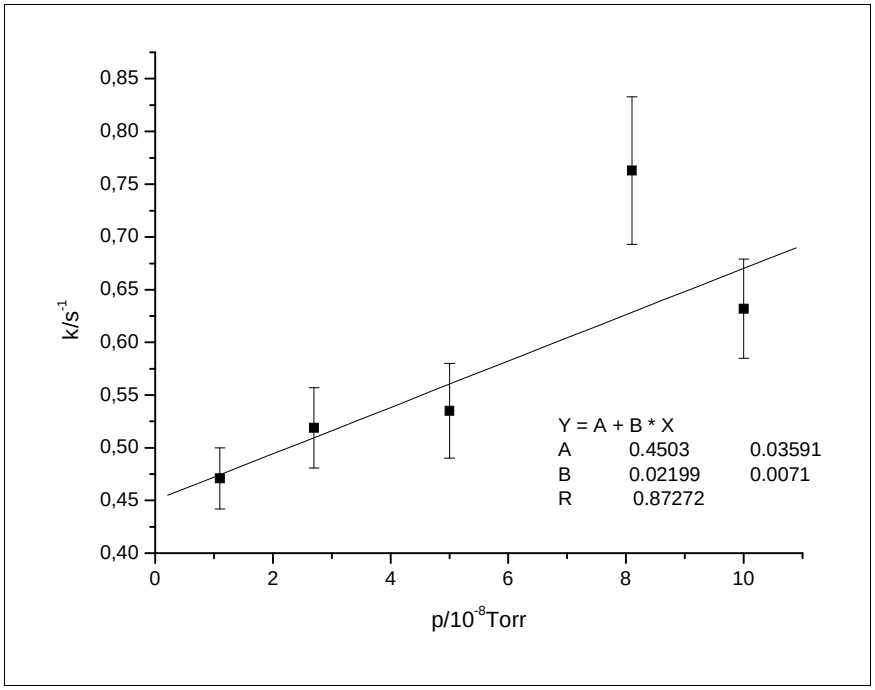


Figura 3.11: Variação da constante de velocidade de dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona isolado após 1s da geração em função da pressão de nitrogênio adicionada.

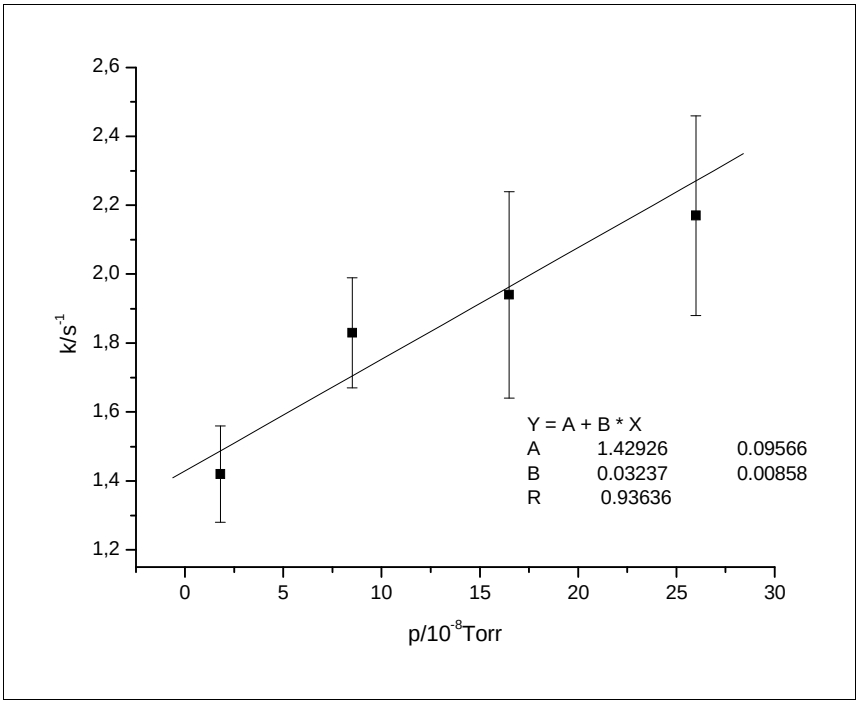


Figura 3.12: Variação da constante de velocidade de dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona em função da pressão de SF_6 adicionada.

3.3.4 Variações da constante de velocidade em função de potência

Outro modo de comparar a dissociação dos íons em fase gasosa, além dos gráficos de Arrhenius, é considerar a variação das constantes de velocidade com a potência emitida pela fonte. O resultado, em geral, revela um comportamento linear. Essa consideração foi feita com os dados anteriores dos íons moleculares das acetofenonas substituídas. Os valores de potência foram obtidos multiplicando os valores de tensão pelos valores de corrente medidos e utilizados anteriormente no cálculo de temperatura. A figura 3.13 apresenta os resultados para todos os íons estudados. Em todos os casos foi obtida uma relação linear, como esperado, e os dados das retas obtidas por regressão linear estão reunidos na tabela 3.4. Pode-se observar que os íons estudados podem ser distinguidos com os resultados obtidos. Para concluir se os valores de potência e temperatura são coerentes, a relação entre eles pode ser determinada por ajuste da curva que se aproxima da lei de Stefan-Boltzmann (figura 3.14) (variação teórica prevista $P \propto T^4$).

Tabela 3.4: Equações de reta obtida pelos gráficos de constante de velocidade de dissociação versus a potência aplicada no filamento de tungstênio.

Íon molecular	Coeficiente linear	Coeficiente Angular	R
o-Metilacetofenona	-0,16 ± 0,01	0,041 ± 0,002	0,9950
m-Metilacetofenona	-1,1 ± 0,2	0,97 ± 0,04	0,9912
p-Metilacetofenona	-1,4 ± 0,2	1,56 ± 0,05	0,9962
o-Cloroacetofenona	-0,46 ± 0,06	0,52 ± 0,03	0,9914
acetofenona	-1,6 ± 0,2	1,74 ± 0,06	0,9964

Comparando os dados obtidos para o íon molecular de acetofenona com resultados feitos neste laboratório anteriormente (Sena & Riveros 1997) e com resultados de outro grupo (Wong, Robinson, & Williams 2004) observa-se que não há concordância entre a equação de reta obtida e entre os valores de constante de velocidade e potência da fonte. Isso pode ser explicado por diferenças nas geometrias da cela, enfatizando que estes últimos dados foram coletados com um arranjo diferente do fio de tungstênio na cela de reação utilizada. Há também grandes variações nos valores de temperatura. Assim, para elucidar a questão da confiabilidade dos dados obtidos por esta metodologia, há necessidade de medidas independentes ou do uso de outros métodos de calibração.

Cabe também acrescentar que o problema da reação de protonação nestas experiências tem sido difícil de controlar. O condicionamento do sistema de vácuo, o grau de limpeza do sistema de vácuo, e a variação na quantidade de H_2O residual neste sistema de vácuo relativamente antigo, aumentam significativamente as incertezas das constantes de velocidades obtidas.

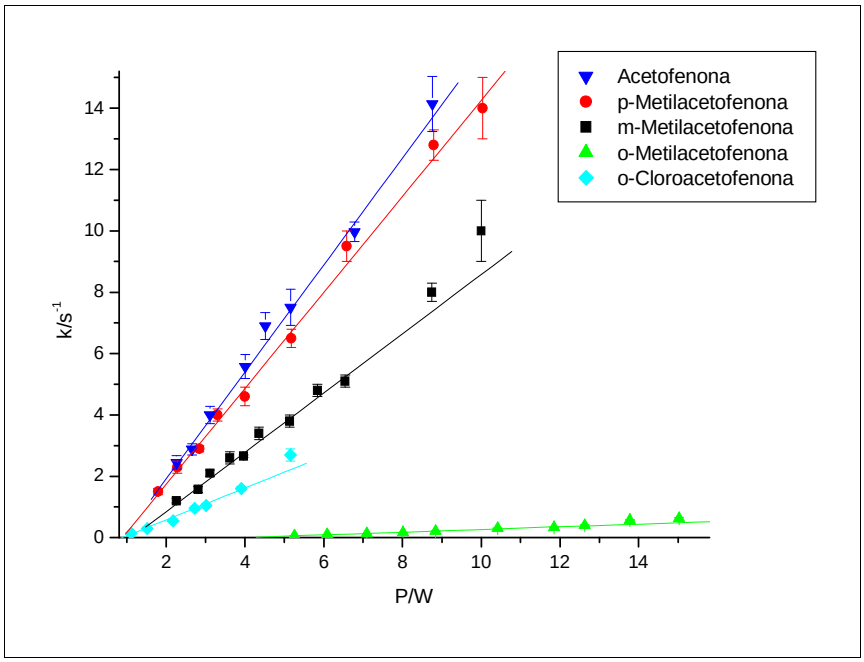


Figura 3.13: Variação da constante de velocidade de dissociação em função da potência aplicada no filamento de tungstênio. Resultados dos íons estudados anteriormente.

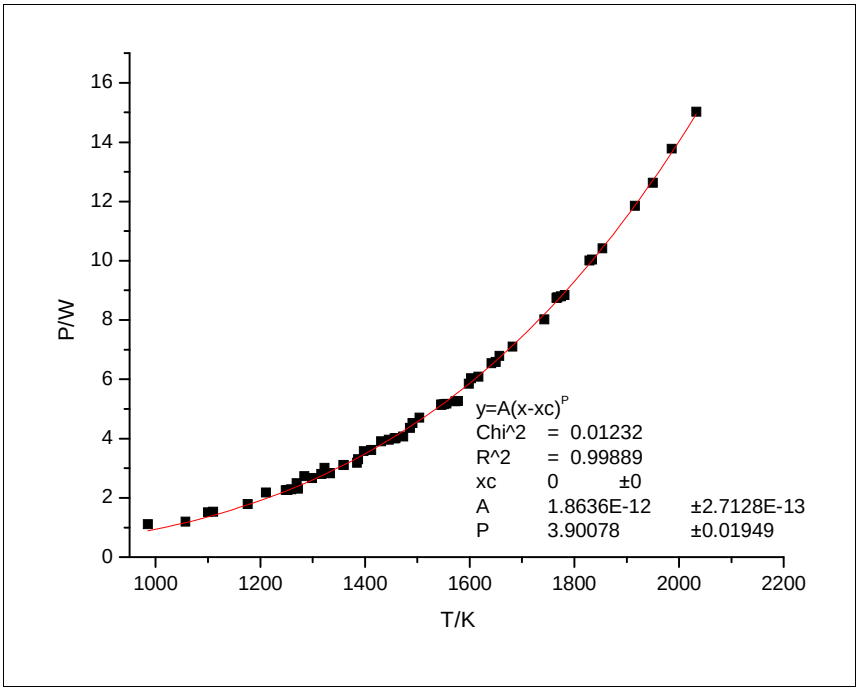


Figura 3.14: Comparação dos valores de potência e temperatura calculados para o filamento de tungstênio.

3.4 DISSOCIAÇÃO INDUZIDA POR LASER DE CO_2

Como apresentado na introdução, foi proposto em anos anteriores que dados termoquímicos de processos dissociativos também podem ser obtidos utilizando como fonte de radiação infravermelha um laser infravermelho. Após a aquisição pelo laboratório de um laser contínuo de CO_2, sintonizável e estável, foi possível a realização das experiências de dissociação induzida por radiação emitida por laser variando a potência de emissão.

3.4.1 Dissociação do Íon Molecular de m-Metilacetofenona

O íon molecular de m-metilacetofenona (m/z 134) foi o primeiro a ser estudado devido ao conhecimento prévio do seu comportamento nas experiências de dissociação induzida por radiação incoerente (reação 3.1), e por ser o íon que apresentou um comportamento bem definido na dissociação induzida pelo filamento de tungstênio. Uma série de testes foi realizada com este íon no intuito de estabelecer uma metodologia de uso do laser. O laser de CO_2 induz com muita eficiência a dissociação dos íons e obtem-se facilmente constante de velocidade com valores acima de 10 s^{-1}. A grande vantagem de uma constante de dissociação elevada é que, nessas condições, ficam reduzidos os efeitos de reações secundárias bimoleculares tais como a transferência de próton pelo isômero enólico do íon molecular nos casos de acetofenona e seus derivados. Um exemplo das curvas cinéticas obtidas pode ser observado na figura 3.15. Neste e nos outros casos, a população de íons demora um certo tempo para atingir um nível energético a partir do qual a dissociação começa a ocorrer. Esse intervalo de tempo, denominado tempo de indução, é desconsiderado no ajuste cinético e dura cerca de 10 a 30 ms, dependendo da amostra e da potência do laser.

Uma série de experiências realizada teve como objetivo investigar o grau de reprodutibilidade dos valores obtidos para a constante de velocidade. Uma amostra dos resultados pode ser vista na tabela 3.5. Os dados apresentados nesta tabela se referem a experiências realizadas independentemente com duas linhas diferentes do laser de CO_2, 9,64μm e 10,63μm respectivamente, operando a uma determinada potencia de saída e coletando os dados no mesmo dia. Estes resultados indicam que é possível obter constantes de velocidade reprodutíveis para uma determinada potencia do laser para experiências

realizadas no mesmo dia. Estas experiências também permitiram avaliar a estabilidade do laser, a variação possível de potência, e as flutuações no comprimento de onda em função do PZT. Em resumo, as constantes de velocidade de dissociação obtidas no mesmo dia possuem confiabilidade elevada.

Tabela 3.5: Valores de constantes de velocidade na mesma condição do laser de CO_2

9,64μm		10,63μm	
P / W	k / s^{-1}	P / W	k / s^{-1}
5,3	8,8 ± 0,3	9,3	70 ± 2
5,3	8,5 ± 0,4	9,1	66 ± 3
5,2	8,7 ± 0,4	9,2	64 ± 4

Entretanto, o mesmo tipo de experiência realizado em dias diferente resulta em variações bem mais acentuadas. De fato, foi possível comprovar, a partir de medidas realizadas em dias diferentes, que o valor da constante de velocidade numa dada potência da radiação não é constante, podendo ser maior ou menor. Vários fatores podem ser responsáveis por este tipo de comportamento. Por exemplo, a coincidência e superposição entre o feixe do laser e a nuvem iônica na cela do espectrômetro são parâmetros importantes que são otimizados no início das experiências do dia de maneira empírica. Isto se deve ao fato de que o sistema de ultra-alto vácuo é aquecido diariamente no período da noite usando uma camisa externa, o que implica num alinhamento diário do laser com a cela. Outro fator, e que tem alguma semelhança com o primeiro ponto se refere à posição do medidor de potencia do laser, externo à cela, e que pode não refletir corretamente a potencia da radiação "enxergada" pelos íons na cela do espectrômetro. Outro aspecto a ser considerado, mas de difícil avaliação, se refere as possíveis variações na pressão. Este tipo de alteração possivelmente não seja importante nas experiências com radiação com corpo negro, pois a radiação é espalhada por toda a cela e o emissor de radiação infravermelha fica preso à própria cela.

Como descrito na introdução, é importante estudar a dissociação dos íons em diferentes valores de potência do laser para se obter a energia de ativação. O resultado relatado acima nos obrigou a coletar todos os dados num mesmo dia para garantir as mesmas condições de interação do laser com o conjunto de íons aprisionados na cela do espectrômetro e obter dados coerentes para a variação da constante de velocidade com a potência do laser. Tal fato não é tão crítico nos casos como a do íon molecular de m-

metilacetofenona, para o qual a dissociação é acompanhada por alguns segundos e uma cinética inteira pode ser obtida em torno de 20 minutos. Entretanto, este é um complicador para reações mais lentas, ou arranjos experimentais mais complicados. Recorreu-se por variar a potência do laser modificando a corrente que o alimenta, como descrito nos métodos experimentais.

A variação das constantes de dissociação com a potência do laser foi primeiramente obtida com a linha de 10,63μm, variando a potência de 4 a 10W. A experiência foi repetida durante dois dias para observar a reprodutibilidade resultante de alinhamentos possivelmente diferentes em dias diferentes. A tabela 3.6 descreve resultados típicos obtidos nestas experiências.

Tabela 3.6: Constantes de velocidades obtidas para a dissociação do íon molecular de m-metilacetofenona com laser de CO_2 na linha de 10,63μm em várias potências.

Primeiro dia		Segundo dia	
P / W	k / s^{-1}	P / W	k / s^{-1}
3,90	33,57 ± 0,97	5,35	35,8 ± 1,3
4,00	35,2 ± 2,0	5,80	40,1 ± 2,0
6,25	57,8 ± 2,6	6,40	43,2 ± 2,2
6,80	60,3 ± 2,1	7,05	48,1 ± 2,4
7,35	64,4 ± 1,5	7,90	55,4 ± 3,3
7,85	67,2 ± 5,3	8,40	57,4 ± 4,3
7,90	65,6 ± 2,5	-	-
8,65	76,2 ± 3,6	-	-
9,60	89,8 ± 3,6	-	-
9,90	88,5 ± 3,4	-	-

A partir destes dados, foram construídos gráficos de ln*k* x ln*P* (figura 3.16). A figura 3.16 revela vários aspectos importantes. Em primeiro lugar, o ajuste linear obtido para os gráficos realizados com arranjos independentes (ou seja, em dias diferentes), fornece coeficientes angulares de 1,03±0,03 e 1,07±0,04. A observação de que os dados geram retas paralelas sugere que a dependência da constante de velocidade com a potência é a mesma apesar dos valores absolutos das constantes variarem entre um arranjo e outro. A partir desse resultado todos os íons foram estudados em dois dias para obter resultados

mais confiáveis, e evitar que dúvidas surgissem quando um ou mais pontos experimentais pudessem ser considerados ruins.

O comportamento cinético do íon molecular de m-metilacetofenona também foi observado com o laser sintonizado em 9,64μm. Os resultados de constante de velocidade se encontram na tabela 3.7 e os gráficos logarítmicos na figura 3.17.

Tabela 3.7: Constantes de velocidades obtidas para a dissociação do íon molecular de m-metilacetofenona com laser de CO_2 na linha de 9,64μm em várias potências. Os pontos em itálico foram excluídos da regressão linear nos gráficos da figura 3.17.

Primeiro dia		Segundo dia	
P / W	k / s^{-1}	P / W	k / s^{-1}
3,05	10,05 ± 0,52	2,89	6,41 ± 0,22
3,72	12,28 ± 0,47	3,55	7,99 ± 0,50
4,20	13,16 ± 0,59	4,20	9,14 ± 0,26
4,76	15,96 ± 0,67	*4,80*	*9,20 ± 0,30*
5,33	17,2 ± 1,5	5,45	13,46 ± 0,65
5,83	20,06 ± 0,98	*6,00*	*17,28 ± 0,67*
6,04	*18,36 ± 0,96*	6,29	15,3 ± 0,61

Novamente duas retas paralelas foram obtidas, embora os ajustes resultem numa dispersão maior entre os coeficientes angulares: 1,06±0,07 e 1,13±0,07 respectivamente. Contudo, e para esta série, os resultados das duas experiências estão dentro da margem de erro experimental. Comparando os resultados obtidos em comprimentos de onda diferentes, e com o mesmo íon, conclui-se que as pequenas variações no coeficiente angular não são significativas dentro do erro experimental.

Uma alternativa para as reações de dissociação induzidas pelo laser de CO_2 é a de variar a potência do laser utilizando filtros de NaCl. Esse arranjo evita mudanças no modo de oscilação do laser, e na distribuição espacial de “hot spots” do feixe do laser. As experiências também se tornam mais rápidas, porque não é necessário um tempo de estabilização do laser para cada ponto. Dessa forma uma nova metodologia foi implementada para comparar com a anterior.

A tabela 3.8 apresenta os valores de constante de velocidade obtidos nas diferentes potências emitidas pelo laser. Na figura 3.18 estão arranjados os valores de lnk x lnP. A partir destes dados ajustou-se uma reta por regressão linear, obtendo-se um coeficiente angular de 1,07 ± 0,12, em concordância com o valor obtido anteriormente quando a

potência foi variada pelo controle do laser. Observa-se, entretanto que o ajuste linear não é tão satisfatório quanto aquele obtido anteriormente. Este desvio talvez possa ser atribuído á uma pequena refração que ocorre nas janelas de NaCl, considerando que quanto maior o numero de janelas adicionadas o desvio da reta se torna maior. Assim, optou-se por variar a potência da radiação que atinge os íons na cela de reação através da corrente do laser para íons de dissociação rápida conforme o arranjo experimental ilustrado para o íon molecular da m-metilacetofenona, uma vez que esse método demonstrou ser mais preciso.

Tabela 3.8: Constantes de velocidade obtidas para a dissociação do íon molecular de m-metilacetofenona com laser de CO_2 na linha de 10,62μm em diferentes potências com janelas de NaCl.

Janelas de NaCl	P / W	k / s^{-1}
--	8,02	64,4 ± 3,4
1 polida	7,67	57,1 ± 1,2
3 polidas	6,61	42,6 ± 1,4
1 não polida	4,94	34,53 ± 0,92
3 polidas + 1 não polida	4,12	23,9 ± 1,2
2 não polidas	3,02	22,54 ± 0,89

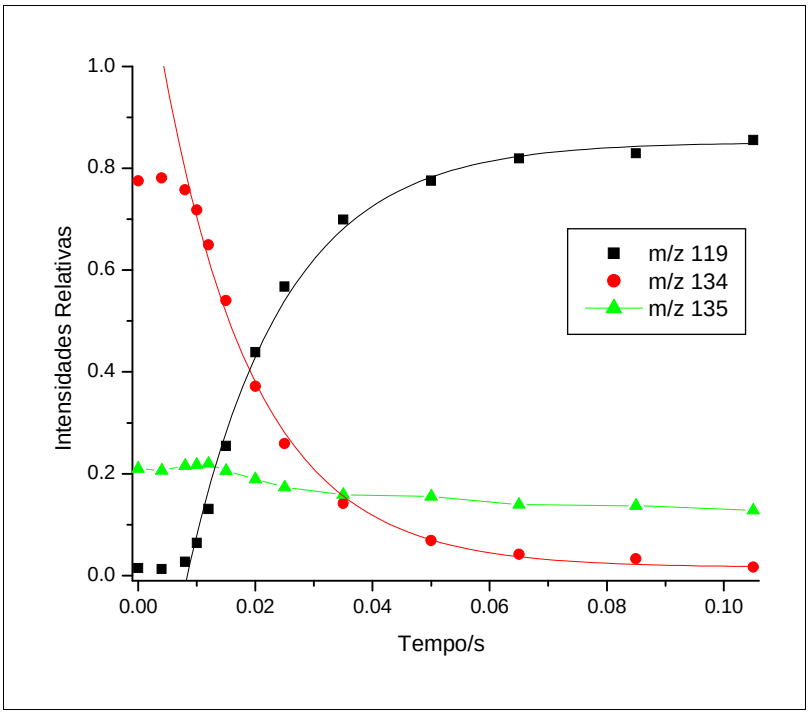


Figura 3.15: Exemplo de cinética de dissociação induzida pela radiação emitida pelo laser de CO_2 com o íon molecular de m-metilacetofenona (linha 10,62μm; P = 9,2W, k = 64 s^{-1}).

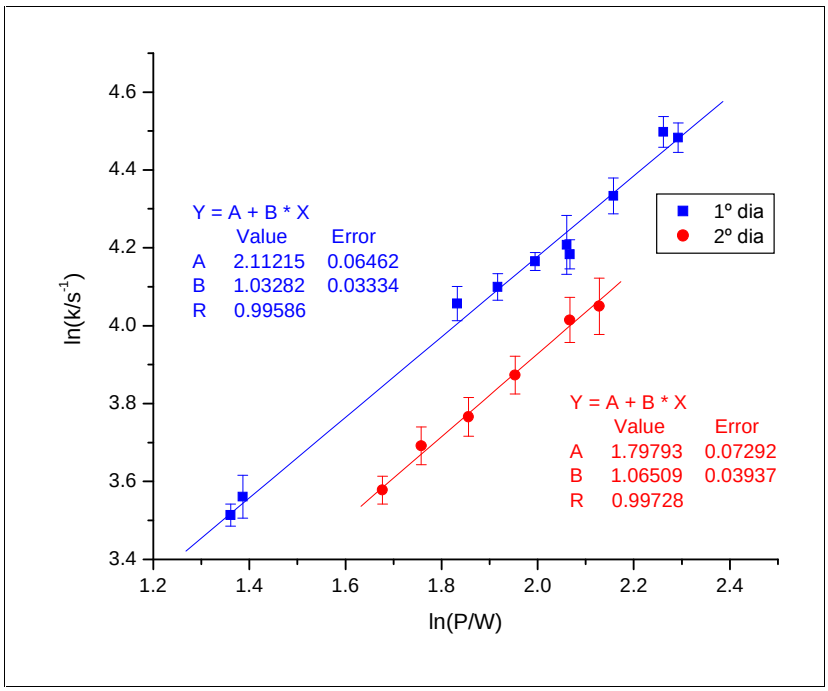


Figura 3.16: Gráfico de ln*k* x ln*P* do íon molecular de m-metilacetofenona com o laser de CO_2 operando na linha de 10,63μm.

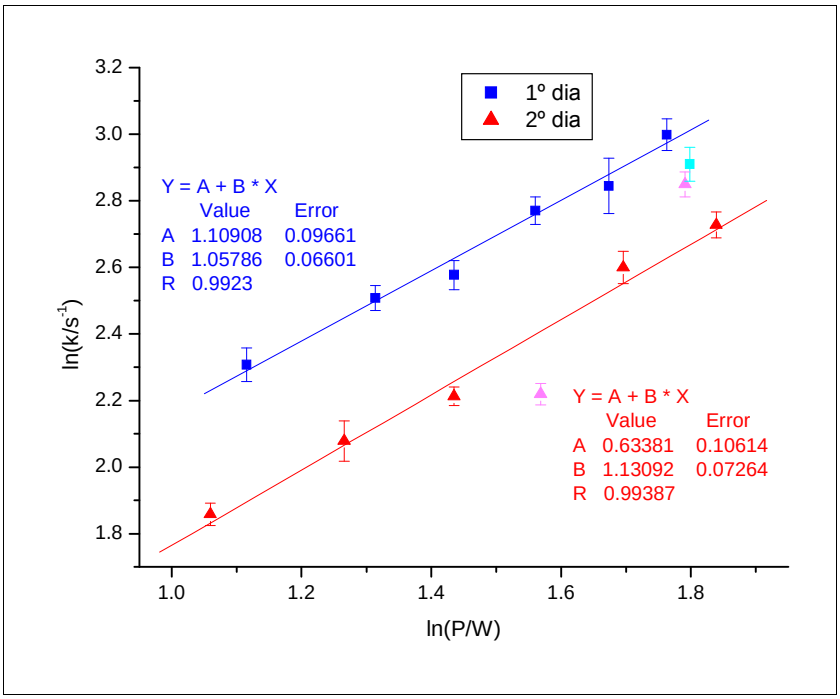


Figura 3.17: Gráfico de ln*k* x ln*P* do íon molecular de m-metilacetofenona com o laser de CO_2 operando na linha de 9,64μm (os pontos em tonalidade mais clara foram excluídos da regressão linear).

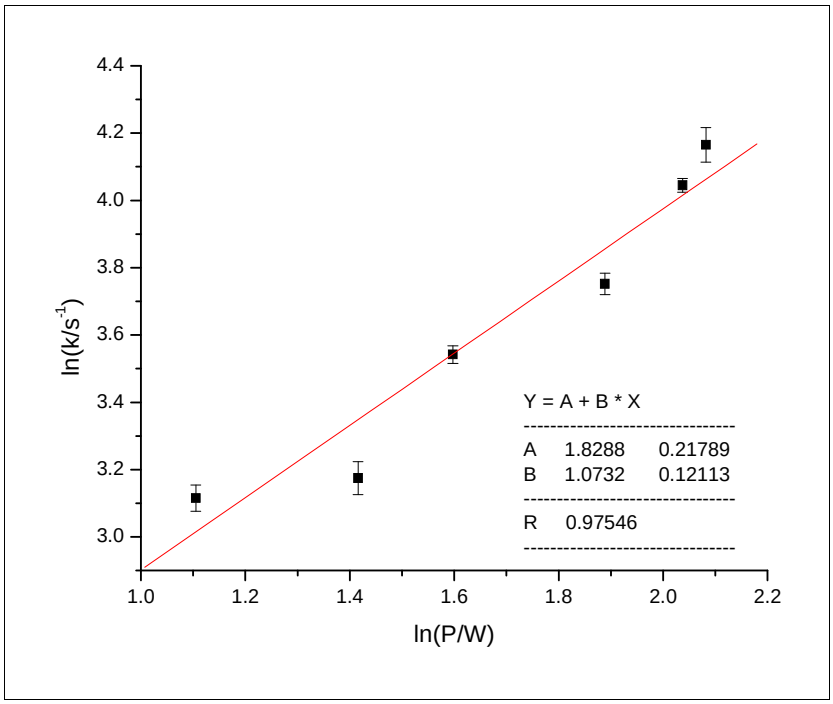


Figura 3.18: Dissociação do íon molecular de m-metilacetofenona induzida por laser de CO_2; gráfico de lnk x lnP, variando a potência com filtros de NaCl.

3.4.2 Dissociação do Íon Molecular de o-Cloroacetofenona

O íon molecular de o-cloroacetofenona é outro caso cuja cinética de dissociação, induzida pela radiação infravermelha policromática de um filamento aquecido (um quase corpo-negro a temperaturas elevadas) foi muito estudada no laboratório. A escolha deste íon foi motivada pelo interesse em comparar o comportamento da dissociação induzida por laser com aquela do íon molecular de m-metilacetofenona. Nas experiências anteriores, utilizando a radiação infravermelha emitida pelo filamento, a energia de ativação aparente para a dissociação deste íon molecular é menor daquela para o íon anterior (ver tabela 3.1).

Primeiro a dissociação do íon foi explorada com a linha de 10,63μm, já que esta apresentava condições favoráveis para uma variação significativa da potência de saída. Entretanto, observou-se que a dissociação do íon era muito rápida. Isto pode ser constatado na figura 3.19, que apresenta uma constante de velocidade próxima a 120 s^{-1} a uma potência de 6,3 W. Como os resultados estariam numa escala de constante muito diferente do caso anterior, foi procurada uma linha do laser na qual a dissociação se torna menos eficiente. Na linha de 10,46μm, a dissociação do íon ocorre num escala de tempo mais compatível com as condições experimentais e resolução temporal de nosso arranjo experimental. Apesar da variação total de potência se tornar possível num intervalo mais restrito nesta linha, optou-se por coletar os dados de dissociação com esta linha pelas vantagens na obtenção de constantes de velocidade numa faixa mais acessível à ressonância ciclotrônica de íons. Resultados típicos se encontram na tabela 3.9 e o gráfico de $\ln k$ x $\ln P$ na figura 3.20.

Tabela 3.9: Constantes de velocidades obtidas para a dissociação do íon molecular de o-cloroacetofenona com laser de CO_2 na linha de 10,46μm em várias potências. Os pontos em itálico foram excluídos da regressão linear nos gráficos da figura 3.20.

Primeiro dia		Segundo dia	
P / W	k / s^{-1}	P / W	k / s^{-1}
3,80	21,78 ± 0,71	3,76	34,2 ± 1,3
4,27	*22,23 ± 0,88*	4,20	36,5 ± 1,0
4,89	27,7 ± 1,1	4,80	43,7 ± 1,3
5,51	31,03 ± 0,52	5,41	46,3 ± 1,4
6,13	34,4 ± 1,3	6,03	50,8 ± 1,8
6,61	36,2 ± 1,4	6,43	55,0 ± 1,1
6,93	37,80 ± 0,99	6,80	59,6 ± 2,2
6,94	38,0 ± 1,2	6,75	56,9 ± 2,2

Novamente os coeficientes angulares das retas ajustadas, 0,91±0,02 e 0,91±0,04 respectivamente, coincidem dentro do erro experimental. Estes resultados apontam para uma energia de dissociação menor no caso do íon molecular da o-cloroacetofenona de acordo com a interpretação proposta para este tipo de experiências. Contudo, as diferenças entre os coeficientes angulares observados para o caso anterior e este caso são muitos menores daqueles observados com a radiação de corpo negro do filamento de tungstênio.

Esta primeira comparação suscitou dúvidas sobre a sensibilidade desta metodologia para obter energias de dissociação, seja em valores absolutos ou mesmo para estabelecer uma escala relativa.

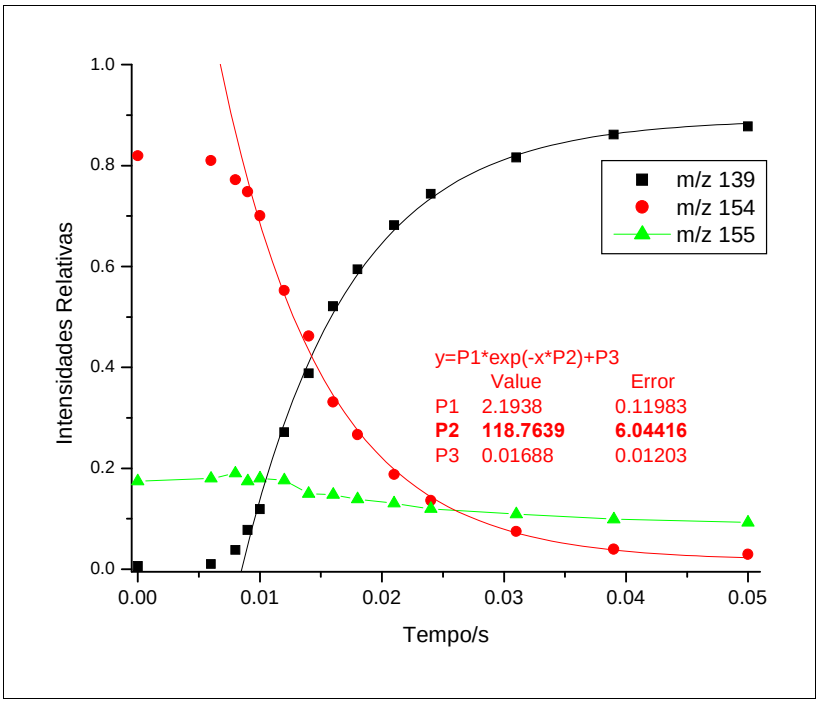


Figura 3.19: Cinética de dissociação induzida pela radiação emitida pelo laser de CO_2 do íon molecular de o-cloroacetofenona (linha 10,62μm; P = 6,3W)

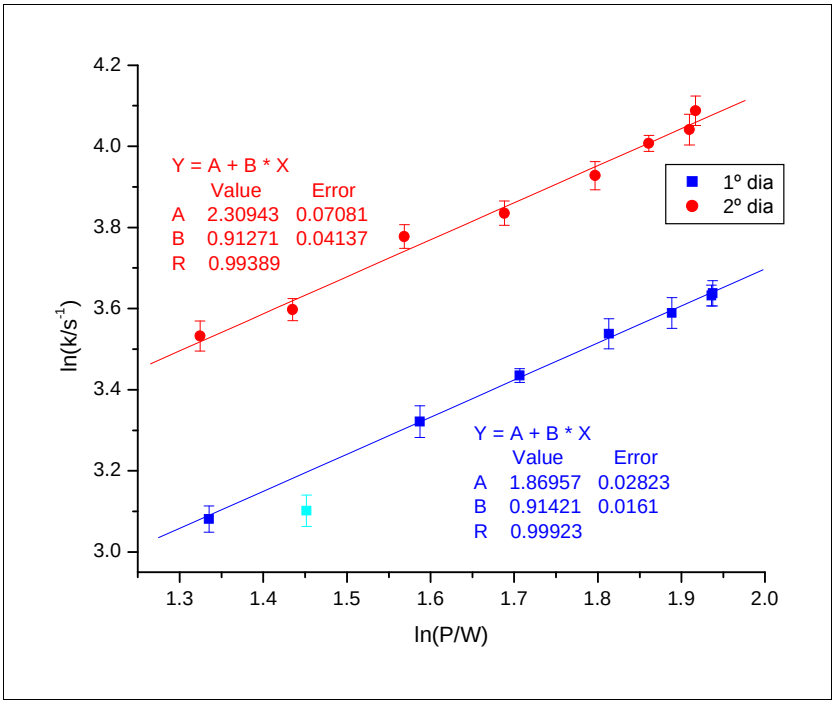


Figura 3.20: Gráfico de ln*k* x ln*P* do íon molecular de o-cloroacetofenona com o laser de CO_2 operando na linha de 10,46μm (os pontos em tonalidade mais clara foram excluídos da regressão linear).

3.4.3 Dissociação do Íon Molecular de o-Metilacetofenona

No estudo da dissociação de alguns íons moleculares de acetofenonas substituídas, o íon da o-metilacetofenona apresentou uma dissociação muito mais lenta, e uma dependência muito mais acentuada com a temperatura da radiação emitida pelo filamento de tungstênio (cerca de 2 vezes maior que o íon molecular de m-metilacetofenona, tabela 01). Esse comportamento foi atribuído a uma isomerização para a forma enólica, mais estável, conforme discutido na introdução deste capítulo.

A dissociação induzida por laser deste íon também foi estudada. Se a metodologia é capaz de fornecer informações a partir das quais é possível extrair a energia de ativação do processo de dissociação, seria de se esperar uma grande variação no coeficiente angular do gráfico de ln*k* x ln*P* quando comparado com os casos anteriores. Como a dissociação deste íon é consideravelmente mais lenta do que para os casos anteriores, foi escolhida a linha de maior potência do laser, a linha de 10,59μm. Os resultados se encontram na tabela 3.10 e nos gráficos da figura 3.21.

Tabela 3.10: Constantes de velocidades obtidas para a dissociação do íon molecular de o-metilacetofenona com laser de CO_2 na linha de 10,59μm em várias potências. Os pontos em itálico foram excluídos da regressão linear nos gráficos da figura 3.21.

Primeiro dia		Segundo dia	
P / W	k / s^{-1}	P / W	k / s^{-1}
4,71	8,40 ± 0,18	4,61	9,83 ± 0,12
5,23	9,92 ± 0,41	5,35	11,83 ± 0,25
5,79	11,23 ± 0,34	6,11	14,18 ± 0,28
6,50	13,32 ± 0,43	6,89	16,24 ± 0,67
7,22	15,18 ± 0,59	*7,64*	*16,32 ± 0,49*
7,90	16,16 ± 0,46	8,41	21,93 ± 0,44
8,37	18,05 ± 0,48	9,10	24,26 ± 0,71
9,16	18,61 ± 0,37	-	-

A partir destas duas experiências, foram obtidos coeficientes angulares de 1,24±0,05 e 1,33±0,02. Novamente a variação desse coeficiente foi no sentido esperado, mas não na proporção esperada a partir das experiências realizadas com o filamento de tungstênio. Como este íon sofre um processo de isomerização, e o resultado de dissociação não envolve apenas a energia de dissociação, mas também a barreira de isomerização para retornar a estrutura cetônica, decidiu-se investigar outro íon cuja dissociação foi bem caracterizada por radiação infravermelha, e que apresenta uma energia de dissociação bem mais elevada do que as acetofenonas.

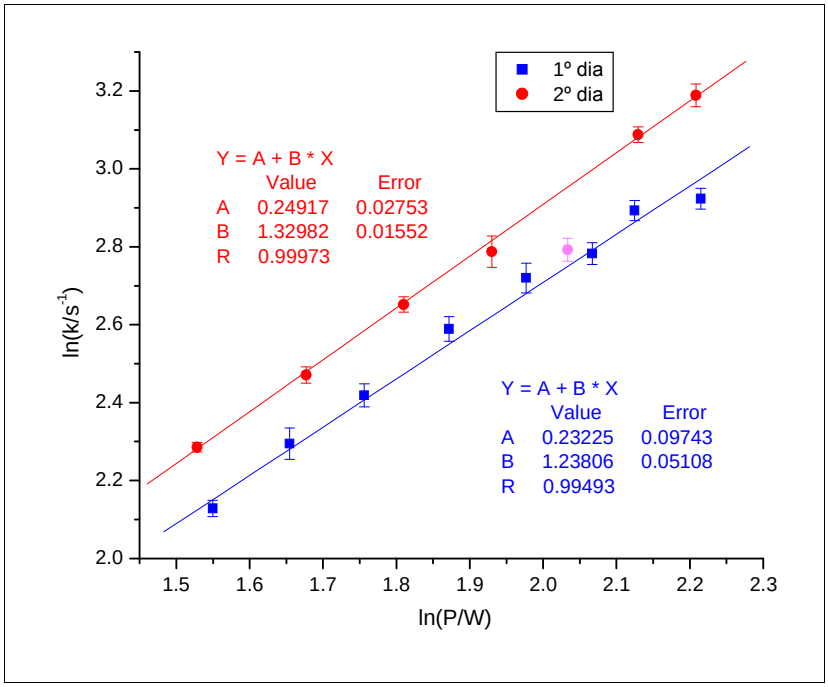
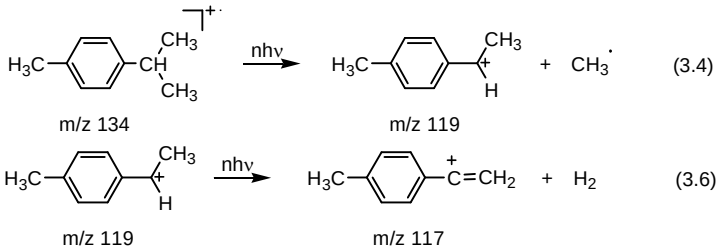


Figura 3.21: Gráfico de ln*k* x ln*P* do íon molecular de o-metilacetofenona com o laser de CO_2 operando na linha de 10,59μm (os pontos em tonalidade mais clara foram excluídos da regressão linear).

3.4.4 Dissociação do Íon Molecular de p-Cimeno

Para o íon molecular do p-cimeno, utilizou-se também a linha 10,59μm do laser de CO_2 para promover a dissociação da maneira mais eficiente possível. Em potências mais altas, observou-se o aparecimento de um íon de m/z 117 que foi atribuído à dissociação induzida por laser do produto m/z 119, de acordo com as reações 3.4 e 3.6. Para ter uma confirmação da reação 3.6, o íon m/z 119, produzido por ionização eletrônica, foi isolado após 1s de reação e exposto ao laser. Como pode ser visto na figura 3.22, observa-se a formação dos íons de m/z 117, 115 e 133, com velocidade bem menor que a dissociação do íon molecular (m/z 134). Cabe ressaltar que a presença dessas reações secundárias não prejudica a obtenção da constante de velocidade da reação 3.4, uma vez que esta é obtida considerando apenas o decaimento da população de íons de m/z 134, que corresponde a uma única reação de dissociação.



O resultado dos valores de constante de velocidade de dissociação em função da potência do laser está na tabela 3.11 e o gráfico de ln*k* x ln*P* na figura 3.23.

Tabela 3.11: Constantes de velocidades obtidas para a dissociação do íon molecular de p-cimeno com laser de CO_2 na linha de 10,59μm em várias potências. Os pontos em itálico foram excluídos da regressão linear nos gráficos da figura 3.23.

Primeiro dia		Segundo dia	
P / W	k / s^{-1}	P / W	k / s^{-1}
4,49	5,75 ± 0,16	*4,54*	*4,07 ± 0,11*
5,10	6,41 ± 0,19	5,26	6,44 ± 0,25
5,64	7,44 ± 0,17	6,07	7,46 ± 0,22
6,36	9,00 ± 0,29	6,87	8,86 ± 0,29
7,21	10,17 ± 0,33	7,56	9,87 ± 0,28
7,90	11,68 ± 0,40	8,36	11,10 ± 0,28
8,60	*11,76 ± 0,43*	9,02	12,54 ± 0,29
9,08	*11,5 ± 0,24*	-	-

Os valores obtidos para os coeficientes lineares das retas presentes na figura 3.23 são de 1,28 ± 0,05 e 1,25 ± 0,04 respectivamente. Os valores são significantemente maiores do que aqueles obtidos com o íon molecular de m-metilacetofenona, mas novamente não se observa um efeito tão acentuado com o laser quando comparado com a dissociação induzida pela radiação do filamento de tungstênio aquecido.

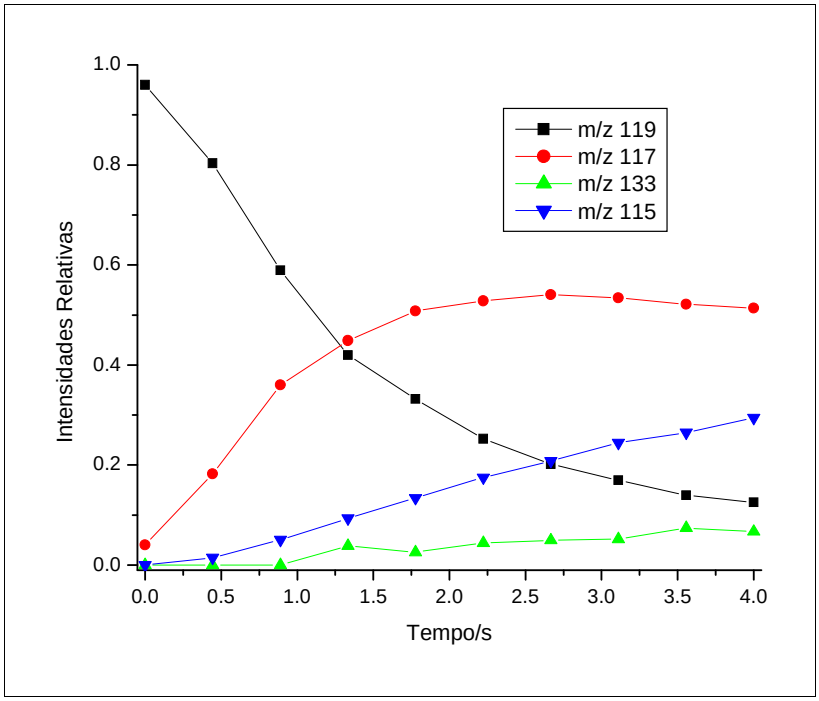


Figura 3.22: Cinética da reação do íon m/z 119 exposto ao laser de CO_2 (linha 10,59μm; P = 6,8 W). Íon gerado por impacto eletrônico.

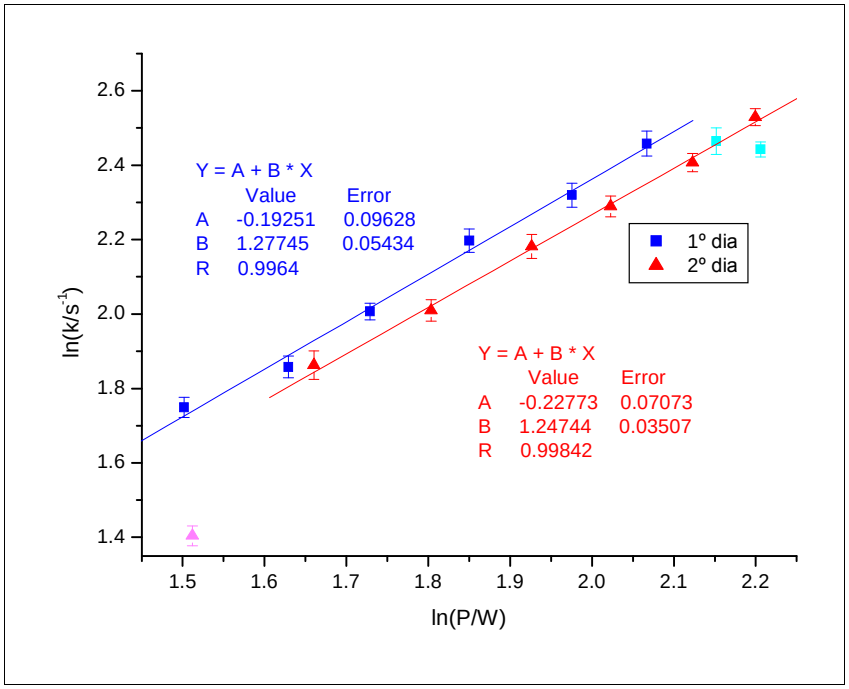
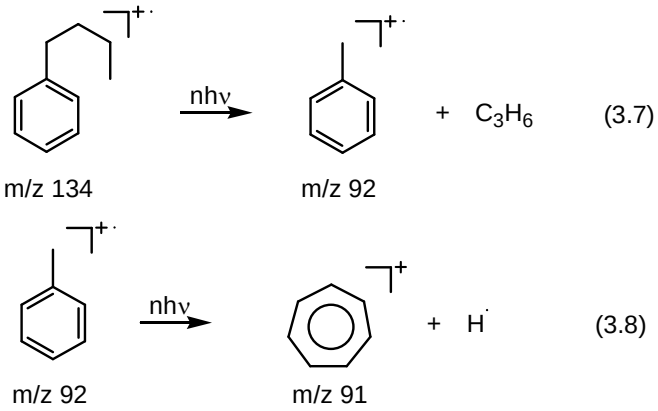


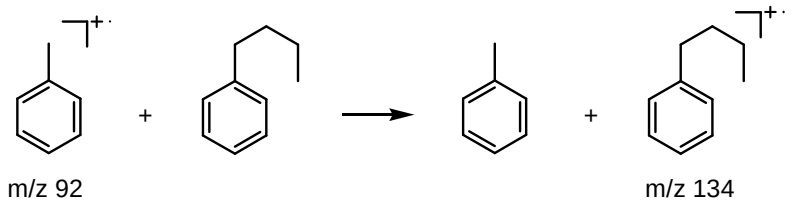
Figura 3.23: Gráfico de ln*k* x ln*P* do íon molecular de p-cimeno com o laser de CO_2 operando na linha de 10,59μm (os pontos em tonalidade mais clara foram excluídos da regressão linear).

3.4.5 Dissociação do Íon Molecular de n-Butilbenzeno

O primeiro trabalho descrevendo a possibilidade de se obter energias de dissociação, ou energias de ativação, de processos dissociativos de íons a partir de medidas de constantes de velocidade de dissociação unimolecular em função da potencia do laser de CO_2 se baseou em estudo com o íon molecular de n-butilbenzeno (Uechi & Dunbar 1992). Entretanto, os dados relatados no artigo original não foram utilizados para este fim, e uma re-interpretação dos dados contidos no artigo não permitem nenhum tipo de conclusão pelo simples fato de que os valores obtidos para as constantes de velocidade não são muito confiáveis, e em alguns casos a constante medida diminui com a potencia do laser. Considerando que estes dados não são confiáveis, que a termoquímica do processo de dissociação tem sido estabelecida por outros métodos e que se trata de um caso mais complicado no estudo da dissociação induzida pela técnica de filamento aquecido (devido a reações íon-molécula secundárias), o estudo da dissociação deste íon para obter dados comparativos se tornou um grande atrativo.

Um exemplo de cinética da dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno (m/z 134) induzida por laser de CO_2 pode ser visto na figura 3.24. As reações envolvidas são bem conhecidas (Sena 2000; Uechi & Dunbar 1993). A dissociação produz o íon m/z 92 de acordo com a reação 3.7, e esse produto sofre duas reações secundárias importantes: uma dissociação induzida pela radiação gerando o íon de m/z 91 (reação 3.8), e a reação com o composto neutro por transferência de carga com formação do íon molecular de n-butilbenzeno (reação 3.9). A reação 3.9 tem o inconveniente de regenerar o íon molecular, introduzindo erros na obtenção da constante de velocidade de dissociação desse íon. De fato, não foi possível obter uma energia de ativação em experiências anteriores com radiação de corpo negro devido a esta reação secundária (Sena 2000).





(3.9)

Como a dissociação por laser é bem mais rápida (como pode ser observado nos resultados com o íon molecular de p-cimeno), existe a possibilidade de minimizar o efeito da reação secundária. Inicialmente comparou-se a velocidade das reações secundárias com a dissociação do íon molecular. O produto de dissociação, m/z 92, gerado por laser foi isolado em 1s e observado com e sem radiação laser por tempos longos. A figura 3.25 apresenta um espectro de massa após 6,75s de isolamento com exposição ao laser e a figura 3.26 apresenta um espectro de massa após 10s de isolamento do íon reagindo apenas com o composto neutro, sendo que o íon molecular representa apenas 35% da população de íons presentes na cela. Com esses resultados pode-se concluir que a velocidade da reação de dissociação do íon m/z 134 é bem maior que sua regeneração, e que a reação secundária não prejudica a obtenção de *k*. Observando o espectro da figura 3.25 pode-se ainda concluir que na presença de laser a reação 3.8 ocorre com exclusividade, sem haver regeneração do íon molecular do n-butilbenzeno pela reação 3.9. Para minimizar o efeito desta reação secundária, as experiências foram realizadas nas menores pressões possíveis de n-butilbenzeno.

Os dados de constante de velocidade em diferentes potências com a linha 10,59μm do laser de CO_2 estão na tabela 3.12. O gráfico da figura 3.27 apresenta os resultados de ln*k* x ln*P*, a partir do qual obtivemos coeficientes angulares de 1,05 ± 0,06 e 1,02 ± 0,04, com resultado diferente do apresentado na referência original (Uechi & Dunbar 1992).

Tabela 3.12: Constantes de velocidades obtidas para a dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno com laser de CO_2 na linha de 10,59μm em várias potências. Os pontos em itálico foram excluídos da regressão linear nos gráficos da figura 3.27.

Primeiro dia		Segundo dia	
P / W	k / s^{-1}	P / W	k / s^{-1}
5,21	10,58 ± 0,33	4,98	10,07 ± 0,23
5,86	12,30 ± 0,25	5,62	11,25 ± 0,29
6,47	13,82 ± 0,31	6,25	13,01 ± 0,25
7,24	15,94 ± 0,25	7,05	14,35 ± 0,54
8,17	*18,78 ± 0,28*	7,83	16,21 ± 0,42
9,07	19,80 ± 0,35	*8,57*	*18,90 ± 0,69*
10,5	22,63 ± 0,56	9,26	19,36 ± 0,52
11,6	24,84 ± 0,52	10,6	21,45 ± 0,46

Os resultados obtidos para este caso são inesperados já que a energia de dissociação do íon molecular do n-butilbenzeno é comparável àquela do p-cimeno, e, portanto esperaria-se, pelo menos, um coeficiente angular semelhante ao caso anterior.

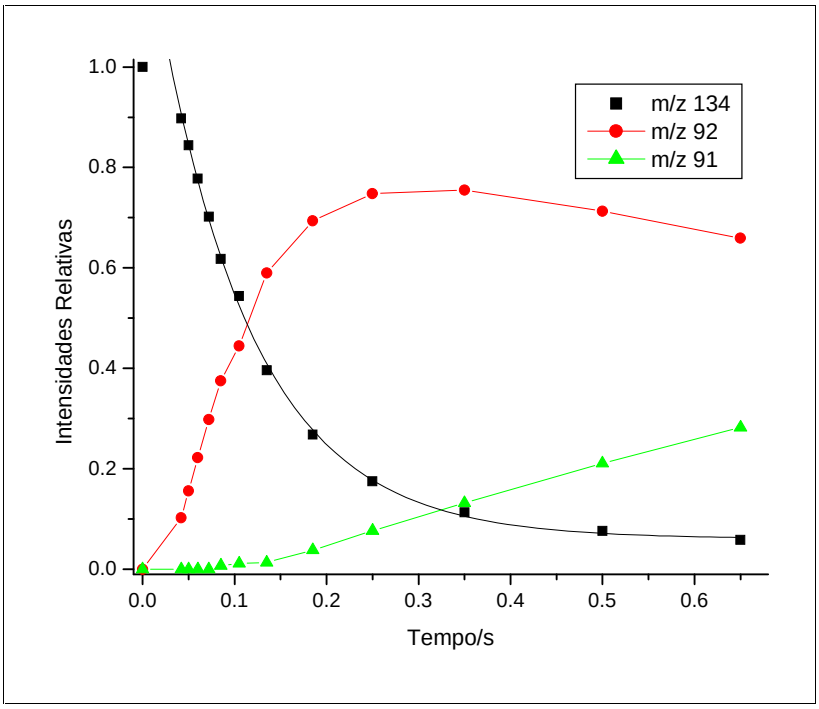


Figura 3.24: Cinética de dissociação do íon molecular de n-butilbenzeno exposto ao laser de CO_2 (linha 10,59μm; P = 5,2 W).

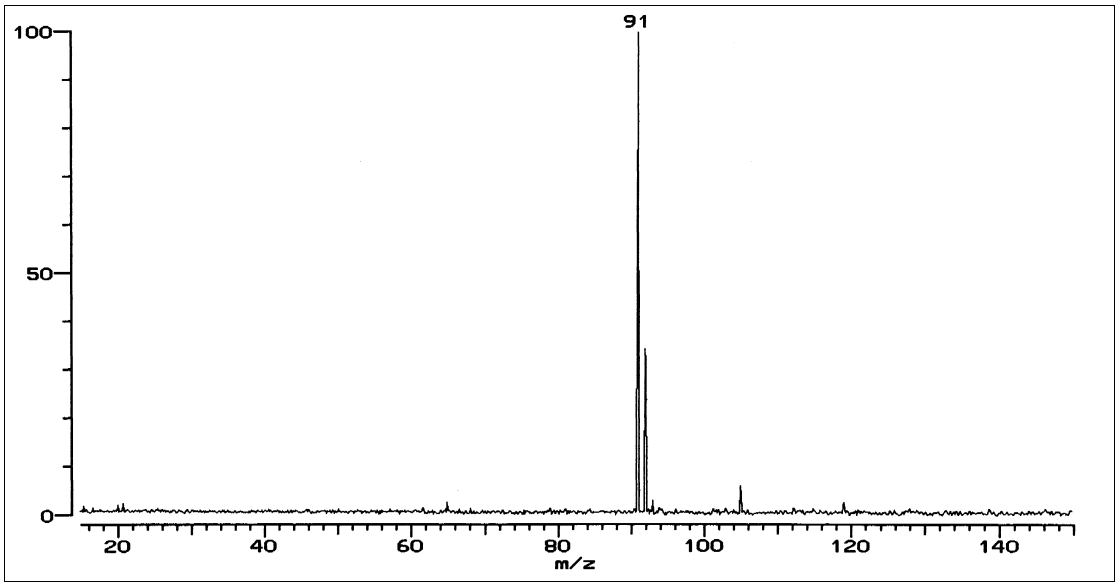


Figura 3.25: Espectro de massa obtido após 6,75s de isolamento de m/z 92, produto de dissociação de n-butilbenzeno, exposto ao laser de CO_2 (linha 9,28μm; P = 4,2 W).

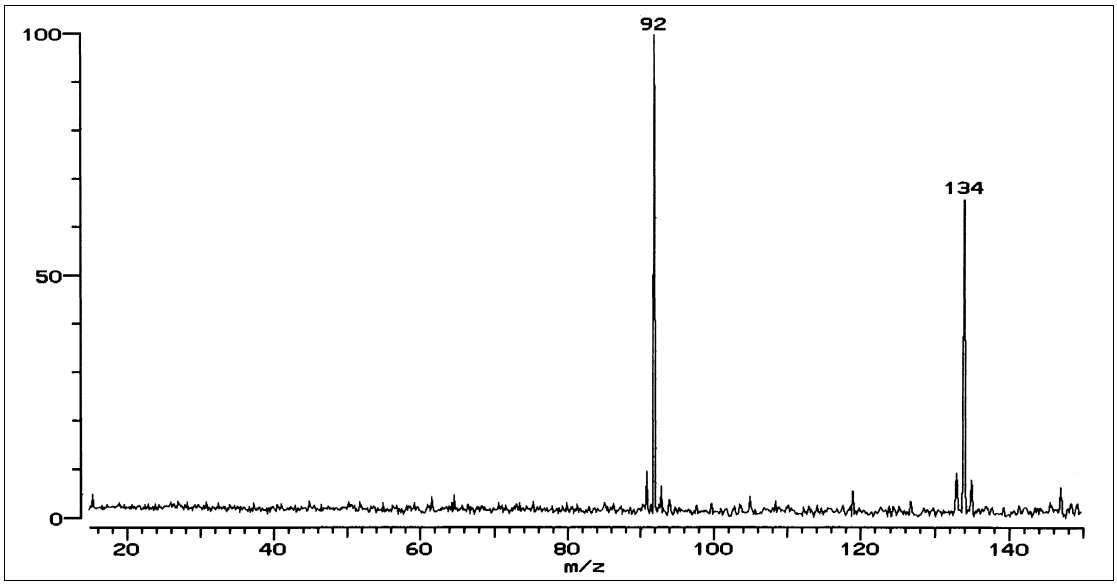


Figura 3.26: Espectro de massa obtido após 10s de isolamento de m/z 92, produto de dissociação de n-butilbenzeno, na ausência de radiação.

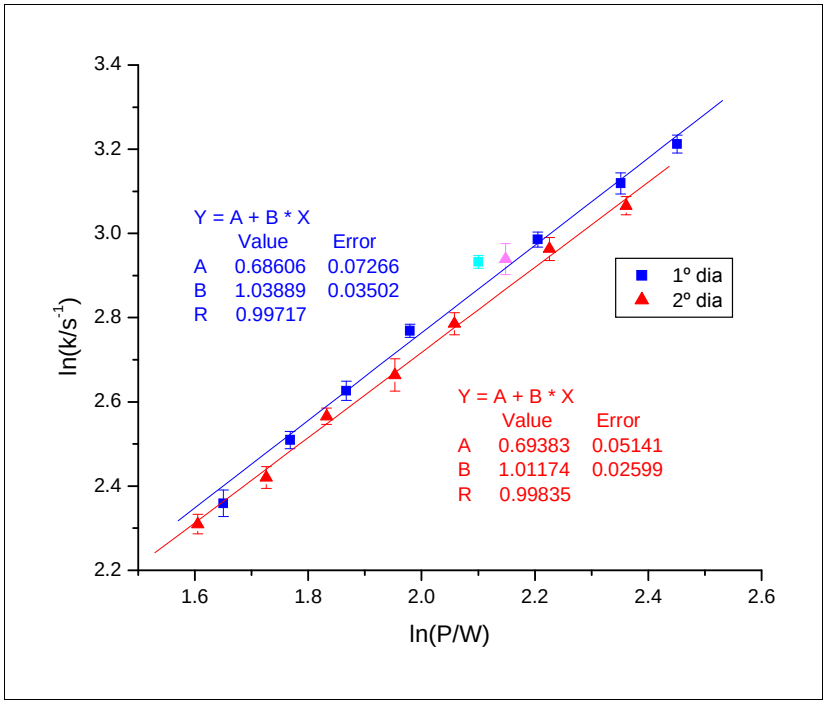
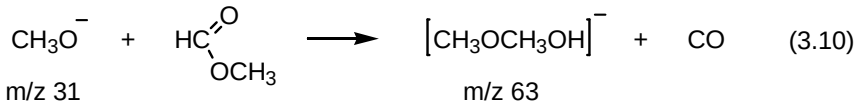


Figura 3.27: Gráfico de ln*k* x ln*P* do íon molecular de n-butilbenzeno com o laser de CO_2 operando na linha de 10,59µm (os pontos em tonalidade mais clara foram excluídos da regressão linear).

3.4.6 Ânion metóxido solvatado com metanol

Devido às incertezas levantadas por nossas experiências sobre a possibilidade de obter dados termoquímicos a partir das medidas das constantes de dissociação em função da potencia do laser, decidimos estudar a dissociação de íon associado no qual a dissociação não envolve uma ligação covalente. Para este fim, escolheu-se inicialmente o estudo dos processos de dissociação de ânions solvatados em fase gasosa.

Ânions solvatados podem ser gerados através da reação de alcóxidos com formiato de metila, reação descoberta no laboratório há alguns anos e muito utilizada para a produção e estudo de íons solvatados (Blair, Isolani, & Riveros 1973; Faigle et al. 1976). O ânion escolhido para iniciar os estudos foi o metóxido solvatado (m/z 63), produzido pela reação rápida de metóxido com formiato de metila (reação 3.10). O ânion metóxido foi obtido pela reação extremamente rápida entre OH^- e metanol.



(3.10)

A idéia foi de promover a dissociação deste íon solvatado pela absorção de fótons infravermelhos liberando o metóxido do metanol solvente, de acordo com a reação 3.11. A dificuldade neste caso é que o produto de dissociação é também o reagente que origina o íon que está sendo estudado, problema semelhante ao relatado com o n-butilbenzeno. Neste caso, a reação é mais rápida que a anterior (o metóxido presente gera por completo o íon solvatado em 300 ms nas pressões utilizadas). A solução encontrada foi utilizar uma válvula pulsada para introdução de formiato de metila. O gás foi pulsado 200 ms após a ionização, e o íon m/z 63 isolado após 1s. Observou-se que o íon não sofre dissociação espontânea sob os efeitos da radiação do filamento de ionização, indicando não se tratar de um processo de fácil ocorrência. Já com a radiação do laser de CO_2 a reação ocorre facilmente como pode ser observado na figura 3.28, onde foi utilizada a linha de 10,59μm operando com 7,2W de potência. Para a obtenção dessa cinética, o íon m/z 63 foi isolado em 2s, tempo em que o formiato de metila pulsado já se encontra em baixa concentração na cela de reação, e a seguir o laser foi ligado. Para evitar acúmulo de formiato de metila na cela, o pulso de neutralização foi colocado em 8s. Esse arranjo experimental demonstrou ser muito eficiente na obtenção de boas cinéticas de dissociação. Porém, é um arranjo bem mais demorado que nos estudos dos outros íons (8s contra 2s). A obtenção de várias cinéticas, variando a potência do laser, num mesmo dia se tornou inviável mesmo com e

recurso das placas de cloreto de sódio para variar a potência percebida pelos íons na cela de reação. O sistema demonstrou ser muito instável e os gráficos de ln*k* x ln*P* não puderam ser obtidos.

$$[CH_3OCH_3OH]^- \xrightarrow{nh\nu} CH_3O^- + CH_3OH \qquad (3.11)$$

m/z 63 m/z 31

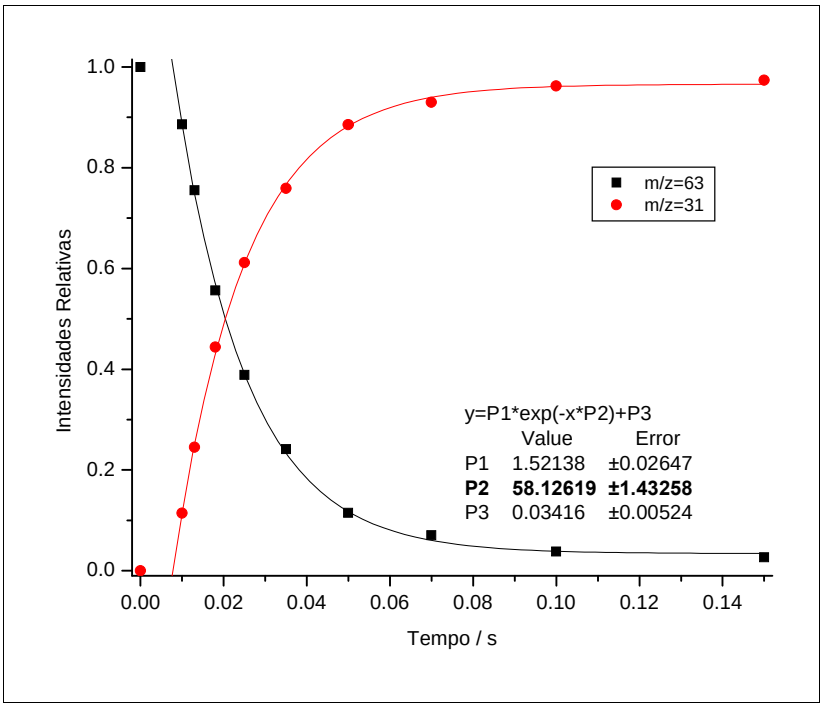


Figura 3.28: Cinética de dissociação do íon $[CH_3OCH_3OH]^-$ exposto ao laser de CO_2 (linha 10,59μm; P = 7,2 W).

3.5 CONCLUSÕES

Neste capítulo foram apresentados diversos gráficos de ln*k* x lnP_{laser} para os íons moleculares de acetofenona e de alquil-benzenos. Quando comparamos, no caso do íon molecular de m-metilacetofenona, os coeficientes angulares das retas de ln*k* x ln*P* obtidos em diferentes comprimentos de onda e com dois modos de variar a potência, podemos concluir que os valores experimentais encontrados não dependem da metodologia utilizada. Se partirmos para o cálculo da energia de ativação pela fórmula apresentada no primeiro artigo sobre obtenção desse dado com o laser de CO_2 (Uechi & Dunbar 1992), chegaríamos a um valor em torno de 13 kJ mol^{-1}, valor muito abaixo do esperado. Como a variação de constante de velocidade com a potência do laser foi bem determinada, podemos concluir que esse não é um bom método para determinar as energias de dissociação para íons de tamanho médio.

Observou-se também que há pouca diferença entre os valores de coeficiente angular das retas ajustadas para as diversas espécies estudadas (todos próximos de 1) e que o método não diferencia os íons pela sua estabilidade com relação à dissociação, como o método desenvolvido no laboratório que utiliza radiação de corpo negro. A tabela 3.13 apresenta os resultados da energia de ativação para alguns dos íons estudados com radiação do corpo negro, e o coeficiente angular obtido a partir de gráficos de ln*k* x lnP_{laser} com a radiação laser. Observa-se, por exemplo, que enquanto a energia de ativação de p-cimeno é 2,5 vezes maior que a de m-metilacetofenona, a mesma relação não é observada nos valores com o laser de CO_2. Fica evidente que as experiências com laser não são capazes de distinguir íons diferentes com energias de dissociação diferentes.

Tabela 3.13: Resultados do coeficiente angular de ln*k* x ln*P* para experiências com o laser de CO_2 e de E_a nas experiências com filamento aquecido.
a)(Sena & Riveros 2003), b)(Giroldo 2002)

Íon Molecular	Coeficiente angular de ln*k* x ln*P*	E_a com filamento aquecido / kJ mol^{-1}
p-Cimeno	1,27 ± 0,09	88 ± 1 [a]
n-butilbenzeno	1,04 ± 0,08	---
o-Metilacetofenona	1,29 ± 0,09	66 ± 3 [b]
m-Metilacetofenona	1,05 ± 0,07	34,8 ± 1,5 [b]
o-Cloroacetofenona	0,91 ± 0,04	29,9 ± 1,5 [b]

Os resultados com a metodologia do filamento aquecido desenvolvido no laboratório demonstraram ser mais seletivos, sendo possível diferenciar íons a partir dos gráficos de Arrhenius obtidos nos resultados experimentais. Os valores de energia de ativação da tabela 3.13 foram todos obtidos em valores baixos de energia de ionização e de pressão, respeitando as limitações do método como discutido nos tópicos anteriores. Entretanto, a ausência de reprodutibilidade em resultados obtidos por diferentes laboratórios indica que os dados são bem sensíveis ao arranjo experimental empregado. Dessa forma, é possível que dados de energia de dissociação obtidos com o filamento aquecido devam ser considerados com cautela (pela possibilidade de dissociação induzida pela radiação visível emitida pelo filamento). Entretanto, podemos concluir que nossa metodologia é capaz de estabelecer uma ordem confiável de energias de dissociação numa série de íons com semelhanças estruturais. Por outra parte, as experiências aqui relatadas indicam claramente que os dados obtidos para a dissociação induzida por laser de CO_2 não fornecem uma metodologia confiável para determinação de energias de ativação de íons relativamente pequenos (numero de átomos < 100). Acreditamos que parte do problema está relacionada com o fato de que a etapa determinante do processo de excitação e dissociação, para íons pequenos, é a absorção do primeiro fóton. Isto sugere modificações do modelo teórico proposto originalmente para íons pequenos.

3.6 REFERÊNCIAS

Achatz, U., Fox, B. S., Beyer, M. K., & Bondybey, V. E. "Hypoiodous acid as guest molecule in protonated water clusters: A combined FT-ICR/DFT study of $I(H_2O)_n^+$", *Journal of the American Chemical Society*, 2001, vol. 123,no. 25, pp. 6151-6156.

Baykut, G., Watson, C. H., Weller, R. R., & Eyler, J. R. "Infrared multiphoton dissociation of some oxygen-containing hydrocarbon ions – Differentiation of isomeric ion structures in the gas-phase", *Journal of the American Chemical Society*, 1985, vol. 107,no. 26, pp. 8036-8042.

Beyer, M., Achatz, U., Berg, C., Joos, S., Niedner-Schatteburg, G., & Bondybey, V. E. "Size dependence of blackbody radiation induced hydrogen formation in $Al^+(H_2O)_n$ hydrated aluminum cations and their reactivity with hydrogen chloride", *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, vol. 103, pp. 671-678.

Blair, L. K., Isolani, P. C., & Riveros, J. M. "Formation, reactivity and relative stability of clustered alcoxide ions by ion-cyclotron resonance spectroscopy", *Journal of the American Chemical Society*, 1973, vol. 95,no. 4, pp. 1057-1060.

Dunbar, R. C. "Kinetics of low-intensity infrared-laser photodissotiation – The thermal-model and application of the Tolman theorem", *Journal of Chemical Physics*, 1991, vol. 95,no. 4, pp. 2537-2548.

Dunbar, R. C. "Kinetics of thermal unimolecular dissociation by ambient infrared radiation", *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98,no. 35, pp. 8705-8712.

Dunbar, R. C. "Photodissociation of trapped ions", *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, vol. 200,no. 1-3, pp. 571-589.

Dunbar, R. C., McMahon, T. B., Tholmann, D., Tonner, D. S., Salahub, D. R., & Wei, D. Q. "Zero-pressure thermal-radiation-induced dissociation of gas-phase cluster ions: Comparison of theory and experiment for $(H_2O)_2Cl^-$ and $(H_2O)_3Cl^-$", *Journal of the American Chemical Society*, 1995, vol. 117,no. 51, pp. 12819-12825.

Faigle, J. F. G., Isolani, P. C., & Riveros, J. M. "Gas-phase reaction of F^- and OH^- with alkyl formates", *Journal of the American Chemical Society*, 1976, vol. 98,no. 8, pp. 2049-2052.

Forsythe, W. E. "Temperature, brightness and efficiency of selected sources of light," in *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, 1933, 5 edn, C. J. West & C. Hull, eds., MacGraw-Hill, New York, pp. 245-247.

Fox, B. S., Beyer, M. K., Achatz, U., Joos, S., Niedner-Schatteburg, G., & Bondybey, V. E. "Precipitation reactions in water clusters", *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, vol. 104,no. 6, pp. 1147-1151.

Freitas, M. A., Hendrickson, C. L., & Marshall, A. G. "Determination of relative ordering of activation energies for gas-phase ion unimolecular dissociation by infrared radiation for gaseous multiphoton energy transfer", *Journal of the American Chemical Society*, 2000, vol. 122,no. 32, pp. 7768-7775.

Gaumann, T., Zhu, Z. Q., Kida, M. C., & Riveros, J. M. "Kinetic and spectroscopic characterization of the isomers of the allyl bromide molecular ion", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1991, vol. 2,no. 5, pp. 372-378.

Giroldo, T. *Estrutura e Energética de Íons a Partir de Processos de Dissociação Induzidos por Radiação Infravermelha*, 2002, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Giroldo, T. & Riveros, J. M. "Keto-enol isomerization of gas-phase 2 '-methylacetophenone molecular ions probed by high-temperature near-blackbody-induced dissociation, ion-molecule reactions, and ab initio calculations", *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, vol. 106,no. 42, pp. 9930-9938.

Jockusch, R. A., Paech, K., & Williams, E. R. "Energetics from slow infrared multiphoton dissociation of biomolecules", *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, vol. 104,no. 14, pp. 3188-3196.

Lide, D. R. "Properties of Solids," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1997, 78 edn, CRC Press, pp. 1-205.

Lin, C. Y., Dunbar, R. C., Haynes, C. L., Armentrout, P. B., Tonner, D. S., & McMahon, T. B. "Dissociation thermochemistry of tetramethylsilane ion. Comparative determination by thermal dissociation and threshold collisional dissociation", *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100,no. 50, pp. 19659-19665.

Morgon, N. H., Giroldo, T., Linnert, H. V., & Riveros, J. M. "Isomerization of the molecular ion of allyl bromide", *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100,no. 46, pp. 18048-18056.

Paech, K., Jockusch, R. A., & Williams, E. R. "Slow infrared laser dissociation of molecules in the rapid energy exchange limit", *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, vol. 106,no. 42, pp. 9761-9766.

Peiris, D. M., Cheeseman, M. A., Ramanathan, R., & Eyler, J. R. "Infrared multiple-photon dissociation spectra of gaseous-ions", *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97,no. 30, pp. 7839-7843.

Riveros, J. M., Sena, M., Guedes, G. H., Xavier, L. A., & Slepetys, R. "Recent advances in the energetics and mechanisms of gas-phase ionic reactions", *Pure and Applied Chemistry*, 1998, vol. 70,no. 10, pp. 1969-1976.

Schnier, P. D., Price, W. D., Jockusch, R. A., & Williams, E. R. "Blackbody infrared radiative dissociation of bradykinin and its analogues: Energetics, dynamics, and evidence for salt-bridge structures in the gas phase", *Journal of the American Chemical Society*, 1996, vol. 118,no. 30, pp. 7178-7189.

Sena, M. *Dissociação Unimolecular Induzida por Radiação Térmica*, 2000, Tese de doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Sena, M. & Riveros, J. M. "The unimolecular dissociation of the molecular ion of acetophenone induced by thermal radiation", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1994, vol. 8, pp. 1031-1034.

Sena, M. & Riveros, J. M. "Thermal dissociation of acetophenone molecular ions activated by infrared radiation", *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, vol. 101,no. 24, pp. 4384-4391.

Sena, M. & Riveros, J. M. "Ring-hydrogen participation in the keto-enol isomerization of the acetophenone radical cation", *Chemistry-A European Journal*, 2000, vol. 6,no. 5, pp. 785-793.

Sena, M. & Riveros, J. M. "Dissociation of p-cymene molecular ions induced by thermal radiation", *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, vol. 227,no. 1, pp. 135-145.

Silva, M. L. P. & Riveros, J. M. "Gas-phase nucleophilic reactions in tetralkoxysilanes", *Journal of Mass Spectrometry*, 1995, vol. 30, pp. 733-740.

Uechi, G. T. & Dunbar, R. C. "The kinetics of infrared-laser photodissociation of normal-butylbenzene ions at low-pressure", *Journal of Chemical Physics*, 1992, vol. 96,no. 12, pp. 8897-8905.

Uechi, G. T. & Dunbar, R. C. "Thermometric study of CO_2-laser heating and radiative cooling of n-butylbenzene ions", *Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 98,no. 10, pp. 7888-7897.

Wong, R. L., Robinson, E. W., & Williams, E. R. "Activation of protonated peptides and molecular ions of small molecules using heated filaments in fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry", *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, vol. 234,no. 1-3, pp. 1-9.

Xavier, L. A. & Riveros, J. M. "Gas-phase ion chemistry of $Ge(OCH_3)_4$", *International Journal of Mass Spectrometry*, 1998, vol. 180, pp. 223-230.

CAPÍTULO 4

MECANISMO DE REAÇÕES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICAS EM FASE GASOSA

4.1 INTRODUÇÃO

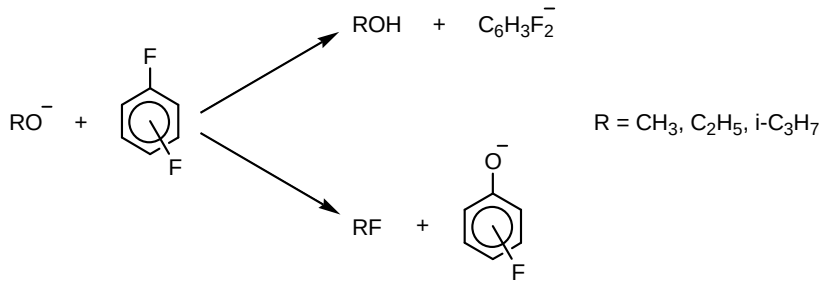
Reações de ataque nucleofílico são de grande importância em química orgânica. Um exemplo dessas reações é a substituição nucleofílica em compostos alifáticos pelo mecanismo S_N2. Essa reação, muito conhecida em fase condensada, foi amplamente estudada em fase gasosa e existe uma vasta literatura publicada sobre o assunto (Lardahl & Uggerud 2002). As constantes de velocidade e as eficiências da reação foram determinadas experimentalmente para diferentes sistemas, em fase gasosa, e analises comparativas foram realizadas em função da variação de entalpia da reação (DePuy et al. 1990; O'Hair et al. 1994). Cálculos teóricos de diagramas de energias para reações de haletos com halometanos indicam que a superfície de energia potencial para reações S_N2 se caracteriza pela presença de dois poços potenciais, correspondentes a intermediários, separados por uma barreira central negativa, e com essa barreira diminuindo com o aumento da exotermicidade da reação (Glukhovtsev et al.1996). Cálculos de trajetória da reação de cloreto com clorometano também foram publicados (Mann & Hase 1998) e descrevem a dinâmica da reação.

Para compostos aromáticos, reações de substituição nucleofílica aromática, conhecidas como S_NAr, são importantes como alternativa na modificação da estrutura e da função de compostos orgânicos aromáticos. Mais de um mecanismo é conhecido para essa substituição (Carey & Sundberg 1990), sendo o mais comum deles aquele que envolve uma etapa de adição do nucleófilo no anel seguido pela eliminação de um grupo de saída (Bunnett & Zahler 1951; Miller 1968). Neste caso, o ponto inicial de ataque é um orbital π^* vazio, gerando um intermediário σ fortemente estabilizado por grupos que atraem elétrons localizados na posição *orto* e *para* do anel. Por esse motivo a reação de substituição nucleofílica aromática é usualmente observada apenas em compostos ativados

por grupos aceptores de elétrons, com o grupo nitro se destacando entre eles em eficiência e em utilização (Terrier 1991). O intermediário σ apresenta boa estabilidade e pode ser isolado em fase condensada, apresentando coloração intensa no caso de possuir substituintes nitro. Esse tipo de composto, conhecido por complexo de Meisenheimer, apresenta uma grande importância nos casos de ataque nucleofílico aromático e já foi amplamente estudado (Artamkina, Egorov, & Beletskaya 1982; Terrier 1982). Outro mecanismo bem conhecido mas menos usual para o deslocamento nucleofílico aromático envolve etapas de eliminação-adição, tendo como intermediário uma molécula de benzino (Carey & Sundberg 1990). Neste caso, uma base muito forte, como NH_2^-, abstrai um próton do anel que se rearranja liberando o grupo de saída e gerando benzino. Numa etapa seguinte, o nucleófilo ataca a molécula de benzino, uma molécula pouco estável, e assim conclui a substituição. A formação de benzino pode ocorrer por outras vias além da abstração de próton por uma base muito forte. Um outro mecanismo, conhecido como $S_{RN}1$, é de natureza radicalar e a substituição ocorre numa cadeia de reações (Saveant 1994) na qual há primeiramente uma transferência de elétron do nucleófilo para o haleto de arila, gerando o ânion radical aromático que por sua vez reage em cadeia e propaga a substituição (Bunnett 1993).

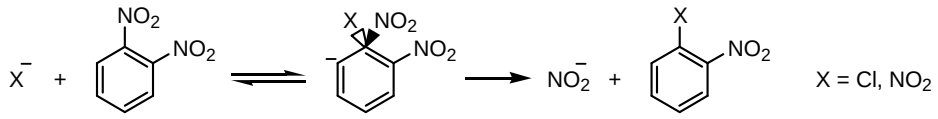
Ao contrário do que acontece para compostos alifáticos, reações de substituição nucleofílica aromática em fase gasosa são pouco conhecidas. Um fator complicador para a observação dessas reações está relacionado com a acidez de compostos aromáticos em fase gasosa. De fato, a acidez em vácuo de mono-halobenzenos se compara com a do metanol (Andrade & Riveros 1996; Meotner & Kafafi 1988), tornando a abstração de próton a reação principal para os nucleófilos mais comuns em fase gasosa (Wenthold & Squires 1994; Matimba, et al. 1993). O primeiro estudo de uma reação do tipo S_NAr em fase gasosa trata da reação de alcóxidos com diversos fluorbenzenos e hexafluorbenzeno (Briscese & Riveros 1975). Reações com hidróxido geraram apenas o produto de abstração de próton. O mesmo resultado foi observado nas reações de alcóxidos com derivados de benzeno contendo de 2 a 5 átomos de flúor no anel. Com difluorbenzenos, a reação de transferência de próton compete com a reação que gera fluorfenóxido de acordo com o esquema 1.

Esquema 1



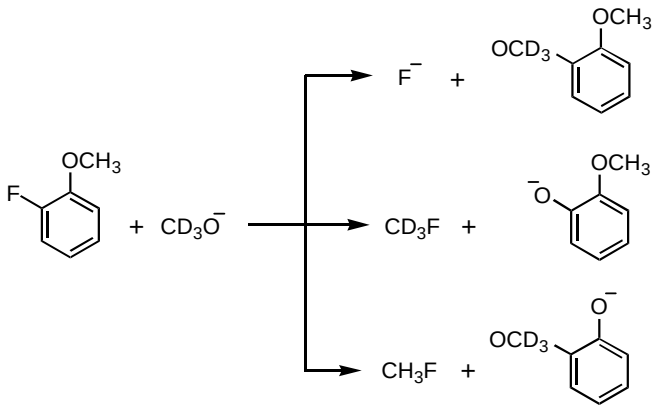
A reação de substituição também foi observada em dinitrobenzeno e atribuída a mediação por complexos de Meisenheimer como no esquema 2 (Bowie & Stapleton 1977):

Esquema 2



Artigos posteriores descreveram reações tipo S_NAr em fase gasosa de diversos reagentes nucleofílicos com derivados de fluorbenzenos (Ingemann et al. 1982; Ingemann & Nibbering 1983; Ingemann & Nibbering 1984). Nesses estudos a competição da reação de substituição com outras (eliminação, substituição numa cadeia lateral ao anel benzênico e abstração de próton) foi observada como no esquema 3. Foi proposto um mecanismo em que complexos íon-molécula fracamente ligados podem sofrer rearranjos e assim permitir reações secundárias.

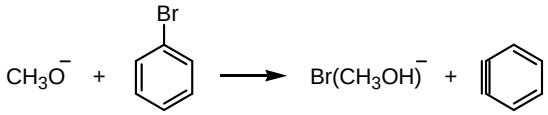
Esquema 3



O deslocamento direto de cloreto por fluoreto em clorobenzeno foi estudada em função da energia cinética do íon reagente (VanOrden, Pope, & Buckner 1991), e o mecanismo da reação foi comparado com o mecanismo S_N2 em clorometano. Por sua vez, o estudo das reações de OH^- e MeO^- com bromobenzeno e iodobenzeno, em fase gasosa,

demonstrou a importância de mecanismos de eliminação de benzino em fase gasosa com a formação concomitante do haleto solvatado (Riveros, Ingemann, & Nibbering 1991; Linnert & Riveros 1994) (ver esquema 4). Nesse estudo também foi apresentada a formação de brometo por uma possível reação de substituição aromática.

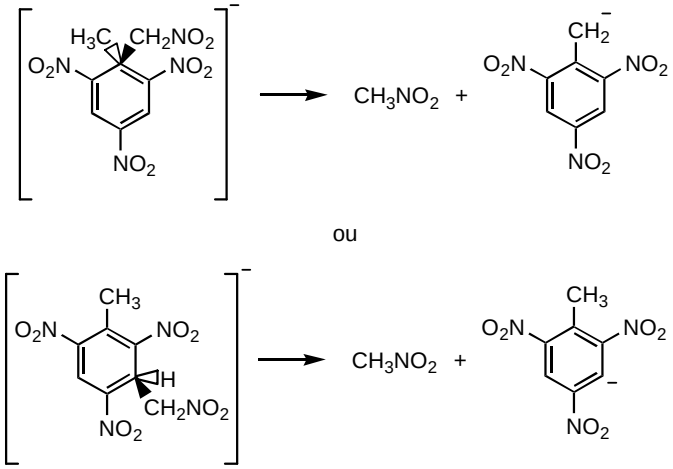
Esquema 4



Mais recentemente um novo relato de uma reação tipo S_NAr foi apresentada (Lopes et al. 2003). Neste caso, as reações são promovidas por nucleófilos neutros (água e álcoois) com cátions de derivados de aminas aromáticas heterocíclicas.

Complexos σ foram observados em fase gasosa em estudos de dinitrobenzenos e trinitrobenzeno com ânions de alta basicidade, onde a abstração de próton antecede a formação do complexo (Danikiewicz et al. 2004a; Danikiewicz et al. 2004b). Nesses casos foi comprovado que a afinidade protônica do ânion utilizado é importante na estabilidade do complexo formado. Os complexos de Meisenheimer também foram observados em reações com derivados trinitrotolueno e dinitrobenzeno (Chen et al. 2004) e o interessante nesse estudo é que os complexos formados fragmentam por caminho diferente da substituição nucleofílica, como no esquema 5.

Esquema 5



A substituição nucleofílica aromática já foi estudada teoricamente (Simkin et al. 1993; Zheng & Ornstein 1997). Estudos em reações simétricas termoneutras de C_6H_5X

com X^- (X = F, Cl, Br e I) abordaram a questão fundamental da possível estabilidade dos complexos σ intermediários em reações de substituição aromática na ausência de grupos ativadores no anel (Glukhovtsev et al. 1997). Estes cálculos levaram a conclusão que o complexo de Meisenheimer é um estado de transição para X = Cl, Br e I, mas é um intermediário estável quando X = F. Os resultados também demonstraram que, quando X = Cl, a presença de um grupo nitro no anel aromático em posição *para* ao centro de reação diminui a barreira de energia para a reação de substituição e a presença de 2 e 3 grupos nitro em posições *orto* e *para* tornam o complexo σ um intermediário estável.

Apesar dos resultados obtidos por diversos pesquisadores, a reação de substituição nucleofílica aromática em fase gasosa ainda não está tão bem explorada quanto às reações de S_N2. De fato, restam muitas dúvidas sobre a facilidade com a qual estas reações podem se processar em fase gasosa, sobre os mecanismos e a energética destas reações, e sobre o papel e estabilidade de complexos de Meisenheimer em sistemas aromáticos sem grupos ativadores. Neste capítulo serão apresentados resultados experimentais que demonstram que reações simples de substituição nucleofílica aromática podem proceder com constantes de velocidade comparáveis com reações S_N2 em fase gasosa. Para vários casos, cálculos teóricos foram realizados para desenhar a superfície de energia potencial das reações. O conjunto de resultados experimentais e teóricos representa o primeiro estudo abrangente destas reações e amplia o nosso conhecimento da reatividade química na ausência do solvente.

4.2 MÉTODO EXPERIMENTAL

As reações de íons em fase gasosa descritas neste capítulo foram estudadas pr espectrometria de massas por transformada de Fourier (FTMS ou FT-ICR). Esta técnica é muito versátil e várias aplicações já foram detalhadas anteriormente em publicações deste grupo (Isolani et al. 1992; Morgon et al. 1996; Silva & Riveros 1995; Xavier & Riveros 1998) e no capítulo 2 dessa tese. Um aspecto importante da técnica de FT-ICR é a sua capacidade de acompanhar processos iônicos em função do tempo no intervalo de dezenas de milisegundos até dezenas de segundos.

Alguns arranjos experimentais mais complexos foram utilizados para uma melhor investigação dos processos nucleofílicos. Por exemplo, em algumas experiências tornou-se importante introduzir um dos reagentes a tempos determinados dentro da seqüência temporal característica de uma experiência de ressonância ciclotrônica por transformada de

Fourier. Nestes casos, o reagente foi inserido na cela de reação, de modo pulsado e intermitente, através de uma válvula injetora que trabalha de maneira pulsada. Esta válvula foi acionada com um pulso de abertura de curta duração (tipicamente 5ms). O gás reagente é armazenado numa pré - câmara com pressão variável (~1 Torr), em valor muito maior que a pressão no interior da cela de reação (~10^{-8} Torr). Ao contrário das entradas normais, onde os reagentes são inseridos continuamente, essa entrada possui a vantagem de inserir o reagente em um determinado momento da reação, e evita a ionização do mesmo no caso da válvula ser acionada após o feixe de elétrons utilizado para a ionização da amostra ter sido interrompido. Um ciclo típico de experiência em que se utiliza essa válvula pulsada pode ser visto na figura 4.1. Nessa seqüência experimental, cujo tempo total é da ordem de dezenas de segundos, utiliza-se um tempo "morto" entre o início de cada ciclo de aquisição e acumulação do espectro, para permitir que o gás introduzido de maneira pulsada seja removido da cela pelo sistema de bombeio. Assim, o pulso de neutralização, ou de destruição dos íons, é acionado em torno de 10s após a abertura da válvula. Este tempo morto significa que o tempo entre aquisições sucessivas de espectros aumenta significativamente.

Desenvolveu-se também pela primeira vez nestes laboratórios a técnica de dissociação induzida por colisão por irradiação fora de ressonância do íon investigado, técnica esta denominada de SORI (Gauthier et al. 1991). É sabido, que em anos anteriores, a técnica convencional de dissociação induzida por ativação colisional (CID) nunca foi bem sucedida nestes laboratórios já que a aceleração dos íons por meio de um pulso de radiofreqüência em ressonância com a freqüência ciclotrônica do íon investigado resultava na ejeção do íon da cela. Desta vez, a técnica de SORI foi introduzida usando o seguinte procedimento experimental: os íons foram acelerados por um pulso de freqüência 1 kHz acima (ou abaixo) da freqüência ciclotrônica do íon investigado (o que equivale à ejeção de íons de 1 unidade de massa inferior ou superior), sendo suficiente para promover a dissociação de uma fração dos íons. O pulso de excitação do íon apresenta tipicamente um tempo de duração de 500 ms com atenuação de 30%, mas esses valores podem ser ajustados de acordo com a dificuldade na observação da dissociação do íon. A figura 4.2 demonstra o ciclo de eventos na cela de reação nessa experiência.

A pressão da cela de reação é obtida através de válvulas de ionização de ultra-alto vácuo (marca Varian, modelo UHV-24) localizada entre a cela e a bomba de alto vácuo. Estas medidas podem acarretar diferenças significativas com a pressão real na cela do espectrômetro devido ao fato da válvula de ionização ser sensível a natureza química do

gás, e devido à localização da válvula, relativamente longe da cela e próxima a bomba turbomolecular. Em experiências com o ânion fluoreto foi necessária uma medida precisa do valor da pressão dos reagentes neutros utilizados e uma calibração do medidor de válvula de ionização foi efetuada com a ajuda de um medidor de pressão absoluta (MKS baratrom, modelo 128AA). Esse tipo de calibração fornece bons resultados, mas é bem custosa devido ao fato de que é necessário a quebra do alto vácuo da cela de reação para montar o medidor baratrom e as condições de pressão requeridas para o uso do espectrômetro só são atingidas após cerca de 3 dias que o sistema de alto vácuo é acionado. Um outro problema decorre de que o baratrom só é sensível para pressões bem maiores que o medido usualmente pela válvula de ionização (pressões da ordem de 10^{-4}Torr contra 10^{-8}Torr), próximas ao limite superior dessa válvula, o que pode provocar a queima do seu filamento. De fato esse filamento chegou a queimar por duas vezes após calibrações com nitrobenzeno tendo sido necessário o uso de cloreto de metila como referência. Diferentes valores de pressão, na ordem de 10^{-4}Torr, foram medidos simultaneamente com o medidor de pressão absoluta e a válvula de ionização e uma relação linear entre os dois valores de pressão foi obtida utilizando cloreto de metila e o nitrobenzeno (figura 4.3). Outro fator de calibração necessário resulta do fato de que o campo magnético utilizado no equipamento influencia nas medidas de pressão efetuadas pelo medidor de ionização durante os experimentos. Medidas foram realizadas em diferentes valores de pressão ligando e desligando o campo e também uma relação linear é obtida. A relação final encontrada para pressões de nitrobenzeno é:

$$P_{real} = 1{,}538 P_{\exp}$$

Para os outros reagentes utilizados essa relação acima foi corrigida utilizando os valores de polarizabilidade de nitrobenzeno e esses reagentes. Dessa forma, foi obtido valores de correção evitando todas as complicações experimentais de obter as retas de calibração para outros reagentes. Os resultados encontrados foram:

Clorobenzeno - $P_{real} = 1{,}80 P_{\exp}$

Bromobenzeno - $P_{real} = 2{,}06 P_{\exp}$

Todos os compostos utilizados foram obtidos comercialmente (Aldrich) com pureza superior a 98%. Durante os experimentos as pressões foram mantidas na ordem de 10^{-8} Torr. Íons F^- foram gerados por captura eletrônica dissociativa de NF_3 a energias eletrônicas em torno de 3 eV e tensão em torno de –1,80 V. Íons OH^- foram produzidos por impacto eletrônico de água em 7 eV, com pressão da ordem de 6,0 x 10^{-8} Torr e tensão de

aprisionamento de –1,90 V. Os outros íons negativos (CH_3O^-, $C_2H_5O^-$ e i-$C_3H_7O^-$) foram obtidos através da reação muito rápida de abstração de próton de OH^- com os respectivos álcoois (metanol, etanol e iso-propanol).

Os cálculos teóricos apresentados foram realizados com o pacote de programas contidos no GAUSSIAN 98 (Frisch et al. 1998), no nível B3LYP / 6-311++G(d,p). Para cada espécie foi realizada uma otimização de estrutura e um cálculo de freqüência para estabelecer se a estrutura encontrada corresponde a uma espécie estável ou a um estado de transição e também para obter os valores de correção de energia para o ponto zero vibracional e para entalpia a 298 K. Na utilização dessas correções para os cálculos de variação de energia e de variação de entalpia, as freqüências vibracionais não foram escalonadas por nenhum fator empírico. No caso de estados de transição, realizou-se cálculos do tipo IRC para determinar as espécies estáveis conectadas pelo estado de transição. Esse procedimento consiste na investigação do caminho da reação a partir do estado de transição onde o caminho é explorado por otimizações ponto a ponto. A partir das estruturas finais geradas pelo IRC, as mesmas foram novamente otimizadas para confirmar as estruturas das espécies estáveis relacionadas com o estado de transição.

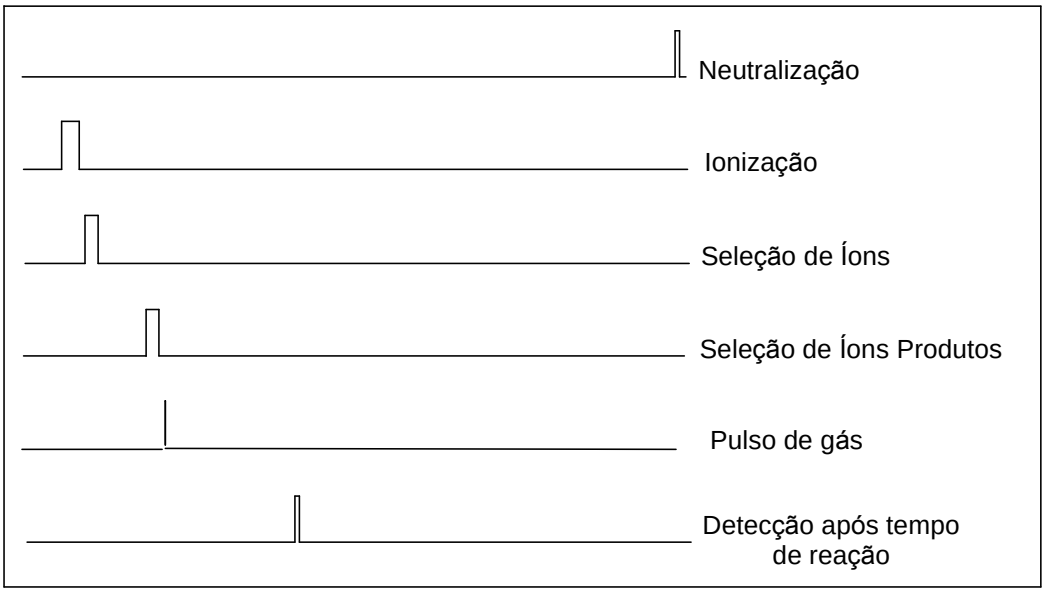


Figura 4.1: Ciclo de eventos na cela de reação para experiências com introdução de gás por válvula pulsada.

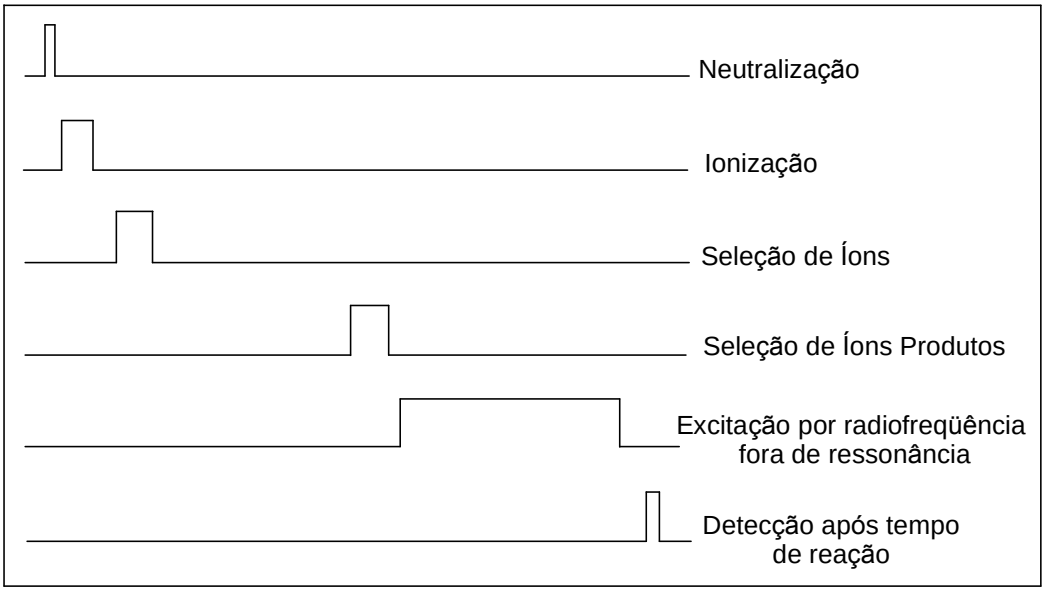


Figura 4.2: Ciclo de eventos na cela de reação para experiências de dissociação de íons induzida por colisão por irradiação fora de ressonância (SORI).

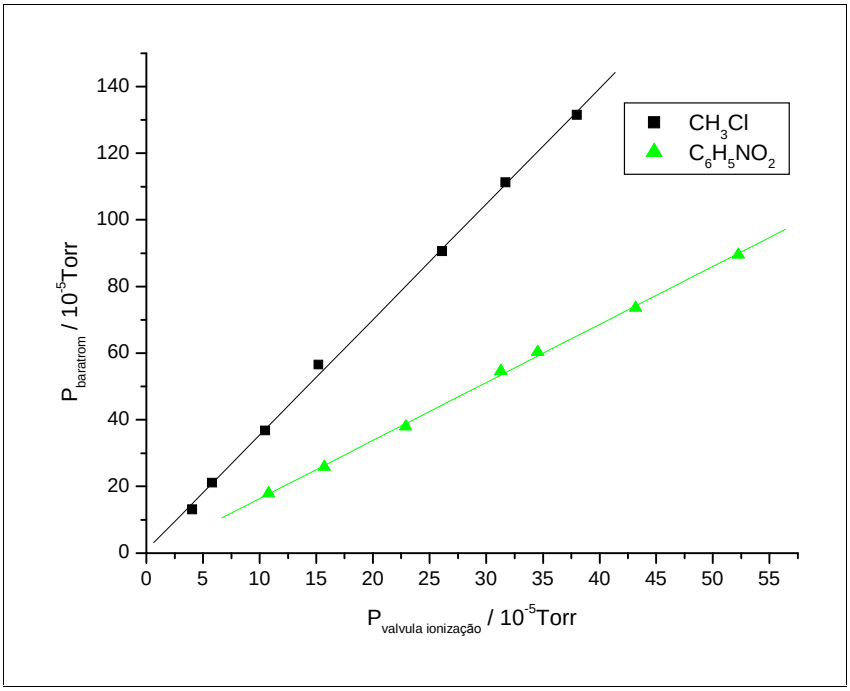


Figura 4.3: Dados obtidos para a calibração do medidor de pressão por válvula de ionização. Resultados para o nitrobenzeno e cloreto de metila.

4.3 REAÇÃO DE F^- COM NITROBENZENO

A primeira reação de substituição nucleofílica aromática observada no laboratório foi o deslocamento do grupo nitrito do nitrobenzeno sob ataque do íon fluoreto como nucleófilo (reação 4.1) (Giroldo, Xavier, & Riveros 2003). Dois aspectos principais motivaram o estudo inicial deste sistema: i) a possibilidade de obter um complexo íon-molécula precursor da reação de substituição nucleofílica aromática, o complexo de Meisenheimer, e posterior estudo da reação a partir do complexo; (ii) o interesse de gerar o ânion $C_6H_4NO_2^-$ (m/z 122) por abstração de próton e estudar sua possível dissociação por perda de NO_2^- e formação de benzino. Surpreendentemente, o único produto observado foi o da reação 4.1. A figura 4.4 apresenta a distribuição das intensidades relativas do produto e do reagente em função do tempo.

(4.1)

A reação é rápida e facilmente observada e que ocorre sem a interferência de uma reação paralela, e sem auxílio de um grupo ativador no anel. Um aspecto particularmente interessante da observação da reação 4.1 está relacionado com os valores tabelados na literatura para a acidez em fase gasosa do nitrobenzeno ($\Delta H_{ácido}$ = 354,2 kcal mol^{-1}) e do HF ($\Delta H_{ácido}$ = 371,3 kcal mol^{-1}) (Linstrom & Mallard 2003). De acordo com estes valores seria esperado a ocorrência fácil de abstração de um próton do nitrobenzeno pelo fluoreto, gerando um ânion de m/z 122, não observado em nenhum espectro. A ausência dessa reação é um indício de que os valores de acidez conhecidos para o nitrobenzeno ou HF não são corretos.

Outros dados experimentais importantes foram considerados para a reação de substituição observada. A variação de entalpia da reação 4.1 foi calculada a partir dos calores de formação em fase gasosa dos reagentes e dos produtos (Linstrom & Mallard 2003) e os resultados indicam uma exotermicidade de 29,3 kcal mol^{-1}, como apresentado na tabela 4.1. Outro caminho para a formação de nitrito envolveria a liberação de HF e benzino (C_6H_4). Entretanto, esse mecanismo pode ser descartado porque o cálculo da variação de entalpia pelos valores de calores de formação em fase gasosa indica que esse processo é endotérmico em 38 kcal mol^{-1}.

Tabela 4.1: Valores de calor de formação utilizados para o cálculo de variação de entalpia da reação 4.1.

Composto	$\Delta_f H_{(g)}$ / kcal mol^{-1}
F^-	-59,58
Nitrobenzeno	16,38
NO_2^-	-44,8
Fluorbenzeno	-27,7
Reação (4.1)	-29,3

O decaimento da intensidade relativa de fluoreto em função do tempo foi acompanhado em três valores de pressão de nitrobenzeno e o resultado pode ser visto na figura 4.5. Os pontos experimentais foram ajustados para uma curva exponencial e obteve-se assim a constante de velocidade de pseudo-1ªordem para a reação. Em todos os casos, as reações estudadas são de pseudo 1ª ordem pela pequena concentração dos íons, comparada com a concentração do reagente neutro. O tratamento cinético das curvas de decaimento foi realizado com o programa computacional ORIGIN 6.0, utilizando a equação:

$$y = P_1 e^{-xP_2} + P_3$$

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem pode ser obtida diretamente pelo valor de P_2, em s^{-1}. Com esses dados, e com os valores calibrados para a pressão de nitrobenzeno, foi possível obter a constante de velocidade da reação bimolecular. Os dados utilizados estão na tabela 4.2 e as expressões utilizadas estão abaixo, adotando um valor de temperatura dentro da cela de reação estimado em 333K. A constante experimental calculada é de (30,5 ± 0,7)x10^{-10}cm^{3}s^{-1}molécula^{-1} (considerando a média dos dois últimos valores).

$$\frac{dI_{F^-}}{dt} = -k' I_{F^-}$$

$$k' = k[C_6H_5NO_2]$$

$$[C_6H_5NO_2] = \frac{P_{C_6H_5NO_2}}{RT}$$

Tabela 4.2: Resultados obtidos para o cálculo da constante de velocidade da reação 4.1.

$P_{experimental}$ / 10^{-8} Torr	P_{real} / 10^{-8} Torr	k' / s^{-1}	k / 10^{-10} cm^{3}s^{-1}molécula^{-1}
2,03	3,12	2,29 ± 0,07	25 ± 1
2,95	4,54	3,91 ± 0,23	30 ± 2
4,15	6,38	5,66 ± 0,24	31 ± 1

Apesar das medidas experimentais a pressões diferentes fornecerem valores reprodutíveis para a constante de velocidade da reação 4.1, a exatidão dos valores obtidos é difícil de ser avaliado. O problema mais sério está associado com as medidas de pressão absoluta do reagente neutro. Uma estimativa realista, e mesmo considerando o procedimento utilizado para a calibração das leituras da válvula de ionização, sugere um erro de até 25% no valor verdadeiro da pressão. Outras duas fontes potenciais de erro podem contribuir para o desvio entre a constante de velocidade determinada e a constante de velocidade real da reação: a) discriminação de massa na perda de íons para as paredes da cela, e b) uso da intensidade dos picos no espectro de massa, ao invés da magnitude do sinal, como representativo do número de íons. O conjunto destes fatores pode resultar em erros de até 30% no valor das constantes de velocidade obtidas por FT-ICR. Outro aspecto que deve ser considerado na avaliação das constantes de velocidade determinadas por FT-ICR se refere a termalização dos íons reagentes e a obtenção de uma distribuição de Boltzmann compatível com a temperatura da cela. No caso atual, o próprio NF_3 atua como um gás tampão para termalizar os íons F^- produzidos com excesso de energia translacional no processo de captura eletrônica dissociativa.

Uma maneira de entender o significado da constante de velocidade da reação é comparar o valor experimental obtido com o valor teórico estimado pela teoria de colisões ADO *(Average Dipole Orientation)* (Su & Bowers 1979). Nesta teoria o valor da constante de colisão é estimado levando em conta a interação entre um íon reagente e uma molécula neutra polarizável e o efeito médio da orientação do momento dipolar da molécula neutra. A partir dos valores tabelados para a polarizabilidade (α) (Miller & Savchik 1979) e para o momento dipolar (μ_D) de nitrobenzeno(Lide 2005), calculou-se a constante colisional pela expressão abaixo, onde μ é a massa reduzida do sistema. A eficiência da reação (fração de colisões reativas) é determinada pela relação entre a constante experimental e a teórica, e o valor encontrado é de 0,69 (69% das colisões entre íon e molécula resultam nos produtos da reação). Este é um valor surpreendentemente elevado para uma reação complexa como um deslocamento aromático.

$$k_{ADO} = 2\pi q\left(\frac{\alpha}{\mu}\right)^{1/2} + 2qc\mu_D\left(\frac{2\pi}{\mu k_B T}\right)^{1/2}$$

$$k_{ADO} = 44\text{x}10^{-10}\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{molécula}^{-1}$$

$$\frac{k_{\exp}}{k_{ADO}} = 0{,}69$$

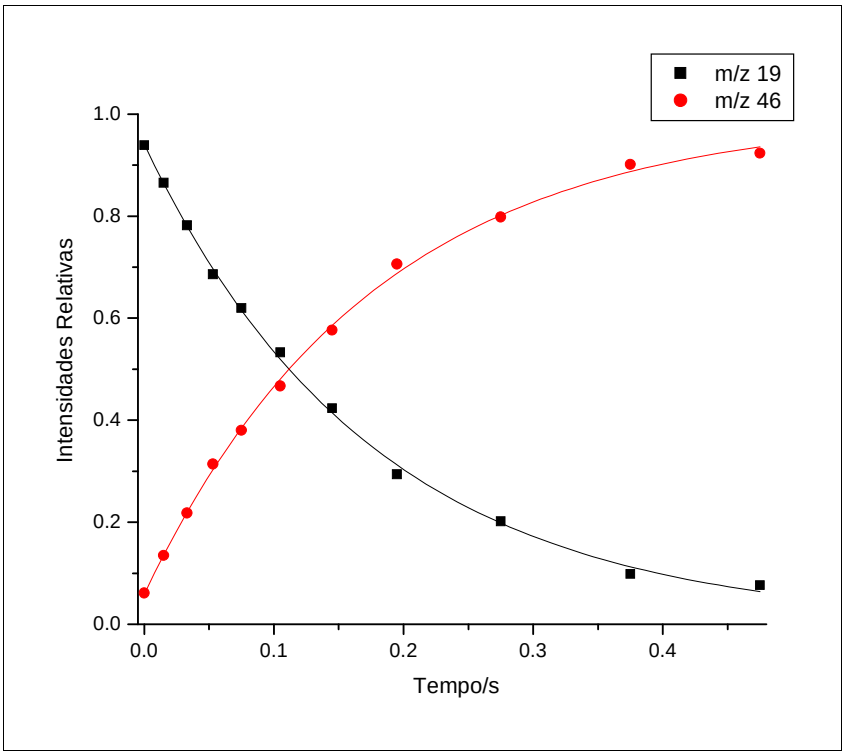


Figura 4.4: Cinética da reação de F^- e nitrobenzeno; $p_T = 5{,}8x10^{-8}$ Torr.

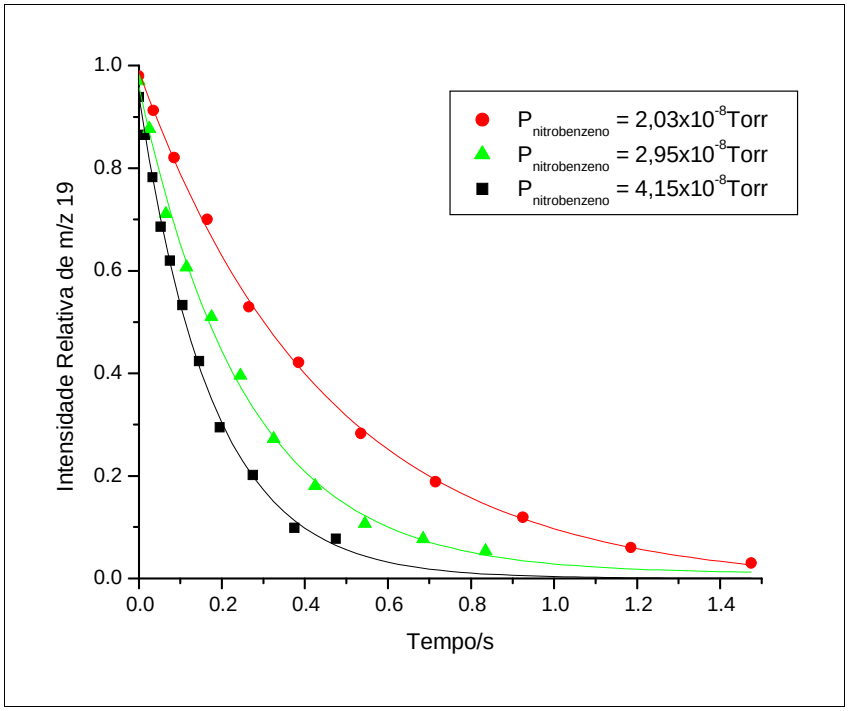
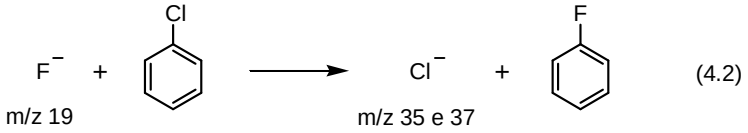


Figura 4.5: Decaimento de fluoreto em três pressões diferentes de nitrobenzeno.

4.4 REAÇÃO DE F^- COM HALOBENZENOS

A substituição nucleofílica aromática também ocorre quando íons fluoreto atacam clorobenzeno, sendo observada a formação de íons cloreto de acordo com a reação 4.2. O complexo íon molécula não é observado, nem o produto de abstração de próton, resultado compatível com o esperado pelos valores tabelados de acidez em fase gasosa ($\Delta H_{ácido}$ = 390,2 kcal mol^{-1} para clorobenzeno, e 371,3 kcal mol^{-1} para HF) (Linstrom & Mallard 2003). A reação de substituição é a única observada e é mais lenta que aquela da reação com nitrobenzeno.



(4.2)

Outra reação de substituição nucleofílica aromática observada com facilidade no espectrômetro de massa é a reação entre fluoreto e bromobenzeno (reação 4.3). Como nos outros casos a reação é única e completa, mas é perceptivelmente mais lenta que a reação com nitrobenzeno.

(4.3)

A partir dos dados de calores de formação em fase gasosa, tabelados para os compostos envolvidos, é possível calcular o valor de variação de entalpia para as reações 4.2 e 4.3. Os valores utilizados estão na tabela 4.3 e indicam que as duas reações acima são acentuadamente exotérmicas. Também nestes casos a variação de entalpia para a liberação de benzino é altamente endotérmica.

Tabela 4.3: Valores de calor de formação utilizados para o cálculo de variação de entalpia das reações 4.2 e 4.3.

Composto	$\Delta_f H_{(g)}$ / kcal mol^{-1}
F^-	-59,58
Clorobenzeno	13,01
Cl^-	-54,36
Fluorbenzeno	-27,7
Br^-	-50,9
Bromobenzeno	28,7
Reação 4.2	-35,5
Reação 4.3	-47,7

A figura 4.6 apresenta o decaimento de fluoreto pela reação 4.2 em dois valores diferentes de pressão de clorobenzeno e a figura 4.7 o mesmo decaimento pela reação 4.3 em pressões diferentes de bromobenzeno. Para a confecção desses gráficos, as intensidades dos íons produtos representam a soma das contribuições dos isotopomeros contendo ^{35}Cl e ^{37}Cl no caso de cloreto, e ^{79}Br e ^{81}Br no caso de brometo. No início da curva cinética o decaimento de fluoreto não obedece muito bem um decaimento exponencial. Este tempo inicial pode estar associado com o tempo de termalização dos íons reagentes, já que para este tipo de reação exotérmica, a constante de velocidade tende a diminuir com o aumento da energia cinética do reagente. A partir de ajustes exponenciais nas curvas de decaimento das intensidades relativas dos íons fluoreto, é possível obter constantes de velocidade de pseudo-1ªordem e com elas, e com os valores corrigidos de pressão, obter a constante de velocidade bimolecular dessas reações pelas expressões abaixo.

$$\frac{dI_{F^-}}{dt} = -k' I_{F^-}$$

$$k' = k[C_6H_5X]$$

$$[C_6H_5X] = \frac{P_{C_6H_5X}}{RT}$$

Os dados para a reação com clorobenzeno estão reunidos na tabela 4.4, que apresenta um valor para a constante de velocidade experimental, a partir da média dos dois valores obtidos, de (1,06 ± 0,01) x10^{-10} cm^3s^{-1}molécula^{-1}. A tabela 4.5 apresenta esses resultados para a reação com bromobenzeno, que resulta numa constante de velocidade de (3,5 ± 0,4)x10^{-10} cm^3s^{-1}molécula^{-1}.

Tabela 4.4: Resultados obtidos para o cálculo da constante de velocidade da reação 4.2.

$P_{experimental}$ / 10^{-7} Torr	P_{real} / 10^{-7} Torr	k' / s^{-1}	k / 10^{-10} $cm^3s^{-1}molécula^{-1}$
0,7	1,3	0,39 ± 0,03	1,07 ± 0,09
1,2	2,2	0,65 ± 0,02	1,05 ± 0,03

Tabela 4.5: Resultados obtidos para o cálculo da constante de velocidade da reação 4.3.

$P_{experimental}$ / 10^{-8} Torr	P_{real} / 10^{-8} Torr	k' / s^{-1}	k / 10^{-10} $cm^3s^{-1}molécula^{-1}$
3,7	7,6	0,71 ± 0,03	3,22 ± 0,15
6,1	13	1,36 ± 0,22	3,8 ± 0,6

Os valores das constantes de velocidade foram comparados com o valor teórico previsto pela teoria ADO, utilizando os valores de polarizabilidade e de momento de dipolo para clorobenzeno e bromobenzeno na expressão abaixo. Os valores de k_{ADO} calculados e comparados com os valores de k_{exp} para as duas reações estão apresentados na tabela 4.6. As eficiências das reações com halobenzenos são de 3,5% para clorobenzeno e 12% para bromobenzeno, valores bem inferiores ao encontrado anteriormente com o nitrobenzeno (69%).

$$k_{ADO} = 2\pi q\left(\frac{\alpha}{\mu}\right)^{1/2} + 2qc\mu_D\left(\frac{2\pi}{\mu k_B T}\right)^{1/2}$$

Tabela 4.6: Resultados obtidos para o cálculo da eficiência das reações 4.2 e 4.3.

Reação	k_{exp} / 10^{-10} $cm^3s^{-1}molécula^{-1}$	k_{ADO} / 10^{-10} $cm^3s^{-1}molécula^{-1}$	k_{exp} / k_{ADO}
4.2	1,06 ± 0,01	31	0,035
4.3	3,5 ± 0,4	28	0,12

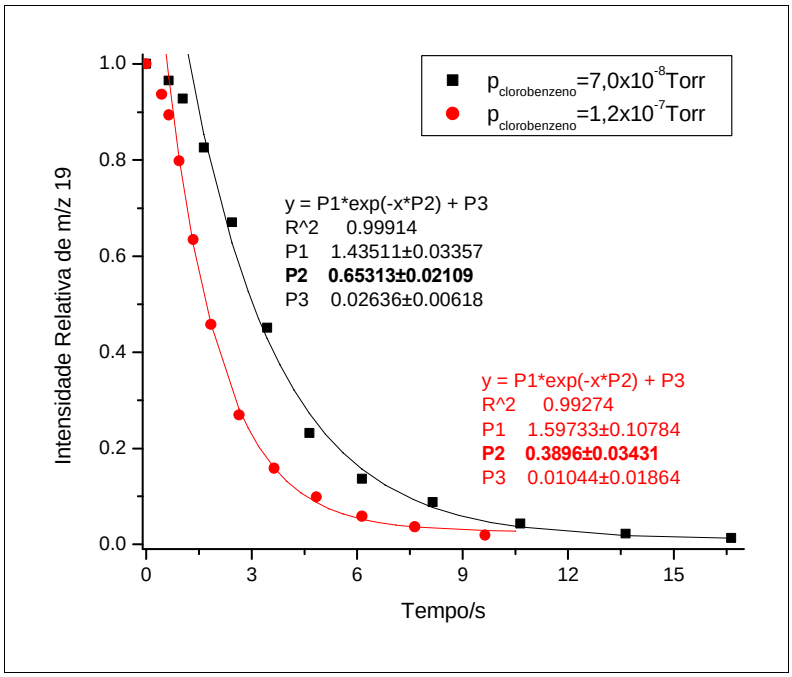


Figura 4.6: Decaimento de fluoreto em duas pressões diferentes de clorobenzeno.

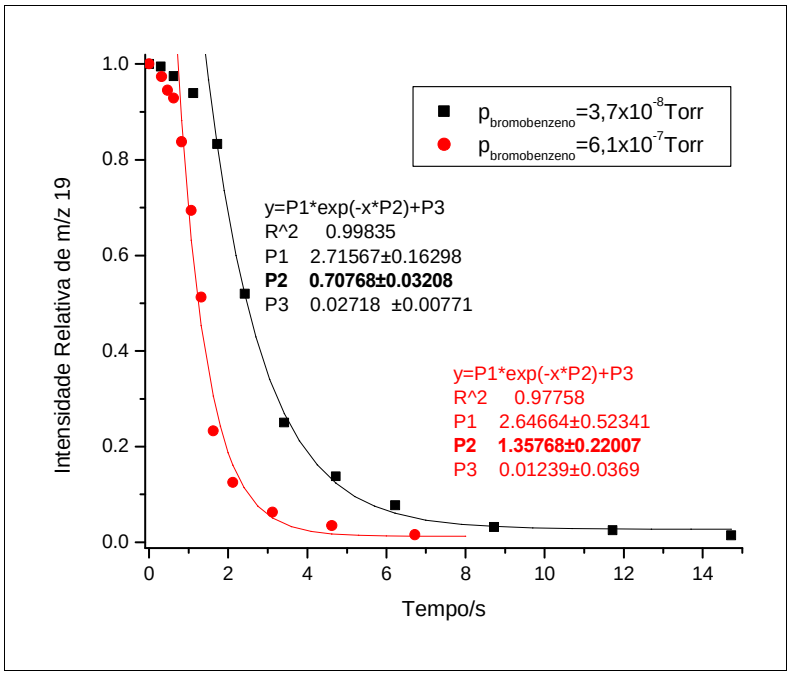
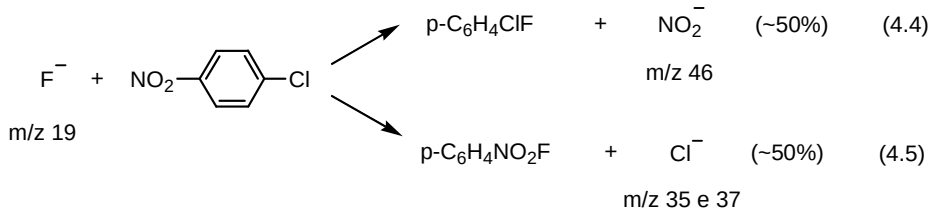


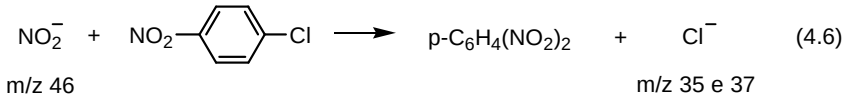
Figura 4.7: Decaimento de fluoreto em duas pressões diferentes de bromobenzeno.

4.5 REAÇÕES DE F^- COM CLORONITROBENZENO: EFEITO DE GRUPOS SUBSTITUNTES NA REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO

Uma maneira simples de observar o efeito de grupos substituintes na substituição nucleofílica aromática é estudar reações que ocorrem entre o nucleófilo e o composto aromático substituído em mais de uma posição do anel. No caso das reações estudadas em fase gasosa, foi possível uma análise desse tipo utilizando dois isômeros de cloronitrobenzeno na reação com fluoreto, já que são conhecidas as reações de fluoreto com clorobenzeno e com nitrobenzeno, sendo a reação com nitrobenzeno a mais eficiente. A reação com p-cloronitrobenzeno é rápida e os produtos são nitrito e cloreto aproximadamente na mesma proporção (reações 4.4 e 4.5), como pode ser observado na figura 4.8.



Pela cinética da figura 4.8 percebe-se que a quantidade de nitrito diminui com o tempo enquanto a quantidade de cloreto aumenta, sugerindo que nitrito é capaz de deslocar cloreto no p-cloronitrobenzeno. Para comprovar essa suposição, íons de m/z 46 foram isolados após 3s de reação e acompanhados por um longo período de tempo como pode ser visto nos espectros da figura 4.9. Após 27s do isolamento dos íons de m/z 46, uma quantidade apreciável de cloreto é observada, resultante da reação 4.6.



A reação 4.6 não é surpreendente já que a variação de entalpia da reação 4.7, obtida por dados de ΔH_f em fase gasosa (Linstrom & Mallard 2003), é de -6,2 kcal mol^{-1} (os dados utilizados estão na tabela 4.7). Assim, é possível prever que nitrito seria capaz de deslocar cloreto do clorobenzeno. Como essa reação secundária é muito lenta ela não afeta a proporção cloreto/nitrito no início da reação observada na cinética da figura 4.8.

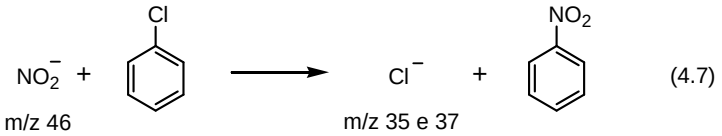
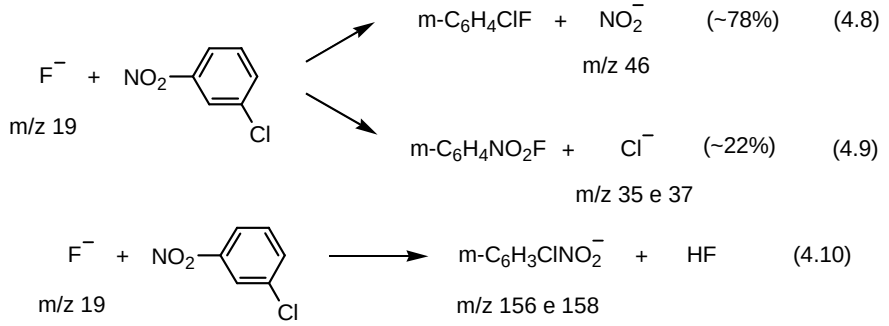


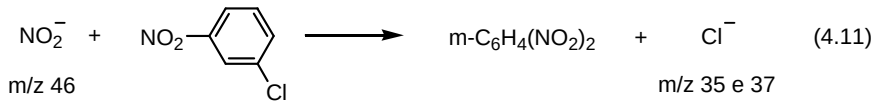
Tabela 4.7: Valores de calor de formação utilizados para o cálculo de variação de entalpia da reação 4.7.

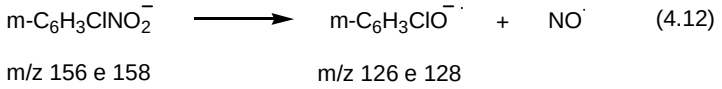
Composto	$\Delta_f H_{(g)}$ / kcal mol^{-1}
NO_2^-	-44,8
Clorobenzeno	13,01
Cl^-	-54,36
Nitrobenzeno	16,38
Reação 4.7	-6,19

O deslocamento competitivo de cloreto e nitrito também é observado na reação de fluoreto com m-cloronitrobenzeno (reações 4.8 e 4.9), mas nesse caso o nitrito é o produto principal da reação. Outra grande diferença em relação ao p-cloronitrobenzeno é que íons fluoreto são capazes de abstrair próton do m-cloronitrobenzeno, gerando o íon m-$C_6H_3ClNO_2^-$, m/z 156 e 158, de acordo com a reação 4.10.



Uma cinética resultante dessas reações pode ser vista na figura 4.10. Em tempos longos de reação é observado que a quantidade de cloreto aumenta enquanto as quantidades de nitrito e de m/z 156 diminuem. Para verificar as possíveis reações secundárias, os íons m/z 46 foram isolados em 8s de reação e, como pode ser visto nos espectros da figura 4.11, á 42s cloreto é formado pela reação de substituição, de acordo com a reação 4.11, de maneira análoga ao observado com p-cloronitrobenzeno. Outra observação é que os íons de m/z 156 isolados á 4s reagem produzindo cloreto e nitrito (ver espectros na figura 4.12). Um modo de investigar o comportamento dos íons m/z 156 e 158 é determinar os produtos esperados num processo de dissociação. Os íons de m/z 156 e 158 isolados a 4s, foram submetidos á técnica de dissociação SORI e foi observado, com sinal muito ruim, que o íon dissocia por dois caminhos: em um deles produz cloreto e em outro o íon de m/z 126, equivalente a perda de NO pela reação 4.12. Desta forma, permanece em aberto o mecanismo que leva o produto de abstração de próton aos produtos de substituição.





A proporção cloreto/nitrito foi cuidadosamente investigada nessas reações com m-cloronitrobenzeno para que a reação competitiva de transferência de próton não influenciasse no resultado. Um espectro obtido a 8s de reação do fluoreto comparado com um espectro no mesmo tempo com ejeção contínua de m/z 156 indica que uma alteração das intensidades relativas dos íons dentro do erro experimental é observada. Essa observação demonstra que no início da reação a transferência de próton influi pouco na proporção de cloreto/nitrito sendo que essa relação pode ser calculada no início da curva da cinética da figura 4.10. Descontando a transferência de próton, os produtos de substituição são 78% nitrito e 22% cloreto.

É bem conhecida nas reações de substituição nucleofílica aromática em fase condensada a importância do grupo nitro como ativador da reação nas posições *orto* e *para* do anel (Terrier 1991). O resultado com o m-cloronitrobenzeno indica que o deslocamento de nitrito é o produto preferencial nas reações com fluoreto, como esperado quando se compara as eficiências das reações com nitrobenzeno e clorobenzeno. O resultado de proporções equivalentes de cloreto e nitrito no p-cloronitrobenzeno se deve a ativação do anel na posição *para* pelo grupo nitro, que aumenta o deslocamento de cloreto, repetindo as observações das reações em fase condensada.

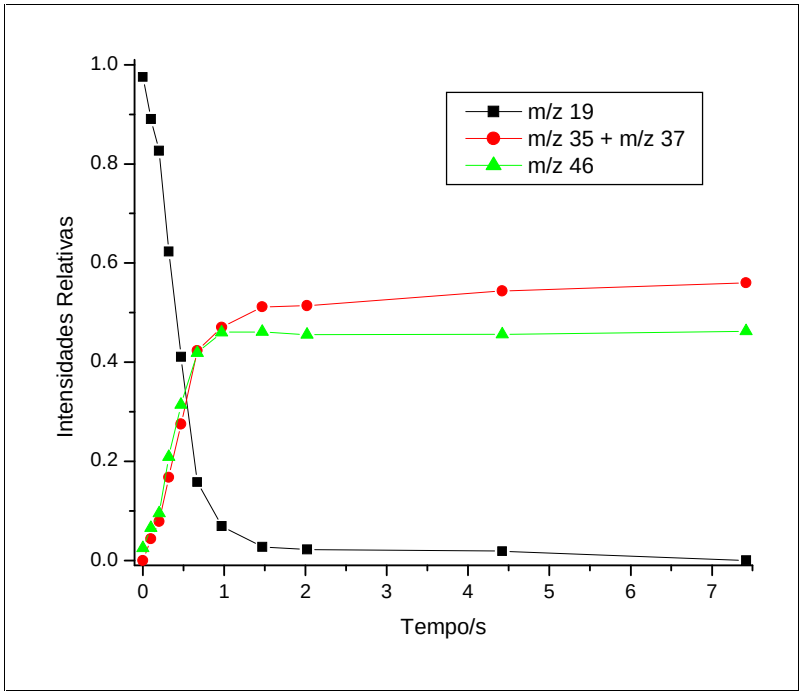


Figura 4.8: Cinética da reação de F^- e p-cloronitrobenzeno; $p_T = 2{,}0x10^{-7}$ Torr.

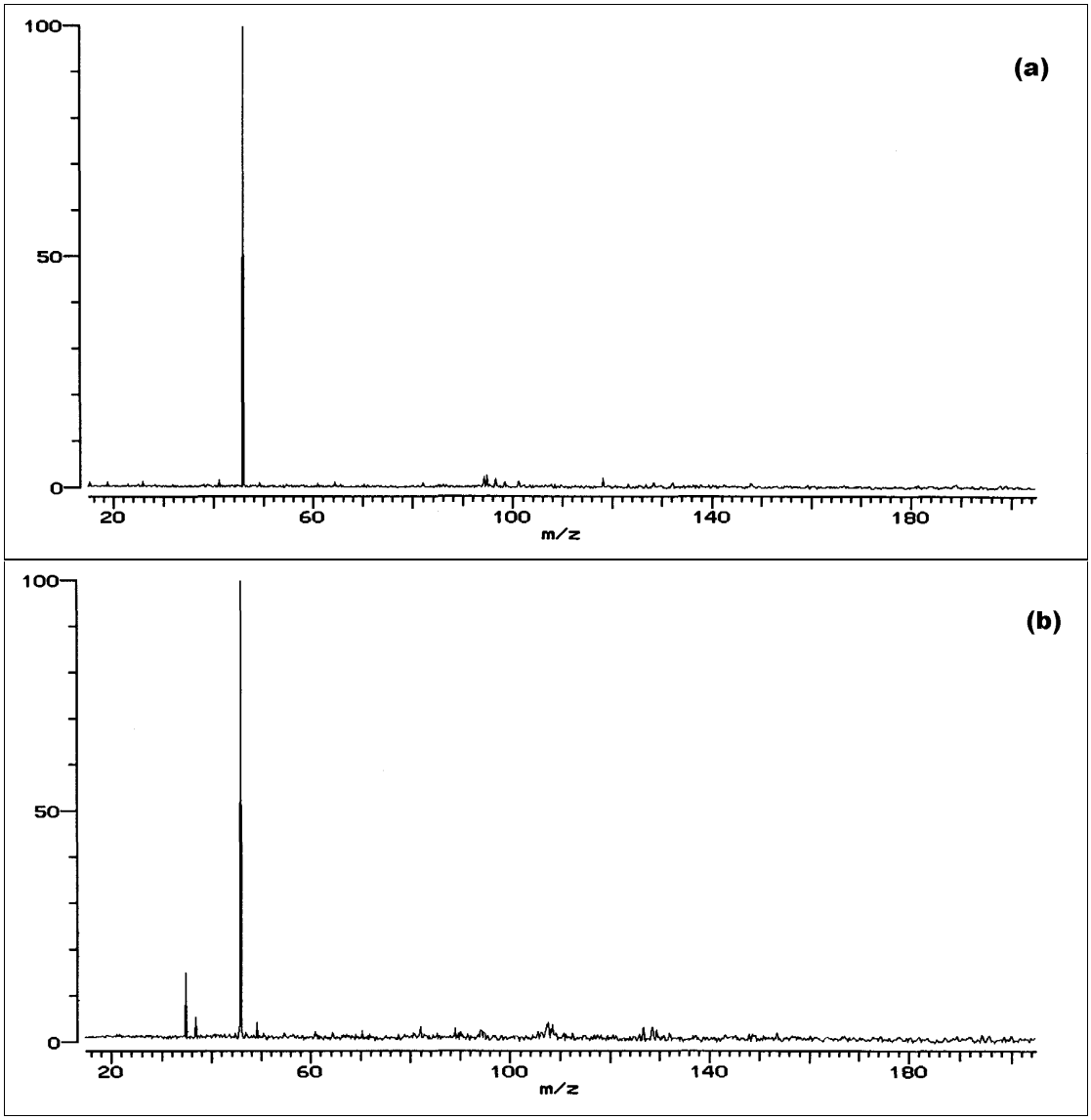


Figura 4.9: Espectros de massa da reação de F^- e p-cloronitrobenzeno. a) m/z 46 isolado a 3s; b) detecção realizada após 30s de reação.

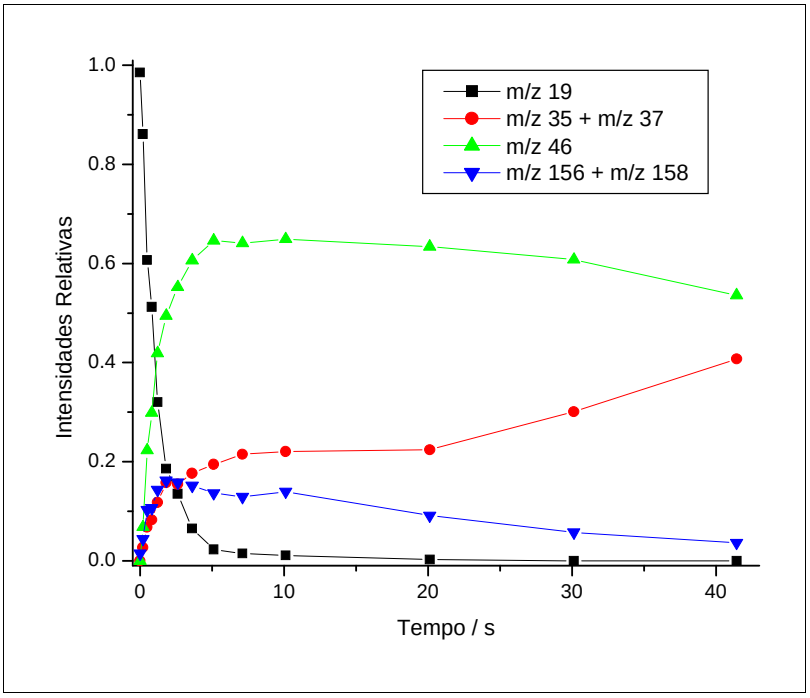


Figura 4.10: Cinética da reação de F^- e m-cloronitrobenzeno; $p_T = 3x10^{-8}$ Torr.

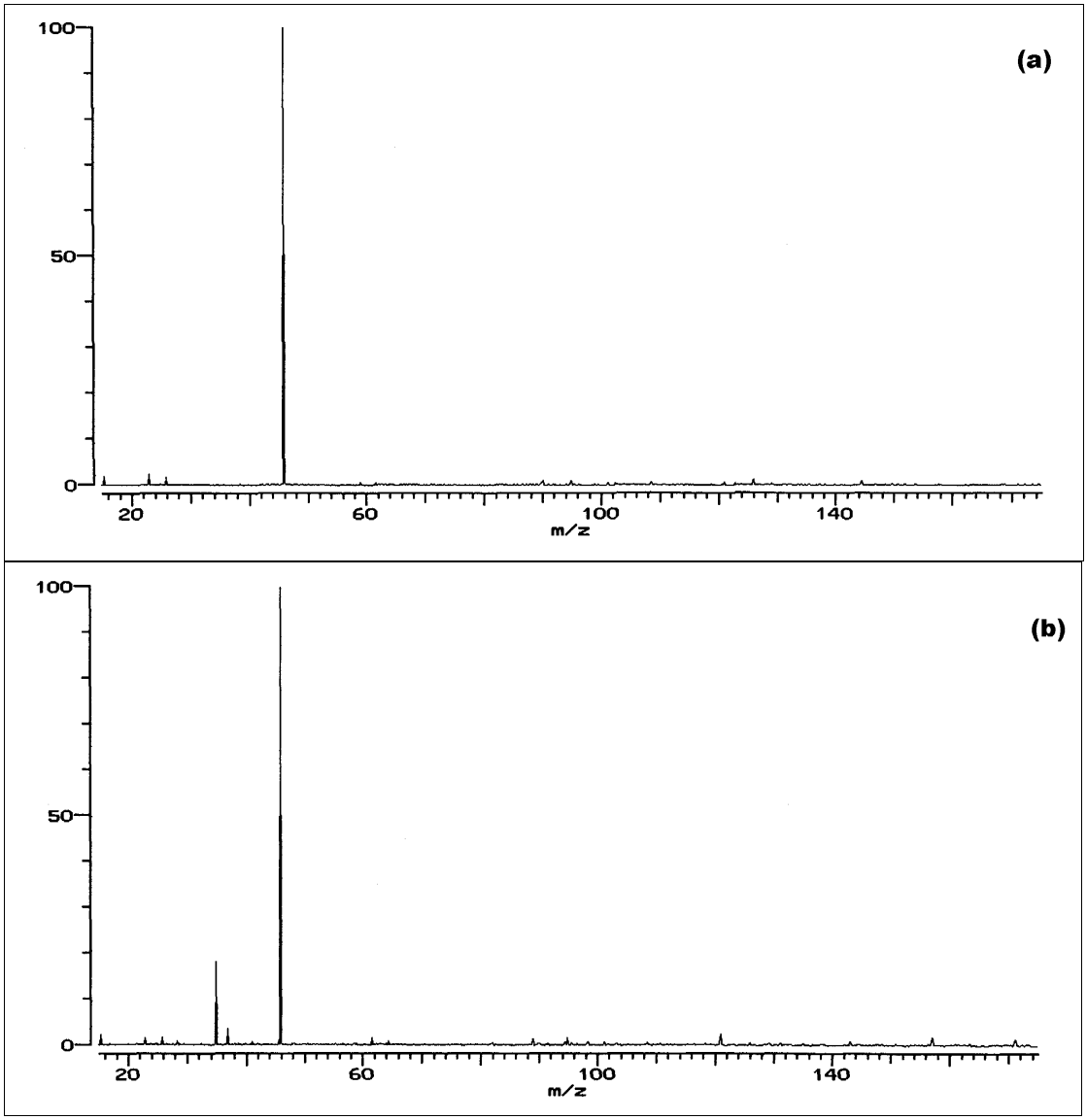


Figura 4.11: Espectros de massa da reação de F^- e m-cloronitrobenzeno. a) m/z 46 isolado a 3s; b) detecção realizada após 42s de reação.

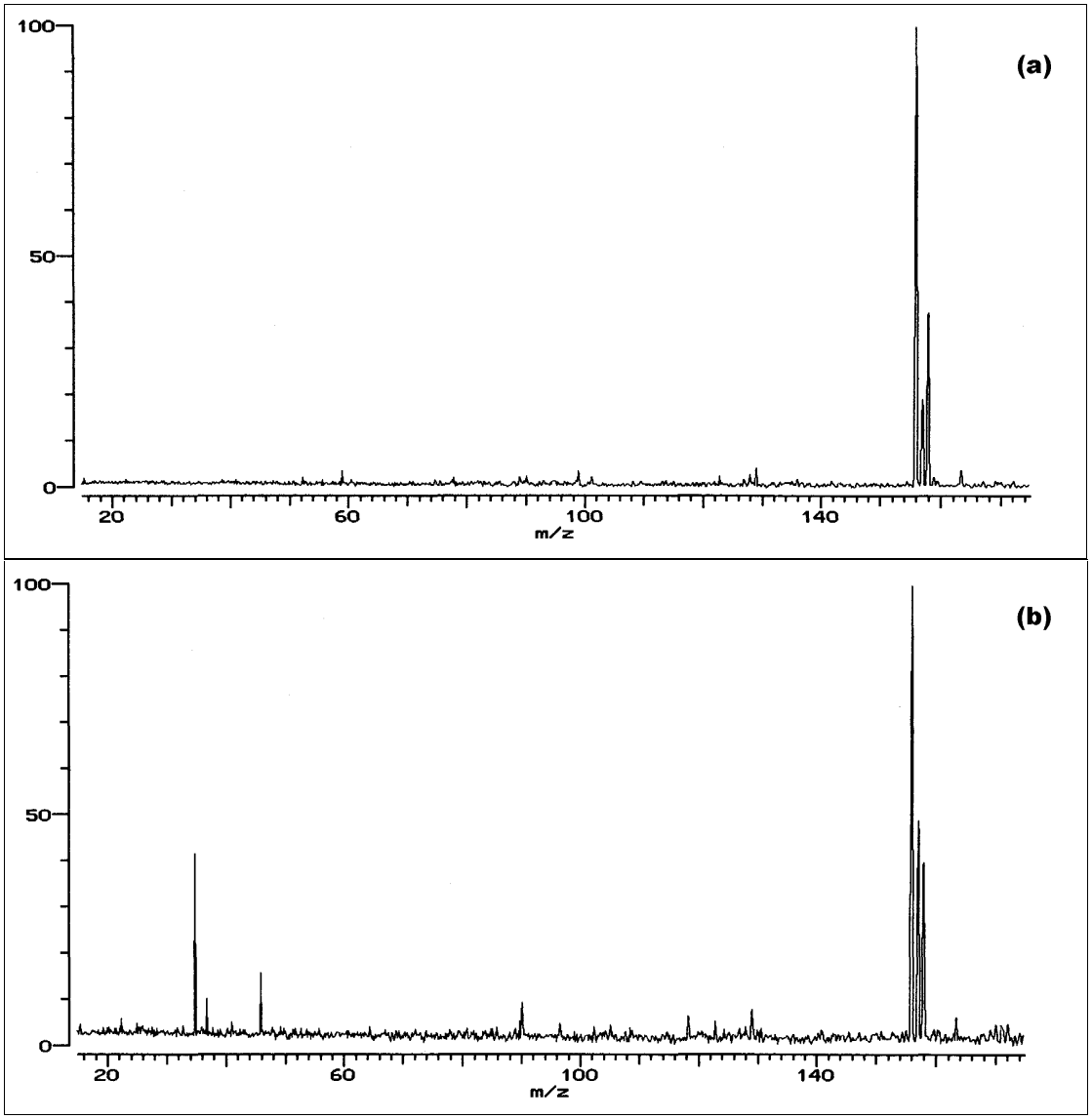


Figura 4.12: Espectros de massa da reação de F^- e m-cloronitrobenzeno. a) m/z 156 e 158 isolados a 4s; b) detecção realizada após 27s de reação.

4.6 CÁLCULOS TEÓRICOS ENVOLVENDO AS REAÇÕES COM F^-

Os resultados experimentais apresentados para as reações de substituição nucleofílica aromática com fluoreto como o nucleófilo reagente indicam que a reação é muito favorável, com eficiências que variam com a natureza do substrato aromático. Em nenhum dos casos complexos íon-molécula, resultantes da associação do íon reagente como a molécula neutra, foram observados. Assim, nem a estrutura nem a eventual estabilidade desses complexos em fase gasosa podem ser explorados nas condições experimentais utilizadas neste trabalho. Para obter mais detalhes do mecanismo da reação, e também para explicar as pequenas diferenças reacionais, cálculos teóricos ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) foram utilizados para algumas das reações estudadas.

A primeira reação estudada teoricamente foi a reação de fluoreto com nitrobenzeno (reação 4.1). Os valores de energia encontrados para as espécies envolvidas diretamente na reação estão reunidos na tabela 4.8, a partir dos quais é possível extrair o valor -28,2 kcal mol^{-1} para o ΔH^o da reação a 298 K. Esse valor é bem próximo ao valor de -29,3 kcal mol^{-1} obtido a partir dos calores de formação experimentais. Esta concordância indica que o nível de cálculo escolhido fornece valores confiáveis de energia.

O estudo do mecanismo da reação envolveu inicialmente o estudo e otimização das estruturas dos diversos complexos íon-molécula resultante do ataque do fluoreto em diferentes posições do nitrobenzeno no plano do anel e fora desse plano. As estruturas otimizadas estão apresentadas na figura 4.13 e suas energias na tabela 4.8. O complexo mais estável **1** resulta de um íon fluoreto fracamente ligado ao hidrogênio *para* do nitrobenzeno, como esperado para a forte interação decorrente do alinhamento entre o íon e uma molécula com um momento dipolar apreciável. Estruturas similares e muito estáveis também foram encontradas para o fluoreto fracamente ligado aos hidrogênios *orto* e *meta* do nitrobenzeno (com ΔE = -25,6 e -21,8 kcal mol^{-1} respectivamente em relação aos reagentes). Também foram encontrados dois complexos estáveis resultando do ataque fora do plano de fluoreto ao nitrobenzeno, na posição *para* de **2** e na posição *ipso*, **3**. A figura 4.14 apresenta estas estruturas num diagrama de energia potencial com os dados de energia obtidos pelos cálculos. A conexão entre as estruturas **1**, **2** e **3**, e os eventuais estados de transição associados com a interconversão entre os vários complexos, não foi explorada por não se tratar do objetivo principal do cálculo teórico. Assim, os cálculo foram orientados no sentido de investigar como a estrutura **3** progride para o resultado da reação de substituição (reação 4.1). Porém, cabe destacar que num eventual estudo da dinâmica da

reação seria necessário caracterizar mais detalhadamente a passagem entre os diversos complexos.

De acordo com os resultados teóricos a reação 4.1 pode ser explicada a partir da formação inicial do complexo **3** (identificado como o complexo de entrada numa superfície de dois ou mais mínimos). O complexo **3** é um agregado íon-molécula típico no qual a distância de ligação C-F, 2,24Å é muito maior do que o valor de uma distância de ligação covalente. O complexo **3** pode evoluir para o estado de transição local **4**, caracterizado por uma freqüência imaginária de 171 cm^{-1} correspondente à quebra da ligação C-NO_2. Este estado de transição está localizado apenas a 5,1 kcal mol^{-1} acima do complexo de entrada **3** (3,5 kcal mol^{-1} considerando os valores de entalpia a 298 K), mas ainda 12,6 kcal mol^{-1} abaixo da entalpia dos reagentes. Finalmente, a saída do grupo NO_2^- origina outro complexo íon-molécula estável **5** de fluorbenzeno e nitrito, no qual o íon se desliga do carbono, e sofre uma rotação de modo que os átomos de oxigênio se direcionam aos hidrogênios nas posições *orto* e *meta* do anel. Os cálculos demonstram claramente que o complexo σ de Meisenheimer é um estado de transição para esta reação e não uma estrutura estável. As distâncias de ligação C-F e C-NO_2 calculadas para o estado de transição **4** são próximas das distancias de ligação covalente e a geometria é característica de um complexo σ. Um cálculo IRC deste estado de transição revela que de um lado a distância C-F aumenta enquanto que a distância C-NO_2 diminui, levando á estrutura **3**, e de outro lado as distâncias se invertem o que levaria à estrutura **5**. Este diagrama de energia serve também para afirmar de que a reação de substituição nucleofílica aromática neste caso se processa por um mecanismo síncrono e não em multi-etapas. Por outra parte, a pequena barreira energética local encontrada para a substituição nucleofílica sugere que a reação 4.1 deveria ser fácil, e com eficiência determinada pela densidade de estados do estado de transição.

Tabela 4.8: Valores de energia encontrados para as estruturas otimizadas envolvidas na reação 4.1. Os números em negrito se referem às estruturas apresentadas na figura 4.13. Para os cálculos de ΔH foi considerado as correções para energia de 298K e o fator ΔnRT.

	E_{elet} / Hartree	ZPE / kcal mol^{-1}	correção 298K / kcal mol^{-1}	ΔE / kcal mol^{-1}	ΔH / kcal mol^{-1}
F^-	-99,8886932	0,0	0,9	---	---
Nitrobenzeno	-436,8747261	64,3	68,6	---	---
NO_2^-	-205,2249931	4,9	6,7	---	---
Fluorbenzeno	-331,5801948	57,6	60,8	---	---
F^- + nitrobenzeno	-536,7634193	64,3	69,5	0,0	0,0
NO_2^- + fluorbenzeno	-536,8051879	62,5	67,6	-26,2	-28,2
1	-536,8065022	63,7	69,3	-27,0	-27,8
2	-536,8010592	64,7	69,9	-23,6	-23,9
3	-536,7886515	64,3	69,8	-15,8	-16,1
4	-536,7804469	63,1	68,2	-10,7	-12,6
5	-536,8225461	62,9	69,1	-37,1	-38,1

O formato geral do diagrama de energia encontrado é semelhante àqueles previstos em cálculos anteriores de reações de troca simétricas em sistemas X^- + C_6H_5X para X = Cl, Br e I (Glukhovtsev et al. 1997).

Outro aspecto que também foi objeto de investigação teórica é a diferença de acidez entre nitrobenzeno e HF, já que pelos valores conhecidos era esperado que fluoreto abstraísse um próton de nitrobenzeno. Estruturas para o íon $C_6H_4NO_2^-$ foram otimizadas considerando a perda de próton do nitrobenzeno nas três posições possíveis do anel: *orto*, *meta* e *para*. Os dados de energia estão na tabela 4.9, que apresenta também os valores calculados de acidez para as espécies desejadas e os valores experimentais conhecidos (Linstrom & Mallard 2003). A acidez (o valor de $\Delta H_{ácido}$) foi calculada pela expressão abaixo. Pelos cálculos observa-se que a posição mais ácida do nitrobenzeno é a posição *orto* e que HF é mais ácido que nitrobenzeno. O cálculo confirma a suspeita de que os dados tabelados para a acidez do nitrobenzeno são incorretos já que há grande discrepância entre o valor calculado e o valor sugerido como valor experimental. Para fins comparativos, percebe-se que o valor calculado para HF é próximo do valor experimental.

$$HA \rightarrow H^+ + A^- \qquad \Delta H_{ácido}$$

$$\Delta H_{ácido} = \Delta E + \Delta(\text{correção térmica 298K}) + 2{,}5RT$$

Tabela 4.9: Valores de energia para espécies envolvidas no cálculo de acidez de nitrobenzeno e HF.

	E_{elet} / Hartree	Correção 298K / kcal mol^{-1}	$Acidez_{calc}$ / kcal mol^{-1}	$Acidez_{exp}$ / kcal mol^{-1}
HF	-100,4823831	7,3	367,6	371,3
F^-	-99,8886932	0,9		
Nitrobenzeno	-436,8747261	68,6		354,2
o-$C_6H_4NO_2^-$	-436,2571629	59,3	379,7	
m-$C_6H_4NO_2^-$	-436,2529095	59,3	382,3	
p-$C_6H_4NO_2^-$	-436,2551371	59,5	381,1	

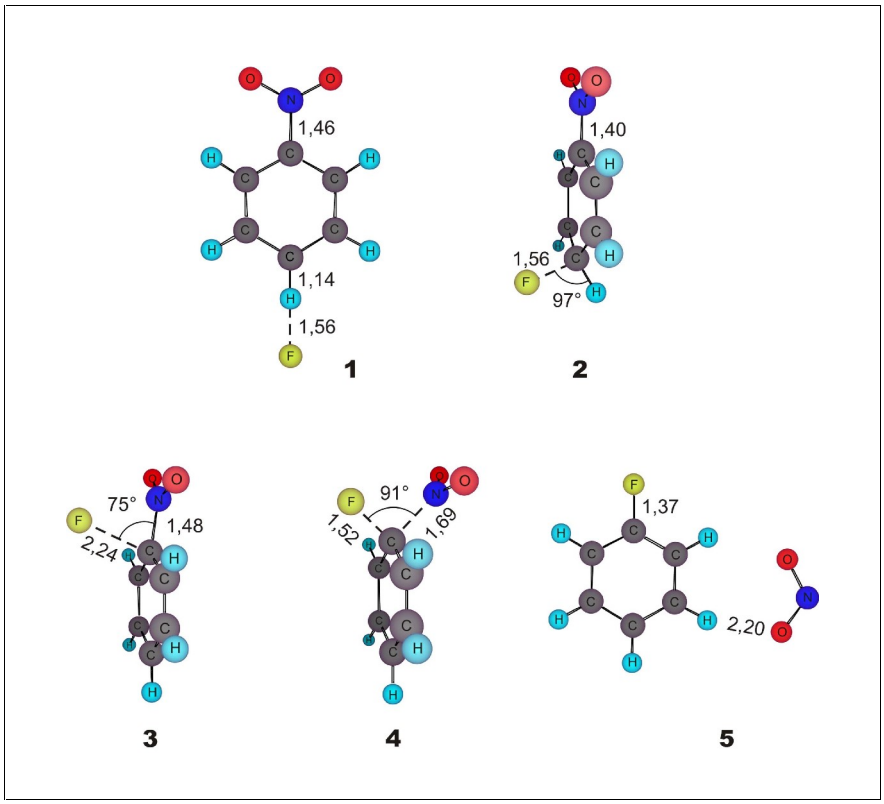


Figura 4.13: Estruturas otimizadas dos complexos íon-molécula encontrados no sistema F^- e nitrobenzeno. As distâncias de ligação estão em Angstrons.

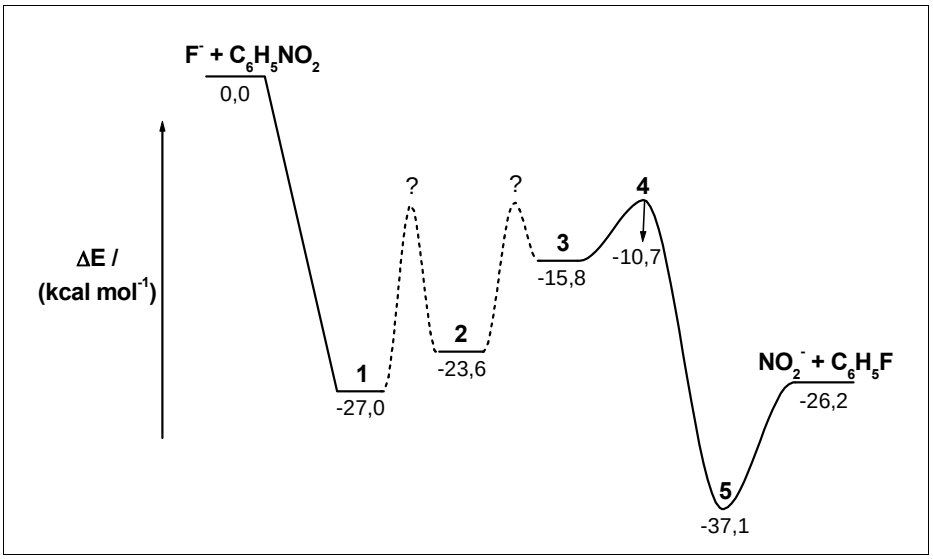


Figura 4.14: Diagrama de energia potencial da reação de F^- e nitrobenzeno. Os números em negrito se referem às estruturas da figura 4.13.

Utilizando os mesmos critérios adotados anteriormente, a reação de fluoreto com clorobenzeno (reação 4.2) também foi objeto de um estudo teórico. A tabela 4.10 apresenta os valores de energia encontrados para diversas espécies resultantes da interação fluoreto e clorobenzeno. A partir desses valores, a entalpia da reação de substituição (reação 4.2) calculada é de -37,7 kcal mol^{-1}, valor próximo ao valor experimental de -35,5 kcal mol^{-1}. O $\Delta H_{ácido}$ calculado para o clorobenzeno na posição orto é de 385,6 kcal mol^{-1} enquanto que o experimental é de 390 kcal mol^{-1}.

Assim como no caso da reação com nitrobenzeno, vários complexos estáveis podem ser gerados a partir da interação do íon fluoreto com clorobenzeno neutro. Entretanto, o processo de otimização utilizado neste caso apenas apresentou convergência para o complexo decorrente da ligação do fluoreto ao hidrogênio *para* e para o complexo de entrada do ataque no carbono *ipso*. Essas estruturas, junto com outras relevantes para a reação 4.2 estão apresentadas na figura 4.15, e suas energias e as energias em relação aos reagentes fluoreto e clorobenzeno estão na tabela 4.10. O ataque energeticamente mais favorável é ao hidrogênio *para*, gerando a estrutura **6**. A reação de substituição nucleofílica pode ser visualizada pelo diagrama de energia potencial da figura 4.16. A reação envolve a formação do complexo resultante da aproximação do fluoreto na posição *ipso* (**7**), o estado de transição **8**, seguido da formação de fluorbenzeno e saída do íon cloreto para a formação eventual de um complexo íon-molécula representado pela estrutura **9**. O estado de transição **8** possui uma freqüência vibracional imaginária de 157 cm^{-1} associada ao aumento e diminuição das ligações C-Cl e C-F respectivamente, e sua estrutura corresponde ao que seria esperado para o complexo de Meisenheimer. A partir desse estado de transição, um cálculo IRC foi realizado e após otimização das estruturas finais desse cálculo chega-se às estruturas **7** e **9**. Outro complexo foi encontrado para a saída de cloreto direcionado ao hidrogênio *meta* do anel com energia semelhante a **9**, mas nenhum outro complexo íon-molécula com o íon fora do plano do anel foi localizado. Um resultado intrigante nos cálculos dessa reação é a superfície bem rasa encontrada na região do estado de transição, o que resulta numa diferença de energia entre o complexo de entrada e o estado de transição de apenas 0,7 kcal mol^{-1}. Quando as correções á energia para 298K são adicionadas para o cálculo de ΔH, as estabilidades das estruturas **7** e **8** são invertidas resultando numa diferença de energia entre o complexo de entrada e o estado de transição de -0,4 kcal mol^{-1}. Como a superfície de energia potencial em questão é muito rasa nessa região, optou-se por construir a superfície de energia em valores de ΔE ao invés de ΔH.

Ressalto aqui que as diferenças energéticas entre as estruturas **7** e **8** são da ordem do erro otimista nos valores obtidos pelos cálculos.

Tabela 4.10: Valores de energia encontrados para as estruturas otimizadas envolvidas na reação 4.2. Os números em negrito se referem às estruturas apresentadas na figura 4.14. Para os cálculos de ΔH foi considerado as correções para energia de 298K e o fator ΔnRT.

	E / Hartree	ZPE / kcal mol^{-1}	correção 298K / kcal mol^{-1}	ΔE / kcal mol^{-1}	ΔH / kcal mol^{-1}
F^-	-99,8886932	0,0	0,9	---	---
C_6H_5Cl	-691,9342915	56,9	60,3	---	---
Cl^-	-460,3037270	0,0	0,9	---	---
C_6H_5F	-331,5801948	57,6	60,8	---	---
$C_6H_5Cl+F^-$	-791,8229847	56,9	61,2	0,0	0,0
$C_6H_5F+Cl^-$	-791,8839218	57,6	61,7	-38,2	-37,7
6	-791,8547788	56,5	61,3	-20,0	-20,5
7	-791,8285590	56,4	61,4	-3,5	-3,9
8	-791,8274979	56,0	60,4	-2,8	-4,3
9	-791,8982283	57,7	62,5	-47,2	-46,6

Comparando os resultados teóricos obtidos para as reações de fluoreto com nitrobenzeno e com clorobenzeno podemos facilmente compreender a grande diferença de eficiência encontrada nas duas reações. O encontro de fluoreto e clorobenzeno que resulta na substituição está situado ligeiramente abaixo da energia dos reagentes iniciais separados, apenas 3,5 kcal mol^{-1}, enquanto que esse valor é de 15,8 kcal mol^{-1} para o nitrobenzeno. Essa menor estabilização, associada a menor densidade de estados para o estado de transição, favorece a dissociação do complexo **7** de volta para os reagentes e assim diminui sensivelmente a eficiência da reação 4.2 em relação à reação 4.1.

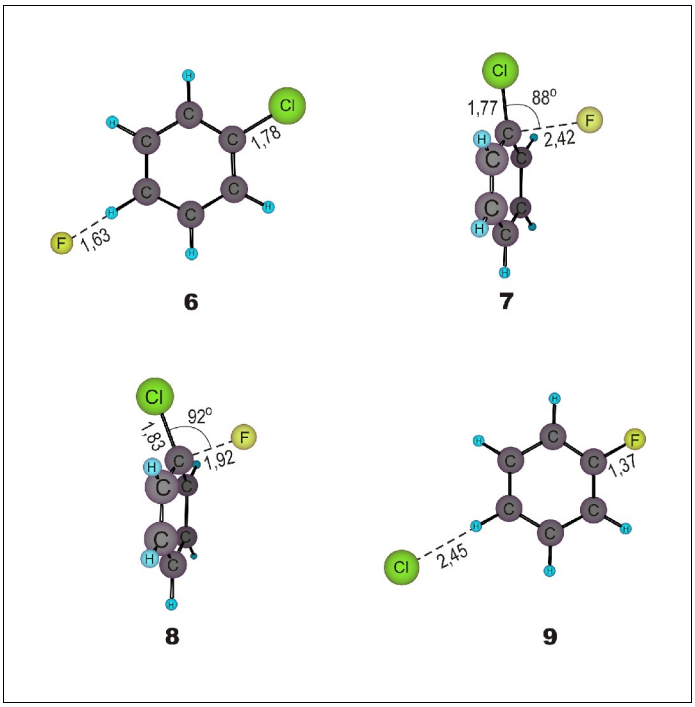


Figura 4.15: Estruturas otimizadas dos complexos íon-molécula encontrados no sistema F^- e clorobenzeno. As distâncias de ligação estão em Angstrons.

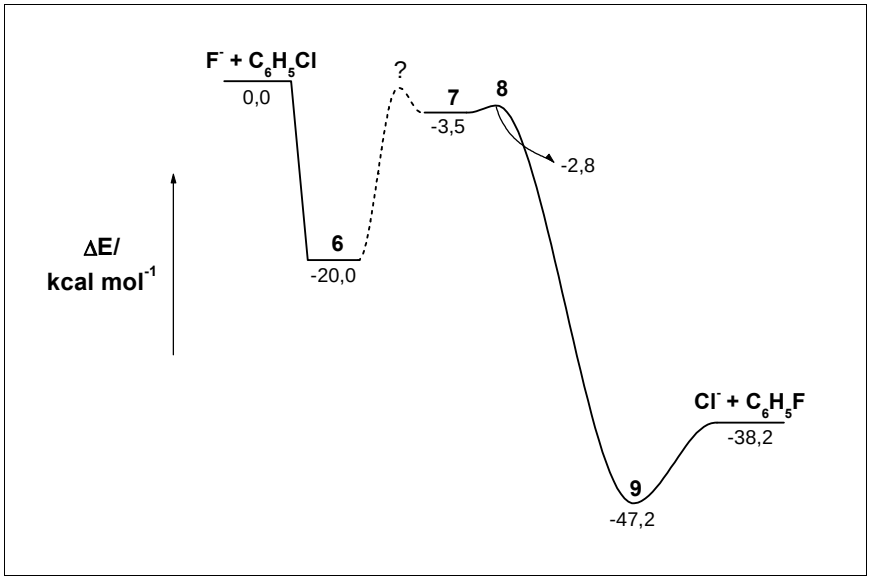


Figura 4.16: Diagrama de energia potencial da reação de F^- e clorobenzeno. Os números em negrito se referem às estruturas da figura 4.15.

4.7 REAÇÕES DE OH^- COM NITROBENZENO

A possibilidade da reação de substituição nucleofílica aromática ser promovida pelo ânion hidróxido também foi explorada com os vários substratos aromáticos. O OH^- é uma base forte em fase gasosa decorrente da baixa de acidez da água em fase gasosa, $\Delta H_{ácido}$ = 390,3 kcal mol^{-1} (Linstrom & Mallard 2003), e portanto esperaria-se que a reação de abstração de próton dos derivados de benzeno seria muito favorável.

O ânion hidróxido reage rapidamente com nitrobenzeno por abstração de próton gerando o íon m/z 122, de acordo com a reação 4.13. Essa observação indica que o valor para acidez de nitrobenzeno está abaixo do valor de 390,3 kcal mol^{-1} da água. O produto esperado para a reação de substituição, reação 4,14, o ânion nitrito, é observado em tempos maiores de reação. Em nenhum espectro um íon correspondente a um complexo íon-molécula foi observado. A reação 4.14 é prevista como favorável quando se considera o valor calculado de -51,0 kcal mol^{-1} para o ΔH da reação (valores apresentados na tabela 4.11).

$$C_6H_5NO_2 + \underset{m/z\ 17}{OH^-} \longrightarrow \underset{m/z\ 122}{C_6H_4NO_2^-} + H_2O \quad (4.13)$$

$$C_6H_5NO_2 + \underset{m/z\ 17}{OH^-} \longrightarrow C_6H_5OH + \underset{m/z\ 46}{NO_2^-} \quad (4.14)$$

Tabela 4.11: Valores de calor de formação utilizados para o cálculo de variação de entalpia da reação 4.14.

Composto	$\Delta_f H_{(g)}$ / kcal mol^{-1}
Nitrobenzeno	16,38
OH^-	-33,2
Fenol	-23,05
NO_2^-	-44,8
Reação 4.14	-51,0

A variação das intensidades relativas dos íons envolvidos na reação de OH^- com nitrobenzeno em função do tempo pode ser vista na figura 4.17. A cinética da reação indica que o nitrito não é formado inicialmente, e o comportamento observado sugere que o NO_2^- é produzido num processo secundário, e não através de uma reação competitiva com a abstração de próton. Os dados cinéticos também levam á conclusão de que nitrito seria o produto final da reação após um tempo longo. Esta afirmação foi confirmada por

experiências nas quais os íons m/z 122 foram isolados em 720 ms de reação, e a seguir a reatividade destes íons estudada em função do tempo. A cinética apresentada na figura 4.18 demonstra a geração de nitrito a partir de $C_6H_4NO_2^-$. O fato de um produto de abstração de próton seguir gerando os produtos esperados de uma reação de substituição foi observado anteriormente na reação de F^- com m-cloronitrobenzeno.

Uma primeira suposição para a formação do nitrito seria uma dissociação térmica lenta do íon $C_6H_4NO_2^-$ em NO_2^- e uma molécula de benzino. Essa dissociação endotérmica só ocorreria dentro da cela de reação pela ativação do íon por absorção de fótons infravermelhos ou por colisões com moléculas neutras. A primeira hipótese foi descartada após a observação que a produção de nitrito ocorre mesmo na ausência da radiação emitida pelo filamento de rênio, fonte de fótons infravermelho presente na cela de reação. Os efeitos de choques foram testados com a técnica de dissociação induzida por aceleração dos íons conhecida por SORI. Os resultados, apresentados nos espectros da figura 4.19, indicam que o caminho preferencial de dissociação dos íons m/z 122 é pela perda de radical NO gerando um produto m/z 92, de acordo com a reação 4.15. Esta observação descarta a possibilidade do nitrito ser formado num processo de dissociação. Reações de OH^- com 2-nitro-m-xileno e 2-nitro-mesitileno forneceram apenas os produtos de abstração de próton os quais não apresentaram reação posterior para gerar nitrito ou um ânion equivalente ao m/z 92 pela técnica SORI.

$$\underset{\text{m/z 122}}{C_6H_4NO_2^-} \longrightarrow \underset{\text{m/z 92}}{[C_6H_4O]^{-\cdot}} + NO^{\cdot} \qquad (4.15)$$

O ion de m/z 92, aparentemente um ânion radical dehidrofenol, tem a possibilidade de ser um íon distônico (íons radicais que possuem a carga e o elétron desemparelhado localizado em diferentes átomos da molécula). Essa possibilidade foi testada com a conhecida reação de dimetildissulfeto. Este substrato é frequentemente capaz de reconhecer um centro puramente radicalar no íon pela abstração do radical $^{\cdot}SCH_3$ da espécie neutra (Stirk et al. 1992; Stirk, Kiminkinen, & Kenttämaa 1992). O íon de m/z 92, gerado por SORI do íon de m/z 122, foi isolado e o reagente dimetildissulfeto introduzido pela válvula pulsada. O uso da válvula pulsada é importante nesse caso, para evitar a presença do dimetildissulfeto na cela no momento da geração de íons e minimizar a reação deste substrato com OH^-. A experiência demonstra a ocorrência de uma reação entre o anion radical e $(CH_3S)_2$ que gera um íon de m/z 139 (figura 4.20). O produto observado equivale à adição de um grupo SCH_3 (massa 47 Da) ao íon de acordo com a reação 4.16, o que sugere que o íon estudado possui uma estrutura distônica. Nos espectro de massa é

observada a presença do íon $(CH_3SSCH_2)^-$, m/z 93, decorrente da reação de OH^- com o acúmulo de dimetildissulfeto na cela que não interfere na observação da reação 4.16. O resultado foi confirmado repetindo a experiência, sem a excitação tipo SORI que gera o ânion m/z 92, e verificando a ausência do íon de m/z 139 no espectro.

$$\underset{\text{m/z 92}}{[C_6H_4O]^{-\cdot}} + CH_3SSCH_3 \longrightarrow \underset{\text{m/z 139}}{C_6H_4(SCH_3)O^-} + CH_3S^{\cdot} \qquad (4.16)$$

A possibilidade de uma estrutura distônica foi confirmada por cálculos teóricos no nível B3LYP/6-31+G(d), utilizando os programas disponíveis no Gaussian 98. A figura 4.21 apresenta a estrutura otimizada e as distribuições de carga e spin para o isômero com spin na posição *orto*. Os cálculos indicam que os íons possuem uma estrutura distônica, com a carga concentrada no átomo de oxigênio e o elétron desemparelhado no carbono do anel que não possui um hidrogênio. Distribuições semelhantes são obtidas com os isômeros *meta* e *para* do ânion radical de dehidrofenol, reforçando a idéia que o produto de m/z 92 se trata de um caso raro de ânion radical distônico. A observação desse ânion de m/z 92 já foi previamente relatado como resultado de dois processos consecutivos de dissociação induzidos pela técnica de SORI do ânion carboxilato derivado do ácido nitrobenzóico, (Reed et al. 2003). Nesse estudo os ânions foram produzidos com carga nas três diferentes posições do anel, sendo que em todos os casos a reação com dimetildissulfeto produziu o ânion m/z 139.

Descartada a possibilidade do nitrito ser decorrente de um processo unimolecular de dissociação $C_6H_4NO_2^-$, investigou-se a reação como um processo bimolecular. Para isso utilizou-se água deuterada para gerar OD^- (m/z 18) que por reação com nitrobenzeno produziu rapidamente o ânion $C_6H_4NO_2^-$, m/z 122, como na reação 4.13, e que por sua vez produz nitrito, m/z 46 a tempos mais longos. O mais interessante é que com estes reagentes também surgem íons de m/z 123 a m/z 126, decorrentes de trocas de átomos de hidrogênio por deutério na população de íons m/z 122, pela reação 4.17. Esse resultado é apresentado no espectro da figura 4.22 e na cinética da figura 4.23, onde é percebida a troca seqüencial de hidrogênios.

$$D_2O + C_6H_{4-n}D_nNO_2^- \longrightarrow HDO + C_6H_{3-n}D_{n+1}NO_2^- \quad (n = 0\text{-}3) \qquad (4.17)$$

Este tipo de troca, em fase gasosa, entre uma base aromática, $C_6H_4NO_2^-$, mais fraca que OH^-, e D_2O já foi relatado extensamente na literatura (Stewart et al. 1977; Squires, DePuy, & Bierbaum 1981; Squires et al. 1983; Grabowski, DePuy, & Bierbaum 1983). O mecanismo de troca envolve inicialmente a formação de um complexo íon-molécula $[C_6H_4NO_2^-.D_2O]$, cujo tempo de vida é menor do que alguns milisegundos para ser

observado mas suficiente longo para promover a abstração de um D^+ do D_2O no complexo e posterior devolução de um H^+ por parte do substrato aromático. Essa interação resultaria num pseudo-equilíbrio. A partir destes complexos, o íon OH^- é progressivamente "resfriado" no complexo pelas trocas múltiplas endotérmicas e aparentemente assim promover a substituição nucleofílica aromática gerando o produto de m/z 46. O mecanismo proposto para as reações de OH^- com nitrobenzeno se encontra no esquema abaixo:

Esquema 6

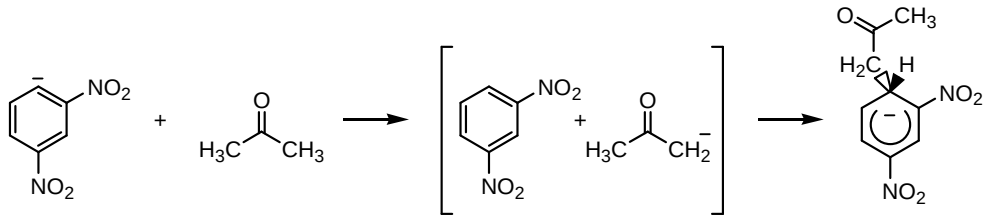
$$C_6H_5NO_2 + OH^- \longrightarrow C_6H_4NO_2^- + H_2O$$

$$C_6H_4NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons [C_6H_4NO_2H_2O]^-$$

$$[C_6H_4NO_2H_2O]^- \longrightarrow [C_6H_5NO_2OH]^- \longrightarrow C_6H_5OH + NO_2^-$$

A idéia que a formação destes complexos pode ter um papel importante para "resfriar" um íon reagente e promover uma reação foi proposta recentemente para explicar reações de transesterificação em fase gasosa (Chen & Brauman 2005). Em artigo recente foi postulado que a base conjugada do dinitrobenzeno $(M\text{-}H)^-$ reage com diferentes compostos para a formação de um complexo sigma, através da formação de um complexo íon-molécula de transferência de próton (Danikiewicz, Bienkowski, & Poddebniak 2004), como no esquema 7. A diferença aqui é que o complexo sigma formado não seria o que libera nitrito numa posterior reação de substituição, mas um complexo numa outra posição do anel que não possui o grupo nitro (complexo que antecederia uma substituição em carbono ligado ao hidrogênio).

Esquema 7



Outras evidências concordam com o mecanismo descrito no esquema 6. Comparando as curvas cinéticas em diferentes valores de pressão de nitrobenzeno e água, foi observado que a velocidade de decaimento de OH^- depende apenas da pressão de nitrobenzeno, enquanto que a velocidade de formação de nitrito depende da pressão de água. Por sua vez, a formação de m/z 122 depende da pressão de nitrobenzeno enquanto que seu consumo depende da pressão de água.

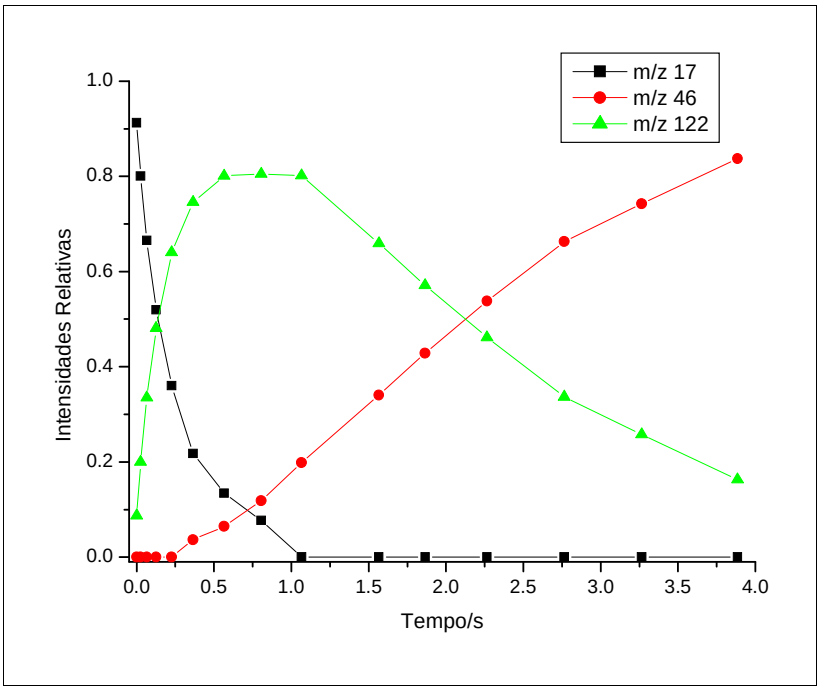


Figura 4.17: Cinética da reação de OH^- e nitrobenzeno; $p_T = 6{,}0x10^{-8}$ Torr.

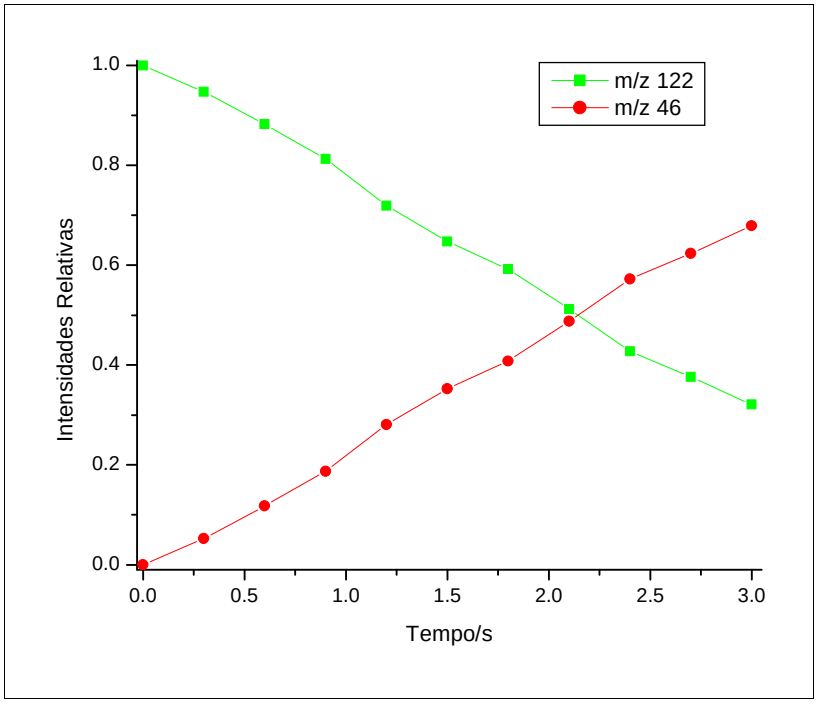


Figura 4.18: Cinética da reação de m/z 122 gerado pela reação de OH^- e nitrobenzeno; $p_T = 8{,}5x10^{-8}$ Torr.

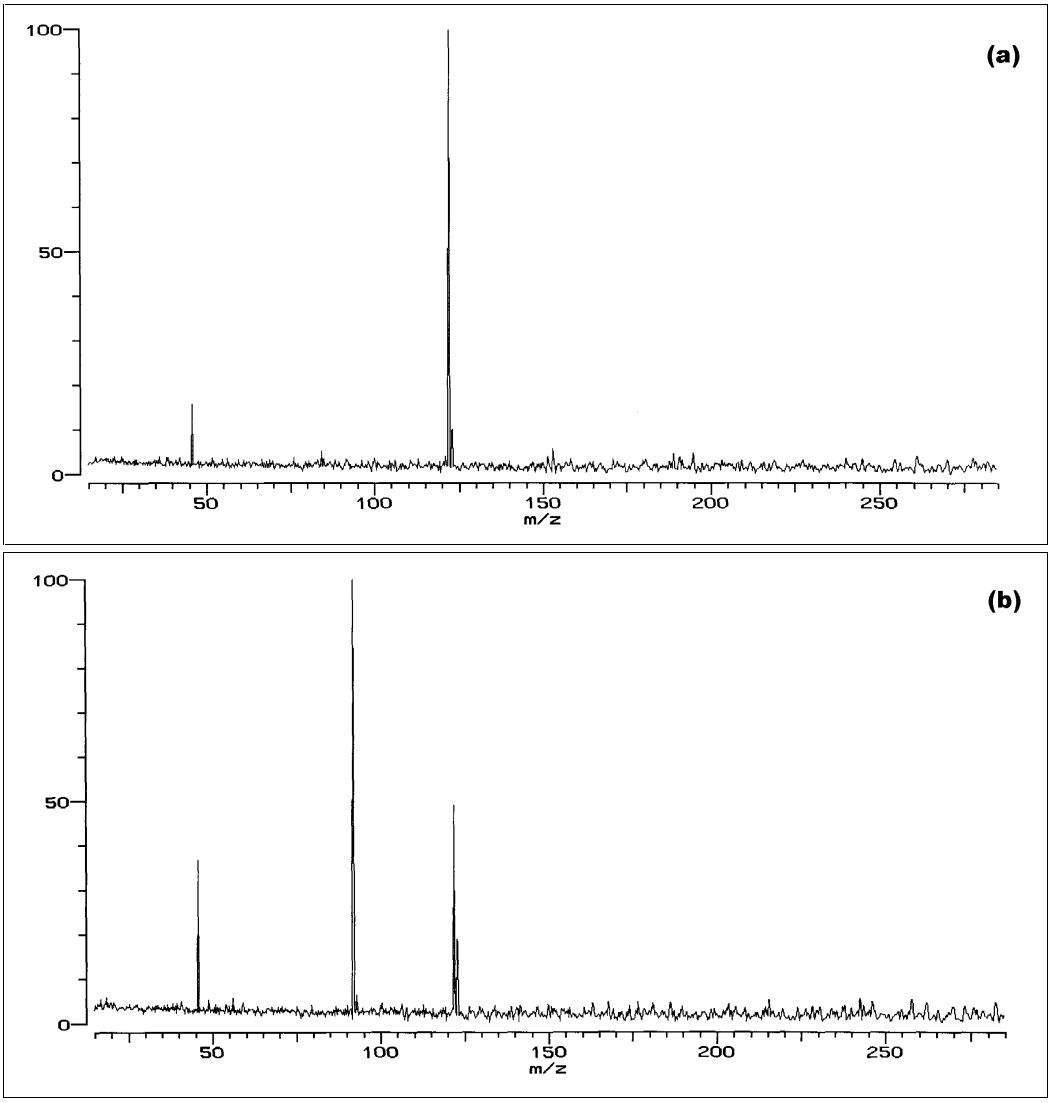


Figura 4.19: Espectros de massa (a) íon m/z 122 gerado pela reação de OH^- e nitrobenzeno, (b) mesma situação com dissociação SORI.

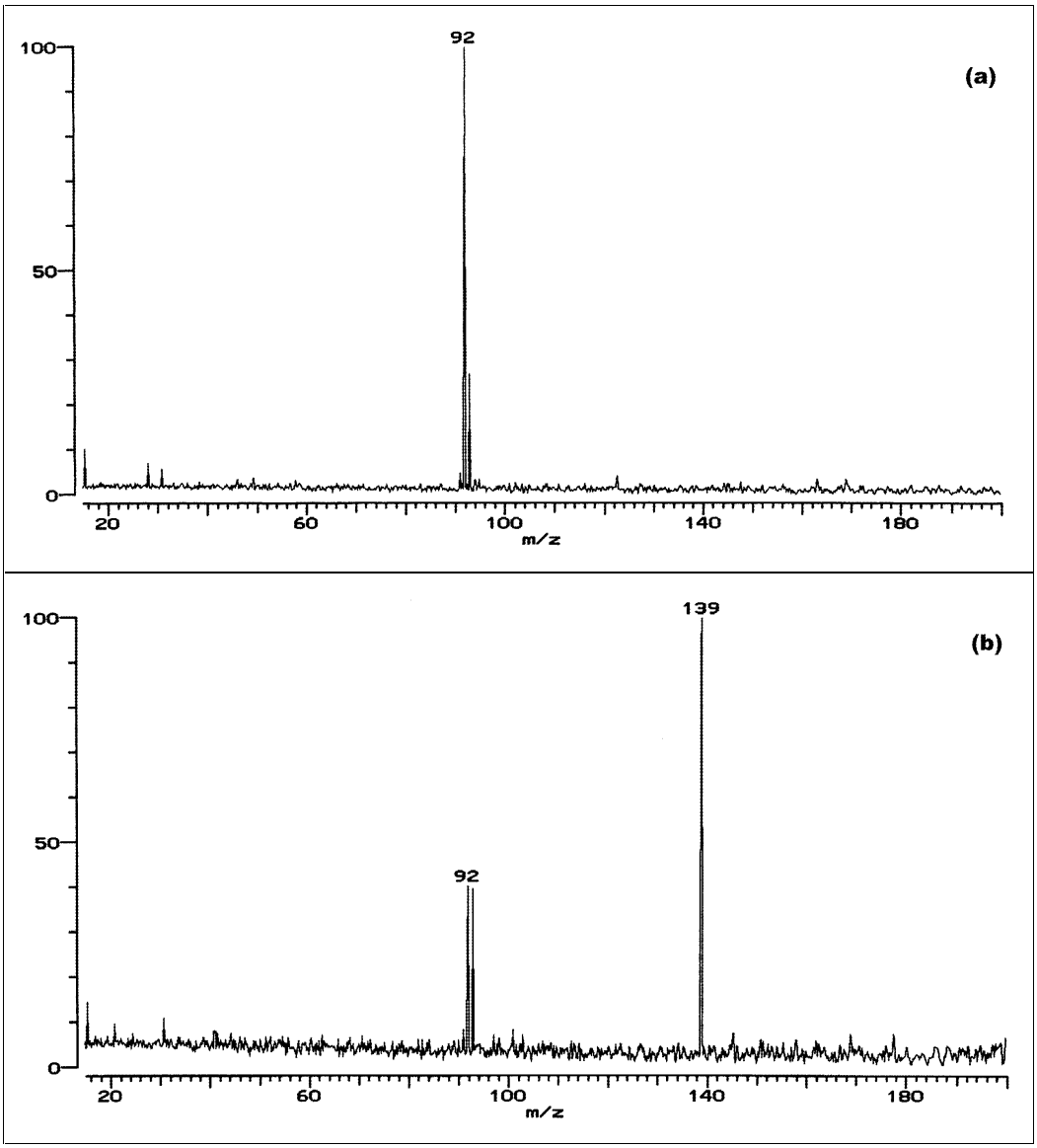


Figura 4.20: Espectros de massas da reação de dimetildissulfeto com m/z 92. (a) espectro obtido á 1,5 s do íon m/z 92 isolado em 1,2 s, (b) mesma situação após pulso de dimetildissulfeto.

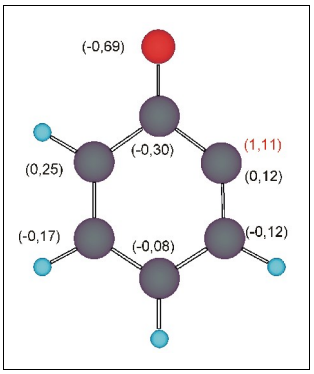


Figura 4.21: Estrutura para o íon m/z 92 otimizada pelo método B3LYP/6-31+G(d) com a distribuição de cargas (cargas dos hidrogênios somadas ao carbono) em preto e a densidade de spin concentrada no carbono em vermelho.

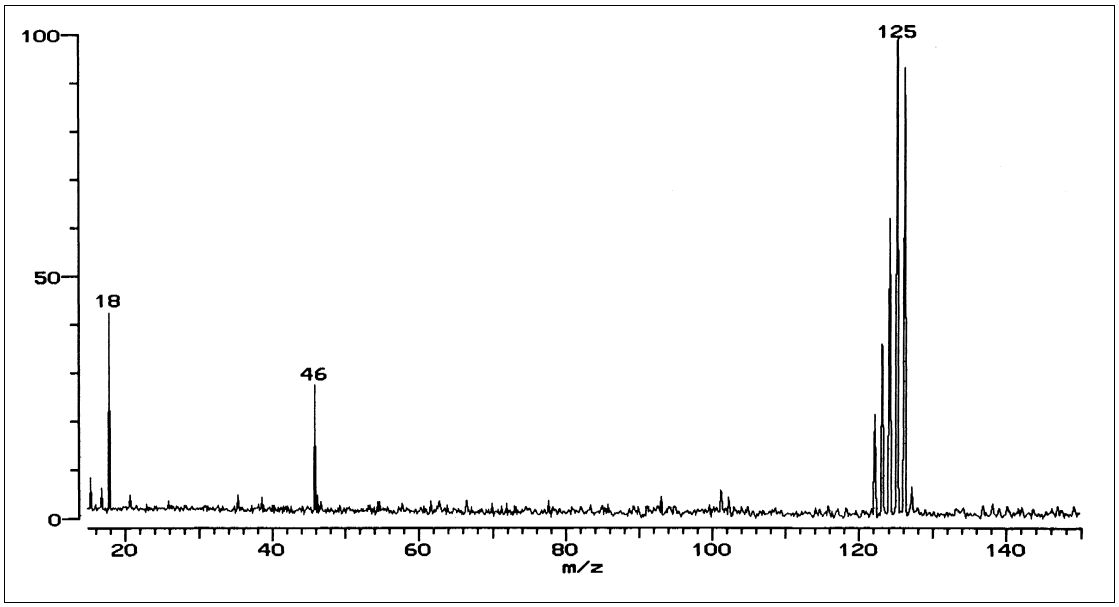


Figura 4.22: Espectro de massa da reação de OD^- (m/z 18) com nitrobenzeno após 480ms de reação.

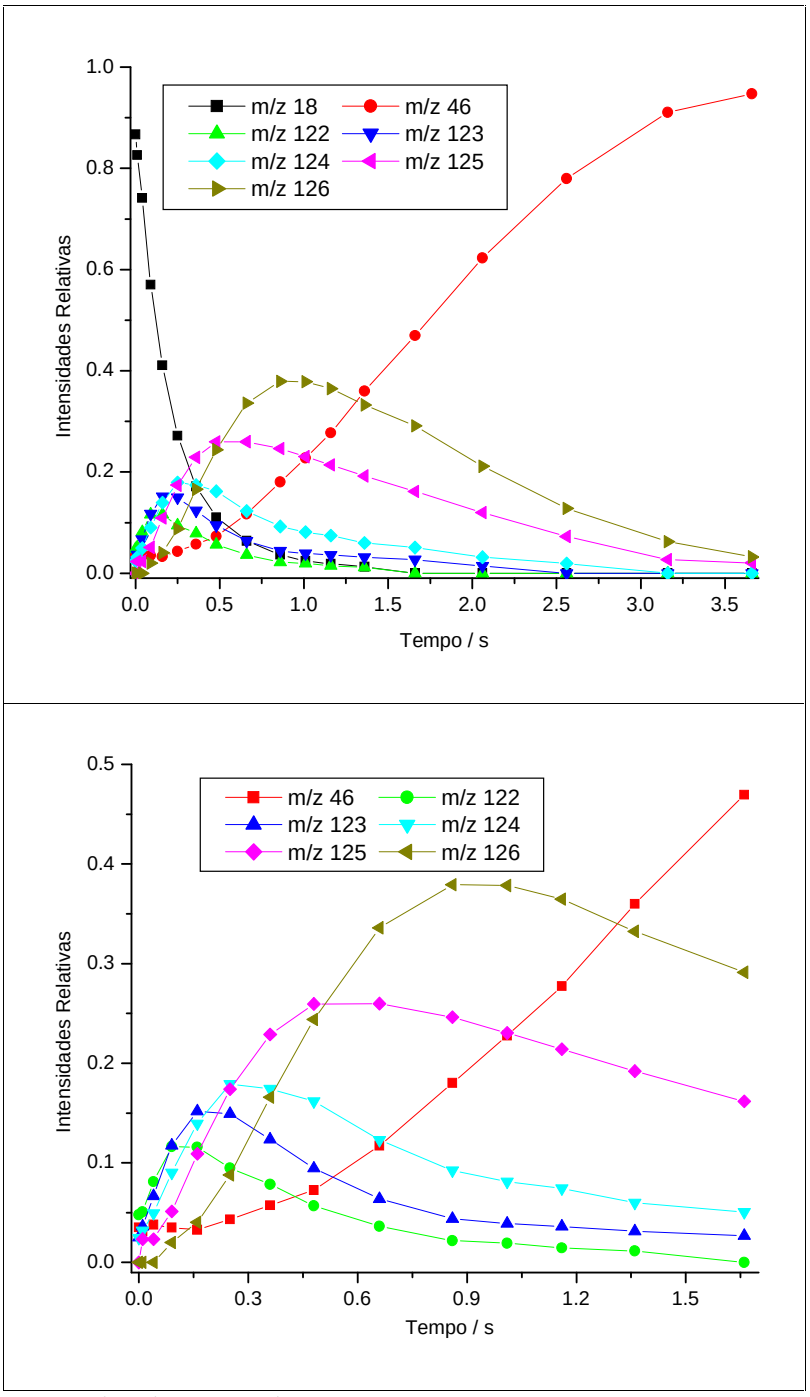
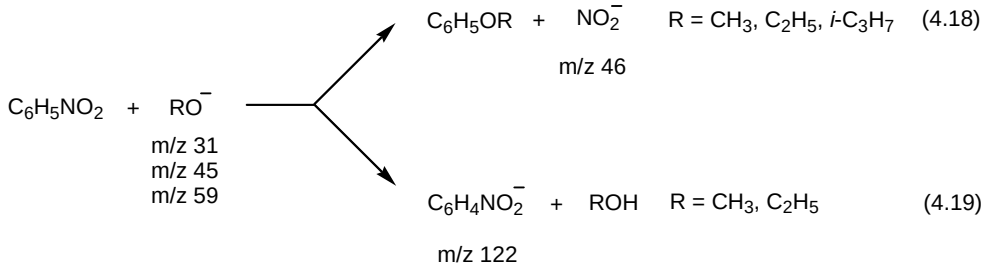


Figura 4.23: Cinética da reação de OD^- com nitrobenzeno com detalhe demonstrando a rapidez da troca de hidrogênios por deutérios; $p_T = 1{,}4 \times 10^{-7}$ Torr.

4.8 REAÇÕES DE ALCÓXIDOS COM NITROBENZENO: ACIDEZ DE NITROBENZENO EM FASE GASOSA

A dúvida sobre o valor de acidez em fase gasosa para o nitrobenzeno foi esclarecida com reações de três ânions alcóxidos (metóxido, etóxido e *iso*-propóxido), a acidez de cujos álcoois respectivos varia de 382 á 375 kcal mol^{-1}. Com esses resultados é possível atribuir uma faixa de valor experimental de acidez mais confiável para o nitrobenzeno. Nessas experiências também procurou-se observar se esses ânions alcóxidos eram bons agentes de substituição nucleofílica aromática. Os resultados obtidos estão resumidos no esquema abaixo (reações 4.18 e 4.19). Como os ânions alcóxidos foram gerados a partir da reação de OH^- (gerado a partir de água) com o respectivo álcool, tornou possível a reação subseqüente dos íons m/z 122 (quando formados) com água para gerar nitrito como apresentado no item anterior.



A figura 4.24 apresenta a cinética da reação de metóxido (m/z 31) com nitrobenzeno, onde é possível observar que o nitrito (m/z 46) é formado desde o início da reação e que o produto de abstração de próton (m/z 122) não atinge uma intensidade relativa muito alta e é consumido após a sua formação, gerando nitrito. Para comprovar que a reação de S_NAr ocorre diretamente sem a necessidade do mecanismo que envolve moléculas de água apresentado anteriormente, uma experiência foi realizada ejetando continuamente os íons m/z 122 da cela de reação. Esta experiência teve como objetivo evitar o acúmulo de $C_6H_4NO_2^-$ e impedir uma posterior reação, restando apenas as reações de m/z 31. A figura 4.25 apresenta um espectro de massa dessa experiência que comprova que a reação de S_NAr é competitiva com a abstração de próton nas reações de metóxido com nitrobenzeno. A produção de nitrito em reação secundária dos íons m/z 122 foi confirmada observando a reação desse íon isolado, como pode ser visto nos espectros da figura 4.26. A mesma observação de reações competitivas foi feita nos experimentos de

etóxido (m/z 45) e nitrobenzeno, resultado apresentado na cinética da figura 4.27. Como no caso anterior, nitrito é observado desde o início da reação, demonstrando a substituição direta. O produto de abstração de próton m/z 122 não atinge uma alta intensidade e reage posteriormente gerando nitrito.

Resultado diferente foi obtido com o ânion *iso*-propóxido (m/z 59), onde a única reação observada é a substituição nucleofílica aromática gerando nitrito (figura 4.28). Além de demonstrar que a substituição nucleofílica aromática é possível mesmo com um ânion de volume maior, o resultado com o *i*-$C_3H_7O^-$ indica que o *iso*-propanol é mais ácido em fase gasosa que o nitrobenzeno e coloca o valor de acidez do nitrobenzeno como sendo próximo ao valor encontrado para o etanol, em torno de 378 kcal mol^{-1}. Deve-se considerar aqui que a interação entre o ânion e a molécula neutra é estabilizado por um certo valor de energia que pode compensar uma possível endotermicidade das transferências de próton estudadas, colocando a acidez de nitrobenzeno um pouco abaixo do real quando se determina apenas por observações de transferências de próton. A tabela 4.12 apresenta os resultados de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) para valores de acidez das espécies utilizadas experimentalmente, comparadas com os valores experimentais de acidez em fase gasosa. Os valores calculados subestimam os valores experimentais e indicam que o nitrobenzeno seria menos ácido que metanol. Como a faixa de acidez considerada é pequena (em torno de 5 kcal mol^{-1}), os resultados dos cálculos no nível utilizado são satisfatórios.

$$HA \rightarrow H^+ + A^- \qquad \Delta H_{ácido}$$

$$\Delta H_{ácido} = \Delta E + \Delta(\text{correção térmica 298K}) + 2{,}5RT$$

Tabela 4.12: Valores de energia para espécies envolvidas no cálculo de acidez de alguns álcoois e de nitrobenzeno.

	E_{elet} / Hartree	Correção 298K / kcal mol^{-1}	$Acidez_{calc}$ / kcal mol^{-1}	$Acidez_{exp}$ / kcal mol^{-1}
H_2O	-76,4585308	15,1	389,2	390,3
OH^-	-75,8274482	6,8		
CH_3OH	-115,7649991	34,1	378,8	382,0
CH_3O^-	-115,1468128	23,5		
C_2H_5OH	-155,0951570	52,6	375,4	378,1
$C_2H_5O^-$	-154,4829543	42,4		
i-C_3H_7OH	-194,4243648	70,9	373,6	375,1
i-$C_3H_7O^-$	-193,8152982	60,8		
Nitrobenzeno	-436,8747261	68,6		*354,2*
o-$C_6H_4NO_2^-$	-436,2571629	59,3	379,7	
m-$C_6H_4NO_2^-$	-436,2529095	59,3	382,3	
p-$C_6H_4NO_2^-$	-436,2551371	59,5	381,1	

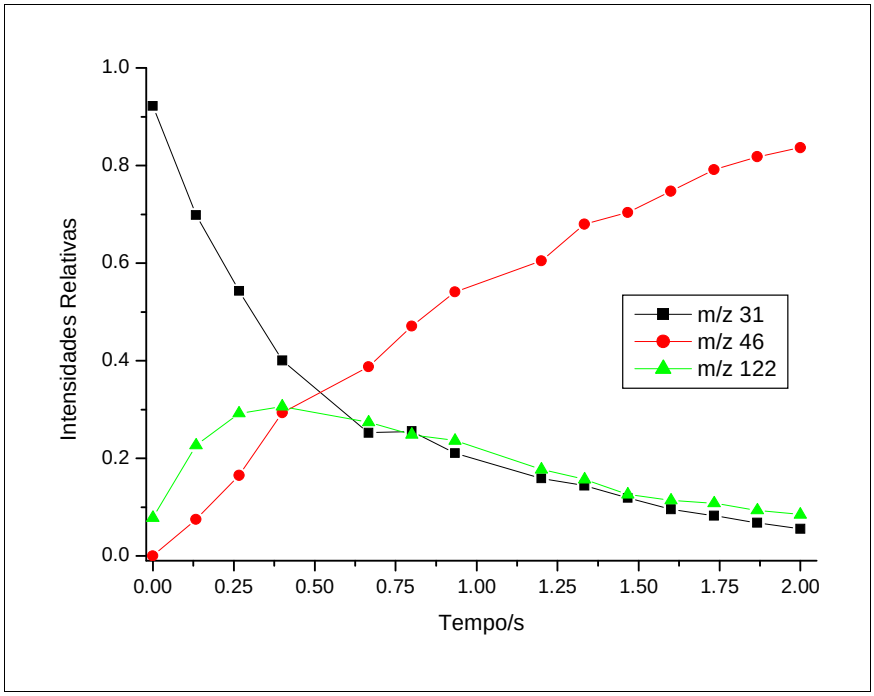


Figura 4.24: Cinética da reação de CH_3O^- com nitrobenzeno; $p_T = 1{,}2x10^{-7}$ Torr.

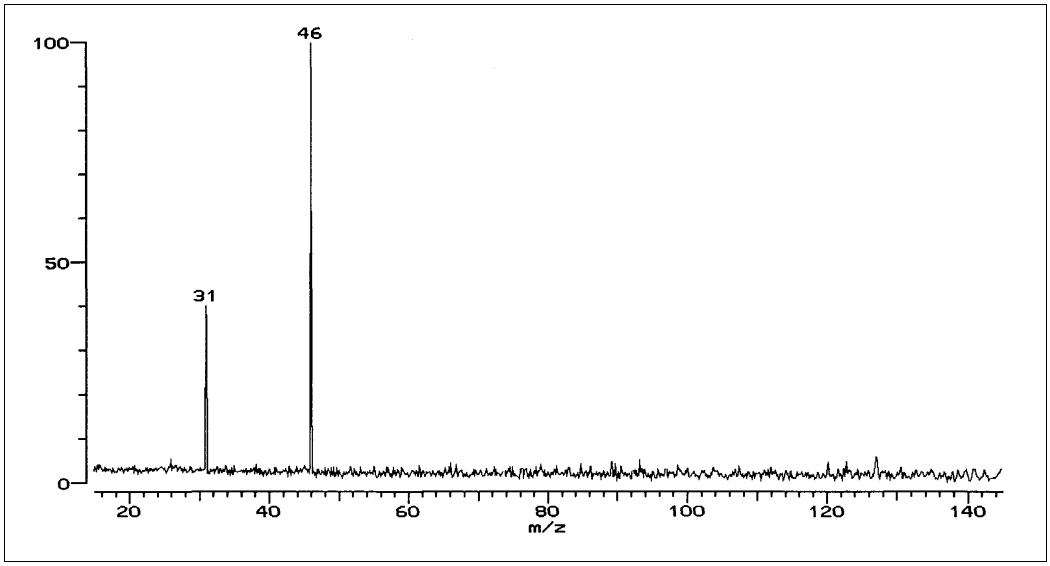


Figura 4.25: Espectro de massa após 1 s de isolamento de CH_3O^- m/z 31 com ejeção contínua de m/z 122.

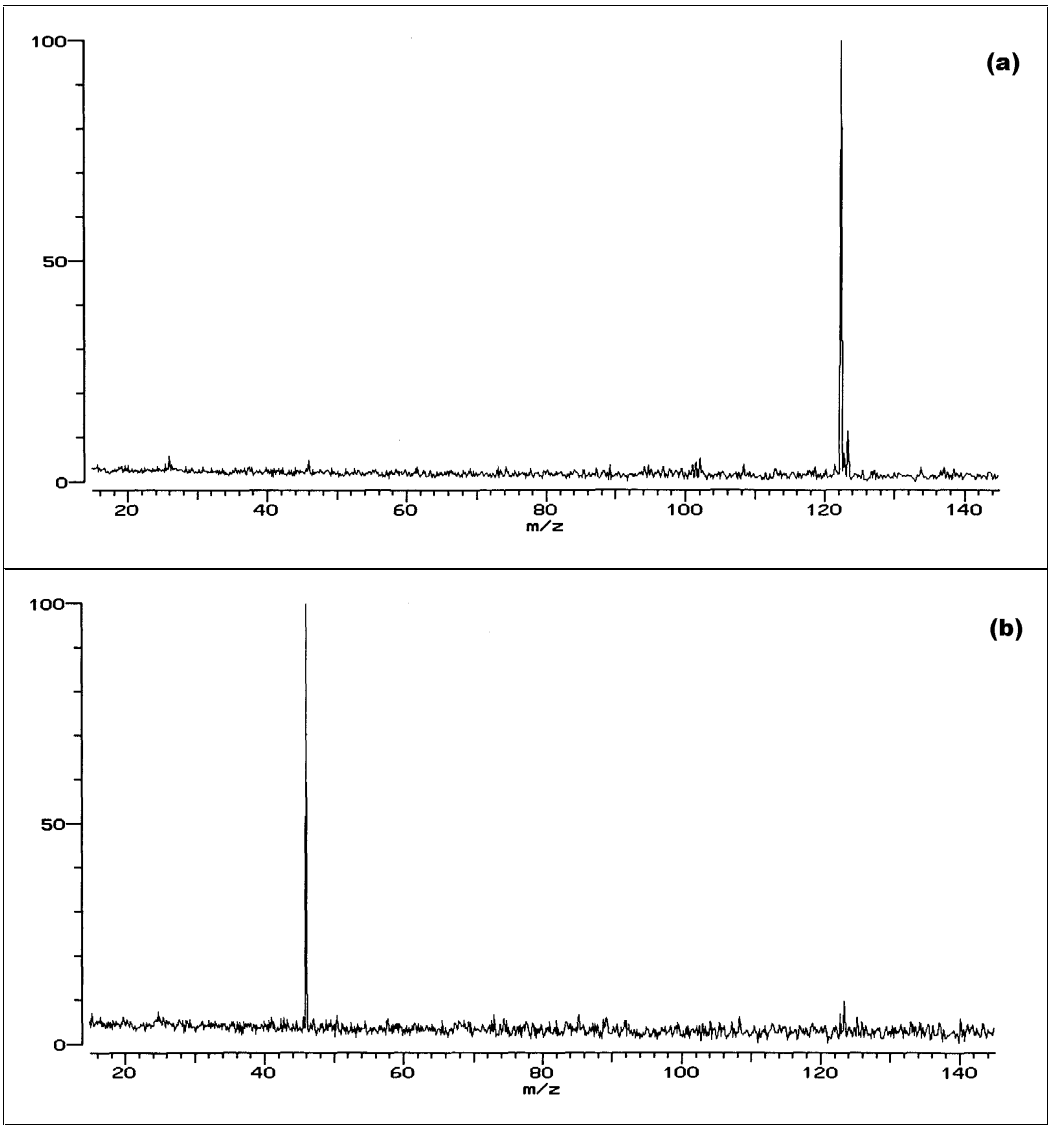


Figura 4.26: Espectros de massas de íon $C_6H_4NO_2^-$ gerado por metóxido isolado em 800 ms e o produto de sua reação à 2000 ms.

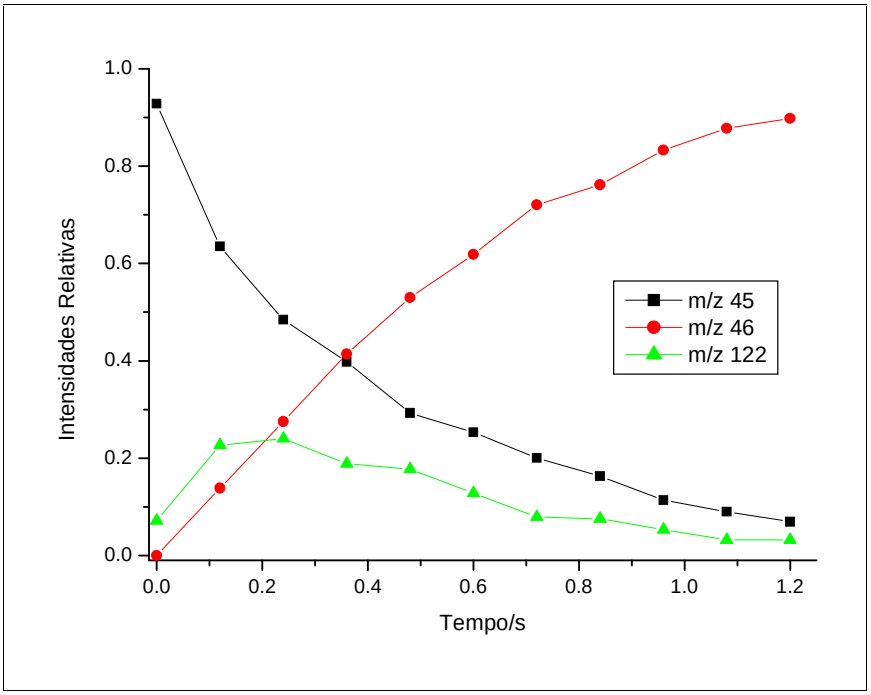


Figura 4.27: Cinética da reação de $C_2H_5O^-$ com nitrobenzeno; $p_T = 1{,}1x10^{-7}$ Torr.

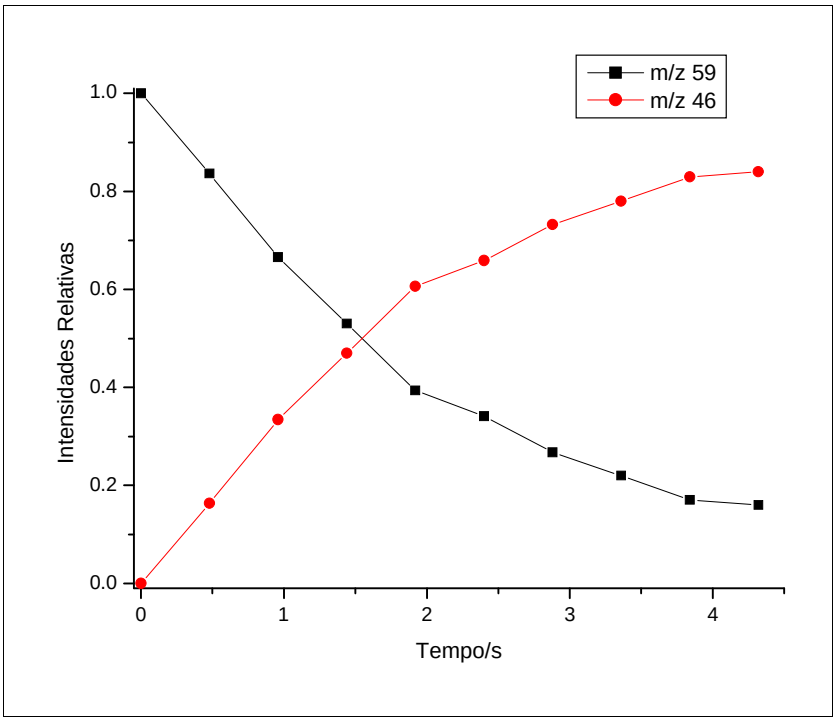


Figura 4.28: Cinética da reação de *i*-$C_3H_7O^-$ com nitrobenzeno; $p_T = 1{,}2x10^{-7}$ Torr.

4.9 REAÇÕES DE OH^- COM FLUORBENZENO

Uma outra reação de ataque nucleofílico estudada foi com hidróxido e fluorbenzeno. Como esperado, devido à baixa acidez de água em fase gasosa, a reação mais importante observada é a abstração de um próton do fluorbenzeno, gerando o íon $C_6H_4F^-$, m/z 95. O que acontece a partir daí são reações particulares e muito interessantes desse sistema, descritas abaixo (reações 4.20 á 4.22) e com cinética apresentada na figura 4.29. As variações de entalpia para essas reações foram calculadas a partir dos valores de calor de formação em fase gasosa para as espécies envolvidas e se encontram reunidos na tabela 4.13. A reação de substituição nucleofílica aromática direta 4.21 é prevista como sendo exotérmica em 21,7 kcal mol^{-1}.

$$C_6H_5F + \underset{m/z\ 17}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{m/z\ 95}{C_6H_4F^-} + H_2O \qquad (4.20)$$

$$C_6H_5F + \underset{m/z\ 17}{OH^-} \longrightarrow C_6H_5OH + \underset{m/z\ 19}{F^-} \qquad (4.21)$$

$$\underset{m/z\ 95}{C_6H_4F^-} + H_2O \longrightarrow \underset{m/z\ 93}{C_6H_5O^-} + HF \qquad (4.22)$$

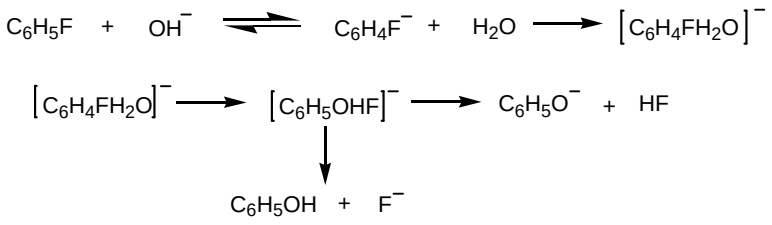
Tabela 4.13: Valores de calor de formação utilizados para o cálculo de variação de entalpia das reações de OH^- e fluorbenzeno.

Composto	$\Delta_f H_{(g)}$ / kcal mol^{-1}
Fluorbenzeno	-27,7
OH^-	-33,2
o-$C_6H_4F^-$	-6,2
H_2O	-57,799
Fenol	-23,05
F^-	-59,58
$C_6H_5O^-$	-38,32
HF	-65,32
Reação 4.20	-3,1
Reação 4.21	-21,7
Reação 4.22	-39,6

A reação de abstração de próton é rápida, mas é observado que os íons OH^- não são totalmente consumidos e a intensidade relativa do íon m/z 17 permanece constante após 3 segundos de reação (ver figura 4.29). Essa observação sugere a formação de um equilíbrio ácido-base na cela de reação que se torna possível pela proximidade dos valores de acidez

da água e do fluorbenzeno (a diferença entre os valores é de apenas 3,1 kcal mol^{-1} de acordo com os dados da tabela 4.13). Esse equilíbrio só pode ser observado devido à presença constante de água e fluorbenzeno neutros na cela de reação, além dos íons aprisionados pelo sistema ICR. Após ser formado, o íon m/z 95 é consumido para a formação dos íons m/z 93 (fenóxido) e uma fração de m/z 19 (fluoreto) conforme os resultados apresentados na cinética da figura 4.30. Outra observação é o retorno do íon hidróxido, m/z 17, comprovando o equilíbrio descrito acima na reação 4.20. As reações que formam fenóxido e fluoreto podem ser atribuídas à interação do íon formado pela abstração de próton com água, em mecanismo de substituição nucleofílica aromática indireta semelhante ao observado anteriormente, e detalhadamente estudado, com nitrobenzeno. A diferença aqui é que o produto neutro que seria formado, o fenol, é mais ácido que HF, tornando a transferência de próton entre fenol e fluoreto possível ($\Delta H_{ácido}$ = 350,3 kcal mol^{-1} para fenol, e 371,3 kcal mol^{-1} para HF). Tal fato provoca a formação preferencial de fenóxido em relação ao fluoreto. Com essas observações é possível concluir as reações entre OH^- e fluorbenzeno de acordo com o esquema 8.

Esquema 8



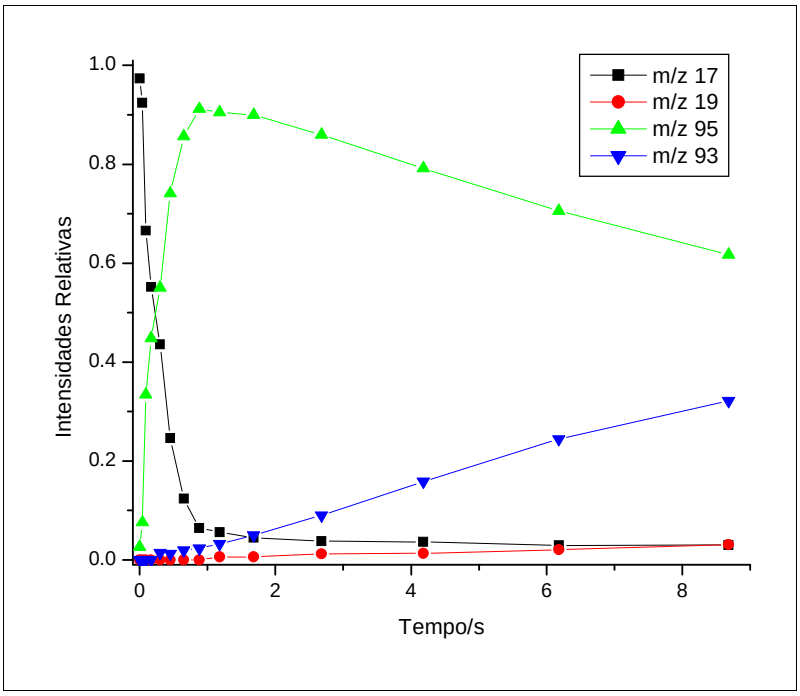


Figura 4.29: Cinética da reação de OH^- e fluorbenzeno a uma pressão total de $9{,}5x10^{-8}$ Torr.

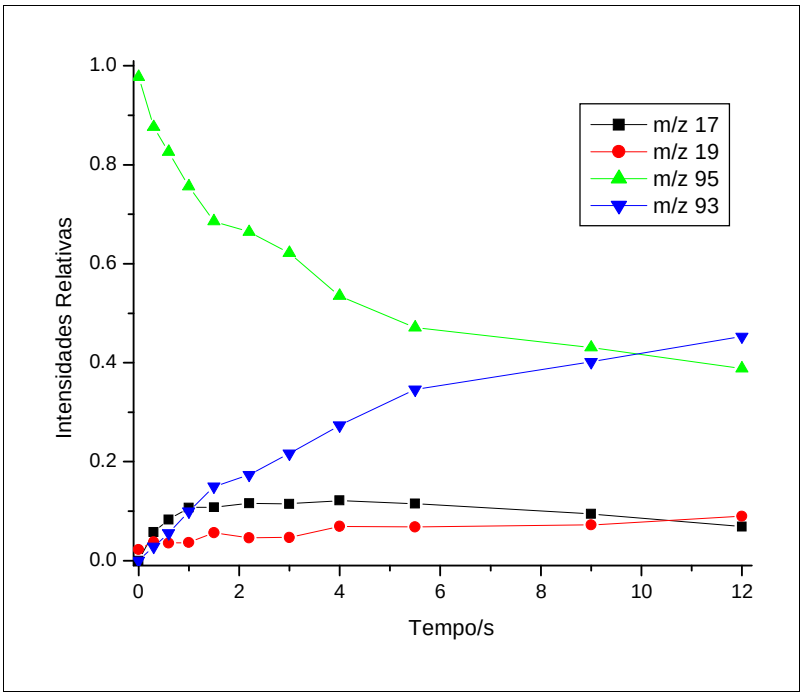


Figura 4.30: Reação de $C_6H_4F^-$ no sistema OH^- e fluorbenzeno a uma pressão total de $9{,}5x10^{-8}$ Torr.

4.10 REAÇÕES DE OH^- COM CLOROBENZENO

A figura 4.31 apresenta a cinética obtida quando OH^- (m/z 17) reage com clorobenzeno. No gráfico, as intensidades dos íons produtos representam a soma das contribuições dos isotopómeros contendo ^{35}Cl e ^{37}Cl. O produto principal é devido à abstração de próton gerando água e $C_6H_4Cl^-$ (m/z 111 e 113), íon formado rapidamente e que depois é consumido em reação secundária. Cloreto (m/z 35 e 37) aparece em pequena quantidade no início da reação, pois não foi possível eliminá-lo completamente através de pulsos de ejeção. Entretanto é perceptível que sua intensidade relativa só aumenta em tempos longos de reação. Outros íons observados, m/z 53 e 55, correspondem ao cloreto hidratado $Cl(H_2O)^-$. A formação de íons solvatados através da reação de hidróxido com halobenzenos já havia sido observada anteriormente e constitui uma maneira de produzir brometo e iodeto solvatados em fase gasosa (Riveros, Ingemann, & Nibbering 1991). A reatividade dos íons $C_6H_4Cl^-$ (m/z 111 e 113) foi explorada como apresentado nos espectros da figura 4.32, onde esses íons foram isolados em 1s de reação e acompanhados em um outro espectro após 7s. É observado que o produto de abstração de próton leva à formação de cloreto, provavelmente através de um mecanismo semelhante ao descrito para outros íons deprotonados e água, e de cloreto hidratado $Cl^-(H_2O)$ através de um mecanismo de benzino. As equações 4.23 a 4.25 representam as reações presentes quando OH^- reage com clorobenzeno. Na tabela 4.14 estão reunidos dados de calor de formação em fase gasosa para as diversas espécies envolvidas nessas reações e o valor calculado para o ΔH dessas reações indica que as três são exotérmicas. Cabe salientar a exotermicidade da reação 4.25 cujos equivalentes são endotérmicas para os casos anteriores e conseqüentemente não observadas (nas reações que formariam nitrito e fluoreto hidratados).

$$\underset{}{C_6H_5Cl} + \underset{\text{m/z 17}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\text{m/z 111 e 113}}{C_6H_4Cl^-} + H_2O \qquad (4.23)$$

$$\underset{\text{m/z 111 e 113}}{C_6H_4Cl^-} + H_2O \longrightarrow \left[C_6H_4ClH_2O\right]^- \longrightarrow \left[C_6H_5ClOH\right]^- \longrightarrow C_6H_5OH + \underset{\text{m/z 35 e 37}}{Cl^-} \qquad (4.24)$$

$$\underset{\text{m/z 111 e 113}}{C_6H_4Cl^-} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{m/z 53 e 55}}{Cl(H_2O)^-} + C_6H_4 \qquad (4.25)$$

Tabela 4.14: Valores de calor de formação utilizados para o cálculo de variação de entalpia das reações de OH^- e clorobenzeno.

Composto	$\Delta_f H_{(g)}$ / kcal mol^{-1}
Clorobenzeno	13,01
OH^-	-33,2
o-$C_6H_4Cl^-$	34,0
H_2O	-57,799
Fenol	-23,05
Cl^-	-54,36
$Cl(H_2O)^-$	-129,66
C_6H_4	105,0
Reação 4.23	-3,6
Reação 4.24	-53,6
Reação 4.25	-0,9
Reação 4.26	17,50

A seguir alguns espectros foram obtidos ejetando completamente um íon de massa específica por um longo período de tempo para observar o que ocorre na ausência de determinada espécie. O interessante nesse tipo de experiência é que, devido aos isótopos de cloro, tem-se íons isotopoméricos que diferem em 2 unidades de massa. Nesse caso, colocando um pico de ejeção contínua para um deles ocorre a excitação do outro e a dissociação tipo SORI pode ser observada. Com um espectro obtido após 3s de reação e ejetando continuamente íons de m/z 35, nenhuma diferença é notada indicando que cloreto não reage após a sua formação. Utilizando o mesmo procedimento com íons de m/z 53 a única diferença observada é o aumento da intensidade do íon de m/z 37. Esse dado demonstra que os íons m/z 53 e 55 podem sofrer dissociação e gerar cloreto. A figura 4.33 apresenta um espectro à 3s de reação e outro no mesmo tempo com ejeção contínua de m/z 55, $^{37}Cl(H_2O)^-$, gerando $^{35}Cl^-$ por excitação da espécie de m/z 53, $^{35}Cl(H_2O)^-$. Aplicando um campo de radiofreqüência sintonizado na freqüência ciclotrônica do que seria um íon equivalente ao complexo $[C_6H_4Cl.H_2O]^-$ (m/z 129, não observado no espectro devido a sua vida média curta), e com amplitude suficiente para provocar a ejeção desta espécie transiente, observa-se a diminuição nas intensidades de m/z 111 e 113. Esta experiência indica claramente que o complexo é importante e que o produto de abstração de próton interage com água como esperado. Em outra experiência, ejetando continuamente íons de m/z 111, $C_6H_4{}^{35}Cl^-$, os íons m/z 53 (produto direto como na reação 4.25) desaparecem e o produto principal passa a ser $^{37}Cl^-$, indicando que o íon $C_6H_4{}^{37}Cl^-$ é dissociado pela técnica SORI gerando cloreto. O resultado pode ser visto nos espectros da figura 4.34. A partir dos resultados de dissociação SORI, a possibilidade de Cl^- ser produzido por dissociação

induzida por radiação emitida pelo filamento de rênio, usado para gerar os íons primários, foi investigada. A figura 4.35 apresenta espectros sem $C_6H_4Cl^-$ (m/z 111 e 113) à 3s comparando com outro espectro à 7s, e pode ser observado o aumento da quantidade de cloreto pela dissociação de cloreto hidratado de acordo com a reação 4.26. A variação de entalpia para essa reação é calculada a partir de dados experimentais (ver tabela 4.14) como 17,5 kcal mol^{-1}, valor que pode ser ultrapassado pelo íon por absorção multifotônica, se o mesmo tiver freqüências vibracionais na faixa de radiação emitida pelo filamento de rênio. Para saber a quantidade de cloreto vindo da dissociação induzida pela radiação do filamento compararam-se cinéticas com e sem a radiação emitida pelo filamento, utilizando o filamento no modo pulsado. O resultado pode ser visto na figura 4.36, sendo constatado que sem radiação uma quantidade menor de cloreto é observada, o que indica que o cloreto também vem da dissociação, como na reação 4.26 ou por dissociação de m/z 111 e 113, mas na maior parte sua produção é devida ao mecanismo de substituição nucleofílica aromática descrito na reação 4.24.

$$\underset{\text{m/z 53 e 55}}{Cl(H_2O)^-} \xrightarrow{nh\nu} \underset{\text{m/z 35 e 37}}{Cl^-} + H_2O \qquad (4.26)$$

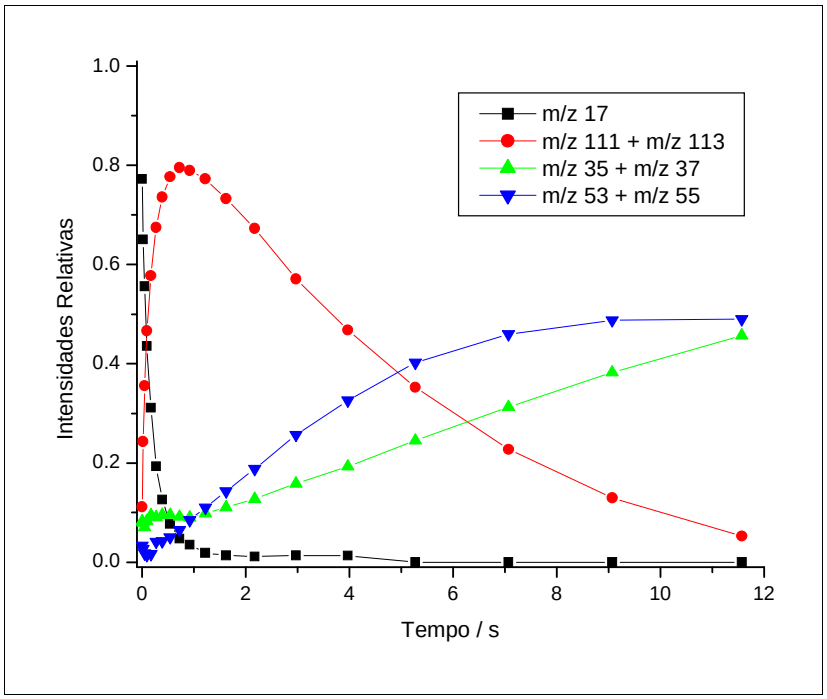


Figura 4.31: Cinética da reação de OH^- e clorobenzeno a uma pressão total de $1{,}3 \times 10^{-7}$ Torr.

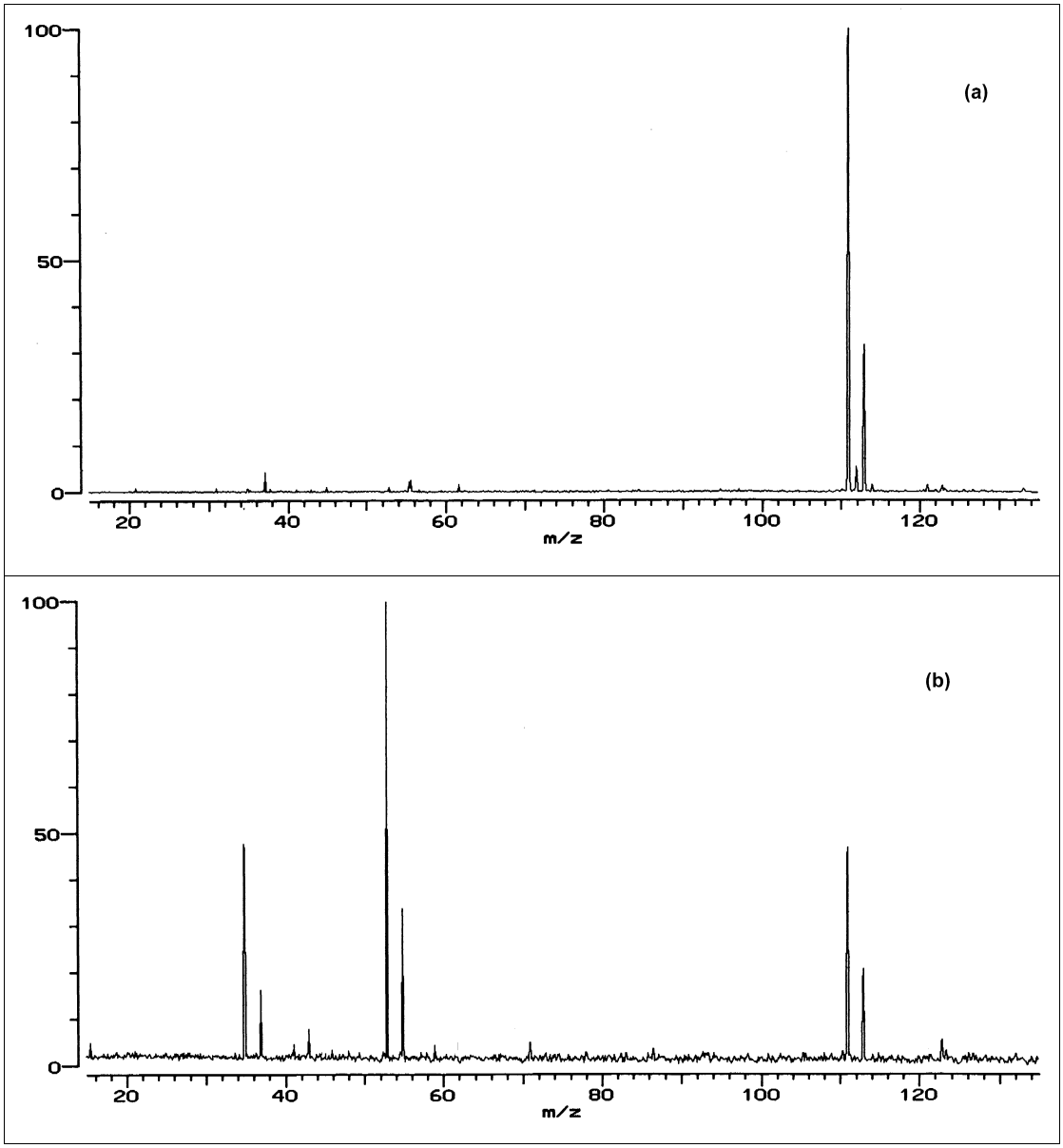


Figura 4.32: Reação de m/z 111 e 113 obtido por abstração de próton de OH^- com clorobenzeno; (a) espectro obtido á 1 s de reação, (b) espectro obtido á 7 s de reação.

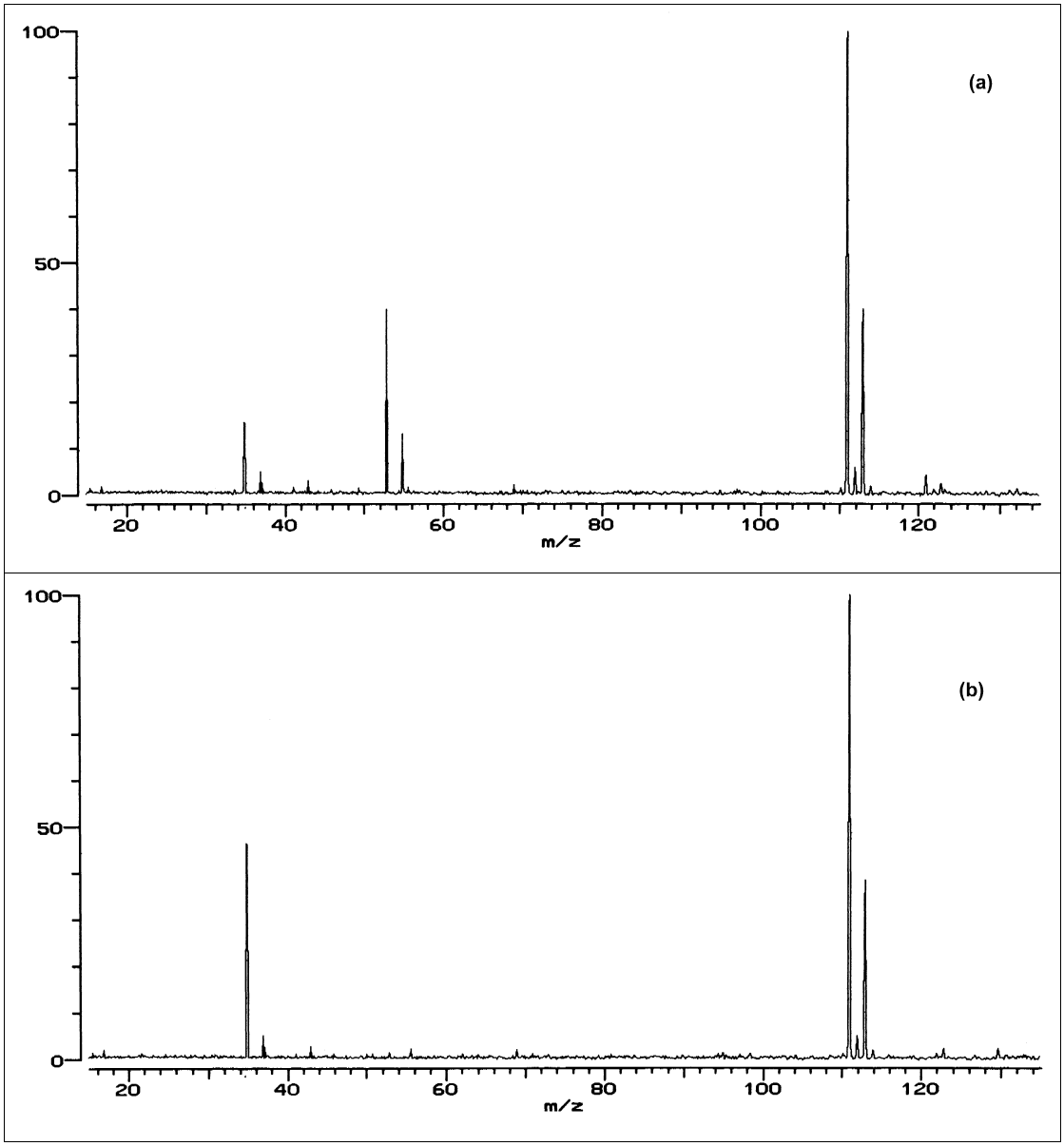


Figura 4.33: Reação de m/z 111 e 113 obtido por abstração de próton de OH^- com clorobenzeno; (a) espectro obtido á 3 s de reação, (b) espectro obtido á 3 s de reação com ejeção para m/z 55.

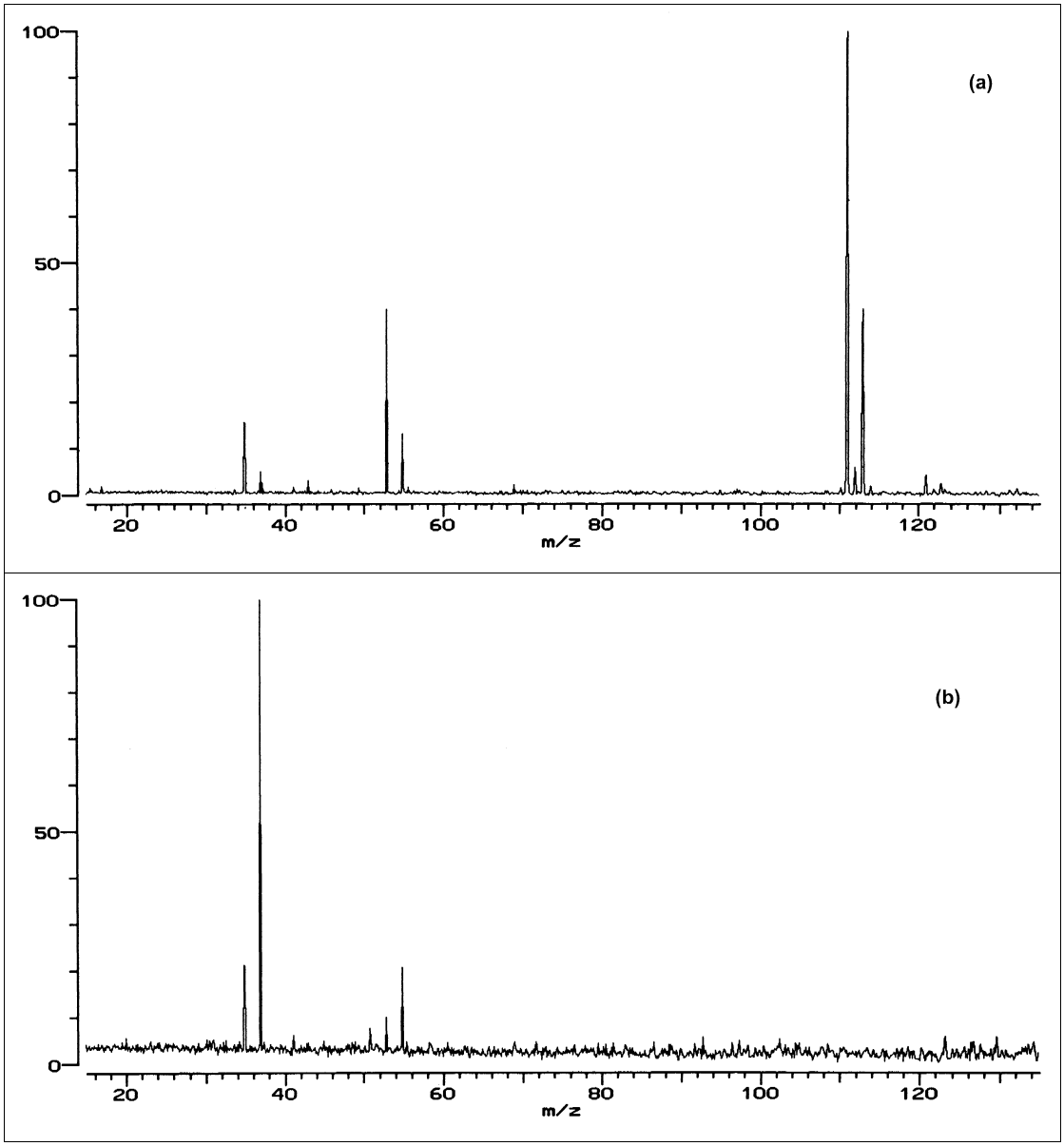


Figura 4.34: Reação de m/z 111 e 113 obtido por abstração de próton de OH^- com clorobenzeno; (a) espectro obtido á 3 s de reação, (b) espectro obtido á 3 s de reação com ejeção para m/z 111.

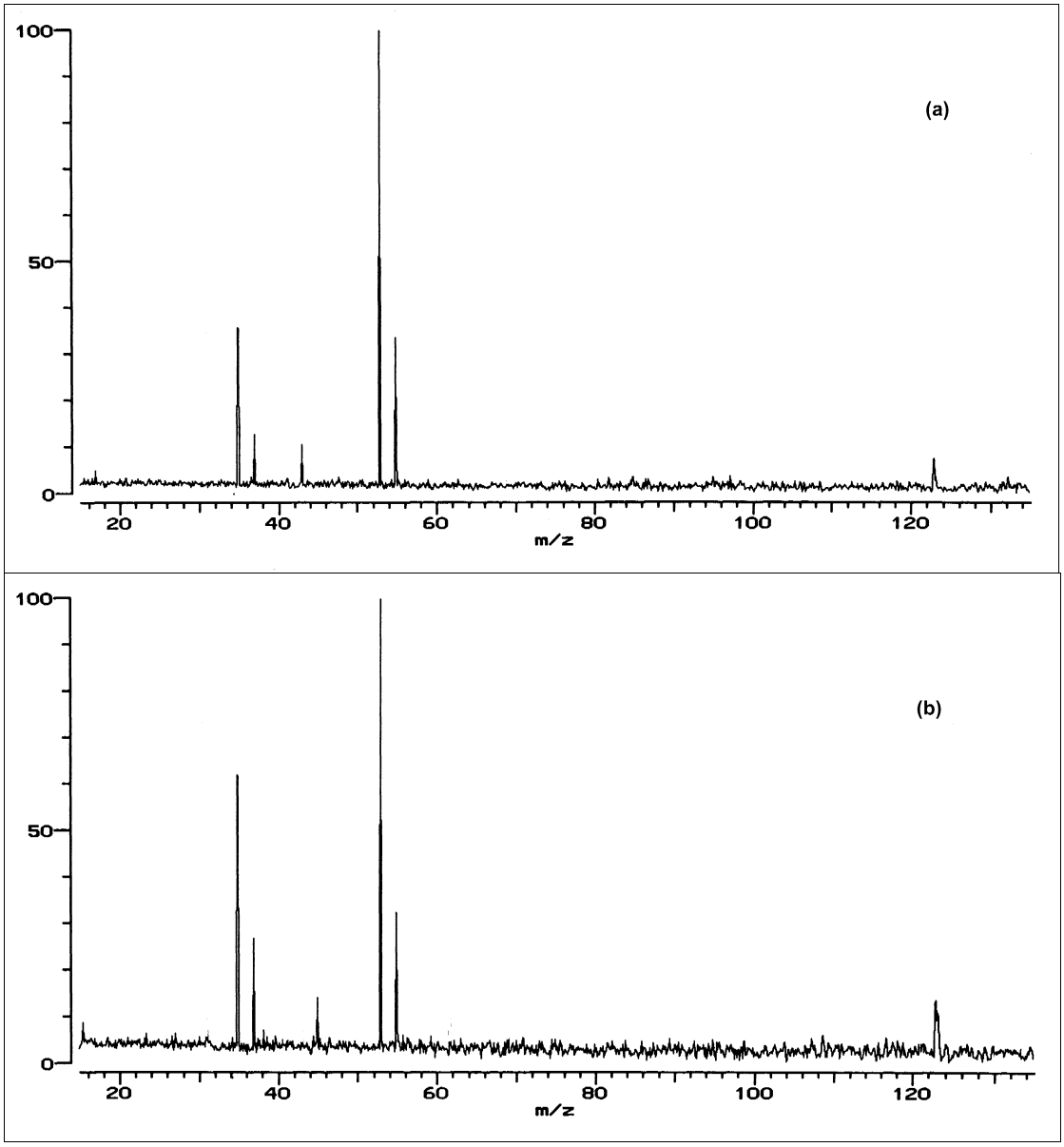


Figura 4.35: Reação de OH^- e clorobenzeno (a) espectro obtido á 3 s de reação sem os íons m/z 111 e113, (b) espectro obtido á 7 s de reação.

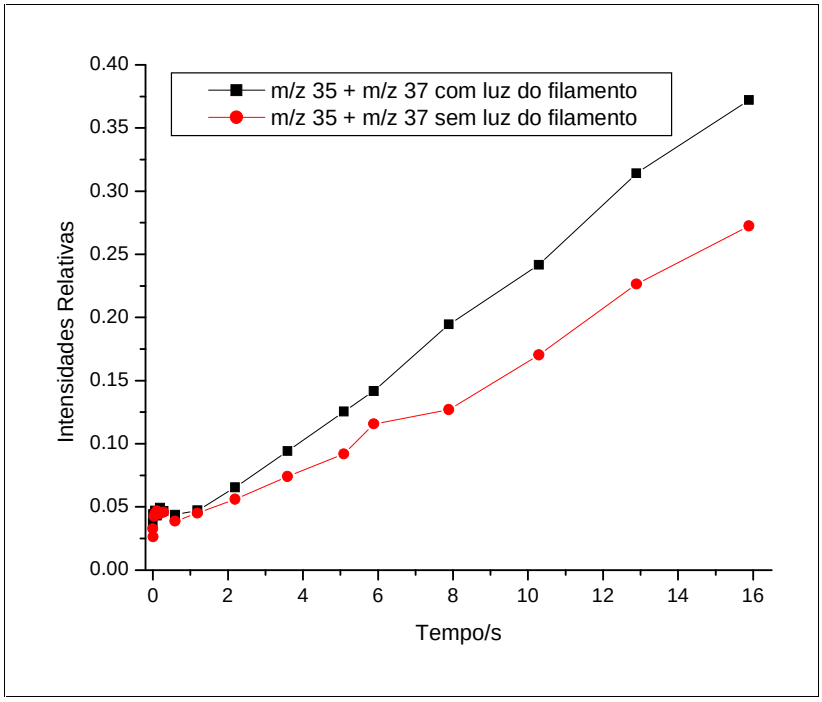


Figura 4.36: Reação de OH^- e clorobenzeno: comparação do efeito da radiação na intensidade relativa de Cl^- a uma pressão total de $1{,}3x10^{-7}$ Torr.

4.11 CÁLCULOS TEÓRICOS ENVOLVENDO AS REAÇÕES COM OH^-

Assim como no caso das reações do ânion fluoreto, as reações de hidróxido com nitrobenzeno também foram exploradas teoricamente no nível B3LYP/6-311++G(d,p). Em princípio este caso pareceria ser mais complexo que o anterior, já que o produto de substituição nucleofílica aromática é observado como reação de $C_6H_4NO_2^-$. Entretanto, o mecanismo proposto sugere que se trata de um problema de caráter dinâmico e não propriamente da superfície de energia do sistema.

Várias espécies e complexos íon-molécula foram analisadas e tiveram as suas estruturas otimizadas seguida de um cálculo de freqüência para construir uma superfície de energia potencial da reação de OH^- com nitrobenzeno. Os valores de energia para todas as espécies calculadas além correções para o ponto zero de energia vibracional e a correção térmica para entalpia á 298K estão na tabela 4.15. A reação de abstração de próton (4.13) foi calculada considerando a perda de próton na posição *orto* do nitrobenzeno, a posição mais ácida, e obtivemos uma variação de entalpia de -9,53 kcal mol^{-1}. Para a reação de substituição direta (4.14) tem-se um valor de ΔH calculado muito próximo do valor experimental, -51,15 kcal mol^{-1} (ΔH_{exp} = -51,0 kcal mol^{-1}).

As estruturas dos complexos íon-molécula obtidas podem ser vistas na figura 4.37. Os complexos **10** e **11** se referem ao ataque de hidróxido na posição *para* do nitrobenzeno, atacando em posição linear o hidrogênio e em posição fora do plano o carbono do anel. A estrutura **11** foi a que apresentou maior estabilidade para o ataque do hidróxido dentre as estruturas investigadas (ΔH = -39,0 kcal mol^{-1}). Complexos entre uma molécula de água e o íon $C_6H_4NO_2^-$ também foram otimizados devido á importância destes na reação, como apresentado nos resultados experimentais. Para isso foi considerado o produto de abstração de próton nas três posições do anel de nitrobenzeno, fornecendo as estruturas **12**, **13** e **14**, com variação de energia em relação aos produtos iniciais em torno de 25 kcal mol^{-1}. As outras estruturas otimizadas estão diretamente ligadas com a reação de substituição nucleofílica aromática O complexo **15** representa o ataque do hidróxido na posição *ipso*, localizado a 17,9 kcal mol^{-1} abaixo dos reagentes. Bem próximo a ele, obteve-se um estado de transição **16**. O complexo de saída possui uma estrutura equivalente a **17** e está 76 kcal mol^{-1} abaixo da energia dos regentes. Outros complexos para a saída de nitrito foram encontrados, mas de estrutura semelhante à estrutura **17,** sendo este o mais estável deles. Esses resultados foram utilizados para construir uma superfície de energia potencial,

apresentada na figura 4.38, onde nem todas as espécies foram acrescentadas para facilitar a visualização da reação como um todo, mas apresenta o ataque inicial de hidróxido, a abstração de próton, o complexo de $C_6H_4NO_2^-$ com água e a reação S_NAr. Uma estrutura envolvendo um complexo do íon $C_6H_4NO_2^-$ com água que progredisse diretamente para os produtos de substituição foi procurada mas não encontrada, mesmo caso de um estado de transição que ligasse a estrutura **12** á um complexo entre nitrobenzeno e OH^-. Por isso permanece em aberto o valor envolvido nas transições desses complexos com a reação de substituição.

Tabela 4.15: Valores de energia encontrados para as estruturas otimizadas envolvidas na reação de OH. Os números em negrito se referem às estruturas apresentadas na figura 4.37. Para os cálculos de ΔH foi considerado as correções para energia de 298K e o fator ΔnRT.

	E / Hartree	ZPE / kcal mol^{-1}	correção 298K / kcal mol^{-1}	ΔE / kcal mol^{-1}	ΔH / kcal mol^{-1}
OH^-	-75,8274482	5,4	6,8	---	---
$C_6H_5NO_2$	-436,8747261	64,3	68,6	---	---
NO_2^-	-205,2249931	4,9	6,7	---	---
C_6H_5OH	-307,5587325	65,2	68,7	---	---
o-$C_6H_4NO_2^-$	-436,2571629	54,9	59,3	---	---
H_2O	-76,4585308	13,4	15,1	---	---
$C_6H_5NO_2+OH^-$	-512,7021743	69,7	75,5	0,0	0,0
$C_6H_5OH+NO_2^-$	-512,7837256	70,1	75,5	-51,2	-51,2
$C_6H_4NO_2^-+H_2O$	-512,7156937	68,3	74,4	-8,5	-9,5
10	-512,7451174	69,8	76,2	-26,9	-26,8
11	-512,7671415	72,5	77,9	-40,8	-39,0
12	-512,7460184	70,2	75,9	-27,5	-27,7
13	-512,7412584	69,6	76,0	-24,5	-24,5
14	-512,7436268	69,7	76,1	-26,0	-25,9
15	-512,7307592	70,5	76,6	-17,9	-17,4
16	-512,7298677	70,3	75,9	-17,4	-17,5
17	-512,8236788	70,9	76,9	-76,2	-75,4

Cabe salientar que, no diagrama da figura 4.38, a região do estado de transição **16** é caracterizada por uma superfície muito rasa, havendo pouca diferença de energia entre esse estado de transição e o complexo **15**. A inclusão das correções térmicas necessárias para o cálculo do ΔH resultam inclusive numa ligeira inversão na posição das duas estruturas, como encontrado anteriormente para a superfície de fluoreto e clorobenzeno. Vale ressaltar também que o estado de transição foi bem caracterizado através de uma freqüência

vibracional imaginária de 160,1 cm^{-1} correspondente ao aumento e diminuição das distâncias de ligação C-N e C-O. Foi realizado também um cálculo do caminho da reação a partir do estado de transição, calculo IRC, no nível B3LYP/6-311++G(d,p) onde o caminho de reação foi explorado por otimizações ponto a ponto. O resultado desse cálculo pode ser visto na figura 4.39 onde são colocadas as distâncias C-O e C-N de cada passo do IRC em função da energia potencial na região próxima ao estado de transição. Pode-se perceber o quanto a superfície é rasa pela pequena mudança de energia com o grande aumento da distância de ligação C-O. As otimizações das estruturas finais do IRC levam de um lado para a estrutura **15** e de outro para a estrutura **17**.

O diagrama construído não é uma representação perfeita dos caminhos de reação entre hidróxido e nitrobenzeno, já que, como visto pelos dados experimentais, o produto de abstração de próton $C_6H_4NO_2^-$, interage com outra molécula de água, não necessariamente mantendo na sua composição a hidroxila original. O ideal seria uma superfície separada a partir da abstração de próton pelo OH^- mas optou-se em apresentar junto desde a interação entre OH^- e nitrobenzeno e assim observar o sistema com toda energia disponível desde o início. O resultado obtido por esses cálculos demonstra que a substituição nucleofílica aromática é energeticamente possível para a reação de OH^- e nitrobenzeno.

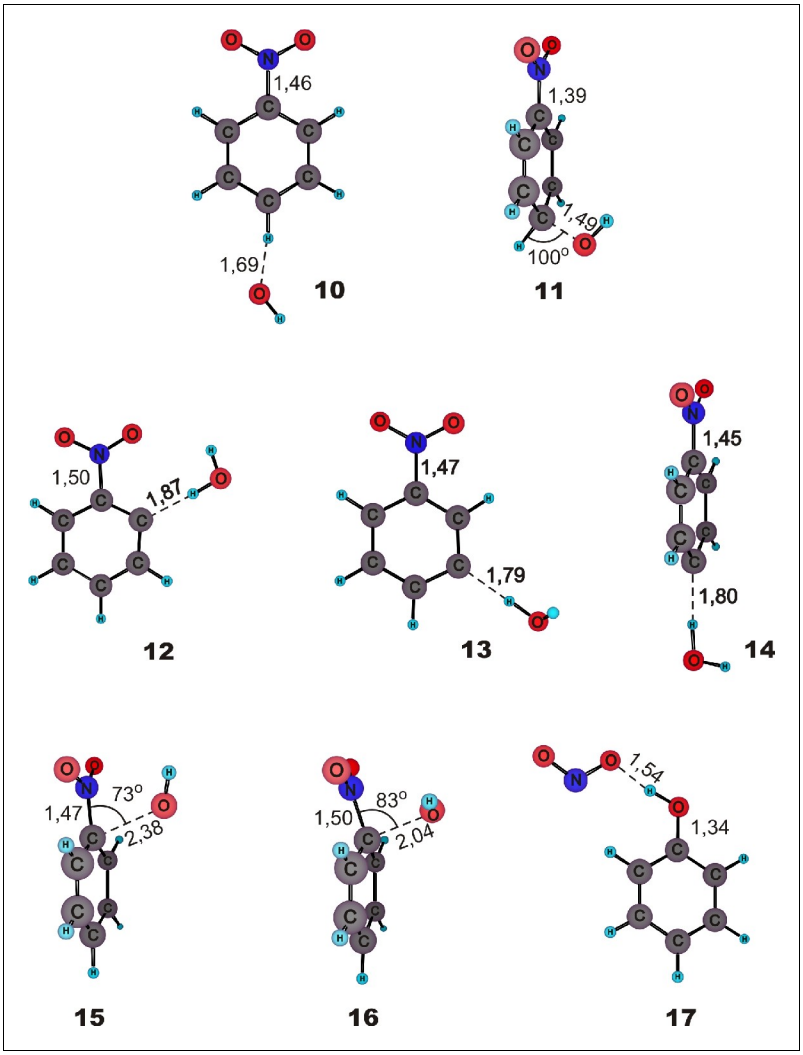


Figura 4.37: Estruturas otimizadas dos complexos íon-molécula encontrados no sistema OH^- e nitrobenzeno. As distâncias de ligação estão em Angstrons.

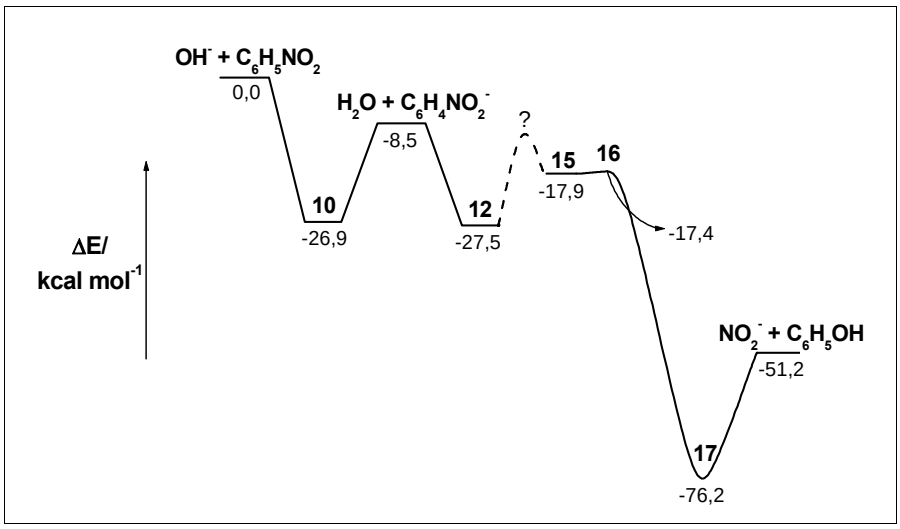


Figura 4.38: Diagrama de energia potencial da reação de OH^- e nitrobenzeno. Os números em negrito se referem às estruturas da figura 4.37.

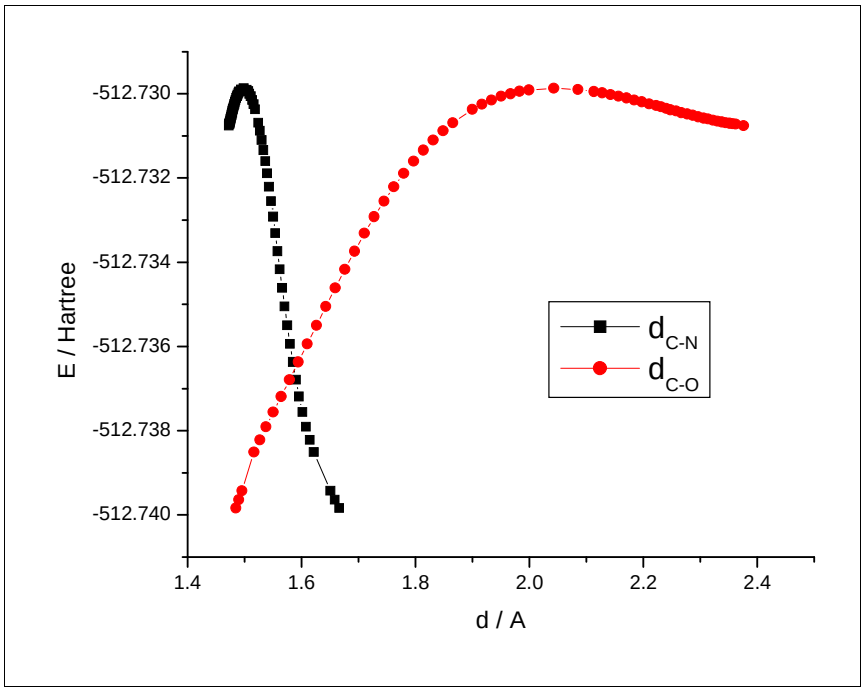


Figura 4.39: Energia de estruturas próximas ao estado de transição em função da distância de ligação C-N e C-O.

Outra reação explorada por cálculos, no mesmo nível utilizado nos resultados anteriores, foi a reação de OH^- e fluorbenzeno. Os valores de energia e os valores de correção para a energia do ponto zero vibracional e de correção térmica a 298K para as espécies envolvidas e para diversos complexos íon-molécula estão reunidos na tabela 4.16. O valor obtido para a entalpia da reação de substituição,(reação 4.21), é de -23,0 kcal mol^{-1}, bem próximo ao valor obtido por dados experimentais (ΔH = -21,7 kcal mol^{-1}). Se considerarmos como produtos finais HF e fenóxido (reação 4.22), como observado experimentalmente, a entalpia total passa a ser -44,0 kcal mol^{-1} (valor experimental de -42,7 kcal mol^{-1}).

Tabela 4.16: Valores de energia encontrados para as estruturas otimizadas envolvidas nas reações de OH^- e fluorbenzeno. Os números em negrito se referem às estruturas apresentadas na figura 4.40. Para os cálculos de ΔH foi considerado as correções para energia de 298K e o fator ΔnRT.

	E / Hartree	ZPE / kcal mol^{-1}	correção 298K / kcal mol^{-1}	ΔE / kcal mol^{-1}	ΔH / kcal mol^{-1}
OH^-	-75,8274482	5,4	6,8	---	---
C_6H_5F	-331,5801948	57,6	60,8	---	---
F^-	-99,8886932	0,0	0,9	---	---
C_6H_5OH	-307,5587325	65,2	68,7	---	---
o-$C_6H_4F^-$	-330,9503893	48,1	51,4	---	---
H_2O	-76,4585308	13,4	15,1	---	---
$C_6H_5O^-$	-306,9940571	56,1	59,5	---	---
HF	-100,4823831	5,9	7,3	---	---
$C_6H_5F+OH^-$	-407,4076430	62,9	67,7	0,0	0,0
$C_6H_5OH+F^-$	-407,4474257	65,2	69,6	-25,0	-23,0
$C_6H_4O^-+HF$	-407,4764402	62,0	66,9	-43,2	-44,0
$C_6H_4F^-+H_2O$	-407,4089201	61,5	66,6	-0,8	-1,9
18	-407,4168351	64,4	69,1	-5,8	-5,0
19	-407,4359186	63,1	68,6	-17,7	-17,4
20	-407,4426359	64,5	69,1	-22,0	-21,1
21	-407,4411180	64,0	68,4	-21,0	-20,9
22	-407,5244536	63,7	68,3	-73,3	-73,3

Alguns complexos envolvendo o ataque de OH^- na molécula de fluorbenzeno foram otimizados e as estruturas encontradas podem ser vistas na figura 4.40 Os complexos **18** e **19** como no caso anterior se referem a ataques de OH^- em posições que podem resultar na transferência de próton e foram calculados apenas para a posição *para*, sendo o complexo

de ataque no plano do anel **18** menos estável que nos casos anteriores (ΔH = -5,0 kcal mol^{-1}). Neste caso o ataque de hidróxido na posição *ipso* leva ao complexo de maior estabilidade, o complexo **20**. Esse complexo possui todas as características de um complexo σ, já que as distâncias das ligações C-O e C-F são quase iguais, e o ângulo entre estas duas ligações é de 95,7°. O interessante é que pela primeira vez o complexo de Meisenheimer é encontrado como uma estrutura estável e não como estado de transição. A partir desse complexo, a reação de substituição foi considerada, sendo possível construir o diagrama da figura de energia potencial da figura 4.41. Nele encontramos um estado de transição **21**, bem próximo ao complexo de entrada **20** tanto em energia como em estrutura, descrevendo novamente uma superfície rasa. Esse estado de transição possui uma freqüência imaginária de 256 cm^{-1} e o cálculo por IRC confirma que a estrutura **21** corresponde ao estado de transição da reação que leva a estrutura **20** à estrutura **22**. O complexo **22** indica a saída de HF ao invés de F^-, levando a reação para eliminação de HF e fenóxido, que é mais favorecida que a saída de fluoreto e fenol.

As reações de transferência de próton entre as diversas espécies envolvidas neste sistema também foram exploradas através dos cálculos de acidez em fase gasosa. A tabela 4.17 apresenta os resultados dos cálculos comparados com os dados experimentais. Os cálculos indicam um valor de acidez próximo para água e fluorbenzeno (diferença de apenas 1,9 kcal mol^{-1} de acordo com cálculos e de 3,1 kcal mol^{-1} de acordo com dados experimentais), o que concorda com a observação experimental do equilíbrio ácido-base dessas duas espécies. Os cálculos também concordam com dados experimentais de maior acidez do fenol frente ao HF, o que explica por que o produto final principal observado é fenóxido e não fluoreto.

$$HA \rightarrow H^+ + A^- \qquad \Delta H_{ácido}$$

$$\Delta H_{ácido} = \Delta E + \Delta(\text{correção térmica 298K}) + 2{,}5RT$$

Tabela 4.17: Valores de energia para espécies envolvidas no cálculo de acidez de produtos encontrados nas reações de OH^- e fluorbenzeno.

	E_{elet} / Hartree	Correção 298K / kcal mol^{-1}	$Acidez_{calc}$ / kcal mol^{-1}	$Acidez_{exp}$ / kcal mol^{-1}
HF	-100,4823831	7,3	367,6	372
F^-	-99,8886932	0,9		
C_6H_5F	-331,5801948	60,8	387,3	387
o-$C_6H_4F^-$	-330,9503893	51,4		
C_6H_5OH	-307,5587325	68,7	346,6	350
$C_6H_5O^-$	-306,9940571	59,5		
H_2O	-76,4585308	15,1	389,2	391
OH^-	-75,8274482	6,8		

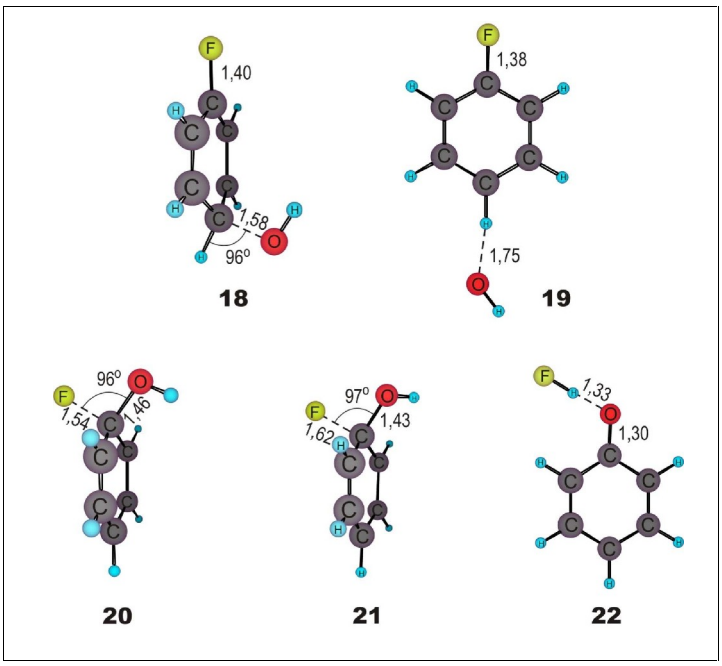


Figura 4.40: Estruturas otimizadas dos complexos íon-molécula encontrados no sistema OH^- e fluorbenzeno. As distâncias de ligação estão em Angstrons.

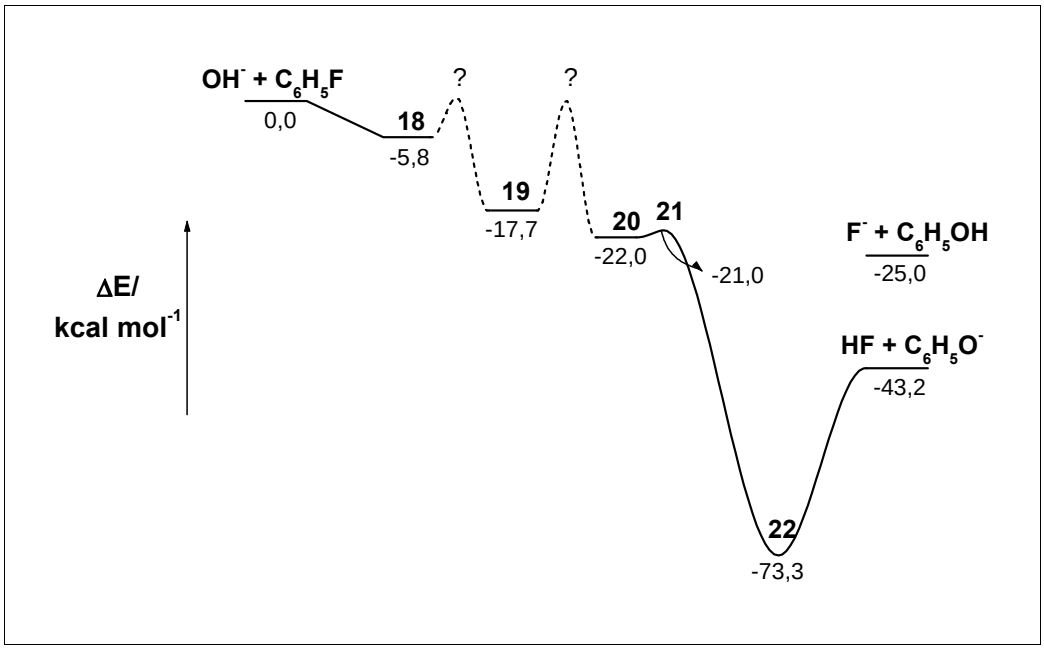


Figura 4.41: Diagrama de energia potencial da reação de OH^- e fluorbenzeno. Os números em negrito se referem às estruturas da figura 4.40.

4.12 CONCLUSÕES

Com os resultados aqui apresentados, conclui-se que a substituição nucleofílica aromática pode ser altamente eficiente em fase gasosa para reações exotérmicas. Um mecanismo envolvendo a formação de benzino pode ser descartado no caso do nitrobenzeno devido à alta endotermicidade prevista nessas reações e pela constatação de que o ânion de nitrobenzeno deprotonado não dissocia gerando nitrito. Fluoreto demonstra ser um ótimo nucleófilo para a observação dessa reação porque não apresenta reação competitiva de abstração de próton, devido à alta acidez em fase gasosa de HF. Assim, a reação de substituição pode ser estudada isoladamente. Foi também explorada a possibilidade da reação entre Cl^- e bromobenzeno que pelos valores tabelados de entalpia de formação em fase gasosa é exotérmica em 12,2 kcal mol^{-1}. A reação foi testada, mas mesmo variando bastante a pressão dos reagentes nenhum produto foi observado. O fato de não se observar uma reação neste caso sugere que reações nucleofílicas aromáticas em sistemas simples são somente promovidas por nucleófilos muito fortes como fluoreto, hidróxido e alguns dos alcóxidos testados. Foi constatado que mesmo no caso onde a abstração de próton é certa, a reação de substituição não é impedida, ocorrendo de modo competitivo (como no caso de metóxido e etóxido com nitrobenzeno) ou como reação secundária do produto deprotonado através da formação de um complexo íon-molécula de tempo de vida suficiente para sofrer rearranjos e resultar na reação. Essas reações secundárias a partir de complexos de íons resultantes de reações de abstração de próton já haviam sido propostas anteriormente (Briscese & Riveros 1975; Linnert & Riveros 1994) e nesse trabalho fica evidente a formação de complexos de tempo de vida suficiente para rearranjos pela reação de $C_6H_4NO_2^-$ com água deuterada. Pelos valores de acidez em fase gasosa das reações observadas, é possível concluir que a ocorrência direta da reação de substituição depende da basicidade do nucleófilo utilizado, já que quanto mais básico o anion reagente, maior a tendência do ataque direto resultar na abstração de próton. Conclui-se, portanto que a reação de substituição nucleofílica aromática em fase gasosa pode ocorrer tanto através de um mecanismo síncrono como pelo caminho de adição-eliminação através da formação de um complexo σ de Meisenheimer. O caminho da reação depende de maneira acentuada na natureza do reagente nucleofílico e do substrato neutro conforme demonstrado pelos cálculos teóricos. Isto significa que ao contrario da reações S_N2 existe um sinergismo entre o nucleófilo e o grupo de saída que resulta em duas possibilidades: 1) reações simples de substituição nucleofílica aromática que ocorrem

através de um potencial de duplo poço com o complexo de Meisenheimer sendo o estado de transição; e 2) reações nas quais o nucleófilo e o grupo de saída são aproximadamente isoeletrônicos que são descritas por um potencial de poço simples correspondente ao complexo de Meisenheimer.

4.13 REFERÊNCIAS

Andrade, P. B. M. & Riveros, J. M. "Relative gas-phase acidities of fluoro- and chlorobenzene", *Journal of Mass Spectrometry*, 1996, vol. 31,no. 7, pp. 767-770.

Artamkina, G. A., Egorov, M. P., & Beletskaya, I. P. "Some Aspects of Anionic Sigma-Complexes", *Chemical Reviews*, 1982, vol. 82,no. 4, pp. 427-459.

Bowie, J. H. & Stapleton, B. J. "Electron-Impact Studies .113. Aromatic Nucleophilic-Substitution in Gas-Phase - Dinitrobenzenes - Ion-Cyclotron Resonance Study", *Australian Journal of Chemistry*, 1977, vol. 30,no. 4, pp. 795-800.

Briscese, S. M. & Riveros, J. M. "Gas-Phase Nucleophilic Reactions of Aromatic Systems", *Journal of the American Chemical Society*, 1975, vol. 97,no. 1, pp. 230-231.

Bunnett, J. F. "Some novel concepts in aromatic reactivity", *Tetrahedron*, 1993, vol. 49,no. 21, pp. 4477-4484.

Bunnett, J. F. & Zahler, R. E. "Aromatic nucleophilic substitution reactions", *Chemical Reviews*, 1951, vol. 49,no. 2, pp. 273-412.

Carey, A. C. & Sundberg R.J. "Aromatic substitution," in *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanism*, 1990, 3 edn, Plenum, New York, pp. 539-594.

Chen, H., Chen, H. W., & Cooks, R. G. "Meisenheimer complexes bonded at carbon and at oxygen", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2004, vol. 15,no. 7, pp. 998-1004.

Chen, X. & Brauman, J. I. "Proton exchange and transesterification reactions of acetate enolates with alcohols in the gas phase", *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol. 109,no. 38, pp. 8553-8559.

Danikiewicz, W., Bienkowski, T., & Poddebniak, D. "Generation and reactions of anionic sigma-adducts of 1,3-dinitrobenzene and 1,3,5-trinitrobenzene with carbanions in a gas phase, using an electrospray ion source as the chemical reactor", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2004, vol. 15,no. 6, pp. 927-933.

Danikiewicz, W., Bienkowski, T., & Wojciechowski, K. "Application of electrospray ionization mass spectrometry for studies of anionic sigma-adducts of aromatic nitrocompounds", *Tetrahedron Letters*, 2004, vol. 45,no. 5, pp. 931-934.

DePuy, C. H., Gronert, S., MulliN, A., & Bierbaum, V. M. "Gas-phase SN_2 and E_2 reactions of alkyl-halides", *Journal of the American Chemical Society*, 1990, vol. 112,no. 24, pp. 8650-8655.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98 (Revision A.2)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

Gauthier, J. W., Trautman, T. R., & Jacobson, D. B. "Sustained off-resonance irradiation for collision-activated dissociation involving Fourier-Transform Mass-Spectrometry - Collision-activated dissociation technique that emulates infrared multiphoton dissociation", *Analytica Chimica Acta*, 1991, vol. 246,no. 1, pp. 211-225.

Giroldo, T., Xavier, L. A., & Riveros, J. M. "An Unusually Fast Nuclephilic Aromatic Displacement Reaction: The Gas-Phase Reaction of Fluoride Ions with Nitrobenzene", *Angewandte Chemie*, 2004, vol. 43, pp. 3588-3590.

Glukhovtsev, M. N., Bach, R. D., & Laiter, S. "Single-step and multistep mechanisms of aromatic nucleophilic substitution of halobenzenes and halonitrobenzenes with halide anions: Ab initio computational study", *Journal of Organic Chemistry*, 1997, vol. 62,no. 12, pp. 4036-4046.

Glukhovtsev, M. N., Pross, A., & Radom, L. "Gas-phase non-identity S(N)2 reactions of halide anions with methyl halides: A high-level computational study", *Journal of the American Chemical Society*, 1996, vol. 118,no. 26, pp. 6273-6284.

Grabowski, J. J., DePuy, C. H., & Bierbaum, V. M. "Gas-phase hydrogen-deuterium exchange-reactions of HO^- and DO^- with weakly acidic nertrals", *Journal of the American Chemical Society*, 1983, vol. 105,no. 9, pp. 2565-2571.

Ingemann, S. & Nibbering, N. M. M. "Gas-phase reactions of anions with 2-fluoroanisole, 3- fluoroanisole, and 4-fluoroanisole", *Journal of Organic Chemistry*, 1983, vol. 48,no. 2, pp. 183-191.

Ingemann, S. & Nibbering, N. M. M. "Gas-phase reactions between anions and alkyl pentafluorophenyl ethers", *Nouveau Journal de Chimie-New Journal of Chemistry*, 1984, vol. 8,no. 5, pp. 299-304.

Ingemann, S., Nibbering, N. M. M., Sullivan, S. A., & DePuy, C. H. "Nucleophilic aromatic substitution in the gas phase - The importance of F^- ion molecule complexes formed in gas phase reactions between nucleophiles and some alkyl pentafluorophenyl ethers", *Journal of the American Chemical Society*, 1982, vol. 104,no. 24, pp. 6520-6527.

Isolani, P. C., Kida-Tinone, M. C., Linnert, H. V., Menegon, J. J., Riveros, J. M., & Tiedemann, P. W. "Construção e Desempenho de um Espectrômetro de Massas por Transformada de Fourier", *Química Nova*, 1992, vol. 15,no. 4, pp. 351-354.

Laerdahl, J. K. & Uggerud, E. "Gas phase nucleophilic substitution", *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, vol. 214,no. 3, pp. 277-314.

Lide, D. R. "Molecular Structure and Spectroscopy," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2005, 85 edn, CRC Press, pp. 1-52.

Linnert, H. V. & Riveros, J. M. "Benzyne-related mechanisms in the gas-phase ion-molecule reactions of haloarenes", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1994, vol. 140, pp. 163-176.

Linstrom, P. J. & Mallard, W. G. NIST Standard Reference Database Number 69. NIST Chemistry WebBook. NIST . 2003. National Institute of Standards and Technology. Disponível em: http://webbook.nist.gov

Lopes, N. P., Fonseca, T., Wilkins, J. P. G., Staunton, J., & Gates, P. J. "Novel gas-phase ion-molecule aromatic nucleophilic substitution in beta-carbolines", *Chemical Communications,* 2003, no. 1, pp. 72-73.

Mann, D. J. & Hase, W. L. "Trajectory studies of $S(N)_2$ nucleophilic substitution. 6. Translational activation of the Cl^-+CH3Cl reaction", *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, vol. 102,no. 31, pp. 6208-6214.

Matimba, H. E. K., Ingemann, S., & Nibbering, N. M. M. "Gas-phase reactions between O^- and $C_6H_5F^-$ on the acidity of fluorobenzene and 1,4-difluorobenzene", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1993, vol. 4,no. 1, pp. 73-81.

Meotner, M. & Kafafi, S. A. "Carbon acidities of aromatic-compounds", *Journal of the American Chemical Society*, 1988, vol. 110,no. 19, pp. 6297-6303.

Miller, J. *Aromatic Nucleofilic Substitution* 1968,Elsevier, Amsterdam,London,New York.

Miller, K. J. & Savchik, J. A. "New empirical method to calculate average molecular polarizabilities", *Journal of the American Chemical Society*, 1979, vol. 101,no. 24, pp. 7206-7213.

Morgon, N. H., Giroldo, T., Linnert, H. V., & Riveros, J. M. "Isomerization of the molecular ion of allyl bromide", *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100,no. 46, pp. 18048-18056.

OHair, R. A. J., Davico, G. E., Hacaloglu, J., Dang, T. T., DePuy, C. H., & Bierbaum, V. M. "Measurements of solvent and secundary kinetic isotope effects for the gas phase $S(N)_2$ reactions of fluoride with methyl halides", *Journal of the American Chemical Society*, 1994, vol. 116,no. 8, pp. 3609-3610.

Reed, D. R., Hare, M. C., Fattahi, A., Chung, G., Gordon, M. S., & Kass, S. R. "Alpha,2-, alpha,3-, and alpha,4-dehydrophenol radical anions: Formation, reactivity, and energetics leading to the heats of formation of alpha,2-, alpha,3-, and alpha,4-oxocyclohexadienylidene", *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125,no. 15, pp. 4643-4651.

Riveros, J. M., Ingemann, S., & Nibbering, N. M. M. "Formation of gas-phase solvated Br^- and I^- in ion molecule reactions of halobenzenes – Revised heat of formation of benzyne", *Journal of the American Chemical Society*, 1991, vol. 113,no. 3, pp. 1053-1053.

Saveant, J. M. "Mechanisms and reactivity in electron-transfer-induced aromatic nucleophilic-substitution – Recent advances", *Tetrahedron*, 1994, vol. 50,no. 34, pp. 10117-10165.

Silva, M. L. P. & Riveros, J. M. "Gas-phase Nucleophilic Reactions in Tetralkoxysilanes", *Journal of Mass Spectrometry*, 1995, vol. 30, pp. 733-740.

Simkin, B. Y., Gluz, E. B., Glukhovtsev, M. N., & Minkin, V. I. "Theoretical-study of mechanisms of aromatic nucleophilic- substitution in the gas-phase", *Theochem-Journal of Molecular Structure*, 1993, vol. 103,no. 1-2, pp. 123-137.

Squires, R. R., Bierbaum, V. M., Grabowski, J. J., & DePuy, C. H. "Multiple proton transfers within long lived ion-molecule complexes", *Journal of the American Chemical Society*, 1983, vol. 105,no. 16, pp. 5185-5192.

Squires, R. R., DePuy, C. H., & Bierbaum, V. M. "Gas phase hydrogen-deuterium exchange-reactions in carbanions – Exchange of vinyl and aryl protons by D_2O", *Journal of the American Chemical Society*, 1981, vol. 103,no. 14, pp. 4256-4258.

Stewart, J. H., Shapiro, R. H., DePuy, C. H., & Bierbaum, V. M. "Hydrogen-deuterium exchange-reactions of carbanions with D_2O in gas-phase", *Journal of the American Chemical Society*, 1977, vol. 99,no. 23, pp. 7650-7653.

Stirk, K. M., Kiminkinen, L. K. M., & Kenttämaa, H. I. "Ion-Molecule Reactions of Distonic Radical Cations", *Chemical Reviews*, 1992, vol. 92, pp. 1649-1665.

Stirk, K. M., Orlowski, J. C., Leeck, D. T., & Kenttamaa, H. I. "The identification of distonic radical cations on the basis of a reaction with dimethyl disulfide", *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114,no. 22, pp. 8604-8606.

Su, T. & Bowers, M. T. "Classical Ion-Molecule Collision Theory," in *Gas Phase Ion Chemistry*, M. T. Bowers, ed., Academic Press, New York, 1979, pp. 83-118.

Terrier, F. "Rate and equilibrium studies in Jackson-Meisenheimer complexes", *Chemical Reviews*, 1982, vol. 82,no. 2, pp. 78-152.

Terrier, F. *Nucleophilic Aromatic Displacement - The Influence of the Nitro Group* Wiley, New York, 1991.

VanOrden, S. L., Pope, R. M., & Buckner, S. W. "Energy disposal in gas-phase nucleophilic displacement- reactions", *Organic Mass Spectrometry*, 1991, vol. 26,no. 11, pp. 1003-1007.

Wenthold, P. G. & Squires, R. R. "Biradical thermochemistry from collision-induced dissociation threshold energy measurements – Absolute heats of formation of ortho-benzyne, meta-benzyne, and para-benzyne", *Journal of the American Chemical Society*, 1994, vol. 116,no. 14, pp. 6401-6412.

Xavier, L. A. & Riveros, J. M. "Gas-phase ion chemistry of $Ge(OCH_3)(_4)$", *International Journal of Mass Spectrometry*, 1998, vol. 180, pp. 223-230.

Zheng YJ, Ornstein RL. "Mechanism of nucleophilic aromatic substitution of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene by glutathione in the gas phase and in solution. Implications for the mode of action of glutathione S- transferases" *Journal of the American Chemical Society*, 1997, vol. 119,no. 4, pp. 648-55.

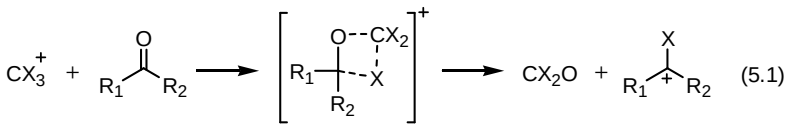
CAPÍTULO 5

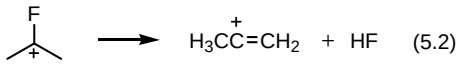
MECANISMO DE REAÇÕES ELETROFÍLICAS PROMOVIDAS POR CÁTIONS HALOMETÍLICOS EM ACETOFENONAS

5.1 INTRODUÇÃO

Reagentes eletrofílicos, ou ácidos de Lewis, como CH_3^+, CX_3^+, SiX_3^+ e derivados desses íons, são estudados em fase gasosa com compostos neutros alifáticos e aromáticos desde a década de 70. Reações com esses tipos de íons tem sido de grande interesse ultimamente com diversos sistemas aromáticos e alifáticos. O interesse nessas reações é constatar mecanismos de reações, energética de processos iônicos e síntese de novos produtos derivados desses íons em condições fora do ambiente com solvente.

Uma reação bem conhecida é a reação de íons CX_3^+ com aldeídos e cetonas alifáticas, onde o átomo de oxigênio é substituído por um halogênio eliminando como neutro uma molécula de CX_2O (Eyler, Ausloos, & Lias 1974). Foi sugerido que essa reação ocorre via um estado de transição de 4 membros, após o ataque no átomo de oxigênio da molécula (reação 5.1). Essa reação é exotérmica o suficiente para em alguns casos o produto iônico eliminar a molécula HX (Ausloos, Lias, & Eyler 1975). A reação secundária de eliminação de HF foi amplamente estudada com o íon $C_3H_6F^+$ (reação 5.2) (Redman, Johri, & Morton 1985; Stams, Johri, & Morton 1988).





As reações de CF_3^+ e SiF_3^+ com bases oxigenadas e bases nitrogenadas alifáticas também foram estudadas, onde foi observado que os íons atacam o par de elétrons dos átomos de oxigênio e nitrogênio (Grandinetti et al. 1993a; Grandinetti et al. 1993b; Grandinetti et al. 1993). A adição dos eletrófilos é seguida por diferentes caminhos de

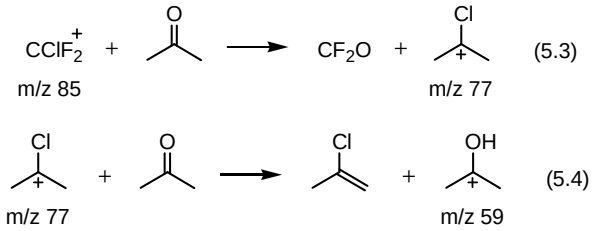
eliminação e em alguns casos o produto de transferência de carga foi observado. Nesses trabalhos concluiu-se que CF_3^+ é um eletrófilo mais fraco que SiF_3^+ e que os nucleófilos nitrogenados estabelecem interações mais fortes com CF_3^+ que os oxigenados.

A reação de CF_3^+ com uma série de compostos aromáticos foi estudada por outro grupo em um equipamento de feixe iônico e alguns cálculos semi-empíricos foram realizados para essas reações. Esses resultados podem diferir um pouco dos nossos resultados em FT-ICR, pois os íons acelerados podem possuir energia suficiente para sofrer reações endotérmicas. As reações de CF_3^+ com alquilbenzenos indicam que ocorre ataque no anel benzênico (Tsuji, Aizawa, & Nishimura 1995) enquanto que as mesmas reações com alquil fenil éteres, fenóis e compostos nitrogenados derivados de benzeno parecem ocorrer tanto no anel como nos outros centros nucleofílicos (onde há pares de elétrons como os átomos de oxigênio e nitrogênio) (Tsuji et al. 1995; Tsuji, Aizawa, & Nishimura 1996a). Em alguns casos, a reação de transferência de carga que gera os íons moleculares dos derivados de benzeno foi observada. As reações de CF_3^+ também foram estudadas com derivados de benzeno com um grupo carbonílico (Tsuji, Aizawa, & Nishimura 1996b). Os resultados com acetofenona apontam para o ataque do íon no átomo de oxigênio, formando um complexo íon-molécula estável e para o ataque na posição *ipso* produzindo $COCH_3^+$. Em recente publicação mais completa, reações de halocarbocátions (CH_3^+, CH_2X^+, CHX_2^+ e CX_3^+) com compostos aromáticos modelo foram apresentadas, não incluindo reações com cetonas aromáticas (Sorrilha et al. 2004). Neste trabalho ficou evidente a possibilidade de CX_3^+ atacar o anel da molécula de benzeno. Também são importantes as reações de transferência de carga (principalmente com CH_3^+) e de eliminação de HX.

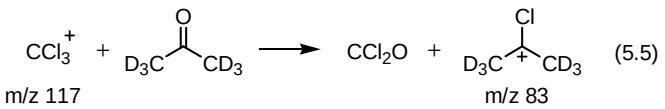
Nosso interesse nessas reações surgiu na tentativa de gerar o íon molecular de acetofenona por ionização química, através da reação de transferência de carga com CF_3^+. A obtenção do íon molecular por essa forma evitaria a ocorrência de isomerização para uma forma enólica, comumente presente na ionização de acetofenona e derivados (Giroldo & Riveros 2002; Sena & Riveros 2000). Seria, portanto uma forma mais limpa de obter íons moleculares de acetofenona para o estudo de dissociação induzida por absorção multifotônica (apresentada no capítulo 3 dessa tese). O que foi observado é que as reações de íons do tipo CX_3^+ (X = F, Cl) com acetofenona em fase gasosa apresentam reatividade distinta, dependendo do halogênio presente, e mais de um caminho reacional foi observado, sendo possível imaginar inicialmente a possibilidade de um ataque eletrofílico

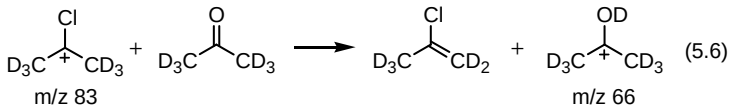
em mais de uma posição da molécula. Essa constatação motivou um estudo aprofundado dessas reações.

Como breve introdução dos resultados que podem ser obtidos no nosso equipamento, são apresentados aqui alguns resultados com a molécula de acetona. A reação de eliminação de CF_2O foi observada com acetona e $C^{35}ClF_2^+$ (m/z 85) (reação 5.3) e constatou-se que o produto reage com acetona neutra por transferência de próton, produzindo cloropropeno (reação 5.4). A distribuição das intensidades relativas dos íons com o tempo pode ser vista na cinética da figura 5.1, onde o íon m/z 77 aparece como intermediário na formação do produto principal final, a acetona protonada m/z 59.

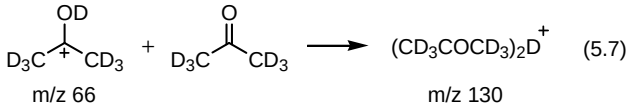


Um resultado interessante foi obtido na reação de CCl_3^+ (m/z 117) e acetona deuterada: a presença de um intermediário não é observada, mas ocorre a transferência de cátion deutério para a acetona-d_6. Com o tempo, o cátion $(CD_3COCD_3)D^+$ (m/z 66) reage com outra molécula de acetona produzindo o dímero protonado (m/z 130) como pode ser observado na figura 5.2. A falta de observação experimental do íon clorado intermediário nesse caso pode ser explicada por um simples efeito cinético: a formação do íon m/z 83 (m/z 77 deuterado) a partir de CCl_3^+ é muito lenta em relação à segunda reação, que produz o íon $(M+D)^+$ (reações 5.5 e 5.6). Desta forma, na medida que o íon intermediário é produzido ele é rapidamente consumido não havendo um acúmulo suficiente para que possa ser observado nos espectros obtidos. O mecanismo foi comprovado numa experiência ejetando completamente íons de m/z 77 da cela de reação. O resultado indica que retirando íons $(CH_3)_2CCl^+$ a transferência de H^+ (ou D^+) (reação 5.6) é muito reduzida. Essa explicação é reforçada pelo valor das constantes de velocidades da reação que produz o íon $(CH_3)_2CX^+$ a partir de diferentes CX_3^+ (X = Cl ou F) (Ausloos, Lias, & Eyler 1975). Esses dados revelam que a reação com CCl_3^+ é a mais lenta. Com isso, é constatado que íons CCl_3^+ tem menor ação eletrofílica e suas reações são bem mais lentas no que se refere ao ataque a centros nucleofílicos, em relação a outros íons CX_3^+.




Cl
D3C
CD3
+
O
D3C
CD3
Cl
D3C
CD2
+
OD
D3C
CD3
m/z 83
m/z 66

(5.6)


OD
D3C
CD3
+
O
D3C
CD3
(CD3COCD3)2D+
m/z 66
m/z 130

(5.7)

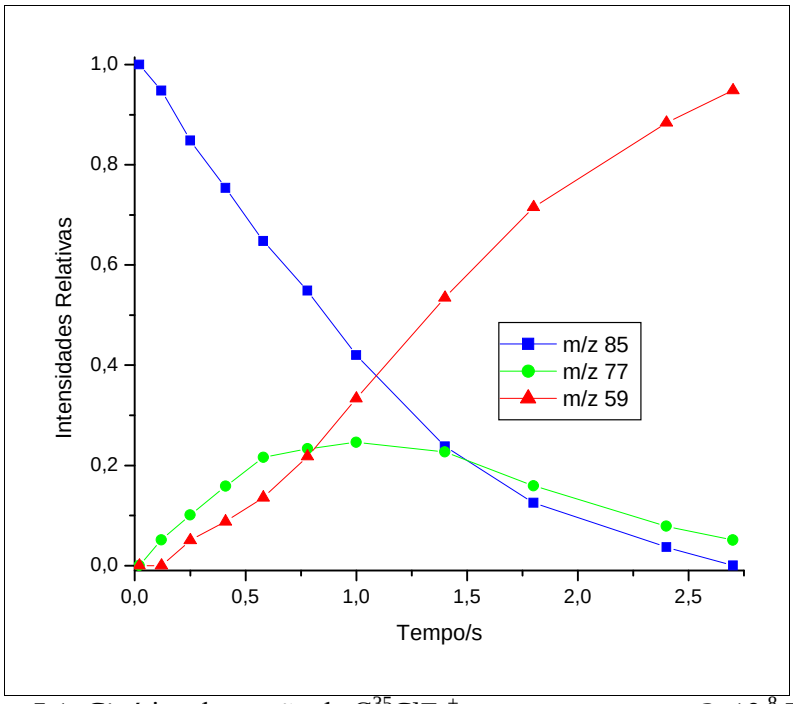


Figura 5.1: Cinética da reação de $C^{35}ClF_2^+$ e acetona; $p_{acetona} = 2x10^{-8}$ Torr; $p_{total} = 4x10^{-8}$ Torr.

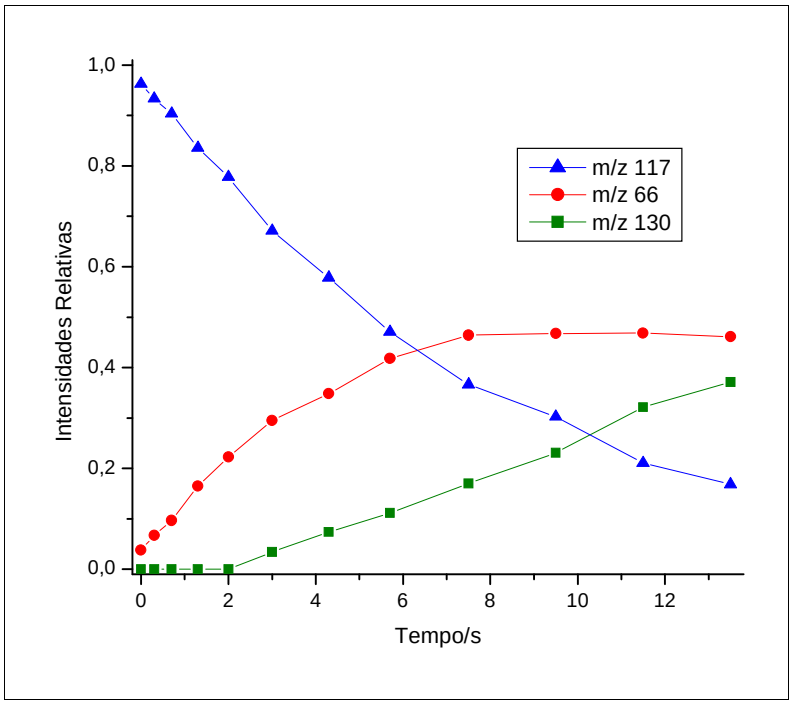


Figura 5.2: Cinética da reação de $C^{35}Cl_3^+$ e acetona-d_6,$p_{acetona} = 1,1x10^{-8}$ Torr; $p_{total} = 3,0x10^{-8}$ Torr.

5.2 MÉTODO EXPERIMENTAL

As reações de íons em fase gasosa descritas neste capítulo foram estudadas por espectrometria de massas por transformada de Fourier (FTMS ou FT-ICR) como nos capítulos anteriores. A capacidade de acompanhar os processos iônicos em função do tempo foi extensivamente utilizada nas reações íon-molécula de caráter eletrofílico. Os íons CCl_3^+ (m/z 117) foram gerados por ionização eletrônica de tetracloreto de carbono a uma pressão em torno de $5x10^{-8}$ Torr, energia de 15 eV e tensão de aprisionamento em torno de +1,23 V. Os isotopologos desses íons contendo apenas ^{35}Cl foram isolados após 500 ms de sua geração, tempo necessário para que a energia depositada em excesso relaxe por colisões com partículas neutras da cela. Íons $CClF_2^+$ (m/z 85) foram gerados a partir de CCl_2F_2 em condições próximas às dos íons CCl_3^+ e foram isolados da mesma maneira que os anteriores. Íons CF_3^+ (m/z 69) foram produzidos a partir de CF_4 em condições próximas às anteriores, mas, por reagir mais rápido, foram isolados após 300 ms na maioria dos casos para otimizar a relação sinal/ruído após o isolamento. Na maioria dos casos experiências convencionais foram realizadas, onde os íons CX_3^+ foram isolados e tiveram sua reação observada em função do tempo. Em alguns casos, produtos das reações iniciais foram isolados após serem produzidos para que fosse possível observar suas reações. Como nem sempre foi possível isolar esses produtos devido à sua baixa intensidade, ou até a falta de observação no espectro de massa, recorreu-se a experiências onde foi utilizado um pulso de ejeção contínua de baixa amplitude na freqüência correspondente a massa do íon desejado. Desta forma, é garantido que tal íon não permaneça na cela de reação mesmo que exista uma reação que o produza continuamente. Neste caso, a ausência de um outro produto antes observado, indica a reação do íon ejetado. Um ciclo de evento típico para esse tipo de experiência está apresentado na figura 5.3.

Os processos dissociativos induzidos por radiação infravermelha foram utilizados aqui com uma nova finalidade: acrescentar informações estruturais aos produtos de reação observados nos sistemas CX_3^+ e acetofenona, através do processo de fragmentação desses íons. Tais experiências foram realizadas com o laser de CO_2, uma vez que o filamento de tungstênio aquecido possui uma potência menor e apresenta portanto uma dissociação mais lenta. Um novo arranjo experimental foi utilizado nessas experiências de dissociação induzida por radiação de laser de CO_2 de produtos de reação dos íons CX_3^+. As reações foram realizadas e, quando o íon produto a ser dissociado atingia o máximo de intensidade

nos espectros observados, esses íons foram isolados e expostos à radiação laser por um intervalo de tempo suficiente para ocorrer a dissociação (de 1 a 2s). A figura 5.4 apresenta um ciclo de eventos na cela de reação para esse tipo de experimento. Foi utilizada a linha de 10,46μm do laser com potência em torno de 9W. Nas experiências com produtos derivados das reações de CCl_3^+ valores de pressão maiores de acetofenona foram utilizados (em torno de $2x10^{-7}$ Torr) para facilitar a obtenção dos íons produtos, já que essas reações são mais lentas. Utilizou-se um laser de CO_2 sintonizável (marca LaserTech Group; modelo LTG250 626G) acoplado a um alinhador piezoelétrico (PZT Aligner/Translator, Burleigh Instruments, modelo LPZ1000 PZ-80).

Os cálculos teóricos apresentados nesse capítulo foram realizados com o pacote de programas contidos no GAUSSIAN 03 revisão b04.(Frisch et al. 2003) Todos os cálculos foram feitos no nível B3LYP/6-31+G(d,p). Após a otimização da estrutura de cada espécie, um cálculo de freqüência no mesmo nível foi realizado para estabelecer se a estrutura encontrada correspondia a uma espécie estável ou a um estado de transição, e também para obter os valores de correção de energia para o ponto zero vibracional e para entalpia a 298 K. Nos resultados de ΔE para as reações estudadas foram consideradas as variações de energia do ponto zero vibracional (ZPE). Os valores de correção para o ZPE não foram corrigidos por nenhum fator de escalonamento nas freqüências calculadas. No caso de estados de transição, realizaram-se cálculos do tipo IRC para determinar as espécies estáveis conectadas pelo estado de transição. As estruturas otimizadas e os valores de energia, correção para o ponto zero vibracional e correção térmica para o cálculo de entalpia estão apresentados nos apêndices desse capítulo.

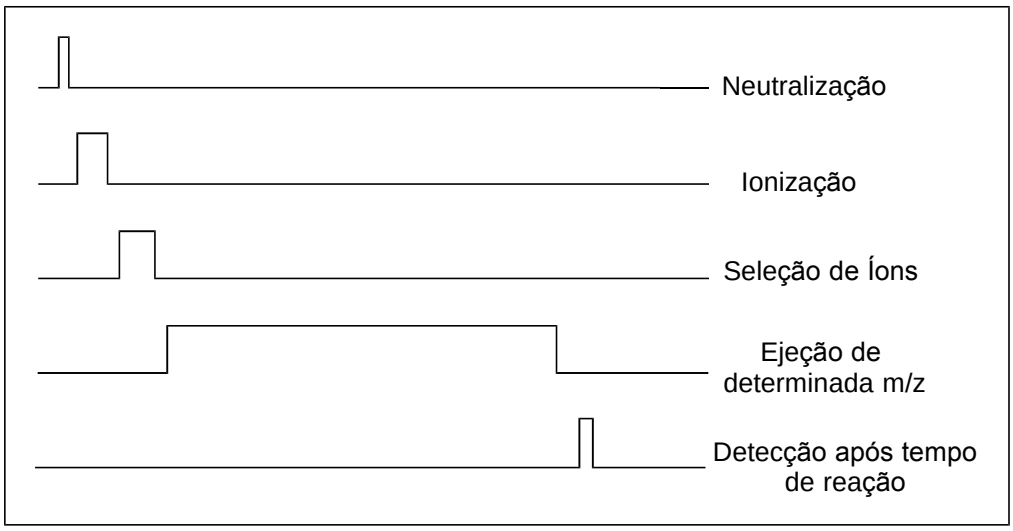


Figura 5.3: Ciclo de eventos na cela de reação para as experiências de ejeção contínua de um íon de determinada relação m/z.

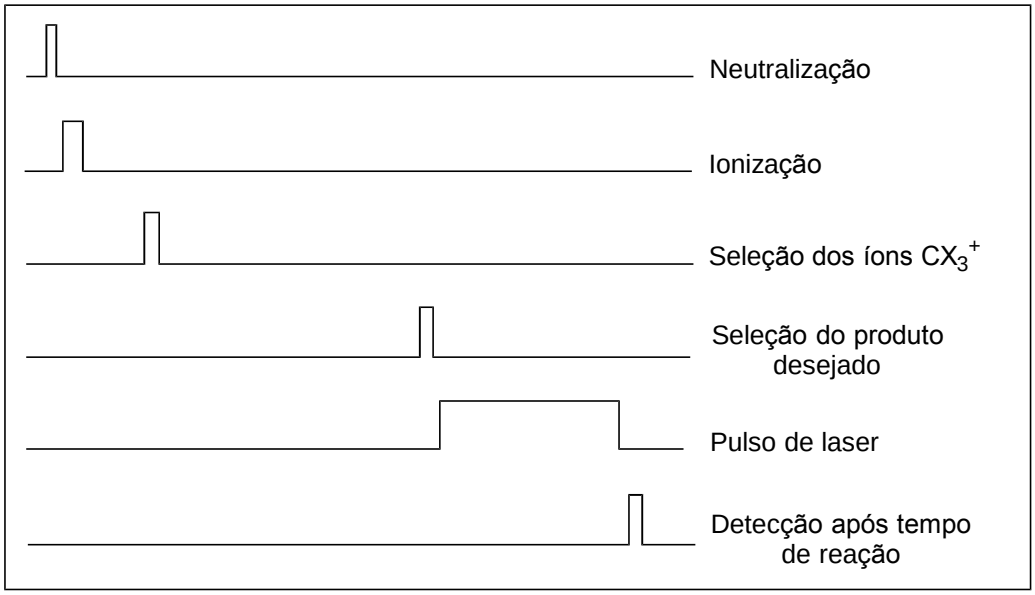


Figura 5.4: Ciclo de eventos na cela de reação para as experiências de dissociação induzida por radiação de laser de CO_2 de produtos iônicos das reações de CX_3^+ e acetofenona.

5.3 REAÇÕES DE CF_3^+ COM ACETOFENONA

5.3.1 Reações observadas

Ao contrário do observado com acetona, íons CF_3^+ (m/z 69) reagem com acetofenona por mais de um caminho reacional. Os produtos de reação, por sua vez, transferem próton para a acetofenona sendo que no final da reação a acetofenona protonada, m/z 121, é o produto principal. A distribuição dos produtos da reação do íon CF_3^+ (m/z 69) com acetofenona em função do tempo pode ser vista na figura 5.5. O produto mais intenso, m/z 123 (reação 5.8), é o que resulta da eliminação de CF_2O, como no caso típico de cetonas alifáticas (Ausloos, Lias, & Eyler 1975). Também é observado com bastante intensidade o íon m/z 189, equivalente á adição de CF_3^+ na molécula de acetofenona (reação 5.9). Outro produto observado é m/z 103, decorrente da eliminação de CF_2O + HF do encontro do íon com a molécula neutra (reação 5.10). O dímero protonado (m/z 241), resultante da reação da acetofenona protonada com uma molécula neutra, também é observado em tempos longos de reação.

$$\underset{\text{m/z 69}}{CF_3^+} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \underset{\text{m/z 123}}{C_6H_5CFCH_3^+} + CF_2O \qquad 60\% \qquad (5.8)$$

$$\underset{\text{m/z 69}}{CF_3^+} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \underset{\text{m/z 189}}{C_6H_5COCH_3CF_3^+} \qquad 19\% \qquad (5.9)$$

$$\underset{\text{m/z 69}}{CF_3^+} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \underset{\text{m/z 103}}{C_8H_7^+} + CF_2O + HF \qquad 21\% \qquad (5.10)$$

Para esclarecer estruturas e mecanismos dessas reações de CF_3^+ com a acetofenona, vários resultados de experimentos foram analisados. Nesses experimentos foram utilizadas como moléculas reagentes derivados de acetofenonas, deuterados e substituídos, escolhidos para verificar a importância do grupo metila e de posições específicas do anel nas reações acima. Um resumo desses resultados está apresentado na tabela 5.1 e as cinéticas das reações estão apresentadas nas figuras 5.5 á 5.9.

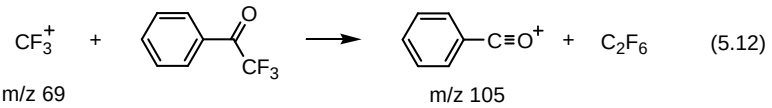
Tabela 5.1: Produtos (relação m/z) observados na reação de CF_3^+ (m/z 69) com a acetofenona e derivados.

Neutro	Eliminação de CF_2O	Adição	Eliminação de CF_2O e HF	Transferência de H^+(ou D^+)	Outros
$C_6H_5COCH_3$	123	189	103	121	169
$C_6H_5COCD_3$	126	192	106	124 e 125	172
$C_6D_5COCH_3$	128	194	107 e 108	126 e 127	173
$C_6H_3F_2COCH_3$	159	225	139	157	---
$C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)COCH_3$	---	273	187	205	57
$C_6H_5COCF_3$	---	---	---	---	105

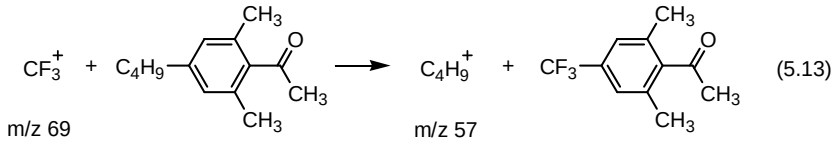
Em linhas gerais, os produtos observados com os derivados de acetofenona seguem o esquema das reações 5.8 a 5.10, mas em alguns casos íons gerados por outras reações são observados. Com a acetofenona em alguns espectros foi observada a formação de um íon m/z 169 resultante da eliminação de HF após o encontro do eletrófilo com a acetofenona, apesar da observação de que este produto é sensível às condições experimentais. Com a 1,1,1-acetofenona-d_3 é também observada a liberação de HF, produzindo um íon m/z 172 e com a 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5 ocorre eliminação de DF, gerando m/z 173. Essas duas últimas observações indicam que esse caminho ocorre por eliminação de HF com hidrogênios ligados ao anel, como descrito na reação 5.11.

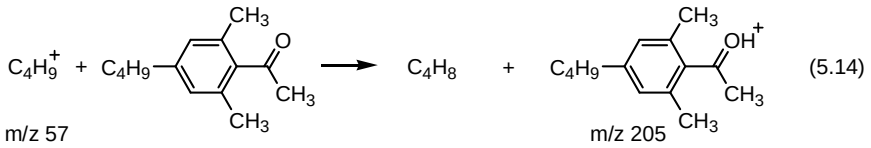
$$\underset{\text{m/z 69}}{CF_3^+} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \underset{\text{m/z 169}}{C_6H_4CF_2COCH_3^+} + HF \qquad (5.11)$$

Na reação com 1,1,1-trifluoracetofenona foi observado um novo produto, m/z 105 (reação 5.12), que não acrescenta dados sobre as reações anteriormente observadas.



Já com a 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona, o caminho preferencial de reação é a substituição eletrofílica aromática, gerando o íon m/z 57, $C_4H_9^+$ (reação 5.13). Esse produto transfere próton para a acetofenona pela reação 5.14, sendo a 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona protonada o principal íon observado na reação.





(5.14)

As reações principais de CF_3^+ com a acetofenona (reações 5.8 á 5.10 e transferência de próton) serão detalhadas nos tópicos seguintes, onde, além das experiências com derivados de acetofenona, foram realizadas experiências MS/MS por dissociação induzida por radiação infravermelha e os resultados analisados com auxílio de cálculos.

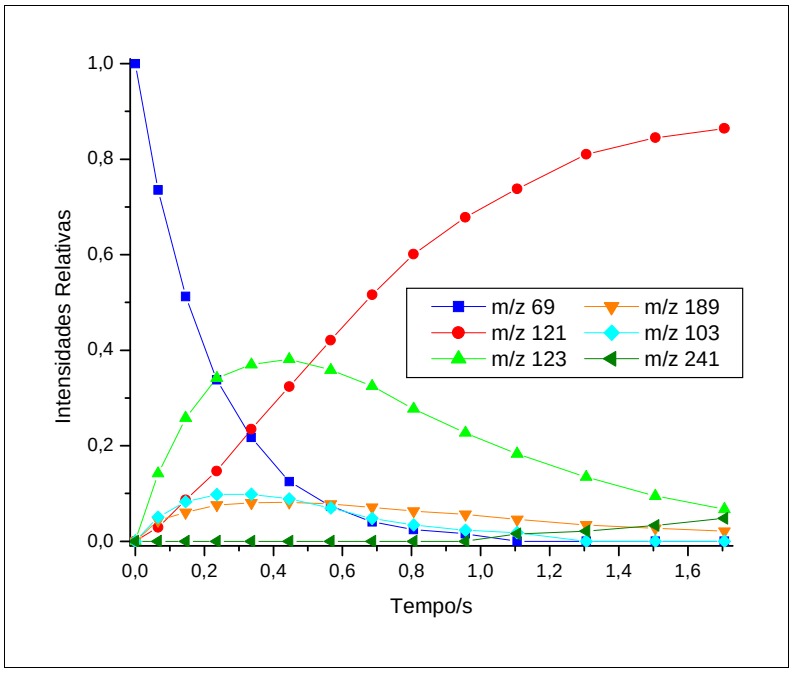


Figura 5.5: Cinética da reação de CF_3^+ e acetofenona; $p_{acetofenona} = 8{,}1x10^{-9}$ Torr; $p_{total} = 2{,}7x10^{-8}$ Torr.

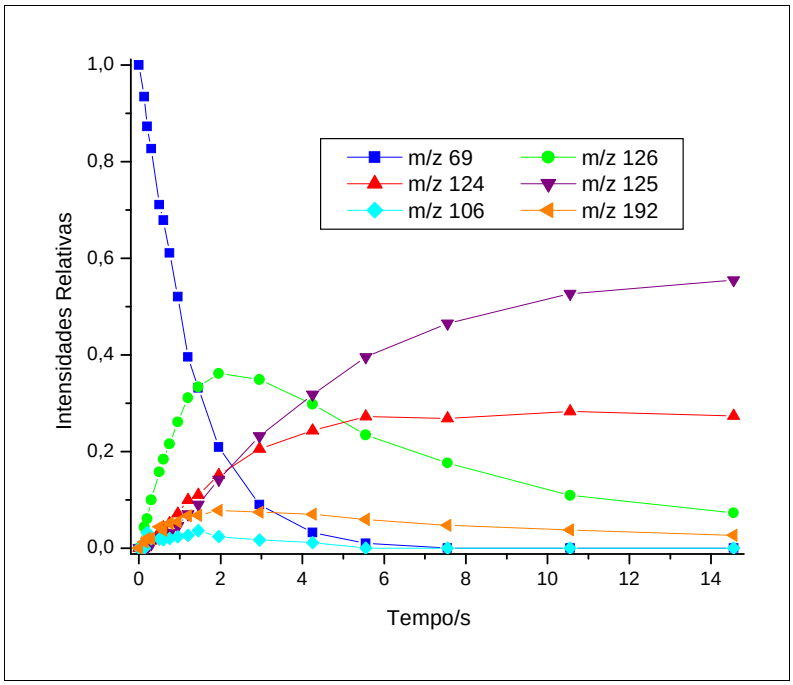


Figura 5.6: Cinética da reação de CF_3^+ e 1,1,1-acetofenona-d_3; $p_{acetofenona} = 6{,}1x10^{-9}$ Torr; $p_{total} = 3{,}0x10^{-8}$ Torr.

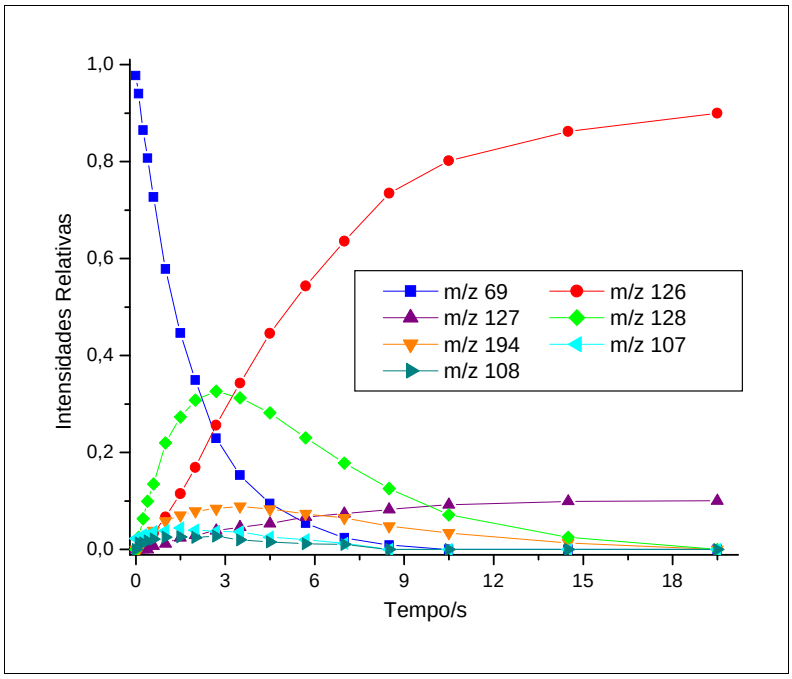


Figura 5.7: Cinética da reação de CF_3^+ e 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5;

$p_{acetofenona}$ = 7,1x10^{-9} Torr; p_{total} = 3,1x10^{-8} Torr.

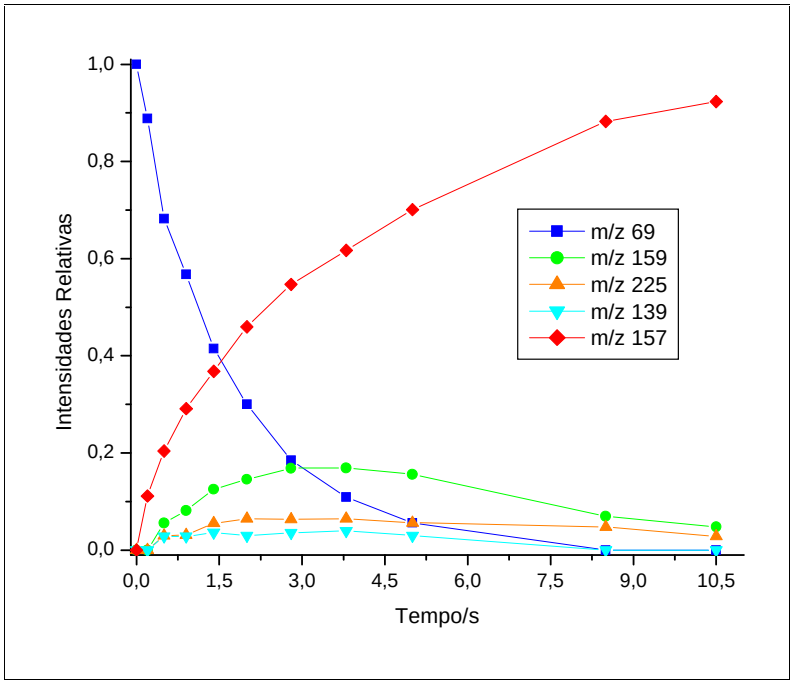


Figura 5.8: Cinética da reação de CF_3^+ e 2',6'-difluoracetofenona;

$p_{acetofenona}$ = 3,7x10^{-8} Torr; p_{total} = 5,1x10^{-8} Torr.

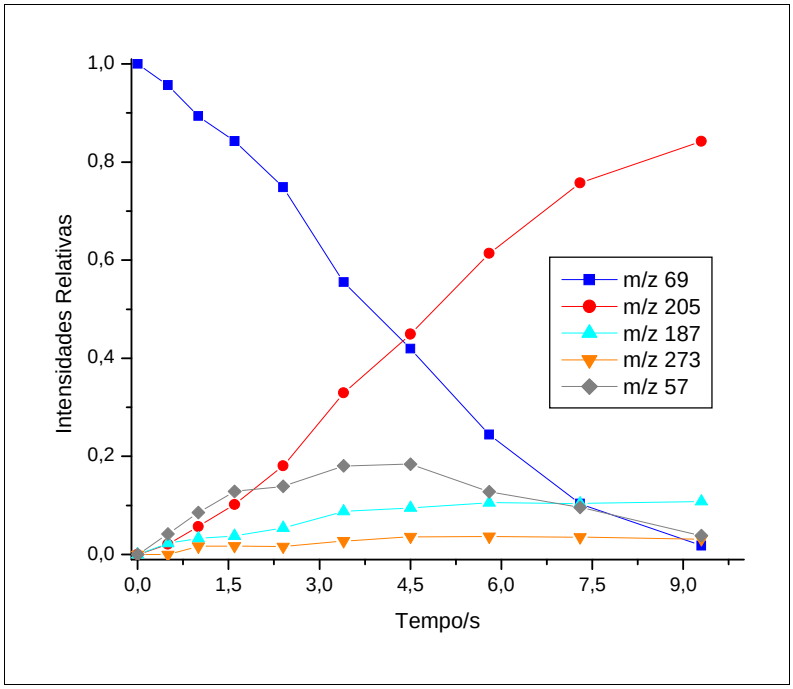
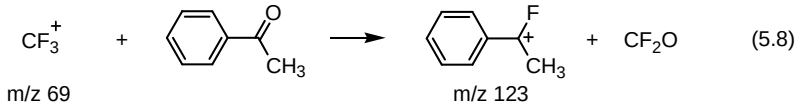


Figura 5.9: Cinética da reação de CF_3^+ e 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona; $p_{acetofenona}$ = $3{,}2x10^{-8}$ Torr; p_{total} = $7{,}1x10^{-8}$ Torr.

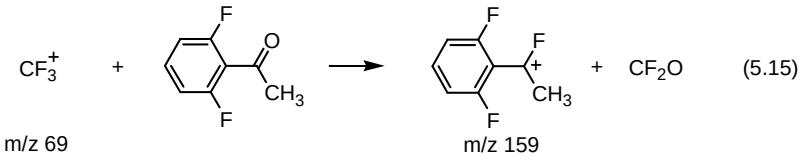
5.3.2 Íon m/z 123

Dos produtos formados inicialmente na reação de CF_3^+ com acetofenona, o íon m/z 123 é o que atinge maior intensidade no decorrer da reação (ver figura 5.5), aparentando ser o caminho reacional preferencial. Tudo indica que essa reação ocorre pelo mesmo mecanismo descrito anteriormente para as reação de CF_3^+ com acetona: um ataque do íon ao átomo de oxigênio, liberando CF_2O, produzindo um íon m/z 123 como na estrutura abaixo:



A mesma reação é observada com a acetofenona deuterada na metila, a 1,1,1-acetofenona-d_3, produzindo o íon m/z 126 ($C_6H_5CFCD_3^+$). Com a acetofenona deuterada no anel, a 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5, o íon é observado com relação m/z 128 ($C_6D_5CFCH_3^+$). Nesses casos, o produto reage posteriormente com acetofenona por transferência de H^+ (ou D^+) proveniente do grupo á metila, como será detalhado posteriormente.

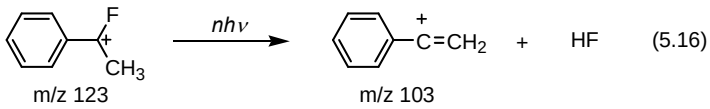
Outro caso onde a reação foi observada é com a 2',6'-difluoracetofenona, produzindo m/z 159 de acordo com a reação 5.15. O íon produzido reage com a molécula neutra gerando a 2',6'-difluoracetofenona protonada (m/z 157). A observação da reação 5.15 evidencia que o mecanismo da reação independe das posições *orto* do anel, indicando o ataque ao átomo de oxigênio, seguido de rearranjo para a liberação de CF_2O.



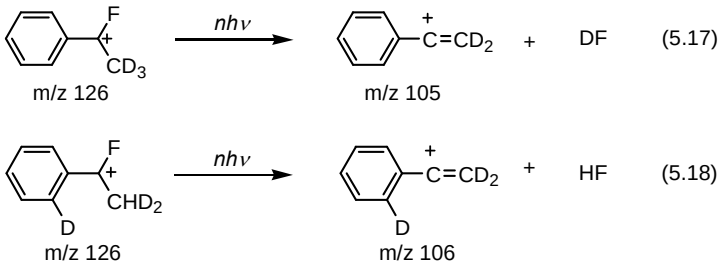
Com outras acetofenonas substituídas testadas, 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona e 1,1,1-trifluoracetofenona, uma reação semelhante á reação 5.8 não foi observada. Como apresentado no item anterior, existem outros caminhos mais favoráveis para a reação dessas moléculas com CF_3^+.

Para acrescentar dados sobre sua estrutura, os íons m/z 123 também foram submetidos á dissociação induzida por radiação emitida por um laser de CO_2. O resultado pode ser visto na figura 5.10 que apresenta um espectro de massa obtido após 2 segundos de isolamento de m/z 123 comparado com um espectro onde os íons foram expostos a radiação do laser. Nesse tempo de reação é observado com bastante intensidade os íons

m/z 121, formados pela transferência de próton dos íons m/z 123 para a acetofenona. Após a exposição à radiação laser, foi constatado que o íon dissocia liberando HF e gerando o fenilacetileno protonado, m/z 103 (reação 5.16). No espectro também é observada a presença de m/z 43, que resulta da dissociação dos íons m/z 121 como será apresentado adiante. O ΔE da reação 5.16 foi calculado pelo método descrito no item 5.2 como 26,4 kcal mol^{-1}. Esse valor de energia pode ser atingido com a excitação multifotônica desde que o íon possua uma banda de absorção na região da emissão do laser de CO_2. Da reação de CF_3^+ com acetona, é bem conhecido que o cátion 2-fluoroisopropil sofre um processo de eliminação 1-2, liberando HF e $C_3H_5^+$ em situação similar a esta aqui retratada (Shaler, Borchardt, & Morton 1999; Stams, Johri, & Morton 1988).



A mesma experiência de dissociação foi realizada com os íons m/z 126 obtidos na reação de CF_3^+ e 1,1,1-acetofenona-d_3, onde os íons m/z 106 são observados acompanhados de uma menor população de m/z 105 (figura 5.11). Também são observados nos espectros os íons m/z 124 e m/z 125 devido á transferência de próton e de cátion deutério para a acetofenona. Conforme foi demonstrado num trabalho anterior sobre a enolização do íon molecular da acetofenona, (Sena & Riveros 2000) é possível afirmar a existência de um mecanismo de troca de deutério do grupo metila com hidrogênios do anel inicialmente através da posição orto seguida possivelmente de um mecanismo de "ring-walk" dos hidrogênios. Como as dissociações induzidas por radiação infravermelha ocorrem normalmente por um único caminho (o de menor energia), a presença de dois produtos de dissociação confirma a existência, nos íons m/z 126, de um mecanismo responsável pela troca de hidrogênios e deutérios ligados no anel e ligados no grupo metila, ocorrendo uma mistura de hidrogênios e deutérios na metila. As reações estão descritas abaixo (reação 5.17 e 5.18). Um efeito isotópico acentuado favorece a eliminação de HF ao invés de DF.



A reação 5.8 foi explorada teoricamente, considerando o ataque do íon CF_3^+ ao oxigênio da molécula de acetofenona. Um diagrama com um caminho de reação e energias envolvidas pode ser visto na figura 5.12. Um complexo íon-molécula muito estável foi otimizado para o encontro íon-molécula, resultando numa variação de energia de -84,9 kcal mol^{-1}. Um estado de transição de 4 membros, semelhante ao descrito para a reação com cetonas alifáticas, foi encontrado para a reação, resultando numa barreira de 48,4 kcal mol^{-1} a partir do complexo inicial. Um outro complexo íon-molécula foi obtido para a saída de CF_2O e formação de $C_6H_5CFCH_3^+$. Por cálculos IRC foi constatado que o estado de transição encontrado anteriormente liga os dois complexos citados. O produto $C_6H_5CFCH_3^+$ também é muito estável, resultando numa variação total de energia de -82,2 kcal mol^{-1} a partir dos reagentes. Esse dado e mais a informação da barreira de energia localizada bem abaixo da energia dos reagentes iniciais, sugerem que a reação 5.8 seria de fácil ocorrência, como observado experimentalmente.

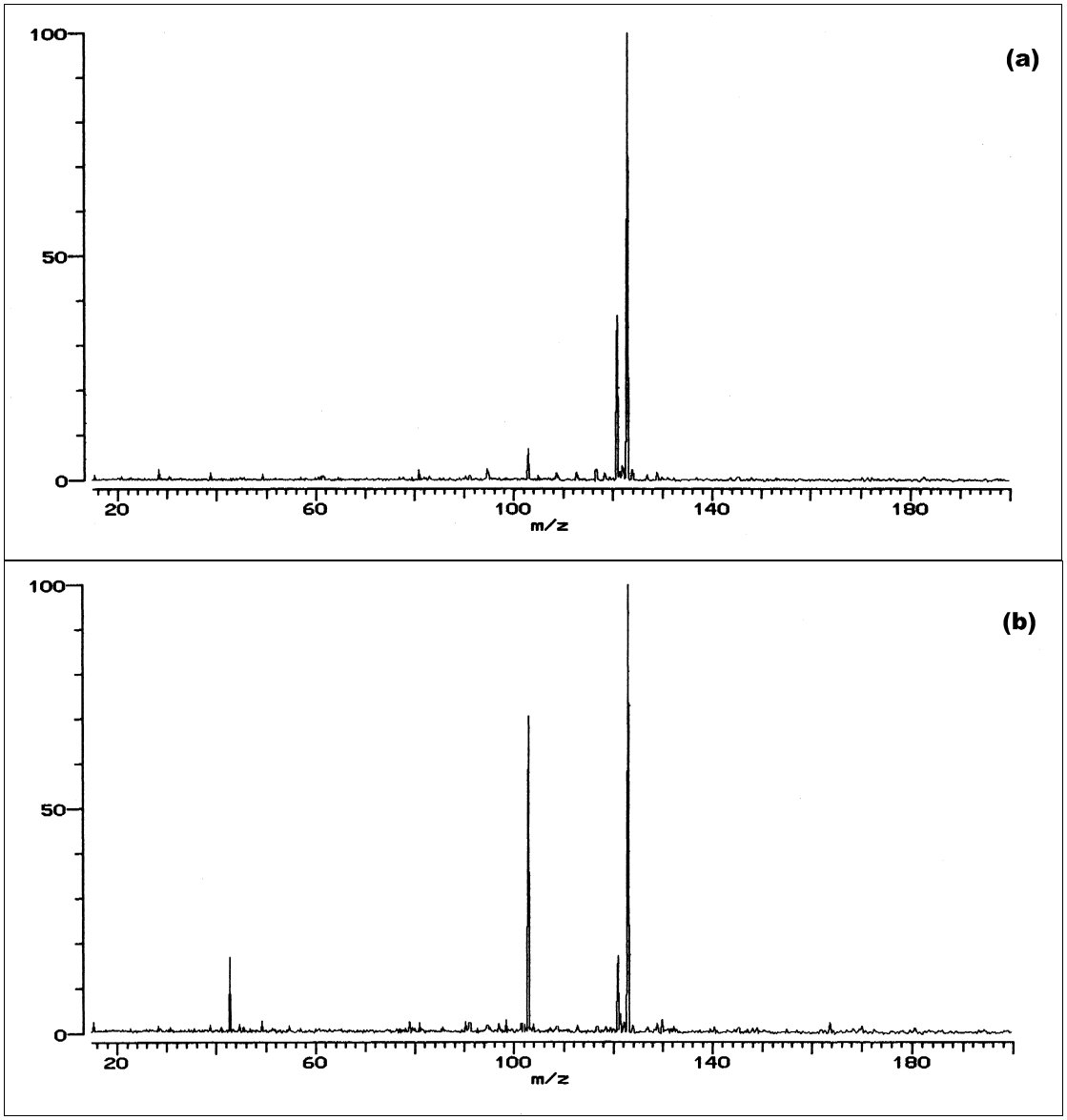


Figura 5.10: Espectro de massa após 2s de isolamento de m/z 123. (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

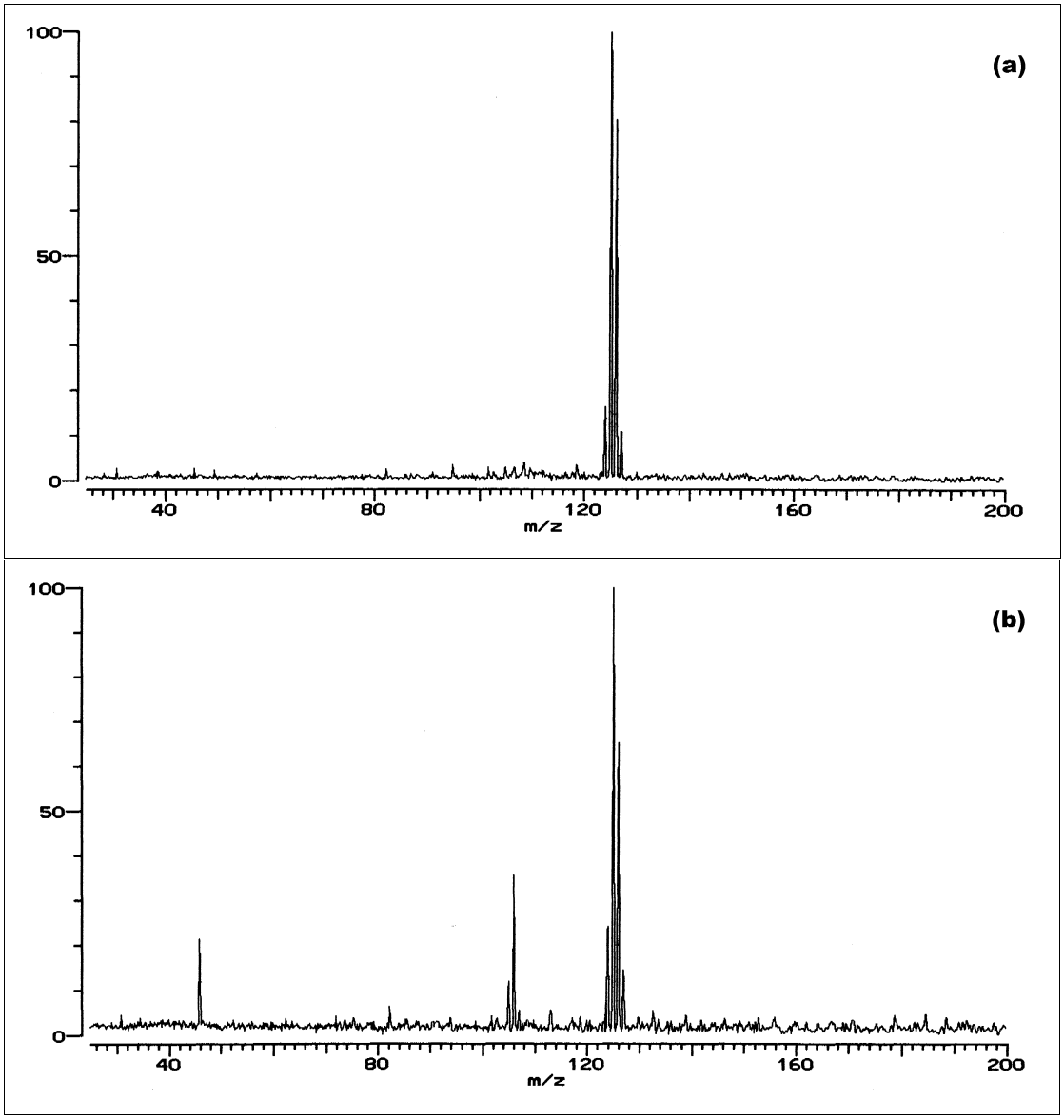


Figura 5.11: Espectro de massa após 2s de isolamento de m/z 126. (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

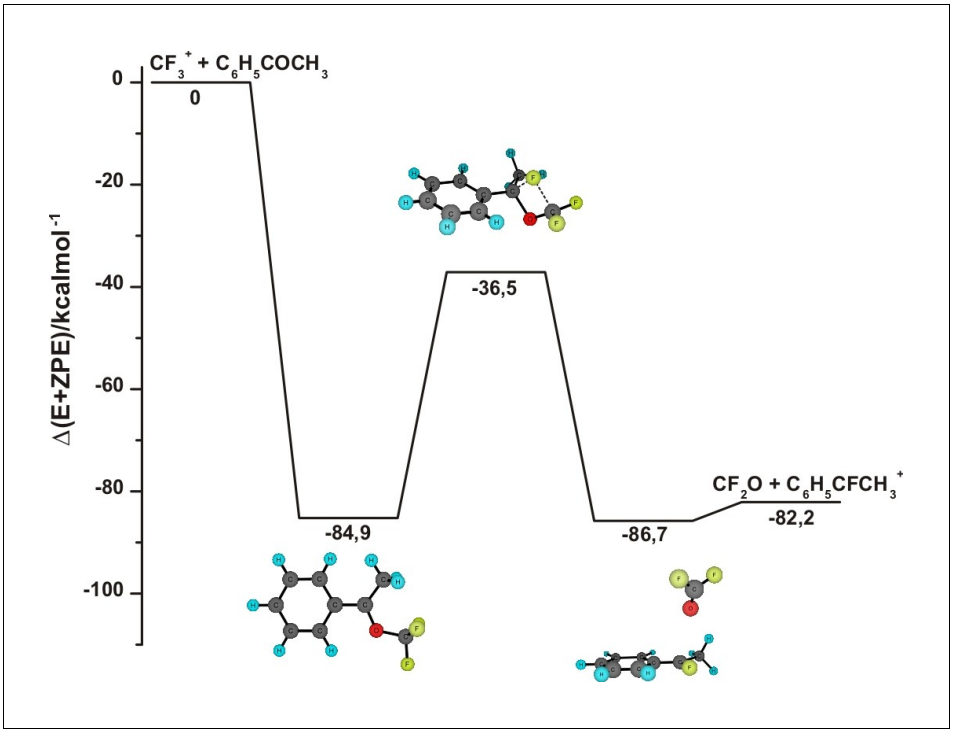
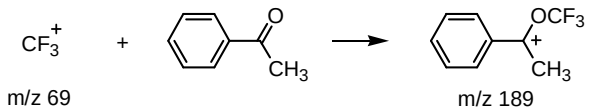


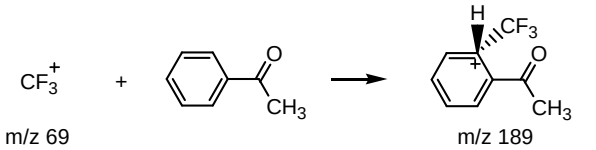
Figura 5.12: Diagrama de energia para a reação que produz m/z 123.

5.3.3 Íon m/z 189

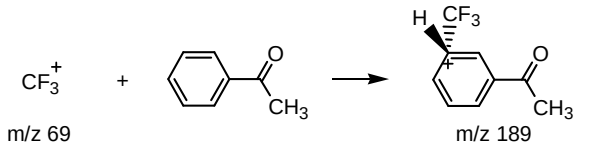
Outro íon de destaque nas reações de CF_3^+ e acetofenona é um complexo íon-molécula estável de relação m/z 189. O mesmo tipo de íon é observado com a 1,1,1-acetofenona-d_3 (m/z 192) e a 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5 (m/z 194). Cálculos teóricos foram realizados para a variação de energia na formação desse complexo considerando o ataque de CF_3^+ em posições diferentes da molécula de acetofenona, como apresentado nas reações 5.9 e 5.19. Os valores de variação de energia calculados estão junto com as reações e indicam que o complexo após o ataque de CF_3^+ no átomo de oxigênio é o mais favorável quando comparado ao ataque nas três posições diferentes do anel.



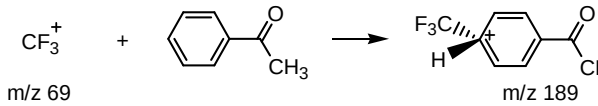
ΔE = -84,9 kcal mol^{-1} (5.9)



ΔE = -59,5 kcal mol^{-1} (5.19a)

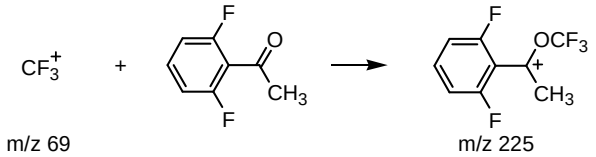


ΔE = -61,1 kcal mol^{-1} (5.19b)

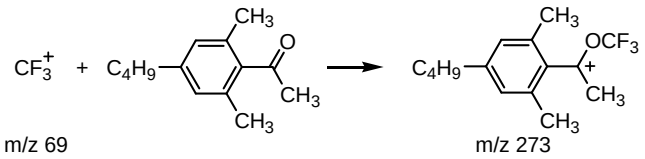


ΔE = -60,2 kcal mol^{-1} (5.19c)

Com duas das acetofenonas substituídas, o complexo íon-molécula estável também é observado: com a 2',6'-difluoracetofenona (m/z 225, reação 5.20) e com a 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona (m/z 273, reação 5.21). Os resultados obtidos com as acetofenonas substituídas indicam que a formação do complexo independe das posições *orto* e *para* do anel, reforçando que a formação desse íon por um ataque inicial de CF_3^+ ao anel de acetofenona pode não ocorrer.

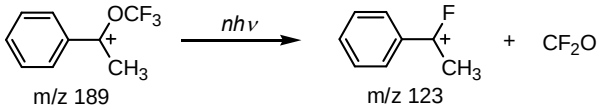


(5.20)



(5.21)

Para comprovar a estrutura do íon observado nas reações de acetofenona, a população de íons m/z 189 foi isolada após sua formação e submetida à dissociação induzida por radiação laser de CO_2. O íon dissocia completamente, com apenas 1s de exposição ao laser, liberando CF_2O e gerando o já conhecido íon $C_6H_5CFCH_3^+$ (m/z 123). Esse resultado comprova que a estrutura dos íons m/z 189 observados é resultado do ataque de CF_3^+ no átomo de oxigênio da acetofenona. Os espectros da figura 5.13 demonstram essa reação e também a presença marcante de m/z 121 (a acetofenona protonada) que se deve a reações de transferência de próton de m/z 189 e m/z 123. Uma pequena fração de íons m/z 103 e m/z 43 são observadas e atribuídas a dissociações dos íons produtos m/z 123 e m/z 121, respectivamente. A variação de energia da reação 5.22 pode ser concluída pela figura 5.12 como 2,7 kcal mol^{-1}, mas sendo necessário ao íon possuir energia suficiente para transpor a barreira energética que leva à produção de m/z 123.



(5.22)

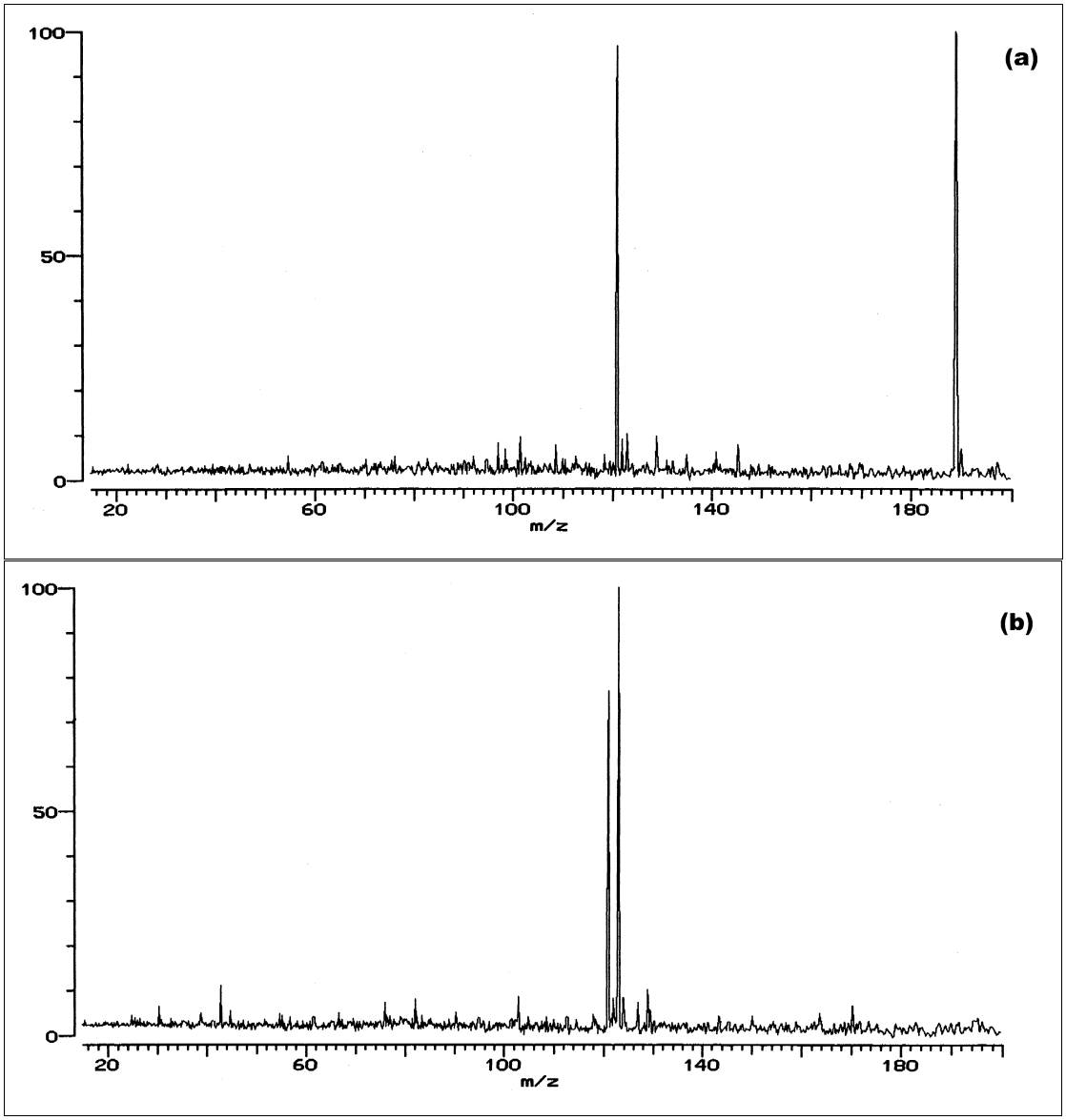
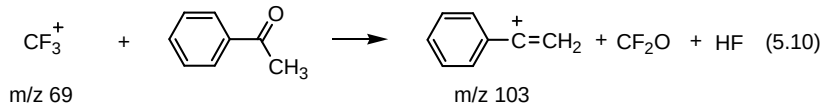


Figura 5.13: Espectro de massa após 1s de isolamento de m/z 189. (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

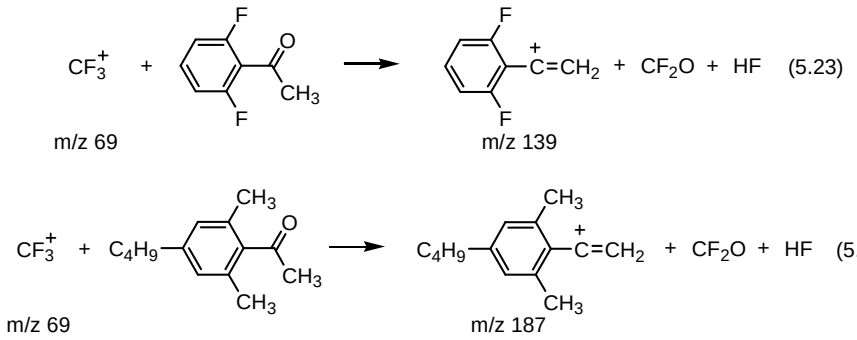
5.3.4 Íon m/z 103

O íon m/z 103 é o último dos produtos de CF_3^+ com acetofenona a ser discutido. É também produto da dissociação de $C_6H_5CFCH_3^+$ (m/z 123) por eliminação de HF. Com a 1,1,1-acetofenona-d_3, o produto observado possui m/z 106, parecendo indicar que os hidrogênios ligados á metila permanecem na estrutura iônica. Porém os resultados obtidos na dissociação de m/z 126 induzida por radiação laser demonstraram a ocorrência de um mecanismo de troca de hidrogênios da metila com o anel, sendo que a liberação de HF é favorecida por efeitos isotópicos. Com a 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5, o produto de liberação de HF (m/z 108) possui a mesma intensidade que o produto de liberação de DF (m/z 107), enfatizando o mecanismo de trocas de hidrogênios (ver figura 5.7).

Experiências de dissociação induzida por laser de CO_2 também foram realizadas com o íon m/z 103. Para isso, os íons m/z 103, produzidos diretamente da reação de CF_3^+ com acetofenona foram isolados e expostos ao laser de CO_2 com pulsos de diferentes larguras. Observando o espectro, nenhum pico que poderia ser atribuído á dissociação desses íons foi detectado. Os íons observados são m/z 121, provenientes da reação de transferência de próton com acetofenona, e uma pequena fração de m/z 43. A exposição ao laser foi realizada variando o comprimento de onda da radiação, percorrendo toda a faixa de freqüências emitidas pelo laser de CO_2, e nenhuma reação de dissociação foi observada. Essa estabilidade diante a radiação laser de CO_2 indica que não existe caminho de energia suficientemente baixa para a dissociação desse íon com o laser de CO_2. Uma estrutura com m/z 103 que aparentemente não apresentaria um canal para a dissociação com radiação infravermelha é o fenilacetileno protonado, como apresentado na reação 5.10 abaixo. Cálculos teóricos indicam uma variação de energia de -55,8 kcal mol^{-1} para a reação 5.10.



As experiências com as acetofenonas substituídas no anel foram particularmente interessantes para esclarecer a função da posição *orto* do anel no mecanismo da reação 5.10. Análogos ao íon m/z 103 foram encontrados nas reações de CF_3^+ com a 2',6'-difluoracetofenona (m/z 139, reação 5.23) e com a 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona (m/z 187, reação 5.24). Essas últimas reações indicam que a posição *orto* não é essencial para a reação 5.10, uma vez que ela é observada com ou sem a presença de hidrogênios nessas posições do anel.

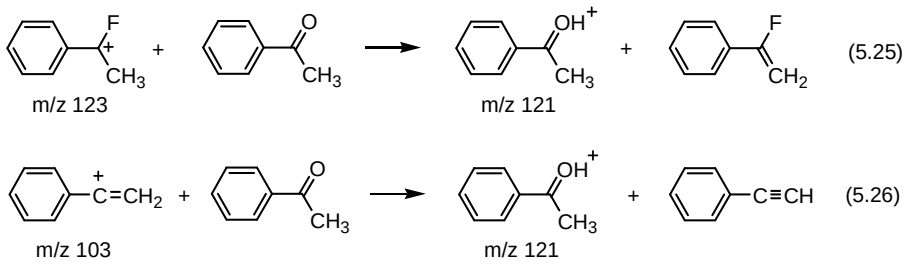


Alguns dados indicam que o mecanismo da reação 5.10 não ocorre via uma formação inicial de m/z 123. Embora cálculos teóricos para um estado de transição não terem sido possíveis, os resultados da dissociação de m/z 123 indicam que a formação de m/z 103 a partir desse íon não é muito favorável, uma vez que o íon não foi completamente dissociado no tempo de 2s de exposição ao laser, indicando uma alta barreira para essa reação. Outro dado interessante é que quando os íons m/z 123 são isolados, a única reação observada é a transferência de próton para a acetofenona neutra, como será apresentado adiante. Provavelmente o encontro de CF_3^+ com acetofenona forneça energia suficiente para um mecanismo que gera m/z 103 através de rearranjos estruturais, passando por estruturas que não são triviais para supor um caminho a ser explorado por cálculos teóricos.

5.3.5 Transferência de próton: Íon m/z 121

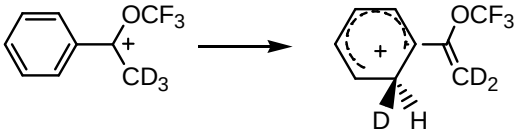
Nas cinéticas das figuras 5.5 a 5.9 pode-se observar que os íons citados nos itens 5.3.2 a 5.3.4 aparecem como intermediários, sendo consumidos as vezes lentamente por transferência de próton para as acetofenonas neutras. A exceção é nas reações de 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona, onde a transferência de próton ocorre pela ação de $C_4H_9^+$, como apresentado nas reações 5.13 e 5.14. Nesse caso os produtos das reações 5.21 (m/z 273) e 5.24 (m/z 187) possivelmente não possuem neutros com afinidade protônica inferior a 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona, sendo impossibilitada a transferência de próton. Dados experimentais para a afinidade protônica desses íons não são conhecidos. A confirmação que os íons citados são fontes de próton para a acetofenona foi feita com o isolamento desses íons e observação de suas reações com o tempo. Os resultados podem ser vistos nos espectros de massa apresentados nas figuras 5.14 à 5.16, que demonstram que os íons m/z 123, m/z 189 e m/z 103 transferem próton para a acetofenona, como nas

reações 5.25 e 5.26. O produto neutro da transferência de próton de m/z 189 não é conhecido.



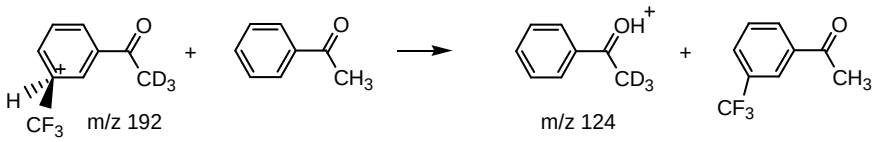
Com a 1,1,1-acetofenona-d_3, são observados as transferências de próton e de cátion deutério gerando os íons m/z 124 e m/z 125, com predominância do produto de transferência de cátion deutério (ver figura 5.6). Os íons de m/z 126 e 192 foram isolados e observados após tempo de reação, como pode ser visto nos espectros das figuras 5.17 e 5.18. Como produto de reação observa-se principalmente a transferência de D^+, indicando que estes íons transferem D^+ (ou H^+) proveniente metila. Não foi possível isolar íons de m/z 106 devido a sua baixa intensidade mas, por analogia ao observado com íons de m/z 103 provenientes de reações com acetofenona, sabe-se que eles são capazes de transferir próton (ou D^+) para a acetofenona neutra. Com a acetofenona deuterada no anel, são também observadas as transferências de próton e de cátion deutério, gerando os íons m/z 126 e m/z 127, sendo o primeiro bem mais intenso que o segundo (ver figura 5.7). Cabe frisar que uma parcela de íons de m/z 127 é devida a isótopos de C^{13} do íon de m/z 126.

É bom ressaltar aqui mais uma vez a possibilidade de migrações 1,4 de H (ou D) do grupo metila para a posição *orto* do anel, e vice-versa, e a transferência de próton ocorreria a partir dessa posição *orto*:



Esse fato deve ser considerado nas observações de transferências de H^+ e D^+, podendo haver uma mistura dos produtos de transferência de H^+ e D^+ vindos do mesmo íon. Ainda sobre essas transferências, são observadas diferenças de velocidades na formação dos produtos de transferência de próton e de D^+, indicando que a transferência do átomo que se encontra no anel é a mais rápida e se estabiliza antes do término das reações dos intermediários (ver o comportamento dos íons m/z 124 na figura 5.6). Uma hipótese para essa observação é a transferência de próton após o ataque do eletrófilo no anel, como apresentado na reação 5.27 (exemplificada para o caso de CF_3^+ atacando a posição meta de

1,1,1-acetofenona-d_3). Essa transferência seria muito rápida após a formação do complexo intermediário m/z 192, não sendo essa a estrutura observada nos íons isolados. Entretanto, a transferência de próton neste caso não é totalmente conclusiva sobre o ataque no anel. A transferência de H^+ pode ser mais rápida que a de D^+ de acordo com o mecanismo de troca de H/D discutido acima. Uma possibilidade seria aquela ilustrada na reação 5.27, mas existe também a possibilidade da migração de D^+ ser feita com o CF_3 permanecendo ligado ao oxigênio carbonílico.



(5.27)

Uma maneira de avaliar se as transferências de próton apresentadas nas reações 5.25 a 5.27 estão corretas é comparar valores de afinidade protônicas para as espécies neutras envolvidas. Como muito desses valores não estão disponíveis em tabelas que fornecem esses dados experimentais, recorreu-se aos cálculos teóricos para estimar esses valores. A protonação da acetofenona ocorre no átomo de oxigênio e as estruturas iônicas e neutras utilizadas são as apresentadas nas reações 5.25 a 5.27. A transferência de próton considerada para o complexo da reação 5.27 envolve a formação do neutro $CF_3C_6H_4COCH_3$, que teve sua afinidade protônica calculada na posição *para* do anel, e com átomos de hidrogênio substituindo os de deutério. Os resultados podem ser vistos na tabela 5.2. As afinidades protônicas calculadas para as espécies propostas como produtos das reações estudadas são menores que a calculada para acetofenona, resultado que concorda com as observações experimentais de transferência de próton. A única espécie que apresenta uma AP maior que a acetofenona é o benzilfluorpropeno ($C_6H_5CF{=}CH_2$), mas a diferença é menor (0,7 kcal mol^{-1}) daquela que pode ser atribuída à precisão do cálculo teórico. Cabe lembrar que nesse caso a transferência de próton é observada claramente, conforme relatado anteriormente. Comparando com os resultados experimentais existentes, a AP calculada para a acetofenona é superestimada em 2,7 kcal mol^{-1} (valor experimental de 205,8 kcal mol^{-1}) (Linstrom & Mallard 2003) e em 9,3 kcal mol^{-1} para o fenilacetileno (valor experimental de 198,9 kcal mol^{-1}) (Linstrom & Mallard 2003). Esta diferença está muito acima dos resultados esperados para este nível de cálculo salvo a situação na qual torna-se necessário utilizar uma metodologia multi-configuracional. Assim, cabe aqui questionar os resultados experimentais tabelados para o fenilacetileno. Desta forma o valor calculado para a afinidade protônica de $C_6H_5CF{=}CH_2$ pode estar com erro por um valor difícil de ser previsto. Assim, pode se dizer que o

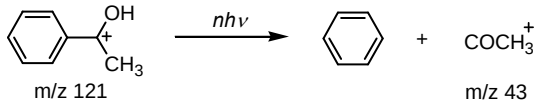
$C_6H_5CF{=}CH_2$ e acetofenona possuem afinidades protônicas comparáveis e que a transferência de próton pode sim ocorrer. Se em algum momento o ataque de CF_3^+ ocorrer no anel de acordo com a reação 5.19, a transferência de próton para a acetofenona é muito favorável, sendo um processo a se considerar nas reações observadas experimentalmente.

Tabela 5.2: Dados utilizados no cálculo de afinidade protônica pela reação $HA^+ \rightarrow A + H^+$.

$AP = \Delta E + \Delta(\text{correção térmica 298K}) + 2{,}5RT$.

	E_{elet} / Hartree	Correção 298K + RT / Hartree	AP calculada / kcal mol^{-1}
$C_6H_5COHCH_3^+$	-385,2670208	0,159747	
$C_6H_5COCH_3$	-384,9239494	0,146593	208,51
$C_6H_5CFCH_3^+$	-409,2595610	0,146319	
$C_6H_5CF{=}CH_2$	-408,9159617	0,133754	209,21
$C_6H_5CCH_2^+$	-308,7585752	0,128338	
$C_6H_5C{\equiv}CH$	-308,4176198	0,116750	208,16
$p\text{-}CF_3C_6H_5COCH_3^+$	-722,2541165	0,165168	
$p\text{-}CF_3C_6H_4COCH_3$	-721,9809463	0,154613	166,27

Nas experiências de dissociação induzida por radiação laser dos íons tratados nos itens anteriores, foi constatada a formação de uma espécie de m/z 43 que foi atribuída á dissociação da acetofenona protonada (reação 5.28). Essa dissociação foi confirmada isolando os íons m/z 121 e expondo-os ao laser como pode ser visto na figura 5.19.



(5.28)

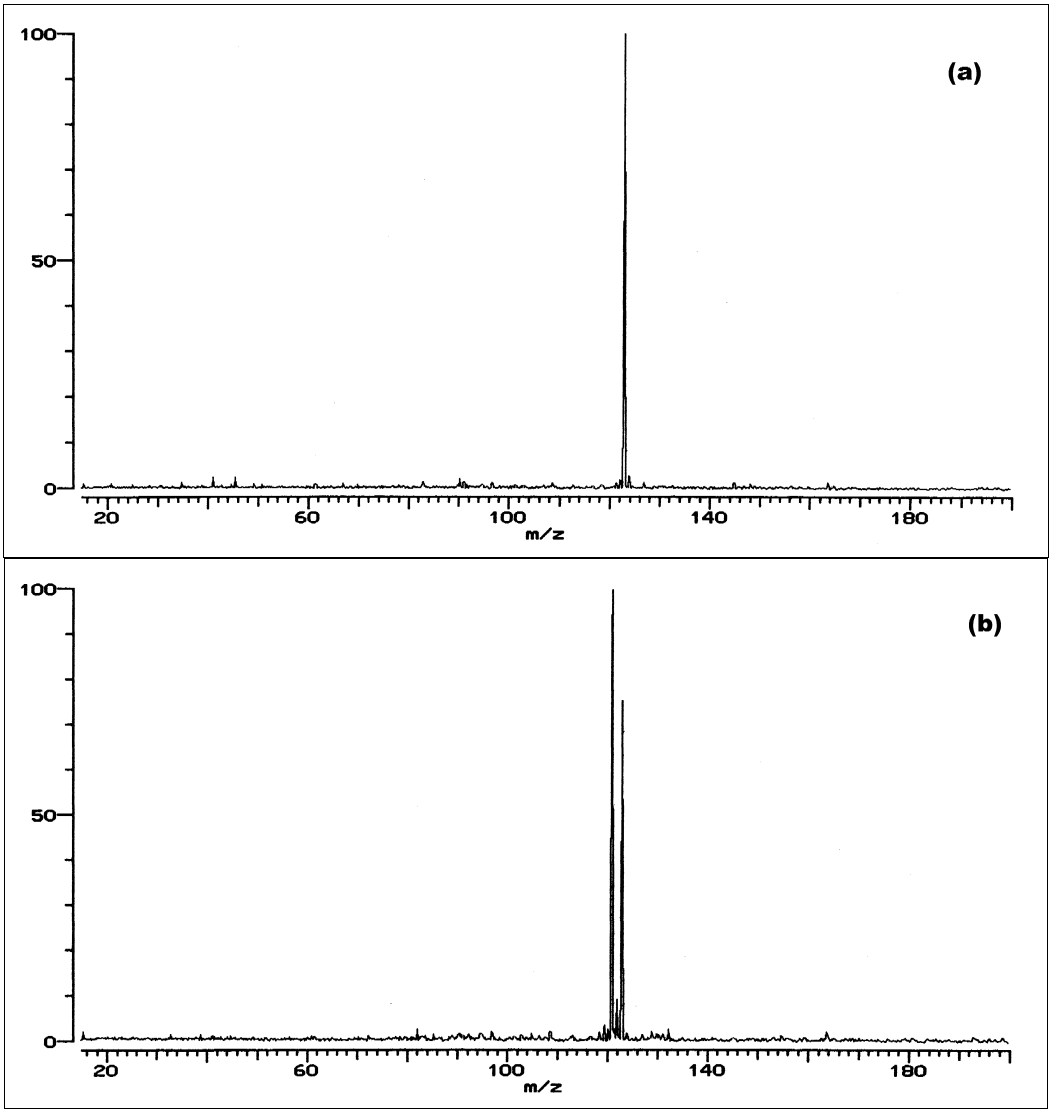


Figura 5.14: Espectros de massa de produtos de reação de CF_3^+ com acetofenona, (a) m/z 123 isolado em 3s, (b) espectro obtido em 9s.

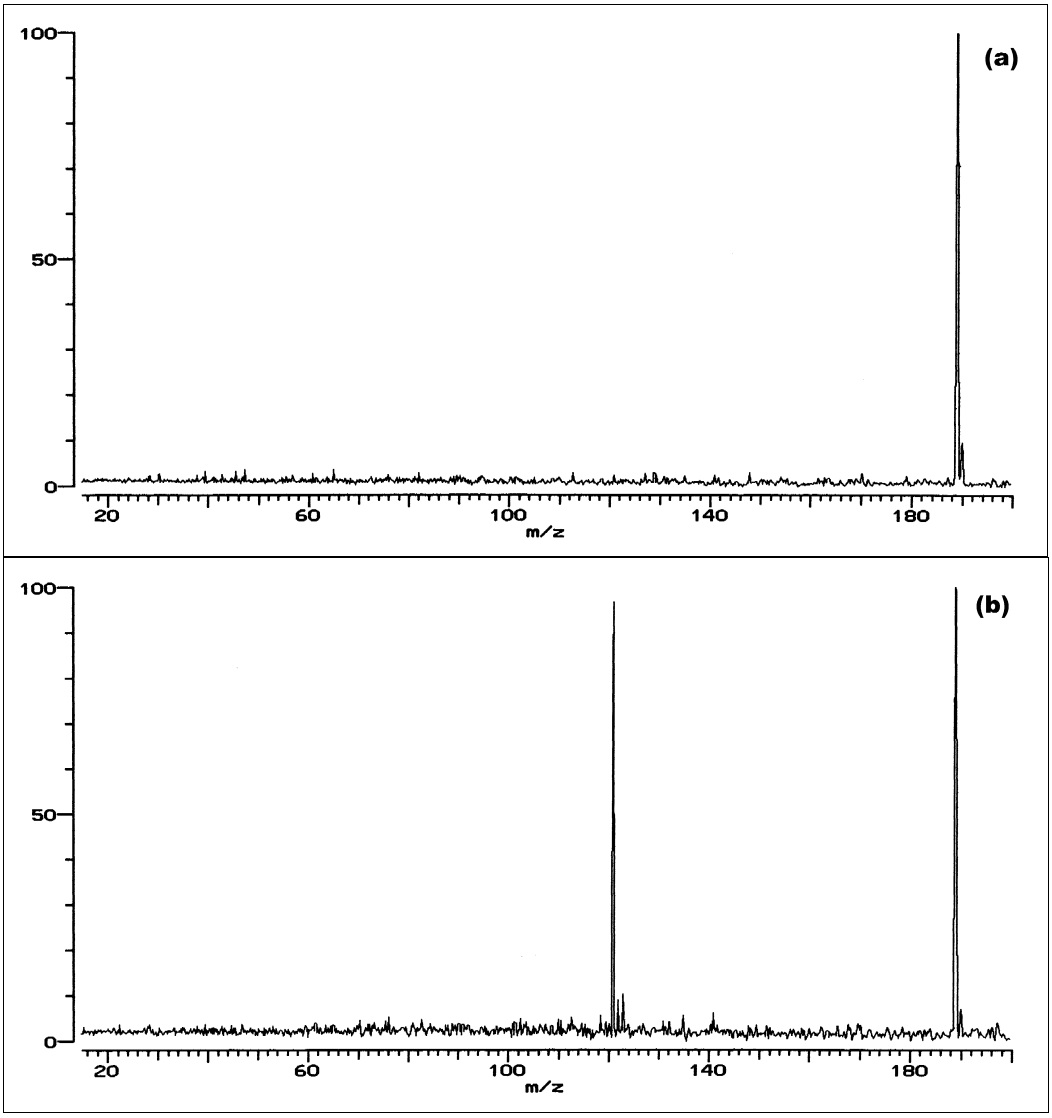


Figura 5.15: Espectros de massa de produtos de reação de CF_3^+ com acetofenona, (a) m/z 189 isolado em 1,4s, (b) espectro obtido em 2,4s.

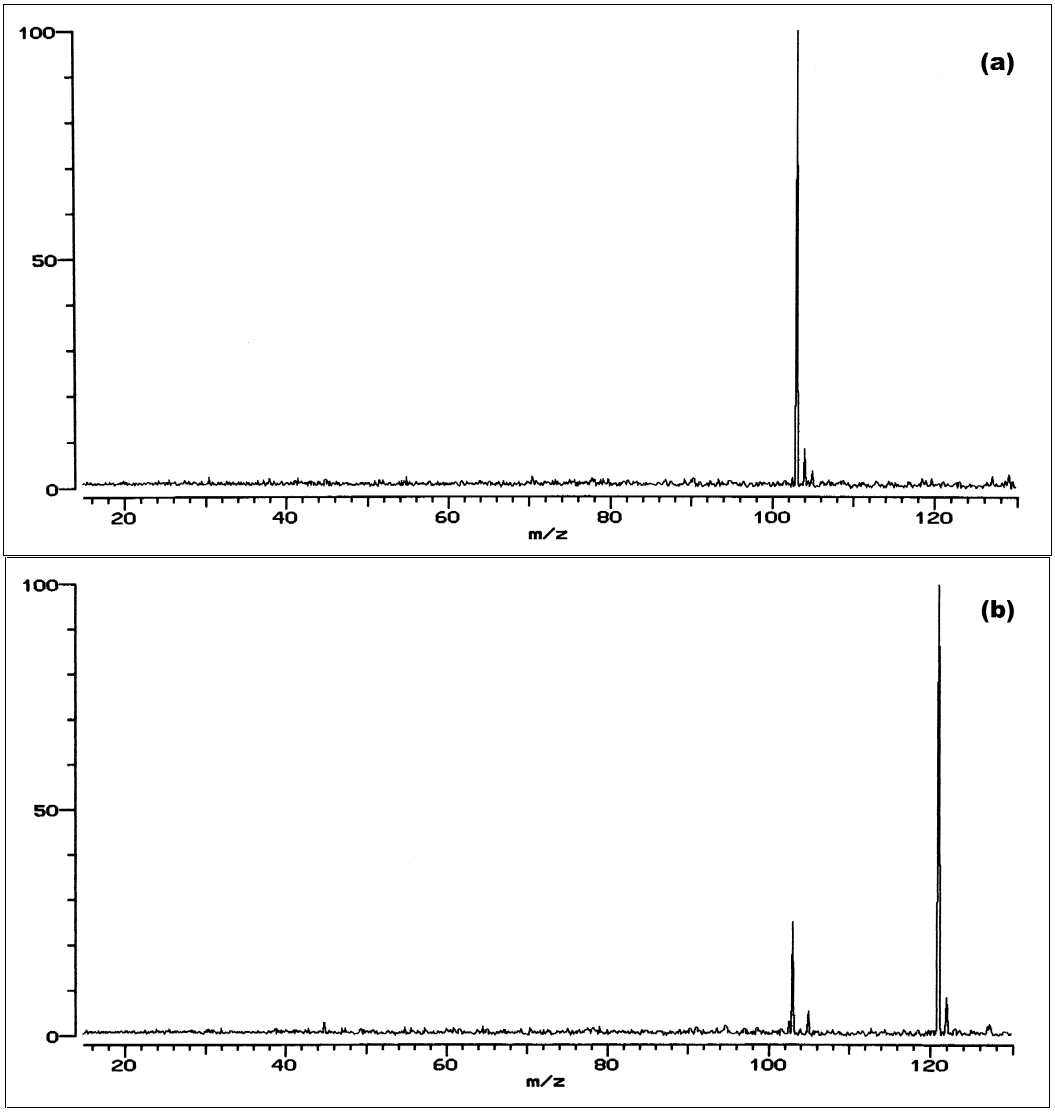


Figura 5.16: Espectros de massa de produtos de reação de CF_3^+ com acetofenona, (a) m/z 103 isolado em 1,05ms, (b) espectro obtido em 2s.

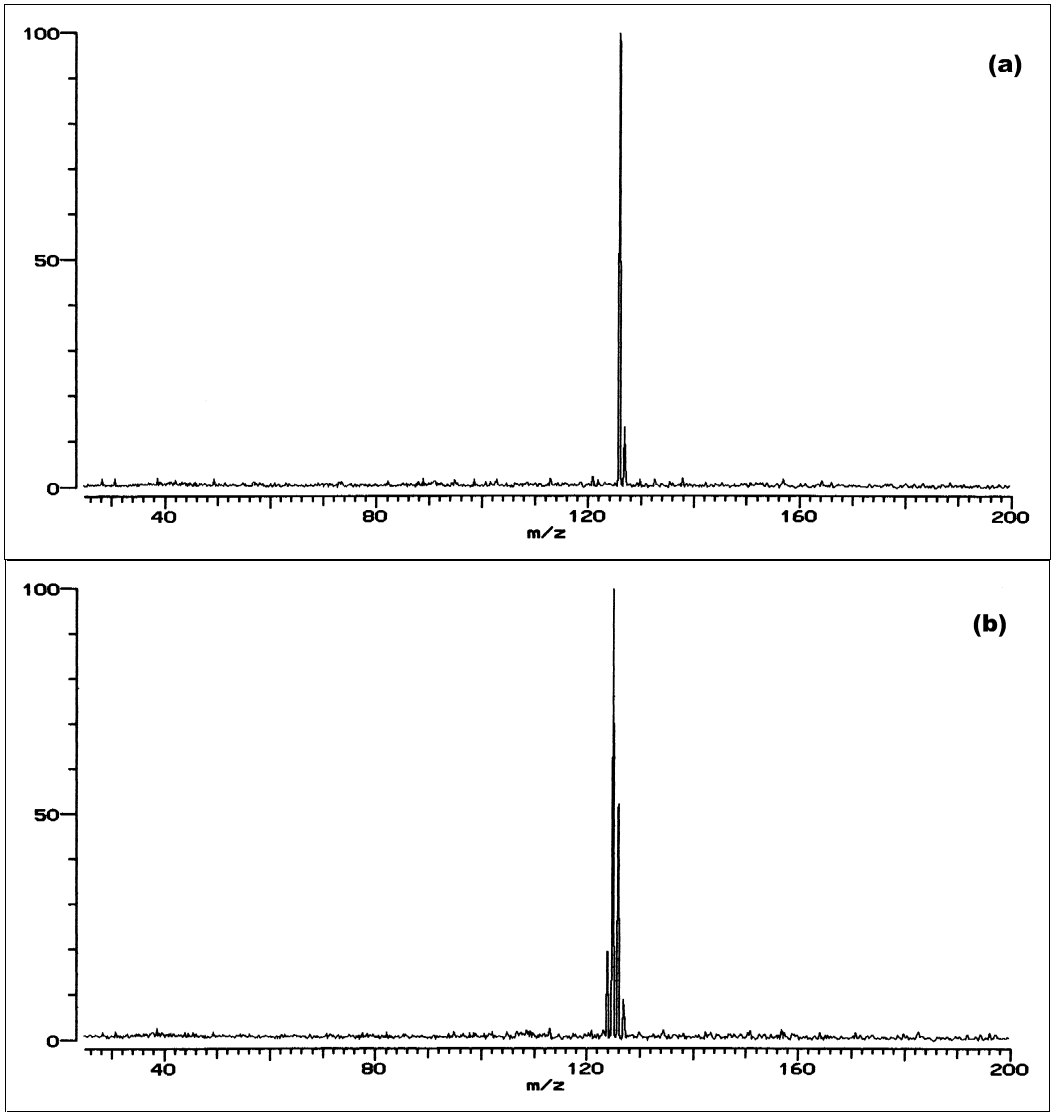


Figura 5.17: Espectros de massa de produtos de reação de CF_3^+ com 1,1,1-acetofenona-d_3, (a) m/z 126 isolado em 2,52s, (b) espectro obtido em 7,52s.

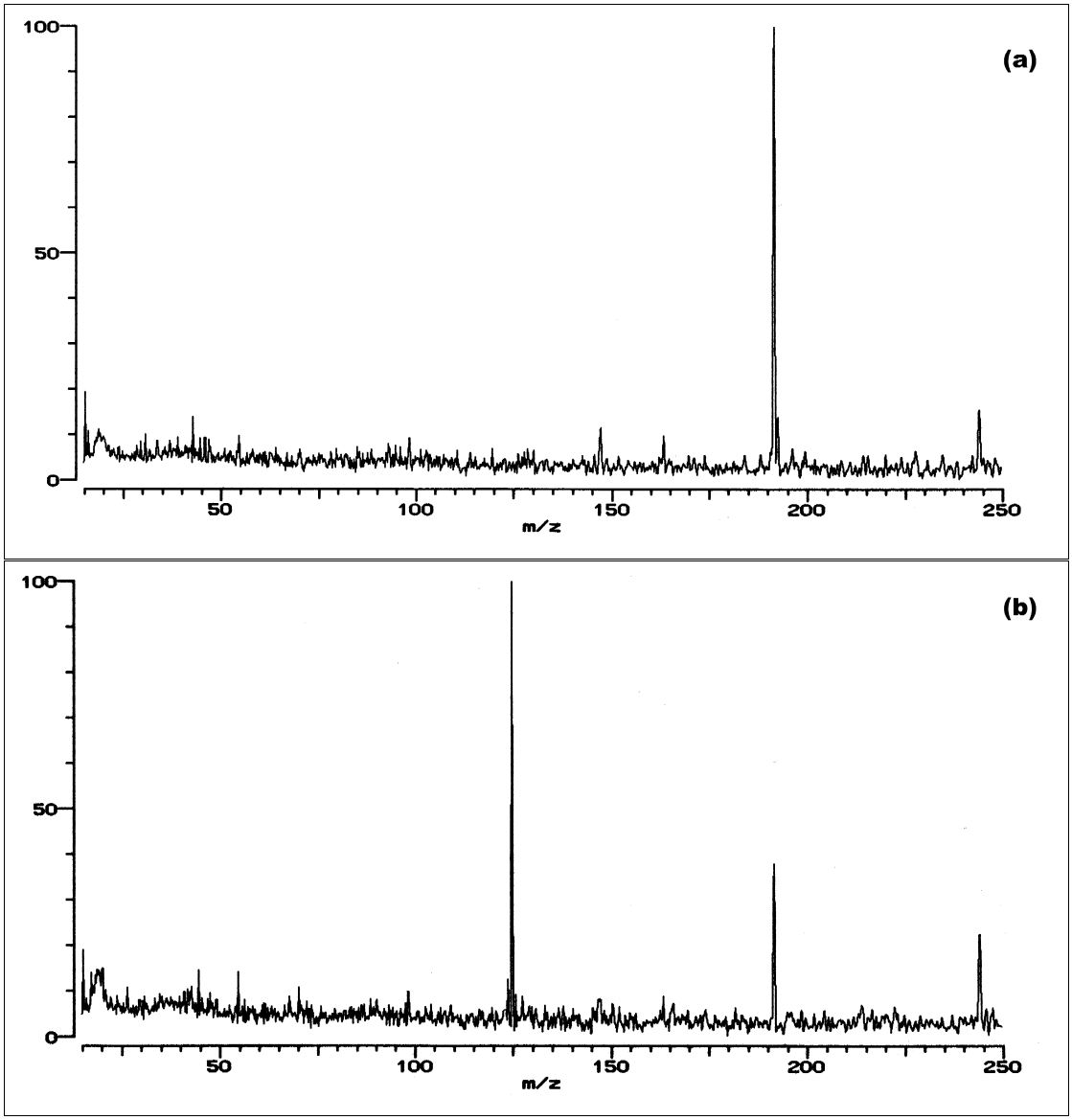


Figura 5.18: Espectros de massa de produtos de reação de CF_3^+ com 1,1,1-acetofenona-d_3, (a) m/z 192 isolado em 1,63s, (b) espectro obtido em 6,5s.

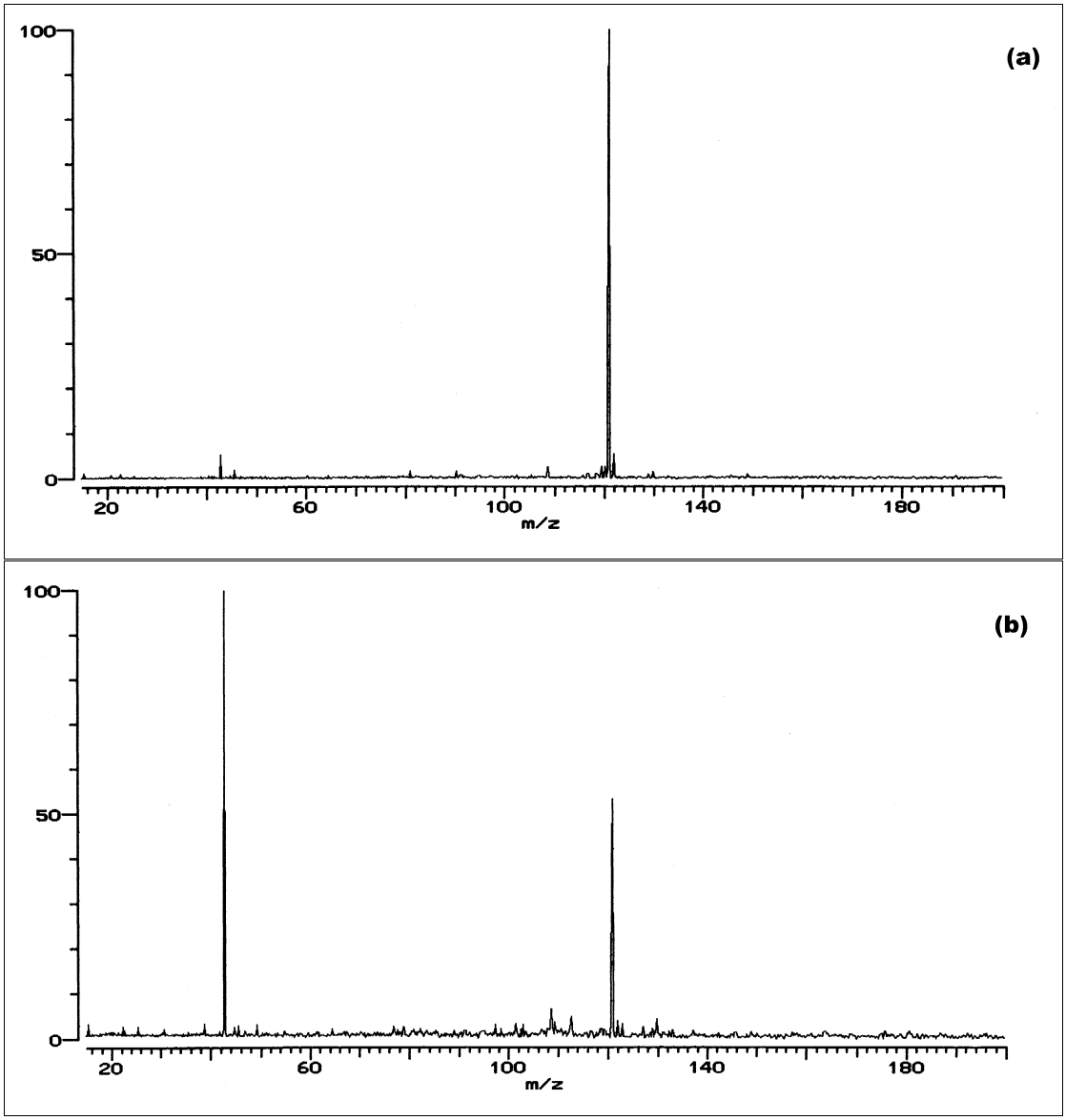


Figura 5.19: Espectro de massa após 2s de isolamento de m/z 121. (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

5.4 REAÇÕES DE CCl_3^+ COM ACETOFENONA

5.4.1 Reações observadas

Íons CCl_3^+ (m/z 117) reagem com acetofenona por mais de um caminho como pode ser visto na figura 5.20 e pelas reações 5.29 a 5.31, junto com as proporções dos produtos encontrados. As reações são mais lentas e o ataque no átomo de oxigênio que libera CCl_2O, gerando m/z 139, é importante mas dessa vez esse produto não atinge intensidade relativa tão alta como no caso das reações de CF_3^+. Como no outro caso, o produto m/z 139 reage com acetofenona neutra por transferência de próton, sendo o íon m/z 121 o mais intenso no final da reação. Traços de íons de m/z 103 e também m/z 237, que corresponde á CCl_3^+ ligado a acetofenona, foram observados. Outros caminhos reacionais importantes foram observados gerando os íons m/z 201 e m/z 159, como nas reações 5.30 e 5.31, lembrando que apenas o produto da reação 5.30 foi observado com CF_3^+, mesmo assim apenas como traços. O dímero protonado (m/z 241) é observado em maior quantidade devido à lentidão das reações iniciais, que aumenta muito o tempo de observação da reação, permitindo o encontro da acetofenona protonada com uma molécula neutra.

$$\underset{m/z\ 117}{CCl_3^+} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \underset{m/z\ 139}{C_6H_5CClCH_3^+} + CCl_2O \qquad 57\% \qquad (5.29)$$

$$\underset{m/z\ 117}{CCl_3^+} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \underset{m/z\ 201}{C_6H_4CCl_2COCH_3^+} + HCl \qquad 31\% \qquad (5.30)$$

$$\underset{m/z\ 117}{CCl_3^+} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \underset{m/z\ 159}{C_6H_5CCl_2^+} + CH_2CO + HCl \qquad 12\% \qquad (5.31)$$

A diferença de reatividade dos íons CCl_3^+ com a acetofenona foi explorada com a 1,1,1-acetofenona-d_3, a 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5 e as acetofenonas substituídas utilizadas anteriormente. Com as acetofenonas deuteradas as mesmas reações são observadas, já com as substituídas um ou outro caminho de reação está presente. Um resumo das reações observadas está na tabela 5.3 e as distribuições das intensidades relativas dos íons com o tempo podem ser vistas nas cinéticas das figuras 5.20 a 5.24. Nenhum produto decorrente de outra reação foi observado. Com a 1,1,1-

trifluoracetofenona, o íon demonstrou ser bastante estável, sendo observado apenas em tempos longos uma pequena transferência de próton.

Tabela 5.3: Produtos (relação m/z) observados na reação de CCl_3^+ (m/z 117) com a acetofenona e derivados.

Neutro	Eliminação de CCl_2O	Eliminação de HCl	Eliminação de CH_2CO e HCl	Transferência de próton	Dímero protonado
$C_6H_5COCH_3$	139	201	159	121	241
$C_6H_5COCD_3$	142	204	159	124 e 125	247 e 248
$C_6D_5COCH_3$	144	205	164	126 e 127	251 e 252
$C_6H_3F_2COCH_3$	175	---	---	157	313
$C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)COCH_3$	---	---	243	205	---
$C_6H_5COCF_3$	---	---	---	175	---

Experimentalmente, as reações com CCl_3^+ foram realizadas em pressões mais elevadas de acetofenona devido à lentidão das reações iniciais quando comparadas com as reações de CF_3^+. Com um valor maior de pressão de acetofenona foi possível acompanhar todo o consumo do íon m/z 117 com um bom sinal, já que as velocidades de reação aumentam. Entretanto, a reação de transferência de próton é favorecida, diminuindo as intensidades relativas de íons que transferem próton, e aumentando a formação de dímeros protonados. Como no caso das reações de CF_3^+, as reações com CCl_3^+ serão detalhadas individualmente nos próximos itens, para que se estabeleça seu mecanismo e as estruturas dos íons produtos observados.

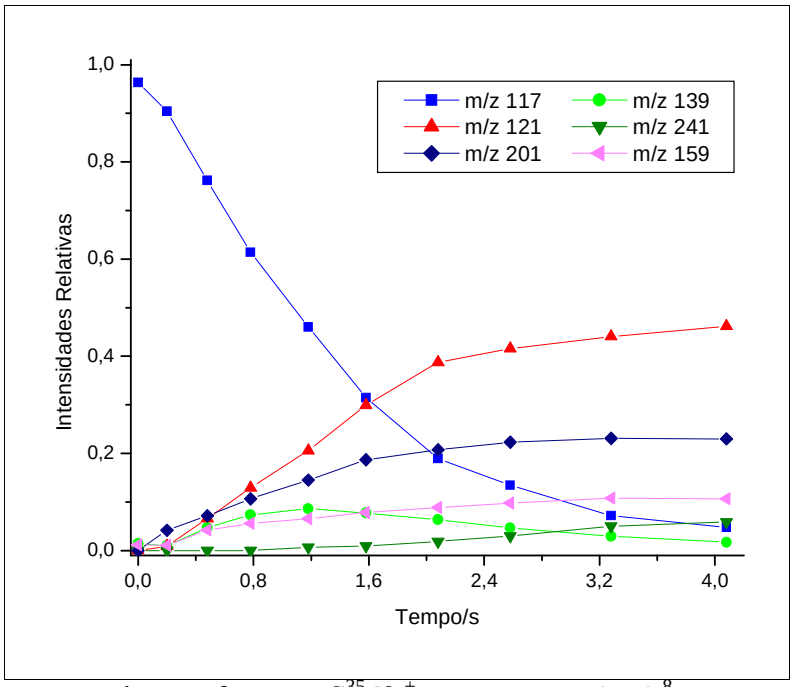


Figura 5.20: Reação de acetofenona e $C^{35}Cl_3^+$; $p_{acetofenona} = 4{,}0x10^{-8}$ Torr; $p_{total} = 8{,}0x10^{-8}$ Torr; CCl_3^+ isolado em 500ms.

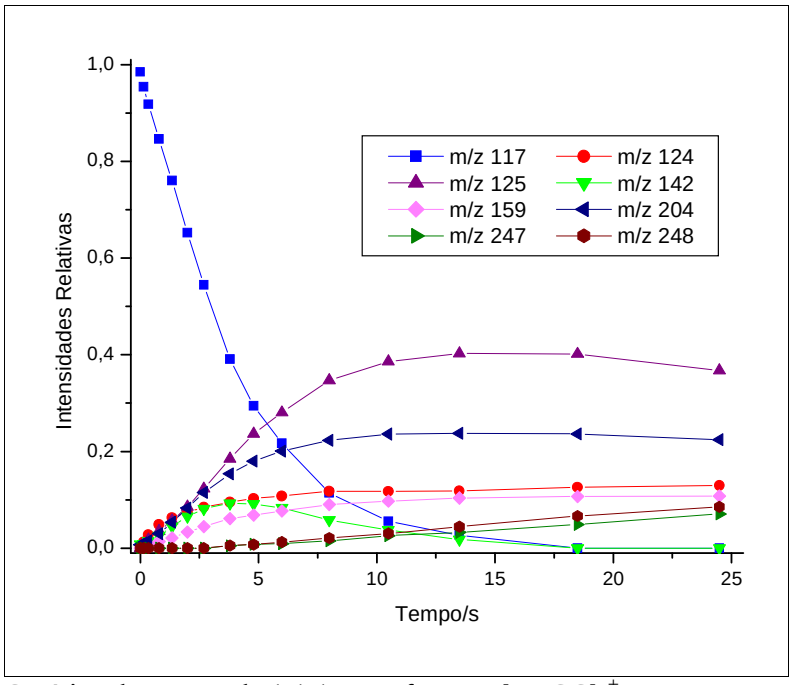


Figura 5.21: Cinética da reação de 1,1,1-acetofenona-d_3 e CCl_3^+; $p_{acetofenona} = 7{,}6x10^{-9}$ Torr; $p_{total} = 4{,}0x10^{-8}$ Torr.

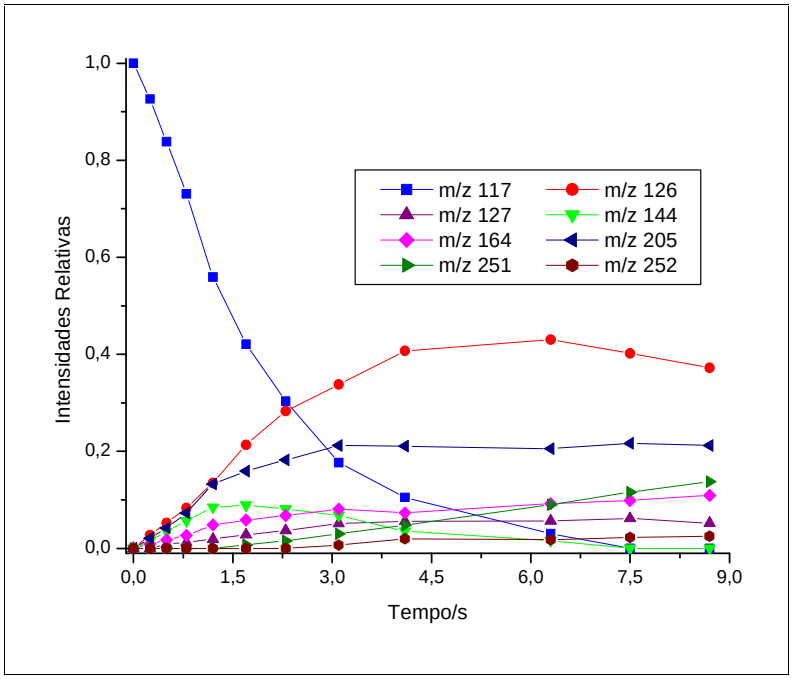


Figura 5.22: Cinética da reação de 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5 e CCl_3^+; $p_{acetofenona}$ = 6,2x10^{-8} Torr; p_{total} = 9,8x10^{-8} Torr.

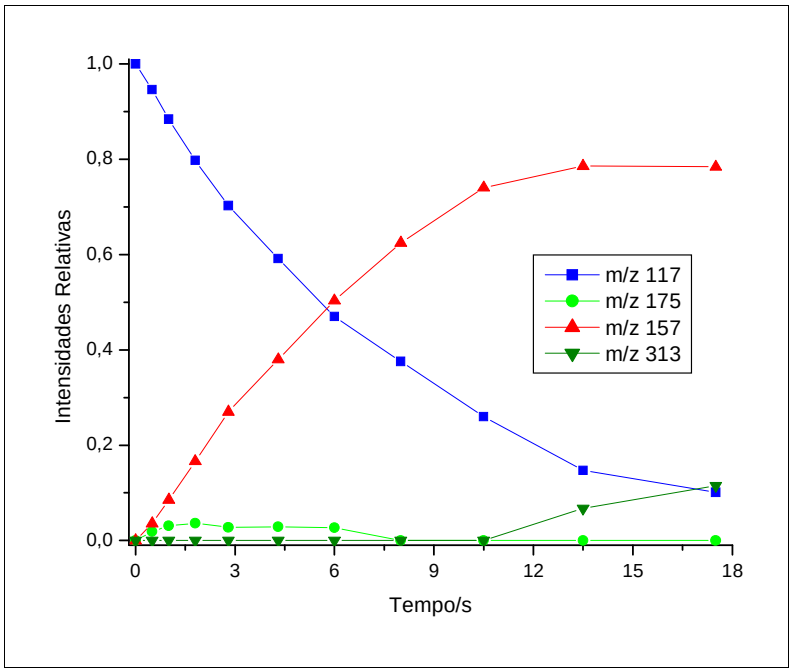


Figura 5.23: Cinética da reação de 2',6'-difluoracetofenona e CCl_3^+; $p_{acetofenona}$ = 7,2x10^{-8} Torr; p_{total} = 1,5x10^{-7} Torr.

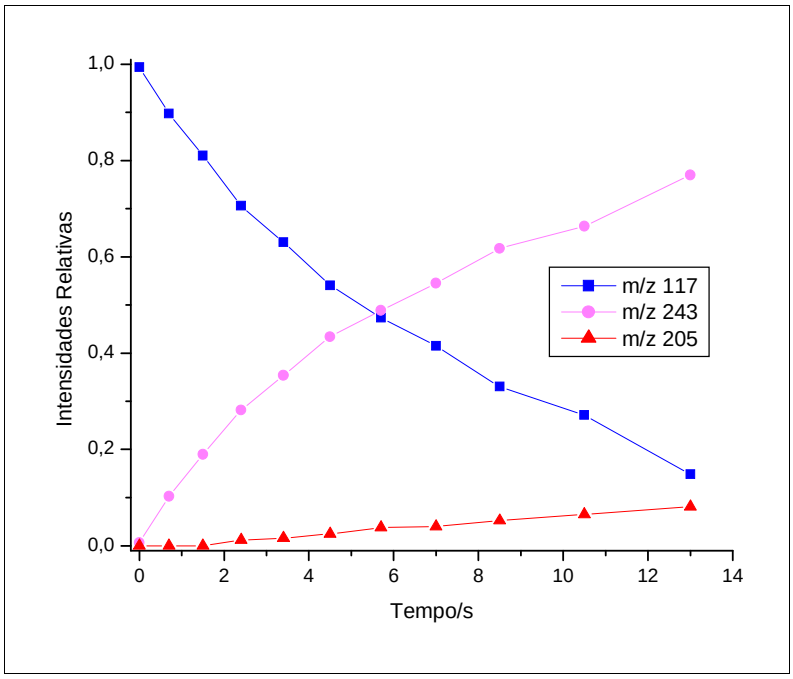
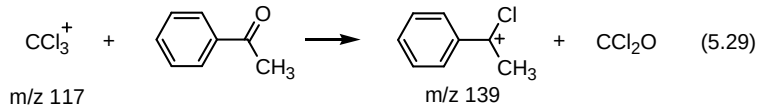


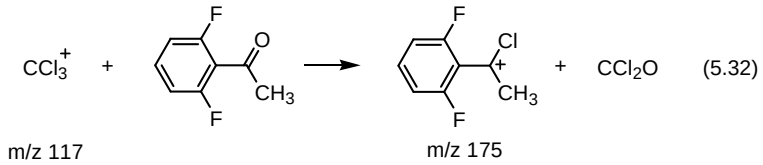
Figura 5.24: Cinética da reação de 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona e CCl_3^+; $p_{acetofenona}$ = 4,0x10^{-8} Torr; p_{total} = 6,0x10^{-8} Torr.

5.4.2 Íon m/z 139

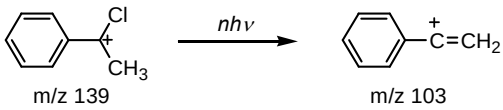
O íon m/z 139 é formado pelo já conhecido mecanismo de ataque do eletrófilo no átomo de oxigênio da carbonila, através de um intermediário de 4 membros. Esse produto é rapidamente consumido, como seu análogo fluorado m/z 123, transferindo próton para a acetofenona neutra.



Com a 1,1,1-acetofenona-d_3 o íon formado por essa reação tem relação m/z 142, mantendo os 3 átomos de deutério da metila, como esperado para o mecanismo da reação acima. Com a acetofenona deuterada em todas as posições do anel esse íon aparece com m/z 144. Esse caminho também está presente na reação com a 2',6'-difluoracetofenona, gerando m/z 175 (reação 5.32), excluindo aí a importância da posição *orto* no mecanismo da reação. Com essa acetofenona a reação 5.32 é o único caminho observado seguido da transferência de próton e formação do dímero protonado. Com as outras acetofenonas substituídas testadas, 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona e 1,1,1-trifluoracetofenona, a reação de eliminação de CCl_2O não foi observada.



Os íons m/z 139 produtos da reação de CCl_3^+ com acetofenona também foram estudados usando a técnica de dissociação induzida por radiação infravermelha. Como seu análogo fluorado, o íon m/z 139 se dissocia liberando HCl e produzindo fenilacetileno protonado (reação 5.33). Essa reação pode ser observada na figura 5.25, que apresenta espectros de massa após 500ms de isolamento dos íons m/z 139, com e sem o laser de CO_2. A reação é muito favorável, mas um grande acúmulo de m/z 103 não é observado pois esse reage rapidamente por transferência de próton. Como apresentado anteriormente, nas reações com CCl_3^+ foi utilizado um valor mais alto de pressão de acetofenona para propiciar um sinal melhor, fato que facilita as reações de transferência de próton para a acetofenona. Cálculos teóricos indicam um valor de +23,6 kcal mol^{-1} para a variação de energia da reação 5.33, valor comparável ao calculado para a dissociação do análogo fluorado.



(5.33)

Cálculos B3LYP/6-31+G(d,p) também foram utilizados para explorar a reação 5.29. Um caminho consistindo do ataque de CCl_3^+ no átomo de oxigênio da acetofenona, formando um complexo inicial, um estado de transição de 4 membros e um complexo indicando a saída de CCl_2O e a formação de m/z 139 foram idealizados e resultaram no diagrama de energia da figura 5.26. A variação total de energia para a reação é de -49,8 kcal mol^{-1}, sendo que o complexo inicial tem que passar por uma barreira de 28,3 kcal mol^{-1} para chegar aos produtos. Comparando com o obtido com CF_3^+, o ataque ao oxigênio leva a um complexo de menor energia nas reações com CCl_3^+ (-36,6 kcal mol^{-1} comparado com -84,9 kcal mol^{-1}) provavelmente devido a efeito estérico, dado que pode explicar a lentidão dessa reação frente à reação estudada anteriormente. Esses resultados de cálculo também indicam porque o complexo íon-molécula (m/z 237) só é observado como traços nas reações de CCl_3^+: a liberação de CCl_2O libera mais energia que esse complexo, tornando o complexo menos estável que um produto observado.

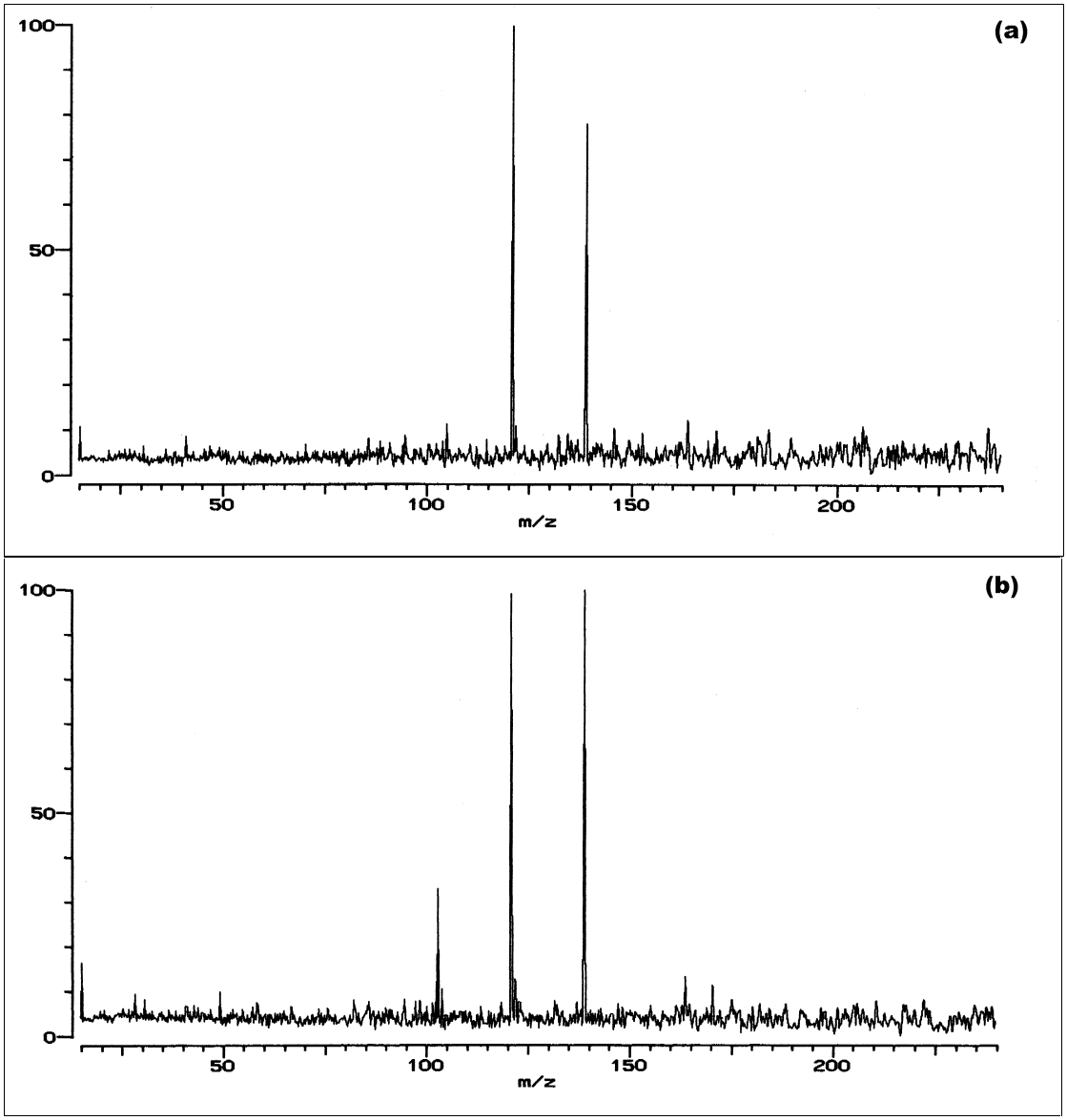


Figura 5.25: Espectro de massa após 0,5s de isolamento de m/z 139. (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

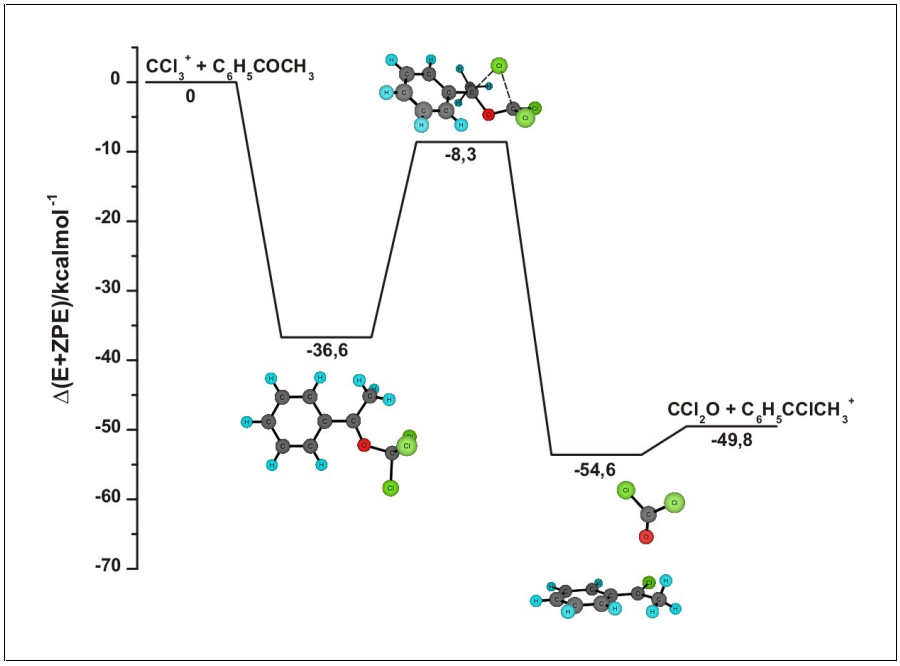
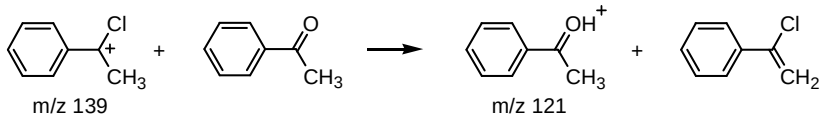


Figura 5.26: Diagrama de energia para a reação que produz m/z 139.

5.4.3 Transferência de próton

Como esperado, na reação de CCl_3^+ com acetofenona o produto principal é a acetofenona protonada, m/z 121, após longo tempo de reação. Analisando as cinéticas das figuras 5.20 a 5.24 percebe-se que os íons que são consumidos para gerar a acetofenona protonada são os íons m/z 139 e os seus análogos, m/z 142 da 1,1,1-acetofenona-d_3, m/z 144 da 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5 e m/z 175 da 2',6'-difluoracetofenona, apresentados no item anterior. A reação de transferência de próton está descrita abaixo (reação 5.34). Os outros íons observados parecem ser estáveis frente a acetofenona, pois mantém suas intensidades relativas constantes com o tempo. A transferência de próton a partir dos produtos análogos de m/z 139 já era esperada pelos resultados anteriores com CF_3^+. Para certificar que esse é o único caminho de transferência de próton, a protonação foi investigada com picos de ejeções continuas para íons que seriam precursores da transferência de próton. Ejetando continuamente os íons de m/z 139 resulta em diminuição do pico de acetofenona protonada. A ejeção contínua dos outros produtos de reação não resultou na alteração das intensidades dos íons m/z 121.

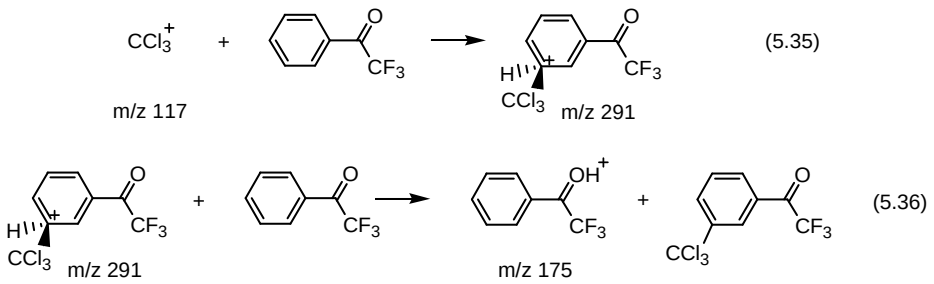


(5.34)

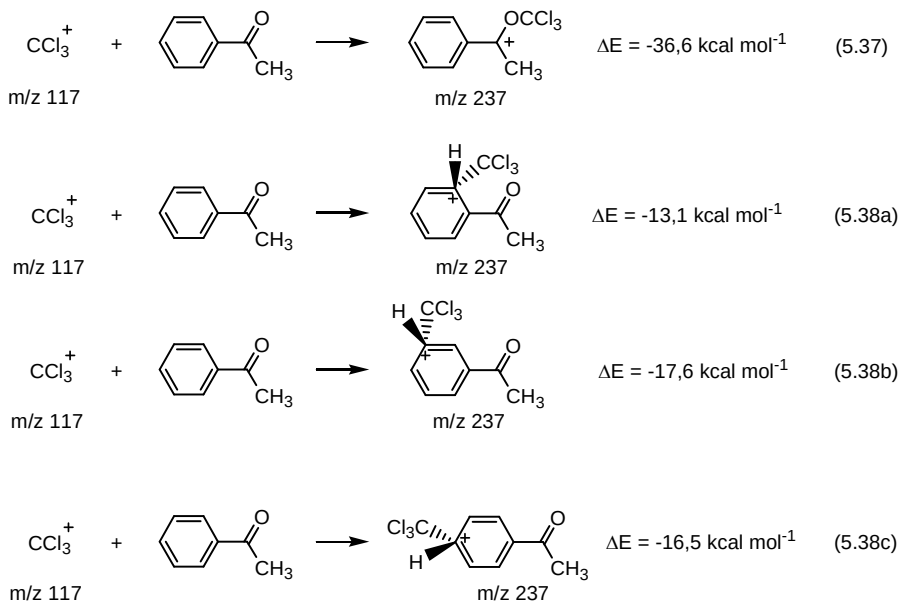
Como no caso anterior, a reação de CCl_3^+ com a 1,1,1-acetofenona-d_3 produz uma mistura de íons m/z 124 e m/z 125 resultantes da transferência de H^+ e D^+ para a acetofenona, sendo o íon de m/z 124 formado mais rapidamente do que o íon de m/z 125, mas esse último se torna mais intenso com o decorrer do tempo. Novamente essa mistura de produtos de transferência de próton, observada também com a acetofenona deuterada no anel, podem indicar a aleatorização dos átomos de hidrogênio do anel com os da metila, ou pode indicar um ataque de CCl_3^+ no anel de acetofenona, seguido de uma transferência de próton.

Com a 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona, o único produto de reação observado é o m/z 243, análogo á m/z 159, que não transfere próton (ver discussão a seguir). O curioso é que uma lenta transferência de próton produzindo m/z 205 foi observada. Algum intermediário que transfira próton mais rápido que sua formação provavelmente é formado e não observado ou a transferência de próton vem diretamente do ataque de CCl_3^+ numa posição ácida da molécula. Um resultado mais interessante foi observado com a 1,1,1-trifluoracetofenona. Neste caso o produto de transferência de próton (m/z 175) é formado

bem lentamente, como pode ser visto nos espectros da figura 5.27. Nesse caso, a única fonte de prótons é o anel e este resultado reforça que o ataque dos eletrófilos pode ocorrer no anel seguido de transferência de próton para a acetofenona neutra. Esse tipo de transferência de próton está apresentado nas reações 5.35 e 5.36, sendo que íons m/z 291 não são observados experimentalmente, indicando que a transferência de próton é muito rápida quando comparada com o ataque de CCl_3^+ ao anel. A lentidão da reação demonstra que não se trata de um processo muito favorável, indicando que esse ataque do eletrófilo no anel não deve ser competitivo com o ataque ao átomo de oxigênio na acetofenona não substituída.



Uma comparação interessante a fazer sobre a possibilidade desse ataque ao anel é através dos resultados de cálculos por métodos teóricos para a variação de energia no ataque de CCl_3^+ em diferentes posições do anel. As equações 5.37 e 5.38 apresentam os resultados dos cálculos, a partir dos quais podemos concluir que o ataque ao anel é no mínimo 20 kcal mol^{-1} menos favorecido que o ataque no oxigênio.



A tabela 5.4 apresenta os resultados de cálculo para afinidades protônicas de espécies que podem estar envolvidas nas reações de transferência de próton para a

acetofenona. Pelos resultados conclui-se que os íons m/z 139 são capazes de transferir um próton para a acetofenona gerando benzilcloropropeno. De acordo com os cálculos, a reação 5.34 possui uma variação de entalpia de -0,8 kcal mol^{-1}. Os cálculos também indicam que se ocorrer um ataque de CCl_3^+ no anel de acetofenona a transferência de próton é bem favorecida (ΔH = -38,8 kcal mol^{-1} na posição *para*).

Tabela 5.4: Dados utilizados no cálculo de afinidade protônica pela reação $HA^+ \rightarrow A + H^+$.
AP = ΔE + Δ(correção térmica 298K) + 2,5RT.

	E_{elet} / Hartree	Correção 298K + RT / Hartree	AP calculada / kcal mol^{-1}
$C_6H_5COHCH_3^+$	-385,2670208	0,159747	
$C_6H_5COCH_3$	-384,9239494	0,146593	208,51
$C_6H_5CClCH_3^+$	-769,6077905	0,145081	
$C_6H_5CCl{=}CH_2$	-769,2666887	0,132676	207,74
$C_6H_5CCH_2^+$	-308,7585752	0,128338	
$C_6H_5C{\equiv}CH$	-308,4176198	0,116750	208,16
p-$CCl_3C_6H_5COCH_3^+$	-1803,2781726	0,160963	
p-$CCl_3C_6H_4COCH_3$	-1802,9996892	0,150553	169,70

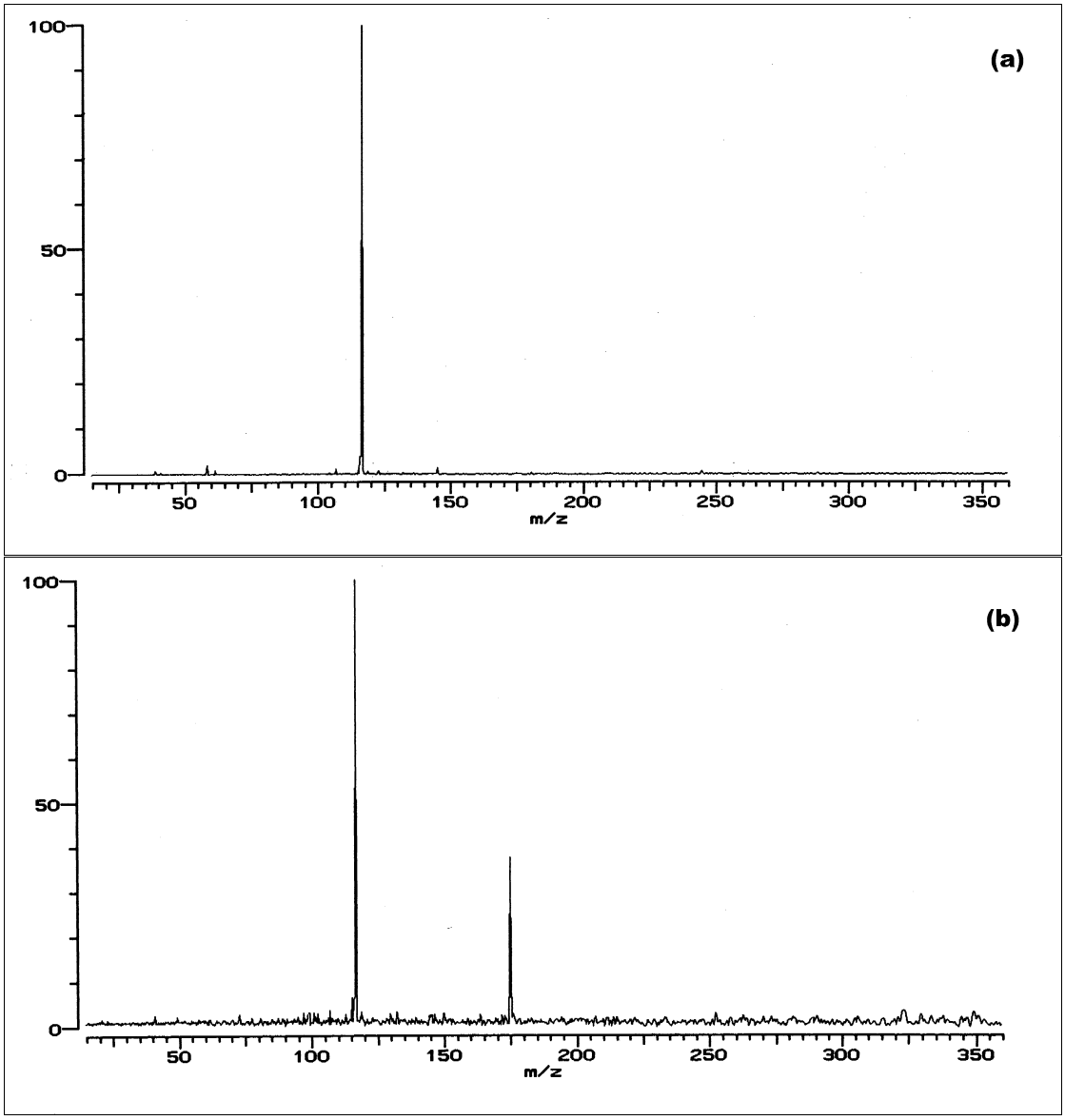
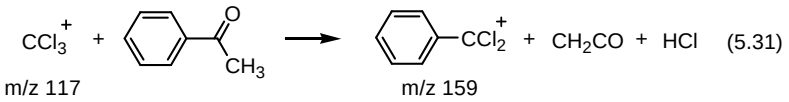


Figura 5.27: Espectros de massa da reação de 1,1,1-trifluoracetofenona e CCl_3^+. (a) m/z 117 isolado em 550ms, (b) espectro registrado em 5s de reação com a presença de m/z 175.

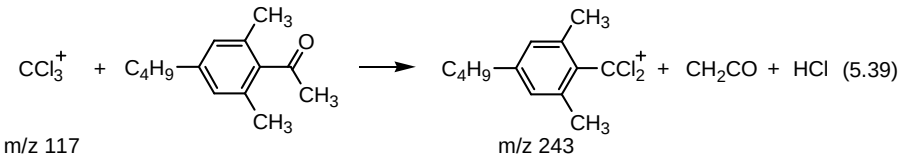
5.4.4 Íon m/z 159

Outro íon importante na reação de CCl_3^+ é o m/z 159 ($C_6H_5CCl_2^+$), formado de acordo com a reação 5.31, que libera como neutros CH_2CO e HCl. Com a 1,1,1-acetofenona-d_3 o mesmo íon é observado, apenas com traços de m/z 161, demonstrando que todos os átomos de deutério são eliminados nos produtos neutros no mecanismo mais provável da reação. Mesma conclusão pode ser tirada dos resultados com a acetofenona deuterada nas cinco posições do anel, onde o íon mantém todos os deutérios chegando a m/z 164. Os cálculos teóricos determinam um valor de variação de energia de -22,4 kcal mol^{-1} para a reação 5.31.



Com a 2',6'-difluoracetofenona, um análogo ao íon m/z 159 não foi observado. Uma suposição é que o mecanismo que leva a liberação de HCl e CH_2CO necessite das posições *orto* do anel livres. Mas antes de concluir que a posição *orto* é necessária para essas reações deve-se considerar o efeito indutivo de átomos de flúor. Esses átomos atraem elétrons tornando o anel menos reativo para ataques eletrofílicos aromáticos, e se o mecanismo da reação envolve um ataque ao anel, essa reação será dificultada.

Com a 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona, o caminho principal corresponde a eliminação de CH_2CO e HCl (reação 5.39). O produto m/z 243 indica que o mecanismo de formação desse produto não necessita das posições *orto* e *para* do anel livres.



Experiências de dissociação com o íon m/z 159 também foram realizadas, isolando esse íon em 2s e expondo-o à radiação laser por diferentes intervalos de tempo e em diferentes comprimentos de onda. Em nenhum caso foi observada a presença de um outro produto iônico decorrente de um possível produto de dissociação. Esse resultado indica que o íon não possui um caminho de dissociação de baixa energia suficiente para ser dissociado com o laser de CO_2, em concordância com a estrutura sugerida acima na reação 5.31.

Com os dados obtidos, um mecanismo provável para a reação de formação de m/z 159 (reação 5.34) seria um ataque de CCl_3^+ na posição *ipso* do anel, mas outro mecanismo

que envolva um rearranjo após um ataque em outra posição da molécula de acetofenona não pode ser descartado. A análise teórica deste caminho de reação não é trivial e um estudo mais extenso não foi realizado por se tratar de um produto de menor abundancia. Entretanto, alguns dos resultados apresentados a seguir sugerem caminhos possíveis para este tipo de investigação.

5.4.5 Íon m/z 201

De todos os produtos iônicos obtidos nas reações de CX_3^+ com acetofenona, o íon m/z 201, produzido nas reações de CCl_3^+ com eliminação de HCl (reação 5.30), é com certeza o mais complexo. Esse íon é formado em grande proporção e a primeira vista permanece inerte frente à acetofenona após a sua produção Com a 1,1,1-acetofenona-d_3, o íon formado possui m/z 204, indicando que na eliminação de HCl estão envolvidas posições do anel da acetofenona. A participação de posições do anel é confirmada pelo resultado com a 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5, onde é observado a liberação de DCl gerando um íon m/z 205. Curiosamente o caminho da reação 5.30 não é observado com as acetofenonas substituídas, o que pode ser atribuído tanto à ocupação das posições *orto* do anel, quanto à desativação do anel devido a efeito indutivo (no caso da 2',6'-difluoracetofenona) ou a efeito estérico (no caso da 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona). Em valores mais elevados de pressão de acetofenona, foi observado que o íon m/z 201 reage parcialmente e lentamente com acetofenona por eliminação de HCl, gerando o produto m/z 165 (reação 5.40), anteriormente observado apenas como traços de reação. Este produto aparece em m/z 167 com a 1,1,1-acetofenona-d_3 e m/z 169 com a 2',3',4',5',6'-acetofenona-d_5, indicando que a reação 5.40 libera HCl com hidrogênios inicialmente na metila.

$$\underset{\text{m/z 117}}{CCl_3^+} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \underset{\text{m/z 201}}{C_6H_4CCl_2COCH_3^+} + HCl \qquad (5.30)$$

$$\underset{\text{m/z 201}}{C_6H_4CCl_2COCH_3^+} \longrightarrow \underset{\text{m/z 165}}{C_6H_4CClCOCH_2^+} + HCl \qquad (5.40)$$

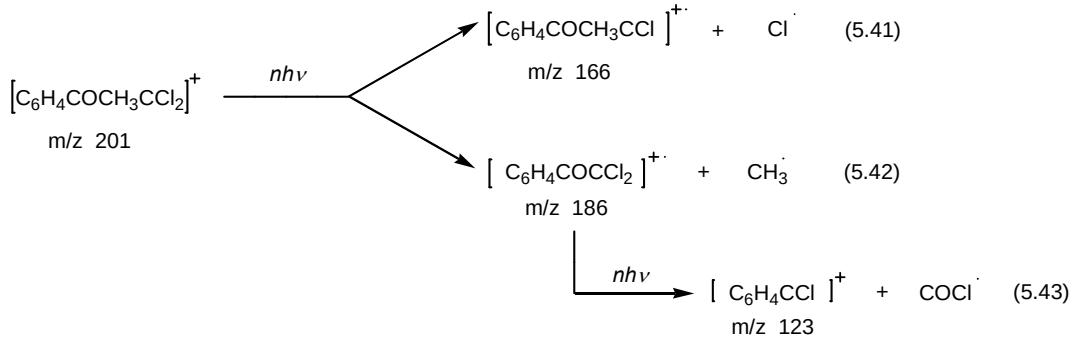
A figura 5.28 apresenta a cinética da reação 5.40 em duas pressões diferentes de acetofenona. Observa-se que apenas uma fração dos íons de m/z 201 reage conforme a reação (5.40) e que a reação é mais rápida a pressões maiores de acetofenona. Não foi possível investigar a reação por intervalos de tempo maiores devido à perda de sinal

causada pelo valor mais elevado de pressão, o que prejudica o aprisionamento dos íons na cela de reação. A possibilidade de essa reação ser uma dissociação induzida por colisão foi investigada utilizando pressão constante de acetofenona e variando a pressão com N_2. O resultado, apresentado na figura 5.29, indicou que a velocidade da reação não é alterada nesse caso, confirmando que a geração de m/z 165 envolve a interação com as moléculas de acetofenona. Uma possível excitação por radiação emitida pelo filamento que gera os íons foi descartada após experiências com esse filamento desligado, onde a produção de m/z 165 ainda foi constatada.

O íon m/z 201 foi também dissociado com o laser de CO_2, sendo isolado em torno de 2,5s. Sob os efeitos do laser, vários fragmentos aparecem no espectro: excluindo o íon de m/z 165, produto da reação com acetofenona, observamos a formação dos íons m/z 166, m/z 186, m/z 123 e a acetofenona protonada m/z 121 A figura 5.30 apresenta espectros a 3,2s com e sem a radiação de laser CO_2. A observação de outros produtos de dissociação diferentes da eliminação de HCl é surpreendente e indica que a reação 5.40 não é um processo dissociativo unimolecular. Para atribuir um formula molecular para os novos íons observados, foi realizada uma experiência sem eliminar a contribuição de ^{37}Cl nas reações de CCl_3^+. Desta forma, íons m/z 201 ($C_6H_4C^{35}Cl_2COCH_3^+$) foram isolados junto com os íons com ^{37}Cl, m/z 203 ($C_6H_4C^{35}Cl^{37}ClCOCH_3^+$) e m/z 205 ($C_6H_4C^{37}Cl_2COCH_3^+$), e foi possível observar a presença e a quantidade de átomos de cloro nos íons produtos da dissociação com laser. O resultado pode ser visto na figura 5.31 que apresenta espectros obtidos a 4,5s com 1s de exposição ao laser de CO_2. Os espectros mostram que o íon m/z 186 mantém os dois átomos de cloro e equivale a eliminação de um radical metila do íon m/z 201. Já os íons m/z 166 e m/z 123 possuem apenas um átomo de cloro, o primeiro equivale à eliminação de um átomo de cloro do íon m/z 201. Outra experiência realizada foi com a 1,1,1-acetofenona-d_3, o composto deuterado na metila. Íons m/z 204 ($C_6H_4CCl_2COCD_3^+$) foram isolados em 3s e foi utilizado um pulso de duração de 1s para o laser de CO_2, o resultado pode ser visto nos espectros da figura 5.32. Os íons m/z 186 e m/z 123 não possuem átomos de deutério, indicando a ausência da metila nesses casos. O íon m/z 166 mantém os três átomos de deutério, apresentando m/z 169 enquanto que m/z 165 aparece com m/z 167. Uma informação importante sobre a transferência de próton é que nesses casos é formado preferencialmente o íon m/z 125, com apenas um pouco de m/z 124, indicando que é mais importante a transferência do próton ligada a metila.

Para entender melhor as reações envolvidas, vários espectros foram obtidos variando o tempo de exposição ao laser e uma curva cinética foi construída, como pode ser

visto na figura 5.33. As curvas demonstram que o íon m/z 186 é um intermediário que reage rapidamente, enquanto que os íons m/z 166, m/z 123 e m/z 121 não são formados desde o início da reação. O íon m/z 165 é formado desde o início e atinge um patamar mais rápido. Outras experiências foram então realizadas para entender a reação do íon m/z 186 e observar qual a fonte de prótons para a acetofenona. Primeiro utilizou-se a técnica de ejetar continuamente íons de determinada relação *m/z* para fora da cela de reação e observar as alterações nas intensidades relativas dos outros íons presentes no espectro de massas. Várias relações m/z foram escolhidas para serem ejetadas e, dentre elas, apenas a ejeção de m/z 186 apresentou um resultado significativo, como pode ser visto na figura 5.34. Na ausência de m/z 186, íons m/z 123 não são formados, indicando que esse último é resultado de uma reação secundária de m/z 186, que elimina um radical COCl. Nenhuma relação m/z ejetada apresentou ser precursora da acetofenona protonada. Ainda faltava esclarecer se a formação de m/z 123 é devida a radiação laser e para isso foi realizada uma experiência onde os íons m/z 201 foram isolados e expostos ao laser por apenas 0,6s. Com esse arranjo experimental é possível obter os produtos de dissociação de m/z 201 e observá-los na ausência de radiação emitida pelo laser. O resultado pode ser visto na cinética da figura 5.35, onde é observado que, com o fim do pulso do laser, não ocorre consumo de m/z 186 e formação de m/z 123, demonstrando que a dissociação desse íon ocorre por excitação do laser de CO_2. Assim, as reações que ocorrem quando m/z 201 é exposto ao laser podem ser descritas pelas reações 5.41 a 5.43.



Na figura 5.35 pode-se observar ainda que os íons m/z 166 permanecem com intensidade constante com o término do pulso do laser; que os íons m/z 165 aumentam em intensidade lentamente com o tempo, devido à reação bimolecular de m/z 201, e que a acetofenona protonada, m/z 121, aumenta levemente de intensidade logo após o pulso do laser e depois se mantém em um patamar. Essa última observação pode indicar que a espécie responsável pela transferência de próton é o próprio m/z 201 excitado pelo laser de CO_2.

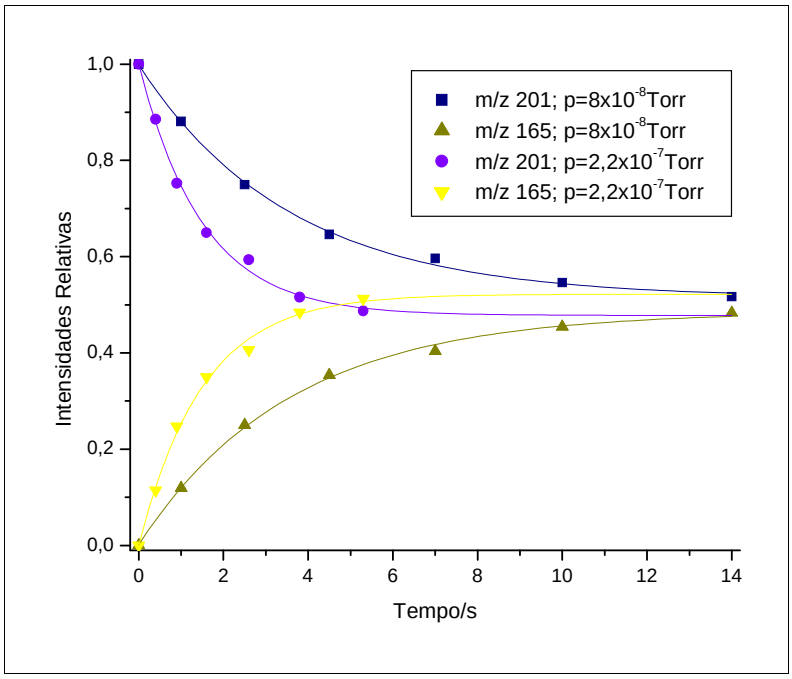


Figura 5.28: Cinética da reação do íon m/z 201 produzido pela reação de CCl_3^+ e acetofenona, em duas pressões diferentes de acetofenona. $p_{CCl4} = 1{,}2x10^{-7}$ Torr.

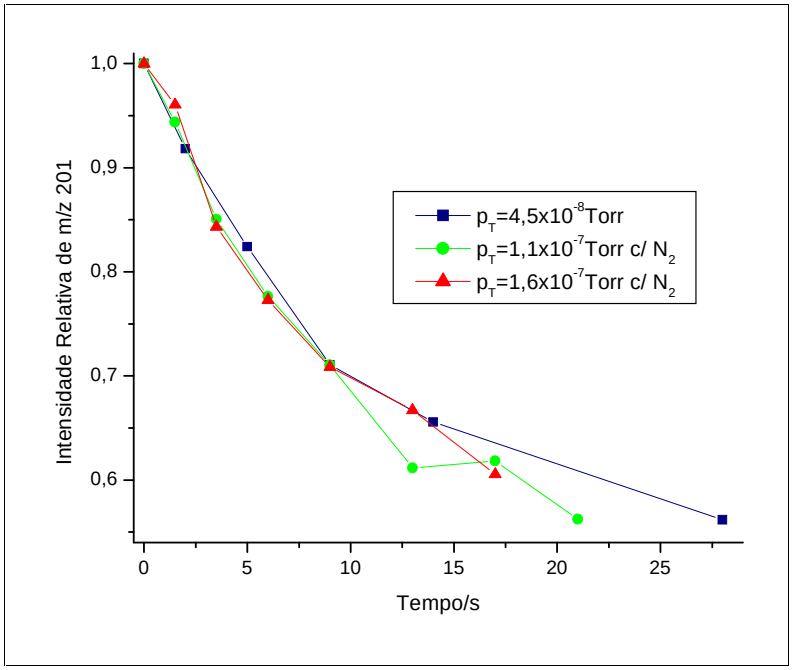


Figura 5.29: Consumo do íon m/z 201 produzido pela reação de CCl_3^+ e acetofenona, variando a pressão com nitrogênio.

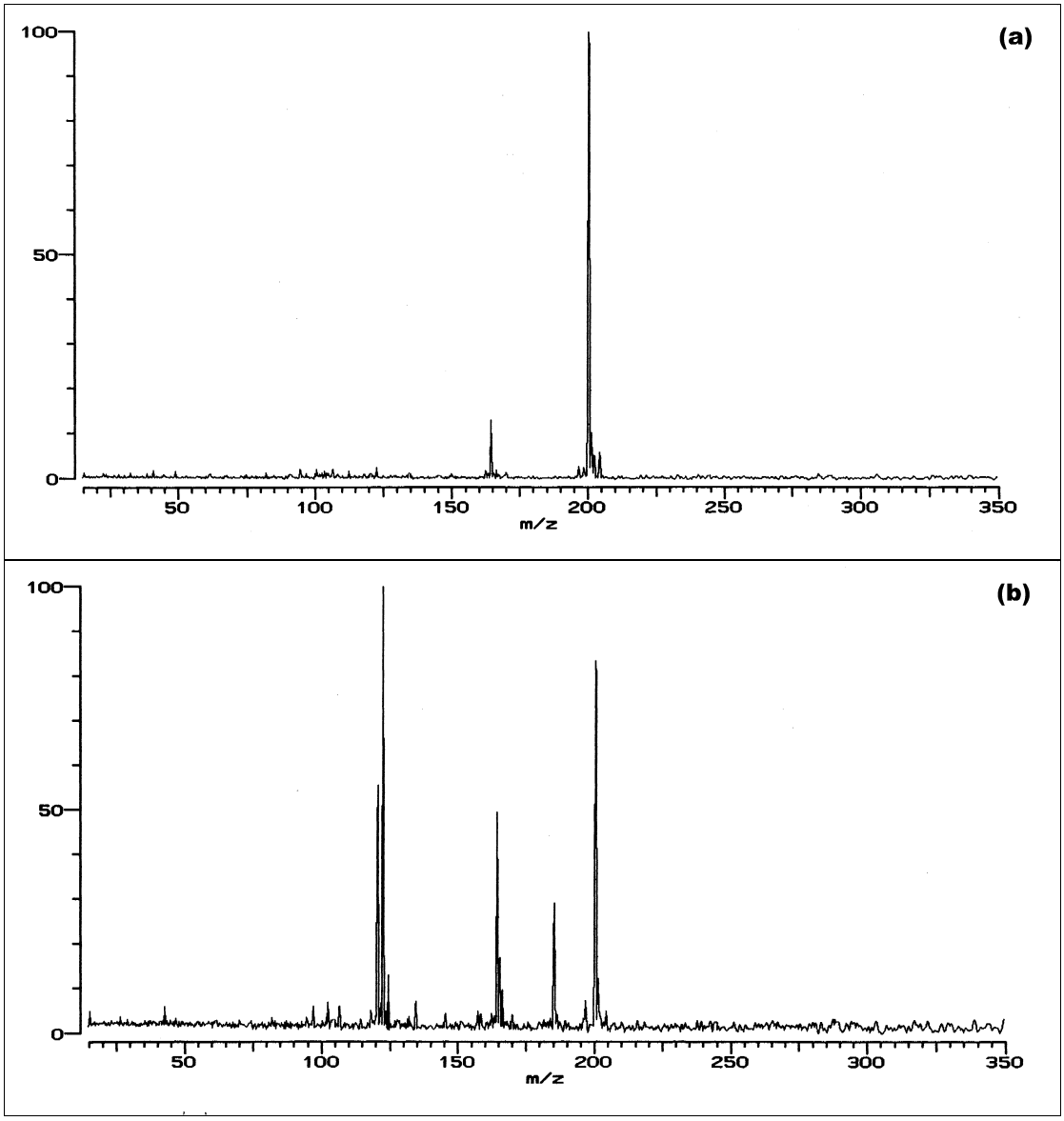


Figura 5.30: Espectro de massa após 0,7s de isolamento de m/z 201. (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

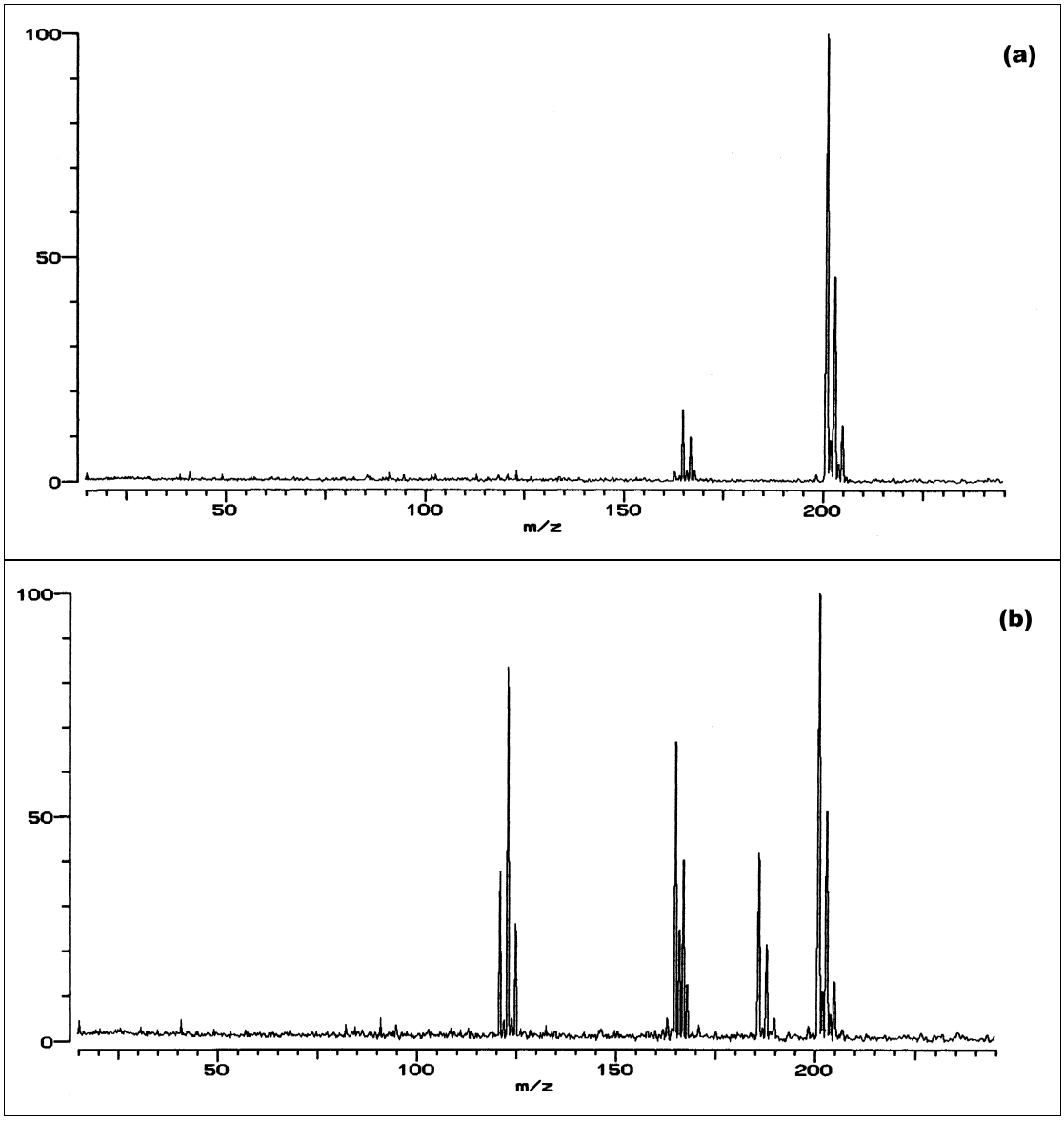


Figura 5.31: Espectro de massa após 1s de isolamento de m/z 201, 203 e 205. (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

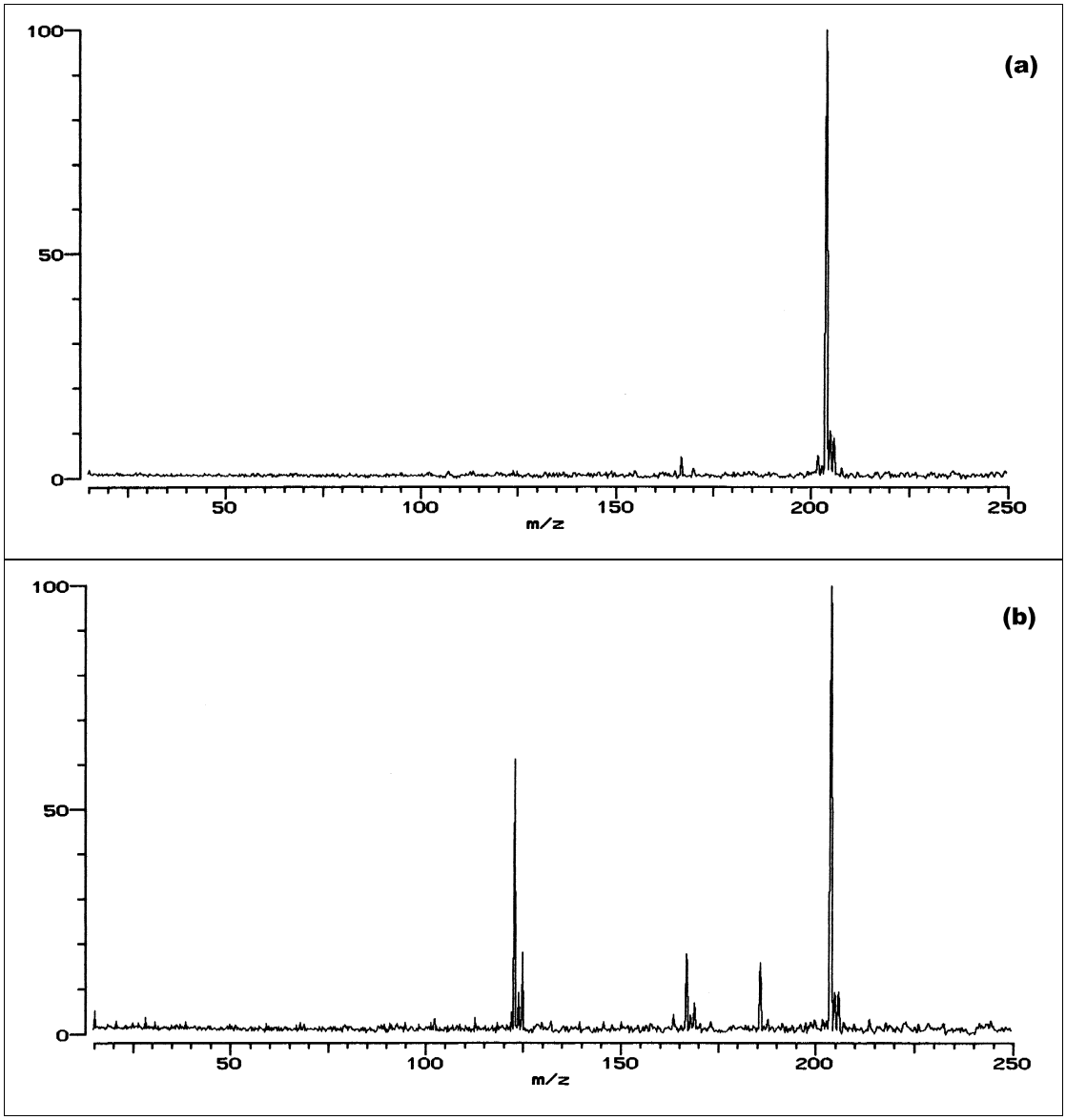


Figura 5.32: Espectro de massa após 1,1s de isolamento de m/z 204. (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

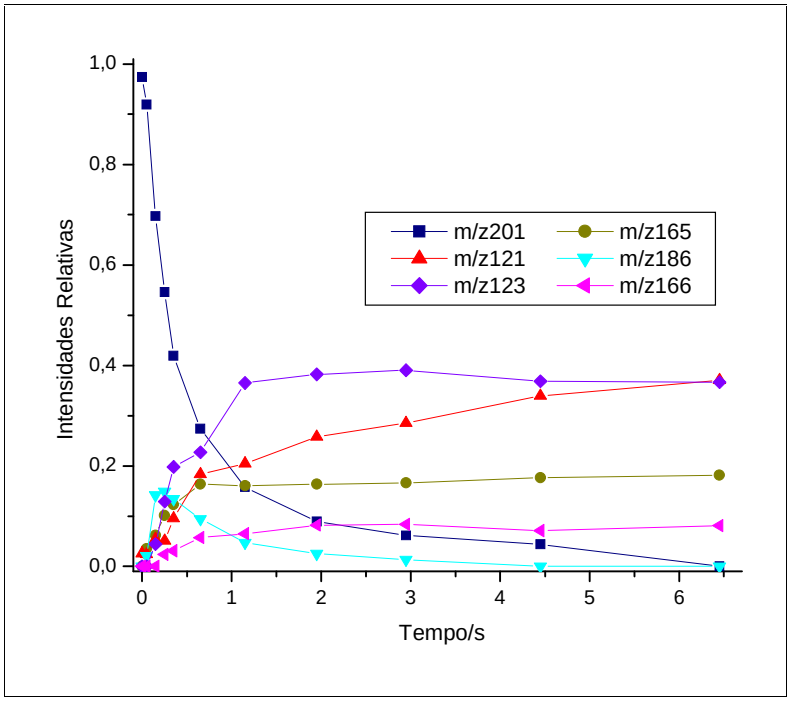


Figura 5.33: Cinética da reação do íon m/z 201 produzido pela reação de CCl_3^+ e acetofenona, com exposição à radiação do laser de CO_2. $p_{acetofenona} = 1{,}0x10^{-7}$ Torr; $p_{total} = 2{,}0x10^{-7}$ Torr.

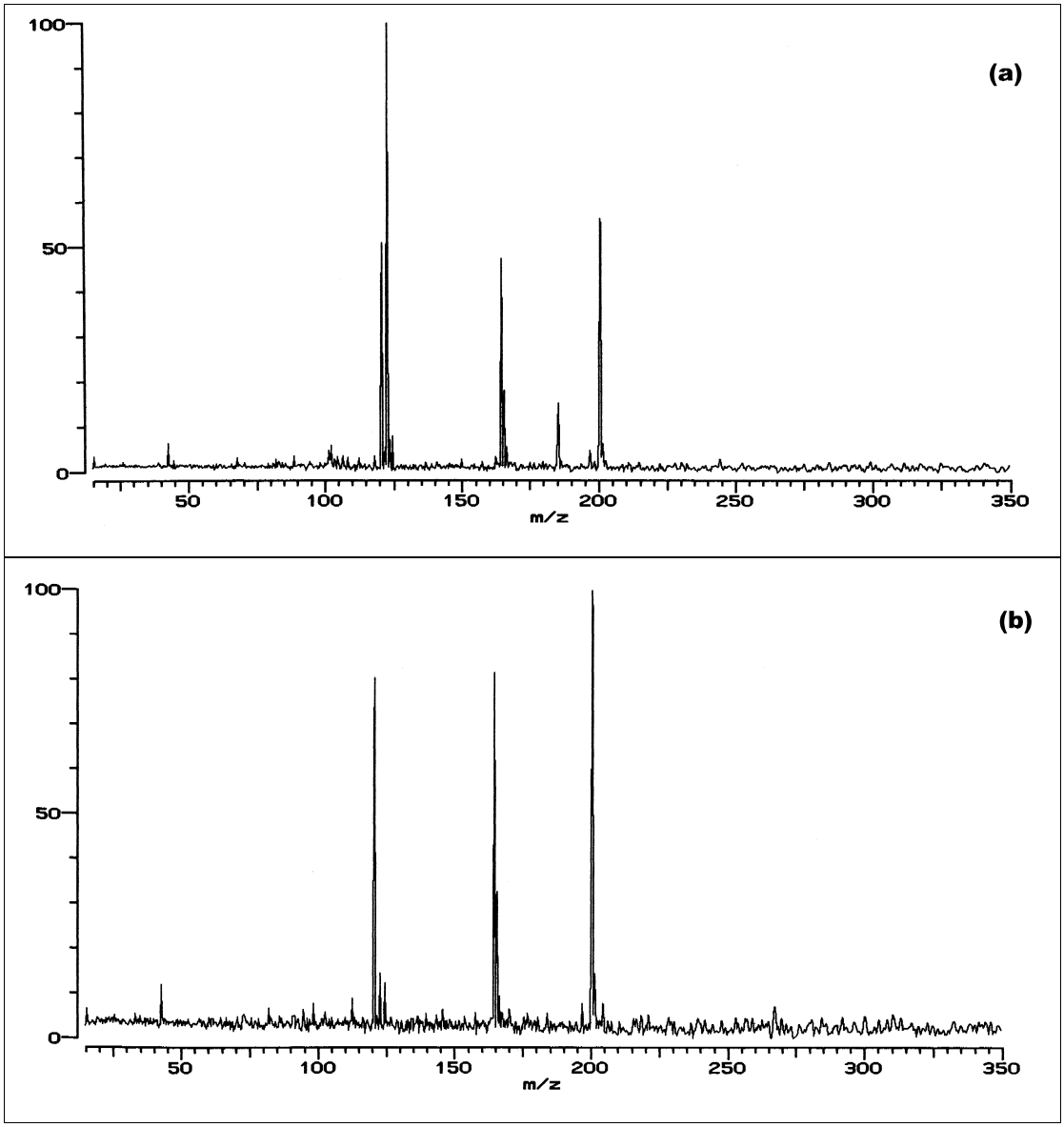


Figura 5.34: (a) Espectro de massa da dissociação de m/z 201 com laser de CO_2 (b) com ejeção contínua de m/z 186.

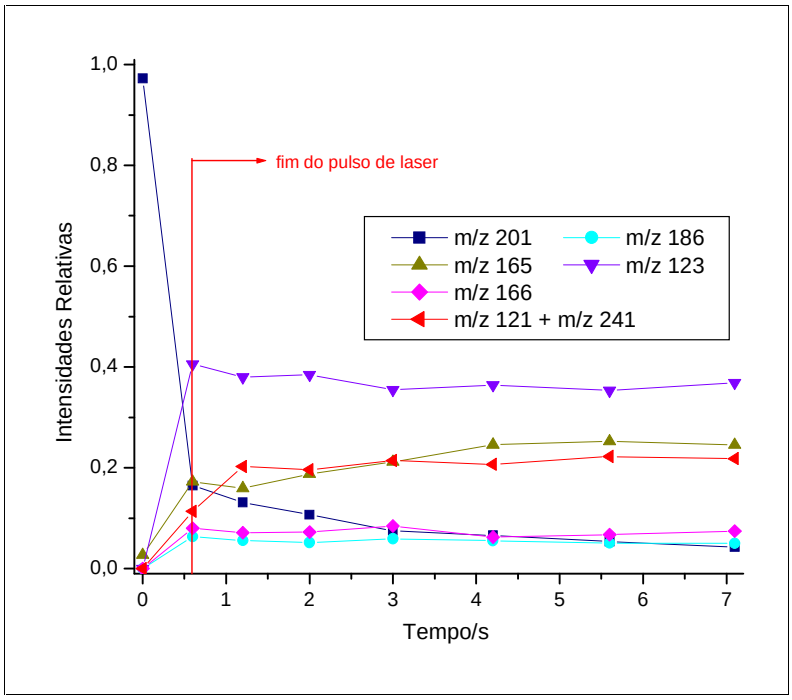
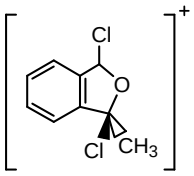


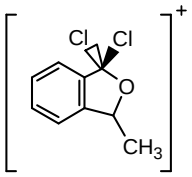
Figura 5.35: Cinética da reação do íon m/z 201 produzido pela reação de CCl_3^+ e acetofenona, com exposição de 0,6s à radiação do laser de CO_2. $p_{acetofenona} = 8{,}8x10^{-8}$ Torr; $p_{total} = 1{,}7x10^{-7}$ Torr.

Após a grande coleta de dados experimentais, recorreu-se a cálculos teóricos para auxiliar na elucidação da estrutura do íon de m/z 201, no mecanismo de formação e na fragmentação induzida por laser de CO_2. Um número significativo de estruturas foram testadas, sempre observando a energia envolvida na produção da espécie e a possibilidade de dissociação liberando os radicais de cloro e metila ou uma molécula de HCl. Também foram pesquisados possíveis estados de transição que levariam a produção de m/z 201. Dentre as possibilidades mais realísticas, as estruturas **I** a **V**, indicadas abaixo, foram objeto de estudos mais detalhados, sendo que a estrutura **I** apresentou ser a mais concordante com os resultados experimentais. Os valores de energia indicados abaixo das estruturas se referem à variação de energia a partir dos reagentes CCl_3^+ e acetofenona, incluindo a energia do ponto zero vibracional, ZPE.



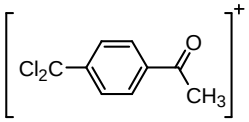
I

ΔE = -60,9 kcal mol^{-1}



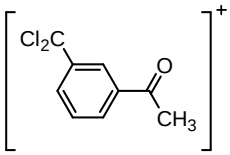
II

ΔE = -59,8 kcal mol^{-1}



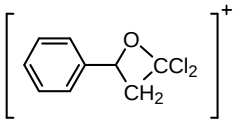
III

ΔE = -42,4 kcal mol^{-1}



IV

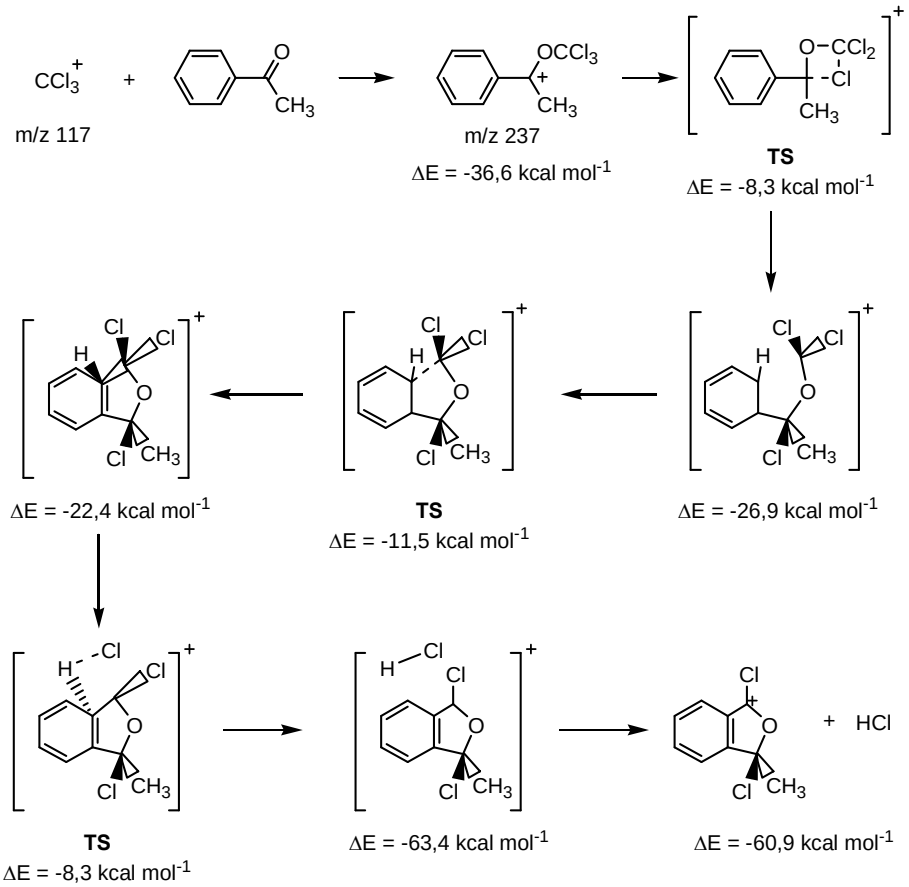
ΔE = -43,4 kcal mol^{-1}



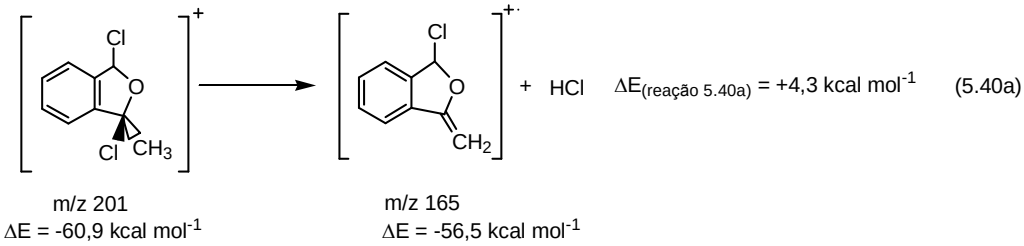
V

ΔE = -40,3 kcal mol^{-1}

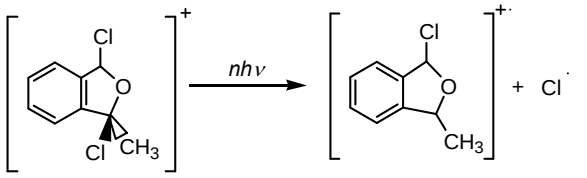
A estrutura **I** é a mais estável dentre as espécies investigadas para um íon m/z 201. Encontrou-se um mecanismo bem favorável para sua formação, envolvendo um ataque inicial de CCl_3^+ no átomo de oxigênio da molécula de acetofenona; passagem por um estado de transição no qual há a migração de um dos átomos de cloro (indicado abaixo como **TS**); rotação do grupo $OCCl_2$ seguida por um estado de transição que indica o fechamento de um anel de 5 átomos; um terceiro estado de transição indicando a saída da molécula de HCl e por fim um complexo estável de HCl e **I**. Os estados de transição tem energia bem próxima entre si, situados abaixo dos reagentes iniciais. A barreira energética maior é a do primeiro estado de transição, 28,3 kcal mol^{-1}:



O mecanismo proposto acima ainda apresenta a vantagem de que a liberação de HCl envolve um hidrogênio do anel de acetofenona, o que é coerente com os resultados experimentais das acetofenonas deuteradas. Outro aspecto importante é que o ataque previsto de CCl_3^+ no oxigênio é o mais provável, como visto nas reações 5.37 e 5.38. Esse caminho de reação não estaria presente em derivados de acetofenonas bloqueados nas posições *orto*, como observado experimentalmente. Outro detalhe importante é que a estrutura **I** seria capaz de perder uma segunda molécula de HCl, gerando uma espécie m/z 165 muito estável, desta vez com a perda de hidrogênio da metila novamente em concordância com os resultados experimentais:



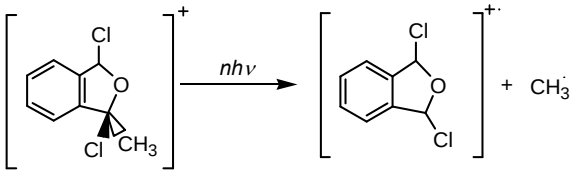
Possíveis produtos de dissociação da estrutura **I** foram pesquisados, onde se conclui que a eliminação de cloro radicalar é mais favorecida que a eliminação de um radical metila. Por sua vez, o produto de m/z 186 pode eliminar COCl num processo muito energético.



$\Delta E_{(\text{reação } 5.41a)} = +44{,}3$ kcal mol^{-1} (5.41a)

m/z 201
$\Delta E = -60{,}9$ kcal mol^{-1}

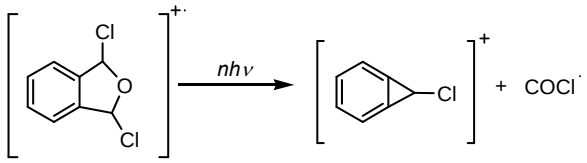
m/z 166
$\Delta E = -16{,}6$ kcal mol^{-1}



$\Delta E_{(\text{reação } 5.42a)} = +64{,}4$ kcal mol^{-1} (5.42a)

m/z 201
$\Delta E = -60{,}9$ kcal mol^{-1}

m/z 186
$\Delta E = +3{,}5$ kcal mol^{-1}

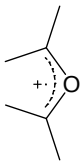


$\Delta E_{(\text{reação } 5.43a)} = +74{,}1$ kcal mol^{-1} (5.43a)

m/z 186
$\Delta E = +3{,}5$ kcal mol^{-1}

m/z 123
$\Delta E = +77{,}6$ kcal mol^{-1}

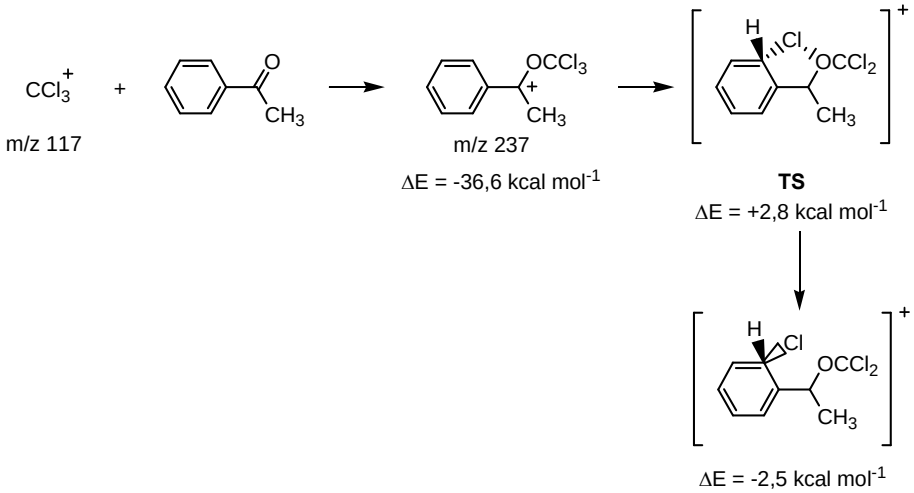
Percebe-se que a eliminação de .Cl ou de .CH3 gera um cátion radicalar de estrutura conhecidamente muito estável:



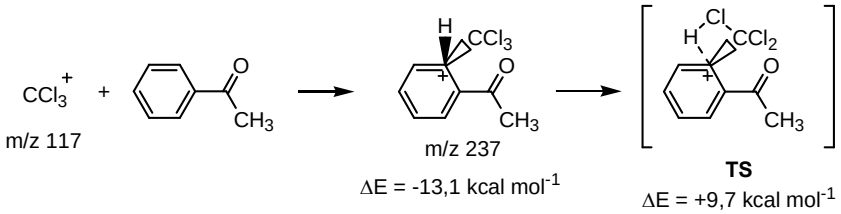
Essa estrutura é capaz de explicar uma rara dissociação que não obedece ao princípio da manutenção de pares eletrônicos na fragmentação de um íon em fase gasosa (Karni & Mandelbaum 1980; Krauss et al. 1985).

A estrutura **II** apresentada acima também é calculada como sendo muito estável e pode-se imaginar sua formação tanto por um ataque no átomo de oxigênio quanto por um ataque na posição *orto* do anel. Pensando no ataque mais provável, no átomo de oxigênio, foi localizado um estado de transição que indica a migração de um cloro para a posição *orto* do anel. Esse estado de transição tem o inconveniente de possuir uma energia mais

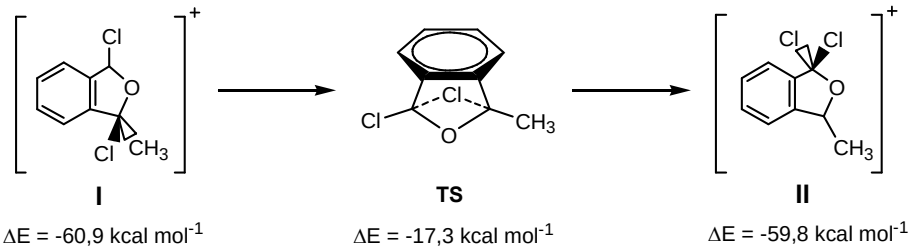
alta que a dos reagentes iniciais (acetofenona e CCl_3^+), e do produto de migração de cloro não eliminar HCl para chegar á estrutura **II**.



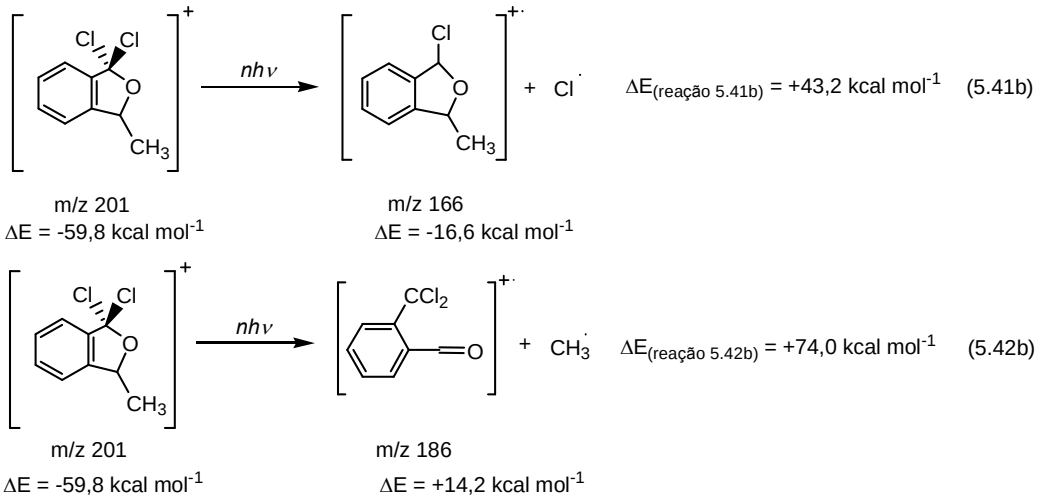
Uma alternativa explorada para a estrutura **II** é um caminho que envolve um ataque menos provável na posição *orto* do anel. Nesse caso um estado de transição que indica a liberação de HCl foi encontrado mas com energia muito acima dos reagentes iniciais:



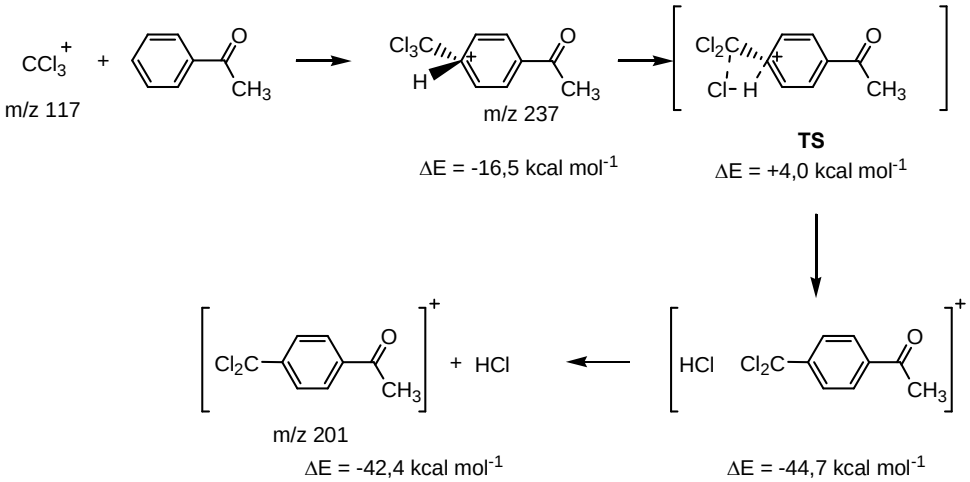
Desta forma, nenhum caminho favorável foi encontrado para a obtenção da estrutura **II** a partir de acetofenona e CCl_3^+. Um único caminho encontrado para sua obtenção seria a partir de uma migração de um átomo de cloro da estrutura **I**, através de uma barreira de 43,6 kcal mol^{-1}:



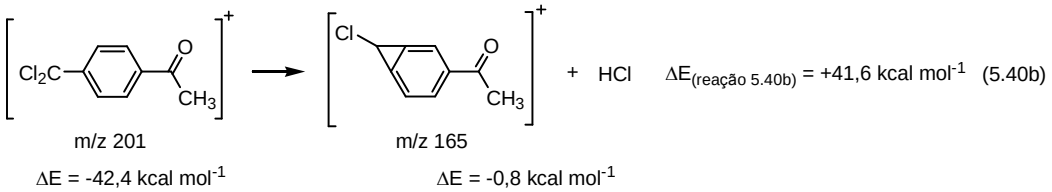
Cabe salientar que a formação de m/z 165 a partir da estrutura **II** com liberação de HCl envolvendo um hidrogênio do grupo metila seria improvável. Porém, a formação de um íon de m/z 166 no caso de dissociação induzida por laser de CO_2 seria favorável e semelhante o caso da estrutura **I**.

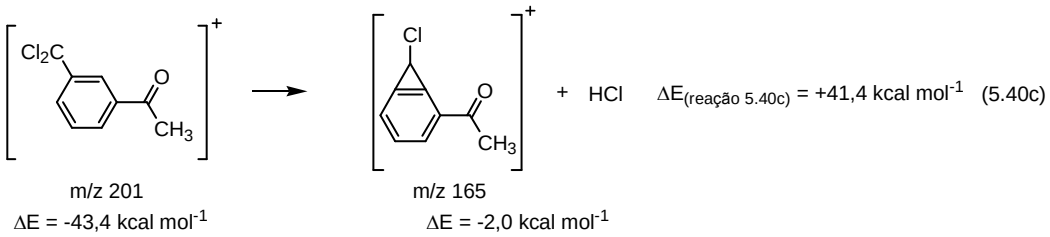


As estruturas **III** e **IV** a princípio seriam apropriadas para os íons observados, já que resultam de um ataque direto ao anel, com liberação de HCl. Contudo, os cálculos revelam que essas estruturas não seriam de fácil formação. Além de necessitarem de um ataque inicial por um caminho que não é o de menor energia, a formação das espécies **III** e **IV** envolve um estado de transição cuja energia se localiza acima da energia dos reagentes, o que tornaria a reação pouco provável na proporção observada. O mecanismo apresentado abaixo com a posição *para* é semelhante ao encontrado para a posição *meta*.

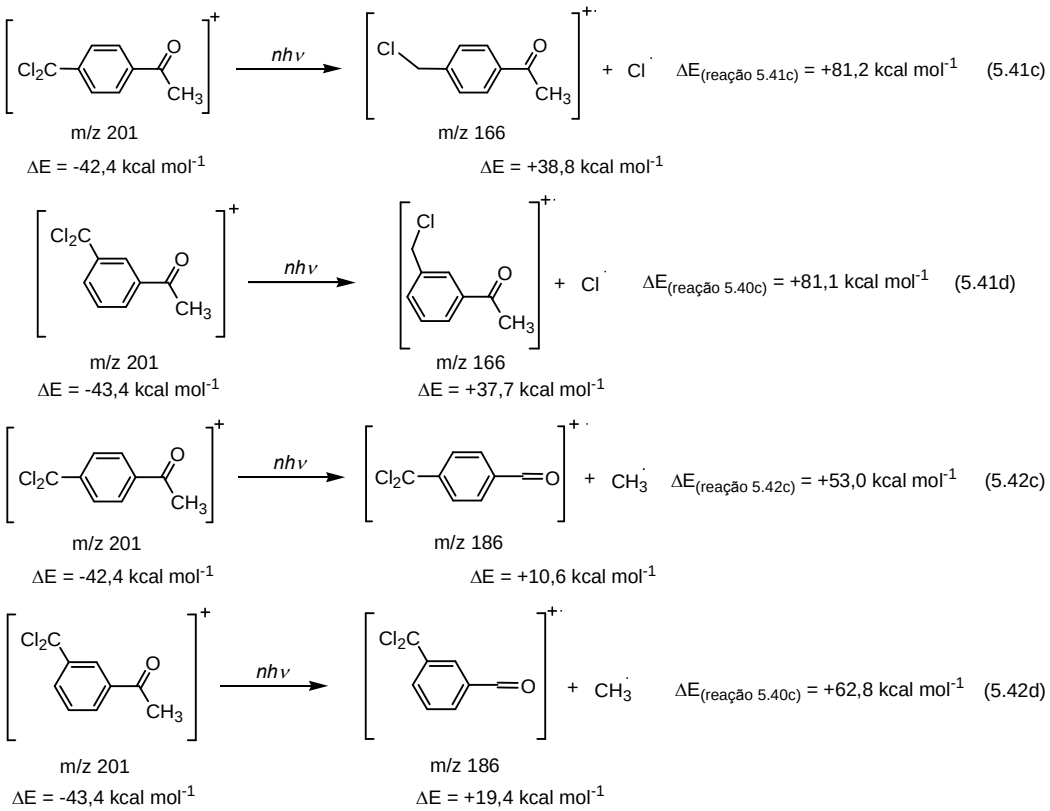


No caso da formação de um desses íons, uma possível eliminação de uma segunda molécula de HCl só seria possível considerando a saída de um hidrogênio do anel, discordando dos dados experimentais.

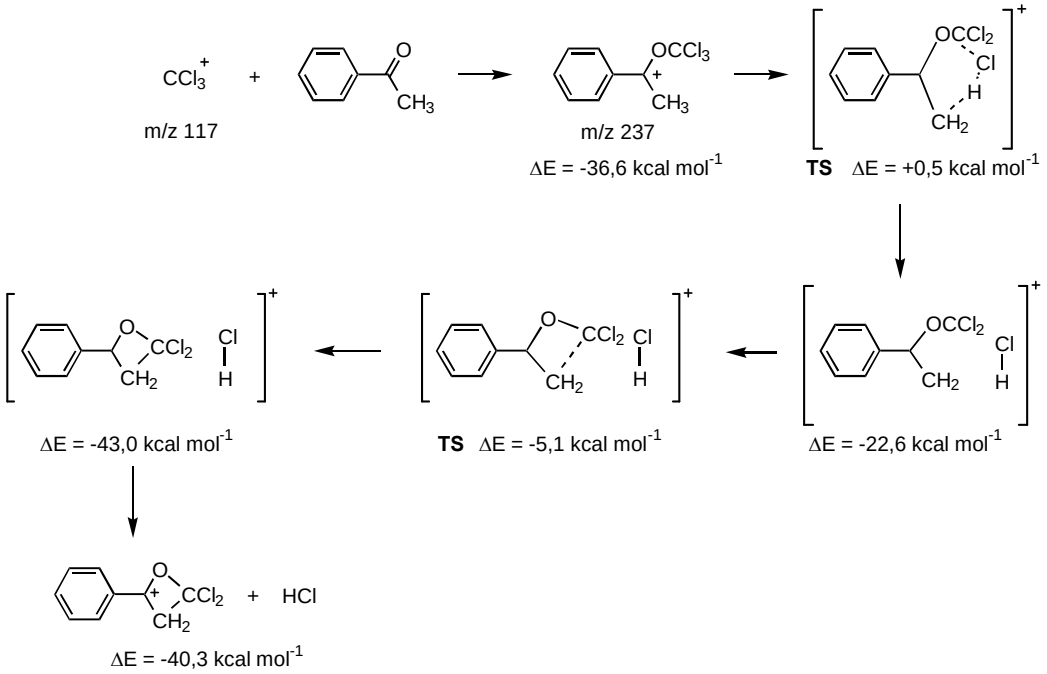




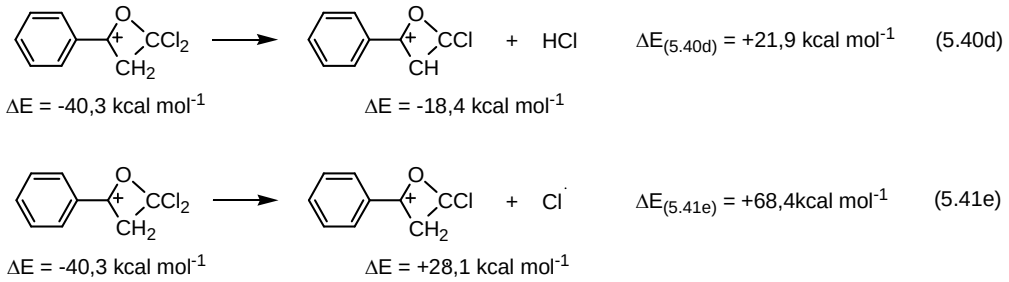
Íons com estrutura **III** ou **IV** sofreriam dissociação preferencialmente por perda de radical metila. Entretanto não é fácil encontrar um caminho para a liberação de COCl a partir dos íons m/z 186 que seriam obtidos.



Outra possibilidade explorada para a população de íons m/z 201 é o fechamento de um anel de 4 membros após o ataque de CCl_3^+ no oxigênio, gerando a estrutura **V**. Apesar de ter sido encontrado um caminho bem favorável para essa formação, essa rota tem o inconveniente de liberar um hidrogênio da metila na formação de m/z 201, fato descartado pelos resultados experimentais com as acetofenonas deuteradas. Essa espécie foi explorada na alternativa de encontrar uma estrutura que surgisse de algum rearranjo.



A estrutura **V** liberaria facilmente uma segunda molécula de HCl, gerando um íon m/z 165 de estrutura bem estável, e dissociaria por perda de cloro radicalar, em um processo com consumo alto de energia:

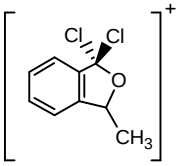


Com todos esses dados explorados, chega-se a conclusão que a estrutura **I** é a mais indicada para o íon m/z 201 observado experimentalmente. Além de ser a estrutura de menor energia para m/z 201, a partir dela seriam encontrados os produtos de m/z 165, m/z 186 e m/z 166 de menor energia. Mas alguns detalhes observados nas experiências ainda podem ser questionados.

O fato da reação que gera o íon m/z 165 ser parcial indica que há uma população dos íons m/z 201 excitada que pode sofrer a reação 5.40, e nesse caso o papel dos choques com a acetofenona neutra seria de relaxar a energia interna desses íons. Outra alternativa seria a presença de uma mistura de isômeros de m/z 201, na qual um é reativo e outro não. A observação de dois caminhos de dissociação desses íons m/z 201 induzidos por radiação

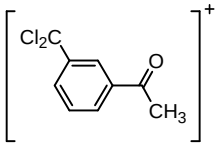
infravermelha indica também a possibilidade de haver uma mistura de isômeros ou de íons de mesma estrutura em estados de excitação diferentes. A presença ou não de duas espécies diferentes nesse caso é de difícil conclusão. Pode-se alegar que a reação de eliminação de HCl (reação 5.40) ocorra num processo de isomerização bimolecular, onde o íon m/z 201 transfere para a acetofenona um certo grupo (um próton é o mais provável), e a acetofenona devolve esse grupo em outra parte da molécula causando a eliminação de HCl. No caso específico das reações com laser de CO_2, a excitação dos íons m/z 201 pelo laser pode permitir que esses íons ultrapassem barreiras e adquiram uma nova estrutura permitindo a observação de novas reações, como a transferência de próton observada nos resultados experimentais. A presença de uma barreira relativamente baixa entre as estruturas **I** e **II** reforça a idéia que os íons m/z 201 podem ser convertidos em outra espécie sem muita dificuldade. Ainda sobre os processos com laser de CO_2, a observação de mais de um produto de dissociação de um íon tem sido comum em nosso laboratório, indicando que com esse laser de alta potência caminhos de dissociação diferentes podem se tornar competitivos se possuírem uma diferença de energia maior que o suposto originalmente. Nesse caso, a espécie **I** seria responsável pela eliminação dos radicais cloro e metila.

Outra questão levantada é se uma parcela dos íons de m/z 201 se encontra no estado triplete e aos poucos vai relaxando para o estado singlete. Neste caso, poderíamos imaginar que a estrutura triplete seria responsável por reações não presentes com a estrutura singlete mais estável e choques com a acetofenona neutra ajudariam o relaxamento interno para a estrutura singlete. Inicialmente, cálculos foram realizados para otimizar uma estrutura triplete e obter dados de diferença de energia entre os estados singlete e triplete. Abaixo se encontram esses valores de energia. As estruturas otimizadas não diferem muito das obtidas no estado singlete e a distribuição de carga e spin não é tão clara para se determinar em que átomos um elétron desemparelhado se encontraria.



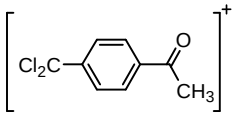
m/z 201

$\Delta E_{singlete\text{-}triplete}$ = +55,8 kcal mol^{-1}



m/z 201

$\Delta E_{singlete\text{-}triplete}$ = +37,9 kcal mol^{-1}



m/z 201

$\Delta E_{singlete\text{-}triplete}$ = +33,6 kcal mol^{-1}

Uma alternativa experimental é provocar choques desses íons com um gás que promova a transição singlete-triplete, como o criptônio. Neste sentido, uma experiência foi realizada inserindo gás Kr na cela de reação. Cinéticas da reação de m/z 201 que produz m/z 165 foram obtidas variando a pressão de criptônio na cela de reação (figura 5.36). Os resultados não indicam diferença na proporção e na velocidade da reação de m/z 201 reativo. É difícil concluir nesse caso se isso se deve a uma fraca atuação de Kr na transição desejada ou se na verdade não há íons em estados eletrônicos diferentes.

Uma outra dúvida que pode ser resolvida sobre a população de m/z 201 é, independente de ser uma espécie excitada ou uma mistura de isômeros, qual o produto de dissociação da fração da população que reage por eliminação de HCl produzindo m/z 165. Essa dúvida foi resolvida em uma experiência difícil, onde os íons m/z 201 foram isolados em 5,5 segundos de reação em pressão alta de acetofenona. Esse tempo é suficiente para o consumo de m/z 201 pela reação 5.40, isolando portanto a população de íons que não apresenta essa reação. Acompanhando esses íons por 1,5 segundo após o isolamento é observado uma pequena presença de m/z 165, confirmando que a fração de íons de m/z 201 que reage por esse caminho foi quase completamente consumida antes do isolamento. Observando os íons no mesmo tempo, mas dessa vez com um pulso de laser de CO_2, observa-se a formação de m/z 186, m/z 121 e m/z 123 (figura 5.37). Esse resultado demonstra que a população dos íons que reagem por eliminação de HCl é a mesma que dissocia liberando um átomo de cloro formando m/z 166.

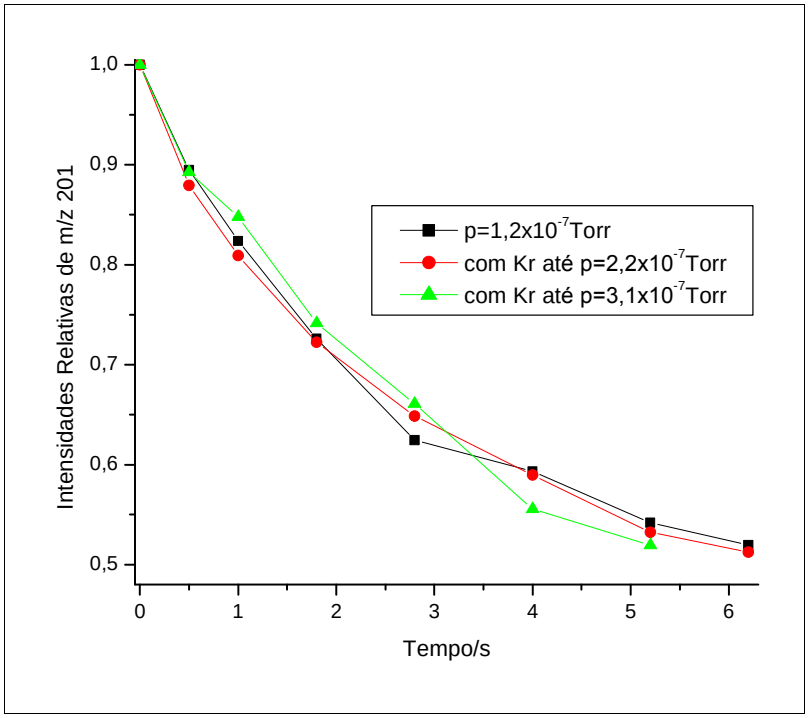


Figura 5.36: Consumo do íon m/z 201 variando a pressão de criptônio.

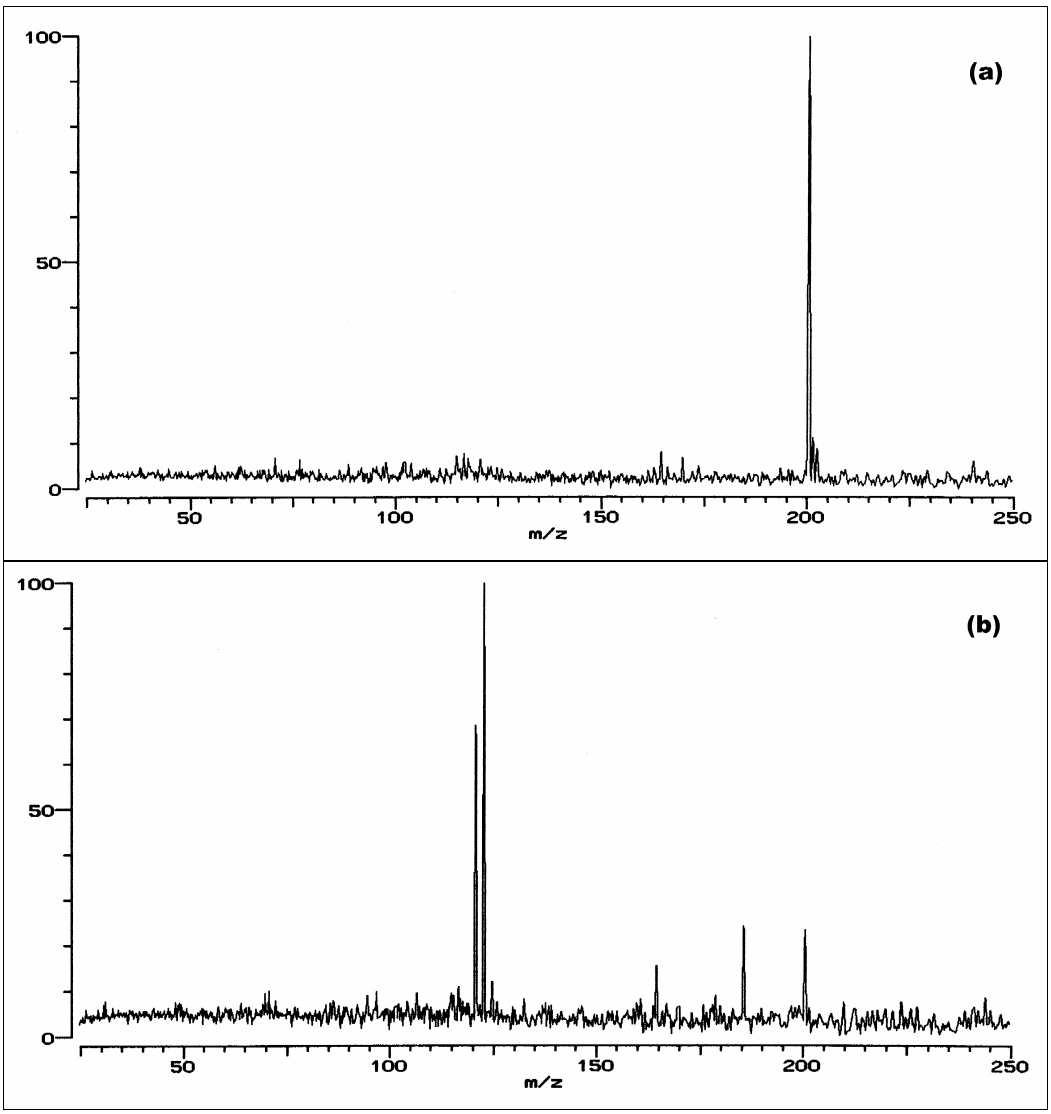


Figura 5.37: Espectro de massa de m/z 201 após 7s de reação (isolado em 5,5s). (a) sem laser de CO_2, (b) com laser de CO_2.

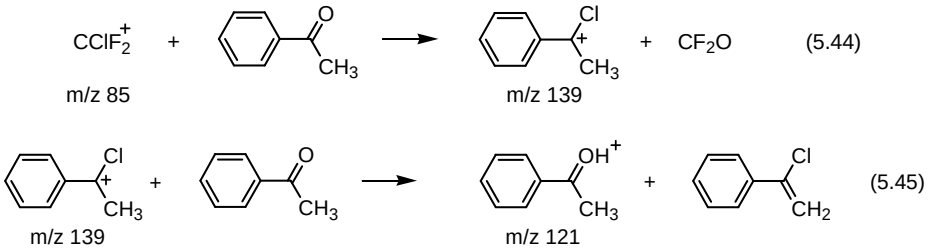
5.5 REAÇÕES DE $CClF_2^+$ COM ACETOFENONA

O eletrófilo $CClF_2^+$ (m/z 85) também foi estudado com acetofenona e alguns de seus derivados. Devido ao conhecimento prévio das reações com CF_3^+ e CCl_3^+ as reações com esse novo nucleófilo se tornam de mais fácil compreensão. Um resumo das reações observadas se encontra na tabela 5.5. O íon apresentou reatividade intermediária quando comparado ao observado com os dois íons anteriores.

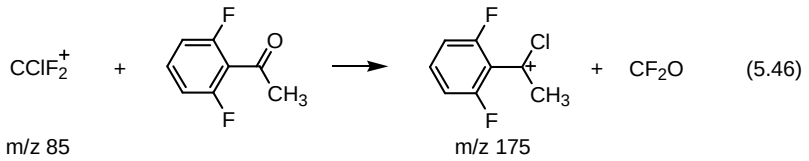
Tabela 5.5: Produtos (relação m/z) observados na reação de $CClF_2^+$ (m/z 85) com a acetofenona e derivados.

Neutro	Eliminação de CF_2O	Adição	Eliminação de CH_2CO e HF	Transferência de próton	Outros
$C_6H_5COCH_3$	139	---	---	121	241
$C_6H_3F_2COCH_3$	175	---	---	157	---
$C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)COCH_3$	---	289	211	205	57 e 187

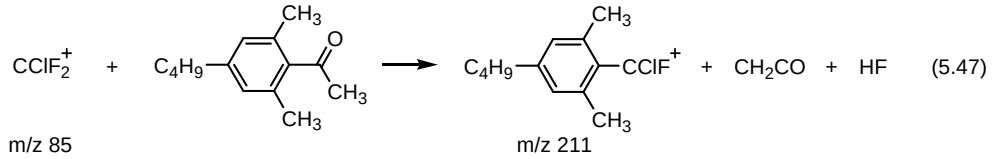
Diferentemente de CF_3^+ e CCl_3^+, $CClF_2^+$ (m/z 85) reage com acetofenona por um único caminho que é o caminho preferencial dos outros íons: a reação que elimina CX_2O. Nesse caso, é exclusivamente liberado CF_2O, gerando o íon m/z 139, bem conhecido das reações de CCl_3^+ e acetofenona. O produto formado reage com acetofenona neutra por transferência de próton e o dímero protonado (m/z 241) também é observado em tempos longos de reação. A figura 5.38 apresenta uma cinética das reações 5.44 e 5.45.

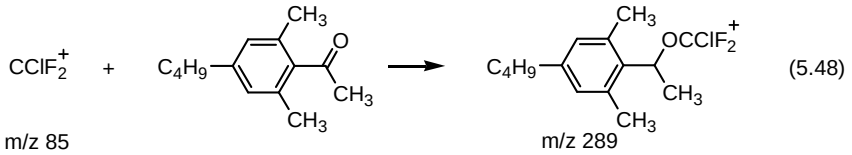


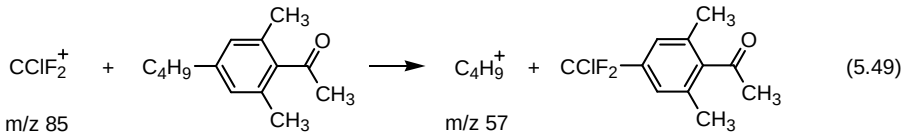
Com a 2',6'-difluoracetofenona o produto observado possui m/z 175 de acordo com a reação 5.46, e com o tempo transfere próton para a molécula neutra gerando m/z 157 (ver figura 5.398). É um comportamento idêntico ao observado com CCl_3^+ com a diferença que agora a formação de m/z 175 é mais rápida, produzindo um acúmulo bem maior na intensidade relativa desse íon antes que reaja com a acetofenona, como pode ser observado comparando as figuras 5.22 e 5.39.

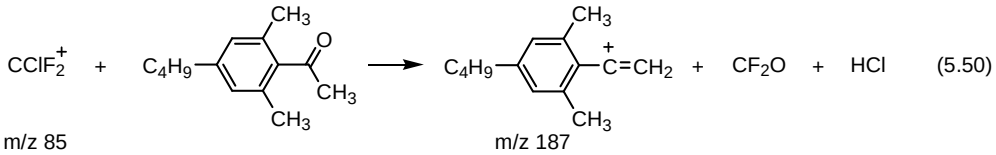


Um resultado bem interessante é observado na reação com a 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona, onde o comportamento do íon $CClF_2^+$ se assemelha ao CF_3^+ e também a CCl_3^+. Como nos casos anteriores da reação dessa acetofenona, a eliminação de CX_2O não é observada, mas o íon apresenta outros caminhos de reação observados com os outros íons. Um íon formado pela eliminação de CH_2CO e HF é observado, num comportamento semelhante ao íon CCl_3^+ (reação 5.47). Os outros produtos formados são exclusivamente observados em reações de CF_3^+: um produto de adição do íon à molécula neutra (m/z 289, reação 5.48), o produto de substituição eletrofílica aromática $C_4H_9^+$ (m/z 57, reação 5.49) e o derivado de fenilacetileno protonado (m/z 187, reação 5.50). Como pode ser observado na cinética da figura 5.40, os íons m/z 289 e m/z 57 reagem posteriormente transferindo próton para a acetofenona gerando m/z 205.









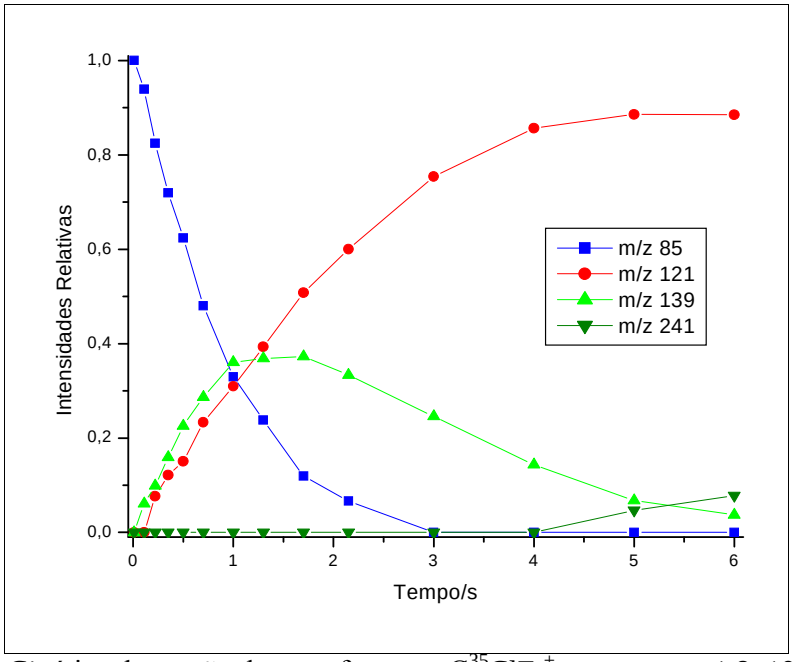


Figura 5.38: Cinética da reação de acetofenona e $C^{35}ClF_2^+$; $p_{acetofenona}$ = 1,8x10^{-8} Torr; p_{total} = 3,5x10^{-8} Torr.

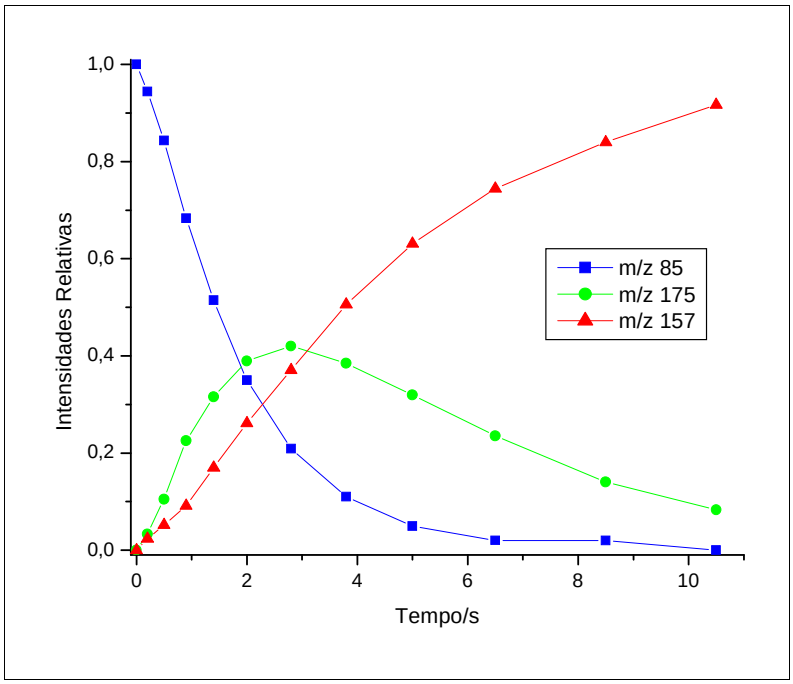


Figura 5.39: Cinética da reação de 2',6'-difluoracetofenona e $CClF_2^+$ $p_{acetofenona}$ = 3,0x10^{-8} Torr; p_{total} = 4,6x10^{-8} Torr.

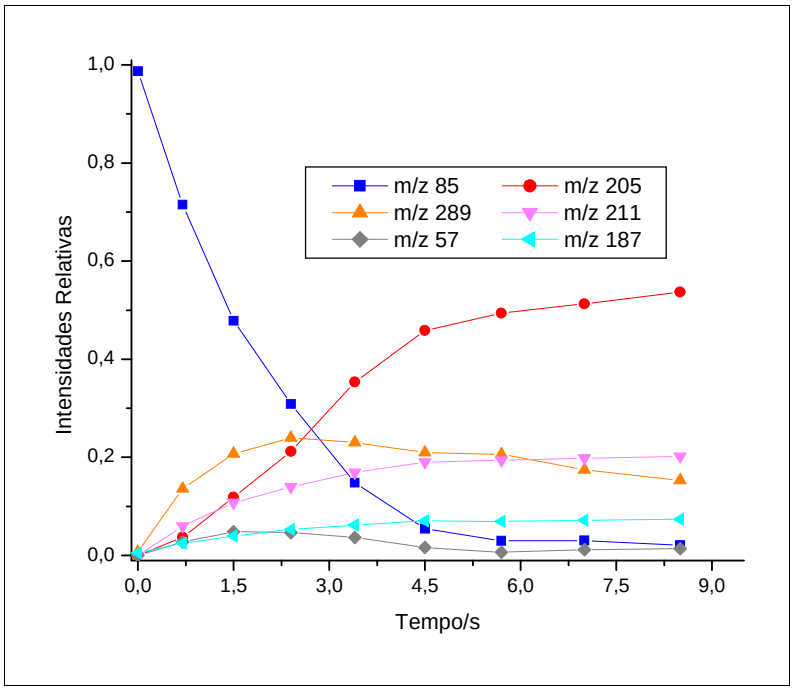
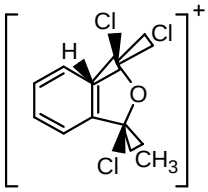


Figura 5.40: Cinética da reação de 4'-*terc*butil-2',6'-dimetilacetofenona e $CClF_2^+$; $p_{acetofenona} = 4{,}0x10^{-8}$ Torr; $p_{total} = 5{,}9x10^{-8}$ Torr.

5.6 CONCLUSÕES

O estudo das reações de íons CX_3^+ com a molécula de acetofenona e derivados indica que esses íons reagem por diferentes caminhos, mas sempre após um ataque inicial no átomo de oxigênio da molécula neutra. O íon CF_3^+ é o mais eletrofílico deles, apresentando reações mais rápidas. O ataque é tão exotérmico que permite que reações dos produtos iniciais sejam observadas, como a eliminação de HF para a geração de fenilacetileno protonado. Em outro lado, o íon CCl_3^+ é menos eletrofílico, apresentando reações bem mais lentas. Nesse caso, como a ligação C-Cl é mais fraca que a ligação C-F, migrações de átomos de cloro podem ocorrer com mais facilidade e com isso um outro produto importante pode ser observado, o íon m/z 201. A observação do íon $C_6H_5CCl_2^+$, m/z 159, pode resultar de um ataque na posição *ipso* da molécula de acetofenona. Mas um outro caminho não pode ser descartado. Esse íon pode, por exemplo, ser formado a partir de rearranjos de complexos formados pelo ataque inicial no oxigênio. O complexo abaixo, obtido no caminho da formação da estrutura **I** de m/z 201, é um candidato para sofrer rearranjos e liberar HCl e CH_2CO, formando m/z 159. Mas novamente ressalto que a obtenção dessa rota não é uma tarefa fácil.



ΔE = -22,4 kcal mol^{-1}

Dos resultados analisados, a única evidência de um ataque eletrofílico no anel de acetofenona é a transferência de próton nos estudo com acetofenona deuterados. Entretanto, a observação de competição entre transferência de próton e de cátion deutério é explicada pelo conhecido mecanismo de aleatorização dos átomos de hidrogênio do grupo metila com os hidrogênios do anel.

5.7 REFERÊNCIAS

Ausloos, P., Lias, S. G., & Eyler, J. R. "Reactions of halomethyl ions with carbonyl-containing compounds", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1975, vol. 18,no. 3, pp. 261-271.

Eyler, J. R., Ausloos, P., & Lias, S. G. "Novel ion-molecule reaction involving cleavage of carbonyl bond in ketones and aldehydes", *Journal of the American Chemical Society*, 1974, vol. 96,no. 11, pp. 3673-3675.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb,M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.;. Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez,C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision B.04*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

Giroldo, T. & Riveros, J. M. "Keto-enol isomerization of gas-phase 2 '-methylacetophenone molecular ions probed by high-temperature near-blackbody-induced dissociation, ion-molecule reactions, and ab initio calculations", *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, vol. 106,no. 42, pp. 9930-9938.

Grandinetti, F., Occhiucci, G., Crestoni, M. E., Fornarini, S., & Speranza, M. "Ionic Lewis superacids in the gas-phase .2. Reactions of gaseous CF_3^+ with oxygen bases", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1993a, vol. 127, pp. 123-135.

Grandinetti, F., Occhiucci, G., Crestoni, M. E., Fornarini, S., & Speranza, M. "Ionic Lewis superacids in the gas-phase .3. Reactions of gaseous CF_3^+ with nitrogen bases", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1993b, vol. 127, pp. 137-146.

Grandinetti, F., Occhiucci, G., Ursini, O., Depetris, G., & Speranza, M. " Ionic Lewis superacids in the gas-phase .1. Ionic intermediates from the attack of gaseous SiF_3^+ on n-bases", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1993, vol. 124, no. 1, pp. 21-36.

Karni, M. & Mandelbaum, A. "The even-electron rule" *Organic Mass Spectrometry*, 1980, vol. 15, no. 2, pp. 53-64.

Krauss, D., Mainx, H. G., Tauscher, B. & Bischof, P. "Fragmentation of trimethylsilyl derivatives of 2-alkoxyphenols: A further violation of the even-electron rule" *Organic Mass Spectrometry*, 1985, vol. 20, no. 10, pp. 614-618.

Linstrom, P. J. & Mallard, W. G. "NIST Standard Reference Database Number 69. NIST Chemistry WebBook. NIST" National Instiute of Standards and Technology, 2003. Disponível em: http://webbook.nist.gov

Redman, E. W., Johri, K. K., & Morton, T. H. "Structures of organic cations in the gas-phase – Neutral products from fluoride abstraction examined by NMR", *Journal of the American Chemical Society*, 1985, vol. 107,no. 4, pp. 780-784.

Sena, M. & Riveros, J. M. "Ring-hydrogen participation in the keto-enol isomerization of the acetophenone radical cation", *Chemistry-A European Journal*, 2000, vol. 6,no. 5, pp. 785-793.

Shaler, T. A., Borchardt, D., & Morton, T. H. "Competing 1,3-and 1,2-hydrogen shifts in gaseous fluoropropyl cations", *Journal of the American Chemical Society*, 1999, vol. 121,no. 34, pp. 7907-7913.

Sorrilha, A. E. P. M., Santos, L. S., Gozzo, F. C., Sparrapan, R., Augusti, R., & Eberlin, M. N. "Intrinsic reactivity of gaseous halocarbocations toward model aromatic compounds", *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, vol. 108,no. 34, pp. 7009-7020.

Stams, D. A., Johri, K. K., & Morton, T. H. "Vicinal elimination from 2-fluoroisopropyl cation in the gas-phase", *Journal of the American Chemical Society*, 1988, vol. 110,no. 3, pp. 699-706.

Tsuji, M., Aizawa, M., & Nishimura, Y. "Mass-spectrometric study on ion-molecule reactions of CF_3^+ with PhX [X = H, CH_3, and C_2H_n (n = 1,3,5)] at near-thermal energy", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1995, vol. 68,no. 12, pp. 3497-3505.

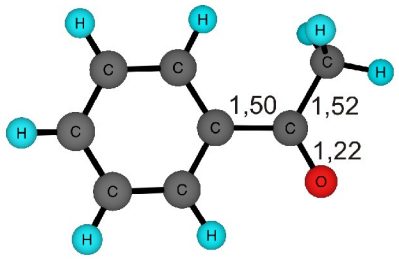
Tsuji, M., Aizawa, M., & Nishimura, Y. "Mass-spectrometric study on ion-molecule reactions of CF_3^+ with monosubstituted benzenes carrying a carbonyl group at near-thermal energies", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1996b, vol. 69,no. 4, pp. 1055-1063.

Tsuji, M., Aizawa, M., Ujita, H., & Nishimura, Y. "Mass-spectrometric study on ion-molecule reactiosn of CF_3^+ with nitrogen-containing benzene-derivatives, pyridine, pyrrole and acetonotrile at near-thermal energy", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1995, vol. 68,no. 8, pp. 2385-2392.

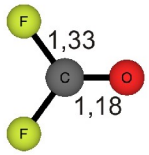
Tsuji, M., Aizawa, R., & Nishimura, Y. "Mass-spectrometric study on ion-molecule reactions of CF_3^+ with monosubstituted benzenes carrying a hydroxy or alkoxy group at near-thermal energies", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1996a, vol. 69,no. 1, pp. 147-156.

Apêndice A: Valores de energia e estruturas otimizadas de espécies envolvidas nas reações de CF_3^+ e acetofenona. Resultados obtidos por B3LYP/6-31+G(d,p). Distâncias de ligação em Angstroms e ângulos em graus.

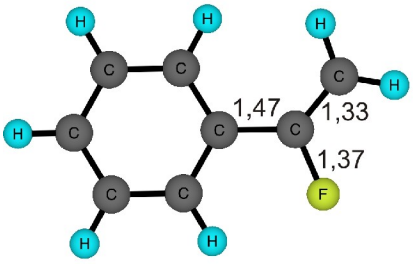
Molécula	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/ Hartree
1, Acetofenona	5.8-5.10	-384,9239494	0,137813	0,146593
2, CF_2O	5.8 e 5.10	-313,0286249	0,013856	0,018121
HF	5.10, 5.16	-100,4513698	0,009268	0,012572
3, $C_6H_5CF{=}CH_2$	5.25	-408,9159617	0,125377	0,133754
4, $C_6H_5C{\equiv}CH$	5.26	-308,4176198	0,109362	0,116750
5, $CF_3C_6H_4COCH_3$	5.27	-721,9809463	0,142158	0,154613



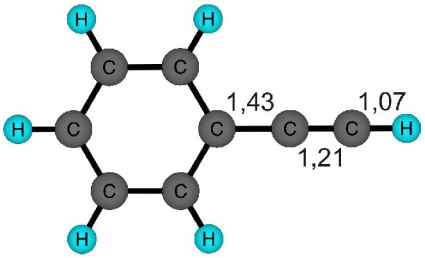
1



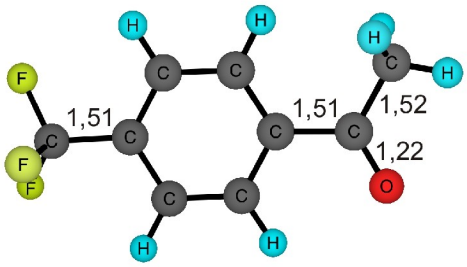
2



3

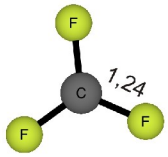


4

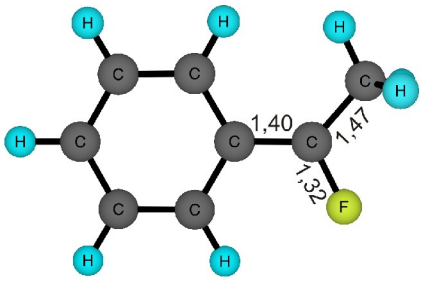


5

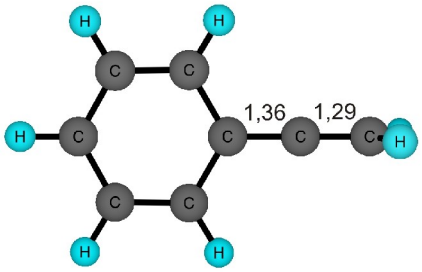
Cátion (carga +1)	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT / Hartree
6, m/z 69,	5.8-5.10	-337,2341112	0,014335	0,018584
7, m/z 123	5.8, 5.16, 5.25	-409,2595610	0,137403	0,146319
8, m/z 103	5.10, 5.16 e 5.26	-308,7585752	0,120656	0,128338
9, m/z 189	5.9	-722,2958816	0,154702	0,167199
10, m/z 189	Figura 5.12	-722,2169305	0,152864	0,164896
11, m/z 189	Figura 5.12	-722,2961143	0,152006	0,166537



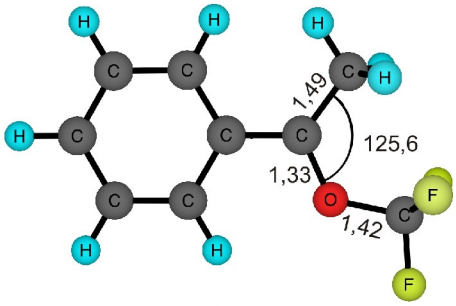
6



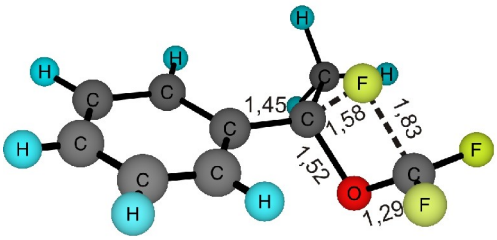
7



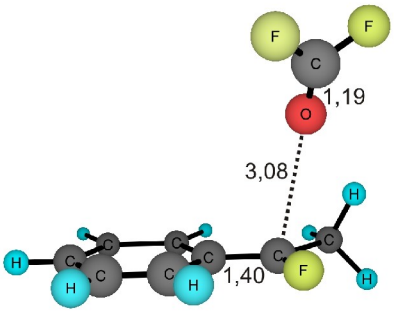
8



9

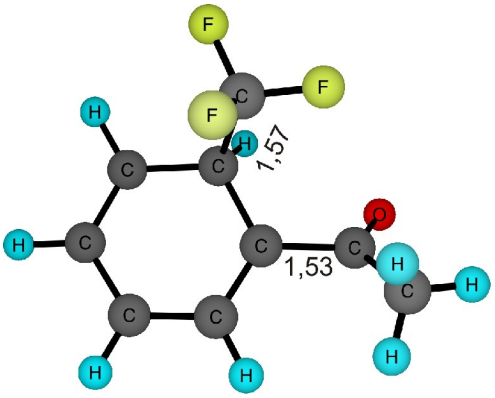


10

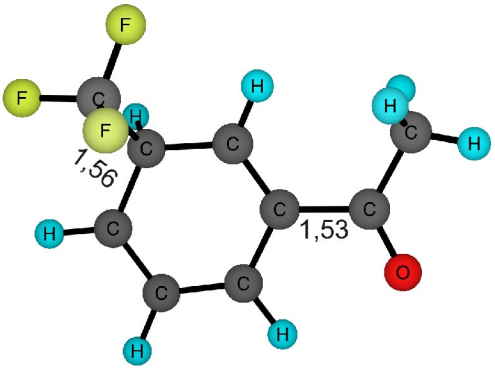


11

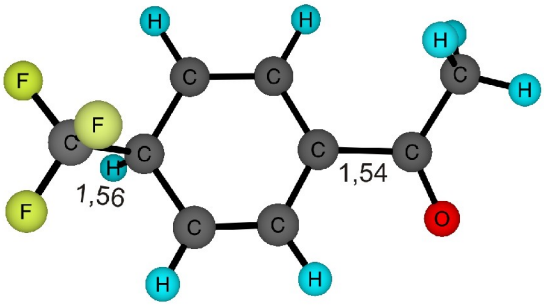
Cátion (carga +1)	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT / Hartree
12, m/z 189	5.19a	-722,2528406	0,152085	0,165208
13, m/z 189	5.19b	-722,2555235	0,152242	0,165203
14, m/z 189	5.19c e 5.27	-722,2541165	0,152208	0,165168
15, m/z 121	5.25 – 5.27	-385,2670208	0,150675	0,159747



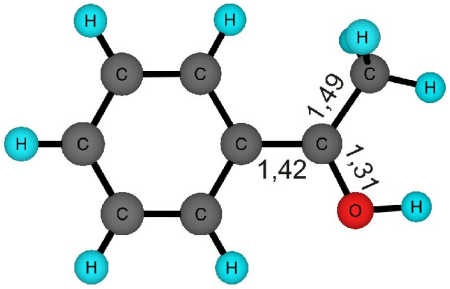
12



13



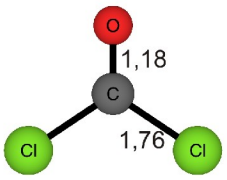
14



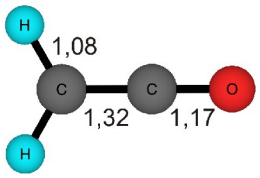
15

Apêndice B: Valores de energia e estruturas otimizadas de espécies envolvidas nas reações de CCl_3^+ e acetofenona. Resultados obtidos por B3LYP/6-31+G(d,p). Distâncias de ligação em Angstroms e ângulos em graus.

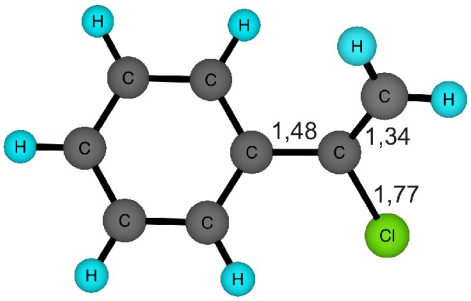
Molécula / Radical	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/ Hartree
1, Acetofenona	5.29 -5.31, 5.34	-384,9239494	0,137813	0,146593
16, CCl_2O	5.29	-1033,7228150	0,010462	0,015352
HCl	5.30, 5.31, 5.33	-460,8032063	0,006706	0,010011
17, CH_2CO	5.31	-152,6109022	0,031556	0,036032
18, $C_6H_5CCl{=}CH_2$,	5.34	-769,2666887	0,124051	0,132676
4, $C_6H_5C{\equiv}CH$,	Tabela 5.4	-308,4176198	0,109362	0,116750
19, $CCl_3C_6H_4COCH_3$,	Tabela 5.4	-1802,9996892	0,136795	0,150553
$Cl^{\cdot}$	5.41 a-e	-460,1382991	0	0,002360
20, $CH_3^{\cdot}$	5.42 a-d	-39,8473347	0,029819	0,033816
21, $COCl^{\cdot}$	5.43	-573,4717066	0,006579	0,010886



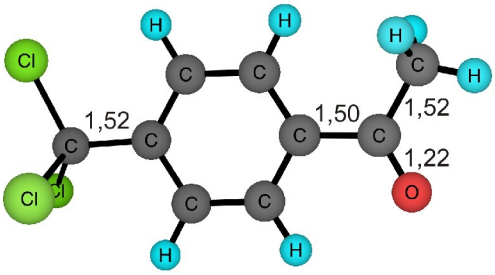
16



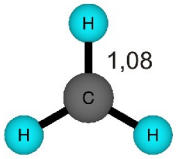
17



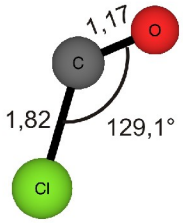
18



19

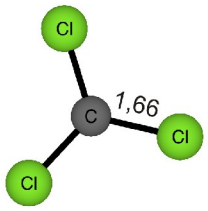


20

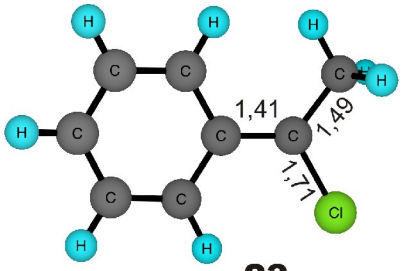


21

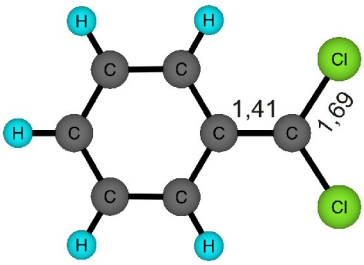
Cátion (carga +1)	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/Hartree
22, m/z 117,	5.29-5.31	-1418,3275267	0,008596	0,013634
23, m/z 139	5.29, 5.33, 5.34	-769,6077905	0,135763	0,145081
24, m/z 159	5.31	-1189,8638924	0,098962	0,107594
8, m/z 103	5.33	-308,7585752	0,120656	0,128338
15, m/z 121	5.34	-385,2670208	0,150675	0,159747
25, m/z 237	5.37, I e II V	-1803,3122263	0,148832	0,162552
26, m/z 237 TS	Fig. 5.25, 5.30 I	-1803,2658387	0,147605	0,160910
27, m/z 237	Fig. 5.25	-1803,3390352	0,146914	0,162419



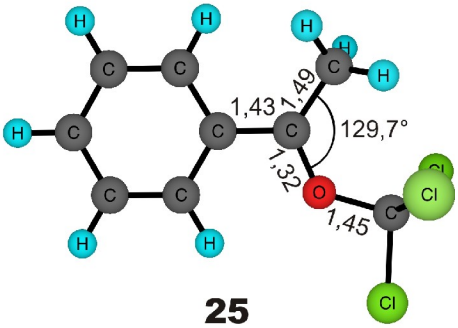
22



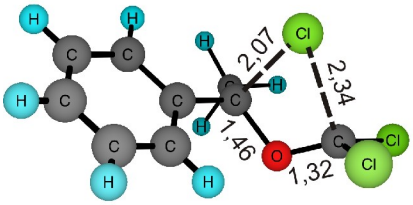
23



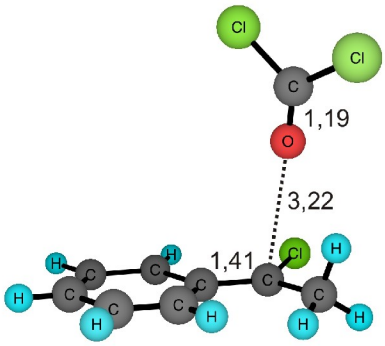
24



25

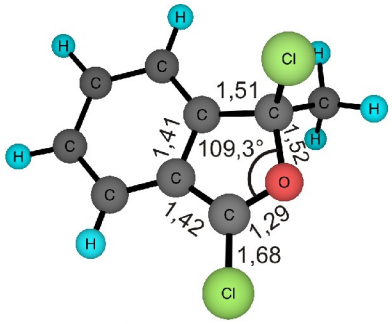


26

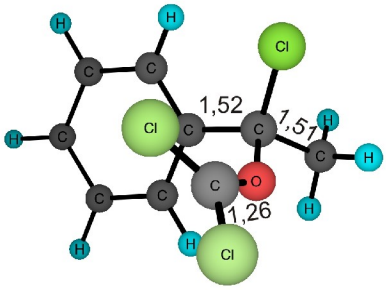


27

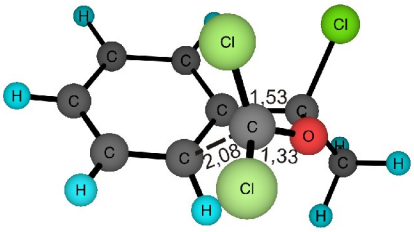
Cátion (carga +1)	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/Hartree
28, m/z 201 I	5.30, 5.40 a, 5.41 a, 5.42 a, 5.43	-1342,5434144	0,137854	0,149004
29, m/z 237	Caminho de I	-1803,2972880	0,149421	0,162977
30, m/z 237 TS	Caminho de I	-1803,2717144	0,148376	0,161058
31, m/z 237	Caminho de I	-1803,2896148	0,148889	0,161842
32, m/z 237 TS	Caminho de I	-1803,2622379	0,143951	0,156871
33, m/z 237	Caminho de I	-1803,3513999	0,145348	0,160497



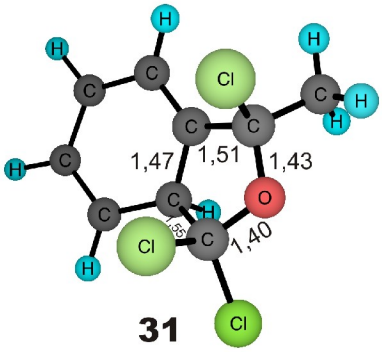
28



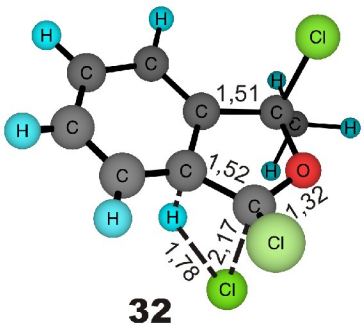
29



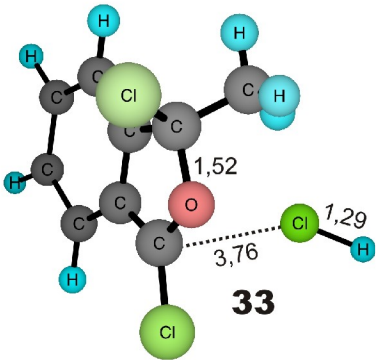
30



31

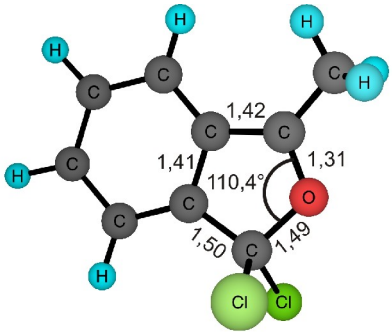


32

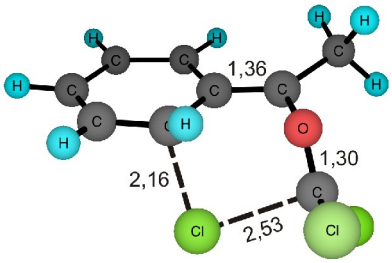


33

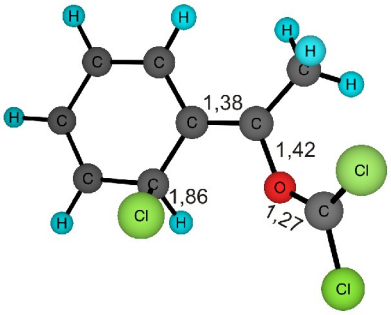
Cátion (carga +1)	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/Hartree
34, m/z 201 II	5.30, 5.41b, 5.42b	-1342,5405659	0,136726	0,148357
35, m/z 237 TS	Caminho de II	-1803,2479521	0,147380	0,160939
36, m/z 237	Caminho de II	-1803,2577946	0,148675	0,162635
37, m/z 237	5.38a, II	-1803,2726295	0,146641	0,160998
38, m/z 237 TS	Caminho de II	-1803,2303315	0,140705	0,154863
39, m/z 201 TS	I → II	-1342,4711176	0,134944	0,146251



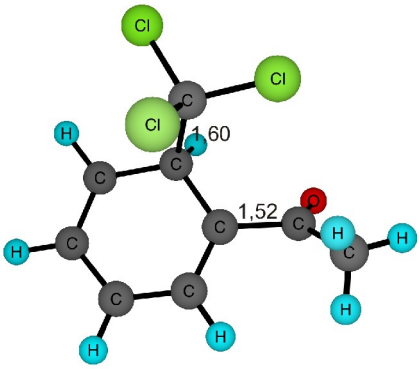
34



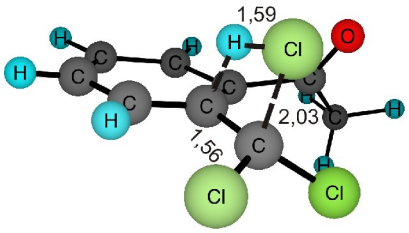
35



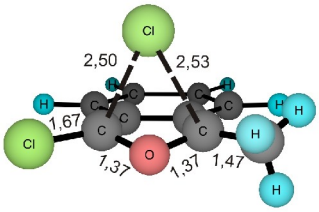
36



37

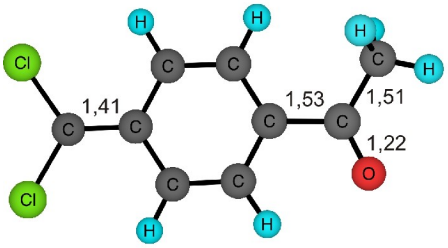


38

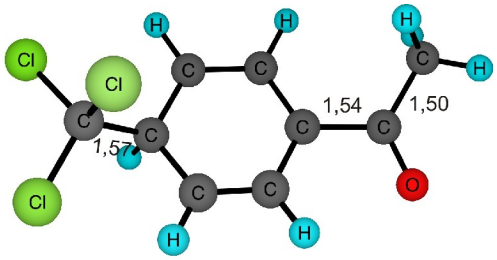


39

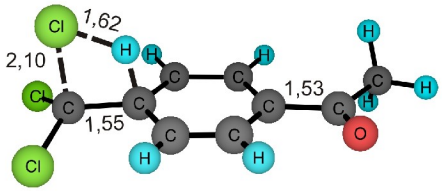
Cátion (carga +1)	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/Hartree
40, m/z 201 III	5.30, 5.40b, 5.41c, 5.42c	-1342,5117501	0,135654	0,147959
41, m/z 237	5.38c III	-1803,2781726	0,146765	0,160963
42, m/z 237 TS	Caminho de III	-1803,2396566	0,140982	0,155103
43, m/z 237	Caminho de III	-1803,3193059	0,142999	0,159399
44, m/z 201 IV	5.30, 5.40c, 5.41d, 5.42d	-1342,5133052	0,135585	0,147884
45, m/z 237	5.38b	-1803,2799002	0,146821	0,161022



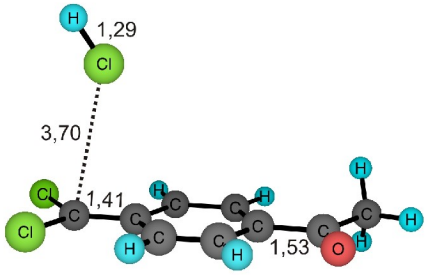
40



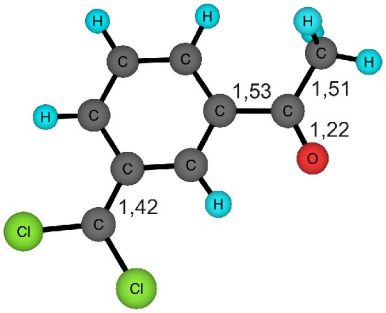
41



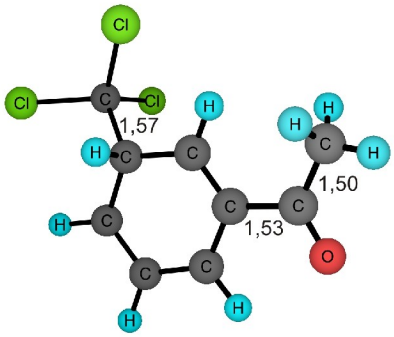
42



43

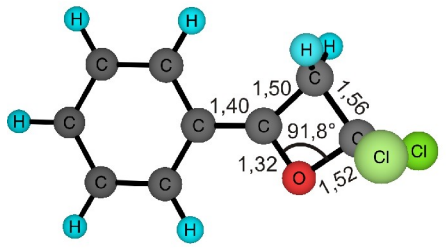


44

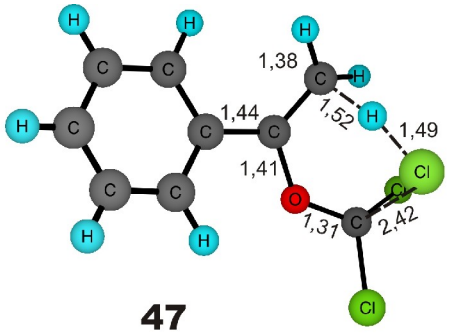


45

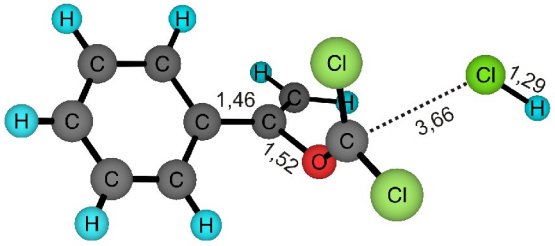
Cátion (carga +1)	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/Hartree
46, m/z 201 V	5.30, 5.40d, 5.41e	-1342,5101227	0,137368	0,148596
47, m/z 237 TS	Caminho de V	-1803,2466926	0,142471	0,155735
48, m/z 237	Caminho de V	-1803,2839827	0,142830	0,158840
49, m/z 237 TS	Caminho de V	-1803,2556255	0,142495	0,157689
50, m/z 237	Caminho de V	-1803,3183926	0,144866	0,160097



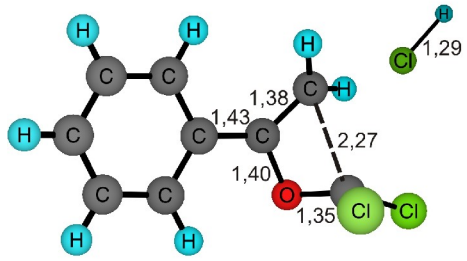
46



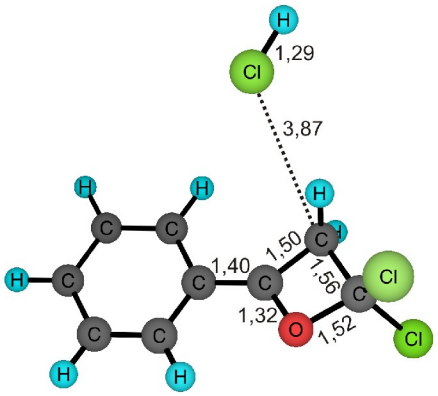
47



48

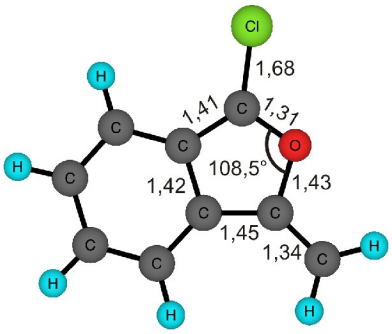


49

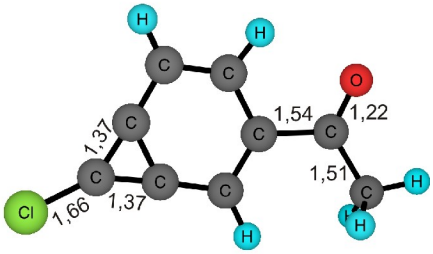


50

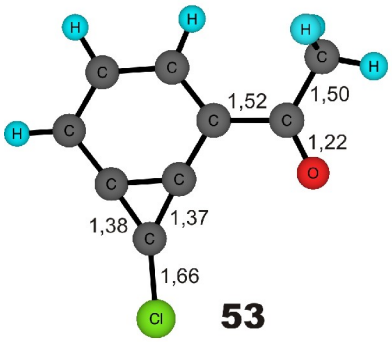
Cátion (carga +1)	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/Hartree
51, m/z 165	5.40 a	-881,7267117	0,124553	0,133880
52, m/z 165	5.40b	-881,6349195	0,121578	0,132329
53, m/z 165	5.40c	-881,6368758	0,121567	0,132413
54, m/z 165	5.40d	-881,6640019	0,122690	0,132655
55, m/z 123	5.43	-728,9873292	0,085025	0,092088



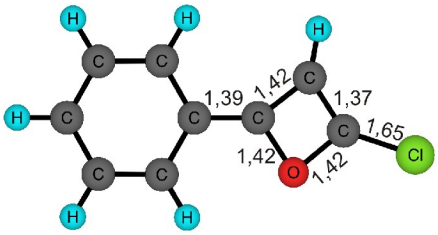
51



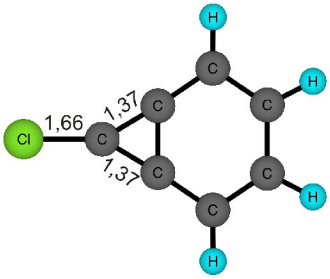
52



53

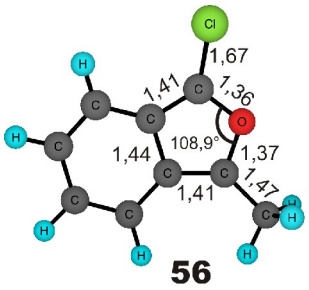


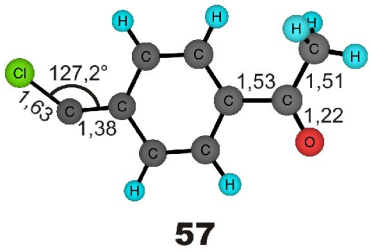
54

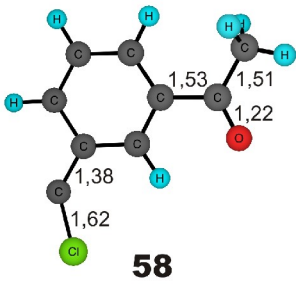


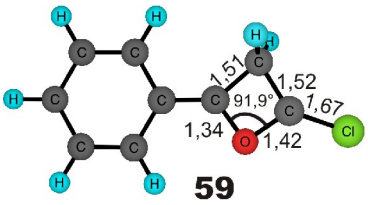
55

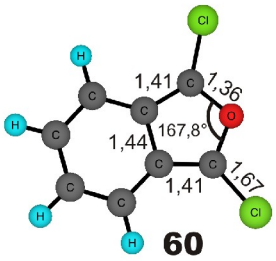
Cátion Radical	Reações	E / Hartree	ZPE / Hartree	Correção Témica à 298K + RT/Hartree
56, m/z 166	5.41 a e b	-882,3314135	0,134777	0,144899
57, m/z 166	5.41c	-882,2407344	0,132319	0,143564
58, m/z 166	5.41d	-882,2426369	0,132366	0,143576
59, m/z 166	5.41e	-882,2595259	0,134075	0,144271
60, m/z 186	5.42 a	-1302,5834865	0,098035	0,107533
61, m/z 186	5.42b	-1302,5643060	0,095910	0,106503
62, m/z 186	5.42c	-1302,5704118	0,096280	0,106856
63, m/z 186	5.42d	-1302,5556504	0,095547	0,106308

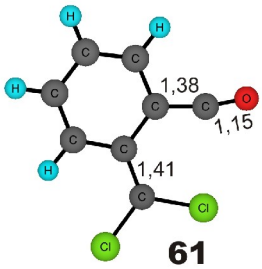


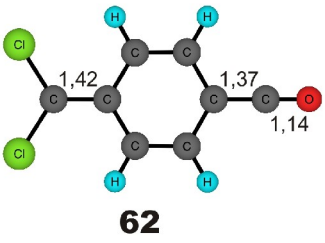


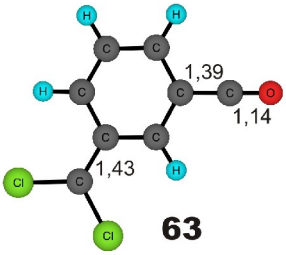












LISTA DE ANEXOS

A – Súmula Curricular

B – Artigo publicado: "An Unusually Fast Nuclephilic Aromatic Displacement Reaction: The Gas-Phase Reaction of Fluoride Ions with Nitrobenzene", *Angewandte Chemie*, 2004

C – Resumo de trabalho apresentado na Reunião anual da American Society of Mass Spectrometry, 2005

SÚMULA CURRICULAR

TATIANA GIROLDO

Dados Pessoais:

Local de Nascimento: Santo André – SP

Data de Nascimento: 30/10/1975

Estado Civil: Casada

Educação:

Segundo Grau:

INSTITUTO CORAÇÃO DE JESUS

De 1990 à 1992

Graduação:

INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Bacharelado em Química

De 02/1994 à 12/1997

Atribuições Industrial e Biotecnológica, 1998

Pós-Graduação:

INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Mestrado em Físico-Química

De 02/2000 à 04/2002

Ocupação

Bolsista de Doutorado, FAPESP, 05/2002 – 04/2006

Bolsista de Mestrado, FAPESP, 02/2000 – 01/2002

Bolsista de Iniciação Científica, FAPESP, 01/1996 – 12/1996

Publicações:

Giroldo, T.; Riveros, J. M. "Multiplicidade de Mecanismos nas Reações Íon-Molécula de Íons CX_3^+ (X = F, Cl) com Acetofenona" 1º Congresso da Sociedade Brasileira de Espectrometria de Massa, Resumo 20, Campinas, 2005.

Pliego Jr, J. R.; Morgon, N. H.; Fileti, E. E.; Giroldo, T.; Riveros, J. M. "Modeling Ionic Reactions From the Gas-Phase to Solution", 10th European Symposium on Organic Reactivity, Roma, Itália, 25 a 30 de julho de 2005.

Giroldo, T.; Fileti, E. E.; Riveros, J. M. “Gas-Phase Nucleophilic Aromatic Substitution: Experiment and Theory”, Proceedings of the 53rd Annual Conference of the American Society of Mass Spectrometry, pag 2145, DVD, San Antonio, TX, 2005.

Giroldo, T.; Riveros, J. M. “Substituição Nucleofílica Aromática em Fase Gasosa: Reações com Nitrobenzeno”, XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de resumos, Salvador, 2004.

Giroldo, T., Xavier, L. A., & Riveros, J. M., "An Unusually Fast Nuclephilic Aromatic Displacement Reaction: The Gas-Phase Reaction of Fluoride Ions with Nitrobenzene", *Angewandte Chemie*, 43, 3588-3590, 2004.

Giroldo, T.; Sena, M.; Xavier, L. A.; Riveros, J. M. “A Comparison Between IRMPD and Dissociation by a Heated Filament for Simple Ions”, 7th European Workshop on Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, 2004.

Giroldo, T.; Riveros, J. M. “An Unusually Fast Nucleophilic Aromatic Displacement Reaction: The Gas-Phase Reaction of Fluoride Ions with Nitrobenzene”, 9th European Symposium on Organic Reactivity, Oslo, Noruega, 2003.

Giroldo, T.; Riveros, J. M. “Keto-Enol Isomerization of Gas-Phase 2’-Methylacetophenone Molecular Ions Probed by High Temperature Near-Blackbody Induced Dissociation”, *Journal of Physical Chemistry A*, 106, 9930-9938, 2002.

Giroldo, T.; Riveros, J. M. “Dissociação de Íons Moleculares de Acetofenonas Substituídas Induzida por Radiação”, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de resumos, Poços de Caldas, 2001.

Morgon, N. H.; Giroldo, T.; Linnert, H. V.; Riveros, J. M. “Isomerization of the Molecular Ion of Allyl Bromide” *Journal of Physical Chemistry*, 100, 18048-18056, 1996.

Gas-Phase Reactions

An Unusually Fast Nucleophilic Aromatic Displacement Reaction: The Gas-Phase Reaction of Fluoride Ions with Nitrobenzene**

*Tatiana Giroldo, Luciano A. Xavier, and José M. Riveros**

Dedicated to Professor Nicola Petragnani on the occasion of his 75th birthday

Nucleophilic displacement reactions in aromatic systems play an important role in organic chemistry and become possible when the aromatic ring is activated by electron-withdrawing substituents.[1] The most common mechanism for aromatic nucleophilic substitution (S_NAr) involves a multistep addition–elimination pathway[2] through the rate-determining formation of well-characterized σ-complex intermediates.[3] Although benzyne-type processes and electron-transfer mechanisms[4] can also mediate nucleophilic reactions in aromatic compounds, direct displacement by means of a backside attack has long been argued to be an energetically demanding pathway for monosubstituted aromatic substrates and thus regarded as very unfavorable.

Unlike S_N2 reactions, aromatic nucleophilic substitution reactions have not been well characterized in the gas phase, in which intrinsic reactivity can be assessed unequivocally.[5,6] The fact that the acidity of simple halobenzenes is comparable to that of methanol in the gas phase[7] (see Supporting Information) has precluded detailed gas-phase studies, because proton abstraction becomes the dominant reaction for some of the usual strong gas-phase nucleophiles.[8] Although multiple fluorine substitution has been shown to give rise to very diverse chemistry,[5a,c–e] the role of σ complexes in gas-phase reactions remains controversial.[9] For example, recent ab initio calculations for the symmetric $X^- + C_6H_5X$ (X = F, Cl, Br, I) gas-phase reactions led to the conclusion that σ complexes are stable intermediates for X = F, but local transition states in the other cases.[9c] Herein we report the observation of very fast gas-phase aromatic nucleophilic substitution reactions with nitrobenzene as substrate [Eq. (1)].

$$F^- + C_6H_5NO_2 \rightarrow NO_2^- + C_6H_5F \qquad (1)$$

The kinetics of this reaction were studied by FT ICR mass spectrometry[10,11] at typical pressures ($< 10^{-7}$ mbar), and the rate constants were determined from kinetic plots obtained for different partial pressures of nitrobenzene at 335 K (average temperature of the cell due to heating by the ionizing filament). These experiments lead to a bimolecular rate constant for [Eq. (1)]:

$$k_1 = (3.05 \pm 0.10) \times 10^{-9}\ \mathrm{cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1}}.$$

This value, when compared with that estimated for the ADO (average dipole orientation) collision rate constant,[12] indicates that 69 % of the ion–molecule collisions are reactive and yield the products shown above. This remarkably high efficiency (fraction of collisions that yield products) is indeed surprising and several aspects should be noted:

a) Although [Eq. (1)] is exothermic by 28.7 kcal mol^{-1} at 298 K,[13] its high efficiency is unusual considering the type of reaction and the leaving group involved. This efficiency is, in fact, comparable to that of other barrier-free gas-phase ion–molecule reactions proceeding through a double-minimum potential such as gas-phase S_N2 reactions.[14]
b) The possibility of a benzyne mechanism can be discarded because the resulting neutral products, namely HF and C_6H_4, would make the displacement significantly endothermic.[13]
c) No other product ions were observed for this system under our experimental conditions.

To characterize the mechanism of [Eq. (1)], DFT calculations were carried out at the B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory using the Gaussian98 suite of programs.[15] Frequency calculations were carried out

[*] T. Giroldo, Dr. L. A. Xavier, Prof. J. M. Riveros
Institute of Chemistry, University of São Paulo
Caixa Postal 26077, São Paulo CEP 05513-970 (Brazil)
Fax: (+55) 11-3091-3888
E-mail: jmrnigra@iq.usp.br

[**] We thank the São Paulo Science Foundation (FAPESP), the Brazilian Research Council (CNPq), and the Millennium Institute of Complex Materials for financial support.

Supporting information for this article is available on the WWW under http://www.angewandte.org or from the author.

 © 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI: 10.1002/anie.200454230

for all species to establish their nature as local minima or transition states. Enthalpy changes were calculated from the energies of the optimized structures, and thermal corrections included for 298 K without any scaling of the calculated vibrational frequencies (see Supporting Information). The theoretical estimate for the $\Delta H°$ of [Eq. (1)] amounts to -28.2 kcal mol^{-1}, which is in very close agreement with the experimental value. Several stable ion–molecule intermediates were found from the interaction of F^- with nitrobenzene as a result of an extensive optimization procedure that included a search for geometries containing in-plane and out-of-plane F^-. The most stable complex, **1a**, results from an F^- ion loosely bound to the *para*-H atom of nitrobenzene, as might be expected when considering the strong ion–dipole interaction. Very stable and similar complexes were also found for F^- ions loosely bound to the *ortho*- and *meta*-H atoms of nitrobenzene. Two different types of stable complexes were also identified as resulting from the out-of-plane attack of F^- at the *para* position of **1b** and at the *ipso* carbon atom of **1c**. Figure 1 summarizes the calculated energy

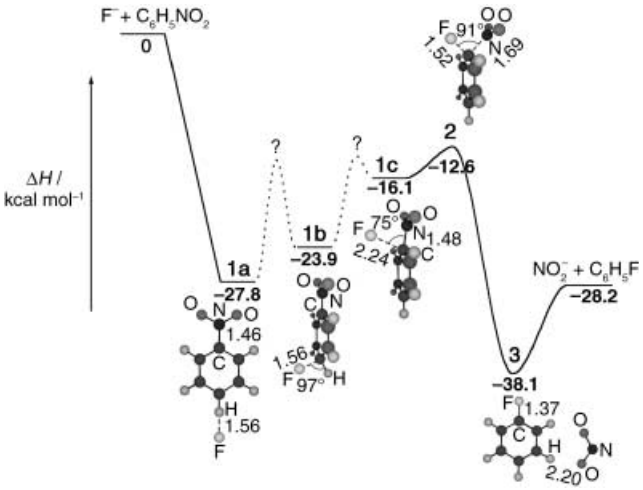


Figure 1. Calculated energy diagram for [Eq. (1)] at the B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p) level, including the optimized structures of the different intermediates, and the local transition state for the reaction.

diagram and the important optimized structures. At this stage, we have not searched for the possible local transition states connecting **1a**, **1b**, and **1c**, as our primary interest was to characterize how **1c** evolves into the products of [Eq. (1)]. We can then envision Equation (1) as proceeding initially through the formation of a very stable complex such as **1a** (Figure 1) leading to the prereaction complex **1c**, a stable ion–molecule adduct arising from an out-of-plane attack of F^- at the *ipso* carbon atom. This species is a typical ion–molecule complex in which the calculated C–F bond length (2.24 Å) is well outside the value of covalent bonding. Complex **1c** then proceeds through the local transition state **2** that displays an imaginary frequency corresponding to the NO_2 bond breaking process, and is located only 3.5 kcal mol^{-1} above the reactant-side complex. Finally, the departing NO_2^- gives rise to a stable ion–molecule complex **3** of fluorobenzene and NO_2^-, in which

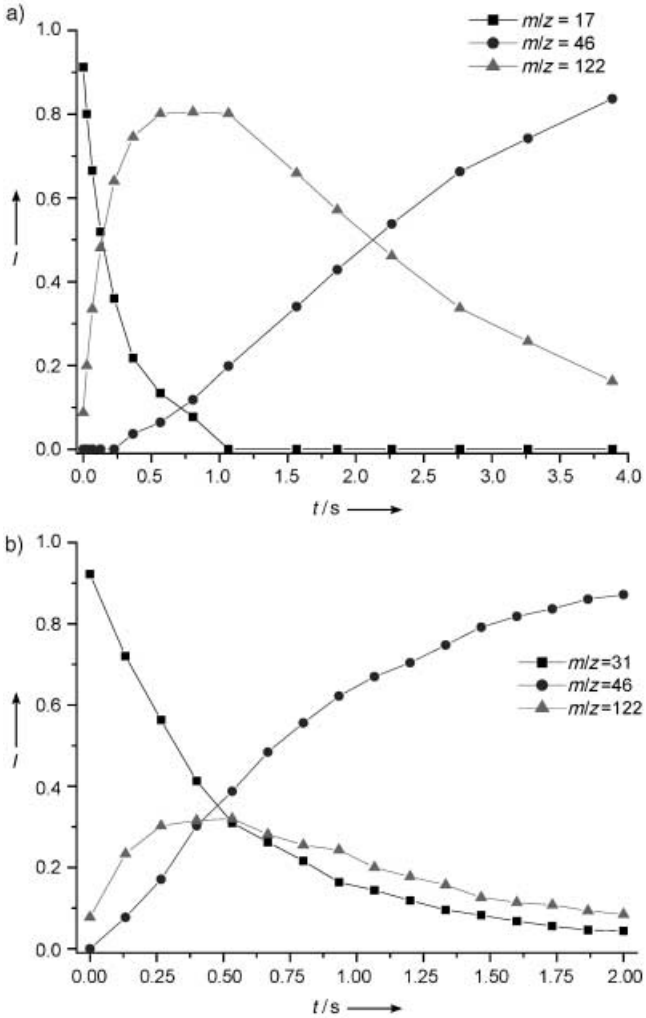


Figure 2. a) Kinetic plot of the gas-phase reaction of OH^- ($m/z = 17$) with nitrobenzene reveals rapid proton transfer to yield $C_6H_4NO_2^-$ ($m/z = 122$) and H_2O. The subsequent reaction of the $C_6H_4NO_2^-$ ion with neutral H_2O yields NO_2^- ($m/z = 46$) and phenol. This secondary reaction is clearly observed from the delay in the appearance of the NO_2^- ion. b) A similar kinetic plot of the gas-phase reaction of MeO^- ($m/z = 31$) with nitrobenzene reveals competition between proton transfer (to yield $C_6H_4NO_2^-$ ($m/z = 122$) and methanol) and NO_2^- ($m/z = 46$) displacement (with formation of anisole). $C_6H_4NO_2^-$ ($m/z = 122$) then undergoes a subsequent reaction with neutral H_2O (used to generate MeO^- from the reaction of OH^- with MeOH) to yield NO_2^- ($m/z = 46$) and phenol as in Figure 2a.

the ion has moved away from the carbon center and rotated around so that the oxygen atoms saddle the *ortho* and *meta* hydrogen atoms of the ring.[16] According to these calculations, the prototype Meisenheimer complex **2**, although below the energy of the reactants, is a *transition state* and not a *local energy minimum*. The calculated potential energy diagram is highly reminiscent of the typical energy diagram for common exothermic gas-phase ion–molecule reactions,[17] and is in agreement with the results obtained from ab initio calculations on the symmetric exchange reactions $X^- + C_6H_5X$ for X = Cl, Br, and I.[9c] Furthermore, our DFT calculations are believed to provide reasonably reliable estimates considering

 © 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

the agreement obtained in reference [9c] for the complexation energies calculated at different levels of theory. Finally, the low local energy barrier found for the nucleophilic displacement suggests that [Eq. (1)] should be fast, and its efficiency dictated by the density of states of the transition state.[18]

The displacement of NO_2^- from nitrobenzene by other nucleophiles other than F^- [19] was also observed for alkoxide ions, RO^- (R = Me, Et, *i*Pr), and OH^-. Nitrobenzene reacts rapidly with hydroxide ion by proton transfer to yield $C_6H_4NO_2^-$ at $m/z = 122$, and this product ion then undergoes secondary reactions with neutral water (used to generate the OH^- ions) to yield NO_2^- and phenol.[20] A similar behavior is observed with MeO^-, although the direct displacement becomes competitive with proton abstraction. The behavior of OH^- and MeO^- is illustrated in Figure 2. The corresponding reaction with EtO^- yields primarily NO_2^- and very little proton abstraction, whereas $iPrO^-$ yields exclusively the aromatic displacement reaction. In the last two cases, the observed nucleophilic displacement reactions are not as fast as that reported for **1** but the reactions do proceed readily under our experimental conditions.

The present combined experimental and theoretical results show for the first time that direct aromatic nucleophilic displacement can, in fact, be an extremely facile process in the gas phase, and can proceed through a potential energy surface similar to those observed for other gas-phase ion-molecule reactions. Furthermore, the present observations open up a range of possibilities regarding the experimental study of these reactions and the role of σ complexes in the gas phase, as well as theoretical studies dealing with the dynamics of these reactions.

Received: March 10, 2004 [Z54230]

Keywords: ab initio calculations · aromatic substitution · gas-phase reactions · ion–molecule reactions · nucleophilic substitution

[1] a) F. Terrier, *Nucleophilic Aromatic Displacement—The Influence of the Nitro Group, Wiley, New York*, **1991**; b) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*, 3rd ed., Plenum, New York, **1990**, p. 579.

[2] a) J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 293–412; b) J. Miller, *Aromatic Nucleophilic Substitution*, Elsevier, Amsterdam, **1968**.

[3] a) F. Terrier, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 78–152; b) G. A. Artamkina, M. P. Egorov, I. P. Beletskaya, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 427–459.

[4] See, for example: J. M. Savéant, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10117–10165, and references therein.

[5] a) S. M. J. Briscese, J. M. Riveros, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 230–231; b) J. H. Bowie, B. J. Stapleton, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 795–800; c) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Org. Chem.* **1983**, *48* 183–191; d) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, S. A. Sullivan, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6520–6527; e) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *8*, 299–304; f) S. L. Van Orden, R. M. Pope, S. W. Buckner, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 1003–1007; g) J. M. Riveros, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1053; h) H. V. Linnert, J. M. Riveros, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *140*, 163–176.

[6] J. K. Laerdahl, E. Uggerud, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 277–314, and references therein.

[7] a) M. Meot-Ner (Mautner), S. A. Kafafi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6297–6303; b) P. B. M. Andrade, J. M. Riveros, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 767–770.

[8] a) P. G. Wenthold, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6401–6412; b) H. E. K. Matimba, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 73–81.

[9] a) B. Y. Simkin, E. B. Gluz, M. N. Glukhovtsev, V. I. Minkin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1993**, *103*, 123–137; b) Y. J. Zheng, R. L. Ornstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 648–655; c) M. N. Glukhovtsev, R. D. Bach, S. Laiter, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4036–4046.

[10] In these studies, F^- ions ($m/z = 19$) were generated inside the cell of our FT ICR spectrometer by dissociative electron attachment of NF_3 at pressures of the order of 3.7×10^{-8} mbar. In the presence of nitrobenzene (typical pressures $\approx 3.7 \times 10^{-8}$ mbar), the fluoride ions react rapidly to yield NO_2^- ions ($m/z = 46$), and these NO_2^- ions were observed to disappear completely upon pumping away NF_3. Absolute pressures were obtained from an independent calibration of the ion gauge sensitivity and position against a capacitance micromanometer by using a procedure developed in these laboratories.

[11] P. R. P. de Moraes, H. V. Linnert, M. Aschi, J. M. Riveros, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10133–10142, and references therein.

[12] T. Su, M. T. Bowers in *Gas Phase Ion Chemistry* (Ed.: M. T. Bowers), Academic Press, New York, **1979**, p. 83.

[13] See Supporting Information.

[14] C. H. DePuy, S. Gronert, A. Mullin, V. Bierbaum *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8650–8655.

[15] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

[16] This product side complex is identical to that found in the ab inito study of the aromatic nucleophilic substitution reaction of MeS^- with 2,4-dinitrochlorobenzene.[9b]

[17] M. L. Chabinyc, S. L. Craig, C. K. Regan, J. I. Brauman, *Science* **1998**, *279*, 1882–1886.

[18] See, for example: B. D. Wladkowski, K. F. Lim, W. D. Allen, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9136–9153.

[19] Fluoride ions have been considered to be the most powerful nucleophiles for S_NAr reactions; see: V. M. Vlasov, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *61*, 193–216.

[20] This behavior is similar to that observed with the halobenzenes; the halophenide ions, $C_6H_4X^-$, undergo exchange reactions with H_2O (or D_2O), and the nascent OH^- in the collision complex promotes nucleophilic substitution (see, for example, reference [5h] and references therein). In fact, reaction of $C_6H_4NO_2^-$ with D_2O yields both NO_2^- and the whole family of $C_6H_{4-n}D_nNO_2^-$ ($n = 1$–4) as product ions.

 © 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Gas-phase nucleophilic aromatic displacement reactions: experiment and theory

Tatiana Giroldo, Eudes E. Fileti and José M. Riveros

Institute of Chemistry, University of São Paulo, Caixa Postal 26077, São Paulo, Brazil, CEP 05513-970

Unlike gas-phase S_N2 reactions relatively little is known about the rates, mechanism, energetics and dynamics of gas-phase nucleophilic displacement reactions in aromatic systems.[1] In solution, bimolecular S_NAr reactions are only observed when the aromatic ring is activated by electron-withdrawing substituents and the involves formation of a σ-complex intermediate.

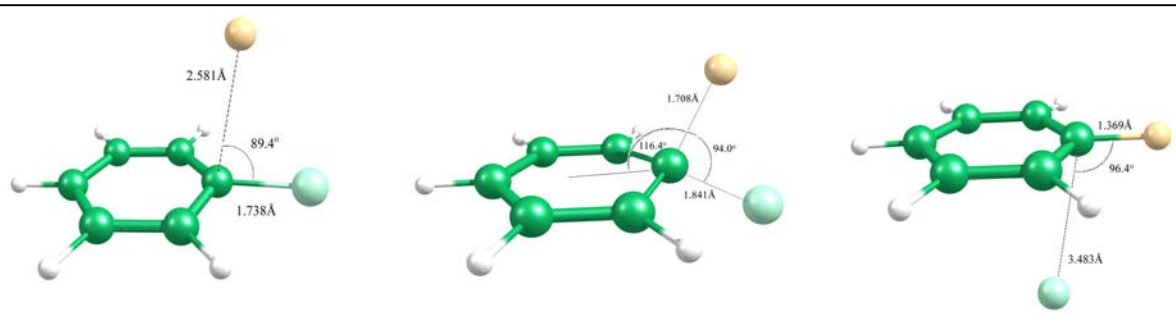
We have now characterized a number of gas-phase nucleophilic displacement reactions in simple aromatic systems that suggest that some several of these reactions can be very efficient. These studies were carried out in an FT-ICR spectrometer at total pressures in the 10^{-8} Torr range. Table 1 lists the measured rate constants, efficiencies and exothermicities for the prototype reaction (1). The uncertainty in the absolute rate constants is probably of the order of 25% because of the problems associated with measuring absolute pressures accurately in this range.

$$F^- + C_6H_5X \longrightarrow X^- + C_6H_5F \qquad X = Cl, Br, NO_2 \qquad (1)$$

Table 1

X	k_{exp}/cm^3 molecule^{-1} s^{-1}	k_{exp}/k_{ADO}	$\Delta H°$/kcal mol^{-1}
Cl	$(1.06 \pm 0.10)\times10^{-10}$	0.035	-35.4
Br	$(3.5 \pm 0.3)\times10^{-10}$	0.12	-47.7
NO_2	$(30.5 \pm 0.1)\times10^{-10}$	0.69	-28.7

Earlier calculations at the B3LYP/6-311++G(d,p) level indicated that for the X = NO_2 reaction, the putative Meisenheimer σ complex is a transition state and not a stable intermediate.[2] For X = Cl, we now find that the reaction proceeds through a very flat double-well type energy surface. The structures of the entrance complex, local transition state and exit complex are shown in Figure 1.



entrance π-complex
-4.89 kcal mol^{-1}

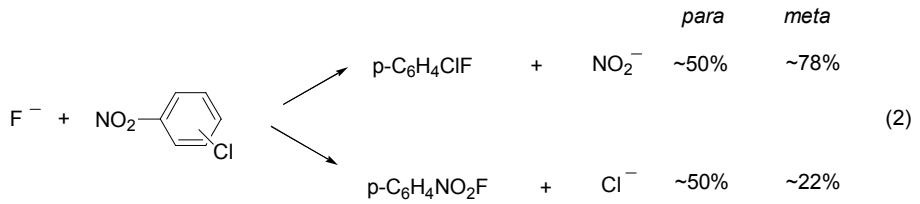
TS - σ-complex
-4.85 kcal mol^{-1}

exit π-complex
-35.1 kcal mol^{-1}

Figure 1: Calculated intermediate structures and relative energies for the F^- + C_6H_5Cl reaction at the MP2/6-311++G(3d2f,2df,2p)//MP2/6-31+G(d,p) level. Energies are calculated relative to the reagents.

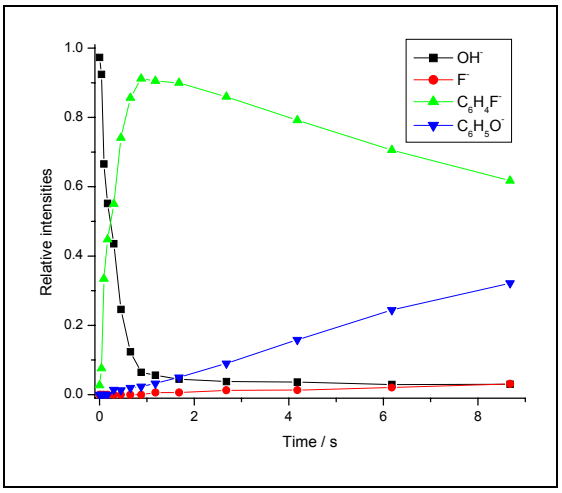
These calculations suggest that entrance π-complex and the TS (characterized by IRC) are essentially at the same energy. Furthermore, the fact that for such an exothermic reaction the energy of the local transition state is less than 5 kcal mol^{-1} below the energy of the reagents suggests that this reaction may indeed be less efficient than for X = NO_2.

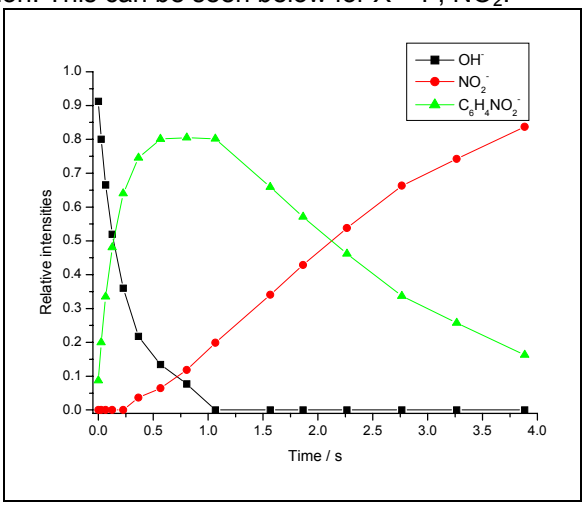
The effect of stabilizing the σ-intermediate was investigated by measuring the branching ratio for reaction (2) as a function of the relative position of the two substituents. It is clear that the presence of the NO_2 group in the *para* position considerably enhances the reactivity at the chlorine-containing carbon.



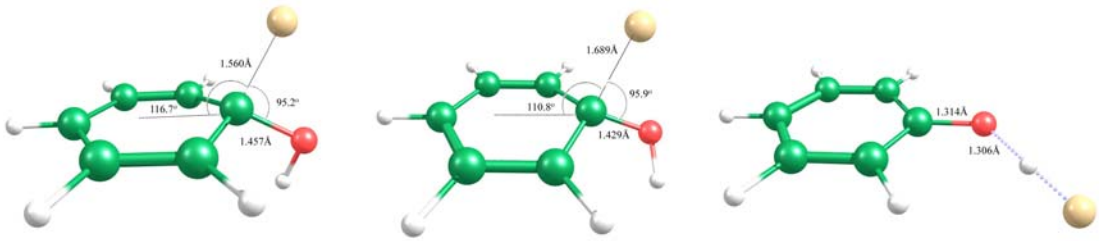
For this particular system, we also find that NO_2^- promotes a slow secondary reaction with the neutral substrate to yield Cl^- through another S_NAr reaction.

We have also investigated reactions with RO^- and OH^- as the nucleophiles. Reaction with OH^- are the most interesting ones. Initial proton abstraction followed by subsequent reaction of the halophenide ions, $C_6H_4X^-$ (X = F, Cl, NO_2) with H_2O yields the displaced anion. This can be seen below for X = F, NO_2.





An analysis of the OH^-/C_6H_5F direct displacement reaction reveals similar features to those shown in Figure 2.



σ-complex
-22.9 kcal mol^{-1}

TS - σ-complex
-21.3 kcal mol^{-1}

exit H-bonded complex
-79.1 kcal mol^{-1}

The authors greatly acknowledge the support of the São Paulo Science Foundation (FAPESP) and the Brazilian Research council (CNPq).

(1) (a) Briscese, S. M. J.; Riveros, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 230. (b) Ingemann, S.; Nibbering, N. M. M.; Sullivan, S. A.; DePuy, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982,** *104*, 6520. (c) Riveros, J. M.; Ingemann, S.; Nibbering, N. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991,** *113*, 1053.
(2) Giroldo, T.; Xavier, L. A.; Riveros, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3588.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo